



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년07월01일

(11) 등록번호 10-1532995

(24) 등록일자 2015년06월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*C07F 11/00* (2006.01) *C23C 16/18* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7023665

(22) 출원일자(국제) 2013년01월18일

심사청구일자 2014년09월05일

(85) 번역문제출일자 2014년08월25일

(65) 공개번호 10-2014-0116223

(43) 공개일자 2014년10월01일

(86) 국제출원번호 PCT/US2013/022260

(87) 국제공개번호 WO 2013/112383

국제공개일자 2013년08월01일

(30) 우선권주장

61/591,002 2012년01월26일 미국(US)

61/711,770 2012년10월10일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

J. Mater. Sci. 2012, 47, 2057-2071

Science of Synthesis, 2003, 229-281

(73) 특허권자

시그마-알드리치 컴퍼니., 엘엘씨

미국 미주리 63103 세인트 루이스 스프리스 스트리트 3050

(72) 발명자

오데드라 라예쉬

영국 더블유에이14 5엔유 첼셔 얼트린캡 맨체스터 로드 221

가렛 션

영국 씨에이취62 0에이취 위럴 이스트햄 스탠리 레인 35

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

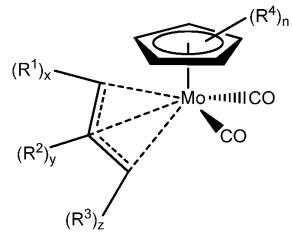
심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 몰리브덴 알릴 핵체 및 박막 증착에서의 이의 용도

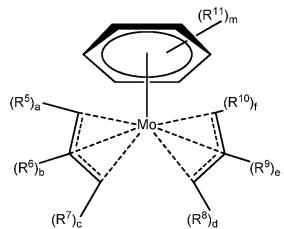
## (57) 요 약

본 발명은 몰리브덴 착체 및 CVD 및 ALD와 같은 박막 증착에서의 이의 용도에 관한 것이다. 당해 몰리브덴 착체는 구조상 화학식 I 및 화학식 II에 상응한다.

## 화학식 I



## 화학식 II



위의 화학식 I 및 II에서,

$R^1, R^3, R^5, R^7, R^8$  및  $R^{10}$ 은 각각 독립적으로 알킬이고,

$R^2, R^6$  및  $R^9$ 은 독립적으로 알킬이고,

$R^4$  및  $R^{11}$ 은 각각 독립적으로 알킬, 알케닐 및 알키닐로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

x, z, a, c, d 및 f는 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

b 및 e는 독립적으로 0 또는 1이고,

n 및 m은 독립적으로 0 내지 5이다.

## (72) 발명자

셀리 마크

미국 01845 메사츄세츠주 노스 앤도버 메이 스트릿  
16

## 칸줄리아 라비

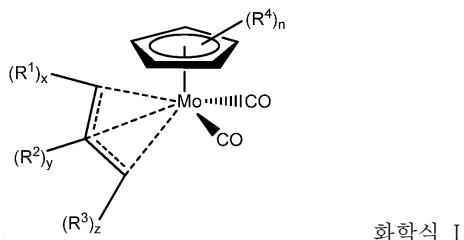
미국 01845 메사츄세츠주 노스 앤도버 올드 팜 로  
드 150

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

구조상 화학식 I에 상응하는 유기금속 착체(organometallic complex)로서,



위의 화학식 I에서

$R^1$  및  $R^3$ 은 각각 독립적으로 알킬이고;

$R^2$ 는 알킬이고;

$R^4$ 는 각각 독립적으로 알킬, 알케닐 및 알키닐로 이루어진 그룹으로부터 선택되고;

x 및 z는 독립적으로 0, 1 또는 2이고;

y는 0 또는 1이고; 및

n은 0 내지 5이며;

n이 0인 경우,  $R^1$ ,  $R^2$  또는  $R^3$ 은, 존재하는 경우,  $C_2-C_8$ -알킬이고; 및

n이 1인 경우,  $R^1$  또는  $R^3$ 은, 존재하는 경우,  $C_2-C_8$ -알킬인, 유기금속 착체.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

$R^1$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 각각 독립적으로  $C_1-C_8$ -알킬이고;  $R^2$ 는 알킬이며;

n이 0인 경우,  $R^1$ ,  $R^2$  또는  $R^3$ 은, 존재하는 경우,  $C_2-C_8$ -알킬이고; 및

n이 1인 경우,  $R^1$  또는  $R^3$ 은, 존재하는 경우,  $C_2-C_8$ -알킬인, 유기금속 착체.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

n은 0 또는 1인, 유기금속 착체.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

n은 2 내지 5인, 유기금속 착체.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

x 및 z가 0인, 유기금속 치체.

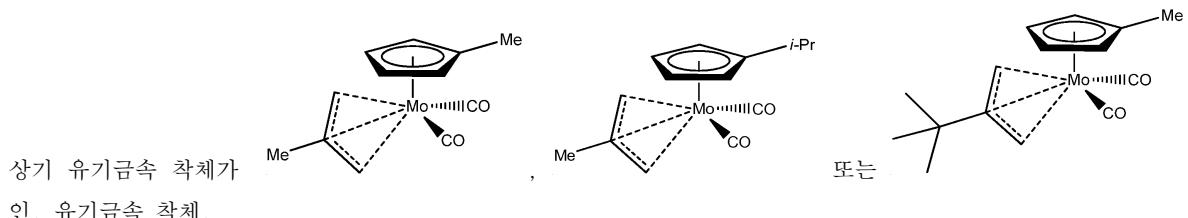
### 청구항 6

제5항에 있어서,

y가 1인, 유기금속 치체.

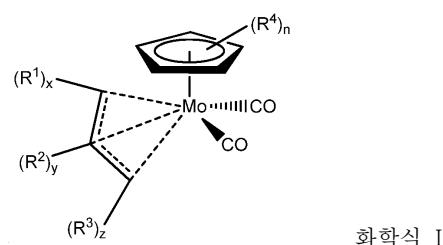
### 청구항 7

제1항에 있어서,



### 청구항 8

기상 증착(vapor deposition) 공정에 의한 몰리브덴-함유 막을 형성하는 방법으로서, 상기 방법은 구조상 화학식 I에 상응하는 하나 이상의 유기금속 치체를 증발시키는 것을 포함하고;



위의 화학식 I에서,

R<sup>1</sup> 및 R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 알킬이고;

R<sup>2</sup>는 알킬이고;

R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 알킬, 알케닐 및 알키닐로 이루어진 그룹으로부터 선택되고;

x 및 z는 독립적으로 0, 1 또는 2이고;

y는 0 또는 1이고; 및

n은 0 내지 5인, 방법.

### 청구항 9

제8항에 있어서,

R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알킬이고; 및

R<sup>2</sup>는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알킬인, 방법.

### 청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서,

R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬이고; 및

$R^2$ 는  $C_1-C_4$ -알킬인, 방법.

### 청구항 11

제8항 또는 제9항에 있어서,

$n$ 은 0 또는 1인, 방법.

### 청구항 12

제8항 또는 제9항에 있어서,

$n$ 은 2 내지 5인, 방법.

### 청구항 13

제8항 또는 제9항에 있어서,

$x$  및  $z$ 가 0인, 방법.

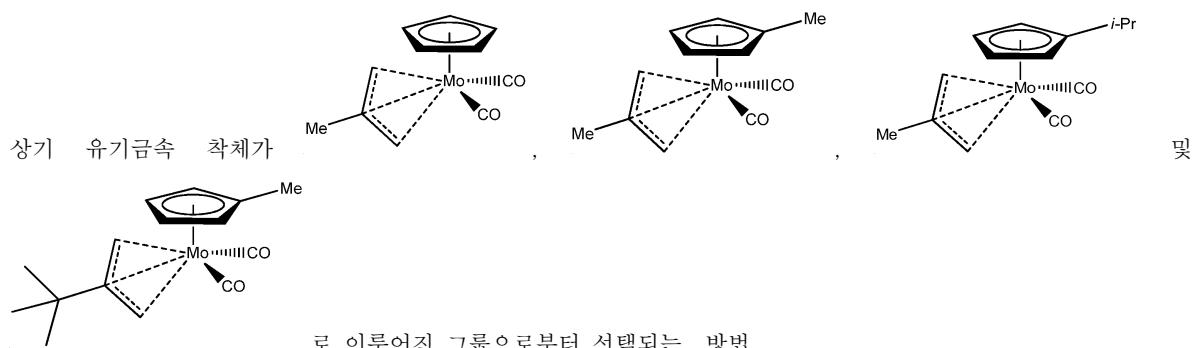
### 청구항 14

제13항에 있어서,

$y$ 가 0인, 방법.

### 청구항 15

제8항에 있어서,



### 청구항 16

제8항, 제9항 및 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기상 증착 공정이 화학 기상 증착인, 방법.

### 청구항 17

제16항에 있어서,

상기 화학 기상 증착이 펠스화 화학 기상 증착, 액체 주입 화학 기상 증착, 및 연속식 유동 화학 기상 증착으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 방법.

### 청구항 18

삭제

### 청구항 19

제8항, 제9항 및 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기상 증착 공정이 원자 층 증착인, 방법.

#### 청구항 20

제19항에 있어서,

상기 원자 층 증착이 액체 주입 원자 층 증착 또는 플라즈마-강화 원자 층 증착인, 방법.

#### 청구항 21

제8항, 제9항 및 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 하나 이상의 유기금속 착체가 산소 공급원의 펄스와 교대되는 펄스로 기판에 전달되어 금속 산화물 막을 형성하고, 상기 산소 공급원은 H<sub>2</sub>O, 공기, O<sub>2</sub> 및 오존으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 방법.

#### 청구항 22

삭제

#### 청구항 23

삭제

#### 청구항 24

삭제

#### 청구항 25

삭제

#### 청구항 26

삭제

#### 청구항 27

삭제

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본원은 2012년 1월 26일자로 출원된 미국 가특허원 제61/591,002호 및 2012년 10월 10일자로 출원된 미국 가특허원 제61/711,770호에 대한 우선권을 주장하며, 이의 전체 내용은 이로써 전체적으로 모든 목적에서 각각 본원에 참조로 인용된다.

[0003] 발명의 분야

[0004] 본 발명은 몰리브덴(Mo) 착체 및 이러한 착체를 사용하는 화학 증착(CVD) 또는 원자 층 증착(ALD)에 의한 박층의 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0005] 다양한 유기금속 전구체를 사용하여 금속 박막을 형성한다. 박막의 증착을 위해 다양한 기술이 사용되어 왔다. 이러한 기술로는 반응성 스퍼터링, 이온 보조 증착, 콜-겔 증착, CVD(금속유기 CVD 또는 MOCVD로도 공지되어 있음) 및 ALD(원자 층 에피택시로도 공지되어 있음)가 포함된다. CVD 및 ALD 공정은 양호한 조성 조절성, 높은

막 균일성, 양호한 도핑 조절성을 갖고, 중요하게는, 매우 비평면적인 마이크로 전자 장치 기하에 대한 우수한 등각 단차 피복성(conformal step coverage)을 제공하는 이점이 있어, 갈수록 더 사용되고 있다.

[0006] CVD는 전구체를 사용하여 기판 위에 박막을 형성하는 화학적 공정이다. 통상적인 CVD 공정에서, 전구체는 저압 또는 상압 반응 챔버내 기판(예: 웨이퍼) 위로 통과시킨다. 전구체는 기판 표면에서 반응 및/또는 분해하여 증착 물질의 박막을 생성한다. 휘발성 부산물은 반응 챔버를 통한 기류에 의하여 제거한다. 증착된 막 두께는 이러한 온도, 압력, 기류 용적 및 균일성, 화학적 고갈 효과 및 시간과 같은 다수의 파라미터의 조화에 좌우되며, 조절하기 곤란할 수 있다.

[0007] ALD 또한 박막의 증착 방법이다. 이는 정확한 두께 조절을 제공하고 변화하는 조성을 갖는 기판 위로 전구체에 의하여 제공되는 물질의 등각 박막을 증착시킬 수 있는 표면 반응을 기본으로 한 자체 제한적이고 순차적이고 독특한 막 성장 기술이다. ALD에서, 전구체는 반응 동안 분리된다. 제1 전구체는 기판 위로 통과시켜 기판 위에 단층을 생성한다. 어떠한 과량의 미반응 전구체라도 반응 챔버에서 펌핑시켜 빼낸다. 이어서, 제2 전구체를 기판 위로 통과시키고, 제1 전구체와 반응시켜, 기판 표면상 막의 제1 형성된 단층 위로 막의 제2 단층을 형성한다. 이러한 사이클을 반복하여 목적하는 두께를 갖는 막을 생성한다. ALD 막 성장은 자체 제한적이고 표면 반응을 기본으로 하여, 나노미터 두께 규모로 조절될 수 있는 균일한 증착을 생성한다.

[0008] 박막은 나노기술 및 반도체 장치의 제작과 같은, 다양한 중요한 애플리케이션 분야가 있다. 이러한 애플리케이션의 예는 전도성 막, 고굴절률 광학 피막, 부식 보호 피막, 광촉매 자체 정화 유리 피막, 생활화성 피막, 전계효과 트랜지스터(FET)에서의 유전 커패시터 층 및 게이트 유전 절연 막, 커패시터 전극, 게이트 전극, 접착 확산 배리어 및 접착 회로를 포함한다. 박막은 또한 동적 랜덤 액세스 메모리(DRAM)용 고- $\kappa$  유전 옥사이드 및 적외선 검출기 및 비휘발성 강유전성 랜덤 액세스 메모리(NV-FeRAM)에 사용되는 강유전성 페로브스카이트와 같은, 마이크로 전자 장치용으로 사용되기도 한다. 마이크로 전자 장치 부품의 지속적 크기 감소로 이러한 박막의 사용에 대한 요구가 증가하였다.

[0009] 몰리브덴의 산화물 및 질화물은 다수의 중요한 애플리케이션 분야가 있다. 예를 들면, 이산화몰리브덴( $\text{MoO}_2$ )은 통상의 금속 유사 전도성을 나타내고, 탄화수소 산화 촉매, 고체 산화물 연료 전지(SOFC) 음극(anode) 및 고정 전용량 기억적 리튬 이온 전지(LIB) 음극에서의 애플리케이션이 밝혀졌다. 예를 들면, 문헌[참조: E11efson, C. A., et al., *J. Mater. Sci.* 2012, 47, 2057-2071]을 참조한다. 삼산화몰리브덴( $\text{MoO}_3$ )은 흥미로운 전기변색 및 촉매 특성을 나타내며, 나노-구조화 기체 센서 및 고체 상태 리튬 이온 전지에서의 애플리케이션이 밝혀졌다. 예를 들면, 문헌[참조: Diskus, M., et al., *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 705-710]을 참조한다. 마지막으로, 전이금속 질화물의 박막이 일반적으로 양호한 기계적 및 화학적 안정성을 갖는 것으로 오랫동안 공지되어 왔다. 질화몰리브덴( $\text{MoN}$  및/또는  $\text{Mo}_2\text{N}$ ) 막은 마이크로 전자 확산 배리어, 고-T<sub>c</sub> 초전도체, 및 마찰 및 보호 피막을 포함한 애플리케이션을 위하여 연구되어 왔다. 예를 들면, 문헌[참조: Miikkulainen, V., et al., *Chem. Mater.* 2007, 19, 263-269]을 참조한다.

[0010] 문헌[참조: Theopold, K. H., et al., *Science of Synthesis*, 2003, 229-281]에는 Mo 착체  $\text{CpMo}(\text{CO})_2(n^3-2-\text{메틸알릴})$ 의 합성 및 분리가 보고되어 있다.

[0011] 문헌[참조: Green, J., et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1973, 1403-1408 and *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1973, 1952-1954]에는 Mo 착체  $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Mo}(n^3-\text{알릴})_2$ 의 합성 및 분리가 보고되어 있다.

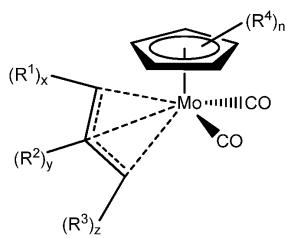
[0012] CVD 및 ALD에 사용하기 위한 현재의 몰리브덴 전구체는 반도체와 같은 차세대 장치의 제작을 위한 신규한 공정을 수행하는 데 필요한 성능을 제공하지 않는다. 예를 들면, 개선된 열 안정성, 보다 높은 휘발성, 증가된 증기압 및 증가된 증착 속도가 요구된다.

### 발명의 내용

[0013] 발명의 개요

[0014] 한 양태에서, 구조상 화학식 I에 상응하는 유기금속 착체가 제공된다:

[0015] [화학식 I]



[0016]

[0017] 위의 화학식 I에서,

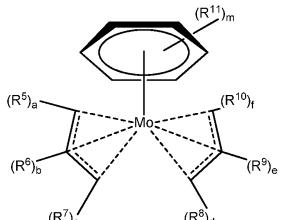
[0018]  $R^1$  및  $R^3$ 은 각각 독립적으로 알킬이고,[0019]  $R^2$ 는 알킬이고,[0020]  $R^4$ 는 각각 독립적으로 알킬, 알케닐 및 알키닐로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,[0021] x 및 z는 독립적으로 0, 1 또는 2 $^\circ$ 이고,

[0022] y는 0 또는 1이고,

[0023] n은 0 내지 5이다.

[0024] 또 다른 양태에서, 구조상 화학식 II에 상응하는 유기금속 착체가 제공된다:

[0025] [화학식 II]



[0026]

[0027] 위의 화학식 II에서,

[0028]  $R^5$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  및  $R^{10}$ 은 각각 독립적으로 알킬이고,[0029]  $R^6$  및  $R^9$ 는 독립적으로 알킬이고,[0030]  $R^{11}$ 은 각각 독립적으로 알킬, 알케닐 및 알키닐로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,[0031] a, c, d 및 f는 독립적으로 0, 1 또는 2 $^\circ$ 이고,

[0032] b 및 e는 독립적으로 0 또는 1이고,

[0033] m은 0 내지 6이다.

[0034] CVD 및 ALD와 같은 기상 증착 공정에 의해 몰리브덴 함유 막을 형성하는 방법은 본원에서 본원의 화학식 I 및/또는 화학식 II에 따르는 유기 금속 착체를 사용하여 제공된다.

[0035] 위에서 요약한 양태의 특정 측면을 포함한 기타 양태는 후속하는 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은  $CpMo(CO)_2(n^3-2\text{-메틸알릴})$ 의 중량 손실율(%) 대 온도를 나타내는 열 중량 분석(TGA) 데이터를 그래프로 나타낸다.

도 2는  $\text{MeCpMo}(\text{CO})_2$ ( $n^3$ -2-메틸알릴)의 중량 손실율(%) 대 온도를 나타내는 TGA 데이터를 그래프로 나타낸다.

도 3은  $i\text{-PrCpMo}(\text{CO})_2$ ( $n^3$ -2-메틸알릴)의 중량 손실율(%) 대 온도를 나타내는 TGA 데이터를 그래프로 나타낸다.

도 4는  $\text{MeCpMo}(\text{CO})_2$ ( $n^3$ -2-3급 부틸알릴)의 중량 손실율(%) 대 온도를 나타내는 TGA 데이터를 그래프로 나타낸다.

도 5는 몇 가지 양태에 따르는, CVD 및 ALD에 사용되는 반응기의 도식이다. 표시하는 경우, "MFC"는 질량 유량 제어기를 말한다.

도 6a는  $350^\circ\text{C}$ 에서 CVD에 의하여 수소 말단 Si(100) 위에 증착된 Mo 함유 막의 주사 전자 현미경(SEM) 현미경 사진이다.

도 6b는  $350^\circ\text{C}$ 에서 CVD에 의하여 수소 말단 Si(100) 위에 증착된 Mo 함유 막의 SEM 현미경 사진이다.

도 7은 아르곤 이온으로 2분 동안 스퍼터링 후 수소 말단 Si(100) 위에  $350^\circ\text{C}$ 에서 CVD에 의하여 증착된 막의 X-선 광전자 분광(XPS) 데이터를 그래프로 나타낸다.

도 8a는 공반응물(co-reactant)로서 수소를 사용한,  $350^\circ\text{C}$ 에서 CVD에 의하여 수소 말단 Si(100) 위에 증착된 Mo 함유 막의 SEM 현미경 사진이다.

도 8b는 공반응물로서 수소를 사용한,  $350^\circ\text{C}$ 에서 CVD에 의하여 수소 말단 Si(100) 위에 증착된 Mo 함유 막의 SEM 현미경 사진이다.

도 9는 아르곤 이온으로 2분 동안 스퍼터링한 후 수소 말단 Si(100) 위에 공반응물로서 수소를 사용한,  $350^\circ\text{C}$ 에서 CVD에 의하여 증착된 Mo 함유 막의 XPS 데이터를 그래프로 나타낸다.

도 10은 아르곤 이온으로 2분 동안 스퍼터링한 후 수소 말단 Si(100) 위에 공반응물로서 하이드라진을 사용한,  $350^\circ\text{C}$ 에서 CVD에 의하여 증착된 Mo 함유 막의 XPS 데이터를 그래프로 나타낸다.

도 11은 아르곤 이온으로 2분 동안 스퍼터링한 후 질화탄탈 위에 공반응물로서 하이드라진을 사용한,  $350^\circ\text{C}$ 에서 CVD에 의하여 증착된 Mo 함유 막의 XPS 데이터를 그래프로 나타낸다.

도 12는 아르곤 이온으로 2분 동안 스퍼터링한 후 수소 말단 Si(100) 위에 공반응물로서 암모니아를 사용한,  $350^\circ\text{C}$ 에서 CVD에 의하여 증착된 Mo 함유 막의 XPS 데이터를 그래프로 나타낸다.

도 13은 아르곤 이온으로 2분 동안 스퍼터링한 후 질화탄탈 위에 공반응물로서 암모니아를 사용한,  $350^\circ\text{C}$ 에서 CVD에 의하여 증착된 Mo 함유 막의 XPS 데이터를 그래프로 나타낸다.

도 14a는 공반응물로서  $N,N$ -디메틸 하이드라진을 사용한,  $250^\circ\text{C}$ 에서 ALD에 의하여 수소 말단 Si(100) 위에 증착된 Mo 함유 막의 SEM 현미경 사진이다.

도 14b는 공반응물로서  $N,N$ -디메틸 하이드라진을 사용한,  $250^\circ\text{C}$ 에서 ALD에 의하여 수소 말단 Si(100) 위에 증착된 Mo 함유 막의 SEM 현미경 사진이다.

도 15는 아르곤 이온으로 2분 동안 스퍼터링한 후 수소 말단 Si(100) 위에 공반응물로서  $N,N$ -디메틸하이드라진을 사용한,  $250^\circ\text{C}$ 에서 ALD에 의하여 증착된 Mo 함유 막의 XPS 데이터를 그래프로 나타낸다.

도 16은 수소 말단 Si(100) 위에 공반응물로서  $N,N$ -디메틸하이드라진을 사용한,  $250^\circ\text{C}$ 에서 ALD에 의하여 증착된 Mo 함유 막의 EDAX(에너지 분산 X-선 분광법) 및 조성 분석이다.

도 17은 공반응물로서 산소를 사용한,  $\text{SiO}_2$  1K(Si상  $\text{SiO}_2$  100nm) 위에 증착된 Mo 함유 막에 대한, 성장을 대 증착 온도를 나타내는 Mo ALD 곡선 데이터를 그래프로 나타낸다. 몰리브덴 전구체 및 산소 펄스 길이는 1.0s에서 일정하게 유지시켰다.

도 18a는 공반응물로서 산소를 사용한,  $250^\circ\text{C}$ 에서 ALD에 의하여 수소 말단 Si(100) 위에 증착된 Mo 함유 막의 SEM 현미경 사진이다.

도 18b는 공반응물로서 산소를 사용한,  $250^\circ\text{C}$ 에서 ALD에 의하여 수소 말단 Si(100) 위에 증착된 Mo 함유 막의 SEM 현미경 사진이다.

도 19는 아르곤 이온으로 2분 동안 스퍼터링 한 후, 수소 말단 Si(100) 위에 공반응물로서 산소를 사용한, 250 °C에서 ALD에 의하여 증착된 Mo 함유 막의 XPS 데이터를 그래프로 나타낸다.

도 20은 SiO<sub>2</sub> 1K 위에 공반응물로서 산소를 사용한, 성장을 대 Mo 전구체 펄스 길이를 나타내는 Mo 표면 포화 데이터를 그래프로 나타낸다. 몰리브덴 전구체 및 수 펄스 길이는 1.0s에서 일정하게 유지시켰다.

도 22는 일부 양태에 따르는, 공반응물로서 오존을 사용하는, ALD에 대하여 사용된 반응기의 도식이다.

도 23은 SiO<sub>2</sub> 1K 및 수소 말단 Si(100) 위의, 성장을 대 Mo 전구체 펄스 길이를 나타내는 Mo 표면 포화 데이터를 그래프로 나타낸다.

도 24는 SiO<sub>2</sub> 1K 및 수소 말단 Si(100) 위의, 성장을 대 증착 온도를 나타내는 Mo ALD 곡선 데이터를 그래프로 나타낸다.

도 25는 다양한 온도에서 강도 대 결합 에너지를 나타내는 Mo 3d 이온화 데이터를 그래프로 나타낸다.

도 26은 다양한 온도에서 강도 대 결합 에너지를 나타내는 O 1s 이온화 데이터를 그래프로 나타낸다.

도 27은 공반응물로서 오존을 사용하는, 수소 말단 Si(100) 위에 증착된 37.5nm MoO<sub>3</sub> 막의 SEM 현미경 사진이다.

도 28은 공반응물로서 오존을 사용하는, 150°C에서 수소 말단 Si(100) 위에 증착된 MoO<sub>3</sub> 막의 AFM 현미경 사진이다.

도 29는 공반응물로서 오존을 사용하는, 250°C에서 수소 말단 Si(100) 위에 증착된 MoO<sub>3</sub> 막의 AFM 현미경 사진이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 본 발명의 다양한 측면에서, Mo(II) 착체, 당해 착체의 제조방법, 및 당해 착체를 사용하여 Mo, MoN, Mo<sub>2</sub>N, MoN/Mo<sub>2</sub>N, MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> 및 MoO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> 막을 형성하는 방법이 제공된다.

[0038] 한 양태에서는, 본 발명의 방법을 사용하여 전도 특성을 나타내는 Mo 함유 박막을 생성하거나 성장시킬 수 있다.

[0039] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "전구체"는 기판 위로 통과시켜 증착 공정, 예를 들면, CVD 또는 ALD에 의하여 박막을 형성하는 유기금속 분자, 착체 및/또는 화합물을 말한다.

[0040] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "기상 증착 공정"은 CVD 또는 ALD와 같은 기상 증착 기술의 어떠한 유형이라도 나타내는 데 사용한다. 본 발명의 다양한 양태에서, CVD는 통상의(즉, 연속 유동) CVD, 액체 주입 CVD 또는 광 보조 CVD의 형태일 수 있다. CVD는 또한 펄스화 기술, 즉 펄스화 CVD의 형태일 수 있다. 다른 양태에서, ALD는 통상의(즉, 펄스화 주입) ALD, 액체 주입 ALD, 광 보조 ALD 또는 플라즈마 보조 ALD의 형태일 수 있다. 용어 "기상 증착 공정"은 문헌[참조: *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes, and Applications*; Jones, A. C.; Hitchman, M. L., Eds. The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2009; Chapter 1, pp 1-36]에 기재된 다양한 기상 증착 기술을 추가로 포함한다.

[0041] 용어 "Cp"는 몰리브덴에 결합된 사이클로펜타디에닐(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) 리간드를 말한다. 본원에서 사용된 바와 같이, Cp 리간드의 모든 5개의 탄소원자는 π 결합에 의하여 n<sup>5</sup>-배위에서 금속 원자에 결합되므로, 본 발명의 착체는 π 착체이다.

[0042] 용어 "알릴"은 몰리브덴에 결합된 알릴(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>) 리간드를 말한다. 본원에서 사용된 바와 같이, 알릴 리간드는 공명 이중 결합을 갖고, 알릴 리간드의 모든 3개의 탄소원자는 π 결합에 의하여 n<sup>3</sup>-배위에서 금속 원자에 결합된다. 그러므로, 본 발명의 착체는 π 착체이다. 이를 특징은 둘 다 파선으로 나타낸다. 알릴 부분이 한 개의

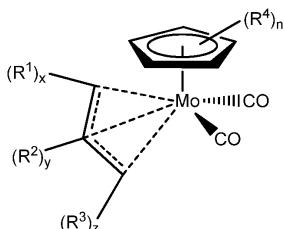
$R^1$  그룹에 의하여 치환되는 경우,  $R^1$  그룹은 알릴성 수소를 대체시켜  $[R^1C_3H_4]$ 가 되고; 2개의 R 그룹  $R^1$  및  $R^2$ 로 치환되는 경우, 이는  $[R^1R^2C_3H_3]$ 이 되고(여기서,  $R^1$  및  $R^2$ 는 동일하거나 상이하다), 기타 등등이다.

[0043] 용어 "알킬"은 이들로 제한되지는 않지만, 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸과 같은, 길이가 탄소수 1 내지 약 8인 포화 탄화수소 쇄를 말한다. 알킬 그룹은 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다. "알킬"은 알킬 그룹의 모든 구조적 이성체 형태를 포함하려는 것이다. 예를 들면, 본원에서 사용된 바와 같이, 프로필은 n-프로필 및 이소프로필을 둘 다 포함하고; 부틸은 n-부틸, 2급 부틸, 이소부틸 및 3급 부틸을 포함한다. 추가로, 본원에서 사용된 바와 같이, "Me"는 메틸을 말하고, "Et"는 에틸을 말하고, "i-Pr"은 이소프로필을 말하고, "t-Bu"는 3급 부틸을 말하고, "Np"는 네오펜틸을 말한다.  $C_2$ 는 디메틸이 아닌, 에틸 그룹을 말하려는 것임을 또한 주목하여야 한다.

[0044] Mo 금속, 몰리브덴 질화물, 예를 들면, MoN 및 Mo<sub>2</sub>N(또는 이러한 몰리브덴 질화물의 혼합물) 및 몰리브덴 산화물, 예를 들면, MoO<sub>2</sub> 및 MoO<sub>3</sub>(또는 이러한 몰리브덴 산화물의 혼합물)의 증착은 증착에 불안정하거나 지나치게 안정한, 안정성 문제로 인하여 달성하기 곤란하다. 본 발명의 양태에 기재된 유기금속 치환체는 물리적 특성을 조절하도록 할 뿐만 아니라, 증가된 안정성 및 간단한 고수율 합성을 제공한다.

[0045] 제1 양태에서, 구조상 화학식 I에 상응하는 유기금속 치환체가 제공된다:

[0046] 화학식 I



[0047]

[0048] 위의 화학식 I에서,

[0049]  $R^1$  및  $R^3$ 은 각각 독립적으로 알킬이고,

[0050]  $R^2$ 는 알킬이고,

[0051]  $R^4$ 는 각각 독립적으로 알킬, 알케닐 및 알키닐로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

[0052] x 및 z는 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

[0053] y는 0 또는 1이고,

[0054] n은 0 내지 5이다.

[0055] 본원에서 사용된 바와 같이, 변수 x, y, z 및 n은 얼마나 많은 특정한 R 치환체가 적합한 탄소에 결합되는지를 나타내는 데 사용된다.

[0056]  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 각각 동일하거나 상이할 수 있다.

[0057] 한 양태에서, 하나 초과의  $R^1$ ,  $R^3$  또는  $R^4$ 가 존재하는 경우,  $R^1$ ,  $R^3$  또는  $R^4$ 는 각각 동일하거나 상이할 수 있다. 예를 들면, 변수 "x"는 2일 수 있고, 메틸 및 에틸은 둘 다 화학식 I의 적합한 탄소 상에서 치환될 수 있다. 다른 양태에서,  $R^1$ ,  $R^3$  또는  $R^4$ 는 각각 동일할 수 있다. 예를 들면, 변수 "x"는 2일 수 있고, 2개의 메틸 그룹은 화학식 I의 적합한 탄소 상에서 치환될 수 있으며, 기타 등등이다.

[0058] 한 양태에서,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 각각 독립적으로  $C_1-C_8$ -알킬이다. 일부 이러한 양태에서,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 각각 독립적으로  $C_1-C_4$ -알킬이다.

[0059] 또 다른 양태에서,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 각각 독립적으로  $C_2-C_8$ -알킬이다.

[0060] 또 다른 양태에서,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 각각 독립적으로  $C_3-C_8$ -알킬이다.

[0061] 또 다른 양태에서,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 각각 독립적으로  $C_4-C_8$ -알킬이다.

[0062] 또 다른 양태에서,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 각각 독립적으로  $C_5-C_8$ -알킬이다.

[0063] 또 다른 양태에서,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은 각각 독립적으로  $C_2-C_7$ -알킬,  $C_3-C_7$ -알킬 또는  $C_4-C_7$ -알킬이고,  $R^4$ 는  $C_1-C_7$ -알킬이다. 추가의 양태에서,  $R^4$ 는  $C_2-C_7$ -알킬이다. 또 다른 양태에서,  $R^4$ 는  $C_3-C_7$ -알킬이다. 추가의 양태에서,  $R^4$ 는  $C_4-C_7$ -알킬이다.

[0064] 한 양태에서,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은 각각 독립적으로 알킬이고;  $R^4$ 는 알킬, 알케닐 및 알키닐로 이루어진 그룹으로부터 선택되고;  $x$  및  $z$ 는 독립적으로 0, 1 또는 2이고;  $y$ 는 0 또는 1이고;  $n$ 은 0 내지 5이며, 여기서,  $n$ 이 0인 경우,  $R^1$ ,  $R^2$  또는  $R^3$ 은, 존재하는 경우,  $C_2-C_8$ -알킬이고;  $n$ 이 1인 경우,  $R^1$  또는  $R^3$ 은, 존재하는 경우,  $C_2-C_8$ -알킬이다.

[0065] 한 양태에서,  $R^1$ ,  $R^2$  및/또는  $R^3$ 은 메틸이고,  $R^4$ 는 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸이고,  $n$ 은 0, 1 또는 2이다.

[0066] 또 다른 양태에서,  $R^1$ ,  $R^2$  및/또는  $R^3$ 은 에틸이고,  $R^4$ 는 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸이고,  $n$ 은 0, 1 또는 2이다.

[0067] 또 다른 양태에서,  $R^1$ ,  $R^2$  및/또는  $R^3$ 은 프로필이고,  $R^4$ 는 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸이고,  $n$ 은 0, 1 또는 2이다. 그러므로,  $R^1$ ,  $R^2$  및/또는  $R^3$ 은 n-프로필 또는 이소프로필일 수 있다.

[0068] 또 다른 양태에서,  $R^1$ ,  $R^2$  및/또는  $R^3$ 은 부틸이고,  $R^4$ 는 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸이고,  $n$ 은 0, 1 또는 2이다. 그러므로,  $R^1$ ,  $R^2$  및/또는  $R^3$ 은 n-부틸, 2급 부틸, 이소부틸 또는 3급 부틸일 수 있다. 특정 양태에서,  $R^1$ ,  $R^2$  및/또는  $R^3$ 은 3급 부틸이다.

[0069] 또 다른 양태에서,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및/또는  $R^4$ 는 펜틸이다. 그러므로,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및/또는  $R^4$ 는 네오펜틸, 직쇄 또는 이소펜틸일 수 있다. 또 다른 양태에서,  $R^1$ ,  $R^2$  및/또는  $R^3$ 은 네오펜틸이다.

[0070] 또 다른 양태에서,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및/또는  $R^4$ 는 헥실이다.

[0071] 또 다른 양태에서,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및/또는  $R^4$ 는 헵틸이다.

[0072] 또 다른 양태에서,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및/또는  $R^4$ 는 옥틸이다.

[0073] 한 양태에서,  $x$  및  $z$ 는 독립적으로 0, 1 또는 2이다.

[0074] 한 양태에서,  $y$ 는 0 또는 1이다.

[0075] 또 다른 양태에서,  $y$ 는 1이고,  $x$  및  $z$ 는 각각 0이다.

[0076] 또 다른 양태에서,  $x$ 는 1이고,  $y$  및  $z$ 는 각각 0이다.

[0077] 또 다른 양태에서,  $x$ ,  $y$  및  $z$  중 2개 이상은 1이다.

[0078] 또 다른 양태에서,  $x$ ,  $y$  및  $z$ 는 각각 1이다.

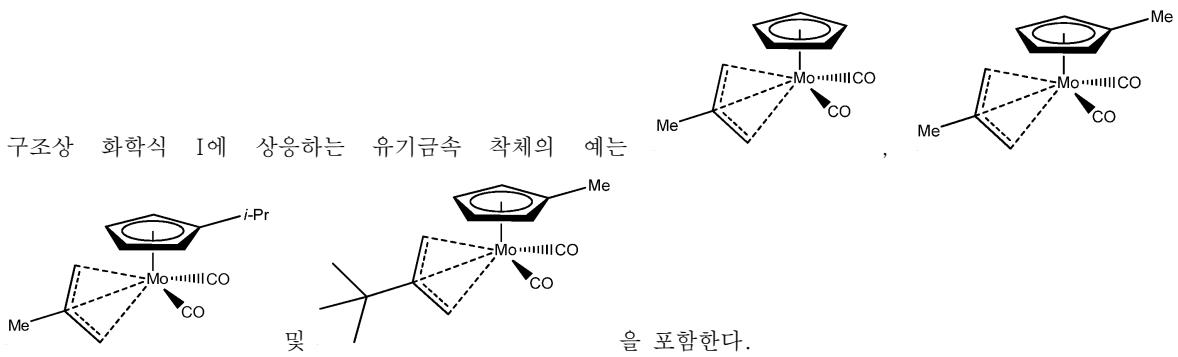
[0079] 한 양태에서,  $n$ 은 0, 1, 2, 3, 4 또는 5이다.

[0080] 또 다른 양태에서,  $n$ 은 0, 1, 2 또는 3이다.

[0081] 또 다른 양태에서,  $n$ 은 1 또는 2이다.

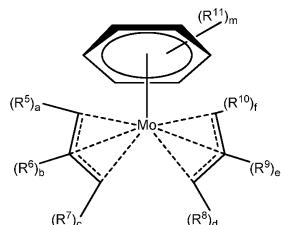
[0082] 또 다른 양태에서,  $n$ 은 0 또는 1이다.

[0083] 또 다른 양태에서, n은 2, 3, 4 또는 5이다.



[0085] 또 다른 양태에서, 구조상 화학식 II에 상응하는 유기금속 학체가 제공된다:

[0086] 화학식 II



[0087]

[0088] 위의 화학식 II에서,

[0089] R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> 및 R<sup>10</sup>은 각각 독립적으로 알킬이고,

[0090] R<sup>6</sup> 및 R<sup>9</sup>는 독립적으로 알킬이고,

[0091] R<sup>11</sup>은 각각 독립적으로 알킬, 알케닐 및 알키닐로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

[0092] a, c, d 및 f는 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

[0093] b 및 e는 독립적으로 0 또는 1이고,

[0094] m은 0 내지 6이다.

[0095] 본원에서 사용된 바와 같이, 변수 a, b, c, d, e, f 및 m은 얼마나 많은 특정 R 치환체가 적합한 탄소에 결합되는지를 나타내는 데 사용된다.

[0096] R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> 및 R<sup>11</sup>은 동일하거나 상이할 수 있다.

[0097] 한 양태에서, 하나 초과의 R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>10</sup> 및 R<sup>11</sup>이 존재하는 경우, R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>10</sup> 및 R<sup>11</sup>은 각각 동일하거나 상이할 수 있다. 예를 들면, 변수 "a"는 2일 수 있고, 메틸 및 에틸이 둘 다 화학식 II의 적합한 탄소 상에서 치환될 수 있다. 기타 양태에서, R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>10</sup> 및 R<sup>11</sup>은 각각 동일할 수 있다. 예를 들면, 변수 "a"는 2일 수 있고, 2개의 메틸 그룹은 화학식 II의 적합한 탄소 상에서 치환될 수 있고, 기타 등등이다.

[0098] 한 양태에서, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> 및 R<sup>11</sup>은 각각 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알킬이다. 일부 이러한 양태에서, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> 및 R<sup>11</sup>은 각각 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬이다.

[0099] 또 다른 양태에서, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> 및 R<sup>11</sup>은 각각 독립적으로 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-알킬이다.

[0100] 또 다른 양태에서, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> 및 R<sup>11</sup>은 각각 독립적으로 C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-알킬이다.

[0101] 또 다른 양태에서,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  및  $R^{11}$ 은 각각 독립적으로  $C_4-C_8$ -알킬이다.

[0102] 또 다른 양태에서,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  및  $R^{11}$ 은 각각 독립적으로  $C_5-C_8$ -알킬이다.

[0103] 또 다른 양태에서,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  및  $R^{11}$ 은 각각 독립적으로  $C_1-C_7$ -알킬이다.

[0104] 또 다른 양태에서,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  및  $R^{11}$ 은 각각 독립적으로  $C_3-C_7$ -알킬이다.

[0105] 또 다른 양태에서,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  및  $R^{11}$ 은 각각 독립적으로  $C_4-C_7$ -알킬이다.

[0106] 한 양태에서,  $R^5$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  및  $R^{10}$ 은 각각 독립적으로 알킬이고;  $R^6$  및  $R^9$ 는 독립적으로 알킬, 알케닐 및 알키닐로 이루어진 그룹으로부터 선택되고; a, c, d 및 f는 독립적으로 0, 1 또는 2이고; b 및 e는 독립적으로 0 또는 1이고; m은 0 내지 6이며, m이 0인 경우, a, b, c, d, e 또는 f 중의 하나 이상은 1 또는 2이고; m이 1인 경우,  $R^{11}$ 은  $C_2-C_8$ -알킬, 알케닐 또는 알키닐이다.

[0107] 한 양태에서,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  및/또는  $R^{10}$ 은 메틸이고,  $R^{11}$ 은 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸이고, m은 0, 1, 2, 3 또는 4이다. 보다 특정한 양태에서, m은 1, 2, 3 또는 4이다.

[0108] 또 다른 양태에서,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  및/또는  $R^{10}$ 은 에틸이고,  $R^{11}$ 은 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸이고, m은 0, 1, 2, 3 또는 4이다. 보다 특정한 양태에서, m은 1, 2, 3 또는 4이다.

[0109] 또 다른 양태에서,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  및/또는  $R^{10}$ 은 프로필이고,  $R^{11}$ 은 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸이고, m은 0, 1, 2, 3 또는 4이다. 그러므로,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  및/또는  $R^{10}$ 은 n-프로필 또는 이소프로필일 수 있다. 보다 특정한 양태에서, m은 1, 2, 3 또는 4이다.

[0110] 또 다른 양태에서,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  및/또는  $R^{10}$ 은 부틸이고,  $R^{11}$ 은 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸이고, m은 0, 1, 2, 3 또는 4이다. 그러므로,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  및/또는  $R^{10}$ 은 n-부틸, 2급 부틸, 이소부틸 또는 3급 부틸일 수 있다. 특정한 양태에서,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  및/또는  $R^{10}$ 은 3급 부틸이다. 보다 특정한 양태에서, m은 1, 2, 3 또는 4이다.

[0111] 또 다른 양태에서,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  및/또는  $R^{11}$ 은 웬틸이다. 그러므로,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  및/또는  $R^{10}$ 은 네오웬틸, 직쇄 또는 이소웬틸일 수 있다. 특정 양태에서,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  및/또는  $R^{10}$ 은 네오웬틸이다.

[0112] 또 다른 양태에서,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  및/또는  $R^{11}$ 은 헥실이다.

[0113] 또 다른 양태에서,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  및/또는  $R^{11}$ 은 헵틸이다.

[0114] 또 다른 양태에서,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  및/또는  $R^{11}$ 은 옥틸이다.

[0115] 한 양태에서, a, c, d 및 f는 독립적으로 0, 1 또는 2이다.

[0116] 한 양태에서, b 및 e는 독립적으로 0 또는 1이다.

[0117] 또 다른 양태에서, a, c, d 및 f는 0이다.

[0118] 또 다른 양태에서, a, b, c, d, e 및 f는 0이다.

[0119] 또 다른 양태에서, a, c, d 및 f는 0이고, b 및 e는 1이다.

[0120] 또 다른 양태에서, a, b 및 c 중의 2개 이상은 1이고, d, e 및 f 중의 2개 이상은 1이다.

[0121] 또 다른 양태에서, a, b, c, d, e 및 f는 각각 1이다.

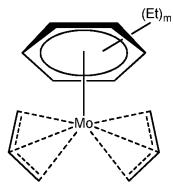
[0122] 한 양태에서, m은 0, 1, 2, 3, 4, 5 또는 6이고, 보다 특히, m은 0, 1, 2, 3 또는 4이고, 보다 더 특히, m은 1,

2, 3 또는 4이다.

[0123] 또 다른 양태에서,  $m$ 은 0, 1 또는 3이다.

[0124] 또 다른 양태에서, 화학식 II의 유기금속 치체는 구조상 화학식 II(a)에 상응한다:

[화학식 II(a)]



[0126]

위의 화학식 II(a)에서,

[0128]

$m$ 은 위에서 정의한 바와 같다.

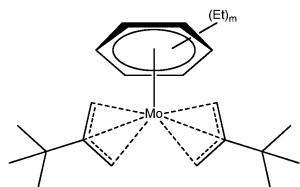
[0129] 특정한 양태에서,  $m$ 은 0, 1, 2, 3 또는 4이고; 보다 특정한 양태에서,  $m$ 은 1, 2, 3 또는 4이다.

[0130]

또 다른 양태에서, 화학식 II의 유기금속 치체는 구조상 화학식 II(b)에 상응한다:

[0131]

[화학식 II(b)]



[0132]

위의 화학식 II(b)에서,

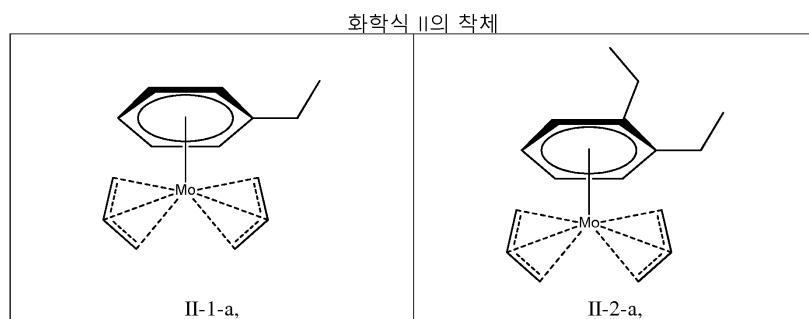
[0134]

$m$ 은 위에서 정의한 바와 같다.

[0135] 특정한 양태에서,  $m$ 은 0, 1, 2, 3 또는 4이고; 보다 특정한 양태에서,  $m$ 은 1, 2, 3 또는 4이다.

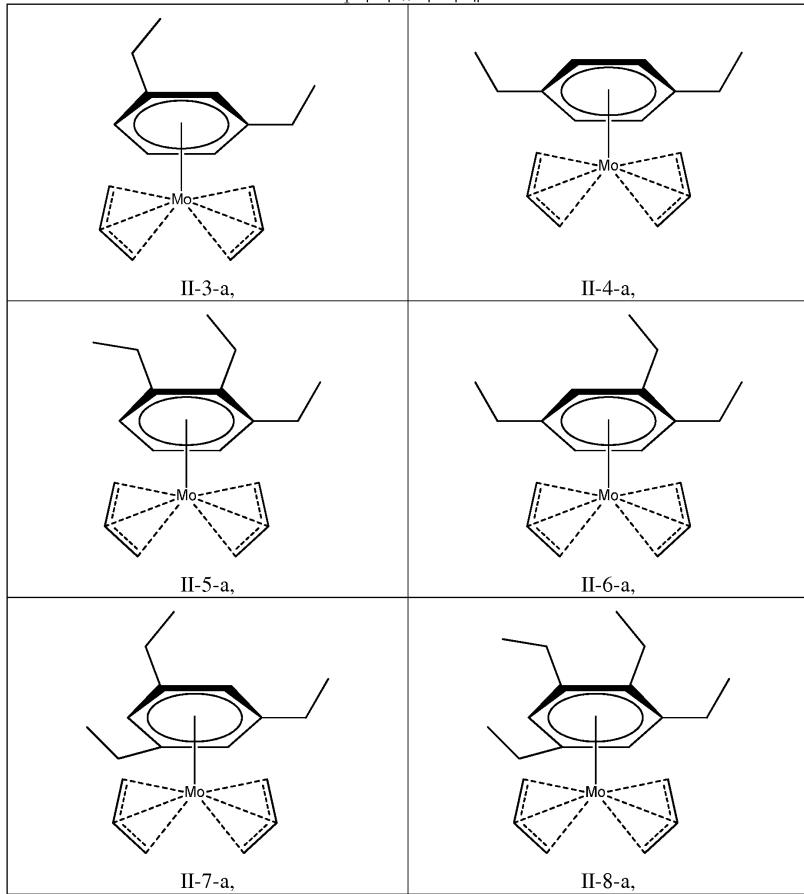
[0136] 구조상 화학식 II에 상응하는 유기금속 치체의 예를 표 1에 나타낸다:

### 표 1



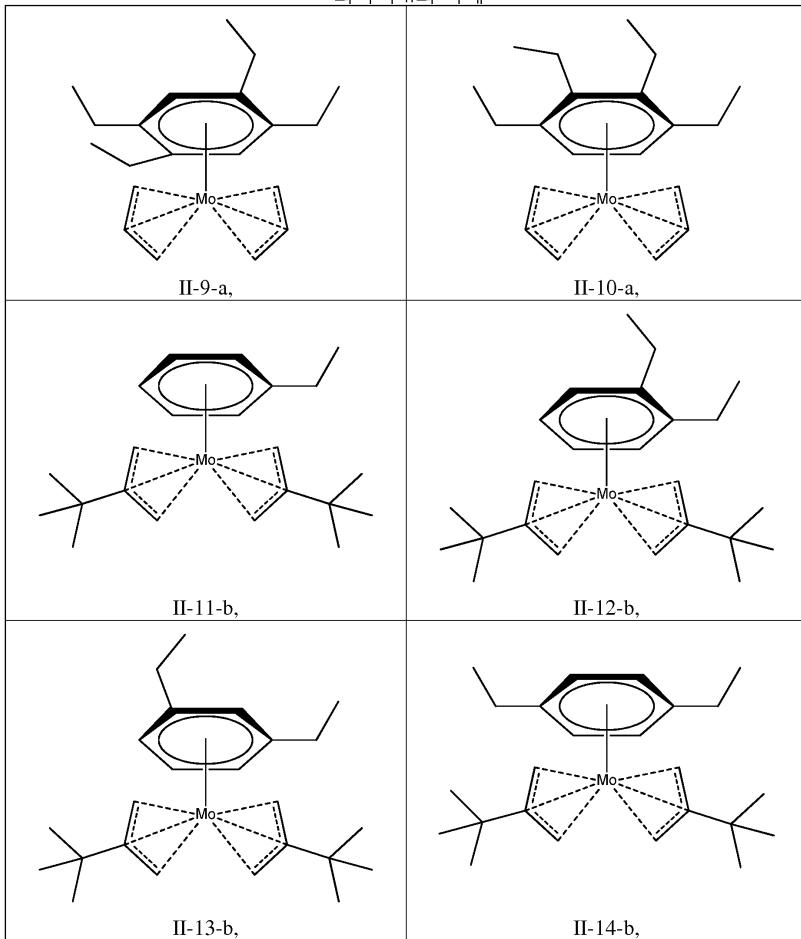
[0137]

화학식 II의 착체



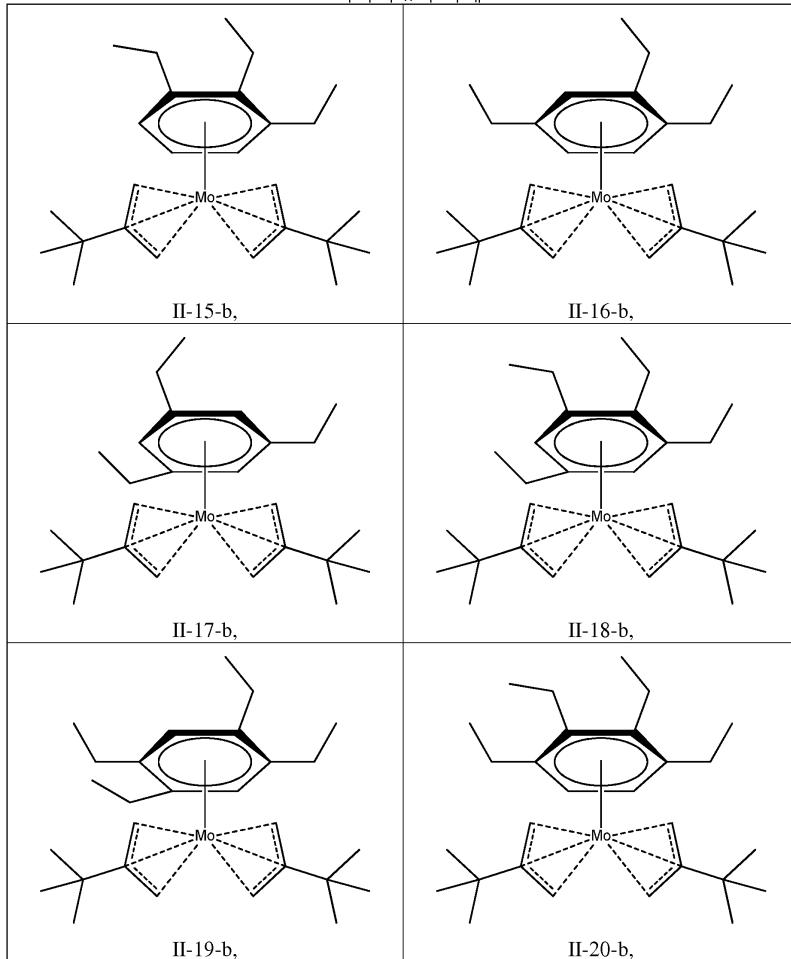
[0138]

화학식 II의 촉매



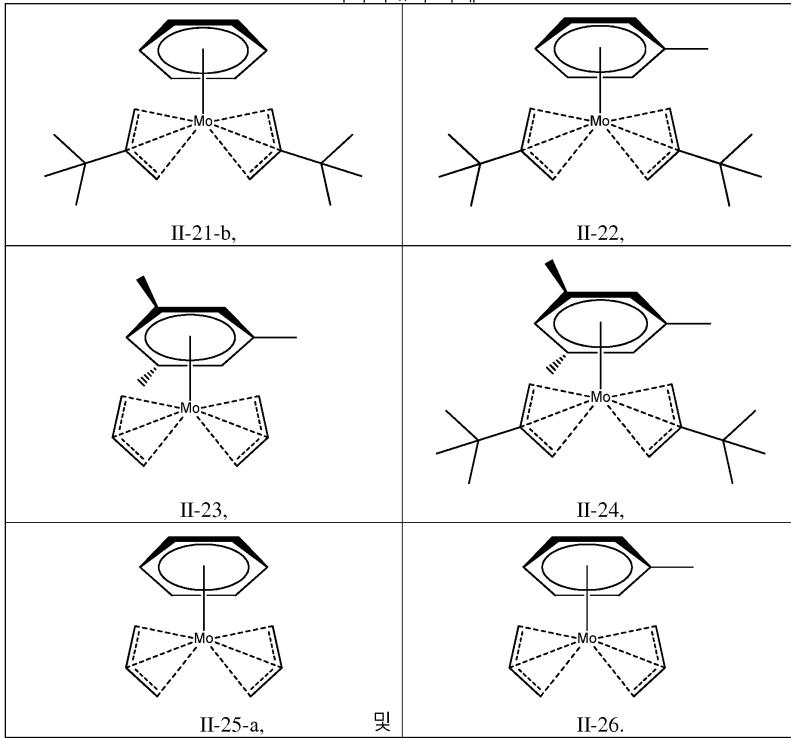
[0139]

## 화학식 II의 쟈체



[0140]

## 화학식 II의 쟈체



[0141]

- [0142] 한 양태에서, 2종 이상의 화학식 II의 유기금속 착체의 혼합물이 제공된다.
- [0143] 특정 양태에서, 2종 이상의 화학식 II(a)의 유기금속 착체의 혼합물 및/또는 배합물이 제공된다.
- [0144] 또 다른 특정 양태에서, 2종 이상의 화학식 II(b)의 유기금속 착체의 혼합물 및/또는 배합물이 제공된다.
- [0145] 또 다른 양태에서, 2종 이상의 화학식 I 및 II의 유기금속 착체의 혼합물 및/또는 배합물이 제공된다.
- [0146] 또 다른 양태에서, 기상 증착 공정에 의하여 몰리브덴 함유 막을 형성하는 방법이 제공된다. 당해 방법은 본원에 기재된 바와 같이, 구조상 화학식 I, 화학식 II 또는 이의 조합에 상응하는 하나 이상의 유기금속 착체를 증발시킴을 포함한다. 예를 들면, 이는 (1) 하나 이상의 착체를 증발시키고, (2) 기판 표면에 하나 이상의 착체를 운반하거나 기판 위로 하나 이상의 착체를 통과시킴(및/또는 기판 표면 위에서 하나 이상의 착체를 분해시킴)을 포함할 수 있다.
- [0147] 특정한 양태에서, 유기금속 착체는 적합한 탄화수소 또는 아민 용매에 용해시킬 수 있다. 적합한 탄화수소 용매는, 이들로 제한되지는 않지만, 지방족 탄화수소, 예를 들면, 헥산, 헵탄 및 노난; 방향족 탄화수소, 예를 들면, 톨루엔 및 크실렌; 지방족 및 환형 에테르, 예를 들면, 디글라임, 트리글라임 및 테트라글라임을 포함한다. 적합한 아민 용매의 예는, 이들로 제한되지는 않지만, 옥틸아민 및 N,N-디메틸도데실아민을 포함한다. 예를 들면, 유기금속 착체를 톨루엔에 용해시켜 약 0.05 내지 약 1M의 농도를 갖는 용액을 수득할 수 있다.
- [0148] 또 다른 양태에서, 구조상 화학식 I 또는 화학식 II에 상응하는 하나 이상의 착체는 기판에 "순수한"(운반 기체에 의하여 희석되지 않은) 상태로 전달될 수 있다.
- [0149] 한 양태에서, 기상 증착 공정은 화학 기상 증착이다.
- [0150] 또 다른 양태에서, 기상 증착 공정은 원자 충 증착이다.
- [0151] 본 발명의 ALD 및 CVD 방법은 이들로 제한되지는 않지만, 연속식 또는 펄스화 주입 공정, 액체 주입 공정, 광 보조 공정 및 플라즈마 보조 공정과 같은, 다양한 유형의 ALD 및 CVD 공정을 포함한다. 명확성을 위하여, 본 발명의 방법은 구체적으로 직접 액체 주입 공정을 포함한다. 예를 들면, 직접 액체 주입 CVD("DLI-CVD")에서, 고형 또는 액상 착체는 적합한 용액에 용해시킬 수 있고, 이로부터 형성된 용액은 착체를 증발시키는 수단으로서 증발 챔버로 주입할 수 있다. 증발된 착체는 이어서 기판에 수송/전달된다. 일반적으로, DLI-CVD는 착체가 상대적으로 낮은 휘발성을 나타내는 경우에 특히 유용할 수 있으며, 그렇지 않으면 증발하기 어렵다.
- [0152] 한 양태에서는, 통상의 또는 펄스화 주입 CVD를 사용하여 기판 위에 본원에 기재된 화학식 I 및/또는 화학식 II에 따르는 하나 이상의 착체를 증발시키고/시키거나 통과시켜 몰리브덴 함유 박막을 형성한다. 통상의 CVD 공정 및 펄스화 CVD 공정에 대해서는 예를 들면, 문헌[참조: Smith, Donald (1995). *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*. McGraw-Hill]을 참조한다.
- [0153] 한 양태에서, 화학식 I 및/또는 화학식 II에 따르는 착체에 대한 CVD 성장 조건은 이들로 제한되지는 않지만, 다음을 포함한다:
- [0154] (1) 기판 온도: 50 - 600°C
  - [0155] (2) 증발기 온도(Mo 공급원 온도): 0 - 200°C
  - [0156] (3) 반응기 압력: 0 - 100Torr
  - [0157] (4) 아르곤 또는 질소 운반 기체 유량: 0 - 500sccm
  - [0158] (5) 산소 유량: 0 - 500sccm
  - [0159] (6) 수소 유량: 0 - 500sccm
  - [0160] (7) 실시 시간: 목적하는 막 두께에 따라 변화함.
- [0161] 또 다른 양태에서는, 광 보조 CVD를 사용하여 기판 위에 본원에 기재된 바와 같은 화학식 I 및/또는 화학식 II에 따르는 하나 이상의 착체를 증발 및/또는 통과시켜 몰리브덴 함유 박막을 형성한다.
- [0162] 추가의 양태에서는, 통상의(즉, 펄스화 주입) ALD를 사용하여 기판 위에 본원에 기재된 바와 같은 화학식 I 및/또는 화학식 II에 따르는 하나 이상의 착체를 증발 및/또는 통과시켜 몰리브덴 함유 박막을 형성한다. 통상의

ALD 공정에 대해서는 예를 들면, 문헌[참조: George S. M., et al., *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 13121-13131]을 참조한다.

[0163] 또 다른 양태에서는, 액체 주입 ALD를 사용하여 기판 위에 본원에 기재된 바와 같은 화학식 I 및/또는 화학식 II에 따르는 하나 이상의 착체를 증발 및/또는 통과시켜 몰리브덴 함유 박막을 형성하며, 여기서 하나 이상의 액상 착체는 베블러에 의한 증기 인출과는 반대로 직접 액체 주입에 의하여 반응 챔버에 전달된다. 액체 주입 ALD 공정에 대해서는 예를 들면, 문헌[참조: Potter R. J., et al., *Chem. Vap. Deposition*, 2005, 11(3), 159-169]을 참조한다.

[0164] 화학식 I 및/또는 화학식 II에 따르는 착체에 대한 ALD 성장 조건의 예는, 이들로 제한되지는 않지만, 다음을 포함한다:

[0165] (1) 기판 온도: 0 - 400°C

[0166] (2) 증발기 온도(Mo 공급원 온도): 0 - 200°C

[0167] (3) 반응기 압력: 0 - 100Torr

[0168] (4) 아르곤 또는 질소 운반 기체 유량: 0 - 500sccm

[0169] (5) 반응성 기체 유량: 0 - 500 sccm

[0170] (6) 펠스 시퀀스(착체/퍼지/반응성 기체/퍼지): 챔버 크기에 따라 변화함.

[0171] (7) 사이클 횟수: 목적하는 막 두께에 따라 변화함.

[0172] 또 다른 양태에서는, 광 보조 ALD를 사용하여 기판 위에 본원에 기재된 바와 같은 화학식 I 및/또는 화학식 II에 따르는 하나 이상의 착체를 증발 및/또는 통과시켜 몰리브덴 함유 박막을 형성한다. 광 보조 ALD 공정에 대해서는, 예를 들면, 미국 특허공보 제4,581,249호를 참조한다.

[0173] 또 다른 양태에서는, 플라즈마 강화 ALD를 사용하여 기판 위에 본원에 기재된 바와 같은 화학식 I 및/또는 화학식 II에 따르는 하나 이상의 착체를 증발 및/또는 통과시켜 몰리브덴 함유 박막을 형성한다.

[0174] 따라서, 당해 방법에서 이용되는, 본원에 기재된 화학식 I 또는 화학식 II에 따르는 유기금속 착체는 액상, 고형 또는 기체상일 수 있다. 통상적으로, 유기금속 착체는 주위 온도에서, 증기를 공정 챔버로 일관되게 수송하도록 하기에 충분한 증기압을 갖는, 액체 또는 저용점 고체이다. 일부 양태에서, 화학식 I 또는 화학식 II에 따르는 유기금속 착체는 용점이 약 50°C 이하, 약 45°C 이하, 약 40°C 이하, 약 35°C 이하, 약 30°C 이하인 고체이다.

[0175] 한 양태에서, 본원에 기재된 화학식 I 및/또는 화학식 II에 상응하는 유기금속 착체는 반응성 산소 화학증과 같은, 산소 공급원의 펠스와 교호하는 펠스에서 기판에 전달된다. 이러한 산소 공급원의 예는 이들로 제한되지는 않지만, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, 오존, 공기, i-PrOH, t-BuOH 또는 N<sub>2</sub>O를 포함한다.

[0176] 한 양태에서, 질화몰리브덴(MoN, Mo<sub>2</sub>N 또는 MoN/Mo<sub>2</sub>N) 및/또는 산화몰리브덴(MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> 또는 MoO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>) 막은 독립적으로 또는 공반응물과 함께, 화학식 I 및/또는 화학식 II에 따르는 하나 이상의 착체를 증착을 위하여 전달함으로써 형성될 수 있다. 이와 관련하여, 공반응물을 독립적으로, 또는 하나 이상의 착체와 함께 기판 위에 증착시키거나 전달하거나 통과시킬 수 있다. 이러한 공반응물의 예는, 이들로 제한되지는 않지만, 수소, 수소 플라즈마, 산소, 공기, 물, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 암모니아, 하이드라진, 보란, 실란, 예를 들면, 트리실란, 오존 또는 이들의 임의 배합물을 포함한다. 적합한 보란의 예는, 이들로 제한되지는 않지만, 수소화물(즉, 환원) 보란, 예를 들면, 보란, 디보란, 트리보란 등을 포함한다. 적합한 실란의 예는, 이들로 제한되지는 않지만, 수소화물 실란, 예를 들면, 실란, 디실란, 트리실란 등을 포함한다. 적합한 하이드라진의 예는, 이들로 제한되지는 않지만, 하이드라진(NH<sub>4</sub>) 및/또는 하나 이상의 알킬 그룹으로 임의로 치환된 하이드라진(즉, 알킬 치환된 하이드라진), 예를 들면, 메틸하이드라진, 3급 부틸 하이드라진, N,N- 또는 N,N'-디메틸하이드라진 등을 포함한다.

[0177] 특정 양태에서는, 증착을 위하여 화학식 I 및/또는 화학식 II에 따르는 하나 이상의 착체를 독립적으로 또는 공반응물, 예를 들면, 이들로 제한되지는 않지만, 공기, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> 및/또는 오존과 함께 반응 챔버로 전달함으로써 공반응물을 사용하여 MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> 또는 MoO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> 막을 형성한다. 이러한 공반응물은 복수로 사용될 수 있다.

[0178]

또 다른 특정 양태에서는, 증착을 위하여 화학식 I 및/또는 화학식 II에 따르는 하나 이상의 착체를 독립적으로 또는 공반응물, 예를 들면, 이들로 제한되지는 않지만, 암모니아, 하이드라진 또는 기타 질소 함유 화합물(예: 아민)과 함께 반응 챔버로 전달함으로써 공반응물을 사용하여 MoN, Mo<sub>2</sub>N 또는 MoN/Mo<sub>2</sub>N 막을 형성한다. 이러한 공반응물은 복수로 사용될 수 있다.

[0179]

또 다른 특정 양태에서는, 증착을 위하여 화학식 I 및/또는 화학식 II에 따르는 하나 이상의 착체를 독립적으로 또는 공반응물, 예를 들면, 이들로 제한되지는 않지만, H<sub>2</sub>, 하이드라진, 실란, 예를 들면, 트리실란 및/또는 암모니아와 함께 반응 챔버로 전달함으로써 공반응물을 사용하여 몰리브덴 함유 금속 막을 형성한다.

[0180]

또 다른 양태에서, 혼합 금속 막은 본원에 기재된 화학식 I 및/또는 화학식 II의 착체를 몰리브덴과 상이한 금속을 갖는 공착체(co-complex)와, 반드시 동시일 필요는 없지만, 함께 증발시키는 기상 증착 공정에 의하여 형성할 수 있다.

[0181]

다양한 기판이 본 발명의 방법에 사용될 수 있다. 예를 들면, 본원에 기재된 바와 같은 화학식 I 및/또는 화학식 II에 따르는 착체는 다양한 기판, 예를 들면, 이들로 제한되지는 않지만, 규소, 예를 들면, Si(100), 산화규소, 질화규소, 탄탈, 질화탄탈, 구리, 루테늄, 질화티탄, 텉스텐 및 질화텅스텐 위로 전달하거나 통과시킬 수 있다.

[0182]

특정 양태에서, 본 발명의 방법은 실리콘 칩과 같은 기판 위의, 메모리 및 로직 애플리케이션을 위한 동적 랜덤 액세스 메모리(DRAM) 및 상보성 금속 산화물 반도체(CMOS)와 같은 애플리케이션을 위하여 이용된다.

[0183]

본원에 기재된 몰리브덴 착체 중의 어떠한 것이라도 사용하여 몰리브덴 금속, 몰리브덴 산화물 및/또는 몰리브덴 질화물의 박막을 제조할 수 있다. 이러한 막은 산화 촉매, 음극 재료(예: SOFC 또는 LIB 음극), 전도 층, 센서, 확산 배리어/피막, 초전도성 및 비초전도성 재료/피막, 마찰 피막 및/또는 보호 피막으로서 적용할 수 있다. 막 특성(예: 전도성)이 다수의 인자, 예를 들면, 증착에 사용된 금속(들), 공반응물 및/또는 공착체의 존재 또는 부재, 생성된 막의 두께, 성장 및 후속적인 공정 동안 사용된 파라미터 및 기판에 좌우된다는 것을 당업자는 이해한다.

[0184]

열 구동된 CVD 공정 및 반응성 구동된 ALD 공정 사이에는 근본적인 차이가 존재한다. 최적의 성능을 달성하는 전구체 특성에 대한 요건이 매우 다양하다. CVD에서는 필요한 화학종을 기판 위에 증착시키는 착체의 완전한 열 분해가 결정적이다. 그러나, ALD에서는 이러한 열 분해를 어떻게 해서든 피하여야 한다. ALD에서는 투입 시약들 사이의 반응이 표면에서 신속하여 기판 위의 표적 물질의 형성을 발생시켜야 한다. 그러나, CVD에서는 기판에 이르기 전의 이의 기체 상 혼합으로 인하여 화학종들 사이의 어떠한 이러한 반응이라도 유해한데, 이는 입자 형성을 유도할 수 있다. 일반적으로, 양호한 CVD 전구체는 CVD 전구체에 대한 완화된 열 안정성 요건으로 인하여 반드시 양호한 ALD 전구체가 될 필요는 없다는 것이 받아들여진다. 본 발명에서, 화학식 I 및 II의 몰리브덴 착체는 ALD 전구체로서 작용하기에 충분한 선택 공반응물에 대한 열 안정성 및 반응성을 갖고, 이는 또한 CVD 공정을 통하여 목적하는 재료를 형성하는 보다 높은 온도에서 완전한 분해 통로를 갖는다. 그러므로, 화학식 I 및 II에 기재된 몰리브덴 착체는 실행 가능한 ALD 및 CVD 전구체로서 유용하다.

[0185]

실시예

[0186]

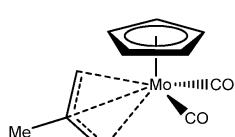
다음 실시예는 예시적인 것에 불과하고, 당해 기재 내용을 어떠한 식으로든 제한하지 않는다.

[0187]

달리 주지되지 않는 한, 모든 조작은 당해 기술분야에 일반적으로 공지된 공기 민감성 물질을 취급하기 위한 기술(예: "슬렌크(Schlenk) 기술")을 사용하여 불활성 대기(예: 정제 질소 또는 아르곤)하에 수행하였다.

[0188]

실시예 1: CpMo(CO)<sub>2</sub>(n<sup>3</sup>-2-메틸알릴)의 제조



[0189]

자기 교반기를 갖춘 2L 환저 플라스크에 Mo(CO)<sub>6</sub>(30g, 0.114mol)에 이어서 아세토니트릴(450mL)을 충전시켰다.

혼합물을 질소 대기하에 4시간 동안 환류시켜( $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ) 더이상 승화되지 않을 때까지) 황색 용액을 수득하였다. 당해 용액을 실온(RT)으로 냉각시킨 다음, 3-클로로-2-메틸프로펜(22.2mL, 0.228mol)을 주사기에 의해 서서히 가하였다. 침가 동안, 오렌지색이 형성되고, CO 발생 관찰되었다. 혼합물을 50°C에서 밤새 교반한 다음, 침강시켰다. 수득한 황색 침전물을 캐뉼라 여과시킨 다음, 아세토니트릴(5mL)로 세척하였다. 감압하에 건조시킨 후,  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2(\eta^3\text{-2-메틸알릴})\text{Cl}$ 을 황색 분말로서 수득하였다[수율 29g(80%)].

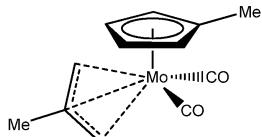
[0191] 새로이 크랙킹된 사이클로펜타디엔(5.9g, 0.089mol)을 테트라하이드로포란(THF)(200mL) 중의 수소화나트륨(2.1g, 0.089mol)의 혼탁액에 적가하여  $\text{NaCp}$  용액을 제조한 다음,  $\text{H}_2$  발생이 중단될 때까지 실온에서 교반하였다. 수득한 용액을 THF(350mL) 중의  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2(\eta^3\text{-2-메틸알릴})\text{Cl}$ (29g, 0.089mol)의 용액에 캐뉼라에 의하여 서서히 가하였다. 수득한 암적색 용액을 실온에서 밤새 교반하며, 여기서,  $\text{NaCl}$ 의 옅은색 침전물이 형성되었다. 용매를 감압하에 제거한 다음, 잔사를 헥산( $2 \times 0.5\text{L}$ )으로 추출하였다. 황색/갈색 용액을 여과한 다음, 약 100mL로 농축시키며, 이 때 황색 고체가 침전되었다. 당해 고체를 여과시켜 회수하고, 감압하에 건조시켰다. 용액을 추가로 농축시키고 냉동고에서 냉각시켜 생성물의 추가의 배치를 수득하였다.

[0192]  $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-2-메틸알릴})$ 의 수율 = 18g( $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 으로부터 58%).

[0193]  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.53 (s, 2H, 알릴-H), 1.66 (s, 3H, 알릴-Me), 2.62 (s, 2H, 알릴-H), 4.51 (s, 5H, Cp-H) ppm.

[0194] 도 1은 온도 증가가 실온에서 530°C까지인  $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-2-메틸알릴})$ 의 TGA 플롯을 나타낸다.

### 실시예 2: $\text{MeCpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-2-메틸알릴})$ 의 제조

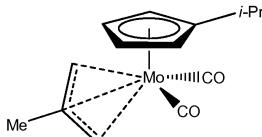


[0195]

[0196] 위의 실시예 1에 기재된 바와 같이  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2(\eta^3\text{-2-메틸알릴})\text{Cl}$ 을 제조하였다. 새로이 크랙킹된 메틸사이클로펜타디엔(6.3g, 0.079mol)을 THF(300mL) 중의 수소화나트륨(1.9g, 0.079mol)의 혼탁액에 적가한 다음,  $\text{H}_2$  발생이 중단될 때까지 실온에서 교반하여  $\text{NaMeCp}$ 의 용액을 제조하였다. 수득한 용액을 THF(400mL) 중의  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2(\eta^3\text{-2-메틸알릴})\text{Cl}$ (25g, 0.077mol)의 용액에 캐뉼라에 의하여 서서히 가하였다. 수득한 암적색 용액을 실온에서 밤새 교반하며, 여기서,  $\text{NaCl}$ 의 옅은색 침전물이 형성된다. 혼합물을 캐뉼라 여과시키고, 수득한 투명한 용액을 중발시켜, 암적색 액체를 수득하였다. 잔사를 헥산(300mL)으로 추출하였다. 적갈색 용액을 여과한 다음, 용매를 감압하에 제거하였다. 적색/갈색 액체를 110~120°C(0.5Torr)에서 단로 증류 장치에서 증류시켜, 오렌지색 액체/저용점 고체로서  $\text{MeCpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-2-메틸알릴})$  15g(68%)을 수득하였다.

[0197]  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.30 (s, 2H, 알릴-H), 1.49 (s, 3H, Cp-Me), 1.70 (s, 3H, 알릴-Me), 2.78 (s, 2H, 알릴-H), 4.49 (m, 2H, Cp-H), 4.57 (m, 2H, Cp-H) ppm.

[0198] 도 2는 온도 증가가 실온에서 275°C까지인  $\text{MeCpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-2-메틸알릴})$ 의 TGA 플롯을 나타낸다.  $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-2-메틸알릴})$  및  $\text{MeCpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-2-메틸알릴})$ 의 TGA 플롯은 유사하고, 각각 ~125°C와 ~215°C의 온도 사이에서 1단계 중량 손실을 나타내며, 최종 잔사율(%)은 ~0.2%였다.

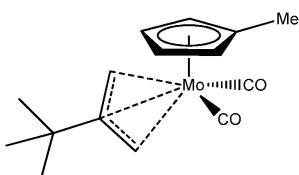
[0200] 실시예 3: i-PrCpMo(CO)<sub>2</sub>( $\eta^3$ -2-메틸알릴)의 제조

[0201]

[0202] 위의 실시예 1에 기재된 바와 같이  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2(\eta^3\text{-2-메틸알릴})\text{Cl}$ 을 제조하였다. THF(150mL) 중의  $\text{Na}(\text{i-Pr})\text{Cp}$ (나트륨 이소프로필사이클로펜타디에나이드, 22g, 0.169mol)의 용액을 THF(500mL) 중의  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2(\eta^3\text{-2-메틸알릴})\text{Cl}$ (54.4g, 0.168mol)의 용액에 캐뉼라에 의하여 서서히 가하였다. 수득한 암적색 용액을 실온에서 밤새 교반하며, 여기서  $\text{NaCl}$ 의 옅은색 침전물이 형성되었다. 용매를 감압하에 제거하였다. 수득한 암적색/갈색 유상 잔사를 헥산(300mL)으로 추출하고, 합한 추출물을 캐뉼라에 의하여 여과하였다. 용매를 감압하에 제거하고, 수득한 적색 액체를 110-130°C(0.5 Torr)에서 증류시켜,  $\text{i-PrCpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-2-메틸알릴})$  27g( $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 으로부터 43%)을 적색 액체로서 수득하였다.

[0203]  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0.90 (d, 6H,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.51 (s, 2H, 알릴-H), 1.69 (s, 3H, 알릴-Me), 2.18 (sept, 1H,  $\text{CHMe}_2$ ), 2.69 (s, 2H, 알릴-H), 4.47 (m, 2H, Cp-H), 4.59 (m, 2H, Cp-H) ppm.

[0204] 도 3은 온도 증가가 실온에서 530°C인  $\text{i-PrCpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-2-메틸알릴})$ 의 TGA 플롯을 나타낸다.

[0205] 실시예 4: MeCpMo(CO)<sub>2</sub>( $\eta^3$ -2-3급 부틸알릴)의 제조

[0206]

[0207] 자기 교반기를 갖춘 1L 환저 플라스크에  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (11g, 0.042mol)에 이어서 아세토나트릴(300mL)을 충전시켰다. 혼합물을 질소 대기하에 8시간 동안 환류시켜, 황색 용액을 수득하였다. 용액을 실온으로 냉각시킨 다음, 2-브로모메틸-3,3-디메틸-1-부텐(8g, 0.045mol)을 주사기에 의하여 서서히 가하였다. 첨가 동안, 적색 용액이 형성되었고, CO 발생이 관찰되었다. 혼합물을 60°C에서 48시간 동안 교반하였다. 수득한 용액을 30°C로 냉각시킨 다음, 용매를 감압하에 제거하여,  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2(\eta^3\text{-2-3급 부틸알릴})\text{Br}$ 을 오렌지색 고체로서 수득하였다[수율 16.2g(94%)].

[0208]

새로이 크랙킹된 메틸사이클로펜타디엔(3.2g, 0.04mol)을 THF(100mL) 중의 수소화나트륨(1g, 0.041 mmol)의 혼탁액에 적가한 다음,  $\text{H}_2$  발생이 중지될 때까지 20°C에서 교반하여,  $\text{NaMeCp}$ 의 용액을 제조하였다. 수득한 용액을 THF(200mL) 중의  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2(\eta^3\text{-2-3급 부틸알릴})\text{Br}$ (16.2g, 0.039mol)의 용액에 서서히 가하였다. 수득한 암적색 용액을 20°C에서 밤새 교반하며, 여기서  $\text{NaBr}$ 의 옅은색 침전물이 형성되었다. 용매를 감압하에 제거하였다. 수득한 암적색/갈색 유상 잔사를 헥산(200mL)으로 추출하고, 합한 추출물을 캐뉼라에 의하여 여과하였다. 용매를 감압하에 제거하고, 수득한 적색 오일을 120-130°C(0.4 Torr)에서 증류시켜,  $\text{MeCpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-2-3급 부틸알릴})$  10g( $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 으로부터 73%)을 저융점 오렌지색 고체로서 수득하였다.

[0209]

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.10 (s, 9H, t-Bu), 1.12 (s, 2H, 알릴-H), 1.41 (s, 3H, Cp-Me), 2.91 (s, 2H, 알릴-H), 4.44 (m, 2H, Cp-H), 4.55 (m, 2H, Cp-H) ppm.

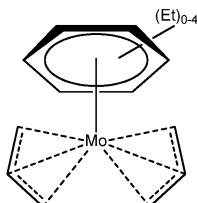
[0210] 도 4는 온도 증가가 실온에서 530°C까지인  $\text{MeCpMo}(\text{CO})_2(n^3\text{-}2\text{-}3\text{-}급 부틸알릴})$ 의 TGA 플롯을 나타낸다.  $i\text{-PrCpMo}(\text{CO})_2(2\text{-Me-알릴})$  및  $\text{MeCpMo}(\text{CO})_2(n^3\text{-}2\text{-}3\text{-}급 부틸알릴)$ 의 TGA 플롯은 유사하고, ~150°C와 ~230°C의 온도 사이에서 1단계 중량 손실을 나타내며, 최종 잔사율(%)은 ~0.4%였다.

[0211] 실시예 1 내지 4에서 제조된 유기금속 착체의 물리적 특성을 표 2에 요약한다.

표 2

[0212]	착체	형태	MP(°C)	BP(°C)	증기압 방정식
	$\text{CpMo}(\text{CO})_2(n^3\text{-}2\text{-}메틸알릴)$	고체	78	110~120 (0.5Torr)	$\log_{10}P = 11.85 - 3350/T$
	$\text{MeCpMo}(\text{CO})_2(n^3\text{-}2\text{-}메틸알릴)$	저융점 고체	30	110~120 (0.5Torr)	$\log_{10}P = 10.522 - 2710/T$
	$i\text{-PrCpMo}(\text{CO})_2(n^3\text{-}2\text{-}메틸알릴)$	액체	-	110~130 (0.5Torr)	$\log_{10}P = 10.722 - 2905/T$
	$\text{MeCpMo}(\text{CO})_2(n^3\text{-}2\text{-}3\text{-}급 부틸알릴)$	저융점 고체	30	120~130 (0.5Torr)	-

### [0213] 실시예 5: ( $n^6\text{-Et}_x\text{C}_6\text{H}_{6-x}$ ) $\text{Mo}(n^3\text{-알릴})_2$ (여기서, $x = 0\text{-}4$ )의 제조



[0214] [0215] 출발 물질인  $\text{Mo}(n^6\text{-Et}_x\text{C}_6\text{H}_{6-x})_2$ 는 몇 가지 착체의 혼합물(여기서,  $x$ 는 0 내지 4로, 배위된 아렌 상에 치환된 에틸 그룹이 다양하게 존재한다)임을 주목한다. 글러브백(glovebag)에서,  $\text{Mo}(n^6\text{-Et}_x\text{C}_6\text{H}_{6-x})_2(10.0\text{g})$ 를 1L 슬렌크 플라스크로 가중시켰다. 플라스크는 자기 교반기가 달려있고, 고무 격막으로 밀봉하여, 글러브박스에서 꺼낸다. 이어서, 플라스크를 동적  $\text{N}_2$  대기하에 위치시키기 전에 진공/ $\text{N}_2$ 로 3회 펌핑/폐징시켰다. 플라스크에 무수 툴루엔 250mL를 캐뉼라를 통하여 충전시키고, 암녹색 혼합물을 자기 교반하였다. 알릴 클로라이드(4.0mL, 49mmol)를 교반  $\text{Mo}(\text{Et}_x\text{C}_6\text{H}_{6-x})_2$ /툴루엔 혼합물에 서서히 가하고, 수득한 반응 혼합물을 밤새 교반하였다. 휘발물을 수득한 암자색 용액으로부터 감압하에 제거하여 암자색 오일을 수득하였다.  $[(n^6\text{-Et}_x\text{C}_6\text{H}_{6-x})(n^3\text{-알릴})\text{Mo}(\mu\text{-Cl})_2]$ 인 것으로 추정되는 암자색 오일은 무수 에탄올  $2\times 250\text{mL}$ 로 추출하고, 캐뉼라 필터를 사용하여 여과하였다. 자색 여액을 합하고, 휘발물을 감압하에 제거하였다. 혼합물을 무수 헥산 500mL에 슬리리화시키고, 휘발물을 감압하에 다시 제거하였다. 암자색 오일을 무수 THF 500mL에 용해시키고, 혼합물을 자기 교반하였다. 알릴 마그네슘 클로라이드(THF 중의 2.0M, 18.0mL, 36.0mmol)를 주사기를 통하여 반응 혼합물에 서서히 가하였다. 혼합물을 밤새 교반하였다. 이어서, 갈색 반응 혼합물을  $-30^\circ\text{C}$ 로 냉각시키고, 과량의 알릴마그네슘 클로라이드를 주사기를 통하여 첨가된 몇 방울의 물로 훈청시켰다. 갈색 혼탁액을 캐뉼라 여과로 여과하고, 휘발물을 감압하에 여액으로부터 제거하였다. 혼합물을 무수 헥산 500mL 중에서 슬리리화시키고, 휘발물을 감압하에 제거하였다(THF의 완전한 제거를 보장하기 위하여). 이어서, 생성물을 무수 헥산  $2\times 500\text{mL}$ 로 추출하고, 캐뉼라 여과를 통하여 여과하였다. 여액을 합하고, 휘발물을 감압하에 제거하여 암자색 오일 4.0g을 수득하였다. 암자색 오일을  $130\text{-}140^\circ\text{C}$  및 0.5Torr에서 증류시켜 목적하는 생성물 0.3g(3%)을 황색-오렌지색 오일로서 수득하였다.

[0216] 목적하는 생성물은 화학종의 혼합물이고, 복합적  $^1\text{H NMR}$ 을 나타낸다.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0.7~1.8 (m, 에틸 및 1-알릴-H), 2.4~2.6 (m, 1-알릴-H), 3.7~4.1 (m, 2-알릴-H), 6.8~7.2 (m, 아릴-H) ppm.

[0217] 실시예 6: CpMo(CO)<sub>2</sub>(n<sup>3</sup>-2-메틸알릴)을 사용한 증착 실험

당해 실시예에서의 모든 증착 실험에서는, 사이클로펜타디에닐 몰리브덴 디카보닐 2-메틸알릴(CpMo(CO)<sub>2</sub>(n<sup>3</sup>-2-메틸알릴))을 몰리브덴 공급원으로 사용하였다. 도 5는 당해 실시예에서의 CVD 및 ALD 실험에 사용된 반응기의 도식이다. Mo 공급원은 80sccm의 질소 운반 기체 유량으로 90°C에서 유지시키고, 실험 동안 1.0s로 펄스화 시켰다. 사용된 공반응물은 산소, N,N-디메틸하이드라진 및 수소 기체였다. 모든 실시예에서, 기준선 반응기 압력은 1.2 내지 1.5Torr였다. 사용된 기판은 이산화규소(규소상 100Å), p-도핑된 규소(100) 및 질화탄탈이었다. 증착은 아래에 기재된 실시예에서 모든 기판 위에서 수행하였다. Si에 증착된 막에 대한 XPS 스펙트럼 및 SEM 횡단면 현미경 사진을 분석하였다. 균일성의 척도로서, 기판상 다수의 상이한 지점에서의 횡단면 SEM에 의하여 막 두께를 측정하였다.

[0219] 실시예 6A: 펄스화 화학 기상 증착에 의한 Mo의 증착 - 공반응물 부재

[0220] 다음 파라미터를 갖는 화학 기상 증착에 의하여 Mo 함유 막을 증착시켰다. :

[0221] 기판 온도: 350°C

[0222] 공반응물: 없음

[0223] 질소 퍼지 시간: 5.0s

[0224] 펄스 트레イン: 1.0s Mo 전구체/5.0s 질소 퍼지

[0225] 전체 사이클: 1000회

[0226] 도 6a 및 6b는 위의 파라미터를 사용하여 수소 말단 Si(100) 위에 증착된 막의 선택된 횡단면 SEM 현미경 사진이다. 막 두께는 기판에 걸쳐 146~250nm로 변화되었다.

[0227] 도 7은 아르곤 이온으로 2분 동안 스퍼터링한 후 수소 말단 Si(100) 위에 증착된 막의 XPS 스펙트럼 및 조성 분석이다.

[0228] 실시예 6B: 공반응물로서 수소를 사용한 펄스화 화학 기상 증착에 의한 Mo의 증착

[0229] 다음의 파라미터를 갖는 화학 기상 증착에 의하여 Mo 함유 막을 증착시켰다:

[0230] 기판 온도: 350°C

[0231] 공반응물: Mo 전구체와 공류되는(co-flowed), 수소 기체(50sccm). 수소 기체는 증착 실시에 걸쳐 일정하게 유동하였다.

[0232] 질소 퍼지 시간: 5.0s

[0233] 펄스 트레イン: 1.0s Mo 전구체/5.0s 질소 퍼지

[0234] 전체 사이클: 1000회

[0235] 도 8a 및 8b는 위의 파라미터를 사용한 수소 말단 Si(100) 위에 증착된 막의 선택된 횡단면 SEM 현미경 사진이다. 막 두께는 기판에 걸쳐 91~160nm로 변화되었다.

[0236] 도 9는 아르곤 이온으로 2분 동안 스퍼터링한 후 수소 말단 Si(100) 위에 증착된 막의 XPS 스펙트럼 및 조성 분석이다.

[0237] 실시예 6C: 공반응물로서 하이드라진을 사용한 펄스화 화학 기상 증착에 의한 Mo의 증착

[0238] 다음의 파라미터를 갖는 화학 기상 증착에 의하여 Mo 함유 막을 증착시켰다:

[0239] 기판 온도: 350°C

- [0240] 공반응물: Mo 전구체와 공류된, 60sccm의 질소 운반 기체 유량을 갖는 하이드라진(23°C)
- [0241] 질소 퍼지 시간: 5.0s
- [0242] 웨스 트레인: 3.0s Mo 전구체 및 1.0s 하이드라진/5.0s 질소 퍼지
- [0243] 전체 사이클: 2000회
- [0244] 도 10은 위의 파라미터하에 수소 말단 Si(100) 위에 증착된 막의 XPS 스펙터를 및 조성 분석이다. 막은 아르곤 이온으로 스퍼터링하여 표면 오염물을 제거하였다.
- [0245] 도 11은 위의 파라미터하에 질화탄탈 위에 증착된 막의 XPS 스펙트럼 및 조성 분석이다. 막은 아르곤 이온으로 스퍼터링하여 표면 오염물을 제거하였다.

#### 실시예 6D: 공반응물로서 암모니아를 사용한 웨스화 화학 기상 증착에 의한 Mo의 증착

- [0247] 다음의 파라미터를 갖는 화학 기상 증착에 의하여 Mo 함유 막을 증착시켰다:
- [0248] 기판 온도: 350°C
- [0249] 공반응물: Mo 전구체와 공류되는 암모니아 기체(100sccm). 암모니아 기체는 증착 실시에 걸쳐 일정하게 유동되었다.
- [0250] 질소 퍼지 시간: 5.0s
- [0251] 웨스 트레인: 3.0s Mo 전구체/5.0s 질소 퍼지
- [0252] 전체 사이클: 2000회
- [0253] 도 12는 위의 파라미터하에 수소 말단 Si(100) 상에 증착된 막의 XPS 스펙트럼 및 조성 분석이다. 막을 아르곤 이온으로 스퍼터링하여 표면 오염물을 제거하였다.
- [0254] 도 13은 위의 파라미터하에 질화탄탈 위에 증착된 막의 XPS 스펙트럼 및 조성 분석이다. 막을 아르곤 이온으로 스퍼터링하여 표면 오염물을 제거하였다.

#### 실시예 6E: 공반응물로서 N,N-디메틸하이드라진을 사용한 원자 층 증착에 의한 Mo의 증착

- [0256] 다음 파라미터를 갖는 원자 층 증착에 의하여 Mo 함유 막을 증착시켰다:
- [0257] 기판 온도: 250°C
- [0258] 공반응물: 60sccm의 질소 운반 기체 유량을 갖는 N,N-디메틸하이드라진(15°C)
- [0259] 질소 퍼지 시간: 5.0s
- [0260] 웨스 트레인: 1.0s Mo 전구체/5.0s 질소 퍼지/0.8s N,N-디메틸하이드라진/5.0s 질소 퍼지
- [0261] 전체 사이클: 2000회
- [0262] 도 14a 및 14b는 위의 파라미터를 사용하여 수소 말단 Si(100) 위에 증착된 막의 선택된 횡단면 SEM 현미경 사진이다. 막 두께는 기판에 걸쳐 68-72nm로 변화되었다.
- [0263] 도 15는 2분 동안 아르곤 이온으로 스퍼터링 후 수소 말단 Si(100) 위에 증착된 막의 XPS 스펙트럼 및 조성 분석이다.
- [0264] 도 16은 위의 파라미터를 사용하여 수소 말단 Si(100) 위에 증착된 막의 EDAX 및 조성 분석이다.

#### 실시예 6F: 공반응물로서 산소를 사용한 원자 층 증착에 의한 Mo의 증착

- [0266] 다음 파라미터를 갖는 원자 층 증착에 의하여 산화몰리브덴 함유 막을 증착시켰다:
- [0267] 기판 온도: 250°C

- [0268] 공반응물: 산소 10sccm
- [0269] 질소 퍼지 시간: 5.0s
- [0270] 펠스 트레인: 1.0s Mo 전구체/5.0s 질소 퍼지/1.0s 산소/5.0s 질소 퍼지
- [0271] 전체 사이클: 2000회
- [0272] 도 17에 나타낸 바와 같이, 산소가 공반응물로서 사용되고,  $\text{SiO}_2$  1K가 기판으로서 사용되는 경우, ALD 윈도우가 ~210°C 내지 ~225°C인 것으로 관찰되었고, 일정 성장률은 ~0.26Å/사이클이었다.
- [0273] 도 18A 및 18B는 위의 파라미터를 사용하여 수소 말단 Si(100) 위에 증착된 막의 선택된 횡단면 SEM 현미경 사진이다. 막 두께는 기판에 걸쳐 101-103nm로 변화되었다.
- [0274] 도 19는 아르곤 이온으로 2분 동안 스퍼터링한 후 수소 말단 Si(100) 위에 증착된 막의 XPS 스펙트럼 및 조성 분석이다.
- [0275] 공반응물로서 산소를 사용하는 추가의 성장 연구에서(펠스 길이 1.0s), 215°C의 기판(증착) 온도에서의 성장률 대  $\text{CpMo}(\text{CO})_2(n^3\text{-2-메틸알릴})$  전구체 펠스 길이의 플롯을 생성하였다. 도 20에 나타낸 바와 같이, 자체 제한 막 성장 거동이  $\geq 1.0\text{s}$ 의 Mo 펠스 길이에서 발생한다.

#### [0276] 실시예 6G: 공반응물로서 물을 사용한 원자 층 증착에 의한 Mo의 증착

- [0277] 다음 파라미터를 사용한 원자 층 증착에 의하여 Mo 함유 막을 증착시켰다:
- [0278] 기판 온도: 225°C
- [0279] 공반응물: 물
- [0280] 질소 퍼지 시간: 5.0s
- [0281] 펠스 트레인: 2.0s Mo 착체/5.0s  $\text{N}_2$  퍼지/1.0s
- [0282] 전체 사이클: 2000회
- [0283] 도 21에 나타낸 바와 같이, 물이 공반응물로서 사용되는 경우(펠스 길이 1.0s), ALD 윈도우는 ~195°C 내지 ~275°C인 것으로 관찰되었고, 일정 성장률은 0.24Å/사이클이었다. 따라서, 공반응물로서 물을 사용하여 수득한 ALD 윈도우는 공반응물로서 산소를 사용한 경우보다 현저히 광범위하였다.

#### [0284] 실시예 7: 오존 공반응물을 사용한 원자 층 증착 실험

- [0285] 당해 실험에서의 모든 증착 실험에서는, 몰리브덴 공급원으로서  $\text{CpMo}(\text{CO})_2(n^3\text{-2-메틸알릴})$ 을 사용하고, 공반응 물로서 오존을 사용하였다.  $\text{MeCpMo}(\text{CO})_2(n^3\text{-2-메틸알릴})$ ,  $i\text{-PrCpMo}(\text{CO})_2(n^3\text{-2-메틸알릴})$  또는  $\text{MeCpMo}(\text{CO})_2(n^3\text{-2-3급 부틸알릴})$ 도 몰리브덴 공급원으로서 사용될 수 있다. 도 22는 당해 실시예에서의 ALD 실험에 사용된 반응기의 도식이다. Mo 공급원을 실험 동안 80sccm의 질소 운반 기체 유량을 사용하여 90°C에서 유지시켰다. 오존 공반응물 농도는 60sccm의 유량에서 260g/ $\text{Nm}^3$ 이었고, 1.0s로 펠스화시켰다. 모든 실시예에서, 기준선 반응기 압력은 1.2 내지 1.5Torr였다. 사용된 기판은 Si 상 100nm  $\text{SiO}_2$ ( $\text{SiO}_2$  1K) 및 수소 말단 Si(100)( $\text{Si(H-term)}$ )였다. 아래에 기재된 실시예에서의 모든 기판에 증착을 수행하였다. Si 위에 증착된 막에 대한 XPS 스펙트럼 및 횡단면 SEM 현미경 사진을 분석하였다. 균일성의 척도로서, 기판 위의 다수의 상이한 지점에서의 횡단면 SEM에 의하여 막 두께를 측정하였다.

#### [0286] 실시예 7A: 공반응물로서 오존을 사용한, $\text{CpMo}(\text{CO})_2(n^3\text{-2-메틸알릴})$ 을 사용한 원자 층 증착에 의한 Mo의 증착

- [0287] 다음 파라미터를 갖는 원자 층 증착에 의하여 산화몰리브덴 막을 증착시켰다:
- [0288] 기판 온도: 150°C
- [0289] 공반응물: 오존
- [0290] 질소 퍼지 시간: 5.0s
- [0291] 펄스 트레인: 1.0s Mo 전구체/5.0s N<sub>2</sub> 퍼지/1.0s 오존/5.0s N<sub>2</sub> 퍼지
- [0292] 전체 사이클: 1000회
- [0293] 도 23은 CpMo(CO)<sub>2</sub>(η<sup>3</sup>-2-메틸알릴)에 대한, 두 개의 상이한 기판 표면(SiO<sub>2</sub> 1K 및 Si(H-term)) 위의 성장을 대 Mo 전구체 펄스 길이를 나타내는 Mo 표면 포화 데이터를 나타낸다. 각각의 경우, 기판 온도는 175°C였고, 오존은 1.0s로 펄스화시켰다. 도 23은 각각의 기판에 대하여, 표면 포화가 0.5s 후에 발생하여, 175°C 막 성장이 ALD에 의하여 진행되었음을 나타냄을 보여준다.
- [0294] 도 24는 CpMo(CO)<sub>2</sub>(η<sup>3</sup>-2-메틸알릴)에 대한, SiO<sub>2</sub> 1K 및 Si(H-term) 위의, 성장을 대 증착(기판) 온도를 나타내는 Mo ALD 곡선 데이터를 그래프로 나타낸다. 각각의 경우, Mo 전구체 펄스 길이 및 오존 공반응물 펄스 길이는 각각 2.0s 및 1.0s였다. 도 24는 ~150-175°C의 ALD 윈도우를 나타내며, 일정 성장률은 0.52Å/사이클(Si(H-term)) 및 0.50Å/사이클(SiO<sub>2</sub> 1K)였다.
- [0295] 도 25는 CpMo(CO)<sub>2</sub>(η<sup>3</sup>-2-메틸알릴)에 대하여, 150°C, 200°C 및 250°C에서 강도 대 결합 에너지를 나타내는 Mo 3d 이온화 데이터를 그래프로 나타낸다. 도 26은 CpMo(CO)<sub>2</sub>(η<sup>3</sup>-2-메틸알릴)에 대한, 다양한 온도에서의 강도 및 결합 에너지를 나타내는 O 1s 이온화 데이터를 그래프로 나타낸다. 도 25 및 26에서의 음영 박스는 Mo 3d 3/2 및 Mo 3d 5/2(도 25) 및 O 1s(도 26)에 속하는 이온화에 대한 문현 값을 나타낸다. 2분 동안 스퍼터링된 막에 대하여, 막의 탄소원자율(%)은 5.6 (150°C), 3.3(200°C) 및 3.7(250°C)로 측정되었고, O/Mo는 3.3/1(150°C), 3.1/1(200°C) 및 3.0/1(250°C)로 측정되었다. 따라서, XPS 데이터는 ALD에 의한 MoO<sub>3</sub>의 성공적인 증착을 나타낸다.
- [0296] 도 27은 몰리브덴 공급원으로서 CpMo(CO)<sub>2</sub>(η<sup>3</sup>-2-메틸알릴)을 사용하고 공반응물로서 오존을 사용하여, 175°C에서 수소 말단 Si(100) 위에 증착된 37.5nm MoO<sub>3</sub> 막의 SEM 현미경 사진이다.
- [0297] 도 28은 몰리브덴 공급원으로서 CpMo(CO)<sub>2</sub>(η<sup>3</sup>-2-메틸알릴)을 사용하고 공반응물로서 오존을 사용하여, 150°C에서 수소 말단 Si(100) 위에 증착된 MoO<sub>3</sub> 막의 AFM 현미경 사진이다. RMS 표면 조도는 0.72nm인 것으로 측정되었다.
- [0298] 도 29는 몰리브덴 공급원으로서 CpMo(CO)<sub>2</sub>(η<sup>3</sup>-2-메틸알릴)을 사용하고 공반응물로서 오존을 사용하여, 250°C에서 수소 말단 Si(100) 위에 증착된 MoO<sub>3</sub> 막의 AFM 현미경 사진이다. RMS 표면 조도는 15.74nm인 것으로 측정되었다.
- [0299] 당해 실시예에서의 실험을 기반으로, 여러 결론이 도출되었다. 우선, 저 탄소 함유 MoO<sub>3</sub> 박막은 125-225°C의 기판 온도에서 CpMo(CO)<sub>2</sub>(η<sup>3</sup>-2-메틸알릴) 및 오존을 사용하는 ALD에 의하여 성장시킬 수 있었다. ALD 윈도우는 150-175°C로 관찰되었다. ALD 윈도우 내에서, 증착된 막은 평활하고 특색이 없어, ALD 성장을 나타내었다. ALD 윈도우 초과에서(250°C) 증착된 MoO<sub>3</sub> 막은 매우 조질이어서, Mo 전구체의 분해를 제시한다. CpMo(CO)<sub>2</sub>(η<sup>3</sup>-2-메틸알릴)(및 구조적으로 유사한 전구체)은 질화몰리브덴, 저가 산화몰리브덴 및 황화몰리브덴의 증착에 적합하여야 한다.
- [0300] 본원에 인용된 모든 특허 및 공보는 본원에 충분히 기술한 바와 같이 전체적으로 모든 목적에서 본원에 참조로 인용된다.

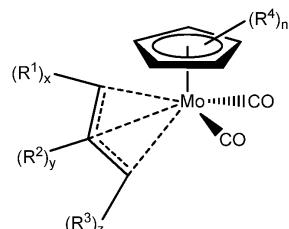
[0301] 용어 "포함", "포함하다" 및 "포함하는"은 배타적이기보다는 포괄적으로 해석되어야 한다.

추가의 양태

[0303] 본 발명의 내용은 발명의 특정 양태에 관한 언급에 의하여 본원에 논의된 하나 이상의 특징과 본 발명의 특정한 기타 양태에 대한 언급에 의하여 본원에 논의된 하나 이상의 추가 특징의 조합을 포함하는 본 발명의 다양한 측정에 따르는 방법, 생성물 및 시스템으로 연장한다는 것을 이해한다.

[0304] 양태 1. 구조상 화학식 I에 상응하는 유기금속 착체:

[0305] 화학식 I



[0306]

[0307] 위의 화학식 I에서,

[0308] R<sup>1</sup> 및 R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 알킬이고,

[0309] R<sup>2</sup>는 알킬이고,

[0310] R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 알킬, 알케닐 및 알키닐로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

[0311] x 및 z는 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

[0312] y는 0 또는 1이고,

[0313] n은 0 내지 5이며,

[0314] n이 0인 경우, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 또는 R<sup>3</sup>은, 존재하는 경우, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-알킬이고,

[0315] n이 1인 경우, R<sup>1</sup> 또는 R<sup>3</sup>은, 존재하는 경우, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-알킬이다.

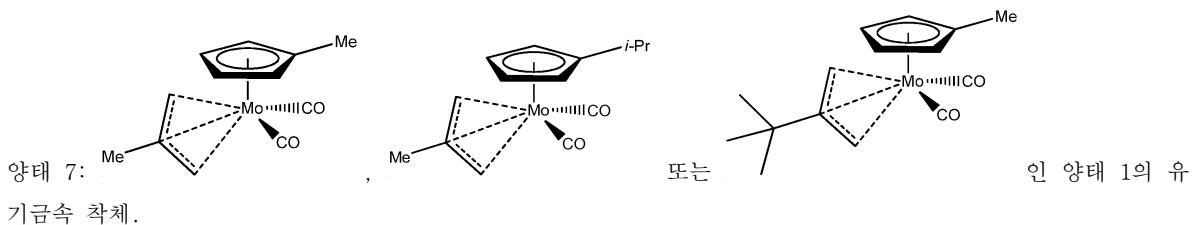
[0316] 양태 2: R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>가 각각 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알킬이고; R<sup>2</sup>가 알킬이며, n이 0인 경우, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 또는 R<sup>3</sup>은, 존재하는 경우, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-알킬이고, n이 1인 경우, R<sup>1</sup> 또는 R<sup>3</sup>은, 존재하는 경우, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-알킬인, 양태 1의 유기금속 착체.

[0317] 양태 3: n이 0 또는 1인, 양태 1 또는 2의 유기금속 착체.

[0318] 양태 4: n이 2 내지 5인, 양태 1 또는 2의 유기금속 착체.

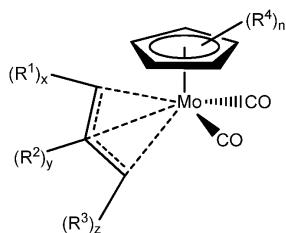
[0319] 양태 5: x 및 z가 0인, 양태 1 내지 4 중의 어느 하나의 유기금속 착체.

[0320] 양태 6: y가 1인, 양태 1 내지 5 중의 어느 하나의 유기금속 착체.



[0322] 양태 8: 구조상 화학식 I에 상응하는 하나 이상의 유기금속 치체를 증발시킴을 포함하는, 기상 증착 공정에 의한 몰리브덴 함유 막의 형성방법.

[0323] 화학식 I



[0324]

[0325] 위의 화학식 I에서,

[0326] R<sup>1</sup> 및 R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 알킬이고,

[0327] R<sup>2</sup>는 알킬이고,

[0328] R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 알킬, 알케닐 및 알키닐로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

[0329] x 및 z는 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

[0330] y는 0 또는 1이고,

[0331] n은 0 내지 5이다.

[0332] 양태 9: R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>가 각각 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알킬이고; R<sup>2</sup>가 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알킬인, 양태 8의 방법.

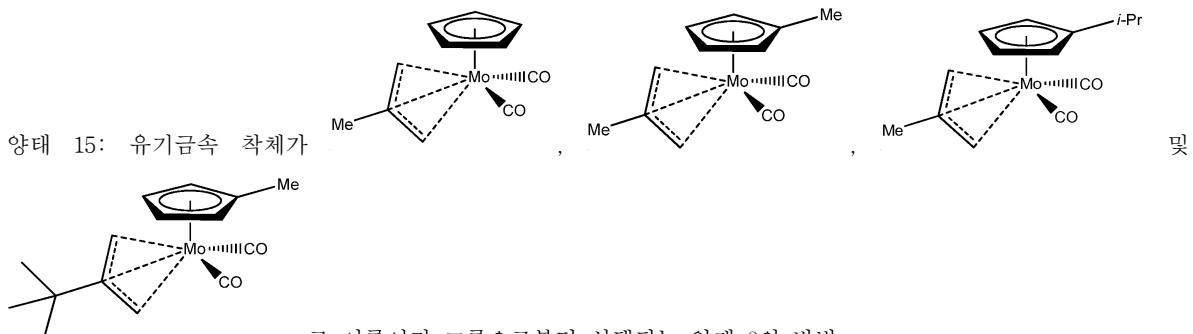
[0333] 양태 10: R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>가 각각 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬이고; R<sup>2</sup>가 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬인, 양태 8 또는 9의 방법.

[0334] 양태 11: n이 0 또는 1인, 양태 8 내지 10 중의 어느 하나의 방법.

[0335] 양태 12: n이 2 내지 5인, 양태 8 내지 10 중의 어느 하나의 방법.

[0336] 양태 13: x 및 z가 0인, 양태 8 내지 12 중의 어느 하나의 방법.

[0337] 양태 14: y가 0인, 양태 8 내지 13 중의 어느 하나의 방법.



[0339] 양태 16: 기상 증착 공정이 펠스화 화학 기상 증착 또는 연속식 유동 화학 기상 증착 또는 액체 주입 화학 기상 증착과 같은, 화학 기상 증착인, 양태 8 내지 15 중의 어느 하나의 방법.

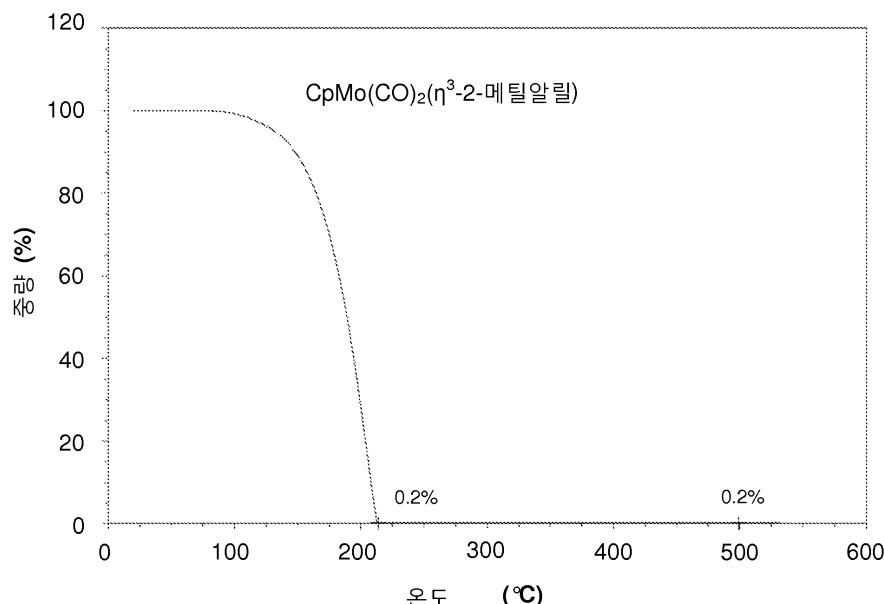
[0340] 양태 17: 기상 증착 공정이 액체 주입 원자 총 증착 또는 플라즈마 강화 원자 총 증착과 같은, 원자 총 증착인, 양태 8 내지 15 중의 어느 하나의 방법.

[0341] 양태 18: 하나 이상의 유기금속 치체가 산소 공급원의 펠스와 교호하는 펠스로 기판에 전달되어 금속 산화물 막을 형성하는, 양태 8 내지 17 중의 어느 하나의 방법.

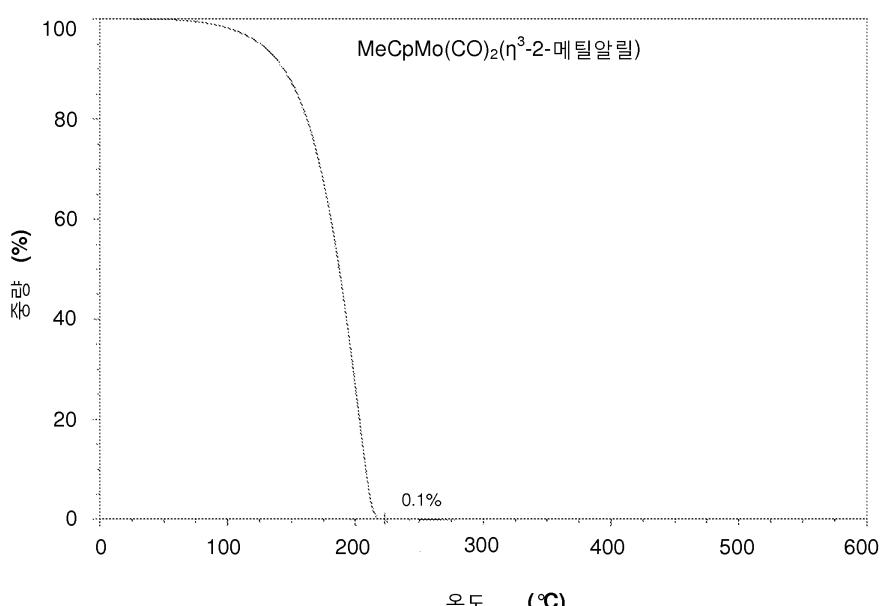
- [0342] 양태 19: 산소 공급원이  $H_2O$ , 공기,  $O_2$  및 오존으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 양태 18의 방법.
- [0343] 양태 20: 하나 이상의 공-유기금속 핍체(co-organometallic complex)를 증발시켜 금속 산화물 막을 형성함을 추가로 포함하는, 양태 8 내지 19 중의 어느 하나의 방법.
- [0344] 양태 21: 수소, 수소 플라즈마, 산소, 공기, 물, 암모니아, 하이드라진, 보란, 실란, 오존 및 이들 중의 어느 2개 이상의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 공반응물, 바람직하게는 ( $N_2H_4$ ) 또는  $N,N$ -디메틸 하이드라진과 같은 하이드라진을 증발시킴을 추가로 포함하는, 양태 8 내지 20 중의 어느 하나의 방법.
- [0345] 양태 22: DRAM 또는 CMOS 애플리케이션을 위하여 사용되는, 양태 8 내지 21 중의 어느 하나의 방법.

## 도면

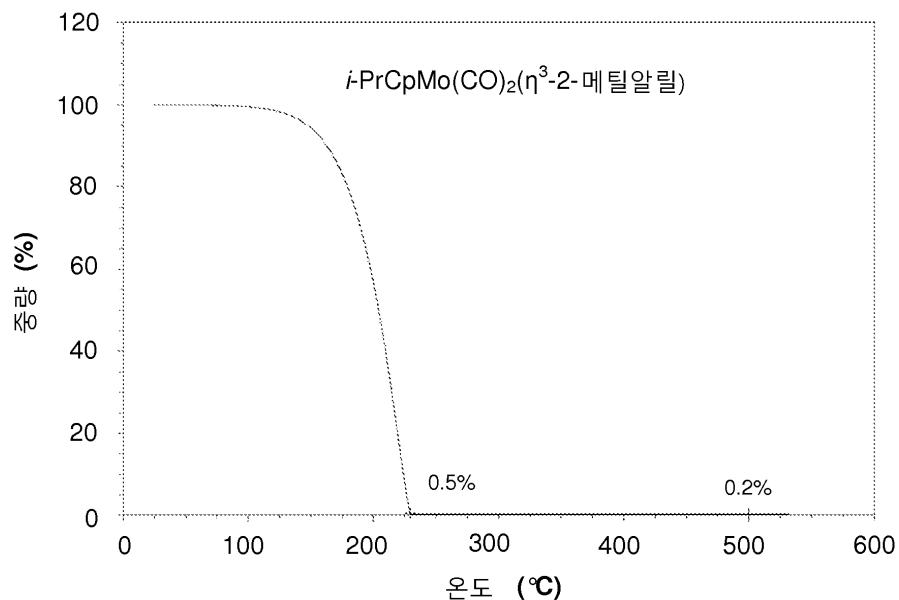
### 도면1



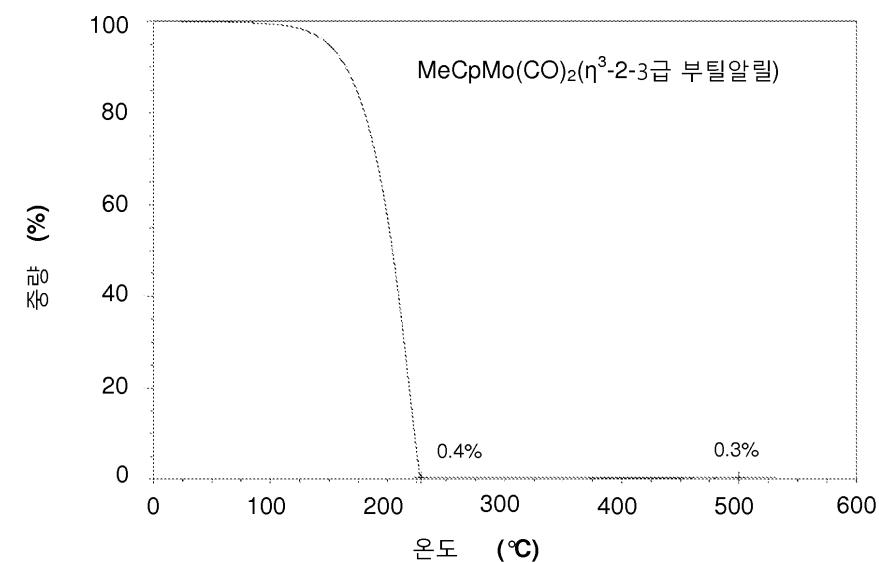
### 도면2



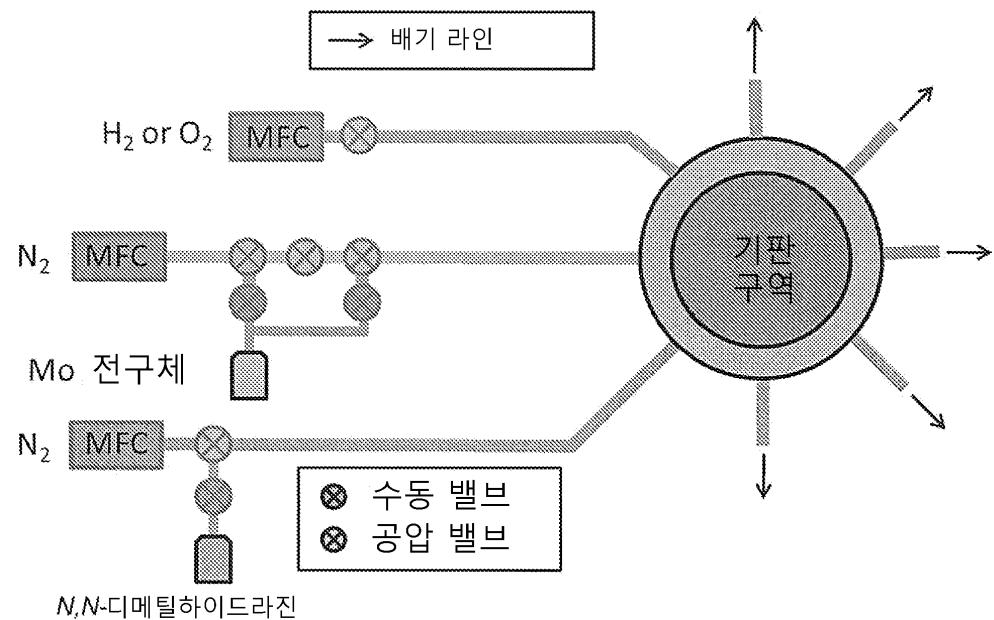
도면3



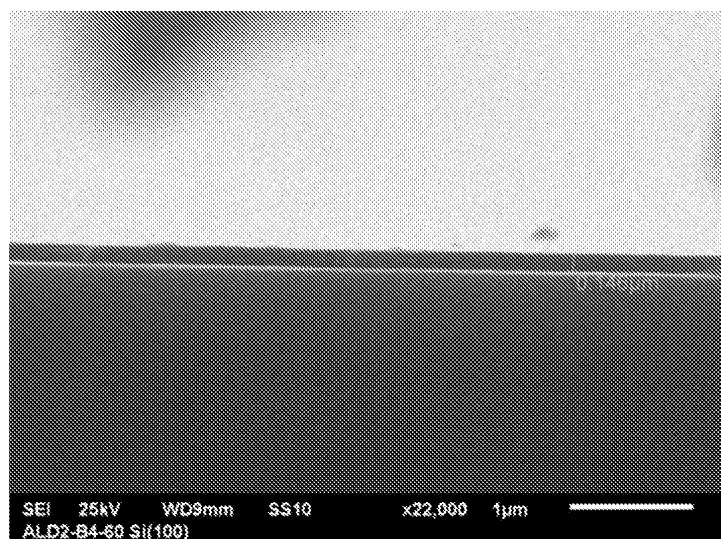
도면4



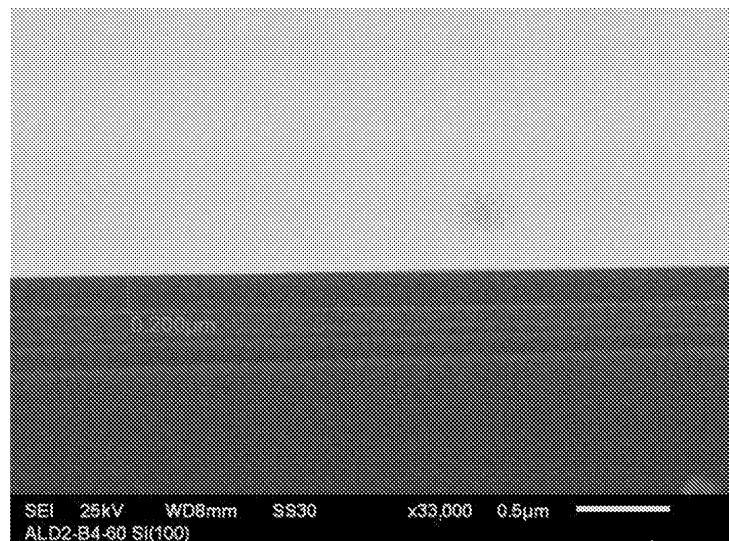
도면5



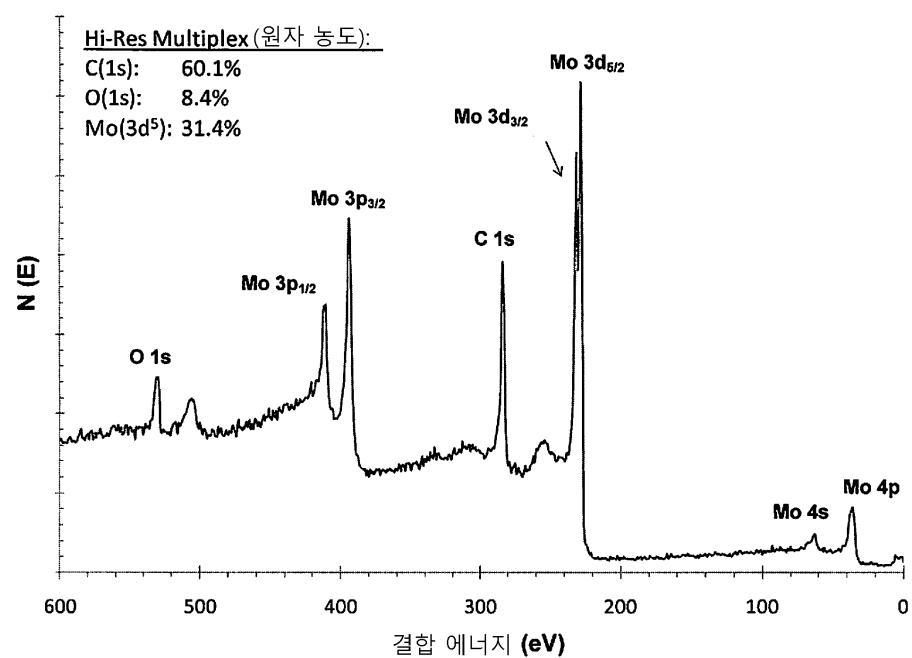
도면6a



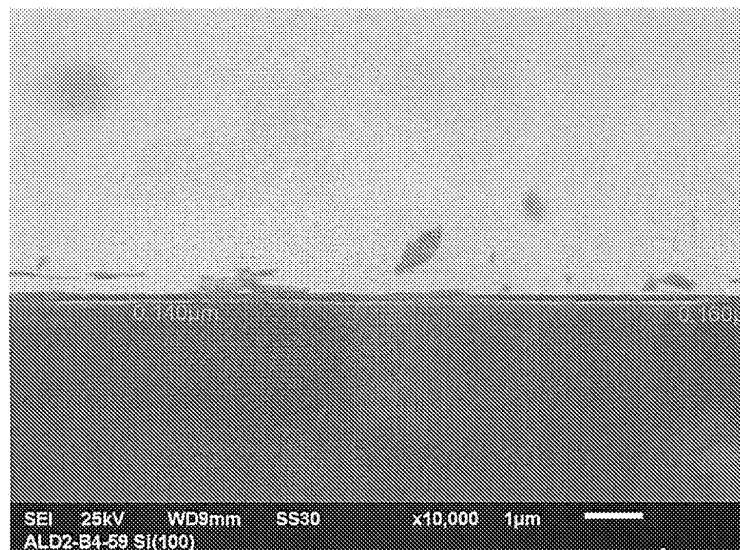
도면6b



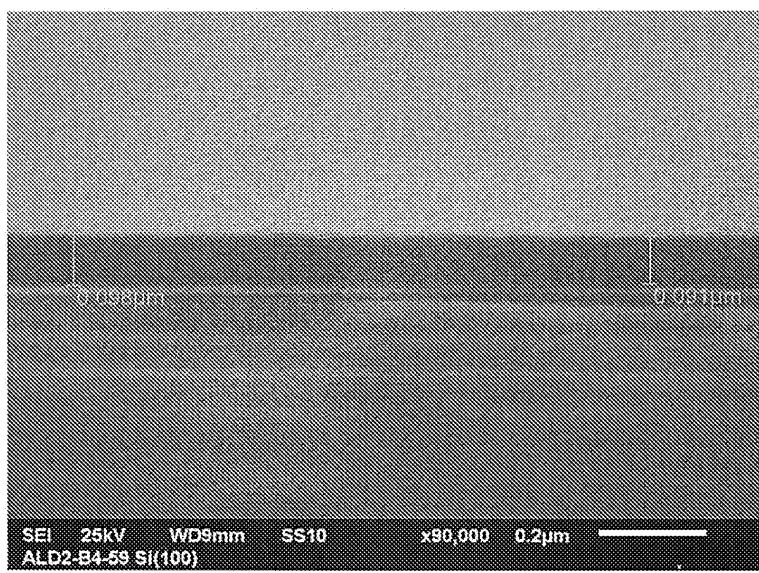
도면7



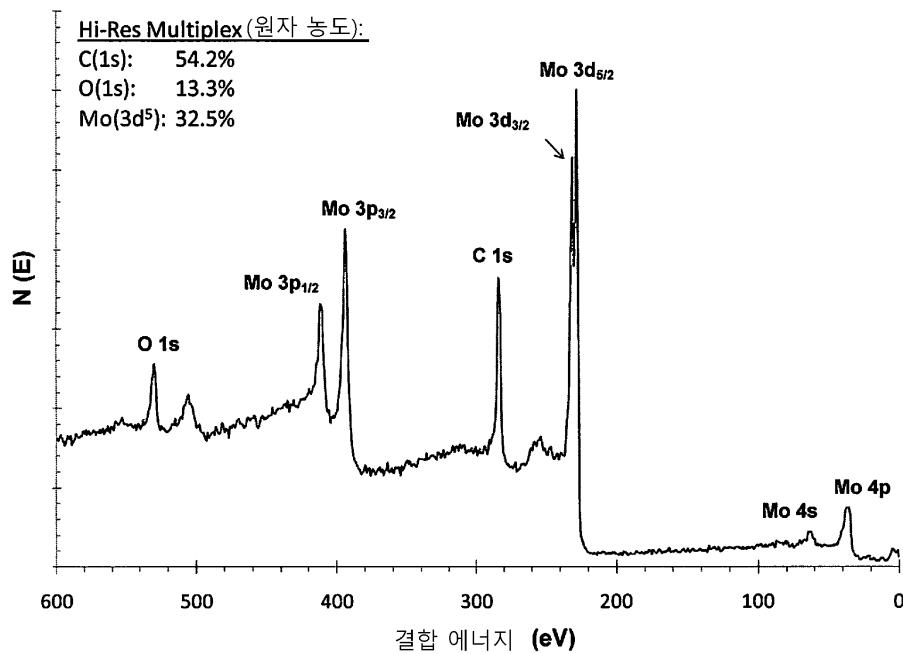
도면8a



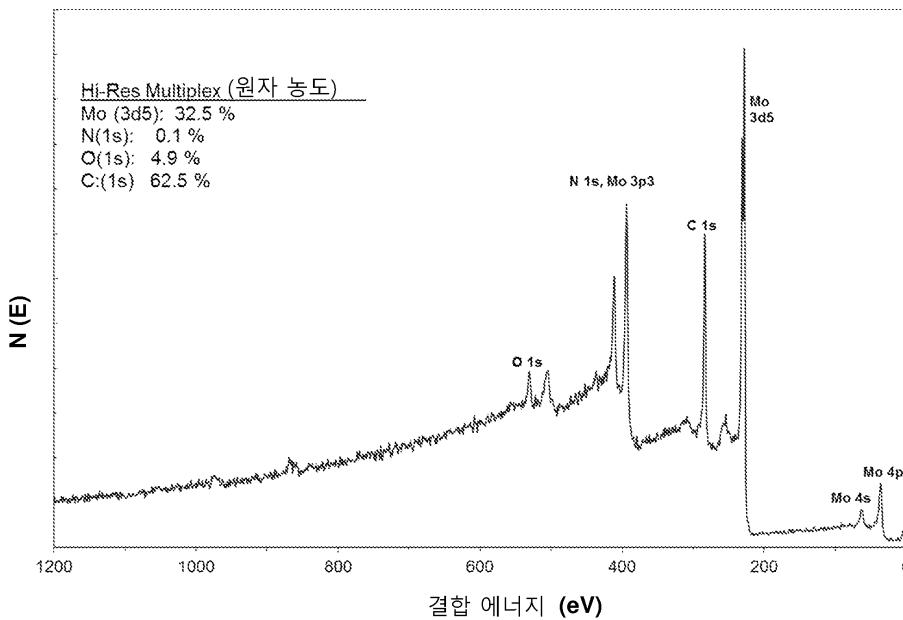
도면8b



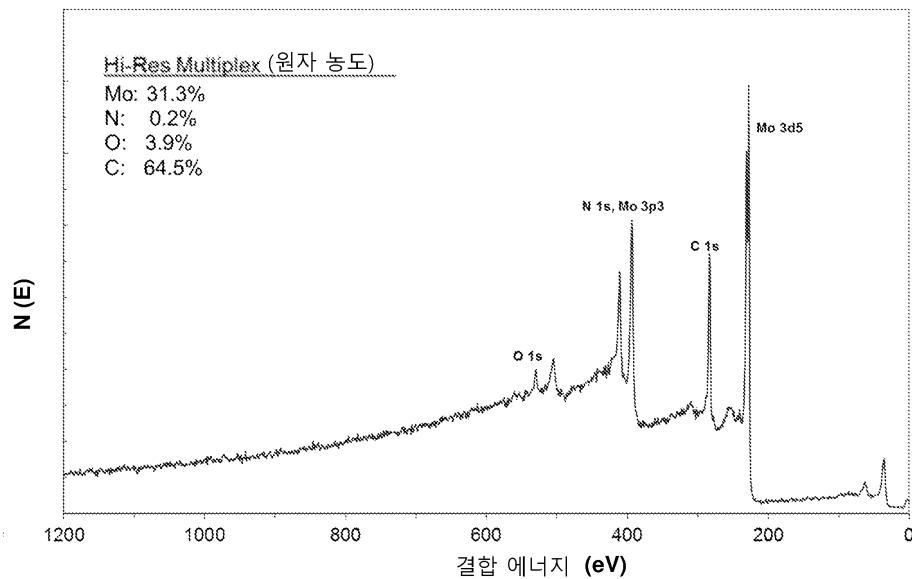
## 도면9



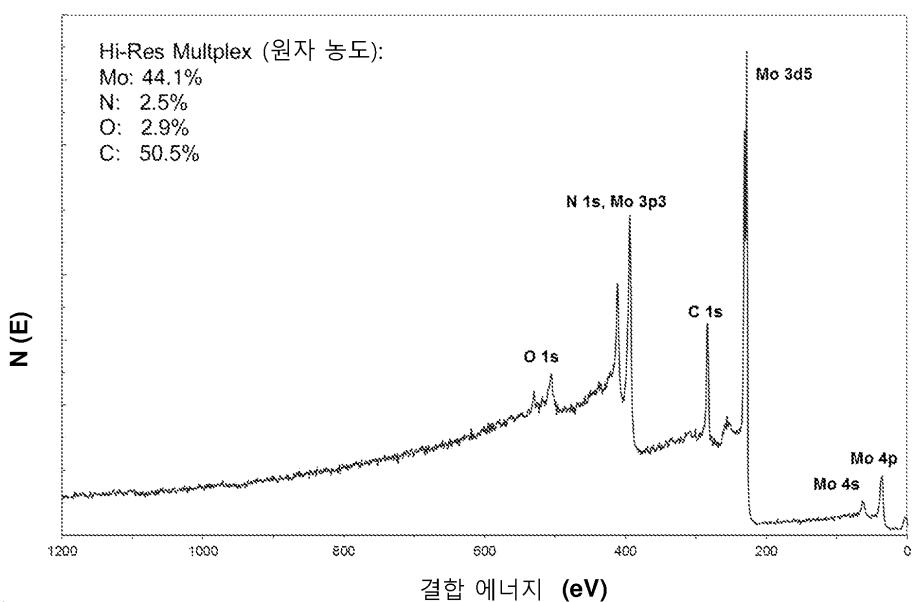
## 도면10



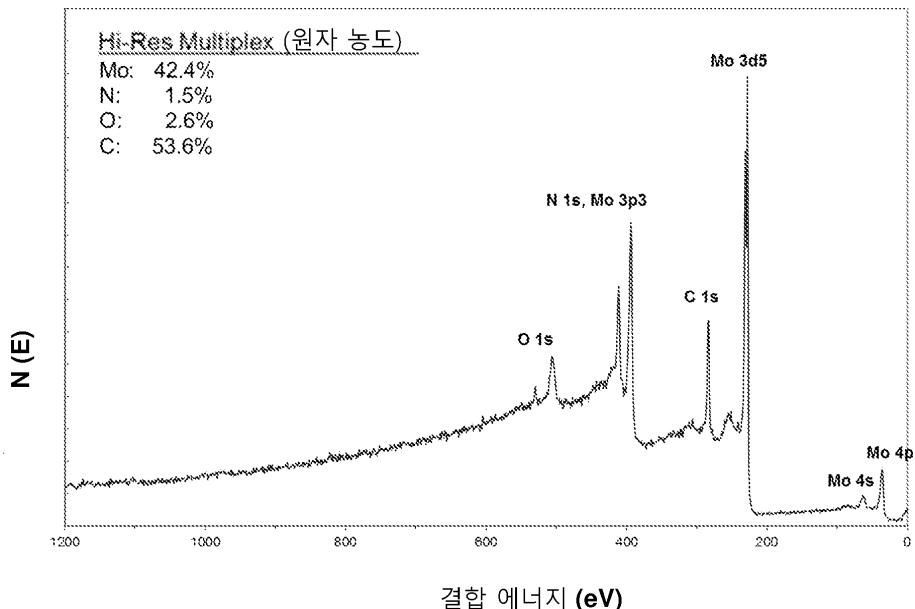
도면11



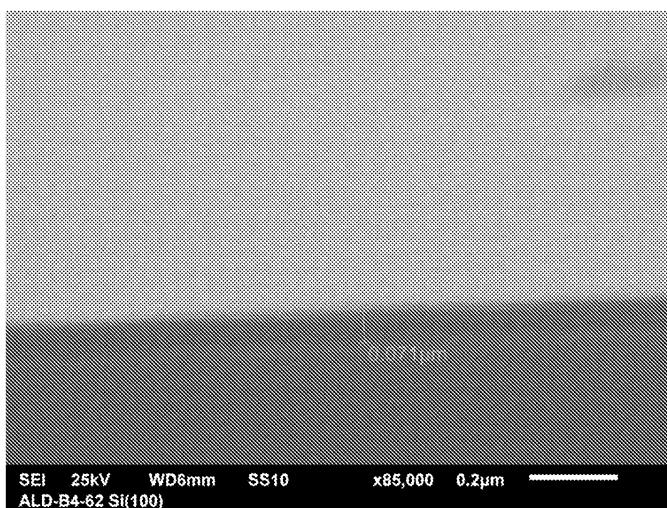
도면12



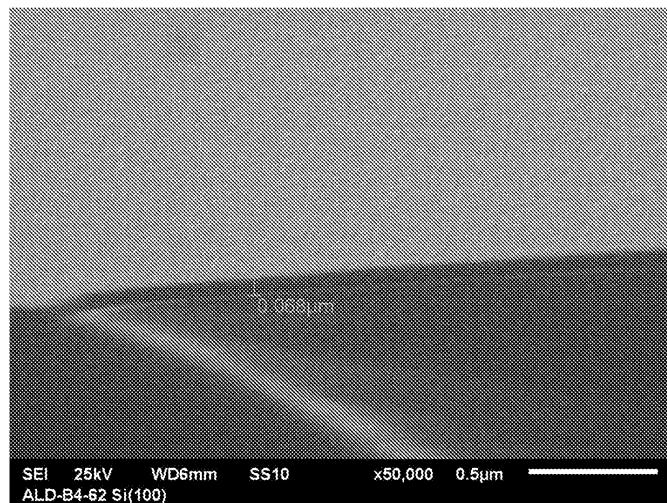
도면13



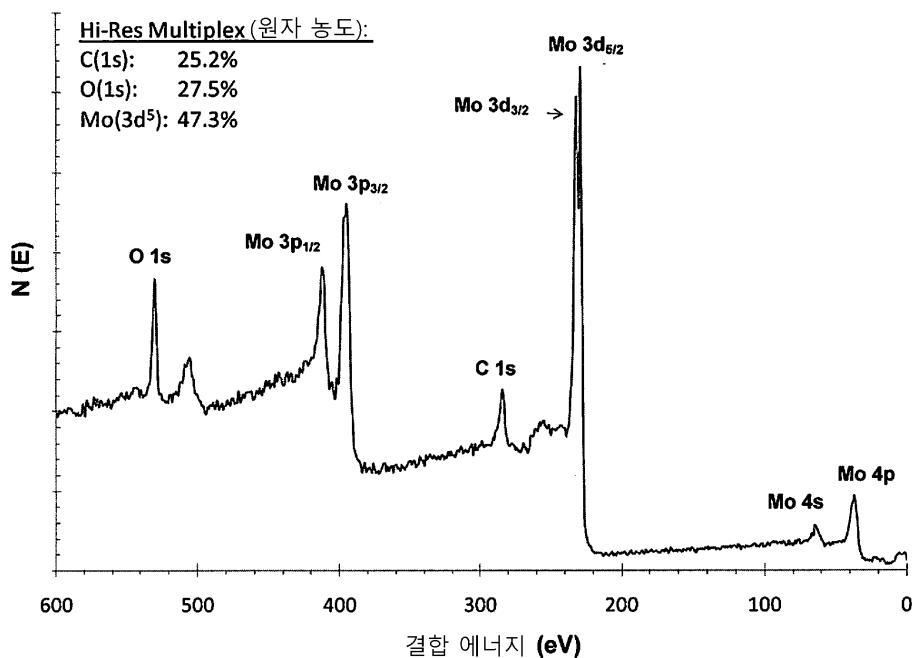
도면14a



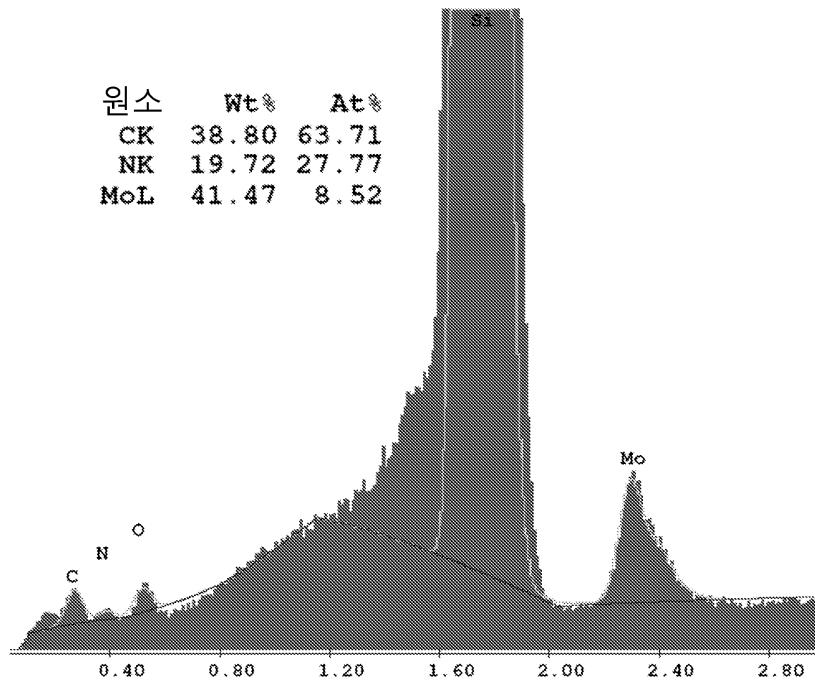
도면14b



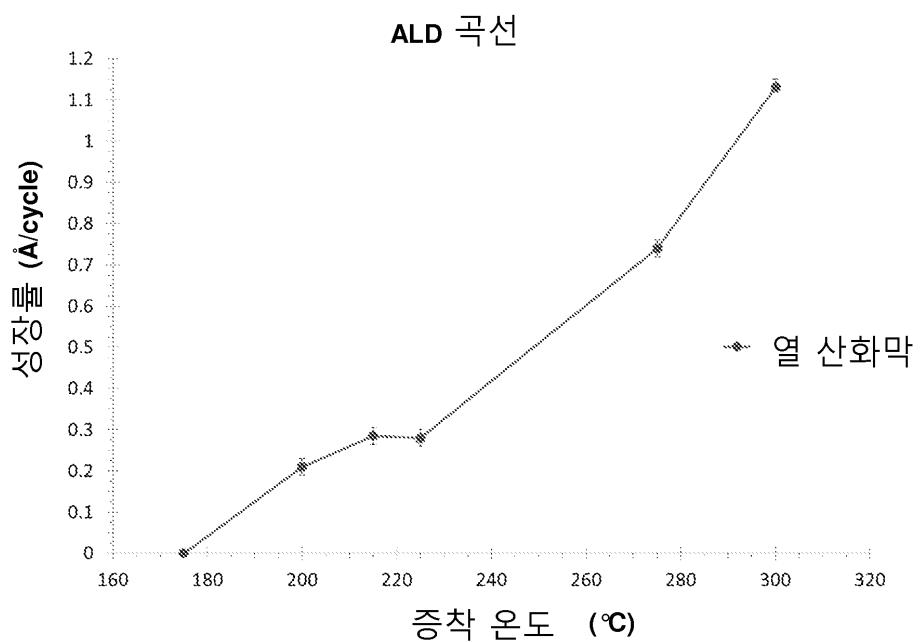
도면15



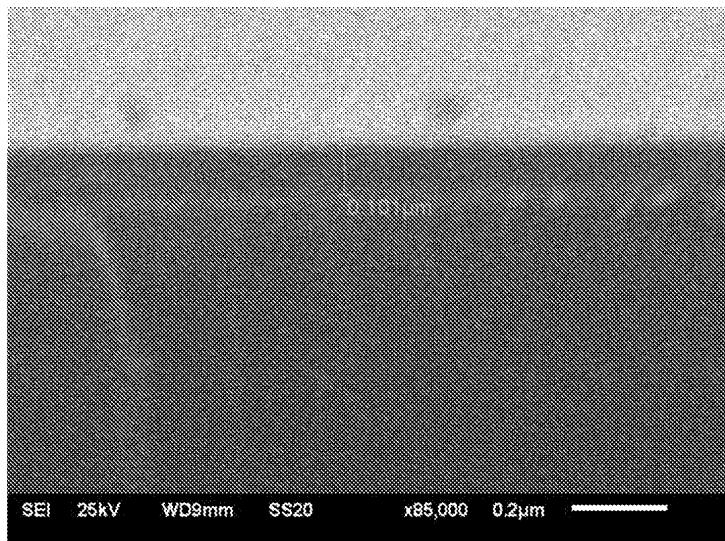
도면16



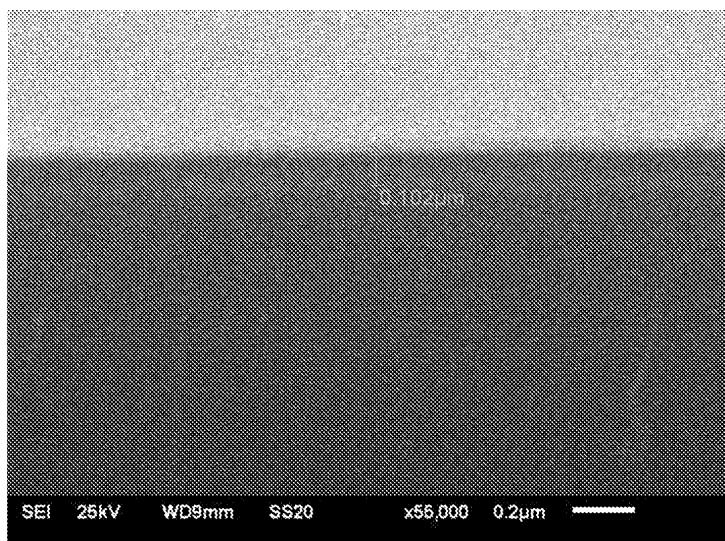
도면17



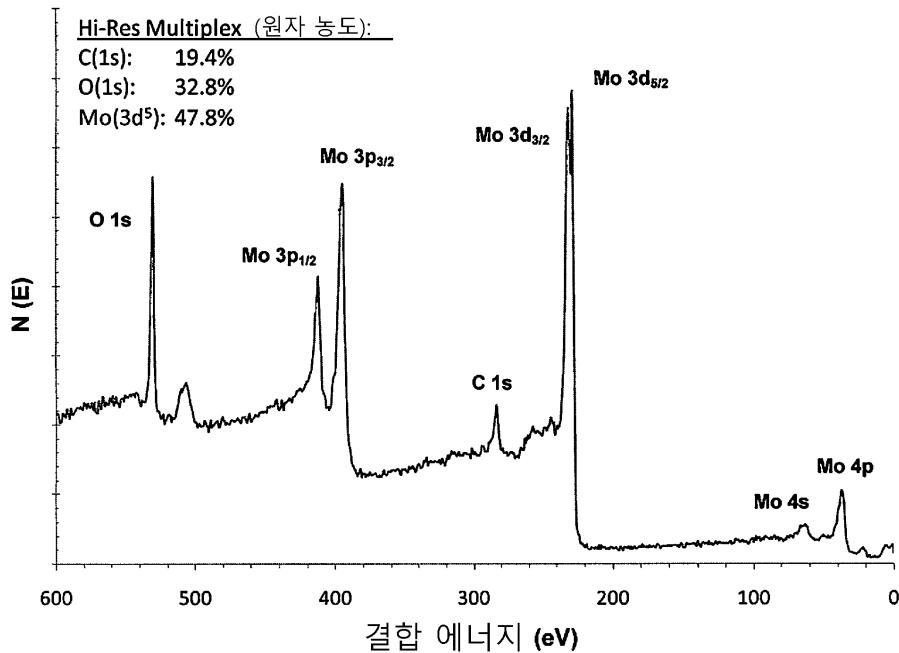
도면18a



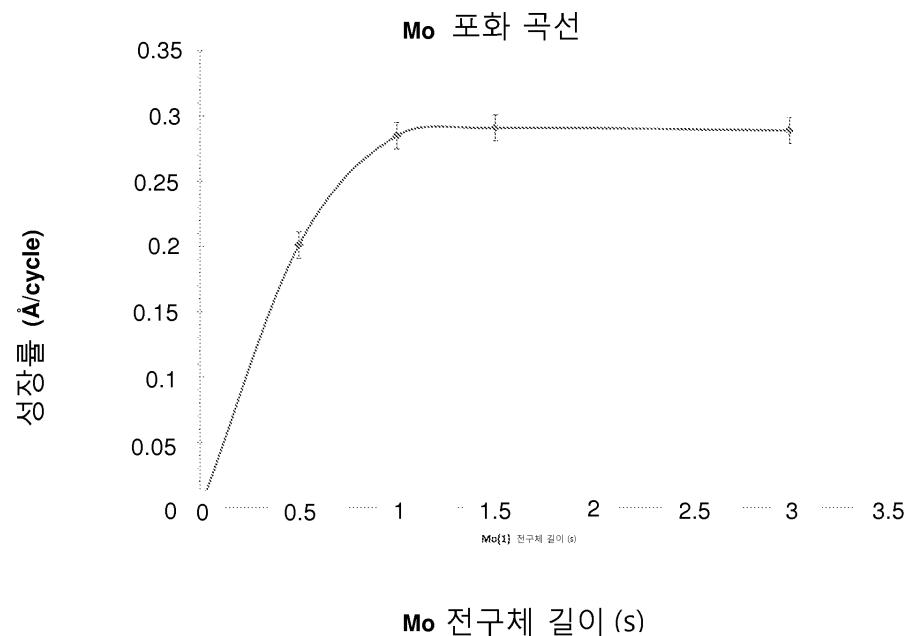
도면18b



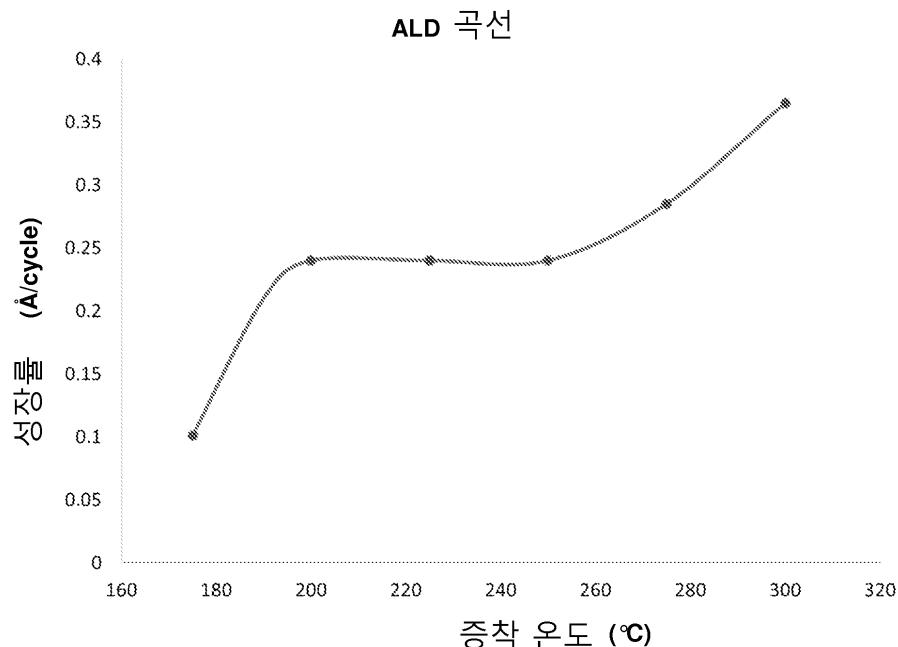
도면19



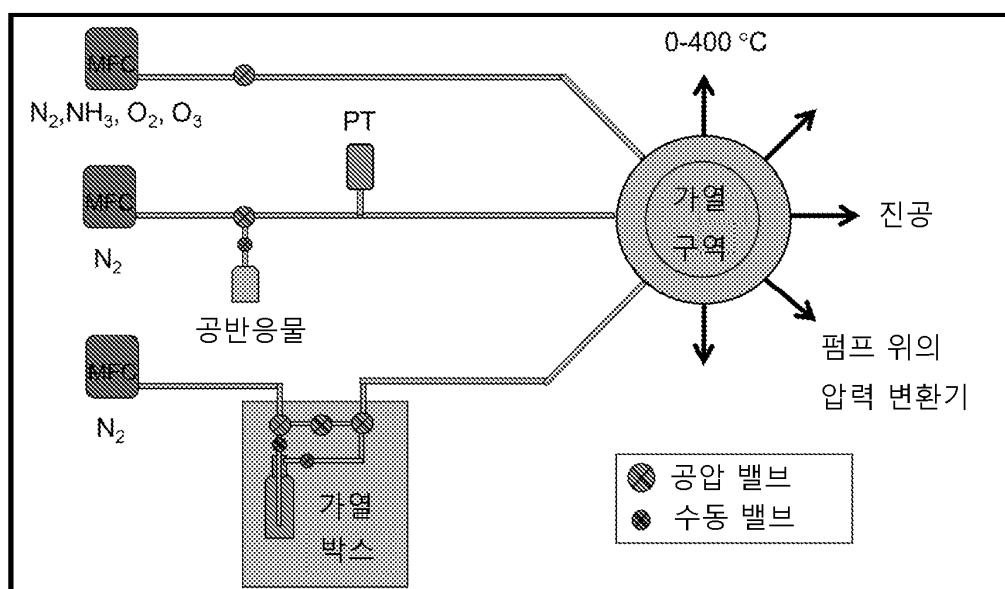
도면20



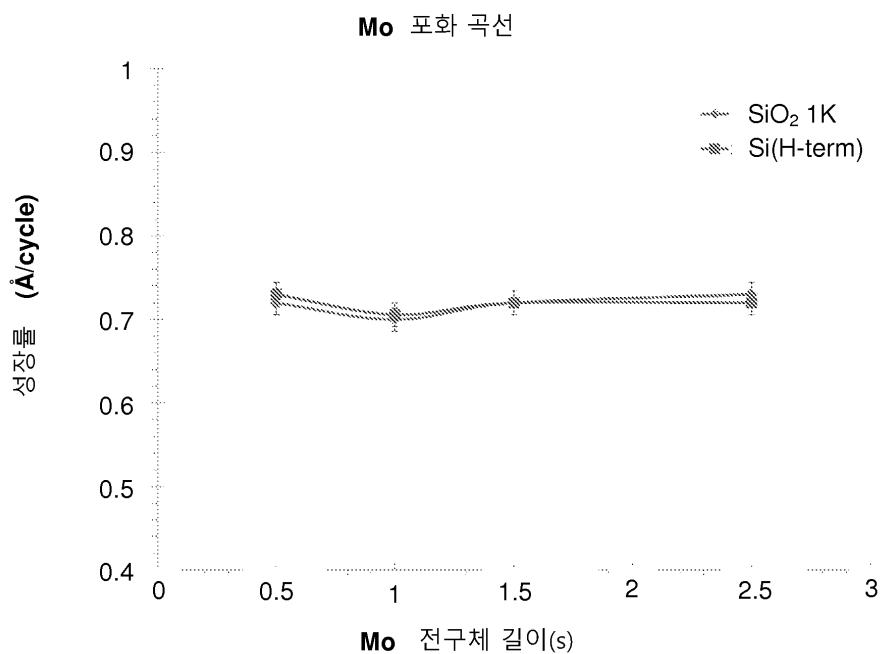
도면21



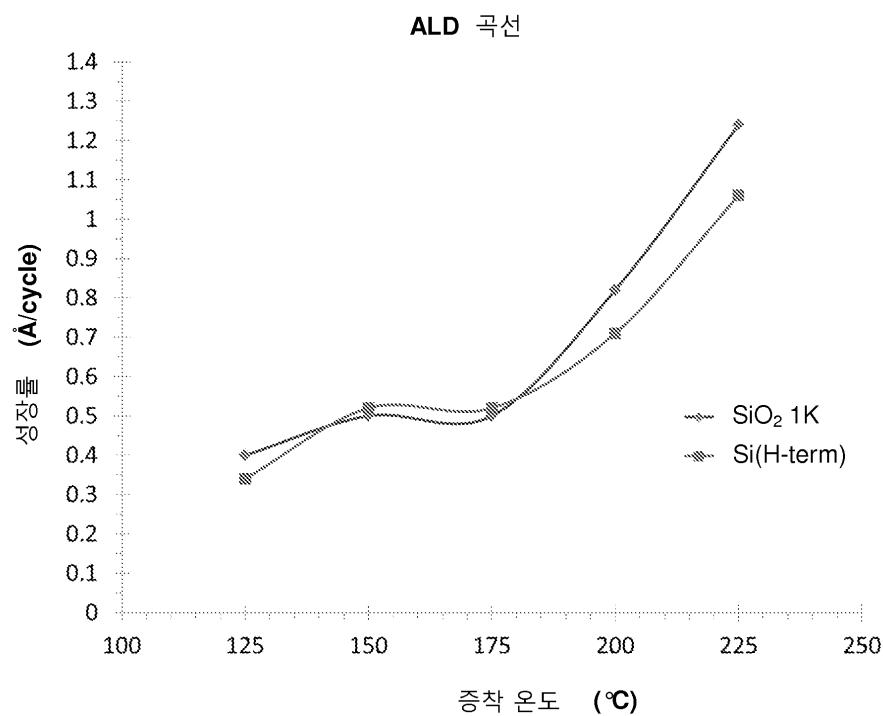
도면22



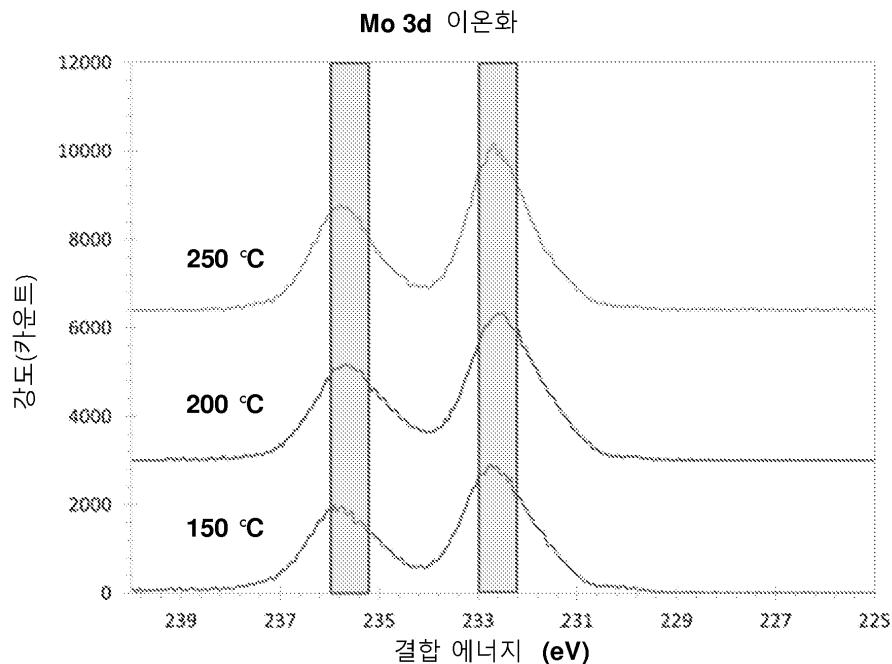
도면23



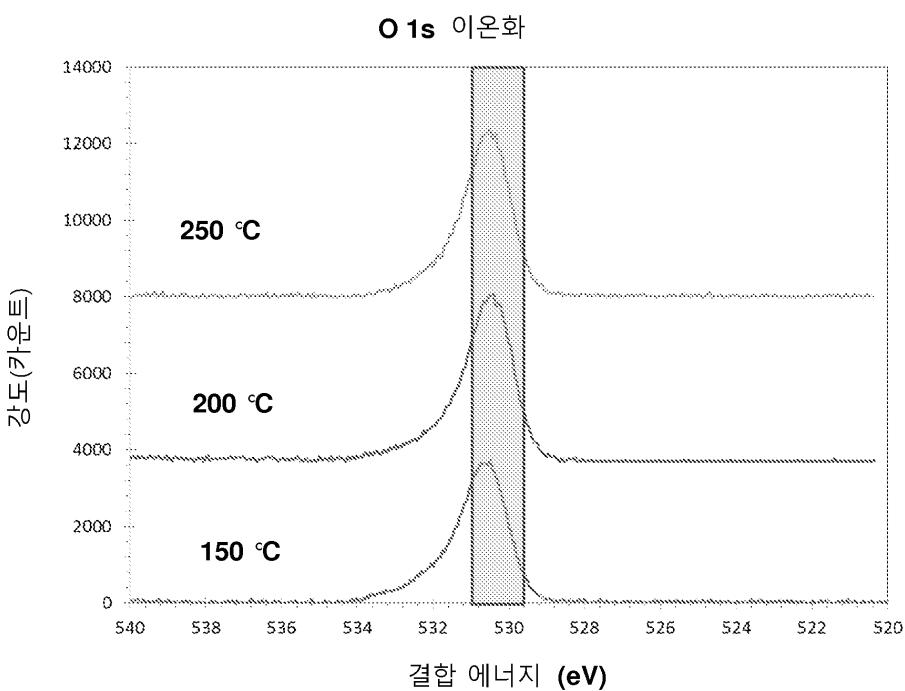
도면24



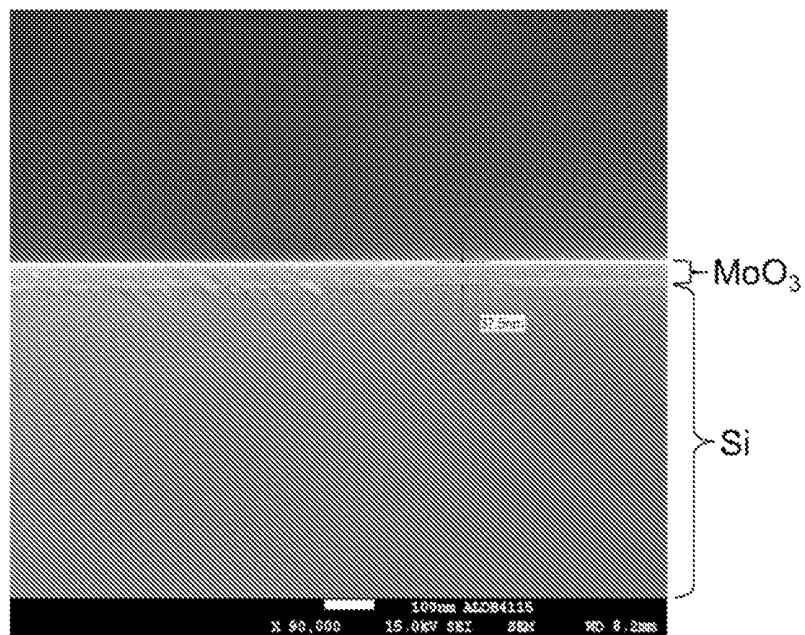
도면25



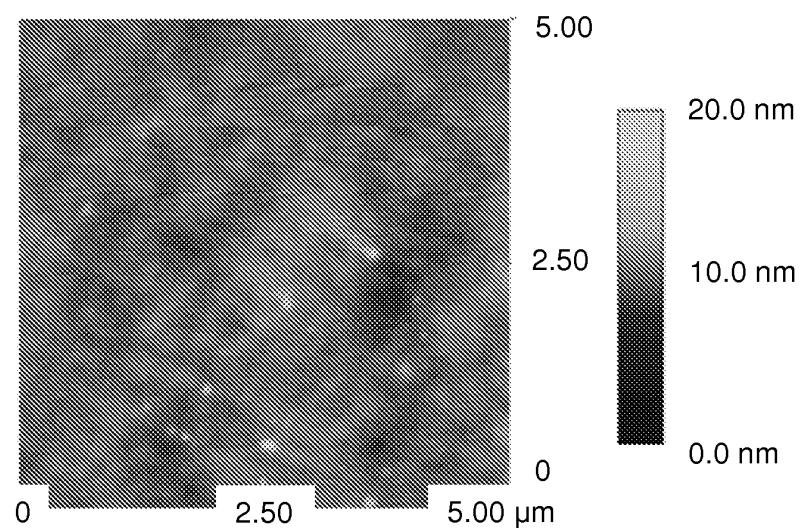
도면26



도면27



도면28



도면29

