(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3883235号
(P3883235)
(45)発行日　平成19年2月21日(2007.2.21)　(24)登録日　平成18年11月24日(2006.11.24)

(51)Int.Cl.		F I		
C23C 16/00	(2006.01)	C23C	16/00	
C23C 16/40	(2006.01)	C23C	16/40	
C07F 7/28	(2006.01)	C07F	7/28	F
C07F 7/00	(2006.01)	C07F	7/00	A
C07F 7/22	(2006.01)	C07F	7/22	U

請求項の数 2　(全 10 頁)　最終頁に続く

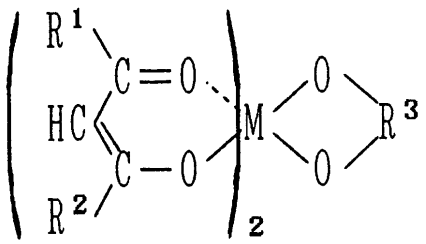
(21)出願番号　特願平8-267387
(22)出願日　平成8年10月8日(1996.10.8)
(65)公開番号　特開平10-114781
(43)公開日　平成10年5月6日(1998.5.6)
審査請求日　平成15年8月12日(2003.8.12)

(73)特許権者　000000387
株式会社ＡＤＥＫＡ
東京都荒川区東尾久７丁目２番３５号
(74)代理人　100076532
弁理士　羽鳥　修
(72)発明者　阿久津　光男
東京都荒川区東尾久７丁目２番３５号　旭電化工業株式会社内
(72)発明者　久保田　直宏
東京都荒川区東尾久７丁目２番３５号　旭電化工業株式会社内
(72)発明者　増子　哲史
東京都荒川区東尾久７丁目２番３５号　旭電化工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】金属錯体化合物からなるＣＶＤ材料

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記〔化１〕の一般式（Ｉ）で表される、β－ジケトン化合物とチタン、ジルコニウム、鉛または錫のグリコラートとの錯体からなるＣＶＤ材料。
【化１】



（Ｉ）

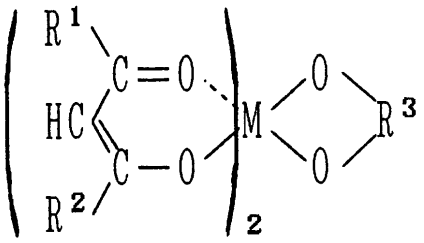
（式中、Ｍはチタン、ジルコニウム、鉛または錫を表し、R^1およびR^2は炭素原子数４～８の分岐のアルキル基またはシクロアルキル基を表し、R^3は炭素原子数２～１８の直鎖または分岐のアルキレン基を表す。）
【請求項２】
上記グリコラートを構成するグリコールが、１，３－プロパンジオール又はそのアルキル基置換体である請求項１記載のＣＶＤ材料。
【発明の詳細な説明】

【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、金属錯体化合物からなるＣＶＤ材料、詳しくは、β－ジケトン化合物２モルとチタン、ジルコニウム、鉛または錫（以下、「IV族金属」という）のグリコラート１モルとの錯体からなるＣＶＤ材料に関する。
【０００２】
【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】
チタン、鉛、ジルコニウムなどのIV族金属の錯体は、ＣＶＤ法による金属酸化薄膜を形成する原料（ＣＶＤ材料）として重要である。特に、β－ジケトン化合物との錯体は蒸気圧が高く、酸化反応性に富むので有用性が高いことが知られている。
【０００３】
しかし、ＣＶＤ材料として代表的なβージケトン化合物であるジピバロイルメタンなどの金属錯体は、単独では不安定な化合物で、空気中の水分や炭酸ガスと反応して分解したり、オリゴマー化して揮発特性が変化する欠点を有している。そのため、特開平５－１３２７７６号公報には、テトラヒドロフランやグライム類などの求核性有機物質を付加させることが提案されている。また、特開平５－９８４４４号公報には、より安定性に優れた錯体を与えるものとして、オルトフェナントロリン誘導体やクラウンエーテル類を金属錯体に付加させることが提案されている。しかし、これらの錯体付加物では、高温に曝されると錯体から付加物が解離してしまうため、揮発特性が不安定となり実用上は未だ満足のいく性能は得られていなかった。
【０００４】
このため、上記の求核性有機物質などの錯体安定化剤を必要としない錯形成化合物が望まれていた。
【０００５】
また、特開平５－２７１２５３号公報には、ジピバロイルメタン２モルと１価のアルコール２モルが付加したチタンアルコラート錯体が提案されている。蒸発温度が低く、揮発性が良好であり、酸化反応性が良好で、しかも高純度での合成が可能なものである。
【０００６】
ＣＶＤ法において複合金属酸化膜を形成する際に、バリウム、ストロンチウムおよびジルコニウム等の他の金属錯体と混合物として用いられることから他のＣＶＤ材料と揮発特性、酸化分解性が類似していること、また、他のＣＶＤ材料との反応性が低く、混合物としても揮発特性が変化しない金属錯体化合物が望ましい。
【０００７】
しかし、上記チタンアルコラート錯体は反応活性である１価のアルコキシド基が存在し、ＣＶＤ製膜時に他の金属錯体との反応性が高く、反応物の揮発特性や酸化分解性が反応前の各金属錯体と相違するなど複合金属酸化膜の組成の制御が困難であった。
【０００８】
また、揮発特性の制御において有効成分である金属の含有量が減少する分子量の増加による揮発温度の制御は好ましくなかった。
【０００９】
従って、本発明の目的は、他のＣＶＤ材料との反応性が低く、混合物としても揮発特性が変化しない、金属錯体化合物からなるＣＶＤ材料を提供することにある。
【００１０】
【課題を解決するための手段】
本発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、特定の、β－ジケトン化合物とIV族金属のグリコラートとの錯体が、グリコラートの金属元素への遮蔽効果によりβ－ジケトン化合物とIV族金属のアルコラートとの錯体より他のＣＶＤ材料との反応性が低いこと、また同一分子量においてもグリコールの構造を選択することで揮発温度を制御できることを知見した。
【００１１】

本発明は、上記知見に基づきなされたもので、下記〔化２〕（前記〔化１〕と同じ）の一般式（Ｉ）で表される、β－ジケトン化合物とチタン、ジルコニウム、鉛または錫のグリコラートとの錯体からなるＣＶＤ材料を提供するものである。

【００１２】

【化２】



（Ｉ）

（式中、Ｍはチタン、ジルコニウム、鉛または錫を表し、R^1およびR^2は炭素原子数４～８の分岐のアルキル基またはシクロアルキル基を表し、R^3は炭素原子数２～１８の直鎖または分岐のアルキレン基を表す。）

【００１３】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のβ－ジケトン化合物とIV族金属のグリコラートとの錯体からなるＣＶＤ材料について詳述する。

【００１４】

本発明のβ－ジケトン化合物とIV族金属のグリコラートとの錯体（以下、「錯体化合物」という）において、上記一般式（Ｉ）中、R^1およびR^2で表される炭素原子数４～８の分岐のアルキル基としては、例えば、イソブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソペンチル、第二ペンチル、第三ペンチル、イソヘキシル、第二ヘキシル、第三ヘキシル、イソヘプチル、イソオクチル、第二オクチル、第三オクチル、２－エチルヘキシルなどが挙げられ、またシクロアルキル基としては、シクロヘキシル基などが挙げられる。

【００１５】

また、R^3で表される炭素原子数２～１８の直鎖または分岐のアルキレン基は、グリコール（ジオール）により与えられる基であり、該グリコールとしては、エタンジオール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，３－ジメチル－１，３－プロパンジオール、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオール、２－メチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオール、２－エチル－２－ブチル－１，３－プロパンジオール、１－メチル－１，３－プロパンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオールなどが挙げられ、中でも１，３－プロパンジオールおよびそのアルキル基置換体が本発明の効果を一層向上させるため好ましい。

【００１６】

また、Ｍで表される金属原子は、チタン、ジルコニウム、鉛、錫である。

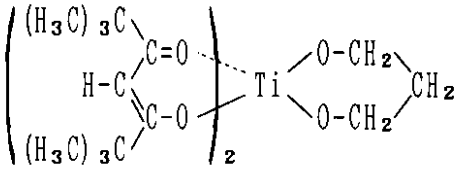
【００１７】

本発明の錯体化合物としては、より具体的には、下記〔化３〕～〔化１０〕に示す化合物Ｎｏ．１～８などがあげられる。ただし、本発明はこれらの化合物によりなんら限定されるものではない。

【００１８】

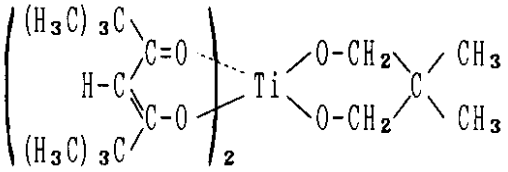
【化３】

化合物Ｎｏ．１



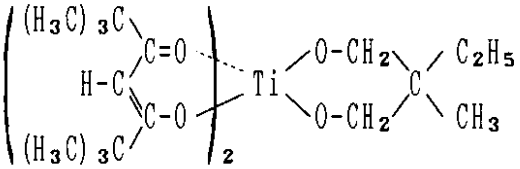
【００１９】
【化４】

化合物Ｎｏ．２



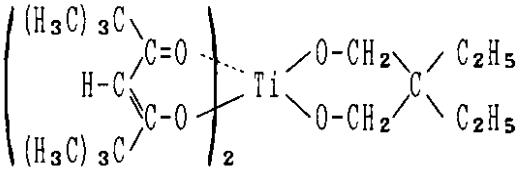
【００２０】
【化５】

化合物Ｎｏ．３



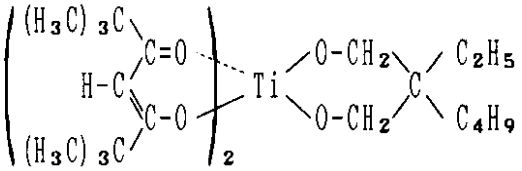
【００２１】
【化６】

化合物Ｎｏ．４



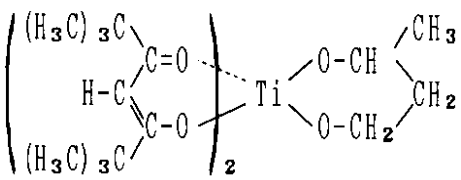
【００２２】
【化７】

化合物Ｎｏ．５



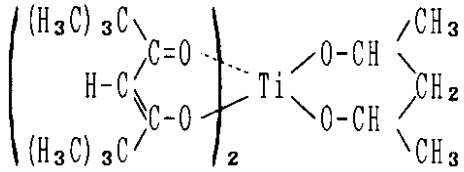
【００２３】
【化８】

化合物Ｎｏ．６



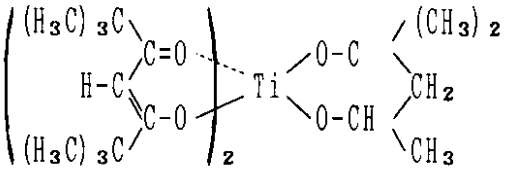
【００２４】
【化９】

化合物Ｎｏ．７



【００２５】
【化１０】

化合物Ｎｏ．８



【００２６】
本発明の錯体化合物の合成方法は特に限定されるものではないが、本発明の錯体化合物は、例えば、テトライソプロポキシチタン（以下、「ＴＩＰＴ」ということもある）１モルと、ジピバロイルメタン（以下、「ＤＰＭ」ということもある）２モルとを脂肪族炭化水素溶媒中で還流脱イソプロパノール反応させ、その後更に１，３－プロパンジオール１モルを加えて反応させることにより、得ることができる。
【００２７】
本発明の錯体化合物は、ＣＶＤ材料として熱安定性を満足する化合物としての用途に用いられる。
【００２８】
【実施例】
以下に本発明の錯体化合物の合成例（実施例）を具体的に示す。ただし、本発明は以下の合成例により何ら制限されるものではない。
【００２９】
合成例１（化合物Ｎｏ．１の合成）
ＴＩＰＴ７１ｇ（０．２５モル）とＤＰＭ９２ｇ（０．５モル）とをキシレン１０００ｍｌ中で６０℃で２時間還流脱イソプロパノール後、１，３－プロパンジオール１９ｇ（０．２５モル）を加えて更に１４０℃で３時間還流脱イソプロパノールした。その後、減圧脱溶媒して液体クロマトグラフィー（以下、「ＬＣ」ということもある）による純度９２％の褐色のガラス状固体１２０ｇ（収率９８％）を得た。得られたガラス状固体の窒素気流下での示差熱重量分析における昇温速度１０℃／分、１気圧での重量減少開始温度は２２４℃であった。更に、ガラス状固体を加熱溶融して１５７～１６３℃／１．５ｍｍＨｇで蒸留精製してＬＣ純度１００％の褐色ガラス状固体１０５ｇ（収率８６％）を得た。
【００３０】
得られた化合物のチタン含有率は、９．８０％であった。また、以下の赤外吸収スペクトル（ＩＲ）分析結果から目的物であるとして同定した。
【００３１】
ＩＲ分析結果は
3448cm^{-1},3415 cm^{-1},3382 cm^{-1},2960 cm^{-1},2867 cm^{-1},2362 cm^{-1},2329 cm^{-1},
1575cm^{-1},1533 cm^{-1},1502 cm^{-1},1457 cm^{-1},1382 cm^{-1},1355 cm^{-1},1292 cm^{-1},
1224cm^{-1},1174 cm^{-1},1145 cm^{-1},1087 cm^{-1}, 962 cm^{-1}, 873 cm^{-1}, 767 cm^{-1},
621cm^{-1}, 507 cm^{-1}, 476 cm^{-1}, 437 cm^{-1}, 432 cm^{-1}, 408 cm^{-1}
に吸収ピークを示した。
【００３２】
合成例２　（化合物Ｎｏ．２の合成）
合成例１で用いた１，３－プロパンジオールを２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオ

ール２６ｇ（０．２５モル）に置き換えた以外は合成例１と同様にしてＬＣ純度９３％の褐色のガラス状固体１２６ｇ（収率９８％）を得た。得られたガラス状固体の窒素気流下での示差熱重量分析における１気圧での重量減少開始温度は２４７℃であった。更に、ガラス状固体を加熱溶融して１７０～１７５℃／１．６ｍｍＨｇで蒸留精製してＬＣ純度１００％の褐色ガラス状固体１１４ｇ（収率８８％）を得た。

【００３３】

得られた化合物のチタン含有率は、９．２７％であった。また、以下のＩＲ分析結果から目的物であるとして同定した。

【００３４】

ＩＲ分析結果は

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

に吸収ピークを示した。

【００３５】

合成例３　（化合物Ｎｏ．３の合成）

合成例１で用いた１，３－プロパンジオールを２－エチル－２－メチル－１，３－プロパンジオール２９．５ｇ（０．２５モル）に置き換えた以外は合成例１と同様にしてＬＣ純度９４％褐色のガラス状固体１３１ｇ（収率９９％）を得た。得られたガラス状固体の窒素気流下での示差熱重量分析における１気圧での重量減少開始温度は２４４℃であった。更に、ガラス状固体を加熱溶融して１６２～１６８℃／１．２ｍｍＨｇで蒸留精製してＬＣ純度１００％の褐色ガラス状固体１２３ｇ（収率９３％）を得た。

【００３６】

得られた化合物のチタン含有率は、９．０２％であった。また、以下のＩＲ分析結果から目的物であるとして同定した。

【００３７】

ＩＲ分析結果は

3482cm^{-1},3452 cm^{-1},2962 cm^{-1},2873 cm^{-1},2364 cm^{-1},2333 cm^{-1},1575 cm^{-1},
1535cm^{-1},1502 cm^{-1},1457 cm^{-1},1382 cm^{-1},1355 cm^{-1},1294 cm^{-1},1224 cm^{-1},
1176cm^{-1},1145 cm^{-1},1089 cm^{-1},1031 cm^{-1}, 966 cm^{-1}, 873 cm^{-1}, 792 cm^{-1},
651cm^{-1}, 624 cm^{-1}, 584 cm^{-1}, 507 cm^{-1}, 476 cm^{-1}, 439 cm^{-1}, 406 cm^{-1}

に吸収ピークを示した。

【００３８】

合成例４　（化合物Ｎｏ．４の合成）

合成例１で用いた１，３－プロパンジオールを２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオール３３ｇ（０．２５モル）に置き換えた以外は合成例１と同様にしてＬＣ純度９２％の褐色のガラス状固体１３３ｇ（収率９８％）を得た。得られたガラス状固体の窒素気流下での示差熱重量分析における１気圧での重量開始温度は２５０℃であった。更に、ガラス状固体を加熱溶融して１７２～１８０℃／１．５ｍｍＨｇで蒸留精製してＬＣ純度１００％の褐色ガラス状固体１２５ｇ（収率９２％）を得た。

【００３９】

得られた化合物のチタン含有率は、８．７９％であった。また、以下のＩＲ分析結果から目的物であるとして同定した。

【００４０】

ＩＲ分析結果は

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

に吸収ピークを示した。

【００４１】

合成例５　（化合物Ｎｏ．７の合成）

合成例１で用いた１，３－プロパンジオールを２，４－ペンタンジオール２６ｇ（０．２５モル）に置き換えた以外は合成例１と同様にしてＬＣ純度９６％の淡黄色透明液体１２６ｇ（収率９８％）を得た。得られたガラス状固体の窒素気流下での示差熱重量分析における１気圧での重量減少開始温度は２１７℃であった。更に、この液体を１３０～１３２℃／０．２ｍｍＨｇで蒸留精製してＬＣ純度１００％の淡黄色透明液体１２０ｇ（収率９３％）を得た。

【００４２】

合成例６　（化合物Ｎｏ．８の合成）

合成例１で用いた１，３－プロパンジオールを２－メチル－２，４－ペンタンジオール２９．５ｇ（０．２５モル）に置き換えた以外は合成例１と同様にしてＬＣ純度９６％の無色透明液体１３０ｇ（収率９８％）を得た。得られた化合物の窒素気流下での示差熱重量分析における１気圧での重量減少開始温度は２２０℃であった。更に、この液体を加熱溶融して１３４～１３５℃／０．２ｍｍＨｇで蒸留精製してＬＣ純度１００％の無色透明液体１２１ｇ（収率９１％）を得た。

【００４３】

得られた化合物のチタン含有率は、８．７９％であった。また、以下のＩＲ分析結果から目的物であるとして同定した。

【００４４】

ＩＲ分析結果は

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

に吸収ピークを示した。

【００４５】

比較合成例

ＴＩＰＴ７１ｇ（０．２５モル）とＤＰＭ９２ｇ（０．５モル）とをヘキサン１０００ｍｌ中で６０℃、２時間還流脱イソプロパノールした後、ヘキサンで再結晶してＬＣ純度１００％の白色結晶１０９ｇ（収率８２％）を得た。得られた結晶の窒素気流下での示差熱重量分析における１気圧での重量減少開始温度は２０２℃であった。

【００４６】

得られた化合物のチタン含有率は、８．９９％であった。また、この化合物のＩＲ分析結果は以下の通りであり、この化合物を比較化合物１とした。

【００４７】

ＩＲ分析結果は

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

に吸収ピークを示した。

【００４８】

以下に本発明の錯体化合物（前記化合物Ｎｏ．１～４、７及び８）並びに比較化合物１の分子量、示差熱分析による常圧での重量減少開始温度、精留条件（精製時の蒸留温度と圧力）、外観を下記〔表１〕に示す。

【００４９】

【表１】

No.	化合物	分子量	重量減少開始温度	精留条件		外観
				℃	mmHg	
実施例 1－1	化合物No．1	488	224	157-161	1.5	固体
1－2	化合物No．2	516	247	170-175	1.6	固体
1－3	化合物No．3	530	244	162-168	1.2	固体
1－4	化合物No．4	544	250	172-180	1.5	固体
1－5	化合物No．7	516	217	130-132	0.2	液体
1－6	化合物No．8	530	220	134-135	0.2	液体
比較例 1－1	比較化合物1	532	202	———	———	固体

【００５０】

また、ＣＶＤ材料としての安定性を、本発明の錯体化合物（化合物Ｎｏ．２及び８）または比較化合物１のトルエン溶液に、ストロンチウムのジピバロイルメタン錯体のトルエン溶液を加えて１／１モル混合物を調製して脱溶媒し、示差熱分析により評価した。評価方法は、窒素気流下３０℃から６００℃まで１０℃／分で昇温して、重量減少を示す温度範囲と５００℃での揮発残量とで評価した。

重量減少は、２種類の金属錯体が各々の揮発特性に従って２段階で重量減少を示す場合は○として、錯体が反応して第三成分を生成して３段階で重量減少を示す場合は×として各段の重量減少を示した温度範囲とともに下記〔表２〕に示す。

また、５００℃での揮発残量が多いとＣＶＤ膜の組成の制御が困難であり、好ましくないことを示す。それらの結果を下記〔表２〕に示す。

【００５１】

【表２】

No.	化合物	混合物の熱安定性		５００℃
		重量減少温度範囲（℃）		揮発残量（％）
実施例 2－1	化合物No．2	221-277, 277-382	○	3．0
2－2	化合物No．8	219-258, 258-382	○	2．4
比較例 2－1	比較化合物1	198-265, 265-350, 350-553	×	１４

【００５２】

上記〔表１〕において、実施例１－２と１－５、実施例１－３と１－６から明らかなように、本発明の錯体化合物（グリコラートのβ－ジケトン化合物錯体）は、同一分子量であっても揮発特性の異なる化合物をグリコラートの構造により選択可能である。

【００５３】
また、上記〔表２〕の結果から明らかなように、本発明の錯体化合物は、他の金属錯体からなるＣＶＤ材料と混合物とした際の熱安定性が高く、蒸留精製により純度１００％の金属錯体が容易に得られることからＣＶＤなどの材料としての熱安定性を満足する化合物である。
【００５４】
【発明の効果】
本発明のβ－ジケトン化合物とIV族金属のグリコラートとの錯体からなるＣＶＤ材料は、多成分系の製膜に適したＣＶＤ材料として有用なものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ＦＩ
Ｃ０７Ｆ 7/24 (2006.01) Ｃ０７Ｆ 7/24

(72)発明者 山田 直樹
東京都荒川区東尾久７丁目２番３５号 旭電化工業株式会社内

審査官 冨永 保

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C07F 7/00
C23C 16/00
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)