

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B29C 39/00 (2006.01)

C23C 16/18 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680010990.0

[43] 公开日 2008年4月2日

[11] 公开号 CN 101155676A

[22] 申请日 2006.2.8

[21] 申请号 200680010990.0

[30] 优先权

[32] 2005.2.10 [33] US [31] 11/053,836

[86] 国际申请 PCT/US2006/004166 2006.2.8

[87] 国际公布 WO2006/086329 英 2006.8.17

[85] 进入国家阶段日期 2007.9.30

[71] 申请人 普莱克斯技术有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 D·M·汤普森

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘冬 韦欣华

权利要求书 3 页 说明书 20 页

[54] 发明名称

制备有机金属化合物的方法

[57] 摘要

本发明涉及制备式 $M(L)_3$ 表示的有机金属化合物的方法，其中 M 为 VIII 族金属，例如钌，且 L 相同或者不同，且代表取代或未取代的酰胺根基团或者取代或未取代的酰胺根类基团，该方法包括 (i) 使取代或未取代的金属源化合物，例如钌(II)化合物，在溶剂存在下，并在足以产生包含所述有机金属化合物例如钌(III)化合物的反应混合物的反应条件下，与取代或未取代的酰胺根或酰胺根类化合物反应，和 (ii) 将所述有机金属化合物从所述反应混合物中分离。该有机金属化合物可作为薄膜沉积物的化学气相沉积前体或原子层沉积前体，用于半导体应用。

1. 一种制备有机金属化合物的方法，所述方法选自以下：

(1) 制备式 $(L)_2M(L')_2$ 表示的有机金属化合物的方法，所述方法包括(i)使取代或未取代的式 MX_2R 表示的金属源化合物在溶剂存在下，并在足以产生包含所述有机金属化合物的反应混合物的反应条件下，与取代或未取代的式 A_1L 表示的酰胺根或酰胺根类化合物以及式 L' 表示的配体源反应，和(ii)将所述有机金属化合物从所述反应混合物中分离；和

(2) 制备式 $M(L)_3$ 表示的有机金属化合物的方法，所述方法包括(i)使取代或未取代的式 MX_2R 表示的金属源化合物在溶剂存在下，并在足以产生包含所述有机金属化合物的反应混合物的反应条件下，与取代或未取代的式 A_1L 表示的酰胺根或酰胺根类化合物反应，和(ii)将所述有机金属化合物从所述反应混合物中分离；

其中 M 为 VIII 族金属， X 为卤素基团， R 为取代或未取代的烷基， A_1 为碱金属， L 相同或不同，且代表取代或未取代的酰胺根基团或者取代或未取代的酰胺根类基团；且 L' 相同或不同，且代表 N_2 或者取代或未取代的含杂原子的基团。

2. 权利要求 1 的方法，其中在式 MX_2R 表示的金属源化合物中， M 为 Ru、Os 或 Fe， X 为氟、氯、溴或碘，且 R 为 η^6 -苯或 η^6 -甲苯。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述金属源化合物选自双[二氯(η^6 -苯)合钌(II)]和双[二氯(η^6 -甲苯)合钌(II)]。

4. 权利要求 1 的方法，其中在式 A_1L 表示的酰胺根或酰胺根类化合物中， A_1 为锂、钠或溴，且 L 为酰胺根基团或者带负电荷、螯合、四电子供体基团。

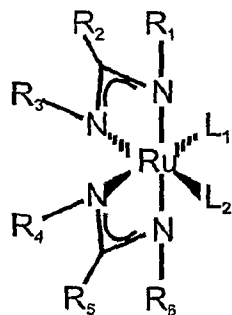
5. 权利要求 1 的方法，其中所述酰胺根或酰胺根类化合物选自 $(N,N'$ -二异丙基乙酰胺根)合锂、 $(N,N'$ -二异丙基甲酰胺根)合锂、 $(N,N'$ -二-正-丙基乙酰胺根)合锂、 $(N,N'$ -二-正-丙基甲酰胺根)合锂、

(N,N'-二乙基乙酰胺根)合锂、(N,N'-二乙基甲酰胺根)合锂、(N,N'-二甲基乙酰胺根)合锂和(N,N'-二甲基甲酰胺根)合锂。

6. 权利要求1的方法,其中式L'表示的配体源选自: N₂、NCR₇、PR₇R₈R₉或者NR₇R₈R₉,其中R₇、R₈和R₉相同或不同,且各自代表氢、卤素原子、含1至约12个碳原子的酰基、含1至约12个碳原子的烷氧基、含1至约12个碳原子的烷氧羰基、含1至约12个碳原子的烷基、含1至约12个碳原子的胺基或者含0至约12个碳原子的甲硅烷基。

7. 权利要求1的方法,其中所述有机金属化合物包括: 二氮·双(N,N'-二异丙基乙酰胺根)合钇(II)、二-三甲基磷·双(N,N'-二异丙基乙酰胺根)合钇(II)、三(N,N'-二异丙基乙酰胺根)合钇(III)、二氮·双(N,N'-二异丙基甲酰胺根)合钇(II)、二-三甲基磷·双(N,N'-二异丙基甲酰胺根)合钇(II)、三(N,N'-二异丙基甲酰胺根)合钇(III)、二氮·双(N,N'-二-正-丙基乙酰胺根)合钇(II)、二-三甲基磷·双(N,N'-二-正-丙基乙酰胺根)合钇(II)、三(N,N'-二-正-丙基乙酰胺根)合钇(III)、二氮·双(N,N'-二-正-丙基甲酰胺根)合钇(II)、二-三甲基磷·双(N,N'-二-正-丙基甲酰胺根)合钇(II)、三(N,N'-二-正-丙基甲酰胺根)合钇(III)、二氮·双(N,N'-二乙基乙酰胺根)合钇(II)、二-三甲基磷·双(N,N'-二乙基乙酰胺根)合钇(II)、三(N,N'-二乙基乙酰胺根)合钇(III)、二氮·双(N,N'-二乙基甲酰胺根)合钇(II)、二-三甲基磷·双(N,N'-二乙基甲酰胺根)合钇(II)、三(N,N'-二乙基甲酰胺根)合钇(III)、二氮·双(N,N'-二甲基乙酰胺根)合钇(II)、二-三甲基磷·双(N,N'-二甲基乙酰胺根)合钇(II)、三(N,N'-二甲基乙酰胺根)合钇(III)、二氮·双(N,N'-二甲基甲酰胺根)合钇(II)、二-三甲基磷·双(N,N'-二甲基甲酰胺根)合钇(II)和三(N,N'-二甲基甲酰胺根)合钇(III)。

8. 一种由下式表示的有机金属钇化合物



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 相同或不同，且各自代表氢、卤素原子、含 1 至约 12 个碳原子的酰基、含 1 至约 12 个碳原子的烷氧基、含 1 至约 12 个碳原子的烷氧羰基、含 1 至约 12 个碳原子的烷基、含 1 至约 12 个碳原子的胺基或者具有 0 至约 12 个碳原子的甲硅烷基，并且 L_1 和 L_2 相同或不同，且各自代表 N_2 或者取代或未取代的含杂原子的基团。

9. 权利要求 8 的有机金属化合物，所述化合物选自：二氮·双(N,N'-二异丙基乙酰胺根)合钌(II)、二-三甲基磷·双(N,N'-二异丙基乙酰胺根)合钌(II)、二氮·双(N,N'-二异丙基甲酰胺根)合钌(II)、二-三甲基磷·双(N,N'-二异丙基甲酰胺根)合钌(II)、二氮·双(N,N'-二-正-丙基乙酰胺根)合钌(II)、二-三甲基磷·双(N,N'-二-正-丙基乙酰胺根)合钌(II)、二氮·双(N,N'-二-正-丙基甲酰胺根)合钌(II)、二-三甲基磷·双(N,N'-二-正-丙基甲酰胺根)合钌(II)、二氮·双(N,N'-二乙基乙酰胺根)合钌(II)、二-三甲基磷·双(N,N'-二乙基乙酰胺根)合钌(II)、二氮·双(N,N'-二乙基甲酰胺根)合钌(II)、二-三甲基磷·双(N,N'-二乙基甲酰胺根)合钌(II)、二氮·双(N,N'-二甲基乙酰胺根)合钌(II)、二-三甲基磷·双(N,N'-二甲基乙酰胺根)合钌(II)、二氮·双(N,N'-二甲基甲酰胺根)合钌(II)和二-三甲基磷·双(N,N'-二甲基甲酰胺根)合钌(II)。

10. 权利要求 8 的有机金属化合物，所述化合物已经历氢还原。

11. 一种制备薄膜、涂层或者粉末的方法，所述方法通过分解权利要求 8 的有机金属前体化合物而制成所述薄膜、涂层或者粉末。

12. 权利要求 11 的方法，其中所述有机金属前体化合物的分解为热分解、化学分解、光化学分解或者等离子体活化分解。

制备有机金属化合物的方法

发明领域

本发明涉及制备有机金属酰胺根(amidinate)化合物的方法，由有机金属酰胺根化合物制备薄膜或者涂层的方法，以及酰胺根合钌化合物，所述酰胺根合钌化合物是可用氢还原的且以自限制方式沉积。所述有机金属酰胺根化合物可作为薄膜沉积物的化学气相沉积前体或原子层沉积前体，用于半导体应用。

发明背景

在现有的半导体器件中，晶体管通过一系列精细的铜互连(copper interconnects)实现互通，所述铜互连通过晶体管上面一系列金属层连接。为了将这些互连之间的电容耦合降到最小，使用具有低介电常数的材料(例如低 K 材料)来占据间距。为了防止铜向该低 K 材料内扩散，在适当的位置放入复合物阻隔物。现行实践使用物理气相沉积技术来实现此目的。通过物理气相沉积和电化学沉积使阻隔物放于适当位置的 BEOL(线后端)互连方案的例子如下：低 K 修复、氮化钽反应溅射物理气相沉积、钽溅射物理气相沉积、铜种子溅射物理气相沉积和铜电化学沉积。

物理气相沉积技术产生各向异性沉积，侧壁薄膜的厚度明显比晶片水平表面薄膜的厚度薄。由于阻隔物防止铜迁移至低 K 电介质的能力与阻隔物的厚度成比例，因此在水平晶片表面上，阻隔物比其所需要的厚度更厚。

随着半导体向未来技术节点发展，互连尺度将减小。这将导致互连的表面积对体积之比减小，同时扩散阻隔物所占据的体积增大。随着阻隔物占据更多的互连通道空间，互连的有效电阻率增大，原因有两个：首先，互连尺寸减小，其二，铜/阻隔物表面电子散射成为更关键的问题。

将这些问题最小化的一种方法是使用原子层沉积法各向同性地沉积薄膜。不幸的是，可使用原子层沉积法使钽金属沉积的化学物质不存在。钽在上述沉积方案中的作用是在铜种子和氮化钽之间产生足够的粘合。如果没有钽，铜就会从氮化钽薄膜上脱层，危害器件性能。

在本应用中可行的另一种金属是钌。钌可粘附于氮化钛，因此可以预期钌可以粘附于氮化钽，而且，钌的应用可以不需要铜种子层，因为钌有足够的传导性，从而铜电化学沉积可以在钌薄膜上直接进行。使用钌形成 BEOL 互连的各向同性原子层沉积方案如下：低 K 修复、氮化钽原子层沉积、钌原子层沉积和铜电化学沉积。

虽然文献上已有报道详细说明了钌原子层沉积，但是它们全都涉及使用氧或者等离子体。基于氧的化学物质与 BEOL 集成过程不相容，因为在沉积薄膜中存有的痕量氧可以扩散进入铜通道，导致形成铜氧化物，危害器件性能。类似地，关于等离子体沉积各向同性薄膜的能力仍存在担忧。

理想情况下，适合的 BEOL 原子层沉积方法能够在低于 300°C 的温度下使用氢气或者其他还原气体，这样沉积就能以与 BEOL 集成方案(integration strategy)的其余部分相容的方式进行。除了可用氢还原之外，化学物质应该以自限制的方式沉积。换句话说，在没有还原气体的情况下，基底应该被离解性化学吸附前体的单层或者单层的部分所饱和。

问题是没有已知适合的可用氢还原的、有足够挥发性、适于用作原子层沉积前体的钌复合物，而且同样地，还没有发现自限制的、可用氢还原的前体。因此，本领域期望开发出自限制的、可用氢还原的适合 BEOL 原子层沉积方法的钌复合物。

此外，用于生成有机金属前体的合成方法非常重要，而且必须保证安全、高纯度、产量和一致性。这种方法相关的经济因素和电子工业的严格要求，使有机金属前体的合成面临挑战。制备有机金

属前体方法学(用于上述潜在的滞留)的发展将有益于生产这些材料以用于电子工业。

制备有机金属化合物的方法包括在2004年7月1日公布的美国专利申请公布 US2004/0127732 A1 号中披露的方法。有机金属前体化合物的制备方法还见述于：例如 Vendemiati, Beatrice 等, Paramagnetic Bis(amidinate)Iron(II) Complexes and their Diamagnetic Dicarbonyl Derivatives(顺磁性双(酰胺根)合铁(II)复合物及其反磁性二羰基衍生物), Euro. J. Inorg. Chem. 2001, 707-711; Lim, Booyong S. 等, Synthesis and Characterization of Volatile, Thermally Stable, Reactive Transition Metal Amidinates(挥发性、热稳定性的活性过渡金属酰胺根化合物的合成与表征), Inorg. Chem., 2003, 预印; 及其参考文献。

需要制备有机金属前体的新方法, 该方法可获得更高的产品收率、操作有效率、有一致性且更容易放大该有机金属化合物的生产量。因此本领域期望提供能满足这些需要的制备有机金属化合物的新方法。

同样, 在开发通过化学气相沉积或者原子层沉积方法形成薄膜的方法中, 非常期望的是, 前体优选为可用氢还原的、以自限制方式沉积、室温下为液体、有足够的气相压力、有适当的热稳定性(即对于化学气相沉积, 将在热基底上分解, 但不会在输送期间分解; 对于原子层沉积, 将不会热分解, 但是当暴露于共反应物时将起反应)、能够形成均一薄膜, 且即便有也只会留下很少的非想要的杂质(如卤化物、碳等)。需要开发新的化合物并探索它们作为薄膜沉积物的化学气相沉积前体或者原子层沉积前体的潜能, 特别是适于如上所述原子层沉积的自限制、可用氢还原的有机金属复合物。因此, 本领域期望提供具有部分(或者优选全部)上述特性的前体。

发明概述

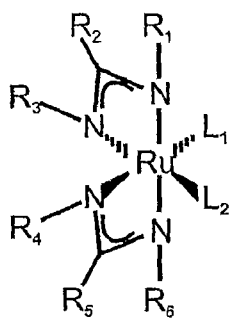
本发明涉及有机金属化合物的制备方法, 所述方法选自下列各项:

制备式 $(L)_2M(L')$ 表示的有机金属化合物的方法，该方法包括(i)使取代或未取代的式 MX_2R 表示的金属源化合物在溶剂存在下，并在足以产生包含所述有机金属化合物的反应混合物的反应条件下，与取代或未取代的式 A_1L 表示的酰胺根或酰胺根类化合物以及式 L' 表示的配体源反应，和(ii)将所述有机金属化合物从所述反应混合物中分离；和

制备式 $M(L)_3$ 表示的有机金属化合物的方法，该方法包括(i)使取代或未取代的式 MX_2R 表示的金属源化合物(例如钌(II)化合物)在溶剂存在下，并在足以产生包含所述有机金属化合物(例如钌(III)化合物)的反应混合物的反应条件下，与取代或未取代的式 A_1L 表示的酰胺根或酰胺根类化合物反应，和(ii)将所述有机金属化合物从所述反应混合物中分离；

其中 M 为 VIII 族金属， X 为卤素基团， R 为取代或未取代的烷基， A_1 为碱金属， L 相同或不同，且代表取代或未取代的酰胺根(amidinato)基团或者取代或未取代的酰胺根类基团，并且 L' 相同或不同，且代表 N_2 或者取代或未取代的含杂原子的基团。

本发明还涉及下式表示的有机金属钌化合物



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 相同或不同，且各自代表氢、卤素原子、含 1 至约 12 个碳原子优选 1 至约 6 个碳原子的酰基、含 1 至约 12 个碳原子的烷氧基、含 1 至约 12 个碳原子优选 1 至约 6 个碳原子的烷氧羰基、含 1 至约 12 个碳原子优选 1 至约 6 个碳原子的烷基、含 1 至约 12 个碳原子优选 1 至约 6 个碳原子的胺基或者含 0 至约 12 个碳原子优选 0 至约 6 个碳原子的甲硅烷基；且 L_1 和 L_2

相同或不同，且各自代表 N_2 或者取代或未取代的含杂原子的基团。该有机金属钪化合物优选是可用氢还原的且以自限制的方式沉积。

本发明进一步涉及制备薄膜、涂层或者粉末的方法，该方法通过分解上式 $(L)_2M(L')_2$ 表示的有机金属前体化合物，从而制成所述薄膜、涂层或者粉末。通常，通过热、化学、光化学或者等离子体活化而实现所述有机金属前体化合物的分解。薄膜沉积优选为自限制的且在至少一种活性气体(如氢气)的存在下进行。

本发明还涉及有机金属前体混合物，其包括(i)上式 $(L)_2M(L')_2$ 或者 $M(L)_3$ 表示的第一有机金属前体化合物，和(ii)一种或多种不同的有机金属前体化合物(例如含铪、钽或者钼的有机金属前体化合物)。

本发明特别涉及包含基于酰胺根的钪前体的沉积。这些前体具有相对于其它已知前体的优点，特别是与其它“下一代(next-generation)”材料(例如铪、钽和钼)先后使用时。这些含钪材料可用于多种用途，例如电介质、阻隔物和电极，而且在多数情况下与不含钪薄膜相比显示出改良的特性(热稳定性、期望的形态、较少的扩散、较低的渗漏、较少的电荷俘获等)。这些基于酰胺根的钪前体可以通过原子层沉积技术沉积，以自限制方式使用氢还原途径，从而使钪能够作为阻隔/粘合层，与氮化钽一起用于 BEOL 衬里应用中。这种通过原子层沉积以自限制方式沉积的基于酰胺根的钪前体，能在还原环境中，于高长宽比的沟结构上形成共形的膜。

本发明有几个优势。例如，本发明方法可用于产生具有各种化学结构和物理特性的有机金属化合物前体。该有机金属化合物前体所产生的薄膜可以自限制的方式沉积，保温时间短，而且有机金属化合物前体所沉积的薄膜显示出良好的平滑度。

本发明特别涉及适于下一代器件的化学气相沉积和原子层沉积前体，特别是含酰胺根的钪前体，它们是自限制的，可用氢还原的，并且如所期望的在室温(即 20°C)下是液体。

发明详述

如上所述,本发明涉及有机金属化合物的制备方法,所述方法选自下列各项:

制备式 $(L)_2M(L')_2$ 表示的有机金属化合物的方法,该方法包括(i)使取代或未取代的式 MX_2R 表示的金属源化合物在溶剂存在下,并在足以产生包含所述有机金属化合物的反应混合物的反应条件下,与取代或未取代的式 A_1L 表示的酰胺根或酰胺根类化合物以及式 L' 表示的配体源反应,和(ii)将所述有机金属化合物从所述反应混合物中分离;和

制备式 $M(L)_3$ 表示的有机金属化合物的方法,该方法包括(i)使取代或未取代的式 MX_2R 表示的金属源化合物在溶剂存在下,并且在足以产生包含所述有机金属化合物的反应混合物的反应条件下,与取代或未取代的式 A_1L 表示的酰胺根或酰胺根类化合物反应,和(ii)将所述有机金属化合物从所述反应混合物中分离;

其中M为VIII族金属,X为卤素基团,R为取代或未取代的烷基, A_1 为碱金属,L相同或不同,且代表取代或未取代的酰胺根(amidinato)基团或者取代或未取代的酰胺根类基团,并且 L' 相同或不同,且代表 N_2 或者取代或未取代的含杂原子的基团。

金属源化合物起始原料 MX_2R 可以选自本领域公知的多种化合物。这里本发明最优选的金属选自Ru、Os和Fe。式 MX_2R 表示的例证性金属源化合物的例子包括,例如双[二氯(η^6 -苯)合钌(II)]、双[二氯(η^6 -甲苯)合钌(II)]等。如上所述,M为VIII族金属,如Ru、Os或Fe;X为卤素基团,如氟、氯、溴和碘;R为取代或未取代的烷基,优选为不饱和烷基,更优选为芳香化合物,例如 η^6 -苯、 η^6 -甲苯等。

在上述方法(1)的优选实施方式中,钌(II)源起始原料(例如双[二氯(η^6 -苯)合钌(II)])可与酰胺根起始原料(例如(N,N'-二异丙基乙酰胺根)合锂)和氮气反应,得到酰胺根合钌(II)产物,例如二氯·双(N,N'-二异丙基乙酰胺根)合钌(II)。在上述方法(2)的优选实施方式中,钌(II)源起始原料(例如双[二氯(η^6 -苯)合钌(II)])可与酰胺根起始原料(例如

(N,N'-二异丙基乙酰胺根)合锂)反应, 得到酰胺根合钌(III)产物, 例如三(N,N'-二异丙基乙酰胺根)合钌(III)。

本发明方法优选用于生产具有各种化学结构和物理特性的有机金属钌化合物前体。多种反应原料可用于本发明方法。例如在制备金属源化合物时, 可以使用的钌起始原料包括商品级水合氯化钌(III)、氯化 α -钌(III)、氯化 β -钌(III)、硝酸钌(III)、 $(PPh_3)_xRuCl_2$ ($x = 3$ 至 4)等。

金属源化合物起始原料的浓度可在宽的范围内变化, 而且只需要是上述方法(1)中与酰胺根或酰胺根类化合物及配体源反应、或者上述方法(2)中与酰胺根或酰胺根类化合物反应, 并且提供一定金属浓度所必须的最小量, 所述一定金属浓度为所需要使用的, 并将至少为本发明有机金属化合物必须的金属量提供基础的浓度。一般而言, 根据反应混合物的量, 金属源化合物起始原料的浓度范围约 1 毫摩尔或更小至约 10,000 毫摩尔或更大, 这对大部分方法应该足够了。

酰胺根或酰胺根类化合物起始原料 A_1L 可以选自本领域公知的多种化合物。式 A_1L 代表的酰胺根化合物例子包括酰胺根合锂, 例如(N,N'-二异丙基乙酰胺根)合锂、(N,N'-二异丙基甲酰胺根)合锂、(N,N'-二-正-丙基甲酰胺根)合锂、(N,N'-二-正-丙基乙酰胺根)合锂、(N,N'-二乙基乙酰胺根)合锂、(N,N'-二乙基甲酰胺根)合锂、(N,N'-二甲基乙酰胺根)合锂、(N,N'-二甲基甲酰胺根)合锂、上述酰胺根合钠、上述溴·酰胺根合镁等。式 A_1L 代表的酰胺根类化合物例子包括带负电荷、螯合、四电子供体化合物, 例如 β -二酮根合锂、烯丙基锂、二硫代氨基甲酸锂、上述酰胺根合钠类化合物、上述溴·酰胺根合镁类化合物等。Schiff 碱和某些螯合的烷基胺和芳基胺(例如 2-[(二甲基氨基)甲基]苯基)是例证性的带负电荷氮、螯合、四电子供体化合物。如上所述, A_1 为碱金属, 例如锂、钠和溴(bromium), L 相同或不同, 且代表取代或未取代的酰胺根基团或者取代或未取代的酰胺根类基团。

酰胺根或酰胺根类化合物起始原料的浓度可在宽的范围内变化,而且只需要是上述方法(1)中与金属源化合物及配体源反应或者上述方法(2)中与金属源化合物反应所必需的最小量。一般而言,根据反应混合物的量,酰胺根或酰胺根类化合物起始原料的浓度范围约1毫摩尔或更小至约10,000毫摩尔或更大,这对大部分方法应该足够了。

配体源起始原料 L' 可以选自本领域公知的多种化合物。这里本发明最优的配体源起始原料选自: N_2 、 NCR_7 、 $PR_7R_8R_9$ 或者 $NR_7R_8R_9$, 其中 R_7 、 R_8 和 R_9 相同或不同,且各自代表氢、卤素原子、含1至约12个碳原子优选1至约6个碳原子的酰基、含1至约12个碳原子优选1至约6个碳原子的烷氧基、含1至约12个碳原子优选1至约6个碳原子的烷氧羰基、含1至约12个碳原子优选1至约6个碳原子的烷基、含1至约12个碳原子优选0至约6个碳原子的甲硅烷基。式 L' 表示的配体源起始原料的例子包括,例如双电子供体配体,如脒、双氮、胺、低分子量磷等。如上所述, L' 相同或不同,且代表 N_2 或者取代或未取代的含杂原子的基团。

配体源起始原料的浓度可在宽的范围内变化,而且只需要是上述方法(1)中与金属源化合物以及酰胺根或酰胺根类化合物反应所必需的最小量。一般而言,根据反应混合物的量,配体源起始原料的浓度范围约1毫摩尔或更小至约10,000毫摩尔或更大,这对大部分方法应该足够了。

配体源原料也可在上述方法(2)中使用,其使用量为预计其不会直接与该过渡金属配位的量。然而,如果配体源原料以足量用于上述方法(2),预计可以同时制成式 $(L)_2M(L')_2$ 表示的有机金属化合物和式 $M(L)_3$ 表示的有机金属化合物。同样地,如果配体源原料以不足的量用于上述方法(1),预计可以同时制成式 $M(L)_3$ 表示的有机金属化合物和式 $(L)_2M(L')_2$ 表示的有机金属化合物。

取代的酰胺根和酰胺根类基团(L)、取代的烃基(R)和取代的含杂原子的基团(L'、L₁和L₂)的可允许取代基包括：卤素原子、含1至约12个碳原子的酰基、含1至约12个碳原子的烷氧基、含1至约12个碳原子的烷氧羰基、含1至约12个碳原子的烷基、含1至约12个碳原子的胺基或者含0至约12个碳原子的甲硅烷基。

卤素原子的例子包括，例如氟、氯、溴和碘。优选的卤素原子包括氯和氟。

酰基的例子包括，例如甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基、1-甲基丙基羰基、异戊酰基、戊基羰基、1-甲基丁基羰基、2-甲基丁基羰基、3-甲基丁基羰基、1-乙基丙基羰基、2-乙基丙基羰基等。优选的酰基包括甲酰基、乙酰基和丙酰基。

烷氧基的例子包括，例如甲氧基、乙氧基、正-丙氧基、异丙氧基、正-丁氧基、异丁氧基、仲-丁氧基、叔-丁氧基、戊氧基、1-甲基丁氧基、2-甲基丁氧基、3-甲基丁氧基、1,2-二甲基丙氧基、己氧基、1-甲基戊氧基、1-乙基丙氧基、2-甲基戊氧基、3-甲基戊氧基、4-甲基戊氧基、1,2-二甲基丁氧基、1,3-二甲基丁氧基、2,3-二甲基丁氧基、1,1-二甲基丁氧基、2,2-二甲基丁氧基、3,3-二甲基丁氧基等。优选的烷氧基包括甲氧基、乙氧基和丙氧基。

烷氧羰基的例子包括，例如甲氧羰基、乙氧羰基、丙氧羰基、异丙氧羰基、环丙氧羰基、丁氧羰基、异丁氧羰基、仲-丁氧羰基、叔-丁氧羰基等。优选的烷氧羰基包括甲氧羰基、乙氧羰基、丙氧羰基、异丙氧羰基和环丙氧羰基。

烷基的例子包括，例如甲基、乙基、正-丙基、异丙基、正-丁基、异丁基、仲-丁基、叔-丁基、戊基、异戊基、新戊基、叔-戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、己基、异己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环丙基甲

基、环丙基乙基、环丁基甲基等。优选的烷基包括甲基、乙基、正-丙基、异丙基和环丙基。

胺基的例子包括，例如甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺、丙胺、二丙胺、异丙胺、二异丙胺、丁胺、二丁胺、叔-丁胺、二(叔-丁基)胺、乙基甲胺、丁基甲胺、环己胺、二环己胺等基团。优选的胺基包括二甲胺、二乙胺和二异丙胺。

甲硅烷基的例子包括，例如甲硅烷基、三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三(三甲基甲硅烷基)甲基、三甲硅烷基甲基、甲基甲硅烷基等。优选的甲硅烷基包括甲硅烷基、三甲基甲硅烷基和三乙基甲硅烷基。

可用本发明方法(1)制备的有机金属前体化合物的例子包括，例如二氮·双(N,N'-二异丙基乙酰胺根)合钇(II)、二-三甲基磷·双(N,N'-二异丙基乙酰胺根)合钇(II)、二氮·双(N,N'-二异丙基甲酰胺根)合钇(II)、二-三甲基磷·双(N,N'-二异丙基甲酰胺根)合钇(II)、二氮·双(N,N'-二-正-丙基乙酰胺根)合钇(II)、二-三甲基磷·双(N,N'-二-正-丙基乙酰胺根)合钇(II)、二氮·双(N,N'-二-正-丙基甲酰胺根)合钇(II)、二-三甲基磷·双(N,N'-二-正-丙基甲酰胺根)合钇(II)、二氮·双(N,N'-二乙基乙酰胺根)合钇(II)、二-三甲基磷·双(N,N'-二乙基乙酰胺根)合钇(II)、二氮·双(N,N'-二乙基甲酰胺根)合钇(II)、二-三甲基磷·双(N,N'-二乙基甲酰胺根)合钇(II)、二氮·双(N,N'-二甲基乙酰胺根)合钇(II)、二-三甲基磷·双(N,N'-二甲基乙酰胺根)合钇(II)、二氮·双(N,N'-二甲基甲酰胺根)合钇(II)和二-三甲基磷·双(N,N'-二甲基甲酰胺根)合钇(II)等。在本发明方法(1)优选的实施方式中，钇(II)源起始原料，例如双[二氮(η^6 -苯)合钇(II)]，可与酰胺根起始原料(例如(N,N'-二异丙基乙酰胺根)合钇)和氮气反应得到酰胺根合钇(II)产物，例如二氮·双(N,N'-二异丙基乙酰胺根)合钇(II)。

可用本发明方法(2)制备的例证性的有机金属前体化合物包括，例如三(N,N'-二异丙基乙酰胺根)合钇(III)、三(N,N'-二异丙基甲酰胺根)合钇(III)、三(N,N'-二-正-丙基乙酰胺根)合钇(III)、三(N,N'-二-正

-丙基甲酰胺根)合钇(III)、三(N,N'-二乙基乙酰胺根)合钇(III)、三(N,N'-二乙基甲酰胺根)合钇(III)、三(N,N'-二甲基乙酰胺根)合钇(III)、三(N,N'-二甲基甲酰胺根)合钇(III)等。在本发明方法(2)的优选实施方式中,钇(II)源起始原料,例如双[二氯(η^6 -苯)合钇(II)],可与酰胺根起始原料(例如(N,N'-二异丙基乙酰胺根)合锂)反应得到酰胺根合钇(III)产物,例如三(N,N'-二异丙基乙酰胺根)合钇(III)。

这些方法特别适合大规模生产,因为这些方法的实施可以使用相同的设备、某些相同的试剂以及容易调整以生产多种产品的工艺参数。所述方法可用于合成有机金属前体化合物,该方法的所有操作可在单一容器内完成,而且合成该有机金属前体化合物的路线不需要分离金属源化合物起始原料或者中间体复合物。

用于本发明方法的溶剂可以是任何饱和及不饱和的烃、芳烃、芳杂环、卤代烷、甲硅烷基化烃、醚、聚醚、硫醚、酯、硫酯、内酯、酰胺、胺、聚胺、腈、硅油、其它非质子溶剂,或者上述一种或多种溶剂的混合物;更优选二乙基醚、戊烷或者二甲氧基乙烷;且最优选己烷或者四氢呋喃(THF)。可以使用任何对预期反应没有不当负面影响的适合溶剂。如果需要,可以使用一种或多种不同溶剂的混合溶剂。所用溶剂的量对于本发明并不关键,只需要足以使反应组分溶解于反应混合物中所需的量。一般而言,溶剂量的范围可以为约5%重量至约99%重量或更多,基于反应混合物起始原料的总重量计算。

酰胺根化合物与金属源化合物以及配体源起始原料反应(即上述方法(1))的反应条件,例如温度、压力和接触时间,也可以有大的变化,而且可以使用这些条件的任何适当组合。反应温度可以是上述任何溶剂的回流温度,更优选约-80°C至约150°C,最优选约20°C至约80°C。通常反应是在常压下进行,接触时间可以为数秒或数分钟至数小时或者更长。可以将反应物加入到反应混合物中,或者以任何顺序混合。对于所有步骤,所用搅拌时间的范围约0.1至约400小时,优选约1至75小时,且更优选约4至16小时。

酰胺根化合物与金属源化合物反应(即上述方法(2))的反应条件例如温度、压力和接触时间,也可以有大的变化,而且可以使用这些条件任何适当的组合。反应温度可以是上述任何溶剂的回流温度,更优选约-80℃至约150℃,最优选约20℃至约80℃。通常反应是在常压下进行,接触时间可以为数秒或数分钟至数小时或者更长。可以将反应物加入反应混合物中,或者以任何顺序混合。对于所有步骤,所用搅拌时间的范围约0.1至约400小时,优选约1至75小时,且更优选约4至16小时。

可用于制备本发明有机金属钌化合物的其它可选方法包括在2004年7月1日公布的美国专利申请公布号US2004/0127732 A1中所披露的方法,其披露内容以引用方式并入本文。本发明的有机金属前体化合物还可用常规方法制备,见述于例如 Vendemiati, Beatrice 等, Paramagnetic Bis(amidinate)Iron(II) Complexes and their Diamagnetic Dicarbonyl Derivatives(顺磁性双(酰胺根)合铁(II)复合物及其反磁性二羰基衍生物), Euro. J. Inorg. Chem. 2001, 707-711; Lim, Booyong S.等, Synthesis and Characterization of Volatile, Thermally Stable, Reactive Transition Metal Amidinates(挥发性、热稳定性的活性过渡金属酰胺根化合物的合成与表征), Inorg. Chem., 2003, 预印; 及其参考文献。

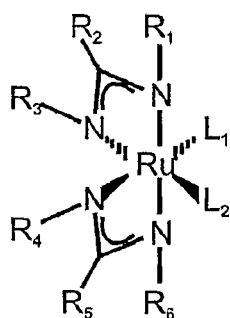
对于用本发明方法制备的有机金属前体化合物,可以通过重结晶进行纯化,更优选通过提取反应剩余物(如己烷)和色谱法,且最优选通过升华和蒸馏进行纯化。

本领域技术人员会认识到,对于这里所详述的方法可以作很多改变,而这些改变没有脱离如以下权利要求书中更明确限定的本发明的范围或者精神。

可用于表征上述合成方法所制成的有机金属前体化合物的技术的例子包括但不限于分析气相色谱法、核磁共振法、热重分析法、感应耦合等离子体质谱法、差示扫描量热法、测量蒸汽压力和粘度。

在实验的范围内与上述有机金属化合物前体的蒸汽压力具有良好相关性的汽化速率，可以用本领域公知的热重分析技术测量。平衡蒸汽压力也可以测量，例如，抽空密封容器的全部气体，然后将化合物蒸汽引入该容器并用本领域所公知的方法测量其压力。

如上所述，本发明还涉及下式表示的有机金属钌前体化合物



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 相同或不同，且各自代表氢、卤素原子、含 1 至约 12 个碳原子优选 1 至约 6 个碳原子的酰基、含 1 至约 12 个碳原子优选 1 至约 6 个碳原子的烷氧基、含 1 至约 12 个碳原子优选 1 至约 6 个碳原子的烷氧羰基、含 1 至约 12 个碳原子优选 1 至约 6 个碳原子的烷基、含 1 至约 12 个碳原子优选 1 至约 6 个碳原子的胺基或者含 0 至约 12 个碳原子优选 0 至约 6 个碳原子的甲硅烷基，且 L_1 和 L_2 相同或不同，且各自代表 N_2 或者取代或未取代的含杂原子的基团。这些基团的例子如上所述。

上式表示的有机金属钌前体化合物的例子包括：二氮·双(N,N' -二异丙基乙酰胺根)合钌(II)、二-三甲基膦·双(N,N' -二异丙基乙酰胺根)合钌(II)、二氮·双(N,N' -二异丙基甲酰胺根)合钌(II)、二-三甲基膦·双(N,N' -二异丙基甲酰胺根)合钌(II)、二氮·双(N,N' -二-正-丙基乙酰胺根)合钌(II)、二-三甲基膦·双(N,N' -二-正-丙基乙酰胺根)合钌(II)、二氮·双(N,N' -二-正-丙基甲酰胺根)合钌(II)、二-三甲基膦·双(N,N' -二-正-丙基甲酰胺根)合钌(II)、二氮·双(N,N' -二乙基乙酰胺根)合钌(II)、二-三甲基膦·双(N,N' -二乙基乙酰胺根)合钌(II)、二氮·双(N,N' -二乙基甲酰胺根)合钌(II)、二-三甲基膦·双(N,N' -二乙基甲酰胺根)合钌(II)、二氮·双(N,N' -二甲基乙酰胺根)合钌(II)、二-三甲基膦·双

(N,N'-二甲基乙酰胺根)合钨(II)、二氮·双(N,N'-二甲基甲酰胺根)合钨(II)和二-三甲基磷·双(N,N'-二甲基甲酰胺根)合钨(II)。

这里所述的有机金属化合物前体优选是可用氢还原的、以自限制方式沉积、室温下(即 20°C)为液体,并且非常适于原位制备粉末和涂层。例如,可以将液体有机金属化合物前体应用于基底,然后加热至足以分解该前体的温度,从而在基底上形成金属或金属氧化物涂层。可以通过刷涂、喷涂、浸涂以及本领域公知的其他技术将液体前体应用于基底。可以用烘箱、热风枪、电加热基底或者本领域公知的其它方法进行加热。施用有机金属化合物前体,将该前体加热并分解,由此形成第一层,接着再用相同或不同前体形成至少一层其它的涂层,并加热,从而可获得层状涂层。

还可以将上述液体有机金属化合物前体雾化并喷涂在基底上。可以使用的雾化和喷涂工具(如喷嘴、雾化器以及其它工具)是本领域所知的。

在本发明的优选实施方式中,上述有机金属化合物用于气相沉积技术以形成粉末、薄膜或涂层。所述化合物可以用作单来源前体,或者与一种或多种其它前体一起使用,例如,与加热至少一种其它有机金属化合物或金属复合物所产生的蒸汽一起使用。给定方法中也可使用一种以上的上述有机金属化合物前体。

如上所述,本发明涉及有机金属前体混合物,包括(i)上式 $(L)_2M(L')_2$ 或者 $M(L)_3$ 表示的第一有机金属前体化合物,和(ii)一种或多种不同的有机金属前体化合物(例如,含镱、钽或钼的有机金属前体化合物)。

沉积可以在其它气相组分存在下进行。在本发明的实施方式中,薄膜沉积在至少一种非活性载气的存在下进行。非活性载气的例子包括惰性气体(如氮气、氩气、氦气),以及在工艺条件下不与有机金属化合物前体反应的其它前体。在其它实施方式中,薄膜沉积在至少一种活性气体的存在下进行。某些可使用的活性气体包括但不限于肼、氧气、氢气、空气、富氧空气、臭氧(O₃)、一氧化二氮(N₂O)、

水蒸汽、有机蒸汽、氨和其它气体。正如本领域所知的，氧化气体(如空气、氧气、富氧空气、 O_3 、 N_2O 或者氧化有机化合物的蒸汽)的存在有助于形成金属氧化物薄膜。

在一实施方式中，氢气或者其它还原气体可以在低于 300°C 的温度下用于 BEOL 原子层沉积方法，以便沉积能以与 BEOL 集成方案的其余部分相容的方式进行。可用氢还原的钌复合物也可用于 MIM 组合气室(stacked cell)DRAM 电容器中钌的结合。

除了是可用氢还原的之外，本发明钌复合物以自限制的方式沉积。例如，在没有活性气体的情况下，基底被离解性化学吸附的钌前体的单层或者单层的部分所饱和。在自限制的沉积中，一次只沉积一层有机金属前体。通过原子层沉积法以自限制方式沉积的基于酰胺根的钌前体，能在还原环境中，于高长宽比的沟结构上形成共形的膜。

如上所述，本发明还部分涉及制备薄膜、涂层或粉末的方法。该方法包括使至少一种有机金属化合物前体分解，从而制成薄膜、涂层或粉末的步骤，下面会作进一步的描述。

这里所述的沉积方法可以用来形成包含单一金属的薄膜、粉末或涂层，或者包含单一金属氧化物的薄膜、粉末或涂层。也可以沉积混合薄膜、粉末或涂层，例如混合金属氧化物薄膜。混合金属氧化物薄膜可以通过例如使用几种有机金属前体来形成，其中至少一种选自上述有机金属化合物。

气相薄膜沉积可以用于形成所需厚度的薄膜层，例如，约 1 纳米至超过 1 毫米厚的薄层。这里所述的前体特别适用于制备薄的薄膜，例如，厚度范围约 10 纳米至约 100 纳米的薄膜。可考虑用本发明薄膜，例如制造金属电极，特别是作为逻辑电路中的 n-通道金属电极、适于 DRAM 应用的电容电极以及电介质材料。

该方法也适于制备层状薄膜，其中至少两层在相或组分上不同。层状薄膜的例子包括金属-绝缘体-半导体和金属-绝缘体-金属。

在一实施方式中，本发明涉及的方法包括以下步骤：通过热、化学、光化学或者等离子体活化的方式，使上述有机金属化合物前体的蒸汽分解，从而在基底上形成薄膜。例如，使化合物产生的蒸汽与具有足以使有机金属化合物分解的温度的基底接触，并在基底上形成薄膜。

有机金属化合物前体可用于化学气相沉积，或者更具体地说，用于本领域公知的金属有机化学气相沉积方法。例如，上述有机金属化合物前体可用于常压和低压化学气相沉积方法。该化合物可用于热壁化学气相沉积(一种加热全部反应室的方法)，以及冷壁或温壁型化学气相沉积(一种只加热基底的技术)。

上述有机金属化合物前体还可用于等离子体或者光辅助式化学蒸汽沉积法，其中分别来自等离子体或者电磁能的能量用于活化该化学气相沉积前体。该化合物还可用于离子束、电子束辅助式化学气相沉积法，在这两种方法中，离子束或者电子束分别对基底提供分解化学气相沉积前体所需的能量。还可以使用激光辅助式化学气相沉积法，该法中激光射向基底，影响化学气相沉积前体的光解反应。

本发明方法可在各种化学气相沉积反应器中进行，例如本领域公知的热壁或者冷壁反应器、等离子体辅助式、光束辅助式或者激光辅助式反应器。

可使用本发明方法进行涂层的基底的例子包括固体基底，例如金属基底(如 Al、Ni、Ti、Co、Pt、Ta)；金属硅化物(如 TiSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2)；半导体材料(如 Si、SiGe、GaAs、InP、金刚石、GaN、SiC)；绝缘体(如 SiO_2 、 Si_3N_4 、 HfO_2 、 HfSiO_2 、 HfSiON 、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 、钛酸钡锶(BST))；阻隔物材料(如 TiN、TaN、WN、WSiN、TaSiN)；或者包括组合材料的基底。另外，薄膜或涂层可以在玻璃、陶瓷、塑料、热固聚合材料以及其它涂层或者薄膜层上形成。在优选的实施方式中，薄膜沉积是在用于制造或者加工电子元件的基底上形成。

在其它实施方式中，使用基底支持低电阻率导体沉积物，该沉积物在高温下氧化剂存在时是稳定的，或者支持透光膜。

本发明方法可以在具有光滑平坦表面的基底上进行以沉积薄膜。在一实施方式中，该方法可在晶片制造或者加工所使用的基底上进行以沉积薄膜。例如，该方法可在图案化的基底上进行以沉积薄膜，该基底包括例如沟、孔或通孔的特征。此外，本发明方法还可与晶片制造或者加工中的其它步骤(如掩膜、蚀刻以及其它步骤)结合。

化学气相沉积薄膜可以沉积成预期厚度。例如，形成薄膜的厚度可以小于1微米，优选小于500纳米，且更优选小于200纳米。也可以制备厚度小于50纳米的薄膜，例如厚度约1至约20纳米的薄膜。原子层沉积薄膜也可以沉积成预期厚度。例如，形成薄膜的厚度可以小于500纳米，优选小于50纳米，且更优选2至5纳米。

上述有机金属化合物前体还可通过原子层沉积(ALD)或者原子层成核(ALN)技术，用于本发明方法以形成薄膜，在这个过程中基底暴露于前体、反应气体和惰性气流的交替脉冲。连续层沉积技术见述于，例如美国专利第6,287,965号和美国专利第6,342,277号。两个专利的公开内容以整体引用的方式并入本文。

例如，在一个ALD周期中，基底逐步暴露于a)惰性气体；b)载有前体蒸汽的惰性气体；c)惰性气体；和d)反应物(单独或者和惰性气体一起)。通常，每个步骤的进行时间可以与设备允许的时间一样短(如数毫秒)，和与工艺需要的时间一样长(如数秒或者数分钟)。一个循环周期的持续时间可以短至数毫秒，也可以长至数分钟。周期重复的时间可以是数分钟至数小时。制成的薄膜可以是数纳米薄或者更厚，例如1毫米(mm)。

本发明方法还可以使用超临界流体进行。使用目前本领域已知的超临界流体的薄膜沉积方法的例子包括化学流体沉积；超临界流体运输-化学沉积；超临界流体化学沉积；和超临界浸没沉积。

化学流体沉积方法，例如，非常适于制造高纯度薄膜、覆盖复杂表面以及填充高长宽比特征。化学流体沉积在例如美国专利第 5,789,027 号中有描述。美国专利第 6,541,278 B2 号也描述了使用超临界流体形成薄膜。这两个专利所披露的内容以整体引用的方式并入本文。

在本发明的实施方式中，在例如近临界或者超临界流体(如近临界或超临界 CO_2)溶剂的存在下，将热的图案化基底暴露于一种或多种有机金属化合物前体。就 CO_2 来说，在高于约 1000 psig 的压力和至少约 30°C 的温度下提供该溶剂流体。

在基底上分解前体以形成金属薄膜。该反应也由前体产生有机材料。该有机材料溶于溶剂流体，容易从基底除去。还可以例如通过使用氧化气体形成金属氧化物薄膜。

在实施例 中，沉积过程在容纳一个或多个基底的反应室中进行。通过用例如炉子加热整个反应室，使基底加热至所需温度。有机金属化合物蒸汽的产生可以通过例如将反应室抽真空来实现。对于低沸点化合物，反应室的热足以使该化合物蒸汽化。当与热的基底表面接触时，蒸汽分解并形成金属或金属氧化物薄膜。如上所述，有机金属化合物前体可单独使用，或者与一种或多种组分(例如其它有机金属前体、惰性载气或者活性气体)结合使用。

在可用于通过本发明方法制造薄膜的系统中，可将原料引入气体混合歧管以生成过程气体，将该过程气体输送到进行薄膜生长的沉积反应器中。原料包括但不限于载气、活性气体、吹洗气体、前体、蚀刻/清洗气体等。过程气体组成的精确控制可以通过本领域公知的质量流控制器、阀门、压力传感器以及其它设备来实现。排气歧管可将离开沉积反应器的气体和旁路流传送至真空泵。真空泵下游的废气系统可用于从排出气体中除去任何有害物质。沉积系统可以配备原位分析系统，包含可用于测量过程气体组成的残余气体分析仪。控制和数据采集系统可以监控各种过程参数(例如温度、压力、流速等)。

上述有机金属化合物前体可用于制造包含单一金属的薄膜，或者包含单一金属氧化物的薄膜。也可以沉积混合薄膜，例如混合金属氧化物薄膜。这类薄膜是通过例如使用几种有机金属前体制成的。还可以例如不使用载气、蒸汽或其它氧气源，以形成金属薄膜。

用这里所述方法形成的薄膜可以用本领域公知的技术来表征，例如使用 X-射线衍射、俄歇(Auger)光谱、X-射线光电子发射光谱、原子力显微镜、扫描电子显微镜以及其它本领域公知的技术。还可以使用本领域公知的方法测量薄膜的电阻率和热稳定性。

本发明的各种修改和变化对于本领域技术人员是显而易见的，而且能理解这类修改和变化涵盖于本申请的范围以及权利要求书的精神和范围之内。

实施例 1

(N,N'-二异丙基乙酰胺根)合锂的合成

给 500 毫升干燥的三颈圆底烧瓶配备 100 毫升的滴液漏斗、聚四氟乙烯搅拌子和热电偶。使该系统与惰性气体(N₂)氮气歧管相联结，剩余出口用橡胶塞密封。向该烧瓶加入 155 毫升四氢呋喃(THF)和 13.99 克二异丙基碳二亚胺。通过使用干冰/丙酮浴使该溶液冷却至-50℃。将 72 毫升 1.6M 的 MeLi/二乙醚加入滴液漏斗。将 MeLi 溶液以足够慢的速度滴入二异丙基碳二亚胺溶液，以使该溶液的温度保持在-30℃以下。加完以后，让该溶液升温至室温过夜。该浅黄色溶液可以作为(N,N'-二异丙基乙酰胺根)合锂溶液使用，或者可以除去溶剂将盐分离。

双[二氯(η⁶-苯)合钌(II)]的合成

以下是由无机合成(Inorganic Syntheses), 第 21 卷, 第 75 页所述方法调整而得的方法。向 500 毫升干燥的三颈圆底烧瓶加入 6 克 RuCl₃·H₂O 和 300 毫升乙醇。用氮气吹洗该溶液。将 30 毫升 1,3-环己二烯加入该溶液。使该溶液回流 4 小时。在这段时间暗橙色固体变得明显，而且溶液的颜色从不透明的深橙色变化成清亮的浅黄色

溶液。将产物通过粗烧结玻璃过滤并离析。照这样，离析出 5.8 克双[二氯(η^6 -苯)合钌(II)]。将产物在真空烘箱中干燥除去残留乙醇。

三(N,N'-二异丙基乙酰胺根)合钌(III)和二氮·双(N,N'-二异丙基乙酰胺根)合钌(II)的合成

向 250 毫升圆底烧瓶加入 5.0 克双[二氯(η^6 -苯)合钌(II)]和聚四氟乙烯搅拌子。使烧瓶配上热电偶和回流冷凝器，并与惰性气体/氮气歧管相连接，剩余出口用橡胶塞密封。抽空烧瓶再充满氮气，重复三次。向该系统加入 4 当量的(N,N'-二异丙基乙酰胺根)合锂盐(作为 THF/二乙醚溶液)。使该溶液回流 16 小时。溶液回流完毕之后，过滤溶液，并在减压下除去溶剂。照这样，回收了 3.1 克粗品。该粗品分两部分升华。第一部分最初是无色的，随着温度从 30℃ 升至 70℃ 逐渐变为浅蓝色。随着升华器下的油浴温度由 80℃ 逐渐升至 130℃，收集第二部分。收集到 120 毫克蓝色结晶。

对蓝色结晶的环己烷溶液进行 GC/MS 分析，显示有两个峰。积分约为两个峰总强度 5% 的第一个峰的质量为 440 Da/e⁻，并显示出与二氮·双(N,N'-二异丙基乙酰胺根)合钌(II) (iPr-Me-AMD)₂(N₂)₂Ru 相一致的同位素图型以及与失去两个二氮配体相一致的碎片图型。第二个峰的质量为 525 Da/e⁻，并显示出与三(N,N'-二异丙基乙酰胺根)合钌(III) (iPr-Me-AMD)₃Ru 相一致的同位素图型和碎片图型。反应流程如下所示：

