(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2010-506001
(P2010-506001A)
(43)公表日　平成22年2月25日(2010.2.25)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C08G 77/60	(2006.01)	C08G	77/60		4J030
C08G 79/00	(2006.01)	C08G	79/00		4J246
H01L 21/208	(2006.01)	H01L	21/208	Z	5F053

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 29 頁）

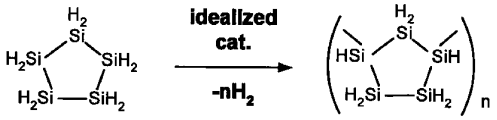
(21)出願番号	特願2009-531463 (P2009-531463)
(86)(22)出願日	平成19年10月4日 (2007.10.4)
(85)翻訳文提出日	平成21年4月9日 (2009.4.9)
(86)国際出願番号	PCT/US2007/021403
(87)国際公開番号	WO2008/045327
(87)国際公開日	平成20年4月17日 (2008.4.17)
(31)優先権主張番号	60/850,094
(32)優先日	平成18年10月6日 (2006.10.6)
(33)優先権主張国	米国 (US)
(31)優先権主張番号	60/905,403
(32)優先日	平成19年3月5日 (2007.3.5)
(33)優先権主張国	米国 (US)
(31)優先権主張番号	11/867,587
(32)優先日	平成19年10月4日 (2007.10.4)
(33)優先権主張国	米国 (US)

(71)出願人　504263587
コヴィオ　インコーポレイテッド
アメリカ合衆国,　カリフォルニア州,
ミルピタス,　サウス　ヒルヴュー　ドライヴ　２３３
(74)代理人　100094318
弁理士　山田　行一
(74)代理人　100123995
弁理士　野田　雅一
(74)代理人　100107456
弁理士　池田　成人
(72)発明者　カーシュテッド,　ドミトリー
アメリカ合衆国,　カリフォルニア州,
サンフランシスコ,　サーティフィフス　アヴェニュー　２２３５

最終頁に続く

(54)【発明の名称】シリコンポリマー、シリコン化合物の重合方法、及びそのようなシリコンポリマーから薄膜を形成する方法

(57)【要約】
低炭素含量を有するシリコン膜の前駆体として、可溶性シリコンポリマーを生成するための、一般式Si_nH_{2n}及びSi_nH_{2n+2}のもの並びにアルキル及びアリールシランを含むヒドロシラン化合物の、制御された重合及び／又はオリゴマー化のための組成物及び方法。
【選択図】図２



【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ｉ）水素と（ｉｉ）シリコン及び／又はゲルマニウムとから本質的になり、４５０から約２３００ｇ／モルの分子量を有する、オリゴシラン又はポリシランを含む組成物であって、前記組成物をコーティングし及び／又は印刷してオリゴ又はポリシラン膜を形成し、次いで硬化した後に、０．１原子％以下の炭素含量を有する非晶質の水素化半導体膜を形成する組成物。
【請求項２】
分子量が、約５００から約１５００ｇ／モルである、請求項１に記載の組成物。
【請求項３】
前記組成物の少なくとも５０モル％が、オリゴシラン又はポリシランからなる、請求項１に記載の組成物。
【請求項４】
水素及びシリコンから本質的になる、請求項１に記載の組成物。
【請求項５】
前記膜が、０．１原子％以下の酸素含量を有する、請求項１に記載の組成物。
【請求項６】
ａ）請求項１に記載の組成物と、
ｂ）オリゴシラン又はポリシランが可溶性である溶媒と、を含む配合物。
【請求項７】
（ｉ）水素と（ｉｉ）シリコン及び／又はゲルマニウムとから本質的になり、１０から約１０００００００個のＳｉ及び／又はＧｅ単位の鎖長を有する、オリゴシラン又はポリシランを含む組成物であって、該組成物をコーティングし及び／又は印刷して（任意選択で、同時に又は直後の紫外線照射と共に）オリゴ又はポリシラン膜を形成し、次いで硬化した後に、０．１原子％以下の炭素含量を有する非晶質の水素化半導体膜を形成する組成物。
【請求項８】
鎖長が、１５から約１００００個のＳｉ及び／又はＧｅ単位に及ぶ、請求項７に記載の組成物。
【請求項９】
鎖長が、１５から約１５０個のＳｉ及び／又はＧｅ単位に及ぶ、請求項８に記載の組成物。
【請求項１０】
ａ）請求項７に記載の組成物と、
ｂ）オリゴシラン又はポリシランが可溶性である溶媒と、を含む配合物。
【請求項１１】
ａ）式A_nH_{2n+2}のシラン化合物及び／又は式ｃ－A_mH_{2m}のシクロシラン化合物を、第７～１２族遷移金属元素又はその基材固着誘導体から本質的になる不均一系触媒と一緒に合わせて、オリゴシラン又はポリシランを形成するステップであって、Ａがそれぞれの場合に独立に、Ｓｉ又はＧｅであり、ｎは１から１０の整数であり、ｍは４から６の整数であるステップと、
ｂ）前記触媒を、前記オリゴシラン又はポリシランから除去するステップと、を含む、オリゴシラン又はポリシランを作製する方法。
【請求項１２】
第７～１２族遷移金属が、Ｒｈ、Ｆｅ、Ｒｕ、Ｏｓ、Ｃｏ、Ｉｒ、Ｎｉ、Ｐｄ、及びＰｔからなる群から選択される、請求項１１に記載の方法。
【請求項１３】
第７～１２族遷移金属が、Ｒｈ及びＲｕからなる群から選択される、請求項１２に記載の方法。
【請求項１４】

第７～１２族遷移金属が、固定相に担持される、請求項１２に記載の方法。
【請求項１５】
固定相が、シリカ、アルミナ、シリケート、アルミネート、アルミノシリケート、及びポリマービーズからなる群から選択される、請求項１４に記載の方法。
【請求項１６】
触媒が、Ａ原子１００個に対して遷移金属原子０．０１から１０個の量で存在する、請求項１１に記載の方法。
【請求項１７】
シラン化合物が、式A_nH_{2n+2}を有する、請求項１１に記載の方法。
【請求項１８】
前記触媒を前記オリゴシラン又はポリシランから除去するステップが、一緒に合わせた触媒とオリゴシラン又はポリシランとを濾過するステップを含む、請求項１１に記載の方法。
【請求項１９】
前記反応混合物中のシラン化合物の量が、反応混合物中の全てのオリゴシラン、ポリシラン、及びシランの１０重量％未満にまで減少するのに十分な時間にわたり、真空をかけることによって、過剰なシラン化合物が除去される、請求項１１に記載の方法。
【請求項２０】
ａ）式$A_aH_{2a+2-b}R_b$のシラン化合物及び／又は式$c-A_mH_{pm}R^1_{rm}$のシラン化合物を、元素金属触媒又は式$R^3_xR^4_yR^5_zMX_w$の触媒（又はその多核若しくは基材固着誘導体）と一緒に合わせることによって、式$H-[(A_aH_{2a-b}R_b)_n-(c-A_mH_{(pm-2)}R^1_{rm})_q]-H$のポリシラン又はその分岐状若しくは架橋形態を形成するステップ（式中、Ａは、それぞれの場合に独立に、Ｓｉ又はＧｅであり、$1 \leqq a \leqq 100$であり、Ｒ及びR^1は、それぞれの場合に独立に、水素、アリール、又は$-A_cH_{2c+1-d}R^2_d$であり（但し、R^2は、アリール、アルキル、又はＨであり、ｃは１から４の整数である）；ｑ＝０の場合に$n \times a \geqq 6$であり、ｎ＝０の場合にｑ≧２であり、ｎ及びｑが共に０でない場合は（ｎ＋ｑ）≧２であり；ｍは、３から８の整数であり、ｐ＝２－ｒであり、ｒは０又は１又は２であり；Ｍは、Ｒｈ、Ｆｅ、Ｒｕ、Ｏｓ、Ｃｏ、Ｉｒ、Ｎｉ、Ｐｄ、及びＰｔからなる群から選択された金属であり、ｘ、ｙ、ｚ、及びｗのそれぞれは、０から５の整数であり、$3 \leqq (w+x+y+z) \leqq 6$であり；$R^3$、$R^4$、及び$R^5$は、それぞれの場合に独立に、置換又は非置換シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、アリル、ベンジル、シリル、（ペル）アルキルシリル、ゲルミル、（ペル）アルキルゲルミル、水素化物、ホスフィン、アミン、硫化物、一酸化炭素、ニトリル、イソニトリル、シロキシル、ゲルモキシル、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ、ヒドロカルビルホスフィノ、ヒドロカルビルアミノ、又はヒドロカルビルスルフィドリガンドであり、又はR^3、R^4、及びR^5の２個以上が一緒になって、多座ホスフィン、アミン、オキソ、及び／又はカルビドリガンドであってもよく；Ｘは、ハロゲン、又はハロゲン均等物である）と、
ｂ）前記触媒を前記ポリ（アリール）シランから除去するステップと、を含む、ポリシランの作製方法。
【請求項２１】
前記触媒を前記ポリ（アリール）シランから除去するステップが、前記ポリシランと吸収剤とを接触させ、又は前記ポリ（アリール）シランが可溶性であり前記触媒が不溶性である溶媒を、触媒を沈殿させるために添加し、次いで沈殿した触媒を濾過するステップを含む、請求項２０に記載の方法。
【請求項２２】
シラン化合物が、式AH_aR_{4-a}を有する、請求項２０に記載の方法。
【請求項２３】
ａ）前記配合物を基材上にコーティングし又は印刷するステップと、
ｂ）前記コーティングされ又は印刷された配合物を十分に加熱して、非晶質の水素化半

導体を形成するステップと、
ｃ）任意選択で、前記非晶質の水素化半導体が少なくとも部分的に結晶するように、及び／又は前記非晶質の水素化半導体の水素含量が低下するように、十分に前記非晶質の水素化半導体をアニールし及び／又は照射して、前記半導体膜を形成するステップと
を含む、請求項６に記載の配合物から半導体膜を形成する方法。
【請求項２４】
請求項２３に記載の方法によって、内部に半導体膜を作製し、次いでその表面に導体を形成するステップを含む、薄膜トランジスタ、キャパシタ、ダイオード、及び／又はレジスタデバイス及び／又は回路を作製する方法。
【請求項２５】
請求項２０に記載の方法によって作製された半導体膜を含む、薄膜トランジスタ、キャパシタ、ダイオード、レジスタデバイス、回路、ＲＦＩＤタグ、ディスプレーバックプレーン、センサ、及び／又は光起電力デバイス。
【発明の詳細な説明】
【関連出願】
【０００１】
［０００１］本出願は、２００６年１０月６日出願の米国仮出願第６０／８５００９４号（代理人整理番号ＩＤＲ０８８１）及び２００７年３月５日出願の米国仮出願第６０／９０５４０３号（代理人整理番号ＩＤＲ０８８３）の利益を主張するものである。
【発明の分野】
【０００２】
［０００２］本発明は、ポリ及び／又はオリゴシラン組成物と、ヒドロ（アリール）シランのオリゴマー化及び／又は重合のための方法と、そのようなポリ及び／又はオリゴシランから薄いシリコン含有膜を形成する方法と、そのような方法によって及びそのようなポリ及び／又はオリゴシランから形成された薄いシリコン含有膜と、そのような薄膜を含有する構造とに関する。
【発明の背景】
【０００３】
［０００３］シクロペンタシランは、周囲温度で液体であり、有用な光起電力特性又は電気特性を有するシリコン膜を形成することができる、既知の化合物である。しかし、シクロペンタシランは比較的揮発性が高く、したがって近年は、同様の化学的性質を有するが周囲温度ではそれほど揮発性を示さないより高い分子量のシランを形成する方法に、関心が集まっている。
【０００４】
［０００４］図１Ａは、Cp_2ZrR_2（Ｃｐ＝シクロペンタジエニル；Ｒ＝Ｈ、アルキル、アリール、又はトリアルキルシリル）などのＺｒ触媒による、シクロペンタシランの接触脱水素重合の反応式を示す。生成物は、比較的高い分子量のポリシランであるが、これは、無極性有機溶媒中であっても、処理し難く又は不溶性である可能性がある。Ｚｒ錯体（及びその他の初期の遷移金属ベースの触媒）は、ポリシランの可溶性を低下させる可能性のある、また極端な場合には不溶性にする可能性のある、望ましくない高分岐度又は高分岐発生率のポリシランを形成する傾向があると考えられる。
【０００５】
［０００５］図１Ｂは、シクロペンタシランの、理想化された接触脱水素重合の反応式を示す。重合生成物は、分岐が最小限に抑えられた（又は分岐がない）実質的に線状ポリ（シクロペンタシラン）を含有する。そのようなポリ（シクロペンタシラン）は、無極性溶媒中比較的可溶性であることが予測され、ポリ（シクロペンタシラン）を含有するインクの粘度を増大させて、このインクを基板上にコーティングし又は印刷するプロセスをさらに促進させる可能性がある。しかし現実には、実際のシクロペンタシランポリマーは、かなりの及び／又は著しい分岐及び／又は架橋を有する。このように、改善された（シクロ）シラン重合プロセスの必要性及び／又は要求が感じられる。

【発明の概要】
【０００６】
［０００６］本発明の目的は、（ｉ）水素と（ｉｉ）シリコン及び／又はゲルマニウムとから本質的になるオリゴシラン又はポリシランを含み、４５０から約２３００ｇ／モルの分子量を有する組成物であって、この組成物をコーティングし又は印刷し（任意選択で紫外線照射と同時に又は直後の紫外線照射と共に）、オリゴ及び／又はポリシラン膜を形成し、次いで硬化した後に、０．１原子％以下の炭素含量を有する非晶質水素化半導体膜を形成する組成物を提供することである。代替の実施形態では、オリゴシラン又はポリシランは、１０から１００００、１０００００、又は１０００００００個のシリコン及び／又はゲルマニウム原子の鎖長を有してよい。
【０００７】
［０００７］本発明の別の目的は、（ｉ）水素と（ｉｉ）シリコン及び／又はゲルマニウムとから本質的になるオリゴシラン又はポリシランを含み、４５０から約２３００ｇ／モルの分子量及び≦２．５の多分散指数を有する組成物を提供することである。代替の実施形態では、オリゴシラン又はポリシランは、＞２．５（例えば、＜４）の多分散指数を有してよく、及び／又はオリゴシラン又はポリシラン（例えば、そのような多分散性又はその他の特性若しくは性質を有する）は、１０から１００００、１０００００、又は１００００００個のシリコン及び／又はゲルマニウム原子までの鎖長を有してよい。いずれの場合も、得られるオリゴ／ポリシランは、線状、分岐状、又は架橋することができ、本質的にランダムな線状及び／又は環状のブロック、セクション、又は鎖を含有してよい。
【０００８】
［０００８］本発明の別の目的は、式Ｈ－［（ＡＨＲ）$_{n}$（ｃ－Ａ$_{m}$Ｒ$^{1}_{2m-2}$）$_{q}$］－Ｈのポリシランを提供することであり、但しＡは、それぞれの場合に独立に、Ｓｉ又はＧｅであり；Ｒ及びＲ^{1}は、それぞれの場合に独立に、Ｈ、－Ａ$_{b}$Ｈ$_{b+1}$Ｒ$^{2}_{b}$（但しＲ^{2}はＨ又はアリールである）、又はアリールであり、しかしｑ＝０及びＡがＳｉの場合、Ｒはフェニルではなく；ｑ＝０の場合（ｎ＋ｂ）≧１０であり、ｎ＝０の場合ｑ≧２であり、ｎ及びｑが共に０ではない場合、（ｎ＋ｑ）≧２であり；ｍは、それぞれの場合に独立に、４から６である。
【０００９】
［０００９］本発明のさらに別の目的は、式Ａ$_{n}$Ｈ$_{2n+2}$のシラン化合物及び／又は式ｃ－Ａ$_{m}$Ｈ$_{2m}$のシクロシラン化合物を、第７～１２族の遷移金属元素（又はその基材固着誘導体）から本質的になる不均一系触媒と一緒にして、オリゴシラン又はポリシランを形成するステップ（但しＡは、それぞれの場合に独立に、Ｓｉ又はＧｅであり、ｎは１から１０の整数であり、ｍは４から６の整数である）と、オリゴシラン又はポリシランから触媒を除去するステップとを含む、オリゴシラン又はポリシランを作製する方法を提供することである。
【００１０】
［００１０］本発明の別の実施形態は、（ａ）式Ａ$_{a}$Ｈ$_{2a+2-b}$Ｒ$_{b}$のシラン化合物及び／又は式ｃ－Ａ$_{m}$Ｈ$_{pm}$Ｒ$^{1}_{rm}$を、元素金属触媒又は式Ｒ$^{3}_{x}$Ｒ$^{4}_{y}$Ｒ$^{5}_{z}$ＭＸ$_{w}$の触媒（又はその多核若しくは基材固着誘導体）と一緒にして、式Ｈ－［（Ａ$_{a}$Ｈ$_{2a-b}$Ｒ$_{b}$）$_{n}$－（ｃ－Ａ$_{m}$Ｈ$_{(pm-2)}$Ｒ$^{1}_{rm}$）$_{q}$］－Ｈのポリシランを形成するステップ（但しＡは、それぞれの場合に独立に、Ｓｉ又はＧｅであり、１≦ａ≦１００であり、Ｒ及びＲ^{1}は、それぞれの場合の独立に、水素、アリール、又は－Ａ$_{c}$Ｈ$_{2c+1-d}$Ｒ$^{2}_{d}$（但しＲ^{2}は、アリール、アルキル、又はＨであり、ｃは、１から４の整数である）であり；ｑ＝０の場合にｎ×ａ≧６であり、ｎ＝０の場合にｑ≧２であり、ｎ及びｑが共に０ではない場合には（ｎ＋ｑ）≧２であり；ｍは３から８の整数であり、ｐ＝２－ｒであり、ｒは０又は１又は２であり；Ｍは、Ｒｈ、Ｆｅ、Ｒｕ、Ｏｓ、Ｃｏ、Ｉｒ、Ｎｉ、Ｐｄ、及びＰｔからなる群から選択された金属であり、ｘ、ｙ、ｚ、及びｗのそれぞれは、０から５の整数であり、３≦（ｗ＋ｘ＋ｙ＋ｚ）≦６であり；Ｒ^{3}、Ｒ^{4}、及びＲ^{5}は、それぞれの場合に独立に、置換又は非置換シクロペンタジエニル、インデニル、フ

ルオレニル、アリル、ベンジル、シリル、（ペル）アルキルシリル、ゲルミル、（ペル）アルキルゲルミル、水素化物、ホスフィン、アミン、硫化物、一酸化炭素、ニトリル、イソニトリル、シロキシル、ゲルモキシル、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ、ヒドロカルビルホスフィノ、ヒドロカルビルアミノ、又はヒドロカルビルスルフィドリガンドであり、又はR^3、R^4、及びR^5の２個以上は、一緒になって多座ホスフィン、アミン、オキソ、及び／又はカルビドリガンドであってもよく；Ｘは、ハロゲン又はハロゲン均等物である）と、（ｂ）ポリ（アリール）シランから触媒を除去するステップとを含む、ポリシランを作製する方法を提供することである。

【００１１】

［００１１］本発明のさらに別の目的は、オリゴシラン又はポリシランを含有する組成物から半導体膜を形成する方法であって、（１）組成物を基板上にコーティングし又は印刷し、任意選択で同時に及び／又は直後に紫外線照射するステップと、（２）コーティングされ又は印刷された組成物を、非晶質の水素化半導体が形成されるよう十分に加熱するステップと、任意選択で（３）非晶質の水素化半導体を十分にアニール及び／又は照射して、この非晶質の水素化半導体を少なくとも部分的に結晶化し及び／又は水素含量を減少させ、半導体膜を形成するステップとを含む方法を提供することである。

【図面の簡単な説明】

【００１２】

【図１Ａ】［００１２］Ｚｒ触媒によるシクロペンタシランの重合反応を示す化学反応式である。

【図１Ｂ】［００１３］シクロペンタシランの理想化された接触重合反応を示す化学反応式である。

【図２】［００１４］本発明の実施形態による、シクロペンタシランのＲｈ－ブラック触媒によるオリゴマー化及び／又は重合で作製された、ポリシランのゲル透過クロマトグラフィ（ＧＰＣ）データを示す図である。

【図３】［００１５］本発明の実施形態による、Ｒｈ－ブラック触媒によるオリゴマー化及び／又は重合で作製された、ポリ（シクロペンタシラン）のプロトン核磁気共鳴（ＮＭＲ）データを示す図である。

【図４Ａ】［００１６］本発明の実施形態による、ポリ（シクロペンタシラン）のシリコンＮＭＲデータを示す図である。

【図４Ｂ】比較例の方法によって調製されたポリヒドロシランの、シリコンＮＭＲデータを示す図である。

【図５】［００１７］本発明の実施形態により、触媒としてＲｕブラックを使用したシクロペンタシランの重合によって作製された、ポリ（シクロペンタシラン）のＧＰＣデータを示す図である。

【図６】［００１８］本発明の実施形態により、Ｒｈ－ブラック触媒によるオリゴマー化及び／又は重合で作製された、ポリ（ヘプタシラン）のＧＰＣデータを示す図である。

【図７】［００１９］本発明の実施形態による、反応時間に応じたポリ（シクロペンタシラン）の分子量分布のばらつきを実証するＧＰＣデータを示す図である。

【図８】［００２０］本発明の、ある均一系触媒の実施形態で有用な、様々なＲｈ触媒の化学式を示す図である。

【図９】［００２１］本発明の実施形態による、ホスフィンベースのリガンドを含有する様々なＲｈ触媒を使用して、オリゴマー化及び／又は重合によって作製されたポリシクロペンタシランに関するＧＰＣデータを示す図である。

【図１０】［００２２］本発明の実施形態による、二座アミンリガンドを含有するＲｈ触媒を使用した、オリゴマー化及び／又は重合によって作製されたポリシクロペンタシランに関するＧＰＣデータを示す図である。

【図１１】［００２３］本発明の実施形態による、二座ホスフィンリガンドを含有するＲｈ触媒を使用したオリゴマー化及び／又は重合によって作製された、ポリシクロペンタシランに関するプロトンＮＭＲデータを示す図である。

【図１２】［００２４］本発明の実施形態による、シクロペンタシランのＲｈブラック触媒によるオリゴマー化及び／又は重合から調製された、ポリ（シクロペンタシラン）膜のＳＩＭＳ分析からの不純物データを示す図である。
【好ましい実施形態の詳細な説明】
【００１３】
［００２５］次に、本発明の好ましい実施形態を詳細に参照するが、その例を添付図面に示す。本発明は、好ましい実施形態に関連して記述されるが、これらの実施形態は本発明を限定するものではないことが理解されよう。これとは対照的に、本発明は、添付の特許請求の範囲によって定義される本発明の精神及び範囲内に含めてもよい代替例、修正例、及び均等物を包含するものである。さらに、下記の開示では、本発明を完全に理解するために、数多くの具体的詳細が示されている。しかし、本発明は、これらの具体的詳細なしに実施できることが、当業者に明らかにされよう。その他の場合には、本発明の態様を不必要に曖昧にするのを避けるため、周知の方法、手順、成分、及び回路について詳細に述べていない。
【００１４】
［００２６］便宜上及び簡略化のため、「結合する」、「接続する」、及び「連絡する」という用語（及びその変形例）は、文脈において他に明確に指示しない限り、直接又は間接的な結合、接続、又は連絡を意味する。これらの用語は一般に、本明細書では同義に使用され、そのような１つの用語がどこで使用されようとも、文脈において他に明確に指示しない限りその他の用語も包含する。本発明の開示において、「堆積」という用語（及びその文法上の変形例）は、ブランケット堆積（例えばＣＶＤ及びＰＶＤ）、コーティング、及び印刷を含めた全ての形の堆積を包含するものとする。さらに、ある材料に関して「から本質的になる」という文言は、意図的に添加されたドーパント、即ちこのドーパントが添加された材料（又はそのような材料から形成された要素若しくは構造）にある所望の（場合によっては全く異なる）物理的及び／又は電気的性質を与える可能性のあるドーパントを除外しない。「（ポリ）シラン」という用語は、（１）シリコン及び／又はゲルマニウムと（２）水素とから本質的になり、少なくとも１５個のシリコン及び／又はゲルマニウム原子を有する化学種を主に含有する、化合物又は化合物の混合物を指す。そのような化学種は、１個又は複数の環式環を含有してよい。「（シクロ）シラン」という用語は、（１）１５個未満のシリコン及び／又はゲルマニウム原子と（２）水素とから本質的になり、１個又は複数の環式環を含有してよい化合物又は化合物の混合物を指す。好ましい実施形態では、（ポリ）及び／又は（シクロ）シランは式Si_xH_yを有し、但しｘは３から２００であり、ｙはｘから（２ｘ＋２）であり、但しｘはシランの平均数分子量から得ることができる。「ヘテロ（シクロ）シラン」という用語は、（１）シリコン及び／又はゲルマニウムと、（２）水素と、（３）１個又は複数の従来のヒドロカルビル、シリル、又はゲルミル置換基によって置換することができるＢ、Ｐ、Ａｓ、又はＳｂなどのドーパント原子とから本質的になり、１個又は複数の環式環を含有していてもよい、化合物又は化合物の混合物を指す。また、構造又はフィーチャの「主面」は、少なくとも一部が構造又はフィーチャの最大軸によって画定された面である（例えば、構造が丸く、その厚さよりも大きい半径を有する場合、１つ又は複数の半径方向の面が構造の面である；しかし、構造が四角形、長方形、又は楕円形の場合、構造の主面は、典型的には２つの最大軸、一般に長さ及び幅によって画定された面である）。
【００１５】
［００２７］Ｒｈ及びＲｕも含めた（一般に、「Ｒｈブラック」及び「Ｒｕブラック」と呼ばれる）、分割された金属粉末（例えば、≦１００ミクロンの平均粒度、好ましくは約１０ミクロン以下を有する）は、シクロペンタシランやペンタシラン、ヘプタシランなどのシランとオリゴ及びポリシランとの脱水素カップリングを効率的に触媒する。さらに、$(PPh_3)_3RhCl$などのＲｈ錯体（ウィルキンソン触媒として知られている）及び$[(CO)_2RhCl]_2$などのその他のＲｈ（Ｉ）錯体は、（シクロ）シランとダイマー、トリマー、及びより高次のポリマー及び／又はオリゴマーとの重合及び／又はオリ

ゴマー化を触媒する。

【００１６】

［００２８］本発明のポリシラン材料は、低炭素含量を有し、スピンコート又は印刷（例えば、インクジェット印刷）を介してシリコン薄膜を作製するのに優れた物理的性質を有する。これらの材料は、プリント半導体デバイス（例えば、トランジスタ、キャパシタ、ダイオードなど）及び回路であって様々な基板上にあるもの、即ちガラス（例えば、石英、非晶質二酸化シリコンなど）シート、ウェーハ、又はスリップ、プラスチック及び／又は金属箔、又はスラブ（例えば、ポリイミド又はポリエチレンシート、又はステンレス鋼、又はアルミニウム箔）、シリコンウェーハなどを含めるがこれらに限定することのない基板であってその全てが１つ又は複数の追加の層を表面に保持していてもよいもの（例えば、１つ又は複数の誘電体、バッファ、平坦化及び／又は機械的支持機能など）を作製するのに、比類なく適している。そのような膜及びデバイス（及びそれから作製された、そのような基板上の製品）の適用例には、ディスプレー（例えば、フラットパネル、プラズマ、ＬＣＤ、有機又は無機ＬＥＤなど）、ＲＦ及び／又はＲＦＩＤデバイス、ＥＡＳデバイス、いわゆる「スマート」タグ（料金所タグなどの高周波デバイス）、センサ、及び光電池が含まれるが、これらに限定するものではない。

【００１７】

［００２９］本発明の方法は、環式及び線状ヒドロシラン（例えば、それぞれ一般式Si_nH_{2n}又はSi_nH_{2n+2}のもの）の制御された重合及び／又はオリゴマー化を可能にする。本発明の方法は、一般式$Si_nAr_pH_q$（例えば、$Si_nAr_nH_{n+2}$）のアリールシラン（但し、Ａｒはアリール基であり、ｎは１～１０（好ましくは１～５）であり、（ｐ＋ｑ）＝２ｎ又は（２ｎ＋２）である）にも適用することができる。例示的な出発材料には、炭素含量が非常に低いシリコン薄膜の前駆体として使用される可溶性ポリヒドロシラン含有材料を生成するために、シクロペンタシラン（Si_5H_{10}）などのシクロヒドロシラン、ヘプタシラン（Si_7H_{16}）やペンタシラン（Si_5H_{12}）、トリシラン（Si_3H_8）などの線状シランが含まれる。また、アルキル及び／又はアリール置換ヒドロシランも、本発明の方法を使用して重合及び／又はオリゴマー化できること、及び本発明により作製されたポリアリールシランを脱アリール化して（例えば、ハロゲン化及び還元による；それぞれ２００４年２月２７日、２００５年１０月６日、及び２００５年１０月１１日に出願された、米国特許出願第１０／７８９３１７号、第１１／２４６０１４号、及び第１１／２４９１６７号［それぞれ代理人整理番号ＩＤＲ００２０、ＩＤＲ０４２２、及びＩＤＲ０４２３］参照）、高分子量の低揮発性ポリシランをもたらすことができることが考えられる。例えば、オリゴ／ポリアリールシランは、（ｉ）オリゴ／ポリアリールシランとハロゲン源及びルイス酸又はトリフルオロメタンスルホン酸（ＨＯＴｆ）とを反応させてハロポリシランを形成するステップ；及び（ｉｉ）ハロポリシランを金属水素化物で還元してオリゴ／ポリシランを形成するステップにより、脱アリール化してオリゴ／ポリシランを得ることができる。金属水素化物には、式$M^1{}_aM^2{}_bH_cR_d$の化合物（但し、M^1及びM^2は独立に、第１及び第２の金属であり、金属水素化物化合物中の各Ｒは独立に、共有、イオン、又は配位結合によってM^1及びM^2の少なくとも一方に結合されたリガンドであり、ａ及びｂの少なくとも一方は少なくとも１であり、ｃは少なくとも１であり、ｄは０、又は（ａ＋ｂ）回のM^1及びM^2の場合に利用可能なリガンド結合部位の数未満の１までの任意の整数であり、例えば水素化アルミニウムリチウム［ＬＡＨ］、水素化カルシウムアルミニウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化アルミニウム、水素化ガリウム、及び水素化ホウ素アルミニウムである）を含めてよく、オリゴ／ポリシランは、そこから金属汚染物質が除去されるように（例えば、かなりの量の金属汚染物質を除去するのに十分に）、非混和性極性溶媒（例えば、脱イオン水）を含む洗浄組成物で洗浄してもよい。

【００１８】

シランの触媒不均一脱水素カップリング

［００３０］本発明の一態様では、Ｒｈ及びＲｕ（一般に「Ｒｈブラック」及び「Ｒｕ

ブラック」と呼ぶ）を含めた微粉化金属粉（例えば、約１０ミクロンの平均粒度を有する）は、シクロペンタシランやヘプタシランなどの完全水素化シランの重合を、効率的に触媒する。Ｒｈブラックによるそのようなヒドロシランの触媒重合反応は再現可能であり、反応時間を介して生成物の分子量の制御を行う。微粉化されたその他の金属粉も、重合活性を有する。

【００１９】

［００３１］一般に、オリゴシラン又はポリシランを不均一に作製する方法は、式A_nH_{2n+2}のシラン化合物及び／又は式ｃ－A_mH_{2m}のシクロシラン化合物を、第７～１２族遷移金属元素又はその基材固着若しくは支持誘導体から本質的になる不均一系触媒と一緒にして、オリゴシラン又はポリシランを形成するステップ（但しＡは、それぞれの場合に独立に、Ｓｉ又はＧｅであり；ｎは１から１０の整数であり；ｍは４から６の整数である）と、オリゴシラン又はポリシランから触媒を除去するステップとを含む。適切な第７～１２族遷移金属は、Ｒｈ、Ｆｅ、Ｒｕ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｎｉ、Ｐｄ、及びＰｔである。好ましくは第７～１２族遷移金属は、Ｒｈ及びＲｕからなる群から選択される。

【００２０】

［００３２］図２は、２つの異なる操作に関する、Ｒｈ触媒によるシクロペンタシラン重合で作製されたポリシランの代表的なＧＰＣデータを示す。反応条件は、１モル％のＲｈブラック、２時間の反応時間、及びシクロヘキサンによるポリマー生成物の反応失活／抽出の使用を含んでいた。後処理は、真空中での２時間の乾燥を含んでいた。ＧＰＣの痕跡は、Ｓｉ反復単位の数（即ち、Ｓｉ原子、ｘ軸）の関数としての、面積標準化屈折率シグナル（ｙ軸）を示す。重合反応は、許容可能な再現性を示す。

【００２１】

［００３３］完全水素化シランを重合する１つの主な利点は、ポリマー材料をポリヒドロシランに変換するのに、さらなるステップ（例えば、ポスト重合）を必要としないことであり、それによって、系への汚染物質、特に炭素不純物が導入される機会が、最小限に抑えられる。触媒としての金属粉の使用は、炭素不純物レベルが低いポリヒドロシランを生成するのにも有利であるが、それは触媒が、反応混合物中に浸出し、反応し、又はその他の方法で汚染する可能性のある炭素ベースのリガンドを持たないからであり、また触媒は、セライトなどの不活性吸着剤を通した濾過によって、反応の終わりに容易に除去できるからである。これらの特徴によって、本発明は、ポスト重合化学（例えば、ポリフェニルシランの脱フェニル化）及び／又は均一系触媒（例えば、炭素及び／又はその他の不純物含有リガンドを有する可溶性有機金属触媒を使用する）を含むその他のポリシラン合成技法に対する効果的な代替例になる。純度の差は、本発明の方法対従来の方法によって合成されたポリシランから得られた膜の中の炭素レベルにおいて、最も明瞭に見られる（例えば、ＳＩＭＳ分析によって決定した場合、本発明ではＣが０．０３～０．０５原子％であるのに対し、クロロ脱フェニル化／還元法を介したときに［典型的には］Ｃが＞０．１５原子％）。

【００２２】

［００３４］図３にさらに示されるように、典型的なプロセスによって作製されたオリゴ／ポリ（シクロペンタシラン）混合物の^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルは、その他のヒドロシランのシフト値に典型的な又は匹敵する、３～４ｐｐｍの間のＳｉ－Ｈシフト値を示す（約１．４ｐｐｍでのピークは、シクロヘキサン及び重水素化シクロヘキサンに該当する）。図４Ａは、典型的なプロセスによって作製されたオリゴ／ポリ（シクロペンタシラン）混合物の^{29}Ｓｉ　ＮＭＲスペクトルであり、ヒドロシランのＳｉ原子の化学シフトに典型的な、－８０から－１４０ｐｐｍの範囲内でピークを示す。フェニルシランの接触脱水素カップリングの後にクロロ脱フェニル化及び還元を含むプロセスによって作製された、比較例であるオリゴ／ポリ（シクロペンタシラン）混合物の^{29}Ｓｉ　ＮＭＲスペクトルを、図４Ｂに示す。シフト値及び相対ピーク強度における差は、異なる重合反応のそれぞれの生成物に関する異なるポリマー微細構造を反映するようである。

【００２３】

［００３５］本発明の方法の一実施形態では、出発時のシラン化合物をロジウム金属触媒と一緒にする。好ましくはロジウム金属触媒は、特にロジウム金属触媒が１００ミクロン以下の中間又は平均粒度を有する粉末を含む場合、ロジウムブラックを含む。ロジウム金属触媒は、粉末の少なくとも９０％が１００ミクロン未満の粒度を有し；特に粉末の少なくとも９９％が１００ミクロン未満の粒度を有するサイズ分布を有したロジウム粉末から本質的になるものでよい。他の実施形態では、粉末は、１０ミクロン以下の粒度を有する。別の実施形態では、ロジウム金属触媒は、ロジウムナノ粒子又は別の後期遷移金属のナノ粒子（下記の段落参照）から本質的になる。そのようなナノ粒子は、不動態化されていても不動態化されていなくてもよいが、水素以外の化学種で不動態化されている場合、その不動態化は、使用直前に少なくとも部分的に取り除かれるべきである。そのような不動態化の除去は、そのままの位置で行うことができる。

【００２４】

［００３６］代替の実施形態は、ＰｔやＰｄ、Ｉｒ、Ｒｕ、Ｏｓなどのその他の純粋な後期遷移金属（第７～１２族）、並びにシリカ、アルミナ、シリケート、アルミネート、アルミノシリケート（例えば、ゼオライト）、又はその他の固定相（例えば、Al_2O_3上のＲｈ）に支持された後期遷移金属を利用する。このように、適切な不均一系触媒は、第７～１２族遷移金属元素から、特に１００ミクロン以下の中間又は平均粒度を有するそのような金属の粉末から、好ましくは１０ミクロン以下の中間又は平均粒度を有する粉末から、選択することができる。

【００２５】

［００３７］例えば図５は、２４時間にわたるＲｕブラック（Ｒｕ原子が０．２原子％；反応混合物中の全Ｓｉ原子に対する）による、シクロペンタシランの重合のＧＰＣデータを示す。図５のデータは、モノマーのほとんどの消費（＞７０重量％）と、約１０個のＳｉ原子（即ち、ダイマー）から約２００個の原子（例えば、４０量体）に至る、生成物の比較的制御された分子量分布とを示す。生成物の分布のほとんどは、１５から約１１０個のＳｉ原子の範囲内にあり、最大約６０～７０個のＳｉ原子である。

【００２６】

［００３８］触媒は、重合反応前に、活性化されていても前処理されていてもよい。このように、本発明の方法は、１種又は複数の有機溶媒で（例えば、C_5～C_{10}アルカン又はシクロアルカン、C_6～C_{10}アレーン、C_4～C_8ジアルキルエーテルなどの、１種又は複数の無極性溶媒で、及び／又はC_3～C_6アルキルケトン又はシクロアルキルケトン、テトラヒドロフラン又はジオキサンなどのC_4～C_6環式エーテル、C_1～C_{10}アルカノール又はシクロアルカノールなどの、１種又は複数の極性溶媒で）、触媒を洗浄するステップと、真空中又は不活性及び／又は還元雰囲気中で触媒を加熱して乾燥し、その後、シラン及び／又はシクロシラン化合物と一緒に合わせるステップを含んでもよい。特に触媒は、極性溶媒と洗浄してもよく、また個別に無極性溶媒と洗浄してもよい。例えば極性溶媒はアセトンでよく、無極性溶媒はトルエンでよい。別の実施形態では、触媒の活性化には、有機不純物を「バーンオフ」するのと同様の空気中での熱処理と、その後に引き続き行われるフォーミングガス中（例えばH_2、任意選択でＣＯの存在下、任意選択でさらにN_2やＨｅ、Ａｒなどの不活性ガスの存在下）での任意の酸化触媒の還元とを含めてもよい。

【００２７】

［００３９］好ましい実施形態では、シラン化合物は、式A_nH_{2n+2}を有し、但しＡはＳｉであり、ｎは１から１０の整数であり、特にｎは、１から３の整数である。その他の実施形態では、シラン化合物は式ｃ－A_mH_{2m}を有し、特にＡはＳｉであり、ｍは５である。ヘプタシラン、Si_7H_{16}、及びシクロペンタシラン、ｃ－Si_5H_{10}の他に、使用してもよいその他のシラン出発材料には、モノシラン、ジシラン、トリシラン、シクロテトラシラン、ペンタシラン、シクロヘキサシラン、及びポリシランが含まれる。このように、一般式Si_nH_{2n+2}又は－Si_nH_{2n}－の線状、環式、又は分岐状シラン（但し、ｎは１、２、３、４、５、又は６から１０、１５、又は２０までの整数で

あり、又はこれらの値の任意の範囲（特に、ｎは１から５又は１から３である）である）は、本発明の方法によって重合及び／又はオリゴマー化することができる。

【００２８】

［００４０］図６は、２４時間にわたる、Ｒｈブラックによる（Ｒｈ原子が０．２原子％、反応混合物中の全Ｓｉ原子に対する）ヘプタシランの重合に関するＧＰＣデータを示す。図６のデータは、モノマーの実質的に完全な消費（＞９０％）と、約１４Ｓｉ原子（即ち、ダイマー）から約１００原子（例えば、１２量体から１４量体）までの、生成物の均等な分布を示す。生成物のかなりの割合が、ＧＰＣカラムのサイズ排除限界で確認される（例えば、約１５０Ｓｉ原子）。

【００２９】

［００４１］ヘプタシラン又はシクロペンタシランの代わりにモノシラン、ジシラン、又はトリシランを使用することは、かなり経済的に有利であるが、そのような低分子量出発シランは、ロジウム担持アルミナ又はルテニウム担持アルミナなどの担持触媒上にシランガスを高圧（例えば、少なくとも５又は１０ａｔｍ、最高で１５、２０、又は３０ａｔｍ）又はオートクレーブ条件下で通すステップと、そこから液相生成物を除去するステップとを含むプロセスを用いることが有利である。担持触媒であるロジウム担持アルミナ又はルテニウム担持アルミナは、粉末（金属が５重量％）又はペレット（金属が０．５重量％）形態でＳｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏ．、Ｍｉｌｗａｕｋｅｅ、Ｗｉｓｃｏｎｓｉｎから市販されている。様々な代替の実施形態では、低分子量出発シランのオリゴマー化／重合を、非担持触媒を使用して、任意選択で比較的無極性の溶媒中及び／又は少なくとも１、２、３ａｔｍ若しくは任意の値≧１ａｔｍの圧力で、実施することができる。

【００３０】

［００４２］さらに、小さい線状シラン（例えば、Si_3H_8、Si_2H_6、又は場合によってはSiH_4）を重合する能力により、本発明は、環式シランの紫外線重合を利用するその他の手法とは区別される。環式シラン（ｃ－Si_5H_{10}など）は市販されておらず、一般に、半導体級の品質にまで精製することが難しいので、本発明は、より安価であり場合によっては環式シランの紫外線重合を基にした手法よりも純度の高い材料を生成する、ポリシラン材料への経路（比較的低い分子量のシランから）を提供する。さらに、本発明の方法は、紫外線重合よりも良好な、生成物の分子量分布及び分子量範囲の制御をもたらすことができ、より高い安定性（ニート及び／又は溶液中）及びより長い保存寿命（例えば、様々な温度及び／又はその他の貯蔵条件で）をオリゴ／ポリシランに与えることができる。

【００３１】

［００４３］他の実施形態では、出発材料は、好ましくはシリコン及び／又はゲルマニウム、水素、及びＢやＧａ、Ｐ、Ａｓ、Ｓｂなどのドーパント原子を含有する（又はこれらから本質的になる）化合物を含む、１種又は複数のドーパント種を含んでよいことが有利である。例えば、オリゴ及び／又はポリシランを作製する本発明の方法で使用するのに特に適しているドーパント種には、式$D(A_xH_{2x+1})_3$（例えば、$D(AH_3)_3$）の化合物が含まれ、但しＤは、Ｂ、Ｇａ、Ｐ、Ａｓ、及びＳｂからなる群から選択され、ＡはＳｉ又はＧｅであり、各ｘは独立に、１から４の整数である。別のドーパント種には、式$AH_y(DH_2)_z$（例えば、$A(DH_2)_4$）の化合物が含まれ、但しＡ及びＤは本明細書に記述される通りであり、（ｙ＋ｚ）＝４である。

【００３２】

［００４４］様々な実施形態では、触媒は、シリコン１００原子に対して０．０１から１０遷移金属原子の量で、又はこれらの値の任意の範囲内で存在する。例えば触媒は、１００個のシリコン原子に対して０．１から５又は０．５から３遷移金属原子の量で存在してもよい。

【００３３】

［００４５］この方法の一実施形態では、シラン化合物及び第７～１２族遷移金属を一

緒に合わせ、オリゴシラン又はポリシランを形成するのに十分な長さの時間反応させる（例えば、本明細書に記述されるように）。一般に、本発明の重合反応は、周囲温度（例えば、熱を加えたり冷却することなく；約１５から３０℃未満、又はその中の値の任意の範囲）で実施される。しかし、シラン化合物及び第７～１２族遷移金属は、一緒にされて、約－１９６℃（例えば、液体窒素の温度）、少なくとも約－７８℃（例えば、ドライアイス浴の温度）、又は０℃（例えば、氷の温度）から、周囲温度以上（例えば、≧２０℃の温度）、又はその中の任意の範囲の温度で、オリゴシラン又はポリシランを形成するのに十分な長さの時間反応する可能性があることが予測される。例えば反応は、シランモノマーの沸点までの温度（例えば、周囲温度でモノマーが液体の場合）で実施してもよく、場合によっては３００～５００℃までである（例えば、シラン［SiH_4］、ジシラン［Si_2H_6］、又はトリシラン［Si_3H_8］などの気相シランモノマーの場合、及び／又は反応が圧力＞１ａｔｍで実施される場合）。

【００３４】

［００４６］一般に、反応が溶媒中で実施される場合、又は液相シランモノマーをニートでカップリングする場合、反応時間は少なくとも１分、１０分、又は１時間でよい。例えば反応は、１から９６時間、１から４８時間、１．５から２４時間、又はその中の値の任意の範囲の長さで実施してよい。多くの金属（例えば、Ｒｈ及びＲｕ）及びシラン（例えば、シクロペンタシラン及びヘプタシラン）の場合、２時間という反応時間は、モノマーのほとんど（例えば、少なくとも６０％、６５％、又は７０％）を消費するのに十分であり、平均分子量を少なくとも１００％、２００％、又はそれ以上増大させ（例えば、重量平均又は数平均分子量であるが、好ましくはシリコン原子の平均数として表される）、及び／又はC_6～C_{10}シクロアルカン溶媒中のポリシラン生成物１～２０重量％から本質的になるインクの粘度を増大させて、インクの乾燥及び硬化後に実質的に均一なシリコン膜を形成する（例えば、シリコン成分が対応するモノマーを少なくとも８０％含んでいる、その他の点では同一のインクに比べて）。或いは、反応が気相で実行される場合、気相シランモノマーと触媒との間の接触時間は、実に短くてよいが、気相反応体を触媒上に通す合計時間は、比較的長くてよい。

【００３５】

［００４７］図７は、反応時間以外は同一条件下にある、重合反応操作に関するＧＰＣデータを示す。図７のデータは、平均分子量が反応時間と共に増大するが、ポリマー生成物のピーク（約５０Ｓｉ原子で）は、２４時間後に著しく変化するまで現れないことを示す。図７のデータでは、残留モノマー（シクロペンタシラン）は、真空中で除去されなかった。２時間の反応でのモノマー含量は、曲線下の面積の積分で示されるように、約２０％である（即ち、約８０％がポリマーに変換した）。

【００３６】

［００４８］一般には必ずしも必要ないが、本発明の重合反応は、より高く又はより低い温度で実施してもよい。例えば、より高い分子量及び／又はより高度に分岐したポリシランは、反応を少なくとも３０℃の温度（例えば、３０～１００℃、又はその中の値の任意の範囲）で実施したときに形成することができる。例えば反応は、温度≧５０℃で実施することができる。或いは、本発明の重合反応は、＜０℃の温度で実施してもよい。

【００３７】

［００４９］反応条件に関するその他の実施形態は、溶媒中で重合を実施するステップ、又は反応が実施される圧力及び温度を変更するステップを含む。例えば、本発明の重合反応用の溶媒には、一般に、C_5～C_{10}アルカンなどの無極性溶媒、及びシクロヘキサンやシクロオクタン、デカリンなどのシクロアルカン、ベンゼンやトルエン、テトラリンなどのC_6～C_{10}アレーン、ジエチルエーテルやメチルｔ－ブチルエーテルなどのC_4～C_8ジアルキルエーテルが含まれる。

【００３８】

［００５０］一般に、触媒は、担体又は基材に固定化及び／又は固着されていてもよく、オリゴシラン又はポリシランからの触媒の除去は、固定化及び／又は固着触媒を濾過す

るステップを含んでもよい。適切な担体／基材は、シリカ、アルミナ、シリケート、アルミネート、及び／又はアルミノシリケートを含む。或いは触媒は、反応混合物を濾過することによって除去してもよい。一実施形態では、濾過は、反応混合物を吸着剤のパッド又は床に通すステップを含む。適切な吸着剤は、オリゴシラン又はポリシランと実質的に反応しないクロマトグラフィゲル又は微粉化されたシリコン及び／又はアルミニウムの酸化物（シリケート、アルミネート、及び／又はアルミノシリケートを含む）を含む。好ましい吸着剤はセライトである。その他の実施形態では、濾過は、孔径が０．４５μｍ未満（例えば、０．２μｍ又はその内部若しくは下のその他の値）のＰＴＦＥ膜フィルタ、又は金属除去及び／又は精製フィルタ及び／又は樹脂に、反応混合物を通すステップを含む（反応混合物からＰｄ及びＲｈ触媒を除去するのに都合良く使用されるように）。

【００３９】

［００５１］重合したら、ポリマー（又はポリマー混合物）を特徴付けることができる（例えば、分子量分布、１種又は複数の不純物原子の同一性及び／又は品質を決定するために）。ポリマーの微細構造フィーチャを確立するための特徴付け技法は、質量分光法（例えば、ＦＡＢ－ＭＳ又はＥＳＩ－ＭＳ）、ガス及び／又はゲル透過クロマトグラフィ、核磁気分光法（例えば、^{1}Ｈ及び／又は^{29}Ｓｉ）、ＳＩＭＳ分析（例えば、硬化により非晶質シリコンに変換された後に堆積されたポリシラン膜に関する）などを含んでよい。

【００４０】

シランの接触均一脱水素カップリング

［００５２］$(PPh_3)_3RhCl$などのロジウム錯体（一般に、ウィルキンソン触媒として知られている）及び$[(CO)_2RhCl]_2$などのその他のＲｈ（Ｉ）錯体も、Ｒｈ金属の触媒活性と同様に（上記にて及び本明細書のその他の部分に記載されるように）、シクロペンタシランなどの（シクロ）シランからダイマー、トリマー、及びより高次のポリ／オリゴマーへの重合及び／又はオリゴマー化を触媒する。不均一系触媒法のように、均一系触媒法では、水素ガスの放出も伴った状態で、（シクロ）シランモノマー同士のシリコン－シリコン結合が形成される。一般に、本発明の方法によって作製されたポリシランポリマー及び／又はオリゴマーは、ヘキサン、シクロヘキサン、シクロオクタン、及びデカリンなどの無極性溶媒に可溶である。

【００４１】

［００５３］後続の塩素化／脱アリール化と共に、Ｒｈ（Ｉ）又はＲｕ錯体を使用したフェニルシラン（又は、トリルシランなどのその他のアリールシラン）の均一系触媒脱水素カップリングを介したポリシランを生成するための方法は、ポリシランをもたらすが、おそらく、不均一系触媒（例えば、元素後期遷移金属触媒を使用する）による（シクロ）ヒドロシランの脱水素カップリングによって得ることができるものよりも低い純度である。そのようなオリゴ／ポリシランは、二酸化シリコン膜の形成のように（例えば、二酸素、オゾン、亜酸化窒素、一酸化窒素、ＮＯなどの酸素源ガス中で、本発明のオリゴ／ポリシランから乾燥及び／又は硬化した薄膜をアニールすることによる）、原子の純度がそれほど重要ではない薄膜の形成に特に適していると考えられる。同様の前駆体材料から酸化物膜を形成するための酸化的アニールは、少なくとも一部が、２００３年７月８日、２００６年６月１２日、２００７年６月１１日、及び２００７年７月３１日に出願の、米国特許出願第１０／６１６１４７号、第１１／４５２１０８号、第１１／８８８９４９号、及び第１１／８１８０７８号（それぞれ、代理人整理番号ＫＯＶ－００４、ＩＤＲ０５０２、ＩＤＲ０８１３、及びＩＤＲ０７４２）に記載されている。

【００４２】

［００５４］一般に、オリゴ／ポリシランは、式$A_aH_{2a+2-b}R_b$の化合物及び／又は式$c-A_mH_{pm}R^1_{rm}$の化合物を、元素金属触媒（上記セクションに記述されるような）又は式$R^3_xR^4_yR^5_zMX_w$の触媒（又はその多核若しくは基材固着誘導体）と一緒にすることによって、式$H-[(A_aH_{2a-b}R_b)_n-(c-A_mH_{(pm-2)}R^1_{rm})_q]-H$のポリシランを形成するステップ（式中、Ａは、それぞれの場合に独立に、Ｓｉ又はＧｅであり、$1 \leqq a \leqq 100$であり、Ｒ及びR^1は、それぞれの

場合に独立に、水素、アリール、又は－$A_cH_{2c+1-d}R^2{}_d$であり（但しR^2は、アリール、アルキル、又はHであり、ｃは１から４の整数である）；ｑ＝０の場合にｎ×ａ≧６であり、ｎ＝０の場合にｑ≧２であり、ｎ及びｑが共に０でない場合は（ｎ＋ｑ）≧２であり；ｍは、３から８の整数であり、ｐ＝２－ｒであり、ｒは０又は１又は２であり；Ｍは、Ｒｈ、Ｆｅ、Ｒｕ、Ｏｓ、Ｃｏ、Ｉｒ、Ｎｉ、Ｐｄ、及びＰｔからなる群から選択された金属であり、ｘ、ｙ、ｚ、及びｗのそれぞれは、０から５の整数であり、３≦（ｗ＋ｘ＋ｙ＋ｚ）≦６であり；R^3、R^4、及びR^5は、それぞれの場合に独立に、置換又は非置換シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、アリル、ベンジル、シリル、（ペル）アルキルシリル、ゲルミル、（ペル）アルキルゲルミル、水素化物、ホスフィン、アミン、硫化物、一酸化炭素、ニトリル、イソニトリル、シロキシ、ゲルモキシル、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ、ヒドロカルビルホスフィノ、ヒドロカルビルアミノ、又はヒドロカルビルスルフィドリガンドであり、又はR^3、R^4、及びR^5の２個以上が、多座ホスフィン、アミン、オキソ、及び／又はカルビドリガンドであってもよく；Ｘは、ハロゲン、又はフェニルスルホニルやトリルスルホニル、トリフルオロメチルスルホニル、テトラフェニルボレート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェートなどのハロゲン均等物である）と、ポリ（アリール）シランから触媒を除去するステップとによって作製することができる。ある実施形態では、この方法は、式A_aH_{2a+2}の化合物及び／又は式ｃ－A_mH_{2m}の化合物を一緒にして、式Ｈ－［（A_aH_{2a}）$_n$－（ｃ－$A_mH_{(2m-2)}$）$_q$］－Ｈのポリシランを形成するステップを含む。

【００４３】

［００５５］シランの脱水素カップリングを触媒して本発明のオリゴ／ポリシランを生成する代替の実施形態は、その他の後期遷移金属（例えば、周期表の第７～１２族から）を利用する。適切な金属錯体は、ビス－ジアルキルホスフィノアルカン（例えば、１，２－ビス－（ジイソプロピルホスフィノ）エタン）、ジアミン（例えば、ビス－（ジアルキルアミノ）エタン及びプロパン）、及びα，α’－ビピリジルや２－（２’－ピリジル）インドールなどの二座複素環式リガンドなど、キレート中性又はモノアニオン性のリン又は窒素ベースのリガンドを含有してもよい。さらに、その場でより反応性ある状態（例えば、Ｒｈ（Ｉ）種）に還元することのできる$RhCl_3$などの金属塩も、有用である。トリアリール及びトリアルキルホスフィン及びアミン、一酸化炭素［ＣＯ］、π－配位アリルリガンド、ベンジルリガンド、σ－アルキル基、σ－アリール基、アルコキシ又はアリールオキシ基、アルキルチオ又はアリールチオ基、及びトリアルキルシリル基などのリガンドタイプが、特に適切である。また、アルミニウム含有化合物は、$AlCl_3$、$AlMe_3$、及びＭＡＯ（メチルアルモキサン）など、これらの反応において共触媒としても働くことができる。

【００４４】

［００５６］Ｒｈ錯体の中で、好ましい触媒には、$[(CO)_2RhCl]_2$、（ＮＮ）$RhH_2(SiEt_3)_2$、及び（ＰＰ）Ｒｈ（ベンジル）が含まれ、但し（ＮＮ）は、２－（２’－ピリジル）インドール（図８参照）などの二座窒素含有リガンドであり、（ＰＰ）は、ビス－（ジ－ｔ－ブチルホスフィノ）メタン（図８参照）などの二座ホスフィンリガンドである。後期遷移金属に配位するその他のリガンドには、三座リン、窒素、酸素、及び／又は炭素ベースのリガンドと、混合二座リガンド（例えば、ＰＮ、ＰＣ、ＰＯ、ＮＯ、ＮＣ、ＯＣ）を含めてもよい。

【００４５】

［００５７］好ましい実施形態において、ｘは１、２、又は３であり、R^3はトリフェニルホスフィン又はＣＯである。一般に、R^3、R^4、及びR^5の２又は３単位は、多座窒素、リン、酸素、及び／又は炭素ベースのリガンドを含んでもよい。特にR^3、R^4、及びR^5の２個は、窒素及び／又はリン原子を通して金属に結合された、二座リガンドを含んでもよい。別の実施形態では、ｘ＝１であり、ｙ＝１であり、R^3及びR^4は一緒になって１，２－ビス（ジフェニルホスフィノ）エタンを含む。別の実施形態では、ｗ＝１であり、ＸはＣｌである。別の例では、ｗ＝０であり、ｚ＝１であり、R^5はヒドロカル

ビル又は水素化物である。

【００４６】

［００５８］好ましい触媒ＭはＲｈである。Ｍは、Ｒｈ（０）、Ｒｈ（Ｉ）、Ｒｈ（ＩＩ）、又はＲｈ（Ｖ）前駆体を含んでもよい。触媒は、ダイマー、二核種又は多核種を含んでもよい。一実施形態では、ｘ＝１であり、ｙ＝１であり、$Ｒ^{3}$及び$Ｒ^{4}$は一緒になって２－（２’－ピリジル）インドールを含む。別の例では、ｚ＝２であり、$Ｒ^{5}$は一酸化炭素（ＣＯ）である。この方法の好ましい実施形態では、ｚは少なくとも１であり、$Ｒ^{5}$はＨ、$Ｃ_{3}$～$Ｃ_{7}$アリル、アリール、ベンジル、$ＳｉＲ^{2}{}_{3}$、又は$Ｓｉ（ＳｉＲ^{2}{}_{3}）_{3}$であり、但し$Ｒ^{2}$はＨ又は$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{4}$アルキルである。別の例では、ｗは１、２、又は３であり、ＸはＣｌである。代替の不均一系Ｒｈ錯体の中に、グラフト化／結合錯体（例えば、本明細書に記述されるシリカ表面に結合されている）がある。

【００４７】

［００５９］好ましいアリールシラン出発化合物は、式$ＡＨ_{ａ}Ｒ_{4-ａ}$を有し、特にＡはＳｉであり、Ｒはフェニル、トリル、メシチリル、ベンジル、又はナフチル（特にフェニル又はトリル）であり、ａは２又は３（特に３）である。その他の実施形態では、シラン化合物は、式$Ａ_{ｎ}Ｈ_{2ｎ+2}$を有し、但しＡはＳｉ及び／又はＧｅ（特にＳｉ）であり、ｎは３から７であり、或いは式ｃ－$Ａ_{ｍ}Ｈ_{2ｍ}$を有し、好ましくはＡがＳｉであり、ｍが５である。

【００４８】

［００６０］この方法によって重合及び／又はオリゴマー化することのできるその他のシラン出発材料には、モノシラン、ジシラン、トリシラン、シクロテトラシラン、シクロヘキサシラン、及びオリゴ／ポリシラン（一般式$Ｓｉ_{ｎ}Ｈ_{2ｎ+2}$又は－$Ｓｉ_{ｎ}Ｈ_{2ｎ}$－の線状、環式、又は分岐状シラン（但し、ｎは１、２、３、４、５、又は６から１０、１５、又は２０までの整数であり、或いはその中の値の任意の範囲であり、特にｎは１から５又は１から３である））が含まれる。好ましい実施形態は、トリシラン、$Ｓｉ_{3}Ｈ_{8}$、ヘプタシラン、$Ｓｉ_{7}Ｈ_{16}$、及びシクロペンタシラン、ｃ－$Ｓｉ_{5}Ｈ_{10}$の重合及び／又はオリゴマー化を含む。さらに、オリゴ／ポリ（フェニルシラン）などのその他のアリールシラン出発材料は、本明細書に記述される後期遷移金属錯体を使用して、脱水素的にカップリングすることができる。本発明の方法（均一及び不均一の両方）は、$Ｓｉ_{3}Ｈ_{8}$、ｎ－$Ｓｉ_{4}Ｈ_{10}$、ｎ－$Ｓｉ_{5}Ｈ_{12}$、ｎ－$Ｓｉ_{7}Ｈ_{16}$などの線状ヒドロシランのオリゴマー化／重合に、特に有利と考えられる。

【００４９】

［００６１］代替の出発材料には、高級シクロシラン、並びにその他のモノ及びジアリール及びアルキル（オリゴ）シラン、例えば$Ｈ_{3}ＳｉＳｉ（Ｐｈ）ＨＳｉＨ_{3}$などが含まれる。また、より高い分子量のアリール及びアルキル置換オリゴシラン（例えば、少なくとも３個及び約２０個までのシリコン原子を含有する）も、本発明の方法に使用することができる。

【００５０】

［００６２］典型的なプロセスでは、１モル％の$（ＰＰｈ_{3}）_{3}ＲｈＣｌ$（又はその他の均一系触媒）をニートなシクロペンタシランに溶かした溶液を、室温で２～４８時間撹拌する。次いで、一般にポリシラン／オリゴシラン生成物を溶解するヘキサンで、触媒を沈殿させる。得られた混合物を、Ｆｌｏｒｉｓｉｌ（登録商標）などの吸収剤を通して濾過し、溶媒を蒸発させることによって、透明な油又はゲル様の材料が得られる。図９のデータにより示されるように、分子量分布（オリゴ／ポリマー中のＳｉ原子の数又は「Ｓｉ反復単位」として示される）は、かなりの量のダイマー及び高次オリゴ／ポリシランを含み、$（ＰＰｈ_{3}）_{3}ＲｈＣｌ$の場合には７０～８０個までのＳｉ原子を含み、メチレンビス－（ジ－ｔ－ブチルホスフィニル）ロジウム錯体の場合は１４０～１５０個までのＳｉ原子を含む（例えば、図８の「（ＰＰ）ＲｈＣｌ」参照）。

【００５１】

［００６３］一般に、本発明の方法により調製されたポリシランは、$ＲｈＳｉＨ_{3}$から

調製されたポリシランよりも広範な分子量分布を有し、それに対応するＧＰＣデータを、図９の破線により示す。より広範な分子量分布は、場合によっては、そのようなポリシラン混合物を含有するインクの印刷を促進させることができると考えられる。比較的揮発性のある成分（例えば、モノマー；下記の「オリゴ／ポリシラン混合物から低分子量シランを除去する例示的な方法」参照）の一部、ほとんど、又は実質的に全てを除去するための、蒸発による後処理の後、場合によっては（例えば、二座リガンドを用いる触媒）、本発明の方法は、ＰｈＳｉＨ$_3$から調製された比較例であるポリシランよりも、大きな平均分子量（重量又は数平均分子量でもよく、及び／又はポリシラン鎖中のシリコン原子の平均数に反映させることができる）を有するポリシラン混合物を提供することができる。

【００５２】

［００６４］典型的なプロセスの変形例では、図１０は、二座アミンリガンドを含有する様々なＲｈ触媒を使用してオリゴマー化／重合によって作製された、様々なポリシクロペンタシランのＧＰＣデータを示す。図９のオリゴ／ポリシラン混合物の場合のように、図１０のオリゴ／ポリシラン混合物も、一般に、ＰｈＳｉＨ$_3$から調製されたポリシランよりも広範な分子量分布を示す（図１０中、「ベースライン」と標記された軌跡参照）。また、蒸発による後処理の後、図１０のオリゴ／ポリシラン混合物は、ＰｈＳｉＨ$_3$から調製された比較例であるポリシランよりも大きな平均分子量を有するポリシラン混合物を提供することもできる。

【００５３】

［００６５］本発明のポリマー生成物を、ＮＭＲ及びＧＰＣによって分析したが、ポリ／オリゴマー（シクロ）ペンタシラン材料の形成が実証されている（図１０～１２に示される）。例えば図１１は、触媒として（ＰＰ）ＲｈＣｌを使用した（図８参照）、典型的なプロセスによって作製されたオリゴ／ポリ（シクロペンタシラン）混合物の、^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルを示す。図１０のポリシランの場合、ヘキサンを添加することによって反応混合物から触媒を沈殿させ、沈殿した触媒を、Ｆｌｏｒｉｓｉｌ（登録商標）を通して濾過することにより除去した。^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルは、未反応のシクロペンタシランモノマーからの比較的強度の狭いピークなど、その他のヒドロシランのシフト値に典型的及び／又は相当する３～４ｐｐｍの間のＳｉ－Ｈシフト値を示す（約１．４ｐｐｍのピークは、ヘキサン、シクロヘキサン、及び重水素化シクロヘキサンに該当する）。同じプロセスによって調製されたポリシラン混合物の^{31}Ｐ　ＮＭＲスペクトルは、触媒又は遊離ホスフィンからの著しいリン含有残渣が実質的にない状態を示した。

【００５４】

［００６６］触媒タイプ及びリガンド、反応時間（液相又は気相カップリングのための１秒から１週間；例えば、液相カップリング／重合で１～２４時間、好ましくは２～８時間）、周囲よりも高い温度（２５から８５℃）及び周囲よりも低い温度（－７８℃から１５℃）の選択など、多様な反応条件を使用してもよい。好ましくは、反応温度が周囲温度である（一般に、追加の／外部からの加熱又は冷却なしで；１５から２５℃）。圧力（例えば、気相シラン出発材料の場合に１、５、又は１０ａｔｍから、１５、２０、又は３０ａｔｍまで）、触媒投入量（１００個のシリコン原子に対して０．０１から１０００個の遷移金属原子、より好ましくは１００個のシリコン原子に対して０．１から１０個の遷移金属原子）、及び溶媒などの、その他の反応条件の変形例は、より高い重量平均及び／又は数平均分子量（より高い平均数のシリコン原子）について、（シクロ）シランの長鎖ポリ／オリゴマーの生成を制御することができる。

【００５５】

［００６７］その他の実施形態では、反応中に発生した水素ガスは、アルゴン流と共に又は動的真空を介して、或いは、増大する水素除去速度を促進させるため（例えば、平らな表面の反応容器を使用して）、液－気相界面面積を増大させることによって、連続的に除去される。また、場合によっては、新鮮な触媒を、初期反応期間（例えば、約１秒、１分、又は１時間から、全反応時間の約５０％まで）終了後に添加して、モノマーを消費し続けることができることも、有利である。未反応のモノマーは、除去及び再生利用するこ

とができる（例えば、反応混合物をテトラメチルシランで洗浄することによって、又は真空中でモノマーを留去することによって）。テトラメチルシラン洗浄の場合、テトラメチルシラン相は、分離漏斗を使用して分離することができ、出発時のシランは、テトラメチルシラン溶媒の蒸発によって回収することができる。

【００５６】

［００６８］全ての場合において、反応混合物からの触媒を再生利用することができ、必要に応じて又は所望に応じて再調整することができ、１つ又は複数の後続の反応に再使用することができる。さらに、未反応のモノマー（シクロペンタシラン、又は周囲温度で液体であるその他のモノマーなど）を、蒸発又はテトラメチルシランによる洗浄によって反応混合物から除去及び／又は回収し、後続の反応で使用（又は再生利用）することが可能である。

【００５７】

［００６９］ポリ（アリール）シラン反応生成物からの触媒の除去では、一般に、ポリシラン反応生成物と吸収剤とを接触させる。適切な吸収剤には、クロマトグラフィゲル、又は、ポリ（アリール）シランと実質的に反応しない微粉化酸化シリコン及び／又は酸化アルミニウムが含まれる。或いは触媒は、ポリ（アリール）シランが溶解し触媒が溶解しない溶媒を添加して触媒を沈殿させ、次いで沈殿した触媒を濾過することによって、ポリ（アリール）シラン生成物から除去することができる。反応生成物から、本発明の触媒を除去するのに適した溶媒は、ヘキサンである。

【００５８】

［００７０］Ｆｌｏｒｉｓｉｌ（登録商標）又はＣｅｌｉｔｅ（登録商標）などの吸収剤を通した濾過に加え、又はそのような濾過の代わりに、触媒は、チオール及び／又はチオ尿素基などの固定化リガンド官能基を含有する金属一掃カラムで除去することができる。代替の実施形態では、ポリヒドロシラン生成物の単離及び／又は触媒の回収が促進されるように、触媒を、シリカ、アルミナ、又はポリスチレンビーズなどの固定ゲル又はポリマー相に担持させることができる。このように、触媒を基材に固定化及び／又は固着させることができ、生成物（例えば、ポリ（アリール）シラン）からのそのような触媒の除去は、固定化及び／又は固着した触媒の濾過、及び／又はポリ（アリール）シランのデカントを含む。或いは、ポリ（アリール）シランからの触媒の除去は、表面にチオール又はチオ尿素基を有するカラムを使用した触媒の固相抽出を含んでもよい。他の１つの代替の実施形態では、ポリ（アリール）シランからの触媒の除去は、水相中の水溶性チオールで、ポリ（アリール）シランを含む有機相から触媒を抽出するステップを含む。

【００５９】

［００７１］溶媒、ドーパント種、及び特徴付け方法又は技法などのその他の反応条件を、不均一系触媒法に関して上記にて述べたように、使用し、変化させ、及び／又は最適化することができる。

【００６０】

オリゴ／ポリシラン混合物から低分子量シランを除去する例示的な方法

［００７２］ポリシランの粗製反応混合物に関する、典型的な反応の後処理は、シクロヘキサンによる希釈と、その後の濾過及び穏やかな乾燥（例えば、ハウス真空などの比較的低い真空度；例えば１０、２０、又は３０Ｔｏｒｒより高く、又はその中の任意の値）、好ましくはドライボックス（グローブボックス）中での乾燥を含む。しかし、そのような比較的低い真空度は、残留モノマーを必ずしも除去しない。上述のシクロペンタシランの典型的な重合では、反応混合物の約２０％が残り、ポリマー材料（シス－デカリン中に２０重量％の溶液として配合される）は、理想的な性質をインクジェット印刷にもたらすことができない。シリコン島を形成する代わりに（例えば、２００６年６月１２日、２００７年６月１２日、及び２００７年８月３日に出願された、米国特許出願第１１／４５２１０８号、第１１／８１８０７８号、及び第１１／８８８９４９号［それぞれ、代理人整理番号ＫＯＶ－００４、ＩＤＲ０５０２、ＩＤＲ０８１３、及びＩＤＲ０７４２］参照）、材料は、ビーズ又は「ボールアップ」を基材上に形成することができる。

【００６１】
［００７３］残留シラン出発材料は、インクの粘度を低下させることによって、及び／又はビーズ形成の増加をもたらす値にまでインクの表面張力を増大させることによって、印刷プロセスを妨げる可能性があると考えられる。このように、過剰なシランは、高真空中で（例えば、≦１Ｔｏｒｒ、５００ｍＴｏｒｒ、２００ｍＴｏｒｒ、５０ｍＴｏｒｒ、又はその中の任意の値から、１０個以上のＳｉ原子を有するオリゴマーの量も著しく低下させる値まで、例えば１、２、又は５ｍＴｏｒｒなど）、約２時間以上乾燥することによって除去することができる。１つの例では、そのような高真空は、従来のＳｃｈｌｅｎｋラインによって得ることができる。このように、反応混合物中に残されたシクロペンタシランの量は、１０％、８％、又は５％（例えば、重量で）未満に低下させることができる。例えばシス－デカリン溶液として配合された、得られた材料を含むインクは、ウェーハ上に印刷可能である。ウェーハは、０から１５°の範囲内の、インクとの接触角を有する。そのような接触角の範囲によって、印刷のための広いプロセスウィンドウが可能になり、したがって、再現可能なシリコン島の形成が促進される。しかし、特定の印刷表面及びその表面エネルギーに応じて、１０重量％超の揮発性シランを含有する組成物が好ましいと考えられる。或いは、最小限の量のシランモノマー（例えば、シクロペンタシラン又は低分子量オリゴシラン）は、組成物中のより高い分子量のポリシランの可溶性を助けることができる。例えば、１５個以下のシリコン原子（例えば、１０個のＳｉ原子、７個のＳｉ原子、５個のＳｉ原子、又はＧｅ含有モノマーが使用される場合にはＧｅ原子）を有する、少なくとも５重量、１０重量％、１５重量％など（又はその中の任意の最小限の値）の（シクロ）シランは、生成物の混合物中に残る可能性がある。
【００６２】
［００７４］後処理方法のその他の実施形態は、１２、１６、２４、４８時間以上のようにより長い時間での、オリゴ／ポリシランの乾燥を含む。さらに、真空中の乾燥は、穏やかに加熱することによって助けることができる（例えば、３０～４０℃、材料を含有するＳｃｈｌｅｎｋ管を使用して行うことができる）。これらの手法は、シランモノマーを実質的に完全に除去することができる。しかし、単なるシラン含量の低下（例えば、シランモノマーが７個以下のシリコン原子を有する場合）は、オリゴ／ポリシランの印刷可能性（例えば、インクジェット用）を改善するのに十分であるように見える。例えば、一実施形態では、過剰なシクロペンタシランは、＜５０ｍＴｏｒｒの真空中で２～２４時間乾燥することによって除去され、それによって、反応混合物中に残されたシクロペンタシランの量は、１０重量％未満に低下する。その他の実施形態では、過剰なモノマー及び／又は揮発性オリゴシランは、より穏やかな真空条件（即ち、＞１Ｔｏｒｒ）を、不活性ガス流を混合物上に通すことと組み合わせて適用することにより、除去することができる。この手法は、ポリシラン組成物のより良好な制御（例えば、揮発性オリゴシラン［即ち、１０個以下のＳｉ単位を有する］とポリシランとの比）をもたらすことができる。
【００６３】
例示的なオリゴ／ポリシラン
［００７５］本発明の別の態様は、シリコン、ゲルマニウム、及び水素に関して９０％超の原子純度を有する（即ち、ポリシラン中の原子の９０％超がＳｉ又はＨである）、オリゴ及び／又はポリシラン（「オリゴ／ポリシラン」）を含む。特に、本発明のオリゴ／ポリシランは、シリコン、ゲルマニウム、及び水素に関して少なくとも９５％、少なくとも９９％、又はその中の任意の値の原子純度を有することができる。オリゴ／ポリシランが式Si_nH_{2n+2}及び／又はシクロ－Si_mH_{2m}のシランモノマーから作製される一実施形態では、オリゴ／ポリシランは、シリコン及び水素に関した９０％超の原子純度を有する（即ち、ポリシラン中の原子の９０％超がＳｉ又はＨである）。好ましくは、そのようなオリゴ／ポリシランは、シリコン及び水素に関して少なくとも９５％、少なくとも９９％、又はその中の任意の値の原子純度を有する。特定の好ましい実施形態では、その純度は、Ｓｉ及びＨに関して少なくとも９９．９％である。
【００６４】

［００７６］好ましいオリゴシラン及び／又はポリシラン組成物は、（ｉ）水素と、（ｉｉ）シリコン及び／又はゲルマニウムとから本質的になり、４５０から約２３００ｇ／モルの分子量を有し、これは、組成物のコーティング及び／又は印刷後（任意選択で紫外線照射と同時に又はその直後に）及びオリゴ又はポリシラン膜の形成後、次いで硬化した後に、０．１原子％以下の炭素含量を有する非晶質の水素化半導体膜を形成する。代替の実施形態では、オリゴシラン又はポリシランは、１０から１００００、１０００００、又は１０００００００個のシリコン及び／又はゲルマニウム原子の鎖長を有することができる。他の実施形態では、分子量（分子量分布又は平均分子量でよい）が、約５００から約１５００ｇ／モルであり、好ましくは約５００から約１３００ｇ／モルである。他の実施形態では、鎖長（鎖長分布又は平均鎖長でもよい）が約１５から約１０００個のシリコン及び／又はゲルマニウム単位であり、好ましくは約１５から約１００個のシリコン及び／又はゲルマニウム単位である。例えば組成物は、オリゴシラン及び／又はポリシランの混合物を含んでもよく、又はそのような混合物から本質的になってもよく、その中のオリゴシラン又はポリシランのそれぞれは、（ｉ）水素と（ｉｉ）シリコン及び／又はゲルマニウムとから本質的になり、指示された分子量及び／又は鎖長を有するものである。

【００６５】

［００７７］オリゴ／ポリシランの別の組成物は、（ｉ）水素と（ｉｉ）シリコン及び／又はゲルマニウムとから本質的になり、４５０から約２３００ｇ／モルの分子量を有し、≦２．５、好ましくは＜４の多分散性指数を有する。この後者の組成物は、さらに、任意の実証可能な又は理論的に可能性ある多分散性指数＜２．５以上を有することができる。

【００６６】

［００７８］一実施形態では、組成物の少なくとも５０モル％は、オリゴ／ポリシランからなる。他の実施形態では、組成物の少なくとも６５モル％、７０モル％、７５モル％、又は８０モル％（又は、その中の若しくはそれよりも高い任意の値）が、オリゴ／ポリシランからなる。

【００６７】

［００７９］本発明のオリゴ／ポリシラン組成物は、非常に高い純度を有する印刷された薄い半導体膜を形成するその能力が、注目に値する。したがって、本発明の組成物のいくつかの実施形態では、薄い半導体膜の炭素含量が、０．０５原子％以下である。好ましくは、炭素含量（並びにその他の不純物原子の含量）は、ＳＩＭＳ分析によって決定される。他の実施形態では、オリゴ／ポリシラン組成物から作製された膜は、０．１ｐｐｍ以下、好ましくは０．０５ｐｐｍ以下、より好ましくは０．０２ｐｐｍ以下の遷移金属含量を有する。さらに他の実施形態では、オリゴ／ポリシラン組成物から作製された膜は、＜０．０５原子％の酸素含量及び／又は１００ｐｐｍ以下の窒素含量を有する。

【００６８】

［００８０］本発明の別の態様では、本発明のオリゴ／ポリシランは、式Ｈ－［（ＡＨＲ）$_{p}$（ｃ－Ａ$_{m}$Ｒ$^{1}{}_{2m-2}$）$_{q}$］－Ｈを有することができ、但しＡは、それぞれの場合に独立に、Ｓｉ又はＧｅであり；Ｒ及びＲ^{1}は、それぞれの場合に独立に、Ｈ、－Ａ$_{b}$Ｈ$_{b+1}$Ｒ$^{2}{}_{b}$（但し、Ｒ^{2}はＨ又はアリールである）、又はアリールであり、しかしｑ＝０及びＡがＳｉの場合、Ｒはフェニルではなく；ｑ＝０の場合、（ｐ＋ｂ）≧１０であり、ｐ＝０の場合、ｑ≧２であり、ｐ及びｑが共に０ではない場合、（ｐ＋ｑ）≧２であり；ｍは、それぞれの場合に独立に、４から６である。或いは、本発明のオリゴ／ポリシランは、式Ｈ－［（Ａ$_{n}$Ｈ$_{2n}$）$_{p}$（ｃ－Ａ$_{m}$Ｒ$^{1}{}_{2m-2}$）$_{q}$］－Ｈ又はＨ－［（Ａ$_{n}$Ｈ$_{n}$Ｒ$_{n}$）$_{p}$（ｃ－Ａ$_{m}$Ｒ$^{1}{}_{2m-2}$）$_{q}$］－Ｈを有することができ、但しＡ、ｎ、ｐ、ｍ、ｑ、Ｒ、及びＲ^{1}は、本明細書に記述される通りである。様々な実施形態において、Ａはｓｉであり、ｎは３から７の整数であり、ＲはＨ、フェニル、又はトリルであり（好ましくは、Ｈ又はフェニルであり、より好ましくはＨである）、Ｒ^{1}はＨである。その他の実施形態（１つ又は複数のその他の実施形態と組み合わせてもよい）では、少なくとも１個のＡがＧｅであり、及び／又はｐ若しくはｑ＝０である。後者の実施形態では、ｑ＝

０の場合、ｐが少なくとも２、３、４、又はそれ以上であり、ｐは、最大で２０、２５、３０、又はそれ以上にすることができ；ｐ＝０の場合、ｑは少なくとも２、３、４、又はそれ以上であり、ｑは、最大で２０、２５、３０、又はそれ以上にすることができる。

【００６９】

［００８１］１種のオリゴ／ポリシランは、式Ｈ－（ＡＨＲ）$_{n}$－Ｈを有する。ある実施形態では、Ｒ＝－Ａ$_{b}$Ｈ$_{2b+1}$の場合、ｎ×（ｂ＋１）は、ポリシランの数平均分子量Ｍｎに応じて又はその数平均分子量Ｍｎから計算した場合に、≦１０００（例えば、≦２００、≦１００、≦５０、又は任意の値＜１０００）の平均値を有する。別の実施形態では、ポリシランは、式Ｈ－（ｃ－Ａ$_{m}$Ｈ$_{2m-2}$）$_{q}$－Ｈを有し、但しｍは、それぞれの場合に独立に５又は６であり、ｑは２から３０（好ましくは４から３０、又はその中の値の任意の範囲）である。他の実施形態では、本発明のポリシランは、１０００、又は１００００、１０００００、又は１０００００００Ａ単位まで含有する。

【００７０】

オリゴ／ポリシランを含む例示的なインク

［００８２］一般に、１種の組成物は、オリゴシラン及び／又はポリシラン（本明細書に記載されている）と、オリゴシラン及び／又はポリシランが可溶な溶媒とを含有する。溶媒には、それぞれ２００３年７月８日、２００４年２月２７日、２００４年９月２４日、２００４年９月２４日、２００４年１０月１日、２００５年１０月６日、及び２００５年１０月１１日に出願された、米国特許出願第１０／６１６１４７号、第１０／７８９３１７号、第１０／９５０３７３号、第１０／９４９０１３号、第１０／９５６７１４号、第１１／２４６０１４号、及び第１１／２４９１６７号［それぞれ、代理人整理番号ＫＯＶ－００４、ＩＤＲ００２０、ＩＤＲ０３０１、ＩＤＲ０３０２、ＩＤＲ０３０３、ＩＤＲ０４２２、及びＩＤＲ０４２３］に記載されているものなど、広く様々な溶媒を含めることができる。しかし、除去の容易さ及び／又は完全性、スピンコート及び印刷を促進させる性質、及び組成安定性の理由により、好ましい溶媒には、直鎖状アルカン、シクロアルカン、ポリシクロアルカン、及びこれらの混合物が含まれる。例えば溶媒は、直鎖状（Ｃ$_{3}$～Ｃ$_{12}$）アルカン（例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン）、（Ｃ$_{5}$～Ｃ$_{10}$）シクロアルカン（例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン）、（Ｃ$_{8}$～Ｃ$_{14}$）ポリシクロ－アルカン、又はこれらの混合物でもよい。ポリシクロアルカンは、シス－デカリン、トランス－デカリン、及びこれらの混合物などの、シス－及びトランス－ビシクロアルカンを含む。

【００７１】

［００８３］組成物は、オリゴシラン及び／又はポリシランを、約０．５から約５０％（重量又は体積で）の量で含有してもよい（例えば、約１から約３０％、又は約５から約２５％（重量又は体積で）、又は０．５から５０％の間の値の任意の範囲）。さらに、組成物から生成された半導体薄膜の純度を改善するために、インク組成物は、オリゴ／ポリシランと溶媒とから本質的になることが好ましい。

【００７２】

［００８４］別の好ましい実施形態では、本発明のインク組成物のオリゴ／ポリシラン成分は、モノマーを＜１０重量％含有する（又は、任意選択でモノマーの同一性に応じて、≦１０、８、７、又は５個のシリコン原子を有するシラン）。

【００７３】

シリコン含有薄膜を作製する例示的な方法

［００８５］本発明の低炭素組成物から半導体膜を形成する一般的な方法は、基材上に組成物をコーティング又は印刷するステップと；コーティングされ又は印刷された組成物を、非晶質の水素化半導体が形成されるよう十分に加熱するステップと；任意選択で、非晶質の水素化半導体を十分にアニール及び／又は照射して、非晶質の水素化半導体が少なくとも部分的に結晶化するように及び／又はこの非晶質の水素化半導体の水素含量が低下するようにし、半導体膜を形成するステップとを含む。この方法は、２００４年２月２７日、２００４年９月２４日、２００４年９月２４日、２００４年１０月１日、２００５年

１０月６日、２００５年１０月１１日、２００６年６月１２日、２００７年６月１２日、及び２００７年８月３日にそれぞれ出願された、米国特許出願第１０／７８９２７４号、第１０／９５０３７３号、第１０／９４９０１３号、第１０／９５６７１４号、第１１／２４６０１４号、第１１／２４９１６７号、第１１／４５２１０８号、第１１／８１８０７８号、及び第１１／８８８９４９号［それぞれ、代理人整理番号ＩＤＲ００８０、ＩＤＲ０３０１、ＩＤＲ０３０２、ＩＤＲ０３０３、ＩＤＲ０４２２、ＩＤＲ０４２３、ＩＤＲ０５０２、ＩＤＲ０１８１３、及びＩＤＲ０７４２］に十分に開示されているように、基材上への組成物のコーティング又は印刷と同時に又はその直後に、紫外線で組成物を照射するステップを含んでもよい。

【００７４】

［００８６］組成物はさらに、１種又は複数のドーパントを含んでもよい。ドーパントは、一般に、例えばＢ、Ａｌ、Ｇａ、Ｐ、Ａｓ、及びＳｂからなる群から選択された１種又は複数のドーパント原子を含有する化合物である。例えばドーパント化合物は、先の段落に開示されたものから選択することができる。しかし、好ましい実施形態では、ドーパント化合物は、ドーパント原子と、シリコン及び／又はゲルマニウム原子と、水素及び／又はｔ－ブチル（－Ｃ［ＣＨ$_3$］$_3$）基とから本質的になる。したがって、好ましいドーパントは、式シクロ－（ＡＨ$_z$）$_n$（ＤＲ^1）$_m$（但し、ｎは２から１２であり、ｍは１又は２であり、ｎ回のｚのそれぞれは独立に、１又は２であり、ｍ回のＲ^{1}のそれぞれは、アルキル［例えば、ｔ－ブチル］、アリール、又はＡＲ$^2{}_3$であり、但しＲ^{2}は水素、又はＡ$_y$Ｈ$_{2y+1}$［例えば、１≦ｙ≦４］であり、例えばＳｉＨ$_3$やＳｉ（ＳｉＨ$_3$）$_3$などである）、（Ａ$_n$Ｈ$_{z'}$）$_m$（ＤＲ$^1{}_{3-m}$）$_q$（但し、ｎは３から１２であり、ｚ’は（ｎ－ｑ）から（２ｎ＋２－ｑ）であり、ｍは１から３であり、ｑは１からｎ［好ましくは１又は２］であり、（３－ｍ）回のＲ^{1}のそれぞれは独立に、Ｈ、アルキル［例えば、ｔ－ブチル］、又はＡＲ$^2{}_3$である）、（ＡＨ$_p$）$_m$（ＤＲ$^1{}_2$）$_2$（但し、ｎは３から１２であり、ｎ回のｐのそれぞれは独立に、１又は２であり、各Ｒ^{1}は独立に、Ｈ、アルキル［例えば、ｔ－ブチル］、又はＡＲ$^2{}_3$である）、Ｄ$_a$Ｒ$^1{}_b$（但し、ａは１から２０であり、ｂ回のＲ^{1}のそれぞれは独立に、Ｈ、アルキル［例えば、ｔ－ブチル］、又はＡＲ$^2{}_3$であり、ｂ回のＲ^{1}の少なくとも１つは、アルキル又はＡＲ$^2{}_3$であり、ｂは、ａ回のＤにおいて利用可能な結合部位の数に相当する整数である）、（Ｒ$^2{}_3$Ａ）$_r$Ａ$_c$（ＤＲ$^1{}_2$）$_s$（但し、ｃは１から４であり、ｒ＋ｓ＝２ｃ＋２であり、ｓ≧１であり［好ましくはｓ≧３］、Ｒ^{1}及びＲ^{2}は、Ｄ$_a$Ｒ$^1{}_b$に関して記述された通りである）、又は（上述の通り）、Ｄ（Ａ$_x$Ｈ$_{2x+1}$）又はＡＨ$_y$（ＤＨ$_2$）$_z$を有することができ、但しＤは、Ｂ、Ａｌ、Ｇａ、Ｐ、Ａｓ、及びＳｂからなる群から選択され（好ましくはＢ、Ｐ、Ａｓ、及びＳｂ）、ＡはＳｉ又はＧｅである。

【００７５】

シリコン含有薄膜

［００８７］半導体膜は、組成物を基材上にコーティング又は印刷するステップと、コーティングされ又は印刷された組成物を十分に加熱して、非晶質の水素化半導体を形成するステップと、任意選択で、非晶質の水素化半導体を十分にアニール及び／又は照射して、非晶質の水素化半導体が少なくとも部分的に結晶化するように及び／又はその半導体の水素含量が低下するようにして、半導体膜を形成するステップとによって、本発明の組成物から形成することができる。この方法は、基材上への組成物のコーティング又は印刷と同時に或いはその直後に、紫外線で組成物を照射するステップを含んでもよい。組成物はさらに、１種又は複数のドーパントを含んでもよい。

【００７６】

［００８８］本発明による好ましい薄膜は、水素及びシリコンから本質的になる。別の薄膜は、水素、シリコン、及びゲルマニウムから本質的になる。好ましい実施形態では、薄膜の炭素含量は、ＳＩＭＳ分析によって決定した場合に０．０５原子％以下である。本発明のポリシラン組成物から作製された好ましい膜は、０．１ｐｐｍ以下の遷移金属含量を有し、特に膜は０．０５ｐｐｍ以下、０．０２ｐｐｍ以下、又はその中の又はそれより

も低い任意の値の遷移金属含量を有する。膜は、０．１原子％以下の酸素含量を有してもよい。特に酸素含量は、＜０．０５原子％でもよい。膜は、１００ｐｐｍ以下の窒素含量を有してもよい。

【００７７】

［００８９］上述の半導体膜法は、薄膜トランジスタ、キャパシタ、ダイオード、及び／又はレジスタデバイス、及び／又はそのようなデバイスを含む回路、例えばＥＡＳ（電子商品監視機器）又はＲＦＩＤ（高周波識別装置）タグ、ディスプレーバックプレーン、センサ、及び／又は光起電力デバイス又は回路を作製するのに用いることができる。このように本発明は、本明細書に記述される半導体膜を含み、及び／又は本明細書に記述される材料及び／又は方法を使用して作製された、膜トランジスタ、キャパシタ、ダイオード、及び／又はレジスタデバイス及び／又は回路を含む。本発明はさらに、ＥＡＳ又はＲＦＩＤタグ、ディスプレーバックプレーン、センサ、及び／又は光起電力デバイス又は回路を作製する方法であって、そのようなタグ、バックプレーン、センサ、デバイス、及び／又は回路にトランジスタ、キャパシタ、ダイオード、及び／又はレジスタデバイス用の半導体薄膜を形成するステップを含む方法にも関し、この方法を含む。

【００７８】

実施例１－不均一系触媒によるポリ（シクロペンタシラン）の合成

［００９０］ニートなシクロペンタシラン（１．０ｇ）を、不活性雰囲気中で、１モル％のＲｈブラック（６．９ｍｇ）が入っている４ｍＬのアンバーバイアルに添加し、緩く栓をしたバイアル内で、この反応混合物を２時間撹拌した。次いで蒸留したシクロヘキサン２ｇで反応を停止させ、得られた混合物を４０ｍＬのアンバーバイアル（撹拌棒を備える）に移し、シクロヘキサン５ｇでさらに希釈した。３０分撹拌した後、不溶性材料を約１５分間かけて沈降させ、次いで混合物を、セライトのショートプラグ（蒸留シクロヘキサンを注いだ）を通して濾過し、ブラックＲｈ粒子がフィルタ床の最上部に確実に留まるようにした。次いで溶液を、Ｓｃｈｌｅｎｋ管に移し、約２時間、高真空（＜約３００ｍＴｏｒｒ）をかけることによって揮発性材料を除去した。この乾燥ステップは、得られた生成物中のシクロペンタシラン（モノマー）含量を、＜１０％に低下させるべきである（モノマー含量は、ＧＰＣによってチェックすることができる）。シクロペンタシラン含量が、反応混合物の１０％を超える場合、溶液は、真空中でさらに乾燥すべきである。全体的な手順によって、典型的にはポリ（シクロ－ペンタシラン）を０．６～０．７ｇ（収率６０～７０％）もたらすが、より高い収率が得られた。生成物材料は、乾燥し蒸留したシス－デカリン中に溶かした２０重量％溶液として保存することができる。

【００７９】

［００９１］図１２は、同じシクロアルカン溶媒中に３種の異なるポリ（シクロペンタシラン）混合物のそれぞれを約１５重量％含有するインクから同一に調製された、３種の異なる膜の、ＳＩＭＳ分析のデータを示す。これらの膜は、２００４年２月２７日出願の米国特許出願第１０／７８９２７４号に記載された、紫外線スピンコート及び硬化手順によって、同一に調製された。不純物レベルは、３つの例全てにわたって著しく類似している。いずれの場合も、炭素含量及び酸素含量は、それぞれ０．０５原子％未満であり、半導体級の膜に適したレベルであった。窒素不純物は、約１０ｐｐｍ以下のレベルであり、典型的な金属不純物（例えば、Ｎａ、Ｋ、Ａｌ、Ｍｇ）は、０．０１ｐｐｍ未満である。膜中の触媒金属（Ｒｈ）のレベルでさえ、著しく低い（＜０．０２ｐｐｍ；図１２のＳＩＭＳデータの第３欄参照）。

【００８０】

実施例２－不均一系触媒によるポリシラン混合物の合成

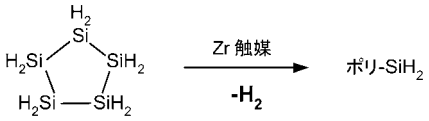
［００９２］上記実施例に類似した重合反応を、（１）シクロペンタシラン及び触媒としてのＲｕブラックと、（２）モノマーとしての直鎖状ヘプタシラン及び触媒としてのＲｈブラックとを使用して実施した。ベースライン反応として１モル％のＲｈブラックによるシクロペンタシラン重合を使用することにより、この方法は、７００～１３００（又は、ゲル透過クロマトグラフィによって決定した場合、２０～４５Ｓｉ単位）のＭＷ範囲の

重合材料を提供することができ、反応時間が長くなるほどＭＷが増大する。さらに、ポリマー生成物の形成が、^{1}Ｈ及び^{29}Ｓｉ　ＮＭＲ分光法によって確認された。次いで精製されたポリマーを、蒸留した脱気シクロヘキサンと混合し、その溶液を、使用するまで、シクロヘキサンの融点よりも低い温度でフリーザ内で保存し、使用時には凍結したシクロヘキサンを真空によって除去する。本発明の方法によって生成されたポリヒドロシランを含有するインクの印刷可能性が、確立された。

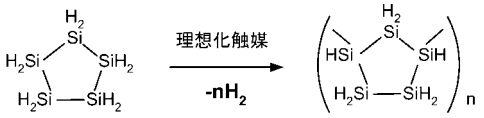
【００８１】

［００９３］本発明の特定の実施形態のこれまでの記述は、例示及び説明の目的で示した。これらは、余すところのないものではなく、本発明を、開示された精密な形に限定しようとするものでもなく、上述の教示に照らして明らかに、多くの変更例及び変形例が可能である。実施形態は、本発明の原理及びその実際の適用例を最も良く説明するために、選択され記述され、それによって当業者は、考えられる特定の用途に適した様々な修正が加えられた、本発明及び様々な実施形態を最も良く利用することが可能になった。本発明の範囲は、本明細書に添付される特許請求の範囲及びその均等物によって定義されるものとする。

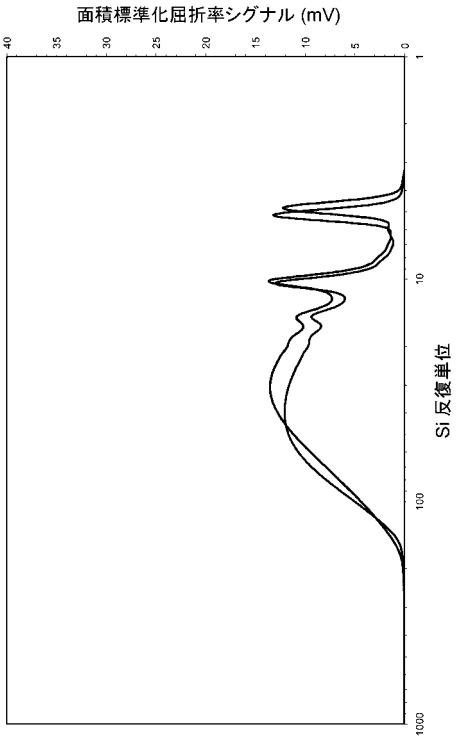
【図１Ａ】



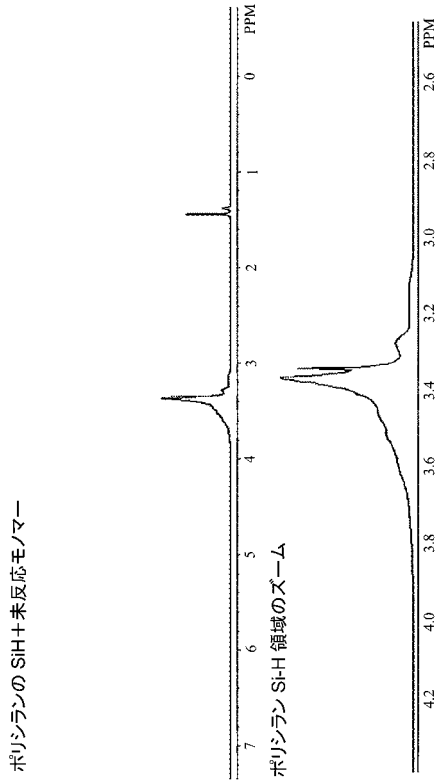
【図１Ｂ】



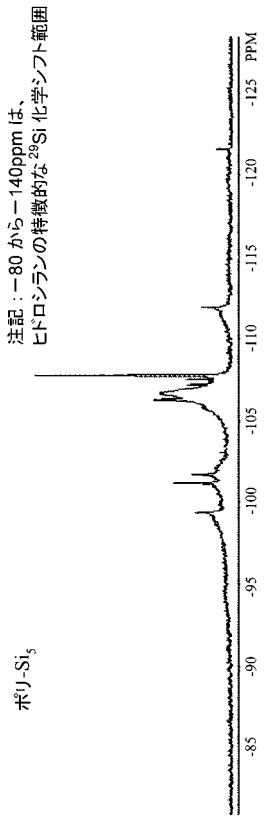
【図２】


面積標準化屈折率シグナル (mV)
Si 反復単位

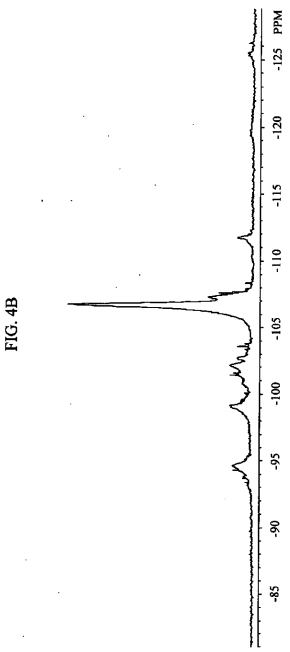
【図３】


ポリシランの SiH＋未反応モノマー
ポリシラン Si-H 領域のズーム
PPM

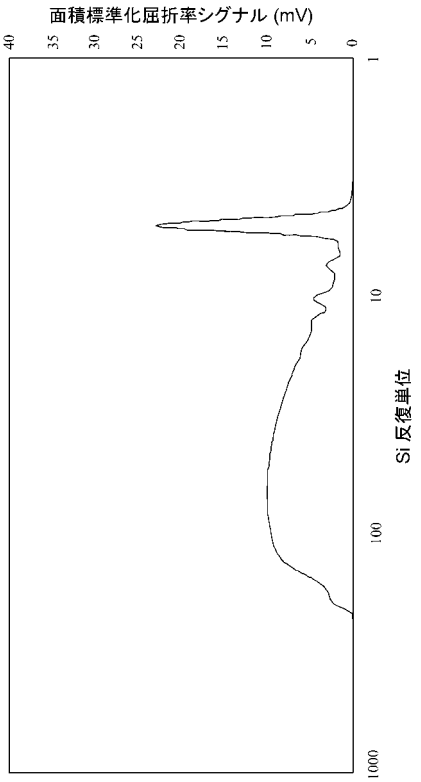
【図４Ａ】


注記：−80 から−140ppm は、
ヒドロシランの特徴的な 29Si 化学シフト範囲
ポリ-Si5
PPM

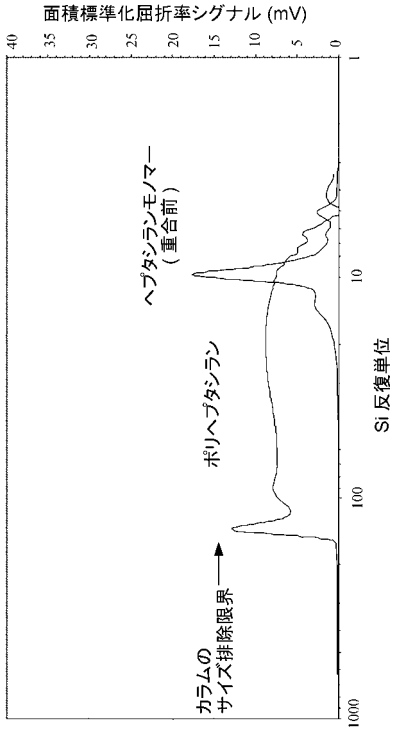
【図４Ｂ】


FIG. 4B
PPM

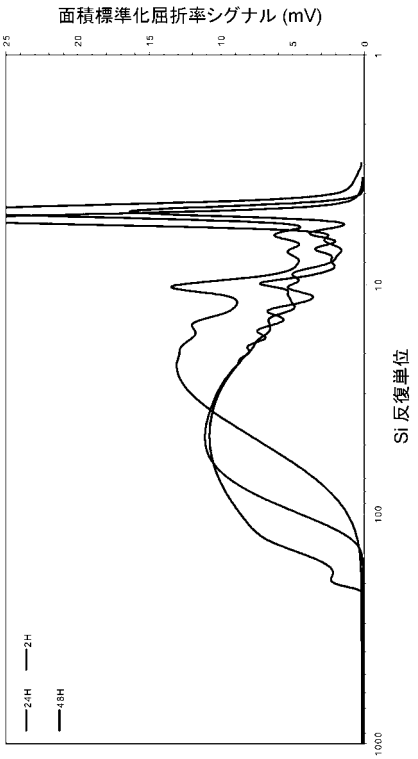
【図５】



【図６】

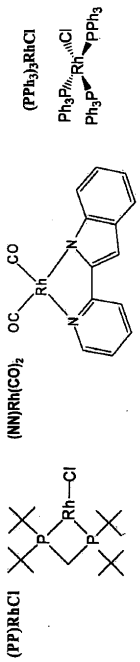


【図７】

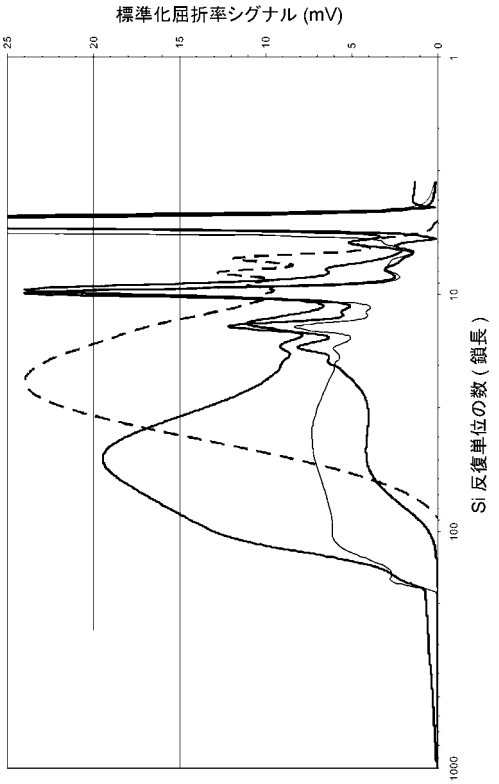


【図８】

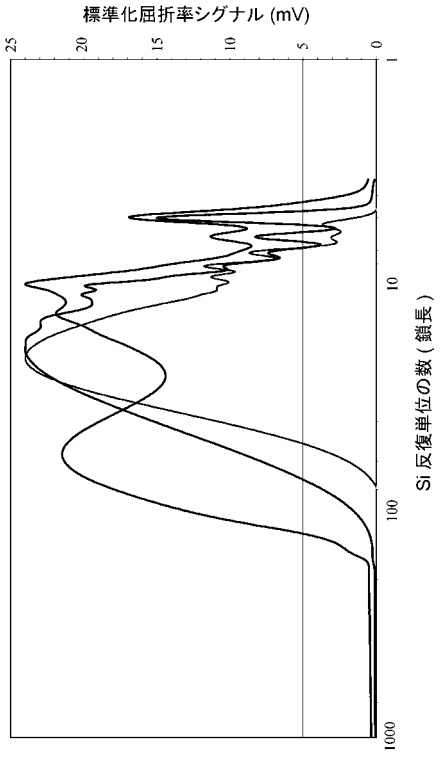
FIG. 8



【図９】



【図１０】



【図１１】

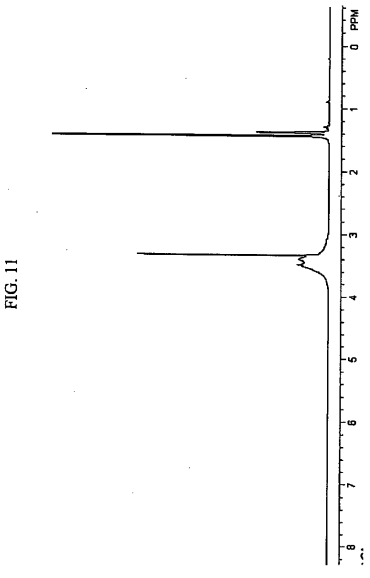


FIG. 11

SIMS 分析：c-Si_5 モノマーの紫外線重合によるポリシラン膜

厚さ [nm]	C [%]	H [%]	O [%]	N [ppm]	Na [ppm]	Al [ppm]	Mg [ppm]	K [ppm]
80	0.03	11.7	0.01	11	0.006	0.004	0.003	0.006

SIMS 分析：Rh- 触媒によるポリ (c-Si_5) からのポリシラン膜

厚さ [nm]	C [%]	H [%]	O [%]	N [ppm]	Na [ppm]	Al [ppm]	Mg [ppm]	K [ppm]
83	0.03	11.62	0.01	5	0.005	0.004	0.006	0.002

Rh 含量を含む SIMS データー代表的なポリ -Si_5 バッチ

厚さ [nm]	C [%]	H [%]	O [%]	N [ppm]	Na [ppm]	Al [ppm]	Mg [ppm]	K [ppm]	Rh [ppm]
64	0.04	13.06	0.04	10	0.003	0.004	0.002	0.003	0.016

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 07/21403

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC(8) - C07F 7/04 (2008.01)
USPC - 556/430
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC(8) - C07F 7/04 (2008.01)
USPC - 556/430

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Searcher?s own books.
Forward and backward references for US 5,700,400 A.

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
Google Scholar: polysilane dehydrogenative catalyst rhodium OR ruthenium
USPTO-WEST: @pd < 20061006 and ((ruthenium or rhodium) and polysilane and dehydrogen$)[bi]

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X — Y	US 5,700,400 A (IKAI et al.) 23 December 1997 (23.12.1997) Col 1, ln 11-14; col 1, ln 41 to col 2, ln 14; col 11, ln 36; col 14, ln 57-59; col 16, ln 1-9 and 59-61; col 17, ln 16-18 and 36-40; col 19, ln 37-41.	7-10 — 1-6 and 11-25
Y	US 2006/0157677 A1 (KUNZE et al.) 20 July 2006 (20.07.2006) Para. [0003], [0004], [0005], [0030], [0033] and [0055].	1-6 and 11-25
Y	US 2005/0008880 A1 (KUNZE et al.) 13 January 2005 (13.01.2005) Fig. 4; para. [0047].	24

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
02 February 2008 (02.02.2008)	13 MAR 2008
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201	Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2007)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ロッケンベルガー, イェルク
アメリカ合衆国, カリフォルニア州, サン ホゼ, ナンバー８１１０, イースト テイラー ストリート ３５０
(72)発明者 ツルヒャー, ファビオ
アメリカ合衆国, カリフォルニア州, ブリスベン, ナンバービー, シエラ ポイント ロード １４３
(72)発明者 リドリー, ブレント
アメリカ合衆国, カリフォルニア州, ハンティントン ビーチ, ナンバー１０８, コーヴィナ レーン １７２０２
(72)発明者 シャー, エリック
アメリカ合衆国, カリフォルニア州, サンフランシスコ, エー グエレロ ストリート １０４０

Ｆターム(参考) 4J030 CC15 CD01 CD11 CG03
4J246 AA06 BB45X BB450 BB451 BB452 CA01X CA010 FA211 GB26 GC54 GD08 HA66
5F053 AA50 DD01 FF01 GG02 HH01 PP03