

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07F 9/28

C07F 9/70 C07F 9/00

C23C 16/06 H01L 21/306



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03128658.5

[43] 公开日 2003 年 10 月 1 日

[11] 公开号 CN 1445233A

[22] 申请日 2003.1.17 [21] 申请号 03128658.5
[30] 优先权
[32] 2002. 1. 17 [33] US [31] 60/349,725
[32] 2002. 2. 8 [33] US [31] 60/355,124
[71] 申请人 希普雷公司
地址 美国马萨诸塞
[72] 发明人 D·V·谢奈－卡特哈特
M·B·鲍沃 A·阿曼希彦
R·L·小迪卡洛

[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
代理人 郭建新

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 烷基 VA 族金属化合物
[57] 摘要

本发明公开了通过三卤化 VA 族金属与有机锂试剂或式 $R_nM^1X_{3-n}$ 的化合物反应以高收率和高纯度制备二卤化单烷基 VA 族金属化合物的方法，其中 R 为烷基， M^1 为 IIIA 族金属，X 为卤素且 n 为 1 至 3 的整数，这样的二卤化单烷基 VA 族金属化合物基本上不含含氧杂质，醚溶剂及金属杂质。通过将该二卤化单烷基 VA 族金属化合物还原可容易地以高收率和高纯度生产出二氢化单烷基 VA 族金属化合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种制备二卤化单烷基VA族金属化合物的方法, 其包括以下步骤: 将三
卤化VA族金属与一试剂反应, 该试剂选自 $(C_1 - C_{10})$ 烷基锂化合物和式 $R_nM'X_{3-n}$ 的
5 化合物, 其中各R为 $(C_1 - C_{10})$ 烷基, 氨取代 $(C_1 - C_{10})$ 烷基, 芳基或取代芳基,
M'为IIIA族金属, X为卤素而n为1至3的整数, 反应在无氧取代的有机溶剂中进行。

2. 一种制备二卤化单烷基VA族金属化合物的方法, 其包括以下步骤: 将三
卤化VA族金属与一试剂反应, 该试剂选自有机锂化合物和式 $R_nM'X_{3-n}$ 的化合物, 其
中各R为 $(C_1 - C_{10})$ 烷基, 氨取代 $(C_1 - C_{10})$ 烷基, 芳基或取代芳基, M'为IIIA
10 族金属, X为卤素而n为1至3的整数, 反应在无氧取代的有机溶剂中, 在叔胺存
在下进行。

3. 一种制备二氢化单烷基VA族金属化合物的方法, 其包括在叔胺存在下,
在无氧取代的有机溶剂中还原二卤化单烷基VA族金属的步骤。

4. 如权利要求2或3的方法, 其中叔胺具有式 $NR^4R^5R^6$, 其中 R^4 , R^5 和 R^6 各自独
15 立地选自 $(C_1 - C_6)$ 烷基, 双 $(C_1 - C_6)$ 烷基氨基取代的 $(C_1 - C_6)$ 烷基和苯基,
且其中 R^4 和 R^5 可连在一起并和与之相连的氮一同形成5-7元杂环。

5. 如权利要求3的方法, 其中二氢化单烷基VA族金属化合物的式子为 RMH_2
或 $H_2MR^1MH_2$, 其中R为 $(C_1 - C_{10})$ 烷基, 氨取代 $(C_1 - C_{10})$ 烷基, 芳基或取代芳基,
R¹为 $(C_1 - C_{10})$ 亚烷基, $(C_8 - C_{20})$ 亚芳烷基或 $(C_6 - C_{20})$ 亚芳基, 且M为砷或磷。

6. 权利要求3或5的方法, 其中二氢化单烷基VA族金属化合物基本不含醚溶
20 剂。

7. 一种生产电子器件的方法, 其包括在电子器件基底上沉积VA族金属膜的
步骤, 所述沉积步骤包括: a) 将气相中的二氢化单烷基VA族金属化合物或二卤
化单烷基VA族金属化合物输送至含有基底的沉积室中; b) 在沉积室中分解二氢
25 化单烷基VA族金属化合物或二卤化单烷基VA族金属化合物; 及c) 在基底上沉积
VA族金属膜; 其中二氢化单烷基VA族金属化合物由权利要求3的方法制得。

8. 一种在基底上沉积VA族金属膜的方法, 其包括以下步骤: a) 将气相中的
二卤化单烷基VA族金属化合物或二氢化单烷基VA族金属化合物输送至含有基底
的沉积室中; b) 在沉积室中分解二卤化单烷基VA族金属化合物或二氢化单烷基
30 VA族金属化合物; 及c) 在基底上沉积VA族金属膜; 其中二氢化单烷基VA族金属

化合物由权利要求3的方法制得。

9. 一种在基底上沉积VA族金属膜的方法，其包括以下步骤：a)将气相中的式 RMH_2 或 $\text{H}_2\text{MR}^1\text{MH}_2$ 的VA族金属化合物输送至含有基底的沉积室中；b)在沉积室中分解VA族金属化合物；及c)在基底上沉积VA族金属膜；其中VA族金属化合物基本上不含醚溶剂；且其中R为 $(\text{C}_1 - \text{C}_{10})$ 烷基，氨取代 $(\text{C}_1 - \text{C}_{10})$ 烷基，芳基或取代芳基； R^1 为 $(\text{C}_1 - \text{C}_{10})$ 亚烷基， $(\text{C}_8 - \text{C}_{20})$ 亚芳烷基或 $(\text{C}_6 - \text{C}_{20})$ 亚芳基；且M为砷或磷。

烷基VA族金属化合物

5 发明背景

本发明总体涉及金属有机化合物领域。特别地，本发明涉及单烷基VA族金属化合物，其适合用作化学气相沉积所用前体制备时的中间体。

金属膜可通过各种方法沉积在表面，如不导电表面上，如化学气相沉积（“CVD”），物理气相沉积（“PVD”），和其他取向附生技术如液相取向附生（“LPE”），分子束取向附生（“MBE”），和化学束取向附生（“CBE”）。化学气相沉积方法，如金属有机化学气相沉积（“MOCVD”），通过将金属有机前体化合物在升高的温度，即高于室温下，在常压或减压下分解而沉积金属层。

使用如CVD或MOCVD等技术可沉积多种不同金属。例如，见Stringfellow所著Organometallic Vapor Phase Epitaxy: Theory and Practice, Academic Press, 第二版, 1999, 其可作为这类技术的综述。砷，镓，和铟的金属有机化合物在半导体和相关电子工业中用于沉积取向附生膜。取向附生膜如砷化镓可用于光电子器件如检测器，太阳能电池，发光二极管（“LED”s），激光和电子开关设备如场效应晶体管（“FET”s）和高电子迁移性FETs（“HEMT”s）。还存在三元砷合金如镓铟砷化物（“GaInAs”）和铝铟砷化物（“AlInAs”），其较GaAs或铝镓砷化物（“AlGaAs”）更具吸引力，因为它可用于工作于1.3-1.55微米波长范围的最强有力的光纤系统。砷磷化镓（“GaAsP”）适用于可见光LEDs和光纤发射器/检测器。镓和镓合金膜可用于光纤通讯系统，特别是在1.3-1.55微米范围。含镓半导体材料也有商业应用，包括探测器检测，夜视仪和监视设备（红外检测器）及光源（LEDs或激光）。已测评了多种含镓二元，三元和四元III/V族半导体体系在红外发射器和工作于3-5微米和8-12微米光谱范围的检测器中的应用。这些波长范围的重要性在于它们是红外线在大气中传输时的自然窗口。取向附生镓基III/V族半导体在长波检测器和高速电子器件中具有潜在的应用。

砷（“AsH₃”）和磷（“PH₃”）是有吸引力的MOVPE前体，因为它们在提供砷和磷的同时还提供氢基，其可清除MOVPE生长过程中产生的任何含碳基团。

但是，三氯化砷和三氯化磷高毒性的性质使得在高压钢瓶中处理这些气体变得危险。其大量快速释放的威胁是严重的，而且经常需要投入巨大的设备成本以满足所需的安全要求。因此，需要开发出其他的VA族氢化物前体化合物，其较三氯化砷和三氯化磷具有更小的危险性。已开发出某些三烷基VA族金属化合物，如三烷基锑。但是，这样的三烷基化合物典型地具有低蒸汽压和更高的分解温度。这样的三烷基化合物还导致碳结合在生长的膜中。单烷基VA族二氢化物是优秀的替代物，因为其大大减少了生长的金属膜中结合的碳量。

对于半导体和电子器件应用，这些VA族金属烷基化物必须具有高纯度且基本上不含可检测水平的金属杂质，如硅和锌，也不含含氧杂质。含氧杂质典型地来自用于制备该金属有机化合物的溶剂中，也可来自其他意外的水源或氧源。

单烷基肟和膦的一个制备方法是将肟或膦气体与烯烃在催化剂存在下进行反应。参见例如，欧洲专利EP 579 248 B1和欧洲专利申请EP 560 029 A1。另一方法是使肟与金属钠在液氨中反应，随后与烷基卤反应。见Magihara等人，Handbook of Organometallic Compounds, W.A. Benjamin, Inc., New York, 1968, pp560, 566, 571, 及579-580。两种方法均需要操作肟或膦，而两者均是非常有毒的。

已知还有格利雅合成法。例如，三卤化砷或三卤化磷与烷基格氏试剂反应以形成二卤化单烷基砷或磷，继而还原以得到单烷基肟或膦。参见例如，日本专利申请JP 10-130 288。这样的反应在醚溶剂中进行。已知还有其他使用醚溶剂的制备方法，参见例如，日本专利申请JP 07-285 977。这些方法所得单烷基肟和膦需要进一步纯化以除去醚溶剂。甚至进行了这样的纯化操作后，单烷基肟和膦中仍有痕量醚溶剂。

烷基铝曾被用作制备VA族金属三烷基化合物的试剂。如，Zakharkin等人，Bull. Acad. Sci. USSR, 1959, p1853，公开了一种制备锑和铋三烷基化合物的方法，如下式(I)所示，其中R为乙基，正丙基或异丁基且X为氯或氟。



痕量醚溶剂不可避免地存在于使用传统技术得到的目标金属有机化合物中。这些残留的醚溶剂在这样的前体化合物所沉积的金属膜中产生有害的氧杂质。

曾有人尝试在非醚溶剂中进行三烷基VA族金属有机化合物的合成。如，

Takashi 等人, J. Organometal. Chem., 8, pp 209-223, 1967, 公开了三氯化铟与三乙基铝在己烷中的反应。发现这一反应具有极低的三乙基铟收率(仅约10%), 其余为约42%金属铟和约46%铟-铝复合物(SbEt_4)($\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Cl}_2$)。该文献未公开如何得到无铟-铝复合物的三乙基铟。

- 5 这些三烷基铝反应方法仅被尝试用于制备某些VA族金属三烷基化合物。这样的方法未被报道用于制备VA族金属单烷基化合物。

由此, 需要以高收率制备VA族金属单烷基化物的方法及基本不含金属和氧化物杂质的用作CVD前体化合物的VA族金属化合物。

发明简述

- 10 已发现单烷基VA族金属二卤化物可以从VA族三卤化物开始以高收率及高纯度制备。这样的反应在无醚溶剂中进行。该方法所得二卤化单烷基VA族化合物极纯且基本不含含氧杂质。

- 15 还发现可通过烷基VA族二卤化物的还原以高收率高纯度制备单烷基VA族金属, 反应在叔胺存在下, 在烃溶剂中进行。该方法所得VA族单烷基化合物极纯且基本不含含氧杂质。

- 一方面, 本发明提供一种制备二卤化单烷基VA族金属化合物的方法, 其包括以下步骤: 将三卤化VA族金属与一试剂反应, 该试剂选自(C_1-C_{10})烷基锂化合物和式 $\text{R}_n\text{M}^{\text{I}}\text{X}_{3-n}$ 的化合物, 其中各R为(C_1-C_{10})烷基, 氨取代(C_1-C_{10})烷基, 芳基或取代芳基, M^{I} 为IIIA族金属, X为卤素而n为1至3的整数, 反应在无氧取代的有机溶剂中进行。
- 20

- 本发明还提供一种制备二卤化单烷基VA族金属化合物的方法, 其包括以下步骤: 将三卤化VA族金属与一试剂反应, 该试剂选自(C_1-C_{10})烷基锂化合物和式 $\text{R}_n\text{M}^{\text{I}}\text{X}_{3-n}$ 的化合物, 其中各R为(C_1-C_{10})烷基, 氨取代(C_1-C_{10})烷基, 芳基或取代芳基, M^{I} 为IIIA族金属, X为卤素而n为1至3的整数, 反应在无氧取代的有机溶剂中, 在叔胺存在下进行。
- 25

- 本发明还提供一种制备单烷基VA族金属二氯化物的方法, 其包括以下步骤:
- a) 将三卤化VA族金属与一试剂反应, 该试剂选自(C_1-C_{10})烷基锂化合物和式 $\text{R}_n\text{M}^{\text{I}}\text{X}_{3-n}$ 的化合物, 其中各R为(C_1-C_{10})烷基, 氨取代(C_1-C_{10})烷基, 芳基或取代芳基, M^{I} 为IIIA族金属, X为卤素而n为1至3的整数, 反应在无氧取代的有机溶剂中进行以得到二卤化单烷基VA族金属; 及b) 在叔胺存在下, 在无氧取代的有
- 30

机溶剂中将二卤化单烷基VA族金属还原。

在一个实施方案中，本发明提供一种制备单烷基VA族金属化合物的方法，包括在叔胺存在下，在无氧取代的有机溶剂中还原二卤化单烷基VA族金属的步骤。

在另一个实施方案中，本发明提供一种在基底上沉积VA族金属膜的方法，
5 包括以下步骤：a) 将气相中的VA族金属源化合物输送至含有基底的沉积室中；
b) 在沉积室中分解VA族金属源化合物；及c) 在基底上沉积VA族金属膜；其中VA族金属源化合物通过包括在叔胺存在下，在无氧取代的有机溶剂中还原二卤化单烷基VA族金属的步骤的方法制备。

在另一个实施方案中，本发明提供一种生产电子器件的方法，包括在电子
10 器件基底上沉积VA金属膜的步骤，所述沉积步骤包括以下步骤：a) 将气相中的VA族金属化合物输送至含有基底的沉积室中；b) 在沉积室中分解VA族金属化合物；及c) 在基底上沉积VA族金属膜；其中VA族金属化合物通过包括在叔胺存在下，在无氧取代的有机溶剂中还原二卤化单烷基VA族金属的步骤的方法制备。

发明详述

15 在本发明全文中使用，以下简写具有以下意义，除非上下文清楚地表明其他意义：℃ = 摄氏度；NMR = 核磁共振；mol = 摩尔；b.p. = 沸点，g = 克；L = 升；M = 摩尔浓度的；ca. = 大约；um = micron = 微米；及mL = 毫升。

“卤素”指氟，氯，溴和碘而“卤代”表示氟代，氯代，溴代和碘代。类似地，“卤化”指氟化，氯化，溴化和碘化。“烷基”指直链，支链及环烷基。
20 除非另外说明，所有量指重量百分比而所有比例为摩尔比。所有数量范围是包含端点的并且可以任何数量级组合，除非很清楚这些数量范围被限制为总和为100%。

在一个实施方案中，本发明提供一种制备二卤化单烷基VA族金属化合物的方法，其包括以下步骤：将三卤化VA族金属与一试剂反应，该试剂选自有机锂
25 试剂和式 $R_nM^1X_{3-n}$ 的化合物，其中各R为(C₁-C₁₀)烷基，氨取代(C₁-C₁₀)烷基，芳基或取代芳基，M¹为IIIA族金属，X为卤素而n为1至3的整数，反应在无氧取代的有机溶剂中进行。可使用任何三卤化VA族金属。这样的三卤化物可表示为MX₃，其中M为VA族金属而各X独立地为氯，溴，氟或碘。适合的VA族金属包括锑(“Sb”)，砷(“As”)，铋(“Bi”)和磷(“P”)，且优选为砷和磷。优
30 选卤素为氯，溴或碘。

特别适合的三卤化VA族金属化合物包括，但不局限于三氯化锑，三溴化锑，三碘化锑，三氯化砷，三溴化砷，三碘化砷，三氯化铋，三溴化铋，三碘化铋，三氯化磷，三溴化磷，三碘化磷，及其混合物。更优选三氯化VA族金属。可以理解混合的卤化物也可有利地用于本发明。这样的三卤化VA族金属通常可通过
5 各种渠道得到市售产品或可通过本领域公知的各种方法制备。

可使用多种IIIA族化合物。用于本发明的适合的IIIA族化合物包括，但不局限于，具有式 $R_nM^I X_{3-n}$ 的化合物，其中各R独立地选自 (C_1-C_{10}) 烷基，氨取代 (C_1-C_{10}) 烷基，芳基或取代芳基， M^I 为IIIA族金属，X为卤素而n为1至3的整数。任何不含氧的芳基对于R来说是合适的，例如，但不局限于，苯基，萘基，联苯基等。优选R为 (C_1-C_{10}) 烷基或氨取代 (C_1-C_{10}) 烷基，更优选 (C_1-C_8) 烷基，
10 更更优选 (C_1-C_6) 烷基。适合的 M^I 为硼，铝，镓，铟或铊，且优选铝或镓。优选X选自氟，氯或溴。所谓“氨取代 (C_1-C_{10}) 烷基”指烷基上的一个或多个氢被氨基 $(“NH_2”)$ ， (C_1-C_6) 烷基氨基 $(“R^2NH”)$ 或双 (C_1-C_6) 烷基氨基 $(“(R^2)_2N”)$ 取代，其中 R^2 代表烷基。所谓“取代的芳基”指芳基上一个或多个
15 个氢被 (C_1-C_6) 烷基，氨基， (C_1-C_6) 烷基氨基或双 (C_1-C_6) 烷基氨基取代。

在一个实施方案中，优选n为3。这样的n为3的IIIA族化合物包括三烷基硼，三烷基铝，卤化双烷基铝，三烷基镓，三烷基铟和三烷基铊，且优选三烷基铝和三烷基镓化合物。在另外一个实施方案中，优选n为1或2。这样的n为1或2的IIIA族化合物包括氯化二烷基铝。适合的IIIA族化合物通常可通过各种渠道得
20 到市售产品或可通过本领域公知的各种方法制备。

多种有机锂化合物可用于制备二卤化单烷基VA族金属。这样的有机锂化合物典型地具有式 $R^I Li$ ，其中 R^I 为 (C_1-C_{10}) 烷基，芳基或 (C_1-C_6) 烷基取代的芳基。术语“ (C_1-C_6) 烷基取代的芳基”指芳基上一个或多个氢被 (C_1-C_6) 烷基取代。“芳基”指任何芳香片断，优选为芳香烃。芳基片断的实例包括苯基，
25 甲苯基，二甲苯基，萘基，联苯基，苯甲基等。文中“芳基”包括 (C_1-C_6) 烷基芳基如苯甲基，苯乙基，苯丙基等。特别适合的 R^I 基团包括，但不局限于，甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，异丁基，仲丁基，叔丁基，环戊基，环己基，甲基环己基，苯基，甲苯基，苯甲基等。优选的烷基包括，甲基，乙基，正丙基，异丙基，叔丁基和异丁基。在一个特别的实施方案中，当使用芳基锂化合物
30 物制备二卤化VA族金属化合物时还使用叔胺。有机锂化合物通常为市售产品，

如购自Aldrich Chemical, Milwaukee, Wisconsin, 或可通过本领域公知的方法制备。

多种有机溶剂可用于制备二卤化单烷基VA族金属, 前提是这样的有机溶剂不含氧化物种。还优选该有机溶剂不含溶解氧。特别合适的有机溶剂包括, 但不局限于, 烃和芳香烃。优选的有机溶剂包括苯; 烷基取代苯如甲苯, 二甲苯, 和 $(C_4 - C_{20})$ 烷基苯如 $(C_{10} - C_{12})$ 烷基苯和 $(C_{10} - C_{20})$ 烷基联苯; 及脂肪烃如戊烷, 己烷, 庚烷, 辛烷, 癸烷, 十二烷, 角鲨烷, 环戊烷, 环己烷, 和环庚烷, 及其混合物。更优选有机溶剂为苯, 甲苯, 二甲苯, $(C_4 - C_{20})$ 烷基苯, 己烷, 庚烷, 环庚烷或环己烷。可以理解一种以上的有机溶剂可有利地被使用。在另外一个实施方案中, 可使用叔胺作为有机溶剂。这样的有机溶剂通常可通过各种渠道得到市售产品。这样的溶剂可直接使用或优选使用前进行纯化。

优选地, 这样的有机溶剂在使用前脱氧。该溶剂可使用多种方法脱氧, 如用惰性气体吹扫, 进行溶剂真空脱气, 或其结合。适合的惰性气体包括氩气, 氮气和氦气, 且优选氩气或氦气。

在另一个实施方案中, 三卤化VA族金属与有机锂化合物或具有式 $R_nM^lX_{3-n}$ 的化合物 (其中R, M^l , X和n的定义同上文) 的反应可在叔胺存在下进行。特别地, 当使用芳基锂化合物时使用叔胺。在特定条件下, 如希望进行一罐式二卤化单烷基VA族金属合成时, 优选使用叔胺。

适合使用任何叔胺。适合的叔胺包括, 但不局限于, 聚(叔胺)和具有通式 $NR^4R^5R^6$ 的胺, 其中 R^4 , R^5 和 R^6 各自独立地选自 $(C_1 - C_6)$ 烷基, 二 $(C_1 - C_6)$ 烷基氨基取代的 $(C_1 - C_6)$ 烷基, 和苯基, 且其中 R^4 和 R^5 可连在一起并与与之相连的氮一同形成5-7元杂环。这样的杂环可为芳香性的或非芳香性的。特别适合的叔胺包括, 但不局限于: 三甲胺, 三乙胺, 三正丙胺, 三正丁胺, 三异丙胺, 三异丁胺, 二甲氨基环己烷, 二乙氨基环己烷, 二甲氨基环戊烷, 二乙氨基环戊烷, N-甲基吡咯烷, N-乙基吡咯烷, N-正丙基吡咯烷, N-异丙基吡咯烷, N-甲基哌啶, N-乙基哌啶, N-正丙基哌啶, N-异丙基哌啶, N,N'-二甲基哌嗪, N,N'-二乙基哌嗪, N,N'-二丙基哌嗪, N,N,N',N'-四甲基-1,2-二氨基乙烷, 吡啶, 吡嗪, 嘧啶, N,N,N',N'-四甲基乙二胺, N,N,N',N'-四乙基乙二胺, N,N,N',N'-四甲基丙二胺, N,N,N',N'-四乙基丙二胺, N,N,N',N'-四甲基丁二胺, N,N,N',N'-四乙基丁二胺, 四

甲基-1,5-二氨基戊烷, 四乙基-1,5-二氨基戊烷, N,N,N',N' -四甲基己二胺, 四甲基-1,7-二氨基庚烷, 四乙基-1,7-二氨基庚烷, 1,8-四甲基二氨基辛烷, 1,8-四乙基二氨基辛烷, 1,9-四甲基二氨基壬烷, 1,9-四乙基二氨基壬烷, 1,10-四甲基二氨基癸烷, 1,10-四乙基二氨基癸烷, 1,12-四甲基二氨基十二烷, 1,12-四乙基二氨基十二烷, 五甲基二亚乙基三胺, 及其混合物。优选的胺包括三甲胺, 三乙胺, 三正丙胺, 三异丙胺, 和三正丁胺。更优选叔胺为三乙胺或三正丙胺。本领域技术人员可以理解, 本发明可使用多于一种叔胺。这样的叔胺通常可通过各种渠道得到市售产品。这样的叔胺可直接使用或优选使用前进一步纯化。

10 本发明方法中, IIIA族化合物或有机锂化合物, 有机溶剂和任选的叔胺可以任何顺序混合, 然后与三卤化VA族金属反应。优选地, IIIA族化合物首先与叔胺结合以形成胺-III A族加合物。典型地, 胺-III A族加合物可在各种温度下形成。加合物适合的形成温度从-78℃至90℃, 尽管可适合地使用更低或更高的温度。然后三卤化VA族金属与胺-III A族加合物反应形成所需的三烷基VA族金属化合物。优选将三卤化VA族金属以未稀释或以烃溶液形式逐滴加入胺-III A族加合物或有机锂化合物中。形成二卤化单烷基VA族化合物的适合的温度典型地为-78℃至80℃且优选为-78℃至室温。

在另外一个实施方案中, 本发明提供一种制备二卤化单烷基VA族金属化合物的方法, 其包括以下步骤: 在不含氧化物种的有机溶剂中将IIIA族化合物与叔胺反应形成胺-III A族加合物, 及在该有机溶剂中使胺-III A族加合物与三卤化VA族金属反应。

在另一个实施方案中, 本发明提供一种制备二卤化单烷基VA族金属化合物的方法, 其包括三卤化VA族金属与选自烷基锂和具有式 $R_nM^iX_{3-n}$ 的化合物(其中R, Mⁱ, X和n的定义同上文)的试剂反应的步骤, 反应在叔胺存在下, 在无氧取代的有机溶剂中进行。

通常, 叔胺的量与IIIA族化合物或有机锂化合物的量成化学计量比。三卤化VA族金属与IIIA族金属化合物的摩尔比典型地为0.8:1至2.2:1, 优选1:1至2:1, 而确切的化学计量比取决于所选择的IIIA族化合物, VA族化合物, 及叔胺的性质。IIIA族与VA族化合物的摩尔比范围为0.5至1.0。有机锂化合物与三卤化VA族金属的量的摩尔比典型地为0.8:1至1:0.8, 优选0.9:1至1:0.9, 更优选

1:1.

所使用的特定的叔胺与有机溶剂取决于所需的特定的二卤化单烷基VA族化合物。例如，可选择有机溶剂与叔胺，使其较所需的二卤化单烷基VA族化合物的挥发性更强或更弱。这一挥发性的差异可使二卤化单烷基VA族化合物与胺和有机溶剂的分离更加容易。本发明的二卤化单烷基VA族化合物可通过已知技术适当地纯化，如重结晶或蒸馏。

二卤化单烷基VA族金属化合物的实例包括，但不局限于，具有通式 RMX_2 的那些化合物，其中R为 $(\text{C}_1 - \text{C}_{10})$ 烷基，氨基取代 $(\text{C}_1 - \text{C}_{10})$ 烷基，芳基或取代芳基；M为VA族金属；而各X独立地为氟，氯，溴或碘。砷和磷为优选的VA族金属。X优选为氯，溴或碘。R优选为 $(\text{C}_1 - \text{C}_8)$ 烷基，更优选为 $(\text{C}_1 - \text{C}_6)$ 烷基。

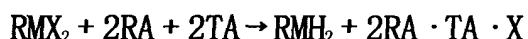
特别适合的二卤化单烷基VA族金属化合物包括，但不局限于，二氯化甲基砷，二氯化乙基砷，二氯化正丙基砷，二氯化异丙基砷，二氯化正丁基砷，二氯化异丁基砷，二氯化叔丁基砷，二氯化环己基砷，二氯化甲基环己基砷，二溴化甲基砷，二溴化乙基砷，二溴化正丙基砷，二溴化异丙基砷，二溴化正丁基砷，二溴化异丁基砷，二溴化叔丁基砷，二溴化环己基砷，二氯化甲基磷，二氯化乙基磷，二氯化正丙基磷，二氯化异丙基磷，二氯化正丁基磷，二氯化异丁基磷，二氯化叔丁基磷，二氯化环戊基磷，二氯化环己基磷，二溴化甲基磷，二溴化乙基磷，二溴化正丙基磷，二溴化异丙基磷，二溴化正丁基磷，二溴化异丁基磷，二溴化叔丁基磷，二溴化环己基磷，二溴化甲基环己基磷，及其混合物。可以理解，混合的卤化物也可有利地用于本发明。这样的二卤化单烷基VA族金属通常可通过各种渠道得到市售产品或可通过本领域公知的各种方法制备。

本发明的二卤化单烷基VA族金属化合物可用作VA族金属及其合金气相沉积的前体。这样的化合物特别可用作制备其他气相沉积前体，如二氢化单烷基VA族金属化合物的中间体。

在另一个实施方案中，本发明提供一种制备二氢化单烷基VA族金属化合物的方法，其包括将二卤化单烷基VA族金属在叔胺存在下在无氧取代有机溶剂中还原的步骤。可使用任何上述二卤化单烷基VA族金属化合物，但也可使用其他二卤化单烷基VA族金属化合物。其他适合的二卤化单烷基VA族金属包括具有通式 $\text{X}^1\text{M}^1\text{R}^1\text{M}^2\text{X}^2$ 的那些化合物，其中 M^1 和 M^2 相互独立地选自砷和磷，各X相互独立地选

自氟、氯、溴和碘， R^1 为亚烷基或亚芳基。优选 R^1 基团无氧取代。适合的 R^1 基团包括，但不局限于： $(C_1 - C_{10})$ 亚烷基如亚甲基，亚乙基，亚丙基，亚丁基等； $(C_6 - C_{20})$ 亚芳基烷基如亚对二甲苯基； $(C_6 - C_{20})$ 亚芳基如亚苯基，亚联苯基和亚萘基等。

- 5 这些二氢化合物适合通过将二卤化单烷基VA族金属化合物在叔胺存在下在无氧取代有机溶剂中还原制备。通常，二氢化单烷基VA族金属化合物根据以下反应式从二卤化单烷基VA族金属制得：



- 其中 RMX_2 是如上所述的二卤化单烷基VA族金属化合物， RA 是还原剂， TA 是叔胺， RMH_2 是单烷基VA族二氢化物，其中 R 为如上二卤化单烷基VA族金属化合物中的定义而 $RA \cdot TA \cdot X$ 是还原剂-叔胺-卤盐。

- 适合用于二卤化单烷基VA族金属化合物还原的叔胺是上面所述那些。适合的有机溶剂亦如上述。多种还原剂均可用于本发明。特别有用的还原剂包括氢化硼还原剂如硼氢化钠或硼氢化锂；氢化铝还原剂如氢化铝锂和
15 $NaAlH_2(OCH_2CH_2OCH_3)_2$ ；硼烷还原剂如二甲胺硼烷，环己胺硼烷，吗啉硼烷等。氢化铝还原剂是优选的。

- 在制备二氢化单烷基VA族金属时，叔胺，有机溶剂和还原剂可以以任何顺序结合，然后与二卤化单烷基VA族金属反应。典型地，还原可在较宽温度范围内进行。优选二卤化单烷基VA族金属以未稀释或以烃溶液形式逐滴加入胺-还原剂混合物中。形成本发明单烷基VA族二氢化物的适合的温度为低于室温至约90
20 $^{\circ}C$ 。

通常，叔胺存在的摩尔量为二卤化单烷基VA族金属化合物的两倍，尽管可使用其他适合的量。还原剂典型的摩尔量也为二卤化单烷基VA族化合物的两倍，但可使用其他适合的量。

- 25 所用的特定的叔胺与有机溶剂取决于所需的特定的二氢化单烷基VA族化合物。例如，可选择有机溶剂和叔胺，使其较所需的二氢化单烷基VA族化合物的挥发性更强或更弱。这一挥发性的差异可使二氢化单烷基VA族化合物与胺和有机溶剂的分离更加容易。如此得到的二氢化单烷基VA族化合物可通过多种技术适当地纯化，例如，但不局限于，蒸馏，重结晶或这些技术的组合。

- 30 本发明可制造多种二氢化单烷基VA族化合物。相应地，二氢化单烷基VA族

化合物具有式 RMH_2 ，其中M为VA族金属，R为 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷基，氨基取代 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷基，芳基或取代芳基。术语“取代芳基”和“氨基取代 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷基”的定义同上。优选通过本方法得到单烷基肼（即 RAsH_2 ）和单烷基膦（即 RPH_2 ）。特别有用的单烷基肼和单烷基膦是 (C_1-C_6) 烷基肼和 (C_1-C_6) 烷基膦。适合的单

5 烷基肼和单烷基膦包括，但不局限于：甲基肼，乙基肼，正丙基肼，异丙基肼，正丁基肼，异丁基肼，叔丁基肼，环己基肼，甲基环己基肼，环戊基肼，甲基膦，乙基膦，正丙基膦，异丙基膦，正丁基膦，异丁基膦，叔丁基膦，环己基膦，甲基环己基膦，环戊基膦等。其他适合的化合物包括，但不局限于，苯基肼，苯基膦，二甲氨基苯基肼，和二甲氨基苯基膦。

10 在另外一个实施方案中，通过本发明制得的适合的二氢化单烷基VA族金属包括，但不局限于：二膦基甲烷 $(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{PH}_2)$ ，1,2-二膦基乙烷 $(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)$ ，1,3-二膦基丙烷 $(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)$ ，二膦基苯 $(\text{H}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{PH}_2)$ 如1,4-二膦基苯和1,2-二膦基苯，1,4-二膦甲基苯 $(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PH}_2)$ ，二肼基甲烷 $(\text{H}_2\text{AsCH}_2\text{AsH}_2)$ ，二肼基乙烷 $(\text{H}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{AsH}_2)$ ，1,3-二肼基丙烷 $(\text{H}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsH}_2)$ ，二肼基苯

15 $(\text{H}_2\text{AsC}_6\text{H}_4\text{AsH}_2)$ 等。

本发明的一个优点在于可制得基本上无醚溶剂的二氢化单烷基VA族化合物，且优选无醚溶剂。另一个优点是这样的二氢化单烷基VA族化合物基本上无金属杂质如锌和硅，且优选无硅和锌。“基本上没有”指该化合物含有少于0.5ppm的这类杂质，且优选少于0.25ppm。因此，由二卤化单烷基VA族金属化合物

20 物制备的二氢化单烷基VA族金属化合物基本上无锌和硅，且优选无锌和硅，及醚溶剂。这些化合物室温下典型地为液态且提供了一种传统的用作VA族金属气相沉积前体的气态肼和膦的更安全的替代物。

二氢化单烷基VA族金属化合物特别适合用作半导体化合物的CVD，特别是MOCVD和金属有机气相取向附生（“MOVPE”），特别是MOVPE的前体。这些化合物

25 物对于沉积砷化镓膜，磷化铟膜，砷化铝镓膜等是有用的。这些膜对于生产电子器件如集成电路，和光电设备是有用的。

VA族金属膜的沉积典型地通过如下方式进行：首先将希望的单烷基VA族金属化合物，即源化合物或前体化合物置于鼓泡器中，该鼓泡器具有通向沉积室的出口。适合的单烷基VA族金属化合物包括本发明的二卤化单烷基VA族金属及

30 本发明的二氢化单烷基VA族金属。可使用多种鼓泡器，取决于所使用的特定的

沉积设备。源化合物以液体或固体形式保存在鼓泡器中。固体源化合物典型地在输送至沉积室之前汽化或升华。源化合物典型地通过将载气流过鼓泡器而输送至沉积室中。适合的载气包括氮气，氢气及其混合物。通常，载气的引入位置在源化合物表面之下，并向上鼓泡通过源化合物到达其上的顶部空间，将源化合物的蒸气携带或载带在载气中。然后被携带或载带的蒸气进入沉积室。

沉积室典型地是一个被加热的腔，其中放置了至少一个，且可能是多个基底。沉积室有一个出口，其典型地与一个真空泵相连以将副产物抽出室中并在适当时候提供负压。MOCVD可在常压或负压下进行。沉积室保持在足以使源化合物分解的高温。典型的沉积室温度为300℃ - 1200℃，所选择的确切的温度应予以优化以提供有效的沉积。任选地，如果基底被保持在升高的温度下，或如果产生其他能量如通过RF源产生射频（“RF”）能量，则整个沉积室的温度可以降低。

在电子器件生产时，用于沉积的合适基底可以是硅，砷化镓，磷化铟等。这样的基底特别地用于集成电路的生产。

沉积可持续需要长的时间以产生具有所需性质的膜。典型地，沉积结束时膜厚将为几百到几千埃或更厚。

因此，本发明提供一种在基底上沉积VA族金属膜的方法，其包括以下步骤：
a) 将气相中的二卤化单烷基VA族金属源化合物输送至含有基底的沉积室中；
b) 在沉积室中分解二卤化单烷基VA族金属源化合物；及
c) 在基底上沉积VA族金属膜。

本发明进一步提供一种生产电子器件的方法，其包括在电子器件基底上沉积VA族金属膜的步骤，该沉积步骤包括：
a) 将气相中的二卤化单烷基VA族金属源化合物输送至含有基底的沉积室中；
b) 在沉积室中分解二卤化单烷基VA族金属源化合物；及
c) 在基底上沉积VA族金属膜。

在另一个实施方案中，本发明提供一种在基底上沉积VA族金属膜的方法，其包括以下步骤：
a) 将气相中的二卤化单烷基VA族金属源化合物输送至含有基底的沉积室中；
b) 在沉积室中分解二卤化单烷基VA族金属源化合物；及
c) 在基底上沉积VA族金属膜；其中VA族金属化合物由包括将二卤化单烷基VA族金属在叔胺存在下在无氧取代有机溶剂中还原的步骤的方法制备。在另一个实施方案中，本发明提供一种在基底上沉积VA族金属膜的方法，其包括以下步骤：
a) 将

气相中的式 RMH_2 或 $\text{H}_2\text{MR}^1\text{MH}_2$ 的VA族金属化合物输送至含有基底的沉积室中; b)在沉积室中分解VA族金属化合物; 及c)在基底上沉积VA族金属膜; 其中VA族金属化合物基本上无醚溶剂; 且其中R为 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷基, 氨基取代 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷基, 芳基或取代芳基; R^1 为 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 亚烷基, $(\text{C}_8-\text{C}_{20})$ 亚芳烷基或 $(\text{C}_6-\text{C}_{20})$ 亚芳基; 且M为砷或磷。在另一个实施方案中, 本发明提供一种在基底上沉积VA族金属膜的方法, 其包括以下步骤: a)将气相中的二氢化单烷基VA族金属化合物输送至含有基底的沉积室中; b)在沉积室中分解二氢化单烷基VA族金属化合物; 及c)在基底上沉积VA族金属膜; 其中二氢化单烷基VA族金属化合物基本不含醚溶剂, 且其中二氢化单烷基VA族金属化合物选自甲基肿, 乙基肿, 正丙基肿, 异丙基肿, 正丁基肿, 异丁基肿, 叔丁基肿, 环己基肿, 环戊基肿, 甲基膦, 乙基膦, 正丙基膦, 异丙基膦, 正丁基膦, 异丁基膦, 叔丁基膦, 环己基膦, 环戊基膦, 及其混合物。

在另一个实施方案中, 本发明进一步提供一种生产电子器件的方法, 其包括在电子器件基底上沉积VA族金属膜的步骤, 所述沉积步骤包括: a)将气相中的二氢化单烷基VA族金属源化合物输送至含有基底的沉积室中; b)在沉积室中分解二氢化单烷基VA族金属源化合物; 及c)在基底上沉积VA族金属膜; 其中二氢化单烷基VA族金属源化合物由包括将二卤化单烷基VA族金属在叔胺存在下在无氧取代有机溶剂中还原的步骤的方法制备。在另一个实施方案中, 本发明提供一种生产电子器件的方法, 其包括在电子器件基底上沉积VA族金属膜的步骤, 所述沉积步骤包括: a)将气相中的式 RMH_2 或 $\text{H}_2\text{MR}^1\text{MH}_2$ 的VA族金属化合物输送至含有基底的沉积室中; b)在沉积室中分解VA族金属化合物; 及c)在基底上沉积VA族金属膜; 其中三甲基VA族金属化合物基本上无醚溶剂; 且其中R为 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷基, 氨基取代 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷基, 芳基或取代芳基; R^1 为 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 亚烷基, $(\text{C}_8-\text{C}_{20})$ 亚芳烷基或 $(\text{C}_6-\text{C}_{20})$ 亚芳基; 且M为砷或磷。在另一个实施方案中, 本发明提供一种生产电子器件的方法, 其包括在电子器件基底上沉积VA族金属膜的步骤, 所述沉积步骤包括: a)将气相中的二氢化单烷基VA族金属化合物输送至含有基底的沉积室中; b)在沉积室中分解二氢化单烷基VA族金属化合物; 及c)在基底上沉积VA族金属膜; 其中二氢化单烷基VA族金属化合物基本不含醚溶剂, 且其中VA族金属化合物选自甲基肿, 乙基肿, 正丙基肿, 异丙基肿, 正丁基肿, 异丁基肿, 叔丁基肿, 环己基肿, 环戊基肿, 甲基膦, 乙基膦, 正丙基膦, 异

丙基磷，正丁基磷，异丁基磷，叔丁基磷，环己基磷，环戊基磷，及其混合物。

适合的电子器件包括，但不局限于，集成电路和发光二极管（“LEDs”）。

提供以下实施例以进一步说明本发明的不同方面，但不是为了在任何方面限制本发明的范围。所有操作均在惰性气氛下进行，典型地在干燥氮气气氛下进行。

实施例1

二氯化叔丁基磷通过以下方法制备：将等摩尔的叔丁基锂的戊烷溶液加入三氯化磷在（C₁₀-C₁₂）直链烷基苯（“LAB”）混合物中的溶液中。化合物完全反应后，通过常压蒸馏除去戊烷。然后通过真空升华从反应混合物中直接得到含有约8%二叔丁基衍生物的固态二氯化叔丁基磷。

实施例2

通过烷基交换制得二氯化乙基磷。三乙基铝（25, 0.22mol）通过一个恒压滴液漏斗逐滴加入冷却的（-78℃，干冰/异丙醇）三氯化磷（79.4g, 0.44mol）在100g脱气戊烷中的溶液中。发生伴随白烟的生成的放热反应，并随每一滴的加入产生压力脉冲。完全加入需要约1.5小时。然后将混合物加热至室温以在反应容器中得到两个层，一个黄色的底层和一个清彻的上层。然后在完全真空（约10⁻³Torr）及室温下除去戊烷层。在蒸除戊烷后，反应混合物在约50℃进行真空蒸馏（约10⁻³Torr）。在冷却的（-78℃，干冰）接收瓶中冷凝得到清彻的液体。通过NMR谱分析清彻的液体并发现其为二氯化乙基磷。得到30g的产品。

实施例3

通过将330mL 1.7M叔丁基锂的戊烷溶液逐滴加入冷却的（-78℃）75.5g三氯化磷在350mL脱气戊烷中的溶液中得到二氯化叔丁基磷。完全加入后将反应混合物加热至室温并搅拌4小时。过滤除去固体并用戊烷洗涤。合并的戊烷部分进行常压蒸馏。然后将残余物减压升华得到57g（65%）无色固体物质二氯化叔丁基磷。另外，产物含有约7%二氯化二叔丁基磷。

实施例4

通过将等摩尔量的氯化叔丁基镁的醚悬浮液加入冷却的三氯化磷在直链烷基苯（（C₁₀-C₁₂）烷基苯混合物）溶剂（“LAB”）中的溶液中，制得二氯化叔丁基磷。在化合物完全反应后，通过室温蒸馏除去醚。残余物质真空升华得到二氯化叔丁基磷，收率约80%。

实施例5

通过实施例4的方法制备二氯化异丙基砷, 不同之处在于用三氯化砷替代三氯化磷, 用氯化异丙基镁替代氯化叔丁基镁。

实施例6

- 5 根据实施例2的方法制备二氯化甲基砷, 不同之处在于氯化异丙基镁被氯化甲基镁取代。

实施例7

- 10 实施例4所得二氯化叔丁基磷(10g, 0.06mol)溶于三正丙胺中。然后将该溶液逐滴加入搅拌下的, 处于室温下的氢化铝锂(4.7g, 0.13mol)的三正丙胺(100g)溶液中。加入完成后, 反应混合物继续搅拌至反应完成。产物叔丁基磷(或二氯化叔丁基磷)通过常压蒸馏除去。

实施例8

- 15 将二氯化乙基砷(10g, 0.07mol)溶于三正丙胺中。然后将该溶液逐滴加入搅拌下的, 处于室温下的氢化铝锂(5.4g, 0.14mol)的三正丙胺(100g)的溶液中。加入完成后, 反应混合物继续搅拌至反应完成。产物乙基砷(或二氯化乙基砷)通过常压蒸馏除去。