

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-518944

(P2014-518944A)

(43) 公表日 平成26年8月7日(2014. 8. 7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 16/18 (2006.01)	C 2 3 C 16/18	4 K O 3 O
H O 1 L 21/285 (2006.01)	H O 1 L 21/285 C	4 M 1 O 4

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 91 頁)

(21) 出願番号 特願2014-510625 (P2014-510625) (86) (22) 出願日 平成24年5月4日 (2012. 5. 4) (85) 翻訳文提出日 平成26年1月14日 (2014. 1. 14) (86) 国際出願番号 PCT/CA2012/050296 (87) 国際公開番号 W02012/155264 (87) 国際公開日 平成24年11月22日 (2012. 11. 22) (31) 優先権主張番号 61/485, 912 (32) 優先日 平成23年5月13日 (2011. 5. 13) (33) 優先権主張国 米国 (US) (31) 優先権主張番号 61/552, 169 (32) 優先日 平成23年10月27日 (2011. 10. 27) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 512112323 グリーンセンター カナダ GREENCENTRE CANADA カナダ ケー7エル 3エヌ6 オンタリオ州, キングストン, プリンセス ストリート, 945 (71) 出願人 513286443 ショーン・バリー カナダ国 ケイ1エス 2エス4 オンタリオ オタワ 38 エラ ストリート (71) 出願人 513286454 ジェイソン・コイル カナダ国 ケイ1ヴィ Oエイチ4 オンタリオ オタワ 20 ウォータービューコート 最終頁に続く
---	--

(54) 【発明の名称】 11族モノ金属前駆化合物およびその金属堆積における使用

(57) 【要約】

本出願は、基材、例えばマイクロ電子デバイス基材への11族金属の堆積に有用な前駆化合物、ならびにそのような前駆化合物を合成する方法を提供する。提供される前駆化合物は、一般式：DAC-M-X [式中、ジアミノカルベンは、任意に置換された飽和N-複素環ジアミノカルベン(sNH₂C)、または任意に置換された非環式ジアミノカルベンであり、Mは銅、銀または金などの11族金属であり、Xは陰イオン配位子である。]を有するジアミノカルベン(DAC)を含むモノ金属化合物である。また、前駆化合物を合成する方法、そのような前駆化合物を使用する金属堆積方法、ならびに例えばマイクロ電子デバイス構造などの複合材料、そのような前駆体および堆積方法の使用によって形成された産物が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I で表される、化合物。



I

[式中、

D A C は、任意に置換された、飽和 N-複素環ジアミノカルベン (s N H C)、または任意に置換された非環式ジアミノカルベンであるジアミノカルベンであり、

M は、D A C 成分にカルベン原子で結合した金属であり、

X は陰イオン配位子であり、

ここで、化合物はアリールまたはヘテロアリール基を含まず、M は X の非ハロゲン原子に結合している。]

10

【請求項 2】

M が 1 1 族金属である、

請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

式 I a で表される、

請求項 1 または 2 に記載の化合物。



I a

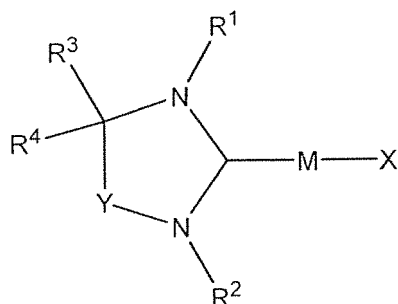
【請求項 4】

式 I I a で表される、

請求項 3 に記載の化合物。

20

【化 1】



IIa

30

[式中、

Y は、C R⁵ R⁶、(C R⁵ R⁶)₂、または N R⁹ であり、

R¹ および R² はそれぞれ独立して、H、または任意に置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基であり、ここで、R¹ および R² はハロ置換基を含まず、

R³、R⁴、R⁵ および R⁶ はそれぞれ独立して、H、または任意に置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基であり、

R⁹ は、存在せず、または H、または任意に置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基であり、ここで、R⁹ が存在しない場合、N と隣接する C との間の結合は二重結合であり、R³ または R⁴ は存在しない。]

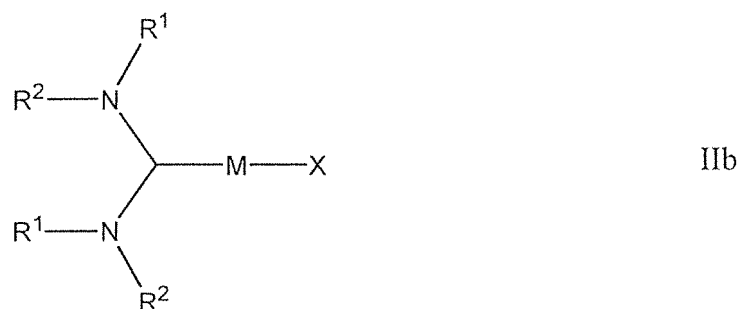
40

【請求項 5】

式 I I b で表される、

請求項 1 または 2 に記載の化合物。

【化 2】



10

〔式中、

R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、または任意に置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基であり、ここで、 R^1 および R^2 はハロ置換基を含まない。〕

【請求項 6】

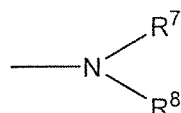
X が酸素－金属結合を介して M に結合していない、
請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 7】

X が、複素環、ピペリジニル、ピロリジニル、シクロペンタジエニル、アルコキシド、アルキル、ヒドリド、ヒドロキシド、ジケトナート、ジケチミナート、アミジナートまたはグアニジナート、または以下の構造を有するアミドである、
請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の化合物。

20

【化 3】



〔式中、 R^7 および R^8 はそれぞれ独立して、任意に置換された分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基、任意に置換された分枝もしくは直鎖の $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリルであり、
または R^7 および R^8 は、アミド窒素と一緒に任意に置換された複素環を形成する。〕

30

【請求項 8】

R^7 および R^8 がそれぞれ独立して、H、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルもしくはヘテロアルキル、または $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキルもしくは環式ヘテロアルキルである、
請求項 7 に記載の化合物。

【請求項 9】

X が $-N(SiMe_3)_2$ である、
請求項 8 に記載の化合物。

【請求項 10】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 がそれぞれ独立して、H、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルもしくはヘテロアルキル、または $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキルもしくは環式ヘテロアルキルである、
請求項 4 に記載の化合物。

40

【請求項 11】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 がそれぞれ独立して、H、 $C_1 \sim C_6$ アルキルもしくはヘテロアルキル、または $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルもしくは環式ヘテロアルキルである、請求項 4 に記載の化合物。

【請求項 12】

R^1 および R^2 がそれぞれ独立して、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、1-メチルプロピル、またはt-ブチルである、

50

請求項 1 1 に記載の化合物。

【請求項 1 3】

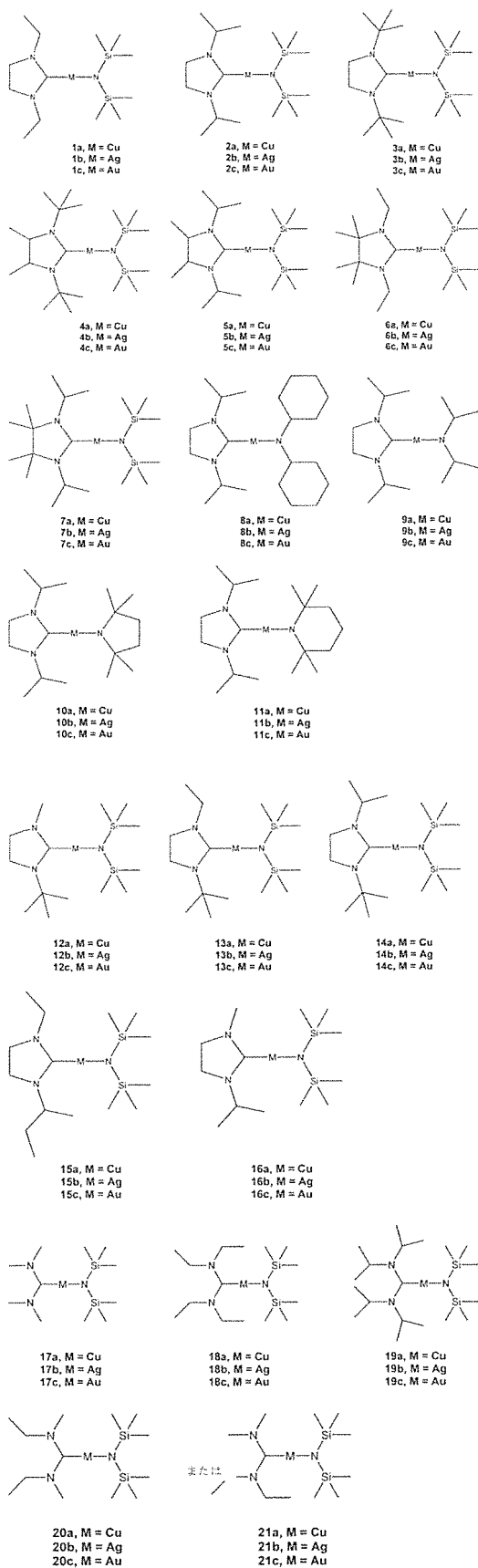
Mが銅、銀または金である、

請求項 1 から 1 2 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 1 4】

以下の化学式で表される化合物のうちのいずれかである、
請求項 1 に記載の化合物。

【化 4】



10

20

30

40

【請求項 15】

3-ジイソプロピルーイミダゾリン-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジドである、請求項 4 に記載の化合物。

【請求項 16】

50

160℃以下で少なくとも約1トールの蒸気圧を有する、
請求項1から15のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項17】

少なくとも約100℃、150℃、200℃、300℃、350℃または400℃の温度で長期間安定である、

請求項1から16のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項18】

少なくとも95%の純度である、

請求項1から17のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項19】

少なくとも98%の純度である、

請求項1から17のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項20】

Mが11族金属である請求項1から19のいずれか一項に記載の化合物を前駆化合物として使用する化学的気相成長法(CVD)、原子層堆積法(ALD)、プラズマ助長化学的気相成長法(PE-CVD)またはプラズマ助長原子層堆積法(PE-ALD)を含む、
基材に金属膜を堆積させる方法。

【請求項21】

金属を含む薄膜を形成するプロセスであって、
(a) 式Iで表される化合物の前駆化合物を含む蒸気に前駆化合物の吸着を可能にする条件下で基材を曝露し、基材に単分子層を形成するステップと、
(b) 過剰前駆化合物をパージするステップと、
(c) ステップ(a)で形成された、吸着した前駆体単分子層を反応体の前駆化合物に曝露し前駆体単分子層を還元して金属層を形成するステップと、
(d) 薄膜が所望の厚さに到達するまでステップ(a)～(c)を繰り返すステップとを含む、
プロセス。



I

[式中、DACは、任意に置換された、飽和N-複素環ジアミノカルベン(sNH C)、または任意に置換された非環式ジアミノカルベンであるジアミノカルベンであり、Mは、sNH C成分にカルベン原子で結合した11族金属であり、Xは陰イオン配位子であり、
ここで、前駆化合物はアリールまたはヘテロアリール基を含まず、MはXの非ハロゲン原子に結合している。]

【請求項22】

反応体前駆体がプラズマである、

請求項21に記載のプロセス。

【請求項23】

反応体前駆体が酸素、オゾン、水、過酸化水素、酸化窒素、二酸化窒素、そのラジカル種もしくは酸化ガスの任意の2種以上の混合物などの酸化ガス、または水素、混合ガス(すなわち、～5%水素、～95%窒素の混合物)、アンモニア、シラン、ボラン、アミノボラン、アラン、ギ酸、ヒドラジン(例えば、ジメチルヒドラジン)、そのラジカル種、もしくはこれらの還元剤の任意の2種以上の混合物の1つなどの還元剤である、
請求項21に記載のプロセス。

【請求項24】

金属を含む薄膜を形成するプロセスであって、
式Iの化合物である前駆化合物および反応ガスを含む蒸気に基材を曝露して基材の表面に金属膜を形成するステップを含む、

プロセス。



[式中、DACは、任意に置換された飽和N-複素環ジアミノカルベン(sNH C)、または任意に置換された非環式ジアミノカルベンであるジアミノカルベンであり、Mは、sNH C成分にカルベン原子で結合した11族金属であり、Xは陰イオン配位子であり、ここで、前駆化合物はアリールまたはヘテロアリール基を含まず、MはXの非ハロゲン原子に結合している。]

【請求項25】

基材に11族金属含有膜を形成するプロセスであって、

10

(a) 11族モノ金属前駆化合物を揮発させて前駆体蒸気を形成するステップと、

(b) 前駆体が式Iの化合物である前駆体蒸気と基材を接触させて、前記基材に11族金属含有膜を形成するステップとを含む、プロセス。



[式中、

DACは、任意に置換された飽和N-複素環ジアミノカルベン(sNH C)、または任意に置換された非環式ジアミノカルベンであるジアミノカルベンであり、

Mは、sNH C成分にカルベン原子で結合した11族金属であり、

20

Xは陰イオン配位子であり、

ここで、前駆化合物はアリールまたはヘテロアリール基を含まず、MはXの非ハロゲン原子に結合している。]

【請求項26】

前駆化合物が式Iaの化合物である、

請求項21から25のいずれか一項に記載のプロセス。



I a

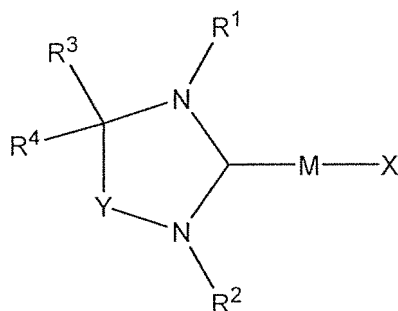
【請求項27】

前駆化合物が式IIaの化合物である、

請求項21から25のいずれか一項に記載のプロセス。

【化5】

30



IIa

[式中、

Yは、CR⁵R⁶、(CR⁵R⁶)₂またはNR⁹であり、

R¹およびR²はそれぞれ独立して、H、または任意に置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基であり、ここで、R¹およびR²はハロ置換基を含まず、

R³、R⁴、R⁵およびR⁶はそれぞれ独立して、H、または任意に置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基であり、

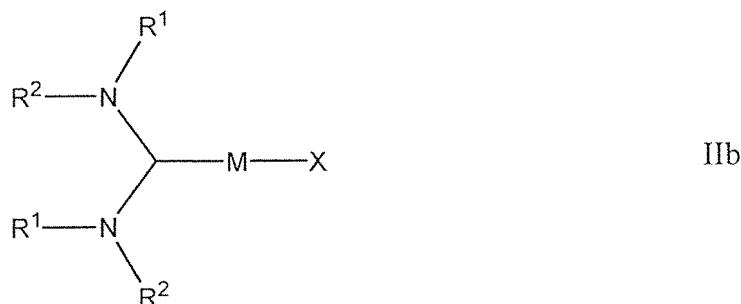
R⁹は存在せず、またはH、または任意に置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基であり、ここで、R⁹が存在しない場合、Nと隣接するCとの間の結合は二重結合であり、R³もしくはR⁴は存在しない。]

【請求項28】

50

前駆化合物が式 I I b の化合物である、
請求項 2 1 から 2 5 のいずれか一項に記載のプロセス。

【化 6】



10

[式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、または任意に置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基であり、ここで、 R^1 および R^2 はハロ置換基を含まない。]

【請求項 2 9】

前駆化合物が、請求項 6 から 1 9 のいずれか一項に記載の化合物である、
請求項 2 1 から 2 5 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 3 0】

化合物の蒸発の温度が 50°C を超える、
請求項 2 1 から 2 9 のいずれか一項に記載のプロセス。

20

【請求項 3 1】

基材を加熱するステップをさらに含む、
請求項 2 1 から 3 0 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 3 2】

基材が、ガラス、Ta N、Ti N、サファイア、インジウムスズ酸化物 (ITO)、 SiO_2 、シリコン、窒化ケイ素、シリコンオキシ窒化物、シリコンオキシ炭化物、融解石英、ポリマー材料、タングステン、タンタル、ルテニウム、有機材料、半導体製造でバリアー層として使用される別種の金属または合金、または、これらの任意の組み合わせを含む、

30

請求項 2 1 から 3 1 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 3 3】

金属が Cu、Ag または Au である、
請求項 2 0 から 3 2 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 3 4】

M が 1 1 族金属である、請求項 1 から 1 9 のいずれか一項に記載の前駆化合物を含む、
基材に薄膜を形成する金属堆積で使用するシステム。

【請求項 3 5】

前記前駆化合物が気密性容器中にある、
請求項 3 4 に記載のシステム。

40

【請求項 3 6】

前記気密性容器が ALD ツールを用いる使用のために構成されたバブラーである、
請求項 3 5 に記載のシステム。

【請求項 3 7】

前記気密容器が、気密性の密封を得るために前記バイアルまたは管に取り除けるように結合された蓋を有する、火炎で密封したアンプル、またはバイアル、または管である、
請求項 3 5 に記載のシステム。

【請求項 3 8】

前駆化合物が不活性雰囲気下で包装される、
請求項 3 4 から 3 7 のいずれか一項に記載のシステム。

50

【請求項 39】

不活性雰囲気が窒素またはアルゴンガスである、
請求項 38 に記載のシステム。

【請求項 40】

前記前駆化合物の自然分解を阻止するための乾燥剤、抗酸化剤または添加剤をさらに含む、
請求項 34 から 39 のいずれか一項に記載のシステム。

【請求項 41】

前記前駆化合物を揮発させる手段をさらに含む、
請求項 34 から 40 のいずれか一項に記載のシステム。

10

【請求項 42】

前記前駆化合物を揮発させる前記手段が A L D または C V D のツール内に含まれる、
請求項 41 に記載のシステム。

【請求項 43】

M が 11 族金属である、請求項 1 から 19 のいずれか一項に記載のモノ金属前駆化合物を含む、
A L D 前駆体配合物。

【請求項 44】

不活性雰囲気下で気密容器に包装された、
請求項 43 に記載の A L D 前駆体配合物。

20

【請求項 45】

不活性雰囲気が窒素またはアルゴンガスである、
請求項 44 に記載の A L D 前駆体配合物。

【請求項 46】

式 I a の金属前駆化合物を合成する方法であって、
結合が M と X の非ハロゲン原子との間で形成されるように、陰イオン配位子の塩と D A C 金属ハライドを反応させるステップを含む、
方法。



I a

[式中、

30

D A C は、任意に置換された飽和 N-複素環ジアミノカルベン (s N H C)、または任意に置換された非環式ジアミノカルベンであるジアミノカルベンであり、
M は、s N H C 成分にカルベン原子で結合した金属であり、
X は陰イオン配位子であり、
ここで、D A C および X はアリールまたはヘテロアリール基を含まない。]

【請求項 47】

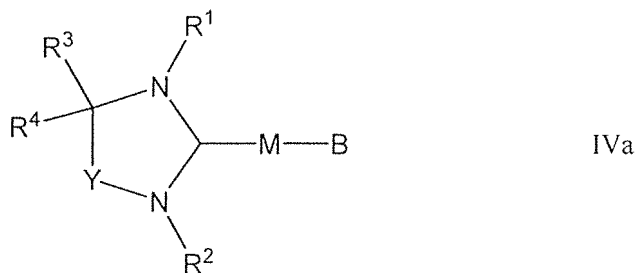
M は 11 族金属である、
請求項 46 に記載の方法。

【請求項 48】

式 I V a の金属ハライドを陰イオン配位子 X の塩と反応させて式 I I a の化合物を生成するステップを含む、
請求項 46 または 47 に記載の方法。

40

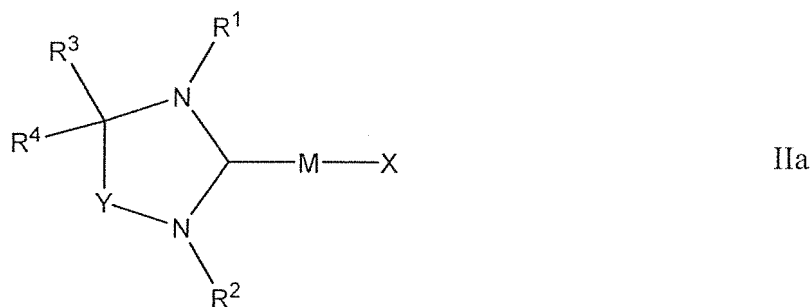
【化 7】



10

[式 I V a 中、B はハライドであり、
Y は、 $\text{C R}^5 \text{R}^6$ 、 $(\text{C R}^5 \text{R}^6)_2$ または N R^5 であり、
 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、または任意に置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基であり、ここで、 R^1 および R^2 はハライド原子を含まず、
 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立して、H、または任意に置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基である。]

【化 8】



20

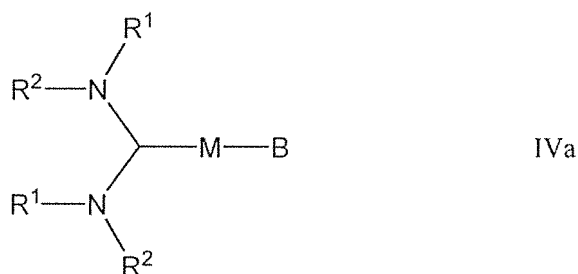
[式 I I a 中、前駆化合物はアリールまたはヘテロアリール基を含まず、M は X の非ハロゲン原子に結合している。]

【請求項 4 9】

式 I V a の金属ハライドを陰イオン配位子 X の塩と反応させ、式 I I b の化合物を生成するステップを含む、請求項 4 6 または 4 7 に記載の方法。

30

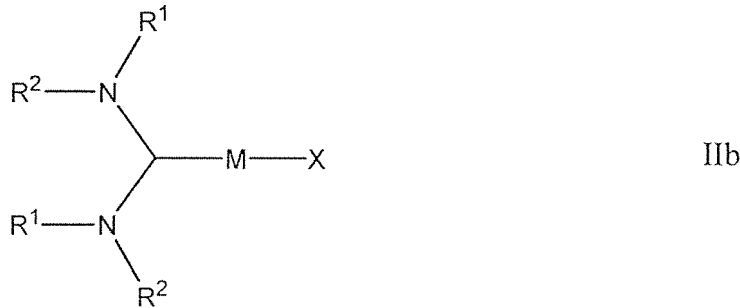
【化 9】



40

[式 I V a 中、B はハライドであり、
Y は、 $\text{C R}^5 \text{R}^6$ 、 $(\text{C R}^5 \text{R}^6)_2$ または N R^5 であり、
 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、または任意に置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基であり、ここで、 R^1 および R^2 はハライド原子を含まず、
 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立して、H、または任意に置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基である。]

【化 10】



10

〔式 I I b 中、前駆化合物はアリールまたはヘテロアリール基を含まず、MはXの非ハロゲン原子に結合している。〕

【請求項 50】

Bが、クロリド、ブロミドまたはヨージドである、
請求項 48 または 49 に記載の方法。

【請求項 51】

陰イオン配位子 X の塩が、リチウム、ナトリウムまたはカリウム塩である、
請求項 46 から 50 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 52】

前駆化合物が、請求項 5 から 19 のいずれか一項に記載の化合物である、
請求項 46 から 49 のいずれか一項に記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基材、例えばマイクロ電子デバイス基材上への 11 族金属の堆積に有用な前駆化合物、それに加えてそのような前駆化合物を合成する方法、ならびにそのような前駆体を使用する対応する堆積方法、ならびにマイクロ電子デバイス構造などの複合材料と、特殊光学系、バッテリーおよび他の用途における薄膜、センサー、触媒基材、および微細な被膜を必要とする他の表面もまた含む、そのような前駆体および堆積方法の使用によって形成された産物に関する。

30

【背景技術】

【0002】

マイクロファブリケーションプロセスは、マイクロメートルサイズ以下の構造の製作に使用される。最初のマイクロファブリケーションプロセスは集積回路の製造（または半導体デバイス製作）に使用されたが、しかし、最近、これらのプロセスは、例えば、微小電気機械システム（MEMS）、および微小流体技術／ラボオンチップ、光学的 MEMS などの下位分野に適用されている。デバイスの小型化は、製作技術において難問を提示している。

40

【0003】

マイクロファブリケーションはマイクロデバイスおよびナノデバイスの製造に使用される技術の集合体であるが、ほとんどのマイクロファブリケーションプロセスは薄膜堆積を含む。これらの薄膜に使用される目的および材料は、デバイスの種類に応じて変わる。一般に、電子デバイスは、導体（金属）である薄膜を必要とする。

【0004】

多くの場合、銅が半導体デバイス製造に使用される。銅の使用がその比較的低コストおよび加工特性のために市場に浸透するにつれて、半導体製造業者は、銅堆積技法を改善する方法を捜し続けている。特徴的な寸法が縮小するにつれて、銅の相互連結を製作するために幾つかの加工方法が開発されてきた。各加工方法は、境界領域を横切る銅の拡散、銅

50

の結晶構造の変形および濡れ不良などの不良の可能性を増加させる場合がある。物理的気相成長法（PVD）、化学的気相成長法（CVD）、原子層堆積法（ALD）、化学的機械研磨法（CMP）、電気化学めっき法（ECP）、電気化学的機械研磨法（ECMP）、および、銅層を堆積させ除去する他の方法は、相互連結を形成する銅を扱う、機械的、電気的または化学的手法を使用する。

【0005】

物理的気相成長法（PVD）またはスパッタリングは、半導体製造に使用される導体フィルムを堆積させる好ましい方法として採用されている。これは、主として、低コストで、PVDの単純なスパッタ手法によって推進され、それによって比較的純粋な元素または化合物の材料を比較的低い基材温度で堆積することができる。しかしながら、デバイスの長さの尺度が縮小するにつれて、それが本質的に視線プロセスであるので、PVDの段差被覆の制約はますます問題になってきた。段差被覆とは、マイクロ構造体またはナノ構造体の異なる部分での堆積膜厚の差異を指す。構造の全体にわたって堆積膜厚に差異がないことが理想的である。PVDなどの視線プロセスを使用してこれを達成するのは、トレンチまたはバイアへ送達することができる原子または分子の合計数が限定される（トレンチまたはバイアにおいてはその構造体の残部より膜が薄くなる）ので、困難または不可能である。したがって、PVDでは、高いアスペクト比のトレンチおよびバイアの側面および底部を被覆するのに十分な厚さの連続的な薄膜を堆積することができない。

【0006】

さらに、デバイスの小型化は、より薄いシード層への要望を引き起こし、それには、均一にめっきするためにさらなる平坦性および均一性を必要とする。銅の抵抗率は、厚さが10nm未満の薄膜においてめっきが不均一になるので、急激に増加する。より挑戦的なデバイス構造においてさえ膜の均一性を得ようとして、中／高密度プラズマおよびイオン化PVD源が開発されている。しかし、これらの供給源はまだ十分でなく、現時点では、コストおよび信頼性が重大な問題になっているような複雑なものである。

【0007】

CVDプロセスは、コンフォーマルな膜を得るために適合させることができるので、段差被覆を改善する（すなわち、膜均一性の改善）。コンフォーマル性は、堆積膜が、下にある基材の形状とぴったりし、トレンチまたはバイアなどの特徴の内部の膜厚が、均一かつ特徴外の厚さと等しくなることを保証する。不幸にして、CVDは、比較的高い堆積温度を必要とするので、高濃度の不純物の影響を受け、膜の完全性に影響し、長い核形成時間および不十分な前駆体ガス利用効率によりPVDより高価である。

【0008】

原子層堆積法（ALD）は、コンフォーマルな極薄の膜を比較的低い温度で堆積させる、CVDの代替方法として提案された。基材が一度に1つの反応体に、または一度に反応体の1回分に連続して曝露されるという点を除いて、ALDはCVDに類似している。概念的には、これは単純なプロセスである。すなわち、第1の反応体が加熱基材に導入され、それによって基材の表面で単分子層を形成する。過剰な反応体はポンプで汲みだす（例えば排気する）。次に、第2の反応体が導入され、存在する単分子層と反応し、「自己制限的表面反応」によって所望の反応生成物の単分子層を形成する。第1の反応体の最初に吸着した（物理吸着、または化学吸着した）単分子層が第2の反応体と完全に反応したら、堆積反応は停止するので、プロセスは自己制限的である。最終的に、過剰の第2の反応体は排気される。このシーケンスは1つの堆積サイクルを含む。所望の膜厚は、所望の膜厚に到達するのに必要なだけ堆積サイクルを繰り返すことにより得られる。明らかなように、ALD前駆体の堆積、反応および一度に原子／分子層の交互のバージという順次の性質は、他の幾つかの堆積技術より遅いという不利がある。しかし、表面均一性、平滑度、および他の技術では達成することが不可能な薄さの膜を生成することをALDが可能にするのは、一度に非常に均一の単分子層を1つ構築するこのサイクルである。このことは、必要とする被覆用途においてALDを独特に貴重なものにする。

【0009】

實際上、ALDは、1) 少なくとも1種の反応体が十分に単分子層に吸着し、かつ、2) 表面堆積反応が十分な成長速度および膜純度で起こり得る、骨の折れるプロセス最適化によって複雑になる。堆積反応に必要な基材温度が高すぎる場合、最初に吸着した反応体の脱着または分解が起り、それによって層ごとの成長過程を阻止する。高い基材温度はまた、凝集し膜の平坦性を壊す被覆物質の易動性をもたらし可能性があり、または、被覆材料は、特に基材構造の境界領域でそれほど一様に分散せず、または濡れ不良になる可能性がある。温度が低すぎる場合、堆積反応は不完全であるか（すなわち非常に遅い）、まったく起らないか、または低品位の膜（例えば、金属の場合、高い抵抗率、および／または高い不純物含量）をもたらし可能性がある。低温は、前駆体分子の単分子層、または凝縮した多層を形成するには不十分な前駆体の活性化を生じさせる可能性がある。ALDプロセスは前駆体（すなわち、反応体）の熱的反応性に強く依存するので、この温度ウィンドウに適合するものの選択は、困難で、時には得がたいものとなる。厳しいプロセス最適化要件により、ALDは、通常、金属と反対の半導体または絶縁材の堆積に限定されている。最近まで、金属のALDは金属ハロゲン化物前駆体の使用に限定されていた。しかしながら、ハロゲン化物（例えば、Cl、F、Br）は腐食性であり、金属の相互連結において信頼性問題を引き起こす可能性がある。

10

【0010】

その低い抵抗率、低い接触抵抗、および抵抗器コンデンサー時間遅れの短縮によってデバイスの性能を増強する能力の結果として、銅の金属化は、マイクロ電子デバイスチップ、薄膜記録ヘッドおよび実装部品の製造のために多くの半導体デバイス製造業者によって採用されている。

20

【0011】

ALDにおいて有用となるのに十分な揮発性および熱的安定性を有する銅および他の金属の前駆体に対する必要性が存在する。

【発明の概要】

【0012】

本発明の目的は、11族モノ金属前駆化合物、金属堆積においてそれを使用する方法およびシステム、ならびにその合成の方法を提供することである。

【0013】

一態様によれば、式Iで表される化合物が提供される。

30

【0014】



[式中、DACは、任意に置換された飽和N-複素環ジアミノカルベン(sNHC)、または任意に置換された非環式ジアミノカルベンであるジアミノカルベンであり、Mは、DAC成分にカルベン原子で結合した金属、例えば11族金属であり、Xは陰イオン配位子であり、ここで、DACおよびXは、アリールまたはヘテロアリール基を含まず、MはXの非ハロゲン原子に結合している。]

【0015】

一実施形態によれば、式Iaで表される化合物が提供される。

【0016】



40

[式中、sNHCは、任意に置換された飽和N-複素環ジアミノカルベンであり、MおよびXは上に定義された通りであり、ここで、化合物はアリールまたはヘテロアリール基を含まず、MはXの非ハロゲン原子に結合している。]

【0017】

代替の実施形態において、DACは非環式ジアミノカルベンであり；MおよびXは上に定義された通りである。

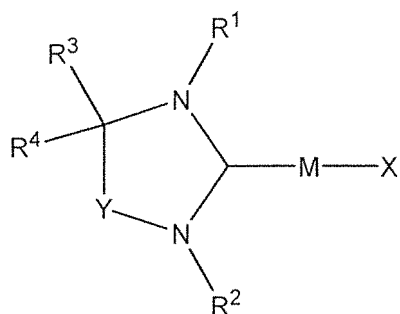
【0018】

別の態様によれば、式IIaで表される化合物が提供される。

【0019】

50

【化 1】



IIa

10

〔式中、Xは陰イオン配位子であり、Mは、金属、例えば銅、銀または金などの11族金属であり、Yは、 CR^5R^6 、 $(\text{CR}^5\text{R}^6)_2$ または NR^9 であり、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、または任意に置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基であり、ここで、 R^1 および R^2 はハロ置換基を含まず、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立して、H、または任意に置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基であり、 R^9 は、存在しないか、またはH、または任意に置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基であり、ここで、 R^9 が存在しない場合、Nと隣接するCの間の結合は二重結合であり、かつ R^3 または R^4 は存在せず、ここで、化合物はアリールまたはヘテロアリール基を含まず、MはXの非ハロゲン原子に結合している。〕

【0020】

20

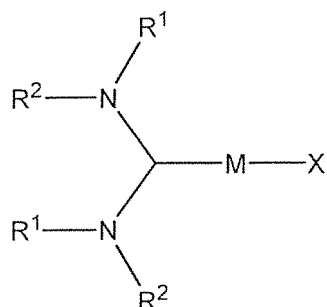
特定の実施形態によれば、脂肪族基は、 C_1 から C_{12} のアルキルもしくはヘテロアルキル、または C_3 から C_{12} のシクロアルキルもしくは環式ヘテロアルキルである。

【0021】

別の態様によれば、式IIbで表される化合物が提供される。

【0022】

【化 2】



IIb

30

〔式中、Xは陰イオン配位子であり、Mは、金属、例えば、銅、銀または金などの11族金属であり、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、または任意に置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基であり、ここで、 R^1 および R^2 はハロ置換基を含まず、ここで、化合物はアリールまたはヘテロアリール基を含まず、MはXの非ハロゲン原子に結合している。〕

40

【0023】

式IIbの化合物において、2個の R^1 置換基は、互いに、および2個の R^2 置換基のそれぞれとは異なってもよいことは理解されるはずである。同様に、2個の R^2 置換基は、互いに、および2個の R^1 置換基のそれぞれとは異なってもよいことは理解されるはずである。具体的には式IIbの構造は、2個の窒素で4個の異なる置換基を有する化合物を包含する。

【0024】

式Iで表される化合物を使用する化学的気相成長法(CVD)、原子層堆積法(ALD)、プラズマ助長化学的気相成長法(PE-CVD)またはプラズマ助長原子層堆積法(PE-ALD)を含む基材に金属膜を堆積させるプロセスが提供される。

50

【0025】



[式中、DACは、任意に置換された、飽和N-複素環ジアミノカルベン(sNH C)、または任意に置換された非環式ジアミノカルベンであるジアミノカルベンであり、Mは、DAC成分にカルベン原子で結合した、銅、銀または金などの11族金属であり、Xは陰イオン配位子であり、ここで、DACはアリールまたはヘテロアリール基を含まず、MはXの非ハロゲン原子に結合している。]

【0026】

別の態様によれば、金属を含む薄膜を形成する方法であって、前駆化合物を吸着して基材上に単分子層を形成することができる条件下で、式Iで表される前駆化合物を含む蒸気10
に基材を曝露するステップと、過剰の前駆化合物をパージするステップと、第1のステップにおいて形成された、吸着した前駆体単分子層を第2の前駆化合物に曝露して金属層を形成する前駆体単分子層を還元するステップと、薄膜が所望の厚さに到達するまでこれらのステップを繰り返すステップとを含む方法が提供される。

【0027】



[式中、DACは、任意に置換された、飽和N-複素環ジアミノカルベン(sNH C)、または任意に置換された非環式ジアミノカルベンであるジアミノカルベンであり、Mは、sNH C成分にカルベン原子で結合した11族金属であり、Xは陰イオン配位子であり、ここで、化合物はアリールまたはヘテロアリール基を含まず、MはXの非ハロゲン原子に20
結合している。]

【0028】

別の態様によれば、金属を含む薄膜を形成するプロセスであって、前駆化合物および反応ガスを含む蒸気10
に基材を曝露して、基材の表面で金属膜を形成するステップを含み、ここで、前駆化合物は式Iで表される化合物のプロセスが提供される。任意に、前駆体および反応ガスは、段階的なプロセスで導入される。本発明の一実施形態において、反応ガスはプラズマである。

【0029】



[式中、DACは、任意に置換された、飽和N-複素環ジアミノカルベン(sNH C)、または任意に置換された非環式ジアミノカルベンであるジアミノカルベンであり、Mは、sNH C成分にカルベン原子で結合した11族金属であり、Xは陰イオン配位子であり、ここで、化合物はアリールまたはヘテロアリール基を含まず、MはXの非ハロゲン原子に30
結合している。]

【0030】

別の態様によれば、基材に11族金属含有膜を形成するプロセスであって、11族モノ金属前駆化合物を揮発させて前駆体蒸気を形成するステップと、基材を前駆体蒸気と接触させて前記基材に11族金属含有膜を形成するステップとを含み、ここで、前駆体は式Iで表される化合物のプロセスが提供される。

【0031】



[式中、DACは、任意に置換された、飽和N-複素環ジアミノカルベン(sNH C)、または任意に置換された非環式ジアミノカルベンであるジアミノカルベンであり、Mは、sNH C成分にカルベン原子で結合した11族金属であり、Xは陰イオン配位子であり、ここで、化合物はアリールまたはヘテロアリール基を含まず、MはXの非ハロゲン原子に40
結合している。]

【0032】

別の態様によれば、基材に薄膜を形成する金属堆積で使用するシステムであって、式Iで表される化合物を含むシステムが提供される。

【0033】

10

20

30

40

50



I

[式中、DACは、任意に置換された、飽和N-複素環ジアミノカルベン(sNHC)、または任意に置換された非環式ジアミノカルベンであるジアミノカルベンであり、Mは、sNHC成分にカルベン原子で結合した11族金属であり、Xは陰イオン配位子であり、ここで、化合物はアリールまたはヘテロアリール基を含まず、MはXの非ハロゲン原子に結合している。]

【0034】

別の態様によれば、式Iで表される11族モノ金属前駆化合物を含むALD前駆体配合物が提供される。

【0035】



I

[式中、DACは、任意に置換された、飽和N-複素環ジアミノカルベン(sNHC)、または任意に置換された非環式ジアミノカルベンであるジアミノカルベンであり、Mは、sNHC成分にカルベン原子で結合した11族金属であり、Xは陰イオン配位子であり、ここで、化合物はアリールまたはヘテロアリール基を含まず、MはXの非ハロゲン原子に結合している。]

【0036】

別の態様によれば、式Iaで表される金属前駆化合物を合成する方法であって、結合がMとXの非ハロゲン原子との間で形成されるように、sNHC金属ハロゲン化物を陰イオン配位子の塩と反応させるステップを含む方法が提供される。

【0037】



Ia

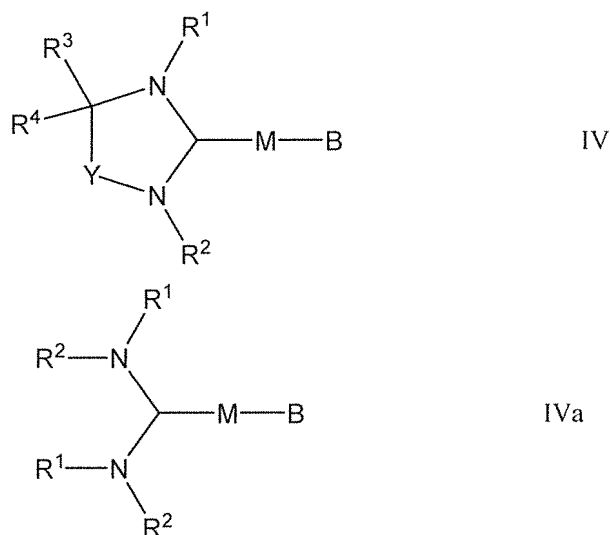
[式中、sNHCは、任意に置換された飽和N-複素環ジアミノカルベンであり、Mは金属、例えば、sNHC成分にカルベン原子で結合した11族金属であり、Xは陰イオン配位子である。]

【0038】

一実施形態によれば、合成の方法は、式IVまたは式IVaで表される金属ハロゲン化物を陰イオン配位子Xの塩と反応させ、式IIaまたは式IIbで表される化合物をそれぞれ生成するステップを含み、ここで、前駆化合物はアリールまたはヘテロアリール基を含まず、MはXの非ハロゲン原子に結合している。

【0039】

【化3】

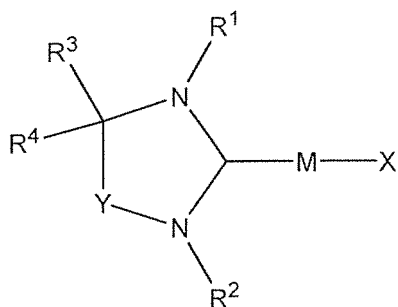


[式中、Bはハライドであり、Mは、金属、例えば、銅、銀または金などの11族金属であり、Yは、 CR^5R^6 、 $(\text{CR}^5\text{R}^6)_2$ 、または NR^5 であり、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、または任意に置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基であ

り、ここで、 R^1 および R^2 はハライド原子を含まず、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立して、H、または任意に置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基である。]

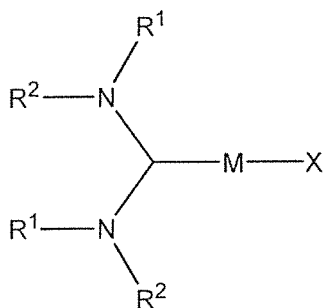
【0040】

【化4】



IIa

10



IIb

20

【0041】

2 個の R^1 置換基は、互いに、および 2 個の R^2 置換基のそれぞれとは異なってもよいことは理解されるはずである。同様に、2 個の R^2 置換基は、互いに、および 2 個の R^1 置換基のそれぞれとは異なってもよいことは理解されるはずである。具体的には、式 I V a の構造は、2 個の窒素で 4 個の異なる置換基を有する化合物を包含する。

【図面の簡単な説明】

【0042】

本発明ならびにその他の態様およびさらなる特徴のよりよき理解のために、以下のよう

30

に添付の図面と組み合わせて使用されるはずの以下の説明が参照される。

【図1】図1は、原子層堆積法の絵入りの概略図である。

【図2】図2は、第2の前駆体／反応体が導入されて表面単分子層を還元するプラズマ A L D のステップの略図である。

【図3】図3は、1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジメチル-イミダゾール-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジドの X 線結晶構造の O R T E P 図である。

【図4】図4は、昇華装置の描写である。

【図5】図5は、昇華装置の描写である。

【図6】図6は、昇華装置の描写である。

【図7】図7は、1, 3-ジイソプロピル-イミダゾリン-2-イリデン金ヘキサメチルジシラジド (2 c) の X 線結晶構造の O R T E P 図である。

40

【図8】図8は、対照 (銅ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジオナート) と比較した 4 種の対称的な銅前駆化合物の蒸気圧プロットのグラフである。

【図9】図9は、対照 (銅ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジオナート) と比較した 3 種の非対称的な銅前駆化合物の蒸気圧プロットのグラフである。

【図10】図10は、不飽和 N-複素環ジアミノカルベン含有銅化合物 (1, 3-ジ-tert-butyl-イミダゾール-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド) の重量損失曲線である。

【図11】図11は、不飽和 N-複素環ジアミノカルベン含有銅化合物 (1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジメチル-イミダゾール-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド)

50

の重量損失曲線である。

【図 1 2】図 1 2 は、1, 3-ジエチルーイミダゾリン-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド (1 a) の重量損失曲線である。

【図 1 3】図 1 3 は、1, 3-ジイソプロピルーイミダゾリン-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド (2 a) の重量損失曲線である。

【図 1 4】図 1 4 は、1, 3-ジ-tert-ブチルーイミダゾリン-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド (3 a) の重量損失曲線である。

【図 1 5】図 1 5 は、1, 3-ジ-tert-ブチル-4, 5-ジメチルーイミダゾリン-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド (4 a) の重量損失曲線である。

【図 1 6】図 1 6 は、1-tert-ブチル-3-エチルーイミダゾリン-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド (1 3 a) の重量損失曲線である。

【図 1 7】図 1 7 は、1-tert-ブチル-3-イソプロピルーイミダゾリン-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド (1 4 a) の重量損失曲線である。

【図 1 8】図 1 8 は、1-tert-ブチル-3-メチルーイミダゾリン-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド (1 2 a) の重量損失曲線である。

【図 1 9】図 1 9 は、1, 3-ジイソプロピル (disopropyl) -イミダゾリン-2-イリデン銀ヘキサメチルジシラジド (2 b) の重量損失曲線である。

【図 2 0 A】図 2 0 A は、1, 3-ジイソプロピル (disopropyl) -イミダゾリン-2-イリデン銀ヘキサメチルジシラジド (2 b) を使用する、等温での検討からの重量損失曲線である。

【図 2 0 B】図 2 0 B は、1, 3-ジイソプロピル (disopropyl) -イミダゾリン-2-イリデン金ヘキサメチルジシラジド (2 c) を使用する、等温での検討からの重量損失曲線である。

【図 2 1】図 2 1 は、1, 3-ジイソプロピル (disopropyl) -イミダゾリン-2-イリデン金ヘキサメチルジシラジド (2 c) の重量損失曲線である。

【図 2 2】図 2 2 は、ALDにおいて前駆体として1, 3-ジイソプロピルーイミダゾリン-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド (2 a) を使用して得られた金属堆積飽和曲線である。

【図 2 3】図 2 3 は、図 2 2 の飽和曲線を得るステップにおいて生成した薄膜の最も厚い薄膜のプロファイルの電子顕微鏡写真である。

【図 2 4】図 2 4 は、図 2 2 の飽和曲線の点 2 で生成した、0 Å の薄膜の電子顕微鏡写真である。

【図 2 5】図 2 5 は、図 2 2 の飽和曲線の点 2 で生成した、0 Å の薄膜の電子顕微鏡写真である。

【図 2 6】図 2 6 は、図 2 2 の飽和曲線の点 4 で生成した、およそ 1 4 1 Å の薄膜の電子顕微鏡写真である。

【図 2 7】図 2 7 は、図 2 2 の飽和曲線の点 4 で生成した、およそ 1 4 1 Å の薄膜の電子顕微鏡写真である。

【図 2 8】図 2 8 は、図 2 2 の飽和曲線の点 6 で生成した、およそ 3 5 0 Å の薄膜の電子顕微鏡写真である。

【図 2 9】図 2 9 は、図 2 2 の飽和曲線の点 6 で生成した、およそ 3 5 0 Å の薄膜の電子顕微鏡写真である。

【図 3 0 A】図 3 0 A は、密封した NMR 管の内部表面上のモノ金属前駆化合物からの銅の堆積を示す NMR 管の写真である。

【図 3 0 B】図 3 0 B は、密封した NMR 管の内部表面上のモノ金属前駆化合物からの銅の堆積を示す NMR 管の写真である。

【図 3 1 A】図 3 1 A は、N, N, N', N'-テトライソプロピルホルムアミジニリデン銅ヘキサメチルジシラジド (1 9 a) の X 線結晶構造の ORTEP 図面である。

【図 3 1 B】図 3 1 B は、N, N, N', N'-テトラメチルホルムアミジニリデン銅 (I) ヘキサメチルジシラジド (1 7 a) の X 線結晶構造の ORTEP 図面である。

10

20

30

40

50

【図 3 2】図 3 2 は、対照（銅ビスー（2，2，6，6－テトラメチル－3，5－ヘプタジオナート）と比較した 2 種の非環式ジアミノカルベン含有モノ金属前駆化合物の蒸気圧プロットのグラフである。

【図 3 3】図 3 3 は、N，N，N'，N'－テトラメチルホルムアミジニリデン銅ヘキサメチルジシラジド（17 a）の重量損失曲線である。

【図 3 4】図 3 4 は、N，N，N'，N'－テトライソプロピルホルムアミジニリデン銅ヘキサメチルジシラジド（19 a）の重量損失曲線である。

【図 3 5】図 3 5 は、対照（銅ビスー（2，2，6，6－テトラメチル－3，5－ヘプタジオナート）と比較した 1，3－ジイソプロピル－イミダゾリン－2－イリデン銀ヘキサメチルジシラジド（2 b）および 1，3－ジイソプロピル（disopropyl）－イミダゾリン－2－イリデン金ヘキサメチルジシラジド（2 c）前駆化合物の蒸気圧プロットのグラフである。

10

【図 3 6】図 3 6 は、加熱中の（1，3－ジイソプロピル－4，5－ジヒドロ－1 H－イミダゾリン－2－イリデン）銅ヘキサメチルジシラジド（2 a）の重量損失曲線を表す。

【図 3 7】図 3 7 は、加熱前の（1，3－ジイソプロピル－4，5－ジヒドロ－1 H－イミダゾリン－2－イリデン銅ヘキサメチルジシラジド（2 a）の ^1H NMR スペクトルである。

【図 3 8】図 3 8 は、92℃で 15 日間加熱した後の（1，3－ジイソプロピル－4，5－ジヒドロ－1 H－イミダゾリン－2－イリデン銅ヘキサメチルジシラジド（2 a）の ^1H NMR スペクトルである。

20

【発明を実施するための形態】

【0043】

他に定義されない限り、本明細書において使用される工学および科学用語はすべて、本発明が属する技術分野の当業者によって一般に理解されるのと同一の意味を有する。

【0044】

文脈が他に明示しない限り、本明細書において使用される場合、本明細書の用語の複数形は単数形を含むと解釈され、またその逆もある。

【0045】

用語「含む」および「含むこと」は、本明細書において使用される場合、以下のリストは非網羅的であり、他の追加の適切な項目、例えば、1 つまたは複数のさらなる特徴（複数可）、成分（複数可）、および／または原料（複数可）を、適宜、含んでも、含まなくてもよいことを意味することが理解されよう。

30

【0046】

本明細書において使用される場合、「脂肪族」は、直鎖、分枝または環式であり、アルキル、アルケニルまたはアルキニルであってもよく、置換または非置換であってもよく、1 個もしくは複数のヘテロ原子を含んでも、含まなくてもよい炭化水素部分を指す。「アルケニル」は、直鎖、分枝または環式であり、少なくとも 1 個の炭素間二重結合を含む炭化水素部分を意味する。「アルキニル」は、直鎖、分枝または環式である炭化水素部分を意味し、少なくとも 1 個の炭素間三重結合を含む。「アリール」は、ヘテロアリール部分および複数の共役芳香環を有する部分を含む、置換または非置換の芳香環を含む部分を意味し、任意にまた 1 個または複数の非芳香環を含んでもよい。「 $\text{C}_5 \sim \text{C}_8$ アリール」は、1 個または複数の共役芳香環において 5～8 の炭素原子を有する置換または非置換の芳香環を含む部分を意味する。アリール部分の例はフェニルを含む。

40

【0047】

本明細書において使用される場合、用語「脂肪族」は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ の脂肪族を指す「短鎖脂肪族」または「低級脂肪族」、および $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ 脂肪族を指す「長鎖脂肪族」または「高級脂肪族」を含む。

【0048】

「ヘテロアリール」は、1 個または複数の共役芳香環において 4～8 の炭素原子および少なくとも 1 個のヘテロ原子を有する置換または非置換の芳香環を含む部分を意味する。

50

本明細書において使用される場合、「ヘテロ原子」は、例えば、O、SおよびNなどの非炭素および非水素原子を指す。ヘテロアリアル部分の例はピリジル、フラニルおよびチエニルを含む。

【0049】

「アルキレン」は、二価アルキルラジカル、例えば、 f が整数である $-C_fH_{2f}-$ を意味する。「アルケニレン」は、二価アルケニルラジカル、例えば $-CHCH-$ を意味する。

【0050】

「置換された」は、その存在が所望の機能または反応性に干渉しない、1個または複数の置換部分を有することを意味する。置換基の例は、アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル（非芳香環）、 $Si(アルキル)_3$ 、 $Si(アルコキシ)_3$ 、アルコキシル、アミノ、アルキルアミノ、アルケニルアミノ、アミド、アミジン、グアニジン、ヒドロキシル、チオエーテル、アルキルカルボニル、アルキルカルボニルオキシ、アルコキシカルボニルオキシ、カルボナート、アルコキシカルボニル、アミノカルボニル、アルキルチオカルボニル、ホスファート、リン酸エステル、ホスホナート、ホスフィナート、シアノ、ハロ、アシルアミノ、イミノ、スルフヒドリル、アルキルチオ、チオカルボキシラート、ジチオカルボキシラート、スルファート(sulfate)、スルファート(sulfato)、スルホナート、スルファモイル、スルホンアミド、ニトロ、ニトリル、アジド、ヘテロシクリル、エーテル、エステル、シリコン含有部分、チオエステル、またはその組み合わせを含む。置換基はそれ自体置換されていてもよい。例えば、アミノ置換基はそれ自体、アルキル、アルケニル、アルキニルおよびシクロアルキル（非芳香環）などの、上に定義したさらなる置換基によって一置換または独立して二置換であってもよい。

【0051】

用語「非置換」は、水素が占めている原子の任意の空席の原子価を指す。またある原子上の空席の原子価位置の占有者が指定されなければ、その場合、それは水素である。

【0052】

本明細書において使用される場合、用語「堆積プロセス」および「気相成長プロセス」は、金属層が基材の1つまたは複数の表面上に1種または複数の金属を含有する化合物を含む、蒸発した前駆体組成物から形成されるプロセスを指す。金属含有化合物は、蒸発させ、堆積室に置かれた基材（例えば、半導体基材または基材組立体）の1つまたは複数の表面に向け、および／または接触させる。通常、基材は加熱される。これらの金属含有化合物は、基材の表面に不揮発性の、薄く均一な金属含有層を形成する。本明細書において使用される場合、「気相成長プロセス」は、化学的気相成長プロセス（パルス化学的気相成長プロセスを含む）、または原子層堆積プロセスであってもよい。

【0053】

本明細書において使用される場合、用語「化学的気相成長法」または「CVD」は、反応成分を分離する努力なしで、所望の層が、堆積室内で蒸発した金属含有化合物（および使用した任意の反応ガス）から基材に堆積する気相成長プロセスを指す。

【0054】

本明細書において使用される場合、本明細書において使用される用語「原子層堆積法」または「ALD」は、堆積サイクル、好ましくは複数の連続する堆積サイクルが処理室（すなわち、堆積室）において行われる気相成長プロセスを指す。通常、各サイクルの間、前駆体は、堆積表面（例えば、基材組立体表面、または先のALDサイクルからの材料などの先に堆積した下にある表面）に化学吸着され、追加の前駆体とは容易に反応しない（すなわち、自己制限的反応）単分子層または準単分子層を形成する。その後、必要ならば、反応体（例えば別の前駆体または反応ガス）を、化学吸着した前駆体を堆積表面上で所望の材料に変換することに使用する処理室へ導入することができる。通常、この反応体は、既に化学吸着していた前駆体との反応が可能である。さらに、処理室から過剰前駆体を除去するために、および／または化学吸着した前駆体の変換の後、処理室から過剰反応体および／または反応副生物を除去するために、各サイクルの間に、パージするステップを

また使用することができる。

【0055】

一段階CVDプロセスと比較して、より長い継続時間の多重サイクルALDプロセスは、自己制限的層成長によって層厚および組成物の制御が改善され、反応成分の分離によって不利益な気相反応を極小化する。ALDの自己制限性は、不規則な微細構成を有する表面を含む、種々様々の反応性表面に膜を堆積させる方法を提供し、これは、蒸着法または物理的気相成長法（PVDまたはスパッタリング）などのCVD、または他の「視線」堆積法を用いて利用可能であるより良好な段差被覆を有する。

【0056】

本明細書において使用される場合、用語「バブラー」は、固体または液体前駆物質が熱を使用してその蒸気形態に変換され、不活性気体が容器に入り、前駆体に通して泡立たせる容器である金属堆積システムの構成要素を指すために使用される。バブラーは、通常、容器の底に不活性気体が室へ導入される導入管を含む。不活性気体および前駆体蒸気の混合物はバブラーを出て堆積室に入る。

【0057】

本明細書において使用される場合、用語「カルベン」は、2価の中性炭素原子および供与結合の形成に利用可能な2個の価電子（すなわち金属フラグメントまたは錯体との）を含む分子である。「N-複素環カルベン」または「NHC」は、カルベン炭素がイミダゾールなどの窒素含有複素環の一部であるジアミノカルベンの種類である。

【0058】

本明細書において使用される場合、用語「供与結合」は、共有電子が1個の原子のみから来た配位共有結合を指す。

【0059】

本明細書において使用される場合、用語「飽和N-複素環カルベン」、「飽和N-複素環ジアミノカルベン」、「飽和NHC」、および「sNHC」は、カルベン炭素が2個の窒素原子に連結したジアミノ複素環カルベンを指す。複素環中に残存する炭素原子は飽和している（すなわち、単結合を介して連結している）。通常、sNHCは、五員または六員複素環である。

【0060】

本明細書において使用される場合、用語「非環式カルベン」または「非環式ジアミノカルベン」は、カルベン炭素が2個の窒素原子と連結した非環式ジアミノカルベンを指す。

【0061】

本明細書において使用される場合、用語「11族金属」は、銅（Cu）、銀（Ag）および金（Au）である、周期表の11族の遷移金属を指す。レントゲニウム（Rg）は、その電子配置に基づく元素のこの族に属するが、これは短命超アクチニドであり、したがって本明細書において使用される用語「11族金属」内に含まれない。

【0062】

用語「陰イオン配位子」は、本明細書において使用される場合、金属中心に結合した陰イオン配位子を指す。本明細書に記載される場合、前駆化合物の陰イオン配位子は、金属中心に直接結合したハロゲン原子を含まない。好ましくは、陰イオン配位子は、窒素を含有する、二配位の負に帯電した配位子である。陰イオン配位子は、例えば、アミド（NR₂）、複素環（例えば、ピペリジン、ピロリジンなどの）、シクロペンタジエン、アルコキシド、アルキル、ヒドリド、ヒドロキシド、ジケトナート、ジケチミナート、アミジナート、またはグアニジナートであってもよい。好ましくは、陰イオン配位子はどの位置にもハロゲン原子を含まない。

【0063】

本明細書において使用される用語「アミド」は、アニオンNR₂⁻または-NR₂〔式中、各Rは、独立して任意に置換された直鎖、分枝または環式の脂肪族基、任意に置換された直鎖または直鎖状アルキルシリルであるか、または、2個のR基は、アミド窒素と一緒に任意に置換された複素環を形成する。〕を指す。

10

20

30

40

50

【0064】

本明細書において使用される場合、当業者によって理解されるであろうが、用語「s c c m」は、標準温度および圧力での流体の流量（例えば、ガス流量）の単位である1分当たり標準立方センチメートルに対する頭字語である。

【0065】

本明細書において使用される場合、短縮形「Cu (t m h d)₂」は銅ビスー（2， 2， 6， 6－テトラメチルー3， 5－ヘプタジオナートを指す。

【0066】

前駆化合物

原子層堆積法（A L D）は、化学的気相成長法（C V D）とは本質的に異なり、前駆化合物がA L Dにおいて有用であるためには特定の特性を含むことを意味する。C V Dにおいて、前駆化合物は、基材表面で一緒に反応して目標の膜を生成するか、または、前駆化合物は、基材表面でそれ自体で反応して目標の膜（すなわち、単一供給源のC V D）を生成する。対照的に、A L Dにおいて有用な前駆化合物は、基材表面と反応して化学的に活性な吸着した単分子層を生成する。次いで、続いて第2の前駆化合物と反応して目標の膜を形成するのはこの単分子層である（図1を参照）。したがって、A L Dのための前駆化合物の設計および機能は、C V Dにおいて有用な前駆化合物の設計および機能と基本的に異なる。

10

【0067】

A L D前駆化合物は、一般に以下の5つの原理に基づいて設計されている。

20

【0068】

1. 前駆化合物は、基材とともに自己制限的単分子層を形成すること。前駆化合物は、成長表面で反応して十分に吸着し、表面種の単一の単分子層を形成する必要がある。前駆化合物は反応して完全に目標膜を形成することはできないか、そうでなければ、段階的成長は可能ではない。

【0069】

2. 前駆化合物は、効果的に蒸発し、A L D中に均一な蒸気送達を可能にするのに十分な揮発性であること。十分な揮発性に寄与することができる因子としては、分子量（低い分子量は揮発性を増加させることができる）、不斉、立体的嵩（低い立体的嵩は揮発性を増加させることができる）、および分子間相互作用（低い分子間相互作用は揮発性を増加させることができる）を含むがこれらに限定されない。

30

【0070】

3. 前駆体は安定した速度で揮発する必要があるので、前駆化合物はプロセス温度で液体であること。揮発が起こると固体材料の表面積は変動し、表面で粒径変化および不純物の蓄積を引き起こす。したがって揮発の速度論は揮発中に変化する。しかし、液体は、蒸発の安定した速度論を可能にする連続的に更新される不変の表面積を有する。

【0071】

4. 前駆化合物は、長時間にわたって加熱する間、膜の制御された段階的な成長を許容しかつ分解に耐えるのに十分に熱的に安定であること。前駆化合物が、例えば供給源容器中で、または堆積プロセス中に分解すれば、不純物水準を大幅に増加させるか、または自己制限的でない成長を引き起こす可能性がある。

40

【0072】

5. 前駆化合物は化学的に反応性であること。前駆体は、基材上に化学吸着して単分子層を形成し、その後の前駆体と反応して目標の膜を形成するのに十分に反応性である必要がある。

【0073】

C V D前駆体は上記原理2～4に従って一般に設計される。しかし、C V D前駆体は、目標の膜を形成するために連続的に反応するように設計されており、単分子層の形成の後、反応を停止しない。化学反応性のこの差異は、A L D前駆体とC V D前駆体を区別する最も重要な因子である。

50

【0074】

A L D工程において有用な前駆化合物は、理想的には以下の特性の幾つかまたはすべてを含む。取扱いを容易にするために室温で固体または液体であること。プロセス温度で、均一な蒸気送達を可能にするために効果的に蒸発するのに十分な揮発性を有する液体であること。膜の制御された段階的な成長を可能にし、長時間にわたる加熱中に導入デバイス中で分解に耐えるほどに熱的に安定であること。プロセスが広範囲の反応条件にわたり展開できる範囲の温度で単分子層を形成すること。および、その後の前駆体と効果的に反応すること。

【0075】

本明細書に記載されるモノ金属前駆化合物は、高揮発性であり、高い熱安定性を有する。前駆化合物が「高揮発性」と見なされるには、160℃で少なくとも約1トールの蒸気圧を達成するものとする。前駆化合物が「高度に熱的に安定である」と見なされるには、必要とされるプロセス温度で長期間安定であり（好ましくは1日以上、2日以上、1週間以上、または2週間以上）、少なくとも約100℃、150℃、200℃、300℃、350℃または400℃までの温度でその期間安定であるものとする。当業者によって容易に理解されるであろうが、前駆化合物の安定性は、その物理的な状態に応じて変化する場合がある。例えば、前駆体が液体状態（A L Dに使用されるバブラー中では通常そうある）である場合、前駆化合物は、少なくとも約100℃、150℃または200℃までの温度で長期間安定である。

【0076】

一実施形態によれば、前駆化合物は、A L D源温度を約10℃を超える温度で1週間後約2重量%未満の分解、または約1重量%未満の分解を示す。

【0077】

本明細書に記載されるモノ金属前駆化合物はA L Dに有用であるように開発されているが、しかしこれらの化合物がC V Dなどの他の金属堆積プロセスにおいても有用であることは容易に分かるはずである。

【0078】

一態様によれば、式Iで表される一般式を有するジアミノカルベン（D A C）を含むモノ金属前駆化合物が提供される。好ましい実施形態において、Mは、銅、銀または金などの11族金属である。

【0079】



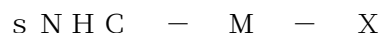
I

[式中、Mは金属であり、Xは陰イオン配位子であり、ここで、D A Cは、任意に置換されたジアミノカルベン、飽和N-複素環ジアミノカルベン（s N H C）、または任意に置換された非環式ジアミノカルベンである。]

【0080】

一態様によれば、式Iで表される一般式を有するs N H Cを含むモノ金属前駆化合物が提供される。好ましい実施形態において、Mは、銅、銀または金などの11族金属である。

【0081】



I a

[式中、Mは金属であり、Xは陰イオン配位子である。]

【0082】

上に定義されたように、前駆化合物のD A C成分は、2個の窒素原子を架橋するカルベン原子を有するジアミノカルベンである。金属は供与結合を介してD A Cにカルベン原子で結合している。また、Mは金属堆積中にハロゲンによる汚染を回避するためにXに陰イオン配位子の非ハロゲン原子で結合している。特定の実施形態において、陰イオン配位子はどの位置にもハロゲン原子を含まない。

【0083】

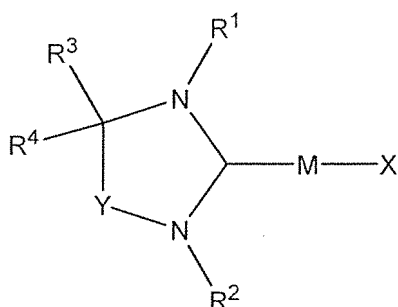
上に定義された前駆化合物はアリールまたはヘテロアリール基を含まない。

【0084】

一実施形態において、11族モノ金属前駆化合物は、式IIaの化合物である。好ましい実施形態において、Mは銅、銀または金などの11族金属である。

【0085】

【化5】



IIa

10

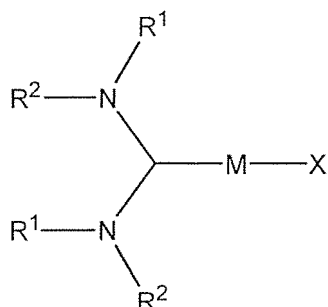
[Xは陰イオン配位子であり、Mは、金属、例えば、銅、銀または金などの11族金属であり、Yは CR^5R^6 、 $(CR^5R^6)_2$ 、または NR^9 であり、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、または任意に置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基であり、ここで、 R^1 および R^2 はハロ置換基を含まず、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立して、H、または任意に置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基であり、 R^9 は、存在しないか、またはH、または任意に置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基であり、 R^9 が存在しない場合、Nと隣接するCの間の結合は二重結合であり、かつ R^3 または R^4 は存在せず、ここで、化合物はアリールまたはヘテロアリール基を含まず、MはXの非ハロゲン原子に結合している。]

20

別の態様によれば、式IIbで表される化合物が提供される。

【0086】

【化6】



IIb

30

[式中、Xは陰イオン配位子であり、Mは、金属、例えば、銅、銀または金などの11族金属であり、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、または任意に置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基であり、ここで、 R^1 および R^2 はハロ置換基を含まず、ここで、化合物はアリールまたはヘテロアリール基を含まず、MはXの非ハロゲン原子に結合している。]

40

【0087】

式IIbの化合物において、2個の R^1 置換基は、互いに、および2個の R^2 置換基のそれぞれとは異なってもよいことは理解されるはずである。同様に、2個の R^2 置換基は、互いに、および2個の R^1 置換基のそれぞれとは異なってもよいことは理解されるはずである。具体的には、式IIbの構造は、2個の窒素に4個の異なる置換基を有する化合物を包含する。

【0088】

特定の実施形態によれば、MはCu(I)、Ag(I)またはAu(I)である。さらなる特定の実施形態によれば、MはCu(I)である。

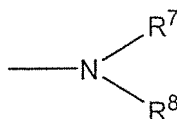
【0089】

50

特定の実施形態によれば、Xは以下の化学式で表される。

【0090】

【化7】



〔式中、 R^7 および R^8 はそれぞれ独立して、任意に置換された直鎖、分枝もしくは環式の脂肪族基、任意に置換された直鎖もしくは直鎖状 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリルであり、または R^7 および R^8 は、アミド窒素と一緒に任意に置換された複素環を形成する。〕

10

【0091】

特定の実施形態によれば、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立して、H、任意に置換された $C_1 \sim C_{12}$ アルキルもしくはヘテロアルキル、または任意に置換された $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキルもしくは環式ヘテロアルキルである。代替の実施形態において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立して、H、任意に置換された $C_1 \sim C_6$ アルキルもしくはヘテロアルキル、または任意に置換された $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルもしくは環式ヘテロアルキルである。

【0092】

特定の実施形態によれば、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、任意に置換された分枝もしくは直鎖 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルまたはヘテロアルキルであり、ここで、 R^1 および R^2 はハライド原子を含まない。

20

【0093】

別の特定の実施形態によれば、陰イオン配位子Xは、モノ金属前駆化合物内に金属－酸素結合（例えば、 $Cu-O$ ）が存在しないように選択される。関連する実施形態において、ALDにおいて使用される場合、モノ金属前駆化合物は金属酸化物被膜を形成しない。代替として、酸素の欠如が要求されない場合、陰イオン配位子Xは、酸素原子を介して金属に結合したアルコキシドなどの酸素含有配位子であってもよい。

【0094】

別の実施形態によれば、前駆化合物は酸素原子を含まない。例えば、前駆体中のどこかに酸素が存在すると、半導体製造にしばしば使用される窒化タンタルバリアー層などの酸化可能な層の酸化をもたらす可能性がある。同様に、反応ガスは、金属堆積基材が窒化タンタルバリアー層などの酸化可能な層を含む場合、酸素を含んではならない。

30

【0095】

陰イオン配位子の選択において考慮すべき別の点は、金属原子からベータ位の配位子中の水素原子の存在である。 β -水素原子の存在は、不安定な金属ヒドリドの形成と同時に、配位子の脱離によって前駆化合物の分解をもたらす可能性がある。

【0096】

金属ヒドリドは一般に不安定で反応性が高い。前駆体源容器中で起る β -水素脱離は、前駆体を失い、その上望ましくない反応性種を生み出す。堆積表面での β -水素脱離は、自己制限的でない挙動（すなわち、CVD成長）をもたらす。このことは、陰イオン配位子中に β -水素を含ませないことによって、または、 β -水素が金属中心に接近できないように（すなわち、 β -ヒドリド移動をもたらす中間結合を β -水素が形成する反応経路が存在しないように）陰イオン配位子を設計することによって回避することができる。

40

【0097】

上に記載したように、立体的嵩を減少させると、同時に分子量が減少するので、前駆化合物の揮発性を増加させることができる。したがって、立体的嵩は、陰イオン配位子およびsNH₂C上の置換基の選択に対する1つの考慮事項である。立体的嵩を減少させると前駆化合物の揮発性を増加させることができるが、二量体錯体の形成を回避するのに十分な立体的嵩を維持するように注意しなければならない。

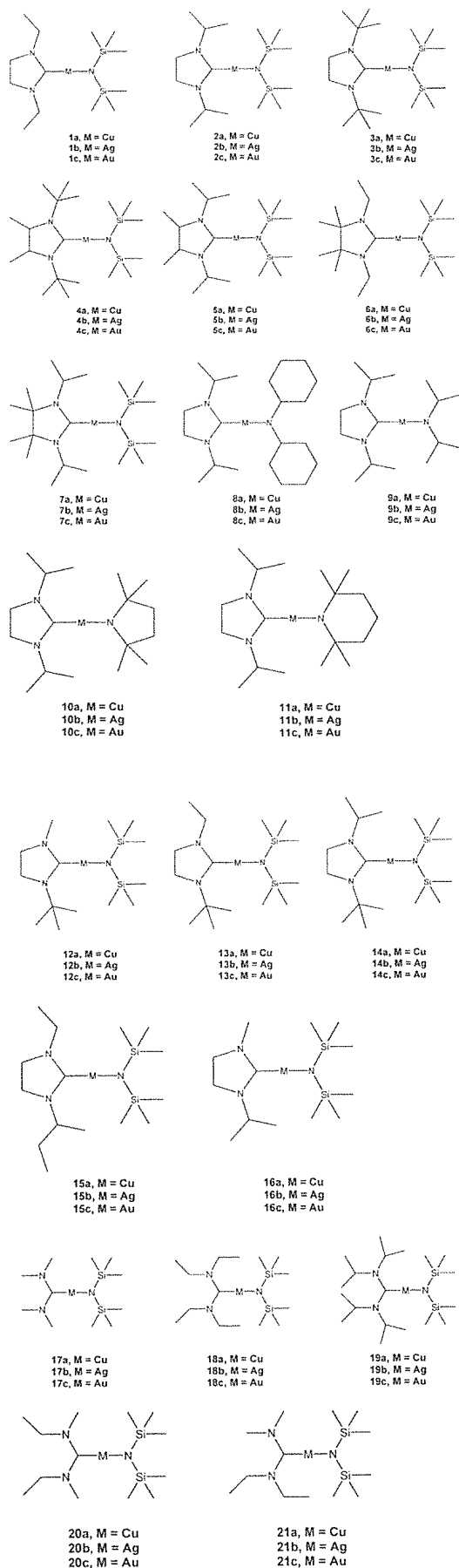
【0098】

50

1 1 族モノ金属前駆化合物の特定の例を以下に示す。

【0099】

【化8】



10

20

30

40

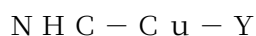
50

【0100】

化合物 1 a、b、c から 2 1 a、b、c は、A L D において前駆化合物として有用である。幾つかの事例においては、化合物 1 a、b、c から 2 1 a、b、c はまた、C V D においても有用であり得る。

【0101】

その全体が参照によって本明細書に組み込まれる、米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 0 0 4 3 8 5 号は、一般構造：



〔式中、NHC はイミダゾール-2-イリデンであり、Cu は、NHC にカルベン原子で結合し、Y は陰イオン配位子である。〕を有する限られた数の化合物を開示している。開示された化合物はすべて不飽和 NHC を含む。これらの化合物は、A L D などの化学的相堆積において銅前駆体として有用であると主張されている。

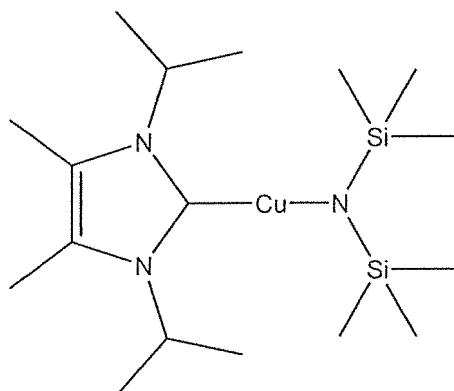
10

【0102】

しかしながら、興味深いことには、以下に示す式 I I I (1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジメチル-イミダゾール-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド) の構造を有する化合物は、不飽和 NHC を含むが、A L D において銅前駆体として不成功であることを本発明者らは見出した。

【0103】

【化 9】



III

20

30

【0104】

以下の実施例において詳述するように、化合物 2 a を A L D 法で使用して成功裡に基材に銅薄膜を堆積した。化合物 2 a は 9 0 ° C で揮発させ、プラズマ助長 A L D によって 2 2 5 ° C でプラズマ供給ガスとして A r (1 4 0 s c c m) 中 H₂ (2 0 s c c m) を使用して銅を堆積した。膜の成長速度は約 0. 2 1 Å / サイクルであった。飽和曲線が得られ (図 2 2)、これによって、この方法が自己制限的 (すなわち、A L D) 成長を受けることを確認した。

【0105】

金属銅の堆積を、化合物 2 a で成功裡に用いたものと類似した条件下で化合物 2 a の不飽和の類似体である式 I I I の化合物を使用して試みた。前駆体として式 I I I の化合物を用いると、金属銅は反復して堆積することができなかった。このプロセスの間、銅のスポット、ならびに非導電性のスポット (見たところでは、透明物質) が共通して共堆積した。このことにより、この前駆体は安定で自己制限的単分子層を生成しないという結論に至った。むしろ、熱分解を受けて銅を組み込んだ膜、ならびに配位子系から大量の不純物を生成した可能性がある。

40

【0106】

理論に拘束されることを望むわけではないが、A L D 用の式 I a および I I a の前駆化合物の適合性は、s NHC の飽和し、立体的に接近可能な骨格による可能性がある。代替として、または追加として、A L D において式 I I I の化合物を使用して得られた成績不良は、接近し易さの低下および / または反応性の低下をもたらす、式 I I I の化合物の分

50

子の分子間スタッキングに起因する可能性がある。図3に示したように、式IIIの化合物中の不飽和N-複素環カルベンは平坦であり、恐らく結果として分子間スタッキングを生じ（N-複素環カルベン間の相互作用を $\pi-\pi$ 相互作用に限定することができないが、時には π -スタッキングと称される）、それによりALDに関して化合物の反応性およびその適合性を低下させる。本明細書に記載されるsNHCH含有モノ金属前駆化合物は、そのような分子間スタッキングを回避するためにアリールまたはヘテロアリール官能基を含まないように設計されている。

【0107】

その全体が参照によって本明細書に組み込まれる、国際出願PCT国際公開第2006/012294号は、求核性の安定なカルベン配位子を組み込んだ広範な種類の主族および遷移金属の化学的気相成長前駆体を開示している。国際公開第2006/012294号は、広範な種類のカルベン配位子内で、前駆化合物において作製されまたは試験された具体的なsNHCH配位子を特定せずに、総括的にsNHCHsを特定した。国際公開第2006/012294号において開示された、主張されている前駆体は、CVDのみににおいて有用であると示唆される。国際公開第2006/012294号のどこにもALDに関連する教示または議論はない。

10

【0108】

本明細書に記載するように、式I、Ia、IIaおよびIIbのモノ金属前駆化合物は、基材への金属のALD、例えば、基材への銅の薄膜の堆積において有効な前駆体であることがわかった。

20

【0109】

上に記載したように、ALD前駆体の設計において使用される原理は5つある。十分な揮発性および熱的安定性を有する前駆体の特定は、様々な手段によって達成することができる。有用な技法の具体的な例は熱重量（「TG」）分析である。

【0110】

TG分析は、制御された雰囲気中で温度（「 $\Delta m/\Delta T$ 」）または時間（「 $\Delta m/\Delta t$ 」）の関数として試料の質量の変化量および変化率を測定する。本出願において使用する場合、測定は主として前駆化合物の熱的安定性ならびにその揮発性を求めるために使用する。

【0111】

TG分析測定は、ALDにおいて有用な前駆化合物を選択し前駆体性能を予想するために使用することができる貴重な情報を提供する。典型的なTG分析において、検討する前駆化合物は、設定した時間間隔で質量測定しながら昇温にかける。

30

【0112】

TGグラフは、可能性のある前駆化合物の揮発性を示すために使用することができる。TGグラフにおいて、揮発性化合物は、重量損失のゆっくりした開始、続いて急速な低下を示す曲線を与える。TG実験後に残留する質量の少なさ（例えば、 $<2\%$ ）は、化合物の揮発性の明確な指標である。 $>2\%$ であるが、錯体の金属含量より少ない残留質量は、実験中の金属含有種の少なくとも部分的な揮発性の指標である。

【0113】

TGグラフはまた、可能性のある前駆化合物の熱的安定性を示すために使用することができる。揮発性の特徴であり $<2\%$ の残留質量を有することが唯一の特徴である重量損失曲線は、化合物が、重量損失事象の温度範囲および時間範囲内で熱的に安定であるという指標である。

40

【0114】

本明細書に記載されるsNHCH含有モノ金属前駆化合物およびその不飽和類似体を使用して行うTG分析は、sNHCH含有化合物が、不飽和類似体と比較して優れた揮発性および熱的安定性を有することを示している。これらの分析の詳細は、以下の実施例において提供される。

【0115】

50

合成

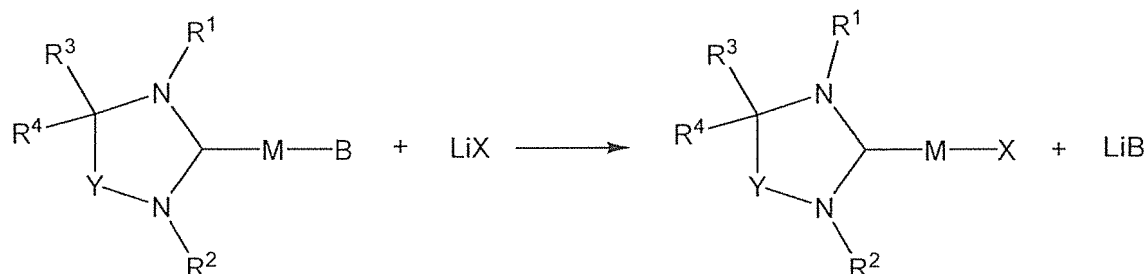
DAC前駆化合物は様々な合成法を使用して調製することができる。下記のスキームに示し、本明細書に記載する合成反応は、単なる例示である。他の合成経路は、当業者の能力内にあるが、本明細書の開示に基づいて用いることができる。

【0116】

一実施形態によれば、金属前駆化合物は塩メタセシスを用いる方法を使用して調製することができる。そのような合成法の具体的な例は以下のスキームに表される。

【0117】

【化10】



10

[式中、Xは陰イオン配位子であり、Mは、例えば、銅、銀または金などの11族金属であり、Bは、クロリド、ブロミドまたはヨードなどのハライドであり、Yは、 CR^5R^6 、 $(CR^5R^6)_2$ 、または NR^5 であり、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、または任意に置換された、直鎖、分枝もしくは環式の脂肪族基であり、ここで、 R^1 および R^2 はハライド原子を含まず、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立して、H、または任意に置換された、直鎖、分枝もしくは環式の脂肪族基である。]

20

【0118】

一実施形態において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立して、H、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルもしくはヘテロアルキル、または $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキルもしくは環式ヘテロアルキルである。

【0119】

当業者によって理解されるであろうが、上記方法はリチウム塩の使用を含むが、本方法はまた、ナトリウムまたはカリウム塩などの陰イオン配位子の異なる塩を使用して行うことができる。

30

【0120】

カルベン金属ハライド化合物は、単離された出発物質または単離されていない中間体として提供することができる。どちらの選択肢においても、カルベン金属ハライドは、塩基性条件下でカルベンハライド塩などのカルベン塩をCuClなどの11族金属ハロゲン化合物と処理することにより合成することができる。

【0121】

別の実施形態によれば、化合物は、金属オリゴマー、または金属二量体を飽和NHCを用いて切断するステップを含む方法によって合成することができる。

【0122】

40

代替として、モノ金属前駆化合物は、不飽和NHCを含む銅前駆体を調製するために米国特許出願公開第2009/0004385号明細書において使用される方法と類似した合成経路を使用して調製することができる。

【0123】

別の代替として、モノ金属前駆化合物は、Inorg. Chem., 2006, 45(2), 9032-9045に記載されているメタン脱離および配位子交換を使用して調製することができる。

【0124】

代替手法において、最終錯体を作製するための出発物質は、 $sNHC \cdot HCl$ 、CuClおよび2当量の塩基である。この手法では、塩基はアミド塩である。

50

【0125】

合成の後、この合成法の生成物がALDに使用するには十分に純粋でない場合、前駆化合物を精製することができる。例えば、前駆化合物は、再結晶、蒸留、昇華装置中での昇華またはその任意の組み合わせによって精製することができる。適切な昇華装置の例は図4～6に表す。一実施形態によれば、前駆化合物は、ALDにおいて、例えば、少なくとも約95%の純度の膜を生成するために使用するのに十分に純粋である。特定の実施形態によれば、前駆化合物は少なくとも95%の純度である。好ましくは、前駆化合物は少なくとも98%の純度である。より好ましくは、前駆化合物は99.98%の純度である（例えば、電子材料品質として調製されたとき）。

【0126】

金属の堆積

本明細書において開示されるDAC金属前駆化合物は、当業者に公知の任意の堆積方法による金属薄膜の堆積において有用である。適切な堆積技法の例は、化学的気相成長法（CVD）、プラズマ助長化学的気相成長法（PE-CVD）、原子層堆積法（ALD）、プラズマ助長原子層堆積法（PE-ALD）などを含むがこれらに限定されない。したがって、別の態様は、DAC金属前駆化合物を使用する基材への金属の薄膜の堆積のための方法およびシステムを提供する。

【0127】

一実施形態において、第1の前駆体が蒸気の形態で反応器へ導入される。蒸気の形態の前駆体は、直接蒸発、蒸留などの従来の蒸発ステップによって液体前駆物質溶液を蒸発させることにより、または前駆体溶液へ不活性ガス（例えば、N₂、He、Arなど）を泡立たせて前駆体蒸気溶液として前駆体混合物を含む不活性ガスを反応器に供給することにより製造することができる。不活性ガスで泡立たせると、前駆体溶液中に存在する溶存酸素も除去することができる。他の代替として、前駆体は、液体注入またはエアゾールで支援されたバブラーによって反応器へ導入される。

【0128】

反応器は、冷水壁型反応器、高温壁型反応器、単一ウェハー反応器、多重ウェハー反応器、または他の型の堆積システムなどのこれらに限定されない、前駆体を反応させ層を形成するのに適切な条件下で、堆積方法が働く装置内の任意の囲いまたは室であってよい。DAC金属前駆体を使用するALDに適した反応器の具体的、非限定的な例は、F-120 ALD反応器（ASM Microchemistry Ltd., Finland；加熱式ALD用）およびTFS 200 ALD反応器（BENEQ、Finland；プラズマALD用）、およびSUNALE（商標）R-200 ALD反応器（Picosun、Finland；プラズマALD用）である。

【0129】

一般に、反応器は、薄膜を堆積する1つまたは複数の基材を含む。この1つまたは複数の基材は、例えば、半導体、太陽光発電、平面パネル、もしくはLCD-TFT装置製作、または光学、触媒、センサーなどの非電子用途において使用される任意の適切な基材であってもよい。代替として、薄膜／基材複合材料は、センサー、熱的アクチュエーター、流電気アクチュエーター、加速度計、微小流体技術装置などの微小電気機械システム（MEMS）に有用である。

【0130】

適切な基材の例は、ガラス、Ta₂N₅、TiN、サファイア、インジウムスズ酸化物（ITO）、SiO₂、シリコン、窒化ケイ素、オキシ窒化ケイ素、オキシ炭化ケイ素、熔融シリカ、ポリマー材料、タングステン、タンタル、ルテニウム、他の金属、有機材料またはその組み合わせを含むがこれらに限定されない。基材はまた、先の製造ステップからそれに既に堆積されていた、異なる材料の1つまたは複数の層を有することができる。任意に、基材の表面は、膜堆積プロセス前に、標準方法を使用して浄化される。

【0131】

幾つかの実施形態において、第1の前駆体に加えて、反応性ガスまたは第2の前駆体を

10

20

30

40

50

好適な時間に反応器へ導入することができる。これらの幾つかの実施形態において、反応性ガスは、酸素、オゾン、水、過酸化水素、酸化窒素、二酸化窒素、これらのラジカル種、ならびにこれらの任意の2種以上の混合物の1つなどの酸化ガスであってもよい。これらの実施形態の他の幾つかにおいて、反応性ガスは、水素、混合ガス（すなわち、～5%水素、～95%窒素の混合物）、アンモニア、シラン、ボラン、アミノボラン、アラン、ギ酸、ヒドラジン（例えば、ジメチルヒドラジン）、そのラジカル種、またはこれらの還元剤の任意の2種以上の混合物の1つなどの還元剤であってもよい。

【0132】

代替実施形態において、反応性ガスは、ギ酸／ヒドラジンの組み合わせ（Knisl ey, T. J., et al., Chem. Mater., 2011, 23, 4417-4419）またはヨウ化エチル（Au, Y., Lin, Y., and Gordon, R. G., J. Elect. Soc., 2011, 158(5), D248-D253）であってもよい。ヨウ化エチルが反応性ガスとして用いられる場合、この方法はボトムアップ充填に有用である。高いアスペクト比を有する特徴のボトムアップ充填は、CVDが継目や空隙のない特徴を充填するための改善となる。ヨウ化エチル蒸気で適切な基材を前処理すると、銅（I）ジケトナートおよび銅（I）アミジナートを使用する銅CVDプロセスにおいて膜成長が加速することが示されている。理論に拘束されることを望むわけではないが、表面で解離したヨウ素原子は、銅配位子結合を弱め、還元剤による金属銅への還元を容易にすると考えられる。ヨウ化エチル前処理ステップが高いアスペクト比の特徴を充填するために使用される場合、ボトムアップ充填を可能にし、特徴の継目および空隙を排除することによって、表面積が減少しヨウ素原子濃度がそこで増加するにつれて、特徴のボトムでの成長は連続的に加速する。

【0133】

幾つかの実施形態において、どの種類の膜を堆積させるように望まれるかに応じて、第2の金属含有前駆体を反応器へ導入することができる。そのような第2の金属含有前駆体は、銅、銀、金、プラセオジウム、マンガン、ルテニウム、チタン、タンタル、ビスマス、ジルコニウム、ハフニウム、鉛、ニオブ、マグネシウム、アルミニウム、タングステン、ランタン、またはこれらの混合物などの、しかしこれらに限定されない金属源を含み、これは第1の前駆体中の金属と同一または異なる。第2の金属含有前駆体を使用される実施形態において、基材に堆積した結果としての膜は、多層フィルムの別々の層に少なくとも2種の異なる金属を含むことができ、ここで、第1の金属含有前駆体、第2の金属含有前駆体、またはその両方は、本明細書に記載されるDAC金属含有前駆体である。代替として、第2の金属含有前駆体を使用される実施形態において、基材に堆積した膜は、多層フィルムの1つまたは複数の層内に少なくとも2種の異なる金属を含む。

【0134】

第1の前駆体および任意選択の反応体または前駆体を、反応室へ連続して（ALDのように）または同時に（CVDのように）導入することができる。幾つかの実施形態において、反応室は、前駆体の導入と反応体の導入との間に不活性ガスでパージされる。幾つかの実施形態において、反応体はプラズマに含まれる励起種であってもよい。当業者は、一般に、ALDまたはCVD前駆体を用いるプラズマ反応に適した方法および装置を認識していよう。

【0135】

特定のプロセスパラメーターに応じて、堆積は時間の長さを変えることができる。一般に、必要な特性を有する膜を生成することが所望され、または必要とされる限り、堆積を継続させることができる。典型的な膜厚は、具体的な堆積プロセスに応じて数オングストロームから数百ミクロンまで変動し得る。堆積プロセスは、所望の膜特性または膜厚を得るために必要に応じて何度か行うことができる。

【0136】

幾つかの実施形態において、反応器内の温度および圧力は、ALDまたはCVD堆積に適した条件で保持される。例えば、反応器中の圧力は、堆積パラメーター当たり必要に応

じて、約 1 Pa から約 10^5 Pa の間、または好ましくは約 25 Pa から 10^3 Pa の間で保持することができる。同様に、反応器中の温度は、約 50°C から約 500°C の間、好ましくは 50°C から 400°C の間に保持することができる。

【0137】

幾つかの実施形態において、前駆体蒸気溶液および反応ガスは、反応器へ連続してまたは同時に（例えば、パルス CVD）パルス導入することができる。前駆体の各パルスは、約 0.01 秒から約 10 秒、代替として約 0.3 秒から約 8 秒、代替として約 1 秒から約 6 秒の範囲の時間続けることができる。別の実施形態において、反応ガスも反応器へパルス導入されてもよい。そのような実施形態において、各ガスのパルスは、約 0.01 秒から約 10 秒、代替として約 0.3 秒から約 8 秒、代替として、約 1 秒から約 6 秒の範囲の時間続けることができる。

10

【0138】

上に記載したように、ALDは、比較的低い温度でコンフォーマルな極薄の膜を堆積させるCVDの代替方法である。基材が一度に1つの反応体に、または一度に反応体の1回分に連続して曝露されるという点を除いて、ALDはCVDに類似している。これは、CVDではなくALDを使用して製作されたとき膜がより均一であり、より容易に制御されると予想されることを意味する。

【0139】

ALDは、フィンランド特許公開第52, 359号および第57, 975号、ならびに米国特許第4, 058, 430号明細書および米国特許第4, 389, 973号明細書に記載されている。これらの方法を実施するために適合した装置は、米国特許第5, 855, 680号明細書、米国特許第6, 511, 539号明細書、および米国特許第6, 820, 570号明細書、フィンランド特許第100, 409号Material Science Report 4(7)(1989), p. 261、およびTyhjio tekniikka（真空技法のフィンランド刊行物）、ISBN 951-794-422-5, pp. 253-261に開示され、これらは、それらの全体が参照によって本明細書に組み込まれる。基本的なALD装置は、反応体室、基材ホルダー、基材表面へ反応体を供給するためのガス導入口を含むガス流システム、および使用したガスを除去するための排気装置を含む。ALD用の装置は市販されている。

20

【0140】

金属の加熱式ALDは、還元剤などの金属含有前駆化合物および反応体前駆体である2種の前駆体間の熱により活性化される反応に依存する。この方法は、清浄なプロセスが要求されるおよび／または専門の装置が利用可能でない状況において好ましい場合がある。図1は、銅前駆化合物および還元剤を使用する加熱式堆積プロセスの一般模式図を提供する。

30

【0141】

例えば、ASM F-120反応器を使用する加熱式ALDの一例において、少量の前駆体（ $0.3 \sim 0.5 \text{ g}$ ）を蓋なしの前駆体ポートへ装填する。このポートを反応器の供給源管に挿入する。真空フランジを使用して水素ガス用の別の供給源管を取付ける。流量は質量流量コントローラーを用いて約 10 sccm に制御する。特定の例において、 $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ のシリコン基板（生来の酸化物はそのまま）を堆積ゾーンに置き、装置全体を真空ポンプで粗引きする。前駆体ポートを 90°C に加熱し、基材は 225°C に加熱する。通常、装置内での前駆体の凝縮を阻止するために、前駆体ポートと堆積ゾーンの間の温度に一樣な傾斜をつける。反応器をパージするために窒素ガス、または別の不活性ガスを約 100 sccm の連続的パージで使用し、バルブ操作の制御によってこのパージガスはまた、前駆体用の担体ガスおよび水素などの還元ガスとして使用する。バルブ操作は、2秒のパージを含む、2秒間の前駆体のパルスを送達するようにプログラムすることができる。この後に、2秒間の水素のパルス、続いて2秒のパージがあってもよい。典型的な実験において、このパルスシーケンス（すなわち、ALDサイクル）は、300から3000回のいずれかを繰り返す。

40

50

【0142】

加熱式ALDに対する代替法はプラズマ助長ALD（PE-ALD）である。基材堆積プロセスにおいて、堆積層を形成する基材表面で化学種と反応および／または分解するために励起種、特にラジカルを用いることは一般に公知である。PE-ALDにおいて、反応体前駆体は、ラジカル、イオン、電子および光子を含むプラズマである。ラジカル増強プラズマALDは、表面単分子層を還元するためのラジカルを残し、イオン（望まれない効果をもたらす場合がある）をふるい分けするステップを含む、PE-ALDの部分集合である。図2は、ラジカル増強プラズマALDの模式図を提供する。

【0143】

例えば、BENEQ TFS 200反応器のPE-ALDの一例において、少量の前駆体（0.3～0.5g）を蓋なしの前駆体ポートに装填する。このポートは反応器の供給源管に挿入する。内部のバルブ操作によって、330sccmの窒素で反応器をパージしながら、約140sccmの窒素、または他の不活性ガスの圧力を前駆体の担体ガスとして使用する。140sccmの窒素中の20sccmのH₂流をプラズマ源として使用する。特定の実施例において、生来の酸化物をそのまま含むシリコン基板をロードロックを介してウェハー板に導入する。前駆体ポートを例えば約90℃に加熱し、基材は例えば約225℃に加熱する。当業者は、前駆体ポートおよび基材の好適な加熱温度の選択を、少なくとも一部は前駆体および／または基材の性質に基づいて行うことができる。通常、装置中の前駆体の凝縮を阻止する、前駆体ポートと堆積ゾーンの間に温度の様な傾斜がある。好ましくは、プラズマはイオンが基材に到達するのを阻止するためにふるい分けを用いる。この例においては、反応室に常に約160sccmのH₂/N₂が流れ、このガスはパルス導入されないことが留意されるべきである。バルブ操作は、前駆体の1秒のパルス、続いて窒素を用いる3秒のパージを送達するようにプログラムされる。プラズマパルスは、前駆体をパージした後、水素プラズマの6秒のパルス、続いて3秒のパージを送達するようにプログラムされたプラズマ発生器によって制御される。通常、このパルスシーケンス（すなわち、ALDサイクル）は、300から3000回のいずれかを繰り返す。

【0144】

本発明の一実施形態において、例えば異なる金属層を有する生成物の製造において、ALDおよびCVDプロセスを組み合わせた金属堆積プロセスが提供される。

【0145】

モノ金属DAC前駆化合物を含むシステムおよび組成物もまた、本明細書において提供される。特定の実施形態において、モノ金属DAC前駆化合物は、気密性の密封を得るためにバイアルまたは管に取り除けるように結合された蓋を有する、火炎で密封したアンブル、またはバイアル、または管などの気密容器中に存在する。代替の実施形態において、モノ金属前駆化合物は、好都合にはALDツールを用いる使用のために構成されたバブラーに包装される。任意に、DAC前駆化合物は不活性雰囲気（例えば、窒素、アルゴンガスなどの）下で包装される。代替の実施形態において、DAC前駆化合物は、DAC前駆化合物の自然分解を阻止するための乾燥剤、抗酸化剤または添加剤を含む組成物中に存在する。

【0146】

本明細書に記載した本発明のより良好な理解を得るために、以下の実施例が述べられる。これらの例が説明の目的のためにのみあることは理解されるべきである。したがって、これらは本発明の範囲を限定するものでは決してない。

【0147】

実施例

実施例1：参考実施例 1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジメチル-イミダゾール-2-イリデン銅（I）ヘキサメチルジシラジドを使用するALDの検討

1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジメチル-イミダゾール-2-イリデン銅（I）ヘキサメチルジシラジド（式IIIの化合物）をALD前駆体として試験した。この実施例

において、加熱式ALD試験はSUNALE（商標）RシリーズALD（Picosun、Finland）を使用して行った。

【0148】

各試験において、少量の化合物を蓋なしの前駆体ボートに装填した。このボートを反応器の供給源管に挿入し、以下に詳述するようにALD試験を行った。

【0149】

試験1：

試験1は下記条件を使用して行った。

還元ガス：混合ガス、窒素中5%の水素

温度：110℃の供給源温度

200℃反応器温度

パルスシーケンス：300サイクルの：0.5秒の前駆体流

5秒の窒素パージ

4秒の混合ガス

10秒の窒素パージ

基材：50nmのAl₂O₃を有するSiウエハー

試験の完了後、基材の外観の変化は観察されなかった。これは銅膜が基材上に形成されなかったことを示す。

【0150】

試験2：

試験2は下記条件を使用して行った。

還元ガス：混合ガス、窒素中5%の水素

温度：120℃の供給源温度

300℃反応器温度

パルスシーケンス：300サイクルの：1秒の前駆体流

5秒の窒素パージ

4秒の混合ガス

10秒の窒素パージ

基材：50nmのAl₂O₃を有するSiウエハー

試験の完了後、基材の外観の変化は観察されなかった。これはやはり銅膜が基材上に形成されなかったことを示す。

【0151】

試験3：

試験3は下記条件を使用して行った。

還元ガス：混合ガス、窒素中5%の水素

温度：120℃の供給源温度

350℃反応器温度

パルスシーケンス：300サイクルの：2秒の前駆体流

5秒の窒素パージ

4秒の混合ガス

10秒の窒素パージ

基材：50nmのAl₂O₃を有するSiウエハー

試験の完了後、基材の外観の変化は観察されなかった。これはやはり銅膜が基材上に形成されなかったことを示す。

【0152】

試験4：

試験4は下記条件を使用して行った。

還元ガス：混合ガス、窒素中5%の水素

温度：130℃の供給源温度

400℃反応器温度

10

20

30

40

50

パルスシーケンス：300サイクルの：2秒の前駆体流
 5秒の窒素パージ
 4秒の混合ガス
 10秒の窒素パージ

基材：50nmの Al_2O_3 を有するSiウエハー

試験の完了後、基材の外観の変化は観察されなかった。これはやはり銅膜が基材上に形成されなかったことを示す。

【0153】

試験5：

試験5は下記条件を使用して行った。

10

【0154】

還元ガス：混合ガス、窒素中5%の水素

温度：160℃の供給源温度

450℃反応器温度

パルスシーケンス：300サイクルの：2秒の前駆体流
 5秒の窒素パージ
 4秒の混合ガス
 10秒の窒素パージ

基材：50nmの Al_2O_3 を有するSiウエハー

試験の完了後、基材の外観の変化は観察されなかった。これはやはり銅膜が基材上に形成されなかったことを示す。

20

【0155】

試験6：

試験6は下記条件を使用して行った。

反応性ガス： H_2O

温度：160℃の供給源温度

300℃反応器温度

パルスシーケンス：400サイクルの：1. 5秒の前駆体流
 5秒の窒素パージ
 0. 4秒の水
 10秒の窒素パージ

30

基材：50nmの Al_2O_3 を有するSiウエハー

わずかに褐色の膜が試験の完了後基材上に観察された。X線光電子分光法を使用して、褐色の膜中に銅が検出された。

【0156】

これらの試験によると、1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジメチルイミダゾール-2-イリデン銅(I)ヘキサメチルジシラジドはALD前駆体として成功しなかったことを示す。銅含有膜が反応性ガスとして水を使用して生成したという事実は、最初の5つの試験が、不飽和化合物単分子層の水素との表面反応性の欠如の結果、失敗したことを示唆する。

40

【0157】

実施例2：対称的に置換されたsNH₂Cを有するモノ金属前駆化合物の合成

A 対称的なsNH₂C-含有前駆化合物の合成

目標とする対称的に置換された前駆化合物1a、2aおよび3aを、塩メタセシスを含むプロセスを使用して合成した。合成ステップの詳細は、ジアミン出発物質から以下に提供される。

【0158】

材料および方法

銅含有試薬または生成物を含む操作はすべて、窒素雰囲気下にM Braun Labmaster (商標) 130ドライボックス (m Braun, Stratham, NH, U

50

. S. A.) 中で行った。NMRスペクトルは400 MHzのBruker AMXスペクトロメーターで記録した。CDCl₃中で測定したNMRスペクトルはTMSを参照した。C₆D₆またはDMSO-d₆中で測定したNMRスペクトルは、プロトンが残留している溶媒を参照した。N, N'-ジ-tert-ブチル-エチレンジアミン、N, N'-ジイソプロピル-エチレンジアミン、N, N'-ジエチル-エチレンジアミン、およびオルトギ酸トリエチルは、Alfa Aesar (VWR, Mississauga, Ontario, Canada) から購入した。ナトリウムtert-ブトキシド、塩化銅(I)、ギ酸は、Sigma Aldrich社 (Oakville, Ontario, Canada) から購入した。塩酸 (11.6 M) は、Anachemia Canada Inc. (Montreal, Quebec, Canada) から入手し、必要に応じて希釈した。リチウムヘキサメチルジシラジドのジエチルエーテル付加物は、Lappert et al. JACS 1983, 105, 302に従って調製した。

10

【0159】

アセトン、ジエチルエーテルおよびトルエンは、試薬等級としてCaledon Laboratories Ltd. (Georgetown, Ontario, Canada) から購入した。ジエチルエーテルおよびトルエンは、MBraun Solvent Purifier Systemから精製し、3 Åモレキュラーシーブ上で保存した。無水テトラヒドロフランおよび無水ペンタンはSigma Aldrich Inc. (Oakville, Ontario, Canada) から購入し、そのまま使用した。

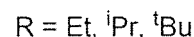
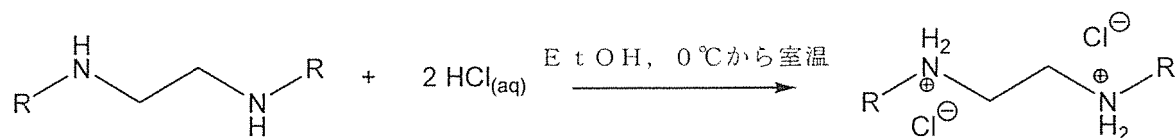
20

【0160】

N, N'-ジアルキルエチレンジアミンの合成

【0161】

【化11】



30

【0162】

N, N'-ジエチル-エチレンジアミン二塩酸塩：N, N'-ジエチル-エチレンジアミン (4.71 g, 40.5 mmol) をエタノール60 mLに溶解し、氷浴中で冷却した。11.6 Mの水溶性HCl 7ミリリットルをエタノールで20 mLに希釈し、攪拌しているジアミンのエタノール中溶液に滴下添加した。水溶性HClを添加した後、溶液を氷浴から取り出し、室温 (「RT」) に温めながら30分間攪拌した。揮発分を空気を流して蒸発させ無色の固体が残った。この固体をアセトン、次いでジエチルエーテルで洗浄し、空气中で乾燥し、定量的収率が得られた。¹H NMR (DMSO-d₆) : δ 9.44 (s, 4H), δ 3.25 (sept, 4H), δ 2.97 (q, 4H), δ 1.22 (t, 6H)。

40

【0163】

N, N'-ジイソプロピルエチレンジアミン二塩酸塩：N, N'-ジエチル-エチレンジアミン二塩酸塩を合成するために使用する同じ一般手順を、N, N'-ジイソプロピルエチレンジアミン二塩酸塩を合成するために使用した。

【0164】

N, N'-ジイソプロピルエチレンジアミン (13.32 g, 92.3 mmol) をエタノール100 mLに溶解した。次に、6 Mの水溶性HCl 31.2 mLを、攪拌しているジアミンのエタノール中溶液に滴下添加した。結果として固体が得られ、アセトンで洗浄し、オーブン中で90°Cで乾燥した (19.67 g, 98%)。¹H NMR (DMSO-d₆) : δ 9.46 (s, 4H), δ 3.35 (s, 4H), δ 3.28 (sep

50

t, 2H), δ 1.26 (d, 12H).

【0165】

N, N'-ジ-tert-ブチル-エチレンジアミン二塩酸塩：N, N'-ジエチル-エチレンジアミン二塩酸塩を合成するために上に詳述した同じ一般手順を、N, N'-ジ-tert-ブチル-エチレンジアミン二塩酸塩を合成するために使用した。

【0166】

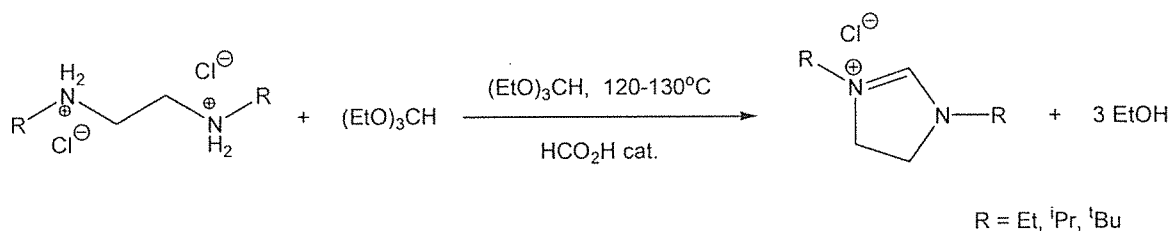
N, N'-ジ-tert-ブチル-エチレンジアミン (7.026 g, 40.78 mmol) をエタノール 100 mL に溶解した。次に、3 M の水溶性 HCl 30 mL を、攪拌しているジアミンのエタノール中溶液に滴下添加した。揮発分を空気を流して蒸発させ無色の固体が残った。収率は定量的であった。単離した固体の NMR データは、Ar t e n s e n e t a l. T e t r a h e d r o n 2005, 61, 9710 の参考文献と一致した。

【0167】

1, 3-ジアルキル-4, 5-ジヒドロ-イミダゾリウムクロリド塩の合成

【0168】

【化12】



【0169】

1, 3-ジエチル-4, 5-ジヒドロ-3H-イミダゾール-1-イウムクロリド：N, N'-ジエチル-エチレンジアミン二塩酸塩 (7.67 g, 40.6 mmol) をオルトギ酸トリエチル 80 mL 中で懸濁した。ギ酸 12 滴を添加し、懸濁液は 130 °C で 24 時間攪拌しながら還流した。還流中に、懸濁液は溶解して透明な溶液が得られた。この溶液を RT に冷却し、揮発分は真空内で除去し、変色した固体が得られた。固体は最小限のアセトンに溶解し、ジエチルエーテル (「Et₂O」) 200 mL を添加し固体を沈殿させた。固体を濾過によって収集し、Et₂O で洗浄し、真空下に乾燥した。吸湿性の固体が 5.31 g、80% 収率で得られた。¹H NMR (CDCl₃) : δ 10.05 (s, 1H), δ 4.05 (s, 4H), δ 3.71 (q, 4H), δ 1.36 (t, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃) : δ 158.04, δ 47.82, δ 43.07, δ 12.98.

【0170】

1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジヒドロ-3H-イミダゾール-1-イウムクロリド：N, N'-ジイソプロピル-エチレンジアミン二塩酸塩 (19.67 g, 90.5 mmol) をオルトギ酸トリエチル 180 mL 中で懸濁し、結果として得られた懸濁液を還流する前にギ酸 20 滴を添加したこと以外、1, 3-ジエチル-4, 5-ジヒドロ-3H-イミダゾール-1-イウムクロリドを合成するためと同じ一般手順を用いた。反応混合物から揮発分を除去した後、生成物はアセトン 50 mL に溶解し、Et₂O 200 mL の添加によって沈殿させた (15 g、88% の収率)。¹H NMR (CDCl₃) : δ 10.16 (s, 1H), δ 4.33 (sept, 2H), δ 3.96 (s, 4H), δ 1.37 (d, 12H). ¹³C NMR (CDCl₃) : δ 162.63, δ 50.05, δ 38.46, δ 21.76.

【0171】

1, 3-ジ-tert-ブチル-4, 5-ジヒドロ-3H-イミダゾール-1-イウムクロリド：N, N'-ジ-tert-ブチル-エチレンジアミン二塩酸塩 (5.00 g, 20.39 mmol) をオルトギ酸トリエチル 40 mL 中で懸濁し、結果として得られた

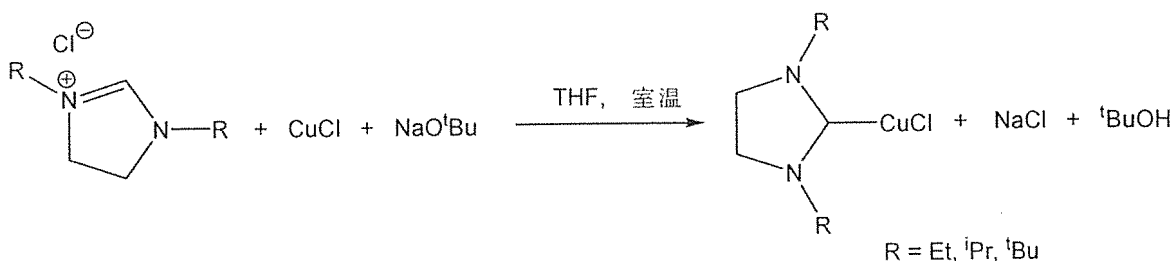
懸濁液を還流する前にギ酸10滴を添加したこと以外、1, 3-ジ-tert-ブチル-4, 5-ジヒドロ-3H-イミダゾール-1-イウムクロリドの合成は、1, 3-ジエチル-4, 5-ジヒドロ-3H-イミダゾール-1-イウムクロリドを合成するためと同じ一般手順を用いた。還流は72時間維持した。揮発分を真空内で除去し、変色した固体(4.20g、94.2%)が得られた。¹H NMR (DMSO-d₆): δ 8.19 (s, 1H), δ 3.93 (s, 4H), δ 1.36 (s, 18H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ 154.20, δ 57.11, δ 45.22, δ 28.15.

1, 3-ジアルキル-イミダゾリン-2-イリデン銅クロリド塩の合成

【0172】

【化13】

10



【0173】

1, 3-ジエチル-イミダゾリン-2-イリデン銅クロリド: 1, 3-ジエチル-4, 5-ジヒドロ-3H-イミダゾール-1-イウムクロリド(2.875g、17.7mmol)をテトラヒドロフラン(「THF」)50mL中で懸濁した。CuCl(1.804g、18.2mmol)を添加し、結果として得られた濁った溶液を30分間攪拌した。ナトリウムtert-ブトキシド(1.751g、18.2mmol)をTHF20mLに溶解し、攪拌している溶液に滴下添加した。攪拌は終夜継続した。濁った溶液をセライト(商標)に通して濾過し、NaCl沈殿物を除去した。明るい褐色の固体が残存するまで透明な濾液の揮発分を真空内で除去した。粗生成物は精製なしで進めるのに十分な純度であった(3.78g、95.0%)。¹H NMR (CDCl₃): δ 3.61 (q, 4H), δ 3.60 (s, 4H), δ 1.23 (t, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ 198.81, δ 47.93, δ 45.33, δ 14.10.

20

30

【0174】

1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジヒドロ-イミダゾリン-2-イリデン銅クロリド: 上記と同じ一般手順を使用した。1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジヒドロ-3H-イミダゾール-1-イウムクロリド(4.404g、23.1mmol)をTHF100mL中で懸濁した。THF45mL中のCuCl(2.20、22.2mmol)およびナトリウムtert-ブトキシド(2.260g、23.5mmol)を使用した。洗浄液が無色になるまで固体はペンタンで洗浄し、次いで真空下で乾燥した(4.989g、88.3%)。¹H NMR (CDCl₃): δ 4.39 (sept, 2H), δ 3.51 (s, 4H), δ 1.24 (d, 12H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ 197.42, δ 51.80, δ 42.78, δ 21.15.

40

【0175】

1, 3-ジ-tert-ブチル-4, 5-ジヒドロ-イミダゾリン-2-イリデン銅クロリド: 1, 3-ジ-tert-ブチル-4, 5-ジヒドロ-3H-イミダゾール-1-イウムクロリド(1.745g、7.98mmol)をTHF30mL中で懸濁した。ナトリウムtert-ブトキシド(0.766g、7.97mmol)をTHF20mLに溶解し、懸濁液に滴下添加し、30分間攪拌した。CuCl(0.789、7.97mmol)を添加し、攪拌を終夜継続した。濁った溶液をセライト(商標)に通して濾過し、NaCl沈殿物を除去した。透明な濾液の揮発分を真空内で除去し、わずかにピンク色の固体(2.195g、97.8%)が得られた。¹H NMR (CDCl₃): δ 3.54 (s, 4H), δ 1.53 (s, 18H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ 197

50

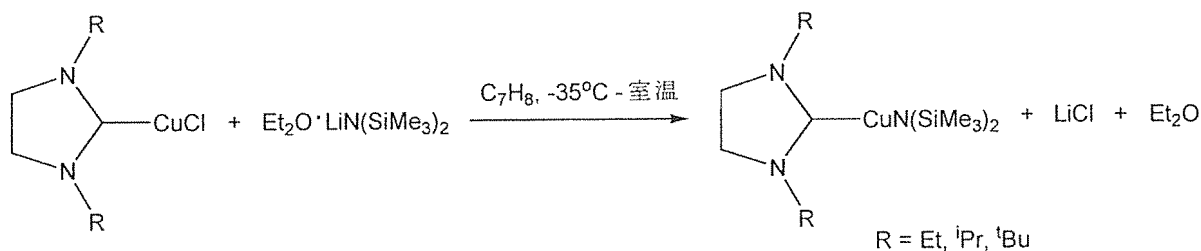
. 58, δ 55.12, δ 45.63, δ 30.80.

【0176】

1, 3-ジアルキルイミダゾリン-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジドの合成

【0177】

【化14】



10

【0178】

1, 3-ジエチルイミダゾリン-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド (1a) : 1, 3-ジエチル-4, 5-ジヒドロイミダゾリン-2-イリデン銅クロリド (0.938 g、4.15 mmol) をフラスコ中のトルエン 40 mL に溶解した。フラスコはアルミ箔で包み、次いで、冷凍庫中で -35 °C に冷却した。リチウムヘキサメチルジシラジドのジエチルエーテル付加物 (1.006 g、4.17 mmol) をトルエン 20 mL に溶解し、この -35 °C 溶液に滴下添加し、徐々に室温に温めた。攪拌は終夜継続した。濁った溶液を濾過し、次いで、透明な濾液から揮発分を減圧下で除去し、わずかに変色した液体が得られた。この液体は 40 ミリトールで 130 から 150 °C までの蒸留によって精製し、1.287 g、88% の無色の液体が得られた。¹H NMR (C₆D₆) : δ 3.23 (q, 4H), δ 2.37 (s, 4H), δ 0.76 (t, 6H), δ 0.58 (s, 18H). ¹³C NMR (C₆D₆) : δ 201.26, δ 47.11, δ 44.81, δ 13.83, δ 7.22.

20

【0179】

1, 3-ジイソプロピルイミダゾリン-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド (2a) : 上記と同じ反応を使用し、トルエン 130 mL に溶解した 1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジヒドロイミダゾリン-2-イリデン銅クロリド (4.456 g、17.52 mmol)、およびトルエン 70 mL に溶解したリチウムヘキサメチルジシラジドのジエチルエーテル付加物 (4.248 g、17.6 mmol) を置き換えた。揮発分を除去し固体が得られた。これは 90 °C および 35 ミリトールでドライアイス/アセトンコールドフィンガーを使用して昇華によって精製した (6.322 g、95%)。 ¹H NMR (C₆D₆) : δ 4.48 (sept, 2H), δ 2.48 (s, 4H), δ 0.80 (d, 12H), δ 0.57 (s, 18H). ¹³C NMR (C₆D₆) : δ 200.39, δ 51.15, δ 41.86, δ 20.67, δ 7.21.

30

【0180】

1, 3-ジ-tert-ブチルイミダゾリン-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド (3a) : 上記と同じ反応を使用し、トルエン 30 mL に溶解した 1, 3-ジ-tert-ブチル-4, 5-ジヒドロイミダゾリン-2-イリデン銅クロリド (0.489 g、1.74 mmol)、およびトルエン 10 mL に溶解したリチウムヘキサメチルジシラジドのジエチルエーテル付加物 (0.420 g、1.74 mmol) を置き換えた。揮発分を真空内で除去し、オフホワイト色の固体が得られた。これをペンタン 3 mL に再溶解し、-35 °C で 24 時間保持した。その溶液を傾瀉し、無色の針状結晶 (0.610 g、86.4%) が得られた。¹H NMR (C₆D₆) : δ 2.56 (s, 4H), δ 1.32 (s, 18H), δ 0.56 (s, 18H). ¹³C NMR (C₆D₆) : δ 201.50, δ 55.04, δ 45.24, δ 30.78, δ 6.87.

40

【0181】

B : sNHC-含有前駆 (precursor) 化合物の修正した合成

以下の手順は、sNHC 含有前駆化合物の修正した合成を詳述する。この方法では、N

50

a N (TMS)₂ の添加前に出発の 1, 3-ジアルキル-イミダゾリウム塩を作製する際に、追加の単離ステップ（中間のジアルキルアミン二塩酸塩の）をなくす。

【0182】

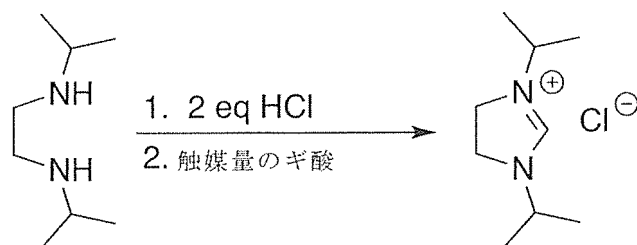
ステップ1：1, 3-ジアルキル-イミダゾリウム塩の調製

実施例2に上に詳述した手順と比較して、この手順は、1つだけ（上記合成の4つのステップ；このシーケンスでは3）、単離ステップの数を減らし、アルキルイミダゾリウム塩、1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジヒドロ-3H-イミダゾール-1-イウムクロリドの収率に改善が見られた（すなわち約78%から約93%に）。

【0183】

【化15】

10



【0184】

窒素パージしたフラスコに、オルトギ酸トリメチル 35 mL に希釈した N, N'-ジイソプロピルエチレンジアミン 2.299 g (15.94 mmol) を添加した。その溶液を 0 °C に冷却し、次に HCl 8 mL (1, 4-ジオキサン中 4.0 M、32.0 mmol) を滴下添加し、高粘度の白色のスラリーが得られた。HCl の添加が終了したら、溶液を室温に徐々に暖め、2 時間激しく攪拌した。この後、ギ酸 3 滴を懸濁液に添加した。凝縮器を反応フラスコに結合し、懸濁液は 100 °C に 16 時間加熱した。スラリーを加熱したオルトギ酸トリメチルに徐々に溶解し、透明なオレンジ色の溶液が得られた。16 時間の反応時間の後、溶液を室温に冷却した。

20

【0185】

生成物を単離するためにヘプタン 150 mL をオレンジ色の溶液に添加すると、暗いオレンジ色の油状物が溶液から分離した。上部を傾瀉してオレンジ色の油状物を単離した。油状物から生成物を沈殿させるために、トルエン 30 mL を添加し、混合物を真空下で濃縮した。およそ 5 mL を除去し、次に溶液から固体物質が沈殿した。次いで、残存する溶媒を傾瀉し、固体を真空下で乾燥して、生成物、1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジヒドロ-3H-イミダゾール-1-イウムクロリド 2.829 g (14.83 mmol、93%) が得られた。

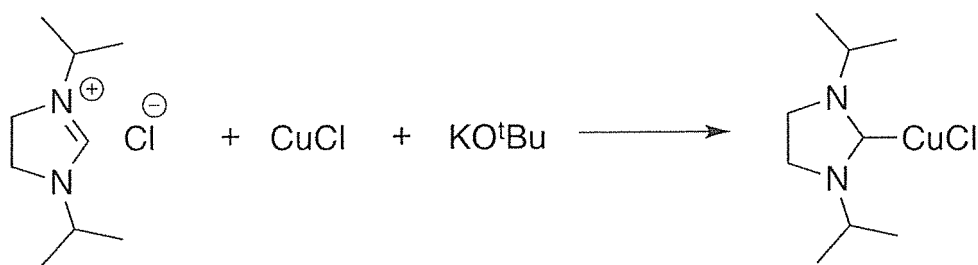
30

【0186】

ステップ2：1, 3-ジアルキル-イミダゾリン-2-イリデン銅クロリド塩の調製

【0187】

【化16】



40

【0188】

不活性雰囲気下で、1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジヒドロ-3H-イミダゾール-1-イウムクロリド 0.6613 g (3.47 mmol) を 250 mL の丸底フラスコに添加した。同じフラスコに、CuCl 0.378 g (3.81 mmol) を添加した。

50

試薬をテトラヒドロフラン 50 mL 中で懸濁し、0 °C に冷却した。K O ^t B u 溶液 (0.428 g、T H F 20 mL 中の 3.81 mmol) を、C u C l を含む 1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジヒドロ-3 H-イミダゾール-1-イウムクロリドの冷却した溶液に滴下添加し、緑色の懸濁液が形成された。この懸濁液は、塩基の添加が完了するまで冷却を維持した。終了したら、混ぜ合わせた溶液を室温に徐々に暖め、24 時間激しく攪拌した。この反応物をセライトの層で濾過し不溶性物質を取り除いた。次いで、1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジヒドロイミダゾリン-2-イリデン銅クロリドを、ヘキサン (およそ 2 体積相当のヘキサン) の添加によって単離した。上澄みの溶液を傾瀉し、オフホワイト色の粉末を単離した。粉末をポンプで真空乾燥し、1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジヒドロイミダゾリン-2-イリデン銅クロリド 0.705 g (2.77 mmol、80%) が得られた。

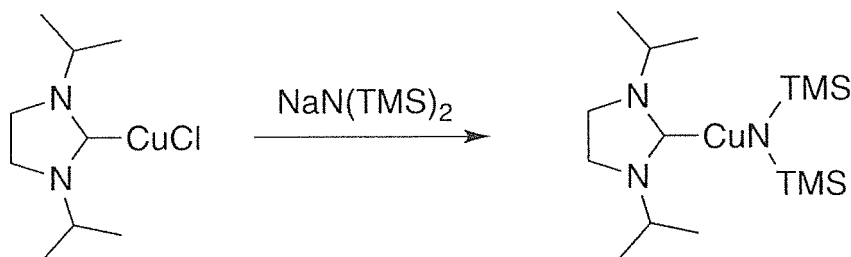
10

【0189】

ステップ 3: 銅 1, 3-ジアルキルイミダゾリン-2-イリデンヘキサメチルジシラジドの調製

【0190】

【化 17】



20

【0191】

不活性雰囲気下で、1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジヒドロイミダゾリン-2-イリデン銅クロリド 9.0805 g (35.7 mmol) を乾燥トルエン 250 mL に溶解した。別々のフラスコ内で、 $\text{NaN}(\text{TMS})_2$ 6.55 g (35.7 mmol) を乾燥トルエン 100 mL に溶解した。1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジヒドロイミダゾリン-2-イリデン銅クロリドを含有する溶液を 0 °C に冷却し、次いでアミド溶液を 1 時間にわたって滴下添加した。添加が完了したら、混ぜ合わせた溶液は室温に徐々に暖め、溶液を 24 時間攪拌した。反応が進行するにつれて、最初緑色の溶液は暗褐色の溶液になった。24 時間後、溶液は不活性雰囲気下でセライトの層に通して濾過した。濾液は無色透明になり、窒素でバージしたフラスコ中に収集した。不溶性物質はトルエン 3 x 20 mL で洗浄した。洗浄液は濾液と混ぜ合わせた。混ぜ合わせた洗浄液と濾液から溶媒を除去し、生成物、1, 3-ジイソプロピルイミダゾリン-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド (2a) 11.3631 g (30 mmol、84%) が得られた。

30

【0192】

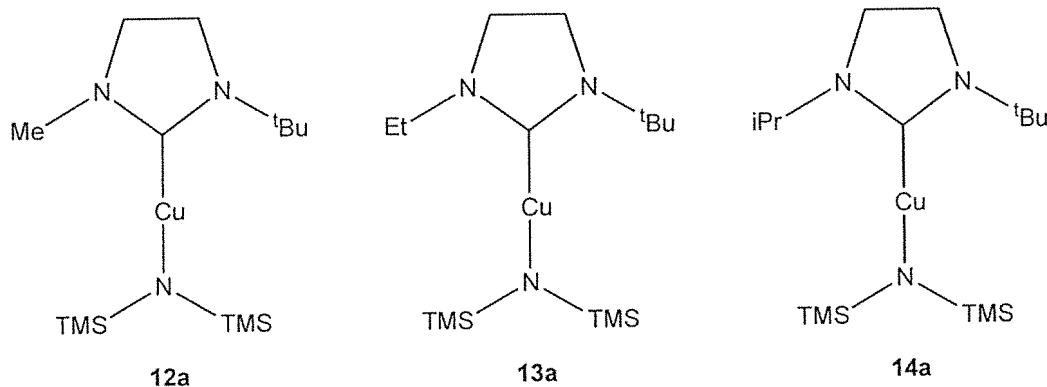
実施例 3: 非対称的に置換された s N H C を有するモノ金属前駆化合物の合成

T M S がトリメチルシリル基である、目標の非対称カルベン銅アミド錯体 12a、13a および 14a を以下に説明する。

40

【0193】

【化 18】



10

【0194】

これらの化合物は以下に詳述する手順に従って調製した。

【0195】

物質および方法

NMRスペクトルは、Varian 400-MR NMR スペクトロメーター (Agilent, Mississauga, Ontario, Canada) に記録した。NMRスペクトルはすべてプロトンが残留している溶媒を参照する。2-(tert-ブチルアミノ)エタノール、メチルアミン、エチルアミン、ギ酸、および塩化銅(I)は、Sigma Aldrich Inc. (Oakville, Ontario, Canada) から入手した。塩酸は、Fisher Scientific (Ottawa, Ontario, Canada) から入手し水で6Mに希釈した。塩化チオニル、カリウムtert-ブトキシド、およびナトリウムビス(トリメチルシリル)アミドは、Alfa Aesar (VWR, Mississauga, Ontario, Canada) から入手した。

20

【0196】

ジクロロメタン、アセトン、およびジエチルエーテルは、Fisher Scientificから入手した。無水エタノールは、Commercial Alcohols Inc (Brampton, Ontario, Canada) から入手した。テトラヒドロフランおよびトルエンは、EMD Chemicals (Gibbstown, New Jersey, USA) から入手し、VAC Solvent Purifier (Vacuum Atmospheres Company, Hawthorne, California, USA) を使用して精製した。

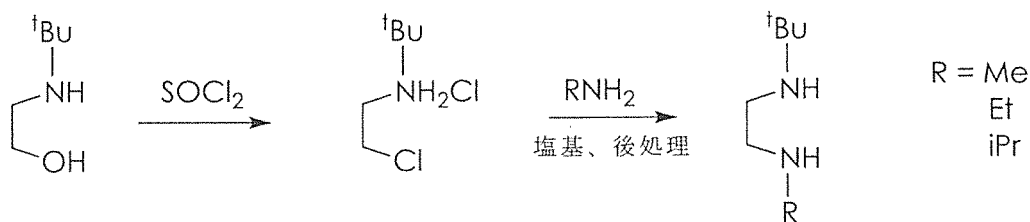
30

【0197】

N-tert-ブチルN'-アルキルエチレンジアミンの合成

【0198】

【化 19】



40

【0199】

ジアミンは、文献の手順 (Morley, J. S. ICI LTD (1963) Substituted Ethylenediamines, GB919177 (A)) に従って合成し、Denk. (Denk, M. K.; Hezarkhani, A.; Zheng, F. L. Eur. J. Inorg. Chem. 2007, 3527-3534) によって略述されたデータから特性評価した。ジアンモニウム塩の単離後、操作はすべて、不

50

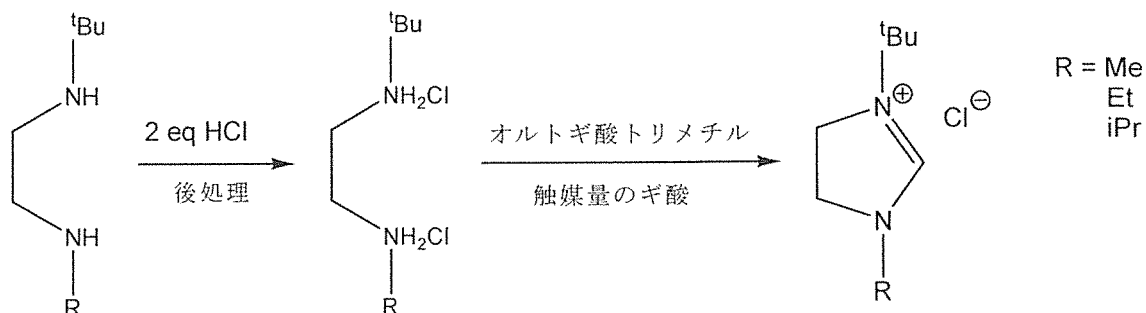
活性雰囲気（窒素－９９．９９％、Air Liquide, Toronto, Ontario, Canada）によって供給された）下にて実行した。

【０２００】

１-tert-ブチル-３-アルキル-イミダゾリウム塩の合成

【０２０１】

【化２０】



10

【０２０２】

非対称のイミダゾリウム塩は今まで報告されたことはなかったが、しかし文献の手順（Arentsen, K. ; Caddick, S. ; Cloke, G. N. Tetrahedron, 2005, 61, 9710-9715）の修正版が、これらの中間体（上記スキームに略述した）の合成に有用であることがわかった。

20

【０２０３】

３-(tert-ブチル)-１-メチル-４,５-ジヒドロ-イミダゾール-３-イウムクロリド：白色の固体、２５％。¹H NMR (CDCl₃) : 10.26 ppm (s, 1H), 3.91 ppm (s, 4H), 3.45 ppm (s, 3H), 1.48 ppm (s, 9H).

【０２０４】

３-(tert-ブチル)-１-エチル-４,５-ジヒドロ-イミダゾール-３-イウムクロリド：白色の固体、４８％。¹H NMR (CDCl₃) : 10.13 ppm (s, 1H), 3.89 ppm (s, 4H), 3.86 ppm (q, 2H), 1.30 ppm (s, 9H), 1.28 ppm (t, 3H). ¹³C NMR (CDCl₃) : 157.2 ppm, 56.8 ppm, 47.4 ppm, 45.1 ppm, 43.2 ppm, 28.3 ppm, 13.1 ppm.

30

【０２０５】

３-(tert-ブチル)-１-イソプロピル-４,５-ジヒドロ-イミダゾール-３-イウムクロリド：白色の固体、４８％。¹H NMR (CDCl₃) : 10.09 ppm (s, 1H), 4.73 ppm (m, 1H), 3.89 ppm (s, 4H), 1.33 ppm (s, 9H), 1.31 ppm (d, 6H).

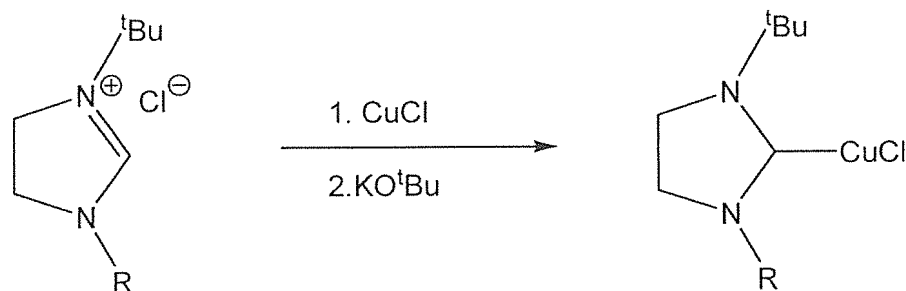
【０２０６】

１-tert-ブチル-３-アルキル-イミダゾリジン-２-イリデン銅(Ⅰ)クロリド化合物の合成

40

【０２０７】

【化 2 1】

R = Me, Et, ⁱPr

10

【0208】

1-tert-ブチル-3-エチルイミダゾリジン-2-イリデン銅(I)クロリド : 3-tert-ブチル-1-エチル-4, 5-ジヒドロイミダゾール-3-イウムクロリド 1.8816 g (9.87 mmol) を CuCl 0.9913 g (10.01 mmol) と 250 mL のシュレンク管中で混ぜ合わせ、THF 100 mL に溶解した。別々のフラスコにカリウムtert-ブトキシド 1.1106 g (9.90 mmol) を添加し、テトラヒドロフラン 50 mL に溶解した。各溶液を 30 分間攪拌し、カリウムtert-ブトキシド溶液を CuCl / イミダゾリウムクロリド溶液にカニューレによって滴下して移動した。結果として生じた混合物は 1 時間にわたって徐々に暗褐色になった。混合を室温で 24 時間継続した。褐色の懸濁液は中程度の細孔率のガラスフリット上でセライト (商標) に通して濾過した。不溶性物質は THF 4 × 10 mL で洗浄した。洗浄液を褐色の濾液と混ぜ合わせ、溶媒は真空下で除去し、褐色の油状物が得られた。油状物をトルエン 20 mL で希釈し、続いてヘキサン 30 mL を添加した後、褐色の粉末を単離した。上澄みの溶液を傾瀉し、褐色の固体として 1-tert-ブチル-3-エチルイミダゾリジン-2-イリデン銅(I)クロリド 1.989 g (7.85 mmol、80% の収率) が得られた。¹H NMR (C₆D₆) : 3.25 ppm (q, 2H), 2.82 ppm (t, 3H), 2.63 ppm (t, 3H), 1.19 ppm (s, 9H), 0.77 ppm (t, 3H). ¹³C NMR (C₆D₆) : 198.5 ppm, 54.5 ppm, 46.7 ppm, 46.3 ppm, 41.7 ppm, 30.3 ppm, 13.9 ppm.

20

30

【0209】

1-tert-ブチル-3-メチルイミダゾリジン-2-イリデン銅(I)クロリド : 1-tert-ブチル-3-メチルイミダゾリジン-2-イリデン銅(I)クロリドを 3-(tert-ブチル)-1-メチル-4, 5-ジヒドロイミダゾール-3-イウムクロリドから、3-エチル化合物で上に述べたのと同じ方法を使用して合成した。生成物は白色の固体であり収率は 65.4% であった。¹H NMR (C₆D₆) : 3.65 ppm (t, 3H), 3.48 ppm (t, 3H), 3.26 ppm (s, 3H), 1.50 ppm (s, 9H). ¹³C NMR (CDCl₃) : 198.7 ppm, 54.9 ppm, 50.3 ppm, 46.9 ppm, 38.8 ppm, 30.6 ppm.

40

【0210】

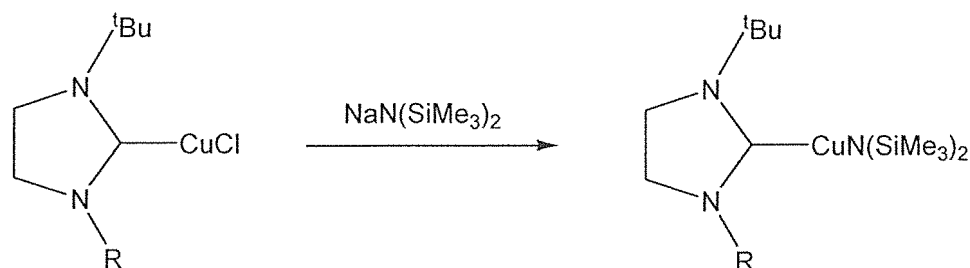
1-tert-ブチル-3-イソプロピルイミダゾリジン-2-イリデン銅(I)クロリド : 1-tert-ブチル-3-イソプロピルイミダゾリジン-2-イリデン銅(I)クロリドを 3-(tert-ブチル)-1-イソプロピル-4, 5-ジヒドロイミダゾール-3-イウムクロリドから、3-エチル化合物で上に述べたのと同じ方法を使用して合成した。生成物は白色の固体であり、収率は 92% であった。¹H NMR (C₆D₆) : 4.56 ppm (m, 1H), 3.59 ppm (t, 3H), 3.40 ppm (t, 3H), 1.46 ppm (s, 9H), 1.20 ppm (d, 6H).

ビス(トリメチルシリル)アミノ-1-tert-ブチル-3-アルキルイミダゾリジン-2-イリデン銅(I)の合成

50

【0211】

【化22】

R = Me, Et, ⁱPr

10

【0212】

1-tert-ブチル-3-エチル-イミダゾリジン-2-イリデン銅 (I) ヘキサメチルジシラジド (13a) : 1-tert-ブチル-3-エチル-イミダゾリジン-2-イリデン銅 (I) クロリド 0.906 g (3.58 mmol) をトルエン 60 mL に溶解し、0℃に冷却した。別々のフラスコにナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド 0.656 g (3.58 mmol) を添加し、テトラヒドロフラン 60 mL に溶解した。ビス(トリメチルシリル)アミド溶液を、イミダゾリジン-2-イリデン銅クロリド化合物の溶液にカニューレによって滴下添加した。結果として生じた混合物は室温に徐々に暖め、60時間攪拌した。生成物の懸濁液を中程度の細孔率のガラスフリットに通してセライト (商標) の層で濾過した。不溶性の分画はトルエン 3×15 mL で洗浄した。洗浄液を無色の濾液と混ぜ合わせ、溶媒は真空下で除去して、黄褐色の油状物として 0.9513 g の 13a (2.52 mmol、70.3%の収率) が得られた。¹H NMR (C₆D₆) : 3.40 ppm (q, 2H), 2.54 ppm (t, 3H), 2.33 ppm (t, 3H), 1.21 ppm (s, 9H), 0.79 ppm (t, 3H), 0.56 ppm (s, 18H). ¹³C NMR (C₆D₆) : 201.0 ppm, 54.5 ppm, 46.3 ppm, 46.2 ppm, 45.9 ppm, 30.4 ppm, 13.8 ppm, 7.1 ppm.

20

【0213】

1-tert-ブチル-3-メチル-イミダゾリジン-2-イリデン銅 (I) ヘキサメチルジシラジド (12a) : 1-tert-ブチル-3-メチル-イミダゾリジン-2-イリデン銅 (I) ヘキサメチルジシラジド 12a を 1-tert-ブチル-3-メチル-イミダゾリジン-2-イリデン銅 (I) クロリド から、化合物 13a の合成で上に述べたのと同じ方法を使用して合成した。この反応によって褐色の油状物 (44%の収率) として 12a が得られた。¹H NMR (C₆D₆) : 2.75 ppm (s, 3H), 2.53 ppm (t, 3H), 2.19 ppm (t, 3H), 1.20 ppm (s, 9H), 0.56 ppm (s, 18H). ¹³C NMR (C₆D₆) : 201.5 ppm, 54.5 ppm, 49.3 ppm, 46.2 ppm, 38.2 ppm, 30.4 ppm, 7.2 ppm.

30

【0214】

1-tert-ブチル-3-イソプロピル-イミダゾリジン-2-イリデン銅 (I) ヘキサメチルジシラジド (14a) :

1-tert-ブチル-3-イソプロピル-イミダゾリジン-2-イリデン銅 (I) ヘキサメチルジシラジド (14a) を 1-tert-ブチル-3-イソプロピル-イミダゾリジン-2-イリデン銅 (I) クロリド から、化合物 13a で上に述べたのと同じ方法を使用して合成した。この反応によって無色の固体 (86%の収率) として 14a が得られた。¹H NMR (C₆D₆) : 4.78 ppm (m, 1H), 2.58 ppm (t, 3H), 2.42 ppm (t, 3H), 1.22 ppm (s, 9H), 0.81 ppm (d, 6H), 0.56 ppm (s, 18H). ¹³C NMR (C₆D₆) : 200.7 ppm, 54.5 ppm, 52.3 ppm, 45.3 ppm, 41.4 ppm, 30.3 ppm,

40

50

ppm, 20.6 ppm, 7.1 ppm.

【0215】

実施例4：金属前駆化合物のX線構造解析

X線構造解析は、以下の方法に従って化合物2cについて行った。

【0216】

化合物の結晶を選択し、データ収集温度に瞬間冷却した粘性のあるオイルを使用して、プラスチックメッシュに搭載した。データは、グラファイト単色化Mo-K α 放射線($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)を含むBruker-AXS APEX CCD回折計で収集した。単位格子パラメーターは、エワルド球の3つの異なる断面からの60のデータフレーム、 0.3° から得られた。データおよび単位格子パラメーターの系統的な欠如は、2cについて、C2/cおよびCcに一致した。固有でない系統的な欠如の事例においては、中心対称の空間群選択肢は、化学的に妥当で、計算上安定な精密化の結果を与えた。データセットは、冗長な多重走査データ(Sheldrick, G. M. 2008. Acta Cryst. A 64, 112-122)に基づいたSADABS吸収補正を用いて処理した。構造は直接法を使用して解明し、F2の完全マトリックスの最小二乗法を用いて精密化した。化合物分子は2回回転軸に位置する。非水素原子はすべて異方性の変位パラメーターを用いて精密化した。水素原子はすべて理想的な寄与として扱った。原子の散乱因子は、SHELXTL 6.12プログラムのライブラリ(Sheldrick, G. M., 2008. Acta Cryst. A 64, 112-122)中に含まれている。

【0217】

X線構造のORTEP図を図7に表す。

【0218】

実施例5：金属前駆化合物の熱重量分析

対称的および非対称的な銅前駆化合物の様々な蒸気圧を、窒素雰囲気下でMBraun Labmaster 130ドライボックス中に置いたTA Instruments Q50熱重量(TG)分析計で測定した。TGは以下のシーケンスを使用して、段階的等温で運転した：

- 40.00℃/分から110.00℃の傾斜
- 10.00分間等温
- 40.00℃/分から120.00℃の傾斜
- 10.00分間等温
- 40.00℃/分から130.00℃の傾斜
- 10.00分間等温
- 40.00℃/分から140.00℃の傾斜
- 10.00分間等温
- 40.00℃/分から150.00℃の傾斜
- 10.00分間等温
- 40.00℃/分から160.00℃の傾斜
- 10.00分間等温
- 40.00℃/分から170.00℃の傾斜
- 10分間等温
- 40.00℃/分から180.00℃の傾斜
- 10分間等温
- 40.00℃/分から190.00℃の傾斜
- 10.0分間等温
- 40.00℃/分から200.00℃の傾斜
- 10.0分間等温
- 10.00℃/分から600.00℃の傾斜

勾配を各等温区間について求め、データがその区間で直線的であった場合、その温度に対する「 $\Delta m / \Delta t$ 」値として使用した。圧力は、蒸気圧の見積りのためのUmarji

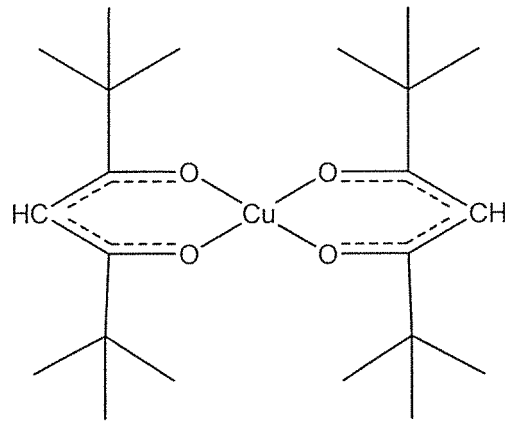
[G. V. Kunte, S. A. Shivashanker, A. M. Umarji Meas. Sci. Tech. 2008, 19, 025704]の方法に従ってラングミュア式を使用して計算した。ラングミュア式の α 係数（すなわち、ラングミュア吸着定数）を求めるために、安息香酸を標準として使用し、銅ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチルー3, 5-ヘプタジオナート（「Cu(tmhd)₂」）をこの方法の妥当性を示すためにベンチマークとして使用した。

【0219】

4種の対称的な銅前駆化合物および3種の非対称的な銅前駆化合物の蒸気試験からの結果は、表1に示し、図8および9に表す。化合物、Cu(tmhd)₂を既知のCVD前駆体である対照として使用した。Cu(tmhd)₂の構造は以下に示す：

【0220】

【化23】



【0221】

【表1】

対称的および非相称銅前駆化合物の蒸気試験

化合物	1 トールの圧力の温度(℃)
Cu(tmhd) ₂	155
Et ₂ -sNHC-Cu(I)-N(SiMe ₃) ₂ (1a)	134
ⁱ Pr ₂ -sNHC-Cu(I)-N(SiMe ₃) ₂ (2a)	131
^t Bu ₂ -sNHC-Cu(I)-N(SiMe ₃) ₂ (3a)	153
Me ₂ ^t Bu ₂ -sNHC-Cu(I)-N(SiMe ₃) ₂ (4a)	144
Me ^t Bu-sNHC-Cu(I)-N(SiMe ₃) ₂ (12a)	140
Et ^t Bu-sNHC-Cu(I)-N(SiMe ₃) ₂ (13a)	137
ⁱ Pr ^t Bu-sNHC-Cu(I)-N(SiMe ₃) ₂ (14a)	132

【0222】

不飽和NHCを含む同様の銅含有化合物を使用して行った同様の検討において、本発明者らは、試験した不飽和NHC化合物が、最も基本的な熱重量分析（すなわち温度を400℃まで毎分10℃上げるような）で分解することを見出した。

【0223】

対照的に、本明細書において提供される結果は、sNHCを含む銅前駆化合物の良好な熱的安定性および揮発性を示す。さらに、試験した銅前駆化合物が、Cu(tmhd)₂

のものより優れた蒸気圧特性を有することが見出された。第一に、本明細書に記載される銅前駆化合物の蒸気圧線の勾配は、 $\text{Cu}(\text{tmhd})_2$ のものよりも浅く、このことは、これらの化合物が $\text{Cu}(\text{tmhd})_2$ より低い温度でより高い蒸気圧を有していることを示す。さらに、試験したsNH C前駆化合物はすべて、 $\text{Cu}(\text{tmhd})_2$ より低い温度で1トールの圧力で揮発した。これらの特徴は好結果のALD前駆体にとって望ましい。

【0224】

実施例6 — 飽和および不飽和N-複素環ジアミノカルベン部分を含有する化合物の熱重量分析

窒素雰囲気(100 mL/分の流速で99.999%)下でMBraun Labmaster 130ドライボックス中に置いたTA Instruments Q50熱重量(TG)分析計でTG分析を行った。試験中、炉は30から600℃まで10℃/分で加熱した。調べる化合物の試料は直径1 cmの白金皿中に準備した。試験した各試料の質量は、約10から約30 mgまでの範囲内にあった。温度を上げながら試料の質量(「重量」)を測定しプロットした。

【0225】

結果を図10~21に示す。残留質量(600℃の後、白金皿に残存する%質量)は、各グラフの右下隅に表示する。

【0226】

図10は、不飽和N-複素環ジアミノカルベンを含有する銅化合物(1, 3-ジ-tert-ブチル-イミダゾール-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド)の重量損失曲線を示す。分解を示す2つの重量損失事象、および14.7%という高い残留質量があるので、この化合物が熱的に不安定であることは明らかである。

【0227】

図11は、不飽和N-複素環ジアミノカルベンを含有する銅化合物(1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジメチル-イミダゾール-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド; 式IIIの化合物)の揮発性および熱的安定性の改善を示す。これはメチル基で不飽和結合を化学的に修飾することにより達成された。残留質量は7.4%であり、やはり化合物の分解を示す。このことは、この化合物がALDで有用ではないことを示唆する。2種の不飽和化合物を使用して得られたデータは、不飽和結合がALD前駆体において望ましくないことを示唆した。

【0228】

図12~21は、様々なsNH Cを含有する銅化合物の重量損失曲線を示す。

【0229】

1, 3-ジ-tert-ブチル-イミダゾール-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジドの飽和類似体から得られた結果を図14に表す。sNH C含有化合物が揮発性であり、不飽和類似体より良好な熱的安定性を有することは、この直接比較から明らかである。1.4%の残留質量は、実験中の化合物の分解が無視できることを示す。

【0230】

3-ジイソプロピル-イミダゾリン-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド(2a)から得られた結果を図13に表す。この化合物は、4, 5-ジメチル置換基を含まないので、上記の不飽和1, 3-ジイソプロピル-イミダゾール-2-イリデン化合物の完全な類似体ではない。しかし、これらの安定化置換基がなくても、飽和類似体は、より良好な揮発性および熱的安定性を示すことが見出された。1.6%の残留質量は、実験中の化合物の分解が無視できることを示す。

【0231】

これらの例は、揮発性および熱的安定性に関して不飽和NH C Cu化合物より飽和NH C Cu化合物の方が優れた挙動を有することを示す。さらに、試験したsNH C含有銅化合物はすべて、7.4%未満、またはとりわけ、良好な揮発性の指標である5%未満の残留質量を有していた。

【0232】

図19および21は、sNH₃Cを含有する銀および金化合物の重量損失曲線をそれぞれ示す。残留質量が化合物の金属含量より低かったため、これらの化合物もまた良好な揮発性を示す。ALDにおいてこれらの化合物の有用性を確認するために、さらなる試験を行った。

【0233】

単回の等温実験を1, 3-ジイソプロピルイミダゾリン-2-イリデン銀ヘキサメチルジシラジド(2b)を使用して行い、炉を低い温度(140℃)に10℃/分で加熱し、数時間保持した(図20Aを参照)。この実験からの残留質量は10.15%で、重量損失曲線分析で観察された残留質量の半分未満であり、化合物は皿中で分解するよりも多くが保持温度で揮発したことを示す。

10

【0234】

1, 3-ジイソプロピルイミダゾリン-2-イリデン金ヘキサメチルジシラジド(2c)に関して、3gのこの化合物は昇華によって容易に精製され、これもまた良好な揮発性の証拠を提供する。

【0235】

別の単回の等温実験を1, 3-ジイソプロピルイミダゾリン-2-イリデン金ヘキサメチルジシラジド(2c)を使用して行い、炉を低い温度(140℃)に10℃/分で加熱し、数時間保持した(図20Bを参照)。この実験からの残留質量は17.66%で、重量損失曲線分析で観察された残留質量より有意に少なく、化合物は皿中で分解するよりもむしろ有意な量が保持温度で揮発したことを示す。

20

【0236】

これらの検討は、このように、sNH₃Cを含有する銀および金化合物のより低い温度での熱的安定性および揮発性の追加の証拠を提供した。

【0237】

実施例7 — 金属堆積飽和曲線

1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジヒドロイミダゾリン-2-イリデン銅(I)ヘキサメチルジシラジド(2a)を、基材上の好結果の銅膜堆積の例を示すために飽和曲線の作成に使用した。

【0238】

この例において、銅膜は、容量結合プラズマを用いるALDシステムTF S 200 (BENEQ、Finland)を使用してALDによって堆積させた。

30

【0239】

少量の前駆体(0.3~0.5g)を蓋なしの前駆体ポートに装填した。このポートを反応器の供給源管に挿入した。140sccmのアルゴン中の20sccmのH₂流をプラズマ源として使用した。生来の酸化物をそのまま含むシリコン基板をロードロックを介して200mmのウェハー板に導入した。使用したプラズマは、イオンが基材に到達するのを阻止するためにふり分けを使用する、容量結合プラズマであった。反応室には160sccmのH₂/N₂を常に通したが、それがパルス導入ではないことに留意されたい。

40

【0240】

パルス長はALD堆積実験によって求めた。したがって、飽和曲線上の各データ点は別々の堆積実験と考えることができる。

【0241】

1, 3-イソプロピルイミダゾリン-2-イリデン銅(I)ヘキサメチルジシラジド(2a)を使用して得られた飽和曲線を図22に示す。曲線上の各点に使用したプロセスの説明を以下に示す。

【0242】

膜厚は、走査電子顕微鏡(SEM)に備えたOxford INCA350エネルギー分散型X線微小分析システムを使用して測定したエネルギー分散型X線(EDS)スペクトルからのK比のモデル化により求めた。厚さは、研究等級のGMRFILM、薄膜解析

50

のためのシェアウェアDOSプログラム(Richard Waldo of General Motors Research Labs; Waldo, R. A., Milittello, M. C. および Gaarenstroom, S. W., Surface and Interface Analysis 20:111-114 (1993) によって作成された)を使用してモデル化した。成長速度は、測定した厚さを繰り返し数で割ることにより計算した。

【0243】

最も厚い膜のプロファイルの画像(図23)は、Hitachi S-4800電界放射型走査電子顕微鏡(SEM)および下記条件を使用して収集した。

加速電圧：5000ボルト

倍率：220,000×

作動距離：3mm

膜は9つの画像に対して $35 \pm 2 \text{ nm}$ の厚さと測定された。 $350 / 205.2 = 1.71$ の補正をEDSで測定した飽和曲線値に適用した。これは、バルクの銅の $8.96 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ と比較して、 $5.24 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ の膜(質量)密度を与える。

【0244】

飽和曲線上の点1では、容量結合プラズマおよび下記条件を使用してBenecq TFS 200を用いた。

プラズマ：140 sccmのアルゴン担体ガスおよび20 sccmの水素で170Wの出力

温度：Benecq HS 500の高温供給源225℃反応器温度を使用する90℃の供給源温度

担体ガス：反応器へ330 sccmの窒素ツールへ220 sccmの窒素

パルスシーケンス：600サイクルの：1秒の前駆体流

3秒の窒素パージ

6秒の水素プラズマ

3秒の窒素パージ

この時点では、銅はEDSで検出されず、SEMによっても認めることができなかった。

【0245】

飽和曲線上の点2では、容量結合プラズマおよび下記条件を使用してBenecq TFS 200を用いた。

プラズマ：140 sccmのアルゴン担体ガスおよび20 sccmの水素で170Wの出力。

温度：Benecq HS 500の高温供給源225℃反応器温度を使用する90℃の供給源温度

担体ガス：反応器へ330 sccmの窒素ツールへ220 sccmの窒素

パルスシーケンス：500サイクルの：2秒の前駆体流

3秒の窒素パージ

6秒の水素プラズマ

3秒の窒素パージ

この運転の後、銅はEDSで検出することができなかった。しかし、SEMは、後方散乱電子の使用により重元素であると判定されたナノ結晶を示し、これは、使用した試薬を考慮に入れば、銅と考えられる。

【0246】

図24および25は、点2で生成した0 Å膜の顕微鏡写真を示す。図24に示す画像はHitachi S-4800電界放射型SEMを使用して得られた(加速電圧：20000ボルト；倍率：120000×；作動距離：14.7mm)。図25に示す画像は、Hitachi S-4800電界放射型SEMを使用して得られた(加速電圧：3000ボルト；倍率：100000×；作動距離：4.4mm)。この画像は後方散乱電子に

よって作成し、ナノ結晶が重元素で構成されていることを示す。

【0247】

飽和曲線上の点3では、容量結合プラズマおよび下記条件を使用してBeneq TFS 200を用いた。

プラズマ：140 s c c mのアルゴン担体ガスおよび20 s c c mの水素で170 Wの出力。

温度：Beneq HS 500の高温供給源225℃反応器温度を使用する90℃の供給源温度

担体ガス：反応器へ330 s c c mの窒素ツールへ220 s c c mの窒素

パルスシーケンス：800サイクルの：3秒の前駆体流

3秒の窒素パージ

6秒の水素プラズマ

3秒の窒素パージ

飽和曲線上の点3の膜はおよそ106 Åの厚さであった。

【0248】

飽和曲線上の点4では、容量結合プラズマおよび下記条件を使用してBeneq TFS 200を用いた。

プラズマ：140 s c c mのアルゴン担体ガスおよび20 s c c mの水素で170 Wの出力。

温度：Beneq HS 500の高温供給源225℃反応器温度を使用する90℃の供給源温度

担体ガス：反応器へ330 s c c mの窒素ツールへ220 s c c mの窒素

パルスシーケンス：700サイクルの：4秒の前駆体流

3秒の窒素パージ

6秒の水素プラズマ

3秒の窒素パージ

図26および27は、点4で生成されたおよそ141 Å膜の顕微鏡写真を示す。図26に示す画像はHitachi S-4800電界放射型SEMを使用して得られた（加速電圧：20000ボルト；倍率：50000×；作動距離：14.8 mm）。図27に示す画像はHitachi S-4800電界放射型SEMを使用して得られた（加速電圧：20000ボルト；倍率：120000×；作動距離：14.8 mm）。

【0249】

飽和曲線上の点5では、容量結合プラズマおよび下記条件を使用してBeneq TFS 200を用いた。

プラズマ：140 s c c mのアルゴン担体ガスおよび20 s c c mの水素で170 Wの出力。

温度：Beneq HS 500の高温供給源225℃反応器温度を使用する90℃の供給源温度

担体ガス：反応器へ330 s c c mの窒素ツールへ220 s c c mの窒素

パルスシーケンス：600サイクルの：5秒の前駆体流

3秒の窒素パージ

6秒の水素プラズマ

3秒の窒素パージ

飽和曲線上の点5の膜はおよそ134 Åの厚さであった。

【0250】

飽和曲線上の点6では、容量結合プラズマおよび下記条件を使用してBeneq TFS 200を用いた。

プラズマ：140 s c c mのアルゴン担体ガスおよび20 s c c mの水素で170 Wの出力

温度：Beneq HS 500の高温供給源225℃反応器温度を使用する90℃の供

給源温度

担体ガス：反応器へ330 s c c mの窒素ツールへ220 s c c mの窒素

パルスシーケンス：1600サイクルの：6秒の前駆体流

3秒の窒素パージ

6秒の水素プラズマ

3秒の窒素パージ

図28および29は、点6で生成したおよそ350 Åの膜の顕微鏡写真を示す。図28に示す画像はH i t a c h i S-4800電界放射型SEMを使用して得られた（加速電圧：20000ボルト；倍率：120000×；作動距離：15mm）。図29に示す画像はH i t a c h i S-4800電界放射型SEMを使用して得られた（加速電圧：20000ボルト；倍率：50000×；作動距離：15mm）。 10

【0251】

この検討の結果は、ALDにおけるsNHCM金属前駆体の好結果の使用を示す。試験した化合物は、以下の表2（「最良の」値をボールド体で示す）に列挙したパラメーターを使用して評価したとき、2種の既知の前駆体より良好、または同等の性能を有することが分かった。上記検討からのデータは見出し「実施例6」で示す。

【0252】

【表2】

sNHCM金属前駆体および既知の代替物を使用するALDパラメーターの比較

パラメーター	Gordon ¹	Eisenbraun ²	実施例6
ALDの種類	加熱式	プラズマ	プラズマ
融点(C)	77	101	45
バブラー(C)	100	100	90
プロセス(C) [†]	150	100	225
安定性(C)	225	該当せず	>300
成長速度、***変動するCu(Å)	0.1	0.2	0.21
プラズマ出力(W)	該当せず	60	170
プラズマ時間(s)	該当せず	16	6

1. Li, Z.; Rahtu, A.; Gordon, R. G. *J. Electrochem. Soc.* 2006, 153, C787.

2. Mao, J.; Eisenbraun, E.; Omarjee, V.; Lansalot, C.; Dussarrat, C. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2010, 1195, B12-05.

[†]この範疇に「最良」値はない。

【0253】

実施例8：常温での銅膜の堆積

モノ金属前駆化合物13aおよび14aは、重水素化ベンゼンの溶液から銅膜を成功裡に堆積することを示した。重水素化ベンゼンは、ナトリウム金属およびベンゾフェノンで処理することにより前もって乾燥し、凍結－ポンプ排気－解凍のサイクルによって脱気し、脱気溶媒保管フラスコ中で真空蒸留した。乾燥した重水素化ベンゼンは、蒸留後、乾燥した無酸素のグローブボックス内でのみ扱った。 40

【0254】

前駆化合物13aおよび14aの試料をグローブボックス（窒素雰囲気下、99.99%）の内側で¹H NMR分析用に調製した。各試料は乾燥C₆D₆に溶解し、NMR管に移した。NMR管は、グローブボックスの内側で蓋をし、溶液の空気への曝露を回避するためにグローブボックスから取り出した後直ちにパラフィルムで厳重に包んだ。

【0255】

化合物の溶液は調製したそのまま（蓋をし、パラフィルムで厳重に包んで）、7日間周囲条件下で維持した。7日後にNMR管の壁に堆積した銅色の膜が観察された。少量の沈殿した緑色の固体も、各事例で溶液中に観察された（図30Aおよび図30Bを参照）。

【0256】

これらの結果は、前駆化合物13aおよび14aが、成功裡に基材に金属銅膜を堆積できることを示した。

【0257】

実施例9：シリコンおよびTiN基材への金属の堆積

1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジヒドロイミダゾリン-2-イリデン銅(I)ヘキサメチルジシラジド(2a)を、2種の異なる基材物質を含む複合材料を形成する好結果の銅膜堆積を示すために使用した。

【0258】

この例において、銅膜は、ALDツールとして誘導結合プラズマ源を用いるPicosun SUNALE（商標）R200を使用するALDによって堆積させた。上記（実施例6）のように3つの反応器温度で下記条件下で金属の堆積を行った。

プラズマ：1600Wの出力、100sccm、90%のアルゴン、10%の水素

温度：Picosun Picosolidブースターを使用する140℃の供給源温度；

150℃、180℃および225℃の反応器温度

パルスシーケンス：1000サイクルの：2秒の前駆体流

5秒の窒素パージ

10秒の水素プラズマ

5秒の窒素パージ

上の実施例6に記載したように、膜厚を求め、モデル化した。成長速度は厚さを繰り返し数で割ることにより計算した。結果は下記の表3に示す。

【0259】

【表3】

反応器温度を変えたALD

反応器温度(℃)	基板	厚さ(Å)	成長速度(Å/サイクル)
225	Si	231	0.231
	TiN	164	0.164
180	Si	79	0.079
	TiN	107	0.107
150	Si	37	0.037
	TiN	32	0.032

【0260】

上記金属堆積プロセスによって形成した各複合材料を、スコッチテープのストリップを銅膜に貼り付けて剥す、スコッチテープ試験にかけた。次いで、そのテープを銅膜の証拠として調べた。銅膜の剥離はどの複合材料からも観察されなかった。これらの結果は、両基材への銅膜の接着が良好であることを示す。

【0261】

この検討の結果は、3つの異なる反応器温度を使用するSiおよびTiN基材上のAL

Dの金属銅の堆積において、s N H C金属前駆体の使用が好結果であることを示す。

【0262】

実施例10：非環式ジアミノカルベンの合成および特性評価

物質および方法

操作はすべて、窒素雰囲気下のM B r a u n L a b m a s t e r（商標）130ドライボックス、または窒素充填したS c h l e n k管路内で行った。NMRスペクトルは400MHzのB r u k e r A M Xに記録した。C D C l ₃中で測定したNMRスペクトルはTMSを参照した。C₆D₆中で測定したNMRスペクトルはプロトンが残留している溶媒を参照した。ジイソプロピルホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルカルバミルクロリド、および塩化ホスホリルは、A l f a A e s a r（VWR, M i s s i s s a u g a, O n t a r i o, C a n a d a）から購入した。銅（I）クロリド、ナトリウムtert-ブトキシド、ジイソプロピルアミンおよびヘキサメチルジシラザンは、S i g m a A l d r i c h社（O a k v i l l e, O n t a r i o, C a n a d a）から購入した。リチウムヘキサメチルジシラジドのジエチルエーテル付加物は、L a p p e r t e t a l. J A C S 1983, 105, 302に従って調製した。

10

【0263】

ジエチルエーテルおよびトルエンを試薬等級としてC a l e d o n L a b o r a t o r i e s L t d.（G e o r g e t o w n, O n t a r i o, C a n a d a）から購入し、M B r a u n S o l v e n t P u r i f i e r S y s t e mから精製し、3Aモレキュラーシーブ上で保存した。無水テトラヒドロフラン、無水ペンタン、および無水ジクロロメタンは、S i g m a A l d r i c h社（O a k v i l l e, O n t a r i o, C a n a d a）から購入し、そのまま使用した。

20

【0264】

N, N, N', N'-テトラメチルホルムアミジニウムクロリドは、W a s s e r m a n, H. H. ; I v e s, J. L. J. O r g. C h e m. 1985, 50 (19), 3573-3579に従って調製した。

【0265】

N, N, N', N'-テトライソプロピルホルムアミジニウムクロリドは、A l d e r, R. W. ; A l l e n, P. R. ; M u r r a y, M. ; O r p e n, A. G. A n g e w. C h e m. I n t. E d. E n g l. 1996, 35 (10), 1121-1123に従って調製した。

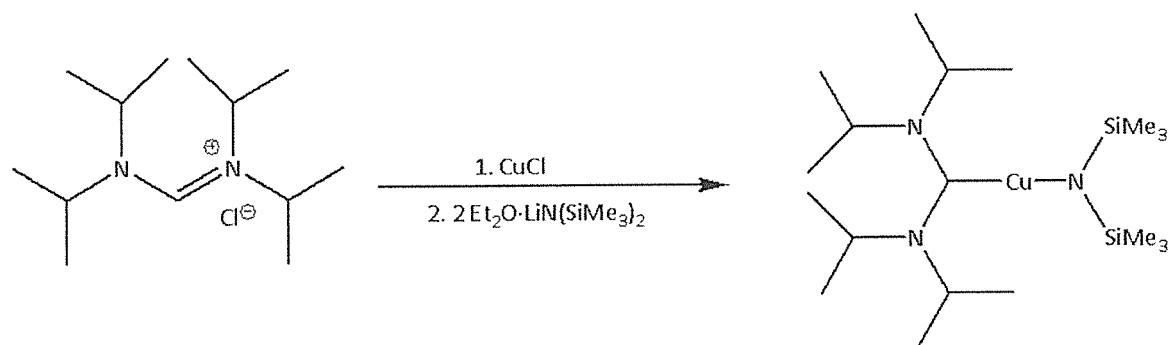
30

【0266】

N, N, N', N'-テトライソプロピルホルムアミジニリデン銅（I）ヘキサメチルジシラジド19aの合成

【0267】

【化24】



40

【0268】

N, N, N', N'-テトライソプロピルホルムアミジニリデン銅（I）ヘキサメチルジシラジド（19a）

【0269】

50

N, N, N', N' -テトライソプロピルホルムアミジニウムクロリド (0.569 g、2.29 mmol) をテトラヒドロフラン 30 ml 中で懸濁し、塩化銅 (I) (0.233 g、2.35 mmol) を懸濁液に添加した。この懸濁液を 18 時間攪拌した。明るいピンク色の固体を濾過によって収集し、テトラヒドロフラン 3 × 2 ml で洗浄し、次いで真空下で乾燥した。(この固体は、ホルムアミジニウムクロリドおよび塩化銅 (I) が等しい比率であると推定された)。この固体を 2 モル当量のリチウムヘキサメチルジシラジドのジエチルエーテル付加物で処理した。ピンク色の固体 (0.645 g、1.85 mmol) をトルエン 30 ml 中で懸濁し、-35 °C に冷却した。リチウムヘキサメチルジシラジドのジエチルエーテル付加物 (0.895 g、3.71 mmol) を、トルエン 10 ml およびジエチルエーテル 10 ml に溶解し、滴下添加した。結果として生じた混合物を室温に暖め、18 時間攪拌した。濁った溶液を濾過し、不溶性の分画はトルエン 2 × 2 ml で洗浄した。透明な濾液を洗浄液と混ぜ合わせて、真空下で 15 ml まで濃縮した。その溶液を -35 °C に 4 日間冷やし、無色の固体の結晶化を起こした。固体は溶液の傾瀉により収集し、真空下で乾燥した (0.598 g、59.9%)。¹H NMR (C₆D₆) : δ 3.28 (4H, sept), δ 1.20 (24H, d), δ 0.54 (s, 18H)。¹³C NMR (C₆D₆) : δ 220.95, δ 51.68, δ 24.04, δ 6.83.

10

【0270】

化合物 19a の X 線構造が得られた。19a の結晶をパラフィン油を使用して細いガラス繊維に搭載し、試料はデータ収集前に 200 °K に冷却した。データは、密封した Mo 管光源 (波長 0.71073 Å) APEX II CCD 検出器を備えた Bruker AXS SMART 単結晶回折計で収集した。生データの収集および加工は、Bruker AXS (APEX Software Suite v. 2010; Bruker AXS: Madison, WI, 2005) からの APEX II ソフトウェア・パッケージを用いて行った。19a 試料の回折データは、0、90、180 および 270 ° の φ で連続 0.5 ° ω スキャンして収集した。初期の単位格子パラメーターは、エwald 球の異なる断面で収集した 60 のデータフレームから求めた。等価な反射に基づいた半経験的な吸収補正を適用した (Blessing, R. Acta Cryst. 1995, A51, 33)。

20

【0271】

回折データセットおよび単位格子パラメーターにおける系統的な欠如は、三斜晶系の C2/c (No. 15) 空間群と一致した。中心対称の空間群の解は、化学的に妥当で、計算上安定な精密化の結果を与えた。構造は直接法によって解き、差異フーリエ合成を用いて仕上げ、F² に基づいた完全マトリックス最小二乗法で精密化した。この構造において、化合物分子は、2 回転対称演算子に位置していた。分子のパッキングは、SiMe₃ 基および N(i-Pr)₂ 部分の位置的な障害を示した。SiMe₃ 単位的位置に関して、障害が成功裡にモデル化され、50% : 50% の比率で計算上安定であった。しかし、構造障害のビスアミノ部に関しては、この比率は、55% : 45% に改善していた。非水素原子はすべて、満足すべき熱的パラメーター値で異方的に精密化した。すべての水素原子の位置はフーリエマップ分析から得られた。初期の位置決定の後、水素原子はすべて理想的な寄与として扱った。散乱因子はすべて、SHELXTL プログラムライブラリの幾つかの版に含まれ、使用した最新版は v. 6.12 (Sheldrick, G. M. Acta Cryst. 2008, A64, 112) であった。結晶学的データおよび選択したデータ収集パラメーターは、以下の表 4a に報告する。

30

40

【0272】

【表 4】

表 4 a : 結晶学的データおよび選択したデータ収集パラメーター

化合物	19a
実験式	$\text{CuC}_{19}\text{H}_{46}\text{N}_3\text{Si}_2$
式量	436.31
結晶サイズ、mm	0.27 x 0.20×0.14
結晶系	単斜晶系
空間群	C2/c№15
Z	4
a, Å	15.3322(5)
b, Å	12.6279(4)
c, Å	14.4925(5)
α , °	90
β , °	107.7560(10)
γ , °	90
体積、Å ³	2672.28(15)
理論密度、Mg/m ³	1.084
吸収係数、mm ⁻¹	0.914
F(000)	952
データ収集の Θ 範囲、°	2.13~28.32
限界指数	$h = \pm 20$ 、 $k = \pm 15$ 、 $l = \pm 19$
収集した反射/固有	208365/3282
R(int)	0.0188
$\Theta = 28.32$ での完成度、%	98.4
最大および最小透過率	0.8827 および 0.7904
データ/拘束/パラメーター	3282/116 /214
F ² の適合度	1.059
最終 R 指数 [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0223$ 、 $wR_2 = 0.0559$
R 指数 (すべてのデータ)	$R_1 = 0.0262$ 、 $wR_2 = 0.0582$
最大差ピーク/ホール、e・Å ⁻³	0.268 および -0.152

10

20

30

40

【0273】

化合物 19a の X 線結晶構造の ORTEP 図を図 31A に表す。

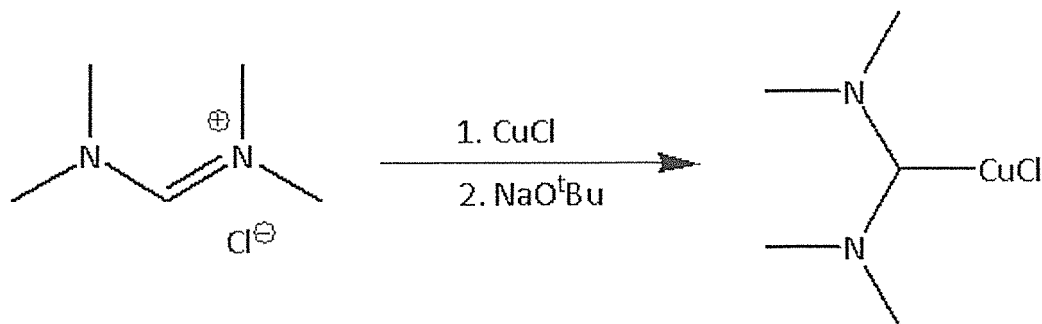
【0274】

N, N, N', N'-テトラメチルホルムアミジニリデン銅 (I) ヘキサメチルジシラジド 17a の合成 I

【0275】

50

【化 2 5】



10

【0 2 7 6】

N, N, N', N'-テトラメチルホルムアミジニリデン銅 (I) クロリド

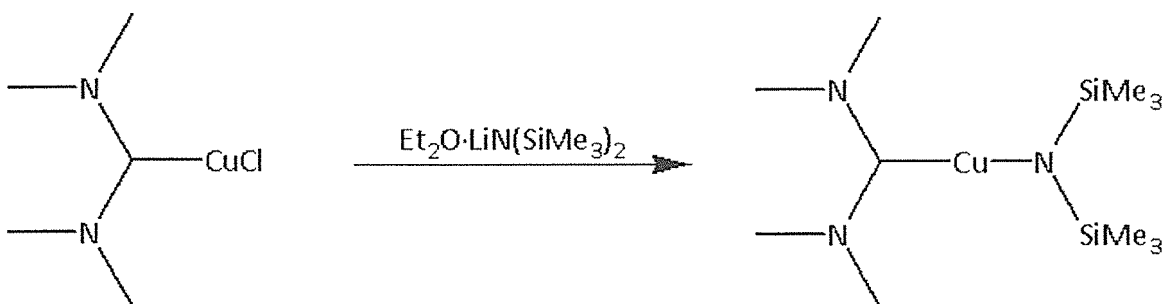
テトラヒドロフラン 80 ml 中で N, N, N', N'-テトラメチルホルムアミジニウムクロリド (3.018 g, 22.1 mmol) を懸濁し、塩化銅 (I) (2.255 g、22.8 mmol) を添加した。結果として生じた混合物を 15 分間攪拌した。ナトリウム tert-ブトキシド (2.188 g、22.8 mmol) の溶液を、テトラヒドロフラン 20 ml に溶解し滴下添加した。結果として生じた混合物を 24 時間攪拌した。生成物懸濁液をセライト (商標) のパッドに通して濾過し、不溶性の分画はテトラヒドロフラン 3 × 10 ml で洗浄した。濾液と洗浄液を混ぜ合わせ、揮発分は減圧下で除去した。固体残渣を CH₂Cl₂ 15 ml に溶解し、減圧下で 10 ml に濃縮した。この溶液を -35 °C に 24 時間冷やした。溶液を傾瀉し、真空下で乾燥することによって明るい褐色の結晶を収集した (1.731 g、39.3%)。¹H NMR (CDCl₃): δ 3.24 (12H, s)。¹³C NMR (CDCl₃): δ 211.13, δ 45.07。

20

N, N, N', N'-テトラメチルホルムアミジニリデン銅 (I) ヘキサメチルジシラジド (17a)

【0 2 7 7】

【化 2 6】



30

【0 2 7 8】

N, N, N', N'-テトラメチルホルムアミジニリデン銅 (I) ヘキサメチルジシラジド: N, N, N', N'-テトラメチルホルムアミジニリデン銅 (I) クロリド (0.369 g、1.85 mmol) をトルエン 30 mL 中で懸濁し、-35 °C に冷やした。リチウムヘキサメチルジシラジドのジエチルエーテル付加物 (0.447 g、1.85 mmol) を、トルエン 10 ml およびジエチルエーテル 5 ml に溶解し、滴下添加した。結果として生じた混合物を室温に暖め、24 時間攪拌した。濁った溶液を濾過し、不溶性の分画はトルエン 2 × 2 ml で洗浄した。透明な濾液は洗浄液と混ぜ合わせて、真空下で 1 ml に濃縮した。ペンタン 6 ml を添加し、溶液は -35 °C に 2 時間冷やした。溶液を傾瀉し真空下で乾燥することにより、無色の針状結晶を収集した (0.298 g、49.7%)。¹H NMR (C₆D₆): δ 2.43 (12H, s), δ 0.56 (18H, s)。¹³C NMR (C₆D₆): δ 214.14, δ 44.01, δ 7.23。

40

【0 2 7 9】

N, N, N', N'-テトラメチルホルムアミジニリデン銅 (I) ヘキサメチルジシラ

50

ジド 17 a の合成 I I

化合物 17 a のこの合成は、この手順で中間のカルベン銅クロリドを単離しなかった以外、上記合成 I に類似している。

【0280】

N, N, N', N' - テトラメチルホルムアミジニリデン銅 (I) ヘキサメチルジシラジド

【0281】

N, N, N', N' - テトラメチルホルムアミジニウムクロリド (4.21 g, 30.8 mmol) をテトラヒドロフラン 100 mL 中で懸濁した。塩化銅 (I) (3.15 g, 31.8 mmol) を懸濁液に添加した。リチウムヘキサメチルジシラジドのジエチルエーテル付加物 (14.90 g, 61.7 mmol) をテトラヒドロフラン 60 mL に溶解し、懸濁液に滴下添加した。結果として生じた混合物を 15 時間攪拌した。揮発分を減圧下で除去した。残渣をペンタン 30 mL で抽出し、次いで、中程度細孔のフリットに通して濾過した。不溶性の分画をペンタン 3 × 10 mL で洗浄した。濾液と洗浄液を混ぜ合わせ、溶液は減圧下で乾固させた。固体残渣を昇華させ (20 ミリトール、90 °C)、8.746 g、87.5 % の生成物収率が得られた。¹H NMR (C₆D₆) : δ 2.43 (12 H, s), δ 0.56 (18 H, s). ¹³C NMR (C₆D₆) : δ 214.14, δ 44.01, δ 7.23.

【0282】

化合物 17 a の X 線構造が得られた。化合物 17 a の結晶をパラフィン油を使用して細かいガラス繊維に搭載し、試料はデータ収集前に 200 °K に冷却した。データは、密封した Mo 管光源 (波長 0.71073 Å) APEX II CCD 検出器を備えた Bruker AXS SMART 単結晶回折計で収集した。生データの収集および加工は、BRUKER AXS (APEX Software Suite v. 2010; Bruker AXS: Madison, WI, 2005) からの APEX II ソフトウェア・パッケージを用いて行った。化合物 17 a 試料の回折データは、0、90、180 および 270 ° の φ で連続 0.5 ° ω スキャンして収集した。初期の単位格子パラメーターは、エワルド球の異なる断面で収集した 36 のデータフレームから求めた。等価な反射に基づいた半経験的な吸収補正を適用した (Blessing, R. Acta Cryst. 1995, A51, 33)。回折データセットおよび単位格子パラメーターにおける系統的な欠如は、三斜晶系の P-1 (2) 空間群と一致する。中心対称の空間群の解は、化学的に妥当で、計算上安定な精密化の結果を与えた。構造は直接法によって解き、差異フーリエ合成を用いて仕上げ、F² に基づいた完全マトリックス最小二乗法で精密化した。この構造において、化合物分子は通常的位置に位置している。非水素原子はすべて、満足すべき熱的パラメーター値で異方的に精密化した。すべての水素原子の位置がフーリエマップ分析から得られた。最初の位置決定の後、水素原子はすべて理想的な寄与として扱った。散乱因子はすべて、SHELXTL プログラムライブラリの幾つかの版に含まれ、使用した最新版は v. 6.12 (Sheldrick, G. M. Cell Now, 2004, Bruker-AXS, Inc., Madison, WI) であった。結晶学的データおよび選択したデータ収集パラメーターは、以下の表 4 b に報告する。

【0283】

【表 5】

表 4 b : 結晶学的データおよび選択したデータ収集パラメーター

化合物	17a
実験式	$\text{CuC}_{11}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Si}_2$
式量	324.10
結晶サイズ、mm	0.19 x 0.17 x 0.13
結晶系	三斜晶系
空間群	$P-1 \text{ No} 2$
Z	2
a, Å	8.6287(5)
b, Å	9.6320(5)
c, Å	11.7862(6)
α , °	80.207(2)
β , °	82.472(2)
γ , °	67.289(2)
体積、Å ³	888.15(8)
理論密度、Mg/m ³	1.212
吸収係数、mm ⁻¹	1.352
F(000)	348
データ収集の Θ 範囲、°	2.31~28.30
限界指数	$h = \pm 10, k = \pm 11, l = \pm 15$
収集した反射/固有	8286 / 4305
R(int)	0.0131
$\Theta = 28.34$ での完成度、%	97.2
最大および最小透過率	0.8438 および 0.7832
データ/拘束/パラメーター	4305 / 0 / 154
F ² の適合度	1.042
最終 R 指数 [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0232, wR_2 = 0.0642$
R 指数 (すべてのデータ)	$R_1 = 0.0265, wR_2 = 0.0664$
最大差ピーク/ホール、e · Å ⁻³	0.354 および -0.266

10

20

30

40

化合物 17a の X 線結晶構造の O R T E P 図を図 3 1 B に表す。

【0285】

実施例 11：非環式ジアミノカルベンを含む化合物の熱重量分析

非環式ジアミノカルベンを含む 2 種の銅前駆化合物の様々な蒸気圧を、窒素雰囲気下で M B r a u n L a b m a s t e r 130 ドライボックス中に置いた T A I n s t r u m e n t s Q 50 熱重量 (T G) 分析計で測定した。T G 分析計は以下に設定した段階的等温で運転した。

【0286】

N, N, N', N' テトラメチルホルムアミジニリデン銅 (I) ヘキサメチルジシラジド 17a の傾斜プログラム：

- 1：40.00℃/分から110.00℃の傾斜
- 2：15.00分間等温
- 3：40.00℃/分から120.00℃の傾斜
- 4：15.00分間等温
- 5：40.00℃/分から130.00℃の傾斜
- 6：15.00分間等温
- 7：40.00℃/分から140.00℃の傾斜
- 8：15.00分間等温
- 9：40.00℃/分から150.00℃の傾斜
- 10：15.00分間等温
- 11：40.00℃/分から160.00℃の傾斜
- 12：15.00分間等温
- 13：40.00℃/分から170.00℃の傾斜
- 14：15.00分間等温
- 15：40.00℃/分から180.00℃の傾斜
- 16：120.00分間等温
- 17：40.00℃/分から600.00℃の傾斜

N, N, N', N' テトライソプロピルホルムアミジニリデン銅 (I) ヘキサメチルジシラジド 19a の傾斜プログラム

- 1：40.00℃/分から110.00℃の傾斜
- 2：15.00分間等温
- 3：40.00℃/分から120.00℃の傾斜
- 4：10.00分間等温
- 5：40.00℃/分から130.00℃の傾斜
- 6：10.00分間等温
- 7：40.00℃/分から140.00℃の傾斜
- 8：10.00分間等温
- 9：40.00℃/分から150.00℃の傾斜
- 10：10.00分間等温
- 11：40.00℃/分から160.00℃の傾斜
- 12：10.00分間等温
- 13：40.00℃/分から170.00℃の傾斜
- 14：10.00分間等温
- 15：40.00℃/分から180.00℃の傾斜
- 16：10.00分間等温
- 17：40.00℃/分から190.00℃の傾斜
- 18：10.00分間等温
- 19：40.00℃/分から200.00℃の傾斜
- 20：10.00分間等温
- 21：10.00℃/分から600.00℃の傾斜

10

20

30

40

50

実施例 5 のように、各等温区間について勾配を求め、データがその区間で直線的であった場合、その温度に対する「 $\Delta m / \Delta t$ 」値として使用した。圧力は、蒸気圧の見積りのための U m a r j i [G. V. K u n t e, S. A. S h i v a s h a n k e r, A. M. U m a r j i M e a s. S c i. T e c h. 2008, 19, 025704] の方法に従ってラングミュア式を使用して計算した。ラングミュア式の α 係数（すなわち、ラングミュア吸着定数）を求めるために、安息香酸を標準として使用し、 $Cu(t m h d)_2$ をベンチマークとして使用した。

【0287】

非環式ジアミノカルベンを含有する 2 種の銅前駆化合物の蒸気試験からの結果を図 3 2 に表す。化合物、 $Cu(t m h d)_2$ を対照として使用した。化合物 17 a および 19 a が 1 トールの蒸気圧を有する温度は、それぞれ 126 °C および 157 °C であった。

10

【0288】

さらなる TG 分析を窒素雰囲気（99.999%、100 mL / 分の流速で）下で M B r a u n L a b m a s t e r 130 ドライボックス中に置いた T A I n s t r u m e n t s Q 50 熱重量（TG）分析計で行い、重量損失曲線を得た。試験中に、炉を 10 °C / 分で 30 から 600 °C まで加熱した。調べる化合物の試料は、直径 1 cm の白金皿に入れた。試験した各試料の質量は、約 10 から約 30 mg の範囲内にあった。温度を上げプロットしながら、試料の質量（「重量」）を得た。

【0289】

結果を図 3 3 および図 3 4 に示す。残留質量（600 °C の後、白金皿に残存する % 質量）は、各グラフの右下隅に表示する。これらの結果は、試験した非環式ジアミノカルベンを含有する銅前駆体が良好な揮発性および熱的安定性を有していることを示した。5 % 未満の残留質量は良好な揮発性および無視できる分解を示した。

20

【0290】

実施例 12：銀および金の s N H C 前駆体の合成および特性評価
材料および方法

操作はすべて、窒素雰囲気下の M B r a u n L a b m a s t e r（商標）130 ドライボックス、または窒素充填した S c h l e n k 管路内で行った。反応容器はすべて光を遮断するためにアルミ箔に包んだ。NMR スペクトルは 400 MHz の B r u k e r A M X で記録した。C D C l ₃ 中で測定した NMR スペクトルは TMS を参照した。C ₆ D ₆ 中で測定した NMR スペクトル、プロトンが残留している溶媒を参照した。テトラクロロ金酸（I I I）水和物および塩化銀（I）は S t r e m C h e m i c a l s（Newbury Port, MA, USA）から購入した。テトラヒドロチオフェンおよびヘキサメチルジシラザンは S i g m a A l d r i c h I n c.（Oakville, Ontario, Canada）から購入した。リチウムヘキサメチルジシラジドのジエチルエーテル付加物は L a p p e r t e t a l. J A C S 1983, 105, 302 に従って調製した。

30

【0291】

ジエチルエーテルおよびトルエンを試薬等級として C a l e d o n L a b o r a t o r i e s L t d.（Georgetown, Ontario, Canada）から購入し、M B r a u n S o l v e n t P u r i f i e r S y s t e m から精製し、3 Å モレキュラーシーブ上で保存した。無水テトラヒドロフラン、無水ペンタンおよび無水ジクロロメタンを S i g m a A l d r i c h I n c.（Oakville, Ontario, Canada）から購入し、そのまま使用した。

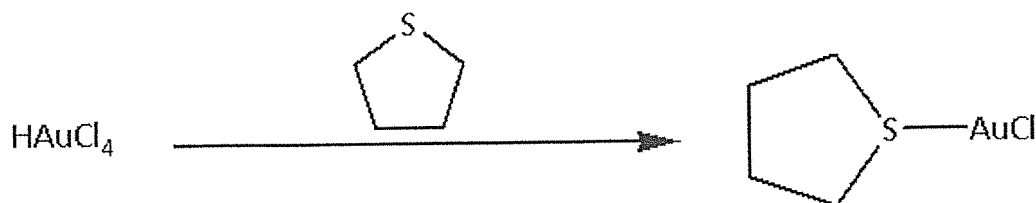
40

【0292】

テトラヒドロチオフェン金（I）クロリド

【0293】

【化 27】



【0294】

Au(THT)Cl (THT=テトラヒドロチオフエン)を文献の手順(Melgarejo, D. Y.; Chiarella, G. M.; Fackler, J. P. Jr.; Perez, L. M.; Rodrigue-Witchel, A.; Reber, C. Inorg. Chem. 2011, 4238-4240)に従いこれを少し変形して調製した。

10

【0295】

テトラクロロ金酸(III)水和物(8.22g、49%のAu、20.45mmolのAu)を、400mLのビーカー中で水20mLとエタノール100mL(およそ1:5の混合物)に溶解した。溶液の色はオレンジ色であった。溶液を攪拌しながらテトラヒドロチオフエン(4.2mL、47.64mmol)を滴下添加した。深赤色の色がTHTの滴下ごとに生じたが、急速に消失した。無色の沈殿物が徐々に形成され、溶液は透明化し薄黄色になった。この懸濁液を1時間攪拌した。白色の固体を濾別し、エタノール20mLで3回、次いでジエチルエーテル20mLで3回洗浄した。固体は高真空下で終夜乾燥し、6.36g、97.1%で得られた。

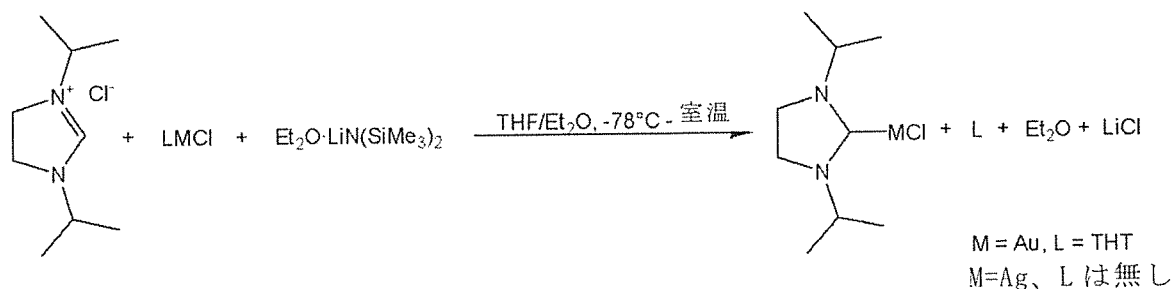
20

【0296】

1,3-ジイソプロピル-イミダゾリジン-2-イリデン金(I)クロリドおよび1,3-ジイソプロピル-イミダゾリジン-2-イリデン銀(I)クロリド

【0297】

【化 28】



30

【0298】

1,3-ジイソプロピル-イミダゾリジン-2-イリデン金(I)クロリド

1,3-ジイソプロピル-4,5-ジヒドロ-3H-イミダゾール-1-イウムクロリド(1.654g、8.08mmol)をTHF100mL中で懸濁し、これにリチウムヘキサメチルジシラジドのジエチルエーテル付加物(1.951g、8.08mmol)のEt₂O80mL中溶液を滴下添加した。この懸濁液は1時間攪拌し、その間に透明な溶液が形成された。次いで、この溶液をドライアイス/アセトン浴中で-78℃に冷却し、Au(THT)Cl(2.590g、8.08mmol)を固体として5分割して5分間隔で添加した。攪拌は-78℃で4時間続けた。次いで、冷却浴を取り除き、反応物は氷水浴中で暖めた。次いで揮発分は0℃で高真空下で除去した。固体残渣が乾燥したと思われるら、反応容器を室温に暖め、真空下での乾燥を1時間継続した。固体をCH₂Cl₂20mLで3回抽出した。混ぜ合わせたCH₂Cl₂抽出物を濾過し、揮発分は真空下で除去した。洗浄液が無色になるまで、固体残渣はペンタンで洗浄した。オフホワイト色の固体が3.03g、97.0%で得られた。¹H NMR(CDCl₃): δ 4.7

40

50

6 (sept, 2H), δ 3.54 (s, 4H), δ 1.23 (d, 12H) ^{13}C NMR (CDCl₃): δ 190.41, δ 81.82, δ 42.23, δ 20.52.

1, 3-ジイソプロピル-イミダゾリジン-2-イリデン銀 (I) クロリド

1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジヒドロ-3H-イミダゾール-1-イウムクロリド (0.266 g, 1.39 mmol) を THF 10 ml 中で懸濁した。トルエン 20 ml に溶解したリチウムヘキサメチルジシラジドのジエチルエーテル付加物 (0.333 g, 1.38 mmol) の溶液を添加し、混合物は 1 時間攪拌した。この溶液を -78 °C にドライアイス/アセトン浴で冷却し、塩化銀 (I) (0.180 g, 1.26 mmol) を添加した。攪拌を 2.5 時間続け、溶液は -78 °C から 0 °C に徐々に暖めた。揮発分を減圧下で除去し、薄い黄色の固体が得られた。固体を CH₂Cl₂ 15 ml で抽出し、次いで濾過した。濾液は 4 ml に濃縮し、Et₂O 15 ml を添加した。この溶液は -35 °C で 24 時間維持した。溶液の傾瀉および真空下での結晶の乾燥により無色の針状物を収集し、0.282 g、78 % で得られた。 ^1H NMR (CDCl₃): δ 4.32 (sept, 2H), δ 3.55 (s, 4H), δ 1.22 (d, 12H) ^{13}C (CDCl₃): δ 52.52, δ 42.69, δ 21.00, カルベン炭素は観察されなかった。

10

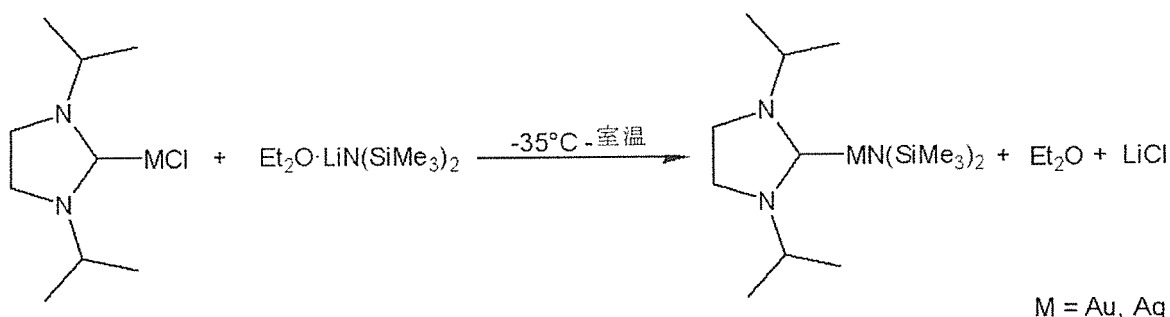
【0299】

1, 3-ジイソプロピル-イミダゾリジン-2-イリデン金 (I) ヘキサメチルジシラジド 2c および 1, 3-ジイソプロピル-イミダゾリジン-2-イリデン銀 (I) ヘキサメチルジシラジド 2b の合成

20

【0300】

【化29】



30

【0301】

1, 3-ジイソプロピル-イミダゾリジン-2-イリデン金 (I) ヘキサメチルジシラジド、2c

【0302】

1, 3-ジイソプロピル-イミダゾリジン-2-イリデン金 (I) クロリド (3.01 g, 7.79 mmol) をトルエン 150 mL 中で懸濁し、冷凍庫内で -35 °C に冷却した。この懸濁液を冷凍庫から取り出し、リチウムヘキサメチルジシラジドのジエチルエーテル付加物 (1.951 g, 8.08 mmol) のトルエン 70 mL 中溶液を滴下添加した。反応容器を室温に暖め、攪拌は 18 時間継続した。得られた濁った溶液を濾過し、揮発分は高真空下で濾液から除去した。粗の固体は、-78 °C のコールドフィンガーを用いて 40 ミリトール、90 °C で昇華させた。薄い黄色の固体 (3.55 g, 89.1 %) が得られた。 ^1H NMR (C₆D₆): δ 4.81 (sept, 2H), δ 2.38 (s, 4H), δ 0.77 (d, 12H), δ 0.62 (s, 18H). ^{13}C NMR (C₆D₆): δ 197.68, δ 50.70, δ 41.55, δ 20.04, δ 6.90.

40

【0303】

1, 3-ジイソプロピル-イミダゾリジン-2-イリデン銀 (I) ヘキサメチルジシラジド、2b

【0304】

50

1, 3-ジイソプロピルーイミダゾリジン-2-イリデン銀(I)クロリド(0.278 g、0.99 mmol)をトルエンとTHFの1:1混合物20 mL中で攪拌し、冷凍庫内で-35℃に冷却した。この溶液を冷凍庫から取り出し、リチウムヘキサメチルジシラジドのジエチルエーテル付加物(0.226 g、0.94 mmol)のEt₂O 10 mLに溶解した溶液を滴下添加した。溶液を室温に暖め、攪拌は18時間継続した。揮発分を減圧下で除去し、残渣はペンタン10 mLとともに攪拌し、次いで濾過した。ペンタン溶液を真空下で2 mLに濃縮し、数日間-35℃の冷凍庫で保存した。溶液の傾瀉および真空下での結晶の乾燥により無色の針状結晶(0.261 g、66%)を収集した。¹H NMR(C₆D₆): δ 4.25 (sept, 2H), δ 2.43 (s, 4H), δ 0.72 (d, 12H), δ 0.61 (s, 18H). ¹³C NMR(C₆D₆): δ 204.80, δ 204.66, δ 202.88, δ 202.75, δ 51.80, δ 42.00, δ 41.94, δ 20.52, δ 7.42.

10

【0305】

実施例13: 銀および金の前駆化合物の熱重量分析

銀および金の前駆化合物の蒸気圧を、窒素雰囲気下でMBraun Labmaster 130ドライボックス中に置いたTA Instruments Q50熱重量(TG)分析計で測定した。TG分析計は、銀および金の前駆化合物の分解の量を極小化するために、上記実施例中で使用したより低い温度を使用して、以下に設定した段階的等温で運転した。

20

【0306】

1, 3-ジイソプロピルーイミダゾリジン-2-イリデン金(I)ヘキサメチルジシラジド2cの傾斜プログラム:

- 1: 40.00℃/分から80.00℃の傾斜
- 2: 20.00分間等温
- 3: 40.00℃/分から90.00℃の傾斜
- 4: 15.00分間等温
- 5: 40.00℃/分から100.00℃の傾斜
- 6: 15.00分間等温
- 7: 40.00℃/分から110.00℃の傾斜
- 8: 15.00分間等温
- 9: 40.00℃/分から120.00℃の傾斜
- 10: 15.00分間等温
- 11: 40.00℃/分から130.00℃の傾斜
- 12: 15.00分間等温
- 13: 40.00℃/分から140.00℃の傾斜
- 14: 15.00分間等温
- 15: 40.00℃/分から150.00℃の傾斜
- 16: 15.00分間等温
- 17: 40.00℃/分から160.00℃の傾斜
- 18: 240.00分間等温
- 19: 40.00℃/分から600.00℃の傾斜

30

40

3-ジイソプロピルーイミダゾリジン-2-イリデン銀(I)ヘキサメチルジシラジド2bの傾斜プログラム:

- 1: 40.00℃/分から70.00℃の傾斜
- 2: 40.00分間等温
- 3: 40.00℃/分から80.00℃の傾斜
- 4: 20.00分間等温
- 5: 40.00℃/分から90.00℃の傾斜
- 6: 20.00分間等温
- 7: 40.00℃/分から100.00℃の傾斜

50

8 : 20.00 分間等温
 9 : 40.00 °C / 分から 110.00 °C の傾斜
 10 : 20.00 分間等温
 11 : 40.00 °C / 分から 120.00 °C の傾斜
 12 : 20.00 分間等温
 13 : 40.00 °C / 分から 130.00 °C の傾斜
 14 : 20.00 分間等温
 15 : 40.00 °C / 分から 140.00 °C の傾斜
 16 : 20.00 分間等温
 17 : 40.00 °C / 分から 150.00 °C の傾斜
 18 : 20.00 分間等温
 19 : 10.00 °C / 分から 600.00 °C の傾斜

10

実施例 5 でのように、勾配を各等温区間について決定し、データがその区間で直線的であった場合、その温度に対する「 $\Delta m / \Delta t_m$ 」値として使用した。圧力は、蒸気圧の見積りのための U m a r j i [G. V. K u n t e, S. A. S h i v a s h a n k e r, A. M. U m a r j i M e a s. S c i. T e c h. 2008, 19, 025704] の方法に従ってラングミュア式を使用して計算した。ラングミュア式の α 係数（すなわち、ラングミュア吸着定数）を求めるために、安息香酸を標準として使用し、 $Cu(t m h d)_2$ をベンチマークとして使用した。

20

【0307】

$s N H C$ を含有する銀および金の前駆化合物の蒸気試験からの結果を図 35 に表す。化合物、 $Cu(t m h d)_2$ を対照として使用した。化合物 2 b および 2 c の両方が 1 トールの蒸気圧を有する温度は 142 °C であった。

【0308】

実施例 14 : 金前駆化合物を使用する金の A L D

1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジヒドロ-イミダゾリン-2-イリデン金 (I) ヘキサメチルジシラジド (2 c) を、2 種の基材物質から複合材料を形成する好結果の金膜堆積を示すために使用した。

【0309】

この実施例において、金膜は A L D ツールとして誘導結合プラズマ供給源を用いる P i c o s u n S U N A L E (商標) R 200 を使用する A L D によって堆積した。少量の前駆体 (0.3 ~ 0.5 g) をバブラーに装填し、A L D ツールに取り付けた。10 % の H_2 の A r (残部) 中の混合物をプラズマ源として使用した。前もって堆積したルテニウム膜を含む 200 mm のシリコン基板を堆積室に導入した。使用したプラズマは、イオンが基材に到達するのを阻止するためのふり分けを使用する容量結合プラズマであった。A L D に使用した条件は以下の通りであった。

30

- プラズマ : 2500 W の出力、20 s c c m、90 % のアルゴン、10 % の水素
 - 温度 : 80 s c c m の窒素を含む P i c o s u n P i c o s o l i d (商標) ブースターを使用する 100 °C の供給源温度 ;
 - 200 °C の反応器温度

40

- パルスシーケンス : 2000 サイクルの :

- 3 秒の前駆体流
- 5 秒の窒素パージ
- 10 秒の水素プラズマ
- 4 秒の窒素パージ

上記の条件下では、金は A L D によって成功裡に堆積し、ルテニウム-シリコン基板上に薄い金膜を形成した。

【0310】

実施例 15 : (1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジヒドロ-1 H-イミダゾリン-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド (2 a) の熱応力検討

50

1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジヒドロ-1H-イミダゾリン-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド (2a) の0.8 gの試料をステンレス鋼容器に装填し、VCR (登録商標) ガスケットで導入口を蓋した。次いで、容器はオーブン中で92℃で加熱し、2週間オーブン中で維持した。2日毎に化合物の試料を取り出し試験した。試験用の試料を得るために、容器はオーブンから取り出し、グローブボックス内で室温に冷却した。試料を取り出した後、容器は92℃のオーブンに戻した。

【0311】

2日毎におよそ20ミリグラムの試料を熱重量分析によって試験した。それぞれの場合、およそ20mgの試料を1cmの白金皿に装填し、500℃まで10℃/分の加熱速度で加熱した。さらに、初期試料 (すなわち、加熱前の) の5~10mg、および最終サン

10

【0312】

熱重量分析の結果を図36に示し、以下の表5に要約する。

【0313】

【表6】

表5：熱応力の結果

時間(h)	試料の質量 (mg)	残留質量(%)
0	20.97	2.11
24	20.44	3.03
72	27.00	3.45
120	21.59	1.69
168	21.13	2.11
216	20.33	2.01
264	21.52	2.23
312	20.49	2.57
360	20.26	2.96

20

30

【0314】

これらの結果は、残留質量が2~3.5%の間で変化し、2週間の加熱後の化合物から観察された残留質量の増加は明瞭でないことを示した。

40

【0315】

図37は、加熱前の(1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジヒドロ-1H-イミダゾリン-2-イリデン)銅ヘキサメチルジシラジド (2a) の¹H NMRスペクトルを示す。図38は、(1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジヒドロ-1H-イミダゾリン-2-イリデン)銅ヘキサメチルジシラジド (2a) を92℃で360時間(15日)加熱した後の¹H NMRスペクトルを示す。15日間の加熱後の試料からのスペクトルは最初のスペクトルと同一であった。スペクトル中の小さなピークは、初期試料中に存在する不純物からであった(それらは両方のスペクトルに認められる)。

【0316】

50

熱重量分析および ^1H NMR の検討の結果は、 92°C で 2 週間加熱した後、(1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジヒドロ-1H-イミダゾリン-2-イリデン)銅ヘキサメチルジシラジド (2a) の検出可能な分解がないことを示した。

【0317】

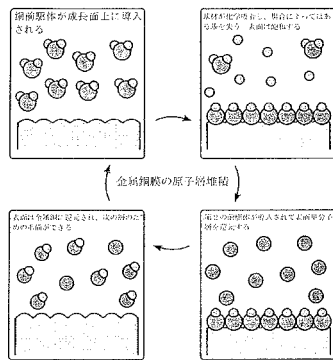
本明細書で言及された刊行物、特許および特許出願はすべて、あたかも個々の刊行物、特許または特許出願が参照によって組み込まれるために具体的に個々に示されたかのように同じ程度に参照によって本明細書に組み込まれる。

【0318】

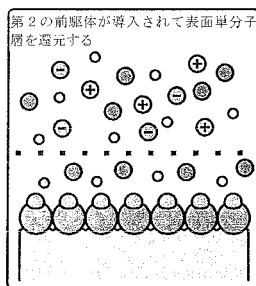
本発明の上記実施形態に対する変形および改善は、当業者には明白になる可能性がある。前述の説明は、限定するのではなく例示となるように意図される。したがって、本発明の範囲は、添付されたクレームの範囲によってのみ限定されるように意図される。

10

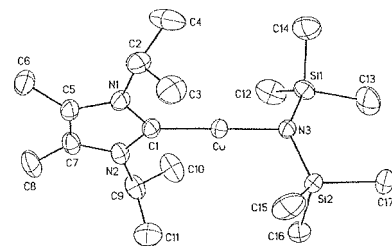
【図 1】



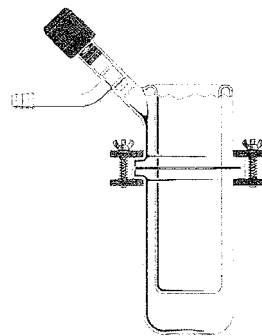
【図 2】



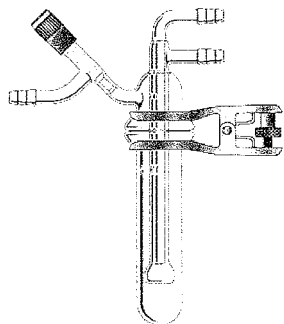
【図 3】



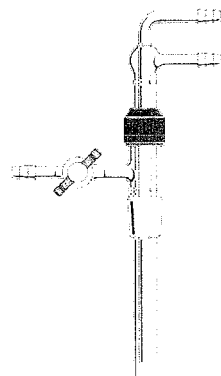
【図 4】



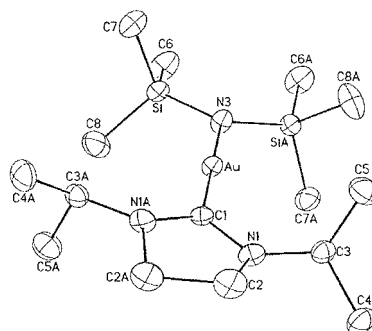
【図 5】



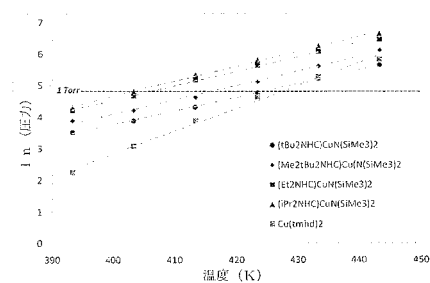
【图 6】



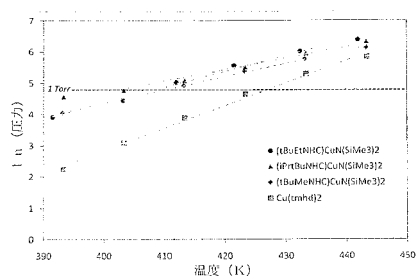
【図 7】



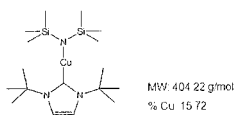
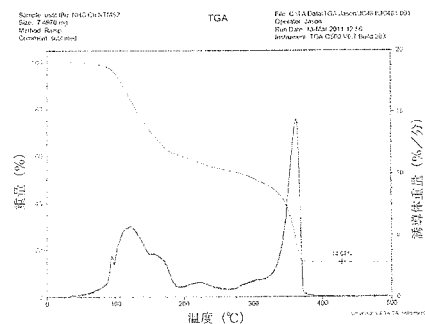
【图 8】



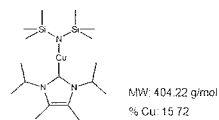
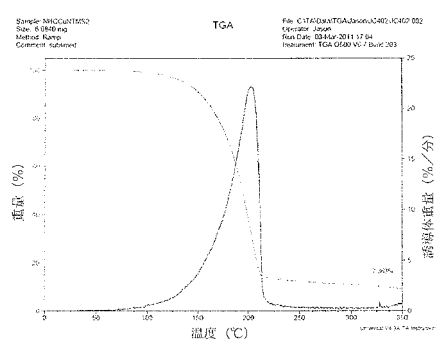
【图 9】



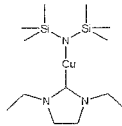
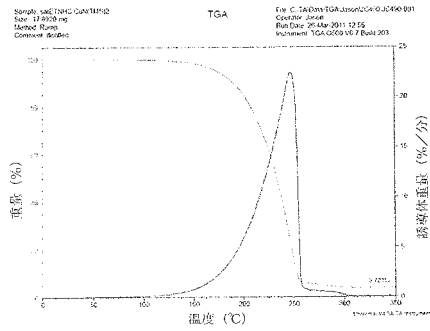
【図 10】



【図 1 1】

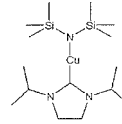
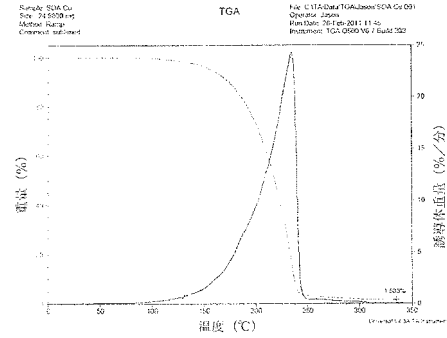


【図 1 2】



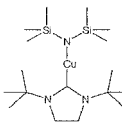
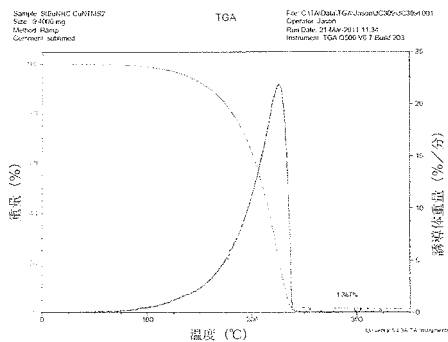
MW: 350.13 g/mol
m.p.: > -35 °C
% Cu: 18.15

【図 1 3】



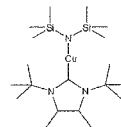
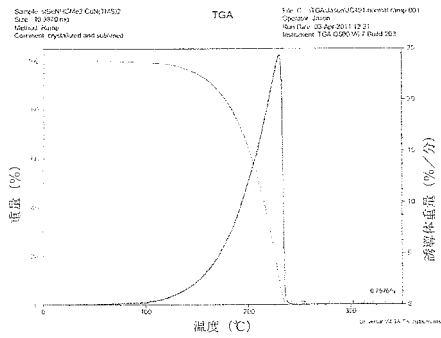
MW: 376.18 g/mol
% Cu: 16.80

【図 1 4】



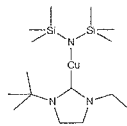
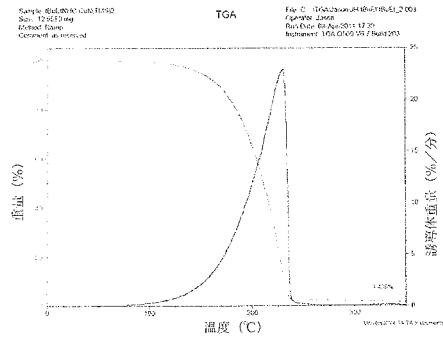
MW: 406.24 g/mol
% Cu: 15.64

【図 1 5】



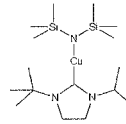
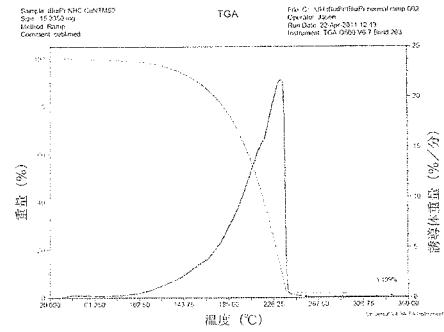
MW: 434.29 g/mol
% Cu: 14.63

【図 16】



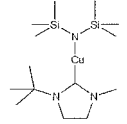
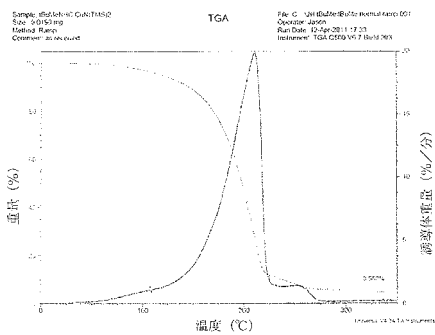
MW: 378.18 g/mol
室温で液体
% Cu: 16.80

【図 17】



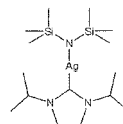
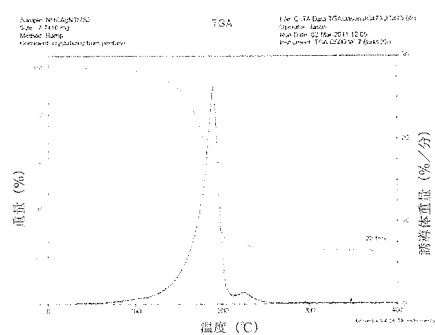
MW: 382.21 g/mol
% Cu: 16.20

【図 18】



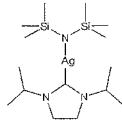
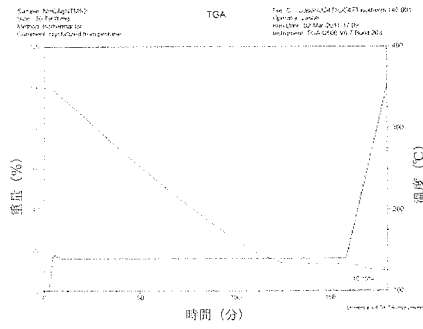
MW: 364.16 g/mol
室温で液体
% Cu: 17.45

【図 19】



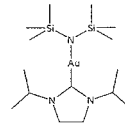
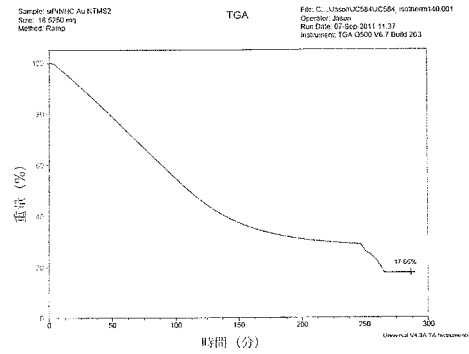
MW: 422.51 g/mol
% Ag: 25.53

【図 20 A】



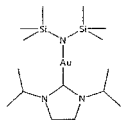
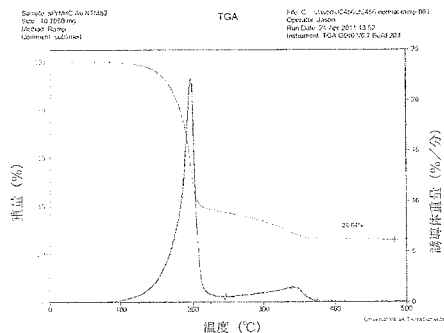
MW: 422.51 g/mol
% Ag: 25.53

【図 20 B】



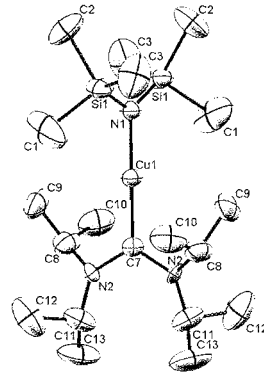
MW: 511.60 g/mol
m.p.: 77-79 °C
% Au: 38.50

【図 21】

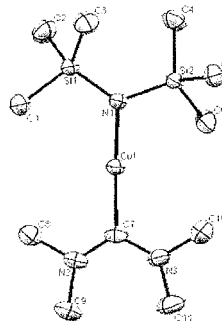


MW: 511.60 g/mol
m.p.: 77-79 °C
% Au: 38.50

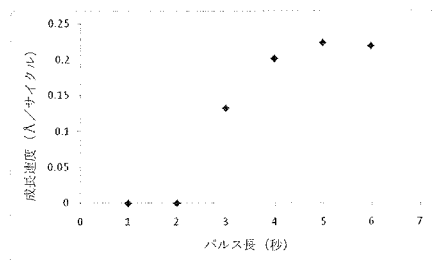
【図 31 A】



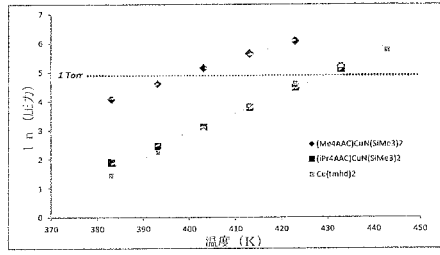
【図 31 B】



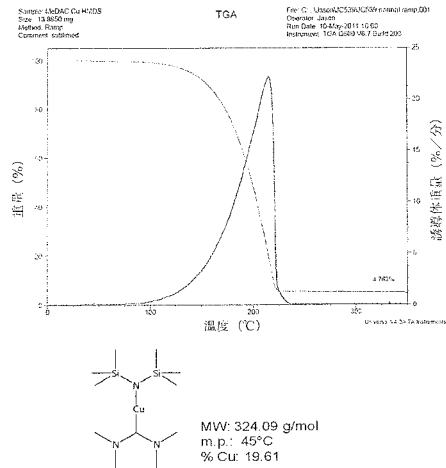
【図 22】



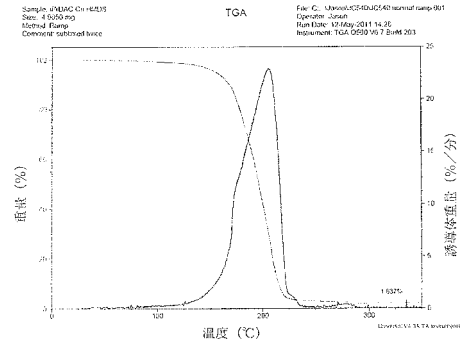
【図 3 2】



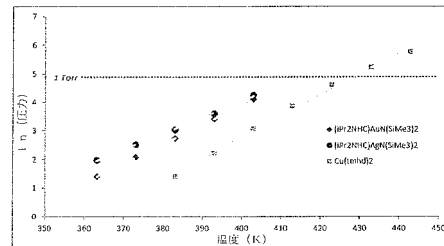
【図 3 3】



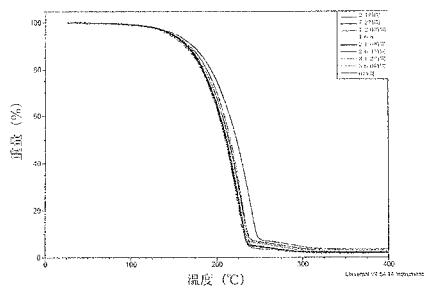
【図 3 4】



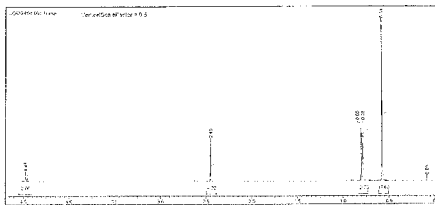
【図 3 5】



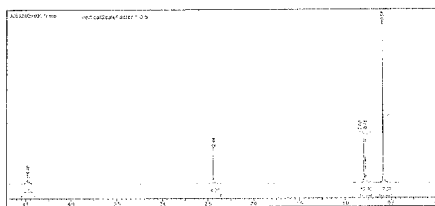
【図 3 6】



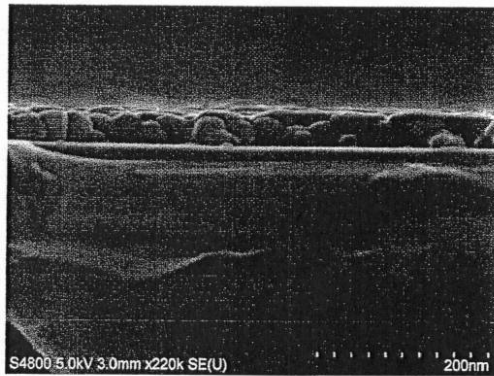
【図 3 7】



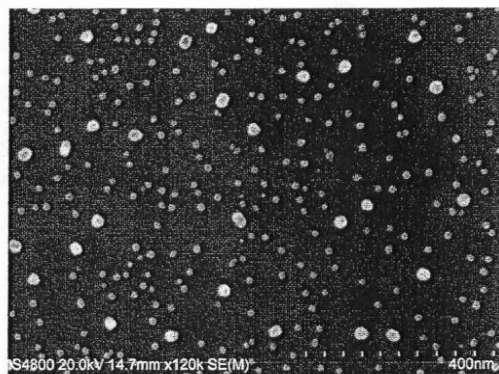
【図 3 8】



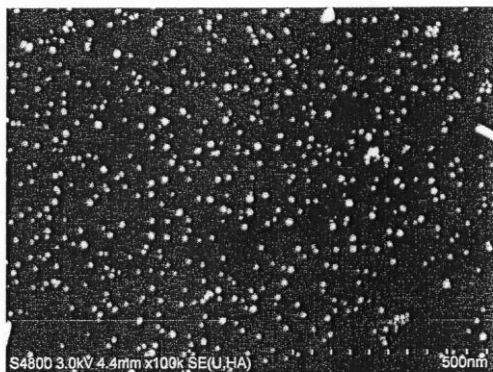
【図 2 3】



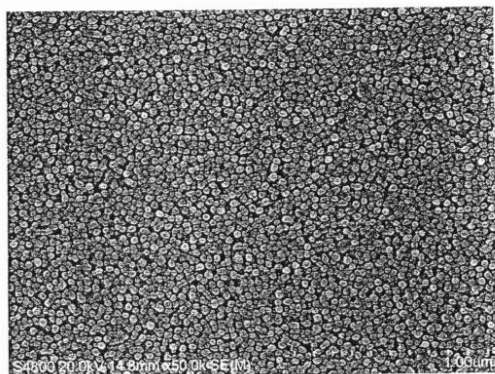
【図 2 4】



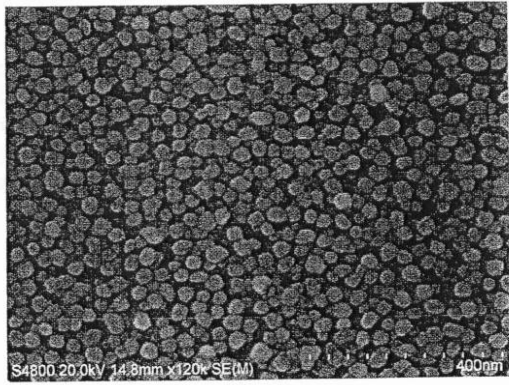
【図 2 5】



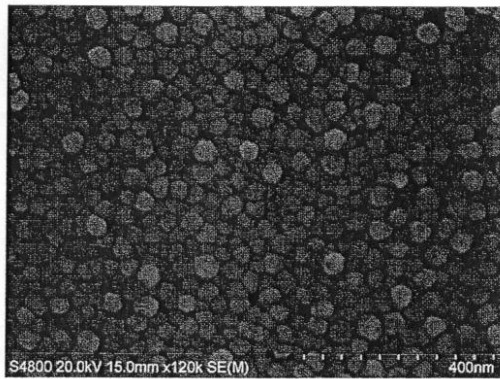
【図 2 6】



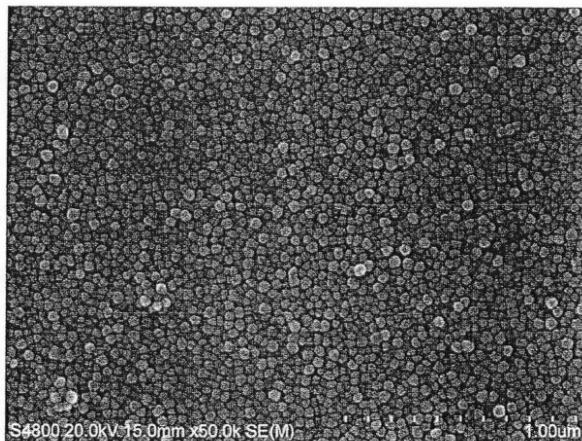
【図 27】



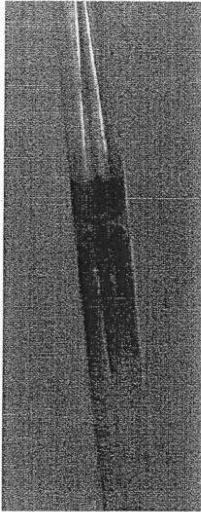
【図 28】



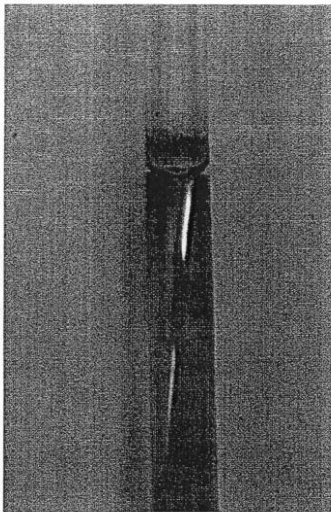
【図 29】



【図 3 0 A】



【図 3 0 B】



【手続補正書】

【提出日】平成25年6月27日(2013.6.27)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0042】

本発明ならびにその他の態様およびさらなる特徴のよりよき理解のために、以下のよう
に添付の図面と組み合わせて使用されるはずの以下の説明が参照される。

【図 1】図 1 は、銅含有前駆体を使用する、原子層堆積法の絵入りの概略図である。ここ
で、銅前駆体は成長面上に導入され（パネル A）、表面に化学吸着され、場合によっては
ある基を失って飽和した表面を形成し（パネル B）、続いて、第 2 の前駆体が導入されて
（パネル C）、表面単分子層を次の層（パネル D）のための準備ができている金属銅表面
に還元される。

【図 2】図 2 は、表面単分子層を還元するために第 2 の前駆体／反応体が導入されるプラ
ズマ A L D のあるステップの略図である。

【図 3】図 3 は、1，3－ジイソプロピル－4，5－ジメチルーイミダゾール－2－イリ

デン銅ヘキサメチルジシラジドのX線結晶構造のORTEP図である。

【図4】図4は、昇華装置の描写である。

【図5】図5は、昇華装置の描写である。

【図6】図6は、昇華装置の描写である。

【図7】図7は、1, 3-ジイソプロピル-イミダゾリン-2-イリデン金ヘキサメチルジシラジド(2c)のX線結晶構造のORTEP図である。

【図8】図8は、対照(銅ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジオナート)と比較した4種の対称的な銅前駆化合物の蒸気圧プロットのグラフである。

【図9】図9は、対照(銅ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジオナート)と比較した3種の非対称的な銅前駆化合物の蒸気圧プロットのグラフである。

【図10】図10は、不飽和N-複素環ジアミノカルベン含有銅化合物(1, 3-ジ-tert-ブチル-イミダゾール-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド)の重量損失曲線である。

【図11】図11は、不飽和N-複素環ジアミノカルベン含有銅化合物(1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジメチル-イミダゾール-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド)の重量損失曲線である。

【図12】図12は、1, 3-ジエチル-イミダゾリン-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド(1a)の重量損失曲線である。

【図13】図13は、1, 3-ジイソプロピル-イミダゾリン-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド(2a)の重量損失曲線である。

【図14】図14は、1, 3-ジ-tert-ブチル-イミダゾリン-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド(3a)の重量損失曲線である。

【図15】図15は、1, 3-ジ-tert-ブチル-4, 5-ジメチル-イミダゾリン-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド(4a)の重量損失曲線である。

【図16】図16は、1-tert-ブチル-3-エチル-イミダゾリン-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド(13a)の重量損失曲線である。

【図17】図17は、1-tert-ブチル-3-イソプロピル-イミダゾリン-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド(14a)の重量損失曲線である。

【図18】図18は、1-tert-ブチル-3-メチル-イミダゾリン-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド(12a)の重量損失曲線である。

【図19】図19は、1, 3-ジイソプロピル(isopropyl)-イミダゾリン-2-イリデン銀ヘキサメチルジシラジド(2b)の重量損失曲線である。

【図20A】図20Aは、1, 3-ジイソプロピル(isopropyl)-イミダゾリン-2-イリデン銀ヘキサメチルジシラジド(2b)を使用する、等温での検討からの重量損失曲線である。

【図20B】図20Bは、1, 3-ジイソプロピル(isopropyl)-イミダゾリン-2-イリデン金ヘキサメチルジシラジド(2c)を使用する、等温での検討からの重量損失曲線である。

【図21】図21は、1, 3-ジイソプロピル(isopropyl)-イミダゾリン-2-イリデン金ヘキサメチルジシラジド(2c)の重量損失曲線である。

【図22】図22は、ALDにおいて前駆体として1, 3-ジイソプロピル-イミダゾリン-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド(2a)を使用して得られた金属堆積飽和曲線である。

【図23】図23は、図22の飽和曲線を得るステップにおいて生成した薄膜の最も厚い薄膜のプロファイルの電子顕微鏡写真である。

【図24】図24は、図22の飽和曲線の点2で生成した、0 Åの薄膜の電子顕微鏡写真である。

【図25】図25は、図22の飽和曲線の点2で生成した、0 Åの薄膜の電子顕微鏡写真である。

【図26】図26は、図22の飽和曲線の点4で生成した、およそ141 Åの薄膜の電子

顕微鏡写真である。

【図 27】図 27 は、図 22 の飽和曲線の点 4 で生成した、およそ 141 Å の薄膜の電子顕微鏡写真である。

【図 28】図 28 は、図 22 の飽和曲線の点 6 で生成した、およそ 350 Å の薄膜の電子顕微鏡写真である。

【図 29】図 29 は、図 22 の飽和曲線の点 6 で生成した、およそ 350 Å の薄膜の電子顕微鏡写真である。

【図 30A】図 30A は、密封した NMR 管の内部表面上のモノ金属前駆化合物からの銅の堆積を示す NMR 管の写真である。

【図 30B】図 30B は、密封した NMR 管の内部表面上のモノ金属前駆化合物からの銅の堆積を示す NMR 管の写真である。

【図 31A】図 31A は、N, N, N', N'-テトライソプロピルホルムアミジニリデン銅ヘキサメチルジシラジド (19a) の X 線結晶構造のORTEP図面である。

【図 31B】図 31B は、N, N, N', N'-テトラメチルホルムアミジニリデン銅 (I) ヘキサメチルジシラジド (17a) の X 線結晶構造のORTEP図面である。

【図 32】図 32 は、対照 (銅ビス- (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジオナート) と比較した 2 種の非環式ジアミノカルベン含有モノ金属前駆化合物の蒸気圧プロットのグラフである。

【図 33】図 33 は、N, N, N', N'-テトラメチルホルムアミジニリデン銅ヘキサメチルジシラジド (17a) の重量損失曲線である。

【図 34】図 34 は、N, N, N', N'-テトライソプロピルホルムアミジニリデン銅ヘキサメチルジシラジド (19a) の重量損失曲線である。

【図 35】図 35 は、対照 (銅ビス- (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジオナート) と比較した 1, 3-ジイソプロピル-イミダゾリン-2-イリデン銀ヘキサメチルジシラジド (2b) および 1, 3-ジイソプロピル (disopropyl)-イミダゾリン-2-イリデン金ヘキサメチルジシラジド (2c) 前駆化合物の蒸気圧プロットのグラフである。

【図 36】図 36 は、加熱中の (1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジヒドロ-1H-イミダゾリン-2-イリデン) 銅ヘキサメチルジシラジド (2a) の重量損失曲線を表す。

【図 37】図 37 は、加熱前の (1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジヒドロ-1H-イミダゾリン-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド (2a) の ^1H NMR スペクトルである。

【図 38】図 38 は、92 °C で 15 日間加熱した後の (1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジヒドロ-1H-イミダゾリン-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジド (2a) の ^1H NMR スペクトルである。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I で表される、化合物。

DAC — M — X

I

[式中、

DAC は、場合によって置換された、飽和 N-複素環ジアミノカルベン (sNHC)、または場合によって置換された非環式ジアミノカルベンであるジアミノカルベンであり、

M は、DAC 成分にカルベン原子で結合した金属であり、

X は陰イオン配位子であり、

ここで、化合物はアリールまたはヘテロアリール基を含まず、M は X の非ハロゲン原子に

結合している。]

【請求項 2】

M が 11 族金属である、
請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

式 I a で表される、
請求項 1 または 2 に記載の化合物。

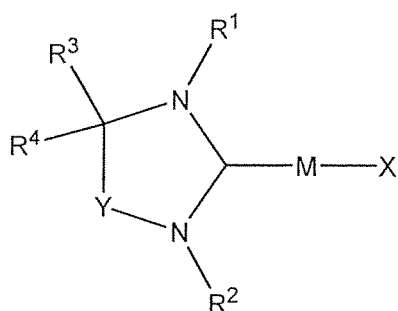


I a

【請求項 4】

式 I I a で表される、
請求項 3 に記載の化合物。

【化 1】



IIa

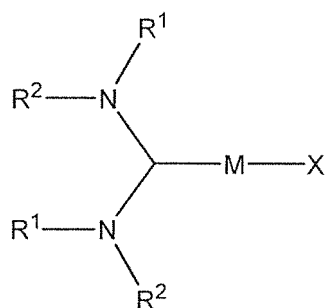
[式中、

Y は、 $\text{C R}^5 \text{R}^6$ 、 $(\text{C R}^5 \text{R}^6)_2$ 、または N R^9 であり、
 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、または場合によって置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基であり、ここで、 R^1 および R^2 はハロ置換基を含まず、
 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立して、H、または場合によって置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基である。]

【請求項 5】

式 I I b で表される、
請求項 1 または 2 に記載の化合物。

【化 2】



IIb

[式中、

R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、または場合によって置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基であり、ここで、 R^1 および R^2 はハロ置換基を含まない。]

【請求項 6】

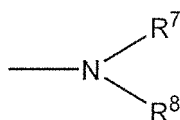
X が酸素-金属結合を介して M に結合していない、
請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 7】

X が、複素環、ピペリジニル、ピロリジニル、シクロペンタジエニル、アルコキシド、アルキル、ヒドリド、ヒドロキシド、ジケトナート、ジケチミナート、アミジナートまたはグアニジナート、または以下の構造を有するアミドである、

請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の化合物。

【化 3】



〔式中、 R^7 および R^8 はそれぞれ独立して、場合によって置換された分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基、場合によって置換された分枝もしくは直鎖の $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリルであり、または R^7 および R^8 は、アミド窒素と一緒に場合によって置換された複素環を形成する。〕

【請求項 8】

R^7 および R^8 がそれぞれ独立して、H、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルもしくはヘテロアルキル、または $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキルもしくは環式ヘテロアルキルである、請求項 7 に記載の化合物。

【請求項 9】

X が $-N(SiMe_3)_2$ である、請求項 8 に記載の化合物。

【請求項 10】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 がそれぞれ独立して、H、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルもしくはヘテロアルキル、または $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキルもしくは環式ヘテロアルキルである、請求項 4 に記載の化合物。

【請求項 11】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 がそれぞれ独立して、H、 $C_1 \sim C_6$ アルキルもしくはヘテロアルキル、または $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルもしくは環式ヘテロアルキルである、請求項 4 に記載の化合物。

【請求項 12】

R^1 および R^2 がそれぞれ独立して、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、1-メチルプロピル、または *t*-ブチルである、請求項 11 に記載の化合物。

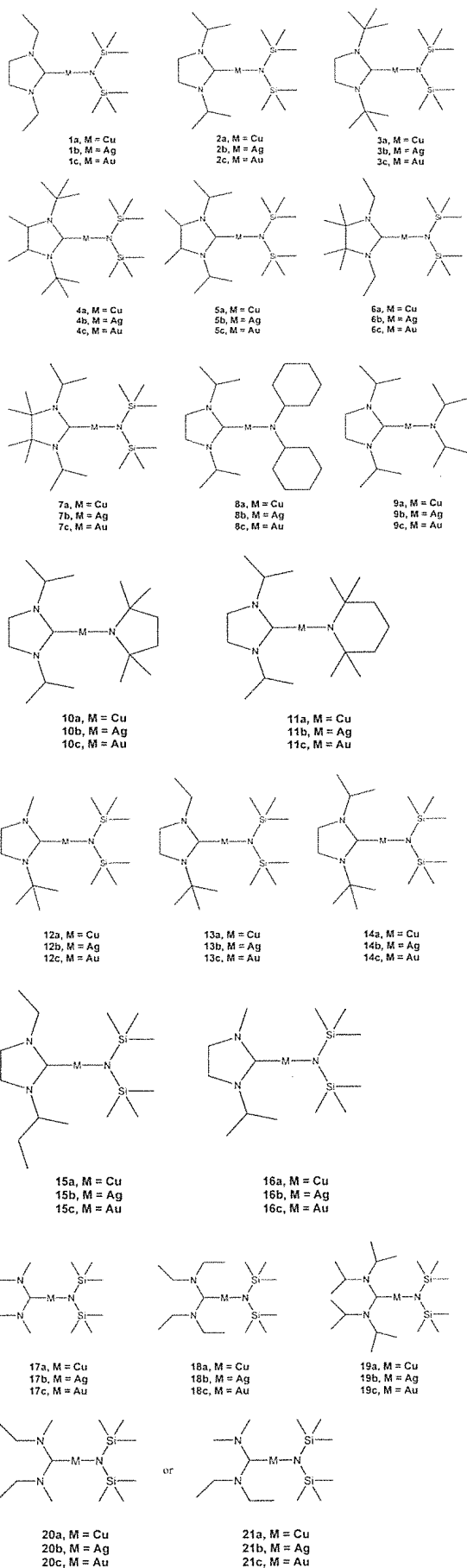
【請求項 13】

M が銅、銀または金である、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 14】

以下の化学式で表される化合物のうちのいずれかである、請求項 1 に記載の化合物。

【化 4】



【請求項 15】

3-ジイソプロピルーイミダゾリン-2-イリデン銅ヘキサメチルジシラジドである、

請求項 4 に記載の化合物。

【請求項 16】

160℃以下で少なくとも約 1 トールの蒸気圧を有する、
請求項 1 から 15 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 17】

少なくとも約 100℃、150℃、200℃、300℃、350℃または 400℃の温度で長期間安定である、
請求項 1 から 16 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 18】

少なくとも 95%の純度である、
請求項 1 から 17 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 19】

少なくとも 98%の純度である、
請求項 1 から 17 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 20】

Mが 11 族金属である請求項 1 から 19 のいずれか一項に記載の化合物を前駆化合物として使用する化学的気相成長法 (CVD)、原子層堆積法 (ALD)、プラズマ助長化学的気相成長法 (PE-CVD) またはプラズマ助長原子層堆積法 (PE-ALD) を含む、
基材に金属膜を堆積させる方法。

【請求項 21】

金属を含む薄膜を形成するプロセスであって、
(a) 式 I で表される化合物の前駆化合物を含む蒸気に前駆化合物の吸着を可能にする条件下で基材を曝露し、基材に単分子層を形成するステップと、
(b) 過剰前駆化合物をパージするステップと、
(c) ステップ (a) で形成された、吸着した前駆体単分子層を反応体の前駆化合物に曝露し前駆体単分子層を還元して金属層を形成するステップと、
(d) 薄膜が所望の厚さに到達するまでステップ (a) ~ (c) を繰り返すステップとを含む、
プロセス。



[式中、DACは、場合によって置換された、飽和 N-複素環ジアミノカルベン (sNH C)、または場合によって置換された非環式ジアミノカルベンであるジアミノカルベンであり、

Mは、sNH C 成分にカルベン原子で結合した 11 族金属であり、

Xは陰イオン配位子であり、

ここで、前駆化合物はアリールまたはヘテロアリール基を含まず、MはXの非ハロゲン原子に結合している。]

【請求項 22】

反応体前駆体がプラズマである、
請求項 21 に記載のプロセス。

【請求項 23】

反応体前駆体が酸素、オゾン、水、過酸化水素、酸化窒素、二酸化窒素、そのラジカル種もしくは酸化ガスの任意の 2 種以上の混合物などの酸化ガス、
または水素、混合ガス (すなわち、~5%水素、~95%窒素の混合物)、アンモニア、シラン、ボラン、アミノボラン、アラン、ギ酸、ヒドラジン (例えば、ジメチルヒドラジン)、そのラジカル種、もしくはこれらの還元剤の任意の 2 種以上の混合物の 1 つなどの還元剤である、
請求項 21 に記載のプロセス。

【請求項 24】

金属を含む薄膜を形成するプロセスであって、
式 I の化合物である前駆化合物および反応ガスを含む蒸気に基材を曝露して基材の表面に金属膜を形成するステップを含む、
プロセス。



[式中、DACは、場合によって置換された飽和N-複素環ジアミノカルベン(sNH C)、または場合によって置換された非環式ジアミノカルベンであるジアミノカルベンであり；

Mは、sNH C成分にカルベン原子で結合した11族金属であり；

Xは陰イオン配位子であり、

ここで、前駆化合物はアリールまたはヘテロアリール基を含まず、MはXの非ハロゲン原子に結合している。]

【請求項25】

基材に11族金属含有膜を形成するプロセスであって、

(a) 11族モノ金属前駆化合物を揮発させて前駆体蒸気を形成するステップと、

(b) 前駆体が式 I の化合物である前駆体蒸気と基材を接触させて、前記基材に11族金属含有膜を形成するステップとを含む、
プロセス。



[式中、

DACは、場合によって置換された飽和N-複素環ジアミノカルベン(sNH C)、または場合によって置換された非環式ジアミノカルベンであるジアミノカルベンであり、

Mは、sNH C成分にカルベン原子で結合した11族金属であり、

Xは陰イオン配位子であり、

ここで、前駆化合物はアリールまたはヘテロアリール基を含まず、MはXの非ハロゲン原子に結合している。]

【請求項26】

前駆化合物が式 I a の化合物である、

請求項21から25のいずれか一項に記載のプロセス。

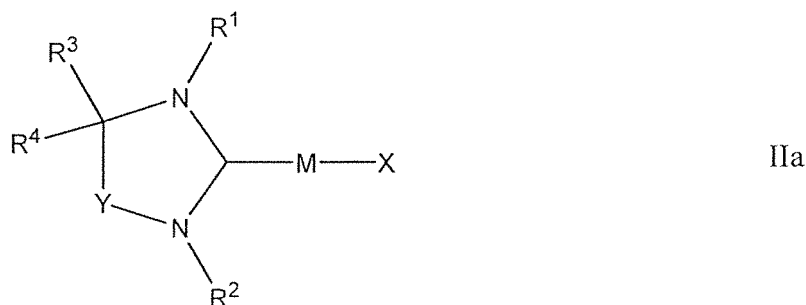


【請求項27】

前駆化合物が式 II a の化合物である、

請求項21から25のいずれか一項に記載のプロセス。

【化5】



[式中、

Yは、CR⁵R⁶、(CR⁵R⁶)₂またはNR⁹であり、

R¹およびR²はそれぞれ独立して、H、または場合によって置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基であり、ここで、R¹およびR²はハロ置換基を含まず、

R³、R⁴、R⁵およびR⁶はそれぞれ独立して、H、または場合によって置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基であり、

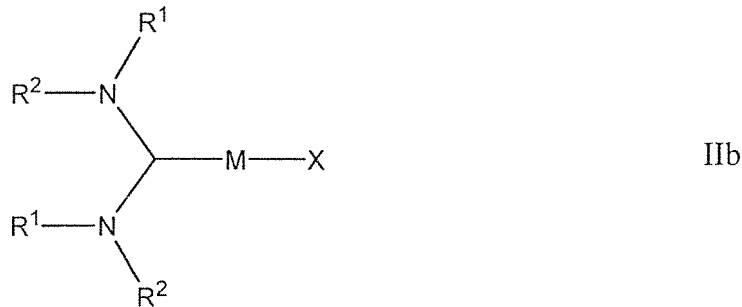
R⁹は存在せず、またはH、または場合によって置換された、分枝、直鎖もしくは環式の

脂肪族基であり、ここで、 R^9 が存在しない場合、Nと隣接するCとの間の結合は二重結合であり、 R^3 もしくは R^4 は存在しない。]

【請求項 28】

前駆化合物が式 I I b の化合物である、
請求項 21 から 25 のいずれか一項に記載のプロセス。

【化 6】



[式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、または場合によって置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基であり、ここで、 R^1 および R^2 はハロ置換基を含まない。]

【請求項 29】

前駆化合物が、請求項 6 から 19 のいずれか一項に記載の化合物である、
請求項 21 から 25 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 30】

化合物の蒸発の温度が 50°C を超える、
請求項 21 から 29 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 31】

基材を加熱するステップをさらに含む、
請求項 21 から 30 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 32】

基材が、ガラス、Ta N、Ti N、サファイア、インジウムスズ酸化物 (ITO)、 SiO_2 、シリコン、窒化ケイ素、シリコンオキシ窒化物、シリコンオキシ炭化物、融解石英、ポリマー材料、タングステン、タンタル、ルテニウム、有機材料、半導体製造でバリア層として使用される別種の金属または合金、または、これらの任意の組み合わせを含む、
請求項 21 から 31 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 33】

金属が Cu、Ag または Au である、
請求項 20 から 32 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 34】

M が 11 族金属である、請求項 1 から 19 のいずれか一項に記載の前駆化合物を含む、
基材に薄膜を形成する金属堆積で使用するシステム。

【請求項 35】

前記前駆化合物が気密性容器中にある、
請求項 34 に記載のシステム。

【請求項 36】

前記気密性容器が ALD ツールを用いる使用のために構成されたバブラーである、
請求項 35 に記載のシステム。

【請求項 37】

前記気密容器が、気密性の密封を得るために前記バイアルまたは管に取り除けるように結合された蓋を有する、火炎で密封したアンプル、またはバイアル、または管である、
請求項 35 に記載のシステム。

【請求項 38】

前駆化合物が不活性雰囲気下で包装される、
請求項 34 から 37 のいずれか一項に記載のシステム。

【請求項 39】

不活性雰囲気が窒素またはアルゴンガスである、
請求項 38 に記載のシステム。

【請求項 40】

前記前駆化合物の自然分解を阻止するための乾燥剤、抗酸化剤または添加剤をさらに含む、
請求項 34 から 39 のいずれか一項に記載のシステム。

【請求項 41】

前記前駆化合物を揮発させる手段をさらに含む、
請求項 34 から 40 のいずれか一項に記載のシステム。

【請求項 42】

前記前駆化合物を揮発させる前記手段が A L D または C V D のツール内に含まれる、
請求項 41 に記載のシステム。

【請求項 43】

M が 11 族金属である、請求項 1 から 19 のいずれか一項に記載のモノ金属前駆化合物を含む、
A L D 前駆体配合物。

【請求項 44】

不活性雰囲気下で気密容器に包装された、
請求項 43 に記載の A L D 前駆体配合物。

【請求項 45】

不活性雰囲気が窒素またはアルゴンガスである、
請求項 44 に記載の A L D 前駆体配合物。

【請求項 46】

式 I a の金属前駆化合物を合成する方法であって、
結合が M と X の非ハロゲン原子との間で形成されるように、陰イオン配位子の塩と D A C 金属ハライドを反応させるステップを含む、
方法。



[式中、

D A C は、場合によって置換された飽和 N-複素環ジアミノカルベン (s N H C)、または場合によって置換された非環式ジアミノカルベンであるジアミノカルベンであり、
M は、s N H C 成分にカルベン原子で結合した金属であり、
X は陰イオン配位子であり、
ここで、D A C および X はアリールまたはヘテロアリール基を含まない。]

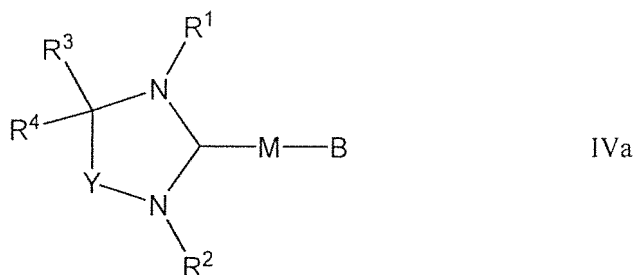
【請求項 47】

前記 M は 11 族金属である、
請求項 46 に記載の方法。

【請求項 48】

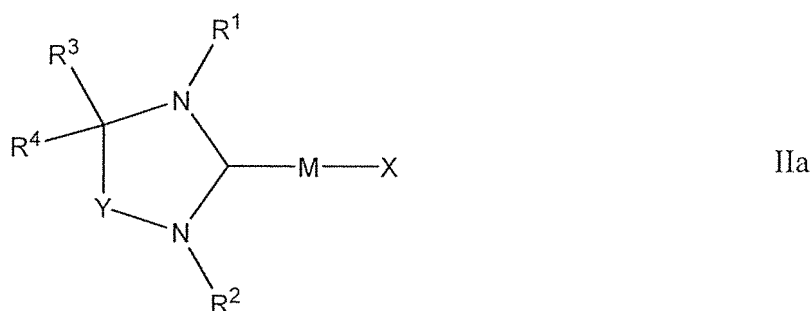
式 I V a の金属ハライドを陰イオン配位子 X の塩と反応させて式 I I a の化合物を生成するステップを含む、
請求項 46 または 47 に記載の方法。

【化 7】



[式 I V a 中、B はハライドであり、
Y は、 $\text{C R}^5 \text{R}^6$ 、 $(\text{C R}^5 \text{R}^6)_2$ または N R^5 であり、
 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、または場合によって置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基であり、ここで、 R^1 および R^2 はハライド原子を含まず、
 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立して、H、または場合によって置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基である。]

【化 8】

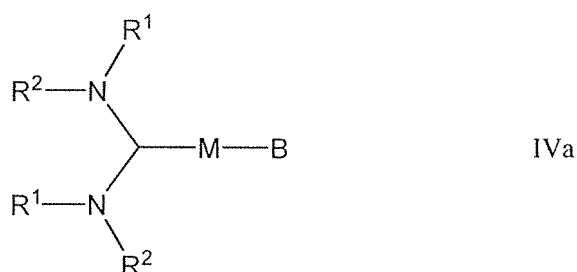


[式 I I a 中、前駆化合物はアリールまたはヘテロアリール基を含まず、M は X の非ハロゲン原子に結合している。]

【請求項 49】

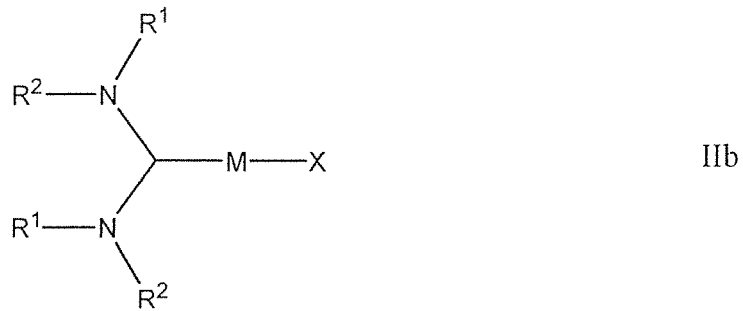
式 I V a の金属ハライドを陰イオン配位子 X の塩と反応させ、式 I I b の化合物を生成するステップを含む、請求項 46 または 47 に記載の方法。

【化 9】



[式 I V a 中、B はハライドであり、
Y は、 $\text{C R}^5 \text{R}^6$ 、 $(\text{C R}^5 \text{R}^6)_2$ または N R^5 であり、
 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、または場合によって置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基であり、ここで、 R^1 および R^2 はハライド原子を含まず、
 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立して、H、または場合によって置換された、分枝、直鎖もしくは環式の脂肪族基である。]

【化 1 0】



〔式 I I b 中、前駆化合物はアリールまたはヘテロアリール基を含まず、MはXの非ハロゲン原子に結合している。〕

【請求項 5 0】

Bが、クロリド、ブロミドまたはヨージドである、
請求項 4 8 または 4 9 に記載の方法。

【請求項 5 1】

陰イオン配位子Xの塩が、リチウム、ナトリウムまたはカリウム塩である、
請求項 4 6 から 5 0 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5 2】

前駆化合物が、請求項 5 から 1 9 のいずれか一項に記載の化合物である、
請求項 4 6 から 4 9 のいずれか一項に記載の方法。

【手続補正 3】

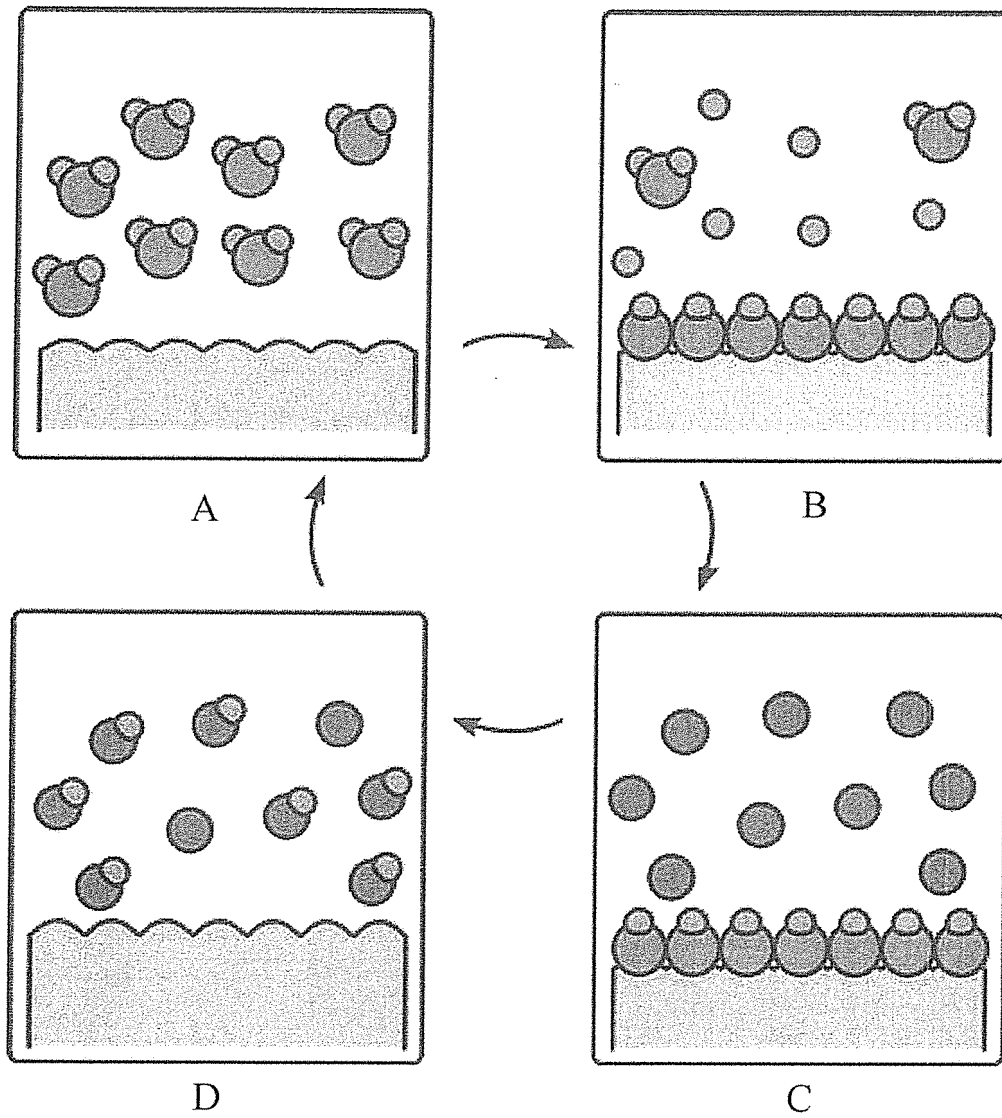
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 1】



【手続補正 4】

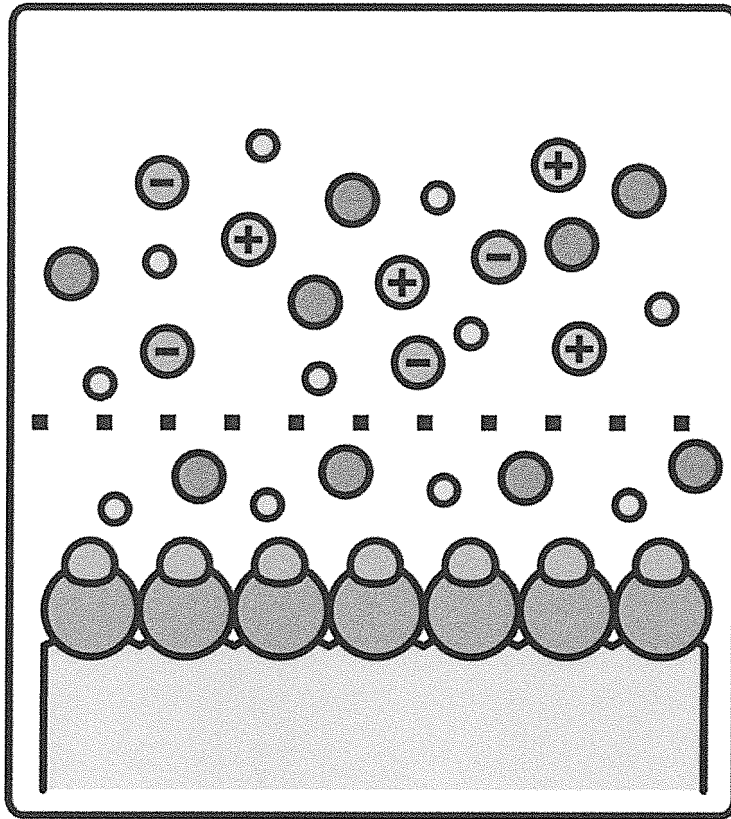
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 2】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CA2012/050296
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: C07F 7/10 (2006.01), C07F 1/00 (2006.01), C23C 16/18 (2006.01) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: C07F 7/10 (2006.01), C07F 1/00 (2006.01), C23C 16/18 (2006.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic database(s) consulted during the international search (name of database(s) and, where practicable, search terms used) STN, Epoque (epodoc) and Canadian Patent Database, keywords : carbene, metal, deposition, amin, diamino		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/012294 A2 (Abrams et al.) 2 February 2006 (02-02-2006) *the whole document*	1-52
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 June 2012 (27-06-2012)		Date of mailing of the international search report 31 July 2012 (31-07-2012)
Name and mailing address of the ISA/CA Canadian Intellectual Property Office Place du Portage I, C114 - 1st Floor, Box PCT 50 Victoria Street Gatineau, Quebec K1A 0C9 Facsimile No.: 001-819-953-2476		Authorized officer Guillaume Tessier (819) 934-0420

International application No.
PCT/CA2012/050296

Patent Document Cited in Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date
WO 2006/012294 A2	2 February 2006 (02-02-2006)	none	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA

(74)代理人 100109210

弁理士 新居 広守

(72)発明者 ショーン・バリー

カナダ国 ケイ1エス 2エス4 オンタリオ オタワ 38 エラ ストリート

(72)発明者 ジェイソン・コイル

カナダ国 ケイ1ヴィ 0エイチ4 オンタリオ オタワ 20 ウォータービュー コート

(72)発明者 ティモシー・ジェームズ・クラーク

カナダ国 ケイ7エム 1エヌ8 オンタリオ キングストン 40 ストラスコナ クレセント

(72)発明者 ジェフリー・ジェイ・エム・ハスティー

カナダ国 ケイ7ケイ 6ダブリュー8 オンタリオ キングストン 303-42 ルロワ グラント ドライブ

Fターム(参考) 4K030 AA06 AA07 AA11 AA13 AA14 AA17 AA24 BA01 BA53 CA02

CA04 CA05 CA06 CA07 EA01 FA03 FA04 FA10 HA01

4M104 BB04 BB08 BB09 DD43 DD45