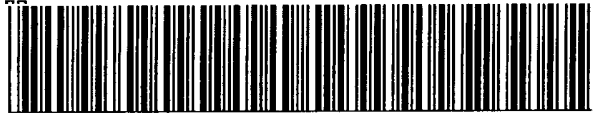


PCT

世界知的所有権

国際事務

特許協力条約に基づいて公



WO 9608127A1

(51) 国際特許分類6 H05K 3/02, 3/10, C08G 77/60, H01L 23/12	A1	(11) 国際公開番号 WO 96/08127 (43) 国際公開日 1996年3月14日 (14.03.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/00752 (22) 国際出願日 1995年4月18日 (18.04.95) (30) 優先権データ 特願平6/212753 1994年9月6日 (06.09.94) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東芝シリコン株式会社 (TOSHIBA SILICONE CO., LTD.)[JP/JP] 〒106 東京都港区六本木6丁目2番31号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 今井高史(IMAI, Takafumi)[JP/JP] 壁田桂次(KABETA, Keiji)[JP/JP] 周藤清明(SYUTO, Kiyooki)[JP/JP] 若松 茂(WAKAMATSU, Shigeru)[JP/JP] 〒106 東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコン株式会社内 Tokyo, (JP)		(74) 代理人 弁理士 津国 肇(TSUKUNI, Hajime) 〒105 東京都港区虎ノ門1丁目22番12号 SVAX TSビル Tokyo, (JP) (81) 指定国 JP, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: METHOD OF FABRICATING ELECTRONIC CIRCUIT (54) 発明の名称 電子回路の形成方法 (57) Abstract A method of fabricating an electronic circuit by applying polyorganosilane to at least one side of a substrate on which the electronic circuit is to be formed, drying the coating to form a solid polysilane thin film, masking part of the polysilane thin film where the electronic circuit is to be formed, and oxidizing the other part of the thin film to form an insulating part, and doping the masked part with an oxidizing material to form a conductive part. To oxidizing the part of the thin film, the part is irradiated with ultraviolet rays under the presence of oxygen, and the oxidization is preferably controlled. Thus, three or more parts having different volume resistivities are formed.		

(57) 要約

本発明は、電子回路形成用基板の少なくとも一方の表面にポリオルガノシランを塗布し、乾燥させて固体状ポリシラン薄膜を形成し、該薄膜の回路形成用部分をマスキングして残りの部分を酸化することにより絶縁性部分を形成し、次いで、マスキング部分に酸化性物質をドーピングすることにより、導電性部分を形成することを特徴とする電子回路の形成方法に関し、薄膜の一部の部位を酸化するために、酸素の存在下で該薄膜に紫外光の照射を行ない、好ましくは、酸化工程において、酸化程度を制御しながら部分酸化することにより、3種類以上の体積抵抗率が異なる部分に変換するものである。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	DE	ドイツ	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	EE	エストニア	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LT	リトアニア	SD	スーダン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロベニア
BG	ブルガリア	GE	グルジア	MD	モルドバ	SK	スロヴァキア共和国
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TG	トーゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MR	モリタニア	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MW	マラウイ	TR	トルコ
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KR	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	US	米国
CN	中国	KZ	大韓民国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェコ共和国	LI	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	VN	ヴェトナム
DE	ドイツ		リヒテンシュタイン	PL	ポーランド		

明 細 書

電子回路の形成方法

技術分野

本発明は電子回路の形成方法に関し、さらに詳しくは、ポリオルガノシラン、なかでも網状骨格ポリオルガノシランを用いて基材表面に薄膜を形成し、その一部の部位を酸化した後に、ドーピングすることによって、電子回路を形成する方法に関するものである。

背景技術

電子回路を形成するためには、その用途に応じて、いろいろな方法が行われてきた。導電性または半導電性を有する物質で導体部を成形し、絶縁性物質で導体部相互の間を遮断するという方法である。導体部の形成方法としては、金属を延伸、切削、プレス、切断など、機械的に加工する方法が従来から行われている。また、金属膜や半導体膜を形成し、化学反応によってその一部を溶かし去って導体部を形成する方法も、一般的に行われている。後者の化学的方法は、特に微細加工を必要とするエレクトロニクスやマイクロエレクトロニクスの分野で、広く用いられている。これらの方法で形成された導体部は、さらに絶縁物質を用いて加工され、電子回路が形成される。

これらの化学的加工方法は、いずれも導体材料を部分的に除去することによって、導体部を形成している。しかしながら、これらの方法では、材料に無駄が生じるというだけでなく、加工ステップが多いという問題点を含んでいる。加工ステップが多いということは、とりも直さず、加工によりパターン精度が低下したり、材料が汚染される可能性が大きいことを意味している。後者の問題点は、化学的方法による微細加工において、集積度や要求される加工精度、回路特性が増すにつれて、特に著しいものとなってきた。また、この化学的方法による微細加工においては、加工工程で排出される排出物の処理の問題も大きくなってきている。

さらに、実際の電子回路においては、導電部と絶縁部のみからなるのではなく、抵抗やコンデンサ等も載置される。これらの載置ステップも、可能であれば除去されることが好ましい。

有機ケイ素系ポリマーの中でも、ポリオルガノシランやその類縁体は、 σ 結合からなるSi-Si結合骨格構造を有するポリマーであって、その σ 電子を非局在化することができ、その結果、炭素系ポリマーとは異なった（半）導電性や光導電性、発光特性などといったユニークな電子的特性を有している。また、ポリシラン類の反応については以前より研究されており、特に光分解反応については詳細な検討が加えられている。ポリオルガノシラン類に紫外線を照射することによりSi-Si結合の切断が起こるが、この紫外線照射を空気中で行わせることにより、光酸化が起こり、ポリオルガノシロキサンなどに変換されるということが報告されている（例：J. M. Ziegler ら, Proc. SPIE, 539 巻 166頁 (1985); H. Banら, J. Appl. Polym. Sci., 33巻 2787 頁 (1987)）。

ワイドマンは、特開平2-302439号公報に、アルキルまたはアリールトリクロロシランから合成したポリシリンを基板上にスピンコートし、酸素の存在下に紫外線を照射して光酸化させることにより、屈折率の低い部位を生成させ、これを用いて受動導波路のような光デバイスおよび電子デバイスを製造することを開示している。

横山らはケミストリーレターズ、1989年、1,005ページ、および高分子学会予稿集第41巻、4,012ページにおいて、ポリ（ジオルガノシラン）膜の光酸化によりシロキサンパターンを形成し、ホール輸送能力の消失によるイメージ記録やゼログラフィーに応用できることを開示している。

しかし、上記のいずれにおいても、ポリオルガノシランの光酸化による電気伝導度の変化を利用した電子回路の形成またはポリオルガノシランの酸化程度を制御した光酸化反応を用いて体積抵抗率を制御した電子回路の形成については、開示されていない。

本発明の目的は、従来の電子回路形成方法における材料の無駄、および加工ステップの増加に伴うパターン精度の低下や材料への汚染を防ぎ、さらには異なる体積抵抗率部分の形成が可能な、電子回路の新規な形成方法を提供することであ

る。

本発明者らは、ポリオルガノシランの $\text{Si}-\text{Si}$ 結合が光酸化反応によって $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合に変換されること、およびそのような $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を含有するポリマーが、該ポリオルガノシランとはまったく異なった性質を有しており、前述のポリオルガノシランの（半）導電性を示さず、逆に絶縁性を示すことに着目し、ポリオルガノシランの酸化反応を利用することにより、電気伝導度（暗導電）または体積抵抗率の変化による電子回路の形成が可能になることを見出して、本発明を完成するに至った。なお、本発明において、導電体およびその属性としての導電性には、半導電体および半導電性を包含する概念として用いる。

発明の開示

すなわち、本発明の電子回路の形成方法は、電子回路形成用基板の少なくとも一方の表面にポリオルガノシランを塗布し、乾燥させて固体状ポリシラン薄膜を形成し、該薄膜の回路形成用部分をマスキングして残りの部分を酸化することにより絶縁性部分を形成し、次いで、マスキング部分に酸化性物質をドーピングすることにより、導電性部分を形成することを特徴とする。

本発明の好ましい実施態様によれば、上記形成方法において、固体状ポリシラン薄膜の酸化程度を制御しながら、部分酸化し、次いで酸化性物質をドーピングすることにより、3種類以上の体積抵抗率が異なる部分に変換することを特徴とする。

発明を実施するための最良の形態

本明細書において、「部分酸化」とは、電子回路形成用基板の全表面積の20%以上、100%未満の部分の酸化を意味し、「酸化程度の制御」とは、固体状ポリシランにおいて特有の250～400nmの領域でのUV（紫外線）吸収の初期の面積値を100%とし、もはやそれ以上酸化が進行しなくなった時の上記領域のUV吸収の面積値を0%として、酸化によりその領域のUV吸収の面積値を100～0%の間で制御することを意味する。

本発明に用いられるポリオルガノシランは、 $\text{Si}-\text{Si}$ 結合からなる分子骨格を有する。その骨格構造は特に限定されず、鎖状、分岐状または網状のいずれでもよいが、該ポリオルガノシランが固体であることと、酸化反応によって分子中少なくとも一部の $\text{Si}-\text{Si}$ 結合がシロキサン化しても固体を保ち、また酸化反応に伴って進行する低分子量化を防ぐことから、ポリシラン鎖自体、または後述の2価の有機基 R^2 による架橋を含めて、網状骨格を形成していることが好ましい。

ポリオルガノシランのケイ素原子には、1価の有機基 R^1 が結合している。また、2価の芳香族炭化水素基または複素環基 R^2 が、分子中の2個のケイ素原子に結合して存在してもよい。

ケイ素原子に結合した1価の有機基 R^1 としては、置換または非置換の1価の炭化水素基および1価の複素環基が用いられる。すなわち、このような R^1 としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシルなどの炭素原子数1～12のアルキル基；シクロヘキシルなどの炭素原子数3～7のシクロアルキル基；2-フェニルエチル、2-フェニルプロピルなどの炭素原子数7～12のアラルキル基；ビニル、アリルなどの炭素原子数2～6のアルケニル基；フェニルなどのアリール基；トリルなどのアルカリール基；ビニルフェニルなどの炭素原子数2～6のアルケニル基で置換されたアルケニルアリール基；4-(ジエチルアミノ)フェニルなどの1価の置換炭化水素基；チエニル、ピロリルなどの1価の複素環基；3-イミダゾリルプロピル、3-カルバゾリルプロピルなどの炭素原子数1～6のアルキル基に複素環基が置換した複素環置換アルキル基が例示される。このほか、本発明に用いられるポリオルガノシランにとって本質的ではないが、合成反応の過程で導入される置換または非置換のアルコキシ基が、一部のケイ素原子に結合して存在してもよい。このような置換または非置換のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどの炭素原子数1～6のアルコキシ基；2-メトキシエトキシ、2-エトキシエトキシ、2-ブトキシエトキシなどの炭素原子数3～12の置換アルコキシ基が例示される。

R^1 としては、原料の入手のし易さ、およびポリオルガノシランの合成のし易

さから、炭素数 1～6 のアルキル基、シクロヘキシル基およびフェニル基が好ましい。また、前述の、合成の過程で導入される置換または非置換のアルコキシ基としては、ポリオルガノシランの合成が容易なことから、炭素数 1～4 のアルコキシ基が好ましい。一方、固体状ポリシラン薄膜に高い電子伝導特性を付与するためには、これらの一部がチエニル、ピロリル、3-イミダゾリルプロピル、3-カルバゾリルプロピルなどの複素環含有基であることが好ましい。

前述の網状骨格構造において、網目の程度は特に限定されるものではないが、ポリシラン結合による網目の程度を表す数値： R^1/Si が 1.00～1.97 の範囲であることが好ましく、1.00～1.91 がより好ましく、1.00～1.75 がさらに好ましい。網目の程度が小さく、 R^1/Si が 1.97 を超える場合は、酸化反応の際に、シロキサン結合を形成する酸化反応のみならず、低分子量化も起こり、固体膜としての維持が困難となる場合もある。

また網状骨格として、分子中に、2 個のケイ素原子に結合した 2 価の有機基 R^2 を含んでいてもよい。そのことによって、網状構造のポリオルガノシランの電気伝導性が高められると共に、有機溶媒に対する溶解性を付与し、該ポリオルガノシランの薄膜形成をより容易にする点で、好都合である。形成される電子回路が良好な電子伝導特性を得るためには、 R^2 は、芳香族炭化水素基または複素環基でなくてはならない。このような R^2 としては、フェニレン、ビフェニレンなどの芳香族炭化水素基；ならびにチエニレン、ピロリレンなどの複素環基が例示される。この場合、 R^2 は、ケイ素原子に結合した有機基、すなわち R^1 および R^2 の合計に対して 30% 以下であることが好ましく、1～20% がさらに好ましい。

R^1 および R^2 中の複素環含有基の合計量は、ケイ素原子に結合した全有機基 R^1 および R^2 の 1～30% であることが好ましく、5～15% がさらに好ましい。複素環含有基の割合が少ないと、高い電子伝導特性を得ることができない。一方、その割合が多すぎると、酸化された部位の絶縁性が低下して、その結果、電子回路の形成が難しくなるからである。

ポリオルガノシランの重量平均分子量は、該ポリオルガノシランが溶媒に可溶であって、固体膜が成形できれば、特に限定されないが、合成のし易さ、溶媒

可溶性並びに電子回路の特性等の点から、1,000～100万が好ましく、1,500～20万の範囲がさらに好ましい。

本発明に用いられるポリオルガノシラン、特に網状骨格ポリオルガノシランは、既知のポリオルガノシランの合成法を用いて製造することができる。金属ナトリウムによるオルガノクロロシランの縮合反応（キッピング法またはウルツ法）を用いて、原料のオルガノクロロシランの混合比を調整することにより、分子骨格の網目の程度を制御した様々な網状骨格ポリオルガノシランを得ることができる。また、特開平6-57002号公報に開示されたアルコキシジシラン類の不均化重合法を用いれば、温和な条件で、各種の置換基を導入した網状骨格ポリオルガノシランが合成できる。

さらに、分子中に R^2 を有するポリオルガノシランは、たとえばアルコキシ基含有ジシラン化合物を、一般式 MR^2M （式中、 R^2 は前述のとおり、Mはアルカリ金属原子を表す）で示される有機アルカリ金属化合物と反応させて、2個のケイ素原子の間に R^2 基が存在するアルコキシ基含有ビス（ジシリル）化合物を合成し、該ジシリル化合物を上記のおよび／または他のアルコキシ基含有ジシラン化合物とともに、上記の反応で副生するアルカリ金属アルコキシドを触媒として不均化反応を行うことによって合成できる。

前述のようなポリオルガノシランを用いて薄膜を形成する方法としては、適切な溶媒にポリオルガノシランを溶解し、ついでこれを基板上に塗布し、溶媒を揮散させ固体状ポリシラン薄膜を得る方法が一般的である。溶媒としては、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素溶媒；およびテトラヒドロフランのような非プロトン性極性溶媒などが例示される。塗布方法としてはディッピング、スピニングなどが例示されるが、均一な厚みの薄膜を得るという点でスピニングが好ましい。

このようにして得られた固体状ポリシラン薄膜のうち、電気絶縁性を付与したい特定の部位を、好ましくは酸化程度を制御しながら酸化した後に、さらに酸化性物質をドーピングすることにより、電子回路を形成する。酸化されたポリシロキサン部分が絶縁性部分として機能し、遮光し、ドーピングを行なった部分が導電性部分として機能する。酸化方法としては、薄膜の特定の部位を指定して酸化

できる方法であれば、どのような方法を用いても差し支えないが、酸化反応操作の簡便性と、酸化する部位を微細なパターン状に指定できることから、酸素の存在下に光、特に紫外線を照射させることによる光酸化を用いることが好ましい。

固体状ポリシラン薄膜の光酸化は、たとえば空気中で、低圧または高圧水銀灯のような光源を用い、波長 254 nm、365 nm またはそれを中心としたブロードな波長域の紫外線を、該薄膜の電気絶縁性を付与したい特定の部位に必要量を照射させることによって行われる。酸化時の酸素量は 0 容量% を超え、50 容量% 以下の濃度であることが好ましく、温度は $-200 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、紫外線照射量は $0 \sim 20 \text{ J/cm}^2$ であることがそれぞれ好ましい。照射時間は紫外線強度に依存するので一概には言えないが、0.01 秒～1 時間程度が好ましい。

このような光酸化により、露光部位の固体状ポリシランの Si-Si 結合の一部または全部を Si-O-Si 結合に変換させる。この場合、Si-Si 結合の一部が Si-O-Si 結合に変化しただけでも、すなわち、露光部位を完全にポリシロキサン化しなくても、薄膜の電気伝導性を低下させて電気絶縁性にすることは可能であり、本発明による電子回路を形成することができる。

本発明の好ましい実施態様において、固体状ポリシラン薄膜の酸化程度を制御する光酸化反応としては、たとえば、次に示す 2 方法が挙げられる。これらの方法は単独でもしくは組み合わせて使用することができる。

第 1 の方法は、露光する紫外光の露光量を制御する方法であり、これにより酸化程度が制御される。この方法は、たとえば、空気中で、低圧または高圧水銀灯のような光源を用い、波長 254 nm、365 nm またはそれを中心とした波長域の紫外線を、該薄膜の体積抵抗率を変換したい部位に求める体積抵抗率となるように調節された量を照射することによって行なわれる。この際、部位により露光量を変えれば、それにしたがって体積抵抗率の異なる部位が形成される。

第 2 の方法は、露光する紫外光の露光波長を選択する方法で、この方法によっても酸化程度が制御される。この方法は、たとえば、空気中で、172、222 または 308 nm といった波長の紫外線を、該薄膜の体積抵抗率を変換したい部位に求める体積抵抗率となるように照射することによって行なわれる。この際、部位により露光波長を変えれば、それに伴い体積抵抗率の異なる部位が形成され

る。この場合も露光量の制御を行なうことでさらに精密に体積抵抗率が制御されるようになる。

上記の方法を採用することにより、体積抵抗率の値がそれぞれ異なる部分を3種類以上形成することが可能である。このような3種類以上の異なる体積抵抗率の値を有する部分を形成することにより、たとえば、抵抗を有する電子回路を得ることができる。さらに数種類の抵抗値を持つ抵抗を有する電子回路も、酸化程度を変えた部位を形成することで可能となる。体積抵抗率が異なる2種類の部分を形成しただけであると、抵抗値の小さい部分にだけ電流が流れ、抵抗値の大きい部分は、回路の中で抵抗として機能するのではなく、単なる不導体部分（絶縁性部分）として機能することが考えられる。そのため、体積抵抗率の値がそれぞれ異なる部分を3種類以上形成することにより、抵抗を有する電子回路の形成が可能となる。なお、体積抵抗率の値は相対的なものであり、この値が他の部位に比べて低いと導電性となり、高いと絶縁性となる。

ドーピングに用いる酸化性物質としては、五フッ化アンチモン、ヨウ素、塩化第二鉄などが例示されるが、電荷発生効率がよく、かつポリオルガノシランの低分子量化を引き起こしにくいという点で、ヨウ素および塩化第二鉄が好ましい。これらによるドーピングは、これらの酸化性物質の蒸気中または溶液中に、前述の特定の部位を酸化したポリオルガノシラン薄膜をばく露または浸漬することによって達成できる。ドーピング時の酸化性物質の量は任意であり、温度は -78°C ～ 200°C であることが好ましく、さらに好ましくは 0°C ～ 180°C 、ドーピング時間は10秒～36時間であることが好ましく、さらに好ましくは10秒～25時間である。ドーピングによりポリオルガノシランの酸化した部分は変化せず、マスクした部分は導電性となる。ヨウ素を酸化性物質として使用してドーピングした場合、明確ではないが、 $\text{Si}-\text{Si}$ 結合に対し、0.5～5.0個の I_2 が入ると言われている。

産業上の利用可能性

本発明によれば、基本的に、特定の構造を有するポリオルガノシランを用いて基板上に固体状ポリシラン薄膜を形成し、そしてその一部の部位を露光により、

酸化程度を制御して酸化した後に、さらに酸化性物質をドーピングするという3段階の工程によって、電子回路を形成することができる。このようにして得られる電子回路は、電子伝導回路として用いることができる。さらに、回路内に所望の抵抗値の抵抗を酸化程度を制御するだけで作り込むことが可能になる。すなわち、エレクトロニクス、マイクロエレクトロニクス用の導電回路などの受動的回路として用いることができるだけでなく、発光機能などを付与すれば、能動的電子回路としての使用も可能である。

本発明による電子回路の形成方法は、導電体の特定の部位を絶縁体に変換して、電子伝導特性の境界を形成することによってパターンを形成するものであり、材料に無駄を生じない。

そればかりでなく、電子回路の形成に至る加工ステップが、導体形成、レジスト塗布、露光、エッチング、残留レジストの剥離除去という従来の電子回路形成方法よりも少なく、加工によるパターン精度の低下や材料汚染のおそれが少ないことから、きわめて優れた電子回路形成方法である。

実施例

以下、合成例、実施例および比較例によって、本発明をさらに詳細に説明する。これらの例において、部は重量部を表し、物性値は25℃における値を示す。以下の実施例は単に例示であって、本発明はこれらの実施例によって制約を受けるものではない。

合成例1（網状骨格ポリオルガノシランの合成）

冷却管および攪拌機を備えたフラスコに、乾燥アルゴン気流下で1, 2-ジメチル-1, 1, 2, 2-テトラエトキシジシラン50部を仕込み、これにナトリウムエトキシド10mol %を加え、100℃で20時間加熱攪拌した。冷却後、吸引濾過により固形分を除き、濾液を1, 000部の無水メタノールにゆっくりと注ぎ、白色固体を再沈殿させた。吸引濾過により濾別して集めた固体を、無水エタノールで洗浄し、減圧下に乾燥させ、5部の網状構造ポリオルガノシランを得た。得られたポリオルガノシランの¹H NMRを測定した結果、メチル基とエトキシ基の存在が確認され、その比率は10 : 1であった。GPCによるポリ

スチレン換算重量平均分子量は3,300であった。

合成例2（網状骨格ポリオルガノシランの合成）

合成例1と同様な操作により、1,2-ジメチル-1,1,2,2-テトラエトキシジシラン50部とフェニルトリエトキシシラン45部から、メチル基、フェニル基、エトキシ基を3:1:2で含み、GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量が2,400である固体の網状構造ポリオルガノシラン18部を得た。

合成例3（チエニレン基含有網状骨格ポリオルガノシランの合成）

合成例1と同様な操作により、1,2-ジメチル-1,1,2,2-テトラエトキシジシラン50部と2,5-ビス（トリエトキシシリル）チオフェン20部から、メチル基、チエニレン基、エトキシ基を66:6:28割合で含み、GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量が16,900である固体の網状構造ポリオルガノシラン5部を得た。

合成例4（ビフェニレン基含有網状骨格ポリオルガノシランの合成）

合成例1と同様な操作により、ただしナトリウムエトキシドの代わりに10 mol %の4,4'-ジリチオビフェニルを用い、1,2-ジメチル-1,1,2,2-テトラエトキシジシラン50部を不均化重合させることで、メチル基、ビフェニレン基、エトキシ基を80:6:14の割合で含み、GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量が10,600である固体の網状構造ポリオルガノシラン6部を得た。

合成例5（網状骨格ポリオルガノシランの合成）

冷却管および攪拌機を備えたフラスコに、窒素気流下で乾燥トルエン400部と金属ナトリウム14部を入れ、還流状態となるまで加熱し、激しく攪拌して、ナトリウムディスパーションを調製した。ついで、該ディスパーション中に、フェニルトリクロロシラン21部とメチルシクロヘキシルジクロロシラン20部の混合物をゆっくりと滴下した。加熱還流のまま8時間反応を行なった。得られた反応混合物を100部のメタノールの中に加え、室温で1時間攪拌後、反応混合物を濾過し、濃縮した。これをトルエン20部に溶解し、メタノール1,000部に注ぎ込むことにより再沈殿させた。固形物を濾別し、別のメタノールで洗浄

し、乾燥させることによって、粉末状の網状骨格ポリオルガノシラン6部を得た。生成物の¹H NMRの結果から、フェニル基とシクロヘキシル基の比率は1:1であった。GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は2,000であった。

合成例6（網状骨格ポリオルガノシランの合成）

合成例5と同様な操作により、メチルシクロヘキシルジクロロシラン30部、フェニルトリクロロシラン11部および金属ナトリウム12部から、フェニル基とシクロヘキシル基の比率が0.9:3で、ポリスチレン換算重量平均分子量が1,200である固体の網状骨格ポリオルガノシランを得た。

合成例7（鎖状骨格ポリオルガノシランの合成）

合成例5と同様な操作により、メチルフェニルジクロロシラン38部と金属ナトリウム10部から、ポリスチレン換算重量平均分子量が7,900である固体のポリ（メチルフェニルシラン）を得た。

実施例1

合成例1で得たポリオルガノシラン5部をクロロホルム100部に溶解させ、これを石英ガラスにスピンコートした後、室温で溶媒を蒸散させ、その後減圧下で100℃に1時間保って、石英ガラスの表面に厚さ0.7μmのポリオルガノシラン膜を形成させた。このポリオルガノシラン膜をコートした石英ガラス板の一部の部位をアルミホイルで遮光し、空気中で80W高圧水銀灯を用いて9,600mJ（波長350nm換算）の紫外線を照射した。ついでこの石英ガラス板をヨウ素蒸気に24時間さらし、試験体を得た。このものの体積抵抗率を測定したところ、遮光部は $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ の体積抵抗率を示したのに対し、露光部は $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の体積抵抗率を示した。これによって、半導電回路が形成できることが明らかとなった。このように部分遮光して紫外線照射したポリオルガノシラン膜コート石英ガラス板の紫外スペクトルを測定したところ、遮光部では光照射前と比べてスペクトルの変化がなかったのに対し、露光部では250～400nmのポリオルガノシランによる吸収スペクトルは消失していた。

実施例2

実施例1と同様にして、合成例2で得たポリオルガノシランから、厚さ0.5

μm のポリオルガノシラン膜を形成させた。実施例 1 と同様に、一部を遮光して空気中で 9,600 mJ (波長 350 nm 換算) の紫外線を照射し、ついでヨウ素蒸気に 48 時間さらしたものの体積抵抗率を測定したところ、遮光部は $6 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ の体積抵抗率を示したのに対し、露光部は $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の体積抵抗率を示した。

実施例 3

実施例 1 と同様にして、合成例 3 で得たポリオルガノシランから、厚さ 0.6 μm のポリオルガノシラン膜を形成させた。実施例 1 と同様に、一部を遮光して空気中で 6,000 mJ (波長 350 nm 換算) の紫外線を照射し、ついでヨウ素蒸気に 24 時間さらしたものの体積抵抗率を測定したところ、遮光部は $2 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の体積抵抗率を示したのに対し、露光部は $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の体積抵抗率を示した。

実施例 4

実施例 1 と同様にして、合成例 4 で得たポリオルガノシランから、厚さ 0.3 μm のポリオルガノシラン膜を形成させた。実施例 1 と同様に、一部を遮光して空気中で 9,600 mJ (波長 350 nm 換算) の紫外線を照射し、ついでヨウ素蒸気に 24 時間さらしたものの体積抵抗率を測定したところ、遮光部は $3 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の体積抵抗率を示したのに対し、露光部は $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の体積抵抗率を示した。

実施例 5

実施例 1 と同様にして、合成例 5 で得たポリオルガノシランから、厚さ 0.9 μm のポリオルガノシラン膜を形成させた。実施例 1 と同様に、一部を遮光して空気中で 9,600 mJ (波長 350 nm 換算) の紫外線を照射し、ついでヨウ素蒸気に 24 時間さらしたものの体積抵抗率を測定したところ、遮光部は $8 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ の体積抵抗率を示したのに対し、露光部は $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の体積抵抗率を示した。

実施例 6

実施例 1 と同様にして、合成例 6 で得たポリオルガノシランから、厚さ 0.6 μm のポリオルガノシラン膜を形成させた。実施例 1 と同様に、一部を遮光して

空气中で9,600mJ(波長350nm換算)の紫外線を照射し、ついでヨウ素蒸気に24時間さらしたものの体積抵抗率を測定したところ、遮光部は $2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ の体積抵抗率を示したのに対し、露光部は $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の体積抵抗率を示した。

実施例7

実施例1と同様にして、合成例7で得たポリオルガノシランから、厚さ0.7 μm のポリオルガノシラン膜を形成させた。実施例1と同様に、一部を遮光して空气中で9,600mJ(波長350nm換算)の紫外線を照射し、ついでヨウ素蒸気に24時間さらしたものの体積抵抗率を測定したところ、遮光部は $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ の体積抵抗率を示したのに対し、露光部は $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の体積抵抗率を示した。

実施例8

合成例1で得たポリオルガノシラン5部をクロロホルム100部に溶解させ、これを石英ガラスにスピンコートした後、室温で溶媒を蒸散させ、その後減圧下で100℃に1時間保って、石英ガラスの表面に厚み0.7 μm のポリオルガノシラン膜を形成させた。このポリオルガノシラン膜をコートした石英ガラス板の一部の部位をアルミホイルで遮光し、空气中で80W高圧水銀灯を用いて一部には1,200mJ/cm²、またもう一部には9,600mJ/cm²(波長350nm換算)の紫外線を照射した。ついでこの石英ガラス板をヨウ素蒸気に1時間さらし、試験体を得た。このものの体積抵抗率を2探針法を用いて測定した。結果を表1にまとめて記載した。結果から明らかなように、露光量の制御により、体積抵抗率が異なる部位が形成されることが確認された。

表 1

露光量 (mJ/cm ²)	0	1,200	9,600
体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	4.5×10^6	9.2×10^8	$> 10^{12}$

実施例 9 および 10

実施例 1 と同様にして、合成例 3 および 5 で合成したポリオルガノシランから、それぞれ薄膜を得て、適当量を露光した後、ヨウ素ドーピングして体積抵抗率を測定した。結果を表 2 に示す。

表 2

実施例	膜厚 (μm)	露光量 (mJ/cm^2), 体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		
		0	3000	9600
9	0.6	6.5×10^8	5.7×10^7	$> 10^{12}$
10	0.7	6.0×10^6	3.7×10^9	$> 10^{12}$

実施例 11

実施例 1 と同様にして、合成例 1 で合成したポリオルガノシランから厚さ $0.7 \mu\text{m}$ のポリオルガノシラン膜を得た。このものに、アルミホイルを用いて部分的に遮光しながら、誘電体バリア放電エキシマランプ（ウシオ電機株式会社製）を用いて、172、222 または 308 nm の波長の光を露光した。露光はランプ表面から 1 mm 離れたところにポリオルガノシラン膜を置くようにして行ない、露光量はランプ放射強度と露光時間から $1000 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ となるように調節した。その後、ヨウ素ドーピングを 1 時間行ない、各部の体積抵抗率を測定した。結果を表 3 に示す。これにより、露光波長の選択で体積抵抗率を制御できることが明かとなった。

表 3

露光波長 (nm)	放射強度 (mW/cm^2)	露光時間 (秒)	体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
172	10	100	1.2×10^{10}
222	7	143	5.6×10^8
308	10	100	9.8×10^6

請求の範囲

1. 電子回路形成用基板の少なくとも一方の表面にポリオルガノシランを塗布し、乾燥させて固体状ポリシラン薄膜を形成し、該薄膜の回路形成用部分をマスキングして残りの部分を酸化することにより絶縁性部分を形成し、次いで、マスキング部分に酸化性物質をドーピングすることにより、導電性部分を形成することを特徴とする電子回路の形成方法。
2. 薄膜の一部の部位を酸化するために、酸素の存在下で該薄膜に紫外光を照射する請求の範囲第1項記載の電子回路の形成方法。
3. 酸化工程において、酸化程度を制御しながら部分酸化することにより、3種類以上の体積抵抗率が異なる部分に変換する請求の範囲第2項記載の電子回路の形成方法。
4. 酸化程度の制御が、紫外線の露光量を変えることにより体積抵抗率を制御するものである請求の範囲第3項記載の電子回路の形成方法。
5. 酸化程度の制御が、紫外線の露光波長を変えることにより体積抵抗率を制御するものである請求の範囲第3項記載の電子回路の形成方法。
6. 酸化性物質が、ヨウ素、塩化第二鉄または五フッ化アンチモンである請求の範囲第1項記載の電子回路の形成方法。
7. 固体状ポリシランが、網状骨格を有する請求の範囲第1項記載の電子回路の形成方法。
8. 固体状ポリシランのケイ素原子に結合した1価の有機基 (R^1) が、たがい
に同一または異なってもよい、置換または非置換の1価の炭化水素基または

複素環基であり、一部が置換または非置換のアルコキシ基であってもよい請求の範囲第1項記載の電子回路の形成方法。

9. R^1 が、たがいに同一または異なってもよい、炭素数1～6のアルキル基、シクロヘキシル基またはフェニル基であり、一部が炭素数1～4のアルコキシ基であってもよい請求の範囲第8項記載の電子回路の形成方法。

10. ケイ素原子に結合した全有機基 R^1 および R^2 の1～30%が複素環含有基である請求の範囲第8項記載の電子回路の形成方法。

11. 固体状ポリシランのケイ素原子に、2価の芳香族炭化水素または2価の複素環基 (R^2) が、 R^1 と R^2 の合計量の30%以下の量結合した請求の範囲第8項記載の電子回路の形成方法。

12. R^2 が、フェニレン、ビフェニレン、チエニレンまたはピロリレンである請求の範囲第11項記載の電子回路の形成方法。

13. 電子回路が電気伝導回路である請求の範囲第1項記載の電子回路の形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/00752

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ H05K3/02, H05K3/10, C08G77/60, H01L23/12

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)

Int. Cl⁶ H05K3/02-3/10, C08G77/60, H01L23/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1995
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1995
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1995

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-79695, B (American Telephone and Telegraph Co.), November 4, 1993 (04. 11. 93), Lines 16 to 35, column 4 & US, 4921321	1, 2
A	JP, 46-18057, B (Tirg Research Inc.), May 20, 1971 (20. 05. 71), Line 3, column 4 to line 13, column 6 & US, 3663224	4
A	JP, 7-48515, A (Toshiba Silicone Co., Ltd.), February 21, 1995 (21. 02. 95) (Family: none)	9

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

☐ See patent family annex.

* 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 document 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

June 23, 1995 (23. 06. 95)

Date of mailing of the international search report

July 25, 1995 (25. 07. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H05K3/02, H05K3/10, C08G77/60,
H01L23/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H05K3/02-3/10, C08G77/60,
H01L23/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1995年
日本国公開実用新案公報 1971-1995年
日本国登録実用新案公報 1994-1995年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ *	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 5-79695, B (アメリカン テレフオン アンド テレグラム カムパニー), 4. 11月. 1993 (04. 11. 93), 第4欄, 第16-35行 & US, 4921321	1, 2
A	JP, 46-18057, B (テীগ・リサーチ・インコーポレー テッド), 20. 5月. 1971 (20. 05. 71), 第4欄第3行-第6欄第13行 & US, 3663224	4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 06. 95

国際調査報告の発送日

25.07.95

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

沼澤幸雄

4E 9443

電話番号 03-3581-1101 内線 3427

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 7-48515, A (東芝シリコン株式会社), 21. 2月. 1995 (21. 02. 95) (ファミリーなし)	9