

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5555872号  
(P5555872)

(45) 発行日 平成26年7月23日(2014.7.23)

(24) 登録日 平成26年6月13日(2014.6.13)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>C07C 257/14</b>	<b>(2006.01)</b>	C 07 C 257/14	C S P
<b>C23C 16/18</b>	<b>(2006.01)</b>	C 23 C 16/18	
<b>C23C 16/34</b>	<b>(2006.01)</b>	C 23 C 16/34	
<b>H01L 21/316</b>	<b>(2006.01)</b>	H 01 L 21/316	X
<b>C07C 395/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 07 C 395/00	

請求項の数 23 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-518210 (P2009-518210)
(86) (22) 出願日	平成19年6月26日 (2007.6.26)
(65) 公表番号	特表2009-542654 (P2009-542654A)
(43) 公表日	平成21年12月3日 (2009.12.3)
(86) 國際出願番号	PCT/US2007/014768
(87) 國際公開番号	W02008/002546
(87) 國際公開日	平成20年1月3日 (2008.1.3)
審査請求日	平成22年6月22日 (2010.6.22)
(31) 優先権主張番号	60/817,209
(32) 優先日	平成18年6月28日 (2006.6.28)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	11/581,986
(32) 優先日	平成18年10月17日 (2006.10.17)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	507044516 プレジデント アンド フェローズ オブ ハーバード カレッジ アメリカ合衆国 マサチューセッツ 02 138, ケンブリッジ, クインシー ストリート 17
(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人	100111903 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

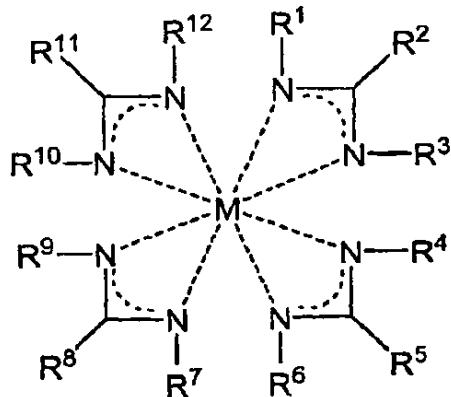
(54) 【発明の名称】金属(I V)テトラーアミジネート化合物ならびに蒸着においての使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

構造式

## 【化1】



10

(Mは+4酸化状態の金属であり、R<sup>1</sup>～R<sup>12</sup>それぞれは独立に、5個以下の炭素を有する低級アルキルおよび水素からなる群から選択される。) 20  
を有する化合物。

## 【請求項2】

金属Mはジルコニウム、ハフニウム、錫、タンタル、ニオブ、タンクステン、モリブデン、ウラン、レニウム、白金、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、パラジウム、チタン、ロジウム、バナジウム、セリウム及び鉛からなる群から選択される、請求項1に記載の化合物。

## 【請求項3】

該金属Mはハフニウム、ジルコニウム、タンタル、ニオブ、タンクステン、モリブデン、錫、テルルおよびウランからなる群から選択される、請求項1に記載の化合物。 30

## 【請求項4】

該金属Mはジルコニウムである、請求項1に記載の化合物。

## 【請求項5】

該金属Mはハフニウムである、請求項1に記載の化合物。

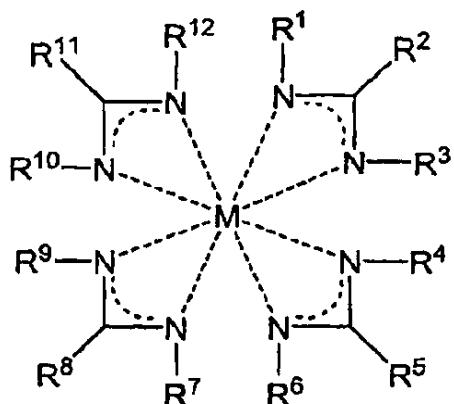
## 【請求項6】

R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>およびR<sup>12</sup>は 位において枝分れしていないアルキル基である、請求項1に記載の化合物。

## 【請求項7】

支持体上に金属を含む薄膜を形成する方法であって、熱せられた該支持体の表面を一以上の揮発性金属テトラアミジネート化合物の蒸気に暴露することを含み、該金属テトラアミジネート化合物は構造式 40

【化2】



10

(Mは+4酸化状態にある金属であり、R<sup>1</sup>～R<sup>12</sup>それぞれは独立に、5個以下の炭素を有する低級アルキルおよび水素からなる群から選択される。)を有する、  
方法。

20

## 【請求項8】

金属Mはジルコニウム、ハフニウム、錫、タンタル、ニオブ、タングステン、モリブデン、ウラン、レニウム、白金、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、パラジウム、チタン、ロジウム、バナジウム、セリウム、テルルおよび鉛からなる群から選択される、請求項7に記載の方法。

## 【請求項9】

該金属Mはハフニウム、ジルコニウム、タンタル、ニオブ、タングステン、モリブデン、錫、テルルおよびウランからなる群から選択される、請求項7に記載の方法。

30

## 【請求項10】

該金属Mはジルコニウムである、請求項7に記載の方法。

## 【請求項11】

該金属Mはハフニウムである、請求項7に記載の方法。

## 【請求項12】

該支持体は酸素源にもさらされ、該薄膜は金属酸化物を含む、請求項7に記載の方法。

## 【請求項13】

該酸素源は水蒸気を含む、請求項12に記載の方法。

## 【請求項14】

該酸素源は酸素分子を含む、請求項12に記載の方法。

40

## 【請求項15】

該酸素源はオゾンを含む、請求項12に記載の方法。

## 【請求項16】

該支持体は窒素源にもさらされ、該薄膜は金属窒化物を含む、請求項7に記載の方法。

## 【請求項17】

該窒素源はアンモニアを含む、請求項16に記載の方法。

## 【請求項18】

該薄膜はCVD工程で付着される、請求項7に記載の方法。

## 【請求項19】

該薄膜はALD工程で沈積される、請求項7に記載の方法。

50

**【請求項 20】**

該蒸気は固体金属テトラアミジネート化合物を気化することにより得られる、請求項7に記載の方法。

**【請求項 21】**

該蒸気は液体金属テトラアミジネート化合物を気化することにより得られる、請求項7に記載の方法。

**【請求項 22】**

該蒸気は金属テトラアミジネートを100～250 の範囲の温度で揮発することにより得られる、請求項7に記載の方法。

**【請求項 23】**

該表面は200～500 の範囲の温度である、請求項7に記載の方法。

10

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

この出願は2006年6月28日に申請され、金属(IV)テトラ-アミジネート化合物ならびに蒸着においてのそれらの使用と名称を与えられ、ここで全体として参照により組込まれる米国仮特許出願第60/817,209号について米国特許法第119(e)条による利益を主張する。

**【0002】**

この発明は4つのアミジネート配位子に結合され、+4酸化状態の金属を含む新規化合物に関する。この発明はまた含金属層蒸着についての先駆物質としてこれらの化合物の使用に関する。

20

**【背景技術】****【0003】**

高誘電率(「高k誘電体」)の電気絶縁材は電子計算機記憶素子(隨時読み出し書き込み可能な記憶素子、またはDRAMs)の製造に目下使用されている。酸化アルミニウムと酸化タンタルはDRAMsに現今商用され、ハフニウム及びジルコニウムの酸化物、窒化物および珪酸塩は将来用選択肢として試験されている。これらの高k材は超小型電子装置において将来のトランジスタ絶縁体としても使用可能である。

**【0004】**

タンタル、タングステン、ハフニウム、ジルコニウム、チタン、ニオブ及びモリブデンのような金属の電気導電化物は、銅拡散を禁ずる遮断物と超小型電子装置においてのコンデンサーならびにトランジスタ電極のような種々の用途および潜在的用途を有する。これらの耐熱金属は銅付着助長層として、及び電極または電気相互連接材としての使用を見つける。

30

**【0005】**

蒸着はこれらの材料を製造する好ましい方法である。蒸着は化学蒸着(CVD)と原子層沈着(ALD)を含む総称である。CVD法において一以上の蒸気は固体材料が蒸着される表面に送られる;蒸気を固体に転化する化学反応は熱、光または電気励起(プラズマ与活)によって開始される。ALD法において二以上の蒸気は反応が起こり、固体生成物を析出する表面に交代に送られる。ALDはこれらの材料を最新DRAMsについて極細構造内側に沈着することができる。CVDは一般にALDより高析出速度を提供するが、しかし極細穴内側の均一付着では劣っている。

40

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

蒸着の成功先駆物質は揮発性、熱安定性、そして高反応性でなければならない。すべてのこれらむずかしい要求性能にかなう化合物を確認することは困難である。ハフニウム、ジルコニウム、タンタル、ニオブ、タングステン、モリブデン、錫、テルル及びウランのような金属について完全に満足な先駆物質は知られていない。 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、及び $TaCl_5$ のようなハロゲン化物は特定の支持体表面に核形成するのは困難であり、副

50

生物塩酸は細穴内側に完全に相似的な付着を妨げる。アルコキシドとジアルキルアミドは最適よりも低い熱安定性を有する。有機金属化合物は好適な反応性に欠け、炭素を不純物として薄膜に残す可能性がある。かくしてこれらより揮発性、熱安定性、そして高反応性金属源についての必要が存在する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

発明の一側面は4つのアミジネート配位子に結合され、+4酸化状態の金属を含有する新規化合物を含む。望ましい実施形態においてこれらの配位子はN,N'-ジアルキルアミジネート配位子を含む。好ましい金属はハフニウム、ジルコニウム、タンタル、ニオブ、タンゲステン、モリブデン、錫、テルル及びウランを包含する。

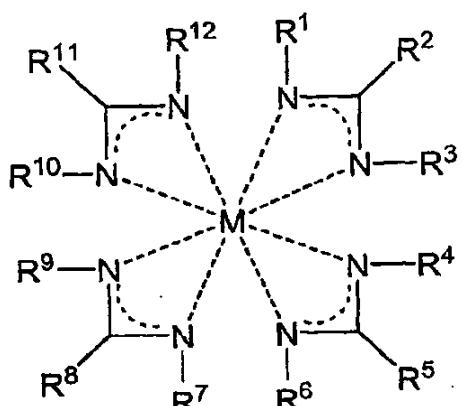
10

【0008】

一以上の実施形態において化合物は構造式

【0009】

【化1】



20

【0010】

(式中、Mは+4酸化状態の金属であり、R<sup>1</sup>～R<sup>12</sup>各々は独立に水素、炭化水素基、置換炭化水素基、およびその他の非金属原子の基からなる群から選択される。)を有する。

【0011】

一以上の実施形態において炭化水素基はアルキル、シクロアルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アルキニル及びシクロアルキニル基、および炭化水素の弗化物誘導体からなる置換炭化水素基からなる群から選択され、あるいは非金属原子を含む基はアルキルシリル及びアルキルアミノ基からなる群から選択される。

【0012】

一以上の実施形態において金属Mはジルコニウム、ハフニウム、錫、タンタル、ニオブ、タンゲステン、モリブデン、ウラン、レニウム、白金、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、パラジウム、チタン、ロジウム、バナジウム、セリウム及び鉛からなる群から選択されるかまたは金属Mはハフニウム、ジルコニウム、タンタル、ニオブ、タンゲステン、モリブデン、錫、テルルおよびウランからなる群から選択される。

40

【0013】

一以上の実施形態においてR<sup>1</sup>～R<sup>12</sup>の少なくとも一つは5個またはそれより少ない炭素を有する低級アルキルである。

【0014】

一以上の実施形態においてR<sup>1</sup>～R<sup>12</sup>は5個またはそれより少ない炭素を有する低級アルキルと水素からなる群から選択される。

50

## 【0015】

一以上の実施形態においてR<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>及びR<sup>12</sup>は 位に枝のないアルキル基である。

## 【0016】

本発明の別側面はこの発明の一以上の実施形態による新規化合物を用いて金属を含む薄膜を蒸着する方法を含む。方法は熱表面を一以上の揮発性金属テトラアミジネート化合物の蒸気にさらすことを含む。例示堆積方法は化学蒸着(CVD)と原子層沈着(ALD)を含む。

## 【0017】

一以上の実施形態において方法は支持体を酸素供給源にさらすことを含み、薄膜は金属酸化物を有する。 10

## 【0018】

一以上の実施形態において酸素供給源は水蒸気、または酸素分子、またはオゾンを含む。

## 【0019】

一以上の実施形態において方法は支持体を窒素供給源にさらすことを含み、薄膜は金属窒化物を有する。

## 【0020】

一以上の実施形態において窒素供給源はアンモニアを含む。

## 【0021】

一以上の実施形態において蒸気は固体金属テトラアミジネート化合物を気化することによるかまたは液体金属テトラアミジネート化合物を気化することにより得られる。 20

## 【0022】

一以上の実施形態において蒸気は金属テトラアミジネート化合物を100 ~ 250 の範囲の温度において気化することにより得られる。

## 【0023】

一以上の実施形態において表面はおよそ200 ~ 500 の範囲の温度にある。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0024】

【図1】この発明のいくつかの実施形態で使用することができるALD装置の略横断面図である。 30

【図2】テトラキス(N,N'-ジイソブチルアセトアミジナート)ジルコニウム(IV)の分子構造図である。

【図3】テトラキス(N,N'-ジメチルプロピオンアミジナート)ハフニウム(IV)の分子構造図である。

## 【図4】4ハフニウムアミジネートの蒸発速度図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0025】

本発明の前述および異なった他側面、特徴及び利点ならびに発明自体は以下の発明の詳細な説明に関して上記の図面と関連して考慮されるときにさらに完全に認められることが可能である。図面は図解の目的のためにのみ示され、この発明を限定すると解釈されない:

## 【0026】

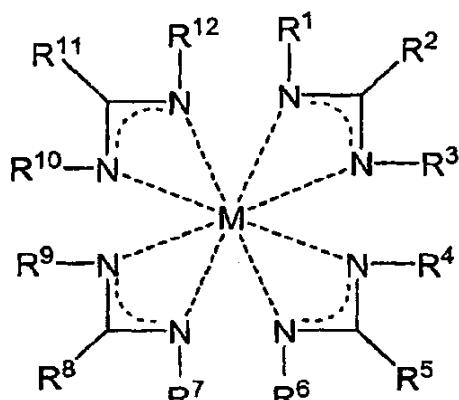
本発明は化学蒸着と原子層沈着を含む蒸着工程において使用に適当である熱安定性、揮発性金属化合物を提供する。

## 【0027】

好ましい化合物は揮発性金属(IV)テトラキス(N,N'-ジアルキルアミジネート)錯体を含む。模式的にはこれらの化合物は单量体式1、

## 【0028】

## 【化2】

**1**

により記述され、式中、Mは+4酸化状態の金属であり、R<sup>1</sup>～R<sup>12</sup>、例えば、R<sup>n</sup> (n=1～12) は、水素、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アルキニル及びシクロアルケニル基のような炭化水素基およびその弗化物誘導体、または非金属原子を含むアルキルシリル及びアルキルアミノ基のような別原子団から選ばれることが可能である。R<sup>n</sup>の参照は別なように指定されなければR<sup>1</sup>～R<sup>12</sup>それぞれに等しくあてはまる。

20

## 【0029】

一以上の実施形態においてR<sup>n</sup>は5個以下の炭素を含む低アルキル基である。一以上の実施形態においてR<sup>n</sup>は水素と低級アルキル基の混合物である。好ましい実施形態においてR<sup>n</sup>はメチル、エチル及びn-プロピルを含む基から選ばれる。これらの小型アルキル基は極安定キレート結合の構造1に收まるだけ小さいために好ましい。一以上の実施形態において一以上のR<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、またはR<sup>12</sup>は枝分れアルファ炭素がない炭化水素基である。ここで使用されるようにアルファ炭素はアミジネート配位子の一窒素に直接結合された炭素である。イソプロピル、sec-ブチルまたはtert-ブチルのようなアルファ炭素で枝分れするアルキル基は構造1に納めるには随分込み合いをもたらしそうであるために好ましいほどでない。したがって枝分れアルキル基は一般にそれほど安定でない金属アミジネートを提供するであろう。それでもなお枝分れ基は一以上の実施形態によって特により大きい金属中心が使用されるところか、または枝分れがアルファ炭素を越えて生ずるところで想定される。

30

## 【0030】

発明の一以上の実施形態において使用可能である例示的な4原子価の金属はジルコニウム、ハフニウム、錫、タンタル、ニオブ、タングステン、モリブデン、ウラン、レニウム、白金、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、パラジウム、チタン、ロジウム、バナジウム、セリウム、テルル及び鉛を含む。比較的大イオン半径を有する4原子価の金属イオンは特別に安定であるテトラアミジネート錯体を形成する；それら金属はジルコニウム、ハフニウム、錫、タンタル、ニオブ、タングステン、モリブデン、テルル及びウランを含む。比較的小イオン半径を有し、テトラアミジネートを形成する4原子価の金属イオンはレニウム、白金、オスミウム、イリジウム、ルテニウム、パラジウム、チタン、ロジウム及びバナジウムを含む。

40

## 【0031】

一以上の実施形態においてアミジネート配位子は対称であり、例えば、R<sup>1</sup>とR<sup>3</sup>あるいはR<sup>4</sup>とR<sup>6</sup>、等のようなN-結合R基は化学式1において同じである。一以上の実施形態におい

50

てアミジネート配位子は不斉であり、例えば、R<sup>1</sup>とR<sup>3</sup>は化学式1において相異する。いずれの実施形態においても炭素に結合したR基、例えば、R<sup>2</sup>は化学式1において、同一であるかまたは相異する。

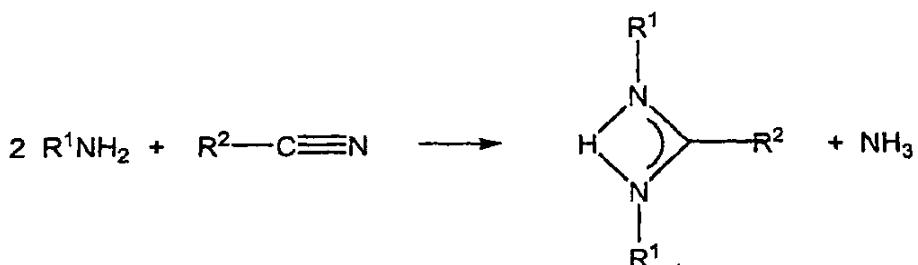
【0032】

—以上の実施形態において金属テトラキス(N,N'-ジアルキルアミジネート)化合物はN,N'-ジアルキルアミジンを用いて調製される。対称アミジンはランタンスルホン酸トリフルオロメタン(ランタントリフレートとしても知られる)、La(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>により触媒されるアミンとニトリルの縮合：

【0033】

【化3】

10



20

により形成されることが可能である。

【0034】

R<sup>1</sup>はn-プロピル、n-ブチルまたはイソブチルのような位において枝分れされないアルキル基であるアミンは還流温度で数時間～数日内に反応する。R<sup>1</sup>がメチルまたはエチル基であるアミンは揮発性であるので反応中に圧力容器内に制限されなければならない。反応過程中に副生物アンモニアは背圧調節器により耐圧容器から開放されることが可能である。完全反応は室温において多少の日数または高温及び高圧においてより短時間を要する。この反応についてそれほど費用のかからない触媒はランタン金属(「ミッシュュメタル」)天然出現混合物の混合トリフレートから製造されることができる。

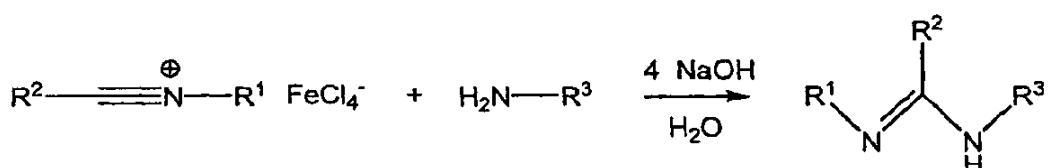
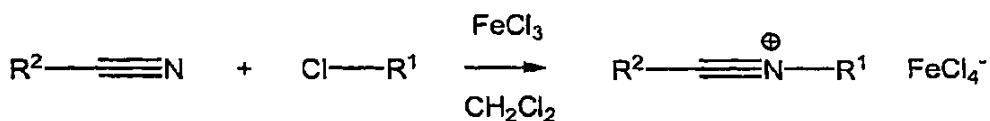
30

【0035】

非対称アミジンは以下の反応：

【0036】

## 【化4】



に従って調製することができる。

## 【0037】

金属アミジネートは金属ジアルキルアミドがアミジンと反応される交換反応により調製することができる。代わりに、アミジンはブチルリチウムとまたはナトリウムアミドとまたはカリウム水素化物との反応によりそのアルカリ塩に転化することができる。アルカリアミジネートは次に金属塩化物と塩複分解反応をうけて金属アミジネートを形成することができる。より普通使用されるリチウムアミジネートを形成する方法はカルボジイミドをアルキルリチウムと反応させることである。この慣用の合成順路はR<sup>1</sup>とR<sup>3</sup>アルキル基が位において枝分れされるときに、該当カルボジイミドがより安定であるためにさらに有効である。

## 【0038】

金属テトラアミジネート化合物は蒸着製法において金属含有薄膜を形成するために使用可能である。一以上の実施形態による化合物の蒸気は金属、金属酸化物、金属窒化物、金属酸窒化物、金属硫化物等のような物質を蒸着するために使用可能である。これらの蒸着工程はCVDとALDを含む。CVDでは金属テトラアミジネート蒸気は表面に、選択的に共反応体ガスまたは蒸気に加えて供給される。ALDでは金属テトラアミジネートと共に反応体の蒸気は表面に交互の時間周期で供給される。CVD操作は、例えば、ここで引用により取入れられる米国特許第5,139,999号明細書において、及び、ヒュー・オー・ピアソン(Hugh O. Pierson)による「化学蒸着便覧：原理、技術及び用途」(“Handbook of Chemical Vap or Deposition: Principles, Technology and Applications”) (第2版、ノイズ・パブリケーションズ(Noyes Publications)、1999年)において記載される。ALD操作は、ここで引用により取入れられる米国特許第6,969,539号明細書において、及び、エム・リタラ及びエム・レスケラ(M. Ritala and M. Leskela)による論文「原子層沈積」(Atomic Layer Deposition)、薄膜材料便覧(the Handbook of Thin Film Materials) (編エイチ・ナルワ(H. Nalwa)、アカデミック・プレス(Academic Press)、2002年)の第1巻、p.103において記載される。酸化物は水蒸気、二重酸素、オゾン、過酸化水素及びアルコールのような共反応体または酸素含有ガスあるいは蒸気から生じたプラズマを用いて形成されることが可能である。窒化物はアンモニア、ヒドラジンのような共反応体または窒素含有ガスあるいは蒸気から生じたプラズマを用いて形成されることが可能である。硫化物は硫化水素のような共反応体または硫黄含有ガスあるいは蒸気から生じた電離気体を用いて形成されることが可能である。

## 【0039】

ALDを実行する装置は図1において図解的に横断面に示される。ALD作業の運転中に窒素のようなキャリヤーガスは、供給源91、92から堆積室110を通って管150内を分離装置と真

10

20

30

40

50

空ポンプへ連続的に流れる。テトラアミジネート先駆物質21は炉41においてその蒸気31を形成するのに十分な温度に加熱される容器11に維持される。4価アミジネート先駆物質は炉81において空室61に弁51が開かれるときに流入する。弁51は次に閉じられ、弁71は開かれて先駆物質蒸気小量が熱炉120内側において支持体130の上を流れることを許容する。弁71は次に閉じられ、過剰の未反応の先駆物質が室110から揮発性反応副生物と一緒に取り除かれる時間が与えられる。水またはアンモニアのような第二試薬は容器12に配置され、通常には室温に保持される。第二試薬の蒸気32は弁52を開くことにより蒸気空間62に流入することを許容され、それは次に閉じられる。弁72は開かれて第二試薬小量を沈積室110に流入することを許容する。弁72は次に閉じられ、未反応の過剰の第二試薬が沈積室110から揮発性反応副生物と一緒に取り除かれる時間が与えられる。この運転サイクルはそれにまた反復され、支持体130に所望厚さの被膜を堆積する。

#### 【0040】

CVDを実行する装置は多くの同様の特徴を含む。装置はある温度に加熱されてその蒸気を形成するテトラアミジネート先駆物質を収容する容器を含むことが可能である。テトラアミジネート先駆物質は容器から支持体を収容する熱炉に流れる。更なる共反応体蒸気をテトラアミジネート先駆物質と共に熱炉に導入されるかまたは共反応体蒸気は熱支持体へのその暴露より前に予備混合されることが可能である。排気装置は副産物と未反応試薬を炉から除去する。

#### 【0041】

テトラアミジネート先駆物質は適當な溶媒についての溶液で混じり気のない液体としてまたは固体として使用可能である。気化及び沈着温度、圧力、流量、及び共反応体のような好適な沈着条件は、当該分野の技術を有する者により難なく決定されることが可能である。例示ALD及びCVD条件は、200~500 およびより好ましくは300~400 の支持体温度、0.1~10 Torr およびより好ましくは1~5 トルの範囲の蒸気圧、約100~250 およびより好ましくは150~200 の気化温度、堆積表層について1~100 nmol cm<sup>-2</sup> およびより好ましくは2~20 nmol cm<sup>-2</sup> のALD適用量、及び、0.01 トル·秒~10 Torr·sec およびより好ましくは0.1~1 トル·秒のALD暴露を含む。高縦横比を備えたフィーチュア(features)を被覆するのに必要とされるALD暴露は近似的に縦横比の平方につれて増加する。

#### 【実施例】

#### 【0042】

##### 実施例1 . N,N' - デイソブチルアセトアミジンの合成。

イソブチルアミン(7.3 グラム、0.1 mol)、アセトニトリル(4.1 グラム、0.1 mol)及びランタントリフレート、La(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、(1.2 グラム、0.002 mol)溶液は窒素雰囲気下で30時間還流された。未反応出発原料と副生物2,4,6 - トリメチル - 1,3,5 - トリアジンは40 でおよそ0.2 Torrにおいて分別蒸留により分離された。次に無色N,N' - デイソブチルアセトアミジンは95 及び0.06 torrにおいて留出された。さらなる精製は第二蒸留により行なわれた。収量：6.4 グラム(75% イソブチルアミンに基づく)。<sup>1</sup>H NMR (ベンゼン - d<sub>6</sub> + 少量のCD<sub>3</sub>OD、ppm) : 3.1 (d, 4, NCH<sub>2</sub>)、1.9 (m, 2, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、1.7 (s, 3, CCH<sub>3</sub>)、1.0 (d, 12, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)。

#### 【0043】

##### 実施例2 . テトラキス(N,N' - デイソブチルアセトアミジネート)ジルコニウム(IV)、Zr(<sup>i</sup>Bu - AMD)<sub>4</sub>の合成。

0.8グラム(3 mmol)のテトラキス(ジメチルアミド)ジルコニウム(IV)、Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>は10 mLのトルエンに溶解され、次に -30 まで30分間冷却された。この溶液に2.3 グラム(13.5 mmol)N,N' - デイソブチルアセトアミジン、<sup>i</sup>Bu - AMDが加えられ、混合物は一夜中90 に加熱された(配位交換反応)。 -30 に冷却した後に無色結晶質は沈殿され、濾過分離された。収量：1.85グラム(80%)。<sup>1</sup>HNMR (ベンゼン - d<sub>6</sub>, ppm) : 3.10 (d, 16, J = 6.9 Hz, NCH<sub>2</sub>)、1.89 (m, 8, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、1.71 (s, 12, CCH<sub>3</sub>) 1.00 (d, 48, J = 6.6 Hz, d, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)。<sup>13</sup>C NMR (ベンゼン - d<sub>6</sub>, ppm) : 174 (CCH<sub>3</sub>)、55.76 (NCH<sub>2</sub>)、31.74 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、21.134 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、12.10 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)。

10

20

30

40

50

$C_{40}H_{84}N_8Zr$  について分析計算 : C 62.53, H 11.02, N 14.58。実測 : C 62.76, H 11.25, N 14.50。

#### 【0044】

X線結晶学は図2において示されるテトラキス( $N,N'$ -ジイソブチルアセトアミジナート)ジルコニウム(IV)の分子構造を決定するために使用され、ただし、原子は50%熱長円体で示され、水素原子は明瞭のために省略される。各分子は四つのアミジネート配位子からの8窒素原子により取り囲まれた一つのジルコニウム原子を含む。

#### 【0045】

熱重量分析(TG)中の生成物の半分が蒸発する温度、 $T_{1/2}$ は240であり、窒素ガスを流すことで大気圧において測定された。このTG実験はまた化合物が高度熱安定性を有し、ごくわずかの残留物で完全に揮発することを証明した。  
10

#### 【0046】

実施例3. テトラキス( $N,N'$ -ジイソブチルアセトアミジナート)ハフニウム(IV)、 $Hf(^{1}Bu-AMD)_4$ の合成。

この化合物は実施例2において $Zr(^{1}Bu-AMD)_4$ について記載されたものと同様の方法で、3mmolのテトラキス(ジメチルアミド)ハフニウム(IV)、 $Hf(NMe_2)_4$ から開始して調製された。生成物は白色粉末として単離された。収量: 2.17グラム(85%)。 $^1H$  NMR(ベンゼン-d<sub>6</sub>, ppm): 3.15(d, 16, J = 7.2 Hz,  $NCH_2$ )、1.87(m, 8,  $CH(CH_3)_2$ )、1.70(s, 12,  $CCCH_3$ )、0.99(d, 48, J = 6.8 Hz,  $CH(CH_3)_2$ )。 $C_{40}H_{84}HfN_8$ について分析計算: C 56.15, H 9.90, N 13.10。実測: 55.85, H 9.97, N 13.30。  
20

#### 【0047】

このハフニウム錯体のTG性質は実施例2において記載されるジルコニウム錯体のものと類似する。

#### 【0048】

実施例4.  $N,N'$ -ジメチルアセトアミジン及びそのリチウム塩の合成。

無水物ランタントリフレート(3.00グラム、5.12 mmol)は圧力容器に配置された。乾燥アセトニトリル(23.3グラム、0.568 mol)は常温容器に凝縮された。容器は液体窒素で冷却され、無水メチルアミン(53.1グラム、1.71 mol)が加えられた。容器は密封され、室温に温めることを許容される。副生物アンモニアは日々に解放された。反応は大部分3日後に完全であった。次に無色 $N,N'$ -ジメチルアセトアミジンは20及び0.04 torrにおいて昇華による副生物N-メチルアセトアミジンを除去することにより単離された。 $^1H$  NMR(ベンゼン-d<sub>6</sub>): 2.60(s, 6,  $NCH_3$ )、1.40(s, 3,  $CCCH_3$ )。  
30

#### 【0049】

$N,N'$ -ジメチルアセトアミジンのリチウム塩は1容積の $N,N'$ -ジメチルアセトアミジンを5容積の無水エーテルに溶解すること及び溶液を-78に冷却することにより調製された。ヘキサンに溶解された等モル量のブチルリチウムは攪拌しながら緩やかに加えられた。反応混合物は室温に温めることを許容された。エーテルとペンタンは減圧下に除去された。次に白色固体残分は無水ジオキサンに溶解された。生じた $N,N'$ -ジメチルアセトアミジナートジオキサン溶液は次例の一部において使用された。

#### 【0050】

実施例5. テトラキス( $N,N'$ -ジメチルアセトアミジナート)ジルコニウム(IV)の合成。

この化合物は $Zr(^{1}Bu-AMD)_4$ について実施例2に記載されるものと同様に $N,N'$ -ジイソブチルアセトアミジンの代わりに $N,N'$ -ジメチルアセトアミジンを用いて配位交換により調製された。代わりに $ZrCl_4$ はジオキサンに溶解された $N,N'$ -ジメチルアセトアミジンリチウム塩と反応された(塩複分解反応)。この反応混合物は加熱されて8時間還流された。ジオキサンの蒸発後に固体残留物はペンタンに加えて抽出された。沈殿塩化リチウムを取り除く懸濁液のデカンテーション後にペンタンは減圧下に蒸発され、粗生成物を生じ、それが次に60及び40ミリバールの圧力において昇華により精製された。大気圧において160で昇華されることもできる。収率は合成が小規模で行なわれたときには昇華  
40  
50

後に24%であった。<sup>1</sup>H NMR(ベンゼン-d<sub>6</sub>, ppm) : 3.03(s, 24, NCH<sub>3</sub>)、1.57(s, 12, CCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C NMR(ベンゼン-d<sub>6</sub>, ppm) : 175.99(s, CCH<sub>3</sub>)、34.55(s, NCH<sub>3</sub>)、9.84(s, CCH<sub>3</sub>)。C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>N<sub>8</sub>Zrについて分析計算: C 44.51, H 8.40, N 25.95。実測: C 45.31, H 7.92, N 25.60または第二分析においてC 43.30, H 8.76, N 24.87。この生成物はTG曲線からそのT<sub>1/2</sub>値は0.6%残存量で216であるためにテトラキス(N,N'-ジイソブチルアセトアミジナート)ジルコニウム(IV)、実施例2の生成物よりも揮発性である。その融点は約168である。

## 【0051】

実施例6. テトラキス(N,N'-ジメチルアセトアミジナート)ハフニウム(IV)の合成

10

この化合物は実施例5において記載される塩複分解反応によりHfCl<sub>4</sub>から調製された。<sup>1</sup>H NMR(ベンゼン-d<sub>6</sub>, ppm) : 3.07(s, 24, NCH<sub>3</sub>)、1.55(s, 12, CCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C NMR(ベンゼン-d<sub>6</sub>, ppm) : 175.69(s, CCH<sub>3</sub>)、34.31(s, NCH<sub>3</sub>)、10.09(s, CCH<sub>3</sub>)。C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>HfN<sub>8</sub>について分析計算: C 37.03, H 6.99, N 21.59。実測: 37.00、H 6.89, N 21.34。この生成物はTG曲線からそのT<sub>1/2</sub>値は221であるためにテトラキス(N,N'-ジメチルプロピオニアミジナート)ハフニウム(IV)、実施例3の生成物よりも揮発性である。蒸発後のその残量はごくわずか、1%未満であり、その融点は約171である。

## 【0052】

実施例7. テトラキス(N,N'-ジメチルプロピオニアミジナート)ジルコニウム(IV)の合成。

20

リチウムN,N'-ジメチルプロピオニアミジネートのジオキサン溶液は実施例4の記載方法によりアセトニトリルの代わりにプロピオンニトリルを用いて調製された。この溶液は次に、テトラキス(N,N'-ジメチルプロピオニアミジナート)ジルコニウム(IV)を調製するために実施例5に記載される塩複分解方法でZrCl<sub>4</sub>と使用された。この化合物は実施例2に記載されるものと類似する配位交換反応によっても調製されることが可能である。<sup>1</sup>H NMR(ベンゼン-d<sub>6</sub>, ppm) : 3.07(s, 24, NCH<sub>3</sub>)、2.10(q, 8, J = 7.6 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、0.96(t, 12, J = 7.6 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C NMR(ベンゼン-d<sub>6</sub>, ppm) : 180.12(s, CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、33.92(s, NCH<sub>3</sub>)、17.31(s, CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、10.41(s, CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)。C<sub>20</sub>H<sub>44</sub>N<sub>8</sub>Zrについて分析計算: C 49.24, H 9.09, N 22.97。実測: 49.42, H 9.04, N 22.43。その融点は109であり十分に低いので、バブラーで気化させるのに十分な高さの温度において液体である。TG曲線からそのT<sub>1/2</sub>値は0.6%のごくわずかの残量で245である。

30

## 【0053】

実施例8. テトラキス(N,N'-ジメチルプロピオニアミジナート)ハフニウム(IV)の合成。

この化合物は実施例7において記載される塩複分解反応によりHfCl<sub>4</sub>から調製された。実施例1に記載されるものに類似する配位交換反応によっても調製されることが可能である。<sup>1</sup>H NMR(ベンゼン-d<sub>6</sub>, ppm) : 3.10(s, 24, NCH<sub>3</sub>)、2.08(q, 8, J = 7.6 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、0.95(t, 12, J = 7.6 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C NMR(ベンゼン-d<sub>6</sub>, ppm) : 179.75(s, CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、33.71(s, NCH<sub>3</sub>)、17.51(s, CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、10.40(s, CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)。C<sub>20</sub>H<sub>44</sub>HfN<sub>8</sub>について分析計算: C 41.77, H 7.71, N 19.48。実測: 42.32, H 8.11, N 19.18。その融点は114であり十分に低いので、バブラーで気化させるのに十分な高さの温度において液体である。TG曲線からそのT<sub>1/2</sub>値はごくわずかの不揮発残留物で252である。X線結晶学は図3において示されるテトラキス(N,N'-ジメチルプロピオニアミジナート)ハフニウム(IV)の分子構造を決定するために使用され、ただし、原子は50%熱長円体により示され、水素原子は明瞭のために省略される。各分子は8窒素原子により四アミジネート配位子から取り囲まれた一つのハフニウム原子を含む。

40

## 【0054】

50

実施例9. テトラキス( N,N' -ジメチルブチルアミジナート)ジルコニウム(IV)の合成。

リチウムN,N' -ジメチルブチルアミジネートのジオキサン溶液はアセトニトリルの代わりにブチロニトリルを用いて、実施例4に記載される方法により調製された。この溶液は次に、テトラキス( N,N' -ジメチルブチルアミジナート)ジルコニウム(IV)を調製するために実施例5に記載される塩複分解方法でZrCl<sub>4</sub>と使用された。この化合物は実施例1に記載されるものと類似する配位交換反応によっても調製されることが可能である。化合物は室温で液体であるので、昇華ではなく蒸留により精製された。<sup>1</sup>H NMR (ベンゼン-d<sub>6</sub>, ppm) : 3.11 (s, 24, NCH<sub>3</sub>)、2.15 (t, 8, J = 8.0 Hz, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、1.49 (m, 8, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、0.90 (t, 12, J = 6.8 Hz, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (ベンゼン-d<sub>6</sub>, ppm) : 179.27 (s, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、34.28 (s, NCH<sub>3</sub>)、26.14 (s, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、19.82 (s, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、14.47 (s, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)。C<sub>24</sub>H<sub>52</sub>N<sub>8</sub>Zrについて分析計算: C 52.99, H 9.63, N 20.60。実測: 53.63, H 9.87, N 20.89。そのT<sub>1/2</sub>値は246であり、蒸発してごくわずか残留物が残る。

【0055】

実施例10. テトラキス( N,N' -ジメチルブチルアミジナート)ハフニウム(IV)の合成。

この化合物は実施例9に記載される塩複分解反応によりHfCl<sub>4</sub>から調製された。実施例1に記載されるものと類似する配位交換反応によっても調製されることが可能である。化合物は室温において液体であるので、昇華ではなく蒸留により精製された。<sup>1</sup>H NMR (ベンゼン-d<sub>6</sub>, ppm) : 3.15 (s, 24, NCH<sub>3</sub>)、2.13 (t, 8, J = 8.0 Hz, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、1.49 (m, 8, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、0.89 (t, 12, J = 6.8 Hz, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (ベンゼン-d<sub>6</sub>, ppm) : 178.87 (s, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、34.08 (s, NCH<sub>3</sub>)、26.29 (s, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、19.82 (s, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、14.41 (s, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)。C<sub>24</sub>H<sub>52</sub>HfN<sub>8</sub>について分析計算: C 45.67, H 8.30, N 17.75。実測: 45.31, H 8.81, N 17.61。そのT<sub>1/2</sub>値は252であり、蒸発してごくわずか残留物が残る。

【0056】

実施例11. テトラキス( N,N' -ジエチルアセトアミジナート)ジルコニウム(IV)の合成。

リチウムN,N' -ジエチルアセトアミジナートのジオキサン溶液はメチルアミンの代わりにエチルアミンを用いて、実施例4に記載される方法により調製された。この溶液はテトラキス( N,N' -ジエチルアセトアミジナート)ジルコニウム(IV)を調製するために実施例5に記載される塩複分解方法でZrCl<sub>4</sub>と使用された。この化合物は実施例1に記載されるものと類似する配位交換反応によっても調製されることが可能である。化合物は室温において液体であるので、昇華の代わりに蒸留により精製された。<sup>1</sup>H NMR (ベンゼン-d<sub>6</sub>, ppm) : 3.32 (q, 16, J = 7.2 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、1.63 (s, 12, CCH<sub>3</sub>)、1.10 (t, 24, J = 7.2 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (ベンゼン-d<sub>6</sub>, ppm) : 173.59 (s, CCH<sub>3</sub>)、41.38 (s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、18.00 (s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、10.20 (s, CCH<sub>3</sub>)。C<sub>24</sub>H<sub>52</sub>N<sub>8</sub>Zrについて分析計算: C 52.99, H 9.63, N 20.60。実測: 52.86, H 9.40, N 20.99。そのT<sub>1/2</sub>値は242であり、蒸発してごくわずか残留物が残る。

【0057】

実施例12. テトラキス( N,N' -ジエチルアセトアミジナート)ハフニウム(IV)の合成。

この化合物は実施例11に記載される塩複分解方法によりHfCl<sub>4</sub>から調製された。実施例1に記載されるものと類似する配位交換反応によっても調製されることが可能である。<sup>1</sup>H NMR (ベンゼン-d<sub>6</sub>, ppm) : 3.32 (q, 16, J = 7.2 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、1.63 (s, 12, CCH<sub>3</sub>)、1.10 (t, 24, J = 7.2 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (ベンゼン-d<sub>6</sub>, ppm) : 173.07 (s, CCH<sub>3</sub>)、41.08 (s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、18.00 (s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、1

0.59 ( s、 C C H<sub>3</sub> )。 C<sub>24</sub>H<sub>52</sub>N<sub>8</sub>Hf について分析計算 : C 45.67、 H 8.30、 N 17.75。 実測 : 46.17、 H 7.93、 N 17.27。 その T<sub>1/2</sub> 値は 264 であり、 蒸発してごくわずか残留物が残る。

#### 【 0 0 5 8 】

##### 実施例13 . テトラキス (N,N' - ジエチルアセトアミジナート) タンタル (IV) の合成。

この化合物は二段階で五塩化タンタルから調製された。第一段階は五塩化タンタルエーテル溶液 (20 mLエーテルに 0.95 mmol、 331 mg) をリチウムN,N' - ジエチルアセトアミジネート溶液 (20 mLエーテルに 2 mmol、 アミジンと n - プチルリチウムヘキサン溶液 (2.6 M) から現場で調製される) について -78 において窒素下の添加を含む。トリシュロロ - ビス (N,N' - ジエチルアセトアミジナート) タンタル (V) と暫定的に記載される中間体はエーテルに部分的可溶であり、 橙色溶液を与える。多少のジオキサンは中間体の溶解を促進するために加えられ、 そしてもう 2 当量のリチウムN,N' - ジエチルアセトアミジネート (20 mLエーテルで 2 mmol、 アミジンと n - プチルリチウムヘキサン溶液 (2.6 M) から現場で調製される) が室温で添加された。1 当量のナトリウムアマルガムはさらに加えられた (22.8 mg、 0.645% ナトリウムを有する重量で 3.53 g 水銀アマルガムについて)。溶液は一夜中室温において攪拌された。溶液は濃紫色に 12 時間に内に変わった。エーテルは減圧下にストリップ除去され、 ペンタン (20 mL) が加えられた。紫色溶液は沈殿を分離され、 水銀および不溶物質から分離される。真空下に乾燥され、 生成物、 紫色固体を生じ、 それはテトラキス (N,N' - ジエチルアセトアミジナート) タンタル (IV) と暫定的に記載されることができる。生成物は真空下に昇華することができた、 そして昇華画分は分解なく 150 で 0.01 mmHg の圧力において再昇華することができた。生成物は不純物を含むが； その色と真空下に分解なく昇華することができたことは揮発性タンタル (IV) アミジネートであるらしいことを示す。

#### 【 0 0 5 9 】

##### 実施例14 . 異なった金属 (IV) テトラアミジネートの合成。

他の金属中心を含有する化合物は ZrCl<sub>4</sub> に代わる好適な金属源を用いて実施例3に記載されるものと同様に調製することができる。例えば、 テトラキス (N,N' - ジメチルアセトアミジナート) タングステン (IV) は塩化タングステン (IV)、 WC<sub>1</sub> を用いて調製される； テトラキス (N,N' - ジメチルアセトアミジナート) 錫 (IV) は塩化錫 (IV)、 SnCl<sub>4</sub> を用いて調製される； テトラキス (ジメチルアセトアミジナート) テルル (IV) は TeCl<sub>4</sub> から調製される； 及び、 テトラキス (N,N' - ジメチルアセトアミジナート) ウラン (IV) は塩化ウラン (IV)、 UCl<sub>4</sub> を用いることで調製される。

#### 【 0 0 6 0 】

##### 実施例15 . テトラキス (N,N' - ジメチルブチルアミジナート) ハフニウム (IV) とオゾン原酸化ハフニウム原子層沈積。

10 nmol cm<sup>-2</sup> 投与量のテトラキス (N,N' - ジメチルプロピオンアミジナート) ハフニウム (IV) 蒸気は 200 において直接液体注入設備から 10 Torr - sec の暴露で 400 の ALD 反応器内に、 20 nmol cm<sup>-2</sup> 投与量のオゾンの 10 Torr - sec 暴露と交互に投入される。酸化ハフニウム膜は 80:1 の高縦横比をもつ狭孔内部に相似沈着される。

#### 【 0 0 6 1 】

##### 実施例16 . テトラキス (N,N' - ジメチルブチルアミジナート) ハフニウム (IV) と水蒸気原酸化ハフニウム原子層沈積。

10 nmol cm<sup>-2</sup> 投与量のテトラキス (N,N' - ジメチルプロピオンアミジナート) ハフニウム (IV) 蒸気は 200 において直接液体注入設備から 10 Torr - sec の暴露で 400 の反応器内に、 20 nmol cm<sup>-2</sup> 投与量の水蒸気の 10 Torr - sec 暴露と交互に投入される。酸化ハフニウム膜は 80:1 の高縦横比の細孔内部に相似沈着される。

#### 【 0 0 6 2 】

##### 実施例17 . テトラキス (N,N' - ジメチルブチルアミジナート) ハフニウム (IV) とアンモニア原窒化ハフニウム原子層沈積。

10 nmol cm<sup>-2</sup> 投与量のテトラキス (N,N' - ジメチルブチルアミジナート) ハフニウム

10

20

30

40

50

(IV) 蒸気は200において直接液体注入設備から10 Torr - secの暴露で400の反応器内に、20 nmol cm<sup>-2</sup>投与量のアンモニアの10 Torr - sec暴露と交互に投入される。窒化ハフニウム膜は80:1の高縦横比の細孔内部に相似沈着される。

#### 【0063】

##### 実施例18 . N,N' - ジメチルホルムアミジンの合成。

過剰の無水メチルアミン(39 g、1.26 mol)を、無水シアン化ナトリウム(30.2 g、0.617 mol)、無水塩酸メチルアミン(41.6 g、0.617 mol)、及びランタントリフレート(30.2 g、8.88 mmol)の混合物上に、-196で密閉圧力容器中で凝縮させた。混合物は室温に温めることを許容され、次に72時間40~50において超音波をあてて分解された。揮発ガスは室温で反応容器から逃げることを許容され、無水メチルアミン(10 g、0.322 mol)を、冷却反応混合物上に凝縮させた。蒸発、メチルアミン添加及び超音波処理のこの作業周期はもう二回反復された。全揮発物は、反応容器を室温で緩やかに排気することにより最終的に放出された。ジエチルエーテル(50 mL)が加えられ、反応混合物は窒素下に大型フラスコに注入された。全揮発物は室温の反応混合物から-196で真空下の大型Schlenkフラスコに蒸気の球体から球体への移動を通じて移動された。N,N' - ジメチルホルムアミジンはエーテル無色溶液として得られた。<sup>1</sup>H NMR(ベンゼン-d<sub>6</sub> + 少量のCD<sub>3</sub>OD、ppm): 7.29(s, 1, CH)、2.65(br, 6, NCH<sub>3</sub>)。

#### 【0064】

##### 実施例19 . N,N' - ジメチルホルムアミジンの合成。

メチルアミンのナトリウム塩は分解して例18と同生成物N,N' - ジメチルホルムアミジンを生じるまで約100に加熱された。

#### 【0065】

##### 実施例20 . テトラキス(N,N' - ジメチルホルムアミジナート)ハフニウム(IV)の合成

1.16 g(3.29 mmol)のテトラキス(ジメチルアミド)ハフニウム(IV)、Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>は20 mLのジエチルエーテルに溶解され、次に-30に30分間冷却された。この溶液に20 mLジエチルエーテルについて0.968 g(13.4 mmol)N,N' - ジメチルホルムアミジンが加えられ、混合物は室温で一夜中攪拌された。少量の白色副生物は沈殿した(ジメチルホルムアミジン中のモノメチルホルムアミジン不純物のために起こりそうな)。上澄みエーテル溶液は沈殿と分離され、減圧下に蒸発されて白色結晶として生成物を生じる。その融点は140~142である。<sup>1</sup>H NMR(ベンゼン-d<sub>6</sub>, ppm): 3.03(s, 24, NCH<sub>3</sub>)、8.00(s, 4, CH)。<sup>13</sup>C NMR(ベンゼン-d<sub>6</sub>, ppm): 171.60(CH)、38.67(NCH<sub>3</sub>)。そのT<sub>1/2</sub>値は187であり、蒸発してごくわずか残留物が残る。

蒸発速度についての恒温熱重量分析は図4において4つの異なるハフニウムアミジネート(実施例6、実施例8、実施例10及び実施例19の)について比較される。これらの測定が各温度でテトラキス(N,N' - ジメチルホルムアミジナート)ハフニウム(IV)は最も高い蒸発速度を有することを示す。142(その融点)を越えるバブラー温度で液体であるのでその高蒸発速度は極再現性がある。したがって、多用途においてテトラキス(N,N' - ジメチルホルムアミジナート)ハフニウム(IV)はハフニウム含有物質の蒸着に好ましい先駆物質である。室温において液体が必要とされる用途では同様の沸点の溶媒中溶液として供給されることが可能である。好適な溶媒はトリグリルまたはテトラグリムのようなポリエーテルを含む。代わりに室温で液体のテトラキス(N,N' - ジメチルブチルアミジナート)ハフニウム(IV)は気化設備への混り気のない液体の供給に使用可能である。

#### 【0066】

##### 実施例21 . テトラキス(N,N' - ジメチルホルムアミジナート)ジルコニウム(IV)の合成。

例20の工程はテトラキス(ジメチルアミド)ハフニウム(IV)、Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>の代わりにテトラキス(ジメチルアミド)ジルコニウム(IV)で繰返される。テトラキス(N,N' - ジメチルホルムアミジナート)ハフニウム(IV)類似性質を有するテトラキス(N,N' - ジメチルホルムアミジナート)ジルコニウム(IV)は得られる。

10

20

30

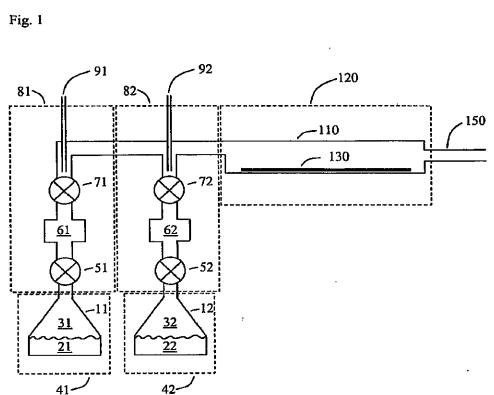
40

50

## 【 0 0 6 7 】

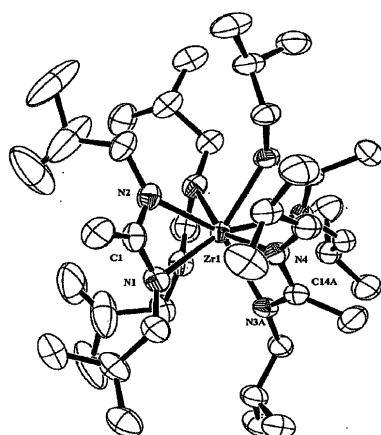
合成法と他の金属の(IV)アミジネート化合物の他の変型は当業者にはっきりわかるであろう。

【 図 1 】



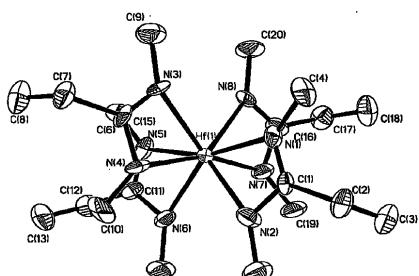
【 図 2 】

Fig. 2



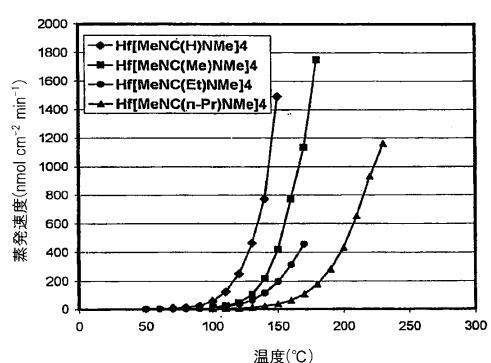
【図3】

Fig. 3



【図4】

Fig. 4



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 07F 5/00 (2006.01)	C 07F 5/00 E
C 07F 7/22 (2006.01)	C 07F 7/22 U
C 07F 7/00 (2006.01)	C 07F 7/00 A
C 07F 11/00 (2006.01)	C 07F 7/00 Z
C 07F 9/00 (2006.01)	C 07F 11/00 C
	C 07F 9/00 Z

(74)代理人 100093665

弁理士 蛤谷 厚志

(74)代理人 100140475

弁理士 松本 泰次

(72)発明者 ゴードン, ロイ ジー.

アメリカ合衆国, マサチューセッツ 02138, ケンブリッジ, ハイランド ストリート 22

(72)発明者 レーン, ジャン - セバスティアン

アメリカ合衆国, マサチューセッツ 02472, ケンブリッジ, メイン ストリート 245,  
#45

(72)発明者 リー, ファジ

アメリカ合衆国, マサチューセッツ 02143, サマービル, ビーコン ストリート 278,  
#21

審査官 坂崎 恵美子

(56)参考文献 特表2006-511716 (JP, A)

特開2006-037161 (JP, A)

特開平05-502695 (JP, A)

Bulletin de la Societe Chimique de France, 1996年, Vol.133, Vol.7-8, p.711-720

Chemistry of Materials, 1991年, Vol.3 No.6, p.1138-1148

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 07C 257/14

C 23C 16/34

C 23C 16/18

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I )