

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6  
B6

本案已向：

國 ( 地區 ) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

日本	1999 年 3 月 30 日	11-88541	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權
日本	1999 年 3 月 30 日	11-88542	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明( 1 )

### 技術領域

本發明為關於含有特定之矽化合物之塗敷組成物。更詳言之，為關於含有可經由熱和光之照射處理，而變換成具備優良半導體特性之元素狀矽、或 L S I、薄膜晶體管、光電變換裝置及感光體等中之改質矽膜之矽化合物的塗敷組成物。

### 先前技術

先前，於非晶質矽膜和聚矽膜之形成方法中，乃利用單矽烷氣體和二矽烷氣體之熱 C V D (化學蒸氣澱積，Chemical Vapor Deposition) 法和等離子體 C V D、光 C V D 等。一般於聚矽為廣泛使用熱 C V D 法 (參照 J. Vac. Sci. Technology., 14 卷 1082 頁 (1977 年))，而於非晶質矽則廣泛使用等離子體 C V D 法 (參照 Solid State Com., 17 卷 1193 頁 (1975 年))，被利用於具有薄膜晶體管之液晶顯示元件、太陽電池等之製造中。

但是，於此些經由 C V D 法形成矽膜中，就製程方面期待將以下各點進一步改良。①因係為氣相反應，故於氣相中發生矽之粒子，令裝置污染且發生異物造成生產率降低。②因原料為氣體狀，故難於表面具有凹凸之基板上，取得均勻膜厚。③因為膜的形成速度慢，故生產性低。④於等離子體 C V D 法中必須有複雜且昂貴的高周波發生裝置和真空裝置等。

更且，於材料方面，因為使用毒性和反應性高之氣體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

## 五、發明說明(2)

狀之氫化矽，故不僅於操作上具有難點，且因係為氣體狀，故必須採用密閉狀的真空裝置。一般，此些裝置不僅龐大且裝置本身昂貴，且因真空系和等離子體系中消費許多能量，故製品的費用變高。

近年，對於其已提案不使用真空系，將液體狀之氫化矽進行塗佈之方法。於特開平 1 - 2 9 6 6 1 號公報中，揭示將氣體狀之原料於冷卻基板上予以液體化吸附，並且化學性地與活性之元素狀氫反應，形成矽薄膜之方法，但其對於原料之氫化矽繼續進行汽化及冷卻，故不僅需要複雜之裝置，且具有難以控制膜厚之必須改善之點。

又，於特開平 7 - 2 6 7 6 2 1 號公報中，揭示將低分子量之液體狀氫化矽塗佈於基板之方法。此方法因為系統不安定，故於操作上具有難點，並且因係為液體狀，故應用用於大面積基板時難取得均勻膜厚。

另一方面，固體狀氫化矽聚合物之例為於 G B - 2, 0 7 7, 7 1 0 A 號公報中報導，因其在溶劑中不溶，故無法經由塗敷形成膜。

更且，以往於形成矽膜圖型之情形中，多採用以上述之真空成膜法於基板全體上形成矽膜後，將所欲之圖型以光學平版印刷、蝕刻法予以形成之方法。但是，此方法於大面積形成元件上之工程數亦多，並且因為使用昂貴之裝置和多種材料並且消耗許多能量，故具有生產費用高之缺點。

更且，上述之矽半導體膜通常為摻混周期表之第 3 族

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

### 五、發明說明(3)

元素和第5族元素，且以正型或負型之半導體型式供使用。此些摻混通常為在形成矽膜後，以熱擴散和離子注入法進行。因為此些摻混為在真空中進行，故製程的控制繁雜，且特別難於大型基板上形成均勻的摻混矽膜。

#### 發明之揭示

本發明之目的為在於提供新穎的塗敷組成物。

本發明之其他目的為在於提供含有經由熱和光之照射處理而可供應具備優良半導體特性之元素狀矽之溶劑可溶性矽化合物的塗敷組成物。

本發明之再其他目的為在於提供特別於大面積基板形成矽膜之裝置製造中，以塗敷法形成由矽化合物（前體）所構成之膜後，將該矽化合物膜於惰性氛圍氣中經由熱和／或光處理，則可令該矽前體變換成半導體之矽之用以製造裝置的塗敷組成物。

本發明之再其他目的為在於提供不進行先前的真空成膜，可經由節省能量製程，廉價且安定形成矽膜之含有矽前體的塗敷組成物。

本發明之再其他目的為在於提供特別於大面積基板上，形成經硼或磷所摻混之矽膜之裝置製法中所合適使用的塗敷組成物。

本發明之再其他目的為在於提供以塗敷法形成由矽膜前體之改質矽烷化合物所構成之膜後，將該矽前體膜於惰性氛圍氣中，經由熱和／或光處理變換成半導體之矽，並

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

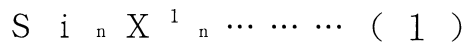
象

### 五、發明說明(4)

且亦可同時進行摻混之方法中，可適當使用之用以形成前述改質矽烷化合物所構成之膜之塗敷組成物。

本發明之再其他目的及優點可由以下之說明而闡明。

若根據本發明，則本發明之上述目的及優點第一可藉由含有下述式(1)



此處， $X^1$ 為氫原子或鹵原子且 $n$ 為4以上之整數，但 $n$ 個 $X^1$ 可為相同或相異，

所示之矽化合物及其溶劑為特徵之塗敷組成物(以下，稱為本發明之第一塗敷組成物)而達成。

又，若根據本發明，則本發明之上述目的及優點第二可藉由含有下述式(2)



此處， $X^2$ 為氫原子或鹵原子， $Y$ 為硼原子或磷原子， $n$ 為3以上之整數， $l$ 為1以上之整數且 $m$ 為 $n$ 至 $2n+3$ 之整數，但 $m$ 個 $X^2$ 可為相同或相異，

所示之改質矽烷化合物及其溶劑為特徵之塗敷組成物(以下，稱為本發明之第二塗敷組成物)而達成。

圖面之簡單說明

### 五、發明說明(5)

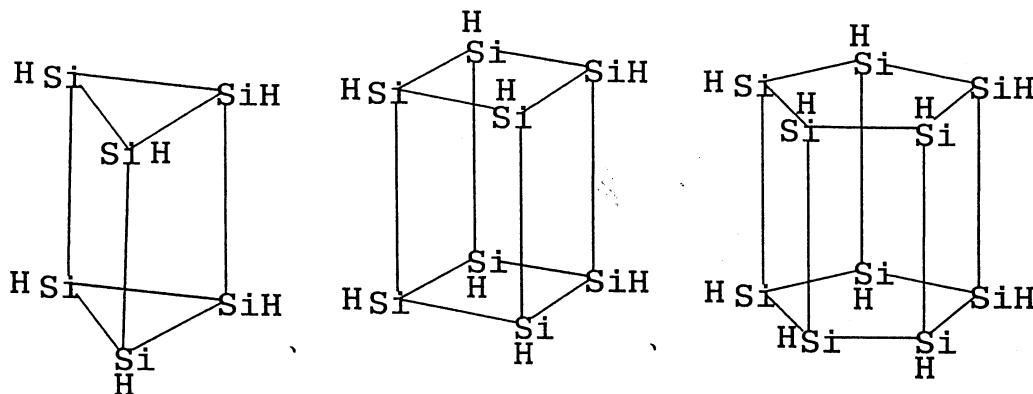
圖 1 為本發明合成例 1 所得之主成分的質譜圖。

圖 2 為本發明實施例 1 所得之矽膜的拉曼光譜圖。

以下，首先詳細說明本發明之第一塗敷組成物。本發明之第一塗敷組成物為含有上述式(1)所示之矽化合物。於上述式(1)中， $X^1$  為氫原子或鹵原子且  $n$  為 4 以上之整數。此處， $n$  個  $X^1$  可為相同或相異。由環狀矽化合物之熱力學安定性、溶解性、精製之容易性等方面而言，則以  $n$  為約 4 ~ 14 之多環狀矽化合物為佳。 $n$  小於 4 時，則因為矽原子的多重結合體為呈不安定，故於操作上產生難點。又， $n$  為大於 14 時，則起因於矽化合物之凝集力令溶解性降低，令所使用之溶劑的選擇變窄。

又，多環狀矽化合物為經由熱和 / 或光之處理，最終變換成元素狀矽所用之前體化合物，故矽-氫鍵、矽-鹵素鍵為經上述處理而裂開並且產生新的矽-矽鍵，且最終變換成元素狀矽。鹵原子以氟原子、氯原子、溴原子及碘原子為佳，其中由上述鍵結裂開之方面而言，則以氯及溴為更佳。 $X^1$  為單獨之氫原子或單獨之鹵原子均可，且亦可為氫原子與鹵原子之總和為  $n$  之部分鹵化環狀矽化合物。

上述式(1)所示之矽化合物的具體例可列舉



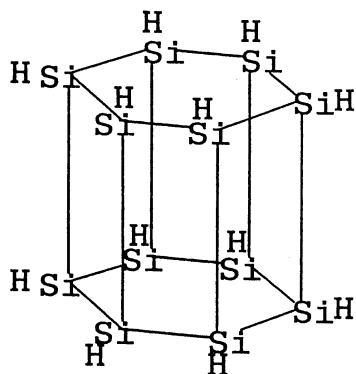
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

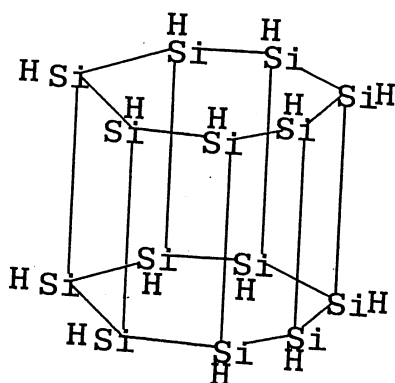
訂

象

## 五、發明說明(6)



及



等之氫化多環狀矽化合物。其可混合使用二種以上。

本發明所使用之多環狀矽化合物，可以通常具有分別構造單位之單體作為原料，令其形成矽-矽鍵則可合成，且矽-矽鍵之形成方法可使用以下之方法。(a)於鹼金屬存在下令鹵矽烷類進行脫鹵素縮聚之方法(所謂「KIPPING法」，參照 J. Am. Chem. Soc., 110, 124 (1988)及 Macromolecules, 23, 3423 (1990); (b)以電極還原令鹵矽烷類進行脫鹵素化縮聚之方法(參照 J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1161(1990)及 J. Chem. Soc., Chem. Commun., 897 (1992))，(c)於金屬觸媒存在下令氫矽烷類進行脫氫縮聚之方法(參照特開平 4-334551 號公報)；(d)經由聯苯等所交聯之二矽烷之陰雜子聚合之方法(參照 Macromolecules, 23, 4494 (1990))。(e)將苯基和烷基所取代之環狀矽化合物以上述方法合成後，依據公知方法(例如，Z. Anorg. All. Chem., 459, 123-130 (1979)等)則可衍生成氫取代體和鹵素取代體等。此些鹵素化環狀矽烷化合物可依公知方法(例如，參照 E. Hengge 等人，Mh. Chem.第 106 卷，503 頁，1975 年)合成，且經由

## 五、發明說明( 7 )

令合成條件最適化，則可製造氣體、氫化體、及部分氫化體。

本發明之第一塗敷組成物為由上述之多環狀矽化合物，於溶劑中溶解之溶液所構成。本發明所使用之溶劑較佳於大氣壓下之沸點為30~350℃者。於溶劑沸點低於30℃之情形中，以塗敷形成塗膜時則溶劑先蒸發，難以形成良好的塗膜。另一方面，上述沸點超過350℃之情形中，則溶劑之乾燥變慢且多環狀矽化合物之塗敷膜中易殘留溶劑，即使於後工程之熱和／或光處理後亦難取得良質的矽膜。

本發明所使用之溶劑，若為可溶解多環狀矽化合物且不與多環狀矽化合物反應者，則無特別限定，例如正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、癸烷、二環戊烷、苯、甲苯、二甲苯、杜烯、蒽、四氫化萘、十氫化萘、角鯊烷等之烴類溶劑、二乙醚、二丙醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇甲基乙醚、二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、二甘醇甲基乙醚、四氫呋喃四氫吡喃、1,2-二甲氧基乙烷、雙(2-甲氧乙基)醚、對-二噁烷、四氫呋喃等之醚溶劑、及碳酸丙烯酯、 $\gamma$ -丁內酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲醯胺、乙腈、二甲基亞砷、二氯甲烷、氯仿等之非質子性極性溶劑。其中，由多環狀矽化合物之溶解性和該溶液之安定性方面，則以烴類溶劑、醚類溶劑為佳，且更佳之溶劑可列舉烴類溶劑。此些溶劑可單獨、或使用二種以上之混合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

## 五、發明說明( 8 )

本發明之第一塗敷組成物，為由作為溶質之上述多環狀矽化合物，與如上述之溶劑所構成，為均勻塗佈性優。溶質之濃度較佳為約 1 ~ 80 重量%，可根據所欲的塗敷方法和矽膜厚而適當調製。於此些溶液中，在不損害本發明目的和機能之範圍下，可視需要少量添加氟系、聚矽氧烷系、非離子系等之表面張力調節材料。如此處理調製之本發明之第一塗敷組成物之環狀矽化合物溶液的黏度，較佳為 1 ~ 500 mPa·s 之範圍。黏度小於 1 mPa·s 時，則塗敷困難，黏度大於 500 mPa·s 時亦令塗敷困難。

將本發明第一塗敷組成物塗佈之塗敷方式可使用例如旋塗、浸塗、噴塗、輥塗、幕塗、及噴射方式。且視需要亦可將其組合。以上述塗敷方式塗佈本發明第一塗敷組成物時之氛圍氣較佳為氫、氮、氦等之惰性氣體，溫度為根據溶液材料之流變學特性，由室溫至 100℃ 左右為止適當選擇。

塗佈本發明第一塗敷組成物之基板並無特別限定，且可使用通常之石英、硼矽酸玻璃、蘇打玻璃等之玻璃類，聚對苯二甲酸乙二酯、聚苯硫等之塑料類，金、銀、銅、鎳、鐵、鈦、鋁、鎢、矽等之金屬類，及表面具有此些金屬之玻璃、塑料、其他種金屬基板等。

將塗佈本發明第一塗敷組成物所得之多環狀矽化合物塗膜乾燥後，進行熱處理和/或光處理則可變換成元素狀矽膜。進行此些處理時之氛圍氣以氮、氫、氦等之惰性氣

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

## 五、發明說明(9)

體氛圍氣為佳，且視需要亦可於其中混合少量氫等之還原性氣體。熱處理條件為在塗敷後，除去塗膜中溶劑之目的及令多環狀矽化合物塗膜變化成元素狀矽膜之目的中進行，且可根據溶劑沸點、環狀矽化合物之熱舉動而適當選定，並無特別限定。例如可於氫氛圍氣中約100～約800℃，較佳為約200～約600℃，更佳為約300℃～約500℃，且亦可將熱處理條件分成多階段進行。

又，將形成本發明上述式(1)所示之環狀矽化合物塗膜之矽材料，經由如上述之熱處理除去溶劑後，於惰性氣體氛圍氣中進行光處理。溶劑可溶性之環狀矽化合物，經由光處理之開環反應，不僅變換成溶劑不溶性之強韌塗膜，且為光學電性特性優良之矽塗膜。特別於塑料基板等之情形中，以光處理比熱處理為佳。為了變換成此些元素狀矽膜，其不僅以熱處理或光處理，且亦可將兩者組合進行。

光處理所使用之光的光源可列舉低壓或高壓之水銀燈、重氫燈或氫、氬、氙等之稀有氣體的放電光源、及YAG激光、氫激光、碳酸氣激光、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArCl等之激元激光等。此些光源一般為使用10～5,000W之輸出功率，且通常以100～1,000W即充分。此些光源之波長若為環狀矽化合物及光開環矽化合物塗膜多少可吸收者，則無特別限定，但以170nm～600nm為

### 五、發明說明(10)

佳。又，由矽膜之變換效率方面則以使用激光為特佳。此些光處理時之溫度較佳為室溫 $\sim 500^{\circ}\text{C}$ ，且可根據所得矽膜之半導體特性而適當選擇。

本發明之第一塗敷組成物可依以下之方法調製。

(1) 令下述式(1)-1所示之矽化合物之至少一種



此處R為芳香族基， $\text{X}^3$ 為鹵原子且p為0或1~4之整數，與相對於該鹵原子1.5當量以上之鹼金屬，於醚系溶劑中反應，

(2) 令工程(1)所得之反應產物與鹵化氫反應，

(3) 令工程(2)所得之反應產物與 $\text{LiAlH}_4$ ，於醚系溶劑中反應。

工程(1)中使用上述式(1)-1所示之矽化合物。於式(1)-1中，R為芳香族基， $\text{X}^3$ 為鹵原子且n為0、1、2、3或4。

芳香族基具體可列舉苯基、甲苯基、二甲苯基、 $\alpha$ -萘基、 $\beta$ -萘基、 $\alpha$ -噻吩基、 $\beta$ -噻吩基等。由與鹼金屬反應所得產物之安定性方面而言，以苯基為佳。又， $\text{X}^3$ 為鹵原子具體較佳可列舉氯、溴、碘。

式(1)-1所示之矽化合物的具體例可列舉四氯矽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

## 五、發明說明( 11)

烷、苯基三氯矽烷、聯苯基二氯矽烷、三苯基氯矽烷、四溴矽烷、苯基三溴矽烷、聯苯基二溴矽烷、三苯基溴矽烷、四碘矽烷、苯基三碘矽烷、聯苯基二碘矽烷、三苯基碘矽烷等。其中，由可輕易取得原料之方面而言，則以上述之氯矽烷類為佳。此些矽化合物可單獨使用一種或混合使用二種以上。

工程( 1 ) 為令上述式( 1 ) - 1 之矽化合物於醚系溶劑中，與鹼金屬或和 / 或鹼土金屬反應。本發明工程( 1 ) 所使用之溶劑為醚溶劑。Kipping 反應所通常使用之烴類溶劑，乃令工程( 1 ) 製造對象之目的可溶性聚矽烷低聚物的產率變低。工程( 1 ) - 1 所使用之醚溶劑可列舉例如二乙醚、二正丙醚、二異丙醚、二丁醚、乙基丙基醚、茴香醚、苯乙醚、二苯醚、二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、二甘醇二丁醚、二甘醇甲基乙基醚、二丙二醇二甲醚、二丙二醇二乙醚、二丙二醇二丁醚、二丙二醇甲基乙基醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、乙二醇甲基乙基醚、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、丙二醇二丁醚、丙二醇甲基乙基醚、四氫呋喃、二噁烷等。其中，因為上述矽化合物之溶解性良好，故以二乙醚、四氫呋喃、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚等為佳。此些醚溶劑較佳事先除去水分。水分之除去法以在鈉 - 二苯酮羰游基存在下之脫氣蒸餾法等為佳。醚溶劑之使用量為相對於上述矽化合物 1 重量份，以 1 ~ 20 重量份為佳，且更佳為 3 ~ 7 重量份。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

## 五、發明說明 ( 12 )

工程 ( 1 ) 所用之鹼金屬例如以鋰、鈉、鉀為佳。又，鹼土金屬以鎂、鈣為佳。彼等之使用量為反應之矽相對於鹵原子為 1 . 5 當量以上。鹼金屬和 / 或鹼土金屬之使用量為小於 1 . 5 當量時，特別於使用具有 3 個以上鹵原子之矽化合物作為上述矽化合物之反應中，乃易令所得之聚矽烷化合物不溶於溶劑。又，工程 ( 1 ) 之反應，視需要可由外部照射超音波促進反應。此處所使用之超音波振動數較佳為 1 0 ~ 7 0 K H z 左右。

工程 ( 1 ) 之反應溫度以  $-78^{\circ}\text{C} \sim +100^{\circ}\text{C}$  為佳。反應溫度未滿  $-78^{\circ}\text{C}$  則反應速度慢且生產性變差，又，反應溫度超過  $+100^{\circ}\text{C}$  時，則反應變為複雜並且令所得聚矽烷的溶解性降低。

其次，於工程 ( 2 ) 中，將工程 ( 1 ) 所得之具有特定取代基之溶劑可溶性之聚矽烷化合物，以鹵化氫進行處理。工程 ( 2 ) 所使用之鹵化氫，例如以氯化氫、溴化氫、碘化氫等為佳。工程 ( 2 ) 所使用之溶劑，若為不與工程 ( 1 ) 所得之聚矽烷化合物反應者，則無特別限定。工程 ( 1 ) 所使用之醚溶劑及其他之正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、癸烷、二環戊烷、苯、甲苯、二甲苯、杜烯、茚、四氫化萘、十氫化萘、角鯊烷等烴類溶劑為較佳使用。其可單獨或混合使用二種以上。

工程 ( 2 ) 所使用之溶劑的使用量，相對於工程 ( 1 ) 所得之反應產物 1 重量份，較佳為以 3 ~ 1 0 重量份。工程 ( 2 ) 之反應溫度以  $-78^{\circ}\text{C} \sim +30^{\circ}\text{C}$  為佳。於一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

### 五、發明說明( 13)

78℃下則反應慢且生產性變差，又，高於+30℃時，則令反應產物之溶解性降低且可溶性聚矽烷低聚物的產率降低。於工程(2)之反應中，視需要可使用觸媒。觸媒以路易士酸觸媒為佳，且可較佳使用例如氯化鋁、溴化鋁、氯化鐵、溴化鐵等。此些觸媒之使用量，相對於反應原料1重量份較佳為以0.001~0.1重量份。

工程(2)為令工程(1)所得之具有特定取代基的聚矽烷低聚物予以鹵化。其後，工程(3)為再將工程(2)所得之經鹵化之聚矽烷低聚物，於醚溶劑中，以LiAlH<sub>4</sub>予以還原進行反應。即，工程(3)之反應為令工程(2)所得之鹵化聚矽烷低聚物的鹵原子或還原成氫。工程(3)所使用之LiAlH<sub>4</sub>的使用量，相對於鹵化聚矽烷低聚物之鹵原子1當量較佳以0.25~1莫耳當量。又，本還原反應較佳於氫和氮等惰性氣體中，0℃~50℃下進行。反應溫度低於0℃時，則目的反應之進行慢且生產性變差，又，反應溫度若超過50℃，則易引起副反應且製造目的之溶劑可溶性聚矽烷低聚物，即上述式(1)所示之矽化合物的產率降低。

其次，說明本發明之第二塗敷組成物。

本發明第二塗敷組成物中所使用之改質矽烷化合物為前述式(2)所示。式中，X<sup>2</sup>為氫原子或鹵原子。鹵原子可列舉例如氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。複數(m)個之X<sup>2</sup>可為相同或相異。Y為硼原子或磷原子。因為改質矽烷化合物為含有此類硼原子或磷原子，故將本發明第

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

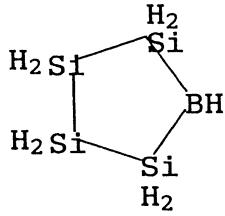
裝

訂

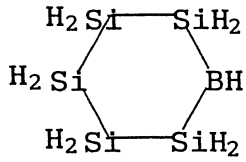
象

五、發明說明 ( 15 )

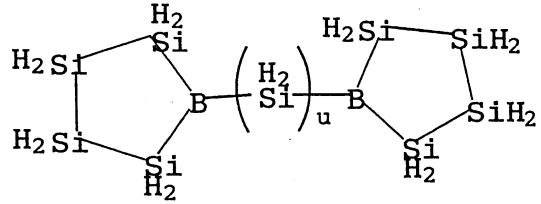
及 20 。



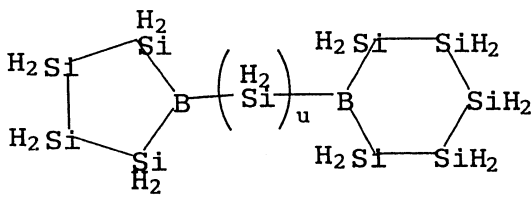
化合物 1



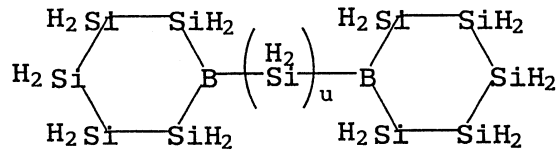
化合物 2



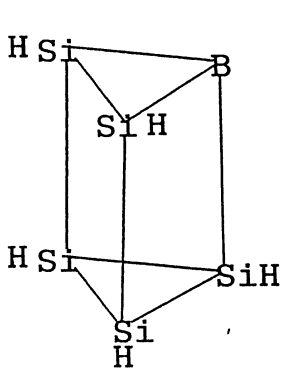
化合物 3



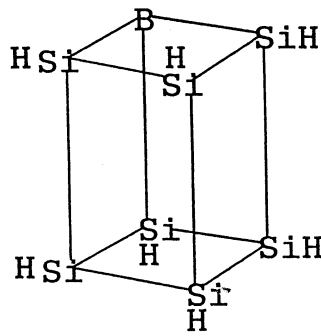
化合物 4



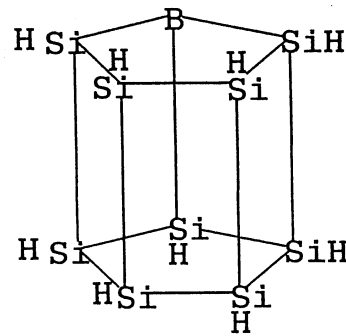
化合物 5



化合物 6



化合物 7



化合物 8

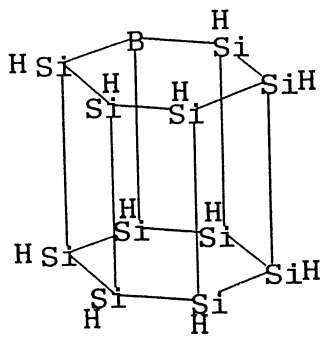
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

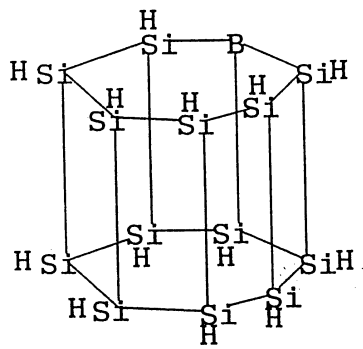
訂

象

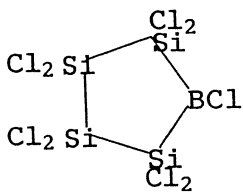
五、發明說明(16)



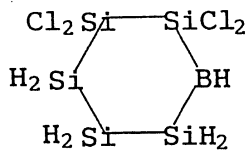
化合物 9



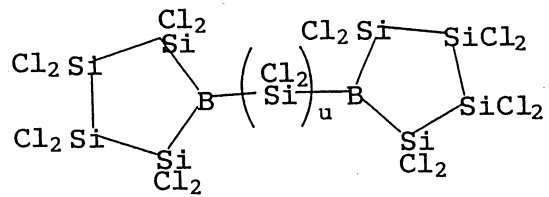
化合物 10



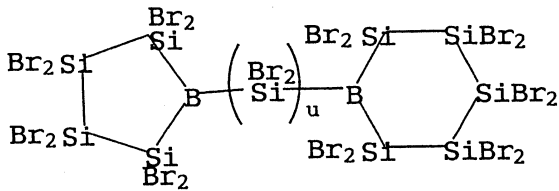
化合物 11



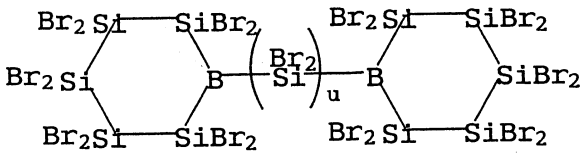
化合物 12



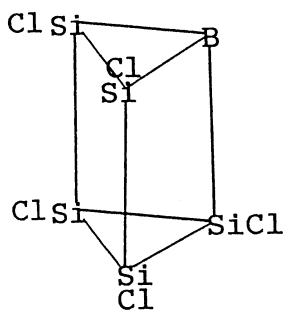
化合物 13



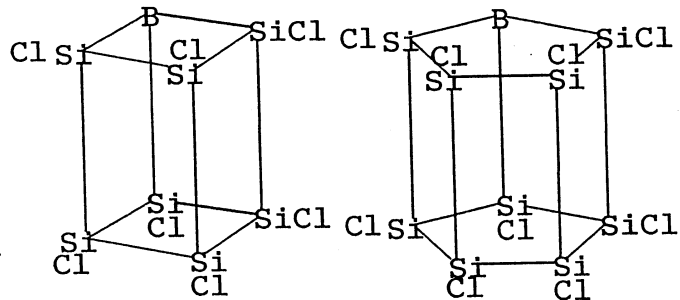
化合物 14



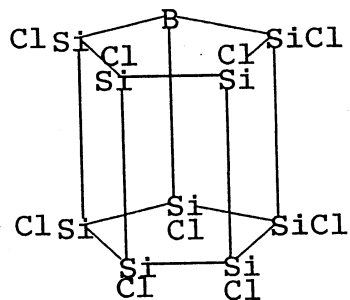
化合物 15



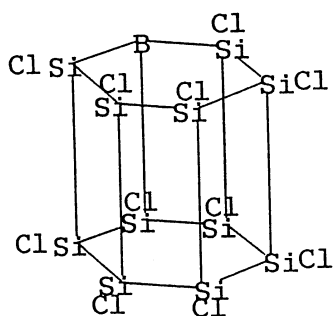
5 化合物 16



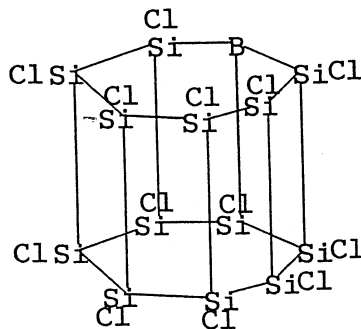
化合物 17



化合物 18



化合物 19



化合物 20

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明( 17 )

尚，於此些式中，雖僅列舉經硼改質之矽烷化合物，但經磷改質之矽烷化合物，亦可列舉與硼改質矽烷化合物具有同樣骨架之改質矽烷化合物。上述化合物 3、4、5、13、14 及 15 中之 u 為 0 ~ 10 之數。

此些矽烷化合物中，以 (2) - 4 之改質矽烷化合物為佳。

本發明所使用之上述改質矽烷化合物，可以通常具有分別構造單位之鹵化矽烷、鹵化硼、鹵化磷等單體作為原料，並且例如依據以下之方法則可製造。(a) 於鹼金屬存在下令鹵矽烷類進行脫鹵素縮聚之方法(所謂「KIPPING 法」，參照 J. Am. Chem. Soc., 110, 124 (1988) 及 Macromolecules, 23, 3423 (1990); (b) 以電極還原令鹵化合物類進行脫鹵素化縮聚之方法(參照 J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1161(1990) 及 J. Chem. Soc., Chem. Commun., 897 (1992))，(c) 將苯基和烷基所取代之改質矽化合物以上述方法合成後，依據公知方法(例如，Z. Anorg. All. Chem., 459, 123-130 (1979)等)則可衍生成氫取代體和鹵素取代體等。此些鹵化矽烷化合物可依公知方法(例如，參照 E. Hengge 等人，Mh. Chem. 第 106 卷，503 頁，1975 年、參照 E. Hengge 等人，Z. Anorg. Allg. Chem. 第 621 卷，1517 頁，1995 年、參照 P. Boudjouk 等人，J. Chem. Soc., Chem. Commun. 777 頁，1984 年)合成。且經由令合成條件最適化，則可製造氫體、氫化體及部分氫化體。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

## 五、發明說明 ( 18 )

於本發明之第二塗敷組成物中，除了上述改質之矽烷化合物以外，亦可包含未被改質的矽烷化合物。未被改質的矽烷化合物可列舉氫化矽烷化合物、鹵化矽烷化合物及部分鹵化矽烷化合物。其具體例可列舉六氯環三矽烷、三氯環三矽烷、八氯環四矽烷、四氯環四矽烷、十氯環五矽烷、五氯環五矽烷、十氯環六矽烷、六氯環六矽烷、十四氯環七矽烷、七氯環七矽烷、六溴環三矽烷、三溴環三矽烷、五溴環三矽烷、四溴環三矽烷、八溴環四矽烷、四溴環四矽烷、十溴環五矽烷、七溴環五矽烷、十二氯環六矽烷、六溴環六矽烷、十四溴環化矽烷、七溴環七矽烷等之鹵化環狀矽烷化合物；環三矽烷、環四矽烷、環五矽烷、甲矽烷基環五矽烷、環六矽烷、環七矽烷、環八矽烷等之氫化環狀矽烷化合物；正一五矽烷、異一五矽烷、新一五矽烷、正一六矽烷、正一七矽烷、正一八矽烷、正一九矽烷等之鏈狀矽烷化合物；1, 1'-雙環四矽烷、1, 1'-雙環五矽烷、1, 1'-雙環六矽烷、1, 1'-雙環七矽烷、1, 1'-環四甲矽烷基環五矽烷、1, 1'-環四甲矽烷基環六矽烷、1, 1'-環四甲矽烷基環七矽烷、1, 1'-環五甲矽氧基環六矽烷、1, 1'-環五甲矽烷基環七矽烷、1, 1'-環六甲矽烷基環七矽烷、螺〔2.2〕五矽烷、螺〔3.3〕七矽烷、螺〔4.4〕九矽烷、螺〔4.5〕十矽烷、螺〔4.6〕十一矽烷、螺〔5.5〕十一矽烷、螺〔5.6〕十一矽烷、螺〔6.6〕十三矽烷等之螺構造之矽烷化合物等。其中，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

## 五、發明說明 ( 19 )

由合成及精製之容易性、安定性等方面而言，則以環五矽烷、甲矽烷基環五矽烷、環六矽烷、環七矽烷等為佳。

未改質矽烷化合物相對於上述改質矽烷化合物的使用比例，雖根據硼或磷之改質元素的含有率而異，但改質元素相對於矽原子可為 1 p p b ~ 2 5 莫耳 % ( 原子 / 原子 ) 之比例。

本發明之第二塗敷組成物為由上述之改質矽烷化合物，於溶劑中溶解之溶液所構成。本發明所使用之溶劑通常於大氣壓下之沸點為 3 0 ~ 3 5 0 ° C 者。於溶劑沸點低於 3 0 ° C 之情形中，以塗敷形成塗膜時溶劑先蒸發，難以形成良好的塗膜。另一方面，上述沸點超過 3 5 0 ° C 之情形中，則溶劑之乾燥變慢且矽烷化合物之塗敷膜中易殘留溶劑，即使於後工程之熱和 / 或光處理後亦難取得良質的矽膜。

本發明所使用之溶劑，若為可溶解改質矽烷化合物且不與改質矽烷化合物反應者，則無特別限定。此類溶劑包含較佳溶劑，可列舉同第一塗敷組成物中所例示的具體例。

本發明之第二塗敷組成物，為由作為溶質之上述改質矽烷化合物，與如上述之溶劑所構成。溶質之濃度較佳為約 1 ~ 8 0 重量 % ，可根據所欲的塗敷方法和矽膜厚而適當調製。如此處理調製之含改質矽烷化合物溶液黏度較佳為 1 ~ 5 0 0 m P a · s 之範圍。黏度小於 1 m P a · s 時，則塗敷困難，黏度大於 5 0 0 m P a · s 時亦難取得

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

## 五、發明說明(20)

表面平滑之塗膜。

上述溶液於不損害本發明之目的和機能之範圍下，視需要，可微量添加氟系、聚矽氧烷系、非離子系等之表面張力調節材料此非離子性表面張力調節材料可令溶液對於塗佈對象物的濕潤性良好化，且可改良塗佈膜之勻塗性，並且可防止塗膜發生小疙瘩、防止桔皮面之發生等，故為較佳。

此類非離子性表面張力調節材料(界面活性劑)較佳可列舉例如，具有氟化烷基或全氟烷基之氟系界面活性劑及具有羥烷基之聚醚烷基系界面活性劑。前述之含氟界面活性劑可列舉例如  $C_{19}F_{19}CONHC_{12}H_{25}$ 、 $C_8F_{17}SO_2NH-(C_2H_4O)_6H$ 、 $C_9F_{17}O$ (Pluronic L-35)  $C_9F_{17}$ 、 $C_9F_{17}O$ (Pluronic P-84)  $C_9F_{17}$ 、 $C_9F_7O$ (Tetronic-704)  $(C_9F_{17})_2$  等(此處 Pluronic L-35：旭電化工業(株)製、聚氧丙烯-聚氧乙烯嵌段共聚物，平均分子量1,900；Pluronic P-84：旭電化工業(株)製、聚氧丙烯-聚氧乙烯嵌段共聚物、平均分子量4,200；Tetronic-704：旭電化工業(株)製、N,N,N',N'-四(聚氧丙烯-聚氧乙烯嵌段共聚物)、平均分子量5,000)。

此些氟系界面活性劑之具體例可列舉例如商品名 F-Top EF 301、同 EF 303、同 EF 352(新秋田化成(株)製)、Megafac F171、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

### 五、發明說明 ( 21 )

同 F 1 7 3 ( 大日本 I N K ( 株 ) 製 ) 、 Asahi Guard AG 710 ( 旭硝子 ( 株 ) 製 ) 、 Floride FC-170C 、 同 F C 4 3 0 、 同 F C 4 3 1 ( 住友 3 M ( 株 ) 製 ) 、 Safuron S-382 、 同 S C 1 0 1 、 同 S C 1 0 2 、 同 S C 1 0 3 、 同 S C 1 0 4 、 同 S C 1 0 5 、 同 S C 1 0 6 ( 旭硝子 ( 株 ) 製 ) 、 B M - 1 0 0 0 、 同 1 1 0 0 ( B. M-Chemie 公 司 ) 、 Schsego-Fluor ( Schwegmann 公 司 製 ) 等。

又，聚醚烷基界面活性劑可列舉例如聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯芳基醚、聚氧乙烯烷基苯酚醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、氧乙烯氧丙烯嵌段共聚物等。

此些聚醚烷基界面活性劑之具體例可列舉商品名 Emulgen 105 、 同 4 3 0 、 同 8 1 0 、 同 9 2 0 、 Leodel SP-405 、 同 T W - L 1 2 0 、 Elmanol 3199 、 同 4 1 1 0 、 Excel P405 、 Bridge 30 、 同 5 2 、 同 7 2 、 同 9 2 、 Aracel 20 、 Emasol 320 、 Tween 20 、 同 6 0 、 Madge 45 ( 均為 ( 株 ) 花王製 ) 、 Nonibol 55 ( 三洋化成 ( 株 ) 製 ) 等。上述以外之非離子性界面活性劑可列舉例如聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚烯化氧嵌段共聚物等，具體而言可列舉 Chemistat 2500 ( 三洋化成工業 ( 株 ) 製 ) 、 S N - E X 9 2 2 8 ( Sunopuco ( 株 ) 製 ) 、 Nonal 530 ( 東邦化學工業 ( 株 ) 製 ) 等。非離子性界面活性劑之使用量相對於改質矽烷化合物與溶劑之合計

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(22)

100重量份，較佳為以0.01~10重量份，特佳為0.1~5重量份。未滿0.01重量份則無法發揮非離子性界面活性劑之效果，另一方面，若超過10重量份則所得之組成物易發泡，並且有時引起熱變色，故為不佳。上述之界面活性劑的具體例及使用比例亦可應用於本發明前述之第一塗敷組成物。

本發明之第二塗敷組成物，並非以先前所進行之真空系將離子注入矽膜，而為將含有此類改質矽烷化合物之溶液於基體上塗佈後，將溶劑乾燥形成改質矽烷化合物之膜，並將該改質矽烷化合物之膜予以熱分解和/或光分解，且變換成經硼原子或磷原子所改質之金屬矽膜。上述改質矽烷化合物溶液之塗佈方法可使用旋塗法、輥塗法、幕塗法、浸塗法、噴霧法、噴射法等方法。塗佈一般為在室溫以上之溫度下進行。於室溫以下之溫度則有時令改質矽烷化合物的溶解性降低並且一部分析出。又，塗佈時之氛圍氣較佳為在氮、氬、氫等惰性氣體中進行。又，視需要混入氫等還原性氣體為佳。使用旋塗法時之旋轉器的迴轉數為根據形成薄膜之厚度，塗佈溶液組成而決定，但一般為使用100~5,000rpm，較佳為300~3,000rpm。塗佈後為了除去溶劑乃進行熱處理。加熱溫度為根據所使用之溶劑種類、沸點而異，但通常為100℃~200℃。氛圍氣為與上述塗佈工程同樣，於氮、氬、氫等惰性氣體中進行為佳。

本發明之第二塗敷組成物為將其塗佈形成上述改質矽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

### 五、發明說明(23)

烷化合物之塗膜，並再將該塗膜經由熱和／或光處理則可變換成改質矽膜。此處所得之改質矽膜為非晶質狀或多結晶狀。於上述熱處理之情況中，一般於到達溫度為約

550℃以下之溫度則取得非晶質狀，於其以上之溫度則取得多結晶狀之改質矽膜。於欲取得非晶質狀之改質矽膜之情形中，則較佳為使用300℃～550℃，更佳為

350℃～500℃。到達溫度未滿300℃時，則改質矽烷化合物的熱分解無法充分進行，且有時無法形成充分特性之改質矽膜。進行上述熱處理時之氛圍氣為氮、氬、氫等之惰性氣體，或混入氫等之還原性氣體為佳。

又，上述光處理所使用光的光源可列舉低壓或高壓之水銀燈、重氫燈或氫、氬、氫等之稀有氣體的放電光源、及YAG激光、氬激光、碳酸氣激光、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArCl等之激元激光等。此些光源一般為使用10～5,000W之輸出功率，且通常以100～1,000W即充分。此些光源之波長若為改質矽化合物多少可吸收者，則無特別限定，但通常以170nm～600nm。又，由改質矽膜之變換效率方面則以使用激光為特佳。此些光處理時之溫度通常為室溫～500℃，且可根據所得改質矽膜之半導體特性而適當選擇。特別於欲取得多結晶狀之改質矽膜時，對於上述所得之非晶質狀改質矽膜照射上述光，則亦可變換成多結晶矽膜。

塗佈本發明第二塗敷組成物之基板並無特別限定，但

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

## 五、發明說明 ( 24 )

通常之石英、硼矽酸玻璃、蘇打玻璃等之玻璃類；金、銀、銅、鎳、鈦、鋁、鎢、矽等之金屬基板、及於表面具有此些導電性金屬和 I T O 等導電性金屬氧化膜之玻璃、塑料基板等為較佳使用。

### 實施例

以下，根據實施例詳細說明本發明，但本發明不被此些實施例所限定。

### 合成例 1

將裝配有溫度計、冷凝器、滴下漏斗及攪拌裝置之內容量為 3 公升的四口燒瓶內，以氫氣體予以取代後，裝入乾燥的四氫呋喃 2 公升及鋰金屬 7 5 克，並以氫氣體予以吹泡。於此懸浮液中，一邊於冰冷下攪拌，一邊以滴下漏斗添加苯基二氯矽烷 5 0 0 克。反應繼續直到鋰金屬完全消失後，再於室溫下攪拌 1 2 小時。將黑褐色之反應混合物注入冰水中，令反應產物沈澱。將此沈澱物濾除，並以水充分洗淨後進行真空乾燥，取得具有苯基之淡黃色多環狀矽化合物 2 1 0 克。將上述反應所得之具有苯基之多環狀矽化合物 1 5 0 克懸浮於甲苯 2 公升中，加入氯化鋁 5 克後，於其中導入乾燥之氯化氫氣體直到反應系變成透明。反應終了後，除去鋁化合物後，將溶劑於減壓下蒸除，取得脫苯氨基化之多環狀矽化合物之粗製產物 8 5 克。將氨基體為未精製，且於氫氛圍氣中溶解於二乙醚 2 5 0 毫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

### 五、發明說明 ( 25 )

升及甲苯 2 5 0 毫升之混合溶劑，一邊於 0 °C 下攪拌，一邊加入氫化鋰鋁 1 5 克再繼續攪拌 3 小時後，慢慢上升至室溫且再繼續攪拌 6 小時。由反應混合物中濾除鋁化合物後，將濾液濃縮並且精製，則可取得目的之氫化多環狀矽化合物 2 1 克。分析此多環狀矽化合物之結果，其主要組成爲 n 爲 6、8、10、12、14 之  $Si_n H_n$  混合物。其中，最多主成分之六矽烷 [ 3 ] Prisman ( n = 6 ) 之質譜示於圖 1。

#### 合成例 2

將同合成例 1 裝配有溫度計、冷凝器、滴下漏斗及攪拌裝置之內容量爲 3 公升的四口燒瓶內，以氫氣體予以取代後，裝入乾燥的四氫呋喃 2 公升及鋰金屬 6 3 克，並以氫氣體予以吹泡。於此懸浮液中，一邊於 - 3 0 °C 下攪拌，一邊以滴下漏斗添加聯苯二氯矽烷 2 5 3 克與四氯矽烷 1 7 0 克之混合物。反應繼續直到鋰金屬完全消失後，將濾除未反應鋰之濾液注入冰水中，令反應產物沈澱。將此沈澱物濾除，並以水充分洗淨後進行真空乾燥，取得具有苯基之多環狀矽化合物 2 1 0 克。將上述反應所得之具有苯基之多環狀矽化合物 2 1 0 克懸浮於甲苯 2 公升中，加入氯化鋁 1 0 克後，於其中導入乾燥之氯化氫氣體直到反應系變成透明。反應終了後，除去鋁化合物後，將溶劑於減壓下蒸除，取得脫苯氯基化之多環狀矽化合物之粗製產物 1 2 0 克。將氯基體爲未精製，且於氫氟圍氣中溶解於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

## 五、發明說明(26)

二乙醚 800 毫升及甲苯 800 毫升之混合溶劑，一邊於 0℃ 下攪拌，一邊加入氫化鋰鋁 10 克再繼續攪拌 3 小時後，慢慢上升至室溫且再繼續攪拌 6 小時。由反應混合物中濾除鋁化合物後，將濾液濃縮並且精製，則可取得目的之氫化多環狀矽化合物 60 克。分析此多環狀矽化合物之結果，主要組成爲 n 爲 6、8、10、12、14 之  $\text{Si}_n\text{H}_n$  混合物。

### 實施例 1

將上述合成例 1 所得之氫化多環狀矽化合物 10 克溶解於甲苯 10 毫升中調製成溶液。將此溶液於氬氛圍氣中以 1,500 迴轉，於基板上旋塗並以 100℃ 除去溶劑，形成由氫化多環狀矽化合物所構成的塗膜。再將此塗膜於氬氛圍氣中，500℃ 下進行 30 分鐘熱處理時，可變換成具有金屬光澤之矽膜。測定此矽膜之拉曼光譜時，其爲 100% 非晶質狀。此時之拉曼光譜示於圖 2。

### 實施例 2

使用合成例 1 所得之氫化多環狀矽化合物 10 克溶解於二甲苯 30 毫升之塗敷溶液，於氬氛圍氣下，於石英基板上進行圖型塗佈。將此基板於含 5% 氫之氬氛圍氣中以 200℃ 乾燥後，照射波長爲 308 nm 之激元激光時，取得膜厚 850 Å 之良好的矽膜圖型。測定此矽膜之拉曼光譜時，爲結晶化率爲 80% 之多結晶矽膜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

## 五、發明說明(27)

## 實施例 3

將合成例 2 所得之氫化多環狀矽化合物 5 克溶解於甲苯 10 毫升中調製成溶液。此溶液之黏度為 11 mPa·s。將此溶液使用壓電元件所構成之噴墨頭，於氬氛圍氣下，於石英基板上進行圖型塗佈。將此基板於氬氛圍氣中以 150℃ 乾燥後，以 500℃ 進行熱分析時，可取得膜厚 800 Å 之金屬矽膜。此矽膜以 ESCA 進行表面組成分析時僅檢測出矽原子。再以此矽膜之拉曼光譜測定結晶狀態時，為以 100% 非晶質狀態。

## 實施例 4

將實施例 1 所用之溶劑由甲苯變換成四氫化萘，且其他為與實施例 1 同樣處理調製溶液。將此溶液油墨使用壓電元件所構成之噴墨頭，於氬氛圍氣下，於石英基板上進行圖型塗佈。將此基板於含 5% 氬之氬氛圍氣中以 150℃ 乾燥後，以 500℃ 進行熱分析，並再以 500 W 之高壓水銀燈照射 10 分鐘紫外線時，取得膜厚 650 Å 之金屬矽膜。此矽膜以 ESCA 進行表面組成分析時僅檢測出矽原子。再以此矽膜之拉曼光譜測定結晶狀態時，為以 100% 非晶質狀態。

## 實施例 5

將合成例 2 所得之氫化多環狀矽化合物 5 克，使用甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

### 五、發明說明(28)

苯 7 克與二甘醇二乙醚 3 克之混合溶劑所構成之溶液，同實施例 1 以旋塗並且使用聚醯亞胺薄膜基板，其他為同實施例 1 於聚醯亞胺薄膜基板上進行圖型塗佈。將此基板於氬氛圍氣中以 150℃ 乾燥後，一邊照射 500 W 之高壓水銀燈且一邊以 350℃ 進行光分解與熱分解時，取得膜厚 800 Å 之金屬矽膜。將此矽膜以 ESCA 進行表面組成分析時僅檢測出矽原子。再以此矽膜之拉曼光譜測定結晶狀態時，為以 100% 非晶質狀態。

#### 實施例 6

對於實施例 5 所得之 100% 非晶質狀矽膜，於氬氛圍氣中照射波長為 308 nm 之激元激光，並再度測定拉曼光譜時，其為結晶化率 65% 之多結晶矽膜。

#### 合成例 3

將裝配有溫度計、冷凝器、滴下漏斗及攪拌裝置之內容量為 1 公升的四口燒瓶內，以氬氣體予以取代後，裝入乾燥的四氫呋喃 500 公升及鋰金屬 13 克，並以氬氣體予以吹泡。於此懸浮液中，一邊於室溫下攪拌，一邊以滴下漏斗添加苯基三氯矽烷 106 克及三溴化硼 25 克之混合物。反應繼續直到鋰金屬完全消失後，將反應混合物注入冰水中，令反應產物沈澱。將此沈澱物濾除，並以水充分洗淨後以環己烷予以洗淨並且進行真空乾燥，取得具有苯基之硼改質矽化合物 50 克。將此硼改質矽化合物 50

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

### 五、發明說明 ( 29 )

克懸浮於甲苯 5 0 0 毫升中，加入氯化鋁 2 克後，於其中導入乾燥之氯化氫氣體直到反應系變成透明。反應終了後，除去鋁化合物後，將溶劑於減壓下蒸除，取得氯氣體 2 5 克。再將此氯基體 2 5 克為未精製，且於氫氛圍氣中溶解於乙醚 2 5 0 毫升及甲苯 2 5 0 毫升之混合溶劑，一邊於冰冷下攪拌，一邊加入氯化鋰鋁 6 克並再繼續攪拌 3 小時。除去鋁化合物後，濃縮則可取得目的之改質矽烷化合物的混合物 1 0 克。此物質之元素分析結果為  $S i_5 H_5 B$ 。

#### 合成例 4

將同合成例 3 裝配有溫度計、冷凝器、滴下漏斗及攪拌裝置之內容量為 1 公升的四口燒瓶內，以氫氣體予以取代後，裝入乾燥的四氫呋喃 5 0 0 毫升及鋰金屬 9 克，並以氫氣體予以吹泡。於此懸浮液中，一邊於室溫下攪拌，一邊以滴下漏斗添加聯苯二氯矽烷 1 2 6 克及三溴化硼 2 5 克之混合物。反應繼續直到鋰金屬完全消失後，將反應混合物注入冰水中，令反應產物沈澱。將此沈澱物濾除，並以水充分洗淨後進行乾燥，取得具有苯基之硼改質矽烷化合物 9 0 克。將此改質矽烷化合物 9 0 克懸浮於甲苯 5 0 0 毫升中，加入氯化鋁 4 克後，冰冷下，於其中導入乾燥之氯化氫氣體直到原料消失為止。反應終了後，除去鋁化合物後，變換成含氯基之硼改質矽烷化合物。將此氯基體為未精製，且於氫氛圍氣中溶解於二乙醚 2 5 0 毫升

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

## 五、發明說明(30)

及甲苯 250 毫升之混合溶劑，一邊於冰冷下攪拌，一邊加入氫化鋁鋁 12 克並再繼續攪拌 3 小時。除去鋁化合物後，濃縮並精製則可取得目的之改質矽烷化合物的混合物 10 克。此物質之元素分析結果為  $\text{Si}_5\text{H}_{11}\text{B}$ 。

## 合成例 5

將上述合成例 3 所使用之三溴化硼 25 克以三溴化磷 27 克代替，其他為同合成例 1 處理，取得以磷改質之矽化合物的混合物。此物質之元素分析結果為  $\text{Si}_5\text{H}_5\text{P}$ 。

## 合成例 6

將上述合成例 4 所使用之三溴化硼 25 克以三溴化磷 27 克代替，其他為同合成例 3 處理，取得以磷改質之矽化合物的混合物。此物質之元素分析結果為  $\text{Si}_5\text{H}_{11}\text{P}$ 。

## 實施例 7

將合成例 3 所得之硼改質矽化合物之混合物 3 克溶解於甲苯 10 毫升中，調製成塗佈溶液。此溶液之黏度為  $6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。將此溶液於氬氛圍氣下，於石英基板上旋塗並於  $150^\circ\text{C}$  乾燥後，於氬氛圍氣中以  $500^\circ\text{C}$  進行熱分解時，可取得膜厚  $650 \text{ \AA}$  之金屬矽膜。此矽膜以 ESCA 法進行表面組成分析時僅檢測出矽原子與硼原子，且其比為 5 : 1。再以此矽膜之拉曼光譜測定結晶狀態

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

## 五、發明說明 ( 31 )

時，為以 1 0 0 % 非晶質狀態。

### 實施例 8

將合成例 3 所得之硼改質矽化合物之混合物 1 克與環六矽烷 1 0 克溶解於四氫化萘 3 0 克，調製成塗佈溶液。其黏度為 1 0 m P a · s 。將此溶液於氬氛圍氣下，於石英基板上浸塗並於 2 0 0 ° C 乾燥時則形成良好膜。此基板同實施例 7 熱處理則可變換成矽膜。此矽膜以 E S C A 法進行表面組成分析時僅檢測出矽原子與硼原子，且其比為 5 0 : 1 。再以此矽膜之拉曼光譜測定結晶狀態時，為以 1 0 0 % 非晶質狀態。

### 實施例 9

將實施例 8 熱分解所得之 1 0 0 % 非晶質狀矽膜，於氬氛圍氣中再加熱至 8 0 0 ° C 時，於拉曼光譜之 5 2 0 c m <sup>-1</sup> 中察見到尖銳的波峰。解析結果，其為結晶化率為 5 0 % 之多結晶矽膜。

### 實施例 1 0

將合成例 5 所得之磷改質矽烷化合物之混合物 1 克與環六矽烷 1 0 克溶解於甲苯 2 5 克，調製成塗佈溶液。其黏度為 8 . 5 m P a · s 。將此溶液於氬氛圍氣中，於金澱積之石英基板上旋塗並於 1 5 0 ° C 乾燥時則形成良好膜。此基板同實施例 7 熱處理則可變換成矽膜。此矽膜以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

## 五、發明說明 ( 32 )

E S C A 法進行表面組成分析時僅檢測出矽原子與磷原子，且其比為 5 0 : 1。再以此矽膜之拉曼光譜測定結晶狀態時，為以 1 0 0 % 非晶質狀態。

### 實施例 1 1

將合成例 6 所得之矽烷化合物 1 克溶解於甲苯 3 克、二甲苯 3 克、四氫化萘 3 克之混合溶劑中，調製成塗佈溶液。此溶液之黏度為 1 1 m P a · s。將此溶液於氬氛圍氣下，於石英基板上旋塗並以 2 0 0 ° C 乾燥後，於氬氛圍氣中一邊以 3 0 0 ° C 加熱，一邊以 5 0 0 W 之高壓水銀燈照射 3 0 分鐘紫外線時，取得膜厚 3 5 0 Å 之金屬矽膜。此矽膜以 E S C A 法進行表面組成分析時，僅檢測出矽原子與磷原子，並未觀察到其他原子。再以此矽膜之拉曼光譜測定結晶狀態時，為以 1 0 0 % 非晶質狀態。

如上詳述，若根據本發明，則可以不同於先前矽膜形成方法之新穎的塗敷過程，形成矽膜或改質矽膜。因此，若使用第一塗敷組成物，則可不必如先前之 C V D 般由氣相開始堆積，可在將液相材料塗佈後，經由熱和 / 或光之能量而變換成可作為電子材料之矽膜。又，若使用本發明之第二塗敷組成物，則可不必如先前之 C V D 般由氣相開始之堆積法，和於真空下注入離子之方法，可在將液相材料塗佈後，經由熱和 / 或光之能量，而變換成改質矽膜。

即，若使用本發明之第一或第二塗敷組成物，則可不同於先前之 C V D 法，可防止矽膜形成時發生粒子，且不

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

### 五、發明說明 ( 33 )

使用費用龐大之真空過程，故不僅不需要昂費之裝置且即使於大面積基板上亦可輕易成膜。更且，經由部分塗佈法等，則即使不經過光學平版印刷、蝕刻過程，亦可形成改質矽膜圖型。因此，可以節省能量之製程製造具有改質矽膜之 L S I、薄膜晶體管、光電轉換裝置及感光體等之半導體裝置。

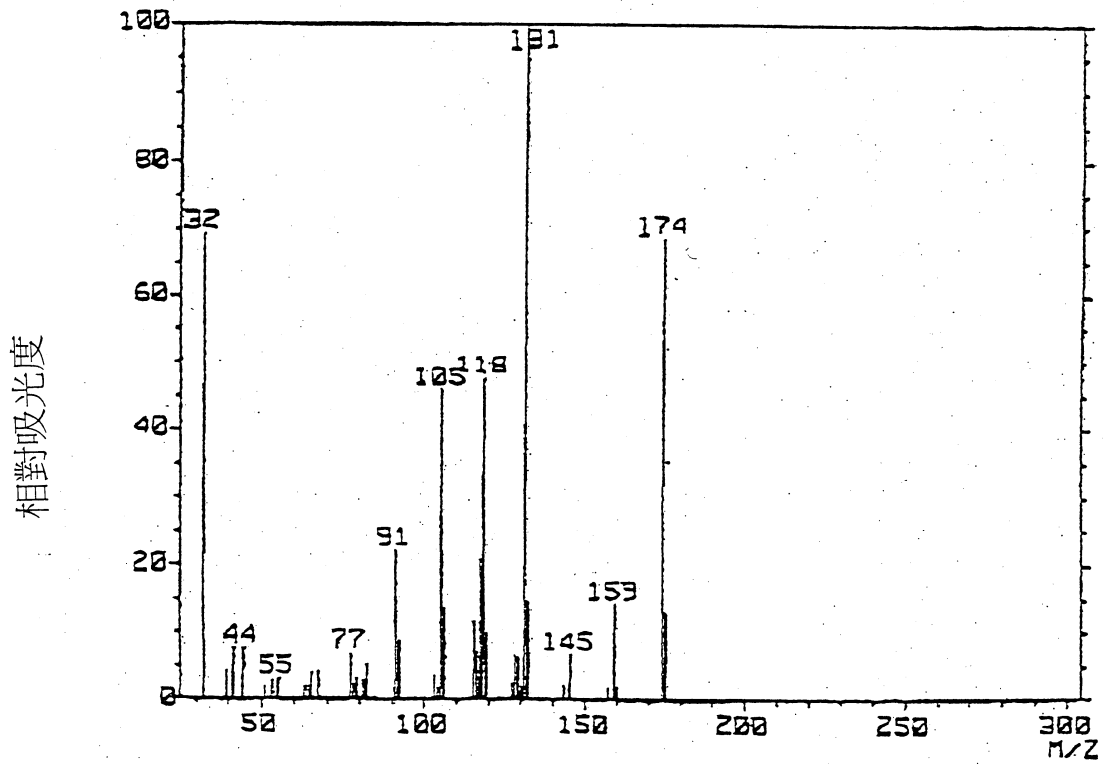
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

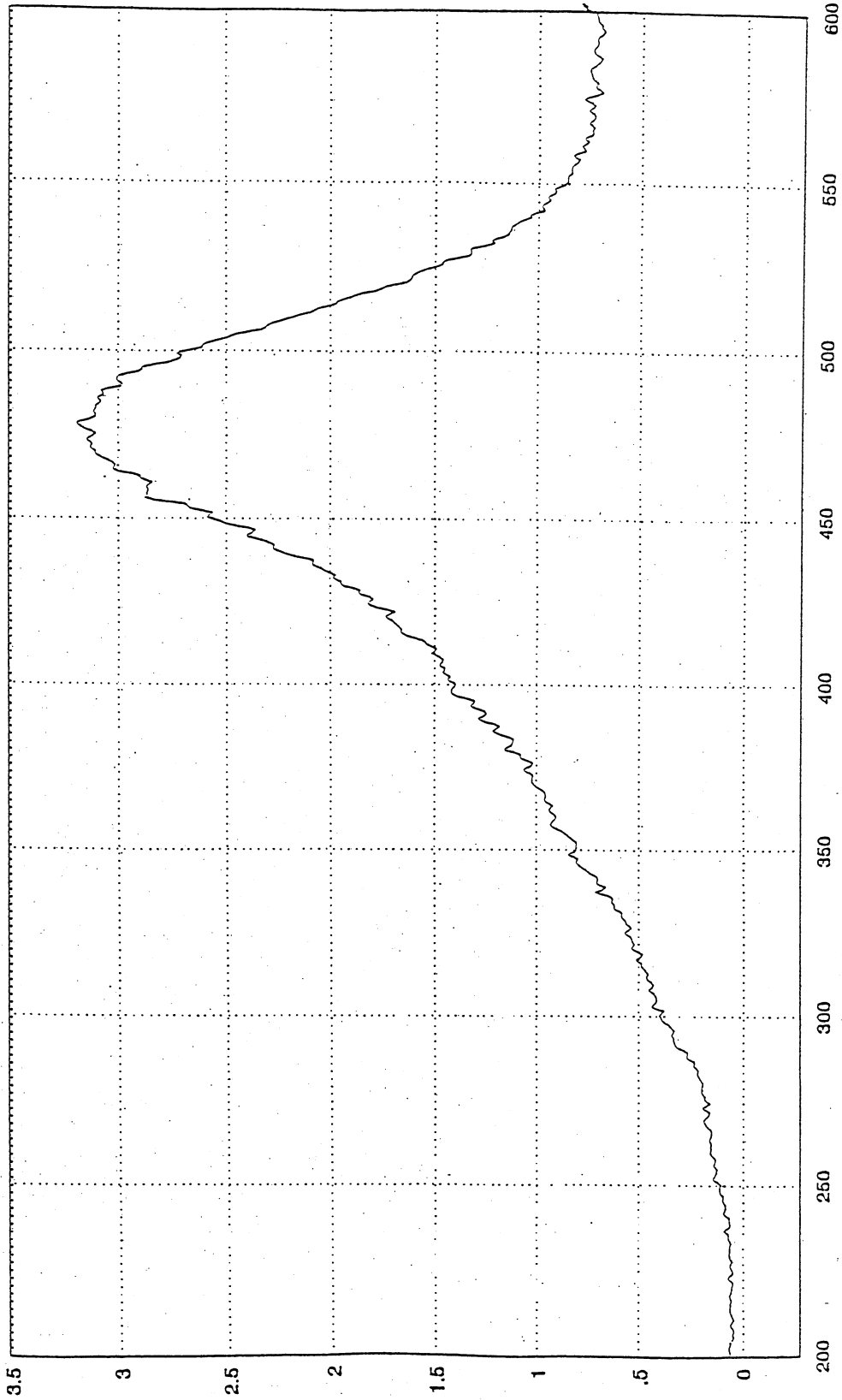
裝

公 告 本

第 1 圖



第 2 圖



# 公告本

附件 2. 第 89105859 號專利申請案  
中文說明書修正頁 民國 91 年 10 月 2 日修正

申請日期	89 年 3 月 29 日
案 號	89105859
類 別	C09D 21/01 / H01L 21/505 21/52 21/53

A4  
C4

539709

(以上各欄由本局填註)

## 發明型專利說明書

一、發明 名稱	中 文	塗敷用組成物
	英 文	Coating composition
二、發明 創作人	姓 名	(1) 松木安生
	國 籍	(1) 日本
	住、居所	(1) 日本國東京都中央區築地二丁目一番二四號 J S R 股份有限公司內
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) J S R 股份有限公司 ジェイエスアール株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都中央區築地二丁目一番二四號
	代 表 人 姓 名	(1) 松本榮一

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( 14 )

二塗敷組成物所形成的塗膜，於惰性氣體氛圍氣中或還原性氣體氛圍氣中進行熱分解、光分解時，則取得經硼原子或磷原子所改質的矽膜。n 為 3 以上之整數，l 為 1 以上之整數且 m 為 n 至  $2n + 3$  之整數。n 小於 3 時，則因改質之矽烷化合物為呈氣體狀或液體狀，故難經由塗佈法取得良好的改質矽膜。上述式 ( 2 ) 所示化合物之具體例可列舉下述式所示之改質矽烷化合物。

前述式 ( 2 ) 所示之化合物，可根據 m 值分類成下述式 ( 2 ) - 1、( 2 ) - 2、( 2 ) - 3 及 ( 2 ) - 4 所示之化合物。



上述式中，X，Y，n 及 l 之定義為同式 ( 2 )。

上述式 ( 2 ) - 1 所示之化合物可列舉例如  $\text{H}_3\text{Si} - (\text{SiH}_2)_s - \text{BH}_2$ 、 $\text{H}_3\text{Si} - (\text{SiH}_2)_t - \text{PH}_2$  等化合物。此處 s 及 t 分別為 2 以上之數。

上述式 ( 2 ) - 2 所示之化合物可列舉例如下述化合物 1、2、11 及 12。

上述式 ( 2 ) - 3 所示之化合物可列舉例如下述化合物 3、4、5、13、14 及 15。

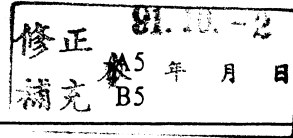
又，上述式 ( 2 ) - 4 所示之化合物可列舉例如下述化合物 6、7、8、9、10、16、17、18、19

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

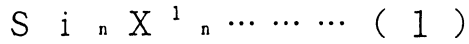
訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製



四、中文發明摘要(發明之名稱: 塗敷用組成物)

含有下述式(1)所示之矽化合物



此處,  $\text{X}^1$  為氫原子或鹵原子且  $n$  為 4 以上之整數, 但  $n$  個  $\text{X}^1$  可為相同或相異,

或下述式(2)所示之改質矽烷化合物



此處,  $\text{X}^2$  為氫原子或鹵原子,  $\text{Y}$  為硼原子或磷原子,  $n$  為 3 以上之整數,  $1$  為 1 以上之整數,  $m$  為  $n$  至  $2n+3$  之整數, 但  $m$  個  $\text{X}^2$  可為相同或相異,

及其溶劑之塗敷用組成物。此塗敷組成物為適合使用於大面積基板形成矽膜或形成經硼或磷摻混之矽膜的裝置製造。

英文發明摘要(發明之名稱: Coating composition)

A coating composition comprising a silicon compound represented by the following formula (1):



wherein  $\text{X}^1$  is a hydrogen atom or a halogen atom, and  $n$  is an integer of 4 or more, on the proviso that  $n$  occurrences of  $\text{X}^1$  may be the same as or different from one another,

or a modified silane compound represented by the following formula (2):



wherein  $\text{X}^2$  is a hydrogen atom or a halogen atom,  $\text{Y}$  is a boron atom or a phosphorus atom,  $n$  is an integer of 3 or more,  $1$  is an integer of 1 or more, and  $m$  is an integer of  $n$  to  $2n+3$ , on the proviso that  $m$  occurrences of  $\text{X}^2$  may be the same as or different from one another,

and solvent thereof. This coating composition is suitably used in the production of a device for forming a silicon film or a boron- or phosphorous-doped silicon film on a substrate having a large area.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

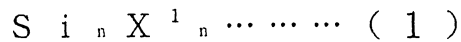
## 六、申請專利範圍

附件 1A. 第 89105859 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 91 年 10 月 2 日修正

1. 一種塗敷組成物，其特徵為含有以下述式 (1)



(此處， $X^1$  為氫原子或鹵原子且  $n$  為 4 以上之整數，但  $n$  個  $X^1$  可為相同或相異)

所示之矽化合物及其溶劑，

其中上述式 (1) 所示之矽化合物為多環狀矽化合物，矽化合物以塗敷組成物作為基準，為含有 1 ~ 80 重量 %。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之塗敷組成物，其中溶劑為由烴類溶劑、醚類溶劑及非質子性極性溶劑所組成群中選出。

3. 一種塗敷組成物，其特徵為含有下述式 (2)



(此處， $X^2$  為氫原子或鹵原子， $Y$  為硼原子或磷原子， $n$  為 3 以上之整數， $l$  為 1 以上之整數且  $m$  為  $n$  至  $2n + 3$  之整數，但  $m$  個  $X^2$  可為相同或相異)

所示之改質矽烷化合物及其溶劑，其中改質矽化合物以塗

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

敷組成物作為基準，為含有 1 ~ 80 重量%。

4 . 如申請專利範圍第 3 項所述之塗敷組成物，其中以上述式 ( 2 ) 所示之改質矽烷化合物為由以下述式 ( 2 ) - 1、( 2 ) - 2、( 2 ) - 3 或 ( 2 ) - 4：



(此處，X，Y，n 及 l 之定義為同式 ( 2 ) )

所示之改質矽烷化合物所組成群中選出至少一種。

5 . 如申請專利範圍第 3 項所述之塗敷組成物，其中溶劑為由烴類溶劑、醚類溶劑及非質子性極性溶劑所組成群中選出。

6 . 如申請專利範圍第 1 項所述之塗敷組成物，其為再含有至少一種由氫化矽烷化合物、鹵化矽烷化合物及部分鹵化矽烷化合物所組成群中選出且與上述改質矽烷化合物不同的矽烷化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

發明專利申請案