

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-534560

(P2016-534560A)

(43) 公表日 平成28年11月4日(2016.11.4)

(51) Int.Cl.

H01L 21/265 (2006.01)  
H01L 21/22 (2006.01)

F 1

H01L 21/265  
H01L 21/265  
H01L 21/22

テーマコード (参考)

Z  
F  
E

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 50 頁)

(21) 出願番号 特願2016-534851 (P2016-534851)  
 (86) (22) 出願日 平成26年8月14日 (2014. 8. 14)  
 (85) 翻訳文提出日 平成28年4月12日 (2016. 4. 12)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2014/051162  
 (87) 國際公開番号 WO2015/023903  
 (87) 國際公開日 平成27年2月19日 (2015. 2. 19)  
 (31) 優先権主張番号 61/866,918  
 (32) 優先日 平成25年8月16日 (2013. 8. 16)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 505307471  
 インテグリス・インコーポレーテッド  
 アメリカ合衆国、マサチューセッツ・O 1  
 8 2 1 - 4 6 0 0、ビレリカ、コンコード  
 ・ロード・129  
 (74) 代理人 110001173  
 特許業務法人川口國際特許事務所  
 (72) 発明者 タン, イン  
 アメリカ合衆国、コネチカット・O 6 8 0  
 4、ブルックフィールド、ホリス・ドライ  
 ブ・8  
 (72) 発明者 スウェーニー, ジョセフ・ディー  
 アメリカ合衆国、コネチカット・O 6 7 7  
 6、ニュー・ミルフォード、ランス・レイ  
 ン・9

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】基板へのシリコン注入およびそのためのシリコン前駆体組成物の提供

## (57) 【要約】

組成物、システム、方法は基板にシリコンおよび/またはシリコンイオンを注入するために記載され、対応するシリコン前駆体からシリコンおよび/またはシリコンイオンの発生、ならびに基板へのシリコンおよび/またはシリコンイオンの注入を含む。

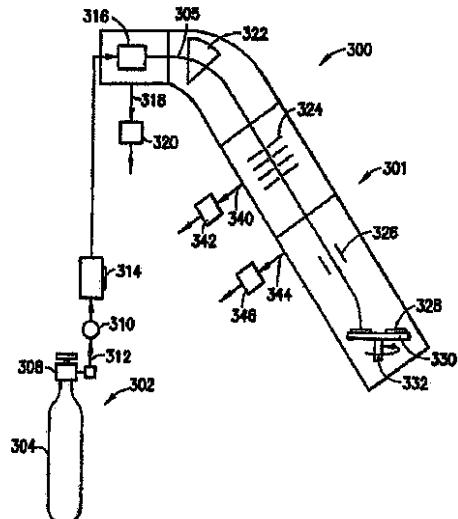


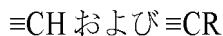
FIG. 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基板にシリコンおよび／またはシリコンイオンを注入する方法であって、  
 (a) 式  $\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$  のモノシラン(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  の各々は独立して H；ハロゲン(F、Cl、Br、I)；ヒドロキシ；アルコキシ；アセトキシ；アミノ；場合によりヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシおよび／またはアミノで置換された式  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  のアルキル(式中、 $n = 1$  から 10)；場合によりヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシ、および／またはアミノで置換された式  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$  のシクロアルキル、ビシクロアルキルおよびポリシクロアルキル(式中  $n = 1$  から 10)；場合によりヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシ、および／またはアミノで置換された、C=C 結合を含む式  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  のアルケニル(式中  $n = 1$  から 10)；フェニルおよび芳香族部分を含むアリール；式 =  $\text{CH}_2$  および  $\text{CR}^1\text{R}^2$  の官能基を含むアルキレン(式中  $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  の各々は上記に指定されており、場合によりヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシ、および／またはアミノで置換される)；以下の式

## 【化 1】



の官能基を含むアルキリン(式中、R は  $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$  アルキル、アルキルのヒドロキシリル、ハロゲンまたはアミノ誘導体である)；または式 -  $\text{OOCR}$  のアシルオキシリル(式中、R は  $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$  アルキル、アルキルのヒドロキシリル、ハロゲンまたはアミノ誘導体である)である；

(b) 少なくとも 1 つの Si-Si 結合を含む、式  $\text{Si}_n\text{H}_y$  のジシランおよびポリシラン(式中、 $n = 1$  から 8 であり、非分岐および分岐鎖に関しては  $y = 2n + 2$ 、および環状化合物に関しては  $y = 2n$ ) および式  $\text{Si}_n\text{R}^1\text{R}^2 \cdots \text{R}^y$  の対応する置換ジシランおよびポリシラン(式中、 $n = 1$  から 8 であり、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2 \cdots \text{R}^y$  の各々は前出の  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  の各々に指定されたとおりである)；

(c) 式  $\text{H}_3\text{Si}-\text{X}-\text{SiH}_3$  の架橋シリコン前駆体(式中、X は -  $\text{CR}^1\text{R}^2-$ 、GeR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-、-NR-、-PR-、-O-、-S-、-SR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-、および -Se- であり、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> の各々は上記で指定されている)および式  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si}-\text{X}-\text{SiR}^4\text{R}^5\text{R}^6$  の対応する置換シリコン前駆体(式中、X は上記で指定されており、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> … R<sup>6</sup> の各々は前出の R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> の各々に指定されたとおりである)；

(d) 式  $\text{H}_3\text{Si}-\text{X}-\text{SiH}_2-\text{Y}-\text{SiH}_2-\cdots-\text{Z}-\text{SiH}_3$  の、または他の方法で Si-Si 結合を含む、多架橋、分岐および環状シリコン前駆体(式中、X は -  $\text{CR}^1\text{R}^2-$ 、GeR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-、-NR-、-PR-、-O-、-S-、-SR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-、および -Se- であり、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> の各々は上記で指定されている)および対応する置換分岐シリコン前駆体(式中、X、Y、および Z = C または N)および対応する環状シリコン前駆体；

(e) 式  $\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$  のシレンおよび式  $\text{R}^1\text{R}^2\text{Si}=\text{SiR}^3\text{R}^4$  の対応する置換シレン(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> の各々は上記で指定されている)；

## (f) 以下の式

## 【化 2】



のシリル、および以下の式

## 【化 3】



の対応する置換シリル(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> の各々は上記で指定されている)；

## (g) クラスタシリコン化合物；

10

20

30

40

50

( h ) 前記前駆体の 1 つ以上を含む予備混合物または並行流の混合物；および  
 ( i ) 上記前駆体の 1 つ以上、ここで前記組成物は、少なくとも 1 つの同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮されているガスを含む上記前駆体；  
 からなる群から選択されるシリコン前駆体を含む組成物からシリコンまたはシリコン含有イオンを生成することであって、  
 前記組成物はもっぱら( 1 )四フッ化ケイ素、( 2 )シラン、( 3 )四フッ化ケイ素およびシランの混合物、または( 4 )四フッ化ケイ素、キセノンおよび水素からなるものではないこと；および  
 基板にシリコンまたはシリコンイオンを注入することを含む方法。

10

**【請求項 2】**

シリコンおよび／またはイオンを生成するためにシリコン前駆体をイオン化することを含む請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

イオン化は、シリコンドーパント種のイオンビームを生成するために行われ、シリコンドーパント種のイオンビームは基板にシリコンイオンを注入する電界によって加速される請求項 2 に記載の方法。

**【請求項 4】**

シリコンをドープした材料を含む、製品の物品、アセンブリ、またはサブアセンブリを製造する方法で実施される請求項 1 に記載の方法。

20

**【請求項 5】**

製品の物品、アセンブリまたはサブアセンブリは、半導体製品の物品、アセンブリ、およびサブアセンブリ、太陽エネルギー製品の物品、アセンブリ、およびサブアセンブリ、フラットパネルディスプレイ製品の物品、アセンブリおよびサブアセンブリからなる群から選択される請求項 4 に記載の方法。

**【請求項 6】**

シリコン前駆体および第 2 のガスが、注入処理ツールに対して並流される請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 7】**

シリコン前駆体および第 2 のガスが、前記組成物中で混合物として存在する請求項 1 に記載の方法。

30

**【請求項 8】**

注入が、ビームラインイオン注入、プラズマ浸漬イオン注入またはプラズマドーピングを含む請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 9】**

イオン化はイオン化チャンバ内で行われ、シリコン前駆体組成物は送達導管中のイオン化チャンバに送達され、イオン化チャンバおよび送達導管の少なくとも 1 つを能動冷却することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 10】**

能動冷却は、イオン化チャンバに入るシリコン前駆体組成物の温度を低下させることを含む請求項 9 に記載の方法。

40

**【請求項 11】**

シリコン前駆体は、シリコンの少なくとも 1 つの同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮されている請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 12】**

シリコン前駆体は、 $^{28}\text{Si}$ 、 $^{29}\text{Si}$ および $^{30}\text{Si}$ からなる群から選択されるシリコンの 1 つ以上の同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮されている請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 13】**

シリコン前駆体は、 $^{29}\text{Si}$ において天然存在度を超えるように同位体濃縮されている

50

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

シリコン前駆体は、シリコン前駆体材料中に存在する全同位体種に基づいて、少なくとも 10 %、15 %、20 %、25 %、30 %、35 %、40 %、45 %、50 %、55 %、60 %、65 %、70 %、75 %、80 %、85 %、90 %、95 %、97 %、98 %、99 %以上、100 %までのレベルまで<sup>29</sup> Siにおいて同位体濃縮されている請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 5】

シリコン前駆体は、シリコン前駆体中に存在する全同位体種に基づいて、<sup>29</sup> Si レベルにおいて 30 %から 70 %、同位体濃縮されている請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 1 6】

シリコン前駆体は、イオン化を目的として並行流ガスと並流される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 7】

並行流ガスは、水素化物、ハロゲン(フッ素、臭素、塩素、ヨウ素)、ハロゲン化合物および複合体、一酸化炭素、二酸化炭素、フッ化カルボニル、キセノン、二フッ化キセノン、酸素、窒素、アルゴン、ネオン、クリプトン、ヘリウム、SiF<sub>4</sub>、SiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、メチルシラン、フルオロシラン、クロロシラン、セレン化水素、硫化水素、ジボラン、メタン、アンモニア、ホスフィン、アルシンからなる群から選択される請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 8】

シリコン前駆体組成物がシリコン前駆体以外のガスを含み、この他のガスは、少なくとも 1 つの同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮されている請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 9】

シリコン前駆体組成物が、

アルキルシラン；

架橋シロキサン；

式 R<sub>n</sub>SiH<sub>(4-n)</sub> の化合物、式中 0 < n < 4 であり、R<sub>n</sub> は、アルキル、アルコキシル、アミド、アルキレン、シリル、イミド、水素またはアセテートである； 30

アルキルジシラン；

トリシリルアミン；

メチルシラン；

(MeHSi)<sub>4</sub>O<sub>4</sub>；

Me<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>；

EtSiH<sub>3</sub>；

Me<sub>3</sub>SiH；

(MeO)<sub>3</sub>SiH；

Me<sub>3</sub>SiSiMe<sub>3</sub>；

n-BuSiH<sub>3</sub>；

(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N；

(MeHSi)<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, (TMCTS)；

Me<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>；

Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>；

Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>；

Me<sub>2</sub>SiF<sub>2</sub>；

HSiF<sub>3</sub>；

SiCl<sub>4</sub>；

SiHCl<sub>3</sub>；

SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>；

20

30

40

50

SiH<sub>3</sub>Cl ;  
 (NMe)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ;  
 Me<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ;  
 (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>SiH ;  
 (Me<sub>2</sub>Si)<sub>3</sub>(NHMe)<sub>3</sub> ;  
 (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>GeH ;  
 [(tBu)NCH=CHN(tBu)]Si ;  
 (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>N ;  
 [(MeO)<sub>3</sub>Si]<sub>3</sub>N ;  
 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si ;  
 Si(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ;  
 Me<sub>3</sub>Si(NMe<sub>2</sub>) ;  
 SiH(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> ;  
 Me<sub>3</sub>SiEt ;  
 Me<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> ;  
 Me<sub>3</sub>SiNHSiMe<sub>3</sub> ;  
 Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> ;

10

20

30

40

50

部分的にフッ素化または塩素化された材料；

その場で生成された材料；

ハロゲンおよび水素の両方を含む分子；

ならびに

それらの誘導体および混合物

からなる群から選択されるシリコン前駆体を含む請求項1に記載の方法。

#### 【請求項20】

シリコン前駆体組成物が、

(e) 以下からなる群から選択されるシリコン含有前駆体：

- (i) 式 Si(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>) または (R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)Si : (シリレン) のモノマー；
- (ii) 式 [Si(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)]<sub>2</sub> の二量体；
- (iii) 式 [Si(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)]<sub>3</sub> の三量体；および
- (iv) 式 [Si(R<sup>1</sup>)]<sub>4</sub> の四量体；

式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は、それぞれ独立して：C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>アルキル；シリル；アミノ；アミド；イミド；C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>アルコキシ；シロキシ；ハロ；モノ-、ジ- およびトリ-アルキルシリル（ここで、アルキルは C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>アルキル）；モノ- およびジ-アルキルアミノ（ここで、アルキルは C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>アルキル）；

(f) ビピリジンおよびアルキンシラン付加物；

(g) セレンに直接結合したシリコン(Si-Se結合)を含むセレン化ケイ素、および

(h) 少なくとも1つのシリコン同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮されている前駆体(a)から(c)

からなる群から選択されるシリコン前駆体を含む請求項1に記載の方法。

#### 【請求項21】

シリコン前駆体が(d)から選択される請求項20に記載の方法。

#### 【請求項22】

イオン化がアークチャンバ内で行われ、アークチャンバがその内部に配置された、(1)ランタネーティドタンクスティンライナー、(2)WSiライナー、(3)シリコンライナー、および(4)グラファイトライナーからなる群から選択されるアークチャンバラライナーを有する請求項1に記載の方法。

#### 【請求項23】

シリコン前駆体組成物は、グループAからの少なくとも1つのシリコン前駆体ガス、場合により、グループB、C、およびDからの追加のガス（単数または複数）を含み、グループAからのシリコン前駆体ガスが1つだけ存在する場合、グループB、CおよびDから

の少なくとも 1 つの追加ガスは並行流ガスとして存在するか、あるいは前駆体ガス混合物中でシリコン前駆体ガスと混合され；

ここでグループ A は以下からなる群から選択されるシリコン前駆体ガスを含み：

$\text{SiF}_4$

$\text{SiH}_4$

$\text{SiH}_x\text{F}_y$  (式中、 $x$  および  $y$  の各々は 0 から 4 である)

$\text{SiH}_x\text{Cl}_y$  (式中、 $x$  および  $y$  の各々は 0 から 4 である)

$\text{SiF}_x\text{Cl}_y$  (式中、 $x$  および  $y$  の各々は 0 から 4 である)

$\text{SiH}_x\text{F}_y\text{Cl}_z$  (式中、 $x$ 、 $y$  および  $z$  の各々は 0 から 4 である)；

グループ B は以下からなる群から選択される水素または水素化物ガスを含み：

$\text{H}_2$

$\text{PH}_3$

$\text{AsH}_3$

$\text{NH}_3$

$\text{H}_2\text{Se}$

$\text{H}_2\text{S}$

$\text{CH}_4$

$\text{GeH}_4$

$\text{B}_2\text{H}_6$

$\text{SiH}_4$ ；

10

20

20

30

40

50

グループ C は以下からなる群から選択される不活性ガスを含み：

$\text{Ne}$

$\text{Ar}$

$\text{Kr}$

$\text{He}$

$\text{Xe}$ ；および

グループ D は以下からなる群から選択される他のガス：

$\text{N}_2$

$\text{O}_2$

を含む請求項 1 に記載の方法。

#### 【請求項 2 4】

(a) 四フッ化ケイ素、 $\text{SiF}_4$  を含むシリコン前駆体をイオン化することであって、四フッ化ケイ素はフルオロ反応抑制剤と並流され、または予備混合され；および

(b) 基板に前記イオン化からのシリコンイオンを注入することを含む基板にシリコンイオンを注入する方法。

#### 【請求項 2 5】

フルオロ反応抑制剤が(i)水素、(ii)水素化物ガスおよび(iii)窒素の少なくとも 1 つを含む請求項 2 4 に記載の方法。

#### 【請求項 2 6】

フルオロ反応抑制剤がシランを含む請求項 2 4 に記載の方法。

#### 【請求項 2 7】

フルオロ反応抑制剤がアンモニアを含む請求項 2 4 に記載の方法。

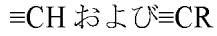
#### 【請求項 2 8】

基板にシリコンおよび/またはシリコンイオンを注入するのに使用するシリコン前駆体組成物であって、前記組成物は、

(a) 式  $\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$  のモノシラン (式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  の各々は独立して H；ハロゲン (F、Cl、Br、I)；ヒドロキシ；アルコキシ；アセトキシ；アミノ；場合により、ヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシおよび/またはアミノで置換された式  $C_n\text{H}_{2n+1}$  のアルキル (式中、 $n = 1$  から 10)；場合によりヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシ、および/またはアミノで置換された式  $C_n\text{H}_{2n-1}$  のシク

ロアルキル、ビシクロアルキルおよびポリシクロアルキル(式中 $n = 1$ から $10$ )；場合によりヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシ、および/またはアミノで置換された、C=C結合を含む式 $C_nH_{2n}$ のアルケニル(式中 $n = 1$ から $10$ )；フェニルおよび芳香族部分を含むアリール；式=CH<sub>2</sub>およびCR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>の官能基を含むアルキレン(式中R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の各々は上記に指定されており、場合によりヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシ、および/またはアミノで置換される)；以下の式

## 【化4】



の官能基を含むアルキリン(式中、RはC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、アルキルのヒドロキシリル、ハロゲンまたはアミノ誘導体である)；または式-OOCRのアシルオキシリル(式中、RはC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、アルキルのヒドロキシリル、ハロゲンまたはアミノ誘導体である)である；

(b)少なくとも1つのSi-Si結合を含む、式Si<sub>n</sub>H<sub>y</sub>のジシランおよびポリシラン(式中、n=1から8であり、非分岐および分岐鎖に関してはy=2n+2、および環状化合物に関してはy=2n)および式Si<sub>n</sub>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>...R<sup>y</sup>の対応する置換ジシランおよびポリシラン(式中、n=1から8であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>...R<sup>y</sup>の各々は前出のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>の各々に指定されたとおりである)；

(c)式H<sub>3</sub>Si-X-SiH<sub>3</sub>の架橋シリコン前駆体(式中、Xは-CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-、GeR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-、-NR-、-PR-、-O-、-S-、-SR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-、および-Se-であり、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>の各々は上記で指定されている)および式R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>Si-X-SiR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>の対応する置換シリコン前駆体(式中、Xは上記で指定されており、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>...R<sup>6</sup>の各々は前出のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>の各々に指定されたとおりである)；

(d)式H<sub>3</sub>Si-X-SiH<sub>2</sub>-Y-SiH<sub>2</sub>-...Z-SiH<sub>3</sub>の、または他の方法でSi-Si結合を含む、多架橋、分岐および環状シリコン前駆体(式中、Xは-CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-、GeR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-、-NR-、-PR-、-O-、-S-、-SR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-、および-Se-であり、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>の各々は上記で指定されている)および対応する置換分岐シリコン前駆体(式中、X、Y、およびZ=CまたはN)および対応する環状シリコン前駆体；

(e)式H<sub>2</sub>Si=SiH<sub>2</sub>のシレンおよび式R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>Si=SiR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>の対応する置換シレン(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>の各々は上記で指定されている)；

## (f)以下の式

## 【化5】



のシリン、および以下の式

## 【化6】



の対応する置換シリン(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>の各々は上記で指定されている)；

(g)クラスタシリコン化合物；

(h)予備混合物または並行流の形態における前記前駆体の1つ以上；および

(i)少なくとも1つの同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮されている前駆体を含む上記前駆体の1つ以上；

からなる群から選択される少なくとも1つのシリコン前駆体を含み、前記組成物はもっぱら(1)四フッ化ケイ素、(2)シラン、(3)四フッ化ケイ素およびシランの混合物、または(4)四フッ化ケイ素、キセノンおよび水素からなるものではない組成物。

## 【請求項29】

シリコンの少なくとも1つの同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮され

10

20

30

40

50

ているシリコン前駆体を含む請求項 2 8 に記載の組成物。

**【請求項 3 0】**

$^{28}\text{Si}$ 、 $^{29}\text{Si}$ および $^{30}\text{Si}$ からなる群から選択されるシリコンの 1 つ以上の同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮されているシリコン前駆体を含む請求項 2 8 に記載の組成物。

**【請求項 3 1】**

$^{29}\text{Si}$ において天然存在度を超えるように同位体濃縮されているシリコン前駆体を含む請求項 2 8 に記載の組成物。

**【請求項 3 2】**

$^{29}\text{Si}$ 以外の同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮されているシリコ 10 ン前駆体を含む請求項 2 8 に記載の組成物。

**【請求項 3 3】**

シリコン前駆体材料中に存在する全同位体種に基づいて、少なくとも 10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、97%、98%、99%以上、100%までのレベルまで $^{29}\text{Si}$ において同位体濃縮されているシリコン前駆体を含む請求項 2 8 に記載の組成物。

**【請求項 3 4】**

シリコン前駆体中に存在する全同位体種に基づいて、 $^{29}\text{Si}$ レベルにおいて 30% から 70%、同位体濃縮されているシリコン前駆体を含む請求項 2 8 に記載の組成物。 20

**【請求項 3 5】**

シリコン前駆体および並行流ガスを含む請求項 2 8 に記載の組成物。

**【請求項 3 6】**

並行流ガスは、水素化物、ハロゲン（フッ素、臭素、塩素、ヨウ素）、ハロゲン化合物および複合体、一酸化炭素、二酸化炭素、フッ化カルボニル、キセノン、二フッ化キセノン、酸素、窒素、アルゴン、ネオン、クリプトン、ヘリウム、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、メチルシラン、フルオロシラン、クロロシラン、セレン化水素、硫化水素、ジボラン、メタン、アンモニア、ホスフィン、アルシンからなる群から選択される請求項 3 5 に記載の組成物。

**【請求項 3 7】**

シリコン前駆体組成物がシリコン前駆体以外のガスを含み、他のガスは、その少なくとも 1 つの同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮されている請求項 2 8 に記載の組成物。 30

**【請求項 3 8】**

少なくとも 1 つのシリコン前駆体が、

アルキルシラン；

架橋シロキサン；

式  $\text{R}_n\text{SiH}_{(4-n)}$  の化合物、式中 0 < n < 4 であり、 $\text{R}_n$  は、アルキル、アルコキシル、アミド、アルキレン、シリル、イミド、水素またはアセテートである；

アルキルジシラン；

トリシリルアミン；

メチルシラン；

(MeHSi)<sub>4</sub>O<sub>4</sub>；

Me<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>；

EtSiH<sub>3</sub>；

Me<sub>3</sub>SiH；

(MeO)<sub>3</sub>SiH；

Me<sub>3</sub>SiSiMe<sub>3</sub>；

n-BuSiH<sub>3</sub>；

(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N；

40

40

50

$(MeHSi)_4O_4$ ,  $(TMCTS)$ ;  
 $Me_2SiH_2$ ;  
 $Si_2H_6$ ;  
 $Si_3H_8$ ;  
 $Me_2SiF_2$ ;  
 $HSiF_3$ ;  
 $SiCl_4$ ;  
 $SiHCl_3$ ;  
 $SiH_2Cl_2$ ;  
 $SiH_3Cl$ ;  
 $(NMe)_2Si_2H_4$ ;  
 $Me_3Si(CH_2CH_2)$ ;  
 $(Me_3Si)_3SiH$ ;  
 $(Me_2Si)_3(NHMe)_3$ ;  
 $(Me_3Si)_3GeH$ ;  
 $[(tBu)NCH=CHN(tBu)]Si$ ;  
 $(Me_3Si)_3N$ ;  
 $[(MeO)_3Si]_3N$ ;  
 $(C_2H_4O_2)_2Si$ ;  
 $Si(OOCCH_3)_4$ ;  
 $Me_3Si(NMe_2)$ ;  
 $SiH(NMe_2)_3$ ;  
 $Me_3SiEt$ ;  
 $Me_2SiCH_2NH_2$ ;  
 $Me_3SiNHSiMe_3$ ;  
 $Si(OCH_2H_5)_4$ ;

部分的にフッ素化または塩素化された材料;

その場で生成された材料;

ハロゲンおよび水素の両方を含む分子;

ならびに

それらの誘導体および混合物

からなる群から選択されるシリコン前駆体を含む請求項28に記載の組成物。

#### 【請求項39】

(e) 以下からなる群から選択されるシリコン含有前駆体:

- (i) 式  $Si(R^1R^2R^3R^4)$  または  $(R^1R^2)Si$ : (シリレン) のモノマー;
- (ii) 式  $[Si(R^1R^2R^3)]_2$  の二量体;
- (iii) 式  $[Si(R^1R^2)]_3$  の三量体; および
- (iv) 式  $[Si(R^1)]_4$  の四量体;

式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、それぞれ独立して:  $C_1 - C_8$  アルキル; シリル; アミノ; アミド; イミド;  $C_1 - C_8$  アルコキシ; シロキシ; ハロ; モノ-、ジ- およびトリ- アルキルシリル(ここで、アルキルは  $C_1 - C_8$  アルキル); モノ- およびジ- アルキルアミノ(ここで、アルキルは  $C_1 - C_8$  アルキル);

(f) ビピリジンおよびアルキンシラン付加物;

(g) セレンに直接結合したシリコン( $Si - Se$  結合)を含むセレン化ケイ素、および  
(h) 少なくとも 1 つのシリコン同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮されている前駆体(a)から(c)

からなる群から選択されるシリコン前駆体を含む請求項28に記載の組成物。

#### 【請求項40】

シリコン前駆体が(d)から選択される請求項39に記載の組成物。

#### 【請求項41】

10

20

30

40

50

グループAからの少なくとも1つのシリコン前駆体ガス、場合により、グループB、C、およびDからの追加のガス(単数または複数)を含むシリコン前駆体組成物であって、グループAからのシリコン前駆体ガスが1つだけ存在する場合、グループB、CおよびDからの少なくとも1つの追加ガスは並行流ガスとして存在するか、あるいは前駆体ガス混合物中でシリコン前駆体ガスと混合され;

ここでグループAは以下からなる群から選択されるシリコン前駆体ガスを含み:

$\text{SiF}_4$

$\text{SiH}_4$

$\text{SiH}_x\text{F}_y$  (式中、 $x$ および $y$ の各々は0から4である)

$\text{SiH}_x\text{Cl}_y$  (式中、 $x$ および $y$ の各々は0から4である)

$\text{SiF}_x\text{Cl}_y$  (式中、 $x$ および $y$ の各々は0から4である)

$\text{SiH}_x\text{F}_y\text{Cl}_z$  (式中、 $x$ 、 $y$ および $z$ の各々は0から4である);

グループBは以下からなる群から選択される水素または水素化物ガスを含み:

$\text{H}_2$

$\text{PH}_3$

$\text{AsH}_3$

$\text{NH}_3$

$\text{H}_2\text{Se}$

$\text{H}_2\text{S}$

$\text{CH}_4$

$\text{GeH}_4$

$\text{B}_2\text{H}_6$

$\text{SiH}_4$ ;

グループCは以下からなる群から選択される不活性ガスを含み:

$\text{Ne}$

$\text{Ar}$

$\text{Kr}$

$\text{He}$

$\text{Xe}$ ; および

グループDは以下からなる群から選択される他のガス:

$\text{N}_2$

$\text{O}_2$

を含む前記シリコン前駆体組成物。

#### 【請求項42】

予備混合物または並行流の形態で、四フッ化ケイ素およびフルオロ反応抑制剤を含有する、シリコン前駆体組成物。

#### 【請求項43】

フルオロ反応抑制剤が水素、水素化物ガス、窒素、シランおよびアンモニアの1つ以上を含む請求項42に記載の組成物。

#### 【請求項44】

フルオロ反応抑制剤が窒素を含む請求項42に記載の組成物。

#### 【請求項45】

フルオロ反応抑制剤がアンモニアを含む請求項42に記載の組成物。

#### 【請求項46】

請求項28に係るシリコン前駆体組成物を保持する第1のガス供給容器; およびシリコン前駆体組成物と共に使用するための並行流ガスを保持する第2のガス供給容器を含む、イオン注入システムのためのガス供給キット。

#### 【請求項47】

シリコン前駆体組成物は四フッ化ケイ素を含み、並行流ガスはフルオロ反応抑制剤ガスを含む請求項46に記載のガス供給キット。

10

20

30

40

50

**【請求項 4 8】**

四フッ化ケイ素が、少なくとも 1 つのシリコン同位体において同位体濃縮されている請求項 4 7 に記載のガス供給キット。

**【請求項 4 9】**

フルオロ反応抑制剤が水素、水素化物ガス、窒素、シランおよびアンモニアの 1 つ以上を含む請求項 4 7 に記載のガス供給キット。

**【請求項 5 0】**

フルオロ反応抑制剤が窒素を含む請求項 4 7 に記載のガス供給キット。

**【請求項 5 1】**

フルオロ反応抑制剤がアンモニアを含む請求項 4 7 に記載のガス供給キット。 10

**【請求項 5 2】**

イオン注入システムで使用するために

請求項 2 8 に係るシリコン前駆体組成物を保持する第 1 のガス供給容器；および  
シリコン前駆体組成物と共に使用するための並行流ガスを保持する第 2 のガス供給容器  
を提供することを含むイオン注入システムの動作を強化する方法。

**【請求項 5 3】**

シリコン前駆体組成物は四フッ化ケイ素を含み、並行流ガスはフルオロ反応抑制剤ガス  
を含む請求項 5 2 に記載の方法。 20

**【請求項 5 4】**

四フッ化ケイ素が、少なくとも 1 つのシリコン同位体において同位体濃縮されている請求項 5 3 に記載の方法。 20

**【請求項 5 5】**

フルオロ反応抑制剤ガスが水素、水素化物ガス、窒素、シランおよびアンモニアの 1 つ以上を含む請求項 5 3 に記載の方法。

**【請求項 5 6】**

フルオロ反応抑制剤が窒素を含む請求項 5 3 に記載の方法。

**【請求項 5 7】**

フルオロ反応抑制剤がアンモニアを含む請求項 5 3 に記載の方法。

**【請求項 5 8】**

請求項 2 8 に係るシリコン前駆体組成物を収容するガス貯蔵および分配容器を含むシリコン前駆体組成物の供給パッケージ。 30

**【請求項 5 9】**

ガス貯蔵および分配容器は、シリコン前駆体組成物のための貯蔵媒体を収容する請求項 5 8 に記載のシリコン前駆体組成物の供給パッケージ。

**【請求項 6 0】**

貯蔵媒体は物理的吸着媒体を含む請求項 5 9 に記載のシリコン前駆体組成物の供給パッケージ。

**【請求項 6 1】**

貯蔵媒体はイオン性液体貯蔵媒体を含む請求項 5 9 に記載のシリコン前駆体組成物の供給パッケージ。 40

**【請求項 6 2】**

ガス貯蔵および分配容器は、容器の内部容積内に圧力調整アセンブリを含む圧力調整容器を含む請求項 5 8 に記載のシリコン前駆体組成物の供給パッケージ。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0 0 0 1】**

関連出願への相互参照

「SILICON IMPLANTATION IN SUBSTRATES AND PROVISION OF SILICON PRECURSOR COMPOSITIONS THEREFOR」について、Ying Tang、Joseph D. S 50

w e e n e y、T i a n n i u C h e n、J a m e s J . M a y e r、R i c h a r d S . R a y、Oleg B y l、S h a r a d N . Y e d a v e、およびR o b e r t K a i m の名前で、2 0 1 3 年 8 月 1 6 日に出願された米国仮特許出願 6 1 / 8 6 6 9 1 8 の 3 5 U S C 1 1 9 の下での優先権の利益がここに主張される。米国仮特許出願 6 1 / 8 6 6 9 1 8 の開示は全ての目的のため、その全体が参照として援用される。

### 【 0 0 0 2 】

本開示は、例えば、マイクロエレクトロニクス製品、太陽電池、フラットパネルディスプレイ等の製造において、基板へのシリコンおよび／またはシリコンイオンの注入のための組成物、システムおよび方法に関する。

10

### 【背景技術】

### 【 0 0 0 3 】

シリコンおよび／またはシリコンイオンの注入（「シリコンイオン」は、シリコンイオン自体、およびシリコン含有イオン種を含むものとして本明細書中で使用される）は、一般にマイクロエレクトロニクス装置または装置前駆体構造を製造するための種々の方法において行われる。シリコンイオンは、従来、ガスピックスまたは他の方法でイオン注入システム内のイオン源の近傍に配置された供給容器からのイオン化のための原材料を受け取るイオン源を用いて生成される。

### 【 0 0 0 4 】

例として、シリコン注入は、シリコン装置の製造において結晶性シリコンの形態を非晶質化するか、別のやり方で変化させるために使用することができる。シリコンは、後のエッティング工程においてその反応性を変更するために、特定の領域のエッティング速度を変更するようトランジスタ構造に注入することができる。シリコンは、トランジスタのソースおよびドレイン領域の接触抵抗を低減するためにトランジスタ構造に注入することもできる。シリコンは、G a A s 装置の製造において注入のためのドーパントとしても使用される。

20

### 【 0 0 0 5 】

S i + 注入のために一般的に使用される原材料は S i F <sub>4</sub> である。この材料を使用すると、イオン源の動作寿命を減少させることが見出された。いかなる理論にも束縛されないが、ソースプラズマ中のフッ素原子および／またはフッ素およびシリコン原子の組み合せの存在により、イオン源の寿命を短縮することに寄与する望ましくない堆積物をもたらすことが推測される。フッ素はまた、カソード、フェースプレート、電極および高電圧ブッシング、壁を含むソースハウジング表面等のアークチャンバ構成要素上にタンゲステンまたはモリブデンを堆積させながら、注入装置中に存在するタンゲステンおよびモリブデン等の金属と反応し、アークチャンバの一部をエッティングする可能性がある。過度の堆積は、アークスリットウィスカー、カソードの成長または不足、アーク放電、ソースの寿命を短くする対応するソースまたはビームの問題を引き起こす他の問題をはじめとする、様々な問題を引き起こす可能性がある。

30

### 【 0 0 0 6 】

S i + 注入のための別の可能な原材料は、シラン、S i H <sub>4</sub> である。この材料は非常に可燃性であり、イオン注入装置におけるその使用は安全上の理由から望ましくないことがある。

40

### 【 0 0 0 7 】

また、S i F <sub>4</sub> に関するソース寿命の問題を回避し、シランに関する安全性の問題も回避するシリコン原材料を提供することは、当技術分野における重要な進歩であろう。

### 【発明の概要】

### 【発明が解決しようとする課題】

### 【 0 0 0 8 】

本開示は、基板にシリコンおよび／またはシリコンイオンを注入するための組成物、システムおよび方法に関する。

50

## 【課題を解決するための手段】

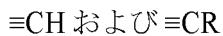
## 【0009】

一態様では、本開示は、基板にシリコンおよび／またはシリコンイオンを注入する方法であって、

(a) 式  $\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$  のモノシラン(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  の各々は独立して H；ハロゲン(F、Cl、Br、I)；ヒドロキシ；アルコキシ；アセトキシ；アミノ；場合によりヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシおよび／またはアミノで置換された式  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  のアルキル(式中、 $n = 1$  から 10)；場合によりヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシ、および／またはアミノで置換された式  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$  のシクロアルキル、ビシクロアルキルおよびポリシクロアルキル(式中  $n = 1$  から 10)；場合によりヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシ、および／またはアミノで置換された、 $\text{C}=\text{C}$  結合を含む式  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  のアルケニル(式中  $n = 1$  から 10)；フェニルおよび芳香族部分を含むアリール；式 =  $\text{CH}_2$  および  $\text{CR}^1\text{R}^2$  の官能基を含むアルキレン(式中  $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  の各々は上記に指定されており、場合によりヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシ、および／またはアミノで置換される)；以下の式

## 【0010】

## 【化1】



の官能基を含むアルキリン(式中、R は  $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$  アルキル、アルキルのヒドロキシリル、ハロゲンまたはアミノ誘導体である)；または式 -  $\text{OOCR}$  のアシルオキシリル(式中、R は  $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$  アルキル、アルキルのヒドロキシリル、ハロゲンまたはアミノ誘導体である)である)；

(b) 少なくとも 1 つの Si - Si 結合を含む、式  $\text{Si}_n\text{H}_y$  のジシランおよびポリシラン(式中、 $n = 1$  から 8 であり、非分岐および分岐鎖に関しては  $y = 2n + 2$ 、および環状化合物に関しては  $y = 2n$ ) および式  $\text{Si}_n\text{R}^1\text{R}^2 \dots \text{R}^y$  の対応する置換ジシランおよびポリシラン(式中、 $n = 1$  から 8 であり、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2 \dots \text{R}^y$  の各々は前出の  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  の各々に指定されたとおりである)；

(c) 式  $\text{H}_3\text{Si-X-SiH}_3$  の架橋シリコン前駆体(式中、X は -  $\text{CR}^1\text{R}^2$  -、Ge  $\text{R}^1\text{R}^2$  -、-NR-、-PR-、-O-、-S-、-SR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-、および -Se- であり、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> の各々は上記で指定されている) および式  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si-X-SiR}^4\text{R}^5\text{R}^6$  の対応する置換シリコン前駆体(式中、X は上記で指定されており、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> ... R<sup>6</sup> の各々は前出の R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> の各々に指定されたとおりである)；

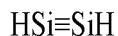
(d) 式  $\text{H}_3\text{Si-X-SiH}_2-Y-\text{SiH}_2 \dots Z-\text{SiH}_3$  の、または他の方法で Si - Si 結合を含む、多架橋、分岐および環状シリコン前駆体(式中、X は -  $\text{CR}^1\text{R}^2$  -、Ge  $\text{R}^1\text{R}^2$  -、-NR-、-PR-、-O-、-S-、-SR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-、および -Se- であり、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> の各々は上記で指定されている) および対応する置換分岐シリコン前駆体(式中、X、Y、および Z = C または N) および対応する環状シリコン前駆体；

(e) 式  $\text{H}_2\text{Si=SiH}_2$  のシレンおよび式  $\text{R}^1\text{R}^2\text{Si=SiR}^3\text{R}^4$  の対応する置換シレン(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> の各々は上記で指定されている)；

## (f) 以下の式

## 【0011】

## 【化2】



のシリン、および以下の式

## 【0012】

10

20

30

40

## 【化3】



の対応する置換シリン（式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  の各々は上記で指定されている）；

（g）クラスタシリコン化合物；

（h）前記前駆体の1つ以上を含む予備混合物または並行流の混合物；および

（i）上記前駆体の1つ以上、ここで前記組成物は、少なくとも1つの同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮されているガスを含む上記前駆体；

からなる群から選択されるシリコン前駆体を含む組成物からシリコンまたはシリコン含有イオンを生成することであって、前記組成物はもっぱら（1）四フッ化ケイ素、（2）シラン、（3）四フッ化ケイ素およびシランの混合物、または（4）四フッ化ケイ素、キセノンおよび水素からなるものではないこと、および  
基板にシリコンまたはシリコンイオンを注入すること  
を含む前記方法に関する。

10

## 【0013】

別の態様において、本開示は

（a）は、四フッ化ケイ素、 $\text{SiF}_4$  を含むシリコン前駆体をイオン化することであって、四フッ化ケイ素はフルオロ反応抑制剤と並流され、または予備混合され、および

（b）基板に前記イオン化からのシリコンイオンを注入すること  
を含む基板にシリコンイオンを注入する方法に関する。

20

## 【0014】

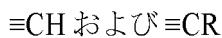
さらなる態様では、本開示は、基板にシリコンおよび／またはシリコンイオンを注入するのに使用するシリコン前駆体組成物であって、前記組成物は、

（a）式  $\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$  のモノシラン（式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  の各々は独立して H；ハロゲン（F、Cl、Br、I）；ヒドロキシ；アルコキシ；アセトキシ；アミノ；場合によりヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシおよび／またはアミノで置換された式  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  のアルキル（式中、 $n = 1$  から 10）；場合によりヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシ、および／またはアミノで置換された式  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$  のシクロアルキル、ビシクロアルキルおよびポリシクロアルキル（式中  $n = 1$  から 10）；場合によりヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシ、および／またはアミノで置換された、 $\text{C}=\text{C}$  結合を含む式  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  のアルケニル（式中  $n = 1$  から 10）；フェニルおよび芳香族部分を含むアリール；式 =  $\text{CH}_2$  および  $\text{CR}^1\text{R}^2$  の官能基を含むアルキレン（式中  $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  の各々は上記に指定されており、場合によりヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシ、および／またはアミノで置換される）；以下の式

30

## 【0015】

## 【化4】



の官能基を含むアルキリン（式中、R は  $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$  アルキル、アルキルのヒドロキシリル、ハロゲンまたはアミノ誘導体である）；または式 -  $\text{OOCR}$  のアシルオキシリル（式中、R は  $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$  アルキル、アルキルのヒドロキシリル、ハロゲンまたはアミノ誘導体である）である）；

40

（b）少なくとも1つの Si - Si 結合を含む、式  $\text{Si}_n\text{H}_y$  のジシランおよびポリシラン（式中、 $n = 1$  から 8 であり、非分岐および分岐鎖に対し  $y = 2n + 2$ 、および環状化合物に対し  $y = 2n$ ）および式  $\text{Si}_n\text{R}^1\text{R}^2 \dots \text{R}^y$  の対応する置換ジシランおよびポリシラン（式中、 $n = 1$  から 8 であり、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2 \dots \text{R}^y$  の各々は前出の  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  の各々に指定されたとおりである）；

（c）式  $\text{H}_3\text{Si}-\text{X}-\text{SiH}_3$  の架橋シリコン前駆体（式中、X は -  $\text{CR}^1\text{R}^2-$ 、 $\text{GeR}^1\text{R}^2-$ 、-  $\text{NR}-$ 、-  $\text{PR}-$ 、-  $\text{O}-$ 、-  $\text{S}-$ 、-  $\text{SR}^1\text{R}^2-$ 、および -  $\text{Se}-$  であり、R、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  の各々は上記で指定されている）および式  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si}-\text{X}$

50

- SiR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>の対応する置換シリコン前駆体（式中、Xは上記で指定されており、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>・・・R<sup>6</sup>の各々は前出のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>の各々に指定されたとおりである）；

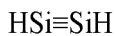
(d) 式H<sub>3</sub>Si-X-SiH<sub>2</sub>-Y-SiH<sub>2</sub>-・・・Z-SiH<sub>3</sub>の、または他の方法でSi-Si結合を含む、多架橋、分岐および環状シリコン前駆体（式中、Xは-CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-、GeR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-、-NR-、-PR-、-O-、-S-、-SR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-、および-Se-であり、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>の各々は上記で指定されている）および対応する置換分岐シリコン前駆体（式中、X、Y、およびZ=CまたはN）および対応する環状シリコン前駆体；

(e) 式H<sub>2</sub>Si=SiH<sub>2</sub>のシレンおよび式R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>Si=SiR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>の対応する置換シレン（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>の各々は上記で指定されている）；

(f) 以下の式

【0016】

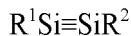
【化5】



のシリン、および以下の式

【0017】

【化6】



10

20

30

40

50

の対応する置換シリン（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>の各々は上記で指定されている）；

(g) クラスタシリコン化合物；

(h) 予備混合物または並行流の形態における前記前駆体の1つ以上；および

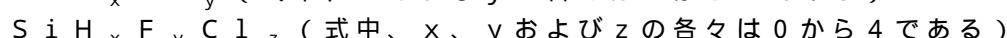
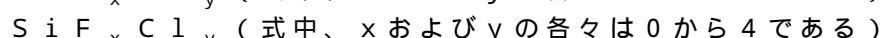
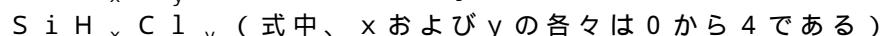
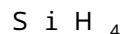
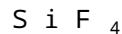
(i) 少なくとも1つの同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮されている前駆体を含む上記前駆体の1つ以上；

からなる群から選択される少なくとも1つのシリコン前駆体を含み、前記組成物はもっぱら(1)四フッ化ケイ素、(2)シラン、(3)四フッ化ケイ素およびシランの混合物、または(4)四フッ化ケイ素、キセノンおよび水素からなるものではない前記組成物に関する。

【0018】

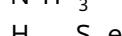
本開示の別の態様は、グループAからの少なくとも1つのシリコン前駆体ガス、場合により、グループB、C、およびDからの追加のガス（単数または複数）を含み、グループAからのたった1つのシリコン前駆体ガスが存在する場合、グループB、CおよびDからの少なくとも1つの追加ガスは並行流ガスとして存在するか、前駆体ガス混合物中でシリコン前駆体ガスと混合され；

グループAは：



からなる群から選択されるシリコン前駆体ガスを含み、

グループBは：



H<sub>2</sub>S  
CH<sub>4</sub>  
GeH<sub>4</sub>  
B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>  
SiH<sub>4</sub>

からなる群から選択される水素または水素化物ガスを含み、

グループCは：

Ne  
Ar  
Kr  
He  
Xe、

からなる群から選択される不活性ガスを含み、および

グループDは：

N<sub>2</sub>  
O<sub>2</sub>

からなる群から選択される他のガスを含む。

#### 【0019】

本開示のさらなる態様は、予備混合物または並行流の形で、四フッ化ケイ素およびフルオロ反応抑制剤を含有するシリコン前駆体組成物にも関する。

#### 【0020】

別の態様において、本開示は、本開示のシリコン前駆体組成物を保持する第1のガス供給容器；およびシリコン前駆体組成物と共に使用するための並行流ガスを保持する第2のガス供給容器を含む、イオン注入システムのためのガス供給キットに関する。

#### 【0021】

本開示のさらに別の態様は、イオン注入システムで使用するために本開示のシリコン前駆体組成物を保持する第1のガス供給容器；およびシリコン前駆体組成物と共に使用するための並行流ガスを保持する第2のガス供給容器を提供することを含む、イオン注入システムの動作を強化する方法に関する。

#### 【0022】

本開示のさらに別の態様は、本開示のシリコン前駆体組成物を収容する流体貯蔵および分配容器を含むシリコン前駆体組成物の供給パッケージに関する。

#### 【0023】

本開示の追加の態様、特徴および実施形態は、以下の説明および添付の特許請求の範囲からより完全に明らかであろう。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0024】

【図1】図示されたイオン注入チャンバ内の基板のイオン注入ドーピングのために供給されるガスを収容する貯蔵および分配容器を含むイオン注入処理システムの概略図である。

【図2】イオン注入システムのアーキチャンバ内のプラズマの発生を模式的に示す、イオン注入システムの断面であり、ガス供給ラインは、冷却されない場合分解を受けやすい本発明の前駆体のために有用であるように、当該ラインの能動冷却を提供するように配置されている。

【図3】本開示の1つの実施形態による、イオン注入システムのイオン源の断面図であり、イオン注入システムにガスの並行流供給するように配置されている。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0025】

本開示は、シリコンおよびシリコンイオン注入のための組成物、システム、および方法に関する。

#### 【0026】

10

20

30

40

50

本明細書および添付の特許請求の範囲で使用されるように、単数形「a」、「および」、および「the」は文脈が明確に指示しない限り複数の指示対照を含む。

#### 【0027】

本明細書で使用される場合、例えば、 $C_1 - C_{12}$ アルキル基の炭素数範囲の同定は、このような範囲内の成分の炭素数の部分のそれぞれを含むことを意図しているので、その記載された範囲内のそれぞれの介在する炭素数および任意の他の記載されたまたは介在する炭素数値は含まれ、指定された炭素数内の炭素数の下位範囲は、独立して、本発明の範囲内で、より小さい炭素数範囲に含まれることができ、およびある炭素数（単数または複数）を具体的に除く炭素数の範囲は本発明に含まれ、指定された範囲の炭素数限界のいずれかまたは両方を排除する下位範囲も本発明に含まれることがさらに理解される。従って、 $C_1 - C_{12}$ アルキル基は、そのような種類の直鎖および分枝基を含む、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシルおよびドデシルを含むことが意図される。従って、置換基部分へ広く適用されるものとして炭素数範囲、例えば、 $C_1 - C_{12}$ の同定は、本発明の特定の実施形態では、炭素数範囲が置換基部分のより広い仕様内の炭素数範囲を有する部分の下位グループとしてさらに制限されることを可能にすることを理解すべきである。一例として、炭素数範囲、例えば、 $C_1 - C_{12}$ アルキル基は、本発明の特定の実施形態では、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_2 - C_8$ アルキル、 $C_2 - C_4$ アルキル、 $C_3 - C_5$ アルキル基のような下位範囲または広い炭素数範囲内の任意の他の下位範囲を包含するように、より制限的に指定されてもよい。換言すれば、炭素数範囲は、そのような範囲があてはまる置換基、部分、または化合物について、選択グループのメンバーの特定のものが連続炭素数の下位範囲またはそのような選択グループ内の特定の炭素数種のいずれかとして選択できる選択グループとして、その範囲内の炭素数種の各々を肯定的に記載するものとみなされる。

10

20

30

40

50

#### 【0028】

同じ構築と選択の柔軟性は、指定された範囲、数値の制約（例えば、不等式、制約より大きい、制約未満）、ならびに特定の形態の酸化状態およびを他の可変決定要因、電荷状態、本開示の広い範囲内のドーパント源、注入種、および化学物質に適用可能な組成物について、原子、官能基、イオンまたは部分の数を特定する化学量論係数および数値にも適用可能である。

#### 【0029】

本発明の前駆体は、さらに様々な仕様および本明細書に記載の例示に関連して、特定の置換基、基、部分または構造を除く但し書きまたは制限により特定の実施形態で特定することができる。このように、本発明は、限定的に規定された組成物、例えば、 $R^i$ は $C_1 - C_{12}$ アルキルであるが、 $R^j$ がシリルである場合 $R^i$ は $C_4$ アルキルではない組成物を意図する。

#### 【0030】

従って、本開示は、その特徴、態様および実施形態に関して本明細書で様々に記載されているように、特定の実施において、そのような特徴、態様および実施形態の一部または全部を含む、からなる、または本質的にからなるものとして構成でき、ならびにその要素および構成要素が、本開示の種々のさらなる実施を構成するように集約される。本開示は、そのような特徴、態様および実施形態、または本開示の範囲内で様々な変更および組み合わせで選択されるもの（単数または複数）をそれに応じて意図する。

#### 【0031】

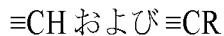
一態様では、本開示は、基板にシリコンおよび/またはシリコンイオンを注入する方法であって、

(a) 式  $SiR^1R^2R^3R^4$  のモノシラン（式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  の各々は独立して H；ハロゲン (F、Cl、Br、I)；ヒドロキシ；アルコキシ；アセトキシ；アミノ；場合によりヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシおよび/またはアミノで置換された式  $C_nH_{2n+1}$  のアルキル（式中、 $n = 1$  から 10）；場合によりヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシ、および/またはアミノで置換された式  $C_nH_{2n-1}$  のシクロ

アルキル、ビシクロアルキルおよびポリシクロアルキル（式中  $n = 1$  から  $10$ ）；場合によりヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシ、および／またはアミノで置換された、 $C = C$  結合を含む式  $C_n H_{2n}$  のアルケニル（式中  $n = 1$  から  $10$ ）；フェニルおよび芳香族部分を含むアリール；式  $= CH_2$  および  $CR^1 R^2$  の官能基を含むアルキレン（式中  $R^1$  および  $R^2$  の各々は上記に指定されており、場合によりヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシ、および／またはアミノで置換される）；以下の式

【0032】

【化7】



の官能基を含むアルキリン（式中、 $R$  は  $C_1 - C_{10}$  アルキル、アルキルのヒドロキシリル、ハロゲンまたはアミノ誘導体である）；または式  $- OOCR$  のアシルオキシリル（式中、 $R$  は  $C_1 - C_{10}$  アルキル、アルキルのヒドロキシリル、ハロゲンまたはアミノ誘導体である）である）；

(b) 少なくとも 1 つの  $Si - Si$  結合を含む、式  $Si_n H_y$  のジシランおよびポリシラン（式中、 $n = 1$  から  $8$  であり、非分岐および分岐鎖に対し  $y = 2n + 2$ 、および環状化合物に対し  $y = 2n$ ）および式  $Si_n R^1 R^2 \dots R^y$  の対応する置換ジシランおよびポリシラン（式中、 $n = 1$  から  $8$  であり、 $R^1$ 、 $R^2 \dots R^y$  の各々は前出の  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  の各々に指定されたとおりである）；

(c) 式  $H_3 Si - X - SiH_3$  の架橋シリコン前駆体（式中、 $X$  は  $- CR^1 R^2 -$ 、 $GeR^1 R^2 -$ 、 $- NR -$ 、 $- PR -$ 、 $- O -$ 、 $- S -$ 、 $- SR^1 R^2 -$ 、および  $- Se -$  であり、 $R$ 、 $R^1$ 、 $R^2$  の各々は上記で指定されている）および式  $R^1 R^2 R^3 Si - X - Si R^4 R^5 R^6$  の対応する置換シリコン前駆体（式中、 $X$  は上記で指定されており、 $R^1$ 、 $R^2 \dots R^6$  の各々は前出の  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  の各々に指定されたとおりである）；

(d) 式  $H_3 Si - X - SiH_2 - Y - SiH_2 - \dots Z - SiH_3$  の、または他の方法で  $Si - Si$  結合を含む、多架橋、分岐および環状シリコン前駆体（式中、 $X$  は  $- CR^1 R^2 -$ 、 $GeR^1 R^2 -$ 、 $- NR -$ 、 $- PR -$ 、 $- O -$ 、 $- S -$ 、 $- SR^1 R^2 -$ 、および  $- Se -$  であり、 $R$ 、 $R^1$ 、 $R^2$  の各々は上記で指定されている）および対応する置換分岐シリコン前駆体（式中、 $X$ 、 $Y$ 、および  $Z = C$  または  $N$ ）および対応する環状シリコン前駆体；

(e) 式  $H_2 Si = SiH_2$  のシレンおよび式  $R^1 R^2 Si = SiR^3 R^4$  の対応する置換シレン（式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  の各々は上記で指定されている）；および

(f) 以下の式

【0033】

【化8】



のシリン、および以下の式

【0034】

【化9】



の対応する置換シリン（式中、 $R^1$ 、 $R^2$  の各々は上記で指定されている）；

(g) クラスタシリコン化合物；

(h) 前記前駆体の 1 つ以上を含む予備混合物または並行流の混合物；および

(i) 上記前駆体の 1 つ以上、ここで前記組成物は、少なくとも 1 つの同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮されているガスを含む上記前駆体；

からなる群から選択されるシリコン前駆体を含む組成物からシリコンまたはシリコン含有イオンを生成することであって、前記組成物はもっぱら（1）四フッ化ケイ素、（2）シ

ラン、(3)四フッ化ケイ素およびシランの混合物、または(4)四フッ化ケイ素、キセノンおよび水素からなるものではないこと、および基板にシリコンまたはシリコンイオンを注入することを含む方法を意図する。

【0035】

このような方法では、シリコン前駆体は、シリコンおよび/またはシリコン含有イオンを生成するためにイオン化されてもよい。イオン化は任意の適切な方法で行うことができる。例えば、イオン化は、シリコンのドーパント種のイオンビーム(シリコンドーパント種のイオンビームは基板にシリコンイオンを注入する電界によって加速される)を生成するように実施することができる。この方法は、シリコンをドープした材料を含む、製品の物品、アセンブリ、またはサブアセンブリを製造する方法で行うことができる。製品の物品、アセンブリまたはサブアセンブリは、任意の適切なタイプであってもよく、例えば、半導体製品の物品、アセンブリ、およびサブアセンブリ、太陽エネルギー製品の物品、アセンブリ、およびサブアセンブリ、フラットパネルディスプレイ製品の物品、アセンブリおよびサブアセンブリの中から選択することができる。

10

【0036】

上述の方法は、シリコン前駆体および第2のガスが、注入処理ツールに対して並流されて、ツール、または混合マニホールドまたは並行流ガスストリームを互いに混合する他の構成要素もしくは導管に対する別箇のガス流ストリームとして同時に流されて、次いで処理ツールに流される。あるいは、シリコン前駆体および第2のガスは、そのような目的のための予備混合された、そのような成分の混合物としてシリコン前駆体組成物中に存在してもよい。

20

【0037】

注入自体は任意の適切な種類であってよく、例えば、ビームラインイオン注入、プラズマ浸漬イオン注入、プラズマドーピングを含むことができる。

【0038】

本開示のいくつかの実施形態では、イオン化はイオン化チャンバ内で行われ、シリコン前駆体組成物は送達導管中のイオン化チャンバに送達され、例えば、シリコン前駆体組成物が冷却されなければ熱で誘導される劣化または分解の影響を受けやすい例では、イオン化チャンバおよび送達導管の少なくとも1つが能動冷却される。このように、能動冷却は、イオン化チャンバに入るシリコン前駆体組成物の温度を低下させることを含むことができる。

30

【0039】

本開示の様々な実施形態では、シリコン前駆体は、シリコンの少なくとも1つの同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮される。例えば、シリコン前駆体は、例えば $^{28}\text{Si}$ 、 $^{29}\text{Si}$ および $^{30}\text{Si}$ からなる群から選択されるシリコンの1つ以上の同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮することができ、例えば、 $^{29}\text{Si}$ において天然存在度を超えるように同位体濃縮することができる。様々な用途において、シリコン前駆体は、シリコン前駆体材料中に存在する全同位体種に基づいて、少なくとも10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、97%、98%、99%以上、100%までのレベルまで $^{29}\text{Si}$ において同位体濃縮されてもよい。

40

【0040】

いくつかの特定の実施形態では、シリコン前駆体は、シリコン前駆体中に存在する全同位体種に基づいて、 $^{29}\text{Si}$ レベルにおいて30%から70%、同位体濃縮されていてよい。

【0041】

本開示の注入方法は、述べられたように、シリコン前駆体が、イオン化を目的として並行流ガスと並流させて、行うことができる。並行流ガスは、任意の適切な種類であってもよく、例えば、水素化物、ハロゲン(フッ素、臭素、塩素、ヨウ素)、ハロゲン化合物お

50

および複合体、一酸化炭素、二酸化炭素、フッ化カルボニル、キセノン、二フッ化キセノン、酸素、窒素、アルゴン、ネオン、クリプトン、ヘリウム、SiF<sub>4</sub>、SiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、メチルシラン、フルオロシラン、クロロシラン、セレン化水素、硫化水素、ジボラン、メタン、アンモニア、ホスフィン、アルシンからなる群から選択できる。

## 【0042】

いくつかの実施形態では、シリコン前駆体組成物は、シリコン前駆体以外のガスを含んでもよく、そのような他のガスは、その少なくとも1つの同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮できる。

## 【0043】

特定の実施形態において、シリコン前駆体組成物は、以下からなる群から選択されるシリコン前駆体を含んでいてもよい。 10

アルキルシラン；

架橋シロキサン；

式R<sub>n</sub>SiH<sub>(4-n)</sub>の化合物、式中0≤n≤4であり、R<sub>n</sub>は、アルキル、アルコキシル、アミド、アルキレン、シリル、イミド、水素またはアセテートである；

アルキルジシラン；

トリシリルアミン；

メチルシラン；

(MeHSi)<sub>4</sub>O<sub>4</sub>；

Me<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>；

EtSiH<sub>3</sub>；

Me<sub>3</sub>SiH；

(MeO)<sub>3</sub>SiH；

Me<sub>3</sub>SiSiMe<sub>3</sub>；

n-BuSiH<sub>3</sub>；

(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N；

(MeHSi)<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, (TMCTS)；

Me<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>；

Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>；

Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>；

Me<sub>2</sub>SiF<sub>2</sub>；

HSiF<sub>3</sub>；

SiCl<sub>4</sub>；

SiHCl<sub>3</sub>；

SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>；

SiH<sub>3</sub>Cl；

(NMe)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub>；

Me<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)；

(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>SiH；

(Me<sub>2</sub>Si)<sub>3</sub>(NHMe)<sub>3</sub>；

(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>GeH；

[(tBu)NCH=CHN(tBu)]Si；

(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>N；

[(MeO)<sub>3</sub>Si]<sub>3</sub>N；

(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si；

Si(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>；

Me<sub>3</sub>Si(NMe<sub>2</sub>)；

SiH(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>；

Me<sub>3</sub>SiEt；

Me<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>；

20

30

40

50

Me3SiNHSiMe3 ;

Si(OC2H5)4 ;

部分的にフッ素化または塩素化された材料；

その場で生成された材料；

ハロゲンおよび水素の両方を含む分子；

ならびに

それらの誘導体および混合物。

#### 【0044】

他の実施形態において、シリコン前駆体組成物は、以下からなる群から選択されるシリコン前駆体を含む：

(a) 以下からなる群から選択されるシリコン含有前駆体：

(i) 式 Si(R1R2R3R4) または (R1R2)Si : (シリレン) のモノマー；

(ii) 式 [Si(R1R2R3)]2 の二量体；

(iii) 式 [Si(R1R2)]3 の三量体；および

(iv) 式 [Si(R1)]4 の四量体；

式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、それぞれ独立して： $C_1 - C_8$  アルキル；シリル；アミノ；アミド；イミド； $C_1 - C_8$  アルコキシ；シロキシ；ハロ；モノ-、ジ- およびトリ- アルキルシリル（ここで、アルキルは  $C_1 - C_8$  アルキル）；モノ- およびジ- アルキルアミノ（ここで、アルキルは  $C_1 - C_8$  アルキル）；

(b) ビピリジンおよびアルキンシラン付加物；

(c) セレンに直接結合したシリコン (Si-Se 結合) を含むセレン化ケイ素、および

(d) 少なくとも 1 つのシリコン同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮されている前駆体 (a) から (c)。

#### 【0045】

いくつかの特定の実施形態では、本開示の方法は、上記 (d) から選ばれる前駆体を含むシリコン前駆体組成物を用いて実施することができる。

#### 【0046】

本開示の注入方法は、イオン化がアークチャンバ内で行われ、アークチャンバが、その内部に配置された、(1) ランタネーティド (lanthanated) タングステンライナー、(2) WS<sub>6</sub> ライナー、(3) シリコンライナー、および(4) グラファイトライナーからなる群から選択されるアークチャンバライナーを有することができる。

#### 【0047】

様々な特定の実施形態では、本開示の注入方法は、シリコン前駆体組成物が、グループ A からの少なくとも 1 つのシリコン前駆体ガス、場合により、グループ B、C、および D からの追加のガス（単数または複数）を含み、グループ A からのシリコン前駆体ガスが 1 つだけ存在する場合、グループ B、C および D からの少なくとも 1 つの追加ガスは並行流ガスとして存在するか、あるいは前駆体ガス混合物中でシリコン前駆体ガスと混合され：グループ A は：

SiF4

SiH4

SiHxFy (式中、x および y の各々は 0 から 4 である)

SiHxCly (式中、x および y の各々は 0 から 4 である)

SiFxCly (式中、x および y の各々は 0 から 4 である)

SiHxFyClz (式中、x、y および z の各々は 0 から 4 である)

からなる群から選択されるシリコン前駆体ガスを含み；

グループ B は：

H2

PH3

AsH3

NH3

10

20

30

40

50

H<sub>2</sub>Se  
H<sub>2</sub>S  
CH<sub>4</sub>  
GeH<sub>4</sub>  
B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>  
SiH<sub>4</sub>

からなる群から選択される水素または水素化物ガスを含み；

グループCは：

Ne  
Ar  
Kr  
He  
Xe

10

からなる群から選択される不活性ガスを含み；および

グループDは：

N<sub>2</sub>  
O<sub>2</sub>

からなる群から選択される他のガスを含む。

【0048】

20

別の態様において、本開示は

(a)は、四フッ化ケイ素、SiF<sub>4</sub>を含むシリコン前駆体をイオン化することであって、四フッ化ケイ素はフルオロ反応抑制剤と並流され、または予備混合され、および(b)基板に前記イオン化からのシリコンイオンを注入することを含む基板にシリコンイオンを注入する方法に関する。

【0049】

30

フルオロ反応抑制剤は任意の適切な種類であってよく、例えば、特定の実施形態では、(i)水素、(ii)水素化物ガス、および(iii)窒素の少なくとも1つを含む。他の実施形態では、フルオロ反応抑制剤はシランを含むことができる。さらに他の実施形態では、フルオロ反応抑制剤はアンモニアを含んでいてもよい。さらに別の実施形態では、蛍光剤抑制剤は、窒素を含むことができる。

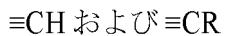
【0050】

40

さらなる態様における本開示は、基板にシリコンおよび/またはシリコンイオンを注入するのに使用するシリコン前駆体組成物であって、前記組成物は、(a)式 SiR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>のモノシラン(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>の各々は独立してH；ハロゲン(F、Cl、Br、I)；ヒドロキシ；アルコキシ；アセトキシ；アミノ；場合によりヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシおよび/またはアミノで置換された式C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>のアルキル(式中、n=1から10)；場合によりヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシ、および/またはアミノで置換された式C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>のシクロアルキル、ビシクロアルキルおよびポリシクロアルキル(式中n=1から10)；場合によりヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシ、および/またはアミノで置換された、C=C結合を含む式C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>のアルケニル(式中n=1から10)；フェニルおよび芳香族部分を含むアリール；式=C<sub>2</sub>およびCR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>の官能基を含むアルキレン(式中R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の各々は上記に指定されており、場合によりヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシ、および/またはアミノで置換される)；以下の式

【0051】

【化10】



の官能基を含むアルキリン(式中、RはC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、アルキルのヒドロキシル、ハロゲンまたはアミノ誘導体である)；または式-OOCRのアシルオキシル(式中、

50

R は C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> アルキル、アルキルのヒドロキシリル、ハロゲンまたはアミノ誘導体である)である) ;

(b) 少なくとも 1 つの Si - Si 結合を含む、式 Si<sub>n</sub>H<sub>y</sub> のジシランおよびポリシラン(式中、n = 1 から 8 であり、非分岐および分岐鎖に関しては y = 2n + 2、および環状化合物に関しては y = 2n) および式 Si<sub>n</sub>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>...R<sup>y</sup> の対応する置換ジシランおよびポリシラン(式中、n = 1 から 8 であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>...R<sup>y</sup> の各々は前出の R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> の各々に指定されたとおりである) ;

(c) 式 H<sub>3</sub>Si - X - SiH<sub>3</sub> の架橋シリコン前駆体(式中、X は -CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-、GeR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-、-NR-、-PR-、-O-、-S-、-SR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-、および -Se- であり、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> の各々は上記で指定されている) および式 R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>Si - X - SiR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>R<sup>6</sup> の対応する置換シリコン前駆体(式中、X は上記で指定されており、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>...R<sup>6</sup> の各々は前出の R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> の各々に指定されたとおりである) ;

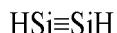
(d) 式 H<sub>3</sub>Si - X - SiH<sub>2</sub> - Y - SiH<sub>2</sub> - ... - Z - SiH<sub>3</sub> の、または他の方法で Si - Si 結合を含む、多架橋、分岐および環状シリコン前駆体(式中、X は -CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-、GeR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-、-NR-、-PR-、-O-、-S-、-SR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-、および -Se- であり、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> の各々は上記で指定されている) および対応する置換分岐シリコン前駆体(式中、X、Y、および Z = C または N) および対応する環状シリコン前駆体；

(e) 式 H<sub>2</sub>Si = SiH<sub>2</sub> のシレンおよび式 R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>Si = SiR<sup>3</sup>R<sup>4</sup> の対応する置換シレン(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> の各々は上記で指定されている)；

(f) 以下の式

【0052】

【化11】



のシリル、および以下の式

【0053】

【化12】



の対応する置換シリル(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> の各々は上記で指定されている)；

(g) クラスタシリコン化合物；

(h) 予備混合物または並行流の形態における前記前駆体の 1 つ以上；および

(i) 少なくとも 1 つの同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮されている前駆体を含む上記前駆体の 1 つ以上；

からなる群から選択される少なくとも 1 つのシリコン前駆体を含み、前記組成物は、もっぱら(1)四フッ化ケイ素、(2)シラン、(3)四フッ化ケイ素およびシランの混合物、または(4)四フッ化ケイ素、キセノンおよび水素からなるものではない前記組成物に関する。

【0054】

特定の用途において前出の組成物は、シリコンの少なくとも 1 つの同位体、例えば、<sup>2</sup><sub>8</sub>Si、<sup>2</sup><sub>9</sub>Si および <sup>3</sup><sub>0</sub>Si からなる群から選択されるシリコンの 1 つ以上の同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮されているシリコン前駆体を含む。シリコン前駆体は、例えば、<sup>2</sup><sub>9</sub>Si において天然存在度を超えるように同位体濃縮することができるか、または<sup>2</sup><sub>9</sub>Si 以外の同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮することができる。様々な実施形態における前記組成物は、シリコン前駆体材料中に存在する全同位体種に基づいて、少なくとも 10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、97%、98%、99% 以上、100%までのレベルまで<sup>2</sup><sub>9</sub>Si に

10

20

30

40

50

おいて同位体濃縮されているシリコン前駆体を含むことができる。他の実施形態では、シリコン前駆体は、シリコン前駆体中に存在する全同位体種に基づいて、<sup>29</sup>Siレベルにおいて30%から70%、同位体濃縮されていてもよい。

#### 【0055】

示したように、本開示の組成物は、シリコン前駆体および並行流、例えば、水素化物、ハロゲン(フッ素、臭素、塩素、ヨウ素)、ハロゲン化合物および複合体、一酸化炭素、二酸化炭素、フッ化カルボニル、キセノン、二フッ化キセノン、酸素、窒素、アルゴン、ネオン、クリプトン、ヘリウム、SiF<sub>4</sub>、SiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、メチルシラン、フルオロシラン、クロロシラン、セレン化水素、硫化水素、ジボラン、メタン、アンモニア、ホスフィン、アルシンからなる群から選択される並行流を含むことができる。

10

#### 【0056】

他の変形例では、シリコン前駆体組成物は、シリコン前駆体以外のガスを含んでもよく、そのような他のガスは、その少なくとも1つの同位体において天然存在度を超えるよう同位体濃縮される。

#### 【0057】

本開示のシリコン前駆体組成物は、以下からなる群から選択されるシリコン前駆体を含んでいてもよい。

アルキルシラン；

架橋シロキサン；

式R<sub>n</sub>SiH<sub>(4-n)</sub>の化合物、式中0≤n≤4であり、R<sub>n</sub>は、アルキル、アルコキシル、アミド、アルキレン、シリル、イミド、水素またはアセテートである；

20

アルキルジシラン；

トリシリルアミン；

メチルシラン；

(MeHSi)<sub>4</sub>O<sub>4</sub>；

Me<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>；

EtSiH<sub>3</sub>；

Me<sub>3</sub>SiH；

(MeO)<sub>3</sub>SiH；

Me<sub>3</sub>SiSiMe<sub>3</sub>；

30

n-BuSiH<sub>3</sub>；

(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N；

(MeHSi)<sub>4</sub>O<sub>4</sub>，(TMCTS)；

Me<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>；

Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>；

Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>；

Me<sub>2</sub>SiF<sub>2</sub>；

HSiF<sub>3</sub>；

SiCl<sub>4</sub>；

SiHCl<sub>3</sub>；

SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>；

SiH<sub>3</sub>Cl；

(NMe)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub>；

Me<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)；

(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>SiH；

(Me<sub>2</sub>Si)<sub>3</sub>(NHMe)<sub>3</sub>；

(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>GeH；

[(tBu)NCH=CHN(tBu)]Si；

(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>N；

[(MeO)<sub>3</sub>Si]<sub>3</sub>N；

40

50

( C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> O<sub>2</sub> )<sub>2</sub> Si ;  
 Si (OOCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ;  
 Me<sub>3</sub>Si (NMe<sub>2</sub>) ;  
 SiH (NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> ;  
 Me<sub>3</sub>SiEt ;  
 Me<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> ;  
 Me<sub>3</sub>SiNHSiMe<sub>3</sub> ;  
 Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> ;  
 部分的にフッ素化または塩素化された材料 ;  
 その場で生成された材料 ;  
 ハロゲンおよび水素の両方を含む分子 ;  
 ならびに  
 それらの誘導体および混合物。

## 【0058】

特定の用途において、前記組成物は、以下からなる群から選択されるシリコン前駆体を含む :

- (a) 以下からなる群から選択されるシリコン含有前駆体 :
- (i) 式 Si (R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>) または (R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>) Si : (シリレン) のモノマー ;  
 (ii) 式 [Si (R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)]<sub>2</sub> の二量体 ;  
 (iii) 式 [Si (R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)]<sub>3</sub> の三量体 ; および  
 (iv) 式 [Si (R<sup>1</sup>)]<sub>4</sub> の四量体、  
 式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は、それぞれ独立して : C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルキル ; シリル ; アミノ ; アミド ; イミド ; C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルコキシ ; シロキシ ; ハロ ; モノ - 、ジ - およびトリ - アルキルシリル (ここで、アルキルは C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルキル) ; モノ - およびジ - アルキルアミノ (ここで、アルキルは C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルキル) ;  
 (b) ビピリジンおよびアルキンシラン付加物 ;  
 (c) セレンに直接結合したシリコン (Si - Se 結合) を含むセレン化ケイ素、および  
 (d) 少なくとも 1 つのシリコン同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮されている前駆体 (a) から (c) 。

## 【0059】

組成物は、例えば、シリコン前駆体が (d) から選択されて、構成することができる。

## 【0060】

別の実施形態では、本開示は、グループ A からの少なくとも 1 つのシリコン前駆体ガス、場合により、グループ B、C、および D からの追加のガス (単数または複数) を含み、グループ A からのシリコン前駆体ガスが 1 つだけ存在する場合、グループ B、C および D からの少なくとも 1 つの追加ガスは並行流ガスとして存在するか、あるいは前駆体ガス混合物中でシリコン前駆体ガスと混合されるシリコン前駆体組成物を意図し :

グループ A は :

SiF<sub>4</sub>  
 SiH<sub>4</sub>  
 SiH<sub>x</sub>F<sub>y</sub> (式中、x および y の各々は 0 から 4 である)  
 SiH<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> (式中、x および y の各々は 0 から 4 である)  
 SiF<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> (式中、x および y の各々は 0 から 4 である)  
 SiH<sub>x</sub>F<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub> (式中、x、y および z の各々は 0 から 4 である)

からなる群から選択されるシリコン前駆体ガスを含み ;

グループ B は :

H<sub>2</sub>  
 PH<sub>3</sub>  
 AsH<sub>3</sub>  
 NH<sub>3</sub>

10

20

30

40

50

H<sub>2</sub> Se  
H<sub>2</sub> S  
CH<sub>4</sub>  
GeH<sub>4</sub>  
B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>  
SiH<sub>4</sub>

からなる群から選択される水素または水素化物ガスを含み；

グループCは：

Ne  
Ar  
Kr  
He  
Xe

10

からなる群から選択される不活性ガスを含み、および

グループDは

N<sub>2</sub>  
O<sub>2</sub>

からなる群から選択される他のガスを含む。

#### 【0061】

さらなる態様において、本開示は、予備混合物または並行流の形で、四フッ化ケイ素およびフルオロ反応抑制剤を含有する、シリコン前駆体組成物に関する。そのような組成物中のフルオロ反応抑制剤は任意の適切な種類であってよく、例えば、水素、水素化物ガス、窒素、シランおよびアンモニアの1つ以上を含むことができる。1つの特定の実施形態では、フルオロ反応抑制剤は窒素を含むことができる。別の特定の実施形態では、フルオロ反応抑制剤はアンモニアを含むことができる。

20

#### 【0062】

本開示はさらに、本開示のシリコン前駆体組成物を保持する第1のガス供給容器、およびシリコン前駆体組成物と共に使用する並流ガスを保持する第2のガス供給容器を備えたイオン注入システムのためのガス供給キットを意図する。

30

#### 【0063】

このようなガス供給キットの特定の実施形態では、シリコン前駆体組成物は四フッ化ケイ素を含むことができ、並行流ガスはフルオロ反応抑制剤ガスを含むことができる。このようなガス供給キットは、四フッ化ケイ素が、少なくとも1つのシリコン同位体において同位体濃縮されて、構成されてもよい。フルオロ反応抑制剤ガスは、水素、水素化物ガス、窒素、シラン、およびアンモニアの1つ以上を含むことができる。ガス供給キットは、1つのガス供給容器内にシリコン前駆体組成物を、別のガス供給容器内にフルオロ反応抑制剤ガスとして、窒素またはアンモニアを含んでいてもよい。

#### 【0064】

本開示のさらなる態様は、イオン注入システムで使用するために：本開示に係るシリコン前駆体組成物を保持する第1のガス供給容器、およびシリコン前駆体組成物と共に使用するための並行流ガスを保持する第2のガス供給容器を提供することを含むイオン注入システムの動作を強化する方法に関する。

40

#### 【0065】

上述したように、第1のガス供給容器は、四フッ化ケイ素を含むことができ、第2のガス供給容器は並行流ガスとしてフルオロ反応抑制剤ガスを含むことができる。

#### 【0066】

シリコン前駆体組成物が四フッ化ケイ素を含む上記方法では、四フッ化ケイ素は、少なくとも1つのシリコン同位体において同位体濃縮されていてもよい。

#### 【0067】

フルオロ反応抑制剤ガスは、操作強化法では、任意の適切なガス、例えば、水素、水素

50

化物ガス、窒素、シラン、およびアンモニアの1つ以上を含んでもよい。

【0068】

さらなる態様において、本開示は、本開示のシリコン前駆体組成物を収容するガス貯蔵および分配容器を含む、シリコン前駆体組成物の供給パッケージに関する。ガス貯蔵および分配容器は、物理的吸着媒体、またはイオン性液体の貯蔵媒体のような、シリコン前駆体組成物のための貯蔵媒体を含むことができる。他の実施形態では、ガス貯蔵および分配容器は、容器の内部容積内に圧力調整アセンブリを含む圧力調整容器を含む。

【0069】

従って、本開示は、半導体ウェハ等の標的基板、またはマイクロエレクトロニクス製品、太陽電池、フラットパネルディスプレイ等の製造に有用な他の基板にシリコン、シリコンイオンまたはシリコン含有イオンを注入する方法を提供する。この方法は、イオンを有するプラズマを生成するために、シリコン含有ドーパント材料をイオン化し、標的基板にイオンを注入することにより行うことができる。

10

【0070】

本開示の実施に使用することができる例示的なシリコン含有ドーパント化合物または材料の例としては、アルキルシラン、架橋シロキサン、式 $R_nSiH_{(4-n)}$ の化合物（式中1  $n$  4であり、 $R_n$  は、アルキル、アルコキシル、アミド、アルキレン、シリル、イミド、水素またはアセテート基である）、アルキルジシラン、ならびにこれらの誘導体および混合物が挙げられる。適切なシリコン含有ドーパント化合物または材料の具体例としては、トリシリルアミン、即ち $(SiH_3)_3N$ ；メチルシラン、即ち $MeSiH_3$ ；TMCTS、即ち $(MeHSi)_4O_4$ ；ジメチルシラン、即ち $Me_2SiH_2$ ；エチルシラン、即ち $EtSiH_3$ ；トリメチルシラン、即ち $Me_3SiH$ ；トリメトキシシラン、即ち $(MeO)_3SiH$ ；ヘキサメチルジシラン、即ち $Me_3SiSiMe_3$ ；TEOS、即ち $Si(OCH_3)_4$ ；およびn-ブチルシラン、即ち $n-BuSiH_3$ が挙げられる。追加のドーパント材料は、部分的にフッ素化または塩素化された材料、ならびにその場で生成された材料、およびハロゲンと水素の両方を含有する分子を含む。

20

【0071】

適切な材料およびそれらに関連する特性の追加の例は、以下の表1および2に記載されている。

30

【0072】

【表1】

表1

クラス	化学名	化学式	C/S比	融点、C	沸点、C	Pvap、トル <small>(@23C)</small>	LEL； 可燃性？	引火点 n t、C
	トリシリルアミン	(SH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	0	-106	52	315	可燃性であるが、自然発火性がない	<0
アルキルシラン	メチルシラン	MeSiH <sub>3</sub>	1	-156	-57.2	193 psig@25C	1.30%	
架橋シリコサン	T M C T S	(MeHS) <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	1	-69	134-5	7トル@20C	0.70%	24
アルキルシラン	ジメチルシラン	Me <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	2	-150	-19.6	419 psig@20C	1.20%	-108
アルキルシラン	エチルシラン	EtSiH <sub>3</sub>	2	-132	56	3080(計算)	可燃性	<40
アルキルシラン	トリメチルシラン	Me <sub>3</sub> SiH	3	-136	6.7	7 psig@20C	1.30%	-689
RnSiH <sub>(4-n)</sub>	トリメトキシシラン	(MeO) <sub>3</sub> SiH	3	-114	86-7	38.8(計算)	はい	-4
アルコキシ								
アルキルジシラン	ヘキサメチルジシラン	Me <sub>6</sub> SiSiMe <sub>3</sub>	3	13	112-3	22.9トル@20C	はい	11
アルキルシラン	n-ブチルシラン	n-BuSiH <sub>3</sub>	4	-138	56	280トル@25C(計算)	はい	<0C

【0073】

50

10

20

30

40

【表2】

クラス	化学名	化学式	C/Si 比	融点、C	沸点、C	Pvap、トル(@23°C)	LEL:
シラン	ジシラン トリシラン	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		-14.3 52	250で2940(計算) 250で285トル(計算)	可燃性? 自然発火性	
SiF <sub>x</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>4-x</sub>	ジメチルジフルオロシリラン	Me <sub>2</sub> SiF <sub>2</sub>	(-88)	(2-3)	1809トル@20C	自然発火性	
SiFxHy	トリフルオロシリラン	HSiF <sub>3</sub>	(-131)	(-97.5)	ガスまたは液化ガス	はい	
SiCl <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	四塩化ケイ素	SiCl <sub>4</sub>	-69	57	310	いいえ	
	トリクロロシリラン	SiHCl <sub>3</sub>	-128	31.8	775	1.2体積%	
	ジクロロシリラン	SiH <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	-122	8.3	1000	4体積%	
	モノクロロシリラン	SiH <sub>3</sub> C <sub>1</sub>	-118	-30	4900	自然発火性	
アミドジシラン	(NMe) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1		184(計算)	250で0.75トル	おそらく	
R <sub>n</sub> Si[H <sub>4-n</sub> ]	アルキレンまたはアルキル	Me <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )					
	H <sub>(4-n)</sub> Si-(SiR <sub>3</sub> ) <sub>x</sub>	(Me <sub>3</sub> Si) <sub>3</sub> SiH		(82-4C,@12トル)	0.24(計算)		
	ヘキサメチルトリシリザン	(Me <sub>2</sub> Si) <sub>3</sub> (NHMe) <sub>3</sub>	(-10)	186-8	0.17(計算)		
Si/Ge		(Me <sub>3</sub> Si) <sub>3</sub> GeH					
	トリス(トリメチルシリル)アミン	[(tBuNCH=CHN(tBu)]Si					
	トリス(トリメチルシリル)アミン	(Me <sub>3</sub> Si) <sub>3</sub> N	3	70	189		
	エチレンシリケート	[(MeO <sub>3</sub> )Si] <sub>3</sub> N	3	110			
	シリコンテトラセテート	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Si	4	96			
R <sub>n</sub> SiH <sub>(4-n)</sub> アミド	D M A T M S 4 D M A S	Si(0OCCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Me <sub>3</sub> Si(NMe <sub>2</sub> ) SiH(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	4 5 6	110 86 148	250で66.5トル(計算) 7.1トル@25C 250で220トル(計算)	おそらく 2.80%	
シラサン	ヘキサメチルジシリザン	Me <sub>3</sub> SiEt	5	65	250で149トル(計算)	おそらく	
その場で生成された SiH <sub>4</sub>	ポリジメチルシリラン ポリカルボシリラン	Me <sub>2</sub> SiCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> SiNHSiMe <sub>3</sub>	3 3	94 126-7	11.9(計算)	可能性が高い	

好ましくは、本開示の実施において利用されるシリコン含有ドーパント化合物または材料は、付随する最終使用条件下で気体状態にある。適切なドーパント源材料は、イオン注入システムのイオン源チャンバに蒸気の十分な流れを提供するために十分な蒸気圧を有する液体もしくは固体のシリコン含有ドーパント化合物または材料も含む。

【0075】

様々な実施形態では、シリコンイオンまたはシリコン含有イオンは原料源材料から生成され、イオン注入方法を介して基板の標的材料に注入される。

【0076】

1つの例示的な実施形態では、イオン源は、原材料としてシリコン含有ドーパントガスで満たされた真空アークチャンバ内に電子を導入することによって、シリコンイオンを生成する。シリコン含有ドーパントガスの中の分子と電子の衝突により正のシリコンイオンを含む電離プラズマがもたらされる。イオンは平行にされてイオンビームとなり、標的材料に向かって加速される。イオンビームは、所望の構成でシリコンイオンを注入するために、その中に複数の開口部を有するマスクを介して導かれてもよい。

10

【0077】

シリコンイオンを注入する他の手段は本開示の範囲内にあるので、本開示はこの点において限定されるものではない。

【0078】

本開示のシリコン前駆体は、同位体濃縮されているか、または濃縮されていないが、供給ガス混合物、並行流配置（例えば、共同種（特性において濃縮されていてもされていなくてよい他のシリコン含有流体）および／または希釈ガス、ならびにシリコン前駆体が断続的に繰り返し処理ツールに流されるシーケンシャルフローシステムに利用することができる。

20

【0079】

本開示のシリコン前駆体は、単一の同位体種で100%の同位体濃縮まで、任意の同位体種のシリコン同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮されてもよい。

【0080】

本開示は、シリコン二量体、三量体、および四量体、ならびに他のクラスタシリコン注入組成物の注入を意図する。シリコン前駆体組成物は、イオン注入のためのシリコンの2つ以上の原子および／または他の原子を含むイオン種を提供するように構成してもよい。2つ以上のシリコン原子を含む前駆体としては、ジシラン、トリシラン、及びSi-Si結合を含む他の化合物が挙げられる。炭素、ゲルマニウム、ホウ素、リン、または他の成分を含有する置換シランを、そのようなシリコン前駆体から誘導されたシリコン注入種のアモルファス化効率を向上させるために使用することができる。例えば、本開示は、それに応じた注入基板において引張または圧縮応力を付与するために、対応するシリコン前駆体に由来する、Si-およびC-含有種、またはSi-およびGe-含有種を意図する。

30

【0081】

別の態様では、四フッ化ケイ素、SiF<sub>4</sub>中に存在するフッ素の有害な影響は、有意に、(i)水素、または、例えば、SiH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>等の水素化物ガス、および／または(iii)窒素(N<sub>2</sub>)とのSiF<sub>4</sub>の並行流または混合物によって軽減される。この取り組みは、水素および／または窒素がアークチャンバの材料、例えば、タンゲステンまたはモリブデンによってフッ素化反応を妨害し、それによってフッ素反応を減少させ、それに応じて、エッチング、堆積およびハロゲンサイクルを軽減することに基づく。我々は実験的に、SiF<sub>4</sub>が水素、窒素、または水素と窒素の両方と混合されたときに、SiF<sub>4</sub>ビーム中のF+、W+およびWF<sub>x</sub>ピークが大幅に低減されることを実証した。このような混合物を達成する方法は、フルオロ反応抑制剤成分とのSiF<sub>4</sub>の並行流、または予備混合物のいずれかであり得る。フルオロ反応抑制剤、例えば、H<sub>2</sub>またはH<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>の濃度は、四フッ化ケイ素およびフルオロ反応抑制剤成分の全体積に基づいて、0.001体積%から99.999体積%、より好ましくは0.01体積%から30体積%、最も好ましくは2体積%から20体積%である。

40

50

## 【0082】

並行流または混合物成分としてのフルオロ反応抑制組成物の使用は、有利には、任意の適切な種類の注入装置で使用される。一般に、本開示の組成物および方法は、半導体、太陽電池、フラットパネル製品、例えば、ビームライン注入装置、P L A D ツールのようなプラズマ浸漬ツール、イオンシャワー注入装置等の製造に使用するのに適した注入装置を用いて行うことができる。

## 【0083】

反応抑制剤を使用する取り組みは、例えば、水素、アンモニア、他の水素化物ガスおよび／または窒素等のガスとの並行流または混合物において、例えば、GeF<sub>4</sub>、AsF<sub>3</sub>、およびPF<sub>3</sub>／PF<sub>5</sub>のような他のフッ化物ガスを使用して適用することができる。

10

## 【0084】

具体的な態様では、本開示は、ビームの性能および／またはソース寿命の改善を提供するために、ガス並行流または予備混合物の使用に関する。

## 【0085】

ガスは、並行流、予備混合物、または並行流および予備混合物の組み合わせを含む配置を利用することができる。このような目的のために、ガス組成物は合計2から50種のガスを含むことができ、個々のガス種は0.0001モル%から99.9999モル%の範囲であり得る濃度で並行流または予備混合物中に存在し、全ての並行流または予備混合物成分は合計で100モル%となる。

20

## 【0086】

本開示のシリコン前駆体は、任意の適切な方法で任意の適切なイオン化装置またはシステムを利用して注入用途のためにイオン化することができる。例えば、電子衝撃、無線周波数暴露、マイクロ波の衝突、パルスプラズマ法、IHC プラズマ処理を含んでイオン化を行うことができる。シリコン前駆体は、処理ツール上の前駆体供給容器の配置によって、あるいは前駆体供給容器の遠隔送達配置によって、あるいは遠隔または使用時のいずれかでシリコン前駆体のオンデマンド発生によって、任意の適切な方法で使用の場所に送達することができる。

## 【0087】

シリコン前駆体に由来するシリコン注入種の注入は、半導体製品、集積回路、太陽電池、フラットパネルディスプレイ、LED および他のイオン注入製品をはじめとする、任意の適切な用途に利用することができる。

30

## 【0088】

本開示のシリコン前駆体は、ビーム電流、イオンビームの時間的および空間的安定性の絶対値の増大のような、イオンビーム法におけるビーム電流の改善をはじめとする、シリコン注入における方法の改善を可能にし、さらにイオン源性能を高めることができ、例えば、ソース寿命を延長することができる。

## 【0089】

イオン注入システムのイオン源への本開示のシリコン前駆体の送達において、アーケーチャンバの冷却および／またはアーケーチャンバへの送達ラインの冷却は、熱的に安定でなく、そのような冷却なしではアーケーチャンバ内で受けとられる前に分解するであろうシリコン前駆体に対し使用することができる。他の実施形態では、送達ライン内の凝縮を避けるために、アーケーチャンバへの送達ラインは、シリコン前駆体の蒸気送達のために加熱することができる。

40

## 【0090】

また、ソース寿命および／またはビーム電流は、他の実施形態では、適切なアーケーチャンバライナー材料を使用することによって改善することができる。例示的なライナーとしては、ソース寿命を改善する上で重要な有益であり得るランタネーティドタンクステンライナー、そうでなければ100%のタンクステンライナーで発生する可能性がある反りを抑制し得るWSiライナー、ソース障害を引き起こすおそれがあり、チーム電流を増加させる可能性があるハロゲンサイクルを減らすのに役立ち得るシリコンライナー、およびグ

50

ラファイトライナーを挙げることができるが、これらに限定されない。

【0091】

ここで図面を参照すると、図1は、図示されたイオン注入チャンバ内の基板のイオン注入ドーピングのために供給されるシリコン含有ドーパントガスまたは他のシリコン前駆体原料を収容する貯蔵および分配容器を含むイオン注入処理システムの概略図である。

【0092】

イオン注入処理システム300は、図示されたイオン注入チャンバ301内の基板328のイオン注入ドーピングのために供給されるシリコン原料を保持する貯蔵および分配容器302を含む。

【0093】

貯蔵および分配容器302は、シリコン原料を保持する内部容積を囲む容器壁306を含む。

【0094】

容器は、ガスのみを保持するように配置された内部容積を有する、従来型のガスボンベであってもよいし、あるいは、容器は、シリコン含有ドーパント源ガスに対し吸着親和性を有する吸着材料を含み、ドーパント源ガスが分配条件下で容器から排出するために脱着可能であってもよい。

【0095】

貯蔵および分配容器302は、排出ライン312とガス流れ連通状態で連結されたバルブヘッド308を含む。圧力センサ310は、質量流量コントローラ314と一緒に、ライン312内に配置される。他の監視および検出部品がラインと連結されて、コントロール手段、例えば、アクチュエータ、フィードバックおよびコンピュータ制御システム、サイクルタイマーとインターフェースで連結することができる。

【0096】

イオン注入チャンバ301は、ライン312から分配されたシリコン含有源材料を受けとり、イオンビーム305を発生させるイオンビーム発生装置またはイオナイザー316を含む。イオンビーム305は、必要なイオンを選択し、選択されなかったイオンを拒絶する質量分析部322を通過する。

【0097】

選択されたイオンは、加速電極アレイ324を通過し、次いで偏向電極326を通過する。結果として焦点を当てられたイオンビームは、スピンドル332に取り付けられた回転可能なホルダー330上に配置された基板要素328に入射される。Si+イオンまたは他のシリコン含有イオンのイオンビームは、シリコンドープ構造を形成するために所望のように基板をドープするために使用される。

【0098】

イオン注入チャンバ301のそれぞれのセクションは、それぞれポンプ320、342および346によりライン318、340および344を介して排出される。

【0099】

任意の適切なイオン源は図1に示す種類のイオン注入システム、例えば、M.A.Grafらに対し2000年10月24日に発行されたUS特許6135128により完全に記載された種類のイオン源に有用に使用することができる。

【0100】

イオン源は、例えば、プラズマチャンバを画定するハウジングと、イオン抽出装置アセンブリを含んでもよい。エネルギーは、プラズマチャンバ内にイオンを生成するためのイオン化可能なシリコン源材料に付与される。イオンは、複数の電極を含むイオン抽出装置アセンブリによってプラズマチャンバのスリットを介して抽出される。従って、イオン抽出装置アセンブリは、抽出開口板を介してプラズマチャンバからイオンビームを抽出し、質量分析磁石に向かって抽出されたイオンを加速する働きをする。

【0101】

このような配置では、イオン化可能なシリコン源材料をこれに適した供給装置から流し

、その中に質量流量コントローラを含む導管を介してプラズマチャンバに注入することができる。供給装置としては、吸着剤ベースのガス貯蔵および供給容器、例えば、商標 S D S の下でインテグリス（米国マサチューセッツ州ビレリカ）から市販されている種類のもの、内部のガス圧調整器を含む圧力調整容器、例えば、商標 V A C の下でインテグリス（米国マサチューセッツ州ビレリカ）から市販されている種類のもの、内部のガス圧調整器を含む圧力調整容器、例えば、商標 V A C S o r b の下でインテグリス（米国マサチューセッツ州ビレリカ）から市販されている種類のものが挙げられ、または、固体ドーパント源材料を用いる場合、ソースは固体源容器、例えば、商標 P r o E v a p の下でインテグリス（米国マサチューセッツ州ビレリカ）から市販されている種類のものを含んでいてよい。

10

#### 【0102】

シリコン含有源材料が使用される本開示のイオン注入方法は、当該技術分野の技術の範囲内で、本明細書の開示に基づいて、広範囲のイオン注入システムで実施することができ、シリコンがドープされた部品または装置構造を含む広範囲のマイクロエレクトロニクス製品、例えば、半導体製品の商業生産を可能にする。

#### 【0103】

図 2 は、イオン注入システムのアークチャンバ内のプラズマの発生を模式的に示す、イオン注入装置の断面であり、ガス供給ラインは、冷却されない場合分解を受けやすい本開示の前駆体に有用であるように、当該ラインの能動冷却を提供するように配置される。

20

#### 【0104】

イオン注入システム 10 は、チャンバ内でのそのイオン化のためにアークチャンバに、本開示の前駆体を供給するためのガス供給ライン 14 を有するアークチャンバ 12 を含む。プラズマ 16 は、そのようなシステムのアークチャンバ 12 で生成される。前駆体ガスは、供給ラインおよびアークチャンバに入るガスの熱的状態の良否を判定するために関係を監視することにおいて、前駆体ガス供給ラインに固定された監視熱電対 T C 1 および T C 2 を有する前駆体ガス供給ライン 14 に向かって矢印 A で示す方向に流される。

#### 【0105】

このイオン注入装置 10 において、前駆体ガス供給ラインは、当該ラインの能動冷却に適合している。具体的には、前駆体ガス供給ライン 14 は、冷却媒体が矢印 B に示す方向に従って流れる冷媒通路 20 に関連付けられている。監視熱電対 T C 1 および T C 2 は、供給ラインおよびアークチャンバに入るガスの熱的状態の良否を判定するために駆体ガス供給ラインに対する関係を監視することにおいて固定されている。

30

#### 【0106】

冷媒通路は、前駆体ガス供給ライン上の冷却ジャケットのように構成することができ、または前駆体ガス供給ラインを囲むか、これと互いにかみ合う通路を含むことができ、またはガス供給ライン内およびアークチャンバ内に詰まった固体副産物の分解および堆積が回避されるように前駆体ガスに対し冷却を提供するのに有効な他の熱交換または冷媒要素、配列またはアセンブリを含むことができる。

#### 【0107】

前駆体ガス供給流の冷却装置は、前駆体ガスの必要な冷却を行うために任意の適切な方法で実装され、動作させることができることが理解されるであろうし、冷却装置は、さらにイオン源のための熱管理制御システムと統合することができ、冷媒の流量および他の動作パラメータは、そうでなければイオン注入の使用には適さないであろう前駆体ガスによる効果的なイオン注入のために適切に設定される。このような冷却装置は、本開示の、対応して変化させた前駆体ガスを利用する広範な種類のイオン注入システムで利用することができる。

40

#### 【0108】

図 3 は、本開示の 1 つの実施形態による、イオン注入システムにガスを並行流供給するために配置されたイオン注入システムのイオン源の断面図である。イオン源 112 は、プラズマチャンバ 122 を画定するハウジングと、イオン抽出装置アセンブリを備える。エ

50

エネルギーは、プラズマチャンバ 122 内にイオンを生成するためにイオン化可能な前駆体ガスに付与される。本開示は、負イオンが前駆体ガスによって生成されるシステムにも適用可能であるが、一般に正イオンが生成される。正イオンは、複数の電極 142 を含むイオン抽出装置アセンブリ 124 によってプラズマチャンバ 122 のスリットを介して抽出される。このように、イオン抽出装置アセンブリは、抽出開口板 146 を介してプラズマチャンバから正イオンビームを抽出し、質量分析磁石（図 3 中に示されない）に向かって抽出されたイオンを加速する働きをする。

#### 【0109】

イオン化可能な前駆体ガスは、イオン化可能な前駆体ガスの源 166 から流され、その中に質量流量コントローラ 168 を含む導管 170 を介してプラズマチャンバ 122 に注入される。源 166 としては、吸着剤ベースのガス貯蔵および供給容器、例えば、商標 S D S の下でインテグリス（米国マサチューセッツ州ビレリカ）から市販されている種類のもの、内部のガス圧調整器を含む圧力調整容器、例えば、商標 V A C の下でインテグリス（米国マサチューセッツ州ビレリカ）から市販されている種類のものが挙げられ、または、固体ドーパント源材料を用いる場合、源 166 は固体源容器、例えば、商標 P r o E - V a p の下でインテグリス（米国マサチューセッツ州ビレリカ）から市販されている種類のものを含んでいてもよい。プラズマチャンバ 122 は、チャンバ内部でイオン化領域 420 に結合した導電性チャンバ壁 412、414、416 を有する。側壁 414 は、プラズマチャンバ 122 の中心軸 415 について円対称である。分解磁石に対向する導電性壁 416 は、プラズマチャンバ支持体 422 に接続されている。壁 416 は、イオンがプラズマチャンバ 122 を出て、複数の離間した、電気的に絶縁された抽出電極 124 の下流の位置でイオンビームを形成するために結合することを可能にする複数の開口部を有する開口板 146 を支持する。開口板 146 は、離間した抽出電極 142 において同様に構成された複数の開口部と位置合わせする特定のパターンに配置された多数の開口部を含む。図 3 では、たった 1 つのそのような開口部が示される。

10

20

30

40

50

#### 【0110】

金属製のアンテナ 430 は、プラズマチャンバ 122 にエネルギーを放出するためのチャンバ内部に露出した金属面 432 を有する。プラズマチャンバ 122 の外側の電源 434 は、プラズマチャンバ 122 内にイオン化電場を誘導するよう金属製のアンテナに交流電流を設定するための、適当な特性の無線周波数（R F）で、例えば、約 13.56 メガヘルツ（M H z）の R F 信号で、金属製のアンテナ 430 に通電する。アンテナの電力は、特定のイオン化操作に適した任意の適切な大きさであってよく、例えば、500 から 3000 ワット（W）のオーダーの電力であってよい。ソースチャンバ内の圧力は、例えば、1 から 10 ミリトルのオーダーであることができ、源 112 は低圧、高密度誘導源として機能する。プラズマチャンバ 122 は、アンテナ 430 および開口板 146 の間にチャンバ内部の領域を通って延在する磁気フィルターアセンブリ 440 を含むことができる。

#### 【0111】

アンテナ 430 は、取り外し可能な支持板 450 により、プラズマチャンバ 122 内に配置することができる。支持板 450 は、それを通ってアンテナが伸びる円形の切り欠き 452 を有する場所で側壁 414 によって支持される。アンテナ 430 のための支持板 450 は、イオン化領域 420 内のアンテナ 430 の露出した U 字状の金属部 432 を配置しながら、チャンバ壁 414 内の切り欠き 452 内に嵌合するように寸法決めされる。

#### 【0112】

支持板 450 は、2 つの真空圧力継手 456 を収容する 2 つの貫通通路を規定する。アンテナ 430 の脚長セグメント 457 が継手を通って押された後、端部キャップ 458 は、継手 456 および脚セグメント 457 の間の接触領域を密閉するために継手にねじ込まれる。アンテナ 430 は、好ましくはその放射線放出領域において I 字形であり、例えば、アルミニウムから構成することができる。このチューブは、圧力継手 456 を通過するような寸法の外径を有する。使用中のアンテナは、その周囲から熱を吸収する。この熱を放散するために冷媒がチューブの中心を通って送られる。

## 【0113】

板450は、プラズマチャンバの内部に露出しているほぼ平坦な面460を有しており、チャンバ内部から離れて対向する平行な外面462を含む。板450のフランジ部464は壁414の切り欠き部を囲み、コネクタ472によって壁414に取り付けられたりング磁石470を覆っている。支持板450に取り付けられた強磁性体インサート474は、プレート450が切り欠き452内に配置されるように磁石470の上に適合し、強磁性体インサート474および磁石470は、チャンバ内部に延びるアンテナ430との所定の位置に板450を固定するために互いに引き合う。

## 【0114】

イオン源の作動中、熱が発生し、この熱は、壁412、414、416、418によって吸収される。吸収された熱は、壁を通り、第2の出口継手（図示せず）によってチャンバから離れる通路に水を送るために、継手476を介して導入される冷媒によってチャンバ122から除去することができる。この構成により、壁の温度は100未満の温度に維持することができ、イオン源112は冷たい壁のあるイオン源として機能する。

10

## 【0115】

支持板450の近くのアンテナ430の領域は、イオン注入装置の作動中にスパッタされた材料による被覆を特に受けやすい。そのようなスパッタリングの影響を最小限にするために、アンテナが支持板450に挿入される前に、2つの遮蔽480をアルミニウムのアンテナ上に嵌めこむことができる。これらの遮蔽は、好ましくはアルミニウムから構成され、遮蔽とアンテナ430の露出したアルミニウムの外表面との間の摩擦嵌合によって所定の位置に保持される。

20

## 【0116】

イオン源112の作動中に、ドーパント元素の堆積物が、イオン化領域420の境界を示す内壁412、414および416上に形成し得る。本開示は、イオン源112が通常の作動条件の下で作動している間、源ガスと同時に並行流ガスを流すことを意図する。並行流ガス源482および対応する質量流量コントローラ484が提供されてもよく、プラズマチャンバ122に送達される前に導管170内で質量流量コントローラ484の並行流ガス出力が質量流量コントローラ168の前駆体ガスの出力と組み合わされる。あるいは、前駆体ガスと並行流ガスはプラズマチャンバに別々に送達することができる。

30

## 【0117】

前駆体ガス源166は、他の材料、例えば、洗浄物質、希釈剤、反応抑制剤、平衡指向材料、反応剤、冷媒との予備混合物または組み合わせにおいて前駆体ガスを含有してもよいことが認識されるであろう。あるいは、並行流ガス源482は、洗浄剤、希釈剤、反応抑制剤、平衡指向材料、反応剤、冷媒等との混合物または組み合わせにおいて並行流ガス（単数または複数）を含んでいてもよい。任意のそのような補助的な材料は、源容器および/または他の供給装置の構成要素の任意の適切な構成を使用して、イオン源および/または関連するフロー回路に供給することができる。

## 【0118】

このように、並行流ガスは、イオン源チャンバへの前駆体ガスおよび並行流の並流のために、前駆体ガスを供給する源容器との関係で同じまたは異なる源容器から供給することができる。

40

## 【0119】

並行流ガスは、イオン源チャンバ内の望ましくない堆積を、そのような堆積を引き起こすであろう反応を抑制することにより、調節するのに役立ち得、またはイオン源チャンバのその場での洗浄を実施する洗浄ガスを含むことができる。様々な洗浄ガスがそのような目的のために使用でき、 $XeF_2$ および $NF_3$ のような反応性フッ化物が挙げられるが、これらに限定されない。

## 【0120】

並行流および前駆体ガス蒸気の相対流量は、有利には、それぞれの並行流ガストリームに適した並流条件を確立するために、本明細書の開示に基づいて、この分野の技能の

50

範囲内で経験的な技術または他の技術によって決定される。

【 0 1 2 1 】

本開示は、特定の態様、特徴、および例示的な実施形態を参照して本明細書に記載されているが、本開示の有用性はこのように限定されず、むしろ多数の他の変形、修正および代替実施形態に拡大し、これらを包含することが理解され、本明細書に基づいて、本開示の分野の当業者に示唆されるであろう。それに応じて、以下のように請求された発明は、その精神および範囲内で、全てのこのような変形、修正および代替実施形態を含むものとして、広く理解され、解釈されることが意図される。

【 义 1 】

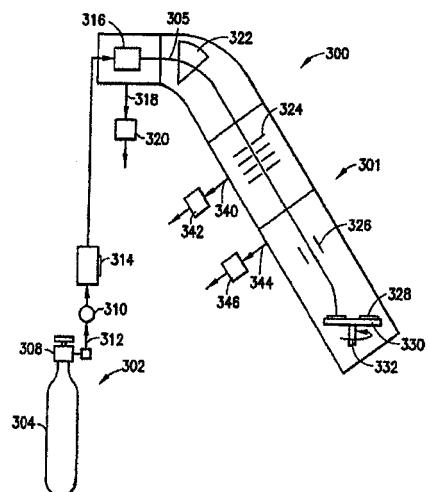


FIG. 1

【 四 2 】

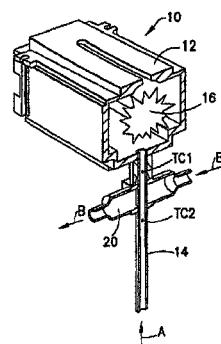


FIG. 2

( 义 3 )

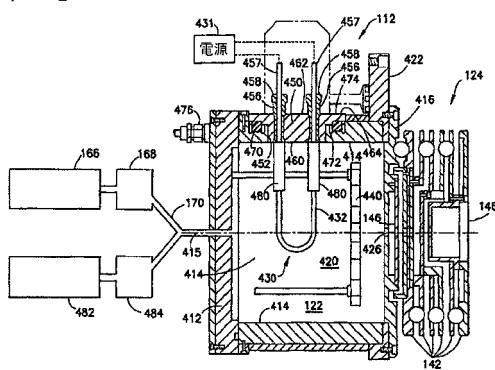


FIG. 3

## 【手続補正書】

【提出日】平成28年4月18日(2016.4.18)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

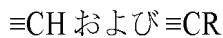
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

基板にシリコンおよび／またはシリコンイオンを注入する方法であって、

(a) 式  $\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$  のモノシラン(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  の各々は独立して H；ハロゲン(F、Cl、Br、I)；ヒドロキシ；アルコキシ；アセトキシ；アミノ；場合によりヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシおよび／またはアミノで置換された式  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  のアルキル(式中、 $n = 1$  から 10)；場合によりヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシ、および／またはアミノで置換された式  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$  のシクロアルキル、ビシクロアルキルおよびポリシクロアルキル(式中  $n = 1$  から 10)；場合によりヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシ、および／またはアミノで置換された、C=C結合を含む式  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  のアルケニル(式中  $n = 1$  から 10)；フェニルおよび芳香族部分を含むアリール；式 = CH<sub>2</sub> および CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> の官能基を含むアルキレン(式中 R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> の各々は上記に指定されており、場合によりヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシ、および／またはアミノで置換される)；以下の式

## 【化1】



の官能基を含むアルキリン(式中、R は C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> アルキル、アルキルのヒドロキシリル、ハロゲンまたはアミノ誘導体である)；または式 - OOCR のアシルオキシリル(式中、R は C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> アルキル、アルキルのヒドロキシリル、ハロゲンまたはアミノ誘導体である)である)；

(b) 少なくとも 1 つの Si - Si 結合を含む、式 Si<sub>n</sub>H<sub>y</sub> のジシランおよびポリシラン(式中、n = 1 から 8 であり、非分岐および分岐鎖に関しては y = 2n + 2、および環状化合物に関しては y = 2n) および式 Si<sub>n</sub>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>...R<sup>y</sup> の対応する置換ジシランおよびポリシラン(式中、n = 1 から 8 であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>...R<sup>y</sup> の各々は前出の R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> の各々に指定されたとおりである)；

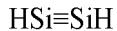
(c) 式 H<sub>3</sub>Si - X - SiH<sub>3</sub> の架橋シリコン前駆体(式中、X は - CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> -、GeR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> -、- NR -、- PR -、- O -、- S -、- SR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> -、および - Se - であり、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> の各々は上記で指定されている) および式 R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>Si - X - SiR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>R<sup>6</sup> の対応する置換シリコン前駆体(式中、X は上記で指定されており、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>...R<sup>6</sup> の各々は前出の R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> の各々に指定されたとおりである)；

(d) 式 H<sub>3</sub>Si - X - SiH<sub>2</sub> - Y - SiH<sub>2</sub> - ... - Z - SiH<sub>3</sub> の、または他の方法で Si - Si 結合を含む、多架橋、分岐および環状シリコン前駆体(式中、X は - CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> -、GeR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> -、- NR -、- PR -、- O -、- S -、- SR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> -、および - Se - であり、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> の各々は上記で指定されている) および対応する置換分岐シリコン前駆体(式中、X、Y、および Z = C または N) および対応する環状シリコン前駆体；

(e) 式 H<sub>2</sub>Si = SiH<sub>2</sub> のシレンおよび式 R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>Si = SiR<sup>3</sup>R<sup>4</sup> の対応する置換シレン(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> の各々は上記で指定されている)；

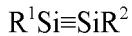
(f) 以下の式

## 【化2】



のシリン、および以下の式

## 【化3】



の対応する置換シリン（式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  の各々は上記で指定されている）；

（g）クラスタシリコン化合物；

（h）前記前駆体の1つ以上を含む予備混合物または並行流の混合物；および

（i）上記前駆体の1つ以上、ここで前記組成物は、少なくとも1つの同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮されているガスを含む上記前駆体；

からなる群から選択されるシリコン前駆体を含む組成物からシリコンまたはシリコン含有イオンを生成することであって、

前記組成物はもっぱら（1）四フッ化ケイ素、（2）シラン、（3）四フッ化ケイ素およびシランの混合物、または（4）四フッ化ケイ素、キセノンおよび水素からなるものではないこと；および

基板にシリコンまたはシリコンイオンを注入することを含む方法。

## 【請求項2】

シリコンおよび／またはイオンを生成するためにシリコン前駆体をイオン化することを含む請求項1に記載の方法。

## 【請求項3】

イオン化は、シリコンドーパント種のイオンビームを生成するために行われ、シリコンドーパント種のイオンビームは基板にシリコンイオンを注入する電界によって加速される請求項2に記載の方法。

## 【請求項4】

シリコンをドープした材料を含む、製品の物品、アセンブリ、またはサブアセンブリを製造する方法で実施される請求項1に記載の方法。

## 【請求項5】

製品の物品、アセンブリまたはサブアセンブリは、半導体製品の物品、アセンブリ、およびサブアセンブリ、太陽エネルギー製品の物品、アセンブリ、およびサブアセンブリ、フラットパネルディスプレイ製品の物品、アセンブリおよびサブアセンブリからなる群から選択される請求項4に記載の方法。

## 【請求項6】

シリコン前駆体および第2のガスが、注入処理ツールに対して並流される請求項1に記載の方法。

## 【請求項7】

シリコン前駆体および第2のガスが、前記組成物中で混合物として存在する請求項1に記載の方法。

## 【請求項8】

注入が、ビームラインイオン注入、プラズマ浸漬イオン注入またはプラズマドーピングを含む請求項1に記載の方法。

## 【請求項9】

イオン化はイオン化チャンバ内で行われ、シリコン前駆体組成物は送達導管中のイオン化チャンバに送達され、イオン化チャンバおよび送達導管の少なくとも1つを能動冷却することをさらに含む、請求項1に記載の方法。

## 【請求項10】

能動冷却は、イオン化チャンバに入るシリコン前駆体組成物の温度を低下させることを含む請求項9に記載の方法。

**【請求項 1 1】**

シリコン前駆体は、シリコンの少なくとも 1 つの同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮されている請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 1 2】**

シリコン前駆体は、 $^{28}\text{Si}$ 、 $^{29}\text{Si}$  および  $^{30}\text{Si}$  からなる群から選択されるシリコンの 1 つ以上の同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮されている請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 1 3】**

シリコン前駆体は、 $^{29}\text{Si}$  において天然存在度を超えるように同位体濃縮されている請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 1 4】**

シリコン前駆体は、シリコン前駆体材料中に存在する全同位体種に基づいて、少なくとも 10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、97%、98%、99% 以上、100%までのレベルまで  $^{29}\text{Si}$  において同位体濃縮されている請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 1 5】**

シリコン前駆体は、シリコン前駆体中に存在する全同位体種に基づいて、 $^{29}\text{Si}$  レベルにおいて 30% から 70%、同位体濃縮されている請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 1 6】**

シリコン前駆体は、イオン化を目的として並行流ガスと並流される請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 1 7】**

並行流ガスは、水素化物、ハロゲン（フッ素、臭素、塩素、ヨウ素）、ハロゲン化合物および複合体、一酸化炭素、二酸化炭素、フッ化カルボニル、キセノン、二フッ化キセノン、酸素、窒素、アルゴン、ネオン、クリプトン、ヘリウム、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、メチルシラン、フルオロシラン、クロロシラン、セレン化水素、硫化水素、ジボラン、メタン、アンモニア、ホスフィン、アルシンからなる群から選択される請求項 1 6 に記載の方法。

**【請求項 1 8】**

シリコン前駆体組成物がシリコン前駆体以外のガスを含み、この他のガスは、少なくとも 1 つの同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮されている請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 1 9】**

シリコン前駆体組成物が、  
 アルキルシラン；  
 架橋シロキサン；  
 式  $\text{R}_n\text{SiH}_{(4-n)}$  の化合物、式中 0 < n < 4 であり、 $\text{R}_n$  は、アルキル、アルコキシル、アミド、アルキレン、シリル、イミド、水素またはアセテートである；  
 アルキルジシラン；  
 トリシリルアミン；  
 メチルシラン；  
 $(\text{MeHSi})_4\text{O}_4$ ；  
 $\text{Me}_2\text{SiH}_2$ ；  
 $\text{EtSiH}_3$ ；  
 $\text{Me}_3\text{SiH}$ ；  
 $(\text{MeO})_3\text{SiH}$ ；  
 $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ ；  
 $n\text{-BuSiH}_3$ ；  
 $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ ；

(M e H S i )<sub>4</sub> O<sub>4</sub>, (T M C T S) ;  
 M e<sub>2</sub> S i H<sub>2</sub> ;  
 S i<sub>2</sub> H<sub>6</sub> ;  
 S i<sub>3</sub> H<sub>8</sub> ;  
 M e<sub>2</sub> S i F<sub>2</sub> ;  
 H S i F<sub>3</sub> ;  
 S i C l<sub>4</sub> ;  
 S i H C l<sub>3</sub> ;  
 S i H<sub>2</sub> C l<sub>2</sub> ;  
 S i H<sub>3</sub> C l ;  
 (N M e)<sub>2</sub> S i<sub>2</sub> H<sub>4</sub> ;  
 M e<sub>3</sub> S i (C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub>) ;  
 (M e<sub>3</sub> S i)<sub>3</sub> S i H ;  
 (M e<sub>2</sub> S i)<sub>3</sub> (N H M e)<sub>3</sub> ;  
 (M e<sub>3</sub> S i)<sub>3</sub> G e H ;  
 [ (t B u) N C H = C H N (t B u) ] S i ;  
 (M e<sub>3</sub> S i)<sub>3</sub> N ;  
 [ (M e O)<sub>3</sub> S i ]<sub>3</sub> N ;  
 (C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> S i ;  
 S i (O O C C H<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ;  
 M e<sub>3</sub> S i (N M e<sub>2</sub>) ;  
 S i H (N M e<sub>2</sub>)<sub>3</sub> ;  
 M e<sub>3</sub> S i E t ;  
 M e<sub>2</sub> S i C H<sub>2</sub> N H<sub>2</sub> ;  
 M e<sub>3</sub> S i N H S i M e<sub>3</sub> ;  
 S i (O C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> ;

部分的にフッ素化または塩素化された材料；

その場で生成された材料；

ハロゲンおよび水素の両方を含む分子；

ならびに

それらの誘導体および混合物

からなる群から選択されるシリコン前駆体を含む請求項 1 に記載の方法。

#### 【請求項 20】

シリコン前駆体組成物が、

(e) 以下からなる群から選択されるシリコン含有前駆体：

(i) 式 S i (R<sup>1</sup> R<sup>2</sup> R<sup>3</sup> R<sup>4</sup>) または (R<sup>1</sup> R<sup>2</sup>) S i : (シリレン) のモノマー；  
 (ii) 式 [S i (R<sup>1</sup> R<sup>2</sup> R<sup>3</sup>)]<sub>2</sub> の二量体；  
 (iii) 式 [S i (R<sup>1</sup> R<sup>2</sup>)]<sub>3</sub> の三量体；および  
 (iv) 式 [S i (R<sup>1</sup>)]<sub>4</sub> の四量体、

式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は、それぞれ独立して：C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルキル；シリル；アミノ；アミド；イミド；C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルコキシ；シロキシ；ハロ；モノー、ジーおよびトリ-アルキルシリル（ここで、アルキルは C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルキル）；モノーおよびジ-アルキルアミノ（ここで、アルキルは C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルキル）；

(f) ビピリジンおよびアルキンシラン付加物；

(g) セレンに直接結合したシリコン (S i - S e 結合) を含むセレン化ケイ素、および

(h) 少なくとも 1 つのシリコン同位体において天然存在度を超えるように同位体的に濃縮されている前駆体 (e) から (g)

からなる群から選択されるシリコン前駆体を含む請求項 1 に記載の方法。

#### 【請求項 21】

シリコン前駆体が (d) から選択される請求項 20 に記載の方法。

## 【請求項 2 2】

イオン化がアークチャンバ内で行われ、アークチャンバがその内部に配置された、(1)ランタネーティドタンクスティンライナー、(2)WSiライナー、(3)シリコンライナー、および(4)グラファイトライナーからなる群から選択されるアークチャンバラライナーを有する請求項1に記載の方法。

## 【請求項 2 3】

シリコン前駆体組成物は、グループAからの少なくとも1つのシリコン前駆体ガス、場合により、グループB、C、およびDからの追加のガス(単数または複数)を含み、グループAからのシリコン前駆体ガスが1つだけ存在する場合、グループB、CおよびDからの少なくとも1つの追加ガスは並行流ガスとして存在するか、あるいは前駆体ガス混合物中でシリコン前駆体ガスと混合され；

ここでグループAは以下からなる群から選択されるシリコン前駆体ガスを含み：

SiF<sub>4</sub>

SiH<sub>4</sub>

SiH<sub>x</sub>F<sub>y</sub>(式中、xおよびyの各々は0から4である)

SiH<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>(式中、xおよびyの各々は0から4である)

SiF<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>(式中、xおよびyの各々は0から4である)

SiH<sub>x</sub>F<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub>(式中、x、yおよびzの各々は0から4である)；

グループBは以下からなる群から選択される水素または水素化物ガスを含み：

H<sub>2</sub>

PH<sub>3</sub>

AsH<sub>3</sub>

NH<sub>3</sub>

H<sub>2</sub>Se

H<sub>2</sub>S

CH<sub>4</sub>

GeH<sub>4</sub>

B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

SiH<sub>4</sub>；

グループCは以下からなる群から選択される不活性ガスを含み：

Ne

Ar

Kr

He

Xe；および

グループDは以下からなる群から選択される他のガス：

N<sub>2</sub>

O<sub>2</sub>

を含む請求項1に記載の方法。

## 【請求項 2 4】

(a)四フッ化ケイ素、SiF<sub>4</sub>を含むシリコン前駆体をイオン化することであって、四フッ化ケイ素はフルオロ反応抑制剤と並流され、または予備混合され；および

(b)基板に前記イオン化からのシリコンイオンを注入することを含む基板にシリコンイオンを注入する方法。

## 【請求項 2 5】

フルオロ反応抑制剤が(i)水素、(ii)水素化物ガスおよび(iii)窒素の少なくとも1つを含む請求項24に記載の方法。

## 【請求項 2 6】

フルオロ反応抑制剤がシランを含む請求項24に記載の方法。

## 【請求項 2 7】

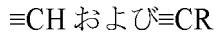
フルオロ反応抑制剤がアンモニアを含む請求項24に記載の方法。

【請求項28】

基板にシリコンおよび/またはシリコンイオンを注入するのに使用するシリコン前駆体組成物であって、前記組成物は、

(a) 式  $\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$  のモノシラン(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ の各々は独立してH;ハロゲン(F、Cl、Br、I);ヒドロキシ;アルコキシ;アセトキシ;アミノ;場合により、ヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシおよび/またはアミノで置換された式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ のアルキル(式中、 $n=1$ から10);場合によりヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシ、および/またはアミノで置換された式 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ のシクロアルキル、ビシクロアルキルおよびポリシクロアルキル(式中 $n=1$ から10);場合によりヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシ、および/またはアミノで置換された、C=C結合を含む式 $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ のアルケニル(式中 $n=1$ から10);フェニルおよび芳香族部分を含むアリール;式=C $\text{H}_2$ およびCR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>の官能基を含むアルキレン(式中R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の各々は上記に指定されており、場合によりヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシ、および/またはアミノで置換される);以下の式

【化4】



の官能基を含むアルキリン(式中、RはC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、アルキルのヒドロキシリル、ハロゲンまたはアミノ誘導体である);または式-OOCRのアシルオキシリル(式中、RはC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、アルキルのヒドロキシリル、ハロゲンまたはアミノ誘導体である);

(b) 少なくとも1つのSi-Si結合を含む、式 $\text{Si}_n\text{H}_y$ のジシランおよびポリシラン(式中、 $n=1$ から8であり、非分岐および分岐鎖に関しては $y=2n+2$ 、および環状化合物に関しては $y=2n$ )および式 $\text{Si}_n\text{R}^1\text{R}^2\cdots\text{R}^y$ の対応する置換ジシランおよびポリシラン(式中、 $n=1$ から8であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>…R<sup>y</sup>の各々は前出のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>の各々に指定されたとおりである);

(c) 式 $\text{H}_3\text{Si}-X-\text{SiH}_3$ の架橋シリコン前駆体(式中、Xは-CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-、GeR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-、-NR-、-PR-、-O-、-S-、-SR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-、および-Se-であり、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>の各々は上記で指定されている)および式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si}-X-\text{SiR}^4\text{R}^5\text{R}^6$ の対応する置換シリコン前駆体(式中、Xは上記で指定されており、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>…R<sup>6</sup>の各々は前出のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>の各々に指定されたとおりである);

(d) 式 $\text{H}_3\text{Si}-X-\text{SiH}_2-Y-\text{SiH}_2-\cdots-Z-\text{SiH}_3$ の、または他の方法でSi-Si結合を含む、多架橋、分岐および環状シリコン前駆体(式中、Xは-CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-、GeR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-、-NR-、-PR-、-O-、-S-、-SR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-、および-Se-であり、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>の各々は上記で指定されている)および対応する置換分岐シリコン前駆体(式中、X、Y、およびZ=CまたはN)および対応する環状シリコン前駆体;

(e) 式 $\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$ のシレンおよび式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{Si}=\text{SiR}^3\text{R}^4$ の対応する置換シレン(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>の各々は上記で指定されている);

(f) 以下の式

【化5】



のシリン、および以下の式

【化6】



の対応する置換シリン(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>の各々は上記で指定されている);

( g ) クラスタシリコン化合物；

( h ) 予備混合物または並行流の形態における前記前駆体の 1 つ以上；および

( i ) 少なくとも 1 つの同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮されている前駆体を含む上記前駆体の 1 つ以上；

からなる群から選択される少なくとも 1 つのシリコン前駆体を含み、前記組成物はもっぱら( 1 ) 四フッ化ケイ素、( 2 ) シラン、( 3 ) 四フッ化ケイ素およびシランの混合物、または( 4 ) 四フッ化ケイ素、キセノンおよび水素からなるものではない組成物。

**【請求項 29】**

シリコンの少なくとも 1 つの同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮されているシリコン前駆体を含む請求項 28 に記載の組成物。

**【請求項 30】**

$^{28}\text{Si}$ 、 $^{29}\text{Si}$ および $^{30}\text{Si}$ からなる群から選択されるシリコンの 1 つ以上の同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮されているシリコン前駆体を含む請求項 28 に記載の組成物。

**【請求項 31】**

$^{29}\text{Si}$ において天然存在度を超えるように同位体濃縮されているシリコン前駆体を含む請求項 28 に記載の組成物。

**【請求項 32】**

$^{29}\text{Si}$ 以外の同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮されているシリコン前駆体を含む請求項 28 に記載の組成物。

**【請求項 33】**

シリコン前駆体材料中に存在する全同位体種に基づいて、少なくとも 10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、97%、98%、99%以上、100%までのレベルまで $^{29}\text{Si}$ において同位体濃縮されているシリコン前駆体を含む請求項 28 に記載の組成物。

**【請求項 34】**

シリコン前駆体中に存在する全同位体種に基づいて、 $^{29}\text{Si}$ レベルにおいて 30% から 70%、同位体濃縮されているシリコン前駆体を含む請求項 28 に記載の組成物。

**【請求項 35】**

シリコン前駆体および並行流ガスを含む請求項 28 に記載の組成物。

**【請求項 36】**

並行流ガスは、水素化物、ハロゲン( フッ素、臭素、塩素、ヨウ素 )、ハロゲン化合物および複合体、一酸化炭素、二酸化炭素、フッ化カルボニル、キセノン、二フッ化キセノン、酸素、窒素、アルゴン、ネオン、クリプトン、ヘリウム、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、メチルシラン、フルオロシラン、クロロシラン、セレン化水素、硫化水素、ジボラン、メタン、アンモニア、ホスフィン、アルシンからなる群から選択される請求項 35 に記載の組成物。

**【請求項 37】**

シリコン前駆体組成物がシリコン前駆体以外のガスを含み、他のガスは、その少なくとも 1 つの同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮されている請求項 28 に記載の組成物。

**【請求項 38】**

少なくとも 1 つのシリコン前駆体が、  
アルキルシラン；  
架橋シロキサン；  
式  $\text{R}_n\text{SiH}_{(4-n)}$  の化合物、式中  $0 \leq n \leq 4$  であり、 $\text{R}_n$  は、アルキル、アルコキシル、アミド、アルキレン、シリル、イミド、水素またはアセテートである；  
アルキルジシラン；  
トリシリルアミン；

メチルシラン；  
 (MeHSi)<sub>4</sub>O<sub>4</sub>；  
 Me<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>；  
 EtSiH<sub>3</sub>；  
 Me<sub>3</sub>SiH；  
 (MeO)<sub>3</sub>SiH；  
 Me<sub>3</sub>SiSiMe<sub>3</sub>；  
 n-BuSiH<sub>3</sub>；  
 (SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N；  
 (MeHSi)<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, (TMCTS)；  
 Me<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>；  
 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>；  
 Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>；  
 Me<sub>2</sub>SiF<sub>2</sub>；  
 HSiF<sub>3</sub>；  
 SiCl<sub>4</sub>；  
 SiHCl<sub>3</sub>；  
 SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>；  
 SiH<sub>3</sub>Cl；  
 (NMe)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub>；  
 Me<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)；  
 (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>SiH；  
 (Me<sub>2</sub>Si)<sub>3</sub>(NHMe)<sub>3</sub>；  
 (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>GeH；  
 [(tBu)NCH=CHN(tBu)]Si；  
 (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>N；  
 [(MeO)<sub>3</sub>Si]<sub>3</sub>N；  
 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si；  
 Si(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>；  
 Me<sub>3</sub>Si(NMe<sub>2</sub>)；  
 SiH(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>；  
 Me<sub>3</sub>SiEt；  
 Me<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>；  
 Me<sub>3</sub>SiNH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>；  
 Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>；  
 部分的にフッ素化または塩素化された材料；  
 その場で生成された材料；  
 ハロゲンおよび水素の両方を含む分子；  
 ならびに  
 それらの誘導体および混合物

からなる群から選択されるシリコン前駆体を含む請求項28に記載の組成物。

【請求項39】

(e) 以下からなる群から選択されるシリコン含有前駆体：

- (i) 式 Si(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>) または (R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)Si : (シリレン) のモノマー；
- (ii) 式 [Si(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)]<sub>2</sub> の二量体；
- (iii) 式 [Si(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)]<sub>3</sub> の三量体；および
- (iv) 式 [Si(R<sup>1</sup>)]<sub>4</sub> の四量体、

式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は、それぞれ独立して：C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>アルキル；シリル；アミノ；アミド；イミド；C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>アルコキシ；シロキシ；ハロ；モノー、ジーおよびトリ-アルキルシリル（ここで、アルキルは C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>アルキル）；モノーおよびジ

- アルキルアミノ（ここで、アルキルは C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルキル）；  
 (f) ビピリジンおよびアルキンシラン付加物；  
 (g) セレンに直接結合したシリコン（Si - Se 結合）を含むセレン化ケイ素、および  
 (h) 少なくとも 1 つのシリコン同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮さ  
 れている前駆体（e）から（g）

からなる群から選択されるシリコン前駆体を含む請求項 28 に記載の組成物。

【請求項 40】

シリコン前駆体が (d) から選択される請求項 39 に記載の組成物。

【請求項 41】

グループ A からの少なくとも 1 つのシリコン前駆体ガス、場合により、グループ B、C、  
 および D からの追加のガス（単数または複数）を含むシリコン前駆体組成物であって、  
 グループ A からのシリコン前駆体ガスが 1 つだけ存在する場合、グループ B、C および D  
 からの少なくとも 1 つの追加ガスは並行流ガスとして存在するか、あるいは前駆体ガス混合  
 物中でシリコン前駆体ガスと混合され；

ここでグループ A は以下からなる群から選択されるシリコン前駆体ガスを含み：

SiF<sub>4</sub>

SiH<sub>4</sub>

SiH<sub>x</sub>F<sub>y</sub>（式中、x および y の各々は 0 から 4 である）

SiH<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>（式中、x および y の各々は 0 から 4 である）

SiF<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>（式中、x および y の各々は 0 から 4 である）

SiH<sub>x</sub>F<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub>（式中、x、y および z の各々は 0 から 4 である）；

グループ B は以下からなる群から選択される水素または水素化物ガスを含み：

H<sub>2</sub>

PH<sub>3</sub>

AsH<sub>3</sub>

NH<sub>3</sub>

H<sub>2</sub>Se

H<sub>2</sub>S

CH<sub>4</sub>

GeH<sub>4</sub>

B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

SiH<sub>4</sub>；

グループ C は以下からなる群から選択される不活性ガスを含み：

Ne

Ar

Kr

He

Xe；および

グループ D は以下からなる群から選択される他のガス：

N<sub>2</sub>

O<sub>2</sub>

を含む前記シリコン前駆体組成物。

【請求項 42】

予備混合物または並行流の形態で、四フッ化ケイ素およびフルオロ反応抑制剤を含有す  
 る、シリコン前駆体組成物。

【請求項 43】

フルオロ反応抑制剤が水素、水素化物ガス、窒素、シランおよびアンモニアの 1 つ以上  
 を含む請求項 42 に記載の組成物。

【請求項 44】

フルオロ反応抑制剤が窒素を含む請求項 42 に記載の組成物。

**【請求項 4 5】**

フルオロ反応抑制剤がアンモニアを含む請求項 4 2 に記載の組成物。

**【請求項 4 6】**

請求項 2 8 に係るシリコン前駆体組成物を保持する第 1 のガス供給容器；およびシリコン前駆体組成物と共に使用するための並行流ガスを保持する第 2 のガス供給容器を含む、イオン注入システムのためのガス供給キット。

**【請求項 4 7】**

シリコン前駆体組成物は四フッ化ケイ素を含み、並行流ガスはフルオロ反応抑制剤ガスを含む請求項 4 6 に記載のガス供給キット。

**【請求項 4 8】**

四フッ化ケイ素が、少なくとも 1 つのシリコン同位体において同位体濃縮されている請求項 4 7 に記載のガス供給キット。

**【請求項 4 9】**

フルオロ反応抑制剤が水素、水素化物ガス、窒素、シランおよびアンモニアの 1 つ以上を含む請求項 4 7 に記載のガス供給キット。

**【請求項 5 0】**

フルオロ反応抑制剤が窒素を含む請求項 4 7 に記載のガス供給キット。

**【請求項 5 1】**

フルオロ反応抑制剤がアンモニアを含む請求項 4 7 に記載のガス供給キット。

**【請求項 5 2】**

イオン注入システムで使用するために

請求項 2 8 に係るシリコン前駆体組成物を保持する第 1 のガス供給容器；およびシリコン前駆体組成物と共に使用するための並行流ガスを保持する第 2 のガス供給容器を提供することを含むイオン注入システムの動作を強化する方法。

**【請求項 5 3】**

シリコン前駆体組成物は四フッ化ケイ素を含み、並行流ガスはフルオロ反応抑制剤ガスを含む請求項 5 2 に記載の方法。

**【請求項 5 4】**

四フッ化ケイ素が、少なくとも 1 つのシリコン同位体において同位体濃縮されている請求項 5 3 に記載の方法。

**【請求項 5 5】**

フルオロ反応抑制剤ガスが水素、水素化物ガス、窒素、シランおよびアンモニアの 1 つ以上を含む請求項 5 3 に記載の方法。

**【請求項 5 6】**

フルオロ反応抑制剤が窒素を含む請求項 5 3 に記載の方法。

**【請求項 5 7】**

フルオロ反応抑制剤がアンモニアを含む請求項 5 3 に記載の方法。

**【請求項 5 8】**

請求項 2 8 に係るシリコン前駆体組成物を収容するガス貯蔵および分配容器を含むシリコン前駆体組成物の供給パッケージ。

**【請求項 5 9】**

ガス貯蔵および分配容器は、シリコン前駆体組成物のための貯蔵媒体を収容する請求項 5 8 に記載のシリコン前駆体組成物の供給パッケージ。

**【請求項 6 0】**

貯蔵媒体は物理的吸着媒体を含む請求項 5 9 に記載のシリコン前駆体組成物の供給パッケージ。

**【請求項 6 1】**

貯蔵媒体はイオン性液体貯蔵媒体を含む請求項 5 9 に記載のシリコン前駆体組成物の供給パッケージ。

**【請求項 6 2】**

ガス貯蔵および分配容器は、容器の内部容積内に圧力調整アセンブリを含む圧力調整容器を含む請求項 5 8 に記載のシリコン前駆体組成物の供給パッケージ。

**【請求項 6 3】**

四フッ化ケイ素および水素を含む、シリコンおよび／またはシリコンイオンをイオン注入するためのガス混合物であって、ガス混合物中の水素の量が、四フッ化ケイ素および水素の全体積に基づき、0 . 0 1 体積%から3 0 体積%であるガス混合物。

**【請求項 6 4】**

ガス混合物中の水素の量が、四フッ化ケイ素および水素の全体積に基づき、2 体積%から2 0 体積%である請求項 6 3 に記載のガス混合物。

**【請求項 6 5】**

四フッ化ケイ素がシリコンの少なくとも1 つの同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮されている請求項 6 3 に記載のガス混合物。

**【請求項 6 7】**

四フッ化ケイ素および水素を含むガス混合物中の四フッ化ケイ素をイオン化すること、および該イオン化からのシリコンおよび／またはシリコンイオンを基板に注入することを含み、ガス混合物中の水素の量が、四フッ化ケイ素および水素の全体積に基づき、0 . 0 1 体積%から3 0 体積%である、基板にシリコンおよび／またはシリコンイオンを注入する方法。

**【請求項 6 8】**

ガス混合物中の水素の量が、四フッ化ケイ素および水素の全体積に基づき、2 体積%から2 0 体積%である請求項 6 7 に記載の方法。

**【請求項 6 9】**

四フッ化ケイ素がシリコンの少なくとも1 つの同位体において天然存在度を超えるように同位体濃縮されている請求項 6 7 に記載の方法。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. <b>PCT/US2014/051162</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <b>H01L 21/265(2006,01)i</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L 21/265; C23C 14/00; H01L 21/426; C09K 3/00; C23C 16/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: implant, silicon, ion, substrate, precursor, tetrafluoride and suppressor		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005-0260354 A1 (VIKRAM SINGH et al.) 24 November 2005 See paragraphs [0017]–[0041], claims 1–52 and figure 1.	28,38–40
Y		1–23,29–37,46–62
X	US 2012-0142174 A1 (ROBERT KAIM et al.) 07 June 2012 See paragraphs [0039]–[0158], claims 1–20 and figures 1–2.	24–27,41–45
Y		1–23,29–37,46–62
A	US 2011-0092058 A1 (JOSE IGNACIO DEL AGUA BORNIQUEL et al.) 21 April 2011 See abstract, paragraphs [0019]–[0045] and figures 2–4.	1–62
A	US 2007-0243700 A1 (SHU QIN et al.) 18 October 2007 See abstract, paragraphs [0025]–[0038] and figures 1–3.	1–62
A	WO 2012-129454 A2 (ADVANCED TECHNOLOGY MATERIALS, INC. et al.) 27 September 2012 See abstract, paragraphs [0014]–[0044] and claims 1–37.	1–62
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 27 November 2014 (27.11.2014)	Date of mailing of the international search report <b>27 November 2014 (27.11.2014)</b>	
Name and mailing address of the ISA/KR International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140	Authorized officer <b>CHOI, Sang Won</b> Telephone No. +82-42-481-8291	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No. <b>PCT/US2014/051162</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005-0260354 A1	24/11/2005	CN 1977351 A CN 1977351 C0 JP 2007-538413 A KR 10-2007-0026608 A WO 2005-114692 A2 WO 2005-114692 A3 WO 2005-114692 A9	06/06/2007 06/06/2007 27/12/2007 08/03/2007 01/12/2005 02/03/2006 19/01/2006
US 2012-0142174 A1	07/06/2012	CN 102782811 A EP 2539923 A2 EP 2539923 A4 JP 2013-521596 A KR 10-2012-0127512 A SG 183248 A1 TW 201201254 A TW 201334039 A TW I386983 B US 2012-0313047 A1 US 2013-0206788 A1 US 8237134 B2 US 8399865 B2 US 8785889 B2 WO 2011-106750 A2 WO 2011-106750 A3	14/11/2012 02/01/2013 06/11/2013 10/06/2013 21/11/2012 27/09/2012 01/01/2012 16/08/2013 21/02/2013 13/12/2012 15/08/2013 07/08/2012 19/03/2013 22/07/2014 01/09/2011 05/04/2012
US 2011-0092058 A1	21/04/2011	CN 102308371 A EP 2394293 A2 EP 2394293 A4 JP 2012-517698 A KR 10-2011-0122700 A TW 201034059 A US 2010-0200954 A1 US 7858503 B2 US 8198180 B2 WO 2010-090693 A2 WO 2010-090693 A3	04/01/2012 14/12/2011 12/12/2012 02/08/2012 10/11/2011 16/09/2010 12/08/2010 28/12/2010 12/06/2012 12/08/2010 14/10/2010
US 2007-0243700 A1	18/10/2007	US 7737010 B2	15/06/2010
WO 2012-129454 A2	27/09/2012	KR 10-2014-0023938 A TW 201241880 A US 2014-0011346 A1 WO 2012-129454 A3	27/02/2014 16/10/2012 09/01/2014 27/12/2012

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,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,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,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,H,R,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,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,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(72)発明者 チエン , ティエンニウ

アメリカ合衆国、マサチューセッツ・01886、ウェストフォード、ラッセルズ・ウェイ・35

(72)発明者 メイヤー , ジェームズ・ジェイ

アメリカ合衆国、テキサス・78623、フィッシャー、スタリオン・スプリングス・ドライブ・2111

(72)発明者 レイ , リチャード・エス

アメリカ合衆国、コネチカット・06776、ニュー・ミルフォード、コンコード・ウェイ・21

(72)発明者 ピル , オレグ

アメリカ合衆国、コネチカット・06488、サウスベリー、パスコー・ドライブ・81

(72)発明者 イエディブ , シャラド・エヌ

アメリカ合衆国、コネチカット・06811、ダンベリー、リビア・ロード・1401

(72)発明者 カイム , ロバート

アメリカ合衆国、マサチューセッツ・02446、ブルックリン、ワシントン・ストリート・76  
2