

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6007662号  
(P6007662)

(45) 発行日 平成28年10月12日 (2016. 10. 12)

(24) 登録日 平成28年9月23日 (2016. 9. 23)

(51) Int. Cl.	F I	
<b>C 2 3 C</b> 16/42 (2006. 01)	C 2 3 C	16/42
<b>C 0 7 F</b> 7/18 (2006. 01)	C 0 7 F	7/18 X
<b>C 0 7 F</b> 7/08 (2006. 01)	C 0 7 F	7/08 B
<b>H O 1 L</b> 21/312 (2006. 01)	C 0 7 F	7/08 S
<b>H O 1 L</b> 21/316 (2006. 01)	H O 1 L	21/312 C
請求項の数 6 (全 29 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2012-176433 (P2012-176433)  
 (22) 出願日 平成24年8月8日 (2012. 8. 8)  
 (65) 公開番号 特開2013-67607 (P2013-67607A)  
 (43) 公開日 平成25年4月18日 (2013. 4. 18)  
 審査請求日 平成27年7月21日 (2015. 7. 21)  
 (31) 優先権主張番号 特願2011-192741 (P2011-192741)  
 (32) 優先日 平成23年9月5日 (2011. 9. 5)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000003300  
 東ソー株式会社  
 山口県周南市開成町4560番地  
 (72) 発明者 原 大治  
 神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東ソ  
 ー株式会社 東京研究センター内  
 (72) 発明者 清水 真郷  
 神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東ソ  
 ー株式会社 東京研究センター内

審査官 田中 則充

最終頁に続く

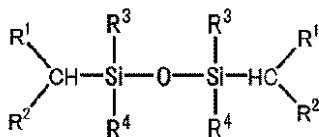
(54) 【発明の名称】 成膜材料、それを用いた封止膜、及びその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも一つのケイ素原子に直結した二級炭素水素基を有し、ケイ素原子1に対し、酸素原子が0.5以下の原子比を有する下記一般式(1)、(2)又は(3)で示される有機ケイ素化合物を含有することを特徴とする化学気相成長法用のガスバリア層用成膜材料。

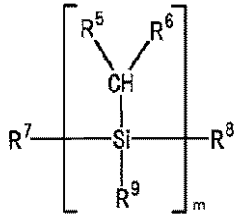
【化1】



(1)

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は炭素数1~20の炭化水素基を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は互いに結合し環状構造を形成してもよい。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はメチル基または水素原子を表し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>の少なくとも一つはメチル基と水素原子である。)

## 【化2】

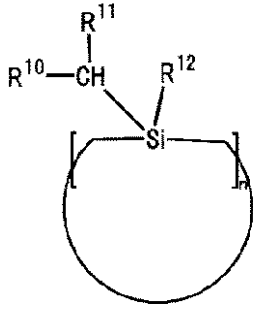


(2)

(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ は炭素数1～20の炭化水素基を表す。 $R^5$ 、 $R^6$ は互いに結合し環状構造を形成してもよい。 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ は炭素数1乃至4の炭化水素基または水素原子を表し、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ の少なくとも一つは、炭素数1乃至4の炭化水素基と水素原子である。 $m$ は1～20の整数を表す。)

10

## 【化3】



(3)

(式中、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ は炭素数1～20の炭化水素基を表す。 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ は互いに結合し環状構造を形成してもよい。 $R^{12}$ は炭素数1～20の炭化水素基または水素原子を表す。 $n$ は4～40の整数を表す。)

20

## 【請求項2】

$R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ における炭素数1乃至4の炭化水素基が、メチル基である請求項1に記載のガスバリア層用成膜材料

## 【請求項3】

一般式(1)、一般式(2)又は一般式(3)の $R^1$ と $R^2$ 、 $R^5$ と $R^6$ 、又は $R^{10}$ と $R^{11}$ が、共にメチルであるか、又はそれぞれメチルとエチルである請求項1又は2に記載のガスバリア層用成膜材料。

30

## 【請求項4】

有機ケイ素化合物が、1,3-ジイソプロピル-1,3-ジメチルジシロキサン、1,3-ジsec-ブチル-1,3-ジメチルジシロキサン、イソプロピルメチルシラン、イソプロピルジメチルシラン、ジイソプロピルメチルシラン、sec-ブチルメチルシラン、sec-ブチルジメチルシラン、ジsec-ブチルメチルシラン、1,2,3,4-テトライソプロピルシクロテトラシラン、1,2,3,4,5-ペンタイソプロピルシクロペンタシラン、1,2,3,4,5,6-ヘキサイソプロピルシクロヘキサシラン、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタイソプロピルシクロテトラシラン、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-デカイソプロピルシクロペンタシラン、又は1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-ウンデカイソプロピルシクロヘキサシランである請求項1乃至3のいずれかに記載のガスバリア層用成膜材料。

40

## 【請求項5】

化学気相成長法が、プラズマ励起化学気相成長法である、請求項1乃至4のいずれかに記載のガスバリア層用成膜材料。

## 【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載のガスバリア層用成膜材料を用いて化学気相成長法により成膜するガスバリア層の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

50

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、成膜材料、それを用いた封止膜及びその用途に関するものである。殊に特定の構造を有する炭化水素基置換ケイ素化合物を原料として、化学気相成長法（CVD：Chemical Vapor Deposition）により成膜して得られた炭素含有酸化ケイ素膜からなる封止膜に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイに代表されるフラットパネルディスプレイ（以下、FPD）では、その表示パネルの基材としてガラス基板が用いられるが、薄膜化、軽量化、耐衝撃性向上、フレキシブル化、更には、ロールツーロールプロセスへの適応の観点から、透明プラスチック基板への代替要求が高まっている。また、プラスチック基板に有機半導体を用いて有機トランジスタを形成したり、LSI、Si薄膜太陽電池、有機色素増感太陽電池、有機半導体太陽電池を形成する試みがなされている。

10

## 【0003】

通常市販されているプラスチック基板に上記素子を形成した場合、液晶素子、有機EL素子、TFT素子、半導体素子、太陽電池等、形成された素子、デバイスが水、酸素に弱い為、ディスプレイの表示にダークスポットやドット抜けが発生したり、半導体素子、太陽電池が機能しなくなり、実用に耐えない。従って、プラスチック基板に水蒸気、酸素ガスに対するガスバリア性能を付与したガスバリアプラスチック基板が必要となる。一方、ガスバリア性能を付与した透明プラスチックフィルムは、食料品、医薬品、電子材料、電子部品の包装材料用途として、今後、不透明なアルミ箔ラミネートフィルムに変わって益々使用が拡大する方向にある。

20

## 【0004】

透明プラスチック基板や透明プラスチックフィルムに透明ガスバリア性能を付与する方法としては、物理的成膜法とCVD法がある。特許文献1では、ヘキサメチルジシロキサン、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンと酸素とヘリウム、アルゴン等の不活性ガスとの混合ガスとを原料としてプラズマ励起化学気相成長法（PECVD：Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition）によりガスバリア層を形成したバリア袋用フィルムを提案しているが、そのガスバリア性能が $H_2O = 0.2 \sim 0.6 g/m^2 \cdot day$ 、 $O_2 = 0.4 \sim 0.5 cc/m^2 \cdot day$ と低い。

30

## 【0005】

また、本発明者らは、特許文献2、特許文献3において、二級又は三級炭化水素基がケイ素原子に直結した構造を有するシラン及びシロキサン化合物を用い、PECVDにより低誘電率絶縁膜を形成する方法を提案している。しかしながら、これらの方法は、低密度な薄膜を形成する方法であり、形成された薄膜は、封止材、殊にガスバリア材に適する高密度薄膜ではなかった。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

40

## 【0006】

【特許文献1】特許第4139446号公報

【特許文献2】特開2004-6607号公報

【特許文献3】特開2005-51192号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、特定の構造を有する炭化水素基置換ケイ素化合物を原料として、CVDにより得られる炭素含有酸化ケイ素膜から成る封止膜及びその膜を含んでなるガスバリア部材、FPDデバイス及び半導体デバイ

50

スを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、特定の構造を有する炭化水素基置換基を有し、特定のケイ素、酸素比を有するケイ素化合物がCVD用成膜材料として好適であり、更にこの特定の構造及び組成比を有するケイ素化合物を原料としてCVDにより得られた膜が封止膜として有用であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち本発明は、少なくとも一つのケイ素原子に直結した二級炭素水素基を有し、ケイ素原子1に対し、酸素原子が0.5以下の原子比を有する有機ケイ素化合物を含有するCVD用成膜材料である。また本発明は、このような成膜材料を用い、CVDにより成膜した封止膜である。また本発明は、上述の封止膜をさらに熱処理、紫外線照射処理または電子線処理して得られることを特徴とする封止膜である。さらに本発明は、これらの封止膜をガスバリア層として用いることを特徴とするガスバリア部材である。また本発明はこれらの封止膜を含んでなることを特徴とするフラットパネルディスプレイデバイスまたは半導体デバイスである。以下、本発明の詳細について説明する。

10

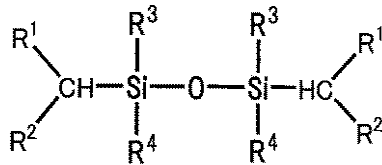
【0010】

本発明において、少なくとも一つのケイ素原子に直結した二級炭素水素基を有し、ケイ素原子1に対し、酸素原子が0.5以下の原子比を有する有機ケイ素化合物は特に限定されるものではないが、下記一般式(1)

20

【0011】

【化1】



(1)

【0012】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は炭素数1~20の炭化水素基を表す。 $R^1$ 、 $R^2$ は互いに結合し環状構造を形成してもよい。 $R^3$ 、 $R^4$ は炭素数1~20の炭化水素基または水素原子を表す。)

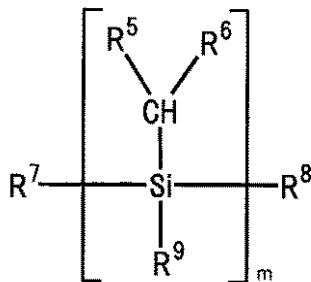
30

で示されるジシロキサン化合物、

下記一般式(2)

【0013】

【化2】



(2)

40

【0014】

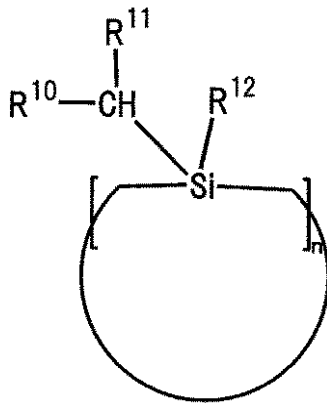
(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ は炭素数1~20の炭化水素基を表す。 $R^5$ 、 $R^6$ は互いに結合し環状構造を形成してもよい。 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ は炭素数1~20の炭化水素基または水素原子を表す。 $m$ は1~20の整数を表す。)

50

で示されるシラン化合物、  
下記一般式(3)

【0015】

【化3】



(3)

10

【0016】

(式中、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ は炭素数1~20の炭化水素基を表す。 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ は互いに結合し環状構造を形成してもよい。 $R^{12}$ は炭素数1~20の炭化水素基または水素原子を表す。 $n$ は4~40の整数を表す。)

20

で示される環状シラン化合物であることが好ましい。

【0017】

上記一般式(1)の $R^1$ 、 $R^2$ 、一般式(2)の $R^5$ 、 $R^6$ 、一般式(3)の $R^{10}$ 、 $R^{11}$ は炭素数1~20の飽和または不飽和炭化水素基であり、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれの構造を有してもよい。また、それらが互いに結合し、環状構造を形成したのも本発明の範囲に含まれる。炭素数が20を超える場合は、対応する有機ハライド等原料の調達が困難となったり、調達できたとしても純度が低い場合がある。CVD装置での安定的使用考慮した場合、有機ケイ素化合物の蒸気圧が低くなりすぎないとの点で、炭素数1~10の炭化水素基が特に好ましい。

【0018】

上記一般式(1)の $R^1$ 、 $R^2$ 、一般式(2)の $R^5$ 、 $R^6$ 、一般式(3)の $R^{10}$ 、 $R^{11}$ の炭化水素基の例としては特に限定されるものではないが、炭素数1~20、好ましくは炭素数1~10のアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、ビニル基を初めとしたアルケニル基を挙げることができる。 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^5$ と $R^6$ 、 $R^{10}$ と $R^{11}$ は同一であっても異なっても良い。

30

【0019】

$R^1$ と $R^2$ 、 $R^5$ と $R^6$ 、 $R^{10}$ と $R^{11}$ が互いに結合していない場合の例としては、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^5$ と $R^6$ 、 $R^{10}$ と $R^{11}$ がメチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、 $i$ -ブチル、 $sec$ -ブチル、 $tert$ -ブチル、 $n$ -ペンチル、 $tert$ -アミル、 $n$ -ヘキシル、シクロヘキシル、フェニル、ベンジル、トルイル等を挙げることができる。

40

【0020】

$R^1$ と $R^2$ 、 $R^5$ と $R^6$ 、 $R^{10}$ と $R^{11}$ が互いに結合し、二級炭化水素基を介してSiに結合している基の例としては、二級炭化水素基がシクロブチル、シクロブテニル、シクロペンチル、シクロペンタジエニル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、シクロオクタテニル、シクロオクタジエニルが代表例として挙げられる。

【0021】

なかんずく、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^5$ と $R^6$ 、 $R^{10}$ と $R^{11}$ の組み合わせとして $R^1$ と $R^2$ 、 $R^5$ と $R^6$ 、 $R^{10}$ と $R^{11}$ が共にメチルであるイソプロピル、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^5$ と $R^6$ 、 $R^{10}$ と $R^{11}$ が、それぞれメチルとエチルである $sec$ -ブチル、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^5$

50

と $R^6$ 、 $R^{10}$ と $R^{11}$ が互いに結合したシクロペンチル、シクロペンタジエニル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル基が経済的に好ましく、ガスバリア性が著しく向上する場合がある。

## 【0022】

上記一般式(1)の $R^3$ と $R^4$ 、一般式(2)の $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、一般式(3)の $R^{12}$ は炭素数1~20の炭化水素基又は水素原子を表わし、炭化水素基としては、飽和または不飽和炭化水素基であり、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれの構造を有してよい。炭素数が20を超えた場合、生成した有機ケイ素化合物の蒸気圧が低くなり、CVD装置での使用が困難となる場合があり、好ましくない場合がある。

## 【0023】

上記一般式(1)の $R^3$ と $R^4$ 、一般式(2)の $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、一般式(3)の $R^{12}$ の炭化水素基としては、上記の一般式(1)の $R^1$ 、 $R^2$ 、一般式(2)の $R^5$ 、 $R^6$ 、一般式(3)の $R^{10}$ 、 $R^{11}$ の炭化水素基の例と同様のものを使用できる。

## 【0024】

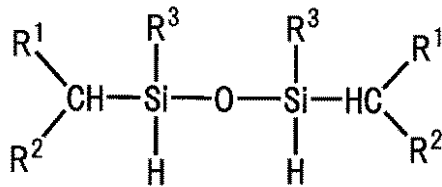
殊に上記一般式(1)の $R^3$ と $R^4$ 、一般式(2)の $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、一般式(3)の $R^{12}$ が水素原子、又は炭素数1乃至4の炭化水素基であるメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*sec*-ブチル、もしくは*tert*-ブチルがである場合、高蒸気圧で、原料調達上好ましい。殊に水素原子や二級または三級炭素置換基であるイソプロピル、*sec*-ブチル、または*tert*-ブチルである場合、ガスバリア性が著しく向上する場合がある。

## 【0025】

なかんずく、一般式(1)で示されるジシロキサン化合物の中でも下記一般式(4)

## 【0026】

## 【化4】



(4)

## 【0027】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は炭素数1~20の炭化水素基を表す。 $R^1$ 、 $R^2$ は互いに結合し環状構造を形成してもよい。 $R^3$ は炭素数1~20の炭化水素基または水素原子を表す。)のケイ素原子に直結した水素原子を有するジシロキサン化合物が特に好ましく、ガスバリア性が極めて高い封止膜を高成膜速度に形成することができる場合がある。

## 【0028】

上記一般式(1)又は(4)で表される二級炭化水素基がケイ素原子に直結した構造を有するジシロキサン化合物の具体例としては、

1,3-ジイソプロピルジシロキサン、

1,3-ジイソプロピル-1,3-ジメチルジシロキサン、1,3-ジイソプロピル-1,3-ジエチルジシロキサン、1,3-ジイソプロピル-1,3-ジビニルジシロキサン、1,3-ジイソプロピル-1,3-ジ*n*-プロピルジシロキサン、1,1,3,3-テトライソプロピルジシロキサン、1,3-ジイソプロピル-1,3-ジ*n*-ブチルジシロキサン、1,3-ジイソプロピル-1,3-ジイソブチルジシロキサン、1,3-ジイソプロピル-1,3-ジ*sec*-ブチルジシロキサン、1,3-ジイソプロピル-1,3-ジフェニルジシロキサン、

1,3-ジイソプロピル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ジイソプロピル-1,1,3,3-テトラエチルジシロキサン、1,3-ジイソプロピル-1,1,3,3-テトラビニルジシロキサン、1,3-ジイソプロピル-1,1,3,3-

10

20

30

40

50





- テトラ $n$ -ブチルジシロキサン、1,3-ジシクロヘキシル-1,1,3,3-テトラ  
イソブチルジシロキサン、1,3-ジシクロヘキシル-1,1,3,3-テトラ $s e c$ -  
-ブチルジシロキサン、1,3-ジシクロヘキシル-1,1,3,3-テトラフェニルジ  
シロキサン、

1,1,3,3-テトラシクロヘキシル-1,3-ジメチルジシロキサン、1,1,3,  
3-テトラシクロヘキシル-1,3-ジエチルジシロキサン、1,1,3,3-テトラ  
シクロヘキシル-1,3-ジビニルジシロキサン、1,1,3,3-テトラシクロヘキシ  
ル-1,3-ジ $n$ -プロピルジシロキサン、1,1,3,3-テトラシクロヘキシル-1,  
3-ジ $n$ -プロピルジシロキサン、1,1,3,3-テトラシクロヘキシル-1,3-  
ジ $n$ -ブチルジシロキサン、1,1,3,3-テトラシクロヘキシル-1,3-ジイソ  
ブチルジシロキサン、1,1,3,3-テトラシクロヘキシル-1,3-ジ $s e c$ -ブチル  
ジシロキサン、1,1,1,3,3,3-ヘキサシクロヘキシルジシロキサン、  
等が例示できる。

【0029】

殊に1,3-ジイソプロピルジシロキサン、1,3-ジイソプロピル-1,3-ジメチ  
ルジシロキサン、1,3-ジイソプロピル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン  
、1,3-ジ $s e c$ -ブチルジシロキサン、1,3-ジ $s e c$ -ブチル-1,3-ジメチ  
ルジシロキサン、1,3-ジ $s e c$ -ブチル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサ  
ン等が好ましい。

【0030】

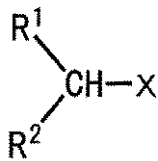
上記一般式(1)又は(4)の二級炭化水素基がケイ素原子に直結した構造を有するジ  
シロキサン化合物の製造法は、特に限定されるものではないが、加水分解可能な有機シラ  
ン化合物から製造することができる。

【0031】

例えば、下記一般式(5)

【0032】

【化5】



(5)

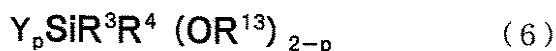
【0033】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、上記一般式(1)又は(4)に記載したものと同一。Xは、水素  
原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を表わす。)

で示される有機化合物と、有機リチウム又は金属リチウム粒子とを反応させて製造した、  
二級炭化水素基及び/又はアルケニル基とリチウム原子とが直結した化合物を製造し、こ  
の化合物と下記一般式(6)

【0034】

【化6】



【0035】

(式中、Yは、弗素原子、塩素原子、臭素原子または沃素原子を表し、 $R^3$ 、 $R^4$ は、上  
記一般式(1)又は(4)に記載したものと同一。 $R^{13}$ は、炭素数1~20の炭化水素  
基または水素原子を表す。pは、0乃至2の整数を表す。)

で示されるハロゲン化アルコキシシラン類とを反応させることにより、下記一般式(7)

10

20

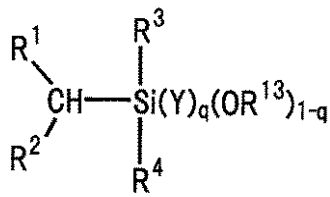
30

40

50

【 0 0 3 6 】

【 化 7 】



(7)

【 0 0 3 7 】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は、上記一般式(1)と(4)に記載したものと同一。 $Y$ 及び $R^{13}$ は、上記一般式(6)に記載したものと同一。 $q$ は、0乃至1の整数を表す。)

で表される加水分解可能な有機シラン化合物を製造する。

【 0 0 3 8 】

上記の加水分解可能な有機シラン化合物の製造方法において、有機リチウムまたは金属リチウム粒子の代わりに、金属マグネシウムを用いても、上記一般式(7)で表される加水分解可能な有機シラン化合物を製造することができる。

【 0 0 3 9 】

一般式(5)で表される有機化合物のうち、 $X$ が塩素原子、臭素原子または沃素原子の例としては、イソプロピルクロリド、イソプロピルブロミド、イソプロピルアイオダイド、*sec*-ブチルクロリド、*sec*-ブチルブロミド、*sec*-ブチルアイオダイド、シクロペンチルクロリド、シクロペンチルブロミド、シクロペンチルアイオダイド、シクロヘキシルクロリド、シクロヘキシルブロミド、シクロヘキシルアイオダイドを挙げることができる。

【 0 0 4 0 】

また、一般式(5)で表される有機化合物のうち、 $X$ が水素原子の例としては、シクロペンタジエン、ペンタメチルシクロペンタジエン、1,2,3,4-テトラメチル-1,3-シクロペンタジエン等が挙げられ、これらの化合物に対して、*n*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム等の有機リチウムを反応させることにより、二級炭化水素基及び/又は、アルケニル基とリチウム原子とが直結した化合物を製造することができる。

【 0 0 4 1 】

一般式(6)で表されるハロゲン化アルコキシシラン類の例としては、例えば、ジクロロシラン、ジブロモシラン、ジヨードシラン、ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、

メチルジクロロシラン、メチルジブロモシラン、メチルジヨードシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、

エチルジクロロシラン、エチルジブロモシラン、エチルジヨードシラン、エチルジメトキシシラン、エチルジエトキシシラン、

*n*-プロピルジクロロシラン、*n*-プロピルジブロモシラン、*n*-プロピルジヨードシラン、*n*-プロピルジメトキシシラン、*n*-プロピルジエトキシシラン、イソプロピルジクロロシラン、イソプロピルジブロモシラン、イソプロピルジヨードシラン、イソプロピルジメトキシシラン、イソプロピルジエトキシシラン、

*n*-ブチルジクロロシラン、*n*-ブチルジブロモシラン、*n*-ブチルジヨードシラン、*n*-ブチルジメトキシシラン、*n*-ブチルジエトキシシラン、イソブチルジクロロシラン、イソブチルジブロモシラン、イソブチルジヨードシラン、イソブチルジメトキシシラン、イソブチルジエトキシシラン、*sec*-ブチルジクロロシラン、*sec*-ブチルジブロモシラン、*sec*-ブチルジヨードシラン、*sec*-ブチルジメトキシシラン、*sec*-ブチルジエトキシシラン、*tert*-ブチルジクロロシラン、*tert*-ブチルジブロモシラン、*tert*-ブチルジヨードシラン、*tert*-ブチルジメトキシシラン

10

20

30

40

50

、 *tert.* - ブチルジエトキシシラン等が挙げられる。

【0042】

また、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジブロモシラン、ジメチルジヨードシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、

ジエチルジクロロシラン、ジエチルジブロモシラン、ジエチルジヨードシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、

ジ*n* - プロピルジクロロシラン、ジ*n* - プロピルジブロモシラン、ジ*n* - プロピルジヨードシラン、ジ*n* - プロピルジメトキシシラン、ジ*n* - プロピルジエトキシシラン、ジイソプロピルジクロロシラン、ジイソプロピルジブロモシラン、ジイソプロピルジヨードシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラン、

ジ*n* - ブチルジクロロシラン、ジ*n* - ブチルジブロモシラン、ジ*n* - ブチルジヨードシラン、ジ*n* - ブチルジメトキシシラン、ジ*n* - ブチルジエトキシシラン、ジイソブチルジクロロシラン、ジイソブチルジブロモシラン、ジイソブチルジヨードシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、ジイソブチルジエトキシシラン、ジ*sec* - ブチルジクロロシラン、ジ*sec* - ブチルジブロモシラン、ジ*sec* - ブチルジヨードシラン、ジ*sec* - ブチルジメトキシシラン、ジ*sec* - ブチルジエトキシシラン、ジ*tert.* - ブチルジクロロシラン、ジ*tert.* - ブチルジブロモシラン、ジ*tert.* - ブチルジヨードシラン、ジ*tert.* - ブチルジメトキシシラン、ジ*tert.* - ブチルジエトキシシラン、

ジビニルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジフェニルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0043】

本製造法を採用することにより、副生成物の生成を抑制し、高収率に高純度の一般式(7)で示される加水分解可能な有機シラン化合物が得られる。

【0044】

二級炭化水素基とリチウム原子とが直結した化合物の製造条件は、特に限定されるものではないが、以下にその一例を示す。

【0045】

使用する金属リチウムとしては、リチウムワイヤー、リチウムリボン、リチウムショット等を用いることができるが、反応の効率面から、500 μm以下の粒径を有するリチウム微粒子を用いることが好ましい。

【0046】

また金属マグネシウムを使用する場合は、マグネシウムリボン、マグネシウム粒子、マグネシウムパウダー等を用いることができる。

【0047】

使用する有機リチウムは、*n* - ブチルリチウムの*n* - ヘキサン溶液、*tert.* - ブチルリチウムの*n* - ペンタン溶液等を用いることができる。

【0048】

上記の反応に用いる溶媒としては、当該技術分野で使用されるものであれば特に限定されるものでなく、例えば、*n* - ペンタン、*i* - ペンタン、*n* - ヘキサン、シクロヘキサン、*n* - ヘプタン、*n* - デカン等の飽和炭化水素類、トルエン、キシレン、デセン - 1等の不飽和炭化水素類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、*tert.* - ブチルメチルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル等のエーテル類を使用することができる。また、これらの混合溶媒も使用することができる。

【0049】

上記の反応における反応温度については、生成する二級炭素原子とリチウム原子とが結合した化合物、または二級炭化水素基とマグネシウム原子とが直結した化合物が分解しない様な温度範囲で行うことが好ましい。通常、工業的に使用されている温度である - 100 ~ 200 の範囲、好ましくは、 - 85 ~ 150 の範囲で行うことが好ましい。反応の圧力条件は、加圧下、常圧下、減圧下いずれであっても可能である。

【0050】

10

20

30

40

50

合成した二級炭化水素基とリチウム原子とが直結した化合物または二級炭化水素基とマグネシウム原子とが直結した化合物については、製造の後、そのまま用いることができ、また、未反応の有機ハライド、金属リチウム、金属マグネシウム、反応副生成物であるリチウムハライド、マグネシウムハライドを除去した後、使用することもできる。

【0051】

このようにして得られた、二級炭化水素基とリチウム原子とが直結した化合物又は二級炭化水素基とマグネシウム原子とが直結した化合物と、上記一般式(7)のハロゲン化アルコキシシラン類との反応条件は、特に限定されるものではないが、以下にその一例を示す。

【0052】

使用できる反応溶媒は、上記の二級炭素原子とリチウム原子(またはマグネシウム原子)とが直結した化合物の反応の際に用いることができる溶媒と同様のものを使用できる。その反応温度については、二級炭化水素基とリチウム原子とが直結した化合物または二級炭化水素基とマグネシウム原子とが直結した化合物が分解しない様な温度範囲で行うことが好ましい。通常、工業的に使用されている温度である - 100 ~ 200 の範囲、好ましくは、- 85 ~ 150 の範囲で行うことが好ましい。反応の圧力条件は、加圧下、常圧下、減圧下いずれであっても可能である。

【0053】

上記一般式(1)又は(4)のジシロキサン化合物の製造法は、特に限定されるものではないが、上記一般式(7)の加水分解可能な有機シラン化合物を酸もしくは、塩基共存下、水と反応させることにより製造することができる。

【0054】

反応の際、共存させる酸としては、塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸、及びトルエンスルホン酸等の有機酸を用いることができる。

【0055】

上記一般式(1)又は(4)のジシロキサン化合物の製造の際、使用できる反応溶媒は、当該技術分野で使用されるものであれば特に限定されるものでなく、例えば、n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、n-デカン等の飽和炭化水素類、トルエン、キシレン、デセン-1等の不飽和炭化水素類、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、tert.-ブチルメチルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、tert.-ブタノール、2-エチルヘキサノール等のアルコールを使用することができる。また、これらの混合溶媒も使用することができる。また、溶媒を用いず、上記一般式(7)の加水分解可能な有機シラン化合物自身のみで製造することも可能である。

【0056】

上記一般式(1)又は(4)のジシロキサン化合物の製造の際の反応温度については、通常、工業的に使用されている温度である - 100 ~ 200 の範囲、好ましくは、- 85 ~ 150 の範囲で行うことが好ましい。反応の圧力条件は、加圧下、常圧下、減圧下いずれであっても可能である。

【0057】

合成した上記一般式(1)又は(4)のジシロキサン化合物の精製法については、成膜材料として使用するに有用な水分含有量とし、かつケイ素、炭素、酸素、水素以外の製造原料由来の不純物元素量を低減する為に、副生するリチウム塩、マグネシウム塩をガラスフィルター、焼結多孔体等を用いた濾過、常圧もしくは減圧蒸留又はシリカ、アルミナ、高分子ゲルを用いたカラム分離等の精製手段により除去すればよい。この際、必要に応じてこれらの手段を組合わせて使用してもよい。

【0058】

また、シラノール構造を含む副生成物が含まれる場合、シラノールの水酸基を水素化ナトリウムまたは水素化カリウム等で、ナトリウム塩またはカリウム塩として沈殿させた後

10

20

30

40

50

、主生成物である炭化水素基置換アルコキシシランを蒸留により分離生成することができる。

【0059】

製造に際しては、当該有機金属化合物合成分野での方法に従う。すなわち、脱水及び脱酸素された窒素又はアルゴン雰囲気下で行い、使用する溶媒及び精製用のカラム充填剤等は、予め脱水操作を施しておくことが好ましい。また、金属残渣及びパーティクル等の不純物も除去しておくことが好ましい。

【0060】

上記一般式(2)で表されるシラン化合物の具体例としては、

イソプロピルシラン、イソプロピルメチルシラン、イソプロピルエチルシラン、イソプロピル*n*-プロピルシラン、イソプロピル*n*-ブチルシラン、イソプロピルイソブチルシラン、イソプロピル*sec*-ブチルシラン、イソプロピル*sec*-ブチルシラン、イソプロピル*n*-ヘキシルシラン、イソプロピルシクロヘキシルシラン、イソプロピルシクロペンチルシラン、イソプロピルシクロペンタジエニルシラン、イソプロピルフェニルシラン

10

、  
イソプロピルジメチルシラン、イソプロピルジエチルシラン、イソプロピルジエチルシラン、イソプロピルジ*n*-プロピルシラン、イソプロピルジ*n*-ブチルシラン、イソプロピルジイソブチルシラン、イソプロピルジ*sec*-ブチルシラン、イソプロピルジ*n*-ヘキシルシラン、イソプロピルジシクロヘキシルシラン、イソプロピルジシクロペンチルシラン、イソプロピルジシクロペンタジエニルシラン、イソプロピルジフェニルシラン、

20

ジイソプロピルシラン、ジイソプロピルメチルシラン、ジイソプロピルエチルシラン、ジイソプロピル*n*-プロピルシラン、ジイソプロピル*n*-ブチルシラン、ジイソプロピル*sec*-ブチルシラン、ジイソプロピル*sec*-ブチルシラン、ジイソプロピル*n*-ヘキシルシラン、ジイソプロピルシクロヘキシルシラン、ジイソプロピルシクロペンチルシラン、ジイソプロピルシクロペンタジエニルシラン、ジイソプロピルフェニルシラン、

トリイソプロピルシラン、トリイソプロピルメチルシラン、トリイソプロピルエチルシラン、トリイソプロピル*n*-プロピルシラン、トリイソプロピル*n*-ブチルシラン、トリイソプロピルイソブチルシラン、トリイソプロピル*sec*-ブチルシラン、トリイソプロピル*n*-ヘキシルシラン、トリイソプロピルシクロヘキシルシラン、トリイソプロピルシクロペンチルシラン、トリイソプロピルシクロペンタジエニルシラン、トリイソプロピルフェニルシラン、テトライソプロピルシラン

30

*sec*-ブチルシラン、*sec*-ブチルメチルシラン、*sec*-ブチルエチルシラン、*sec*-ブチル*n*-プロピルシラン、*sec*-ブチル*n*-ブチルシラン、*sec*-ブチルイソブチルシラン、*sec*-ブチル*sec*-ブチルシラン、*sec*-ブチル*sec*-ブチルシラン、*sec*-ブチル*n*-ヘキシルシラン、*sec*-ブチルシクロヘキシルシラン、*sec*-ブチルシクロペンチルシラン、*sec*-ブチルシクロペンタジエニルシラン、*sec*-ブチルフェニルシラン、

*sec*-ブチルジメチルシラン、*sec*-ブチルジエチルシラン、*sec*-ブチルジエチルシラン、*sec*-ブチルジ*n*-プロピルシラン、*sec*-ブチルジ*n*-ブチルシラン、*sec*-ブチルジイソブチルシラン、*sec*-ブチルジ*sec*-ブチルシラン、*sec*-ブチルジ*n*-ヘキシルシラン、*sec*-ブチルジシクロヘキシルシラン、*sec*-ブチルジシクロペンチルシラン、*sec*-ブチルジシクロペンタジエニルシラン、*sec*-ブチルジフェニルシラン、

40

ジ*sec*-ブチルシラン、ジ*sec*-ブチルメチルシラン、ジ*sec*-ブチルエチルシラン、ジ*sec*-ブチル*n*-プロピルシラン、ジ*sec*-ブチル*n*-ブチルシラン、ジ*sec*-ブチルジイソブチルシラン、ジ*sec*-ブチル*sec*-ブチルシラン、ジ*sec*-ブチル*n*-ヘキシルシラン、ジ*sec*-ブチルシクロヘキシルシラン、ジ*sec*-ブチルシクロペンチルシラン、ジ*sec*-ブチルシクロペンタジエニルシラン、ジ*sec*-ブチルフェニルシラン、

トリ*sec*-ブチルシラン、トリ*sec*-ブチルメチルシラン、トリ*sec*-ブ

50



シクロペンタジエニル *sec* - ブチルシラン、トリシクロペンタジエニル *n* - ヘキシルシラン、トリシクロペンタジエニルシクロヘキシルシラン、トリシクロペンタジエニルシクロペンチルシラン、トリシクロペンタジエニルフェニルシラン、

テトラシクロペンタジエニルシラン

シクロヘキシルシラン、シクロヘキシルメチルシラン、シクロヘキシルエチルシラン、シクロヘキシル *n* - プロピルシラン、シクロヘキシル *n* - ブチルシラン、シクロヘキシルイソブチルシラン、シクロヘキシル *sec* - ブチルシラン、シクロヘキシル *sec* - ブチルシラン、シクロヘキシル *n* - ヘキシルシラン、シクロヘキシルシクロヘキシルシラン、シクロヘキシルシクロペンチルシラン、シクロヘキシルシクロペンタジエニルシラン、シクロヘキシルフェニルシラン、

10

シクロヘキシルジメチルシラン、シクロヘキシルジエチルシラン、シクロヘキシルジエチルシラン、シクロヘキシルジ *n* - プロピルシラン、シクロヘキシルジ *n* - ブチルシラン、シクロヘキシルジイソブチルシラン、シクロヘキシルジ *sec* - ブチルシラン、シクロヘキシルジ *n* - ヘキシルシラン、シクロヘキシルジシクロペンチルシラン、シクロヘキシルジシクロペンタジエニルシラン、シクロヘキシルジフェニルシラン、

ジシクロヘキシルシラン、ジシクロヘキシルメチルシラン、ジシクロヘキシルエチルシラン、ジシクロヘキシル *n* - プロピルシラン、ジシクロヘキシル *n* - ブチルシラン、ジシクロヘキシルジイソブチルシラン、ジシクロヘキシル *sec* - ブチルシラン、ジシクロヘキシル *n* - ヘキシルシラン、ジシクロヘキシルシクロペンチルシラン、ジシクロヘキシルシクロペンタジエニルシラン、ジシクロヘキシルフェニルシラン、

20

トリシクロヘキシルシラン、トリシクロヘキシルメチルシラン、トリシクロヘキシルエチルシラン、トリシクロヘキシル *n* - プロピルシラン、トリシクロヘキシル *n* - ブチルシラン、トリシクロヘキシルイソブチルシラン、トリシクロヘキシル *sec* - ブチルシラン、トリシクロヘキシル *n* - ヘキシルシラン、トリシクロヘキシルシクロペンチルシラン、トリシクロヘキシルシクロペンタジエニルシラン、トリシクロヘキシルフェニルシラン、

テトラシクロヘキシルシラン

等のモノシラン類、

1, 3 - ジイソプロピルジシラン、

1, 3 - ジイソプロピル - 1, 3 - ジメチルジシラン、1, 3 - ジイソプロピル - 1, 3 - ジエチルジシラン、1, 3 - ジイソプロピル - 1, 3 - ジビニルジシラン、1, 3 - ジイソプロピル - 1, 3 - ジ *n* - プロピルジシラン、1, 1, 3, 3 - テトライソプロピルジシラン、1, 3 - ジイソプロピル - 1, 3 - ジ *n* - ブチルジシラン、1, 3 - ジイソプロピル - 1, 3 - ジイソブチルジシラン、1, 3 - ジイソプロピル - 1, 3 - ジ *sec* - ブチルジシラン、1, 3 - ジイソプロピル - 1, 3 - ジフェニルジシラン、

30

1, 3 - ジイソプロピル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシラン、1, 3 - ジイソプロピル - 1, 1, 3, 3 - テトラエチルジシラン、1, 3 - ジイソプロピル - 1, 1, 3, 3 - テトラビニルジシラン、1, 3 - ジイソプロピル - 1, 1, 3, 3 - テトラ *n* - プロピルジシラン、1, 3 - ジイソプロピル - 1, 1, 3, 3 - テトラ *n* - ブチルジシラン、1, 3 - ジイソプロピル - 1, 1, 3, 3 - テトライソブチルジシラン、1, 3 - ジイソプロピル - 1, 1, 3, 3 - テトラ *sec* - ブチルジシラン、1, 3 - ジイソプロピル - 1, 1, 3, 3 - テトラフェニルジシラン、

40

1, 1, 3, 3 - テトライソプロピル - 1, 3 - ジメチルジシラン、1, 1, 3, 3 - テトライソプロピル - 1, 3 - ジエチルジシラン、1, 1, 3, 3 - テトライソプロピル - 1, 3 - ジビニルジシラン、1, 1, 3, 3 - テトライソプロピル - 1, 3 - ジ *n* - プロピルジシラン、1, 1, 3, 3 - テトライソプロピル - 1, 3 - ジ *n* - ブチルジシラン、1, 1, 3, 3 - テトライソプロピル - 1, 3 - ジ *n* - ブチルジシラン、1, 1, 3, 3 - テトライソプロピル - 1, 3 - ジイソブチルジシラン、1, 1, 3, 3 - テトライソプロピル - 1, 3 - ジ *sec* - ブチルジシラン、1, 1, 3, 3 - テトライソプロピル - 1, 3 - ジフェニルジシラン、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサイソプロピルジシラン

50





等のジシラン類をあげることができる。

【0061】

また1, 2, 3 - トリイソプロピルトリシラン、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサイソプロピルトリシラン、1, 2, 3 - ヘキサイソプロピル - 1, 2, 3 - トリメチルトリシラン、1, 2, 3 - ヘキサイソプロピル - 1, 1, 2, 3, 3 - ペンタメチルトリシラン、1, 2, 3, 4 - テトライソプロピルテトラシラン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタイソプロピルテトラシラン、1, 2, 3, 4, 5 - ペンタイソプロピルペンタシラン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - デガイソプロピルペンタシラン、1, 2, 3 - トリ sec - ブチルトリシラン、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサ sec - ブチルトリシラン、1, 2, 3, 4 - テトラ sec - ブチルテトラシラン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタ sec - ブチルテトラシラン、1, 2, 3, 4, 5 - ペンタ sec - ブチルペンタシラン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - デカ sec - ブチルペンタシラン等の鎖状ポリシラン類

を挙げることができる。

【0062】

殊にイソプロピルシラン、イソプロピルメチルシラン、イソプロピルジメチルシラン、ジイソプロピルシラン、ジイソプロピルメチルシラン、トリイソプロピルシラン、sec - ブチルシラン、sec - ブチルメチルシラン、sec - ブチルジメチルシラン、ジ sec - ブチルシラン、ジ sec - ブチルメチルシラン、又はトリ sec - ブチルシラン等が好ましい。

【0063】

上記一般式(3)で表される環状シラン化合物の具体例としては、

1, 2, 3, 4 - テトライソプロピルシクロテトラシラン、1, 2, 3, 4, 5 - ペンタイソプロピルシクロペンタシラン、1, 2, 3, 4, 5, 6 - ヘキサイソプロピルシクロヘキサシラン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタイソプロピルシクロテトラシラン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - デカイソプロピルシクロペンタシラン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6 - ウンデカイソプロピルシクロヘキサシラン、1, 2, 3, 4 - テトライソプロピル - 1, 2, 3, 4 - テトラメチルシクロテトラシラン、1, 2, 3, 4 - テトライソプロピル - 1, 2, 3, 4 - テトラエチルシクロテトラシラン、1, 2, 3, 4 - テトライソプロピル - 1, 2, 3, 4 - テトラフェニルシクロテトラシラン、1, 2, 3, 4, 5 - ペンタイソプロピル - 1, 2, 3, 4, 5 - ペンタメチルシクロペンタシラン、1, 2, 3, 4, 5 - ペンタイソプロピル - 1, 2, 3, 4, 5 - ペンタエチルシクロペンタシラン、1, 2, 3, 4, 5 - ペンタイソプロピル - 1, 2, 3, 4, 5, 6 - ヘキサイソプロピル - 1, 2, 3, 4, 5, 6 - ヘキサメチルシクロヘキサシラン、1, 2, 3, 4, 5, 6 - ヘキサイソプロピル - 1, 2, 3, 4, 5, 6 - ヘキサエチルシクロヘキサシラン、1, 2, 3, 4, 5, 6 - ヘキサイソプロピル - 1, 2, 3, 4, 5, 6 - ヘキサフェニルシクロヘキサシラン、

1, 2, 3, 4 - テトラ sec - ブチルシクロテトラシラン、1, 2, 3, 4, 5 - ペンタ sec - ブチルシクロペンタシラン、1, 2, 3, 4, 5, 6 - ヘキサ sec - ブチルシクロヘキサシラン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタ sec - ブチルシクロテトラシラン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - デカ sec - ブチルシクロペンタシラン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6 - ウンデカ sec - ブチルシクロヘキサシラン、1, 2, 3, 4 - テトラ sec - ブチル - 1, 2, 3, 4 - テトラメチルシクロテトラシラン、1, 2, 3, 4 - テトラ sec - ブチル - 1, 2, 3, 4 - テトラエチルシクロテトラシラン、1, 2, 3, 4 - テトラ sec - ブチル - 1, 2, 3, 4 - テトラフェニルシクロテトラシラン、1, 2, 3, 4, 5 - ペンタ sec - ブチル - 1, 2, 3, 4, 5 - ペンタメチルシクロペンタシラン、1, 2, 3, 4, 5 - ペンタ sec - ブチル - 1, 2, 3, 4, 5 - ペンタエチルシクロペンタシラン、1, 2, 3, 4, 5 - ペンタ sec - ブチル - 1, 2, 3, 4, 5 - ペ

10

20

30

40

50



3, 4, 5 - ペンタシクロヘキシル - 1, 2, 3, 4, 5 - ペンタエチルシクロペンタシラン、1, 2, 3, 4, 5 - ペンタシクロヘキシル - 1, 2, 3, 4, 5 - ペンタフェニルシクロペンタシラン、1, 2, 3, 4, 5, 6 - ヘキサシクロヘキシル - 1, 2, 3, 4, 5, 6 - ヘキサメチルシクロヘキサシラン、1, 2, 3, 4, 5, 6 - ヘキサシクロヘキシル - 1, 2, 3, 4, 5, 6 - ヘキサエチルシクロヘキサシラン、1, 2, 3, 4, 5, 6 - ヘキサシクロヘキシル - 1, 2, 3, 4, 5, 6 - ヘキサフェニルシクロヘキサシラン、

等の環状ポリシラン類を挙げることができる。

【0064】

殊に1, 2, 3, 4 - テトライソプロピルシクロテトラシラン、1, 2, 3, 4, 5 - ペンタイソプロピルシクロペンタシラン、1, 2, 3, 4, 5, 6 - ヘキサイソプロピルシクロヘキサシラン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタイソプロピルシクロテトラシラン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - デカイソプロピルシクロペンタシラン、又は1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6 - ウンデカイソプロピルシクロヘキサシラン等が好ましい。

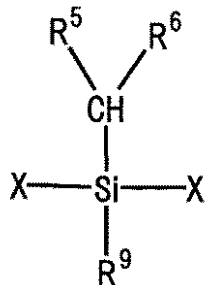
【0065】

上記一般式(2)及び(3)のシラン化合物及び環状シラン化合物の製造方法は、特に限定されるものではないが、それぞれ

下記一般式(8)

【0066】

【化8】



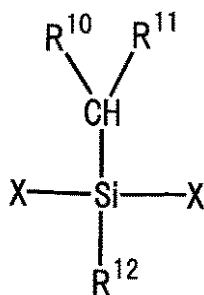
(8)

【0067】

(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^9$ は、上記一般式(2)に記載のものと同じ。Xは、水素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を表わす。)、又は一般式(9)

【0068】

【化9】



(9)

【0069】

(式中、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は、上記一般式(3)に記載したものと同じ。Xは、水素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を表わす。)

で示される有機化合物と、金属リチウム粒子とを反応させて製造することができる。

【0070】

未反応のハロゲン置換基が残存する場合、上記一般式(5)から得られるリチウム化合物またはマグネシウム化合物を反応させてアルキル化したり、リチウムアルミニウムハイドライドやナトリウムボレートと反応させ水素化することができる。

【0071】

上記一般式(2)及び(3)のシラン化合物及び環状シラン化合物の製造条件は、特に限定されるものではないが、上記一般式(1)のジシロキサン化合物の製造条件を用いることができる。

【0072】

本発明の上記一般式(1)~(3)のように、少なくとも一つのケイ素原子に直結した二級炭素水素基を有し、ケイ素原子1に対し、酸素原子が0.5以下の原子比を有する有機ケイ素化合物は、CVDにより成膜され、炭素含有酸化ケイ素膜を形成することができる。それは封止膜として使用することができる。CVDとしては、例えばPECVDまたは触媒化学気相成長法があげられる。PECVDの種類及び用いる装置は特に限定されるものではないが、このPECVDは半導体製造分野、液晶ディスプレイ製造分野、ロールツーロール方式高分子フィルムの表面処理分野等の当該技術分野で一般的に用いられるものが使用される。

10

【0073】

PECVD装置において、本発明の有機ケイ素化合物を気化器により気化させて成膜チャンパー内に導入し、高周波電源により成膜チャンパー内の電極に印加しプラズマを発生させ、成膜チャンパー内のシリコン基板等にプラズマCVD薄膜を形成させることができる。この際、プラズマを発生させる目的でヘリウム、アルゴン、クリプトン、ネオン、キセノン等の不活性ガスを有機ケイ素化合物と共に導入することも本発明の範囲に入る。

20

【0074】

PECVD装置のプラズマ発生方法については特に限定されず、当該技術で使用されている誘導結合型プラズマ、容量結合型プラズマ、ECRプラズマ等を用いることができる。またプラズマを発生源としては平行平板型、アンテナ型等の種々のものが使用でき、大気圧PECVD、減圧PECVD、加圧PECVD等いずれの圧力条件下のPECVDでも用いることができる。

【0075】

この際のPECVD条件としては特に限定はないが、1.0W~10000Wが好ましく、1.0W~2000Wの範囲で行うことが更に好ましい。

30

【0076】

また上述の炭素含有酸化ケイ素膜からなる封止膜を、熱処理、紫外線照射処理、電子線処理することにより、緻密化もしくは機械的強度が向上した膜を得ることができる場合があり、本処理で得られた膜はガスバリア膜として好適なものとなる場合がある。

【0077】

本発明の封止膜は、FPDデバイスや半導体デバイス等に用いることができる。

【0078】

具体的にPECVD装置として、図1の1に平行平板容量結合型PECVD装置を示す。図1に示す平行平板容量結合型PECVD装置は、PECVD装置チャンパー内にシャワーヘッド上部電極と基板の温度制御が可能な下部電極、原料化合物をチャンパーに気化供給する気化器装置と高周波電源とマッチング回路から成るプラズマ発生装置、真空ポンプから成る排気系から成る。

40

【0079】

PECVD装置1は、PECVDチャンパー2、原料化合物をチャンパー内に均一に供給する為のシャワーヘッドを有する上部電極3、Si基板等の薄膜形成用基板5を設置する為の温度制御装置8を有する下部電極4、原料化合物を気化させるための気化装置9~15、プラズマ発生源であるマッチング回路6とRF電源7、チャンパー内の未反応物及び副生物を排気する為の排気装置16から成る。17, 18は、アースである。

【0080】

50

プラズマ発生源であるマッチング回路6とRF電源7は上部電極3に接続され、放電によりプラズマを発生させる。RF電源7の規格については特に限定されないが、当該技術分野で使用される電力が1W~2000W、好ましくは10W~1000W、周波数が50kHz~2.5GHz、好ましくは100kHz~100MHz、特に好ましくは200kHz~50MHzのRF電源を用いることができる。

【0081】

基板温度の制御は特に限定されるものではないが、-90~1000、好ましくは0~500の範囲である。

【0082】

気化装置は、常温常圧で液体である原料化合物13を充填し、ディップ配管と上記不活性ガスにより加圧する配管15を備えている容器12、液体である原料化合物13の流量を制御する液体流量制御装置10、液体である原料化合物13を気化させる気化器9、上記不活性ガスを気化器経由でPECVD装置チャンバー内に供給する為の配管14とその流量を制御する気体流量制御装置11からなる。本気化装置は、気化器9からシャワーヘッドを備えた上部電極3に配管接続されている。

10

【0083】

原料化合物のチャンバー内への気化供給量は特に限定されないが、0.1sccm~10000sccm、好ましくは10sccmから5000sccmである。また上記不活性ガスの供給量は特に限定されないが、0.1sccm~10000sccm、好ましくは10sccmから5000sccmである。

20

【0084】

具体的にPECVD装置として、図2の19に誘導結合型リモートPECVD装置を示す。図2に示す誘導結合型リモートPECVD装置は、PECVD装置チャンバー上部の石英の周りにコイル状に巻かれたプラズマ発生部、温度制御が可能な基板設置部、原料化合物をチャンバーに気化供給する気化器装置と高周波電源とマッチング回路から成るプラズマ発生装置、真空ポンプから成る排気系から成る。

【0085】

PECVD装置19は、PECVDチャンバー20、プラズマ発生部であるコイル21と石英管22、Si基板等の薄膜形成用基板24を設置する為のヒーター部23と温度制御装置27、原料化合物を気化させるための気化装置28~35、プラズマ発生源であるマッチング回路25とRF電源26、チャンバー内の未反応物及び副生物を排気する為の排気装置36から成る。37はアースである。

30

【0086】

プラズマ発生部である石英周りのコイルはマッチング回路25に接続され、石英管中にRF電流によるアンテナ電流磁界で放電させ、プラズマを発生させる。RF電源26の規格については特に限定されないが、当該技術分野で使用される電力が1W~2000W、好ましくは10W~1000W、周波数が50kHz~2.5GHz、好ましくは100kHz~100MHz、特に好ましくは200kHz~50MHzのRF電源を用いることができる。

【0087】

基板温度の制御は特に限定されるものではないが、-90~1000、好ましくは0~500の範囲である。

40

【0088】

気化装置は、常温常圧で液体である原料化合物33を充填し、ディップ配管と上記不活性ガスにより加圧する配管35を備えている容器32、液体である原料化合物33の流量を制御する液体流量制御装置29、液体である原料化合物33を気化させる気化器28、上記不活性ガスを気化器経由でPECVD装置チャンバー内に供給する為の配管34とその流量を制御する気体流量制御装置30と不活性ガスとガス化した原料化合物33をチャンバー内に均一に供給する為のシャワーヘッド31から成る。

【0089】

50

原料化合物のチャンパー内への気化供給量は特に限定されないが、 $0.1 \text{ sccm} \sim 10000 \text{ sccm}$ 、好ましくは $10 \text{ sccm}$ から $5000 \text{ sccm}$ である。また、上記不活性ガスの供給量は特に限定されないが、 $0.1 \text{ sccm} \sim 10000 \text{ sccm}$ 、好ましくは $10 \text{ sccm}$ から $5000 \text{ sccm}$ である。

【0090】

原料化合物は、上記で例示したPECVD装置を用いて、不活性ガスとガス化した原料化合物、またはガス化した原料化合物をチャンパー内に供給し、RF電源による放電によりプラズマを発生させ、温度制御された基板上に成膜される。この際のチャンパー内の圧力は特に限定されるものではないが、 $0.1 \text{ Pa} \sim 10000 \text{ Pa}$ 、好ましくは $1 \text{ Pa} \sim 5000 \text{ Pa}$ である。

10

【0091】

具体的にPECVD装置として、図3の38にマイクロ波PECVD装置を示す。石英製チャンパー39、Si基板等の薄膜形成用基板40を設置する為のヒーター部41と温度制御装置42、原料化合物を気化させるための気化装置43~50、マイクロ波発生源であるマッチング回路51とマイクロ波発信器52、及びマイクロ波反射板53、チャンパー内の未反応物及び副生物を排気する為の排気装置54から成る。

【0092】

マイクロ波発生源であるマッチング回路51とマイクロ波発信器52は、石英チャンパーに接続され、マイクロ波を石英チャンパー内に照射することでプラズマを発生させる。マイクロ波の周波数については特に限定されないが、当該技術分野で使用される周波数1 MHz ~ 50 GHz、好ましくは0.5 GHz ~ 10 GHz、特に好ましくは1 GHz ~ 5 GHzのマイクロ波を用いることができる。また、そのマイクロ波出力については、 $0.1 \text{ W} \sim 20000 \text{ W}$ 、好ましくは $1 \text{ W} \sim 10000 \text{ W}$ を用いることができる。

20

【0093】

基板温度の制御は特に限定されるものではないが、 $-90 \sim 1000$ 、好ましくは $0 \sim 500$ の範囲である。

【0094】

気化装置は、常温常圧で液体である原料化合物48を充填し、ディップ配管と上記不活性ガスにより加圧する配管50を備えている容器47、液体である原料化合物48の流量を制御する液体流量制御装置44、液体である原料化合物48を気化させる気化器43、上記不活性ガスを気化器経由でPECVD装置チャンパー内に供給する為の配管49とその流量を制御する気体流量制御装置45と不活性ガスとガス化した原料化合物48をチャンパー内に均一に供給する為のシャワーヘッド46から成る。

30

【0095】

原料化合物のチャンパー内への気化供給量は特に限定されないが、 $0.1 \text{ sccm} \sim 10000 \text{ sccm}$ 、好ましくは $10 \text{ sccm}$ から $5000 \text{ sccm}$ である。また上記不活性ガスの供給量は特に限定されないが、 $0.1 \text{ sccm} \sim 10000 \text{ sccm}$ 、好ましくは $10 \text{ sccm}$ から $5000 \text{ sccm}$ である。

【0096】

原料化合物は、上記で例示したPECVD装置を用いて、不活性ガスとガス化した原料化合物、またはガス化した原料化合物をチャンパー内に供給し、マイクロ波の照射によりプラズマを発生させ、温度制御された基板上に成膜される。この際のチャンパー内の圧力は特に限定されるものではないが、 $0.1 \text{ Pa} \sim 10000 \text{ Pa}$ 、好ましくは $1 \text{ Pa} \sim 5000 \text{ Pa}$ である。

40

【発明の効果】

【0097】

本発明によれば、少なくとも一つのケイ素原子に直結した二級炭素水素基を有し、ケイ素原子1に対し、酸素原子が0.5以下の原子比を有する有機ケイ素化合物を含有する成膜材料は、CVDにより成膜され、炭素含有酸化ケイ素膜を形成することができ、それは封止膜として使用することができる。殊に本封止膜は、ガスバリアフィルム、ガスバリア

50

基板用のガスバリア層として極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【0098】

【図1】平行平板容量結合型PECVD装置を示した図である。

【図2】誘導結合型リモートPECVD装置を示した図である。

【図3】マイクロ波PECVD装置を示した図である。

【実施例】

【0099】

以下に実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0100】

膜厚測定は、株式会社アルバック製の触針式表面形状測定器デックタック (DekTak) 6Mを用いた。また、生成膜の組成をPerkin Elmer製ESCA5400MCを用いて測定した。酸素透過性は、JIS K 7126-1法により、水透過性は、JIS K 7129 付属書C準拠により測定した。全光線透過率は、JIS K 7361-1法により測定した。線膨張係数は、オープン中で無荷重状態のフィルムサンプルを室温から240℃まで5deg./min.で昇温し、この間のフィルム長さの変化をCCDカメラにより測定することで算出した。表面粗さは、Veeco社製走査型プローブ顕微鏡 NanoScope IIIaを用い、タッピングモードAFMにて測定した。

【0101】

実施例1 (容量結合型PECVD装置による1,3-ジイソプロピル-1,3-ジメチルジシロキサン (酸素/ケイ素 = 0.5の一般式(1)) ので示される化合物) を用いたガスバリア層の成膜)

図1に示した平行平板容量結合型PECVD装置を用いて、ポリエチレンナフタレートフィルム基板上に成膜した。成膜条件は、気化させた1,3-ジイソプロピル-1,3-ジメチルジシロキサンの流量50sccm、ヘリウムガスの流量50sccm、酸素ガスの流量50sccm、チャンパー内圧10Pa、基板温度室温、RF電源電力500W、RF電源周波数13.56MHzの条件で10分間成膜した。

【0102】

結果は、膜厚2570nmであった。炭素含有酸化ケイ素封止膜の組成は、Si = 24atom%、C = 20atom%、O = 56atom%であった。ガス透過性を測定したところ、酸素透過性0.01cc/m<sup>2</sup>・day未満 (検出限界以下)、水透過性4.0 × 10<sup>-3</sup>g/m<sup>2</sup>・dayであった。また全光線透過率は91.7%、線膨張係数は12ppm/deg.、表面粗さは0.25nmであった。

【0103】

実施例2 (容量結合型PECVD装置による1,3-ジイソプロピル-1,3-ジメチルジシロキサン (酸素/ケイ素 = 0.5の一般式(1)) ので示される化合物) を用いたガスバリア層の成膜)

実施例1においてヘリウムガスの流量50sccm、酸素100sccmとしたこと以外は、実施例1と同様にして封止膜を成膜した。

【0104】

結果は、膜厚1421nmであった。ガス透過性を測定したところ、酸素透過性0.01cc/m<sup>2</sup>・day未満 (検出限界以下)、水透過性2.5 × 10<sup>-3</sup>g/m<sup>2</sup>・dayであった。また全光線透過率は91.6%、線膨張係数は11ppm/deg.、表面粗さは0.27nmであった。

【0105】

実施例3 (容量結合型PECVD装置による1,3-ジイソプロピル-1,3-ジメチルジシロキサン (酸素/ケイ素 = 0.5の一般式(1)) ので示される化合物) を用いたガスバリア層の成膜)

実施例1においてヘリウムガスの流量50sccm、酸素500sccmとしたこと以

10

20

30

40

50

外は、実施例 1 と同様にして封止膜を成膜した。

【 0 1 0 6 】

結果は、膜厚 1 0 5 0 n m であった。ガス透過性を測定したところ、酸素透過性  $0.01 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$  未満（検出限界以下）、水透過性  $1.1 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$  であった。また全光線透過率は 9 1 . 7 %、線膨張係数は  $12 \text{ ppm/deg}$ 、表面粗さは 0 . 2 5 n m であった。

【 0 1 0 7 】

実施例 4（容量結合型 PECVD 装置によるジイソプロピルメチルシラン（酸素/ケイ素 = 0 の一般式（2））で示される化合物）を用いたガスバリア層の成膜）

図 1 に示した平行平板容量結合型 PECVD 装置を用いて、ポリエチレンナフタレートフィルム基板上に成膜した。成膜条件は、気化させたジイソプロピルメチルシランの流量  $50 \text{ sccm}$ 、ヘリウムガスの流量  $50 \text{ sccm}$ 、酸素ガスの流量  $50 \text{ sccm}$ 、チャンパー内圧  $10 \text{ Pa}$ 、基板温度室温、RF 電源電力  $500 \text{ W}$ 、RF 電源周波数  $13.56 \text{ MHz}$  の条件で 10 分間成膜した。

【 0 1 0 8 】

結果は、膜厚 2 1 8 0 n m であった。炭素含有酸化ケイ素封止膜の組成は、 $\text{Si} = 25 \text{ atom\%}$ 、 $\text{C} = 16 \text{ atom\%}$ 、 $\text{O} = 59 \text{ atom\%}$  であった。ガス透過性を測定したところ、酸素透過性  $0.01 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$  未満（検出限界以下）、水透過性  $3.5 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$  であった。また全光線透過率は 9 1 . 7 %、線膨張係数は  $11 \text{ ppm/deg}$ 、表面粗さは 0 . 2 6 n m であった。

【 0 1 0 9 】

実施例 5（容量結合型 PECVD 装置による 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタイソプロピルシクロテトラシラン（酸素/ケイ素 = 0 の一般式（3））で示される化合物）を用いたガスバリア層の成膜）

図 1 に示した平行平板容量結合型 PECVD 装置を用いて、ポリエチレンナフタレートフィルム基板上に成膜した。成膜条件は、気化させた 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタイソプロピルシクロテトラシランの流量  $50 \text{ sccm}$ 、ヘリウムガスの流量  $50 \text{ sccm}$ 、酸素ガスの流量  $100 \text{ sccm}$ 、チャンパー内圧  $10 \text{ Pa}$ 、基板温度室温、RF 電源電力  $500 \text{ W}$ 、RF 電源周波数  $13.56 \text{ MHz}$  の条件で 10 分間成膜した。

【 0 1 1 0 】

結果は、膜厚 2 8 3 0 n m であった。炭素含有酸化ケイ素封止膜の組成は、 $\text{Si} = 27 \text{ atom\%}$ 、 $\text{C} = 17 \text{ atom\%}$ 、 $\text{O} = 56 \text{ atom\%}$  であった。ガス透過性を測定したところ、酸素透過性  $0.01 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$  未満（検出限界以下）、水透過性  $2.4 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$  であった。また全光線透過率は 9 1 . 6 %、線膨張係数は  $11 \text{ ppm/deg}$ 、表面粗さは 0 . 2 8 n m であった。

【 0 1 1 1 】

比較例 1（容量結合型 PECVD 装置によるビニルトリメトシキシラン（酸素/ケイ素 = 3 . 0 を用いた炭素含有酸化ケイ素封止膜の成膜）

図 1 に示した平行平板容量結合型 PECVD 装置を用いて、ポリエチレンナフタレートフィルム基板上に成膜した。成膜条件は、気化させたビニルトリメトシキシランの流量  $50 \text{ sccm}$ 、ヘリウムガスの流量  $50 \text{ sccm}$ 、チャンパー内圧  $133 \text{ Pa}$ 、基板温度室温、RF 電源電力  $200 \text{ W}$ 、RF 電源周波数  $13.56 \text{ MHz}$  の条件で 10 分間成膜した。結果は、膜厚 4 7 0 n m であった。炭素含有酸化ケイ素封止膜の組成は、 $\text{Si} = 31 \text{ atom\%}$ 、 $\text{C} = 20 \text{ atom\%}$ 、 $\text{O} = 49 \text{ atom\%}$  であった。ガス透過性を測定したところ、酸素透過性  $1.44 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$ 、水透過性  $1.67 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$  であった。また全光線透過率は 8 6 . 5 %、線膨張係数は  $30 \text{ ppm/deg}$ 、表面粗さは 1 0 n m であった。

【 0 1 1 2 】

ケイ素原子 1 に対し、酸素原子が 0 . 5 以下の原子比を有する有機ケイ素化合物を用いなかったことから、得られた薄膜はガスバリア層には適さないものであった。

## 【0113】

比較例2（容量結合型PECVD装置によるテトラメトシキシラン（酸素/ケイ素 = 4.0を用いた炭素含有酸化ケイ素封止膜の成膜）

図1に示した平行平板容量結合型PECVD装置を用いて、ポリエチレンナフタレートフィルム基板上に成膜した。成膜条件は、気化させたテトラメトシキシランの流量50 sccm、ヘリウムガスの流量50 sccm、チャンバー内圧133 Pa、基板温度室温、RF電源電力200 W、RF電源周波数13.56 MHzの条件で10分間成膜した。

## 【0114】

結果は、膜厚136 nmであった。炭素含有酸化ケイ素封止膜の組成は、Si = 35 atom%、C = 13 atom%、O = 52 atom%であった。ガス透過性を測定したところ、酸素透過性1.75 cc/m<sup>2</sup>・day、水透過性1.67 g/m<sup>2</sup>・dayであった。また全光線透過率は86.4%、線膨張係数は32 ppm/deg.、表面粗さは26 nmであった。

10

## 【0115】

ケイ素原子1に対し、酸素原子が0.5以下の原子比を有する有機ケイ素化合物を用いなかったことから、得られた薄膜はガスバリア層には適さないものであった。

## 【0116】

## 比較例3

使用したポリエチレンナフタレートフィルム基板のガス透過性、全光線透過率、線膨張係数及び表面粗さを測定したところ、酸素透過性21.0 cc/m<sup>2</sup>・day、水透過性6.70 g/m<sup>2</sup>・dayであった。また全光線透過率は86.9%、線膨張係数は35 ppm/deg.、表面粗さは1.4 nmであった。

20

## 【0117】

実施例6（容量結合型PECVD装置によるジイソプロピルメチルシラン（酸素/ケイ素 = 0の一般式(2)の示される化合物)を用いたガスバリア層の成膜)

図1に示した平行平板容量結合型PECVD装置を用いて、ポリエチレンナフタレートフィルム基板上に成膜した。成膜条件は、気化させたジイソプロピルメチルシランの流量50 sccm、ヘリウムガスの流量50 sccm、酸素ガスの流量500 sccm、チャンバー内圧100 Pa、基板温度室温、RF電源電力1000 W、RF電源周波数13.56 MHzの条件で10分間成膜した。

30

## 【0118】

結果は、膜厚858 nmであった。炭素含有酸化ケイ素封止膜の組成は、Si = 31 atom%、C = 9 atom%、O = 60 atom%であった。ガス透過性を測定したところ、酸素透過性0.01 cc/m<sup>2</sup>・day未満（検出限界以下）、水透過性2.1 × 10<sup>-4</sup> g/m<sup>2</sup>・dayであった。また全光線透過率は91.8%、線膨張係数は11 ppm/deg.、表面粗さは0.21 nmであった。

## 【符号の説明】

## 【0119】

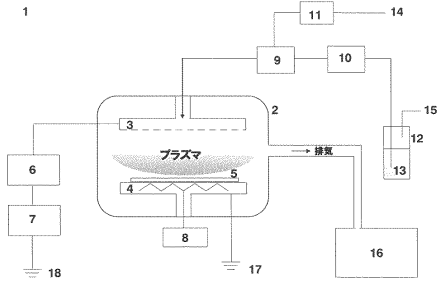
- 1 平行平板容量結合型PECVD装置
- 2 PECVDチャンバー
- 3 シャワーヘッドを有する上部電極
- 4 下部電極
- 5 薄膜形成用基板
- 6 マッチング回路
- 7 RF電源
- 8 温度制御装置
- 9 気化器
- 10 液体流量制御装置
- 11 気体流量制御装置
- 12 容器

40

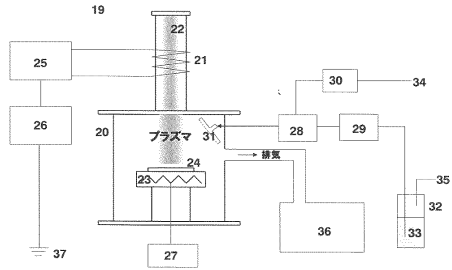
50

1 3	原料化合物	
1 4	不活性ガスを気化器経由で P E C V D 装置チャンバー内に供給する為の配管	
1 5	不活性ガスにより加圧する配管	
1 6	排気装置	
1 7	アース	
1 8	アース	
1 9	誘導結合型リモート P E C V D 装置	
2 0	P E C V D チャンバー	
2 1	コイル	
2 2	石英管	10
2 3	ヒーター部	
2 4	薄膜形成用基板	
2 5	マッチング回路	
2 6	R F 電源	
2 7	温度制御装置	
2 8	気化器	
2 9	液体流量制御装置	
3 0	気体流量制御装置	
3 1	シャワーヘッド	
3 2	容器	20
3 3	原料化合物	
3 4	不活性ガスを気化器経由で P E C V D 装置チャンバー内に供給する為の配管	
3 5	不活性ガスにより加圧する配管	
3 6	排気装置	
3 7	アース	
3 8	マイクロ波 P E C V D 装置	
3 9	石英製チャンバー	
4 0	薄膜形成用基板	
4 1	ヒーター部	
4 2	温度制御装置	30
4 3	気化器	
4 4	液体流量制御装置	
4 5	気体流量制御装置	
4 6	シャワーヘッド	
4 7	容器	
4 8	原料化合物	
4 9	不活性ガスを気化器経由で P E C V D 装置チャンバー内に供給する為の配管	
5 0	不活性ガスにより加圧する配管	
5 1	マッチング回路	
5 2	マイクロ波発信器	40
5 3	マイクロ波反射板	
5 4	排気装置	

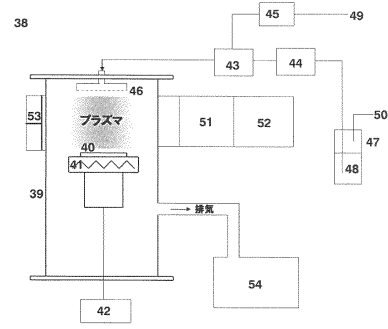
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
G 0 2 F 1/1333 (2006.01) H 0 1 L 21/316 X  
G 0 2 F 1/1333 5 0 5

(56)参考文献 特開2003-276110(JP,A)  
特開2007-254651(JP,A)  
特開2007-221039(JP,A)  
特開2008-263022(JP,A)  
特開2005-071741(JP,A)  
特開2011-111635(JP,A)  
特開2005-051192(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 2 3 C 1 6 / 0 0 - 1 6 / 5 6  
H 0 1 L 2 1 / 3 1 2  
H 0 1 L 2 1 / 3 1 6  
C 0 7 F 7 / 0 8  
W P I  
J S T P l u s ( J D r e a m I I I )