



(10) 授权公告号 CN 109689569 B

(45) 授权公告日 2022. 05. 27

(21) 申请号 201780056462.7	(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公 司 31100 专利代理师 郭辉 陈哲锋
(22) 申请日 2017.09.15	
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 109689569 A	(51) Int.Cl. C07F 7/08 (2006.01) C01B 33/107 (2006.01) C01B 21/068 (2006.01)
(43) 申请公布日 2019.04.26	
(30) 优先权数据 62/398174 2016.09.22 US	(56) 对比文件 US 5606088 A,1997.02.25 JP S60151278 A,1985.08.09 JP S61207390 A,1986.09.13 US 4937364 A,1990.06.26 JP S61207389 A,1986.09.13 JP S61207391 A,1986.09.13 CN 101602918 A,2009.12.16
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2019.03.13	
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/US2017/051710 2017.09.15	
(87) PCT国际申请的公布数据 W02018/057411 EN 2018.03.29	
(73) 专利权人 美国陶氏有机硅公司 地址 美国密歇根州	审查员 付佳
(72) 发明人 B·D·瑞肯	权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称
不含SiH的乙烯基二硅烷

(57) 摘要
本发明提供了一种不含SiH的乙烯基二硅烷化合物,所述不含SiH的乙烯基二硅烷化合物不含(缺乏)硅键合的氢原子。使用所述不含SiH的乙烯基二硅烷化合物或此类化合物的集合作为用于合成或制备硅杂原子化合物的原料或前体。由其合成的所述硅杂原子化合物;含有所述硅杂原子化合物的膜和器件;制备不含SiH的乙烯基二硅烷化合物、硅杂原子化合物、膜和器件的方法;以及不含SiH的乙烯基二硅烷、硅杂原子化合物、膜和器件的用途。

1. 一种不含SiH的乙烯基二硅烷化合物,所述不含SiH的乙烯基二硅烷化合物独立地由6个硅键合的取代基组成,所述6个硅键合的取代基选自1至5个硅键合的乙烯基基团、4至0个硅键合的氯原子和5至1个硅键合的二烷基氨基基团。

2. 根据权利要求1所述的不含SiH的乙烯基二硅烷化合物,其中所述硅键合的取代基分别由1至5个硅键合的乙烯基基团和5至1个硅键合的二烷基氨基基团组成。

3. 根据权利要求2所述的不含SiH的乙烯基二硅烷化合物,所述不含SiH的乙烯基二硅烷化合物独立地是选自下列物质的全(二烷基氨基,乙烯基)二硅烷:1,2-双(N,N-二乙基氨基)-1,1,2,2-四乙烯基二硅烷和1,2-双(N,N-二(1-甲基乙基)氨基)-1,1,2,2-四乙烯基二硅烷。

4. 根据权利要求1所述的不含SiH的乙烯基二硅烷化合物,其中所述硅键合的取代基分别由1至4个硅键合的乙烯基基团、4至1个硅键合的氯原子以及4至1个硅键合的二烷基氨基基团组成。

5. 根据权利要求4所述的不含SiH的乙烯基二硅烷化合物,所述不含SiH的乙烯基二硅烷化合物独立地是选自下列物质的全(氯,二烷基氨基,乙烯基)二硅烷:1,2-双(N,N-二乙基氨基)-1,1-二氯-2,2-二乙烯基二硅烷;1-(N,N-二(1-甲基乙基)氨基)-1,1,2,2-四氯-2-乙烯基二硅烷;1-(N,N-二(1-甲基乙基)氨基)-1,1,2-三氯-2,2-二乙烯基二硅烷;和1-(N,N-二(1-甲基乙基)氨基)-1,1-二氯-2,2,2-三乙烯基二硅烷。

6. 一种制备不含SiH的乙烯基二硅烷化合物的方法,所述不含SiH的乙烯基二硅烷化合物独立地由6个硅键合的取代基组成,所述6个硅键合的取代基选自:1至5个硅键合的乙烯基基团、4至0个硅键合的氯原子和5至1个硅键合的二烷基氨基基团,所述方法包括使不含SiH的氯二硅烷化合物与1至5摩尔当量的乙烯基氯化镁或与0.5至2.5摩尔当量的二乙烯基镁接触以产生包含所述不含SiH的乙烯基二硅烷化合物的反应产物,所述不含SiH的氯二硅烷化合物独立地由选自1至6个硅键合的氯原子和5至0个硅键合的二烷基氨基基团的6个硅键合的取代基组成。

7. 一种处理基底的初始表面的方法,所述方法包括第一接触步骤,所述第一接触步骤包括使用第一沉积方法使所述基底的所述初始表面与选自根据权利要求1至5中任一项所述的不含SiH的乙烯基二硅烷化合物的不含SiH的乙烯基二硅烷化合物的蒸气接触以产生在所述基底上包括经处理表面的产品。

8. 一种制备硅杂原子化合物的方法,所述方法包括第一接触步骤,所述第一接触步骤包括使用第一沉积方法使基底的初始表面与选自根据权利要求1至5中任一项所述的不含SiH的乙烯基二硅烷化合物的不含SiH的乙烯基二硅烷化合物的蒸气接触以产生在所述基底上的经处理表面;以及第二接触步骤,所述第二接触步骤包括使用第二沉积方法使所述基底的所述初始表面或所述经处理表面与含有氮原子、氧原子、碳原子或它们的任意两种或更多种原子的组合的前体材料的蒸气或等离子体接触以产生用所述基底的所述初始表面或经处理表面形成的或在所述基底的所述初始表面或经处理表面上形成的包含硅杂原子化合物的产品。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中含有氮原子的所述前体材料为分子氮、氨、肼、有机肼、叠氮化氢、伯胺或仲胺;含有氧原子的所述前体材料为分子氧、臭氧、水、一氧化二氮(N_2O)或过氧化氢;并且含有碳原子的所述前体材料为甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、甲基氯硅烷、

具有1至5个Si原子的全甲基硅烷,或具有1至5个Si原子的甲基氢化硅烷。

10. 根据权利要求8或9所述的方法,所述方法还包括将所述产品的所述硅杂原子化合物与所述产品的所述基底分离的步骤,以便产生所述分离的硅杂原子化合物,作为自立式本体形式。

不含SiH的乙烯基二硅烷

技术领域

[0001] 不含SiH的乙烯基二硅烷;由其合成的硅杂原子化合物;含有硅杂原子化合物的膜和器件;制备不含SiH的乙烯基二硅烷、硅杂原子化合物、膜和器件的方法;以及不含SiH的乙烯基二硅烷、硅杂原子化合物、膜和器件的用途。

背景技术

[0002] 硅杂原子化合物的膜可用作电子器件或微电子机械系统 (MEMS) 中的电介质、阻隔件或应力源层。通过在部件的存在下使一种或多种合适的前体化合物经受膜沉积方法,该膜可以在需要此类作用的电子器件或MEMS的部件的表面上形成。前体化合物为小分子、低聚物或大分子,其在部件的表面上蒸发和反应或分解成以便在其上形成硅杂原子化合物的薄共形涂层。为了形成令人满意地进行的膜,可能需要在高温(例如,600°至1,000℃)下加热现有前体化合物。

发明内容

[0003] 我们(本发明人)发现了关于现有前体化合物的问题。一些现有前体化合物含有将污染电子器件或MEMS的杂质。为了形成令人满意的硅杂原子化合物的膜,需要在温度下加热一些现有前体化合物,但温度会降低被涂覆部件的热敏特征。另外,一些膜可能有缺陷,例如不期望的厚度或密度或缺乏令人满意的均匀度。

[0004] 我们为这些问题中的一者或多者提供了一种技术解决方案。我们的技术解决方案包括不含SiH的乙烯基二硅烷化合物,该化合物不含(缺乏)硅键合的氢原子。该技术解决方案还包括使用不含SiH的乙烯基二硅烷化合物或此类化合物的集合,作为用于合成或制备硅杂原子化合物的原料或前体,该硅杂原子化合物的组成和结构不同于不含SiH的乙烯基二硅烷化合物。该技术解决方案还包括由其合成的硅杂原子化合物;含有硅杂原子化合物的膜和器件;制备不含SiH的乙烯基二硅烷化合物、硅杂原子化合物、膜和器件的方法;以及不含SiH的乙烯基二硅烷、硅杂原子化合物、膜和器件的用途。

具体实施方式

[0005] 以引用的方式将发明内容和说明书摘要并入本文。如本文所用,形容词“不含SiH的”意指缺乏硅键合的氢原子的分子或此类分子的集合。术语“不含SiH的乙烯基二硅烷化合物”意指由两个硅原子和六个硅键合的取代基(其中至少一者为硅键合的乙烯基基团)组成的分子;或独立地相同或不同的此类分子的集合。在本文中通过公开多个代表性、非限制性的实施方案和实施例来以示例的方式说明本发明。在一些实施方案中,本发明为下列编号的方面中的任一项。

[0006] 方面1:一种不含SiH的乙烯基二硅烷化合物,该不含SiH的乙烯基二硅烷化合物独立地由6个硅键合的取代基和5至1个的硅键合的取代基组成,该6个硅键合的取代基选自1至5个硅键合的乙烯基基团,该5至1个的硅键合的取代基分别独立地选自硅键合的氯原子

和硅键合的二烷基氨基基团；前提条件是当仅存在1个硅键合的乙烯基基团时，存在至少1个硅键合的二烷基氨基基团。

[0007] 方面2：根据方面1所述的不含SiH的乙烯基二硅烷化合物，其中硅键合的取代基分别由1至5个硅键合的乙烯基基团和5至1个硅键合的氯原子组成。

[0008] 方面3：根据方面2所述的不含SiH的乙烯基二硅烷化合物，该不含SiH的乙烯基二硅烷化合物为分别由2或3个硅键合的乙烯基基团以及4或3个硅键合的氯原子组成的全(氯, 乙烯基)二硅烷(per (chloro, vinyl) disilane)。

[0009] 方面4：根据方面2或3所述的不含SiH的乙烯基二硅烷化合物，该不含SiH的乙烯基二硅烷化合物为选自下列物质的全(氯, 乙烯基)二硅烷：1,1-二乙烯基-1,2,2,2-四氯二硅烷；1,2-二乙烯基-1,1,2,2-四氯二硅烷；1,1,1-三氯-2,2,2-三乙烯基二硅烷；和1,1,2-三氯-1,2,2-三乙烯基二硅烷。即，分别为 $(\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-)_2\text{SiClSiCl}_3$ ； $(\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-)\text{SiCl}_2\text{Si}(\text{Cl})_2(-(\text{H})\text{C}=\text{CH}_2)_2$ ； $\text{Cl}_3\text{SiSi}(-(\text{H})\text{C}=\text{CH}_2)_3$ ；和 $(\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-)\text{SiCl}_2\text{SiCl}(-(\text{H})\text{C}=\text{CH}_2)_2$ 。

[0010] 方面5：根据方面1所述的不含SiH的乙烯基二硅烷化合物，其中硅键合的取代基分别由1至5个硅键合的乙烯基基团、4至0个硅键合的氯原子以及5至1个硅键合的二烷基氨基基团组成。

[0011] 方面6：根据方面5所述的不含SiH的乙烯基二硅烷化合物，其中硅键合的取代基分别由1至5个硅键合的乙烯基基团和5至1个硅键合的二烷基氨基基团组成。

[0012] 方面7：根据方面5或6所述的不含SiH的乙烯基二硅烷化合物，其中每个二烷基氨基基团独立地选自N,N-二乙基氨基；N-乙基-N-(1-甲基乙基)氨基；和N,N-二(1-甲基乙基)氨基。

[0013] 方面8：根据方面6或7所述的不含SiH的乙烯基二硅烷化合物，该不含SiH的乙烯基二硅烷化合物为全(二烷基氨基, 乙烯基)二硅烷，其中硅键合的取代基由4个硅键合的乙烯基基团和2个硅键合的二烷基氨基基团组成。

[0014] 方面9：根据方面8所述的不含SiH的乙烯基二硅烷化合物，该不含SiH的乙烯基二硅烷化合物为独立地选自下列物质的全(二烷基氨基, 乙烯基)二硅烷：1,2-双(N,N-二乙基氨基)-1,1,2,2-四乙烯基二硅烷和1,2-双(N,N-二(1-甲基乙基)氨基)-1,1,2,2-四乙烯基二硅烷。即，分别为 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}-](\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-)_2\text{SiSi}(-(\text{H})\text{C}=\text{CH}_2)_2[-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]$ 和 $[(\text{CH}_3)_2\text{CH})_2\text{N}-](\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-)_2\text{SiSi}(-(\text{H})\text{C}=\text{CH}_2)_2[-\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$ 。

[0015] 方面10：根据方面5所述的不含SiH的乙烯基二硅烷化合物，其中硅键合的取代基分别由1至4个硅键合的乙烯基基团、4至1个硅键合的氯原子以及4至1个硅键合的二烷基氨基基团组成。

[0016] 方面11：根据方面10所述的不含SiH的乙烯基二硅烷化合物，其中每个二烷基氨基基团独立地选自N,N-二乙基氨基；N-乙基-N-(1-甲基乙基)氨基；和N,N-二(1-甲基乙基)氨基。

[0017] 方面12：根据方面10或11所述的不含SiH的乙烯基二硅烷化合物，该不含SiH的乙烯基二硅烷化合物为由1至3个硅键合的乙烯基基团、4至1个硅键合的氯原子以及2至1个硅键合的二烷基氨基基团组成的全(氯, 二烷基氨基, 乙烯基)二硅烷。

[0018] 方面13：根据方面12所述的不含SiH的乙烯基二硅烷化合物，该不含SiH的乙烯基二硅烷化合物为独立地选自下列物质的全(氯, 二烷基氨基, 乙烯基)二硅烷：1,2-双(N,N-

二乙基氨基)-1,1-二氯-2,2-二乙烯基二硅烷;1-(N,N-二(1-甲基乙基)氨基)-1,1,2,2-四氯-2-乙烯基二硅烷;1-(N,N-二(1-甲基乙基)氨基)-1,1,2-三氯-2,2-二乙烯基二硅烷;和1-(N,N-二(1-甲基乙基)氨基)-1,1-二氯-2,2,2-三乙烯基二硅烷。即,分别为 $[(CH_3CH_2)_2N-](H_2C=C(H)-)_2SiSiCl_2[-N(CH_2CH_3)_2]$; $[(CH_3)_2CH)_2N-]SiCl_2SiCl_2(-H)C=CH_2$; $[(CH_3)_2CH)_2N-]SiCl_2SiCl(-H)C=CH_2)_2$;和 $[(CH_3)_2CH)_2N-]SiCl_2SiCl_2(-H)C=CH_2)_3$ 。

[0019] 方面14:一种制备不含SiH的乙烯基二硅烷化合物的方法,该不含SiH的乙烯基二硅烷化合物独立地由6个硅键合的取代基和5至1个硅键合的取代基组成,该6个硅键合的取代基选自1至5个硅键合的乙烯基基团,该5至1个硅键合的取代基分别独立地选自硅键合的氯原子和硅键合的二烷基氨基基团;前提条件是当仅存在1个硅键合的乙烯基基团时,存在至少1个硅键合的二烷基氨基基团,该方法包括使不含SiH的氯二硅烷化合物与1至5摩尔当量的乙烯基氯化镁或与0.5至2.5摩尔当量的二乙烯基镁接触以产生包含不含SiH的乙烯基二硅烷化合物的反应产物,该不含SiH的氯二硅烷化合物独立地由选自1至6个硅键合的氯原子和5至0个硅键合的二烷基氨基基团的6个硅键合的取代基组成。术语“不含SiH的氯二硅烷化合物”意指由两个硅原子和六个硅键合的取代基(其中至少一者为硅键合的氯原子)组成的分子;或独立地相同或不同的此类分子的集合。

[0020] 方面15:根据方面14所述的方法,其中不含SiH的氯二硅烷化合物为1,1,1,2,2,2-六氯二硅烷,并且不含SiH的乙烯基二硅烷属于方面2至4中任一项所述的。通过调节乙烯基氯化镁或二乙烯基镁的摩尔数与1,1,1,2,2,2-六氯二硅烷的摩尔数的摩尔比,本方面的方法可有利地用于合成全(氯,乙烯基)二硅烷化合物的多种位置异构体。可以制备两种或更多种位置异构体的不同的混合物,然后可使该混合物经受分馏或气相色谱以便将位置异构体彼此分离以产生不同的纯化的全(氯,乙烯基)二硅烷化合物。例如,使1,1,1,2,2,2-六氯二硅烷与0.2摩尔当量的乙烯基氯化镁或0.1摩尔当量的二乙烯基镁接触可产生主要由1,1,1,2,2-五氯-2-乙烯基二硅烷;1,1-二乙烯基-1,2,2,2-四氯二硅烷;以及1,2-二乙烯基-1,1,2,2-四氯二硅烷组成的混合物。作为另外一种选择,使1,1,1,2,2,2-六氯二硅烷与过量摩尔当量的乙烯基氯化镁或一半上述过量摩尔当量的二乙烯基镁接触可产生主要由1,1,1,2,2,2-六乙烯基二硅烷;1-氯-1,1,2,2,2-五乙烯基二硅烷;1,1-二氯-1,2,2,2-四乙烯基二硅烷;1,2-二氯-1,1,2,2-四乙烯基二硅烷;和1,1,1,2,2,2-六乙烯基二硅烷组成的混合物。作为另外一种选择,使用3摩尔当量的乙烯基氯化镁或1.5摩尔当量的二乙烯基镁可产生主要由1,1-二乙烯基-1,2,2,2-四氯二硅烷;1,2-二乙烯基-1,1,2,2-四氯二硅烷;1,1,1-三氯-2,2,2-三乙烯基二硅烷;1,1,2-三氯-1,2,2-三乙烯基二硅烷;1,1-二氯-1,2,2,2-四乙烯基二硅烷;和1,2-二氯-1,1,2,2-四乙烯基二硅烷组成的混合物。将该混合物中的每一者的位置异构体彼此分离产生选自下列物质的多种纯化的全(氯,乙烯基)二硅烷化合物:1,1,1,2,2-五氯-2-乙烯基二硅烷;1,1-二乙烯基-1,2,2,2-四氯二硅烷;1,2-二乙烯基-1,1,2,2-四氯二硅烷;1,1,1-三氯-2,2,2-三乙烯基二硅烷;1,1,2-三氯-1,2,2-三乙烯基二硅烷;1,1-二氯-1,2,2,2-四乙烯基二硅烷;1,2-二氯-1,1,2,2-四乙烯基二硅烷;1-氯-1,1,2,2,2-五乙烯基二硅烷;和1,1,1,2,2,2-六乙烯基二硅烷。

[0021] 方面16:根据方面14所述的方法,其中不含SiH的氯二硅烷化合物为全(二烷基氨基,氯)二硅烷,并且不含SiH的乙烯基二硅烷属于方面5至13中任一项所述的。在一些方面,

全(二烷基氨基,氯)二硅烷为1-二烷基氨基-1,1,2,2,2-五氯二硅烷或1,2-双(二烷基氨基)-1,1,2,2-四氯二硅烷。

[0022] 通常,使用乙烯基氯化镁或二乙烯基镁的反应在无水、未取代的二烷基醚溶剂诸如二乙醚中运行。未取代的环醚诸如无水四氢呋喃(THF)或1,4-二氧戊环是不利的,因为据信它们可不期望地与1,1,1,2,2,2-六氯二硅烷反应。可通过任何合适的方法将未取代的环醚中可商购获得的Grignard溶液溶剂交换到未取代的二烷基醚中。例如,可将乙烯基氯化镁的含THF溶液真空干燥以产生基本上由乙烯基氯化镁组成并且不含(缺乏)THF的残余物,并且然后将残余物溶解或悬浮在无水二乙醚中以产生乙烯基氯化镁在二乙醚中的不含THF的溶液或浆液。通常,使用乙烯基氯化镁或二乙烯基镁的反应在 -80° 至 $+10^{\circ}\text{C}$ 的反应温度下进行。该反应可以在惰性气氛(诸如无水分子氮气、无水氦气或无水氩气)中进行。

[0023] 方面17:根据方面16所述的方法,其中在后续步骤中,通过下列方式将不含SiH的乙烯基二硅烷的每个硅键合的二烷基氨基基团转化成硅键合的氯原子:使具有硅键合的二烷基氨基基团的不含SiH的乙烯基二硅烷与两摩尔当量的氯化氢/摩尔当量的硅键合的二烷基氨基基团接触以产生相应的全(氯,乙烯基)二硅烷。此处制备的对应的全(氯,乙烯基)二硅烷可属于方面2至4中任一项所述的。本方面的方法可有利地用于合成在全(氯,乙烯基)二硅烷或全(氯,二烷基氨基,乙烯基)二硅烷的一个硅原子上具有1至3个乙烯基基团并且在另一个硅原子上不存在乙烯基基团的不对称的全(氯,乙烯基)二硅烷和全(氯,二烷基氨基,乙烯基)二硅烷化合物。例如,使1-二(1-甲基乙基)氨基-1,1,2,2,2-五氯二硅烷与3摩尔当量的乙烯基氯化镁接触产生1-二(1-甲基乙基)氨基-1,1-二氯-2,2,2-三乙烯基二硅烷: $\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2 + 3\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgCl} \rightarrow (\text{H}_2\text{C}=\text{CH})_3\text{SiSiCl}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ 。如果需要,使1-二(1-甲基乙基)氨基-1,1-二氯-2,2,2-三乙烯基二硅烷与两摩尔当量的氯化氢接触,干净地产生1,1,1-三氯-2,2,2-三乙烯基二硅烷: $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})_3\text{SiSiCl}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2 + 2\text{HCl} \rightarrow (\text{H}_2\text{C}=\text{CH})_3\text{SiSiCl}_3$ 。

[0024] 通常,使用氯化氢的反应在未取代的烃溶剂(诸如烷烃或异烷烃混合物)中进行。反应通常在从 -80° 至 $+10^{\circ}\text{C}$ 的反应温度下进行。该反应可以在惰性气氛(诸如无水分子氮气、无水氦气或无水氩气)中进行。

[0025] 方面18:根据方面14至17中任一项所述的方法,该方法还包括将不含SiH的乙烯基二硅烷纯化,该不含SiH的乙烯基二硅烷被制备以产生含有其70面积%至100面积%(气相色谱法) (“面积%(GC)”)的本体形式。可通过任何便利的方法(诸如气相色谱法或分馏法)进行中间体和产物的纯化。纯化可以在真空(例如,真空(in vacuo))下或在惰性气氛(诸如无水分子氮气、无水氦气或无水氩气)中进行。

[0026] 方面19:一种处理基底的初始表面的方法,该方法包括第一接触步骤,该第一接触步骤包括使用第一沉积方法使基底的初始表面与选自六乙烯基二硅烷、1,1,1,2,2-五氯-2-乙烯基二硅烷的不含SiH的乙烯基二硅烷化合物或根据方面1至13中任一项所述的不含SiH的乙烯基二硅烷化合物的蒸气接触以产生在基底上包括经处理表面的产品。在第一接触步骤之前,基底的初始表面准备好接纳硅杂原子化合物,并且可能需要电介质、阻隔件或应力源层。基底的初始表面在组成、反应性或功能性中的至少一者上不同于基底的经处理表面。

[0027] 方面20:一种制备硅杂原子化合物的方法,该方法包括第一接触步骤,该第一接触

步骤包括使用第一沉积方法使基底的初始表面与选自六乙基二硅烷、1,1,1,2,2-五氯-2-乙基二硅烷的不含SiH的乙基二硅烷化合物或根据方面1至13中任一项所述的不含SiH的乙基二硅烷化合物的蒸气接触以产生在基底上的经处理表面。以及第二接触步骤,该第二接触步骤包括使用第二沉积方法使基底的初始表面或经处理表面与含有氮原子、氧原子、碳原子或它们的任意两种或更多种原子的组合的前体材料的蒸气或等离子体接触以产生用基底的初始表面或经处理表面形成的或在基底的初始表面或经处理表面上形成的包含硅杂原子化合物的产品。在第一接触步骤之前,基底的初始表面准备好接纳硅杂原子化合物,并且可能需要电介质、阻隔件或应力源层。基底的初始表面在组成、反应性或功能性中的至少一者上不同于基底的经处理表面。第一沉积方法可以与第二沉积方法相同或不同于第二沉积方法。第一沉积方法和第二沉积方法中的一者或两者可为成膜方法。硅杂原子化合物的组成不同于基底的经处理表面和基底的初始表面的组成。硅杂原子化合物可在基底的初始表面上制备为膜、微粒固体或设计结构。

[0028] 在方面19或20的方法中,不含SiH的乙基二硅烷化合物为分子或其中每个分子独立地与另一个分子相同或不同于另一个分子的分子的集合。在一些实施方案中,不含SiH的乙基二硅烷化合物为六乙基二硅烷,或者1,1,1,2,2-五氯-2-乙基二硅烷,或者根据方面1至13中任一项所述的不含SiH的乙基二硅烷化合物。

[0029] 方面21:根据方面20所述的方法,其中含有氮原子的前体材料为分子氮、氨、肼、有机肼、叠氮化氢、伯胺或仲胺;含有氧原子的前体材料为分子氧、臭氧、水、一氧化二氮(N_2O)或过氧化氢;并且含有碳原子的前体材料为甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、甲基氯硅烷、具有1至5个Si原子的全甲基硅烷,或具有1至5个Si原子的甲基氢化硅烷。

[0030] 方面22:根据方面20或21所述的方法,其中前体材料还含有硅原子、氢原子、氯原子或它们的任意两种或更多种原子的组合。

[0031] 方面23:根据方面20至22中任一项所述的方法,其中(i)第一接触步骤在进行第二接触步骤之前完成,使得第二接触步骤包括使基底的经处理表面与前体材料的蒸气或等离子体接触;或者(ii)该方法包括原子层沉积;或者(iii)(i)和(ii)两者。在一些方面,该方法为(i)或者(ii)或者(iii)。原子层沉积可以是等离子体增强的。

[0032] 方面24:根据方面20至22中任一项所述的方法,其中(i)第一接触步骤和第二接触步骤同时进行,使得第二接触步骤包括使基底的初始表面与前体材料的蒸气或等离子体接触;或者(ii)该方法包括化学气相沉积;或者(iii)(i)和(ii)两者。在一些方面,该方法为(i)或者(ii)或者(iii)。化学气相沉积可以是等离子体增强的。

[0033] 方面25:根据方面20至24中任一项所述的方法,其中(i)所制备的硅杂原子化合物为碳化硅、氮化硅、二氧化硅、氧氮化硅、碳氮化硅、氧碳化硅或氧碳氮化硅;或者(ii)硅杂原子化合物被制备成基底的初始表面上的膜的形状;或者(iii)(i)和(ii)两者。

[0034] 方面26:根据方面20至25中任一项所述的方法,该方法还包括将产品的硅杂原子化合物与产品的基底分离的步骤,以便产生分离的硅杂原子化合物,作为自立式本体形式。

[0035] 方面27:硅杂原子化合物,该硅杂原子化合物通过根据方面20至26中任一项所述的方法制备。

[0036] 方面28:一种制造制品,该制造制品包含通过根据方面19至26中任一项所述的方法制备的产品或根据方面27所述的硅杂原子化合物。制造制品可为电子器件或微电子机械

系统 (MEMS), 其中产品为电子器件或 MEMS 的部件。

[0037] 在一些方面, 本文所述的每个硅键合的二烷基氨基基团独立地具有式 $(R^N)_2N-$, 其中每个 R^N 独立地为 (C_1-C_4) 烷基, 或者 (C_1-C_3) 烷基, 或者 (C_2-C_4) 烷基, 或者 (C_2-C_3) 烷基, 或者甲基, 或者乙基, 或者 (C_3) 烷基, 或者 (C_4) 烷基。

[0038] 我们提出几个问题的技术解决方案。一种技术解决方案为用于形成硅杂原子化合物的一种前体-根据方面1至13中任一项所述的不含 SiH 的乙烯基二硅烷化合物。

[0039] 另一种技术解决方案为一种处理基底的表面的方法。基底的表面需要处理。

[0040] 另一种技术解决方案为一种形成硅杂原子化合物的方法, 该新方法包括使用根据方面1至13中任一项所述的不含 SiH 的乙烯基二硅烷化合物作为前体。

[0041] 另一种技术解决方案为一种将沉积温度降低至低于 600°C 的方法。

[0042] 全(二烷基氨基, 氯)二硅烷诸如1-二烷基氨基-1,1,2,2,2-五氯二硅烷或1,2-双(二烷基氨基)-1,1,2,2-四氯二硅烷可通过任何合适的方法合成, 该方法包括使二烷基氨基基团的源与六氯二硅烷 $(\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_3)$, 也写作 $\text{ClSiCl}_2\text{SiCl}_3$ 反应。例如, 1-二烷基氨基-1,1,2,2,2-五氯二硅烷可通过此处所示的反应合成: 二烷基胺 (例如, $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NH}$) + $\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_3 \rightarrow [(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NSiCl}_2\text{SiCl}_3 + \text{HCl}$, 其中“HCl”表示正式的反应副产物, 按照惯例其与酸清除剂反应以产生盐, 如下文所述。当二烷基氨基基团为二(1-甲基乙基)氨基 (也称为二异丙基氨基) 时, 正式方法的示例为: $2[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NH} + \text{Cl}_3\text{SiSiCl}_3 \rightarrow [(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NSiCl}_2\text{SiCl}_3 + [(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NH}_2\text{Cl}$ 。 $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NH}_2\text{Cl}$ 盐可以在反应中沉淀, 并且可诸如经由过滤或离心从中分离。该方法可包括在烃媒介物中使六氯二硅烷与二烷基氨基基团的源接触以产生1-二烷基氨基-1,1,2,2,2-五氯二硅烷; 其中相对于六氯二硅烷, 二烷基氨基基团的源为0.50至1.19摩尔当量的金属二烷基酰胺 [例如, $(i\text{-Pr})_2\text{N}]_m\text{M}^A$, 其中下标 m 为1或2, 其中当 m 为1时, M^A 是元素周期表 I 族的元素, 并且当 m 为2时, M^A 是元素周期表 II 族的元素], 或者二烷基氨基基团的源为1.0至2.39摩尔当量的二烷基胺 (例如, $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NH}$), 或者二烷基氨基基团的源为0.50至1.19摩尔当量的二烷基胺 (例如, $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NH}$) 与0.50至1.19摩尔当量的吡啶化合物或三烷基胺 (Alkyl_3N) 的混合物, 其中每个烷基独立地为 (C_2-C_{10}) 烷基。吡啶化合物的示例为吡啶和2,6-二甲基吡啶。

[0043] 为了进一步说明, 其中每个二烷基氨基均相同的1,2-双(二烷基氨基)-1,1,2,2-四氯二硅烷可以类似于用于合成1-二烷基氨基-1,1,2,2,2-五氯二硅烷所述的方式合成, 不同的是其中二烷基氨基基团的源与六氯二硅烷的摩尔比加倍。例如, 相对于六氯二硅烷, 二烷基氨基基团的源为1.00至2.38摩尔当量的金属二烷基酰胺 [例如, $(\text{Et})_2\text{N}]_m\text{M}^A$, 其中下标 m 为1或2, 其中当 m 为1时, M^A 是元素周期表 I 族的元素, 并且当 m 为2时, M^A 是元素周期表 II 族的元素], 或者二烷基氨基基团的源为2.0至4.78摩尔当量的二烷基胺 (例如, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$), 或者二烷基氨基基团的源为1.00至2.38摩尔当量的二烷基胺 (例如, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$) 与1.00至2.38摩尔当量的吡啶化合物或三烷基胺 (Alkyl_3N) 的混合物, 其中每个烷基独立地为 (C_2-C_{10}) 烷基。

[0044] 为了进一步说明, 其中二烷基氨基基团不同的1,2-双(二烷基氨基)-1,1,2,2-四氯二硅烷可以类似的方式合成: 首先由第一二烷基氨基基团的源 (例如, 1.0至2.39摩尔当量的 $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NH}$) 合成1-二烷基氨基-1,1,2,2,2-五氯二硅烷以产生中间体1-二烷基氨基-1,1,2,2,2-五氯二硅烷 (例如, 1-二(1-甲基乙基氨基)-1,1,2,2,2-五氯二硅烷)。然后

用不同于第一二烷基氨基基团的第二二烷基氨基基团的源(例如,二烷基氨基)接触中间体以产生1,2-双(二烷基氨基)-1,1,2,2-四氯二硅烷,其中二烷基氨基基团是不同的(例如,1-二乙氨基-2-二(1-甲基乙基)氨基-1,1,2,2-四氯二硅烷)。

[0045] 合成全(二烷基氨基,氯)二硅烷的方法可以在烃媒介物或醚媒介物中进行。醚媒介物可包括二甲硅烷基醚、二烷基醚或亚烷基二醇二烷基醚,或它们的任意两种或更多种的混合物。二烷基醚可为直链醚、环状醚或二芳基醚,或它们的任意两种或更多种的混合物。醚媒介物的示例为二乙醚、二甲醚、四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、四乙二醇二甲醚。亚烷基二醇二烷基醚可为四亚甲基二醇二(C₁-C₄)烷基醚、丙二醇二(C₂-C₄)烷基醚、乙二醇二(C₃或C₄)烷基醚或它们的任意两种或更多种的混合物。烃媒介物可包含具有至少5个碳原子的烷烃,具有至少5个碳原子的环烷烃,具有至少6个碳原子的芳烃,或它们的任意两种或更多种的混合物。烃媒介物可包括戊烷、己烷、庚烷、环己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯,或它们的任意两种或更多种的混合物。

[0046] 烃媒介物的组成可被设想成优化接触步骤(例如,选择具有用于实现期望反应温度的沸点的烃媒介物或缺乏溶解反应副产物的能力使得反应副产物可以沉淀的烃媒介物)。除此之外或作为另外一种选择,烃媒介物的组成可被设想成优化任意的分离步骤(例如,选择具有使其蒸发而不蒸发全(二烷基氨基,氯)二硅烷的期望沸点的烃媒介物)。烃媒介物可由碳和氢原子组成,或者可为由碳、氢和卤素原子组成的卤代烃媒介物。由C和H原子组成的烃媒介物可为烷烃、芳香烃及它们的任意两种或更多种的混合物。烷烃可为己烷、环己烷、庚烷、异链烷烃或它们的任意两种或更多种的混合物。芳香烃可为甲苯、二甲苯或它们的任意两种或更多种的混合物。卤代烃媒介物可为二氯甲烷或氯苯。具有烃媒介物的不同的组成的方法可在至少一种结果、特性、功能和/或用途方面彼此不同。烃媒介物的不同的组成可为全(二烷基氨基,氯)二硅烷、二烷基氨基基团的源、反应副产物或它们的任意两种或更多种的组合提供不同的溶解度。

[0047] 六氯二硅烷可用作原料以根据本文所述的合成方法合成不含SiH的乙烯基二硅烷的任何实施方案。六氯二硅烷可购自诸如道康宁公司(Dow Corning Corporation)(陶氏化学公司(The Dow Chemical Company)的全资附属公司)的商业来源,或者可通过任何合适的方法合成。

[0048] 以本体形式制备的不含SiH的乙烯基二硅烷化合物可具有足够的纯度以用于制备硅杂原子化合物的方法中。在一些实施方案中,所制备的不含SiH的乙烯基二硅烷化合物的本体形式可能需要纯化。不含SiH的乙烯基二硅烷化合物的合成还可包括诸如通过分馏或气相色谱法将不含SiH的乙烯基二硅烷化合物的本体形式纯化。

[0049] 不含SiH的乙烯基二硅烷化合物的本体形式和其他前体材料的纯度可通过²⁹Si-NMR、反相液相色谱法或更可能通过后文所述的气相色谱法(GC)来测定。例如,由GC测定的纯度可以从60面积%至≤100面积%(GC)、或者从70面积%至≤100面积%(GC)、或者从80面积%至≤100面积%(GC)、或者从90面积%至≤100面积%(GC)、或者从93面积%至≤100面积%(GC)、或者从95面积%至≤100面积%(GC)、或者从97面积%至≤100面积%(GC)、或者从99.0面积%至≤100面积%(GC)。每个≤100面积%(GC)可以独立地如先前所定义。

[0050] 硅杂原子化合物由硅和选自碳、氮和氧的至少一个杂原子组成。硅杂原子化合物可由碳化硅(Si和C原子)、氮化硅(Si和N原子)、二氧化硅(Si和O原子)、碳氮化硅(Si、C和N

原子)、氧碳化硅(Si、C和O原子)、氧碳氮化硅(Si、C、N和O原子)或氧氮化硅(Si、N和O原子)组成。硅杂原子化合物的本体形式(两个或更多个分子的集合)可不含另外的元素,或者任选地还可含有一种或多种掺杂物和/或一种或多种杂质。掺杂物为除Si、C、N和O之外的元素,这些元素以测定量有意地添加至本体形式以增强本体材料在特定应用中的特性。杂质为除Si、C、N和O之外的元素以及污染本体形式的掺杂物,其中杂质元素的浓度越低越好。理想的是,硅杂原子化合物的本体形式不含杂质(即,杂质元素的浓度为0%)。

[0051] 制备硅杂原子化合物的方法包括第一沉积方法和第二沉积方法。可用于本文的沉积方法不受特别限制,并且包括用于操纵用于将硅杂原子化合物沉积到基底上的前体材料的熟知沉积技术、沉积设备和相关联的操作条件中的任一者。适用于制备硅杂原子化合物的方法中的沉积技术、设备及其相关联的操作条件通常是本领域所熟知的。沉积方法通常涉及将基底置于沉积设备的反应室中;将容纳基底的反应室排空;将反应室中的基底加热;在反应室之外生成一种或多种前体;将前体进料到反应室中,其中当使用两种或更多种前体时,其进料可以是相继或同时的;以及使前体或者吸收到经加热的基底的表面上(在该表面上它们可分解形成硅杂原子化合物),或者发生化学反应以产生蒸气态形式的硅杂原子化合物(该化合物随后被吸收到经加热的基底的表面上),停止前体的进料,将基底冷却并移除以产生产品。

[0052] 在某些实施方案中,每种沉积方法独立地包括物理气相沉积、原子层沉积(ALD)或化学气相沉积(CVD)。物理气相沉积方法可包括溅射。合适的溅射方法包括直流(DC)磁控溅射、离子束溅射、反应性溅射和离子辅助溅射。通常,沉积方法包括ALD或CVD。

[0053] 合适的ALD方法包括等离子体增强原子层沉积方法(PEALD)、空间原子层沉积(SALD)和热原子层沉积(TALD)方法。当采用PEALD方法时,等离子体可以是前述等离子体中的任一种。等离子体可任选地还含有载气,诸如分子氮气或氩气。等离子体由形成等离子体的气体形成,其可包括分子氮和分子氢气的混合物。

[0054] 合适的CVD方法包括:简单的热气相沉积、等离子增强化学气相沉积(PECVD)、电子回旋共振(ECRCVD)、常压化学气相沉积(APCVD)、低压化学气相沉积(LPCVD)、超高真空化学气相沉积(UHVCVD)、气溶胶辅助化学气相沉积(AACVD)、直接液体注入化学气相沉积(DLICVD)、微波等离子体辅助化学气相沉积(MPCVD)、远程等离子体增强化学气相沉积(RPECVD)、原子层化学气相沉积(ALCVD)、热丝化学气相沉积(HWCVD)、混合物理化学气相沉积(HPCVD)、快速热化学气相沉积(RTCVD)和气相外延化学气相沉积(VPECVD)、光辅助化学气相沉积(PACVD)和火焰辅助化学气相沉积(FACVD)。

[0055] CVD方法可使用CVD设备即可流动化学气相设备、热化学气相沉积设备、等离子体增强化学气相沉积设备、光化学气相沉积设备、电子回旋共振设备、电感耦合等离子体设备、磁约束等离子体设备、低压化学气相沉积设备或喷射气相沉积设备进行。在某些实施方案中,CVD技术和设备包括等离子体增强化学气相沉积,或者低压化学气相沉积。合适的CVD技术和设备为循环CVD和循环CVD设备。

[0056] 溅射、ALD或CVD沉积设备的反应室是定容地封闭的空间。反应室可承受操作条件并容纳待在其上形成硅杂原子化合物的基底。在沉积方法期间,将不含SiH的乙烯基二硅烷化合物、前体材料和任何其他沉积材料(例如惰性气体或反应性物质)进料到反应室中。进料可为顺序或同时的。在反应室中,可将用于形成硅杂原子化合物的膜的蒸气、气体或等离

子体混合并反应。反应形成呈蒸气态的适当的膜元素或分子。然后将元素或分子沉积在基底(例如,半导体晶片)上并聚集以形成膜。在所有其他因素均相等的情况下,使聚集的元素或分子越长,膜的厚度越大。

[0057] 可将用于制备硅杂原子化合物和获得不同的膜厚度的方法的技术、设备和操作条件优化。优化可基于如下考虑因素:诸如特定不含SiH的乙烯基二硅烷化合物和/或前体材料以及方法中使用的任何其他材料,所制备的硅杂原子化合物的特定组成,硅杂原子化合物的期望纯度,基底的几何构型,期望掺入或使用硅杂原子化合物的器件或应用,以及经济(成本)考虑因素。另外的考虑因素为反应室中的温度和压力,不含SiH的乙烯基二硅烷化合物的气相浓度,任何另外的反应物气体浓度(例如,任何碳前体材料、氮前体材料和/或氧前体材料的气体浓度),总气体流量,基底温度和基底的稳定性。氧前体材料、臭氧可在空气中以>0体积/体积%(v/v%)至5v/v%的浓度,或在分子氧中以>0v/v%%至14v/v%的浓度递送。无论是否进行优化,操作条件通过在反应室中产生不含SiH的乙烯基二硅烷化合物与任何其他前体材料的化学反应诸如热解、氧化、还原、水解、氨解(例如酰胺化)、碳化或它们的任意两种或更多种的组合,而导致硅杂原子化合物的形成。

[0058] 沉积方法通常需要向反应室中添加能量,诸如在将不含SiH的乙烯基二硅烷化合物、前体材料和任何其他沉积材料进料到其中之前,将反应室排空并将反应室和容纳在其中的基底加热。沉积方法可以在小于大气压诸如1至13,000帕斯卡(Pa),或者1至1,300Pa,或者10至1,300Pa,或者130至1,300Pa的压力下进行。进行沉积方法的温度可以为等温的或动态的。常规的沉积方法(不使用不含SiH的乙烯基二硅烷化合物)通常需要显著更高的沉积温度,诸如大于600°C,例如600°至1000°C。然而,据信不含SiH的乙烯基二硅烷化合物可在较低温度例如100°至700°C,或者200°至700°C,或者200°至<600°C,或者200°至500°C,或者200°至400°C,或者100°至300°C下用于沉积方法中。

[0059] 制备硅杂原子化合物的方法的一些实施方案还可包括包含一氧化二氮(N₂O)的反应性环境。在这些实施方案中,该方法通常涉及在存在一氧化二氮的情况下分解不含SiH的乙烯基二硅烷化合物。此类方法通常描述于US5,310,583中。相对于不包括一氧化二氮的方法的实施方案,一氧化二氮可改性通过实施方案制备的硅杂原子化合物的组成。

[0060] 制备硅杂原子化合物的方法的一些方面还可包括惰性气体,其可与不含SiH的乙烯基二硅烷化合物和/或与前述前体材料中的任一种组合使用。惰性气体的示例为氦气、氖气以及它们的混合物。例如,在其中形成的硅杂原子化合物分别为硅碳化合物、硅氮化合物或硅氧化化合物的方法的一个实施方案中,氦气可以与不含SiH的乙烯基二硅烷化合物和/或含碳前体、含氮前体和含氧前体中的任一者组合使用。

[0061] 通常在该方法中使用基底以提供在其合成后可以合成或沉积硅杂原子化合物的位置。基底的组成或形状不受特别限制。在某些实施方案中,基底在诸如沉积设备的反应室中的温度和反应性环境的操作条件下具有足够的热稳定性和/或化学稳定性。合适的基底可由硅酸盐玻璃、金属、塑料、陶瓷或半导体材料构成。半导体材料可以是元素硅(例如单晶硅、多晶硅或无定形硅)。在其上待沉积硅杂原子化合物的基底的表面可以是平坦的(平面的)或图案化的。图案化表面可具有如下特征:其纵横比在1至500,或者1至50,或者10至50的范围内。沉积方法可形成共形地涂覆基底的平坦或图案化表面的膜。基底的图案化表面的图案可以被设计成使得其上形成的硅杂原子化合物的膜具有设计的互补形状。

[0062] 沉积方法通常形成作为膜的硅杂原子化合物。膜在一个尺寸上受到限制,其可称为厚度。膜可为无定形材料或结晶材料。膜可为外延的。硅杂原子化合物的膜可为硅碳膜、硅氮膜或硅氧膜。(例如,氮化硅、碳氮化硅、氧氮化硅或氧碳氮化硅膜,或者硅氮膜或硅氧膜(例如,氮化硅、氧化硅)。通过该方法形成的硅碳膜含有Si和C原子以及任选地N和/或O原子。通过该方法形成的硅氮膜含有Si和N原子以及任选地C和/或O原子。通过该方法形成的硅氧膜含有Si和O原子以及任选地C和/或N原子。在一些方面,膜设置在硅晶片上。在一些方面,硅杂原子化合物为氮化硅,或者碳化硅,或者二氧化硅,或者氧氮化硅,或者碳氮化硅,或者氧碳化硅,或者氧碳氮化硅。

[0063] 具有不同的厚度的硅杂原子化合物的膜可使用不同的沉积方法或操作条件形成。特定沉积方法和操作条件可影响膜的结构和特性。一般来讲,可能控制膜结构的取向、膜凝结的方式、膜的均匀度以及膜的结晶/非晶态结构。特定膜的厚度可以是均匀的,并且可针对膜的不同的预期最终用途制备具有不同的厚度的不同的膜。例如,硅杂原子化合物的膜的实施方案可具有几纳米的厚度,而另一个实施方案可具有几微米的厚度,并且另一个实施方案可具有更大或更小的厚度或落在其间的厚度。在一些实施方案中,该膜具有0.01至1,000纳米(nm),或者0.1至100nm,或者1至100nm的厚度。

[0064] 一旦形成,硅杂原子化合物(例如,其膜)可按原样使用,即,在未覆盖状态中使用。可以使用设置在基底上的膜,或者可以在使用之前将膜与基底分离。

[0065] 作为另外一种选择,硅杂原子化合物(例如,其膜)任选地可被一个或多个顶部涂层覆盖。每个顶部涂层可独立地由硅杂原子化合物或不同的材料的实施方案构成,并且可独立地通过制备硅杂原子化合物的方法或通过不同的(非发明)方法形成。非本发明方法可使用除不含SiH的乙烯基二硅烷化合物之外的前体材料。可覆盖硅杂原子化合物(的膜)的顶部涂层的示例为SiO₂涂层、SiO₂/改性陶瓷氧化物层、含硅涂层、含硅碳涂层、含碳化硅涂层、含硅氮涂层、含氮化硅涂层、含硅氮碳涂层、含硅氧氮涂层以及类金刚石碳涂层。此类顶部涂层和合适的制备方法通常是本领域已知的。

[0066] 因为不含SiH的乙烯基二硅烷化合物含有两个Si-N键,在一些实施方案中,不含SiH的乙烯基二硅烷化合物可用于在不使用含氮前体的情况下形成氮化硅膜。作为另外一种选择,如果需要,也可使用含氮前体。

[0067] 硅杂原子化合物可用于电子器件和光伏器件及应用中。此类用途包括膜形状、多个颗粒或设计结构的硅杂原子化合物;无论该化合物是设置在基底上的还是自立式的;并且无论该化合物是未覆盖状态还是如上所述被顶部覆盖。硅杂原子化合物可用作电介质、阻隔件或应力源材料。硅杂原子化合物的氮化硅膜实施方案可充当电容器中多晶硅层之间的绝缘层、钝化层或电介质层。

[0068] 此外,可以调节沉积方法的操作条件以控制该方法是否形成元素Si膜或硅杂原子化合物诸如SiN膜。在另一个方面,本发明还包括一种形成不含杂原子N、C、O的元素硅膜的方法,该方法包括方面3的第一接触步骤。

[0069] 本说明书已被有意地记载成使得可依赖示例的任一种所述特征或限制,任一种所述马库什亚属或种类,或任一种所述数值范围或子范围,并且为修改权利要求提供足够的支持。

[0070] 除非本文另有定义,否则本文所用的化学技术术语的含义可见于IUPAC中。《化学

术语汇编》，第2版（“金色书”）（Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the “Gold Book”））。由A.D.McNaught和A.Wilkinson编辑。牛津，布莱克韦尔科学出版公司，1997年（Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997)）。XML在线修正版本：<http://goldbook.iupac.org> (2006-)，由M.Nic、J.Jirat、B.Kosata创建；更新由A.Jenkins编辑。ISBN 0-9678550-9-8, doi:10.1351/goldbook。《霍氏精编化学词典》，第11版，N.Irving Sax&Richard J.Lewis, Sr., 1987年，Van Nostrand Reinhold出版社（Hawley’s CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, 11th edition, N.Irving Sax&Richard J.Lewis, Sr., 1987 (Van Nostrand Reinhold)）中可能有IUPAC未定义术语。

[0071] 除非本文另有定义，否则本文所用的通用术语的含义可见于此。作为另外一种选择，优先不同的实施方案。冠词“一个”、“一种”和“该”都是指一个（一种）或多个（多种）。化学元素或原子、化学元素的一个或多个族应意指由IUPAC在版本日期为2013年5月01日的元素周期表中公布的那些。任何比较例仅用于说明目的，不应是指现有技术。合成的产物可具有可根据用于制备它的特定反应物和合成条件而变化的结构。该可变性不受限制，但根据反应物的结构和合成化学和条件而受到限制。不含或缺少意指完全不存在；作为另外一种选择，例如，使用核磁共振（NMR）光谱法（例如，¹H-NMR、¹³C-NMR或²⁹Si-NMR）或傅立叶红外变换（FT-IR）光谱法不可检测；发明和创造性意味着实施方案，并且不应被解释为构成整个发明。IUPAC是指国际纯粹与应用化学联合会（International Union of Pure and Applied Chemistry）（IUPAC Secretariat, Research Triangle Park, North Carolina, USA）。马库什基团包括两个或更多个成员的属。成员A和B的马库什组可等效地表示为：“选自A和B的成员”；“选自由A和B组成的组的成员”；或“成员A或B”。每个成员可独立地为属的亚属或种。可赋予允许的选择，但不是必要的。操作性意指功能上能够或有效。任选的（地）意指不存在（或排除）或者存在（或包括）。特性是使用标准测试方法和测量条件来测量的。数字范围包括其中的端点、子范围和全部和/或分数值，不同的是整数的范围不包括分数值。从组分的混合物移除组分不包括选择性地使组分衍生化/反应以形成衍生物/产物，除非衍生物/产物从混合物的其它组分物理地分离。媒介物意指用作另一种材料的载体、分散剂、稀释剂、储存介质、上清液或溶剂的液体，其可溶于或不溶于其中。

[0072] 本文的任何化合物均包括其所有同位素形式，其包括天然丰度形式和同位素富集形式。在一些方面，同位素形式为天然丰度形式，或者同位素富集的形式。同位素富集的形式可具有另外的用途，诸如医学应用或防伪应用，其中同位素富集的化合物的检测有助于治疗或检测。

[0073] 在一些方面，本文所述的任何组合物可含有元素周期表第1族至第18族化学元素中的任何一种或多种。在一些方面，具体地，从组合物中排除至少一种这样的化学元素，除了不排除的是Si、O、H、C、N和Cl；在一些方面，具体地，排除的化学元素可为：(i) 至少一种来自第2族至第13族和第18族中任一族的化学元素，包括镧系和锕系元素；(ii) 至少一种来自元素周期表第三排至第六排中任一排的化学元素，包括镧系和锕系元素；或者(iii) (i) 和(ii) 二者，不同的是排除Si、O、H、C、N和Cl。

[0074] 通过以下的非限制性实施例来进一步说明本发明，并且本发明实施方案可以包括以下非限制性实施例的特征和限制的任何组合。环境温度为约23℃，除非另外指明。

[0075] 实施例

[0076] 气相色谱法-火焰电离检测器 (GC-FID) 条件:长度30米、内径0.32mm的毛细管柱,并且在毛细管柱的内表面上含有涂层形式的0.25 μ m厚固定相,其中该固定相由苯基甲基硅氧烷组成。载气为以每分钟105mL的流速使用的氦气。GC仪器是Agilent型号7890A气相色谱仪。入口温度为150 $^{\circ}$ C。GC实验温度分布由下列温度组成:在50 $^{\circ}$ C浸泡(保持)2分钟,以15 $^{\circ}$ C/分钟的速率斜坡升温到250 $^{\circ}$ C,并且然后在250 $^{\circ}$ C浸泡(保持)10分钟。

[0077] GC-MS仪器和条件:通过电子碰撞电离和化学电离气相色谱-质谱联用分析仪(EI GC-MS和CI GC-MS)来分析样品。Agilent 6890GC条件包括具有30米(m) \times 0.25毫米(mm) \times 0.50微米(μ m)膜构造的DB-1柱。烘箱程序为在50 $^{\circ}$ C浸泡2分钟、以15 $^{\circ}$ C/分钟斜坡升温至250 $^{\circ}$ C、以及在250 $^{\circ}$ C下浸泡10分钟。氦载气以70mL/分钟的恒定流量和50:1的分流注入流动。Agilent 5973MSD条件包括在15至800道尔顿的范围内的MS扫描、使用5% NH_3 和95% CH_4 的定制CI气体混合物的EI电离和CI电离。

[0078] ^{29}Si -NMR仪器和溶剂:使用Varian 400MHz汞光谱仪。使用 C_6D_6 作为溶剂。

[0079] ^1H -NMR仪器和溶剂:使用Varian 400MHz汞光谱仪。使用 C_6D_6 作为溶剂。

[0080] 制备1:1,2-双(二乙基氨基)-1,1,2,2-四氯二硅烷的合成:使用Heinz Schuh、Thomas Schlosser、Peter Bissinger、Hubert Schmidbaur,《无机化学与核化学杂志》,1993年,第619卷第8期,第1347-1352页(Schuh, Heinz; Schlosser, Thomas; Bissinger, Peter; Schmidbaur, Hubert; Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 1993; 619 (8): 1347-1352)的程序。

[0081] 实施例1:使用乙烯基氯化镁合成全(氯,乙烯基)二硅烷的混合物。将约20.0毫升(mL)的1.6摩尔(M)乙烯基氯化镁的THF溶液添加到100mL舒伦克烧瓶中,并且在真空下移除挥发性组分以产生第一残余物。将10mL的无水二乙醚添加到残余物,将所得的混合物搅拌5分钟,并且在真空下移除挥发物以产生第二残余物。将5mL的戊烷添加到二残余物,搅拌5分钟,并且在真空下移除挥发物以产生第三残余物。将45mL的无水二乙醚添加到第三残余物,并且搅拌以产生浆液。向单独的舒伦克烧瓶中装入5.91克(g)的1,1,1,2,2,2-六氯二硅烷(HCDS)和8.9g的二乙醚,并且将所得的HCDS溶液冷却至约-15 $^{\circ}$ C。在15分钟内向先前形成的浆液中添加HCDS溶液。将所得的反应混合物(溶液)搅拌15分钟,并且然后将其温热至环境温度(约23 $^{\circ}$ C)。在真空下汽提所得的反应产物以产生2.27g的氯乙烯基二硅烷的混合物(收率为41%)。

[0082] 实施例2:使用二乙烯基镁合成1,1,1,2,2,2-六乙烯基二硅烷和全(氯,乙烯基)二硅烷的混合物。将约20.0mL的1.6M乙烯基氯化镁的THF溶液添加到100mL的舒伦克烧瓶中。添加约25mL的1,2-二甲氧基乙烷(DME),产生自发形成的沉淀。在减压下移除所有挥发性组分以产生第一残余物。将约20mL的无水二乙醚添加到第一残余物,将该混合物搅拌,并且在真空下移除挥发性组分以产生第二残余物。将约75mL的二乙醚添加到第二残余物以产生浆液。向单独的100mL舒伦克烧瓶中添加4.30g的HCDS。在30分钟内将先前制备的浆液添加到HCDS,并使所得的反应混合物搅动15分钟以产生全(氯,乙烯基)二硅烷、1,1,1,2,2,2-六乙烯基二硅烷和在二乙醚中的未反应的HCDS的粗制混合物。从镁盐和二乙醚蒸馏出全(氯,乙烯基)二硅烷以产生蒸馏的全(氯,乙烯基)二硅烷。

[0083] 实施例3(假想例):在单独的实验中,将实施例1和2的全(氯,乙烯基)二硅烷纯化以产生多个纯化的全(氯,乙烯基)二硅烷化合物。

[0084] 实施例4:1-二异丙基氨基-1,1-二氯-2,2,2-三乙基二硅烷的合成。将355.9g的1-二(1-甲基乙基氨基)-1,1,2,2,2-五氯二硅烷(DPDC)填塞到5升(L)三颈烧瓶中,添加2L的无水二乙醚,并且将所得的混合物冷却至-18℃。在有力的搅动下,在3小时内,向冷却的混合物添加2L的1.6M乙基氯化镁的THF溶液,并且将所得的溶液搅动12小时。向该溶液添加200g的DME,并且混合,得到镁盐沉淀,并且从镁盐中分离出任何配位的胺。过滤所得的产物以产生残余物(过滤物)和滤液。用200g的无水二乙醚洗涤残余物以产生冲洗液。将滤液和冲洗液(液体级分)合并,并且在真空下浓缩所得的合并液以产生247.74g的粗制1-二异丙基氨基-1,1-二氯-2,2,2-三乙基二硅烷(收率为75.3%)。

[0085] 实施例5(假想例):1-二异丙基氨基-1,1-二氯-2,2,2-三乙基二硅烷的蒸馏。通过15厘米(cm)长的Vigreux柱蒸馏实施例4的粗制1-二异丙基氨基-1,1-二氯-2,2,2-三乙基二硅烷以产生纯度 ≥ 95 面积%(GC)的1-二异丙基氨基-1,1-二氯-2,2,2-三乙基二硅烷。

[0086] 实施例6:1,1,1-三氯-2,2,2-三乙基二硅烷的合成。将21.10g的实施例4的1-二异丙基氨基-1,1-二氯-2,2,2-三乙基二硅烷溶解在190g戊烷中,并且将所得的溶液冷却至-22.0℃。在2小时内,在有力的搅动下,向冷却的戊烷溶液添加约225mL的0.5M HCl的二乙醚溶液。沉淀了大量的白色固体沉淀(据推测为二异丙基胺盐酸盐)。在低于0℃下冷过滤反应混合物,并且汽提滤液以产生15.54g的粗制1,1,1-三氯-2,2,2-三乙基二硅烷(≥ 80 面积%(GC)纯度)。

[0087] 实施例7(假想例):1,1,1-三氯-2,2,2-三乙基二硅烷的纯化。在真空下通过Oldershaw蒸馏塔蒸馏实施例6的粗制1,1,1-三氯-2,2,2-三乙基二硅烷以产生纯度 ≥ 97 面积%(GC)的1,1,1-三氯-2,2,2-三乙基二硅烷。

[0088] 实施例8:1,2-双(N,N-二乙基氨基)-1,1,2,2-四乙基二硅烷的合成。

[0089] 实施例A(假想例):使用1,1,1-三氯-2,2,2-三乙基二硅烷与含氮原子前体材料(例如氨、分子氮或分子氮和分子氢的混合物)制备氮化硅膜。该制备使用PEALD方法和设备,该PEALD方法和设备包括PEALD反应器、含有1,1,1-三氯-2,2,2-三乙基二硅烷的罐(“鼓泡器”)、用于保持罐温度的装置以及含氮原子前体材料的源。PEALD反应器包括反应器室和与其连通的等离子体发生器。在需要时,反应器室被设置成与含氮原子前体材料的源和罐处于独立和单独的流体连通。将含有1,1,1-三氯-2,2,2-三乙基二硅烷的鼓泡器保持在室温下。将具有暴露表面的多个水平取向和间隔开的硅晶片填塞到反应器室中,并用吹扫气(分子氮气)吹扫所得的堵塞的反应器室。将经吹扫的反应器室加热至350°至500℃的反应器温度,其中反应器温度对于不同的运行(实验)是不同的。然后使载气(分子氮气)气泡通过罐中的1,1,1-三氯-2,2,2-三乙基二硅烷,生成包含1,1,1-三氯-2,2,2-三乙基二硅烷和N₂(g)的蒸气态混合物。将蒸气态混合物进料到经吹扫的反应器室中。停止此类蒸气态混合物的进料,并且然后再次用分子氮气吹扫反应器室以从其中移除1,1,1-三氯-2,2,2-三乙基二硅烷的任何残余蒸气。接下来,打开PEALD反应器的等离子体发生器,并使含氮原子前体材料从其源流动到反应器室中。停止生成等离子体,并且然后再次用分子氮气吹扫反应器室以移除由等离子体生成的任何残余反应性物质。重复前述步骤顺序(不包括堵塞步骤),直到在晶片的暴露表面上形成具有期望厚度的共形氮化硅膜。在所有其他因素均相等的情况下,重复顺序的次数越多,共形氮化硅膜越厚。形成膜的一次循环顺序如

下:一秒含氮原子前体材料进料(1秒前体剂量),随后30秒氮气吹扫,随后15秒等离子处理,随后30秒氮气吹扫。

[0090] 以下的权利要求是以引用方式并入本文中,并且术语“权利要求”和“多个权利要求”分别可用术语“方面”或“多个方面”代替。本发明的实施方案也包括这些所得的带编号的方面。