



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109362231 B

(45) 授权公告日 2022. 12. 27

(21) 申请号 201780029981.4
 (22) 申请日 2017.04.11
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 109362231 A
 (43) 申请公布日 2019.02.19
 (30) 优先权数据
 62/321069 2016.04.11 US
 15/483479 2017.04.10 US
 15/483522 2017.04.10 US
 15/483448 2017.04.10 US
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2018.11.15
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/US2017/026913 2017.04.11
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02017/180562 EN 2017.10.19
 (73) 专利权人 普莱克斯技术有限公司
 地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 A·雷伊尼克尔 A·K·辛哈
 (74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
 专利代理师 张慧 林毅斌
 (51) Int.Cl.
 C23C 14/48 (2006.01)
 (56) 对比文件
 CN 104272433 A, 2015.01.07
 CN 104584183 A, 2015.04.29
 Masatake NAKANO, et al.. "Preparation of Amorphous Multilayer Films by Pulsed Plasma and Photo (PPP) CVD Method."《Report of The research laboratory of engineering materials, TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY》.1989, (第14期),
 审查员 刘化然

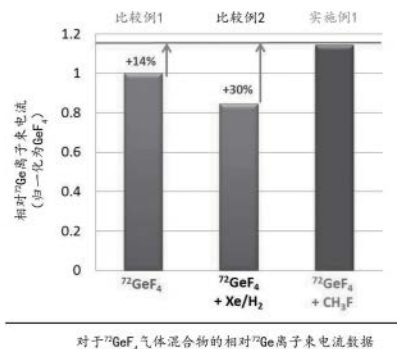
权利要求书4页 说明书15页 附图2页

(54) 发明名称

用于离子注入的掺杂剂组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种用于离子注入的改进组合物。该组合物包含掺杂剂源和助剂物质，其中助剂物质与掺杂剂气体组合产生所需掺杂剂离子的束电流。选择助剂物质的标准基于以下性质的组合：电离能，总电离截面，键离解能与电离能比和某种组成。



1. 一种组合物,所述组合物适用于离子注入机用于产生非碳目标离子物质以产生离子束电流,所述组合物包含:

a. 掺杂剂源,所述掺杂剂源包括所述非碳目标离子物质;

b. 助剂物质,所述助剂物质包含:

(i) 与所述掺杂剂源的电离能相比的较低电离能;

(ii) 大于 2\AA^2 的总电离截面(TICS);

(iii) 0.2或更高的所述助剂物质的最弱的键的键离解能(BDE)与所述助剂物质的所述较低电离能的比;以及

(iv) 不存在所述非碳目标离子物质;

所述掺杂剂源基于所述组合物的总体积计以主要量存在且其中所述掺杂剂源和所述助剂物质占据所述离子注入机并在其中相互作用以产生所述非碳目标离子物质;

包括所述非碳目标离子物质的掺杂剂源选自 BF_3 、 GeF_4 和 SiF_4 ;

条件是当所述掺杂剂源包括 BF_3 时,所述助剂物质包括选自以下的至少一种物质: CS_2 、 C_2H_6 、 CH_3F 、 CH_3CN 、 CH_2ClF 、 CH_3Cl 、 CH_2F_2 、 CHF_3 、 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 、 CHF_2Cl 、 CHFCl_2 、 CH_3Br 、 CH_2Br_2 、 CHBr_3 、 CF_3CN 、 HCN 、 CClF_3 、 CCl_2F_2 、 CCl_3F 、 CCl_4 、 CH_2CF_4 、 CH_3CF_3 、 CH_3NH_2 、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiH_3Cl 、 SiH_2Cl_2 、 GeH_4 和 Ge_2H_6 ;

条件是当所述掺杂剂源包括 GeF_4 时,所述助剂物质包括选自以下的至少一种物质: CS_2 、 C_2H_6 、 CH_3F 、 CH_3CN 、 CH_2ClF 、 CH_3Cl 、 CH_2F_2 、 CHF_3 、 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 、 CHF_2Cl 、 CHFCl_2 、 CH_3Br 、 CH_2Br_2 、 CHBr_3 、 CF_3CN 、 HCN 、 CClF_3 、 CCl_2F_2 、 CCl_3F 、 CCl_4 、 CH_2CF_4 、 CH_3CF_3 、 CH_3NH_2 、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiH_3Cl 、 SiH_2Cl_2 和 B_2H_6 ;

条件是当所述掺杂剂源为 SiF_4 时,所述助剂物质选自以下的至少一种物质: CS_2 、 C_2H_6 、 CH_3F 、 CH_3CN 、 CH_2ClF 、 CH_3Cl 、 CH_2F_2 、 CHF_3 、 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 、 CHF_2Cl 、 CHFCl_2 、 CH_3Br 、 CH_2Br_2 、 CHBr_3 、 CF_3CN 、 HCN 、 CClF_3 、 CCl_2F_2 、 CCl_3F 、 CCl_4 、 CH_2CF_4 、 CH_3CF_3 、 CH_3NH_2 、和 Ge_2H_6 。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述掺杂剂源包括 BF_3 且所述助剂物质选自 CS_2 、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiH_3Cl 、 SiH_2Cl_2 、 GeH_4 和 Ge_2H_6 。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述掺杂剂源包括 BF_3 且所述助剂物质包括 CS_2 。

4. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述掺杂剂源包括 BF_3 且所述助剂物质包括 SiH_4 。

5. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述掺杂剂源包括 BF_3 且所述助剂物质包括 Si_2H_6 。

6. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述掺杂剂源包括 BF_3 且所述助剂物质包括 SiH_3Cl 。

7. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述掺杂剂源包括 BF_3 且所述助剂物质包括 SiH_2Cl_2 。

8. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述掺杂剂源包括 BF_3 且所述助剂物质包括 GeH_4 。

9. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述掺杂剂源包括 BF_3 且所述助剂物质包括 Ge_2H_6 。

10. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述掺杂剂源包括 GeF_4 且所述助剂物质选自 CS_2 、 SiH_3Cl 、 SiH_2Cl_2 、 SiH_4 、 Si_2H_6 和 B_2H_6 。

11. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述掺杂剂源包括 GeF_4 且所述助剂物质包括 CS_2 。
12. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述掺杂剂源包括 GeF_4 且所述助剂物质包括 SiH_3Cl 。
13. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述掺杂剂源包括 GeF_4 且所述助剂物质包括 SiH_2Cl_2 。
14. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述掺杂剂源包括 GeF_4 且所述助剂物质包括 SiH_4 。
15. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述掺杂剂源包括 GeF_4 且所述助剂物质包括 Si_2H_6 。
16. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述掺杂剂源包括 GeF_4 且所述助剂物质包括 B_2H_6 。
17. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述掺杂剂源 SiF_4 且所述助剂物质选自 CS_2 和 Ge_2H_6 。
18. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述掺杂剂源包括 SiF_4 且所述助剂物质包括 CS_2 。
19. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述掺杂剂源包括 SiF_4 且所述助剂物质包括 Ge_2H_6 。
20. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述掺杂剂源或所述助剂物质的任何原子为同位素富集至大于天然丰度水平。
21. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物还包含任选的稀释剂物质。
22. 根据权利要求21所述的组合物,其中所述任选的稀释剂物质选自 H_2 、 N_2 、 He 、 Ne 、 Ar 、 Kr 和 Xe 。
23. 一种组合物,所述组合物适用于离子注入机用于产生含Ge的目标离子物质以产生含Ge的离子束电流,所述组合物包含:
掺杂剂源 GeF_4 ,从所述掺杂剂源 GeF_4 衍生出所述含Ge的目标离子物质;以及
助剂物质,所述助剂物质包括 CH_3F ;
其中所述掺杂剂源基于所述组合物的总体积计以主要量存在且所述掺杂剂源和所述助剂物质占据所述离子注入机并在其中相互作用以产生所述含Ge的目标离子物质。
24. 根据权利要求23所述的组合物,其中所述含Ge的目标离子物质产生比仅由所述掺杂剂源产生的水平高的水平的所述含Ge的离子束电流。
25. 根据权利要求23所述的组合物,其中基于所述组合物的总体积, CH_3F 的水平范围为1vol%至50vol%,其余为 GeF_4 的。
26. 根据权利要求23所述的组合物,其中所述掺杂剂源 GeF_4 或所述助剂物质 CH_3F 的任何原子为同位素富集至大于天然丰度水平。
27. 根据权利要求23所述的组合物,其中所述掺杂剂源和/或所述助剂物质在吸附状态、自由源状态或液化源状态下保持在储存和分配组件中。
28. 根据权利要求23所述的组合物,其中所述含Ge的目标离子物质包括含Ge的带正电或带负电的原子或源自 GeF_4 掺杂剂源的注入目标基板的表面中的分子片段。

29. 根据权利要求23所述的组合物,其中所述含Ge的离子束电流在功率水平和流速下产生,由此与仅由所述掺杂剂源在所述功率水平和所述流速下产生的含Ge的离子束电流相比,所述含Ge的离子束电流为5%或更高。

30. 根据权利要求23所述的组合物,其中所述含Ge的离子束电流在功率水平和流速下产生,由此与仅由所述掺杂剂源在所述功率水平和所述流速下产生的含Ge的离子束电流相比,所述含Ge的离子束电流为10%或更高。

31. 根据权利要求23所述的组合物,其中所述含Ge的离子束电流在功率水平和流速下产生,由此与仅由所述掺杂剂源在所述功率水平和所述流速下产生的含Ge的离子束电流相比,所述含Ge的离子束电流为20%或更高。

32. 根据权利要求23所述的组合物,其中所述含Ge的离子束电流在功率水平和流速下产生,由此与仅由所述掺杂剂源在所述功率水平和所述流速下产生的含Ge的离子束电流相比,所述含Ge的离子束电流为25%或更高。

33. 根据权利要求23所述的组合物,其中所述含Ge的离子束电流在功率水平和流速下产生,由此与仅由所述掺杂剂源在所述功率水平和所述流速下产生的含Ge的离子束电流相比,所述含Ge的离子束电流为30%或更高。

34. 根据权利要求25所述的组合物,其中基于所述组合物的总体积,所述 CH_3F 的水平范围为15vol%至40vol%,余量为 GeF_4 。

35. 根据权利要求25所述的组合物,其中基于所述组合物的总体积,所述 CH_3F 的水平范围为20vol%至40vol%,余量为 GeF_4 。

36. 根据权利要求23所述的组合物,其中所述掺杂剂源和所述助剂物质在递送源中预混合。

37. 根据权利要求23所述的组合物,其中所述掺杂剂源和所述助剂物质共流入所述离子注入机中。

38. 根据权利要求23所述的组合物,其中所述掺杂剂源和所述助剂物质顺序地流入离子室。

39. 根据权利要求23所述的组合物,其中所述组合物还包含任选的稀释剂物质。

40. 根据权利要求39所述的组合物,其中所述任选的稀释剂物质选自 H_2 、 N_2 、 He 、 Ne 、 Ar 、 Kr 和 Xe 。

41. 一种组合物,所述组合物适用于离子注入机用于产生含B的目标离子物质以产生含B的离子束电流,所述组合物包含:

包括 BF_3 的掺杂剂源,从所述包括 BF_3 的掺杂剂源衍生出所述含B的目标离子物质;以及助剂物质,所述助剂物质包括 Si_2H_6 ;

其中所述掺杂剂源和所述助剂物质占据所述离子注入机并在其中相互作用以产生所述含B的目标离子物质,

其中所述掺杂剂源基于所述组合物的总体积计以主要量存在。

42. 根据权利要求41所述的组合物,其中所述含B的目标离子物质产生比仅由所述掺杂剂源产生的水平高的水平的所述含B的离子束电流。

43. 根据权利要求41所述的组合物,其中所述含B的目标离子物质产生等于仅由所述掺杂剂源产生的水平的水平的所述含B的离子束电流。

44. 根据权利要求41所述的组合物,其中所述 BF_3 或所述助剂物质 Si_2H_6 的任何原子为同位素富集至大于天然丰度水平。

45. 根据权利要求41所述的组合物,其中所述掺杂剂源和/或所述助剂物质在吸附状态、自由源状态或液化源状态下保持在储存和分配组件中。

46. 根据权利要求41所述的组合物,其中所述包括 BF_3 的掺杂剂源的所述含B的目标离子物质包括含B的带正电或带负电的原子或源自所述 BF_3 掺杂剂源的注入目标基板的表面中的分子片段。

47. 根据权利要求41所述的组合物,其中所述含B的离子束电流在功率水平和流速下产生,由此与仅由所述掺杂剂源在所述功率水平和所述流速下产生的含B的离子束电流相比,所述含B的离子束电流为1%或更高。

48. 根据权利要求41所述的组合物,其中所述含B的离子束电流在功率水平和流速下产生,由此与仅由所述掺杂剂源在所述功率水平和所述流速下产生的含B的离子束电流相比,所述含B的离子束电流为4%或更高。

49. 根据权利要求41所述的组合物,其中所述含B的离子束电流在功率水平和流速下产生,由此与仅由所述掺杂剂源在所述功率水平和所述流速下产生的含B的离子束电流相比,所述含B的离子束电流为10%或更高。

50. 根据权利要求41所述的组合物,其中所述含B的离子束电流在功率水平和流速下产生,由此与仅由所述掺杂剂源在所述功率水平和所述流速下产生的含B的离子束电流相比,所述含B的离子束电流为20%或更高。

51. 根据权利要求41所述的组合物,其中所述含B的离子束电流在功率水平和流速下产生,由此与仅由所述掺杂剂源在所述功率水平和所述流速下产生的含B的离子束电流相比,所述含B的离子束电流为25%或更高。

52. 根据权利要求41所述的组合物,其中所述含B的离子束电流在功率水平和流速下产生,由此与仅由所述掺杂剂源在所述功率水平和所述流速下产生的含B的离子束电流相比,所述含B的离子束电流为30%或更高。

53. 根据权利要求41所述的组合物,其中所述含B的目标离子物质产生比仅由所述掺杂剂源产生的水平低的水平的所述含B的离子束电流。

54. 根据权利要求41所述的组合物,其中所述掺杂剂源和所述助剂物质在递送源中预混合。

55. 根据权利要求41所述的组合物,其中所述掺杂剂源和所述助剂物质共流入所述离子注入机中。

56. 根据权利要求41所述的组合物,其中所述掺杂剂源和所述助剂物质顺序地流入离子室。

57. 根据权利要求41所述的组合物,其中所述组合物还包含任选的稀释剂物质。

58. 根据权利要求57所述的组合物,其中所述任选的稀释剂物质选自 H_2 、 N_2 、 He 、 Ne 、 Ar 、 Kr 和 Xe 。

用于离子注入的掺杂剂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种组合物,该组合物包含与掺杂剂源组合的合适的助剂物质以产生目标离子物质的束电流。

背景技术

[0002] 离子注入用于制造基于半导体的设备,诸如发光二极管(LED)、太阳能电池和金属氧化物半导体场效应晶体管(MOSFET)。离子注入用于引入掺杂剂以改变半导体的电性质或物理性质。

[0003] 在传统的离子注入系统中,通常被称为掺杂剂源的气态物质被引入离子源的电弧室中。离子源室包括被加热至其热离子生成温度以生成电子的阴极。电子朝向电弧室壁加速,并且与存在于电弧室中的掺杂剂源气体分子碰撞以生成等离子体。等离子体包括离解的离子、自由基和中性原子以及掺杂剂气体物质的分子。将离子从电弧室中提取,并且然后分离以选择目标离子物质,该目标离子物质然后被引导至目标基板。产生的离子的量取决于电弧室的各种参数,包括但不限于每单位时间提供给电弧室的能量的量,(即功率水平)和掺杂物源和/或助剂物质流入离子源中的流速。

[0004] 目前正在使用若干掺杂剂源,诸如含有掺杂剂原子或分子的氟化物、氢化物和氧化物。这些掺杂剂源可受其产生目标离子物质的束电流的能力的限制,并且对于改进束电流,尤其是用于高剂量离子注入应用诸如源极漏极/源极漏极延伸注入、多晶硅掺杂和阈值电压调谐的连续需求。

[0005] 现今,通过将产生含有目标掺杂剂物质的离子的气体引入等离子体中来实现增加的束电流。一种用于增加电离掺杂剂气体源产生的束电流的已知方法是向掺杂剂源添加共物质以产生更多的掺杂剂离子。例如,美国专利No.7,655,931公开了添加具有与掺杂剂气体相同的掺杂剂离子的稀释气体。然而,对于特定的离子注入配方,束电流增加可能不够高。实际上,存在这样的情况:共物质的添加实际上降低了束电流。在这方面,美国专利No.8803112在图3与比较例3和4表明,与单独由 SiF_4 产生的束电流相比,分别向 SiF_4 的掺杂剂源添加 SiF_4 或 Si_2H_6 的稀释剂实际上降低了束电流。

[0006] 另一种方法包括使用同位素富集的掺杂剂源。例如,美国专利No.8,883,620公开了添加同位素富集形式的天然存在的掺杂剂气体,以试图每单位体积引入更多摩尔的掺杂剂离子。然而,利用同位素富集的气体可能需要对离子注入工艺进行实质性改变,这可能需要重新量化,这是一个耗时的过程。另外,同位素富集形式不一定产生以与同位素富集水平成比例的量增加的束电流。此外,同位素富集的掺杂剂源不容易可商购获得。即使可商购获得时,由于将掺杂剂源的所需同位素分离到其天然丰度水平以上所需的过程,这些来源可能比其天然存在的形式显著更昂贵。考虑到所观察到的束电流的增加,同位素富集的掺杂剂源的成本的这种增加有时可能是不合理的,对于某些掺杂剂源而言,仅观察到相对于其天然存在的形式产生的束电流的少量改进。

[0007] 鉴于这些缺点,仍然存在对改进离子注入束电流的未满足的需求。

发明内容

[0008] 由于这些缺点,本发明涉及一种组合物,该组合物适用于离子注入机用于产生目标离子物质以产生离子束电流,该组合物包含掺杂剂源与助剂物质的组合,其中掺杂剂源和助剂物质占据离子注入机并在其中相互作用以产生目标离子物质。选择助剂物质的标准基于以下性质的组合:电离能,总电离截面,键离解能与电离能之比和某种组成。应该理解,本发明的其它用途和益处将是适用的。

[0009] 在一个方面,一种组合物,该组合物用于非碳目标离子物质的离子注入,包含:掺杂剂源,该掺杂剂源包括非碳目标离子物质;助剂物质,该助剂物质包含:(i)与掺杂剂源的电离能相比的较低电离能;(ii)大于 2\AA^2 的总电离截面(TICS);(iii)0.2或更高的助剂物质的最弱键的键离解能(BDE)与助剂物质的较低电离能的比;以及(iv)由不存在非碳目标离子物质表征的组合物;其中掺杂剂源和助剂物质占据离子注入机并在其中相互作用以在具有或不具有任选的稀释剂的情况下产生非碳目标离子物质。

[0010] 在第二方面,一种组合物,该组合物适用于离子注入机用于产生含Ge的目标离子物质以产生含Ge的离子束电流,所述组合物包含:包括 GeF_4 的掺杂剂源,从该包括 GeF_4 的掺杂剂源衍生出含Ge的目标离子物质;和助剂物质,该助剂物质包括 CH_3F ;其中掺杂剂源和助剂物质占据离子注入机并在其中相互作用以产生含Ge的目标离子物质。

[0011] 在第三方面,一种组合物,该组合物适用于离子注入机用于产生含B的目标离子物质以产生含B的离子束电流,所述组合物包含:包括 BF_3 的掺杂剂源,从包括 BF_3 的掺杂剂源衍生出含B的目标离子物质;和助剂物质,该助剂物质包括 Si_2H_6 ;其中掺杂剂源和助剂物质占据离子注入机并在其中相互作用以产生含B的目标离子物质。

附图说明

[0012] 图1是对于 $^{72}\text{GeF}_4$ 气体混合物的相对 ^{72}Ge 离子束电流数据的柱形图;

[0013] 图2是比较由天然存在的 GeF_4 和同位素富集的 $^{72}\text{GeF}_4$ 气体混合物产生的相对Ge离子束电流的柱形图;

[0014] 图3是由同位素富集的 $^{11}\text{BF}_3$ 的气体混合物产生的 ^{11}B 离子的相对束电流的柱形图。

具体实施方式

[0015] 通过以下详细描述来更好地理解本发明的各种元件的关系和功能。该详细描述设想了如在本公开范围内的以各种排列和组合的特征、方面和实施方案。本公开因此可被指定成包括这些具体特征、方面和实施例的任何此类组合和排列,或所选择的它们中的一个或多个、由或基本上由这些具体特征、方面和实施例的任何此类组合和排列,或所选择的它们中的一个或多个组成。

[0016] 除非另有说明,否则应理解所有组合物均以基于组合物的总体积的体积百分比(vol%)表示。

[0017] 如本文和整个说明书中所使用的,术语“同位素富集的”和“富集的”掺杂剂气体可互换使用以表示掺杂剂气体含有与天然存在的同位素分布不同的质量同位素分布,其中一种质量同位素具有比天然存在水平高的富集水平。举例来说,58% $^{72}\text{GeF}_4$ 是指含有58%富集的质量同位素 ^{72}Ge 的同位素富集的或富集的掺杂剂气体,而天然存在的 GeF_4 含有27%天然

丰度水平的质量同位素⁷²Ge。如本文和全文所用,同位素富集的¹¹BF₃是指含有优选99.8%富集的质量同位素¹¹B的同位素富集的掺杂剂气体,而天然存在的BF₃含有80.1%天然丰度水平的质量同位素¹¹B。本文和全文中使用的富集水平表示为基于材料中含有的质量同位素的总分布体积的体积百分比。

[0018] 应当理解,本文和全文描述的掺杂剂源和助剂物质可包括其它成分(例如,不可避免的痕量污染物),由此这些成分以不会对助剂物质与掺杂剂源的相互作用产生不利影响的量被含有。

[0019] 本公开涉及用于离子注入的组合物,其包含掺杂剂源和助剂物质,其中助剂物质与掺杂剂气体组合在具有或不具有任选的稀释剂物质的情况下产生所需掺杂剂离子的离子束电流。“目标离子物质”定义为源自注入目标基板包括但不限于晶片的表面中的掺杂剂源的任何带正电或带负电的原子或分子片段。如将要说明的,本发明认识到需要改进电流掺杂剂源,特别是在离子注入的高剂量应用(即,大于10¹³原子/cm²)中,并提供用于实现该目的的新型解决方案。

[0020] 应当理解,对掺杂剂源和助剂物质的提及还可包括掺杂剂源或助剂物质的任何同位素富集形式,由此掺杂剂源或助剂物质的任何原子在同位素富集的方面大于天然丰度水平。

[0021] 在一个方面,本发明涉及掺杂剂源和助剂物质,该掺杂剂源包括目标离子物质,该助剂物质包含以下属性:(i) 相比掺杂剂源的较低电离能;(ii) 大于2Å²的总电离截面(iii) 大于或等于0.2的键离解能与电离能的比;以及(iv) 由不存在目标离子物质表征的组合物。不受任何特定理论的束缚,申请人已发现当用上述标准选择助剂物质并与掺杂剂源共流、顺序流动或混合时,所得组合物可彼此相互作用以在具有或不具有任选的稀释剂的情况下产生目标离子物质。

[0022] 在另一个方面,本发明涉及非碳掺杂剂源,该非碳掺杂剂源包括目标离子物质和助剂物质,该助剂物质包含以下属性:(i) 相比非碳掺杂剂源的较低电离能;(ii) 大于2Å²的总电离截面(iii) 大于或等于0.2的键离解能与电离能的比;以及(iv) 由不存在目标离子物质表征的组合物。非碳掺杂剂源和助剂物质占据离子注入机并在其中相互作用以产生目标离子物质。

[0023] 不受任何特定理论的束缚,申请人已发现当用上述标准选择助剂物质并与掺杂剂源共流、顺序流动或混合时,所得组合物可彼此相互作用以在具有或不具有任选的稀释剂的情况下产生目标离子物质。

[0024] 在又一个方面,本发明涉及掺杂剂源和助剂物质,该掺杂剂源包括非碳目标离子物质,该助剂物质包含以下属性:(i) 相比非碳掺杂剂源的较低电离能;(ii) 大于2Å²的总电离截面(iii) 大于或等于0.2的键离解能与电离能的比;以及(iv) 由不存在非碳目标离子物质表征的组合物。掺杂剂源和助剂物质占据离子注入机并在其中相互作用以产生非碳目标离子物质。

[0025] 在另一方面,掺杂剂源和助剂物质(具有本文所述的标准)可彼此相互作用以产生比仅由掺杂剂源产生的离子束电流高的非碳目标离子物质的离子束电流。鉴于助剂物质不含目标离子物质,因此稀释掺杂剂源并减少引入等离子体的掺杂剂源分子的数量,产生非碳目标离子物质的更高束电流的能力是令人惊讶的。助剂物质增强掺杂剂源的电离以形成

所需或非碳目标离子物质,以使得能够增加来自掺杂剂源的非碳目标离子物质的束电流,即使助剂物质不包括非碳目标离子物质。

[0026] 在另一方面,掺杂剂源是非碳掺杂剂源,并且助剂物质(具有本文所述的标准)可彼此相互作用以产生目标离子物质的离子束电流比仅由非碳掺杂剂源产生的离子束电流高。鉴于助剂物质不含目标离子物质,因此稀释非碳掺杂剂源并减少引入等离子体中的非碳掺杂剂源分子的数量,产生目标离子物质的更高束电流的能力是令人惊讶的。助剂物质增强非碳掺杂剂源的电离以形成所需或目标离子物质,以使得能够增加来自非碳掺杂剂源的目标离子物质的束电流,即使助剂物质不包括目标离子物质。

[0027] 在又一个方面,本发明涉及掺杂剂源和助剂物质,该掺杂剂源包括目标离子物质,该助剂物质包含以下属性:(i)相比掺杂剂源的较低电离能;(ii)大于 2\AA^2 的总电离截面(iii)大于或等于0.2的键离解能与电离能的比;以及(iv)由不存在目标离子物质表征的组合物。不受任何特定理论的束缚,申请人已发现当用上述标准选择助剂物质并与掺杂剂源共流、顺序流动或混合时,所得组合物可彼此相互作用以在具有或不具有任选的稀释剂的情况下产生目标离子物质,其产生具有比仅由掺杂剂源产生的水平更高的离子束电流。

[0028] 助剂物质可与掺杂剂源在单个储存容器中混合。或者,助剂物质和掺杂剂源可从单独的储存容器中共流。此外,助剂物质和掺杂剂源可从单独的储存容器顺序流动。当共流或顺序流动时,所得的组合物混合物可在离子室的上游或在离子源室内产生。在另一个示例中,将组合混合物在蒸气相或气相中引出,然后流入离子源室,在该室中将气体混合物电离以产生等离子体。然后可从等离子体中提取目标离子物质并将其注入基板的表面中。

[0029] 本文使用的电离能是指从分离的气体物质中除去电子并形成阳离子所需的能量。电离能的值可从文献中获得。更具体地,文献资料可在美国国家标准与技术研究所(NIST)化学网络(P.J.Linstrom和W.G.Mallard编写的NIST Chemistry WebBook,NIST Standard Reference Database Number 69,国家标准与技术研究所,Gaithersburg MD,20899.<http://webbook.nist.gov/chemistry/>)中发现。电离能的值可使用电子碰撞电离、光电子能谱或光电离质谱法通过实验确定。电离能的理论值可使用密度泛函理论(DFT)和建模软件获得,诸如可商购获得的Dacapo、VASP和Gaussian。尽管提供给等离子体的能量是离散值,但是等离子体中的物质存在于不同能量的广泛分布上。当用掺杂剂源添加或引入具有相比掺杂剂源的较低电离能的助剂物质时,助剂物质可在等离子体中的更大能量分布上电离。结果,等离子体中的离子的总数量会增加。由于助剂物质的离子在电场存在下加速并与掺杂剂源碰撞以进一步将其分解成更多片段,因此这种增加的离子数量导致掺杂剂物质的“助剂物质离子辅助电离”。最终结果是目标离子物质的束电流增加。相反,如果将具有比掺杂剂源更高的电离能的物质引入掺杂剂源中,则与掺杂剂源产生的离子相比,添加的物质可形成更低百分比的离子,这可降低在等离子体中离子的总百分比并且可降低目标离子物质的束电流。在一个实施方案中,助剂物质的电离能比掺杂剂源的电离能低至少5%。

[0030] 尽管具有相比掺杂剂源具有较低电离能的助剂物质是合乎需要的,但是较低电离能本身可能不会增加电子束电流。必须根据本发明的原理满足其它适用的标准。具体地,助剂物质必须具有最小的总电离截面。本文所用的分子或原子的总电离截面(TICS)定义为在电子和/或离子碰撞电离作用下分子或原子形成离子的概率,以面积单位表示(例如, cm^2 、 \AA^2 、 m^2)作为以eV为单位的电子能量的函数。应当理解,本文和全文使用的TICS是指特定电子

能量下的最大值。实验数据和BEB估计可在文献和国家标准与技术研究所(NIST)数据库中获得(Kim, Y., K等人, Electron-Impact Cross Sections for Ionization and Excitation Database 107, 国家标准与技术研究所, Gaithersburg MD, 20899, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Ionization/molTable.html>.) TICS值可使用电子碰撞电离或电子离子化解离来实验确定。可使用二元encounter Bethe (BEB) 模型在理论上估计TICS。随着等离子体中碰撞事件的数量增加, 断裂的键数增加并且离子片段的数量增加。因此, 除了较低电离能之外, 本发明还发现, 助剂物质的足够的总电离截面也是有助于掺杂剂物质电离的所需性质。在优选的实施方案中, 助剂物质具有大于 2\AA^2 的TICS。申请人已经发现, 大于 2\AA^2 的电离横截面提供了足以发生必要碰撞的可能性。相反, 如果电离截面小于 2\AA^2 , 申请人已经发现等离子体中的碰撞事件的数量预计会减少, 结果, 束电流也会减小。例如, H_2 具有小于 2\AA^2 的总电离截面, 并且当添加到诸如 GeF_4 的掺杂剂源时, 观察到 Ge^+ 的束电流相对于仅由 GeF_4 产生的电流减小。在其它实施方案中, 所需助剂物质的总电离截面大于 3\AA^2 ; 大于 4\AA^2 ; 或大于 5\AA^2 。

[0031] 除了必需的电离能和TICS之外, 所选择的助剂物质还必须具有一定的键离解能(BDE), 使得助剂物质的最弱的键的BDE与助剂物质的电离能的比是0.2或更高。BDE的值可在文献中获得, 并且更具体地来自国家标准局(Darwent, B.deB, "Bond Dissociation Energies in Simple Molecules", National Bureau of Standards, (1970))或教科书(Speight, JG, Lange, NA, Lange's Handbook of Chemistry, 第16版, McGraw-Hill, 2005)。BDE值也可通过诸如热解、量热法或质谱法的技术通过实验确定, 并且还可通过密度泛函理论和建模软件(诸如可商购获得的Dacapo、VASP和Gaussian)在理论上确定。该比率是等离子体中产生的离子相对于不带电物质的比例的指标。BDE可定义为破坏化学键所需的能量。与最弱的BDE的结合将最有可能最初在等离子体中破坏。因此, 该度量是使用分子中最弱的键解离能计算的, 因为每个分子可具有不同能量的多个键。

[0032] 一般而言, 在等离子体中, 化学键通过碰撞而破坏以产生分子片段。例如, GeF_4 可分裂成 Ge 、 GeF 、 GeF_2 和 GeF_3 和 F 片段。如果 Ge 是目标离子物质, 则必须破坏四个 Ge-F 键以产生 Ge 目标离子物质。传统观点认为具有较低键离解能的分子是优选的, 因为它更容易形成目标离子物质, 因为化学键更容易破裂。但是, 申请人已经发现了其它情况。已经发现, 与自由基和/或中性相比, 具有更高BDE的分子倾向于产生更大比例的离子。当化学键具体地在等离子体中破坏时, 所得物质将形成离子、自由基或中性物质。根据本发明的原理选择最弱的键的BDE与电离能的比, 以便增加等离子体中离子的比例, 同时减少自由基和中性物质的比例, 因为自由基和中性物质没有电荷, 因此不受电场或磁场的影响。此外, 这些物质在等离子体中是惰性的并且不能被提取以形成离子束。因此, 助剂物质的最弱的键的BDE与电离能的比是在等离子体中形成的离子相对于自由基和中性物质的分数的指标。具体地, 当将具有最弱的键的键离解与电离能比为0.2或更高的气体分子添加到掺杂剂源时, 与等离子体中的自由基和中性物质相比, 等离子体更可能产生更大比例的离子。较大比例的离子可增加目标离子物质的束电流。在另一个实施方案中, 选择助剂物质以使最弱的键解离能与电离能比为至少0.25或更高; 并且优选0.3或更高。相反, 如果最弱的键的键离解能与离子化能的比低于0.2, 则提供至等离子体的能量被耦合以形成更高比例的中性物质和/或自由

基,其可使等离子体泛滥并减少产生的目标离子物质的数量。因此,本发明的这种无量纲度量允许更好地比较物质产生相对于等离子体中的自由基和/或中性物的更高比例的离子的能力。

[0033] 助剂物质的组成特征在于不存在目标离子物质。在这方面,表2示出了具有目标离子物质的掺杂剂源的几个示例以及基于电离能、TICS和最弱的BDE与电离能比的四个标准并且其中助剂物质不含目标离子物质的每种掺杂剂源的合适助剂物质的示例。表2包括用于每种掺杂剂源的合适助剂物质的示例(如“X”所示),但应理解,本发明考虑满足前述标准的任何物质。

[0034] 表2:掺杂剂源和目标离子物质与合适的助剂物质配对

[0035]

掺杂剂源	GeF ₄	BF ₃	SiF ₄	CO
目标离子物质	Ge	B, BF ₂	Si	C
助剂物质通式	CH _i F _j Cl _y Br _z I _q C _i H _j N _y X _z Si _q H _y X _z	CH _i F _j Cl _y Br _z I _q C _i H _j N _y X _z Si _q H _y X _z	CH _i F _j Cl _y Br _z I _q C _i H _j N _y X _z	Si _q H _y X _z
助理物质特异性				
CS ₂	X	X	X	
C ₂ H ₆	X	X	X	
CH ₃ F	X	X	X	
CH ₃ CN	X	X	X	
CH ₂ ClF	X	X	X	
CH ₃ Cl	X	X	X	
CF ₄	X	X	X	
CH ₄	X	X	X	
CH ₂ F ₂	X	X	X	
CHF ₃	X	X	X	
CH ₂ Cl ₂	X	X	X	
CHCl ₃	X	X	X	
CHF ₂ Cl	X	X	X	
CHFCl ₂	X	X	X	
CH ₃ Br	X	X	X	
CH ₂ Br ₂	X	X	X	
CHBr ₃	X	X	X	
CF ₃ CN	X	X	X	
HCN	X	X	X	
CClF ₃	X	X	X	
CCl ₂ F ₂	X	X	X	
CCl ₃ F	X	X	X	
CCl ₄	X	X	X	
CH ₂ CF ₄	X	X	X	
CH ₃ CF ₃	X	X	X	
CH ₃ NH ₂	X	X	X	
SiH ₄	X	X		X
Si ₂ H ₆	X	X		X
SiH ₃ Cl	X	X		X
SiH ₂ Cl ₂	X	X		X
Ge ₂ H ₆		X	X	X
GeH ₄		X	X	X
B ₂ H ₆	X		X	X

[0036] 从表2中可看出,助剂物质不含目标离子物质。利用这种助剂物质的能力是出乎意料的,因为每单位体积的较少摩尔的掺杂剂源被引入等离子体中,并且因此具有稀释等离子体中掺杂剂源的作用。然而,当助剂物质满足先前描述的标准时,当添加到掺杂剂源的助剂物质或添加到助剂物质的掺杂源时,与仅由掺杂剂源产生的束电流相比,可增加目标离子物质的束电流。助剂物质增强了来自掺杂剂源的目标离子物质的形成,以增加目标离子物质的离子束电流。束电流的增加可以是5%或更高;10%或更高;20%或更高;25%或更

高;或30%或更高。离子束电流增加的精确百分比可以是所选操作条件的结果,例如诸如离子注入机的功率水平和/或掺杂剂源和/或助剂物质气体引入离子注入机的流速。

[0037] 从掺杂剂源增强目标离子物质的束电流的优选助剂物质具有相比掺杂剂源的较低电离能;在与掺杂剂源相同的操作条件下,总电离截面大于 2\AA^2 ,并且最弱的键解离能与电离能比为0.2或更高。表1示出了选择助剂物质及其各自的TICS、电离能和BDE/IE比的数值的表格列表。表1中示出的TICS值是从NIST的电离和激发数据库107的电子碰撞截面;或者来自Bull, S等人, J. Phys. Chem. A (2012) 116, 第767-777页获得的公布值。表1中每个分子的电离能值是从NIST Chemistry WebBook or NIST Standard Reference Database Number 69 (即,具体地,截至本发明申请日的最新公开版本)获得的。电离值基于电子碰撞电离,这是用于获得这些值的实验技术。用于计算BDE/IE比的BDE值从国家标准局或上文引用的“Lange’s Handbook of Chemistry”获得。表1包括合适的助剂物质的示例,但是可利用根据本发明原理遵循本文所述标准的任何物质。助剂物质不含目标离子物质,因为助剂物质的目的是增强来自掺杂剂源的目标离子物质的形成。合适的助剂物质和掺杂剂源的组合优选可产生能够从掺杂剂源掺杂至少 10^{11} 原子/ cm^2 的目标离子物质的离子束。

[0038] 表1:选择助剂物质及其性质

[0039]

助剂物质	最弱的键	TICS (\AA^2)	电离能 (eV)	最弱的 BDE/IE
CF ₄	C-F	5.6	16.2	0.33
CH ₄	C-H	3.5	12.6	0.35
CH ₃ F	C-H	4.4	13.1	0.34
CH ₂ F ₂	C-H	-	13.3	0.33
CHF ₃	C-H	6.1	14.8	0.31
CH ₃ Cl	C-Cl	7.5	11.3	0.31
CH ₂ Cl ₂	C-Cl	-	11.3	0.28
CHCl ₃	C-Cl	12.3	11.4	0.28
CH ₂ ClF	C-Cl	7.2	11.7	0.27
CHF ₂ Cl	C-Cl	7.7	12.3	0.26
CHFC ₂	C-Cl	10.7	12.4	0.26
CH ₃ Br	C-Br	8.5	10.5	0.28
CH ₂ Br ₂	C-Br	11.7	10.5	0.25
CHBr ₃	C-Br	-	10.7	0.22
CH ₃ CN	C-H	6.3	12.4	0.28
CF ₃ CN	C-F	6.3	14.0	0.39
HCN	C-H	-	13.7	0.41
CClF ₃	C-Cl	8.1	13.1	0.27
CCl ₂ F ₂	C-Cl	11.0	11.7	0.28
CCl ₃ F	C-Cl	13.2	11.7	0.27
CCL ₄	C-Cl	16.0	11.5	0.26
CS ₂	C-S	8.0	10.0	0.41
Si ₂ H ₆	Si-H	8.1	9.9	0.31
GeH ₄	Ge-H	5.3	10.5	0.32
SiH ₄	Si-H	5.2	11.2	0.28
Ge ₂ H ₆	Ge-Ge	7.6	12.5	0.23
C ₂ H ₆	C-C	6.4	11.6	0.33
B ₂ H ₆	B-H	11.0	11.4	0.30
CH ₂ CF ₄	C-C	-	13.3	0.35
CH ₃ CF ₃	C-C	-	13.3	0.33
CH ₃ NH ₂	C-N	-	9.5	0.36

[0040] 现在参考表2描述合适的掺杂剂源和助剂物质。掺杂剂源化合物的一个示例是用于Ge离子注入的GeF₄。GeF₄的电离能为15.7eV,并且最弱的键离解能与电离能比为0.32。根据本发明的原理,助剂物质的示例是CH₃F。CH₃F的电离能为13.1eV,比GeF₄低,TICS为4.4 \AA^2 ,并且对于C-H键的最弱的键离解能与电离能比为0.35。对于GeF₄,助剂物质将优选具有至少3 \AA^2 的TICS,并且最弱的键的BDE与电离能的比为0.22或更大。

[0041] 掺杂剂源化合物的另一个示例是用于Si离子注入的SiF₄。该分子的电离能为16.2eV,并且最弱的键离解能与电离能比为0.35。助剂物质的示例是CH₃Cl。该分子的电离

能为11.3eV,比SiF₄低,TICS为7.5Å²,并且对于C-Cl键的最弱的键离解能与电离能比为0.31。对于SiF₄,助剂物质将优选具有至少4Å²的TICS,并且最弱的键的BDE与电离能的比为0.25或更大。

[0042] 掺杂剂源化合物的另一个示例是用于BF₂和B离子注入的BF₃。该分子的电离能为15.8eV,并且最弱的键离解能与电离能比为0.37。助剂物质的示例是Si₂H₆。该分子的电离能为9.9eV,比BF₃低,TICS为8.1Å²,并且对于Si-H键,最弱的键离解能与电离能比为0.31。对于BF₃,助剂物质将优选具有至少3Å²的TICS,并且最弱的键的BDE与电离能的比为0.23或更大。

[0043] 掺杂剂源化合物的另一个示例是用于C⁺离子注入的CO。该分子的电离能为14.02eV,并且键离解能与电离能比为0.8。示例助剂物质是GeH₄,其电离能为10.5eV,TICS为5.3Å²,并且最弱的键离解能与电离能比为0.32。对于CO,助剂物质将优选具有至少2.7Å²的最大TICS,并且最弱的键的BDE与电离能的比为0.25或更大。

[0044] 本公开的另一方面涉及:选择掺杂剂源,该掺杂剂源含有例如但不限于在目标离子物质中含有的锗、硼、硅、氮、砷、硒、锑、铟、硫、锡、镓、铝或磷原子;并且然后选择具有上文提到的属性(i)至(iv)的助剂物质,并由此助剂物质含有一种或多种选自以下的官能团:烷烃、烯烃、炔烃、卤代烷烃、卤代烯烃、卤代炔烃、硫醇、腈、胺或酰胺。

[0045] 在本发明的另一个方面,可调节离子源的操作条件,使得掺杂剂源和助剂物质的组成被配置为产生与仅由具有或不具有任选的稀释剂的掺杂剂源单独产生的离子束电流相同或更小的离子束电流。在这样的束电流水平下操作可产生其它操作益处。举例来说,一些操作益处包括但不限于减少光束毛刺、增加光束均匀性、有限的空间电荷效应和光束扩展、有限的颗粒形成、以及增加离子源的源寿命,由此所有这些操作将益处与仅使用掺杂剂源进行比较。可操纵的操作条件包括但不限于电弧电压、电弧电流、流速、提取电压和提取电流或其任何组合。另外,离子源可包括使用一种或多种任选的稀释剂,其可包括H₂、N₂、He、Ne、Ar、Kr和/或Xe。

[0046] 应当理解,可选择从助剂物质的电离产生的离子被注入目标基板中。

[0047] 可使用各种操作条件来实施本发明。例如,电弧电压可以在50V至150V的范围内;每种掺杂剂气体和助剂物质进入离子注入机的流速可以在0.1sccm至100sccm的范围内;并且提取电压可在500V至50kV的范围内。优选地,选择这些操作条件中的每一个以实现至少50小时的源寿命;离子束电流在10微安和100mA之间。

[0048] 考虑了用于助剂物质的各种组合物。例如,在本发明的另一个方面涉及具有上文提到的属性(i)至(iv)并且具有代表性式CH_yX_{4-y}(其中X是任何卤素且y=0至4)的助剂物质。这些物质的示例包括但不限于CH₄、CF₄、CCl₄、CH₃Cl、CH₃F、CH₂Cl₂、CHCl₃、CH₂F₂、CHF₃、CH₃Br、CH₂Br₂或CHBr₃。本发明的另一方面涉及具有上文提及的属性(i)至(iv)并具有式CH_iF_jCl_yBr_zI_q(其中i、j、y、z和q的范围为0至4且i+j+y+z+q=4)的助剂物质。这些物质的示例包括但不限于CClF₃、CH₂ClF、CHF₂Cl、CHCl₂F、CCl₂F₂和CCl₃F。本发明的另一方面涉及具有上文提及的属性(i)至(iv)并且具有式C_iH_jN_yX_z(其中X是任何卤素物质,i的范围为1至4,y和z的范围为0至4并且j的值变化使得每个原子具有封闭的价电子壳)的助剂物质。这些物质的示例包括但不限于CH₃CN、CF₃CN、HCN、CH₂CF₄、CH₃CF₃、C₂H₆和CH₃NH₂。本发明的另一方面

涉及具有上文提及的属性(i)至(iv)并且具有式 $\text{Si}_q\text{H}_y\text{X}_z$ (其中X是任何卤素物质,q的范围为1至4,y和z的范围为0至4并且y和z的值变化使得每个原子具有封闭的价电子壳)的助剂物质。这些物质的示例包括但不限于 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiH_3Cl 和 SiH_2Cl_2 。

[0049] 此外,其它助剂物质可包括 CS_2 、 GeH_4 、 Ge_2H_6 或 B_2H_6 ,其中每一种都与根据本发明原理的特定掺杂剂源配对并如表2所示。

[0050] 在本发明的另一个实施方案中,本公开涉及一种用于离子注入的组合物,其包含掺杂剂源 GeF_4 和助剂物质 CH_3F ,其中助剂物质与掺杂剂气体组合在具有或不具有任选的稀释剂物质的情况下产生含Ge的离子束电流。本文和全文中使用的术语“含Ge的目标离子物质”或“所需的掺杂剂离子”定义为任何含Ge的带正电或带负电的原子或源自 GeF_4 掺杂剂源的注入到目标基板包括但不限于晶片的表面中的分子片段。本文和全文使用的术语“ GeF_4 ”是指天然存在形式的掺杂剂源。本文和全文使用的术语“含Ge”包括Ge的任何质量同位素。如将要说明的,本发明认识到需要改进电流掺杂剂源,特别是在离子注入的高剂量应用(即,大于 10^{13} 原子/ cm^2)中,并提供用于实现该目的的新型解决方案。

[0051] 在一个方面,本发明涉及包括含Ge的目标离子物质的掺杂剂源 GeF_4 和包括 CH_3F 的助剂物质,其中助剂物质具有以下属性:(i)相比掺杂剂源的较低电离能;(ii)大于 2\AA^2 的总电离截面(iii)大于或等于0.2的键离解能与电离能的比;以及(iv)由不存在目标离子物质表征的组合物。不受任何特定理论的束缚,申请人已发现当具有这种属性的助剂物质 CH_3F 与掺杂剂源 GeF_4 共流、顺序流动或混合时, GeF_4 掺杂剂源和 CH_3F 助剂物质可彼此相互作用以产生含Ge的目标离子物质。

[0052] 在另一方面, GeF_4 掺杂剂源和 CH_3F 助剂物质可彼此相互作用以产生比仅由 GeF_4 掺杂剂源产生的含Ge的离子束电流高的含Ge的离子的含Ge的离子束电流。考虑到助剂物质 CH_3F 不含含Ge的目标离子物质,并且因此稀释 GeF_4 掺杂剂源并且减少引入等离子体的 GeF_4 掺杂剂源分子的数量,产生含Ge的目标离子物质的较高含Ge的离子束电流的能力是令人惊讶的。助剂物质 CH_3F 可通过与其协同相互作用来增强掺杂剂源 GeF_4 的电离以形成含Ge的目标离子物质,从而能够增加从 GeF_4 掺杂剂源的含Ge的目标离子物质的含Ge的离子束电流,即使 CH_3F 助剂物质不包括含Ge的目标离子物质。

[0053] CH_3F 助剂可在单个储存容器中与 GeF_4 掺杂剂源混合。或者, CH_3F 助剂物质和 GeF_4 掺杂剂源可从单独的储存容器中共同流动。更进一步地, CH_3F 助剂物质和 GeF_4 掺杂剂源可从单独的储存容器顺序地流入离子注入机中以产生所得混合物。当共流或顺序流动时,所得的组合物混合物可在离子室的上游或在离子源室内产生。在一个示例中,将组合混合物在蒸气相或气相中引出,并且然后流入离子源室,在该室中将气体混合物电离以产生等离子体。然后可从等离子体中提取含Ge的目标离子物质并将其注入基板的表面中。

[0054] 在又一个实施方案中,本公开涉及用于离子注入的组合物,其包含掺杂剂源 BF_3 和助剂物质 Si_2H_6 ,其中助剂物质与掺杂剂气体组合产生含B的离子束电流。本文和全文中使用的术语“含B的目标离子物质”或“所需的掺杂剂离子”定义为任何含B的带正电或带负电的原子或源自 BF_3 掺杂剂源的注入到目标基板包括但不限于晶片的表面中的分子片段。本文和全文使用的术语“ BF_3 ”是指天然存在形式的掺杂剂源。本文和全文使用的术语“含B”包括B的任何质量同位素。如将要说明的,本发明认识到需要改进电流掺杂剂源,特别是在离子注入的高剂量应用(即,大于 10^{13} 原子/ cm^2)中,并提供用于实现该目的的新型解决方案。

[0055] 在一个方面,本发明涉及包括含B的目标离子物质的掺杂剂源 BF_3 和包括 Si_2H_6 的助剂物质,其中助剂物质具有以下属性:(i)相比掺杂剂源的较低电离能;(ii)大于 2\AA^2 的总电离截面(iii)大于或等于0.2的键离解能与电离能的比;以及(iv)由不存在目标离子物质表征的组合物。不受任何特定理论的束缚,申请人已经发现当具有上述标准的助剂物质 Si_2H_6 与掺杂剂源 BF_3 共流、顺序流动或混合时, BF_3 掺杂剂源和 Si_2H_6 助剂物质可相互作用以产生含B的目标离子物质。应当理解,如本文和全文所述的 BF_3 掺杂剂源和 Si_2H_6 助剂物质可包括其它成分(例如,不可避免的痕量污染物),由此这些成分以不会对 Si_2H_6 与 BF_3 的相互作用产生不利影响的量被含有。

[0056] 在本发明的另一个方面, BF_3 掺杂剂源和 Si_2H_6 助剂物质可彼此相互作用以产生含B的离子束电流比仅由掺杂剂源 BF_3 产生的含B的离子束电流高的含B的离子束电流。考虑到助剂物质 Si_2H_6 不含含B的目标离子物质,并且因此稀释 BF_3 掺杂剂源并且减少引入等离子体的 BF_3 掺杂剂源分子的数量,产生含B的目标离子物质的较高的含B的离子束电流的能力是令人惊讶的。助剂物质 Si_2H_6 可通过与其协同相互作用来增强掺杂剂源 BF_3 的电离以形成含B的目标离子物质,从而能够增加来自 BF_3 掺杂剂源的含B的目标离子物质的含B的离子束电流,即使 Si_2H_6 助剂物质不包括含B的目标离子物质。

[0057] Si_2H_6 助剂可在单个储存容器中与 BF_3 掺杂剂源混合。或者, Si_2H_6 助剂物质和 BF_3 掺杂剂源可从单独的储存容器中共流。更进一步地, Si_2H_6 助剂物质和 BF_3 掺杂剂源可从单独的储存容器顺序地流入离子注入机中以产生所得混合物。当共流或顺序流动时,所得的组合物混合物可在离子室的上游或在离子源室内产生。在一个示例中,将组合混合物在蒸气相或气相中引出,并且然后流入离子源室,在该室中将气体混合物电离以产生等离子体。然后可从等离子体中提取含B的目标离子物质并将其注入基板的表面中。

[0058] 本发明考虑了本文所述组合物的各种使用领域。例如,一些方法包括但不限于专利US 9,165,773中提到的束线离子注入和等离子体浸没离子注入,该专利全部内容以引用的方式并入本文。此外,应当理解,除了离子注入之外,本文公开的组合物可用于其它应用,其中主要来源包括目标物质并且助剂物质不含目标物质并且进一步表征为满足上文提到的标准(i)、(ii)和(iii)。例如,组合物可适用于各种沉积工艺,包括但不限于化学气相沉积或原子层沉积。

[0059] 本发明的组合物还可用具有真空致动止回阀的容器储存和递送,真空致动止回阀可用于亚大气输送,如美国专利申请案卷号14057-US-P1所述,该专利申请全部内容通过引用并入本文。可使用任何合适的递送包装,包括美国专利No.5,937,895、6,045,115、6,007,609、7,708,028、7,905,247和美国序列号14/638,397(美国专利公开号2016-0258537)中描述的那些,其每一个全部内容通过引用并入本文。当本发明的组合物作为混合物储存时,储存和递送容器中的混合物也可存在于气相中;与气相平衡的液相,其中蒸气压足够高以允许来自排放出口的流动;或者在固体介质上的吸附状态,每个都在美国专利申请案卷号14057-US-P1中有所描述。优选地,助剂物质和掺杂剂源的组合物将能够产生目标离子物质的束以注入 10^{11} 原子/ cm^2 或更高。

[0060] 申请人已经进行了几次实验,作为使用 GeF_4 作为掺杂剂源和 CH_3F 作为助剂物质的概念证明。在每个实验中,使用产生的Ge离子束电流测量离子束性能;并且在离子源室内测量组分的重量变化以测量离子源的性能。圆柱形离子源室用于产生等离子体。离子源室由

螺旋钨丝、钨壁和垂直于螺旋丝轴的钨阳极组成。将基板放置在阳极前面以在电离过程中保持阳极静止。阳极中心的小孔和放置在阳极前面的一系列透镜用于从等离子体产生离子束,并且速度过滤器用于从离子束中分离特定的离子物质。使用法拉第杯测量离子束的电流,并且所有测试均在100V的电弧电压下进行。每次实验的提取电压具有相同值。整个系统包含在能够达到小于 $1e-7$ 托的压力的真空室中。图1显示了对于每种测试的气体混合物, ^{72}Ge 离子束电流相对于仅由 $^{72}\text{GeF}_4$ 产生的 ^{72}Ge 离子束电流的柱形图。

[0061] 比较例1 ($^{72}\text{GeF}_4$):

[0062] 进行测试以确定 $^{72}\text{GeF}_4$ 的掺杂剂气体组合物的离子束性能,其同位素富集至50.1vol%。将 $^{72}\text{GeF}_4$ 引入离子源室。向长丝施加电流以产生电子,并且将电压施加到阳极以电离 $^{72}\text{GeF}_4$ 并产生 ^{72}Ge 离子。将 ^{72}Ge 离子束电流归一化为比较其它气体混合物的 ^{72}Ge 离子束电流的基础。结果如图1所示。在操作52分钟后,发生显著的长丝重量增加为160毫克,此时实验在该点处终止,因为长丝在52分钟后不再能维持等离子体。这相当于长丝重量增加率为185mg/hr。

[0063] 比较例2 (75vol% $^{72}\text{GeF}_4$ +25vol% Xe/ H_2)

[0064] 进行另一个测试以确定混合有25vol% Xe/ H_2 的75vol% $^{72}\text{GeF}_4$ (质量同位素 ^{72}Ge 的同位素富集至50.1vol%)的掺杂剂气体组合物的离子束性能。利用与比较例1中相同的离子源室。 $^{72}\text{GeF}_4$ 和Xe/ H_2 从单独的储存容器中引入并在进入离子源室之前混合。向长丝施加电流以产生电子,并且将电压施加到阳极以电离气体混合物并产生 ^{72}Ge 离子。测量 ^{72}Ge 离子束电流并确定其比仅使用 $^{72}\text{GeF}_4$ 产生的 ^{72}Ge 离子束电流小约16%。结果如图1所示。在15小时的操作过程中观察到长丝的重量损失为30毫克。长丝随时间的重量变化大约为-2mg/小时,这表明与 $^{72}\text{GeF}_4$ 相比有显著的改进。

[0065] 实施例1 (75vol% $^{72}\text{GeF}_4$ +25vol% CH_3F)

[0066] 进行另一个测试以确定混合有25vol% CH_3F 的75vol% $^{72}\text{GeF}_4$ (质量同位素 ^{72}Ge 的同位素富集至50.1vol%)的掺杂剂气体组合物的离子束性能。利用与比较例1中相同的离子源室。 $^{72}\text{GeF}_4$ 和 CH_3F 从单独的储存容器中引入并在进入离子源室之前混合。向长丝施加电流以产生电子,并且将电压施加到阳极以电离气体混合物并产生 ^{72}Ge 离子。测量 ^{72}Ge 离子束电流并确定其比仅使用 $^{72}\text{GeF}_4$ 产生的 ^{72}Ge 离子束电流大约14%,并且比用75vol% $^{72}\text{GeF}_4$ 与25vol% Xe/ H_2 混合产生的 ^{72}Ge 离子束电流大30%。结果如图1所示。在12小时的操作过程中观察到16毫克的重量损失或-1.33mg/hr表明相对于 $^{72}\text{GeF}_4$ 的显著改进和75vol% $^{72}\text{GeF}_4$ 与25vol% Xe/ H_2 混合的类似行为。

[0067] 图1中的实验结果表明,尽管 CH_3F 稀释了 GeF_4 的体积,但与仅使用 GeF_4 相比,它显著改进了Ge离子束电流,同时也改进了离子源的性能。相对于比较例1中的混合物,与仅由 GeF_4 产生的Ge离子束电流相比,Xe/ H_2 的添加改进了离子源的性能,但降低了Ge离子束电流。

[0068] 比较例3 (50vol% $^{72}\text{GeF}_4$ +50vol% Xe/ H_2)

[0069] 进行另一个测试以确定混合有50vol% Xe/ H_2 的50vol% $^{72}\text{GeF}_4$ (质量同位素 ^{72}Ge 的同位素富集至50.1vol%)的掺杂剂气体组合物的离子束性能。与所有先前的实施例一样,利用相同的离子源室。 $^{72}\text{GeF}_4$ 和Xe/ H_2 从单独的储存容器中引入并在进入离子源室之前混合。向长丝施加电流以产生电子,并且将电压施加到阳极以电离气体混合物并产生 ^{72}Ge 离子。该实验中 $^{72}\text{GeF}_4$ 的流速显著比先前的实施例高,从而使得相关的含Ge的离子束电流比较

不可能。将来自该混合物的 ^{72}Ge 离子束电流归一化,以比较来自图2中所示的天然存在的 GeF_4 混合物的 ^{72}Ge 和 ^{74}Ge 离子束电流。在这些实验的操作条件下,来自50vol% $^{72}\text{GeF}_4$ +50vol% Xe/H_2 和75vol% $^{72}\text{GeF}_4$ +25vol% Xe/H_2 的 ^{72}Ge 离子束电流是等效的。结果如图2所示。观察到0.78mg/hr的重量增加率,这显著比 $^{72}\text{GeF}_4$ 的185mg/hr的重量增加低,并且相当于75vol% $^{72}\text{GeF}_4$ (同位素富集的)与25vol% Xe/H_2 混合的2mg/hr的重量损失。

[0070] 实施例2和3(70vol% GeF_4 +30vol% CH_3F)

[0071] 进行另一个测试以确定混合有30vol% CH_3F 的70vol%天然 GeF_4 的掺杂剂气体组合物的离子束性能。与先前的实施例一样,利使用相同的离子源室。将天然 GeF_4 和 CH_3F 从单独的储存容器中引入并在进入离子源室之前混合。向长丝施加电流以产生电子,并且将电压施加到阳极以电离气体混合物并产生 ^{72}Ge 和 ^{74}Ge 离子两者。天然 GeF_4 对于 ^{72}Ge 水平为27.7%并且对于 ^{74}Ge 的水平为35.9%,而同位素富集的 $^{72}\text{GeF}_4$ 富含 ^{72}Ge 至50.1%而 ^{74}Ge 的水平为23.9%。测量 ^{72}Ge 和 ^{74}Ge 两者的 Ge 离子束电流。两个结果相对于比较例3的50vol% $^{72}\text{GeF}_4$ 与50vol% Xe/H_2 混合的 ^{72}Ge 离子束电流在图2中示出。来自70vol%天然 GeF_4 和30vol% CH_3F 的 ^{74}Ge 的离子束电流比由50vol%同位素富集的 $^{72}\text{GeF}_4$ 与50vol% Xe/H_2 产生的 ^{72}Ge 离子束电流高10%。

[0072] 在操作过程中观察到2mg/hr的重量增加速率,其行为类似于50vol%同位素富集的 $^{72}\text{GeF}_4$ 与50vol% Xe/H_2 的0.78mg/hr的重量增加。

[0073] 考虑到同位素富集的 $^{72}\text{GeF}_4$ 中 ^{72}Ge 富集水平比天然存在的 GeF_4 中的 ^{74}Ge 高14.2vol%,图2的结果令人惊讶。同样令人惊讶的是,考虑到 $^{72}\text{GeF}_4$ 中的富集水平比天然 GeF_4 高22.4vol%,因此观察到两种混合物(比较例3以及实施例2和3)的 ^{72}Ge 离子束电流在彼此的1%以内,并且传统观点将期望50vol% Xe/H_2 与50vol%富集的 $^{72}\text{GeF}_4$ 的混合物产生更高的束流。

[0074] 申请人已经进行了几个额外的实验作为使用 $^{11}\text{BF}_3$ 作为掺杂剂源和 Si_2H_6 作为助剂物质的概念证明。在每个实验中,使用产生的 ^{11}B 离子束电流测量离子束性能。圆柱形离子源室用于产生等离子体。离子源室由螺旋钨丝、钨壁和垂直于螺旋丝轴的钨阳极组成。将基板放置在阳极前面以在电离过程中保持阳极静止。阳极中心的小孔和放置在阳极前面的一系列透镜用于从等离子体产生离子束,并且速度过滤器用于从离子束中分离特定的离子物质。使用法拉第杯测量离子束的电流,并且所有测试均在120V的电弧电压下进行。每次实验的提取电压具有相同值。整个系统包含在能够达到小于 $1\text{e}-7$ 托的压力的真空室中。图3示出了对于每种测试的气体混合物, ^{11}B -离子的束电流相对于仅由 $^{11}\text{BF}_3$ 产生的 ^{11}B 离子的束电流的柱形图。

[0075] 比较例4- $^{11}\text{BF}_3$

[0076] 进行测试以确定同位素富集的 $^{11}\text{BF}_3$ 作为掺杂剂气体的离子束性能。将 $^{11}\text{BF}_3$ 从单个瓶子引入离子源室。向长丝施加电流以产生电子,并且将电压施加到阳极以电离混合物并产生离子。调整离子源的设置以最大化 ^{11}B 离子的束电流。将 ^{11}B 离子的束电流归一化(如图3所示),作为与来自其它气体混合物的 ^{11}B 离子的束电流进行比较的基础。

[0077] 比较例5- $^{11}\text{BF}_3$ 与 Xe/H_2

[0078] 进行另一个测试以确定混合有同位素富集的 $^{11}\text{BF}_3$ 的 Xe/H_2 的掺杂剂气体组合物的离子束性能。与比较例4中的 $^{11}\text{BF}_3$ 一样,利用相同的离子源室。 Xe/H_2 和 $^{11}\text{BF}_3$ 的混合物由一瓶

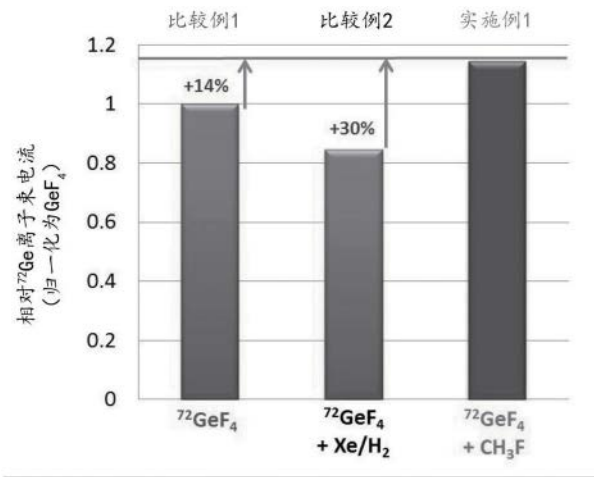
纯 $^{11}\text{BF}_3$ 和一瓶Xe/H $_2$ 从单独的储存容器中产生并在进入离子源室之前混合。向长丝施加电流以产生电子,并且将电压施加到阳极以电离气体混合物并产生 ^{11}B 离子。调整离子源的设置以最大化 ^{11}B 离子的束电流。 $^{11}\text{BF}_3$ 与Xe/H $_2$ 的混合物产生 ^{11}B 离子的最大束电流,其比比较例4中由 $^{11}\text{BF}_3$ 单独产生的 ^{11}B 离子的束电流低20%。

[0079] 实施例4- $^{11}\text{BF}_3$ 与Si $_2$ H $_6$

[0080] 进行另一个测试以确定与同位素富集的 $^{11}\text{BF}_3$ 混合的Si $_2$ H $_6$ 掺杂剂气体组分的离子束性能。与比较例4中的 $^{11}\text{BF}_3$ 一样,利用相同的离子源室。Si $_2$ H $_6$ 与 $^{11}\text{BF}_3$ 的混合物由一瓶 $^{11}\text{BF}_3$ 和 $^{11}\text{BF}_3$ 中的Si $_2$ H $_6$ 的混合物从单独的储存容器中引入并在进入离子源室之前混合。向长丝施加电流以产生电子,并且将电压施加到阳极以电离气体混合物并产生 ^{11}B 离子。调节离子源的设置以使 ^{11}B 离子的束电流最大化,并测量两种混合物的 ^{11}B 离子束电流。与 $^{11}\text{BF}_3$ 平衡的混合物Si $_2$ H $_6$ 产生的 ^{11}B 离子束电流比仅比较例4中的 $^{11}\text{BF}_3$ 产生的 ^{11}B 离子束电流大4%。考虑到添加到 $^{11}\text{BF}_3$ 中的Si $_2$ H $_6$ 稀释了气体混合物中的硼浓度而Si $_2$ H $_6$ 不含硼原子以有助于混合物所呈现的束电流的增加,因此Si $_2$ H $_6$ 在 $^{11}\text{BF}_3$ 中的结果是出乎意料的。

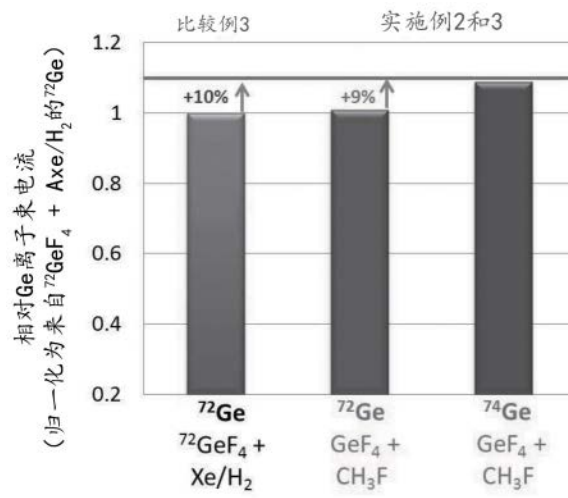
[0081] 这些测试的结果表明,尽管添加Si $_2$ H $_6$ 会稀释 $^{11}\text{BF}_3$ 的体积,但与使用纯 $^{11}\text{BF}_3$ 相比,它可改进 ^{11}B 离子的束电流。添加Xe/H $_2$ 与Si $_2$ H $_6$ 没有相同的效果,而是将 $^{11}\text{BF}_3$ 稀释到与仅由 $^{11}\text{BF}_3$ 产生的 ^{11}B 离子束电流相比 ^{11}B 离子的束电流减小的程度。

[0082] 虽然已示出和描述了被认为是本发明的某些实施方案,但当然应当理解,在不脱离本发明的精神和范围的前提下,可轻易地对其形式或细节作出修改和改变。因此,本发明并不局限于本文所示和所述的具体形式和细节,也不局限于本文所公开的以及后文所要求的本发明整体之内的任何内容。



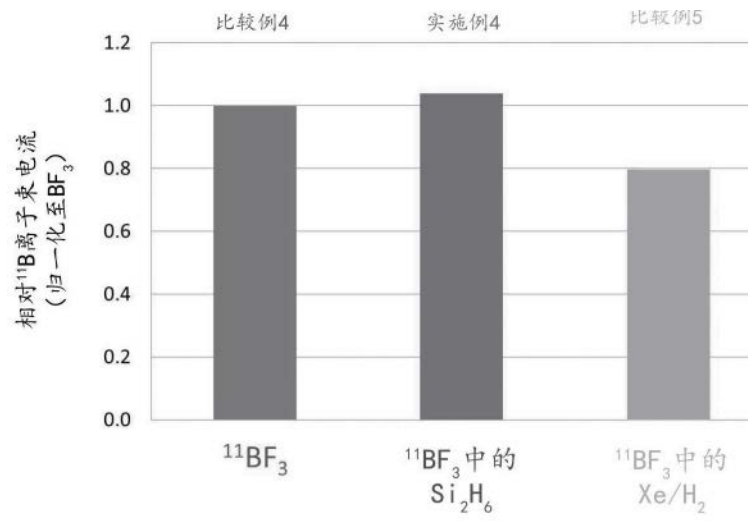
对于 $^{72}\text{GeF}_4$ 气体混合物的相对 ^{72}Ge 离子束电流数据

图 1



由天然存在的GeF和同位素富集的 $^{72}\text{GeF}_4$ 气体混合物产生的相对Ge离子束电流

图 2



由同位素富集的¹¹BF₃的气体混合物产生的¹¹B离子的相对束电流

图 3