

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2010年7月15日(15.07.2010)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2010/079842 A1

- (51) 国際特許分類:  
C01B 33/04 (2006.01) C01B 33/02 (2006.01)  
H01L 21/208 (2006.01) C01B 33/12 (2006.01)  
H01L 21/316 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/050362
- (22) 国際出願日: 2010年1月7日(07.01.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2009-003554 2009年1月9日(09.01.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人科学技術振興機構(Japanese Organization JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町4丁目1番8号 Saitama (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 下田 達也 (SHIMODA, Tatsuya) [JP/JP]; 〒9231211 石川県能美市旭台1-50 Ishikawa (JP). 松木 安生 (MATSUKI, Yasuo) [JP/JP]; 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 増田 貴史 (MASUDA, Takashi) [JP/JP]; 〒9230938 石川県小松市芦田町2-25-20 5 Ishikawa (JP).
- (74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒1600022 東京都新宿区新宿1丁目17番11号 BN御苑ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告(条約第21条(3))



WO 2010/079842 A1

(54) Title: HIGHER-ORDER SILANE COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING SUBSTRATE WITH FILM

(54) 発明の名称: 高次シラン組成物および膜付基板の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a higher-order silane composition containing a higher-order silane compound and a solvent, wherein the solvent contains a cyclic hydrocarbon which has one or two double bonds, does not have an alkyl group, contains only carbon and hydrogen, and has a refractive index of 1.40 to 1.51, a dielectric constant of 3.0 or less, and a molecular weight of 180 or less. Using the higher-order silane composition, a high-quality film which is safe and has a desired film thickness can be formed by a liquid-phase process.

(57) 要約: 本発明は、高次シラン化合物および溶媒を含有する組成物であって、前記溶媒が、二重結合を1つまたは2つ有し、アルキル基を有さず、炭素および水素のみから構成され、屈折率が1.40~1.51であり、比誘電率が3.0以下であり、そして分子量が180以下である環状炭化水素を含有してなる高次シラン組成物に関する。本発明の高次シラン組成物は、液相プロセスによって安全かつ所望な膜厚の良質な膜を形成することができるものである。

## 明 細 書

## 高次シラン組成物および膜付基板の製造方法

## 5 技術分野

本発明は、高次シラン組成物および膜付基板の製造方法に関する。

## 背景技術

集積回路や薄膜トランジスタ等に応用されるシリコン膜（アモルファスシリ  
10 ン膜や多結晶シリコン膜等）のパターン形成は、CVD（Chemical V  
apor Deposition）法等の気相プロセスにより全面にシリコン膜  
を形成した後、フォトリソグラフィーにより不要部分を除去するプロセスで行わ  
れるのが一般的である。

しかしながら、この方法では、気相プロセスを用いるため、大掛かりな装置が  
15 必要であること、原料の使用効率が悪いこと、原料が気体であるため取り扱い難  
いこと、大量の廃棄物が発生すること等の問題がある。

そこで、液相プロセスを用いるシリコン膜の形成方法の検討が行われ、例えば  
液体状のシラン化合物（例えば、シクロペンタシラン）と、この液体状のシラン  
化合物を紫外線の照射によって光重合して得た高次シラン化合物と、デカリン、  
20 テトラリン、メチルナフタレン、トルエン、デカン、オクタン、キシレン、ベン  
ゼン等の有機溶媒とを含有する高次シラン組成物を用い、この高次シラン組成物  
を基板上に塗布し、溶媒を除去した後、熱処理することによってシリコン膜を形  
成する方法が提案されている（例えば、特開2003-313299号公報参照。）。

しかしながら、上記の高次シラン化合物は、この高次シラン組成物に用いられ  
25 る溶媒に対する溶解性が低い。すなわち、高次シラン組成物において、液体状の  
シラン化合物を使用せず、前記有機溶媒のみを用いた場合、所望な膜厚のシリコ  
ン膜を形成するために必要な程度に高い分子量の高次シラン化合物を、必要な程  
度が高い濃度で溶解することはできないのである。ところが、高次シラン化合物

は、上述した液体状のシラン化合物（低次シラン化合物）に対して可溶であり、さらに、この低次シラン化合物は、前記溶媒に対して可溶である。そのため、特開2003-313299号公報に記載の高次シラン組成物では、高次シラン化合物を低次シラン化合物と共存させることにより、溶媒中に高次シラン化合物が溶存する状態を作出している。すなわち、同公報の高次シラン組成物は、高次シラン化合物が前記溶媒と低次シラン化合物との混合溶媒中に溶解していると理解することも可能である。

このような高次シラン組成物において、高次シラン化合物の分子量および含有率を高くしようとすると、低次シラン化合物の含有率を高くする必要があるが、低次シラン化合物は酸素に対する反応性が高く、なおかつ蒸気圧が高いため、混合溶媒が不安定になるという問題がある。

このような事情により、高次シラン組成物において、安定性、安全性に優れ、且つ所望の膜厚で良質な膜を形成するのに十分な濃度と分子量の高次シラン化合物を含有する高次シラン組成物の開発が求められているのである。

15

#### 発明の概要

本発明の目的は、液相プロセスを用いて、所望の膜厚で良質な膜を形成することができ、しかも安定な高次シラン組成物および基板上に所望の膜厚で良質な膜を形成することのできる膜付基板の製造方法を提供することにある。

20

このような本発明の目的および利点は、第1に、高次シラン化合物および溶媒を含有する組成物であって、前記溶媒が、二重結合を1つまたは2つ有し、アルキル基を有さず、炭素および水素のみから構成され、屈折率が1.40～1.51であり、比誘電率が3.0以下であり、そして分子量が180以下である環状炭化水素を含有してなる高次シラン組成物によって達成される。

25

本発明の目的および利点は、第2に、基板上に、上記の高次シラン組成物を供給する第1の工程と、該高次シラン組成物から溶媒を除去して高次シラン化合物の被膜を形成する第2

の工程とを含む膜付基板の製造方法によって達成される。

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例1の<工程1A>で使用したシクロペンタシラン、実施例1の  
5 <工程3A>で得た高次シラン化合物および実施例3で得た高次シラン化合物の  
GPC-MALLSチャートである。これらのチャートは、GPCで分離したも  
のをそのままMALLSで測定したデータを示したものである。

#### 発明を実施するための形態

10 以下、本発明の高次シラン組成物および、膜付基板の製造方法につき、好適な  
実施形態に基づいて詳細に説明する。

#### <高次シラン組成物>

まず、本発明の高次シラン組成物について説明する。

本発明の高次シラン組成物は、高次シラン化合物および溶媒を含有する。

15 [高次シラン化合物]

本発明における高次シラン化合物は、後述の低次シラン化合物の重合体である。  
この高次シラン化合物は、非酸化性雰囲気中における熱処理および光照射処理よ  
りなる群から選択される少なくとも1種の処理により、シリコン（アモルファス  
シリコンまたは多結晶シリコン）に；

20 酸化性雰囲気中における熱処理および光照射処理よりなる群から選択される少な  
くとも1種の処理により、酸化シリコンに、それぞれ変換される化合物である。

この高次シラン化合物は、その沸点が分解温度よりも高いことが好ましい。こ  
れにより、高次シラン化合物を焼成し、シリコンまたは酸化シリコンに変換して、  
シリコン膜または酸化シリコン膜を得る際に、高次シラン化合物がシリコンまた  
25 は酸化シリコンに十分に変換する前に気化ないし蒸発して失われるのを回避する  
ことができる。なお、実際に沸点が分解温度より高い高次シラン化合物を加熱す  
ると、沸点に達する以前に分解してしまうため、その沸点を実測することはでき  
ない。従って、ここでいう「沸点」とは、蒸気圧の温度依存性や理論計算によっ

て求めた理論値を意味する。また、ここでいう沸点は、常圧における沸点を意味する。

このような高次シラン化合物は、好ましくは下記組成式 (1)



- 5 (上式中、Xは水素原子またはハロゲン原子であり、mは1～3の数である。) で表される元素比を有する高分子化合物である。mは、より好ましくは1.5～2.5である。

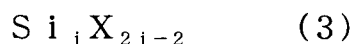
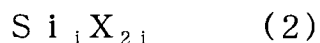
上記高次シラン化合物の重合度、すなわち1分子の高次シラン化合物中に含まれるケイ素原子の数n、の平均値は、5以上であることが好ましく、より好ましくは8～400であり、さらに10～250であることが好ましい。この重合度  
10 nの平均値は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー—多角度光散乱分析(GPC-MALLS)により測定された重量平均絶対分子量(絶対分子量の重量平均値)を $\text{Si X}_2$ (ただし、Xは上記式(1)におけるのと同じ意味である。)の式量で除した値として、計算により求めることができる。

- 15 高次シラン化合物の融点、沸点および基板への密着性、高次シラン化合物を含む高次シラン組成物の基板に対する濡れ性、および粘度はnの大きさに依存する。前記高次シラン化合物の重合度nが大きいもの(すなわち、分子量が大きいもの)ほど、高次シラン化合物の融点および沸点、高次シラン組成物の粘度ならびに形成される塗膜の基板への密着性が高くなる傾向を示し、高次シラン組成物の酸素  
20 に対する反応性が低くなる傾向を示す。このため、上記のnの平均値が前記範囲である分子量の大きい高次シラン化合物を用いることにより、後述する膜を形成する工程において、均一な膜厚かつ均質な膜を確実に形成することができる。さらに、かかる分子量の大きい高次シラン化合物は反応性が低いことから、取り扱いが容易であるとの利点もある。しかし前記nの平均値が400を超えるものは  
25 固体状の堅い塊となり、秤量が困難になるために好ましくない。

このような高次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、例えばシラン化合物、ハロゲン化シラン化合物等の低次シラン化合物を出発原料とし、この低次シラン化合物を好ましくは溶液中で重合することにより得ることが

できる。本発明において、低次シラン化合物とは、このものを重合することによって高次シラン化合物が得られるものであり、常温、常圧下において気体または液体の状態にあるものが好ましく用いられる。かかる低次シラン化合物としては、例えば光照射、電子線照射、加熱等によって重合して、高次シラン化合物となるものが挙げられるが、光照射、特に紫外線照射によって高次シラン化合物に変換する、光重合性を有するものが好適に用いられる。かかる低次シラン化合物を出発原料とすることにより、比較的分子量の大きい高次シラン化合物を容易に得ることができる。また、得られる高次シラン化合物の分子量を制御することが比較的容易である。

- 10 上記光重合性を有する低次シラン化合物としては、例えば分子中に1個以上の環状構造を有するシラン化合物またはハロゲン化シラン化合物が好ましく、より好ましいものとして下記式(2)および(3)



- 15 (上記式中、Xは、それぞれ、水素原子またはハロゲン原子であり、iは3~8の整数であり、jは4~14の整数である。)

のそれぞれで表される化合物よりなる群から選択される少なくとも1種のシラン化合物を挙げるができる。

- 20 上記式(2)で表される化合物は、分子中に環状構造を1個有するシラン化合物またはハロゲン化シラン化合物であり、上記式(3)で表される化合物は、分子中に環状構造を2個有するシラン化合物またはハロゲン化シラン化合物である。

このような低次シラン化合物の具体例としては、上記式(2)で表されるものとして、例えばシクロトリシラン、シクロテトラシラン、シクロペンタシラン、シクロヘキサシラン、シクロヘプタシラン等を；

- 25 上記式(3)で表されるものとして、例えば1, 1'-ビスクロブタシラン、1, 1'-ビスクロペンタシラン、1, 1'-ビスクロヘキサシラン、1, 1'-ビスクロヘプタシラン、1, 1'-シクロブタシリルシクロペンタシラン、1, 1'-シクロブタシリルシクロヘキサシラン、1, 1'-シクロブタシリルシクロヘ

ブタシラン、1, 1'-シクロペンタシリルシクロヘキサシラン、1, 1'-シクロペンタシリルシクロヘプタシラン、1, 1'-シクロヘキサシリルシクロヘプタシラン、スピロ [2. 2] ペンタシラン、スピロ [3. 3] ヘプタシラン、スピロ [4. 4] ノナシラン、スピロ [4. 5] デカシラン、スピロ [4. 6] ウンデカシラン、スピロ [5. 5] ウンデカシラン、スピロ [5. 6] ドデカシラン、スピロ [6. 6] トリデカシラン等を、それぞれ挙げるができる。これらの化合物の水素原子の一部または全部を  $\text{SiH}_3$  基やハロゲン原子に置換した化合物であってもよい。上記式 (2) における  $i$  は、好ましくは 3~7 の整数であり、上記式 (3) における  $j$  は、好ましくは 4~7 の整数である。これらの化合物は、1 種類を単独で用いてもよく、2 種類以上を混合して用いてもよい。これらの低次シラン化合物は、光に対する反応性が極めて高く、光重合を効率よく起こすことができる化合物である。

低次シラン化合物としては、上記式 (2) で表される化合物が好ましく、特にシクロテトラシラン、シクロペンタシラン、シクロヘキサシランおよびシクロヘプタシランよりなる群から選択される少なくとも 1 種が、以上の理由に加えてさらに合成および精製が容易であるという観点から特に好ましい。

なお、上記の如き低次シラン化合物は、紫外線照射による光重合プロセスを阻害しない範囲で、必要に応じて、ペンタシラン、ヘキサシラン、ヘプタシラン、ポリジヒドロシラン等の、環状構造を有さないシラン化合物や、ホウ素原子、リン原子等により変性された変性シラン化合物等を含有していてもよい。かかる任意的に使用される環状構造を有さないシラン化合物、変性シラン化合物等の含有割合としては、低次シラン化合物との合計に対して好ましくは 30 重量%以下であり、より好ましくは 15 重量%以下である。

低次シラン化合物を重合させる溶液中に含まれる溶媒としては、特に限定されないが、例えば炭化水素溶媒、エーテル溶媒、極性溶媒等を挙げるができる。

上記炭化水素溶媒の具体例としては、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ジシクロペンタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、デュレン、インデン、テトラヒドロナフタレン、デカヒドロナフタレン、スクワラン等を；

上記エーテル溶媒の具体例としては、例えばジプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、

5 テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、p-ジオキサソラン等を；

上記極性溶媒の具体例としては、例えばプロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド等を、それぞれ挙げることができ、これらを単独または混

10 合して用いることができる。

低次シラン化合物に照射する紫外線としては、低次シラン化合物を確実に重合させることができ、また、前記溶媒を分解しない波長の光であるのが好ましい。ここで、「溶媒を分解しない波長」とは、紫外線の照射によって溶媒分子中の化学結合が切断されない程度の波長を意味する。200~500nmであることが

15 好ましく、254~420nmであることがより好ましい。かかる波長域の紫外線を用いることにより、前駆体を確実に重合することができるとともに、後述するように、高次シラン化合物を単離する際に、溶媒に起因する炭素原子等の不純物原子が固体状態の高次シラン化合物中に混入するのを防止することができる。その結果、この高次シラン化合物を用いて形成される膜の特性の劣化を防止する

20 ことができる。

紫外線の照射強度は、特に限定されないが0.1~5,000mW/cm<sup>2</sup>程度が好ましく、0.5~3,000mW/cm<sup>2</sup>程度がより好ましい。紫外線の照射時間は、特に限定されないが10秒~20時間程度であることが好ましく、10分~10時間程度であることがより好ましい。このような照射強度および照

25 射時間で紫外線を照射することにより、前述の好ましい重合度nの範囲に分布のピークを有する高次シラン化合物、すなわち適正な分子量分布を有する高次シラン化合物を得ることができる。

得られる高次シラン化合物の分子量分布は、照射する紫外線の波長、照射強度



および照射時間によって制御することができる。上記の如き照射条件で紫外線を照射することにより、前述の適正な重合度  $n$  の範囲に分布のピークを有する高次シラン化合物、すなわち適正な分子量分布を有する高次シラン化合物を得ることができる。

- 5 低次シラン化合物が重合することにより得られた高次シラン化合物を含有する溶液から高次シリコン化合物を単離する場合には、例えば、次のようにすればよい。

すなわち、溶液中に高次シラン化合物が溶解している場合には、例えば、サイズ排除クロマトグラフィ（SEC）法等を用いることにより、高次シラン化合物  
10 を単離することができ、溶液から高次シラン化合物が析出している場合には、例えばマイクロフィルターを用いる濾過法等を用いることにより、析出した高次シラン化合物を単離することができる。

このようなこの高次シラン化合物は、常温、常圧において液体または固体状態を保つ限り、低次シラン化合物が少量含まれていてもよい。この低次シラン化合物  
15 物としては、高次シラン化合物の出発原料として上記に例示したものと同一化合物を例示することができる。かかる低次シラン化合物を併用する場合、その使用割合は、高次シラン化合物との合計に対して50重量%以下であることが好ましく、20重量%以下であることがより好ましい。

20 [溶媒]

本発明の高次シラン組成物における溶媒は、二重結合を1つまたは2つ有し、アルキル基を有さず、炭素および水素のみから構成され、屈折率が1.40~1.51であり、比誘電率が3.0以下であり、そして分子量が180以下である環状炭化水素を含有してなるものである。上記屈折率は、NaD線（平均波長 $\lambda =$   
25 598.26 nm）に対する20℃における屈折率であり、当業者間で「 $N_D^{20}$ 」として表記される値である。上記比誘電率は20℃における値である。

上記した如き高次シラン化合物は、例えば飽和の炭化水素重合体を溶解するために好適に用いられるデカリン、テトラリン、メチルナフタレン、トルエン、デ

カン、オクタン、キシレン、ベンゼン等の汎用溶媒に対する溶解性が低いという問題がある。

これは、高次シラン化合物が、同じ構造の飽和炭化水素と比較して、その分子構造中の炭素原子がシリコン原子に置換されていることに起因していると考えられる。

すなわち、分子構造中に含まれる原子の体積  $[v]$  は、下記数式 (1) に示すように、電子分極率  $[\alpha_0]$  と関連付けられる。数式 (1) は Lorenz-Lorentz 式として知られている。

$$\frac{\alpha_0}{4\pi\epsilon_0} = \left( \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \right) \frac{3v}{4\pi} \quad (1)$$

10 (数式 (1) 中、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率であり、 $N$  は屈折率である。)

さらに、電子分極率  $[\alpha_0]$  は下記数式 (2) に示すように、二つの同一種の粒子間に働く凝集エネルギー  $[U]$  (ロンドン分散力  $[w(r)_{\text{London}}]$ ) と比例関係にある。数式 (2) はロンドンの式として知られている。

$$U \propto w(r)_{\text{London}} \propto \frac{3}{4} \frac{\alpha_0^2 h\nu}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (2)$$

15 (数式 (2) 中、 $h$  はプランク定数であり、 $\nu$  は最外殻電子が持つ吸収振動数であり、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率であり、 $r$  は粒子間距離であり、ただし粒子の形状は球であるとする。)

従って、凝集エネルギー  $[U]$  は下記数式 (3) に示すように、原子の体積  $[v]$ 、最外殻電子が持つ吸収振動数  $[\nu]$  および屈折率  $N$  の関数である。

$$U \propto v^2 \nu \left( \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \right)^2 \quad (3)$$

5 最外殻電子が持つ吸収振動数  $[\nu]$  は分子構造中の二重結合の数および共役構造の有無によって大きく変化する。また、屈折率  $[N]$  は二重結合の数、共役構造の有無および分子の大きさによって変化する。これらのことから、分子構造中の炭素原子がシリコン原子に置換されて、原子の大きさ、最外殻の電子状態および屈折率が変化したために、分子構造中の凝集エネルギーが大きく変換し、その結果溶解性が著しく変化したためと考えられる。

10 高次シラン化合物のように、比誘電率が小さな、具体的にはその値が10以下の低極性物質、非極性物質の間に働く力を考える場合には、分子分極率の影響力は電子分極率の影響力と比較して無視できるほど小さい。そのため低極性物質、非極性物質の凝集エネルギーは電子分極率に由来するロンドン分散力と等価であると考えることができる。高次シラン化合物のような低極性物質、非極性物質を溶解する溶媒は、溶質となる高次シラン化合物と同様に低極性物質、非極性物質である必要がある。

15 溶媒に対する高次シラン化合物の分散自己エネルギー (dispersion self-energy)  $[\Delta\mu_{dispersion}]$ 、すなわち高次シラン化合物を溶媒中に移すときの化学ポテンシャルの変化は、高次シラン化合物の凝集エネルギーを  $U_1$ 、溶媒の凝集エネルギーを  $U_2$  としたとき、下記数式 (4) で表される関係を有するから、高次シラン化合物の凝集エネルギーと溶媒の凝集エネルギーの差が小さくなるほど、分散自己エネルギーが小さくなる。従って、高次シラン化合物の凝集エネルギー  $U_1$  と溶媒の凝集エネルギーを  $U_2$  との差が小さくなるほど、高次シラン化合物が溶媒に溶解しやすくなることが判った。

$$\Delta\mu_{dispersion} \propto -\left(\sqrt{U_1} - \sqrt{U_2}\right)^2 \quad (4)$$

すなわち、高次シラン化合物を溶媒に溶解させるには、使用する溶媒の凝集エネルギー $U_2$ を最適な値に調整する必要があることが判った。高次シラン化合物のように誘電率の小さな物質を溶媒中に溶解するには、溶媒として、高次シラン化合物と同様に誘電率 $[\epsilon]$ が小さく、凝集エネルギーの大きさと相関のある屈折率 $[N]$ 、原子の大きさ $[\nu]$ および最外殻電子が持つ吸収振動数 $[\nu]$ がそれぞれ最適な値であり、さらに上記の説明の前提となっているように形状が球もしくは球に近い形状または対称性のよい構造のものを選択する必要があることが判った。ここで、原子の大きさ $[\nu]$ は原子の集合体である分子の大きさに、最外殻電子が持つ吸収振動数 $[\nu]$ は二重結合の数に、それぞれ置き換えて考えることができる。

そして、本発明における高次シラン化合物の溶解性について本発明者らが鋭意検討を行った結果、二重結合を1つまたは2つ有し、アルキル基を有さず、炭素および水素のみから構成され、屈折率が1.40~1.51であり、比誘電率が3.0以下であり、そして分子量が180以下である環状炭化水素が、上記高次シラン化合物を好適に溶解しうることが判ったのである。このような環状炭化水素は、その化学的反応性が低いことから溶媒の取り扱いが容易となり、高次シラン組成物としての安全性を向上し得る利点のあることも明らかになった。なお、上記アルキル基とは、1価の飽和炭化水素基をいう。また、上記環状炭化水素が非局在化した二重結合を有する場合の二重結合の数は、当該環状炭化水素の極限構造式のうち二重結合を最も多く有する極限構造式における二重結合の数をいう。

上記環状炭化水素における二重結合の数は、1つであることが好ましい。このことにより、屈折率 $[N]$ および吸収振動数 $[\nu]$ の値が最適となる結果、最適の凝集エネルギーの値をとるようになる。

上記環状炭化水素は、アルキル基を有さない。アルキル基が環に結合した構造においては局所的な分極が発生する。そこで、アルキル基を有さない環状構造とすることにより、極性による溶解度への悪影響を防ぐことができる。またアルキル基のような枝構造が分子構造中に含まれないことにより、分子構造の対称性が向上することとなる。

上記環状炭化水素は、構成元素が炭素原子および水素原子のみである。炭素原子および水素原子のみからなる構造を持つ分子は極性が低く、極性による溶解度への悪影響を防ぐことができる。

上記環状炭化水素は、その分子量が180以下である。上記環状炭化水素の分子量は、60～160であることが好ましく、65～120であることがより好ましい。これにより最適な凝集エネルギーの値を示す分子の大きさとなる。

上記環状炭化水素は、環状の構造を有する。分子が環状構造をとることにより、分子構造の対称性が向上する。分子構造が対称的になることで極性が低くなり、極性による溶解度への悪影響を防ぐことができる。上記環には単環および多環が含まれ、多環の例としては、例えば縮合環、架橋環、架橋縮合環等を挙げることができる。

上記環状炭化水素は、その屈折率が1.40～1.51である。上記環状炭化水素の屈折率は、1.41～1.50であることが好ましく、1.42～1.49であることがより好ましい。屈折率がこの範囲にあることにより、最適な凝集エネルギーの値をとるようになる。

上記環状炭化水素は、その比誘電率が3.0以下である。上記環状炭化水素の比誘電率は、2.5以下であることが好ましく、2.3以下であることがより好ましい。比誘電率が小さいほど、極性による溶解度への悪影響を防ぐことができる。

かかる環状炭化水素の好ましい具体例としては、例えば1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロナフタレン、1, 2, 3, 4, 5, 8-ヘキサヒドロナフタレン、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサヒドロナフタレン、1, 2, 4a, 5, 8, 8a-ヘキサヒドロナフタレン、2, 3, 3a, 4, 5, 7a-ヘキサヒドロ-1H-インデン、2, 3, 3a, 4, 7, 7a-ヘキサヒドロ-1H-インデン、2, 3, 3a, 4, 5, 6-ヘキサヒドロ-1H-インデン、2, 3, 4, 5, 6, 7-ヘキサヒドロ-1H-インデン、2, 4, 7, 7a-テトラヒドロ-1H-インデン、2, 3, 4, 7-テトラヒドロ-1H-インデン、2, 3, 4, 5-

テトラヒドロ-1H-インデン、4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1H-インデン、4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-2H-インデン、1, 2, 3, 3a, 4, 6a-ヘキサヒドロペンタレン、1, 2, 3, 3a, 4, 5-ヘキサヒドロペンタレン、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサヒドロペンタレン、1, 2, 3, 4-  
5 テトラヒドロペンタレン、1, 2, 6, 6a-テトラヒドロペンタレン、1, 3a, 6, 6a-テトラヒドロペンタレン、シクロプロペン、シクロブテン、シクロブター-1, 2-ジエン、シクロブター-1, 3-ジエン、シクロペンテン、シクロペンター-1, 2-ジエン、シクロペンター-1, 3-ジエン、シクロヘキセン、シクロヘキサ-1, 2-ジエン、シクロヘキサ-1, 3-ジエン、シクロヘキサ-  
10 -1, 4-ジエン、シクロヘプテン、シクロヘプター-1, 2-ジエン、シクロヘプター-1, 3-ジエン、シクロヘプター-1, 4-ジエン、シクロオクテン、シクロオクター-1, 2-ジエン、シクロオクター-1, 3-ジエン、シクロオクター-1, 4-ジエン、シクロオクター-1, 5-ジエン、シクロノネン、シクロノナー-1, 2-ジエン、シクロノナー-1, 3-ジエン、シクロノナー-1, 4-ジエン、シク  
15 ロノナー-1, 5-ジエン、シクロデセン、シクロデカー-1, 2-ジエン、シクロデカー-1, 3-ジエン、シクロデカー-1, 4-ジエン、シクロデカー-1, 5-ジエン、シクロデカー-1, 6-ジエン、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター-1-エン、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター-1, 3-ジエン、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2, 5-ジエン、ビスクロ [2.  
20 2. 2] オクター-2-エン、ビスクロ [2. 2. 2] オクター-2, 5-ジエン、ビスクロ [2. 2. 2] オクター-1, 2-ジエン、ビスクロ [2. 2. 2] オクター-1, 5-ジエン、ビスクロ [2. 2. 2] オクター-1, 4-ジエン、1, 1'-  
-ビ (シクロヘキサ-3-エン)、1-シクロヘキシルシクロヘキサ-1, 4-ジエン、5-シクロヘキシルシクロヘキサ-1, 3-ジエン、(1R, 6S)-  
25 ビシクロ [4. 2. 0] オクター-3-エン、(1R, 6S)-ビスクロ [4. 2. 0] オクター-3, 7-ジエン等を挙げることができ、これらを単独でまたは混合して用いることができる。

上記環状炭化水素としては、二重結合を1つ有し、アルキル基を有さず、炭素

および水素のみから構成され、屈折率が1.42~1.49であり、比誘電率が2.3以下であり、そして分子量が65~120である環状炭化水素が、最も好ましい。このことにより、高次シラン化合物の重合度nが大きい場合、例えばnの平均値が150以上の場合であっても、高次シラン化合物を10重量%以上の濃度で確実に溶解することが可能となる。

本発明の高次シラン組成物における溶媒は、上記の如き環状炭化水素のみからなっているとしてもよく、あるいは上記環状炭化水素と他の溶媒とを併用する混合溶媒であってもよい。ここで使用することのできる他の溶媒としては、特に限定されないが、分子中にシリコン原子を有する化合物を用いることが好ましい。かかる溶媒は、対応する構造の炭化水素溶媒に比べて凝集エネルギーが大きく、高次シラン化合物に近い凝集エネルギーを有するために混合溶媒の凝集エネルギーを調整するために、特に好適に用いることができる。

このような分子中にシリコン原子を有する化合物としては、例えばビス（インデニル）ジメチルシラン、プロモメチルトリメチルシラン、プロモフェニルトリクロロシラン、*t*-ブチルジフェニルクロロシラン、*t*-ブチルジフェニルシアノシラン、クロロフェニルトリクロロシラン、ジアリルジフェニルシラン、ジクロロフェニルトリクロロシラン、ジエチルジフェニルシラン、ジメチルジフェニルシラン、ジフェニルクロロシラン、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、ジフェニルジビニルシラン、ジフェニルメチルクロロシラン、ジフェニルメチルエトキシシラン、ジフェニルメチルシラン、ジフェニルメチルビニルシラン、ジフェニルシラン、ヘキサフェニルジシロキサン、フェニルエチニルジメチルシラン、（フェニルセレノメチル）トリメチルシラン、テトラプロモシラン、テトラフェノキシシラン、1,1,5,5-テトラフェニル-1,3,3,5-テトラメチルトリシロキサン、ビニルジフェニルクロロシラン、ビニルジフェニルエトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン等を挙げることができ、これらを単独でまたは混合して用いることができる。

高次シラン組成物における溶媒を上記環状炭化水素と分子中にシリコン原子を有する化合物との混合溶媒とする場合、その混合比率は、特に限定されないが、

環状炭化水素：分子中にシリコン原子を有する化合物の容積比として99：1～20：80程度であることが好ましく、95：5～90：10程度であることがより好ましい。両者の比率を前記範囲内とすることにより、取り扱いが容易で、混合溶媒の凝集エネルギーの値を容易に調整することができる。

- 5 本発明の高次シラン組成物における溶媒としては、上記環状炭化水素のみからなるものであるか、あるいは上記環状炭化水素および上記分子中にシリコン原子を有する化合物からなる混合溶媒であることが好ましい。溶媒として上記環状炭化水素のみを用いることにより、組成物が低次シラン化合物を含有しない場合
- 10 る膜付基板の製造方法において、比較的容易に所望の膜厚の膜を形成することができることとなり、好ましい。一方、溶媒として上記環状炭化水素および上記分子中にシリコン原子を有する化合物からなる混合溶媒を使用することにより、溶媒の凝集エネルギーを容易に調整することができることとなり、好ましい。

15 [その他の添加剤]

本発明の高次シラン組成物は、上記の如き高次シラン化合物および溶媒を必須の成分として含有するが、本発明の効果を減殺しない限り、さらにその他の添加剤を含有することができる。かかるその他の添加剤としては、例えばドーパント源、表面張力調節剤等を挙げることができる。

- 20 上記ドーパント源としては、周期表の第3B族元素を含む物質または周期表の第5B族元素（リン、ホウ素、砒素等の元素）を含む物質を挙げることができる。本発明の高次シラン組成物がこのような物質を含有することにより、これら元素がドーパされたシリコン膜、すなわちn型シリコン膜、p型シリコン膜を得ることができる。ドーパント源としては、例えば特開2000-31066号公報に
- 25 挙げられているような物質が例示できる。高次シラン組成物におけるドーパント源の濃度は、得られるシリコン膜において最終的に必要なドーパント濃度に応じて適宜選択される。

上記表面張力調節剤としては、例えばフッ素系、シリコーン系、ノニオン系等



の各種界面活性剤を使用することができる。これら表面張力調節剤を添加することにより、高次シラン組成物の基板に対する濡れ性が向上し、基板上に形成される液状被膜のレベリング性を改善して、形成される膜のぶつぶつの発生、ゆず肌の発生等を防止することができる。

5

#### [高次シラン組成物]

本発明の高次シラン組成物は、上記の如き高次シラン化合物および任意的に使用されるその他の添加剤が、上記の如き特定の溶媒に溶解された溶液状態として調製される。

- 10 本発明の高次シラン組成物における高次シラン化合物の濃度は、目的とする膜厚等によって適宜に設定されるべきであるが、1～50重量%程度であることが好ましく、5～45重量%程度であることがより好ましい。高次シラン化合物の濃度を前記範囲とすることにより、高次シラン組成物において、高次シラン化合物の不均一な析出が防止される。その結果、均一な膜厚かつ均質な膜がより確実
- 15 に得られることとなる。また、かかる範囲内で、高次シラン化合物の濃度を適宜設定することにより、形成される高次シラン化合物膜の膜厚を所望の値に設定することができる。

- 20 以上のようにして調製された高次シラン組成物の常温における粘度は、0.4～100mPa・s程度であることが好ましく、0.5～20mPa・s程度であることがより好ましい。このことにより、所望かつ均一の膜厚を有する膜を得ることができる。高次シラン組成物の粘度は、高次シラン化合物の分子量分布、濃度、溶媒の種類等を選択することによって容易に調整することができる。

#### <膜付基板の製造方法>

- 25 次に、上述した高次シラン組成物を用いて膜付基板を製造する方法について説明する。

本発明の膜付基板の製造方法は、基板上に本発明の高次シラン組成物を供給して高次シラン組成物の液状被膜を形成する第1の工程と、該高次シラン組成物か

ら溶媒を除去して高次シラン化合物の被膜を形成する第2の工程と、を少なくとも含み、好ましくは前記第2の工程の後に、さらに前記高次シラン化合物の被膜に対して熱処理および光照射処理よりなる群から選択される少なくとも1種の処理を施す第3の工程を有する。

5

[第1の工程]

本発明の膜付基板の製造方法を適用する上記基板としては、特に限定されないが、例えば石英基板、ホウ珪酸ガラス、ソーダガラス等よりなるガラス基板；金、銀、銅、シリコン、ニッケル、チタン、アルミニウム、タングステン等よりなる金属基板；これらの金属またはその酸化物もしくは混合酸化物（例えばITO等の透明電極）等を表面に有するガラス基板またはプラスチック基板等を使用することができる。

かかる基板上に本発明の高次シラン組成物を供給するには、例えば塗布法によることができ、具体的には例えばスピコート法、ロールコート法、カーテンコート法、ディップコート法、スプレー法、液滴吐出法等の適宜の塗布方法を採用することができる。

ここで、液滴吐出法とは、高次シラン組成物の液滴を所望の領域に吐出することにより、高次シラン組成物の液状被膜を所望のパターンで形成する方法である。

上記液滴吐出法は、高次シラン組成物が吐出時に噴霧されるものであってもよく、高次シラン組成物の1滴1滴が連続するように吐出されるものであってもよい。スピコート法を用いる場合のスピナーの回転数は、目的とする膜厚、高次シラン組成物の組成等によっても若干異なるが、100～5,000rpm程度であることが好ましく、300～3,000rpm程度であることがより好ましい。

基板上に高次シラン組成物を供給する際には、高次シラン組成物が固化または高次シラン化合物が析出しない温度の範囲で行うのが好ましい。この範囲の温度では高次シラン組成物の供給を良好に行うことができる。

基板上への高次シラン組成物の供給は、水や酸素の含有量を低減した雰囲気

行うことが好ましく、溶媒や添加物も、水や酸素の含有量を低減したものをを用いることが好ましい。雰囲気や溶媒、添加物の水や酸素の含有量を低減することにより、高次シラン化合物が水や酸素と反応して変性するのを確実に防止することができる。

- 5 本発明の高次シラン組成物は、基板に対する濡れ性が高く、均一な液状被膜を容易に形成することができる。

#### [第2の工程]

次いで、高次シラン組成物からなる液状被膜が形成された基板を好ましくは加熱することにより、液状被膜中から溶媒を除去して、基板上に高次シラン化合物からなる被膜を形成する。

ここで、加熱温度は、溶媒を効率よく気化して除去し得るように、溶媒の種類、雰囲気等によって、適宜設定される。これにより、得られる膜の膜厚が不均一となることや、溶媒に由来する元素が不純物として残存してしまうのを好適に防止

15 することができる。基板の加熱温度は、50℃以上250℃未満程度であることが好ましく、80～200℃程度であることがより好ましい。加熱時間は、好ましくは0.5～180分であり、より好ましくは1～120分である。

この加熱は、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下や、減圧状態のような非酸化性雰囲気下で行うことが好ましい。これにより、この段階にお

20 ける高次シラン化合物の変質をより確実に防止することができる。

#### [第3の工程]

次いで上記のようにして形成された高次シラン化合物からなる被膜に対して熱処理および光照射処理よりなる群から選択される少なくとも1種の処理を施すこ

25 とが好ましい。

この第3の工程を行う際の雰囲気を非酸化性雰囲気とすることにより、前記高次シラン化合物はシリコンに変換され、シリコン膜を有する膜付基板を得ることができる。一方、第3の工程を、以下の2段階で行うことにより、酸化シリコン

膜を有する膜付基板を得ることができる。すなわち、先ず非酸化性雰囲気中で熱処理を施して前記高次シラン化合物をシリコンに変換し、次いで該シリコンに対して酸化性雰囲気中で熱処理を施して前記シリコンを酸化シリコンに変換する方法である。さらに、第3の工程を行う際の雰囲気を酸化性雰囲気とすることによ

5 っても、前記高次シラン化合物は酸化シリコンに変換され、酸化シリコン膜を有する膜付基板を得ることができる。

シリコン膜を有する膜付基板を製造する場合、第3の工程は、加熱処理によるか、あるいは加熱処理後に光照射処理を行うことが好ましい。

上記加熱処理は、高次シラン化合物の分解温度よりも高い温度で行われる。これにより、高次シラン化合物が分解してシリコンに変換する。

10

ここで、得られるシリコン膜の結晶性は、熱処理の温度により制御することができる。

例えば、熱処理を、到達温度が550℃を超えるようにして行った場合、好ましくは550℃を超えて1,200℃以下となるようにして行った場合には、多結晶シリコン膜を有する膜付基板を得ることができる。

15

また、熱処理を、到達温度が550℃以下となるようにして行った場合、アモルファスシリコン膜を得ることができる。この場合の到達温度は、具体的には250~450℃程度であることが好ましく、300℃~400℃程度であることがより好ましい。到達温度が前記下限値未満の場合、高次シラン化合物の熱分解が十分に進行せず、加熱処理後に大気中に出した際に酸化されてしまうおそれがある。

20

熱処理の時間は、特に限定されないが、10~240分程度であることが好ましく、30~180分程度であることがより好ましい。

上記非酸化性雰囲気としては、例えば、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気や、水素等の還元性雰囲気等が挙げられる。

25

上記のようにしてアモルファスシリコン膜を形成した後、光照射処理を行うことにより、多結晶シリコン膜ないしポリシリコン膜を得ることができる。この場合、用いる光源としては、例えば、低圧あるいは高圧の水銀ランプ、重水素ラン

プあるいはアルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスの放電光の他、YAGレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArCl等のエキシマレーザー等が挙げられる。このうち、レーザー光を用いることが好ましい。これにより、アモルファスシリコン膜を効率よく多結晶化することができる。これらの光源の出力は、10~5,000W程度であることが好ましく、100~1,000W程度であることがより好ましい。これらの光源の波長は、高次シラン化合物が多少でも吸収するものであればよく、特に限定されないが、通常、170~600nm程度のものが好適に用いられる。照射量は、好ましくは10~600mJ/cm<sup>2</sup>であり、より好ましくは200~400mJ/cm<sup>2</sup>である。

光照射処理の際の雰囲気は、特に限定はされない。

光照射処理時の温度は、好ましくは室温~1,500℃程度の範囲で目的とするシリコン膜の半導体特性に応じて適宜に選択される。

上記のようにして得られたアモルファスシリコン膜または多結晶シリコン膜に対して、酸化性雰囲気中で熱処理を施すことにより、前記アモルファスシリコンまたは多結晶シリコンを酸化シリコンに変換して、主として酸化シリコンからなる酸化シリコン膜を有する膜付基板を得ることができる。この場合、加熱温度は、300~550℃程度であることが好ましく、350℃~500℃程度であることがより好ましい。この場合の加熱時間は、特に限定されないが、10分から200時間程度であることが好ましく、10分から10時間程度であることがより好ましい。上記酸化性雰囲気としては、例えば空气中雰囲気を挙げることができる。

さらに、第3の工程において、酸化性雰囲気下で高次シラン化合物からなる被膜に対して熱処理および光照射処理よりなる群から選択される少なくとも1種の処理を施すことにより、前記高次シラン化合物は酸化シリコンに変換され、酸化シリコン膜を有する膜付基板を得ることができる。この場合の熱処理温度は、好ましくは200~550℃、より好ましくは300~500℃であり、熱処理時間は好ましくは10~1,200分、より好ましくは10~600分である。この場合の光照射処理の条件は、アモルファスシリコン膜を効率よく多結晶化する

場合の光照射の好ましい条件として上記したところと同様である。

以上のような工程を経て、高次シラン化合物膜、シリコン膜または酸化シリコン膜が基板上に形成された膜付基板（本発明の膜付基板）が製造される。

- 本発明の膜付基板の製造方法は、液相プロセス（液体プロセス）を用いるため、
- 5 大掛かりな装置が不要であること、原料の使用効率がよいこと、原料が液体であるため扱い易いこと、廃棄物が発生し難いこと等の利点もある。

- 以上説明したような膜付基板の製造方法は、例えばトランジスタのチャンネル、ソース、ドレインの形成、光センサーに用いられるシリコン膜の形成、太陽電池の製造等に用いることができる他、半導体素子が配置されてなる様々な用途の半
- 10 導体素子基板の製造方法に適用できる。

#### <膜付基板>

上記の如き本発明の膜付基板の製造方法によって製造された膜付基板は、電気光学装置、メモリ、電子デバイス等に適用することができる。

- 15 上記電気光学装置とは、例えば液晶素子、電気泳動粒子が分散した分散媒体を有する電気泳動素子、EL素子等を備えた装置であって、前記半導体素子基板を駆動回路等に適用した装置をいう。

- 上記電子デバイスとは、本発明の膜付基板の製造方法によって製造された膜付基板を備えた一定の機能を奏する機器一般をいい、例えば上記電気光学装置やメモリを具備するものである。その具体例としては、例えばICカード、携帯電話、ビデオカメラ、パーソナルコンピュータ、ヘッドマウントディスプレイ、リア型またはフロント型のプロジェクター、表示機能付きファックス装置、デジタルカメラのファインダ、携帯型TV、DSP装置、PDA、電子手帳、電光掲示板、宣伝広告用ディスプレイ等を挙げることができる。

25

以上、本発明の高次シラン組成物および膜付基板の製造方法ならびにこれらによって得られる膜付基盤について具体例を挙げて説明したが、本発明は、これらに限定されるものではない。例えば、本発明の膜付基板の製造方法は、前述した

ような工程に、必要に応じて、公知のまたは当業者が通常の創作力を発揮して想到しうる1または2以上の任意の工程を追加してもよい。

### 実施例

5 次に、本発明の具体的な実施例について説明する。

なお、以下では、特に記載しない限り、各処理を酸素濃度1ppm以下の窒素雰囲気下で行った。

以下の実施例および比較例における高次シラン化合物の重合度nの平均値は、GPC-MALLSにより測定された絶対分子量の重量平均値をSiH<sub>2</sub>の式量  
10 である30.1で除して、計算により求めた値である。

#### 1. 高次シラン組成物の調製

##### 実施例1 (サンプルNo. 1A)

###### <工程1A>

15 先ず、低次シラン化合物としてシクロペンタシラン (沸点: 194°C) 3gをベンゼン10mL中に溶解することによりシクロペンタシラン溶液を調製した。

ここで低次シラン化合物として使用したシクロペンタシランのGPC-MALLSチャートを図1に示した。

###### <工程2A>

20 次に、このシクロペンタシラン溶液をガラスビーカーに入れ、攪拌しながら波長254nm、強度50mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を10分間照射することにより、シクロペンタシランを重合させて、溶液中に高次シラン化合物を析出させた。

###### <工程3A>

25 次に、溶液中の析出物を、0.5μmのマイクロフィルターを用いて濾別することにより高次シラン化合物を得た。この高次シラン化合物の重合度nの平均値は200であった。ここで得た高次シラン化合物のGPC-MALLSチャートを図1に「サンプルNo. 1A」として示した。

###### <工程4A>

次に、高次シラン化合物をシクロヘキセンで溶解することによりサンプルNo. 1 Aの高次シラン組成物を得た。

なお、高次シラン組成物中の高次シラン化合物の濃度は、20重量%であった。

5 比較例1 (サンプルNo. 2 A)

上記実施例1の<工程4 A>において、高次シラン化合物をシクロヘキサンで溶解した以外は、実施例1と同様にして、サンプルNo. 2 Aの高次シラン組成物を得た。

この高次シラン組成物中の高次シラン化合物の濃度は1重量%であり、サンプルNo. 1 Aの高次シラン組成物と比較して高次シラン化合物の含有率が著しく低下する傾向を示した。

なお、この高次シラン組成物に含まれる高次シラン化合物の重合度nの平均値は200であった。

15 実施例2 (サンプルNo. 3 A)

上記実施例1の<工程4 A>において、高次シラン化合物を1, 4-シクロヘキサジエンで溶解した以外は、実施例1と同様にして、サンプルNo. 3 Aの高次シラン組成物を得た。

この高次シラン組成物中の高次シラン化合物の濃度は18重量%であり、サンプルNo. 1 Aの高次シラン組成物と比較して高次シラン化合物の含有率はほぼ同じであった。

なお、この高次シラン組成物に含まれる高次シラン化合物の重合度nの平均値は200であった。

25 比較例2 (サンプルNo. 4 A)

上記実施例1の<工程4 A>において、高次シラン化合物をベンゼンで溶解した以外は、実施例1と同様にして、サンプルNo. 4 Aの高次シラン組成物を得た。



この高次シラン組成物中の高次シラン化合物の濃度は0.1重量%であり、サンプルNo. 1Aの高次シラン組成物と比較して高次シラン化合物の含有率が著しく低下する傾向を示した。

5 なお、この高次シラン組成物に含まれる高次シラン化合物の重合度nの平均値は200であった。

### 実施例3 (サンプルNo. 5A)

10 上記実施例1の<工程2A>において、紫外線の照射条件を強度100mW/cm<sup>2</sup>、30分間とした以外は実施例1と同様にして、サンプルNo. 5Aの高次シラン組成物を得た。ここで得た高次シラン化合物のGPC-MALLSチャートを図1に「サンプルNo. 5A」として示した。

この高次シラン組成物中の高次シラン化合物の濃度は15重量%であった。

15 なお、この高次シラン組成物に含まれる高次シラン化合物の重合度nの平均値は500であった。

### 比較例3 (サンプルNo. 6A)

上記比較例1の<工程2A>において、紫外線の照射条件を強度100mW/cm<sup>2</sup>、30分間とした以外は比較例1と同様にして、サンプルNo. 6Aの高次シラン組成物を調製しようと試みたが、高次シラン化合物は溶解しなかった。

### 実施例4 (サンプルNo. 7A)

20 上記実施例2の<工程2A>において、紫外線の照射条件を強度100mW/cm<sup>2</sup>、30分間とした以外は実施例2と同様にして、サンプルNo. 7Aの高次シラン組成物を得た。

25 この高次シラン組成物中の高次シラン化合物の濃度は9重量%であった。

なお、この高次シラン組成物に含まれる高次シラン化合物は、重合度nの平均値が500のものであった。サンプルNo. 1Aの高次シラン組成物と比較して高次シラン化合物の分子量が大きなものが溶解していたが、溶解可能な濃度の上

限は小さくなっていた。

#### 比較例 4 (サンプルNo. 8A)

上記比較例 2 の<工程 2 A>において、紫外線の照射条件を強度 100 mW/cm<sup>2</sup>、30 分間とした以外は比較例 2 と同様にして、サンプルNo. 6A の高次シラン組成物を調製しようと試みたが、高次シラン化合物は溶解しなかった。

#### 比較例 5 (サンプルNo. 9A)

上記実施例 1 の<工程 4 A>において、高次シラン化合物を 3-メチルシクロヘキセンで溶解した以外は、実施例 1 と同様にして、サンプルNo. 9A の高次シラン組成物を得た。

この高次シラン組成物中の高次シラン化合物の濃度は 0.2 重量%であり、サンプルNo. 1A の高次シラン組成物と比較して高次シラン化合物の含有率が著しく低下する傾向を示した。

15 なお、この高次シラン組成物に含まれる高次シラン化合物の重合度 n の平均値は 200 であった。

#### 実施例 5 (サンプルNo. 10A)

上記実施例 1 の<工程 4 A>において、高次シラン化合物をシクロヘキセンおよび 3-メチルシクロヘキセンからなる混合溶媒 (混合比 = 50 : 50 (重量比)) で溶解した以外は、実施例 1 と同様にして、サンプルNo. 10A の高次シラン組成物を得た。

この高次シラン組成物中の高次シラン化合物の濃度は 1.5 重量%であり、サンプルNo. 1A の高次シラン組成物と比較して高次シラン化合物の含有率が若干減少する傾向を示したが、サンプルNo. 9A と比較すると高次シラン化合物の含有率は著しく向上していた。

25 なお、この高次シラン組成物に含まれる高次シラン化合物の重合度 n の平均値は 200 であった。

**比較例6 (サンプルNo. 11A)**

上記実施例1の<工程4A>において、高次シラン化合物を3, 4-ジヒドロ-2H-ピランで溶解した以外は、実施例1と同様にして、サンプルNo. 11  
5 Aの高次シラン組成物を得た。

この高次シラン組成物中の高次シラン化合物の濃度は、0.2重量%であり、サンプルNo. 1Aの高次シラン組成物と比較して高次シラン化合物の含有率が著しく低下する傾向を示した。

なお、この高次シラン組成物に含まれる高次シラン化合物の重合度nの平均値  
10 は200であった。

**比較例7 (サンプルNo. 12A)**

上記実施例1の<工程4A>において、高次シラン化合物を1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12-ドデカヒドロオクタレンで溶解した以  
15 外は、実施例1と同様にして、サンプルNo. 12Aの高次シラン組成物を調整しようと試みたが、高次シラン化合物は溶解しなかった。

**比較例8 (サンプルNo. 13A)**

上記実施例1の<工程4A>において、高次シラン化合物を1, 2, 3, 3a, 4, 4a, 8, 8a-オクタヒドロインデンで溶解した以外は、実施例1と同様  
20 にして、サンプルNo. 13Aの高次シラン組成物を調製しようと試みたが、高次シラン化合物は溶解しなかった。

以上の高次シラン組成物調製実験の結果を、表1にまとめて示した。

**2. シリコン膜付基板の製造**

25 以下では、シリコン膜付基板を10個製造した。以下に示す測定結果における各数値は、いずれも10個の平均値である。

**実施例6****<工程1B>**

先ず、上記実施例1で調製したサンプルNo. 1Aの高次シラン組成物を、1,500rpmでスピコート法を用いて、石英基板上に塗布することによって液状被膜を形成した。

<工程2B>

- 5 次に、この液状被膜を形成した基板を、150℃×30分で加熱して溶媒を除去することにより、高次シラン化合物膜を得た。

<工程3B>

次に、得られた高次シラン化合物膜に対して、350℃×60分で熱処理を行った。

- 10 これにより、茶褐色の膜を得た。

この膜に対してRAMAN分光法による測定を行った結果、この膜はアモルファスシリコン膜であることが判明した。また、このアモルファスシリコン膜に対して、SIMS分析（表面組成の測定）を行った結果、ほとんどシリコン原子で構成されており、不純物としては酸素：0.1%、炭素：0.05%、その他の

15 金属原子についてはすべて0.01%未満であった。

<工程4B>

- 次に、得られたアモルファスシリコン膜に対して、大気（室温）中で波長308nmのエキシマレーザーをエネルギー密度300mJ/cm<sup>2</sup>で照射することにより、アモルファスシリコン膜を多結晶化した。以上のようにして、サンプル
- 20 No. 1Bのシリコン膜付基板を製造した。

なお、このシリコン膜付基板の有するシリコン膜についてRAMAN分光法による測定を行った結果、その結晶化率は95%であった。

上記で得られたシリコン膜付基板について、光干渉式膜厚計を用いて、基板上に形成されたシリコン膜の膜厚を10ヶ所測定し、その平均膜厚を求めた。

- 25 以下の表2に、測定された平均膜厚を示した。

実施例7～10および比較例9～12

使用した高次シラン組成物の種類をそれぞれ表2に記載のとおりとした以外は、

上記実施例6と同様に実施して、サンプルNo. 2B~5B、7Bおよび9B~11Bのシリコン膜付基板を得た。

ここでそれぞれの基板上に形成されたシリコン膜の膜厚を各10ヶ所測定して求めた平均膜厚およびRAMAN分光法により測定した結晶化度を、それぞれ表5 2に示した。

### 3. 酸化シリコン膜付基板の製造

以下では、酸化シリコン膜付基板を10個製造した。以下に示す測定結果における各数値は、いずれも10個の平均値である。

#### 10 実施例11

上記実施例6において<工程1B>および<工程2B>を経て高次シラン化合物膜を得るまでは、実施例6と同様な処理を行った後、上記<工程3B>において、熱処理を行いつつ、窒素雰囲気チャンバー内を徐々に大気で置換して30分間で大気雰囲気にした。その後さらに大気雰囲気下で熱処理を30分継続して  
15 行った。

そして前記<工程4B>に代えて、大気中で400℃×60分の熱処理を行った。これにより、無色透明な膜を得た。

この膜に対してESCA分析を行ったところ、シリコン：酸素の比がほぼ1：2の酸化シリコン膜であることが判明した。この酸化シリコン膜に対して、SIMS  
20 分析を行った結果、不純物としては炭素：0.05%、その他の金属原子についてはすべて0.01%未満であった。

このようにしてサンプルNo. 1Cの酸化シリコン膜付基板を製造した。

上記で得た酸化シリコン膜付基板について、光干渉式膜厚計を用いて、基板上に形成された酸化シリコン膜の膜厚を10ヶ所測定し、その平均膜厚を求めた。

25 以下の表3に、測定された平均膜厚および結晶化度を示す。

#### 実施例12~15および比較例13~16

使用した高次シラン組成物の種類をそれぞれ表3に記載のとおりとした以外は、

上記実施例11と同様に実施して、サンプルNo. 2C~5C、7Cおよび9C~11Cの酸化シリコン膜付基板を得た。

これらの膜に対してESCA分析を行ったところ、いずれについてもシリコン原子:酸素原子の比がほぼ1:2の酸化シリコン膜であることが判明した。また、

- 5 これらの酸化シリコン膜に対して、SIMS分析を行った結果、不純物としては炭素:0.05%、その他の金属原子についてはすべて0.01%未満であった。

ここでそれぞれの基板上に形成された酸化シリコン膜の膜厚を各10ヶ所測定して求めた平均膜厚を表3に示した。

表1. 高次シラン組成物

	組成物名称	高次シラン化合物		溶媒の性状					
		重合度nの 平均値	組成物中 の濃度 (重量%)	二重結合の 数	アルキルの 有無	分子量	炭素、水素以外 の元素の有無	屈折率	比誘電率
実施例1	No.1A	200	20	1	無	82.1	無	1.45	2.2
比較例1	No.2A	200	1	0	無	84.1	無	1.43	2.0
実施例2	No.3A	200	18	2	無	80.1	無	1.41	2.0
比較例2	No.4A	200	0.1	3	無	78.1	無	1.50	2.3
実施例3	No.5A	500	15	1	無	82.1	無	1.45	2.2
比較例3	No.6A	500	溶解せず	0	無	84.1	無	1.43	2.0
実施例4	No.7A	500	9	2	無	80.1	無	1.41	2.0
比較例4	No.8A	500	溶解せず	3	無	78.1	無	1.50	2.3
比較例5	No.9A	200	0.2	1	有	96.2	無	1.45	2.0
実施例5	No.10A	200	15	1	無	82.1	無	1.45	2.2
				1	有	96.2	無	1.45	2.0
比較例6	No.11A	200	0.2	1	無	84.1	有	1.47	8.2
比較例7	No.12A	200	溶解せず	1	無	192.3	無	1.49	2.3
比較例8	No.13A	200	溶解せず	2	無	160.2	無	1.52	2.5

表 2. シリコン膜付基板

	組成物名称	シリコン膜		
		サンプル名称	膜厚 (nm)	結晶化度 (%)
実施例 6	No. 1 A	No. 1 B	202	95
比較例 9	No. 2 A	No. 2 B	薄すぎて 測定不可	測定不可
実施例 7	No. 3 A	No. 3 B	195	90
比較例 10	No. 4 A	No. 4 B	薄すぎて 測定不可	測定不可
実施例 8	No. 5 A	No. 5 B	175	88
実施例 9	No. 7 A	No. 7 B	100	75
比較例 11	No. 9 A	No. 9 B	薄すぎて 測定不可	測定不可
実施例 10	No. 10 A	No. 10 B	163	85
比較例 12	No. 11 A	No. 11 B	薄すぎて 測定不可	測定不可

表 3. 酸化シリコン膜付基板

	組成物名称	酸化シリコン膜	
		サンプル名称	膜厚 (nm)
実施例 11	No. 1 A	No. 1 C	285
比較例 13	No. 2 A	No. 2 C	薄すぎて 測定不可
実施例 12	No. 3 A	No. 3 C	269
比較例 14	No. 4 A	No. 4 C	薄すぎて 測定不可
実施例 13	No. 5 A	No. 5 C	253
実施例 14	No. 7 A	No. 7 C	149
比較例 15	No. 9 A	No. 9 C	薄すぎて 測定不可
実施例 15	No. 10 A	No. 10 C	231
比較例 16	No. 11 A	No. 11 C	薄すぎて 測定不可



なお、高次シラン組成物No. 6A、8A、12Aおよび13Aについては、組成物中に高次シラン化合物を溶解することができなかつたため、シリコン膜付基板の製造および酸化シリコン膜付基板の製造は行わなかつた。

5

#### 発明の効果

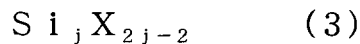
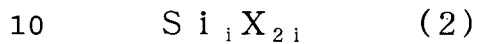
本発明の高次シラン組成物は、安定であつて取扱いが容易であり、しかも所望の膜厚で良質の膜を形成することができる。すなわち、本発明の高次シラン組成物は、特開2003-313299号公報に記載された高次シラン組成物とは異なり低次シラン化合物を含有する必要がないから、膜形成中の低次シラン化合物の揮発に伴う気孔の発生、膜体積の収縮、膜表面の凹凸の発生等の欠陥のないシリコン膜または酸化シリコン膜を容易に形成することができ、例えば数10nmレベルの超微細パターンを有する膜を形成することができる利点を有する。

従つて、かかる本発明の高次シラン組成物を用いる本発明の膜付基板の製造方法15は、所望の膜厚で微細なパターンを有し、且つ上記の如き欠陥が観察されない良質のシリコン膜または酸化シリコン膜を、簡易な液相プロセスによって容易に形成することができるものである。

## 請求の範囲

1. 高次シラン化合物および溶媒を含有する組成物であって、  
前記溶媒が、二重結合を1つまたは2つ有し、アルキル基を有さず、炭素および  
5 水素のみから構成され、屈折率が1.40~1.51であり、比誘電率が3.0  
以下であり、そして分子量が180以下である環状炭化水素を含有してなること  
を特徴とする、高次シラン組成物。

2. 前記高次シラン化合物が、下記式(2)および(3)



(上記式中、Xは、それぞれ、水素原子またはハロゲン原子であり、iは3~8  
の整数であり、jは4~14の整数である。)

15 のそれぞれで表される化合物よりなる群から選択される少なくとも1種のシラン  
化合物に紫外線を照射して得られたものである、請求項1に記載の高次シラン組  
成物。

3. 前記高次シラン組成物における高次シラン化合物の濃度が1~50重量%  
である、請求項1または2に記載の高次シラン組成物。

20

4. 前記高次シラン組成物における溶媒が、前記環状炭化水素のみからなるも  
のである、請求項1または2に記載の高次シラン組成物。

5. 前記高次シラン組成物における溶媒が、前記環状炭化水素および分子中に  
25 シリコン原子を有する化合物からなる溶媒である、請求項1または2に記載の高  
次シラン組成物。

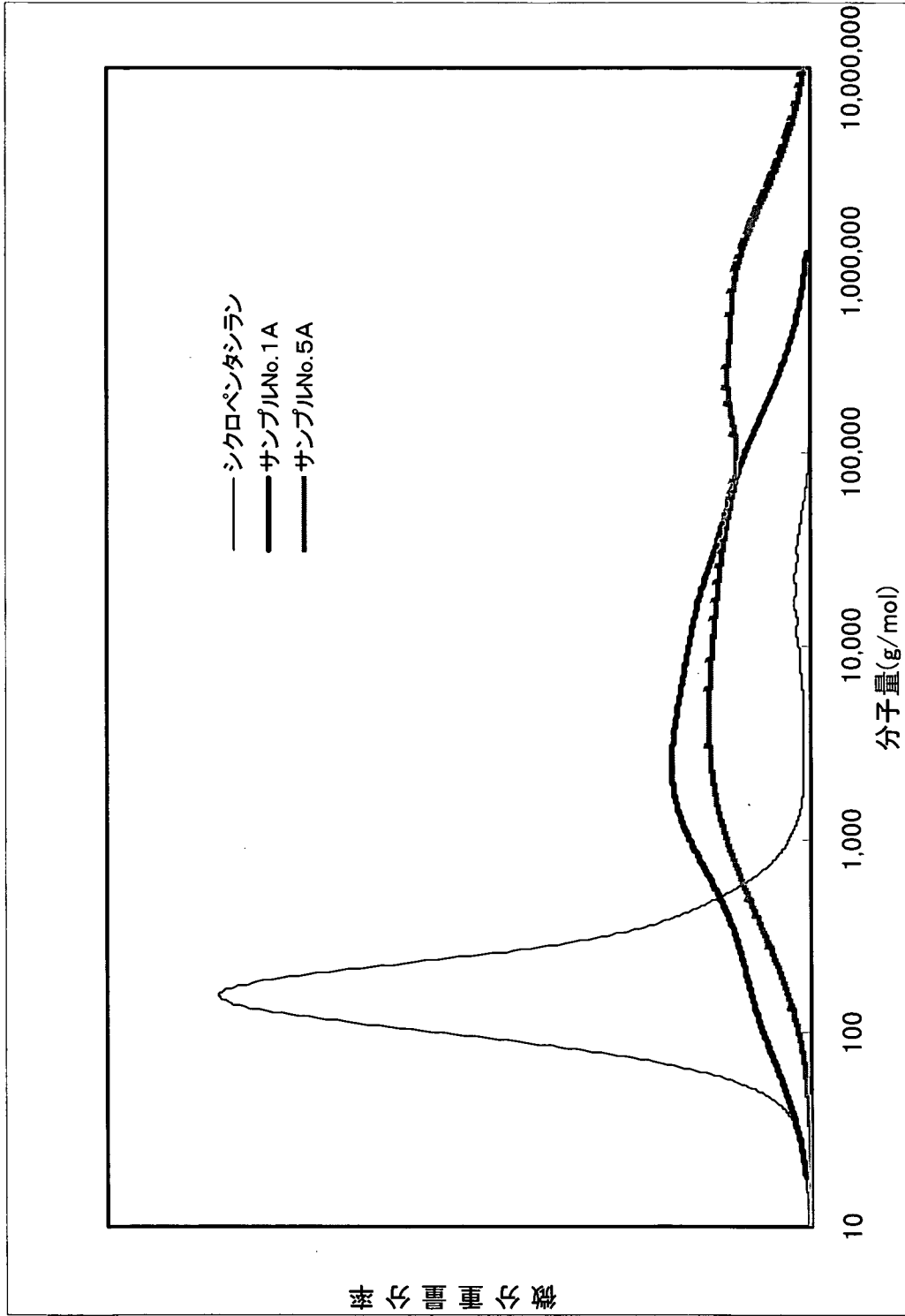
6. 基板上に、請求項1または2に記載の高次シラン組成物を供給する第1の

工程と、

該高次シラン組成物から溶媒を除去して高次シラン化合物の被膜を形成する第2の工程とを含むことを特徴とする、膜付基板の製造方法。

- 5 7. 前記第2の工程の後に、さらに前記高次シラン化合物の被膜に対して非酸化性雰囲気中で熱処理および光照射処理よりなる群から選択される少なくとも1種の処理を施して前記高次シラン化合物をシリコンに変換してシリコン膜とする第3の工程を有することを特徴とする、請求項6に記載の膜付基板の製造方法。
- 10 8. 前記第2の工程の後に、さらに前記高次シラン化合物の被膜に対して非酸化性雰囲気中で熱処理を施して前記高次シラン化合物をシリコンに変換し、次いで該シリコンに対して酸化性雰囲気中で熱処理を施して前記シリコンを酸化シリコンに変換して酸化シリコン膜とする第3の工程を有することを特徴とする、請求項6に記載の膜付基板の製造方法。
- 15 9. 前記第2の工程の後に、さらに前記高次シラン化合物の被膜に対して酸化性雰囲気中で熱処理および光照射処理よりなる群から選択される少なくとも1種の処理を施して前記高次シラン化合物を酸化シリコンに変換して酸化シリコン膜とする第3の工程を有することを特徴とする、請求項6に記載の膜付基板の製造
- 20 方法。

図 1



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/050362

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C01B33/04(2006.01)i, H01L21/208(2006.01)i, H01L21/316(2006.01)i,  
C01B33/02(2006.01)n, C01B33/12(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B33/04, H01L21/208, H01L21/316, C01B33/02, C01B33/12

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 60-251114 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 11 December 1985 (11.12.1985), page 2, lower right column, line 20 to page 3, upper left column, line 20; page 4, lower left column, line 2 to lower right column, line 9 (Family: none)	1, 2, 4 3, 5-9
Y	JP 2008-174416 A (Seiko Epson Corp.), 31 July 2008 (31.07.2008), claims; paragraphs [0011], [0047] to [0056], [0072] (Family: none)	3, 5-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
09 April, 2010 (09.04.10)

Date of mailing of the international search report  
20 April, 2010 (20.04.10)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050362

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 60-255613 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 17 December 1985 (17.12.1985), page 2, lower right column, line 8 to page 3, upper left column, line 11; page 3, lower left column, line 13 to lower right column, line 16 (Family: none)	1-9
A	JP 2007-250954 A (Seiko Epson Corp.), 27 September 2007 (27.09.2007), paragraph [0015] (Family: none)	1-9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050362

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature of the invention in claim 1 is publicly known as described in the following document 1. Consequently, since claims 1 - 9 are classified into the main invention in claims 1 - 3 and the inventions in other claims, claims 1 - 9 involve two or more inventions.

Document 1: JP 60-251114 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.)

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C01B33/04(2006.01)i, H01L21/208(2006.01)i, H01L21/316(2006.01)i, C01B33/02(2006.01)n, C01B33/12(2006.01)n

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C01B33/04, H01L21/208, H01L21/316, C01B33/02, C01B33/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2010年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2010年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 60-251114 A (三井東圧化学株式会社)	1, 2, 4
Y	1985.12.11, 第2頁右下欄第20行-第3頁左上欄第20行, 第4頁左下欄第2行-右下欄第9行 (ファミリーなし)	3, 5-9
Y	JP 2008-174416 A (セイコーエプソン株式会社) 2008.07.31, 【特許請求の範囲】, 【0011】, 【0047】 - 【0056】, 【0072】 (ファミリーなし)	3, 5-9

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

<p>* 引用文献のカテゴリー                  「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの                  「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの                  「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)                  「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                  「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献                  「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの                  「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                  「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの                  「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p>
--	---

国際調査を完了した日 09.04.2010	国際調査報告の発送日 20.04.2010
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 哲 電話番号 03-3581-1101 内線 3416



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 60-255613 A (三井東圧化学株式会社) 1985.12.17, 第2頁右下欄第8行-第3頁左上欄第11行, 第3頁左下欄第13行-右下欄第16行 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2007-250954 A (セイコーエプソン株式会社) 2007.09.27, 【0015】 (ファミリーなし)	1-9

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
  
2.  請求項 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
  
3.  請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明の技術的特徴は、次の文献1に記載されているように公知である。そうすると、請求項1-9は、請求項1-3の主発明と、それ以外の請求項の発明とに区分されるから、請求項1-9は二以上の発明を含むものである。

文献1：JP 60-251114 A (三井東圧化学株式会社)

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。