



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103910641 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 06

(21) 申请号 201410124667. 2

EP 0320169 A2, 1989. 06. 14,

(22) 申请日 2014. 03. 31

审查员 赵永江

(73) 专利权人 南京大学

地址 210093 江苏省南京市鼓楼区汉口路
22 号

(72) 发明人 孔令宇 虞磊 潘毅 王晓晨

陆志进 安光辉 孙海龙 郑军

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限

公司 32200

代理人 唐循文

(51) Int. Cl.

C07C 211/65(2006. 01)

C07C 209/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1521172 A, 2004. 08. 18,

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

四(二乙氨基)锆的合成方法

(57) 摘要

四(二乙氨基)锆的合成方法,合成步骤为:在惰性气氛下,向三口瓶内加入二乙胺和烷烃溶剂,搅拌均匀,向反应瓶中滴加的正丁基锂的正己烷溶液,滴加完后搅拌反应 16 小时;将固体四氯化锆加入到上述反应体系中,在加完四氯化锆后,将反应体系在惰性气体保护的条件下搅拌反应;反应结束后,一个大气压除去反应的溶剂,等溶剂完全除去后,减压蒸馏,收集 120℃ /0. 5mmHg 的馏份,即为四(二乙氨基)锆化合物。合成工艺进行改进,反应操作简单,设备常见。同时使用单一烃类溶剂正己烷,降低了成本和反应毒性,提高了产率的同时,更有助于规模化的生产。

1. 四(二乙氨基)锆的合成方法,其特征在于在惰性气氛下,将220克二乙胺和400毫升正己烷加入到2000 mL三口瓶内,将反应温度置于 $-20\sim-80^{\circ}\text{C}$ 之间,机械搅拌;向反应瓶中滴加 2.5 mol/L 的正丁基锂的正己烷溶液800 mL,滴加完毕后搅拌16个小时;将116.6克四氯化锆加入到上述反应体系中,保持反应体系温度在 -20°C 到 40°C 之间;在加完四氯化锆后,将反应体系在惰性气氛下机械搅拌48个小时;反应结束后,过滤除去氯化锂盐,滤液常压蒸馏除去正己烷,待溶剂正己烷除尽后,减压蒸馏,收集 $120^{\circ}\text{C}/0.5\text{mmHg}$ 的馏份,即为四(二乙氨基)锆的化合物。

四(二乙氨基)锆的合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化学领域中金属有机配合物的合成方法,具体的说就是用于高k值前驱体材料胺基类化合物配位的金属锆的合成方法

背景技术

[0002] 在传统的MOSFET中,栅介质材料大部分采用二氧化硅,因为 SiO_2 具有良好的绝缘性能及稳定的二氧化硅-硅衬底界面。然而对于纳米线宽的集成电路,需要高介电常数(高k)的栅极介质材料代替二氧化硅以保持良好的漏电性能。这些栅极候选材料必须有较高的介电常数,合适的禁带宽带,与硅衬底间有良好界面和高热稳定性。此外,其制备加工技术最好能与现行的硅集成电路工艺相兼容。

[0003] 最有希望取代 SiO_2 栅介质的高k材料主要有两大类:氮化物和金属氧化物。 Si_3N_4 的介电常数比 SiO_2 略大,约为7。由于五价N多余的电荷和界面处键合应力引起的高缺陷密度,使得通道载流子的迁移率和驱动电流大大降低。故 Si_3N_4 不适合作为高k材料。 Al_2O_3 是非常稳定的材料,作为一种替代的高介电材料, Al_2O_3 具有许多优良特性,满足作为高介电材料的大部分要求,如高能隙(8.9 eV),在高温下与Si之间很好的热稳定性,并且能在传统的CMOS高温热处理条件下保持非晶。但其介电常数不够大,约为9,不能很好地满足高k材料介电常数为20的期望。其他的金属氧化物如 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 TiO_2 和 Ta_2O_5 ,热稳定性较差或漏电流较大,都不适合作为高k材料。

[0004] HfO_2 和 ZrO_2 等过渡金属氧化是近年来研究最为深入的栅介质材料,介电常数为25,接近期望值20。它们的禁带宽带(4.7~6eV)以及与Si间的导带偏移量(0.8~1.6eV)都满足下一代高k栅介质材料的要求。 HfO_2 和 ZrO_2 的性能相似,是目前较少的能与多晶硅栅兼容的高k材料,它们与Si间的热力学稳定性优于其他金属氧化物。

[0005] 四(二乙氨基)锆(TDEAZ)化合物的物理化学特性适合用于ALD进行氧化锆等复杂材料的生长,是一类越来越受到关注的高k前驱体材料。锆氧化物薄膜是很可能用于CMOS和下一代DRAM中的候选高介电常数(高k)绝缘层材料。

[0006] 四(二乙氨基)锆化合物的研制正是针对以上高k前驱体的用途而进行的。目前文献报道的合成法为主要有两种。第一种方法是将 ZrCl_4 分散到乙醚/甲苯混合溶液中,体系冷却到 0°C 后加入 $\text{Mg}(\text{NEt}_2)\text{Br}$ 乙醚溶液。另一种方法是将二乙胺的锂盐分散于乙醚中,冷却到 -20°C ,分批加入四氯化锆甲苯混合物。他们存在的共同不足是需要使用乙醚和甲苯的混合溶剂,甲苯的加入使得反应具有了较大的毒性,由于甲苯的沸点较高,也使得除去溶剂的难度有所增加。使用乙醚作为溶剂也增加了反应的毒性,同时,这也使得过滤分离氯化锂盐更加困难,同时因为乙醚的加入,存在一定的配位作用,使得蒸馏提纯目标产物的过程需要较高的温度,更低的真空度,这就进一步增加的反应难度,使得目标产率偏低。

发明内容

[0007] 解决的技术问题:本发明主要针对目前现有技术中四(二乙氨基)锆的合成工艺的

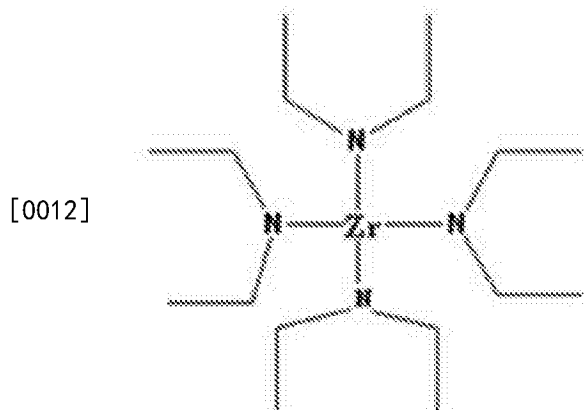
不足,提供了一种四(二乙氨基)锆的合成方法。

[0008] 技术方案:四(二乙氨基)锆的合成方法,合成步骤为:(1)在惰性气氛下,按照每100克二乙胺中加入100~300毫升烷烃溶剂的比例,向三口瓶内加入二乙胺和烷烃溶剂,搅拌均匀,并将反应瓶置于-20~-80°C之间,按照二乙胺:正丁基锂为1.2:1~2:1的摩尔比例,向反应瓶中滴加的正丁基锂的正己烷溶液,滴加完后搅拌反应16小时;(2)按四氯化锆:二乙胺为1:5~1:8的摩尔比例,将固体四氯化锆加入到上述反应体系中,保持反应体系的温度在-20°C到40°C之间,在加完四氯化锆后,将反应体系在惰性气体保护的条件下搅拌反应24-72小时;(3)反应结束后,一个大气压除去反应的溶剂,等溶剂完全除去后,减压蒸馏,收集120°C/0.5mmHg的馏份,即为四(二乙氨基)锆化合物。

[0009] 方法优选为:在惰性气氛下,将220克二乙胺和400毫升正己烷加入到2000 mL三口瓶内,将反应温度置于-20 ~ -80°C之间,机械搅拌;向反应瓶中滴加2.5 mol/L的正丁基锂的正己烷溶液800 mL,滴加完毕后搅拌16个小时;将116.6克四氯化锆加入到上述反应体系中,保持反应体系温度在-20°C到40°C之间;在加完四氯化锆后,将反应体系在惰性气氛下机械搅拌48个小时;反应结束后,过滤除去氯化锂盐,滤液常压蒸馏除去正己烷,待溶剂正己烷除尽后,减压蒸馏,收集120°C/0.5mmHg的馏份,即为四(二乙氨基)锆的化合物。

[0010] 上述烷烃溶剂为正己烷。

[0011] 本发明所述的四(二乙氨基)锆化合物具有如下结构:



[0013] 四(二乙氨基)锆Zr(NEt₂)₄室温下是液态源,沸点:120°C/0.5 mmHg

[0014] 有益效果:本发明主要针对四(二乙氨基)锆的合成工艺进行改进,反应操作简单,设备常见。同时使用单一烃类溶剂正己烷,降低了成本和反应毒性,提高了产率的同时,更有助于规模化的生产。该方法首先从简单易得的二乙胺和丁基锂出发,生成二乙胺的锂盐,然后在单一溶剂中和固体四氯化锆直接反应,反应结束后,过滤去除生成的锂盐,接着进行常压蒸馏去除溶剂,再进行减压蒸馏,得到四(二乙氨基)锆,这样不仅可以更高效地得到目标产物,还可以降低反应成本,简化反应操作,便于进行规模化的生产。反应使用烃类作为溶剂,不仅毒性低,而且沸点低,杂质少,简单易得,反应后易于除去。

具体实施方式

[0015] 以下实施例进一步说明本发明的内容,但不应理解为对本发明的限制。在不背离本发明精神和实质的情况下,对本发明方法、步骤或条件所作的修改和替换,均属于本发明的范围。

[0016] 若未特别指明,实施例中所用的技术手段为本领域技术人员所熟知的常规手段。

[0017] 本发明所述的常压为一个标准大气压。

[0018] 实施例1:四(二乙氨基)锆的合成

[0019] (1)在惰性气氛下,2000 mL三口瓶内加入165克二乙胺和400 mL正己烷,机械搅拌,用液氮丙酮浴将体系冷却到 -20°C ,然后将800 mL(2.5 mol/L)正丁基锂的正己烷溶液滴加到体系中,滴加在三小时内完成,滴加完成后恢复室温搅拌反应16小时。

[0020] (2)将116.6克四氯化锆分批加入到上述反应体系中,保持反应体系的温度不高于 40°C ,加完后,自然升至室温,在氩气保护下搅拌24小时。

[0021] (3)反应结束后,将反应装置直接改成蒸馏装置,一个大气压下除掉反应的溶剂,等溶剂正己烷全部除去后,减压蒸馏,收集 $120\text{--}125^{\circ}\text{C}/0.5\text{ mmHg}$ 的馏分,即为四(二乙氨基)锆化合物。产率为48%。产品通过了核磁氢谱的鉴定。 $^1\text{H NMR}(300\text{ MHz},\text{C}_6\text{D}_6)$:3.37(q, CH_2 ,16H),1.16(t, CH_3 ,24H)。

[0022] 实施例2:四(二乙氨基)锆的合成

[0023] (1)在惰性气氛下,2000 mL三口瓶内加入200克二乙胺和400 mL正己烷,机械搅拌,用液氮丙酮浴将体系冷却到 -40°C ,然后将800 mL(2.5 mol/L)正丁基锂正己烷溶液滴加到体系中,滴加在三小时内完成,滴加完毕后恢复室温搅拌反应16小时。

[0024] (2)将116.6克四氯化锆分批加入到上述反应体系中,保持反应体系的温度不高于 30°C ,加完后,自然升至室温,在氩气保护下搅拌24小时。

[0025] (3)反应结束后,过滤出滤液,将滤液置于蒸馏装置中,一个大气压下除掉反应的溶剂,待溶剂正己烷全部除去后,减压蒸馏,收集 $120\text{--}125^{\circ}\text{C}/0.5\text{ mmHg}$ 的馏分,即为四(二乙氨基)锆化合物。产率为65%。

[0026] 实施例3:四(二乙氨基)锆的合成

[0027] (1)在惰性气氛下,2000 mL三口瓶内加入220克二乙胺和400 mL正己烷,机械搅拌,用液氮丙酮浴将体系冷却到 -60°C ,然后将800 mL(2.5 mol/L)正丁基锂的正己烷溶液滴加到体系中,滴加在三小时内完成,滴加完毕后恢复室温搅拌反应16小时。

[0028] (2)将116.6克四氯化锆分批加入到上述反应体系中,保持反应体系的温度不高于 20°C ,加完后,自然升至室温,在氩气保护下搅拌48小时。

[0029] (3)反应结束后,过滤出滤液,将滤液置于蒸馏装置中,一个大气压下除掉反应的溶剂,待溶剂正己烷全部除去后,减压蒸馏,收集 $120\text{--}125^{\circ}\text{C}/0.5\text{ mmHg}$ 的馏分,即为四(二乙氨基)锆化合物。产率为77%。

[0030] 实施例4:四(二乙氨基)锆的合成

[0031] (1)在惰性气氛下,2000 mL三口瓶内加入290克二乙胺和400 mL正己烷,机械搅拌,用液氮丙酮浴将体系冷却到 -80°C ,然后将800 mL(2.5 mol/L)正丁基锂的正己烷溶液滴加到体系中,滴加在三小时内完成,滴加完毕后恢复室温搅拌反应16小时。

[0032] (2)将116.6克四氯化锆分批加入到上述反应体系中,保持反应体系的温度不高于 10°C ,加完后,自然升至室温,在氩气保护下搅拌72小时。

[0033] (3)反应结束后,过滤出滤液,将滤液置于蒸馏装置中,一个大气压下除掉反应的溶剂,待溶剂正己烷全部除去后,减压蒸馏,收集 $120\text{--}125^{\circ}\text{C}/0.5\text{ mmHg}$ 的馏分,即为四(二乙氨基)锆化合物。产率为75%。