

發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92108956

※IPC分類：C07F 7/02, H01L 21/00

※申請日期：92年04月17日

壹、發明名稱：

(中文) 高級矽烷組成物及使用該組成物之矽膜的形成方法

(英文) 高次シラン組成物及び該組成物を用いたシリコン膜の形成方法

貳、發明人(共 5 人)

發明人 1

姓名：(中文) 青木敬

(英文) 青木敬

住居所地址：(中文) 日本國長野縣諏訪市大和三丁目三番五號
精工愛普生股份有限公司內

(英文) 日本国長野県諏訪市大和3丁目3番5号
セイコーエプソン株式会社内

參、申請人(共 2 人)

申請人 1

姓名或名稱：(中文) 精工愛普生股份有限公司

(英文) セイコーエプソン株式会社

住居所地址：(中文) 日本國東京都新宿區西新宿二丁目四番一號
(或營業所) (英文) _____

國籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN

代表人：(中文) 1. 草間三郎

(英文) _____

發明人 2

姓名：(中文) 古澤昌宏
(英文) 古沢昌宏
住居所地址：(中文) 日本國長野縣諏訪市大和三丁目三番五號
精工愛普生股份有限公司內
(英文) 日本国長野県諏訪市大和3丁目3番5号
セイコーエプソン株式会社内

發明人 3

姓名：(中文) 松木安生
(英文) 松木安生
住居所地址：(中文) 日本國東京都中央區築地二丁目一番二四號 J S R 股份有限公司內
(英文) 日本国東京都中央区築地2丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内

發明人 4

姓名：(中文) 岩澤晴生
(英文) 岩沢晴生
住居所地址：(中文) 日本國東京都中央區築地二丁目一番二四號 J S R 股份有限公司內
(英文) 日本国東京都中央区築地2丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内

發明人 5

姓名：(中文) 竹內安正
(英文) 竹内安正
住居所地址：(中文) 日本國東京都中央區築地二丁目一番二四號 J S R 股份有限公司內
(英文) 日本国東京都中央区築地2丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内

申請人 2 C00226257E

姓名或名稱：(中文) J S R 股份有限公司

(英文) ジェイエスアール株式会社

住居所地址：(中文) 日本國東京都中央區築地二丁目一番二四號

(英文)

國籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN

代表人：(中文) 1. 吉田淑則

(英文)

捌、聲明事項

■主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1.日本 ; 2002/04/22 ; 2002-119961

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明特別是有關應用在積體電路，薄膜電晶體，光電變換裝置，以及感光體等用途之高級 (higher order) 矽烷組成物及矽膜之形成方法。詳言之，特別是有關能容易地形成良質的矽膜之高級矽烷組成物及使用該組成物以形成優異的矽膜之方法。

【先前技術】

應用為積體電路或薄膜電晶體等之矽薄膜（非晶形矽膜或多矽膜等）之圖型形成，一般係依藉由CVD (Chemical Vapor Deposition, 化學蒸汽沈積) 法等之真空處理以全面形成矽膜後，藉由光刻 (photolithography) 等以去除不需要部份的過程所進行者。然而，如採用此方法，則有需要大規模的裝置、原料之使用效率差，因原料係氣體而操作困難，將產生大量廢棄物等問題。

在日本專利特開平1-29661號公報中揭示有將氣體狀之原料在經冷卻之基板上液體化並使其吸附而與化學活性的原子狀之氫反應以形成矽系之薄膜之方法，惟具有如下的問題。亦即，不僅需要使原料之氫化矽連續進行氣化及冷卻之用的複雜的裝置，且膜厚之控制較有困難。

又，在日本專利特開平5-144741號公報及特開平7-267621號公報中揭示有將液體狀之氫化矽塗佈在基板上，

(2)

藉由加熱或UV（紫外線）照射以製作矽膜的方法。然而，由於在此等中使用低分子量之材料之故，全系不安定而操作上有困難。又，由於在此等方法中所使用的溶液對基板之可濕性不佳之故，對基板之塗佈本來就有困難，並且因低分子之故其沸點較低，因而加熱時尚未形成矽膜之前溶液早就蒸發掉，以致甚難於製得作為目的之膜。亦即，如何使用分子量較大的（可濕性佳，沸點高，安全的）高級矽烷作為材料使用，將成為成膜上重要的要訣。

作為其解決法，在日本專利特開平10-321536號公報中曾嘗試作為塗佈前之處理而將高級矽烷之溶液與觸媒之混合物進行熱分解或光分解以改善溶液之可濕性的方法，惟由於此方法係需要將鎳等之觸媒混合於溶液中者之故，而有使矽膜之性質顯著惡化的缺點。

直接合成分子量大的矽烷化合物之方法，一般在合成步驟及精製法上非常困難，故雖然如日本專利特開平11-260729號公報記載有藉由熱聚合以直接合成高級矽烷的方法，惟僅為能製得低收率之 Si_9H_{20} 的程度，而在此程度之分子而言，尚難於顯現可濕性等之上述性能者。

在此，一般，包括正型，對型之摻質（dopant）的矽膜之形成方法而言，係在製作矽膜後，依離子植入法導入摻質的方法。相對於此，日本專利特開平2000-31066號中記載有在上述的由高級矽烷溶液而成的矽膜之形成製程之過程中，藉由摻質源在材料液體內之混合以形成經摻雜之矽膜的方法。然而，在此方法中，由於亦有在加熱過程

(3)

中高級矽烷溶液蒸發而減少，因而摻質源亦一起蒸發之在使用低分子系之材料時之根本上的問題之故，難於有效添加摻質。

於是，本發明即從在基板上塗佈時之可濕性，沸點及安全性之觀點，以提供一種含有分子量更大的高級矽烷化合物，特別是能容易地形成良質的矽膜之高級矽烷組成物，以及使用該組成物以形成優異的矽膜之方法作為課題者。

【發明內容】

本發明人等，經專心研究結果，獲得含有作為矽烷化合物而使用環五矽烷 (Si_5H_{10}) 所代表之具有環狀矽鏈的矽烷化合物之溶液並依特定之聚合過程所形成之高級矽烷的組成物能解決前述課題之見解。

本發明，係根據前述見解所開發者，係以提供一種高級矽烷組成物，其特徵為：含有藉由對具有光聚合性的矽烷化合物之溶液照射紫外線以進行光聚合而成的高級矽烷化合物，藉以解決前述課題者。

又，本發明，係以提供一種高級矽烷組成物，其特徵為：含有藉由對具有光聚合性的液體狀之矽烷化合物照射紫外線以進行光聚合而成的高級矽烷化合物。

又，本發明，最佳提供一種前述紫外線之照射時間為0.1秒至120分鐘之前述高級組成物。

又，本發明，最佳提供一種作為前述高級矽烷化合物

(4)

而含有其在常壓下之沸點係較其分解溫度為高者之前述高級矽烷組成物。

又，本發明，最佳提供一種前述高級矽烷組成物含有溶媒，而該溶媒之沸點係較前述高級矽烷化合物之分解溫度為低之前述高級矽烷組成物。

又，本發明，最佳提供一種前述紫外線具有不會分解前述矽烷化合物之溶液所用的溶媒的波長之前述高級矽烷組成物。

又，本發明，最佳提供一種前述紫外線之波長為250nm以上之前述高級矽烷組成物。

又，本發明，最佳提供一種作為前述矽烷化合物而使用在其分子內具有至少1個環狀構造者之前述高級矽烷組成物。

又，本發明，最佳提供一種作為前述矽烷化合物而使用可以一般式 Si_nX_{2n} （式中，X表示氫原子及/或鹵原子，n表示3以上之整數。）所表示者之前述高級矽烷組成物。

又，本發明，最佳提供一種照射前述紫外線後，再添加含有元素週期性質表之IIIB族元素的物質或元素週期性質表之VB族元素的物質而成之前述高級矽烷組成物。

又，本發明，最佳提供一種在照射前述紫外線之前，對前述矽烷化合物之溶液添加含有元素週期性質表之IIIB族元素的物質或含有元素週期性質表之VB族元素的物質而成之前述高級矽烷組成物。

又，本發明，最佳提供一種為形成矽膜之用之前述高

(5)

級矽烷組成物。

再者，本發明提供一種矽膜之形成方法，其特徵為：將前述高級矽烷組成物塗佈在基板上。

又，本發明，最佳提供一種在基板上塗佈前述高級矽烷組成物後，實施熱處理及/或光處理之前述矽膜之形成方法。

又，本發明，最佳提供一種作為前述高級矽烷組成物而使用含有溶媒之組成物，將該組成物塗佈在基板上之後，並僅將該溶媒按選擇性去除後，實施熱處理及/或光處理之前述矽膜之形成方法。

[發明之實施形態]

(高級矽烷組成物)

以下，依據其較佳的實施形態，就本發明之高級矽烷組成物加以詳細說明。

本發明之高級矽烷組成物，係含有藉由對具有光聚合性之矽烷化合物之溶液照射紫外線（以下，簡稱「UV」。）而進行光聚合而成之作為光聚合物之高級矽烷化合物者。有關本發明之高級矽烷化合物，係對如此方式具有光聚合性之特定之矽烷化合物之溶液照射UV，以進行該矽烷化合物之光聚合而所形成者，而其分子量係大到較在來之矽膜製作方法中所用的高級矽烷化合物（例如，如係 Si_6H_{14} 則分子量為182）不成比例之大者。本發明之高級矽烷化合物所含之高級矽烷化合物中已經確認者為分子量1800程度止者（參照第

(6)

1圖MALDI-TOFMS)。

在此，本發明之高級矽烷組成物，可為含有不用具有前述之光聚合性的矽烷化合物之溶液而使用光聚合性的液體狀之矽烷化合物，對此照射紫外線以進行光聚合而成的高級矽烷化合物者。

由於本發明之高級矽烷組成物，係由如此般的大分子量之高級矽烷化合物之溶液而成者之故，特別是當形成矽膜時，對基板顯現非常優異的可濕性，結果，比起在來之方法能非常良好實施對基板上之塗佈。又，本發明之高級矽烷化合物所含有之高級矽烷化合物之分子量非常大。由於高級矽烷化合物，如分子量愈大，則其反應性會愈降低之故，可較在來者能安全使用。

又，本發明之高級矽烷組成物所含有之高級矽烷化合物，由於因其巨大分子量而常壓下之沸點較分解溫度較高之故，即使在形成矽膜時之加熱燒成時，仍不會有尚未形成矽膜前高級矽烷化合物即行蒸發的情況。

在此，由於實際上當加熱如此的高級矽烷化合物時，因尚未達沸點前即行分解之故，不能依實驗來決定較分解溫度為高的沸點。故，在此所指之沸點係指由蒸氣壓之溫度依賴性或靠理論計算所求得之作為理論值之常壓下之沸點之意。

又，如使用本發明之高級矽烷化合物時，由於因此種高級矽烷化合物之沸點較分解溫度為高的性質，不需要如在來之作法般，尚未蒸發前即緊急以高溫加熱之作法。換言之

(7)

，在本發明即能採用使升溫速度緩慢，或在減壓之下在較低溫下加熱的方式。此乃表示，不僅能控制形成矽膜時之矽互相之間的結合速度，由於採用維持雖然未達能形成矽膜程度之高溫惟較溶媒之沸點為高的溫度之方法，較在來方法能有效從矽膜中減少成為矽之特性劣化之原因的溶媒的作法之意。

本發明之高級矽烷化合物所含有之高級矽烷化合物，因如上理由，較佳為其沸點較其分解溫度為高者。此種沸點較分解溫度為高的高級矽烷化合物，可依：作為原料之矽烷化合物而選定後述之較佳矽烷化合物，或作為將照射之UV而選定後述之較佳波長之UV，及照射時間，照射方法，照射能量以及所用之溶媒和UV照射後之精製方法等方法可容易製得。

如使用本發明之高級矽烷組成物，則因上述之效果，而可形成較在來之方法為能容易地形成良質的矽膜。當然，如此方式所形成之非晶形矽膜，可依進一步的熱處理或愛克斯瑪雷射退火 (excimer laser annealing) 等方法使其結晶化以求更進一步的性能改善。

本發明中，高級矽烷化合物之分子量分佈，可藉由UV之照射時間或照射量，照射方法而控制。又，高級矽烷化合物，係在對矽烷化合物之UV照射後，使用一般性的聚合物之精製法之GPC (凝膠滲透色譜法) 等實施分離精製，即可取出任意之分子量之高級矽烷化合物。又，亦可利用分子量相異的高級矽烷化合物之間的溶解度之差以實施精製。又，

(8)

亦可利用分子量相異的高級矽烷化合物之間的常壓或減壓下的沸點之差以實施藉由分餾的精製。如此方式，實施高級矽烷組成物內之高級矽烷化合物之分子量之控制，即可製得經更加抑制特性偏差的良質之矽膜。

如高級矽烷化合物之分子量愈大，則其沸點將愈高，且對溶媒之溶解度亦隨而減退。因此，視UV之照射條件，有時光聚合後之高級矽烷化合物未能完全溶解在溶媒中而析出之故，此時可採用使用微濾器等加以過濾等方法以去除不溶成份，藉以精製高級矽烷組成物。

照射至矽烷化合物之溶液的紫外線（UV），較佳為不會分解該溶液所用之溶媒的波長者，具體而言，較佳為其波長在250nm以上，特別是300nm以上者。本發明中，「不會分解溶媒的波長」係指不會因紫外線之照射而溶媒分子中之化學鍵被切斷的程度之波長之意。使用上述之波長域之UV，則可防止溶媒所起因之碳原子等之不純物原子混入經熱及/或光處理後之矽膜之情況，而可得特性更佳之矽膜。

UV之照射時間，為能製得所需分子量分佈之高級矽烷化合物起見，較佳為0.1秒至120分鐘，特佳為1至30分鐘。又，UV之照射而言，為能製得所需分子量分佈之高級矽烷化合物起見，較佳為使用溶媒稀釋矽烷化合物後再行照射，或在攪拌矽烷化合物之溶液下，對溶液整體均勻照射UV。

又，本發明之高級矽烷組成物，如進行有關高級矽烷化合物之分子量分佈之上述調整方法之同時進行溶媒之調

(9)

整，則可容易控制其粘度及表面張力。此乃在使用液體以形成矽膜時之最大好處之採用液滴排出 (liquid drop discharging) 的圖型構成 (patterning) 的過程中，係一件甚有利的地方。

為調製本發明之高級矽烷組成物之用的矽烷化合物而言，祇要是具有能藉由UV之照射而聚合之光聚合性者則並不特別限定，可例舉：一般式 Si_nX_m (在此， n 為3以上，而 m 為4以上之分別獨立的整數， X 表示氫基及/或鹵原子等之取代基。) 所表示之矽烷化合物等。

如此的矽烷化合物而言，可舉：除以一般式 Si_nX_{2n} (式中， n 為3以上之整數， X 表示氫原子及/或鹵原子。) 所表示的環狀之矽烷化合物，或具有以一般式 Si_nX_{2n-2} (式中， n 為4以上之整數， X 表示氫原子及/或鹵原子。) 所表示的環狀構造2個以上之矽烷化合物之外，分子內具有至少一個以上之環狀構造的氫化矽以及其鹵取代物等，能採用有關本發明之紫外線照射所引起的光聚合製程之具有光聚合性的矽烷化合物之全部。

如此的矽烷化合物而言，具體上，作為有1個環狀構造者可舉：環三矽烷，環四矽烷，環五矽烷，環六矽烷，環七矽烷等，而作為具有2個環狀構造者可舉：1, 1'-雙環丁矽烷，1, 1'-雙環戊矽烷，1, 1'-雙環己矽烷，1, 1'-雙環庚矽烷，1, 1'-環丁基甲矽烷基環戊矽烷，1, 1'-環丁基甲矽烷基環己矽烷，1, 1'-環丁基甲矽烷基環庚矽烷，1, 1'-環戊基甲矽烷基環己矽烷，1, 1'-環戊

(10)

基甲矽烷基環庚矽烷，1，1'-環己基甲矽烷基環庚矽烷，螺[2，2]戊矽烷，螺[3，3]庚矽烷，螺[4，4]壬矽烷，螺[4，5]癸矽烷，螺[4，6]十一烷基矽烷，螺[5，5]十一烷基矽烷，螺[5，6]十一烷基矽烷，螺[6，6]十三烷基矽烷等，此外尚可舉：將此等骨架之氫原子部份性被 SiH_3 基或鹵原子所取代之矽烷化合物。亦可將上述者混合2種以上使用。

在此等中，由於在分子內之至少一處有環狀構造之矽烷化合物對光線的反應性極度地高，而可高效率進行光聚合之故，較佳為將此作為原料使用。其中，環四矽烷，環五矽烷，環六矽烷，環七矽烷等以 Si_nX_{2n} （式中， n 為3以上之整數， X 表示氫原子及/或氟原子，氯原子，溴原子，碘原子，等鹵原子。）所表示之矽烷化合物，除上述理由之外，尚因合成，精製容易之故，特佳。

另外，矽烷化合物而言，較佳為具有前述之環狀構造之矽烷化合物，惟祇要是不妨礙有關本發明之使用紫外線的光聚合製程之範圍內，需要時，亦可併用正戊矽烷，正己矽烷，正庚矽烷等之矽烷化合物，或被硼原子及/或磷原子等所改性之改性矽烷化合物等。

又，為形成矽烷化合物之溶液之用的溶媒而言，祇要是能溶解矽烷化合物而不會與該化合物反應者則並不特別限定，惟通常使用室溫下之蒸氣壓在0.001至200mmHg者。如蒸氣壓較200mmHg為高時，由於藉由塗層（coating）時以形成塗膜時溶媒先行蒸發以致難於形成良好的塗膜

(11)

。另一方面，如蒸氣壓較 0.001 mmHg 為低時，同樣藉由塗層以形成塗膜時乾燥變為緩慢以致溶媒容易殘留在矽化合物之塗層膜中而即使後過程之熱及 / 或光處理後仍難製得良質之矽膜。

又，作為上述溶媒，較佳為使用其常壓下之沸點在室溫以上而較高級矽烷化合物之分解溫度之 250°C 至 300°C 為低者。由於使用較高級矽烷化合物之分解溫度為低的溶媒，即可在塗佈後不致於分解高級矽烷化合物而依加熱僅將溶媒選擇性去除之故，可防止矽膜內殘留溶媒以製得良質之膜。

矽烷化合物之溶液所使用之溶媒之具體例而言，可舉：除正己烷，正庚烷，正辛烷，正癸烷，二環戊烷，苯，甲苯，二甲苯，茚，蒽，四氫萘，十氫萘，三十碳烷等之烴系溶媒之外，二丙醚，乙二醇二甲醚，乙二醇二乙醚，乙二醇甲乙醚，二乙二醇二甲醚，二乙二醇二乙醚，二乙二醇甲乙醚，四氫呋喃，四氫吡喃，1, 2-二甲氧乙烷，雙(2-甲氧乙基)醚，對噤烷等之醚系溶媒，再者，碳酸丙烯酯， γ -丁內酯，N-甲基-2-吡咯烷酮，二甲基甲醯胺，乙腈，二甲亞碲等之極性溶媒。此中，從矽烷化合物之溶解性及該溶液之安定性來看，較佳為烴系溶媒，醚系溶媒，更佳者為可舉烴系溶媒。此等溶媒可以單獨或2種以上之化合物使用。

又，照射前述紫外線之前，前述矽烷化合物之溶液中可添加含有元素週期性質表 III B 族元素的物質，或含有元素

(12)

週期性質表之VB族元素的物質（摻質源）。在形成矽膜時，在前述矽烷化合物之溶液中混入如此的摻質源後照射UV的製程，係習用之方法所沒有的新穎的製程。如採用如此的製程，則可藉由UV之照射而以分子階層引發摻質與高級矽烷化合物間之結合，並將其溶液塗佈在基板，熱處理及/或光處理後即可形成為經摻雜為性能良好的正型，對型之矽膜。當然，經過如此的製程之經摻雜矽膜，可藉由加熱等之步驟，可望達成進一步的性能改善。特別是，將從含有此物質之矽烷化合物之溶液所形成的高級矽烷組成物塗佈在基板後，可藉由後述之熱處理及/或光處理而使如此的物質（摻質）活性化。

又，所添加之摻質源之濃度係按照最後所需要的矽膜中之摻質濃度決定即可，亦可照射UV後以溶劑稀釋以調節濃度，或與未添加摻質源即照射UV之高級矽烷組成物混合。

此種含有元素週期性質表IIIB族元素及含有元素週期性質表VB族元素之物質（摻質），係含有磷，硼，砷等之元素的物質，具體而言，可例示如日本專利特開2000-31066號公報中所舉之物質。

藉由對前述矽烷化合物之溶液照射UV以進行光聚合後，所形成之高級矽烷組成物中之高級矽烷化合物之濃度，從形成矽膜時能防止當塗佈在基板上時之高級矽烷化合物之不均勻的析出並能均勻的塗佈膜來看，較佳為1至80重量%程度，而可按照所需要之矽膜厚而適當加以調節。

(13)

本發明之高級矽烷組成物，係由與高級矽烷化合物一起含有溶媒之溶液而成者，再視需要，可添加其他添加物。

本發明之高級矽烷組成物中，可作為摻質源而再添加含有元素週期性質表之IIIB族元素的物質或含有元素週期表之VB族元素的物質。由於適當選定如此的物質並添加，即可形成經導入摻質之所需要之正型，對型之矽膜。在使用經添加如此的物質之高級矽烷組成物以形成矽膜之製程中，由於高級矽烷化合物之沸點較高之故難於蒸發，其結果亦能抑制摻質源之蒸發，結果可較習用之方法者為高效率之方式將摻質導入膜中。另外，如前述，如在照射UV前在前述矽烷化合物之溶液中添加此種物質以形成高級矽烷化合物時，在此階段（即UV照射後）則不需要再添加。此種含有元素週期性質表之IIIB族元素之物質及含有元素週期性質表之VB族元素之物質而言，使用作為在前述之UV照射前添加在前述矽烷化合物中之此等物質所例示者同樣物質。又，將此種高級矽烷組成物塗佈在基板後，藉由後述之熱處理及/或光處理即可使此種物質（摻質）活性化。

又，本發明之高級矽烷組成物中，在不影響其目的之功能之範圍內，需要時，可微量添加氟系，矽酮系，非離子系等之表面張力調節材料。此等表面張力調節材料，係在能改善溶液在塗佈對象物上之可濕性，改良經塗佈之膜之調平(leveling)性，防止塗膜之小粒狀物之發生，橘子皮之發生等方面有助益者。

本發明之高級矽烷組成物之粘度，通常係在1至

(14)

100 mPa · s之範圍者，而可按照塗佈裝置或所需塗佈膜厚適宜選擇。如超過100 mPa · s時，則難於製得均勻的塗佈膜。

本發明之高級矽烷化合物，特別是應用在積體電路，薄膜電晶體，光電變換裝置以及感光體等之用途上的矽膜之形成方面有用。

(矽膜之形成方面)

其次，就本發明之矽膜之形成方法加以詳述。

本發明之矽膜之形成方法之特徵為：將前述的高級矽烷組成物塗佈在基板上者，除此以外之方面，則可採用與使用通常之溶液之形成矽膜的方法同樣之步驟。本發明之矽膜之形成方法中，較佳包括在基板上塗佈前述高級矽烷組成物之後，進行熱處理及/或光處理的過程。又，在作為前述高級矽烷組成物而使用含有溶媒的組成物以塗佈在基板上後，在未進行前述熱處理及/或光處理的過程之前，可包括僅將該溶媒選擇性去除的過程。

本發明之矽膜之形成方法，並不如一般所實施之CVD法般供給氣體，而是在基板上塗佈前述之高級矽烷組成物後，使溶媒乾燥以形成高級矽烷化合物，將此膜經過熱分解及/或光分解以變換為矽膜，或經過熱分解及/或光分解後，再藉由雷射處理而變換為多結晶矽膜者。再者，將被硼原子或磷原子所改性的矽膜，不需要在真空系中實施離子植入下即可形成對型或正型之矽膜者。

高級矽烷組成物之塗佈方法而言，可採用：旋塗法，

(15)

輥塗法，垂簾塗佈法，浸漬塗佈法，噴霧法，液滴排出法等方法。塗佈一般在室溫以上之溫度下進行。如在室溫以下之溫度，則可能高級矽烷化合物之溶解性降低而部分會析出。由於本發明之矽烷化合物，高級矽烷化合物，高級矽烷組成物將與水，氧氣反應而改性之故，一連串之過程較佳為不存在水或氧氣之存在。因而，一連串之過程中之氣氛，較佳為在氮氣，氬氣，氫氣等之惰性氣體中進行。又，溶媒或添加物較佳為亦使用經去除水或氧氣者。

在此，本發明中之液滴排出法，係將液滴排出於所需領域中以形成含有被排出物之所需圖型的方法，有時亦稱噴墨法。但，在此情形，所排出之液滴並非印刷物所用之所謂油墨，而係含有構成裝置 (device) 之材料物質的液狀體，且此種材料物質，係例如含有構成裝置之導電物質或能以絕緣物質發揮功能的物質者。再者，液滴排出並不限於排出時噴霧之方式者，亦包含液狀體之1滴1滴會連續之方式排出的情形。

又，採用旋塗法時之旋轉成形器 (Spinner) 之旋轉數，係視所形成之薄膜厚度，塗佈溶液組成而決定，惟一般在100至5000rpm，較佳為300至3000rpm。

本發明之矽膜之形成方法中，在塗佈高級矽烷組成物後即為去除溶媒起見，實施加熱處理。加熱溫度係視所使用之溶媒種類，沸點 (蒸氣壓) 而異，惟通常在100℃至200℃。氣氛較佳為在與上述塗佈過程同樣的氮氣，氬氣，氫氣等之惰性氣體中進行。此時亦可將系全體加以減壓，而在更

(16)

低溫進行溶媒之法除。由此，可減少因熱之基板的劣化。

又，本發明之矽膜之形成方法，係將經去除溶媒之基板上之高級矽烷化合物，藉由熱處理及/或光處理而變換為矽膜者，而依本發明之形成方法所得之矽膜係非晶形狀或多結晶狀者，惟在熱處理之情形，一般如到達溫度在約55°C以下之溫度時可得非晶形狀，如較此以上之溫度時則可得多結晶狀之矽膜。如欲製得非晶形狀之矽膜時，較佳為採用300°C至550°C，更佳為350°C至500°C。如到達溫度在300°C以下之溫度時，則高級矽烷化合物之熱分解不能充分進行，而可能難於形成足夠厚度之矽膜。

本發明中，實施熱處理時之氣氛較佳為經混有氮氣，氬氣，氫氣等之惰性氣體，或氫氣等之還原性氣體。如欲得多結晶狀之矽膜時，則可對上述所得之非晶形狀矽膜照射雷射以變換為多結晶矽膜。

另一方面，實施光處理所使用之光之光源而言，可舉：除低壓或高壓之水銀燈，重氫燈或氫氣，氮氣，氬氣等之稀有氣體之放電光之外，YAG（鈮鋁石榴石）雷射，氬雷射，碳酸氣雷射，XeF（氟化氙），XeCl（氯化氙），XeBr（溴化氙），KrF（氟化氪），KrCl（氯化氪），ArF（氟化氬），ArCl（氯化氬）等之愛克斯瑪雷射等。此等光源一般採用10至5000W（瓦特）之輸出者，惟通常100至1000W即足夠。此等光源之波長祇要是高級矽烷化合物多少能吸收者則並不特別限定，惟通常在170nm至600nm。又，從往多結晶矽膜之變換效率來看，特佳為使用雷射光。此等光處理

(17)

時之溫度通常在室溫至1500°C，而可視所得之矽膜之半導體特性而適當選擇。

本發明之矽膜之形成方法中所使用之基板並不特別限定，惟通常可使用通常之石英，硼矽酸玻璃，鈉玻璃之外，尚可使用ITO（銻錫氧化物）等之透明電極，金，銀，銅，鎳，鈦，鋁，鎢等之金屬基板，再者，在表面具有此等金屬之玻璃，塑膠基板等。

可由本發明之矽膜之形成方法所得之矽膜，可應用在積體電路，薄膜電晶體，光電變換裝置以及感光體等之用途。

【實施方式】

[實施例]

以下，依下述實施例更詳細說明本發明，惟本發明並不被此等實施例所限制。

以下之實施例全部係在氧氣濃度1ppm以下之氮氣氣氛中進行者。

(實施例1至5)

將環己矽烷3g溶解在苯10ml中以調製溶液。將此溶液置入20ml玻璃燒杯中，攪拌下以20mV/cm²照射波長308nm之UV5分鐘後，使用0.5μm之濾器進行過濾，製得高級矽烷組成物。將此高級矽烷組成物作為塗佈溶液採用旋塗法以1000rpm塗佈在石英基板上。按表1所示之條件改變條件以實施塗佈有此高級矽烷組成物之基板之燒成，在石英基板上形

(18)

成褐色非晶形矽膜。表1中並列就所得之非晶形矽膜之ESCA (化學分析用的電子能光譜法) 測定之結果 (表面組成) 及使用RAMAN (拉曼效應光譜) 分光法之測定結果 (結晶化率)。

表 1

	燒成條件	矽(%)	氧(%)	碳(%)	結晶化率(%)
實施例1	在100°C下30分鐘=>在350°C下10分鐘	87	12	0	5
實施例2	在100°C下30分鐘=>在500°C下10分鐘	98	2	0	20
實施例3	在350°C下10分鐘	83	12	5	4
實施例4	在500°C下10分鐘	93	2	5	15
實施例5	按50°C/分鐘升溫至500°C	96	2	2	10

在實施例1及實施例2中首先在100°C下加熱以去除作為溶媒的苯之後，分別在350°C，500°C實施燒成以使高級矽烷化合物變化為非晶形矽膜。由於在350°C下之燒成不足夠之故燒成後膜之一部份受氧化，惟在500°C實施燒成之實施例2中，則能形成略不含氧化之良質的矽膜。

又，在實施例3及實施例4中，由於未經過如上述之實施例1及實施例2般的溶媒去除過程之故，作為溶媒的苯之碳原子則殘留在矽膜中。

又，在實施例5中，實施從室溫以每秒50°C之速率之升溫。10分鐘到達500°C時停止加熱以製作矽膜。由於升溫速度較快速之故溶媒未能完全去除而矽膜中殘留有碳，惟在

(19)

10分鐘的短時間即完成溶媒之去除及高級矽烷化合物之燒成，而製得含有矽96%之良質的膜。

對實施例2所得之非晶形矽膜，在氬氣中以能源密度 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射波長 308nm 之愛克斯瑪雷射。使用RAMAN分光法之測定之結果，製得結晶化率90%之多結晶矽膜。

將實施例2中所得之非晶形矽膜，在含有3%氬氣之氬氣氣氛中在 800°C 下實施熱處理10小時，再度實施使用RAMAN分光法之測定之結果，上述非晶形矽膜經已變換為結晶化率95%之多結晶矽膜。

(實施例6至11)

將環式戊矽烷 5g 溶解在二甲苯 20ml 中以調製溶液。將此溶液置入 50ml 玻璃燒杯中，攪拌下按表2所示之方式改變照射條件下照射UV。使用 $0.5\mu\text{m}$ 之濾器進行溶液之過濾以去除不溶解成份，製得高級矽烷組成物。將此高級矽烷組成物作為塗佈溶液採用旋塗法以 1500rpm 塗佈在無鹼玻璃基板上。將塗佈有此高級矽烷組成物之基板在減壓為 5Torr （托）下在 120°C 下加熱30分鐘以去除作為溶媒之二甲苯，接著，在 500°C 下實施燒成10分鐘，在石英基板上形成褐色非晶形矽膜。

表2中分別表示所用之UV波長，照射時間，照射量，使用ESCA測定之結果（表面測定），使用橢圓對稱法（ellipsometry）之膜壓之測定結果。

(20)

表 2

	UV照射條件	矽 (%)	氧 (%)	碳 (%)	膜厚 (nm)
實施例6	436nm, 10分鐘: 20nW/cm ²	98	2	0	180
實施例7	436nm, 20分鐘: 20nW/cm ²	98	2	0	240
實施例8	254nm, 10分鐘: 15nW/cm ²	98	2	0	260
實施例9	254nm, 20分鐘: 15nW/cm ²	98	2	0	310
實施例10	172nm, 10分鐘: 10nW/cm ²	87	1	12	360
實施例11	172nm, 20分鐘: 10nW/cm ²	84	1	15	540

從實施例 6 至實施例 11 之結果，可知因 UA 之照射能量，照射時間之不同而膜厚有變化，並可知藉由此等之最適當之控制即可製得任意厚度之非晶形矽膜之事實。又，可知在實施例 10，實施例 11 中，因波長 172nm 之 UV 而作為溶媒之二甲苯之甲基被光而發生解離，並被吸收在非晶形矽膜中之事實。

(實施例 12)

測定按與上述實施例 9 同樣方法所調製之高級矽烷組成物之粘度之結果，為 70mPa·s。由於照此情況下難於實施使用液滴排出法之塗佈之故，將此溶液 10ml 使用己烷 100ml 加以稀釋，並將未能完全溶解之長鏈之高級矽烷化合物使用 0.2 μ m 之濾器實施過濾以調製新高級矽烷組成物。此溶液之粘度為 3mP·s。將此溶液使用液滴排出法全面塗佈在預先照射 254nm, 10nW 之 UV 20 分鐘而使其親液化之石英基板上，

(21)

後段燒成則按與實施例9同樣方式實施，製得厚度120nm之均勻的非晶形矽膜。

(實施例13)

將按與上述實施例9同樣方法所調製之高級矽烷10ml，在10 Torr減壓下加熱為80°C，並濃縮高級矽烷組成物至5ml為止。將未能完全溶解之長鏈之高級矽烷化合物使用0.2 μ m之濾器實施過濾後，按與實施例9同樣方式實施旋塗法，燒成之結果，所得之矽膜之膜厚為500nm。

(實施例14至17)

將螺[4, 4]壬矽烷5g溶解在環己烷20ml中以調製溶液。將此溶液置入20ml之石英燒杯中，攪拌下照射波長254nm，20mW/cm²之UV10分鐘。對此溶液中作為摻質源而分別添加表3所示的添加物50mg之後，使用0.5 μ m之濾器實施過濾以去除不溶解成份，製得高級矽烷組成物。將此高級矽烷組成物作為塗佈溶液使用旋塗法以1000rpm塗佈在預先依光刻形成有電極之玻璃基板上。將此塗佈有此高級矽烷組成物之基板在150°C下加熱30分鐘以去除溶媒之後，在照射波長172nm，50 mW/cm²之UV下在400°C下實施燒成10分鐘，製得經摻雜矽膜。此等之傳導度測定結果係如表3所示者，未採用真空製程之下容易地製得經高濃度所摻雜之良質的經摻雜矽膜。

(22)

表 3

	添加物	傳導度 (S/cm)
實施例 14	B_5H_9	6.8×10^{-5}
實施例 15	$B_{10}H_{14}$	3.0×10^{-4}
實施例 16	P (黃磷)	8.7×10^{-4}
實施例 17	PH_3	4.3×10^{-3}

(實施例 18至 21)

將甲矽烷基環己矽烷 10g 溶解在苯 30 ml 中以調製溶液。對此溶液中添加表 4 中所示之添加物各 500mg 並溶解在苯中。將此混合液置入 100 ml 玻璃燒杯中，攪拌下照射波長 254nm， $20mW/cm^2$ 之 UV30 分鐘以實施矽烷化合物之光聚合之同時，使添加物與高級矽烷化合物結合。接著，使用 $0.5\mu m$ 之濾器進行此溶液之過濾以去除不溶解成份，製得含有添加物之高級矽烷組成物。將此高級矽烷組成物作為塗佈溶液採用旋塗法以 2000rpm 塗佈在預先形成有電極之烷基基板上。將塗佈有此高級矽烷組成物之基板在 $110^\circ C$ 下加熱 20 分鐘以去除溶媒之後，在 $400^\circ C$ 下燒成 10 分鐘，製得經摻雜矽膜。此等之傳導度測定結果係如表 4 所示者，未採用真空製程之下製備經高濃度所摻雜之良質的經摻雜矽膜。

(23)

表 4

	添加物	傳導度 (S/cm)
實施例 18	B ₅ H ₉	2.8× 10 ⁻⁴
實施例 19	B ₁₀ H ₁₄	7.8× 10 ⁻⁴
實施例 20	P (黃磷)	1.5× 10 ⁻³
實施例 21	PH ₃	7.2× 10 ⁻³

(實施例 22)

對上述實施例 20 所製作之經摻雜矽膜按能量密度 360mJ/cm² 照射波長 308nm 之愛克斯瑪雷射以變換為多結晶矽膜。使用 RAMAN 分光法之測定結果確認經變成 100% 多結晶矽膜，而傳導度已改善為 2.6× 10⁻² S/cm。

[發明之效果]

如採用本發明之高級矽烷組成物，從塗佈在基板上時之可濕性，沸點以及安全性之觀點，則可以含有分子量更大的高級矽烷化合物，特別容易地形成良質的矽膜。又，如採用本發明之矽膜形成方法，則可製得優異的矽膜。

【圖式簡單說明】

第 1 圖：藉由對環戊矽烷 (Si₅H₁₀) 之二甲苯溶液照射紫外線以進行光聚合而成的高級矽烷化合物之 MALDI TOFMS 之光譜圖。

肆、中文發明摘要

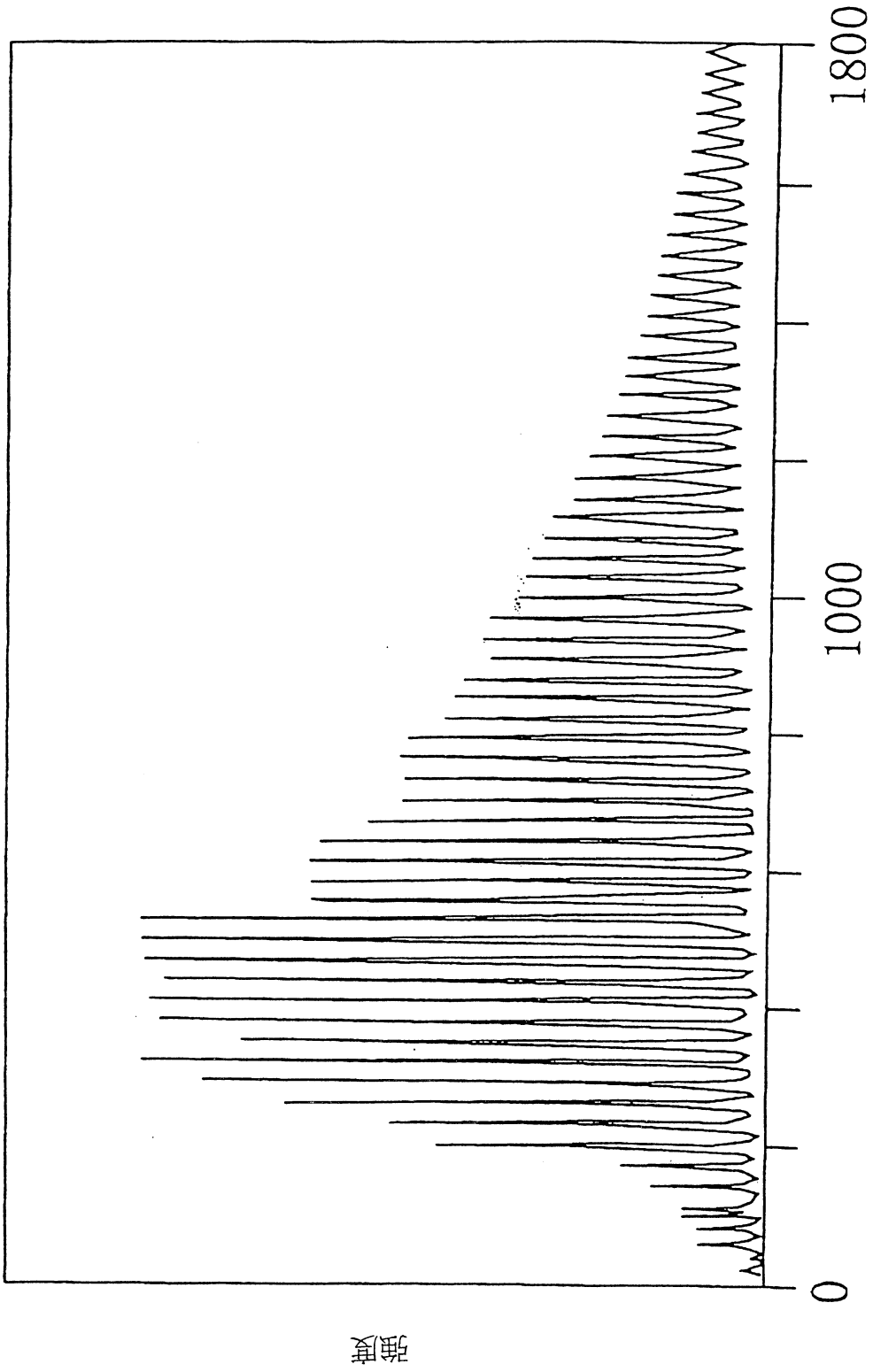
發明之名稱：高級矽烷組成物及使用該組成物之矽膜的形成方法

本發明係從在基板上塗佈時之可濕性，沸點及安全性之觀點，以提供一種含有分子量更大的高級矽烷化合物，特別是能容易地形成良質的矽膜之高級矽烷組成物，以及使用該組成物以形成優異的矽膜之方法作為課題者。詳言之，

本發明係以提供一種高級矽烷組成物，其特徵為：含有藉由對具有光聚合性的矽烷化合物之溶液或具有光聚合性的液體狀之矽烷化合物照射紫外線以進行光聚合而成的高級矽烷化合物，藉以解決前述課題者。又，本發明提供一種矽膜之形成方法，其特徵為：將前述高級矽烷組成物塗佈在基板上。

伍、英文發明摘要

發明之名稱：



第 1 圖

- 陸、(一)、本案指定代表圖為：第 1 圖
(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

拾、申請專利範圍

第 92108956 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 95 年 5 月 19 日修正

1. 一種矽膜之形成方法，其特徵包括：將光照射於含有第 1 矽化合物之第 1 液狀原料，形成含有第 2 矽化合物之第 2 液狀原料，該第 2 矽化合物之分子量大於第 1 矽化合物之分子量及使用該第 2 液狀原料於基板上形成矽膜。

2. 如申請專利範圍第 1 項之矽膜之形成方法，其中該藉由光照射所形成之該第 2 液狀原料，進一步含有分子量大於該第 2 矽化合物的分子量之第 3 矽化合物，在形成該矽膜之前，含有由該第 2 液狀原料中去除第 3 矽化合物的步驟。

3. 如申請專利範圍第 2 項之矽膜之形成方法，其中該第 3 矽化合物係不溶解於該第 2 液狀原料的成分，該第 3 矽化合物係以過濾除去。

4. 如申請專利範圍第 1~3 項中任一項之矽膜之形成方法，其中該第 2 液狀原料進一步含有包含週期表之 III B 族元素或週期表之 VB 族元素的物質。

5. 一種半導體裝置之形成方法，其特徵為包含申請專利範圍第 1~4 項中任一項之矽膜之形成方法。

6. 一種矽組成物，其特徵係具有至少含矽化合物與具有物質之液狀原料，該矽化合物係藉由光照射所聚合者，該物質至少含有週期表之 III B 族元素或 VB 族元素其中之

一。

7.一種矽組成物，其特徵為含有第 1 矽化合物，以光照射產生聚合之第 2 矽化合物，及含有含週期表之 IIIB 族或 VB 族其中之一之物質的液狀原料，該第 1 及第 2 矽化合物係至少含有氫原子與鹵原子其中之一，且以一般式 Si_nX_{2n} 表示，n 為 3 以上之整數。

8.如申請專利範圍第 7 項之矽組成物，其中該第 1 矽化合物之低壓下之沸點高於該第 1 矽化合物之低壓的分解點。

9.如申請專利範圍第 7 項之矽組成物，其中該第 1 矽化合物之常壓下之沸點高於該第 1 矽化合物之常壓的分解點。

10.如申請專利範圍第 7 項之矽組成物，其中該液狀原料含有溶媒，該溶媒之沸點低於該第 1 矽化合物的分解點。