



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102993050 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 27

(21) 申请号 201210461421. 5

(22) 申请日 2007. 06. 26

(30) 优先权数据

60/817, 209 2006. 06. 28 US

11/581, 986 2006. 10. 17 US

(62) 分案原申请数据

200780029810. 8 2007. 06. 26

(71) 申请人 哈佛学院院长等

地址 美国马萨诸塞

(72) 发明人 R·G·戈登 J-S·莱恩 H·李

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王贵杰

(51) Int. Cl.

C07C 257/14 (2006. 01)

C23C 16/34 (2006. 01)

C23C 16/40 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 3 页

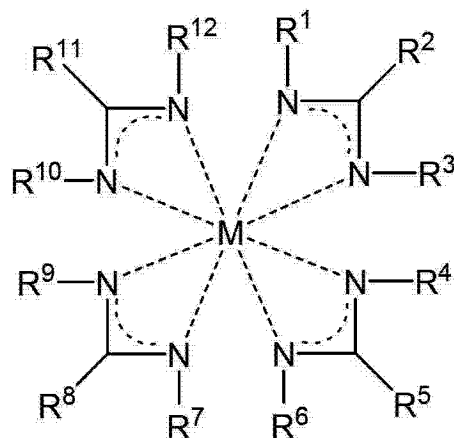
(54) 发明名称

四脒基金属 (IV) 化合物及其在气相沉积中的用途

(57) 摘要

合成并表征了四 (N, N' - 二烷基脒基) 金属 (IV)。示例性金属包括铅、锆、钽、铌、钨、钼、锡和铀。这些化合物是挥发性, 高热稳定的, 且适用于金属与它们的氧化物、氮化物和其他化合物的气相沉积。

1. 具有如下结构式的化合物：



其中，M 选自 +4 氧化态的锡、铈、钨、钼、铀、镱、铂、钨、铪、钽、钒、铈和铅，且 R¹ 到 R¹² 各自独立地选自氢、烃基、取代的烃基、烷基甲硅烷基和烷基氨基。

2. 权利要求 1 的化合物，其中 R¹ 到 R¹² 选自烷基、环烷基、烯基、环烯基、炔基和环炔基以及它们的氟化物衍生物。

3. 权利要求 1 的化合物，其中 R¹ 到 R¹² 选自烷基甲硅烷基和烷基氨基。

4. 权利要求 1 的化合物，其中 M 为 +4 氧化态的钨。

5. 权利要求 1 的化合物，其中 M 为 +4 氧化态的钼。

6. 权利要求 1 的化合物，其中 M 为 +4 氧化态的钨。

7. 权利要求 1 的化合物，其中 M 为 +4 氧化态的锡。

8. 权利要求 1 的化合物，其中 M 为 +4 氧化态的钽。

9. 权利要求 1 的化合物，其中 R¹ 到 R¹² 中至少一个为具有 5 个或更少碳的低级烷基。

10. 权利要求 1 的化合物，其中 R¹ 到 R¹² 选自具有 5 个或更少碳的低级烷基和氢。

11. 权利要求 1 的化合物，其中 R¹、R³、R⁴、R⁶、R⁷、R⁹、R¹⁰ 和 R¹² 是在 α - 位非支化的烷基。

12. 一种形成包含金属的薄膜的方法，包括：

使加热的表面暴露于一种或多种权利要求 1 的化合物的蒸气。

13. 权利要求 12 的方法，其中 R¹ 到 R¹² 选自烷基、环烷基、烯基、环烯基、炔基和环炔基以及它们的氟化物衍生物。

14. 权利要求 12 的方法，其中 R¹ 到 R¹² 选自烷基甲硅烷基和烷基氨基。

15. 权利要求 12 的方法，其中 M 为 +4 氧化态的钨。

16. 权利要求 12 的方法，其中 M 为 +4 氧化态的钼。

17. 权利要求 12 的方法，其中 M 为 +4 氧化态的钨。

18. 权利要求 12 的方法，其中 M 为 +4 氧化态的锡。

19. 权利要求 12 的方法，其中 M 为 +4 氧化态的钽。

20. 权利要求 12 的方法，其中 R¹ 到 R¹² 中至少一个为具有 5 个或更少碳的低级烷基。

21. 权利要求 12 的方法，其中 R¹ 到 R¹² 选自具有 5 个或更少碳的低级烷基和氢。

22. 权利要求 12 的方法，其中还使衬底暴露于氧源，且该薄膜包含金属氧化物。

23. 权利要求 22 的方法，其中氧源为水蒸气。

24. 权利要求 22 的方法，其中氧源为分子氧。

25. 权利要求 22 的方法,其中氧源为臭氧。
26. 权利要求 12 的方法,其中还使衬底暴露于氮源,且该薄膜包含金属氮化物。
27. 权利要求 26 的方法,其中氮源为氨。
28. 权利要求 12 的方法,其中在 CVD 工艺中沉积该膜。
29. 权利要求 12 的方法,其中在 ALD 工艺中沉积该膜。
30. 权利要求 12 的方法,其中通过使固体形式的化合物气化获得该蒸气。
31. 权利要求 12 的方法,其中通过使液体形式的化合物气化获得该蒸气。
32. 权利要求 12 的方法,其中通过使化合物在 100-250℃的温度范围下气化获得该蒸气。
33. 权利要求 12 的方法,其中该表面在 200-500℃的温度范围下。

四脒基金属(IV)化合物及其在气相沉积中的用途

[0001] 本申请是申请号为“200780029810.8”、申请日为“2007年06月26日”、发明名称为“四脒基金属(IV)化合物及其在气相沉积中的用途”的专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉参考

[0003] 本申请依据 35 U.S.C. § 119(e) 要求 2006 年 6 月 28 日提交的、标题为“四脒基金属(IV)化合物及其在气相沉积中的用途 (Metal(IV) Tetra-Amidinate Compounds And Their Use In Vapor Deposition)”美国临时专利申请 No. 60/817,209 (将其全部引入作为参考) 的权利。

[0004] 发明背景

1. 发明领域

[0005] 本发明涉及含有键合于四个脒配体的 +4 氧化态的金属的新化合物, 本发明还涉及这些化合物作为用于气相沉积含金属层的前体的用途。

[0006] 2. 背景技术说明

[0007] 目前, 具有高介电常数 (“高 -k 介电常数”) 的电绝缘材料正用于制造计算机内存 (动态随机存取存储器, 或 DRAM)。目前氧化铝和氧化钽在商业上应用于 DRAM, 且正试验铪和锆的氧化物、氮化物和硅酸盐作为未来应用的替代物。这些高 -k 材料也可以用作微电子器件中未来晶体管中的绝缘体。

[0008] 金属如钽、钨、铪、锆、钛、铌和钼的导电氮化物具有多种应用和潜在的应用, 如相对于铜扩散的隔离物, 和作为用于微电子器件中电容器和晶体管的电极。这些难熔金属还发现用于铜的促进粘合层和作为电极或电连接。

[0009] 气相沉积是用于制备这些金属的优选方法。气相沉积是包括化学气相沉积 (CVD) 和原子层沉积 (ALD) 的通称。CVD 工艺中, 使一种或多种蒸气递送到其上沉积固体金属的表面, 通过诸如热、光或电激发 (等离子体活化) 的方式引发将蒸气转化为固体的化学反应。ALD 工艺中, 将两种或多种蒸气交替地递送到其上发生反应的表面以沉积固体产物。ALD 能够在现代 DRAM 中极窄结构之内沉积这些材料。CVD 通常提供比 ALD 更高的沉积速率, 但是在极窄孔隙内具有更低均匀性的沉积。

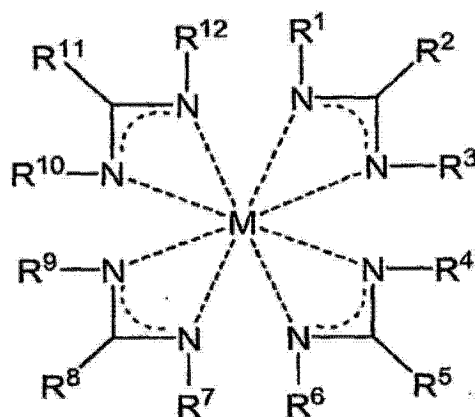
[0010] 成功用于气相沉积的前体必须是挥发性、热稳定和高反应性的。鉴别满足所有这些挑战性要求的化合物是困难的。对于金属如铪、锆、钽、铌、钨、钼、锡、碲和铀的完全令人满意的前体并不是已知的。卤化物, 如 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 和 $TaCl_5$ 难以在一些衬底表面上成核, 且副产物盐酸阻止了窄孔隙内完全共形的沉积。烷氧化物和二烷基氨基化物低于最佳热稳定性。有机金属化合物可能缺乏适宜的反应性, 在膜中留下杂质碳。由此, 存在对于这些金属的更高挥发性、热稳定和高反应性原料的需求。

[0011] 发明概述

[0012] 本发明一方面包括含有键合于四个脒配体的 +4 氧化态的金属的新化合物。优选实施方式中, 这些配体包括 N, N'-二烷基脒配体。优选的金属包括铪、锆、钽、铌、钨、钼、锡、碲和铀。

[0013] 一种或多种实施方式中,该化合物具有如下结构式:

[0014]



[0015] 其中, M 为 +4 氧化态的金属, 且 R^1 到 R^{12} 各自独立地选自氢、烃基、取代的烃基和其他非金属原子的基团。

[0016] 一种或多种实施方式中,该烃基选自烷基、环烷基、烯基、环烯基、炔基和环炔基以及由烃的氟化衍生物组成的取代的烃基,或包含非金属原子的基团选自烷基甲硅烷基和烷基氨基。

[0017] 一种或多种实施方式中，金属 M 选自锆、钪、锡、钽、铌、钨、钼、铀、镱、铂、钕、铯、钇、钡、钛、锶、铜、铈和铅，或金属 M 选自钐、镱、钼、铌、钨、钼、锡、碲和铀。

[0018] 一种或多种实施方式中, R¹ 到 R¹² 中至少一个为具有 5 个或更少碳的低级烷基。

[0019] 一种或多种实施方式中, R^1 到 R^{12} 选自具有 5 个或更少碳的低级烷基和氢。

[0020] 一种或多种实施方式中, R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{12} 是在 α -位非支化的烷基。

[0021] 本发明另一方面包括采用依据本发明一种或多种实施方式的新化合物沉积包含金属的膜的方法。该方法包括使加热的表面暴露于一种或多种挥发性四胺基金属化合物的蒸气。示例性沉积方法包括化学气相沉积 (CVD) 和原子层沉积 (ALD)。

[0022] 一种或多种实施方式中,该方法包括使衬底暴露于氧源,且该薄膜包含金属氧化物。

[0023] 一种或多种实施方式中,氧源包括水蒸气、分子氧或臭氧。

[0024] 一种或多种实施方式中,该方法包括使衬底暴露于氮源,且该薄膜包含金属氮化物。

[0025] 一种或多种实施方式中,氮源包括氨。

[0026] 一种或多种实施方式中,通过使固体四脒基金属化合物气化或通过使液体四脒基金属化合物气化,获得该蒸气。

[0027] 一种或多种实施方式中,通过使四脒基金属化合物在 100-250℃ 的温度范围下气化获得该蒸气。

[0028] 一种或多种实施方式中,该表面在约 200-500℃的温度范围下。

附图说明

[0029] 连同如下附图一起考虑时,参照本发明的如下详细描述,可以更完全地理解本发明的前述和各种其他方面、特征和优点,以及该发明本身。仅出于例证的目的提供附图,而

并非在于限定本发明,其中:

[0030] 图1为本发明一些实施方式中可以采用的ALD设备的横截面示意图；

[0031] 图 2 为四 (N,N'-二异丁基乙脒基) 锆 (IV) 的分子结构图;和

[0032] 图3为四(N,N'-二甲基丙脒基)铅(IV)的分子结构图。

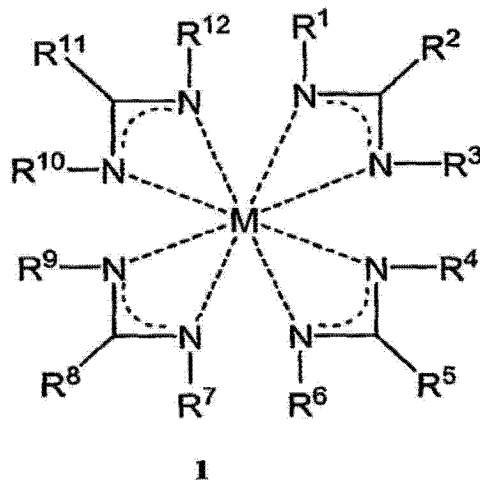
[0033] 图 4 为四种脒基铅的气化速率图表。

[0034] 发明详述

[0035] 本发明提供了热稳定的挥发性金属化合物,其适合用于气相沉积工艺,包括化学气相沉积和原子层沉积。

[0036] 优选的化合物包括挥发性金属(IV)四(N,N'-二烷基脒基)配合物。典型地,这些化合物由单体式1所描述,

[0037]



[0038] 其中, M 为 +4 氧化态的金属, 且 R^1 到 R^{12} (例如 R^n , 其中 $n = 1-12$) 可各自独立地选自氢, 烃基如烷基、环烷基、烯基、环烯基、炔基和环炔基以及它们的氟化衍生物, 或其他包含非金属原子的基团如烷基甲硅烷基和烷基氨基。对于 R^n 的优选相同地适用于 R^1 到 R^{12} 每一个, 除非相反地指出。

[0039] 一种或多种实施方式中, R^n 是含有 5 个或更少碳的低级烷基。一种或多种实施方式中, R^n 为氢和低级烷基的混合物。优选实施方式中, R^n 选自甲基、乙基和正丙基。优选这些小的烷基, 因为它们小到足以适应于具有非常稳定的螯合连接的结构 1。一种或多种实施方式中, R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 或 R^{12} 是缺少支化的 α -碳原子的烷基。如本文中所用, α -碳原子是直接键合于脒配体的一个氮原子的碳原子。较少优选在 α -碳原子上支化的烷基如异丙基、仲丁基或叔丁基, 因为它们可能导致过度拥挤以致不适应于结构 1。由此, 支化烷基通常将提供更低稳定的脒基金属。但是, 依据一种或多种实施方式, 特别是在使用更大的金属中心或在 α -碳原子之外存在支化时, 期待支化的基团。

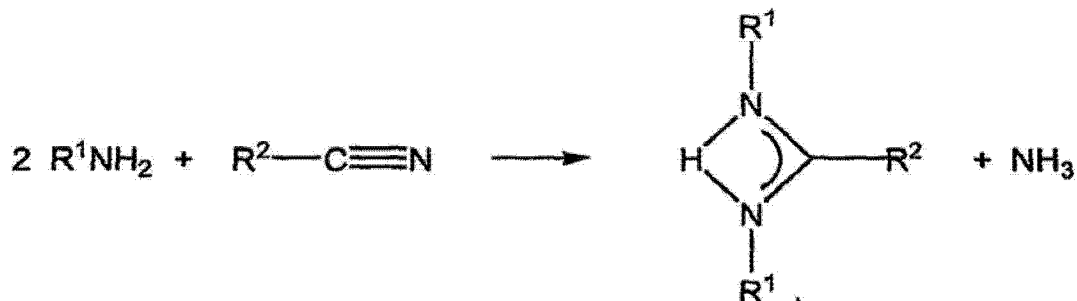
[0040] 可以用于本发明一种或多种实施方式的示例性四价金属包括锆、铪、锡、钽、铌、钨、钼、铯、铊、铂、钇、镱、钕、钐、铈和铅。具有相对较大离子半径的四价金属离子形成特别稳定的四脒基配合物；那些金属包括锆、铪、锡、钽、铌、钨、钼、铯、铊、铈和钍。形成四脒基化物的具有相对较小离子半径的四价金属离子包括铯、铂、钇、镱、钕、钐、钕和钐。

[0041] 一种或多种实施方式中,脘基配体是对称的,例如, N- 键合的 R 基团如 R^1 和 R^3 或 R^4 和 R^6 等在式 1 中是相同的。一种或多种实施方式中,脘基配体是非对称的,例如,式 1 中

R^1 和 R^3 是不相同的。任一实施方式中,碳-键合的 R 基团,例如,式 1 中 R^2 ,可以相同或不同。

[0042] 一种或多种实施方式中,采用 N,N'-二烷基脒制备四(N,N'-二烷基脒基)金属化合物。可以由三氟甲磺酸镧($\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$)催化的胺与腈的缩合反应,形成对称的脒:

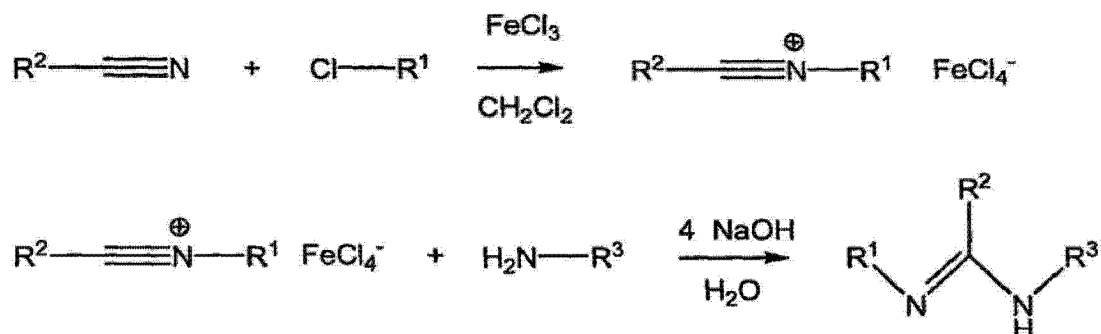
[0043]



[0044] 其中 R^1 是在 α -碳原子上非支化的烷基如正丙基、正丁基或异丁基的胺,在几小时到几天之内在回流温度下反应。其中 R^1 为甲基或乙基的胺是挥发性的,使得它们必须在反应期间限制在压力容器之内。该反应过程期间,可以通过背压调节器从压力容器中释放出副产物氨。整个反应在室温下需要几天,或在高温高压下需要更短时间。用于该反应的廉价催化剂可以由自然形成的镧金属混合物(“混合稀土”)的混合三氟甲磺酸盐来制备。

[0045] 非对称的脒可以依据如下反应来制备:

[0046]



[0047] 可以通过其中二烷基氨基金属与脒反应的交换反应制备脒基金属。替换地,可以通过与丁基锂或与氨基钠或与氢化钾的反应将脒转化为其碱性盐。碱性脒化物可以随后进行与金属氯化物的盐复分解反应以形成脒基金属。形成脒基锂的最常用方法是使碳二亚胺与烷基锂反应。这种常规合成路线在 R^1 和 R^3 烷基在 α -碳原子上支化时更有效,因为相应的碳二亚胺更稳定。

[0048] 该四脒基金属化合物可以用于在气相沉积工艺中形成含金属的膜。依据一种或多种实施方式的化合物的蒸气可以用于沉积材料如金属、金属氧化物、金属氮化物、金属氮氧化物、金属硫化物等等。这些气相沉积工艺包括 CVD 和 ALD。CVD 中,将四脒基金属的蒸气供给表面,任选地与共反应物气体或蒸气一起。ALD 中,将四脒基金属和共反应物以交替时间段供给表面。CVD 处理描述于例如 US5,139,999(将其全部引入作为参考),和 Hugh O. Pierson 的“Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications”(第二版, Noyes Publications, 1999)。ALD 处理描述于 US 6,969,539(将其全部引入作为参考),和 M. Ritala 与 M. Leskela 的文章“Atomic Layer Deposition”, Handbook of Thin Film Materials 第1卷第103页(编者 H. Nalwa, Academic

Press, 2002)。可以采用共反应物如水蒸气、分子氧、臭氧、过氧化氢和醇或由含氧气体或蒸气形成的等离子体形成氧化物。可以采用共反应物如氨、肼或由含氮气体或蒸气形成的等离子体形成氮化物。可以采用共反应物如硫化氢或由含硫气体或蒸气形成的等离子体形成硫化物。

[0049] 图 1 中在横截面上示意地显示了进行 ALD 的装置。ALD 工艺操作期间,载气如氮气连续地从源 91 和 92 通过沉积室 110 流入到至捕集器和真空泵的管 150 中。四脒基前体 21 保持在炉 41 中加热到足以形成其蒸气 31 的温度的容器 11 中。当阀门 51 开启时,四价脒基前体的蒸气 31 流到在炉 81 中的真空室 61 中。随后关闭阀门 51 并开启阀门 71 以使等分量的前体蒸气在加热炉 120 内部在衬底 130 之上流动。随后关闭阀门 71 并容许一段时间使过量未反应的前体与挥发性反应副产物一起从室 110 中排出。置于容器 12 中的第二反应物 22,如水或氨,通常保持在室温下。通过开启阀门 52 使第二反应物的蒸气 32 流入蒸气空间 62 中,随后关闭阀门 52。开启阀门 72 以使等分量的第二反应物流入沉积室 110 中。随后关闭阀门 72 并容许一段时间使未反应的过量第二反应物与挥发性反应副产物一起从沉积室 110 中排出。随后重复该操作循环以在衬底 130 上构成期望厚度的涂层。

[0050] 用于进行 CVD 的设备包括许多类似部件。该设备可以包括容纳加热到一定温度以形成其蒸气的四脒基前体的容器。该四脒基前体蒸气从该容器中流出并流入容纳衬底的加热的炉中。可以将额外的共反应物与四脒基前体一起引入加热的炉中,或可以在暴露于加热的衬底之前将共反应物蒸气与四脒基化物预混合。废物系统从炉中除去副产物和未反应的反应物。

[0051] 四脒基前体可以以纯液体、适当溶剂中的溶液或固体来使用。本领域技术人员可以容易地确定适宜的沉积条件,如用于气化和沉积的温度、压力、流速和共反应物。示例性 ALD 和 CVD 条件包括 200–500℃、且更优选 300–400℃的衬底温度,范围为 0.1–10 托、且更优选 1–5 托的蒸气压力,约 100–250℃、且更优选 150–200℃的气化温度,1–100nmol cm⁻² 沉积表面、且更优选 2–20nmol cm⁻² 的 ALD 剂量,和 0.01 托–秒至 10 托–秒、且更优选 0.1–1 托–秒的 ALD 暴露。覆盖具有纵横比的部件所需的 ALD 暴露近似地随纵横比的平方增加。

实施例

[0052] 实施例 1 合成 N,N'–二异丁基乙脒

[0053] 使异丁基胺 (7.3g, 0.1mol)、乙腈 (4.1g, 0.1mol) 和三氟甲磺酸镧 La(CF₃SO₃)₃ (1.2g, 0.002mol) 的溶液在氮气气氛下回流 30 小时。通过在 40℃下约 0.2 托下分馏,除去未反应的原材料和副产物 2,4,6–三甲基–1,3,5–三嗪。随后使无色的 N,N'–二异丁基乙脒在 95℃和 0.06 托下蒸馏。通过第二次蒸馏进行进一步纯化。产率:6.4g (基于异丁基胺,75%)。¹H NMR (苯–d₆ + 少量 CD₃OD, ppm): 3.1 (d, 4, NCH₂), 1.9 (m, 2, CH(CH₃)₂), 1.7 (s, 3, CCH₃), 1.0 (d, 12, CH(CH₃)₂)。

[0054] 实施例 2 合成四 (N,N'–二异丁基乙脒基) 锆 (IV), Zr(ⁱBu–AMD)₄

[0055] 将 0.8g (3mmol) 四 (二甲基氨基) 锆 (IV) Zr(NMe₂)₄ 溶解于 10mL 甲苯中,并随后冷却到 –30℃保持 30 分钟。往该溶液中加入 2.3g (13.5mmol) N,N'–二异丁基乙脒 ⁱBu–AMD, 并将混合物在 90℃下加热过夜 (配体交换反应)。冷却到 –30℃之后,无色的晶体材料沉淀并将其滤出。产率:1.85g (80%)。¹H NMR (苯–d₆, ppm): 3.10 (d, 16, J=6.9Hz, NCH₂), 1.89 (m,

8, CH(CH₃)₂), 1.71 (s, 12, CCH₃), 1.00 (d, 48, J=6.6Hz, d, CH(CH₃)₂)。 ¹³C NMR (苯-d₆, ppm): 174 (CCH₃), 55.76 (NCH₂), 31.74 (CH(CH₃)₂), 21.134 (CH(CH₃)₂), 12.10 (CCH₃)。对于 C₄₀H₈₄N₈Zr 的分析计算: C 62.53, H 11.02, N 14.58。发现: C 62.76, H 11.25, N 14.50。

[0056] 采用 X-射线晶体学确定图 2 中所示四 (N, N' - 二异丁基乙脒基) 锆 (IV) 的分子结构, 其中原子表示为 50% 热椭圆体且为了清楚而忽略了氢原子。每个分子含有由四个脒基配体中的 8 个氮原子包围的一个锆原子。

[0057] 热重分析 (TG) 期间一半产物气化时的温度 T_{1/2} 为 240°C, 在大气压下流动的氮气中测量。该 TG 实验还证实了该化合物具有高热稳定性, 且完全气化留下可忽略的残留物。

[0058] 实施例 3 合成四 (N, N' - 二异丁基乙脒基) 铪 (IV), Hf (ⁱBu-AMD)₄

[0059] 以用于 Zr (ⁱBu-AMD)₄ 的实施例 2 中所述相同的方式, 由 3mmol 四 (二甲基氨基) 铪 (IV) Hf (NMe₂)₄ 出发, 制备该化合物。分离出白色粉末的产物。产率: 2.17g (85%)。 ¹H NMR (苯-d₆, ppm): 3.15 (d, 16, J=7.2Hz, NCH₂), 1.87 (m, 8, CH(CH₃)₂), 1.70 (s, 12, CCH₃), 0.99 (d, 48, J=6.8Hz, CH(CH₃)₂)。对于 C₄₀H₈₄HfN₈ 的分析计算: C 56.15, H 9.90, N 13.10。发现: 55.85, H 9.77, N 13.30。

[0060] 该铪配合物的 TG 性能类似于实施例 2 中所述锆配合物的那些性能。

[0061] 实施例 4 合成 N, N' - 二甲基乙脒及其锂盐

[0062] 将无水三氟甲磺酸镧 (3.00g, 5.12mmol) 置于压力容器中。将干燥乙腈 (23.3g, 0.568mol) 冷凝到冷容器中。将容器用液氮冷却并加入干燥甲胺 (53.1g, 1.71mol)。将容器密封并使其升温到室温。每日释放出副产物氨气。3 天之后反应基本上完成。随后通过在 20°C 和 0.04 托下升华除去副产物 N-甲基乙脒, 分离出无色的 N, N' - 二甲基乙脒。 ¹H NMR (苯-d₆, ppm): 2.60 (s, 6, NCH₃), 1.40 (s, 3, CCH₃)。

[0063] 通过将 1 体积的 N, N' - 二甲基乙脒溶解于 5 体积的干燥乙醚并将溶液冷却到 -78°C, 制备 N, N' - 二甲基乙脒的锂盐。搅拌的同时缓慢加入等摩尔量溶于己烷中的丁基锂。使反应混合物升温到室温。减压下除去乙醚和戊烷。随后将白色固体残留物溶于干燥二氧杂环己烷。所获 N, N' - 二甲基乙脒基锂在二氧杂环己烷中的溶液用于如下实施例中的一些。

[0064] 实施例 5 合成四 (N, N' - 二甲基乙脒基) 锆 (IV)

[0065] 以用于 Zr (ⁱBu-AMD)₄ 的实施例 2 中所述相同的方式, 使用 N, N' - 二甲基乙脒代替 N, N' - 二异丁基乙脒, 通过配体交换制得该化合物。替换地, 使 ZrCl₄ 与溶于二氧杂环己烷的 N, N' - 二甲基乙脒的锂盐反应 (盐复分解反应)。将该反应混合物加热到回流 8 小时。蒸发二氧杂环己烷之后, 用戊烷萃取固体残留物。将悬浮液离心以除去沉淀的氯化锂之后, 在减压下蒸发戊烷以获得粗产物, 随后通过在 60°C 和 40mbar 压力下升华将其纯化。也可以将其在 160°C 下大气压下升华。在小规模下进行合成时, 升华之后产率为 24%。 ¹H NMR (苯-d₆, ppm): 3.03 (s, 24, NCH₃), 1.57 (s, 12, CCH₃)。 ¹³C NMR (苯-d₆, ppm): 175.99 (s, CCH₃), 34.55 (s, NCH₃), 9.84 (s, CCH₃)。对于 C₁₆H₃₆N₈Zr 的计算分析: C 44.51, H 8.40, N 25.95。发现: C 45.31, H 7.92, N 25.60 或, 在第二次分析中 C 43.30, H 8.76, N 24.87。该产物比实施例 2 的产物四 (N, N' - 二异丁基乙脒基) 锆 (IV) 挥发性更高, 因为其 TG 曲线中 T_{1/2} 值为 216°C, 具有 0.6% 残留物。其熔点为约 168°C。

[0066] 实施例 6 合成四 (N, N' - 二甲基乙脒基) 铪 (IV)

[0067] 通过实施例 5 中所述的盐复分解反应,由 HfCl_4 制得该化合物。 ^1H NMR (苯- d_6 , ppm): 3.07 (s, 24, NCH_3), 1.55 (s, 12, CCH_3)。 ^{13}C NMR (苯- d_6 , ppm): 175.69 (s, CCH_3), 34.31 (s, NCH_3), 10.09 (s, CCH_3)。对于 $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{HfN}_8$ 的分析计算: C 37.03, H 6.99, N 21.59。发现: 37.00, H 6.89, N 21.34。该产物比实施例 3 的产物四 (N, N' - 二异丁基乙脒基) 铪 (IV) 挥发性更高, 因为其 TG 曲线中 $T_{1/2}$ 值为 221°C 。气化之后其残留物可忽略不计, 小于 1%, 且其熔点为约 171°C 。

[0068] 实施例 7 合成四 (N, N' - 二甲基丙脒基) 铪 (IV)

[0069] 通过实施例 4 中所述的方法, 使用丙腈代替乙腈, 制备 N, N' - 二甲基丙脒基锂的二氧杂环己烷溶液。随后以实施例 5 中所述的盐复分解反应将该溶液与 ZrCl_4 一起使用以制得四 (N, N' - 二甲基丙脒基) 铪 (IV)。也可以通过类似于实施例 2 中所述相同的配体交换反应来制备该化合物。 ^1H NMR (苯- d_6 , ppm): 3.07 (s, 24, NCH_3), 2.10 (q, 8, $J=7.6\text{Hz}$, CH_2CH_3), 0.96 (t, 12, $J=7.6\text{Hz}$, CH_2CH_3)。 ^{13}C NMR (苯- d_6 , ppm): 180.12 (s, CCH_2CH_3), 33.92 (s, NCH_3), 17.31 (s, CCH_2CH_3), 10.41 (s, CCH_2CH_3)。对于 $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{Zr}$ 的分析计算: C 49.24, H 9.09, N 22.97。发现: 49.42, H 9.04, N 22.43。其熔点为 109°C , 该熔点足够低, 使得其在高到足以使其在起泡器中气化的温度下为液体。其 TG 曲线中 $T_{1/2}$ 值为 245°C , 具有 0.6% 可忽略不计的残留物。

[0070] 实施例 8 合成四 (N, N' - 二甲基丙脒基) 铪 (IV)

[0071] 通过实施例 7 中所述的盐复分解反应, 由 HfCl_4 制得该化合物。其也可以通过类似于实施例 1 中所述相同的配体交换反应来制备。 ^1H NMR (苯- d_6 , ppm): 3.10 (s, 24, NCH_3), 2.08 (q, 8, $J=7.6\text{Hz}$, CH_2CH_3), 0.95 (t, 12, $J=7.6\text{Hz}$, CH_2CH_3)。 ^{13}C NMR (苯- d_6 , ppm): 179.75 (s, CCH_2CH_3), 33.71 (s, NCH_3), 17.51 (s, CCH_2CH_3), 10.40 (s, CCH_2CH_3)。对于 $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{HfN}_8$ 的分析计算: C 41.77, H 7.71, N 19.48。发现: 42.32, H 8.11, N 19.18。其熔点为 114°C , 该熔点足够低, 使得其在高到足以使其在起泡器中气化的温度下为液体。其 TG 曲线中 $T_{1/2}$ 值为 252°C , 具有可忽略不计的非挥发性残留物。采用 X-射线晶体学确定图 3 中所示四 (N, N' - 二甲基丙脒基) 铪 (IV) 的分子结构, 其中原子表示为 50% 热椭圆体且为了清楚而忽略了氢原子。每个分子含有由四个脒基配体中的 8 个氮原子包围的一个铪原子。

[0072] 实施例 9 合成四 (N, N' - 二甲基丁脒基) 铪 (IV)

[0073] 通过实施例 4 中所述的方法, 使用丁腈代替乙腈, 制备 N, N' - 二甲基丁脒基锂的二氧杂环己烷溶液。随后以实施例 5 中所述的盐复分解反应将该溶液与 ZrCl_4 一起使用以制得四 (N, N' - 二甲基丁脒基) 铪 (IV)。也可以通过类似于实施例 1 中所述相同的配体交换反应来制备该化合物。该化合物在室温下为液体, 由此通过蒸馏代替升华来对其进行纯化。 ^1H NMR (苯- d_6 , ppm): 3.11 (s, 24, NCH_3), 2.15 (t, 8, $J=8.0\text{Hz}$, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.49 (m, 8, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.90 (t, 12, $J=6.8\text{Hz}$, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)。 ^{13}C NMR (苯- d_6 , ppm): 179.27 (s, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 34.28 (s, NCH_3), 26.14 (s, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 19.82 (s, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 14.47 (s, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)。对于 $\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{N}_8\text{Zr}$ 的分析计算: C 52.99, H 9.63, N 20.60。发现: 53.63, H 9.87, N 20.89。其 $T_{1/2}$ 值为 246°C 且其气化留下可忽略不计的残留物。

[0074] 实施例 10 合成四 (N, N' - 二甲基丁脒基) 铪 (IV)

[0075] 通过实施例 9 中所述的盐复分解反应, 由 HfCl_4 制得该化合物。其也可以通过类似于实施例 1 中所述相同的配体交换反应来制备。该化合物在室温下为液体, 由此通过蒸馏

代替升华来对其进行纯化。¹H NMR (苯-d₆, ppm): 3.15 (s, 24, NCH₃), 2.13 (t, 8, J=8.0 Hz, CCH₂CH₂CH₃), 1.49 (m, 8, CCH₂CH₂CH₃), 0.89 (t, 12, J=6.8 Hz, CCH₂CH₂CH₃)。 ¹³C NMR (苯-d₆, ppm): 178.87 (s, CCH₂CH₂CH₃), 34.08 (s, NCH₃), 26.29 (s, CCH₂CH₂CH₃), 19.82 (s, CCH₂CH₂CH₃), 14.41 (s, CCH₂CH₂CH₃)。对于 C₂₄H₅₂HfN₈ 的分析计算: C 45.67, H 8.30, N 17.75。发现: 45.31, H 8.81, N 17.61。其 T_{1/2} 值为 252°C 且其气化留下可忽略不计的残留物。

[0076] 实施例 11 合成四 (N, N' - 二乙基乙脒基) 锆 (IV)

[0077] 通过实施例 4 中所述的方法, 使用乙胺代替甲胺, 制备 N, N' - 二乙基乙脒基锂的二氧杂环己烷溶液。随后以实施例 5 中所述的盐复分解反应将该溶液与 ZrCl₄ 一起使用以制得四 (N, N' - 二乙基乙脒基) 锆 (IV)。也可以通过类似于实施例 1 中所述相同的配体交换反应来制备该化合物。¹H NMR (苯-d₆, ppm): 3.32 (q, 16, J=7.2 Hz, NCH₂CH₃), 1.63 (s, 12, CCH₃), 1.10 (t, 24, J=7.2 Hz, NCH₂CH₃)。 ¹³C NMR (苯-d₆, ppm): 173.59 (s, CCH₃), 41.38 (s, NCH₂CH₃), 18.00 (s, NCH₂CH₃), 10.20 (s, CCH₃)。对于 C₂₄H₅₂N₈Zr 的分析计算: C 52.99, H 9.63, N 20.60。发现: 52.86, H 9.40, N 20.99。其 T_{1/2} 值为 242°C 且其气化留下可忽略不计的残留物。

[0078] 实施例 12 合成四 (N, N' - 二乙基乙脒基) 铪 (IV)

[0079] 通过实施例 11 中所述的盐复分解反应, 由 HfCl₄ 制得该化合物。其也可以通过类似于实施例 1 中所述相同的配体交换反应来制备。¹H NMR (苯-d₆, ppm): 3.32 (q, 16, J=7.2 Hz, NCH₂CH₃), 1.63 (s, 12, CCH₃), 1.10 (t, 24, J=7.2 Hz, NCH₂CH₃)。 ¹³C NMR (苯-d₆, ppm): 173.07 (s, CCH₃), 41.08 (s, NCH₂CH₃), 18.00 (s, NCH₂CH₃), 10.59 (s, CCH₃)。对于 C₂₄H₅₂N₈Hf 的分析计算: C 45.67, H 8.30, N 17.75。发现: 46.17, H 7.93, N 17.27。其 T_{1/2} 值为 264°C 且其气化留下可忽略不计的残留物。

[0080] 实施例 13 合成四 (N, N' - 二乙基乙脒基) 钼 (IV)

[0081] 以两个步骤由五氯化钼制备该化合物。第一步包括在氮气下 -78°C 下将五氯化钼的乙醚溶液 (0.95 mmol, 20 mL 乙醚中 331 mg) 加到 N, N' - 二乙基乙脒基锂溶液 (20 mL 乙醚中 2 mmol, 由脒和正丁基锂的己烷溶液 (2.6 M) 原位制得) 中。中间体, 暂时描述为三氯 - 双 (N, N' - 二乙基乙脒基) 钼 (V), 部分可溶于乙醚, 获得橙色溶液。加入一些二氧杂环己烷以帮助溶解该中间体, 并在室温下加入两倍多当量的 N, N' - 二乙基乙脒基锂 (20 mL 乙醚中 2 mmol, 由脒和正丁基锂的己烷溶液 (2.6 M) 原位制得)。还加入 1 当量的钠汞齐 (22.8 mg, 汞齐中具有 0.645 wt% 钠, 3.53 g) 将该溶液在室温下搅拌过夜。该溶液在 12 小时之内变为暗紫色。真空下除去乙醚, 并加入戊烷 (20 mL)。将紫色溶液离心并与汞和不溶材料分离。将其在真空下干燥并获得产物, 紫色固体, 其可以暂时描述为四 (N, N' - 二乙基乙脒基) 钼 (IV)。可以将该产物在真空下升华, 并且也可以将升华部分在 150°C 下 0.01 mmHg 压力下无分解地再次升华。虽然该产物含有杂质, 但是其颜色和其可以在真空下无分解地升华的事实表明, 其很可能是挥发性脒基钼 (IV)。

[0082] 实施例 14 合成其他四脒基金属 (IV)

[0083] 以类似于实施例 3 中所述那些的方式, 通过使用适宜的金属源代替 ZrCl₄, 可以制得含有其他金属中心的化合物。例如, 使用氯化钨 (IV) WCl₄ 制备四 (N, N' - 二甲基乙脒基) 钨 (IV); 使用氯化锡 (IV) SnCl₄ 制备四 (N, N' - 二甲基乙脒基) 锡 (IV); 由 TeCl₄ 制备四 (N, N' - 二甲基乙脒基) 碲 (IV); 和使用氯化铀 UCl₄ 制备四 (N, N' - 二甲基乙脒基) 铀 (IV)。

[0084] 实施例 15 由四 (N,N'-二甲基丁脒基) 钪 (IV) 和臭氧原子层沉积氧化钪

[0085] 以 10 托-秒的暴露, 由 200℃ 下直接液体喷射系统以 10nmol cm^{-2} 的剂量引入四 (N,N'-二甲基丁脒基) 钪 (IV) 蒸气到 400℃ 下的 ALD 反应器中, 交替地以 10 托-秒的暴露、 20nmol cm^{-2} 剂量引入臭氧一起。在具有 80:1 高纵横比的窄孔隙中共形地沉积氧化钪膜。

[0086] 实施例 16 由四 (N,N'-二甲基丁脒基) 钪 (IV) 和水蒸气原子层沉积氧化钪

[0087] 以 10 托-秒的暴露, 由 200℃ 下直接液体喷射系统以 10nmol cm^{-2} 的剂量引入四 (N,N'-二甲基丁脒基) 钪 (IV) 蒸气到 400℃ 下的 ALD 反应器中, 交替地以 10 托-秒的暴露、 20nmol cm^{-2} 剂量引入水蒸气。在具有 80:1 高纵横比的窄孔隙中共形地沉积氧化钪膜。

[0088] 实施例 17 由四 (N,N'-二甲基丁脒基) 钪 (IV) 和氨原子层沉积氮化钪

[0089] 以 10 托-秒的暴露, 由 200℃ 下直接液体喷射系统以 10nmol cm^{-2} 的剂量引入四 (N,N'-二甲基丁脒基) 钪 (IV) 蒸气到 400℃ 下 ALD 反应器中, 交替地以 10 托-秒的暴露、 20nmol cm^{-2} 剂量引入氨。在具有 80:1 高纵横比的窄孔隙中共形地沉积氮化钪膜。

[0090] 实施例 18 合成 N,N'-二甲基甲脒

[0091] 在封闭压力容器中 -196℃ 下, 将过量干燥甲胺 (39g, 1.26mol) 冷凝到干燥氰化钠 (30.2g, 0.617mol)、干燥甲胺盐酸盐 (41.6g, 0.617mol) 和三氟甲磺酸钨 (5.2g, 8.88mmol) 的混合物之上。使该混合物升温到室温并随后在 40-50℃ 下超声处理 72 小时。使挥发性气体在室温下从反应容器中溢出, 并将干燥甲胺 (10g, 0.322mol) 冷凝到冷却的反应混合物之上。重复该气化、添加甲胺和超声处理循环两次以上。通过在室温下使反应容器缓慢放气, 最终释放出所有挥发物。加入乙醚 (50mL), 并将反应混合物在氮气下倒入大烧瓶中。在真空中通过蒸气的瓶-到-瓶 (bulb-to-bulb) 转移, 将所有挥发物在室温下从反应混合物中转移到 -196℃ 下的大 Schlenk 烧瓶中。获得 N,N'-二甲基甲脒在乙醚中的无色溶液。 $^1\text{H NMR}$ (苯- d_6 + 少量 CD_3OD , ppm): 7.29 (s, 1, CH), 2.65 (br, 6, NCH_3)。

[0092] 实施例 19 合成 N,N'-二甲基甲脒

[0093] 将甲胺的钾盐加热到约 100℃, 直到其分解以获得与实施例 18 相同的产物 N,N'-二甲基甲脒。

[0094] 实施例 20 合成四 (N,N'-二甲基甲脒基) 钪 (IV)

[0095] 将 1.16g (3.29mmol) 四 (二甲基氨基) 钪 (IV) $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ 溶解于 20mL 乙醚中, 并随后冷却到 -30℃ 保持 30 分钟。往该溶液中加入在 20mL 乙醚中的 0.968g (13.4mmol) N,N'-二甲基甲脒并将混合物在室温下搅拌过夜。沉淀出少量白色副产物 (可能由于二甲基甲脒中的单甲基甲脒杂质)。将透明上清液离心并在减压下气化以获得白色晶体的产物。其熔点为 140-142℃。 $^1\text{H NMR}$ (苯- d_6 , ppm): 3.03 (s, 24, NCH_3), 8.00 (s, 4, CH)。 $^{13}\text{C NMR}$ (苯- d_6 , ppm): 171.60 (CH), 38.67 (NCH_3)。其 $T_{1/2}$ 值 187℃, 且其气化留下可忽略不计的残留物。

[0096] 图 4 中对比了四种不同脒基钪 (实施例 6、8、10 和 19) 的气化速率的等温热重分析。这些测量显示, 每个温度下四 (N,N'-二甲基甲脒基) 钪 (IV) (实施例 20) 具有最高的气化速率。在高于 142℃ (其熔点) 的起泡器温度下其为液体, 使得其高气化速率重现性极高。由此许多应用中, 四 (N,N'-二甲基甲脒基) 钪 (IV) 是用于气相沉积含钪材料的优选前体。在要求室温下其为液体的应用下, 可以将其以在具有相同沸点的溶剂中的液体溶液来提供。适宜溶剂包括多醚, 如三甘醇二甲醚或四甘醇二甲醚。替换地, 室温液体四

(N, N' - 二甲基丁脒基) 钪 (IV) 可以用于纯液体释放到气化系统。

[0097] 实施例 21 合成四 (N, N' - 二甲基甲脒基) 锆 (IV)

[0098] 采用四 (二甲基氨基) 锆 (IV) $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ 代替四 (二甲基氨基) 钪 (IV) $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$, 重复实施例 20 的步骤。获得四 (N, N' - 二甲基甲脒基) 锆 (IV), 其具有类似于四 (N, N' - 二甲基甲脒基) 钪 (IV) 的性能。

[0099] 合成方法的其他变化和其他脒基金属 (IV) 化合物对于本领域技术人员来说是显而易见的。

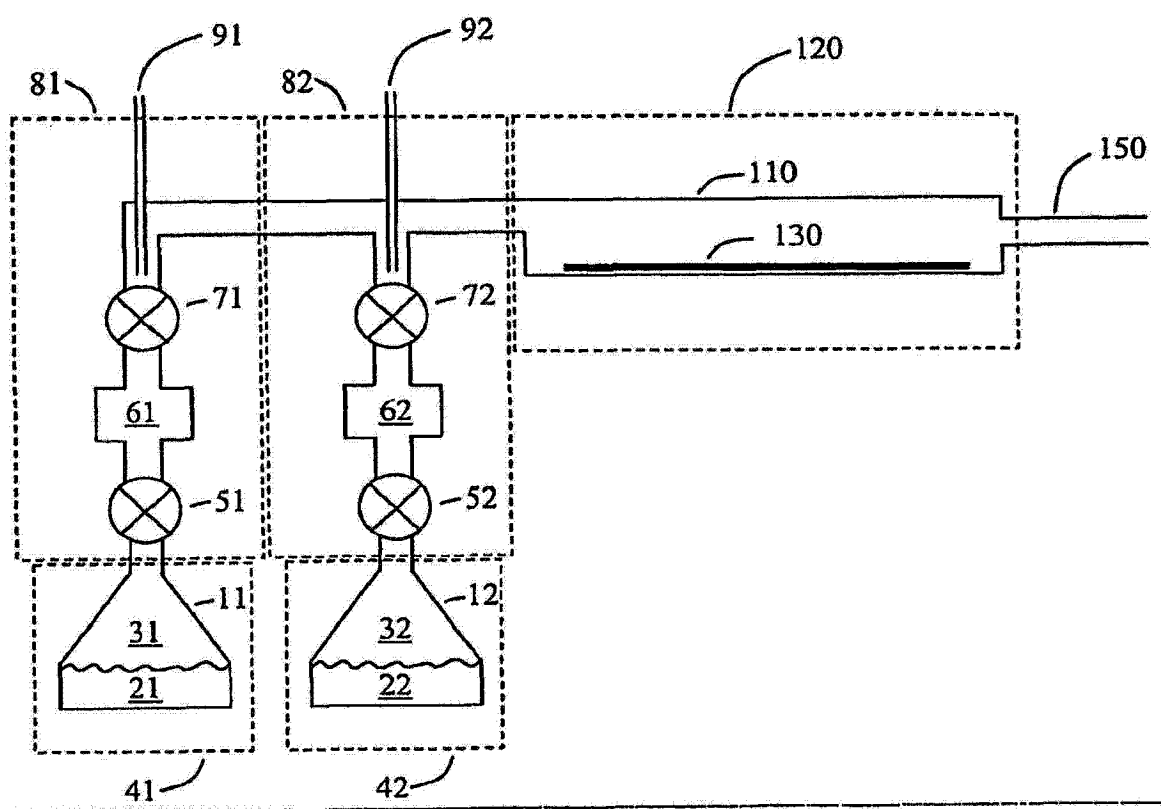


图 1

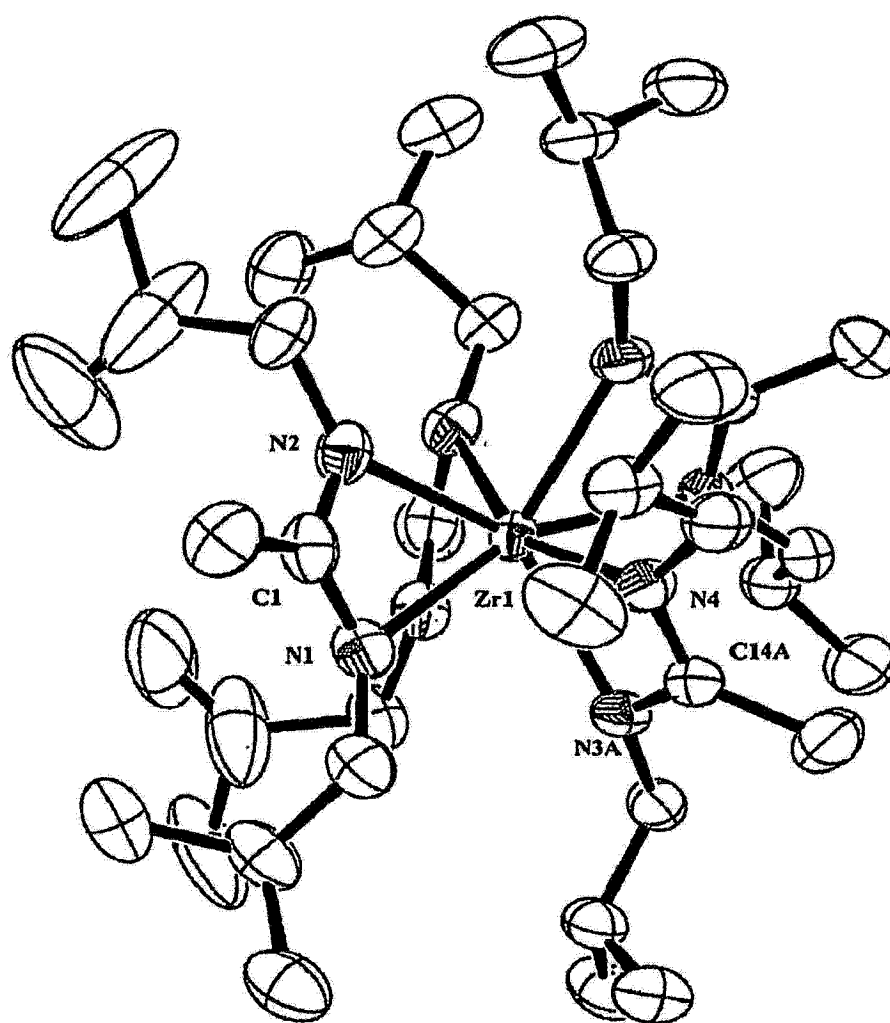


图 2

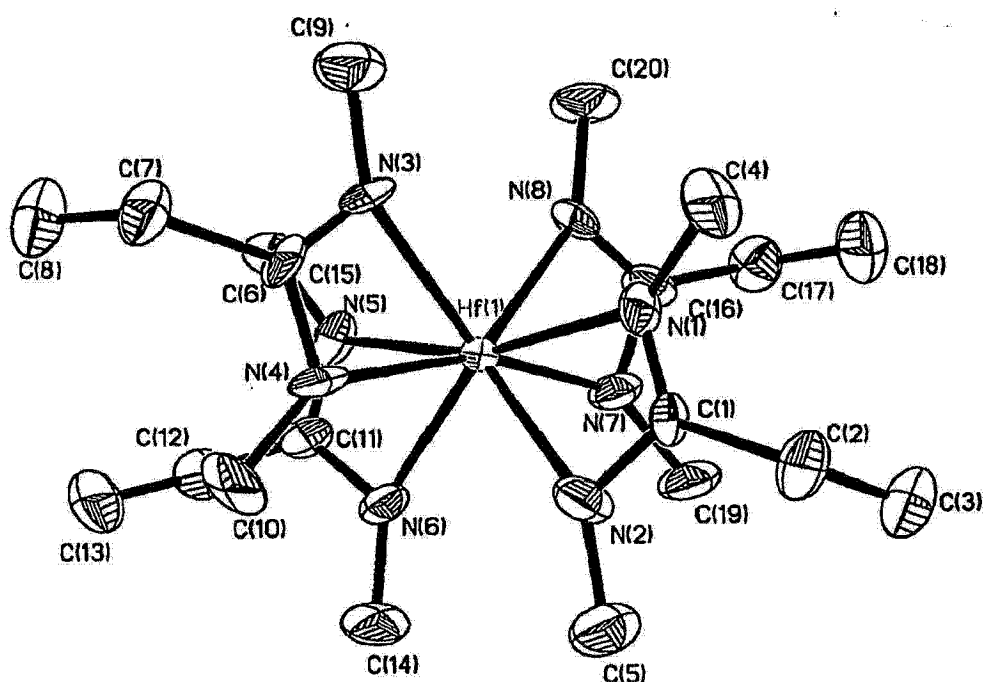


图 3

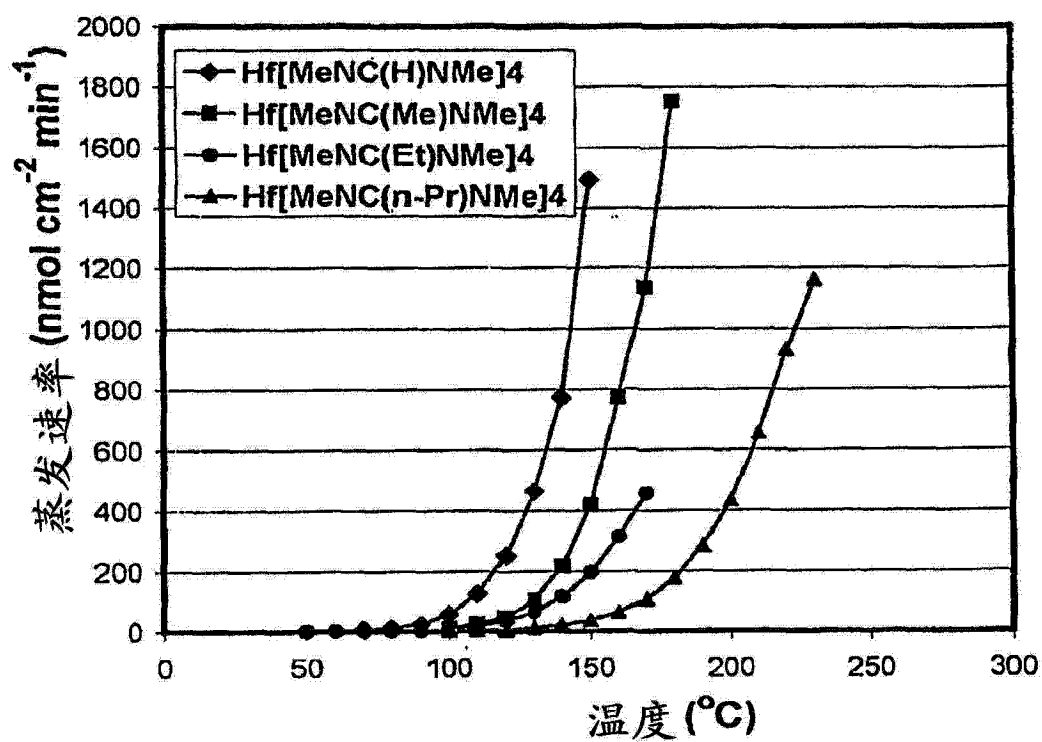


图 4