

發明專利說明書

公告本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96131715

※申請日期：96年08月27日

※IPC分類：

C07C 211/65 (2006.01)

C01G 33/00 (2006.01)

C01G 35/00 (2006.01)

C07C 209/00 (2006.01)

C23C 16/18 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 醯亞胺錯合物，其製造方法，含金屬之薄膜及其製造方法

(英) Imide complex, method for producing the same, metal-containing thin film, and method for producing the same

二、申請人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 東曹股份有限公司

(英) TOSOH CORPORATION

代表人：(中) 1. 土屋隆

(英) 1. TSUCHIYA, TAKASHI

地 址：(中) 日本國山口縣周南市開成町四五六〇番地

(英) 4560, Kaisei-cho, Shunan-shi, Yamaguchi-ken, 746-8501 Japan

國籍：(中英) 日本

JAPAN

2. 姓名：(中) 財團法人相模中央化學研究所

(英) SAGAMI CHEMICAL RESEARCH CENTER

代表人：(中) 1. 平井憲次

(英)

地 址：(中) 日本國神奈川縣綾瀨市早川二七四三番地一

(英) 2743-1, Hayakawa, Ayase-shi, Kanagawa 252-1193 Japan

國籍：(中英) 日本

JAPAN

三、發明人：(共 8 人)

1. 姓名：(中) 多田賢一

(英) TADA, KEN-ICHI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 古川泰志

(英) FURUKAWA, TAISHI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 稻葉孝一郎
(英) INABA, KOICHIRO
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

4. 姓名：(中) 肆矢忠寬
(英) YOTSUYA, TADAHIRO
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

5. 姓名：(中) 千葉洋一
(英) CHIBA, HIROKAZU
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

6. 姓名：(中) 山本俊樹
(英) YAMAMOTO, TOSHIKI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

7. 姓名：(中) 山川哲
(英) YAMAKAWA, TETSU
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

8. 姓名：(中) 大島憲昭
(英) OSHIMA, NORIAKI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

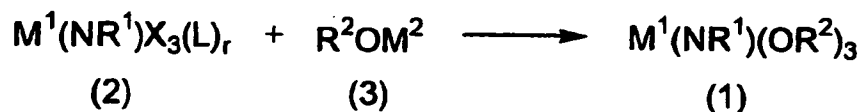
1. 日本 ; 2006/08/28 ; 2006-231081 ☒ 有主張優先權
2. 日本 ; 2007/03/26 ; 2007-079924 ☒ 有主張優先權
3. 日本 ; 2007/07/17 ; 2007-186071 ☒ 無主張優先權

五、中文發明摘要

發明名稱：鹽亞胺錯合物，其製造方法，含金屬之薄膜及其製造方法

本發明之課題係提供具有良好蒸氣壓，利用 CVD 法或 ALD 法等製造含銨或鉍之薄膜時作為原料用的新穎之銨或鉍錯合物、其製造方法，使用其之含金屬的薄膜及其製造方法。本發明為，例如係由 $M^1(NR^1)X_3(L)_r$ (2) 與鹼金屬烷氧化物 (3) 反應等製造的一般式 (1) 所示之鹽亞胺錯合物，

【化1】



(式中， M^1 為銨原子或鉍原子， R^1 為碳數 1 至 12 之烷基， R^2 為碳數 2 至 13 之烷基， X 為鹵原子， L 為 1,2-二甲氧基乙烷配位基時， r 為 1， L 為吡啶配位基時， r 為 2， M^2 為鹼金屬)，及以該鹽亞胺錯合物 (1) 為原料製造的含銨或鉍之薄膜。

六、英文發明摘要

發明名稱：

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 (1) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關適用於製造半導體元件之金屬錯合物、其製造方法、含金屬之薄膜及其製造方法。

【先前技術】

目前為止所開發之半導體元件的DRAM電容器介電體中，所使用之主要材料為氧氮化矽（ SiON ）及氧化鋁（ Al_2O_3 ）。但次世代之半導體為了因應高性能化而要求元件之微細化，因此針對次世代之電容器介電體也要求高電容率，故目前電容器介電體所使用之新穎材料的氧化鋇及氧化鋁受人注目。

先前半導體元件所使用之薄膜形成方法如，利用濺射之物理氣相成長法（PVD法）、化學氣相成長法（CVD法）。但次世代以後之半導體製造上，為了要求能於微細化元件之複雜3次元構造的表面上形成均勻薄膜，而無法適用難凹凸表面形成均勻膜之PVD法。因此，開始檢討使用段差被覆性良好之薄膜製造方法中，將氣體狀原料送入反應槽中分解後堆積成膜之CVD法，及將吸附於基板表面之原料分解堆積成膜之原子層蒸鍍法（ALD法）的薄膜形成方法。

製造半導體元件之過程中利用CVD法或ALD法形成薄膜時，所使用的材料可由具有適度蒸氣壓及熱安定性，且可以安定供給量氣化之材料中選擇。又必需條件之一為，

能於複雜3次元構造之表面形成均勻膜厚。另以供給時為液體狀為佳。

針對利用CVD法或ALD法形成氧化鈮薄膜及氧化鉭薄膜所使用的原料，曾檢討使用醯胺化合物（例如專利文獻1及非專利文獻1），及主烷氧化物（例如非專利文獻2）。但醯胺化合物中的 $\text{Nb}(\text{N}^i\text{Pe})(\text{NMe}_2)_3$ 於室溫下為固體， $\text{Nb}(\text{N}^i\text{Bu})(\text{NEt}_2)_3$ 及 $\text{Ta}(\text{N}^i\text{Bu})(\text{NEt}_2)_3$ 於室溫下雖為液體但蒸氣壓較低。又 $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ 及 $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ 等五烷氧化物於室溫下雖為液體但蒸氣壓較低。即以此等化合物為CVD法或ALD法形成薄膜用之原料時，會出現問題而無法稱為最佳原料。

專利文獻1：特開2006-131606號公報

非專利文獻1：Journal of Chinese Chemical Society、45卷、355頁（1998年）

非專利文獻2：Chemistry of Materials、12卷、1914頁（2000年）

【發明內容】

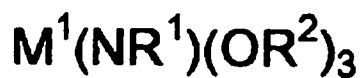
發明所欲解決之課題

本發明之目的為，提供具有良好蒸氣壓，利用CVD法或ALD法等方法製造含金屬之薄膜時原料用的新穎之化合物，其製造方法，使用其之含金屬的薄膜及其製造方法。

解決課題之手段

有鑑於上述現狀，經本發明者們專心檢討後發現，一般式（1）所示之鹽亞胺錯合物及其製造方法，以及以鹽亞胺錯合物（1）為原料之含金屬的薄膜及其製造方法可解決上述課題，而完成本發明。

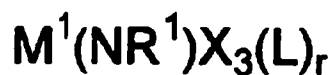
即，本發明為一種鹽亞胺錯合物，其特徵為，如一般式（1）所示，
[化1]



（1）

（式中， M^1 為銱原子或鉬原子， R^1 為碳數1至12之烷基， R^2 為碳數2至13之烷基）。

又，本發明為一般式（1）所示之鹽亞胺錯合物的製造方法，其特徵為，使一般式（2）
[化2]



（2）

（式中， M^1 及 R^1 同前述， X 為鹵原子， L 為1,2-二甲氧基乙烷配位基或吡啶配位基，又 L 為1,2-二甲氧基乙烷配位基時 r 為1， L 為吡啶配位基時 r 為2）所示化合物，與一般

式 (3)

[化3]

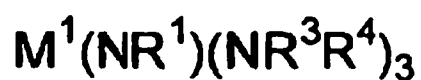


(3)

(式中 , R^2 同前述 , M^2 為鹼金屬) 所示鹼金屬烷氧化物反應。

另外本發明為一般式 (1) 所示之鹽亞胺錯合物的製造方法 , 其特徵為 , 使一般式 (4)

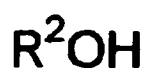
[化4]



(4)

(式中 , M^1 及 R^1 同前述 , R^3 及 R^4 各自獨立為甲基或乙基) 所示化合物 , 與一般式 (5)

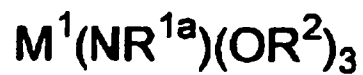
[化5]



(5)

(式中 , R^2 同前述) 所示乙醇反應。

又本發明爲一般式 (1) 所示之鹽亞胺錯合物的製造方法，其特徵爲，使一般式 (1a)
[化6]



(1 a)

(式中， M^1 及 M^2 同前述， R^{1a} 爲tert-丁基或異丙基) 所示化合物，與一般式 (7)
[化7]



(7)

(式中， R^1 同前述，但 R^1 與 R^{1a} 不同時爲相同基) 所示胺反應。

又本發明爲一般式 (1) 所示之鹽亞胺錯合物的製造方法，其特徵爲，使一般式 (8)
[化8]



(8)

(式中， M^1 為銱原子或鉍原子，Y為鹵原子)所示金屬鹵化物，與一般式(3)所示之鹼金屬烷氧化物及一般式(9)

[化9]



(9)

(式中， R^1 為碳數1至12之烷基)所示鋰鹽胺反應。

又本發明為一種含銱或鉍之薄膜的製造方法，其特徵為，以一般式(1)所示之鹽亞胺錯合物為原料。

又本發明為一種含銱或鉍之薄膜，其特徵為，由上述製造方法製造。

發明之效果

本發明之鹽亞胺錯合物(1)具有良好蒸氣壓，因此以其為原料例如利用CVD法或ALD法等方法可製造含銱或鉍之薄膜。

實施發明之最佳形態

下面將更詳細說明本發明。

R^1 所示之碳數1至12的烷基如，甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基、戊基、異戊基、新戊基、tert-戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁

基、1,2-二甲基丙基、己基、異己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環丙基甲基、環丙基乙基、環丁基甲基、庚基、環己基甲基、1,1-二乙基-丙基、2-甲基環己基、4-甲基環己基、辛基、2,5-二甲基環己基、3,5-二甲基環己基、1,1,3,3-四甲基丁基、1,1,2,3,3-五甲基丁基、1,1-二乙基-3,3-二甲基丁基、金剛基、1,1-二甲基辛基、1,1-二丙基丁基、1,1-二甲基癸基、1,1-二乙基辛基等。

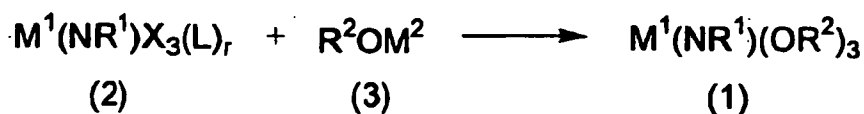
R^2 所示之碳數2至13之烷基如，乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基、戊基、異戊基、新戊基、tert-戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、己基、異己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環丙基甲基、環丙基乙基、環丁基甲基、1,1-二甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1,1-二乙基丙

基、1-甲基-1-丙基丁基、辛基、2,5-二甲基環己基、3,5-二甲基環己基、1,1,3,3-四甲基丁基、1,1,2,3,3-五甲基丁基、1,1-二乙基-3,3-二甲基丁基、金剛基、1,1-二甲基辛基、1,1-二丙基丁基、1,1-二甲基癸基、1,1-二乙基辛基、1,1-二甲基十一烷基、1,1-二丁基戊基等。

鹽亞胺錯合物(1)就具有良好之蒸氣壓觀點， R^1 較佳為碳數1至10之烷基，又 R^2 較佳為碳數2至10之烷基，特佳為異丙基或tert-丁基。特別是 M^1 為鉕原子時更佳為， R^1 為丙基、異丙基或tert-丁基，且 R^2 為tert-丁基。 M^1 為鉕原子時更佳為， R^1 為異丙基或tert-丁基， R^2 為tert-丁基。

其次將詳細說明本發明之製造方法。製法1為，利用化合物(2)與鹼金屬烷氧化物(3)之反應，製造本發明之鹽亞胺錯合物(1)的方法。

[化10]



(式中， M^1 、 R^1 、 X 、 L 、 r 、 R^2 及 M^2 同前述)。

製法1可於有機溶劑中實施，有機溶劑如，戊烷、己烷、庚烷、辛烷、苯、甲苯、乙基苯、二甲苯等碳氫類，及二乙基醚、二異丙基醚、1,2-二甲氧基乙烷、二噁

烷、四氫呋喃、環戊基甲基醚等醚類，其可單獨或混使用。就收獲率良好之觀點又以使用四氫呋喃、己烷、甲苯或混合己烷及甲苯為佳。

製法 1 之反應溫度並無限制，以 -80°C 至 150°C 中適當選擇之溫度反應時，可以良好收獲率製得醯亞胺錯合物 (1)。反應時間也無限制，以 1 小時至 150 小時中適當選擇之時間反應時，可以良好收獲率製得醯亞胺錯合物 (1)。就收獲率得更佳之觀點，又以 15°C 至 110°C 之溫度進行 6 小時至 48 小時反應為佳。

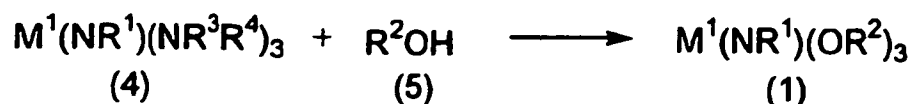
製法 1 中，於氫或氮氣下進行反應時可改良醯亞胺錯合物 (1) 之收獲率而為佳。又，原料化合物 (2) 中 X 為氯原子時可改良收獲率而為佳。另外原料化合物 (3) 中 M^2 為鋰原子、鈉原子或鉀原子時可增進收獲率而為佳，特佳為鋰原子。

所得的本發明之醯亞胺錯合物 (1) 可由一般之後處理而單離。

製法 1 中原料化合物 (2) 易由參考已知之方法（例如，Inorganic Chemistry、36 卷，2647 頁（1997 年）或 Journal of Chinese Chemical Society、45 卷、355 頁（1998 年））合成而得。

製法 2 為，利用化合物 (4) 與乙醇 (5) 之反應，製造本發明之醯亞胺錯合物 (1) 的方法。

[化11]



(式中， M^1 、 R^1 、 R^3 、 R^4 及 R^2 同前述)。

製法2可於有機溶劑中實施，有機溶劑如，戊烷、己烷、庚烷、辛烷、苯、甲苯、乙基苯、二甲苯與碳化氫類，及二乙基醚、二異丙基醚、1,2-二甲氧基乙烷、二噁烷、四氫呋喃、環戊基甲基醚等醚類，其可單獨或混合使用。就收獲率良好之觀點較佳為己烷或甲烷。

製法2之反應溫度並無限制，以 -20°C 至 100°C 中適當選擇之溫度反應時，可以良好之收獲率製得鹽亞胺錯合物(1)。反應時間也無限制，以1小時至150小時中適當選擇之時間反應時，可以良好之收獲率製得鹽亞胺錯合物(1)。就鹽亞胺錯合物(1)之收獲率更佳的觀點，又以 0°C 至 50°C 之溫度下反應6小時至48小時為佳。

製法2中，於氫或氮氣下進行反應時可增進鹽亞胺錯合物(1)之收獲率而為佳。又，原料化合物(4)中 R^3 及 R^4 同時為甲基或乙基時可增進收獲率而為佳。

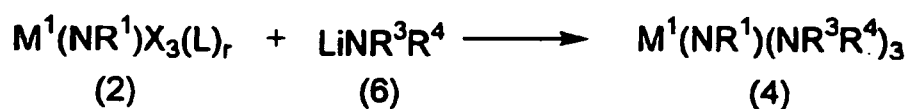
所得的本發明之鹽亞胺錯合物(1)可由一般之後處理而單離。

製法2中原料化合物(4)易由參考已知之方法(例如，Journal of Chinese Chemical Society、45卷、355頁(

1998年) 或 Inorganic Chemistry、22卷、965頁(1983年)) 合成而得。

特別是製法2之原料化合物(4)以下述步驟製造時可得良好收獲率而為佳。即，利用化合物(2)與鋰二烷基醯胺(6)之反應，製造化合物(4)之方法。

[化12]



(式中， M^1 、 R^1 、 X 、 L 、 r 、 R^3 及 R^4 同前述)。

該步驟為，利用化合物(2)與鋰二烷基醯胺(6)之反應製得化合物(4)。本反應可於有機溶劑中實施。有機溶劑如，戊烷、己烷、庚烷、辛烷、苯、甲苯、乙基苯、二甲苯等碳化氫類、及二乙基醚、二異丙基醚、1,2-二甲氧基乙烷、二噁烷、四氫呋喃、環戊基甲基醚等醚類，其可單獨或混合使用。就收獲率良好之觀點，又以使用甲苯或混合己烷及甲苯為佳。

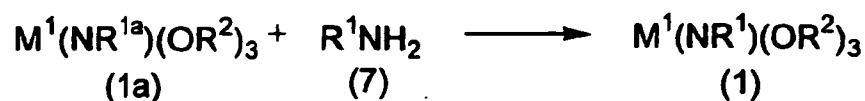
該步驟之反應溫度並無限制，以 -80°C 至 100°C 中適當選擇之溫度反應時，可以良好收獲率製得化合物(4)。反應時間也無限制，以4小時至150小時中適當選擇之時間反應時，可以良好收獲率製得化合物(4)。就收獲率更佳之觀點，又以 0°C 至 50°C 之溫度下反應6小時至72小時為佳。

該步驟中，於氫或氮氣下進行反應時可增進化合物（4）之收獲率而為佳。又，原料化合物（2）中X為氯原子時可增進收獲率而為佳。另外鋰二烷基醯胺（6）中R³及R⁴同時為甲基或乙基時，可增進收獲率而為佳。

該步驟所得之化合物（4）無需單離可直接以前述製法2之原料化合物供給反應，但必要時可由一般之後處理單離自供給製法2之反應。

製法3為，利用化合物（1a）與胺（7）之反應製造醯亞胺錯合物（1）的方法。

[化13]



（式中，M¹、R^{1a}、R²、R¹同前述）。

製法3可於有機溶劑中實施，又可不使用有機溶劑下實施。有機溶劑如，戊烷、己烷、庚烷、辛烷、苯、甲苯、乙基苯、二甲苯等碳化氫類、及二乙基醚、二異丙基醚、1,2-二甲氧基乙烷、二噁烷、四氫呋喃、環戊基甲基醚等醚類，其可單獨或混合使用。就收獲率良好之觀點，又以使不使用溶劑之方法或於己烷或甲苯中反應為佳。

製法3之反應溫度並無限制，以10℃至150℃中適當選擇之溫度反應時，可以良好收獲率製得醯亞胺錯合物（1）。反應時間也無限制，以4小時至150小時中當選擇之時

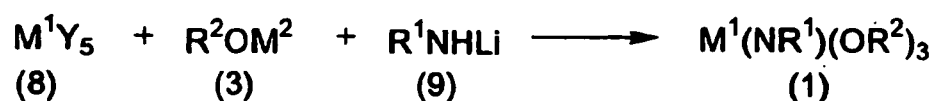
間反應時，可以良好收獲率製得鹽亞胺錯合物（1）。就鹽亞胺錯合物（1）之收獲率更佳的觀點，又以20℃至50℃之溫度下反應8小時至72小時為佳。

製法3中，於氬或氮氣下進行反應時可增進鹽亞胺錯合物（1）之收獲率而為佳。

所得的本發明之鹽亞胺錯合物（1）可由一般之後處理而單離。

製法4為，使銨或鉍之五鹵化物（8）與鹼金屬烷氧化物（3）及鋰鹽胺（9）反應，製造鹽亞胺錯合物（1）之方法。

[化14]



（式中， M^1 、 Y 、 R^2 、 M^2 及 R^1 同前述）。

製法4可於有機溶劑中實施，有機溶劑如，戊烷、己烷、庚烷、環己烷、辛烷、苯、甲苯、乙基苯、二甲苯等碳化氫類、及二乙基醚、二異丙基醚、1,2-二甲氧基乙烷、二噁烷、四氫呋喃、環戊基甲基醚等醚類，其可單獨或混合使用。就收獲率良好之觀點較佳為戊烷、己烷、庚烷及環己烷，更佳為己烷。

製法4之反應溫度並無限制，以-80℃至150℃中適當選擇之溫度反應時，可以良好的收獲率製得鹽亞胺錯合物（1）。反應時間也無限制，以4小時至150小時中適當選

擇之時間反應時，可以良好收獲率製得鹽亞胺錯合物（1）。就鹽亞胺錯合物（1）之收獲率更佳的觀點，又以15℃至110℃之溫度下反應6小時至48小時為佳。

製法4中，於氬或氮氣下進行反應時可增進鹽亞胺錯合物（1）之收獲率而為佳。又，原料之金屬鹵化物（8）為五氯化銲或五氯化鉭時可增進收獲率而為佳。另外原料之鹼金屬烷氧化物（3）中， M^2 為鋰原子、鈉原子或鉀原子時可增進收獲率而為佳，特佳為鋰原子。鹼金屬烷氧化物（3）可由，例如乙醇 R^2OH 與鹼金屬反應之方法，及乙醇 R^2OH 與烷基鋰反應之方法調製。原料之鋰鹽胺（9）可由，例如烷基鋰與胺 R^1NH_2 之反應調製。此等方法所調製之鹼金屬烷氧化物（3）及鋰鹽胺（9）可精製後使用或無需精製直接使用。又鹼金屬烷氧化物（3）及鋰鹽胺（9）可於同一系內調製為混合溶液後直接使用。

所得的本發明之鹽亞胺錯合物（1）可由一般之後處理而單離。

以本發明之鹽亞胺錯合物（1）為原料，可製造含銲或鉭之薄膜。含銲或鉭之薄膜的製造方法並無特別限制，例如利用CVD法或ALD法製造含銲或鉭之薄膜時，可將鹽亞胺錯合物（1）氣化再供給基板上。氣化之方法如，將鹽亞胺錯合物（1）放入加熱之恆溫槽中，吹入氬、氖、氫、氮、氬或氮等載氣而氣化的方法，或將鹽亞胺錯合物（1）直接或以溶液狀送入氣化器中加熱，而於氣化器內氣化之方法等。形成溶液時所使用之溶劑如，1,2-二甲

氧基乙烷、二聚醚、三聚醚、二噁烷、四氫呋喃、環戊基甲基醚等醚類、及己烷、環己烷、甲基環己烷、乙基環己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、苯、甲苯、乙基苯、二甲苯等碳化氫類。

以氣體狀供給基板上之鹽亞胺錯合物(1)可利用共存水、氧、臭氧等反應性氣體而分解之方法，或使吸附於基板上之鹽亞胺錯合物(1)與此等反應氣體之方法，製造含金屬之薄膜。又可僅以加熱進行分解，或併用等離子及光等。

【實施方式】

下面將以實施例更詳細說明本發明。但本發明非限於此等實施例。又本說明書中，Me為甲基、Et為乙基、Pr為丙基、ⁱPr為異丙基、^tBu為tert-丁基、^sBu為sec-丁基、^tPe為tert-戊基、dme為1,2-二甲氧基乙烷配位基。

< 參考例 1 >

合成 (tert-丁基鹽亞胺) 三氯 (1,2-二甲氧基乙烷) 鈮 (Nb (N^tBu) Cl₃(dme))

氫氣下將五氯化鈮 3.48g (12.9mmol) 懸浮於甲苯 30mL 中，以冰浴冷卻的同時依序加入 tert-丁基胺 2.87g (39.2mmol) 及 1,2-二甲氧基乙烷 1.17g (13.0mmol)、氯化鋅 (II) 4.22g (31.0mmol)。室溫下攪拌 12 小時後，以 -8℃ 冷卻 6 小時同時靜置。濾除不溶物後，由濾液減

壓餾去甲苯，以鮮黃色之固體 3.62 g (10.0 mmol) 。收獲率為 78 % 。

^1H NMR (500 MHz、 C_6D_6 、 δ / ppm)

3.45 (s , 3H) , 3.27 (s , 3H) , 3.05 (m , 2H) , 3.01 (m , 2H) , 1.33 (s , 9H) 。

實施例 1

合成 (tert-丁基醯亞胺) 三 (tert-丁羰基) 鈮 ($\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$)

氬氣下將 tert-丁醇 2.24 g 加入丁基鋰之己烷溶液 (1.59 M) 18.9 mL 中，室溫下攪拌 30 分鐘調製鋰 tert-丁氧化物溶液。將其加入 ($\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{dme})$) 3.62 g (10.0 mmol) 溶解於甲苯 15 mL 之溶液中，室溫下攪拌 15 小時。濾除不溶物後，由濾液減壓餾去溶劑，再蒸餾所得殘渣，得無色之液體 2.85 g (收獲率 74 %) 。

^1H NMR (500 MHz、 C_6D_6 、 δ / ppm)

1.38 (s , 27H) , 1.37 (s , 9H)

^{13}C NMR (125 MHz、 C_6D_6 、 δ / ppm)

77.5 (br) , 66.2 (br) , 33.8 , 32.9 。

$\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 之熱分析

以 400 mL/min 流通氬氣下，以升溫速度 10 °C /min 之條件測定之 TG (熱重量測定) 結果，及密閉容器中以升溫速度 10 °C /min 測定之 DSC (差示掃描熱量測定) 結果如圖

1所示。由TG得知具有作為CVD法或ALD法等之材料用的良好氣化特性，由DSC得知熱安定性也良好。

測定Nb (N^tBu) (O^tBu)₃之蒸氣壓

測定Nb (N^tBu) (O^tBu)₃之蒸氣壓，結果46℃時為0.1Torr。

實施例2

合成Nb (N^tBu) (O^tBu)₃

氬氣下將tert-丁醇810mg (10.9mmol) 加入 (tert-丁基醯亞胺) 三 (二甲基醯胺) 鈮 (Nb (N^tBu) (NMe₂)₃) 1.06g (3.59mmol) 溶解於己烷5ml之溶液中，室溫下攪拌24小時後減壓餾去溶劑，再蒸餾殘渣，得無色之液體1.17g (收獲率85%) 。將該液體溶解於C₆D₆後測定¹H NMR及¹³C NMR光譜，結果得同實施例1之光譜，確認為 (Nb (N^tBu) (O^tBu)₃) 。

實施例3

合成Nb (N^tBu) (O^tBu)₃

氬氣下將Nb (N^tBu) Cl₃ (dme) 4.79g (13.3mmol) 溶解於甲苯20mL中，再加入LiNMe₂懸浮於己烷之溶液 (5.3wt% ， 38.6g ， 40.1mmol) ，室溫下攪拌11小時。濾除不溶物後得暗黃色溶液。為了分析該暗黃色溶液所含之成份，將部分樣品濃縮，測定所得殘渣之¹H NMR及

^{13}C NMR光譜，確認生成 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NMe}_2)_3$ 。又依據所得殘渣之質量算出暗黃色溶液中的 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NMe}_2)_3$ 之含量為 3.15g (步驟 1：收獲率 80%)。

^1H NMR (500MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

3.19 (s, 18H), 1.42 (s, 9H)

^{13}C NMR (125MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

47.3, 33.7。

將 *tert*-丁醇 2.37g (32.0mmol) 加入步驟 1 所得之暗黃色溶液中，室溫下攪拌 6 小時後減壓餾去溶劑，再蒸餾殘渣，得無色之液體 2.98g (步驟 2：收獲率 73%，經步驟 1 及 2 之收獲率 58%)。將該液體溶解於 C_6D_6 及測定 ^1H NMR 及 ^{13}C NMR，結果得同實施例 1 之光譜，確認爲 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 。

實施例 4

合成 (丙基醯亞胺) 三 (*tert*-丁羥基) 鈮 ($\text{Nb}(\text{NPr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$)

氬氣下將 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 2.98g (7.77mmol) 溶解於丙基胺 14.0g 中，室溫下攪拌 17 小時後，減壓餾去殘渣之丙基胺及副產之 *tert*-丁基胺，再蒸餾殘渣，得無色之液體 2.36g (收獲率 82%)。

^1H NMR (500MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

3.72 (br, t, $J=7\text{Hz}$, 2H), 1.68 (sext, $J=7\text{Hz}$, 2H)

， 1.39 (s , 27H) ， 0.91 (t , J=7Hz , 3H)

^{13}C NMR (125MHz 、 C_6D_6 、 δ /ppm)

78.0 , 65.3 (br) , 32.9 , 27.6 , 12.2 。

Nb (NPr) (O^tBu)₃之熱分析

以 400ml/min流通氬氣下，以升溫速度 10℃ /min之條件測定的 TG結果，及密閉容器中以升溫速度 10℃ /min測定之 DSC結果如圖 3所示。由 TG得知具有作為 CVD法或 ALD法等之材料用的良好氣化特性，由 DSC得知熱安定性也良好。

實施例 5

合成 (異丙基鹽亞胺) 三 (tert-丁羰基) 鈮 (Nb (NⁱPr) (O^tBu)₃)

氬氣下將 Nb (N^tBu) (O^tBu)₃ 2.80g (7.30mmol) 溶解於己烷 3mL及異丙基胺 13.0g中，室溫下攪拌 17小時後，減壓餾去己烷，殘存之異丙基胺及副產之 tert-丁基胺，再蒸餾殘渣，得無色之液體 2.25g (收獲率 83%) 。

^1H NMR (500MHz 、 C_6D_6 、 δ /ppm)

3.94 (br , 1H) ， 1.39 (s , 27H) ， 1.26 (d , J=7Hz , 6H)

^{13}C NMR (125MHz 、 C_6D_6 、 δ /ppm)

77.6 (br) ， 62.6 (br) ， 32.9 , 27.3 。

Nb (NⁱPr) (O^tBu)₃之熱分析

以 400ml/min 流通氬氣下，以升溫速度 10℃ /min 之條件測定的 TG 結果，及密閉容器中以升溫速度 10℃ /min 測定的 DSC 結果如圖 4 所示。由 TG 得知具有作為 CVD 法或 ALD 法等之材料用的良好氣化特性，由 DSC 得知熱安定性也很好。

測定 Nb (NⁱPr) (O^tBu)₃之蒸氣壓

測定 Nb (NⁱPr) (O^tBu)₃ 之蒸氣壓，結果 49℃ 時為 0.1 Torr。

實施例 6

使用 Nb (N^tBu) (O^tBu)₃ 製造含 Nb 之薄膜

以 Nb (N^tBu) (O^tBu)₃ 為原料，使用圖 2 之裝置以原料溫度 40℃、載氣 (Ar) 流量 20 sccm、原料壓力 100 Torr、稀釋氣體 (Ar) 流量 220 sccm、反應氣體 (O₂) 流量 60 sccm、基板溫度 400℃、反應槽內壓力 4 Torr 之條件，利用 CVD 法以 1 小時於 SiO₂/Si 基板上成膜。利用螢光 X 線分析裝置測定製得之膜，結果驗出 Nb 之特性 X 線，又以 X 線光電子分光法確認膜組成，結果為氧化鈮。以 SEM 確認膜厚，結果約為 40 nm。

實施例 7

合成 (甲基鹽亞胺) 三 (tert-丁羰基) 鈮 (Nb (NMe)

(O^tBu)₃)

氬氣下將 Nb (N^tBu) (O^tBu)₃ 2.43 g (6.34 mmol) 溶解於甲基胺之四氫呋喃溶液 (2.0 M , 100 mL) 中 , 室溫下攪拌 12 小時後 , 減壓餾去溶劑及過剩之甲基胺 , 再昇華殘渣 , 得白色固體 1.22 g (收獲率 56 %) 。

¹H NMR (500 MHz , C₆D₆ , δ / ppm)

3.55 (s , 3H) , 1.38 (s , 27H)

¹³C NMR (125 MHz , C₆D₆ , δ / ppm)

78.2 , 50.3 (br) , 33.0 。

Nb (NMe) (O^tBu)₃之熱分析

以 400 ml/min 流通氬氣下 , 以升溫速度 10 °C /min 之條件測定的 TG 結果 , 及密閉容器中以升溫速度 10 °C /min 測定之 DSC 結果如圖 5 所示 。 由 TG 得知具有作為 CVD 法或 ALD 法等之材料用的良好氣化特性 , 由 DSC 得知熱安定性也良好 。

< 參考例 2 >

合成 (乙基醯亞胺) 三氯 (1,2-二甲氧基乙烷) 鈮 (Nb (NEt) Cl₃ (dme))

氬氣下將五氯化鈮 10.9 g (40.2 mmol) 懸浮於甲苯 80 mL 中 , 以冰浴冷卻的同時依序加入乙基胺 5.57 g (124 mmol) 溶解於甲苯 10 mL 之溶液、1,2-二甲氧基乙烷 3.62 g (40.2 mmol) 及氯化鋅 (II) 16.4 g (120 mmol) 。

室溫下攪拌12小時後，以 -8°C 冷卻12小時同時靜置。濾除不溶物後，由濾液減壓餾去甲苯，得鮮黃色之固體9.46g (28.5mmol)。收獲率71%。

^1H NMR (500MHz 、 C_6D_6 、 δ/ppm)

3.71 (q, $J=7\text{Hz}$, 2H), 3.42 (s, 3H), 3.15 (s, 3H), 2.97 (m, 2H), 2.92 (m, 2H), 1.11 (t, $J=7\text{Hz}$, 3H)。

實施例 8

合成 (乙基醯亞胺) 三 (tert-丁羰基) 鈮 ($\text{Nb}(\text{NEt})(\text{O}^t\text{Bu})_3$)

氬氣下將tert-丁醇2.30g加入丁基鋰之己烷溶液 (1.58M) 19.6mL中，室溫下攪拌30分鐘調製鋰tert-丁氧化物溶液。將其加入 $\text{Nb}(\text{NEt})\text{Cl}_3(\text{dme})$ 3.44g (10.4mmol) 溶解於甲苯15ml之溶液中，室溫下攪拌12小時後濾除不溶物，再由濾液減壓餾去溶劑。蒸餾所得之殘渣，得無色之液體3.41g (收獲率93%)。

^1H NMR (500MHz 、 C_6D_6 、 δ/ppm)

3.72 (q, $J=7\text{Hz}$, 2H), 1.35 (s, 27H), 1.20 (t, $J=7\text{Hz}$, 3H)

^{13}C NMR (125MHz 、 C_6D_6 、 δ/ppm)

77.9, 57.6 (br), 32.9, 19.7。

$\text{Nb}(\text{NEt})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 之熱分析

以 400ml/min 流通氬氣下，以升溫速度 10℃/min 之條件測定的 TG 結果，及密閉容器中以升溫速度 10℃/min 測定之 DSC 結果如圖 6 所示。由 TG 得知具有作為 CVD 法或 ALD 法等之材料用的良好氯化特性，由 DSC 得知熱安定性也很好。

實施例 9

合成（乙基醯亞胺）三（tert-戊羰基）鈮（Nb（NEt）（O^tPe）₃）

氬氣下將 tert-戊醇 2.26g 加入丁基鋰之己烷溶液（1.58M）16.2mL 中，室溫下攪拌 30 分鐘調製鋰 tert-戊氧化物溶液。將其加入 Nb（NEt）Cl₃（dme）2.85g（8.57mmol）溶解於甲苯 12ml 之溶液中，室溫下攪拌 12 小時後濾除不溶物，再由濾液減壓餾去溶劑。蒸餾所得之殘渣，得無色之液體 3.09g（收獲率 91%）。

¹H NMR（500MHz、C₆D₆、δ/ppm）

3.69（q，J=7Hz，2H），1.58（q，J=8Hz，6H），1.30（s，18H），1.18（t，J=7Hz，3H），0.95（t，J=8Hz，9H）

¹³C NMR（125MHz、C₆D₆、δ/ppm）

80.0，57.5（br），37.8，30.6，19.6，9.3。

Nb（NEt）（O^tPe）₃之熱分析

以 400ml/min 流通氬氣下，以升溫速度 10℃/min 之條

件測定的TG結果，及密閉容器中以升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 測定之DSC結果如圖7所示。由TG得知具有作為CVD法或ALD法等之材料用的良好氯化特性，由DSC得知熱安定性也良好。

實施例10

合成（乙基鹽亞胺）三（1-乙基-1-甲基丙羰基）鎢（Nb（NEt）（OCEt₂Me）₃）

氬氣下將3-甲基-3-戊醇2.35g加入丁基鋰之己烷溶液（1.58M）14.5mL中，室溫下攪拌30分鐘調製1-乙基-1-甲基丙基氧化物溶液。將其加入Nb（NEt）Cl₃（dme）2.55g（7.68mmol）溶解於甲苯10ml之溶液中，室溫下攪拌12小時後過濾不溶物，再由濾液減壓餾去溶劑。蒸餾所得之殘渣，得無色之液體2.67g（收獲率79%）。

¹H NMR（500MHz、C₆D₆、 δ /ppm）

3.72（q，J=7Hz，2H），1.62（m，12H），1.32（s，9H），1.20（t，J=7Hz，3H），0.98（t，J=8Hz，18H）

¹³C NMR（125MHz、C₆D₆、 δ /ppm）

82.5，57.5（br），35.5，27.6，19.5，9.1。

Nb（NEt）（OCEt₂Me）₃之熱分析

以400ml/min流通氬氣下，以升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之條件測定的TG結果，及密閉容器中以升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 測定之DSC結果如圖8所示。由TG得知具有作為CVD法或ALD

法等之材料用的良好氣化特性，由 DSC 得知熱安定性也良好。

實施例 11

合成 (tert-丁基醯亞胺) 三 (tert-戊羰基) 鈮 ($\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Pe})_3$)

氬氣下將 tert-戊醇 754mg 加入丁基鋰之己烷溶液 (1.58M) 5.40mL 中，室溫下攪拌 30 分鐘調製鋰 tert-戊基氧化物溶液。將其加入 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{dme})$ 1.03g (2.85mmol) 溶解於甲苯 5ml 之溶液中，室溫下攪拌 6 小時後過濾不溶物，再由濾液減壓餾去溶劑。蒸餾所得之殘渣，得無色之液體 1.11g (收獲率 91%)。

^1H NMR (500MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

1.60 (q, $J=8\text{Hz}$, 6H), 1.34 (s, 9H), 1.32 (s, 18H), 0.95 (t, $J=8\text{Hz}$, 9H)

^{13}C NMR (125MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

79.5 (br), 66.0 (br), 37.7, 33.7, 30.7, 9.4。

$\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Pe})_3$ 之熱分析

以 400ml/min 流通氬氣下，以升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 之條件測定的 TG 結果，及密閉容器中以升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 測定之 DSC 結果如圖 9 所示。由 TG 得知具有作為 CVD 法或 ALD 法等之材料用的良好氣化特性，由 DSC 得知熱安定性也良好。

實施例 12

合成 (tert-戊基醯亞胺) 三 (tert-丁羰基) 鈮 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Pe})(\text{O}^t\text{Bu})_3$

氬氣下將 tert-丁醇 1.86g 加入丁基鋰之己烷溶液 (1.58M) 15.8mL 中，室溫下攪拌 30 分鐘調製鋰 tert-丁氧化物溶液。將其加入 (tert-戊基醯亞胺) 三氯 (1,2-二甲氧基乙烷) 鈮 ($\text{Nb}(\text{N}^t\text{Pe})\text{Cl}_3(\text{dme})$) 3.13g (8.37mmol) 溶解於甲苯 12ml 之溶液中，室溫下攪拌 8 小時後過濾不溶物，再由濾液減壓餾去溶劑。蒸餾所得之殘渣，得無色之液體 2.73g (收獲率 82%)。

^1H NMR (500MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

1.66 (q, $J=8\text{Hz}$, 2H), 1.39 (s, 27H), 1.33 (s, 6H), 1.06 (t, $J=8\text{Hz}$, 3H)

^{13}C NMR (125MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

77.7 (br), 69.0 (br), 38.6, 32.9, 31.1, 10.4。

$\text{Nb}(\text{N}^t\text{Pe})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 之熱分析

以 400ml/min 流通氬氣下，以升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 之條件測定的 TG 結果，及密閉容器中以升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 測定之 DSC 結果如圖 10 所示。由 TG 得知具有作為 CVD 法或 ALD 法等之材料用的良好氣化特性，由 DSC 得知熱安定性也很好。

實施例 13

合成 (1,1,3,3-四甲基丁基醯亞胺) 三 (tert-丁羰基) 鈮
 (Nb (NCMe₂CH₂CMe₃) (O^tBu)₃)

氬氣下將 tert-丁醇 6.16g 加入丁基鋰之己烷溶液 (1.58M) 52.6mL 中，室溫下攪拌 1 小時調製鋰 tert-丁氧化物溶液。將基加入 (1,1,3,3-四甲基丁基醯亞胺) 三氯 (1,2-二甲氧基乙烷) 鈮 (Nb (NCMe₂CH₂CMe₃) Cl₃ (dme) 11.53g (27.7mmol) 溶解於甲苯 50ml 之溶液中，室溫下攪拌 12 小時後過濾不溶物，再由濾液減壓餾去溶劑。蒸餾所得之殘渣，得淡黃色之液體 9.94g (收獲率 82%)

¹H NMR (500MHz、C₆D₆、δ /ppm)

1.88 (s, 2H) , 1.48 (s, 6H) , 1.40 (s, 27H) ,
 1.09 (s, 9H)

¹³C NMR (125MHz、C₆D₆、δ /ppm)

77.8 (br) , 70.1 (br) , 59.0 , 33.3 , 32.9 , 32.3 ,
 31.9 。

Nb (NCMe₂CH₂CMe₃) (O^tBu)₃ 之熱分析

以 400ml/min 流通氬氣下，以升溫速度 10℃ /min 之條件測定的 TG 結果，及密閉容器中以升溫速度 10℃ /min 測定之 DSC 結果如圖 11 所示。由 TG 得知具有作為 CVD 或 ALD 法等之材料用的良好氣化特性，由 DSC 得知熱安定性也良好。

實施例 14

合成 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$

氬氣下將 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{dme})$ 2.96 g (8.21 mmol) 溶解於甲苯 15 ml 中，再加入鉀 *tert*-丁氧化物 2.77 g (24.6 mmol) 懸浮於己烷 15 mL 之淤漿，室溫下攪拌 15 小時。過濾不溶物後，由濾液減壓餾去溶劑，再蒸餾所得之殘渣，得無色之液體 1.79 g (收獲率 57%)。將該液體溶解於 C_6D_6 後測定 ^1H NMR 及 ^{13}C NMR 光譜，結果得同實施例 1 之光譜，確認爲 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 。

實施例 15

合成 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$

氬氣下將 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{dme})$ 4.95 g (13.7 mmol) 溶解於甲苯 25 ml 中，再加入鈉 *tert*-丁氧化物 3.96 g (41.2 mmol) 懸浮於己烷 25 mL 之淤漿，室溫下攪拌 15 小時。過濾不溶物後，由濾液減壓餾去溶劑，再蒸餾所得之殘渣，得無色之液體 1.44 g (收獲率 27%)。將該液體溶解於 C_6D_6 後測定 ^1H NMR 及 ^{13}C NMR 光譜，結果得同實施例 1 之光譜，確認爲 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 。

實施例 16

合成 (乙基醯亞胺) 三 (tert-戊羰基) 鉭 ($\text{Ta}(\text{NEt})(\text{O}^t\text{Pe})_3$)

氬氣下將 *tert*-戊醇 871mg (9.88mmol) 加入 (乙基醯亞胺) 三 (二乙基醯胺) 鉭 ($\text{Ta}(\text{NEt})(\text{NEt}_2)_3$) 1.45g (3.29mmol) 溶解於甲苯 7ml 之溶液中，室溫下攪拌 18 小時後減壓餾去溶劑，再昇華殘渣，得白色之固體 1.19g (收獲率 74%)。

^1H NMR (500MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

4.11 (q, $J=7\text{Hz}$, 2H), 1.63 (m, 12H), 1.31 (s, 9H), 1.26 (t, $J=7\text{Hz}$, 3H), 0.97 (t, $J=8\text{Hz}$, 18H)。

實施例 17

合成 (乙基醯亞胺) 三 (1-乙基-1-甲基丙羰基) 鉭 ($\text{Ta}(\text{NEt})(\text{OCEt}_2\text{Me})_3$)

氬氣下將 3-甲基-3-戊醇 1.02g (9.98mmol) 加入 $\text{Ta}(\text{NEt})(\text{NEt}_2)_3$ 1.46g (3.32mmol) 溶解於甲苯 7ml 之溶液中，室溫下攪拌 12 小時後減壓餾去溶劑，再蒸餾殘渣，得無色之液體 1.52 (收獲率 87%)。

^1H NMR (500MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

4.11 (q, $J=7\text{Hz}$, 2H), 1.63 (m, 12H), 1.31 (s, 9H), 1.26 (t, $J=7\text{Hz}$, 3H), 0.97 (t, $J=8\text{Hz}$, 18H)

^{13}C NMR (125MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

82.4, 55.6, 35.5, 27.7, 21.2, 9.0。

$\text{Ta}(\text{NEt})(\text{OCEt}_2\text{Me})_3$ 之熱分析

以 400ml/min 流通氬氣下，以升溫速度 10℃ /min 之條件測定的 TG 結果，及密閉容器中以升溫速度 10℃ /min 測定的 DSC 結果如圖 12 所示。由 TG 得知具有作為 CVD 法或 ALD 法等之材料用的良好氯化特性，由 DSC 得知熱安定性也良好。

< 參考例 3 >

合成 (異丙基醯亞胺) 三氯吡啶鉬 (Ta (NⁱPr) Cl₃ (pyridine)₂)

氬氣下將五氯化鉬 3.82g (10.7mmol) 懸浮於甲苯 25mL 二乙基醚 5mL 之混合液中，再依序加入偏矽酸鈉 2.61g 及異丙基胺 1.26g。室溫下攪拌 10 小時後加入吡啶 7.0mL，再攪拌 12 小時。濾除不溶物後，由濾液減壓餾去溶劑及過剩之吡啶，得黃白色之固體 3.36g (6.69mmol)。收獲率為 63%。

¹H NMR (500MHz、C₆D₆、δ /ppm)

9.18 (br, 2H) , 8.83 (d, J=7Hz, 2H) , 6.83 (br, 1H) , 6.67 (t, J=7Hz, 1H) , 6.51 (br, 2H) , 6.28 (t, J=7Hz, 2H) , 5.23 (sept, J=7Hz, 1H) , 1.40 (d, J=7Hz, 6H) 。

實施例 18

合成 (異丙基醯亞胺) 三 (tert-丁羰基) 鉬 (Ta (NⁱPr) (O^tBu)₃)

氬氣下將 *tert*-丁醇 1.49g 加入丁基鋰之己烷溶液 (1.58M) 12.7mL 中，室溫下攪拌 30 分鐘調製鋰 *tert*-丁氧化物。將其加入 $\text{Ta}(\text{N}^i\text{Pr})\text{Cl}_3(\text{pyridine})_2$ 3.36 (6.68mmol) 溶解於甲苯 15ml 之溶液中，室溫下攪拌 12 小時後過濾不溶物，再由濾液減壓餾去溶劑。蒸餾所得之殘渣，得無色之液體 2.65g (收獲率 87%)。

^1H NMR (500MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

4.31 (sept, $J=7\text{Hz}$, 1H), 1.38 (s, 27H), 1.31 (d, $J=7\text{Hz}$, 6H)

^{13}C NMR (125MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

78.1, 61.0, 32.9, 28.9。

$\text{Ta}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 之熱分析

以 400ml/min 流通氬氣下，以升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 之條件測定的 TG 結果，及密閉容器中以升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 測定之 DSC 結果如圖 13 所示。由 TG 得知具有作為 CVD 法或 ALD 法等之材料用的良好氯化特性，由 DSC 得知熱安定性也很好。

測定 $\text{Ta}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 之蒸氣壓

測定 $\text{Ta}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 之蒸氣壓，結果 47°C 時為 0.1Torr。

< 參考例 4 >

合成 (異丙基醯亞胺) 三氯 (1,2-二甲氧基乙烷) 鉭 (Ta (NⁱPr) Cl₃ (dme))

氬氣下將五氯化鉭 5.87 (16.4mmol) 懸浮於甲苯 60mL 中，以冰浴冷卻的同時依序加入異丙基胺 2.90g (49.1mmol)、1,2-二甲氧基乙烷 1.48g (16.4mmol) 及氯化鋅 (II) 5.80g (42.6mmol)。室溫下攪拌 12 小時後，以 -8℃ 冷卻 22 小時同時靜置。濾除不溶物後，由濾液減壓餾去甲苯，得淡黃色之固體 4.67g (10.7mmol)。收獲率為 66%。

¹H NMR (500MHz、C₆D₆、δ /ppm)

4.88 (sept, J=7Hz, 1H)，3.52 (s, 3H)，3.49 (s, 3H)，3.21 (m, 2H)，3.18 (m, 2H)，1.25 (d, J=7Hz, 6H)。

實施例 19

合成 Ta (NⁱPr) (O^tBu)₃

氬氣下將 tert-丁醇 2.39g 加入丁基鋰之己烷溶液 (1.57M) 20.5mL 中，室溫下攪拌 30 分鐘調製鋰 tert-丁氧化物溶液。將其加入 Ta (NⁱPr) Cl₃ (dme) 4.67g (10.7mmol) 溶解於甲苯 17ml 之溶液中，室溫下攪拌 12 小時後過濾不溶物，再由濾液減壓餾去溶劑。蒸餾所得之殘渣，得無色之液體 3.23g (收獲率 66%)。將該液體溶解於 C₆D₆ 後測定 ¹H NMR 及 ¹³C NMR，結果得同實施例 18 之光譜，確認 Ta (NⁱPr) (O^tBu)₃。

< 參考例 5 >

合成 (丙基醯亞胺) 三氯 (1,2-二甲氧基乙烷) 鉭 (Ta (NPr) Cl₃ (dme))

氬氣下將五氯化鉭 5.86 g (16.4 mmol) 懸浮於甲苯 50 mL 中，以冰浴冷卻的同時依序加入丙基胺 2.91 g (49.2 mmol)、1,2-二甲氧基乙烷 1.48 g (16.4 mmol) 及氯化鋅 (II) 5.36 g (39.3 mmol)。室溫下攪拌 12 小時，以 -8 °C 冷卻 24 小時同時靜置。濾除不溶物後，由濾液減壓餾去甲苯，得白色之固體 3.39 g (7.80 mmol)。收獲率為 48 %。

¹H NMR (500 MHz、C₆D₆、δ / ppm)

4.67 (t, J=6 Hz, 1H), 3.41 (s, 3H), 3.31 (s, 3H), 2.94 (s, 4H), 1.63 (m, 2H), 1.11 (t, J=7 Hz, 3H)。

實施例 20

合成 (丙基醯亞胺) 三 (tert-丁羥基) 鉭 (Ta (NPr) (O^tBu)₃)

氬氣下將 tert-丁醇 1.74 g 加入丁基鋰之己烷溶液 (1.59 M) 14.7 mL 中，室溫下攪拌 4 小時調製鋰 tert-丁氧化物溶液。將其加入 Ta (NPr) Cl₃ (dme) 3.39 g (7.80 mmol) 溶解於甲苯 14 mL 之溶液中，室溫下攪拌 18 小時後過濾不溶物，再由濾液減壓餾去溶劑。蒸餾所得之殘渣，得無色

之液體 2.50 g (收獲率 70%)。

^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

4.71 (m, 2H), 2.06 (m, 2H), 1.48 (s, 27H),
1.09 (t, $J=7\text{Hz}$, 3H)

^{13}C NMR (125 MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

78.6, 65.4, 32.8, 28.7, 12.2。

實施例 21

合成 (tert-丁基醯亞胺) 三 (tert-丁羰基) 鉭 ($\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$)

氬氣下將 tert-丁醇 9.26 g 加入丁基鋰之己烷溶液 (1.58 M) 79.0 mL 中, 室溫下攪拌 12 小時調製鋰 tert-丁氧化物溶液。將其加入 (tert-丁基醯亞胺) 三氯 (1,2-二甲氧基乙烷) 鉭 ($\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{dme})$) 18.6 g (41.6 mmol) 溶解於甲苯 80 mL 之溶液中, 室溫下攪拌 6 小時後過濾不溶物, 再由濾液減壓餾去溶劑。蒸餾所得之殘渣, 得無色之液體 14.5 g (收獲率 74%)。

^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

1.43 (s, 9H), 1.38 (s, 27H)

^{13}C NMR (125 MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

77.9, 64.4, 35.3, 33.0。

$\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 之熱分析

以 400 mL/min 流通氬氣下, 以升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 之條

件測定的TG結果，及密閉容器中以升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 測定之DSC結果如圖14所示。由TG得知具有作為CVD法或ALD法等之材料用的良好氣化特性，由DSC得知熱安定性也良好。

測定 $\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 之蒸氣壓

測定 $\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 之蒸氣壓，結果 50°C 時為 0.1Torr 。

實施例 22

合成 $\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$

氬氣下將 *tert*-丁醇 1.68g 加入丁基鋰之己烷溶液 (1.58M) 14.3mL 中，室溫下攪拌30分鐘調製鋰 *tert*-丁氧化物溶液。將其加入 (*tert*-丁基醯亞胺) 三氯二吡啶鉭 ($\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{pyridine})_2$) 3.90g (7.55mmol) 溶解於甲苯 15mL 之溶液中，室溫下攪拌6小時後過濾不溶物，再由濾液減壓餾去溶劑。蒸餾所得之溶劑，得無色之液體 2.60g (收獲率73%)。將該液體溶解於 C_6D_6 後測定 ^1H NMR及 ^{13}C NMR光譜，結果得同實施例21之光譜，確認為 $\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 。

實施例 23

合成 (*tert*-丁基醯亞胺) 三(*tert*-戊羰基)鉭 ($\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Pe})_3$)

氬氣下將 *tert*-戊醇 1.42 g (16.1 mmol) 加入 (*tert*-丁基醯亞胺) 三(二乙基醯胺) 鉭 ($\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NEt}_2)_3$) 2.52 g (5.38 mmol) 溶解於己烷 8 ml 之溶液中，室溫下攪拌 12 小時後減壓餾去溶劑，再蒸餾殘渣，得無色之液體 2.57 g (收獲率 93%)。

^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

1.62 (q, $J=7\text{Hz}$, 6H), 1.41 (s, 9H), 1.35 (s, 18H), 0.96 (t, $J=7\text{Hz}$, 9H)

^{13}C NMR (125 MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

80.0, 64.4, 37.7, 35.2, 30.7, 9.3。

$\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Pe})_3$ 之熱分析

以 400 ml/min 流通氬氣下，以升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 之條件測定的 TG 結果，及密閉容器中以升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 測定之 DSC 結果如圖 15 所示。由 TG 得知具有作為 CVD 法或 ALD 法等之材料用的良好氣化特性，由 DSC 得知熱安定性也良好。

實施例 24

合成 (*tert*-丁基醯亞胺) 三(1,1-二乙基丙羰基) 鉭 ($\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{OC}(\text{Et})_3)_3$)

氬氣下將 3-乙基-3-戊醇 1.05 g (9.04 mmol) 加入 $\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NEt}_2)_3$ 1.40 g (3.00 mmol) 溶解於己烷 4 ml 之溶液中，室溫下攪拌 12 小時後減壓餾去溶劑，再蒸餾殘渣

，得無色之液體 1.56 g (收獲率 87%) 。

^1H NMR (500 MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

1.66 (q , $J=8\text{Hz}$, 18H) , 1.41 (s , 9H) , 0.84 (t , $J=8\text{Hz}$, 27H)

^{13}C NMR (125 MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

84.2 , 64.6 , 35.0 , 32.2 , 8.8 。

Ta (N^tBu) ($\text{OCe}t_3$)₃之熱分析

以 400 ml/min 流通氬氣下，以升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 之條件測定的 TG 結果，及密閉容器中以升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 測定之 DSC 結果如圖 16 所示。由 TG 得知具有作為 CVD 法或 ALD 法等之材料用的良好氣化特性，由 DSC 得知熱安定性也良好。

實施例 25

合成 (tert-戊基鹽亞胺) 三 (tert-丁羰基) 鉭 (Ta (N^tPe) (O^tBu)₃)

氬氣下將 tert-丁醇 1.58 g 加入丁基鋰之己烷溶液 (1.57 M) 13.6 mL 中，室溫下攪拌 1 小時調製鋰 tert-丁氧化物溶液。將其加入 (tert-戊基鹽亞胺) 三氯二吡啶鉭 (Ta (N^tPe) $\text{Cl}_3(\text{pyridine})_2$) 3.77 g (7.11 mmol) 懸浮於甲苯 10 mL 之溶液中，室溫下攪拌 6 小時後過濾不溶物，再由濾液減壓餾去溶劑。蒸餾所得之殘渣，得無色之液體 2.66 g (收獲率 77%) 。

^1H NMR (500MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

1.67 (q , $J=8\text{Hz}$, 2H) , 1.37 (s , 27H) , 1.36 (s , 6H) , 1.10 (t , $J=8\text{Hz}$, 3H)

^{13}C NMR (125MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

78.1 , 66.8 , 39.8 , 32.9 , 32.7 , 10.4 .

Ta (N^tPe) (O^tBu)₃之熱分析

以 400ml/min流通氬氣下，以升溫速度 10℃ /min之條件測定的TG結果，及密閉容器中以升溫速度 10℃ /min測定之DSC結果如圖 17所示。由TG得知具有作為CVD法或ALD法等之材料用的良好氯化特性，由DSC得知熱安定性也良好。

實施例 26

合成 (1,1,3,3-四甲基丁基醯亞胺) 三 (tert-丁羰基) 鉭
(Ta (NCMe₂CH₂CMe₃) (O^tBu)₃)

氬氣下將 tert-丁醇 1.73加入丁基鋰之己烷溶液 (1.57M) 14.9mL中，室溫下攪拌 1小時調製鋰 tert-丁氧化物溶液。將其加入 (1,1,3,3-四甲基丁基醯亞胺) 三氯二吡啶鉭 (Ta (NCMe₂CH₂CMe₃) Cl₃(pyridine)₂) 4.47g (7.80mmol) 懸浮於甲苯 10ml之溶液中，室溫下攪拌 6小時後過濾不溶物，再由濾液減壓餾去溶劑。蒸餾所得之殘渣，得淡黃色之液體 3.26g (收獲率 80%) 。

^1H NMR (500MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

1.88 (s, 2H) , 1.50 (s, 6H) , 1.39 (s, 27H) ,
1.12 (s, 9H)

^{13}C NMR (125MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

78.2 , 68.3 , 60.7 , 34.9 , 33.0 , 32.4 , 32.0 .

Ta (NCMe₂CH₂CMe₃) (O^tBu)₃之熱分析

以 400ml/min 流通氬氣下，以升溫速度 10℃ /min 之條件測定的 TG 結果，及密閉容器中以升溫速度 10℃ /min 測定之 DSC 結果如圖 18 所示。由 TG 得知具有作為 CVD 法或 ALD 法等之材料用的良好氯化特性，由 DSC 得知熱安定性也良好。

(比較例 1)

Nb(OEt)₅之熱分析

以 400ml/min 流通氬氣下，以升溫速度 10℃ /min 之條件測定的 TG 結果如圖 19 所示。結果較本發明之鹽亞胺錯合物 (1) 的氯化特性為更差。

測定 Nb(OEt)₅之蒸氣壓

測定 Nb(OEt)₅之蒸氣壓，結果 120℃ 時為 0.1 Torr。

(比較例 2)

Ta(OEt)₅之熱分析

以 400ml/min 流通氬氣下，以升溫速度 10℃ /min 之條件

件測定的TG結果如圖20所示。結果較本發明之鹽亞胺錯合物(1)的氯化特性為更差。

測定Ta(OEt)₅之蒸氣壓

測定Ta(OEt)₅之蒸氣壓，結果129℃時為0.1Torr。

實施例27

合成(甲基鹽亞胺)三(1-乙基-1-甲基丙羰基)鈮(Nb(NMe)(OC₂H₅CH₂Me)₃)

氬氣下將3-甲基-3-戊醇2.41g及甲基胺之四氫呋喃溶液(2.0M)9.8mL加入丁基鋰之己烷溶液(1.65M)23.8mL中，室溫下攪拌1小時後減壓乾固，再將己烷20mL加入殘存之白色固體中，得淤漿。將該淤漿加入五氯化鈮2.13g(7.87mmol)之己烷(5mL)懸浮液中，室溫下攪拌12小時後過濾不溶物，再由濾液減壓餾去溶劑。減壓蒸餾所得之殘渣，得無色之液體1.70g(收獲率51%)。

¹H NMR (500MHz、C₆D₆、δ/ppm)

3.52 (s, 3H), 1.66–1.55 (m, 12H), 1.30 (s, 9H), 0.97 (t, J=8Hz, 18H)

¹³C NMR (125MHz、C₆D₆、δ/ppm)

82.5, 49.8 (br), 35.5, 27.7, 9.0。

實施例28

合成(乙基鹽亞胺)三(1,1-二乙基丙羰基)鈮(Nb(

NEt) (OCEt₃)₃)

氬氣下將3-乙基-3-戊醇2.75g及乙基胺之甲苯溶液(70wt%) 1.22g加入丁基鋰之己烷溶液(1.65M) 23.9mL中，室溫下攪拌10小時後減壓乾固，再將己烷20mL加入殘存之白色固體中，得淤漿。將該淤漿加入五氯化銱2.13g(7.90mmol)之己烷(5mL)懸浮液中，室溫下攪拌12小時後過濾不溶物，再由濾液減壓餾去溶劑。減壓蒸餾所得之殘渣，得無色之液體3.14g(收獲率83%)。

¹H NMR (500MHz, C₆D₆, δ/ppm)

3.71 (br, 2H), 1.64 (q, J=8Hz, 18H), 1.19 (t, J=7Hz, 3H), 0.95 (t, J=8Hz, 27H)

¹³C NMR (125MHz, C₆D₆, δ/ppm)

84.3, 57.0 (br), 32.2, 19.4, 8.7。

實施例 29

合成(異丙基醯亞胺)三(1-乙基-1-甲基丙羰基)銱(Nb(NⁱPr)(OCEt₂Me)₃)

氬氣下將3-甲基-3-戊醇2.36g及異丙基胺909mg加入丁基鋰之己烷溶液(1.65M) 23.3mL中，室溫下攪拌12小時後，將該溶液加入五氯化銱2.08g(7.70mmol)之己烷(5mL)懸浮液中，室溫下再攪拌14小時。過濾不溶物後，由濾液減壓餾去溶劑，再減壓蒸餾所得之殘渣，得無色之液體2.22g(收獲率64%)。

^1H NMR (500MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

3.91 (br , 1H) , 1.61 (m , 12H) , 1.30 (s , 9H) ,
1.22 (d , $J=7\text{Hz}$, 6H) , 0.96 (t , $J=8\text{Hz}$, 18H)

^{13}C NMR (125MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

82.0 , 62.5 (br) , 35.5 , 27.7 , 27.1 , 9.1 .

實施例 30

合成 $\text{Nb}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$

氬氣下將異丙基胺 1.57g 加入丁基鋰之己烷溶液 (1.65M) 1.61mL 中 , 室溫下攪拌 4 小時後 , 將該溶液加入五氯化銱 3.58g (13.2mmol) 之己烷 (10mL) 懸浮液中 , 室溫下再攪拌 7 小時。另外將 *tert*-丁醇 2.95g 加入丁基鋰之己烷溶液 (1.65M) 24.1mL 中 , 攪拌 11 小時後加入調製之鋰 *tert*-丁氧化物溶液 , 室溫下再攪拌 14 小時。過濾不溶物後 , 由濾液減壓餾去溶劑 , 再減壓蒸餾所得之殘渣 , 得無色之液體 3.14g (收獲率 64%) 。將該液體溶解於 C_6D_6 後測定 ^1H NMR 及 ^{13}C NMR 光譜 , 確認爲 $\text{Nb}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 。

實施例 31

合成 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$

氬氣下將 *tert*-丁醇 4.58g 及 *tert*-丁基胺 3.02g 加入丁基鋰之己烷溶液 (1.65M) 62.4mL 中 , 室溫下攪拌 11 小時後 , 將該溶液加入五氯化銱 5.56g (20.6mmol) 之己烷 (

20 mL) 懸浮液中，室溫下再攪拌 24 小時。過濾不溶物後，由濾液減壓餾去溶劑，再減壓蒸餾所得之殘渣，得無色之液體 6.04 g (收獲率 77%)。將該液體溶解於 C_6D_6 後測定 1H NMR 及 ^{13}C NMR 光譜，確認爲 $Nb(N^tBu)(O^tBu)_3$ 。

實施例 32

合成 $Nb(N^tBu)(O^tBu)_3$

氬氣下將 *tert*-丁醇 2.27 g 及 *tert*-丁基胺 1.49 g 加入丁基鋰之己烷溶液 (1.65 M) 30.9 mL 中，室溫下攪拌 12 小時後，將該溶液加入五溴化銱 5.02 g (10.2 mmol) 懸浮於己烷 10 mL 之溶液中，室溫下再攪拌 24 小時。過濾不溶物後，由濾液減壓餾去溶劑，再減壓蒸餾所得之殘渣，得無色之液體 1.56 g (收獲率 40%)。將該液體溶解於 C_6D_6 後測定 1H -NMR 及 ^{13}C -NMR 光譜，確認爲 $Nb(N^tBu)(O^tBu)_3$ 。

實施例 33

合成 $Nb(N^tBu)(O^tBu)_3$

氬氣下將 *tert*-丁基胺 2.29 g 加入丁基鋰之己烷溶液 (1.65 M) 19.0 mL 中，室溫下攪拌 11 小時後，將該溶液加入五氯化銱 4.23 g (15.7 mmol) 之己烷 (10 mL) 懸浮液中，室溫下再攪拌 10 分鐘。其次加入鈉 *tert*-丁氧化物 4.52 g，攪拌 24 小時後過濾不溶物，再由濾液減壓餾去溶劑。減壓蒸餾所得之殘渣，得無色之液體 4.37 g (收獲率 73%)。將該液體溶解於 C_6D_6 後測定 1H NMR 及 ^{13}C NMR 光譜，確

認為 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 。

實施例 34

合成 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Pe})_3$

氬氣下將 *tert*-戊醇 2.32g 及 *tert*-丁基胺 1.28g 加入丁基鋰之己烷溶液 (1.65M) 26.5mL 中，室溫下攪拌 12 小時後，將該溶液加入五氯化鈮 2.37g (8.76mmol) 之己烷 (10mL) 懸浮液中，室溫下再攪拌 24 小時。過濾不溶物後，由濾液減壓餾去溶劑，再減壓蒸餾所得之殘渣，得無色之液體 2.93g (收獲率 79%)。將該液體溶解於 C_6D_6 後測定 ^1H NMR 及 ^{13}C NMR 光譜，確認為 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Pe})_3$ 。

實施例 35

合成 (*tert*-丁基醯亞胺) 三 (1,1-二乙基丙羰基) 鈮 ($\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{OC}(\text{Et})_2)_3$)

氬氣下將 3-乙基-3-戊醇 2.78g 及 *tert*-丁基胺 1.17g 加入丁基鋰之己烷溶液 (1.65M) 24.2mL 中，室溫下攪拌 12 小時後，將該溶液加入五氯化鈮 2.16g (7.98mmol) 之己烷 (10mL) 懸浮液中，室溫下再攪拌 24 小時。過濾不溶物後，由濾液減壓餾去溶劑，再減壓蒸餾所得之殘渣，得無色之液體 3.33g (收獲率 82%)。

^1H NMR (500MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

1.65 (q, $J=8\text{Hz}$, 18H), 1.35 (s, 9H), 0.95 (t, $J=8\text{Hz}$, 27H)

^{13}C NMR (125MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

84.1 , 66.4 (br) , 33.5 , 32.2 , 8.9 。

實施例 36

合成 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Pe})(\text{O}^t\text{Bu})_3$

氬氣下將 *tert*-丁醇 1.69g 及 *tert*-戊基胺 1.33g 加入丁基鋰之己烷溶液 (1.65M) 23.1mL 中，室溫下攪拌 12 小時後，將該溶液加入五氯化銱 2.06g (7.62mmol) 之己烷 (5mL) 懸浮液中，室溫下再攪拌 24 小時。過濾不溶物後，由濾液減壓餾去溶劑，再減壓蒸餾所得之殘渣，得無色之液體 2.19g (收獲率 72%)。將該液體溶解於 C_6D_6 後測定 ^1H NMR 及 ^{13}C NMR 光譜，確認爲 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Pe})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 。

實施例 37

合成 (1,3-二甲基丁基醯亞胺) 三 (*tert*-丁羰基) 銱 ($\text{Nb}(\text{NCHMeCH}_2\text{CHMe}_2)(\text{O}^t\text{Bu})_3$)

氬氣下將 *tert*-丁醇 1.95g 及 1,3-二甲基丁基胺 1.78g 加入丁基鋰之己烷溶液 (1.65M) 26.6mL 中，室溫下攪拌 12 小時後，將該溶液加入五氯化銱 2.37g (8.78mmol) 之己烷 (5mL) 懸浮液中，室溫下再攪拌 24 小時。過濾不溶物後，由濾液減壓餾去溶劑，再減壓蒸餾所得之殘渣，得淡黃色之液體 1.58g (收獲率 44%)。

^1H NMR (500MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

3.90 (br , 1H) , 1.93 (m , 1H) , 1.70 (m , 1H) ,

1.39 (s, 27H), 1.29 (d, J=6Hz, 3H), 1.25 (m, 1H), 0.96 (d, J=7Hz, 3H), 0.94 (t, J=7Hz, 3H)

^{13}C NMR (125MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

77.8, 64.2 (br), 51.0, 35.9, 32.9, 25.7, 23.22, 23.21。

實施例 38

合成 $\text{Nb}(\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{O}^t\text{Bu})_3$

氬氣下將 tert-丁醇 2.10 及 1,1,3,3-四甲基丁基胺 2.45g 加入丁基鋰之己烷溶液 (1.65M) 28.6mL 中，室溫下攪拌 12 小時後，將該溶液加入五溴化鈮 4.66g (9.46mmol) 之己烷 (5mL) 懸浮液中，室溫下再攪拌 24 小時。過濾不溶物後，由濾液減壓餾去溶劑，再減壓蒸餾所得之殘渣，得淡黃色之液體 2.07g (收獲率 50%)。將該液體溶解於 C_6D_6 後測定 ^1H NMR 及 ^{13}C NMR 光譜，確認爲 $\text{Nb}(\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 。

實施例 39

合成 (甲基醯亞胺) 三 (1,1-二乙基丙羰基) 鉭 ($\text{Ta}(\text{NMe})(\text{OC}(\text{Et})_3)_3$)

氬氣下將 3-乙基-3-戊醇 2.11g 及甲基胺之四氫呋喃溶液 (2.0M) 7.5mL 加入丁基鋰之己烷溶液 (1.65M) 18.4mL 中，室溫下攪拌 1 小時後減壓乾固，再將己烷 20mL 加入殘存之白色固體中，得淤漿。將該淤漿加入五氯化鉭

2.17 g (6.06 mmol) 之己烷 (5 mL) 懸浮液中，室溫下攪拌 12 小時後過濾不溶物，再由濾液減壓餾去溶劑。減壓蒸餾所得之殘渣，得無色之液體 1.07 g (收獲率 32 %)。將該液體冷卻至室溫後放置數小時，得無色固體。

^1H NMR (500 MHz、 C_6D_6 、 δ / ppm)

3.91 (s , 3H) , 1.63 (q , $J=8\text{ Hz}$, 18H) , 0.95 (t , $J=8\text{ Hz}$, 27H)

^{13}C NMR (125 MHz、 C_6D_6 、 δ / ppm)

84.5 , 48.0 , 32.3 , 8.6。

實施例 40

合成 (乙基醯亞胺) 三 (1,1-二乙基丙羰基) 鉭 (Ta (NEt) (OCET₃)₃)

氬氣下將 3-乙基-3-戊醇 2.75 g 及乙基胺之甲苯溶液 (70 wt %) 1.22 g 加入丁基鋰之己烷溶液 (1.65 M) 23.9 mL 中，室溫下攪拌 10 小時後減壓乾固，再將己烷 20 mL 加入殘存之白色固體中，得淤漿。將該淤漿加入五氯化鉭 2.83 g (7.90 mmol) 之己烷 (5 mL) 懸浮液中，室溫下攪拌 12 小時後過濾不溶物，再由濾液減壓餾去溶劑。減壓蒸餾所得之殘渣，得無色之液體 3.02 g (收獲率 67 %)。

^1H NMR (500 MHz、 C_6D_6 、 δ / ppm)

4.09 (q , $J=7\text{ Hz}$, 2H) , 1.64 (q , $J=8\text{ Hz}$, 18H) , 1.24 (t , $J=7\text{ Hz}$, 3H) , 0.94 (t , $J=8\text{ Hz}$, 27H)

^{13}C NMR (125MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

84.4 , 55.5 , 32.3 , 21.0 , 8.7 。

實施例 41

合成 (異丙基鹽亞胺) 三 (1,1-二乙基丙羰基) 鉭 ($\text{Ta}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{OCEt}_3)_3$)

氬氣下將 3-乙基-3-戊醇 2.49g 及異丙基胺 846mg 加入丁基鋰之己烷溶液 (1.65M) 21.7mL 中，室溫下攪拌 12 小時後，將該溶液加入五氯化鉭 2.56g (7.16mmol) 之己烷 (5mL) 懸浮液中，室溫下再攪拌 13 小時。過濾不溶物後，由濾液減壓餾去溶劑，再減壓蒸餾所得之殘渣，得無色之液體 2.02g (收獲率 48%) 。

^1H NMR (500MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

4.31 (sept., $J=7\text{Hz}$, 1H) , 1.65 (q, $J=8\text{Hz}$, 18H)
 , 1.29 (d, $J=7\text{Hz}$, 6H) , 0.95 (t, $J=8\text{Hz}$, 27H)

^{13}C NMR (125MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

84.3 , 61.0 , 32.2 , 28.6 , 8.7 。

實施例 42

合成 $\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$

氬氣下將 tert-丁醇 2.70g 及 tert-丁基胺 1.77g 加入丁基鋰之己烷溶液 (1.65M) 36.7mL 中，室溫下攪拌 12 小時後，將該溶液加入五氯化鉭 4.34g (12.1mmol) 之己烷 (10mL) 懸浮液中，室溫下再攪拌 8 小時。過濾不溶物後，

由濾液減壓餾去溶劑，再減壓蒸餾所得之殘渣，得無色之液體 4.48 g（收獲率 78 %）。將該液體溶解於 C_6D_6 後測定 1H NMR 及 ^{13}C NMR 光譜，確認爲 $Ta(N^tBu)(O^tBu)_3$ 。

實施例 43

合成 $Ta(N^tBu)(O^tBu)_3$

氬氣下將 *tert*-丁醇 1.82 g 及 *tert*-丁基胺 1.20 加入丁基鋰之己烷溶液（1.65 M）24.8 mL 中，室溫下攪拌 12 小時後，將該溶液加入五溴化鉬 4.74 g（8.17 mmol）之己烷（10 mL）懸浮液中，室溫下再攪拌 24 小時。過濾不溶物後，由濾液減壓餾去溶劑，再減壓蒸餾所得之殘渣，得無色之液體 1.51 g（收獲率 39 %）。將該液體溶解於 C_6D_6 後測定 1H NMR 及 ^{13}C NMR 光譜，確認爲 $Ta(N^tBu)(O^tBu)_3$ 。

實施例 44

合成（*tert*-丁基醯亞胺）三（1-乙基-1-甲基丙羰基）鉬（ $Ta(N^tBu)(OCEt_2Me)_3$ ）

氬氣下將 3-甲基-3-戊醇 2.73 g 及 *tert*-丁基胺 1.30 g 加入丁基鋰之己烷溶液（1.65 M）27.0 mL 中，室溫下攪拌 12 小時後，將該溶液加入五氯化鉬 3.19 g（8.90 mmol）之己烷（10 mL）懸浮液中，室溫下再攪拌 24 小時。過濾不溶物後，由濾液減壓餾去溶劑，再減壓蒸餾所得之殘渣，得無色之液體 3.49 g（收獲率 71 %）。

^1H NMR (500MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

1.69 – 1.56 (m , 12H) , 1.40 (s , 9H) , 1.31 (s , 9H) , 0.95 (t , $J=8\text{Hz}$, 18H)

^{13}C NMR (125MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

82.1 , 64.5 , 35.5 , 35.1 , 27.7 , 9.1 .

實施例 45

合成 (tert-丁基 鹽亞胺) 三 (1-甲基-1-丙基丁羰基) 鉬 ($\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{OCMePr}_2)_3$)

氬氣下將 4-甲基-4-庚醇 3.33g 及 tert-丁基胺 1.25g 加入丁基鋰之己烷溶液 (1.65M) 25.8mL 中，室溫下攪拌 12 小時後，將該溶液加入五氯化鉬 3.06g (8.53mmol) 之己烷 (10mL) 懸浮液中，室溫下再攪拌 24 小時。過濾不溶物後，由濾液減壓餾去溶劑，再減壓蒸餾所得之殘渣，得無色之液體 3.89g (收獲率 71%) 。

^1H NMR (500MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

1.63 – 1.58 (m , 12H) , 1.47 – 1.41 (m , 12H) , 1.44 (s , 9H) , 1.36 (s , 9H) , 0.98 (t , $J=7\text{Hz}$, 18H)

^{13}C NMR (125MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

81.8 , 64.5 , 46.1 , 35.3 , 28.9 , 18.1 , 15.2 .

實施例 46

合成 $\text{Ta}(\text{N}^t\text{Pe})(\text{O}^t\text{Bu})_3$

氬氣下將 tert-丁醇 1.39g 及 tert-丁基胺 1.09g 加入丁

基鋰之己烷溶液（1.65M）18.9mL中，室溫下攪拌12小時後，將該溶液加入五氯化鉬2.24g（6.25mmol）之己烷（5mL）懸浮液中，室溫下再攪拌24小時。過濾不溶物後，由濾液減壓餾去溶劑，再減壓蒸餾所得之殘渣，得無色之液體2.04g（收獲率67%）。將該液體溶解於C₆D₆後測定¹H NMR及¹³C NMR光譜，確認爲Ta（N^tPe）（O^tBu）₃。

實施例 47

合成 Ta（NCMe₂CH₂CMe₃）（O^tBu）₃

氬氣下將tert-丁醇2.37g及1,1,3,3-四甲基丁基胺2.67g加入丁基鋰之己烷溶液（1.65M）32.3mL中，室溫下攪拌12小時後，將該溶液加入五氯化鉬3.82g（10.7mmol）之己烷（5mL）懸浮液中，室溫下再攪拌24小時。過濾不溶物後，由濾液減壓餾去溶劑，再減壓蒸餾所得之殘渣，得無色之液體4.07g（收獲率72%）。將該液體溶解於C₆D₆後測定¹H NMR及¹³C NMR光譜，確認爲Ta（NCMe₂CH₂CMe₃）（O^tBu）₃。

實施例 48

合成（tert-丁基醯亞胺）三（1-甲基-1-丙基丁羰基）鈮（Nb（N^tBu）（OCMePr₂）₃）

氬氣下將4-甲基-4-庚醇2.53g加入丁基鋰之己烷溶液（1.57M）12.4mL中，室溫下攪拌12小時調製鋰1-甲基-1-丙基丁基氧化物溶液。將其加入Nb（N^tBu）

$\text{Cl}_3(\text{pyridine})_2$ 2.77g (6.47mmol) 懸浮於甲苯 12mL 之淤漿中，室溫下攪拌 24 小時後過濾不溶物，再由濾液減壓餾去溶劑。減壓蒸餾所得之殘渣，得無色之液體 2.62g (收獲率 73%)。

$^1\text{H NMR}$ (500MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

1.61 – 1.56 (m, 12H), 1.47 – 1.41 (m, 12H), 1.39 (s, 9H), 1.35 (s, 9H), 0.97 (t, $J=8\text{Hz}$, 18H)

$^{13}\text{C NMR}$ (125MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

81.5, 64.8 (br), 46.1, 33.8, 28.9, 18.1, 15.3。

< 參考例 6 >

合成 (tert-丁基醯亞胺) 三溴二吡啶鎢 ($\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Br}_3(\text{pyridine})_2$)

氬氣下將五溴化鎢 4.62g (9.39mmol) 懸浮於甲苯 50mL 及二乙基醚 5mL 之混合液中，再依序加入偏移酸鈉 2.29g 及 tert-丁基胺 1.37g。室溫下攪拌 10 小時後加入吡啶 7.0mL，再攪拌 7 小時。濾除不溶物後，由濾液減壓餾去溶劑及過剩之吡啶，得黃色之固體 3.48g (6.19mmol)。收獲率為 66%。

$^1\text{H NMR}$ (500MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

9.52 (br, 2H), 8.81 (d, $J=5\text{Hz}$, 2H), 6.85 (br, 1H), 6.60 (m, 1H), 6.58 (br, 2H), 6.19 (t, $J=7\text{Hz}$, 2H), 1.61 (s, 9H)。

實施例 49

合成 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$

氬氣下將 *tert*-丁醇 1.38g 加入丁基鋰之己烷溶液 (1.65M) 11.2mL 中，室溫下攪拌 1 小時調製鋰 *tert*-丁氧化物溶液。將其加入 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Br}_3(\text{pyridine})_2$ 3.48g (6.19mmol) 溶解於甲苯 10ml 之溶液中，室溫下攪拌 24 小時後過濾不溶物，再由濾液減壓餾去溶劑。減壓蒸餾所得之殘渣，得無色之液體 1.81g (收獲率 76%)。將該液體溶解於 C_6D_6 後測定 ^1H NMR 及 ^{13}C NMR 光譜，確認為 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 。

< 參考例 7 >

合成 (sec-丁基醯亞胺) 三氯 (1,2-二甲氧基乙烷) 鈮 ($\text{Nb}(\text{N}^s\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{dme})$)

氬氣下將五氯化鈮 6.04g (22.4mmol) 溶解於甲苯 50mL 及二乙基醚 5mL 之混合液中，以冰浴冷卻的同時依序加入 *sec*-丁基胺 4.98g、1,2-二甲氧基乙烷 2.34mL 及氯化鋅 (II) 7.69g。室溫下攪拌 21 小時後， -20°C 下冷卻 6 小時同時靜置。濾除不溶物後，由濾液減壓餾去溶劑，得黃色之固體 6.73g (18.7mmol)。收獲率為 83%。

^1H NMR (500MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

3.82 (sext, $J=7\text{Hz}$, 1H), 3.47 (s, 3H), 3.29 (s, 3H), 3.09 (m, 2H), 3.08 (m, 2H), 1.74 (m, 1H), 1.37 (m, 1H), 1.25 (d, $J=7\text{Hz}$, 3H), 1.14 (t,

$J=7\text{Hz}$, 3H)

^{13}C NMR (125MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

75.1 , 73.3 , 70.4 , 68.7 , 61.8 , 31.7 , 20.9 , 11.6 。

實施例 50

合成 (sec-丁基 鹽亞胺) 三 (tert-丁羰基) 鉕 ($\text{Nb}(\text{N}^s\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$)

氬氣下將 tert-丁醇 4.15g 加入丁基鋰之己烷溶液 (1.65M) 33.9mL 中 , 室溫下攪拌 1 小時調製鋰 tert-丁氧化物溶液。將其加入 $\text{Nb}(\text{N}^s\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{dme})$ 6.73g (18.7mmol) 溶解於甲苯 10ml 之溶液中 , 室溫下攪拌 10 小時後過濾不溶物 , 再由濾液減壓餾去溶劑 , 減壓蒸餾所得之殘渣 , 得淡黃色之液體 6.09g (收獲率 85%) 。

^1H NMR (500MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

3.69 (br , 1H) , 1.71 (m , 1H) , 1.45 (m , 1H) , 1.37 (s , 27H) , 1.24 (d , $J=6\text{Hz}$, 3H) , 0.98 (t , $J=7\text{Hz}$, 3H)

^{13}C NMR (125MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

77.8 , 67.8 (br) , 34.0 , 32.9 , 24.6 , 11.8 。

< 參考例 8 >

合成 (sec-丁基 鹽亞胺) 三氯吡啶鉕 ($\text{Ta}(\text{N}^s\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{pyridine})_2$)

氬氣下將五氯化鉕 8.75g (24.4mmol) 懸浮於甲苯

70 mL 及二乙基醚 7 mL 之混合液中，再依序加入偏矽酸鈉 5.96 g 及 *sec*-丁基胺 3.57 g。室溫下攪拌 20 小時後加入吡啶 20 mL，再攪拌 5 小時。濾除不溶物後，由濾液減壓餾去溶劑及過剩之吡啶，得淡黃色之固體 9.69 g (18.8 mmol)。收獲率為 77%。

^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

9.16 (br, 2H), 8.83 (d, $J=7\text{ Hz}$, 2H), 6.86 (br, 1H), 6.73 (t, $J=7\text{ Hz}$, 1H), 6.52 (br, 2H), 6.32 (t, $J=7\text{ Hz}$, 2H), 5.06 (sext, $J=6\text{ Hz}$, 1H), 1.90 (m, 1H), 1.59 (m, 1H), 1.42 (d, $J=6\text{ Hz}$, 3H), 1.28 (t, $J=7\text{ Hz}$, 3H)

^{13}C NMR (125 MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

153.1, 152.2, 139.6, 138.4, 124.4, 124.2, 68.3, 33.8, 23.5, 11.8。

實施例 51

合成 (*sec*-丁基醯亞胺) 三 (*tert*-丁羰基) 鉭 ($\text{Ta}(\text{N}^s\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$)

氬氣下將 *tert*-丁醇 4.17 g 加入丁基鋰之己烷溶液 (1.65 M) 34.1 mL 中，室溫下攪拌 1 小時調製鋰 *tert*-丁氧化物溶液。將其加入 $\text{Ta}(\text{N}^s\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{pyridine})_2$ 9.69 g (18.8 mmol) 溶解於甲苯 10 mL 之溶液中，室溫下攪拌 10 小時後過濾不溶物，再由濾液減壓餾去溶劑。減壓蒸餾所得之殘渣，得淡黃色之液體 4.48 g (收獲率 51%)。

^1H NMR (500MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

4.05 (sext, $J=6\text{Hz}$, 1H) , 1.71 (m, 1H) , 1.50 (m, 1H) , 1.38 (s, 27H) , 1.30 (d, $J=6\text{Hz}$, 3H) , 1.06 (t, $J=7\text{Hz}$, 3H)

^{13}C NMR (125MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

78.2, 66.8, 35.4, 32.9, 26.4, 12.0。

< 參考例 9 >

合成 (1,1,3,3-四甲基丁基醯亞胺) 三氯二吡啶鎢 ($\text{Nb}(\text{NCMeCH}_2\text{CMe}_3)\text{Cl}_3(\text{pyridine})_2$)

氬氣下將五氯化鎢 7.63g (28.2mmol) 懸浮於甲苯 50mL 及二乙基醚 5mL 之混合液中，再依序加入偏矽酸鈉 6.89g 及 1,1,3,3-四甲基丁基胺 7.30g。室溫下攪拌 3 小時後加入吡啶 15.0mL，再攪拌 24 小時。濾除不溶物後，由濾液減壓餾去溶劑及過剩之吡啶，得暗黃色之固體 10.7g (22.0mmol)。收獲率為 78%。

^1H NMR (500MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

9.17 (br, 2H) , 8.89 (br, 2H) , 6.83 (br, 1H) , 6.70 (t, $J=8\text{Hz}$, 1H) , 6.52 (br, 2H) , 6.31 (br, 2H) , 1.87 (s, 2H) , 1.67 (s, 6H) , 1.15 (s, 9H)。

< 參考例 10 >

合成三 (二甲基醯胺) (1,1,3,3-四甲基丁基醯亞胺) 鎢 ($\text{Nb}(\text{NCMeCH}_2\text{CMe}_3)(\text{NMe}_2)_3$)

氬氣下將 $\text{Nb}(\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3)\text{Cl}_3(\text{pyridine})_2$ 1.63 g (3.37 mmol) 懸浮於甲苯 5 mL 中，加入鋰二甲基醯胺之己烷淤漿 (5.28 wt%) 10.8 g 後，室溫下攪拌 20 小時。濾除不溶物後，由濾液減壓餾去溶劑，再減壓蒸餾殘渣，得暗黃色之液體 418 mg (1.18 mmol)。收獲率 35%。

^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

3.19 (s, 18H), 1.77 (s, 2H), 1.51 (s, 6H), 1.16 (s, 9H)

^{13}C NMR (125 MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

72.9, 57.9, 47.2, 34.1, 32.3, 32.2。

實施例 52

合成 (1,1,3,3-四甲基丁基醯亞胺) (三異丙羰基) 鈮 ($\text{Nb}(\text{NCMeCH}_2\text{CMe}_3)(\text{O}^i\text{Pr})_3$)

氬氣下將 $\text{Nb}(\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{NMe}_2)_3$ 410 mg (1.16 mmol) 溶解於甲苯 4 mL 之溶液冷卻至 -78°C 後，以 30 分鐘滴入異丙醇 (210 mg) 之甲苯 (4 mL) 溶液。室溫下攪拌 4 小時後減壓餾去溶劑，再減壓昇華殘渣，得白色固體 310 mg (收獲率 67%)。

^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

5.18 (sept, $J=6\text{ Hz}$, 3H), 1.98 (s, 2H), 1.51 (s, 6H), 1.48 (d, $J=6\text{ Hz}$, 18H), 1.05 (s, 9H)

^{13}C NMR (125 MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

77.9, 70.5, 59.1, 33.1, 32.2, 26.9, 25.9。

實施例 53

合成 (tert-丁基醯亞胺) (三異丙羰基) 鈮 ($\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^i\text{Pr})_3$)

氬氣下將 ($\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NEt}_2)_3$) 415mg (1.09mmol) 溶解於甲苯 10mL 之溶液冷卻至 -78°C 後，以 30 分鐘滴入異丙醇 (197mg) 之甲苯 (10mL) 溶液。 -78°C 下攪拌 3 小時後減壓餾去溶劑，室溫下再將殘渣溶解於己烷 5mL 中，冷卻至 -78°C 後得白色固體 255mg (收獲率 68%)。

^1H NMR (500MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

5.12 (m, 3H), 1.45 (d, $J=7\text{Hz}$, 18H), 1.38 (s, 9H)

^{13}C NMR (125MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

77.7, 65.7 (br), 33.8, 26.7。

實施例 54

合成 (tert-丁基醯亞胺) (三乙羰基) 鈮 ($\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{OEt})_3$)

氬氣下將 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NEt}_2)_3$ 826mg (2.17mmol) 溶解於甲苯 10mL 之溶液冷卻至 -78°C 後，以 30 分鐘滴入乙醇 (300mg) 之甲苯 (10mL) 溶液。 -78°C 下攪拌 3 小時後減壓餾去溶劑，室溫下再將殘渣解於己烷 5mL 中，冷卻至 -78°C 後得白色固體 255mg (收獲率 39%)。

^1H NMR (500MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

4.72 (q , J=7Hz , 6H) , 1.50 (d , J=7Hz , 9H) , 1.33 (s , 9H)

^{13}C NMR (125MHz , C_6D_6 , δ /ppm)

72.1 , 66.7 (br) , 33.4 , 20.0 。

< 參考例 11 >

合成三 (二乙基醯胺) (tert-戊基醯亞胺) 鈮 (Nb (N^tPe) (NEt₂)₃)

氬氣下將二乙基胺 4.36g 加入丁基鋰之己烷溶液 (1.65M) 36.1mL 中 , 攪拌 12 小時調製鋰二乙基醯胺溶液。將其加入 Nb (N^tPe) Cl₃ (dme) 7.44g (19.9mmol) 之甲苯 (30mL) 懸浮液中 , 室溫下攪拌 12 小時後濾除不溶物 , 再由濾液減壓餾去溶劑。減壓蒸餾殘查 , 得黃褐色之液體 2.70g (6.85mmol) 。收獲率為 34% 。

^1H NMR (500MHz , C_6D_6 , δ /ppm)

3.68 (q , J=7Hz , 12H) , 1.64 (q , J=8Hz , 2H) , 1.37 (s , 6H) , 1.15 (t , J=7Hz , 18H) , 1.13 (t , J=8Hz , 3H) 。

實施例 55

合成 (tert-戊基醯亞胺) (三異丙羰基) 鈮 (Nb (N^tPe) (OⁱPr)₃)

氬氣下將 Nb (N^tPe) (NEt₂)₃ 921mg (2.33mmol) 溶解於甲苯 10mL 之溶液冷卻至 -78℃ 後 , 以 30 分鐘滴入異丙

醇 (421mg) 之 甲 苯 (10mL) 溶 液 。 -78℃ 下 攪 拌 3 小 時 後 減 壓 餾 去 溶 劑 ， 再 以 環 己 烷 1mL 洗 淨 殘 渣 ， 減 壓 乾 燥 後 得 白 色 固 體 555mg (收 獲 率 67%) 。

^1H NMR (500MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

5.09 (m , 3H) , 1.66 (q , $J=7\text{Hz}$, 2H) , 1.41 (d , $J=6\text{Hz}$, 18H) , 1.31 (s , 6H) , 1.01 (t , $J=7\text{Hz}$, 3H)

^{13}C NMR (125MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

77.7 , 68.8 (br) , 33.7 , 30.8 , 26.7 , 9.8 。

實 施 例 56

合 成 (tert- 戊 基 鹽 亞 胺) (三 乙 羰 基) 鈮 ($\text{Nb}(\text{N}^t\text{Pe})(\text{OEt})_3$)

氬 氣 下 將 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Pe})(\text{NEt}_2)_3$ 889mg (2.25mmol) 溶 解 於 甲 苯 10mL 之 溶 液 冷 卻 -78℃ 後 ， 以 30 分 鐘 滴 入 乙 醇 (311mg) 之 甲 苯 (10mL) 溶 液 。 -78℃ 下 攪 拌 3 小 時 後 減 壓 餾 去 溶 劑 ， 再 以 環 己 烷 1mL 洗 淨 殘 渣 ， 減 壓 乾 燥 後 得 黃 色 固 體 701mg (收 獲 率 99%) 。

^1H NMR (500MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

4.68 (q , $J=8\text{Hz}$, 6H) , 1.60 (d , $J=8\text{Hz}$, 2H) , 1.46 (t , $J=8\text{Hz}$, 9H) , 1.26 (s , 6H) , 1.02 (t , $J=8\text{Hz}$, 3H)

^{13}C NMR (125MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

71.9 , 69.0 (br) , 38.5 , 30.6 , 20.0 , 9.9 。

(比較例 3)

使用 $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ 形成含 Nb 之薄膜

以 $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ 為原料，使用圖 2 之裝置以原料溫度 97°C 、載氣 (Ar) 流量 30sccm 、原料壓力 50Torr 、稀釋氣體 (Ar) 流量 210sccm 、反應氣體 (O_2) 流量 60sccm 、基板溫度 400°C 、反應槽內壓力 4Torr 之條件，利用 CVD 法以 1 小時於 SiO_2/Si 基板上成膜。使用螢光 X 線分析裝置測定所得之膜，結果驗出 Nb 之特性 X 線。以 X 線光電子分光法確認膜組成，結果為氧化鈮，膜厚約為 14nm 。

(比較例 4)

使用 $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ 形成含 Nb 之薄膜

以 $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ 為原料，使用圖 2 之裝置以原料溫度 97°C 、載氣 (Ar) 流量 30sccm 、原料壓力 50Torr 、稀釋氣體 (Ar) 流量 210sccm 、反應氣體 (O_2) 流量 60sccm 、基板溫度 200°C 、反應槽內壓力 4Torr 之條件，利用 CVD 法以 1 小時於 SiO_2/Si 基板上成膜。使用螢光 X 線分析裝置測定，結果未驗出 Nb 之特性 X 線。

實施例 57

使用 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 形成含 Nb 之薄膜

以 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 為原料，使用圖 2 之裝置以原料溫度 40°C 、載氣 (Ar) 流量 30sccm 、原料壓力 50Torr 、稀釋氣體 (Ar) 流量 210sccm 、反應氣體 (O_2) 流量 60sccm

、基板溫度 400°C 、反應槽內壓力 4Torr 之條件，利用 CVD 法以 1 小時於 SiO_2/Si 基板上成膜。使用螢光 X 線分析裝置測定所得之膜，結果驗出 Nb 的特性 X 線，以 X 線光電子分光法確認膜組成結果為氧化鈮，膜厚約為 210nm 。

實施例 58

使用 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 形成含 Nb 之薄膜

以 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 為原料，使用圖 2 之裝置以原料溫度 40°C 、載氣 (Ar) 流量 30sccm 、原料壓力 50Torr 、稀釋氣體 (Ar) 流量 210sccm 、反應氣體 (O_2) 流量 60sccm 、基板溫度 200°C 、反應槽內壓力 4Torr 之條件，利用 CVD 法以 1 小時於 SiO_2/Si 基板上成膜。使用螢光 X 線分析裝置測定所得之膜，結果驗出 Nb 之特性 X 線。以 X 線光電子分光法確認膜組成，結果為氧化鈮，膜厚約為 220nm 。

實施例 59

使用 $\text{Nb}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 形成含 Nb 之薄膜

以 $\text{Nb}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 為原料，使用圖 2 之裝置以原料溫度 40°C 、載氣 (Ar) 流量 30sccm 、原料壓力 50Torr 、稀釋氣體 (Ar) 流量 210sccm 、反應氣體 (O_2) 流量 60sccm 、基板溫度 400°C 、反應槽內壓力 4Torr 之條件，利用 CVD 法以 1 小時於 SiO_2/Si 基板上成膜。使用螢光 X 線分析裝置測定所得之膜，結果驗出 Nb 之特性 X 線。以 X 線光電子分光法確認膜組成，結果為氧化鈮，膜厚約為 250nm 。

實施例 60

使用 $\text{Nb}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 形成含 Nb 之薄膜

以 $\text{Nb}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 為原料，使用圖 2 之裝置以原料溫度 40°C 、載氣 (Ar) 流量 30sccm 、原料壓力 50Torr 、稀釋氣體 (Ar) 流量 210sccm 、反應氣體 (O_2) 流量 60sccm 、基板溫度 200°C 、反應槽內壓力 4Torr 之條件，利用 CVD 法以 1 小時於 SiO_2/Si 基板上成膜。使用螢光 X 線分析裝置測定所得之膜，結果驗出 Nb 之特性 X 線。以 X 線光電子分光法確認膜組成，結果為氧化鈮，膜厚約為 240nm 。

(比較例 5)

使用 $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ 形成含 Ta 之薄膜

以 $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ 為原料，使用圖 2 之裝置以原料溫度 98°C 、載氣 (Ar) 流量 30sccm 、原料壓力 50Torr 、稀釋氣體 (Ar) 流量 210sccm 、反應氣體 (O_2) 流量 60sccm 、基板溫度 400°C 、反應槽內壓力 4Torr 之條件，利用 CVD 法以 1 小時於 SiO_2/Si 基板上成膜。使用螢光 X 線分析裝置測定所得之膜，結果驗出 Ta 之特性 X 線。以 X 線光電子分光法確認膜組成，結果為氧化鉭，膜厚約為 30nm 。

(比較例 6)

使用 $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ 形成含 Ta 之薄膜

以 $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ 為原料，使用圖 2 之裝置以原料溫度 98°C

、載氣 (Ar) 流量 30sccm、原料壓力 50Torr、稀釋氣體 (Ar) 流量 210sccm、反應氣體 (O_2) 流量 60sccm、基板溫度 200℃、反應槽內壓力 4Torr之條件，利用 CVD 法以 1 小時於 SiO_2/Si 基板上成膜。使用螢光 X 線分析裝置測定，結果未驗出 Ta 之特性 X 線。

實施例 61

使用 $Ta(N^tBu)(O^tBu)_3$ 形成含 Ta 之薄膜

以 $Ta(N^tBu)(O^tBu)_3$ 為原料，使用圖 2 之裝置以原料溫度 38℃、載氣 (Ar) 流量 30sccm、原料壓力 50Torr、稀釋氣體 (Ar) 流量 210sccm、反應氣體 (O_2) 流量 60sccm、基板溫度 400℃、反應槽內壓力 4Torr 之條件，利用 CVD 法以 1 小時於 SiO_2/Si 基板上成膜。使用螢光 X 線分析裝置測定所得之膜，結果驗出 Ta 之特性 X 線。以 X 線光電子分光法確認膜組成，結果為氧化鉭，膜厚約為 270nm。

實施例 62

使用 $Ta(N^tBu)(O^tBu)_3$ 形成含 Ta 之薄膜

以 $Ta(N^tBu)(O^tBu)_3$ 為原料，使用圖 2 之裝置以原料溫度 38℃、載氣 (Ar) 流量 30sccm、原料壓力 50Torr、稀釋氣體 (Ar) 流量 210sccm、反應氣體 (O_2) 流量 60sccm、基板溫度 200℃、反應槽內壓力 4Torr 之條件，利用 CVD 法以 1 小時於 SiO_2/Si 基板上成膜。使用螢光 X 線分析裝置測定所得之膜，結果驗出 Ta 之特性 X 線。以 X 線光電子分

光法確認膜組成，結果為氧化鉭，膜厚約為100nm。

實施例 63

使用 $\text{Ta}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 形成含 Ta 之薄膜

以 $\text{Ta}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 為原料，使用圖2之裝置以原料溫度40℃、載氣(Ar)流量30sccm、原料壓力50Torr、稀釋氣體(Ar)流量210sccm、反應氣體(O_2)流量60sccm、基板溫度400℃、反應槽內壓力4Torr之條件，利用CVD法以1小時於 SiO_2/Si 基板上成膜。使用螢光X線分析裝置測定所得之膜，結果驗出Ta之特性X線。以X線光電子分光法確認膜組成，結果為氧化鉭，膜厚約為340nm。

實施例 64

使用 $\text{Ta}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 形成含 Ta 之薄膜

以 $\text{Ta}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 為原料，使用圖2之裝置以原料溫度40℃、載氣(Ar)流量30sccm、原料壓力50Torr、稀釋氣體(Ar)流量210sccm、反應氣體(O_2)流量60sccm、基板溫度200℃、反應槽內壓力4Torr之條件，利用CVD法以1小時於 SiO_2/Si 基板上成膜。使用螢光X線分析裝置測定所得之膜，結果驗出Ta之特性X線。以X線光電子分光法確認膜組成，結果為氧化鉭，膜厚約為120nm。

以上係參考特定之實施態樣詳細說明本發明，但不脫離本發明之精神及範圍內業者當知可作各種變更及修正。

本申請書係基於2006年8月28日申請之日本專利申請

(特願 2006-231081)、2007 年 3 月 26 日申請之日本專利申請(特願 2007-79924)及 2007 年 7 月 17 日申請之日本專利申請(特願 2007-186071)之申請書，且參考援用其內容。

產業上利用可能性

本發明之醯亞胺錯合物(1)具有良好之蒸氣壓，因此可以其為原料利用例如 CVD 法或 ALD 法等方法製造含銱或鉬之薄膜，故本發明具有顯著之工業價值。

【圖式簡單說明】

[圖 1] 圖 1 為實施例 1 測定之 TG 及 DSC 結果表示圖。

[圖 2] 圖 2 為實施例 6 及 57 至 64 以及比較例 3 至 6 所使用的 CVD 成膜裝置之概略圖。

[圖 3] 圖 3 為實施例 4 測定之 TG 及 DSC 的結果表示圖。

[圖 4] 圖 4 為實施例 5 測定之 TG 及 DSC 的結果表示圖。

[圖 5] 圖 5 為實施例 7 測定之 TG 及 DSC 的結果表示圖。

[圖 6] 圖 6 為實施例 8 測定之 TG 及 DSC 的結果表示圖。

[圖 7] 圖 7 為實施例 9 測定之 TG 及 DSC 的結果表示圖。

[圖 8] 圖 8 為實施例 10 測定之 TG 及 DSC 的結果表示圖。

[圖 9] 圖 9 為實施例 11 測定之 TG 及 DSC 的結果表示圖。

[圖 10] 圖 10 為實施例 12 測定之 TG 及 DSC 的結果表示

圖。

[圖 11] 圖 11 為實施例 13 測定之 TG 及 DSC 的結果表示

圖。

[圖 12] 圖 12 為實施例 17 測定之 TG 及 DSC 的結果表示

圖。

[圖 13] 圖 13 為實施例 18 測定之 TG 及 DSC 的結果表示

圖。

[圖 14] 圖 14 為實施例 21 測定之 TG 及 DSC 的結果表示

圖。

[圖 15] 圖 15 為實施例 23 測定之 TG 及 DSC 的結果表示

圖。

[圖 16] 圖 16 為實施例 24 測定之 TG 及 DSC 的結果表示

圖。

[圖 17] 圖 17 為實施例 25 測定之 TG 及 DSC 的結果表示

圖。

[圖 18] 圖 18 為實施例 26 測定之 TG 及 DSC 的結果表示

圖。

[圖 19] 圖 19 為比較例 1 測定之 TG 的結果表示圖。

[圖 20] 圖 20 為比較例 2 測定之 TG 的結果表示圖。

【主要元件符號說明】

1：原料容器

2：恆溫槽

3：反應槽

4：基板

5：反應氣體

6：稀釋氣體

7：載氣

8：質量流動控制閥

9：質量流動控制閥

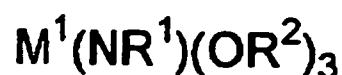
10：質量流動控制閥

11：真空唧筒

12：排氣

十、申請專利範圍

1. 一種鹽亞胺錯合物，其特徵為，如一般式 (1)
[化1]



(1)

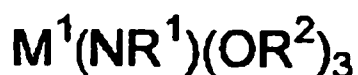
(式中， M^1 為銦原子或鉍原子， R^1 為碳數 1 至 12 之烷基， R^2 為碳數 2 至 13 之烷基) 所示。

2. 如申請專利範圍第 1 項之鹽亞胺錯合物，其中 R^1 為碳數 1 至 10 之烷基， R^2 為異丙基或 *tert*-丁基。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之鹽亞胺錯合物，其中 M^1 為銦原子， R^1 為丙基、異丙基或 *tert*-丁基， R^2 為 *tert*-丁基。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之鹽亞胺錯合物，其中 M^1 為鉍原子， R^1 為異丙基或 *tert*-丁基， R^2 為 *tert*-丁基。

5. 一種製造方法，其為一般式 (1)
[化4]

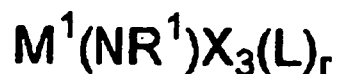


(1)

(式中， M^1 、 R^1 及 R^2 同上述) 所示之鹽亞胺錯合物的製

造方法，其特徵為，使一般式（2）

[化2]



（2）

（式中， M^1 為銦原子或鉬原子， R^1 為碳數 1 至 12 之烷基， X 為鹵原子， L 為 1,2-二甲氧基乙烷配位基或吡啶配位基，又 L 為 1,2-二甲氧基乙烷配位基時 r 為 1， L 為吡啶配位基時 r 為 2）所示化合物，與一般式（3）

[化3]



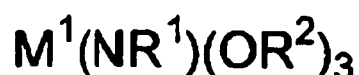
（3）

（式中， R^2 為碳數 2 至 13 之烷基， M^2 為鹼金屬）所示之鹼金屬烷氧化物反應之方法。

6. 如申請專利範圍第 5 項之製造方法，其中 X 為氯原子， M^2 為鋰原子、鈉原子或鉀原子。

7. 一種製造方法，其為一般式（1）

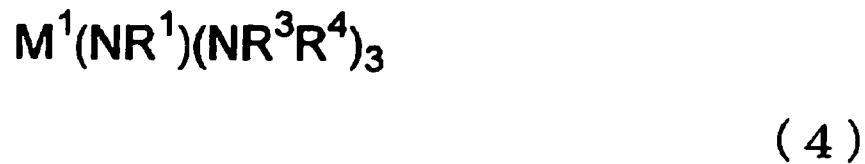
[化7]



（1）

（式中， M^1 、 R^1 及 R^2 同前述）所示之醯亞胺錯合物的製

造方法，其特徵為，使一般式（4）
[化5]



（式中， M^1 為銦原子或鉍原子， R^1 為碳數 1 至 12 之烷基， R^3 及 R^4 各自獨立為甲基或乙基）所示之化合物，與一般式（5）

[化6]



（式中， R^2 為碳數 2 至 13 之烷基）所示之乙醇反應之方法。

8. 如申請專利範圍第 7 項之製造方法，其中使用一般式（2）

[化8]



（式中， M^1 為銦原子或鉍原子， R^1 為碳數 1 至 12 之烷基， X 為鹵原子， L 為 1,2-二甲氧基乙烷配位基或吡啶配

位基，又 L 為 1,2-二甲氧基乙烷配位基時 r 為 1，L 為吡啶配位基時 r 為 2) 所示之化合物，與一般式 (6)

[化9]



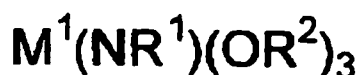
(6)

(式中， R^3 及 R^4 各自獨立為甲基或乙基) 所示之鋰二烷基醯胺反應所得的一般式 (4) 所示之化合物。

9. 如申請專利範圍第 8 項之製造方法，其中 X 為氯原子， R^3 及 R^4 同時為甲基或同時為乙基。

10. 一種製造方法，其為一般式 (1)

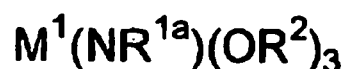
[化12]



(1)

(式中， M^1 、 R^1 及 R^2 同前述) 所示之醯亞胺錯合物的製造方法，其特徵為，使一般式 (1a)

[化10]



(1a)

(式中， M^1 為銦原子或鉍原子， R^{1a} 為 tert-丁基或異丙基， R^2 為碳數 2 至 13 之烷基) 所示之化合物，與一般式

(7)

[化11]

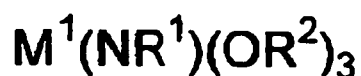


(7)

(式中， R^1 為碳數 1 至 12 之烷基，但 R^1 及 R^{1a} 不同時為相同基) 所示之胺反應之方法。

11. 一種製造方法，其為一般式 (1)

[化12]



(1)

(式中， M^1 、 R^1 及 R^2 同前述) 所示之鹽亞胺錯合物的製造方法，其特徵為，使一般式 (8)

[化13]



(8)

(式中， M^1 為銻原子或鉍原子， Y 為鹵原子) 所示之金屬鹵化物，與一般式 (3)

[化14]



(3)

(式中， R^2 為碳數 2 至 13 之烷基， M^2 為鹼金屬) 所示之鹼金屬烷氧化物及一般式 (9)

[化15]



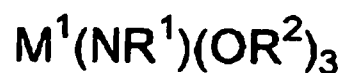
(9)

(式中， R^1 為碳數 1 至 12 之烷基) 所示之鋰鹽胺反應之方法。

12. 如申請專利範圍第 11 項之製造方法，其中， Y 為氮原子， M^2 為鋰原子、鈉原子或鉀原子。

13. 一種含鋰或鉍之薄膜的製造方法，其特徵為，以一般式 (1)

[化16]



(1)

(式中， M^1 為鋰原子或鉍原子， R^1 為碳數 1 至 12 之烷基， R^2 為碳數 2 至 13 之烷基) 所示之鹽亞胺錯合物作為原料用。

14. 一種含鈮或鉭之薄膜，其特徵為，由如申請專利範圍第 13 項之製造方法所製造。

圖 1

767364

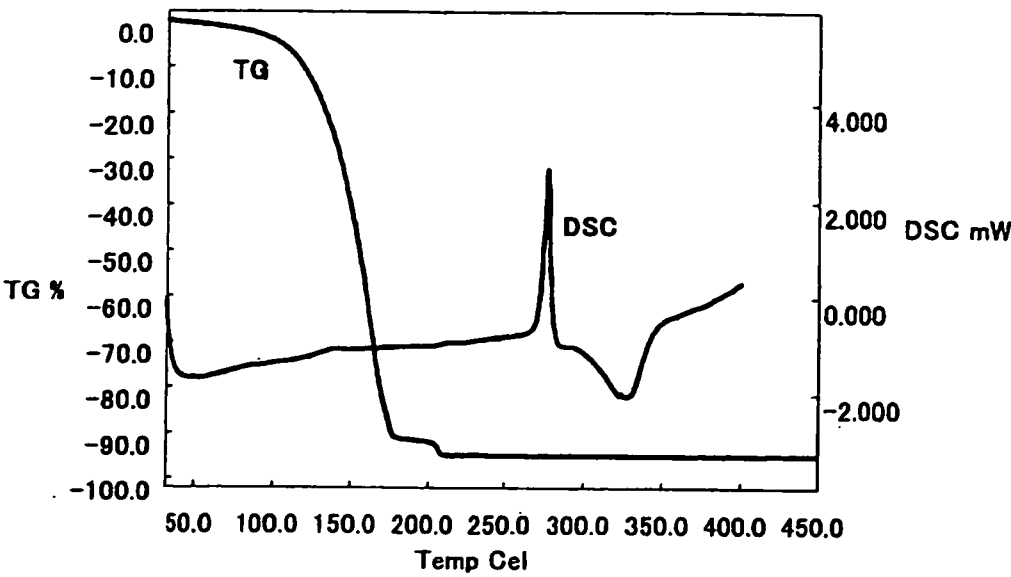


圖 2

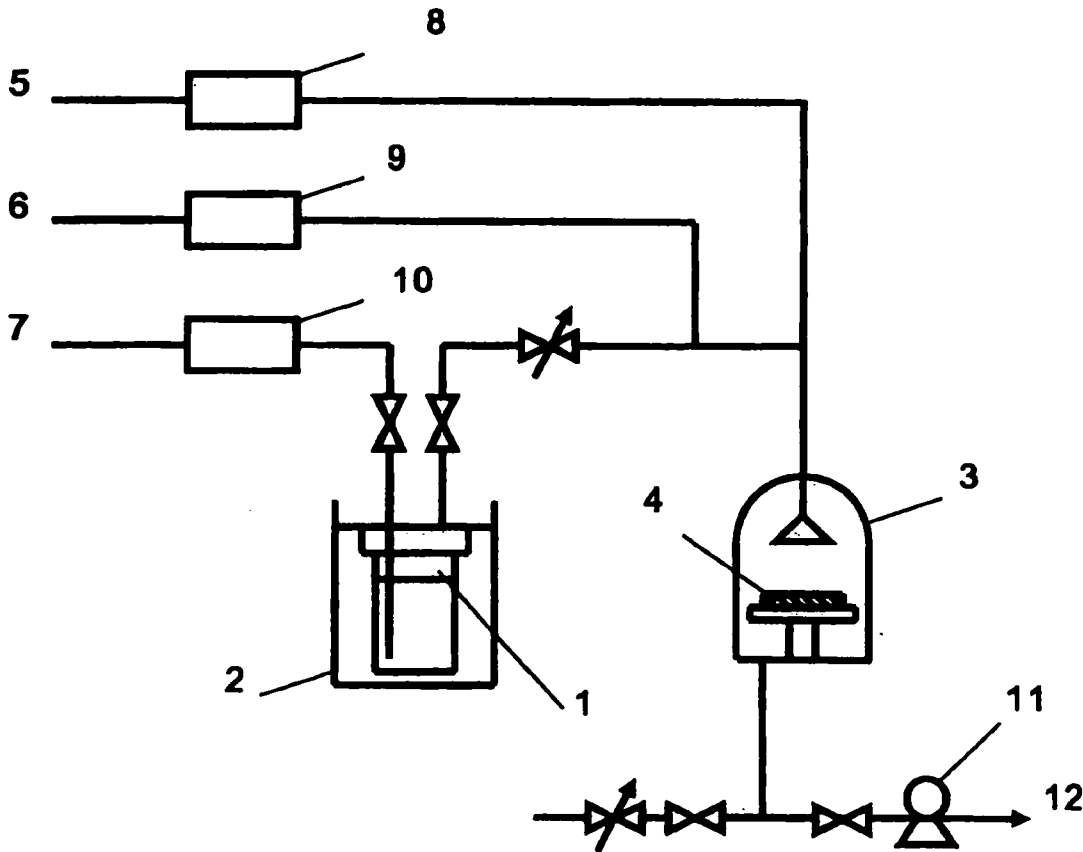


圖3

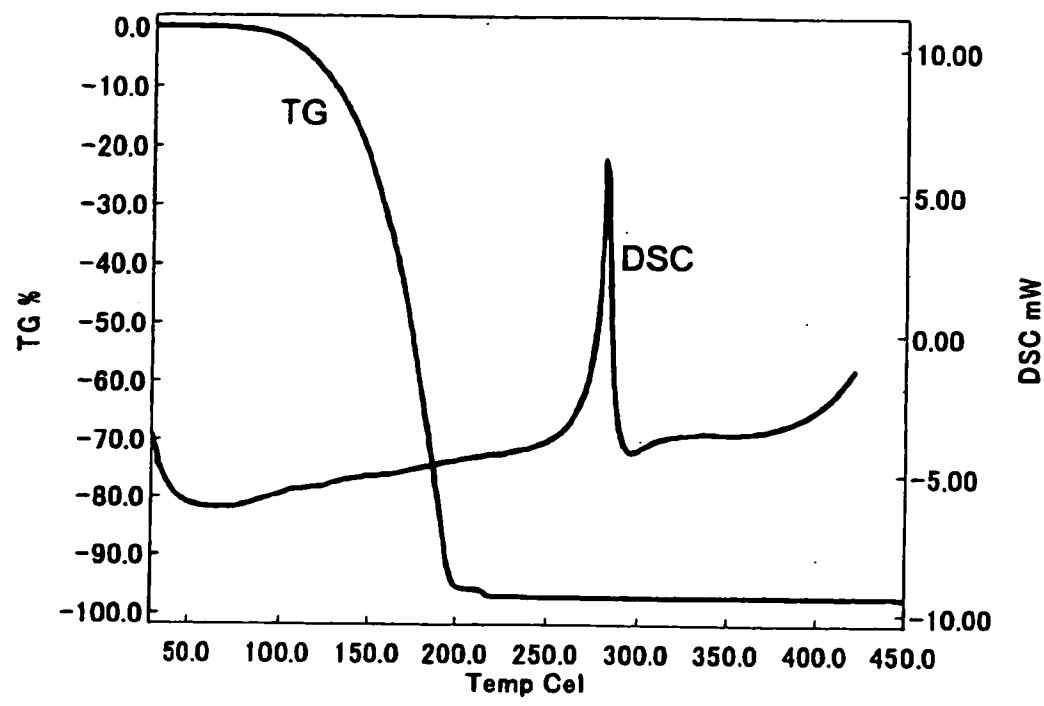


圖4

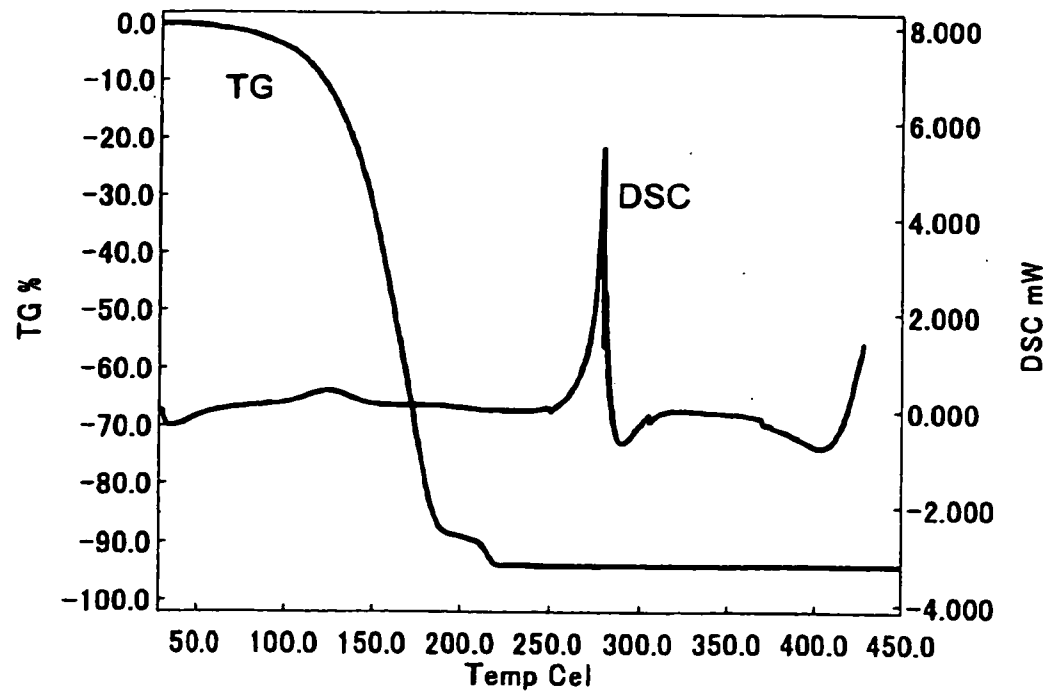


圖5

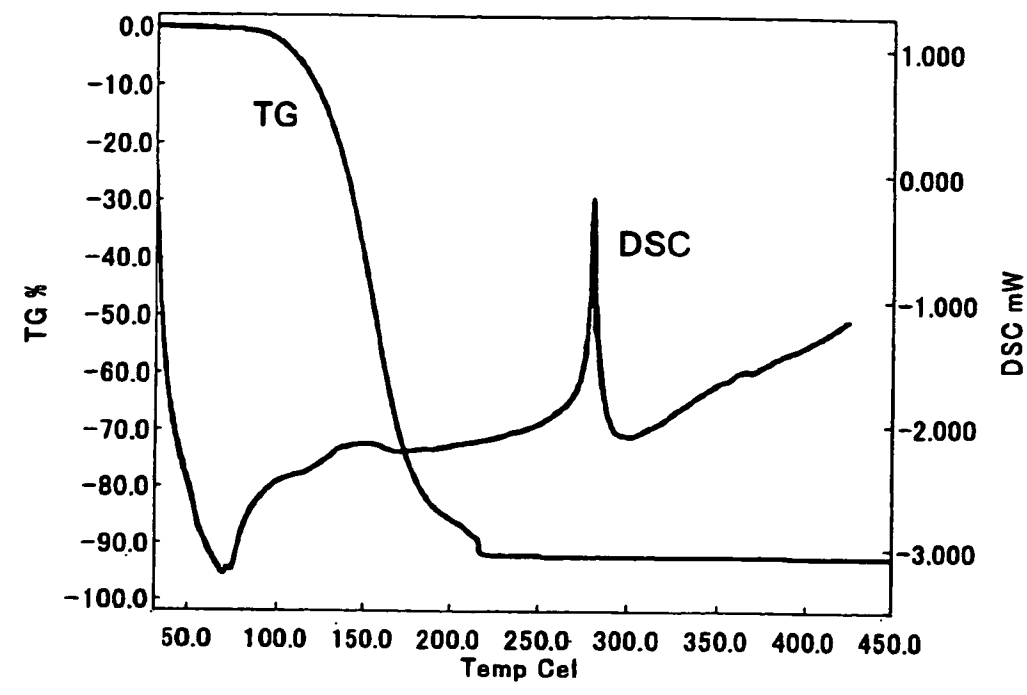


圖6

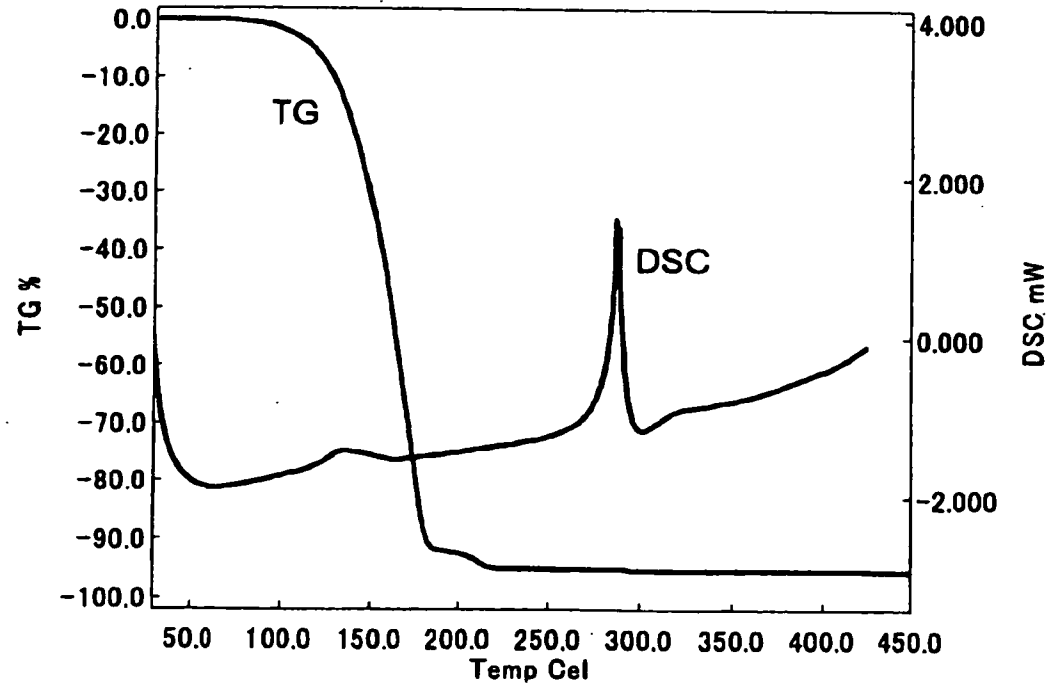


圖7

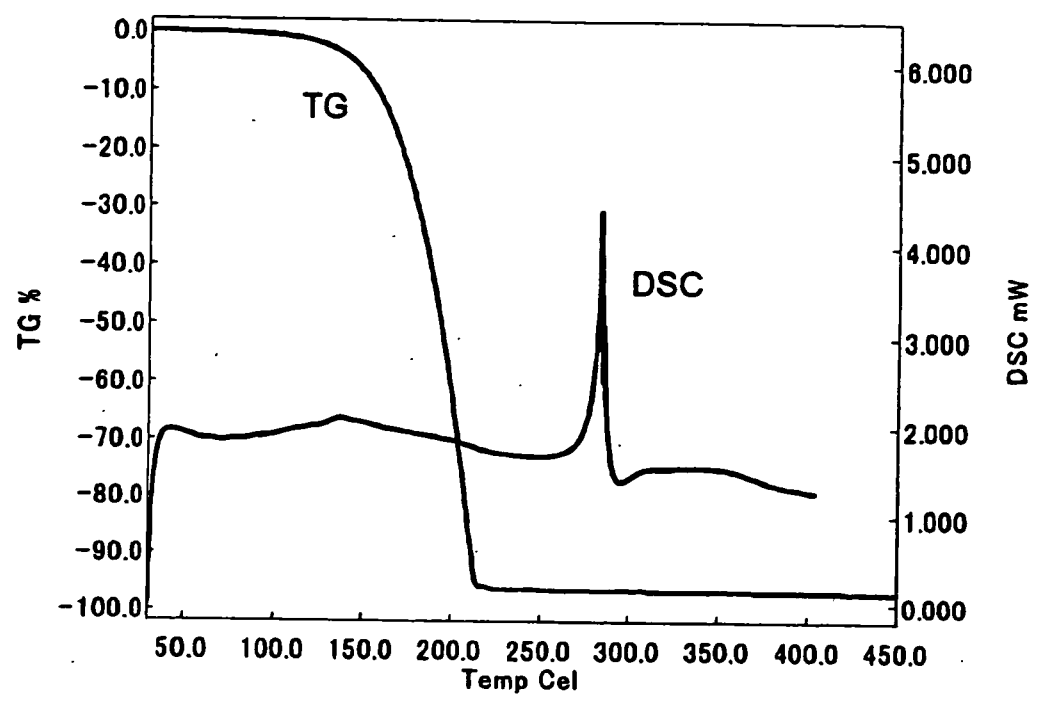


圖8

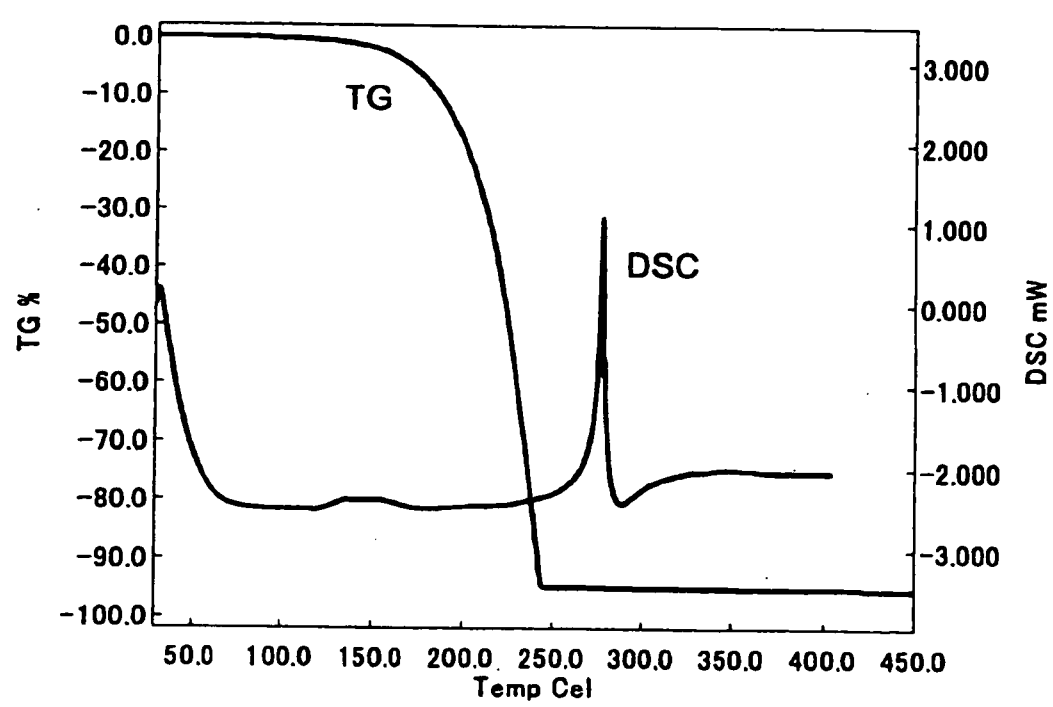


圖 9

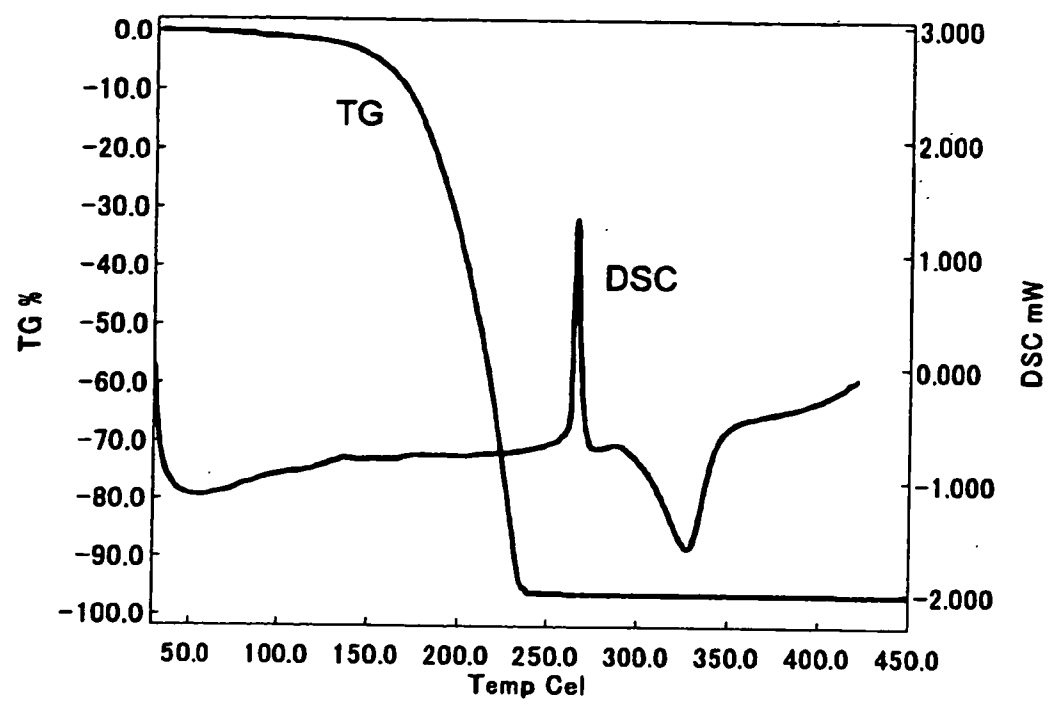


圖 10

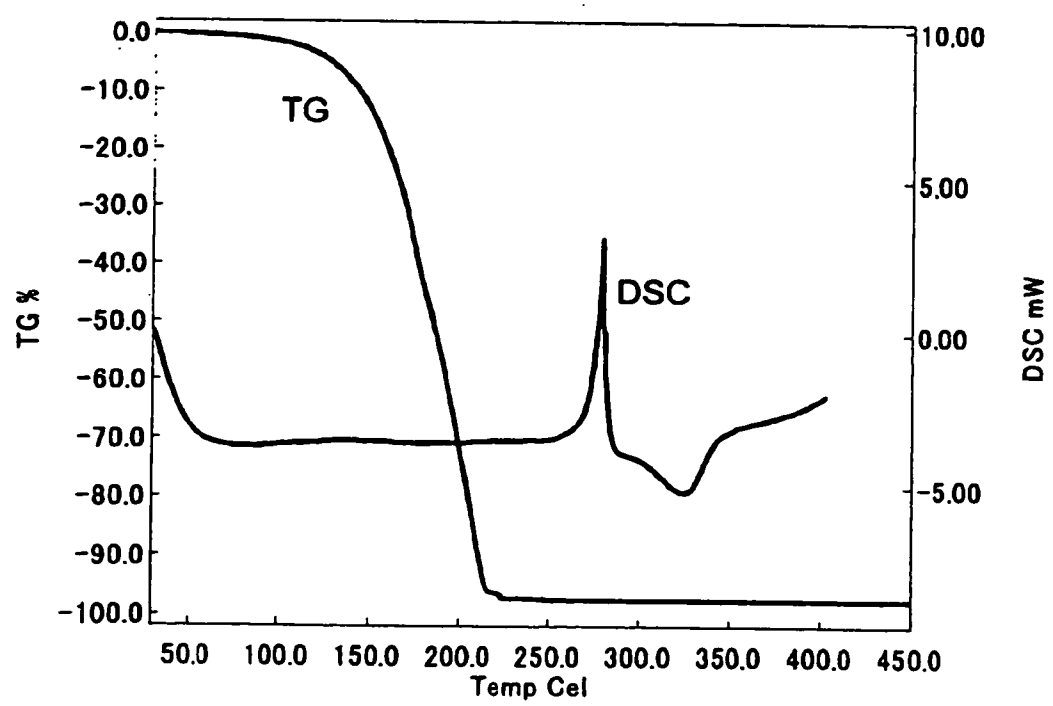


圖 11

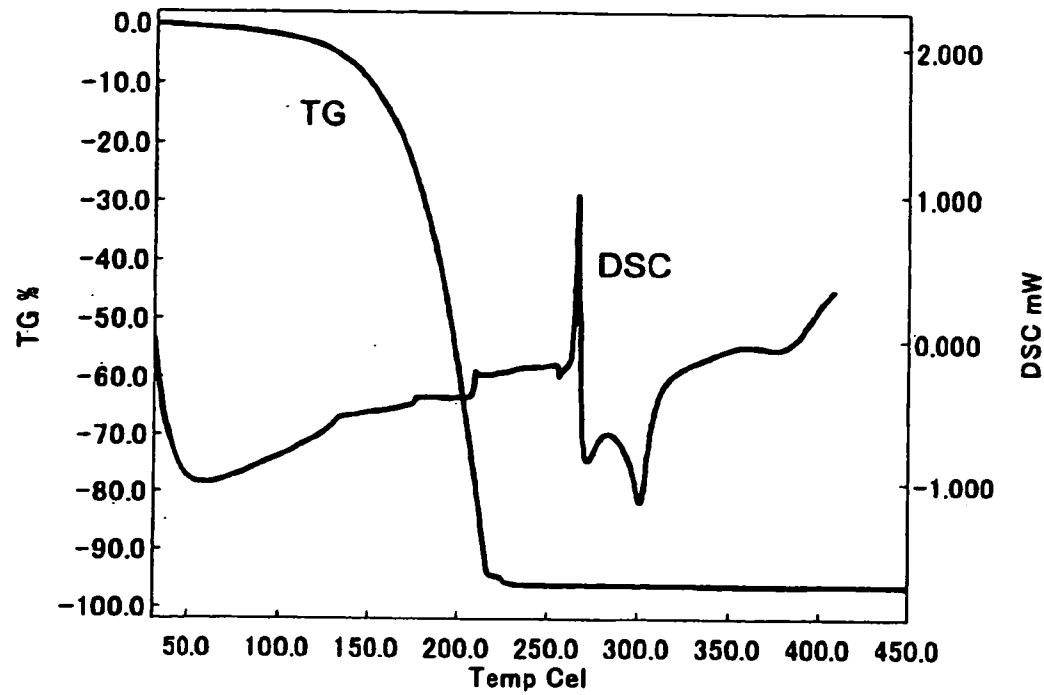


圖 12

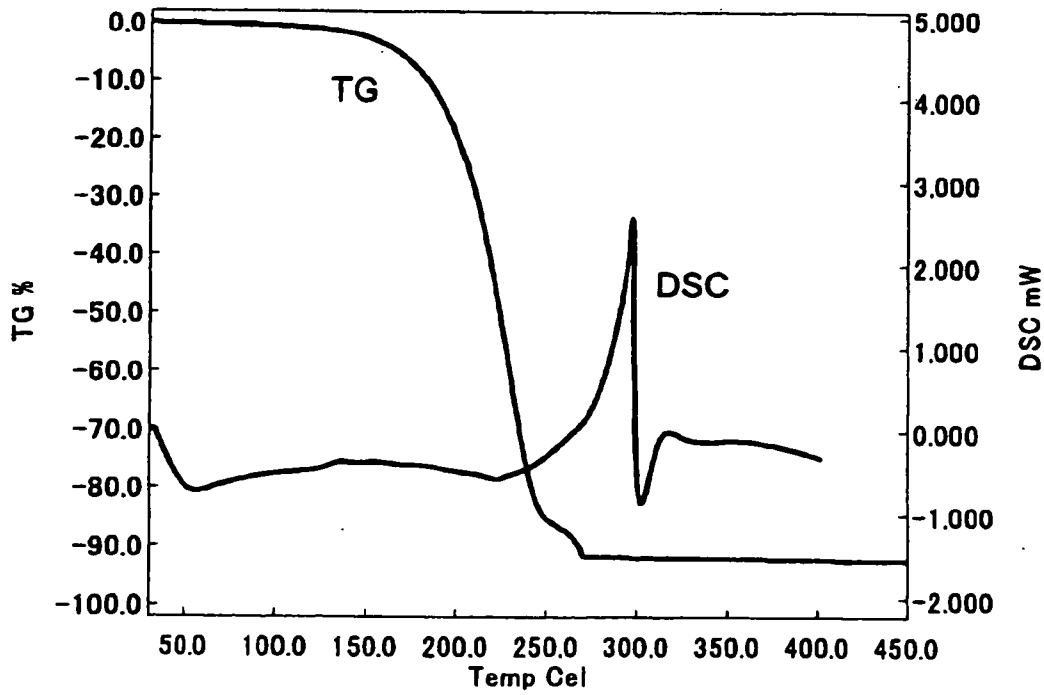


圖 13

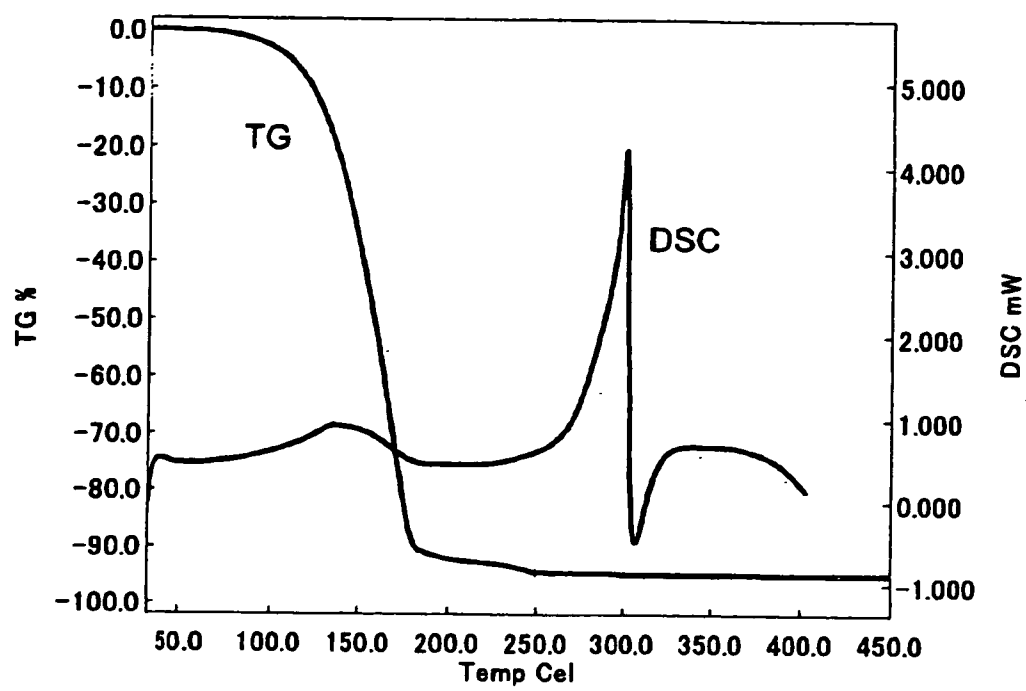


圖 14

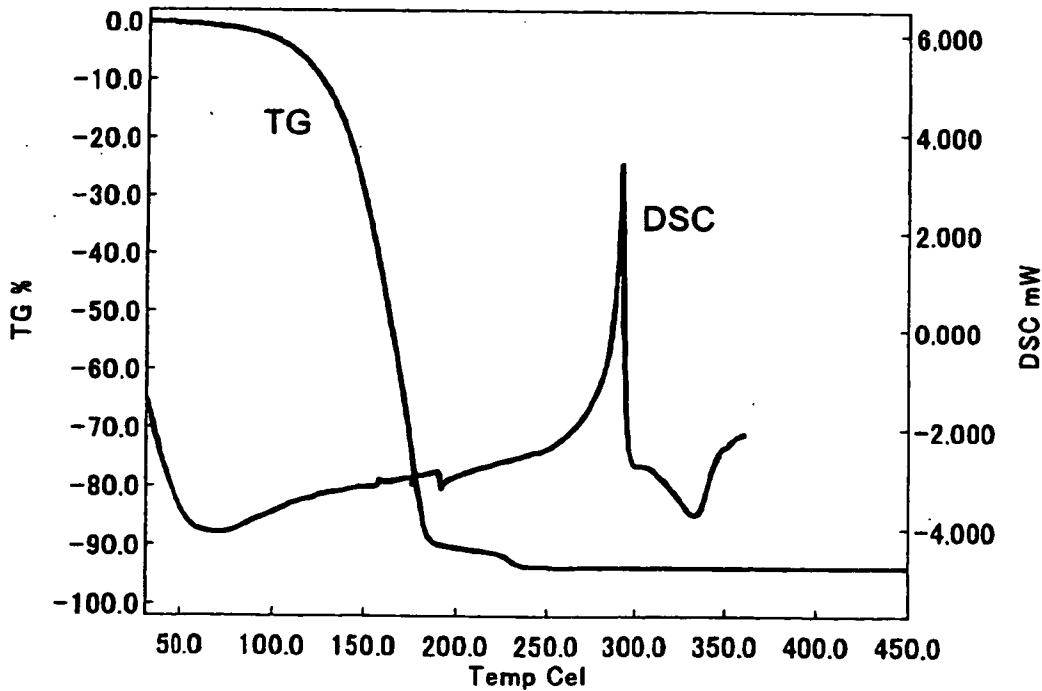


圖 15

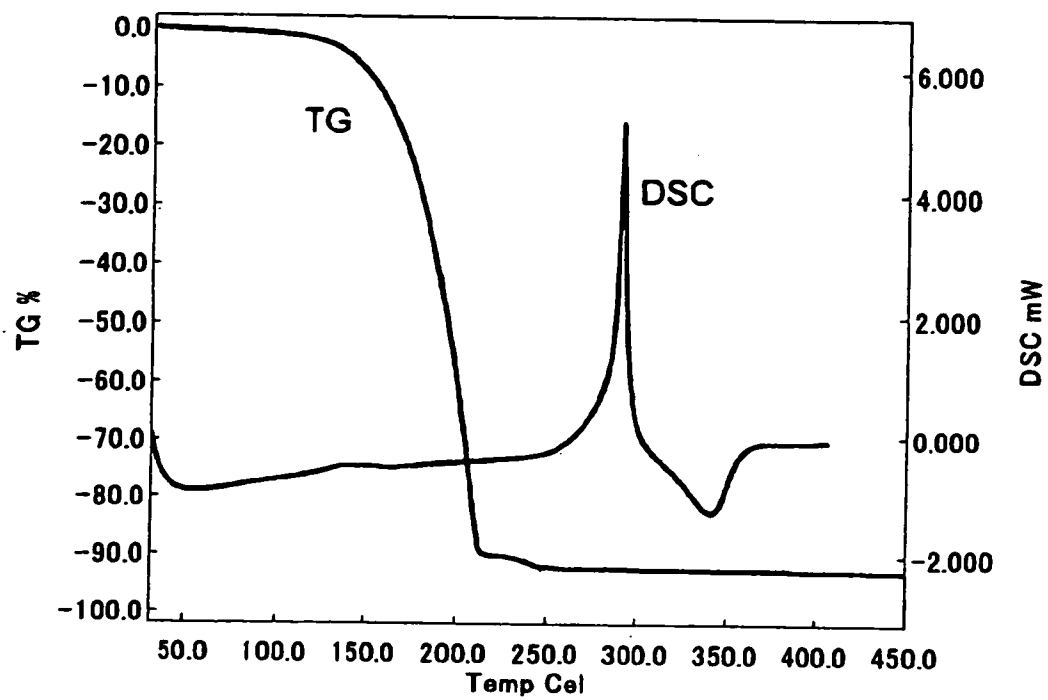


圖 16

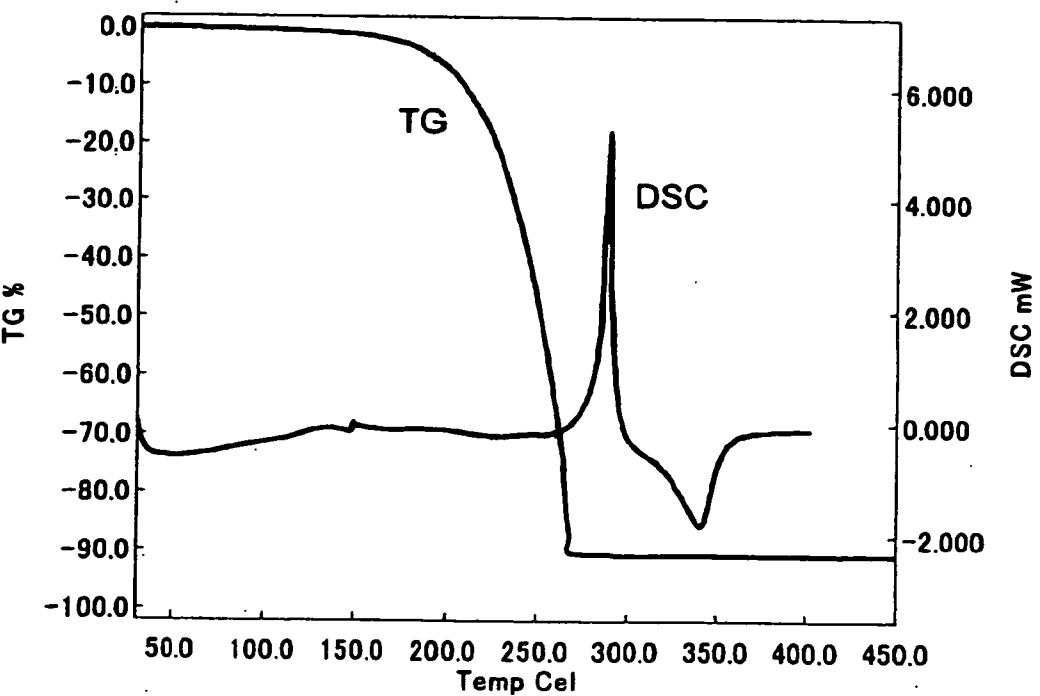


圖 17

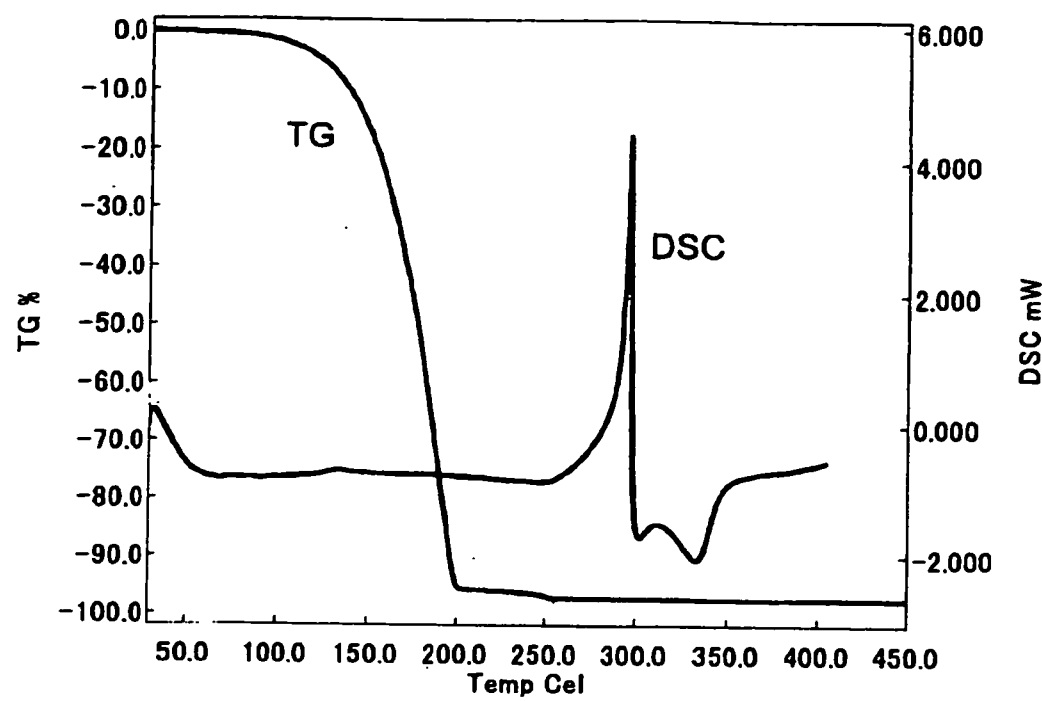


圖 18

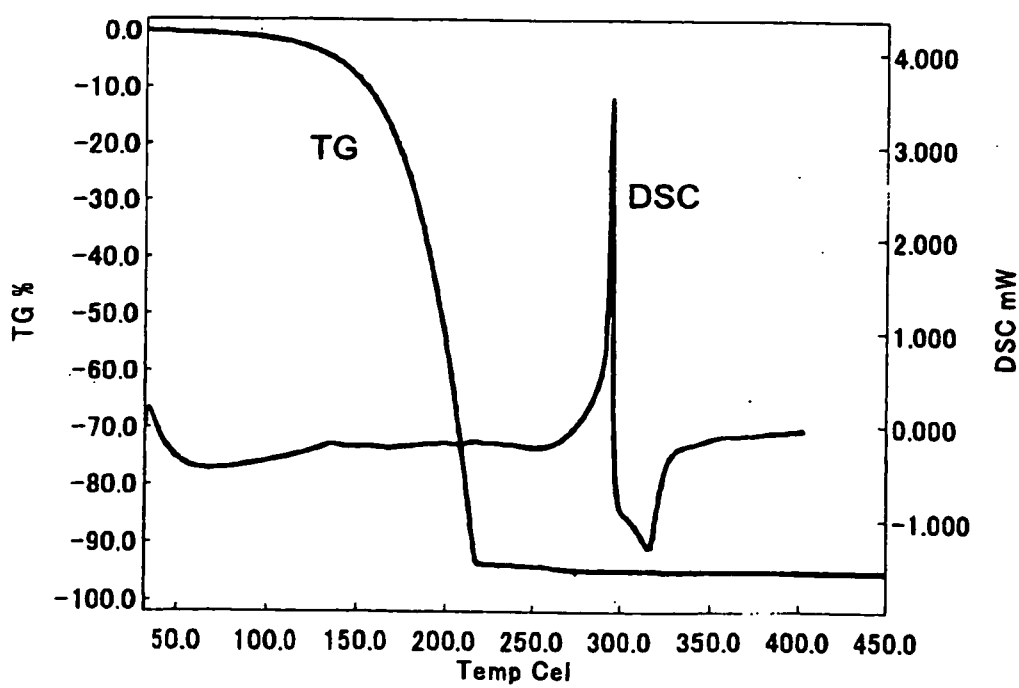


圖 19

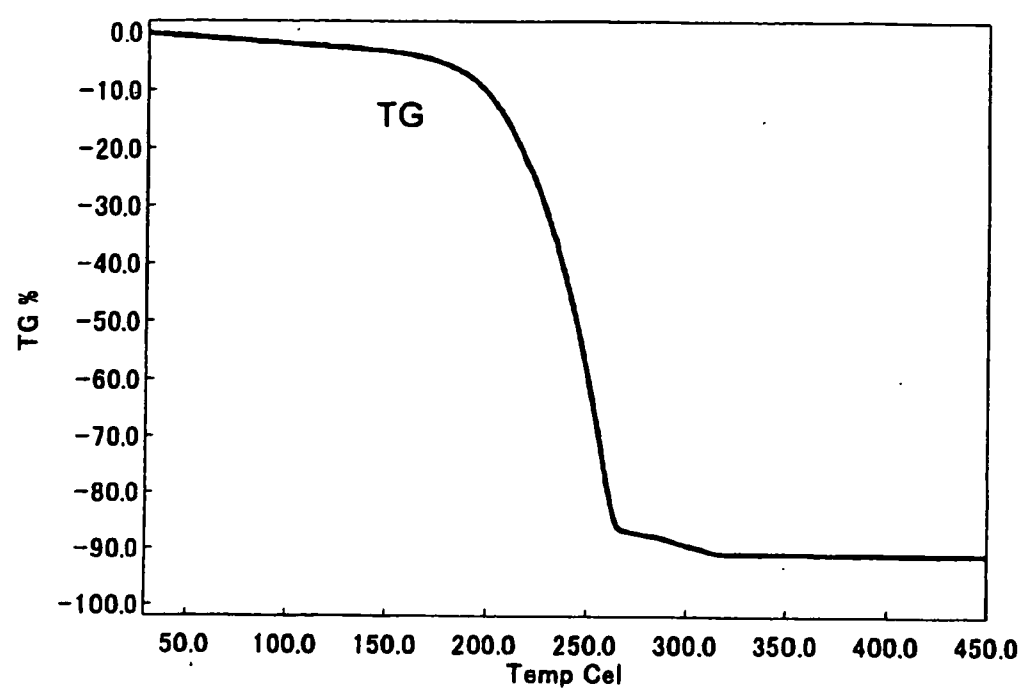


圖 20

