MOCVD 原料としての高純度 $[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$ の合成

(1992 年 10 月 27 日 受理)

小林 一三

1 緒 言

鉛含有ペロブスカイト系の PbTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (以下 PZT と略記する), $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (以下 PLZT と略記する) などの金属複合酸化物膜は, 集積回路の DRAM のキャパシター材料, 不揮発性メモリー, 赤外センサーなどへの応用が期待されている。そして, これらの薄膜作製法として CVD 法^{1)~4)}が採用されている。その気相源として, $\text{Pb}(\text{dpm})_2$ のような β -ジケトナート金属錯体の他, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ のようなアルキル化合物や $\text{Ti}(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ のようなアルコキシド化合物なども使われている。しかし, CVD 法による金属複合酸化物薄膜の成膜においては, 原料の金属錯体の純度が成膜性へ大きく寄与する。また, 基板の面積化により膜の均一性を考慮すると, 反応速度や拡散速度が同程度の原料を用いることが望ましい。このことから, 鉛含有ペロブスカイト系強誘電体の成膜には, 既報⁵⁾の $\text{Pb}(\text{dpm})_2$ に合わせて, β -ジケトナートの Ti , Zr , La 錯体を原料として用いることが望まれていた。しかしながら現状では, それらの錯体の高純度なものを得るのが必ずしも容易ではないことから, PZT あるいは PLZT の CVD 法による成膜においては, これまでに構成元素すべてを β -ジケトン系の原料を使用した例がなかった。CVD 法に用いられるチタン原料化合物としては, TiCl_4 ⁶⁾ のほか, $\text{Ti}(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ ⁷⁾⁸⁾ などのアルコキシドが用いられている。しかし, $\text{Ti}(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ は大きな蒸気圧を示し, 熱分解, 加水分解により酸化チタン(N)を生じるが, 反応器表面がチタニアに覆われることによって反応率が劇的に増大する。その原因は, $\text{Ti}(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ が水に対して高い反応性を持つことと, 分解反応に際して水が生成することが重なって, 反応が見かけ上自己触媒的に進行することによる。これは, 実際的には, 基板加熱型反応器

で成膜している時, 反応器壁に余分なチタニアが付着するにつれて, 反応器全体の特性が変化してしまうことを意味している。このような特性を持った原料で再現性良く成膜を行うことは困難である。著者は, 既報⁵⁾の $\text{Pb}(\text{dpm})_2$ に合わせて, CVD 法の原料として有用なチタンの β -ジケトナート錯体を開発すべく研究してきた。その結果, TiCl_4 と β -ジケトンとを直接反応させることにより, 高純度の β -ジケトナートチタン錯体 $[\text{TiCl}_2(\text{dpm})_2]$ の合成法を確立すると同時に, クロロ配位子のない $[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$ を高純度で合成する方法を確立することができたので, ここに報告する。

2 実験方法

2.1 試 薬

ジビパロイルメタン (Hdpm) は Lancaster 社製 (99%) を減圧蒸留により精製してから使用した。テトラ (イソプロポキシ) チタン(N) は関東化学社製 (>99.9999%) を使用した。溶媒は常法により脱水精製したもの⁹⁾¹⁰⁾を使用した。

2.2 $[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$ の合成

本報告では, 次の化学式に示す反応により, 非水系で $[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$ を合成した。

$[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$ の合成。Hdpm 33 g (1.79×10^{-1} mol) を十分に脱水乾燥したヘキサン 150 ml に加え, 良くかきまぜ混合した。一方, テトラ (イソプロポキシ) チタン(N) 25 g (8.8×10^{-2} mol) を十分に脱水乾燥したヘキサン 80 ml に溶解させた溶液を上記の溶液に滴下して, 1 時間後に昇温加熱し, 5 時間経過後, ロータリー・エバポレーターを用いて濃縮した。この濃縮液を -20°C の冷凍庫中に置いて結晶化させた後, 生成物を濾過し, 真空乾燥することにより, 白色の結晶として $[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$ が得られた。収量 43 g (収率: 92%)

2.3 $[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$ の評価法

得られた $[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$ の特性は以下の方法により評価した。チタン含量の分析はセイコー電子工業(株)製誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (SPS/1200 A 型) により, また C および H 元素分析はヤナコ CHNCorder MT-5 型により行った。赤外吸収スペクトルは日本電子(株) JIR 5500 型フーリエ変換赤外分

日本酸素株式会社つくば研究所, 300-33 つくば市大久保 10 番地

- 1) 化学工学学会編, “CVD ハンドブック”, 朝倉書店 (1991).
- 2) 日本学術振興会薄膜第 131 委員会編, “薄膜ハンドブック”, オーム社 (1988).
- 3) 川端敏治, “光・薄膜技術マニュアル”, オプトロニクス社 (1989).
- 4) 塩 崙 忠, “強誘電体薄膜集積化技術”, サイエンスフォーラム (1992) p.115.
- 5) 小林一三, 日化, 1992, 881.
- 6) 三原敏行, 望月昭一, 本村三郎, 真壁遼治, 応用物理学会第 52 回秋季年会講演予稿集, 9 a-P-4, 389(1991).
- 7) 垂井康夫, 平井匡彦, 松橋秀樹, 谷本 智, 応用物理学会第 53 回秋季年会講演予稿集, 16 P-2 V-8, 359(1992).
- 8) 柏原慶一郎, 奥平智仁, 伊藤博巳, 檜垣孝志, 阿部東彦, 応用物理学会第 53 回秋季年会講演予稿集, 16 P-2 V-13, 361(1992).

9) 浅原照三, 戸倉仁一郎, 大河原信, 熊野谿從, 妹尾 学, “溶剤ハンドブック”, 講談社 (1987) p.149.

10) 有機合成化学協会編, “溶剤ポケットブック”, オーム社 (1987) p.114.

光光度計で, ^1H -NMR スペクトルおよび ^{13}C -NMR スペクトルは日本電子(株)製高分解能 FT-NMR 装置 JNM-GSX 270 型で測定した。熱重量分析はマック・サイエンス製熱分析装置 TG-DTA 2000 型によった。

3 結果および考察

図 1 に $[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$ の化学構造式を示す。二つの dpm がチタン(IV) に共平面内にキレート配位して, その上下からイソプロピルオキシ基が配位した六配位八面体構造^{11)~16)}であると考えられる。したがって, $[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$ の Ti(IV) は配位数, 価数ともに満たされ, 水分子の攻撃を受けにくく, 安定に利用できると期待される。この合成はテトラ(イソプロポキシ)チタン(IV) とジピバロイルメタン(Hdpm) を非水系溶媒中で反応させて行った。得られた $[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$ の元素分析(C, H, Ti) 結果は予想値とよく一致した(表 1)。得られた $[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$ の IR 吸収スペクトルを図 2 に示す。中本らの $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ の基準振動解析や播磨らによる Hdpm 錯体の IR スペクトル解析の結果と対応させると^{16)~23)},

Fig. 1 Chemical structure of $[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$

Table 1 Analytical data of $[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$

Sampling material	Elemental analysis(%)		Ti contents (%)
	C	H	
$[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$	63.18 (63.15)	9.86 (9.84)	8.96 (8.99)

- 11) 上野景平, “キレート化学(1)(構造編 [I])”, 南江堂(1976) p.105.
- 12) 上野景平, “入門キレート化学” 南江堂(1988) p.23.
- 13) 山田祥一郎, “配位化合物の構造”, 化学同人(1983) p.272.
- 14) J.E. Huheey, “ヒューイ無機化学(上)” 小玉剛二, 中沢 浩訳, 東京化学同人(1990) p.481.
- 15) F.A. Cotton, G. Wilkinson, “Advanced Inorganic Chemistry, (Fifth edition), John Wiley and Sons, NY(1988) p.652.
- 16) K.nakamoto, “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”, (Fourth edition), John Wiley and Sons, N.Y. (1986) p.259.
- 17) 上野景平, “キレート化学(1)(構造編 [I])” 南江堂(1976) p.453.

Fig. 2 FT-IR spectrum of $[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$

Fig. 3 ^1H -NMR spectra of Hdpm (a) and $[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$ (b)

- 18) 上野景平, “入門キレート化学” 南江堂(1988) p.92.
- 19) D.A. Thorton, *Coord. Chem. Rev.*, **104**, 173(1990).
- 20) H. Harima, H. Ohnishi, K. Hanaoka, K. Tachibana, Y. Goto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 1946(1991).
- 21) H. Harima, H. Ohnishi, K. Hanaoka, K. Tachibana, M. Kobayashi, S. Hoshinouchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 193(1990).
- 22) 木島一郎, 分島郁子, 太田一也, 風間由紀子, 日本化学会第 64 秋季年会講演予稿集, p.721(1992).
- 23) 木島一郎, 分島郁子, 鈴木利卓, 日本化学会第 64 秋季年会講演予稿集, p.721(1992).

Fig. 4 ^{13}C -NMR spectra of Hdpm (a) and $[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$ (b)

$[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$ の 480 cm^{-1} の吸収が dpm の M-O 伸縮振動であり、 627 cm^{-1} の吸収が O- $i\text{C}_3\text{H}_7$ の M-O 伸縮振動であると考えられる。

$[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$ の NMR を Silverstein らや Abraham²⁴⁻²⁸⁾ らの結果に基づいて帰属した。Hdpm の ^1H -NMR スペクトルを図 3a に示す。5.741 ppm に C-H のピーク、1.158 ppm に C(CH₃)₃ のピーク、16.362 ppm に O-H のピークが見られる。図 3b に $[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$ の ^1H -NMR スペクトルを示す。C-H のピークは 5.866 ppm にあり、わずかに低磁場側にシフトしている。また、C(CH₃)₃ のピークは 1.060 ppm にあり、チタンに配位することにより高磁場側にシフトしていることがわかる。4.703 ppm にイソプロピルオキシ基の C-H のピーク、1.218 ppm にイソプロピルオキシ基の CH₃ のピークが見られる。図 4a に Hdpm の ^{13}C -NMR スペクトルを示す。200.961 ppm に C=O のピーク、90.286 ppm の位置に C-H のピーク、39.257 ppm に C(CH₃)₃ のピーク、27.357 ppm に C(CH₃)₃ のピークが見られる。図 4b に $[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$

Fig. 5 TG (thermogravimetric) curves of $[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$ and $[\text{Ti}(\text{dpm})_2\text{Cl}_2]$

Ar carrier; 100 sccm, temperature rising rate; 10 deg./min.

の ^{13}C -NMR スペクトルを示す。205.581 ppm に溶媒アセトンの C=O のピーク、201.016 および 197.294 ppm に C=O、92.908 ppm に C-H、41.109 ppm に C(CH₃)₃ のピーク、28.457 ppm に C(CH₃)₃ それぞれのピークが見られる。これから、dpm がチタンに配位すると、 $[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$ の C-H、C(CH₃)₃ および C(CH₃)₃ は低磁場側にシフトしていることがわかる。また、76.919 ppm にイソプロピルオキシ基の C-H のピーク、29.759 ppm に溶媒アセトンの CH₃ のピーク、25.487 ppm にイソプロピルオキシ基の CH₃ のピークが見られる。小林らによると、得られた $[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$ の融点は 164°C と報告されている²⁹⁾。図 5 に得られた $[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$ の TG 曲線 (実線) を示す。 130°C 付近から急激に重量減少が起こることから揮発性に優れていること、また 260°C で完全に蒸発していることから、残留不純物がないことがわかる。出発原料として塩化チタン(IV) とジビバロイルメタン (Hdpm) を用いて非水系の反応で得られた生成物 $[\text{Ti}(\text{dpm})_2\text{Cl}_2]$ の TG 曲線を破線で示した。図 5 から明らかなように、 $[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$ (実線) は $[\text{Ti}(\text{dpm})_2\text{Cl}_2]$ (破線) に比べてその蒸発温度が顕著に低下しており、揮発性に優れていることがわかる。小林ら²⁹⁾ や小宮山ら³⁰⁾ は、著者が開発した $[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$ を用いて、CVD 法により作製した Pb (Zr, Ti) O₃ 薄膜の X 線回折による研究を行い、C 軸配向性の強いペロブスカイト単一膜が得られたと報告している。

以上により、 $[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$ は空气中で安定でかつ取り扱いやすく、高純度で得られてかつ揮発性に富むことから MOCVD 法のソースとして優れていることが確認された。

- 24) R. M-Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill "Spectrometric Identification of Organic Compounds", (Fifth edition), John Wiley and sons, N. Y. (1991) p. 210.
- 25) R. J. Abraham, P. Loftus, 竹内敬人訳, " ^1H および ^{13}C NMR 概説", 化学同人 (1988).
- 26) 小川雅彌, 泉 美治, 加藤俊二, 塩川二朗, 芝 哲夫, "機器分析のてびき", 化学同人 (1988) p. 21.
- 27) T. Hashimoto, K. Kitazawa, Y. Suemune, T. Yamamoto, H. Koinuma, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L 2215 (1990).
- 28) 小林一三, 日化, 1992, 1515.

- 29) I. Kobayashi, H. Yamazaki, T. Tsuyama, Y. Sugimori, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 2995(1992).
- 30) 小宮山 宏, 江頭靖幸, Debtosh Kundu, 大沢利男, 本間 格, 応用物理学会第 53 回秋季年会講演予稿集, **16** P-ZV-9, 360(1992).

—Technical Note—**Synthesis of Highly Pure $[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$ as a Source for MOCVD**

Ichizo KOBAYASHI

Tsukuba Laboratory, Nippon Sanso Corp.; 10 Ohkubo, Tsukuba-shi 300-33 Japan

A dipivaloylmethane (Hdpm) chelate of titanium(IV), $[\text{Ti}(\text{dpm})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$ was synthesized by the reaction of tetraisopropoxytitanium(IV) with Hdpm in a nonaqueous solvent under a highly pure argon atmosphere and characterized by means of ICP, elemental analyses, FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, and TG-DTA. The product was proved to be sufficiently pure so as to be used as a good source of MOCVD for the preparation of ferroelectric thin films.