



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0110312  
(43) 공개일자 2023년07월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07F 17/00 (2006.01) C23C 16/40 (2006.01)  
C23C 16/455 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C07F 17/00 (2013.01)  
C23C 16/40 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7020335
- (22) 출원일자(국제) 2021년11월18일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2022년06월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2021/082084
- (87) 국제공개번호 WO 2022/106508  
국제공개일자 2022년05월27일
- (30) 우선권주장  
63/116,487 2020년11월20일 미국(US)

- (71) 출원인  
메르크 파텐트 게엠베하  
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250  
버슈머트리얼즈 유에스, 엘엘씨  
미국 아리조나 템피 사우스 리버 파크웨이 8555 (우: 85284)
- (72) 발명자  
베첼 크리스토프  
미국 08876 뉴저지주 브랜치버그 마이스터 애비뉴 70  
하일 홀거  
미국 08876 뉴저지주 브랜치버그 마이스터 애비뉴 70  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
김진희, 김태홍

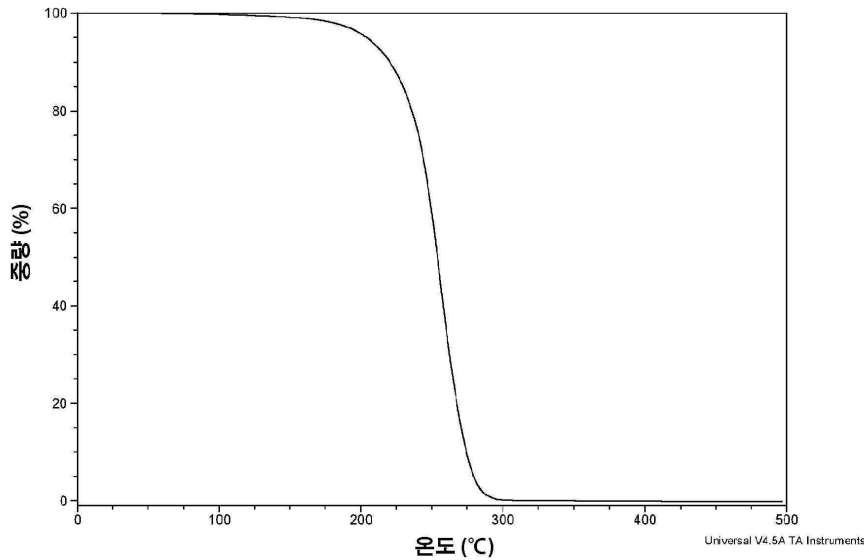
전체 청구항 수 : 총 70 항

(54) 발명의 명칭 란타나이드 및 란타나이드 유사 전이 금속 착물

(57) 요약

개시되고 청구된 주제는 일반식 (i) (Cp 리간드)<sub>2</sub>-M-(Ad 리간드) 또는 (ii) (Cp 리간드)-M-(Ad 리간드)<sub>2</sub>의, 적어도 하나의 테더링된 사이클로펜타다이에닐 리간드("Cp 리간드"), 적어도 하나의 아미디네이트 리간드("Ad 리간드") 및 란타나이드 및/또는 란타나이드 유사 전이 금속("M")을 갖는 전구체를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C23C 16/45536* (2013.01)

*C23C 16/45553* (2013.01)

(72) 발명자

**크롬피에츠 미하우**

미국 08876 뉴저지주 브랜치버그 마이스터 애비뉴  
70

**리차우 라스**

미국 08876 뉴저지주 브랜치버그 마이스터 애비뉴  
70

**브뤼헤 다비드**

미국 08876 뉴저지주 브랜치버그 마이스터 애비뉴  
70

**광 밍**

미국 08876 뉴저지주 브랜치버그 마이스터 애비뉴  
70

**이바노프 세르게이 브이**

미국 08876 뉴저지주 브랜치버그 마이스터 애비뉴  
70

명세서

청구범위

청구항 1

식 (사이클로펜타다이에닐 리간드)<sub>2</sub>-M-(아미디네이트 리간드)의 전구체로서, M은 La, Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu 중 하나인 전구체.

청구항 2

식 (사이클로펜타다이에닐 리간드)-M-(아미디네이트 리간드)<sub>2</sub>의 전구체로서, M은 La, Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu 중 하나인 전구체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, M은 La인 전구체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 각각의 사이클로펜타다이에닐 리간드는 표 1 또는 표 2에 제시된 사이클로펜타다이에닐 리간드로부터 독립적으로 선택되는 것인 전구체:

표 1

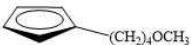
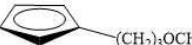


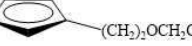

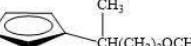
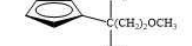

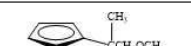


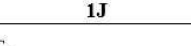
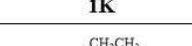
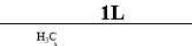
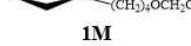
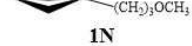

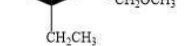


Cp 구조	Cp 구조	Cp 구조
 <b>1A</b>	 <b>1B</b>	 <b>1C</b>
 <b>1D</b>	 <b>1E</b>	 <b>1F</b>
 <b>1G</b>	 <b>1H</b>	 <b>1I</b>
 <b>1J</b>	 <b>1K</b>	 <b>1L</b>
 <b>1M</b>	 <b>1N</b>	 <b>1O</b>
 <b>1P</b>	 <b>1Q</b>	 <b>1R</b>
 <b>1S</b>	 <b>1T</b>	 <b>1U</b>

표 2

Cp 구조	Cp 구조	Cp 구조
 2A	 2B	 2C
 2D	 2E	 2F
 2G	 2H	 2I
 2J	 2K	 2L
 2M	 2N	 2O
 2P	 2Q	 2R
 2S	 2T	 2U

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 아미디네이트 리간드는 표 3에 제시된 아미디네이트 리간드로부터 선택되는 것인 전구체:

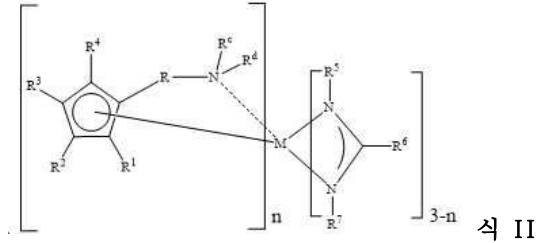


iv.  $R^c$ 는 H, D 또는 비치환 선형  $C_1-C_3$  알킬기이며;

v.  $n = 1$  또는 2이다.

**청구항 7**

하기 식 II를 갖는 전구체:



상기 식에서

i. M은 La, Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu 중 하나이고;

ii.  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$  및  $R^7$ 은 각각 독립적으로 H, D, 비치환 선형  $C_1-C_6$  알킬기, 할로겐으로 치환된 선형  $C_1-C_6$  알킬기, 아미노기로 치환된 선형  $C_1-C_6$  알킬기, 비치환 분지형  $C_3-C_6$  알킬기, 할로겐으로 치환된 분지형  $C_3-C_6$  알킬기, 아미노기로 치환된 분지형  $C_3-C_6$  알킬기 및  $-Si(CH_3)_3$ 으로부터 선택되며;

iii. R은 선형 또는 분지형  $C_1-C_6$  알킬렌이고;

iv.  $R^c$  및  $R^d$ 는 각각 독립적으로 H, D 및 비치환 선형  $C_1-C_3$  알킬기로부터 선택되며;

v.  $n = 1$  또는 2이다.

**청구항 8**

제6항 또는 제7항에 있어서, M은 La인 전구체.

**청구항 9**

제6항 또는 제7항에 있어서,  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$  및  $R^7$ 은 모두 동일한 것인 전구체.

**청구항 10**

제6항 또는 제7항에 있어서,  $R^1, R^2, R^3, R^4$ 는 각각 독립적으로 H, D로부터 선택되고  $R^5, R^6$  및  $R^7$ 은 각각 독립적으로 H, D, 비치환 선형  $C_1-C_4$  알킬기, 비치환 분지형  $C_3-C_6$  알킬기 및  $-Si(Me)_3$ 으로부터 선택되는 것인 전구체.

**청구항 11**

제6항 또는 제7항에 있어서,  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ , 및  $R^7$  중 적어도 하나는  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$  및  $R^7$  중 다른 것과 상이한 것인 전구체.

**청구항 12**

제6항 또는 제7항에 있어서,  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$  및  $R^7$ 은 각각 독립적으로 H, D, 비치환 선형  $C_1-C_4$  선형 알킬기, 비치환 분지형  $C_3-C_6$  알킬기 및  $-Si(Me)_3$ 으로부터 선택되는 것인 전구체.

**청구항 13**

제6항 또는 제7항에 있어서,  $R^5, R^6$  및  $R^7$  중 하나 이상은 아이소프로필기인 전구체.

**청구항 14**

제6항 또는 제7항에 있어서,  $R^5$ ,  $R^6$  및  $R^7$  중 둘 이상은 아이소프로필기인 전구체.

**청구항 15**

제6항 또는 제7항에 있어서,  $R^5$ ,  $R^6$  및  $R^7$  각각은 아이소프로필기인 전구체.

**청구항 16**

제6항 또는 제7항에 있어서,  $R^6$ 은 H 또는 D이고  $R^5$ ,  $R^7$ 은 독립적으로 비치환 선형  $C_1$ - $C_4$  알킬기, 비치환 분지형  $C_3$ - $C_6$  알킬기 및  $-\text{Si}(\text{Me})_3$ 인 전구체.

**청구항 17**

제6항 또는 제7항에 있어서,  $n = 1$ 인 전구체.

**청구항 18**

제6항 또는 제7항에 있어서,  $n = 2$ 인 전구체.

**청구항 19**

제6항 또는 제7항에 있어서, R은  $-(\text{CH}_2)-$ 인 전구체.

**청구항 20**

제6항 또는 제7항에 있어서, R은  $-(\text{CH}_2)_2-$ 인 전구체.

**청구항 21**

제6항 또는 제7항에 있어서, R은  $-(\text{CH}_2)_3-$ 인 전구체.

**청구항 22**

제6항 또는 제7항에 있어서, R은  $-(\text{CH}_2)_4-$ 인 전구체.

**청구항 23**

제6항 또는 제7항에 있어서, R은  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 인 전구체.

**청구항 24**

제6항 또는 제7항에 있어서, R은  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 인 전구체.

**청구항 25**

제6항 또는 제7항에 있어서, R은  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 인 전구체.

**청구항 26**

제6항 또는 제7항에 있어서, R은  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 인 전구체.

**청구항 27**

제6항 또는 제7항에 있어서, R은  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 인 전구체.

**청구항 28**

제6항 또는 제7항에 있어서, R은  $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$ 인 전구체.

**청구항 29**

제6항 또는 제7항에 있어서, R<sup>c</sup>는 -H인 전구체.

**청구항 30**

제6항 또는 제7항에 있어서, R<sup>c</sup>는 -D인 전구체.

**청구항 31**

제6항 또는 제7항에 있어서, R<sup>c</sup>는  $-\text{CH}_3$ 인 전구체.

**청구항 32**

제6항 또는 제7항에 있어서, R<sup>c</sup>는  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 인 전구체.

**청구항 33**

제6항 또는 제7항에 있어서, R<sup>c</sup>는  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 인 전구체.

**청구항 34**

제7항에 있어서, R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup> 중 적어도 하나는 -H인 전구체.

**청구항 35**

제7항에 있어서, R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup> 중 적어도 하나는 -D인 전구체.

**청구항 36**

제7항에 있어서, R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup> 중 적어도 하나는  $-\text{CH}_3$ 인 전구체.

**청구항 37**

제7항에 있어서, R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup> 중 적어도 하나는  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 인 전구체.

**청구항 38**

제7항에 있어서, R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup> 중 적어도 하나는  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 인 전구체.

**청구항 39**

제7항에 있어서, R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup> 각각은 -H인 전구체.

**청구항 40**

제7항에 있어서, R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup> 각각은 -D인 전구체.

**청구항 41**

제7항에 있어서, R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup> 각각은  $-\text{CH}_3$ 인 전구체.

**청구항 42**

제7항에 있어서, R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup> 각각은 -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>인 전구체.

**청구항 43**

제7항에 있어서, R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup> 각각은 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>인 전구체.

**청구항 44**

제6항에 있어서, 표 4에 제시된 구조를 갖는 전구체.

**청구항 45**

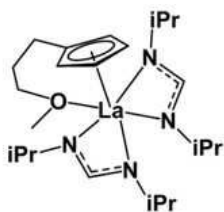
제6항에 있어서, 표 5에 제시된 구조를 갖는 전구체.

**청구항 46**

제7항에 있어서, 표 6에 제시된 구조를 갖는 전구체.

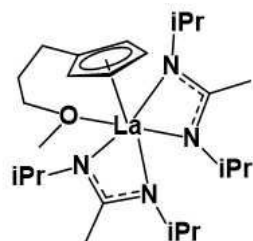
**청구항 47**

하기 구조를 갖는 전구체:



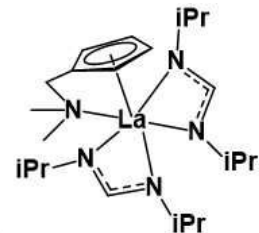
**청구항 48**

하기 구조를 갖는 전구체:



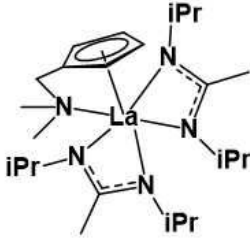
**청구항 49**

하기 구조를 갖는 전구체:



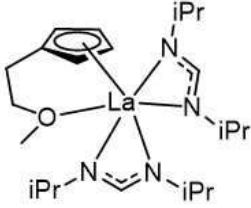
**청구항 50**

하기 구조를 갖는 전구체:



**청구항 51**

하기 구조를 갖는 전구체:



**청구항 52**

식  $\text{La}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3]_3$ 의 화합물.

**청구항 53**

식  $\text{La}[\text{CpCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ 의 화합물.

**청구항 54**

식 I의 화합물의 합성에 식  $\text{La}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3]_3$ 의 화합물을 사용하는 단계를 포함하는 식 I의 화합물의 합성 방법.

**청구항 55**

식 II의 화합물의 합성에 식  $\text{La}[\text{CpCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ 의 화합물을 사용하는 단계를 포함하는 식 II의 화합물의 합성 방법.

**청구항 56**

- a. 기관의 적어도 하나의 표면을 반응 용기에 제공하는 단계;
  - b. 제1항 내지 제50항 중 어느 한 항의 전구체를 증착 공정을 위한 금속 소스 화합물로서 사용하여 화학 기상 증착(CVD) 공정 및 원자층 증착(ALD) 공정으로부터 선택되는 증착 공정에 의해 적어도 하나의 표면 상에 전이 금속 함유 필름을 형성하는 단계
- 를 포함하는, 기관의 적어도 하나의 표면 상에 전이 금속 함유 필름을 형성하는 방법.

**청구항 57**

제56항에 있어서, 반응 용기에 적어도 하나의 반응물을 도입하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

**청구항 58**

제56항에 있어서, 반응 용기에 물, 이원자 산소, 산소 플라즈마, 오존, NO,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ , 일산화탄소, 이산화탄소 및 이들의 조합의 균으로부터 선택되는 적어도 하나의 반응물을 도입하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

**청구항 59**

제56항에 있어서, 반응 용기에 암모니아, 하이드라진, 모노알킬하이드라진, 다이알킬하이드라진, 질소, 질소/수

소, 암모니아 플라즈마, 질소 플라즈마, 질소/수소 플라즈마, 및 이들의 조합의 균으로부터 선택되는 적어도 하나의 반응물을 도입하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

**청구항 60**

제56항에 있어서, 반응 용기에 수소, 수소 플라즈마, 수소와 헬륨의 혼합물, 수소와 아르곤의 혼합물, 수소/헬륨 플라즈마, 수소/아르곤 플라즈마, 붕소 함유 화합물, 규소 함유 화합물 및 이들의 조합의 균으로부터 선택되는 적어도 하나의 반응물을 도입하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

**청구항 61**

- a. 기판을 반응 용기에 제공하는 단계;
- b. 제1항 내지 제50항 중 어느 한 항의 전구체를 반응 용기에 도입하는 단계;
- c. 반응 용기를 제1 퍼지 가스로 퍼징하는 단계;
- d. 반응 용기에 소스 가스를 도입하는 단계;
- e. 반응 용기를 제2 퍼지 가스로 퍼징하는 단계;
- f. 원하는 두께의 전이 금속 함유 필름이 얻어질 때까지 단계 b 내지 단계 e를 순차적으로 반복하는 단계를 포함하는, 원자층 증착(ALD) 공정 또는 ALD 유사 공정을 통해 전이 금속 함유 필름을 형성하는 방법.

**청구항 62**

제60항에 있어서, 소스 가스는 물, 이원자 산소, 산소 플라즈마, 오존, NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, 일산화탄소, 이산화탄소 및 이들의 조합으로부터 선택되는 산소 함유 소스 가스 중 하나 이상인 방법.

**청구항 63**

제60항에 있어서, 소스 가스는 암모니아, 하이드라진, 모노알킬하이드라진, 다이알킬하이드라진, 질소, 질소/수소, 암모니아 플라즈마, 질소 플라즈마, 질소/수소 플라즈마 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 질소 함유 소스 가스 중 하나 이상인 방법.

**청구항 64**

제60항에 있어서, 제1 퍼지 가스 및 제2 퍼지 가스는 각각 독립적으로 아르곤, 질소, 헬륨, 네온, 및 이들의 조합 중 하나 이상에서 선택되는 것인 방법.

**청구항 65**

제60항에 있어서, 에너지를 전구체, 소스 가스, 기판, 및 이들의 조합 중 적어도 하나에 적용하는 단계를 추가로 포함하며, 에너지는 열, 플라즈마, 펄스 플라즈마, 헬리콘 플라즈마, 고밀도 플라즈마, 유도 결합 플라즈마, 엑스레이, 전자빔, 광자, 원격 플라즈마 방법 및 이들의 조합 중 하나 이상인 방법.

**청구항 66**

제60항에 있어서, 단계 b는 전구체의 증기를 반응 용기에 전달하기 위한 캐리어 가스의 스트림을 사용하여 반응 용기에 전구체를 도입하는 것을 추가로 포함하는 것인 방법.

**청구항 67**

제60항에 있어서, 단계 b는 톨루엔, 메시틸렌, 아이소프로필벤젠, 4-아이소프로필 톨루엔, 1,3-다이아이소프로필벤젠, 옥탄, 도데칸, 1,2,4-트라이메틸사이클로hex산, n-부틸사이클로hex산, 및 데카하이드로나프탈렌 및 이들의 조합 중 하나 이상을 포함하는 용매 매질의 사용을 추가로 포함하는 것인 방법.

**청구항 68**

- a. 기판의 적어도 하나의 표면을 반응 용기에 제공하는 단계;

- b. 전구체를 증착 공정을 위한 금속 소스 화합물로서 사용하여 화학 기상 증착(CVD) 공정 및 원자층 증착(ALD) 공정으로부터 선택되는 증착 공정에 의해 적어도 하나의 표면 상에 전이 금속 함유 필름을 형성하는 단계; 및
- c. 제1항 내지 제50항 중 어느 한 항의 전구체를 도펀트 물질로서 사용하는 단계를 포함하는, 기관의 적어도 하나의 표면 상에 전이 금속 함유 필름을 형성하는 방법.

**청구항 69**

용기 및 제1항 내지 제50항 중 어느 한 항의 전구체를 포함하는 전구체 공급 패키지로서, 용기는 전구체를 담고 분배하도록 맞춰지는 것인 전구체 공급 패키지.

**청구항 70**

기관의 적어도 하나의 표면 상에 전이 금속 함유 필름을 형성하기 위한 공정에서의 제1항 내지 제50항 중 어느 한 항의 전구체의 용도.

**발명의 설명**

**기술 분야**

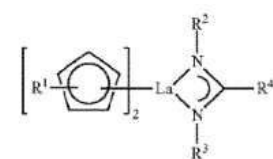
[0001] 개시되고 청구된 주제는 란타나이드 및/또는 란타나이드 유사 전이 금속을 포함하는 유기금속 화합물, 화합물을 함유하는 조성물 및 금속 함유 필름의 증착을 위한 전구체로서 화합물을 사용하는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 전이 금속 함유 필름은 반도체 및 전자 응용분야에서 사용된다. 화학 기상 증착(CVD) 및 원자층 증착(ALD)은 반도체 장치를 위한 박막 제조를 위한 주요 증착 기법으로서 적용되어 왔다. 이들 방법은 금속 함유 화합물(전구체)의 화학 반응을 통한 진포막 필름(금속, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 규화물 등)의 달성을 가능하게 한다. 화학 반응은 금속, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 규화물을 포함할 수 있는 표면, 및 다른 표면에서 일어난다. CVD 및 ALD에서, 전구체 분자는 순응도가 높고 불순물이 적은 고품질 필름을 달성하는데 중요한 역할을 한다. CVD 및 ALD 공정에서 기관의 온도는 전구체 분자를 선택하는데 중요한 고려사항이다. 150 내지 500 섭씨 온도(°C) 범위의 높은 기관 온도는 더 높은 필름 성장 속도를 촉진한다. 바람직한 전구체 분자는 이 온도 범위에서 안정적이어야 한다. 바람직한 전구체는 액상으로 반응 용기에 전달될 수 있다. 전구체의 액상 전달은 일반적으로 반응 용기에 고상 전구체보다 더 균일하게 전구체를 전달한다.

[0003] 미국 특허 제 8,283,201호는 치환기로서 적어도 하나의 지방족 기를 갖는 사이클로펜타다이에닐 리간드 및 아미딘 리간드를 갖는 전구체 화합물을 개시한다. 특히, 개시된 구조는 식  $\text{Ln}(\text{R}^1\text{Cp})_m(\text{R}^2-\text{N}-\text{C}(\text{R}^4)=\text{N}-\text{R}^2)_n$  의 란타나이드 함유 전구체를 포함하며, 식에서 (i) Ln은 대략 0.75 Å 내지 대략 0.94 Å의 이온 반경, 3+ 전하, 및 6의 배위 수를 갖는 란타나이드 금속이고, (ii)  $\text{R}^1$ 은 H 및  $\text{C}_1-\text{C}_5$  알킬 사슬로 이루어진 군으로부터 선택되며, (iii)  $\text{R}^2$ 은 H 및  $\text{C}_1-\text{C}_5$  알킬 사슬로 이루어진 군으로부터 선택되고, (iv)  $\text{R}^4$ 은 H 및 Me로 이루어진 군으로부터 선택되며, (v) n 및 m은 1 내지 2의 범위이고 (vi) 전구체는 대략 105°C 아래의 융점을 가진다. 무엇보다, 개시된 전구체는 Cp 고리에 임의의 헤테로원자 치환기(즉,  $\text{R}^1$  기 중 어느 것으로서)를 포함하지 않는다.

[0004] 미국 특허 출원 공개 제 2019/0152996호(미국 특허 출원 제 16/251,236호)는 다음 식의 란타넘 함유 화합물을 개시한다:



[식 1]

[0005] 식에서  $\text{R}^1$ 은 수소 원자 또는 C1-C4 선형 또는 분지형 알킬기이고,  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 C1-C5 선형 또는 분지형 알킬기이며,  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$  중 적어도 하나는 C3-C5 분지형 알킬기이고,  $\text{R}^4$ 는 수소 원자 또



알킬기, 아미노기로 치환된 분지형 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 알킬기 및 -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>으로부터 선택되며, (iii) R은 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬렌이고, (iv) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 독립적으로 H, D, 비치환 선형 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 선형 알킬기 또는 비치환 분지형 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 알킬기로부터 선택되며, (v) n = 1 또는 2이다. 식 II의 전구체는 일반식 (i) (Cp 리간드)<sub>2</sub>-M-(Ad 리간드) 및 (ii) (Cp 리간드)-M-(Ad 리간드)<sub>2</sub>의 화합물을 포함하며 식에서 Cp 리간드는 질소 함유 측쇄를 포함한다.

[0015] 일반식 (i) (Cp 리간드)<sub>2</sub>-M-(Ad 리간드) 및 (ii) (Cp 리간드)-M-(Ad 리간드)<sub>2</sub>의 전구체, 각각 식 I 및 식 II의 보다 구체적인 측면 및 구현예가 아래에서 상세하게 설명된다.

[0016] 개시되고 청구된 주제는 (i) 개시되고 청구된 전구체를 포함하는 조성물 및 제제, (ii) 개시되고 청구된 전구체의 증착 공정에서의 사용 방법 및 (iii) 증착 공정으로 제조된 개시되고 청구된 전구체로부터 유래된 금속 함유 필름을 추가로 포함한다.

### 도면의 간단한 설명

[0017] 개시된 주제에 대한 더 깊은 이해를 제공하기 위해 포함되고 본 명세서에 포함되어 그 일부를 구성하는 첨부 도면은 개시된 주제의 구현예를 예시하고 설명과 함께 개시된 주제의 원리를 설명하는 역할을 한다. 도면에서:

도 1은 실시예 1, La[Cp(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>][(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)NC(H)N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)]<sub>2</sub>("(1B)-La-(3C)<sub>2</sub>")의 열중량 분석(TGA)을 도시하고;

도 2는 실시예 1, La[Cp(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>][(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)NC(H)N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)]<sub>2</sub>("(1B)-La-(3C)<sub>2</sub>")의 열중량 분석(DSC)를 도시하며;

도 3은 실시예 2, La[Cp(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>][(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)NC(CH<sub>3</sub>)N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)]<sub>2</sub>("(1B)-La-(3G)<sub>2</sub>")의 열중량 분석(TGA)을 도시하고;

도 4는 실시예 3, La[CpCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)NC(H)N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)]<sub>2</sub>("(1B)-La-(3G)<sub>2</sub>")의 열중량 분석(TGA)을 도시하며;

도 5는 실시예 4, La[CpCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)NC(CH<sub>3</sub>)N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)]<sub>2</sub>("(2D)-La-(3G)<sub>2</sub>")의 열중량 분석(TGA)을 도시하고;

도 6은 실시예 5, La[Cp(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>][(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)NC(H)N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)]<sub>2</sub>("(1C)-La-(3C)<sub>2</sub>")의 열중량 분석(DSC)를 도시하며;

도 7은 Si 및 SiO<sub>2</sub> 웨이퍼 상에서 La[Cp(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>][(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)NC(H)N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)]<sub>2</sub>("(1B)-La-(3C)<sub>2</sub>") 전구체의 열분해를 도시하고;

도 8은 원자층 증착 공정에서 La[Cp(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>][(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)NC(H)N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)]<sub>2</sub>("(1B)-La-(3C)<sub>2</sub>") 전구체의 펄스 시간 대비 SiO<sub>2</sub> 웨이퍼 상의 란타넘 산화물 필름 두께의 의존성을 도시하며;

도 9는 La[Cp(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>][(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)NC(H)N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)]<sub>2</sub>("(1B)-La-(3C)<sub>2</sub>") 전구체를 사용하는 원자층 증착 공정에서 ALD 사이클의 수 대비 SiO<sub>2</sub> 웨이퍼 상의 란타넘 산화물 필름 두께의 의존성을 도시하고;

도 10은 La[Cp(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>][(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)NC(H)N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)]<sub>2</sub>("(1B)-La-(3C)<sub>2</sub>") 전구체 및 다음의 공정 조건: 전구체 펄스 2초; Ar 퍼지 20초; 오존 펄스 5초; Ar 퍼지 20초; 100 펄스; 웨이퍼 온도 200℃를 사용하여 SiO<sub>2</sub> 기판 상에서 증착된 란타넘 산화물 필름의 단면 SEM 이미지를 도시하며;

도 11은 La[Cp(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>][(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)NC(H)N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)]<sub>2</sub>("(1B)-La-(3C)<sub>2</sub>") 전구체 및 다음의 공정 조건: 전구체 펄스 2초; Ar 퍼지 10초; 오존 펄스 1초; Ar 퍼지 30초; 300 펄스; 웨이퍼 온도 200℃를 사용하여 SiO<sub>2</sub> 기판 상에서 증착된 란타넘 산화물 필름의 단면 SEM 이미지를 도시하고;

도 12는 La[Cp(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>][(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)NC(H)N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)]<sub>2</sub>("(1B)-La-(3C)<sub>2</sub>") 전구체 및 다음의 공정 조건: 전구체 펄스 2초; Ar 퍼지 20 초; 오존 펄스 5초; Ar 퍼지 20초; 100 펄스; 웨이퍼 온도 200℃를 사용하여 Si 기판 상에서 증착된 란타넘 산화물 필름의 하향식 SEM 이미지를 도시하며;

도 13은 La[Cp(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>][(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)NC(H)N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)]<sub>2</sub>("(1B)-La-(3C)<sub>2</sub>") 전구체 및 다음의 공정 조건: 전구체 펄스 2초; Ar 퍼지 10초; 오존 펄스 1초; Ar 퍼지 30초; 300 펄스; 웨이퍼 온도 200℃를 사용하여 Si 기판 상에서 증착된 란타넘 산화물 필름의 하향식 SEM 이미지를 도시한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0018] 본원에서 인용된 간행물, 특허 출원, 및 특허를 포함한 모든 참고문헌은 USP 8,283,201 및 미국 특허 출원 공개 제 2019/0152996호를 포함하여, 각각의 참고문헌이 참조로 포함되는 것으로 개별적이고 구체적으로 표시되고 그 전문이 본원에 제시되는 것처럼 동일한 정도로 참조로 본원에 포함된다.
- [0019] 개시되고 청구된 주제를 기술하는 맥락에서(특히 다음의 청구범위의 맥락에서) 단수를 나타내는 용어("a" 및 "an" 및 "the"로 수식됨) 및 유사한 지시자의 사용은, 본원에서 달리 표시되거나 분명하게 맥락에 의해 모순되지 않는 한, 단수 및 복수 둘 다를 포함하는 것으로 해석되어야 한다. 용어 "포함하는", "가지는", "포함되는", 및 "함유하는"은 달리 언급되지 않는 한 개방형 용어로서(즉, "포함하지만, 그것에 제한되지 않는"을 의미함) 해석되어야 한다. 본원에서 값의 범위의 인용은 본원에서 달리 표시되지 않는 한, 단순히 범위 내에 속하는 각각의 별개의 값을 개별적으로 언급하는 단축된 방법으로서 작용하는 것으로 의도되며, 각각의 별개의 값은 본원에 개별적으로 인용되는 것처럼 명세서에 포함된다. 본원에 기술된 모든 방법은 본원에서 달리 표시되거나 분명하게 맥락에 의해 모순되지 않는 한 임의의 적합한 순서로 수행될 수 있다. 본원에 제공된 임의의 및 모든 실시예, 또는 예시의 언어(예컨대, "예컨대")의 사용은 단순히 개시되고 청구된 주제를 더 낮게 조명하기 위해 의도되며 달리 청구되지 않는 한 개시되고 청구된 주제의 범주에 대한 제한을 두지 않는다. 명세서의 어떠한 언어도 임의의 청구되지 않은 요소를 개시되고 청구된 주제의 실시에 대한 필수적인 것으로 나타내는 것으로 해석되지 않아야 한다. 명세서 및 청구범위에서 용어 "포함하는" 또는 "포함되는"의 사용은 "본질적으로 이루어지는" 및 "이루어지는"의 보다 좁은 언어를 포함한다.
- [0020] 개시되고 청구된 주제를 수행하기 위하여 본 발명자들에게 알려져 있는 최상의 방식을 포함한, 개시되고 청구된 주제의 구현예가 본원에서 기술된다. 그런 구현예의 변형은 전문한 설명을 읽을 때에 기술분야에 통상적인 지식을 가진 사람들에게 분명해질 수 있다. 발명자들은 숙련된 전문가가 그러한 변형을 적절하게 사용할 것을 기대하며, 발명자들은 개시되고 청구된 주제가 본원에 구체적으로 기술된 것과 다르게 실시되기를 의도한다. 따라서, 개시되고 청구된 주제는 적용 가능한 법에 의해 허용되는 대로 여기에 첨부된 청구범위에서 인용된 주제의 모든 수정 및 등가물을 포함한다. 더욱이, 그것의 모든 가능한 변형에서 위에서 기술된 요소의 임의의 조합은 본원에서 달리 표시되거나 분명하게 맥락에 의해 모순되지 않는 한 개시되고 청구된 주제에 포함된다.
- [0021] 용어 "알킬렌"은 (i) 사이클로펜타다이에닐("Cp") 기의 하나의 탄소 원자와 (ii) 0 또는 N 원자 사이의 알킬렌 결합, 바람직하게는, 에틸렌 가교와 같은 C<sub>1-4</sub> 알킬렌 결합을 나타낸다. 알킬렌 결합의 구체적인 예로는 메틸렌(-CH<sub>2</sub>-), 에틸렌(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 치환된 에틸렌(예컨대, -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-; -CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)-; -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 프로필렌(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) 및 치환된 프로필렌을 들 수 있다.
- [0022] 마이크로전자 장치 상에 물질로서 증착된 그대로의 용어 "규소"에는 폴리실리콘이 포함될 것이 이해될 것이다.
- [0023] 쉽게 참조하기 위하여, "마이크로전자 장치" 또는 "반도체 장치"는 집적 회로, 메모리, 및 기타 전자 구조가 그 위에 제조된 반도체 웨이퍼, 및 평면 패널 디스플레이, 위상 변화 메모리 장치, 태양 전지 패널 및 마이크로 전자공학, 집적 회로, 또는 컴퓨터 칩 응용 분야에 사용하기 위해 제조된 태양광 기관, 광전지, 및 마이크로 전자 기계 시스템(MEMS)을 포함한 기타 제품에 상응한다. 태양광 기관에는, 한정하는 것은 아니지만, 실리콘, 비정질 실리콘, 다결정 실리콘, 단결정 실리콘, CdTe, 구리 인듐 셀렌화물, 구리 인듐 황화물, 및 갈륨 상의 비화 갈륨이 포함된다. 태양광 기관은 도핑되거나 도핑되지 않을 수 있다. 용어 "마이크로전자 장치" 또는 "반도체 장치"는 어떠한 방식으로든 제한되는 것을 의미하지 않으며 결국 마이크로전자 장치 또는 마이크로전자 어셈블리가 될 임의의 기관을 포함하는 것이 이해되어야 한다.
- [0024] 본원에서 사용되는 바, 용어 "장벽 물질"은 상기 금속, 예컨대 구리의 유전체 물질로의 확산을 최소화하기 위하여 금속 라인, 예컨대, 구리 인터커넥트를 밀봉하기 위해 기술분야에서 사용되는 임의의 물질에 상응한다. 바람직한 장벽층 물질에는 탄탈륨, 티타늄, 루테튬, 하프늄, 및 다른 내화성 금속 및 이들의 질화물 및 규화물이 포함된다.
- [0025] "실질적으로 없는"은 본원에서 0.001 중량% 미만인 것으로 정의된다. "실질적으로 없는"은 또한 0.000 중량%를 포함한다. 용어 "없는"은 0.000 중량%를 의미한다. 본원에서 사용되는 바, "약" 또는 "대략적으로"는 표시된 값의 ± 5% 이내에 상응하는 것으로 의도된다.
- [0026] 모든 그러한 조성물에서, 조성물의 특정 구성요소는 제로 하한을 포함한 중량 백분율(또는 "중량%") 범위와 관련하여 논의되며, 그러한 구성요소는 조성물의 다양한 특정 구현예에 있거나 없을 수 있고, 그러한 구성요소가

존재하는 경우, 그것은 그러한 구성요소가 사용되는 조성물의 총 중량을 토대로 0.001 중량 퍼센트 정도로 낮은 농도로 존재할 수 있는 것이 이해될 것이다. 구성요소의 모든 백분율은 중량 백분율이며 조성물의 총 중량, 즉, 100%를 토대로 하는 것에 유의한다. "하나 이상의" 또는 "적어도 하나의"에 대한 임의의 언급은 "둘 이상" 및 "3개 이상" 등을 포함한다.

[0027] 적용 가능한 경우, 모든 중량 퍼센트는 달리 표시되지 않는 한 조성물에 첨가될 때 이들이 존재하는 수성 용액을 포함하지 않는다는 "순수한(neat)" 의미이다. 예를 들어, "순수한"은 희석되지 않은 산 또는 다른 물질의 중량% 양을 지칭한다(즉, 100 g의 85% 인산을 포함하는 것은 85 g의 산과 15 g의 희석제를 구성한다).

[0028] 더욱이, 중량%의 측면에서 본원에 기술된 조성물을 언급할 때, 어떤 경우에도 비필수 구성요소, 예컨대 불순물을 포함한 모든 구성요소의 중량%가 100 중량%를 초과하여 첨가되지 않아야 하는 것으로 이해된다. 인용된 구성요소로 "본질적으로 이루어지는" 조성물에서, 그러한 구성요소는 조성물의 100 중량%까지 첨가되거나 또는 100 중량% 미만까지 첨가될 수 있다. 구성요소가 100 중량% 미만까지 첨가되는 경우에, 그러한 조성물은 일부 소량의 비필수 오염물 또는 불순물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 하나의 그러한 구현예에서, 제제는 2 중량% 이하의 불순물을 함유할 수 있다. 또 다른 구현예에서, 제제는 1 중량% 이하의 불순물을 함유할 수 있다. 추가의 구현예에서, 제제는 0.05 중량% 이하의 불순물을 함유할 수 있다. 다른 그러한 구현예에서, 구성요소는 적어도 90 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 95 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 99 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 99.5 중량%, 가장 바람직하게는 적어도 99.9 중량%를 형성할 수 있고, 습식 식각제의 성능에 실질적인 영향을 미치지 않는 다른 성분을 포함할 수 있다. 그렇지 않으면, 유의미한 비필수 불순물 구성요소가 존재하지 않는 경우, 모든 필수 구성요소의 조성은 본질적으로 100 중량%까지 첨가될 것으로 이해된다.

[0029] 본원에서 사용된 제목은 제한하려는 의도가 아니며; 오히려, 구성 목적으로만 포함된다.

[0030] **예시의 구현예**

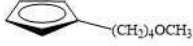


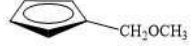
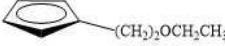
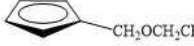
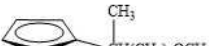
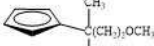
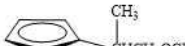




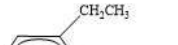







[0031] 개시되고 청구된 주제의 한 측면은 일반식 (i)  $(Cp \text{ 리간드})_2-M-(Ad \text{ 리간드})$  또는 (ii)  $(Cp \text{ 리간드})-M-(Ad \text{ 리간드})_2$ 의, 적어도 하나의 테더링된 사이클로펜타다이에닐 리간드("Cp 리간드"), 적어도 하나의 아미디네이트 리간드("Ad 리간드") 및 란타나이드 및/또는 란타나이드 유사 전이 금속("M")을 갖는 전구체에 관한 것이다.

[0032] 개시되고 청구된 주제의 한 측면은 일반식  $(Cp \text{ 리간드})_2-M-(Ad \text{ 리간드})$ 의, 적어도 하나의 테더링된 사이클로펜타다이에닐 리간드("Cp 리간드"), 적어도 하나의 아미디네이트 리간드("Ad 리간드")를 갖는 전구체에 관한 것이며, 식에서 M은 La, Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu 중 하나이다. 이 구현예의 한 측면에서 M은 La이다.

[0033] 개시되고 청구된 주제의 한 측면은 일반식  $(Cp \text{ 리간드})-M-(Ad \text{ 리간드})_2$ 의, 적어도 하나의 테더링된 사이클로펜타다이에닐 리간드("Cp 리간드"), 적어도 하나의 아미디네이트 리간드("Ad 리간드") 및 란타나이드 및/또는 란타나이드 유사 전이 금속("M")을 갖는 전구체에 관한 것이며, M은 La, Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu 중 하나이다. 이 구현예의 한 측면에서 M은 La이다.

[0034] 일부 구현예에서, 테더링된 Cp 리간드는 아래의 표 1에 예시된 구조(산소 함유 측쇄를 포함하는 Cp 리간드) 또는 표 2에 예시된 구조(질소 함유 측쇄를 포함하는 Cp 리간드) 및/또는 표 3에 제시된 Ad 리간드를 가진다.

표 1

Cp 구조	Cp 구조	Cp 구조
 <b>1A</b>	 <b>1B</b>	 <b>1C</b>
 <b>1D</b>	 <b>1E</b>	 <b>1F</b>
 <b>1G</b>	 <b>1H</b>	 <b>1I</b>
 <b>1J</b>	 <b>1K</b>	 <b>1L</b>
 <b>1M</b>	 <b>1N</b>	 <b>1O</b>
 <b>1P</b>	 <b>1Q</b>	 <b>1R</b>
 <b>1S</b>	 <b>1T</b>	 <b>1U</b>

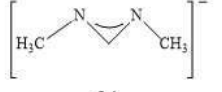
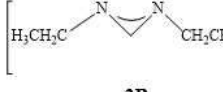
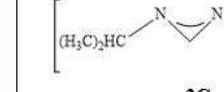
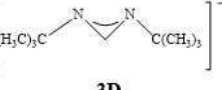
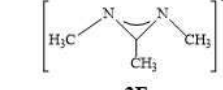
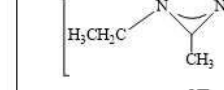
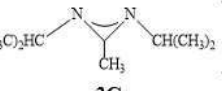
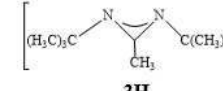
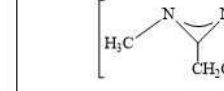
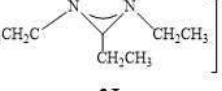
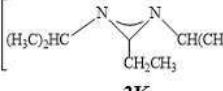
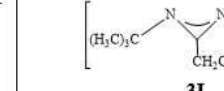
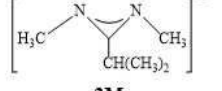
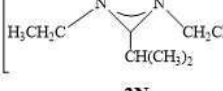
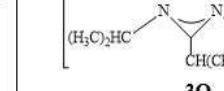
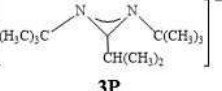
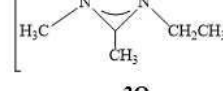
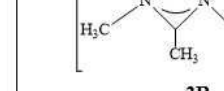
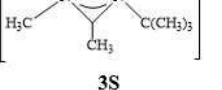
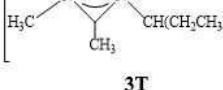
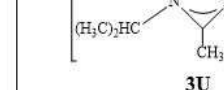
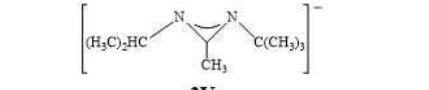
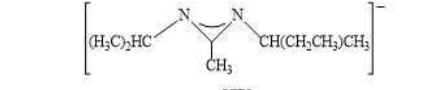
[0035]

표 2

Cp 구조	Cp 구조	Cp 구조
 2A	 2B	 2C
 2D	 2E	 2F
 2G	 2H	 2I
 2J	 2K	 2L
 2M	 2N	 2O
 2P	 2Q	 2R
 2S	 2T	 2U

[0036]

표 3

아미디네이트 구조	아미디네이트 구조	아미디네이트 구조
 <b>3A</b>	 <b>3B</b>	 <b>3C</b>
 <b>3D</b>	 <b>3E</b>	 <b>3F</b>
 <b>3G</b>	 <b>3H</b>	 <b>3I</b>
 <b>3J</b>	 <b>3K</b>	 <b>3L</b>
 <b>3M</b>	 <b>3N</b>	 <b>3O</b>
 <b>3P</b>	 <b>3Q</b>	 <b>3R</b>
 <b>3S</b>	 <b>3T</b>	 <b>3U</b>
 <b>3V</b>		 <b>3W</b>

[0037]

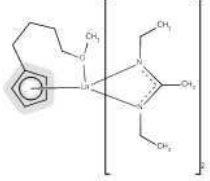
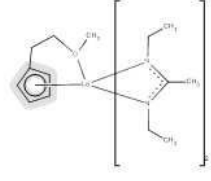
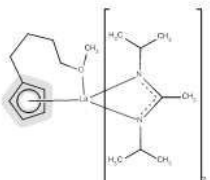
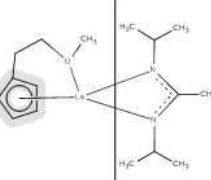
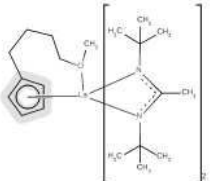
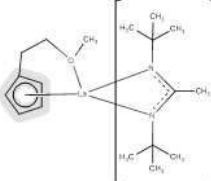
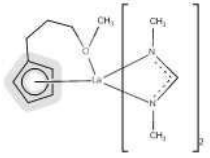
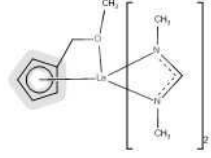
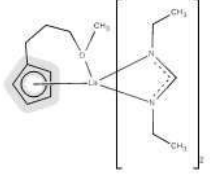
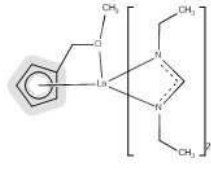
[0038]

표 1-3에 제시된 리간드를 포함하는 일반식 (i) (Cp 리간드)<sub>2</sub>-M-(Ad 리간드) 및 (ii) (Cp 리간드)-M-(Ad 리간드)<sub>2</sub>의 바람직한 구현예는 표 4-6에 기술된다:

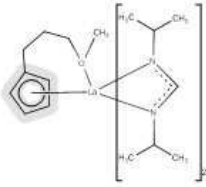
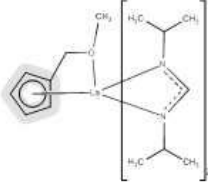
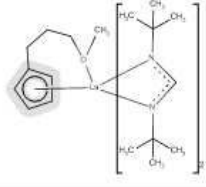

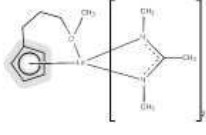

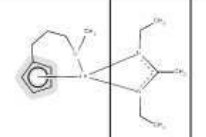
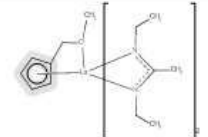
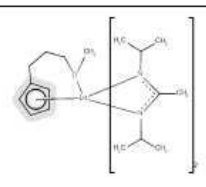
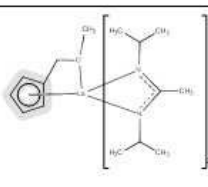
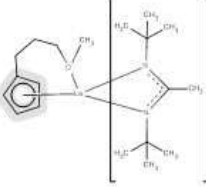
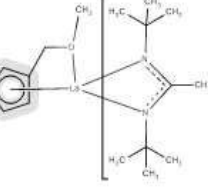
표 4

식	화합물	식	화합물
(1A)-La-(3A) <sub>2</sub>		(1C)-La-(3A) <sub>2</sub>	
(1A)-La-(3B) <sub>2</sub>		(1C)-La-(3B) <sub>2</sub>	
(1A)-La-(3C) <sub>2</sub>		(1C)-La-(3C) <sub>2</sub>	
(1A)-La-(3D) <sub>2</sub>		(1C)-La-(3D) <sub>2</sub>	
(1A)-La-(3E) <sub>2</sub>		(1C)-La-(3E) <sub>2</sub>	

[0039]

(1A)-La-(3F) <sub>2</sub>		(1C)-La-(3F) <sub>2</sub>	
(1A)-La-(3G) <sub>2</sub>		(1C)-La-(3G) <sub>2</sub>	
(1A)-La-(3H) <sub>2</sub>		(1C)-La-(3H) <sub>2</sub>	
(1B)-La-(3A) <sub>2</sub>		(1D)-La-(3A) <sub>2</sub>	
(1B)-La-(3B) <sub>2</sub>		(1D)-La-(3B) <sub>2</sub>	

[0040]

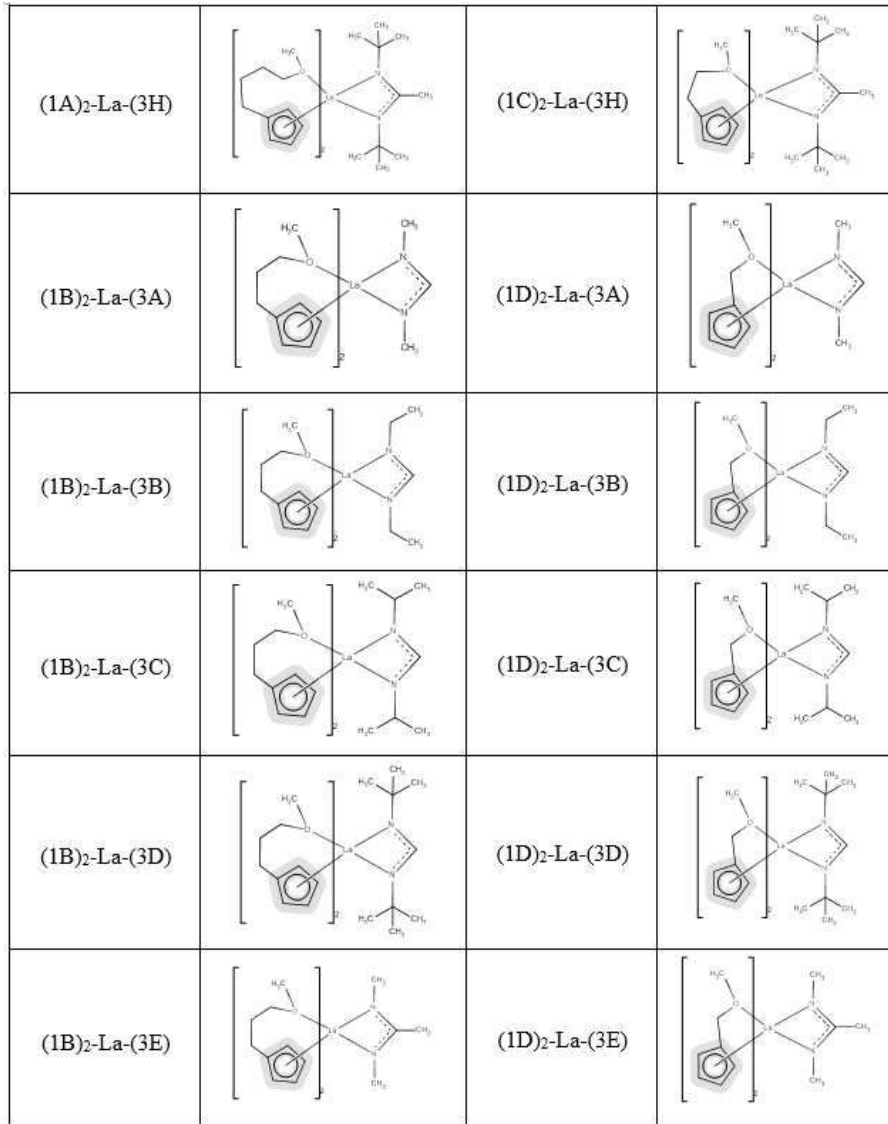
(1B)-La-(3C) <sub>2</sub>		(1D)-La-(3C) <sub>2</sub>	
(1B)-La-(3D) <sub>2</sub>		(1D)-La-(3D) <sub>2</sub>	
(1B)-La-(3E) <sub>2</sub>		(1D)-La-(3E) <sub>2</sub>	
(1B)-La-(3F) <sub>2</sub>		(1D)-La-(3F) <sub>2</sub>	
(1B)-La-(3G) <sub>2</sub>		(1D)-La-(3G) <sub>2</sub>	
(1B)-La-(3H) <sub>2</sub>		(1D)-La-(3H) <sub>2</sub>	

[0041]

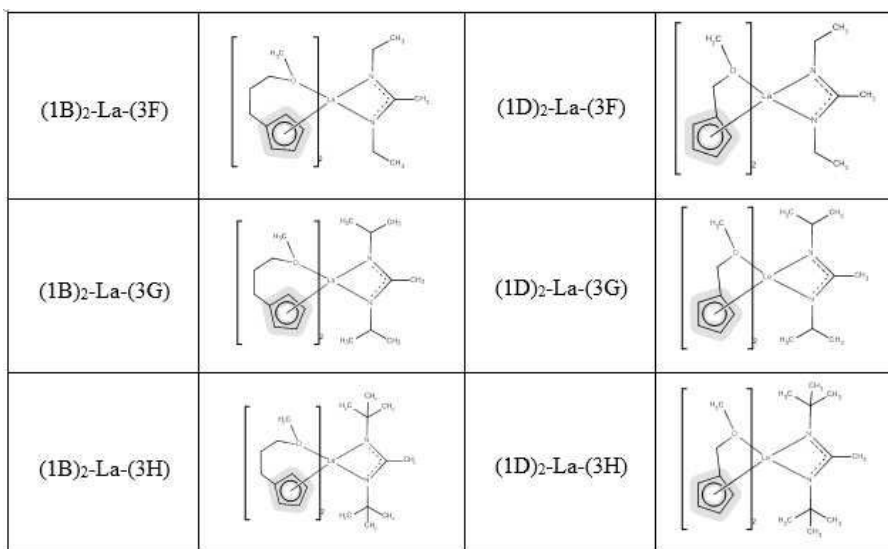
표 5

식	화합물	식	화합물
(1A) <sub>2</sub> -La-(3A)		(1C) <sub>2</sub> -La-(3A)	
(1A) <sub>2</sub> -La-(3B)		(1C) <sub>2</sub> -La-(3B)	
(1A) <sub>2</sub> -La-(3C)		(1C) <sub>2</sub> -La-(3C)	
(1A) <sub>2</sub> -La-(3D)		(1C) <sub>2</sub> -La-(3D)	
(1A) <sub>2</sub> -La-(3E)		(1C) <sub>2</sub> -La-(3E)	
(1A) <sub>2</sub> -La-(3F)		(1C) <sub>2</sub> -La-(3F)	
(1A) <sub>2</sub> -La-(3G)		(1C) <sub>2</sub> -La-(3G)	

[0042]

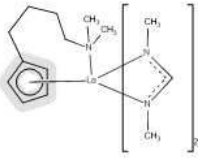
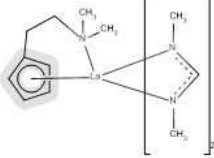
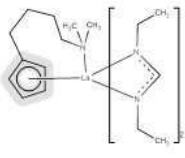
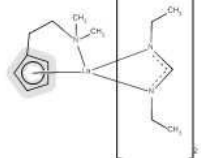
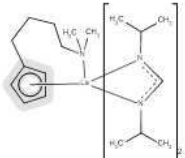
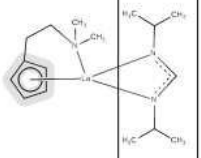
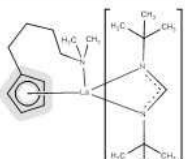
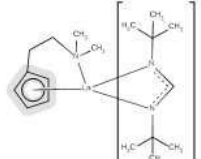
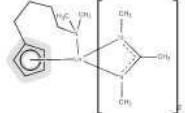



[0043]

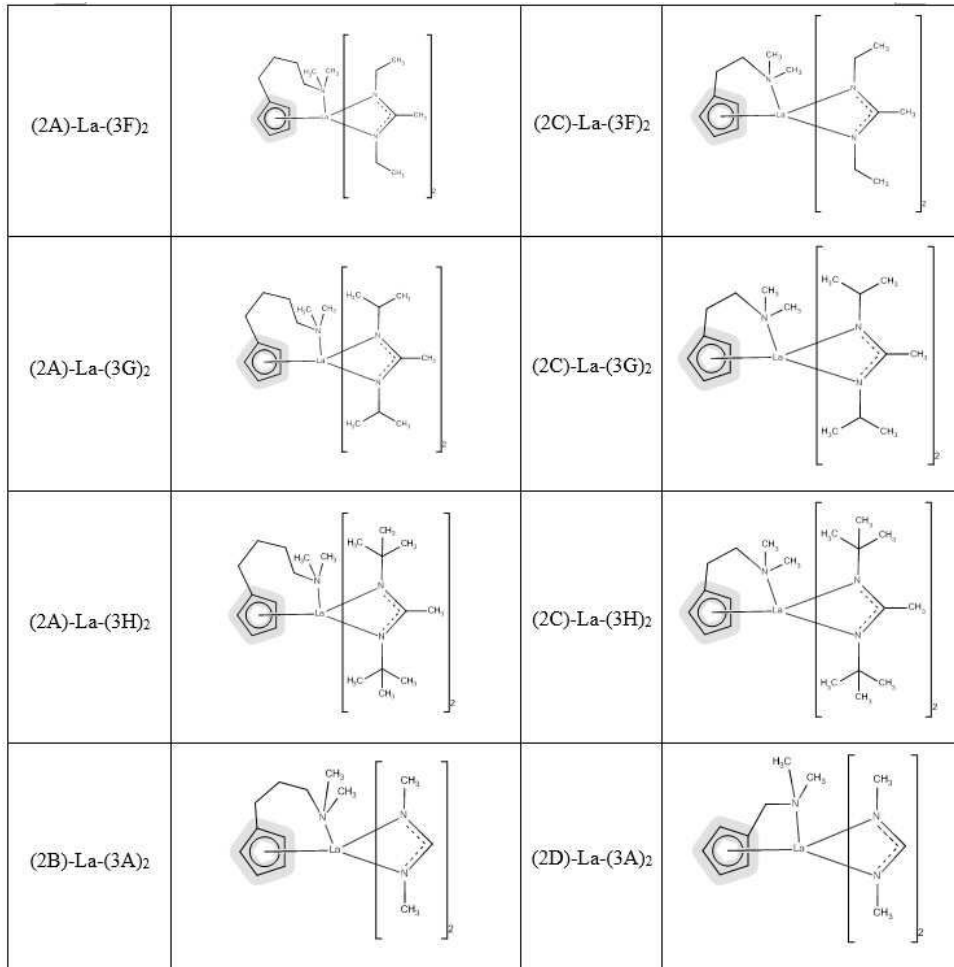


[0044]

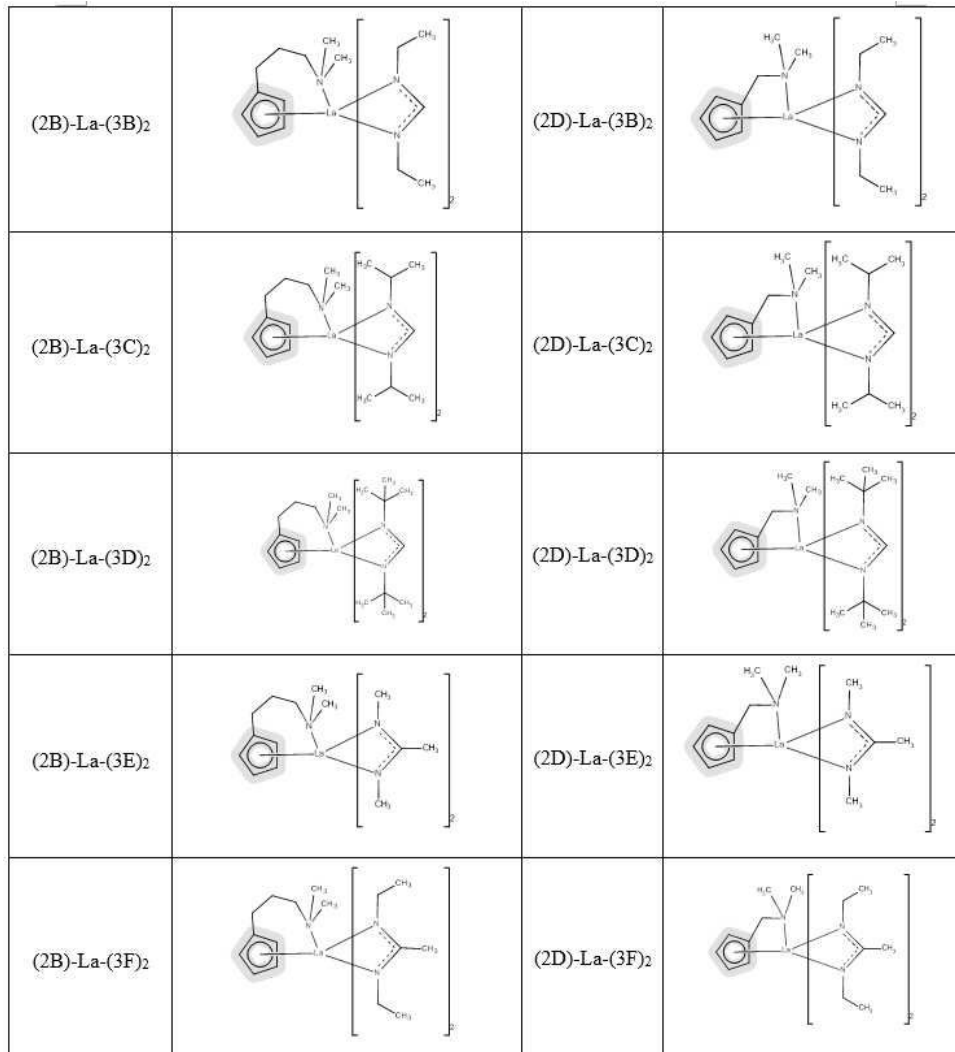
표 6

식	화합물	식	화합물
(2A)-La-(3A) <sub>2</sub>		(2C)-La-(3A) <sub>2</sub>	
(2A)-La-(3B) <sub>2</sub>		(2C)-La-(3B) <sub>2</sub>	
(2A)-La-(3C) <sub>2</sub>		(2C)-La-(3C) <sub>2</sub>	
(2A)-La-(3D) <sub>2</sub>		(2C)-La-(3D) <sub>2</sub>	
(2A)-La-(3E) <sub>2</sub>		(2C)-La-(3E) <sub>2</sub>	

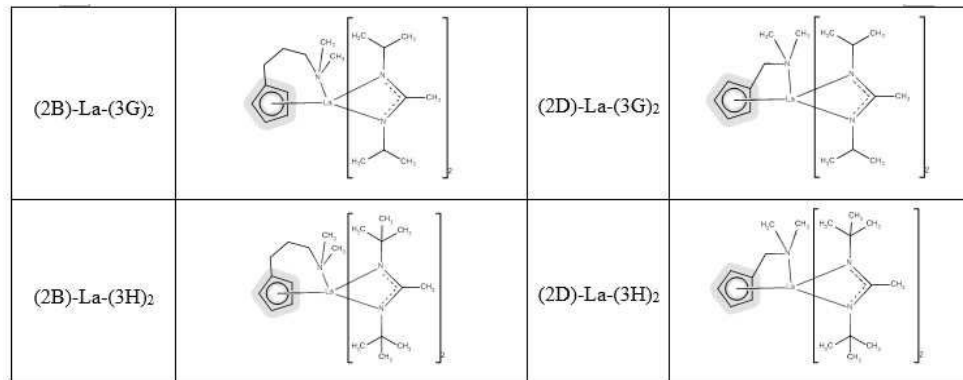
[0045]



[0046]



[0047]



[0048]

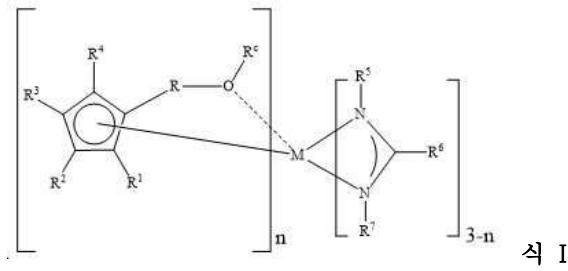
[0049] 개시되고 청구된 전구체는 표 4-6에 예시된 것들에 제한되지 않는다. 더불어, Cp 리간드 및 Ad 리간드는 표 1-3에 예시된 것들에 제한되지 않는다. 개시되고 청구된 전구체의 추가의 구현예는 아래에서 식 I 및 식 II를 참조로 기술된다.

[0050] 식 I 구현예

[0051] 식 I을 갖는, 적어도 하나의 테더링된 사이클로펜타다이에닐 리간드 및 적어도 하나의 아마디네이트 리간드를 갖는 전구체의 구현예 및 그것의 측면이 다음과 같이 예시된다. 위에서 주지된 것과 같이, 식 I의 전구체는 일반식 (i) (Cp 리간드)<sub>2</sub>-M-(Ad 리간드) 및 (ii) (Cp 리간드)-M-(Ad 리간드)<sub>2</sub>의 화합물을 포함하며 식에서 Cp 리간드는 산소 함유 측쇄를 포함한다.

[0052] 한 구현예에서, 적어도 하나의 테더링된 사이클로펜타다이에닐 리간드 및 적어도 하나의 아마디네이트 리간드를

갖는 전구체는 식 I을 가진다:



[0053]

[0054]

식에서 (i) M은 La, Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu 중 하나이고, (ii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 독립적으로 H, D, 비치환 선형 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬기, 할로젠으로 치환된 선형 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬기, 아미노기로 치환된 선형 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬기, 비치환 분지형 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 알킬기, 할로젠으로 치환된 분지형 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 알킬기, 아미노기로 치환된 분지형 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 알킬기 및 -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>으로부터 선택되며, (iii) R은 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬렌이고, (iv) R<sup>c</sup>는 H, D 또는 비치환 선형 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 선형 알킬기이며, (v) n = 1 또는 2이다.

[0055]

이 구현예의 한 측면에서, M은 La이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Sc이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Y이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Ce이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Pr이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Nd이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Pm이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Sm이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Eu이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Gd이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Tb이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Dy이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Ho이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Er이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Tm이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Yb이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Lu이다. 바람직하게, M은 La이다.

[0056]

이 구현예의 한 측면에서, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 모두 동일하다.

[0057]

이 구현예의 한 측면에서, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, 및 R<sup>7</sup> 중 적어도 하나는 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup> 중 다른 것과 상이하다.

[0058]

이 구현예의 한 측면에서, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 독립적으로 H, D, 비치환 선형 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 선형 알킬기, 비치환 분지형 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 알킬기 및 -Si(Me)<sub>3</sub>으로부터 선택된다. 이 구현예의 한 측면에서, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 H, D로부터 선택되고 R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 독립적으로 H, D, 비치환 선형 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬기, 비치환 분지형 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 알킬기 및 -Si(Me)<sub>3</sub>으로부터 선택된다. 이 구현예의 한 측면에서, R<sup>6</sup>은 H 또는 D이고 R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup>은 독립적으로 비치환 선형 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬기, 비치환 분지형 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 알킬기 및 -Si(Me)<sub>3</sub>이다.

[0059]

이 구현예의 한 측면에서, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup> 중 하나 이상은 아이소프로필기이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup> 중 둘 이상은 아이소프로필기이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup> 각각은 아이소프로필기이다.

[0060]

이 구현예의 한 측면에서, n = 1이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, n = 2이다.

[0061]

이 구현예의 한 측면에서, R은 -(CH<sub>2</sub>)-이다.

[0062]

이 구현예의 한 측면에서, R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-이다.

[0063]

이 구현예의 한 측면에서, R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-이다.

[0064]

이 구현예의 한 측면에서, R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-이다.

- [0065] 이 구현예의 한 측면에서, R은  $-C(CH_3)_2-$ 이다.
- [0066] 이 구현예의 한 측면에서, R은  $-CH(CH_3)-$ 이다.
- [0067] 이 구현예의 한 측면에서, R은  $-C(CH_3)_2CH_2-$ 이다.
- [0068] 이 구현예의 한 측면에서, R은  $-CH(CH_3)CH_2-$ 이다.
- [0069] 이 구현예의 한 측면에서, R은  $-C(CH_3)_2(CH_2)_2-$ 이다.
- [0070] 이 구현예의 한 측면에서, R은  $-CH(CH_3)(CH_2)_2-$ 이다.
- [0071] 이 구현예의 한 측면에서, R<sup>c</sup>는 -D이다. 이 구현예의 한 측면에서, R<sup>c</sup>는 -H이다.
- [0072] 이 구현예의 한 측면에서, R<sup>c</sup>는  $-CH_3$ 이다.
- [0073] 이 구현예의 한 측면에서, R<sup>c</sup>는  $-CH_2CH_3$ 이다.
- [0074] 이 구현예의 한 측면에서, R<sup>c</sup>는  $-CH_2CH_2CH_3$ 이다.
- [0075] 이 구현예의 한 측면에서, (i) R<sup>5</sup>, 및 R<sup>7</sup>은 각각 아이소프로필기이고 (ii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0076] 이 구현예의 한 측면에서, (i) n = 1이고, (ii) R<sup>5</sup>, 및 R<sup>7</sup>은 각각 아이소프로필기이며 (iii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0077] 이 구현예의 한 측면에서, (i) n = 2이고, (ii) R<sup>5</sup>, 및 R<sup>7</sup>은 각각 아이소프로필기이며 (iii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0078] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>5</sup>, 및 R<sup>7</sup>은 각각 아이소프로필기이고 (iv) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0079] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>5</sup>, 및 R<sup>7</sup>은 각각 아이소프로필기이고 (iv) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0080] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은  $-(CH_2)_4-$ 이며, (v) R<sup>c</sup>는  $-CH_3$ 이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 아이소프로필기이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0081] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은  $-(CH_2)_3-$ 이며, (v) R<sup>c</sup>는  $-CH_3$ 이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 아이소프로필기이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0082] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은  $-(CH_2)_2-$ 이며, (v) R<sup>c</sup>는  $-CH_3$ 이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 아이소프로필기이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0083] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은  $-CH_2-$ 이며, (v) R<sup>c</sup>는  $-CH_3$ 이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 아이소프로필기이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0084] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은  $-(CH_2)_4-$ 이며, (v) R<sup>c</sup>는  $-CH_3$ 이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각  $-CH_2CH_3$ 이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0085] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은  $-(CH_2)_3-$ 이며, (v) R<sup>c</sup>는  $-CH_3$ 이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각  $-CH_2CH_3$ 이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.

- [0086] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup>는 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0087] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -CH<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup>는 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0088] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup>는 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -CH<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0089] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup>는 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -CH<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0090] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup>는 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -CH<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0091] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -CH<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup>는 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -CH<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0092] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup>는 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0093] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup>는 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0094] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup>는 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0095] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -CH<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup>는 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0096] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup>는 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 아이소프로필기이며 (vii) R<sup>6</sup>은 -CH<sub>3</sub>이다.
- [0097] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup>는 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 아이소프로필기이며 (vii) R<sup>6</sup>은 -CH<sub>3</sub>이다.
- [0098] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup>는 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 아이소프로필기이며 (vii) R<sup>6</sup>은 -CH<sub>3</sub>이다.
- [0099] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -CH<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup>는 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 아이소프로필기이며 (vii) R<sup>6</sup>은 -CH<sub>3</sub>이다.
- [0100] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은

$-(\text{CH}_2)_4-$ 이며, (v) R<sup>c</sup>는  $-\text{CH}_3$ 이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 이며 (vii) R<sup>6</sup>은  $-\text{CH}_3$ 이다.

[0101] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은  $-(\text{CH}_2)_3-$ 이며, (v) R<sup>c</sup>는  $-\text{CH}_3$ 이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 이며 (vii) R<sup>6</sup>은  $-\text{CH}_3$ 이다.

[0102] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은  $-(\text{CH}_2)_2-$ 이며, (v) R<sup>c</sup>는  $-\text{CH}_3$ 이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 이며 (vii) R<sup>6</sup>은  $-\text{CH}_3$ 이다.

[0103] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은  $-\text{CH}_2-$ 이며, (v) R<sup>c</sup>는  $-\text{CH}_3$ 이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 이며 (vii) R<sup>6</sup>은  $-\text{CH}_3$ 이다.

[0104] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은  $-(\text{CH}_2)_4-$ 이며, (v) R<sup>c</sup>는  $-\text{CH}_3$ 이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각  $-\text{CH}_3$ 이며 (vii) R<sup>6</sup>은  $-\text{CH}_3$ 이다.

[0105] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은  $-(\text{CH}_2)_3-$ 이며, (v) R<sup>c</sup>는  $-\text{CH}_3$ 이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각  $-\text{CH}_3$ 이며 (vii) R<sup>6</sup>은  $-\text{CH}_3$ 이다.

[0106] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은  $-(\text{CH}_2)_2-$ 이며, (v) R<sup>c</sup>는  $-\text{CH}_3$ 이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각  $-\text{CH}_3$ 이며 (vii) R<sup>6</sup>은  $-\text{CH}_3$ 이다.

[0107] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은  $-\text{CH}_2-$ 이며, (v) R<sup>c</sup>는  $-\text{CH}_3$ 이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각  $-\text{CH}_3$ 이며 (vii) R<sup>6</sup>은  $-\text{CH}_3$ 이다.

[0108] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은  $-(\text{CH}_2)_4-$ 이며, (v) R<sup>c</sup>는  $-\text{CH}_3$ 이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 이며 (vii) R<sup>6</sup>은  $-\text{CH}_3$ 이다.

[0109] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은  $-(\text{CH}_2)_3-$ 이며, (v) R<sup>c</sup>는  $-\text{CH}_3$ 이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 이며 (vii) R<sup>6</sup>은  $-\text{CH}_3$ 이다.

[0110] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은  $-(\text{CH}_2)_2-$ 이며, (v) R<sup>c</sup>는  $-\text{CH}_3$ 이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 이며 (vii) R<sup>6</sup>은  $-\text{CH}_3$ 이다.

[0111] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은  $-\text{CH}_2-$ 이며, (v) R<sup>c</sup>는  $-\text{CH}_3$ 이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 이며 (vii) R<sup>6</sup>은  $-\text{CH}_3$ 이다.

[0112] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은  $-(\text{CH}_2)_4-$ 이며, (v) R<sup>c</sup>는  $-\text{CH}_3$ 이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 아이소프로필기이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.

[0113] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은  $-(\text{CH}_2)_3-$ 이며, (v) R<sup>c</sup>는  $-\text{CH}_3$ 이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 아이소프로필기이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.

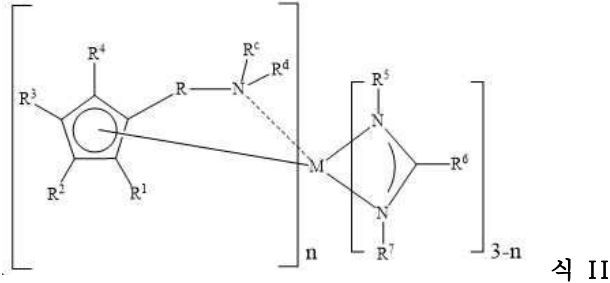
[0114] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은  $-(\text{CH}_2)_2-$ 이며, (v) R<sup>c</sup>는  $-\text{CH}_3$ 이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 아이소프로필기이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.

- [0115] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -CH<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup>는 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 아이소프로필기이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0116] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup>는 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0117] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup>는 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0118] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup>는 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0119] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -CH<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup>는 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0120] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup>는 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -CH<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0121] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup>는 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -CH<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0122] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup>는 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -CH<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0123] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -CH<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup>는 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -CH<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0124] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup>는 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0125] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup>는 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0126] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup>는 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0127] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -CH<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup>는 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0128] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup>는 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 아이소프로필기이며 (vii) R<sup>6</sup>은 -CH<sub>3</sub>이다.
- [0129] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은



[0145] 식 II를 갖는, 적어도 하나의 테더링된 사이클로펜타다이에닐 리간드 및 적어도 하나의 아미디네이트 리간드를 갖는 전구체의 구현예 및 그것의 측면은 다음과 같이 예시된다. 위에서 주지된 것과 같이, 식 II의 전구체는 일반식 (i) (Cp 리간드)<sub>2</sub>-M-(Ad 리간드) 및 (ii) (Cp 리간드)-M-(Ad 리간드)<sub>2</sub>의 화합물을 포함하며, 식에서 Cp 리간드는 질소 함유 측쇄를 포함한다.

[0146] 또 다른 구현예에서, 적어도 하나의 테더링된 사이클로펜타다이에닐 리간드 및 적어도 하나의 아미디네이트 리간드를 갖는 전구체는 식 II를 가진다:



[0147] 식에서 (i) M은 La, Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu 중 하나이고, (ii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 독립적으로 H, D, 비치환 선형 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬기, 할로젠으로 치환된 선형 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬기, 아미노기로 치환된 선형 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬기, 비치환 분지형 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 알킬기, 할로젠으로 치환된 분지형 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 알킬기, 아미노기로 치환된 분지형 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 알킬기 및 -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>으로부터 선택되며, (iii) R은 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬렌이고, (iv) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 독립적으로 H, D 및 비치환 선형 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬기로부터 선택되며, (v) n = 1 또는 2이다.

[0149] 이 구현예의 한 측면에서, M은 La이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Sc이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Y이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Ce이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Pr이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Nd이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Pm이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Sm이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Eu이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Gd이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Tb이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Dy이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Ho이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Er이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Tm이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Yb이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, M은 Lu이다. 바람직하게, M은 La이다.

[0150] 이 구현예의 한 측면에서, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 모두 동일하다.

[0151] 이 구현예의 한 측면에서, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, 및 R<sup>7</sup> 중 적어도 하나는 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup> 중 다른 것과 상이하다.

[0152] 이 구현예의 한 측면에서, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 독립적으로 H, D, 비치환 선형 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 선형 알킬기, 비치환 분지형 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 알킬기 및 -Si(Me)<sub>3</sub>으로부터 선택된다. 이 구현예의 한 측면에서, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 H, D로부터 선택되고 R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 독립적으로 H, D, 비치환 선형 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬기, 비치환 분지형 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 알킬기 및 -Si(Me)<sub>3</sub>으로부터 선택된다. 이 구현예의 한 측면에서, R<sup>6</sup>은 H 또는 D이고 R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup>은 독립적으로 비치환 선형 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬기, 비치환 분지형 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 알킬기 및 -Si(Me)<sub>3</sub>이다.

[0153] 이 구현예의 한 측면에서, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup> 중 하나 이상은 아이소프로필기이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup> 중 둘 이상은 아이소프로필기이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup> 각각은 아이소프로필기이다.

[0154] 이 구현예의 한 측면에서, n = 1이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, n = 2이다.

- [0155] 이 구현예의 한 측면에서, R은  $-(CH_2)-$ 이다.
- [0156] 이 구현예의 한 측면에서, R은  $-(CH_2)_2-$ 이다.
- [0157] 이 구현예의 한 측면에서, R은  $-(CH_2)_3-$ 이다.
- [0158] 이 구현예의 한 측면에서, R은  $-(CH_2)_4-$ 이다.
- [0159] 이 구현예의 한 측면에서, R은  $-C(CH_3)_2-$ 이다.
- [0160] 이 구현예의 한 측면에서, R은  $-CH(CH_3)-$ 이다.
- [0161] 이 구현예의 한 측면에서, R은  $-C(CH_3)_2CH_2-$ 이다.
- [0162] 이 구현예의 한 측면에서, R은  $-CH(CH_3)CH_2-$ 이다.
- [0163] 이 구현예의 한 측면에서, R은  $-C(CH_3)_2(CH_2)_2-$ 이다.
- [0164] 이 구현예의 한 측면에서, R은  $-CH(CH_3)(CH_2)_2-$ 이다.
- [0165] 이 구현예의 한 측면에서,  $R^c$  및  $R^d$  중 적어도 하나는  $-H$ 이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서,  $R^c$  및  $R^d$  각각은  $-H$ 이다.
- [0166] 이 구현예의 한 측면에서,  $R^c$  및  $R^d$  중 적어도 하나는  $-D$ 이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서,  $R^c$  및  $R^d$  각각은  $-D$ 이다.
- [0167] 이 구현예의 한 측면에서,  $R^c$  및  $R^d$  중 적어도 하나는  $-CH_3$ 이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서,  $R^c$  및  $R^d$  각각은  $-CH_3$ 이다.
- [0168] 이 구현예의 한 측면에서,  $R^c$  및  $R^d$  중 적어도 하나는  $-CH_2CH_3$ 이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서,  $R^c$  및  $R^d$  각각은  $-CH_2CH_3$ 이다.
- [0169] 이 구현예의 한 측면에서,  $R^c$  및  $R^d$  중 적어도 하나는  $-CH_2CH_2CH_3$ 이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서,  $R^c$  및  $R^d$  각각은  $-CH_2CH_2CH_3$ 이다.
- [0170] 이 구현예의 한 측면에서, (i)  $R^5$ , 및  $R^7$ 은 각각 아이소프로필기이고 (ii)  $R^6$ 은 H이다.
- [0171] 이 구현예의 한 측면에서, (i)  $n = 1$ 이고, (ii)  $R^5$ , 및  $R^7$ 은 각각 아이소프로필기이며 (iii)  $R^6$ 은 H이다.
- [0172] 이 구현예의 한 측면에서, (i)  $n = 2$ 이고, (ii)  $R^5$ , 및  $R^7$ 은 각각 아이소프로필기이며 (iii)  $R^6$ 은 H이다.
- [0173] 이 구현예의 한 측면에서, (i)  $M = La$ 이고, (ii)  $n = 1$ 이며, (iii)  $R^5$ , 및  $R^7$ 은 각각 아이소프로필기이고 (iv)  $R^6$ 은 H이다.
- [0174] 이 구현예의 한 측면에서, (i)  $M = La$ 이고, (ii)  $n = 2$ 이며, (iii)  $R^5$ , 및  $R^7$ 은 각각 아이소프로필기이고 (iv)  $R^6$ 은 H이다.
- [0175] 이 구현예의 한 측면에서, (i)  $M = La$ 이고, (ii)  $n = 1$ 이며, (iii)  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$  각각은 H이고, (iv) R은  $-(CH_2)_4-$ 이며, (v)  $R^c$  및  $R^d$ 는 각각  $-CH_3$ 이고, (vi)  $R^5$  및  $R^7$ 은 각각 아이소프로필기이며 (vii)  $R^6$ 은 H이다.
- [0176] 이 구현예의 한 측면에서, (i)  $M = La$ 이고, (ii)  $n = 1$ 이며, (iii)  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$  각각은 H이고, (iv) R은  $-(CH_2)_3-$ 이며, (v)  $R^c$  및  $R^d$ 는 각각  $-CH_3$ 이고, (vi)  $R^5$  및  $R^7$ 은 각각 아이소프로필기이며 (vii)  $R^6$ 은 H이다.

- [0177] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 아이소프로필기이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0178] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -CH<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 아이소프로필기이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0179] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0180] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0181] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0182] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -CH<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0183] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -CH<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0184] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -CH<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0185] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -CH<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0186] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -CH<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -CH<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0187] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0188] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0189] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0190] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -CH<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0191] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은



- [0206] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 1이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -CH<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 -CH<sub>3</sub>이다.
- [0207] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 아이소프로필기이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0208] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 아이소프로필기이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0209] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 아이소프로필기이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0210] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -CH<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 아이소프로필기이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0211] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0212] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0213] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0214] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -CH<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0215] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -CH<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0216] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -CH<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0217] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -CH<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0218] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -CH<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -CH<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0219] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 H이다.
- [0220] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은



[0235] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 -CH<sub>3</sub>이다.

[0236] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 -CH<sub>3</sub>이다.

[0237] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 -CH<sub>3</sub>이다.

[0238] 이 구현예의 한 측면에서, (i) M = La이고, (ii) n = 2이며, (iii) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 H이고, (iv) R은 -CH<sub>2</sub>-이며, (v) R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 각각 -CH<sub>3</sub>이고, (vi) R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>이며 (vii) R<sup>6</sup>은 -CH<sub>3</sub>이다.

[0239] **사용 방법**

[0240] 개시된 전구체는 기술분야에 숙련된 사람들에게 알려져 있는 임의의 화학 기상 증착 공정을 사용하여 란타나이드 함유 필름을 형성하기 위해 증착될 수 있다. 본원에서 사용되는 바, 용어 "화학 기상 증착 공정"은 기판이 하나 이상의 휘발성 전구체에 노출되고, 기판 표면 상에서 반응 및/또는 분해되어 원하는 증착을 생성하는 임의의 공정을 지칭한다. 본원에서 사용되는 바, 용어 "원자층 증착 공정"은 물질의 필름을 다양한 조성의 기판 상에 증착시키는 자기 제한적(예컨대, 각 반응 사이클에서 증착되는 필름 물질의 양이 일정함), 순차적인 표면 화학을 지칭한다. 비록 본원에서 사용되는 전구체, 시약 및 공급원은 때때로 "기체"로 기술될 수 있지만, 전구체는 직접 기화, 버블링 또는 승화를 통해 비활성 기체와 함께 또는 비활성 기체 없이 반응기로 수송되는 액체 또는 고체일 수 있음이 이해되어야 한다. 일부 경우에, 기화된 전구체는 플라즈마 발생기를 통과할 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "반응기"는 제한 없이, 반응 챔버, 반응 용기 또는 증착 챔버를 포함한다.

[0241] 개시되고 청구된 전구체가 이용될 수 있는 화학 기상 증착 공정에는, 한정하는 것은 아니지만, ALD, CVD, 펄스 CVD, 플라즈마 강화 ALD(PEALD) 및/또는 플라즈마 강화 CVD(PECVD)와 같은 반도체 유형 마이크로전자 장치의 제조에 사용된 것들이 포함된다. 본원에 개시된 방법에 적합한 증착 공정의 예로는, 한정하는 것은 아니지만, 사이클릭 CVD(CCVD), MOCVD(금속 유기 CVD), 열적 화학 기상 증착, 플라즈마 강화 화학 기상 증착("PECVD"), 고 밀도 PECVD, 광자 보조 CVD, 플라즈마-광자 보조("PPECVD"), 극저온 화학 기상 증착, 화학 보조 기상 증착, 고온 필라멘트 화학 기상 증착, 액체 증합체 전구체의 CVD, 초임계 유체로부터의 증착, 및 저에너지 CVD(LECVD)를 들 수 있다. 특정 구현예에서, 금속 함유 필름은 원자층 증착(ALD), 플라즈마 강화 ALD(PEALD) 또는 플라즈마 강화 사이클릭 CVD(PECCVD) 공정을 통해 증착된다.

[0242] 한 구현예에서, 예를 들어, 금속 함유 필름은 ALD 공정을 사용하여 증착된다. 또 다른 구현예에서, 금속 함유 필름은 CCVD 공정을 사용하여 증착된다. 추가의 구현예에서, 금속 함유 필름은 열적 CVD 공정을 사용하여 증착된다.

[0243] 개시되고 청구된 전구체가 증착될 수 있는 적합한 기판은 특별히 제한되지 않으며 의도된 최종 용도에 따라 달라진다. 예를 들어, 기판은 HfO<sub>2</sub> 기반 물질, TiO<sub>2</sub> 기반 물질, ZrO<sub>2</sub> 기반 물질, 희토류 산화물 기반 물질, 삼원 산화물 기반 물질 등과 같은 산화물로부터 또는 질화물 기반 필름으로부터 선택될 수 있다. 다른 기판에는 금속 기판(예를 들어, Au, Pd, Rh, Ru, W, Al, Ni, Ti, Co, Pt) 및 금속 규화물(예컨대, TiSi<sub>2</sub>, CoSi<sub>2</sub>, 및 NiSi<sub>2</sub>); 금속 질화물 함유 기판(예컨대, TaN, TiN, WN, TaCN, TiCN, TaSiN, 및 TiSiN); 반도체 물질(예컨대, Si, SiGe, GaAs, InP, 다이아몬드, GaN, 및 SiC); 절연체(예컨대, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiON, HfO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 및 바륨 스트론튬 티타네이트); 이들의 조합과 같은 고체 기판이 포함될 수 있다. 바람직한 기판에는 TiN, Ru 및 Si 유형 기판이 포함된다.

[0244] 그러한 증착 방법 및 공정에서 산화제가 이용될 수 있다. 산화제는 전형적으로 기체 형태로 도입된다. 적합한 산화제의 예로는, 한정하는 것은 아니지만, 산소 기체, 수증기, 오존, 산소 플라즈마, 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[0245] 증착 방법 및 공정은 또한 하나 이상의 퍼지 가스를 포함할 수 있다. 소비되지 않은 반응물 및/또는 반응 부산물을 제거하기 위해 사용되는 퍼지 가스는 전구체와 반응하지 않는 비활성 기체이다. 예시의 퍼지 가스로는, 한

정하는 것은 아니지만, 아르곤(Ar), 질소(N<sub>2</sub>), 헬륨(He), 네온, 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 예를 들어, Ar 과 같은 퍼지 가스는 반응기에 약 10 내지 약 2000 sccm의 범위의 유량으로 약 0.1 내지 10000초 동안 공급됨으로써, 반응기에 남아 있을 수 있는 미반응 물질 및 임의의 부산물을 퍼징한다.

[0246] 증착 방법 및 공정은 반응을 유도하고 금속 함유 필름 또는 기관 상에 코팅을 형성하기 위하여 전구체, 산화제, 다른 전구체 또는 이들의 조합 중 적어도 하나에 적용되는 에너지를 필요로 한다. 그러한 에너지는, 한정하는 것은 아니지만, 열, 플라즈마, 펄스 플라즈마, 헬리콘 플라즈마, 고밀도 플라즈마, 유도 결합 플라즈마, 엑스레이, 전자빔, 광자, 원격 플라즈마 방법, 및 이들의 조합에 의해 제공될 수 있다. 일부 공정에서, 이차 RF 주파수 소스는 기관 표면에서 플라즈마 특성을 변경하기 위해 사용될 수 있다. 플라즈마를 이용할 때, 플라즈마 발생 공정은 반응기에서 플라즈마를 직접 발생시키는 직접 플라즈마 발생 공정을 포함하거나, 또는 대안적으로 반응기 외부에서 플라즈마를 발생시켜 반응기 내부로 공급하는 원격 플라즈마 발생 공정을 포함할 수 있다.

[0247] 그러한 증착 방법 및 공정에 이용될 때 적합한 전구체-예컨대 본원에 개시되고 청구된 것들-는 CVD 또는 ALD 반응기와 같은 반응 챔버로 다양한 방법으로 전달될 수 있다. 일부 경우에, 액체 전달 시스템이 이용될 수 있다. 다른 경우에, 저휘발성 물질이 체적 전달되어 재현 가능한 수송 및 전구체의 열분해 없는 증착을 유도하는 것을 가능하게 하기 위해 조합 액체 전달 및 플래시 기화 공정 장치, 예컨대 예를 들어, 미국 미네소타주 쇼어뷰 소재의 MSP Corporation사에서 제조한 터보 기화기가 사용될 수 있다. 본원에 기술된 전구체 조성물은 이들 금속 전구체의 증기 스트림을 ALD 또는 CVD 반응기에 제공하기 위하여 직접 액체 주입(DLI)을 통한 소스 시약으로서 효과적으로 사용될 수 있다.

[0248] 이들 증착 방법 및 공정에 사용될 때, 개시되고 청구된 전구체는 ppm 이하 수준의 수분으로 건조될 수 있는 능력으로 인해 특히 바람직한 탄화수소 용매를 포함한다. 전구체에 사용될 수 있는 예시의 탄화수소 용매로는, 한정하는 것은 아니지만, 톨루엔, 메시틸렌, 쿠멘(아이소프로필벤젠), p-사이멘(4-아이소프로필 톨루엔), 1,3-다이아이소프로필벤젠, 옥탄, 도데칸, 1,2,4-트라이메틸사이클로hex산, n-부틸사이클로hex산, 및 데카하이드로나프탈렌(데칼린)을 들 수 있다. 개시되고 청구된 전구체는 또한 스테인레스 강 용기에 저장되고 사용될 수 있다. 특정 구현예에서, 탄화수소 용매는 고비등점 용매이거나 또는 섭씨 100도 이상의 비등점을 가진다. 개시되고 청구된 전구체는 또한 다른 적합한 금속 전구체와 혼합될 수 있고, 그 혼합물은 이원 금속 함유 필름의 성장을 위해 두 금속을 동시에 전달하기 위해 사용된다.

[0249] 아르곤 및/또는 다른 기체의 흐름은 전구체 펄스 중에 적어도 하나의 개시되고 청구된 전구체를 함유하는 증기를 반응 챔버로 전달하는 것을 돕기 위한 캐리어 가스로서 사용될 수 있다. 전구체를 전달할 때, 반응 챔버 공정 압력은 1 내지 50 토르, 바람직하게는 5 내지 20 토르이다.

[0250] 기관 온도는 고품질 금속 함유 필름의 증착에서 가변적인 중요한 과정일 수 있다. 전형적인 기관 온도 범위는 약 150°C 내지 약 550°C이다. 더 높은 온도는 더 높은 필름 성장 속도를 촉진할 수 있다.

[0251] 진술한 측면에서, 기술분야에 숙련된 사람들은 개시되고 청구된 주제가 다음과 같이 화학 기상 증착 공정에서 개시되고 청구된 전구체의 용도를 추가로 포함하는 것을 인식할 것이다.

[0252] 한 구현예에서, 개시되고 청구된 주제는 다음의 단계:

[0253] a. 기관의 적어도 하나의 표면을 반응 용기에 제공하는 단계;

[0254] b. 개시되고 청구된 전구체 중 하나 이상을 증착 공정을 위한 금속 소스 화합물로서 사용하여 화학 기상 증착(CVD) 공정 및 원자층 증착(ALD) 공정으로부터 선택되는 증착 공정에 의해 적어도 하나의 표면 상에 전이 금속 함유 필름을 형성하는 단계를 포함하는, 기관의 적어도 하나의 표면에 전이 금속 함유 필름을 형성하는 방법을 포함한다.

[0255] 이 구현예의 추가의 측면에서, 방법은 적어도 하나의 반응물을 반응 용기에 도입하는 단계를 포함한다. 이 구현예의 추가의 측면에서, 방법은 적어도 하나의 반응물을 반응 용기에 도입하는 단계를 포함하며, 적어도 하나의 반응물은 물, 이원자 산소, 산소 플라즈마, 오존, NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, 일산화탄소, 이산화탄소 및 이들의 조합의 군으로부터 선택된다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, 방법은 적어도 하나의 반응물을 반응 용기에 도입하는 단계를 포함하며, 적어도 하나의 반응물은 암모니아, 하이드라진, 모노알킬하이드라진, 다이알킬하이드라진, 질소, 질소/수소, 암모니아 플라즈마, 질소 플라즈마, 질소/수소 플라즈마, 및 이들의 조합의 군으로부터 선택된다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, 방법은 적어도 하나의 반응물을 반응 용기에 도입하는 단계를 포함하며, 적어도 하나의 반응물은 수소, 수소 플라즈마, 수소와 헬륨의 혼합물, 수소와 아르곤의 화합물, 수소/헬륨 플라즈마, 수

소/아르곤 플라즈마, 붕소 함유 화합물, 규소 함유 화합물 및 이들의 조합의 균으로부터 선택된다.

- [0256] 한 구현예에서, 개시되고 청구된 주제는 다음의 단계:
- [0257] a. 기관을 반응 용기에 제공하는 단계;
- [0258] b. 하나 이상의 개시되고 청구된 전구체를 반응 용기에 도입하는 단계;
- [0259] c. 반응 용기를 제1 퍼지 가스로 퍼징하는 단계;
- [0260] d. 반응 용기에 소스 가스를 도입하는 단계;
- [0261] e. 반응 용기를 제2 퍼지 가스로 퍼징하는 단계;
- [0262] f. 원하는 두께의 전이 금속 함유 필름이 얻어질 때까지 단계 b 내지 e를 순차적으로 반복하는 단계를 포함하는, 원자층 증착(ALD) 공정 또는 ALD 유사 공정을 통하여 전이 금속 함유 필름을 형성하는 방법을 포함한다.
- [0263] 이 구현예의 추가의 측면에서, 소스 가스는 물, 이원자 산소, 산소 플라즈마, 오존, NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, 일산화탄소, 이산화탄소 및 이들의 조합으로부터 선택되는 산소 함유 소스 가스 중 하나 이상이다. 이 구현예의 또 다른 측면에서, 소스 가스는 암모니아, 하이드라진, 모노알킬하이드라진, 다이알킬하이드라진, 질소, 질소/수소, 암모니아 플라즈마, 질소 플라즈마, 질소/수소 플라즈마 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 질소 함유 소스 가스 중 하나 이상이다. 이 구현예의 추가의 측면에서, 방법의 제1 및 제2 퍼지 가스는 각각 독립적으로 아르곤, 질소, 헬륨, 네온, 및 이들의 조합 중 하나 이상에서 선택된다. 이 구현예의 추가의 측면에서, 방법은 에너지를 전구체, 소스 가스, 기관, 및 이들의 조합 중 적어도 하나에 적용하는 단계를 추가로 포함하며, 에너지는 열, 플라즈마, 펄스 플라즈마, 헬리콘 플라즈마, 고밀도 플라즈마, 유도 결합 플라즈마, 엑스레이, 전자빔, 광자, 원격 플라즈마 방법 및 이들의 조합 중 하나 이상이다. 이 구현예의 추가의 측면에서, 방법의 단계 b는 전구체의 증기를 반응 용기에 전달하기 위한 캐리어 가스의 스트림을 사용하여 반응 용기에 전구체를 도입하는 단계를 추가로 포함한다. 이 구현예의 추가의 측면에서, 방법의 단계 b는 톨루엔, 메시틸렌, 아이소프로필벤젠, 4-아이소프로필 톨루엔, 1,3-다이아이소프로필벤젠, 옥탄, 도데칸, 1,2,4-트라이메틸사이클로헥산, n-부틸사이클로헥산, 및 데카하이드로나프탈렌 및 이들의 조합 중 하나 이상을 포함하는 용매 매질의 사용을 추가로 포함한다.
- [0264] 또 다른 구현예에서, 식 I 및 II를 가진, 적어도 하나의 테더링된 사이클로펜타다이에닐 리간드 및 적어도 하나의 아미디네이트 리간드를 갖는 전구체는 금속 함유 필름, 예컨대 한정하는 것은 아니지만, 금속 산화물 필름 또는 금속 질화물 필름을 위한 도판트로서 사용될 수 있다. 이들 구현예에서, 금속 함유 필름은 본원에 기술된 공정과 같은 ALD, ALD 유사 또는 CVD 공정을 사용하여 금속 알콕사이드, 금속 아미드, 또는 휘발성 유기금속 전구체를 사용하여 증착된다. 본원에 개시된 방법과 사용될 수 있는 적합한 금속 알콕사이드 전구체의 예로는, 한정하는 것은 아니지만, 3족 내지 13족 금속 알콕사이드, 알콕시 및 알킬 치환된 사이클로펜타다이에닐 리간드를 모두 가지는 3족 내지 13족 금속 착물, 알콕시 및 알킬 치환된 피롤릴 리간드를 모두 가지는 3족 내지 6족 금속 착물, 알콕시 및 다이케토네이트를 모두 가지는 3족 내지 13족 금속 착물; 알킬 리간드를 갖는 3족 내지 13족 금속 착물을 들 수 있다. 본원의 예시의 3족 내지 13족 금속으로는, 한정하는 것은 아니지만, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb, Lu, Ti, Hf, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Co, Ru, Al을 들 수 있다.
- [0265] 본원에 개시된 방법과 사용될 수 있는 적합한 금속 아미드 전구체의 예로는, 한정하는 것은 아니지만, 테트라키스(다이메틸아미노)지르코늄(TDMAZ), 테트라키스(다이에틸아미노)지르코늄(TDEAZ), 테트라키스(에틸메틸아미노)지르코늄(TEMAZ), 트리스(다이메틸아미노)(사이클로펜타다이에닐)지르코늄, 테트라키스(다이메틸아미노)하프늄(TDMAH), 테트라키스(다이에틸아미노)하프늄(TDEAH), 및 테트라키스(에틸메틸아미노)하프늄(TEMAH), 트리스(다이메틸아미노)(사이클로펜타다이에닐)하프늄, 테트라키스(다이메틸아미노)티타늄(TDMAT), 테트라키스(다이에틸아미노)티타늄(TDEAT), 테트라키스(에틸메틸아미노)티타늄(TEMAT), tert-부틸이미노 트라이(다이에틸아미노)탄탈륨(TBTDET), tert-부틸이미노 트라이(다이에틸아미노)탄탈륨(TBTDMT), tert-부틸이미노 트라이(에틸메틸아미노)탄탈륨(TBTEMT), 에틸이미노 트라이(다이에틸아미노)탄탈륨(EITDET), 에틸이미노 트라이(다이에틸아미노)탄탈륨(EITDMT), 에틸이미노 트라이(에틸메틸아미노)탄탈륨(EITEMT), tert-아밀이미노 트라이(다이에틸아미노)탄탈륨(TAIMAT), tert-아밀이미노 트라이(다이에틸아미노)탄탈륨, 펜타키스(다이메틸아미노)탄탈륨, tert-아밀이미노 트라이(에틸메틸아미노)탄탈륨, 비스(tert-부틸이미노)비스(다이메틸아미노)텅스텐(BTBMW), 비스(tert-부틸이미노)비스(다이에틸아미노)텅스텐, 비스(tert-부틸이미노)비스(에틸메틸아미노)텅스텐, 및 이들의 조합을 들 수 있다. 본원에 개시된 방법과 사용될 수 있는 적합한 유기금속 전구체의 예로는, 한정하는 것은 아니지만,

3족 금속 사이클로펜타다이에닐 또는 알킬 사이클로펜타다이에닐을 들 수 있다.

[0266] 본원에 개시된 방법과 사용될 수 있는 알킬 리간드를 갖는 적합한 금속 착물의 예로는, 한정하는 것은 아니지만, 트라이-tert-부틸알루미늄(TTBA), 트라이메틸알루미늄(TMA), 트라이에틸알루미늄(TEA), 다이메틸알루미늄 하이드라이드(DMAH), 다이메틸에틸아민알란(DMEAA), 트라이메틸아민알란(TEAA), N-메틸피롤리딘-알란(MPA), 트라이-아이소부틸알루미늄(TIBA)을 들 수 있다.

[0267] 한 구현예에서, 개시되고 청구된 주제는

[0268] a. 기관의 적어도 하나의 표면을 반응 용기에 제공하는 단계;

[0269] b. 전구체를 증착 공정을 위한 금속 소스 화합물로서 사용하여 화학 기상 증착(CVD) 공정 및 원자층 증착(ALD) 공정으로부터 선택되는 증착 공정에 의해 적어도 하나의 표면 상에 전이 금속 함유 필름을 형성하는 단계; 및

[0270] c. 개시되고 청구된 전구체 중 하나 이상을 도펀트 물질로서 사용하는 단계

[0271] 를 포함하는, 기관의 적어도 하나의 표면 상에 전이 금속 함유 필름을 형성하는 방법을 포함한다

[0272] 한 구현예에서, 개시되고 청구된 주제는 전구체를 담고 분배하도록 맞춰진 용기 및 개시되고 청구된 전구체 중 하나 이상을 포함하는 전구체 공급 패키지를 포함한다.

[0273] 한 구현예에서, 개시되고 청구된 주제는 식  $\text{La}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3]_3$ 의 화합물 및 식  $\text{La}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3]_3$ 의 화합물을 식 I의 화합물의 합성에 사용하는 단계를 포함하는 식 I의 화합물을 합성하는 방법을 포함한다. 또 다른 구현예에서, 개시되고 청구된 주제는 식  $\text{La}[\text{CpCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ 의 화합물 및 식  $\text{La}[\text{CpCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ 의 화합물을 식 II의 화합물의 합성에 사용하는 단계를 포함하는 식 II의 화합물을 합성하는 방법을 포함한다.

[0274] 한 구현예에서, 개시되고 청구된 주제는 기관의 적어도 하나의 표면에서 전이 금속 함유 필름을 형성하는 공정에서 개시되고 청구된 전구체 중 하나 이상의 용도를 포함한다.

[0275] **실시예**

[0276] 이제 본 개시의 보다 구체적인 구현예 및 그러한 구현예에 대한 지지를 제공하는 실험 결과를 참조할 것이다. 실시예는 개시된 주제를 보다 완전하게 예시하기 위하여 아래에 제공되며 어떠한 방식으로든 개시된 주제를 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다.

[0277] 기술분야에 숙련된 사람들에게는 본원에 제공된 개시된 주제 및 특정 실시예에서 다양한 수정 및 변형이 개시된 주제의 사상 또는 범주로부터 벗어나지 않으면서 만들어질 수 있다는 것이 분명한 것이다. 그러므로, 다음의 실시예에 의해 제공되는 설명을 포함한 개시된 주제는 임의의 청구범위 및 그것의 등가물의 범주 내에 있는 개시된 주제의 수정 및 변형을 포함하는 것으로 의도된다.

[0278] **물질 및 방법:**

[0279] 모든 용매 및 출발 물질을 달리 표시되지 않는 한 Sigma-Aldrich사로부터 구입하였다.  $\text{La}(\text{FAMD})_3$ 을 Strem Chemicals사로부터 구입하였다.  $\text{La}(\text{iPr-AMD})_3$ 을 문헌[Gordon *et al.*, *Inorg. Chem.*, 42, 7951-7958 (2003)]에서 보고된 과정을 따라 합성하였다.  $\text{KCpCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  및  $\text{KCpCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 를 문헌[Evans *et al.*, *Inorg. Chem.*, 44, 3993-4000 (2005)]에서 보고된 과정을 따라 톨루엔에서  $\text{KN}(\text{TMS})_2$  및 상응하는 Cp로부터 제조하였다.

[0280] **리간드 합성**

[0281] **A. Cp 리간드 1A(표 1)**



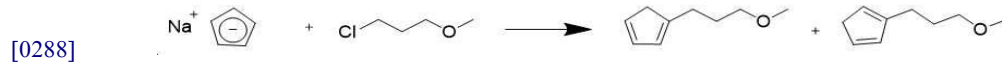
[0283] 나트륨 사이클로펜타다이에나이드(290 mL, 0.70 mol, THF 중의 2 M)를 -65°C에서 THF(310 mL) 중의 1-클로로-4-메톡시부탄(85.32 g, 0.70 mol) 용액에 적하방식으로 첨가하였다. 결과적으로 생성된 혼합물을 밤새 실온으로 가온되도록 하였다. 결과적으로 생성된 고체를 여과하고 용매를 20°C에서 감압 하에 조심스럽게 제거하였다. 증류(45°C, 0.03 밀리바)에 의한 최종 정제로 1-(4-메톡시부틸)사이클로펜타-1,3-다이엔 및 2-(4-메톡시부틸)사이클로펜타-1,3-다이엔(21.2 g, 0.14 mol)의 혼합물을 무색 액체로서 20% 수율로 얻었다.

[0284]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta = 6.45 - 5.98$  (m, 3H), 3.41 - 3.36 (m, 2H), 3.32 (s, 3H), 2.95 - 2.80 (m, 2H), 2.47 - 2.36 (m, 2H), 1.64 - 1.45 (m, 4H).

[0285] EI-MS:  $m/z$ : 152.1.

[0286] 나트륨 사이클로펜타다이에나이드(THF 중의 2 M) 및 1-클로로-4-메톡시부탄을 Sigma-Aldrich사로부터 구입하여 그대로 사용하였다.

[0287] **B. Cp 리간드 1B(표 1)**



[0289] 나트륨 사이클로펜타다이에나이드(200 mL, 0.48 mol, THF 중의 2 M)를  $-65^\circ\text{C}$ 에서 THF(200 mL) 중의 1-클로로-3-메톡시프로판(51.11 g, 0.48 mol) 용액에 적하방식으로 첨가하였다. 결과적으로 생성된 혼합물을 밤새 실온으로 가온되도록 하였다. 결과적으로 생성된 고체를 여과하고 용매를  $20^\circ\text{C}$ 에서 감압 하에 조심스럽게 제거하였다. 증류( $40^\circ\text{C}$ , 0.11 밀리바)에 의한 최종 정제로 1-(3-메톡시프로필)사이클로펜타-1,3-다이엔 및 2-(3-메톡시프로필)사이클로펜타-1,3-다이엔(25.2 g, 0.18 mol)의 혼합물을 무색 액체로서 37% 수율로 얻었다.

[0290]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta = 6.45 - 6.00$  (m, 3H), 3.41 - 3.37 (m, 2H), 3.33 (s, 3H), 2.95 - 2.80 (m, 2H), 2.49 - 2.40 (m, 2H), 1.86 - 1.79 (m, 2H).

[0291] EI-MS:  $m/z$ :138.

[0292] 나트륨 사이클로펜타다이에나이드(THF 중의 2 M) 및 1-클로로-3-메톡시프로판을 Sigma-Aldrich사로부터 구입하여 그대로 사용하였다.

[0293] **C. Cp 리간드 1D(표 1)**



[0295] *n*-펜탄(150 mL) 중의 클로로메틸 메틸 에테르(16.82 mL, 0.22 mol) 용액을  $-65^\circ\text{C}$ 에서 *n*-펜탄(350 mL) 중의 나트륨 사이클로펜타다이에나이드(19.50 g, 0.22 mol)의 교반된 혼합물에 적하방식으로 첨가하였다. 결과적으로 생성된 혼합물을 밤새 실온으로 가온되도록 하였다. 결과적으로 생성된 고체를 여과하고 용매를  $20^\circ\text{C}$ 에서 감압 하에 조심스럽게 제거하였다. 칼럼 크로마토그래피(실리카겔; *n*-펜탄/메틸 *tert*-부틸 에테르 9:1)에 의한 최종 정제로 1-(메톡시메틸)사이클로펜타-1,3-다이엔 및 2-(메톡시메틸)사이클로펜타-1,3-다이엔(12.10 g, 0.09 mol; GC: 85%)의 혼합물을 무색 액체로서 41% 수율로 얻었다.

[0296]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta = 6.51 - 6.21$  (m, 3H), 4.19 - 4.17 (m, 2H), 3.25 - 3.22 (m, 3H), 2.99 - 2.94 (m, 2H).

[0297] EI-MS:  $m/z$ : 110.

[0298] 나트륨 사이클로펜타다이에나이드 및 클로로메틸 메틸 에테르를 Sigma-Aldrich사로부터 구입하여 그대로 사용하였다.

[0299] **D. Cp 리간드 2D(표 2)**



[0301] 다이에틸 에테르(700 mL) 중의 다이메틸아미노폴벤(20.00 g, 0.17 mol)의 현탁액을  $-15^\circ\text{C}$ 에서 다이에틸 에테르(100 mL) 중의  $\text{LiAlH}_4$ (7.52 g, 0.20 mol)의 현탁액에 적하방식으로 첨가하고 반응 혼합물을 추가로 150분 동안 이 온도에서 교반하였다. 물(30 mL) 및 NaOH 수용액(10 mL, 10 중량%)을  $-35^\circ\text{C}$ 에서 혼합물에 조심스럽게 첨가하였다. 황산 마그네슘을 첨가하고, 반응 혼합물을 실온으로 가온되도록 하였다. 혼합물을 여과하고, 용매를 제거

하였다. 증류를 통한 최종 정제로 [사이클로펜타-2,4-다이엔-1-일)메틸]다이메틸아민 및 [사이클로펜타-1,3-다이엔-1-일)메틸]다이메틸아민(7.10 g, 0.06 mol)을 무색 액체로서 35% 수율로 얻었다.

[0302]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  = 6.54 - 6.11 (m, 3H), 3.25 - 3.22 (m, 2H), 3.01 - 3.00 (m, 2H), 2.25 - 2.23 (m, 6H).

[0303] EI-MS:  $m/z$ : 123.1.

[0304] 다이메틸아미노폴렌을 Sigma-Aldrich사로부터 구입하여 그대로 사용하였다.

[0305] **중간 전구체 합성**

[0306] **A1.  $\text{La}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3]_3$ 의 합성**

[0307]  $\text{N}_2$ 로 채워진 클러브박스 안에서, THF(100 mL)를  $\text{LaBr}_3$ (4.29 g, 11.3 mmol) 및  $\text{K}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3]$ (6.0 g, 34.0 mmol)의 고체 혼합물, 및 교반 막대를 함유하고 있는 250 mL Schlenk 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 결과적으로 생성된 슬러리를 실온에서 16시간 동안  $\text{N}_2$  하에서 교반하였다. 그런 후 휘발성 물질을 진공 하에 제거하여 끈적거리는 오렌지색 고체를 얻었다. 미정제 물질을 톨루엔 추출 및 매질 프릿을 통한 여과에 의해 추가로 정제하고, 톨루엔을 진공 하에 제거하여 최종 생성물을 오렌지색 오일로서 얻었다(3.1 g, 49% 수율).

[0308]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  = 6.04 (m, 6H), 5.90 (m, 6H), 3.17 (m, 6H), 3.07 (s, 9H), 2.59 (t, 6H), 1.75 (m, 6H).

[0309] **A2.  $\text{La}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3]_3$ 의 합성**

[0310]  $\text{N}_2$ 로 채워진 클러브박스 안에서, THF(100 mL)를  $\text{LaBr}_3$ (2.39 g, 6.3 mmol) 및  $\text{K}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3]$ (3.10 g, 19.1 mmol)의 고체 혼합물, 및 교반 막대를 함유하고 있는 플라스크에 첨가하였다. 결과적으로 생성된 슬러리를 실온에서 18시간 동안  $\text{N}_2$  하에서 교반하였다. 그런 후 휘발성 물질을 진공 하에 제거하였다. 미정제 물질을 톨루엔 추출에 의해 추가로 정제하고, 톨루엔을 진공 하에 제거하여 최종 생성물을 오일로서 얻었다(1.9 g, 59% 수율).

[0311]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  = 2.66 (t,  $J$  = 6.5 Hz; 6H,  $-\text{CH}_2-$ ); 3.09 (s, 9H,  $-\text{OCH}_3$ ); 3.36 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 6H,  $-\text{CH}_2-\text{Cp}$ ); 5.89 (s, 12H,  $\text{CpH}_4$ ).

[0312] **B.  $\text{La}[\text{CpCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ 의 합성**

[0313]  $\text{N}_2$ 로 채워진 클러브박스 안에서, THF(100 mL)를  $\text{LaBr}_3$ (1.95 g, 5.2 mmol) 및  $\text{K}[\text{CpCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ (2.50 g, 15.5 mmol)의 고체 혼합물, 및 교반 막대를 함유하고 있는 250 mL Schlenk 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 결과적으로 생성된 슬러리를 실온에서 16시간 동안  $\text{N}_2$  하에서 교반하였다. 그런 후 휘발성 물질을 진공 하에 제거하여 황색 고체를 얻었다. 미정제 물질을  $\text{Et}_2\text{O}$  추출 및 매질 프릿을 통한 여과에 의해 추가로 정제하고,  $\text{Et}_2\text{O}$ 를 진공 하에 제거하여 최종 생성물을 황색 오일로서 얻었다(1.33 g, 51% 수율).

[0314]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  = 5.99 (m, 6H), 5.93 (m, 6H), 3.32 (s, 6H), 2.16 (s, 18H).

[0315] **최종 전구체 합성**

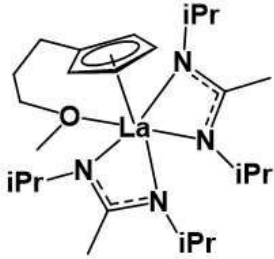
[0316] 실시예 1:  $\text{La}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3][(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NC}(\text{H})\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)]_2$  ("1B)-La-(3C)<sub>2</sub>")



[0318] N<sub>2</sub>로 채워진 클러브박스 안에서, La[Cp(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>(0.40 g, 0.72 mmol)의 톨루엔 용액을 La(FAMD)<sub>3</sub>(0.748 g, 1.44 mmol)으로 채워진 두꺼운 벽 압력 용기에 첨가하였다. 용액을 N<sub>2</sub> 하에 4시간 동안 100℃에서 가열하였다. 휘발성 물질을 진공 하에 제거하여 황색 고체를 얻었다. 미정제 물질을 120℃ 및 130 밀리토르에서 승화에 의해 추가로 정제하여 최종 생성물을 백색 고체로서 얻었다(0.45 g, 37% 수율).

[0319] **전구체 (1B)-La-(3C)<sub>2</sub>의 특성화:** 1H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz): δ = 8.20 (s, 2H), 6.56 (m, 2H), 6.31 (m, 2H), 3.18 - 3.08 (m, 6H), 3.07 (s, 3H), 2.65 (m, 2H), 1.66 (m, 2H), 1.21 (d, 24H). 이 전구체의 TGA를 도 1에 도시한다. TGA는 낮은 비휘발성 잔류물로 깔끔한 증발을 보여준다. 이 전구체의 TGA/DSC 분석을 도 2에 도시한다(스캔 속도 10 k/분).

[0320] **실시예 2: La[Cp(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>][(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)NC(CH<sub>3</sub>)N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)]<sub>2</sub>("(1B)-La-(3G)<sub>2</sub>")**

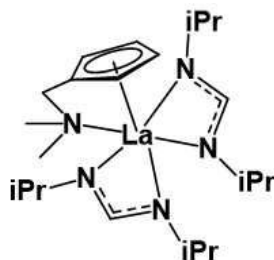


[0321]

[0322] N<sub>2</sub>로 채워진 클러브박스 안에서, La[Cp(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>(0.25 g, 0.45 mmol)의 톨루엔 용액을 La(iPr-AMD)<sub>3</sub>(0.50 g, 0.89 mmol)으로 채워진 두꺼운 벽 압력 용기에 첨가하였다. 용액을 N<sub>2</sub> 하에 4시간 동안 100℃에서 가열하였다. 휘발성 물질을 진공 하에 제거하여 황색 고체를 얻었다. 미정제 물질을 130℃ 및 130 밀리토르에서 승화에 의해 추가로 정제하여 최종 생성물을 백색 고체로서 얻었다(0.38 g, 51% 수율).

[0323] **전구체 (1B)-La-(3G)<sub>2</sub>의 특성화:** 1H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz): δ = 6.56 (m, 2H), 6.39 (m, 2H), 3.49 (m, 4H), 3.14-3.18 (m, 5H), 2.69 (m, 2H), 1.70 (s, 6H), 1.68 (m, 2H), 1.20 (d, 24H). 이 전구체의 TGA를 도 3에 도시한다. TGA는 낮은 비휘발성 잔류물로 깔끔한 증발을 보여준다.

[0324] **실시예 3: La[CpCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)NC(H)N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)]<sub>2</sub>("(2D)-La-(3C)<sub>2</sub>")**

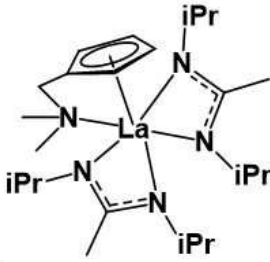


[0325]

[0326] N<sub>2</sub>로 채워진 클러브박스 안에서, La[CpCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>(0.50 g, 1.0 mmol)의 톨루엔 용액을 La(FAMD)<sub>3</sub>(1.03 g, 2.00 mmol)으로 채워진 두꺼운 벽 압력 용기에 첨가하였다. 용액을 N<sub>2</sub> 하에 4시간 동안 100℃에서 가열하였다. 휘발성 물질을 진공 하에 제거하여 유백색 고체를 얻었다. 미정제 물질을 130℃ 및 130 밀리토르에서 승화에 의해 추가로 정제하여 최종 생성물을 백색 고체로서 얻었다(0.85 g, 55% 수율).

[0327] **전구체 (2D)-La-(3C)<sub>2</sub>의 특성화:** 1H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz): δ = 8.18 (s, 2H), 6.51 (m, 2H), 6.43 (m, 2H), 3.42 (s, 2H), 3.05 (m, 4H), 2.06 (s, 6H), 1.17 (d, 24H). 이 전구체의 TGA를 도 4에 도시한다. TGA는 낮은 비휘발성 잔류물로 깔끔한 증발을 보여준다.

[0328] 실시예 4:  $\text{La}[\text{CpCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2][(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)]_2$  ("2D)-La-(3G)<sub>2</sub>")

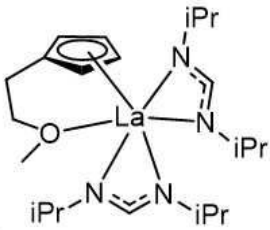


[0329]

[0330] N<sub>2</sub>로 채워진 글러브박스 안에서,  $\text{La}[\text{CpCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$  (0.27 g, 0.53 mmol)의 톨루엔 용액을  $\text{La}(\text{iPr-AMD})_3$  (0.60 g, 1.1 mmol)으로 채워진 두꺼운 벽 압력 용기에 첨가하였다. 용액을 N<sub>2</sub> 하에 4시간 동안 100°C에서 가열하였다. 휘발성 물질을 진공 하에 제거하여 황색 고체를 얻었다. 미정제 물질을 150°C 및 130 밀리토르에서 승화에 의해 추가로 정제하여 최종 생성물을 백색 고체로서 얻었다 (0.49 g, 56% 수율).

[0331] 전구체 (2D)-La-(3G)<sub>2</sub>의 특성화: 1H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz): δ = 6.51 (m, 2H), 6.47 (m, 2H), 3.45 (m, 4H), 3.41 (s, 2H), 2.10 (s, 6H), 1.67 (s, 6H), 1.18 (d, 24H). 이 전구체의 TGA를 도 5에 도시한다. TGA는 낮은 비휘발성 잔류물로 깔끔한 증발을 보여준다.

[0332] 실시예 5:  $\text{La}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3][(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NC}(\text{H})\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)]_2$  ("1C)-La-(3C)<sub>2</sub>")



[0333]

[0334] N<sub>2</sub>로 채워진 글러브박스 안에서,  $\text{La}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3]_3$  (0.36 g, 0.72 mmol)의 톨루엔 용액을  $\text{La}(\text{FAMD})_3$  (0.748 g, 1.44 mmol)에 첨가하였다. 용액을 N<sub>2</sub> 하에 4시간 동안 100°C에서 가열하였다. 휘발성 물질을 진공 하에 제거하여 갈색 고체를 얻었다. 미정제 물질을 170°C 및 28 밀리토르에서 승화에 의해 추가로 정제하여 최종 생성물을 백색 고체로서 얻었다 (0.50 g, 45% 수율).

[0335] 전구체 (1C)-La-(3C)<sub>2</sub>의 특성화: 1H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz): δ = 1.18 (d, J = 6.6 Hz, 24H, 8 -CH<sub>3</sub>); 2.58 (t, J = 5.8 Hz, 2H -CH<sub>2</sub>-); 3.10 (qq, J = 6.5 Hz, 4H, -CHMe<sub>2</sub>); 3.11 (s; 3H, -OMe); 3.47 (t, J = 5.8 Hz, 2H; -CH<sub>2</sub>-Cp); 6.36 (t, J = 2.6 Hz, 2H, CpH<sub>2</sub>); 6.47 (t, J = 2.6 Hz, 2H, CpH<sub>2</sub>). 이 전구체의 TGA/DSC 분석을 도 6에 도시한다(스캔 속도 10 k/분).

[0336]  $\text{La}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3][(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NC}(\text{H})\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)]_2$  ("1B)-La-(3C)<sub>2</sub>")로의 란타넘 산화물 필름의 원자층 증착

[0337] Atomic Premium CN-1 200 mm 반응기를 사용하여 본 발명의 전구체를 사용한 란타넘 산화물 필름의 원자층 증착을 입증하였다. 전구체인 (1B)-La-(3C)<sub>2</sub>는 160°C(앰플 벽 온도)에서 유지한 SS316 앰플(콘테이너)로부터 전달되었다. 50 sccm의 아르곤 캐리어 가스 흐름을 사용하여 전구체 증기를 반응기 챔버에 전달하였다. 반응기 챔버 압력은 1 토르였다. Si 및 SiO<sub>2</sub> 기판을 사용하여 란타넘 산화물 필름을 증착시켰다. 란타넘 산화물 필름 두께를 타원계측법에 의해 측정하였고 증착된 란타넘 산화물 필름의 단면 SEM 이미지를 사용하여 엑스레이 형광(XRF)을 보정하였다.

[0338] 실시예 6: Si 웨이퍼 상에서 전구체 열분해 테스트

[0339] 이 실험에서 전구체 증기를 아르곤 퍼징에 의해 분리된 펄스 방식으로 증착 챔버에 전달하였다. 펄스 순서는: 5초 전구체 펄스 및 20초의 아르곤 퍼징이었다. 전구체/Ar 퍼징 사이클의 총 수는 100이었다. 이 실험에서 산화제의 부재 하에 전구체의 양호한 열적 안정성을 입증하기 위하여 산화제 펄스를 사용하지 않았다. 양호한 열적

안정성(산화제의 부재 하에 증착의 결여)은 원자층 증착 공정에 대한 중요한 전구체 특성이다. 웨이퍼 온도를 200℃에서 450℃까지 변화시켰다. 실험 후 표면 상의 란타넘 층 밀도를 엑스레이 형광 분석에 의해 측정하고 도 7에 도시한다. 란타넘 필름은 산화제의 부재 하에 적어도 350℃까지 증착되지 않았고 이것은 이 전구체가 적어도 이 웨이퍼 온도까지는 원자층 증착을 위해 사용될 수 있음을 시사한다.

**[0340] 실시예 7: 증착 공정 동안 전구체 포화 거동**

**[0341]** 이 실험에서 란타넘 산화물 필름을 다음의 단계를 포함하는 원자층 증착 방법에 의해 증착시켰다:

- [0342]** a. Si 또는 SiO<sub>2</sub> 기판을 반응 용기에 제공하는 단계
- [0343]** b. 반응 용기에 (1B)-La-(3C)<sub>2</sub> 전구체를 도입하는 단계
- [0344]** c. 반응 용기를 아르곤으로 퍼징하는 단계
- [0345]** d. 반응 용기에 오존을 도입하는 단계
- [0346]** e. 반응 용기를 아르곤으로 퍼징하는 단계
- [0347]** f. 원하는 두께의 전이 금속 함유 필름이 얻어질 때까지 단계 b 내지 e를 순차적으로 반복하는 단계.

**[0348]** 란타넘 전구체 펄스를 펄스 시간을 증가시킴에 따라 포화 거동을 입증하기 위하여 1초에서 3초로 변경하였다. 전구체 펄스 후 Ar 퍼지는 10초였고, 오존 펄스는 1초였으며, 전구체 펄스 후 Ar 퍼지는 30초였다. ALD 사이클의 수는 100이었다. 도 8은 200 및 250℃에서 양호한 포화 거동 및 275℃ 웨이퍼 온도에서 약한 포화를 보여준다. 포화 거동은 원자층 증착 공정의 핵심 특징 중 하나이다.

**[0349] 실시예 8: ALD 사이클의 수 대비 필름 두께**

**[0350]** 이 실험에서 란타넘 산화물 필름을 다음의 단계를 포함하는 원자층 증착 방법에 의해 증착시켰다:

- [0351]** a. Si 또는 SiO<sub>2</sub> 기판을 반응 용기에 제공하는 단계
- [0352]** b. 반응 용기에 (1B)-La-(3C)<sub>2</sub> 전구체를 도입하는 단계
- [0353]** c. 반응 용기를 아르곤으로 퍼징하는 단계
- [0354]** d. 반응 용기에 오존을 도입하는 단계
- [0355]** e. 반응 용기를 아르곤으로 퍼징하는 단계
- [0356]** f. 원하는 두께의 전이 금속 함유 필름이 얻어질 때까지 단계 b 내지 e를 순차적으로 반복하는 단계.

**[0357]** 란타넘 전구체 펄스는 1초였다. 전구체 펄스 후 Ar 퍼지는 10초였고, 오존 펄스 시간은 1초였으며, 전구체 펄스 후 Ar 퍼지는 30초였다. ALD 사이클의 수는 사이클의 수 대비 란타넘 산화물 필름의 선형 성장을 입증하기 위하여 100 내지 300이었다. 웨이퍼 온도는 200℃, 250℃, 275℃, 300℃ 및 325℃였다. 도 9는 사이클의 수에 따른 란타넘 산화물 필름의 선형 성장을 보여준다. 사이클의 수의 증가에 따른 선형 성장은 원자층 증착 공정의 또 다른 특징이다. 아래의 표는 250℃ 내지 325℃에서 ALD 증착 속도의 유의한 변화가 없음을 보여주며, 이것은 본 발명의 전구체에 대해 상대적으로 넓은 ALD 열적 창을 시사한다.

온도, °C	LaOx 증착 속도, Å/사이클	
	Si 기판 상에서	SiO <sub>2</sub> 기판 상에서
200	0.46	0.47
250	0.67	0.67
275	0.72	0.74
300	0.73	0.71
325	0.68	0.66

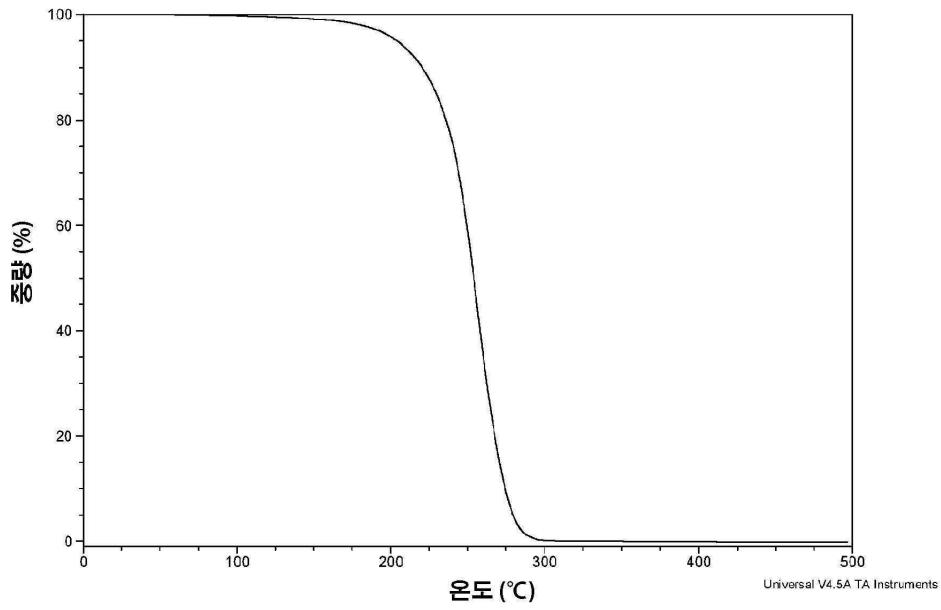
**[0358] 실시예 9: 란타넘 산화물 필름의 증착**

**[0360]** 이 실험에서 란타넘 산화물 필름을 다음 단계를 포함하는 원자층 증착 방법에 의해 증착시켰다:

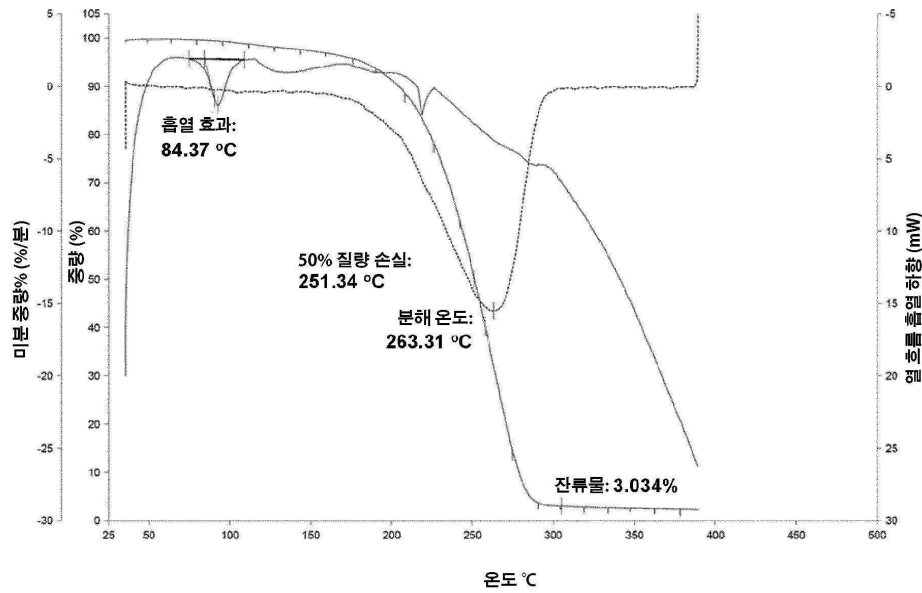
- [0361] a. Si 또는 SiO<sub>2</sub> 기판을 반응 용기에 제공하는 단계
- [0362] b. 반응 용기에 (1B)-La-(3C)<sub>2</sub> 전구체를 도입하는 단계
- [0363] c. 반응 용기를 아르곤으로 퍼징하는 단계
- [0364] d. 반응 용기에 오존을 도입하는 단계
- [0365] e. 반응 용기를 아르곤으로 퍼징하는 단계
- [0366] f. 원하는 두께의 전이 금속 함유 필름이 얻어질 때까지 단계 b 내지 e를 순차적으로 반복하는 단계.
- [0367] 란타넘 전구체 펄스는 2초였다. 전구체 펄스 후 Ar 퍼지는 20초였고, 오존 펄스는 5초였으며, 전구체 펄스 후 Ar 퍼지는 20초였다. ALD 사이클의 수는 100이었다. 웨이퍼 온도는 200℃였다. 도 10은 SiO<sub>2</sub> 기판 상에 증착된 란타넘 산화물 필름의 단면 SEM 이미지를 도시한다. 도 12는 Si 기판 상에 증착된 란타넘 산화물 필름의 하향식 SEM 이미지를 도시한다.
- [0368] **실시예 10: 란타넘 산화물 필름의 증착**
- [0369] 이 실험에서 란타넘 산화물 필름을 다음 단계를 포함하는 원자층 증착 방법에 의해 증착시켰다:
- [0370] a. Si 또는 SiO<sub>2</sub> 기판을 반응 용기에 제공하는 단계
- [0371] b. 반응 용기에 (1B)-La-(3C)<sub>2</sub> 전구체를 도입하는 단계
- [0372] c. 반응 용기를 아르곤으로 퍼징하는 단계
- [0373] d. 반응 용기에 오존을 도입하는 단계
- [0374] e. 반응 용기를 아르곤으로 퍼징하는 단계
- [0375] f. 원하는 두께의 전이 금속 함유 필름이 얻어질 때까지 단계 b 내지 e를 순차적으로 반복하는 단계.
- [0376] 란타넘 전구체 펄스는 2초였다. 전구체 펄스 후 Ar 퍼지는 10초였고, 오존 펄스는 1초였으며, 전구체 펄스 후 Ar 퍼지는 30초였다. ALD 사이클의 수는 300이었다. 웨이퍼 온도는 200℃였다. 도 11은 SiO<sub>2</sub> 기판 상에 증착된 란타넘 산화물 필름의 단면 SEM 이미지를 도시한다. 도 13은 Si 기판 상에 증착된 란타넘 산화물 필름의 하향식 SEM 이미지를 도시한다.
- [0377] 전술한 설명은 주로 예시의 목적으로 의도된다. 비록 개시되고 청구된 주제가 예시적인 구현예와 관련하여 제시되고 기술되었지만, 기술분야에 숙련된 사람들에게 개시되고 청구된 주제의 사상 및 범주를 벗어나지 않으면서 그 형태 및 세부 사항에 대한 전술한 내용 및 다양한 기타 변경, 생략, 및 추가가 이루어질 수 있음이 이해되어야 한다.

도면

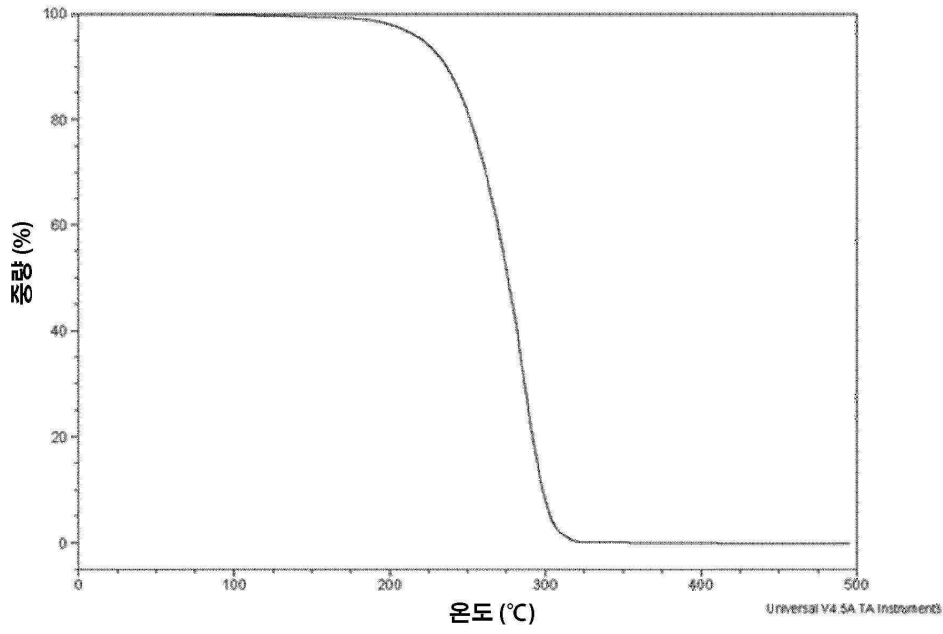
도면1



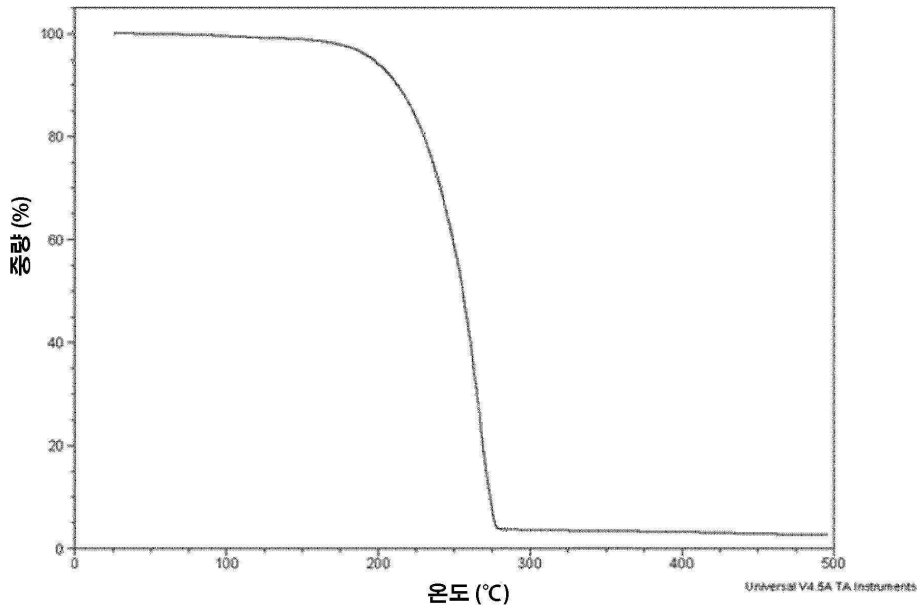
도면2



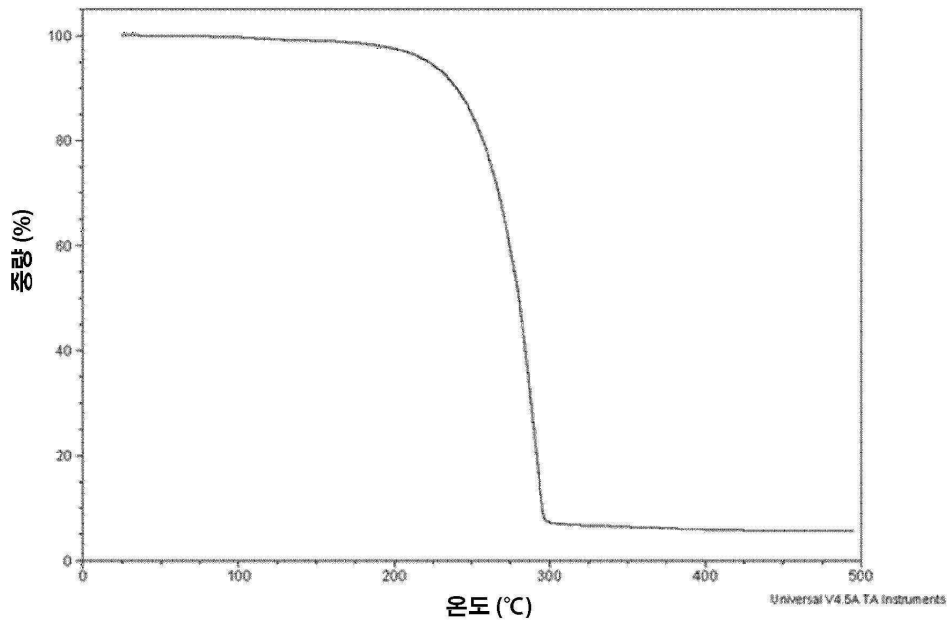
도면3



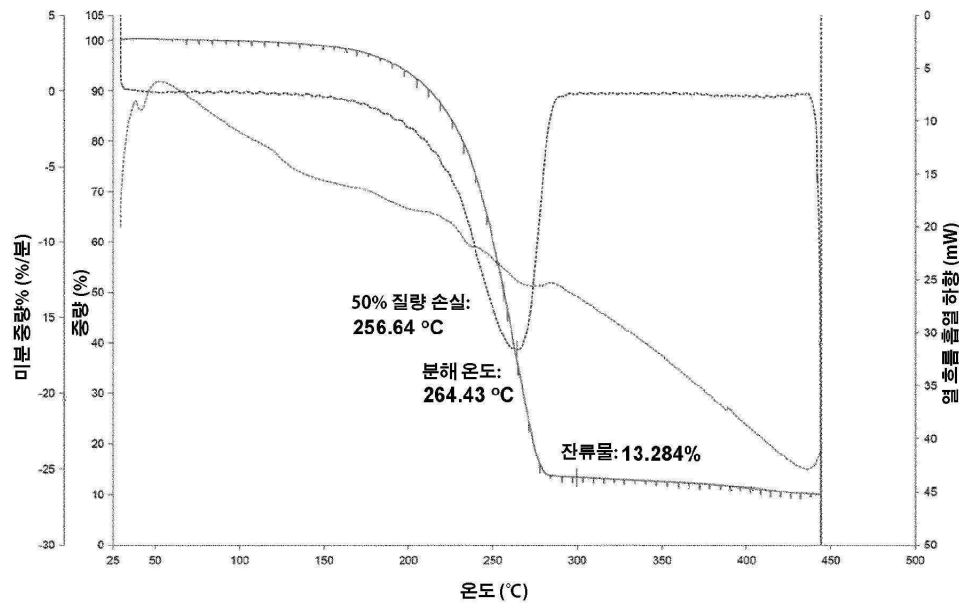
도면4



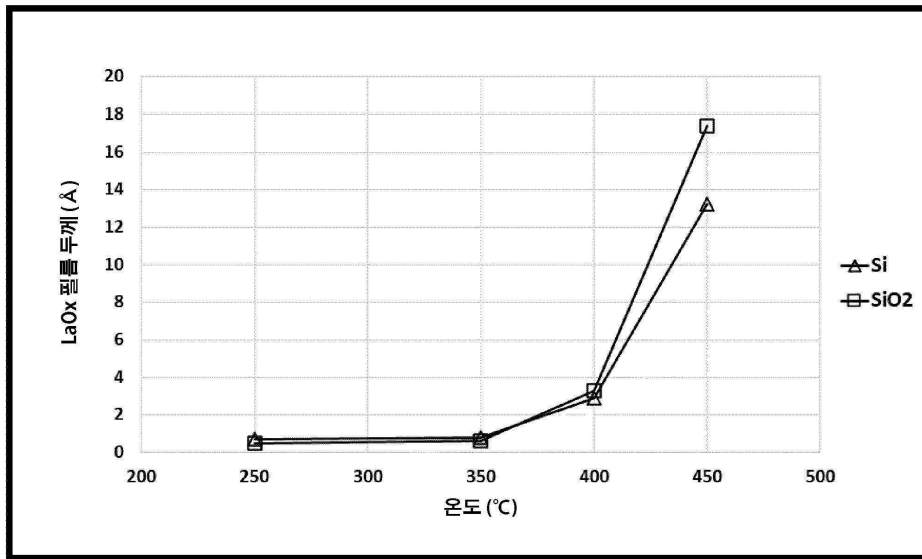
도면5



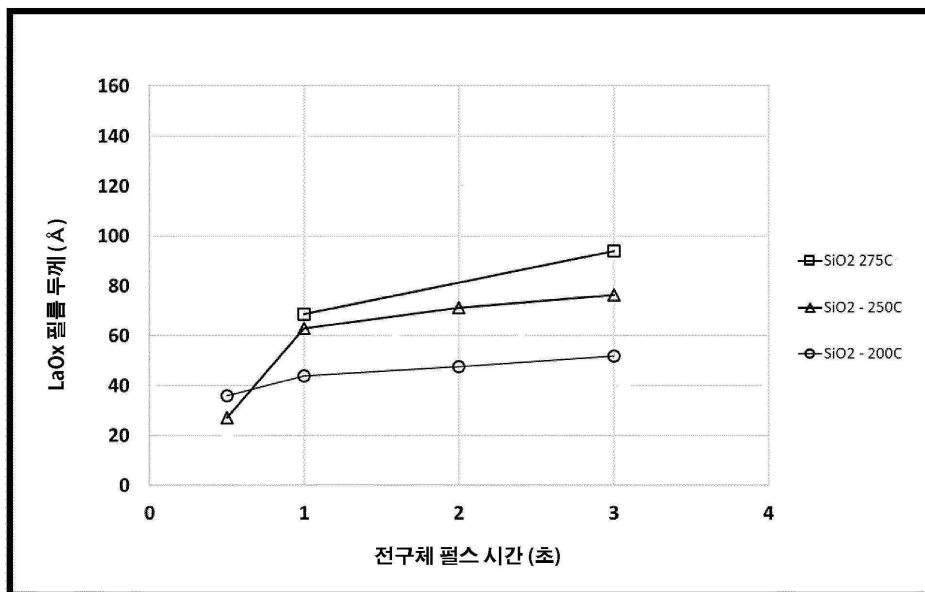
도면6



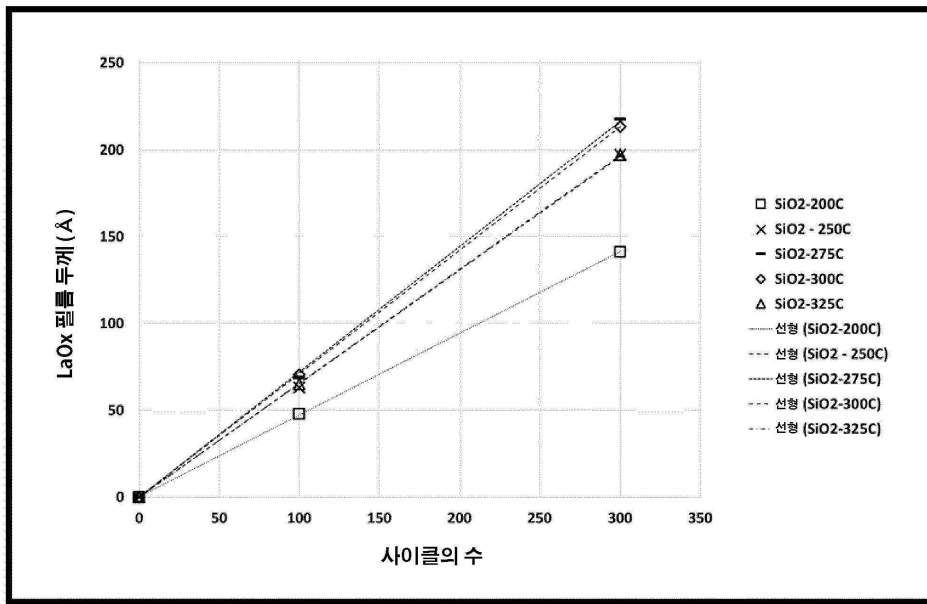
도면7



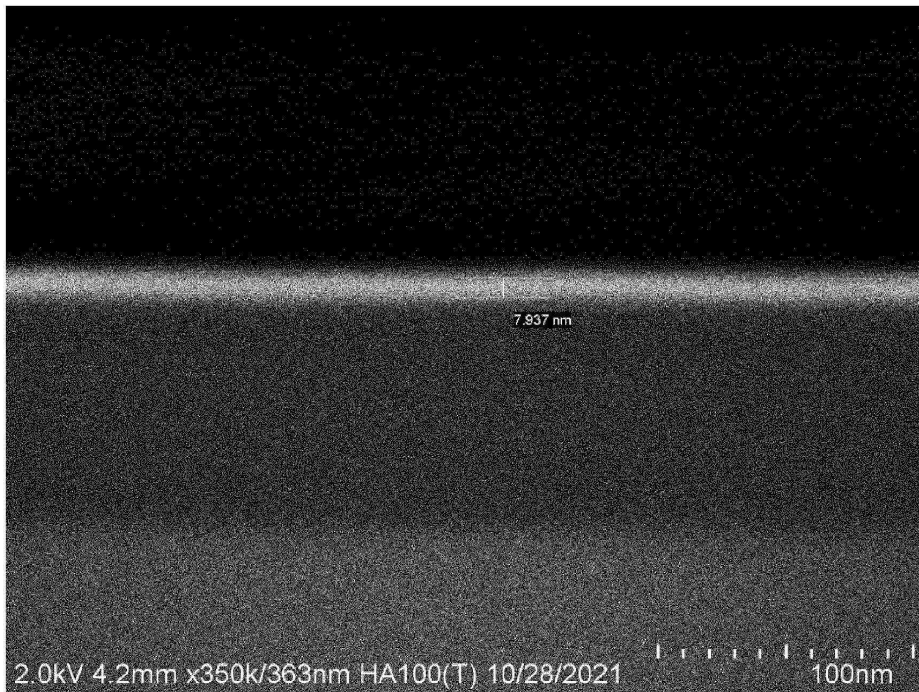
도면8



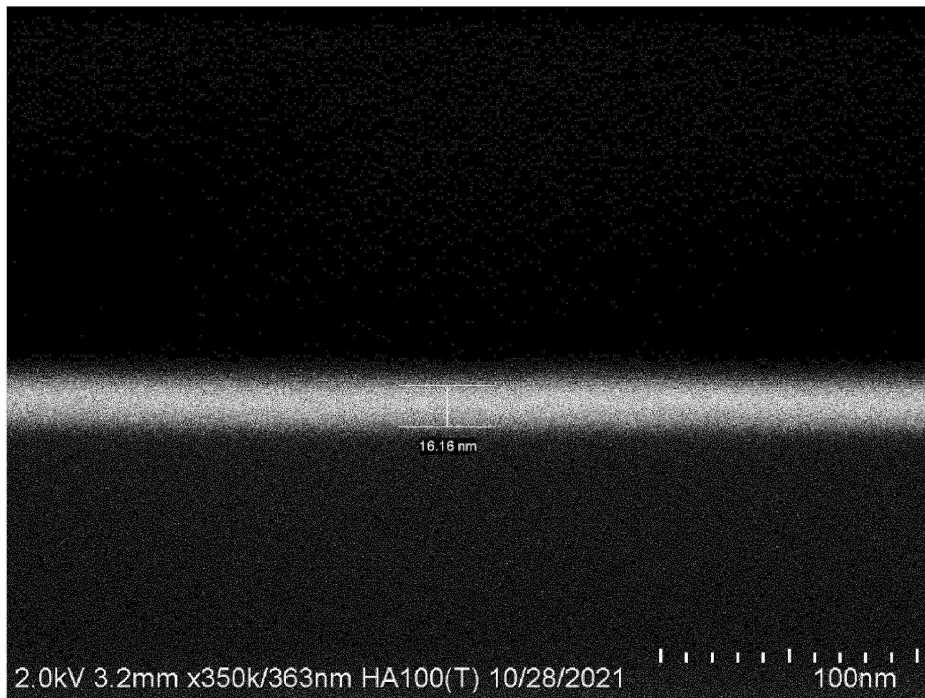
도면9



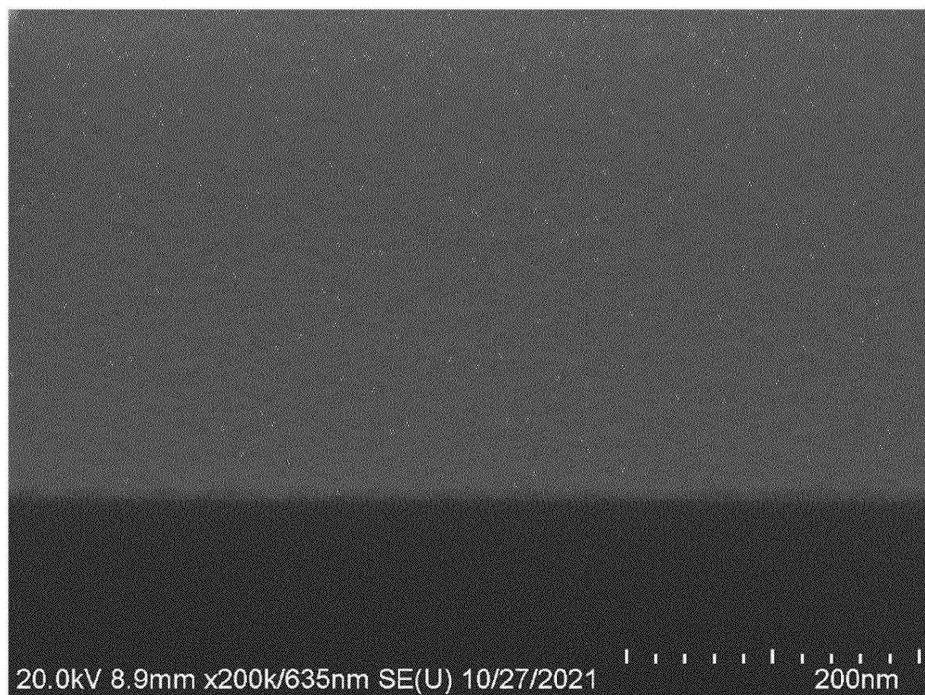
도면10



도면11



도면12



도면13

