

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 21.02.22.

30 Priorité : 23.12.21 US 63/293,348.

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 30.06.23 Bulletin 23/26.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-
CEDES GEORGES CLAUDE SOCIETE ANONYME —
FR.

72 Inventeur(s) : LI Feng, GIRARD Jean-Marc et
ZHANG Peng.

73 Titulaire(s) : L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-
CEDES GEORGES CLAUDE SOCIETE ANONYME.

74 Mandataire(s) : L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-
CEDES GEORGES CLAUDE.

54 NOUVEAUX DÉRIVÉS DE SILYLE ET POLYSIYLE INORGANIQUE D'ÉLÉMENTS DU GROUPE V ET
PROCÉDÉS DE SYNTHÈSE DE CEUX-CI ET PROCÉDÉS D'UTILISATION DE CEUX-CI POUR UN DÉPÔT.

57 Des précurseurs contenant un élément du groupe V et
des procédés de synthèse de ceux-ci et d'utilisation de
ceux-ci sur des dépôts de films sont divulgués. Les précur-
seurs sont

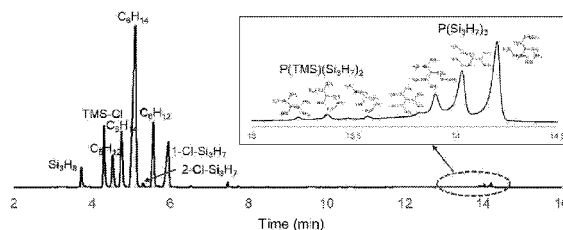
a = 1 à 6; b = 1 à 6; c = 1 à 6; a ξ b b ξ c;

m = 1 à 3;

n = 1 à 2, p = 1 à 2, n + p = 2 à 3;

A = As, P, Sb, Bi; et

R étant choisi parmi un groupe alkyle, alcényle, alcynyle
linéaire, ramifié ou cyclique, en C1 à C10. Les procédés de
synthèse comprennent une ou plusieurs réactions en une
étape, en deux étapes ou en trois étapes entre un ou plu-
sieurs halogéno(poly)silanes et un dérivé de type tris(trialk-
ylsilyl) de A ou une réaction de mélange en un pot entre un
mélange de deux ou trois halogéno(poly)silanes et le dérivé
de type tris(trialkylsilyl) de A. Les procédés de dépôt com-
prennent CVD, PECVD, ALD, PEALD, CVD fluide, HW-
CVD, épitaxie, ou similaire.



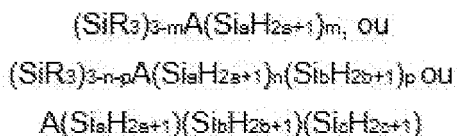
Description

Titre de l'invention : NOUVEAUX DÉRIVÉS DE SILYLE ET POLYSILYLE INORGANIQUES D'ÉLÉMENTS DU GROUPE V ET PROCÉDÉS DE SYNTHÈSE DE CEUX-CI ET PROCÉDÉS D'UTILISATION DE CEUX-CI POUR UN DÉPÔT

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne des précurseurs contenant un élément du groupe V et des procédés de synthèse de ceux-ci et des procédés d'utilisation de ceux-ci dans des dépôts de films semi-conducteurs, en particulier des précurseurs contenant un élément du groupe V possédant la formule générale :

[0002] [Chem.1]



[0003] $a = 1 \text{ à } 6$; $b = 1 \text{ à } 6$; $c = 1 \text{ à } 6$; $a \neq b \neq c$;

[0004] $m = 1 \text{ à } 3$;

[0005] $n = 1 \text{ à } 2$, $p = 1 \text{ à } 2$, $n + p = 2 \text{ à } 3$;

[0006] $\text{A} = \text{As}, \text{P}, \text{Sb}, \text{Bi}$; et

[0007] R étant choisi parmi un groupe alkyle, alcényle, alcynyle linéaire, ramifié ou cyclique, en C_1 à C_{10} ; des procédés de synthèse comportant une ou plusieurs réactions en une étape, en deux étapes, ou en trois étapes entre un ou plusieurs halogéno(poly)silanes et un dérivé de tris(trialkylsilyle) de A ou une réaction de mélange en un pot entre un mélange de deux ou trois halogéno(poly)silanes et le dérivé de type tris(trialkylsilyle) de A ; et des procédés de dépôt de Si et de films contenant un élément du groupe V y compris CVD, PECVD, ALD, PEALD, CVD fluide, HW-CVD, épitaxie ou similaire.

Contexte

[0008] Des films minces comprenant des éléments du groupe V sont utilisés dans diverses applications, y compris un canal semi-conducteur et des couches de contact de Si ou SiGe dopés par P dans des transistors à l'état solide, des mémoires à changement de phase non volatiles (PCM), des cellules solaires, des composés III-V et des matériaux de stockage optique, etc. Des semi-conducteurs à composer III-V peuvent être utilisés dans de nombreux domaines d'application différents, y compris des transistors, des appareils optoélectroniques et d'autres domaines d'application, par exemple, dans des transistors bipolaires, des transistors à effet de champ, des lasers, des détecteurs IR, des

LED, des semi-conducteurs à large bande interdite, des structures à puits quantique ou à points quantiques, des cellules solaires et dans des circuits intégrés micro-ondes monolithiques.

- [0009] De nombreux semi-conducteurs III–V présentent des caractéristiques qui les rendent attractifs pour une utilisation dans des dispositifs électroniques à l'état solide (par ex., stabilité thermique élevée, mobilité électronique élevée, et faible bande interdite). Cependant, les semi-conducteurs III–V sont plus difficiles à synthétiser que les semi-conducteurs du groupe IV largement utilisés, et le manque de voies appropriées pour les composés III–V a empêché leur acceptation comme alternatives aux composés du groupe IV.
- [0010] Certains composés contenant un élément du groupe V (ou composés V) ont été préparés en utilisant des ligands silyle et polysilyle, à savoir $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$, $\text{P}(\text{Si}_2\text{H}_5)_3$, et $\text{As}(\text{SiH}_3)_3$, etc. L'usage de tels composés pour un processus de dépôt de film mince a été divulgué pour $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$ pour des applications épitaxiales (réf) comme dopant de phosphore par la formation de « briques de construction » III–V–(IV)₃ interliées, conduisant à des structures hautement stables et cristallines dotées d'une symétrie moyenne de type diamant.
- [0011] L'art antérieur lié comprend ce qui suit.
- [0012] Tice et coll. (Dalton Trans., 2010, 39(19), 4551 – 4558) divulguent $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$ qui est synthétisé par $\text{P}(\text{SnMe}_3)_3 + 3 \text{SiH}_3\text{Br} \rightarrow (\text{SiH}_3)_3\text{P} + 3 \text{Me}_3\text{SnBr}$.
- [0013] Amberger et coll. (Angew. Chem. Int. Ed., 1962, 1, 52) divulguent $(\text{SiH}_3)_3\text{P}$ qui est synthétisé par $3 \text{KPH}_2 + 3 \text{SiH}_3\text{Br} \rightarrow \text{P}(\text{SiH}_3)_3 + 2 \text{PH}_3 + 3 \text{KBr}$ en un rendement de ~55 %.
- [0014] Amberger et coll. (Angew. Chem., 1962, 74, 293) divulguent que dans des conditions douces, $(\text{SiH}_3)_3\text{As}$ est synthétisé et isolé à partir de réactions entre $3 \text{KAsH}_2 + 3 \text{SiH}_3\text{Br} \rightarrow \text{As}(\text{SiH}_3)_3 + 2 \text{AsH}_3 + 3 \text{KBr}$ en un rendement de ~50 %.
- [0015] Amberger et coll. (Zeitschrift fuer Naturforschung 1963, 18b 157) divulguent également la préparation et les propriétés d'une trisilylstibine, par mise en réaction de $\text{Li}_3\text{Sb} + \text{SiH}_3\text{Br}$ dans de l'éther à basse température, suivie par l'isolement des composés légers pour donner $\text{Sb}(\text{SiH}_3)_3$ en un rendement de 77 %.
- [0016] Drake et coll. (J. Chem. Soc., 1969, 662 – 665) divulguent la synthèse de $\text{P}(\text{Si}_2)_3$ en mettant en réaction une quantité appropriée de diborane avec $\text{Si}_2\text{-PH}_2$: $3 \text{SiH}_3\text{SiH}_2\text{PH}_2 \rightarrow (\text{facilitée par } \text{B}_2\text{H}_6) \text{P}(\text{Si}_2\text{H}_5)_3 + 2 \text{PH}_3$.
- [0017] Drake et coll. (Inorg. Chem., 1967, 6(11). 1984 – 1986 ; Chem. Ind., 1962, 1470) divulguent la synthèse et la purification d'une monosilylphosphoine, telle que $\text{SiH}_3\text{SiH}_2\text{-PH}_2$, par décomposition induite d'un mélange de monosilane et de phosphine dans un ozoniseur à décharge électrique silencieuse, suivie par une distillation piège à piège.
- [0018] Drake et coll. (J. Chem. Soc. A., 1968, 2709) divulguent la formation de $(\text{GeH}_3)_3\text{P}$ à

partir de la disproportionation GeH_3PH_2 .

- [0019] Drake et coll. (J. Chem. Soc. A, 1971, 13, 2246) divulguent que la réaction entre $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$ et LiAlH_4 donnerait comme l'un des produits, par ex., $\text{LiAlH}[\text{P}(\text{SiH}_3)_2]_3 + \text{Si}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_5\text{-P}(\text{SiH}_3)_2$.
- [0020] Drake et coll. (Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1968, Vol. 4, p. 361-363) divulguent que le monobromogermane réagit avec la trisilylphosphine pour donner un « échange » entraînant la formation de trigermylphosphine. Le monobromosilane réagit avec $\text{KM}(\text{H}_2)$ ($\text{M} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) pour donner les dérivés de trisilyle plutôt que de monosilyle et le moniodosilane réagit avec la disilylamine pour donner une espèce trisilyle.
- [0021] Cradock et coll. (J. Chem. Soc. A., 1967, 1229) divulguent la réaction d'échange pour former $(\text{GeH}_3)_3\text{P}$ à partir de $\text{GeH}_3\text{Br}(\text{SiH}_3)_3\text{P}$.
- [0022] Wingelet et coll. (Phosphorus and Sulfur and the related Elements, 1988, 39, 123-9) divulguent la formation de $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$, $\text{P}(\text{Si}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{P}(\text{GeH}_3)_3$ par des réactions de redistribution de monosilyl- ou monogermyl-phosphines, y compris SiH_3PH_2 , $\text{Si}_2\text{H}_5\text{PH}_2$, $\text{SiH}_3\text{PH}_2/\text{Si}_2\text{H}_5\text{PH}_2$, et GeH_3PH_2 , favorisées par BX_3 , B_2H_6 , et B_5H_9 .
- [0023] Beagley et coll., (Chem. Commun., 1967, 12, 601-602) divulguent les structures pyramidales en phase gazeuse de $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$ et $\text{As}(\text{SiH}_3)_3$.
- [0024] Yang et coll. (Chem. Mater. 2014, 26, 14, 4092–4101) divulguent que par des réactions à basse température entre $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$ et des faisceaux atomiques d'Al, un intermédiaire de type $\text{Al-P}(\text{SiH}_3)_3$ est formé et contient un noyau de type Al-PSi_3 , qui a récemment été confirmé comme pouvant être déposé et correspondre sur un réseau de $\text{Si}(100)$, et ont donc présenté une voie pratique pour faire croître un matériau de III-V sur des semi-conducteurs du groupe IV.
- [0025] Watkins et coll. (J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 40, 16212–16218) divulguent la préparation, la caractérisation, et la simulation théorique d'un cœur de Al-PSi_3 contraint de manière tétragonale ayant crû sur du $\text{Si}(100)$.
- [0026] Chizmeshya et coll. (ECS Transactions, 2012, 50(9), 623-634) divulguent une application similaire pour utiliser des techniques d'épitaxie à faisceau moléculaire (MBE) à $< 600^\circ\text{C}$ pour former des intermédiaires avec un cœur de Al-PSi_3 qui sont ensuite incorporés dans des matériaux du groupe IV en forme de diamant. D'une manière similaire, Al-AsSi_3 peut être déposé en utilisant un précurseur de type $\text{As}(\text{SiH}_3)_3$, ainsi qu'un hybride de P/As, As/N, P/N en formant les intermédiaires correspondants en utilisant un mélange de $\text{As}(\text{SiH}_3)_3$, $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$, et $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ pour réagir avec Al. Le travail peut être étendu au dépôt de $\text{Al-PSi}_{3x}\text{Ge}_{3(1-x)}$ en introduisant des mélanges de précurseurs de $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$ et $\text{P}(\text{GeH}_3)_3$.
- [0027] Sims et coll. (Chem. Mater. 2015, 27, 8, 3030–3039) divulguent un hybride de matériaux du groupe III, tel que $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{PSi}_3$ ($x = 0,04 - 0,06$) formé par un processus de CVD à faible P en utilisant les précurseurs $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$ et $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, et crû sur des solides

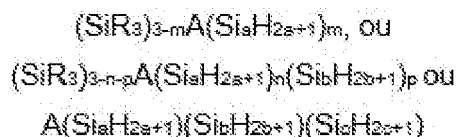
à base de Si.

- [0028] Kouvetakis et coll. (Chem. Mater. 2012, 24, 16, 3219–3230) divulguent l'utilisation de $M(\text{SiH}_3)_3$ ($M = \text{P}, \text{As}$) et Al pour synthétiser des alliages (III–V)–(IV) sur des substrats de Si en utilisant une source de gaz de MBE. L'ajout de $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ dans le mélange réactionnel dans des conditions appropriées ont conduit à de nouveaux matériaux hybrides $\text{Al}(\text{As}_{1-x}\text{N}_x)\text{Si}_3$ et $\text{Al}(\text{P}_{1-x}\text{N}_x)_y\text{Si}_{5-2y}$.
- [0029] Les documents WO 2019066825/US 20200168462 de Romero et coll. divulguent la décomposition de matériaux du groupe V (y compris N, P, As, Sb, et Bi) et/ou du groupe VI (y compris S, Se, et Te) utilisant les hydrures correspondants, et/ou des espèces silylées, y compris la phosphine, l'arsine, la stibine, et le bismuth silylés, etc.
- [0030] Le document US7029995 de Todd et coll. divulgue des procédés pour la formation de films épitaxiaux, du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine étant fournis sous la forme de précurseurs tels que la phosphine, la trisilylphosphine, l'arsine, la trisi-lylarsine, la stibine, et la silylstibine.
- [0031] Le document US9099423 de Weeks et coll. divulgue des films semi-conducteurs dopés et un traitement, le dopant comprenant du phosphore.
- [0032] Le document US6716751 de Todd et coll. divulgue des alliages de silicium et des films de silicium dopé formés par CVD et des processus d'implantation d'ions utilisant des précurseurs contenant du Si y compris $(\text{H}_3\text{Si})_{3-x}\text{MR}_x$, $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$, et $(\text{H}_3\text{Si})_4\text{N}_2$, R étant H ou D, $x = 0, 1$ ou 2, et M étant choisi dans le groupe constitué par B, P, As, et Sb.
- [0033] Le document US4910153 de Dickson divulgue des précurseurs de dépôt possédant la formule $(\text{MX}_3)_n \text{M}'\text{X}_{4-n}$ dans laquelle M et M' sont des atomes différents du groupe 4A, au moins l'un parmi M et M' est silicium, X est l'hydrogène, un halogène ou des mélanges correspondants, et $n = 1$ à 4, inclus. Des dopants possédant la formule $(\text{SiX}_3)_m \text{LX}_{3-m}$ dans laquelle L est un atome du groupe 5A choisi dans le groupe de P, As, Sb et Bi, X est l'hydrogène, un halogène ou des mélanges correspondants et m est un entier entre 1 et 3, inclus.
- [0034] Des applications de composés possédant une formule $\text{A}(\text{SiH}_3)_{3-x}(\text{H ou D})_x$ sont par exemple décrites dans le document WO2002065508, spécifiquement lorsqu'ils sont utilisés en combinaison avec une source de Si qui est un polysilane comme un disilane ou un trisilane. Cette sélection de chimie permet de déposer des films à une température plus basse que la chimie classique de SiH_4 / PH_3 / AsH_3 utilisée pour un tel processus, et permet ainsi de déposer un film possédant une concentration en dopant plus élevée que la valeur de solubilité du dopant dans le silicium.

Résumé

- [0035] Un procédé pour la synthèse d'un composé contenant un élément du groupe V est divulgué, le procédé comprenant :

- [0036] la mise en contact de $A(\text{SiR}_3)_3$ avec un, deux ou trois types d'halogéno(poly)silanes soit en série, soit dans un mélange, l'halogéno(poly)silane étant choisi dans le groupe constitué par $\text{X-Si}_a\text{H}_{2a+1}$, $\text{X-Si}_b\text{H}_{2b+1}$ et $\text{X-Si}_c\text{H}_{2c+1}$; et
- [0037] la déshalogénosilylation de $A(\text{SiR}_3)_3$ pour former le composé contenant un élément du groupe V
- [0038] [Chem.2]



- [0039] par le biais de la ou des réactions générales par étapes :

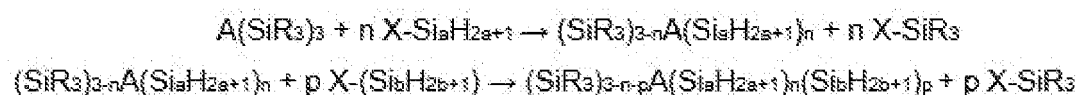
- [0040] a). réaction en une étape :

- [0041] [Chem.3]



- [0042] b). réactions en deux étapes :

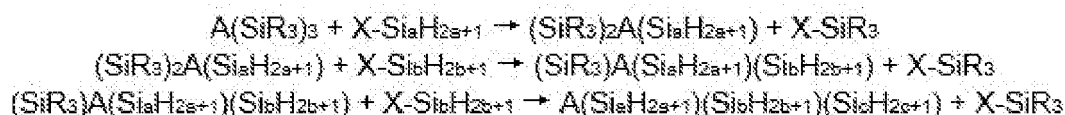
- [0043] [Chem.4]



- [0044] ou

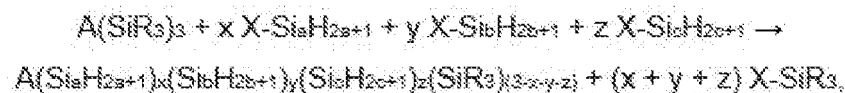
- [0045] c). réactions en trois étapes :

- [0046] [Chem.5]



- [0047] en variante, par le biais d'une réaction en un pot avec un mélange de deux ou trois halogéno(poly)silanes :

- [0048] [Chem.6]



- [0049] $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{ ou } \text{I}$;

- [0050] $a = 1 \text{ à } 6$; $b = 1 \text{ à } 6$; $c = 1 \text{ à } 6$; $a \neq b \neq c$;

- [0051] $m = 1 \text{ à } 3$;

- [0052] $n = 1 \text{ à } 2$, $p = 1 \text{ à } 2$, $n + p = 2 \text{ à } 3$;

- [0053] $x = 0 \text{ à } 3$, $y = 0 \text{ à } 3$, $z = 0 \text{ à } 3$, $x + y + z = 1 \text{ à } 3$;

- [0054] $\text{A} =$ un élément du groupe V choisi parmi As, P, Sb, Bi ; et

- [0055] R étant choisi parmi un groupe alkyle, alcényle, alcynyle linéaire, ramifié ou

cyclique, en C₁ à C₁₀. Les procédés décrits peuvent comprendre un ou plusieurs des aspects suivants :

- [0056] • un solvant qui est ajouté ;
- le solvant étant choisi parmi un alcane et un solvant aromatique, un halogénoalkylsilane ou un mélange correspondant ;
- un rapport du solvant sur A(SiR₃)₃ qui est de 0 à 99 % en poids ;
- l'alcane ou le solvant aromatique étant choisi parmi le pentane, des hexanes, des heptanes, le benzène, le toluène, un xylène, le chlorotriméthylsilane, et un mélange correspondant ;
- un rapport d'halogéno(poly)silane(s) sur A(SiR₃)₃ dans la plage de 1 : 99 à 99 : 1 ;
- un rapport d'halogéno(poly)silane(s) sur A(SiR₃)₃ dans la plage de 1 : 20 à 20 : 1 ;
- un rapport d'halogéno(poly)silane(s) sur A(SiR₃)₃ dans la plage de 1 : 5 à 5 : 1 ;
- X étant Cl ;
- l'halogéno(poly)silane étant un chloro(poly)silane ;
- le chloro(poly)silane étant Cl-Si_aH_{2a+1}, Cl-Si_bH_{2b+1} et/ou Cl-Si_aH_{2a+1}, a = 1 à 6 ; b = 1 à 6 ; c = 1 à 6 ; a ≠ b ≠ c ;
- le chloro(poly)silane étant Cl-SiH₃, Cl-Si₂H₅, ou Cl-Si₃H₇ ;
- R étant un groupe méthyle (Me) ;
- comprenant en outre

[0057] la séparation du solvant et des produits de réaction pour isoler le composé contenant un élément du groupe V ; et

[0058] la purification du composé contenant un élément du groupe V ;

[0059] • une pureté du composé contenant un élément du groupe V étant > 90 % ;

[0060] • une pureté du composé contenant un élément du groupe V étant > 95 % ;

• une pureté du composé contenant un élément du groupe V étant > 98 % ;

• le procédé étant un processus en lot ;

• les réactions étant maintenues à une température dans la plage de -20 °C à 150 °C ;

• la réaction étant maintenue à une température dans la plage de la température ambiante à 100 °C ;

• le composé contenant un élément du groupe V contenant un groupe trisilyle ;

• le groupe trisilyle étant -SiH(SiH₃)₂ (i-trisilyle) ;

• le groupe trisilyle étant -SiH₂-SiH₂-SiH₃ (n-trisilyle) ;

• le composé contenant un élément du groupe V étant choisi parmi P(SiH₃)₃, P(SiR₃)(SiH₃)₂, P(SiR₃)₂(SiH₃), P(SiR₃)(Si₂H₅)₂, P(SiR₃)₂(Si₂H₅), P(Si₂H₅)₃,

$P(SiR_3)(Si_3H_7)_2$, $P(SiR_3)_2(Si_3H_7)$, $P(Si_3H_7)_3$, $As(SiH_3)_3$, $As(SiR_3)(SiH_3)_2$,
 $As(SiR_3)_2(SiH_3)$, $As(SiR_3)(Si_2H_5)_2$, $As(SiR_3)_2(Si_2H_5)$, $As(Si_2H_5)_3$, $As(SiR_3)(Si_3H_7)_2$,
 $As(SiR_3)_2(Si_3H_7)$, $As(Si_3H_7)_3$, $Sb(SiH_3)_3$, $Sb(SiR_3)(SiH_3)_2$, $Sb(SiR_3)_2(SiH_3)$,
 $Sb(SiR_3)(Si_2H_5)_2$, $Sb(SiR_3)_2(Si_2H_5)$, $Sb(Si_2H_5)_3$, $Sb(SiR_3)(Si_3H_7)_2$, $Sb(SiR_3)_2$
 (Si_3H_7) , $Sb(Si_3H_7)_3$, $P(SiR_3)(SiH_3)(Si_2H_5)$, $P(SiR_3)(SiH_3)(Si_3H_7)$, $P(SiH_3)_2(Si_2H_5)$,
 $P(SiH_3)_2(Si_3H_7)$, $P(SiH_3)(Si_2H_5)_2$, $P(SiH_3)(Si_2H_5)(Si_3H_7)$, $P(SiH_3)(Si_3H_7)_2$,
 $P(Si_2H_5)_2(Si_3H_7)$, $P(Si_2H_5)(Si_3H_7)_2$, $As(SiR_3)(SiH_3)(Si_2H_5)$, $As(SiR_3)(SiH_3)(Si_3H_7)$,
 $As(SiH_3)_2(Si_2H_5)$, $As(SiH_3)_2(Si_3H_7)$, $As(SiH_3)(Si_2H_5)_2$, $As(SiH_3)(Si_2H_5)(Si_3H_7)$,
 $As(SiH_3)(Si_3H_7)_2$, $As(Si_2H_5)_2(Si_3H_7)$, $As(Si_2H_5)(Si_3H_7)_2$, $Sb(SiR_3)(SiH_3)(Si_2H_5)$,
 $Sb(SiR_3)(SiH_3)(Si_3H_7)$, $Sb(SiH_3)_2(Si_2H_5)$, $Sb(SiH_3)_2(Si_3H_7)$, $Sb(SiH_3)(Si_2H_5)_2$,
 $Sb(SiH_3)(Si_2H_5)(Si_3H_7)$, $Sb(SiH_3)(Si_3H_7)_2$, $Sb(Si_2H_5)_2(Si_3H_7)$, et $Sb(Si_2H_5)(Si_3H_7)_2$;

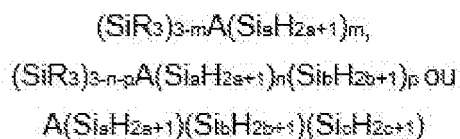
- R étant choisi parmi Me, Et, nPr, iPr, tBu, nBu, iBu et sBu ;
- lorsque R = Me, le composé contenant un élément du groupe V est choisi parmi $P(SiH_3)_3$, $P(TMS)(SiH_3)_2$, $P(TMS)_2(SiH_3)$, $P(TMS)(Si_2H_5)_2$, $P(TMS)_2(Si_2H_5)$, $P(Si_2H_5)_3$, $P(TMS)(Si_3H_7)_2$, $P(TMS)_2(Si_3H_7)$, $P(Si_3H_7)_3$, $As(SiH_3)_3$, $As(TMS)(SiH_3)_2$, $As(TMS)_2(SiH_3)$, $As(TMS)(Si_2H_5)_2$, $As(TMS)_2(Si_2H_5)$, $As(Si_2H_5)_3$, $As(TMS)(Si_3H_7)_2$, $As(TMS)_2(Si_3H_7)$, $As(Si_3H_7)_3$, $Sb(SiH_3)_3$, $Sb(TMS)(SiH_3)_2$, $Sb(TMS)_2(SiH_3)$, $Sb(TMS)(Si_2H_5)_2$, $Sb(TMS)_2(Si_2H_5)$, $Sb(Si_2H_5)_3$, $Sb(TMS)(Si_3H_7)_2$, $Sb(TMS)_2(Si_3H_7)$, $Sb(Si_3H_7)_3$, $P(TMS)(SiH_3)(Si_2H_5)$, $P(TMS)(SiH_3)(Si_3H_7)$, $P(SiH_3)_2(Si_2H_5)$, $P(SiH_3)_2(Si_3H_7)$, $P(SiH_3)(Si_2H_5)_2$, $P(SiH_3)(Si_2H_5)(Si_3H_7)$, $P(SiH_3)(Si_3H_7)_2$, $P(Si_2H_5)_2(Si_3H_7)$, $P(Si_2H_5)(Si_3H_7)_2$, $As(TMS)(SiH_3)(Si_2H_5)$, $As(TMS)(SiH_3)(Si_3H_7)$, $As(SiH_3)_2(Si_2H_5)$, $As(SiH_3)_2(Si_3H_7)$, $As(SiH_3)(Si_2H_5)_2$, $As(SiH_3)(Si_2H_5)(Si_3H_7)$, $As(SiH_3)(Si_3H_7)_2$, $As(Si_2H_5)_2(Si_3H_7)$, $As(Si_2H_5)(Si_3H_7)_2$, $Sb(TMS)(SiH_3)(Si_2H_5)$, $Sb(TMS)(SiH_3)(Si_3H_7)$, $Sb(SiH_3)_2(Si_2H_5)$, $Sb(SiH_3)_2(Si_3H_7)$, $Sb(SiH_3)(Si_2H_5)_2$, $Sb(SiH_3)(Si_2H_5)(Si_3H_7)$, $Sb(SiH_3)(Si_3H_7)_2$, $Sb(Si_2H_5)_2(Si_3H_7)$, et $Sb(Si_2H_5)(Si_3H_7)_2$;
- le composé contenant un élément du groupe V étant choisi dans le groupe constitué par $P(SiH_3)_3$, $P(TMS)(SiH_3)_2$, $P(TMS)_2(SiH_3)$, $P(TMS)(Si_2H_5)_2$, $P(TMS)_2(Si_2H_5)$, $P(Si_2H_5)_3$, $P(TMS)(Si_3H_7)_2$, $P(TMS)_2(Si_3H_7)$, $P(Si_3H_7)_3$, $P(TMS)(SiH_3)(Si_2H_5)$, $P(TMS)(SiH_3)(Si_3H_7)$, $P(SiH_3)_2(Si_2H_5)$, $P(SiH_3)_2(Si_3H_7)$, $P(SiH_3)(Si_2H_5)_2$, $P(SiH_3)(Si_2H_5)(Si_3H_7)$, $P(SiH_3)(Si_3H_7)_2$, $P(Si_2H_5)_2(Si_3H_7)$ et $P(Si_2H_5)(Si_3H_7)_2$;
- le composé contenant un élément du groupe V étant choisi dans le groupe constitué par, lorsque n = 2 à 3, $A(Si_2H_5)(SiR_3)_2$, $A(Si_3H_7)(SiR_3)_2$, $A(Si_2H_5)_2(SiR_3)$, $A(Si_3H_7)_2(SiR_3)$, $A(Si_2H_5)_3$, et $A(Si_3H_7)_3$, A étant un élément du groupe V choisi parmi P, As, Sb et Bi ; R étant choisi parmi un groupe alkyle, alcényle, alcynyle linéaire, ramifié ou cyclique, en C_1 à C_{10} ; à la condition

que si $A = P$, alors $P(SiH_3)_2(Si_2H_5)$, $P(SiH_3)(Si_2H_5)_2$, $P(Si_2H_5)_3$, et $P(SiH_3)_2$ (TMS) sont exclus ; et

- le composé contenant un élément du groupe V étant, lorsque $m = 3$, $A(Si_aH_{2a+1})_3$, $a = 1$ à 6 ; A étant un élément du groupe V choisi parmi P, As, Sb et Bi ; R étant choisi parmi un groupe alkyle, alcényle, alcynyle linéaire, ramifié ou cyclique, en C_1 à C_{10} ; à la condition que si $A = As$, alors $a > 1$; si $A = P$, alors $P(Si_2H_5)_3$ est exclu ; et si $A = Sb$, alors $Sb(SiH_3)_3$ est exclu.

[0061] Un composé contenant un élément du groupe V est également divulgué, le composé contenant un élément du groupe V possédant la formule :

[0062] [Chem.7]



[0063] $a = 1$ à 6 ; $b = 1$ à 6 ; $c = 1$ à 6 ; $a \neq b \neq c$;

[0064] $m = 1$ à 3 ;

[0065] $n = 1$ à 2 , $p = 1$ à 2 , $n + p = 2$ à 3 ;

[0066] $A =$ un élément du groupe V choisi parmi As, P, Sb, Bi ; et

[0067] R étant choisi parmi un groupe alkyle, alcényle, alcynyle linéaire, ramifié ou cyclique, en C_1 à C_{10} ;

[0068] à la condition que si $A = As$, alors $As(SiH_3)_3$ est exclu ; si $A = P$, alors $P(SiH_3)_3$, $P(SiH_3)_2(Si_2H_5)$, $P(SiH_3)(Si_2H_5)_2$, $P(Si_2H_5)_3$, et $P(SiH_3)_2$ (TMS) sont exclus ; et si $A = Sb$, alors $Sb(SiH_3)_3$ est exclu. Les composés divulgués peuvent comprendre un ou plusieurs des aspects suivants :

- [0069] • une pureté du composé contenant un élément du groupe V étant $> 93 \%$;
- une pureté du composé contenant un élément du groupe V étant $> 95 \%$; et
- une pureté du composé contenant un élément du groupe V étant $> 98 \%$.

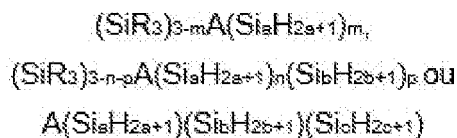
[0070] Un procédé pour la formation d'un film contenant Si et un élément du groupe V sur un substrat est également divulgué, le procédé comprenant :

[0071] l'exposition du substrat à une vapeur d'une composition filmogène qui contient un précurseur contenant Si et un élément du groupe V ; et

[0072] le dépôt d'au moins une partie du précurseur contenant Si et un élément du groupe V sur le substrat pour former le film contenant Si et un élément du groupe V sur le substrat par un procédé de dépôt en phase vapeur,

[0073] le précurseur contenant Si et un élément du groupe V possédant la formule générale

[0074] [Chem.8]



[0075] A étant un élément du groupe V choisi parmi P, As, Sb et Bi ;

[0076] $a = 1 \text{ à } 6$; $b = 1 \text{ à } 6$; $c = 1 \text{ à } 6$; $a \neq b \neq c$;

[0077] $m = 1 \text{ à } 3$;

[0078] $n = 1 \text{ à } 2$, $p = 1 \text{ à } 2$, $n + p = 2 \text{ à } 3$;

[0079] R étant choisi parmi un groupe alkyle, alcényle, alcynyle linéaire, ramifié ou cyclique, en C_1 à C_{10} ;

[0080] à la condition que si $\text{A} = \text{As}$, alors $\text{As}(\text{SiH}_3)_3$ est exclu ; si $\text{A} = \text{P}$, alors $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$, $\text{P}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{P}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{P}(\text{Si}_2\text{H}_5)_3$, et $\text{P}(\text{SiH}_3)_2(\text{TMS})$ sont exclus ; et si $\text{A} = \text{Sb}$, alors $\text{Sb}(\text{SiH}_3)_3$ est exclu. Les procédés décrits peuvent comprendre un ou plusieurs des aspects suivants :

- [0081] • le précurseur contenant un élément du groupe V étant choisi parmi $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$, $\text{P}(\text{SiR}_3)(\text{SiH}_3)_2$, $\text{P}(\text{SiR}_3)_2(\text{SiH}_3)$, $\text{P}(\text{SiR}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{P}(\text{SiR}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{P}(\text{Si}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{SiR}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{P}(\text{SiR}_3)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{Si}_3\text{H}_7)_3$, $\text{As}(\text{SiH}_3)_3$, $\text{As}(\text{SiR}_3)(\text{SiH}_3)_2$, $\text{As}(\text{SiR}_3)_2(\text{SiH}_3)$, $\text{As}(\text{SiR}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{As}(\text{SiR}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{As}(\text{Si}_2\text{H}_5)_3$, $\text{As}(\text{SiR}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{As}(\text{SiR}_3)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{As}(\text{Si}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)_3$, $\text{Sb}(\text{SiR}_3)(\text{SiH}_3)_2$, $\text{Sb}(\text{SiR}_3)_2(\text{SiH}_3)$, $\text{Sb}(\text{SiR}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Sb}(\text{SiR}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{Sb}(\text{Si}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{SiR}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Sb}(\text{SiR}_3)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{Sb}(\text{Si}_3\text{H}_7)_3$, $\text{P}(\text{SiR}_3)(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{P}(\text{SiR}_3)(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{P}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{P}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{P}(\text{Si}_2\text{H}_5)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{As}(\text{SiR}_3)(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{As}(\text{SiR}_3)(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{As}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{As}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{As}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{As}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{As}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{As}(\text{Si}_2\text{H}_5)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{As}(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Sb}(\text{SiR}_3)(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{Sb}(\text{SiR}_3)(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Sb}(\text{Si}_2\text{H}_5)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, et $\text{Sb}(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$;
- R étant choisi parmi Me, Et, nPr, iPr, tBu, nBu, iBu et sBu ;
 - le précurseur contenant Si et un élément du groupe V étant choisi parmi $\text{P}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)_2$, $\text{P}(\text{TMS})_2(\text{SiH}_3)$, $\text{P}(\text{TMS})(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{P}(\text{TMS})_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{P}(\text{TMS})(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{P}(\text{TMS})_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{Si}_3\text{H}_7)_3$, $\text{As}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)_2$, $\text{As}(\text{TMS})_2(\text{SiH}_3)$, $\text{As}(\text{TMS})(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{As}(\text{TMS})_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{As}(\text{Si}_2\text{H}_5)_3$, $\text{As}(\text{TMS})(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{As}(\text{TMS})_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{As}(\text{Si}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Sb}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)_2$, $\text{Sb}(\text{TMS})_2(\text{SiH}_3)$, $\text{Sb}(\text{TMS})(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Sb}(\text{TMS})_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{Sb}(\text{Si}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{TMS})(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Sb}(\text{TMS})_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{Sb}(\text{Si}_3\text{H}_7)_3$, $\text{P}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{P}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{P}(\text{Si}_2\text{H}_5)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{As}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)$

(Si_2H_5) , $\text{As}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{As}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{As}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{As}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{As}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{As}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{As}(\text{Si}_2\text{H}_5)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{As}(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Sb}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{Sb}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Sb}(\text{Si}_2\text{H}_5)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, et $\text{Sb}(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$;

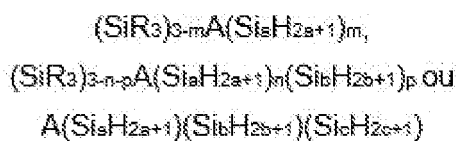
- le précurseur contenant Si et un élément du groupe V étant choisi dans le groupe constitué par $\text{P}(\text{Si}_3\text{H}_7)_3$, $\text{P}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{P}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{P}(\text{Si}_2\text{H}_5)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$ et $\text{P}(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$;
- le procédé de dépôt en phase vapeur comprenant un processus CVD, un processus ALD, un processus d'épitaxie, ou des combinaisons correspondantes ;
- la composition filmogène étant activée en chauffant le substrat à une température dans la plage de 200 °C à 1 000 °C, en activant au plasma le précurseur contenant Si et un élément du groupe V, ou une combinaison correspondante ;
- comprenant en outre l'étape d'exposition du substrat à un coréactif ;
- le coréactif étant activé par plasma ;
- le coréactif n'étant pas activé par plasma ;
- le coréactif étant un gaz contenant de l'oxygène choisi parmi O_2 , O_3 , H_2O , H_2 , O_2 , NO , N_2O , NO_2 , des radicaux O, un alcool, des silanols, des aminoalcools, des acides carboxyliques, du paraformaldéhyde, ou des combinaisons correspondantes ;
- le coréactif étant O_3 ;
- le coréactif étant un gaz contenant de l'azote choisi parmi NH_3 , N_2 , H_2 , N_2/H_2 , H_2 et NH_3 , N_2 et NH_3 , NH_3 et N_2H_4 , NO , N_2O , des amines, la trisilylamine, des silazanes, ou des combinaisons correspondantes ;
- le coréactif étant H_2 ;
- le coréactif étant N_2 ;
- le coréactif étant au moins un précurseur secondaire choisi parmi des silanes et des polysilanes, des alkylsilanes, des halogénosilanes (MCS, DCS, TCS, SiCl_4), des polyhalogénopolysilanes, un germane, un chlorogermane, un digermane, des polygermanes, des halogénogermanes, des phosphines, des boranes ou des gaz contenant un halogénure ;
- le coréactif étant un gaz de dilution choisi parmi Ar, He, N_2 , H_2 et des combinaisons correspondantes ;
- le film contenant Si et un élément du groupe V étant un film contenant du silicium dopé par P ;
- comprenant en outre l'étape de recuit de la couche contenant Si et un élément

du groupe V par recuit thermique, recuit au fourneau, recuit thermique rapide, durcissement par des UV ou un faisceau d'électrons, et/ou exposition à un gaz de plasma ;

- le substrat étant une poudre ; et
- la poudre comprenant l'un ou plusieurs parmi un NMC (oxyde de lithium-nickel-manganèse-cobalt), un LCO (oxyde de lithium-cobalt), un LFP (phosphate de lithium-fer), et d'autres matériaux de cathode de batterie.

[0082] Une composition filmogène est également divulguée pour le dépôt d'un film comprenant un précurseur contenant Si et un élément du groupe V possédant la formule :

[0083] [Chem.9]



[0084] A étant un élément du groupe V choisi parmi P, As, Sb et Bi ;

[0085] a = 1 à 6 ; b = 1 à 6 ; c = 1 à 6 ; a ≠ b ≠ c ;

[0086] m = 1 à 3 ;

[0087] n = 1 à 2, p = 1 à 2, n + p = 2 à 3 ;

[0088] R étant choisi parmi un groupe alkyle, alcényle, alcynyle linéaire, ramifié ou cyclique, en C₁ à C₁₀ ;

[0089] à la condition que si A = As, alors As(SiH₃)₃ est exclu ; si A = P, alors P(SiH₃)₃, P(SiH₃)₂(Si₂H₅), P(SiH₃)(Si₂H₅)₂, P(Si₂H₅)₃, et P(SiH₃)₂(TMS) sont exclus ; et si A = Sb, alors Sb(SiH₃)₃ est exclu. La composition filmogène divulguée comprend un ou plusieurs des aspects suivants :

[0090] • le précurseur contenant un élément du groupe V étant choisi parmi P(SiH₃)₃, P(SiR₃)(SiH₃)₂, P(SiR₃)₂(SiH₃), P(SiR₃)(Si₂H₅)₂, P(SiR₃)₂(Si₂H₅), P(Si₂H₅)₃, P(SiR₃)(Si₃H₇)₂, P(SiR₃)₂(Si₃H₇), P(Si₃H₇)₃, As(SiH₃)₃, As(SiR₃)(SiH₃)₂, As(SiR₃)₂(SiH₃), As(SiR₃)(Si₂H₅)₂, As(SiR₃)₂(Si₂H₅), As(Si₂H₅)₃, As(SiR₃)(Si₃H₇)₂, As(SiR₃)₂(Si₃H₇), As(Si₃H₇)₃, Sb(SiH₃)₃, Sb(SiR₃)(SiH₃)₂, Sb(SiR₃)₂(SiH₃), Sb(SiR₃)(Si₂H₅)₂, Sb(SiR₃)₂(Si₂H₅), Sb(Si₂H₅)₃, Sb(SiR₃)(Si₃H₇)₂, Sb(SiR₃)₂(Si₃H₇), Sb(Si₃H₇)₃, P(SiR₃)(SiH₃)(Si₂H₅), P(SiR₃)(SiH₃)(Si₃H₇), P(SiH₃)₂(Si₂H₅), P(SiH₃)₂(Si₃H₇), P(SiH₃)(Si₂H₅)₂, P(SiH₃)(Si₂H₅)(Si₃H₇), P(SiH₃)(Si₃H₇)₂, P(Si₂H₅)₂(Si₃H₇), P(Si₂H₅)(Si₃H₇)₂, As(SiR₃)(SiH₃)(Si₂H₅), As(SiR₃)(SiH₃)(Si₃H₇), As(SiH₃)₂(Si₂H₅), As(SiH₃)₂(Si₃H₇), As(SiH₃)(Si₂H₅)₂, As(SiH₃)(Si₂H₅)(Si₃H₇), As(SiH₃)(Si₃H₇)₂, As(Si₂H₅)₂(Si₃H₇), As(Si₂H₅)(Si₃H₇)₂, Sb(SiR₃)(SiH₃)(Si₂H₅), Sb(SiR₃)(SiH₃)(Si₃H₇), Sb(SiH₃)₂(Si₂H₅), Sb(SiH₃)₂(Si₃H₇), Sb(SiH₃)(Si₂H₅)₂, Sb(SiH₃)(Si₂H₅)(Si₃H₇), Sb(SiH₃)(Si₃H₇)₂, Sb(Si₂H₅)₂(Si₃H₇), et Sb(Si₂H₅

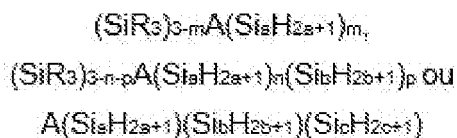
$)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$;

- R étant choisi parmi Me, Et, nPr, iPr, tBu, nBu, iBu et sBu ;
- le précurseur contenant Si et un élément du groupe V, lorsque R = Me, étant choisi parmi $\text{P}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)_2$, $\text{P}(\text{TMS})_2(\text{SiH}_3)$, $\text{P}(\text{TMS})(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{P}(\text{TMS})_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{P}(\text{TMS})(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{P}(\text{TMS})_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{Si}_3\text{H}_7)_3$, $\text{As}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)_2$, $\text{As}(\text{TMS})_2(\text{SiH}_3)$, $\text{As}(\text{TMS})(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{As}(\text{TMS})_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{As}(\text{Si}_2\text{H}_5)_3$, $\text{As}(\text{TMS})(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{As}(\text{TMS})_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{As}(\text{Si}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Sb}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)_2$, $\text{Sb}(\text{TMS})_2(\text{SiH}_3)$, $\text{Sb}(\text{TMS})(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Sb}(\text{TMS})_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{Sb}(\text{Si}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{TMS})(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Sb}(\text{TMS})_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{Sb}(\text{Si}_3\text{H}_7)_3$, $\text{P}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{P}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{P}(\text{Si}_2\text{H}_5)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{As}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{As}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{As}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{As}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{As}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{As}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{As}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{As}(\text{Si}_2\text{H}_5)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{As}(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Sb}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{Sb}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Sb}(\text{Si}_2\text{H}_5)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, et $\text{Sb}(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$;
- une pureté du précurseur contenant Si et un élément du groupe V étant > 93 % ;
- une pureté du précurseur contenant Si et un élément du groupe V étant > 95 % ; et
- une pureté du précurseur contenant Si et un élément du groupe V étant > 98 %.

[0091] Une composition filmogène humide est également divulguée pour le revêtement par centrifugation d'un film comprenant le précurseur contenant Si et un élément du groupe V divulgué de la formule (I), (II) ou (III) qui possède au moins 5 atomes de Si. Les compositions filmogènes humides divulguées peuvent comprendre un ou plusieurs des aspects suivants :

- [0092]
- le précurseur contenant Si et un élément du groupe V de la formule (I), (II) ou (III) possédant la volatilité la plus basse étant choisi pour rester dans le film filé pendant l'étape de recuit et se décomposer *in situ* ;
 - comprenant en outre un coréactif qui est un polysilane ou un mélange de polysilanes possédant 5 ou plus de 5 atomes de silicium ;
 - le polysilane étant le cyclopentasilane ;
 - le polysilane étant le cyclohexasilane ;
 - comprenant en outre un solvant ;
 - le film filé étant un film de Si amorphe ou polycristallin ;
- [0093]
- le film filé étant un film de Si amorphe et polycristallin ;
 - le film filé étant un film de Si amorphe ; et
 - le film filé étant un film de Si polycristallin.

- [0094] Un procédé pour la formation d'un film de Si épitaxial dopé par un élément du groupe V sur un substrat est également divulgué, le procédé comprenant :
- [0095] le maintien du substrat à une température prédéterminée correspondant à une température de dépôt ou à une température proche de celle-ci ;
- [0096] l'exposition du substrat à un mélange d'une vapeur d'une composition filmogène qui contient un précurseur contenant Si et un élément du groupe V et d'une vapeur d'un coréactif de type polysilane ; et
- [0097] le dépôt d'au moins une partie du précurseur contenant Si et un élément du groupe V sur le substrat pour former le film de Si épitaxial dopé par un élément du groupe V sur le substrat par un procédé de CVD,
- [0098] le précurseur contenant Si et un élément du groupe V possédant la formule générale
- [0099] [Chem.10]



- [0100] A étant un élément du groupe V choisi parmi P, As, Sb et Bi ;
- [0101] $a = 1 \text{ à } 6$; $b = 1 \text{ à } 6$; $c = 1 \text{ à } 6$; $a \neq b \neq c$;
- [0102] $m = 1 \text{ à } 3$;
- [0103] $n = 1 \text{ à } 2$, $p = 1 \text{ à } 2$, $n + p = 2 \text{ à } 3$;
- [0104] R étant choisi parmi un groupe alkyle, alcényle, alcynyle linéaire, ramifié ou cyclique, en C_1 à C_{10} ;
- [0105] à la condition que si $\text{A} = \text{As}$, alors $\text{As}(\text{SiH}_3)_3$ est exclu ; si $\text{A} = \text{P}$, alors $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$, $\text{P}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{P}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{P}(\text{Si}_2\text{H}_5)_3$, et $\text{P}(\text{SiH}_3)_2(\text{TMS})$ sont exclus ; et si $\text{A} = \text{Sb}$, alors $\text{Sb}(\text{SiH}_3)_3$ est exclu. Les procédés décrits peuvent comprendre un ou plusieurs des aspects suivants :
- [0106] • le mélange comprenant un gaz dilué choisi parmi Ar, He, N_2 , H_2 et des combinaisons correspondantes ;
- le coréactif de type polysilane étant un germane ;
- la température prédéterminée étant dans la plage de 200°C à $1\,000^\circ\text{C}$;
- la température de dépôt étant dans la plage de 200°C à $1\,000^\circ\text{C}$; et
- le film de Si épitaxial dopé par un élément du groupe V étant un film de Si épitaxial dopé par P, lorsque A est P.

Notation et Nomenclature

- [0107] La description détaillée suivante et les revendications utilisent un certain nombre d'abréviations, de symboles et de termes qui sont généralement bien connus dans l'art. Certaines définitions sont fournies avec leur acronyme, comme par exemple l'acier inoxydable (SS). Certaines abréviations, certains symboles et certains termes sont utilisés

dans toute la description suivante et les revendications, et comprennent ce qui suit.

- [0108] La description détaillée suivante et les revendications utilisent un certain nombre d'abréviations, de symboles et de termes qui sont généralement bien connus dans l'art.
- [0109] Dans le présent contexte, « environ » ou « approximativement » dans le texte ou dans une revendication signifie $\pm 10\%$ de la valeur mentionnée.
- [0110] Dans le présent contexte, « température ambiante » dans le texte ou dans une revendication signifie d'approximativement 20°C à approximativement 25°C.
- [0111] Dans le présent contexte, « pression atmosphérique » dans le texte ou dans une revendication signifie approximativement 1 atm.
- [0112] Le terme « substrat » fait référence à un matériau ou des matériaux sur lesquels un processus est conduit. Le substrat peut faire référence à une plaquette possédant un matériau ou des matériaux sur lesquels un processus est conduit. Le substrat peut être une quelconque plaquette appropriée utilisée dans la fabrication d'un semi-conducteur, de photovoltaïque, d'un panneau plat, ou d'un dispositif LCD-TFT. Le substrat peut également posséder une ou plusieurs couches de matériaux différents déjà déposées sur celui-ci lors d'une étape de fabrication précédente. Par exemple, les plaquettes peuvent comprendre des couches de silicium (par ex., cristallin, amorphe, poreux, etc.), des couches contenant du silicium (par ex., SiO₂, SiN, SiON, SiCOH, etc.), des couches contenant un métal (par ex., cuivre, cobalt, ruthénium, tungstène, platine, palladium, nickel, ruthénium, or, etc.) ou des combinaisons correspondantes. Par ailleurs, le substrat peut être plan ou à motifs. Le substrat peut être un film de photorésine à motifs organique. Le substrat peut comprendre des couches d'oxydes qui sont utilisées comme matériaux diélectriques dans des applications de dispositif MEMS, 3D NAND, MIM, DRAM, ou FeRam (par exemple, des matériaux à base de ZrO₂, des matériaux à base de HfO₂, des matériaux à base de TiO₂, des matériaux à base d'oxyde de terres rares, des matériaux à base d'oxyde ternaire, etc.) ou des films à base de nitrure (par exemple, TaN, TiN, NbN) qui sont utilisés comme électrodes. L'homme de l'art saura que les termes « film » ou « couche » utilisés ici font référence à une épaisseur d'un certain matériau déposé ou étalé sur une surface et que la surface peut être une tranchée ou une ligne. Dans toute la spécification et les revendications, la plaquette et toute couche associée sur celle-ci sont dénommées substrat.
- [0113] Le terme « plaquette » ou « plaquette à motifs » fait référence à une plaquette possédant un empilement de films sur un substrat et au moins le film supérieur possédant des caractéristiques topographiques qui ont été créées dans des étapes antérieures au dépôt du film contenant de l'indium.
- [0114] Le terme « rapport d'aspect » fait référence à un rapport de la hauteur d'une tranchée (ou ouverture) sur la largeur de la tranchée (ou le diamètre de l'ouverture).
- [0115] Il est à noter qu'ici, les termes « film » et « couche » peuvent être utilisés de manière

interchangeable. On comprend qu'un film peut correspondre ou être lié à une couche, et que la couche peut faire référence au film. Par ailleurs, l'homme de l'art saura que les termes « film » ou « couche » utilisés ici font référence à une épaisseur d'un certain matériau déposé ou étalé sur une surface et que la surface peut être dans la plage allant de la plaquette entière à une tranchée ou une ligne.

- [0116] Il est à noter qu'ici, les termes « ouverture », « trou d'interconnexion », « trou » et « tranchée » peuvent être utilisés de manière interchangeable pour faire référence à une ouverture formée dans une structure semi-conductrice.
- [0117] Dans le présent contexte, l'abréviation « NAND » fait référence à une porte « Négatif ET » ou « pas ET » ; l'abréviation « 2D » fait référence à des structures de porte bidimensionnelle sur un substrat plan ; l'abréviation « 3D » fait référence à des structures de porte tridimensionnelle ou verticale, les structures de portes étant empilées dans la direction verticale.
- [0118] Il est à noter qu'ici, les termes « température de dépôt » et « température de substrat » peuvent être utilisés de manière interchangeable. On comprend qu'une température de substrat peut correspondre ou être liée à une température de dépôt, et que la température de dépôt peut faire référence à la température de substrat.
- [0119] Il est à noter qu'ici, les termes « précurseur » et « composé de dépôt » et « gaz de dépôt » peuvent être utilisés de manière interchangeable lorsque le précurseur est dans un état gazeux à température ambiante et à pression ambiante. On comprend qu'un précurseur peut correspondre ou être lié à un composé de dépôt ou un gaz de dépôt, et que le composé de dépôt ou le gaz de dépôt peut faire référence au précurseur.
- [0120] Les abréviations standards des éléments du tableau périodique des éléments sont utilisées ici. On doit comprendre que les éléments peuvent être dénommés par leur abréviation (par ex., Si fait référence au silicium, N fait référence à l'azote, O fait référence à l'oxygène, C fait référence au carbone, H fait référence à l'hydrogène, Hal fait référence aux halogènes, qui sont F, Cl, Br, I).
- [0121] Les numéros d'enregistrement CAS uniques (c'est-à-dire, « CAS ») attribués par le Chemical Abstract Service sont fournis pour identifier les molécules spécifiques divulguées.
- [0122] Dans le présent contexte, le terme « hydrocarbure » fait référence à un groupe fonctionnel saturé ou insaturé contenant exclusivement des atomes de carbone et d'hydrogène.
- [0123] Il est à noter que les films contenant du silicium, tels que SiN et SiO, sont listés dans toute la spécification et les revendications sans référence à leur stœchiométrie propre. Les films contenant du silicium comprennent des couches de silicium (Si) pur, telles que du Si cristallin, du polysilicium (p-Si ou Si polycristallin), ou du silicium amorphe ; des couches de nitrure de silicium (Si_kN_l) ; ou des couches d'oxyde de silicium (Si_nO_m

) ; ou des mélanges correspondants, k , l , m , et n étant inclusivement dans la plage de 0,1 à 6. Préférentiellement, le nitrure de silicium est Si_kN_l , où k et l sont chacun dans la plage de 0,5 à 1,5. Plus préférentiellement, le nitrure de silicium est Si_3N_4 . Ici, SiN dans la description suivante peut être utilisé pour représenter des couches contenant Si_kN_l . Préférentiellement, l'oxyde de silicium est Si_nO_m , où n est dans la plage de 0,5 à 1,5 et m est dans la plage de 1,5 à 3,5. Plus préférentiellement, l'oxyde de silicium est SiO_2 . Ici, SiO dans la description suivante peut être utilisé pour représenter des couches contenant Si_nO_m . Le film contenant du silicium pourrait également être un matériau diélectrique à base d'oxyde de silicium tel que des matériaux diélectriques à bas k à base organique ou à base d'oxyde de silicium tels que le matériau Black Diamond II ou III de Applied Materials, Inc. avec une formule de $SiOCH$. Un film contenant du silicium peut également comprendre $Si_aO_bN_c$ où a , b , c sont dans la plage de 0,1 à 6. Les films contenant du silicium peuvent également comprendre des dopants des groupes III, IV, V et VI, tels que B, C, P, As et/ou Ge.

[0124] Il est à noter que les films ou les couches déposés, tels qu'oxyde de silicium ou nitrure de silicium, peuvent être listés dans toute la spécification et les revendications sans référence à leur stœchiométrie propre (c'est-à-dire, SiO , SiO_2 , Si_3N_4). Les couches peuvent comprendre des couches de (Si) pur, des couches de carbure (Si_oC_p), des couches de nitrure (Si_kN_l), des couches d'oxyde (Si_nO_m), ou des mélanges correspondants, k , l , m , n , o , et p étant inclusivement dans la plage de 1 à 6. Par exemple, l'oxyde de silicium est Si_nO_m , n étant dans la plage de 0,5 à 1,5 et m étant dans la plage de 1,5 à 3,5. Plus préférentiellement, la couche d'oxyde de silicium est SiO ou SiO_2 . La couche d'oxyde de silicium peut être un matériau diélectrique à base d'oxyde de silicium tel que des matériaux diélectriques à bas k à base organique ou à base d'oxyde de silicium tels que le matériau Black Diamond II ou III de Applied Materials, Inc. En variante, toute couche contenant du silicium référencée peut être du silicium pur. Toute couche contenant du silicium peut également comprendre des dopants, tels que B, C, P, As et/ou Ge.

[0125] Dans le présent contexte, l'abréviation « Me » fait référence à un groupe méthyle ; l'abréviation « Et » fait référence à un groupe éthyle ; l'abréviation « Pr » fait référence à un quelconque groupe propyle (c'est-à-dire, n-propyle ou isopropyle) ; l'abréviation « iPr » fait référence à un groupe isopropyle ; l'abréviation « Bu » fait référence à un quelconque groupe butyle (n-butyle, iso-butyle, tert-butyle, sec-butyle) ; l'abréviation « tBu » fait référence à un groupe tert-butyle ; l'abréviation « sBu » fait référence à un groupe sec-butyle ; l'abréviation « iBu » fait référence à un groupe iso-butyle ; l'abréviation « Ph » fait référence à un groupe phényle ; l'abréviation « Am » fait référence à un quelconque groupe amyle (iso-amyle, sec-amyle, tert-amyle) ; l'abréviation « Cy » fait référence à un groupe hydrocarboné cyclique (cyclobutyle, cy-

clopentyle, cyclohexyle, etc.) ; l'abréviation « Ar » fait référence à un groupe hydrocarboné aromatique (phényle, xyle, mésityle, etc.) ; TMS fait référence à un groupe triméthylsilyle –SiMe₃.

- [0126] Les plages peuvent être exprimées ici comme d'environ une valeur particulière et/ou jusqu'à environ une autre valeur particulière. Lorsqu'une telle plage est exprimée, on doit comprendre qu'un autre mode de réalisation va de ladite valeur particulière et/ou jusqu'à l'autre valeur particulière, et comprend toutes les combinaisons à l'intérieur de ladite plage. Toutes les plages décrites ici incluent leurs points d'extrémité (c'est-à-dire, $x = 1$ à 4 ou x dans la plage de 1 à 4 comprend $x = 1$, $x = 4$, et $x =$ un quelconque nombre entre ces deux valeurs), indépendamment du fait que le terme « inclusivement » soit ou non utilisé.
- [0127] Ici, une référence à « un mode de réalisation » signifie qu'une propriété, structure ou caractéristique particulière décrite en connexion avec le mode de réalisation peut être comprise dans au moins un mode de réalisation de l'invention. Les occurrences de la phrase « dans un mode de réalisation » en divers endroits dans la spécification ne se réfèrent pas nécessairement toutes au même mode de réalisation, et des modes de réalisation distincts ou alternatifs ne sont pas non plus nécessairement mutuellement exclusifs d'autres modes de réalisation. La même chose s'applique au terme « implémentation ».
- [0128] Tel qu'utilisé dans cette demande, l'expression « à titre d'exemple » est utilisée pour servir d'exemple, d'instance ou d'illustration. Tout aspect ou design décrit ici « à titre d'exemple » ne doit pas nécessairement être interprété comme étant préféré ou avantageux par rapport à d'autres aspects ou designs. L'utilisation de l'expression « à titre d'exemple » est plutôt destinée à présenter des concepts d'une manière concrète.
- [0129] De plus, le terme « ou » a plutôt le sens d'un « ou » inclusif de d'un « ou » exclusif. C'est-à-dire que sauf mention contraire, ou sauf s'il en ressort clairement du contexte, « X emploie A ou B » est destiné à désigner l'une quelconque des permutations inclusives naturelles. C'est-à-dire, si X emploie A ; X emploie B ; ou X emploie à la fois A et B, alors « X emploie A ou B » est satisfait dans toutes les instances précédentes.

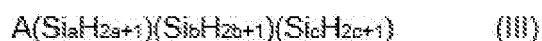
Brève description des dessins

- [0130] Les aspects, caractéristiques et avantages précédents et autres de la présente invention, ainsi que l'invention elle-même, peuvent être totalement appréciés par référence à la description détaillée suivante de l'invention lorsqu'ils sont considérés en relation avec les dessins suivants. Les dessins sont présentés aux fins d'illustration seulement et ne sont pas destinés à limiter l'invention :
- [0131] [Fig.1] est un chromatogramme de GC du mélange réactionnel de P(TMS)₃ + 7 MCTS (monochlorotrisilane, c'est-à-dire Si₃H₇Cl) dans des hexanes à 68°C pendant 24

[0135] Les compositions filmogènes contenant un élément du groupe V divulguées comprennent des précurseurs contenant un élément du groupe V qui contiennent des silyles et des polysilyles inorganiques, des procédés pour leur synthèse et des procédés pour leur utilisation pour déposer des films contenant un élément du groupe V.

[0136] Les précurseurs contenant un élément du groupe V divulgués possèdent la formule générale :

[0137] [Chem.11]



- [0138] A étant un élément du groupe V choisi parmi P, As, Sb et Bi ;
- [0139] $a = 1 \text{ à } 6$; $b = 1 \text{ à } 6$; $c = 1 \text{ à } 6$; $a \neq b \neq c$;
- [0140] $m = 1 \text{ à } 3$;
- [0141] $n = 1 \text{ à } 2$, $p = 1 \text{ à } 2$, $n + p = 2 \text{ à } 3$; et
- [0142] R étant choisi parmi un groupe alkyle, alcényle, alcynyle linéaire, ramifié ou cyclique, en C₁ à C₁₀ ;
- [0143] à la condition que si A = As, alors As(SiH₃)₃ est exclu ; si A = P, alors P(SiH₃)₃, P(SiH₃)₂(Si₂H₅), P(SiH₃)(Si₂H₅)₂, P(Si₂H₅)₃, et P(SiH₃)₂(TMS) sont exclus ; et si A = Sb, alors Sb(SiH₃)₃ est exclu.
- [0144] Les précurseurs contenant un élément du groupe V divulgués contiennent un groupe trisilyle qui peut être soit -SiH(SiH₃)₂ (i-trisilyle), soit -SiH₂-SiH₂-SiH₃ (n-trisilyle).
- [0145] Des précurseurs divulgués donnés à titre d'exemple comprennent P(SiH₃)₃, P(SiR₃)(SiH₃)₂, P(SiR₃)₂(SiH₃), P(SiR₃)(Si₂H₅)₂, P(SiR₃)₂(Si₂H₅), P(Si₂H₅)₃, P(SiR₃)(Si₃H₇)₂, P(SiR₃)₂(Si₃H₇), P(Si₃H₇)₃, As(SiH₃)₃, As(SiR₃)(SiH₃)₂, As(SiR₃)₂(SiH₃), As(SiR₃)(Si₂H₅)₂, As(SiR₃)₂(Si₂H₅), As(Si₂H₅)₃, As(SiR₃)(Si₃H₇)₂, As(SiR₃)₂(Si₃H₇), As(Si₃H₇)₃, Sb(SiH₃)₃, Sb(SiR₃)(SiH₃)₂, Sb(SiR₃)₂(SiH₃), Sb(SiR₃)(Si₂H₅)₂, Sb(SiR₃)₂(Si₂H₅), Sb(Si₂H₅)₃, Sb(SiR₃)(Si₃H₇)₂, Sb(SiR₃)₂(Si₃H₇), Sb(Si₃H₇)₃, P(SiR₃)(SiH₃)(Si₂H₅), P(SiR₃)(SiH₃)(Si₃H₇), P(SiH₃)₂(Si₂H₅), P(SiH₃)₂(Si₃H₇), P(SiH₃)(Si₂H₅)₂, P(SiH₃)(Si₂H₅)(Si₃H₇), P(SiH₃)(Si₃H₇)₂, P(Si₂H₅)₂(Si₃H₇), P(Si₂H₅)(Si₃H₇)₂, As(SiR₃)(SiH₃)(Si₂H₅), As(SiR₃)(SiH₃)(Si₃H₇),

H₇), As(SiH₃)₂(Si₂H₅), As(SiH₃)₂(Si₃H₇), As(SiH₃)(Si₂H₅)₂, As(SiH₃)(Si₂H₅)(Si₃H₇), As(SiH₃)(Si₃H₇)₂, As(Si₂H₅)₂(Si₃H₇), As(Si₂H₅)(Si₃H₇)₂, Sb(SiR₃)(SiH₃)(Si₂H₅), Sb(SiR₃)(SiH₃)(Si₃H₇), Sb(SiH₃)₂(Si₂H₅), Sb(SiH₃)₂(Si₃H₇), Sb(SiH₃)(Si₂H₅)₂, Sb(SiH₃)(Si₂H₅)(Si₃H₇), Sb(SiH₃)(Si₃H₇)₂, Sb(Si₂H₅)₂(Si₃H₇), ou Sb(Si₂H₅)(Si₃H₇)₂, R étant choisi parmi Me, Et, nPr, iPr, tBu, nBu, iBu et sBu.

[0146] Préférentiellement, lorsque R est un groupe méthyle, -CH₃, le précurseur contenant un élément du groupe V divulgué est A(Si_aH_{2a+1})_m(Si(CH₃)₃)_{3-m}, ou A(Si_nH_{2n+1})_m(TMS)_{3-m}, a = 1 à 6 ; m = 1 à 3 ; A étant un élément du groupe V choisi parmi P, As, Sb et Bi ; à la condition que si A = As, alors a > 1 ; A = P, alors P(SiH₃)₂(TMS) est exclu ; et si A = Sb, alors Sb(SiH₃)₃ est exclu. Lorsque R = Me, des précurseurs divulgués donnés à titre d'exemple comprennent P(SiH₃)₃, P(TMS)(SiH₃)₂, P(TMS)₂(SiH₃), P(TMS)(Si₂H₅)₂, P(TMS)₂(Si₂H₅), P(Si₂H₅)₃, P(TMS)(Si₃H₇)₂, P(TMS)₂(Si₃H₇), P(Si₃H₇)₃, As(SiH₃)₃, As(TMS)(SiH₃)₂, As(TMS)₂(SiH₃), As(TMS)(Si₂H₅)₂, As(TMS)₂(Si₂H₅), As(Si₂H₅)₃, As(TMS)(Si₃H₇)₂, As(TMS)₂(Si₃H₇), As(Si₃H₇)₃, Sb(SiH₃)₃, Sb(TMS)(SiH₃)₂, Sb(TMS)₂(SiH₃), Sb(TMS)(Si₂H₅)₂, Sb(TMS)₂(Si₂H₅), Sb(Si₂H₅)₃, Sb(TMS)(Si₃H₇)₂, Sb(TMS)₂(Si₃H₇), Sb(Si₃H₇)₃, P(TMS)(SiH₃)(Si₂H₅), P(TMS)(SiH₃)(Si₃H₇), P(SiH₃)₂(Si₂H₅), P(SiH₃)₂(Si₃H₇), P(SiH₃)(Si₂H₅)₂, P(SiH₃)(Si₂H₅)(Si₃H₇), P(SiH₃)(Si₃H₇)₂, P(Si₂H₅)₂(Si₃H₇), P(Si₂H₅)(Si₃H₇)₂, , As(TMS)(SiH₃)(Si₂H₅), As(TMS)(SiH₃)(Si₃H₇), As(SiH₃)₂(Si₂H₅), As(SiH₃)₂(Si₃H₇), As(SiH₃)(Si₂H₅)₂, As(SiH₃)(Si₂H₅)(Si₃H₇), As(SiH₃)(Si₃H₇)₂, As(Si₂H₅)₂(Si₃H₇), As(Si₂H₅)(Si₃H₇)₂, , Sb(TMS)(SiH₃)(Si₂H₅), Sb(TMS)(SiH₃)(Si₃H₇), Sb(SiH₃)₂(Si₂H₅), Sb(SiH₃)₂(Si₃H₇), Sb(SiH₃)(Si₂H₅)₂, Sb(SiH₃)(Si₂H₅)(Si₃H₇), Sb(SiH₃)(Si₃H₇)₂, Sb(Si₂H₅)₂(Si₃H₇), Sb(Si₂H₅)(Si₃H₇)₂.

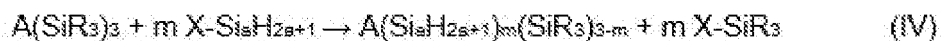
[0147] Préférentiellement, lorsque n = 2 à 3, le précurseur contenant un élément du groupe V divulgué est choisi dans le groupe constitué par A(Si₂H₅)(SiR₃)₂, A(Si₃H₇)(SiR₃)₂, A(Si₂H₅)₂(SiR₃), A(Si₃H₇)₂(SiR₃), A(Si₂H₅)₃, et A(Si₃H₇)₃, A étant un élément du groupe V choisi parmi P, As, Sb et Bi ; R étant choisi parmi un groupe alkyle, alcényle, alcynyle linéaire, ramifié ou cyclique, en C₁ à C₁₀ ; à la condition que si A = P, alors P(SiH₃)₂(Si₂H₅), P(SiH₃)(Si₂H₅)₂, P(Si₂H₅)₃, et P(SiH₃)₂(TMS) sont exclus.

[0148] Préférentiellement, lorsque m = 3, le précurseur contenant un élément du groupe V divulgué est A(Si_aH_{2a+1})₃, a = 1 à 6 ; A étant un élément du groupe V choisi parmi P, As, Sb et Bi ; R étant choisi parmi un groupe alkyle, alcényle, alcynyle linéaire, ramifié ou cyclique, en C₁ à C₁₀ ; à la condition que si A = As, alors n > 1 ; si A = P, alors P(Si₂H₅)₃ est exclu ; et si A = Sb, alors Sb(SiH₃)₃ est exclu.

[0149] Les précurseurs contenant un élément du groupe V divulgués peuvent être P(SiH₃)₃, P(TMS)(SiH₃)₂, P(TMS)₂(SiH₃), P(TMS)(Si₂H₅)₂, P(TMS)₂(Si₂H₅), P(Si₂H₅)₃, P(TMS)(Si₃H₇)₂, P(TMS)₂(Si₃H₇), P(Si₃H₇)₃, P(TMS)(SiH₃)(Si₂H₅), P(TMS)(SiH₃)(Si₃H₇), P(SiH₃)₂(Si₂H₅), P(SiH₃)₂(Si₃H₇), P(SiH₃)(Si₂H₅)₂, P(SiH₃)(Si₂H₅)(Si₃H₇), P(SiH₃)(Si₃H₇)₂, P(Si₂H₅)₂(Si₃H₇), ou P(Si₂H₅)(Si₃H₇)₂.

[0150] Les procédés de synthèse divulgués pour la synthèse des précurseurs contenant un élément du groupe V divulgués présentés dans les formules (I) à (III) comprennent une voix de déshalogénosilylation (DXS) entre un composé de type halogénosilyle ou halogénopolysilyle ($X-Si_nH_{2n+1}$) et un dérivé de type tris(trialkylsilyle) de A (A = As, P, Sb ou Bi), $A(SiR_3)_3$, selon la réaction générale :

[0151] [Chem.12]



[0152] $a = 1$ à 6 ;

[0153] $m = 1$ à 3 , préférablement $m = 3$;

[0154] A = As, P, Sb, Bi ;

[0155] X = Cl, Br, I ; et

[0156] R étant choisi parmi un groupe alkyle, alcényle, alcynyle linéaire, ramifié ou cyclique, en C_1 à C_{10} .

[0157] Les procédés de synthèse divulgués comprennent les étapes de mise en contact de $A(SiR_3)_3$ avec un halogéno(poly)silane ($X-Si_aH_{2a+1}$), éventuellement avec un ajout d'un solvant, en un rapport de halogéno(poly)silane sur $A(SiR_3)_3$ dans la plage de 1 sur 100 équiv. à 100 sur 1 équiv., préférablement de 1 sur 20 équiv. à 20 sur 1 équiv., préférablement l'halogéno(poly)silane est un chloro(poly)silane. Le solvant est inerte vis-à-vis des deux réactifs, $A(SiR_3)_3$ et halogéno(poly)silane ($X-Si_aH_{2a+1}$), choisi parmi un alcane et un solvant aromatique, tel que le pentane, l'hexane, l'heptane, le benzène, le toluène, le xylène, etc., ou un halogénoalkylsilane, ou un mélange correspondant, et est de 0 à 99 % en poids correspondant aux réactifs ou matières de départ, comme $A(SiR_3)_3$. Le rapport optimal de halogéno(poly)silane sur $A(SiR_3)_3$ peut être optimisé pour obtenir le précurseur cible en le rendement le plus élevé. Pour $a = 1$ ou 2 dans la réaction (VI), le monochlorosilane (MCS, $ClSiH_3$) ou le monochlorodisilane (MCDS, $ClSiH_2SiH_3$) peut être ajouté en utilisant une tubulure étanche, soit pur, soit dans un solvant, soit par ajout de liquide direct, soit par condensation de vapeurs pures. Le mélange des réactifs peut être ensuite agité pendant une durée généralement de 1 à 168 h, pour former un mélange réactionnel. Les produits peuvent être ensuite séparés du mélange réactionnel par strippage du solvant et/ou distillation fractionnée ou par un autre moyen approprié connu dans l'art. Le produit isolé peut être ensuite purifié, par exemple par distillation, que ce soit en lot ou en continu, pour atteindre une pureté souhaitée du produit.

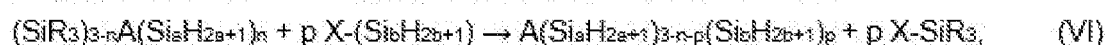
[0158] Ici, un rapport d'halogéno(poly)silane sur $A(SiR_3)_3$ se situe dans la plage de 1 : 99 à 99 : 1, préférablement, de 1 : 20 à 20 : 1, plus préférablement, de 1 : 10 à 10 : 1, encore plus préférablement, de 1 : 5 à 5 : 1. Les réactions sont maintenues à une température dans la plage de -20 °C à 150 °C, préférablement, de la température ambiante à 100 °C.

Le temps de synthèse va de 1 à 168 h, préférablement de 12 à 96 h, plus préférablement de 24 à 48 h, en fonction des conditions de réaction, comme la température de réaction.

[0159] En variante, le procédé de synthèse divulgué peut être réalisé par étapes, et des groupes silyle de tailles différentes peuvent être substitués séquentiellement comme des réactions en deux étapes ou en trois étapes.

[0160] Les réactions en deux étapes divulguées avec un composé de type halogénosilyle ou halogénopolysilyle et un dérivé de type tris(trialkylsilyle) de A possèdent les réactions générales :

[0161] [Chem.13]



[0162] $a = 1$ à 6 , $b = 1$ à 6 ;

[0163] $n = 1$ à 2 , $p = 1$ à 2 , $n + p = 2$ à 3 ;

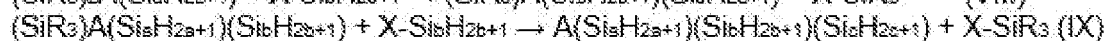
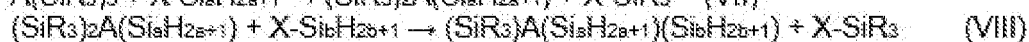
[0164] $A = As, P, Sb, Bi$;

[0165] $X = Cl, Br, I$; et

[0166] R étant choisi parmi un groupe alkyle, alcényle, alcynyle linéaire, ramifié ou cyclique, en C_1 à C_{10} .

[0167] Les réactions en trois étapes divulguées avec un halogénosilyle ou halogénopolysilyle et un dérivé de type tris(trialkylsilyle) de A possèdent les réactions générales :

[0168] [Chem.14]



[0169] $a = 1$ à 6 , $b = 1$ à 6 , $c = 1$ à 6 ;

[0170] $A = As, P, Sb, Bi$;

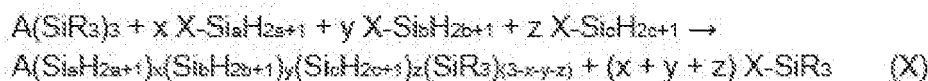
[0171] $X = Cl, Br, I$; et

[0172] R étant choisi parmi un groupe alkyle, alcényle, alcynyle linéaire, ramifié ou cyclique, en C_1 à C_{10} .

[0173] En variante, le procédé de synthèse divulgué peut être réalisé dans un mélange ou en un pot, et des groupes silyle de tailles différentes peuvent être substitués dans le mélange avec toutes les matières de départ mélangées ensemble.

[0174] Les réactions mixtes divulguées avec un halogénosilyle ou halogénopolysilyle et un dérivé de type tris(trialkylsilyle) de A possèdent la réaction générale :

[0175] [Chem.15]



- [0176] $a = 1 \text{ à } 6$, $a = 1 \text{ à } 6$, $c = 1 \text{ à } 6$;
- [0177] $x = 0 \text{ à } 3$, $y = 0 \text{ à } 3$, $z = 0 \text{ à } 3$, $x + y + z = 1 \text{ à } 3$;
- [0178] $A = \text{As, P, Sb, Bi}$;
- [0179] $X = \text{Cl, Br, I}$; et
- [0180] R étant choisi parmi un groupe alkyle, alcényle, alcynyle linéaire, ramifié ou cyclique, en C_1 à C_{10} .
- [0181] Dans un mode de réalisation, le procédé de synthèse divulgué pour la synthèse des précurseurs contenant un élément du groupe V divulgués présentés dans les formules (IV) à (X) est une voie de déchlorosilylation (DCS) entre un composé de type chlorosilyle, $\text{Cl-Si}_a\text{H}_{2a+1}$, $\text{Cl-Si}_b\text{H}_{2b+1}$ et/ou $\text{Cl-Si}_c\text{H}_{2c+1}$, et un dérivé de type tris(trialkylsilyle) de A ($A = \text{As, P, Sb ou Bi}$), $A(\text{SiR}_3)_3$ (R étant choisi parmi un groupe alkyle, alcényle, alcynyle linéaire, ramifié ou cyclique, en C_1 à C_{10}).
- [0182] La réaction de synthèse divulguée peut être réalisée dans un mode par lot. Dans ce cas, $A(\text{SiR}_3)_3$ peut être ajouté au halogéno(poly)silane (par ex., chloro(poly)silane), ou *vice versa*. L'ajout de l'halogéno(poly)silane au $A(\text{SiR}_3)_3$ est préférable lorsqu'une substitution seulement partielle des groupes $-\text{SiR}_3$ sur A est souhaitée.
- [0183] La réaction de synthèse divulguée peut être réalisée dans un mode continu dans lequel un flux de chaque réactif est alimenté et mis à réagir de manière continue. Un système de mélange continu peut être utilisé pour aider à mettre en contact les réactifs. La réaction peut ne pas conduire à de quelconques sous-produits solides, cependant, une étape de filtration peut être ajoutée après la synthèse pour éliminer des sous-produits solides potentiels le cas échéant. Le ou les sous-produits volatils de la réaction peuvent être éliminés de manière continue pour amener la réaction à complétion ou à des conversions en plusieurs étapes. C'est un avantage unique des procédés de synthèse divulgués, qui présentent moins ou pas de sous-produits solides formés. Il est entendu que le remplacement d'un réactif de type chloro(poly)silane par un réactif de type bromo(poly)silane ne constitue pas un changement significatif. Pour des raisons de disponibilité, les silanes chlorés sont plus pratiques.
- [0184] Le procédé de synthèse divulgué possède les avantages uniques suivants.
- [0185] • Des matières de départ aisément disponibles : les procédés de synthèse existants utilisent des réactifs, tels que KPH_2 et $\text{P}(\text{SnMe}_3)_3$, qui ne sont pas disponibles dans le commerce ou requièrent une préparation fraîche. Au contraire, les procédés de synthèse divulgués utilisent $\text{P}(\text{TMS})_3$, $\text{As}(\text{TMS})_3$, ou $\text{Sb}(\text{TMS})_3$ en tant que matières de départ, qui sont disponibles dans le commerce en pureté élevée et en grandes quantités.
- Les chlorosilanes sont également bien plus disponibles que leurs homologues Br . SiH_3Cl (MCS) est disponible en tant que produit commercial. Par exemple, $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (MCDS) et $\text{Si}_3\text{H}_7\text{Cl}$ (MCTS) peuvent être synthétisés selon

Cradock et coll. (J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1975, 1624 – 1628).

- Le procédé de synthèse divulgué peut être une synthèse en une étape si l'on introduit un seul type de groupes polysilyle. Les procédés de synthèse existants sont principalement des réactions en plusieurs étapes, où une mono-silyl ou di-silyl phosphine, arsine, etc., telle que SiH_3PH_2 , $\text{Si}_2\text{H}_5\text{PH}_2$, et $\text{LiAlH}[\text{P}(\text{SiH}_3)_2]_3$, doit être préparée dans la ou les premières étapes, avant d'être isolée. Au contraire, le procédé de synthèse divulgué est un processus en une étape et un réacteur, et ne requiert pas nécessairement l'isolement de sous-produits pendant la synthèse.
- [0186] • Le procédé de synthèse divulguée présente des conditions de réaction douces. En raison de l'instabilité des matières de départ, les procédés de synthèse existants nécessitent principalement de réaliser les réactions à basses températures avec un contrôle correct de la vitesse de l'ajout de réactif et/ou de la vitesse de décongélation du mélange. Au contraire, le procédé de synthèse divulgué est réalisé à des températures ambiantes ou légèrement élevées telles qu'une température dans la plage de la température ambiante à 100°C .
- Le procédé de synthèse divulgué présente moins de réactions secondaires et un rendement élevé. La voie DHS divulguée fournit un rendement relativement élevé en raison du nombre moins élevé de réactions secondaires, ce qui facilite les processus d'isolement et de purification ultérieurs.
 - Le procédé de synthèse divulgué présente peu ou pas de formation de sel, ce qui est connu pour faciliter la décomposition de molécules similaires, telles que leurs analogues à base de N avec un squelette de trisilylamine (TSA).
- [0187] Les précurseurs filmogènes contenant un élément du groupe V divulgués synthétisés par le procédé de synthèse divulgué peuvent être utilisés pour des dépôts en phase vapeur de films contenant Si possédant des dopants d'élément du groupe V dans le silicium par CVD, PECVD, ALD, PEALD, CVD fluide, HW-CVD, épitaxie, ou similaire.
- [0188] Les composés de P et As, notamment leurs dérivés inorganiques, tels que $\text{As}(\text{Si}_x\text{H}_y)_3$, $\text{P}(\text{Si}_x\text{H}_y)_3$, x et y pouvant être identiques ou différents sur chaque groupement silyle et $y = 2x + 1$, peuvent être facilement utilisés comme dopants dans le silicium. Dans certaines applications, il existe un fort besoin en dopage au-delà de la limite de solubilité des dopants dans le silicium, par exemple pour réduire la résistance de contact dans des dispositifs semi-conducteurs. Puisque les polysilanes et les trisilanes sont capables de déposer du silicium (par ex., du silicium amorphe ou cristallin) à une vitesse plus rapide qu'un silane à une température plus basse qu'approximativement 450°C . Les précurseurs contenant un élément du groupe V divulgués possédant des ligands polysilyle au lieu de ligands silyle conduiraient également à un dépôt à tem-

pérature plus basse et faciliteraient l'inclusion des dopants.

- [0189] Les précurseurs contenant un élément du groupe V divulgués sont chargés dans un récipient à haute pureté, typiquement composé d'acier inoxydable, d'acier au carbone ou d'aluminium, qui a été précédemment séché jusqu'à < 100 ppb de H_2O résiduel et qui peut éventuellement être passivé pour limiter la décomposition du précurseur dans le temps. Le processus de passivation implique généralement l'exposition du récipient à haute pureté à un agent de silylation, qui dans ce cas peut être lui-même le précurseur cible, ou un silane ou un polysilane.
- [0190] Les précurseurs contenant un élément du groupe V divulgués possèdent préfé-
rablement une pureté supérieure à 90 % p/p (c'est-à-dire, 93,0 % p/p à 100,0 % p/p),
préférentiellement supérieure à 95 % p/p (c'est-à-dire, 98,0 % p/p à 100,0 % p/p), et plus
préférentiellement supérieure à 98 % p/p (c'est-à-dire, 99,0 % p/p à approximativement
99,999% p/p ou 99,0 % p/p à 100,0 % p/p), avec des impuretés métalliques dans la
plage des ppb et des impuretés contenant O dans la plage du ppm à en dessous du ppm,
toujours avec d'autres molécules utilisées pour des applications similaires. La quantité
totale d'impuretés est préférentiellement inférieure à 5 % p/p (c'est-à-dire, 0,0 % p/p à 5,0
% p/p), préférentiellement inférieure à 2 % p/p (c'est-à-dire, 0,0 % p/p à 2,0 % p/p), et
plus préférentiellement inférieure à 1 % p/p (c'est-à-dire, 0,0 % p/p à 1,0 % p/p). Les pré-
curseurs contenant un élément du groupe V divulgués peuvent être purifiés par recris-
tallisation, sublimation, distillation et/ou passage du liquide gazeux à travers un
adsorbant approprié, tel qu'un tamis moléculaire.
- [0191] Les précurseurs contenant un élément du groupe V divulgués peuvent être fournis
soit sous forme pure, soit dans un mélange avec un solvant approprié, tel que
l'éthylbenzène, le xylène, le mésitylène, la décaline, le décane, le dodécane, ou un po-
lysilane ou un halogénoalkylsilane. Les précurseurs divulgués peuvent être présents en
diverses concentrations dans le solvant.
- [0192] Les vapeurs des précurseurs contenant un élément du groupe V divulgués peuvent
être fournies pures en l'absence d'un gaz support dans un compartiment de traitement
lorsque la pression de vapeur du précurseur à une température de récipient dans la
plage de 0 °C à approximativement 150°C est typiquement > 50 torr, préférentiellement $>$
300 torr.
- [0193] Pour les précurseurs contenant un élément du groupe V divulgués qui possèdent des
pressions de vapeur basses, les vapeurs des précurseurs contenant un élément du
groupe V divulgués sont alimentés dans le compartiment de traitement avec un gaz
support dans un bulleur, un tirage de vapeur ou un système d'injection directe de
liquide. Ce gaz support peut comprendre, mais ne se limite pas à, Ar, He, N_2 , H_2 ou une
combinaison correspondante. Le bullage avec un gaz support peut également éliminer
tout l'oxygène dissous présent dans les précurseurs. Le gaz support et le précurseur

sont ensuite introduits dans le compartiment de traitement comme une vapeur. Le compartiment de traitement est habituellement maintenu à une pression inférieure à la pression atmosphérique, préférablement dans la plage de 0,01 à 500 torr, et plus préférablement dans la plage de 1 à 100 torr.

- [0194] Si nécessaire, un récipient contenant les précurseurs contenant un élément du groupe V divulgués peut être chauffé ou refroidi à une température qui permet aux précurseurs d'avoir une pression de vapeur suffisante et adéquate. Le récipient peut être maintenu à des températures dans la plage de, par exemple, approximativement 0 °C à approximativement 200 °C. L'homme de l'art reconnaît que la température du récipient peut être ajustée de manière connue pour réguler la quantité de précurseur vaporisé.
- [0195] Le compartiment de traitement peut être un quelconque compartiment d'enceinte à l'intérieur d'un dispositif dans lequel des procédés de dépôt ont lieu comme, sans limitation, un réacteur du type à plaques parallèles, un réacteur du type à parois froides, un réacteur du type à parois chaudes, un réacteur à une seule plaquette, un réacteur à plusieurs plaquettes, d'autres types de systèmes de dépôt dans des conditions appropriées pour amener les précurseurs à réagir et former des films déposés. L'homme de l'art reconnaîtra que l'un quelconque parmi ces compartiments de traitement peut être utilisé soit pour des processus de dépôt ALD, soit pour des processus de dépôt CVD.
- [0196] Le compartiment de traitement contient un ou plusieurs substrats sur lesquels les films seront déposés. Un substrat est généralement défini comme le matériau sur lequel un processus est conduit. Les substrats peuvent être un quelconque substrat approprié utilisé dans la fabrication d'un semi-conducteur, de photovoltaïque, d'un panneau plat, ou d'un dispositif LCD-TFT. Des exemples de substrats appropriés comprennent des plaquettes, telles que des plaquettes de silicium, de silice, de verre, de GaAs. La plaquette peut posséder une ou plusieurs couches de matériaux différents déposées sur celle-ci lors d'une étape de fabrication précédente. Par exemple, les plaquettes peuvent comprendre une couche diélectrique ou des empilements NAND 3D. Par ailleurs, les plaquettes peuvent comprendre des couches de silicium (cristallin, amorphe, poreux, etc.), des couches d'oxyde de silicium, des couches de nitrure de silicium, des couches d'oxynitrure de silicium, des couches d'oxyde de silicium dopé au carbone (SiCOH), un métal, des couches d'oxyde métallique et de nitrure métallique (Ti, Ru, Ta, etc.), et des combinaisons correspondantes. De plus, les plaquettes peuvent comprendre des couches de cuivre, des couches de métal noble (par exemple, platine, palladium, rhodium, or). Les plaquettes peuvent comprendre des couches barrières, telles que de manganèse, d'oxyde de manganèse, etc. Des couches de matière plastique peuvent également être utilisées. Les couches peuvent être planes ou à motifs. Les processus de dépôt en phase vapeur divulgués peuvent déposer la couche directement sur la

plaquette ou directement sur une ou plusieurs couches au-dessus de la plaquette lorsque des couches à motifs sont formées sur le substrat. Les couches à motifs peuvent être des couches alternées de deux couches spécifiques telles que SiO et SiN utilisées en NAND 3D.

- [0197] L'application finale du substrat n'est pas limitée par la présente invention, mais cette technologie peut trouver des bénéfices particuliers pour les types de substrats suivants : plaquettes de silicium, plaquettes et panneaux de verre, billes, poudres et nanopoudres, milieu poreux monolithique, carte de circuit imprimé, feuilles de matière plastique, etc. Des substrats en poudre donnés à titre d'exemple comprennent une poudre utilisée dans une technologie de batterie rechargeable. Un nombre non limitant de matériaux en poudre comprend un NMC (oxyde de lithium-nickel-manganèse-cobalt), un LCO (oxyde de lithium-cobalt), un LFP (phosphate de lithium-fer), et d'autres matériaux de cathode de batterie.
- [0198] La température et la pression à l'intérieur du compartiment de traitement sont maintenues à des conditions appropriées pour des dépôts en phase vapeur, tels qu'ALD et CVD. En d'autres termes, après l'introduction du précurseur contenant un élément du groupe V divulgué vaporisé dans le compartiment, les conditions à l'intérieur du compartiment sont telles qu'au moins une partie du précurseur est déposée sur le substrat pour former une couche. Par exemple, la pression dans le réacteur ou la pression de dépôt peut être maintenue entre environ 10^{-3} torr et environ 500 torr, préférablement entre environ 10^{-2} torr et 500 torr, plus préférablement entre environ 1 torr et 100 torr, conformément aux paramètres de dépôt. De manière similaire, la température dans le réacteur ou la température de dépôt peut être maintenue entre la température ambiante et environ 1 000°C, préférablement entre 200°C et 800°C. L'homme de l'art reconnaîtra qu'« au moins une partie du précurseur est déposée » signifie que tout ou une partie du précurseur réagit et adhère au substrat.
- [0199] La température pour atteindre une croissance de film optimale peut être réglée par régulation de la température du support de substrat. Des dispositifs utilisés pour chauffer le substrat sont connus dans l'art. Le substrat est chauffé à une température suffisante pour obtenir le film souhaité à une vitesse de croissance suffisante et avec un état physique et une composition souhaités. Une plage de température donnée à titre d'exemple non limitante à laquelle le substrat peut être chauffé comprend d'approximativement 200 °C à approximativement 800°C. Lorsqu'un processus de dépôt par plasma est utilisé, la température de dépôt est préférablement inférieure à 500°C. En variante, lorsqu'un processus thermique est réalisé, la température de dépôt peut se situer dans la plage de 200 °C à approximativement 800°C.
- [0200] En variante, le substrat peut être chauffé à une température suffisante pour obtenir le film déposé souhaité à une vitesse de croissance suffisante et avec un état physique et

une composition souhaitée. La température du ou des substrats peut être maintenue à une température dans la plage d'approximativement 200 °C à 1 000°C, préférablement entre 200 °C et 800 °C, et plus préférablement entre 250 et 600 °C.

- [0201] Plus spécifiquement, en plus des précurseurs contenant un élément du groupe V divulgués, d'autres précurseurs ou coréactifs peuvent également être introduits dans le compartiment de traitement, tels que, mais sans s'y limiter, H₂, des silanes, des polysilanes (Si₂ à Si₆, linéaire, ramifié ou cyclique pour Si₅ et Si₆), des alkylsilanes tels que le monométhylsilane, des halogénosilanes (Cl-SiH₃, Cl₂SiH₂, I₂-SiH₂, Cl₃SiH, SiCl₄ etc.) et des polyhalogénopolysilanes (Si₂Cl₆, Si₂HCl₅, Cl-Si₂H₅, etc.), un germane, des chlorogermanes, un digermane, des polygermanes, des halogénogermanes, des phosphines, des boranes tels que B₂H₆, des diboranes, des gaz contenant un halogénure (HCl, Cl₂, HBr, etc.) ; des gaz contenant N (NH₃, N₂, N₂/H₂, et NH₃, N₂ et NH₃, NH₃ et N₂H₄, NO, N₂O, des amines, la trisilylamine, des silazanes, etc., ou des combinaisons correspondantes) ; des gaz contenant O (O₂, O₃, H₂O, H₂O₂, NO, N₂O, NO₂, des radicaux O, un alcool, des silanols, des aminoalcools, des acides carboxyliques, le paraformaldéhyde, etc., et des combinaisons correspondantes).
- [0202] Par ailleurs, un gaz de dilution peut être ajouté au processus, et est choisi parmi Ar, He, N₂, H₂ et des combinaisons correspondantes.
- [0203] Par ailleurs, les coréactifs peuvent être traités par un plasma, afin de décomposer le précurseur ou le réactif dans sa forme radicalaire, au moins l'un parmi H₂, N₂ et O₂ ou un gaz inerte (He, Ar, Kr, Xe) peut être utilisé en fonction de la composition de film cible, en cas de traitement par un plasma. La source de plasma peut être un plasma de N₂, un plasma de N₂/He, un plasma de N₂/Ar, un plasma de NH₃, un plasma de NH₃ / He, un plasma de NH₂/Ar, un plasma de He, un plasma de Ar, un plasma de H₂, un plasma de H₂/He, un plasma de H₂/amine organique, et des mélanges correspondants. Par exemple, le plasma peut être généré avec une puissance dans la plage d'environ 10 W à environ 1 000 W, préférablement d'environ 50 W à environ 500 W. Le plasma peut être généré présent à l'intérieur du réacteur même. En variante, le plasma peut généralement être à un emplacement retiré du réacteur, par exemple, dans un système de plasma situé à distance. L'homme de l'art reconnaîtra les procédés et appareils appropriés pour un tel traitement par plasma.
- [0204] Par exemple, les coréactifs peuvent être introduits dans un réacteur de plasma direct, qui génère un plasma dans le compartiment de réaction, pour produire le réactif traité par plasma dans le compartiment de traitement. Des réacteurs à plasma direct donnés à titre d'exemple comprennent le système PECVD Titan™ produit par Trion Technologies. Les coréactifs peuvent être introduits et maintenus dans le compartiment de traitement avant le traitement par plasma. En variante, le traitement par plasma peut avoir lieu simultanément avec l'introduction du précurseur ou du réactif. Un plasma *in*

situ est typiquement un plasma couplé de manière inductive de 13,56 MHz RF qui est généré entre la tête de projection et le support du substrat. Le substrat et la tête de projection peuvent être l'électrode alimentée en fonction du fait qu'un impact d'ions positifs a lieu ou pas. Des puissances typiques appliquées dans des générateurs de plasma *in situ* sont d'approximativement 30 W à approximativement 1 000 W. Préfé-
rablement, des puissances d'approximativement 30 W à approximativement 600 W sont utilisées dans les procédés divulgués. Plus préféablement, les puissances se situent dans la plage d'approximativement 100 W à approximativement 500 W. La dis-
sociation des coréactifs en utilisant un plasma *in situ* est typiquement moindre que celle achevée en utilisant une source de plasma à distance pour le même apport de puissance et n'est par conséquent pas aussi efficace pour la dissociation de réactifs qu'un système de plasma à distance, ce qui peut être avantageux pour le dépôt de films sur des substrats facilement endommagés par un plasma.

- [0205] En variante, les coréactifs traités par un plasma peuvent être produits à l'extérieur du compartiment de traitement, par exemple, un plasma à distance pour traiter les co-
réactifs avant le passage dans le compartiment de traitement.
- [0206] Le processus de dépôt en phase vapeur peut être sélectif pour certaines surfaces ou non sélectif.
- [0207] Le processus de dépôt en phase vapeur peut être entraîné thermiquement, ou amélioré par activation par plasma, activation par de la lumière, activation par des micro-ondes, ou d'autres moyens appropriés pour activer la molécule et le processus de croissance.
- [0208] Les compositions filmogènes contenant un élément du groupe V divulguées peuvent être utilisées pour déposer des films en utilisant un quelconque procédé de dépôt connu de l'homme de l'art. Des exemples de procédés de dépôt en phase vapeur appropriés comprennent CVD et ALD. Des procédés de CVD donnés à titre d'exemple comprennent un CVD thermique, un CVD amélioré par plasma (PECVD), un CVD pulsé (PCVD), un CVD à basse pression (LPCVD), un CVD sous-atmosphérique (SACVD), un CVD à pression atmosphérique (APCVD), un CVD à fil chaud (HWCVD, également appelé cat-CVD, dans lequel un fil chaud sert de source d'énergie pour le processus de dépôt), un CVD incorporé à des radicaux, et des combinaisons correspondantes. Des procédés ALD donnés à titre d'exemple comprennent un ALD thermique, un ALD amélioré par plasma (PEALD), un ALD spatial, un ALD à fil chaud (HWALD), un ALD incorporé à des radicaux, et des combinaisons correspondantes. Le procédé de dépôt est préféablement un CVD thermique à paroi chaude ou à paroi froide capable de déposer des films épitaxiaux ou des films amorphes contenant du Si et l'élément dopant du composé revendiqué, et éventuellement Ge et/ou d'autres codopants.
- [0209] Dans les processus ALD, les conditions ALD à l'intérieur du compartiment

permettent à la composition filmogène contenant un élément du groupe V divulguée adsorbée ou chimisorbée sur la surface de substrat de réagir et de former un film sur le substrat. Dans certains modes de réalisation, les demandeurs estiment qu'un traitement par plasma d'un coréactif peut fournir au coréactif l'énergie nécessaire pour réagir avec la composition filmogène contenant un élément du groupe V divulguée (PEALD). Le coréactif peut être traité avec un plasma avant son introduction subséquente dans le compartiment.

- [0210] Les précurseurs contenant un élément du groupe V et les coréactifs peuvent être introduits séquentiellement dans le réacteur (ALD). Le compartiment de traitement peut être purgé avec un gaz inerte entre l'introduction de chacun des précurseurs contenant un élément du groupe V, des quelconques précurseurs supplémentaires, et des co-réactifs. Un autre exemple consiste à introduire le coréactif de manière continue et d'introduire les précurseurs contenant un élément du groupe V par impulsions, tout en activant le coréactif séquentiellement avec un plasma, à la condition que les précurseurs contenant un élément du groupe V et le coréactif non activé ne réagissent pas sensiblement dans les conditions de température et de pression du compartiment (CW PEALD).
- [0211] Chaque impulsion des précurseurs contenant un élément du groupe V divulgués peut durer pendant une durée dans la plage d'environ 0,01 seconde à environ 120 secondes, en variante d'environ 1 seconde à environ 80 secondes, en variante d'environ 5 secondes à environ 30 secondes. Le coréactif peut également être pulsé dans le réacteur. Dans de tels modes de réalisation, l'impulsion de chacun peut durer pendant une durée dans la plage d'environ 0,01 seconde à environ 120 secondes, en variante d'environ 1 seconde à environ 30 secondes, en variante d'environ 2 secondes à environ 20 secondes. Dans une autre alternative, les précurseurs contenant un élément du groupe V vaporisés et les coréactifs peuvent être simultanément pulvérisés à partir de secteurs différents d'une tête de projection sans mélange sous laquelle un susceptible portant plusieurs plaquettes est filé (ALD spatial).
- [0212] En fonction des paramètres de processus particuliers, le dépôt peut avoir lieu pendant une durée variable. Généralement, on peut continuer le dépôt comme souhaité et nécessaire pour produire un film doté des propriétés requises. Les épaisseurs de films typiques peuvent varier entre plusieurs angströms et plusieurs centaines de microns, et typiquement de 2 à 100 nm, en fonction du processus de dépôt spécifique. Le processus de dépôt peut également être réalisé autant de fois que nécessaire pour obtenir le film souhaité.
- [0213] Les précurseurs contenant un élément du groupe V divulgués et les coréactifs peuvent être introduits dans le réacteur simultanément (CVD), séquentiellement (ALD) ou en différentes combinaisons correspondantes. Le réacteur peut être purgé avec un

gaz inerte (par exemple, N₂, Ar, Kr, Xe) entre l'introduction des précurseurs contenant un élément du groupe V et l'introduction du coréactif. En variante, le coréactif et les précurseurs contenant un élément du groupe V peuvent être mélangés ensemble pour former un mélange de coréactif/composé, et ensuite introduits dans le réacteur sous forme de mélange (CVD, CVD thermique ou épitaxie). Un autre exemple consiste à introduire le coréactif de manière continue et à introduire les précurseurs contenant un élément du groupe V divulgués par impulsions (CVD pulsé).

- [0214] L'épaisseur de film souhaitée peut se situer dans la plage d'une monocouche moléculaire de 10 µm, préférablement entre 1 nm et 500 nm.
- [0215] En fonction des coréactifs, le processus de dépôt peut contenir d'autres éléments que ceux présents dans les précurseurs revendiqués, tels que Ge, Ga, C, B, Sn, Al, N, O, S, Se, Te, In, Zn, Cd, Hg.
- [0216] Le film déposé en utilisant les procédés de dépôt divulgués peut être un film contenant du Si dopé par P et un élément du groupe V.
- [0217] Le film déposé en utilisant les procédés de dépôt divulgués peut être une couche de silicium dopé par un élément du groupe V, telle une couche de silicium dopé par P.
- [0218] Les compositions filmogènes contenant un élément du groupe V divulguées peuvent être utilisées pour le dépôt d'un film en phase liquide de films contenant Si, comprenant, mais ne s'y limitant pas, un revêtement par centrifugation, un revêtement par trempage ou un revêtement par pulvérisation. Dans ce cas, une formulation contenant le composé divulgué est revêtue sur un substrat, qui est subséquemment recuit pour donner un film mince.
- [0219] Les compositions filmogènes contenant un élément du groupe V divulguées sont particulièrement utiles comme ingrédients dopants pour des formulations ayant pour but de préparer des films de Si amorphe et polycristallin. De telles formulations comprennent typiquement un grand polysilane ou un mélange de polysilanes possédant > ou = 5 atomes de silicium (cyclopentasilane, cyclohexasilane, etc.) et un solvant. Après le revêtement du substrat avec la formulation, les films sont traités pour donner un fil de silicium. Pour de telles applications de revêtement par centrifugation, les précurseurs choisis doivent avoir la volatilité la plus basse pour rester dans le film filé pendant l'étape de recuit et se décomposer *in situ*. Des précurseurs de la famille possédant au moins 5 atomes de Si sont typiquement appropriés pour de telles applications.
- [0220] Le traitement comprend typiquement un chauffage (200 à 1 000 °C) et/ou une exposition à de la lumière/UV. Dans de telles formulations, les composés contenant un élément du groupe V divulgués peuvent être ajoutés à raison d'un rapport de 0,01 % à 50 % (en poids) pour donner un film de silicium dopé.
- [0221] Des formulations contenant les précurseurs contenant un élément du groupe V

divulgués peuvent également être utilisées pour préparer des films d'oxyde de silicium dopé par l'un quelconque parmi les procédés de revêtement humide mentionnés précédemment en utilisant un durcissement oxydatif après le revêtement de la surface. Un durcissement oxydatif typique utilise au moins l'un parmi H_2O (vapeur), O_2 , O_3 , H_2O_2 et un plasma correspondant (et éventuellement un gaz inerte), à une température dans la plage de la température ambiante à 1 000 °C. Préférentiellement, le durcissement comprend un processus en 2 étapes : une cuisson douce à une température dans la plage de la température ambiante à 250 °C, et une cuisson dure à une température dans la plage de 250 °C à 1 000 °C. L'étape de cuisson dure peut être réalisée avec ou sans un gaz oxydant. Pour ces applications de revêtement humide, il est avantageux d'utiliser un précurseur totalement inorganique et à faible volatilité, préférentiellement choisi parmi $\text{A}(\text{Si}_x\text{H}_{2x+1})_3$, x étant 2 ou plus et $\text{A} = \text{As}$ ou P .

Exemples

- [0222] Les exemples non limitants suivants sont fournis pour illustrer davantage les modes de réalisation de l'invention. Cependant, les exemples ne sont pas destinés à être complets et ne sont pas destinés à limiter la portée des inventions décrites ici.
- [0223] Exemple 1. Synthèse de $(\text{TMS})_2\text{P}(\text{Si}_3\text{H}_7)$
- [0224] Dans un flacon de 20 mL, 3 g de $\text{Cl-Si}_3\text{H}_7$ MCTS ont été ajoutés sous agitation magnétique, dans une solution de 11 g de $\text{P}(\text{TMS})_3$ 10 % en poids dans des hexanes. Le mélange réactionnel a été agité sous une atmosphère inerte à température ambiante pendant 5 jours, pendant lesquels tout le $\text{P}(\text{TMS})_3$ a été converti en une majorité de $\text{P}(\text{TMS})_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$ avec un rendement de 68 %.
- [0225] Exemple 2. Synthèse et caractérisation de $\text{P}(\text{Si}_3\text{H}_7)_3$
- [0226] 25 g de $\text{P}(\text{TMS})_3$ ont été dissous dans 200 g d'hexanes anhydres dans un ballon de 500 mL sous atmosphère inerte, suivi par l'ajout de 75 g de monochlorotrisilane MCTS lentement avec agitation magnétique. Le mélange réactionnel a été porté à reflux à 68°C pendant 24 h, pendant lesquelles tout le $\text{P}(\text{TMS})_3$ a été converti en $\text{P}(\text{Si}_3\text{H}_7)_3$ en un rendement de 93 %. La [Fig.1] est un chromatogramme de GC du mélange réactionnel de $\text{P}(\text{TMS})_3$ + 7 MCTS dans des hexanes à 68 °C pendant 24 h.
- [0227] Exemple 3. Synthèse de $(\text{TMS})\text{P}(\text{SiH}_3)_2$
- [0228] 5 g de $\text{P}(\text{TMS})_3$ 10 % en poids dans des hexanes ont été chargés dans un récipient d'acier inoxydable de 60 mL. 2,6 g de monochlorosilane MCS ont été cryopiégés dans le récipient. Le mélange réactionnel a été décongelé et agité à 150 tpm dans le récipient scellé à 75°C pendant 24 h, pendant lesquelles tout le $\text{P}(\text{TMS})_3$ a été converti en une majorité de $\text{P}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)_2$ en un rendement de 59 %.
- [0229] Exemple 4. Synthèse de $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$
- [0230] 5,6 g de $\text{P}(\text{TMS})_3$ ont été chargés dans un récipient d'acier inoxydable de 60 mL. 6,9 g de monochlorosilane MCS ont été cryopiégés dans le récipient. Le mélange ré-

actionnel a été décongelé et agité à 150 tpm dans le récipient scellé à 90°C pendant 48 h, pendant lesquelles tout le $P(TMS)_3$ a été converti en une majorité de $P(SiH_3)_3$ en un rendement de 85 %.

[0231] 235 g de $P(TMS)_3$ ont été chargés dans un réacteur Parr étanche de 600 mL. 183 g de monochlorosilane MCS ont été cryopiégés dans le récipient. Le mélange réactionnel a été décongelé et agité vigoureusement à 400 tpm à 90°C pendant 44 h, pendant lesquelles tout le $P(TMS)_3$ a été converti en une majorité de $P(SiH_3)_3$ en un rendement de 92 %. La [Fig.2] est un chromatogramme de GC du mélange réactionnel de $P(TMS)_3 + 3 \text{ MCS}$ à 90 °C pendant 44 h.

[0232] Exemple 5. Synthèse de $As(Si_3H_7)_3$

[0233] Le chauffage à 90°C et l'agitation à 150 tpm pendant 48 h du mélange de 2 g de $As(TMS)_3$ et de 7,5 g de MCTS dans un récipient d'acier inoxydable de 60 mL conduisent exclusivement à $As(Si_3H_7)_3$ en un rendement de 75 %. La [Fig.3] est un chromatogramme de GC du mélange réactionnel (dans l'Exemple 5) de $As(TMS)_3 + 6 \text{ MCTS}$ à 60°C pendant 24 h.

[0234] Exemple 6. Synthèse de $As(SiH_3)(TMS)_2$

[0235] 4,5 g de $As(TMS)_3$ ont été chargés dans un récipient d'acier inoxydable de 60 mL. 8,5 g de monochlorosilane MCS ont été cryopiégés dans le récipient. Le mélange réactionnel a été décongelé et agité à 150 tpm dans le récipient scellé à 90°C pendant 24 h, pendant lesquelles une majorité de $As(SiH_3)(TMS)_2$ a été obtenue en un rendement de 52 %.

[0236] Exemple 7. Synthèse de $Sb(Si_3H_7)(TMS)_2$

[0237] $Sb(Si_3H_7)(TMS)_2$ peut être synthétisé en un rendement de 72 % en mettant en réaction 2 g de $Sb(TMS)_3$ et 7 g de MCTS à température ambiante sous agitation magnétique vigoureuse pendant un jour. Un chauffage à des températures élevées (par ex. 50°C ou 90°C) conduira à une décomposition.

[0238] Exemple 8. Synthèse de $Sb(SiH_3)(TMS)_2$

[0239] 2,8 g de $Sb(TMS)_3$ ont été chargés dans un récipient d'acier inoxydable de 60 mL. 9 g de monochlorosilane MCS ont été cryopiégés dans le récipient. Le mélange réactionnel a été décongelé et agité à 150 tpm dans le récipient scellé à 60°C pendant 24 h, pendant lesquelles une majorité de $Sb(SiH_3)(TMS)_2$ a été obtenue en un rendement de 23 %. La [Fig.4] est un chromatogramme de GC du mélange réactionnel de $Sb(TMS)_3 + 10 \text{ MCS}$ à 60 °C pendant 24 h.

[0240] Exemple 9. Synthèse de $P(Si_2H_5)_3$

[0241] 5 g de $P(TMS)_3$ 10 % en poids dans des hexanes ont été chargés dans un récipient d'acier inoxydable de 60 mL. 2,2 g de monochlorodisilane MCDS ont été ajoutés dans le récipient. Le mélange réactionnel a été agité à 150 tpm dans le récipient scellé à 60 °C pendant 24 h, pendant lesquelles $P(Si_2H_5)_3$ s'est formé en un rendement de 22 %.

[0242] Exemple 10. Isolement de $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$

[0243] 380 g de mélange de synthèse, qui contient un profil de produit de 26 % $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$ en solution TMS-Cl, ont été ajoutés dans un ballon à fond rond de 500 mL à l'intérieur d'une boîte à gants. Une distillation fractionnée standard a été ensuite réalisée. Après que les composés volatils ont été éliminés à une température de 55 – 70°C, la fraction principale est collectée à pression ambiante, dont la température de phase vapeur est dans la plage de 115 - 125°C, 75 g de $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$ d'une pureté de 98 % sont obtenus, ce qui représente un rendement global de 76 %. On s'attend, avec une distillation supplémentaire ou une distillation avec une efficacité de séparation plus grande, à atteindre préférentiellement > 99 % pour des applications industrielles.

[0244] Exemple Prophétique 1 : Synthèse de $\text{P}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$

[0245] 10 g de $\text{P}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)_2$ (par ex. synthétisé par l'exemple 3) 30 % en poids dans TMS-Cl ont été chargés dans un récipient d'acier inoxydable de 60 mL. 2,0 g de MCTS ont été ajoutés dans le récipient. Le mélange réactionnel a été agité à 150 tpm dans le récipient scellé à 75 °C pendant 24 h, pendant lesquelles $\text{P}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$ s'est formé comme produit majoritaire.

[0246] Exemple Prophétique 2 : Synthèse de $\text{P}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$

[0247] 118 g de $\text{P}(\text{TMS})_3$ ont été chargés dans un réacteur Parr étanche de 600 mL. 31 g de monochlorosilane MCS ont été cryopiégés dans le récipient. Le mélange réactionnel a été décongelé et agité vigoureusement à 400 tpm à 75°C pendant 24 h, pendant lesquelles tout le $\text{P}(\text{TMS})_3$ a été converti en une majorité de $\text{P}(\text{SiH}_3)(\text{TMS})_2$.

[0248] 10 g de $\text{P}(\text{SiH}_3)(\text{TMS})_2$ ~25 % en poids dans TMS-Cl ont été chargés dans un récipient d'acier inoxydable de 60 mL. 2,4 g de MCDS ont été ajoutés dans le récipient. Le mélange réactionnel a été agité à 150 tpm dans le récipient scellé à 60°C pendant 40 h, pendant lesquelles $\text{P}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$ s'est formé comme produit majoritaire.

[0249] Exemple Prophétique 3 : CVD d'une couche de Si dopé par P en utilisant le précurseur $\text{P}(\text{Si}_3\text{H}_7)_3$

[0250] Un dépôt d'une couche de Si dopé par P a été tenté sur des substrats de Si(100). Une vapeur de $\text{P}(\text{Si}_3\text{H}_7)_3$ a été introduite dans un réacteur de dépôt (chauffé à ~500°C) à un débit de 10 sccm et approximativement à une pression d'environ 1-20 torr pendant 10-20 minutes, pendant lesquelles une épaisseur de film de silicium dopé par P polycristallin de 500-1500 Å est obtenue. Des images de SEM du film de silicium dopé par P résultant peuvent être acquises. Un détecteur d'analyse par dispersion d'énergie de rayons X (EDAX) peut être utilisé pour acquérir une analyse élémentaire. Des mesures d'AFM, de XRD et ellipsométriques des films de silicium dopé par P résultants déposés sur des surfaces de Si(100) peuvent être réalisées. D'autres techniques de caractérisation diverses telles que l'absorption atomique (AA), MS-GC, RMN, FT-IR,

l'analyse d'activation de neutrons (NAA), l'analyse par dispersion d'énergie de rayons X (EDAX), l'analyse de rétrodiffusion de Rutherford (RBS), et des analyses de rayons X peuvent être utilisées pour caractériser le film déposé.

- [0251] Exemple Prophétique 4 : CVD thermique de couches de Si dopé par P de haute qualité sur une plaquette de Si(100) utilisant le précurseur $P(SiH_3)_2(Si_3H_7)$
- [0252] Un substrat de Si(100) prégravé par de l'acide HF dilué, et conditionné correctement (rincé et séché), est chargé dans un compartiment de dépôt, suivi par une cuisson sous H_2 à une température de 800-1 000 °C sous un flux de 50-120 slm. Le substrat et le compartiment sont ensuite équilibrés à une température de 400-600 °C à 20-50 torr de contre-pression. Du H_2 gazeux pur est ensuite bullé à travers le précurseur liquide $P(SiH_3)_2(Si_3H_7)$ pour fournir une vapeur d'un mélange de $P(SiH_3)_2(Si_3H_7)/H_2$ dans le compartiment de réacteur à un débit de 50-150 sccm pendant 1-5 minutes. Un film de Si épitaxial dopé par P, hautement cristallin d'une épaisseur d'approximativement 30-150 Å est déposé sur la plaquette de Si(100). L'absence ou la présence d'hydrogène résiduel peut être confirmée par RBS.
- [0253] Exemple Prophétique 5 : CVD thermique d'un film de Si dopé par P sur une plaquette de Si(100) en utilisant le précurseur $P(SiH_3)(Si_3H_7)_2$ avec un débit élevé
- [0254] Un substrat de Si(100) prégravé par de l'acide HF dilué, et conditionné correctement (rincé et séché), est chargé dans un compartiment de dépôt, suivi par une cuisson sous H_2 à une température de 800-1 000 °C sous un flux de 50-120 slm. Le substrat et le compartiment sont ensuite équilibrés à approximativement 550 °C à 50 torr de contre-pression. Du H_2 gazeux pur est ensuite bullé à travers le précurseur liquide $P(SiH_3)(Si_3H_7)_2$ équilibré à approximativement 75 °C, et à travers du trisilane à température ambiante dans un compartiment de mélange à ~100°C, suivi par l'introduction de la vapeur du mélange de $P(SiH_3)(Si_3H_7)_2/Si_3H_8/H_2$ dans le compartiment de mélange à un débit d'approximativement 100 sccm pendant 3 minutes. Un film de Si épitaxial dopé par P, hautement cristallin d'une épaisseur d'approximativement 200 Å est déposé sur la plaquette de Si(100).
- [0255] Bien que le sujet décrit ici puisse être décrit dans le contexte d'implémentations illustratives pour traiter une ou plusieurs caractéristiques/opérations d'application informatique pour une application informatique possédant des composants interactifs pour les utilisateurs, le sujet n'est pas limité à ces modes de réalisation particuliers. Au lieu de cela, les techniques décrites ici peuvent être appliquées à un quelconque type approprié de procédés, de systèmes, de plate-formes et/ou d'appareils de gestion d'exécution de composants interactifs pour les utilisateurs.
- [0256] On comprendra que de nombreux changements supplémentaires dans les détails, les matériaux, les étapes et l'agencement de parties, qui ont été décrits et illustrés ici afin d'expliquer la nature de l'invention, peuvent être apportés par les hommes de l'art dans

le cadre du principe et de la portée de l'invention comme exprimés dans les revendications annexées. Ainsi, la présente invention n'est pas destinée à être limitée aux modes de réalisation spécifiques dans les exemples donnés ci-dessus et/ou les dessins annexés.

[0257] Bien que des modes de réalisation de cette invention aient été montrés et décrits, des modifications de celle-ci peuvent être apportées par l'homme de l'art sans s'écarter de l'esprit ou de l'enseignement de cette invention. Les modes de réalisation décrits ici sont donnés à titre d'exemple seulement et ne sont pas limitants. De nombreuses variations et modifications de la composition et du procédé sont possibles et s'inscrivent dans la portée de l'invention. Par conséquent, la portée de protection n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits ici, mais est seulement limitée aux revendications qui suivent, la portée desquelles doit inclure tous les équivalents du sujet des revendications.

Revendications

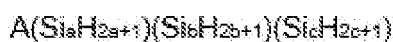
[Revendication 1]

Procédé pour la formation d'un film contenant Si et un élément du groupe V sur un substrat, le procédé comprenant :

l'exposition du substrat à une vapeur d'une composition filmogène qui contient un précurseur contenant Si et un élément du groupe V ; et le dépôt d'au moins une partie du précurseur contenant Si et un élément du groupe V sur le substrat pour former le film contenant Si et un élément du groupe V sur le substrat par le biais d'un procédé de dépôt en phase vapeur,

le précurseur contenant Si et un élément du groupe V possédant la formule générale

[Chem.16]



A étant un élément du groupe V choisi parmi P, As, Sb et Bi ;

a = 1 à 6 ; b = 1 à 6 ; c = 1 à 6 ; a ≠ b ≠ c ;

m = 1 à 3 ;

n = 1 à 2, p = 1 à 2, n + p = 2 à 3 ;

R étant choisi parmi un groupe alkyle, alcényle, alcynyle linéaire, ramifié ou cyclique, en C₁ à C₁₀ ;

à la condition que si A = As, alors As(SiH₃)₃ est exclu ; si A = P, alors P(SiH₃)₃, P(SiH₃)₂(Si₂H₅), P(SiH₃)(Si₂H₅)₂, P(Si₂H₅)₃, et P(SiH₃)₂(TMS) sont exclus ; et si A = Sb, alors Sb(SiH₃)₃ est exclu.

[Revendication 2]

Procédé selon la revendication 1, le précurseur contenant Si et un

élément du groupe V étant choisi parmi P(SiH₃)₃, P(SiR₃)(SiH₃)₂, P(SiR₃)₂(SiH₃), P(SiR₃)(Si₂H₅)₂, P(SiR₃)₂(Si₂H₅), P(Si₂H₅)₃, P(SiR₃)(Si₃H₇)₂, P(SiR₃)₂(Si₃H₇), P(Si₃H₇)₃, As(SiH₃)₃, As(SiR₃)(SiH₃)₂, As(SiR₃)₂(SiH₃), As(SiR₃)(Si₂H₅)₂, As(SiR₃)₂(Si₂H₅), As(Si₂H₅)₃, As(SiR₃)(Si₃H₇)₂, As(SiR₃)₂(Si₃H₇), As(Si₃H₇)₃, Sb(SiH₃)₃, Sb(SiR₃)(SiH₃)₂, Sb(SiR₃)₂(SiH₃), Sb(SiR₃)(Si₂H₅)₂, Sb(SiR₃)₂(Si₂H₅), Sb(Si₂H₅)₃, Sb(SiR₃)(Si₃H₇)₂, Sb(SiR₃)₂(Si₃H₇), Sb(Si₃H₇)₃, P(SiR₃)(SiH₃)(Si₂H₅), P(SiR₃)(SiH₃)(Si₃H₇), P(SiH₃)₂(Si₂H₅), P(SiH₃)₂(Si₃H₇), P(SiH₃)(Si₂H₅)₂, P(SiH₃)(Si₂H₅)(Si₃H₇), P(SiH₃)(Si₃H₇)₂, P(Si₂H₅)₂(Si₃H₇), P(Si₂H₅)(Si₃H₇)₂, As(SiR₃)(SiH₃)(Si₂H₅)₂, As(SiR₃)(SiH₃)(Si₃H₇), As(SiH₃)₂(Si₂H₅), As(SiH₃)₂(Si₃H₇), As(SiH₃)(Si₂H₅)₂, As(SiH₃)(Si₂H₅)(Si₃H₇), As(SiH₃)(Si₃H₇)₂, As(Si₂H₅)₂(Si₃H₇), As(Si₂H₅)(Si₃H₇)₂, Sb(SiR₃)(SiH₃)(Si₂H₅), Sb(SiR₃)(SiH₃)(Si₃H₇), Sb(SiH

$_{3)2}(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Sb}(\text{Si}_2\text{H}_5)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, et $\text{Sb}(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, R étant choisi parmi Me, Et, nPr, iPr, tBu, nBu, iBu et sBu.

[Revendication 3] Procédé selon la revendication 2, le précurseur contenant Si et un élément du groupe V étant choisi parmi, lorsque $\text{R} = \text{Me}$, $\text{P}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)_2$, $\text{P}(\text{TMS})_2(\text{SiH}_3)$, $\text{P}(\text{TMS})(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{P}(\text{TMS})_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{P}(\text{TMS})(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{P}(\text{TMS})_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{Si}_3\text{H}_7)_3$, $\text{As}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)_2$, $\text{As}(\text{TMS})_2(\text{SiH}_3)$, $\text{As}(\text{TMS})(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{As}(\text{TMS})_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{As}(\text{Si}_2\text{H}_5)_3$, $\text{As}(\text{TMS})(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{As}(\text{TMS})_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{As}(\text{Si}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Sb}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)_2$, $\text{Sb}(\text{TMS})_2(\text{SiH}_3)$, $\text{Sb}(\text{TMS})(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Sb}(\text{TMS})_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{Sb}(\text{Si}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{TMS})(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Sb}(\text{TMS})_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{Sb}(\text{Si}_3\text{H}_7)_3$, $\text{P}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{P}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{P}(\text{Si}_2\text{H}_5)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{As}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{As}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{As}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{As}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{As}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{As}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{As}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{As}(\text{Si}_2\text{H}_5)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{As}(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Sb}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{Sb}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Sb}(\text{Si}_2\text{H}_5)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, et $\text{Sb}(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$.

[Revendication 4] Procédé selon la revendication 1, le précurseur contenant Si et un élément du groupe V étant choisi dans le groupe constitué par $\text{P}(\text{Si}_3\text{H}_7)_3$, $\text{P}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{P}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{P}(\text{Si}_2\text{H}_5)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$ et $\text{P}(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$.

[Revendication 5] Procédé selon la revendication 1, le procédé de dépôt en phase vapeur comprenant un processus CVD, un processus ALD, un processus d'épitaxie, ou des combinaisons correspondantes.

[Revendication 6] Procédé selon la revendication 1, la composition filmogène étant activée en chauffant le substrat à une température dans la plage de 200 °C à 1 000 °C, en activant par plasma le précurseur contenant Si et un élément du groupe V, ou une combinaison correspondante.

[Revendication 7] Procédé selon la revendication 1, comprenant en outre l'étape d'exposition du substrat à un coréactif.

[Revendication 8] Procédé selon la revendication 7, le coréactif étant activé par plasma.

[Revendication 9] Procédé selon la revendication 7, le coréactif étant non activé par plasma.

[Revendication 10] Procédé selon la revendication 7, le coréactif étant un gaz contenant de l'oxygène choisi parmi O_2 , O_3 , H_2O , H_2O_2 , NO , N_2O , NO_2 , des radicaux O, un alcool, des silanols, des aminoalcools, des acides carboxyliques, du paraformaldéhyde, ou des combinaisons correspondantes.

- [Revendication 11] Procédé selon la revendication 7, le coréactif étant un gaz contenant de l'azote choisi parmi NH_3 , N_2 , H_2 , N_2/H_2 , H_2 et NH_3 , N_2 et NH_3 , NH_3 et N_2H_4 , NO , N_2O , des amines, la trisilylamine, des silazanes, ou des combinaisons correspondantes.
- [Revendication 12] Procédé selon la revendication 7, le coréactif étant au moins un précurseur secondaire choisi parmi des silanes et des polysilanes, des alkylsilanes, des halogénosilanes (MCS , DCS , TCS , SiCl_4), des polyhalogénopolysilanes, un germane, un chlorogermane, un digermane, des polygermanes, des halogénogermanes, des phosphines, des boranes ou des gaz contenant un halogénure.
- [Revendication 13] Procédé selon la revendication 7, le coréactif étant un gaz de dilution choisi parmi Ar , He , N_2 , H_2 et des combinaisons correspondantes.
- [Revendication 14] Procédé selon la revendication 1, le film contenant Si et un élément du groupe V étant un film contenant du silicium dopé par P.
- [Revendication 15] Procédé selon la revendication 7, comprenant en outre l'étape de recuit de la couche contenant Si et un élément du groupe V par recuit thermique, recuit au fourneau, recuit thermique rapide, durcissement par des UV ou par un faisceau d'électrons, et/ou exposition à un gaz de plasma.
- [Revendication 16] Procédé selon la revendication 1, le substrat étant une poudre.
- [Revendication 17] Procédé selon la revendication 16, la poudre comprenant l'un ou plusieurs parmi un NMC (oxyde de lithium-nickel-manganèse-cobalt), un LCO (oxyde de lithium-cobalt), un LFP (phosphate de lithium-fer), et d'autres matériaux de cathode de batterie.
- [Revendication 18] Composition filmogène pour le dépôt d'un film comprenant un précurseur contenant Si et un élément du groupe V possédant la formule :
- [Chem.17]
- $$(\text{SiR}_3)_{3-m}\text{A}(\text{Si}_a\text{H}_{2a+1})_m,$$
- $$(\text{SiR}_3)_{3-m-p}\text{A}(\text{Si}_a\text{H}_{2a+1})_n(\text{Si}_b\text{H}_{2b+1})_p \text{ ou }$$
- $$\text{A}(\text{Si}_a\text{H}_{2a+1})(\text{Si}_b\text{H}_{2b+1})(\text{Si}_c\text{H}_{2c+1})$$
- A étant un élément du groupe V choisi parmi P, As, Sb et Bi ;
 $a = 1 \text{ à } 6$; $b = 1 \text{ à } 6$; $c = 1 \text{ à } 6$; $a \neq b \neq c$;
 $m = 1 \text{ à } 3$;
 $n = 1 \text{ à } 2$, $p = 1 \text{ à } 2$, $n + p = 2 \text{ à } 3$;
R étant choisi parmi un groupe alkyle, alcényle, alcynyle linéaire, ramifié ou cyclique, en C_1 à C_{10} ;

à la condition que si $A = \text{As}$, alors $\text{As}(\text{SiH}_3)_3$ est exclu ; si $A = \text{P}$, alors $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$, $\text{P}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{P}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{P}(\text{Si}_2\text{H}_5)_3$, et $\text{P}(\text{SiH}_3)_2(\text{TMS})$ sont exclus ; et si $A = \text{Sb}$, alors $\text{Sb}(\text{SiH}_3)_3$ est exclu.

[Revendication 19]

Composition selon la revendication 18, le précurseur contenant un élément du groupe V étant choisi parmi $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$, $\text{P}(\text{SiR}_3)(\text{SiH}_3)_2$, $\text{P}(\text{SiR}_3)_2(\text{SiH}_3)$, $\text{P}(\text{SiR}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{P}(\text{SiR}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{P}(\text{Si}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{SiR}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{P}(\text{SiR}_3)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{Si}_3\text{H}_7)_3$, $\text{As}(\text{SiH}_3)_3$, $\text{As}(\text{SiR}_3)(\text{SiH}_3)_2$, $\text{As}(\text{SiR}_3)_2(\text{SiH}_3)$, $\text{As}(\text{SiR}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{As}(\text{SiR}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{As}(\text{Si}_2\text{H}_5)_3$, $\text{As}(\text{SiR}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{As}(\text{SiR}_3)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{As}(\text{Si}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)_3$, $\text{Sb}(\text{SiR}_3)(\text{SiH}_3)_2$, $\text{Sb}(\text{SiR}_3)_2(\text{SiH}_3)$, $\text{Sb}(\text{SiR}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Sb}(\text{SiR}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{Sb}(\text{Si}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{SiR}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Sb}(\text{SiR}_3)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{Sb}(\text{Si}_3\text{H}_7)_3$, $\text{P}(\text{SiR}_3)(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{P}(\text{SiR}_3)(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{P}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{P}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{P}(\text{Si}_2\text{H}_5)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{As}(\text{SiR}_3)(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{As}(\text{SiR}_3)(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{As}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{As}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{As}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{As}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{As}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{As}(\text{Si}_2\text{H}_5)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{As}(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Sb}(\text{SiR}_3)(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{Sb}(\text{SiR}_3)(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Sb}(\text{Si}_2\text{H}_5)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, et $\text{Sb}(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, R étant choisi parmi Me, Et, nPr, iPr, tBu, nBu, iBu et sBu.

[Revendication 20]

Composition selon la revendication 19, le précurseur contenant Si et un élément du groupe V, lorsque $R = \text{Me}$, étant choisi parmi $\text{P}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)_2$, $\text{P}(\text{TMS})_2(\text{SiH}_3)$, $\text{P}(\text{TMS})(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{P}(\text{TMS})_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{P}(\text{TMS})(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{P}(\text{TMS})_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{Si}_3\text{H}_7)_3$, $\text{As}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)_2$, $\text{As}(\text{TMS})_2(\text{SiH}_3)$, $\text{As}(\text{TMS})(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{As}(\text{TMS})_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{As}(\text{Si}_2\text{H}_5)_3$, $\text{As}(\text{TMS})(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{As}(\text{TMS})_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{As}(\text{Si}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Sb}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)_2$, $\text{Sb}(\text{TMS})_2(\text{SiH}_3)$, $\text{Sb}(\text{TMS})(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Sb}(\text{TMS})_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{Sb}(\text{Si}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{TMS})(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Sb}(\text{TMS})_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{Sb}(\text{Si}_3\text{H}_7)_3$, $\text{P}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{P}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{P}(\text{Si}_2\text{H}_5)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{P}(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{As}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{As}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{As}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{As}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{As}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{As}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{As}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{As}(\text{Si}_2\text{H}_5)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{As}(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Sb}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{Sb}(\text{TMS})(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)$, $\text{Sb}(\text{SiH}_3)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Sb}(\text{Si}_2\text{H}_5)_2(\text{Si}_3\text{H}_7)$, et $\text{Sb}(\text{Si}_2\text{H}_5)(\text{Si}_3\text{H}_7)_2$.

[Revendication 21]

Composition selon la revendication 18, une pureté du précurseur contenant Si et un élément du groupe V étant $> 98 \%$.

[Revendication 22]

Composition selon la revendication 18, ladite composition étant une composition filmogène humide pour le revêtement par centrifugation

d'un film, le précurseur contenant Si et un élément du groupe V possédant au moins 5 atomes de Si.

[Revendication 23] Composition filmogène humide selon la revendication 22, le précurseur contenant Si et un élément du groupe V possédant la volatilité la plus basse étant choisis pour rester dans le film filé pendant l'étape de recuit et se décomposer *in situ*.

[Revendication 24] Composition filmogène humide selon la revendication 22, comprenant en outre un coréactif qui est un polysilane ou un mélange de polysilanes possédant 5 ou plus de 5 atomes de silicium.

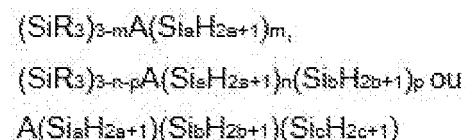
[Revendication 25] Composition filmogène humide selon la revendication 24, le polysilane étant le cyclopentasilane ou le cyclohexasilane.

[Revendication 26] Composition filmogène humide selon la revendication 22, comprenant en outre un solvant.

[Revendication 27] Composition filmogène humide selon la revendication 22, le film filé étant un film de Si amorphe ou polycristallin.

[Revendication 28] Procédé pour la formation d'un film de Si épitaxial dopé par un élément du groupe V sur un substrat, le procédé comprenant :
le maintien du substrat à une température prédéterminée correspondant à une température de dépôt ou à une température proche de celle-ci ;
l'exposition du substrat à un mélange d'une vapeur d'une composition filmogène qui contient un précurseur contenant Si et un élément du groupe V et d'une vapeur d'un coréactif de type polysilane ; et
le dépôt d'au moins une partie du précurseur contenant Si et un élément du groupe V sur le substrat pour former le film de Si épitaxial dopé par un élément du groupe V sur le substrat par le biais d'un procédé de CVD,
le précurseur contenant Si et un élément du groupe V possédant la formule générale :

[Chem.18]



A étant un élément du groupe V choisi parmi P, As, Sb et Bi ;

a = 1 à 6 ; b = 1 à 6 ; c = 1 à 6 ; a ≠ b ≠ c ;

m = 1 à 3 ;

n = 1 à 2, p = 1 à 2, n + p = 2 à 3 ;

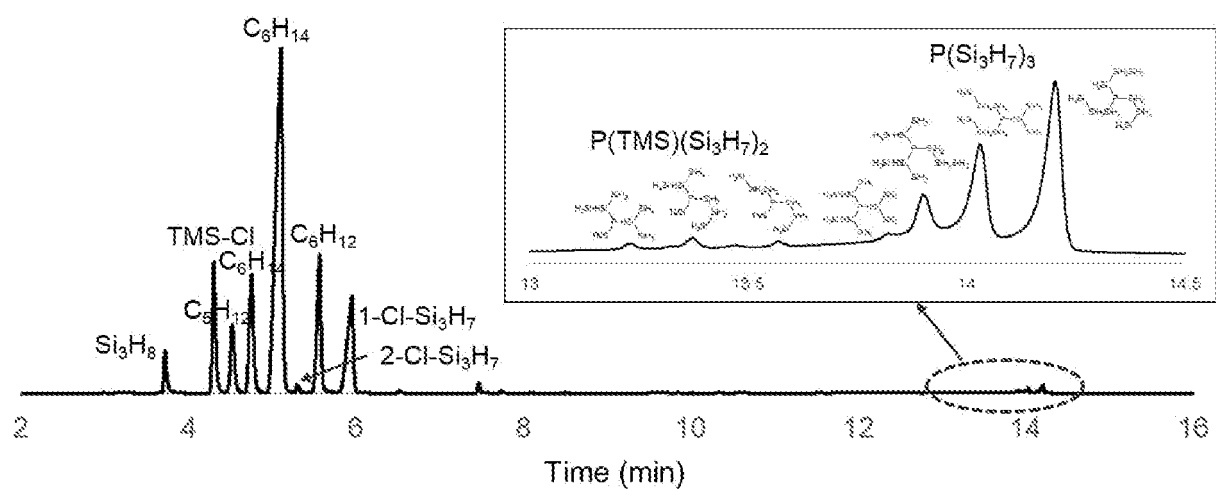
R étant choisi parmi un groupe alkyle, alcényle, alcynyle linéaire,

ramifié ou cyclique, en C_1 à C_{10} ;

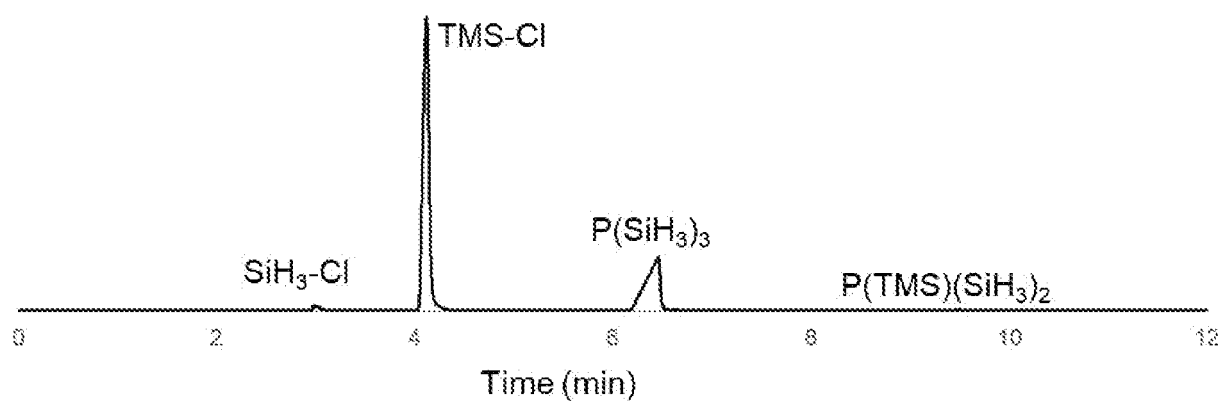
à la condition que si $A = As$, alors $As(SiH_3)_3$ est exclu ; si $A = P$, alors $P(SiH_3)_3$, $P(SiH_3)_2(Si_2H_5)$, $P(SiH_3)(Si_2H_5)_2$, $P(Si_2H_5)_3$, et $P(SiH_3)_2(TMS)$ sont exclus ; et si $A = Sb$, alors $Sb(SiH_3)_3$ est exclu.

- [Revendication 29] Procédé selon la revendication 28, le mélange comprenant un gaz dilué choisi parmi Ar, He, N_2 , H_2 et des combinaisons correspondantes.
- [Revendication 30] Procédé selon la revendication 28, le coréactif de type polysilane étant un germane.
- [Revendication 31] Procédé selon la revendication 28, la température prédéterminée et la température de dépôt se situant dans la plage de $200^\circ C$ à $1\ 000^\circ C$.
- [Revendication 32] Procédé selon la revendication 28, le film de Si épitaxial dopé par un élément du groupe V étant un film de Si épitaxial dopé par P, lorsque A est P.

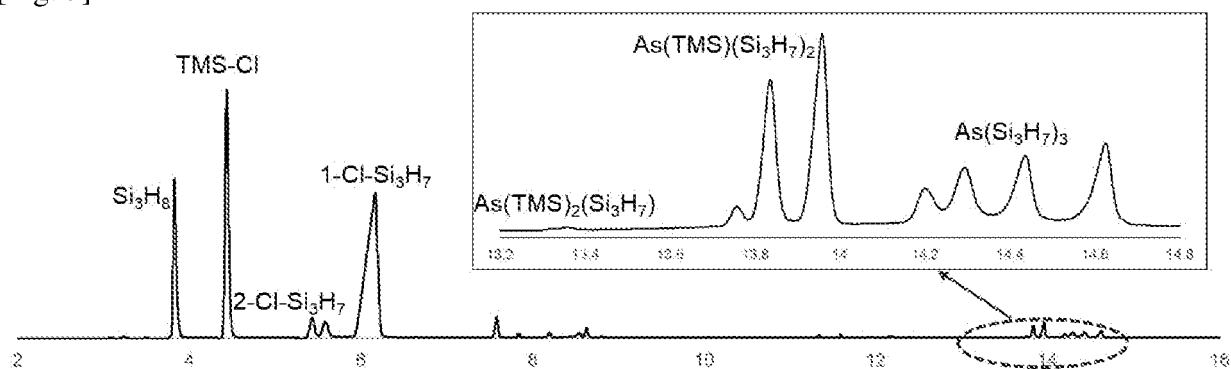
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]

