

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780032292.5

C07C 211/65 (2006.01)
C07C 209/00 (2006.01)
C01G 33/00 (2006.01)
C23C 16/18 (2006.01)
C01G 35/00 (2006.01)
C07F 9/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009年8月19日

[11] 公开号 CN 101511772A

[22] 申请日 2007.8.20

[21] 申请号 200780032292.5

[30] 优先权

[32] 2006.8.28 [33] JP [31] 231081/2006

[32] 2007.3.26 [33] JP [31] 079924/2007

[86] 国际申请 PCT/JP2007/066135 2007.8.20

[87] 国际公布 WO2008/026470 日 2008.3.6

[85] 进入国家阶段日期 2009.2.27

[71] 申请人 东曹株式会社

地址 日本山口县

共同申请人 财团法人相模中央化学研究所

[72] 发明人 多田贤一 古川泰志 稻叶孝一郎

肆矢忠宽 千叶洋一 山本俊树

山川哲 大岛宪昭

[74] 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所

代理人 刘新宇 李茂家

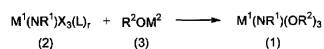
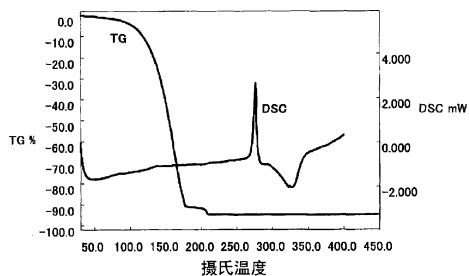
权利要求书 3 页 说明书 52 页 附图 10 页

[54] 发明名称

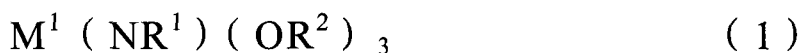
酰亚胺络合物、其制造方法、含金属薄膜及其制造方法

[57] 摘要

本发明的课题在于提供一种新型的铈或钼络合物、其制造方法、使用其的含金属薄膜及其制造方法，该新型的铈或钼络合物具有良好的蒸气压，成为用于通过 CVD 法或 ALD 法等制造含有铈或钼的薄膜的原料。本发明为：通过例如 $M^1(NR^1)X_3(L)_r$ (2) 与碱金属醇盐(3) 反应制造通式(1)所示的酰亚胺络合物(式中， M^1 表示铈原子或钼原子， R^1 表示碳数 1~12 的烷基， R^2 表示碳数 2~13 的烷基，X 表示卤原子，L 为 1, 2-二甲氧基乙烷配体时，r 为 1；L 为吡啶配体时，r 为 2， M^2 表示碱金属。) 并将该酰亚胺络合物(1) 作为原料使用，从而制造含有铈或钼的薄膜。



1. 一种酰亚胺络合物，其特征在于，其由通式（1）所示：



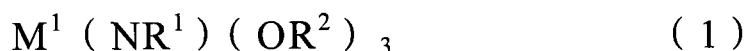
（式中， M^1 表示铈原子或钽原子， R^1 表示碳数1~12的烷基， R^2 表示碳数2~13的烷基。）

2. 根据权利要求1所述的酰亚胺络合物，其特征在于， R^1 表示碳数1~10的烷基， R^2 为异丙基或叔丁基。

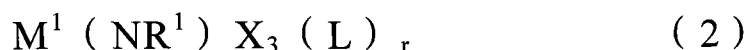
3. 根据权利要求1或2所述的酰亚胺络合物，其特征在于， M^1 为铈原子， R^1 为丙基、异丙基或叔丁基， R^2 为叔丁基。

4. 根据权利要求1或2所述的酰亚胺络合物，其特征在于， M^1 为钽原子， R^1 为异丙基或叔丁基， R^2 为叔丁基。

5. 一种通式（1）所示的酰亚胺络合物的制造方法，其特征在于，使通式（2）所示的化合物与通式（3）所示的碱金属醇盐反应。



（式中， M^1 、 R^1 和 R^2 表示与前述相同的意思。）



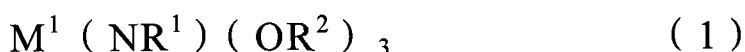
（式中， M^1 表示铈原子或钽原子， R^1 表示碳数1~12的烷基， X 表示卤原子， L 表示1,2-二甲氧基乙烷配体或吡啶配体， L 为1,2-二甲氧基乙烷配体时， r 为1； L 为吡啶配体时， r 为2。）



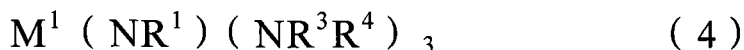
（式中， R^2 表示碳数2~13的烷基。 M^2 表示碱金属。）

6. 根据权利要求5所述的制造方法，其特征在于， X 为氯原子， M^2 为锂原子、钠原子或钾原子。

7. 一种通式（1）所示的酰亚胺络合物的制造方法，其特征在于，使通式（4）所示的化合物与通式（5）所示的醇反应。



（式中， M^1 、 R^1 和 R^2 表示与前述相同的意思。）

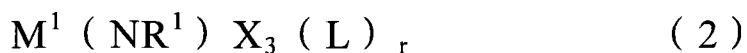


(式中, M^1 表示铈原子或钽原子, R^1 表示碳数1~12的烷基。 R^3 和 R^4 各自独立地表示甲基或乙基。)



(式中, R^2 表示碳数2~13的烷基。)

8. 根据权利要求7所述的制造方法, 其特征在于, 其使用通式(4)所示的化合物, 该化合物通过使通式(2)所示的化合物与通式(6)所示的锂二烷基酰胺反应而得到。



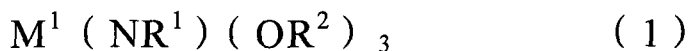
(式中, M^1 表示铈原子或钽原子, R^1 表示碳数1~12的烷基, X 表示卤原子, L 表示1,2-二甲氧基乙烷配体或吡啶配体, L 为1,2-二甲氧基乙烷配体时, r 为1; L 为吡啶配体时, r 为2。)



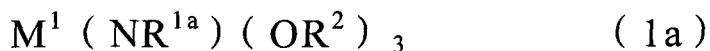
(式中, R^3 和 R^4 各自独立地表示甲基或乙基。)

9. 根据权利要求8所述的制造方法, 其中, X 为氯原子, R^3 和 R^4 均为甲基或均为乙基。

10. 一种通式(1)所示的酰亚胺络合物的制造方法, 其特征在于, 使通式(1a)所示的化合物与通式(7)所示的胺反应。



(式中, M^1 、 R^1 和 R^2 表示与前述相同的意思。)



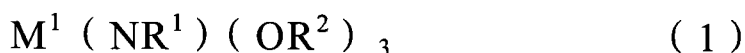
(式中, M^1 表示铈原子或钽原子, R^{1a} 表示叔丁基或异丙基, R^2 表示碳数2~13的烷基。)



(式中, R^1 表示碳数1~12的烷基, 其中, R^1 与 R^{1a} 不同时表示相同的基团。)

11. 一种通式(1)所示的酰亚胺络合物的制造方法, 其特

征在于，使通式（8）所示的金属卤化物与通式（3）所示的碱金属醇盐和通式（9）所示的氨基锂反应。



（式中， M^1 、 R^1 和 R^2 表示与前述相同的意思。）



（式中， M^1 表示铈原子或钽原子， Y 表示卤原子。）



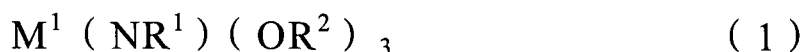
（式中， R^2 表示碳数2~13的烷基， M^2 表示碱金属。）



（式中， R^1 表示碳数1~12的烷基。）

12. 根据权利要求11所述的制造方法，其特征在于， Y 为氯原子， M^2 为锂原子、钠原子或钾原子。

13. 一种含有铈或钽的薄膜的制造方法，其特征在于，其将通式（1）所示的酰亚胺络合物作为原料使用。



（式中， M^1 表示铈原子或钽原子， R^1 表示碳数1~12的烷基， R^2 表示碳数2~13的烷基。）

14. 一种含有铈或钽的薄膜，其特征在于，其通过权利要求13所述的方法制造。

酰亚胺络合物、其制造方法、含金属薄膜及其制造方法

技术领域

本发明涉及半导体元件的制造有用的金属络合物、其制造方法、含金属薄膜及其制造方法。

背景技术

迄今被开发的半导体元件的DRAM电容器电介质中，将氮氧化硅（SiON）、氧化铝（Al₂O₃）作为主要的原材料使用。但是，下一代的半导体为了应对高性能化而需要元件的微细化，作为下一代的电容器电介质的原材料，进而需要介电常数高的材料。现在，作为电容器电介质中使用的新型的原材料，氧化钽和氧化铌受到瞩目。

作为目前半导体用元件使用的薄膜的形成方法，列举利用溅射的物理气相沉积法（PVD法）、化学气相沉积法（CVD法）。但是，在下一代之后的半导体制造中，需要在微细化的元件的复杂的3维结构的表面形成均匀且薄的膜，因此难以在有凹凸的面形成均匀的膜的PVD法是不合适的。为此，作为高低差别包覆性良好地制成薄膜的方法，对薄膜形成法进行了研究，该方法使用将原料作为气体送入反应槽、分解以使膜堆积的CVD法或将吸附到基板表面的原料分解以使膜堆积的原子层蒸镀法（ALD法）。

半导体元件制造中，用于通过CVD法或ALD法形成薄膜的材料选择如下材料，该材料具有适当的蒸气压和热稳定性，可以以稳定的供给量使其气化。此外，在复杂的3维结构的表面形成均匀膜厚的膜也是必要条件之一。此外优选在供给时为液体。

作为用于通过CVD法或ALD法形成氧化铌薄膜和氧化钽

薄膜的原料，研究了使用酰胺化合物（例如专利文献1和非专利文献1）、五醇盐（例如非专利文献2）。但是，酰胺化合物当中， $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Pe})(\text{NMe}_2)_3$ 在室温下为固体， $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{Net}_2)_3$ 和 $\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{Net}_2)_3$ 在室温下为液体，但蒸气压低。 $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ 和 $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ 等五醇盐也是在室温下为液体、蒸气压低。即，这些化合物用于由CVD法或ALD法的薄膜形成用的原料方面具有各种问题，难言是最适合的原料。

专利文献1：日本特开2006-131606号公报

非专利文献1：Journal of Chinese Chemical Society、45卷、355页（1998年）

非专利文献2：Chemistry of Materials、12卷、1914页（2000年）

发明内容

发明要解决的课题

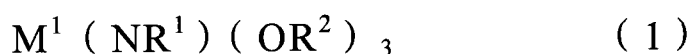
本发明的目的在于，提供具有良好的蒸气压、用于通过CVD法或ALD法等方法制造含金属薄膜的原料的新型的化合物、其制造方法、使用其的含金属薄膜及其制造方法。

用于解决问题的方法

本发明人等鉴于上述现状而进行了反复深入研究，结果发现，通过通式(1)所示的酰亚胺络合物及其制造方法以及使用酰亚胺络合物(1)作为原料的含金属薄膜及其制造方法，可解决上述课题，直至完成了本发明。

即，本发明为一种酰亚胺络合物，其特征在于，其由通式(1)所示：

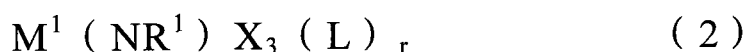
[化学式1]



(式中, M^1 表示铈原子或钽原子, R^1 表示碳数1~12的烷基, R^2 表示碳数2~13的烷基。)

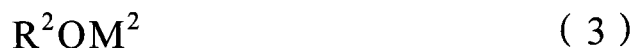
此外, 本发明为一种通式(1)所示的酰亚胺络合物的制造方法, 其特征在于, 使通式(2)所示的化合物与通式(3)所示的碱金属醇盐反应。

[化学式2]



(式中, M^1 、 R^1 表示与前述同样, X表示卤原子。L表示1,2-二甲氧基乙烷配体或吡啶配体。L为1,2-二甲氧基乙烷配体时, r为1; L为吡啶配体时, r为2。)

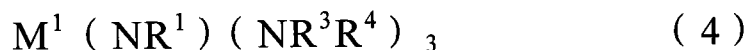
[化学式3]



(式中, R^2 表示与前述同样。 M^2 表示碱金属。)

此外, 本发明为一种通式(1)所示的酰亚胺络合物的制造方法, 其特征在于, 使通式(4)所示的化合物与通式(5)所示的醇反应。

[化学式4]



(式中, M^1 、 R^1 表示与前述同样。 R^3 和 R^4 各自独立地表示甲基或乙基。)

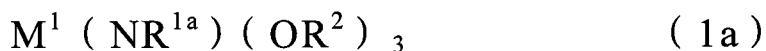
[化学式5]



(式中, R^2 表示与前述同样。)

此外, 本发明为一种通式(1)所示的酰亚胺络合物的制造方法, 其特征在于, 使通式(1a)所示的化合物与通式(7)所示的胺反应。

[化学式6]



(式中, M^1 、 R^2 表示与前述同样, R^{1a} 表示叔丁基或异丙基。)

[化学式7]



(式中, R^1 表示与前述同样。其中, R^1 与 R^{1a} 不同时表示相同的基团。)

此外, 本发明为通式(1)所示的酰亚胺络合物的制造方法, 其特征在于, 使通式(8)所示的金属卤化物与通式(3)所示的碱金属醇盐和通式(9)所示的氨基锂反应。

[化学式8]



(式中, M^1 表示铈原子或钽原子, Y 表示卤原子。)

[化学式9]



(式中, R^1 表示碳数1~12的烷基。)

此外, 本发明为一种含有铈或钽的薄膜的制造方法, 其特征在于, 将通式(1)所示的酰亚胺络合物作为原料使用。

此外, 本发明为一种含有铈或钽的薄膜, 其特征在于, 其通过上述的制造方法制造。

发明效果

本发明的酰亚胺络合物(1)具有良好的蒸气压, 可将其用于原料通过例如CVD法或ALD法等方法制造含有铈或钽薄膜。

附图说明

图1为表示实施例1中测定的TG和DSC的结果的图。

图2为实施例6和57~64以及比较例3~6中使用的CVD成膜装置的简图。

图3为表示实施例4中测定的TG和DSC的结果的图。
图4为表示实施例5中测定的TG和DSC的结果的图。
图5为表示实施例7中测定的TG和DSC的结果的图。
图6为表示实施例8中测定的TG和DSC的结果的图。
图7为表示实施例9中测定的TG和DSC的结果的图。
图8为表示实施例10中测定的TG和DSC的结果的图。
图9为表示实施例11中测定的TG和DSC的结果的图。
图10为表示实施例12中测定的TG和DSC的结果的图。
图11为表示实施例13中测定的TG和DSC的结果的图。
图12为表示实施例17中测定的TG和DSC的结果的图。
图13为表示实施例18中测定的TG和DSC的结果的图。
图14为表示实施例21中测定的TG和DSC的结果的图。
图15为表示实施例23中测定的TG和DSC的结果的图。
图16为表示实施例24中测定的TG和DSC的结果的图。
图17为表示实施例25中测定的TG和DSC的结果的图。
图18为表示实施例26中测定的TG和DSC的结果的图。
图19为表示比较例1中测定的TG的结果的图。
图20为表示比较例2中测定的TG的结果的图。

附图标记

- 1.原料容器
- 2.恒温槽
- 3.反应槽
- 4.基板
- 5.反应气体
- 6.稀释气体
- 7.载气
- 8.质量流量控制器

9.质量流量控制器

10.质量流量控制器

11.真空泵

12.排气

具体实施方式

以下进一步详细说明本发明。

作为 R^1 所示的碳数1~12的烷基,可列举甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、己基、异己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、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、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环丙基甲基、环丙基乙基、环丁基甲基、戊基、环己基甲基、1,1-二乙基-丙基、2-甲基环己基、4-甲基环己基、辛基、2,5-二甲基环己基、3,5-二甲基环己基、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、金刚烷基、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。

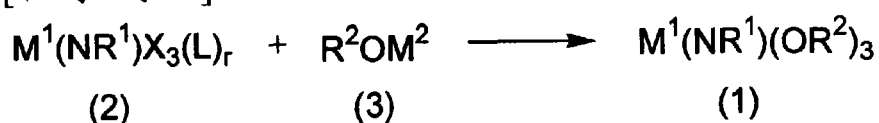
作为 R^2 所示的碳数2~13的烷基,可列举乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、己基、异己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2

- 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、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环丙基甲基、环丙基乙基、环丁基甲基、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、2,5-二甲基环己基、3,5-二甲基环己基、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、金刚烷基、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。

酰亚胺络合物(1)从具有良好的蒸气压的观点出发, R^1 优选碳数1~10的烷基, 此外, R^2 优选碳数2~10的烷基, 特别优选为异丙基或叔丁基。特别是 M^1 为铈原子时, 更优选 R^1 为丙基、异丙基或叔丁基, 且 R^2 为叔丁基。 M^1 为钽原子时, 更优选 R^1 为异丙基或叔丁基、 R^2 为叔丁基。

接着, 对本发明的制造方法进行详细说明。制法1为如下方法: 通过化合物(2)与碱金属醇盐(3)反应, 制造本发明的酰亚胺络合物(1)。

[化学式10]



(式中, M^1 、 R^1 、 X 、 L 、 r 、 R^2 和 M^2 表示与前述相同的意思。)

制法1可在有机溶剂中实施, 作为有机溶剂, 可列举戊烷、己烷、庚烷、辛烷、苯、甲苯、乙基苯、二甲苯等烃类、二乙基醚、二异丙基醚、1,2-二甲氧基乙烷、二噁烷、四氢呋喃、环戊基甲基醚等醚类, 这些可单独或混合使用。从收率良好的观点出发, 优选将四氢呋喃、己烷、甲苯或己烷与甲苯混合使

用。

制法1中，反应温度无限制，通过在 $-80^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的范围适当选择的温度下使其反应，可收率良好地得到酰亚胺络合物(1)。反应时间也无限制，通过从1小时 \sim 150小时的范围内适当选择的时间使其反应，可收率良好地得到酰亚胺络合物(1)。在酰亚胺络合物(1)的收率特别良好的观点上，进一步优选在 $15^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ 的范围内的温度下使其反应6小时 \sim 48小时。

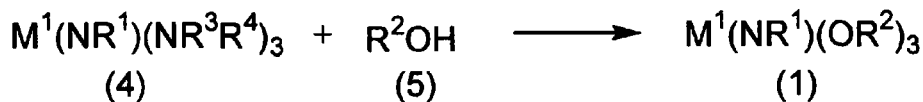
制法1中，从酰亚胺络合物(1)的收率良好的观点上，优选反应在氩气或氮气气氛下进行。此外，在收率良好的观点上，在原料化合物(2)中优选X为氯原子。进而，在收率良好的观点上，优选在原料化合物(3)中 M^2 为锂原子、钠原子或钾原子，尤其优选为锂原子。

所得的本发明的酰亚胺络合物(1)可通过通常的后处理分离。

制法1中的原料化合物(2)可参考公知的方法(例如，Inorganic Chemistry、36卷、2647页(1997年)或Journal of Chinese Chemical Society、45卷、355页(1998年))而容易地合成。

制法2是通过化合物(4)与醇(5)反应制造本发明的酰亚胺络合物(1)的方法。

[化学式11]



(式中， M^1 、 R^1 、 R^3 、 R^4 和 R^2 表示与前述相同的意思。)

制法2可在有机溶剂中实施。作为有机溶剂，可例示戊烷、己烷、庚烷、辛烷、苯、甲苯、乙基苯、二甲苯等烃类；乙醚、二异丙醚、1,2-二甲氧基乙烷、二噁烷、四氢呋喃、环戊基甲基醚等醚类，这些可单独或混合使用。从收率良好的观点出发，

优选己烷或甲苯。

制法2中，反应温度没有限定，通过在从 -20°C ~ 100°C 的范围适当选择的温度下使其反应，可收率良好地得到酰亚胺络合物(1)。反应时间也没有限定，通过以从1小时~150小时的范围内适当选择的时间使其反应，可收率良好地得到酰亚胺络合物(1)。尤其是从酰亚胺络合物(1)的收率良好的观点上，进而优选在从 0°C ~ 50°C 的范围内的温度下使其反应6小时~48小时。

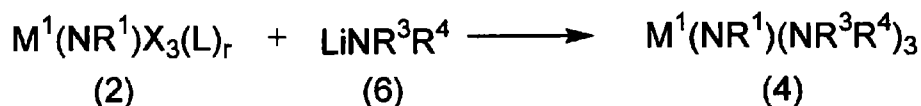
制法2中，从酰亚胺络合物(1)的收率良好的观点上，反应优选在氩气或氮气气氛下进行。此外，在收率良好的观点上，优选原料化合物(4)中 R^3 和 R^4 均为甲基或均为乙基。

所得的本发明的酰亚胺络合物(1)可通过通常的后处理分离。

制法2中的原料化合物(4)可参考公知的方法(例如、Journal of Chinese Chemical Society、45卷、355页(1998年)或Inorganic Chemistry、22卷、965页(1983年))而容易地合成。

特别是从收率良好的观点上，制法2中的原料化合物(4)优选通过以下的工序制造。即，是通过化合物(2)与锂二烷基酰胺(6)反应制造化合物(4)的方法。

[化学式12]



(式中， M^1 、 R^1 、 X 、 L 、 r 、 R^3 、和 R^4 表示与前述相同的意思。)

该工序通过化合物(2)与锂二烷基酰胺(6)反应而得到化合物(4)。本反应可在有机溶剂中实施。作为有机溶剂，可例示戊烷、己烷、庚烷、辛烷、苯、甲苯、乙基苯、二甲苯等

烃类；乙醚、二异丙醚、1,2-二甲氧基乙烷、二噁烷、四氢呋喃、环戊基甲基醚等醚类，这些可单独或混合使用。从收率良好的观点出发，优选将己烷、甲苯或己烷与甲苯混合使用。

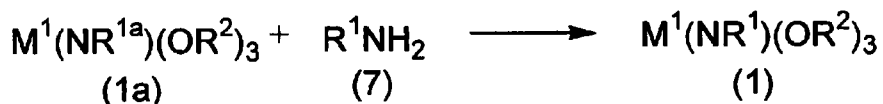
该工序中，反应温度没有限定，通过在从 -80°C ~ 100°C 的范围适当选择的温度下使其反应，可收率良好地得到化合物(4)。反应时间也没有限定，通过从4小时~150小时的范围内适当选择的时间使其反应，可收率良好地得到化合物(4)。在收率特别良好的观点上，进而优选在从 0°C ~ 50°C 的范围内的温度下使其反应6小时~72小时。

该工序中，在化合物(4)的收率良好的观点上，优选反应在氩气或氮气气氛下进行。此外，在收率良好的观点上，优选原料化合物(2)中X为氯原子。进而，在收率良好的观点上，优选锂二烷基酰胺(6)中 R^3 和 R^4 均为甲基或均为乙基。

通过该工序得到的化合物(4)可无需分离而直接作为前述的制法2中的原料化合物供于反应，还可根据需要通过通常的后处理分离之后供于制法2的反应。

制法3为通过化合物(1a)与胺(7)的反应制造酰亚胺络合物(1)的方法。

[化学式13]



(式中， M^1 、 R^{1a} 、 R^2 、 R^1 表示与前述相同的意思。)

制法3还可在有机溶剂中实施，即便不使用有机溶剂也可实施。作为有机溶剂，可例示戊烷、己烷、庚烷、辛烷、苯、甲苯、乙基苯、二甲苯等烃类；二乙基醚、二异丙基醚、1,2-二甲氧基乙烷、二噁烷、四氢呋喃、环戊基甲基醚等醚类，这些可单独或混合使用。从收率良好的观点出发，优选不使用溶剂

的方法或者在己烷或甲苯中使其反应。

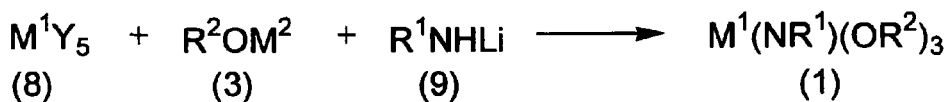
制法3中，反应温度没有限定，通过在从10℃～150℃的范围适当选择的温度下使其反应，可收率良好地得到酰亚胺络合物(1)。反应时间也没有限定，通过从4小时～150小时的范围内适当选择的时间使其反应，可收率良好地得到酰亚胺络合物(1)。在酰亚胺络合物(1)的收率特别良好的观点上，进而优选在20℃～50℃的范围内的温度下使其反应8小时～72小时。

制法3中，从酰亚胺络合物(1)的收率良好的观点上，优选反应在氩气或氮气气氛下进行。

所得的本发明的酰亚胺络合物(1)可通过通常的后处理分离。

制法4为使铈或钽的五卤化物(8)与碱金属醇盐(3)和氨基锂(9)反应制造酰亚胺络合物(1)的方法。

[化学式14]



(式中，M¹、Y、R²、M²和R¹表示与前述相同的意思。)

制法4可在有机溶剂中实施，作为有机溶剂，可例示戊烷、己烷、庚烷、环己烷、辛烷、苯、甲苯、乙基苯、二甲苯等烃类；乙醚、二异丙醚、1,2-二甲氧基乙烷、二噁烷、四氢呋喃、环戊基甲基醚等醚类，这些可单独或混合使用。从收率良好的观点出发，优选戊烷、己烷、庚烷、环己烷，更优选己烷。

制法4中，反应温度无限制、通过在从-80℃～150℃的范围适当选择的温度下使其反应，可收率良好地得到酰亚胺络合物(1)。反应时间也没有限定，通过从4小时～150小时的范围内适当选择的时间使其反应，可收率良好地得到酰亚胺络合物(1)。在酰亚胺络合物(1)的收率特别良好的观点上，进而优

选在15℃~110℃的范围内的温度下使其反应6小时~48小时。

制法4中,从酰亚胺络合物(1)的收率良好的观点上,优选反应在氩气或氮气气氛下进行。此外,作为原料的金属卤化物(8),在收率良好的观点上,优选五氯化铌或五氯化钽。进而,在作为原料的碱金属醇盐(3)中,在收率良好的观点上,优选M²为锂原子、钠原子或钾原子,尤其优选锂原子。碱金属醇盐(3)可通过例如使醇R²OH与碱金属的方法、使醇R²OH与烷基锂反应的方法来调制。作为原料的氨基锂(9),可通过例如使烷基锂与胺R¹NH₂反应来调制。将用这些方法调制的碱金属醇盐(3)和氨基锂(9)提纯来使用,也可以不提纯来使用。还可将碱金属醇盐(3)和氨基锂(9)在同一体系内作为混合溶液调制、原样使用。

所得的本发明的酰亚胺络合物(1)可通过通常的后处理分离。

可将本发明的酰亚胺络合物(1)用于原料、制造含有铌或钽的薄膜。含有铌或钽的薄膜的制造方法没有特别限定,例如通过CVD法或ALD法制造含有铌或钽的薄膜时,将酰亚胺络合物(1)气体化来供给到基板上。作为气体化的方法,例如在加热的恒温槽中加入酰亚胺络合物(1)、吹入氮气、氦气、氩气、氪气、氙气或氟气等载气来气体化的方法;或将酰亚胺络合物(1)原样或制成溶液,将这些送入气化器加热以在气化器内气体化的方法等。作为在制成溶液时使用的溶剂,可例示1,2-二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、二噁烷、四氢呋喃、环戊基甲基醚等醚类;己烷、环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、苯、甲苯、乙基苯、二甲苯等烃类。

可通过将作为气体供给到基板上的酰亚胺络合物(1)与水、

氧气、臭氧等反应性气体共存使其分解的方法、或者使吸附到基板上的酰亚胺络合物(1)与这些反应气体反应来制造含金属薄膜。分解仅靠加热就可实现,还可并用等离子或光等。

以下,通过实施例对本发明进行更详细地说明。其中,本发明并不限于这些实施例。另外,本说明书中,Me表示甲基、Et表示乙基、Pr表示丙基、ⁱpr表示异丙基、^tBu表示叔丁基、^sBu表示仲丁基、^tPe表示叔戊基。dme表示1,2-二甲氧基乙烷配体。

〈参考例1〉

(叔丁基酰亚胺)三氯(1,2-二甲氧基乙烷)铌(Nb(N^tBu)Cl₃(dme))的合成

在氩气气氛下,使五氯化铌3.48g(12.9mmol)在甲苯30mL中悬浮,边在冰浴中冷却、边依次加入叔丁基胺2.87g(39.2mmol)和1,2-二甲氧基乙烷1.17g(13.0mmol)、氯化锌(II)4.22g(31.0mmol)。在室温下搅拌12小时后,边在-8℃冷却6小时、边静置。过滤不溶物,从滤液减压蒸馏除去甲苯,从而得到明黄色的固体3.62g(10.0mmol)。收率78%。

¹H NMR(500MHz、C₆D₆、δ/ppm)

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

实施例1

(叔丁基酰亚胺)三(叔丁氧基)铌(Nb(N^tBu)(O^tBu)₃)的合成

在氩气气氛下,在丁基锂的己烷溶液(1.59M)18.9mL中加入叔丁醇2.24g,在室温下搅拌30小时,调制叔丁醇锂溶液。将其加入到将Nb(N^tBu)Cl₃(dme)3.62g(10.0mmol)溶解于甲苯15ml的溶液中,在室温下搅拌15小时。过滤不溶物,从滤液减压蒸馏除去溶剂。蒸馏所得残渣,从而得到无色的液体2.85g(收率74%)。

^1H NMR(500MHz、 C_6D_6 、 δ/ppm)

1. 38(s, 27H), 1. 37(s, 9H)

^{13}C NMR(125MHz、 C_6D_6 、 δ/ppm)

77. 5(br), 66. 2(br), 33. 8, 32. 9。

$\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 的热分析

在以400ml/min通入氩气的气氛下，将升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的条件中测定的TG(热重测定)的结果和在密闭容器中以升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 测定的DSC(示差扫描量热测定)的结果示于图1。从TG可知作为CVD法或ALD法等好的材料具有良好的气化特性，从DSC可知热稳定性也良好。

$\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 的蒸气压测定

测定 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 的蒸气压，在 46°C 为0.1Torr。

实施例2

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

在氩气气氛下，在(叔丁基酰亚胺)三(二甲基酰胺)铌($\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NMe}_2)_3$) 1.06g(3.59mmol)溶解于己烷5ml的溶液中加入叔丁醇810mg(10.9mmol)，室温下搅拌24小时，减压蒸馏除去溶剂，蒸馏残渣，从而得到无色的液体1.17g(收率85%)。将该液体溶解于 C_6D_6 ，测定 ^1H NMR和 ^{13}C NMR光谱，结果得到与实施例1相同的光谱，确认为 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 。

实施例3

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

在氩气气氛下，将 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{dme})$ 4.79g(13.3mmol)溶解于甲苯20mL，加入将 LiNMe_2 悬浮于己烷的溶液(5.3wt%，38.6g，40.1mmol)，在室温下搅拌11小时。过滤不溶物得到暗黄色溶液。为了分析该暗黄色溶液所含的成分，将一部分作为样品浓缩。测定所得残渣的 ^1H NMR和 ^{13}C NMR光谱，确认生成

$\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NMe}_2)_3$ 。此外，基于所得残渣的质量算出的暗黄色溶液中的 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NMe}_2)_3$ 的含量为3.15g（工序1；收率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。

向工序1中得到的暗黄色溶液中加入叔丁醇2.37g（32.0mmol），室温下搅拌6小时，减压蒸馏除去溶剂，并蒸馏残渣，从而得到无色的液体2.98g（工序2：收率73%、工序1和2得到的收率为58%）。将该液体溶解于 C_6D_6 ，测定 ^1H NMR和 ^{13}C NMR光谱，得到与实施例1相同的光谱，确认为 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})$

3。

实施例4

（丙基酰亚胺）三（叔丁氧基）铌（ $\text{Nb}(\text{NPr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ ）的合成

在氩气气氛下，将 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})$ 2.98g（7.77mmol）溶解于丙基胺14.0g，在室温下搅拌17小时。减压蒸馏除去残留的丙基胺和副产物的叔丁基胺，并蒸馏残渣，从而得到无色的液体2.36g（收率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, $J=7\text{Hz}$, 3H)

^{13}C NMR(125MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

78. 0, 65. 3(br), 32. 9, 27. 6, 12. 2。

$\text{Nb}(\text{NPr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 的热分析

在以400ml/min通入氩气的气氛下，升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的条

件中测定的TG的结果和在密闭容器中以升温速度10℃/min测定的DSC的结果示于图3。从TG可知作为CVD法或ALD法等的材料具有良好的气化特性，从DSC可知热稳定性也良好。

实施例5

(异丙基酰亚胺)三(叔丁氧基)铌(Nb(NⁱPr)(O^tBu)₃)的合成

在氩气气氛下，将Nb(N^tBu)(O^tBu)₃2.80g(7.30mmol)溶解于己烷3mL和异丙基胺13.0g，在室温下搅拌17小时。减压蒸馏除去己烷、残留的异丙基胺和副产物的叔丁基胺，并蒸馏残渣，从而得到无色的液体2.25g(收率83%)。

¹H NMR(500MHz, C₆D₆, δ/ppm)

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

¹³C NMR(125MHz, C₆D₆, δ/ppm)

77.7(br), 62.6(br), 32.9, 27.3。

Nb(NⁱPr)(O^tBu)₃的热分析

在以400ml/min通入氩气的气氛下，升温速度10℃/min的条件下测定的TG的结果和在密闭容器中以升温速度10℃/min测定的DSC的结果示于图4。从TG可知作为CVD法或ALD法等的材料具有良好的气化特性，从DSC可知热稳定性也良好。

Nb(NⁱPr)(O^tBu)₃的蒸气压测定

测定Nb(NⁱPr)(O^tBu)₃的蒸气压，结果在49℃时为0.1Torr。

实施例6

使用Nb(N^tBu)(O^tBu)₃的含Nb薄膜的制造

将Nb(N^tBu)(O^tBu)₃作为原料，使用图2的装置，在原料温度40℃、载气(Ar)流量20sccm、原料压力100Torr、稀释气体(Ar)流量220sccm、反应气体(O₂)流量60sccm、基板温度400℃、反应槽内压力4Torr下，通过CVD法在SiO₂/Si基板

上进行1小时成膜。用荧光X射线分析装置测定所制作的膜，检测Nb的特性X射线，此外，用X射线光子能谱确认膜组成，结果为氧化铌。通过SEM确认膜厚，结果约为40nm。

实施例7

(甲基酰亚胺)三(叔丁氧基)铌($\text{Nb}(\text{NMe})(\text{O}^t\text{Bu})_3$)的合成

在氩气气氛下，将 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 2.43g (6.34mmol)溶解于甲基胺的四氢呋喃溶液(2.0M、100mL)，室温下搅拌12小时。减压蒸馏除去溶剂和过剩的甲基胺，并升华残渣，从而得到白色固体1.22g(收率56%)。

^1H NMR(500MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

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

^{13}C NMR(125MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

78.2, 50.3(br), 33.0。

$\text{Nb}(\text{NMe})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 的热分析

在以400ml/min通入氩气的气氛下，升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的条件下测定的TG的结果和在密闭容器中以升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 测定的DSC的结果示于图5。从TG可知作为CVD法或ALD法等等的材料具有良好的气化特性，从DSC可知热稳定性也良好。

〈参考例2〉

(乙基酰亚胺)三氯(1,2-二甲氧基乙烷)铌($\text{Nb}(\text{NEt})\text{Cl}_3(\text{dme})$)的合成

在氩气气氛下，使五氯化铌10.9g(40.2mmol)悬浮于甲苯80mL，边在冰浴中冷却、边依次添加将乙基胺5.57g(124mmol)溶解于甲苯10mL的溶液和1,2-二甲氧基乙烷3.62g(40.2mmol)、氯化锌(II)16.4g(120mmol)。在室温下搅拌12小时后，边在 -8°C 冷却12小时、边静置。过滤不溶物，从滤

液减压蒸馏除去甲苯，从而得到明黄色的固体 9.46g (28.5mmol)。收率71%。

^1H NMR(500MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

3. 71(q, J=7Hz, 2H), 3. 42(s, 3H), 3. 15(s, 3H), 2. 97(m, 2H), 2. 92(m, 2H), 1. 11(t, J=7Hz, 3H)。

实施例8

(乙基酰亚胺)三(叔丁氧基)铌($\text{Nb}(\text{NEt})(\text{O}^t\text{Bu})_3$)的合成

在氩气气氛下，在丁基锂的己烷溶液(1.58M) 19.6mL中加入叔丁醇2.30g，在室温下搅拌30小时，调制叔丁醇锂溶液。将其加入到使 $\text{Nb}(\text{NEt})\text{Cl}_3(\text{dme})$ 3.44g(10.4mmol)溶解于甲苯15ml的溶液中，在室温下搅拌12小时。过滤不溶物，并从滤液中减压蒸馏除去溶剂。蒸馏所得残渣，从而得到无色的液体3.41g(收率93%)。

^1H NMR(500MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

3. 72(q, J=7Hz, 2H), 1. 35(s, 27H), 1. 20(t, J=7Hz, 3H)

^{13}C NMR(125MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

77. 9, 57. 6(br), 32. 9, 19. 7。

$\text{Nb}(\text{NEt})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 的热分析

在以400ml/min通入氩气的气氛下，升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的条件下测定的TG的结果和在密闭容器中以升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 测定的DSC的结果示于图6。从TG可知作为CVD法或ALD法等好的材料具有良好的气化特性，从DSC可知热稳定性也良好。

实施例9

(乙基酰亚胺)三(叔戊氧基)铌($\text{Nb}(\text{NEt})(\text{O}^t\text{Pe})_3$)的合成

在氩气气氛下，在丁基锂的己烷溶液(1.58M) 16.2mL中

加入叔戊醇2.26g, 在室温下搅拌30小时, 调制叔戊基氧化锂溶液。将其加入到使 $\text{Nb}(\text{NEt})\text{Cl}_3(\text{dme})$ 2.85g (8.57mmol) 溶解于甲苯123ml的溶液中, 在室温下搅拌12小时。过滤不溶物, 并从滤液中减压蒸馏除去溶剂。蒸馏所得残渣, 从而得到无色的液体3.09g (收率91%)。

^1H NMR(500MHz, C_6D_6 , 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)

^{13}C NMR(125MHz, C_6D_6 , δ/ppm)

80.0, 57.5(br), 37.8, 30.6, 19.6, 9.3。

$\text{Nb}(\text{NEt})(\text{O}^t\text{Pe})_3$ 的热分析

在以400ml/min通入氩气的气氛下, 升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的条件下测定的TG的结果和在密闭容器中以升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 测定的DSC的结果示于图7。从TG可知作为CVD法或ALD法等好的材料具有良好的气化特性, 从DSC可知热稳定性也良好。

实施例10

(乙基酰亚胺)三(1-乙基-1-甲基丙氧基)铌($\text{Nb}(\text{NEt})(\text{OCe}_2\text{Me})_3$)的合成

在氩气气氛下, 在丁基锂的己烷溶液(1.58M) 14.5mL中加入3-甲基-3-戊醇2.35g, 在室温下搅拌30小时, 调制1-乙基-1-甲基丙基氧化锂溶液。将其加入到使 $\text{Nb}(\text{NEt})\text{Cl}_3(\text{dme})$ 2.55g (7.68mmol) 溶解于甲苯10ml的溶液, 在室温下搅拌12小时。过滤不溶物, 并从滤液中减压蒸馏除去溶剂。蒸馏所得残渣, 从而得到无色的液体2.67g (收率79%)。

^1H NMR(500MHz, C_6D_6 , 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)

^{13}C NMR(125MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

82. 2, 57. 5(br), 35. 5, 27. 6, 19. 5, 9. 1。

$\text{Nb}(\text{NEt})(\text{OCe}_2\text{Me})_3$ 的热分析

在以400ml/min通入氩气的气氛下, 以升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的条件测定的TG的结果和在密闭容器中以升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 测定的DSC的结果示于图8。从TG可知作为CVD法或ALD法等等的材料具有良好的气化特性, 从DSC可知热稳定性也良好。

实施例11

(叔丁基酰亚胺)三(叔戊氧基)铌($\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Pe})_5$)的合成

在氩气气氛下, 在丁基锂的己烷溶液(1.58M)5.40mL中加入叔戊醇754mg, 在室温下搅拌30分钟, 调制叔戊基氧化锂溶液。将其加入到使 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{dme})$ 1.03g(2.85mmol)溶解于甲苯5ml的溶液中, 在室温下搅拌6小时。过滤不溶物, 并从滤液中减压蒸馏除去溶剂。蒸馏所得残渣, 从而得到无色的液体1.11g(收率91%)。

^1H NMR(500MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

1. 60(q, J=8Hz, 6H), 1. 34(s, 9H), 1. 32(s, 18H), 0. 95(t, J=8Hz, 9H)

^{13}C NMR(125MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

79. 5(br), 66. 0(br), 37. 7, 33. 7, 30. 7, 9. 4。

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

在以400ml/min通入氩气的气氛下, 以升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的条件测定的TG的结果和在密闭容器中以升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 测

定的DSC的结果示于图9。从TG可知作为CVD法或ALD法等好的材料具有良好的气化特性，从DSC可知热稳定性也良好。

实施例12

(叔戊基酰亚胺)三(叔丁氧基)铌($\text{Nb}(\text{N}^t\text{Pe})(\text{O}^t\text{Bu})_3$)的合成

在氩气气氛下，在丁基锂的己烷溶液(1.58M)15.8mL中加入叔丁醇1.86g，在室温下搅拌30分钟，调制叔丁醇锂溶液。将其加入到使(叔戊基酰亚胺)三氯(1,2-二甲氧基乙烷)铌($\text{Nb}(\text{N}^t\text{Pe})\text{Cl}_3(\text{dme})$)3.13g(8.37mmol)溶解于甲苯12ml的溶液中，在室温下搅拌8小时。过滤不溶物，从滤液减压蒸馏除去溶剂。蒸馏所得残渣，从而得到无色的液体2.73g(收率82%)。

^1H NMR(500MHz, C_6D_6 , δ / ppm)

1.66(q, J=8Hz, 2H), 1.39(s, 27H), 1.33(s, 6H), 1.06(t, J=8Hz, 3H)

^{13}C NMR(125MHz, C_6D_6 , δ / ppm)

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

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

在以400ml/min通入氩气的气氛下，以升温速度10°C/min的条件测定的TG的结果和在密闭容器中以升温速度10°C/min测定的DSC的结果示于图10。从TG可知作为CVD法或ALD法等好的材料具有良好的气化特性，从DSC可知热稳定性也良好。

实施例13

(1,1,3,3-四甲基丁基酰亚胺)三(叔丁氧基)铌($\text{Nb}(\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{O}^t\text{Bu})_3$)的合成

在氩气气氛下，在丁基锂的己烷溶液(1.58M)52.6mL中

加入叔丁醇6.16g，在室温下搅拌1小时，调制叔丁醇锂溶液。将其加入到使(1,1,3,3-四甲基丁基酰亚胺)三氯(1,2-二甲氧基乙烷)铌($\text{Nb}(\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3)\text{Cl}_3(\text{dme})$) 11.53g (27.7mmol)溶解到甲苯50ml的溶液中，在室温下搅拌12小时。过滤不溶物，从滤液减压蒸馏除去溶剂。蒸馏所得残渣，从而得到淡黄色的液体9.94g (收率82%)。

^1H NMR(500MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

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

^{13}C NMR(125MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

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

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

在以400ml/min通入氩气的气氛下，以升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的条件测定的TG的结果和在密闭容器中以升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 测定的DSC的结果示于图11。从TG可知作为CVD法或ALD法等等的材料具有良好的气化特性，从DSC可知热稳定性也良好。

实施例14

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

在氩气气氛下，将 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{dme})$ 2.96g (8.21mmol)溶解于甲苯15ml中，加入将叔丁醇钾2.77g (24.6mmol)悬浮于15mL的己烷的浆料，在室温下搅拌15小时。过滤不溶物，从滤液减压蒸馏除去溶剂。蒸馏所得残渣，从而得到无色的液体1.79g (收率57%)。将该液体溶解于 C_6D_6 ，测定 ^1H NMR和 ^{13}C NMR光谱，得到与实施例1相同的光谱，确认为 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})$

3。

实施例15

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

在氩气气氛下，将 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{dme})$ 4.95g (13.7mmol)

溶解于甲苯25ml, 加入使叔丁醇钠3.96g (41.2mmol) 悬浮于25mL的己烷的浆料, 在室温下搅拌15小时。过滤不溶物, 从滤液减压蒸馏除去溶剂。蒸馏所得残渣, 从而得到无色的液体1.44g (收率27%)。将该液体溶解于C₆D₆, 测定¹H NMR和¹³C NMR光谱, 得到与实施例1相同的光谱, 确认为Nb(N^tBu)(O^tBu)₃。

实施例16

(乙基酰亚胺)三(叔戊氧基)钽(Ta(NEt)(O^tPe)₃)的合成

在氩气气氛下, 在将(乙基酰亚胺)三(二乙基酰胺)钽(Ta(NEt)(NEt₂)₃) 1.45g (3.29mmol) 溶解于甲苯7ml的溶液中加入叔戊醇871mg (9.88mmol), 在室温下搅拌18小时, 减压蒸馏除去溶剂, 升华残渣, 从而得到白色的固体1.19g (收率74%)。

¹H NMR(500MHz、C₆D₆、δ/ppm)

4. 11(q, J=7Hz, 2H), 1. 63(m, 12H), 1. 31(s, 9H), 1. 26(t, J=7Hz, 3H), 0. 97(t, J=8Hz, 18H)。

实施例17

(乙基酰亚胺)三(1-乙基-1-甲基丙氧基)钽(Ta(NEt)(OCEt₂Me)₃)的合成

在氩气气氛下, 在将Ta(NEt)(Net₂)₃ 1.46g (3.32mmol) 溶解于甲苯7ml的溶液中加入3-甲基-3-戊醇1.02g (9.98mmol), 在室温下搅拌12小时, 减压蒸馏除去溶剂, 蒸馏残渣, 从而得到无色的液体1.52g (收率87%)。

^1H NMR(500MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

4. 11(q, J=7Hz, 2H), 1. 63(m, 12H), 1. 31(s, 9H), 1. 26(t, J=7Hz, 3H), 0. 97(t, J=8Hz, 18H)

^{13}C NMR(125MHz、 C_6D_6 、 δ /ppm)

82. 4, 55. 6, 35. 5, 27. 7, 21. 2, 9. 0。

Ta (NEt) (OC₂H₅)₃的热分析

在以400ml/min通入氩气的气氛下, 以升温速度10°C/min的条件测定的TG的结果和在密闭容器中以升温速度10°C/min测定的DSC的结果示于图12。从TG可知作为CVD法或ALD法等等的材料具有良好的气化特性, 从DSC可知热稳定性也良好。

〈参考例3〉

(异丙基酰亚胺) 三氯二吡啶钽 (Ta (NⁱPr) Cl₃ (吡啶)₂) (pyridine:吡啶) 的合成

在氩气气氛下, 使五氯化钽3.82g (10.7mmol) 悬浮于甲苯25mL与乙醚5mL的混合液中, 依次加入偏硅酸钠2.61g和异丙基胺1.26g。在室温下搅拌10小时之后, 加入吡啶7.0mL, 进一步搅拌12小时。过滤不溶物, 从滤液减压蒸馏除去溶剂和过剩的吡啶, 从而得到黄白色的固体3.36g (6.69mmol)。收率63%。

^1H NMR(500MHz、 C_6D_6 、 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)。

实施例18

(异丙基酰亚胺) 三(叔丁氧基)钽 (Ta (NⁱPr) (O^tBu)₃) 的合成

在氩气气氛下, 在丁基锂的己烷溶液 (1.58M) 12.7mL中加入叔丁醇1.49g, 在室温下搅拌30分钟, 调制叔丁醇锂溶液。

将其加入到使 $\text{Ta}(\text{N}^i\text{Pr})\text{Cl}_3(\text{吡啶})_2$ 3.36g (6.68mmol) 溶解于甲苯15ml的溶液中，在室温下搅拌12小时。过滤不溶物，并从滤液中减压蒸馏除去溶剂。蒸馏所得残渣，从而得到无色的液体2.65g (收率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。

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

在以400ml/min通入氩气的气氛下，以升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的条件测定的TG的结果和在密闭容器中以升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 测定的DSC的结果示于图13。从TG可知作为CVD法或ALD法等等的材料具有良好的气化特性，从DSC可知热稳定性也良好。

$\text{Ta}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 的蒸气压测定

测定 $\text{Ta}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 的蒸气压，结果在 47°C 时为0.1Torr。

〈参考例4〉

(异丙基酰亚胺)三氯(1,2-二甲氧基乙烷)钽($\text{Ta}(\text{N}^i\text{Pr})\text{Cl}_3(\text{dme})$) 的合成

在氩气气氛下，使五氯化钽5.87g (16.4mmol) 悬浮于甲苯60mL，边在冰浴中冷却、边依次加入异丙基胺2.90g(49.1mmol)和1,2-二甲氧基乙烷1.48g (16.4mmol)、氯化锌(II) 5.80g (42.6mmol)。在室温下搅拌12小时后，边在 -8°C 冷却22小时、边静置。过滤不溶物，从滤液减压蒸馏除去甲苯，从而得到淡黄色的固体4.67g (10.7mmol)。收率66%。

^1H NMR(500MHz、 C_6D_6 、 δ/ppm)

4. 88(sept, $J=7\text{Hz}$, 1H), 3. 52(s, 3H), 3. 49(s, 3H), 3. 21(m, 2H), 3.

18(m, 2H), 1. 25(d, $J=7\text{Hz}$, 6H)。

实施例19

Ta (NⁱPr) (O^tBu)₃的合成

在氩气气氛下，在丁基锂的己烷溶液（1.57M）20.5mL中加入叔丁醇2.39g，在室温下搅拌30分钟，调制叔丁醇锂溶液。将其加入到使Ta (NⁱPr) Cl₃ (dme) 4.67g (10.7mmol)溶解于甲苯17ml的溶液中，在室温下搅拌12小时。过滤不溶物，从滤液减压蒸馏除去溶剂。蒸馏所得残渣，从而得到无色的液体3.23g（收率66%）。将该液体溶解于C₆D₆，测定¹H NMR和¹³C NMR光谱，得到与实施例18相同的光谱，确认为Ta (NⁱPr) (O^tBu)₃。

〈参考例5〉

(丙基酰亚胺)三氯(1,2-二甲氧基乙烷)钽(Ta(NPr)Cl₃(dme))的合成

在氩气气氛下，使五氯化钽5.86g (16.4mmol)悬浮于甲苯50mL，边在冰浴中冷却、边依次加入丙基胺2.91g (49.2mmol)和1,2-二甲氧基乙烷1.48g (16.4mmol)、氯化锌(II) 5.36g (39.3mmol)。在室温下搅拌12小时后，边在-8℃冷却24小时、边静置。过滤不溶物，从滤液减压蒸馏除去甲苯，从而得到白色的固体3.39g (7.80mmol)。收率48%。

¹H NMR(500MHz、C₆D₆、δ/ppm)

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

实施例20

(丙基酰亚胺)三(叔丁氧基)钽(Ta(NPr)(O^tBu)₃)的合成

在氩气气氛下，在丁基锂的己烷溶液（1.59M）14.7mL中加入叔丁醇1.74g，在室温下搅拌4小时，调制叔丁醇锂溶液。

将其加入到使 $\text{Ta}(\text{NPr})\text{Cl}_3(\text{dme})$ 3.39g (7.80mmol) 溶解于甲苯14ml的溶液中，在室温下搅拌18小时。过滤不溶物，从滤液减压蒸馏除去溶剂。蒸馏所得残渣，从而得到无色的液体2.50g (收率70%)。

^1H NMR(500MHz, 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(125MHz, C_6D_6 , δ/ppm)

78.6, 65.4, 32.8, 28.7, 12.2。

实施例21

(叔丁基酰亚胺)三(叔丁氧基)钽 ($\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$) 的合成

在氩气气氛下，在叔丁基锂的己烷溶液 (1.58M) 79.0mL 中加入叔丁醇9.26g，在室温下搅拌12小时，调制叔丁醇锂溶液。将其加入到使 (叔丁基酰亚胺)三氯(1,2-二甲氧基乙烷)钽 ($\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{dme})$) 18.6g (41.6mmol) 溶解于甲苯80ml的溶液中，在室温下搅拌6小时。过滤不溶物，从滤液减压蒸馏除去溶剂。蒸馏所得残渣，从而得到无色的液体14.5g (收率74%)。

^1H NMR(500MHz, C_6D_6 , δ/ppm)

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

^{13}C NMR(125MHz, C_6D_6 , δ/ppm)

77.9, 64.4, 35.3, 33.0。

$\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 的热分析

在以400ml/min通入氩气的气氛下，以升温速度10°C/min的条件测定的TG的结果和在密闭容器中以升温速度10°C/min测定的DSC的结果示于图14。从TG可知作为CVD法或ALD法等等的材料具有良好的气化特性，从DSC可知热稳定性也良好。

Ta(N^tBu)(O^tBu)₃的蒸气压测定

测定Ta(N^tBu)(O^tBu)₃的蒸气压,结果在50℃时为0.1Torr。

实施例22

Ta(N^tBu)(O^tBu)₃的合成

在氩气气氛下,在丁基锂的己烷溶液(1.58M)14.3mL中加入叔丁醇1.68g,在室温下搅拌30分钟,调制叔丁醇锂溶液。将其加入到使(叔丁基酰亚胺)三氯二吡啶钽(Ta(N^tBu)Cl₃(吡啶)₂)3.90g(7.55mmol)溶解于甲苯15ml的溶液中,在室温下搅拌62小时。过滤不溶物,从滤液减压蒸馏除去溶剂。蒸馏所得残渣,从而得到无色的液体2.60g(收率73%)。将该液体溶解于C₆D₆,测定¹H NMR和¹³C NMR光谱,结果得到与实施例21相同的光谱,确认为Ta(N^tBu)(O^tBu)₃。

实施例23

(叔丁基酰亚胺)三(叔戊氧基)钽(Ta(N^tBu)(O^tPe)₃)的合成

在氩气气氛下,在将(叔丁基酰亚胺)三(二乙基酰胺)钽(Ta(N^tBu)(NEt₂)₃)2.52g(5.38mmol)溶解于己烷8ml的溶液中加入叔戊醇1.42g(16.1mmol),在室温下搅拌12小时,减压蒸馏除去溶剂,蒸馏残渣,从而得到无色的液体2.57g(收率93%)。

¹H NMR(500MHz, C₆D₆, δ/ppm)

1.62(q, J=7Hz, 6H), 1.41(s, 9H), 1.35(s, 18H), 0.96(t, J=7Hz, 9H)

¹³C NMR(125MHz, C₆D₆, δ/ppm)

80.0, 64.4, 37.7, 35.2, 30.7, 9.3。

Ta(N^tBu)(O^tPe)₃的热分析

在以400ml/min通入氩气的气氛下,以升温速度10℃/min的

条件测定的TG的结果和在密闭容器中以升温速度10℃/min测定的DSC的结果示于图15。从TG可知作为CVD法或ALD法等的材料具有良好的气化特性，从DSC可知热稳定性也良好。

实施例24

(叔丁基酰亚胺)三(1,1-二乙基丙氧基)钽($\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{OCe}_t_3)_3$)的合成

在氩气气氛下，在将 $\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{Net}_2)_3$ 1.40g (3.00mmol)溶解于己烷4ml的溶液中加入3-乙基-3-戊醇1.05g (9.04mmol)，在室温下搅拌12小时，减压蒸馏除去溶剂，蒸馏残渣，从而得到无色的液体1.56g (收率87%)。

^1H NMR(500MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

1.66(q, J=8Hz, 18H), 1.41(s, 9H), 0.94(t, J=8Hz, 27H)

^{13}C NMR(125MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

84.2, 64.6, 35.0, 32.2, 8.8。

$\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{OCe}_t_3)_3$ 的热分析

在以400ml/min通入氩气的气氛下，以升温速度10℃/min的条件测定的TG的结果和在密闭容器中以升温速度10℃/min测定的DSC的结果示于图16。从TG可知作为CVD法或ALD法等的材料具有良好的气化特性，从DSC可知热稳定性也良好。

实施例25

(叔戊基酰亚胺)三(叔丁氧基)钽($\text{Ta}(\text{N}^t\text{Pe})(\text{O}^t\text{Bu})_3$)的合成

在氩气气氛下，在丁基锂的己烷溶液(1.57M)13.6mL中加入叔丁醇1.58g，在室温下搅拌1小时，调制叔丁醇锂溶液。将其加入到使(叔戊基酰亚胺)三氯二吡啶钽($\text{Ta}(\text{N}^t\text{Pe})\text{Cl}_3(\text{吡啶})_2$)3.77g(7.11mmol)悬浮于甲苯10ml的溶液中，在

室温下搅拌6小时。过滤不溶物，从滤液减压蒸馏除去溶剂。蒸馏所得残渣，从而得到无色的液体2.66g（收率77%）。

^1H NMR(500MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

1. 67(q, J=8Hz, 2H), 1. 37(s, 27H), 1. 36(s, 6H), 1. 10(t, J=8Hz, 3H)

^{13}C NMR(125MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

78. 1, 66. 8, 39. 8, 32. 9, 32. 7, 10. 4。

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

在以400ml/min通入氩气的气氛下，以升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的条件测定的TG的结果和在密闭容器中以升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 测定的DSC的结果示于图17。从TG可知作为CVD法或ALD法等等的材料具有良好的气化特性，从DSC可知热稳定性也良好。

实施例26

(1,1,3,3-四甲基丁基酰亚胺)三(叔丁氧基)钽($\text{Ta}(\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{O}^t\text{Bu})_3$)的合成

在氩气气氛下，在丁基锂的己烷溶液(1.57M)14.9mL中加入叔丁醇1.73g，在室温下搅拌1小时，调制叔丁醇锂溶液。将其加入到使(1,1,3,3-四甲基丁基酰亚胺)三氯二吡啶钽($\text{Ta}(\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3)\text{Cl}_3(\text{吡啶})_2$)4.47g(7.80mmol)悬浮于甲苯10ml的溶液中，在室温下搅拌6小时。过滤不溶物，从滤液减压蒸馏除去溶剂。蒸馏所得残渣，从而得到淡黄色的液体3.26g（收率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。

$\text{Ta}(\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 的热分析

在以400ml/min通入氩气的气氛下，以升温速度10℃/min的条件测定的TG的结果和在密闭容器中以升温速度10℃/min测定的DSC的结果示于图18。从TG可知作为CVD法或ALD法等等的材料具有良好的气化特性，从DSC可知热稳定性也良好。

(比较例1)

Nb(OEt)₅的热分析

在以400ml/min通入氩气的气氛下，以升温速度10℃/min的条件中测定的TG的结果示于图19。可知与本发明的酰亚胺络合物(1)相比，气化特性差。

Nb(OEt)₅的蒸气压测定

测定Nb(OEt)₅的蒸气压，在120℃为0.1Torr。

(比较例2)

Ta(OEt)₅的热分析

在以400ml/min通入氩气的气氛下，以升温速度10℃/min的条件测定的TG的结果示于图20。可知与本发明的酰亚胺络合物(1)相比，气化特性差。

Ta(OEt)₅的蒸气压测定

测定Ta(OEt)₅的蒸气压，结果在129℃为0.1Torr。

实施例27

(甲基酰亚胺)三(1-乙基-1-甲基丙氧基)铌(Nb(NMe)(OC₂H₅CH₂CH₃)₃)的合成

在氩气气氛下，在丁基锂的己烷溶液(1.65M)23.8mL中加入3-甲基-3-戊醇2.41g和甲基胺的四氢呋喃溶液(2.0M)9.8mL，在室温下搅拌1小时后，减压干燥固化。在残余的白色固体中加入己烷20mL制成浆料。将该浆料加入到五氯化铌2.13g(7.87mmol)的己烷(5mL)悬浮液中，室温下搅拌12小时。过滤不溶物，从滤液减压蒸馏除去溶剂。减压蒸馏所得残

渣，从而得到无色的液体1.70g（收率51%）。

^1H NMR(500MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

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

^{13}C NMR(125MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

82.5, 49.8(br), 35.5, 27.7, 9.0。

实施例28

（乙基酰亚胺）三（1,1-二乙基丙氧基）铌（Nb（NEt）（OEt₂）₃）的合成

在氩气气氛下，在丁基锂的己烷溶液（1.65M）23.9mL中加入3-乙基-3-戊醇2.75g和乙基胺的甲苯溶液（70wt%）1.22g，在室温下搅拌10小时之后，减压干燥固化。在残余的白色固体中加入己烷20mL制成浆料。将该浆料加入到五氯化铌2.13g（7.90mmol）的己烷（5mL）悬浮液中，室温下搅拌12小时。过滤不溶物，从滤液减压蒸馏除去溶剂。减压蒸馏所得残渣，从而得到无色的液体3.14g（收率83%）。

^1H NMR(500MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

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

^{13}C NMR(125MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

84.3, 57.0(br), 32.2, 19.4, 8.7。

实施例29

（异丙基酰亚胺）三（1-乙基-1-甲基丙氧基）铌（Nb（NⁱPr）（OEt₂Me）₃）的合成

在氩气气氛下，在丁基锂的己烷溶液（1.65M）23.3mL中加入3-甲基-3-戊醇2.36g和异丙基胺909mg，室温下搅拌12小时。将该溶液加入到五氯化铌2.08g（7.70mmol）的己烷（5mL）

悬浮液中，室温下搅拌14小时。过滤不溶物，从滤液减压蒸馏除去溶剂。减压蒸馏所得残渣，从而得到无色的液体2.22g（收率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。

实施例30

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

在氩气气氛下，在丁基锂的己烷溶液（1.65M）16.1mL中加入异丙基胺1.57g，在室温下搅拌4小时。将该溶液加入到五氯化铌3.58g（13.2mmol）的己烷（10mL）悬浮液中，室温下搅拌7小时。进而，加入在丁基锂的己烷溶液（1.65M）24.1mL中加入叔丁醇2.95g搅拌11小时调制的叔丁醇锂溶液，室温下搅拌14小时。过滤不溶物，从滤液减压蒸馏除去溶剂。减压蒸馏所得残渣，从而得到无色的液体3.14g（收率64%）。将该液体溶解于 C_6D_6 ，测定 ^1H NMR和 ^{13}C NMR光谱，确认为 $\text{Nb}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 。

实施例31

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

在氩气气氛下，在丁基锂的己烷溶液（1.65M）62.4mL中加入叔丁醇4.58g和叔丁基胺3.02g室温下搅拌11小时。将该溶液加入到五氯化铌5.56g（20.6mmol）的己烷（20mL）悬浮液中，室温下搅拌24小时。过滤不溶物，从滤液减压蒸馏除去溶剂。减压蒸馏所得残渣，从而得到无色的液体6.04g（收率77%）。将该液体溶解于 C_6D_6 ，测定 ^1H NMR和 ^{13}C NMR光谱，确认为 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 。

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

实施例32

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

在氩气气氛下，在丁基锂的己烷溶液（1.65M）30.9mL中加入叔丁醇2.27g和叔丁基胺1.49g，室温下搅拌12小时。加入使该溶液五氯化铌5.02g（10.2mmol）悬浮于10mL的己烷的溶液中，在室温下搅拌24小时。过滤不溶物，从滤液减压蒸馏除去溶剂。减压蒸馏所得残渣，从而得到无色的液体1.56g（收率40%）。将该液体溶解于 C_6D_6 ，测定 ^1H NMR和 ^{13}C NMR光谱，确认为 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 。

实施例33

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

在氩气气氛下，在丁基锂的己烷溶液（1.65M）19.0mL中加入叔丁基胺2.29g，室温下搅拌11小时。将该溶液加入到五氯化铌4.23g（15.7mmol）的己烷（10mL）悬浮液中，室温下搅拌10分钟。进而加入叔丁醇钠4.52g，搅拌24小时。过滤不溶物，从滤液减压蒸馏除去溶剂。减压蒸馏所得残渣，从而得到无色的液体4.37g（收率73%）。将该液体溶解于 C_6D_6 ，测定 ^1H NMR和 ^{13}C NMR光谱，确认为 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 。

实施例34

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

在氩气气氛下，在丁基锂的己烷溶液（1.65M）26.5mL中加入叔戊醇2.32g和叔丁基胺1.28g，室温下搅拌12小时。将该溶液加入到五氯化铌2.37g（8.76mmol）的己烷（10mL）悬浮液中，室温下搅拌24小时。过滤不溶物，从滤液减压蒸馏除去溶剂。减压蒸馏所得残渣，从而得到无色的液体2.93g（收率79%）。将该液体溶解于 C_6D_6 ，测定 ^1H NMR和 ^{13}C NMR光谱，

确认为 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Pe})_3$ 。

实施例35

(叔丁基酰亚胺)三(1,1-二乙基丙氧基)铌($\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{OCEt}_3)_3$)的合成

在氩气气氛下,在丁基锂的己烷溶液(1.65M)24.2mL中加入3-乙基-3-戊醇2.78g和叔丁基胺1.17g,室温下搅拌12小时。将该溶液加入到五氯化铌2.16g(7.98mmol)的己烷(10mL)悬浮液中,室温下搅拌24小时。过滤不溶物,从滤液减压蒸馏除去溶剂。减压蒸馏所得残渣,从而得到无色的液体3.33g(收率82%)。

^1H NMR(500MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

1.65(q, J=8Hz, 18H), 1.35(s, 9H), 0.95(t, J=8Hz, 27H)

^{13}C NMR(125MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

84.1, 66.4(br), 33.5, 32.2, 8.9。

实施例36

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

在氩气气氛下,在丁基锂的己烷溶液(1.65M)23.1mL中加入叔丁醇1.69g和叔戊基胺1.33g,室温下搅拌12小时。将该溶液加入到五氯化铌2.06g(7.62mmol)的己烷(5mL)悬浮液中,室温下搅拌24小时。过滤不溶物,从滤液减压蒸馏除去溶剂。减压蒸馏所得残渣,从而得到无色的液体2.19g(收率72%)。将该液体溶解于 C_6D_6 ,测定 ^1H NMR和 ^{13}C NMR光谱,确认为 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Pe})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 。

实施例37

(1,3-二甲基丁基酰亚胺)三(叔丁氧基)铌($\text{Nb}(\text{NCHMeCH}_2\text{CHMe}_2)(\text{O}^t\text{Bu})_3$)的合成

在氩气气氛下,在丁基锂的己烷溶液(1.65M)26.6mL中

加入叔丁醇1.95g和1,3-二甲基丁基胺1.78g, 室温下搅拌12小时。将该溶液加入到五氯化铌2.37g (8.78mmol) 的己烷(5mL) 悬浮液中, 室温下搅拌24小时。过滤不溶物, 从滤液减压蒸馏除去溶剂。减压蒸馏所得残渣, 从而得到淡黄色的液体1.58g (收率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。

实施例38

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

在氩气气氛下, 在丁基锂的己烷溶液(1.65M) 28.6mL中加入叔丁醇2.10g和1,1,3,3-四甲基丁基胺2.45g, 室温下搅拌12小时。将该溶液加入到五溴化铌4.66g (9.46mmol) 的己烷(5mL) 悬浮液中, 室温下搅拌24小时。过滤不溶物, 从滤液减压蒸馏除去溶剂。减压蒸馏所得残渣, 从而得到淡黄色的液体2.07g (收率50%)。将该液体溶解于 C_6D_6 , 测定 ^1H NMR和 ^{13}C NMR光谱, 确认为 $\text{Nb}(\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 。

实施例39

(甲基酰亚胺)三(1,1-二乙基丙氧基)钽($\text{Ta}(\text{NMe})(\text{OCe}_t)_3$)的合成

在氩气气氛下, 在丁基锂的己烷溶液(1.65M) 18.4mL中加入3-乙基-3-戊醇2.11g和甲基胺的四氢呋喃溶液(2.0M) 7.5mL, 室温下搅拌1小时后, 减压干燥固化。在残余的白色固体中加入己烷20mL制成浆料。将该浆料加入到五氯化钽2.17g (6.06mmol) 的己烷(5mL) 悬浮液中, 室温下搅拌12小时。

过滤不溶物，从滤液减压蒸馏除去溶剂。减压蒸馏所得残渣，从而得到无色的液体1.07g（收率32%）。将该液体冷却至室温放置数小时，得到无色的固体。

^1H NMR(500MHz, 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(125MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

84.5, 48.0, 32.3, 8.6。

实施例40

（乙基酰亚胺）三（1,1-二乙基丙氧基）钽（Ta（NEt）
（OCe_t）₃）的合成

在氩气气氛下，在丁基锂的己烷溶液（1.65M）23.9mL中加入3-乙基-3-戊醇2.75g和乙基胺的甲苯溶液（70wt%）1.22g，在室温下搅拌10小时之后，减压干燥固化。在残余的白色固体中加入己烷20mL制成浆料。将该浆料加入到五氯化钽2.83g（7.90mmol）的己烷（5mL）悬浮液中，室温下搅拌12小时。过滤不溶物，从滤液减压蒸馏除去溶剂。减压蒸馏所得残渣，从而得到无色的液体3.02g（收率67%）。

^1H NMR(500MHz, 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。

实施例41

（异丙基酰亚胺）三（1,1-二乙基丙氧基）钽（Ta（NⁱPr）
（OCe_t）₃）的合成

在氩气气氛下，在丁基锂的己烷溶液（1.65M）21.7mL中加入3-乙基-3-戊醇2.49g和异丙基胺846mg，室温下搅拌12

小时。将该溶液加入到五氯化钽2.56g(7.16mmol)的己烷(5mL)悬浮液中,室温下搅拌13小时。过滤不溶物,从滤液减压蒸馏除去溶剂。减压蒸馏所得残渣,从而得到无色的液体2.02g(收率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。

实施例42

Ta(N^tBu)(O^tBu)₃的合成

在氩气气氛下,在丁基锂的己烷溶液(1.65M)36.7mL中加入叔丁醇2.70g和叔丁基胺1.77g,室温下搅拌12小时。将该溶液加入到五氯化钽4.34g(12.1mmol)的己烷(10mL)悬浮液,室温下搅拌8小时。过滤不溶物,从滤液减压蒸馏除去溶剂。减压蒸馏所得残渣,从而得到无色的液体4.48g(收率78%)。将该液体溶解于 C_6D_6 ,测定 ^1H NMR和 ^{13}C NMR光谱,确认为Ta(N^tBu)(O^tBu)₃。

实施例43

Ta(N^tBu)(O^tBu)₃的合成

在氩气气氛下,在丁基锂的己烷溶液(1.65M)24.8mL中加入叔丁醇1.82g和叔丁基胺1.20g,室温下搅拌12小时。将该溶液加入到五氯化钽4.74g(8.17mmol)的己烷(10mL)悬浮液中,室温下搅拌24小时。过滤不溶物,从滤液减压蒸馏除去溶剂。减压蒸馏所得残渣,从而得到无色的液体1.51g(收率39%)。将该液体溶解于 C_6D_6 ,测定 ^1H NMR和 ^{13}C NMR光谱,确认为Ta(N^tBu)(O^tBu)₃。

实施例44

(叔丁基酰亚胺)三(1-乙基-1-甲基丙氧基)钽($\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{OCEt}_2\text{Me})_3$)的合成

在氩气气氛下,在丁基锂的己烷溶液(1.65M)27.0mL中加入3-甲基-3-戊醇2.73g和叔丁基胺1.30g,室温下搅拌12小时。将该溶液加入到五氯化钽3.19g(8.90mmol)的己烷(10mL)悬浮液中,室温下搅拌24小时。过滤不溶物,从滤液减压蒸馏除去溶剂。减压蒸馏所得残渣,从而得到无色的液体3.49g(收率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=8Hz, 18H)

^{13}C NMR(125MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

82.1, 64.5, 35.5, 35.1, 27.7, 9.1。

实施例45

(叔丁基酰亚胺)三(1-甲基-1-丙基丁氧基)钽($\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{OCMePr}_2)_3$)的合成

在氩气气氛下,在丁基锂的己烷溶液(1.65M)25.8mL中加入4-甲基-4-庚醇3.33g和叔丁基胺1.25g,室温下搅拌12小时。将该溶液加入到五氯化钽3.06g(8.53mmol)的己烷(10mL)悬浮液中,室温下搅拌24小时。过滤不溶物,从滤液减压蒸馏除去溶剂。减压蒸馏所得残渣,从而得到无色的液体3.89g(收率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=7Hz, 18H)

^{13}C NMR(125MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

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

实施例46

Ta (N^tPe) (O^tBu)₃的合成

在氩气气氛下，在丁基锂的己烷溶液（1.65M）18.9mL中加入叔丁醇1.39g和叔戊基胺1.09g，室温下搅拌12小时。将该溶液加入到五氯化钽2.24g（6.25mmol）的己烷（5mL）悬浮液中，室温下搅拌24小时。过滤不溶物，从滤液减压蒸馏除去溶剂。减压蒸馏所得残渣，从而得到无色的液体2.04g（收率67%）。将该液体溶解于C₆D₆，测定¹H NMR和¹³C NMR光谱，确认为Ta (N^tPe) (O^tBu)₃。

实施例47

Ta (NCMe₂CH₂CMe₃) (O^tBu)₃的合成

在氩气气氛下，在丁基锂的己烷溶液（1.65M）32.3mL中加入叔丁醇2.37g和1,1,3,3-四甲基丁基胺2.76g，室温下搅拌12小时。将该溶液加入到五氯化钽3.82g（10.7mmol）的己烷（5mL）悬浮液中，室温下搅拌24小时。过滤不溶物，从滤液减压蒸馏除去溶剂。减压蒸馏所得残渣，从而得到无色的液体4.07g（收率72%）。将该液体溶解于C₆D₆，测定¹H NMR和¹³C NMR光谱，确认为Ta (NCMe₂CH₂CMe₃) (O^tBu)₃。

实施例48

(叔丁基酰亚胺)三(1-甲基-1-丙基丁氧基)铌(Nb (N^tBu) (OCMePr₂)₃)的合成

在氩气气氛下，在丁基锂的己烷溶液（1.57M）12.4mL中加入4-甲基-4-庚醇2.53g，室温下搅拌12小时，调制1-甲基-1-丙基丁基氧化锂溶液。将其加入到使Nb(N^tBu)Cl₃(吡啶)₂ 2.77g（6.47mmol）悬浮于甲苯12mL的浆料中，室温下搅拌24小时。过滤不溶物，从滤液减压蒸馏除去溶剂。减压蒸馏

所得残渣，从而得到无色的液体2.62g（收率73%）。

^1H 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}C NMR(125MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

81. 5, 64. 8(br), 46. 1, 33. 8, 28. 9, 18. 1, 15. 3。

〈参考例6〉

（叔丁基酰亚胺）三溴二吡啶铌（ $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Br}_3$ （吡啶）₂）的合成

在氩气气氛下，使五溴化铌4.62g（9.39mmol）悬浮于甲苯50mL与二乙基醚5mL的混合液中，依次加入偏硅酸钠2.29g和叔丁基胺1.37g。在室温下搅拌10小时之后，加入吡啶7.0mL，进而搅拌7小时。过滤不溶物，从滤液减压蒸馏除去溶剂和过剩的吡啶，从而得到黄色的固体3.48g（6.19mmol）。收率66%。

^1H 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)。

实施例49

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

在氩气气氛下，在丁基锂的己烷溶液（1.65M）11.2mL中加入叔丁醇1.38g，在室温下搅拌1小时，调制叔丁醇锂溶液。将其加入到使 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Br}_3$ （吡啶）₂3.48g（6.19mmol）溶解于甲苯10ml的溶液中，室温下搅拌24小时。过滤不溶物，从滤液减压蒸馏除去溶剂。减压蒸馏所得残渣，从而得到无色的液体1.81g（收率76%）。将该液体溶解于 C_6D_6 ，测定 ^1H NMR和 ^{13}C NMR光谱，确认为 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 。

〈参考例7〉

(仲丁基酰亚胺)三氯(1,2-二甲氧基乙烷)铌($\text{Nb}(\text{N}^{\text{S}}\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{dme})$)的合成

在氩气气氛下,在甲苯50mL与二乙基醚5mL的混合液中溶解五氯化铌6.04g(22.4mmol),边在冰浴中冷却、边依次加入仲丁基胺4.98g和1,2-二甲氧基乙烷2.34mL、氯化锌(II)7.69g。室温下搅拌21小时后,边在 -20°C 冷却6小时、边静置。过滤不溶物,从滤液减压蒸馏除去溶剂,从而得到黄色的固体6.73g(18.7mmol)。收率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。

实施例50

(仲丁基酰亚胺)三(叔丁氧基)铌($\text{Nb}(\text{N}^{\text{S}}\text{Bu})(\text{O}^{\text{t}}\text{Bu})_3$)的合成

在氩气气氛下,在丁基锂的己烷溶液(1.65M)33.9mL中加入叔丁醇4.15g,在室温下搅拌1小时,调制叔丁醇锂溶液。将其加入到使 $\text{Nb}(\text{N}^{\text{S}}\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{dme})$ 6.73g(18.7mmol)溶解于甲苯10ml的溶液中,室温下搅拌10小时。过滤不溶物,从滤液减压蒸馏除去溶剂。减压蒸馏所得残渣,从而得到淡黄色的液体6.09g(收率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。

〈参考例8〉

(仲丁基酰亚胺)三氯二吡啶钽 ($\text{Ta}(\text{N}^{\text{S}}\text{Bu})\text{Cl}_3$ (吡啶)₂) 的合成

在氩气气氛下,使五氯化钽8.75g(24.4mmol)悬浮于甲苯70mL与二乙基醚7mL的混合液中,依次加入偏硅酸钠5.96g和仲丁基胺3.57g。室温下搅拌20小时后,加入吡啶20mL,进而搅拌5小时。过滤不溶物,从滤液减压蒸馏除去溶剂和过剩的吡啶,从而得到淡黄色的固体9.69g(18.8mmol)。收率77%。

^1H NMR(500MHz、 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(125MHz、 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。

实施例51

(仲丁基酰亚胺)三(叔丁氧基)钽 ($\text{Ta}(\text{N}^{\text{S}}\text{Bu})(\text{O}^{\text{t}}\text{Bu})_3$) 的合成

在氩气气氛下,在丁基锂的己烷溶液(1.65M)34.1mL中加入叔丁醇4.17g,在室温下搅拌1小时,调制叔丁醇锂溶液。将其加入到使 $\text{Ta}(\text{N}^{\text{S}}\text{Bu})\text{Cl}_3$ (吡啶)₂9.69g(18.8mmol)溶解于甲苯10ml的溶液中,室温下搅拌10小时。过滤不溶物,从滤液减压蒸馏除去溶剂。减压蒸馏所得残渣,从而得到淡黄色的液体4.48g(收率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。

〈参考例9〉

(1,1,3,3-四甲基丁基酰亚胺)三氯二吡啶铌($\text{Nb}(\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3)\text{Cl}_3(\text{吡啶})_2$)的合成

在氩气气氛下,使五氯化铌7.63g(28.2mmol)悬浮于甲苯50mL与乙醚5mL的混合液中,依次加入偏硅酸钠6.89g和1,1,3,3-四甲基丁基胺7.30g。室温下搅拌3小时后,加入吡啶15.0mL,进而搅拌24小时。过滤不溶物,从滤液减压蒸馏除去溶剂和过剩的吡啶,从而得到暗黄色的固体10.7g(22.0mmol)。收率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)。

〈参考例10〉

三(二甲基酰胺)(1,1,3,3-四甲基丁基酰亚胺)铌($\text{Nb}(\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{NMe}_2)_3$)的合成

在氩气气氛下,使 $\text{Nb}(\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3)\text{Cl}_3(\text{吡啶})_2$ 1.63g(3.37mmol)悬浮于甲苯5mL中,加入锂二甲基酰胺的己烷浆料(5.28wt%)10.8g。室温下搅拌20小时后,过滤不溶物,从滤液减压蒸馏除去溶剂。减压蒸馏残渣,从而得到暗黄色的液体418mg(1.18mmol)。收率35%。

^1H NMR(500MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

3. 19(s, 18H), 1. 77(s, 2H), 1. 51(s, 6H), 1. 16(s, 9H)

^{13}C NMR(125MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

72. 9, 57. 9, 47. 2, 34. 1, 32. 3, 32. 2。

实施例52

(1,1,3,3-四甲基丁基酰亚胺)(三异丙氧基)铌($\text{Nb}(\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{O}^i\text{pr})_3$)的合成

在氩气气氛下, 将使 $\text{Nb}(\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{NMe}_2)_3$ 410mg (1.16mmol) 溶解于甲苯4mL的溶液冷却至 -78°C , 经30分钟滴加异丙基醇(210mg)的甲苯(4mL)溶液。室温下搅拌4小时后, 减压蒸馏除去溶剂。减压升华残渣, 从而得到白色固体310mg (收率67%)。

^1H NMR(500MHz, 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(125MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

77. 9, 70. 5, 59. 1, 33. 1, 32. 2, 26. 9, 25. 9。

实施例53

(叔丁基酰亚胺)(三异丙氧基)铌($\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^i\text{pr})_3$)的合成

在氩气气氛下, 将使 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NEt}_2)_3$ 415mg (1.09mmol) 溶解于甲苯10mL的溶液冷却至 -78°C , 经30分钟滴加异丙基醇(197mg)的甲苯(10mL)溶液。 -78°C 下搅拌3小时后, 减压蒸馏除去溶剂。室温下将残渣溶解于己烷5mL中, 冷却至 -78°C , 从而得到白色固体255mg (收率68%)。

^1H NMR(500MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

5. 12(m, 3H), 1. 45(d, J=7Hz, 18H), 1. 38(s, 9H)

^{13}C NMR(125MHz, C_6D_6 , δ /ppm)

77. 7, 65. 7(br), 33. 8, 26. 7。

实施例54

(叔丁基酰亚胺)(三乙氧基)铌($\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{OEt})_3$)
的合成

在氩气气氛下, 将使 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NEt}_2)_3$ 826mg (2.17mmol) 溶解于甲苯10mL的溶液冷却至 -78°C , 经30分钟滴加乙醇(300mg)的甲苯(10mL)溶液。 -78°C 下搅拌3小时后, 减压蒸馏除去溶剂。室温下将残渣溶解于己烷5mL, 冷却至 -78°C , 从而得到白色固体255mg (收率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。

〈参考例11〉

三(二乙基酰胺)(叔戊基酰亚胺)铌($\text{Nb}(\text{N}^t\text{Pe})(\text{NEt}_2)_3$)的合成

在氩气气氛下, 在丁基锂的己烷溶液(1.65M) 36.1mL中加入二乙基胺4.36g搅拌12小时, 调制锂二乙基酰胺溶液。将其加入到 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Pe})\text{Cl}_3(\text{dme})$ 7.44g (19.9mmol)的甲苯(30mL)悬浮液中, 在室温下搅拌12小时后, 过滤不溶物, 从滤液减压蒸馏除去溶剂。减压蒸馏残渣, 从而得到黄褐色的液体2.70g (6.85mmol)。收率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)。

实施例55

(叔戊基酰亚胺)(三异丙氧基)铌($\text{Nb}(\text{N}^t\text{Pe})(\text{O}^i\text{pr})_3$)的合成

在氩气气氛下,将使 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Pe})(\text{NEt}_2)_3$ 921mg (2.33mmol)溶解于甲苯10mL的溶液冷却至 -78°C ,经30分钟滴加异丙基醇(421mg)的甲苯(10mL)溶液。在 -78°C 搅拌3小时后,减压蒸馏除去溶剂。用环己烷1mL洗涤残渣后,减压干燥,从而得到白色固体555mg(收率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。

实施例56

(叔戊基酰亚胺)(三乙氧基)铌($\text{Nb}(\text{N}^t\text{Pe})(\text{OEt})_3$)的合成

在氩气气氛下,将使 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Pe})(\text{NEt}_2)_3$ 889mg (2.25mmol)溶解于甲苯10mL的溶液冷却至 -78°C ,经30分钟滴加乙醇(311mg)的甲苯(10mL)溶液。在 -78°C 搅拌3小时搅拌后,减压蒸馏除去溶剂。用环己烷1mL洗涤残渣后,减压干燥,从而得到黄色固体701mg(收率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。

(比较例3)

使用了 $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ 的含Nb薄膜的形成

将 $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ 作为原料，使用图2的装置，在原料温度 97°C 、载气(Ar)流量 30sccm 、原料压力 50Torr 、稀释气体(Ar)流量 210sccm 、反应气体(O_2)流量 60sccm 、基板温度 400°C 、反应槽内压力 4Torr 下，通过CVD法在 SiO_2/Si 基板上进行1小时成膜。用荧光X射线分析装置测定所制作的膜，检测出Nb的特性X射线。用X射线光电子能谱确认膜组成，为氧化铌。膜厚约为 14nm 。

(比较例4)

使用了 $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ 的含Nb薄膜的形成

将 $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ 作为原料，使用图2的装置，在原料温度 97°C 、载气(Ar)流量 30sccm 、原料压力 50Torr 、稀释气体(Ar)流量 210sccm 、反应气体(O_2)流量 60sccm 、基板温度 200°C 、反应槽内压力 4Torr 下，通过CVD法在 SiO_2/Si 基板上进行1小时成膜。用荧光X射线分析装置进行测定，结果未检测出Nb的特性X射线。

实施例57

使用了 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 的含Nb薄膜的形成

将 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 作为原料，使用图2的装置，在原料温度 40°C 、载气(Ar)流量 30sccm 、原料压力 50Torr 、稀释气体(Ar)流量 210sccm 、反应气体(O_2)流量 60sccm 、基板温度 400°C 、反应槽内压力 4Torr 下，通过CVD法在 SiO_2/Si 基板上进行1小时成膜。用荧光X射线分析装置测定所制作的膜，检测出Nb的特性X射线。用X射线光电子能谱确认膜组成，结果为氧化铌。膜厚约为 210nm 。

实施例58

使用了 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 的含Nb薄膜的形成

将 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 作为原料,使用图2的装置,在原料温度 40°C 、载气(Ar)流量 30sccm 、原料压力 50Torr 、稀释气体(Ar)流量 210sccm 、反应气体(O_2)流量 60sccm 、基板温度 200°C 、反应槽内压力 4Torr 下,通过CVD法在 SiO_2/Si 基板上进行1小时成膜。用荧光X射线分析装置测定所制作的膜,结果检测出Nb的特性X射线。用X射线光电子能谱确认膜组成,结果为氧化铌。膜厚约为 220nm 。

实施例59

使用了 $\text{Nb}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 的含Nb薄膜的形成

将 $\text{Nb}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 作为原料,使用图2的装置,在原料温度 40°C 、载气(Ar)流量 30sccm 、原料压力 50Torr 、稀释气体(Ar)流量 210sccm 、反应气体(O_2)流量 60sccm 、基板温度 400°C 、反应槽内压力 4Torr 下,通过CVD法在 SiO_2/Si 基板上进行1小时成膜。用荧光X射线分析装置测定所制作的膜,结果检测出Nb的特性X射线。用X射线光电子能谱确认膜组成,结果为氧化铌。膜厚约为 250nm 。

实施例60

使用了 $\text{Nb}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 的含Nb薄膜的形成

将 $\text{Nb}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 作为原料,使用图2的装置,在原料温度 40°C 、载气(Ar)流量 30sccm 、原料压力 50Torr 、稀释气体(Ar)流量 210sccm 、反应气体(O_2)流量 60sccm 、基板温度 200°C 、反应槽内压力 4Torr 下,通过CVD法在 SiO_2/Si 基板上进行1小时成膜。用荧光X射线分析装置测定所制作的膜,检测出Nb的特性X射线。用X射线光电子能谱确认膜组成,为氧化铌。膜厚约为 240nm 。

(比较例5)

使用了 $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ 的含Ta薄膜的形成

将Ta(OEt)₅作为原料,使用图2的装置,在原料温度98℃、载气(Ar)流量30sccm、原料压力50Torr、稀释气体(Ar)流量210sccm、反应气体(O₂)流量60sccm、基板温度400℃、反应槽内压力4Torr下,通过CVD法在SiO₂/Si基板上进行1小时成膜。用荧光X射线分析装置测定所制作的膜,结果检测出Ta的特性X射线。用X射线光电子能谱确认膜组成,结果为氧化钽。膜厚约为30nm。

(比较例6)

使用了Ta(OEt)₅的含Ta薄膜的形成

将Ta(OEt)₅作为原料,使用图2的装置,在原料温度98℃、载气(Ar)流量30sccm、原料压力50Torr、稀释气体(Ar)流量210sccm、反应气体(O₂)流量60sccm、基板温度200℃、反应槽内压力4Torr下,通过CVD法在SiO₂/Si基板上进行1小时成膜。用荧光X射线分析装置进行测定,结果未检测出Ta的特性X射线。

实施例61

使用了Ta(N^tBu)(O^tBu)₃的含有Ta薄膜的形成

将Ta(N^tBu)(O^tBu)₃作为原料,使用图2的装置,在原料温度38℃、载气(Ar)流量30sccm、原料压力50Torr、稀释气体(Ar)流量210sccm、反应气体(O₂)流量60sccm、基板温度400℃、反应槽内压力4Torr下,通过CVD法在SiO₂/Si基板上进行1小时成膜。用荧光X射线分析装置测定所制作的膜,结果检测出Ta的特性X射线。用X射线光电子能谱确认膜组成,结果为氧化钽。膜厚约为270nm。

实施例62

使用了Ta(N^tBu)(O^tBu)₃的含Ta薄膜的形成

将Ta(N^tBu)(O^tBu)₃作为原料,使用图2的装置,在原料

温度38℃、载气(Ar)流量30sccm、原料压力50Torr、稀释气体(Ar)流量210sccm、反应气体(O₂)流量60sccm、基板温度200℃、反应槽内压力4Torr下,通过CVD法在SiO₂/Si基板上进行1小时成膜。用荧光X射线分析装置测定所制作的膜,结果检测出Ta的特性X射线。用X射线光电子能谱确认膜组成,结果为氧化钽。膜厚约为100nm。

实施例63

使用了Ta(NⁱPr)(O^tBu)₃的含Ta薄膜的形成

将Ta(NⁱPr)(O^tBu)₃作为原料,使用图2的装置,在原料温度40℃、载气(Ar)流量30sccm、原料压力50Torr、稀释气体(Ar)流量210sccm、反应气体(O₂)流量60sccm、基板温度400℃、反应槽内压力4Torr下,通过CVD法在SiO₂/Si基板上进行1小时成膜。用荧光X射线分析装置测定所制作的膜,结果检测出Ta的特性X射线。用X射线光电子能谱确认膜组成,结果为氧化钽。膜厚约为340nm。

实施例64

使用了Ta(NⁱPr)(O^tBu)₃的含Ta薄膜的形成

将Ta(NⁱPr)(O^tBu)₃作为原料,使用图2的装置,在原料温度40℃、载气(Ar)流量30sccm、原料压力50Torr、稀释气体(Ar)流量210sccm、反应气体(O₂)流量60sccm、基板温度200℃、反应槽内压力4Torr下,通过CVD法在SiO₂/Si基板上进行1小时成膜。用荧光X射线分析装置测定所制作的膜,结果检测出Ta的特性X射线。用X射线光电子能谱确认膜组成,结果为氧化钽。膜厚约为120nm。

详细地参照特定的实施方式对本发明进行了说明,对于本领域技术人员来说,只要不脱离本发明的精神和范围,还可进行各种变更和修改。

本申请基于2006年8月28日申请的日本专利申请(日本特愿2006-231081)、2007年3月26日申请的日本专利申请(日本特愿2007-79924)和2007年7月17日申请的日本专利申请(日本特愿2007-186071),其内容作为参考写入这里。

工业上的可利用性

本发明的酰亚胺络合物(1),具有良好的蒸气压,可将其用于原料通过例如CVD法或ALD法等方法制造含铌或钽的薄膜。本发明的工业价值是显著的。

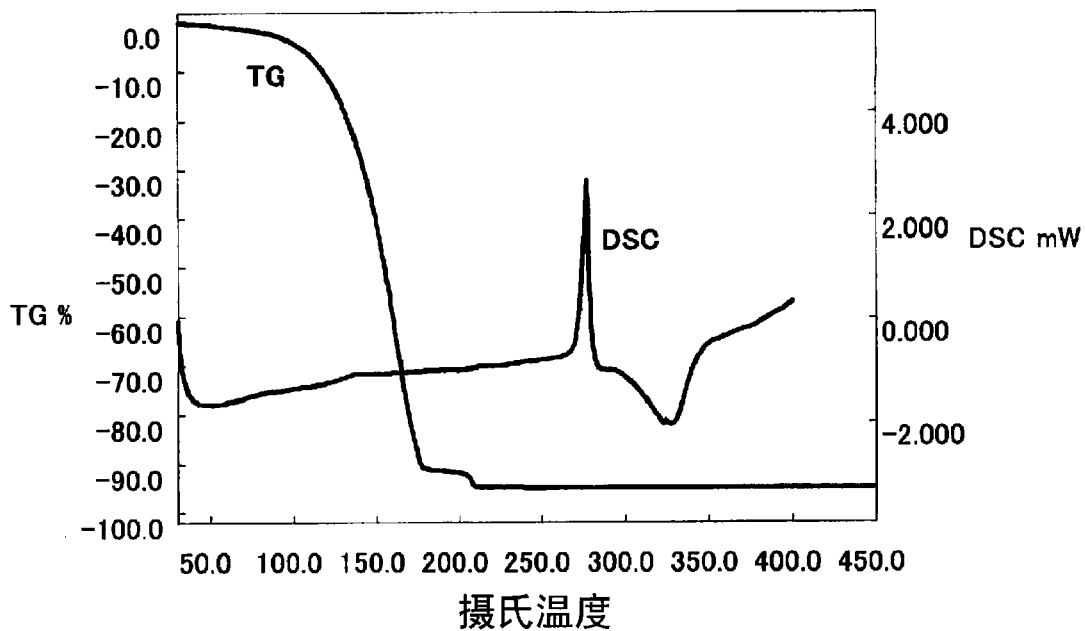


图 1

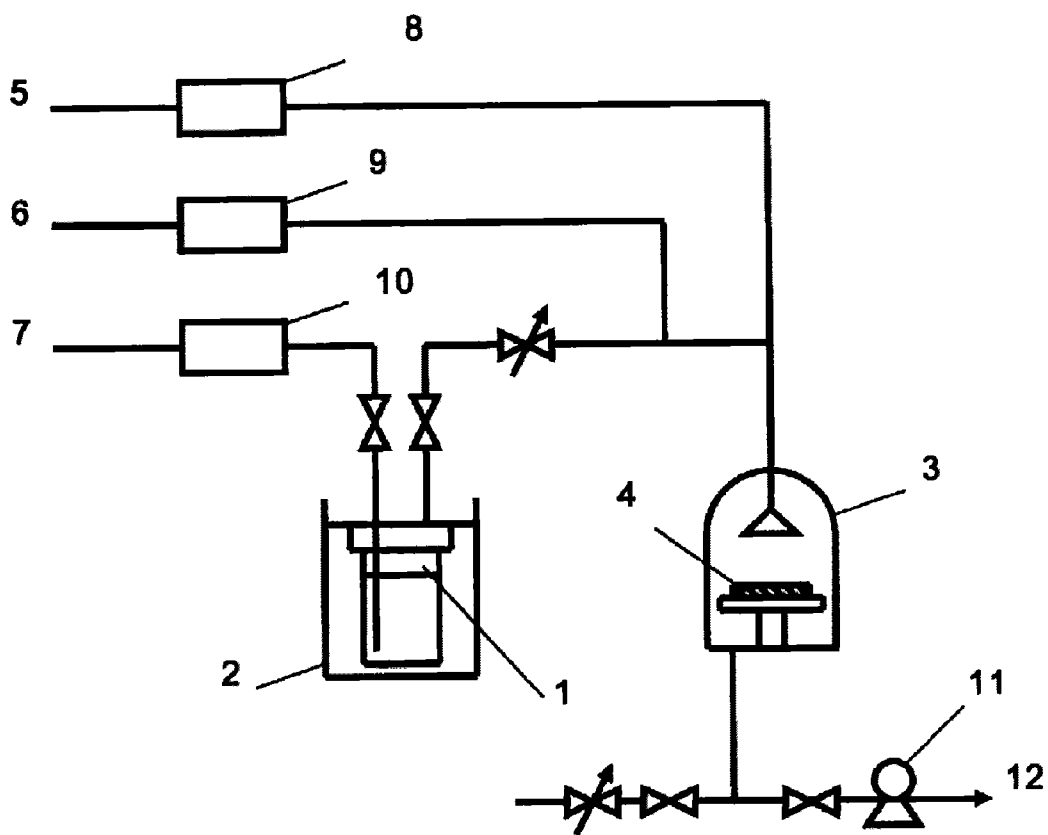


图 2

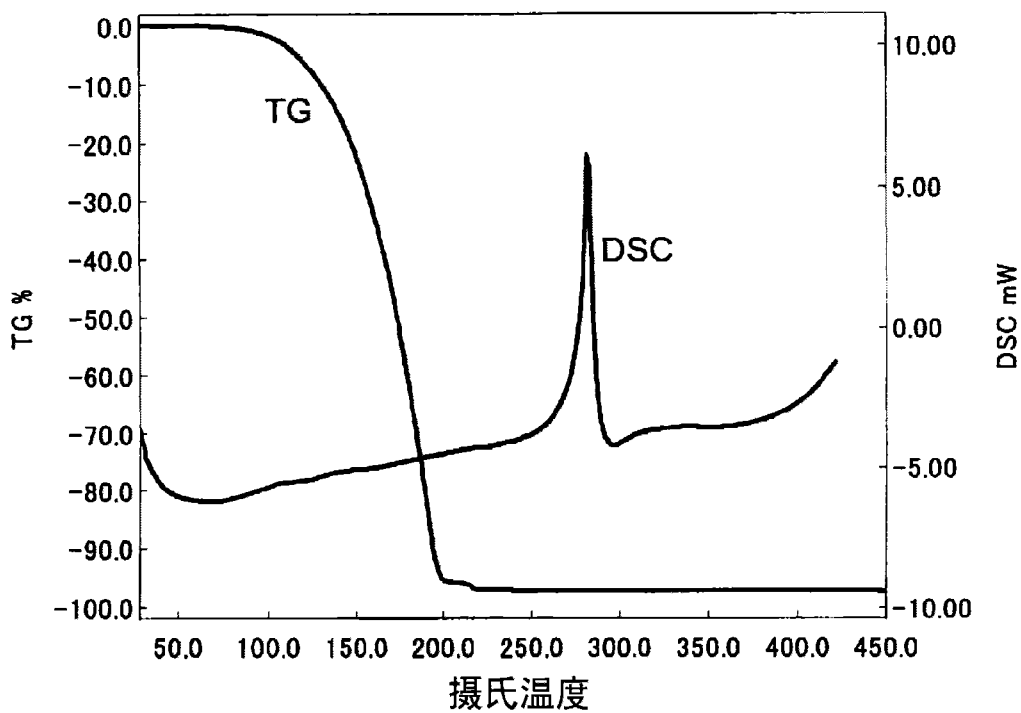


图 3

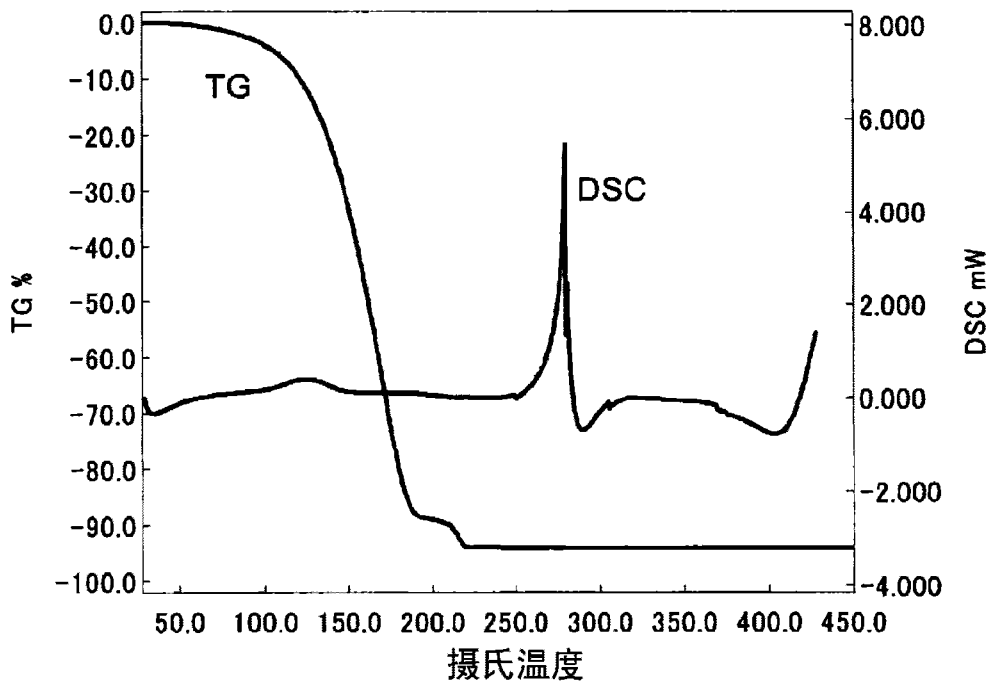


图 4

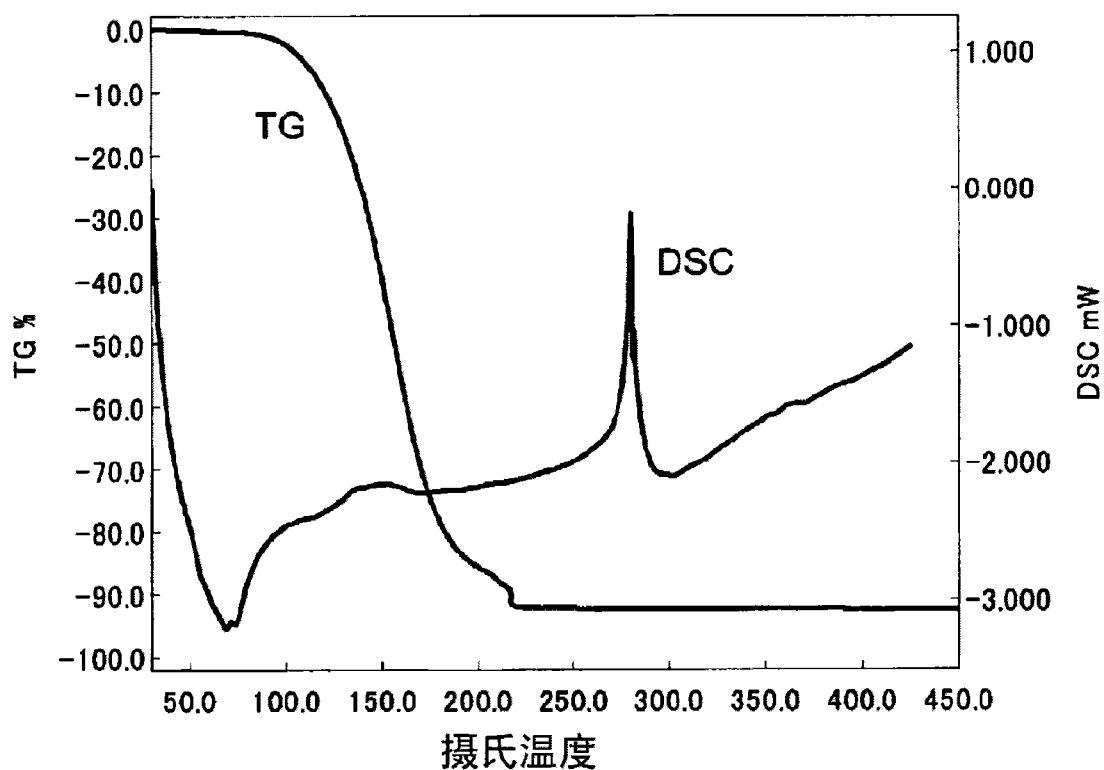


图 5

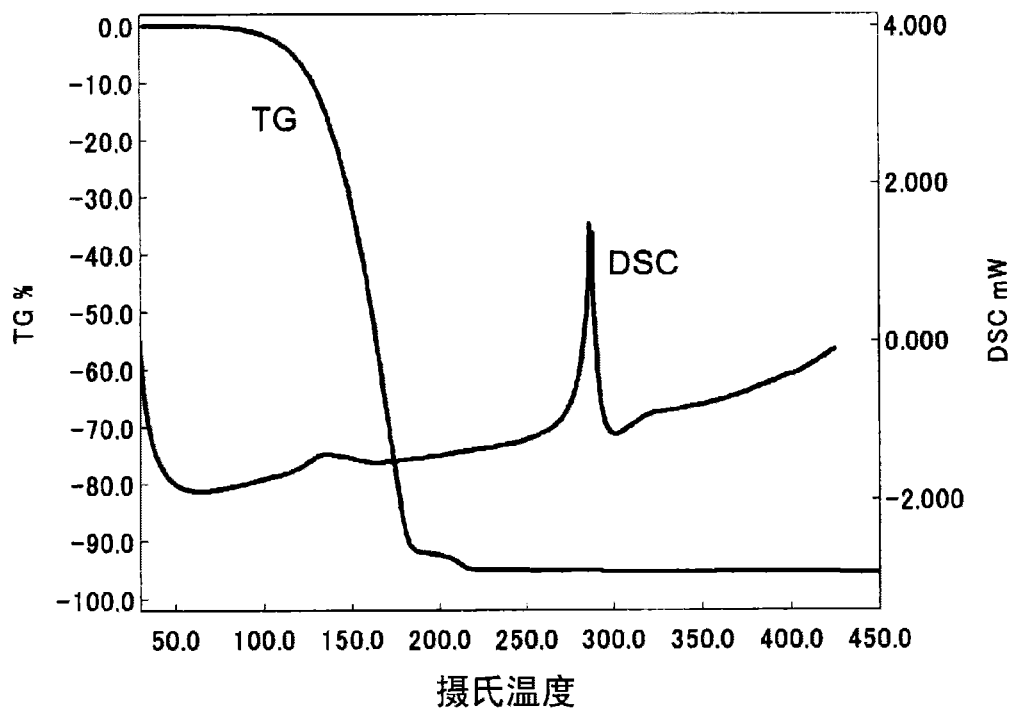


图 6

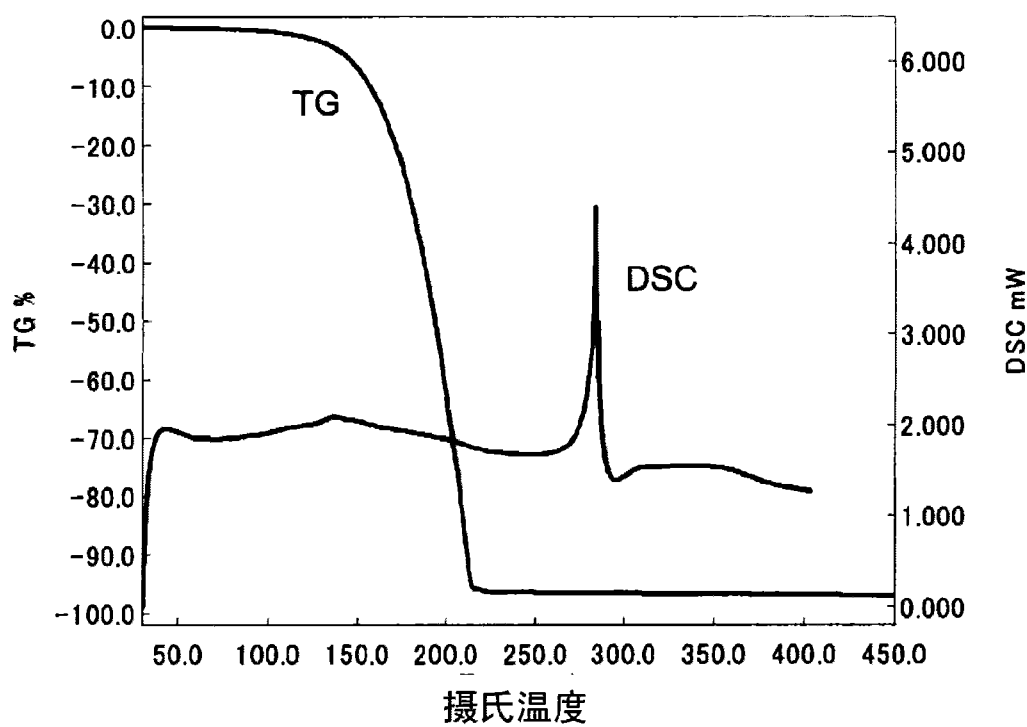


图 7

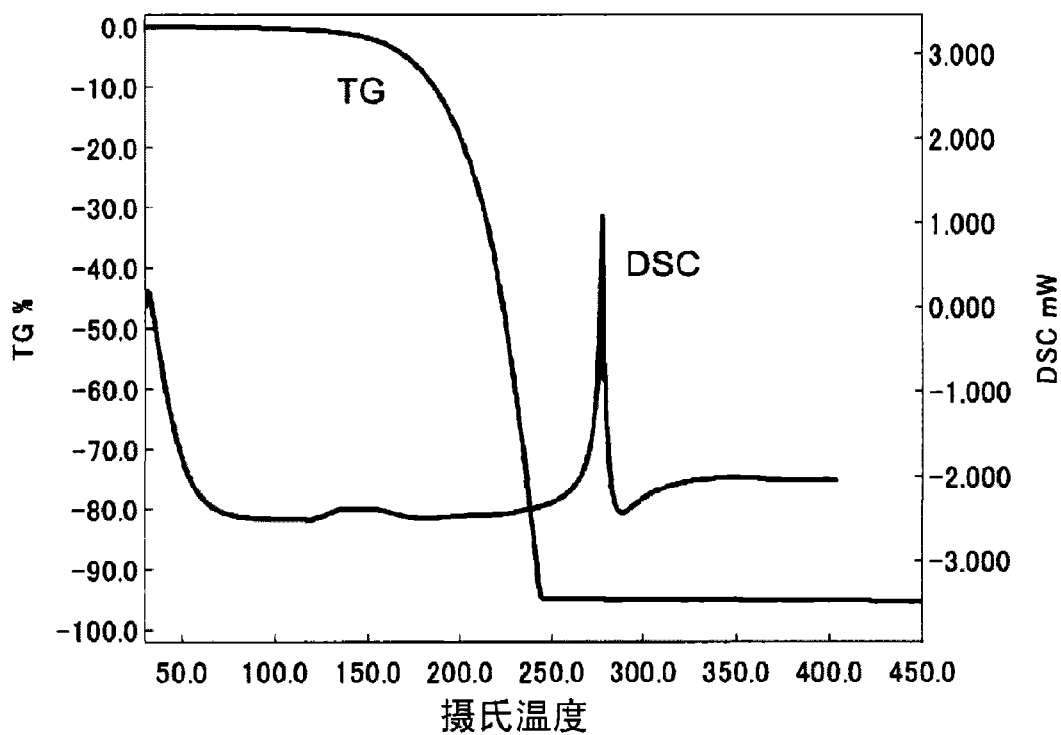


图 8

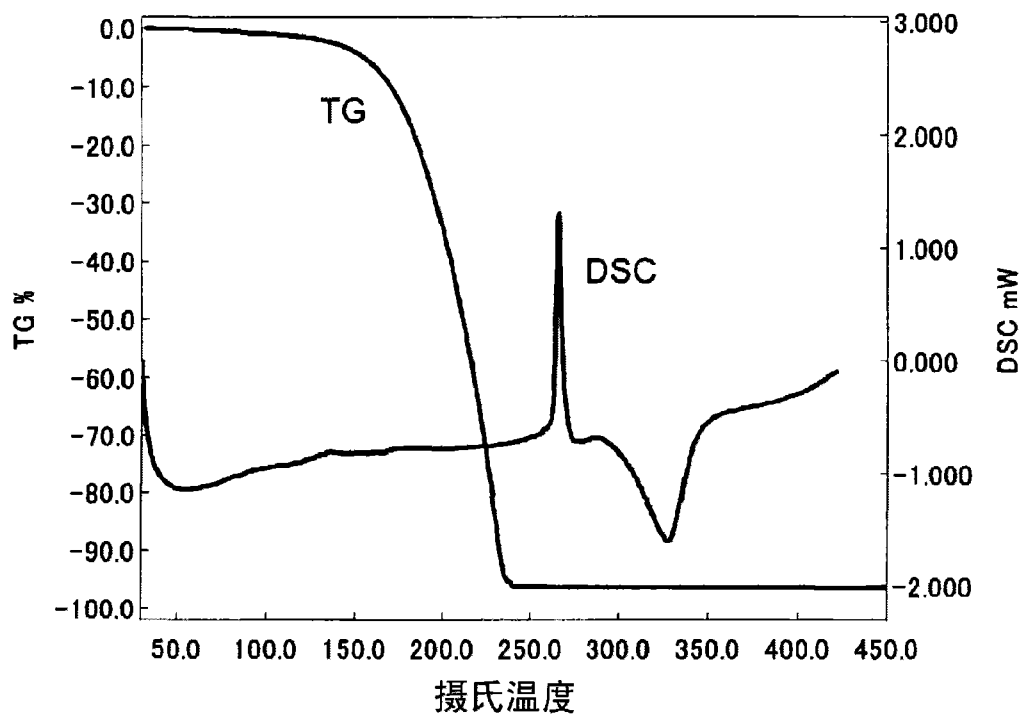


图 9

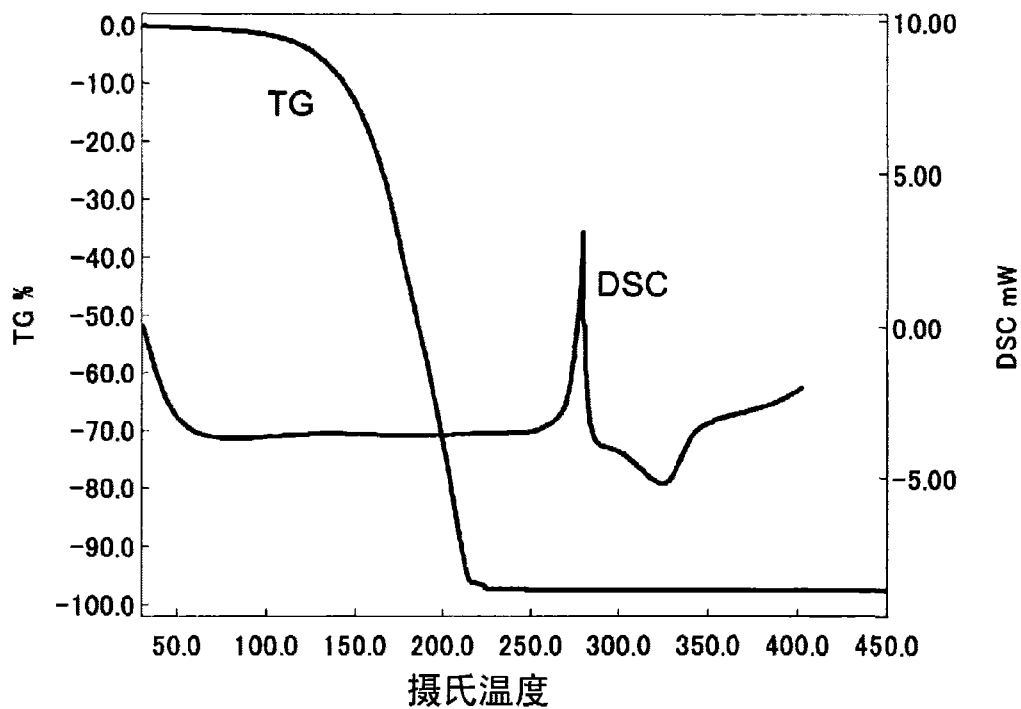


图 10

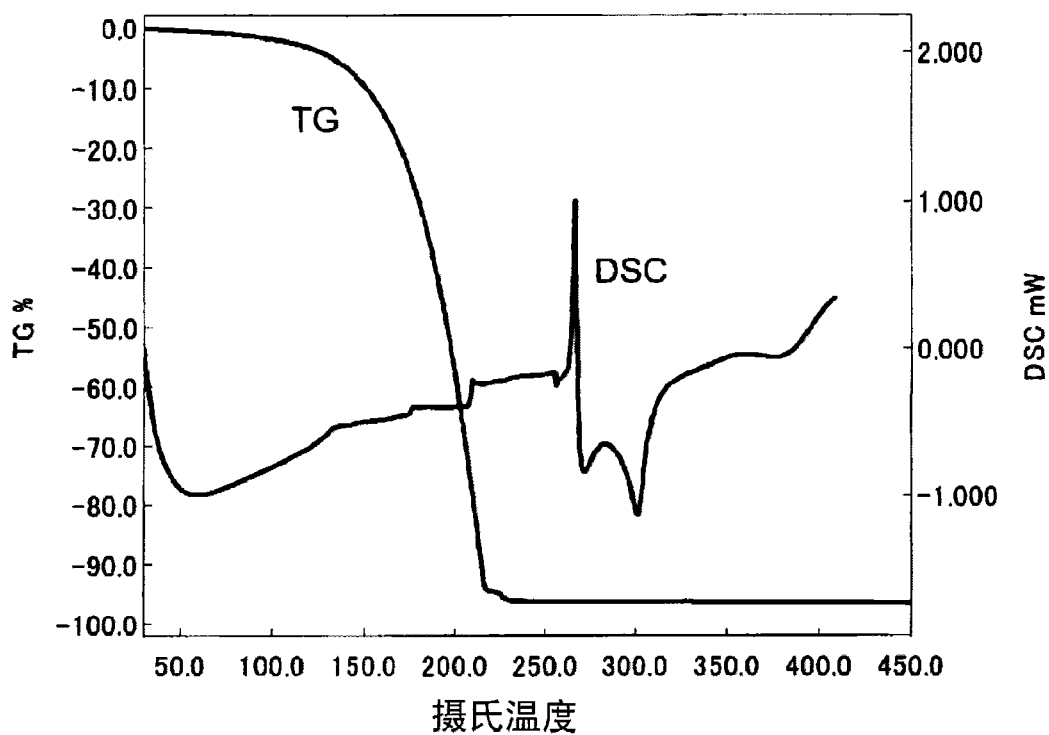


图 11

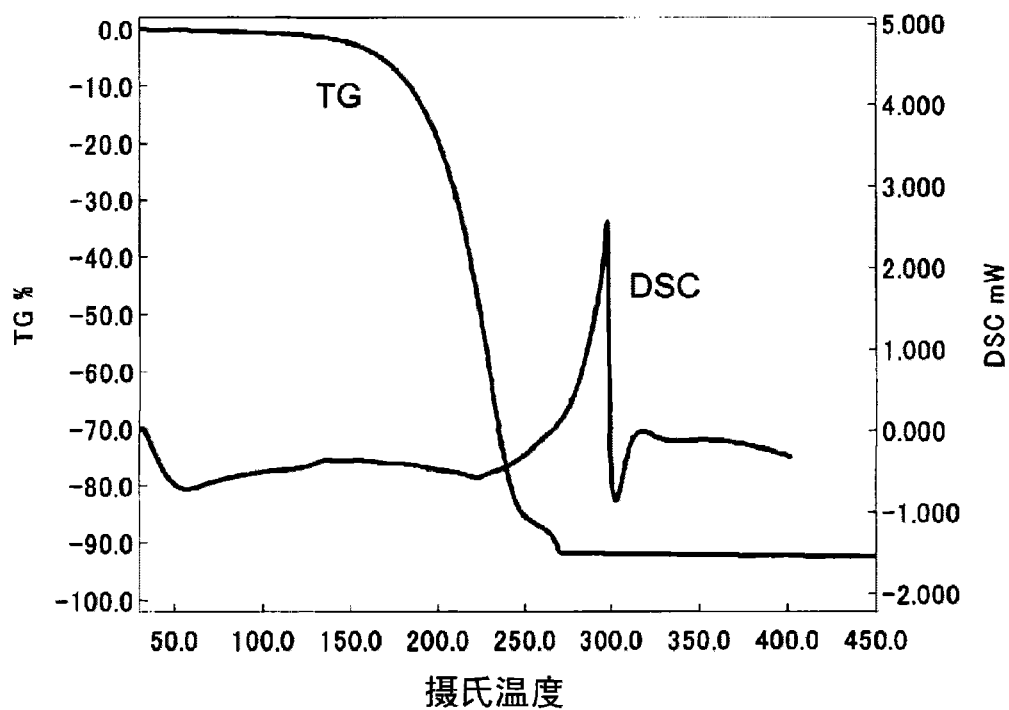


图 12

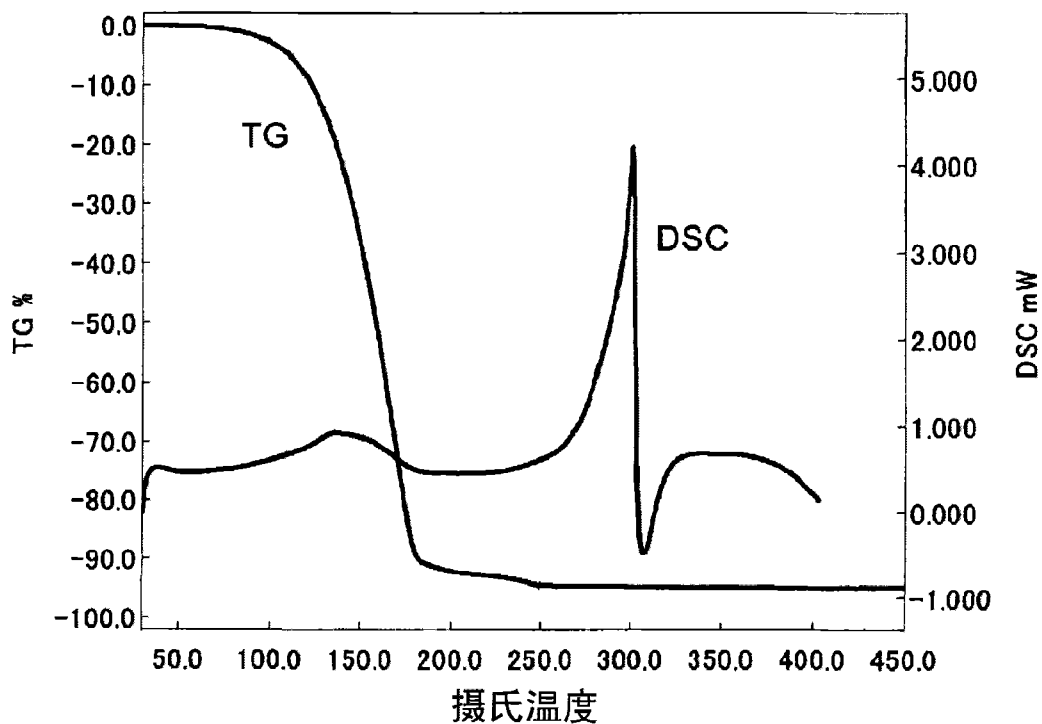


图 13

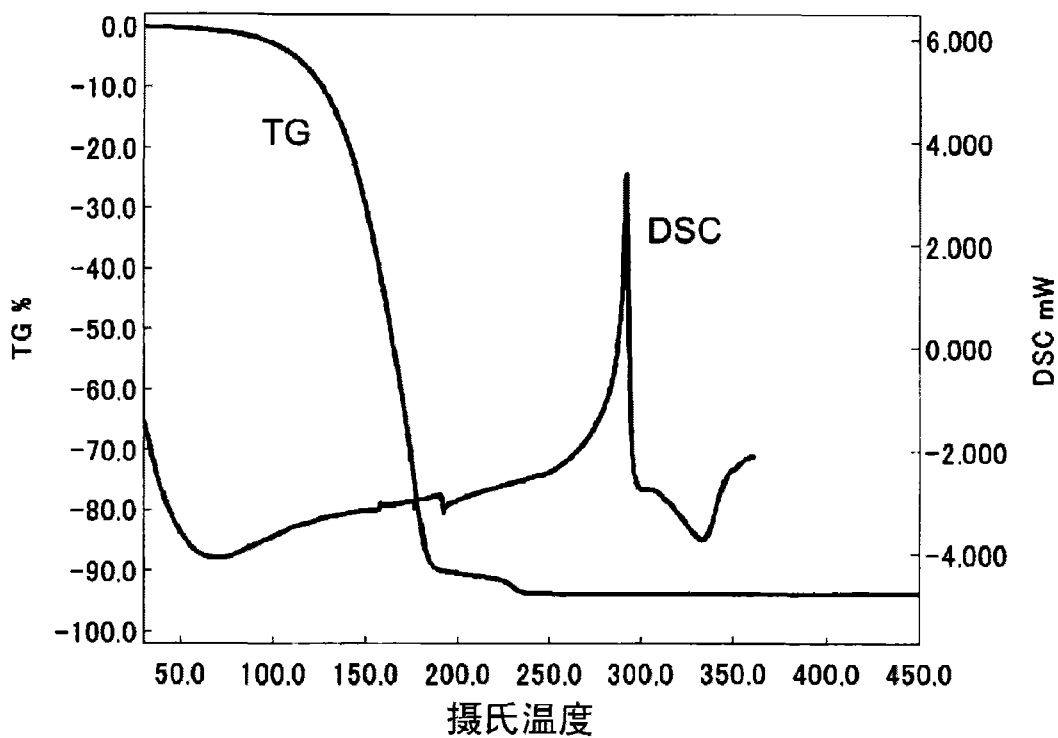


图 14

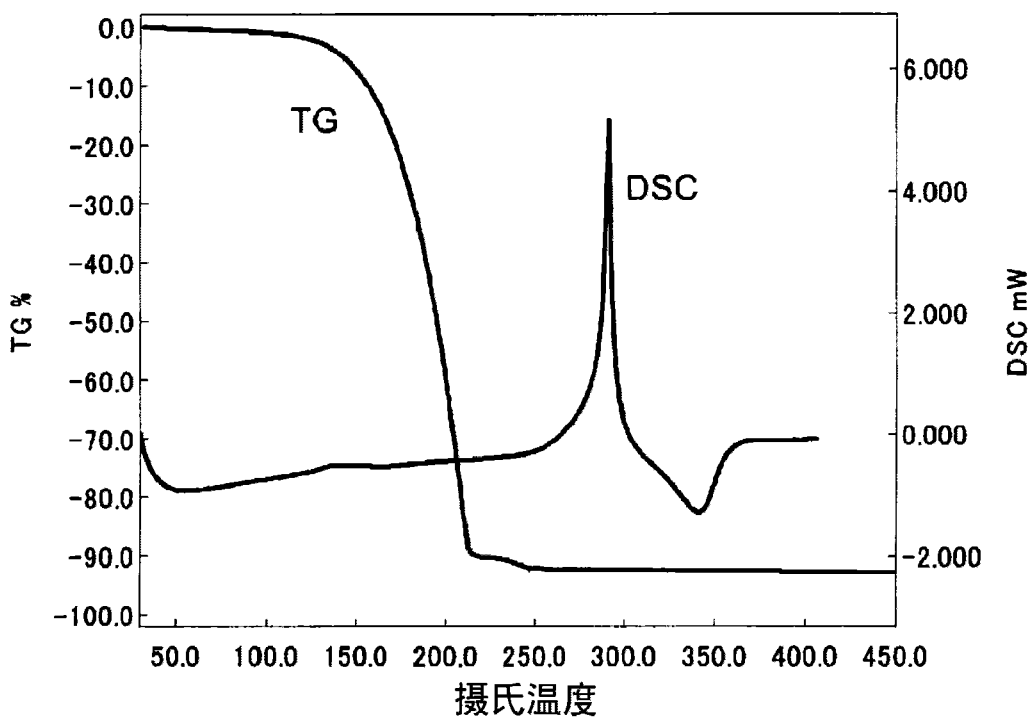


图 15

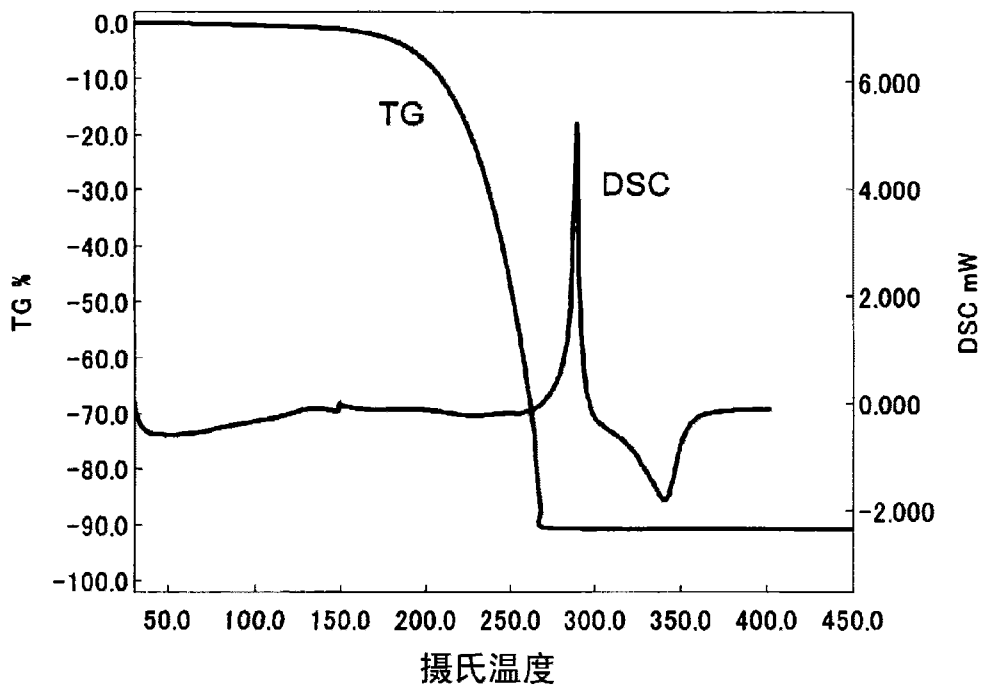


图 16

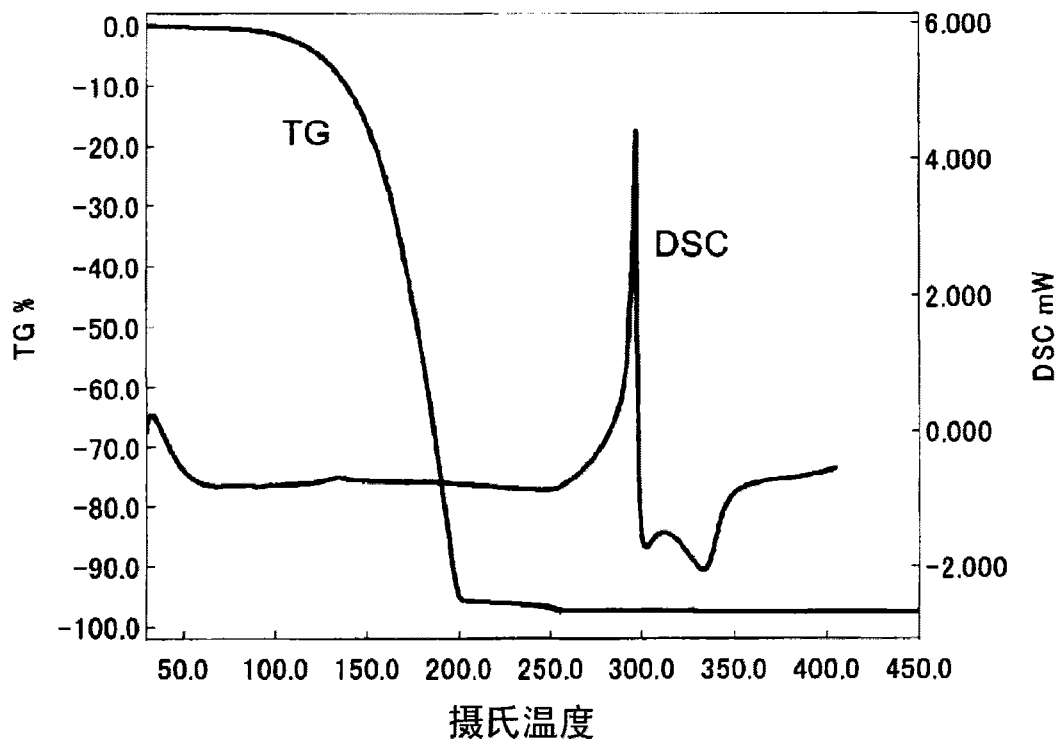


图 17

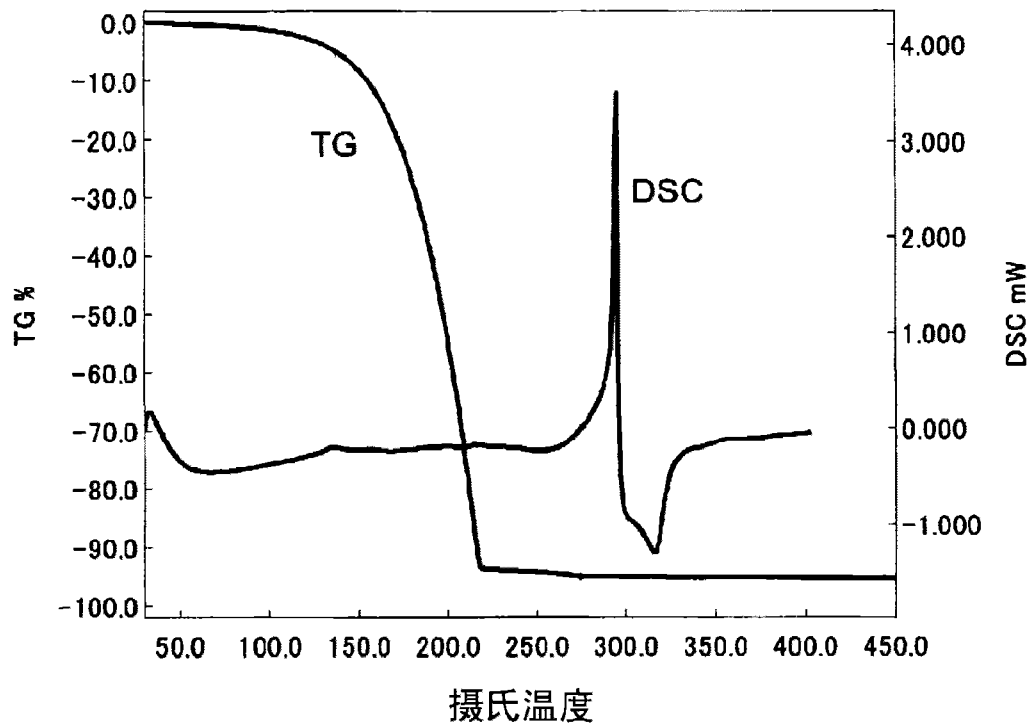


图 18

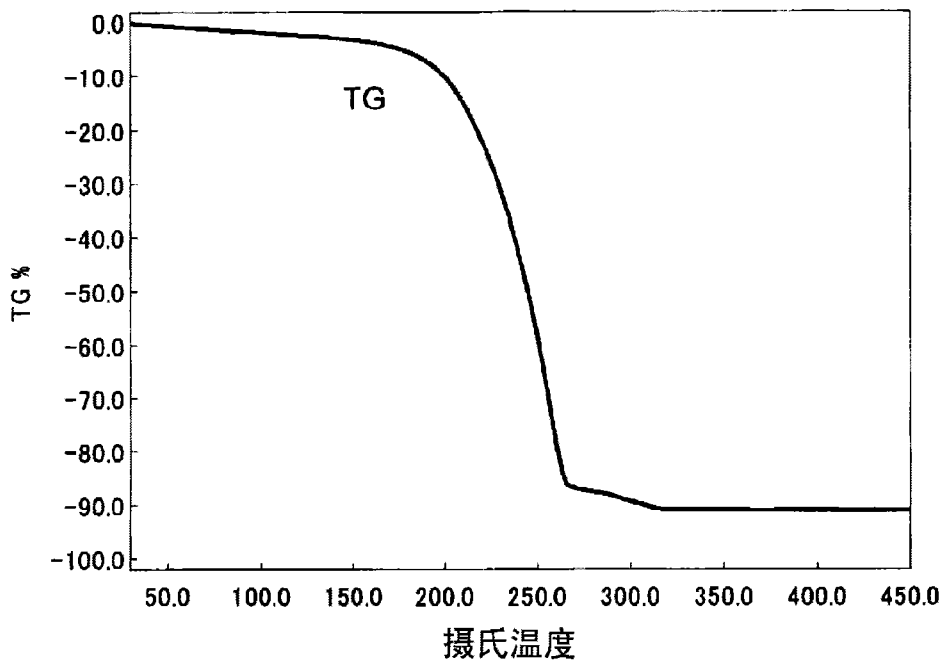


图 19

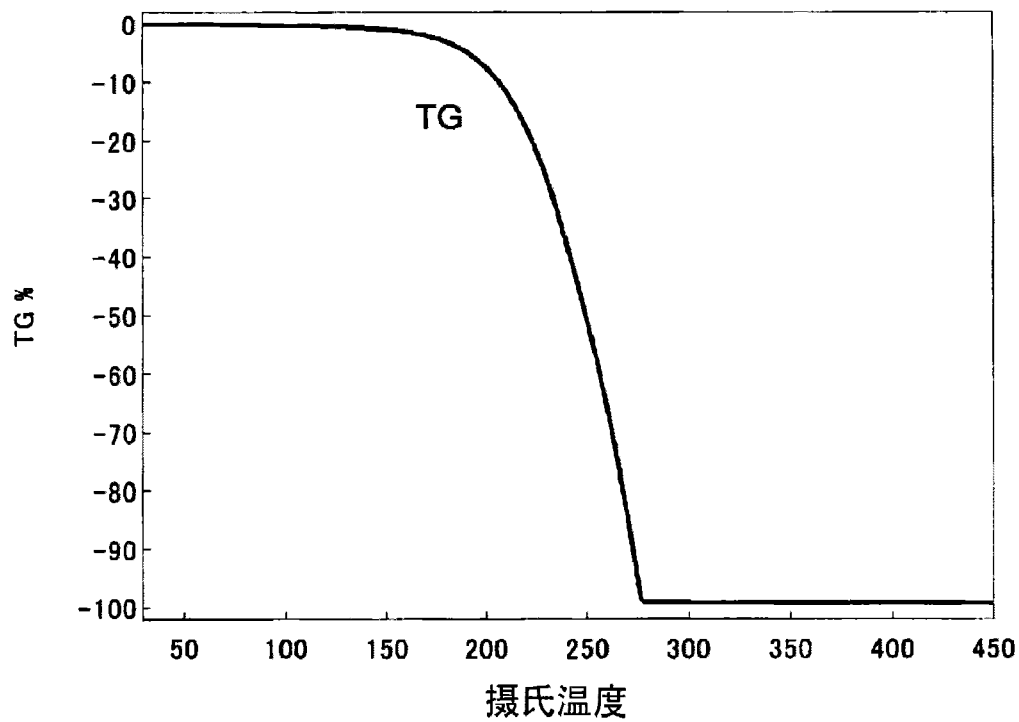


图 20