



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106232611 A

(43)申请公布日 2016.12.14

(21)申请号 201480059008.3

(22)申请日 2014.10.24

(30)优先权数据

61/896,218 2013.10.28 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.04.27

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/062108 2014.10.24

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/065823 EN 2015.05.07

(71)申请人 赛孚思科技有限公司

地址 美国马萨诸塞州,黑弗里尔,希尔代尔大街1429号

(72)发明人 拉维·凯恩乔利亚 肖恩·盖瑞特 戴维·汤普森 杰弗里·安西斯

(74)专利代理机构 上海翰鸿律师事务所 31246 代理人 李佳铭

(51)Int.Cl.

C07F 13/00(2006.01)

C07C 251/08(2006.01)

C23C 16/18(2006.01)

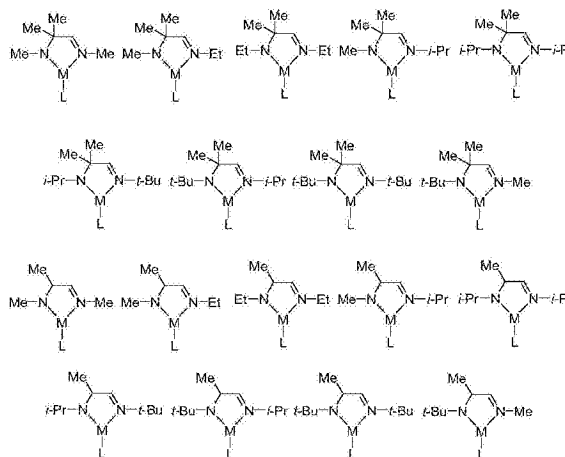
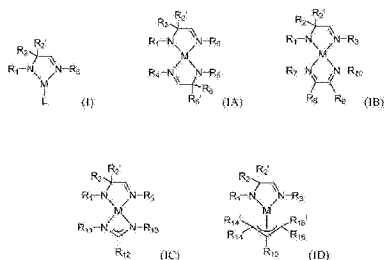
权利要求书3页 说明书17页 附图2页 按照条约第19条修改的权利要求书6页

(54)发明名称

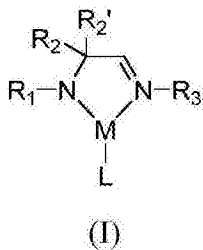
包含酰胺基亚胺配位体的金属配合物

(57)摘要

本发明提供了含有一个或多个酰胺基亚胺配位体的金属配合物,制备所述金属配合物的方法,及使用所述配合物制备含金属薄膜的方法。



1. 一种通式I所表示的金属配合物:



其中,

R_1, R_2, R_2' 和 R_3 各自选自包括氢、烷基和芳基的组;

M 为选自化学周期表第7-10族的金属, 或为铜; 且

L 包含至少一配位体。

2. 如权利要求1所述的金属配合物, 其中M选自包括锰、钴、镍和铜的组。

3. 如权利要求1或2所述的金属配合物, 其中, R_1, R_2, R_2' 和 R_3 各自选自包括氢、 C_1-C_4 烷基和 C_6-C_{10} 芳基的组。

4. 如上述权利要求中任一权利要求所述的金属配合物, 其中, R_1, R_2, R_2' 和 R_3 各自选自包括氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基和苯基的组。

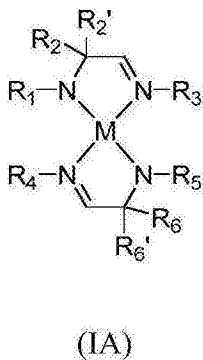
5. 如上述权利要求中任一权利要求所述的金属配合物, 其中, R_2 和 R_2' 均为甲基。

6. 如上述权利要求中任一权利要求所述的金属配合物, 其中, L 包含至少一个单配位基或二齿配位体。

7. 如上述权利要求中任一权利要求所述的金属配合物, 其中, L 包含一酰胺基亚胺配位体、二氮丁二烯配位体, 脒基配位体或丙烯基配位体。

8. 如上述权利要求中任一权利要求所述的金属配合物, 其中, L 包含一 η^3 -丙烯基配位体。

9. 一种通式IA所表示的金属配合物:



其中,

$R_1, R_2, R_2', R_3, R_4, R_5, R_6$ 和 R_6' 各自选自包括氢、烷基和芳基的组; 且

M 为选自化学元素周期表第7-10族, 或为铜。

10. 如权利要求9所述的金属配合物, 其中, M 选自包括锰、钴、镍和铜的组。

11. 如权利要求9或10所述的金属配合物, 其中, $R_1, R_2, R_2', R_3, R_4, R_5, R_6$ 和 R_6' 各自选自包括氢、 C_1-C_4 烷基和 C_6-C_{10} 芳基的组。

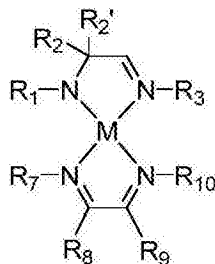
12. 如权利要求9-11中任一权利要求所述的金属配合物, 其中, $R_1, R_2, R_2', R_3, R_4, R_5, R_6$ 和

R_{6'}各自选自包括氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基和苯基的组。

13. 如权利要求9-12中任一权利要求所述的金属配合物,其中,R₂,R₂,R₆和R_{6'}均为甲基。

14. 如权利要求9-13中任一权利要求所述的金属配合物,其中,金属配合物为均配型金属配合物。

15. 一种通式IB所表示的金属配合物:



(IB)

其中,

R₁,R₂,R_{2'},R₃,R₇,R₈,R₉和R₁₀各自选自包括氢、烷基和芳基的组;且

M为选自化学元素周期表第7-10族的金属,或为铜。

16. 如权利要求15所述的金属配合物,其中,M选自包括锰、钴、镍和铜的组。

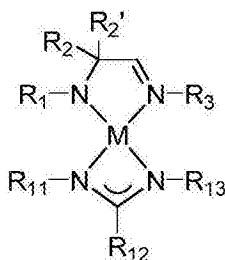
17. 如权利要求15或16所述的金属配合物,其中,R₁,R₂,R_{2'},R₃,R₇,R₈,R₉和R₁₀各自选自包括氢、C₁-C₄烷基和C₆-C₁₀芳基的组。

18. 如权利要求15-17任一权利要求所述的金属配合物,其中,R₁,R₂,R_{2'},R₃,R₇,R₈,R₉和R₁₀各自选自包括氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基和苯基的组。

19. 如权利要求15-18任一权利要求所述的金属配合物,其中,R₂和R_{2'}均为甲基。

20. 如权利要求15-19任一权利要求所述的金属配合物,其中,R₈和R₉均为氢。

21. 一种通式IC所表示的金属配合物:



(IC)

其中,

R₁,R₂,R_{2'},R₃,R₁₁,R₁₂和R₁₃各自选自包括氢、烷基和芳基的组;且

M为选自化学元素周期表第7-10族的金属,或为铜。

22. 如权利要求21所述的金属配合物,其中,M选自包括锰、钴、镍和铜的组。

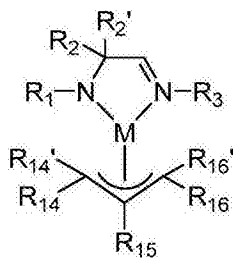
23. 如权利要求21或22所述的金属配合物,其中,R₁,R₂,R_{2'},R₃,R₁₁,R₁₂和R₁₃各自选自包括氢、C₁-C₄烷基和C₆-C₁₀芳基的组。

24. 如权利要求21-23任一权利要求所述的金属配合物,其中,R₁,R₂,R_{2'},R₃,R₁₁,R₁₂和R₁₃

各自选自包括氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基和苯基的组。

25. 如权利要求21-24任一权利要求所述的金属配合物,其中, R_2 和 R_2' 均为甲基。

26. 一种通式ID所表示的金属配合物:



(ID)

其中,

R_1, R_2, R_2' 和 R_3 各自选自包括氢、烷基和芳基的组;

$R_{14}, R_{14'}, R_{15}, R_{16}$ 和 R_{16}' 各自选自包括氢、烷基、芳基和甲硅烷基的组;且

M为选自化学元素周期表第7-10族的金属,或为铜。

27. 如权利要求26所述的金属配合物,其中,M选自包括锰、钴、镍和铜的组。

28. 如权利要求26或27所述的金属配合物,其中, R_1, R_2, R_2' 和 R_3 各自选自包括氢、 C_1-C_4 烷基和 C_6-C_{10} 芳基的组;且

$R_{14}, R_{14'}, R_{15}, R_{16}$ 和 R_{16}' 各自选自包括氢、 C_1-C_4 烷基、 C_6-C_{10} 芳基和三(C_1-C_4 烷基)甲硅烷基的组。

29. 如权利要求26-28任一权利要求所述的金属配合物,其中, R_1, R_2, R_2' 和 R_3 各自选自包括氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基和苯基的组;且

$R_{14}, R_{14'}, R_{15}, R_{16}$ 和 R_{16}' 各自选自包括氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、苯基和三甲基硅烷基的组。

30. 如权利要求26-29任一权利要求所述的金属配合物,其中, R_2 和 R_2' 均为甲基。

31. 一种任一上述权利要求所述金属配合物的溶剂化物。

32. 如权利要求30所述的溶剂化物,其中,所述溶剂化物为醚溶剂化物、胺溶剂化物或芳香烃溶剂化物。

包含酰胺基亚胺配位体的金属配合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种通常包含至少一种酰胺基亚胺配位体的金属配合物,制造该金属配合物的方法以及使用该金属配合物制备含金属的薄膜的方法。

背景技术

[0002] 不同的前驱体已经被用于形成薄膜,且应用了许多沉积技术。这些技术包含反应溅射法、离子束辅助沉积、凝胶-溶胶沉积、CVD(也称为金属有机化学气相沉积或者MOCVD)、ALD(也称为原子层外延)。CVD和ALD工艺利用得越来越多,因为它们具有成份控制良好、薄膜均一性高、掺杂控制高的特点。显著地,它们为与现代微电子设备关联的高度非平面几何体提供了极好的保角步阶覆盖性质。

[0003] CVD是一种通过前驱体在衬底表面形成薄膜的化学工艺。在典型的CVD工艺中,前驱体在低压或者环境压力的反应室中穿过衬底表面(如,一个晶片)。前驱体在衬底表面反应和/或分解形成沉积物质的薄膜。易挥发的副产品由气体流过反应室的气体移除。沉积物薄膜的厚度难以控制,因为其取决于许多参数的协同,例如,温度、压力、气流量以及均匀度、化学耗尽效应和时间。

[0004] ALD也是一种薄膜沉积的方法。它是一种自限制的、连续的、独特的衬底表面薄膜生长技术,其以表面反应为基础,可以提供精确的厚度控制,沉积由前驱体在不同成分的衬底表面上堆积而提供的材料的保角的薄膜。在ALD中,前驱体在反应中被分开。第一前驱体穿过衬底表面并在衬底表面形成单分子层。任何多余未反应的前驱体被抽出反应室。第二前驱体随后穿过衬底表面与第一前驱体反应,在第一次成形在衬底表面上的薄膜的分子层上形成薄膜的第二单分子层。重复该循环形成期望厚度的薄膜。

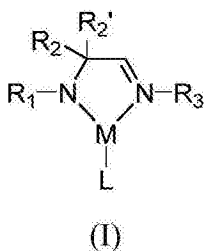
[0005] 薄膜,特别是薄的含金属膜,具有一些重要的应用,比如在纳米技术和半导体器件制造中的应用。这些应用的实例包括高折射率光学涂层、防腐涂层、光催化自清洁玻璃涂层、生物相容性涂层、介电电容器层和场效应晶体管(FETs)中的栅极介电层绝缘薄膜,电容器电极、栅极电极、粘接剂扩散阻挡层和集成电路。电介质薄膜也用于微电子学应用上,例如,适于动态随机存取存储器(DRAM)应用的高-K介质氧化物、用于红外检测器的铁电钙钛矿和非易失性的铁电随机存储器(NV-FeRAMs)。微电子部件尺寸上的不断减小提高了对改进薄膜工艺的需求。

[0006] 关于含锰薄膜制备的技术特别引人兴趣。例如,在如催化剂、蓄电池、存储器、显示器、传感器以及纳米和微电子方面的许多实际应用已有含锰薄膜。在电子应用的情况中,基本的锰金属或者氮化锰薄膜可以作为阻挡层,用来阻挡铜的扩散互连到底层的二氧化硅衬底中(如,自成形扩散阻挡层)。当基于其他金属系统的阻挡层可应用于抑制铜原子的扩散,因此这样的系统存在重大的挑战。例如,氮化钽在膜厚大于约10埃时,提供一种合适的铜扩散阻挡层,此厚度的氮化钽是连续的,再薄的氮化钽就不连续了,不能提供足够的扩散阻挡性能。对于更小的节点器件(小于32nm)这是一个重要的障碍,需要更薄的扩散阻挡层。证据表明,对于下一代器件后端制程中铜互连的钽基阻挡层,氮化锰阻挡层可能会是一个有吸

引力的选择。然而,很少的锰前驱体能够提供高品质和/或高纯的锰或氮化锰薄膜。潜在的锰前驱体常受低蒸汽压和反应速率的影响,和/或提供形态不理想的含锰薄膜。因此,具备适用于在气相沉积方法中作为前驱体材料制备氮化锰和其他含锰薄膜的性能特征的锰配合物的发展存在重要的意义。例如,需要具有改善的性能特征(热稳定性、蒸汽压、沉积速率和由此生产的薄膜的阻隔性能)的锰前驱体,亦如从这样的前驱体沉积薄膜的方法。

发明内容

[0007] 根据本发明的一方面,提供一种如下通式I所示的金属配合物:



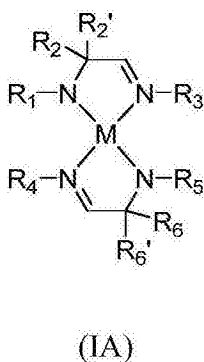
其中, R_1, R_2, R_2' , 和 R_3 各自选自包括氢、烷基、芳基的组, M 为选自元素周期表7-10族的金属,或铜; L 包含至少一个配位体。

[0008] 在通式I所表示的金属配合物的实施例中, M 选自包括锰、钴、镍和铜的组, 具体实施例中, M 为锰。

[0009] 在通式I所表示的金属配合物的实施例中, R_1, R_2, R_2' , 和 R_3 各自选自包括氢、 C_1-C_4 烷基和 C_6-C_{10} 烷基的组。具体实施例中 R_1, R_2, R_2' , 和 R_3 各自选自包括氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基和苯基的组。其他实施例中, R_2 和 R_2' 均为甲基。

[0010] 在通式I所表示的金属配合物的实施例中, L 包含至少一种单配位体或二齿配位体, 在这类实施例中, L 可为如酰胺基亚胺配位体、二氮丁二烯(DAD)配位体、醚基(AMD)配位体或者丙烯基配位体。在一或几个实施例中, L 为 η^3 -丙烯基配位体。

[0011] 根据本发明的另一方面, 提供一种如下通式IA所示的金属配合物:



其中, $R_1, R_2, R_2', R_3, R_4, R_5, R_6$ 以及 R_6' 各自选自包括氢、烷基和芳基的组; M 为选自化学元素周期表第7-10族的金属,或铜。

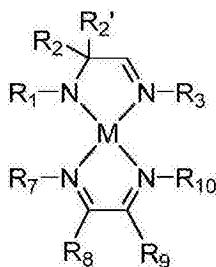
[0012] 在通式IA所表示的金属配合物的实施例中, M 选自包括锰、钴、镍和铜的组, 具体实施例中, M 为锰。

[0013] 在通式IA所表示的金属配合物的实施例中, $R_1, R_2, R_2', R_3, R_4, R_5, R_6$ 和 R_6' 各自选自包括氢、 C_1-C_4 烷基和 C_6-C_{10} 烷基的组, 具体实施例中 $R_1, R_2, R_2', R_3, R_4, R_5, R_6$ 和 R_6' 各自选自包括氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基和苯基的组。

[0014] 在通式IA所表示的金属配合物的实施例中, R_2, R_2', R_6 和 R_6' 均为甲基。

[0015] 在部分实施例中, 通式IA所表示的金属配合物为均配物, 例如, $R_1 = R_5, R_2 = R_6, R_2' = R_6'$ 以及 $R_3 = R_4$ 。

[0016] 根据本发明的另一方面, 提供一种如下通式IB所示的金属配合物:



(IB)

其中, $R_1, R_2, R_2', R_3, R_7, R_8, R_9$ 和 R_{10} 各自选自包括氢、烷基和芳基的组; M 为选自化学元素周期表第7-10族的金属, 或铜。

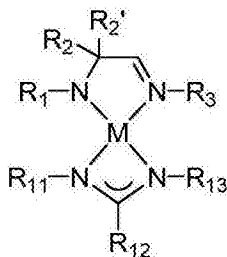
[0017] 在通式IB所表示的金属配合物的实施例中, M 选自包括锰、钴、镍和铜的组, 具体实施例中, M 为锰。

[0018] 在通式IB所表示的金属配合物的实施例中, $R_1, R_2, R_2', R_3, R_7, R_8, R_9$ 和 R_{10} 各自选自包括氢、 C_1 - C_4 烷基和 C_6 - C_{10} 烷基的组。具体实施例中, $R_1, R_2, R_2', R_3, R_7, R_8, R_9$ 和 R_{10} 各自选自包括氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基和苯基的组。

[0019] 在通式IB所表示的金属配合物的实施例中, R_2 和 R_2' 均为甲基。

[0020] 在通式IB所表示的金属配合物的实施例中, R_8 和 R_9 均为氢。

[0021] 根据本发明的另一方面, 提供一种如下通式IC所示的金属配合物:



(IC)

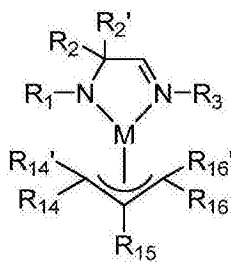
其中, $R_1, R_2, R_2', R_3, R_{11}, R_{12}$ 和 R_{13} 各自选自包括氢、烷基和芳基的组; M 为选自化学元素周期表第7-10族的金属, 或铜。

[0022] 在通式IC所表示的金属配合物的实施例中, M 选自包括锰、钴、镍和铜的组。具体实施例中, M 为锰。

[0023] 在通式IC所表示的金属配合物的实施例中, $R_1, R_2, R_2', R_3, R_{11}, R_{12}$ 和 R_{13} 各自选自包括氢、 C_1 - C_4 烷基和 C_6 - C_{10} 烷基的组, 具体实施例中, $R_1, R_2, R_2', R_3, R_{11}, R_{12}$, 和 R_{13} 各自选自包括氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基和苯基的组。

[0024] 在通式IC所表示的金属配合物的实施例中, R_2 和 R_2' 均为甲基。

[0025] 根据本发明的另一方面, 提供一种如下通式ID所示的金属配合物:



(ID)

其中, R_1, R_2, R_2' 和 R_3 各自选自包括氢、烷基和芳基的组; $R_{14}, R_{14}', R_{15}, R_{16}$ 和 R_{16}' 各自选自包括氢、烷基、芳基和甲硅烷基的组; M 为选自化学元素周期表第7-10族的金属, 或为铜。

[0026] 在通式ID所表示的金属配合物的实施例中, M 选自包括锰、钴、镍和铜的组。具体实施例中, M 为锰。

[0027] 在通式ID所表示的金属配合物的实施例中, R_1, R_2, R_2' 和 R_3 各自选自包括氢、 C_1-C_4 烷基和 C_6-C_{10} 烷基的组; $R_{14}, R_{14}', R_{15}, R_{16}$ 和 R_{16}' 各自选自包括氢、 C_1-C_4 烷基和 C_6-C_{10} 烷基和三(C_1-C_4 烷基)甲硅烷基的组。具体实施例中, R_1, R_2, R_2' 和 R_3 各自选自包括氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基和苯基的组; $R_{14}, R_{14}', R_{15}, R_{16}$ 和 R_{16}' 各自选自包括氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、苯基和三甲基硅烷基的组。

[0028] 在通式ID所表示的金属配合物的实施例中, R_2 和 R_2' 均为甲基。

[0029] 另一方面, 本发明提供一种通式I, IA, IB, IC或ID任一所表示的金属配合物的溶剂化物。部分实施例中, 所述金属配合物包含一协调(绑)到金属配合物的金属中心的溶剂。部分实施例中, 所述溶剂化物为乙醚溶剂化物, 胺类溶剂化物或碳氢化合物溶剂化物。

[0030] 本发明另一方面的技术为关于本发明所述金属配合物-包括通式I, IA, IB, IC或ID所表示的金属配合物的制备方法, 此类金属配合物中间体的制备方法, 以及利用此类金属配合物作为前驱体材料, 通过气相沉积法制备含金属的薄膜。

附图说明

[0031] 图1所示的是结构式为I的金属配合物的不同实施例, 其中 M 为选自化学元素周期表7-10的金属或为铜;

[0032] 图2所示的是配位体L的不同实施例, 其可与任一图1所示的结构式为I的金属配合物结合, 以任意组合。

具体实施方式

[0033] 在描述本发明技术的示例性实施例之前, 应当理解的是本发明技术不仅限于以下描述中阐述的结构细节和流程步骤。本发明技术可以包含其他实施例, 和通过其他的方式被使用或实施。还应当理解的是本文的金属配合物和其他化合物可以使用具有特定的立体化学的结构式说明。这些插图仅仅作为示例, 不得被解释为将本发明所公开的结构限制为任何特定立体化学。当然, 有插图的结构旨在涵盖所有此类具有指定的化学式的金属配合物和化合物。

[0034] 在各方面, 本发明提供一种金属配合物, 制备此类金属配合物的方法以及使用此

类金属配合物通过化学气相沉积法形成含金属的薄膜的方法。

[0035] 本发明所使用的,术语“金属配合物”(或者更简单的“配合物”)和“前驱体”可交替使用,指的是含金属的分子或化合物,可被用于通过如ALD或CVD的气相沉积过程制备含金属的薄膜。该金属配合物可沉积、吸附、分解、传递和/或穿过衬底或其表面,因此,形成含金属的薄膜。在一个或多个实施例中,公开的金属配合物为锰配合物。

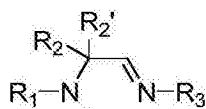
[0036] 本发明所使用的,术语“含金属的薄膜”,如以下更充分的定义,包括不仅一种元素金属薄膜,且包括具有一种金属以及一种或多种其他元素的薄膜,例如,金属氧化物薄膜,金属氮化物薄膜,金属硅化物薄膜诸如此类。本发明所使用的,术语“元素金属薄膜”和“纯金属薄膜”可交替使用,指的是一种薄膜包含或主要包含纯金属,例如,一种元素金属薄膜可含有100%纯金属,或一种元素金属薄膜可含有至少约90%、至少95%、至少96%、至少99.99%纯金属以及一种或多种杂质。除非上下文另有所指,术语“金属薄膜”被解释为一种元素金属薄膜。在实施例中,含金属的薄膜为氧化锰、氮化锰或者硅化锰薄膜。此类含锰的薄膜可由本发明所述的各种锰配合物制得。

[0037] 本发明所使用的,术语“气相沉积过程”用于指任何类型的气相沉积技术,包括但不限于CVD和ALD。在各实施例中,CVD可采用传统的CVD(即,持续气流)的形式,液态喷射CVD或者光辅助CVD。CVD也可采用脉冲技术形式,即,脉冲CVD。在其他实施例中,ALD可采用传统的ALD(即,脉冲注入)形式,液态喷射ALD,光辅助ALD,等离子辅助ALD,或者等离子增强ALD。术语“气相沉积过程”进一步包括(Cheical Vapour Deposition:Precursors,Processes, and Applications;Jones,A.C.;Hitchman,M.L.,Eds.The Royal Society of Chemistry:Cambridge,2009;Chapter 1,pp 1-36.)中描述的气相沉积技术。

[0038] 术语“烷基”(单独或与另外术语结合)指的是长度上有1到大约12个碳原子的饱和烃链,例如,但不仅限于,甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、癸基等。烷基可为直链或支链。“烷基”旨在包括烷基的所有结构异构形式。例如,本发明中所使用的,丙基包含正丙基和异丙基;丁基包含正丁基、仲丁基、异丁基和叔丁基。进一步,本发明所使用的,“Me”指的是甲基,“Et”指的是乙基,“i-Pr”指的是异丙基,“t-Bu”指的是叔丁基,以及“Np”指的是新戊基。部分实施例中,烷基为C₁-C₈或C₁-C₄烷基。

[0039] 本发明涉及所述任何金属配合物的术语“溶剂合物”,指的是一种金属配合物,其进一步包含一化学计量的或非化学剂量的结合金属配合物的溶剂,例如,此类溶剂可共价结合到金属配合物的金属中心(如,作为配位体),或与之相反,如,通过非共价分子间作用力与金属配合物结合(如,作为结晶化的溶剂)。

[0040] 本发明所述的所有金属配合物,均包含至少一酰胺基亚胺配位体。其中一给出的金属配合物包含不止一个酰胺基亚胺配位体,例如包含两个酰胺基亚胺配位体,每次出现该酰胺基亚胺配位体可相同,也可不同。该酰胺基亚胺配位体的特征为呈带负电荷的胺类基团形式(即,氨基基团)和呈中性的亚胺基团形式,其代表为通式II:

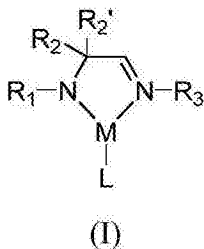


(II)

其中,R₁,R₂,R₂'和R₃各自选自包括氢、烷基和芳基的组。该酰胺基亚胺配位体通过氨基

和亚胺基团的氮原子与金属配合物的金属中心协同。本发明进一步所述的,除了一个或多个酰胺基亚胺配位体,该金属配合物可包含其他配位体结合在金属中心。虽然不希望受到任何特定理论的束缚,人们相信此类酰胺基亚胺配位体将提供氨基和 β -二亚胺的益处,如,所有的氮键和金属中心的稳定性,同时,因为相对弱的亚胺-金属键,该酰胺基亚胺配位体被认为更不稳定。就这一点而言,在各种气相沉积过程中,此类酰胺基亚胺配位体的金属配合物是极好的制备含金属薄膜的选材。

[0041] 因此,根据本发明的另一方面,提供一种通式I所示的金属配合物:



其中, R_1, R_2, R_2' 和 R_3 各自选自包括氢、烷基和芳基的组; M 为选自化学周期表第7-10族的金属,或为铜; L 包含至少一配位体。

[0042] 在通式I所示的金属配合物的实施例中, M 选自包括锰、钴、镍和铜的组。具体实施例中, M 为锰。

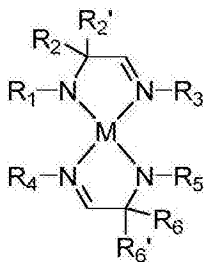
[0043] 在通式I所示的金属配合物的实施例中, R_1, R_2, R_2' 和 R_3 各自选自包括氢、 C_1-C_4 烷基和 C_6-C_{10} 芳基的组。具体实施例中, R_1, R_2, R_2' 和 R_3 各自选自包括氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基和苯基的组。其他实施例中, R_2 和 R_2' 均为甲基。

[0044] 部分实施例中, R_1, R_2, R_2' 和 R_3 中的2、3或4个各自为烷基,如, C_1-C_4 烷基。具体实施例中, R_1, R_2, R_2' 和 R_3 中的2、3或4个均为甲基。

[0045] 部分实施例中, R_1 和 R_3 中至少1个为支链烷基,如,异丙基或叔丁基。其他实施例中, R_1 和 R_3 各自为支链烷基。

[0046] 通式I所示的金属配合物中, L 包含至少一个配位体,其可为单配位基的,双配位基的或多配位基的。因此,除明确地显示在通式I的金属配合物中的酰胺基亚胺配位体外, L 可表示1、2、3或更多配位体,每次出现,每一个所述配位体可相同或不同。除酰胺基亚胺配位体外,给出的金属配合物中配位体的数目可并将根据各种因素,包括如特定配位体的同一性和特定金属中心的同一性而改变。部分实施例中, L 可为,如酰胺基亚胺配位体(如,第二酰胺基亚胺配位体),二氮丁二烯(DAD)配位体,脒基(AMD)配位体,丙烯基配位体,或者所有上述任何化合物的取代衍生物。具体实施例中, L 为 η^3 -丙烯基配位体。在其他实施例中, L 为通过一个或多个氮原子结合的配位体。还在其他实施例中,通式I的金属配合物的金属中心仅与氮原子结合。

[0047] 根据本发明的另一方面,提供一种包含两个酰胺基亚胺配位体的金属配合物,其可由通式IA所示的金属配合物表示:



(IA)

其中, $R_1, R_2, R_2', R_3, R_4, R_5, R_6$ 和 R_6' 各自选自包括氢、烷基和芳基的组; M 为选自化学元素周期表第7-10族, 或为铜。

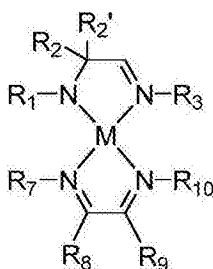
[0048] 在通式IA所示的金属配合物的实施例中, M 选自包括锰、钴、镍和铜的组。具体实施例中, M 为锰。

[0049] 在通式IA所示的金属配合物的实施例中, $R_1, R_2, R_2', R_3, R_4, R_5, R_6$ 和 R_6' 各自选自包括氢、 C_1 - C_4 烷基和 C_6 - C_{10} 芳基的组。具体实施例中, $R_1, R_2, R_2', R_3, R_4, R_5, R_6$ 和 R_6' 各自选自包括氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基和苯基的组。

[0050] 在通式IA所示的金属配合物的实施例中, R_2, R_2', R_6 和 R_6' 均为甲基。

[0051] 部分实施例中, 通式IA所示的金属配合物为均配型金属配合物, 因此, $R_1 = R_5, R_2 = R_6, R_2' = R_6'$ 和 $R_3 = R_4$ 。换句话说, 金属配合物的每个酰胺基亚胺配位体都是相同的。

[0052] 根据本发明的另一方面, 提供一种包含一酰胺基亚胺配位体和一二氮丁二烯配位体的金属配合物, 该金属配合物可由通式IB所示的金属配合物表示:



(IB)

其中, $R_1, R_2, R_2', R_3, R_7, R_8, R_9$ 和 R_{10} 各自选自包括氢、烷基和芳基的组; M 为选自化学元素周期表第7-10族的金属, 或为铜。

[0053] 在通式IB所示的金属配合物的实施例中, M 选自包括锰、钴、镍和铜的组。具体实施例中, M 为锰。

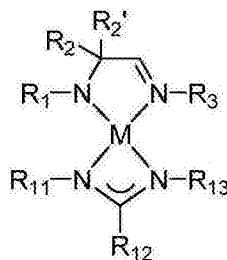
[0054] 在通式IB所示的金属配合物的实施例中, $R_1, R_2, R_2', R_3, R_7, R_8, R_9$ 和 R_{10} 各自选自包括氢、 C_1 - C_4 烷基和 C_6 - C_{10} 芳基的组。具体实施例中, $R_1, R_2, R_2', R_3, R_7, R_8, R_9$ 和 R_{10} 各自选自包括氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基和苯基的组。

[0055] 在通式IB所示的金属配合物的实施例中, 通式IB所示的金属配合物中, R_2 和 R_2' 均为甲基。

[0056] 在通式IB所示的金属配合物的实施例中, R_8 和 R_9 均为氢。

[0057] 在通式IB所示的金属配合物的实施例中, R_7 和 R_{10} 均为烷基, 如 C_1 - C_4 烷基。

[0058] 根据本发明的另一方面,提供一种包含一酰胺基亚胺配位体和一脒基配位体的金属配合物,该金属配合物可由通式IC所示的金属配合物所表示



(IC)

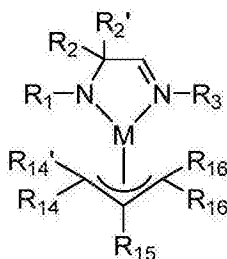
其中, $R_1, R_2, R_2', R_3, R_{11}, R_{12}$ 和 R_{13} 各自选自包括氢、烷基和芳基的组;M为选自化学元素周期表第7-10族的金属,或为铜。

[0059] 在通式IC所示的金属配合物的实施例中,M选自包括锰、钴、镍和铜的组。具体实施例中,M为锰。

[0060] 在通式IC所示的金属配合物的实施例中, $R_1, R_2, R_2', R_3, R_{11}, R_{12}$ 和 R_{13} 各自选自包括氢、 C_1-C_4 烷基和 C_6-C_{10} 芳基的组。具体实施例中, $R_1, R_2, R_2', R_3, R_{11}, R_{12}$ 和 R_{13} 各自选自包括氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基和苯基的组。

[0061] 在通式IC所示的金属配合物的实施例中, R_2 和 R_2' 均为甲基。

[0062] 根据本发明的另一方面,提供一种包含一酰胺基亚胺配位体和一 η^3 -丙烯基配位体的金属配合物,该金属配合物可由通式ID所示的金属配合物表示:



(ID)

其中, R_1, R_2, R_2' 和 R_3 各自选自氢、烷基和芳基; $R_{14}, R_{14'}, R_{15}, R_{16}$ 和 R_{16}' 各自选自包括氢、烷基、芳基和甲硅烷基的组;M为选自化学元素周期表第7-10族的金属,或为铜。

[0063] 在通式ID所示的金属配合物的实施例中,M选自包括锰、钴、镍和铜的组。具体实施例中,M为锰。

[0064] 在通式ID所示的金属配合物的实施例中, R_1, R_2, R_2' 和 R_3 各自选自包括氢、 C_1-C_4 烷基和 C_6-C_{10} 芳基的组; $R_{14}, R_{14'}, R_{15}, R_{16}$ 和 R_{16}' 各自选自包括氢、 C_1-C_4 烷基、 C_6-C_{10} 芳基和三(C_1-C_4 烷基)甲硅烷基的组。具体实施例中, R_1, R_2, R_2' 和 R_3 各自选自包括氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基和苯基的组; $R_{14}, R_{14'}, R_{15}, R_{16}$ 和 R_{16}' 各自选自包括氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、苯基和三甲基硅烷基的组。

[0065] 在通式ID所示的金属配合物的实施例中, R_2 和 R_2' 均为甲基。

[0066] 在通式ID所示的金属配合物的实施例中, $R_{14}, R_{14'}, R_{15}, R_{16}$ 和 R_{16}' 均为氢,因此,所述

的 η^3 -丙烯基配位体为未取代的。在其他实施例中,所述 η^3 -丙烯基配位体为由如 C_1 - C_4 -烷基,烷基单基取代的(即,当余下的基团均为氢时, R_{14} , R_{14}' , R_{15} , R_{16} 和 R_{16}' 中仅有一个为烷基)。还在其他实施例中, R_{14} 和 R_{16} 各自为甲硅烷基,且 R_{14}' 和 R_{16}' 均为氢。

[0067] 本发明中上述的任何金属配合物,包括通式I、IA、IB、IC或者ID所表示的金属配合物,可提供为溶剂化物。例如,一个或多个溶剂化物分子可与金属配合物结合,如,作为额外的配位体或配位体与金属中心协同。本领域技术人员将领会的,溶剂化物可在合成金属配合物、金属配合物的离析,和/或金属配合物的提纯过程中形成。部分实施例中,所述溶剂化物为乙醚溶剂化物,胺类溶剂化物或碳氢化合物溶剂化物。

[0068] 通式I、IA、IB、IC和ID所表示的金属配合物(及其溶剂化物形式)可通过多种方法制得,取决于需求的特定金属配合物的同一性。一般而言,金属配合物可通过通式II所表示的配位体或其共轭酸与合适的金属盐(如,第7-10族的金属盐或铜盐)制得,通过与其他配位体或者配位体前驱体的可选进一步反应或共聚反应。本领域技术人员将领会的,通式II所表示的配位体可由通式II所表示的配位体的相应共轭酸与适当的基材如,正丁基锂或者氢氧化钠的去质子化制得。适当的金属盐包括但不限于金属卤化物、金属伪卤化物、金属硝酸盐、金属硫酸盐、金属碳酸盐、金属醋酸盐、金属烷烃-或芳香磺酸(如,金属三氟甲磺酸酯、金属甲苯磺酸酯),金属酰胺、金属甲硅烷基酰胺(如,双(三烷基甲硅烷基酰胺基)金属,如双(三烷基甲硅烷基酰胺基)锰)。部分实施例中,金属盐为第7-10族金属盐或铜盐。具体实施例中,金属盐为锰盐,如锰(II)氯化物、锰(II)溴化物、锰(II)碘化物、锰(II)硝酸盐、锰(II)醋酸盐、锰(II)硫酸盐、锰(II)碳酸盐、锰(II)高氯酸盐、锰(II)三氟甲基磺酸盐或双(三甲基甲硅烷基酰胺基)锰。

[0069] 方案1表明,在通式I, IA, IB, IC和ID所表示的金属配合物的制备中,双(三烷基甲硅烷基酰胺基)金属尤为有益;此类金属盐一般表现充分的碱性,从而允许直接使用通式II所表示的配位体中的共轭酸(换言之,相应共轭酸的去质子化消除了对预成形通式II所表示的配位体的需求)。当然,本领域技术人员将领会的,弱碱性的金属盐,如金属卤化物,可与预成形的通式II所表示的配位体一起使用(典型的,如锂或者钠盐)。

方案1

上述任何溶剂的溶剂化物被分离出来,或作为配合物反应中的任何副产物形式被分离出来。

[0072] 配位体和配位体前驱体(如,酰胺基亚胺、氨基亚胺、二氮丁二烯、脒、脒基和丙烯基配位体或者相关配位体的前驱体,如方案1所示)市售可得或可根据现有的程序(如, *Inorg. Chem.* 2009, 48, 7639-7644)合成,或通过现有程序简单改性,所述现有技术为普通技术人员所掌握的程度。

[0073] 图1显示通式I所表示金属配合物的不同实施例,其中,M为选自化学元素周期表第7-10族的金属或为铜。部分实施例中,M选自包括锰、钴、镍和铜的组。具体实施例中,M为锰。图2显示配位体L的不同实施例,其可结合到图1中通式I所表示的任何金属配合物上(以任意组合),从而提供通式IA、IB、IC和ID所表示的金属配合物。

[0074] 本发明所提供的金属配合物可用于制备光滑形态的含金属的薄膜,如,元素锰和氮化锰薄膜。因此,根据另一方面,提供一种通过气相沉积过程形成含金属薄膜的方法,该方法采用至少一种本发明所公开的金属配合物,如通式I、IA、IB、IC、ID所表示的金属配合物或他们的溶剂化物。所述薄膜成形方法可包括,如(1)气化金属配合物,(2)传递和/或暴露金属配合物到衬底表面或使金属金属配合物通过衬底表面(和/或在衬底表面分解该金属化合物)。

[0075] 多种衬底可用在本发明公开的沉积法中,比如,本发明中公开的金属配合物可传递、通过或者沉积在不同的衬底或其表面上,例如但不仅限于,硅、晶体硅、Si(100)、Si(111)、氧化硅、玻璃、应变硅、硅隔离衬底(SOI)、掺杂硅、硅氧化物(如碳掺杂的硅氧化物),氮化硅、锗、砷化镓、钽、氮化钽、铝、铜、钇、钛、氮化钛、钨、氮化钨,以及许多在纳米级器件制造工艺(如,半导体制造工艺)中常遇到的其他衬底。本领域技术人员能够领会的,衬底可暴露在前处理过程中,实现抛光、蚀刻、缩减、氧化、羟基化、退化和/或烘烤衬底表面。在一个或多个实施例中,衬底表面包含一氢端的表面。

[0076] 在某些实施例中,金属配合物可溶于适当的溶液中,如碳氢化合物或胺类溶剂来促进气相沉积过程。所述的碳氢化合物包括但不限于,无环的碳氢化合物如己烷、庚烷和壬烷;芳香烃碳氢化合物如甲苯和二甲苯;以及无环和环醚,如二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚和四乙二醇二甲醚。胺类溶剂的实例包括但不限于,正辛胺、N,N-二甲基十二烷基胺。例如,金属配合物可溶于甲苯形成浓度在0.05M到大约1M之间的溶液。

[0077] 另一实施例中,至少一种金属配合物可被整洁地(由载体气体稀释)传递到衬底表面。

[0078] 在一实施例中,气相沉积过程为化学气相沉积。

[0079] 另一实施例中,气相沉积过程为原子层沉积。

[0080] ALD和CVD法包括不同的ALD和CVD工艺,例如但不限于,持续的或脉冲调制的喷射工艺、液态喷射工艺、光辅助工艺、等离子辅助和等离子加强工艺。以清晰化为目的,现有技术中的该方法明确地包含直接液态喷射工艺。如,在直接液态喷射CVD("DLI-CVD")中,一固态或液态金属配合物可溶于适当的溶剂以及由此形成的溶液注入到一气化室中,作为气化金属配合物的办法。气化的金属配合物随后被运输或传递到衬底表面。总之,在这些金属配合物显示了相当低的挥发性或难以气化的实例中,DLI-CVD可格外的有益。

[0081] 在一实施例中,传统的或脉冲调制的CVD为惯用的,通过气化和/或传递至少一种

金属配合物到衬底表面上来形成含金属的薄膜的工艺。对于传统的CVD工艺可参见,如Smith,Donald(1995).Thin-Film Deposition:Principles and Practice.McGraw-Hill.。

[0082] 在一实施例中,本发明中公开的金属配合物的CVD生长条件包括但不限于:

- a. 衬底温度:50-600℃;
- b. 蒸发装置温度(金属前处理温度):0-200℃;
- c. 反应器压力:0-100Torr;
- d. 氩或者氮运载气体的流量:0-500sccm;
- e. 氧气流量:0-500sccm
- f. 氢气流量:0-500sccm
- g. 加工时间:将依据预期薄膜的厚度而变化

[0083] 另一实施例中,光辅助CVD用于通过气化和/或传递至少一种本发明所述金属配合物到衬底表面上的方法形成含金属的薄膜。

[0084] 进一步的实施例中,传统的(如,脉冲喷射)ALD用于通过气化和/或传递至少一种本发明所述金属配合物到衬底表面上来形成含金属的薄膜。对于传统的ALD工艺可参见,如George S.M.,et al.J.Phys.Chem.,1996,100,13121-13131。

[0085] 另一实施例中,液态喷射ALD用于通过气化和/或传递至少一种本发明所述金属配合物到衬底表面上来形成含金属的薄膜。其中,至少一种金属配合物通过直接液态喷射而不是通过喷水式引水口的蒸气吸引的方式,被传递到反应室中。对于液态喷射ALD工艺可参见,如Potter R.J.,et al.,Chem.Vap.Deposition,2005,11(3),159-169。

[0086] 本发明中公开的金属配合物的ALD生长条件的实例包含但不限于:

- a. 衬底温度:0-400℃;
- b. 蒸发装置温度(金属前处理温度):0-200℃;
- c. 反应器压力:0-100Torr;
- d. 氩或者氮运载气体的流量:0-500sccm;
- e. 反应气体流量:0-500sccm;
- f. 脉冲程序(金属配合物/净化/活性气体/净化):将依据腔室尺寸而变化;
- g. 循环的次数:将根据预期薄膜的厚度而变化。

[0087] 另一实施例中,光辅助ALD用于通过气化和/或传递至少一种本发明所述金属配合物到衬底表面上来形成含金属的薄膜。对于光辅助ALD工艺可参见,如U.S.Patent No.4,581,249。

[0088] 另一实施例中,等离子辅助ALD用于通过气化和/或传递至少一种本发明所述金属配合物到衬底表面上来形成含金属的薄膜。

[0089] 另一实施例中,一种在衬底表面生成含金属的薄膜的方法包括:在ALD过程中,根据本发明所公开的一个或多个实施例,将衬底暴露在汽相金属配合物中,以致在表面形成一单层,其包括由通过金属中心(如,锰)束缚在表面的金属配合物;在ALD过程中,将束缚有金属配合物的衬底暴露于共聚反应物,以致束缚的金属配合物与共聚反应物发生置换反应,因此,释放了被束缚的金属配合物,且在衬底表面生成第一层元素金属;连续的重复上述ALD过程和处理。

[0090] 反应时间、温度和压力是为了实现产生金属表面相互作用及在衬底表面获得一单

层而选择的。ALD反应的反应条件将根据金属配合物的性能来选择。沉积过程可在常压下实现,但更普遍的是,在减压的条件下实现。金属配合物的气压应充分低至可在此类应用中实践。衬底温度应充分高以保持金属原子原封不动地束缚在衬底表面,且防止气态反应物的热分解。然而,衬底温度也应充分高以保持源材料(即,反应物)在气相状态,且为表面反应提供足够的活化能量。适当的温度取决于不同的参数,包括使用的特定金属配合物及压力。考虑到反应的适当温度和压力的选择,本发明所述ALD沉积法中选用的特定金属配合物的性能可使用本领域所熟知的方法来评价。总之,低分子量和存在能够增加配位体球体转动熵的官能团,导致在标准传递温度下产生一熔点并增加了蒸汽压。

[0091] 沉积法中使用的最佳金属配合物将具备所有的对充足的蒸汽压、在选定的衬底温度下的充足的热稳定性、充足的反应活性的需求,使得在衬底表面产生一通过其形成的薄膜中无多余杂质的反应。充足的蒸汽压确保衬底表面的源化合物分子具有充足的浓度,能发生彻底的自饱和反应。充足的热稳定性确保源化合物不会发生会在薄膜中产生杂质的热分解反应。

[0092] 因此,上述方法中使用的本发明所公开的金属配合物可为液态、固态或气态。代表性地,在常温下金属配合物为液态或固态,具有允许其蒸汽连贯性传输到处理室的充足的蒸汽压。

[0093] 在一实施例中,元素金属、金属氮化物、金属氧化物或金属硅化物薄膜可通过单独地或结合共聚反应物一起的传递过程形成,其为沉积过程传递至少一种本发明中所述金属配合物。就这一点而言,该共聚反应物可单独地或结合至少一种金属配合物一起沉积或传递到或穿过衬底表面。容易领会的是,所使用的特定共聚反应物将决定所获得的含金属薄膜的类型。此类共聚反应物的实例包括,但不限于氢、氢等离子体、氧气、空气、水、乙醇、 H_2O_2 、 N_2O 、氨气、联氨、硼烷、硅烷、臭氧或其任两个或多个的组合。适当醇类的实例包括,但不限于甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、叔丁醇等等。适当硼烷包括,但不限于带一个负电的(即,还原的)硼烷,如甲硼烷、乙硼烷、三硼烷等。适当硅烷的实例包括,但不限于带一个负电荷的硅烷,如甲硅烷、乙硅烷、三硅烷等。适当联氨的实例包括,但不限于肼(N_2H_4);被一个或多个烷基选择性取代的肼(即,烷基取代肼),如甲基肼、叔丁基肼、*N,N*-或 *N,N'*-二甲基肼;被一个或多个芳基选择性取代的肼(即,芳基取代肼),如苯肼等。

[0094] 在一实施例中,本发明所公开的金属配合物,在与含氧的共聚反应物的脉冲交替的脉冲条件下,被传递到衬底表面,以提供金属氧化物薄膜。此类含氧的共聚反应物的实例包括,但不限于 H_2O 、 H_2O_2 、 O_2 、臭氧,空气,*i*-PrOH, *t*-BuOH, or N_2O 。

[0095] 在其他实施例中,共聚反应物包括一还原剂如氢。在此类实施例中,可获得元素金属薄膜。具体实施例中,金属元素薄膜由,或主要由纯金属组成。此类纯金属薄膜可含有大于大约80, 85, 90, 95, 或98%的金属。更具体实施例中,元素金属薄膜为锰薄膜。

[0096] 其他实施例中,共反应物用于形成金属氮化物薄膜,通过单独地或结合共反应物,例如但不限于,氨、联氨和/或其他含氮化合物(如,胺类)一起传递到反应室实现,该传递过程为沉积过程传递至少一种本发明中所述金属配合物。可利用复数个此类共反应物。进一步实施例中,金属氮化物薄膜为通式 MnN_x 所表示的氮化锰薄膜,其中变量“x”的范围为0.1、0.2或0.25到大约1、2、3或4之间,或约0.2-2,或约0.25-1。

[0097] 在另一实施例中,混合金属薄膜可通过气相沉积过程形成,其中至少一种本发明

所公开的金属配合物及与该金属配合物含有至少一种本发明所公开的金属配合物外的不同金属的第二种金属配合物结合在一起但不一定同时被气化。

[0098] 具体实施例中,本发明技术方法可用于在衬底如硅晶片上,应用如动态随机存取存储器(DRAM)及存储器和逻辑应用的互补式金属氧化物半导体(CMOS)。

[0099] 任何本发明所公开的锰配合物可用于制备锰金属、氧化锰、氮化锰和/或硅化锰的薄膜。此类薄膜可作为氧化型催化剂、阳极材料(如,SOFC或LIB阳极),导电层、敏感元件、扩散阻挡层/涂层、超级和非超导材料/涂层、润滑涂层和/或防护涂层得到应用。能够被本领域普通技术人员所理解的是,薄膜性能(如,导电性)将取决于许多因素,如沉积所用的金属、是否存在共反应物和/或共配合物、生成的薄膜的厚度、生长和后处理工艺中使用的衬底和参数。

[0100] 具体实施例中,沉积的元素锰或氮化锰薄膜用作可取代现有的氮化钽的后段制程的铜互连中的可选扩散阻挡层。本发明中所描述的沉积方法可与氮化钽的沉积相结合,形成锰掺杂的氮化钽或氮化锰掺杂钽的薄膜。锰可与绝缘衬底反应,以形成作为阻挡层的锰硅化物。不受任何特定操作理论的限制,人们相信氮化锰不仅可作为扩散阻挡层也提高了铜和电介质的附着力。以此,部分实施例中,该方法进一步包括在含锰的薄膜上沉积铜。

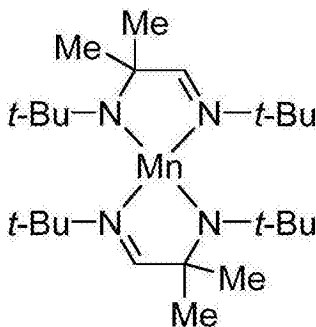
[0101] 本说明书中提及的“一个实施例”“某一实施例”“一个或多个实施例”或“一实施例”指描述的与实施例相关的特定的功能、结构、材料及特性包含在至少一个本发明技术的实施例中。因此,在本说明书不同地方的这些短语,其表面含义如“在一个或多个实施例中”、“在某一实施例中”、“在一个实施例中”或“在一实施例中”不一定涉及本发明技术的相同实施例。此外,在一或多个实施例中,这些特定的功能、结构、材料及特性可以任何合适的方式结合。

[0102] 虽然本发明的技术已经根据特定实施例进行了描述,应该被理解的是,这些实施例仅仅为本发明技术原理和应用的说明。不离开本发明精神和范围的,对本发明技术的方法和设备的各种修改和变化,对本领域技术人员来说是显而易见的。因此,本发明技术包括在附加权利要求和其等同物范围内的修改和变化。因此,一般描述的本发明的技术,参照以下通过例证的方式提供的并不是限制的实例,将更容易被理解。

举例说明

[0103] 除另有说明外,所有合成操作在惰性气氛(如,纯氮气或氩气)下,使用本领域熟知的一般处理气敏材料的技术(如,希莱克技术)实施。

实例IA:配合物1(通式IA所表示的一种均配配合物)的制备

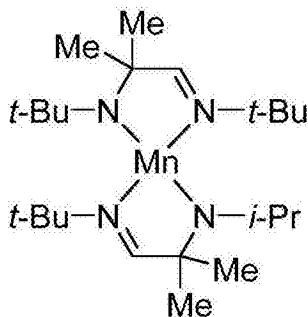


1

[0104] 使用转移插管的方式,在双(三甲基甲硅烷基氨基)锰(10g,0.0266mol)的甲苯(200mL)溶液中添加(t-Bu)NHCMe₂CH=N(t-Bu)(10.6g,0.053mol)。将混合物回流24h,溶剂和六甲基二硅氮烷副产物在减压条件下被移除,以提供配合物1,其可通过减压条件下的蒸馏或升华作用实现进一步的纯化。

[0105] 配合物前驱体(t-Bu)NHCMe₂CH=N(t-Bu)可通过先进行异丁醛的 α -溴代(与,如1,4-二氧己环-溴配合物),随后在THF中与过量的叔丁胺反应制备。该未加工的配位体前驱体使用标准技术进行分离和纯化。

实例1B:配合物2(通式IA所表示的一种杂配配合物)的制备

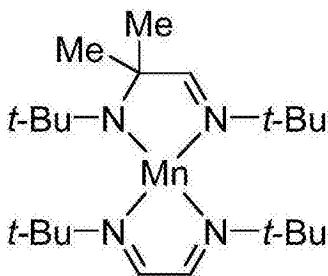


2

[0106] 使用转移插管的方式,在双(三甲基甲硅烷基氨基)锰(10g,0.0266mol)的甲苯(200mL)溶液中添加(t-Bu)NHCMe₂CH=N(t-Bu)(5.3g,0.0266mol)。将混合物回流24h。溶剂和六甲基二硅氮烷副产物在减压条件下被移除。将中间产物溶于甲苯中使用(i-Pr)NHCMe₂CH=N(t-Bu)(4.9g,0.0266mol)处理后,进一步回流24小时。溶剂和六甲基二硅氮烷副产物随后在减压条件下被移除,以提供配合物2,其可通过减压条件下的蒸馏或升华作用实现进一步的纯化。

[0107] 配位体前驱体(i-Pr)NHCMe₂CH=N(t-Bu)可通过先进行异丁醛的 α -溴代(与,如1,4-二氧己环-溴配合物),随后在THF中与过量的异丙胺反应制备。在THF中对过量叔丁胺的后续处理,提供了使用标准技术进行分离和纯化的该未加工的配位体前驱体。

实例2:配合物3(通式IB所表示的一种配合物)的制备方法

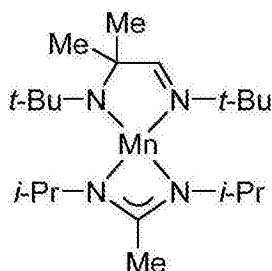


3

[0108] 使用转移插管的方式,在双(三甲基甲硅烷基氨基)锰(10g,0.0266mol)的甲苯溶液中添加(t-Bu)NHCMe₂CH=N(t-Bu)(5.3g,0.0266mol)配位体。将混合物回流24h。溶剂和六甲基二硅氮烷副产物在减压条件下被移除。在氩气氛下,将中间产物溶于THF(100mL),并向所得溶液中加入Li[(t-Bu)N=CHCH=N(t-Bu)](4.7g,0.027mol;由(t-Bu)N=CHCH=N

(*t*-Bu)和新切割的Li金属在THF中制备所得)的THF溶液。将混合物在室温下搅拌一夜。溶剂和氨基锂副产物随后在减压条件下被移除,以提供配合物3,其可通过减压条件下的蒸馏或升华作用实现进一步的纯化。

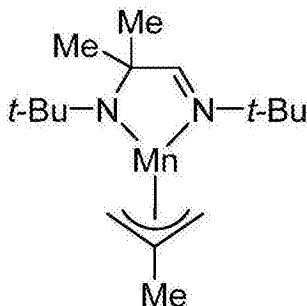
实例3:配合物4(通式IC所表示的一种配合物)制备



4

[0109] 使用转移插管的方式,在双(三甲基甲硅烷基氨基)锰(10g,0.0266mol)的甲苯溶液(200mL)中添加(*t*-Bu)NHCMe₂CH=N(*t*-Bu)(5.3g,0.0266mol)配位体。将混合物回流24h。溶剂和六甲基二硅氮烷副产物在减压条件下被移除。将中间产物溶于甲苯中,并使用(*i*-Pr)N=C(Me)NH(*i*-Pr)(3.8g,0.027mol)处理,进一步回流24小时。溶剂和六甲基二硅氮烷副产物随后在减压条件下被移除,以提供配合物4,其可通过减压条件下的蒸馏或升华作用实现进一步的纯化。

实例4:配合物5(通式ID所表示的一种配合物)的制备



5

[0110] 在二氧化锰的THF悬浮液(1当量)中加入2当量的K[CH₂C(CH₃)CH₂]或[CH₂C(CH₃)CH₂]MgBr的THF或乙醚悬浮液。搅拌数小时直至固体溶剂及观察到溶液变色。然后,通过注射的方法,加入1当量的(*t*-Bu)NHCMe₂CH=N(*t*-Bu)配位体,并缓慢地升温至室温。溶剂在减压条件下被移除,残渣被萃取到己烷中。然后,将混合物通过插管的形式过滤,随后溶剂在减压条件下被移除,以提供配合物5,其可通过减压条件下的蒸馏或升华作用实现进一步的纯化。

实例5:元素锰金属薄膜的沉积

[0111] 首先,可将衬底表面放置于一原子层沉积室中。随后,将衬底表面与如锰配合物1-5中一种的锰前驱体接触。随后,清除反应室中过量未反应的锰前驱体。将氢气流入反应室到达衬底表面。束缚在衬底表面的锰前驱体被还原,形成主要由金属锰组成的薄膜。将过量的锰从反应室中清除。可不断重复该过程直到获得预期厚度的薄膜。

实例6:氮化锰薄膜的沉积

[0112] 首先,在原子层沉积室中置放一衬底。随后,将衬底表面与如锰配合物1-5中一种的锰前驱体接触。清除反应室中过量未反应的锰前驱体。将氨气流入反应室到达衬底表面。束缚在衬底表面的锰前驱体与氨气反应,形成由氮化锰组成的薄膜。将过量的锰从反应室中清除。可不断重复该过程直到获得预期厚度的薄膜。

[0113] 作为一个整体,本说明书中涉及的所有的出版物、专利申请、授权专利以及其他文件通过引用被编入,犹如每个单独的出版物、专利申请、授权专利以及其他文本通过引用被明确地、分别地提到被编入。通过应用的方式被编入文本中的定义排除其中与本发明中所公开定义相矛盾的范围。

[0114] 词组“包括”、“包括”和“包含”被解释为含有地而不是唯有地。

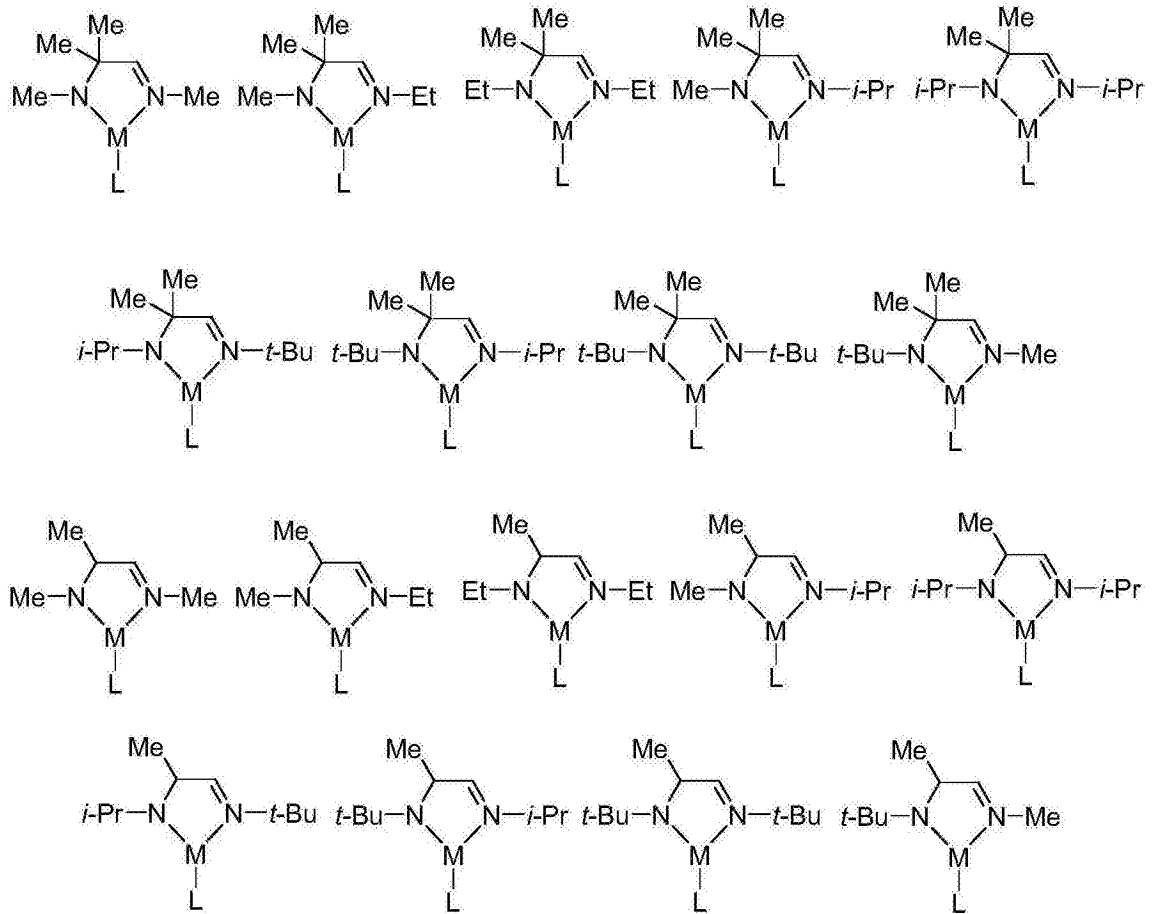


图1

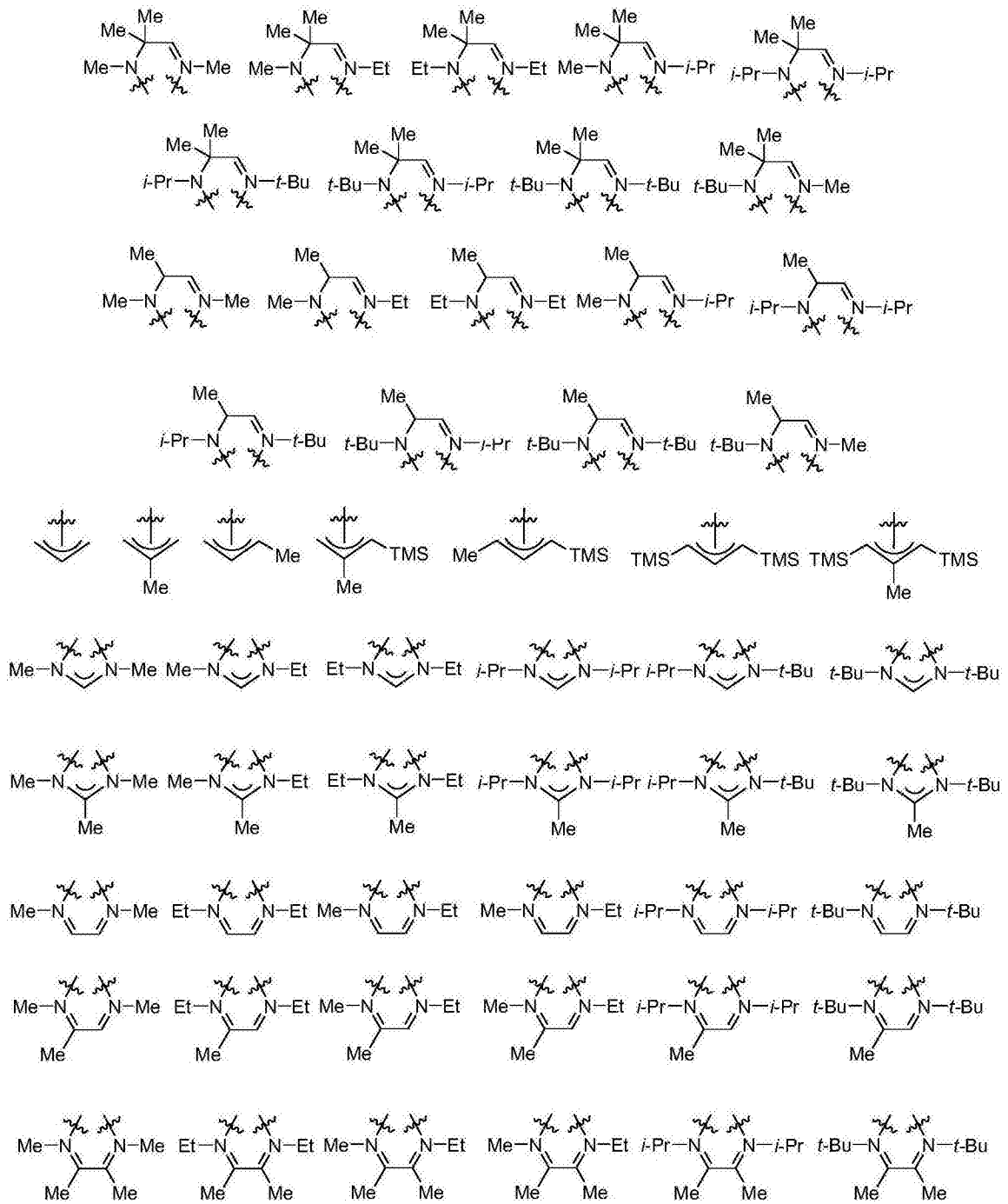
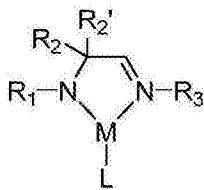


图2

1. 一种通式I所表示的金属配合物:



(I)

其中, R_1, R_2, R_2' 和 R_3 各自选自包括烷基和芳基的组;

M为选自化学周期表第7-10族的金属, 或为铜; 且

L包含至少一个配位体。

2. 如权利要求1所述的金属配合物, 其中M选自包括锰、钴、镍和铜的组。

3. 如权利要求1或2所述的金属配合物, 其中, R_1, R_2, R_2' 和 R_3 各自选自包括 C_1-C_4 烷基和 C_6-C_{10} 芳基的组。

4. 如上述权利要求中任一权利要求所述的金属配合物, 其中, R_1, R_2, R_2' 和 R_3 各自选自包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基和苯基的组。

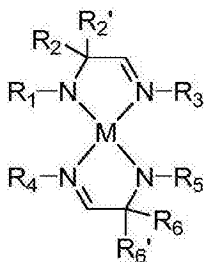
5. 如上述权利要求中任一权利要求所述的金属配合物, 其中, R_2 和 R_2' 均为甲基。

6. 如上述权利要求中任一权利要求所述的金属配合物, 其中, L包含至少一个单配位基或二齿配位体。

7. 如上述权利要求中任一权利要求所述的金属配合物, 其中, L包含一酰胺基亚胺配位体、二氮丁二烯配位体, 脒基配位体或丙烯基配位体。

8. 如上述权利要求中任一权利要求所述的金属配合物, 其中, L包含一 η^3 -丙烯基配位体。

9. 一种通式IA所表示的金属配合物:



(IA)

其中,

$R_1, R_2, R_2', R_3, R_4, R_5, R_6$ 和 R_6' 各自选自包括烷基和芳基的组; 且

M为选自化学元素周期表第7-10族, 或为铜。

10. 如权利要求9所述的金属配合物, 其中, M选自包括锰、钴、镍和铜的组。

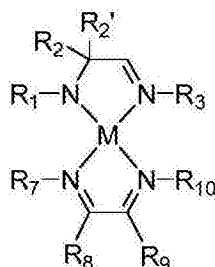
11. 如权利要求9或10所述的金属配合物, 其中, $R_1, R_2, R_2', R_3, R_4, R_5, R_6$ 和 R_6' 各自选自包括 C_1-C_4 烷基和 C_6-C_{10} 芳基的组。

12. 如权利要求9-11中任一权利要求所述的金属配合物, 其中, $R_1, R_2, R_2', R_3, R_4, R_5, R_6$ 和 R_6' 各自选自包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基和苯基的组。

13. 如权利要求9-12中任一权利要求所述的金属配合物,其中, R_2 , R_2' , R_6 和 R_6' 均为甲基。

14. 如权利要求9-13中任一权利要求所述的金属配合物,其中,金属配合物为均配型金属配合物。

15. 一种通式IB所表示的金属配合物:



(IB)

其中,

R_1 , R_2 , R_2' , 和 R_3 各自选自包括烷基和芳基的组;

R_7 , R_8 , R_9 和 R_{10} 各自选自包括氢、烷基和芳基的组;且

M为选自化学元素周期表第7-10族的金属,或为铜。

16. 如权利要求15所述的金属配合物,其中,M选自包括锰、钴、镍和铜的组。

17. 如权利要求15或16所述的金属配合物,其中, R_1 , R_2 , R_2' 和 R_3 各自选自包括 C_1 - C_4 烷基和 C_6 - C_{10} 芳基的组;

R_7 , R_8 , R_9 和 R_{10} 各自选自包括氢、 C_1 - C_4 烷基和 C_6 - C_{10} 芳基的组。

18. 如权利要求15-17任一权利要求所述的金属配合物,其中, R_1 , R_2 , R_2' 和 R_3 ,

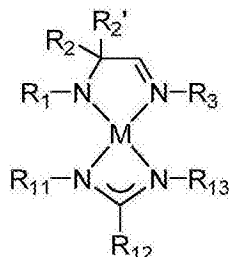
R_7 , R_8 , R_9 和 R_{10} 各自选自包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基和苯基的组;

R_7 , R_8 , R_9 和 R_{10} 各自选自包括氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基和苯基的组。

19. 如权利要求15-18任一权利要求所述的金属配合物,其中, R_2 和 R_2' 均为甲基。

20. 如权利要求15-19任一权利要求所述的金属配合物,其中, R_8 和 R_9 均为氢。

21. 一种通式IC所表示的金属配合物:



(IC)

其中,

R_1 , R_2 , R_2' , R_3 , R_{11} , R_{12} 和 R_{13} 各自选自包括氢、烷基和芳基的组;且

M为选自化学元素周期表第7-10族的金属,或为铜。

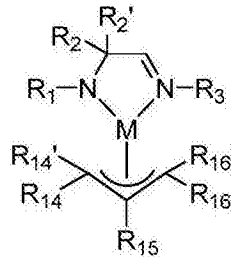
22. 如权利要求21所述的金属配合物,其中,M选自包括锰、钴、镍和铜的组。

23. 如权利要求21或22所述的金属配合物,其中, $R_1, R_2, R_2', R_3, R_{11}, R_{12}$ 和 R_{13} 各自选自包括氢、 C_1-C_4 烷基和 C_6-C_{10} 芳基的组。

24. 如权利要求21-23任一权利要求所述的金属配合物,其中, $R_1, R_2, R_2', R_3, R_{11}, R_{12}$ 和 R_{13} 各自选自包括氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基和苯基的组。

25. 如权利要求21-24任一权利要求所述的金属配合物,其中, R_2 和 R_2' 均为甲基。

26. 一种通式ID所表示的金属配合物:



(ID)

其中,

R_1, R_2, R_2' 和 R_3 各自选自包括烷基和芳基的组;

$R_{14}, R_{14}', R_{15}, R_{16}$ 和 R_{16}' 各自选自包括氢、烷基、芳基和甲硅烷基的组;且

M为选自化学元素周期表第7-10族的金属,或为铜。

27. 如权利要求26所述的金属配合物,其中,M选自包括锰、钴、镍和铜的组。

28. 如权利要求26或27所述的金属配合物,其中, R_1, R_2, R_2' 和 R_3 各自选自包括 C_1-C_4 烷基和 C_6-C_{10} 芳基的组;且

$R_{14}, R_{14}', R_{15}, R_{16}$ 和 R_{16}' 各自选自包括氢、 C_1-C_4 烷基、 C_6-C_{10} 芳基和三(C_1-C_4 烷基)甲硅烷基的组。

29. 如权利要求26-28任一权利要求所述的金属配合物,其中, R_1, R_2, R_2' 和 R_3 各自选自包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基和苯基的组;且

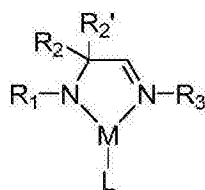
$R_{14}, R_{14}', R_{15}, R_{16}$ 和 R_{16}' 各自选自包括氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、苯基和三甲基硅烷基的组。

30. 如权利要求26-29任一权利要求所述的金属配合物,其中, R_2 和 R_2' 均为甲基。

31. 一种任一上述权利要求所述金属配合物的溶剂化物。

32. 如权利要求30所述的溶剂化物,其中,所述溶剂化物为醚溶剂化物、胺溶剂化物或芳香烃溶剂化物。

33. 一种通过气相沉积过程形成含金属的薄膜的方法,所述方法包括汽化至少一种结构符合通式I的金属配合物:



(I)

其中，

R_1, R_2, R_2' 和 R_3 各自选自包括氢、烷基和芳基的组；

M 为选自化学周期表第 7-10 族的金属，或为铜；且

L 包含至少一配位体。

34. 如权利要求 33 所述的方法，其中 M 选自包括锰、钴、镍和铜的组。

35. 如权利要求 33 或 34 所述的方法，其中， R_1, R_2, R_2' 和 R_3 各自选自包括氢、 C_1 - C_4 烷基和 C_6 - C_{10} 芳基的组。

36. 如权利要求 33-35 任一权利要求所述的方法，其中， R_1, R_2, R_2' 和 R_3 各自选自包括氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基和苯基的组。

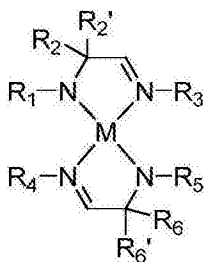
37. 如权利要求 33-36 任一权利要求所述的方法，其中， R_2 和 R_2' 均为甲基。

38. 如权利要求 33-37 任一权利要求所述的方法，其中，L 包含至少一个单配位基或二齿配位体。

39. 如权利要求 33-38 任一权利要求所述的方法，其中，L 包含一酰胺基亚胺配位体、二氮丁二烯配位体，脒基配位体或丙烯基配位体。

40. 如权利要求 33-39 任一权利要求所述的方法，其中，L 包含一 η^3 -丙烯基配位体。

41. 一种通过气相沉积过程形成含金属的方法，所述方法包括汽化至少一种结构符合通式 IA 的金属配合物：



(IA)

其中，

$R_1, R_2, R_2', R_3, R_4, R_5, R_6$ 和 R_6' 各自选自包括氢、烷基和芳基的组；且

M 为选自化学元素周期表第 7-10 族，或为铜。

42. 如权利要求 41 所述的方法，其中，M 选自包括锰、钴、镍和铜的组。

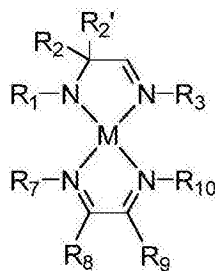
43. 如权利要求 41 或 42 所述的方法，其中， $R_1, R_2, R_2', R_3, R_4, R_5, R_6$ 和 R_6' 各自选自包括氢、 C_1 - C_4 烷基和 C_6 - C_{10} 芳基的组。

44. 如权利要求 41-43 中任一权利要求所述的方法，其中， $R_1, R_2, R_2', R_3, R_4, R_5, R_6$ 和 R_6' 各自选自包括氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基和苯基的组。

45. 如权利要求 41-44 中任一权利要求所述的方法，其中， R_2, R_2', R_6 和 R_6' 均为甲基。

46. 如权利要求 41-45 中任一权利要求所述的方法，其中，所述金属配合物为均配型金属配合物。

47. 一种通过气相沉积过程形成含金属的薄膜的方法，所述方法包括汽化至少一种结构符合通式 IB 的金属配合物：



(IB)

其中,

$R_1, R_2, R_2', R_3, R_7, R_8, R_9$ 和 R_{10} 各自选自包括氢、烷基和芳基的组;且

M为选自化学元素周期表第7-10族的金属,或为铜。

48. 如权利要求47所述的方法,其中,M选自包括锰、钴、镍和铜的组。

49. 如权利要求47或48所述的方法,其中, $R_1, R_2, R_2', R_3, R_7, R_8, R_9$ 和 R_{10} 各自选自包括氢、 C_1 - C_4 烷基和 C_6 - C_{10} 芳基的组。

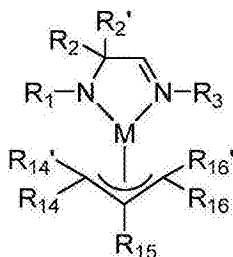
50. 如权利要求47-49任一权利要求所述的方法,其中, $R_1, R_2, R_2', R_3, R_7, R_8, R_9$ 和 R_{10} 各自选自包括氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基和苯基的组。

51. 如权利要求47-50任一权利要求所述的方法,其中, R_2 和 R_2' 均为甲基。

52. 如权利要求47-51任一权利要求所述的方法,其中, R_8 和 R_9 均为氢。

53. 一种通过气相沉积过程形成含金属的薄膜的方法,所述方法包括汽化至少一种结构符合权利要求21-25中任一所述金属配合物结构的金属配合物。

54. 一种通过气相沉积过程形成含金属的薄膜的方法,所述方法包括汽化至少一种结构符合通式ID的金属配合物:



(ID)

其中,

R_1, R_2, R_2' 和 R_3 各自选自包括氢、烷基和芳基的组;

$R_{14}, R_{14}', R_{15}, R_{16}$ 和 R_{16}' 各自选自包括氢、烷基、芳基和甲硅烷基的组;且

M为选自化学元素周期表第7-10族的金属,或为铜。

55. 如权利要求54所述的方法,其中,M选自包括锰、钴、镍和铜的组。

56. 如权利要求54或55所述的方法,其中, R_1, R_2, R_2' 和 R_3 各自选自包括氢、 C_1 - C_4 烷基和 C_6 - C_{10} 芳基的组;且

$R_{14}, R_{14}', R_{15}, R_{16}$ 和 R_{16}' 各自选自包括氢、 C_1 - C_4 烷基、 C_6 - C_{10} 芳基和三(C_1 - C_4 烷基)甲硅烷基的组。

57. 如权利要求54-56任一权利要求所述的方法,其中, R_1, R_2, R_2' 和 R_3 各自选自包括氢、

甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基和苯基的组；

且

R_{14} , R_{14}' , R_{15} , R_{16} 和 R_{16}' 各自选自包括氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、苯基和三甲基硅烷基的组。

58. 如权利要求54-57任一权利要求所述的方法,其中, R_2 和 R_2' 均为甲基。

59. 如权利要求33-58任一权利要求所述的方法,其中,所述气相沉积过程为化学气相沉积。

60. 如权利要求59所述的方法,其中,所述化学气相沉积为脉冲化学气相沉积或持续气流化学气相沉积。

61. 如权利要求59所述的方法,其中,所述化学气相沉积为液体喷射化学气相沉积。

62. 如权利要求33-58任一权利要求所述的方法,其中,所述气相沉积过程为原子层沉积。

63. 如权利要求62所述的方法,其中,所述原子层沉积为液体喷射原子层沉积或等离子体增强原子层沉积。

64. 如权利要求33-63任一权利要求所述的方法,其中,在氧源脉冲与脉冲交替下,至少一种金属配合物被传递到衬底,以形成金属氧化物薄膜。

65. 如权利要求64所述的方法,其中,所述氧源选自包括 H_2O , 空气, O_2 , 和臭氧的组。

66. 如权利要求33-65所述的方法,其中,进一步包括汽化至少一种共反应物,所述共反应物选自包括氢、氢等离子体、氧气、空气、水、氨气、联氨、硼烷、硅烷、臭氧及其组合的组。

67. 如权利要求33-65所述的方法,其中,进一步包括汽化一种作为共反应物的联氨。

68. 如权利要求67所述的方法,其中,所述的联氨为肼(N_2H_4)或N,N-二甲肼。

69. 如权利要求33-68任一权利要求所述的方法,其中,所述方法用于一种DRAM或CMOS用途。