



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103097394 B

(45) 授权公告日 2016.03.02

(21) 申请号 201180041532.4

(22) 申请日 2011.08.25

(30) 优先权数据

61/377,692 2010.08.27 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013.02.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/049155 2011.08.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/027575 EN 2012.03.01

(73) 专利权人 辛格玛艾瑞契有限责任公司

地址 美国密苏里州

(72) 发明人 彼得·尼古拉·海斯

拉杰什·奥德德拉

萨拉赫·路易斯·欣德利

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司

责任公司 11287

代理人 章蕾

(51) Int. Cl.

C07F 11/00(2006.01)

C07F 17/00(2006.01)

C23C 16/40(2006.01)

(56) 对比文件

US 5064686 A, 1991.11.12,

TW 200912030 A, 2009.03.16,

US 5064686 A, 1991.11.12,

CN 101500989 A, 2009.08.05,

Xuefeng Yan et al., Synthesis of new amido, alkoxo and &ccedil

-cyclopentadienyl derivatives of molybdenum. 《Journal of the Chemical

Society, Dalton Transactions》. 1997, (第12期),

审查员 张洁

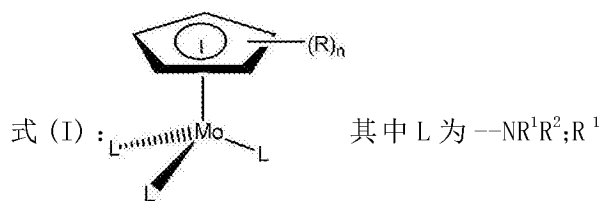
权利要求书3页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

钼(IV)酰胺前驱物及其在原子层沉积中的用途

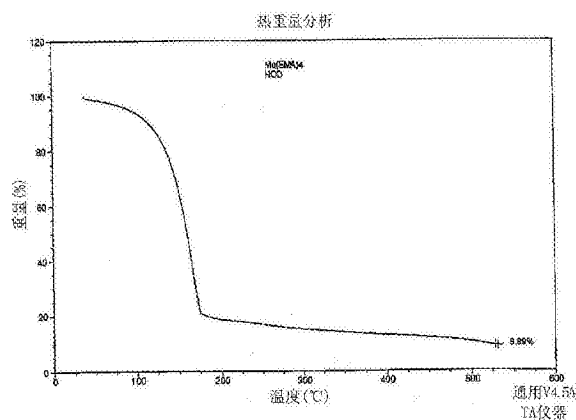
(57) 摘要

本文揭示钼(IV)酰胺络合物,其结构对应于



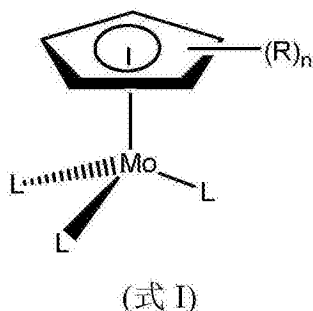
(式 I)

和 R^2 为 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基或氢; R 为 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基; 且 n 为 0、1、2 或 3。此外,本文揭示采用式(I)络合物和 $\text{Mo}[\text{N}(\text{Me})(\text{Et})_4]$ 通过原子层沉积(ALD)来形成 MoO_2 膜的方法。



1. 一种通过原子层沉积来形成 MoO_2 膜的方法, 所述方法包括将 $\text{Mo}[\text{N}(\text{Me})(\text{Et})]_4$ 传送到衬底。

2. 一种 $\text{Mo}(\text{IV})$ 络合物, 其结构对应于式 I:



其中:

L 为 $-\text{NR}^1\text{R}^2$;

R^1 和 R^2 独立地为 C_1 - C_6 烷基或氢;

R 为 C_1 - C_6 烷基; 且

n 为 0、1、2 或 3, 其中当 n 为 0 时, R^1 和 R^2 彼此不同。

3. 根据权利要求 2 所述的络合物, 其中

R^1 和 R^2 独立地为甲基、乙基或丙基;

R 为甲基、乙基或丙基; 并且

n 为 0、1 或 2。

4. 根据权利要求 2 所述的络合物, 其中

R^1 和 R^2 相同;

R 为甲基; 并且

n 为 1 或 2。

5. 根据权利要求 2 所述的络合物, 其中

R^1 为甲基并且 R^2 为乙基;

R 为甲基; 并且

n 为 0、1 或 2。

6. 根据权利要求 2 所述的络合物, 其中所述结构对应于式 I 的络合物选自由以下所组成的群组:

(甲基环戊二烯基) $\text{Mo}(\text{NMe}_2)_3$;

(乙基环戊二烯基) $\text{Mo}(\text{NMe}_2)_3$;

(丙基环戊二烯基) $\text{Mo}(\text{NMe}_2)_3$;

(甲基环戊二烯基) $\text{Mo}(\text{NEt}_2)_3$;

(乙基环戊二烯基) $\text{Mo}(\text{NEt}_2)_3$;

(丙基环戊二烯基) $\text{Mo}(\text{NEt}_2)_3$;

(环戊二烯基) $\text{Mo}(\text{NMeEt})_3$;

(甲基环戊二烯基) $\text{Mo}(\text{NMeEt})_3$;

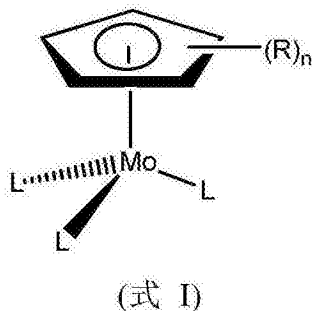
(乙基环戊二烯基) $\text{Mo}(\text{NMeEt})_3$; 以及

(丙基环戊二烯基) $\text{Mo}(\text{NMeEt})_3$ 。

7. 根据权利要求 2 所述的络合物,其中所述结构对应于式 I 的络合物选自由以下所组成的群组:

- (甲基环戊二烯基)Mo(NMe₂)₃;
- (甲基环戊二烯基)Mo(NMeEt)₃;以及
- (环戊二烯基)Mo(NMeEt)₃。

8. 一种通过原子层沉积来形成 MoO₃膜的方法,所述方法包括将至少一种前驱物传送到衬底,其中所述至少一种前驱物的结构对应于式 I:



其中:

L 为 $\text{--NR}^1\text{R}^2$;

R¹和 R²独立地为 C₁-C₆烷基或氢;

R 为 C₁-C₆烷基;并且

n 为 0、1、2 或 3。

9. 根据权利要求 8 所述的方法,其中:

R¹和 R²独立地为甲基、乙基或丙基;

R 为甲基、乙基或丙基;并且

n 为 0、1 或 2。

10. 根据权利要求 8 所述的方法,其中

R¹和 R²相同;

R 为甲基;并且

n 为 0、1 或 2。

11. 根据权利要求 8 所述的方法,其中

R¹为甲基并且 R²为乙基;

R 为甲基;并且

n 为 0、1 或 2。

12. 根据权利要求 8 所述的方法,其中所述至少一种结构对应于式 I 的前驱物选自由以下所组成的群组:

- (环戊二烯基)Mo(NMe₂)₃;
- (甲基环戊二烯基)Mo(NMe₂)₃;
- (乙基环戊二烯基)Mo(NMe₂)₃;
- (丙基环戊二烯基)Mo(NMe₂)₃;
- (甲基环戊二烯基)Mo(NEt₂)₃;
- (乙基环戊二烯基)Mo(NEt₂)₃;

- (丙基环戊二烯基)Mo(NEt₂)₃;
- (环戊二烯基)Mo(NMeEt)₃;
- (甲基环戊二烯基)Mo(NMeEt)₃;
- (乙基环戊二烯基)Mo(NMeEt)₃;以及
- (丙基环戊二烯基)Mo(NMeEt)₃。

13. 根据权利要求8所述的方法,其中所述至少一种结构对应于式I的前驱物选自由以下所组成的群组:

- (甲基环戊二烯基)Mo(NMe₂)₃;
- (甲基环戊二烯基)Mo(NMeEt)₃;
- (环戊二烯基)Mo(NMeEt)₃;以及
- (环戊二烯基)Mo(NMe₂)₃。

14. 根据权利要求8所述的方法,其中所述原子层沉积选自由光辅助原子层沉积、液体注入原子层沉积和等离子体辅助原子层沉积所组成的群组。

15. 根据权利要求8所述的方法,其中将所述前驱物以脉冲方式与选自H₂O、H₂O₂、O₂、臭氧、iPrOH、tBuOH和N₂O的氧源脉冲交替沉积到所述衬底上。

16. 根据权利要求8所述的方法,其中将至少两种结构对应于式I的前驱物传送到所述衬底,以通过原子层沉积形成MoO₂膜。

17. 根据权利要求8所述的方法,其进一步包括将至少一种共前驱物传送到所述衬底,以通过原子层沉积形成混合金属膜。

18. 根据权利要求8所述的方法,其中将所述至少一种结构对应于式I的前驱物在传送到所述衬底之前溶解于溶剂中。

19. 根据权利要求8所述的方法,其中将所述至少一种结构对应于式I的前驱物呈纯物质传送到所述衬底。

20. 根据权利要求8所述的方法,其中所述MoO₂膜用于存储器和/或逻辑应用。

钼(IV)酰胺前驱物及其在原子层沉积中的用途

[0001] 相关申请案的交叉参考

[0002] 本申请案主张 2010 年 8 月 27 日提交的美国专利申请案第 61/377,692 号的优先权, 后者的全部揭示内容以引用的方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及钼(Mo)(IV)酰胺前驱物和采用此类前驱物通过原子层沉积(ALD)来制备 MoO_2 膜的方法。

背景技术

[0004] ALD 为已知的薄膜沉积方法。其作为一种自限性、连续独特的膜生长技术, 此项技术以表面反应为基础并且可提供原子层控制, 并且将由前驱物所提供的材料的保形薄膜沉积到不同组成的衬底上。在 ALD 中, 在反应期间分离前驱物。第一前驱物通过衬底并在所述衬底上形成单层。将任何过量的未反应前驱物泵出反应室。接着第二前驱物通过所述衬底并与第一前驱物反应, 从而在所述衬底表面上形成单层膜。重复此循环以得到所需厚度的膜。

[0005] ALD 方法可应用在纳米技术和半导体元件(例如电容器电极、栅电极、粘合剂扩散障壁以及集成电路)的制造中。此外, 在微电子学和光电子学的许多子领域内需要具有高介电常数(电容率)的介电薄膜。随着微电子组件的尺寸持续缩小, 使得使用此类介电膜的需求日益增加。

[0006] 格林, J. (Green, J.) 等人报道了 Mo 络合物 $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{NMe}_2)_3$ 的合成与分离。化学学会会志(J. Chem. Soc.), 道耳顿会刊(Dalton Trans.), 1997, 第 3219-3224 页。

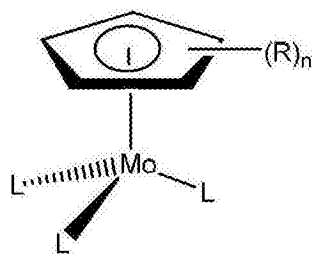
[0007] 美国专利第 5,064,686 号报道了一种用于化学气相沉积(CVD)的 Mo(IV)络合物。在 CVD 中尝试使用 $\text{Mo}[\text{N}(\text{Me})(\text{Me})]_4$ 。然而, 在 CVD 中注意到热稳定性问题并且已发现虽然此前驱物在结构上类似, 但它并不适合用于沉积 MoO_2 层。

[0008] 此外, 发现 $\text{Mo}(\text{NtBu})_2(\text{NMe}_2)_2$ 对通过 ALD 来形成 MoO_2 膜并不能产生良好效果, 原因在于其形成了不适于 DRAM 的 MoO_3 膜。因此需要发现新的 Mo 前驱物, 其能够通过 ALD 沉积 MoO_2 膜, 其具有改善的热稳定性、较高的挥发性或提高的沉积速率。

发明内容

[0009] 在一个实施例中, 提供一种络合物, 其结构对应于式 I:

[0010]



(式 I)

[0011] 其中 L 为 $-\text{NR}^1\text{R}^2$; R^1 和 R^2 为 C_1 - C_6 烷基或氢; R 为 C_1 - C_6 烷基; 并且 n 为 0、1、2 或 3。

[0012] 在另一实施例中, 提供一种通过 ALD 形成 MoO_2 膜的方法。所述方法包括将至少一种前驱物传送到衬底, 其中所述至少一个前驱物结构对应于上述式 I。

[0013] 在另一实施例中, 提供络合物 $\text{Mo}[\text{N}(\text{Me})(\text{Et})]_4$ 和其在 ALD 中形成 MoO_2 膜的用途。

[0014] 其它实施例(包括以上概述的实施例的特定方面)将从以下详细描述中获悉详情。

附图说明

[0015] 图 1 为显示 $\text{Mo}[\text{N}(\text{Me})(\text{Et})]_4$ 的毫克数相对于温度/时间的热重量分析 (TGA) 数据的图示。

具体实施方式

[0016] 在本发明的多个方面中, 提供 $\text{Mo}(\text{IV})$ 酰胺前驱物, 并且提供其使用方法以通过 ALD 来形成 MoO_2 膜。

[0017] 在一个实施例中, 可使用本发明的方法来形成或生长出显示高介电常数的含 Mo 薄膜。如本文所使用的介电薄膜意指具有高电容率的薄膜。

[0018] 如本文所使用, 术语“前驱物”意指有机金属分子、络合物和/或化合物, 其被传送到衬底用于沉积, 以通过 ALD 形成薄膜。

[0019] 术语“Cp”意指与过渡金属结合的环戊二烯基 (C_5H_5) 配体。如本文所使用, Cp 配体的全部五个碳原子通过 π 键结以 η^5 配位结合到金属中心, 因此本发明的前驱物为 π 络合物。

[0020] 术语“烷基”意指长度为 1 到约 6 个碳原子的饱和烃链, 例如(但不限于)甲基、乙基、丙基以及丁基。烷基团可为直链或支链。举例来说, 如本文所使用, 丙基包含正丙基和异丙基; 丁基包含正丁基、仲丁基、异丁基以及叔丁基。此外, 如本文所使用, “Me”意指甲基, 并且“Et”意指乙基。

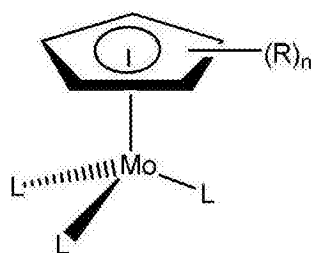
[0021] 术语“氨基”在本文中意指任选取代的单价氮原子(即, $-\text{NR}^1\text{R}^2$, 其中 R^1 和 R^2 可相同或不同)。本发明所包含的氨基的实例包括(但不限于) $-\text{N}(\text{Me})_2$ 和 $-\text{N}(\text{Et})_2$ 以及

$-\text{N}(\text{Et})(\text{Me})$ 此外, 此氨基的氮原子以共价方式结合到金属中心, 其一起可称为“酰胺”基团

(即 $-\text{M}-\text{N}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$)。此又可称为“氨基(ammonio)”基团或无机酰胺。

[0022] 在第一实施例中,提供一种“琴凳”络合物,其结构对应于式 I:

[0023]



(式 I)

[0024] 其中 L 为 $-\text{NR}^1\text{R}^2$; R^1 和 R^2 独立地为 C_1 - C_6 烷基或氢; R 为 C_1 - C_6 烷基; 并且 n 为 0、1、2 或 3。

[0025] R^1 和 R^2 可相同或不同。在一个特定实施例中, R^1 和 R^2 均为甲基。在另一个特定实施例中, R^1 为甲基并且 R^2 为乙基。

[0026] 在又一实施例中, 当 n 为 0 时, R^1 和 R^2 彼此不同。

[0027] 在一个实施例中, R^1 和 R^2 独立地为甲基、乙基或丙基; R 为甲基、乙基或丙基; 并且 n 为 0、1 或 2。

[0028] 在另一实施例中, R^1 和 R^2 相同; R 为甲基; n 为 0、1 或 2。

[0029] 在另一实施例中, R^1 为甲基并且 R^2 为乙基; R 为甲基; 并且 n 为 0、1 或 2。

[0030] 结构对应于式 I 的络合物的实例为:

[0031] (环戊二烯基) $\text{Mo}(\text{NMe}_2)_3$;

[0032] (甲基环戊二烯基) $\text{Mo}(\text{NMe}_2)_3$;

[0033] (乙基环戊二烯基) $\text{Mo}(\text{NMe}_2)_3$;

[0034] (丙基环戊二烯基) $\text{Mo}(\text{NMe}_2)_3$;

[0035] (甲基环戊二烯基) $\text{Mo}(\text{NEt}_2)_3$;

[0036] (乙基环戊二烯基) $\text{Mo}(\text{NEt}_2)_3$;

[0037] (丙基环戊二烯基) $\text{Mo}(\text{NEt}_2)_3$;

[0038] (环戊二烯基) $\text{Mo}(\text{NMeEt})_3$;

[0039] (甲基环戊二烯基) $\text{Mo}(\text{NMeEt})_3$;

[0040] (乙基环戊二烯基) $\text{Mo}(\text{NMeEt})_3$; 以及

[0041] (丙基环戊二烯基) $\text{Mo}(\text{NMeEt})_3$ 。

[0042] 在另一实施例中, 用另一酰胺基团取代 $\text{Mo}(\text{IV})$ 酰胺络合物上的环戊二烯基环, 形成四酰胺: $\text{Mo}[\text{N}(\text{Me})(\text{Et})]_4$ 。

[0043] 将依据式 I 的络合物和 $\text{Mo}[\text{N}(\text{Me})(\text{Et})]_4$ 用作前驱物, 以通过 ALD 形成 MoO_2 膜。可以脉冲方式, 与适当氧源 (例如 H_2O 、 H_2O_2 、 O_2 、臭氧、 iPrOH 、 tBuOH 或 N_2O) 脉冲交替将本文所揭示的前驱物传送到衬底以供沉积。

[0044] 在一个实施例中, 可通过独立传送或与一种共反应剂组合传送至少一种依据式 I 的前驱物, 以供沉积, 从而形成 MoO_2 膜。此类共反应剂的实例包括 (但不限于) 氢、氢等离子体、氧气、空气、水、 H_2O_2 、氨、肼、烷基肼、硼烷、硅烷、臭氧或其任何组合。

[0045] 在本发明的方法中可使用多种衬底。举例来说, 可将依据式 I 的前驱物或

Mo[N(Me)(Et)]₄传送到衬底（例如（但不限于）硅、氧化硅、氮化硅、钽、氮化钽或铜）上以供沉积。

[0046] 本发明的 ALD 方法包括多种类型的 ALD 方法。举例来说，在一个实施例中，采用传统的 ALD 来形成本发明的含金属膜。有关传统和 / 或脉冲注入的 ALD 方法可参见（举例来说）乔治 S. M. (George S. M.) 等人，物理化学杂志 (*J. Phys. Chem.*) 1996. 100 :13121-13131。

[0047] 在又一实施例中，采用液体注入 ALD 来形成含金属膜，其中液体前驱物不采用利用（传统）鼓泡器的蒸汽牵引，而是以直接液体注入方式传送到反应室。有关液体注入 ALD 方法可参见（举例来说）R. J. 等人，化学气相沉积 (*Chem. Vap. Deposition.*) 2005. 11 (3) : 159。

[0048] 液体注入 ALD 生长条件的实例包括（但不限于）：

[0049] (1) 衬底温度 :Si (100) 上 160-300℃

[0050] (2) 蒸发器温度范围 :约 120-200℃

[0051] (3) 反应器压力范围 :约 2-50 毫巴

[0052] (4) 溶剂 :甲苯,或任何上述溶剂

[0053] (5) 溶液浓度范围 :约 0.05 到 2M

[0054] (6) 注入速率范围 :每脉冲约 1-10 μ l (每周 4 个脉冲)

[0055] (7) 惰性气体流动速率 :约 50-500 cm³ min⁻¹

[0056] (8) 脉冲顺序 (秒) (前驱物 / 净化 / H₂O / 净化) :将依据腔室大小变化。

[0057] (9) 循环次数 :将依据所需膜厚度而变化。

[0058] 前驱物可溶解在适当的烃或胺溶剂中。适当的烃溶剂包括（但不限于）脂肪族烃，例如己烷、庚烷和壬烷；芳香烃，例如甲苯和二甲苯；脂肪族和环醚，例如二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚和四甘醇二甲醚。适当的胺溶剂的实例包括（但不限于）辛胺和 N, N- 二甲基十二胺。举例来说，前驱物可溶解于甲苯中，以得到 0.05 到 1M 的溶液。

[0059] 在另一实施例中，可将至少一种结构对应于式 I 的前驱物和 / 或 Mo[N(Me)(Et)]₄ 呈“纯物质”（未经运载气体稀释）传送到衬底。

[0060] 在另一实施例中，采用光辅助 ALD 来形成含金属膜。有关光辅助 ALD 方法可参见（举例来说）美国专利第 4,581,249 号。

[0061] 在另一实施例中，可采用液体注入和光辅助 ALD 两者，并且使用至少一种结构对应于式 I 的前驱物和 / 或 Mo[N(Me)(Et)]₄ 来形成含金属膜。

[0062] 在另一实施例中，可采用等离子体辅助 ALD，并且使用至少一种结构对应于式 I 的前驱物和 / 或 Mo[N(Me)(Et)]₄ 来形成含金属膜。

[0063] 因此，在这些方法中所使用的结构对应于式 I 的有机金属前驱物和 Mo[N(Me)(Et)]₄ 可为液体、固体或气体。特定而言，前驱物在周围温度下为液体，且具有高蒸汽压力以不断地输送蒸汽到处理室。

[0064] ALD 实质上依赖于化学反应而非热分解。因此，为适当前驱物所需的特征存在根本差异。所述前驱物在所采用的温度下必须为热稳定的，且应具有足够的挥发性，以允许沉积到衬底上。此外，当沉积金属氧化物膜时，在金属前驱物与氧化物源之间需要快速又完全的化学反应。然而，反应应仅在衬底表面发生，以免损害下层结构，且应可容易地自表面移除副产物（例如碳和氢）。

[0065] 已发现 Cp 环的取代和连接到金属中心的三个相同配体的变化在 ALD 方法中展示有用且得到改善的性质。举例来说,式 I 的前驱物提高通过 ALD 沉积 MoO_3 膜的能力,其生长速率接近采用简单金属酰胺时的生长速率,但由于提高了热稳定性而可在较高温度下操作,此使得产品品质得到改善。此外,使用琴凳型 Mo(IV) 酰胺络合物可通过使分子极化以容许与表面反应而增强 ALD 性能,所述表面的自限性膜生长可达饱和状态,以达到优良的保形控制。

[0066] 在特定实施例中,本发明的方法被用于例如硅芯片的衬底上的应用,例如用于存储和逻辑应用的动态随机存取存储器 (DRAM) 和互补金属氧化物半导体 (CMOS)。

[0067] 在又一实施例中,提供通过 ALD 来形成“混合”金属膜的方法。本文所使用的术语“混合”金属膜指至少由两种不同金属构成所述膜。

[0068] 在一个实施例中,通过传送至少一种依据式 I 的前驱物和 / 或 $\text{Mo}[\text{N}(\text{Me})(\text{Et})]_4$ 和至少一种具有不同金属中心的共前驱物通过 ALD 沉积来形成混合金属膜。举例来说,可将至少一种依据式 I 的 Mo 前驱物和 / 或 $\text{Mo}[\text{N}(\text{Me})(\text{Et})]_4$ 和至少一种适当的共前驱物 (例如铅、钛、锆和 / 或钽前驱物) 传送到衬底进行沉积,从而产生混合金属膜。

[0069] 利用本发明方法所形成的薄膜具有介于 10 和 250 之间、优选为至少 25 到 40 且更优选为至少 40 到 100 的电容率。此外,高于 100 的值可被认为是超高电容率。所属领域的一般技术人员应了解,所得膜的电容率取决于许多因素,例如用于沉积的金属、所形成的膜的厚度、在生长以及随后的处理期间所采用的参数和衬底。

[0070] 实例

[0071] 以下实例仅为说明性的,并不以任何方式限制本发明。所有的操作均在惰性气氛中使用手套箱和史兰克管技术 (Schlenk line technique) 进行。使用布鲁克 250MHz 仪器 (Bruker 250MHz machine) 进行 NMR 分析。

[0072] 实例 1-Mo(NMeEt)₄ 的合成

[0073] 使用标准技术从 ⁿBuLi 和 HNEtMe 制备 N-乙基,甲基胺化锂。在 4 小时时间内将 N-乙基甲基胺 (65.6g, 1.1 摩尔) 逐滴滴加到 ⁿBuLi (680ml, 1.6M 己烷溶液, 已用冰浴冷却到 0℃)。在已添加所有胺后,立即加热所述混合物至室温,接着搅拌过夜。将 THF (250ml) 添加到此混合物中,且搅拌此混合物 1 小时,接着在冰浴中冷却到 0℃。将 MoCl_5 (50.2g, 0.18 摩尔, 由于混合物会大量放热并且喷溅, 所以应在 8 小时时间内以每小份约 1-2g 分次添加) 添加到此混合物中。一旦所有的 MoCl_5 添加完毕, 就将此深褐色 (近乎黑色) 反应混合物加热到室温, 接着回流 1 小时。冷却混合物并接着搅拌过夜。使用标准技术使所述混合物沉降 (LiCl) 并过滤。从反应混合物汽提出溶剂, 接着将紫色液体从所述反应混合物升华 / 蒸馏出来, 得到紫色液体。

[0074] 蒸馏条件: 压力范围 3.5×10^{-2} 托 (Torr) 和油浴温度 100-110℃。

[0075]

$\text{Mo}(\text{NEtMe})_4$ NMR	δ , ppm- (积分值)	分布
	1.17 (12H)	乙基 CH_3 , 即 NCH_2CH_3
	3.22 (8H)	乙基 CH_2 , 即 NCH_2CH_3

	3. 49(12H)	氮上的甲基, 即 NCH_3
--	------------	-------------------------

[0076] 图 1 展示 $\text{Mo}(\text{NMeEt})_4$ 的 TGA 数据。

[0077] 实例 2- $[\text{Mo}(\text{MeCp})(\text{NEtMe})_3]$ 的合成

[0078] 向已在冰浴中冷却到 0°C 的 $\text{Mo}(\text{NEtMe})_4$ (如上述制备, 3.3g, 0.01 摩尔) 的深紫色甲苯溶液 (60ml) 中添加新近裂化的 MeCpH (4g, 0.05 摩尔, 经由注射添加)。未立即观察到颜色变化, 因此在室温下搅拌所述混合物 2 小时。仍未观察到颜色变化, 因而让所述混合物回流 3 小时, 以得到深绿色溶液。从反应混合物汽提出甲苯, 得到深绿色液体。

[0079]

$\text{Mo}(\text{MeCp})(\text{NEtMe})_3$	1. 00, (9H)	乙基 CH_3 , 即 CH_2CH_3
	1. 60, (3H)	Cp 环上的甲基, 即 MeCp
	2. 95, (9H)	氮上甲基, 即 NCH_3
	3. 15, (6H)	乙基 CH_2 , 即 NCH_2CH_3
	4. 95(2H)	Cp 环氢
	5. 15, (2H)	Cp 环氢

[0080] 实例 3- 使用 $[\text{Mo}(\text{MeCp})(\text{NEtMe})_3]$ 的 ALD

[0081] 在定制的 ALD 反应器中沉积 MoO_2 膜。 $\text{Mo}(\text{MeCp})(\text{NEtMe})_3$ 和臭氧用作前驱物。将 MoO_2 膜沉积在硅晶片衬底上。在沉积之前, 通过切割所述晶片 (1 英寸 $\times$ 1/2 英寸) 并用 1% HF 抛光来制备晶片衬底。

[0082] 生长温度为 $200\text{--}350^\circ\text{C}$ 。生长压力为 0.5–1.5 托 (Torr)。用 30sccm 的干氮连续净化所述反应器。所述反应器中的所有用计算机控制的阀均为购自卡洪 (Cajon) 的气动型 ALDVCR 阀。

[0083] 将臭氧充分净化。将钼存储在不锈钢安瓿中。ALD 阀直接与所述安瓿相连。此 ALD 阀的出口与用于氮气注入的另一 ALD 阀成 T 形。T 形出口端管连接到 500cm^3 不锈钢储槽。所述储槽的出口连接到称为注入阀的第三 ALD 阀, 其出口直接通向所述反应器。注入氮气用于建立钼注入阀后面的总压力, 以使所述压力高于反应器生长压力。使用 30 微米的针孔 VCR 垫片完成氮气注入。所有的阀和安瓿均置于炉形箱中, 使安瓿、阀和导管均匀加热到 50°C 到 250°C 。

[0084] 在 ALD 生长操作期间, 阀以以下方式排序。将钼前驱物引至活化硅表面。接着进行氮气净化, 其包括抽气以移除剩余的未附着到表面的反应剂分子。接着引入臭氧, 随后再用氮气进行净化。接着注入臭氧以重新开始 ALD 循环。

[0085] 循环的总数量一般为 300 次。

[0086] 本文所引用的全部专利和公开案以全文引用方式并入到本申请案中。

[0087] 用词“包括 (comprise)”、“包括 (comprises)”和“包括 (comprising)”应解释为涵盖含义而非穷举含义。

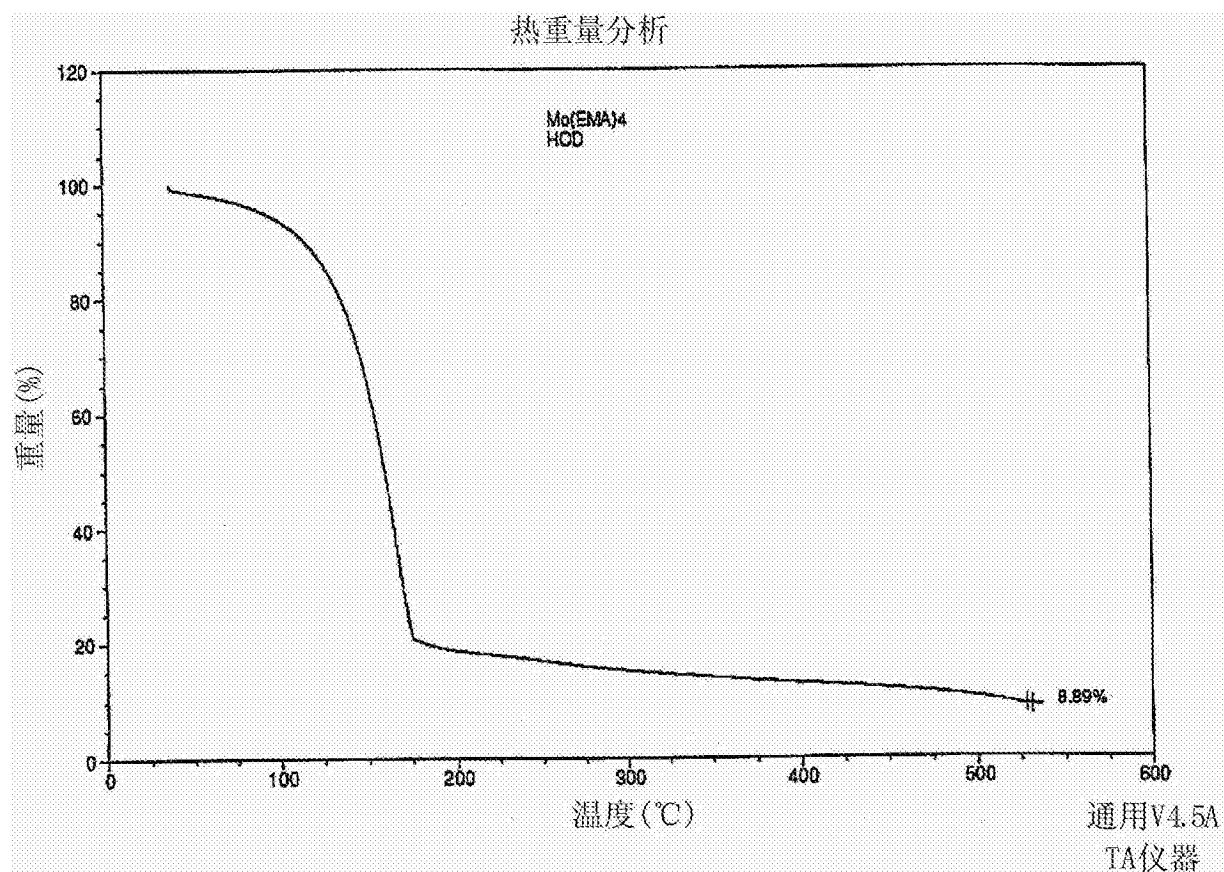


图 1