US6112048

告

申請日期	87.4.3
案號	87105105
類別	C07F 7/28, C23C 16/30

（以上各欄由本局填註）

Int.·Cl^6

A4
C4

462970

發明 ~~新型~~ 專利說明書

一、發明 ~~新型~~ 名稱	中文	β-二酮化合物與甘醇酸IV族金屬鹽之錯合物
	英文	"COMPLEX OF β-DIKETONE COMPOUND AND GROUP IV METAL GLYCOLATE"
	日文	β-ジケトン化合物とIV金属のグリコラ-トとの錯体
二、發明 ~~創作~~ 人	姓名	1.阿久津 光男　2.久保田 直宏 3.增子 哲史　4.山田 直樹
	國籍	1-4.均日本
	住、居所	1-4.日本國東京都荒川區東尾久7丁目2番35號 旭電化工業股份有限公司內
三、申請人	姓名（名稱）	日商旭電化工業股份有限公司
	國籍	日本
	住、居所（事務所）	日本國東京都荒川區東尾久7丁目2番35號
	代表人姓名	岩下 誠宏

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

462970

（由本局填寫）

承辦人代碼：	
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

A6
B6

本案已向：

國（地區）　申請專利，申請日期：　　案號：　　，□有　□無主張優先權

日本　　1996年10月8日　　特願平8-267387□有　☑無主張優先權

有關微生物已寄存於：　　，寄存日期：　　，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 1）

[發明之領域]

本發明係關於β-二酮化合物與甘醇酸IV族金屬鹽之錯合物，更詳而言之，係關於β-二酮化合物2莫耳與甘醇酸IV族金屬鹽1莫耳之錯合物。

[習知技術之說明]

鈦、鉛、鋯等之IV族金屬的錯合物，用來作爲以CVD法形成金屬氧化薄膜的原料(CVD材料)乃很重要。尤其與β-二酮化合物之錯合物，其蒸氣壓高、富氧化反應性，故非常有用，此乃爲已知。

繼而，作爲CVD材料具代表性之β-二酮化合物即二叔戊醯甲烷等之金屬錯合物，具有缺點如下：單獨爲不安定的化合物，會與空氣中之水分或二氧化碳反應而分解，或寡聚物化而改變揮發特性。因此，於特開平5-132776號公報中提案出加成四氫呋喃或瓜來姆類等之親核性有機物質。於特開平5-98444號公報中提案出一種使鄰啡啉衍生物或冠狀醚類加成於金屬錯合物，以作爲賦予安定性更優異之錯合物。但是，此等錯合物加成物若曝露於高溫下，加成物會從錯合物解離，故揮發特性變得不安定，實無法得到實用上足以滿足的性能。

因此，期望一種不須上述親核性有機物質等之錯合物安定化劑的錯形成化合物。

又，於特開平5-271253號公報中提案出二叔戊醯甲烷2莫耳與1價醇2莫耳進行加成之鈦甘醇酸錯合物。蒸發溫度低、揮發性良好，氧化反應性佳，而且可以高度純度合成

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 2）

者。

於CVD法形成複合金屬氧化膜時，與鋇、鍶及鋯等其他金屬錯合物使用來作爲混合物後，揮發特性、氧化分解性與其他之CVD材料類似，又，與其他CVD材料之反應性很低，即使作爲混合物，揮發特性亦無變化之金屬錯合物乃受期待。

但，上述鈦甘醇酸錯合物係存在反應活性即1價之烷氧基，CVD製膜時，與其他之金屬錯合物的反應性很高，反應物之揮發特性或氧化分解性與反應前之各金屬錯合物相異等複合金屬氧化膜之組成控制乃很困難。

又，於揮發特性之控制中，有效成分即金屬含量會減少之分子量，以增加分子量來控制揮發溫度乃不宜。

發明之摘要

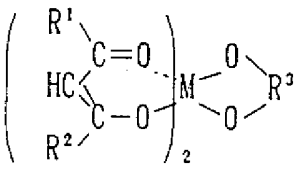
因此，本發明之目的在於提供一種與其他CVD材料之反應性低、即使作爲混合物亦不改變揮發特性，可用來作爲CVD材料之金屬錯合物。

本發明人等爲達成上述目的經銳意研究結果，發現特定之，β-二酮化合物與甘醇酸IV族金屬鹽之錯合物，藉由甘醇酸對金屬元素之遮蔽效果，從β-二酮化合物與甘醇酸IV族金屬鹽之錯合物，與其他之CVD材料的反應性很低，又，在同一分子量中以選擇醇之構造亦可控制揮發溫度。

本發明基於上述見識，提供一種以下述通式(I)所示之β-二酮化合物與甘醇酸IV族金屬鹽之錯合物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 3）



（I）

（式中，M係表示IV族之金屬原子，R^1與R^2表示碳數4~8之分枝烷基或環烷基，R^3表示碳數2~18之直鏈或分枝伸烷基。）

本發明之β-二酮化合物與甘醇酸IV族金屬鹽之錯合物，可用來作爲適於多成分系製膜之CVD材料。

發明之詳細說明

以下，詳述有關本發明之β-二酮化合物與甘醇酸IV族金屬鹽之錯合物。

於本發明之β-二酮化合物與甘醇酸IV族金屬鹽之錯合物（以下，稱爲「錯合物化合物」）中，上述通式(I)中，R^1及R^2所示之碳數4~8的分枝烷基可舉例如異丁基、第二丁基、第三丁基、異戊基、第二戊基、第三戊基、異己基、第二己基、第三己基、異庚基、異辛基、第二辛基、第三辛基、2-乙基己基等，環烷基可舉例環己基。

又，以R^3所示之碳數2~18的直鏈或分枝伸烷基：係藉由二醇(diol)所賦予之基，該二醇可舉例：乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-二甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-乙基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、1-甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇等，其中，1,3-丙二醇及其烷基取代體因可

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

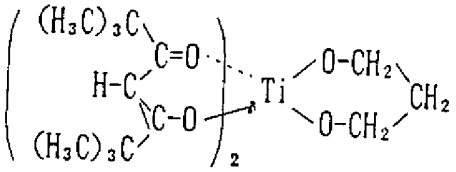
五、發明說明（ 4）

更進一步提昇本發明之效果，故佳。

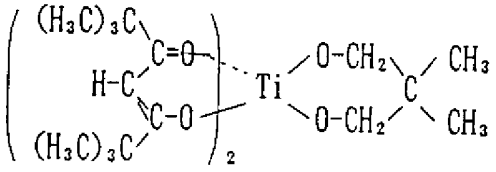
又，以M所示之IV族金屬原子可舉例鈦、鋯、鉛、錫等。

本發明之鋯合物化合物更具體地可舉例下述所示之化合物No.1~8等。但，本發明不限於此等之化合物。

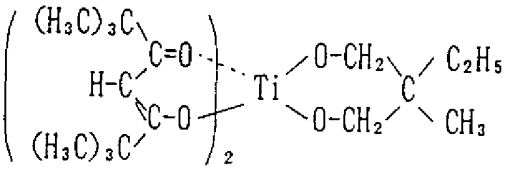
化合物No. 1



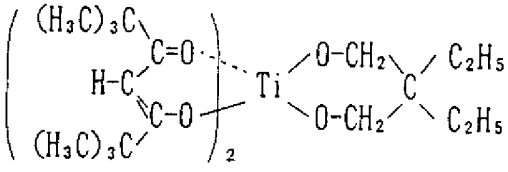
化合物No. 2



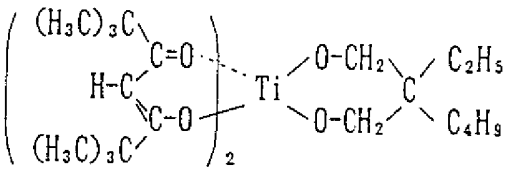
化合物No. 3



化合物No. 4



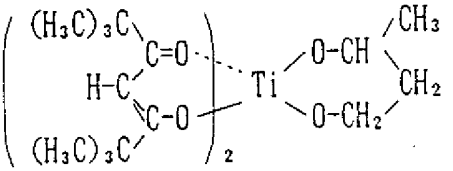
化合物No. 5



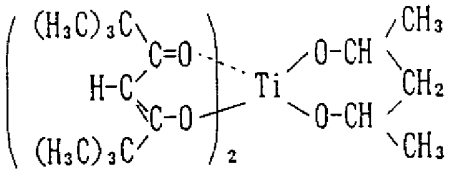
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 5）

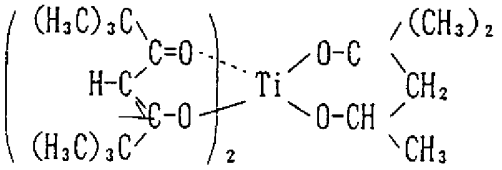
化合物No. 6



化合物No. 7



化合物No. 8



本發明之錯合物化合物的合成方法並無特別限定，但本發明之錯合物化合物，例如使四異丙氧基鈦(以下，亦稱爲「TIPT」)1莫耳、與二叔戊醯鈦(以下亦稱「DPM」)2莫耳在脂肪族烴溶劑中回流脫異丙醇反應，然後，進一步加入1,3-丙二醇1莫耳再進行反應，即可獲得。

本發明之錯合物化合物主要係使用來作爲CVD材料而於滿足熱安定性之化合物的用途。

以下，具體上表示本發明錯合物化合物之合成例(實施例)。但，本發明不受以下之合成例所限制。

合成例(化合物No.1之合成)

TIPT 71g(0.25莫耳)與DPM 92g(0.5莫耳)於二甲苯1000ml

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 6）

中以60℃迴流脫異丙醇二小時後，加入1,3-丙二醇19g(0.25莫耳)而進一步於140℃迴流脫異丙醇3小時。然後，減壓脫溶劑而以液體色層分析(以下亦稱「LC」)得到純度92%之褐色玻璃狀固體120g(收率98%)。所得到之玻璃狀固體在氮氣流下以示差熱重量分析，在昇溫速度10℃/分、1氣壓下之重量減少開始溫度爲224℃。進一步，加熱溶融玻璃狀固體而以157~163℃/1.5mmHg蒸餾精製，得到LC純度100%之褐色玻璃狀固體105g(收率86%)。

所得到之化合物的鈦含有率爲9.8%。又，從以下之紅外線吸收光譜(IR)分析結果，得到同等之目的物。

IR分析結果爲：在

3448cm^{-1}，3415cm^{-1}，3382cm^{-1}，2960cm^{-1}，2867cm^{-1}，2362cm-1，2329cm^{-1}，1575cm^{-1}，1533cm^{-1}，1502cm^{-1}，1457cm^{-1}，1382cm^{-1}，1355cm^{-1}，1292cm^{-1}，1224cm^{-1}，1174cm^{-1}，1145cm^{-1}，1087cm^{-1}，962cm^{-1}，873cm^{-1}，767cm^{-1}，621cm^{-1}，507cm^{-1}，476cm^{-1}，437cm^{-1}，432cm^{-1}，408cm^{-1}

顯示吸收光譜。

合成例2(化合物No.2之合成)

除了將合成例1所使用之1,3-丙二醇變更爲2,2-二甲基-1,3-丙二醇26g(0.25莫耳)以外，其餘同於合成例1而得到LC純度93%之褐示玻璃狀固體126g(收率98%)。所得到之玻璃狀固體在氮氣流下之示差熱重量分析，1氣壓下之重量減少開始溫度爲247℃。進而，加熱溶融玻璃狀固體而於170-175℃/1.6mmHg蒸餾精製，得到LC純度100%之褐示

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 7）

玻璃狀固體114g(收率88%)。

所得到之化合物的鈦含有率爲9.27%。又，從以下之IR分析結果可得到同等之目的物。

IR分析結果爲在

3434cm^{-1}，2960cm^{-1}，2871cm^{-1}，2833cm^{-1}，1645cm^{-1}，1577cm^{-1}，1562cm^{-1}，1537cm^{-1}，1504cm^{-1}，1461cm^{-1}，1380cm^{-1}，1357cm^{-1}，1294cm^{-1}，1226cm^{-1}，1174cm^{-1}，1145cm^{-1}，1089cm^{-1}，1016cm^{-1}，968cm^{-1}，873cm^{-1}，796cm^{-1}，690cm^{-1}，649cm^{-1}，626cm^{-1}，578cm^{-1}，511cm^{-1}，441cm^{-1}，403cm^{-1}

顯示吸收光譜。

合成例3(化合物No.3之合成)

除將合成例1所使用之1,3-丙二醇更換爲2-乙基-2-甲基-1,3-丙二醇29.5g(0.25莫耳)以外，其餘與合成例1相同而得到LC純度94%褐示之玻璃狀固體131g(收率99%)。所得到之玻璃狀固體在氮氣流下的示差熱重量分析，在1氣壓下的重量減少開始溫度爲244℃。進一步，加熱溶融玻璃狀固體而以162-168℃/1.2mmHg蒸餾精製，得到LC純度100%之褐示玻璃狀固體123g(收率93%)。

所得到化合物之鈦含有率爲9.02%。又，從以下之IR分析結果可得到同等之目的物。

IR分析結果爲在

3482cm^{-1}，3452cm^{-1}，2962cm^{-1}，2873cm^{-1}，2364cm^{-1}，2333cm^{-1}，1575cm^{-1}，1535cm^{-1}，1502cm^{-1}，1457cm^{-1}，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 8）

1382cm^{-1}，1355cm^{-1}，1294cm^{-1}，1224cm^{-1}，1176cm^{-1}，1145cm^{-1}，1089cm^{-1}，1031cm^{-1}，966cm^{-1}，873cm^{-1}，792cm^{-1}，651cm^{-1}，624cm^{-1}，584cm^{-1}，507cm^{-1}，476cm^{-1}，439cm^{-1}，406cm^{-1}，

顯示吸收光譜。

合成例4(化合物No.4之合成)

除將合成例1所使用之1,3-丙二醇更換爲2,2-二乙基-1,3-丙二醇33g(0.25莫耳)以外，其餘同於合成例1，而得到LC純度92%之褐示玻璃狀固體133g(收率98%)。所得到之玻璃狀固體在氮氣流下之示差熱重量分析中：1氣壓下的重量開始溫度爲250℃。進一步，加熱溶融玻璃狀固體而以172-180℃/1.5mmHg蒸餾精製，得到LC純度100%之褐示玻璃狀固體125g(收率92%)。

所得到之化合物的鈦含有率爲8.79%。又，從以下之IR分析結果可得到同等之目的物。

IR分析結果爲在

3444cm^{-1}，2962cm^{-1}，2929cm^{-1}，2875cm^{-1}，2362cm^{-1}，2333cm^{-1}，1575cm^{-1}，1535cm^{-1}，1502cm^{-1}，1459cm^{-1}，1382cm^{-1}，1355cm^{-1}，1292cm^{-1}，1224cm^{-1}，1174cm^{-1}，1145cm^{-1}，1091cm^{-1}，968cm^{-1}，933cm^{-1}，871cm^{-1}，790cm^{-1}，738cm^{-1}，659cm^{-1}，622cm^{-1}，584cm^{-1}，549cm^{-1}，505cm^{-1}，472cm^{-1}，

顯示吸收光譜。

合成例5(化合物No.7之合成)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 9）

除將合成例1所使用之1,3-丙二醇更換爲2,4-戊二醇26g(0.25莫耳)以外，其餘同於合成例1而得到LC純度96%之淡黃色透明液體126g(收率98%)。所得到之玻璃狀固體在氮氣流下之示差熱重量分析中，1氣壓下之重量減少開始溫度爲217℃。進一步，此液體以130-132℃/0.2㎜Hg蒸餾精製而得到LC純度100%之淡黃色透明液體120g(收率93%)。

合成例6(化合物No.8之合成)

除將合成例1所使用之1,3-丙二醇更換爲2-甲基-2,4-戊二醇29.5g(0.25莫耳)以外，其餘同於合成例1而得到LC純度96%之無色透明液體130g(收率98%)。所得到之化合物在氮氣流下的示差熱重量分析中，1氣壓下之重量減少開始溫度爲220℃。進一步，加熱溶融此液體而以134-135℃/0.2㎜Hg蒸餾精製而得到LC純度100%之無色透明液體121g(收率91%)。

所得到之化合物的鈦含有率爲8.79%。又，從以下之IR分析結果可得到同等之目的物。

IR分析結果爲在

2964cm^{-1}，2927cm^{-1}，2865cm^{-1}，1560cm^{-1}，1537cm^{-1}，1502cm^{-1}，1457cm^{-1}，1382cm^{-1}，1357cm^{-1}，1294cm^{-1}，1222cm^{-1}，1147cm^{-1}，1078cm^{-1}，1045cm^{-1}，972cm^{-1}，945cm^{-1}，871cm^{-1}，796cm^{-1}，761cm^{-1}，626cm^{-1}，597cm^{-1}，549cm^{-1}，505cm^{-1}，480cm^{-1}，432cm^{-1}，410cm^{-1}，

顯示吸收光譜。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 10）

比較合成例

TIPT 71g(0.25莫耳)與DPM 92g(0.5莫耳)在己烷1000ml中60℃下迴流脫異丙醇2小時後，以己烷再結晶而得到LC純度100%之白色結晶109g(收率82%)。所得到之結晶在氮氣流下的示差重量分析中，1氣壓下之重量減少開始溫度爲202℃。

所得到之化合物的鈦含有率爲8.99%。又，此化合物之IR分析結果如以下般，此化合物作爲比較化合物1。

IR分析結果在

3741cm^{-1}，3407cm^{-1}，2996cm^{-1}，2925cm^{-1}，2863cm^{-1}，1645cm^{-1}，1592cm^{-1}，1562cm^{-1}，1533cm^{-1}，1500cm^{-1}，1456cm^{-1}，1384cm^{-1}，1357cm^{-1}，1326cm^{-1}，1294cm^{-1}，1226cm^{-1}，1135cm^{-1}，997cm^{-1}，873cm^{-1}，850cm^{-1}，792cm^{-1}，761cm^{-1}，626cm^{-1}，584cm^{-1}，501cm^{-1}，453cm^{-1}，426cm^{-1}，顯示吸收光譜。

以下本發明之錯合物化合物(前述化合物No.1~4、7及8)以及比較化合物1之分子量、以示差熱分析在常壓下之重量減少開始溫度蒸餾條件(精製時之蒸餾溫度與壓力)、外觀表示於下述[表1]中。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 11）

[表1]

No.	化合物	分子量	重量減少開始溫度	精餾條件		外觀
				℃	mm Hg	
實施例						
1-1	化合物No.1	488	224	157-161	1.5	固體
1-2	化合物No.2	516	247	170-175	1.6	固體
1-3	化合物No.3	530	244	162-168	1.2	固體
1-4	化合物No.4	544	250	172-180	1.5	固體
1-5	化合物No.7	516	217	130-132	0.2	液體
1-6	化合物No.8	530	220	134-135	0.2	液體
比較例			—			
1-1	比較化合物1	532	202	-----	-----	固體

又，於本發明錯合物化合物(化合物No.2及8)或比較化合物1之甲苯溶液中，加入鋰之二叔戊醯甲烷之甲苯溶液，而調製1/1莫耳混合物再脫溶劑，藉示差熱分析評估作爲CVD材料之安定性。評估方法係在氮氣流下從30℃至600℃以10℃/分昇溫，評估顯示重量減少之溫度範圍與在500℃下之揮發殘留量。重量減少係2種金屬錯合物依據各別之揮發特性而以2階段顯示重量減少時作爲O，錯合物反應而生成第三成分以3階段顯示重量減少時，作爲×，以及顯示各段之重量減少的溫度範圍均表示於下述「表2」中。又，若在500℃之揮發殘量很少，要控制CVD膜之組成很困難，顯示不佳。其等結果表示於下述表2中。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 12）

[表2]

No.	化合物	混合物之熱安定性		500℃
		重量減少溫度範圍(℃)		揮發殘量(%)
實施例				3.0
2-1	化合物No.2	221-227，277-382	O	
2-2	化合物No.8	219-258，258-382	O	2.4
比較例				
2-1	比較化合物1	198-265，265-350，350-553	×	14

於上述表1中，從實施例1-2及1-5、實施例1-3及1-6明顯可知，本發明之錯合物化合物(甘醇酸之β-二酮化合物錯合物)，即使爲同一分子量，亦可藉甘醇酸之構造來選擇揮發特性相異之化合物。

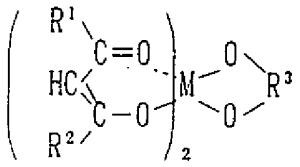
又，從上述表2之結果明顯可知，本發明之錯合物化合物，與由其他之金屬錯合物所構成的CVD材料形成混合物時之熱安定很高，藉蒸餾精製可很容易得到純度100%的金屬錯合物，可成爲滿足一作爲CVD等材料之熱安定性的化合物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：　β-二酮化合物與甘醇酸ＩＶ族金屬鹽之錯合物　）

本發明之β-二酮化合物與甘醇酸ＩＶ族金屬鹽之錯合物，係以下述之通式(I)所示者。



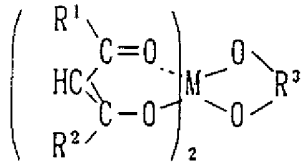
（Ｉ）

（式中，Ｍ係表示ＩＶ族之金屬原子，R^1與R^2係表示碳數4～8之分枝烷基或環烷基，R^3表示碳數2~18之直鏈或分枝伸烷基。）

英文發明摘要（發明之名稱：　"COMPLEX OF β-DIKETONE COMPOUND AND GROUP IV METAL GLYCOLATE"　）

日　　文　β-ジケトン化合物とIV金属のグリコラ-トとの錯体

本発明のβ－ジケトン化合物とIV族金属のグリコラートとの錯体は、下記の一般式（Ｉ）で表されるものである。



（Ｉ）

（式中、MはIV族の金属原子を表し、R^1およびR^2は炭素原子数４～８の分岐のアルキル基またはシクロアルキル基を表し、R^3は炭素原子数２～１８の直鎖または分岐のアルキレン基を表す。）

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

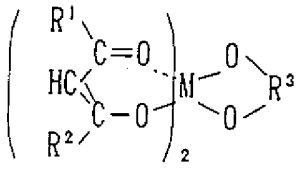
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）
裝
訂
線

告

A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

1. 一種β-二酮化合物與甘醇酸IV族金屬鹽之錯合物，係以下述通式(I)所示者，



（I）

（式中，M表示IV族之金屬原子，R^1及R^2表示碳數4~8之分枝烷基或環烷基，R^3表示碳數2~18之直鏈或分枝伸烷基。）

2. 根據申請專利範圍第1項之β-二酮化合物與甘醇酸IV族金屬鹽之錯合物，其中構成上述甘醇酸IV族金屬鹽之二醇爲1,3-丙二醇或其烷基取代體。

3. 根據申請專利範圍第1項之β-二酮化合物與甘醇酸IV族金屬鹽之錯合物，其上述通式(I)中之M爲Ti。

4. 根據申請專利範圍第1項之β-二酮化合物與甘醇酸IV族金屬鹽之錯合物，其中上述通式(I)中之R^1及R^2爲第三丁基。

5. 一種金屬氧化物膜之製造方法，係以CVD法進行之金屬氧化物膜之製造方法，其特徵在於使用根據申請專利範圍第1項之β-二酮化合物與甘醇酸IV族金屬鹽之錯合物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）