

公告本

736558

申請日期	89年3月29日
案號	89105851
類別	H01L 51/00

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

465131

發明專利說明書

一、發明 新型 名稱	中文	矽膜之形成方法
	英文	
二、發明人 創作	姓名	(1) 下田達也 (2) 宮下悟 (3) 關俊一
	國籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 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 (2) 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 (3) 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
三、申請人	姓名 (名稱)	(1) 精工愛普生股份有限公司 セイコーエプソン株式会社 (2) J S R 股份有限公司 ジェイエスアール株式会社
	國籍	(1) 日本 (2) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都新宿區西新宿二丁目四番一號 (2) 日本國東京都中央區築地二丁目一一番二四號
代表人 姓名	(1) 安川英昭 (2) 松本榮一	

裝

訂

線

465131

申請日期	89年3月29日
案號	89105851
類別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明新型專利說明書

一、發明 新型 名稱	中文			
	英文			
二、發明人 創作	姓名	(4) 古澤昌宏 (5) 湯田坂一夫 (6) 竹內安正		
	國籍	(4) 日本 (4) 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	(5) 日本	(6) 日本
	住、居所	(5) 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		
	(6) 日本國東京都中央區築地二丁目一一番二四號 J S R 股份有限公司內			
三、申請人	姓名 (名稱)			
	國籍			
	住、居所 (事務所)			
代表人 姓名				

裝訂線

465131

申請日期	89年3月29日
案號	89105851
類別	

A4

C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 新型 名稱	中文	
	英文	
二、發明人 創作	姓名	(7) 松木安生
	國籍	(7) 日本
	住、居所	(7) 日本國東京都中央區築地二丁目一一番二四號 J S R 股份有限公司內
三、申請人	姓名 (名稱)	
	國籍	
	住、居所 (事務所)	
代表人 姓名		

裝訂線

465131

(由本局填寫)

承辦人代碼：	
大類：	
I P C 分類：	

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： 有 無主張優先權
日本 1999 年 3 月 30 日 11-090312 有主張優先權

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

裝 訂 線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明(1)

技術領域

本發明係有關 L S I , 薄膜晶體，及感光體用途之矽膜之形成方法。

背景技術

以往非晶矽膜或多晶矽膜之成形方法係利用一矽烷氣體或二矽烷氣體之熱 C V D (Chemical Vapor Deposition) 法或電漿 C V D , 光 C V D 等，一般而言，多晶矽係廣泛使用熱 C V D (請參照 J. Vac. Sci. Technology., 14 卷 1082 頁(1977 年)，而非晶矽則使用電漿 C V D (Solid State Com., 17 卷 1193 頁(1975 年))，且可用於製造具有薄膜晶體之液晶顯示元件，太陽電池等。

但藉這些之 C V D 法形成矽膜時，在製程方面期待更進一步改良以下各點。(1) 因使用氣相反應，故氣相狀態下產生矽粒子，污染裝置或產生異物使生產良率降低。(2) 因原料為氣體狀，故表面有凹凸之基板上不易得到均勻膜厚。(3) 膜之形成速度慢，故生產性低。(4) 電漿 C V D 法需要複雜且昂貴之高頻波發生裝置或真空裝置等。

又材料係使用毒性，反應性高之氣體狀之氫化矽，不僅操作困難，且因氣體狀而需要密閉狀之真空裝置。一般這些裝置不僅大型，裝置本身昂貴，且真空系或電漿系消耗大量的能源，故使製品之成本提高。

對此近年不使用真空系提案塗佈液體狀之氫化矽的方

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

法。日本特開平1-29661號公報揭示將氣體狀之原料液化吸附於冷卻之基板上，再與化學活性原子狀之氫反應，形成矽系之薄膜的方法，但為了使原料之氫化矽氯化與繼續冷卻不僅需要複雜之裝置，且膜厚之控制困難。

日本特開平7-267621號公報揭示基板上塗佈低分子量之液體狀之氫化矽的方法，但此方法之體系不安定，故操作不易，且為液狀，因此用於大面積基板時不易得到均勻的膜厚。

英國專利G B - 2 0 7 7 7 1 0 A 提及固體狀之氫化矽聚合物的例子，但不溶於溶媒無法藉由塗佈形成膜。

日本特開平9-237927號公報揭示將聚矽烷溶液塗佈於基板上後，以熱分解使矽膜游離的方法，製造太陽電池。但是含碳之矽化合物以熱分解或紫外線照射之光分解時，碳以雜質的形態大量殘留，故不易得到電氣特性優異之非晶矽膜或多晶矽膜。

上述矽半導體通常以週期表第3族元素或第5族元素摻雜，作為p型或n型之半導體使用。這些摻雜通常係在矽膜形成後，藉由熱擴散或離子注入法來實施。這些摻雜係在真空中進行，故製程之控制繁雜，特別是大型基板上不易形成均勻之摻雜的矽膜。

對此前述本特開平9-237927號公報揭示將提供p型，n型之導電模之烷基化合物添加於聚矽烷溶液，進行塗佈的方法或在含摻雜源之氣氛中，將塗佈聚矽烷溶液之膜進行熱分解的方法。但是前者因聚矽烷與含摻雜物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

之烷基化合物之溶解性不同，故無法得到均勻之摻雜膜，或因含碳，故最後所形成的膜中殘留大量的碳雜質。後者之摻雜量不易控制。

發明之揭示

本發明之目的係使用 CVD 法等之加熱保持一定溫度之基板上之氣相的堆積方法，提供將含有特定之矽化合物之溶液塗佈於基板上，然後藉由加熱等除去溶媒，形成矽化合物之塗膜，在該膜內產生分解反應，或藉由雷射照射，在基板上形成具有電子材料特性之所要矽膜之全新的方法。又本發明的目的係提供特別是製造在大面積之基板上形成以硼或磷摻雜之矽膜的裝置時，藉由塗佈法形成由變性矽化合物所構成之膜作為矽膜前驅體後，在惰性氣氛中藉由熱及／或光處理，使該矽膜前驅體轉變成半導體之矽，可同時進行摻雜之矽膜之形成方法。

本發明係提供第 1 矽膜之形成方法，其特徵係於基板上塗佈含有具有以一般式 $S_i_n X_m$ (n 為 5 以上之整數，m 為 n 或 $2n - 2$ 或 $2n$ 之整數，X 為氫原子及／或鹵原子) 表示之環系之矽化合物的溶液。

此方法中，理想為上述溶液塗佈後，經由除去溶媒步驟，及在該膜內產生熱分解及／或光分解，或藉由雷射照射步驟，最後得到矽膜。

本發明係提供第 2 矽膜之形成方法，其特徵係於基板上塗佈含有以一般式 $S_i_a X_b Y_c$ (X 為氫原子及／或鹵

五、發明說明(4)

原子，Y為硼原子或磷原子，a為3以上之整數，b為a以上， $2a + c + 2$ 以下之整數，c為1以上，a以下之整數)表示之變性或矽化合物或矽化合物與變性矽化合物之混合物的溶液。

此方法中，理想為上述溶液塗佈後，經由除去溶媒步驟，及在該膜內產生熱分解及／或光分解，或藉由雷射照射步驟，最後得到以硼或磷變性之矽膜。

藉由以上的方法可製得具有作為電子材料之優異特性的矽膜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

實施發明之最佳的形態

以下詳細說明本發明。

本發明之第1矽膜之形成方法所使用的矽化合物為具有以一般式 Si_nX_m (n為5以上之整數，m為n或 $2n - 2$ 或 $2n$ 之整數，X為氫原子及／或鹵原子)表示之環系的矽化合物。

特別是上述一般式 Si_nX_m 之矽化合物理想為n為5以上20以下者，更理想係n為5或6之環狀矽化合物。n小於5時，矽化合物本身因環結構之變形造成不安定，不易使用，又n大於20時，因矽化合物之凝聚力使在溶液中之溶解性降低，實際能使用之溶媒的選擇範圍變窄。

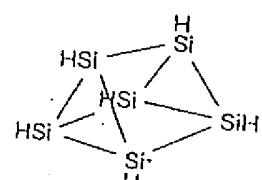
上述一般式之矽化合物之具體例之具有一個環系者例如有環五矽烷，矽烷基環五矽烷，環六矽烷，矽烷基環六矽烷，環七矽烷，而具體例之具有2個環系者例如有1、

五、發明說明(5)

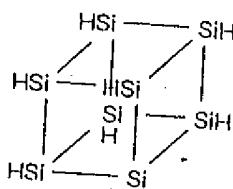
1' - 雙環四矽烷，1、1' - 雙環五矽烷，1、1' - 雙環六矽烷，1、1' - 雙環七矽烷，1、1' - 環丁矽烷基環五矽烷，1、1' - 環丁矽烷基環六矽烷，1、1' - 環丁矽烷基環七矽烷，1、1' - 環戊矽烷基環六矽烷，1、1' - 環戊矽烷基環七矽烷，1、1' - 環己矽烷基環七矽烷，螺〔2, 2〕五矽烷，螺〔3, 3〕七矽烷，螺〔4, 4〕九矽烷，螺〔4, 5〕十矽烷，螺〔4, 6〕十一矽烷，螺〔5, 5〕十一矽烷，螺〔5, 6〕十二矽烷，螺〔6, 6〕十三矽烷。

多環系者例如有下述式之化合物1～化合物5之氫化矽化合物。

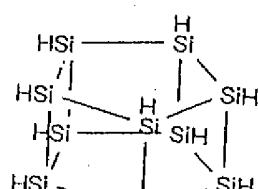
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)



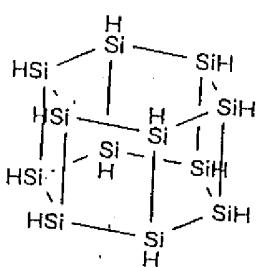
化合物1



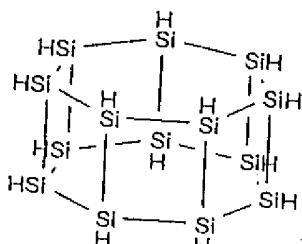
化合物2



化合物3



化合物4



化合物5

除這些氫化矽化合物外，尚有這些之骨架之氫原子一部份被 SiH_3 基或鹵原子取代之的矽化合物。這些化合物可混合2種以上使用。這些中若考慮溶解於溶媒之溶解性

五、發明說明(一)

時，理想為 $1\cdot1^5$ —雙環五矽烷， $1\cdot1^6$ —雙環六矽烷，螺〔4，4〕九矽烷，螺〔4，5〕十矽烷，螺〔5，5〕十一矽烷，螺〔5，6〕十二矽烷及這些之骨架具有 SiH_3 基之矽化合物。

本發明之第1方法係使用具有以上述一般式 Si_aX_m 表示之環系的矽化合物為必須成分的溶液，該溶液中也可含有正五矽烷，正六矽烷，正七矽烷等之矽化合物。

本發明係提供第2矽膜之形成方法所用的溶液中含有以前述一般式 $\text{Si}_a\text{X}_b\text{Y}_c$ 。(X為氫原子及／或鹵原子，Y為硼原子或磷原子，a為3以上之整數，b為a以上， $2a+c+2$ 以下之整數，c為1以上，a以下之整數)表示之變性矽烷化合物之必須成分。式中之X為氫原子或氟原子，氯原子，溴原子，碘原子等之鹵原子，式中之Y為硼原子或磷原子。變性矽烷化合物在惰性氣體氣氛中或還原性氣體氣氛中，進行熱分解，光分解，或雷射照射時，轉變成以硼原子或磷原子變性之矽。式中a，b及c具有以下關係，a為3以上之整數，b為a以上， $2a+c+2$ 以下之整數，c為1以上，a以下之整數。a小於3時，變性矽烷化合物為氣體狀或液狀，故藉由塗佈法不易得到良好之變性矽烷膜。

特別是上述一般式 $\text{Si}_a\text{X}_b\text{Y}_c$ 之矽化合物理想為 $a+c$ 為5以上20以下者，更理想係 $a+c$ 為5或6之者。 $a+c$ 小於5時，矽化合物本身因環結構之變形造成不安定，不易使用，又 $a+c$ 大於20時，因矽化合物之凝

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

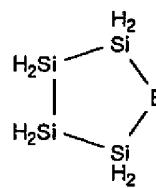
線

五、發明說明(7)

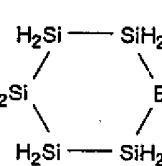
集力使在溶液中之溶解性降低，實際能使用之溶媒的選擇範圍變窄。

上述一般式 $S_i^a X_b Y_c$ 之具體例有下述式之化合物
6 ~ 化合物 27 表示之變性矽烷化合物。

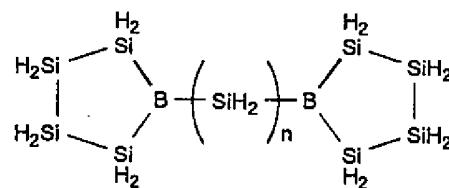
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)



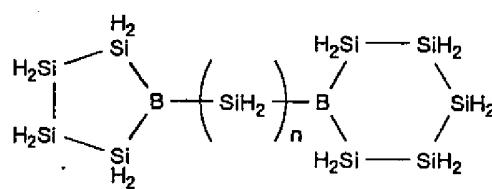
化合物 6



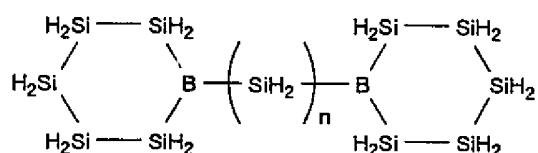
化合物 7



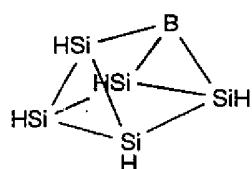
化合物 8



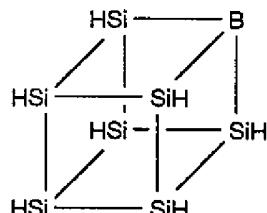
化合物 9



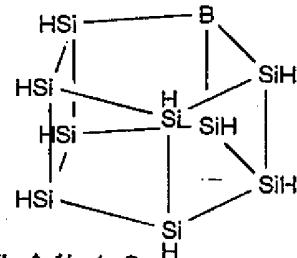
化合物 10



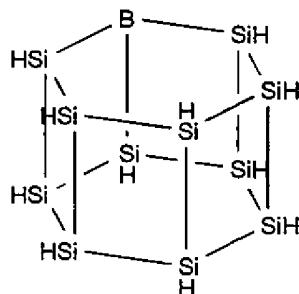
化合物 11



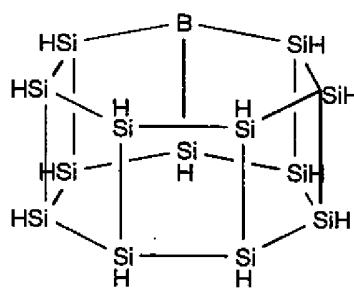
化合物 12



化合物 13



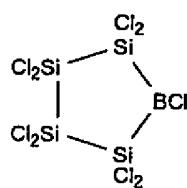
化合物 14



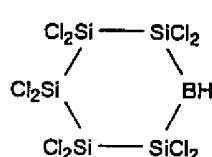
化合物 15

五、發明說明(8)

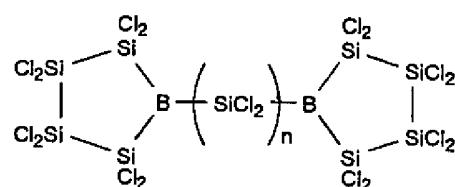
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)



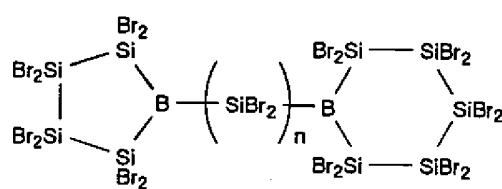
化合物 16



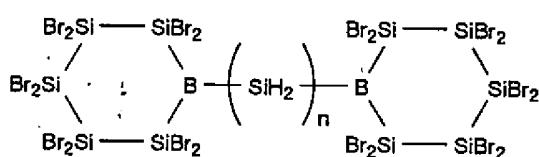
化合物 17



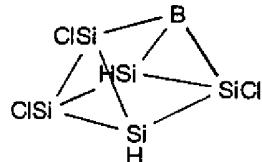
化合物 18



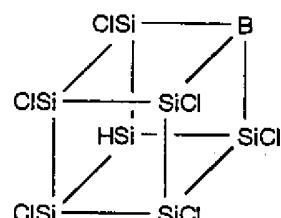
- 化合物 19



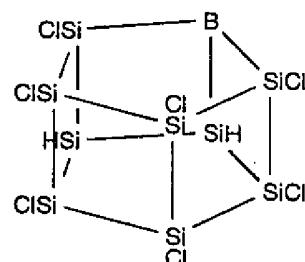
化合物 20



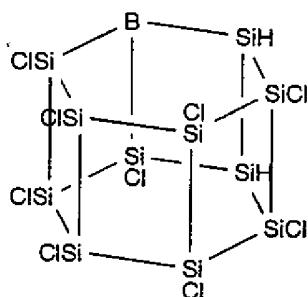
化合物 21



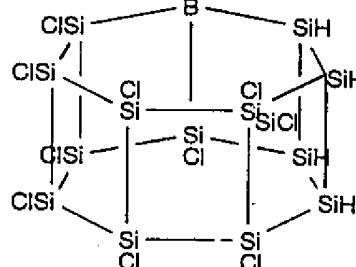
化合物 22



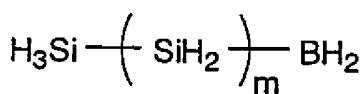
化合物 23



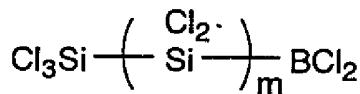
化合物 24



化合物 25



化合物 26



化合物 27

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

化合物8，9，10，18，19及20中之n為0以上之整數，化合物26及27中之m為2以上之整數。這些式中雖僅舉硼之變性矽烷化合物，但也可舉具有與硼之變性矽烷化合物相同骨架之磷之變性矽烷化合物。

本發明中，上述之變性矽烷化合物可以溶液中之矽化合物的形態單獨使用，或與未變性之前述矽烷化合物混合使用。變性矽烷化合物與未變性之矽烷化合物混合之混合比例係因硼或磷之變性元素之含有比例而不同，對於矽原子時，變性元素為1 p p b ~ 25 %。

本發明的方法係將如上述一般式 Si_nX_m 之矽化合物及／或上述一般式 $\text{Si}_n\text{X}_m\text{Y}_z$ 之變性矽化合物溶解於溶媒之溶液塗佈於基板。本發明中，上述溶液所用之溶媒通常室溫之蒸汽壓為0.001~200 mmHg。蒸汽壓高於200 mmHg時，以塗佈形成塗膜時，溶媒先蒸發不易形成良好的塗膜。蒸汽壓低於0.001 mmHg時，乾燥速度變慢，矽化合物之塗膜中易殘留溶媒，有時後段步驟之熱及／或光處理後也不易得到良質之矽膜及變性矽膜。

本發明使用的溶媒只要是將矽化合物溶解，不會與溶媒反應者即無特別限制，具體例如正己烷，正庚烷，正辛烷，癸烷，二環己烷，甲苯，二甲苯，硬炔，茚，四氫化萘，十氫化萘，角鰐烯等之烴系溶媒，二丙醚，乙二醇二甲醚，乙二醇二乙醚，乙二醇甲基乙醚，二乙二醇二甲醚，二乙二醇二乙醚，二乙二醇甲基乙醚，四氫呋喃，四

五、發明說明 (10)

氫化吡喃，1，2-二甲氧基乙烷，雙(2-甲氧基乙基)醚，對二噁烷等之醚系溶媒，丙烯碳酸酯， γ -丁內酯，N-甲基-2-吡咯烷酮，二甲基甲醯胺，乙腈，二甲亞碸，氯仿等之極性溶媒。這些當中，若考慮矽化合物及變性矽化合物之溶解性及該溶媒之安定性時，以醚系溶媒較理想。這些溶媒可單獨使用，或混合兩種以上使用。特別是烴系溶媒可提高矽化合物之溶解性，抑制後述之熱處理或光處理時之矽化合物的殘留。

本發明之形成矽膜時，並非如一般之CVD法供給氣體，而是將上述之矽化合物溶解之溶液塗佈於基板，然後使溶媒乾燥形成矽化合物的膜，將該矽化合物的膜進行熱分解及／或光分解，再以雷射處理轉變成多晶矽膜。特別是使用變性矽化合物時，將硼原子或磷原子所變性之矽膜不必在真空體系下進行離子注入，即可形成p型或n型之矽膜。

含有矽化合物之溶液的塗佈方法例如可使用旋轉塗佈，輥塗，簾幕塗佈，浸塗，噴塗，噴墨法等之方法。一般係在室溫以上之溫度進行塗佈。室溫以下之溫度有時矽化合物之溶解性降低，一部份會析出。塗佈時之氣氛係在氮，氦，氬等之惰性氣體中進行較佳。必要時可混入氬等之還原性氣體者為佳。使用旋轉塗佈法時之旋轉器之轉數係由形成之薄膜之厚度，塗佈溶液組成來決定，一般使用100~5000 rpm，理想為300~3000 rpm。塗佈後為了除去溶媒而進行加熱處理。加熱之溫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明(11)

度係因使用之溶媒的種類，沸點（蒸汽壓）而異，通常為
100°C ~ 200°C。加熱氣氛係與上述塗佈步驟相同之
氮，氦，氬等之惰性氣體中進行較佳。

本發明係將上述矽化合物藉由熱及／或光處理轉變成
矽膜。本發明所得之矽膜為非晶質狀或多結晶狀，熱處理
時，一般到達溫度為約 550°C 以下之溫度時，可得到非
晶質狀，550°C 以上可得到多結晶狀之矽膜。欲得到非
晶質狀之矽膜時，理想為以 300°C ~ 550°C，更理想
為以 350°C ~ 500°C 進行熱處理。到達溫度為約
300°C 以下之溫度時，矽化合物之熱分解未充分進行，
有時無法形成足夠厚度之矽膜。上述熱處理時之氣氛為氮
，氬，氦等之惰性氣體，或混入氫等之還原性氣體者較理想。
欲得到多結晶狀之矽膜時，對上述製得之非晶質狀矽
膜照射雷射可轉變成多結晶狀矽膜。上述照射雷射時之氣
氛也使用氮，氬，氦等之惰性氣體，或這些氣體中混入氫
等之還原性氣體者等不含氧之氣氛較理想。

對於矽化合物溶液之塗膜在除去溶媒之前及／或除去
溶媒後，可在惰性氣氛中進行光處理。溶媒可溶性之矽化
合物藉由該光處理之反應不僅成為溶媒不溶性之強韌的塗
膜，藉由光處理後，或與光處理同時所進行之熱處理可轉
變成光學電氣特性優異之矽膜。

本發明中，將矽化合物轉變成矽膜時之光處理所用之
光源，例如可使用低壓或高壓之水銀燈，重氫燈或氬，氮
，氬等之稀有氣體之放電光，YAG 雷射，氬雷射，一氧化

五、發明說明(12)

化碳雷射 XeF , $XeCl$, $XeBr$, KrF , $KrCl$, ArF , $ArCl$ 等之激發雷射等之光源。這些光源一般可使用 $10 \sim 5000W$ 之功率者，通常 $100 \sim 1000W$ 即足夠。這些光源之波長只要能被矽化合物及光開環矽化合物吸收者即可，無特別限制，通常為 $170nm \sim 600nm$ ，特別是考慮吸收功率時，理想為 $170nm \sim 380nm$ 。若考慮轉變成多結晶狀矽膜的效率時，使用雷射光為佳。這些光處理時之溫度通常為室溫 $\sim 500^\circ C$ ，可配合製得之矽膜之半導體特性來適當選擇。

本發明之上述矽化合物溶液之濃度為 $1 \sim 80$ 重量%，可依所要之矽膜厚度來調製。超過 80 重量% 時，易析出且無法得到均勻之塗佈膜。

這些溶液在不會影響目的之功能的範圍內，視需要可微量添加氟系，聚矽氧系，非離子系等之表面張力調節劑。此非離子系表面張力調節劑使溶液對塗佈對象物有良好的潤濕性，改良塗膜之平坦性，可防止塗膜產生顆粒，橘皮等。

此非離子界面活性劑例如具有氟化烷基或全氟烷基之氟系界面活性劑，或具有氧烷基之聚醚烷基系界面活性劑。前述氟系界面活性劑例如有 $C_9F_{19}CONHCH_{12}H_{25}$, $C_8F_{17}SO_2HN-(C_2H_4O)_6H$, $C_9F_{17}O$ (PLURONIC L-35), C_9F_{17} , $C_9F_{17}O$ (PLURONIC P-84), C_9F_{17} , C_9F_7O (TETORONIC-704) $(C_9F_{17})_2$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(13)

PLURONIC L-35：旭電化工業（股）製，聚氧化丙烯－聚氧化乙烯嵌段共聚物，平均分子量 1,900；

PLURONIC P-84：旭電化工業（股）製，聚氧化丙烯－聚氧化乙烯嵌段共聚物，平均分子量 4,200；

TETORONIC-704：旭電化工業（股）製，N-N-N-、N-四（聚氧化丙烯－聚氧化乙烯嵌段共聚物），平均分子量 5,000 等。

這些氟系界面活性劑之具體例有 EFTOP EF301, EF303, EF352（新秋田化成（股）製），MEGAFAK F171, F173（大日本油墨（股）製），ASAHI GARD AG710（旭玻璃（股）製），FUROLARD FC-170C, FC430, FC431（住友 3M（股）製），SAFURON S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106（旭玻璃（股）製），BM-1000, 1100（B.M.-Chemie 公司製），Schsego-Fluor（Schwegmann 公司製）等。

聚醚烷基系界面活性劑例如有聚環氧乙烷烷基醚，聚環氧乙烷烯丙基醚，聚環氧乙烷烷基苯酚醚，聚環氧乙烷脂肪酸酯，山梨糖醇脂肪酸酯，聚環氧乙烷山梨糖醇脂肪酸酯，氧化乙烯氧化丙烯嵌段共聚物等。

這些聚醚烷基系界面活性劑具體例有 EMULGEN 105, 430, 810, 920, REODOL SP-40S, TW-L120, EMANOL 3199, 4110, EKISEL P-40S, BRIGE 30, 52, 72, 92, ARUSEL20, EMASOL320, TWIN20, 60, MAZ45（皆為（股）花王製），NONIBOL55（三洋化成（股）製）等。除上述以外之非離

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

線

五、發明說明 (14)

子界面活性劑例如有聚環氧乙烷脂肪酸酯，聚環氧乙烷山梨糖醇脂肪酸酯，聚氧化烯烴嵌段共聚物等，具體例有CHEMISTAD 2500（三洋化成（股）製），SN-EX 9228（SANOPUK（股）製），NONAL 530（東邦化學工業（股）製）等。這些非離子界面活性劑之使用量係對於(a)+(b)成分100重量份時，使用0.01~10重量份，理想為0.1~5重量份。低於0.01重量份時，無法發揮非離子界面活性劑之效果，而超過10重量份時，製得之組成物易產生氣泡，且有時會產生熱變色。

如上述所調製之含矽化合物溶液之粘度理想為1~100 mPa·s的範圍內，可配合塗佈裝置或目的之塗佈厚度來選擇。粘度超過100 mPa·s時，不易得到均勻之塗佈膜。

對於使用的基板無特別限制，可使用通常之石英，硼矽酸玻璃，鈉鈣玻璃，ITO等之透明電極，金，銀，銅，鎳，鈦，鋁，鎢等之金屬基板，及表面具有這些金屬之玻璃，塑膠基板等。

以下藉由下述實施例詳細說明本發明，但本發明不受這些實施例所限制。

(實施例1)

將1,1'-雙(環五矽烷)2g溶解於甲苯10g調製塗佈溶液。此溶液之粘度為8 mPa·s。將此溶液在氮氣氛下，旋轉塗佈於石英基板上，以150°C乾燥後

(請先閱讀背面之注意事項再看本頁)

465131^{B71}

五、發明說明 (15)

在氬氣氛中，以 450 °C 進行熱分解，得到膜厚 65 nm 之金屬矽膜。此矽膜之 ESCA 的表面組成分析僅檢出矽原子。再以拉曼光譜測定此矽膜之結晶狀態為 100 % 之非晶質狀態。此非晶質狀矽膜在含 3 % 氢之氬氣氛中，再加熱至 800 °C，結果在 520 cm⁻¹ 處觀察到尖銳之波峰，解析結果得知結晶化率為 50 % 之多晶矽膜。

(請先閱讀背面之注意事項再以此本頁)

裝

訂

線

(實施例 2)

除了將實施例 1 所用之溶媒之甲苯改為四氫化萘 10 g，其餘與實施例 1 相同，製得膜厚 65 nm 之金屬矽膜。此矽膜之 ESCA 的表面組成分析僅檢出矽原子。再以拉曼光譜測定此矽膜之結晶狀態為 100 % 之非晶質狀態。在氬氣氛中，以波長 308 nm 之激發雷射，能量密度 320 mJ / cm² 照射此非晶質狀矽膜，再測定拉曼光譜測得知此矽膜之結晶化率為 70 % 之多晶矽膜。

(實施例 3)

將 1,1'-雙(環五矽烷) 3 g 溶解於甲苯 3 g，二甲苯 3 g，四氫化萘 3 g 之混合溶媒，調製塗佈溶液。此溶液之粘度為 1.5 mPa · s。將此溶液在氬氣氛下，旋轉塗佈於石英基板上，以 200 °C 乾燥後，在含 3 % 氢之氬氣氛中，再加熱至 300 °C 的狀態下，以 500 W 之高壓水銀燈照射紫外線 30 分鐘，得到膜厚 90 nm 之金屬矽膜。此矽膜之 ESCA 的表面組成分析僅檢出矽原子。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明(16)

。再以拉曼光譜測定測得此矽膜之結晶狀態為100%之非晶質狀態。在氬氣氛中，以波長308nm之激發雷射，能量密度400mJ/cm²照射此非晶質狀矽膜，再測定拉曼光譜測得此矽膜之結晶化率為70%之多晶矽膜。

(實施例4)

將矽烷基環五矽烷2g溶解於甲苯10g調製塗佈溶液。此溶液之粘度為7mPa·s。將此溶液在氬氣氛下，旋轉塗佈於石英基板上，以150°C乾燥後，在含3%氫之氬氣氛中，以450°C進行熱分解，得到膜厚65nm之金屬矽膜。此矽膜之ESCA的表面組成分析僅檢出矽原子。再以拉曼光譜測定測得此矽膜之結晶狀態為100%之非晶質狀態。在氬氣氛中，以波長308nm之激發雷射，能量密度320mJ/cm²照射此非晶質狀矽膜，再測定拉曼光譜測得此矽膜之結晶化率為80%之多晶矽膜。

(實施例5)

將硼變性矽化合物1-硼六矽烷柱狀體(前述化合物11)3g溶解於甲苯10g，調製塗佈溶液。此溶液之粘度為6mPa·s。將此溶液在氬氣氛下，旋轉塗佈於石英基板上，以150°C乾燥後，在含3%氫之氬氣氛中，以500°C進行熱分解，得到膜厚65nm之金屬矽膜。此矽膜之ESCA的表面組成分析僅檢出矽原子與硼原

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明(17)

子，其比為 5 : 1。以拉曼光譜測定測得此矽膜之結晶狀態為 100% 之非晶質狀態。此非晶質狀之變性矽膜在含 3% 氢之氫氣氛中，再加熱至 800°C，結果在拉曼光譜 520 cm^{-1} 處觀察到尖銳之波峰，解析結果，結晶化率為 50% 之多晶矽膜。

(實施例 6)

將硼變性矽化合物 1 - 硼環六矽烷（前述化合物 7）1 g 與環六矽烷 10 g 溶解於四氫化萘 30 g 中調製塗佈溶液。此溶液之粘度為 8.5 mPa·s。將此溶液在氫氣氛下，浸漬塗佈於蒸鍍金之石英基板上，以 200°C 乾燥後形成良好的膜。將此基板與實施例 4 相同進行熱處理可轉變成矽膜。此矽膜之 ESCA 的表面組成分析僅檢出矽原子與硼原子，其比為 60 : 1。此矽膜以拉曼光譜測定測得結晶狀態為 100% 之非晶質狀態。在含 3% 氢之氫氣氛中，以波長 308 nm 之激發雷射，能量密度 350 mJ/cm^2 照射此非晶質狀之變性矽膜，再測定拉曼光譜測得此矽膜之結晶化率為 80% 之多晶矽膜。

(實施例 7)

將磷變性矽化合物 1 - 磷六矽烷柱狀體 1 g 與環五矽烷 10 g 溶解於甲苯 25 g 中調製塗佈溶液。此溶液之粘度為 8.5 mPa·s。將此溶液在氫氣氛下，旋轉塗佈於蒸鍍金之石英基板上，以 150°C 乾燥後，形成良好的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明(18)

膜。將此基板與實施例4相同進行熱處理可轉變成矽膜。此矽膜之E S C A的表面組成分析僅檢出矽原子與磷原子，其比為50：1。此矽膜以拉曼光譜測定測得結晶狀態為100%之非晶質狀態。在氬氣氛中，以波長308 nm之激發雷射，能量密度350 mJ/cm²照射此非晶質狀之變性矽膜，再測定拉曼光譜測得此矽膜之結晶化率為75%之多晶矽膜。

(實施例8)

將磷變性矽化合物1-磷環五矽烷1g溶解於甲苯3g，二甲苯3g，四氯化萘3g之混合溶媒中，調製塗佈溶液。此溶液之粘度為11mPa·s。將此溶液在氬氣氛下，旋轉塗佈於石英基板上，以200°C乾燥後，在含3%氬之氬氣氛中，在加熱至300°C的狀態下，以500W之高壓水銀燈照射紫外線30分鐘，得到膜厚35nm之金屬矽膜。此矽膜之E S C A的表面組成分析僅檢出矽原子與磷原子，而未發現其他的原子。此矽膜以拉曼光譜測定測得結晶狀態為100%之非晶質狀態。在氬氣氛中，以波長308nm之激發雷射，能量密度300 mJ/cm²照射此非晶質狀之變性矽膜，再測定拉曼光譜測得此矽膜之結晶化率為75%之多晶矽膜。

(實施例9)

將六矽烷柱狀體(化合物1)2g溶解於甲苯10g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

中，調製塗佈溶液。此溶液之粘度為 $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。將此溶液在含 3 % 氢之氬氣氛下，旋轉塗佈於石英基板上，基板溫度為室溫的狀態下，以 500 W 之高壓水銀燈照射紫外線 5 分鐘。結果所形成的膜為聚氫化矽烷的膜。接著此膜在含 3 % 氢之氬氣氛中，以 500 °C 加熱進行熱分解，得到膜厚 60 nm 之金屬矽膜。此矽膜之 ESCA 的表面組成分析僅檢出矽原子，而未發現其他的原子。此矽膜以拉曼光譜測定結晶狀態測得 100 % 非晶質狀態。在氬氣氛中，以波長 308 nm 之激發雷射，能量密度 300 mJ/cm² 照射此非晶質狀矽膜，再測定拉曼光譜測得此矽膜之結晶化率為 85 % 之多晶矽膜。

(實施例 10)

使用與實施例 9 相同的步驟形成非晶質狀矽膜。然後在大氣中，使用與實施例 9 相同之波長與能量密度之激發雷射照射此矽膜後，測定拉曼光譜測得此矽膜之結晶化率為 60 % 之多晶矽。

如上述本發明係使用與以往之矽膜形成方法不同之新的塗佈步驟形成矽膜，因此並非如以往之 CVD 之由氣相之堆積或真空中之離子注入法，而是塗佈液相之材料後，藉由熱及／或光之能量轉變成電子材料之矽膜及摻雜矽膜的優異方法。

產業上之利用性

五、發明說明 (20)

本發明係與以往之 C V D 不同，可防止矽膜成形時產生粉末，不使用大型之真空製程，故不僅不需要昂貴之裝置，且能容易在大面積之基板上成膜，同時能以省能源製程製造具有矽膜及摻雜之 p 型及 n 型矽膜之 L S I ，薄膜晶體，光電轉換裝置，及感光體等之半導體裝置。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

465131

A5

B5

四、中文發明摘要(發明之名稱：矽膜之形成方法)

本發明係有關將含有不含碳之環系矽烷化合物及／或以硼或磷變性之矽烷化合物的溶液塗佈於基板上，形成矽前驅體膜後，藉由熱及／或光處理轉變成半導體矽。如此與CVD法等之真空製程不同，可以低成本，簡單製得具有電子材料之良好特性的矽膜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要(發明之名稱：

六、申請專利範圍

第 89105851 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 90 年 9 月修正

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表
訂

一

1. 一種矽膜之形成方法，其特徵係於基板上塗佈含有具有以一般式 Si_nX_m (n 為 5 以上之整數，m 為 n 或 $2n - 2$ 或 $2n$ 之整數，X 為氫原子及／或鹵原子) 表示之環系之矽化合物的溶液。

2. 一種矽膜之形成方法，其特徵係於基板上塗佈含有以一般式 $\text{Si}_a\text{X}_b\text{Y}_c$ (X 為氫原子及／或鹵原子，Y 為硼原子或磷原子，a 為 3 以上之整數，b 為 a 以上， $2a + c + 2$ 以下之整數，c 為 1 以上，a 以下之整數) 表示之矽化合物的溶液。

3. 一種矽膜之形成方法，其特徵係於基板上塗佈含有具有以一般式 Si_nX_m (n 為 5 以上之整數，m 為 n 或 $2n - 2$ 或 $2n$ 之整數，X 為氫原子及／或鹵原子) 表示之環系之矽化合物；及以一般式 $\text{Si}_a\text{X}_b\text{Y}_c$ (X 為氫原子及／或鹵原子，Y 為硼原子或磷原子，a 為 3 以上之整數，b 為 a 以上， $2a + c + 2$ 以下之整數，c 為 1 以上，a 以下之整數) 表示之矽化合物的溶液。

4. 如申請專利範圍第 1 項～第 3 項中任一項之矽膜之形成方法，其中前述矽化合物中，n 為 5 以上，20 以下。

5. 如申請專利範圍第 3 項之矽膜之形成方法，其中前述矽化合物中， $a + c$ 為 5 以上，20 以下。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

六、申請專利範圍

6. 如申請專利範圍第1項～第3項中任一項之矽膜之形成方法，其中前述含有矽化合物之溶液中，溶質濃度為1～80重量%。

7. 如申請專利範圍第1項～第3項中任一項之矽膜之形成方法，其中前述含有矽化合物之溶液中，粘度為1～100 mPa·s。

8. 如申請專利範圍第1項～第3項中任一項之矽膜之形成方法，其中前述矽化合物溶解於至少一種具有0.001～200 mmHg（室溫）之蒸汽壓之溶媒。

9. 如申請專利範圍第8項之矽膜之形成方法，其中前述溶媒為烴系溶媒。

10. 如申請專利範圍第1項～第3項中任一項之矽膜之形成方法，其係經由塗佈含有前述矽化合物之溶液，然後除去溶媒之乾燥步驟；及在該塗佈膜內進行熱分解及／或光分解的步驟。

11. 如申請專利範圍第10項之矽膜之形成方法，其中前述光分解係藉由波長170 nm以上380 nm以下的光來進行光分解。

12. 如申請專利範圍第10項之矽膜之形成方法，其中更進一步含有藉由雷射照射處理由非晶質轉變成多結晶矽的步驟。

13. 如申請專利範圍第12項之矽膜之形成方法，其中前述雷射照射處理係於不含氧氣氛下進行。

五、發明說明(4)

原子，Y為硼原子或磷原子，a為3以上之整數，b為a以上， $2a + c + 2$ 以下之整數，c為1以上，a以下之整數)表示之變性或矽化合物或矽化合物與變性矽化合物之混合物的溶液。

此方法中，理想為上述溶液塗佈後，經由除去溶媒步驟，及在該膜內產生熱分解及／或光分解，或藉由雷射照射步驟，最後得到以硼或磷變性之矽膜。

藉由以上的方法可製得具有作為電子材料之優異特性的矽膜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

實施發明之最佳的形態

以下詳細說明本發明。

本發明之第1矽膜之形成方法所使用的矽化合物為具有以一般式 Si_nX_m (n為5以上之整數，m為n或 $2n - 2$ 或 $2n$ 之整數，X為氫原子及／或鹵原子)表示之環系的矽化合物。

特別是上述一般式 Si_nX_m 之矽化合物理想為n為5以上20以下者，更理想係n為5或6之環狀矽化合物。n小於5時，矽化合物本身因環結構之變形造成不安定，不易使用，又n大於20時，因矽化合物之凝聚力使在溶液中之溶解性降低，實際能使用之溶媒的選擇範圍變窄。

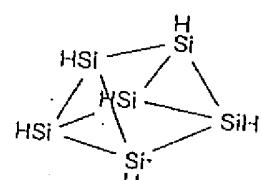
上述一般式之矽化合物之具體例之具有一個環系者例如有環五矽烷，矽烷基環五矽烷，環六矽烷，矽烷基環六矽烷，環七矽烷，而具體例之具有2個環系者例如有1、

五、發明說明(5)

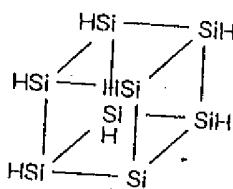
1' - 雙環四矽烷，1、1' - 雙環五矽烷，1、1' - 雙環六矽烷，1、1' - 雙環七矽烷，1、1' - 環丁矽烷基環五矽烷，1、1' - 環丁矽烷基環六矽烷，1、1' - 環丁矽烷基環七矽烷，1、1' - 環戊矽烷基環六矽烷，1、1' - 環戊矽烷基環七矽烷，1、1' - 環己矽烷基環七矽烷，螺〔2, 2〕五矽烷，螺〔3, 3〕七矽烷，螺〔4, 4〕九矽烷，螺〔4, 5〕十矽烷，螺〔4, 6〕十一矽烷，螺〔5, 5〕十一矽烷，螺〔5, 6〕十二矽烷，螺〔6, 6〕十三矽烷。

多環系者例如有下述式之化合物1～化合物5之氫化矽化合物。

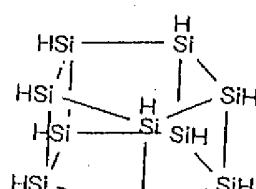
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)



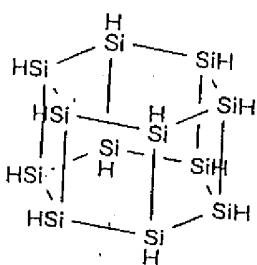
化合物1



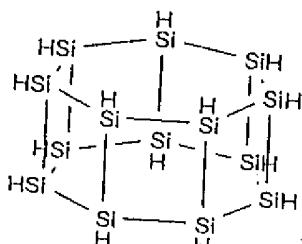
化合物2



化合物3



化合物4



化合物5

除這些氫化矽化合物外，尚有這些之骨架之氫原子一部份被 SiH_3 基或鹵原子取代之的矽化合物。這些化合物可混合2種以上使用。這些中若考慮溶解於溶媒之溶解性

五、發明說明(一)

時，理想為 $1\cdot1^5$ —雙環五矽烷， $1\cdot1^6$ —雙環六矽烷，螺〔4，4〕九矽烷，螺〔4，5〕十矽烷，螺〔5，5〕十一矽烷，螺〔5，6〕十二矽烷及這些之骨架具有 SiH_3 基之矽化合物。

本發明之第1方法係使用具有以上述一般式 Si_aX_m 表示之環系的矽化合物為必須成分的溶液，該溶液中也可含有正五矽烷，正六矽烷，正七矽烷等之矽化合物。

本發明係提供第2矽膜之形成方法所用的溶液中含有以前述一般式 $\text{Si}_a\text{X}_b\text{Y}_c$ 。(X為氫原子及／或鹵原子，Y為硼原子或磷原子，a為3以上之整數，b為a以上， $2a+c+2$ 以下之整數，c為1以上，a以下之整數)表示之變性矽烷化合物之必須成分。式中之X為氫原子或氟原子，氯原子，溴原子，碘原子等之鹵原子，式中之Y為硼原子或磷原子。變性矽烷化合物在惰性氣體氣氛中或還原性氣體氣氛中，進行熱分解，光分解，或雷射照射時，轉變成以硼原子或磷原子變性之矽。式中a，b及c具有以下關係，a為3以上之整數，b為a以上， $2a+c+2$ 以下之整數，c為1以上，a以下之整數。a小於3時，變性矽烷化合物為氣體狀或液狀，故藉由塗佈法不易得到良好之變性矽烷膜。

特別是上述一般式 $\text{Si}_a\text{X}_b\text{Y}_c$ 之矽化合物理想為 $a+c$ 為5以上20以下者，更理想係 $a+c$ 為5或6之者。 $a+c$ 小於5時，矽化合物本身因環結構之變形造成不安定，不易使用，又 $a+c$ 大於20時，因矽化合物之凝

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(13)

PLURONIC L-35：旭電化工業（股）製，聚氧化丙烯－聚氧化乙烯嵌段共聚物，平均分子量 1,900；

PLURONIC P-84：旭電化工業（股）製，聚氧化丙烯－聚氧化乙烯嵌段共聚物，平均分子量 4,200；

TETORONIC-704：旭電化工業（股）製，N-N-N-、N-四（聚氧化丙烯－聚氧化乙烯嵌段共聚物），平均分子量 5,000 等。

這些氟系界面活性劑之具體例有 EFTOP EF301, EF303, EF352（新秋田化成（股）製），MEGAFAK F171, F173（大日本油墨（股）製），ASAHI GARD AG710（旭玻璃（股）製），FUROLARD FC-170C, FC430, FC431（住友 3M（股）製），SAFURON S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106（旭玻璃（股）製），BM-1000, 1100（B.M.-Chemie 公司製），Schsego-Fluor（Schwegmann 公司製）等。

聚醚烷基系界面活性劑例如有聚環氧乙烷烷基醚，聚環氧乙烷烯丙基醚，聚環氧乙烷烷基苯酚醚，聚環氧乙烷脂肪酸酯，山梨糖醇脂肪酸酯，聚環氧乙烷山梨糖醇脂肪酸酯，氧化乙烯氧化丙烯嵌段共聚物等。

這些聚醚烷基系界面活性劑具體例有 EMULGEN 105, 430, 810, 920, REODOL SP-40S, TW-L120, EMANOL 3199, 4110, EKISEL P-40S, BRIGE 30, 52, 72, 92, ARUSEL20, EMASOL320, TWIN20, 60, MAZ45（皆為（股）花王製），NONIBOL55（三洋化成（股）製）等。除上述以外之非離

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

線

五、發明說明 (14)

子界面活性劑例如有聚環氧乙烷脂肪酸酯，聚環氧乙烷山梨糖醇脂肪酸酯，聚氧化烯烴嵌段共聚物等，具體例有CHEMISTAD 2500（三洋化成（股）製），SN-EX 9228（SANOPUK（股）製），NONAL 530（東邦化學工業（股）製）等。這些非離子界面活性劑之使用量係對於(a)+(b)成分100重量份時，使用0.01~10重量份，理想為0.1~5重量份。低於0.01重量份時，無法發揮非離子界面活性劑之效果，而超過10重量份時，製得之組成物易產生氣泡，且有時會產生熱變色。

如上述所調製之含矽化合物溶液之粘度理想為1~100 mPa·s的範圍內，可配合塗佈裝置或目的之塗佈厚度來選擇。粘度超過100 mPa·s時，不易得到均勻之塗佈膜。

對於使用的基板無特別限制，可使用通常之石英，硼矽酸玻璃，鈉鈣玻璃，ITO等之透明電極，金，銀，銅，鎳，鈦，鋁，鎢等之金屬基板，及表面具有這些金屬之玻璃，塑膠基板等。

以下藉由下述實施例詳細說明本發明，但本發明不受這些實施例所限制。

(實施例1)

將1,1'-雙(環五矽烷)2g溶解於甲苯10g調製塗佈溶液。此溶液之粘度為8 mPa·s。將此溶液在氮氣氛下，旋轉塗佈於石英基板上，以150°C乾燥後

(請先閱讀背面之注意事項再看本頁)

465131^{B71}

五、發明說明 (15)

在氬氣氛中，以 450 °C 進行熱分解，得到膜厚 65 nm 之金屬矽膜。此矽膜之 ESCA 的表面組成分析僅檢出矽原子。再以拉曼光譜測定此矽膜之結晶狀態為 100 % 之非晶質狀態。此非晶質狀矽膜在含 3 % 氢之氬氣氛中，再加熱至 800 °C，結果在 520 cm⁻¹ 處觀察到尖銳之波峰，解析結果得知結晶化率為 50 % 之多晶矽膜。

(請先閱讀背面之注意事項再以此本頁)

裝

訂

線

(實施例 2)

除了將實施例 1 所用之溶媒之甲苯改為四氫化萘 10 g，其餘與實施例 1 相同，製得膜厚 65 nm 之金屬矽膜。此矽膜之 ESCA 的表面組成分析僅檢出矽原子。再以拉曼光譜測定此矽膜之結晶狀態為 100 % 之非晶質狀態。在氬氣氛中，以波長 308 nm 之激發雷射，能量密度 320 mJ / cm² 照射此非晶質狀矽膜，再測定拉曼光譜測得知此矽膜之結晶化率為 70 % 之多晶矽膜。

(實施例 3)

將 1,1'-雙(環五矽烷) 3 g 溶解於甲苯 3 g，二甲苯 3 g，四氫化萘 3 g 之混合溶媒，調製塗佈溶液。此溶液之粘度為 15 mPa · s。將此溶液在氬氣氛下，旋轉塗佈於石英基板上，以 200 °C 乾燥後，在含 3 % 氢之氬氣氛中，再加熱至 300 °C 的狀態下，以 500 W 之高壓水銀燈照射紫外線 30 分鐘，得到膜厚 90 nm 之金屬矽膜。此矽膜之 ESCA 的表面組成分析僅檢出矽原子

六、申請專利範圍

第 89105851 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 90 年 9 月修正

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表
訂

一

1. 一種矽膜之形成方法，其特徵係於基板上塗佈含有具有以一般式 Si_nX_m (n 為 5 以上之整數，m 為 n 或 $2n - 2$ 或 $2n$ 之整數，X 為氫原子及／或鹵原子) 表示之環系之矽化合物的溶液。

2. 一種矽膜之形成方法，其特徵係於基板上塗佈含有以一般式 $\text{Si}_a\text{X}_b\text{Y}_c$ (X 為氫原子及／或鹵原子，Y 為硼原子或磷原子，a 為 3 以上之整數，b 為 a 以上， $2a + c + 2$ 以下之整數，c 為 1 以上，a 以下之整數) 表示之矽化合物的溶液。

3. 一種矽膜之形成方法，其特徵係於基板上塗佈含有具有以一般式 Si_nX_m (n 為 5 以上之整數，m 為 n 或 $2n - 2$ 或 $2n$ 之整數，X 為氫原子及／或鹵原子) 表示之環系之矽化合物；及以一般式 $\text{Si}_a\text{X}_b\text{Y}_c$ (X 為氫原子及／或鹵原子，Y 為硼原子或磷原子，a 為 3 以上之整數，b 為 a 以上， $2a + c + 2$ 以下之整數，c 為 1 以上，a 以下之整數) 表示之矽化合物的溶液。

4. 如申請專利範圍第 1 項～第 3 項中任一項之矽膜之形成方法，其中前述矽化合物中，n 為 5 以上，20 以下。

5. 如申請專利範圍第 3 項之矽膜之形成方法，其中前述矽化合物中， $a + c$ 為 5 以上，20 以下。