



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106460169 B

(45)授权公告日 2019.04.23

(21)申请号 201580031286.2

(22)申请日 2015.06.12

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106460169 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(30)优先权数据
10-2014-0072274 2014.06.13 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.12.12

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2015/005945 2015.06.12

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/190871 EN 2015.12.17

(73)专利权人 UP化学株式会社
地址 韩国京畿道

(72)发明人 韩元锡 高元勇

(74)专利代理机构 北京市中伦律师事务所
11410

代理人 石宝忠

(51)Int.Cl.
C07C 251/08(2006.01)
C07F 15/00(2006.01)
C23C 16/06(2006.01)
C23C 16/44(2006.01)

(56)对比文件
CN 103298971 A, 2013.09.11,
EP 1806352 A1, 2007.11.07,
US 2009/0321733 A, 2009.12.31,
WO 2012/027357 A2, 2012.03.01,

审查员 韩强

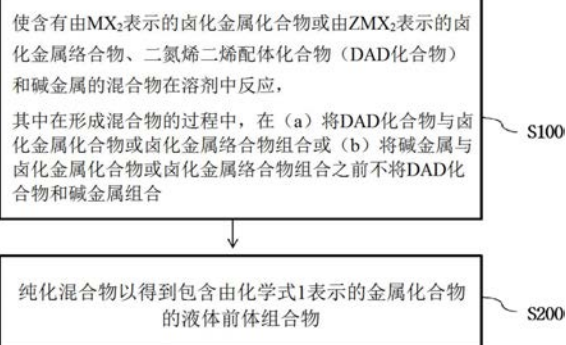
权利要求书3页 说明书20页 附图34页

(54)发明名称

液体前体组合物、其制备方法和使用该组合物形成层的方法

(57)摘要

提供了液体前体组合物、制备液体前体组合物的方法、和例如在气相沉积工艺(例如CVD和ALD)中使用该液体前体组合物形成层的方法。在一些实施方式中,液体前体组合物包含式M(DAD)₂的金属化合物,其中M为Co或Ni,且DAD是二氮杂二烯配体。



1. 一种液体前体组合物, 包括:

由以下化学式1表示的金属化合物:

<化学式1>

$M(DAD)_2$;

其中, 在所述化学式1中,

M表示Co或Ni, 以及

DAD表示由 $R^1NC(R^3)C(R^4)NR^2$ 表示的二氮杂二烯配体化合物,

其中, R^1 至 R^4 中的每一者独立地包括H或者直链或支链的 C_{1-5} 烷基; 以及

其中, 所述金属化合物为所述液体前体组合物的90%以上。

2. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, M是Co。

3. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, M是Ni。

4. 根据权利要求1所述的组合物,

其中, 所述金属化合物为所述液体前体组合物的95%以上。

5. 根据权利要求1所述的组合物,

其中, 所述金属化合物为 $Co(iPrNCHCHN^iPr)_2$ 。

6. 根据权利要求1所述的组合物,

其中, 所述金属化合物是 $Ni(iPrNCHCHN^iPr)_2$ 。

7. 根据权利要求1所述的组合物,

其中, 所述组合物包含小于10%的杂质。

8. 根据权利要求7所述的组合物,

其中, 通过色谱法测量杂质的水平。

9. 根据权利要求1所述的组合物,

其中, 所述组合物基本上由所述金属化合物组成。

10. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 所述金属化合物的分子量是339g/mol。

11. 一种用于制备液体前体组合物的方法, 包括: 使含有由 MX_2 表示的卤化金属化合物或由 ZMX_2 表示的卤化金属络合物、二氮杂二烯配体化合物(DAD化合物)和碱金属的混合物在溶剂中反应, 然后进行纯化以获得含有由以下化学式1表示的金属化合物的液体前体组合物:

<化学式1>

$M(DAD)_2$;

其中,

M表示Co或Ni, 以及

DAD表示由 $R^1NC(R^3)C(R^4)NR^2$ 表示的二氮杂二烯配体化合物,

其中, R^1 至 R^4 中的每一者独立地包括:H; 或者直链或支链的 C_{1-5} 烷基;

X是卤素原子;

Z是一个或多个中性配体,

其中, 在形成所述混合物的过程中, 在(a)将所述DAD化合物与所述卤化金属化合物或所述卤化金属络合物组合或(b)将所述碱金属与所述卤化金属化合物或所述卤化金属络合物组合之前不将所述DAD化合物和所述碱金属组合; 以及

其中,所述金属化合物为所述液体前体组合物的90%以上。

12.根据权利要求11所述的方法,其中,所述中性配体是1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲氧基乙醚、氨、吡啶、N,N,N',N'-四甲基-1,2-乙二胺、三环己基膦、三苯基膦、1,2-双(二苯基膦基)乙烷或1,3-双(二苯基膦基)丙烷中的一者或多者。

13.根据权利要求11所述的方法,其中,所述混合物是通过将由MX₂表示的所述卤化金属化合物或由ZMX₂表示的所述卤化金属络合物与所述DAD化合物混合,然后加入所述碱金属而获得的。

14.根据权利要求11所述的方法,

其中,所述混合物是通过将由MX₂表示的所述卤化金属化合物或由ZMX₂表示的所述卤化金属络合物与所述碱金属混合,然后加入所述DAD化合物而获得的。

15.根据权利要求11所述的方法,

其中,通过一个或多个减压蒸馏步骤来执行所述纯化。

16.根据权利要求11所述的方法,

其中,所述液体前体组合物包含通过色谱法测定的小于10%的杂质。

17.根据权利要求11所述的方法,

其中,所述组合物基本上由所述金属化合物组成。

18.根据权利要求11所述的方法,其中,所述金属化合物是Co(ⁱPrNCHCHNⁱPr)₂或Ni(ⁱPrNCHCHNⁱPr)₂。

19.一种用于通过气相沉积形成层的方法,包括:

使用包含下列化学式1的金属化合物的液体前体组合物沉积包含金属或金属化合物的层:

<化学式1>

M(DAD)₂;

其中,在所述化学式1中,

M表示Co或Ni,以及

DAD表示由R¹NC(R³)C(R⁴)NR²表示的二氮杂二烯配体化合物,

其中R¹至R⁴中的每一者独立地包括:H;或者直链或支链的C₁₋₅烷基,以及

其中,所述金属化合物为所述液体前体组合物的90%以上。

20.根据权利要求19所述的方法,

其中,沉积层包括金属有机化学气相沉积工艺或原子层沉积工艺。

21.根据权利要求19所述的方法,

其中,所述液体前体组合物包含小于10%的杂质。

22.根据权利要求19所述的方法,

其中,所述液体前体组合物基本上由所述金属化合物组成。

23.根据权利要求22所述的方法,其中,所述液体前体组合物基本上由Co(ⁱPrNCHCHNⁱPr)₂或Ni(ⁱPrNCHCHNⁱPr)₂组成。

24.根据权利要求19所述的方法,其中,所述层包含大于80%的Co或Ni。

25.一种用于在基板上形成含Co或Ni膜的气相沉积方法,包括使基板与气相反应物接触,其中所述气相反应物由液体前体组合物形成,所述液体前体组合物为至少约90%的X

(ⁱPrNCHCHNⁱPr)₂, 其中X是Co或Ni。

26. 根据权利要求25所述的方法, 其中, 通过使包含所述液体前体组合物的液体源材料气化而形成所述气相反应物。

27. 根据权利要求25所述的方法, 其中, 所述膜包含大于80at%的Co。

28. 根据权利要求25所述的方法, 其中, 所述气相沉积工艺是化学气相沉积工艺或原子层沉积工艺。

液体前体组合物、其制备方法和使用该组合物形成层的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及液体前体组合物、该液体前体组合物的制备方法和使用该液体前体组合物形成层的方法。

背景技术

[0002] 化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 和原子层沉积 (Atomic Layer Deposition, ALD) 提供用于通过将含有金属化合物的气体供给到沉积室或其它沉积设备而在目标基板上形成含金属层的方法。它们已经广泛用于制造电子装置、半导体装置、显示装置等。特别地, 半导体工业需要用于沉积含金属层 (例如具有期望性质的金属层、金属硅化物层、金属氧化物层和金属氮化物层) 的新型金属化合物和/或组合物。

[0003] 镍或钴的脒基化合物已被用作用于 ALD 的前体 [B. S. Lim, A. Rahtu, J. S. Park 和 R. G. Gordon, Inorganic Chemistry, 42, 7951 (2003)]。然而, 具有高含量的脒基化合物的组合物在室温下处于固态, 因此不适于使用 CVD 或 ALD 批量生产半导体装置。

[0004] 钴或镍的羰基化合物在室温下也处于固态, 因此不适于使用 CVD 或 ALD 批量生产半导体装置。少数液体钴前体例如六羰基叔丁基乙炔二钴 (dicobalt hexacarbonyl tert-butylacetylene, CCTBA) 或二羰基环戊二烯基钴 [(C₅H₅) Co (CO)₂] 可商购; 然而, 它们必须在相对较低的沉积温度下使用, 这是因为它们不是热稳定的。很少液体镍前体是已知的并且没有可商购的。因此, 半导体工业需要用于气相沉积含钴层或含镍层的液体前体组合物。

发明内容

[0005] 技术方案

[0006] 鉴于上述, 本发明的一个目的是提供能够用于例如沉积的液体前体组合物, 制备该液体前体组合物的方法, 以及使用该液体前体组合物形成含金属层或含金属化合物层的方法。

[0007] 然而, 本发明的实施方式不限于提供任何特殊的优点。尽管在本文中未说明, 但是本领域技术人员能够从以下描述中清楚地理解与本发明的组合物、工艺和方法及其用途相关的其它优点。

[0008] 在本发明的第一方面, 提供了液体前体组合物, 包括: 由以下化学式 1 表示的金属化合物:

[0009] <化学式 1>

[0010] M (DAD)₂;

[0011] 其中在化学式 1 中,

[0012] M 表示 Co 或 Ni, 且

[0013] DAD 表示由 R¹NC (R³) C (R⁴) NR² 表示的二氮杂二烯配体化合物, 其中 R¹ 至 R⁴ 中的每一者独立地包括 H; 或直链或支链的 C₁₋₅ 烷基。

[0014] 在本发明的第二方面, 提供了用于制备根据本发明的第一方面的液体前体组合物

的方法。在一些实施方式中,所述方法包括使含有由MX₂表示的卤化金属化合物或由ZMX₂表示的卤化金属络合物(其中M是Co或Ni;X是卤素原子;且Z是一个或多个中性配体)、由DAD表示的二氮杂二烯配体化合物和碱金属的混合物在溶剂中反应。Z可以是本领域通常已知的任何中性配体,其优选不干扰M(DAD)₂的合成;在一些实施方式中,Z可以是选自由1,2-二甲氧基乙烷(DME)、四氢呋喃(THF)、2-甲氧基乙醚、氨(NH₃)、吡啶、N,N',N'-四甲基-1,2-乙二胺、三环己基膦、三苯基膦、1,2-双(二苯基膦基)乙烷或1,3-双(二苯基膦基)丙烷所组成的组中的至少一种中性配体。在一些实施方式中,X可以是Cl、Br或I。

[0015] 在形成混合物的一些实施方式中,在(a)将DAD化合物与卤化金属化合物或卤化金属络合物或(b)将碱金属与卤化金属化合物或卤化金属络合物组合之前不将DAD化合物和碱金属组合。在该反应之后可以进行纯化,以得到包含由以下化学式1表示的金属化合物的组合物:

[0016] <化学式1>

[0017] M(DAD)₂;

[0018] 其中

[0019] M表示Co或Ni,且

[0020] DAD表示由R¹NC(R³)C(R⁴)NR²表示的二氮杂二烯配体化合物,

[0021] 其中R¹至R⁴中的每一者独立地包括H;或直链或支链的C₁₋₅烷基。

[0022] 在本发明的一些示例性实施方式中,可以通过将卤化金属化合物或卤化金属络合物与二氮杂二烯配体化合物DAD混合,然后加入碱金属来获得所述混合物。

[0023] 在本发明的一些示例性实施方式中,可以通过将卤化金属化合物或卤化金属络合物与碱金属混合,然后加入二氮杂二烯配体化合物DAD来获得所述混合物。

[0024] 在本发明的第三方面中,提供了用于例如通过气相沉积(例如通过CVD或ALD)形成层的方法。在一些实施方式中,所述方法包括使用根据本发明的第一方面的由以下化学式1表示的液体前体组合物沉积包含金属或金属化合物的层:

[0025] <化学式1>

[0026] M(DAD)₂;

[0027] 其中在化学式中,

[0028] M表示Co或Ni,且

[0029] DAD表示由R¹NC(R³)C(R⁴)NR²表示的二氮杂二烯配体化合物,其中R¹至R⁴中的每一者独立地包括H;或直链或支链的C₁₋₅烷基。

[0030] 在本发明的各个方面的一些实施方式中,化学式1的金属化合物是液体前体组合物的至少约80%以上、约85%以上、约90%以上、或95%以上。在本文中,含量可以通过例如色谱法测定。在一些实施方式中,色谱法可以是气相色谱法,但不限于此。

[0031] 在一些实施方式中,液体前体组合物的纯度可以为至少约80%以上、约85%以上、约90%以上、或95%以上。也就是说,在一些实施方式中,杂质(除化学式1的金属化合物以外的组分)可以为约20%以下、约15%以下、约10%以下或甚至约5%以下。纯度也可以通过例如色谱法测定。在一些实施方式中,色谱法可以是气相色谱法,但不限于此。

[0032] 有益效果

[0033] 根据本发明的一些示例性实施方式的液体前体组合物或由该液体前体组合物制

备的液体源材料有利于形成含有金属或金属化合物(特别是镍或钴)的层。例如,液体前体组合物可用于沉积钴或镍金属膜。在一些实施方式中,金属膜可以包含至少约80at%的镍或钴。此外,根据本发明的示例性实施方式的液体前体组合物还可以用于形成钴化合物或镍化合物的层,例如硅化钴层、氧化钴层、氮化钴层、氧化镍层、氮化镍层、硅化镍层等。

[0034] 在一些实施方式中,根据本发明的示例性实施方式的液体前体组合物具有高纯度。在一些实施方式中,使用高纯度组合物能够增加半导体装置的批量生产工艺的再现性,这在制造具有均匀性质的半导体装置方面是有利的。此外,使用本文公开的高纯度组合物能够避免与使用低纯度组合物相关的其它问题。例如,当使用含有大量杂质的低纯度前体组合物时,由于半导体装置制造工艺的低的再现性,在每批中的半导体装置可能不具有均匀的性质,并且可能产生许多有缺陷的半导体装置。在一些实施方式中,可以使用本文提供的组合物来避免这些问题。

附图说明

[0035] 图1是示出根据本发明的说明性实施方式的用于制备液体前体的方法的流程图。

[0036] 图2是示出根据本发明的说明性实施方式的用于制备液体前体的方法的流程图。

[0037] 图3是示出根据本发明的说明性实施方式的用于制备液体前体的方法的流程图。

[0038] 图4A和图4B示出了根据实施例1制备的含有Co(ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物的气相色谱-火焰离子化检测器(GC-FID)分析结果。

[0039] 图5示出了根据实施例1制备的含有Co(ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物的气相色谱-质谱(GC-MS)分析结果。

[0040] 图6A和图6B示出了根据实施例2制备的含有Co(ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物的GC-FID分析结果。

[0041] 图7A和图7B示出了根据比较例1制备的含有Co(ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物的GC-FID分析结果。

[0042] 图8示出了根据比较例1制备的含有Co(ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物的GC-MS分析结果。

[0043] 图9A和图9B示出了根据实施例3制备的含有Ni(ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物的GC-FID分析结果。

[0044] 图10示出了根据实施例3制备的含有Ni(ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物的核磁共振(NMR)光谱。

[0045] 图11A和图11B示出了根据实施例4制备的含有Ni(ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物的GC-FID分析结果。

[0046] 图12示出了根据实施例4制备的含有Ni(ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物的NMR光谱。

[0047] 图13A和图13B示出了根据实施例5制备的含有Ni(ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物的GC-FID分析结果。

[0048] 图14示出了根据实施例5制备的含有Ni(ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物的NMR光谱。

[0049] 图15A和图15B示出了根据实施例6制备的含有Ni(ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物的GC-FID分析结果。

[0050] 图16示出了根据实施例6制备的含有Ni(ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物的NMR光谱。

[0051] 图17A和图17B示出了根据比较例2制备的含有Ni (ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物的GC-FID分析结果。

[0052] 图18示出了根据比较例2制备的含有Ni (ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物的NMR光谱。

[0053] 图19A和图19B示出了根据比较例3制备的含有Ni (ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物的GC-FID分析结果。

[0054] 图20示出了根据比较例3制备的含有Ni (ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物的NMR光谱。

[0055] 图21示出了使用俄歇电子能谱法的取决于根据实施例7沉积的含钴层的深度的原子组成的分析结果。

[0056] 图22示出了使用俄歇电子能谱法的取决于根据比较例4沉积的层的深度的原子组成的分析结果。

[0057] 图23示出了使用俄歇电子能谱法的取决于根据实施例8沉积的含镍层的深度的原子组成的分析结果。

[0058] 图24A和图24B是根据实施例8沉积的含镍层的表面和横截面的扫描电子显微镜图像。

[0059] 图25示出了根据实施例9沉积的氧化钴层的隧道电子显微镜 (TEM) 衍射图案图像。

[0060] 图26示出了根据实施例1制备的液体前体组合物的热重分析 (TGA) 结果。

[0061] 图27示出了根据实施例1制备的液体前体组合物的差示扫描量热 (DSC) 分析结果。

具体实施方式

[0062] 在下文中,将适当参考附图详细说明本发明的实施方式,使得本发明可以由本领域技术人员容易地实施。

[0063] 然而,应当注意,本发明不限于本文公开的实施方式,而是能够以各种其它方式实施。

[0064] 在本发明的整个文件中,在文件中使用的术语“包括”或“包含”意指除了所描述的组分、步骤、操作和/或元素之外并不排除一个或多个其他组分、步骤、操作和/或元素的存在或添加,除非上下文另有规定。

[0065] 术语“约或大约”或“基本上”意在具有以允许误差接近指定的数值或范围的含义。在整个文件中,术语“…的步骤”不意味着“用于…的步骤”。

[0066] 在本发明中,包括在马库什形式描述中的术语“…的组合”意指选自由以马库什形式描述的组分、步骤、操作和/或元素所组成的组中的一个或多个组分、步骤、操作和/或元素的混合或组合,因此意指本发明包括选自马库什组中的一个或多个组分、步骤、操作和/或元素。

[0067] 在本发明中,术语“A和/或B”是指“A或B,或A和B”。

[0068] 在本发明中,术语“烷基”可以包括具有1-5个碳原子的直链或支链烷基。例如,烷基可以是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、异丁基、仲丁基等,但不限于此。

[0069] 在本发明中,术语“卤化金属化合物”是指由MX₂表示的卤化金属化合物或由ZMX₂表示的卤化金属络合物,其中X是卤素原子,且Z是一个或多个中性配体,例如DME、THF、2-甲氧基乙醚、氨、吡啶、N,N,N',N'-四甲基-1,2-乙二胺、三环己基膦、三苯基膦、1,2-双(二苯基膦基)乙烷或1,3-双(二苯基膦基)丙烷。在一些实施方式中,Z可以是本领域通常已知的任

何其它中性配体。然而,中性配体优选不干扰M(DAD)₂的合成。

[0070] 由ZMX₂表示的卤化金属络合物可以包括络合物或其衍生物,例如(DME)NiBr₂,其中中性配体如1,2-二甲氧基乙烷(DME)与卤化金属化合物组合。在一些实施方式中,其可以是与中性配体如四氢呋喃(THF)或2-甲氧基乙醚结合的络合物或其衍生物。在一些实施方式中,其可以是络合物或其衍生物,例如Ni(NH₃)₆Br₂,其中中性配体例如六个氨与卤化金属化合物结合。

[0071] 在下文中,将详细描述本发明的示例性实施方式,但是本发明不限于此。

[0072] 在本发明中,为了测量液体前体组合物的元素或含量,可以使用任何和所有通常已知的方法。例如,在一些实施方式中,可以使用已知的色谱法来分离组分并确定组分的含量、组成或纯度。根据色谱法,液体前体组合物或其它组合物的特定组分的含量或组成可以基于特定组分的峰的面积与所有检测到的峰的面积之和的比来确定。液体前体的纯度也可以基于感兴趣的特定化合物(通常为M(DAD)₂)与所有其它组分的峰的面积之比来确定。含量可以表示为感兴趣的特定组分(通常为M(DAD)₂)的峰面积相对于所有检测到的峰的面积之和的百分比(%)。类似地,纯度可以表示为感兴趣的特定组分相对于总组分的百分比或表示为除了感兴趣的组分(通常为M(DAD)₂)之外的组分(杂质)相对于总组分的百分比。可以使用商业色谱装置,并且通常输出显示由%以及色谱图表示的含量、组分或纯度的分析结果。在一些实施方式中,可以使用如在本领域中广泛用于测量含量、组成或纯度的使用火焰离子化检测器(FID)的气相色谱(GC)装置。然而,本发明不限于此。如下所述,在一些实施方式中,液体前体组合物可以与一种或多种另外的组分例如稀释剂组合,以形成例如液体源材料。因此,液体前体组合物的感兴趣的化合物(通常为M(DAD)₂)的含量和纯度可以不同于液体源材料的含量和纯度。

[0073] 在本发明的第一方面,提供了液体前体组合物。在本发明的一些实施方式中,液体前体组合物可以用于沉积含有金属(例如Ni或Co)或金属化合物(例如含Ni或Co的化合物)的层。在本发明的一些实施方式中,液体前体组合物可用于通过气相沉积工艺沉积含有金属的层,例如含Ni或Co的层。例如,液体前体组合物可用于金属有机化学气相沉积(MOCVD)或原子层沉积(ALD)工艺中。沉积工艺的类型不限于此,而可以使用液体前体组合物的其它沉积工艺对本领域技术人员将是显而易见的。

[0074] 在一些实施方式中,液体前体组合物包含由以下化学式1表示的金属化合物:

[0075] <化学式1>

[0076] M(DAD)₂;

[0077] 其中在化学式1中,

[0078] M表示Co或Ni,且

[0079] DAD表示由R¹NC(R³)C(R⁴)NR²表示的二氮杂二烯配体化合物,其中R¹至R⁴中的每一者可以独立地为H,或直链或支链的C₁₋₅烷基。

[0080] 在本发明中,作为中性配体的二氮杂二烯配体可以以化合物的形式存在并且可以使用缩写。例如,HNCHCHNH可以缩写为H-DAD;MeNCHCHNMe可以缩写为Me-DAD;EtNCHCHNEt可以缩写为Et-DAD;ⁿPrNCHCHNⁿPr可以缩写为ⁿPr-DAD;ⁱPrNCHCHNⁱPr可以缩写为ⁱPr-DAD;ⁿBuNCHCHNⁿBu可以缩写为ⁿBu-DAD;^tBuNCHCHN^tBu可以缩写为^tBu-DAD;^{sec}BuNCHCHN^{sec}Bu可以缩写为^{sec}Bu-DAD。在本文中,Me表示甲基,Et表示乙基,ⁿPr表示正丙基,ⁱPr表示异丙基,ⁿBu

表示正丁基, ^tBu表示叔丁基, ^{sec}Bu表示仲丁基。

[0081] 在本发明的一些实施方式中,二氮杂二烯配体可以包括其中R¹和R²中的任一个可以独立地或两者都可以是异丙基或叔丁基并且R³和R⁴都可以是H的二氮杂二烯配体,但不限于此。例如,二氮杂二烯配体可以包括ⁱPr-DAD或^tBu-DAD,但不限于此。

[0082] 例如,在一些实施方式中,液体前体组合物可包含Co(ⁱPrNCHCHNⁱPr)₂[缩写:Co(ⁱPr-DAD)₂],其可具有约339g/mol的分子量。

[0083] 在一些实施方式中,液体前体组合物可包含化合物Ni(ⁱPrNCHCHNⁱPr)₂[缩写:Ni(ⁱPr-DAD)₂],其可具有约339g/mol的分子量。

[0084] 在本发明的一些实施方式中,化学式1的金属化合物为液体前体组合物的至少约80%以上、约85%以上、约90%以上或95%以上。在本文中,含量可以通过例如如上所述的色谱法测定。在一些实施方式中,色谱法可以是气相色谱法,但不限于此。

[0085] 在本发明的一些实施方式中,液体前体组合物可以大体上或基本上由化学式1的金属化合物组成。

[0086] 在一些实施方式中,液体前体组合物中的化学式1的金属化合物的纯度可以为至少约80%以上、约85%以上、约90%以上或95%以上。也就是说,杂质(除化学式1的金属化合物以外的组分)为约20%以下,约15%以下,约10%以下或甚至约5%以下。在本文中,纯度可以通过例如色谱法测定。在一些实施方式中,色谱法可以是气相色谱法,但不限于此。

[0087] 在一些实施方式中,液体前体组合物可以被稀释或以其它方式与一种或多种另外的组分混合以形成液体源材料。例如,液体前体组合物可以与一种或多种惰性组分(例如惰性稀释剂)混合,以用于储存或使用。在本文所述的一些实施方式中可以使用包含液体前体组合物的液体源材料,而不直接使用液体前体组合物。此外,应注意,由于在液体前体组合物中存在另外的化合物,因此对于M(DAD)₂化合物,液体前体组合物的组成和纯度可能与液体源材料的组成和纯度不同。当本文提供液体前体组合物的组成和/或纯度时,相对于液体前体组合物本身给出组成和纯度,并且不考虑可以与液体前体组合物组合的任何另外的组分,例如稀释剂。

[0088] 在本发明的一些实施方式中,液体前体组合物的至少约80%以上、约85%以上、约90%以上或95%以上是化合物Co(ⁱPrNCHCHNⁱPr)₂。液体前体组合物的含量可以通过例如色谱法测定。在一些实施方式中,色谱法可以是气相色谱法,但不限于此。

[0089] 在一些实施方式中,包含Co(ⁱPrNCHCHNⁱPr)₂的液体前体组合物的纯度可以为约80%以上、约85%以上、约90%以上或95%以上,但不限于此。也就是说,杂质(除金属化合物Co(ⁱPrNCHCHNⁱPr)₂以外的组分)可以为约20%以下,约15%以下,约10%以下或甚至约5%以下。这里,纯度可以通过例如色谱法测定。在一些实施方式中,色谱法可以是气相色谱法,但不限于此。

[0090] 在本发明的一些实施方式中,液体前体组合物的至少约80%以上、约85%以上、约90%以上或95%以上是化合物Ni(ⁱPrNCHCHNⁱPr)₂。液体前体组合物的含量可以通过例如色谱法测定。在一些实施方式中,色谱法可以是气相色谱法,但不限于此。

[0091] 在一些实施方式中,包含Ni(ⁱPrNCHCHNⁱPr)₂的液体前体组合物的纯度可以为约80%以上、约85%以上、约90%以上或95%以上,但不限于此。即,杂质(除金属化合物Ni(ⁱPrNCHCHNⁱPr)₂以外的组分)为约20%以下,约15%以下,约10%以下或甚至约5%以下。这

里,纯度可以通过例如色谱法测定。在一些实施方式中,色谱法可以是气相色谱法,但不限于此。

[0092] 在本发明的一些实施方式中,液体前体组合物可以大体上或基本上由 $\text{Co}(\text{}^i\text{PrNCHCHN}^i\text{Pr})_2$ 表示的金属化合物组成。在一些实施方式中,液体前体组合物可具有约339g/mol的分子量。

[0093] 在本发明的一些实施方式中,液体前体组合物可以大体上或基本上由 $\text{Ni}(\text{}^i\text{PrNCHCHN}^i\text{Pr})_2$ 表示的金属化合物组成。在一些实施方式中,液体前体组合物可具有约339g/mol的分子量。

[0094] 液体前体制备

[0095] 在本发明的第二方面,提供了用于制备根据本发明的第一方面的液体前体组合物的方法。在一些实施方式中,如图1所示,所述方法包括:使含有由 MX_2 表示的卤化金属化合物或由 ZMX_2 表示的卤化金属络合物(其中M是Ni或Co;X是卤素原子;且Z是一个或多个中性配体)、二氮烯二烯配体化合物DAD和碱金属的混合物在溶剂中反应(S100),然后纯化(S200)。在一些实施方式中,Z可以选自由DME、THF、2-甲氧基乙醚、氨、吡啶、N,N,N',N'-四甲基-1,2-乙二胺、三环己基膦、三苯基膦、1,2-双(二苯基膦基)乙烷和1,3-双(二苯基膦基)丙烷构成的组。在一些实施方式中,Z可以是本领域通常已知的任何中性配体,优选不干扰 $\text{M}(\text{DAD})_2$ 合成的中性配体。

[0096] 如下面讨论的几个实施方式以及图1至图3所示,在一些实施方式中,在DAD和/或碱金属中的一种或两种与卤化金属化合物或卤化金属络合物组合之前,不将DAD和碱金属组合。

[0097] 获得含有由以下化学式1表示的金属化合物的液体前体组合物:

[0098] <化学式1>

[0099] $\text{M}(\text{DAD})_2$;

[0100] 其中,

[0101] M表示Co或Ni,且

[0102] DAD表示由 $\text{R}^1\text{NC}(\text{R}^3)\text{C}(\text{R}^4)\text{NR}^2$ 表示的二氮杂二烯配体化合物,

[0103] 其中 R^1 至 R^4 中的每一者独立地包括H;或直链或支链的 C_{1-5} 烷基。

[0104] 在本发明的一些实施方式中,通过制备方法获得的液体前体组合物的至少约80%以上、约85%以上、约90%以上或95%以上是化学式1的金属化合物。

[0105] 制备方法可以产生包括一定量的除化学式1的金属化合物以外的组分的液体前体组合物。在一些实施方式中,通过制备方法获得的液体前体组合物对于化学式1可以具有约80%以上、约85%以上、约90%以上或95%以上的纯度,但不限于此。也就是说,杂质(除化学式1的金属化合物以外的组分)为约20%以下、约15%以下、约10%以下或甚至约5%以下。

[0106] 在一些实施方式中,含量和/或纯度可以通过例如色谱法来测定。在一些实施方式中,色谱法可以是气相色谱法,但不限于此。

[0107] 在本发明的一些实施方式中,纯化可以通过一个或多个减压蒸馏步骤进行,但是纯化不限于此,并且可以通过本领域已知的其它方法进行。在一些实施方式中,进行一个、两个或三个减压蒸馏步骤。

[0108] 在本发明的一些实施方式中,通过制备方法获得的液体前体组合物可以用于通过气相沉积,例如通过有机金属化学气相沉积(MOCVD)或原子层沉积(ALD)来沉积含金属层,但不限于此。

[0109] 在本发明的一些实施方式中,通过制备方法获得的液体前体组合物的至少约80%以上、约85%以上、约90%以上或95%以上可以是化合物 $\text{Co}(\text{}^i\text{PrNCHCHN}^i\text{Pr})_2$ 。含量可以通过例如使用色谱法来测定。在一些实施方式中,色谱法可以是气相色谱法,但不限于此。

[0110] 在本发明的一些实施方式中,通过制备方法获得的液体前体组合物对于金属化合物 $\text{Co}(\text{}^i\text{PrNCHCHN}^i\text{Pr})_2$ 的纯度可以为约80%以上、约85%以上、约90%以上或95%以上,但不限于此。也就是说,在一些实施方式中,杂质(除金属化合物 $\text{Co}(\text{}^i\text{PrNCHCHN}^i\text{Pr})_2$ 之外的组分)可以为约20%以下,约15%以下,约10%以下,或甚至约5%以下。纯度可以通过例如使用色谱法来测定。在一些实施方式中,色谱法可以是气相色谱法,但不限于此。

[0111] 在一些实施方式中,制备方法用于制备 $\text{Co}(\text{}^i\text{PrNCHCHN}^i\text{Pr})_2$ [缩写: $\text{Co}(\text{}^i\text{Pr-DAD})_2$],其可具有约339g/mol的分子量。

[0112] 在本发明的示例性实施方式中,通过制备方法获得的液体前体组合物的至少约80%以上、约85%以上、约90%以上、或95%以上可以由 $\text{Ni}(\text{}^i\text{PrNCHCHN}^i\text{Pr})_2$ 表示的金属化合物。含量可以通过例如使用色谱法来测定。在一些实施方式中,色谱法可以是气相色谱法,但不限于此。

[0113] 在本发明的一些实施方式中,通过制备方法获得的液体前体组合物对于金属化合物 $\text{Ni}(\text{}^i\text{PrNCHCHN}^i\text{Pr})_2$ 的纯度可以为约80%以上、约85%以上、约90%以上或95%以上,但不限于此。即,杂质(除金属化合物 $\text{Ni}(\text{}^i\text{PrNCHCHN}^i\text{Pr})_2$ 以外的组分)为约20%以下,约15%以下,约10%以下或甚至约5%以下。纯度可以通过例如使用色谱法来测定。在一些实施方式中,色谱法可以是气相色谱法,但不限于此。

[0114] 在一些实施方式中,制备方法用于制备可具有约339g/mol的分子量的 $\text{Ni}(\text{}^i\text{PrNCHCHN}^i\text{Pr})_2$ [缩写: $\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr-DAD})_2$]。

[0115] 在本发明的一些实施方式中,通过制备方法形成的液体前体组合物可以大体上或基本上由 $\text{Co}(\text{}^i\text{PrNCHCHN}^i\text{Pr})_2$ 表示的金属化合物组成。

[0116] 在本发明的一些实施方式中,通过制备方法形成的液体前体组合物可以大体上或基本上由 $\text{Ni}(\text{}^i\text{PrNCHCHN}^i\text{Pr})_2$ 表示的金属化合物组成。

[0117] 如上所述,在一些实施方式中,例如,如图1所公开,在溶剂中形成含有1当量的由 MX_2 表示的卤化金属化合物或由 ZMX_2 表示的卤化金属络合物(其中M是Ni或Co;X是卤素原子;且Z是一个或多个中性配体)、约2当量的二氮杂二烯配体化合物DAD和约2当量的碱金属的混合物。使混合物反应以形成反应产物(S100),然后可如上所述将反应产物纯化以形成包含由化学式1($\text{M}(\text{DAD})_2$)表示的金属化合物的液体前体组合物(S200)。在一些实施方式中,金属化合物占液体前体组合物的至少约80%、约85%、约90%、约95%以上。

[0118] 经验证,如果碱金属的溶解反应在反应物混合过程中的最后步骤发生,则能够是有利的。因此,在一些实施方式中,不使DAD化合物和碱金属最初一起反应。例如,在一些实施方式中,在形成混合物过程中,在(a)将DAD化合物与卤化金属化合物或卤化金属络合物组合或(b)将碱金属与卤化金属化合物或卤化金属络合物组合之前不将DAD化合物和碱金属组合。

[0119] 在一些实施方式中,例如,如图2所公开,通过将由 MX_2 表示的卤化金属化合物或由 ZMX_2 表示的卤化金属络合物与二氮杂二烯配体化合物DAD混合(S50),然后加入碱金属(S60)来获得混合物。以这种方式,碱金属不会溶解而是保持固态,直到它被加入到混合物中。在一些实施方式中,可以在加入碱金属的同时使碱金属溶解;或者可以在完全加入碱金属后使碱金属溶解。作为一个示例,可以在不发生碱金属溶解的非常低的温度下加入碱金属(S60),然后将混合物升温以在发生碱金属溶解同时进行反应(S100)。作为另一个示例,可以在发生碱金属的溶解的温度下加入碱金属,因此在加入碱金属的同时发生混合物的反应,这意味着图2中的S60和S100同时发生。

[0120] 在一些实施方式中,例如,如图3所公开,可以通过将由 MX_2 表示的卤化金属化合物或由 ZMX_2 表示的卤化金属络合物与碱金属混合(S70),然后加入二氮杂二烯配体化合物DAD(S80)来获得混合物。以这种方式,在将由 MX_2 表示的卤化金属化合物或由 ZMX_2 表示的卤化金属络合物与碱金属混合的步骤中,碱金属不会溶解而是保持固态。然后,在加入二氮杂二烯配体化合物DAD的步骤中,发生碱金属的溶解反应(S100)。碱金属的溶解可以在加入DAD化合物的同时发生;或者它可以在完全加入DAD化合物之后发生。作为一个示例,可以在不发生碱金属溶解的非常低的温度下加入DAD化合物(S80),然后将混合物升温以在发生碱金属溶解的同时反应(S100)。作为另一个示例,可以在发生碱金属的溶解的温度下加入DAD化合物,因此在加入碱金属的同时发生混合物的反应,这意味着图3中的S80和S100同时发生。

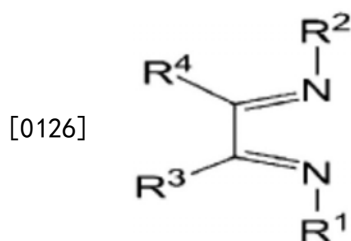
[0121] 通过将2当量的碱金属与2当量的二氮杂二烯配体化合物DAD混合以完全溶解碱金属,然后加入1当量的由 MX_2 表示的卤化金属化合物或由 ZMX_2 表示的卤化金属络合物制得的组合物与根据上述示例性实施方式制备的组合物在气相色谱分析结果和通过CVD或ALD沉积包含金属或金属化合物的层的结果方面都有很大不同。

[0122] 根据其中首先将2当量的碱金属和2当量的二氮杂二烯配体化合物DAD混合以完全溶解碱金属,然后加入1当量的由 MX_2 表示的卤化金属化合物或由 ZMX_2 表示的卤化金属络合物的制备方法,不能产生其中液体前体组合物的至少约80%以上是由化学式1表示的金属化合物的液体前体组合物。此外,这种方法不产生纯度至少为约80%的组合物。

[0123] 在一些实施方式中,用于制备包含化学式1的化合物的液体前体组合物的制备方法包括由以下反应式1或反应式2表示的反应方案。特别地,在如反应式1所示的一些实施方式中,通过由以下化学式2表示的二氮杂二烯配体DAD和由 MX_2 表示的卤化金属化合物或由 ZMX_2 表示的卤化金属络合物形成混合物。随后,将碱金属(M')加入到混合物中以允许其间反应并生成 $\text{M}(\text{DAD})_2$ 产物。然后可以进行单个或多个减压蒸馏步骤以进行纯化。例如,可以进行一次、两次或三次减压蒸馏。

[0124] 在一些实施方式中,如反应式2所示,制备由 MX_2 表示的卤化金属化合物或由 ZMX_2 表示的卤化金属络合物和碱金属(M')的混合物。将由以下化学式2表示的配体DAD加入到混合物中以允许其间反应,这生成 $\text{M}(\text{DAD})_2$ 。然后可以进行单个或多个减压蒸馏步骤以纯化。例如,可以进行一次、两次或三次减压蒸馏。

[0125] [化学式2]



[0127] [反应式1]

[0128] MX_2 或 $\text{ZMX}_2+2\text{DAD}\rightarrow\text{加入}2\text{M}'\rightarrow\text{M}(\text{DAD})_2+2\text{M}'\text{X}$;

[0129] [反应式2]

[0130] MX_2 或 $\text{ZMX}_2+2\text{M}'\rightarrow\text{加入}2\text{DAD}\rightarrow\text{M}(\text{DAD})_2+2\text{M}'\text{X}$;

[0131] 其中在上式中,

[0132] M表示Co或Ni;DAD表示由 $\text{R}^1\text{NC}(\text{R}^3)\text{C}(\text{R}^4)\text{NR}^2$ 表示的二氮杂二烯配体化合物,其中 R^1 至 R^4 中的每一者独立地包括H,或直链或支链的 C_{1-5} 烷基;X是卤素原子,并且在一些实施方式中可以是Cl、Br或I;M'是碱金属,并且在一些实施方式中可以选自由Li、Na、K、Rb和Cs所组成的组;以及Z是一个或多个中性配体,并且在一些实施方式中可以是选自由DME、THF、2-甲氧基乙醚、氨、吡啶,N,N,N',N'-四甲基-1,2-乙二胺、三环己基膦、三苯基膦、1,2-双(二苯基膦基)乙烷、1,3-双(二苯基膦基)丙烷所组成的组。如上所述,在一些实施方式中,本领域中通常已知的任何中性配体可用于Z,优选不干扰 $\text{M}(\text{DAD})_2$ 的合成的中性配体。

[0133] 在一些实施方式中,在反应式1中,通过将二氮杂二烯配体化合物和由 MX_2 表示的卤化金属化合物或由 ZMX_2 表示的卤化金属络合物在有机溶剂中混合来制备反应混合物。可以将卤化金属化合物或卤化金属络合物溶解在有机溶剂中,或者可以将其以粉末形式分散在有机溶剂中。然后,可以在搅拌下加入碱金属。可以在引起放热反应的同时使加入的碱金属溶解。在加入的碱金属完全溶解后,通过过滤除去不溶于有机溶剂的盐。在除去有机溶剂后,通过纯化(例如通过单个或多个减压蒸馏步骤)获得液体前体组合物。

[0134] 在一些实施方式中,如在反应式2中使用不同的反应物加入顺序。可以将由 MX_2 表示的卤化金属化合物或由 ZMX_2 表示的卤化金属络合物与碱金属在有机溶剂中混合。在本文中,可以将由 MX_2 表示的卤化金属化合物或由 ZMX_2 表示的卤化金属络合物溶解在有机溶剂中,或者可以将其以粉末形式分散在有机溶剂中。在该步骤期间,使碱金属不溶解而是保持固态,可以在搅拌下将二氮杂二烯配体DAD缓慢加入到混合物中。可以在引起放热反应的同时使碱金属溶解。然后,通过过滤除去不溶于有机溶剂的盐。在除去有机溶剂后,可以通过纯化,例如通过单个或多个减压蒸馏步骤来获得液体前体组合物。

[0135] 在一些实施方式中,有机溶剂可以是非极性有机溶剂或弱极性有机溶剂,但不限于此。例如,有机溶剂可以包括四氢呋喃(THF)、1,2-二甲氧基乙烷(DME)或2-甲氧基乙醚,但不限于此。

[0136] 为了抑制与大气中的水分的反应,反应可以在例如氮气(N_2)或氩气(Ar)等惰性气体的存在下进行,但不限于此。

[0137] 沉积方法

[0138] 在本发明的第三方面,提供了使用所提供的液体前体组合物形成层的方法,例如气相沉积方法。例如,液体前体组合物可用于CVD或ALD工艺中。在一些实施方式中,通过CVD或ALD沉积包括镍或钴的层。特别地,在一些实施方式中,沉积包含约80at%以上的镍或钴

的金属层。

[0139] 在一些实施方式中,使用包含由以下化学式1表示的金属化合物的液体前体组合物来沉积含有金属或金属化合物的层:

[0140] <化学式1>

[0141] $M(DAD)_2$;

[0142] 其中在化学式1中,

[0143] M表示Co或Ni,且

[0144] DAD表示由 $R^1NC(R^3)C(R^4)NR^2$ 表示的二氮杂二烯配体化合物,其中 R^1 至 R^4 中的每一者独立地包括H;或直链或支链的 C_{1-5} 烷基。

[0145] 在一些实施方式中,可以通过金属有机化学气相沉积(MOCVD)或原子层沉积(ALD)来沉积层,但是沉积方法不限于此。

[0146] 在本发明的一些实施方式中,可以使用根据本发明的第一方面的液体前体组合物通过CVD或ALD来形成包含Co或Ni的层,但不限于此。例如,在一些实施方式中,为了将包含Co或Ni的层沉积在基板上,将液体前体组合物(或如上所述的液体源材料)气化并引入CVD或ALD设备的沉积室中。还可以将一种或多种另外的合适的反应气体引入沉积室中。将液体前体组合物的蒸气和反应气体同时(在CVD的情况下)或交替地(在ALD的情况下)引入到基板的表面上。

[0147] 在一些实施方式中,在约50℃至约700℃的沉积温度下,例如通过气相沉积工艺将含金属层沉积在基板上,但不限于此。在一些实施方式中,沉积温度可以为约50℃至约700℃、约50℃至约600℃、约50℃至约500℃、约50℃至约400℃、约50℃至约300℃、约50℃至约200℃、约50℃至约100℃、约50℃至约80℃、约80℃至约700℃、约100℃至约700℃、约200℃至约700℃、约300℃至约700℃、约400℃至约700℃、约500℃至约700℃、约600℃至约700℃、约100℃至约600℃、约100℃至约500℃、约100℃至约400℃、约100℃至约300℃、约150℃至约700℃、约150℃至约600℃、约150℃至约500℃、约150℃至约400℃或约150℃至约300℃,但不限于此。

[0148] 在一些实施方式中,液体前体组合物可以通过本领域已知的各种方法中的任一种来气化,例如通过使载气流过含有液体前体组合物的起泡器或通过直接液体注入(DLI)进入汽化器来气化。可以例如通过质量流量控制器(MFC)控制载气流。液体输送系统(LDS)可以与DLI一起使用。

[0149] 在一些实施方式中,氩气(Ar)、氦气(He)、氮气(N_2)、氢气(H_2)或其气体混合物可以用作载气,用于将液体前体组合物的蒸气输送到基板上,或作为净化气体。

[0150] 为了通过CVD或ALD沉积包含金属或金属化合物的层,各种气体可以与本文公开的液体前体组合物的蒸气组合用作反应气体。特别地,可以使用氧反应物例如水蒸气(H_2O)、氧(O_2)或臭氧(O_3)来沉积金属氧化物层。氢气(H_2)、氨(NH_3)或硅烷可以用作反应气体以沉积金属或金属硅化物层。具有或不具有等离子体的氨可以用作反应气体以沉积金属氮化物层。但是反应气体可以不限于此。其它第二反应物可由本领域技术人员基于特定环境和待沉积的层的性质来选择。还可以包括另外的反应物以形成更复杂的膜。为了沉积含金属或金属化合物的层,在一些实施方式中,例如在等离子体化学气相沉积或等离子体原子层沉积工艺中,可以使用一种或多种等离子体反应物,但不限于此。

[0151] 在一些实施方式中,气相反应物由液体前体组合物制备,其中液体前体组合物的约80%以上、约85%以上、约90%以上或约95%以上是化学式1的金属化合物。组合物可以例如通过色谱法(例如气相色谱法)来测定。如上所述,在一些实施方式中,气相反应物可以由包含如本文所述的液体前体组合物的液体源材料制备。

[0152] 在一些实施方式中,气相反应物由包含化学式1的金属化合物并具有约80%以上、约85%以上、约90%以上或95%以上的纯度的液体前体组合物制备,但可以不限于此。也就是说,杂质(除化学式1的金属化合物以外的组分)为约20%以下、约15%以下、约10%以下或甚至约5%以下。纯度可以例如通过色谱法(例如气相色谱法)测定。

[0153] 在本发明的一些实施方式中,气相反应物由液体前体组合物制备,其中液体前体组合物的约80%以上、约85%以上、约90%以上或95%以上是金属化合物 $\text{Co}(\text{iPrNCHCHN}^{\text{iPr}})_2$ 。在一些实施方式中,液体前体组合物的纯度为至少约80%、约90%、约95%以上。也就是说,杂质(除金属化合物 $\text{Co}(\text{iPrNCHCHN}^{\text{iPr}})_2$ 以外的组分)为约20%以下、约15%以下、约10%以下或甚至约5%以下。在一些实施方式中,气相反应物由包含如所述的 $\text{Co}(\text{iPrNCHCHN}^{\text{iPr}})_2$ 的液体前体组合物的液体源材料制备。 $\text{Co}(\text{iPrNCHCHN}^{\text{iPr}})_2$ [缩写: $\text{Co}(\text{iPr-DAD})_2$]可具有约339g/mol的分子量,但不限于此。

[0154] 在本发明的一些实施方式中,气相反应物可以由液体前体组合物制备,其中液体前体组合物的约80%以上、约85%以上、约90%以上或95%以上是金属化合物 $\text{Ni}(\text{iPrNCHCHN}^{\text{iPr}})_2$ 。在一些实施方式中,液体前体组合物的纯度为至少约80%、约90%或约95%以上。也就是说,杂质(除金属化合物 $\text{Ni}(\text{iPrNCHCHN}^{\text{iPr}})_2$ 以外的组分)为约20%以下、15%以下、约10%以下或甚至约5%以下。在一些实施方式中,气相反应物由包含如所述的 $\text{Ni}(\text{iPrNCHCHN}^{\text{iPr}})_2$ 的液体前体组合物的液体源材料制备。 $\text{Ni}(\text{iPrNCHCHN}^{\text{iPr}})_2$ [缩写: $\text{Ni}(\text{iPr-DAD})_2$]可具有约339g/mol的分子量,但不限于此。

[0155] 在本发明的一些实施方式中,气相反应物可以从大体上或基本上由 $\text{Co}(\text{iPrNCHCHN}^{\text{iPr}})_2$ 表示的金属化合物组成的液体前体组合物制备,但不限于此。

[0156] 在本发明的一些实施方式中,气相反应物可以从大体上或基本上由 $\text{Ni}(\text{iPrNCHCHN}^{\text{iPr}})_2$ 表示的金属化合物组成的液体前体组合物制备,但不限于此。

[0157] 如上所述,在一些实施方式中,液体前体组合物可以形成液体源材料的一部分。例如,可以将液体前体组合物稀释以形成液体源材料,该液体源材料被气化以用于沉积反应。以上讨论的液体前体组合物的含量和纯度是相对于液体前体组合物给定的,因此该给定不考虑任何稀释剂、溶剂、载体等。

[0158] 在一些实施方式中,通过CVD或ALD使用由包含由 $\text{Co}(\text{iPrNCHCHN}^{\text{iPr}})_2$ 表示的金属化合物的液体前体组合物制备的气相反应物来沉积含Co薄膜。在一些实施方式中,膜包含大于80%的Co。

[0159] 在一些实施方式中,用于形成含Co薄膜的CVD工艺包括在适当的沉积温度下使基板与包含 $\text{Co}(\text{iPrNCHCHN}^{\text{iPr}})_2$ 的气相反应物接触。可以包括一种或多种另外的反应物以沉积所需的膜。在一些实施方式中,用于形成含Co薄膜的ALD工艺包括在适当的沉积温度下交替地且相继地使基板与包含 $\text{Co}(\text{iPrNCHCHN}^{\text{iPr}})_2$ 的气相反应物和至少一种另外的反应物接触。例如,可以使用ALD通过交替地且相继地使基板与由本文所述的液体前体组合物制备的气相 $\text{Co}(\text{iPr-DAD})_2$ 和臭氧或不同的氧反应物接触,沉积氧化钴膜。例如,氧化钴膜可以是 Co_3O_4

膜。在一些实施方式中,可以利用ALD通过交替地且相继地使基板与由本文所述的液体前体组合物制备的气相 $\text{Co}(\text{iPr-DAD})_2$ 和氨或不同的氮反应物接触,沉积氮化钴膜。

[0160] 在一些实施方式中,通过CVD或ALD使用从含有由 $\text{Ni}(\text{iPrNCHCHN}^{\text{iPr}})_2$ 表示的金属化合物的液体前体组合物制备的气相反应物沉积含Ni薄膜。在一些实施方式中,所述膜包含大于80%的Ni。

[0161] 在一些实施方式中,用于形成含Ni薄膜的CVD工艺包括在适当的沉积温度下使基板与包含 $\text{Ni}(\text{iPrNCHCHN}^{\text{iPr}})_2$ 的气相反应物接触。可以包括一种或多种另外的反应物以沉积所需的膜。在一些实施方式中,用于形成含Ni薄膜的ALD工艺包括在适当的沉积温度下交替地且相继地使基板与包含 $\text{Ni}(\text{iPrNCHCHN}^{\text{iPr}})_2$ 的气相反应物和至少一种另外的反应物接触。例如,可以使用ALD通过交替地且相继地使基板与由本文所述的液体前体组合物制备的气相 $\text{Ni}(\text{iPr-DAD})_2$ 和臭氧或不同的氧反应物接触来沉积氧化镍膜。在一些实施方式中,可使用ALD通过交替地且相继地使基板与由本文所述的液体前体组合物制备的气相 $\text{Ni}(\text{iPr-DAD})_2$ 和氨或不同的氮反应物接触来沉积氮化镍膜。

[0162] 实施例

[0163] 在下文中,将参考实施例详细解释本发明。然而,提供以下实施例用于理解本发明,但并非意在限制本发明。

[0164] 如上所述,所有通常已知的方法可用于测量液体前体组合物中所含的元素。在一些实施方式中,色谱法可用于分离组分并确定组分的含量。在以下实施例和比较例中,通过比较通过使用火焰离子化检测器(FID)的气相色谱(GC)测量的色谱图的峰面积来确定组分的含量。

[0165] 实施例1:含有90%以上的 $\text{Co}(\text{iPr-DAD})_2$ 的液体前体组合物的制备1(通过使用DME溶剂,首先加入2当量的Na,然后加入2当量的 iPr-DAD)

[0166] 在 N_2 气氛下,在10L舒伦克(Schlenk)烧瓶中,将70.8g的钠片(3.08mol,2当量)加入到1升(L)的1,2-二甲氧基乙烷(DME)中。在另一5L Schlenk烧瓶中将200g无水 CoCl_2 (1.54mol,1当量)分散在2L DME中以制备悬浮液。在搅拌下使用套管将 CoCl_2 悬浮液缓慢加入含有钠片的10L烧瓶中。通过将432g(3.08mol,2当量) iPr-DAD 溶解在1L DME中制备 iPr-DAD 溶液,将其缓慢加入到正在室温下进行搅拌的上述10L烧瓶中,以制备混合溶液。在室温下将混合溶液进一步搅拌24小时,并在减压下除去DME溶剂和其它挥发性组分。然后,通过加入3L无水正己烷溶解所得混合物。将溶于正己烷中的混合物通过硅藻土垫片(celite pad)和玻璃料过滤。在减压下从滤液中除去正己烷,得到333g深棕色液体。在0.3托下进行三次(3)减压蒸馏,最终得到235g[作为 $\text{Co}(\text{iPr-DAD})_2$ 的收率为45.5%]的黄棕色液体作为液体前体组合物。

[0167] 使用气相色谱-火焰离子化检测器(GC-FID)和气相色谱-质谱(GC-MS)分析所得的含有 $\text{Co}(\text{iPr-DAD})_2$ 的液体前体组合物,并且通过分析得到的色谱图和质谱图分别如图4A、图4B和图5所示。使用具有HP-5柱和FID的Agilent(安捷伦)7890A和具有HP-5MS柱(GC-MS)的Agilent 7890A/5975C作为分析仪器。在将样品入口处的温度保持在 200°C 并且将FID的温度保持在 300°C 的同时注入样品。注入样品后,将GC烘箱的温度保持在 100°C 持续5分钟,然后以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率从 100°C 升至 265°C 。

[0168] 图4A和图4B示出了从根据实施例1制备的液体前体组合物的气相色谱-火焰离子

化检测器 (GC-FID) 分析获得的色谱图和取决于保留时间的色谱图中的峰的面积%, 图5示出了根据实施例1制备的液体前体组合物的气相色谱-质谱 (GC-MS) 分析结果。从图4A和图4B所示的结果可以看出, 通过比较色谱图的峰的面积, 主要组分的含量为总量的96.5%。从图5所示的结果可以看出, 主要组分的分子量为339g/mol, 相当于Co(ⁱPr-DAD)₂的分子量。

[0169] 气相色谱图: 测得保留时间25.649(分钟)处的峰面积为总峰面积的96.5%。

[0170] 质谱值(m/z): 32.1, 43.2, 56.2, 70.2, 86.0, 100.0, 116.1, 125.2, 133.6, 142.1, 157.1, 169.3, 183.1, 199.1, 214.1, 226.1, 239.1, 253.1, 268.1, 281.1, 296.1, 309.2, 324.3, 339.3, 353.2, 362.1, 378.3, 394.2, 405.2。

[0171] 实施例2: 含有90%以上的Co(ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物的制备2(通过使用DME溶剂, 首先加入2当量的Li, 然后加入2当量的ⁱPr-DAD)

[0172] 在N₂气氛下, 在3L Schlenk烧瓶中将锂(Li) 5.3g (0.770mol, 2当量) 加入500mL DME中。在另一个Schlenk烧瓶中将无水CoCl₂ 50g (0.385mol, 1当量) 分散在200mL DME中以制备悬浮液。在搅拌下使用套管将CoCl₂悬浮液缓慢加入含有锂的3L烧瓶中。通过将108g (0.770mol, 2当量) ⁱPr-DAD溶解在500mL DME中制备ⁱPr-DAD溶液, 在搅拌下将其缓慢加入到正在室温下进行搅拌的3L烧瓶中, 以制备混合溶液。在室温下将混合溶液进一步搅拌12小时, 在减压下除去DME溶剂和其它挥发性组分。然后, 通过加入1.5L无水正己烷溶解所得混合物。将溶于正己烷中的混合物通过硅藻土垫片和玻璃料过滤。在减压下从滤液中除去正己烷, 得到110g深棕色液体。在0.3托下进行3次减压蒸馏, 最终得到60g[作为Co(ⁱPr-DAD)₂的收率为46.2%]的黄棕色液体。

[0173] 使用与实施例1中使用的相同的GC-FID来分析最终获得的含有Co(ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物, 分析结果如图6A和图6B所示。从图6A和图6B所示的结果可以看出, 在根据实施例2制备的液体前体组合物中, 相对于色谱图的峰的面积, 主要组分的含量为总量的93.9%。

[0174] 气相色谱图: 显著的峰出现在21.289(分钟)和25.976(分钟)处。测得在25.976(分钟)处的峰面积为总峰面积的93.9%。

[0175] 比较例1: 含有小于60%的Co(ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物的制备(通过使用THF溶剂, 首先2当量的Li和2当量的ⁱPr-DAD之间进行反应)

[0176] 在N₂气氛下, 在10L Schlenk烧瓶中, 将ⁱPr-DAD 432g (3.08mol, 2当量) 和锂(Li) 21.38g (3.08mol, 2当量) 加入到3L THF中进行反应, 以制备原位制备溶液(in-situ prepared solution)。在另一个Schlenk烧瓶中将无水CoCl₂ 200g (1.54mol, 1当量) 分散在1L THF中以制备悬浮液。在搅拌下使用套管将悬浮液缓慢加入含有原位制备溶液的10L烧瓶中以制备混合溶液。在室温下将混合溶液进一步搅拌12小时, 并在减压下除去THF溶剂和其它挥发性组分。然后, 通过加入3L无水正己烷溶解所得混合物。将溶于正己烷中的混合物通过硅藻土垫片和玻璃料过滤。从滤液减压除去正己烷, 得到420g深棕色液体。在0.3托下进行5次减压蒸馏, 最终得到37g[作为Co(ⁱPr-DAD)₂的收率为7.1%]的黄棕色液体。

[0177] 使用与实施例1中使用的相同的GC-FID和GC-MS分析最终获得的包含Co(ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物, 分析结果分别如图7A、图7B和图8所示。从图8所示的GC-MS结果可以看出, 主要组分的分子量为339g/mol, 相当于Co(ⁱPr-DAD)₂的分子量。然而, 从图7A和图7B所示的GC-FID结果可以看出, 根据比较例1获得的液体前体组合物含有含量为总量的52.4%的

金属化合物(作为主要元素),并且尽管重复减压蒸馏5次,但仍含有大量杂质。

[0178] 气相色谱:峰出现在4.170(分钟)、18.644(分钟)、19.154(分钟)、25.840(分钟)、26.479(分钟)和27.163(分钟)处。测得在25.840(分钟)处的峰面积为总峰面积的52.4%。

[0179] 质谱值(m/z):43.1、56.1、70.1、86.0、100.0、116.0、129.1、142.0、157.1、169.2、183.1、199.1、214.1、226.1、239.1、253.1、268.1、281.1、296.1、309.2、324.3、339.3、355.2、378.0、394.2、405.1、415.0、429.1、479.2、508.9。

[0180] 难以从Co(ⁱPr-DAD)₂获得NMR信号。因此,不能通过典型的NMR分析方法测定纯度。在本文的实施例中,获得大体上或基本上由质荷比(m/z)为339的组分组成的组合物。

[0181] 实施例3:含有90%以上的Ni(ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物的制备1(通过使用THF溶剂,首先加入2当量的ⁱPr-DAD,然后加入2当量的Li)

[0182] 在N₂气氛下,在5L Schlenk烧瓶中将220g(1.007mol,1当量)无水NiBr₂和282g(2.014mol,2当量)ⁱPr-DAD加入到3L THF中,将所得混合溶液在室温下搅拌3小时。然后,在搅拌下缓慢加入14.0g(2.014mol,2当量)锂(Li)以制备混合溶液。将混合溶液在室温下搅拌12小时,并在减压下除去THF溶剂和其它挥发性组分。然后,通过加入2L无水正己烷溶解所得混合物。将溶于正己烷中的混合物通过硅藻土垫片和玻璃料过滤。在减压下从滤液中除去正己烷,得到268g深棕色液体。在0.3托下进行3次减压蒸馏,最终得到240g[作为Ni(ⁱPr-DAD)₂的收率为70.7%]的黄棕色液体。

[0183] 使用与实施例1中使用的相同的GC-FID分析最终获得的含有Ni(ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物,分析结果如图9A和9B所示。从图9A和9B所示的结果可以看出,液体前驱体组合物含有含量为总量的98.3%的由Ni(ⁱPr-DAD)₂表示的单一化合物作为主要组分。液体前体组合物的核磁共振(NMR)光谱示于图10中。几乎观察不到Ni(ⁱPr-DAD)₂的NMR信号以外的NMR信号。

[0184] 气相色谱图:在4.068(分钟)和26.192(分钟)处出现显著峰。测得在26.192(min)处的峰面积为总峰面积的98.3%。

[0185] ¹H-NMR(400MHz, C₆D₆, 25℃) δ 8.747(s, 4H, NCH), 2.823(七重峰, 4H, CH(CH₃)₂), 1.853(d, 24H, CH(CH₃)₂)。

[0186] 实施例4:含有90%以上的Ni(ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物的制备2(通过使用THF溶剂,首先加入2当量的Na,然后加入2当量的ⁱPr-DAD)

[0187] 在N₂气氛下,在3L Schlenk烧瓶中将钠(Na)21.1g(0.915mol,2当量)加入1L THF中。在另一个Schlenk烧瓶中将无水NiBr₂100g(0.458mol,1当量)分散在500mL THF中以制备悬浮液。在搅拌下使用套管将悬浮液缓慢加入含有钠的3L烧瓶中。通过将128.3g(0.915mol,2当量)ⁱPr-DAD溶解在500mL THF中制备ⁱPr-DAD溶液,在搅拌下将该ⁱPr-DAD溶液缓慢加入到正在室温下进行搅拌的3L烧瓶中,以制备混合溶液。将混合溶液在室温下搅拌12小时,并在减压下除去THF溶剂和其它挥发性组分。然后,通过加入1L无水正己烷溶解所得混合物。将溶于正己烷中的混合物通过硅藻土垫片和玻璃料过滤。在减压下从滤液中除去正己烷,得到110g深棕色液体。在0.3托下进行3次减压蒸馏,最终得到45g[作为Ni(ⁱPr-DAD)₂的收率为28.9%]的深棕色液体。

[0188] 使用与实施例1中使用的相同的GC-FID分析最终获得的含有Ni(ⁱPr-DAD)₂的液体

前体组合物,分析结果在图11A和图11B中示出。从图11A和图11B所示的结果可以看出,液体前体组合物含有含量为总量的97.8%的主要组分。液体前体组合物的NMR光谱在图12中示出。几乎观察不到除Ni(ⁱPr-DAD)₂的NMR信号以外的NMR信号。

[0189] 气相色谱图:显著峰出现在4.328(分钟)、17.819(分钟)和26.768(分钟)处。测得在26.768(分钟)处的峰面积为总峰面积的97.8%。

[0190] ¹H-NMR(400MHz, C₆D₆, 25°C) δ8.744(s, 4H, NCH), 2.825(七重峰, 4H, CH(CH₃)₂), 1.853(d, 24H, CH(CH₃)₂)。

[0191] 实施例5:含有90%以上的Ni(ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物的制备3(通过使用THF溶剂,首先加入2当量的Li,然后加入2当量的ⁱPr-DAD)

[0192] 在N₂气氛下,在3L Schlenk烧瓶中,将锂(Li)6.4g(0.92mol, 2当量)加入1L THF中。在另一个Schlenk烧瓶中将无水NiBr₂ 100g(0.458mol, 1当量)分散在500mL THF中以制备悬浮液。在搅拌下使用套管将悬浮液缓慢加入含有锂的3L烧瓶中。通过将128.3g(0.915mol, 2当量)ⁱPr-DAD溶解在500mL THF中来制备ⁱPr-DAD溶液,在搅拌下将该ⁱPr-DAD溶液缓慢加入到正在室温下进行搅拌的3L烧瓶中,以制备混合溶液。将混合溶液在室温下搅拌12小时,并在减压下除去THF溶剂和其它挥发性组分。然后,通过加入1L无水正己烷溶解所得混合物。将溶于正己烷中的混合物通过硅藻土垫片和玻璃料过滤。在减压下从滤液中除去正己烷,得到102g深棕色液体。在0.3托下进行3次减压蒸馏,最终得到85g[作为Ni(ⁱPr-DAD)₂收率为55.1%]的深棕色液体。

[0193] 使用与实施例1中使用的相同的GC-FID分析最终获得的含有Ni(ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物,分析结果如图13A和图13B所示。从图13A和图13B所示的结果可以看出,液体前体组合物含有含量为总量的96.5%的主要组分。液体前体组合物的NMR光谱在图14中示出。几乎观察不到除Ni(ⁱPr-DAD)₂的NMR信号以外的NMR信号。

[0194] 气相色谱图:显著的峰出现在4.005(分钟)、4.133(分钟)、7.018(分钟)和26.241(分钟)处。测得在26.241(min)处的峰面积为总峰面积的96.5%。

[0195] ¹H-NMR(400MHz, C₆D₆, 25°C) δ8.740(s, 4H, NCH), 2.829(七重峰, 4H, CH(CH₃)₂), 1.855(d, 24H, CH(CH₃)₂)。

[0196] 实施例6:含有90%以上的Ni(ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物的制备4(通过使用DME溶剂,先加入2当量的Li,然后加入2当量的ⁱPr-DAD)

[0197] 在N₂气氛下,在2L Schlenk烧瓶中,将锂(Li)6.4g(0.92mol, 2当量)加入1L DME中。在另一个Schlenk烧瓶中将无水NiBr₂ 100g(0.458mol, 1当量)分散在500mL DME中以制备悬浮液。在搅拌下使用套管将悬浮液缓慢加入含有锂的2L烧瓶中。通过将128.3g(0.915mol, 2当量)ⁱPr-DAD溶解在500mL DME中来制备ⁱPr-DAD溶液,在搅拌下将该ⁱPr-DAD溶液缓慢加入到正在室温下进行搅拌的2L烧瓶中,以制备混合溶液。将混合溶液在室温下搅拌12小时,并在减压下除去DME溶剂和其它挥发性组分。然后,通过加入1L无水正己烷溶解所得混合物。将溶于正己烷中的混合物通过硅藻土垫片和玻璃料过滤。在减压下从滤液中除去正己烷,得到150g深棕色液体。在0.3托下进行2次减压蒸馏,最终得到106g[作为Ni(ⁱPr-DAD)₂收率为68.3%]的深棕色液体。

[0198] 使用与实施例1中使用的相同的GC-FID分析最终获得的含有Ni(ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物,分析结果如图15A和图15B所示。从图15A和图15B所示的结果可以看出,液体前

体组合物含有含量为总量的98.1%的主要组分。液体前体组合物的NMR光谱在图16中示出。几乎观察不到除Ni (ⁱPr-DAD)₂的NMR信号以外的NMR信号。

[0199] 气相色谱图:显著峰出现在3.995(分钟)、21.084(分钟)和26.230(分钟)处。测得在26.230(分钟)处的峰面积为总峰面积的98.1%。

[0200] ¹H-NMR (400MHz, C₆D₆, 25°C) δ8.740 (s, 4H, NCH), 2.828 (七重峰, 4H, CH (CH₃)₂), 1.855 (d, 24H, CH (CH₃)₂)。

[0201] 比较例2:含有小于60%的Ni (ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物的制备(通过使用NiBr₂,首先2当量的Na和2当量的ⁱPr-DAD之间进行反应)

[0202] 在N₂气氛下,在1L Schlenk烧瓶中,将ⁱPr-DAD 40g (0.28mol, 2当量)和钠(Na)6.6g (0.28mol, 2当量)加入到0.3L的THF中进行反应,以制备原位制备溶液。在另一1L Schlenk烧瓶中将31g (0.14mol, 1当量)NiBr₂分散在0.2L THF中以制备悬浮液。在搅拌下使用套管将悬浮液缓慢加入到含有原位制备溶液的1L烧瓶中,以制备混合溶液。将混合溶液在室温下进一步搅拌12小时,并在减压下除去THF溶剂和其它挥发性组分。然后,通过加入0.2L无水正己烷溶解所得混合物。将溶于正己烷中的混合物通过硅藻土垫片和玻璃料过滤。在减压下从滤液中除去正己烷,得到44g深棕色液体。在0.5托下进行一次减压蒸馏,得到5.5g深棕色液体。由于GC-FID和NMR光谱表明在液体前体组合物中仅存在微量含量的Ni (ⁱPr-DAD)₂,因此不进行进一步的纯化。

[0203] 使用与实施例1中使用的相同的GC-FID分析所获得的液体前体组合物,分析结果在图17A和图17B中示出。液体前体组合物的NMR光谱在图18中示出。Ni (ⁱPr-DAD)₂的NMR信号由箭头指示。可以看出,在该液体组合物中Ni (ⁱPr-DAD)₂的含量是不显着的,这是因为在NMR光谱中Ni (ⁱPr-DAD)₂的信号的峰的面积远小于其它峰面积。此外,可以看出,Ni (ⁱPr-DAD)₂的含量小于2%,这是因为在气相色谱图中在出现Ni (ⁱPr-DAD)₂的信号的26(分钟)附近的任何峰的面积小于总峰面积的2%。

[0204] 比较例3:含有小于60%的Ni (ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物的制备(通过使用(DME)NiBr₂,首先2当量的Na和2当量的ⁱPr-DAD之间进行反应)

[0205] 在N₂气氛下,在1L Schlenk烧瓶中将36g (0.26mol, 2当量)ⁱPr-DAD和6.0g钠(Na) (0.26mol, 2当量)加入到0.3L THF中以进行反应,从而制备原位制备溶液。在另一1L Schlenk烧瓶中将(DME)NiBr₂ 40g (0.129mol, 1当量)分散在0.2L THF中以制备悬浮液。在搅拌下使用套管将悬浮液缓慢加入到含有原位制备溶液的1L烧瓶中,以制备混合溶液。将混合溶液在室温下进一步搅拌12小时,并在减压下除去THF溶剂和其它挥发性组分。然后,通过加入0.2L无水正己烷溶解所得混合物。将溶于正己烷中的混合物通过硅藻土垫片和玻璃料过滤。在减压下从滤液中除去正己烷,得到40.5g深棕色液体。在0.5托下进行一次减压蒸馏,得到9g深棕色液体。

[0206] 使用与实施例1中使用的相同的GC-FID分析所获得的液体前体组合物,分析结果如图19A和图19B所示。液体前体组合物的NMR光谱在20中示出。Ni (ⁱPr-DAD)₂的NMR信号如箭头所示。可以看出,在该组合物中Ni (ⁱPr-DAD)₂的含量小于30%,这是因为测得在气相色谱图中在25.634(分钟)和26.162(分钟)处的最显著峰的面积分别为总峰面积的23.9%和24.4%,尽管不知道在25.634(分钟)和26.162(分钟)处的两个峰中的哪个用于Ni (ⁱPr-DAD)₂。此外,在气相色谱图中的保留时间中的峰彼此接近的这些材料不能通过分馏基本上

分离。

[0207] 大体上或基本上仅由Ni (ⁱPr-DAD)₂组成的液体前体组合物以前没有报道过。通过比较在上述实施例和比较例中获得的液体前体组合物的NMR光谱,显然本发明的方法有利于获得大体上或基本上由Ni (ⁱPr-DAD)₂组成的液体组合物。

[0208] 实施例7:通过CVD使用通过实施例2制备的包含Co (ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物沉积层

[0209] 通过CVD使用通过实施例2制备的含有Co (ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物进行膜沉积。使用由氮化钛(TiN)膜覆盖的硅晶片作为基板。将基板放置在反应器的沉积室中,将其上放置有基板的基板加热器的温度保持在240℃至300℃的范围内。将液体前体组合物置于不锈钢容器中。在将容器在100℃下加热的同时,使用流速为60标准立方厘米/分钟(sccm)的氩气(Ar)作为载气来使液体前体组合物气化。将沉积室的压力保持在0.5托。将由Ar携带的液体前体组合物的蒸气和流速为60sccm的氨(NH₃)气体交替地供给到沉积室中以带至加热的基板上。将由液体前体组合物供给20秒、Ar气流供给10秒、NH₃气流供给10秒和Ar气流供给10秒组成的气体供给周期重复300次,以沉积含钴层。

[0210] 通过俄歇电子能谱法分析在240℃的基板加热器温度下沉积的含钴层,以测量取决于膜的深度的原子含量。深度-分布(depth-profile)分析结果在图21中示出。

[0211] 比较例4:通过CVD使用由比较例1制备的含有Co (ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物沉积层

[0212] 通过CVD使用由比较例1制备的液体前体组合物进行膜沉积。沉积条件与实施例7相同。此外,通过俄歇电子能谱法分析所制备的层,以测量取决于膜的深度的原子含量。深度-分布分析结果如图22所示。

[0213] 实施例8:通过CVD使用由实施例4制备的含有Ni (ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物沉积层

[0214] 通过CVD使用由实施例4制备的含有Ni (ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物进行膜沉积。使用由钛(Ti)膜和金(Au)膜覆盖的硅晶片作为基板。将基板放置在反应器的沉积室中,并将其上放置有基板的基板加热器的温度保持在160℃至200℃的范围内。将液体前体组合物置于不锈钢容器中。在将容器在90℃下加热的同时,使用流速为60sccm的Ar作为载气来使液体前体组合物气化。将沉积室的压力保持在0.5托。将由Ar携带的液体前体组合物的蒸气和流速为60sccm的氢气(H₂)交替地供给到沉积室中以与加热的基板接触。将由液体前体组合物供给20秒、Ar气流供给10秒、H₂气流供给10秒和Ar气流供给10秒组成的气体供给周期重复100次,以沉积层。

[0215] 通过俄歇电子能谱法分析在160℃的基板加热器温度下沉积的含镍层,以测量取决于深度的原子含量。深度-分布分析结果在图23中示出。通过扫描电子显微镜(SEM)观察在200℃的基板加热器温度下沉积的含镍层的表面和横截面,其结果如图24A和图24B所示。

[0216] 比较例5:通过CVD使用由比较例2制备的含有Ni (ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物沉积层

[0217] 通过CVD使用由比较例2制备的液体前体组合物进行膜沉积。沉积条件与实施例8相同。没有观察到任何层的沉积。

[0218] 实施例9:通过ALD使用由实施例2制备的包含Co (ⁱPr-DAD)₂的液体前体组合物沉积

的氧化钴层

[0219] 在热壁管式炉反应器内通过ALD使用由实施例2制备的包含 $\text{Co}(\text{}^i\text{Pr-DAD})_2$ 的液体前体组合物和臭氧(O_3)气体沉积氧化钴膜。在 65°C 下使液体前体组合物气化,并且将蒸汽与流速为 50sccm 的Ar载气一起输送到室中。将气体输送管线的温度从 80°C 逐渐增加到 110°C 。由臭氧发生器产生的 O_3 的浓度为 11% 。使用流速为 500sccm 的Ar气作为吹扫气体。在 120°C 至 250°C 之间发现ALD窗口(每个周期持续生长的区域),且每个周期的生长为 $0.12\text{nm}/\text{周期}$ 。图25示出了在 250°C 下制备的氧化钴膜的隧道电子显微镜(TEM)衍射图案图像。氧化钴膜的晶面间距分别为 0.464nm 、 0.283nm 、 0.246nm 和 0.164nm ,各对应于 Co_3O_4 (JCPDS No.80-1534)的(111)、(220)、(311)和(422)平面。没有观察到对应于 CoO (JCPDS No.75-0533)的平面的峰。含有 $\text{Co}(\text{}^i\text{Pr-DAD})_2$ 的液体前体组合物能够实现 Co_3O_4 的ALD,这在以前没有报道过。这是因为与先前使用的六羰基叔丁基乙炔二钴(CCTBA)或二羰基环戊二烯基钴 $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ 相比, $\text{Co}(\text{}^i\text{Pr-DAD})_2$ 的优异的热稳定性允许更高的ALD工艺温度。

[0220] 图21示出了使用俄歇电子能谱法的取决于根据实施例7沉积的含钴层的深度的原子组成的分析结果,图22示出了使用俄歇电子能谱法的取决于根据比较例4沉积的层的深度的原子组成的分析结果。参考图21,在对通过实施例7使用由实施例2制备的液体前体组合物沉积的层的120分钟溅射期间,没有检测到钛(Ti)和氮(N)。因此,可以看出,在TiN基板上形成了具有约 $90\text{at}\%$ 的钴含量的金属钴层。参考图22,在通过比较例4使用由比较例1制备的液体前体组合物沉积的层的表面检测到氮。因此,可以看出,TiN基板没有完全被含钴层覆盖。此外,参考图22,在溅射15分钟后,Co含量降低至接近 $0\text{at}\%$;并且该层主要由Ti、N和O组成。因此,可以看出,在15分钟溅射之后大部分沉积层被去除,且暴露出TiN基板,这与其中直到120分钟溅射时Co含量为约 $90\text{at}\%$ 的图21所示的结果相反。通过图21和图22之间的结果比较,可以看出,尽管沉积条件相同,在实施例7中沉积的层厚得多。因此,可以得出结论:关于层生长速率和在沉积层中的Co含量,与含有小于 60% 的 $\text{Co}(\text{}^i\text{Pr-DAD})_2$ 的液体前体组合物相比,根据本发明的含有 90% 以上的 $\text{Co}(\text{}^i\text{Pr-DAD})_2$ 的液体前体组合物更益于形成含钴层。

[0221] 参考示出了根据实施例8沉积的含镍层的俄歇深度-分布分析结果的图23,可以看出在基板上形成了具有约 $80\text{at}\%$ 的镍含量的层。参考示出了沉积的层的表面和横截面的SEM图像的图24A和图24B,可以看出,基板完全被具有 181nm 厚度的金属镍层覆盖。因此,可以看出,根据本发明的液体前体组合物适于形成含镍层。

[0222] 根据通常已知的CVD或ALD,可以使用包括氧的反应气体来形成金属氧化物层,并且可以使用包括氮的反应气体来形成金属氮化物层。例如,可以使用本发明的液体前体组合物和氧气(O_2)形成氧化钴层或氧化镍层。可以使用本发明的液体前体组合物和臭氧(O_3)气体形成氧化钴层或氧化镍层。此外,可以使用本发明的液体前体组合物和氨气(NH_3)形成氮化钴层或氮化镍层。当形成金属膜、金属氧化物膜或金属氮化物膜时,可以应用使用等离子体的等离子体CVD或等离子体ALD。

[0223] 实验例1:热重分析和差示扫描量热

[0224] 根据实施例1制备的液体前体组合物的热重(TG)分析结果和差示扫描量热(DSC)分析结果分别如图26和图27所示。

[0225] 图26示出了根据实施例1制备的液体前体组合物的热重分析结果,且图27示出了

根据实施例1制备的液体前体组合物的差示扫描量热分析结果。如图26所示,由实施例1制备的液体前体组合物在约150℃和约220℃的温度范围内显示突然的质量下降,并且与取决于温度的质量下降达到原样品质量的一半的温度对应的 $T_{1/2}$ 为205℃。如图27所示,在DSC图中由实施例1制备的液体前体组合物显示出由化合物分解引起的在293℃处的热吸收(吸热)峰。

[0226] 提供本发明的上述描述是为了说明的目的,并且本领域技术人员应当理解,在不改变本发明的技术概念和本质特征下,可以进行各种改变和修改。因此,很显然,上述实施方式在所有方面都是示例性的,而不限制本发明。例如,被描述具有单一类型的每个组分可以以分散式方式实施。同样,被描述为分散式的组分可以以组合的方式实施。

[0227] 本发明的范围由所附权利要求而不是由实施方式的详细描述限定。应当理解,从权利要求及其等价方案的含义和范围所构思的所有修改和实施方式都包括在本发明的范围内。

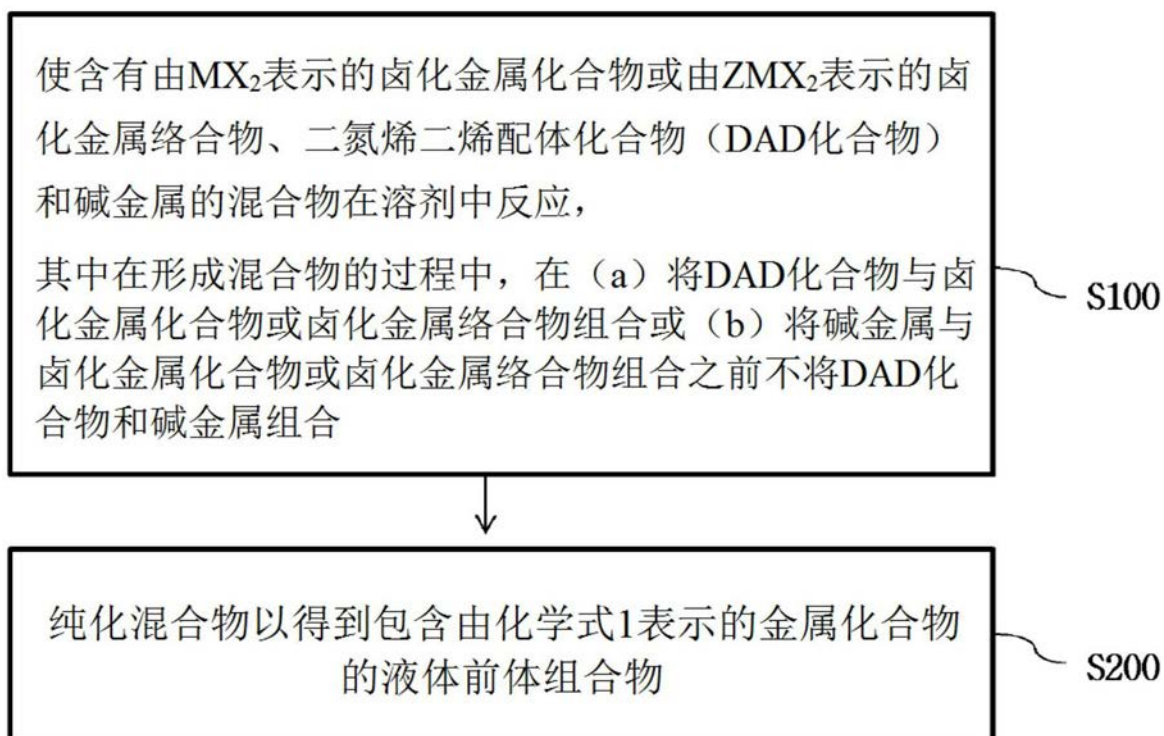


图1

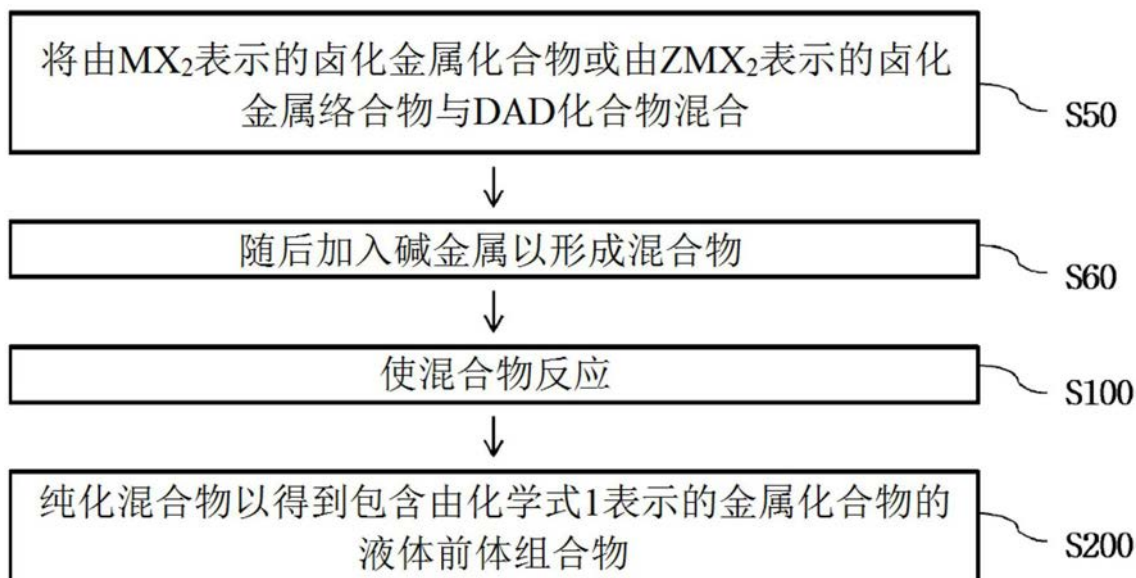


图2

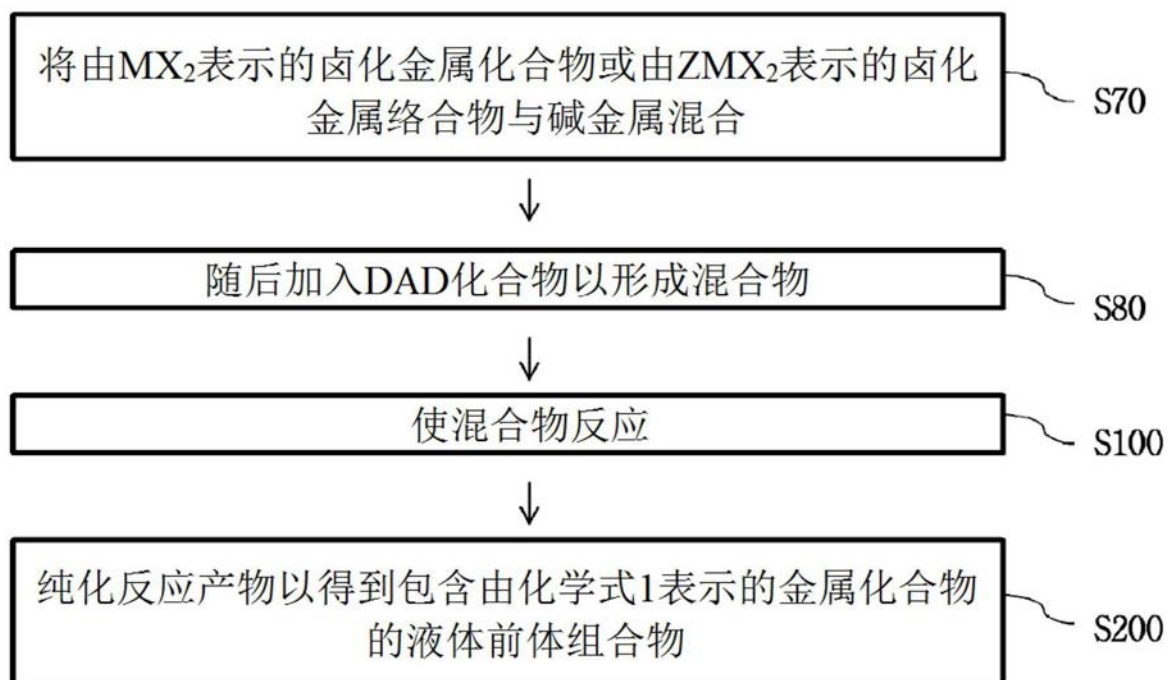


图3

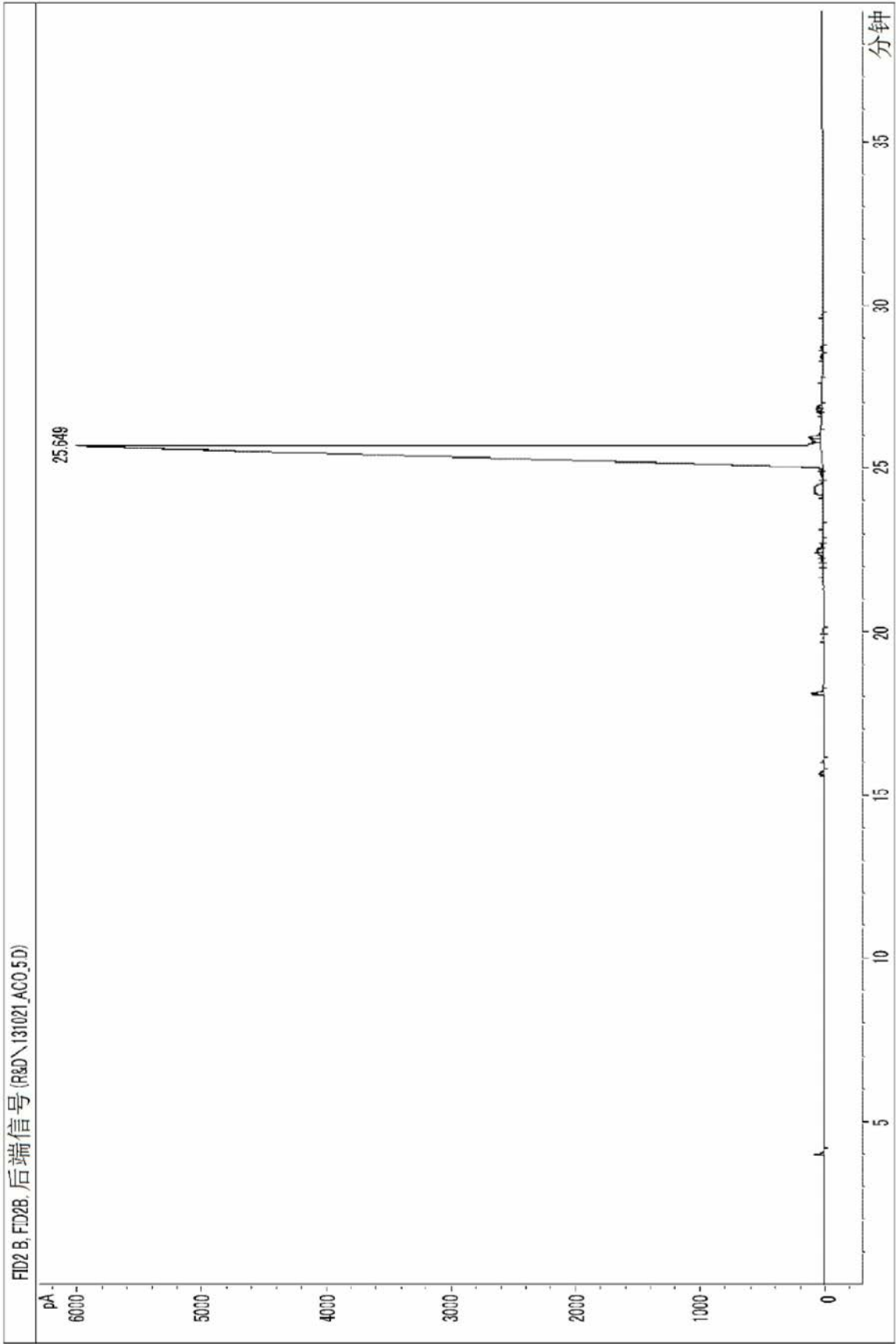


图4A

#	时间	面积	高度	宽度	面积%	对称性
1	4.002	253.1	79	0.0438	0.201	0.304
2	15.671	156.7	35.2	0.0679	0.125	0.732
3	16.037	19.6	4.9	0.0612	0.016	0.766
4	18.086	370.7	96.5	0.0576	0.295	0.565
5	19.774	23.7	3.9	0.0888	0.019	0.693
6	20.013	36.5	8.9	0.0638	0.029	0.755
7	21.9	44.5	4.7	0.134	0.035	2.714
8	22.05	43.4	7	0.0945	0.035	1.247
9	22.204	79.4	13	0.0906	0.063	1.634
10	22.36	253.6	41.4	0.0923	0.202	1.982
11	22.458	330.1	49.7	0.0982	0.263	0.877
12	22.598	818.8	14.4	0.0838	0.065	0.654
13	22.74	28.4	6	0.0748	0.023	0.966
14	23.22	21	3.5	0.0885	0.017	0.792
15	24.25	1209.4	70.8	0.2073	0.962	0.299
16	24.817	83.5	12.8	0.0955	0.066	1.729
17	25.649	121241.9	5914.1	0.2536	96.486	19.322
18	25.851	363	82.6	0.0625	0.289	1.396
19	25.923	445.7	95.5	0.0672	0.355	0.573
20	26.67	50	13.4	0.0581	0.04	1.029
21	26.772	186.4	50.8	0.0573	0.148	1.083
22	26.853	175.5	40.8	0.063	0.14	0.649
23	27.674	11.2	2.9	0.0597	0.009	1.141
24	28.383	57	11.4	0.0714	0.045	0.685
25	28.665	66.4	16.8	0.0622	0.053	0.758
26	29.668	24.4	5.9	0.0644	0.019	0.827

图4B

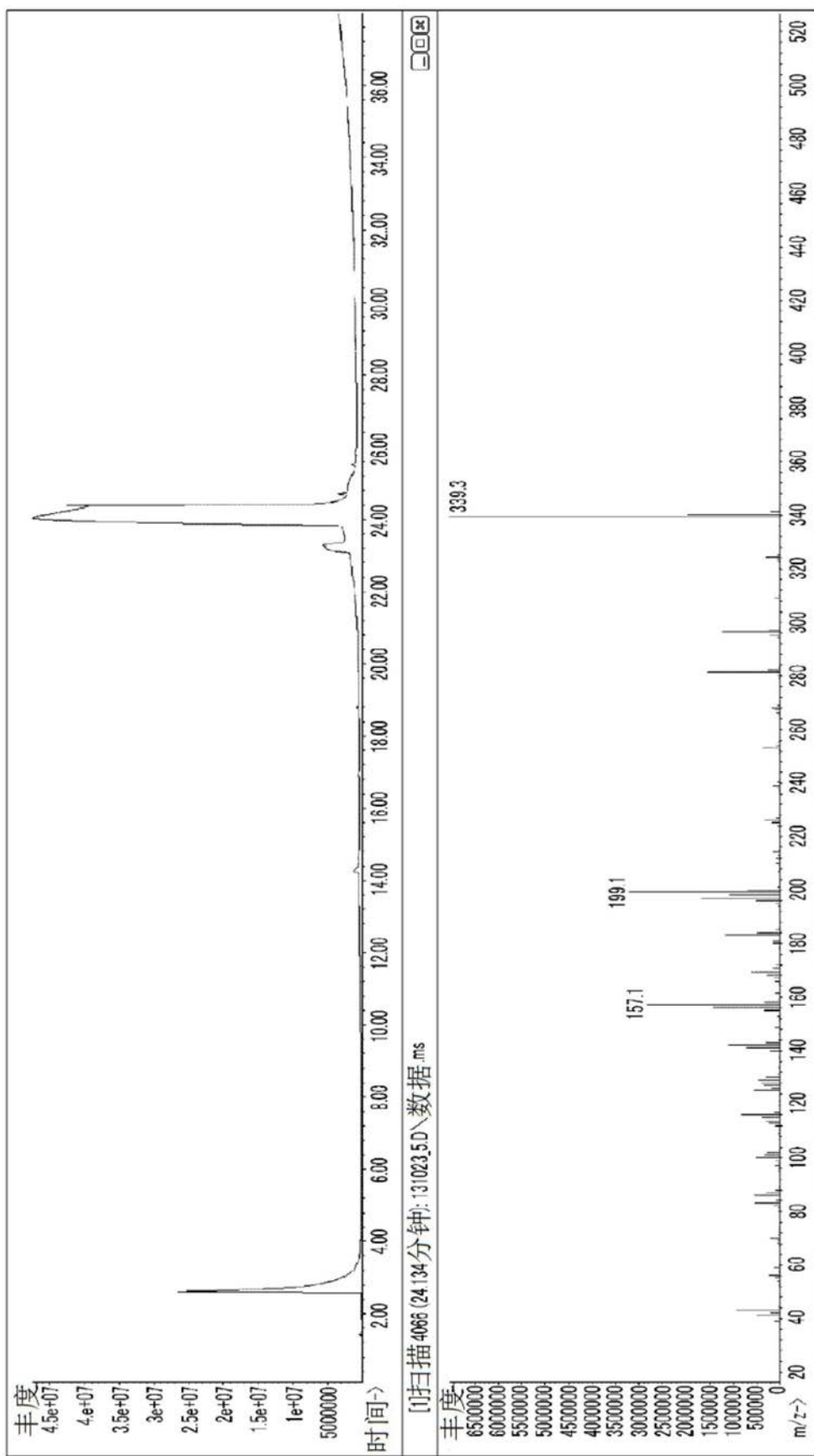


图5

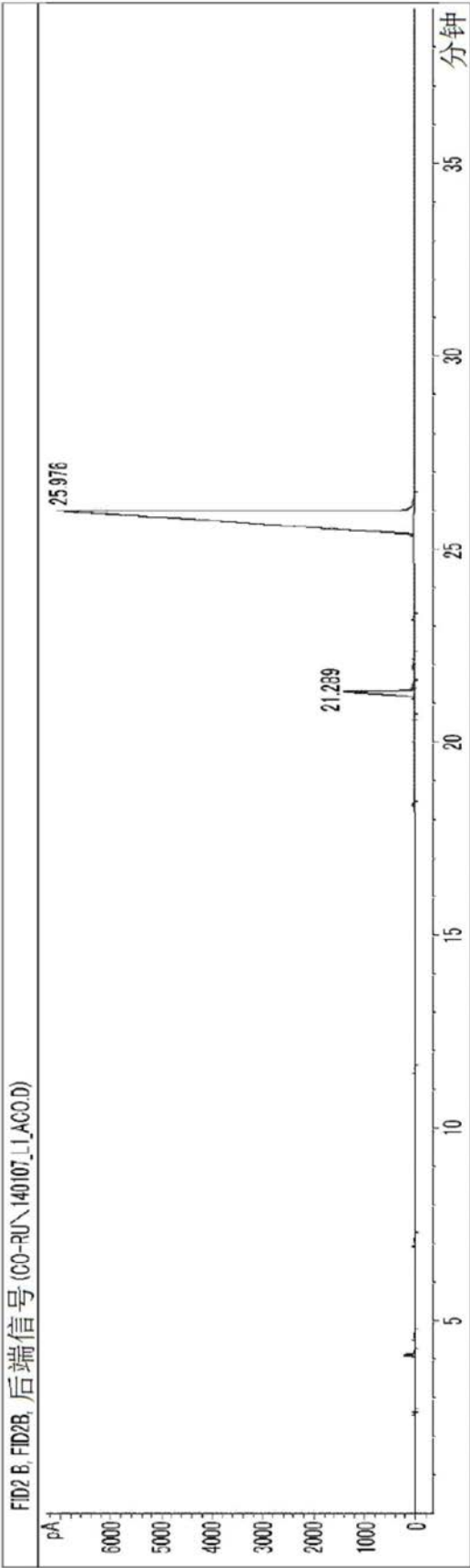


图6A

#	时间	面积	高度	宽度	面积%	对称性
1	2.577	16.7	7.6	0.0305	0.012	0.267
2	2.665	8.4	3.2	0.0358	0.006	0.834
3	4.1	479.7	216.9	0.033	0.341	0.485
4	4.575	79.7	11.2	0.1033	0.057	0.279
5	7.071	65.4	6.3	0.1536	0.046	0.814
6	11.511	24	4.2	0.0819	0.017	0.526
7	18.372	168.5	52.5	0.0503	0.12	0.979
8	20.346	72.6	10.5	0.095	0.052	3.353
9	20.622	12.9	3.3	0.0592	0.009	0.692
10	21.289	7347.3	1379.1	0.0734	5.216	3.14
11	21.438	217.5	39.4	0.0788	0.154	0.804
12	21.938	93	25.9	0.0547	0.066	0.436
13	22.223	11.2	3	0.0576	0.008	0.741
14	23.226	24.8	6	0.0627	0.018	0.626
15	25.976	132237.5	6965.4	0.2295	93.879	17.652

图6B

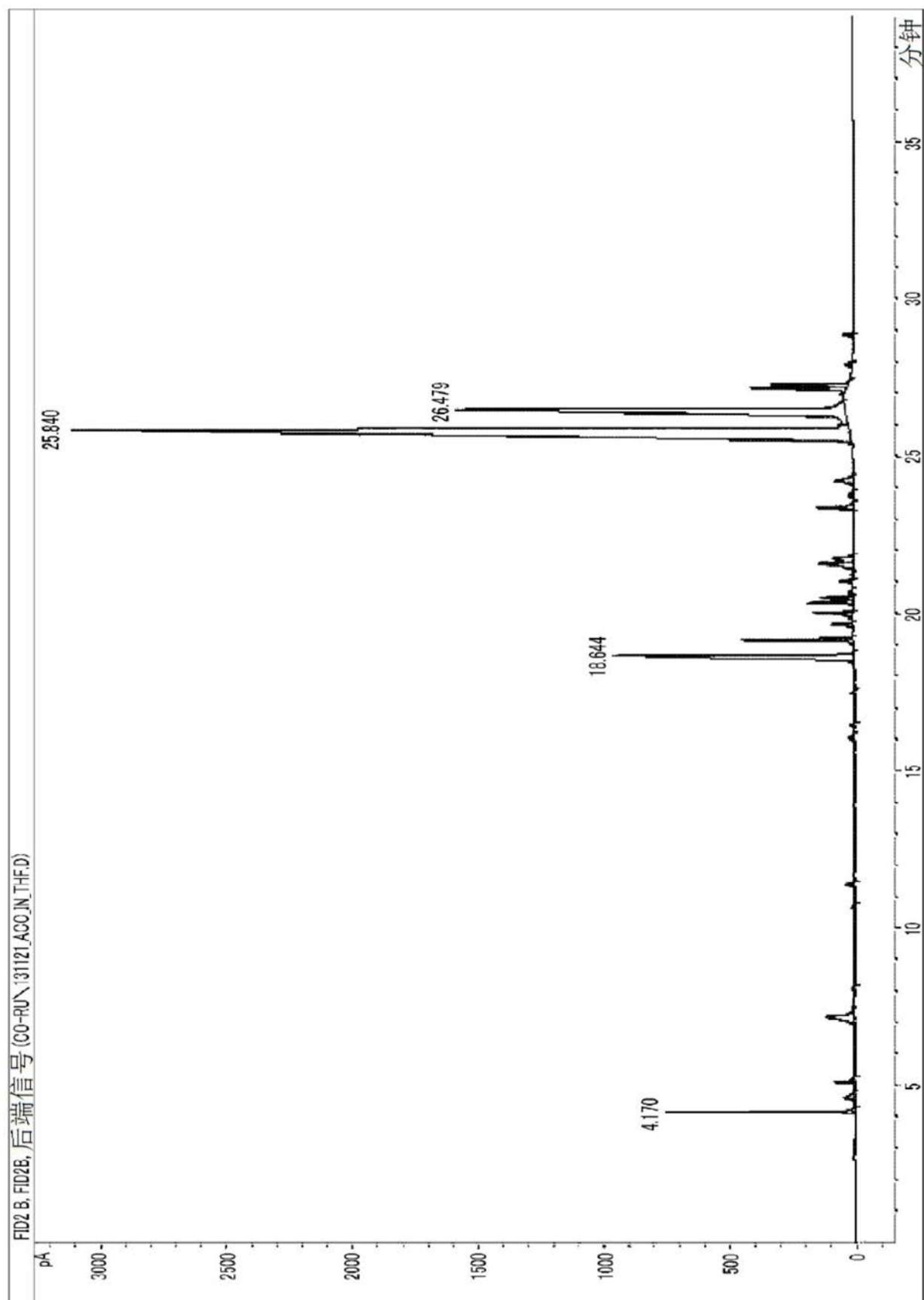


图7A

#	时间	面积	高度	宽度	面积%	对称性
1	4.17	1390.4	743.5	0.029	2.02	0.736
2	4.622	289	42.6	0.1007	0.42	0.286
3	5.139	241.6	80.8	0.0445	0.351	0.564
4	7.205	1137.7	110.9	0.1413	1.653	1.482
5	8.116	32.4	11.7	0.0426	0.047	0.666
6	10.714	26.8	7.8	0.0512	0.039	0.483
7	11.407	118.6	36.2	0.0502	0.172	0.449
8	16.091	114.3	18.6	0.0948	0.166	0.714
9	16.479	59.4	18.7	0.0507	0.086	0.99
10	17.53	9.7	2.8	0.0534	0.014	0.941
11	18.644	6171.1	949.2	0.0927	8.965	2.907
12	19.154	1594.4	442	0.5557	2.316	1.502
13	19.636	279.7	85	0.052	0.406	0.917
14	19.9	77.1	22.7	0.0508	0.112	1.451
15	19.992	566.8	160.2	0.0541	0.823	1.095
16	20.336	688.8	187.6	0.0572	1.001	0.992
17	20.474	486.7	134.4	0.0559	0.707	0.971
18	20.66	95.1	18.7	0.0721	0.138	0.594
19	21.015	186.4	51.5	0.5666	0.271	0.877
20	21.287	19.8	4	0.0699	0.029	0.488
21	21.573	939.5	139.2	0.0939	1.365	1.347
22	21.744	523.1	82.2	0.0974	0.76	1.416
23	23.176	47.7	12.1	0.0597	0.069	0.696
24	23.354	597.5	143.3	0.063	0.868	0.78
25	23.775	103.4	19	0.0796	0.15	0.433
26	24.208	542.9	7401	0.1087	0.789	0.698
27	25.84	36129.6	3058.6	0.1434	52.488	11.639
28	26.479	13340.6	1542.3	0.1097	19.381	4.665
29	27.163	1670.3	378.1	0.0667	2.427	2.037
30	27.27	1085.2	307.9	0.0539	1.577	1.324
31	27.916	127	32.4	0.0585	0.185	0.674
32	28.844	141.8	42.4	0.0526	0.206	1.019

图7B

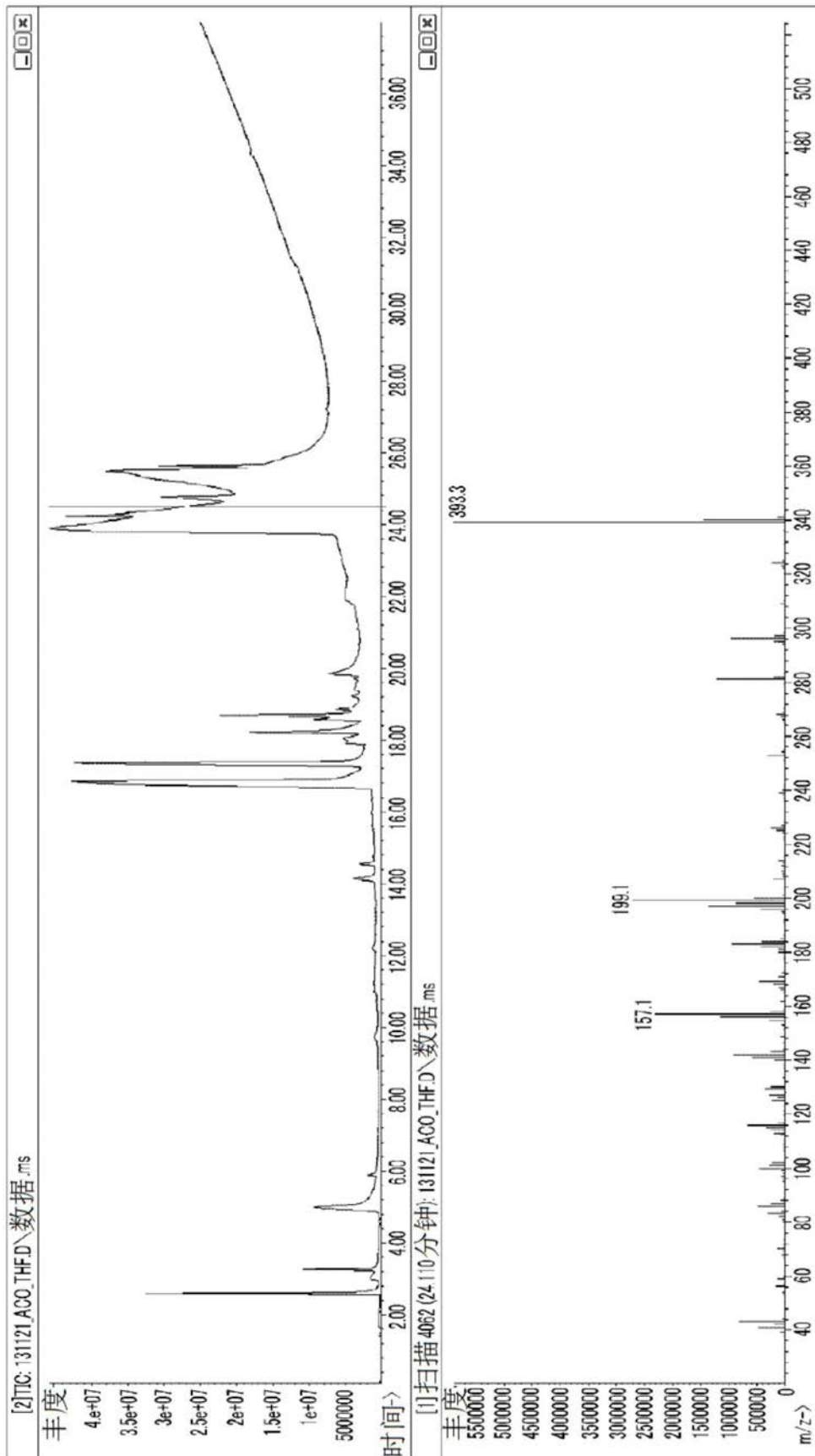


图8

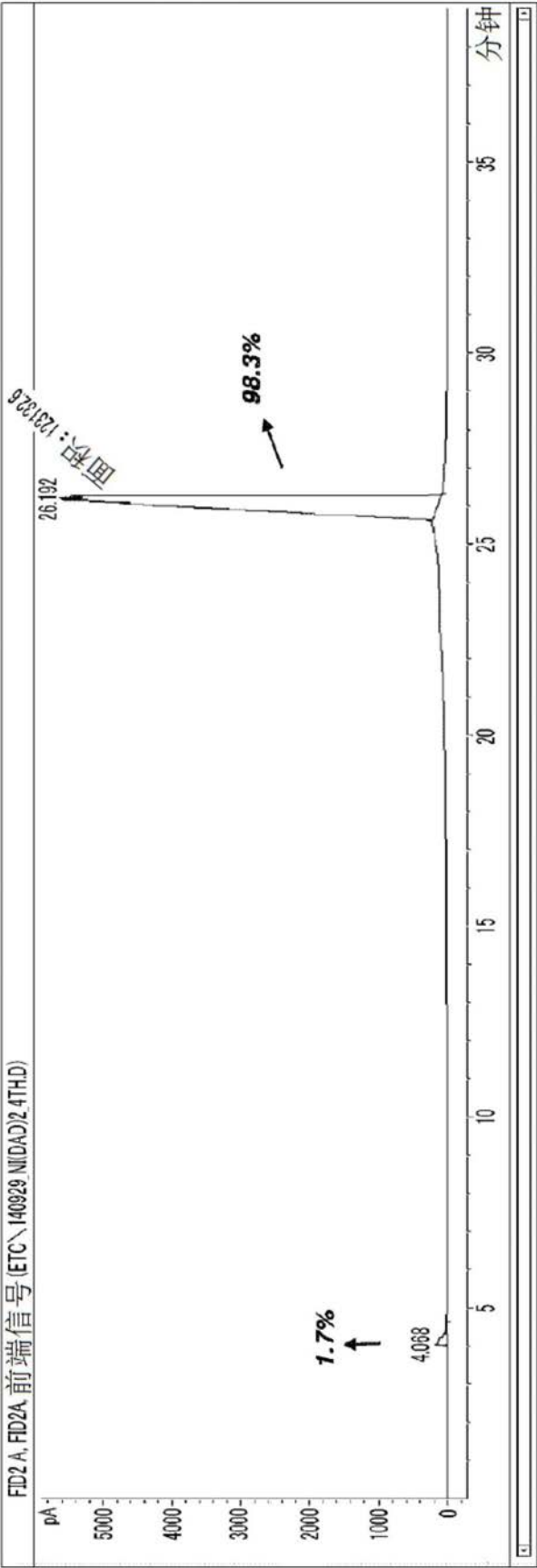


图9A

#	时间	面积	高度	宽度	面积%	对称性
1	4.068	2131.5	169.7	0.1577	1.702	0.112
2	26.192	123132.6	5507.1	0.3726	98.298	5.032

98.3%

图9B

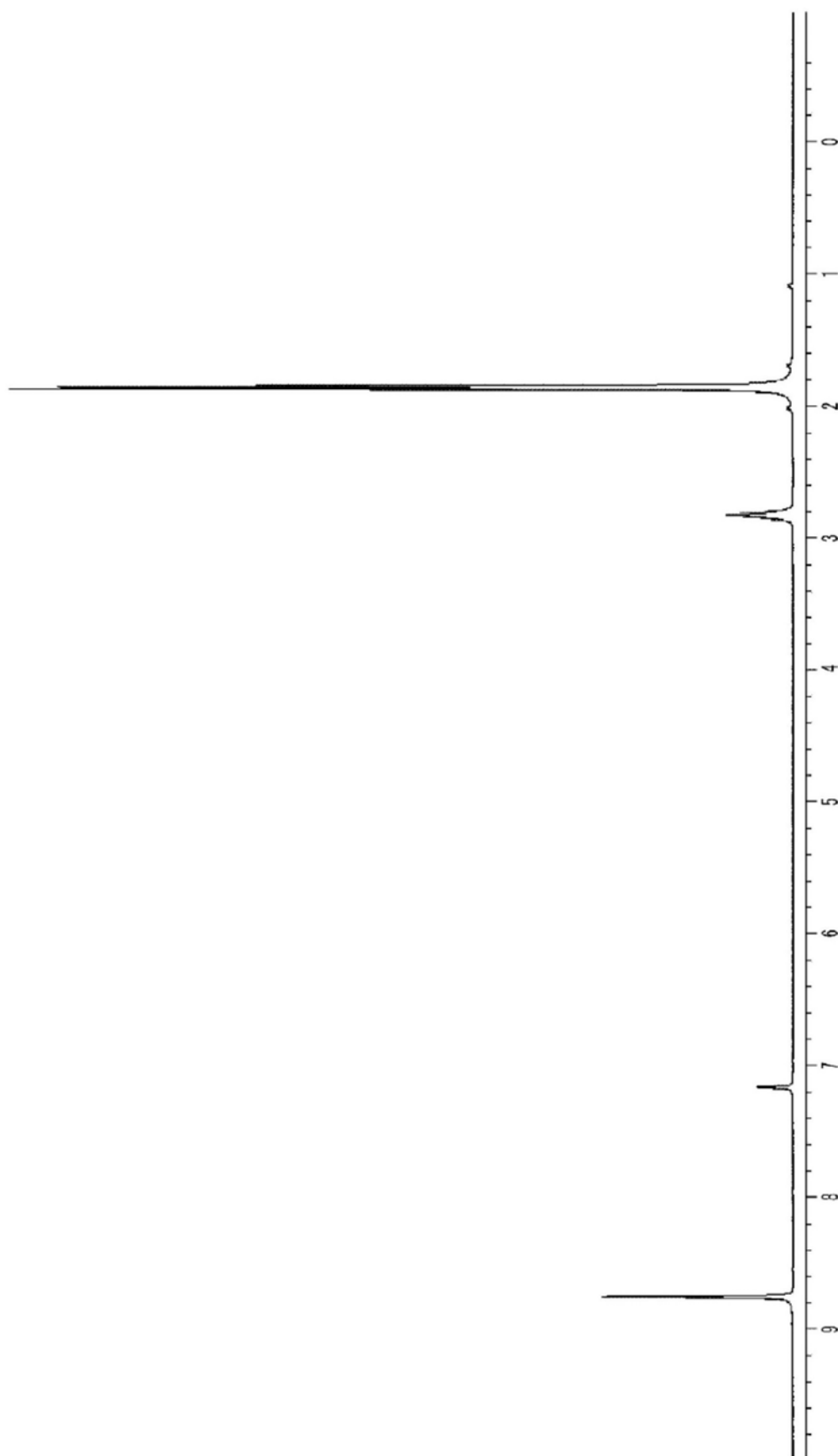


图10

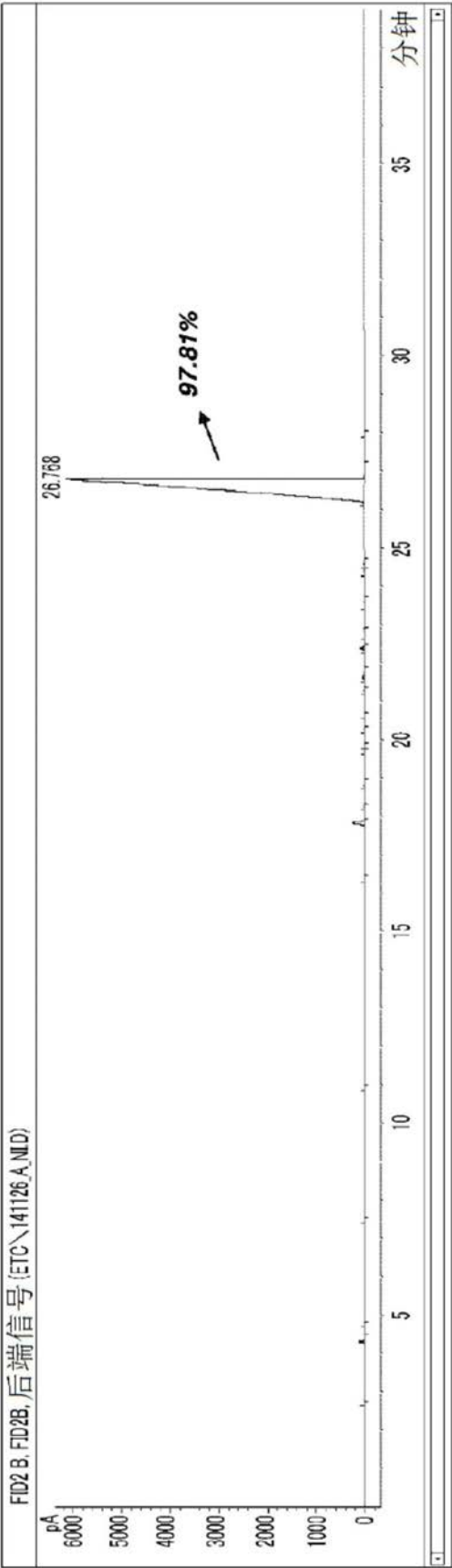


图11A

#	时间	面积	高度	宽度	面积%	对称性
1	2.685	11.3	5.6	0.0316	0.01	0.594
2	4.328	259.6	103.1	0.039	0.232	0.578
3	4.753	33.1	13.4	0.0385	0.03	0.712
4	7.459	38.1	12.4	0.0469	0.034	0.82
5	10.913	34.8	11	0.0512	0.031	0.927
6	16.36	21.2	5.1	0.0628	0.019	1.322
7	17.819	904.3	257.6	0.057	0.809	1.206
8	18.228	82.6	25.6	0.052	0.074	1.038
9	18.78	115	22.2	0.0747	0.103	0.474
10	19.68	38.2	8.1	0.0713	0.034	0.809
11	19.804	21.8	5.4	0.0597	0.02	0.975
12	20.245	50.9	16.1	0.0496	0.046	0.981
13	20.615	9	2.5	0.0564	0.008	1.013
14	21.248	38.7	9.3	0.0613	0.035	0.797
15	21.602	310	14.4	0.1098	0.277	0.634
16	22.363	292.6	80.9	0.0566	0.262	1.068
17	22.834	92.5	21.4	0.0647	0.083	1.411
18	23.558	31.3	4	0.1039	0.028	1.381
19	24.364	26.2	4.8	0.084	0.023	0.86
20	24.559	24.8	4.7	0.0808	0.022	0.872
21	26.768	109404.8	6060.2	0.2186	<u>97.813</u>	13.37
22	27.95	10.6	3.1	0.0537	0.009	1.018

97.81%

图11B

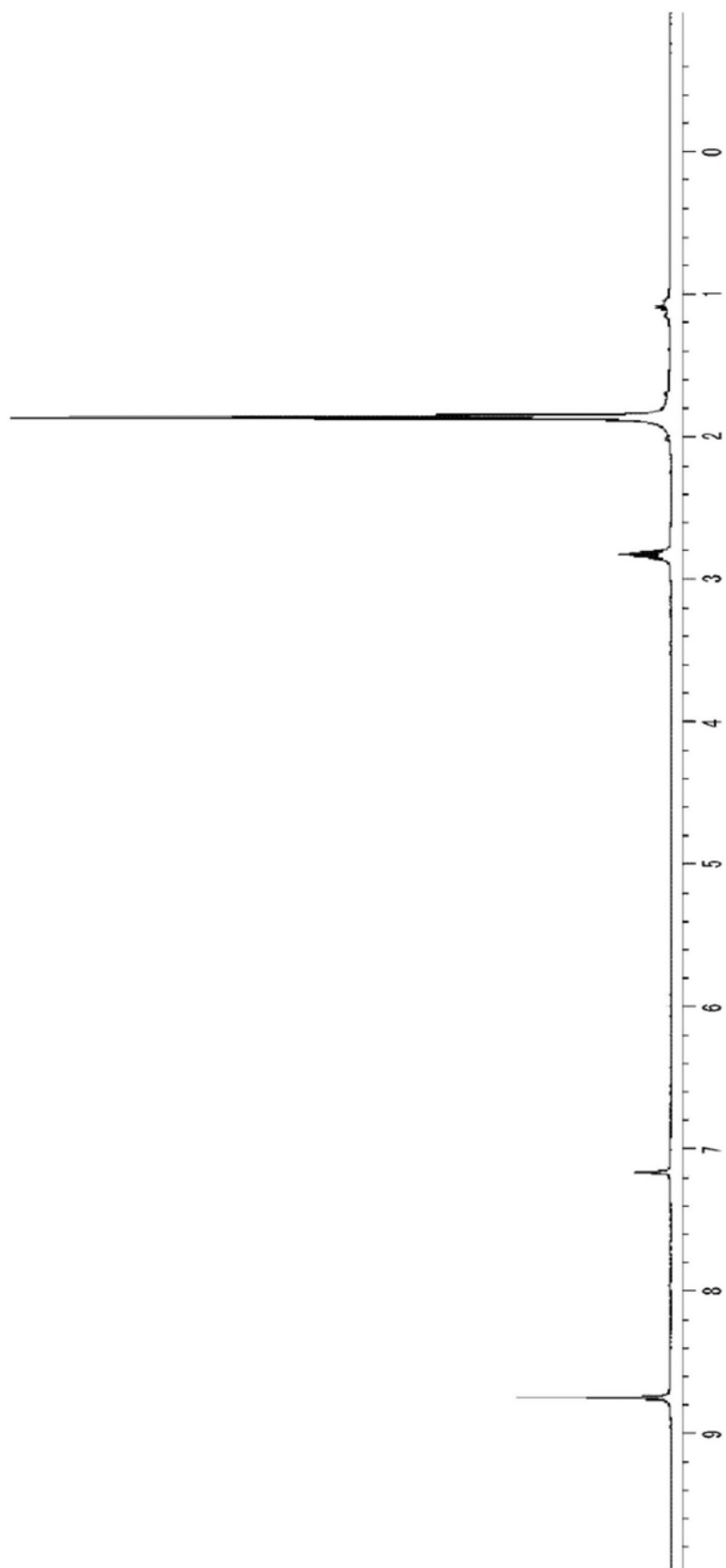


图12

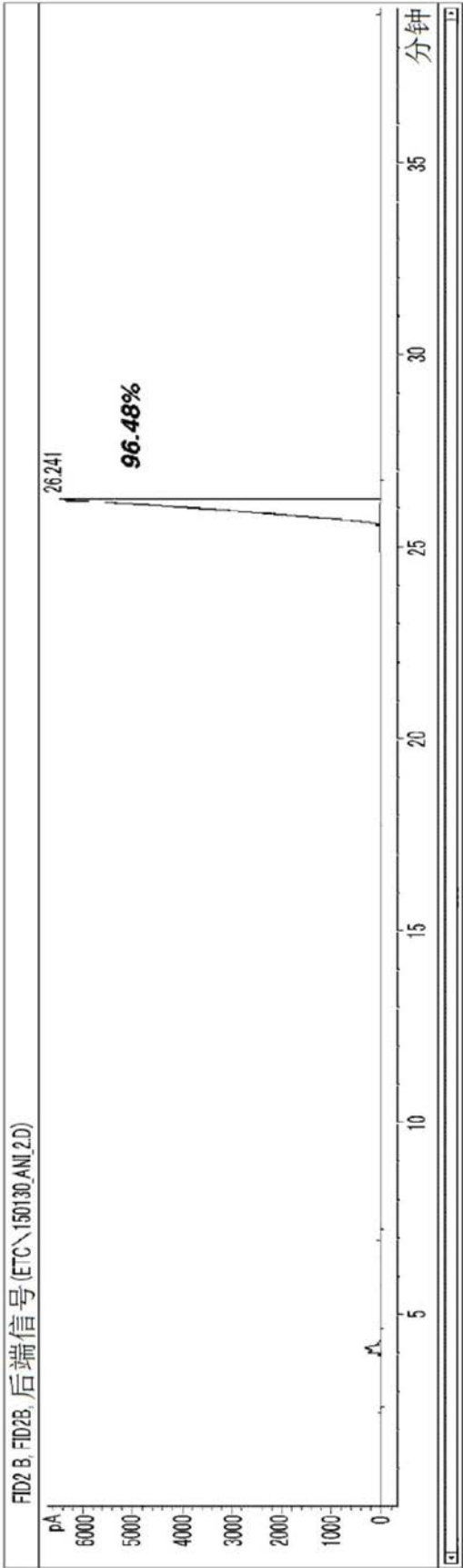


图13A

#	时间	面积	高度	宽度	面积%	对称性
1	2.514	10.5	2.7	0.0581	0.009	0.464
2	4.005	787.2	241.2	0.0477	0.655	0.676
3	4.133	2578	307.5	0.1218	2.146	0.856
4	7.018	66.1	9.5	0.0969	0.055	0.415
5	26.241	115895	6222	0.2333	96.48	11.88
6	38.962	786.5	180.4	0.0685	0.655	16.81

96.48%

图13B

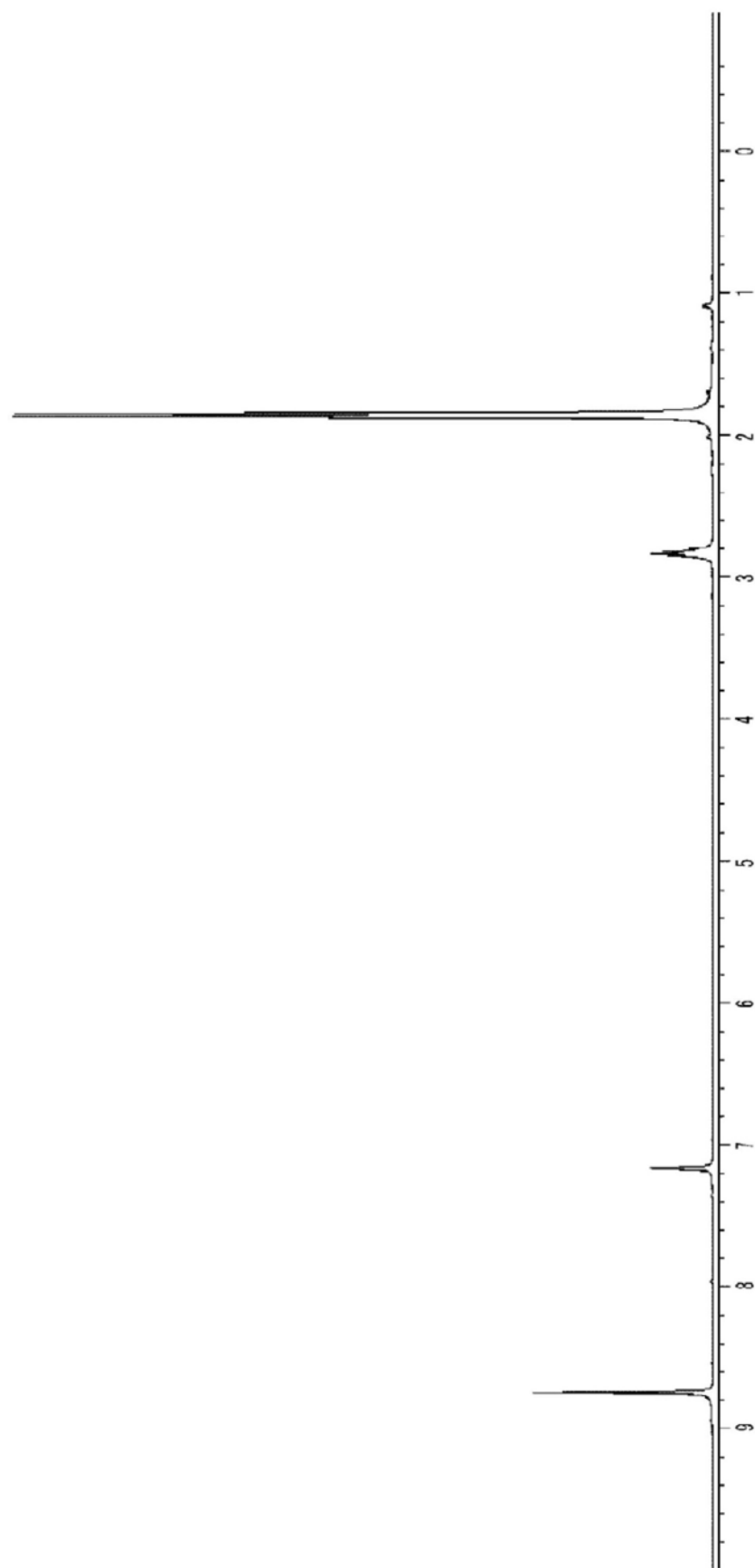


图14

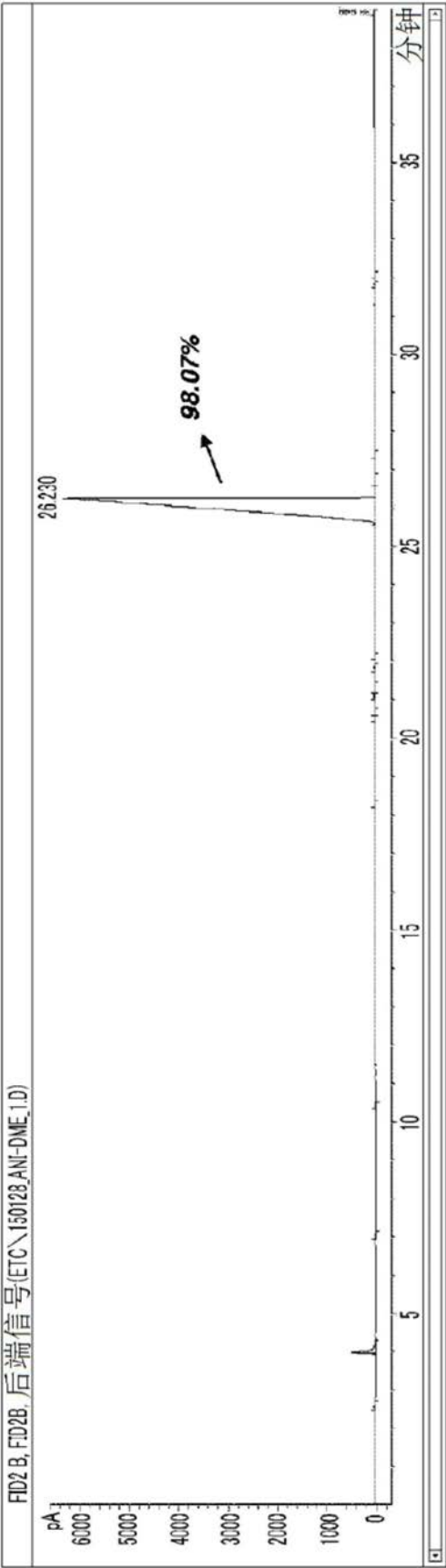


图15A

#	时间	面积	高度	宽度	面积%	对称性
1	2.58	96.4	42	0.0348	0.083	0.694
2	3.995	1614.1	478.1	0.049	1.387	0.394
3	6.994	79.9	17.2	0.0685	0.069	0.746
4	10.41	15.9	3.5	0.0669	0.014	0.607
5	18.26	13	4	0.0526	0.011	0.965
6	20.498	7.7	2.5	0.0503	0.007	1.011
7	20.661	16.3	4.3	0.0585	0.014	0.852
8	21.084	128.9	30.4	0.0671	0.111	1
9	21.276	39.1	5.9	0.0944	0.034	0.61
10	21.814	84.1	16.4	0.0806	0.072	0.991
11	22.109	16.7	4.2	0.0604	0.014	0.912
12	26.23	114108.5	6239.9	0.2277	98.077	11.48
13	26.692	16.9	2.4	0.095	0.015	0.922
14	27.399	15.2	4.7	0.0524	0.013	1.062
15	31.81	29.3	9	0.0523	0.025	0.979
16	32.07	7.1	2.1	0.0534	0.006	0.904
17	38.949	57	12.1	0.0726	0.049	1.542

98.07%

图15B

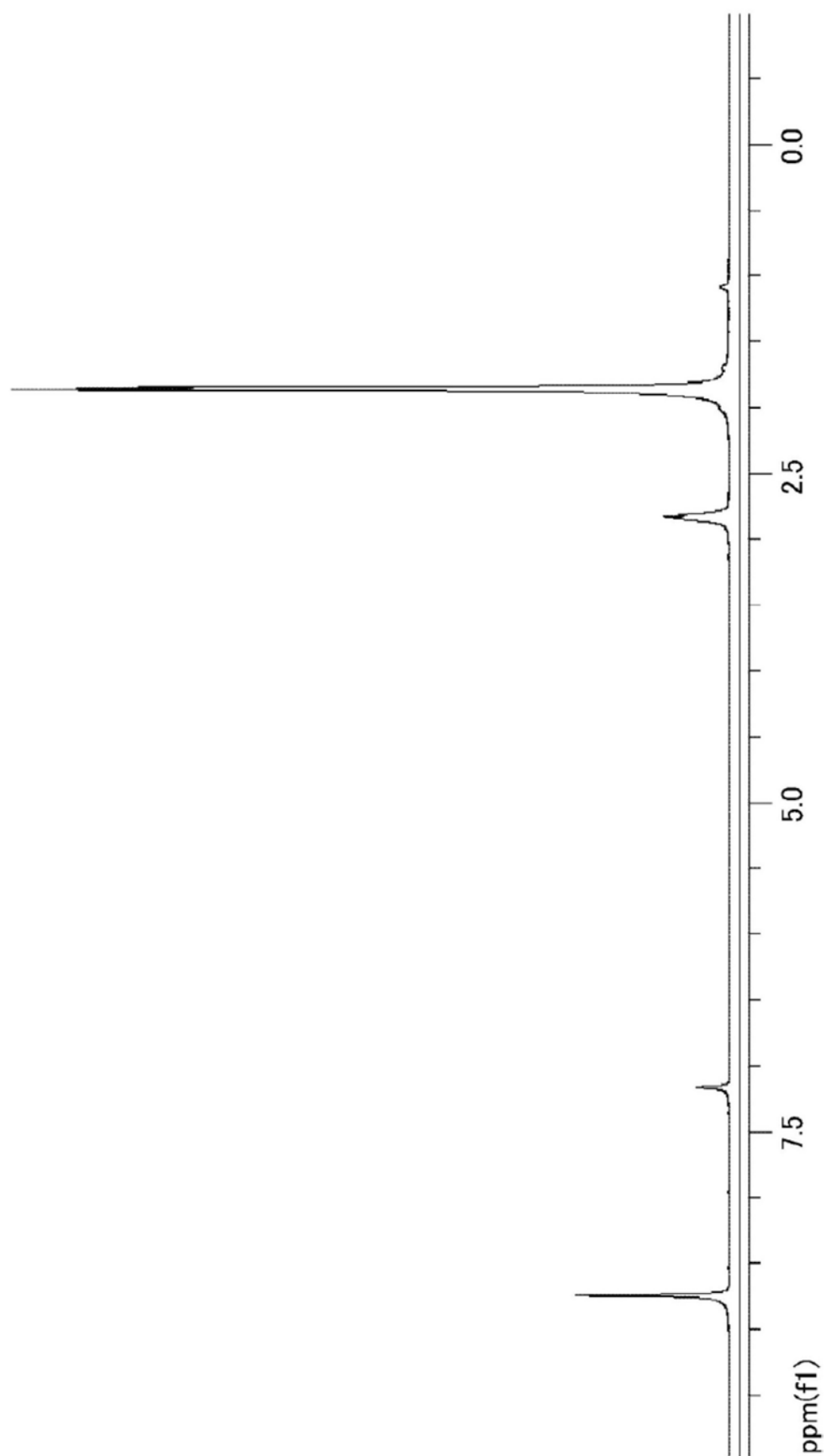


图16

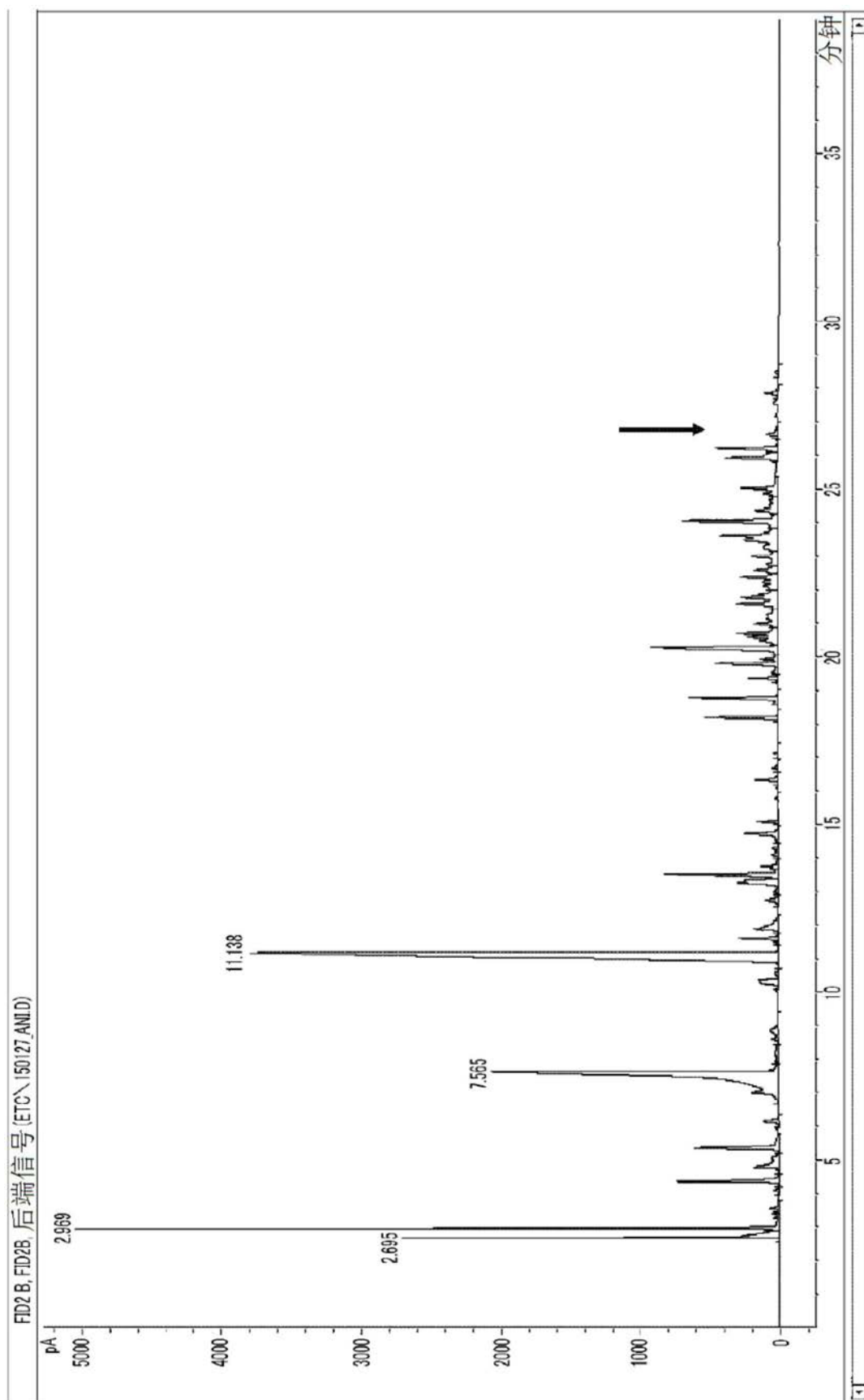


图17A

#	时间	面积	高度	宽度	面积%	对称性
1	2.695	5271.2	1297.1	0.073	3.574	0.553
2	2.969	9262	2934.6	0.0624	6.28	1.077
3	3.568	562.5	65.5	0.1257	0.381	0.759
4	4.102	225.3	32.2	0.1136	0.153	1.204
5	4.345	2754.4	660.7	0.0742	1.868	0.775
6	4.784	1870.8	158.6	0.1632	1.268	0.372
7	5.339	3035.6	555.7	0.0957	2.058	0.581
8	6.134	612.8	112.4	0.0956	0.416	0.909
9	7.565	22220.9	1620.3	0.1856	15.067	2.518
10	8.135	566.8	22.9	0.3213	0.384	0.93
11	8.839	935.3	56	0.2395	0.634	1.534
12	10.291	1494.5	136.1	0.1729	1.013	0.685
13	11.138	38931.5	3283.7	0.1831	26.397	1.916
14	11.616	1060.5	269.3	0.0779	0.719	1.194
15	11.921	1514	154	0.1467	1.027	0.449
16	12.759	642.5	87.8	0.1238	0.436	1.049
17	13.3	2701.3	271.5	0.1545	1.832	1.261
18	13.521	3775.2	620.1	0.0966	2.56	1.004
19	13.765	718.4	120.2	0.1017	0.487	0.911
20	14.112	531.6	45.9	0.1608	0.36	0.309
21	14.741	1371.4	213.1	0.1007	0.93	1.263
22	15.105	670.5	139.1	0.0818	0.455	0.607
23	16.351	704.3	155.1	0.085	0.478	0.799

#	时间	面积	高度	宽度	面积%	对称性
24	16.704	233.9	33.4	0.1138	0.159	0.807
25	17.138	92.1	27.5	0.0711	0.062	1.172
26	18.208	1911.3	486.2	0.0779	1.296	0.923
27	18.784	2602.6	520.7	0.0903	1.765	1.046
28	19.379	817.9	204.4	0.0723	0.555	1.09
29	19.81	2694.9	394.3	0.1053	1.827	0.817
30	20.275	4905.6	788.7	0.1046	3.326	1.089
31	20.708	3094.1	252.9	0.1683	2.098	2.591
32	21.003	2229.1	167.7	0.1871	1.511	0.242
33	21.591	3741.2	279.5	0.1817	2.537	0.218
34	22.39	2767.4	265.7	0.1471	1.876	3.301
35	22.598	1190.2	162.5	0.1111	0.807	1.052
36	23.015	1695.5	172.8	0.1402	1.15	2.013
37	23.608	5065.2	305.8	0.2189	3.434	2.055
38	24.06	4091.1	631.3	0.1076	2.774	1.107
39	24.371	1890.8	146.9	0.1758	1.282	0.25
40	25.042	2116	220.9	0.1373	1.435	1.282
41	25.949	1995.1	356.8	0.0908	1.353	0.585
42	26.229	1943.2	386.1	0.0907	1.318	1.022
43	26.646	445.4	57.6	0.1159	0.302	0.459
44	27.877	416.3	81.2	0.0918	0.282	0.766
45	28.476	113.4	19	0.1017	0.077	0.976

图17B

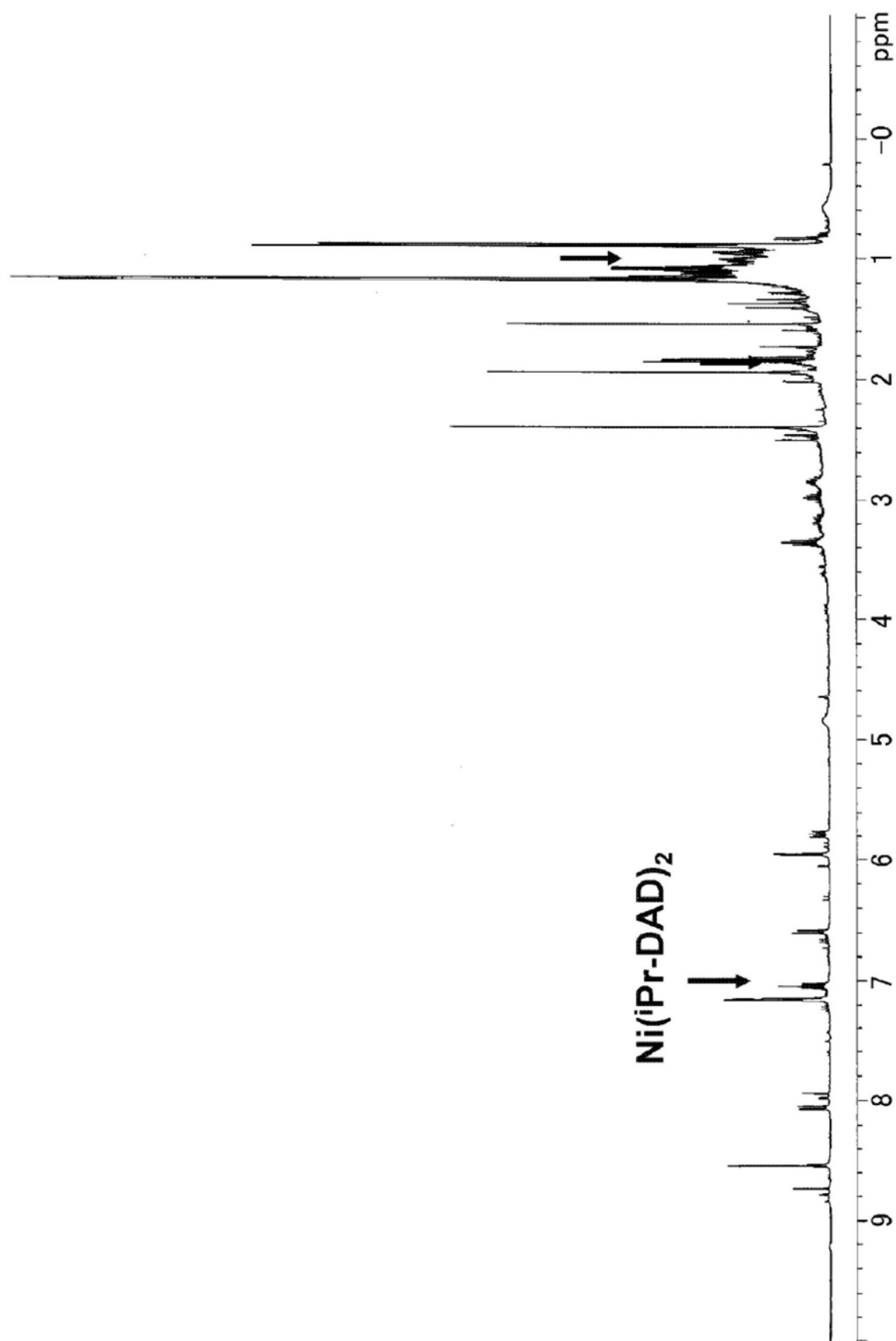


图18

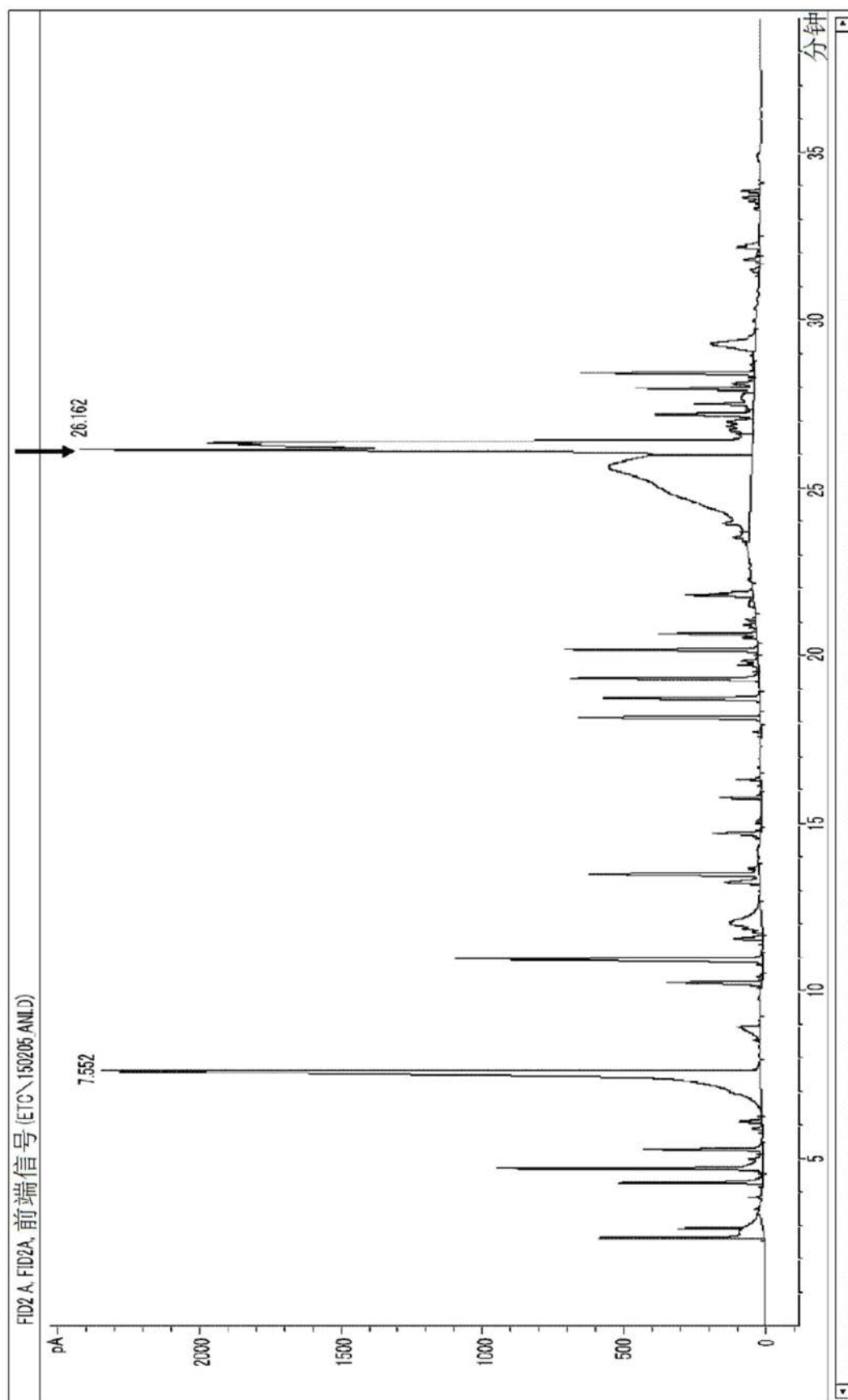


图19A

#	时间	面积	高度	宽度	面积%	对称性
1	2.662	3244	389.6	0.1227	2.143	0.127
2	4.299	1584.3	453.6	0.0664	1.049	0.723
3	4.724	3320.1	872.6	0.0764	2.193	0.742
4	5.29	1423.7	359.7	0.0718	0.941	0.969
5	6.085	504.5	73.3	0.1123	0.333	1.755
6	7.552	24416.5	2021.7	0.1729	16.131	2.218
7	8.876	947.2	73.2	0.1831	0.626	2.204
8	10.228	1471.9	286.3	0.092	0.972	0.953
9	10.925	4735.8	984.9	0.0817	3.129	1.005
10	11.548	398.7	79.1	0.0908	0.263	0.903
11	12.015	2630.1	112.6	0.3366	1.738	0.724
12	13.459	3311.5	473	0.1137	2.188	1.395
13	14.683	844.3	164.6	0.0918	0.558	1.063
14	15.749	579.1	134	0.076	0.383	1.023
15	16.287	337.7	83.6	0.0791	0.223	0.98
16	17.732	120.5	24.9	0.0884	0.08	1.029
17	18.161	2339.1	607.7	0.0705	1.545	0.986
18	18.734	2434.3	538.6	0.0783	1.608	1.028
19	19.327	2536.3	539.5	0.081	1.693	1.96
20	19.741	612.3	65.1	0.1354	0.405	0.431

#	时间	面积	高度	宽度	面积%	对称性
21	20.185	2712.6	664.5	0.0732	1.792	1.009
22	20.657	1745.6	335.1	0.0864	1.153	0.557
23	21.817	1599.7	229.6	0.1197	1.057	1.185
24	23.537	572.3	54.6	0.1543	0.378	0.821
25	25.634	36218.6	502.2	0.9757	23.928	3.169
26	26.162	36938.4	2083.9	0.2388	24.403	0.329
27	26.853	7288.4	90.5	0.254	1.204	1.086
28	27.199	1715.5	908.1	0.0906	1.133	0.948
29	27.517	1607.7	194.9	0.1218	1.062	0.337
30	27.976	2084	401.7	0.0861	1.377	0.554
31	28.435	2454.3	505.7	0.0886	1.621	0.929
32	29.286	2317.2	153.4	0.2274	1.531	0.964
33	31.49	223.4	30.1	0.1249	0.148	0.962
34	31.806	259.6	56.2	0.0795	0.172	0.914
35	21.186	637.2	74.8	0.1378	0.421	0.929
36	33.657	638.3	55.4	0.1601	0.422	0.661

图19B

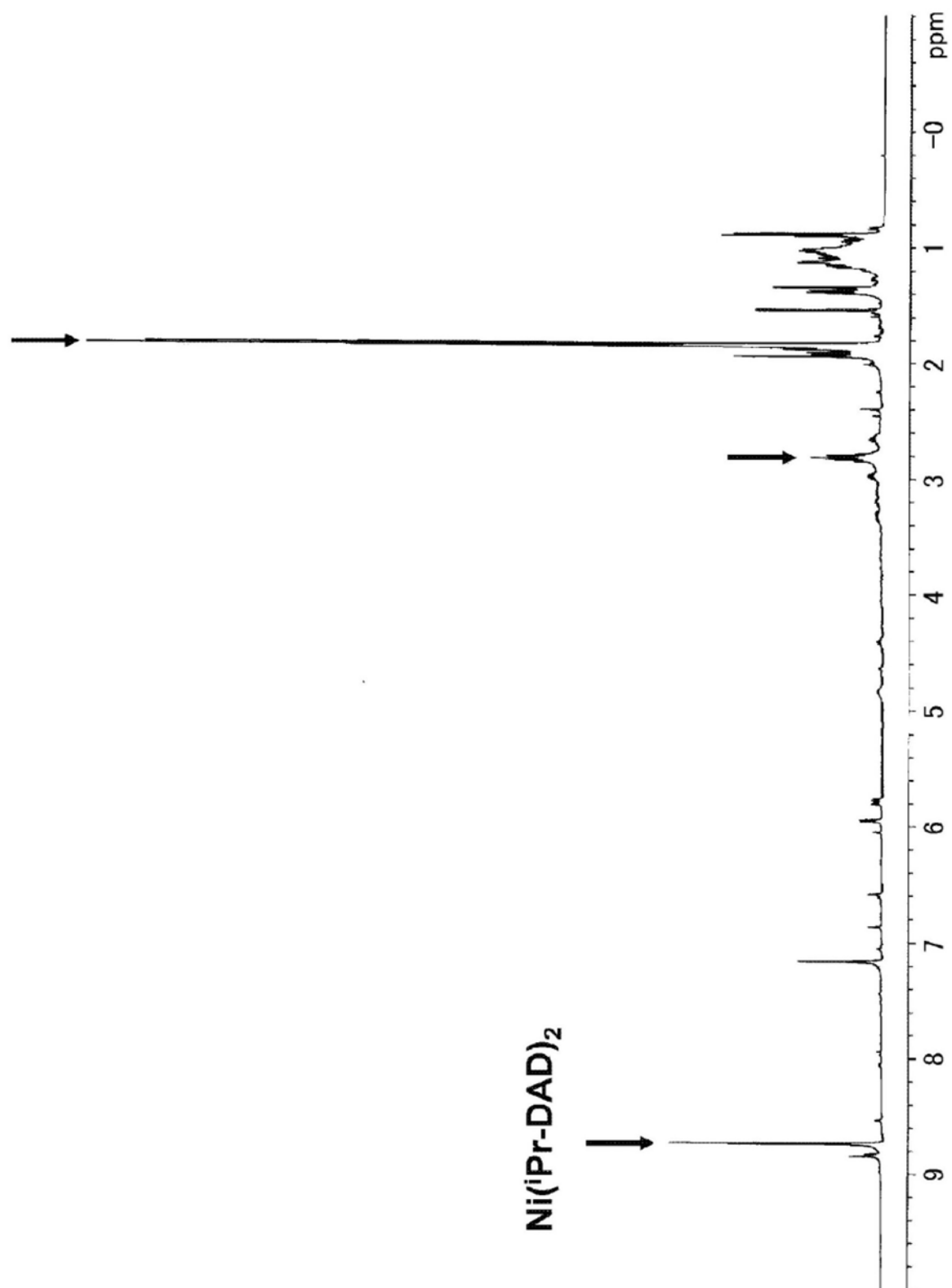


图20

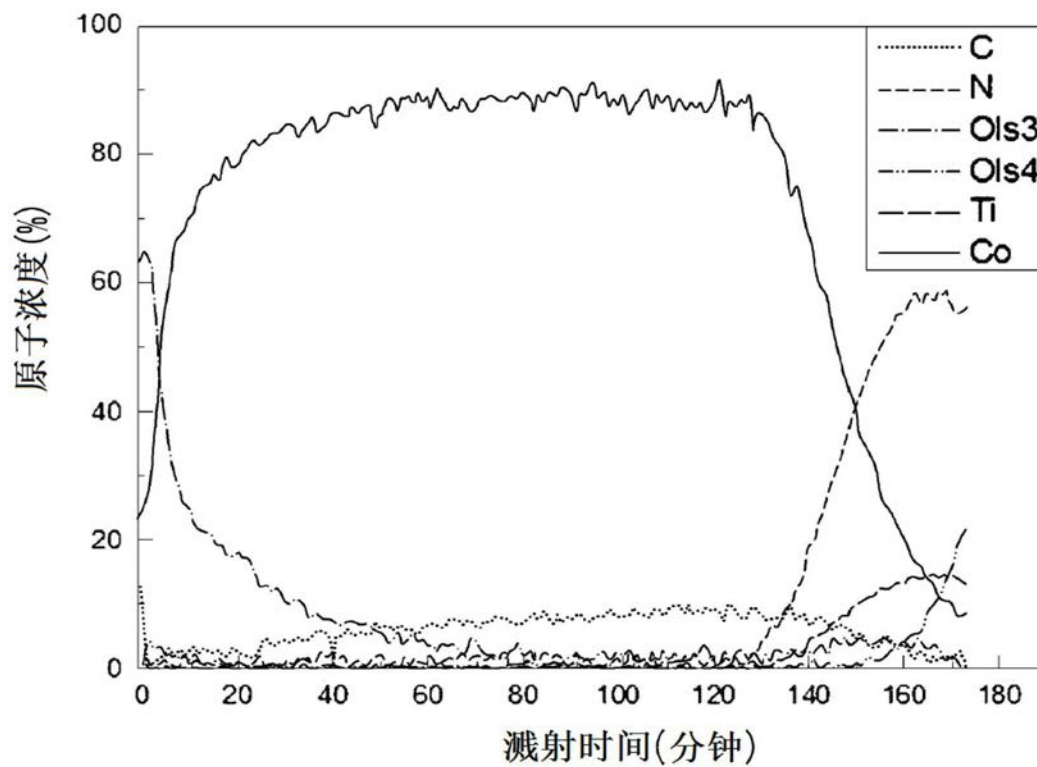


图21

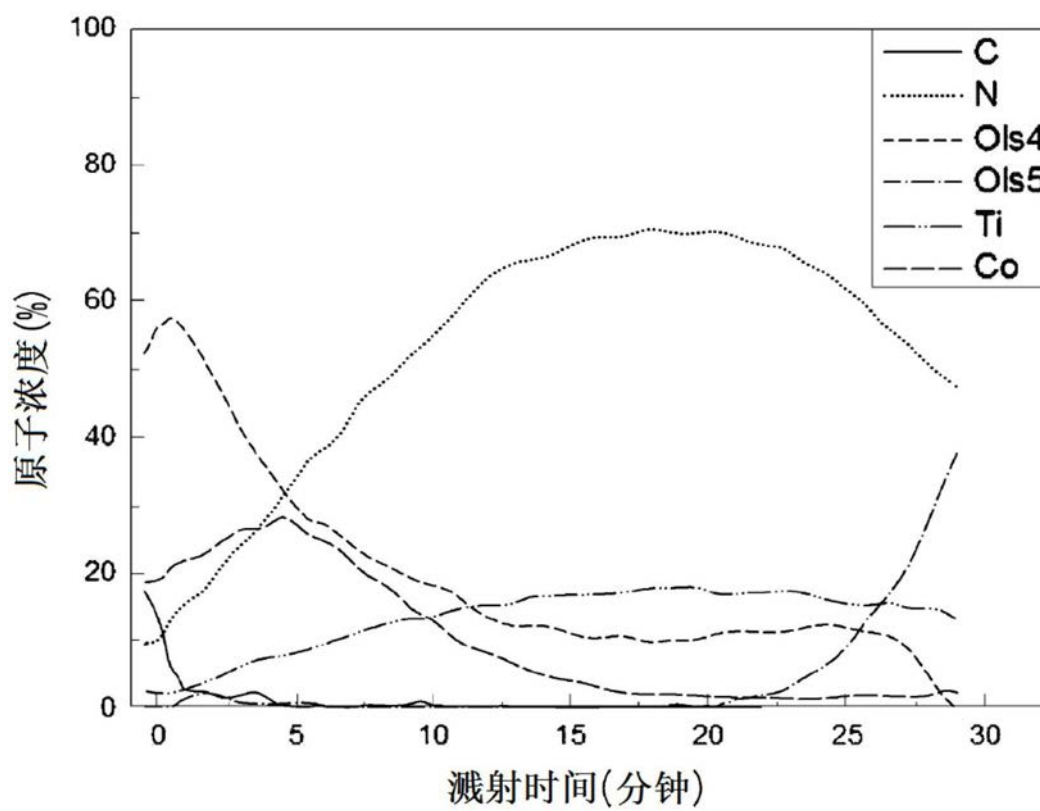


图22

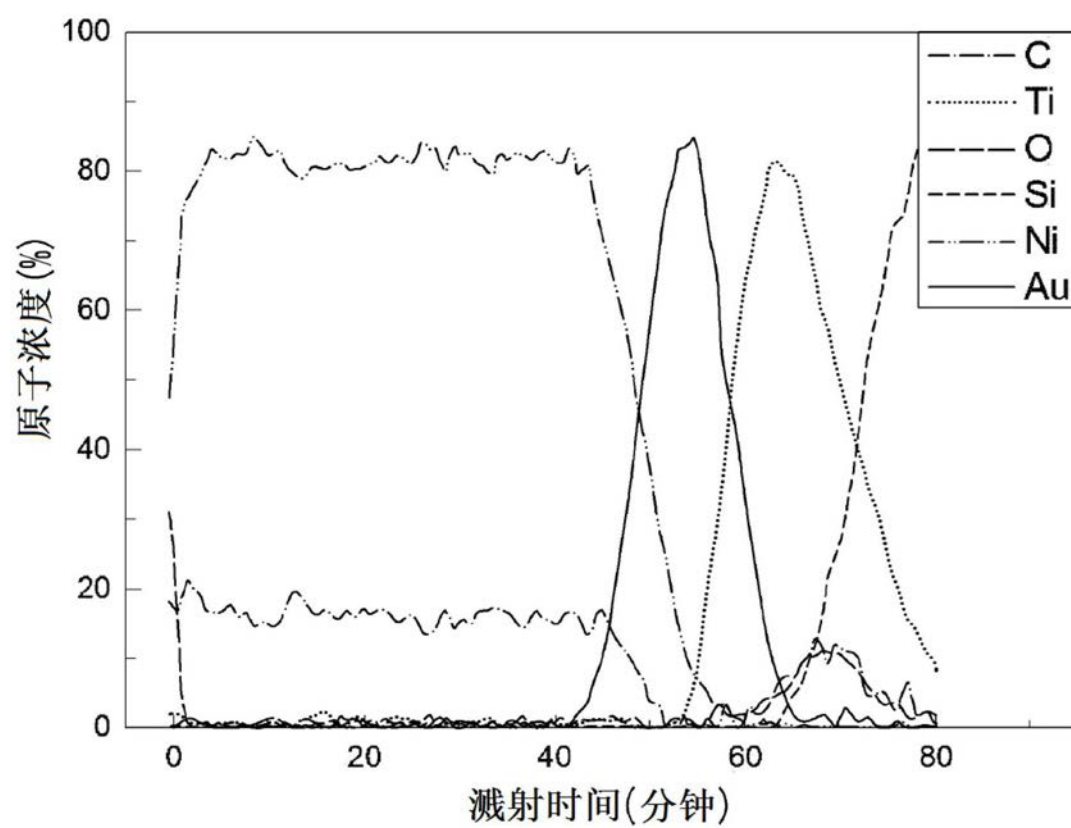


图23

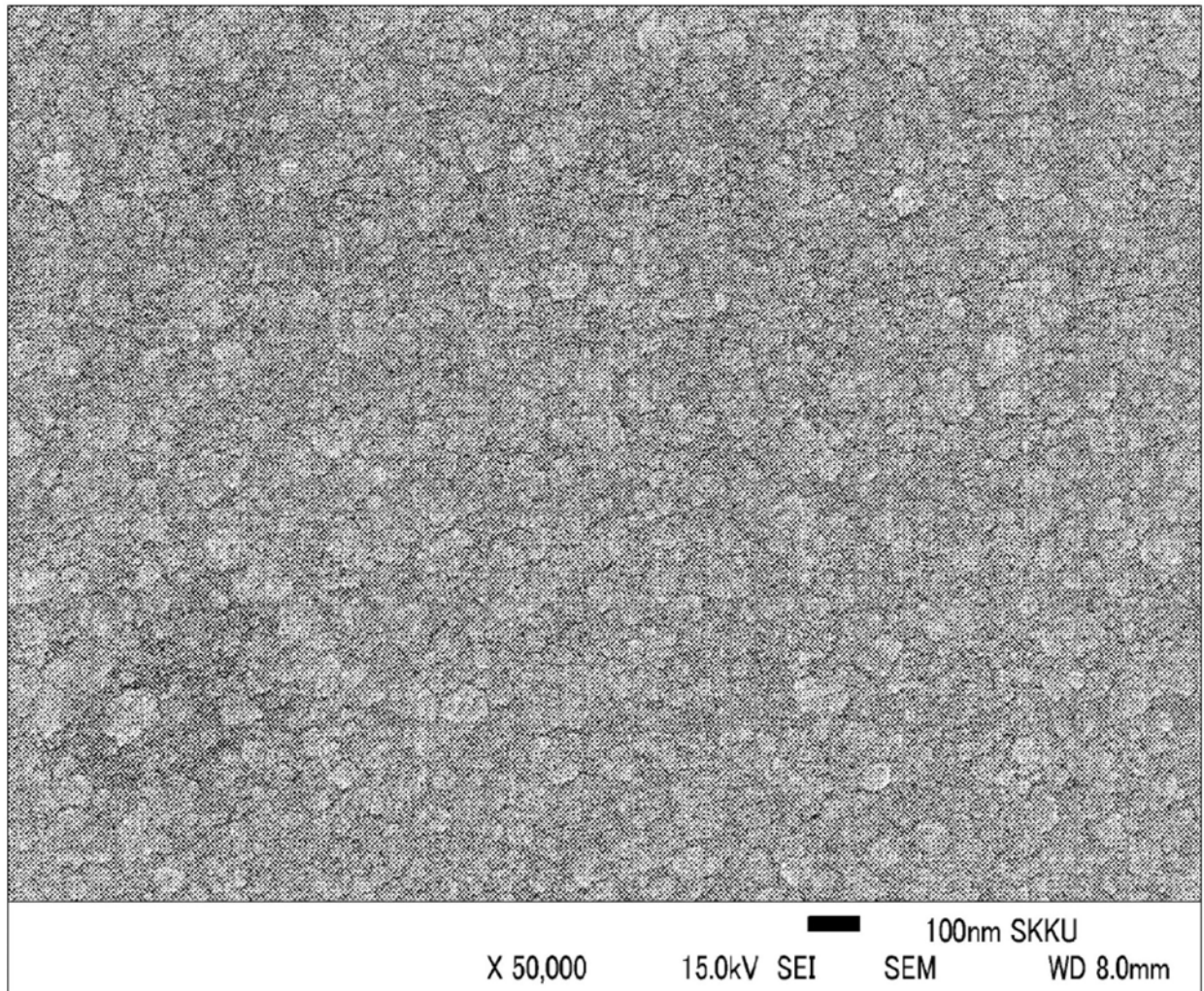


图24

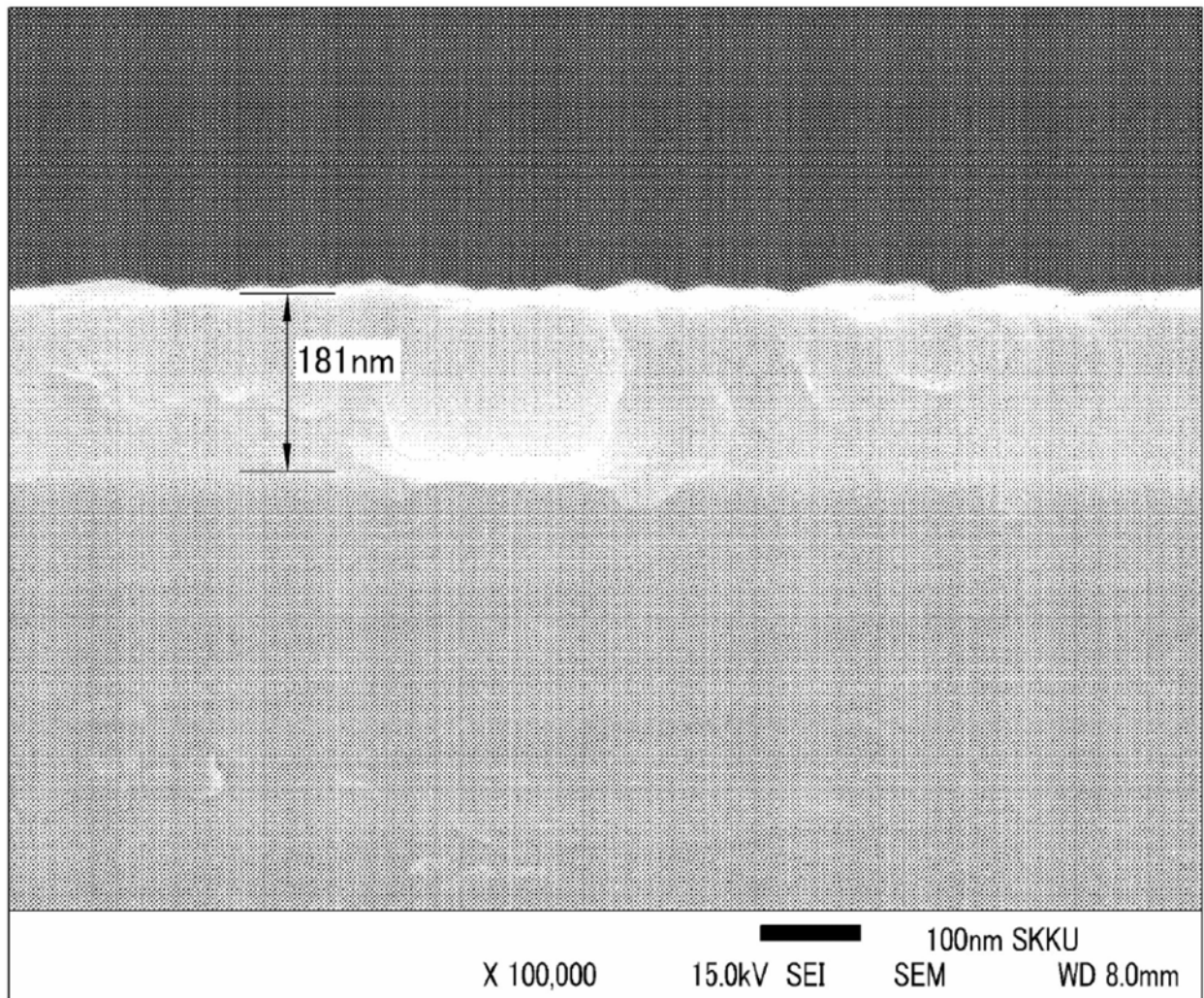


图24B

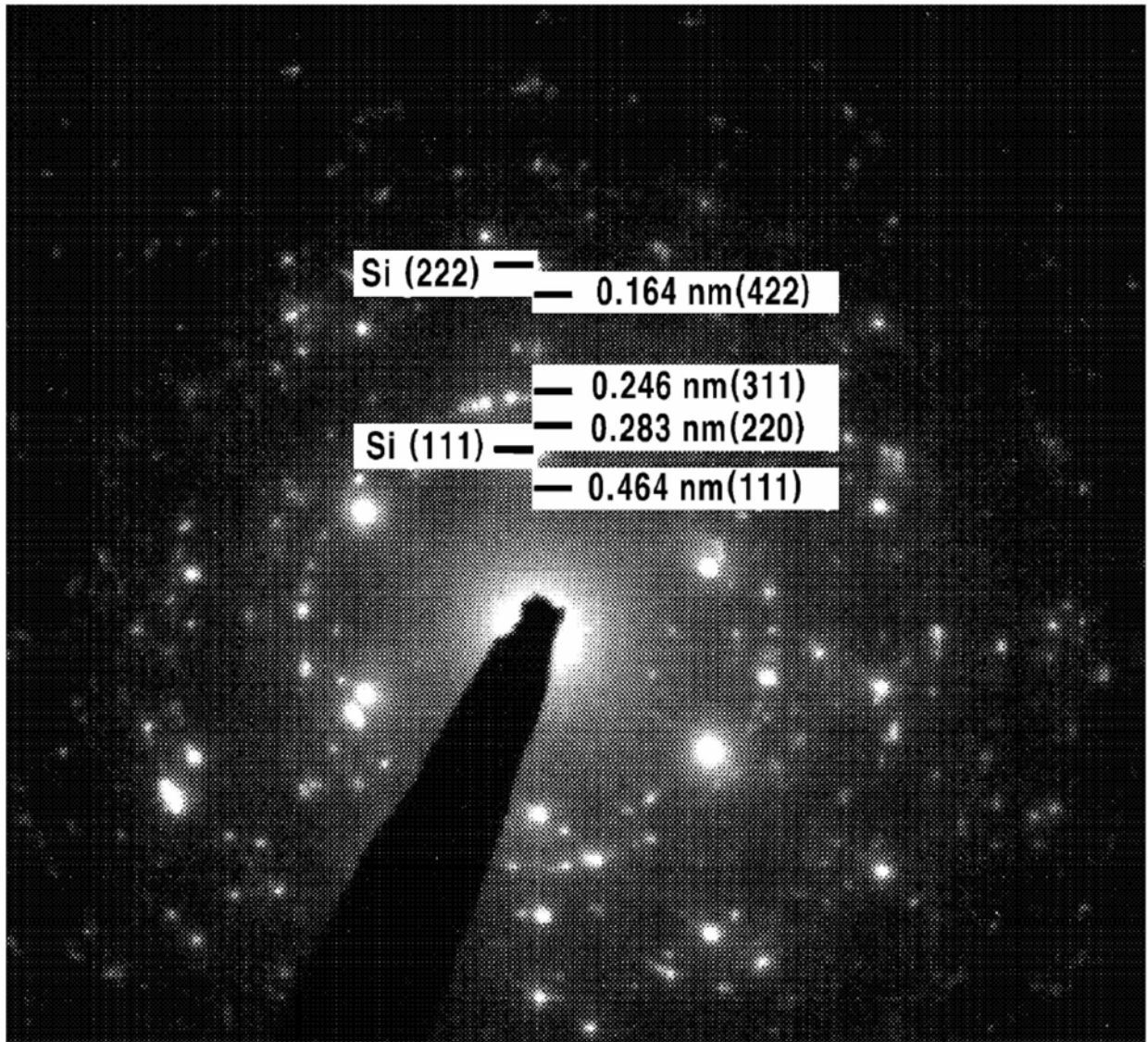


图25

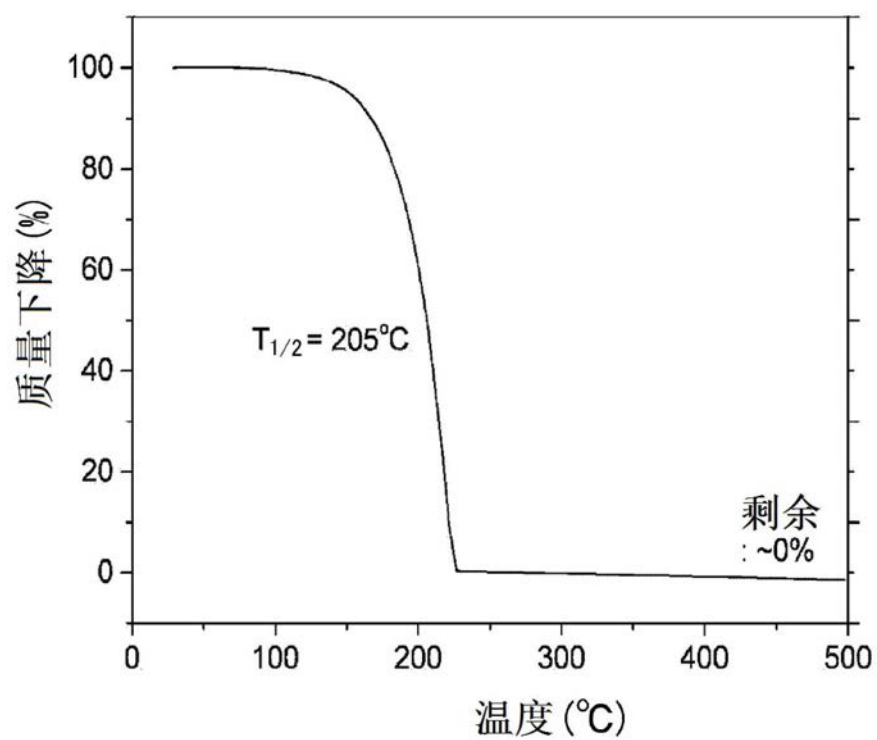


图26

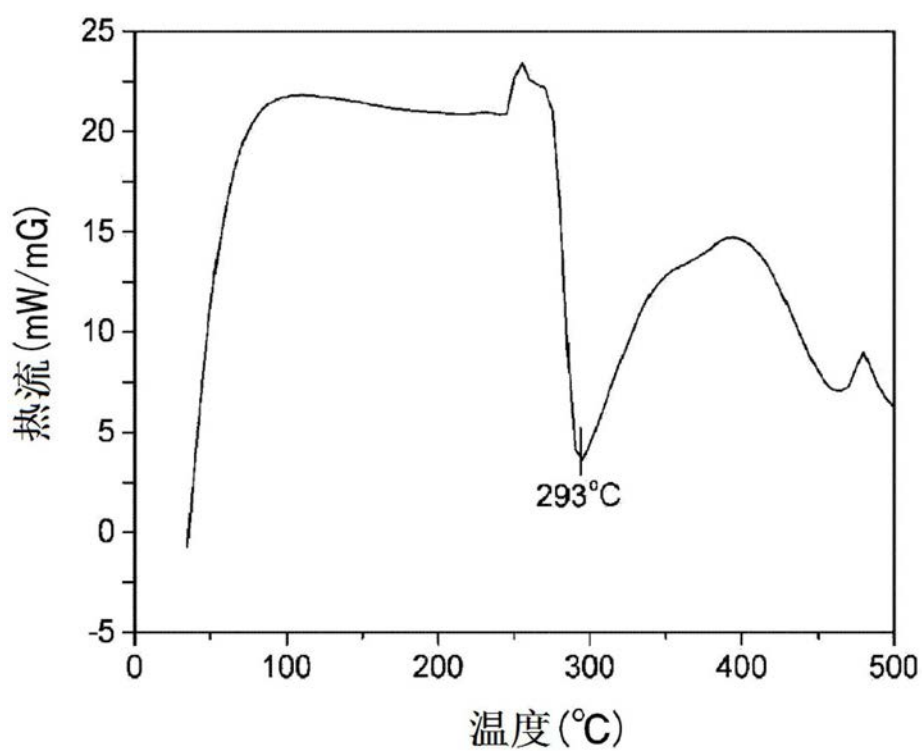


图27