

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00800477.3

[51] Int. Cl.

C09D 1/00 (2006.01)

H01L 21/205 (2006.01)

H01L 21/28 (2006.01)

H01L 21/288 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006年4月12日

[11] 授权公告号 CN 1250655C

[22] 申请日 2000.3.29 [21] 申请号 00800477.3

[30] 优先权

[32] 1999.3.30 [33] JP [31] 88541/99

[32] 1999.3.30 [33] JP [31] 88542/99

[86] 国际申请 PCT/JP2000/001960 2000.3.29

[87] 国际公布 WO2000/058409 日 2000.10.5

[85] 进入国家阶段日期 2000.11.30

[71] 专利权人 捷时雅株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 松木安生

审查员 李明霞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺 杨丽琴

权利要求书1页 说明书21页 附图2页

[54] 发明名称

涂料组合物

[57] 摘要

本发明涉及涂料组合物。本发明涂料组合物含有以通式(1) Si_nX_n^1 所表示的硅烷化合物或以通式(2) $\text{Si}_n\text{X}_m^2\text{Y}_1$ 所表示的改性硅烷化合物以及溶解它们的溶剂。在该通式(1) Si_nX_n^1 中, X^1 是氢原子或卤素原子; n 是4以上的整数, 但 n 个 X^1 可相同, 也可不同, 在该通式(2) $\text{Si}_n\text{X}_m^2\text{Y}_1$ 中, X^2 是氢原子或卤素原子; Y 是硼原子或磷原子; n 是3以上的整数; 1 是1以上的整数; m 是从 n 到 $2n+3$ 的整数, 但 m 个 X^2 可相同, 也可不同。本发明涂料组合物适于制造在大面积衬底上形成硅膜或以硼或磷所掺杂的硅膜的器件。

1. 一种涂料组合物，其特征在于：该涂料组合物含有以下述通式(1)：



5 所表示的硅化合物及选自烃溶剂、醚溶剂和非质子性极性溶剂的溶剂，在式(1)中， X^1 是氢原子或卤素原子，而且 n 是4或以上的整数，但 n 个 X^1 也可相同，也可不相同。

2. 根据权利要求1所记载的涂料组合物，其特征在于：以上述通式(1)所表示的硅化合物是多环状硅化合物。

10 3. 根据权利要求1所记载的涂料组合物，其特征在于：以涂料组合物为基准，含有硅化合物为1~80重量%。

4. 一种涂料组合物，其特征在于：该涂料组合物含有选自以下述通式(2)-2、(2)-3或(2)-4：



15

所表示的改性硅烷化合物中的至少一种，及选自烃溶剂、醚溶剂和非质子性极性溶剂的溶剂，其中 X 是氢原子或卤素原子， Y 是硼原子或磷原子， n 是3或以上的整数， t 是1或以上的整数，但 n 至 $2n+1$ 个 X 也可相同，也可不同。

20

5. 根据权利要求4所记载的涂料组合物，其特征在于：以涂料组合物为基准，含有改性硅化合物为1~80重量%。

6. 根据权利要求4所记载的涂料组合物，其特征在于：该涂料组合物还含有选自氢化硅烷化合物和卤代硅烷化合物中的至少一种。

涂料组合物

技术领域

- 5 本发明涉及含有特定硅化合物的涂料组合物。详细言之，本发明涉及的涂料组合物是含有通过热和光等照射处理可以转变成具备优良的半导体特性的元素硅；或者 LSI、薄膜晶体管、光电变换装置和感光体等中的改性硅膜的硅化合物的涂料组合物。

技术背景

- 10 在无定形硅膜和聚硅膜（多晶硅膜）的形成方法中，历来使用甲硅烷气体或乙硅烷气体的热 CVD（Chemical Vapor Deposition）法和等离子体 CVD、光 CVD 等。一般地，对于聚硅膜来说广泛地使用热 CVD 法（参见 J. Vac. Sci. Technology., 14 卷 1082 页（1977 年））；而对于无定形硅来说则广泛使用等离子体 CVD 法（参见 Solid State
15 Com., 17 卷 1193 页（1975 年）），用于制造具有晶体管的液晶显示元件、太阳能电池等。

- 然而，用这些 CVD 法所得硅膜的形成中，在方法方面还有如下几点有待改进。①因为是气相反应，由于气相而产生硅粒子，故导致装置的污染和异物的产生从而使产品合格率低；②由于原料是气体状
20 态，故在表面具有凹凸不平的衬底上难以获得均匀的膜厚；③由于膜的形成速度慢，故生产性低；④在等离子体 CVD 法中需要复杂而价昂的高频发生装置和真空装置等。

- 又，在材料方面，不仅由于使用有毒且反应性高的气态氢化硅使操作有困难，而且由于是气态而需要密闭状的真空装置。一般来说，
25 这些装置是大规模的装置，因此，不仅装置本身价昂，而且，由于真空系统和等离子体系统消费巨大的能源而导致产品成本增高。

- 近年来，有人提议用与此不同的方法，即不用真空系统，而用液态氢化硅涂布的方法。在特开平 1-29661 号公报上公开了这个方法，在该方法中，将气态原料在冷却的衬底上液化吸附，使之与化学上活
30 性的元素状态氢反应，形成硅薄膜，但是由于对原料的氢化硅来说要连续进行气化和冷却，故不仅需要复杂的装置，而且膜厚也难以控制，这是应予以改进之点。

又，在特开平 7-267621 号公报上公开了如下方法，即将低分子量的液态氢化硅涂布于衬底上的方法。此方法由于系统不稳定，所以难以操作；同时，由于是液态，当应用于大面积衬底上时，难以获得均匀膜厚。

5 另一方面，在 GB-2, 077, 710A 号公报上公开了固态氢化硅聚合物的例子，但因不溶于溶剂，故不能用涂布而形成膜。

再者，历来在形成硅膜的图形时，多使用上述真空成膜法在衬底整体上形成硅膜后，用光刻法、蚀刻法形成所要求的图形的方法。然而，这个方法有这样的缺点：在大面积上形成元件时，工序数多，要
10 使用价昂的装置和多种材料，并消耗大量能源，因此，生产成本高。

更且，上述硅半导体膜通常用周期表上的第 3 族元素和第 5 族元素进行掺杂，作为正型或负型的半导体使用。这些掺杂通常在形成硅膜后，用热扩散和离子注入法进行。由于这些掺杂是在真空中进行，所以工艺程序控制繁杂，特别是在大型衬底上难以形成均匀的掺杂了
15 的硅膜。

发明的公开

本发明的目的是提供新型涂料组合物。

本发明另一目的是提供这样的涂料组合物，该涂料组合物含有可产生元素状硅的、具有溶剂可溶性的硅化合物，该元素硅具备由热和
20 光的照射导致的优良半导体特性。

本发明再一目的是在特大面积的衬底上形成硅膜的器件制造中提供为制造器件的涂料组合物，该涂料组合物是用涂布法形成由硅化合物（前体）构成的膜后，通过将该硅化合物膜在惰性气氛中的热和/或光处理而将该硅前体变换成半导体硅。

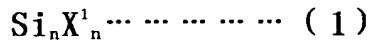
25 本发明又一目的是提供一种不用历来的真空成膜法，而能够以省能的工艺形成价廉并稳定的硅膜的含有硅前体的涂料组合物。

本发明另一目的是提供一种特别适合在大面积衬底上形成以硼或磷掺杂的硅膜的器件制造方法中使用的涂料组合物。

30 本发明又一目的是提供一种可以在，用涂布法形成作为硅膜前体的改性硅烷化合物所构成的膜后，将该硅前体膜在惰性气氛中用热和/或光处理变换成半导体的硅的同时也可进行掺杂的方法中适合使用的、为形成上述改性硅烷化合物构成的膜的涂料组合物。

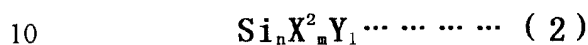
本发明其它目的和优点从以下说明即可清楚地了解。

按照本发明，本发明的上述目的和优点：第一、是通过含有下述通式(1)：



5 所表示的硅化合物及其溶剂为特征的涂料组合物(以下有时称为本发明第一涂料组合物)而达成的，式(1)中 X^1 是氢原子或卤素原子， n 是 4 以上的整数，但 n 个 X^1 可相同，也可不同。

又，按照本发明，本发明的上述目的和优点：第二方面，是通过含有下述通式(2)：



所表示的改性硅烷化合物及其溶剂为特征的涂料组合物(以下有时称为本发明第二涂料组合物)而达成的，式中， X^2 是氢原子或卤素原子， y 是硼原子或磷原子， n 是 3 以上的整数， 1 是 1 以上的整数，而 m 是从 n 到 $2n+3$ 的整数，而且 m 个 X^2 可以相同也可以不同。

15 附图的简单说明如下：

附图 1 是用本发明合成例 1 所得主成分的质谱图。

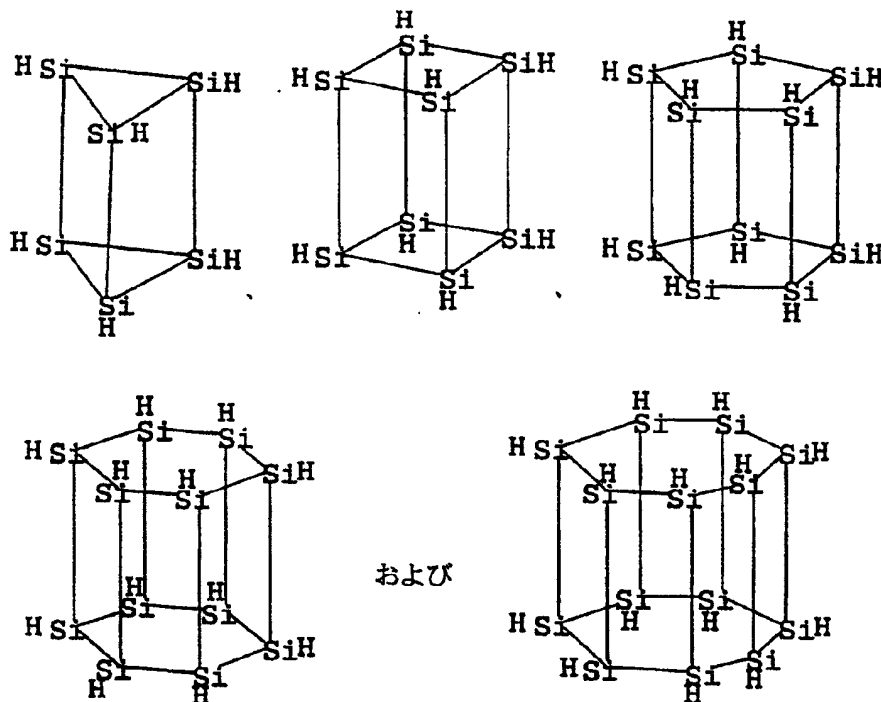
附图 2 是由本发明实施例 1 所得硅膜的喇曼光谱图。

20 以下就本发明第一涂料组合物首先进行详细说明。本发明第一涂料组合物含有上述通式(1)所表示的硅化合物。在上式(1)中， X^1 是氢原子或卤素原子， n 是 4 以上的整数。这里 n 个 X^1 也相同，也可不同。由于环状硅化合物的热力学稳定性、溶解性、易于精制等点上的考虑，以 n 约为 4~14 的多环状硅化合物为宜。当 n 小于 4 时，硅原子的重键合(multiple bond)体变得在热力学上不稳定，因此产生在处理上的难点。又，当 n 大于 14 时，可看到因硅化合物凝聚力
25 所致溶解性下降，故所使用的溶剂的选择就窄了。

又，由于多环硅化合物是经热和/或光处理最终变换成元素状硅所用的前体化合物，所以在上述处理中，硅-氢键、硅-卤素键开裂，产生新的硅-硅键，最终变换成元素状硅。作为卤素原子，以氟原子、氯原子、溴原子和碘原子为宜，其中，从上述键开裂这一点看，氯和
30 溴更好些。 X^1 可以是单独的氢原子或单独的卤素原子；也可是氢原子和卤素原子的总和为 n 的部分卤素代环状硅化合物。

作为用上述式(1)所表示的硅化合物的具体例可以举出如下的

氢化多环状硅化合物。也可混合使用它们中的两种以上：



本发明中所使用的多环状硅化合物，通常以具有各自结构单位的单体作为原料，使形成硅-硅键加以合成，作为硅-硅键的形成方法可用以下方法。（a）在碱金属存在下，将卤硅烷类脱卤缩合的方法（参见，所谓的“吉平（キ、ピング）法”，*J. Am. Chem. Soc.*, 110 124(1988)和 *Macromolecules*, 23 3423(1990)）；（b）通过用电极还原将卤代硅烷化合物脱卤素，并使之缩合的方法（参见，*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1161(1990)和 *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 897(1992)）；（c）在金属催化剂存在下，将氢硅烷类脱氢缩合的方法（参见，特开平 4-334551 号公报）；（d）用联苯等将交联的乙硅烷的阴离子聚合的方法（参见，*Macromolecules*, 23, 4494(1990)）；（e）将以苯基和烷基等置换的环状硅化合物用上述方法合成后，再用公知的方法（例如，*Z Anorg. All. Chem.*, 459, 123~130(1979)等）诱导为氢取代物和卤素取代物。又，这些卤代环硅烷化合物可用公知的方法[例如，E. Hengge 等、*Mh. Chem.* 106, 503(1975)]合成，通过将合成条件最优化，可使用氟体、氢化体和部分氟化体。

本发明第一涂料组合物是由将上述多环状硅化合物溶解于溶剂中的溶液构成。在本发明中所使用的溶剂优选的是在大气压下的沸点

为 30~350℃者。当溶剂的沸点低于 30℃时，用涂料形成涂膜时，溶剂先行蒸发掉，难以形成良好的涂膜。另一方面，当上述沸点超过 350℃时，溶剂的干燥变慢，溶剂易于残留于多环状硅化合物的涂膜中，在后工序的热和/或光处理后也难以获得优质的硅膜。

5 作为本发明中所使用的溶剂，只要溶解多环状硅化合物，而且不与多环状硅化合物反应者即可，没有特别的限制，例如有：正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正癸烷、二环戊烷、苯、甲苯、二甲苯、杜烯、茚、四氢化萘、十氢化萘、鲨烯等烃溶剂；二乙醚、二丙醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇甲基·乙基醚、二甘醇二甲醚、
10 二甘醇二乙醚、二甘醇甲基·乙基醚、四氢呋喃、四氢吡喃、1,2-二甲氧基乙烷、双(2-甲氧基乙基)醚、对二噁烷、四氢呋喃等醚溶剂；还有碳酸亚丙酯、γ-丁内酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、乙腈、二甲基亚砷、二氯甲烷、三氯甲烷等非质子性极性溶剂。这些当中，从多环状硅化合物的溶解性和该溶液的稳定性看来，
15 烃溶剂、醚溶剂较好，烃溶剂更好。这些溶剂单独使用也好，或作为二种以上混合物使用也好。

本发明第一涂料组合物由作为溶质的上述多环状硅化合物和如上所述溶剂构成，其均匀涂布性优良、溶质的浓度优选约为 1~80 重量%，可按照所要求的涂布方法和硅膜厚度加以适当调配。在这些溶
20 液中，按照需要，在无损于本发明目的和功能范围内可少量添加氟系、聚硅氧烷系、非离子系等表面张力调节材料。如此调配好的作为本发明第一涂料组合物的环状硅化合物溶液的粘度优选的是在 1~500mPa·s 范围。当粘度小于 1mPa·s 时，涂布有困难；当粘度大于 500mPa·s 时涂布也困难。

25 作为本发明第一涂料组合物的涂布方式除用旋涂、浸涂、喷涂、辊涂、幕式淋涂等之外，可用油墨喷射方式。更可按照需要将它们组合起来使用。在上述涂布方式中，将本发明第一涂料组合物涂布时的气氛优选的是氩、氮、氦等惰性气体，温度可按溶液材料的流变学特性等，在从室温到 100℃左右的范围内适当地选择。

30 作为涂布本发明第一涂料组合物的衬底没有特别的限制，可使用通常的石英、硼硅酸玻璃、钠玻璃等玻璃类；聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯硫醚等塑料类；在金、银、铜、镍、铁、钛、铝、钨、硅等金属

类之外，还可使用在表面上有这些金属的玻璃、塑料、其它金属衬底等。

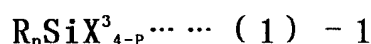
涂布本发明第一涂料组合物所得多环状硅化合物的涂膜在干燥后，供作热处理和/或光处理，向元素状硅膜变换。进行这些处理时的气氛气体以氮、氩、氦等惰性气体气氛为优选，按照需要，也可将氢等还原性气体少量混入其中使用。作为热处理条件是在涂布后，以除去涂膜中的溶剂为目的和将多环状硅化合物的涂膜向元素状硅膜变化为目的下进行的，所以从溶剂的沸点、环状硅化合物的热行为适当选定为宜，并无特别限定。例如，在氩气气氛中约为 100~约 800℃，较好在约 200~约 600℃，更好在约 300℃~约 500℃，也可将热处理条件分多段进行。

又，形成本发明中的用上述通式(1)所表示的环状硅化合物的涂膜的硅材料通过如上所述热处理将溶剂除去后，再在惰性气体气氛中供光处理。溶剂可溶性的环状硅化合物由于经光处理所致开环反应，不仅形成溶剂不溶性的强韧涂膜，而且变换为光学上的电特性优良的硅涂膜。特别是在用塑料衬底等时，光处理比热处理好。为了向这些元素状硅膜变换，只用热处理或只用光处理皆可，也可将两者组合起来进行。

作为在光处理中所使用的光源有：低压或高压水银灯、重氢灯或如氦、氩、氖那样的稀有气体的放电光和像 YAG 激光、氩激光、二氧化碳激光、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArCl 那样的准分子激光等。作为这些光源，一般可用 10~5,000W 的输出者。通常，100~1,000W 足够用。这些光源的波长只要环状硅化合物和光开环硅化合物涂膜多少能吸收一些即可并不特别加以限定，但令人满意的是 170nm~600nm。又，从向硅膜的变换效率来看，以激光的使用特别令人满意。这些光处理时的温度宜在室温~500℃，可按照所得硅膜的半导体特性适当加以选择。

本发明第一涂料组合物可用以下方法调配：

(1) 将以下式(1)-1所表示的硅化合物至少一种和对该卤素原子为 1.5 当量以上的碱金属在醚系溶剂中使反应：



其中，R 是芳香族基，X³ 是卤素原子，p 是 0 或 1~4 的整数；

(2) 使工序(1)所得反应生成物与卤化氢反应; 然后

(3) 使工序(2)所得反应生成物在 LiAlH_4 和醚系溶剂中反应。

工序(1)中可以使用以上式(1)-1所表示的硅化合物。在式(1)-1中, R是芳香族基, X^3 是卤素原子和 n是0、1、2、3或4。

5 作为芳香族基具体地可举出的有: 苯基、甲苯基、二甲苯基、 α -萘基、 β -萘基、 α -噻吩基、 β -噻吩基。从与碱金属反应所得生成物的稳定性看, 以苯基为优选。又作为 X^3 的卤素原子具体地可举出的有氯、溴、碘令人满意。

作为式(1)-1所表示的硅化合物具体地可举出的有: 四氯硅烷、
10 苯基三氯硅烷、二苯基二氯硅烷、三苯基氯硅烷、四溴硅烷、苯基三溴硅烷、二苯基二溴硅烷、三苯基溴硅烷、四碘硅烷、苯基三碘硅烷、二苯基二碘硅烷、三苯基碘硅烷等。这些当中, 从原料获得容易这一点看, 上述氯硅烷为优选。这些硅化合物也可单独使用一种, 也可二种以上混合使用。

15 将工序(1)中使上式(1)-1的硅化合物在醚系溶剂中与碱金属和/或碱土金属反应。作为本发明的工序(1)中所使用的溶剂可使用醚溶剂。按照吉平(Kipping)反应, 在通常所用的烃溶剂中, 以在工序(1)中制造的对象为目的的可溶性聚硅烷低聚物的收率变低。作为工序(1)-1中所用醚溶剂可列举的有, 例如: 二乙醚、二正丙
20 醚、二异丙醚、二丁醚、乙基·丙基醚、苯甲醚、苯乙醚、二苯基醚、二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、二甘醇二丁醚、二甘醇甲基·乙基醚、二丙二醇二甲醚、二丙二醇二乙醚、二丙二醇二丁醚、二丙二醇甲
25 基·乙基醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、乙二醇甲基·乙基醚、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、丙二醇二丁醚、丙二
30 醇甲基·乙基醚、四氢呋喃、二噁烷等。在这些溶剂当中, 由于上述硅化合物的溶解性良好, 故在这些醚溶剂中又以二乙基醚、四氢呋喃、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚等。更令人满意。这些醚溶剂最好预先将水分除去备用。作为水分的除去方法, 以在醇缩二苯甲酮-钠(ナトリウム-ベンゾフェノンケチル)的存在下的脱气蒸馏法等为宜。醚溶液的使用量以相对应于上述硅化合物1重量份为1~20重量份为宜, 更好是3~7重量份。

作为在工序(1)中所用的碱金属有例如锂、钠、钾为令人满意。

又，作为碱土金属以镁，钙令人满意。它们的使用量是相对于反应的硅的卤素原子为 1.5 当量以上。当碱金属和/或碱土金属的使用量小于 1.5 当量时，特别在作为上述硅化合物使用具有 3 个以上的卤素原子的硅化合物时的反应中，所得聚硅烷化合物容易不溶于溶剂中。

5 又，在工序（1）的反应中，按照需要，从外部照射超声波，从而可促进反应。作为这里所使用的超声波的振动数以约在 10~70KHz 左右者为宜。

工序（1）的反应温度宜在 $-78^{\circ}\text{C} \sim +100^{\circ}\text{C}$ 。当反应温度小于 -78°C ，则反应速度慢，生产性低；又，反应温度超过 $+100^{\circ}\text{C}$ 时，反
10 应变得复杂，所得聚硅烷的溶解性就降低了。

其次，在工序（2）中，将在工序（1）中所得的、具有特定取代基的、可溶于溶剂中的聚硅烷化合物用卤化氢处理。作为在工序（2）中使用的卤化氢以例如氯化氢、溴化氢、碘化氢为宜。作为工序（2）中所使用的溶剂只要不同从工序（1）中所得聚硅烷化合物反应即可，
15 并不加以限定。在工序（1）中所使用的如醚溶剂和其它的如正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、癸烷、二环戊烷、苯、甲苯、二甲苯、杜烯、茚、四氢化萘、十氢化萘、角鲨烯等烃溶剂均可宜于使用。它们可单独使用，或二种以上混合使用。

工序（2）中所使用的溶剂使用量相对应于工序（1）所得反应生成物 1 重量份宜用 3~10 重量份。工序（2）的反应温度宜在 $-78^{\circ}\text{C} \sim +30^{\circ}\text{C}$ 。在 -78°C 以下时，反应慢，生产性低劣；又，当高于 $+30^{\circ}\text{C}$ 时，反应生成物的溶解性下降，可溶性聚硅烷低聚物的收率减低。在工序（2）的反应中，按照需要，可使用催化剂。作为催化剂宜使用路易斯酸催化剂，例如：氯化铝、溴化铝、氯化铁、溴化铁等。这些
25 催化剂的使用量对应于反应原料 1 重量份以 0.001~0.1 重量份为宜。

在工序（2）中，将在工序（1）所得的具有特定取代基的聚硅烷低聚物卤素化。然后，在工序（3）中，再将工序（2）所得的卤化聚硅烷低聚物在醚溶液中用 LiAlH_4 进行还原反应。也即，在工序（3）
30 的反应中，将工序（2）中所得的卤化聚硅烷低聚物的卤素原子还原成氢。在工序（3）中所使用的 LiAlH_4 使用量对应于卤化聚硅烷低聚物的卤素原子 1 当量以 0.25~1 摩尔当量为宜。又，本还原反应以在

氢和氮等惰性气体中， $0^{\circ}\sim 50^{\circ}\text{C}$ 下进行为宜。当反应温度低于 0°C 时，作为目标的反应进行迟缓，生产性低劣；又，如反应温度超过 50°C ，则易于引起副反应，作为制备目的的溶剂可溶性聚硅烷低聚物、也即上述式(1)所表示的硅化合物的收率低。

5 其次，就本发明第二涂料组合物加以说明。

本发明的第二涂料组合物中所用的改性硅烷化合物，用上述通式(2)表示。式中 X^2 是氢原子或卤素原子。作为卤素原子可举出的有，例如氟原子、氯原子、溴原子和碘原子。多数个(m)的 X^2 也可相同；也可不同。Y是硼原子或磷原子。由于改性硅烷化合物含有这样的硼原子或磷原子，所以，当将由本发明第二涂料组合物所得涂膜在惰性气体气氛中或还原性气体气氛中进行热分解、光分解时、可得到以硼原子或磷原子改性的硅膜。n是3以上的整数，l是1以上的整数，m是从n到 $2n+3$ 的整数。当n小于3时，由于改性硅烷化合物呈气体状或液体状，所以通过涂布法难以形成良好的改性硅烷膜。作为用上

10 述式(2)所表示的化合物的具体例可列举的有以下式所表示的改性硅烷化合物。

上述式(2)所表示的化合物按照m值的不同可按以下述式(2)-1、(2)-2、(2)-3和(2)-4所表示的化合物分类示出：



上述式中，X、Y、n和l的定义与式(2)相同。

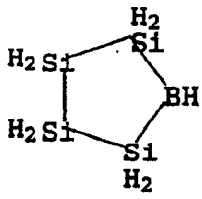
20 作为以上述式(2)-1所表示的化合物可列举的有，例如： $\text{H}_3\text{Si}-(\text{SiH}_2)_s-\text{BH}_2$ 、 $\text{H}_3\text{Si}-(\text{SiH}_2)_t-\text{PH}_2$ 等化合物。这里，s和t分别是2以上的数。

作为上述式(2)-2所表示的化合物可列举的有，例如下述化合物1、2、11和12。

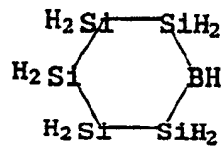
25 作为上述式(2)-3所表示的化合物可列举的有，例如下述化合物3、4、5、13、14和15。

作为上述式(2)-4所表示的化合物可列举的有，例如下述化合

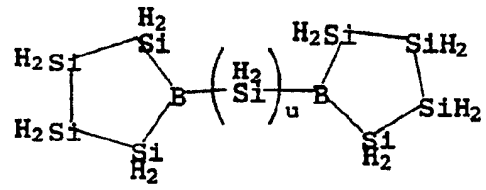
物 6、7、8、9、10、16、17、18、19 和 20.



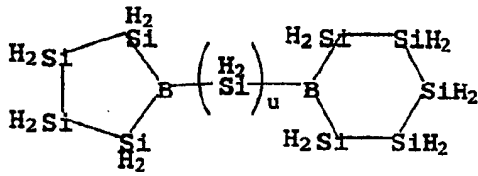
化合物1



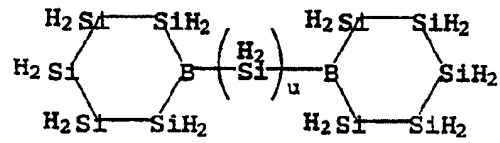
化合物2



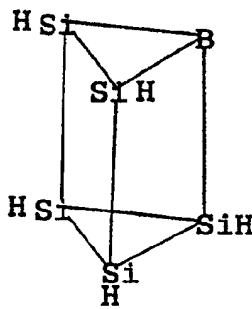
化合物3



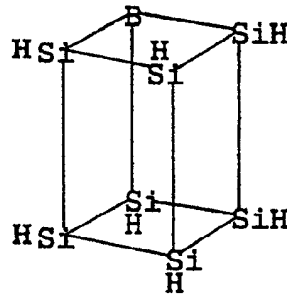
化合物4



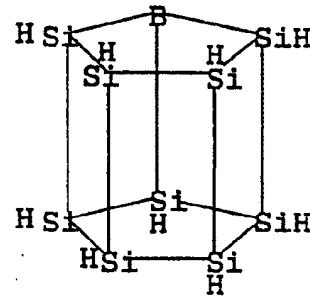
化合物5



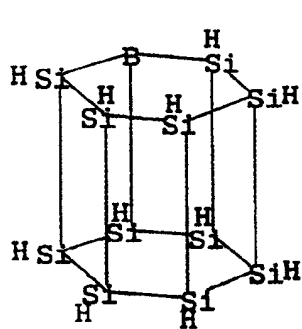
化合物6



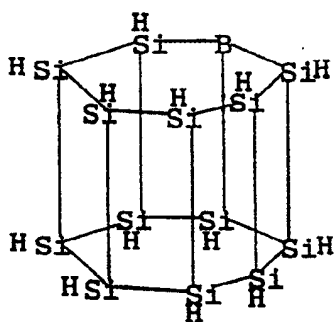
化合物7



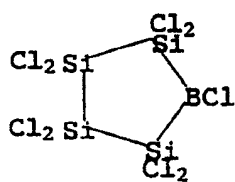
化合物8



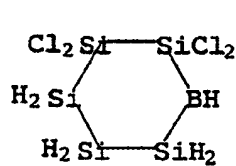
化合物9



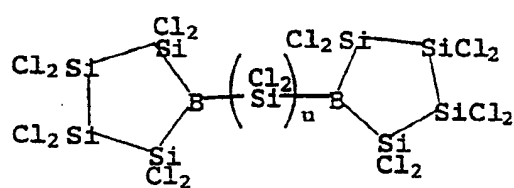
化合物10



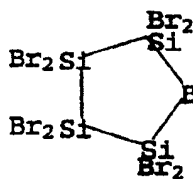
化合物11



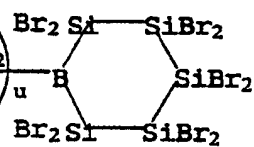
化合物12



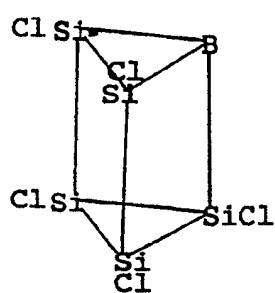
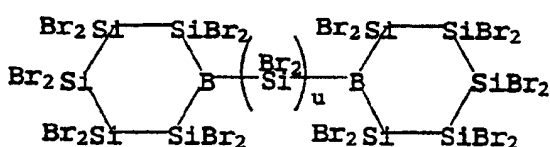
化合物1



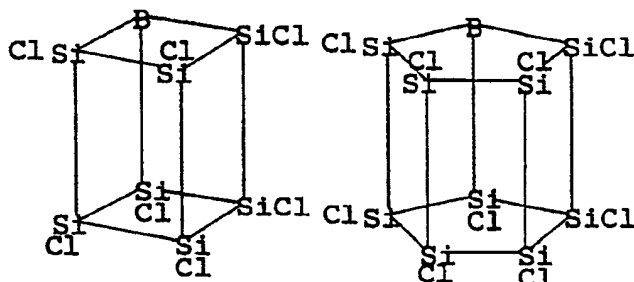
化合物14



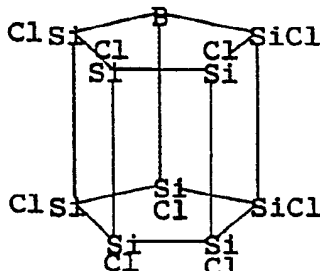
化合物15



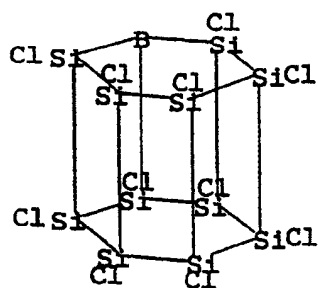
化合物16



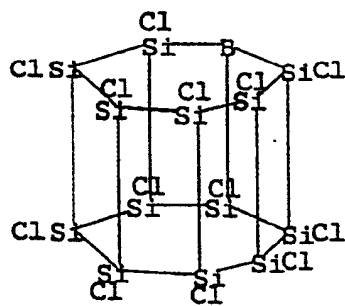
化合物17



化合物18



化合物19



化合物20

再者，在这些式中，仅列举出了由硼所致的改性硅烷化合物，而由磷所致改性硅烷化合物也可举出具有与由硼所致的改性硅烷化合物相同骨架的改性硅烷化合物。上述化合物 3、4、5、13、14 和 15 中的 u 是 0~10 的数。

5 在这些硅烷化合物中，以 (2) - 4 的改性硅烷化合物为令人满意。

本发明中所使用的上述改性硅烷化合物，可用通常分别具有各自结构单元的卤代硅烷，卤化硼、卤化磷等的单体作为原料，例如用以下方法制备：(a) 在碱金属的存在下，使卤素化合物类脱卤缩聚的方法 [参见，所谓的“吉平法”，*J. Am. Chem. Soc.*, 110, 124 (1988) 和 *Macromolecules*, 23, 3423 (1990)]; (b) 用电极还原使卤素化合物类脱卤缩聚的方法 [参见，*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1161 (1990) 和 *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 897 (1992)]; (c) 也可用上述方法将以苯基和烷基等取代了的改性硅化合物合成后，再用公知的方法 [参见：例如 *Z. anorg. allg. Chem.*, 459, 123~130 (1979)] 衍生为氢取代体和卤素取代体等。这些卤代环硅烷化合物可用公知的方法 (例如参照：*E. Hengge* 等，*Mh. Chem.* 第 106 卷. 503 页，1975 年；*E. Hengge* 等，*Z. Anorg. Allg. Chem.* 第 621 卷、1517 页、1995 年；还参见 *P. Boudjouk* 等，*J. Chem. Soc., Chem. Commun* 777 页，1984 年) 合成。通过使合成条件最佳化，可制备氯化物、氢化物和部分氯化物。

20 在本发明第二涂料组合物中，除去如上述改性硅烷化合物之外，可使含有未改性的硅烷化合物。作为未被改性的硅烷化合物可列举的有氢化硅烷化合物和卤代硅烷化合物。作为这些的具体例可列举的有：六氟环三硅烷、三氟环三硅烷、八氟环四硅烷、四氟环四硅烷、十氟环戊硅烷、五氟环戊硅烷、十二氟环己硅烷、六氟环己硅烷、十四氟环庚硅烷、七氟环庚硅烷、六溴环三硅烷、三溴环三硅烷、五溴环三硅烷、四溴环三硅烷、八溴环四硅烷、四溴环四硅烷、十溴环戊硅烷、五溴环戊硅烷、十二溴环己硅烷、六溴环己硅烷、十四溴环庚硅烷、七溴环庚硅烷等卤代环状硅烷化合物；环三硅烷、环四硅烷、环戊硅烷、甲硅烷基环戊硅烷、环己硅烷、环庚硅烷、环辛硅烷等氢化环状硅烷化合物；正戊硅烷、异戊硅烷、新戊硅烷、正己硅烷、正庚硅烷、正辛硅烷、正壬硅烷等链状硅烷化合物；1, 1'-双环丁硅烷、1, 1'-双环戊硅烷、1, 1'-双环己硅烷、1, 1'-双

环庚硅烷、1,1'-环四甲硅烷基环戊硅烷、1,1'-环丁甲硅烷基环己硅烷、1,1'-环丁甲硅烷基环庚硅烷、1,1'-环戊甲硅烷基环己硅烷、1,1'-环戊甲硅烷基环庚硅烷、1,1'-环己甲硅烷基环庚硅烷、螺[2,2]戊硅烷、螺[3,3]庚硅烷、螺[4,4]壬硅烷、螺[4,5]癸硅烷、螺[4,6]十一硅烷、螺[5,5]十一硅烷、螺[5,6]十一硅烷、螺[6,6]十三硅烷等螺结构的硅烷化合物等。其中，从合成和精制的容易性、稳定性等来看，以环戊硅烷、甲硅烷基环戊硅烷，环己硅烷、环庚硅烷等为佳。

相对于上述改性硅烷化合物而言，未被改性的硅烷化合物的使用比例根据硼或磷的改性元素的含有率而有所不同，相对于硅原子而言，改性元素成为 1ppb~25 摩尔% (原子/原子) 的比例。

本发明第二涂料组合物是由上述改性硅烷化合物溶解于溶剂中的溶液所构成。本发明中所使用的溶剂通常在大气压下的沸点为 30~350℃ 者。当溶剂的沸点低于 30℃ 时，以涂布形成涂膜时，溶剂先行蒸发。故难以形成良好的涂膜。另一方面，上述沸点超过 350℃ 时，溶剂的干燥缓慢，在硅烷化合物的涂膜中容易残留溶剂，在作为后工序的热处理和/或光处理中也难以得到优质的改性硅烷膜。

作为本发明所使用的溶剂只要溶解改性硅烷化合物且不与改性硅烷化合物反应者都行并无特殊限定。作为该溶剂，包括较佳溶剂在内，与就第一涂料组合物所列举的具体例中者相同。

本发明第二涂料组合物由作为溶质的上述改性硅烷化合物；按照需要的未被改性的硅烷化合物以及如上所述的溶剂所构成。溶质的浓度优选在 1~80 重量%，可按照所期望的涂布方法和硅膜厚度适当加以调配。如此调配的含有改性硅烷化合物溶液的粘度宜在 1~500mPa·s 的范围。当粘度小于 1mPa·s 时，难以涂布，又，当粘度大于 500mPa·s 时，也难以获得表面平滑的涂膜。

在无损于本发明目的和功能的范围内，上述溶液可根据需要添加微量的氟系、聚硅氧烷系、非离子性等表面张力调节材料。此非离子性表面张力调节材料所起的作用是：使溶液对涂布对象的润湿性优化；改进涂布好的膜的平整性；防止产生涂膜的小颗粒状物和桔皮状粗糙表面。

作为该非离子性表面张力调节材料(表面活性剂)，可列举的有：具有氟代烷基或全氟烷基的氟系表面活性剂或者具有烷氧基的聚醚

烷基系表面活性剂。作为上述氟系表面活性剂可列举的有：
 $C_9F_{19}CONHC_{12}H_{25}$ 、 $C_8F_{17}SO_2NH-(C_2H_4O)_6H$ 、 $C_9F_{17}O$ [普鲁洛尼克 L-35 (プルロニック L-35)] C_9F_{17} 、 $C_9F_{17}O$ (普鲁洛尼克 P-84) C_9F_{17} 、 C_9F_7O [(台透娄尼克-704) (テトロニック-704)](C_9F_{17})₂等[这里，普鲁洛尼克 L-35 是旭电化工业公司制品；聚氧丙烯-聚氧乙烯嵌段共聚物，平均分子量 1900；普鲁洛尼克 P-84 是旭电化工业公司制品、聚氧丙烯-聚氧乙烯嵌段共聚物、平均分子量 4200；台透娄尼克-704 是旭电化工业公司制品，N,N,N',N'-四(聚氧丙烯-聚氧乙烯嵌段共聚物)、平均分子量 5000]。

10 作为这些氟系表面活性剂的具体例；按照其商品名可列举的有：
 埃夫托普 (エフトップ) EF301、埃夫托普-EF303、埃夫托普-EF352 (新秋田化成公司制品)；麦轧法克 (メガファック) F171、麦轧法克-173 (大日本インキ公司制品)；阿萨西轧斗 AG710 (アサヒガード AG710) (旭硝子公司制品)；夫洛拉斗 FC-170C (フロラード FC-170C)、夫洛拉斗-FC430、夫洛拉斗-FC431 (住友斯立埃姆公司 (住反スリ-エム公司) 制品)；萨夫龙 S-382 (サ-フロン S-382)、萨夫龙-SC101、萨夫龙-SC102、萨夫龙-SC103、萨夫龙-SC104、萨夫龙-SC105、萨夫龙-SC106 (旭硝子公司制品)；BM-1000、BM-1100 (B.M-化学 (Chemie) 公司制)、旋塞高-夫洛尔 Schsego-Fluor (Schwegmann 公司制) 等。

又，作为聚醚烷基表面活性剂可列举的有：例如：聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烯丙基醚、聚氧乙烯烷基苯酚醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、氧化乙烯氧化丙烯嵌段共聚物等。

25 作为这些聚醚烷基系表面活性剂的具体例：例如按其商品名可列举的有：埃马鲁戈 (エマルゲン) -105、埃马鲁戈-430、埃马鲁戈-810、埃马鲁戈-920；雷奥多尔 SP-40S (レオドル SP-40S)、雷奥多尔-TW-L120；埃马诺尔-3199 (エマノール 3199)、埃马诺尔-4110；埃契塞尔 P-40S (エキセル P-40S)、布立基 30 (ブリッジ 30)、布立基-52、布立基-72、布立基-92；阿拉塞尔 20 (アテッセル 20)；埃马邹尔 320 (エマゾール 320)；兹英 20、兹英-60；麻基 45 (マジ 45) (以上皆花王公司制品)；诺尼布尔

55 (ノニボ-ル 55) (三洋化成公司制品) 等。另外, 也可使用除上述以外的非离子性表面活性剂。例如: 聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚烯化氧嵌段共聚物等。具体的有库密斯塔特 2500 (クシスタット 2500) (三洋化成工业公司制)。SN-EX9228
5 (桑诺普柯 (サンノプロ) 公司制)、诺纳尔 530 (ノナ-ル 530) (东邦公学工业公司制) 等。非离子性表面活性剂的使用量是: 相对于改性硅化合物和溶剂总重量每 100 重量份较好用量为 0.01-10 重量份, 特好是 0.1-5 重量份。如不足 0.01 重量份, 则非离子性表面活性剂的效果不能发挥; 另一方面, 如超过 10 重量份, 则所得组合物
10 易于发泡, 同时, 有时产生热变色, 因此不令人满意。如上述表面活性剂的具体例和使用比例, 对本发明上述第一涂料组合物也适用。

本发明第二涂料组合物无需进行历来所进行的用真空系统向硅膜上注入离子, 而是将含有该改性硅烷化合物的溶液涂布于衬底后, 使溶剂干燥, 形成改性硅烷化合物的膜, 再将该改性硅烷化合物膜热
15 分解和/或光分解, 以通过硼原子或磷原子变换成改性的金属硅膜。作为涂布上述改性硅烷化合物溶液的方法可用旋涂、滚涂、幕式淋涂、浸涂、喷涂、喷墨法等。涂布一般是在室温以上的温度下进行。如在室温以下的温度时, 改性硅烷化合物的溶解性下降, 有时其中一部分析出。又, 涂布时的气氛以在氮、氩、氦等惰性气体中进行为宜。
20 又, 按照需要, 也宜混入氢等还原性气体。当使用旋涂法时的旋转次数由所形成薄膜的厚度、涂布溶液的组成而定, 一般是 100 ~ 5000rpm, 较好为 300 ~ 3000rpm。涂布后为除去溶剂而进行加热处理。加热温度依所使用溶剂的种类、沸点而异, 通常是 100℃ ~ 200℃。气氛气体与上述涂布工序相同, 宜在氮、氩、氦等惰性气体中进行。

25 本发明第二涂料组合物是用于将其涂布, 形成上述改性硅烷化合物的涂膜, 再将该涂膜用热处理和/或光处理而变换成改性硅膜的组合物。这里所得到的改性硅膜是无定形状或多晶状。在上述热处理的场合, 一般在到达温度约为 550℃ 以下温度时是无定形状, 在该温度
30 以上的温度下可得到多晶状改性硅膜。当欲获得无定形状的改性硅膜时, 宜使用 300℃ ~ 550℃, 更好用 350 ~ 500℃。如到达温度小于 300℃, 则改性硅烷化合物的热分解不能充分进行, 有时形成不了特性充分的变形硅膜。当进行上述热处理时的气氛气体以氮、氩、氦等惰性

气体；或混入氢等还原性气体者为宜。

又，作为上述光处理中所使用光的光源可使用低压或高压水银灯、重氢灯或氩、氦、氙那样的稀有气体的放电光以及 YAG 激光、氩激光、二氧化碳气体激光、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArCl
5 等准分子激光等作为光源。这些光源一般使用输出为 10~5000W 者，但通常 100~1000W 就足够了。这些光源的波长如是被改性硅化合物多少吸收些的，则可不加限定，通常 170nm~600nm。又，从向改性硅膜的变换效率来看，激光的使用特令人满意。这些光处理时的温度通常是室温~500℃，可按照所得改性硅膜的半导体特性而适当加以选
10 择。特别是当欲获得多晶状的改性硅膜时，也可在上述所得无定形状的改性硅膜上用上述光照射而将其变换为多晶硅膜。

涂布本发明第二涂料组合物的衬底并无限定，可使用通常的石英、硼硅酸玻璃、钠玻璃等的玻璃类；金、银、铜、镍、钛、铝、钨、硅等的金属衬底；更优选使用在其表面上具有这些导电性金属和 ITO
15 等的导电性金属氧化膜的玻璃、塑料衬底等。

实施例

下面用下列实施例对本发明进行更详细的说明，但本发明并不受这些实施例的限定。

合成例 1

20 在装备有温度计、冷凝器、滴液漏斗和搅拌装置的、内容量为 3L 的 4 口烧瓶内以氩气置换后，装入干燥的四氢呋喃 2L 和锂金属 75g，用氩气鼓气泡。边将此悬浮液在 0℃ 下搅拌，边从滴液漏斗加入苯基三氯硅烷 500g。在 0℃ 下使反应持续直到锂金属完全消失后，在室温再搅拌 12 小时。将黑褐色反应混合物倒入冰水中，使反应生成物沉
25 淀。将此沉淀物滤出，用水充分洗净后，用真空干燥得到具有苯基的淡黄色多环状硅化合物 210g。

将上述反应下所得具有苯基的多环状硅化合物 150g 悬浮于甲苯 2L 中，加入氯化铝 5g 后，在其中导入干燥的氯化氢气体，直到反应系统呈透明状。反应終了后，除去铝化合物后，在减压下将溶剂蒸馏
30 去，得到脱苯基氯化的多环状硅化合物粗生成物 85g。并不对此氯化物精制，而是在氩气气氛中，将其溶解于乙醚 250ml 和甲苯 250ml 的混合溶剂中，然后边在 0℃ 下搅拌，边加入氯化锂铝 15g，再继续搅

拌3小时后,使缓慢升到室温,再持续搅拌6小时。从反应混合物中滤去铝化合物后,通过将滤液浓缩并精制,得到作为目标的氢化多环状硅化合物21g。对此多环状硅化合物的分析结果是其主成分为:n为6、8、10、12、14的 Si_nH_n 的混合物。其中,作为最多的主成分的六硅烷[3]棱柱体(n=6)的质谱示于附图1。

合成例2

与合成例1相同,将装备有温度计、冷凝器、滴液漏斗和搅拌装置的、容量为3L的4口烧瓶内用氩气置换后,放入干燥的四氢呋喃2L和锂金属63g,用氩气鼓气泡。将此悬浮液边在 -30°C 下搅拌,边从滴液漏斗加入二苯基二氯硅烷253g和四氯硅烷170g的混合物。使反应持续到金属锂完全消失后,将滤去未反应锂的滤液注入冰水中,使反应生成物沉淀。将此沉淀物滤出,用水充分洗净后,通过对其进行真空干燥,得到含有苯基的多环状硅化合物210g。

将上述反应所得具有苯基的多环状硅化合物210g悬浮于甲苯2L中,加入氯化铝10g后,在其中导入氯化氢气体,直到反应系统成为透明溶液为止。反应终了后,除去铝化合物后,将溶剂在减压下蒸馏除去,得到脱苯基氯化的多环状硅化合物的粗生成物120g。并不将此氯化物精制,而将其在氩气氛下溶解于乙醚800ml和甲苯800ml的混合溶液中,在 0°C 边搅拌,边加入氢化锂铝19g,再继续搅拌3小时后,缓慢升到室温,再继续搅拌6小时。从反应混合物滤去铝的化合物后,通过将滤液浓缩,得到作为目标的氢化的多环状硅化合物60g。对此多环状硅化合物分析的结果是:主成分是n为6、8、10、12、14的 Si_nH_n 的混合物。

实施例1

将从合成例1所得氢化多环状硅化合物10g溶解于10ml的甲苯中,调配成溶液。将此溶液在氩气氛中,用1500转在衬底上进行旋涂,并在 100°C 下除去溶剂,形成由氢化的多环硅化合物所构成的涂膜。再将此涂膜在氩气氛中,在 500°C 下进行30分钟热处理后,变换成具有金属光泽的硅膜。当测定此硅膜的喇曼光谱时,是100%无定形状。此时的喇曼光谱示于附图2。

实施例2

使用将合成例1所得氢化多环状硅化合物10g溶解于二甲苯30ml

中得到的涂料溶液在氩气气氛中，在石英衬底上进行图形涂布。将此衬底在含 5% 氢的氩气气氛中 200℃ 下干燥后，用波长 308nm 的准分子激光照射时，得到膜厚为 850 埃的优良硅膜图形。当测定此硅膜的喇曼光谱时，它是晶化率为 80% 的多晶硅膜。

5 实施例 3

将合成例 2 所得氢化多环状硅化合物 5g 溶解于甲苯 10g 中调配成溶液。此溶液的粘度是 11mPa·s。使用由压电元件所构成的油墨喷头，在氩气气氛中，将该溶液在石英衬底上进行图形涂布。将此衬底在氩气气氛中，在 150℃ 下干燥后，在 500℃ 下进行热分解时，得到
10 膜厚为 800 埃的金属硅膜。用 ESCA 对此膜进行表面组成分析时，仅检出硅原子，再将此膜用喇曼光谱测定结晶状态时，是 100% 无定形状态。

实施例 4

将实施例 1 所用溶剂甲苯换成四氢化萘，其它与实施例 1 相同，
15 调配溶液，使用由压电元件所构成的油墨喷头，在氩气气氛中，在石英衬底上，将此溶液油墨进行图形涂布。将此衬底在含有 5% 氢的氩气气氛中，在 150℃ 下干燥后，在 500℃ 进行热分解，再用 500W 的高压水银灯照射 10 分钟的紫外线时，得到膜厚为 650 埃的金属硅膜。当将此硅膜用 ESCA 进行表面组成分析时，仅检测出硅原子。再用喇
20 曼光谱测定此硅膜的结晶状态时，是 100% 无定形状态。

实施例 5

使用将合成例 2 所得氢化多环状硅化合物 5g，由甲苯 7g 和二甘醇二乙醚 3g 的混合溶剂所构成的溶液，与实施例 1 同样地用旋涂，用聚酰亚胺薄膜衬底，其它与实施例 1 相同，在聚酰亚胺薄膜衬底上
25 进行图形涂布。将此衬底在氩气氛中、150℃ 下干燥后，边照射 500W 高压水银灯，边在 350℃ 下进行光分解和热分解时，得到膜厚为 800 埃的金属硅膜。当将此硅膜用 ESCA 进行表面组成分析时，仅检出硅原子。再用此硅膜的喇曼光谱测定结晶状态时，呈 100% 无定形状态。

实施例 6

对实施例 5 所得 100% 无定形状硅膜在氩气氛中照射波长 308nm
30 的准分子激光，当再度测定喇曼光谱时，是晶化率 65% 的多结晶硅膜。

合成例 3

将以温度计、冷凝器、滴液漏斗和搅拌装置装备的、容量为 1L 的四口烧瓶内用氩气置换后，加入干燥的四氢呋喃 500ml 和锂金属 13g，用氩气鼓泡。边将此悬浮液在室温下搅拌，边用滴液漏斗添加 5 苯基三氯硅烷 106g 和三溴化硼 25g 的混合物。使反应持续直到金属锂完全消失后，将反应混合物注入冰水中，使反应生成物沉淀。将此沉淀物滤出，用水充分洗净后，用环己烷洗净，真空干燥之，得到含有苯基的硼改性硅化合物 50g。使硼改性硅化合物 50g 溶解于甲苯 500ml 中，加入氯化铝 2g，再导入干燥的氯化氢气体直到原料消失。10 反应终了后，除去铝化合物后，将溶剂在减压下蒸馏掉，得到氯化物 25g。对此 25g 氯化物不再进行精制，而在氩气氛中将其溶解于醚 250ml 和甲苯 250ml 的混合溶剂中，边搅拌，边在冰冷下，加入氢化锂铝 6g，再搅拌 3 小时。除去铝化合物后，通过浓缩得到作为目标的改性硅烷化合物的混合物 10g。将此物进行元素分析，结果是 $\text{Si}_5\text{H}_5\text{B}$ 。

15 合成例 4

与合成例 3 相同，在配备有温度计、冷凝器、滴液漏斗和搅拌装置的、容量为 1L 的四口烧瓶内以氩气置换后，放入干燥的四氢呋喃 500ml 和锂金属 9g，用氩气鼓泡。边将此悬浮液在室温下搅拌，边用滴液漏斗加入苯基二氯硅烷 126g 和三溴化硼 25g 的混合物。使反 20 应持续到锂金属完全消失。将反应混合物注入冰水中，使反应生成物沉淀。将此沉淀物滤出，以水充分洗净后，通过干燥，得到含有苯基的以硼改性的硅烷化合物 90g。将此改性硅烷化合物 90g 溶解于甲苯 500ml 中，加入氯化铝 4g，在冰冷下，导入干燥的氯化氢气体直到原料消失。反应终了后，除去铝化合物后，变换为含有氯基的以硼改性的 25 硅烷化合物。对此氯化物并不加精制。而在氩气氛中，溶解于乙醚 250ml 和甲苯 250ml 的混合溶剂中，边搅拌，边在冰冷下加入氢化锂铝 12g，再继续搅拌 3 小时。除去铝化合物后，通过浓缩、精制得到作为目标的改性硅化合物的混合物 10g。对此物进行元素分析，结果是 $\text{Si}_5\text{H}_{11}\text{B}$ 。

30 合成例 5

以三溴化磷 27g 取代上述合成例 3 中所使用的三溴化硼 25g，其它与合成例 1 相同。得到以磷改性的硅化合物的混合物。对此物进行

元素分析, 结果是 $\text{Si}_5\text{H}_5\text{P}$.

合成例 6

以三溴化磷 27g 取代上述合成例 4 所使用的三溴化硼 25g, 其它与合成例 3 相同, 得到以磷改性的硅化合物的混合物。对此物进行元素分析, 结果是 $\text{Si}_5\text{H}_{11}\text{P}$.

实施例 7

将在合成例 3 中所得的硼改性硅化合物的混合物 3g 溶解于甲苯 10ml 中, 调配成涂布溶液。此溶液的粘度是 $6\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。将此溶液在氩气气氛下旋涂于石英衬底上, 在 150°C 干燥后, 在氩气气氛中, 500°C 下进行了热分解时, 得到膜厚 650 埃的金属硅膜。将此硅膜用 ESCA 法进行表面组成分析时, 仅检出硅原子和硼原子, 二者之比为 5: 1。再用此硅膜的喇曼光谱测定结晶状态时, 呈 100% 无定形状态。

实施例 8

将得自合成例 3 的硼改性硅化合物的混合物 1g 溶解于环己硅烷 10g 和四氢化萘 30g 中, 调配成涂布溶液, 其粘度为 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。将此溶液在氩气气氛中, 在石英衬底上浸涂, 当在 200°C 下干燥时, 形成良好的膜。通过将此衬底用与实施例 7 相同的热处理。可变换成硅膜。将此硅膜用 ESCA 法进行表面组成分析时, 仅检出硅原子和硼原子, 其比为 50: 1。再用该硅膜的喇曼光谱测定结晶状态时, 呈 100% 无定形状态。

实施例 9

将用实施例 8 的热分解所得 100% 无定形状的硅膜在氩气气氛中再加热到 800°C 时, 在喇曼光谱中观察到在 520cm^{-1} 处有陡峰。解析的结果, 是其晶化率为 50% 的多晶硅膜。

实施例 10

将得自合成例 5 的磷改性硅烷化合物的混合物 1g 和环己硅烷 10g 溶解于甲苯 25g 中, 调配成涂布溶液, 其粘度为 $8.5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。在氩气气氛中将此溶液旋涂于石英衬底上, 在 150°C 干燥时, 形成良好的膜。通过将此衬底以与实施例 7 相同的热处理, 可变换为硅膜。当用 ESCA 法对此硅膜进行表面组成分析时, 仅检出硅原子和磷原子, 其比为 50: 1。再用此硅膜的喇曼光谱测定结晶状态时, 呈 100% 无定形状态。

实施例 11

将得自合成例 6 的硅烷化合物 1g 溶解于甲苯 3g、二甲苯 3g 和四氢化萘 3g 的混合溶剂中，配制成涂布溶液，其粘度为 $11\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。在氩气气氛下将该溶液旋涂于石英衬底上，在 200°C 干燥后，边在氩气气氛中、加热到 300°C ，边用 500W 的高压水银灯照射紫外线 30 分钟，
5 得到膜厚 350 埃的金属硅膜。用 ESCA 法对此硅膜进行表面组成分析时，仅检出硅原子和磷原子，未观察到其它原子。再用此硅膜的喇曼光谱测定结晶状态时，呈 100% 无定形状态。

按以上详述的本发明，用与历来硅膜形成方法不同的新涂布工艺可形成硅膜或改性硅膜。为此，如使用第一涂料组合物，不像历来 CVD
10 法那样由气相的堆集，而是涂布液相材料后，用热和/或光能即可变换成作为电子材料的硅膜。又，如使用本发明第二涂料组合物，不像历来的 CVD 那样的由气相堆积以及在真空下的离子注入法，而是将液相材料涂布后，通过热和/或光能可变换成改性硅膜。

即，用本发明的第一或第二涂料组合物与历来的 CVD 法不同，能
15 防止在形成硅膜时产生粒子；不必用大规模的真空作业，因此，不仅不需要价格高昂的装置，而且在大面积的衬底上也容易成膜。用部分涂布法等更可不经光刻、蚀刻工艺也能形成改性硅膜图形。因此，使具有改性硅膜的 LSI，薄膜晶体管，光电变换装置和感光体等半导体器件可能用省能工艺进行制造了。

20

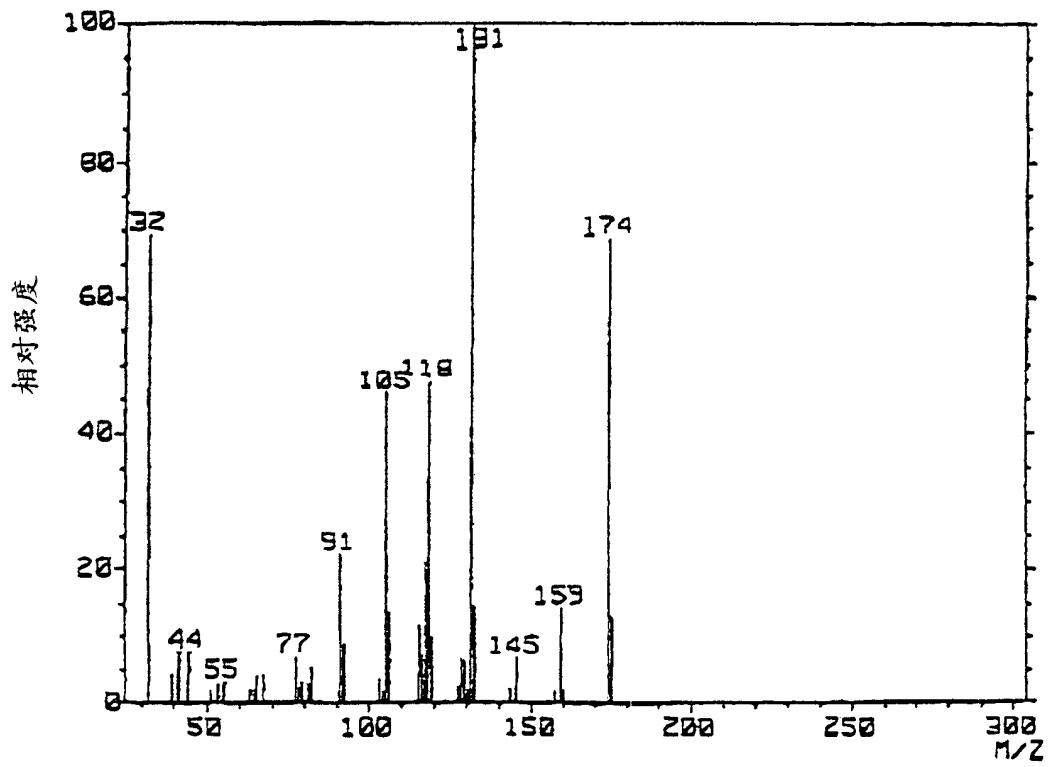


图 1

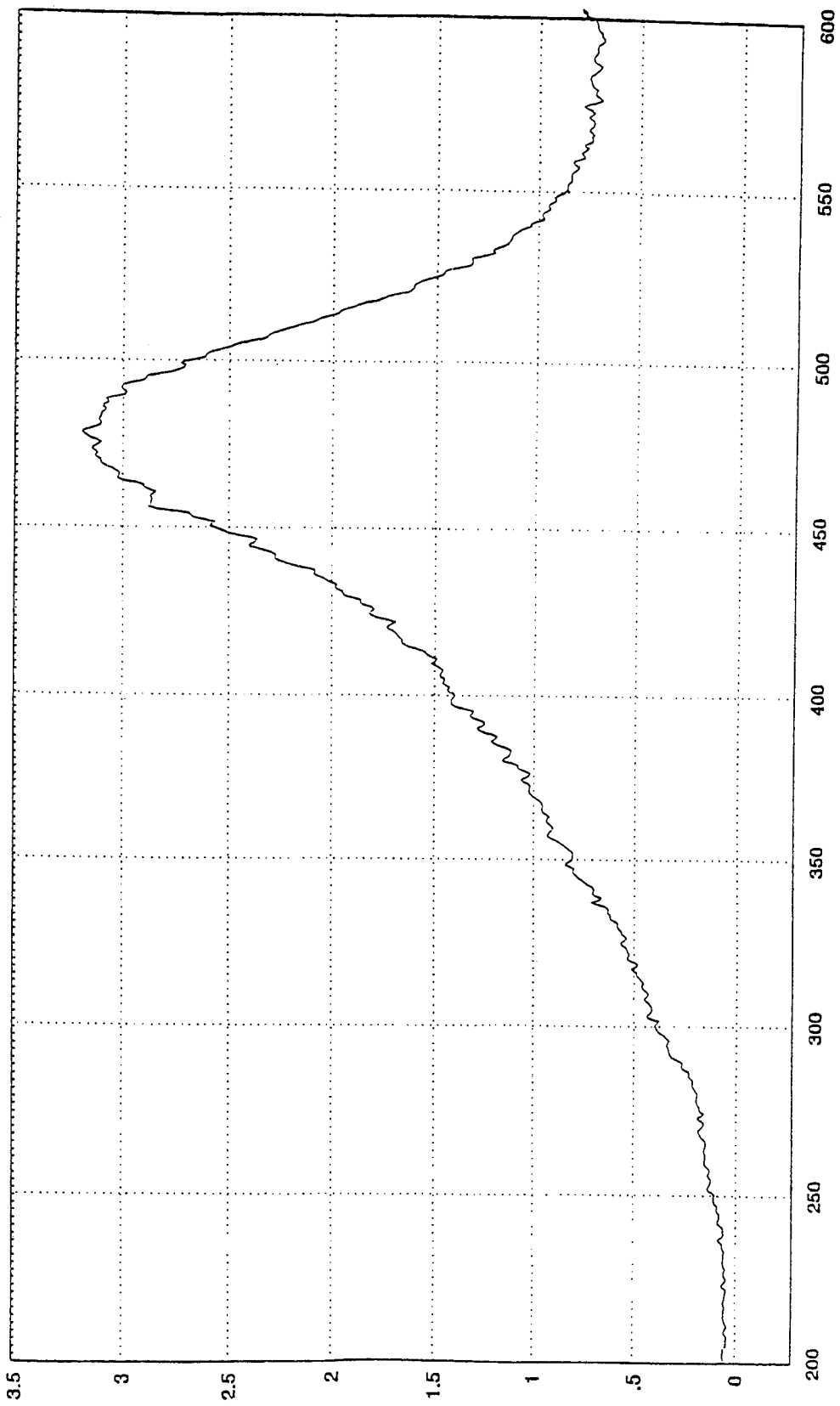


图 2