(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 5 月 10 日(10.05.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/060428 A1

(51) 国際特許分類:
C07F 3/02 (2006.01) *C07F 15/02* (2006.01)
C07F 1/02 (2006.01) *C07F 15/04* (2006.01)
C07F 1/04 (2006.01) *C07F 15/06* (2006.01)
C07F 3/06 (2006.01) *C23C 16/18* (2006.01)
C07F 5/00 (2006.01) *C23C 16/40* (2006.01)
C07F 13/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/075347

(22) 国際出願日: 2011 年 11 月 2 日(02.11.2011)

(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 2010-245941 2010 年 11 月 2 日(02.11.2010) JP
特願 2011-000372 2011 年 1 月 5 日(05.01.2011) JP
特願 2011-170697 2011 年 8 月 4 日(04.08.2011) JP
特願 2011-192228 2011 年 9 月 5 日(05.09.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部興産株式会社(UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ Yamaguchi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤村 整(FUJIMURA, Osamu) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 金戸 宏樹(KANATO, Hiroki) [JP/JP]; 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸８－１ 宇部興産株式会社内 Chiba (JP). 白井 昌志(SHIRAI, Masashi) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 二瓶 央(NIHEI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP).

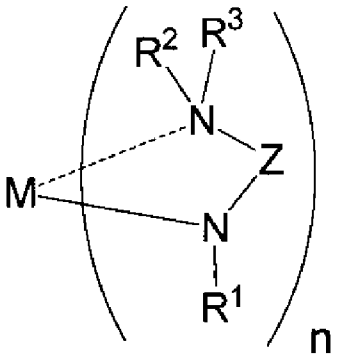
(74) 代理人: 伊藤 克博, 外(ITO, Katsuhiro et al.); 〒1030025 東京都中央区日本橋茅場町３丁目１０番９号 ティーエスビル７階 Tokyo (JP).

(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, AO, AT, AU, AZ, BA,

[続葉有]

(54) **Title**: (AMIDE AMINO ALKANE) METAL COMPOUND, METHOD OF MANUFACTURING METAL-CONTAINING THIN FILM USING SAID METAL COMPOUND

(54) 発明の名称 : （アミドアミノアルカン）金属化合物、及び当該金属化合物を用いた金属含有薄膜の製造方法



(1)

(57) **Abstract**: Disclosed is an (amide amino alkane) metal compound represented in general formula 1, and a method of manufacturing the metal-containing thin film using said metal compound. (In the formula, M represents a metal atom, R^1 represents a linear, branched or cyclic alkyl group of 1-6 carbon atoms. R^2 and R^3, which may be the same or different, represent a linear or branched alkyl group of 1-3 carbon atoms; or, R^2 and R^3 can together form a 5- or 6-member substituted or unsubstituted ring with the nitrogen atom binding the two. Z represents a linear or branched alkylene group of 1-10 carbon atoms (however, a portion thereof may optionally form a ring). The number of ligands is represented by n, which is an integer 1-3 and identical to the valence of metal M. However, excepted are the case in which the M is Li (lithium), Be (beryllium), Ge (germanium) or Nd (niodium), the case in which M is Mg (magnesium) and R^1 is a methyl group, the case in which M is Zn (zinc) and R^1 is a methyl group, and the case in which M is Bi (bismuth) and R^1 is a t-butyl group. Further, if n is greater than or equal to 2, the two or more ligands may be the same or different.)

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/060428 A1

BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), 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（条約第 21 条(3)）

本発明は、一般式（１）　（式中、Ｍは金属原子を示し、Ｒ[1]は炭素原子数１～６の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、Ｒ[2]及びＲ[3]は同一でも異なっていても良く、炭素原子数１～３の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示すか、または、Ｒ[2]及びＲ[3]が一緒になってそれらが結合する窒素原子と共に置換もしくは無置換の５員又は６員環を形成している。Ｚは炭素原子数１～１０の直鎖状又は分岐状のアルキレン基（但し、その一部が環を形成していてもよい）を示す。ｎは配位子の数を示し、金属Ｍの価数に等しく、１～３の整数を示す。　但し、ＭがＬｉ（リチウム）、Ｂｅ（ベリリウム）、Ｇｅ（ゲルマニウム）、Ｎｄ（ネオジム）である場合、ＭがＭｇ（マグネシウム）であり、Ｒ[1]がメチル基である場合、ＭがＺｎ（亜鉛）であり、Ｒ[1]がメチル基である場合、及びＭがＢｉ（ビスマス）であり、Ｒ[1]がｔ－ブチル基である場合を除く。また、ｎが２以上の場合、２つ以上の配位子は同一でも異なっていてもよい。）　で示される（アミドアミノアルカン）金属化合物、及び当該金属化合物を用いた金属含有薄膜の製造方法に関する。

明　細　書

発明の名称 ：

（アミドアミノアルカン）金属化合物、及び当該金属化合物を用いた金属含有薄膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、新規な（アミドアミノアルカン）金属化合物、及び当該金属化合物を用いて、化学気相蒸着法（Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｖａｐｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ法；以下、ＣＶＤ法と称する）により、成膜対象物上に金属含有薄膜を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体や電子部品等の分野の材料として、様々な金属含有薄膜が研究・開発されている。

[0003] 従来、マグネシウム含有薄膜製造用のマグネシウム化合物としては、例えば、ビス（シクロペンタジエニル）マグネシウム、マグネシウムアルコキシド、マグネシウムジケトナート等の様々な種類のマグネシウム化合物が知られている（例えば、特許文献１～２参照）。その中でも、ビス（シクロペンタジエニル）マグネシウムやその類縁化合物が比較的多く採用されている。一方で、ビス（アミドアミノアルカン）マグネシウム化合物も知られており、例えば、触媒、医薬や農薬等の製造原料として用いられている（例えば、非特許文献１～２参照）。

[0004] 薄膜製造用コバルト化合物としては、例えば、ビス（アセチルアセトナト）コバルト（例えば、非特許文献３参照）、ビス（ジピバロイルメタナト）コバルト（例えば、非特許文献４参照）、オクタカルボニルジコバルト（例えば、非特許文献５及び特許文献３参照）コバルトシクロペンタジエニルジカルボニル（例えば、非特許文献６及び特許文献４参照）やビス（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）コバルト（例えば、特許文献５参照）、ビス（Ｎ，Ｎ’－ジイソプロピルアセトアミジナト）コバルト（例えば、特許

文献６、特許文献７及び非特許文献７参照）、ビス（Ｎ－ｔ－ブチル－Ｎ’－エチルプロピオンアミジナト）コバルト（例えば、特許文献８及び非特許文献８参照）が提案されている。

[0005] 薄膜製造用マンガン化合物としては、例えば、ビス（ジピバロイルメタナト）マンガン（例えば、特許文献９参照）、ビス（エチルシクロペンタジエニル）マンガン（例えば、特許文献９及び１０参照）、ビス（Ｎ，Ｎ’－ジイソプロピルアセトアミジナト）マンガン（例えば、特許文献１１参照）、ビス（Ｎ，Ｎ’－ジイソプロピルペンタンアミジナト）マンガン（例えば、特許文献１２及び１３、非特許文献９及び１０参照）が提案されている。

[0006] また、薄膜製造用亜鉛化合物としては、例えば、ビス（アセチルアセトナト）亜鉛（例えば、特許文献１４及び１５参照）が提案されている。

[0007] さらに、鉄含有薄膜、ニッケル含有薄膜、ランタン含有薄膜製造用金属化合物としては、例えば、ビス（Ｎ，Ｎ’－ジイソプロピルアセトアミジナト）鉄、ビス（Ｎ，Ｎ’－ジイソプロピルアセトアミジナト）ニッケル、トリス（Ｎ，Ｎ’－ジイソプロピル－２－ｔ－ブチルアミジナト）ランタン（例えば、特許文献１１参照）などが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２００２－１７０９９３号公報

特許文献2：特開２００５－２９８８７４号公報

特許文献3：米国特許出願公開第２００５／０１３０４１７号明細書

特許文献4：米国特許出願公開第２００６／０１５７８６３号明細書

特許文献5：国際公開第２００８／１１１４９９号パンフレット

特許文献6：国際公開第２００４／０４６４１７号パンフレット

特許文献7：国際公開第２００９／０８８５２２号パンフレット

特許文献8：特表２０１０－５２４２６４号公報

特許文献9：国際公開第２０１０／１１６８８９号パンフレット

特許文献10：国際公開第２０１１／０３７０９０号パンフレット

特許文献11：特開２０１０－１５６０５８号公報

特許文献12：国際公開第２００９／１１７６７０号パンフレット

特許文献13：国際公開第２０１１／０５００７３号パンフレット

特許文献14：特開２００９－２７７３５７号公報

特許文献15：特開２００３－３１８４６号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：Ｅｕｒ．Ｊ．Ｓｏｌｉｄ Ｓｔａｔｅ Ｉｎｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．，ｐ．２４１（１９９３）

非特許文献2：Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ Ｌｅｔｔ．，ｐ．４１７５（２００４）

非特許文献3：Ｊａｐａｎｅｓｅ Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ａｐｐｌｉｅｄ Ｐｈｙｓｉｃｓ，ｖｏｌ．３６，ｐ．７０５（１９９７）

非特許文献4：Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ｏｆ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，ｖｏｌ．１３，ｐ．５８８（２００１）

非特許文献5：Ｔｈｉｎ Ｓｏｌｉｄ Ｆｉｌｍｓ，ｖｏｌ．４８５，ｐ．９５（２００５）

非特許文献6：Ｊａｐａｎｅｓｅ Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ａｐｐｌｉｅｄ Ｐｈｙｓｉｃｓ，ｖｏｌ．４６，ｐ．１７３（１９９７）

非特許文献7：Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｔｈｅ Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ，ｖｏｌ．１５７，Ｄ１０－Ｄ１５（２０１０）

非特許文献8：Ｄａｌｔｏｎ Ｔｒａｎｓａｃｔｉｏｎｓ，ｐ．２５９２－２５９７（２００８）

非特許文献9：Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｔｈｅ Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ，ｖｏｌ．１５７，Ｄ３４１－Ｄ３４５（２０１０）

非特許文献10：Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｔｈｅ Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ，ｖｏｌ．１５８，Ｄ２４８－Ｄ２５３（２０１１）

非特許文献11：Ｊｐｎ．Ｊ．Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．１１１４(２００４)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、従来の薄膜製造用金属化合物は、蒸気圧、熱安定性、反応性等の物性が金属含有薄膜の製造において必ずしも最適ではなく、いずれも、金属含有薄膜を製造するための十分な金属化合物とは言い難かった。そのため、蒸気圧、熱安定性、反応性等のいずれの物性をも満足させる金属化合物が求められていた。

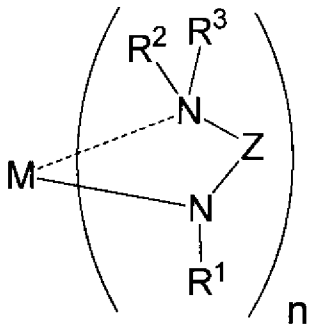
[0011] 本発明の課題は、即ち、上記問題点を解決し、簡便な方法によって、成膜対象物上に金属含有薄膜を製造することができる、工業的に好適な金属化合物、より具体的にはＣＶＤ法による金属含有薄膜の製造に適した金属化合物を提供するものである。本発明の課題は、又、当該金属化合物を用いる金属含有薄膜の製造方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は以下の事項に関する。

[0013] １． 一般式（１）

[0014] [化1]



(1)

（式中、Ｍは金属原子を示し、Ｒ[1]は炭素原子数１～６の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、Ｒ[2]及びＲ[3]は同一でも異なっていても良く、炭素原子数１～３の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示すか、または、Ｒ[2]及びＲ[3]が一緒になってそれらが結合する窒素原子と共に置換もしくは無置換の５員又は６員環を形成している。Ｚは炭素原子数１～１０の直鎖状又は分岐状の

アルキレン基（但し、その一部が環を形成していてもよい）を示す。ｎは配位子の数を示し、金属Ｍの価数に等しく、１～３の整数を示す。

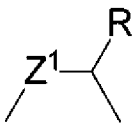
[0015] 但し、ＭがＬｉ（リチウム）、Ｂｅ（ベリリウム）、Ｇｅ（ゲルマニウム）、Ｎｄ（ネオジム）である場合、ＭがＭｇ（マグネシウム）であり、Ｒ[1]がメチル基である場合、ＭがＺｎ（亜鉛）であり、Ｒ[1]がメチル基である場合、及びＭがＢｉ（ビスマス）であり、Ｒ[1]がｔ－ブチル基である場合を除く。また、ｎが２以上の場合、２つ以上の配位子は同一でも異なっていてもよい。）

で示される（アミドアミノアルカン）金属化合物。

[0016] ２． Ｍが、ナトリウム、マグネシウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、イットリウム、ランタン又はインジウムである上記１記載の（アミドアミノアルカン）金属化合物。

[0017] ３． Ｚが、炭素原子数１～５の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、または

[0018] [化2]



（式中、Ｚ[1]は炭素原子数１～３の直鎖状アルキレン基を示し、Ｒは炭素原子数１～６の直鎖状又は分岐状アルキル基、又は炭素原子数３～６のシクロアルキル基を示す。）

で示される基である上記１記載の（アミドアミノアルカン）金属化合物。

[0019] ４． 一般式（２ａ）又は（２ｂ）

[0020] [化3]

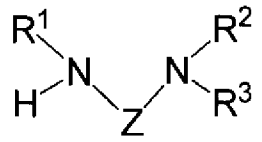
$$R^4M \qquad (2a)$$

$$R^4R^5M \qquad (2b)$$

（式中、Ｍは金属原子を示し、Ｒ[4]及びＲ[5]は同一でも異なっていても良く、炭素原子数１～１０の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。）

で示されるモノ又はジアルキル金属化合物と、一般式（３）

[0021] [化4]

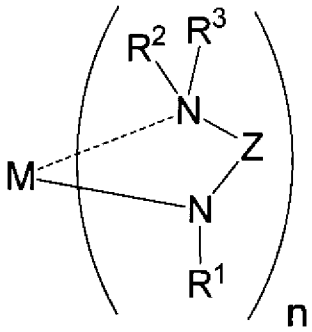


(3)

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＺは前記と同義である。）

で示されるジアミノアルカン化合物とを反応させることを特徴とする、一般式（１）

[0022] [化5]



(1)

（式中、Ｍ、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ｚ及びｎは前記と同義である。）

で示される上記１記載の（アミドアミノアルカン）金属化合物の製造方法。

[0023] ５． 一般式（４ａ）

[0024] [化6]

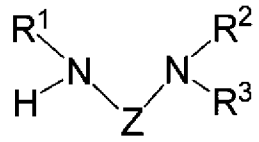


(4a)

（式中、Ｒ[4]は炭素原子数１～１０の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示し、Ａはアルカリ金属原子を示す。）

で示されるアルキルアルカリ金属化合物又はアルカリ金属と、一般式（３）

[0025] [化7]

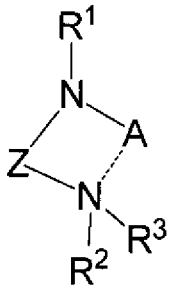


(3)

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＺは前記と同義である。）

で示されるジアミノアルカン化合物とを反応させて、一般式（５）

[0026] [化8]



(5)

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ａ及びＺは前記と同義である。）

で示される（アミドアミノアルカン）アルカリ金属化合物を得、次いで、

この（アミドアミノアルカン）アルカリ金属化合物と、一般式（６）

[0027] [化9]

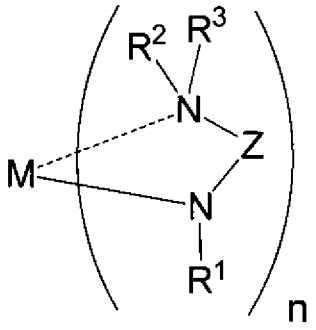
MX_n (6)

（式中、Ｍは金属原子を示し、Ｘはハロゲン原子を示し、ｎはハロゲン原子の数を示し、金属Ｍの価数に等しく、１～３の整数を示す。）

で示されるハロゲン化金属化合物とを反応させることを特徴とする、一般式（１）

[0028]

[化10]



(1)

（式中、M、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ｚ及びｎは前記と同義である。）

で示される上記１記載の（アミドアミノアルカン）金属化合物の製造方法。

[0029] ６． 一般式（７）

[0030] [化11]

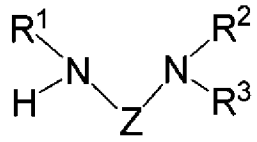


(7)

（式中、Ｍは金属原子を示し、前記と同義である。）

で示される金属と、一般式（３）

[0031] [化12]



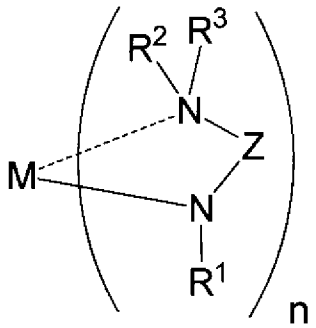
(3)

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＺは前記と同義である。）

で示されるジアミノアルカン化合物とを反応させることを特徴とする、一般式（１）

[0032]

[化13]



(1)

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ｍ、Ｚ及びｎは前記と同義である。）

で示される上記１記載の（アミドアミノアルカン）金属化合物の製造方法。

[0033] ７． 上記１記載の（アミドアミノアルカン）金属化合物を供給源として用いた化学気相蒸着法による金属含有薄膜の製造方法。

[0034] ８． 上記１記載の（アミドアミノアルカン）金属化合物を含む金属含有薄膜形成用原料。

発明の効果

[0035] 本発明により、特にＣＶＤ法による金属含有薄膜の製造・成膜に適した新規なビス（アミドアミノアルカン）マグネシウム化合物、ビス（アミドアミノアルカン）コバルト化合物、ビス（アミドアミノアルカン）マンガン化合物、ビス（アミドアミノアルカン）亜鉛化合物等の（アミドアミノアルカン）金属化合物を提供することができる。また、当該金属化合物を用いて、ＣＶＤ法により、良好な成膜特性で、金属含有薄膜を製造することができる。

[0036] ビス（アミドアミノアルカン）マグネシウム化合物、ビス（アミドアミノアルカン）コバルト化合物、ビス（アミドアミノアルカン）マンガン化合物、ビス（アミドアミノアルカン）亜鉛化合物等の（アミドアミノアルカン）金属化合物は、それぞれ、マグネシウム含有薄膜製造用材料、コバルト含有薄膜製造用材料、マンガン含有薄膜製造用材料、亜鉛含有薄膜製造用材料等の金属含有薄膜製造用材料として有用な化合物であると共に、例えば、触媒、医薬や農薬等の製造原料として有用な化合物である。

図面の簡単な説明

[0037] [図1]実施例において使用した、本発明のビス（アミドアミノアルカン）マグネシウム化合物を用いてマグネシウム含有薄膜を製造するための蒸着装置の構成を示す図である。

[図2]実施例において使用した、ビス（アミドアミノアルカン）マグネシウム化合物以外の本発明の（アミドアミノアルカン）金属化合物を用いて金属含有薄膜を製造するための蒸着装置の構成を示す図である。

発明を実施するための形態

[0038] 本発明の（アミドアミノアルカン）金属化合物は、前記の一般式（１）で示される。

[0039] その一般式（１）において、Ｍは金属原子（Ｂｅ（ベリリウム）、Ｇｅ（ゲルマニウム）、Ｎｄ（ネオジム）を除く。）を示し、例えば、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、イットリウム、ランタン又はインジウムである。

[0040] Ｒ[1]はメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、シクロブチル基、ｔ－ペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素原子数１～６の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。Ｒ[1]としては、炭素原子数１～６の直鎖状又は分岐状のアルキル基が好ましく、炭素原子数１～５の直鎖状又は分岐状のアルキル基がより好ましい。ある実施態様においては、炭素原子数２～５の直鎖状又は分岐状のアルキル基がより好ましく、炭素原子数３～５の直鎖状又は分岐状のアルキル基が更に好ましく、イソプロピル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｔ－ペンチル基が特に好ましい。

[0041] 但し、ＭがＭｇ（マグネシウム）の場合はＲ[1]がメチル基である場合は除く。ＭがＺｎ（亜鉛）の場合はＲ[1]がメチル基である場合は除く。ＭがＢｉ（ビスマス）の場合はＲ[1]がｔ－ブチル基である場合は除く。

[0042] Ｒ[2]及びＲ[3]は同一でも異なっていても良く、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基等の炭素原子数１～３の直鎖状又は分岐状のアル

キル基を示すか、または、R^2及びR^3が一緒になってそれらが結合する窒素原子と共に置換もしくは無置換の５員又は６員環を形成している。R^2及びR^3としては、炭素原子数１～２のアルキル基（メチル基、エチル基）が好ましく、また、R^2及びR^3が一緒になってそれらが結合する窒素原子と共に置換もしくは無置換の５員環、好ましくは無置換の５員環を形成していることも好ましい。R^2及びR^3としては、メチル基、エチル基であることが特に好ましい。

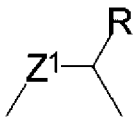
[0043] 又、Ｚは炭素原子数１～１０の直鎖状又は分岐状のアルキレン基（但し、その一部が環を形成していてもよい）を示す。Ｚは、その一部が環を形成している、すなわちシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基を含むものであってもよいが、好ましくはシクロアルキル基を含まない炭素原子数１～１０の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。

[0044] Ｚとしては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、メチルエチレン基、１，２－ジメチルエチレン基、１，１－ジメチルエチレン基、テトラエチレン基、２－メチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基等の炭素原子数１～５の直鎖状又は分岐状のアルキレン基が好ましい。

[0045] Ｚが直鎖状のアルキレン基の場合は、炭素原子数１～３のアルキレン基がより好ましく、炭素原子数２のアルキレン基（エチレン基）が特に好ましい。

[0046] Ｚが分岐状のアルキレン基の場合は、例えば、

[0047] [化14]



[0048] （式中、Z^1は炭素原子数１～３の直鎖状アルキレン基を示し、Ｒは炭素原子数１～６の直鎖状又は分岐状アルキル基、又は炭素原子数３～６のシクロア

ルキル基を示す。）

で示される基が好ましい。

[0049] Z[1]は、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基等の炭素原子数１～３の直鎖状アルキレン基を示し、メチレン基であることが好ましい。

[0050] Ｒは、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基等の炭素原子数１～６の直鎖状又は分岐状のアルキル基；又はシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素原子数３～６のシクロアルキル基を示し、炭素原子数１～６の直鎖状又は分岐状のアルキル基であることが好ましく、炭素原子数１～４の直鎖状又は分岐状のアルキル基であることがより好ましく、炭素原子数１～３の直鎖状のアルキル基であることが更に好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

[0051] この場合の好ましい態様としては、Z[1]がメチレン基であり、Ｒが炭素原子数１～３の直鎖状のアルキル基、より好ましくはメチル基である。

[0052] Ｚとしては、環（シクロアルキル基）を含まない炭素原子数１～１０の直鎖状又は分岐状のアルキレン基が好ましく、炭素原子数１～５の直鎖状又は分岐状のアルキレン基がより好ましく、炭素原子数１～５、より好ましくは炭素原子数１～３、より好ましくは炭素原子数２のアルキレン基（直鎖状アルキレン基）、又は炭素原子数１～３のアルキル基、より好ましくはメチル基が１つ又は２つ結合している炭素原子数２のアルキレン基（分岐状アルキレン基）が特に好ましい。なお、この分岐状アルキレン基において、２つのアルキル基はアルキレン基の同じ炭素原子に結合していても、異なる炭素原子に結合していてもよく、また、２つのアルキル基は同一でも異なっていてもよい。

[0053] 一般式（１）において、ｎは配位子の数を示し、金属Ｍの価数に等しく、通常１～３の整数である。

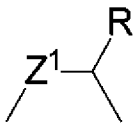
[0054] ｎが２以上の場合、２つ以上の配位子は同一でも異なっていてもよい。な

お、配位子が２種以上の混合物の場合には、複数種の錯体ができることもある。

[0055] 本発明の好ましい一態様としては、R^1が炭素原子数２～５のアルキル基、更に好ましくは炭素原子数３～５のアルキル基、R^2及びR^3が炭素原子数１～２のアルキル基であり、Ｚが炭素原子数１～３のアルキレン基である。

[0056] 本発明の他の好ましい一態様としては、R^1が炭素原子数１～５のアルキル基、R^2及びR^3が炭素原子数１～２のアルキル基であり、Ｚが

[0057] [化15]

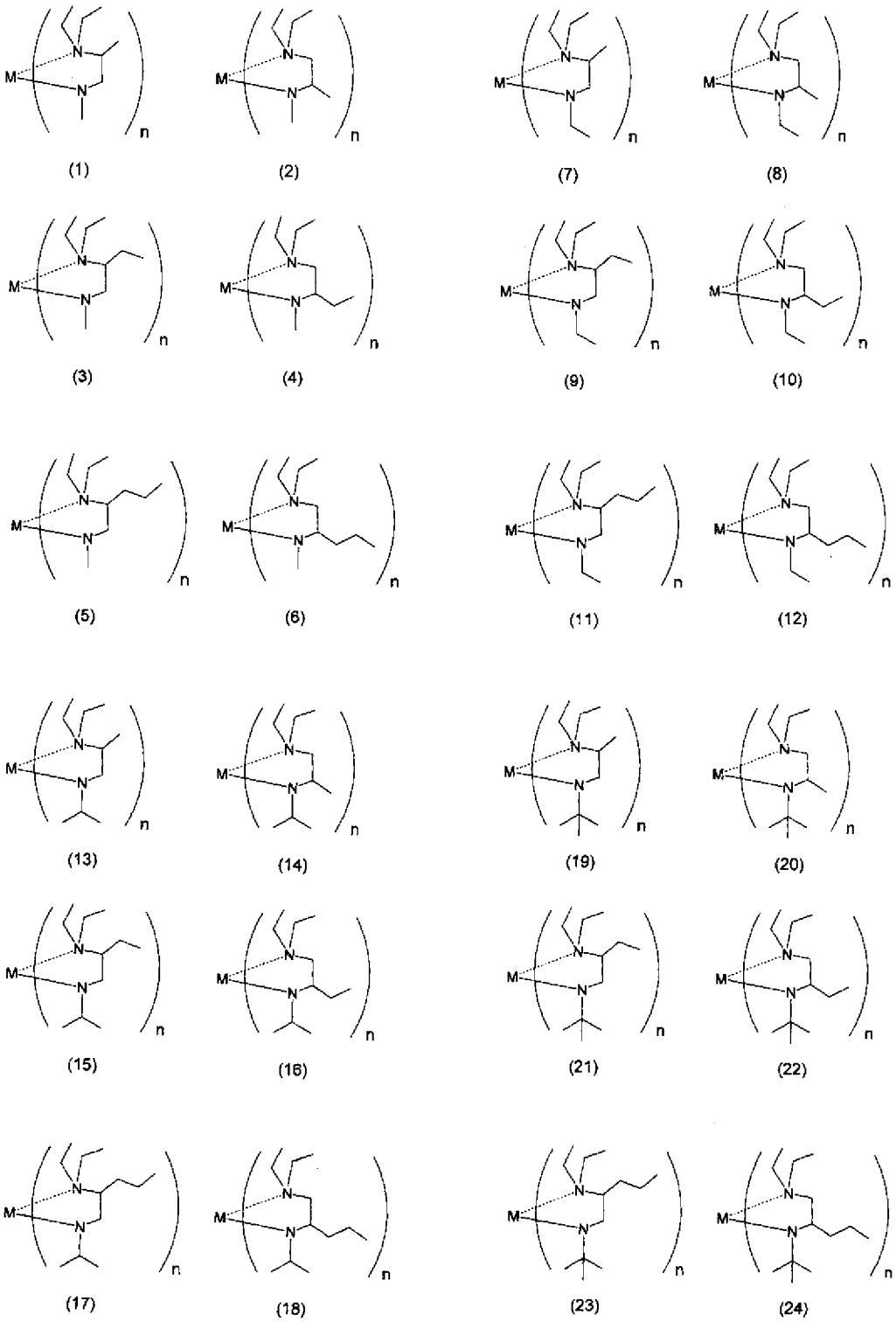


で示される基であり、式中、Z^1が炭素原子数１～３のアルキレン基であり、Ｒが炭素原子数１～４の直鎖状又は分岐状アルキル基である。

[0058] 本発明の（アミドアミノアルカン）金属化合物としては、例えば、以下の式（１）～（４９８）で示される化合物が挙げられる。なお、式中、Ｍは金属原子を示し、ｎは配位子の数を示し、金属Ｍの価数に等しい。ｏ，ｐも各配位子の数を示し、その合計（ｏ＋ｐ）は金属Ｍの価数に等しい。

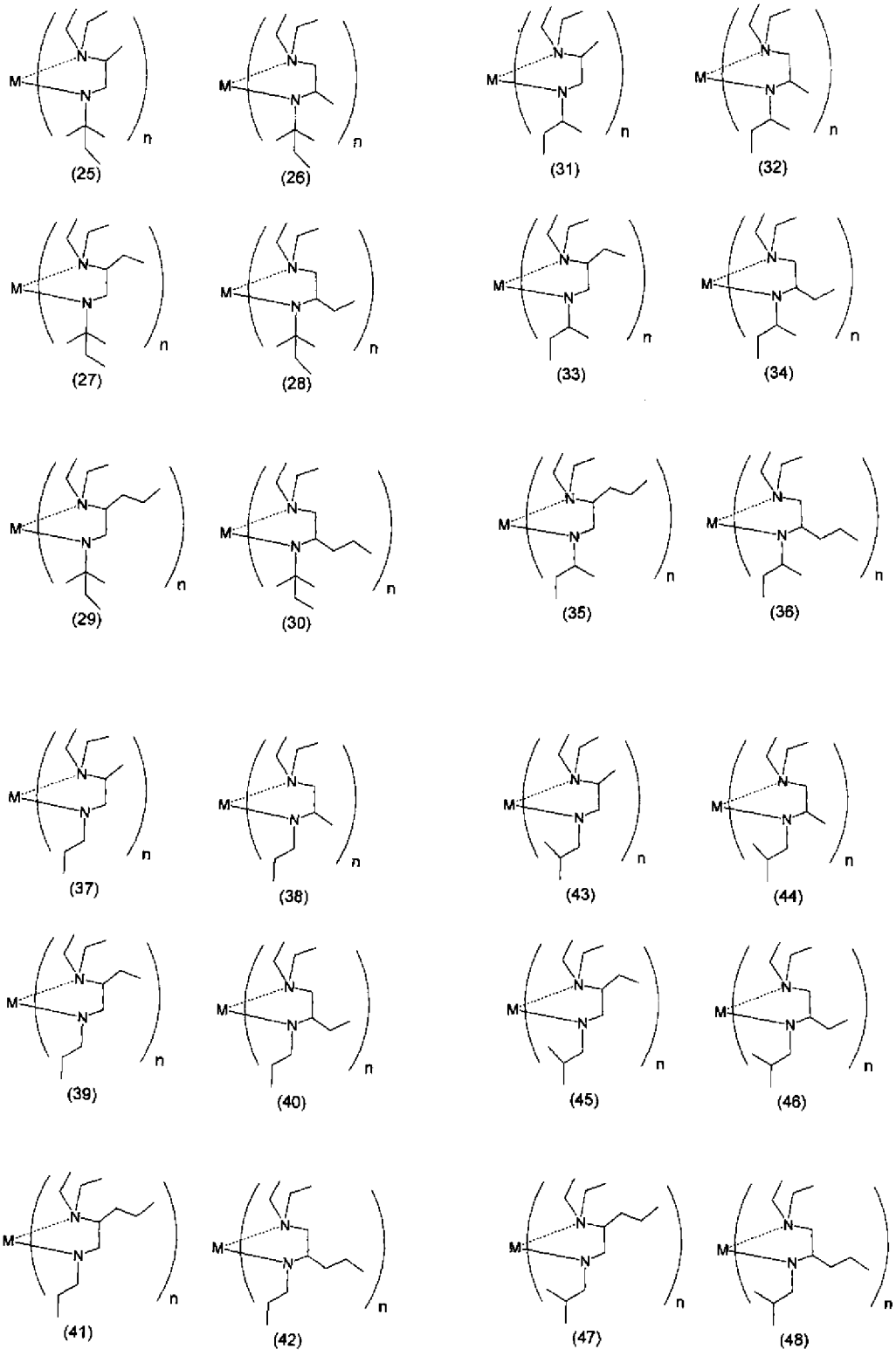
[0059]

[化16]



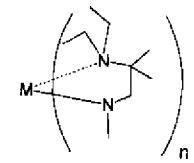
[0060]

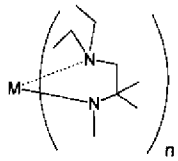
[化17]

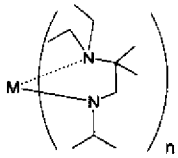


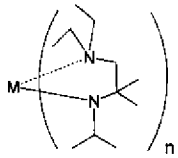
[0061]

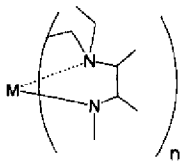
[化18]

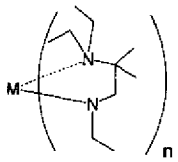

(49)

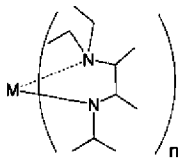

(50)

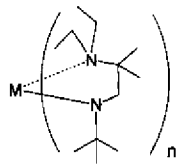

(55)

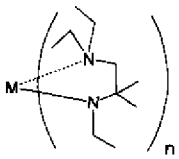

(56)

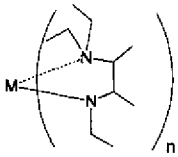

(51)

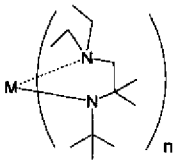

(52)

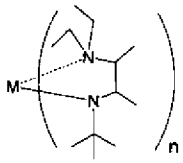

(57)

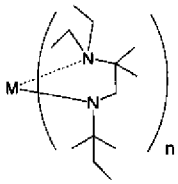

(58)

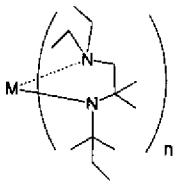

(53)

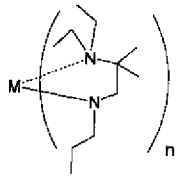

(54)

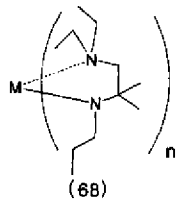

(59)

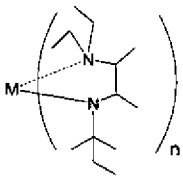

(60)

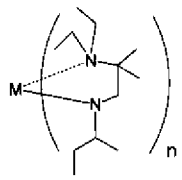

(61)

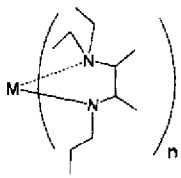

(62)

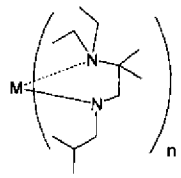

(67)

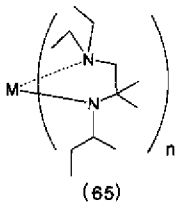

(68)

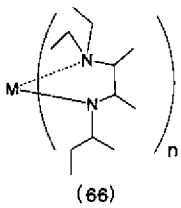

(63)

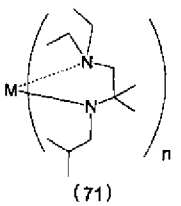

(64)

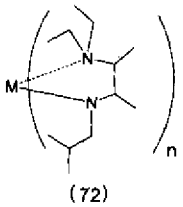

(69)


(70)


(65)

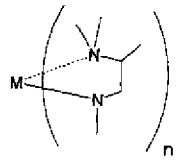

(66)

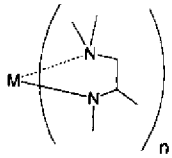

(71)

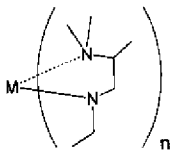

(72)

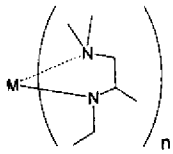
[0062]

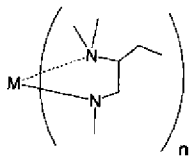
[化19]

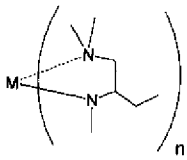

(73)

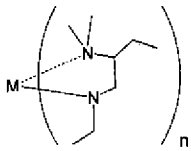

(74)

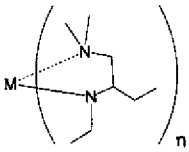

(79)

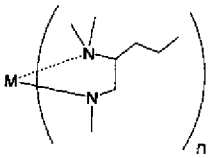

(80)

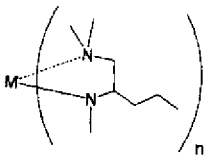

(75)

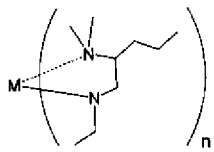

(76)

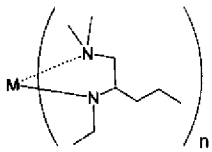

(81)

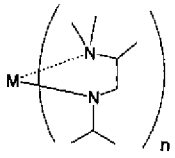

(82)

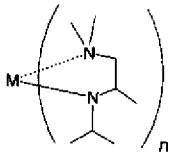

(77)

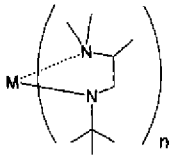

(78)

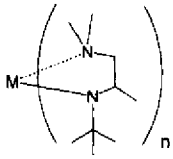

(83)

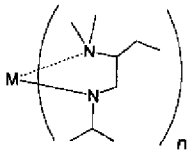

(84)

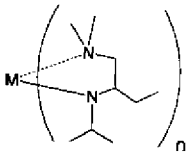

(85)

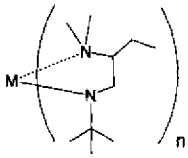

(86)

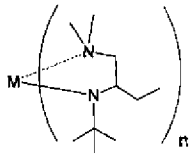

(91)

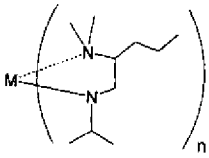

(92)

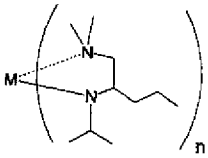

(87)

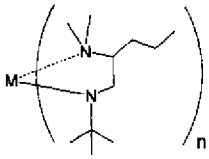

(88)

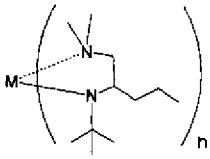

(93)


(94)


(89)

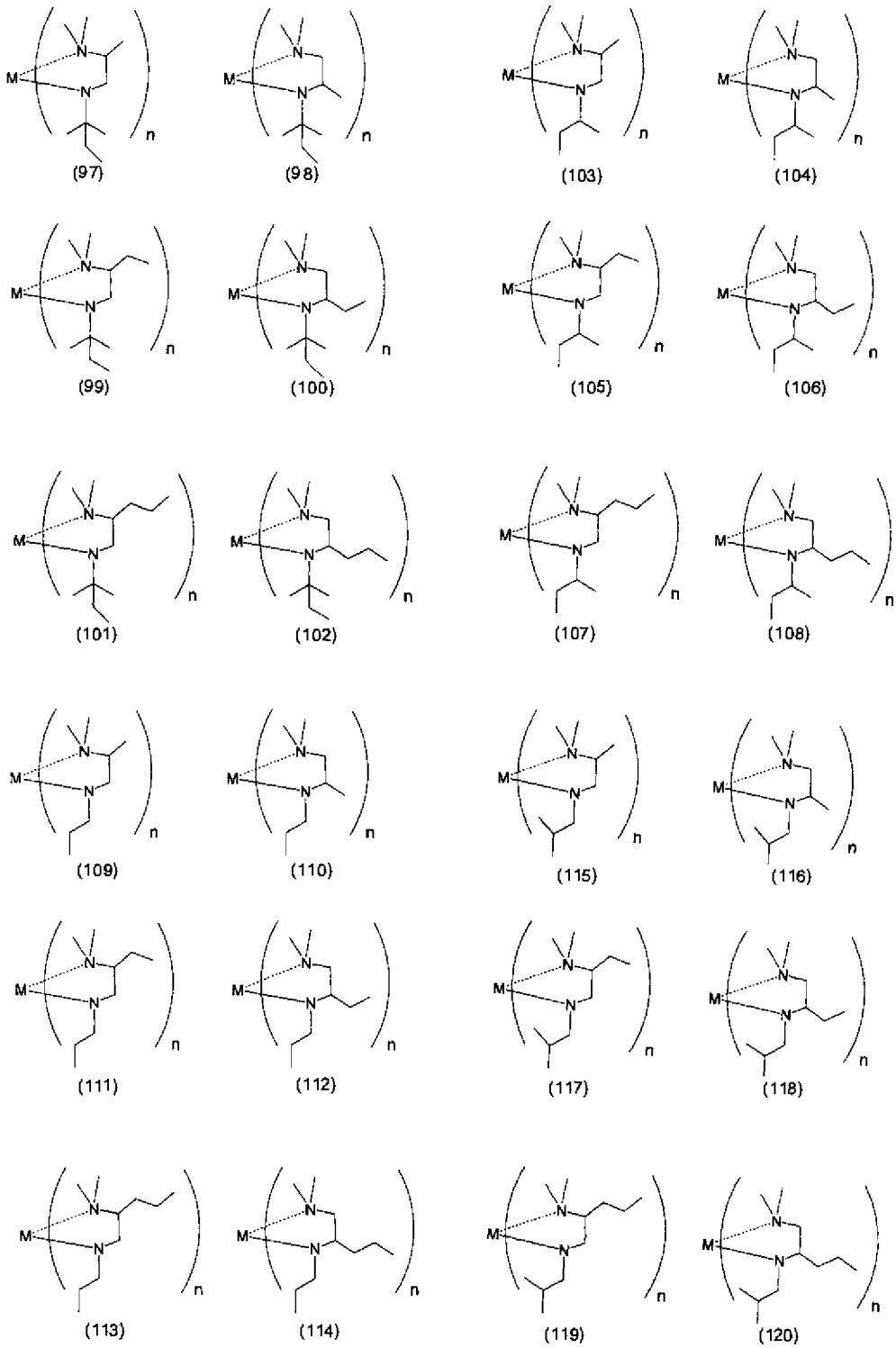

(90)


(95)


(96)

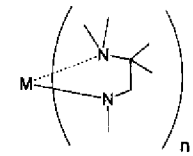
[0063]

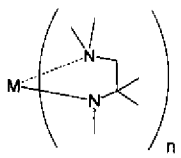
[化20]

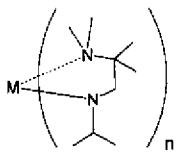

(97)
(98)
(103)
(104)
(99)
(100)
(105)
(106)
(101)
(102)
(107)
(108)
(109)
(110)
(115)
(116)
(111)
(112)
(117)
(118)
(113)
(114)
(119)
(120)

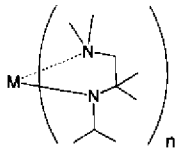
[0064]

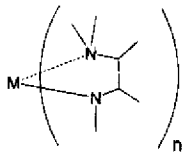
[化21]

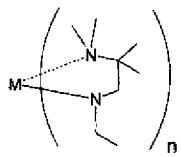

(121)

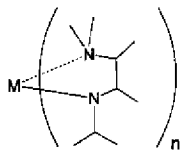

(122)

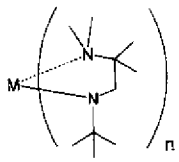

(127)

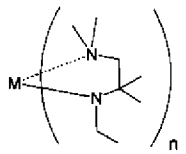

(128)

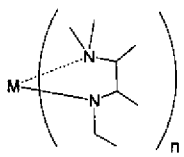

(123)

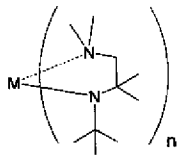

(124)

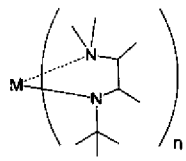

(129)

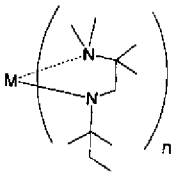

(130)

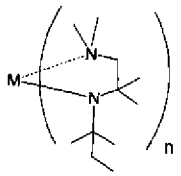

(125)

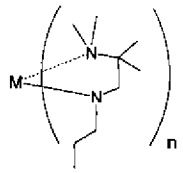

(126)

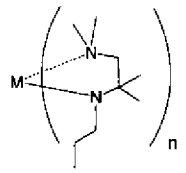

(131)

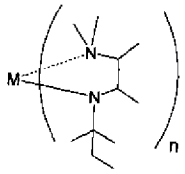

(132)

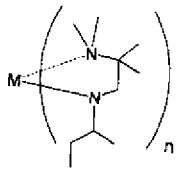

(133)

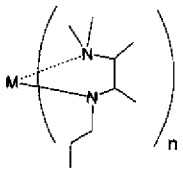

(134)

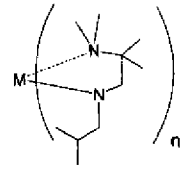

(139)

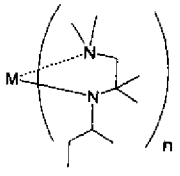

(140)

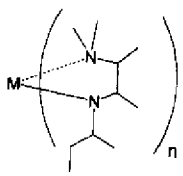

(135)

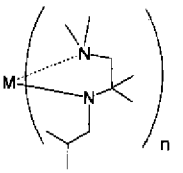

(136)

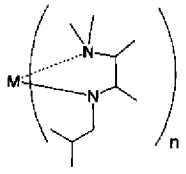

(141)


(142)


(137)

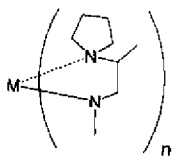

(138)

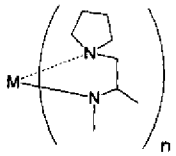

(143)

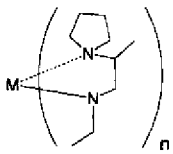

(144)

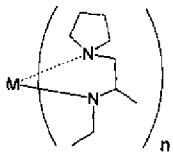
[0065]

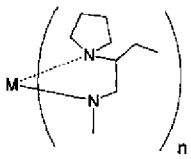
[化22]

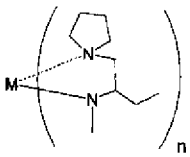

(145)

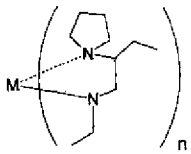

(146)

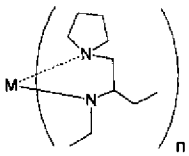

(151)

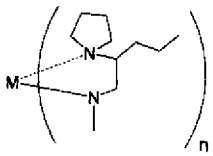

(152)

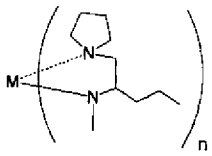

(147)

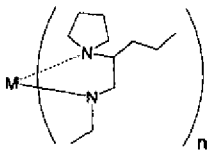

(148)

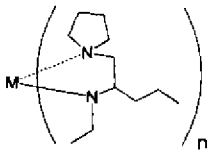

(153)

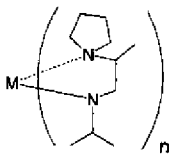

(154)

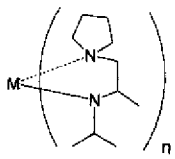

(149)

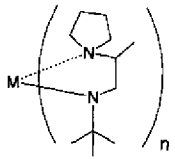

(150)

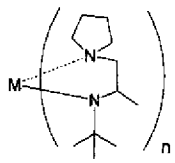

(155)

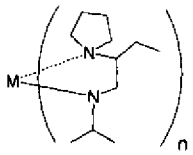

(156)

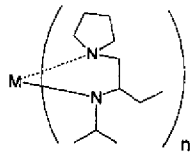

(157)

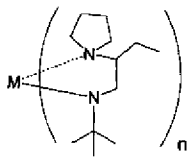

(158)

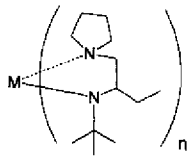

(163)

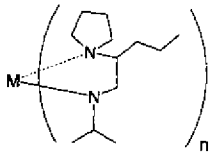

(164)

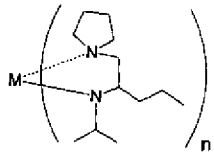

(159)

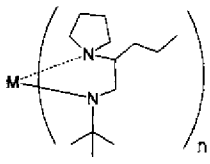

(160)

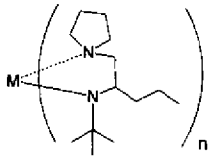

(165)


(166)


(161)

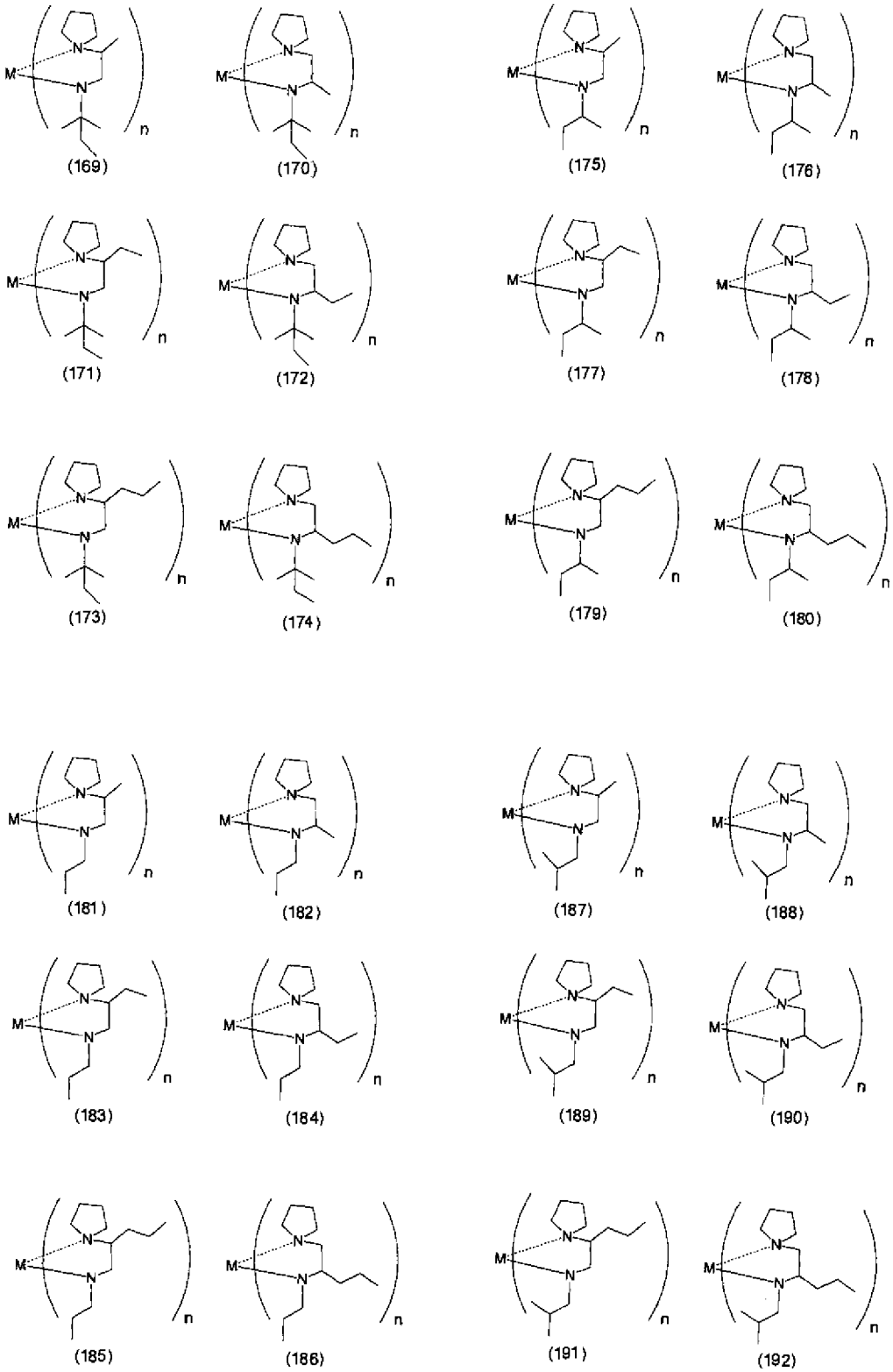

(162)


(167)


(168)

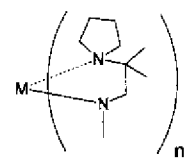
[0066]

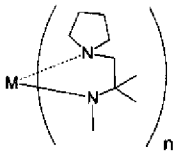
[化23]

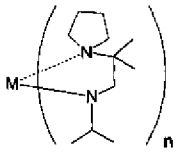

(169)
(170)
(175)
(176)
(171)
(172)
(177)
(178)
(173)
(174)
(179)
(180)
(181)
(182)
(187)
(188)
(183)
(184)
(189)
(190)
(185)
(186)
(191)
(192)

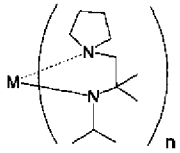
[0067]

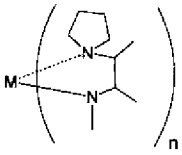
[化24]

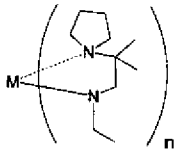

(193)

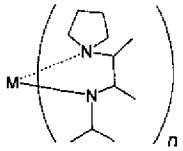

(194)

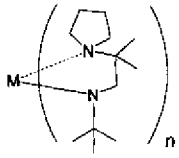

(199)

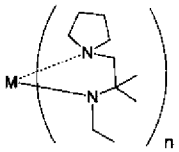

(200)

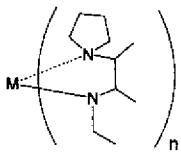

(195)

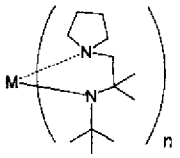

(196)

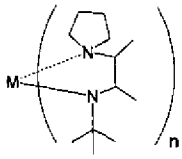

(201)

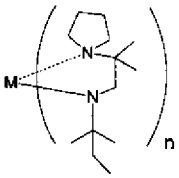

(202)

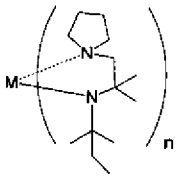

(197)

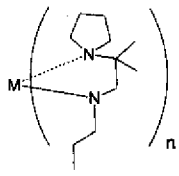

(198)

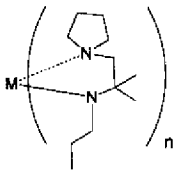

(203)

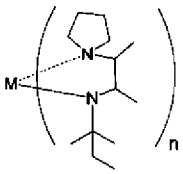

(204)

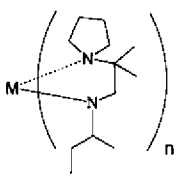

(205)

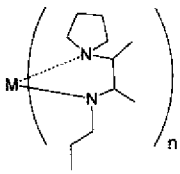

(206)

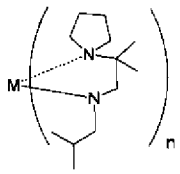

(211)

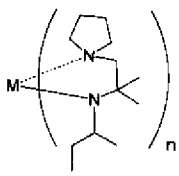

(212)

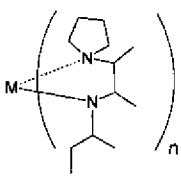

(207)

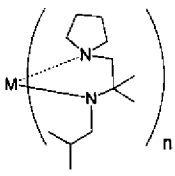

(208)

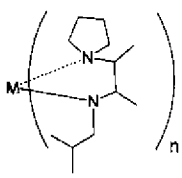

(213)


(214)


(209)

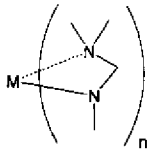

(210)

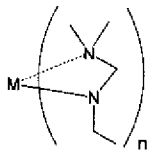

(215)

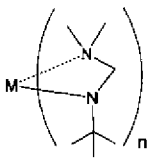

(216)

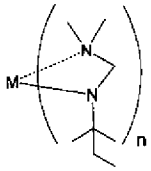
[0068]

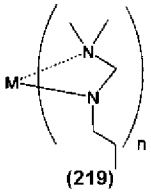
[化25]

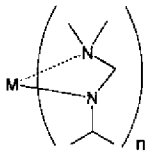

(217)

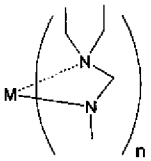

(218)

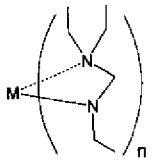

(223)

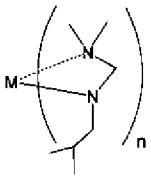

(224)

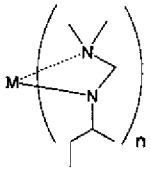

(219)

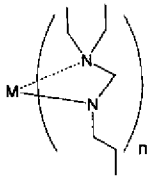

(220)

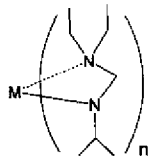

(225)

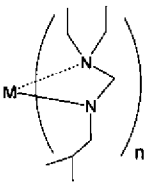

(226)

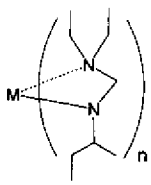

(221)

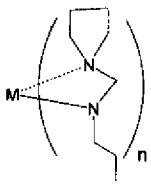

(222)

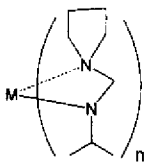

(227)

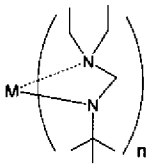

(228)

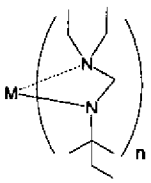

(229)

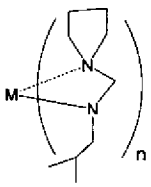

(230)

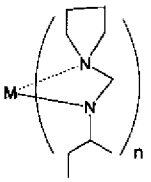

(235)

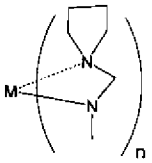

(236)

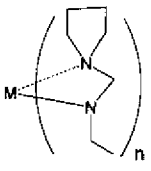

(231)

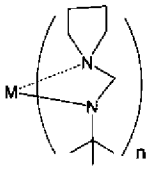

(232)

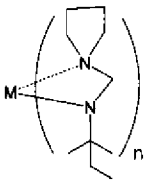

(237)


(238)


(233)

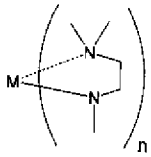

(234)

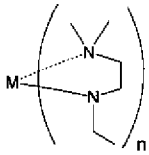

(239)

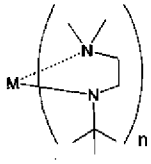

(240)

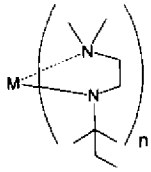
[0069]

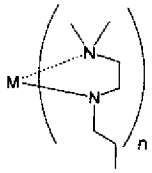
[化26]

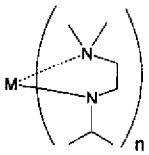

(241)

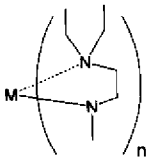

(242)

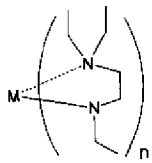

(247)

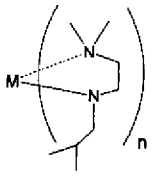

(248)

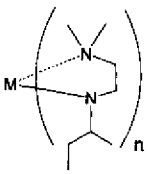

(243)

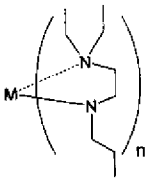

(244)

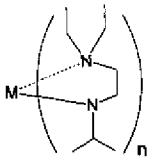

(249)

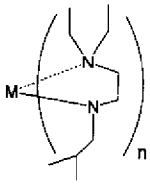

(250)

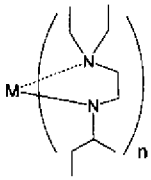

(245)

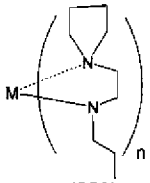

(246)

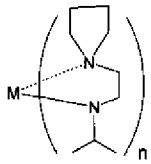

(251)

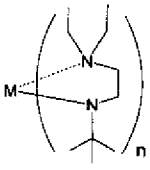

(252)

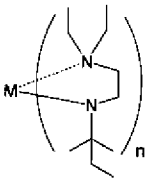

(253)

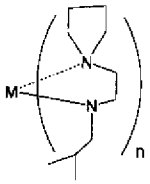

(254)

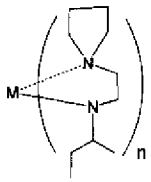

(259)

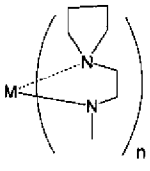

(260)

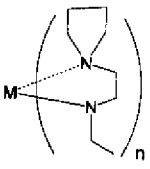

(255)

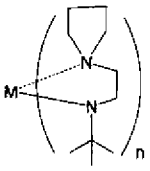

(256)

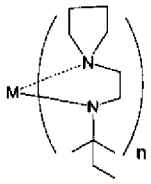

(261)


(262)


(257)

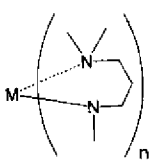

(258)

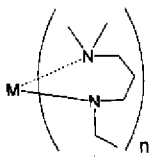

(263)

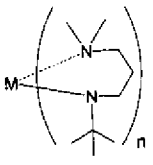

(264)

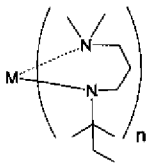
[0070]

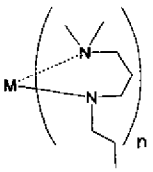
[化27]

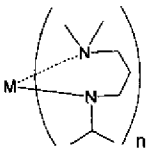

(265)

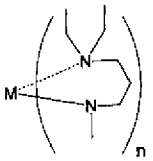

(266)

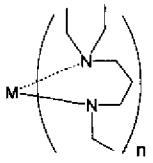

(271)

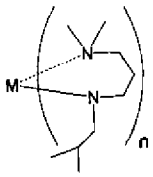

(272)

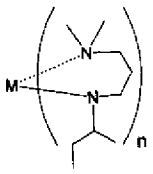

(267)

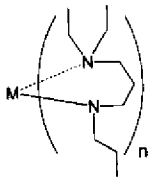

(268)

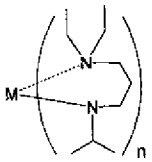

(273)

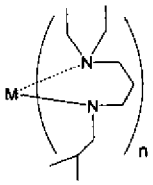

(274)

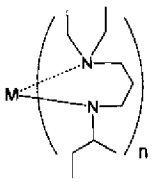

(269)

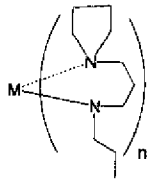

(270)

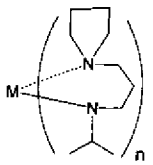

(275)

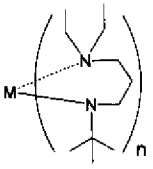

(276)

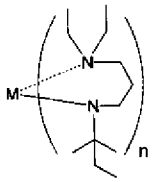

(277)

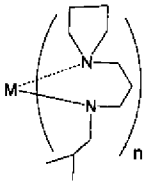

(278)

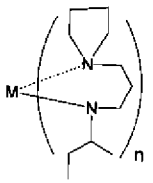

(283)

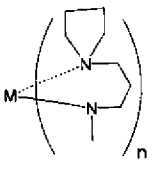

(284)

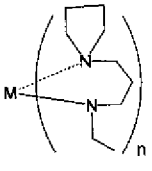

(279)

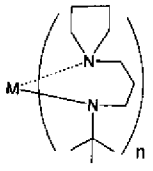

(280)

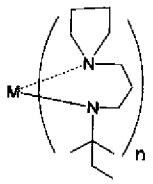

(285)


(286)


(281)

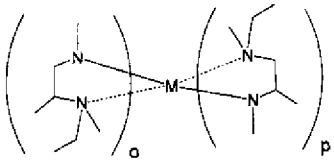

(282)


(287)

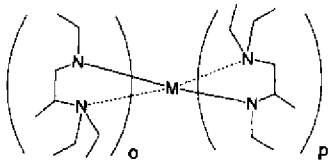

(288)

[0071]

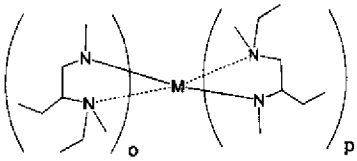
[化28]



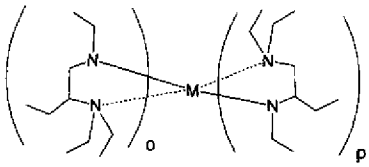
(289)



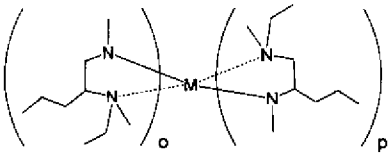
(292)



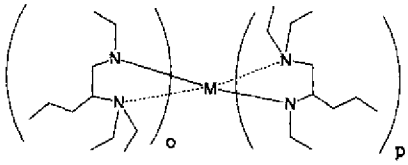
(290)



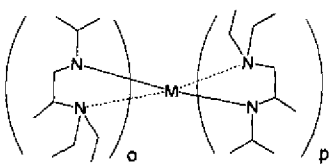
(293)



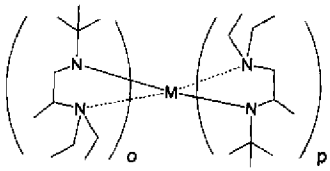
(291)



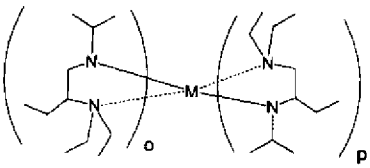
(294)



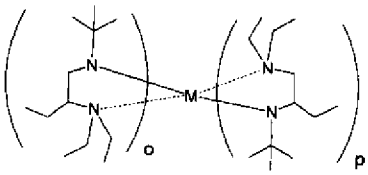
(295)



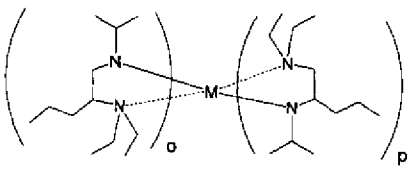
(298)



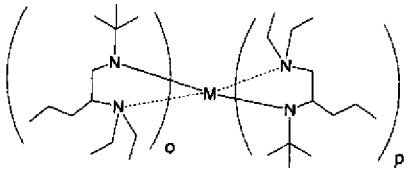
(296)



(299)



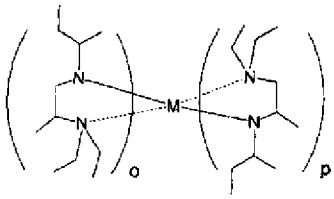
(297)



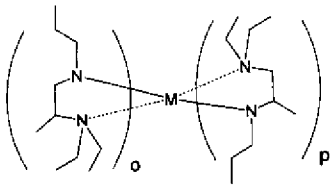
(300)

[0072]

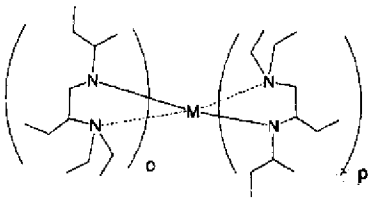
[化29]



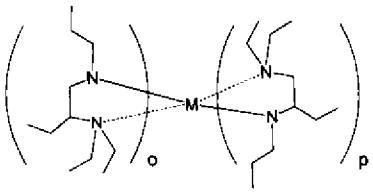
(301)



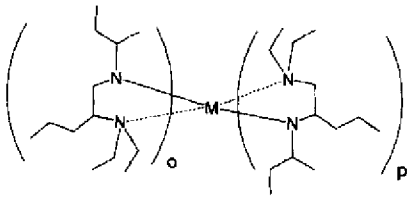
(304)



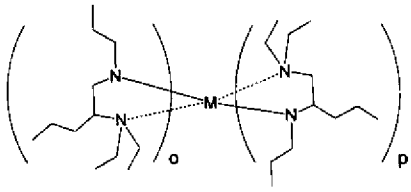
(302)



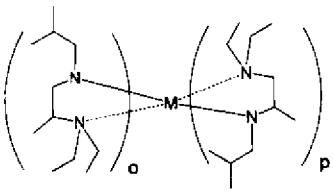
(305)



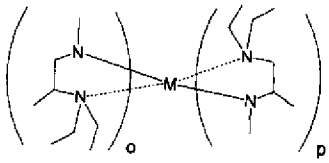
(303)



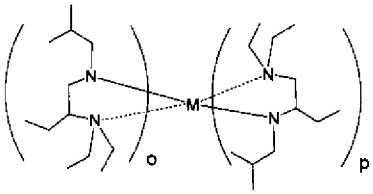
(306)



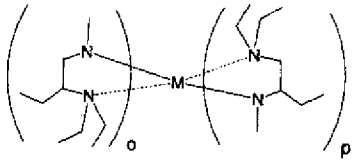
(307)



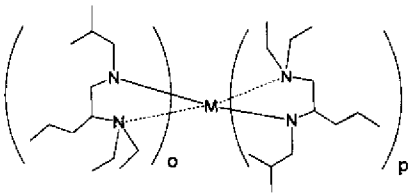
(310)



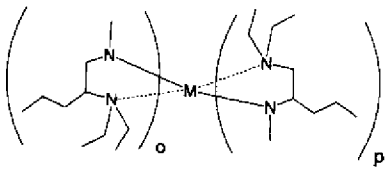
(308)



(311)



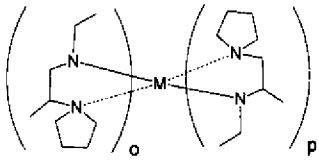
(309)



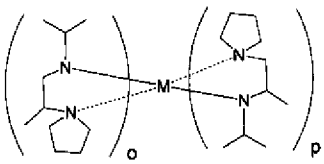
(312)

[0073]

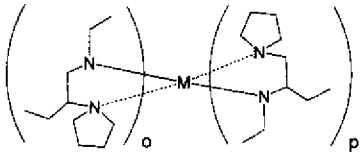
[化30]



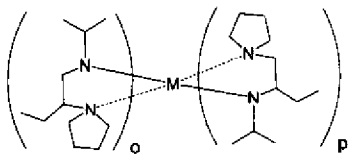
(313)



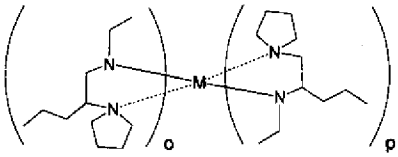
(316)



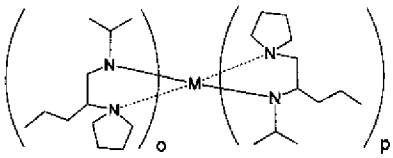
(314)



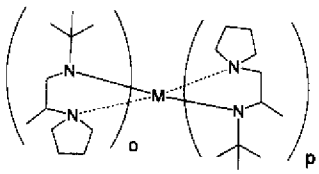
(317)



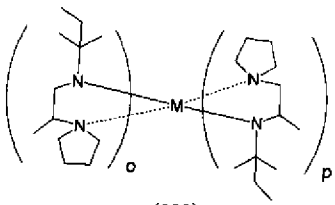
(315)



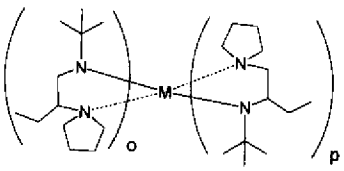
(318)



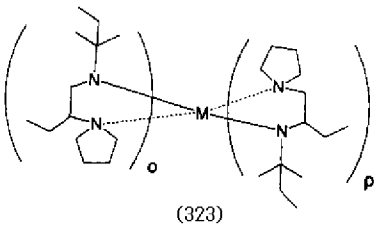
(319)



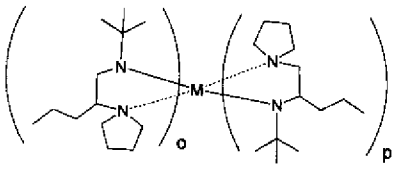
(322)



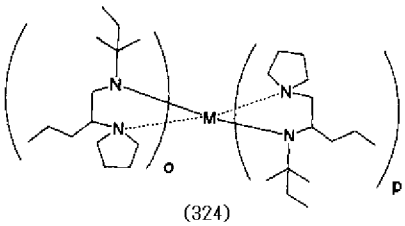
(320)



(323)



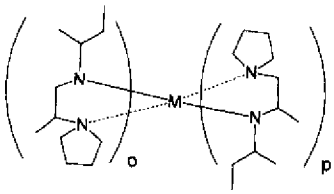
(321)



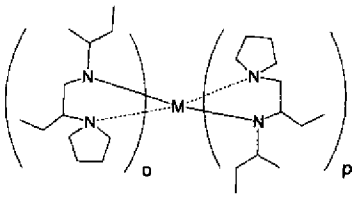
(324)

[0074]

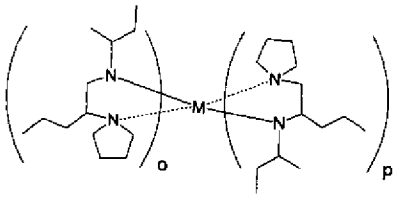
[化31]



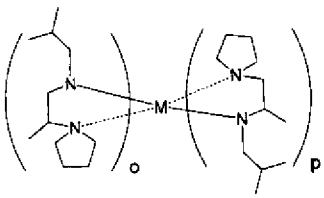
(325)



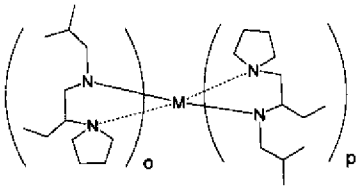
(326)



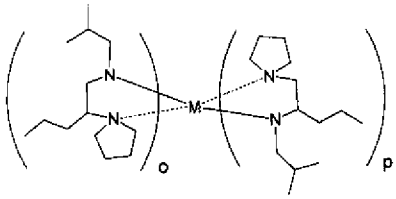
(327)



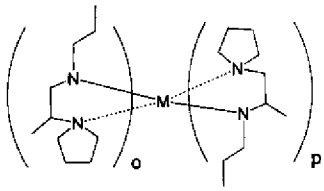
(331)



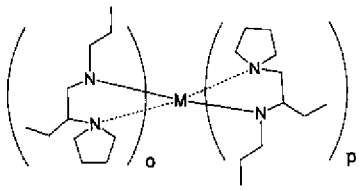
(332)



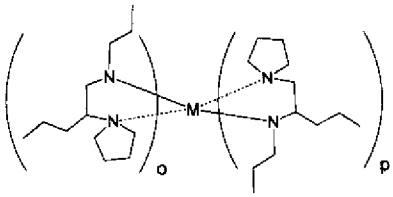
(333)



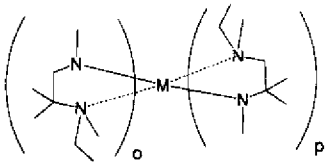
(328)



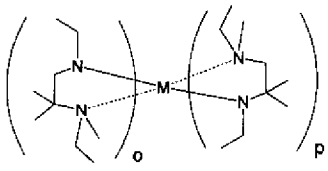
(329)



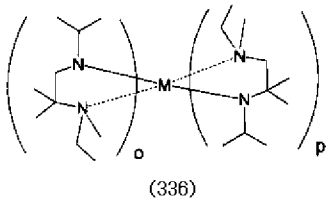
(330)



(334)



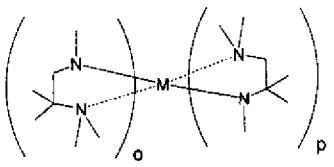
(335)

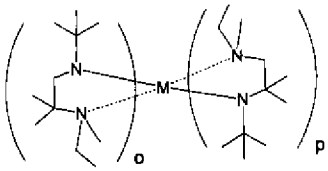


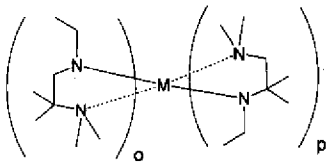
(336)

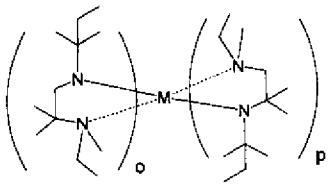
[0075]

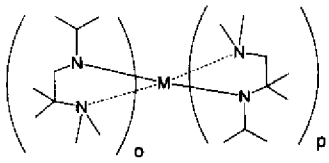
[化32]

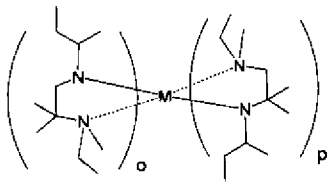

(337)

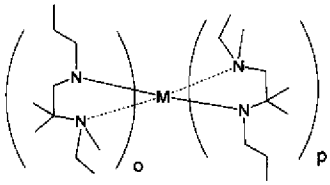

(340)

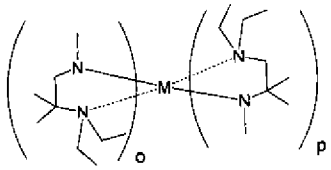

(338)

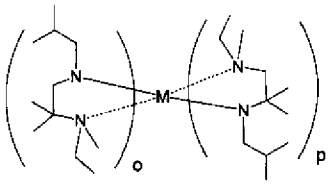

(341)

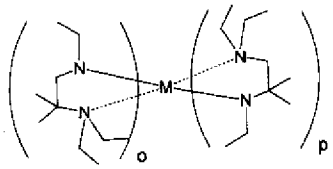

(339)

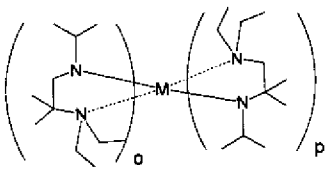

(342)


(343)


(345)

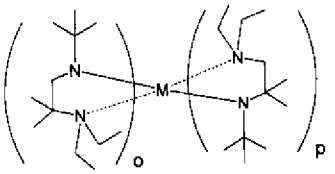

(344)

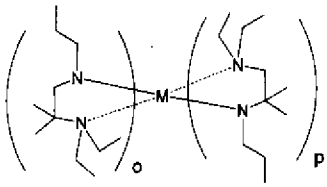

(346)

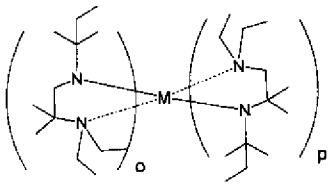

(347)

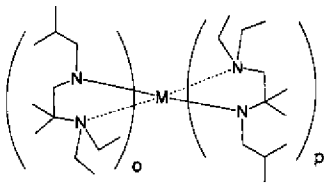
[0076]

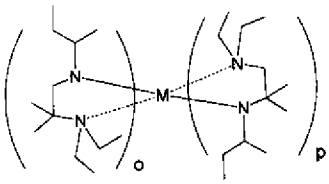
[化33]

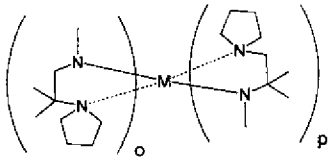

(348)

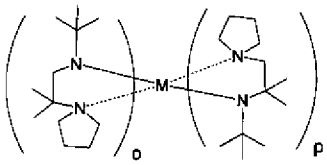

(351)

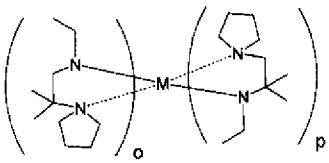

(349)

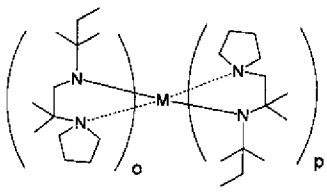

(352)

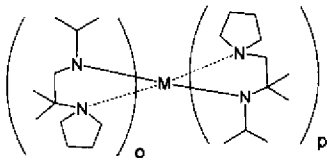

(350)

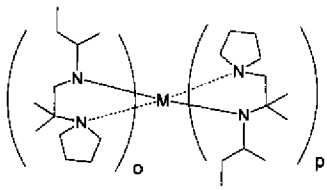

(353)


(356)


(354)

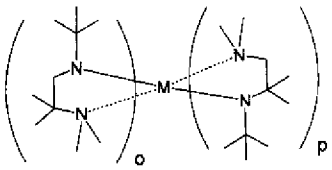

(357)


(355)

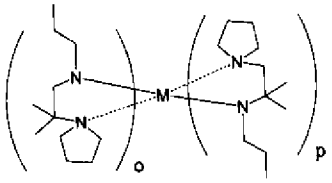

(358)

[0077]

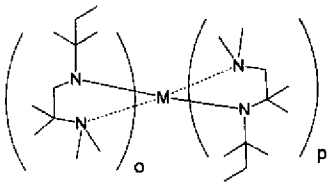
[化34]



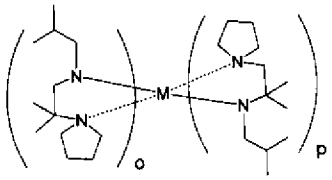
(359)



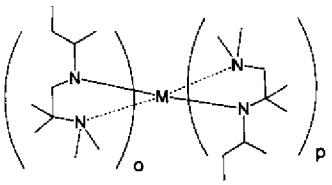
(362)



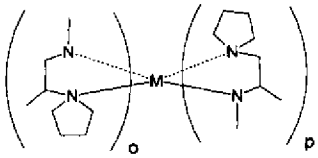
(360)



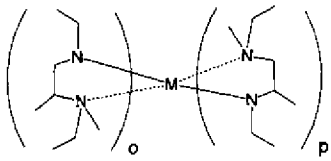
(363)



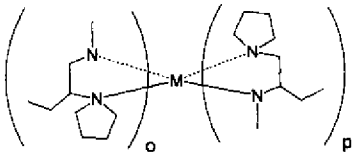
(361)



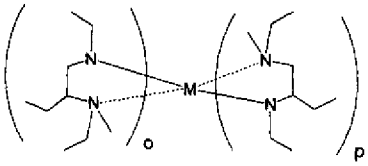
(364)



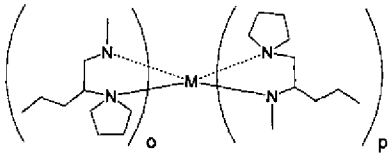
(367)



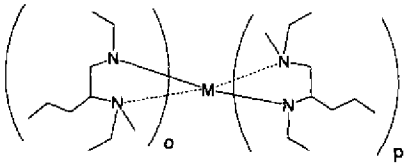
(365)



(368)



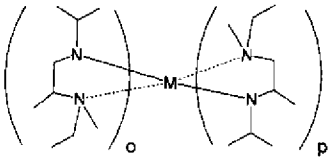
(366)



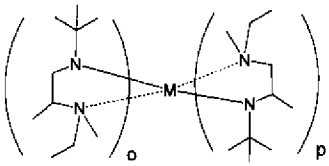
(369)

[0078]

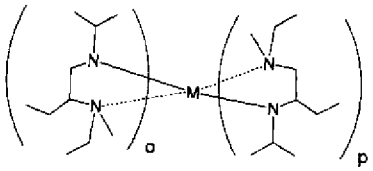
[化35]



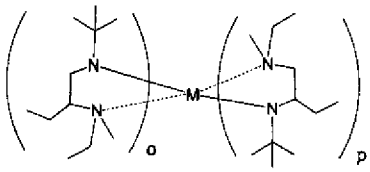
(370)



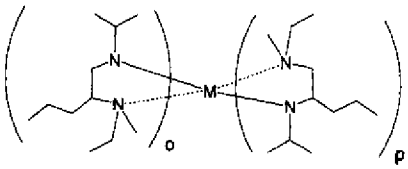
(373)



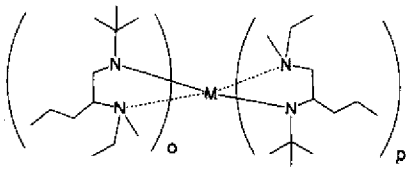
(371)



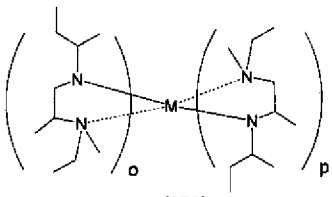
(374)



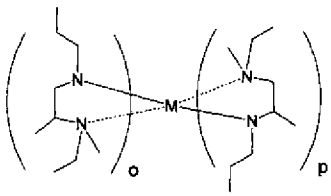
(372)



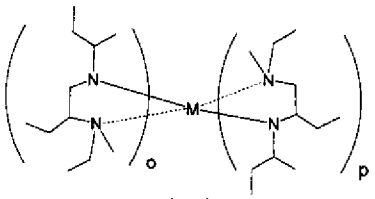
(375)



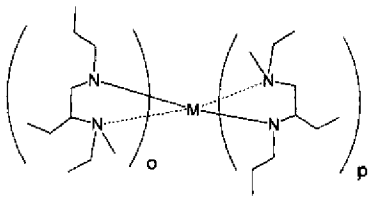
(376)



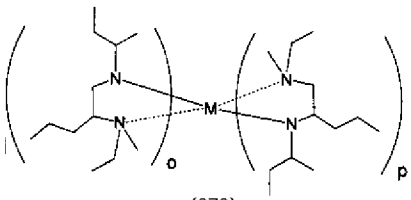
(379)



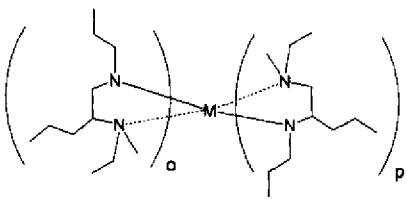
(377)



(380)



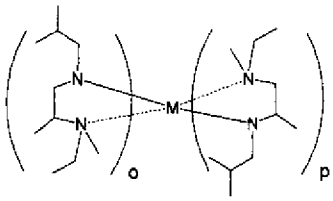
(378)

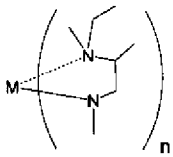


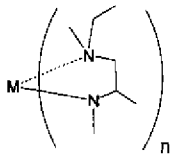
(381)

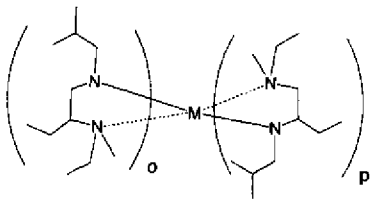
[0079]

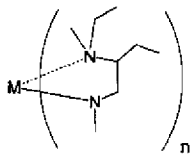
[化36]

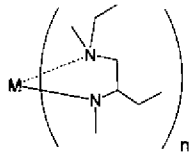

(382)

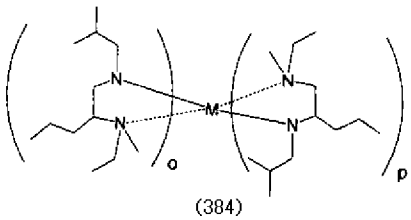

(385)

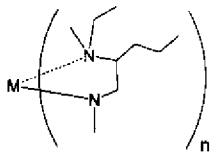

(386)

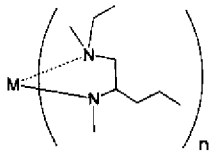

(383)

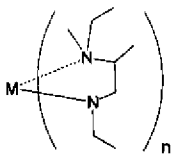

(387)

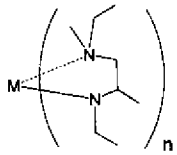

(388)

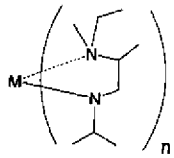

(384)

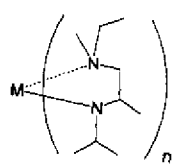

(389)

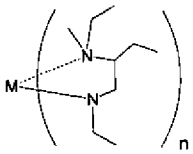

(390)

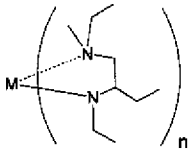

(391)

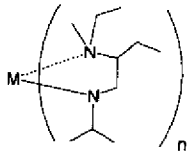

(392)

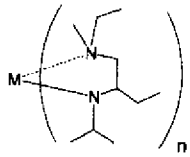

(397)

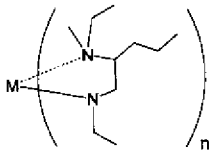

(398)

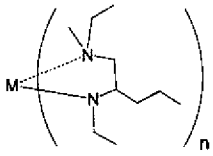

(393)

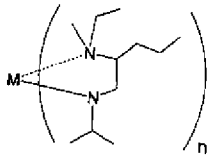

(394)

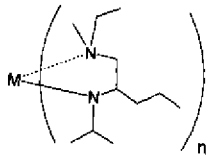

(399)


(400)


(395)

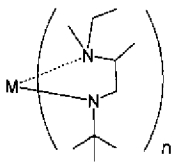

(396)

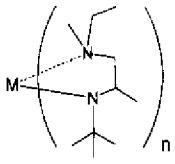

(401)

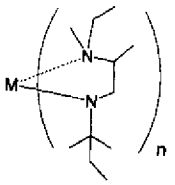

(402)

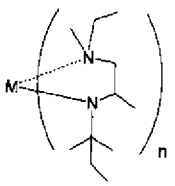
[0080]

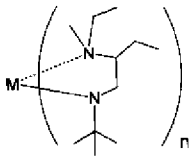
[化37]

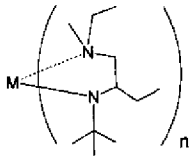

(403)

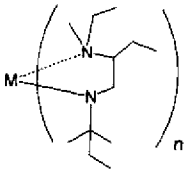

(404)

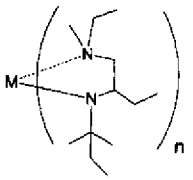

(409)

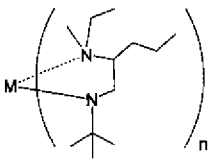

(410)

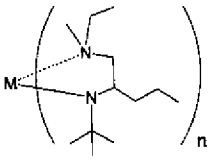

(405)

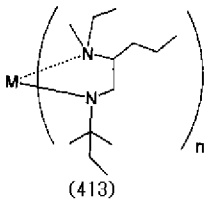

(406)

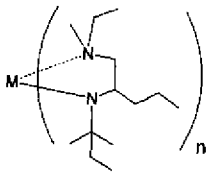

(411)

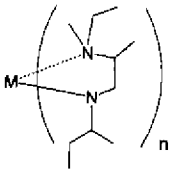

(412)

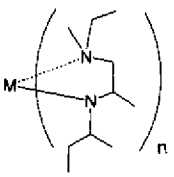

(407)

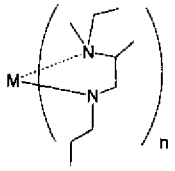

(408)

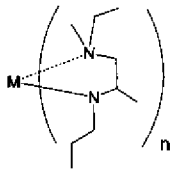

(413)

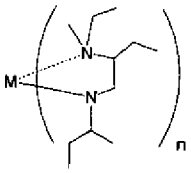

(414)

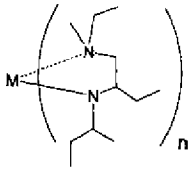

(415)

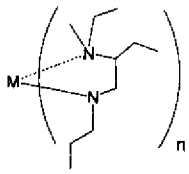

(416)

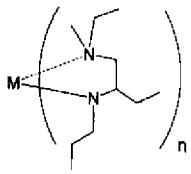

(421)

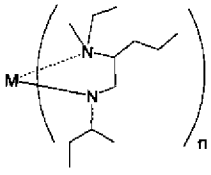

(422)

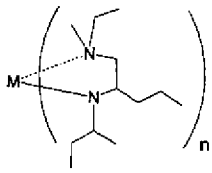

(417)

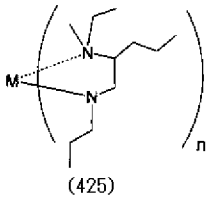

(418)

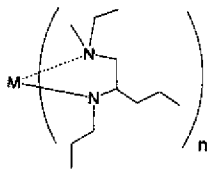

(423)


(424)


(419)

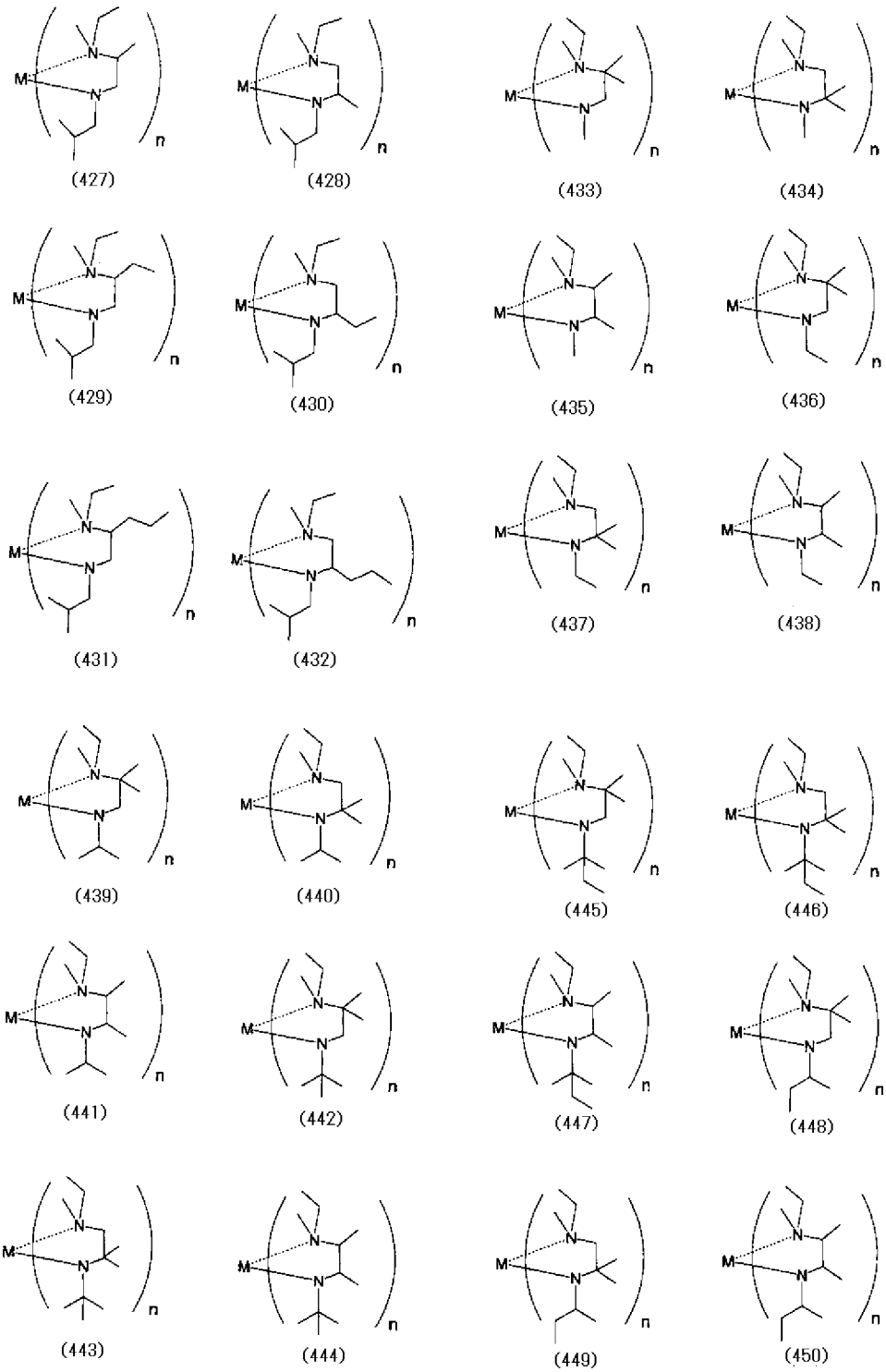

(420)


(425)


(426)

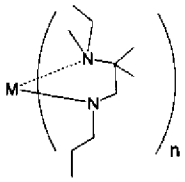
[0081]

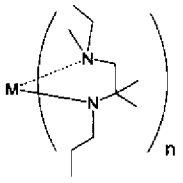
[化38]

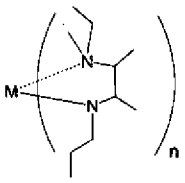

(427)
(428)
(433)
(434)
(429)
(430)
(435)
(436)
(431)
(432)
(437)
(438)
(439)
(440)
(445)
(446)
(441)
(442)
(447)
(448)
(443)
(444)
(449)
(450)

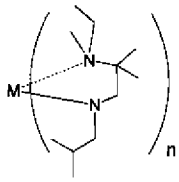
[0082]

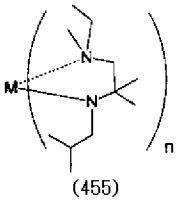
[化39]

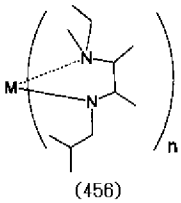

(451)

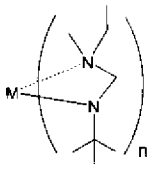

(452)

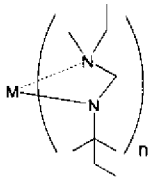

(453)

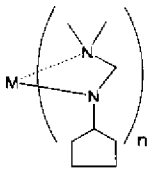

(454)

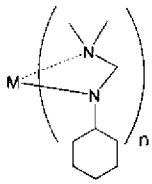

(455)

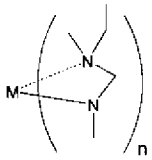

(456)

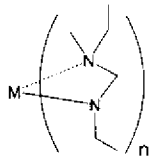

(463)

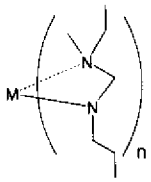

(464)

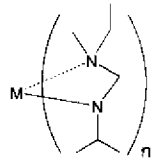

(465)

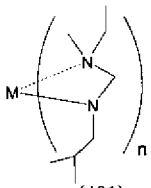

(466)

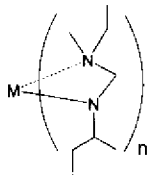

(457)

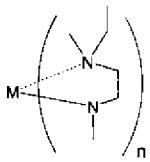

(458)

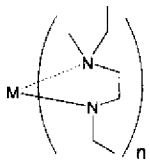

(459)

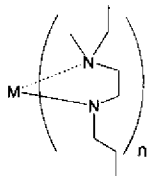

(460)

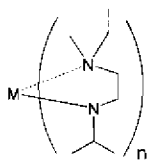

(461)

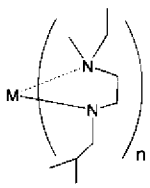

(462)

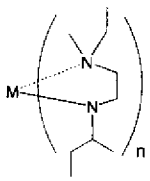

(467)


(468)


(469)

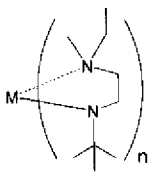

(470)

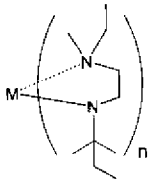

(471)

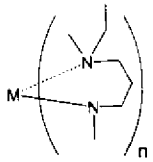

(472)

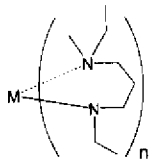
[0083]

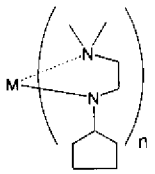
[化40]

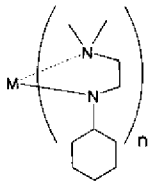

(473)

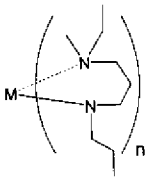

(474)

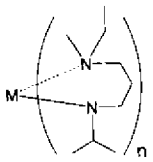

(477)

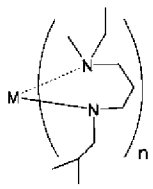

(478)

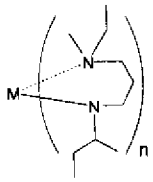

(475)

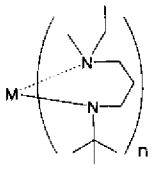

(476)

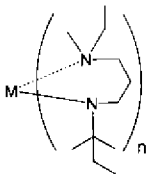

(479)

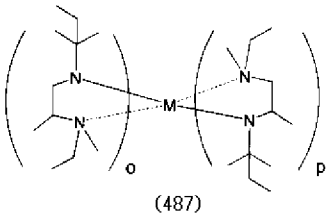

(480)

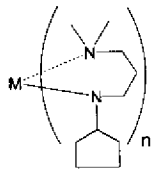

(481)

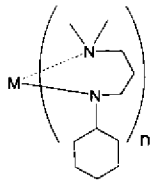

(482)

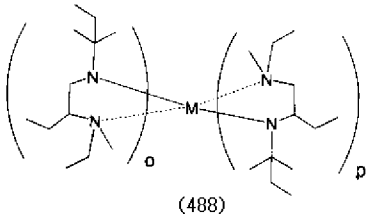

(483)

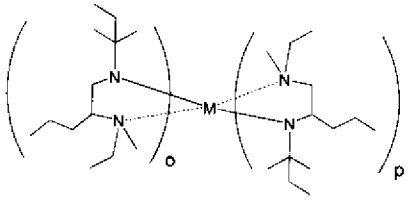

(484)


(487)


(485)

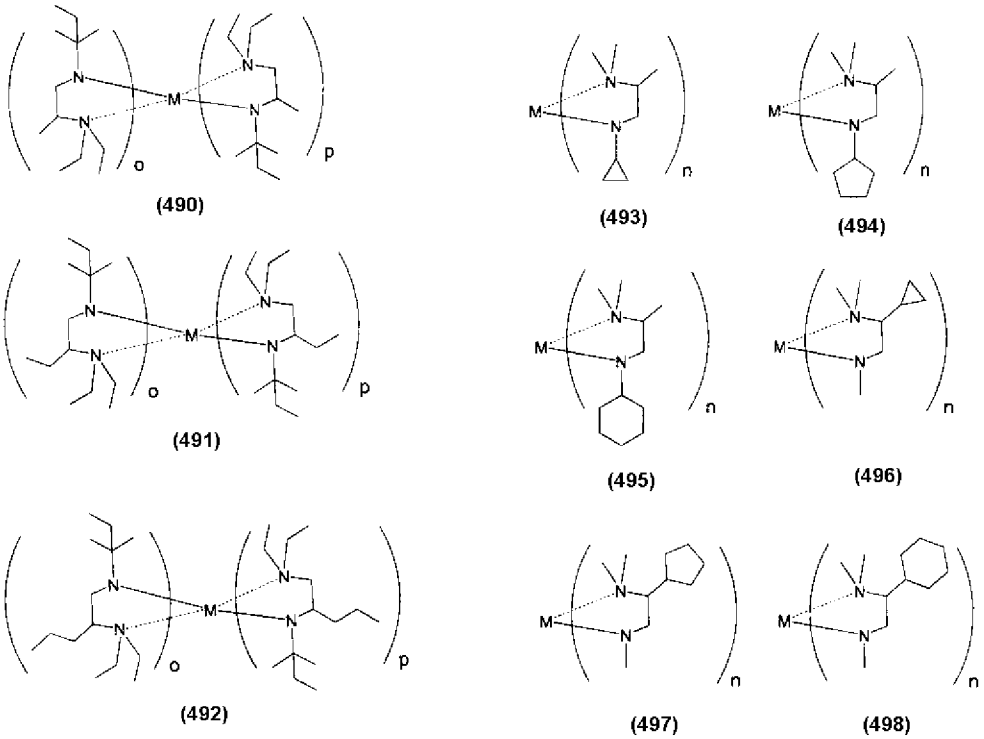

(486)


(488)


(489)

[0084]

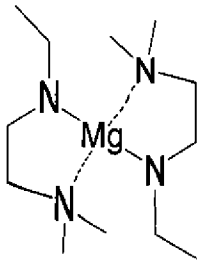
[化41]



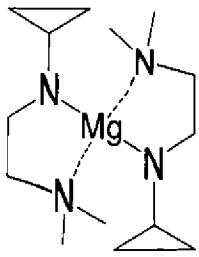
[0085] 特に、本発明のビス（アミドアミノアルカン）マグネシウム化合物としては、例えば、以下の式（４）～（１８）で示される化合物が挙げられる。

[0086]

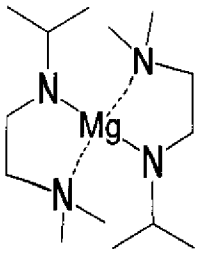
[化42]



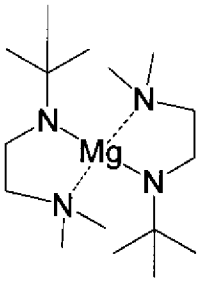
(4)



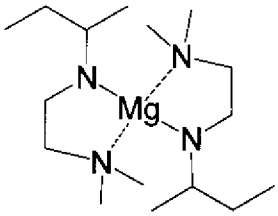
(5)



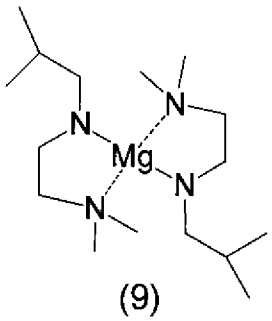
(6)



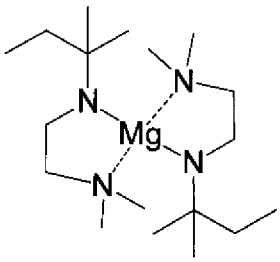
(7)



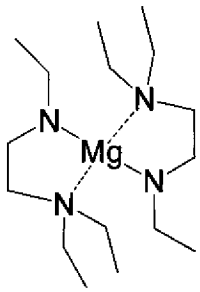
(8)



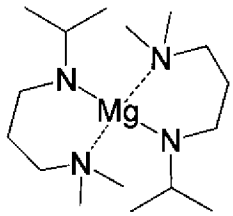
(9)



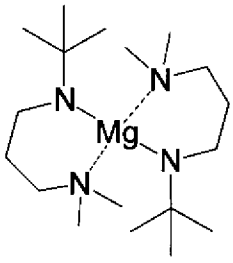
(10)



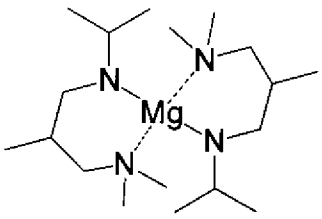
(11)



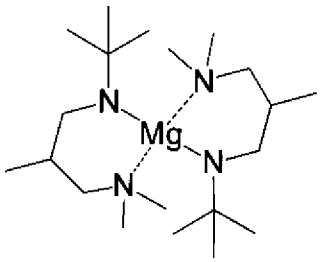
(12)



(13)



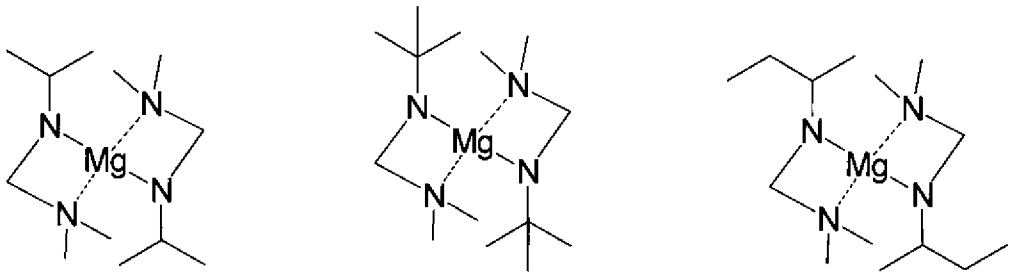
(14)



(15)

[0087]

[化43]

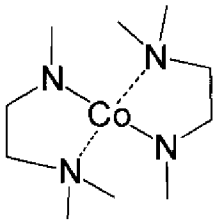


(16) (17) (18)

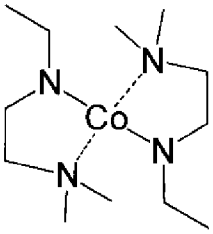
[0088] 本発明のビス（アミドアミノアルカン）コバルト化合物としては、例えば、以下の式（６）～（２０）、（１ａ）～（１ｕ）で示される化合物が挙げられる。

[0089]

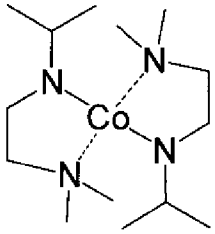
[化44]



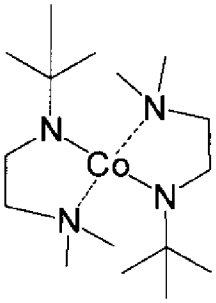
(6)



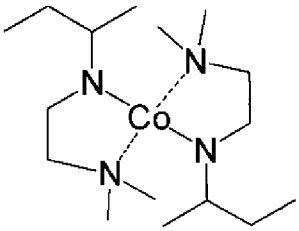
(7)



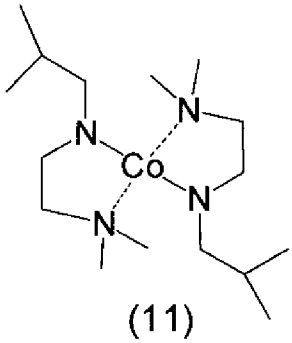
(8)



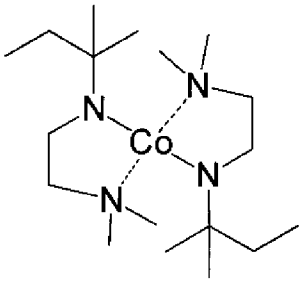
(9)



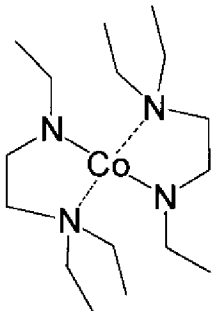
(10)



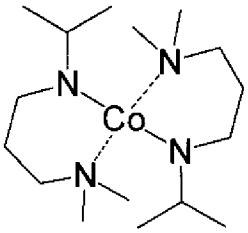
(11)



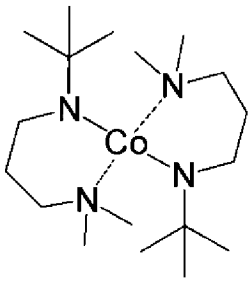
(12)



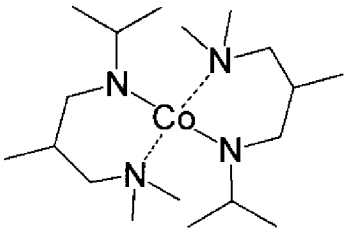
(13)



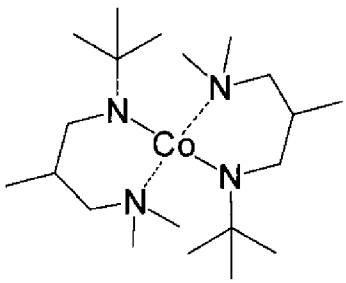
(14)



(15)



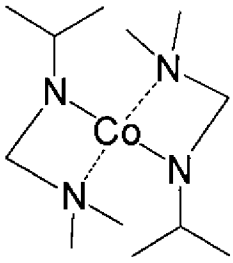
(16)



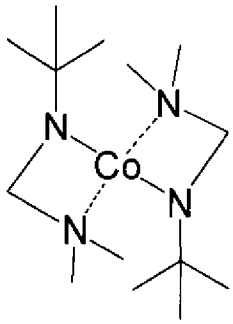
(17)

[0090]

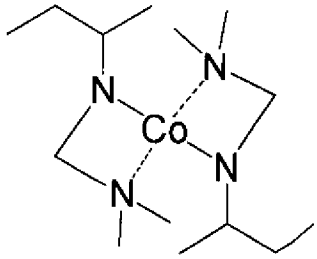
[化45]



(18)

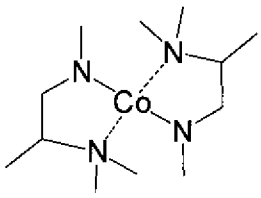


(19)

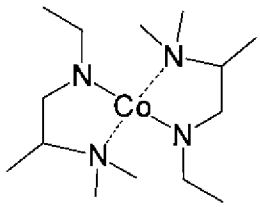


(20)

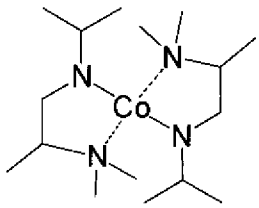
[0091] [化46]



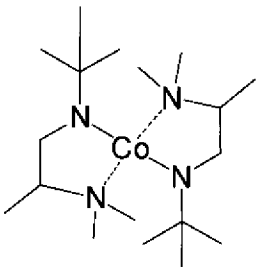
(1a)



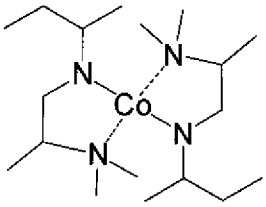
(1b)



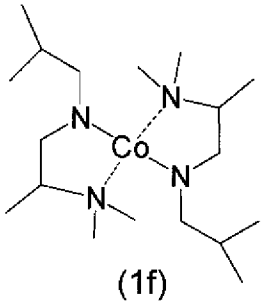
(1c)



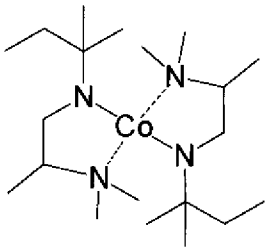
(1d)



(1e)



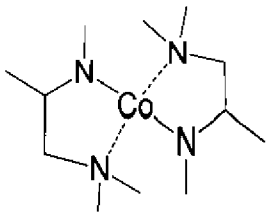
(1f)



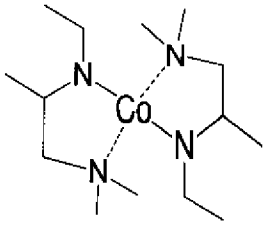
(1g)

[0092]

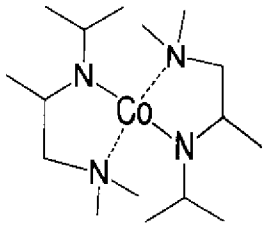
[化47]



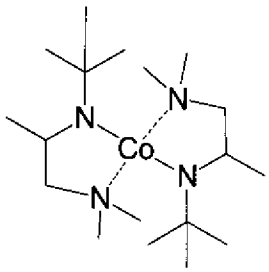
(1h)



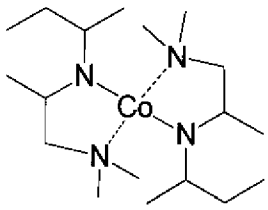
(1i)



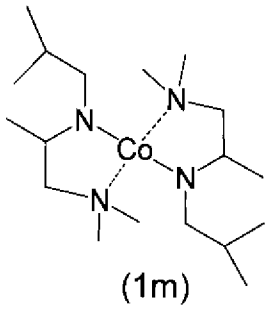
(1j)



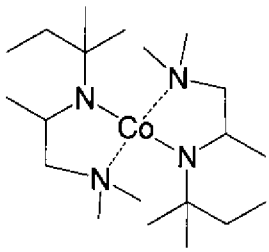
(1k)



(1l)



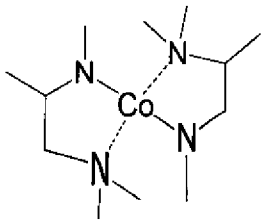
(1m)



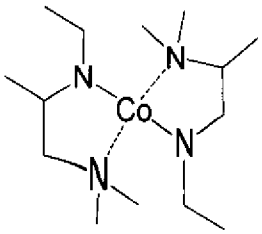
(1n)

[0093]

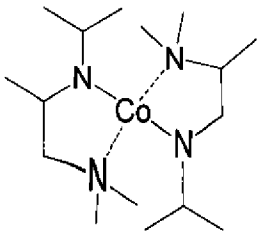
[化48]



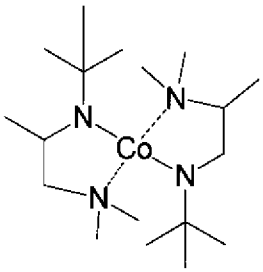
(1o)



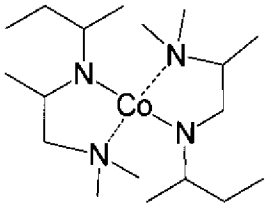
(1p)



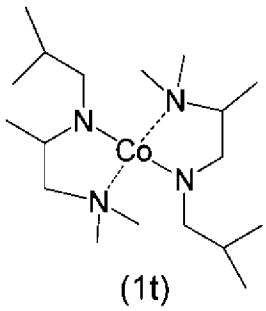
(1q)



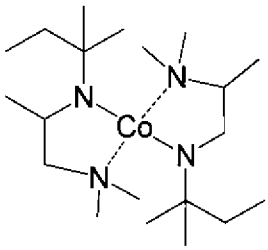
(1r)



(1s)



(1t)

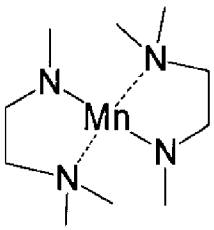


(1u)

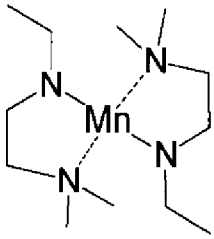
[0094] 本発明のビス（アミドアミノアルカン）マンガン化合物としては、例えば、以下の式（６）～（２７）で示される化合物が挙げられる。

[0095]

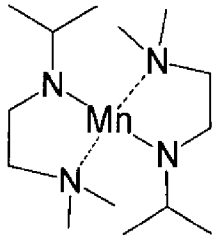
[化49]



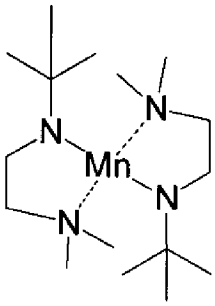
(6)



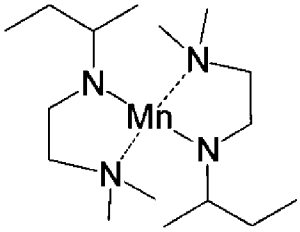
(7)



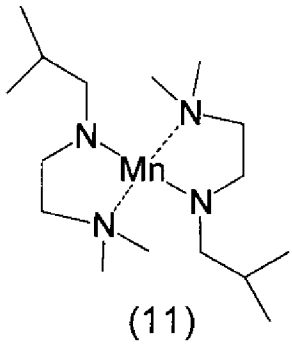
(8)



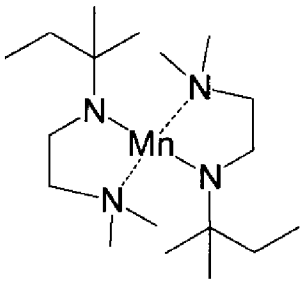
(9)



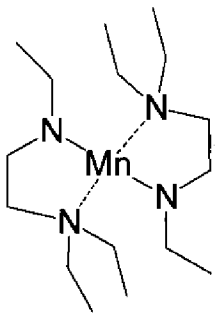
(10)



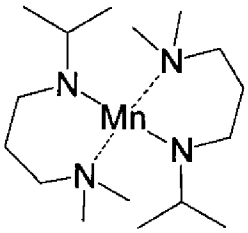
(11)



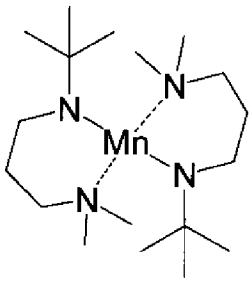
(12)



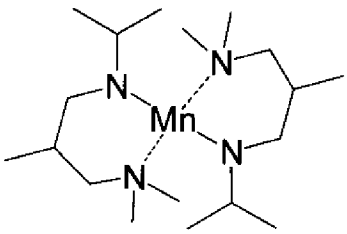
(13)



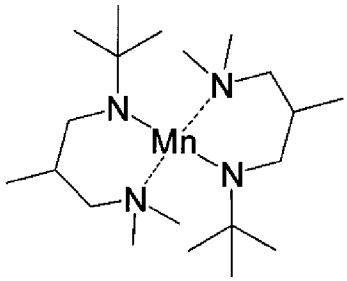
(14)



(15)



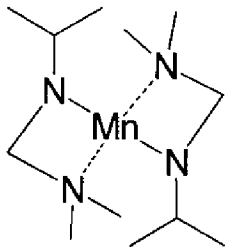
(16)



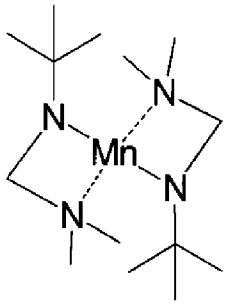
(17)

[0096]

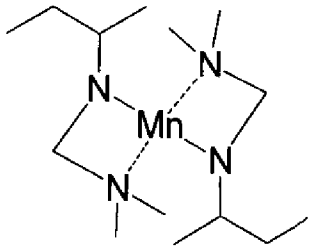
[化50]



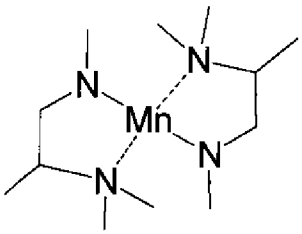
(18)



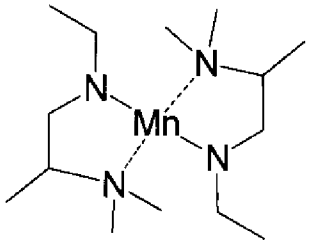
(19)



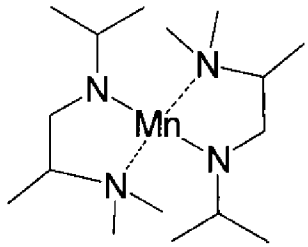
(20)



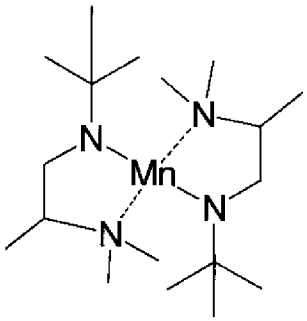
(21)



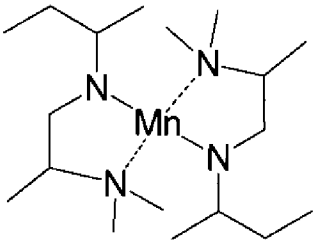
(22)



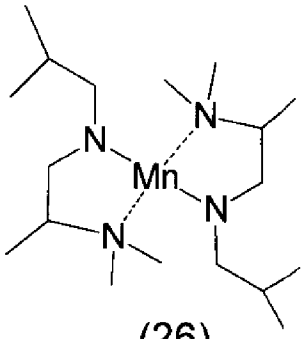
(23)



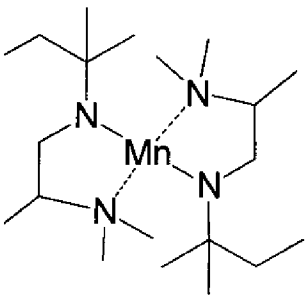
(24)



(25)



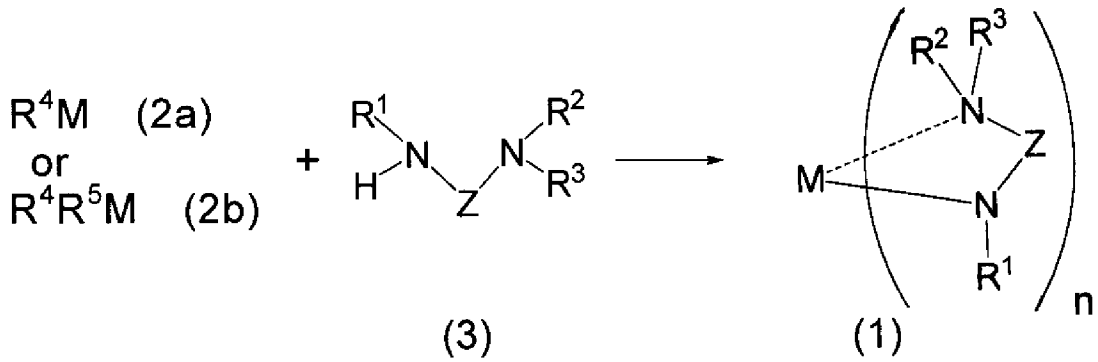
(26)



(27)

[0097] 本発明の（アミドアミノアルカン）金属化合物、特にはビス（アミドアミノアルカン）マグネシウム化合物、（アミドアミノアルカン）リチウム化合物等の合成は、以下に示すジアルキルマグネシウム化合物、アルキルリチウム化合物等のモノ又はジアルキル金属化合物（２ａ）又は（２ｂ）とジアミノアルカン化合物（３）とを反応させて、（アミドアミノアルカン）金属化合物（１）を合成する方法（以下、本発明の反応（Ｉ）と称することもある。）によって行うことができる。

[0098] [化51]



（式中、Ｒ[4]及びＲ[5]は同一でも異なっていても良く、炭素原子数１～１０の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示し、Ｍ、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＺは前記と同義である。）

[0099] 本発明の反応（Ｉ）において使用するモノ又はジアルキル金属化合物は、前記の一般式（２ａ）又は（２ｂ）で示される。その一般式（２ａ）及び（２ｂ）において、Ｒ[4]及びＲ[5]は同一でも異なっていても良く、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｔ－ペンチル基、ネオペンチル基、ｎ－デシル基等の炭素原子数１～１０の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。

[0100] 本発明の反応（Ｉ）において使用するモノ又はジアルキル金属化合物としては、市販品を使用することができ、又、公知の方法により金属マグネシウム等の金属単体を出発原料として製造することができ、好適にはジ（ｎ－ブチル）マグネシウム又はｎ－ブチルエチルマグネシウム等のＲ[4]及びＲ[5]がｎ

ーブチル基又はエチル基である、一般式（２ａ）又は（２ｂ）で示されるモノ又はジアルキル金属化合物等が用いられる。

[0101] 本発明の反応（Ｉ）において使用するジアミノアルカン化合物は、前記の一般式（３）で示される。その一般式（３）において、R^1、R^2、R^3及びＺは、それぞれ、式（１）中のR^1、R^2、R^3及びＺに対応し、前記と同義である。

[0102] したがって、本発明の反応（Ｉ）において使用するジアミノアルカン化合物としては、１ーイソプロピルアミノ－２－ジメチルアミノエタン、１ーシクロプロピルアミノ－２－ジメチルアミノエタン、１－（ｔーブチルアミノ）－２－ジメチルアミノエタン、１ーイソブチルアミノ－２－ジメチルアミノエタン、１－ジメチルアミノ－２－（ｔーペンチルアミノ）エタン、１ーイソプロピルアミノ－３－ジメチルアミノプロパン、１－（ｔーブチルアミノ）－３－ジメチルアミノプロパン、（イソプロピルアミノ）（ジメチルアミノ）メタン、（ｔーブチルアミノ）（ジメチルアミノ）メタン等が好適に使用される。

[0103] 本発明の反応（Ｉ）において使用するジアミノアルカン化合物は、市販品を使用することができ、又、公知の方法等を組み合わせることにより製造することができ、例えば、モノアルキルアミンと「ジアルキルアミノ基」を構造中に有するハロゲン化アルカンの塩酸塩や、対応するイミン化合物の還元反応等による方法が好適に採用される。

[0104] 前記ジアミノアルカン化合物の使用量は、モノ又はジアルキル金属化合物１モルに対して、好ましくは１．５～３．０モル、更に好ましくは１．８～２．２モルである。

[0105] 本発明の反応（Ｉ）は、有機溶媒中で行うことが望ましい。使用される有機溶媒としては反応を阻害しないものならば特に限定されないが、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキサン等のエーテル類；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、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等の脂肪族炭化水素類；トルエン、キ

シレン等の芳香族炭化水素類が挙げられるが、好ましくはエーテル類、脂肪族炭化水素類、エーテル類と脂肪族炭化水素類との混合溶媒が使用される。なお、これらの有機溶媒は単独又は二種以上を混合して使用しても良い。

[0106] 前記有機溶媒の使用量は、モノ又はジアルキル金属化合物１ｇに対して、好ましくは１～１００ｇ、更に好ましくは１～１０ｇである。

[0107] 本発明の反応（Ｉ）は、例えば、モノ又はジアルキル金属化合物、ジアミノアルカン化合物及び有機溶媒を混合し、攪拌しながら反応させる等の方法によって行われる。その際の反応温度は、好ましくは－２０～１２０℃、更に好ましくは０～１００℃であり、反応圧力は特に制限されない。

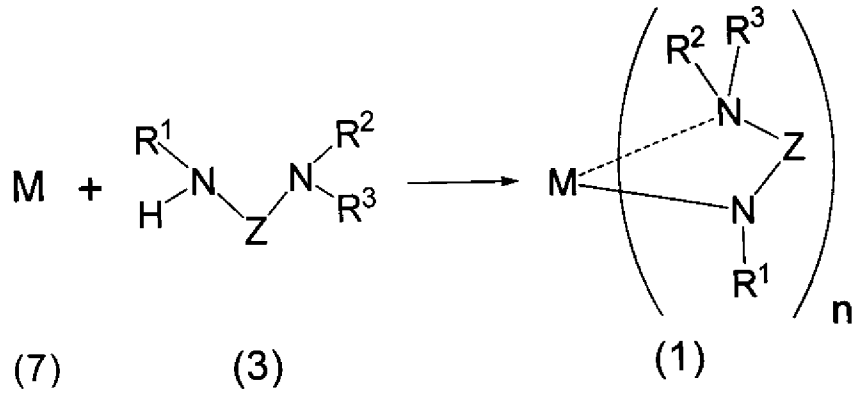
[0108] 本発明の反応（Ｉ）により目的物である（アミドアミノアルカン）金属化合物が得られる。合成した（アミドアミノアルカン）金属化合物は、反応終了後、抽出、濾過、濃縮、蒸留、昇華、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の公知の方法によって単離・精製される。

[0109] なお、本発明の目的物である（アミドアミノアルカン）金属化合物、及びその製造原料であるジアルキルマグネシウム化合物は、大気中の水分や酸素に対して不安定な場合が多いため、無水条件下や不活性ガス雰囲気下にて、反応操作や反応液の後処理等を行うことが望ましい。

[0110] また、モノ又はジアルキル金属化合物に代えて金属を使用し、モノ又はジアルキル金属化合物を使用する場合と同様にして、金属とジアミノアルカン化合物とを反応させて本発明の（アミドアミノアルカン）金属化合物を得ることもできる。

[0111]

[化52]



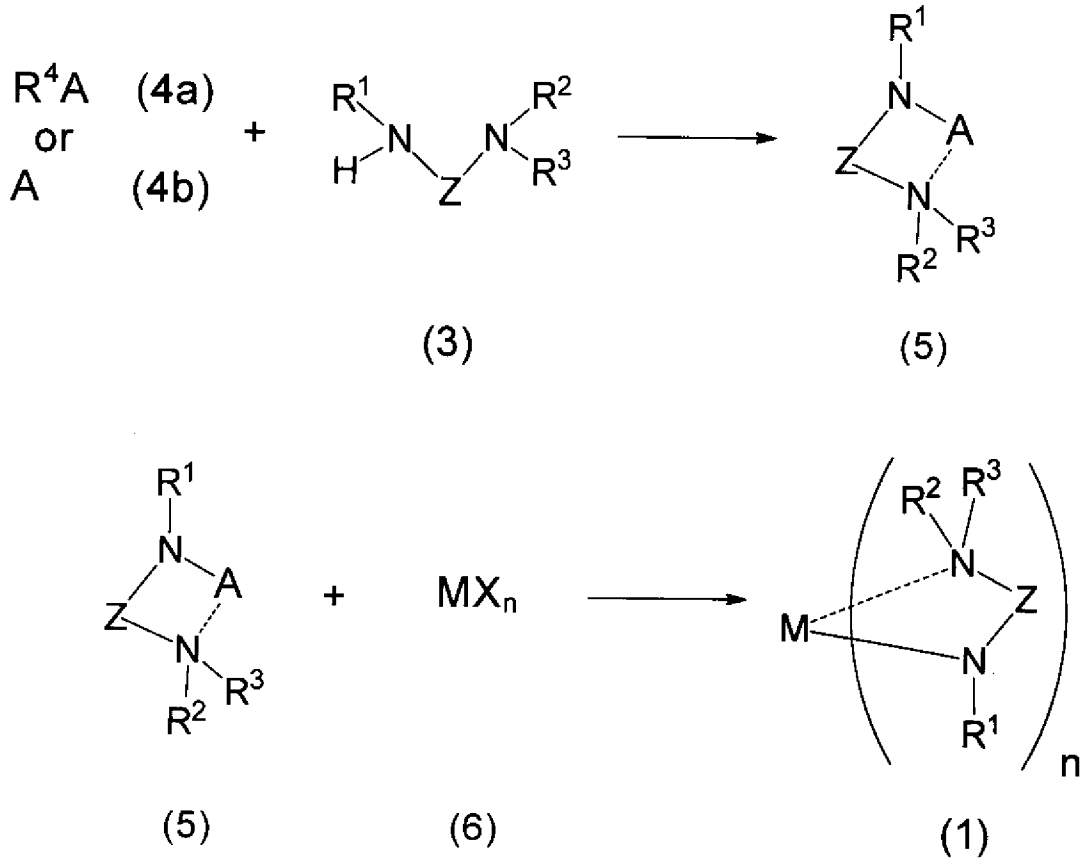
(7) (3) (1)

（式中、M、R[1]、R[2]、R[3]及びZは前記と同義である。）

[0112] 本発明の（アミドアミノアルカン）金属化合物、特にはビス（アミドアミノアルカン）コバルト化合物、ビス（アミドアミノアルカン）マンガン化合物、ビス（アミドアミノアルカン）亜鉛化合物、ビス（アミドアミノアルカン）鉄化合物、ビス（アミドアミノアルカン）ニッケル化合物、トリス（アミドアミノアルカン）インジウム化合物、トリス（アミドアミノアルカン）イットリウム化合物、トリス（アミドアミノアルカン）ランタン化合物等の合成は、以下に示す方法、具体的には、アルキルアルカリ金属化合物（４ａ）又はアルカリ金属（４ｂ）とジアミノアルカン化合物（３）とを反応させて（アミドアミノアルカン）アルカリ金属化合物（５）を得（以下、反応（Ａ）と称することもある）、次いで、これにジハロゲノコバルト化合物、ジハロゲノマンガン化合物等のハロゲン化金属化合物（６）を反応させて（アミドアミノアルカン）金属化合物（１）を得る（以下、反応（Ｂ）と称することもある）方法によって行うことができる。なお、反応（Ａ）と反応（Ｂ）を合わせて本発明の反応（ＩＩ）と称することもある。

[0113]

[化53]



（式中、R^4は炭素原子数１～１０の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示し、Ａはアルカリ金属原子を示し、Ｘはハロゲン原子を示し、Ｍ、R^1、R^2、R^3及びＺは前記と同義である。）

[0114] （反応（Ａ）；（アミドアミノアルカン）アルカリ金属化合物（５）の合成）

本発明の反応（Ａ）において使用するアルキルアルカリ金属化合物は、前記の一般式（４ａ）で示される。その一般式（４ａ）において、R^4は、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｔ－ペンチル基、ネオペンチル基、ｎ－デシル基等の炭素原子数１～１０の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示し、Ａは、リチウム原子、ナトリウム原子又はカリウム原子等のアルカリ

金属を示す。なお、これらのアルキルアルカリ金属化合物は、単独又は二種以上を混合して使用しても良い。

[0115] 前記アルキルアルカリ金属化合物としては、メチルリチウム、ｎ－ブチルリチウムが好適に使用される。

[0116] また、アルキルアルカリ金属化合物（４ａ）に代えてアルカリ金属（４ｂ）を使用することもできる。

[0117] 本発明の反応（Ａ）において使用するジアミノアルカン化合物は、前記の一般式（３）で示される。その一般式（３）において、R^1、R^2、R^3及びＺは、それぞれ、式（１）中のR^1、R^2、R^3及びＺに対応し、前記と同義である。

[0118] したがって、本発明の反応（Ａ）において使用するジアミノアルカン化合物としては、具体的には、１－エチルアミノ－２－ジメチルアミノエタン、１－イソプロピルアミノ－２－ジメチルアミノエタン、１－（ｔ－ブチルアミノ）－２－ジメチルアミノエタン、１－イソブチルアミノ－２－ジメチルアミノエタン、１－ジメチルアミノ－２－（ｔ－ペンチルアミノ）エタン、１－イソプロピルアミノ－３－ジメチルアミノプロパン、１－（ｔ－ブチルアミノ）－３－ジメチルアミノプロパン、（イソプロピルアミノ）（ジメチルアミノ）メタン、（ｔ－ブチルアミノ）（ジメチルアミノ）メタン、１－メチルアミノ－２－ジメチルアミノプロパン、１－エチルアミノ－２－ジメチルアミノプロパン、１－イソプロピルアミノ－２－ジメチルアミノプロパン、１－（ｔ－ブチルアミノ）－２－ジメチルアミノプロパン、１－（ｓ－ブチルアミノ）－２－ジメチルアミノプロパン、１－イソブチルアミノ－２－ジメチルアミノプロパン、１－（ｔ－ペンチルアミノ）－２－ジメチルアミノプロパン等が好適に使用される。

[0119] 本発明の反応（Ａ）において使用するジアミノアルカン化合物は、市販品を使用することができ、又、公知の方法等を組み合わせることにより製造することができ、例えば、モノアルキルアミンと「ジアルキルアミノ基」を構造中に有するハロゲン化アルカンの塩酸塩や、対応するイミン化合物の還元

反応等による方法が好適に採用される。

[0120] 前記ジアミノアルカン化合物の使用量は、アルキルアルカリ金属化合物又はアルカリ金属１モルに対して、好ましくは１．５～３．０モル、更に好ましくは１．８～２．２モルである。

[0121] 本発明の反応（Ａ）は、有機溶媒中で行うことが望ましい。使用される有機溶媒としては反応を阻害しないものならば特に限定されないが、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキサン等のエーテル類；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、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等の脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類が挙げられるが、好ましくはエーテル類、脂肪族炭化水素類、エーテル類と脂肪族炭化水素類との混合溶媒が使用される。なお、これらの有機溶媒は単独又は二種以上を混合して使用しても良い。

[0122] 前記有機溶媒の使用量は、アルキルアルカリ金属化合物又はアルカリ金属１ｇに対して、好ましくは１～１００ｇ、更に好ましくは１～１０ｇである。

[0123] 本発明の反応（Ａ）は、例えば、ジアミノアルカン化合物及び有機溶媒を混合したものを攪拌しながら、アルキルアルカリ金属化合物又はアルカリ金属の有機溶媒溶液（懸濁液であってもよい）を加えて反応させる等の方法によって行われる。その際の反応温度は、好ましくは－７８～１２０℃、更に好ましくは－２０～６０℃であり、反応圧力は特に制限されない。

[0124]（反応（Ｂ）；（アミドアミノアルカン）金属化合物（１）の合成）

本発明の反応（Ｂ）において使用するジハロゲノコバルト化合物、ジハロゲノマンガン化合物、ジハロゲノ亜鉛化合物、ジハロゲノ鉄化合物、ジハロゲノニッケル化合物、トリハロゲノインジウム化合物、トリハロゲノイットリウム化合物、トリハロゲノランタン化合物等のハロゲン化金属化合物は、前記の一般式（６）で示される。その一般式（６）において、Ｘは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子を示す。

[0125] 前記ハロゲン化金属化合物としては、塩化コバルト（ＩＩ）、塩化マンガ

ン（ＩＩ）、塩化亜鉛（ＩＩ）、塩化鉄（ＩＩ）、塩化ニッケル（ＩＩ）、塩化インジウム（ＩＩＩ）、塩化イットリウム（ＩＩＩ）、塩化ランタン（ＩＩＩ）等の金属塩化物、臭化コバルト（ＩＩ）、臭化マンガン（ＩＩ）、臭化亜鉛（ＩＩ）、臭化鉄（ＩＩ）、臭化ニッケル（ＩＩ）、臭化インジウム（ＩＩＩ）、臭化イットリウム（ＩＩＩ）、臭化ランタン（ＩＩＩ）等の金属臭化物、ヨウ化コバルト（ＩＩ）、ヨウ化マンガン（ＩＩ）、ヨウ化亜鉛（ＩＩ）、ヨウ化鉄（ＩＩ）、ヨウ化ニッケル（ＩＩ）、ヨウ化インジウム（ＩＩＩ）、ヨウ化イットリウム（ＩＩＩ）ヨウ化ランタン（ＩＩＩ）等の金属ヨウ化物が好適に使用される。

[0126] 前記ハロゲン化金属化合物の使用量は、（アミドアミノアルカン）アルカリ金属化合物１モルに対して、好ましくは０．２５～０．７５モル、更に好ましくは０．４～０．６モルである。

[0127] 本発明の反応（Ｂ）は、有機溶媒中で行うことが望ましい。使用される有機溶媒としては反応を阻害しないものならば特に限定されないが、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキサン等のエーテル類；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、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等の脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類が挙げられるが、好ましくはエーテル類、脂肪族炭化水素類、エーテル類と脂肪族炭化水素類との混合溶媒が使用される。なお、これらの有機溶媒は単独又は二種以上を混合して使用しても良い。

[0128] 前記有機溶媒の使用量は、（アミドアミノアルカン）アルカリ金属化合物１ｇに対して、好ましくは１～１００ｇ、更に好ましくは１～１０ｇである。

[0129] 本発明の反応（Ｂ）は、例えば、ハロゲン化金属化合物及び有機溶媒を混合したものを攪拌しながら、反応（Ａ）で得られた（アミドアミノアルカン）アルカリ金属化合物の有機溶媒溶液を加えて反応させる等の方法によって行われる。その際の反応温度は、好ましくは－７８～１２０℃、更に好ましくは－２０～６０℃であり、反応圧力は特に制限されない。

[0130] 本発明の反応（Ｂ）により目的物である（アミドアミノアルカン）金属化合物が得られる。合成した（アミドアミノアルカン）金属化合物は、反応終了後、例えば、抽出、濾過、濃縮、蒸留、昇華、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の公知の方法によって単離・精製される。

[0131] 本発明における反応（Ａ）と反応（Ｂ）を行うに際して、例えば、同じ溶媒を用いることもでき、反応（Ａ）の結果として得られる（アミドアミノアルカン）アルカリ金属化合物（５）を単離・精製することなく、反応（Ａ）で得られた反応液をそのまま反応（Ｂ）に使用して連続的に（アミドアミノアルカン）金属化合物を合成することもできる。

[0132] なお、目的物である（アミドアミノアルカン）金属化合物、その出発原料であるアルキルアルカリ金属化合物、及び合成中間体である（アミドアミノアルカン）アルカリ金属化合物は、大気中の水分や酸素に対して不安定な場合が多いため、無水条件下や不活性ガス雰囲気下にて、反応操作や反応液の後処理等を行うことが望ましい。又、出発原料や溶媒等は、使用する前に予め脱水や乾燥させておくことが望ましい。

[0133] 本発明の（アミドアミノアルカン）金属化合物を用いて、例えばＣＶＤ法により、良好な成膜特性で、金属含有薄膜を成膜することができる。

[0134] 成膜対象物上への金属含有薄膜の蒸着方法としては、公知のＣＶＤ法や原子層堆積法（ＡＬＤ法）で行うことが出来、例えば、常圧又は減圧下にて、（アミドアミノアルカン）金属化合物の蒸気を、水素源（例えば、水素、アンモニア等の還元性ガス）、窒素源（例えば、窒素、アンモニア等）又は酸素源（例えば、酸素、オゾン等の酸化性ガス；水；メタノール、エタノール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール等のアルコール類）と共に、加熱した成膜対象物上に送り込んで金属含有薄膜を蒸着させる方法が使用出来る。なお、これらのガス（気化した液体も含む）は不活性ガス等で希釈されていても良い。又、同様な原料供給により、プラズマＣＶＤ法で金属含有薄膜を蒸着させることも出来る。

[0135] ＣＶＤ法においては、薄膜形成のために（アミドアミノアルカン）金属化

合物を気化させる必要があるが、本発明で使用する（アミドアミノアルカン）金属化合物を気化させる方法としては、例えば、（アミドアミノアルカン）金属化合物自体を気化室に充填又は搬送して気化させる方法だけでなく、（アミドアミノアルカン）金属化合物を適当な溶媒（例えば、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、オクタン等の脂肪族炭化水素類；トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素類；グライム、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等のエーテル類等が挙げられる。）に希釈した溶液を液体搬送用ポンプで気化室に導入して気化させる方法（溶液法）も使用出来る。

[0136] 本発明の（アミドアミノアルカン）金属化合物を用いて金属含有薄膜を蒸着させる場合、その蒸着条件としては、例えば、反応系内の圧力は、好ましくは１Ｐａ～２００ｋＰａ、成膜対象物温度は、好ましくは５０～９００℃、更に好ましくは１００～６００℃、（アミドアミノアルカン）金属化合物を気化させる温度は、好ましくは０～２５０℃、更に好ましくは３０～２００℃である。

[0137] なお、金属含有薄膜を蒸着させる際の全ガス量に対する酸素源（例えば、酸化性ガス、水蒸気又はアルコール蒸気、もしくはこれらの混合ガス）、窒素源（例えば、窒素ガス、アンモニアガスもしくはこれらの混合ガス）又は還元性ガス（例えば、水素ガス又はアンモニアガス、もしくはこれらの混合ガス）の含有割合としては、好ましくは３～９９容量%、更に好ましくは５～９８容量%である。

実施例

[0138] 次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

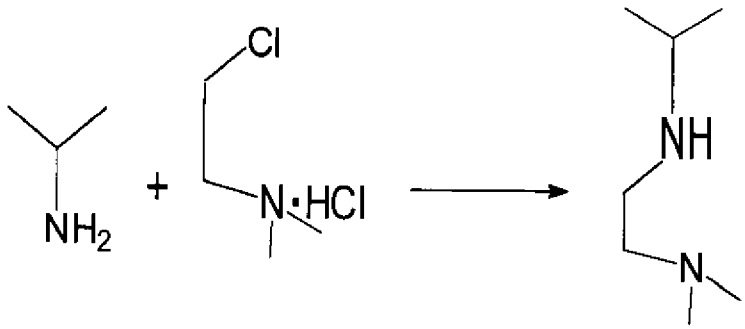
[0139] 参考例Ａ１（ジブチルマグネシウムの合成）

攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積１００ｍｌのフラスコに、アルゴン雰囲気にて、金属マグネシウム５．５ｇ（０．２３ｍｏｌ）及びジエチルエーテル２０ｍｌを加えた後、ブロモブタン３．０ｇ（２１ｍｍｏｌ）

をゆるやかに滴下した。次いで、ジエチルエーテル１８０ｍｌ及びブロモブタン２５ｇ（０．１８ｍｏｌ）をゆるやかに滴下し、攪拌しながら４０℃で２時間反応させ、更にジオキサン５５ｇ（０．６２ｍｏｌ）を加えて、攪拌しながら４０℃で２時間反応させた。反応終了後、アルゴン雰囲気にて反応液を濾過し、濾液を減圧下で濃縮した。濃縮物を加熱しながら真空乾燥させて、ジブチルマグネシウム２２ｇを得た（単離収率；８０％）。

[0140] 参考例Ａ２（１－イソプロピルアミノ－２－ジメチルアミノエタンの合成）

[0141] [化54]



攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積５０ｍｌのフラスコに、イソプロピルアミン６．０ｇ（０．１０ｍｏｌ）及び水５ｍｌを加えた後、２－（ジメチルアミノ）エチルクロリド塩酸塩５．０ｇ（３５ｍｍｏｌ）の水溶液１０ｍｌを、液温が３０～５０℃の範囲になるようにしながら、ゆるやかに滴下して２時間攪拌した。次いで、水酸化ナトリウム２．８ｇ（７０ｍｍｏｌ）の水溶液１０ｍｌを氷浴下でゆるやかに滴下して、１０分間反応させた。反応終了後、反応液をヘキサン２５ｍｌで２回抽出し、ヘキサン層を減圧下で濃縮した。濃縮物を減圧蒸留（６５℃、４．０ｋＰａ）して、１－イソプロピルアミノ－２－ジメチルアミノエタン１．４ｇを得た（単離収率；３１％）。

[0142] 参考例Ａ３（１－（ｔ－ブチルアミノ）－２－ジメチルアミノエタンの合成）

参考例Ａ２において、イソプロピルアミンをｔ－ブチルアミン７．３ｇ（０．１０ｍｏｌ）に変更したこと以外は、参考例Ａ２と同様に反応を行い、

濃縮後、減圧蒸留（６０℃、２．４ｋＰａ）して、１－（ｔ－ブチルアミノ）－２－ジメチルアミノエタン１．８ｇを得た（単離収率；３６％）。

[0143] 参考例Ａ４（１－（ｓ－ブチルアミノ）－２－ジメチルアミノエタンの合成）

参考例Ａ２において、イソプロピルアミンをｓ－ブチルアミン７．３ｇ（０．１０ｍｏｌ）に変更したこと以外は、参考例Ａ２と同様に反応を行い、濃縮後、減圧蒸留（６５℃、２．０ｋＰａ）して、１－（ｓ－ブチルアミノ）－２－ジメチルアミノエタン１．７ｇを得た（単離収率；３４％）。

[0144] 参考例Ａ５（（ｔ－ブチル）（３－（ジメチルアミノ）プロピルアミンの合成）

参考例Ａ２において、２－（ジメチルアミノ）エチルクロリド塩酸塩５．０ｇ（３５ｍｍｏｌ）を３－（ジメチルアミノ）プロピルクロリド塩酸塩５．５ｇ（３５ｍｍｏｌ）に変更したこと以外は、参考例Ａ２と同様に反応を行い、濃縮後、減圧蒸留（６０℃、０．８０ｋＰａ）して、（ｔ－ブチル）（３－（ジメチルアミノ）プロピルアミン２．２ｇを得た（単離収率；４０％）。

[0145] 参考例Ａ６（１－（ｔ－ブチルアミノ）－２－ジメチルアミノエタンの合成）

攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積５０ｍｌのフラスコに、ｔ－ブチルアミン１６ｇ（０．２２ｍｏｌ）、２－（ジメチルアミノ）エチルクロリド塩酸塩５．０ｇ（３５ｍｍｏｌ）及び水１ｍｌを加えた後、７０℃で１０時間反応させた。反応終了後、反応液をヘキサン２５ｍｌで２回抽出し、ヘキサン層を減圧下で濃縮した。濃縮物を減圧蒸留（６０℃、２．４ｋＰａ）して、１－（ｔ－ブチルアミノ）－２－ジメチルアミノエタン３．０ｇを得た（単離収率；６０％）。

[0146] 実施例Ａ１（ビス（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）マグネシウム（マグネシウム化合物（６）の合成）

攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積２５ｍｌのフラスコに、ア

ルゴン雰囲気にて、参考例Ａ１で得られたジブチルマグネシウム０．６９ｇ（５．０ｍｍｏｌ）及びヘプタン１０ｍｌを加え、参考例Ａ２で得られた１－イソプロピルアミノ－２－ジメチルアミノエタン１．３ｇ（１０ｍｍｏｌ）をゆるやかに滴下し、攪拌しながら９０℃で６時間反応させた。反応終了後、反応液を濃縮した後に、減圧下で蒸留（８０℃、１３Ｐａ）させて、無色透明液体として、ビス（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）マグネシウム１．３ｇを得た（単離収率；９２％）。当該化合物を２５℃に保つと数時間で白色固体となった。

[0147] なお、ビス（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）マグネシウムは以下の物性値で示される新規な化合物である。

[0148] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（テトラヒドロフラン－ｄ$_8$，δ（ｐｐｍ））；２．９９（４Ｈ，ｔ，５．８Ｈｚ）、２．８５（２Ｈ，ｓｅｐｔ，６．３Ｈｚ）、２．６１（４Ｈ，ｔ，５．８Ｈｚ）、２．３５（１２Ｈ，ｓ）、１．０１（１２Ｈ，ｄ，６．３Ｈｚ）

融点；５３～５５℃。

[0149] 実施例Ａ２（ビス（１－（ｔ－ブチルアミド）－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）マグネシウム（マグネシウム化合物（７）の合成）

実施例Ａ１において、１－イソプロピルアミノ－２－ジメチルアミノエタンを、参考例Ａ３で得られた１－（ｔ－ブチルアミノ）－２－ジメチルアミノエタン１．４ｇ（１０ｍｍｏｌ）に変更したこと以外は、実施例Ａ１と同様に反応を行い、濃縮後、減圧下で昇華（９０℃、１３Ｐａ）させて、白色固体として、ビス（１－（ｔ－ブチルアミド）－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）マグネシウム１．２ｇを得た（単離収率；７７％）。

[0150] なお、ビス（１－（ｔ－ブチルアミド）－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）マグネシウムは以下の物性値で示される新規な化合物である。

[0151] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（テトラヒドロフラン－ｄ$_8$，δ（ｐｐｍ））；３．００（４Ｈ，ｔ，５．８Ｈｚ）、２．５８（４Ｈ，ｔ，５．８Ｈｚ）、２．３４（１２Ｈ，ｓ）、１．０８（１８Ｈ，ｓ）

融点；９０～９３℃

[0152] 実施例Ａ３（ビス（１－（ｓ－ブチルアミド）－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）マグネシウム（マグネシウム化合物（８）の合成）

実施例Ａ１において、１－イソプロピルアミノ－２－ジメチルアミノエタンを、参考例Ａ４で得られた１－（ｓ－ブチルアミノ）－２－ジメチルアミノエタン１．４ｇ（１０ｍｍｏｌ）に変更したこと以外は、実施例Ａ１と同様に反応を行い、濃縮後、減圧下で蒸留（９０℃、１３Ｐａ）させて、無色透明液体として、ビス（１－（ｓ－ブチルアミド）－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）マグネシウム１．４ｇを得た（単離収率；９０％）。

[0153] なお、ビス（１－（ｓ－ブチルアミド）－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）マグネシウムは以下の物性値で示される新規な化合物である。

[0154] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（テトラヒドロフラン－d_8，δ（ｐｐｍ））；２．９８（６Ｈ，ｍ）、２．６０（４Ｈ，ｍ）、２．３５（１２Ｈ，ｓ）、１．５３（２Ｈ，ｍ）、１．１６（２Ｈ，ｍ）、１．００（６Ｈ，ｍ）、０．８５（６Ｈ，ｍ）

[0155] 実施例Ａ４（ビス（１－エチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）マグネシウム（マグネシウム化合物（４）の合成）

実施例Ａ１において、１－イソプロピルアミノ－２－ジメチルアミノエタンを、１－エチルアミノ－２－ジメチルアミノエタン（市販品）１．２ｇ（１０ｍｍｏｌ）に変えたこと以外は、実施例Ａ１と同様に反応を行い、濃縮後、減圧下で蒸留（１１０℃、１３Ｐａ）させて、無色透明液体として、ビス（１－エチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）マグネシウム０．９０ｇを得た（単離収率；７１％）。

[0156] なお、ビス（１－エチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）マグネシウムは以下の物性値で示される新規な化合物である。

[0157] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（テトラヒドロフラン－d_8，δ（ｐｐｍ））；２．９３（４Ｈ，ｂｒ）、２．９０（４Ｈ，ｂｒ）、２．６３（４Ｈ，ｂｒ）、２．１５（１２Ｈ，ｂｒ）、１．００（６Ｈ，ｂｒ）

[0158] 実施例Ａ５（ビス（１－エチルアミド－２－ジエチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）マグネシウム（マグネシウム化合物（１１）の合成）

実施例Ａ１において、１－イソプロピルアミノ－２－ジメチルアミノエタンを、１－エチルアミノ－２－ジエチルアミノエタン（市販品）１．４ｇ（１０ｍｍｏｌ）に変えたこと以外は、実施例Ａ１と同様に反応を行い、濃縮後、減圧下で蒸留（１３０℃、１３Ｐａ）させて、無色透明液体として、ビス（１－エチルアミド－２－ジエチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）マグネシウム１．０ｇを得た（単離収率；６０％）。

[0159] なお、ビス（１－エチルアミド－２－ジエチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）マグネシウムは以下の物性値で示される新規な化合物である。

[0160] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（テトラヒドロフラン－ｄ$_8$，δ（ｐｐｍ））；２．９７（４Ｈ，ｂｒ）、２．７８（８Ｈ，ｂｒ）、２．４５（８Ｈ，ｂｒ）、１．１０（６Ｈ，ｂｒ）、０．９６（１２Ｈ，ｂｒ）

[0161] 実施例Ａ６（ビス（１－（ｔ－ブチルアミド）－３－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）マグネシウム（マグネシウム化合物（１３）の合成）

実施例Ａ１において、１－イソプロピルアミノ－２－ジメチルアミノエタンを、参考例Ａ５で得られた（ｔ－ブチル）（３－（ジメチルアミノ）プロピルアミン１．６ｇ（１０ｍｍｏｌ）に変更したこと以外は、実施例Ａ１と同様に反応を行い、濃縮後、減圧下で蒸留（９０℃、１３Ｐａ）させて、無色透明液体として、ビス（１－（ｔ－ブチルアミド）－３－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）マグネシウム１．４ｇを得た（単離収率；７６％）。

[0162] なお、ビス（１－（ｔ－ブチルアミド）－３－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）マグネシウムは以下の物性値で示される新規な化合物である。

[0163] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（テトラヒドロフラン－ｄ$_8$，δ（ｐｐｍ））；３．０４（４Ｈ，ｔ，５．８Ｈｚ）、２．５１（４Ｈ，ｔ，５．８Ｈｚ）、２．３９（１２Ｈ，ｓ）、１．６０（４Ｈ，ｍ）、１．１０（１８Ｈ，ｓ）

融点；１１０～１１４℃

[0164] 実施例Ａ７（蒸着実験；マグネシウム含有薄膜の製造）

実施例Ａ１で得られたビス（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）マグネシウム（マグネシウム化合物（６））を用いて、ＣＶＤ法による蒸着実験を行い、成膜特性を評価した。

[0165] 蒸着実験には、図１に示す装置を使用した。図１に示す装置は以下のような構造となっている。恒温槽８によって一定の温度に保たれたマグネシウム原料容器（気化器）７にあるマグネシウム化合物は加熱されて気化し、マスフローコントローラー４を経て導入されたヘリウムガスに導搬されて原料容器７を出る。原料容器７を出たガスは、マスフローコントローラー５を経て導入されたヘリウムガスと共に反応器９に導入される。一方、反応器９には、反応ガスである酸素ガスもマスフローコントローラー６を経て導入される。反応系内圧力は、圧力計１２によってモニターされ、真空ポンプ１４手前のバルブの開閉により、所定圧力にコントロールされる。反応器９の中央部はヒーター１１で加熱可能な構造となっている。反応器９に導入されたマグネシウム化合物は、反応器内中央部にセットされ、ヒーター１１で所定の温度に加熱された基板１０の表面上で酸化熱分解し、基板１０上にマグネシウム含有薄膜が形成される。反応器９を出たガスは、トラップ１３、真空ポンプ１４を経て、大気中に排気される。

[0166] 蒸着条件及び膜特性は以下の通りであった。

[0167] （蒸着条件）

マグネシウム原料；ビス（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）マグネシウム（マグネシウム化合物（６））

気化温度；４０℃

Ｈｅキャリアー流量；１００ｓｃｃｍ

酸素流量；１０ｓｃｃｍ

基板材料；SiO_2／Ｓｉ

基板温度；３００℃

反応系内圧力；１．３３ｋＰａ

蒸着時間；３０分

[0168] （膜特性（ＸＰＳ-ｄｅｐｔｈ測定））

膜厚；５０ｎｍ以上

ＸＰＳ分析；マグネシウム酸化膜

炭素含有率；検出されず

窒素含有率；検出されず

[0169] 比較例Ａ１（蒸着実験；マグネシウム含有薄膜の製造）

ビス（シクロペンタジエニル）マグネシウムを用いて、実施例Ａ７と同様にＣＶＤ法による蒸着実験を行い、成膜特性を評価した。蒸着条件及び膜特性は以下の通りであった。なお、各種条件を調整して原料の供給量を実施例Ａ７に揃えて蒸着実験を行った。

[0170] （蒸着条件）

マグネシウム原料；ビス（シクロペンタジエニル）マグネシウム

気化温度；３０℃

Ｈｅキャリアー流量；１０ｓｃｃｍ

希釈Ｈｅ流量；９０ｓｃｃｍ

酸素流量；１０ｓｃｃｍ

基板材料；SiO_2／Ｓｉ

基板温度；３００℃

反応系内圧力；１０Ｔｏｒｒ（約１．３３ｋＰａ）

蒸着時間；３０分

[0171] （膜特性（ＸＰＳ-ｄｅｐｔｈ測定））

膜厚；５０ｎｍ以上

ＸＰＳ分析；マグネシウム酸化膜

炭素含有率；３０％（炭素原子換算）

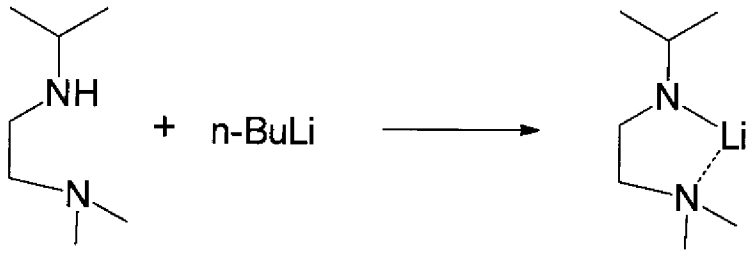
窒素含有率；検出されず（そもそも原料に窒素原子が存在しない）

[0172] 以上の結果から、本発明のビス（アミドアミノアルカン）マグネシウム化合物を用いることにより、炭素原子や窒素原子等の不純物を含まない高品質のマグネシウム含有薄膜（マグネシウム酸化膜）を製造することができるこ

とが判明した。

[0173] 参考例Ｂ１（（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）リチウムの合成）

[0174] [化55]



[0175] 攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積５０ｍｌのフラスコに、アルゴン雰囲気にて、１－イソプロピルアミノ－２－ジメチルアミノエタン２．１５ｇ（１６．５ｍｍｏｌ）とヘキサン１５ｍｌを加えた。次いで、液温を０℃に保ちながら、１．６５ｍｏｌ／ｌのｎ－ブチルリチウム・ヘキサン溶液１０ｍｌ（１６．５ｍｍｏｌ）をゆるやかに滴下し、攪拌しながら同温度で３０分間、２０℃で２時間反応させた。反応終了後、反応液を減圧下で濃縮した後、濃縮物を真空下で乾燥し、（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）リチウム２．１３ｇを得た（単離収率；９５％）。

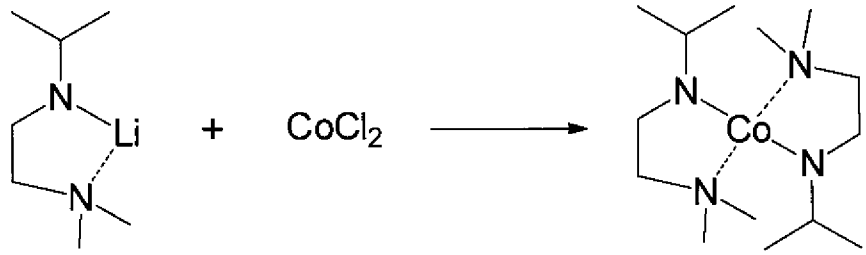
[0176] なお、（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）リチウムの物性値は以下の通りであった。

[0177] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（テトラヒドロフラン－ｄ$_{8}$，δ（ｐｐｍ））；２．９５（２Ｈ，ｔ，６．０Ｈｚ）、２．９１（１Ｈ，ｑｕｉｎｔ，６．２Ｈｚ）、２．４４（２Ｈ，ｔ，６．０Ｈｚ）、２．１８（６Ｈ，ｓ）、０．９９（６Ｈ，ｄ，６．２Ｈｚ）

[0178] 実施例Ｂ１（ビス（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）コバルト（ＩＩ）（コバルト化合物（８）の合成）

[0179]

[化56]



[0180] 攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積５０ｍｌのフラスコに、アルゴン雰囲気にて、塩化コバルト（ＩＩ）（予め乾燥させた無水物）０．５００ｇ（３．８５ｍｍｏｌ）及びテトラヒドロフラン１０ｍｌを加え、混合して２時間攪拌させた。次いで、液温を０℃に保ちながら、参考例Ｂ１と同様な方法で得られた１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）リチウム１．０５ｇ（７．７１ｍｍｏｌ）のテトラヒドロフラン溶液１０ｍｌをゆるやかに滴下した。その後、攪拌しながら２０℃で６時間反応させた。反応終了後、反応液を減圧下で濃縮し、濃縮物にヘキサン５０ｍｌを加えて攪拌させた。濾過後、得られた濾液を減圧下で濃縮した後、濃縮物を減圧下で蒸留（８０℃、１３．３Ｐａ）し、濃緑色固体として、（ビス（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）コバルト（ＩＩ）１．０ｇを得た（単離収率；８０％）。

[0181] なお、ビス（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）コバルト（ＩＩ）は、以下の物性値で示される新規な化合物である。

[0182] 融点；６８～６９℃

誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）分析によるコバルト含有量；１９．２質量％（計算値；１８．６質量％）

[0183] 参考例Ｂ２（１－ｓ－ブチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）リチウムの合成

攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積５０ｍｌのフラスコに、アルゴン雰囲気にて、参考例Ａ４で得られた１－ｓ－ブチルアミノ－２－ジメ

チルアミノエタン２．５９ｇ（１６．５ｍｍｏｌ）とヘキサン１５ｍｌを加えた。次いで、混合液を０℃に保ちながら１．６５ｍｏｌ／ｌのｎ-ブチルリチウムのヘキサン溶液１０ｍｌ（１６．５ｍｍｏｌ）を緩やかに滴下した。滴下後、混合液を０℃で３０分間撹拌した後、撹拌しながら２０℃にて２時間反応させた。反応終了後、反応液を減圧下で濃縮した後、濃縮物を真空下で乾燥させて、１－ｓ－ブチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’リチウムを得た。なお、１－ｓ－ブチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’リチウムは他に精製を行わず、次の反応に用いた。

[0184] 参考例Ｂ３（１－ｔ－ペンチルアミノ－２－ジメチルアミノエタンの合成）

撹拌装置、温度計を備えた内容積３００ｍｌのフラスコに、２－（ジメチルアミノ）エタンクロリド塩酸塩２０．６ｇ（１４３ｍｍｏｌ）、ｔ－ペンチルアミン７４．０ｇ（８５９ｍｍｏｌ）を加えた後、８時間加熱還流をした。反応終了後、反応混合物をヘキサン１００ｍｌで２回濾過、洗浄し、ヘキサン層を減圧下で濃縮した。濃縮物を減圧蒸留（１２０℃、１１．０ｋＰａ）して、１－ｔ－ペンチルアミノ－２－ジメチルアミノエタン１３．５ｇを得た（単離収率；６０％）。

[0185] 実施例Ｂ２（ビス（１－ｓ－ブチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）コバルト（コバルト化合物（１０））の合成）

撹拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積１００ｍｌのフラスコに、アルゴン雰囲気にて、無水塩化コバルト（ＩＩ）１．０７ｇ（８．２５ｍｍｏｌ）及びテトラヒドロフラン２０ｍｌを加え、２時間撹拌させた。次いで、参考例Ｂ２で得られた１－ｓ－ブチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）リチウムのテトラヒドロフラン溶液２０ｍｌを、液温を０℃に保ちながら緩やかに滴下した後、撹拌しながら２０℃で６時間反応させた。反応終了後、減圧下で濃縮し、濃縮物にヘキサン１００ｍｌを加えて撹拌させた。濾過後、濾液を減圧下で濃縮し、得られた濃縮物を減圧下で蒸留（９０℃、１３．３Ｐａ）し、濃緑色液体として（ビス（１－ｓ－ブチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）コバルト０．８ｇを得た（単離収

率２７％）。

[0186] なお、ビス（１－ｓ－ブチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）コバルトは以下の物性値で示される新規な化合物であった。

[0187] ＩＣＰ分析によるＣｏ含有量；１６．０３ｗｔ％（計算値；１７．０６ｗｔ％）

[0188] 参考例Ｂ４（１－ｔ－ペンチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）リチウムの合成

攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積５０ｍｌのフラスコに、アルゴン雰囲気にて、参考例Ｂ３で得られた１－ｔ－ペンチルアミノ－２－ジメチルアミノエタン２．６９ｇ（１６．５ｍｍｏｌ）とヘキサン１５ｍｌを加えた。次いで、混合液を０℃に保ちながら１．６５ｍｏｌ／ｌのｎ-ブチルリチウムのヘキサン溶液１０ｍｌ（１６．５ｍｍｏｌ）を緩やかに滴下した。滴下後、混合液を０℃で３０分間攪拌した後、撹拌しながら２０℃にて２時間反応させた。反応終了後、反応液を減圧下で濃縮した後、濃縮物を真空下で乾燥させて、１－ｔ－ペンチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’リチウムを得た。なお、１－ｔ－ペンチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’リチウムは他に精製を行わず、次の反応に用いた。

[0189] 実施例Ｂ３（ビス（１－ｔ－ペンチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）コバルト（コバルト化合物（１２））の合成）

攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積１００ｍｌのフラスコに、アルゴン雰囲気にて、無水塩化コバルト（ＩＩ）１．０７ｇ（８．２５ｍｍｏｌ）及びテトラヒドロフラン２０ｍｌを加え、２時間攪拌させた。次いで、参考例Ｂ４で得られた１－ｔ－ペンチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）リチウムのテトラヒドロフラン溶液２０ｍｌを、液温を０℃に保ちながら緩やかに滴下した後、撹拌しながら２０℃で６時間反応させた。反応終了後、減圧下で濃縮し、濃縮物にヘキサン１００ｍｌを加えて攪拌させた。濾過後、濾液を減圧下で濃縮し、得られた濃縮物を減圧下で蒸留（１００℃、１３．３Ｐａ）し、濃緑色液体として（ビス（１－ｔ－ペンチル

アミドー２－ジメチルアミノエタンーＮ，Ｎ’）コバルト１．４５ｇを得た（単離収率４７％）。

[0190] なお、ビス（１－ｔ－ペンチルアミドー２－ジメチルアミノエタンーＮ，Ｎ’）コバルトは以下の物性値で示される新規な化合物であった。

[0191] ＩＣＰ分析によるＣｏ含有量；１５．８０ｗｔ％（計算値；１５．８０ｗｔ％）

[0192] 実施例Ｂ４（ビス（１－ｔ－ブチルアミドー２－ジメチルアミノエタンーＮ，Ｎ’）コバルト（コバルト化合物（９））の合成）

攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積１００ｍｌのフラスコに、アルゴン雰囲気にて、無水塩化コバルト（ＩＩ）１．０７ｇ（８．２５ｍｍｏｌ）及びテトラヒドロフラン２０ｍｌを加え、２時間攪拌させた。次いで、参考例Ｄ３で得られた１－ｔ－ブチルアミドー２－ジメチルアミノエタンーＮ，Ｎ’）リチウムのテトラヒドロフラン溶液２０ｍｌを、液温を０℃に保ちながら緩やかに滴下した後、攪拌しながら２０℃で６時間反応させた。反応終了後、減圧下で濃縮し、濃縮物にヘキサン１００ｍｌを加えて攪拌させた。濾過後、濾液を減圧下で濃縮し、得られた濃縮物を減圧下で蒸留（９５℃、１３．３Ｐａ）し、濃緑色固体として（ビス（１－ｔ－ブチルアミドー２－ジメチルアミノエタンーＮ，Ｎ’）コバルト１．２ｇを得た（単離収率４２％）。

[0193] なお、ビス（１－ｔ－ブチルアミドー２－ジメチルアミノエタンーＮ，Ｎ’）コバルトは以下の物性値で示される新規な化合物であった。

[0194] ＩＣＰ分析によるＣｏ含有量；１６．５ｗｔ％（計算値；１７．１ｗｔ％）

[0195] 実施例Ｂ５（蒸着実験；コバルト含有薄膜の製造）

実施例Ｂ１で得られたビス（１－イソプロピルアミドー２－ジメチルアミノエタンーＮ，Ｎ’）コバルト（ＩＩ）（コバルト化合物（８））を用いて、ＣＶＤ法による蒸着実験を行い、成膜特性を評価した。

[0196] 評価試験には、図２に示す装置を使用した。気化器３（ガラス製アンプル）にあるコバルト化合物２０は、ヒーター１０Ｂで加熱されて気化し、マス

フローコントローラー１Ａを経て予熱器１０Ａで予熱後導入されたヘリウムガスに導搬され気化器３を出る。気化器３を出たガスは、マスフローコントローラー１Ｂ、ストップバルブ２を経て導入されたアンモニアガスもしくは水素ガス、酸素ガス等の反応ガスとともに反応器４に導入される。反応系内圧力は真空ポンプ手前のバルブ６の開閉により、所定圧力にコントロールされ、圧力計５によってモニターされる。反応器の中央部はヒーター１０Ｃで加熱可能な構造となっている。反応器に導入されたコバルト化合物は、反応器内中央部にセットされ、ヒーター１０Ｃで所定の温度に加熱された被蒸着基板２１の表面上で還元もしくは酸化熱分解し、基板２１上にコバルト含有薄膜が析出する。反応器４を出たガスは、トラップ７、真空ポンプを経て、大気中に排気される構造となっている。

[0197] 蒸着条件及び膜特性は以下の通りであった。なお、被蒸着基板としては、６ｍｍ×２０ｍｍサイズの矩形のものを使用した。

[0198]（蒸着条件）

コバルト原料；ビス（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）コバルト（ＩＩ）（コバルト化合物（８））

気化温度；９０℃

Ｈｅキャリアー流量；１０ｓｃｃｍ

アンモニア流量；１０ｓｃｃｍ

基板材料；SiO_2/Ｓｉウェハー

基板温度；２００℃

反応系内圧力；０．６７ｋＰａ

蒸着時間；５分

[0199]（膜特性（ＳＥＭ及びＸＰＳ-ｄｅｐｔｈ測定））

膜厚；４００ｎｍ

ＸＰＳ分析；コバルト膜

炭素含有率；検出されず

窒素含有率；検出されず

[0200] 実施例Ｂ６（蒸着実験；コバルト含有薄膜の製造）

実施例Ｂ２で得られたビス（１－ｓ－ブチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）コバルト（ＩＩ）（コバルト化合物（１０））を用いて、実施例Ｂ５と同様にＣＶＤ法による蒸着実験を行い、成膜特性を評価した。蒸着条件及び膜特性は以下の通りであった。

[0201] （蒸着条件）

コバルト原料；ビス（１－ｓ－ブチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）コバルト（コバルト化合物（１０））

気化温度；８０℃

Ｈｅキャリアー流量；３０ｓｃｃｍ

アンモニア流量；２０ｓｃｃｍ

基板材料；SiO_2／Ｓｉウェハー

基板温度；２００℃

反応系内圧力；０．６７ｋＰａ

蒸着時間；５分

[0202] （膜特性（ＳＥＭ及びＸＰＳ－ｄｅｐｔｈ測定））

膜厚；２００ｎｍ

ＸＰＳ分析；コバルト膜

炭素含有率；検出されず

窒素含有率；検出されず

[0203] 比較例Ｂ１（蒸着実験；コバルト含有薄膜の製造）

ビス（Ｎ－ｔ－ブチル－Ｎ’－エチルプロピオンアミジナト）コバルト（特許文献８に記載の化合物）を用いて、実施例Ｂ５と同様にＣＶＤ法による蒸着実験を行い、成膜特性を評価した。蒸着条件及び膜特性は以下の通りであった。

[0204] （蒸着条件）

気化温度；９０℃

Ｈｅキャリアー流量；１０ｓｃｃｍ

アンモニア流量；１０ｓｃｃｍ

基板材料；SiO_2／Ｓｉウェハー

基板温度；２００℃

反応系内圧力；０．６７ｋＰａ

蒸着時間；５分

[0205]（膜特性（ＳＥＭ及びＸＰＳ－ｄｅｐｔｈ測定））

膜厚；４０ｎｍ

ＸＰＳ分析；コバルト膜

炭素含有率；３％（炭素原子換算）

窒素含有率；７％（窒素原子換算）

[0206] 以上の結果から、本発明のビス（アミドアミノアルカン）コバルト化合物は、短時間でコバルト含有薄膜を製造することができる（高成膜レート）とともに、炭素原子や窒素原子等の不純物を含まない高品質のコバルト含有薄膜を製造する原料となり得ることが判明した。

[0207]参考例Ｃ１（１－イソプロピルアミノ－２－ジメチルアミノプロパン及び２－イソプロピルアミノ－１－ジメチルアミノプロパン混合物の合成）

攪拌装置、温度計を備えた内容積３００ｍｌのフラスコに、２－（ジメチルアミノ）プロパンクロリド塩酸塩２５．０ｇ（１５８ｍｍｏｌ）、イソプロピルアミン５６．１ｇ（９４９ｍｍｏｌ）及び水３ｍｌを加えた後、攪拌しながら４０～５０℃で１０時間反応させた。反応終了後、反応混合物を濾過、ヘキサン２００ｍｌで洗浄し、ヘキサン層を減圧下で濃縮した。得られた濃縮物を減圧蒸留（１０５℃、１３．３ｋＰａ）して、１－イソプロピルアミノ－２－ジメチルアミノプロパン及び２－イソプロピルアミノ－１－ジメチルアミノプロパン混合物（混合比８：２）１８．２ｇを得た（単離収率；８２％）。

[0208] なお、１－イソプロピルアミノ－２－ジメチルアミノプロパン及び２－イソプロピルアミノ－１－ジメチルアミノプロパン混合物の物性値は以下の通りであった。

[0209] ^{1}H－NMR（$CDCl_3$，δ（ppm））；0．89（3H，s，for major isomer），0．97（3H，s，for minor isomer），1．05，1．07（each 3H，each d，J＝6．3Hz，for major isomer），1．05，1．10（each 3H，each d，J＝6．3Hz，for minor isomer），1．52（1H，drs），2．19（6H，s，for minor isomer），2．20（6H，s，for major isomer），2．48（2H，d，J＝6．8Hz，for major isomer），2．50（2H，d，J＝6．8Hz，for minor isomer），2．68－2．89（2H，m）

[0210] 参考例C２（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－N，N’）リチウム及び２－イソプロピルアミド－１－ジメチルアミノエタン－N，N’）リチウム混合物の合成）

攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積５０ｍｌのフラスコに、アルゴン雰囲気にて、参考例Ｃ１で得られた１－イソプロピルアミノ－２－ジメチルアミノプロパン及び２－イソプロピルアミノ－１－ジメチルアミノプロパンの混合物（混合比８：２）２．１５ｇ（１６．５ｍｍｏｌ）及びヘキサン１５ｍｌを加えた。次いで、混合液を０℃に保ちながら、１．６５ｍｏｌ／ｌのｎ－ブチルリチウムのヘキサン溶液１０ｍｌ（１６．５ｍｍｏｌ）をゆるやかに滴下した。滴下後、混合液を０℃で３０分間攪拌した後、攪拌しながら２０℃にて２時間反応させた。反応終了後、反応液を減圧下で濃縮した後、濃縮物を真空下で乾燥させて、１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－N，N’）リチウム及び２－イソプロピルアミド－１－ジメチルアミノエタン－N，N’）リチウムの混合物を得た。

[0211] なお、１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－N，N’）リチウム及び２－イソプロピルアミド－１－ジメチルアミノエタン－N，N’）リチウム混合物は、そのまま次の反応へ用いた。

[0212] 実施例Ｃ１（ビス（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノプロパン

－Ｎ，Ｎ’）コバルト（コバルト化合物（１ｃ））、ビス（２－イソプロピルアミド－１－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）コバルト（コバルト化合物（１ｊ））及び（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）（２－イソプロピルアミド－１－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）コバルト（コバルト化合物（１ｑ））混合物の合成）

攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積１００ｍｌのフラスコに、アルゴン雰囲気にて、無水塩化コバルト（ＩＩ）１．０７ｇ（８．２５ｍｍｏｌ）及びテトラヒドロフラン２０ｍｌを加え、２時間攪拌させた。次いで、参考例Ｃ２で得られた１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）リチウム及び２－イソプロピルアミド－１－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）リチウムの混合物のテトラヒドロフラン溶液２０ｍｌを、液温を０℃に保ちながらゆるやかに滴下した後、攪拌しながら２０℃で６時間反応させた。反応終了後、反応液を減圧下で濃縮し、得られた濃縮物にヘキサン１００ｍｌを加えて攪拌させた。濾過後、濾液を減圧下で濃縮し、濃縮物を減圧下で蒸留（９５℃、１３．３Ｐａ）させて、暗褐色固体として、ビス（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）コバルト、ビス（２－イソプロピルアミド－１－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）コバルト及び（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）（２－イソプロピルアミド－１－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）コバルト混合物１．９ｇを得た（単離収率；６７％）。

[0213] なお、ビス（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）コバルト、ビス（２－イソプロピルアミド－１－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）コバルト及び（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）（２－イソプロピルアミド－１－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）コバルト混合物は、以下の物性値で示される新規な化合物である。

[0214] 融点；９０℃

誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）分析によるコバルト含有量；１６．４質量％

（計算値；１７．０６質量％）

[0215] 参考例Ｃ３（１－イソプロピルアミノ－２－ジメチルアミノプロパンの合成）

攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積２００ｍｌのフラスコに、参考例Ｃ１で得られた１－イソプロピルアミノ－２－ジメチルアミノプロパン及び２－イソプロピルアミノ－１－ジメチルアミノプロパンの混合物（混合比８：２）１２．０ｇ（７５．９ｍｍｏｌ）、メタノール５０ｍＬを加えた後、撹拌しながら６０～７０℃に加熱した。次いで、シュウ酸１３．７ｇ（１５１．８ｍｍｏｌ）、メタノール６０ｍＬの溶液をゆるやかに滴下した後、撹拌しながら２０℃にて１時間反応させた。反応混合液を濾過後、濾液を減圧下で濃縮し、濃縮物に水１００ｍＬ、水酸化カリウム１７．０ｇ（３０３．６ｍｍｏｌ）を加えた。次いで、クロロホルム５０ｍＬで３回抽出した後、減圧下で濃縮し、得られた濃縮物を減圧蒸留（１０５℃、１３．３ｋＰａ）して、１－イソプロピルアミノ－２－ジメチルアミノプロパン７．６ｇを得た（単離収率；７６％）。

[0216] なお、１－イソプロピルアミノ－２－ジメチルアミノプロパンの物性値は以下の通りであった。なお、純度は^{1}Ｈ－ＮＭＲより１００％であった。

[0217] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$，δ（ｐｐｍ））；０．８９（３Ｈ，ｓ），１．０５，１．０７（ｅａｃｈ　３Ｈ，ｅａｃｈ　ｄ，Ｊ＝６．３Ｈｚ），１．７５（１Ｈ，ｄｒｓ），２．２０（６Ｈ，ｓ），２．４９（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝６．８Ｈｚ），２．６８－２．８３（２Ｈ，ｍ）

[0218] 参考例Ｃ４（（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）リチウムの合成）

攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積５０ｍｌのフラスコに、アルゴン雰囲気にて、参考例Ｃ３で得られた１－イソプロピルアミノ－２－ジメチルアミノプロパン２．１５ｇ（１６．５ｍｍｏｌ）及びヘキサン１５ｍｌを加えた。次いで、混合液を０℃に保ちながら、１．６５ｍｏｌ／ｌのｎ－ブチルリチウムのヘキサン溶液１０ｍｌ（１６．５ｍｍｏｌ）をゆるやかに

滴下した。滴下後、混合液を０℃で３０分間攪拌した後、攪拌しながら２０℃にて２時間反応させた。反応終了後、反応液を減圧下で濃縮した後、濃縮物を真空下で乾燥させて、１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）リチウムを得た。

[0219] なお、１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）リチウムは、そのまま次の反応へ用いた。

[0220] 実施例Ｃ２（ビス（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）コバルト（コバルト化合物（１ｃ））の合成）

攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積１００ｍｌのフラスコに、アルゴン雰囲気にて、無水塩化コバルト（ＩＩ）１．０７ｇ（８．２５ｍｍｏｌ）及びテトラヒドロフラン２０ｍｌを加え、２時間攪拌させた。次いで、参考例Ｃ４で得られた１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）リチウムのテトラヒドロフラン溶液２０ｍｌを、液温を０℃に保ちながらゆるやかに滴下した後、攪拌しながら２０℃で６時間反応させた。反応終了後、反応液を減圧下で濃縮し、得られた濃縮物にヘキサン１００ｍｌを加えて攪拌させた。濾過後、濾液を減圧下で濃縮し、濃縮物を減圧下で蒸留（９５℃、１３．３Ｐａ）させて、暗褐色固体として、ビス（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）コバルト１．２ｇを得た（単離収率；４３％）。

[0221] 参考例Ｃ５（１－（ｓ－ブチルアミノ）－２－ジメチルアミノプロパン及び２－ｓ－ブチルアミノ－１－ジメチルアミノプロパンの混合物の合成）

攪拌装置、温度計を備えた内容積３００ｍｌのフラスコに、２－（ジメチルアミノ）プロパンクロリド塩酸塩２５．０ｇ（１５８ｍｍｏｌ）、ｓ－ブチルアミン６９．４ｇ（９４９ｍｍｏｌ）を加えた後、攪拌しながら８０～９０℃で１０時間反応させた。反応終了後、反応混合物を濾過、ヘキサン２００ｍｌで洗浄し、ヘキサン層を減圧下で濃縮した。得られた濃縮物を減圧蒸留（１１０℃、１１ｋＰａ）して、１－（ｓ－ブチルアミノ）－２－ジメチルアミノプロパン及び２－ｓ－ブチルアミノ－１－ジメチルアミノプロパ

ンの混合物（混合比８：２）２１．７ｇを得た（単離収率；８７％）。

[0222] なお、１－（ｓ－ブチルアミノ）－２－ジメチルアミノプロパン及び２－ｓ－ブチルアミノ－１－ジメチルアミノプロパンの混合物の物性値は以下の通りであった。

[0223] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，δ（ｐｐｍ））；０．９５（９Ｈ，ｍ），１．２９（１Ｈ，ｍ），１．５０（１Ｈ，ｍ），１．７０（１Ｈ，ｂｒ），２．２０（６Ｈ，ｓ），２．４８（３Ｈ，ｍ），２．７３（１Ｈ，ｍ）

[0224] 参考例Ｃ６（１－（ｓ－ブチルアミド）－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）リチウム及び２－（ｓ－ブチルアミド）－１－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）リチウム混合物の合成）

攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積５０ｍｌのフラスコに、アルゴン雰囲気にて、参考例Ｃ５で得られた１－（ｓ－ブチルアミノ）－２－ジメチルアミノプロパン及び２－ｓ－ブチルアミノ－１－ジメチルアミノプロパンの混合物（混合比８：２）２．６５ｇ（１６．５ｍｍｏｌ）及びヘキサン１５ｍｌを加えた。次いで、混合液を０℃に保ちながら、１．６５ｍｏｌ／ｌのｎ－ブチルリチウムのヘキサン溶液１０ｍｌ（１６．５ｍｍｏｌ）をゆるやかに滴下した。滴下後、混合液を０℃で３０分間攪拌した後、攪拌しながら２０℃にて２時間反応させた。反応終了後、反応液を減圧下で濃縮した後、濃縮物を真空下で乾燥させて、１－（ｓ－ブチルアミド）－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）リチウム及び２－（ｓ－ブチルアミド）－１－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）リチウム混合物を得た。

[0225] なお、１－（ｓ－ブチルアミド）－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）リチウム及び２－（ｓ－ブチルアミド）－１－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）リチウム混合物は、そのまま次の反応へ用いた。

[0226] 実施例Ｃ３（ビス（１－（ｓ－ブチルアミド）－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）コバルト（コバルト化合物（１ｅ））、ビス（２－（ｓ－ブチルアミド）－１－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）コバルト（コバルト化合物（１ｌ））、及び（１－（ｓ－ブチルアミド）－２－ジメチルアミ

ノプロパンーN，N’）（２－（ｓ－ブチルアミド）－１－ジメチルアミノプロパンーN，N’）コバルト（コバルト化合物（１ｓ））混合物の合成）

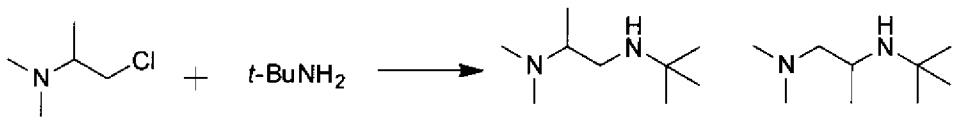
攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積１００ｍｌのフラスコに、アルゴン雰囲気にて、無水塩化コバルト（ＩＩ）１．０７ｇ（８．２５ｍｍｏｌ）及びテトラヒドロフラン２０ｍｌを加え、２時間攪拌させた。次いで、参考例Ｃ６で得られた１－（ｓ－ブチルアミド）－２－ジメチルアミノプロパンーN，N’）リチウム及び２－（ｓ－ブチルアミド）－１－ジメチルアミノプロパンーN，N’）リチウムの混合物のテトラヒドロフラン溶液２０ｍｌを、液温を０℃に保ちながらゆるやかに滴下した後、攪拌しながら２０℃で６時間反応させた。反応終了後、反応液を減圧下で濃縮し、得られた濃縮物にヘキサン１００ｍｌを加えて攪拌させた。濾過後、濾液を減圧下で濃縮し、濃縮物を減圧下で蒸留（１０５℃、１３．３Ｐａ）させて、暗褐色液体として、（ビス（１－（ｓ－ブチルアミド）－２－ジメチルアミノプロパンーN，N’）コバルト、（ビス（２－（ｓ－ブチルアミド）－１－ジメチルアミノプロパンーN，N’）コバルト及び（１－（ｓ－ブチルアミド）－２－ジメチルアミノプロパンーN，N’）（２－（ｓ－ブチルアミド）－１－ジメチルアミノプロパンーN，N’）コバルトの混合物２．１ｇを得た（単離収率；６８％）。

[0227] なお、ビス（１－（ｓ－ブチルアミド）－２－ジメチルアミノプロパンーN，N’）コバルト、ビス（２－（ｓ－ブチルアミド）－１－ジメチルアミノプロパンーN，N’）コバルト及び（１－（ｓ－ブチルアミド）－２－ジメチルアミノプロパンーN，N’）（２－（ｓ－ブチルアミド）－１－ジメチルアミノプロパンーN，N’）コバルト混合物は、以下の物性値で示される新規な化合物である。

[0228] 誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）分析によるコバルト含有量；１５．３質量％（計算値；１５．８質量％）

[0229] 参考例Ｃ７（１－ｔ－ブチルアミノ－２－ジメチルアミノプロパン及び２－ｔ－ブチルアミノ－１－ジメチルアミノプロパン混合物の合成）

[0230] [化57]



[0231] 攪拌装置、温度計を備えた内容積３００ｍｌのフラスコに、２－（ジメチルアミノ）プロパンクロリド塩酸塩２５．０ｇ（１５８ｍｍｏｌ）、ｔ－ブチルアミン６９．４ｇ（９４９ｍｍｏｌ）及び水３ｍｌを加えた後、攪拌しながら６０℃で１０時間反応させた。反応終了後、反応混合物を濾過、ヘキサン２００ｍｌで洗浄し、ヘキサン層を減圧下で濃縮した。得られた濃縮物を減圧蒸留（１２０℃、１２ｋＰａ）して、１－ｔ－ブチルアミノ－２－ジメチルアミノプロパン及び２－ｔ－ブチルアミノ－１－ジメチルアミノプロパン混合物（混合比８：２）１９．２ｇを得た（単離収率；７７％）。

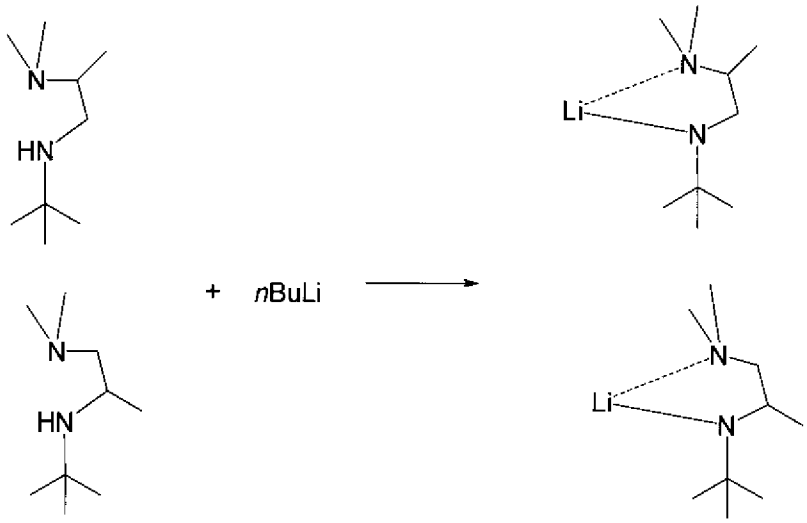
[0232] なお、１－ｔ－ブチルアミノ－２－ジメチルアミノプロパン及び２－ｔ－ブチルアミノ－１－ジメチルアミノプロパン混合物の物性値は以下の通りであった。

[0233] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，δ（ｐｐｍ））；０．８９（３Ｈ，ｔ，６．５Ｈｚ），１．１０（９Ｈ，ｓ），１．４０（１Ｈ，ｂｒｓ），２．１８（６Ｈ，ｓ），２．３８（１Ｈ，ｍ），２．５３（１Ｈ，ｔ，１１．０Ｈｚ），２．４８（３Ｈ，ｍ），２．６７－２．７７（１Ｈ，ｍ）

[0234] 参考例Ｃ８（１－ｔ－ブチルアミド－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）リチウム及び２－ｔ－ブチルアミド－１－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）リチウム混合物の合成）

[0235]

[化58]



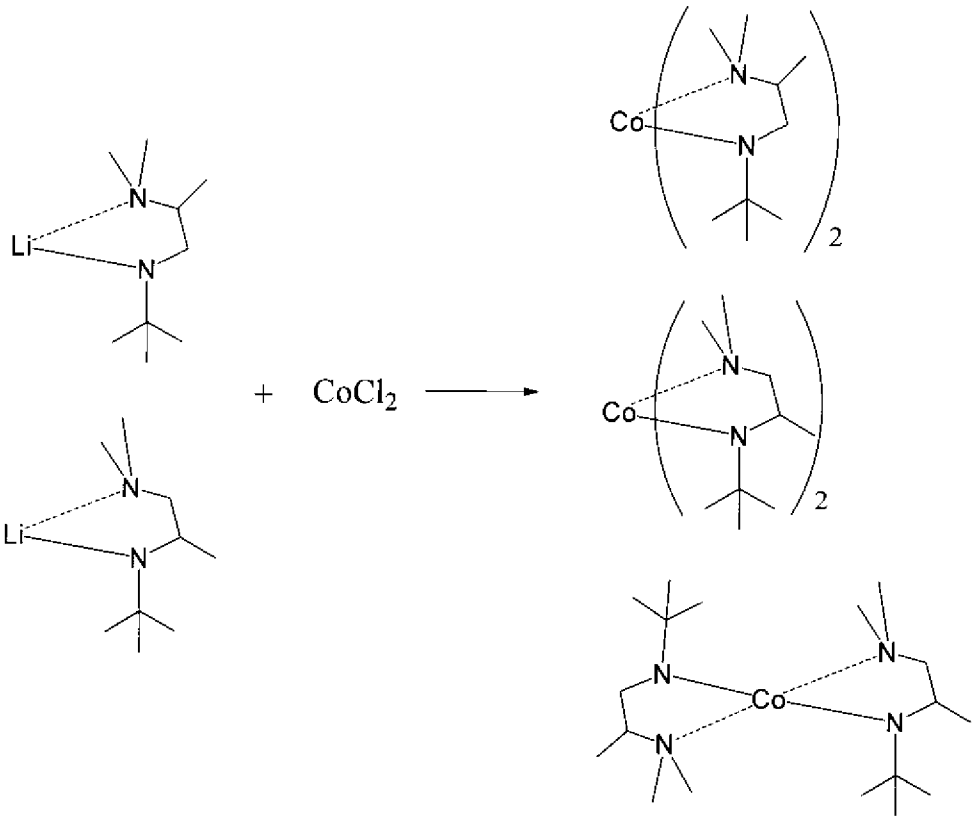
[0236] 攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積５０ｍｌのフラスコに、アルゴン雰囲気にて、参考例Ｃ７で得られた１－ｔ－ブチルアミノ－２－ジメチルアミノプロパン及び２－ｔ－ブチルアミノ－１－ジメチルアミノプロパンの混合物（混合比８：２）３．１５ｇ（１９．９ｍｍｏｌ）及びヘキサン１５ｍｌを加えた。次いで、混合液を０℃に保ちながら、１．６５ｍｏｌ／ｌのｎ－ブチルリチウムのヘキサン溶液１０ｍｌ（１６．５ｍｍｏｌ）をゆるやかに滴下した。滴下後、混合液を０℃で３０分間攪拌した後、攪拌しながら２０℃にて２時間反応させた。反応終了後、反応液を減圧下で濃縮した後、濃縮物を真空下で乾燥させて、１－ｔ－ブチルアミド－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）リチウム及び２－ｔ－ブチルアミド－１－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）リチウムの混合物を得た。

[0237] なお、１－ｔ－ブチルアミド－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）リチウム及び２－ｔ－ブチルアミド－１－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）リチウム混合物は、そのまま次の反応へ用いた。

[0238] 実施例Ｃ４（ビス（１－ｔ－ブチルアミド－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）コバルト（コバルト化合物（１ｄ））、ビス（２－ｔ－ブチルアミド－１－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）コバルト（コバルト化合物

（１ｋ））及び（１－ｔ－ブチルアミド－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）（２－ｔ－ブチルアミド－１－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）コバルト（コバルト化合物（１ｒ））混合物の合成）

[0239] [化59]



[0240] 攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積１００ｍｌのフラスコに、アルゴン雰囲気にて、無水塩化コバルト（ＩＩ）１．０７ｇ（８．２５ｍｍｏｌ）及びテトラヒドロフラン２０ｍｌを加え、２時間攪拌させた。次いで、参考例Ｃ８で得られた１－ｔ－ブチルアミド－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）リチウム及び２－ｔ－ブチルアミド－１－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）リチウムの混合物のテトラヒドロフラン溶液２０ｍｌを、液温を０℃に保ちながらゆるやかに滴下した後、攪拌しながら２０℃で６時間反応させた。反応終了後、反応液を減圧下で濃縮し、得られた濃縮物にヘキサン１００ｍｌを加えて攪拌させた。濾過後、濾液を減圧下で濃縮し、

濃縮物を減圧下で蒸留（１１５℃、１３．３Ｐａ）させて、暗褐色固体として、ビス（１－ｔ－ブチルアミド－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）コバルト、ビス（２－ｔ－ブチルアミド－１－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）コバルト及び（１－ｔ－ブチルアミド－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）（２－ｔ－ブチルアミド－１－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）コバルト混合物２．９ｇを得た（単離収率；９４％）。

[0241] なお、ビス（１－ｔ－ブチルアミド－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）コバルト、ビス（２－ｔ－ブチルアミド－１－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）コバルト及び（１－ｔ－ブチルアミド－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）（２－ｔ－ブチルアミド－１－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）コバルト混合物は、以下の物性値で示される新規な化合物である。

[0242] 融点；９０℃

誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）分析によるコバルト含有量；１５．０質量％（計算値；１５．８質量％）

[0243] 実施例Ｃ５（蒸着実験；コバルト含有薄膜の製造）

実施例Ｃ１で得られたコバルト化合物を用いて、実施例Ｂ５と同様にＣＶＤ法による蒸着実験を行い、成膜特性を評価した。蒸着条件及び膜特性は以下の通りである。

（蒸着条件）

コバルト原料；実施例Ｃ１で得られたコバルト化合物

（ビス（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）コバルト（化合物（１ｃ））、ビス（２－イソプロピルアミド－１－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）コバルト（化合物（１ｊ））及び（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）（２－イソプロピルアミド－１－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）コバルト（化合物（１ｑ））混合物）

気化温度；９０℃

Ｈｅキャリアー流量；３０ｓｃｃｍ

アンモニア流量；１０ｓｃｃｍ

基板材料；SiO_2／Ｓｉウェハー

基板温度；２００℃

反応系内圧力；０．６７ｋＰａ

蒸着時間；５分

[0244]（膜特性（ＳＥＭ及びＸＰＳ－ｄｅｐｔｈ測定））

膜厚；３００ｎｍ

ＸＰＳ分析；コバルト膜

炭素含有率；検出されず

窒素含有率；検出されず

[0245]実施例Ｃ６（蒸着実験；コバルト含有薄膜の製造）

実施例Ｃ２で得られたコバルト化合物を用いて、実施例Ｂ５と同様にＣＶＤ法による蒸着実験を行い、成膜特性を評価した。蒸着条件及び膜特性は以下の通りである。

（蒸着条件）

コバルト原料；実施例Ｃ２で得られたコバルト化合物

（ビス（１－イソプロピルアミドー２－ジメチルアミノプロパンーＮ，Ｎ’）コバルト（化合物（１ｃ））

気化温度；９０℃

Ｈｅキャリアー流量；３０ｓｃｃｍ

アンモニア流量；１０ｓｃｃｍ

基板材料；SiO_2／Ｓｉウェハー

基板温度；２００℃

反応系内圧力；０．６７ｋＰａ

蒸着時間；５分

[0246]（膜特性（ＳＥＭ及びＸＰＳ－ｄｅｐｔｈ測定））

膜厚；３００ｎｍ

ＸＰＳ分析；コバルト膜

炭素含有率；検出されず

窒素含有率；検出されず

[0247] 実施例Ｃ７（蒸着実験；コバルト含有薄膜の製造）

実施例Ｃ３で得られたコバルト化合物を用いて、実施例Ｂ５と同様にＣＶＤ法による蒸着実験を行い、成膜特性を評価した。蒸着条件及び膜特性は以下の通りである。

（蒸着条件）

コバルト原料；実施例Ｃ３で得られたコバルト化合物

（ビス（１－（ｓ－ブチルアミド）－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）コバルト（化合物（１ｅ））、ビス（２－（ｓ－ブチルアミド）－１－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）コバルト（化合物（１ｌ））、及び（１－（ｓ－ブチルアミド）－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）（２－（ｓ－ブチルアミド）－１－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）コバルト（化合物（１ｓ））混合物）

気化温度；１００℃

Ｈｅキャリアー流量；３０ｓｃｃｍ

アンモニア流量；１０ｓｃｃｍ

基板材料；SiO_2／Ｓｉウェハー

基板温度；２００℃

反応系内圧力；０．６７ｋＰａ

蒸着時間；５分

[0248] （膜特性（ＳＥＭ及びＸＰＳ－ｄｅｐｔｈ測定））

膜厚；２００ｎｍ

ＸＰＳ分析；コバルト膜

炭素含有率；検出されず

窒素含有率；検出されず

[0249] 実施例Ｃ８（蒸着実験；コバルト含有薄膜の製造）

実施例Ｃ４で得られたコバルト化合物を用いて、実施例Ｂ５と同様にＣＶＤ法による蒸着実験を行い、成膜特性を評価した。蒸着条件及び膜特性は以下の通りである。

（蒸着条件）

コバルト原料；実施例Ｃ４で得られたコバルト化合物

（ビス（１－ｔ－ブチルアミド－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）コバルト（コバルト化合物（１ｄ））、ビス（２－ｔ－ブチルアミド－１－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）コバルト（コバルト化合物（１ｋ））及び（１－ｔ－ブチルアミド－２－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）（２－ｔ－ブチルアミド－１－ジメチルアミノプロパン－Ｎ，Ｎ’）コバルト（コバルト化合物（１ｒ））混合物）

気化温度；９０℃

Ｈｅキャリアー流量；３０ｓｃｃｍ

アンモニア流量；３０ｓｃｃｍ

基板材料；SiO_2／Ｓｉウェハー

基板温度；２００℃

反応系内圧力；０．６７ｋＰａ

蒸着時間；５分

[0250]（膜特性（ＳＥＭ及びＸＰＳ－ｄｅｐｔｈ測定））

膜厚；３００ｎｍ

ＸＰＳ分析；コバルト膜

炭素含有率；検出されず

窒素含有率；検出されず

[0251]比較例Ｃ１（蒸着実験；コバルト含有薄膜の製造）

ビス（Ｎ－ｔ－ブチル－Ｎ’－エチルプロピオンアミジナト）コバルト（特許文献８記載の化合物）を用いて、実施例Ｂ５と同様にＣＶＤ法による蒸着実験を行い、成膜特性を評価した。蒸着条件及び膜特性は以下の通りである。

（蒸着条件）

コバルト化合物；ビス（Ｎ－ｔ－ブチル－Ｎ’－エチルプロピオンアミジナト）コバルト（特許文献８記載の化合物）

気化温度；９０℃

Ｈｅキャリアー流量；１０ｓｃｃｍ

アンモニア流量；１０ｓｃｃｍ

基板材料；SiO_2／Ｓｉウェハー

基板温度；２００℃

反応系内圧力；０．６７ｋＰａ

蒸着時間；５分

[0252]（膜特性（ＳＥＭ及びＸＰＳ－ｄｅｐｔｈ測定））

膜厚；４０ｎｍ

ＸＰＳ分析；コバルト膜

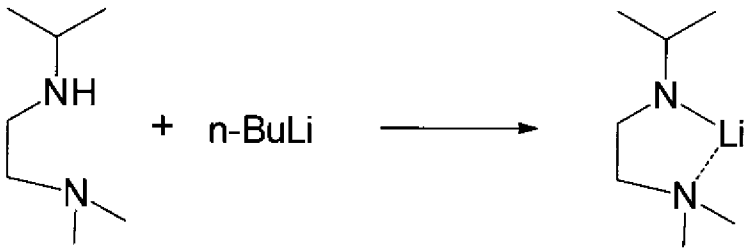
炭素含有率；３％（炭素原子換算）

窒素含有率；７％（窒素原子換算）

[0253] 以上の結果から、本発明のビス（アミドアミノアルカン）コバルト化合物は、短時間でコバルト含有薄膜を製造することができる（高い成膜レート）とともに、炭素原子や窒素原子等の不純物を含まない高品質のコバルト含有薄膜を製造する原料となり得ることが判明した。

[0254] 参考例Ｄ１（（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）リチウムの合成）

[0255] [化60]



[0256] 攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積５０ｍｌのフラスコに、ア

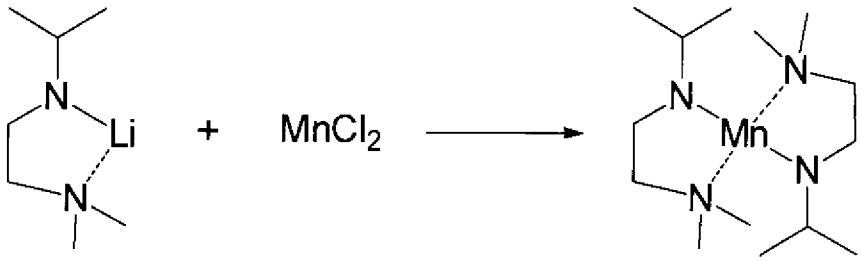
ルゴン雰囲気にて、１－イソプロピルアミノ－２－ジメチルアミノエタン２．１ｇ（１６ｍｍｏｌ）とヘキサン１５ｍｌを加えた。次いで、液温を０℃に保ちながら、１．６ｍｏｌ／ｌのｎ－ブチルリチウム・ヘキサン溶液１０ｍｌ（１６ｍｍｏｌ）をゆるやかに滴下し、攪拌しながら同温度で３０分間、２０℃で２時間反応させた。反応終了後、反応液を減圧下で濃縮した後、濃縮物を真空下で乾燥し、（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）リチウム２．１ｇを得た（単離収率；９４％）。

[0257] なお、（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）リチウムの物性値は以下の通りであった。

[0258] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（テトラヒドロフラン－d_8，δ（ｐｐｍ））；２．９５（２Ｈ，ｔ，６．０Ｈｚ）、２．９１（１Ｈ，ｑｕｉｎｔ，６．２Ｈｚ）、２．４４（２Ｈ，ｔ，６．０Ｈｚ）、２．１８（６Ｈ，ｓ）、０．９９（６Ｈ，ｄ，６．２Ｈｚ）

[0259] 実施例Ｄ１（ビス（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）マンガン（ＩＩ）（マンガン化合物（８））の合成）

[0260] [化61]



[0261] 攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積５０ｍｌのフラスコに、アルゴン雰囲気にて、塩化マンガン（ＩＩ）（予め乾燥させた無水物）０．４８ｇ（３．８ｍｍｏｌ）及びテトラヒドロフラン１０ｍｌを加え、混合して２時間攪拌させた。次いで、液温を０℃に保ちながら、参考例Ｄ１と同様な方法で得られた（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）リチウム１．０ｇ（７．６ｍｍｏｌ）のテトラヒドロフラン溶液１０ｍｌをゆるやかに滴下した。その後、攪拌しながら２０℃で６時間反応させ

た。反応終了後、反応液を減圧下で濃縮し、濃縮物にヘキサン５０ｍｌを加えて攪拌させた。濾過後、得られた濾液を減圧下で濃縮した後、濃縮物を減圧下で蒸留（８０℃、１３．３Ｐａ）し、淡褐色液体として、（ビス（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）マンガン（ＩＩ）１．０ｇを得た（単離収率；８４％）。

[0262] なお、ビス（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）マンガン（ＩＩ）は、以下の物性値で示される新規な化合物である。

[0263] 誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）分析によるマンガン含有量；１７．７質量％（計算値；１７．５質量％）

[0264] 参考例Ｄ２（１－（ｔ－ブチルアミノ）－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）リチウムの合成）

参考例Ｄ１において、１－イソプロピルアミノ－２－ジメチルアミノエタンを１－（ｔ－ブチルアミノ）－２－ジメチルアミノエタン２．３ｇ（１６ｍｍｏｌ）に変更したこと以外は、参考例Ｄ１と同様に反応を行い、１－（ｔ－ブチルアミノ）－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）リチウム２．４ｇを得た（単離収率；９６％）。

[0265] 実施例Ｄ２（ビス（１－（ｔ－ブチルアミド）－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）マンガン（ＩＩ）（マンガン化合物（９））の合成）

実施例Ｄ１において、１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）リチウムのテトラヒドロフラン溶液を、１－（ｔ－ブチルアミノ）－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）リチウム１．１ｇ（７．６ｍｍｏｌ）のテトラヒドロフラン溶液１０ｍｌに変更したこと以外は、実施例Ｄ１と同様に反応を行い、濃縮後、減圧下で昇華（９０℃、１３Ｐａ）させて、淡緑褐色固体として、ビス（１－（ｔ－ブチルアミド）－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）マンガン１．１ｇを得た（単離収率；８５％）。

[0266] なお、ビス（１－（ｔ－ブチルアミド）－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）マンガン（ＩＩ）は、以下の物性値で示される新規な化合物である。

[0267] 融点；７０～７１℃

誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）分析によるマンガン含有量；１６．５質量％（計算値；１６．１質量％）

[0268] 実施例Ｄ３（蒸着実験；マンガン含有薄膜の製造）

実施例Ｄ２で得られたビス（１－（ｔ－ブチルアミド）－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）マンガン（ＩＩ）（マンガン化合物（９））を用いて、ＣＶＤ法による蒸着実験を行い、成膜特性を評価した。

[0269] 評価試験には、図２に示す装置を使用した。気化器３（ガラス製アンプル）にあるマンガン化合物２０は、ヒーター１０Ｂで加熱されて気化し、マスフローコントローラー１Ａを経て予熱器１０Ａで予熱後導入されたヘリウムガスに導搬され気化器３を出る。気化器３を出たガスは、マスフローコントローラー１Ｂ、ストップバルブ２を経て導入されたアンモニアガスもしくは水素ガス、酸素ガス等の反応ガスとともに反応器４に導入される。反応系内圧力は真空ポンプ手前のバルブ６の開閉により、所定圧力にコントロールされ、圧力計５によってモニターされる。反応器の中央部はヒーター１０Ｃで加熱可能な構造となっている。反応器に導入されたマンガン化合物は、反応器内中央部にセットされ、ヒーター１０Ｃで所定の温度に加熱された被蒸着基板２１の表面上で還元もしくは酸化熱分解し、基板２１上にマンガン含有薄膜が析出する。反応器４を出たガスは、トラップ７、真空ポンプを経て、大気中に排気される構造となっている。

[0270] 蒸着条件及び膜特性は以下の通りであった。なお、被蒸着基板としては、６ｍｍ×２０ｍｍサイズの矩形のものを使用した。

[0271] （蒸着条件１）

マンガン原料；ビス（１－（ｔ－ブチルアミド）－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）マンガン（ＩＩ）（マンガン化合物（９））

気化温度；５０℃

Ｈｅキャリアー流量；６０ｓｃｃｍ

水素流量；１０ｓｃｃｍ

基板材料；Ｓｉウェハー

基板温度；３００℃

反応系内圧力；１．３３ｋＰａ

蒸着時間；３０分

[0272]（膜特性（ＳＥＭ及びＸＰＳ-ｄｅｐｔｈ測定と四探針法による抵抗率））

膜厚；１００ｎｍ

ＸＰＳ分析；マンガン膜

抵抗率；（１．６～１．９）×10^{-6}Ωｍ

[0273]（蒸着条件２）

マンガン原料；ビス（１－（ｔ－ブチルアミド）－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）マンガン（ＩＩ）（マンガン化合物（９））

気化温度；５０℃

Ｈｅキャリアー流量；６０ｓｃｃｍ

アンモニア流量；１０ｓｃｃｍ

基板材料；SiO_2ウェハー

基板温度；２００℃

反応系内圧力；１．３３ｋＰａ

蒸着時間；３０分

[0274]（膜特性（外観観察））

膜外観；金属光沢のあるＭｎ含有膜が形成された。

[0275]比較例Ｄ１（蒸着実験；マンガン含有薄膜の製造）

ビス（Ｎ，Ｎ’－ジイソプロピルペンタンアミジナト）マンガン（非特許文献９及び１０記載の化合物）を用いて、実施例Ｄ３と同様にＣＶＤ法による蒸着実験を行い、成膜特性を評価した。蒸着条件及び膜特性は以下の通りであった。

[0276]（蒸着条件３）

気化温度；７０℃

Ｈｅキャリアー流量；６０ｓｃｃｍ

水素流量；１０ｓｃｃｍ

基板材料；Ｓｉウェハー

基板温度；３００℃

反応系内圧力；１．３３ｋＰａ

蒸着時間；３０分

[0277] 実施例Ｄ３とほぼ同様な条件（蒸着条件３）では成膜できなかった。

[0278]（蒸着条件４）

気化温度；７０℃

Ｈｅキャリアー流量；６０ｓｃｃｍ

水素流量；１０ｓｃｃｍ

基板材料；Ｓｉウェハー

基板温度；３５０℃

反応系内圧力；１．３３ｋＰａ

蒸着時間；３０分

[0279]（膜特性（膜厚および四探針法による抵抗率））

膜厚；１０ｎｍ以下

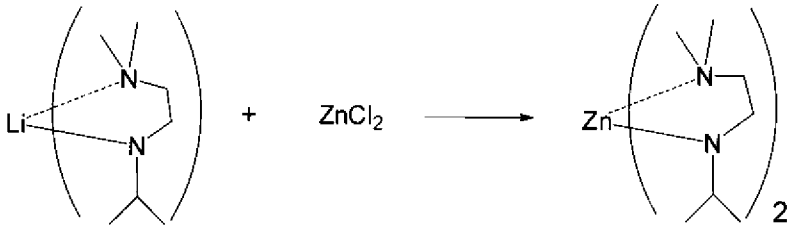
抵抗率；測定不可

[0280] 以上の結果から、本発明のビス（アミドアミノアルカン）マンガン化合物は、より低温かつ短時間でマンガン含有薄膜を製造することができる（高成膜レート）とともに、低抵抗（炭素原子等の不純物を含まない）で高品質のマンガン含有薄膜を製造する原料となり得ることが判明した。

[0281] 実施例Ｅ１（ビス（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）亜鉛（ＩＩ）の合成）

[0282]

[化62]



[0283] 攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積５０ｍｌのフラスコに、アルゴン雰囲気にて、塩化亜鉛（ＩＩ）（予め乾燥させた無水物）０．５２ｇ（３．８ｍｍｏｌ）及びテトラヒドロフラン１０ｍｌを加え、混合して２時間攪拌させた。次いで、液温を０℃に保ちながら、参考例Ｄ１と同様な方法で得られた（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）リチウム１．０ｇ（７．６ｍｍｏｌ）のテトラヒドロフラン溶液１０ｍｌをゆるやかに滴下した。その後、攪拌しながら２０℃で６時間反応させた。反応終了後、反応液を減圧下で濃縮し、濃縮物にヘキサン５０ｍｌを加えて攪拌させた。濾過後、得られた濾液を減圧下で濃縮した後、濃縮物を減圧下で蒸留（８０℃、１３．３Ｐａ）し、無色透明液体として、（ビス（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）亜鉛（ＩＩ）１．１ｇを得た（単離収率；８９％）。

[0284] なお、ビス（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）亜鉛（ＩＩ）は、以下の物性値で示される新規な化合物である。

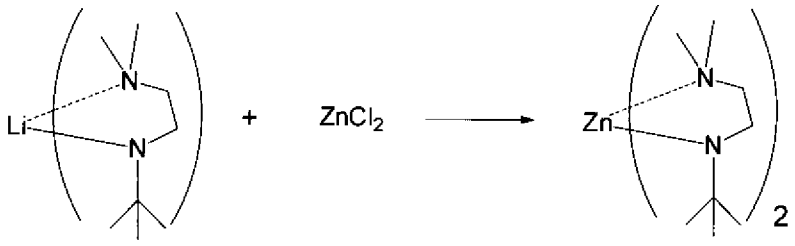
[0285] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（テトラヒドロフラン－d_8，δ（ｐｐｍ））；３．０１（４Ｈ，ｔ，６．０Ｈｚ）、２．９１（２Ｈ，ｑｕｉｎｔ，６．２Ｈｚ）、２．５２（４Ｈ，ｔ，６．０Ｈｚ）、２．２７（１２Ｈ，ｓ）、１．０３（１２Ｈ，ｄ，６．２Ｈｚ）

誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）分析による亜鉛含有量；１９．８質量％

（計算値；２０．２質量％）

[0286] 実施例Ｅ２（ビス（１－（ｔ－ブチルアミド）－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）亜鉛（ＩＩ）の合成）

[0287] [化63]



[0288] 実施例Ｅ１において、（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）リチウムのテトラヒドロフラン溶液を、参考例Ｄ２と同様な方法で得られた（１－（ｔ－ブチルアミノ）－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）リチウム１．１ｇ（７．６ｍｍｏｌ）のテトラヒドロフラン溶液１０ｍｌに変更したこと以外は、実施例Ｅ１と同様に反応を行い、濃縮後、減圧下で昇華（９０℃、１３Ｐａ）させて、白色固体として、ビス（１－（ｔ－ブチルアミド）－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）亜鉛（ＩＩ）１．２ｇを得た（単離収率；９０％）。

[0289] なお、ビス（１－（ｔ－ブチルアミド）－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）亜鉛（ＩＩ）は、以下の物性値で示される新規な化合物である。

[0290] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（テトラヒドロフラン－d_8，δ（ｐｐｍ））；３．０３（４Ｈ，ｔ，６．０Ｈｚ）、２．５０（４Ｈ，ｔ，６．０Ｈｚ）、２．２６（１２Ｈ，ｓ）、１．１１（１８Ｈ，ｓ）

融点；９８～１００℃

誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）分析による亜鉛含有量；１８．５質量％

（計算値；１８．６質量％）

[0291] 実施例Ｅ３（蒸着実験；亜鉛含有薄膜の製造）

実施例Ｅ１で得られた（ビス（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）亜鉛（ＩＩ））を用いて、実施例Ｄ３と同様にＣＶＤ法による蒸着実験を行い、成膜特性を評価した。蒸着条件及び膜特性は以下の通りであった。

[0292]（蒸着条件１）

亜鉛原料；実施例Ｅ１で得られた亜鉛化合物

（ビス（１－イソプロピルアミドー２－ジメチルアミノエタンーＮ，Ｎ’）

亜鉛（ＩＩ））

気化温度；４０℃

Ｈｅキャリアー流量；１００ｓｃｃｍ

酸素流量；１０ｓｃｃｍ

基板材料；SiO_2ウェハー

基板温度；３００℃

反応系内圧力；１．３３ｋＰａ

蒸着時間；３０分

[0293]（膜特性（ＸＰＳ-ｄｅｐｔｈ測定））

膜厚；５０ｎｍ以上

ＸＰＳ分析；亜鉛酸化膜

炭素含有率；検出されず

窒素含有率；検出されず

[0294]比較例Ｅ１（蒸着実験；亜鉛含有薄膜の製造）

ビス（アセチルアセトナト）亜鉛（特許文献１４記載の化合物）を用いて、実施例Ｅ３と同様にＣＶＤ法による蒸着実験を行い、成膜特性を評価した。蒸着条件及び膜特性は以下の通りであった。

[0295]（蒸着条件２）

気化温度；５０℃

Ｈｅキャリアー流量；３０ｓｃｃｍ

酸素流量；１０ｓｃｃｍ

基板材料；SiO_2ウェハー

基板温度；３００℃

反応系内圧力；１．３３ｋＰａ

蒸着時間；３０分

[0296] 実施例Ｅ３とほぼ同様な条件（蒸着条件２）では成膜できなかった。

[0297]（蒸着条件３）

気化温度；５０℃

Ｈｅキャリアー流量；３０ｓｃｃｍ

酸素流量；１０ｓｃｃｍ

基板材料；SiO_2ウェハー

基板温度；４５０℃

反応系内圧力；１．３３ｋＰａ

蒸着時間；３０分

[0298]（膜特性（ＸＰＳ-ｄｅｐｔｈ測定））

膜厚；５０ｎｍ以上

ＸＰＳ分析；亜鉛酸化膜

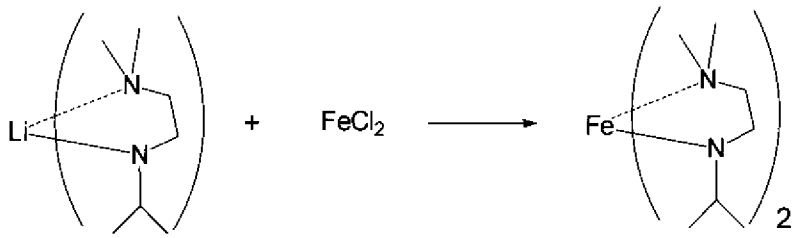
炭素含有率；５％（炭素原子換算）

窒素含有率；検出されず（そもそも原料に窒素原子が存在しない）

以上の結果から、本発明のビス（アミドアミノアルカン）亜鉛化合物を用いることにより、炭素原子や窒素原子等の不純物を含まない高品質の亜鉛含有薄膜（亜鉛酸化膜）を製造することができることが判明した。

[0299] 実施例Ｆ１（ビス（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）鉄（ＩＩ）の合成）

[0300] [化64]



[0301] 攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積５０ｍｌのフラスコに、アルゴン雰囲気にて、塩化鉄（ＩＩ）（予め乾燥させた無水物）０．４８ｇ（３．８ｍｍｏｌ）及びテトラヒドロフラン１０ｍｌを加え、混合して２時間

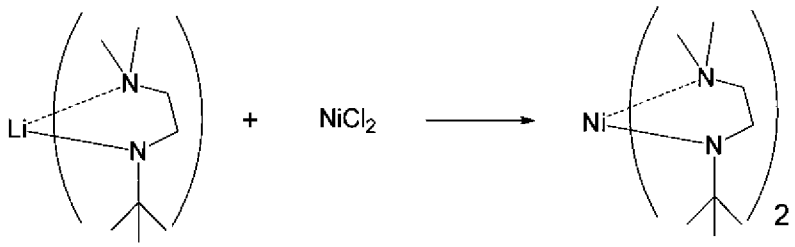
攪拌させた。次いで、液温を０℃に保ちながら、参考例Ｄ１と同様な方法で得られた１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）リチウム１．０ｇ（７．６ｍｍｏｌ）のテトラヒドロフラン溶液１０ｍｌをゆるやかに滴下した。その後、攪拌しながら２０℃で６時間反応させた。反応終了後、反応液を減圧下で濃縮し、濃縮物にヘキサン５０ｍｌを加えて攪拌させた。濾過後、得られた濾液を減圧下で濃縮した後、濃縮物を減圧下で蒸留（８０℃、１３．３Ｐａ）し、褐色透明液体として、（ビス（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）鉄（ＩＩ）１．０ｇを得た（単離収率；８４％）。

[0302] なお、（ビス（１－イソプロピルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）鉄（ＩＩ）は以下の物性値で示される新規な化合物である。

[0303] 誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）分析による鉄含有量；１８．２質量％
（計算値；１７．８質量％）

[0304] 実施例Ｇ１（ビス（１－（ｔ－ブチルアミド）－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）ニッケルの合成）

[0305] [化65]



[0306] 実施例Ｅ２において、塩化亜鉛（ＩＩ）を塩化ニッケル（ＩＩ）０．４９ｇ（３．８ｍｍｏｌ）に変更したこと以外は、実施例Ｅ２と同様に反応を行い、濃縮後、減圧下で昇華（９０℃、１３Ｐａ）させて、褐色固体として、ビス（１－（ｔ－ブチルアミド）－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）ニッケル０．８０ｇを得た（単離収率；６１％）。

[0307] なお、ビス（１－（ｔ－ブチルアミド）－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ

，Ｎ’）ニッケル（ＩＩ）は、以下の物性値で示される新規な化合物である。

[0308] 融点；９０～９２℃

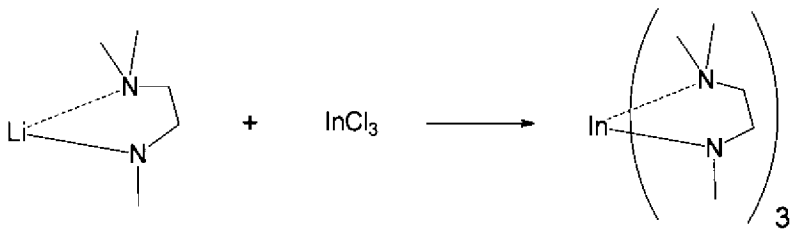
誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）分析によるニッケル含有量；１７．４質量％（計算値；１７．０質量％）

[0309] 参考例Ｈ１（（１－メチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）リチウムの合成）

参考例Ｄ１において、１－イソプロピルアミノ－２－ジメチルアミノエタンを１－メチルアミノ－２－ジメチルアミノエタン１．６ｇ（１６ｍｍｏｌ）に変更したこと以外は、参考例Ｄ１と同様に反応を行い、（１－メチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）リチウム１．６ｇを得た（単離収率；９２％）。

[0310] 実施例Ｈ１（トリス（１－メチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）インジウム（ＩＩＩ）の合成）

[0311] [化66]



[0312] 攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積５０ｍｌのフラスコに、アルゴン雰囲気にて、塩化インジウム（ＩＩＩ）（予め乾燥させた無水物）０．８４ｇ（３．８ｍｍｏｌ）及びテトラヒドロフラン１０ｍｌを加え、混合して２時間攪拌させた。次いで、液温を０℃に保ちながら、参考例Ｈ１で得られた（１－メチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）リチウム１．１ｇ（１１ｍｍｏｌ）のテトラヒドロフラン溶液１０ｍｌをゆるやかに滴下した。その後、攪拌しながら２０℃で６時間反応させた。反応終了後、反応液を減圧下で濃縮し、濃縮物にヘキサン５０ｍｌを加えて攪拌させた。

濾過後、得られた濾液を減圧下で濃縮した後、濃縮物を減圧下で蒸留（１３０℃、１３．３Ｐａ）し、淡黄色半固体（ワックス状）として、トリス（１－メチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）インジウム（ＩＩＩ）１．２ｇを得た（単離収率；７５％）。

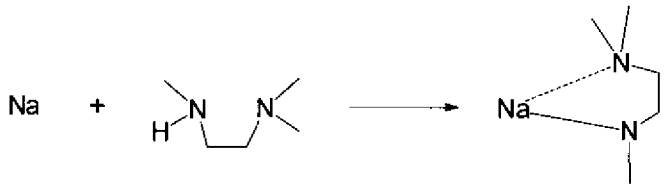
[0313] なお、トリス（１－メチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）インジウム（ＩＩＩ）は、以下の物性値で示される新規な化合物である。

[0314] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（テトラヒドロフラン－d_8，δ（ｐｐｍ））；２．９５（６Ｈ，ｔ，５．６Ｈｚ）、２．８３（９Ｈ，ｓ）、２．４４（６Ｈ，ｔ，５．６Ｈｚ）、２．２６（１８Ｈ，ｓ）

誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）分析によるインジウム含有量；２６．８質量％（計算値；２７．５質量％）

[0315] 実施例Ｉ１（（１－メチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）ナトリウムの合成）

[0316] [化67]



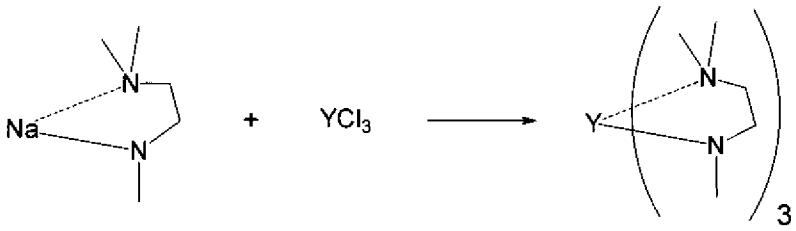
[0317] 攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積５０ｍｌのフラスコに、アルゴン雰囲気にて、金属ナトリウム０．２１ｇ（９．０ｍｍｏｌ）、１－メチルアミノ－２－ジメチルアミノエタン１．０ｇ（１０ｍｍｏｌ）、イソプレン１．４ｇ（２０ｍｍｏｌ）、ヘキサン２５ｍｌを２０℃で加えて、同温度で２０時間攪拌した。反応終了後、反応液をアルゴン雰囲気下で濾過後、濾物をヘキサン２０ｍｌで洗浄した。濾物を真空下で乾燥し、（１－メチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）ナトリウム０．９ｇを得た（単離収率；８０％）。

[0318] なお、（１－メチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）ナトリウムは以下の物性値で示される新規な化合物である。

[0319] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（テトラヒドロフラン－ｄ$_8$，δ（ｐｐｍ））；２．９８（２Ｈ，ｔ，６．０Ｈｚ）、２．９７（３Ｈ，ｓ）、２．４２（２Ｈ，ｔ，６．０Ｈｚ）、２．１６（６Ｈ，ｓ）

[0320] 実施例Ｊ１（トリス（１－メチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）イットリウム（ＩＩＩ）の合成）

[0321] [化68]



[0322] 攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積５０ｍｌのフラスコに、アルゴン雰囲気にて、塩化イットリウム（ＩＩＩ）（予め乾燥させた無水物）０．７４ｇ（３．８ｍｍｏｌ）及びテトラヒドロフラン１０ｍｌを加え、混合して２時間攪拌させた。次いで、液温を０℃に保ちながら、実施例Ｉ１で得られた（１－メチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）ナトリウム１．４ｇ（１１ｍｍｏｌ）のテトラヒドロフラン溶液１０ｍｌをゆるやかに滴下した。その後、攪拌しながら２０℃で６時間反応させた。反応終了後、反応液を減圧下で濃縮し、濃縮物にヘキサン５０ｍｌを加えて攪拌させた。濾過後、得られた濾液を減圧下で濃縮した後、濃縮物を減圧下で蒸留（１４０℃、１３．３Ｐａ）し、淡黄色半固体（ワックス状）として、（トリス（１－メチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）イットリウム（ＩＩＩ）０．６０ｇを得た（単離収率；４０％）。

[0323] なお、トリス（１－メチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）イットリウム（ＩＩＩ）は、以下の物性値で示される新規な化合物である。

[0324] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（テトラヒドロフラン－ｄ$_8$，δ（ｐｐｍ））；２．４９（６Ｈ

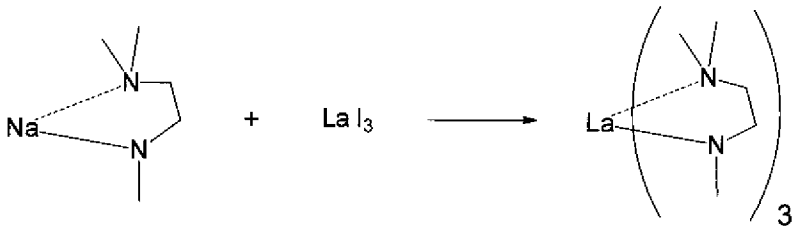
，ｔ，６．０Ｈｚ）、２．３０（９Ｈ，ｓ）、２．２６（６Ｈ，ｔ，６．０Ｈｚ）、２．１４（１８Ｈ，ｓ）

誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）分析によるイットリウム含有量；２１．９質量％

（計算値；２２．７質量％）

[0325] 実施例Ｋ１（トリス（１－メチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）ランタン（ＩＩＩ）の合成）

[0326] [化69]



[0327] 攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積５０ｍｌのフラスコに、アルゴン雰囲気にて、ヨウ化ランタン（ＩＩＩ）（予め乾燥させた無水物）１．９７ｇ（３．８ｍｍｏｌ）及びテトラヒドロフラン２０ｍｌを加え、混合して２時間攪拌させた。次いで、液温を０℃に保ちながら、実施例Ｉ１で得られた（１－メチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）ナトリウム１．４ｇ（１１ｍｍｏｌ）のテトラヒドロフラン溶液１０ｍｌをゆるやかに滴下した。その後、攪拌しながら２０℃で６時間反応させた。反応終了後、反応液を減圧下で濃縮し、濃縮物にヘキサン５０ｍｌを加えて攪拌させた。濾過後、得られた濾液を減圧下で濃縮した後、濃縮物を減圧下で蒸留（１４０℃、１３．３Ｐａ）し、淡黄色半固体（ワックス状）として、（トリス（１－メチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）ランタン（ＩＩＩ）０．５０ｇを得た（単離収率；３０％）。

[0328] なお、トリス（１－メチルアミド－２－ジメチルアミノエタン－Ｎ，Ｎ’）ランタン（ＩＩＩ）は、以下の物性値で示される新規な化合物である。

[0329] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（テトラヒドロフラン－ｄ$_8$，δ（ｐｐｍ））；２．９０（６Ｈ

，ｔ，６．０Ｈｚ）、２．８４（９Ｈ，ｓ）、２．７０（６Ｈ，ｔ，６．０Ｈｚ）、２．３１（１８Ｈ，ｓ）

誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）分析によるランタン含有量；３０．２質量％（計算値；３１．４質量％）

産業上の利用可能性

[0330] 本発明により、簡便な方法によって金属含有薄膜を製造することができる、新規な（アミドアミノアルカン）金属化合物を提供することが出来る。又、当該金属化合物を用いて、ＣＶＤ法により、成膜対象物上に金属含有薄膜を製造する方法も提供することが出来る。本発明の（アミドアミノアルカン）金属化合物は、ＣＶＤ法による金属含有薄膜の製造に適しており、工業的に好適なものである。

[0331] ビス（アミドアミノアルカン）マグネシウム化合物は、例えば、マグネシウム含有薄膜製造材料、重合用触媒、医薬や農薬等の製造原料として有用な化合物である。ビス（アミドアミノアルカン）コバルト化合物は、例えば、コバルト含有薄膜製造材料、重合用触媒、医薬や農薬等の製造原料として有用な化合物である。ビス（アミドアミノアルカン）マンガン化合物は、例えば、マンガン含有薄膜製造材料、重合用触媒、医薬や農薬等の製造原料として有用な化合物である。ビス（アミドアミノアルカン）亜鉛化合物は、例えば、マンガン含有薄膜製造材料、重合用触媒、医薬や農薬等の製造原料として有用な化合物である。

符号の説明

[0332]（図１）

１．キャリアガス（Ｈｅ）

２．希釈ガス（Ｈｅ）

３．反応ガス（O_2）

４．マスフローコントローラー

５．マスフローコントローラー

６．マスフローコントローラー

７．マグネシウム原料容器（気化器）

８．恒温槽

９．反応器

１０．基板

１１．反応器ヒーター

１２．圧力計

１３．トラップ

１４．真空ポンプ

[0333]（図２）

３　　気化器

４　　反応器

１０Ｂ　気化器ヒータ

１０Ｃ　反応器ヒータ

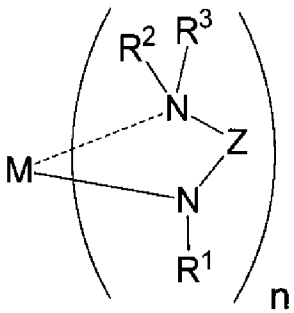
２０　　原料（アミドアミノアルカン）金属化合物

２１　　基板

請求の範囲

［請求項1］ 一般式（１）

［化1］



(1)

（式中、Ｍは金属原子を示し、Ｒ[1]は炭素原子数１～６の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、Ｒ[2]及びＲ[3]は同一でも異なっていても良く、炭素原子数１～３の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示すか、または、Ｒ[2]及びＲ[3]が一緒になってそれらが結合する窒素原子と共に置換もしくは無置換の５員又は６員環を形成している。Ｚは炭素原子数１～１０の直鎖状又は分岐状のアルキレン基（但し、その一部が環を形成していてもよい）を示す。ｎは配位子の数を示し、金属Ｍの価数に等しく、１～３の整数を示す。

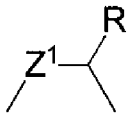
但し、ＭがＬｉ（リチウム）、Ｂｅ（ベリリウム）、Ｇｅ（ゲルマニウム）、Ｎｄ（ネオジム）である場合、ＭがＭｇ（マグネシウム）であり、Ｒ[1]がメチル基である場合、ＭがＺｎ（亜鉛）であり、Ｒ[1]がメチル基である場合、及びＭがＢｉ（ビスマス）であり、Ｒ[1]がｔ－ブチル基である場合を除く。また、ｎが２以上の場合、２つ以上の配位子は同一でも異なっていてもよい。）

で示される（アミドアミノアルカン）金属化合物。

［請求項2］ Ｍが、ナトリウム、マグネシウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、イットリウム、ランタン又はインジウムである請求項１記載の（アミドアミノアルカン）金属化合物。

[請求項3] Ｚが、炭素原子数１～５の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、または

[化2]



（式中、Ｚ[1]は炭素原子数１～３の直鎖状アルキレン基を示し、Ｒは炭素原子数１～６の直鎖状又は分岐状アルキル基、又は炭素原子数３～６のシクロアルキル基を示す。）

で示される基である請求項１記載の（アミドアミノアルカン）金属化合物。

[請求項4] 一般式（２ａ）又は（２ｂ）

[化3]

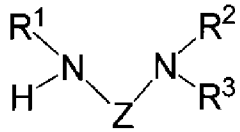
$$R^4M \qquad (2a)$$

$$R^4R^5M \qquad (2b)$$

（式中、Ｍは金属原子を示し、Ｒ[4]及びＲ[5]は同一でも異なっていても良く、炭素原子数１～１０の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。）

で示されるモノ又はジアルキル金属化合物と、一般式（３）

[化4]



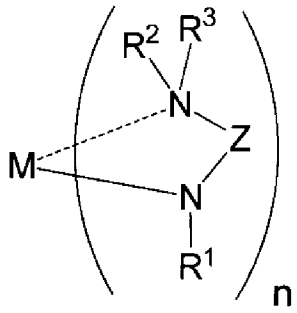
(3)

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＺは前記と同義である。）

で示されるジアミノアルカン化合物とを反応させることを特徴とする

、一般式（１）

［化5］



(1)

（式中、Ｍ、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ｚ及びｎは前記と同義である。）

で示される請求項１記載の（アミドアミノアルカン）金属化合物の製造方法。

［請求項5］　一般式（４ａ）

［化6］

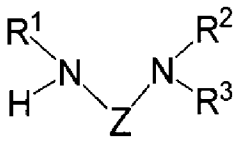


(4a)

（式中、Ｒ[4]は炭素原子数１～１０の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示し、Ａはアルカリ金属原子を示す。）

で示されるアルキルアルカリ金属化合物又はアルカリ金属と、一般式（３）

［化7］

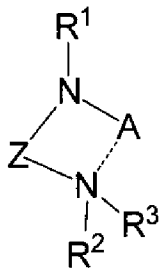


(3)

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＺは前記と同義である。）

で示されるジアミノアルカン化合物とを反応させて、一般式（５）

[化8]



(5)

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ａ及びＺは前記と同義である。）

で示される（アミドアミノアルカン）アルカリ金属化合物を得、次いで、

この（アミドアミノアルカン）アルカリ金属化合物と、一般式（６）

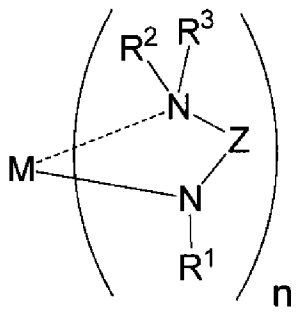
[化9]

$$MX_n \qquad (6)$$

（式中、Ｍは金属原子を示し、Ｘはハロゲン原子を示し、ｎはハロゲン原子の数を示し、金属Ｍの価数に等しく、１～３の整数を示す。）

で示されるハロゲン化金属化合物とを反応させることを特徴とする、一般式（１）

[化10]



(1)

（式中、Ｍ、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ｚ及びｎは前記と同義である。）

で示される請求項１記載の（アミドアミノアルカン）金属化合物の製造方法。

[請求項6] 一般式（７）

[化11]

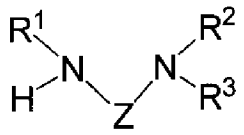


(7)

（式中、Ｍは金属原子を示し、前記と同義である。）

で示される金属と、一般式（３）

[化12]

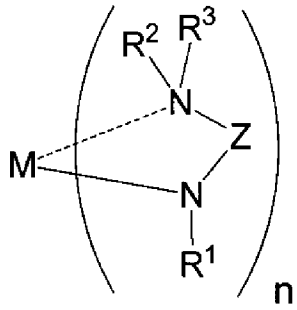


(3)

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＺは前記と同義である。）

で示されるジアミノアルカン化合物とを反応させることを特徴とする、一般式（１）

[化13]



(1)

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ｍ、Ｚ及びｎは前記と同義である。）

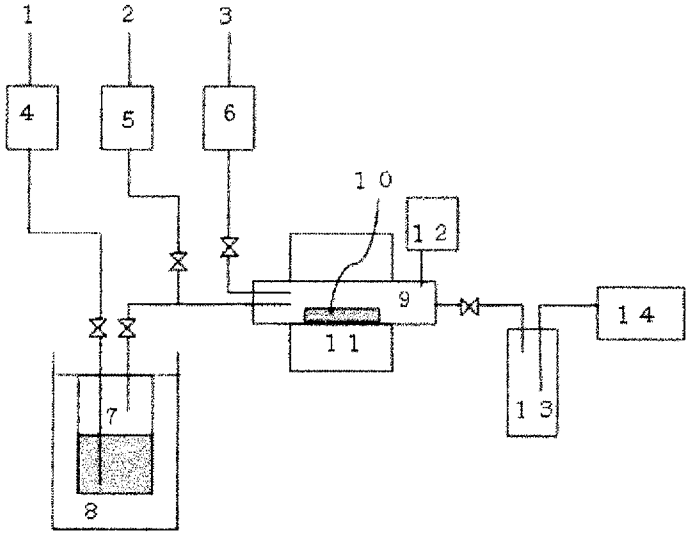
で示される請求項１記載の（アミドアミノアルカン）金属化合物の製造方法。

[請求項7] 請求項１記載の（アミドアミノアルカン）金属化合物を供給源とし

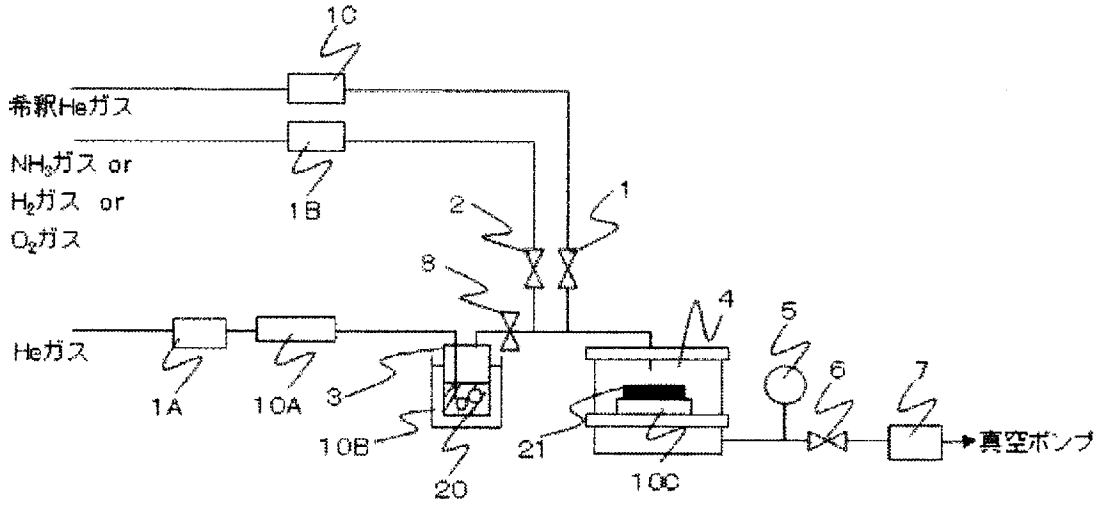
て用いた化学気相蒸着法による金属含有薄膜の製造方法。

[請求項8] 請求項１記載の（アミドアミノアルカン）金属化合物を含む金属含有薄膜形成用原料。

[図1]


1
2
3
4
5
6
10
12
9
11
14
13
7
8

[図2]


10
希釈Heガス
NH3ガス or
H2ガス or
O2ガス
1B
2
1
8
4
5
Heガス
1A
10A
3
6
7
10B
21
真空ポンプ
20
10C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/075347

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07F3/02(2006.01)i, *C07F1/02*(2006.01)i, *C07F1/04*(2006.01)i, *C07F3/06*(2006.01)i, *C07F5/00*(2006.01)i, *C07F13/00*(2006.01)i, *C07F15/02*(2006.01)i, *C07F15/04*(2006.01)i, *C07F15/06*(2006.01)i, *C23C16/18*(2006.01)i,
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)
C07F3/02, C07F1/02, C07F1/04, C07F3/06, C07F5/00, C07F13/00, C07F15/02, C07F15/04, C07F15/06, C23C16/18, C23C16/40

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA/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	JP 2006-511716 A (President and Fellows of Harvard College), 06 April 2006 (06.04.2006), & US 2006/0141155 A1 & EP 2182088 A1 & WO 2004/046417 A2	1-8
A	Martin J. Bassindale et.al., Application of polydentate chiral amines within magnesium-mediated asymmetric deprotonation reactions, Tetrahedron Letters, 2004, 45, 4175-4179	1-8
A	T. Cloitre et.al., ZnCdSe-ZnSe heterostructures grown by MOVPE, Materials Science & Engineering, B: Solid-State Materials for Advanced Technology, 1997, B43, 16-20	1-8

☒ 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	Date of mailing of the international search report
20 December, 2011 (20.12.11)	10 January, 2012 (10.01.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/075347

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Peter B. Hitchcock et.al., Anomalous reactions of the diamine Me2NCH2NMe2 with nickel(II) and cobalt(II), Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 2002, 24, 4720-4725	1-8
A	O.T.Beachley, Jr. et.al., Indium(III) Compounds Containing the Neopentyl Substituent, In(CH2CMe3)3, In(CH2CMe3)2Cl, In(CH2CMe3)Cl2, and In(CH2CMe3)2CH3. Crystal and Molecular Structure of Dichloroneopentylindium(III), an Inorganic Polymer, Organometallics, 1989, 8, 1915-1921	1-8
A	Jennie Weston, Theoretical Study on the Structure and Electronic Properties of Mono- and Bimetallic Methylzinc Complexes Containing Bidentate Ligands, Organometallics, 2001, 20, 713-720	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/075347

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

C23C16/40(2006.01)i

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

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０７５３４７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07F3/02(2006.01)i, C07F1/02(2006.01)i, C07F1/04(2006.01)i, C07F3/06(2006.01)i, C07F5/00(2006.01)i, C07F13/00(2006.01)i, C07F15/02(2006.01)i, C07F15/04(2006.01)i, C07F15/06(2006.01)i, C23C16/18(2006.01)i, C23C16/40(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07F3/02, C07F1/02, C07F1/04, C07F3/06, C07F5/00, C07F13/00, C07F15/02, C07F15/04, C07F15/06, C23C16/18, C23C16/40

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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１年

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）

CA/REGISTRY(STN)

Ｃ．　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	関連する請求項の番号
A	JP 2006-511716 A (プレジデント・アンド・フェロウズ・オブ・ハーバード・カレッジ) 2006.04.06, & US 2006/0141155 A1 & EP 2182088 A1 & WO 2004/046417 A2	１－８
A	Martin J. Bassindale et.al., Application of polydentate chiral amines within magnesium-mediated asymmetric deprotonation reactions, Tetrahedron Letters, 2004, 45, 4175-4179	１－８

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「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
「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
「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）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「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
「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
「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
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２０．１２．２０１１	国際調査報告の発送日 １０．０１．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｈ　９３５６ 井上　千弥子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

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	関連する請求項の番号
A	T. Cloitre et.al., ZnCdSe-ZnSe heterostructures grown by MOVPE, Materials Science & Engineering, B: Solid-State Materials for Advanced Technology, 1997, B43, 16-20	１－８
A	Peter B. Hitchcock et.al., Anomalous reactions of the diamine Me2NCH2NMe2 with nickel(II) and cobalt(II), Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 2002, 24, 4720-4725	１－８
A	O.T.Beachley, Jr. et.al., Indium(III) Compounds Containing the Neopentyl Substituent, In(CH2CMe3)3, In(CH2CMe3)2Cl, In(CH2CMe3)Cl2, and In(CH2CMe3)2CH3. Crystal and Molecular Structure of Dichloroneopentylindium(III), an Inorganic Polymer, Organometallics, 1989, 8, 1915-1921	１－８
A	Jennie Weston, Theoretical Study on the Structure and Electronic Properties of Mono- and Bimetallic Methylzinc Complexes Containing Bidentate Ligands, Organometallics, 2001, 20, 713-720	１－８