

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年3月6日 (06.03.2008)

PCT

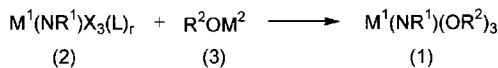
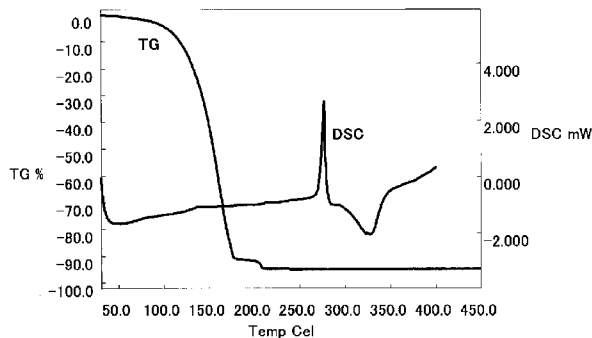
(10) 国際公開番号  
WO 2008/026470 A1

- (51) 国際特許分類:  
*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)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/066135
- (22) 国際出願日: 2007年8月20日 (20.08.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
 特願2006-231081 2006年8月28日 (28.08.2006) JP  
 特願2007-079924 2007年3月26日 (26.03.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東ソー株式会社 (TOSOH CORPORATION) [JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町4560番地 Yamaguchi (JP). 財団法人相模中央化学研究所 (SAGAMI CHEMICAL RESEARCH CENTER) [JP/JP]; 〒2521193 神奈川県綾瀬市早川2743番地1 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および  
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 多田 賢一 (TADA, Ken-ichi). 古川 泰志 (FURUKAWA, Taishi). 稲葉 孝一郎 (INABA, Koichiro). 肆矢 忠寛 (YOTSUYA, Tadahiro). 千葉 洋一 (CHIBA, Hirokazu). 山本 俊樹 (YAMAMOTO, Toshiki). 山川 哲 (YAMAKAWA, Tetsu). 大島 憲昭 (OSHIMA, Noriaki).
- (74) 代理人: 内藤 照雄 (NAITO, Teruo); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 信栄特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

[続葉有]

(54) Title: IMIDE COMPLEX, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, METAL-CONTAINING THIN FILM AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: イミド錯体、その製造方法、金属含有薄膜及びその製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a novel niobium or tantalum complex having a good vapor pressure, which can be a raw material for producing a niobium- or tantalum-containing thin film by CVD, ALD or the like. Also disclosed are a method for producing such a novel niobium or tantalum complex, a metal-containing thin film using the complex, and a method for producing such a metal-containing thin film. Specifically disclosed is an imide complex represented by the general formula (1) below, which is produced by a reaction between, for example,  $M^1(NR^1)X_3(L)_r$  (2) and an alkaline metal alkoxide (3). [chemical formula 1] (2) (3) (1) (In the formula,  $M^1$  represents a niobium atom or a tantalum atom;  $R^1$  represents an alkyl group having 1-12 carbon atoms;  $R^2$  represents an alkyl group having 2-13 carbon atoms; X represents a halogen atom; r represents 1 when L represents an 1,2-dimethoxyethane ligand, while r represents 2 when L represents a pyridine ligand; and  $M^2$  represents an alkali metal.) Also specifically disclosed is a niobium- or tantalum-containing thin film produced by using the imide complex (1) as a raw material.

(57) 要約: 本発明の課題は、良好な蒸気圧を持ち、CVD法又はALD法等によってニオブ又はタンタル含有薄膜を製造するための原料となる新規なニオブあるいはタンタル錯体、その製造方法、それを用いた金属含有薄膜及びその製造方法を提供することに係わる。本発明は、一般式(1)で表されるイミ

[続葉有]



WO 2008/026470 A1



GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

ド錯体を、例えば  $M^1(NR^1)X_3(L)_r$  (2) とアルカリ金属アルコキシド (3) との反応等により製造し (式中、 $M^1$  はニオブ原子又はタンタル原子を示し、 $R^1$  は炭素数 1 から 12 のアルキル基を示し、 $R^2$  は炭素数 2 から 13 のアルキル基を示し、 $X$  はハロゲン原子を示し、 $L$  が 1, 2-ジメトキシエタン配位子のとき、 $r$  は 1 であり、 $L$  がピリジン配位子のとき、 $r$  は 2 であり、 $M^2$  はアルカリ金属を示す。)、そのイミド錯体 (1) を原料として用いることにより、ニオブ又はタンタル含有薄膜を製造することに係わる。

## 明 細 書

イミド錯体、その製造方法、金属含有薄膜及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体素子の製造に有用な金属錯体、その製造方法、金属含有薄膜及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] これまでに開発されてきた半導体素子のDRAMキャパシタ誘電体には、窒化酸化ケイ素(SiON)やアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )が主な素材として用いられてきた。しかし、次世代の半導体には、高性能化に應えるために素子の微細化が求められており、次世代のキャパシタ誘電体の素材としては、さらに誘電率が高いものが求められている。現在、キャパシタ誘電体を使用される新規な素材として酸化タンタルや酸化ニオブが注目されている。

[0003] 現在半導体用素子として用いられている薄膜の形成方法としては、スパッタによる物理気相成長法(PVD法)、化学気相成長法(CVD法)が挙げられる。しかし次世代以降の半導体製造では、微細化した素子の複雑な3次元構造の表面に均一で薄い膜を形成することが求められるため、凹凸のある面に均一な膜を形成することが難しいPVD法は適切ではない。そのため段差被覆性よく薄膜を作成する手法として、原料を気体として反応槽に送り込み、分解して膜を堆積させるCVD法又は基板表面に吸着させた原料を分解して膜を堆積させる原子層蒸着法(ALD法)による薄膜形成法が検討されている。

[0004] 半導体素子製造において、CVD法又はALD法により薄膜を形成するための材料には、適度な蒸気圧と熱安定性を持ち、安定した供給量で気化させることが出来る材料が選択される。さらに複雑な3次元構造の表面に均一な膜厚で成膜出来ることも必要な条件のひとつである。さらに供給時には液体であるほうが好ましい。

[0005] CVD法又はALD法により酸化ニオブ薄膜及び酸化タンタル薄膜を形成するための原料としては、アミド化合物(例えば特許文献1及び非特許文献1)やペンタアルコキシド(例えば非特許文献2)の使用が検討されている。しかしながら、アミド化合物の

うちNb(N<sup>t</sup>Pe)(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>は、室温で固体であり、Nb(N<sup>t</sup>Bu)(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>及びTa(N<sup>t</sup>Bu)(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>は、室温で液体ではあるが蒸気圧が低い。Nb(OEt)<sub>5</sub>及びTa(OEt)<sub>5</sub>などのペンタアルコキッドも、室温で液体ではあるが蒸気圧が低い。すなわち、これらの化合物は、CVD法又はALD法による薄膜形成用の原料として用いる上で、それぞれ問題点を有しており、最適な原料とは言いがたい。

[0006] 特許文献1:特開2006-131606号公報

非特許文献1:Journal of Chinese Chemical Society、45巻、355ページ(1998年)

非特許文献2:Chemistry of Materials、12巻、1914ページ(2000年)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

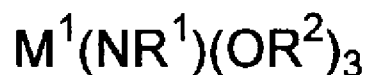
[0007] 本発明の目的は、良好な蒸気圧を持ち、CVD法またはALD法などの手法によって金属含有薄膜を製造するための原料となる新規な化合物、その製造方法、それを用いた金属含有薄膜及びその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは上述の現状に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、一般式(1)で表されるイミド錯体及びその製造方法、並びにイミド錯体(1)を原料として用いる金属含有薄膜及びその製造方法により、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち本発明は、一般式(1)

[0010] [化1]



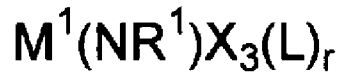
(1)

(式中、M<sup>1</sup>はニオブ原子又はタンタル原子を示し、R<sup>1</sup>は炭素数1から12のアルキル基を示し、R<sup>2</sup>は炭素数2から13のアルキル基を示す。)で表されることを特徴とするイ

ミド錯体である。

[0011] また本発明は、一般式(2)

[0012] [化2]



(2)

(式中、 $M^1$ 、 $R^1$ は前記と同様を示し、 $X$ はハロゲン原子を示す。 $L$ は1, 2-ジメトキシエタン配位子又はピリジン配位子を示す。 $L$ が1, 2-ジメトキシエタン配位子のとき、 $r$ は1であり、 $L$ がピリジン配位子のとき、 $r$ は2である。)で表される化合物に、一般式(3)

[0013] [化3]

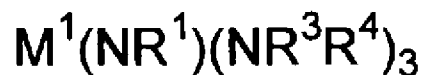


(3)

(式中、 $R^2$ は前記と同様を示す。 $M^2$ はアルカリ金属を示す。)で表されるアルカリ金属アルコキシドを反応させることを特徴とする、一般式(1)で表されるイミド錯体の製造方法である。

[0014] さらに本発明は、一般式(4)

[0015] [化4]



(4)

(式中、 $M^1$ 、 $R^1$ は前記と同様を示す。 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ独立にメチル基又はエチ

ル基を示す。)で表される化合物に、一般式(5)

[0016] [化5]

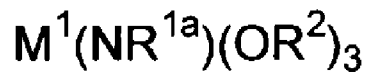


(5)

(式中、 $R^2$ は前記と同様を示す。)で表されるアルコールを反応させることを特徴とする、一般式(1)で表されるイミド錯体の製造方法である。

[0017] また本発明は、一般式(1a)

[0018] [化6]



(1 a)

(式中、 $M^1$ 、 $R^2$ は前記と同様を示し、 $R^{1a}$ はtert-ブチル基又はイソプロピル基を示す。)で表される化合物に、一般式(7)

[0019] [化7]



(7)

(式中、 $R^1$ は前記と同様を示す。ただし、 $R^1$ と $R^{1a}$ は同時に同じ基を示すことはない。)で表されるアミンを反応させることを特徴とする、一般式(1)で表されるイミド錯体の製造方法である。

[0020] また本発明は、一般式(8)

[0021] [化8]



(8)

(式中、 $M^1$ はニオブ原子又はタンタル原子を示し、 $Y$ はハロゲン原子を示す。)で表される金属ハロゲン化物に、一般式(3)で表されるアルカリ金属アルコキシド及び一般式(9)

[0022] [化9]



(9)

(式中、 $R^1$ は炭素数1から12のアルキル基を示す。)で表されるリチウムアミドを反応させることを特徴とする、一般式(1)で表されるイミド錯体の製造方法である。

[0023] また本発明は、一般式(1)で表されるイミド錯体を原料として用いることを特徴とする、ニオブ又はタンタル含有薄膜の製造方法である。

[0024] また本発明は、上述の製造方法により製造されることを特徴とする、ニオブ又はタンタル含有薄膜である。

#### 発明の効果

[0025] 本発明のイミド錯体(1)は、良好な蒸気圧を持ち、これを原料に用いて例えばCVD法またはALD法などの手法によってニオブまたはタンタル含有薄膜を製造することが可能である。

#### 図面の簡単な説明

[0026] [図1]図1は実施例1で測定したTG及びDSCの結果を示す図である。

[図2]図2は実施例6及び57から64並びに比較例3から6で用いたCVD成膜装置の

概略図である。

[図3]図3は実施例4で測定したTG及びDSCの結果を示す図である。

[図4]図4は実施例5で測定したTG及びDSCの結果を示す図である。

[図5]図5は実施例7で測定したTG及びDSCの結果を示す図である。

[図6]図6は実施例8で測定したTG及びDSCの結果を示す図である。

[図7]図7は実施例9で測定したTG及びDSCの結果を示す図である。

[図8]図8は実施例10で測定したTG及びDSCの結果を示す図である。

[図9]図9は実施例11で測定したTG及びDSCの結果を示す図である。

[図10]図10は実施例12で測定したTG及びDSCの結果を示す図である。

[図11]図11は実施例13で測定したTG及びDSCの結果を示す図である。

[図12]図12は実施例17で測定したTG及びDSCの結果を示す図である。

[図13]図13は実施例18で測定したTG及びDSCの結果を示す図である。

[図14]図14は実施例21で測定したTG及びDSCの結果を示す図である。

[図15]図15は実施例23で測定したTG及びDSCの結果を示す図である。

[図16]図16は実施例24で測定したTG及びDSCの結果を示す図である。

[図17]図17は実施例25で測定したTG及びDSCの結果を示す図である。

[図18]図18は実施例26で測定したTG及びDSCの結果を示す図である。

[図19]図19は比較例1で測定したTGの結果を示す図である。

[図20]図20は比較例2で測定したTGの結果を示す図である。

### 符号の説明

- [0027]
1. 原料容器
  2. 恒温槽
  3. 反応槽
  4. 基板
  5. 反応ガス
  6. 希釈ガス
  7. キャリアガス
  8. マスフローコントローラー

9. マスフローコントローラー
10. マスフローコントローラー
11. 真空ポンプ
12. 排気

発明を実施するための最良の形態

[0028] 以下に本発明を更に詳細に説明する。

[0029]  $R^1$ で表される炭素数1から12のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、1, 2-ジメチルプロピル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、1, 1-ジメチルブチル基、1, 2-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1, 1, 2-トリメチルプロピル基、1, 2, 2-トリメチルプロピル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、シクロプロピルエチル基、シクロブチルメチル基、ヘプチル基、シクロヘキシルメチル基、1, 1-ジエチル-プロピル基、2-メチルシクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、オクチル基、2, 5-ジメチルシクロヘキシル基、3, 5-ジメチルシクロヘキシル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基、1, 1, 2, 3, 3-ペンタメチルブチル基、1, 1-ジエチル-3, 3-ジメチルブチル基、アダマンチル基、1, 1-ジメチルオクチル基、1, 1-ジプロピルブチル基、1, 1-ジメチルデシル基、1, 1-ジエチルオクチル基などを例示することができる。

[0030]  $R^2$ で表される炭素数2から13のアルキル基としては、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、1, 2-ジメチルプロピル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、1, 1-ジメチルブチル基、

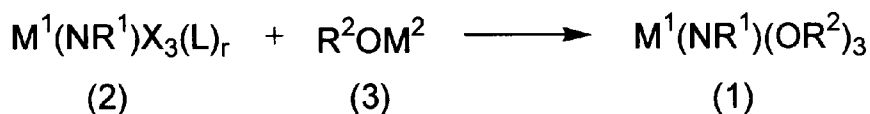
1, 2-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1, 1, 2-トリメチルプロピル基、1, 2, 2-トリメチルプロピル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、シクロプロピルエチル基、シクロブチルメチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1, 1-ジエチルプロピル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、オクチル基、2, 5-ジメチルシクロヘキシル基、3, 5-ジメチルシクロヘキシル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基、1, 1, 2, 3, 3-ペンタメチルブチル基、1, 1-ジエチル-3, 3-ジメチルブチル基、アダマンチル基、1, 1-ジメチルオクチル基、1, 1-ジプロピルブチル基、1, 1-ジメチルデシル基、1, 1-ジエチルオクチル基、1, 1-ジメチルウンデシル基、1, 1-ジブチルペンチル基などを例示することができる。

[0031] イミド錯体(1)は、良好な蒸気圧を持つという点で、 $R^1$ は炭素数1~10のアルキル基が好ましく、また $R^2$ は炭素数2~10のアルキル基が好ましく、特にイソプロピル基又はtert-ブチル基であることが好ましい。特に $M^1$ がニオブ原子の場合には、更に好ましくは、 $R^1$ がプロピル基、イソプロピル基又はtert-ブチル基であり、かつ $R^2$ がtert-ブチル基である。 $M^1$ がタンタル原子の場合には、更に好ましくは、 $R^1$ がイソプロピル基又はtert-ブチル基であり、 $R^2$ がtert-ブチル基である。

次に本発明の製造方法について詳細に説明する。製法1は、化合物(2)とアルカリ金属アルコキシド(3)との反応により、本発明のイミド錯体(1)を製造する方法である。

。

[0032] [化10]



(式中、 $M^1$ 、 $R^1$ 、 $X$ 、 $L$ 、 $r$ 、 $R^2$ 及び $M^2$ は前記と同じ意味を示す。)

製法1は、有機溶媒中で実施することができ、有機溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンなどの炭化水素類や、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、シクロペンチルメチルエーテルなどのエーテル類を例示することが出来、これらを単独で又は混合して用いることが出来る。収率が良好な点でテトラヒドロフラン、ヘキサン、トルエン又はヘキサンとトルエンを混合して用いることが好ましい。

[0033] 製法1において、反応温度に限定は無いが、 $-80^{\circ}\text{C}$ から $150^{\circ}\text{C}$ の範囲から適宜選択された温度で反応させることにより、イミド錯体(1)を収率よく得ることが出来る。反応時間にも限定はないが、1時間から150時間の範囲内から適宜選択された時間反応させることにより、イミド錯体(1)を収率よく得ることが出来る。イミド錯体(1)の収率がことさら良好な点で、 $15^{\circ}\text{C}$ から $110^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度で6時間から48時間反応させることがさらに好ましい。

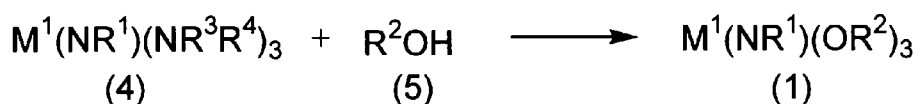
[0034] 製法1において、反応はアルゴン又は窒素雰囲気下で行うことがイミド錯体(1)の収率が良い点で好ましい。また、原料化合物(2)において、Xが塩素原子であることが収率が良い点で好ましい。さらに、原料化合物(3)において、 $M^2$ がリチウム原子、ナトリウム原子又はカリウム原子であることが収率が良い点で好ましく、とりわけリチウム原子であることが好ましい。

[0035] 得られた本発明のイミド錯体(1)は、通常の後処理により単離することが出来る。

[0036] 製法1における原料化合物(2)は、公知の方法(例えば、Inorganic Chemistry、36巻、2647ページ(1997年)またはJournal of Chinese Chemical Society、45巻、355ページ(1998年))を参考にして容易に合成することが出来る。

[0037] 製法2は、化合物(4)とアルコール(5)との反応により、本発明のイミド錯体(1)を製造する方法である。

[0038] [化11]



(式中、 $M^1$ 、 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^2$ は前記と同じ意味を示す。)

製法2は、有機溶媒中で実施することができる。有機溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンなどの炭化水素類や、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、シクロペンチルメチルエーテルなどのエーテル類を例示することが出来、これらを単独で又は混合して用いることが出来る。収率が良好な点でヘキサン又はトルエンが好ましい。

[0039] 製法2において、反応温度には限定は無いが、 $-20^{\circ}\text{C}$ から $100^{\circ}\text{C}$ の範囲から適宜選択された温度で反応させることにより、イミド錯体(1)を収率よく得ることが出来る。反応時間にも限定はないが、1時間から150時間の範囲内から適宜選択された時間反応させることにより、イミド錯体(1)を収率よく得ることが出来る。イミド錯体(1)の収率がとりわけ良好な点で、 $0^{\circ}\text{C}$ から $50^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度で6時間から48時間反応させることがさらに好ましい。

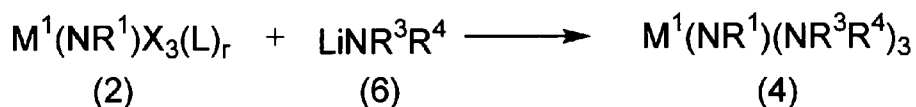
[0040] 製法2において、反応はアルゴン又は窒素雰囲気下で行うことがイミド錯体(1)の収率が良い点で好ましい。また、原料化合物(4)において、 $R^3$ 及び $R^4$ はともにメチル基又はともにエチル基であることが収率が良い点で好ましい。

[0041] 得られた本発明のイミド錯体(1)は、通常の後処理により単離することが出来る。

[0042] 製法2における原料化合物(4)は、公知の方法(例えば、Journal of Chinese Chemical Society、45巻、355ページ(1998年)またはInorganic Chemistry、22巻、965ページ(1983年))を参考にして容易に合成することが出来る。

[0043] 特に製法2における原料化合物(4)は、以下の工程により製造することが収率がよい点で好ましい。すなわち、化合物(2)とリチウムジアルキルアミド(6)との反応により化合物(4)を製造する方法である。

[0044] [化12]



(式中、 $M^1$ 、 $R^1$ 、 $X$ 、 $L$ 、 $r$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は前記と同じ意味を示す。)

この工程は、化合物(2)とリチウムジアルキルアミド(6)との反応により、化合物(4)を得るものである。本反応は、有機溶媒中で実施することができる。有機溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンなどの炭化水素類や、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、シクロペンチルメチルエーテルなどのエーテル類を例示することが出来、これらを単独で又は混合して用いることが出来る。収率が良好な点でヘキサン、トルエン又はヘキサンとトルエンを混合して用いることが好ましい。

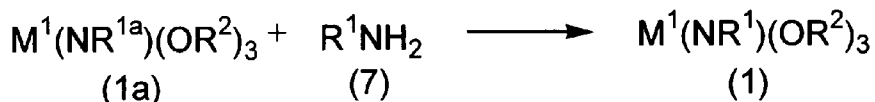
[0045] この工程において、反応温度には限定は無いが、 $-80^{\circ}\text{C}$ から $100^{\circ}\text{C}$ の範囲から適宜選択された温度で反応させることにより、化合物(4)を収率よく得ることが出来る。反応時間にも限定はないが、4時間から150時間の範囲内から適宜選択された時間反応させることにより、化合物(4)を収率よく得ることが出来る。収率がことさら良好な点で、 $0^{\circ}\text{C}$ から $50^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度で6時間から72時間反応させることがさらに好ましい。

[0046] この工程において、反応はアルゴン又は窒素雰囲気下で行うことが化合物(4)の収率が良い点で好ましい。また、原料化合物(2)において、 $X$ が塩素原子であることが収率が良い点で好ましい。さらに、リチウムジアルキルアミド(6)において、 $R^3$ 及び $R^4$ は、ともにメチル基又はともにエチル基であることが収率が良い点で好ましい。

[0047] この工程によって得られた化合物(4)は、単離することなくそのまま前述の製法2における原料化合物として反応に供することも出来るが、必要に応じて通常の後処理により単離してから製法2の反応に供してもよい。

[0048] 製法3は、化合物(1a)とアミン(7)との反応によりイミド錯体(1)を製造する方法である。

[0049] [化13]



(式中、 $M^1$ 、 $R^{1a}$ 、 $R^2$ 、 $R^1$ は前記と同じ意味を示す。)

製法3は、有機溶媒中で実施することも出来るが、有機溶媒を用いなくても実施することが出来る。有機溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンなどの炭化水素類や、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、シクロペンチルメチルエーテルなどのエーテル類を例示することが出来、これらを単独で又は混合して用いることが出来る。収率が良好な点で、溶媒を用いない方法又はヘキサン若しくはトルエン中で反応させることが好ましい。

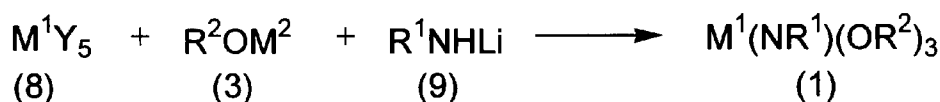
[0050] 製法3において、反応温度には限定は無いが、 $10^{\circ}\text{C}$ から $150^{\circ}\text{C}$ の範囲から適宜選択された温度で反応させることにより、イミド錯体(1)を収率よく得ることが出来る。反応時間にも限定はないが、4時間から150時間の範囲内から適宜選択された時間反応させることにより、イミド錯体(1)を収率よく得ることが出来る。イミド錯体(1)の収率がことさら良好な点で、 $20^{\circ}\text{C}$ から $50^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度で8時間から72時間反応させることがさらに好ましい。

[0051] 製法3において、反応はアルゴン又は窒素雰囲気下で行うことがイミド錯体(1)の収率が良い点で好ましい。

[0052] 得られた本発明のイミド錯体(1)は、通常の後処理により単離することが出来る。

[0053] 製法4は、ニオブ又はタンタルの五ハロゲン化物(8)にアルカリ金属アルコキシド(3)及びリチウムアミド(9)を反応させてイミド錯体(1)を製造する方法である。

[0054] [化14]



(式中、 $M^1$ 、 $Y$ 、 $R^2$ 、 $M^2$ 及び $R^1$ は前記と同じ意味を示す。)

製法4は、有機溶媒中で実施することができ、有機溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、オクタン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンなどの炭化水素類や、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、シクロペンチルメチルエーテルなどのエー

テル類を例示することが出来、これらを単独で又は混合して用いることが出来る。収率が良好な点でペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンが好ましく、ヘキサンが更に好ましい。

[0055] 製法4において、反応温度に限定は無いが、 $-80^{\circ}\text{C}$ から $150^{\circ}\text{C}$ の範囲から適宜選択された温度で反応させることにより、イミド錯体(1)を収率よく得ることが出来る。反応時間にも限定はないが、4時間から150時間の範囲内から適宜選択された時間反応させることにより、イミド錯体(1)を収率よく得ることが出来る。イミド錯体(1)の収率がことさら良好な点で、 $15^{\circ}\text{C}$ から $110^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度で6時間から48時間反応させることがさらに好ましい。

[0056] 製法4において、反応はアルゴン又は窒素雰囲気下で行うことがイミド錯体(1)の収率が良い点で好ましい。また、原料である金属ハロゲン化物(8)としては、五塩化ニオブ又は五塩化タンタルが収率が良い点で好ましい。さらに、原料であるアルカリ金属アルコキシド(3)において、 $M^2$ がリチウム原子、ナトリウム原子又はカリウム原子であることが収率が良い点で好ましく、とりわけリチウム原子であることが好ましい。アルカリ金属アルコキシド(3)は、例えばアルコール $R^2\text{OH}$ とアルカリ金属を反応させる方法やアルコール $R^2\text{OH}$ とアルキルリチウムを反応させる方法によって調製することが出来る。原料であるリチウムアミド(9)は、例えばアルキルリチウムとアミン $R^1\text{NH}_2$ を反応させることにより調製することが出来る。これらの方法で調製したアルカリ金属アルコキシド(3)およびリチウムアミド(9)を精製して用いることも精製せずに用いることも出来る。アルカリ金属アルコキシド(3)およびリチウムアミド(9)を同一系内で混合溶液として調製し、そのまま使用することも出来る。

[0057] 得られた本発明のイミド錯体(1)は、通常の後処理により単離することが出来る。

[0058] 本発明のイミド錯体(1)を原料に用いて、ニオブ又はタンタル含有薄膜を製造することが出来る。ニオブ又はタンタル含有薄膜の製造方法に特に限定はないが、例えばCVD法又はALD法によりニオブ又はタンタル含有薄膜を製造する場合には、イミド錯体(1)をガス化して基板上に供給する。ガス化する方法としては、例えば加熱した恒温槽にイミド錯体(1)を入れ、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン若しくは窒素などのキャリアガスを吹き込みガス化する方法、又はイミド錯体(1)をその

まま若しくは溶液とし、これらを気化器に送って加熱して気化器内でガス化する方法などがある。溶液とする場合に用いる溶媒としては、1, 2-ジメトキシエタン、ジグライム、トリグライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン、シクロペンチルメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の炭化水素類を例示することが出来る。

[0059] ガスとして基板上に供給したイミド錯体(1)を、水、酸素、オゾンなどの反応性ガスを共存させて分解する方法又は基板上に吸着させたイミド錯体(1)にこれらの反応ガスを反応させることによって金属含有薄膜を製造することが出来る。分解は加熱だけでも可能であるが、プラズマや光などを併用しても良い。

[0060] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、本明細書において、Meはメチル基を、Etはエチル基を、Prはプロピル基を、<sup>i</sup>Prはイソプロピル基を、<sup>t</sup>Buはtert-ブチル基を、<sup>s</sup>Buはsec-ブチル基を、<sup>t</sup>Peはtert-ペンチル基を示す。dmeは1, 2-ジメトキシエタン配位子を示す。

[0061] 〈参考例1〉

(tert-ブチルイミド)トリクロロ(1, 2-ジメトキシエタン)ニオブ(Nb(N<sup>t</sup>Bu)Cl<sub>3</sub>(dme))の合成

アルゴン雰囲気下、トルエン30mLに五塩化ニオブ3.48g(12.9mmol)を懸濁させ、氷浴で冷却しながらtert-ブチルアミン2.87g(39.2mmol)及び1, 2-ジメトキシエタン1.17g(13.0mmol)、塩化亜鉛(II)4.22g(31.0mmol)を順に加えた。室温で12時間攪拌した後、-8°Cで6時間冷却しながら静置した。不溶物をろ別し、ろ液からトルエンを減圧留去することにより、明黄色の固体3.62g(10.0mmol)を得た。収率78%。

<sup>1</sup>H NMR(500MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ/ppm)

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

実施例 1

[0062] (tert-ブチルイミド)トリ(tert-ブトキシ)ニオブ(Nb(N<sup>t</sup>Bu)(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>)の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.59M)18.9mLにtert-ブタノール2.24gを加えて室温で30分間攪拌し、リチウムtert-ブトキシド溶液を調製した。これを $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{dme})$ 3.62g(10.0mmol)をトルエン15mlに溶かした溶液に加え、室温で15時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を蒸留することにより、無色の液体2.85gを得た(収率74%)。

$^1\text{H}$  NMR(500MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$  / ppm)

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

$^{13}\text{C}$  NMR(125MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$  / ppm)

77.5(br), 66.2(br), 33.8, 32.9。

[0063]  $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$  の熱分析

アルゴンを400ml/minにて流通させている雰囲気下、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件で測定したTG(熱重量測定)の結果及び密閉容器中で昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定したDSC(示差走査熱量測定)の結果を図1に示した。TGからCVD法またはALD法などの材料として良好な気化特性を有していることがわかり、DSCから熱安定性も良好であることがわかった。

[0064]  $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$  の蒸気圧測定

$\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$  の蒸気圧を測定したところ、 $46^\circ\text{C}$ において0.1Torrであった。

## 実施例 2

[0065]  $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$  の合成

アルゴン雰囲気下で、(tert-ブチルイミド)トリス(ジメチルアミド)ニオブ( $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NMe}_2)_3$ )1.06g(3.59mmol)をヘキサン5mlに溶かした溶液にtert-ブタノール810mg(10.9mmol)を加え、室温で24時間攪拌した、溶媒を減圧留去し、残渣を蒸留することにより、無色の液体1.17gを得た(収率85%)。この液体を $\text{C}_6\text{D}_6$ に溶かして $^1\text{H}$  NMR及び $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを測定したところ、実施例1と同じスペクトルが得られ、 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ であることを確認した。

## 実施例 3

[0066]  $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$  の合成

アルゴン雰囲気下で、 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3$  (dme) 4.79g (13.3mmol) をトルエン20mL に溶かし、 $\text{LiNMe}_2$  をヘキサンに懸濁させた液 (5.3wt%, 38.6g, 40.1mmol) を加え、室温で11時間攪拌した。不溶物をろ別して暗黄色溶液を得た。この暗黄色溶液に含まれる成分を分析するため、一部をサンプリングして濃縮した。得られた残渣の $^1\text{H}$  NMR及び $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを測定し、 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NMe}_2)_3$  が生成していることを確認した。また、得られた残渣の質量を基にして算出した暗黄色溶液中の $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NMe}_2)_3$  の含量は、3.15gであった (工程1; 収率80%)。

$^1\text{H}$  NMR (500MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  / ppm)

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

$^{13}\text{C}$  NMR (125MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  / ppm)

47.3, 33.7。

- [0067] 工程1で得た暗黄色溶液に、tert-ブタノール2.37g (32.0mmol) を加え、室温で6時間攪拌した、溶媒を減圧留去し、残渣を蒸留することにより、無色の液体2.98gを得た (工程2; 収率73%、工程1及び2を通じた収率58%)。この液体を $\text{C}_6\text{D}_6$  に溶かして $^1\text{H}$  NMR及び $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを測定したところ、実施例1と同じスペクトルが得られ、 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$  であることを確認した。

#### 実施例 4

- [0068] (プロピルイミド)トリ(tert-ブトキソ)ニオブ ( $\text{Nb}(\text{NPr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ ) の合成

アルゴン雰囲気下で、 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$  2.98g (7.77mmol) をプロピルアミン14.0g に溶かし、室温で17時間攪拌した。残ったプロピルアミン及び副生したtert-ブチルアミンを減圧留去し、残渣を蒸留することにより、無色の液体2.36gを得た (収率82%)。

$^1\text{H}$  NMR (500MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  / 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)

$^{13}\text{C}$  NMR (125MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  / ppm)

78.0, 65.3 (br), 32.9, 27.6, 12.2。

- [0069]  $\text{Nb}(\text{NPr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$  の熱分析

アルゴンを400ml/minにて流通させている雰囲気下、昇温速度10°C/minの条件で測定したTGの結果及び密閉容器中で昇温速度10°C/minで測定したDSCの結果を図3に示した。TGからCVD法またはALD法などの材料として良好な気化特性を有していることがわかり、DSCから熱安定性も良好であることがわかった。

### 実施例 5

[0070] (イソプロピルイミド)トリ(tert-ブトキシ)ニオブ( $\text{Nb}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ )の合成

アルゴン雰囲気下で、 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$  2.80g(7.30mmol)をヘキサン3mLおよびイソプロピルアミン13.0gに溶かし、室温で17時間攪拌した。ヘキサン、残ったイソプロピルアミン及び副生したtert-ブチルアミンを減圧留去し、残渣を蒸留することにより、無色の液体2.25gを得た(収率83%)。

$^1\text{H}$  NMR(500MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$ /ppm)

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

$^{13}\text{C}$  NMR(125MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$ /ppm)

77.7(br), 62.6(br), 32.9, 27.3。

[0071]  $\text{Nb}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ の熱分析

アルゴンを400ml/minにて流通させている雰囲気下、昇温速度10°C/minの条件で測定したTGの結果及び密閉容器中で昇温速度10°C/minで測定したDSCの結果を図4に示した。TGからCVD法またはALD法などの材料として良好な気化特性を有していることがわかり、DSCから熱安定性も良好であることがわかった。

[0072]  $\text{Nb}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ の蒸気圧測定

$\text{Nb}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ の蒸気圧を測定したところ、49°Cにおいて0.1Torrであった。

### 実施例 6

[0073]  $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ を用いたNb含有薄膜の製造

$\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ を原料として、図2の装置を用いて、原料温度40°C、キャリアガス(Ar)流量20sccm、原料圧力100Torr、希釈ガス(Ar)流量220sccm、反応ガス( $\text{O}_2$ )流量60sccm、基板温度400°C、反応槽内圧力4Torrで、CVD法により $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板上に1時間成膜を行った。作製した膜を蛍光X線分析装置にて測定したところ、Nbの特性X線が検出され、また、膜組成をX線光電子分光法で確認したところ

酸化ニオブであった。膜厚をSEMにより確認したところ約40nmであった。

### 実施例 7

[0074] (メチルイミド)トリ(tert-ブトキシ)ニオブ( $\text{Nb}(\text{NMe})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ )の合成

アルゴン雰囲気下で、 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$  2.43g(6.34mmol)をメチルアミンのテトラヒドロフラン溶液(2.0M、100mL)に溶かし、室温で12時間攪拌した。溶媒及び過剰のメチルアミンを減圧留去し、残渣を昇華することにより、白色固体1.22gを得た(収率56%)。

$^1\text{H}$  NMR(500MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$  /ppm)

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

$^{13}\text{C}$  NMR(125MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$  /ppm)

78.2, 50.3(br), 33.0。

[0075]  $\text{Nb}(\text{NMe})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ の熱分析

アルゴンを400ml/minにて流通させている雰囲気下、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件で測定したTGの結果及び密閉容器中で昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定したDSCの結果を図5に示した。TGからCVD法またはALD法などの材料として良好な気化特性を有していることがわかり、DSCから熱安定性も良好であることがわかった。

[0076] 〈参考例2〉

(エチルイミド)トリクロロ(1,2-ジメキシエタン)ニオブ( $\text{Nb}(\text{NEt})\text{Cl}_3(\text{dme})$ )の合成

アルゴン雰囲気下、トルエン80mLに五塩化ニオブ10.9g(40.2mmol)を懸濁させ、氷浴で冷却しながらエチルアミン5.57g(124mmol)をトルエン10mLに溶かした溶液及び1,2-ジメキシエタン3.62g(40.2mmol)、塩化亜鉛(II)16.4g(120mmol)を順に加えた。室温で12時間攪拌した後、 $-8^\circ\text{C}$ で12時間冷却しながら静置した。不溶物をろ別し、ろ液からトルエンを減圧留去することにより、明黄色の固体9.46g(28.5mmol)を得た。収率71%。

$^1\text{H}$  NMR(500MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$  /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)。

## 実施例 8

[0077] (エチルイミド)トリ(tert-ブトキシ)ニオブ( $\text{Nb}(\text{NEt})_3(\text{O}^t\text{Bu})_3$ )の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.58M)19.6mLにtert-ブタノール2.30gを加えて室温で30分間攪拌し、リチウムtert-ブトキシド溶液を調製した。これを $\text{Nb}(\text{NEt})\text{Cl}_3(\text{dme})$ 3.44g(10.4mmol)をトルエン15mlに溶かした溶液に加え、室温で12時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を蒸留することにより、無色の液体3.41gを得た(収率93%)。

$^1\text{H}$  NMR(500MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  / ppm)

3.72(q, J=7Hz, 2H), 1.35(s, 27H), 1.20(t, J=7Hz, 3H)

$^{13}\text{C}$  NMR(125MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  / ppm)

77.9, 57.6(br), 32.9, 19.7。

[0078]  $\text{Nb}(\text{NEt})_3(\text{O}^t\text{Bu})_3$ の熱分析

アルゴンを400ml/minにて流通させている雰囲気下、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件で測定したTGの結果及び密閉容器中で昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定したDSCの結果を図6に示した。TGからCVD法またはALD法などの材料として良好な気化特性を有していることがわかり、DSCから熱安定性も良好であることがわかった。

## 実施例 9

[0079] (エチルイミド)トリ(tert-ペンチルオキシ)ニオブ( $\text{Nb}(\text{NEt})_3(\text{O}^t\text{Pe})_3$ )の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.58M)16.2mLにtert-ペンタノール2.26gを加えて室温で30分間攪拌し、リチウムtert-ペンチルオキシド溶液を調製した。これを $\text{Nb}(\text{NEt})\text{Cl}_3(\text{dme})$ 2.85g(8.57mmol)をトルエン12mlに溶かした溶液に加え、室温で12時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を蒸留することにより、無色の液体3.09gを得た(収率91%)。

$^1\text{H}$  NMR(500MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  / 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, H)

$^{13}\text{C}$  NMR(125MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  / ppm)

80. 0, 57. 5 (br), 37. 8, 30. 6, 19. 6, 9. 3。

[0080] Nb(NEt)<sub>3</sub>(O<sup>t</sup>Pe)<sub>3</sub>の熱分析

アルゴンを400ml/minにて流通させている雰囲気下、昇温速度10°C/minの条件で測定したTGの結果及び密閉容器中で昇温速度10°C/minで測定したDSCの結果を図7に示した。TGからCVD法またはALD法などの材料として良好な気化特性を有していることがわかり、DSCから熱安定性も良好であることがわかった。

実施例 10

[0081] (エチルイミド)トリ(1-エチル-1-メチルプロピルオキシ)ニオブ(Nb(NEt)(OC<sub>2</sub>Me)<sub>3</sub>)の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.58M)14.5mLに3-メチル-3-ペンタノール2.35gを加えて室温で30分間攪拌し、リチウム1-エチル-1-メチルプロピルオキシド溶液を調製した。これをNb(NEt)Cl<sub>3</sub>(dme)2.55g(7.68mmol)をトルエン10mlに溶かした溶液に加え、室温で12時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を蒸留することにより、無色の液体2.67gを得た(収率79%)。

<sup>1</sup>H NMR(500MHz、C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>、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)

<sup>13</sup>C NMR(125MHz、C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>、δ/ppm)

82.2, 57.5(br), 35.5, 27.6, 19.5, 9.1。

[0082] Nb(NEt)(OC<sub>2</sub>Me)<sub>3</sub>の熱分析

アルゴンを400ml/minにて流通させている雰囲気下、昇温速度10°C/minの条件で測定したTGの結果及び密閉容器中で昇温速度10°C/minで測定したDSCの結果を図8に示した。TGからCVD法またはALD法などの材料として良好な気化特性を有していることがわかり、DSCから熱安定性も良好であることがわかった。

実施例 11

[0083] (tert-ブチルイミド)トリ(tert-ペンチルオキシ)ニオブ(Nb(N<sup>t</sup>Bu)(O<sup>t</sup>Pe)<sub>3</sub>)の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.58M)5.40mLにtert-ペンタノール754mgを加えて室温で30分間攪拌し、リチウムtert-ペンチルオキシド溶液を調製した。これをNb(N<sup>t</sup>Bu)Cl<sub>3</sub>(dme)1.03g(2.85mmol)をトルエン5mlに溶かした溶液に加え、室温で6時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を蒸留することにより、無色の液体1.11gを得た(収率91%)。

<sup>1</sup>H NMR(500MHz、C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>、δ/ppm)

1.60(q, J=8Hz, 6H), 1.34(s, 9H), 1.32(s, 18H), 0.95(t, J=8Hz, 9H)

<sup>13</sup>C NMR(125MHz、C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>、δ/ppm)

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

[0084] Nb(N<sup>t</sup>Bu)(O<sup>t</sup>Pe)<sub>3</sub>の熱分析

アルゴンを400ml/minにて流通させている雰囲気下、昇温速度10°C/minの条件で測定したTGの結果及び密閉容器中で昇温速度10°C/minで測定したDSCの結果を図9に示した。TGからCVD法またはALD法などの材料として良好な気化特性を有していることがわかり、DSCから熱安定性も良好であることがわかった。

実施例 12

[0085] (tert-ペンチルイミド)トリ(tert-ブトキシ)ニオブ(Nb(N<sup>t</sup>Pe)(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>)の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.58M)15.8mLにtert-ブタノール1.86gを加えて室温で30分間攪拌し、リチウムtert-ブトキシド溶液を調製した。これを(tert-ペンチルイミド)トリクロロ(1,2-ジメトキシエタン)ニオブ(Nb(N<sup>t</sup>Pe)Cl<sub>3</sub>(dme))3.13g(8.37mmol)をトルエン12mlに溶かした溶液に加え、室温で8時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を蒸留することにより、無色の液体2.73gを得た(収率82%)。

<sup>1</sup>H NMR(500MHz、C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>、δ/ppm)

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

<sup>13</sup>C NMR(125MHz、C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>、δ/ppm)

77. 7 (br), 69. 0 (br), 38. 6, 32. 9, 31. 1, 10. 4。

[0086] Nb(N<sup>t</sup>Pe)(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub> の熱分析

アルゴンを400ml/minにて流通させている雰囲気下、昇温速度10°C/minの条件で測定したTGの結果及び密閉容器中で昇温速度10°C/minで測定したDSCの結果を図10に示した。TGからCVD法またはALD法などの材料として良好な気化特性を有していることがわかり、DSCから熱安定性も良好であることがわかった。

実施例 13

[0087] (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルイミド)トリ(tert-ブトキシ)ニオブ(Nb(NCMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>)の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1. 58M)52. 6mLにtert-ブタノール6. 16gを加えて室温で1時間攪拌し、リチウムtert-ブトキシド溶液を調製した。これを(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルイミド)トリクロロ(1, 2-ジメトキシエタン)ニオブ(Nb(NCMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>(dme))11. 53g(27. 7mmol)をトルエン50mlに溶かした溶液に加え、室温で12時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を蒸留することにより、淡黄色の液体9. 94gを得た(収率82%)。

<sup>1</sup>H NMR(500MHz、C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>、δ/ppm)

1. 88(s, 2H), 1. 48(s, 6H), 1. 40(s, 27H), 1. 09(s, 9H)

<sup>13</sup>C NMR(125MHz、C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>、δ/ppm)

77. 8(br), 70. 1(br), 59. 0, 33. 3, 32. 9, 32. 3, 31. 9。

[0088] Nb(NCMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub> の熱分析

アルゴンを400ml/minにて流通させている雰囲気下、昇温速度10°C/minの条件で測定したTGの結果及び密閉容器中で昇温速度10°C/minで測定したDSCの結果を図11に示した。TGからCVD法またはALD法などの材料として良好な気化特性を有していることがわかり、DSCから熱安定性も良好であることがわかった。

実施例 14

[0089] Nb(N<sup>t</sup>Bu)(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub> の合成

アルゴン雰囲気下で、Nb(N<sup>t</sup>Bu)Cl<sub>3</sub>(dme)2. 96g(8. 21mmol)をトルエン15ml

に溶かし、カリウムtert-ブトキシド2.77g(24.6mmol)を15mLのヘキサンに懸濁させたスラリーを加え、室温で15時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を蒸留することにより、無色の液体1.79gを得た(収率57%)。この液体を $C_6D_6$ に溶かして $^1H$  NMR及び $^{13}C$  NMRスペクトルを測定したところ、実施例1と同じスペクトルが得られ、 $Nb(N^tBu)(O^tBu)_3$ であることを確認した。

### 実施例 15

[0090]  $Nb(N^tBu)(O^tBu)_3$  の合成

アルゴン雰囲気下で、 $Nb(N^tBu)Cl_3(dme)$  4.95g(13.7mmol)をトルエン25mlに溶かし、ナトリウムtert-ブトキシド3.96g(41.2mmol)を25mLのヘキサンに懸濁させたスラリーを加え、室温で15時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を蒸留することにより、無色の液体1.44gを得た(収率27%)。この液体を $C_6D_6$ に溶かして $^1H$  NMR及び $^{13}C$  NMRスペクトルを測定したところ、実施例1と同じスペクトルが得られ、 $Nb(N^tBu)(O^tBu)_3$ であることを確認した。

### 実施例 16

[0091] (エチルイミド)トリ(tert-ペンチルオキシ)タンタル( $Ta(NEt)(O^tPe)_3$ )の合成

アルゴン雰囲気下で、(エチルイミド)トリス(ジエチルアミド)タンタル( $Ta(NEt)(NEt_2)_3$ ) 1.45g(3.29mmol)をトルエン7mlに溶かした溶液にtert-ペンタノール871mg(9.88mmol)を加え、室温で18時間攪拌した、溶媒を減圧留去し、残渣を昇華することにより、白色の固体1.19gを得た(収率74%)。

$^1H$  NMR(500MHz、 $C_6D_6$ 、 $\delta$  / 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)。

### 実施例 17

[0092] (エチルイミド)トリ(1-エチル-1-メチルプロピルオキシ)タンタル( $Ta(NEt)(OC_2EtMe)_3$ )の合成

アルゴン雰囲気下で、 $Ta(NEt)(NEt_2)_3$  1.46g(3.32mmol)をトルエン7mlに溶かした溶液に3-メチル-3-ペンタノール1.02g(9.98mmol)を加え、室温で

12時間攪拌した、溶媒を減圧留去し、残渣を昇華することにより、無色の液体1.52gを得た(収率87%)。

$^1\text{H}$  NMR(500MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$  / 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)

$^{13}\text{C}$  NMR(125MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$  / ppm)

82.4, 55.6, 35.5, 27.7, 21.2, 9.0。

[0093] Ta(NEt)<sub>2</sub>(OCEt<sub>2</sub>Me)<sub>3</sub>の熱分析

アルゴンを400ml/minにて流通させている雰囲気下、昇温速度10°C/minの条件で測定したTGの結果及び密閉容器中で昇温速度10°C/minで測定したDSCの結果を図12に示した。TGからCVD法またはALD法などの材料として良好な気化特性を有していることがわかり、DSCから熱安定性も良好であることがわかった。

[0094] 〈参考例3〉

(イソプロピルイミド)トリクロロジピリジントantal( Ta(N<sup>i</sup>Pr)Cl<sub>3</sub>(pyridine)<sub>2</sub> )の合成  
アルゴン雰囲気下、トルエン25mLとジエチルエーテル5mLの混合液に五塩化タantal3.82g(10.7mmol)を懸濁させ、メタけい酸ナトリウム2.61g及びイソプロピルアミン1.26gを順に加えた。室温で10時間攪拌した後、ピリジン7.0mLを加えてさらに12時間攪拌した。不溶物をろ別し、ろ液から溶媒及び過剰のピリジンを減圧留去することにより、黄白色の固体3.36g(6.69mmol)を得た。収率63%。

$^1\text{H}$  NMR(500MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$  / 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)。

実施例 18

[0095] (イソプロピルイミド)トリ(tert-ブトキシ)antal( Ta(N<sup>i</sup>Pr)(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub> )の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.58M)12.7mLにtert-ブタノール1.49gを加えて室温で30分間攪拌し、リチウムtert-ブトキシド溶液を調製した。これをTa(N<sup>i</sup>Pr)Cl<sub>3</sub>(pyridine)<sub>2</sub>3.36g(6.68mmol)をトルエン15mlに

溶かした溶液に加え、室温で12時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を蒸留することにより、無色の液体2.65gを得た(収率87%)。

$^1\text{H}$  NMR (500MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  / ppm)

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

$^{13}\text{C}$  NMR (125MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  / ppm)

78.1, 61.0, 32.9, 28.9。

[0096]  $\text{Ta}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$  の熱分析

アルゴンを400ml/minにて流通させている雰囲気下、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件で測定したTGの結果及び密閉容器中で昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定したDSCの結果を図13に示した。TGからCVD法またはALD法などの材料として良好な気化特性を有していることがわかり、DSCから熱安定性も良好であることがわかった。

[0097]  $\text{Ta}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$  の蒸気圧測定

$\text{Ta}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$  の蒸気圧を測定したところ、 $47^\circ\text{C}$ において0.1Torrであった。

[0098] 〈参考例4〉

(イソプロピルイミド)トリクロロ(1,2-ジメトキシエタン)タンタル( $\text{Ta}(\text{N}^i\text{Pr})\text{Cl}_3(\text{dm e})$ )の合成

アルゴン雰囲気下、トルエン60mLに五塩化タンタル5.87g(16.4mmol)を懸濁させ、氷浴で冷却しながらイソプロピルアミン2.90g(49.1mmol)及び1,2-ジメトキシエタン1.48g(16.4mmol)、塩化亜鉛(II)5.80g(42.6mmol)を順に加えた。室温で12時間攪拌した後、 $-8^\circ\text{C}$ で22時間冷却しながら静置した。不溶物をろ別し、ろ液からトルエンを減圧留去することにより、淡黄色の固体4.67g(10.7mmol)を得た。収率66%。

$^1\text{H}$  NMR (500MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  / 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)。

## 実施例 19

[0099]  $\text{Ta}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$  の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.57M)20.5mLにtert-ブタノール2.39gを加えて室温で30分間攪拌し、リチウムtert-ブトキシド溶液を調製した。これをTa(N<sup>i</sup>Pr)Cl<sub>3</sub>(dme)4.67g(10.7mmol)をトルエン17mlに溶かした溶液に加え、室温で12時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を蒸留することにより、無色の液体3.23gを得た(収率66%)。この液体をC<sub>6</sub>D<sub>6</sub>に溶かして<sup>1</sup>H NMR及び<sup>13</sup>C NMRスペクトルを測定したところ、実施例18と同じスペクトルが得られ、Ta(N<sup>i</sup>Pr)(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>であることを確認した。

[0100] 〈参考例5〉

(プロピルイミド)トリクロロ(1,2-ジメトキシエタン)タンタル(Ta(NPr)Cl<sub>3</sub>(dme))の合成

アルゴン雰囲気下、トルエン50mLに五塩化タンタル5.86g(16.4mmol)を懸濁させ、氷浴で冷却しながらプロピルアミン2.91g(49.2mmol)及び1,2-ジメトキシエタン1.48g(16.4mmol)、塩化亜鉛(II)5.36g(39.3mmol)を順に加えた。室温で12時間攪拌した後、-8°Cで24時間冷却しながら静置した。不溶物をろ別し、ろ液からトルエンを減圧留去することにより、白色の固体3.39g(7.80mmol)を得た。収率48%。

<sup>1</sup>H NMR(500MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 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)。

実施例 20

[0101] (プロピルイミド)トリ(tert-ブトキシ)タンタル(Ta(NPr)(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>)の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.59M)14.7mLにtert-ブタノール1.74gを加えて室温で4時間攪拌し、リチウムtert-ブトキシド溶液を調製した。これをTa(NPr)Cl<sub>3</sub>(dme)3.39g(7.80mmol)をトルエン14mlに溶かした溶液に加え、室温で18時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を蒸留することにより、無色の液体2.50gを得た(収率70%)。

<sup>1</sup>H NMR(500MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ/ppm)

4.71(m, 2H), 2.06(m, 2H), 1.48(s, 27H), 1.09(t, J=7Hz, 3H)

$^{13}\text{C}$  NMR (125MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  / ppm)

78. 6, 65. 4, 32. 8, 28. 7, 12. 2。

### 実施例 21

- [0102] (tert-ブチルイミド)トリ(tert-ブトキシ)タンタル( $\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ )の合成  
アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1. 58M)79. 0mLにtert-ブタノール9. 26gを加えて室温で12時間攪拌し、リチウムtert-ブトキシド溶液を調製した。これを(tert-ブチルイミド)トリクロロ(1, 2-ジメトキシエタン)タンタル( $\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{dme})$ )18. 6g(41. 6mmol)をトルエン80mlに溶かした溶液に加え、室温で6時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を蒸留することにより、無色の液体14. 5gを得た(収率74%)。

$^1\text{H}$  NMR (500MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  / ppm)

1. 43(s, 9H), 1. 38(s, 27H)

$^{13}\text{C}$  NMR (125MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  / ppm)

77. 9, 64. 4, 35. 3, 33. 0。

- [0103]  $\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ の熱分析  
アルゴンを400ml/minにて流通させている雰囲気下、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件で測定したTGの結果及び密閉容器中で昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定したDSCの結果を図14に示した。TGからCVD法またはALD法などの材料として良好な気化特性を有していることがわかり、DSCから熱安定性も良好であることがわかった。

- [0104]  $\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ の蒸気圧測定  
 $\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ の蒸気圧を測定したところ、 $50^\circ\text{C}$ において0. 1Torrであった。

### 実施例 22

- [0105]  $\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ の合成  
アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1. 58M)14. 3mLにtert-ブタノール1. 68gを加えて室温で30分間攪拌し、リチウムtert-ブトキシド溶液を調製した。これを(tert-ブチルイミド)トリクロロジピリジンタンタル( $\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{pyridine})_2$ )3. 90g(7. 55mmol)をトルエン15mlに溶かした溶液に加え、室温で6時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を蒸留

することにより、無色の液体2.60gを得た(収率73%)。この液体を $C_6D_6$ に溶かして $^1H$  NMR及び $^{13}C$  NMRスペクトルを測定したところ、実施例21と同じスペクトルが得られ、 $Ta(N^tBu)(O^tBu)_3$ であることを確認した。

### 実施例 23

[0106] (tert-ブチルイミド)トリ(tert-ペンチルオキシ)タンタル( $Ta(N^tBu)(O^tPe)_3$ )の合成

アルゴン雰囲気下で、(tert-ブチルイミド)トリス(ジエチルアミド)タンタル( $Ta(N^tBu)(NEt_2)_3$ )2.52g(5.38mmol)をヘキサン8mlに溶かした溶液にtert-ペンタノール1.42g(16.1mmol)を加え、室温で12時間攪拌した、溶媒を減圧留去し、残渣を蒸留することにより、無色の液体2.57gを得た(収率93%)。

$^1H$  NMR(500MHz、 $C_6D_6$ 、 $\delta$  / ppm)

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

$^{13}C$  NMR(125MHz、 $C_6D_6$ 、 $\delta$  / ppm)

80.0, 64.4, 37.7, 35.2, 30.7, 9.3。

[0107]  $Ta(N^tBu)(O^tPe)_3$ の熱分析

アルゴンを400ml/minにて流通させている雰囲気下、昇温速度 $10^\circ C/min$ の条件で測定したTGの結果及び密閉容器中で昇温速度 $10^\circ C/min$ で測定したDSCの結果を図15に示した。TGからCVD法またはALD法などの材料として良好な気化特性を有していることがわかり、DSCから熱安定性も良好であることがわかった。

### 実施例 24

[0108] (tert-ブチルイミド)トリス(1,1-ジエチルプロピルオキシ)タンタル( $Ta(N^tBu)(OCEt)_3$ )の合成

アルゴン雰囲気下で、 $Ta(N^tBu)(NEt_2)_3$ 1.40g(3.00mmol)をヘキサン4mlに溶かした溶液に3-エチル-3-ペンタノール1.05g(9.04mmol)を加え、室温で12時間攪拌した、溶媒を減圧留去し、残渣を蒸留することにより、無色の液体1.56gを得た(収率87%)。

$^1H$  NMR(500MHz、 $C_6D_6$ 、 $\delta$  / ppm)

1. 66 (q, J=8Hz, 18H), 1. 41 (s, 9H), 0. 94 (t, J=8Hz, 27H)

$^{13}\text{C}$  NMR (125MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  / ppm)

84. 2, 64. 6, 35. 0, 32. 2, 8. 8。

[0109]  $\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})_3(\text{OCEt})_3$  の熱分析

アルゴンを400ml/minにて流通させている雰囲気下、昇温速度10°C/minの条件で測定したTGの結果及び密閉容器中で昇温速度10°C/minで測定したDSCの結果を図16に示した。TGからCVD法またはALD法などの材料として良好な気化特性を有していることがわかり、DSCから熱安定性も良好であることがわかった。

### 実施例 25

[0110] (tert-ペンチルイミド)トリ(tert-ブトキソ)タンタル( $\text{Ta}(\text{N}^t\text{Pe})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ )の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1. 57M)13. 6mLにtert-ブタノール1. 58gを加えて室温で1時間攪拌し、リチウムtert-ブトキシド溶液を調製した。これを(tert-ペンチルイミド)トリクロロジピリジンタンタル( $\text{Ta}(\text{N}^t\text{Pe})\text{Cl}_3(\text{pyridine})_2$ )3. 77g(7. 11mmol)をトルエン10mlに懸濁させた液に加え、室温で6時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を蒸留することにより、無色の液体2. 66gを得た(収率77%)。

$^1\text{H}$  NMR (500MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  / ppm)

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

$^{13}\text{C}$  NMR (125MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  / ppm)

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

[0111]  $\text{Ta}(\text{N}^t\text{Pe})(\text{O}^t\text{Bu})_3$  の熱分析

アルゴンを400ml/minにて流通させている雰囲気下、昇温速度10°C/minの条件で測定したTGの結果及び密閉容器中で昇温速度10°C/minで測定したDSCの結果を図17に示した。TGからCVD法またはALD法などの材料として良好な気化特性を有していることがわかり、DSCから熱安定性も良好であることがわかった。

### 実施例 26

[0112] (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルイミド)トリ(tert-ブトキソ)タンタル( $\text{Ta}(\text{NCMe}_2$

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

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.57M)14.9mLにtert-ブタノール1.73gを加えて室温で1時間攪拌し、リチウムtert-ブトキシド溶液を調製した。これを(1,1,3,3-テトラメチルブチルイミド)トリクロロジピリジントantal(  $\text{Ta}(\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3)\text{Cl}_3(\text{pyridine})_2$  )4.47g(7.80mmol)をトルエン10mlに懸濁させた液に加え、室温で6時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を蒸留することにより、淡黄色の液体3.26gを得た(収率80%)。

$^1\text{H}$  NMR(500MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$  / ppm)

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

$^{13}\text{C}$  NMR(125MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$  / ppm)

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

[0113]  $\text{Ta}(\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{O}^t\text{Bu})_3$  の熱分析

アルゴンを400ml/minにて流通させている雰囲気下、昇温速度10°C/minの条件で測定したTGの結果及び密閉容器中で昇温速度10°C/minで測定したDSCの結果を図18に示した。TGからCVD法またはALD法などの材料として良好な気化特性を有していることがわかり、DSCから熱安定性も良好であることがわかった。

[0114] (比較例1)

$\text{Nb}(\text{OEt})_5$  の熱分析

アルゴンを400ml/minにて流通させている雰囲気下、昇温速度10°C/minの条件で測定したTGの結果を図19に示した。本発明のイミド錯体(1)に比べて気化特性が悪いことが明らかである。

[0115]  $\text{Nb}(\text{OEt})_5$  の蒸気圧測定

$\text{Nb}(\text{OEt})_5$  の蒸気圧を測定したところ、120°Cにおいて0.1Torrであった。

[0116] (比較例2)

$\text{Ta}(\text{OEt})_5$  の熱分析

アルゴンを400ml/minにて流通させている雰囲気下、昇温速度10°C/minの条件で測定したTGの結果を図20に示した。本発明のイミド錯体(1)に比べて気化特

性が悪いことが明らかである。

[0117] Ta(OEt)<sub>5</sub> の蒸気圧測定

Ta(OEt)<sub>5</sub> の蒸気圧を測定したところ、129°Cにおいて0.1 Torrであった。

#### 実施例 27

[0118] (メチルイミド)トリス(1-エチル-1-メチルプロピルオキシ)ニオブ(Nb(NMe)(OCEt<sub>2</sub>Me)<sub>3</sub>)の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.65M)23.8mLに3-メチル-3-ペンタノール2.41gおよびメチルアミンのテトラヒドロフラン溶液(2.0M)9.8mLを加えて室温で1時間攪拌した後、減圧乾固した。残った白色固体にヘキサン20mLを加えてスラリーとした。このスラリーを五塩化ニオブ2.13g(7.87mmol)のヘキサン(5mL)懸濁液に加え、室温で12時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を減圧蒸留することにより、無色の液体1.70gを得た(収率51%)。

<sup>1</sup>H NMR(500MHz、C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>、δ/ppm)

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

<sup>13</sup>C NMR(125MHz、C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>、δ/ppm)

82.5, 49.8(br), 35.5, 27.7, 9.0。

#### 実施例 28

[0119] (エチルイミド)トリス(1,1-ジエチルプロピルオキシ)ニオブ(Nb(NEt)(OCEt)<sub>3</sub>)の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.65M)23.9mLに3-エチル-3-ペンタノール2.75gおよびエチルアミンのトルエン溶液(70wt%)1.22gを加えて室温で10時間攪拌した後、減圧乾固した。残った白色固体にヘキサン20mLを加えてスラリーとした。このスラリーを五塩化ニオブ2.13g(7.90mmol)のヘキサン(5mL)懸濁液に加え、室温で12時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を減圧蒸留することにより、無色の液体3.14gを得た(収率83%)。

$^1\text{H}$  NMR (500MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  / ppm)

3. 71 (br, 2H), 1. 64 (q,  $J=8\text{Hz}$ , 18H), 1. 19 (t,  $J=7\text{Hz}$ , 3H), 0. 95 (t,  $J=8\text{Hz}$ , 27H)

$^{13}\text{C}$  NMR (125MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  / ppm)

84. 3, 57. 0 (br), 32. 2, 19. 4, 8. 7。

### 実施例 29

[0120] (イソプロピルイミド)トリス(1-エチル-1-メチルプロピルオキシ)ニオブ ( $\text{Nb}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{OCEt}_2\text{Me})_3$ ) の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1. 65M) 23. 3mLに3-メチル-3-ペンタノール2. 36gおよびイソプロピルアミン909mgを加えて室温で12時間攪拌した。この溶液を五塩化ニオブ2. 08g(7. 70mmol)のヘキサン(5mL)懸濁液に加え、室温で14時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を減圧蒸留することにより、無色の液体2. 22gを得た(収率64%)

。

$^1\text{H}$  NMR (500MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  / 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)

$^{13}\text{C}$  NMR (125MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  / ppm)

82. 0, 62. 5 (br), 35. 5, 27. 7, 27. 1, 9. 1。

### 実施例 30

[0121]  $\text{Nb}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$  の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1. 65M) 16. 1mLにイソプロピルアミン1. 57gを加えて室温で4時間攪拌した。この溶液を五塩化ニオブ3. 58g(13. 2mmol)のヘキサン(10mL)懸濁液に加え、室温で7時間攪拌した。さらに、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1. 65M) 24. 1mLにtert-ブタノール2. 95gを加えて11時間攪拌して調製したリチウムtert-ブトキシド溶液を加え、室温で14時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を減圧蒸留することにより、無色の液体3. 14gを得た(収率64%)。この液体を $\text{C}_6\text{D}_6$ に溶かして $^1$

H NMRおよび $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを測定し、 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Pr})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ であることを確認した。

### 実施例 31

#### [0122] $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.65M)62.4mLにtert-ブタノール4.58gおよびtert-ブチルアミン3.02gを加えて室温で11時間攪拌した。この溶液を五塩化ニオブ5.56g(20.6mmol)のヘキサン(20mL)懸濁液に加え、室温で24時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を減圧蒸留することにより、無色の液体6.04gを得た(収率77%)。この液体を $\text{C}_6\text{D}_6$ に溶かして $^1\text{H}$  NMRおよび $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを測定し、 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ であることを確認した。

### 実施例 32

#### [0123] $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.65M)30.9mLにtert-ブタノール2.27gおよびtert-ブチルアミン1.49gを加えて室温で12時間攪拌した。この溶液を五臭化ニオブ5.02g(10.2mmol)を10mLのヘキサンに懸濁させた液に加え、室温で24時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を減圧蒸留することにより、無色の液体1.56gを得た(収率40%)。この液体を $\text{C}_6\text{D}_6$ に溶かして $^1\text{H}$  NMRおよび $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを測定し、 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ であることを確認した。

### 実施例 33

#### [0124] $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.65M)19.0mLにtert-ブチルアミン2.29gを加えて室温で11時間攪拌した。この溶液を五塩化ニオブ4.23g(15.7mmol)のヘキサン(10mL)懸濁液に加え、室温で10分間攪拌した。さらにナトリウムtert-ブトキシド4.52gを加え、24時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を減圧蒸留することにより、無色の液体4.37gを得た(収率73%)。この液体を $\text{C}_6\text{D}_6$ に溶かして $^1\text{H}$  NMRおよび $^{13}\text{C}$  NMRス

ペクトルを測定し、 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ であることを確認した。

#### 実施例 34

[0125]  $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Pe})_3$  の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.65M)26.5mLにtert-ペンタノール2.32gおよびtert-ブチルアミン1.28gを加えて室温で12時間攪拌した。この溶液を五塩化ニオブ2.37g(8.76mmol)のヘキサン(10mL)懸濁液に加え、室温で24時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を減圧蒸留することにより、無色の液体2.93gを得た(収率79%)。この液体を $\text{C}_6\text{D}_6$ に溶かして $^1\text{H}$  NMRおよび $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを測定し、 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Pe})_3$ であることを確認した。

#### 実施例 35

[0126] (tert-ブチルイミド)トリス(1,1-ジエチルプロピルオキシ)ニオブ( $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{CEt})_3$ )の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.65M)24.2mLに3-エチル-3-ペンタノール2.78gおよびtert-ブチルアミン1.17gを加えて室温で12時間攪拌した。この溶液を五塩化ニオブ2.16g(7.98mmol)のヘキサン(10mL)懸濁液に加え、室温で24時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を減圧蒸留することにより、無色の液体3.33gを得た(収率82%)。

$^1\text{H}$  NMR(500MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$ /ppm)

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

$^{13}\text{C}$  NMR(125MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$ /ppm)

84.1, 66.4(br), 33.5, 32.2, 8.9。

#### 実施例 36

[0127]  $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Pe})(\text{O}^t\text{Bu})_3$  の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.65M)23.1mLにtert-ブタノール1.69gおよびtert-ペンチルアミン1.33gを加えて室温で12時間攪拌した。この溶液を五塩化ニオブ2.06g(7.62mmol)のヘキサン(5mL)懸濁液に

加え、室温で24時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を減圧蒸留することにより、無色の液体2.19gを得た(収率72%)。この液体を $C_6D_6$ に溶かして $^1H$  NMRおよび $^{13}C$  NMRスペクトルを測定し、 $Nb(N^tPe)(O^tBu)_3$ であることを確認した。

### 実施例 37

[0128] (1,3-ジメチルブチルイミド)トリス(tert-ブトキシ)ニオブ( $Nb(NCHMeCH_2CH_2Me)_2(O^tBu)_3$ )の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.65M)26.6mLにtert-ブタノール1.95gおよび1,3-ジメチルブチルアミン1.78gを加えて室温で12時間攪拌した。この溶液を五塩化ニオブ2.37g(8.78mmol)のヘキサン(5mL)懸濁液に加え、室温で24時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を減圧蒸留することにより、淡黄色の液体1.58gを得た(収率44%)。

。

$^1H$  NMR(500MHz、 $C_6D_6$ 、 $\delta$  /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、 $C_6D_6$ 、 $\delta$  /ppm)

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

### 実施例 38

[0129]  $Nb(NCMe_2CH_2CMe_3)(O^tBu)_3$ の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.65M)28.6mLにtert-ブタノール2.10gおよび1,1,3,3-テトラメチルブチルアミン2.45gを加えて室温で12時間攪拌した。この溶液を五臭化ニオブ4.66g(9.46mmol)のヘキサン(5mL)懸濁液に加え、室温で24時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を減圧蒸留することにより、淡黄色の液体2.07gを得た(収率50%)。この液体を $C_6D_6$ に溶かして $^1H$  NMRおよび $^{13}C$  NMRスペクトルを測定し、 $Nb(NCMe_2CH_2CMe_3)(O^tBu)_3$ であることを確認した。

### 実施例 39

[0130] (メチルイミド)トリス(1, 1—ジエチルプロピルオキシ)タンタル( $\text{Ta}(\text{NMe})_3(\text{OCEt})_3$ )の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.65M)18.4mLに3—エチル—3—ペンタノール2.11gおよびメチルアミンのテトラヒドロフラン溶液(2.0M)7.5mLを加えて室温で1時間攪拌した後、減圧乾固した。残った白色固体にヘキサン20mLを加えてスラリーとした。このスラリーを五塩化タンタル2.17g(6.06mmol)のヘキサン(5mL)懸濁液に加え、室温で12時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を減圧蒸留することにより、無色の液体1.07gを得た(収率32%)。この液体を室温まで冷却して数時間放置したところ、無色の固体となった。

$^1\text{H}$  NMR(500MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$  / ppm)

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

$^{13}\text{C}$  NMR(125MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$  / ppm)

84.5, 48.0, 32.3, 8.6。

#### 実施例 40

[0131] (エチルイミド)トリス(1, 1—ジエチルプロピルオキシ)タンタル( $\text{Ta}(\text{NEt})_3(\text{OCEt})_3$ )の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.65M)23.9mLに3—エチル—3—ペンタノール2.75gおよびエチルアミンのトルエン溶液(70wt%)1.22gを加えて室温で10時間攪拌した後、減圧乾固した。残った白色固体にヘキサン20mLを加えてスラリーとした。このスラリーを五塩化タンタル2.83g(7.90mmol)のヘキサン(5mL)懸濁液に加え、室温で12時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を減圧蒸留することにより、無色の液体3.02gを得た(収率67%)。

$^1\text{H}$  NMR(500MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$  / 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)

$^{13}\text{C}$  NMR(125MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$  / ppm)

84. 4, 55. 5, 32. 3, 21. 0, 8. 7。

#### 実施例 41

[0132] (イソプロピルイミド)トリス(1, 1—ジエチルプロピルオキシ)タンタル( $\text{Ta}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{OCEt}_3)_3$ )の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1. 65M)21. 7mLに3—エチル—3—ペンタノール2. 49gおよびイソプロピルアミン846mgを加えて室温で12時間攪拌した。この溶液を五塩化タンタル2. 56g(7. 16mmol)のヘキサン(5mL)懸濁液に加え、室温で13時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を減圧蒸留することにより、無色の液体2. 02gを得た(収率48%)。

$^1\text{H}$  NMR(500MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$  /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)

$^{13}\text{C}$  NMR(125MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$  /ppm)

84. 3, 61. 0, 32. 2, 28. 6, 8. 7。

#### 実施例 42

[0133]  $\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1. 65M)36. 7mLにtert—ブタノール2. 70gおよびtert—ブチルアミン1. 77gを加えて室温で12時間攪拌した。この溶液を五塩化タンタル4. 34g(12. 1mmol)のヘキサン(10mL)懸濁液に加え、室温で8時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を減圧蒸留することにより、無色の液体4. 48gを得た(収率78%)。この液体を $\text{C}_6\text{D}_6$ に溶かして $^1\text{H}$  NMRおよび $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを測定し、 $\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ であることを確認した。

#### 実施例 43

[0134]  $\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1. 65M)24. 8mLにtert—ブタノール1. 82gおよびtert—ブチルアミン1. 20gを加えて室温で12時間攪拌

した。この溶液を五臭化タンタル4.74g(8.17mmol)のヘキサン(10mL)懸濁液に加え、室温で24時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を減圧蒸留することにより、無色の液体1.51gを得た(収率39%)。この液体を $C_6D_6$ に溶かして $^1H$  NMRおよび $^{13}C$  NMRスペクトルを測定し、 $Ta(N^tBu)(O^tBu)_3$ であることを確認した。

#### 実施例 44

[0135] (tert-ブチルイミド)トリス(1-エチル-1-メチルプロピルオキシ)タンタル( $Ta(N^tBu)(OCEtMe)_3$ )の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.65M)27.0mLに3-メチル-3-ペンタノール2.73gおよびtert-ブチルアミン1.30gを加えて室温で12時間攪拌した。この溶液を五塩化タンタル3.19g(8.90mmol)のヘキサン(10mL)懸濁液に加え、室温で24時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を減圧蒸留することにより、無色の液体3.49gを得た(収率71%)。

$^1H$  NMR(500MHz、 $C_6D_6$ 、 $\delta$  /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、 $C_6D_6$ 、 $\delta$  /ppm)

82.1, 64.5, 35.5, 35.1, 27.7, 9.1。

#### 実施例 45

[0136] (tert-ブチルイミド)トリス(1-メチル-1-プロピルブチルオキシ)タンタル( $Ta(N^tBu)(OCMePr)_3$ )の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.65M)25.8mLに4-メチル-4-ヘプタノール3.33gおよびtert-ブチルアミン1.25gを加えて室温で12時間攪拌した。この溶液を五塩化タンタル3.06g(8.53mmol)のヘキサン(10mL)懸濁液に加え、室温で24時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を減圧蒸留することにより、無色の液体3.89gを得た(収率71%)。

$^1\text{H}$  NMR (500MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  / 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)

$^{13}\text{C}$  NMR (125MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  / ppm)

81. 8, 64. 5, 46. 135. 328. 9, 18. 1, 15. 2。

#### 実施例 46

[0137]  $\text{Ta}(\text{N}^t\text{Pe})(\text{O}^t\text{Bu})_3$  の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1. 65M) 18. 9mLにtert-ブタノール1. 39gおよびtert-ペンチルアミン1. 09gを加えて室温で12時間攪拌した。この溶液を五塩化タンタル2. 24g(6. 25mmol)のヘキサン(5mL)懸濁液に加え、室温で24時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を減圧蒸留することにより、無色の液体2. 04gを得た(収率67%)。この液体を $\text{C}_6\text{D}_6$ に溶かして $^1\text{H}$  NMRおよび $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを測定し、 $\text{Ta}(\text{N}^t\text{Pe})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ であることを確認した。

#### 実施例 47

[0138]  $\text{Ta}(\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{O}^t\text{Bu})_3$  の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1. 65M) 32. 3mLにtert-ブタノール2. 37gおよび1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルアミン2. 76gを加えて室温で12時間攪拌した。この溶液を五塩化タンタル3. 82g(10. 7mmol)のヘキサン(5mL)懸濁液に加え、室温で24時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を減圧蒸留することにより、無色の液体4. 07gを得た(収率72%)。この液体を $\text{C}_6\text{D}_6$ に溶かして $^1\text{H}$  NMRおよび $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを測定し、 $\text{Ta}(\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{O}^t\text{Bu})_3$ であることを確認した。

#### 実施例 48

[0139] (tert-ブチルイミド)トリス(1-メチル-1-プロピルブチルオキシ)ニオブ( $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{OCMePr}_2)_3$ )の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1. 57M) 12. 4mLに4-メチル-4-ヘプタノール2. 53gを加えて室温で12時間攪拌し、リチウム1-メチル-

1-プロピルブチルオキシド溶液を調製した。これを $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{pyridine})_2$  2.7 g (6.47 mmol) をトルエン12 mL に懸濁させたスラリーに加え、室温で24時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を減圧蒸留することにより、無色の液体2.62 g を得た(収率73%)。

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  / 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 (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  / ppm)

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

[0140] 〈参考例6〉

(tert-ブチルイミド)トリブロモジピリジンニオブ( $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Br}_3(\text{pyridine})_2$ )の合成

アルゴン雰囲気下、トルエン50 mL とジエチルエーテル5 mL の混合液に五臭化ニオブ4.62 g (9.39 mmol) を懸濁させ、メタけい酸ナトリウム2.29 g 及びtert-ブチルアミン1.37 g を順に加えた。室温で10時間攪拌した後、ピリジン7.0 mL を加えてさらに7時間攪拌した。不溶物をろ別し、ろ液から溶媒及び過剰のピリジンを減圧留去することにより、黄色の固体3.48 g (6.19 mmol) を得た。収率66%。

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  / 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)。

実施例 49

[0141]  $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$  の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.65 M) 11.2 mL にtert-ブタノール1.38 g を加えて室温で1時間攪拌し、リチウムtert-ブトキシド溶液を調製した。これを $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Br}_3(\text{pyridine})_2$  3.48 g (6.19 mmol) をトルエン10 mL に溶かした溶液に加え、室温で24時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を減圧蒸留することにより、無色の液体1.81 g を得た(収率76%)。この液体を $\text{C}_6\text{D}_6$  に溶かして $^1\text{H}$  NMR および $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを測

定し、 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ であることを確認した。

[0142] 〈参考例7〉

(sec-ブチルイミド)トリクロロ(1, 2-ジメトキシエタン)ニオブ( $\text{Nb}(\text{N}^s\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{dme})$ )の合成

アルゴン雰囲気下、トルエン50mLとジエチルエーテル5mLの混合液に五塩化ニオブ6.04g(22.4mmol)を溶かし、氷浴で冷却しながらsec-ブチルアミン4.98g及び1, 2-ジメトキシエタン2.34mL、塩化亜鉛(II)7.69gを順に加えた。室温で21時間攪拌した後、 $-20^\circ\text{C}$ で6時間冷却しながら静置した。不溶物をろ別し、ろ液から溶媒を減圧留去することにより、黄色の固体6.73g(18.7mmol)を得た。収率83%。

$^1\text{H}$  NMR(500MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$  / 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)

$^{13}\text{C}$  NMR(125MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$  / ppm)

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

実施例 50

[0143] (sec-ブチルイミド)トリ(tert-ブトキシ)ニオブ( $\text{Nb}(\text{N}^s\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ )の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.65M)33.9mLにtert-ブタノール4.15gを加えて室温で1時間攪拌し、リチウムtert-ブトキシド溶液を調製した。これを $\text{Nb}(\text{N}^s\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{dme})$ 6.73g(18.7mmol)をトルエン10mlに溶かした溶液に加え、室温で10時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を減圧蒸留することにより、淡黄色の液体6.09gを得た(収率85%)。

$^1\text{H}$  NMR(500MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$  / 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)

$^{13}\text{C}$  NMR(125MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$  / ppm)

77. 8, 67. 8(br), 34. 0, 32. 9, 24. 6, 11. 8。

[0144] 〈参考例8〉(sec-ブチルイミド)トリクロロジピリジントantal (Ta(N<sup>s</sup>Bu)Cl<sub>3</sub>(pyridine)<sub>2</sub>)の合成

アルゴン雰囲気下、トルエン70mLとジエチルエーテル7mLの混合液に五塩化タantal 8. 75g(24. 4mmol)を懸濁させ、メタけい酸ナトリウム5. 96g及びsec-ブチルアミン3. 57gを順に加えた。室温で20時間攪拌した後、ピリジン20mLを加えてさらに5時間攪拌した。不溶物をろ別し、ろ液から溶媒及び過剰のピリジンを減圧留去することにより、淡黄色の固体9. 69g(18. 8mmol)を得た。収率77%。

<sup>1</sup>H NMR(500MHz、C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>、δ/ppm)

9. 16(br, 2H), 8. 83(d, J=7Hz, 2H), 6. 86(br, 1H), 6. 73(t, J=7Hz, 1H), 6. 52(br, 2H), 6. 32(t, J=7Hz, 2H), 5. 06(sext, J=6Hz, 1H), 1. 90(m, 1H), 1. 59(m, 1H), 1. 42(d, J=6Hz, 3H), 1. 28(t, J=7Hz, 3H)

<sup>13</sup>C NMR(125MHz、C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>、δ/ppm)

153. 1, 152. 2, 139. 6, 138. 4, 124. 4, 124. 2, 68. 3, 33. 8, 23. 5, 11. 8。

#### 実施例 51

[0145] (sec-ブチルイミド)トリ(tert-ブトキシ)タantal (Ta(N<sup>s</sup>Bu)(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>)の合成

アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1. 65M)34. 1mLにtert-ブタノール4. 17gを加えて室温で1時間攪拌し、リチウムtert-ブトキシド溶液を調製した。これをTa(N<sup>s</sup>Bu)Cl<sub>3</sub>(pyridine)<sub>2</sub> 9. 69g(18. 8mmol)をトルエン10mlに溶かした溶液に加え、室温で10時間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた残渣を減圧蒸留することにより、淡黄色の液体4. 48gを得た(収率51%)。

<sup>1</sup>H NMR(500MHz、C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>、δ/ppm)

4. 05(sext, J=6Hz, 1H), 1. 71(m, 1H), 1. 50(m, 1H), 1. 38(s, 27H), 1. 30(d, J=6Hz, 3H), 1. 06(t, J=7Hz, 3H)

<sup>13</sup>C NMR(125MHz、C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>、δ/ppm)

78. 2, 66. 8, 35. 4, 32. 9, 26. 4, 12. 0。

## [0146] 〈参考例9〉

(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルイミド)トリクロロジピリジンニオブ ( $\text{Nb}(\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3)\text{Cl}_3(\text{pyridine})_2$ ) の合成

アルゴン雰囲気下、トルエン50mLとジエチルエーテル5mLの混合液に五塩化ニオブ7.63g(28.2mmol)を懸濁させ、メタけい酸ナトリウム6.89g及び1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルアミン7.30gを順に加えた。室温で3時間攪拌した後、ピリジン15.0mLを加えてさらに24時間攪拌した。不溶物をろ別し、ろ液から溶媒及び過剰のピリジンを減圧留去することにより、暗黄色の固体10.7g(22.0mmol)を得た。収率78%。

$^1\text{H}$  NMR(500MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$  / 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)。

## [0147] 〈参考例10〉

トリス(ジメチルアミド)(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルイミド)ニオブ ( $\text{Nb}(\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{NMe}_2)_3$ ) の合成

アルゴン雰囲気下、トルエン5mLに $\text{Nb}(\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3)\text{Cl}_3(\text{pyridine})_2$  1.63g(3.37mmol)を懸濁させ、リチウムジメチルアミドのヘキサンスラリー(5.28wt%)を10.8g加えた。室温で20時間攪拌した後、不溶物をろ別し、ろ液から溶媒を減圧留去した。残渣を減圧蒸留することにより、暗黄色の液体418mg(1.18mmol)を得た。収率35%。

$^1\text{H}$  NMR(500MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$  / ppm)

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

$^{13}\text{C}$  NMR(125MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$  / ppm)

72.9, 57.9, 47.2, 34.1, 32.3, 32.2。

## 実施例 52

[0148] (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルイミド)(トリイソプロポキソ)ニオブ ( $\text{Nb}(\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ) の合成

アルゴン雰囲気下で、 $\text{Nb}(\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{NMe}_2)_3$  410mg(1.16mmol)を

トルエン4mLに溶かした溶液を $-78^{\circ}\text{C}$ に冷却し、イソプロピルアルコール(210mg)のトルエン(4mL)溶液を30分間かけて滴下した。室温で4時間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。残渣を減圧昇華することにより、白色固体310mgを得た(収率67%)。

$^1\text{H}$  NMR(500MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$  / 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)

$^{13}\text{C}$  NMR(125MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$  / ppm)

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

### 実施例 53

[0149] (tert-ブチルイミド)(トリイソプロポキシ)ニオブ( $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^i\text{Pr})_3$ )の合成

アルゴン雰囲気下で、 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NEt}_2)_3$  415mg(1. 09mmol)をトルエン10mLに溶かした溶液を $-78^{\circ}\text{C}$ に冷却し、イソプロピルアルコール(197mg)のトルエン(10mL)溶液を30分間かけて滴下した。 $-78^{\circ}\text{C}$ で3時間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。室温で残渣をヘキサン5mLに溶かし、 $-78^{\circ}\text{C}$ に冷却することにより白色固体255mgを得た(収率68%)。

$^1\text{H}$  NMR(500MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$  / ppm)

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

$^{13}\text{C}$  NMR(125MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$  / ppm)

77. 7, 65. 7(br), 33. 8, 26. 7。

### 実施例 54

[0150] (tert-ブチルイミド)(トリエトキシ)ニオブ( $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{OEt})_3$ )の合成

アルゴン雰囲気下で、 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NEt}_2)_3$  826mg(2. 17mmol)をトルエン10mLに溶かした溶液を $-78^{\circ}\text{C}$ に冷却し、エタノール(300mg)のトルエン(10mL)溶液を30分間かけて滴下した。 $-78^{\circ}\text{C}$ で3時間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。室温で残渣をヘキサン5mLに溶かし、 $-78^{\circ}\text{C}$ に冷却することにより白色固体255mgを得た(収率39%)。

$^1\text{H}$  NMR(500MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$  / ppm)

4. 72(q, J=7Hz, 6H), 1. 50(d, J=7Hz, 9H), 1. 33(s, 9H)

$^{13}\text{C}$  NMR(125MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  /ppm)

72. 1, 66. 7(br), 33. 4, 20. 0。

[0151] 〈参考例11〉

トリス(ジエチルアミド)(tert-ペンチルイミド)ニオブ( $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Pe})(\text{NEt}_2)_3$ )の合成  
アルゴン雰囲気下で、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1. 65M)36. 1mLにジエチルアミン4. 36gを加えて12時間攪拌し、リチウムジエチルアミド溶液を調製した。これを $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Pe})\text{Cl}_3(\text{dme})$ 7. 44g(19. 9mmol)のトルエン(30mL)懸濁液に加え、室温で12時間攪拌した後、不溶物をろ別し、ろ液から溶媒を減圧留去した。残渣を減圧蒸留することにより、黄褐色の液体2. 70g(6. 85mmol)を得た。収率34%。

$^1\text{H}$  NMR(500MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  /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)。

#### 実施例 55

[0152] (tert-ペンチルイミド)(トリイソプロポキシ)ニオブ( $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Pe})(\text{O}^i\text{Pr})_3$ )の合成  
アルゴン雰囲気下で、 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Pe})(\text{NEt}_2)_3$ 921mg(2. 33mmol)をトルエン10mLに溶かした溶液を $-78^\circ\text{C}$ に冷却し、イソプロピルアルコール(421mg)のトルエン(10mL)溶液を30分間かけて滴下した。 $-78^\circ\text{C}$ で3時間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。残渣をシクロヘキサン1mLで洗浄した後、減圧乾燥することにより白色固体55. 5mgを得た(収率67%)。

$^1\text{H}$  NMR(500MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  /ppm)

5. 09(m, 3H), 1. 66(q, J=7Hz, 2H), 1. 41(d, J=6Hz, 18H), 1. 31(s, 6H), 1. 01(t, J=7Hz, 3H)

$^{13}\text{C}$  NMR(125MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  /ppm)

77. 7, 68. 8(br), 33. 7, 30. 8, 26. 7, 9. 8。

#### 実施例 56

[0153] (tert-ペンチルイミド)(トリエトキシ)ニオブ( $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Pe})(\text{OEt})_3$ )の合成  
アルゴン雰囲気下で、 $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Pe})(\text{NEt}_2)_3$ 889mg(2. 25mmol)をトルエン10mL

に溶かした溶液を $-78^{\circ}\text{C}$ に冷却し、エタノール(311mg)のトルエン(10mL)溶液を30分間かけて滴下した。 $-78^{\circ}\text{C}$ で3時間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。残渣をシクロヘキサン1mLで洗浄した後、減圧乾燥することにより黄色固体701mgを得た(収率99%)。

$^1\text{H}$  NMR(500MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$  / 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)

$^{13}\text{C}$  NMR(125MHz、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$  / ppm)

71. 9, 69. 0(br), 38. 5, 30. 6, 20. 0, 9. 9。

[0154] (比較例3)

$\text{Nb}(\text{OEt})_5$ を用いたNb含有薄膜の形成

$\text{Nb}(\text{OEt})_5$ を原料として、図2の装置を用いて、原料温度 $97^{\circ}\text{C}$ 、キャリアガス(Ar)流量30sccm、原料圧力50Torr、希釈ガス(Ar)流量210sccm、反応ガス( $\text{O}_2$ )流量60sccm、基板温度 $400^{\circ}\text{C}$ 、反応槽内圧力4Torrで、CVD法により $\text{SiO}_2$ /Si基板上に1時間成膜を行った。作製した膜を蛍光X線分析装置にて測定したところ、Nbの特性X線が検出された。膜組成をX線光電子分光法で確認したところ酸化ニオブであった。膜厚は約14nmであった。

[0155] (比較例4)

$\text{Nb}(\text{OEt})_5$ を用いたNb含有薄膜の形成

$\text{Nb}(\text{OEt})_5$ を原料として、図2の装置を用いて、原料温度 $97^{\circ}\text{C}$ 、キャリアガス(Ar)流量30sccm、原料圧力50Torr、希釈ガス(Ar)流量210sccm、反応ガス( $\text{O}_2$ )流量60sccm、基板温度 $200^{\circ}\text{C}$ 、反応槽内圧力4Torrで、CVD法により $\text{SiO}_2$ /Si基板上に1時間成膜を行った。蛍光X線分析装置にて測定したところ、Nbの特性X線が検出されなかった。

実施例 57

[0156]  $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ を用いたNb含有薄膜の形成

$\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ を原料として、図2の装置を用いて、原料温度 $40^{\circ}\text{C}$ 、キャリアガス(Ar)流量30sccm、原料圧力50Torr、希釈ガス(Ar)流量210sccm、反応ガス

( $O_2$ )流量60sccm、基板温度400°C、反応槽内圧力4Torrで、CVD法により $SiO_2$  / Si基板上に1時間成膜を行った。作製した膜を蛍光X線分析装置にて測定したところ、Nbの特性X線が検出された。膜組成をX線光電子分光法で確認したところ酸化ニオブであった。膜厚は約210nmであった。

#### 実施例 58

[0157] Nb( $N^tBu$ )( $O^tBu$ )<sub>3</sub>を用いたNb含有薄膜の形成

Nb( $N^tBu$ )( $O^tBu$ )<sub>3</sub>を原料として、図2の装置を用いて、原料温度40°C、キャリアガス(Ar)流量30sccm、原料圧力50Torr、希釈ガス(Ar)流量210sccm、反応ガス( $O_2$ )流量60sccm、基板温度200°C、反応槽内圧力4Torrで、CVD法により $SiO_2$  / Si基板上に1時間成膜を行った。作製した膜を蛍光X線分析装置にて測定したところ、Nbの特性X線が検出された。膜組成をX線光電子分光法で確認したところ酸化ニオブであった。膜厚は約220nmであった。

#### 実施例 59

[0158] Nb( $N^tPr$ )( $O^tBu$ )<sub>3</sub>を用いたNb含有薄膜の形成

Nb( $N^tPr$ )( $O^tBu$ )<sub>3</sub>を原料として、図2の装置を用いて、原料温度40°C、キャリアガス(Ar)流量30sccm、原料圧力50Torr、希釈ガス(Ar)流量210sccm、反応ガス( $O_2$ )流量60sccm、基板温度400°C、反応槽内圧力4Torrで、CVD法により $SiO_2$  / Si基板上に1時間成膜を行った。作製した膜を蛍光X線分析装置にて測定したところ、Nbの特性X線が検出された。膜組成をX線光電子分光法で確認したところ酸化ニオブであった。膜厚は約250nmであった。

#### 実施例 60

[0159] Nb( $N^tPr$ )( $O^tBu$ )<sub>3</sub>を用いたNb含有薄膜の形成

Nb( $N^tPr$ )( $O^tBu$ )<sub>3</sub>を原料として、図2の装置を用いて、原料温度40°C、キャリアガス(Ar)流量30sccm、原料圧力50Torr、希釈ガス(Ar)流量210sccm、反応ガス( $O_2$ )流量60sccm、基板温度200°C、反応槽内圧力4Torrで、CVD法により $SiO_2$  / Si基板上に1時間成膜を行った。作製した膜を蛍光X線分析装置にて測定したところ、Nbの特性X線が検出された。膜組成をX線光電子分光法で確認したところ酸化ニオブであった。膜厚は約240nmであった。

## [0160] (比較例5)

Ta(OEt)<sub>5</sub>を用いたTa含有薄膜の形成

Ta(OEt)<sub>5</sub>を原料として、図2の装置を用いて、原料温度98°C、キャリアガス(Ar)流量30sccm、原料圧力50Torr、希釈ガス(Ar)流量210sccm、反応ガス(O<sub>2</sub>)流量60sccm、基板温度400°C、反応槽内圧力4Torrで、CVD法によりSiO<sub>2</sub>/Si基板上に1時間成膜を行った。作製した膜を蛍光X線分析装置にて測定したところ、Taの特性X線が検出された。膜組成をX線光電子分光法で確認したところ酸化タンタルであった。膜厚は約30nmであった。

## [0161] (比較例6)

Ta(OEt)<sub>5</sub>を用いたTa含有薄膜の形成

Ta(OEt)<sub>5</sub>を原料として、図2の装置を用いて、原料温度98°C、キャリアガス(Ar)流量30sccm、原料圧力50Torr、希釈ガス(Ar)流量210sccm、反応ガス(O<sub>2</sub>)流量60sccm、基板温度200°C、反応槽内圧力4Torrで、CVD法によりSiO<sub>2</sub>/Si基板上に1時間成膜を行った。蛍光X線分析装置にて測定したところ、Taの特性X線が検出されなかった。

## 実施例 61

[0162] Ta(N<sup>t</sup>Bu)(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>を用いたTa含有薄膜の形成

Ta(N<sup>t</sup>Bu)(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>を原料として、図2の装置を用いて、原料温度38°C、キャリアガス(Ar)流量30sccm、原料圧力50Torr、希釈ガス(Ar)流量210sccm、反応ガス(O<sub>2</sub>)流量60sccm、基板温度400°C、反応槽内圧力4Torrで、CVD法によりSiO<sub>2</sub>/Si基板上に1時間成膜を行った。作製した膜を蛍光X線分析装置にて測定したところ、Taの特性X線が検出された。膜組成をX線光電子分光法で確認したところ酸化タンタルであった。膜厚は約270nmであった。

## 実施例 62

[0163] Ta(N<sup>t</sup>Bu)(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>を用いたTa含有薄膜の形成

Ta(N<sup>t</sup>Bu)(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>を原料として、図2の装置を用いて、原料温度38°C、キャリアガス(Ar)流量30sccm、原料圧力50Torr、希釈ガス(Ar)流量210sccm、反応ガス(O<sub>2</sub>)流量60sccm、基板温度200°C、反応槽内圧力4Torrで、CVD法によりSiO<sub>2</sub>/

Si基板上に1時間成膜を行った。作製した膜を蛍光X線分析装置にて測定したところ、Taの特性X線が検出された。膜組成をX線光電子分光法で確認したところ酸化タンタルであった。膜厚は約100nmであった。

### 実施例 63

[0164] Ta(N<sup>t</sup>Pr)(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>を用いたTa含有薄膜の形成

Ta(N<sup>t</sup>Pr)(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>を原料として、図2の装置を用いて、原料温度40°C、キャリアガス(Ar)流量30sccm、原料圧力50Torr、希釈ガス(Ar)流量210sccm、反応ガス(O<sub>2</sub>)流量60sccm、基板温度400°C、反応槽内圧力4Torrで、CVD法によりSiO<sub>2</sub>/Si基板上に1時間成膜を行った。作製した膜を蛍光X線分析装置にて測定したところ、Taの特性X線が検出された。膜組成をX線光電子分光法で確認したところ酸化タンタルであった。膜厚は約340nmであった。

### 実施例 64

[0165] Ta(N<sup>t</sup>Pr)(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>を用いたTa含有薄膜の形成

Ta(N<sup>t</sup>Pr)(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>を原料として、図2の装置を用いて、原料温度40°C、キャリアガス(Ar)流量30sccm、原料圧力50Torr、希釈ガス(Ar)流量210sccm、反応ガス(O<sub>2</sub>)流量60sccm、基板温度200°C、反応槽内圧力4Torrで、CVD法によりSiO<sub>2</sub>/Si基板上に1時間成膜を行った。作製した膜を蛍光X線分析装置にて測定したところ、Taの特性X線が検出された。膜組成をX線光電子分光法で確認したところ酸化タンタルであった。膜厚は約120nmであった。

[0166] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2006年8月28日出願の日本特許出願(特願2006-231081)、2007年3月26日出願の日本特許出願(特願2007-79924)及び2007年7月17日出願の日本特許出願(特願2007-186071)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

### 産業上の利用可能性

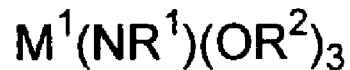
[0167] 本発明のイミド錯体(1)は、良好な蒸気圧を持ち、これを原料に用いて例えばCVD

法またはALD法などの手法によってニオブまたはタンタル含有薄膜を製造することが可能である。本発明の工業的価値は顕著である。

## 請求の範囲

[1] 一般式(1)

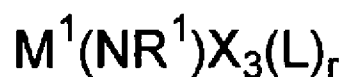
[化1]



(1)

(式中、 $M^1$ はニオブ原子又はタンタル原子を示し、 $R^1$ は炭素数1から12のアルキル基を示し、 $R^2$ は炭素数2から13のアルキル基を示す。)で表されることを特徴とするイミド錯体。

- [2]  $R^1$ が炭素数1から10のアルキル基を示し、 $R^2$ がイソプロピル基又はtert-ブチル基であることを特徴とする、請求項1に記載のイミド錯体。
- [3]  $M^1$ がニオブ原子であり、 $R^1$ がプロピル基、イソプロピル基又はtert-ブチル基であり、 $R^2$ がtert-ブチル基であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のイミド錯体。
- [4]  $M^1$ がタンタル原子であり、 $R^1$ がイソプロピル基又はtert-ブチル基であり、 $R^2$ がtert-ブチル基であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のイミド錯体。
- [5] 一般式(2)
- [化2]



(2)

(式中、 $M^1$ はニオブ原子又はタンタル原子を示し、 $R^1$ は炭素数1から12のアルキル基を示し、Xはハロゲン原子を示す。Lは1, 2-ジメトキシエタン配位子又はピリジン配位子を示す。Lが1, 2-ジメトキシエタン配位子のとき、rは1であり、Lがピリジン配位子のとき、rは2である。)で表される化合物に、一般式(3)

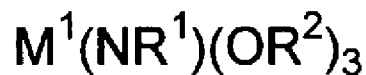
[化3]



( 3 )

(式中、 $R^2$ は炭素数2から13のアルキル基を示す。 $M^2$ はアルカリ金属を示す。)で表されるアルカリ金属アルコキシドを反応させることを特徴とする、一般式(1)

[化4]



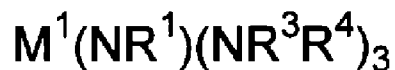
( 1 )

(式中、 $M^1$ 、 $R^1$ 及び $R^2$ は前記と同じ意味を示す。)で表されるイミド錯体の製造方法。

[6] Xが塩素原子であり、 $M^2$ がリチウム原子、ナトリウム原子又はカリウム原子であることを特徴とする、請求項5に記載の製造方法。

[7] 一般式(4)

[化5]



( 4 )

(式中、 $M^1$ はニオブ原子又はタンタル原子を示し、 $R^1$ は炭素数1から12のアルキル基を示す。 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ独立にメチル基又はエチル基を示す。)で表される化合物に、一般式(5)

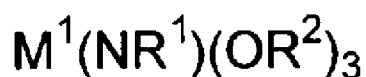
[化6]



( 5 )

(式中、 $R^2$ は炭素数2から13のアルキル基を示す。)で表されるアルコールを反応させることを特徴とする、一般式(1)

[化7]

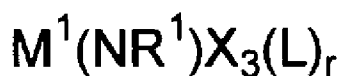


( 1 )

(式中、 $M^1$ 、 $R^1$ 及び $R^2$ は前記と同じ意味を示す。)で表されるイミド錯体の製造方法。

[8] 一般式(2)

[化8]



( 2 )

(式中、 $M^1$ はニオブ原子又はタンタル原子を示し、 $R^1$ は炭素数1から12のアルキル基を示し、 $X$ はハロゲン原子を示す。 $L$ は1, 2-ジメトキシエタン配位子又はピリジン配位子を示す。 $L$ が1, 2-ジメトキシエタン配位子のとき、 $r$ は1であり、 $L$ がピリジン配位子のとき、 $r$ は2である。)で表される化合物に、一般式(6)

[化9]



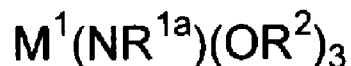
(6)

(式中、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ はそれぞれ独立にメチル基又はエチル基を示す。)で表されるリチウムジアルキルアミドを反応させることにより得られた一般式(4)で表される化合物を用いることを特徴とする請求項7に記載の製造方法。

[9] Xが塩素原子であり、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、ともにメチル基又はともにエチル基である、請求項8に記載の製造方法。

[10] 一般式(1a)

[化10]



(1 a)

(式中、 $\text{M}^1$ はニオブ原子又はタンタル原子を示し、 $\text{R}^{1a}$ はtert-ブチル基又はイソプロピル基を示し、 $\text{R}^2$ は炭素数2から13のアルキル基を示す。)で表される化合物に、一般式(7)

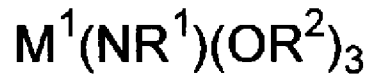
[化11]



(7)

(式中、 $\text{R}^1$ は炭素数1から12のアルキル基を示す。ただし、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^{1a}$ は同時に同じ基を示すことはない。)で表されるアミンを反応させることを特徴とする、一般式(1)

[化12]



(1)

(式中、 $M^1$ 、 $R^1$ 及び $R^2$ は前記と同じ意味を示す。)で表されるイミド錯体の製造方法。

[11] 一般式(8)

[化13]



(8)

(式中、 $M^1$ はニオブ原子又はタンタル原子を示し、 $Y$ はハロゲン原子を示す。)で表される金属ハロゲン化物に、一般式(3)

[化14]



(3)

(式中、 $R^2$ は炭素数2から13のアルキル基を示し、 $M^2$ はアルカリ金属を示す。)で表されるアルカリ金属アルコキシド及び一般式(9)

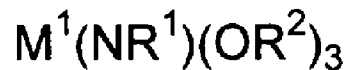
[化15]



(9)

(式中、 $R^1$ は炭素数1から12のアルキル基を示す。)で表されるリチウムアミドを反応させることを特徴とする、一般式(1)

[化16]



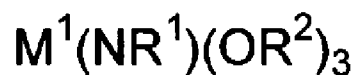
(1)

(式中、 $M^1$ 、 $R^1$ 及び $R^2$ は前記と同じ意味を示す。)で表されるイミド錯体の製造方法。

[12] Yが塩素原子であり、 $M^2$ がリチウム原子、ナトリウム原子又はカリウム原子であることを特徴とする、請求項11に記載の製造方法。

[13] 一般式(1)

[化17]

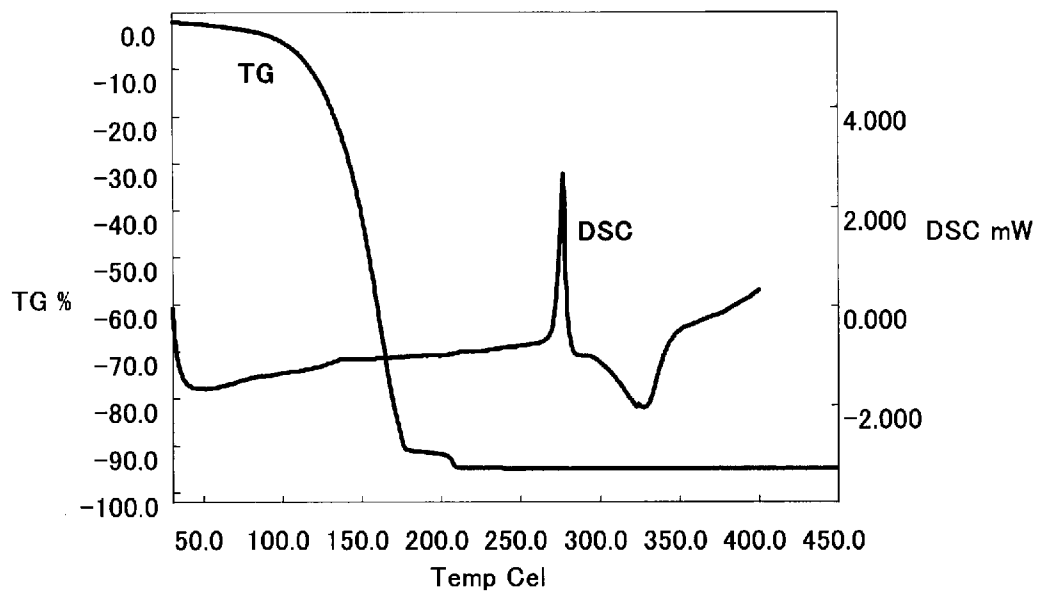


(1)

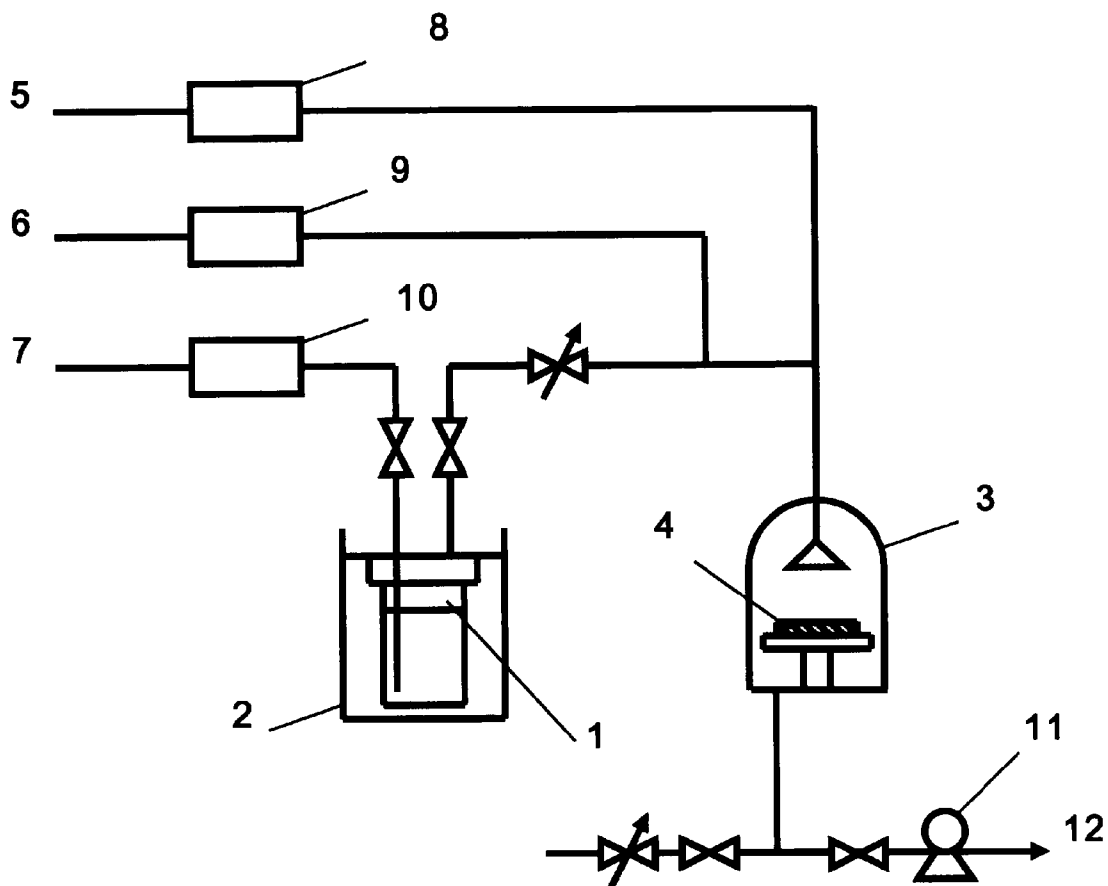
(式中、 $M^1$ はニオブ原子又はタンタル原子を示し、 $R^1$ は炭素数1から12のアルキル基を示し、 $R^2$ は炭素数2から13のアルキル基を示す。)で表されるイミド錯体を原料として用いることを特徴とする、ニオブ又はタンタル含有薄膜の製造方法。

- [14] 請求項13に記載の方法により製造されることを特徴とする、ニオブ又はタンタル含有薄膜。

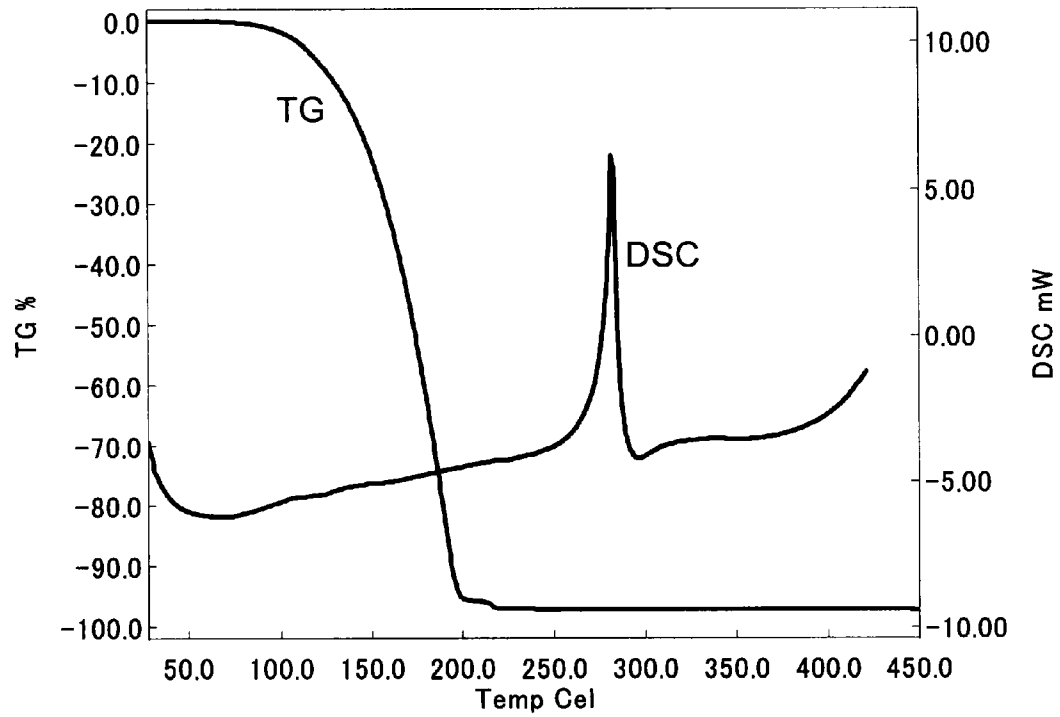
[図1]



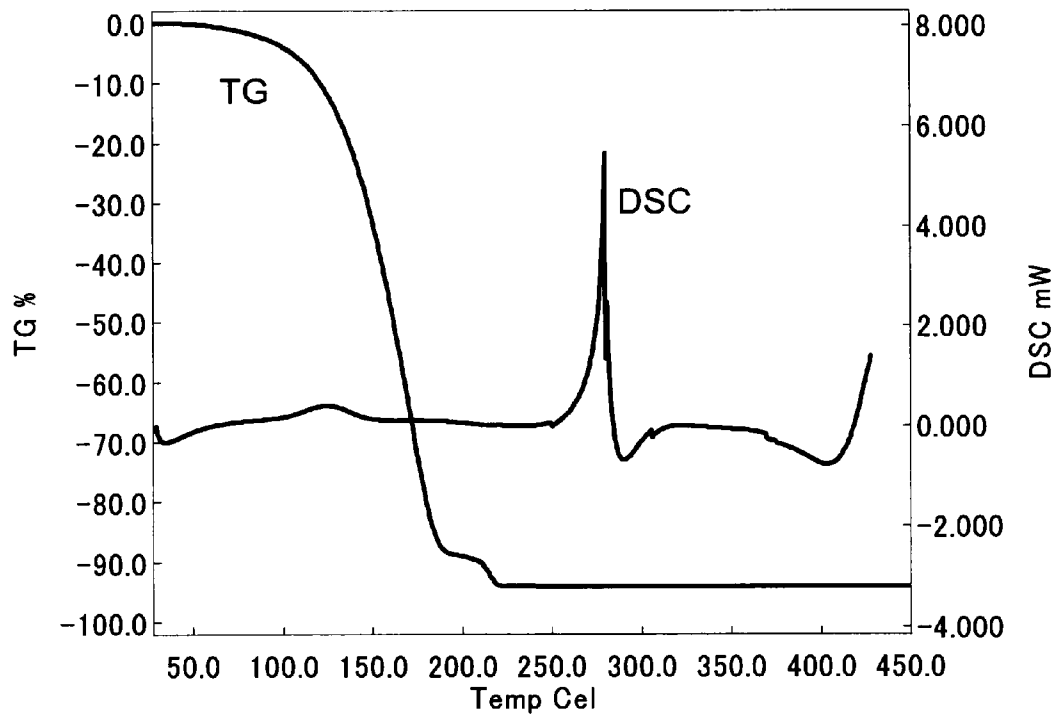
[図2]



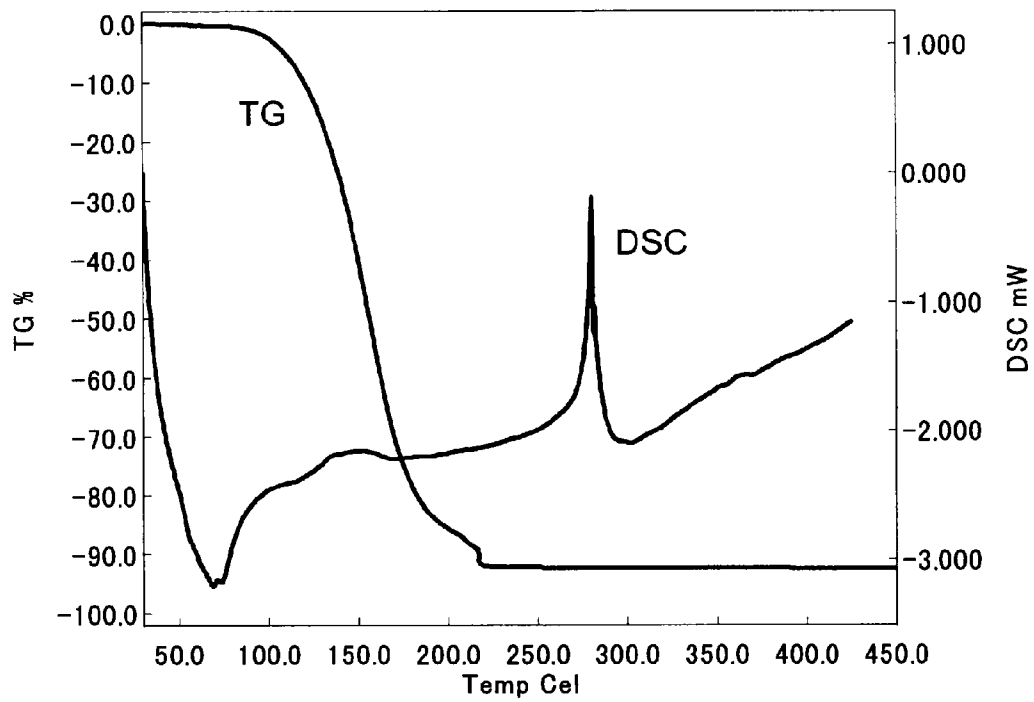
[図3]



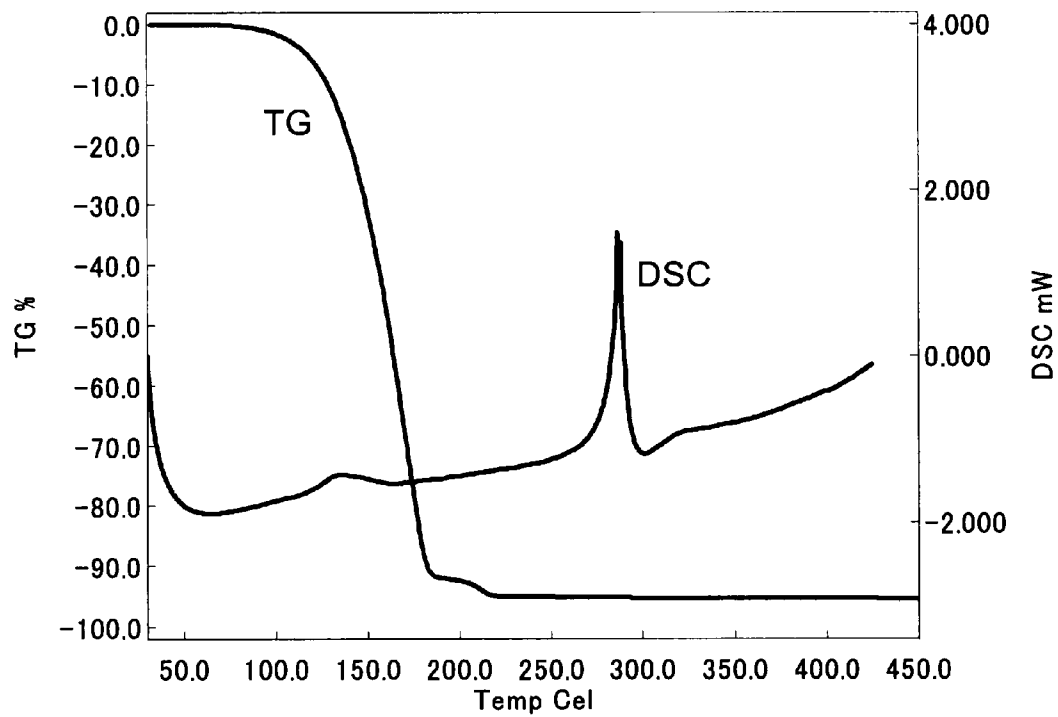
[図4]



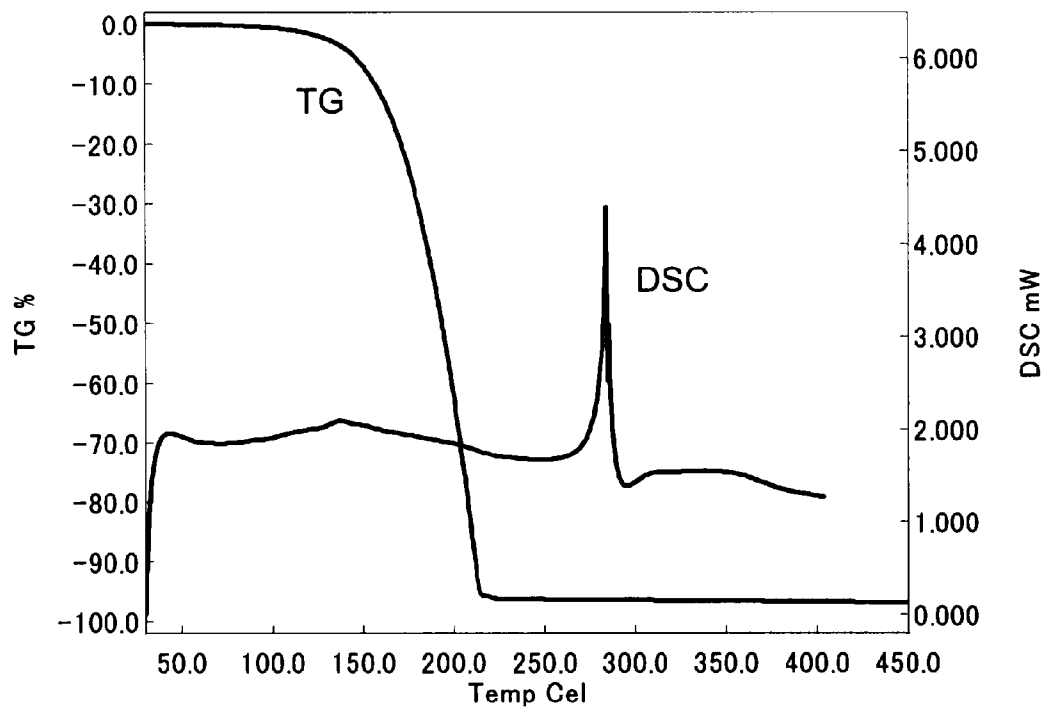
[図5]



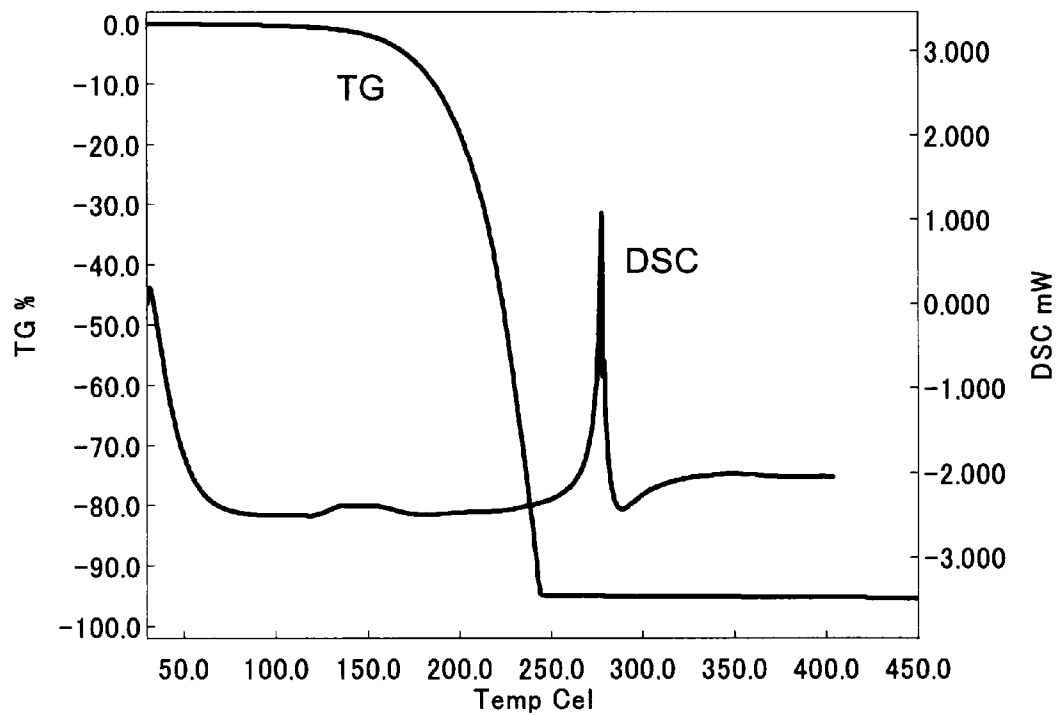
[図6]



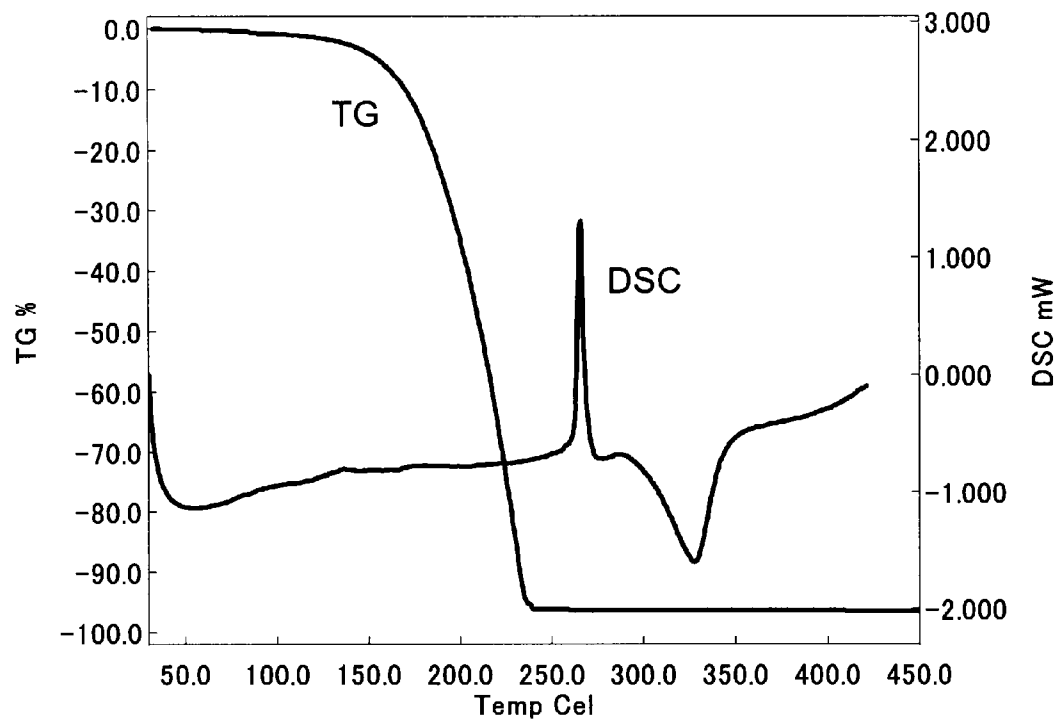
[図7]



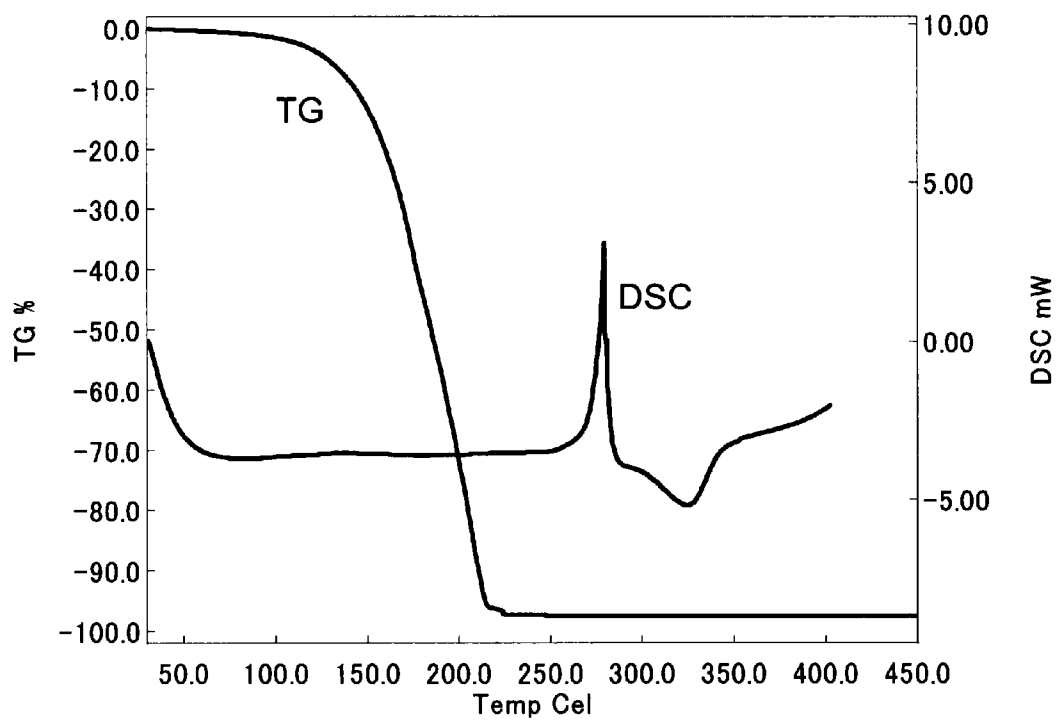
[図8]



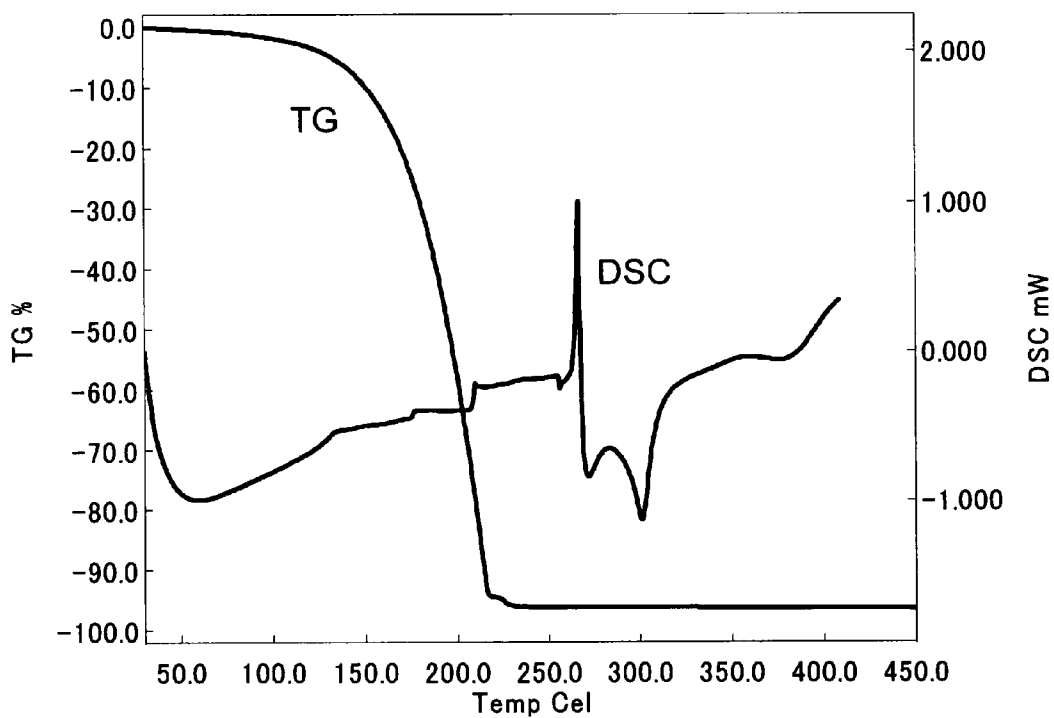
[図9]



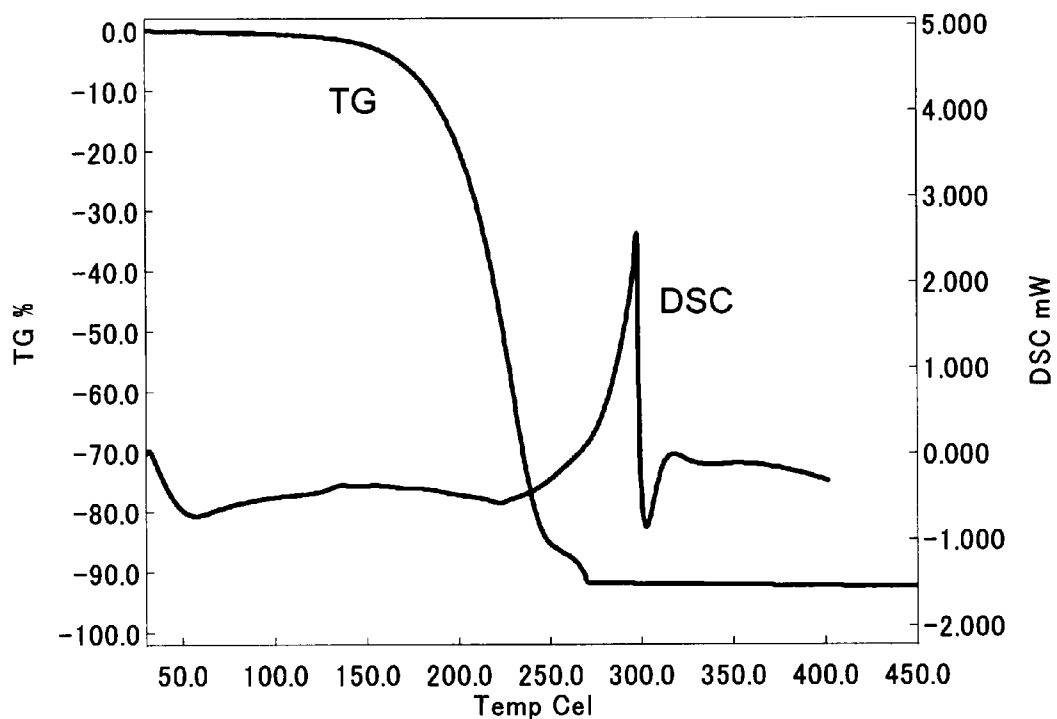
[図10]



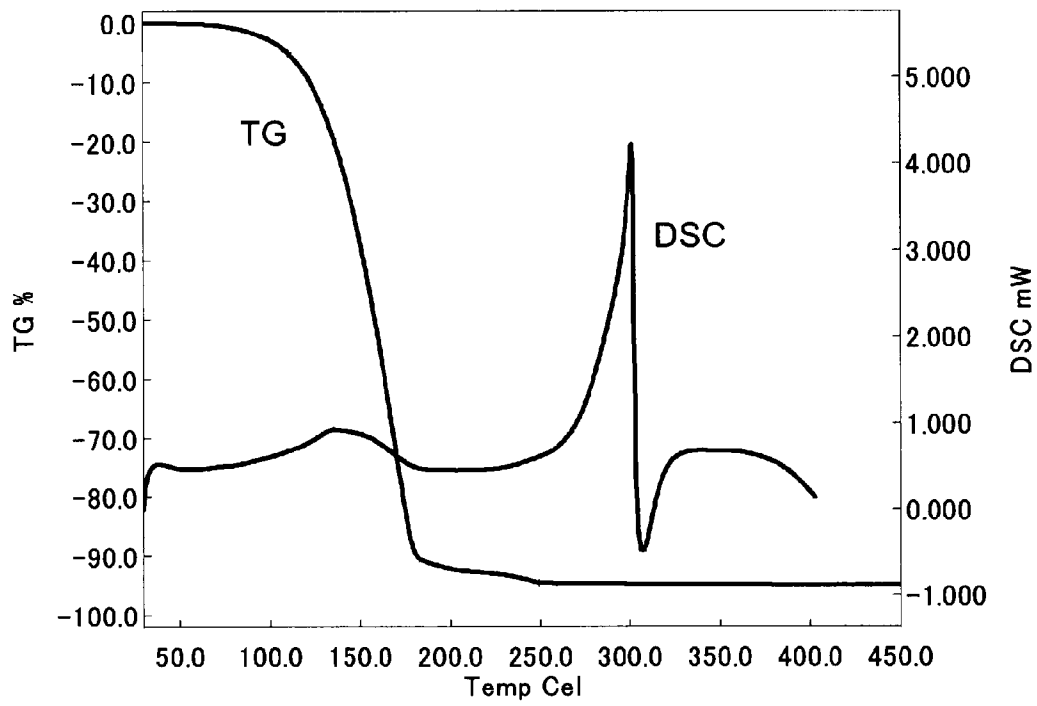
[図11]



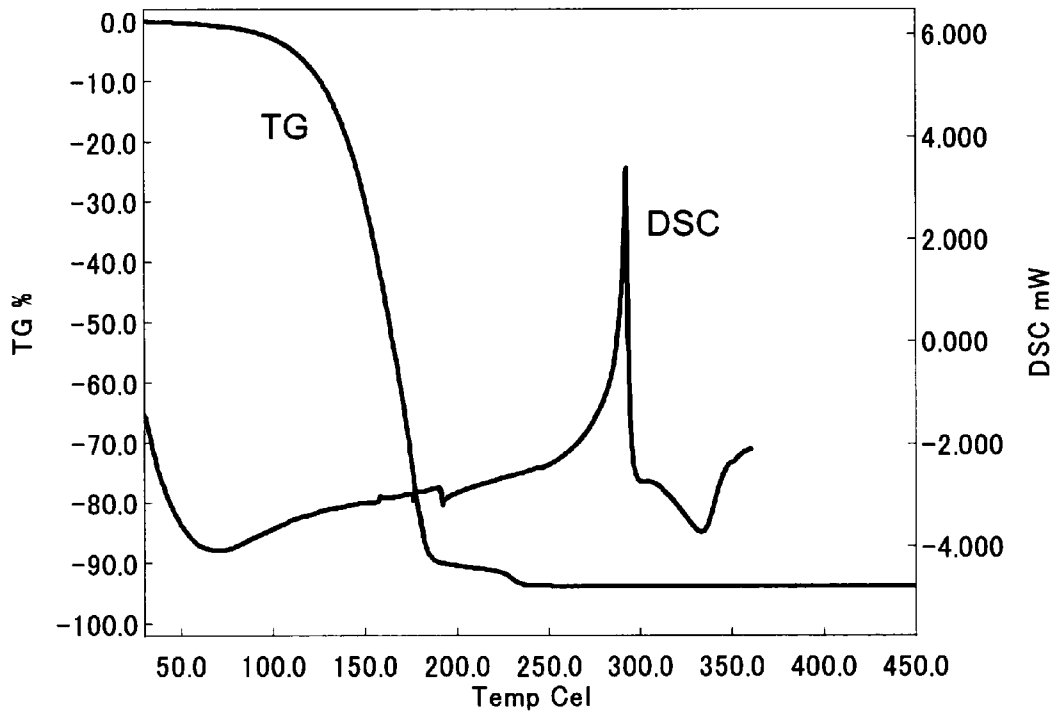
[図12]



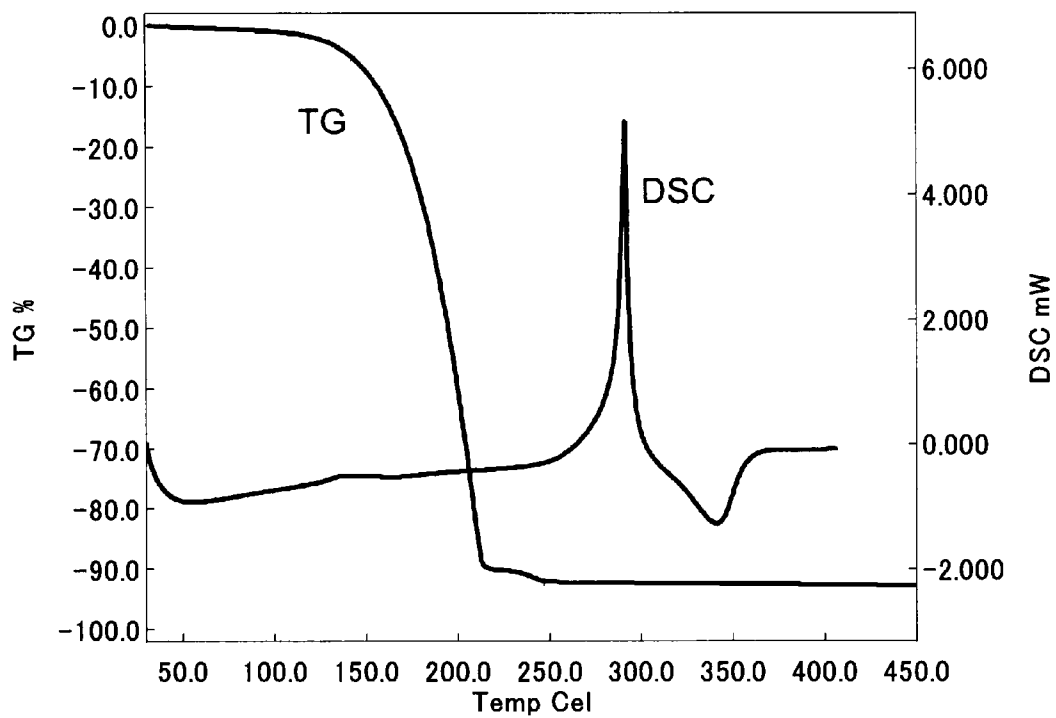
[図13]



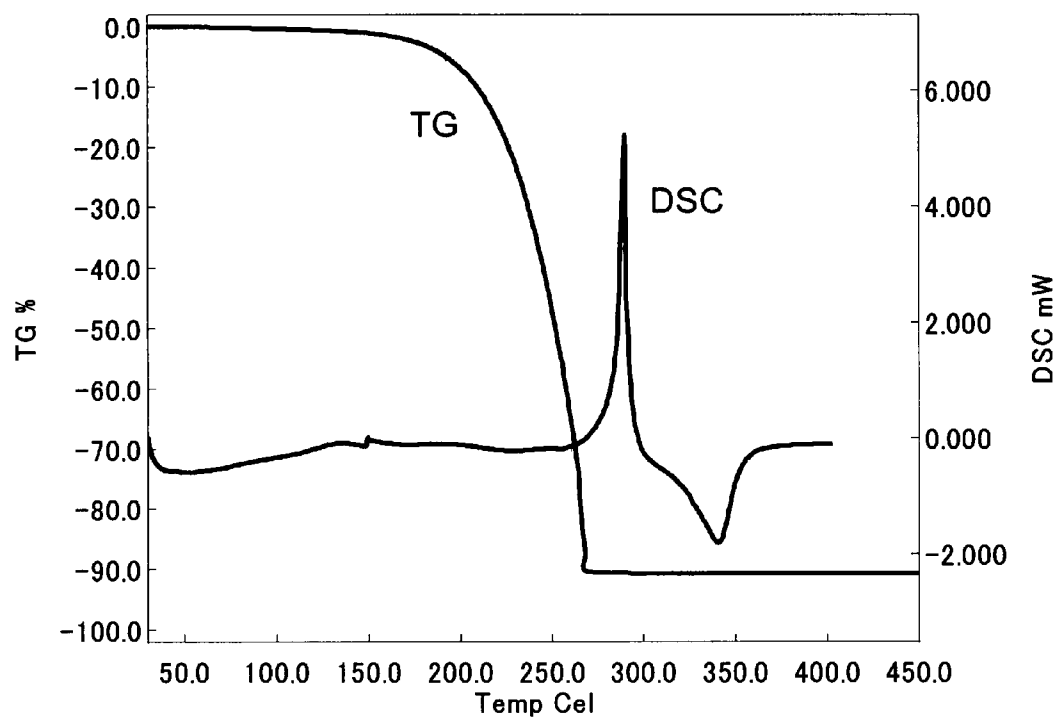
[図14]



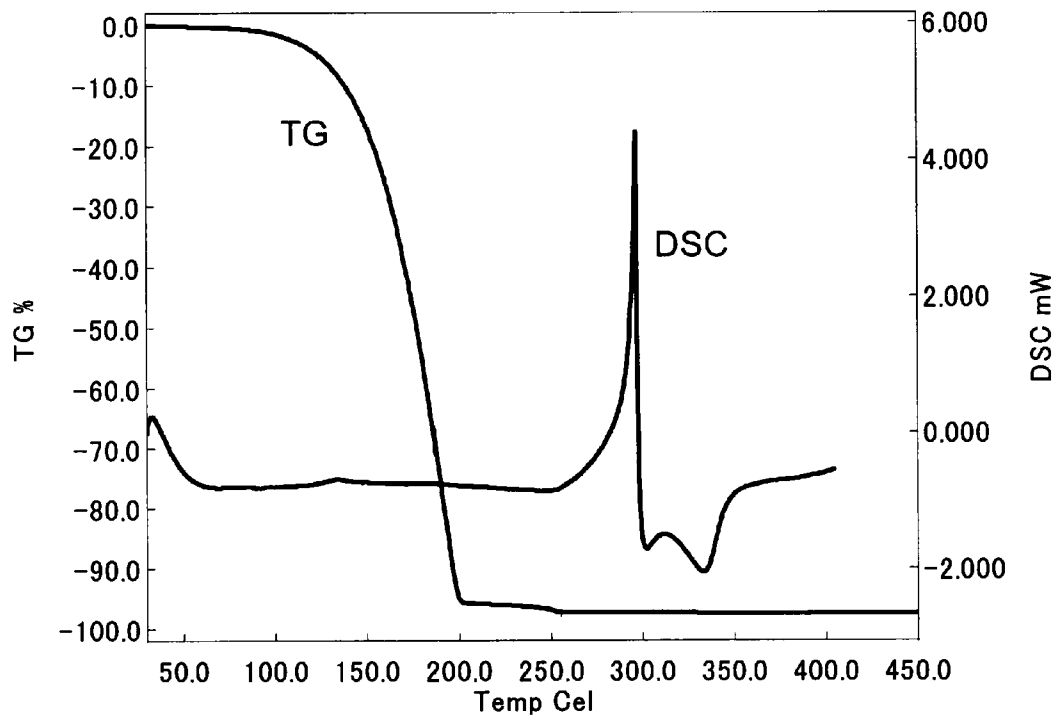
[図15]



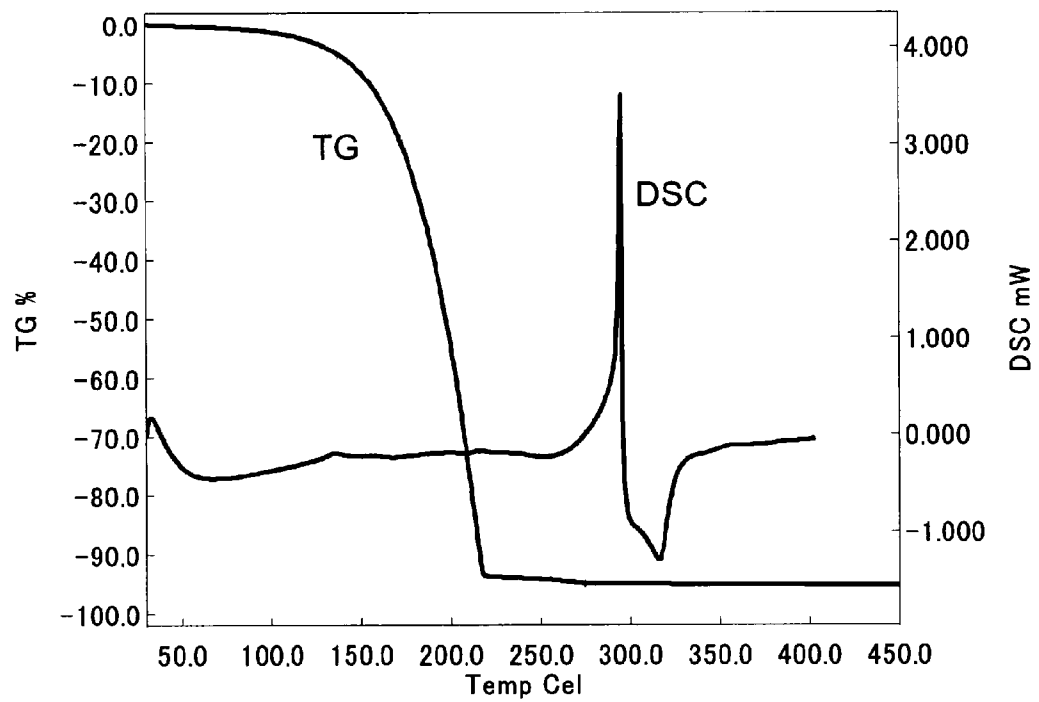
[図16]



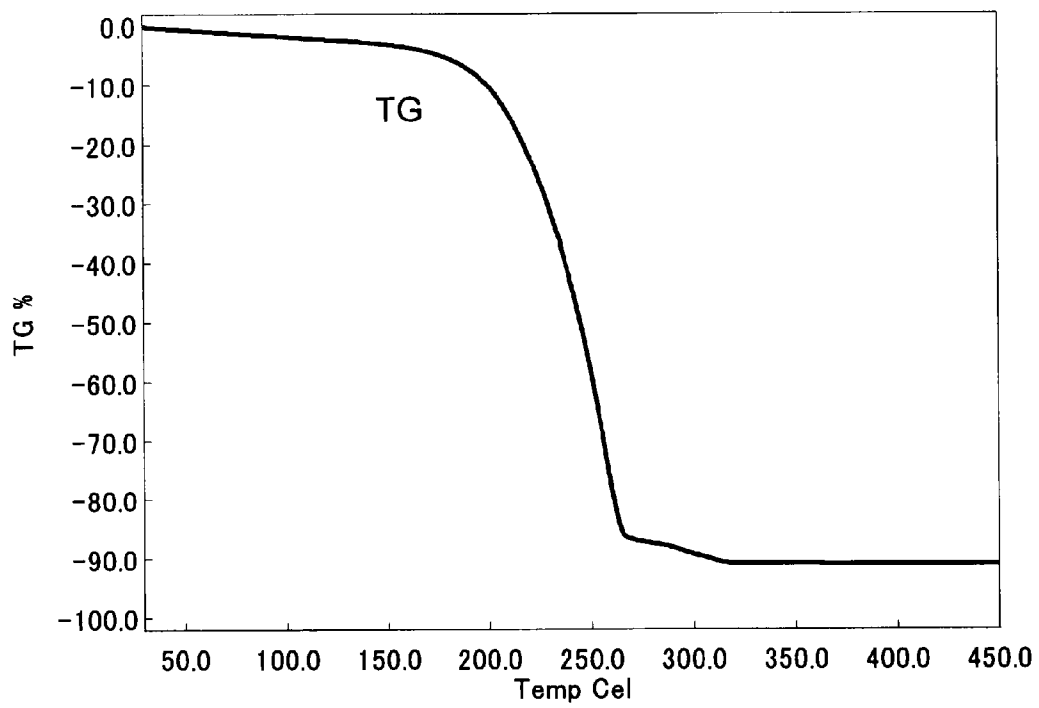
[図17]



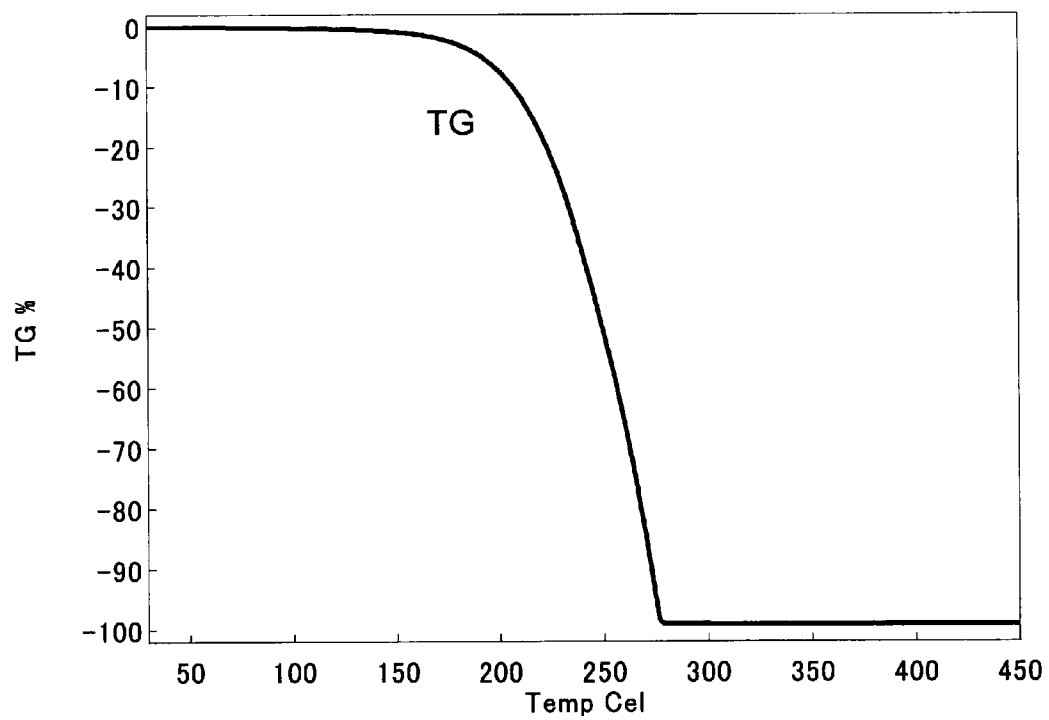
[図18]



[図19]



[図20]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/066135

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C07C211/65(2006.01)i, C01G33/00(2006.01)i, C01G35/00(2006.01)i,  
C07C209/00(2006.01)i, C23C16/18(2006.01)i, C07F9/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C211/00, C01G33/00, C01G35/00, C07C209/00, C23C16/00, C07F9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Caplus (STN), REGISTRY (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	NUGENT, William A. et al., Electrophilic vs. nucleophilic reactivity in complexes containing multiply-bonded (alkylidene, imido or oxo) ligands. A conceptual model, Inorganica Chimica Acta, 1982, 65(3), L91-L93	1-14
A	WO 2006/049059 A1 (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 11 May, 2006 (11.05.06), (Family: none)	1-14
A	JP 2006-131606 A (Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.), 25 May, 2006 (25.05.06), (Family: none)	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 September, 2007 (12.09.07)

Date of mailing of the international search report  
09 October, 2007 (09.10.07)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/066135

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-335740 A (Mitsubishi Materials Corp.), 28 November, 2003 (28.11.03), (Family: none)	1-14

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C07C211/65(2006.01)i, C01G33/00(2006.01)i, C01G35/00(2006.01)i, C07C209/00(2006.01)i, C23C16/18(2006.01)i, C07F9/00(2006.01)n</p>															
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C07C211/00, C01G33/00, C01G35/00, C07C209/00, C23C16/00, C07F9/00</p>															
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2007年														
日本国実用新案登録公報	1996-2007年														
日本国登録実用新案公報	1994-2007年														
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p> <p>CAplus(STN), REGISTRY(STN)</p>															
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th colspan="2">関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>NUGENT, William A. et al., Electrophilic vs. nucleophilic reactivity in complexes containing multiply-bonded (alkylidene, imido or oxo) ligands. A conceptual model, Inorganica Chimica Acta, 1982, 65(3), L91-L93</td> <td colspan="2">1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2006/049059 A1(旭電化工業株式会社)2006.05.11 (ファミリーなし)</td> <td colspan="2">1-14</td> </tr> </tbody> </table>				引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号		A	NUGENT, William A. et al., Electrophilic vs. nucleophilic reactivity in complexes containing multiply-bonded (alkylidene, imido or oxo) ligands. A conceptual model, Inorganica Chimica Acta, 1982, 65(3), L91-L93	1-14		A	WO 2006/049059 A1(旭電化工業株式会社)2006.05.11 (ファミリーなし)	1-14	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号													
A	NUGENT, William A. et al., Electrophilic vs. nucleophilic reactivity in complexes containing multiply-bonded (alkylidene, imido or oxo) ligands. A conceptual model, Inorganica Chimica Acta, 1982, 65(3), L91-L93	1-14													
A	WO 2006/049059 A1(旭電化工業株式会社)2006.05.11 (ファミリーなし)	1-14													
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。													
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>													
<p>国際調査を完了した日</p> <p>12.09.2007</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>09.10.2007</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>前田 憲彦</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3443</p>													

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2006-131606 A(株式会社高純度化学研究所)2006. 05. 25 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2003-335740 A(三菱マテリアル株式会社)2003. 11. 28 (ファミリーなし)	1-14