5. 雪爾 艾瑞克/ SCHER, ERIK

國　籍：(中文/英文)

1.4.5. 美國

2. 德國

3. 瑞士

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.美國；2006 年 10 月 06 日；No. 60/850,094

2.美國；2007 年 03 月 05 日；No. 60/905,403

3.美國；2007 年 10 月 04 日；No. 11/867,587

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料　【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料　【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

5. 雪爾 艾瑞克/ SCHER, ERIK

國　籍：(中文/英文)

1.4.5. 美國

2. 德國

3. 瑞士

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.美國；2006 年 10 月 06 日；No. 60/850,094

2.美國；2007 年 03 月 05 日；No. 60/905,403

3.美國；2007 年 10 月 04 日；No. 11/867,587

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料　【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料　【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於聚矽烷及/或寡聚矽烷(oligosilane)組合物、氫(芳基)矽烷（hydro(aryl)silanes）之寡聚合(oligomerization)及/或聚合作用之方法、由該聚矽烷及/或寡聚矽烷形成一含矽薄膜之方法、藉由該方法及由該聚矽烷及/或寡聚矽烷形成含矽之薄膜，及包含該薄膜之結構。

【先前技術】

環戊矽烷為已知的於室溫下為液態之化合物，且其係可形成具有有用的光電或電性質之矽膜。然而，環戊矽烷係相當易揮發的，且近來已有人關注於形成較高分子量矽烷之方法，其係具有相似之化學性質，但其於室溫下揮發性較小。

第一圖 A 顯示藉由一鋯催化劑（諸如：Cp_2ZrR_2 (Cp = 環戊二烯基；R = H、烷基、芳基或三烷基矽基)）催化環戊矽烷的脫氫聚合作用之反應式。該產物為一具有相當高的分子量之聚矽烷，但是其係不易處理的或不溶的，即使在非極性有機溶劑中亦是如此。人們相信 Zr 錯合物(及其它早期的過渡金屬系催化劑)易於形成具有不期望的高程度或範圍分支的聚矽烷，其係使該聚矽烷變得較難溶，甚至於一極端情形中係不溶的。

第一圖 B 顯示一理想化的催化環戊矽烷的脫氫聚合作用之反應式，該經聚合之產物實質上包含線性聚(環戊矽烷)，其係具有最少量的(或不具有)分支。這種聚(環戊

矽烷)被預期相當可溶於非極性溶劑中，且可增加包含該聚(環戊矽烷)之油墨的黏度，進而促進塗覆或印刷該油墨於一基板上之製程。然而，實際上實際的環戊矽烷聚合物具有相當可觀的及/或顯著的分支及/或交聯。因此，改善(環)矽烷聚合作用製程是被需求及/或要求的。

【發明內容】

本發明之一目的係提供一種包含寡聚矽烷(oligosilane)或聚矽烷之組合物，其實質上由(i)氫及(ii)矽及/或鍺組成，且其分子量為 450 至約 2300 g/mol；將前述組合物塗覆或印刷後(選擇性地同時進行 UV 照射或在其後立即進行 UV 照射)，形成寡聚矽烷或聚矽烷膜，接著硬化以形成非晶、經氫化之半導體膜，其碳含量不大於 0.1at%。在另一實施態樣中，前述寡聚矽烷或聚矽烷之鏈長為 10 至 10,000、100,000 或 1,000,000 個矽及/或鍺原子。

本發明之另一目的係提供一種包含寡聚矽烷(oligosilane)或聚矽烷之組合物，其實質上由(i)氫及(ii)矽及/或鍺組成，且其分子量為 450 至約 2300 g/mol 及其聚合分佈指數(polydispersity index) ≤ 2.5。於另一實施態樣中，前述寡聚矽烷或聚矽烷的聚合分佈指數> 2.5 (例如：< 4)，及/或該寡聚矽烷或聚矽烷(例如：具有該聚合分佈指數或其它特性或性質)的鏈長範圍為從 10 至 10,000、100,000 或 1,000,000 個矽及/或鍺原子。於任一情形中，所得寡聚矽烷/聚矽烷係可為線性、分支或交聯的，且其包含實質上無規則的線性及/或環狀團聯、部份或鏈段。

本發明之另一目的係提供一種具有化學式

$H-[(AHR)_n(c-A_mR^1_{2m-2})_q]-H$ 之聚矽烷，其中各個 A 係獨立為 Si 或 Ge；各個 R 及 R^1 係獨立為 H、$-A_bH_{b+1}R^2_b$(其中 R^2 為 H 或芳基)或芳基，但若 $q=0$ 且 A 為 Si，則 R 不為苯基；若 $q=0$ ，則 $(n+b)\geq 10$ ，若 $n=0$，則 $q\geq 2$，及若 n 及 q 皆不為 0，則 $(n+q)\geq 2$；及各個 m 係獨立為 4 至 6。

本發明之再一目的係提供一種製造寡聚矽烷或聚矽烷之方法，其包含將一化學式 A_nH_{2n+2} 之矽烷化合物及/或一化學式 $c-A_mH_{2m}$ 之環矽烷化合物與實質上由 7-12 族過渡金屬元素(或其固定於基材的衍生物)組成之非均相催化劑化合，以形成前述寡聚矽烷或聚矽烷，其中各個 A 係獨立為 Si 或 Ge，n 係為一由 1 至 10 之整數，及 m 係為由 4 至 6 之整數；及將前述催化劑從前述寡聚矽烷或聚矽烷中移除。

本發明之另一實施態樣係提供一種製造聚矽烷之方法，其包含(a)將化學式 $A_aH_{2a+2-b}R_b$ 及/或 $c-A_mH_{pm}R^1_{rm}$ 之矽烷化合物與金屬元素催化劑或化學式 $R^3_xR^4_yR^5_zMX_w$ 之催化劑(或其多核或固定於基材的衍生物)化合，以形成一化學式為 $H-[(A_aH_{2a-b}R_b)_n-(c-A_mH_{(pm-2)}R^1_{rm})_q]-H$ 之聚矽烷，其中各個 A 係獨立為 Si 或 Ge，$1\leq a\leq 100$，及各個 R 及 R^1 係獨立為氫、芳基或 $-A_cH_{2c+1-d}R^2_d$ (其中 R^2 為芳基、烷基或 H，及 c 為 1 至 4 之整數)；若 $q=0$，則 $n*a\geq 6$、若 $n=0$，則 $q\geq 2$、且若 n 及 q 都不為零，則 $(n+q)\geq 2$；m 為 3 至 8 之整數、$p=2-r$，且 r 為 0 或 1 或 2；M 係選自由下列各物組成之群組的金屬：Rh、Fe、Ru、Os、Co、Ir、Ni、Pd 及 Pt，各 x、y、z 及 w 為 0 至 5 之整數，

且 $3 \leq (w+x+y+z) \leq 6$；各個 R^3、R^4 及 R^5 係獨立為一經取代或未取代的環戊二烯基、茚基、芴基、烯丙基、苯甲基、矽烷基(silyl)、(全)烷基矽烷基[(per)alkylsilyl]、鍺烷基（germyl）、(全)烷基鍺烷基[(per)alkylgermyl]、氫化物、膦、胺、硫化物、一氧化碳、腈、異腈、矽氧烷基(siloxyl)、鍺氧烷基(germoxyl)、烴基、烴基氧基(hydrocarbyloxy)、烴基膦基(hydrocarbylphosphino)、烴基胺基(hydrocarbylamino)或烴基硫基(hydrocarbylsulfido)配位體，或 R^3、R^4 及 R^5 中的兩個或多個一起為多牙的膦、胺、氧(oxo)及/或碳度(carbido)配位體；且 X 為鹵素或鹵素等價物；及(b)將前述催化劑從前述聚(芳基)矽烷中移除。

本發明之再一目的係提供一種由包含寡聚矽烷或聚矽烷之組合物形成半導體膜之方法，其包含(1)塗覆或印刷前述組合物於基板上，選擇性地同時進行 UV 照射或在其後立即進行 UV 照射；(2)將前述經塗覆或印刷之組合物充分地加熱，以形成一非晶、經氫化之半導體；及選擇性地(3)將前述非晶、經氫化的半導體充分地退火(annealing)及/或照射，使其至少部分結晶及/或減少前述非晶、經氫化之半導體的氫含量，並形成前述半導體膜。

【實施方式】

現在將詳細說明本發明的較佳實施態樣，伴隨圖式說明這些較佳實施態樣的實施例。在結合較佳實施態樣描述本發明時，應理解的是，其非用於將本發明限於這些實

施態樣中。相反地，本發明旨在涵蓋可包括在所附申請專利範圍限定的本發明精神和範圍中的替代例、變型和均等物。再者，在以下公開中，大量具體細節將被提供使對本發明具有全面理解。然而，對於本領域的技術人員顯而易見的是，可以不通過這些具體細節來實施本發明。在其他示例中，沒有詳細描述公知方法、過程、元件和電路，以避免不必要地模糊本發明的重點。

基於方便和簡潔的目的，詞語“結合至（coupled to）”、“連接至（connected to）”及“與...相連通（in communication with）”（及它們的變形）是指直接或間接的結合、連接或連通，除非上下文另有明確說明。這些詞語於本文中一般是交替使用，且在使用如此的一個詞語時，其也涵蓋了其他的詞語，除非上下文另有明確說明。於本發明中，詞語“沉積”(及其合乎文法的變形)旨在涵蓋所有沉積之形式，其包含總括的沉積(例如：CVD 及PVD)、塗覆及印刷。此外，對於某些材料而言，短語“實質上由...組成”不排除有意添加的摻雜物，這些有意添加的摻雜物可以賦予添加了該摻雜物的材料(或者由這種材料形成的元件或結構)某些想要的(並且可能很不相同的)物理及/或電特性。詞語“(聚)矽烷”代表實質上由(1)矽及/或鍺及(2)氫組成，且主要包含至少 15 個矽及/或鍺原子之種類的化合物或化合物的混合物。該種類包含一個或多個環。詞語“(環)矽烷”代表實質上由(1)少於 15 個矽及/或鍺原子及(2)氫組成的化合物或化合物的混合物，且其包含一個或多個環。於一較佳實施態樣中，該(聚)-矽烷及/或

(環)矽烷之化學式為 Si_xH_y，其中 x 為 3 至約 200；y 為 x 至(2x+2)，而其中 x 係由矽烷之數量平均分子量所導出的。詞語"雜(環)矽烷" 代表實質上由(1)矽及/或鍺、(2)氫及(3) 摻雜原子(諸如 B、P、As 或 Sb)組成的化合物或化合物的混合物，且其係可包含一個或多個環，其中前述摻雜原子可由傳統的烴基、矽烷基或鍺烷基取代物來取代。而且，結構或特徵的"主要表面"是至少部分地由該結構或特徵的最大軸線所界定的表面（例如，如果該結構是圓的，並且半徑大於其厚度，則徑向表面為該結構的主要表面；然而，如果該結構為正方形、矩形或橢圓形，則該結構的主要表面通常是由兩個最大軸線（一般是長度和寬度）界定的表面）。

經分割之金屬粉末(例如：其平均粒子大小≤ 100 微米，較佳係~ 10 微米或更小)，包含 Rh 及 Ru 的粉末(一般稱為"銠黑(Rh black)"及"釕黑(Ru black)")，其可有效地催化矽烷(如環戊矽烷、戊矽烷及庚矽烷)的脫氫偶合作用，以生成寡聚矽烷及聚矽烷。另外，Rh 錯合物(如 $(PPh_3)_3RhCl$，又稱為 Wilkinson's 催化劑)及其它 Rh(I)錯合物(如 $[(CO)_2RhCl]_2$)催化(環)矽烷之聚合及/或寡聚合作用，以生成二聚物、三聚物及更高階之聚合物及/或寡聚物。

本發明之聚矽烷材料透過旋轉塗覆或印刷(例如：噴墨印刷)來製造矽薄膜，其具有低碳含量及優越之物理性質。這些材料獨特地適合用於在各種基板上製造包含該材料之印刷半導體裝置(例如：電晶體、電容器、二極體等)

及電路，其中前述基板包括但是不限於玻璃（例如，石英、非晶二氧化矽等）片、晶片或滑片（slip）、塑膠及/或金屬薄片或厚片(例如：聚醯亞胺或聚乙烯片或不銹鋼或鋁薄片)、矽晶片等，所有的這些基板可以承載一個或更多個附加層（例如，提供一個或多個介電、緩衝、平坦及/或機械支持功用等）。就該薄膜及裝置(及於該基板上製造出之產品)之應用而言，包括但是不限於顯示器（例如，平板、電漿、LCD、有機或無機 LED 等）、RF 及/或 RFID 裝置、ESA 裝置、稱為"智慧型"標籤(高頻裝置，如收費站標籤[toll booth tags])、感測器及光電器。

本發明之方法能控制環狀及線性的氫矽烷(例如：通式分別為 Si_nH_{2n} 或 Si_nH_{2n+2})的聚合及/或寡聚合作用。本發明之方法亦可應用至通式為 $Si_nAr_pH_q$(例如：$Si_nAr_nH_{n+2}$)之芳基矽烷，其中 Ar 為一芳基，n 為 1-10 (較佳係 1-5)及(p + q) = 2n 或(2n + 2)。示範的起始材料包含環氫矽烷(cyclohydrosilanes)，如環戊矽烷(Si_5H_{10})；線性矽烷，如庚矽烷(Si_7H_{16})、戊矽烷(Si_5H_{12})、三矽烷(Si_3H_8)等，以產生使用作為前驅物之一可溶的含聚氫矽烷(polyhydrosilane)的材料，來生成有著碳含量很低之矽薄膜。亦預期經烷基取代及/或芳基取代之氫矽烷亦可使用本方法學來進行聚合及/或寡聚合，且根據本方法製造的聚芳基矽烷係可去芳化 (de-arylated)(例如：藉由鹵化及還原作用；參看美國專利申請案號 10/789,317、11/246,014 及 11/249,167，其分別於 2004 年 2 月 27 日、2005 年 10 月 6 日及 2005 年 10 月 11 日提出申請[代理號分別為

IDR0020、IDR0422 及 IDR0423])，以提供高分子量、低揮發性之聚矽烷。例如：一寡聚芳基矽烷/聚芳基矽烷係可藉由下列步驟去芳化以提供一寡聚矽烷/聚矽烷：(i)將寡聚芳基矽烷/聚芳基矽烷與一鹵素源及(隨意的)路易士酸或三氟甲烷磺酸反應，以生成鹵聚矽烷；及(ii)使用金屬氫化物還原前述鹵聚矽烷(halopolysilane)以形成前述寡聚矽烷/聚矽烷。前述金屬氫化物包含一化學式 $M^1_aM^2_bH_cR_d$ (其中 M^1 及 M^2 係獨立為第一及第二金屬，於前述金屬氫化物之化合物中，各 R 係獨立為藉由一共價、離子或配位共價鍵與 M^1 及 M^2 中至少一個結合之一配位體，a 及 b 中至少一個至少為 1，c 至少為 1，且 d 為 0 或任一整數，其中前述整數最高為 M^1 及 M^2 之(a + b)例子中配位體可獲得的結合場所數目的數字少於 1 的整數，例如：氫化鋰鋁 [LAH]、氫化鈣鋁 [calcium aluminum hydride]、硼氫化鈉、氫化鋁、氫化鎵及硼氫化鋁)之化合物，且前述寡聚矽烷/聚矽烷係可使用包含不互溶的極性溶劑(例如：去離子水)之清洗用組合物沖洗，以移除於其中的金屬污染物(例如：充分地移除實質上大量的金屬污染物)。

矽烷的非均相催化脫氫偶合作用

於本發明之一觀點中，微細分割之金屬粉末(例如：具有平均粒子大小為~10 微米)，包含 Rh 及 Ru 之粉末(一般稱為"Rh 黑"及"Ru 黑")，其有效催化經完全氫化的矽烷之聚合作用，諸如環戊矽烷及庚矽烷。該氫矽烷使用 Rh 黑催化的聚合反應是可再現的，且透過反應時間來控制產

物分子量。其它金屬的微細分割粉末亦具有聚合作用的活性。

一般而言，非均相製造一寡聚矽烷或聚矽烷之方法，其包含將一化學式 A_nH_{2n+2} 之矽烷化合物及/或一化學式 c-A_mH_{2m} 之環矽烷化合物與實質上由 7-12 族過渡金屬元素或其固定或支持於基材的衍生物組成之非均相的催化劑化合，以形成前述寡聚矽烷或聚矽烷，其中各個 A 係獨立為 Si 或 Ge；n 係為一由 1 至 10 之整數；及 m 係為由 4 至 6 之整數；及將前述催化劑從前述寡聚矽烷或聚矽烷中移除。合適之 7-12 族過渡金屬為 Rh、Fe、Ru、Os、Co、Ir、Ni、Pd 及 Pt。前述 7-12 族過渡金屬較佳係選自由下列各物組成之群組：Rh 及 Ru。

第二圖顯示以 Rh 催化的環戊矽烷聚合作用之代表的兩次實驗的 GPC 數據。反應條件包含使用 1 mol% Rh 黑、2 小時的反應時間及使用環己烷終止反應/萃取高分子產物。前述處理包含於真空下乾燥 2 小時。前述 GPC 記錄顯示以 Si 重複單位數目(例如：Si 原子、x-軸)為函數的以單位面積為基準的折射率信號(y-軸)。前述聚合反應顯示可接受的再現性。

聚合經完全氫化的矽烷之一主要的優點為不需將聚合物材料轉變為聚氫矽烷之額外步驟(如：後聚合法[post-polymerization])，藉此減少導入污染物進入系統之機會，特別係碳不純物。使用金屬粉末作為催化劑亦是有益於產生有著低含量碳不純物之聚氫矽烷，因為前述催化劑不具有會溶入該反應混合物、會與反應混合物反應或其

它會污染反應混合物之方法的碳系配位體，且該催化劑係可在反應終止時，藉由通過一惰性吸附劑(諸如矽藻土)來輕易移除。這些特徵使本發明有效替代其它聚矽烷合成技術，其中前述合成技術涉及後聚合化學法(例如：聚苯基矽烷之去苯化作用[dephenylation])及/或均相催化作用(例如：使用一可溶的有機金屬催化劑，其係具有含碳配位體及/或含有其它不純物之配位體)。由本發明方法與先前的方法所合成出的聚矽烷，其所得到之薄膜，很清楚看見薄膜中碳含量之純度差異(例如：本發明的 0.03-0.05 at% C 與[典型的]經由氯-去苯化作用/還原作用方法學的> 0.15 at% C)。

進一步如第三圖所示，藉由典型製程製造的寡聚(環戊矽烷)/聚(環戊矽烷)混合物之 ^{1}H NMR 光譜，其顯示在 3-4 ppm 間之 Si-H 位移值為典型或相似於其它氫矽烷之位移值。(在約 1.4 ppm 之吸收峰與環己烷及含氘之環己烷相符。)第四圖 A 為藉由典型製程製造的寡聚(環戊矽烷)/聚(環戊矽烷)混合物之 ^{29}Si NMR 光譜，其顯示在-80 至-140 ppm 範圍之吸收峰為典型的氫矽烷之矽原子的化學位移。由與苯基矽烷之催化脫氫化偶合作用，接著氯-去苯化作用(chloro-dephenylation)及還原作用之相關製程所製造的寡聚(環戊矽烷)/聚(環戊矽烷)混合物之比較的 ^{29}Si NMR 光譜，其顯示於第四圖 B。位移值及相對吸收峰強度之差異似乎反映出不同聚合反應的各自產物之不同聚合物微結構。

於前述方法之一實施態樣中，將該起始矽烷化合物

與一銠金屬催化劑化合。較佳地，前述銠金屬催化劑包含銠黑，尤其是其中前述銠金屬催化劑包含具有小於或等於100 微米的平均(mean 或 average)粒徑之粉末。該銠金屬催化劑實質上由具有粒徑分佈之銠金屬粉末組成，其中前述粒徑分佈係為該金屬粉末的至少 90%具有一小於 100 微米之粒徑，尤其是該金屬粉末的至少 99%具有一小於100 微米之粒徑。於進一步的實施態樣中，前述粉末具有小於或等於 10 微米的粒徑。於另一實施態樣中，前述銠金屬催化劑實質上由銠的奈米粒子或另一後期過渡金屬的奈米粒子(參看下一段)組成。該奈米粒子係不易起化學變化或易起化學變化，但是若與氫以外之物質不易起化學變化，則在使用前應該立即至少部分移除不易起化學作用之部分。將該不易起化學作用之部分移除係可於原處進行。

另一實施態樣利用其它純的後期過渡金屬(7-12 族)，諸如 Pt、Pd、Ir、Ru 及 Os，以及將後期過渡金屬擔持於矽土、氧化鋁、矽酸鹽類、鋁酸鹽類、鋁矽酸鹽類(例如：沸石)或其它靜相(例如：Rh 於 Al_2O_3 上)上。因此，合適的非均相催化劑係可選自 7-12 族之過渡金屬元素，尤其是該金屬粉末之平均(mean 或 average)粒徑為小於或等於 100 微米，較佳係粉末之平均粒徑為小於或等於 10 微米。

例如，第五圖顯示藉由 Ru 黑(0.2 at% Ru 原子，其係相對於在反應混合物中的全部矽原子)進行環戊矽烷之聚合作用 24 小時之 GPC 數據。在第五圖中的數據顯示大多

數單體的耗損(> 70 重量%)，以及相對地可控制產物之分子量分佈由約 10 個矽原子(例如：二聚物)至約 200 個原子(例如：40-聚物)。大多數之產物分佈係在 15 至約 110 個矽原子的範圍，大約在 60-70 個矽原子有著最大值。

在前述聚合反應之前，前述催化劑係可被活化或預處理。因此，本方法亦包含在將催化劑與前述矽烷及/或環矽烷化合物化合前，用一個或多個有機溶劑清洗前述催化劑(例如：使用一個或多個非極性溶劑，諸如 C_5-C_{10} 烷類或環烷類、C_6-C_{10} 芳烴、C_4-C_8 二烷基醚等，及/或一個或多個極性溶劑，諸如 C_3-C_6 烷基酮或環烷基酮、C_4-C_6 環狀醚[四氫呋喃或二氧陸圜]、C_1-C_{10} 烷醇或環烷醇等)，並於真空下或於鈍氣及/或減壓中加熱前述催化劑將其乾燥。尤其是，前述催化劑係可分別地使用一極性溶劑及一非極性溶劑清洗。例如：前述極性溶劑係可為丙酮，而前述非極性溶劑係可為甲苯。於另一實施態樣中，前述催化劑之活化包含於空氣中相似之熱處理，"燒掉"有機的不純物，接著於組成氣體(例如：H_2、選擇性有 CO 存在且選擇性進一步有鈍氣存在[諸如 N_2、He、Ar 等])中還原任一被氧化之催化劑。

於一較佳實施態樣中，前述矽烷化合物之化學式為 A_nH_{2n+2}，其中 A 為 Si 及 n 為一由 1 至 10 之整數，特別是其中 n 為一由 1 至 3 之整數。於其它實施態樣中，前述矽烷化合物之化學式為 c-A_mH_{2m}，特別是其中 A 為 Si 及 m 為 5。除了 Si_7H_{16} 庚矽烷及 c-Si_5H_{10} 環戊矽烷以外，其它矽烷起始材料係可被使用，其包含單矽烷、二矽烷、三

矽烷、環四矽烷(cyclotetrasilane)、戊矽烷(pentasilane)、環己矽烷(cyclohexasilane)及聚矽烷。因此，通式為 Si_nH_{2n+2} 或-Si_nH_{2n}-之線性、環狀或分支的矽烷係可藉由本方法聚合及/或寡聚合，其中 n 為 1、2、3、4、5 或 6、高至 10、15 或 20 或其中任一範圍之值(特別是其中 n 為 1 至 5 或 1 至 3)的整數。

第六圖顯示藉由 Rh 黑(0.2 at% Rh 原子，其係相對於在反應混合物中的全部矽原子)進行庚矽烷之聚合作用 24 小時之 GPC 數據。於第六圖中的數據顯示實質上單體完全耗損(> 90%)，且產物的分佈相當一致，由約 14 個 Si 原子(例如：二聚物)至約 100 個原子(例如：12 聚物至 14 聚物)。大部分的產物在限定 GPC 管柱的排出尺寸(例如：在約 150 個 Si 原子)下被鑑定出來。

使用單矽烷、二矽烷或三矽烷代替庚矽烷或環戊矽烷具有顯著的經濟利益，雖然這種低分子量之起始矽烷有益於進行製程，其中前述製程係包含於高壓下(例如：至少 5 或 10 atm，高至 15、20 或 30 atm)或在壓力鍋中的情況下，將前述矽烷氣體通過被擔持的催化劑(諸如於銠擔持於氧化鋁上或釕擔持於氧化鋁上)；及於其中重新獲得一液相產物。前述銠擔持於氧化鋁上或釕擔持於氧化鋁上的催化劑可由 Sigma-Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisconsin 購得，其係呈粉末(5 重量%金屬)或片狀(0.5 重量%金屬)形式。於不同的替代實施態樣中，前述低分子量起始矽烷之寡聚合或聚合作用係可使用未被擔持的催

化劑來進行，及選擇性於相對的非極性溶劑中及/或在至少 1、2、3 atm 或任一≥1 atm 數值之壓力下進行。

此外，聚合小的線性矽烷(例如：Si_3H_8、Si_2H_6 或者是 SiH_4)之能力區隔了本發明與其他依賴環狀矽烷的 UV 聚合作用之方法。因為環狀矽烷(諸如 $c\text{-}Si_5H_{10}$)為商業上不可獲得的，且將其純化至半導體級品質為普遍的挑戰，所以本方法提供比基於環狀矽烷之 UV 聚合作用方法更便宜且產生更高純度材料的聚矽烷材料(由相當低的分子量矽烷)之途徑。另外，本發明方法提供比 UV 聚合作用較好的產物分子量分佈及分子量範圍的控制，且提供具有較好穩定性(純的及/或溶液中)及更長耐儲時間(例如：在溫度之變化及/或其它儲存條件下)之寡聚矽烷/聚矽烷。

於進一步實施態樣中，前述起始材料更優地可包含一個或多個摻雜物種類，較佳係包含下列化合物：包含(或實質上由下列各項所組成)矽及/或鍺、氫及一摻雜原子(諸如 B、Ga、P、As、Sb 等)。例如，摻雜物種類特別適合用於製造寡聚矽烷及/或聚矽烷之本方法，其中前述摻雜物種類係包含具有化學式 $D(A_xH_{2x+1})_3$ (例如：$D(AH_3)_3$)之化合物，其中 D 係選自由下列各物組成之群組：B、Ga、P、As 及 Sb；A 為 Si 或 Ge；及各 x 獨立為由 1 至 4 之整數。另一種類包含化學式 $AH_y(DH_2)_z$ (例如：$A(DH_2)_4$)之化合物，其中 A 及 D 為如本文中所述的，及 $(y + z) = 4$。

於不同的實施態樣中，前述催化劑量為從 0.01 至 10 個過渡金屬原子對 100 個矽原子，或於任一該範圍中之數

值。例如，前述催化劑量為從 0.1 至 5 個或從 0.5 至 3 個過渡金屬原子對 100 個矽原子。

於前述方法之一種實施態樣中，將前述矽烷化合物與 7-12 族過渡金屬化合及反應，至一段足以形成前述寡聚矽烷或聚矽烷(例如：如本文中所述的)的時間。大體而言，本聚合作用係於室溫(例如：沒有加熱或降溫；約 15℃到少於 30℃或於其中任一範圍之數值)下進行。然而，可預期前述矽烷化合物與前述 7-12 族過渡金屬於約-196 °C(例如：液態氮的溫度)、至少約-78 °C(例如：乾冰浴的溫度)或 0°C(例如：冰的溫度)至環境溫度或更高(例如：在≥ 20°C 的溫度)之溫度，或其中任一範圍之溫度也可化合及反應，至一段足以形成前述寡聚矽烷或聚矽烷的時間。例如，前述反應係可在高達該矽烷單體之沸點(例如：當前述單體在環境溫度下為液體時)的溫度下進行，或於某種情形中，在高達 300-500°C(例如：就氣相矽烷單體{諸如矽烷[SiH_4]、二矽烷[Si_2H_6]或三矽烷[Si_3H_8]}而言，及/或當前述反應在> 1 atm 的壓力下進行)的溫度下進行。

一般而言，當前述反應在溶劑中或在純的偶合用的液相矽烷單體中進行時，該反應時間係可為至少 1 分鐘、10 分鐘或 1 小時。例如，前述反應係可進行一段時間，其中前述時間為由 1 至 96 小時、1 至 48 小時、1.5 至 24 小時或在其中任一範圍之數值的時間。就很多金屬(例如：Rh 及 Ru)及矽烷(例如：環戊矽烷及庚矽烷)而言，反應時間 2 小時足以耗損大部分的單體(例如：至少 60%、65%或 70%)；足以增加至少 100%、200%或更多的平均分

子量(例如：重量平均或數量平均分子量，但是較佳係以矽原子之平均數量來表示)；及/或足以增加油墨之黏度，其中前述油墨實質上由 1-20 重量%之聚矽烷產物溶於 C_6-C_{10}環烷類溶劑中所組成，經乾燥及硬化前述油墨後(例如：相當於該矽成分包含前述相同單體之至少 80%之其它方法同一的油墨)，以形成一實質上均勻的矽薄膜。另一選擇為，當前述反應於氣相中進行時，雖然將該氣相反應物通入該催化劑之總時間也許相當長，但是前述氣相矽烷單體及催化劑之間的接觸時間可能會相當短。

第七圖顯示除反應時間不同外，於完全相同條件下進行聚合作用之 GPC 數據。第七圖中的數據顯示該平均分子量隨著反應時間增加，但是於 24 小時後，該聚合物產物之吸收峰(大約在 50 個 Si 原子)並無顯現出顯著的改變。於第七圖的數據中，殘餘的單體(環戊矽烷)於真空下並沒有被移除。前述反應 2 小時的單體含量大約為 20%，如曲線下面積的積分所示(例如：大約 80%轉變為高分子)。

雖然一般是不需要的，但本聚合反應係可在更高或更低之溫度下進行。例如，當前述反應在至少 30 °C 之溫度(例如：30-100 °C，或在其任一範圍中的數值)下進行時，其係可形成較高分子量及/或較高分支的聚矽烷。例如，前述反應係可在溫度≥ 50°C 下進行。另一選擇為，本聚合反應係可在溫度< 0°C 下進行。

其它與反應條件有關之實施態樣，其係包含於溶劑中進行聚合作用，或改變反應進行時的壓力及溫度。例

如，可用於本聚合反應之溶劑一般包含非極性有機溶劑，諸如 C_5-C_{10} 烷類及環烷類(諸如環己烷、環辛烷及十氫萘)、C_6-C_{10} 芳香族(諸如苯、甲苯及四氫萘)、C_4-C_8 二烷基醚(諸如二乙基醚及甲基第三丁基醚)等。

一般而言，前述催化劑係定著及/或固定於一擔持物或基材上，而將前述催化劑由前述寡聚矽烷或聚矽烷中移除，其係包含過濾該經定著及/或經固定的催化劑。合適的擔持物/基材包含矽土、氧化鋁、矽酸鹽類、鋁酸鹽類及/或鋁矽酸鹽類。另一選擇為，前述催化劑係可藉由過濾前述反應混合物來移除。於一種實施態樣中，過濾包含將前述反應混合物通過一吸附劑的墊或床層。合適的吸附劑包含層析膠體或微細經分割的矽及/或鋁氧化物(包含矽酸鹽類、鋁酸鹽類及/或鋁矽酸鹽類)，其中前述吸附劑係實質上不與該寡聚矽烷或聚矽烷反應。一較佳吸附劑為矽藻土。於其它實施態樣中，過濾包含將前述反應混合物通過一孔洞大小少於 0.45 μm (例如：0.2 μm 或其它在其中或其下之值)的 PTFE 膜過濾器或一移除金屬用的及/或純化的過濾器及/或樹脂(諸如傳統用於將 Pd 及 Rh 催化劑由反應混合物中移除者)。

一旦聚合之後，即可定出前述聚合物(或聚合物混合物)之特徵(例如：決定其分子量分佈、一個或多個不純物原子之特性及/或數量等)。用於建立前述聚合物之微結構特徵之特性量測技術包含質譜法(例如：FAB-MSc 或 ESI-MS)、氣相層析及/或凝膠穿透層析、核磁共振光譜(例如：^{1}H 及/或 ^{29}Si)、SIMS 分析(例如：在利用硬化轉變為

非晶矽後，沉積聚矽烷膜之 SIMS 分析)等。

矽烷的均相催化脫氫偶合作用

Rh 錯合物[諸如$(PPh_3)_3RhCl$ (一般稱為 Wilkinson 催化劑)]及其它 Rh(I)錯合物[諸如$[(CO)_2RhCl]_2$]亦可催化(環)矽烷(諸如環戊矽烷)聚合及/或寡聚合成二聚物、三聚物及更高階的聚合物/寡聚物，其係相似於前述 Rh 的催化活性(如前文及本文中別處所敘述的)。如用於非均相催化之方法，前述均相催化方法涉及在(環)矽烷單體間形成 Si-Si 鍵結，其係會伴隨著氫氣之釋放。一般而言，藉由本方法製造的聚矽烷聚合物及/或寡聚物可溶於非極性溶劑，諸如己烷、環己烷、環辛烷及十氫萘。

透過使用 Rh(I)或 Ru 錯合物均相催化苯矽烷(或其它芳基矽烷，諸如甲苯基矽烷[tolylsilane])之脫氫偶合作用之後，氯化/去芳化及還原作用產生聚矽烷之方法，會製得聚矽烷，但是或許其純度會少於藉由非均相催化(例如：使用後期的過渡金屬元素催化劑)(環)氫矽烷之脫氫偶合作用所獲得的。這種寡聚矽烷/聚矽烷特別適用於形成原子純度較不重要之薄膜，諸如形成二氧化矽膜(例如：將得自本發明寡聚矽烷/聚矽烷的乾燥及/或硬化之薄膜於氧源氣體[諸如：氧氣、臭氧、一氧化二氮、一氧化氮，NO 等]中退火)。由相似前驅物材料氧化退火以形成氧化薄膜至少部份被敘述於美國專利申請案號 10/616,147、11/452,108、11/888,949 及 11/818,078，其係於 2003 年 7 月 8 日、2006 年 6 月 12 日、2007 年 6 月 11 日及 2007 年

7 月 31 日提出申請(代理號分別為 KOV-004、IDR0502、IDR0813 及 IDR0742)。

一般而言，寡聚矽烷/聚矽烷係可藉由下列方法製造：將一化學式 $A_aH_{2a+2-b}R_b$ 及/或化學式 $c\text{-}A_mH_{pm}R^1{}_{rm}$ 之化合物與一元素金屬催化劑(如於上節所述的)或一化學式 $R^3{}_xR^4{}_yR^5{}_zMX_w$ 之催化劑(或其多核或固定於基材的衍生物)化合，以形成一化學式 $H\text{-}[(A_aH_{2a-b}R_b)_n\text{-}(c\text{-}A_mH_{(pm-2)}R^1{}_{rm})_q]\text{-}H$ 之聚矽烷，其中各個 A 係獨立為 Si 或 Ge；$1 \leq a \leq 100$，且各個 R 及 R^1 係獨立為氫、芳基或 $-A_cH_{2c+1-d}R^2{}_d$(其中 R^2 為芳基、烷基或氫，且 c 為從 1 至 4 之整數)；若 $q = 0$，則 $n*a \geq 6$、若 $n = 0$，則 $q \geq 2$、且若 n 及 q 都不為零，則 $(n + q) \geq 2$；m 為從 3 至 8 之整數、$p = 2 - r$，且 r 為 0 或 1 或 2；M 係選自由下列各物組成之群組的金屬：Rh、Fe、Ru、Os、Co、Ir、Ni、Pd 及 Pt，各 x、y、z 及 w 為從 0 至 5 之整數，且 $3 \leq (w + x + y + z) \leq 6$；各個 R^3、R^4 及 R^5 係獨立為一經取代或未取代的環戊二烯基、茚基、芴基、烯丙基、苯甲基、矽烷基(silyl)、(全)烷基矽烷基[(per)alkylsilyl]、鍺烷基(germyl)、(全)烷基鍺烷基[(per)alkylgermyl]、氫化物、膦、胺、硫化物、一氧化碳、腈、異腈、矽氧烷基(siloxyl)、鍺氧烷基(germoxyl)、烴基、烴基氧基(hydrocarbyloxy)、烴基膦基(hydrocarbylphosphino)、烴基胺基(hydrocarbylamino)或烴基硫基(hydrocarbylsulfido)配位體，或 R^3、R^4 及 R^5 中的兩個或多個一起為多牙的膦、胺、氧(oxo)及/或碳度(carbido)配位體；且 X 為鹵素或鹵素等

價物，諸如苯磺醯基、甲苯磺醯基、三氟甲基磺醯基、四苯硼酸鹽、四氟硼酸鹽、六氟磷酸鹽等；將前述催化劑從前述聚(芳基)矽烷中移除。於某些實施態樣中，前述方法包含將化學式 A_aH_{2a+2} 之化合物及/或化學式 c-A_mH_{2m} 之化合物化合，以形成一化學式 H-[$(A_aH_{2a})_n$-(c-$A_mH_{(2m-2)}$)$_q$]-H 之聚矽烷。

關於矽烷的催化脫氫偶合作用以產生前述寡聚矽烷/聚矽烷之另一實施態樣，其係利用其它後期的過渡金屬(例如：週期表的 7-12 族)。合適的金屬錯合物係可包含螯合中性或單陰離子磷系或氮系配位體，諸如雙-二烷基膦基烷類(例如：1,2-雙-(二異丙基膦基)乙烷)、二胺類(例如：雙-(二烷基胺基)乙烷及-丙烷)，以及雙牙團雜環配位體，諸如 α,α′-聯吡啶基及 2-(2′-吡啶基)吲哚。另外，金屬鹽類(諸如 $RhCl_3$)係可在原處還原至更易反應之狀態(例如：Rh(I)種類)，其亦為有用的。配位體類型，諸如三芳基-及三烷基膦類及-胺類、一氧化碳[CO]、π-配位的烯丙基配位體、苄基配位體、σ-烷基、σ-芳基、烷氧基或芳氧基、烷基硫基或芳基硫基及三烷基矽烷基，其係為特別合適的。含鋁化合物也可於這些反應中充當共催化劑，諸如 $AlCl_3$、$AlMe_3$ 及 MAO (甲基鋁氧烷[methylalumoxane])。

在 Rh 的錯合物中，較佳的催化劑包含$[(CO)_2RhCl]_2$、$(NN)RhH_2(SiEt_3)_2$ 及(PP)Rh(苄基)，其中(NN)為雙牙團含碳配位體，諸如 2-(2′-吡啶基)吲哚(參第八圖)，且(PP)為雙牙膦配位體，諸如雙-(二-第三丁基膦基)甲烷(參第八圖)。其它用於與前述後期過渡金屬配位之配位體係可包

含三牙的磷系、氮系、氧系及/或碳系配位體及經混合的雙牙配位體(例如：PN、PC、PO、NO、NC、OC)。

於較佳實施態樣中，x係為1、2或3，及R^3為三苯膦或CO。一般而言，R^3, R^4及R^5的二或三個單位係可包含一多牙氮系、磷系、氧系及/或碳系配位體。特別是，R^3、R^4及R^5中的兩個係可包含透過氮及/或磷原子連接至該金屬之雙牙(bidentate)配位體。於另一實施態樣中，x＝1、y＝1，及R^3與R^4一起包含1,2-雙(二苯基膦基)乙烷。於另一實施態樣中，w＝1及X為Cl。於另一實施例中，w＝0、z＝1及R^5為烴基或氫化物。

較佳催化劑係M為Rh。M係可包含Rh(0)、Rh(I)、Rh(III)或Rh(V)前驅物。前述催化劑係可包含二聚物、雙核種類或多核種類。於一種實施態樣中，x＝1、y＝1，及R^3與R^4一起包含2-(2′-吡啶基)吲哚。於另一實施例中，z＝2及R^5為一氧化碳(CO)。於前述方法之一較佳實施態樣中，z至少為1，及R^5為H、C_3-C_7烯丙基、芳基、苯甲基、SiR^2_3或$Si(SiR^2_3)_3$，其中R^2為H或C_1-C_4烷基。於另一實施例中，w為1、2或3，及X為Cl。在另一的非均相Rh錯合物中，有接枝/連結的錯合物(例如：如本文中所述的，連接至矽表面)。

較佳的芳基矽烷起始化合物化學式為AH_aR_{4-a}，特別是其中A為Si、R為苯基、甲苯基(tolyl)、2,4,6-三甲苯基(mesitylyl)、苯甲基或萘基(特別是苯基或甲苯基)，及a為2或3 (特別是3)。於其它實施態樣中，前述矽烷化合物化學式為A_nH_{2n+2}，其中較佳係A為Si及/或鍺(特別是

Si)及 n 為 3 至 7；或化學式為 c-A_mH_{2m}，其中較佳係 A 為 Si 及 m 為 5。

其它矽烷起始材料係可藉由此方法聚合及/或寡聚合，其係包含單矽烷、二矽烷、三矽烷、環四矽烷(cyclotetrasilane)、環己矽烷(cyclohexasilane)及寡聚矽烷/聚矽烷(前述通式 Si_nH_{2n+2} 或-Si_nH_{2n}-之線性、環狀或分支的矽烷，其中 n 為 1、2、3、4、5 或 6；高達 10、15 或 20；或其任一範圍之值，特別是其中 n 為 1 至 5 或 1 至 3)。較佳實施態樣包含三矽烷(Si_3H_8)、庚矽烷(Si_7H_{16})及環戊矽烷(c-Si_5H_{10})之聚合及/或寡聚合作用。此外，其它芳基矽烷，諸如寡聚(苯矽烷)/聚(苯矽烷)，其係可使用如本文中所述的後期過渡金屬錯合物進行脫氫偶合作用。本方法(均相及非均相兩個)特別有益於線性氫矽烷(諸如 Si_3H_8、n-Si_4H_{10}、n-Si_5H_{12}、n-Si_7H_{16} 等)之寡聚合/聚合作用。

另一起始材料包含較多環矽烷，及其它單-及二芳基-及-烷基(寡聚)矽烷，諸如 $H_3SiSi(Ph)HSiH_3$。較高分子量經芳基及經烷基取代的寡聚矽烷(例如：包含至少 3 個、及高達約 20 個矽原子)也可用於本方法中。

於一典型製程中，於室溫下攪拌 1 mol% $(PPh_3)_3RhCl$(或其它均相催化劑)溶於純淨環戊矽烷中之溶液 2-48 小時。然後使用己烷使前述催化劑沉澱，其中前述己烷一般可溶解該聚矽烷/寡聚矽烷產物。所得之混合物透過一吸附劑(諸如 Florisil®)過濾，並將前述溶劑蒸發以得到一透明油狀或膠狀物質。如第九圖中數據所顯示

的，該分子量分佈(如於寡聚物/聚合物中的矽原子或“矽重複單位”數所示)包含二聚物及高階寡聚矽烷/聚矽烷、於$(PPh_3)_3RhCl$事例中高達 70-80 個 Si 原子及於亞甲雙-(二第三丁基苯膦基)銠錯合物(methylenebis-(di-t-butylphosphinyl)rhodium complexes)(參看，例如：第八圖中的“(PP)RhCl”)事例中高達 140-150 個 Si 原子之實質量。

一般而言，根據本方法製備的聚矽烷之分子量分佈比由 $PhSiH_3$ 製得的聚矽烷之分子量分佈寬，其同於第九圖中虛線所示之 GPC 數據。咸信於某些情形中，較寬的分子量分佈使包含該聚矽烷混合物之油墨容易印刷。於某些情形中(例如：該催化劑使用雙牙團配位體)，經蒸發處理以移除一些、大部分的或實質上所有的相對易揮發的成分(例如：單體；參看下文“An Exemplary Method of Removing Low-Molecular Weight Silanes from Oligo-/Polysilane Mixtures”)之後，本方法係可提供比由 $PhSiH_3$ 所製備出之比較的聚矽烷要有較大的平均分子量(其係可為重量或數量平均分子量；及/或其係可以在該聚矽烷鏈段中的矽原子平均數目來表示)之聚矽烷混合物。

於典型製程之變化型中，第十圖顯示關於藉由使用多種包含雙牙團胺配位體之 Rh 催化劑的寡聚合作用/聚合作用，其所製造出的多種聚環戊矽烷之 GPC 數據。如同前述第九圖的寡聚矽烷/聚矽烷混合物，第十圖的寡聚矽烷/聚矽烷混合物亦普遍顯示出其分子量分佈比由 $PhSiH_3$ 製得的聚矽烷(參看於第十圖中被標記為“基線”之

記錄)要寬。經蒸發處理後，第十圖之寡聚矽烷/聚矽烷混合物亦係可提供具有比由 $PhSiH_3$ 製得的比較聚矽烷的平均分子量要大的聚矽烷混合物。

本發明之聚合物產物已藉由 NMR 及 GPC 分析，以顯示聚(環)戊矽烷/寡聚(環)戊矽烷材料之形成(如第十圖到第十二圖所示)。例如，第十一圖顯示藉由使用(PP)RhCl 作為催化劑(參看第八圖)之典型製程所製得之寡聚(環戊矽烷)/聚(環戊矽烷)混合物之 ^{1}H NMR 光譜。就第十圖中之聚矽烷而言，藉由加入己烷使前述催化劑由該反應混合物中沉澱，並透過 Florisil®過濾，將該沉澱之催化劑移除。該 ^{1}H NMR 光譜顯示在 3-4 ppm 間之 Si-H 位移值為典型的及/或相當於其它氫矽烷之位移值，諸如出自未反應的環戊矽烷單體的相對強與窄的吸收峰。(在約 1.4 ppm 之吸收峰與己烷、環己烷及含氘之環己烷相符。) 藉由相同製程製備出的聚矽烷混合物之 ^{31}P NMR 光譜顯示實質上並無顯著來自前述催化劑或自由膦的含磷殘餘物。

反應條件之變化形式係可被使用，諸如催化劑類型及配位體、反應時間(就液相或氣相偶合作用而言，由 1 秒至 1 週；例如：1－24 小時，且較佳係於液相偶合作用/聚合作用中 2-8 小時)及在室溫以上(25 至 85 °C)與室溫以下(-78 °C 至 15 °C)之溫度的選擇。較佳地，該反應溫度為室溫(一般沒有另外/額外加熱或冷卻，例如：15 至 25 °C)。其它反應條件變化形式，諸如壓力(例如：就氣相矽烷起始材料而言，由 1、5 或 10 atm，高至 15、20 或 30 atm)、催化劑負載量(0.01 至 1000 個過渡金屬原子對 100 個矽

原子，更佳係 0.1 至 10 個過渡金屬原子對 100 個矽原子)及溶劑，其係可控制相對具有較高重量平均及/或數量平均分子量(較高矽原子之平均數量) (環)矽烷之長鏈段聚合物/寡聚物之產生。

於其他實施態樣中，在前述反應期間，產生的氫氣連續使用一氫氣流或透過一動力真空來移除；或者藉由增加該液體-氣體界面面積以增加氫氣移除之速率(例如：使用具有一平坦表面之反應容器)。於某些情形中，在起始反應之完成後(例如：從約 1 秒、1 分鐘或 1 小時至約全部反應時間之 50%)，加入新的催化劑係有益的，以持續耗損單體。未反應的單體係可被移除及再利用 (例如：藉由使用四甲基矽烷清洗該反應混合物或藉由於真空下蒸餾掉該單體)。在利用四甲基矽烷清洗之情形中，該四甲基矽烷相係可使用分液漏斗分離，並藉由蒸發前述四甲基矽烷溶劑重新獲得該起始矽烷。

於所有情形中，由前述反應混合物獲得之催化劑係可被回收、再調配(如果有需要)與再使用(部分地或全部的)於一個或多個隨後的反應中。此外，可能藉由蒸發或使用四甲基矽烷清洗，來從前述反應混合物中移除及/或重新獲得前述未反應單體(諸如環戊矽烷或其他在環境溫度為液體的單體)，並使用(或再利用)其於隨後的反應中。

一般而言，將前述催化劑從聚(芳基)矽烷反應產物中移除，其涉及將該聚(芳基)矽烷反應產物與吸附劑接觸。合適的吸附劑包含層析膠體或微細分割之矽及/或鋁氧化物(包含矽酸鹽類、鋁酸鹽類及/或鋁矽酸鹽類)，其係實

質上不與聚(芳基)矽烷反應。另一選擇為，前述催化劑係可從聚(芳基)矽烷產物中移除，其係藉由加入一可溶聚(芳基)矽烷產物，而不可溶該催化劑之溶劑，以使該催化劑沉澱，接著過濾該沉澱之催化劑。己烷為適合用於移除該反應產物中之本發明催化劑之溶劑。

代替或者除透過一吸附劑(諸如：Florisil®或 Celite®)過濾之外的方法，前述催化劑係可使用包含經固定的配位體官能(諸如硫醇及/或硫脲基)之金屬清除管柱來移除。於一替代實施態樣中，前述催化劑係可被擔持於靜止的膠體或高分子相，諸如矽土、氧化鋁或聚苯乙烯珠，以促進該聚氫矽烷之離析及/或該催化劑之復得。因此，前述催化劑係可固定於及/或定著於一基材上，且由產物(例如：聚(芳基)矽烷)中移除該催化劑係包含過濾前述被固定及/或定著的催化劑及/或將聚(芳基)矽烷移入其他容器中。另一選擇為，將前述催化劑從聚(芳基)矽烷中移除，其包含該催化劑之固相萃取，其係使用具有硫醇或硫脲基於其上之管柱。進一步地，於另一實施態樣中，將前述催化劑從聚(芳基)矽烷中移除，包含由包括聚(芳基)矽烷之有機相利用在水相中的水溶性硫醇中萃取出該催化劑。

如上所述的，關於前述非均相催化方法，其它反應條件，諸如溶劑、摻雜物種類及特性描述方法或技術係可被使用、變化及/或充分利用。

由寡聚矽烷/聚矽烷混合物中移除低分子量矽烷之一示範方法

關於未經純化的聚矽烷反應混合物之典型反應處理，其係包含使用環己烷稀釋，接著過濾及和緩的乾燥(例如：有著相當低的真空，諸如清潔用真空(house vacuum)；例如，大於 10、20 或 30 Torr，或者在其中之任一值)，較佳係於乾燥箱中(手套箱)。然而，在該相當低的真空中不一定要將殘餘單體移除。如上所述，於典型的環戊矽烷之聚合作用中，會有~20%之前述反應混合物留存，因此該聚合物材料(經配製成在順-十氫萘中的 20 重量%溶液)無法提供理想之噴墨印刷品質。該材料於基材上形成小珠或“混亂”(“ball up”)，而不是形成矽島(參看，例如：於美國專利申請案號 11/452,108、11/818,078 及 11/888,949 中，其係於 2006 年 6 月 12 日、2007 年 6 月 12 日及 2007 年 8 月 3 日提出申請[代理號分別為 KOV-004、IDR0502、IDR0813 及 IDR0742])。

吾人認為殘餘矽烷起始材料會干擾印刷製程，或許是因為會減少該油墨之黏度及/或增加油墨之表面張力至一導致氣泡增加之值。因此，過量的矽烷係可於高真空(例如：≤1 Torr、500 mTorr、200 mTorr、50 mTorr 或在其中之任一值，低達至一值會顯著減少具有 10 個或更多個 Si 原子之寡聚物量，諸如 1、2 或 5 mTorr)下藉由乾燥約兩小時或更久來移除。於一種實施例中，該高真空係可藉由一傳統的手套箱(Schlenk line)來提供。於這方法中，留在反應混合物中該環戊矽烷的量係可被減少至低於 10%、

8%或 5%(例如：重量比)。一包含該所得材料之油墨，例如配製成一順-十氫萘溶液，其係可印刷於晶圓上。前述晶圓與該油墨有一範圍為 0 至 15° 之接觸角。該接觸角之範圍具有寬鬆的製程裕度(wide process window)用於印刷，且因此促使可再現的矽島形成。然而，視該特定印刷表面及其表面能而定，包含大於 10 重量%的易揮發矽烷之組合物為較佳的。另一選擇為，最少量之矽烷單體(例如：環戊矽烷或低分子量寡聚矽烷)有助於較高分子量之聚矽烷在該組合物中之可溶性。例如，至少 5 重量%、10 重量%、15 重量%等(或在其中之任一最低值)之具有 15 個矽原子或更少(例如：10 個 Si 原子、7 個 Si 原子、5 個 Si 原子或 Ge 原子，如果有使用到含鍺單體的話)的(環)矽烷殘留於該產物混合物中。

關於處理方法之其它實施態樣包含乾燥該寡聚矽烷/聚矽烷達一段時間，諸如達 12、16、24、48 小時或更長。再者，於真空下乾燥係可藉由溫和加熱(例如：在 30-40 °C，其係可使用包含該材料之 Schlenk 管來進行)幫助乾燥。這些方法實質上可完全移除矽烷單體。然而，只要減低矽烷含量(例如：當該矽烷單體包含 7 個或較少的矽原子)就顯現出足以用於改善寡聚矽烷/聚矽烷之印刷能力(例如：用於噴墨)。例如，於一種實施態樣中，過量的環戊矽烷藉由於< 50 mTorr 的真空下乾燥 2-24 小時來移除，藉此留在反應混合物中的環戊矽烷量可減低至少於 10 重量%。於其它實施態樣中，該過量的單體及/或易揮發的寡聚矽烷係可藉由施以較輕微的真空條件(即> 1

Torr)下並通入一氮氣流遍及混合物來，移除。這方法可較好地控制該聚矽烷的成分(例如：在易揮發的寡聚矽烷[例如：具有 10 個 Si 單元或更少]及聚矽烷間的比例)。

示範的寡聚矽烷/聚矽烷

本發明之另一觀點包含大於 90%原子純度之矽、鍺及氫之寡聚矽烷及/或聚矽烷("寡聚-/聚-矽烷")(即，在聚矽烷中該原子大於 90%的不是 Si 就是 H)。特別是，本寡聚矽烷/聚矽烷之矽、鍺及氫具有至少 95%、至少 99%或其中任一值之原子純度。於一種由化學式為 Si_nH_{2n+2} 及/或環-Si_mH_{2m} 之矽烷單體所製造出的寡聚矽烷/聚矽烷的實施態樣中，前述寡聚矽烷/聚矽烷中之矽及氫具有一大於 90%之原子純度(即，在聚矽烷中該原子大於 90%的不是 Si 就是 H)。較佳地，該寡聚矽烷/聚矽烷之矽及氫具有至少 95%、至少 99%或於其中之任一值之原子純度。於一特佳實施態樣中，該 Si 及 H 的純度為至少 99.9%。

一較佳寡聚矽烷及/或聚矽烷組合物實質上由(i)氫及(ii)矽及/或鍺組成，且其分子量為 450 至約 2300 g/mol；將前述組合物塗覆及/或印刷後(選擇性地同時進行 UV 照射或在其後立即進行 UV 照射)，並形成一寡聚矽烷或聚矽烷膜，接著硬化以形成非晶、經氫化之半導體膜，其碳含量不大於 0.1at%。於另一實施態樣中，前述寡聚矽烷或聚矽烷之鏈長為 10 至 10,000、100,000 或 1,000,000 個矽及/或鍺原子。於進一步實施態樣中，前述分子量 (其係為分子量分佈或平均分子量)為約 500 至約 1500 g/mol，較佳係約 500 至約 1300 g/mol。於進一步實施態樣中，前

述鏈長(其係為鏈長分佈或平均鏈長)為約 15 至約 1000 個矽及/或鍺單位，較佳係約 15 至約 100 個矽及/或鍺單位。例如，前述組合物包含或實質上由寡聚矽烷及/或聚矽烷之混合物組成，其中各寡聚矽烷或聚矽烷實質上由(i)氫及(ii)矽及/或鍺組成，且其具有指定的分子量及/或鏈長。

寡聚矽烷/聚矽烷之另一組合物實質上由(i)氫及(ii)矽及/或鍺組成，且其分子量為 450 至約 2300 g/mol，及其聚合分佈指數≤ 2.5，較佳係< 4。這後者組合物可進一步具有任何顯而易見的或理論上可能的聚合分佈指數< 2.5 或更高。

於一種實施態樣中，前述組合物之至少 50 mol%由該寡聚矽烷/聚矽烷組成。於進一步的實施態樣中，該組合物之至少 65 mol%、70 mol%、75 mol%或 80 mol% (或在其中或其上之任一值)由該寡聚矽烷/聚矽烷組成。

本寡聚矽烷/聚矽烷組合物，其形成具有非常高純度經印刷的半導體薄膜之能力是值得注意的。因此，於本組合物之某些實施態樣中，前述半導體薄膜之碳含量不大於 0.05 at%。較佳地，該碳含量(以及其它不純原子之含量)係由 SIMS 分析測定。於進一步的實施態樣中，由前述寡聚矽烷/聚矽烷組合物所製造的薄膜，其具有不大於 0.1ppm 的過渡金屬含量，較佳係不大於 0.05ppm，更佳係不大於 0.02ppm。於更進一步的實施態樣中，由該寡聚矽烷/聚矽烷組合物製造的膜，其氧含量< 0.05 at%及/或氮含量不大於 100ppm。

於本發明之另一觀點中，本寡聚矽烷/聚矽烷化學式為 $H\text{-}[(AHR)_p(c\text{-}A_mR^1_{2m-2})_q]\text{-}H$，其中各個 A 係獨立為 Si 或 Ge；各個 R 及 R^1 係獨立為氫、$-A_bH_{b+1}R^2_b$(其中 R^2 為氫或芳基)或芳基；但若 $q=0$ 及 A 為 Si，則 R 不為苯基；若 $q=0$，則 $(p+b)\geq 10$；若 $p=0$，則 $q\geq 2$；及若 p 及 q 都不為零，則 $(p+q)\geq 2$；且 m 之各情形係各自為 4 至 6。另一選擇為，本寡聚矽烷/聚矽烷化學式為 $H\text{-}[(A_nH_{2n})_p(c\text{-}A_mR^1_{2m-2})_q]\text{-}H$ 或 $H\text{-}[(A_nH_nR_n)_p(c\text{-}A_mR^1_{2m-2})_q]\text{-}H$，其中 A、n、p、m、q、R 及 R^1 為如本文中所述的。於各種實施態樣中，A 為 Si、n 為 3 至 7 之整數、R 為 H、苯基或甲苯基(較佳係 H 或苯基，更佳係 H)及 R^1 為 H。於其它實施態樣(其係可與一個或多個其它實施態樣結合)中，至少一個 A 為 Ge，及/或 p 或 $q=0$。於後者實施態樣中，當 $q=0$ 時，p 至少為 2、3、4 或更高，且 p 係可高達 20、25、30 或更高；及當 $p=0$ 時、q 至少為 2、3、4 或更高，且 q 係可高達 20、25、30 或更高。

一種寡聚矽烷/聚矽烷之化學式為 $H\text{-}(AHR)_n\text{-}H$。於某些實施態樣中，當 $R=-A_bH_{2b+1}$ 時，$n*(b+1)$之平均值≤ 1000(例如：≤ 200、≤ 100、≤ 50 或任一< 1000 之值)，其中前述平均值係根據聚矽烷之數量平均分子量或如由該聚矽烷之數量平均分子量所計算出的。於另一實施態樣中，前述聚矽烷之化學式為 $H\text{-}(c\text{-}A_mH_{2m-2})_q\text{-}H$，其中各個 m 係獨立為 5 或 6，及 q 為 2 至 30(較佳係 4 至 30，或其任一範

圍之值)。於進一步的實施態樣中，本聚矽烷包含高達 1000 或 10,000、100,000 或 1,000,000 個 A 單位。

包含寡聚矽烷/聚矽烷之示範的油墨

一般而言，一種組合物，其係包含一寡聚矽烷及/或聚矽烷 (如本文中所述的) 及一可溶前述寡聚矽烷及/或聚矽烷之溶劑。前述溶劑包含廣泛多種溶劑中之任一種，諸如敘述於下列專利中的那些：美國專利申請案號 10/616,147 、 10/789,317 、 10/950,373 、 10/949,013 、 10/956,714、11/246,014 及 11/249,167，其分別於 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 2005 年 10 月 11 日提出申請[代理號分別為 KOV-004、IDR0020、IDR0301、IDR0302、IDR0303、IDR0422 及 IDR0423]。然而，基於方便及/或完全移除、方便旋轉塗覆與印刷之特性、及組合物的穩定性之原因，較佳溶劑包含線性烷類、環烷類、聚環烷類及其混合物。例如，前述溶劑係可為線性($C_3 - C_{12}$)烷類(例如：戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷)、($C_5 - C_{10}$)環烷類(例如：環戊烷、環己烷、環辛烷)、($C_8 - C_{14}$)聚環-烷類、或其混合物。聚環烷類包含順-及反-雙環烷類，諸如順-十氫萘、反-十氫萘及其混合物。

前述組合物包含數量為約 0.5 至約 50%重量比或體積比(例如：約 1 至約 30%或約 5 至約 25%重量比或體積比，或在 0.5 及 50%間的任一範圍之值)之前述寡聚矽烷及/或聚矽烷。此外，為了改善由前述組合物產生的半導體薄膜

之純度，該油墨組合物較佳係實質上由該寡聚矽烷/聚矽烷及前述溶劑組成。

於另一較佳實施態樣中，本油墨組合物之前述寡聚矽烷/聚矽烷成分包含低於 10 重量%的單體(或具有≤10、8、7 或 5 個矽原子的矽烷，選擇性地依據該單體的特性)。

製造含矽薄膜之示範方法

由本發明之低碳組合物形成半導體薄膜之一般方法包含塗覆或印刷前述組合物於一基板上；將前述經塗覆或印刷之組合物充分地加熱，以形成一非晶、經氫化之半導體；及選擇性地將前述非晶、經氫化的半導體充分地退火(annealing)及/或照射，使其至少部分結晶及/或減少前述非晶、經氫化之半導體的氫含量，並形成前述半導體膜。前述方法包含使用 UV 輻射照射該組合物，其係在塗覆或印刷該組合物於基板上時，同時進行 UV 照射或在後立即進行 UV 照射，實質上如於下列專利所揭示的：於美國專利申請案號 10/789,274、10/950,373、10/949,013、10/956,714、11/246,014、11/249,167、11/452,108、11/818,078 及 11/888,949，其分別於 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 2007 年 8 月 3 日提出申請(代理號分別為 IDR0080、IDR0301、IDR0302、IDR0303、IDR0422、IDR0423、IDR0502、IDR0813 及 IDR0742)。

前述組合物係可進一步包含一個或多個摻雜物。前述摻雜物一般為包含一個或多個摻雜原子之化合物，例

如，前述摻雜原子選自由下列各物所組成之群組：B、Al、Ga、P、As 及 Sb。例如，前述摻雜物化合物係選自由揭露於前段中的那些化合物。然而，於較佳實施態樣中，前述摻雜物化合物實質上由摻雜原子、矽及/或鍺原子、及氫及/或第三丁基(-C[CH_3]$_3$)基團所組成。因此，較佳摻雜物化學式為**環**-$(AH_z)_n(DR^1)_m$ (其中 n 為 2 至 12、m 為 1 或 2、n 個 z 當中的每一個係獨立為 1 或 2，且 m 個 R^1 當中的每一個係為烷基[例如：第三丁基]、芳基、芳烷基(aralkyl)或 AR^2_3，其中 R^2 為氫或 A_yH_{2y+1} [例如：$1 \leq y \leq 4$]，諸如 SiH_3 及 $Si(SiH_3)_3$)；$(A_nH_{z'})_m(DR^1_{3-m})_q$ (其中 n 為 3 至 12、z'為(n-q)至(2n+2-q)、m 為 1 至 3、q 為 1 至 n [較佳係 1 或 2]、及 (3-m)個 R^1 當中的每一個係獨立為 H、烷基[例如：第三丁基]或 AR^2_3)；$(AH_p)_n(DR^1_2)_2$ (其中 n 為 3 至 12、n 個 p 當中的每一個係獨立為 1 或 2，且各 R^1 係獨立為 H、烷基[例如：第三丁基]或 AR^2_3)；$D_aR^1_b$ (其中 a 為 1 至 20、b 個 R^1 當中的每一個係獨立為 H、烷基[例如：第三丁基]或 AR^2_3、b 個 R^1 當中的至少一個為烷基或 AR^2_3、且 b 為一相當於 D 之 a 例子中可獲得的結合場所數目的整數)；$(R^2_3A)_rA_c(DR^1_2)_s$ (其中 c 為 1 至 4、$r+s=2c+2$、$s \geq 1$ [較佳係 $s \geq 3$]、且 R^1 與 R^2 為如於 $D_aR^1_b$ 中所述的)；或(如上所述的)$D(A_xH_{2x+1})_3$ 或 $AH_y(DH_2)_z$，其中 D 為係選自由下列各物組成之群組：B、Al、Ga、P、As 及 Sb(較佳係 B、P、As 及 Sb)，及 A 為 Si 或 Ge。

含矽薄膜

將本發明之組合物形成一半導體膜，其藉由：塗覆或印刷前述組合物於一基板上；將前述經塗覆或印刷之組合物充分地加熱，以形成一非晶、經氫化之半導體；及選擇性地將前述非晶、經氫化之半導體充分地退火及/或照射，使其至少部分結晶及/或減少前述非晶、經氫化之半導體的氫含量，並形成前述半導體膜。這方法包含使用 UV 輻射照射前述組合物，在塗覆或印刷該組合物於基板上時，同時進行 UV 照射或在後立即進行 UV 照射。前述組合物係可進一步包含一個或多個摻雜物。

本發明之一較佳薄膜實質上由氫及矽組成。另一薄膜實質上由氫、矽及鍺組成。於較佳實施態樣中，前述薄膜之碳含量不大於 0.05 at%，其係由 SIMS 分析測定。由本發明之聚矽烷組合物所製得的較佳薄膜具有不大於 0.1ppm 之過渡金屬含量，特別是其中前述薄膜具有不大於 0.05ppm、0.02ppm 或其中或其下之任一值的過渡金屬含量。並且，前述薄膜具有不大於 0.1 at%之氧含量。特別是，前述氧含量可< 0.05 at%。前述薄膜可具有不大於 100ppm 之氮含量。

前述的半導體薄膜方法係用於製造一電晶體、電容器、二極體及/或電阻器裝置及/或包含以上裝置的電路，例如：電子商品防盜系統(EAS, electronic article surveillance)或無線射頻識別系統(RFID, radio frequency identification)標籤、顯示器背光板(display backplane)、感測器及/或光電裝置或電路。因此，本發明包括薄膜電晶

體、電容器、二極體及/或電阻器裝置及/或電路，其係包含如本文中所述的半導體薄膜及/或使用本文中所述的材料及/或方法製造的。本發明亦進一步關於及包括製造 EAS 或 RFID 標籤、顯示器背光板、感測器及/或光電裝置或電路之方法，其係包含於電晶體、電容器、二極體及/或電阻器裝置(諸如標籤、背光板、感測器、裝置及/或電路)形成一半導體薄膜。

實施例 1－ 藉由非均相催化合成聚(環戊矽烷)

於惰性環境下，將純淨的環戊矽烷(1.0 g)加入至一含有 1 mol% Rh 黑(6.9 mg)之 4 mL 黃褐色玻璃瓶中，並將此反應混合物於鬆散加蓋的玻璃瓶中攪拌 2 小時。然後，使用 2 克經蒸餾過的環己烷終止前述反應，並將所得混合物轉移至一 40 mL 黃褐色玻璃瓶中(其配備有一攪拌棒)，且進一步用 5 克的環己烷稀釋之。在攪拌 30 分鐘後，靜置約 15 分鐘使不溶物質沉澱，接著利用矽藻土之短塞(short plug)(使用經蒸餾過的環己烷灌注)過濾前述混合物，確保前述黑 Rh 粒子留在前述過濾床之上方。然後，將前述溶液轉移至一 Schlenk 管，並藉由施以高真空(<~300 mTorr)2 小時將易揮發物質移除。此乾燥步驟應該減低所得產物中的環戊矽烷(單體)含量至<10%(單體含量藉由 GPC 檢驗)。若前述環戊矽烷含量超過前述反應混合物的 10%，則該溶液應進一步於真空下乾燥。前述全部的步驟典型地可產出 0.6-0.7 g 的聚(環-戊矽烷) (60-70% yield)，雖然已經可以得到更高之產率。該產物係可以利用經乾燥、蒸餾的順-十氫萘之 20 wt %溶液來儲存。

第十二圖顯示三種不同薄膜的 SIMS 分析數據，其中前述三種不同薄膜係各別由在同樣環烷類溶劑中，含有約 15 wt%之三種不同的聚(環戊矽烷)混合物的油墨所同一製備出的。前述同一被製備出之薄膜，其係依據敘述於 2004 年 2 月 27 日提出的美國專利申請案號 10/789,274 中之 UV-旋轉塗覆及硬化程序來製備出的。三種實施例中不純物含量都非常接近。於各情況中，碳含量及氧含量係分別少於 0.05 at%，其係為適合用於半導體級薄膜之含量。氮不純物為約 10 ppm 或更少之含量，且典型金屬不純物(例如：Na、K、Al、Mg)為少於 0.01 ppm。並且薄膜中的催化劑金屬之含量也非常低(<0.02 ppm；參看第十二圖中 SIMS 數據的第三列)。

實施例 2－ 藉由非均相催化合成聚矽烷混合物

進行相似於上文實施例 1 之聚合反應，其係使用(1)環戊矽烷與作為催化劑之 Ru 黑及(2)作為單體之線性庚矽烷與作為催化劑之 Rh 黑來進行。使用藉由 1 mol% Rh 黑催化之環戊矽烷的聚合作用作為基線反應(baseline reaction)，該方法係可提供在 700-1300(或 20-45 個 Si 單位，係藉由凝膠穿透層析法測定的)之分子量範圍的聚合材料，在更長的反應時間 MW 會隨著增加。此外，藉由 ^{1}H 及 ^{29}Si NMR 光譜證實聚合物產物之形成。前述經純化的聚合物然後與經蒸餾、經除氣的環己烷混合，並在使用前將該溶液儲存於在低於環己烷熔點之冰箱內，在使用時藉由真空將前述經凝固的環己烷移除。藉由本製程產生的包含聚氫矽烷之油墨已具有印刷能力。

為了說明和描述的目的提供了以上對本發明的特定實施態樣的描述。前述描述並非旨在窮盡或者將本發明限定為所公開的確切形式，顯然根據以上教導可以進行許多的修改和變化。對這些實施態樣的選擇和描述是為了最好地說明本發明的原理及其實際應用，從而使得本領域的技術人員能夠針對所設想的具體應用最佳地適當使用本發明和具有各種修改的各種實施態樣。本發明的範圍由所附權利要求及其等同物來限定。

【圖式簡單說明】

第一圖 A 為顯示藉由 Zr 催化劑進行的環戊矽烷聚合反應之化學方程式。

第一圖 B 為顯示環戊矽烷的理想化催化聚合反應之化學方程式。

第二圖為顯示關於根據本發明之實施態樣，藉由 Rh 黑催化環戊矽烷之寡聚合作用及/或聚合作用製造的聚矽烷之 GPC 數據。

第三圖為顯示根據本發明之實施態樣，藉由 Rh 黑催化寡聚合作用及/或聚合作用製造的聚(環戊矽烷)之質子核磁共振光譜(NMR)數據。

第四圖 A 為顯示根據本發明之實施態樣，聚(環戊矽烷)之矽 NMR 數據，及第四圖 B 為顯示藉由比較方法製備出的聚氫矽烷之矽 NMR 數據。

第五圖為顯示根據本發明之實施態樣，藉由使用 Ru 黑作為催化劑進行環戊矽烷的聚合作用所製造的聚(環戊矽烷)之 GPC 數據。

第六圖為顯示根據本發明之實施態樣，藉由 Rh-黑催化寡聚合作用及/或聚合作用製造的聚(庚矽烷)之 GPC 數據。

第七圖為顯示根據本發明之實施態樣，強調依照反應時間於聚(環戊矽烷)的分子量分佈變動之 GPC 數據。

第八圖為顯示在本方法之某些均相催化實施態樣中，各種 Rh 催化劑之化學式。

第九圖為顯示根據本發明之實施態樣，藉由使用各

種包含膦系配位體的 Rh 催化劑進行寡聚合作用及/或聚合作用製造的聚環戊矽烷之 GPC 數據。

第十圖為顯示根據本發明之實施態樣，藉由使用各種包含雙牙圍胺配位體的 Rh 催化劑進行寡聚合作用及/或聚合作用製造的聚環戊矽烷之 GPC 數據。

第十一圖為顯示根據本發明之實施態樣，藉由使用各種包含雙牙圍膦配位體的 Rh 催化劑進行寡聚合作用及/或聚合作用製造的聚環戊矽烷之 GPC 數據。

第十二圖為顯示根據本發明之實施態樣，由 SIMS 分析以 Rh 黑催化環戊矽烷之寡聚合作用及/或聚合作用製備出的聚(環戊矽烷)之不純度數據。

【主要元件符號說明】

無

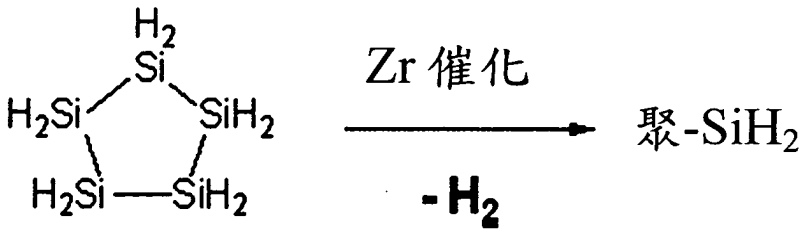
五、中文發明摘要：

一種用於控制包含通式 Si_nH_{2n} 及 Si_nH_{2n+2} 以及烷基矽烷和芳基矽烷在內的氫矽烷(hydrosilanes)化合物的聚合及/或寡聚作用(oligomerization) 之組合物及方法，以製造可溶的矽聚合物，其係作為低碳含量之矽膜的前驅物。

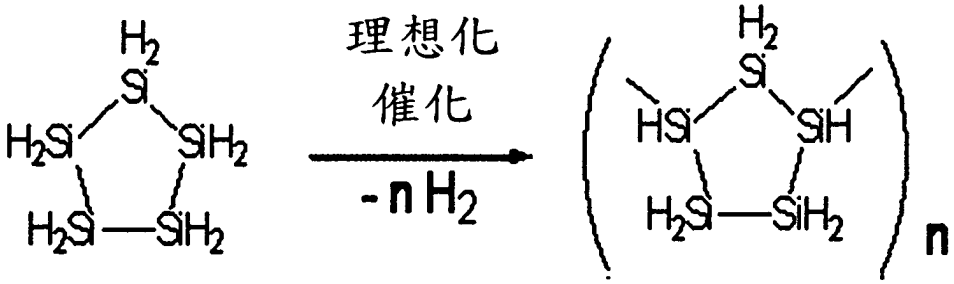
六、英文發明摘要：

Compositions and methods for controlled polymerization and/or oligomerization of hydrosilanes compounds including those of the general formulae Si_nH_{2n} and Si_nH_{2n+2} as well as alkyl- and arylsilanes, to produce soluble silicon polymers as a precursor to silicon films having low carbon content.

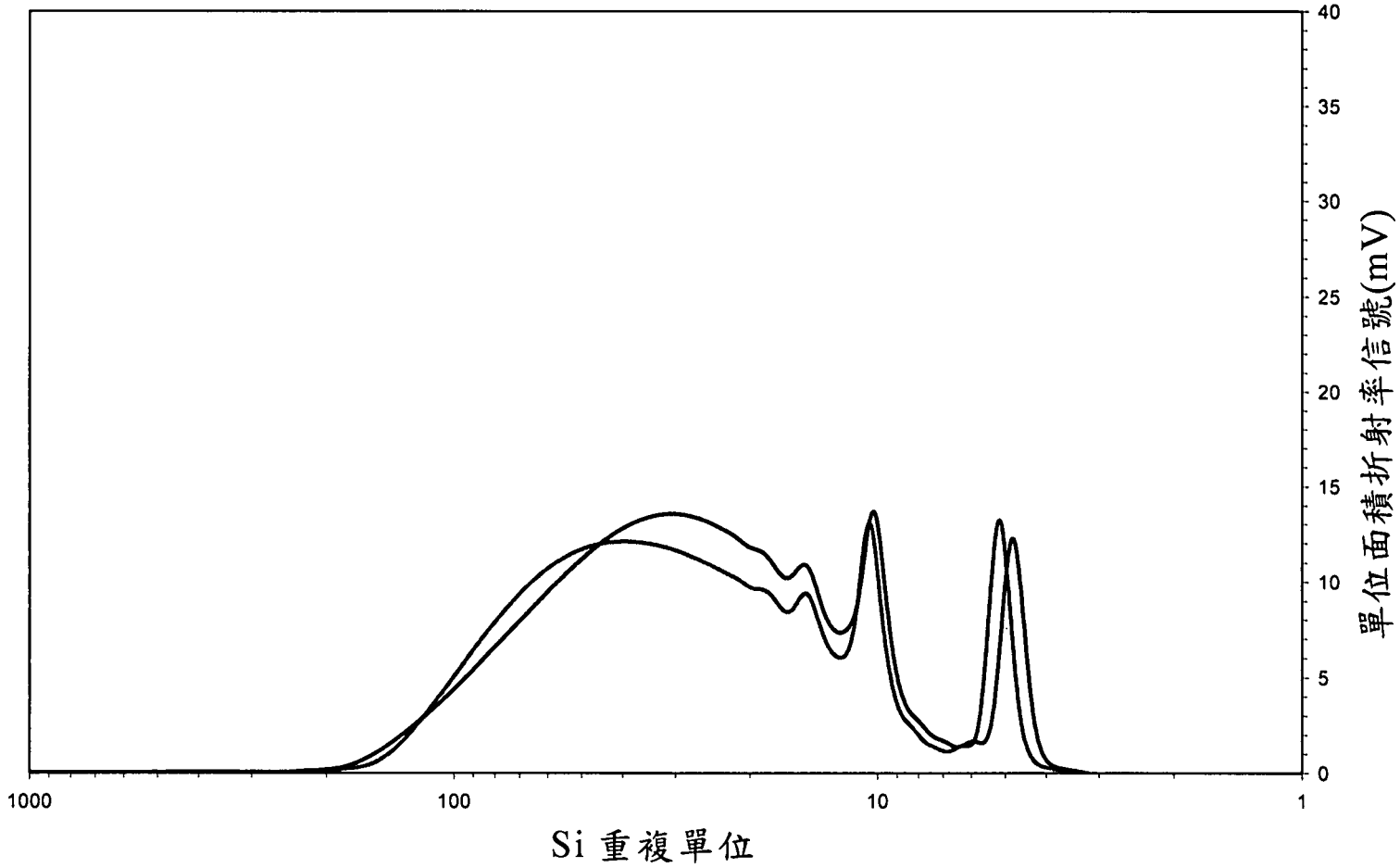
公告本



第一圖 A

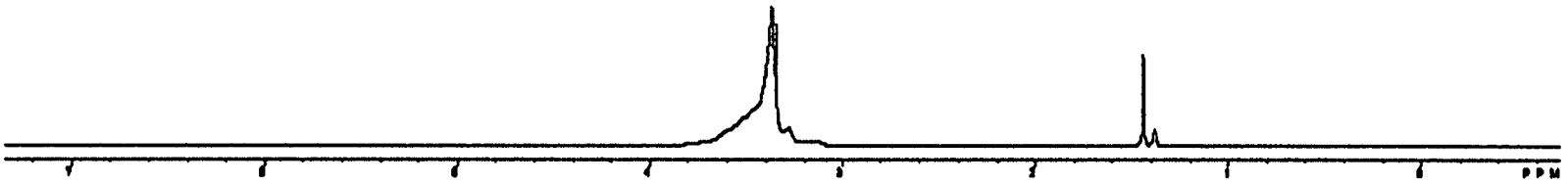


第一圖 B

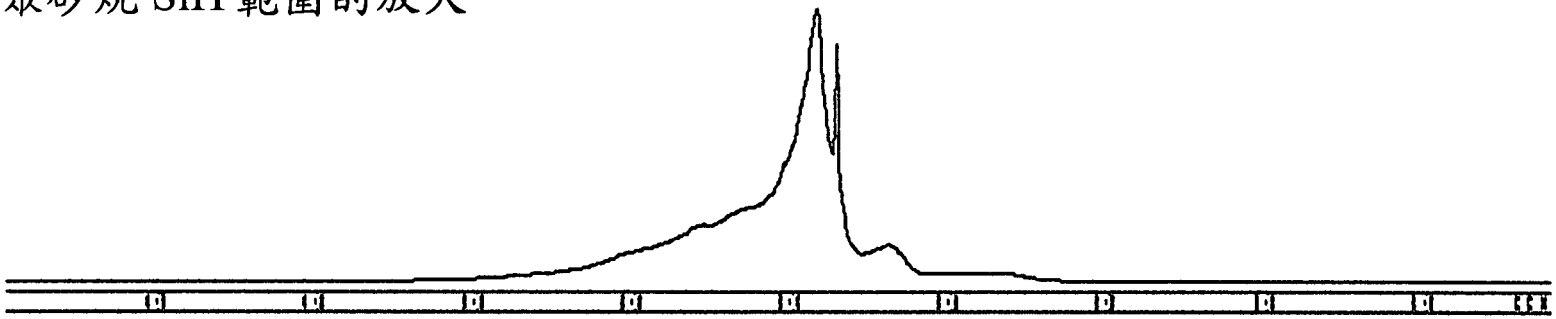


第二圖

聚矽烷的 SiH+未反應的單體



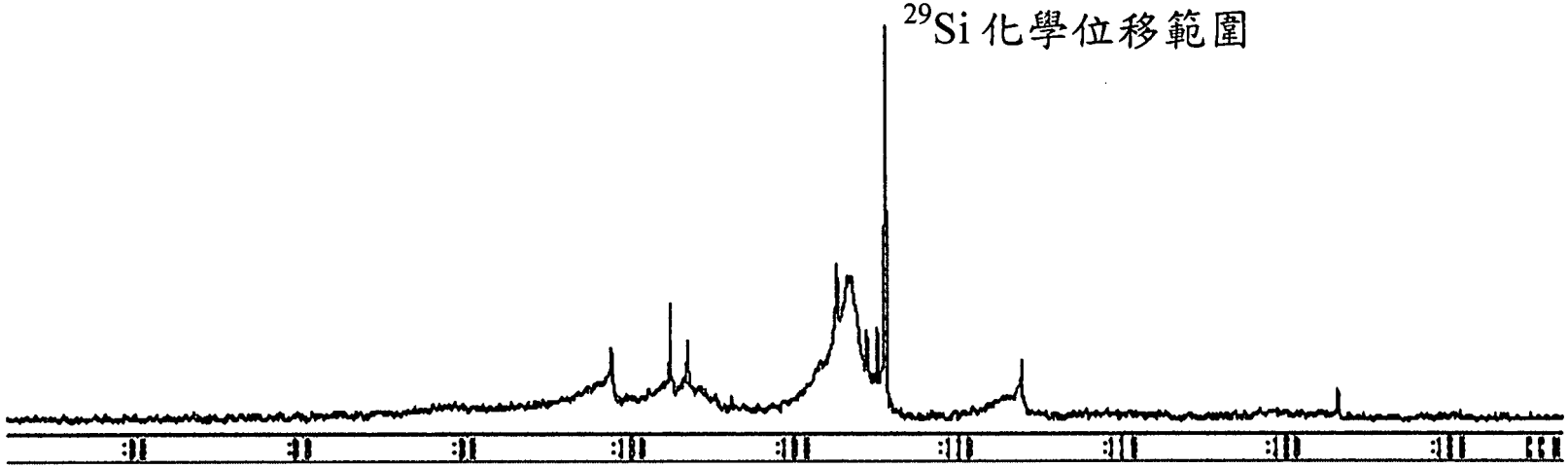
聚矽烷 SiH 範圍的放大



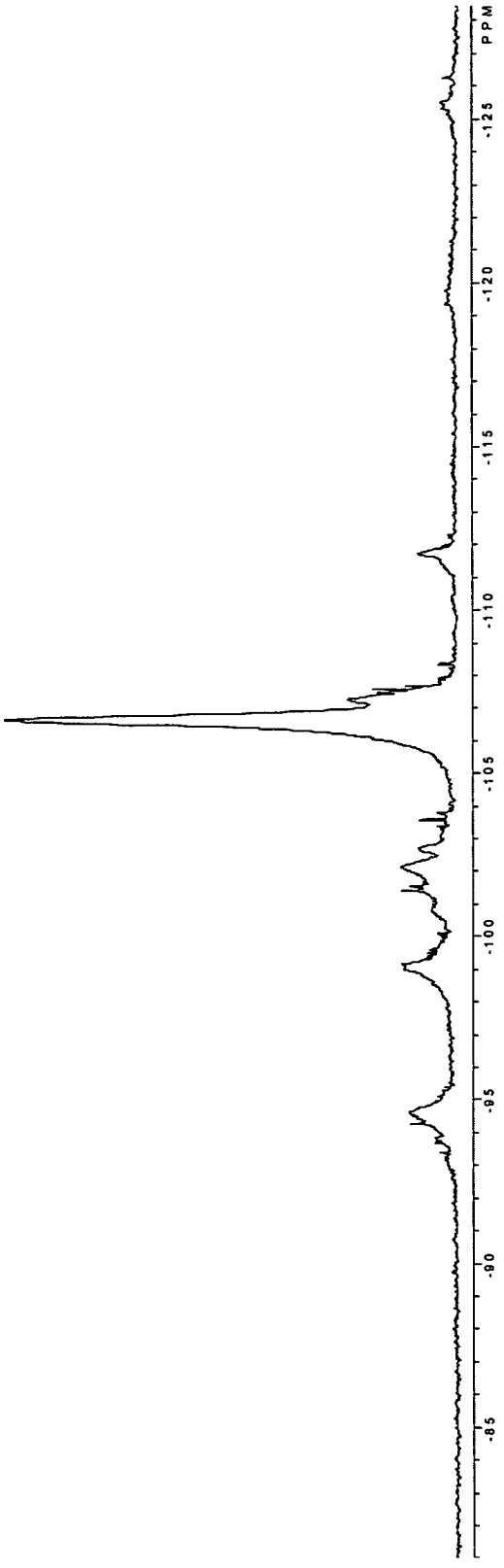
第三圖

聚-Si_5

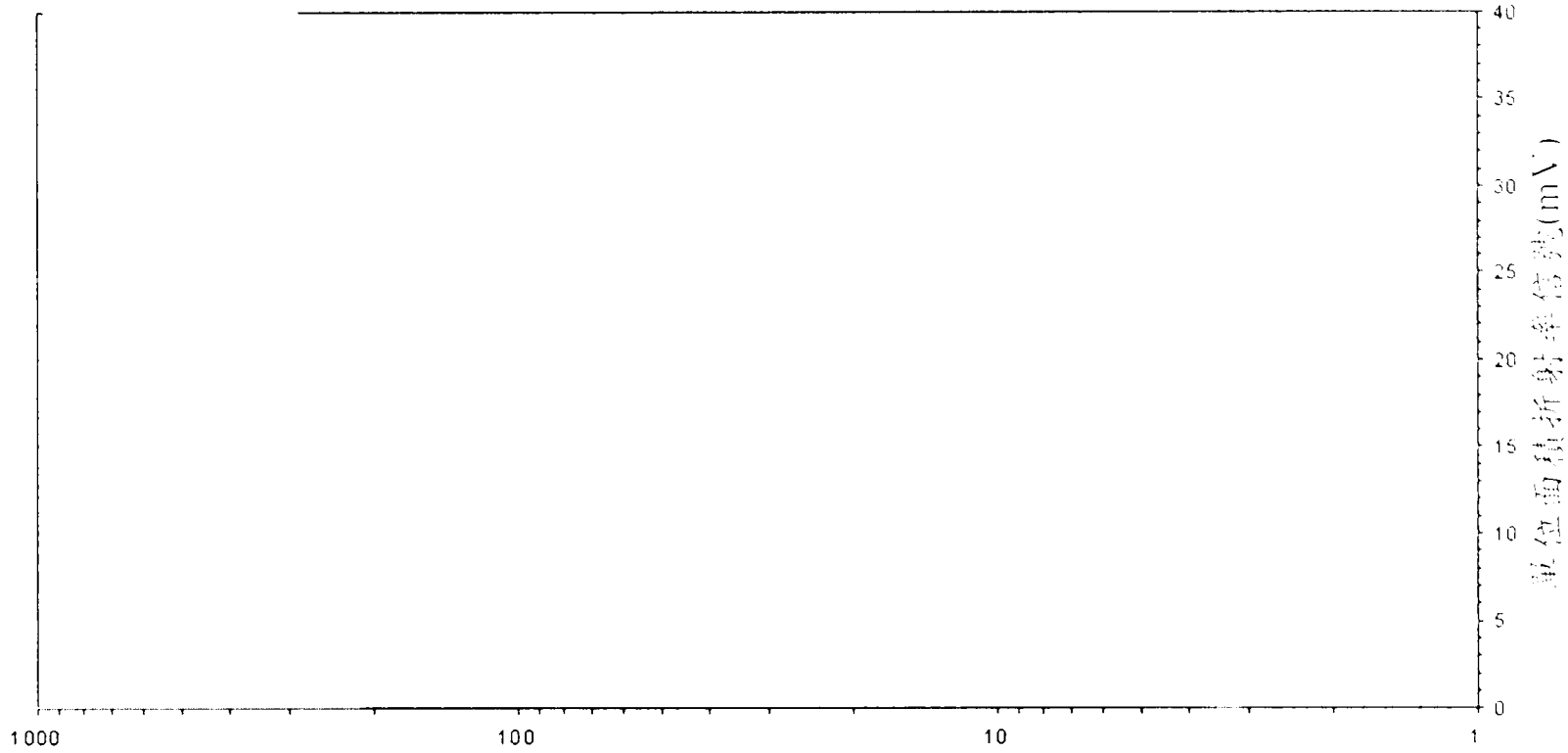
註：-80 至-140 ppm 為典型氫矽烷的 ^{29}Si 化學位移範圍



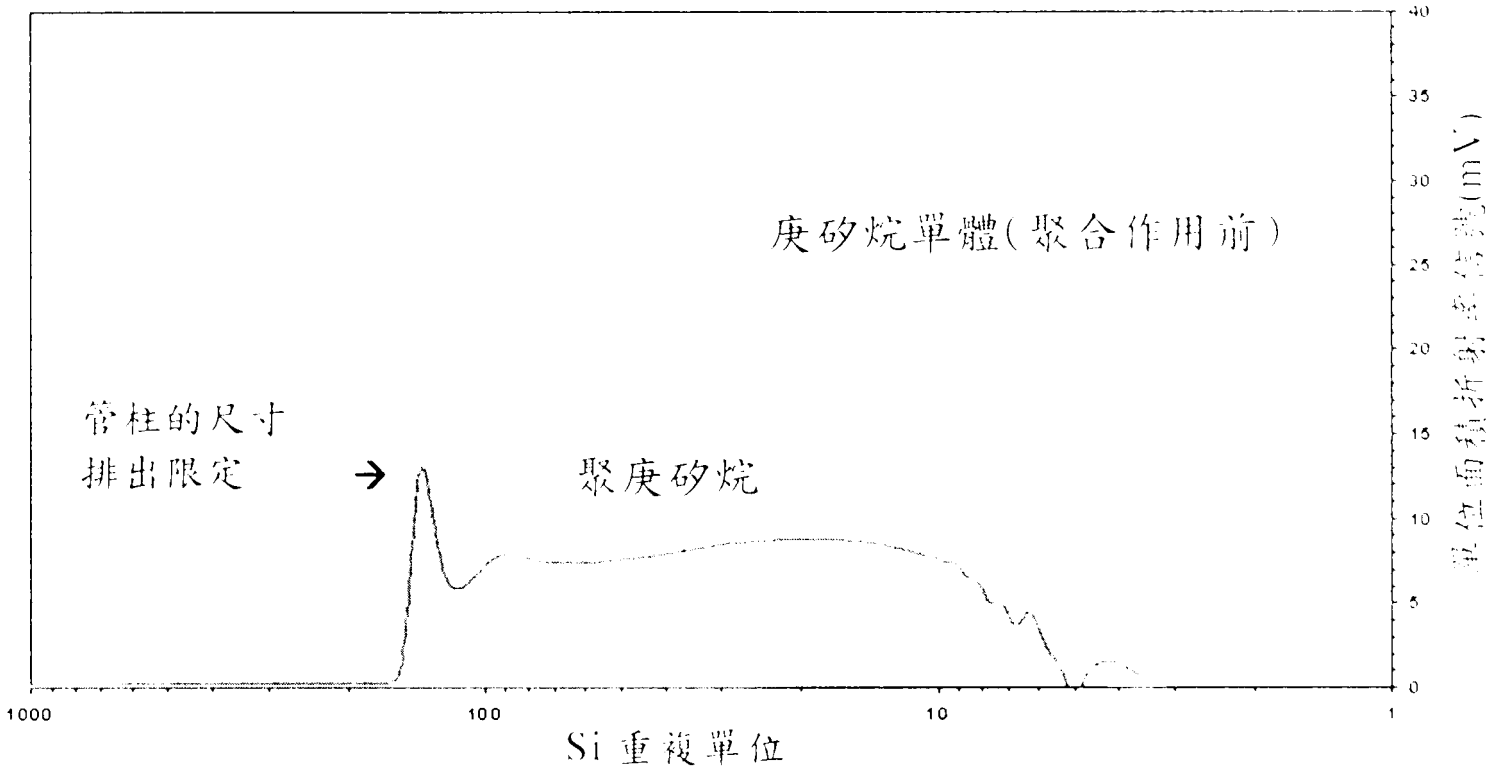
第四圖 A



第四圖 B



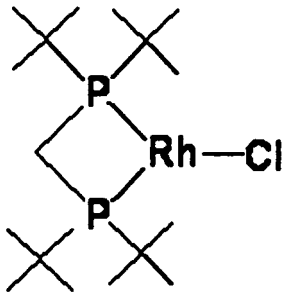
第五圖


庚矽烷單體(聚合作用前)
管柱的尺寸
排出限定
聚庚矽烷
1000
100
10
1
Si 重複單位
40
35
30
25
20
15
10
5
0

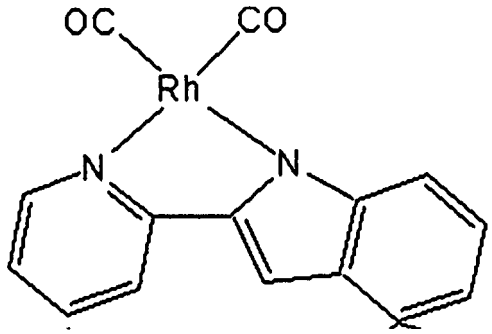
第六圖

第七圖

(PP)RhCl



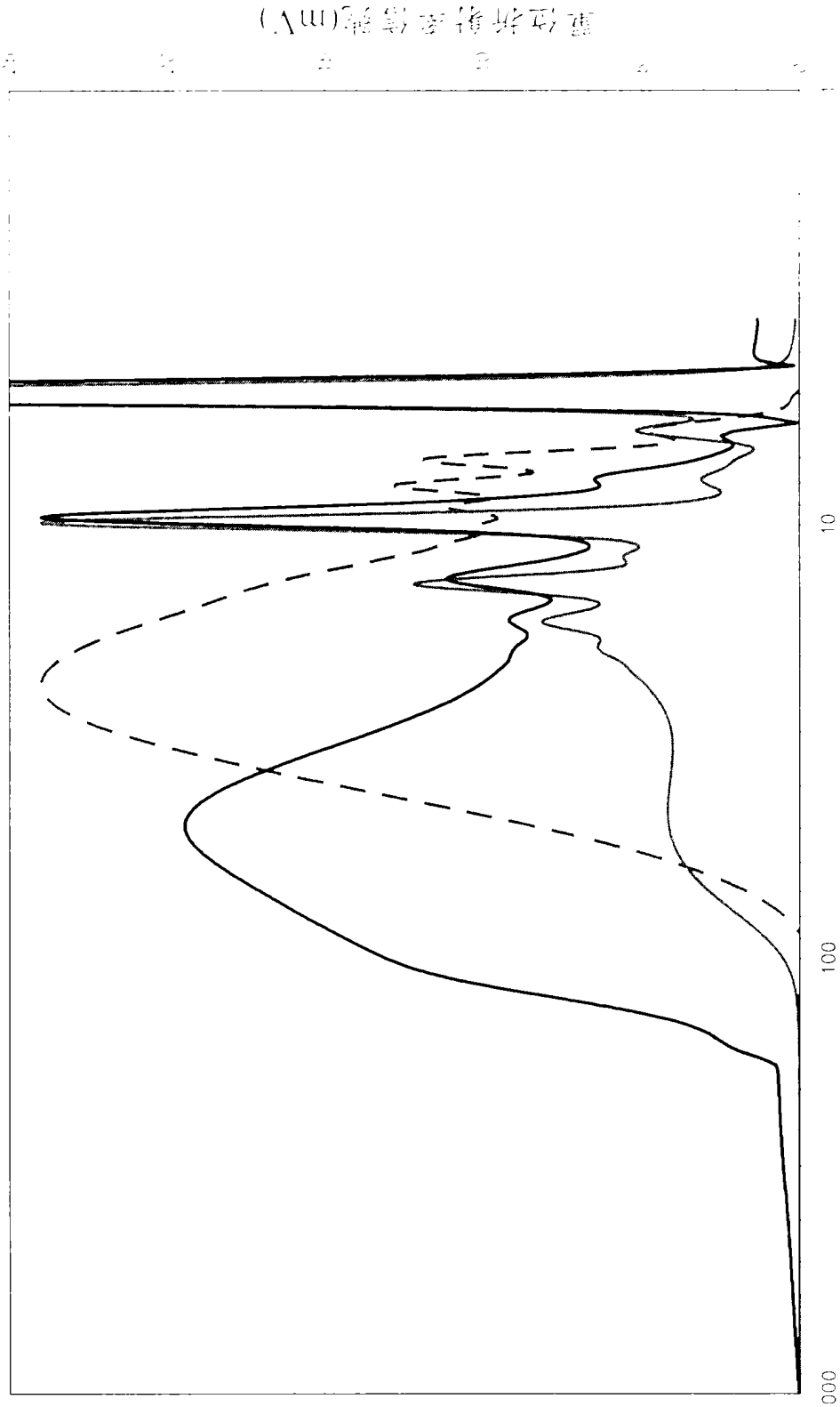
(NN)Rh(CO)$_2$



(PPh$_3$)$_3$RhCl

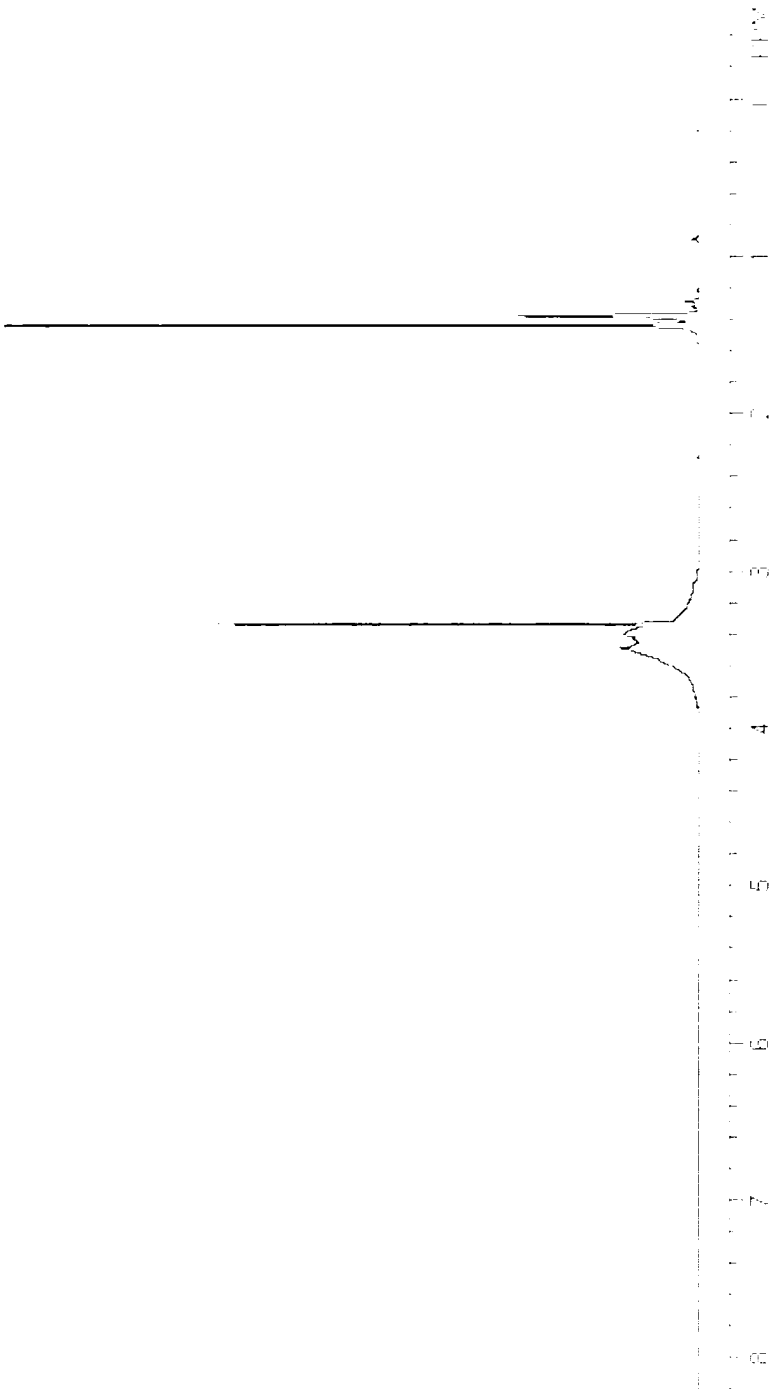


第八圖



第九圖

第十圖



第十一圖

SIMS 分析：由 c-Si_5 單體 UV 聚合而得的聚矽烷膜

Thickness [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：由 Rh-催化聚(c-Si_5)而得的聚矽烷膜

Thickness [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

包含 Rh 含量之 SIMS 數據-代表性的聚-Si_5 批次

Thickness [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

第十二圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第一圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明:

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

I427106

公告本

102年6月21日修正替換頁

102年06月21日-修正替換頁

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：96137419

※申請日期：96.10.05

※IPC 分類：C08G 77/60 (2006.01)
C08L 83/16 (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01)
H01L 21/328 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

矽聚合物，聚合矽化合物之方法，及由該矽聚合物形成薄膜之方法/ SILICON POLYMERS, METHODS OF POLYMERIZING SILICON COMPOUNDS, AND METHODS OF FORMING THIN FILMS FROM SUCH SILICON POLYMERS

二、申請人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

寇比歐股份有限公司/ KOVIO, INC.

代表人：（中文/英文）洪莉珊/ HUNG, LISAN

住居所或營業所地址：（中文/英文）

美國加州 95134 聖荷西 彰克路 2865 號/ 2865 Zanker Road, San Jose, CA 95134, U.S.A.

國　籍：（中文/英文）　美國/ U.S.A.

三、發明人：（共 5 人）

姓　名：（中文/英文）

1. 卡斯騰特 狄米崔/ KARSHTEDT, DMITRY
2. 羅克柏格 喬治/ ROCKENBERGER, JOERG
3. 崔薛爾 范比歐/ ZURCHER, FABIO
4. 瑞德里 布蘭特/ RIDLEY, BRENT

十、申請專利範圍：

1. 一種用於製備薄膜之組合物，包含寡聚矽烷(oligosilane)或聚矽烷，其中寡聚矽烷(oligosilane)或聚矽烷實質上由(i)氫及(ii)矽及/或鍺組成，且前述組合物之至少 50 mol%由該寡聚矽烷/聚矽烷組成，其具分子量 700 至約 2300 g/mol。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之組合物，其中前述分子量係為約 700 至約 1700 g/mol。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之組合物，其中係將前述組合物塗覆及/或印刷，形成寡聚矽烷或聚矽烷膜，接著硬化後以形成非晶、經氫化之半導體膜，前述半導體膜之碳含量不大於 0.1 at%。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之組合物，其中該寡聚矽烷或聚矽烷實質上由氫及矽組成。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之組合物，其中係將前述組合物塗覆及/或印刷，形成寡聚矽烷或聚矽烷膜，接著硬化後以形成非晶、經氫化之半導體膜，前述半導體膜之氧含量小於 0.1 at%。
6. 一種配方，其包含：
   a) 約 0.5 重量%至約 50 重量%之如申請專利範圍第 1 項所述之組合物；及
   b) 一種可溶解寡聚矽烷或聚矽烷之溶劑。
7. 一種用於製備薄膜之組合物，包含寡聚矽烷(oligosilane)或聚矽烷，其中寡聚矽烷(oligosilane)或聚矽烷實質上由(i)氫及(ii)矽及/或鍺組成，且前述組合物之至少 75 mol%由該寡聚矽烷/聚矽烷組成，其具鏈長為 15 至約 1,000,000 個 Si

及/或 Ge 單位；將前述組合物塗覆及/或印刷，以形成寡聚矽烷或聚矽烷膜，接著硬化後以形成非晶、經氫化之半導體膜，其中前述半導體膜之碳含量小於 0.1 at%。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之組合物，其中前述鏈長範圍為 15 至約 10,000 個 Si 及/或 Ge 單位。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之組合物，其中前述鏈長範圍為 15 至約 150 個 Si 及/或 Ge 單位。

10. 一種配方，其包含：

a) 約 0.5 重量%至約 50 重量%之如申請專利範圍第 7 項所述之組合物；及

b) 一種可溶解前述寡聚矽烷或聚矽烷之溶劑。

11. 一種製造聚合物之方法，其中該聚合物包含寡聚矽烷或聚矽烷，該方法包含：

a) 將一化學式 A_nH_{2n+2} 之矽烷化合物及/或一化學式 $c\text{-}A_mH_{2m}$ 之環矽烷化合物與實質上由一選自由：Rh、Fe、Ru、Os、Co、Ir、Ni、Pd 及 Pt 組成之群組之過渡金屬元素及其固定於基材的衍生物組成之非均相的催化劑化合，以形成前述寡聚矽烷或聚矽烷，其中各個 A 係獨立為 Si 或 Ge；n 係為由 1 至 20 之整數；及 m 係為由 4 至 6 之整數；及

b) 將前述催化劑從前述寡聚矽烷或聚矽烷中移除。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述之方法，其中前述過渡金屬係選自由下列各物組成之群組：Rh 及 Ru。

13. 如申請專利範圍第 11 項所述之方法，其中前述過渡金屬係被擔持於一靜相上。

14. 如申請專利範圍第 13 項所述之方法，前述靜相係選自由下列各物組成之群組：矽土、氧化鋁、矽酸鹽類、鋁酸鹽類、鋁矽酸鹽類及聚苯乙烯珠。

15. 如申請專利範圍第 11 項所述之方法，其中前述催化劑量為從 0.01 至 10 個過渡金屬原子對 100 個 A 原子。

16. 如申請專利範圍第 11 項所述之方法，其中前述矽烷化合物化學式為 A_nH_{2n+2}。

17. 如申請專利範圍第 11 項所述之方法，其中將前述催化劑從前述寡聚矽烷或聚矽烷中移除係包含過濾前述經化合的催化劑及寡聚矽烷或聚矽烷。

18. 如申請專利範圍第 11 項所述之方法，其中過量的矽烷化合物及/或環矽烷化合物係藉由施以真空一段時間，使其足以減少在反應混合物中矽烷化合物及環矽烷化合物之量到小於在反應混合物中所有寡聚矽烷、聚矽烷、矽烷化合物及環矽烷化合物之 10 重量%。

19. 一種製造聚矽烷之方法，其包含：

a) 將一化學式 $A_aH_{2a+2-b}R_b$ 及/或化學式 $c\text{-}A_mH_{pm}R^1_{rm}$ 之矽烷化合物與一金屬元素催化劑或一化學式 $R^3_xR^4_yR^5_zMX_w$ 之催化劑或其多核或固定於基材的衍生物化合，以形成一化學式 $H\text{-}[(A_aH_{2a-b}R_b)_n\text{-}(c\text{-}A_mH_{(pm-2)}R^1_{rm})_q]\text{-}H$ 或其分枝或交聯的變化形式之聚矽烷，其中各個 A 係獨立為 Si 或 Ge；$1 \leq a \leq 100$，且各個 R 及 R^1 係獨立為氫、芳基或 $\text{-}A_cH_{2c+1-d}R^2_d$（其中 R^2 為芳基或氫，且 c 為由 1 至 4 之整數）；若 $q = 0$，則 $n*a \geq 6$、若 $n = 0$，則 $q \geq 2$、且

若 n 及 q 都不為零，則(n + q) ≥ 2；m 為由 3 至 8 之整數、p = 2 – r，且 r 為 0 或 1 或 2；b 為由 0 至 2a 之整數，且 d 為由 0 至 2c+1 之整數；M 係選自由下列各物組成之群組的金屬：Rh、Fe、Ru、Os、Co、Ir、Ni、Pd 及 Pt，各 x、y、z 及 w 為由 0 至 5 之整數，且 3 ≤ (w + x + y + z) ≤ 6；各個 R^3、R^4 及 R^5 係獨立為一經取代或未取代的環戊二烯基、茚基、芴基、烯丙基、苯甲基、矽烷基(silyl)、(全)烷基矽烷基[(per)alkylsilyl]、鍺烷基（germyl）、(全)烷基鍺烷基[(per)alkylgermyl]、氫化物、膦、胺、硫化物、一氧化碳、腈、異腈、矽氧烷基(siloxyl)、鍺氧烷基(germoxyl)、烴基、烴基氧基(hydrocarbyloxy)、烴基膦基(hydrocarbylphosphino)、烴基胺基(hydrocarbylamino)或烴基硫基(hydrocarbylsulfido)配位體，或 R^3、R^4 及 R^5 中的兩個或多個一起為多牙的膦、胺、氧(oxo)及/或碳度(carbido)配位體；且 X 為鹵素或鹵素等價物；及

b) 將前述催化劑從前述聚(芳基)矽烷中移除。

20. 如申請專利範圍第 19 項所述之方法，其中將前述催化劑從前述聚(芳基)矽烷中移除，係包含將前述聚矽烷與吸附劑接觸或加入一可溶前述聚(芳基)矽烷但是不可溶前述催化劑之溶劑，藉此沉澱該催化劑，接著過濾前述經沉澱的催化劑。

21. 如申請專利範圍第 19 項所述之方法，其中前述矽烷化合物化學式係為 $AH_a \cdot R_{4-a}$，其中 a 為 2 或 3。

22. 一種由如申請專利範圍第 6 項所述之配方來形成半導體膜之方法，其包含步驟：

a) 塗覆或印刷前述配製方於基板上；

b) 將前述經塗覆或印刷之配方加熱，以形成一非晶、經氫化之半導體膜；及

c) 選擇性地將前述非晶、經氫化之半導體退火(annealing)及/或照射，使其至少部分結晶及/或減少前述非晶、經氫化之半導體的氫含量，並形成前述半導體膜。

23. 一種製造電子元件之方法，其中該電子元件選自由:薄膜電晶體、電容器、二極體、電阻器裝置及電路所組成之群組，該方法包含步驟：

a) 以如申請專利範圍第 22 項所述之方法製造一半導體膜；及

b) 於前述半導體膜上形成一導體。

24. 一種電子元件，其中該電子元件選自由:薄膜電晶體、電容器、二極體、電阻器裝置、電路、無線射頻辨識系統標籤(RFID tag)、顯示器底板、感測器及光電裝置所組成之群組，該電子元件包含以如申請專利範圍第 22 項所述之方法製造之半導體膜。

25. 如申請專利範圍第 1 項所述之組合物，其係將前述組合物塗覆及/或印刷，形成寡聚矽烷或聚矽烷膜，接著硬化後以形成非晶、經氫化之半導體膜，前述半導體膜具有小於 0.1ppm 的 7-12 族過渡金屬含量。

26. 如申請專利範圍第 1 項所述之組合物，其中該寡聚矽烷(oligosilane)或聚矽烷具 $H-[(A_aH_{2a})_n-(c-A_mH_{(2m-2)})_q]-H$ 之化

學式，其中各個 A 係獨立為 Si 或 Ge，$1 \leq a \leq 100$，若 $q = 0$，則 $n*a \geq 6$、若 $n = 0$，則 $q \geq 2$、且若 n 及 q 都不為零，則 $(n + q) \geq 2$；m 為 3 至 20 之整數。

27. 如申請專利範圍第 1 項所述之組合物，其中該寡聚矽烷(oligosilane)或聚矽烷具 $H\text{-}[(AHR)_n(c\text{-}A_mR^1_{2m-2})_q]\text{-}H$ 之化學式，其中各個 A 係獨立為 Si 或 Ge；各個 R 及 R^1 係獨立為 H、$\text{-}A_bH_{b+1}R^2_b$(其中 R^2 為 H 或芳基)，但若 $q = 0$，則 $(p + b) \geq 10$；若 $p = 0$，則 $q \geq 2$；及若 p 及 q 都不為零，則 $(p + q) \geq 2$；且 m 之各情形係各自為 4 至 20。

28. 如申請專利範圍第 7 項所述之組合物，其中該寡聚矽烷(oligosilane)或聚矽烷具 $H\text{-}[(A_aH_{2a})_n\text{-}(c\text{-}A_mH_{(2m-2)})_q]\text{-}H$ 之化學式，其中各個 A 係獨立為 Si 或 Ge，$1 \leq a \leq 100$，若 $q = 0$，則 $n*a \geq 6$、若 $n = 0$，則 $q \geq 2$、且若 n 及 q 都不為零，則 $(n + q) \geq 2$；m 為 3 至 20 之整數。

29. 如申請專利範圍第 7 項所述之組合物，其中該寡聚矽烷(oligosilane)或聚矽烷具 $H\text{-}[(AHR)_n(c\text{-}A_mR^1_{2m-2})_q]\text{-}H$ 之化學式，其中各個 A 係獨立為 Si 或 Ge；各個 R 及 R^1 係獨立為 H、$\text{-}A_bH_{b+1}R^2_b$(其中 R^2 為 H 或芳基)，但若 $q = 0$，則 $(p + b) \geq 10$；若 $p = 0$，則 $q \geq 2$；及若 p 及 q 都不為零，則 $(p + q) \geq 2$；且 m 之各情形係各自為 4 至 20。