



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2018년01월17일  
 (11) 등록번호 10-1819482  
 (24) 등록일자 2018년01월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C07F 19/00 (2006.01) C07F 11/00 (2006.01)  
 C07F 7/08 (2006.01) C23C 16/455 (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
 C07F 19/00 (2013.01)  
 C07F 11/00 (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2016-7028173  
 (22) 출원일자(국제) 2015년03월10일  
 심사청구일자 2016년10월11일  
 (85) 번역문제출일자 2016년10월11일  
 (65) 공개번호 10-2016-0122273  
 (43) 공개일자 2016년10월21일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2015/019604  
 (87) 국제공개번호 WO 2015/138390  
 국제공개일자 2015년09월17일  
 (30) 우선권주장  
 61/952,633 2014년03월13일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 WO2013112383 A1\*  
 US05352488 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 시그마-알드리치 컴퍼니., 엘엘씨  
 미국 미주리 63103 세인트 루이스 스프링스 스트리트 3050  
 (72) 발명자  
 가렛 션  
 영국 씨에이치623큐에프 위털 유나이티드 킹덤 브롬버러프 파워 로드 에스에이에프씨 하이테크 윌리엄스 폴  
 영국 씨에이치623큐에프 위털 유나이티드 킹덤 브롬버러프 파워 로드 에스에이에프씨 하이테크  
 (74) 대리인  
 유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 40 항

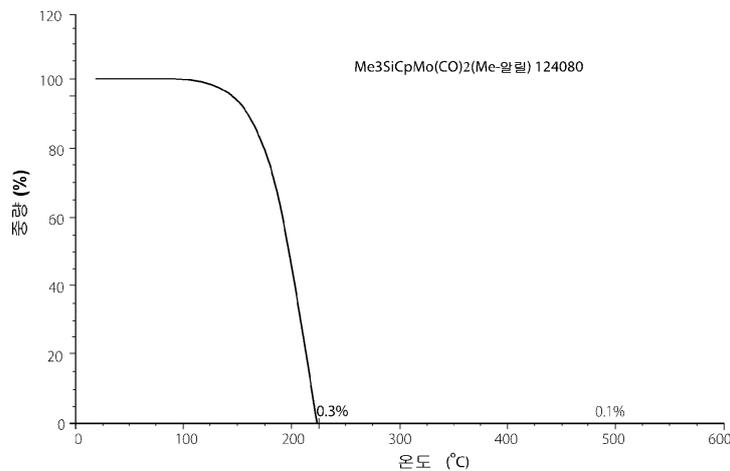
심사관 : 이연주

(54) 발명의 명칭 **몰리브덴 실릴사이클로펜타다이에닐 및 실릴알릴 착화합물 및 박막 증착에서의 이의 용도**

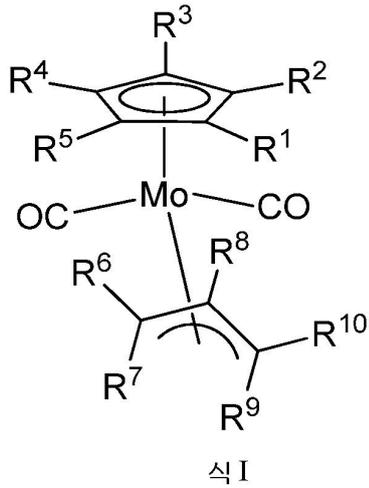
**(57) 요약**

본 발명은 몰리브덴 착화합물, 및 CVD 및 ALD와 같은 박막 증착에서의 이의 용도를 제공한다. 본 발명의 몰리브 (뒷면에 계속)

**대표도** - 도1



덴 착화합물은 식 I의 구조에 상응한다:



상기 식 I에서,

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$ 은 독립적으로 수소, 알킬 및 트리알킬실릴로 이루어진 군으로부터 선택되며;

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$  중 하나 이상은 트리알킬실릴임.

(52) CPC특허분류

*C07F 7/082* (2013.01)

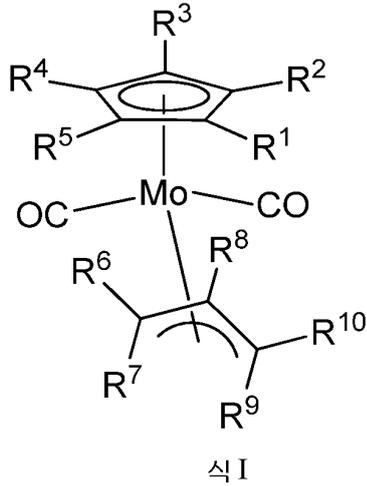
*C23C 16/45553* (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

식 I의 구조를 가지는 유기금속 착화합물:



상기 식 I에서,

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$ 은 독립적으로 수소,  $C_1-C_8$ -알킬 및 트리( $C_1-C_8$ -알킬)실릴로 이루어진 군으로부터 선택되며;

$R^1, R^2, R^3, R^4$ , 및  $R^5$  중 하나 이상은 트리( $C_1-C_8$ -알킬)실릴이며;

$R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$  중 하나 이상은  $C_1-C_8$ -알킬 또는 트리( $C_1-C_8$ -알킬실릴)임.

청구항 2

제1항에 있어서,

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$  중 2개가 트리( $C_1-C_8$ -알킬)실릴인 것을 특징으로 하는, 유기금속 착화합물.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$ 이 독립적으로 수소,  $C_1-C_4$ -알킬 및 트리( $C_1-C_4$ -알킬)실릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 유기금속 착화합물.

청구항 5

제1항에 있어서,

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$ 이 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸,

이소부틸, *sec*-부틸, *tert*-부틸, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리아이소프로필실릴 및 *tert*-부틸다이메틸실릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 유기금속 착화합물.

**청구항 6**

제1항에 있어서,

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$  중 1개 또는 2개가 트리메틸실릴인 것을 특징으로 하는, 유기금속 착화합물.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

$R^1$ 이 트리메틸실릴이고;

$R^2, R^3, R^4$  및  $R^5$ 가 수소인 것을 특징으로 하는, 유기금속 착화합물.

**청구항 8**

제1항, 제2항 및 제4항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

$R^1$ 이 트리메틸실릴이며;

$R^2, R^3, R^4$  및  $R^5$ 가 수소이고;

$R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$  중 4개가 수소인 것을 특징으로 하는, 유기금속 착화합물.

**청구항 9**

제1항, 제2항 및 제4항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

$R^1$ 이 트리메틸실릴이며;

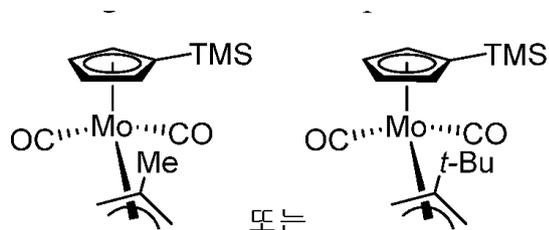
$R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^9$  및  $R^{10}$ 이 수소이고;

$R^8$ 이 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, *sec*-부틸, *tert*-부틸 및 트리메틸실릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 유기금속 착화합물.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 착화합물이



인 것을 특징으로 하는, 유기금속 착화합물.

**청구항 11**

제1항, 제2항 및 제4항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

R<sup>1</sup>이 트리메틸실릴이며;

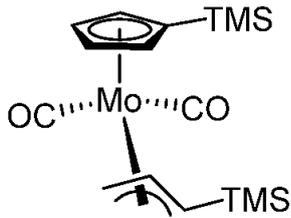
R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> 및 R<sup>9</sup>이 수소이고;

R<sup>10</sup>이 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, *sec*-부틸, *tert*-부틸 및 트리메틸실릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 유기금속 착화합물.

**청구항 12**

제11항에 있어서,

상기 착화합물이



인 것을 특징으로 하는, 유기금속 착화합물.

**청구항 13**

제1항 또는 제2항에 있어서,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup> 중 1개가 트리(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알킬)실릴이고;

R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> 및 R<sup>10</sup> 1개가 트리(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알킬)실릴인 것을 특징으로 하는, 유기금속 착화합물.

**청구항 14**

제1항 또는 제2항에 있어서,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup> 중 2개가 트리(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알킬)실릴인 것을 특징으로 하는, 유기금속 착화합물.

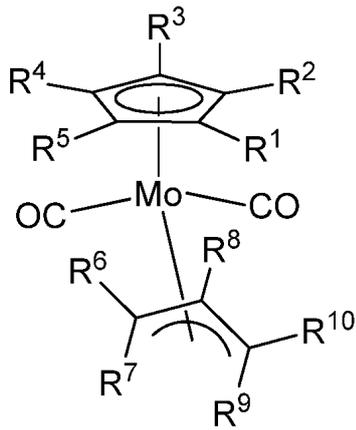
**청구항 15**

제1항 또는 제2항에 있어서,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> 및 R<sup>10</sup> 중 8개가 수소인 것을 특징으로 하는, 유기금속 착화합물.

**청구항 16**

식 I의 구조를 가지는 유기금속 착화합물을 기화시키는 단계를 포함하는, 기상 증착 공정에 의한 폴리브덴-함유 필름의 제조 방법:



식 I

상기 식 I에서,

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$ 은 독립적으로 수소,  $C_1$ - $C_8$ -알킬 및 트리( $C_1$ - $C_8$ -알킬)실릴로 이루어진 군으로부터 선택되고;

$R^1, R^2, R^3, R^4$ , 및  $R^5$  중 하나 이상은 트리( $C_1$ - $C_8$ -알킬)실릴임.

**청구항 17**

제16항에 있어서,

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$  중 1개 또는 2개가 트리( $C_1$ - $C_8$ -알킬)실릴인 것을 특징으로 하는, 몰리브덴-함유 필름의 제조 방법.

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

제16항에 있어서,

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$ 은 독립적으로 수소,  $C_1$ - $C_4$ -알킬 및 트리( $C_1$ - $C_4$ -알킬)실릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 몰리브덴-함유 필름의 제조 방법.

**청구항 20**

제16항에 있어서,

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$ 이 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, *sec*-부틸, *tert*-부틸, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리아이소프로필실릴 및 *tert*-부틸다이메틸실릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 몰리브덴-함유 필름의 제조 방법.

**청구항 21**

제16항에 있어서,

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$  중 1개 또는 2개가 트리메틸실릴인 것을 특징으로 하는, 몰리브덴-함유 필름의 제조 방법.

**청구항 22**

제16항에 있어서,

$R^1$ 이 트리메틸실릴이고;

$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  및  $R^5$ 가 수소인 것을 특징으로 하는, 몰리브덴-함유 필름의 제조 방법.

**청구항 23**

제16항에 있어서,

$R^1$ 이 트리메틸실릴이며;

$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  및  $R^5$ 가 수소이고;

$R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  및  $R^{10}$  중 4개 또는 5개가 수소인 것을 특징으로 하는, 몰리브덴-함유 필름의 제조 방법.

**청구항 24**

제16항에 있어서,

$R^1$ 이 트리메틸실릴이며;

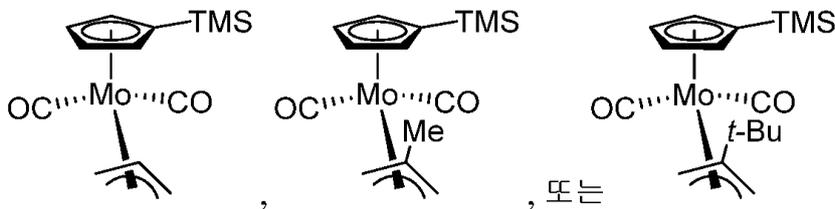
$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^9$  및  $R^{10}$ 이 수소이고;

$R^8$ 이 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, *sec*-부틸, *tert*-부틸 및 트리메틸실릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 몰리브덴-함유 필름의 제조 방법.

**청구항 25**

제24항에 있어서,

상기 착화합물이



인 것을 특징으로 하는, 몰리브덴-함유 필름의 제조 방법.

**청구항 26**

제16항에 있어서,

$R^1$ 이 트리메틸실릴이며;

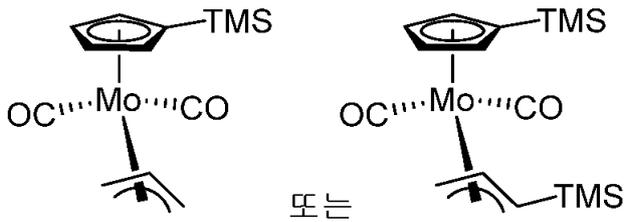
$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  및  $R^9$ 이 수소이고;

$R^{10}$ 이 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, *sec*-부틸, *tert*-부틸 및 트리메틸실릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 몰리브덴-함유 필름의 제조 방법.

**청구항 27**

제26항에 있어서,

상기 착화합물이



인 것을 특징으로 하는, 몰리브덴-함유 필름의 제조 방법.

**청구항 28**

제16항에 있어서,

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  및  $R^5$  중 하나가 트리( $C_1$ - $C_8$ -알킬)실릴이고;

$R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  및  $R^{10}$  중 하나가 트리( $C_1$ - $C_8$ -알킬)실릴인 것을 특징으로 하는, 몰리브덴-함유 필름의 제조 방법.

**청구항 29**

제16항에 있어서,

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  및  $R^5$  중 2개가 트리( $C_1$ - $C_8$ -알킬)실릴인 것을 특징으로 하는, 몰리브덴-함유 필름의 제조 방법.

**청구항 30**

제16항에 있어서,

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  및  $R^{10}$  중 8개 또는 9개가 수소인 것을 특징으로 하는, 몰리브덴-함유 필름의 제조 방법.

**청구항 31**

제16항에 있어서,

상기 기상 증착 공정이 화학 기상 증착인 것을 특징으로 하는, 몰리브덴-함유 필름의 제조 방법.

**청구항 32**

제31항에 있어서,

상기 화학 기상 증착이 펄스드(pulsed) 화학 기상 증착 또는 연속 유동(continuous flow) 화학 기상 증착인 것을 특징으로 하는, 몰리브덴-함유 필름의 제조 방법.

**청구항 33**

제31항에 있어서,

상기 화학 기상 증착이 액체 주입 화학 기상 증착인 것을 특징으로 하는, 몰리브덴-함유 필름의 제조 방법.

**청구항 34**

제16항에 있어서,

상기 기상 증착 공정이 원자층(atomic layer) 증착인 것을 특징으로 하는, 몰리브덴-함유 필름의 제조 방법.

**청구항 35**

제34항에 있어서,



[0004] 본 발명은 몰리브덴(Mo) 실릴사이클로펜타다이에닐 및 실릴알릴 착화합물, 및 이러한 착화합물을 사용한 화학 기상 증착(CVD) 또는 원자층 증착(ALD)에 의한 박막의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0005] 다양한 유기금속 전구체들이 유전성(dielectric) 금속 박막을 형성하기 위해 사용된다. 여러 가지 기술들이 박막의 증착에 사용되어 왔다. 이들로는, 반응성 스퍼터링(reactive sputtering), 이온-보조 증착, 졸-겔 증착, CVD(유기금속 CVD 또는 MOCVD로도 알려져 있음) 및 ALD(원자층 에피택시(atomic layer epitaxy)로도 알려져 있음) 등이 있다. CVD 및 ALD 공정은, 조성 조절이 양호하며, 필름 균일성이 높고, 도핑 조절이 양호하며, 유미하계는 매우 비-평면의 마이크로전자 소자 기하학에 우수한 컨포멀 단계 수렴(conformal step coverage)을 제공하기 때문에, 그 사용이 점점 증가하고 있다.

[0006] CVD는, 전구체가 사용되어 기재(substrate) 상에 박막을 형성하는 화학 공정이다. 전형적인 CVD 공정에서, 전구체는 저압 또는 주위 압력 반응 챔버에서 기재(예, 웨이퍼) 상에 통과된다. 전구체는 기재 표면과 반응하고/거나 표면 상에서 분해되어, 증착된 물질의 박막을 형성한다. 휘발성 부산물은 반응 챔버를 통한 가스 유동에 의해 제거된다. 증착된 필름의 두께는 온도, 압력, 가스 유동 부피 및 균일성, 화학적 고갈 효과(chemical depletion effect) 및 시간과 같은 많은 파라미터들의 조화에 따라 다르기 때문에, 조절하기 어려울 수 있다.

[0007] ALD 또한, 박막의 증착 방법이다. ALD는, 정확한 두께 조절을 제공하고 전구체에 의해 제공되는 물질의 컨포멀 박막을 다양한 조성의 기재들 상에 증착시킬 수 있는 표면 반응을 토대로 하는(based on) 자가-제한적이며, 순차적이고 독특한 필름 성장 기술이다. ALD에서, 반응 동안에 전구체가 분리된다. 제1 전구체는 기재 상을 통과하여, 이러한 기재 상에 단층을 형성한다. 과량의 미반응 전구체는 반응 챔버 밖으로 펌핑된다. 그런 다음, 제2 전구체가 상기 기재 상을 통과하고, 상기 제1 전구체와 반응하여, 기재 표면 상의 필름의 제1-형성 단층 상에 필름의 제2 단층을 형성한다. 이러한 사이클을 반복하여, 요망되는 두께의 필름을 형성한다. ALD 필름 성장은 자가-제한적이며 표면 반응을 토대로 하여, 나노미터-두께 규모로 조절될 수 있는 균일한 증착을 형성한다.

[0008] 박막은 반도체 소자의 제작 및 나노기술과 같은 여러 가지 중요한 적용들을 가진다. 이러한 적용의 예로는, 전도성 필름, 고-굴절률의 광학 코팅, 부식-보호 코팅, 광촉매성 자가-세정 유리 코팅, 생체적합성 코팅, 전계-효과 트랜지스터(FET)에서의 유전성 커패시터 층 및 게이트 유전성 절연 필름, 커패시터 전극, 게이트 전극, 접착성 확산 장벽(adhesive diffusion barrier) 및 집적 회로 등이 있다. 박막은 또한, 마이크로전자 적용, 예컨대 다이내믹 랜덤 액세스 메모리(dynamic random access memory; DRAM) 적용을 위한 고-κ 유전성 옥사이드, 및 적외선 검출기 및 비-휘발성 강유전성 랜덤 액세스 메모리(non-volatile ferroelectric random access memories; NV-FerRAMs)에 사용되는 강유전성 페로브스카이트(perovskite)에 사용된다. 마이크로전자 부품 크기의 지속적인 감소는 이러한 유전성 박막의 사용에 대한 요구를 증가시켰다.

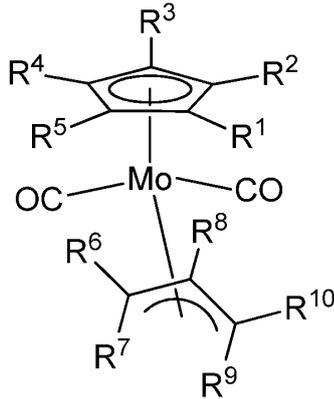
[0009] 더욱이, 몰리브덴의 옥사이드 및 니트라이드는 수많은 중요한 적용들을 가진다. 예를 들어, 몰리브덴 다이옥사이드(MoO<sub>2</sub>)는 이례적인 금속-유사 전도성을 나타내며, 탄화수소 산화 촉매, 고체 옥사이드 연료 전지(SOFC) 애노드, 및 고(high) 커패시터 리버서블 리튬 이온 배터리(LIB) 애노드에 적용될 수 있다. 예를 들어, Ellefson, C.A., et al. (2012) *J. Mater. Sci.*, 47:2057-2071을 참조한다. 또 다른 예인 몰리브덴 트리옥사이드(MoO<sub>3</sub>)는 흥미로운 일렉트로크로믹(electrochromic) 특성 및 촉매 특성을 나타내며, 나노구조의 가스 센서 및 고체-상태 리튬 이온 배터리에 적용될 수 있다. 예를 들어, Diskus, M., et al. (2011) *J. Mater. Chem.*, 21:705-710을 참조한다. 또한, 전이 금속 니트라이드 박막은 일반적으로 양호한 기계적 안정성 및 화학적 안정성을 가지는 것으로 오랫동안 알려져 왔다. 몰리브덴 니트라이드(MoN 및/또는 Mo<sub>2</sub>N) 필름은 마이크로전자 확산 장벽, 고온 초전도체(고-T<sub>c</sub>), 및 마찰적(tribological) 및 보호성 코팅을 포함한 적용들을 위해 연구되어 왔다. 예를 들어, Miikkulainen, V., et al. (2007) *Chem. Mater.*, 19:263-269를 참조한다.

[0010] WO 2013/112383은 몰리브덴 알릴 착화합물 및 박막 증착에서의 이의 용도에 대해 보고하고 있다.

[0011] CVD 및 ALD에 사용되는 현재의 많은 몰리브덴 착화합물들은 반도체와 같은 차세대 디바이스의 제작을 위한 새로운 공정을 실시하는 데 필요한 성능을 제공하지 못한다. 개선된 열적 안정성, 보다 높은 휘발성, 증가된 증기압 및 증가된 증착 속도를 가진 보다 많은 착화합물들이 요망되고 있다.

**발명의 내용**

[0012] 일 구현예에서, 본 발명은 식 I의 구조에 상응하는 유기금속 착화합물을 제공한다:



식 I

[0013]

[0014] 상기 식 I에서,

[0015]  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$ 은 독립적으로 수소, 알킬 및 트리알킬실릴로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0016]  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$  중 하나 이상은 트리알킬실릴이다.

[0017] 본 발명은 식 I의 구조에 상응하는 유기금속 착화합물을 사용하여, CVD 및 ALD와 같은 기상 증착 공정에 의해 폴리브텐-함유 필름을 형성하는 방법을 제공한다.

[0018] 상기 요약된 구현예들의 특정 측면들을 비롯하여 다른 구현예들은 하기의 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다.

**도면의 간단한 설명**

[0019] 도 1은  $Me_3SiCpMo(CO)_2(2-Me-알릴)$ 의 온도에 대한 중량 손실%를 나타내는 열 중량 분석(thermal gravimetric analysis; TGA) 데이터의 그래프이다.

도 2는  $Me_3SiCpMo(CO)_2(2-tBu-알릴)$ 의 온도에 대한 중량 손실%를 나타내는 TGA 데이터의 그래프이다.

도 3은  $Me_3SiCpMo(CO)_2(1-Me_3Si-알릴)$ 의 온도에 대한 중량 손실%를 나타내는 TGA 데이터의 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0020] 본 발명의 다양한 측면들에서, Mo 착화합물, 예컨대 Mo(II) 착화합물, 이러한 착화합물의 제조 방법, 및 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> 필름을 형성하기 위한 이러한 착화합물의 사용 방법을 제공한다.

[0021] 일 구현예에서, 본 발명의 방법은 전도 특성을 나타내는 Mo-함유 박막을 형성하거나 성장시키는 데 사용될 수 있다.

[0022] I. 정의

[0023] 본원에 사용되는 바와 같이, 용어 "전구체"는 증착 공정, 예를 들어 CVD 또는 ALD에 의해 박막을 형성하기 위해 기체 상을 통과하는 유기금속 분자, 착화합물 및/또는 화합물을 지칭한다.

[0024] 본원에 사용되는 바와 같이, 용어 "기상 증착 공정"은 CVD 또는 ALD와 같은 임의의 유형의 기상 증착 공정을 지칭하는 데 사용된다. 본 발명의 다양한 구현예에서, CVD는 종래의(즉, 연속 유동) CVD, 액체 주입 CVD 또는 광-보조 CVD의 형태를 취할 수 있다. CVD는 또한, 펄스드 기술(pulsed technique), 즉, 펄스드 CVD 형태를 취할 수도 있다. 다른 구현예에서, ALD는 종래의(즉, 펄스드 주입) ALD, 액체 주입 ALD, 광-보조 ALD 또는 플라즈마-보조 ALD의 형태를 취할 수 있다. 용어 "기상 증착 공정"은 *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes, and Applications*; Jones, A. C.; Hitchman, M. L., Eds. The Royal Society of Chemistry:

Cambridge, 2009; Chapter 1, pp 1-36에 기술된 다양한 기상 증착 기술들을 추가로 포함한다.

[0025] 용어 "Cp"는 폴리브덴에 결합되는 사이클로펜타다이에닐(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) 리간드를 지칭한다. 본원에 사용되는 바와 같이, Cp 리간드의 5개의 탄소 원자 모두는 π 결합에 의해 η<sup>5</sup>-배위에서 금속 중심에 결합되며, 따라서, 본 발명의 전구체는 π 착화합물이다.

[0026] 용어 "알릴"은 폴리브덴에 결합되는 알릴(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>) 리간드를 지칭한다. 본원에 사용되는 바와 같이, 알릴 리간드는 공명(resonating) 이중 결합을 가지며, 알릴 리간드의 3개의 탄소 원자 모두는 π 결합에 의해 η<sup>3</sup>-배위에서 금속 중심에 결합된다. 따라서, 본 발명의 착화합물은 π 착화합물이다. 이들 특징 둘 모두는 곡선형 결합(curved bond)으로 표시된다. 알릴 부분이 하나의 R 기, R<sup>a</sup>로 치환되는 경우, R<sup>a</sup> 기는 알릴 수소를 대체하여, [R<sup>a</sup>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>]로 되며; 2개의 R 기, R<sup>a</sup> 및 R<sup>b</sup>로 치환되는 경우, 이는 [R<sup>a</sup>R<sup>b</sup>C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>]가 되는 등이며, 여기서, R<sup>a</sup> 및 R<sup>b</sup>는 동일하거나 상이하다. π 알릴 착화합물은 엔도 이성질체 및 엑소 이성질체를 포함하지만 이들로 한정되지 않는, 알릴기의 모든 구조적 이성질체 형태를 포함한다.

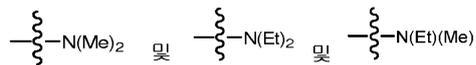
[0027] 용어 "알킬"은 길이가 탄소수 1 내지 약 8인 포화된 탄화수소 사슬을 지칭하며, 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸을 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 알킬기는 직선형-사슬 또는 분지형-사슬일 수 있다. "알킬"은 알킬기의 모든 구조적 이성질체 형태를 포함하고자 한다. 예를 들어, 본원에 사용되는 바와 같이, 프로필은 *n*-프로필 및 이소-프로필 둘 모두를 포함하며; 부틸은 *n*-부틸, *sec*-부틸, 이소-부틸 및 *tert*-부틸을 포함한다. 나아가, 본원에 사용되는 바와 같이, "Me"는 메틸을 지칭하며, "Et"는 에틸을 지칭하며, "Pr"은 프로필을 지칭하며, "*i*-Pr"은 이소-프로필을 지칭하며, "Bu"는 부틸을 지칭하며, "*t*-Bu"는 *tert*-부틸을 지칭하며, "*s*-Bu"는 *sec*-부틸을 지칭하며, "*i*-Bu"는 이소-부틸을 지칭하고, "Np"는 *neo*-펜틸을 지칭한다. 또한, C<sub>2</sub>는 다이메틸이 아닌 에틸기를 지칭하고자 함을 주지해야 한다.

[0028] 용어 "알케닐"은 하나 이상의 탄소-대-탄소 이중 결합을 함유하는, 길이가 탄소수 2 내지 약 8인 불포화된 탄화수소 사슬을 지칭한다. 알케닐은 직선형-사슬 또는 분지형-사슬일 수 있다. 비제한적인 예로는, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 및 펜타닐 등이 있다. "알케닐"은 *cis*-*trans* 형태 및 E-Z 형태를 포함하는, 알켄 리간드의 모든 구조적 이성질체 형태를 포함하고자 한다. 예를 들어, 본원에 사용되는 바와 같이, 2-부테닐은 *cis*-2-부테닐, *trans*-2-부테닐, (E)-2-부테닐 및 (Z)-2-부테닐을 포함한다.

[0029] 용어 "알콕시"는 탄소수 1 내지 약 8의 --O--알킬을 지칭한다. 알콕시는 직선형-사슬 또는 분지형-사슬일 수 있다. 비제한적인 예로는, 메톡시, 에톡시, 프로톡시, 부톡시, 이소부톡시, *tert*-부톡시, 펜톡시 및 헥소시 등이 있다.

[0030] 용어 "알키닐"은 하나 이상의 탄소-대-탄소 삼중 결합을 함유하는, 길이가 탄소수 2 내지 약 8인 불포화된 탄화수소 사슬을 지칭한다. 알키닐은 직선형-사슬 또는 분지형-사슬일 수 있다. 비제한적인 예로는, 에티닐, 프로피닐, 1-부티닐, 2-부티닐, 1-펜티닐, 2-펜티닐, 3-메틸-1-펜티닐, 3-펜티닐, 1-헥시닐, 2-헥시닐 및 3-헥시닐 등이 있다.

[0031] 본원에서, 용어 "아미노"는 선택적으로 치환된 1가 질소 원자(즉, -NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, 여기서, R<sup>c</sup> 및 R<sup>d</sup>는 동일하거나 또는 상이할 수 있음)를 지칭한다. 본 발명에 포함되는 아미노기의 예로는,



등이 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0032] 용어 "아릴"은 비제한적으로 페닐, 나프틸, 티에닐 및 인돌릴과 같은 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 방향족기를 지칭한다.

[0033] 용어 "아릴옥시"는 비제한적으로 페녹시 및 나프톡시와 같은 --O--아릴을 지칭한다.

[0034] 용어 "실릴"은 -SiZ<sup>1</sup>Z<sup>2</sup>Z<sup>3</sup> 라디칼을 지칭하며, 여기서, Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> 및 Z<sup>3</sup>는 각각 독립적으로 수소, 선택적으로 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알콕시, 아릴옥시, 아미노 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

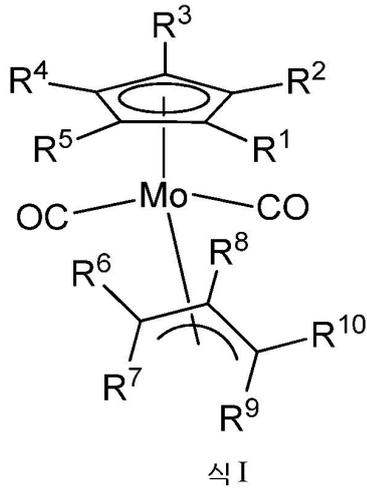
[0035] 용어 "트리알킬실릴"은 -SiZ<sup>1</sup>Z<sup>2</sup>Z<sup>3</sup> 라디칼을 지칭하며, 여기서, Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> 및 Z<sup>3</sup>는 알킬이고, Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> 및 Z<sup>3</sup>는 동일하거나 또는 상이한 알킬일 수 있다. 트리알킬실릴의 비제한적인 예로는, 트리메틸실릴(TMS), 트리에틸실릴

(TES), 트리이소프로필실릴(TIPS) 및 *tert*-부틸다이메틸실릴(TBDMS) 등이 있다.

[0036] Mo 금속, 몰리브덴 니트라이드, 예컨대 MoN 및 Mo<sub>2</sub>N(또는 이러한 몰리브덴 니트라이드들의 혼합물), 및 몰리브덴 옥사이드, 예컨대 MoO<sub>2</sub> 및 MoO<sub>3</sub>(또는 이러한 몰리브덴 옥사이드들의 혼합물)의 증착은 안정성 문제로 인해 달성하기 어려우며, 이러한 문제는 증착에 불안정하거나 또는 너무 안정하다는 것이다. 본 발명의 구현예에서 개시되는 유기금속 착화합물은 물리적 특성을 조절할 수 있게 할 뿐만 아니라, 증가된 안정성 및 단순한 고 수율 합성을 제공한다.

[0037] II. 유기금속 착화합물

[0038] 제1 구현예에서, 본 발명은 식 I의 구조에 상응하는 유기금속 전구체를 제공한다:

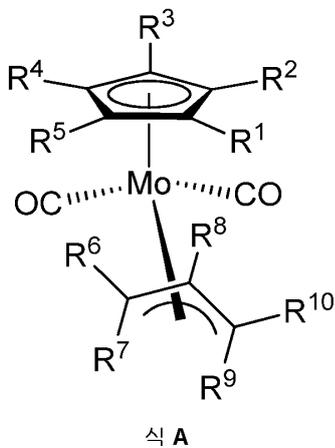


[0039] 상기 식 I에서,  
[0040]

[0041] R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> 및 R<sup>10</sup>은 독립적으로 수소, 알킬 및 트리알킬실릴로 이루어진 군으로부터 선택되며;

[0042] R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> 및 R<sup>10</sup> 중 하나 이상은 트리알킬실릴이다. 본원에 기술된 바와 같이, 입체화학이 식 I의 구조에 내포 또는 제시됨을 주지한다.

[0043] 식 I의 구조는 입체화학의 모든 변형체를 포함한다. 예를 들어, 일 구현예에서, 식 I은 식 A의 하기 구조를 포함한다:



[0044] 상기 식 A에서, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> 및 R<sup>10</sup>은 각각 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

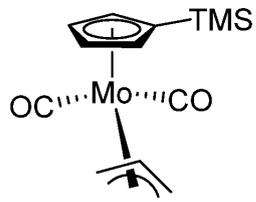
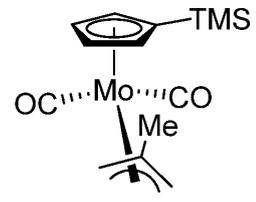
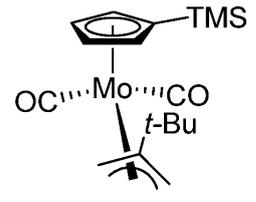
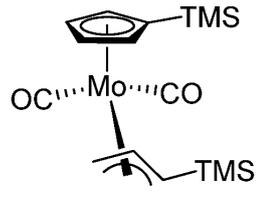
[0046] 일 구현예에서, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> 및 R<sup>10</sup> 중 9개 이하는 수소이다.

- [0047] 또 다른 구현예에서,  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$  중 8개 또는 9개는 수소이다.
- [0048] 또 다른 구현예에서,  $R^1, R^2, R^3, R^4$  및  $R^5$  중 하나 이상은 수소이다. 추가적인 구현예에서,  $R^1, R^2, R^3, R^4$  및  $R^5$  중 2개 이상은 수소이다. 추가적인 구현예에서,  $R^1, R^2, R^3, R^4$  및  $R^5$  중 3개 이상은 수소이다. 추가적인 구현예에서,  $R^1, R^2, R^3, R^4$  및  $R^5$  중 4개 이상은 수소이다. 추가적인 구현예에서,  $R^1, R^2, R^3, R^4$  및  $R^5$ 는 수소이다. 추가적인 구현예에서,  $R^2, R^3, R^4$  및  $R^5$ 는 수소이다.
- [0049] 또 다른 구현예에서,  $R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$  중 하나 이상은 수소이다. 추가적인 구현예에서,  $R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$  중 2개 이상은 수소이다. 추가적인 구현예에서,  $R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$  중 3개 이상은 수소이다. 추가적인 구현예에서,  $R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$  중 4개 이상은 수소이다. 추가적인 구현예에서,  $R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$ 은 수소이다. 추가적인 구현예에서,  $R^6, R^7, R^9$  및  $R^{10}$ 은 수소이다. 추가적인 구현예에서,  $R^6, R^7, R^8$  및  $R^9$ 은 수소이다.
- [0050] 또 다른 구현예에서,  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$  중 9개 이하의 각각 독립적으로 알킬이다.
- [0051] 또 다른 구현예에서,  $R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$  중 하나 이상은 알킬이다. 추가적인 구현예에서,  $R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$  중 2개 이상은 알킬이다. 추가적인 구현예에서,  $R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$  중 3개 이상은 알킬이다. 추가적인 구현예에서,  $R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$  중 4개 이상은 알킬이다. 추가적인 구현예에서,  $R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$ 은 알킬이다. 추가적인 구현예에서,  $R^8$ 은 알킬이다.
- [0052] 본원에서 언급되는 알킬기는  $C_1$ - $C_8$ -알킬,  $C_1$ - $C_7$ -알킬,  $C_1$ - $C_6$ -알킬,  $C_1$ - $C_5$ -알킬,  $C_1$ - $C_4$ -알킬,  $C_1$ - $C_3$ -알킬,  $C_1$ - $C_2$ -알킬 또는  $C_1$ -알킬일 수 있다. 추가적인 구현예에서, 알킬은  $C_1$ - $C_4$ -알킬이다. 추가적인 구현예에서, 알킬은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, *sec*-부틸 및 *tert*-부틸로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0053] 또 다른 구현예에서,  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$  중 1개 또는 2개는 트리알킬실릴이다.
- [0054] 또 다른 구현예에서,  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$  중 2개는 트리알킬실릴이다.
- [0055] 또 다른 구현예에서,  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$  중 3개 이상은 트리알킬실릴이다.
- [0056] 또 다른 구현예에서,  $R^1, R^2, R^3, R^4$  및  $R^5$  중 1개는 트리알킬실릴이고,  $R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$  중 1개는 트리알킬실릴이다.
- [0057] 또 다른 구현예에서,  $R^1$ 은 트리알킬실릴이다.
- [0058] 또 다른 구현예에서,  $R^{10}$ 은 트리알킬실릴이다.
- [0059] 또 다른 구현예에서,  $R^1$  및  $R^{10}$ 은 트리알킬실릴이다.
- [0060] 또 다른 구현예에서,  $R^1, R^2, R^3, R^4$  및  $R^5$  중 2개는 트리알킬실릴이다.
- [0061] 본원에서 언급되는 트리알킬실릴기는 트리( $C_1$ - $C_8$ -알킬)실릴, 트리( $C_1$ - $C_7$ -알킬)실릴, 트리( $C_1$ - $C_6$ -알킬)실릴, 트리( $C_1$ - $C_5$ -알킬)실릴, 트리( $C_1$ - $C_4$ -알킬)실릴, 트리( $C_1$ - $C_3$ -알킬)실릴, 트리( $C_1$ - $C_2$ -알킬)실릴 또는 트리( $C_1$ -알킬)실릴일 수 있다. 추가적인 구현예에서, 트리알킬실릴은 트리( $C_1$ - $C_4$ -알킬)실릴이다. 또한, 트리알킬실릴의 각각의 알킬기는 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 추가적인 구현예에서, 트리알킬실릴은 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리이소프로필실릴 및 *tert*-부틸다이메틸실릴로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0062] 또 다른 구현예에서,  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$  중 1개 또는 2개는 트리메틸실릴이다.
- [0063] 또 다른 구현예에서,  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$ 은 독립적으로 수소,  $C_1$ - $C_8$ -알킬 및 트리( $C_1$ - $C_8$ -알

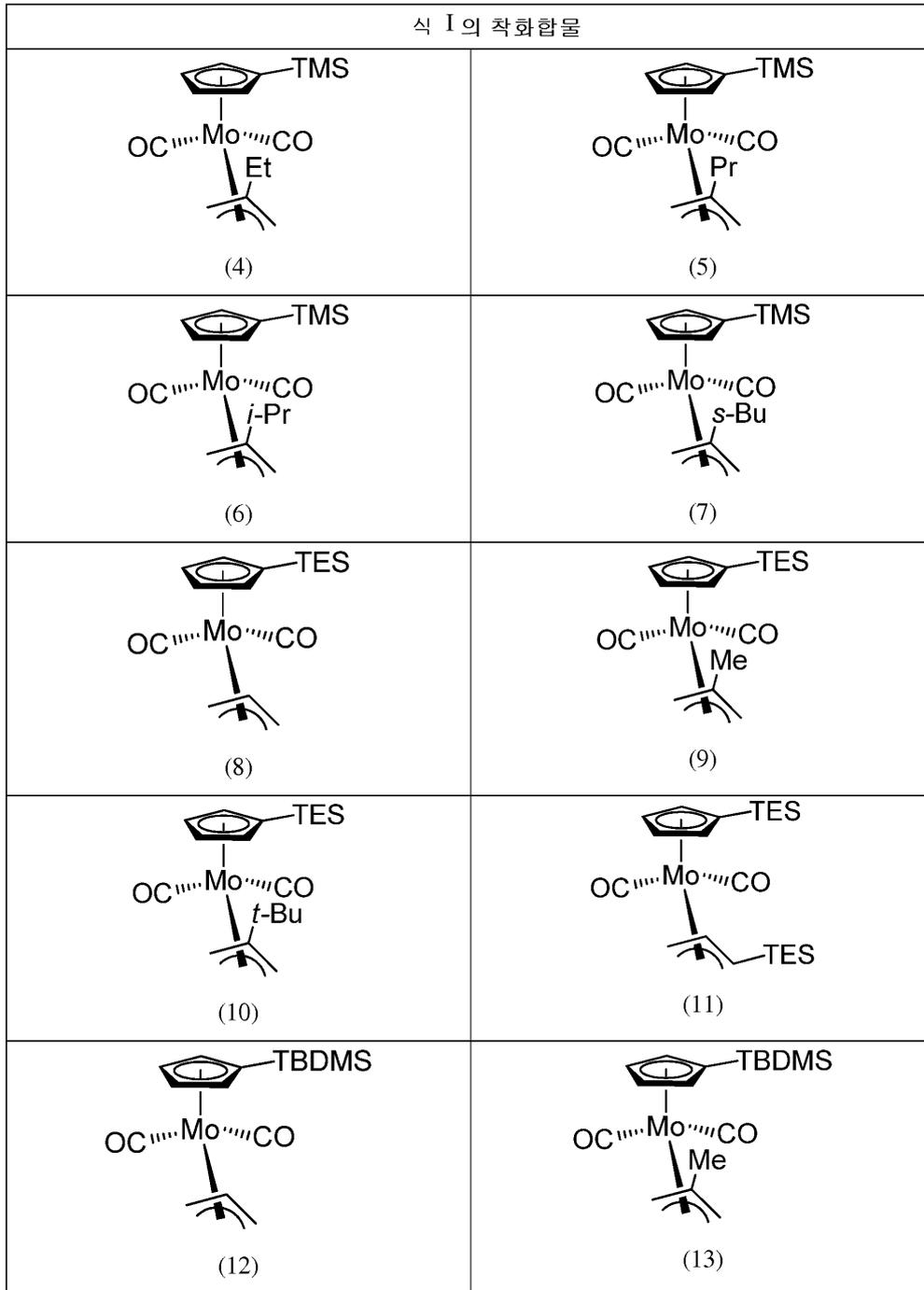
킬)실릴로 이루어진 군으로부터 선택된다.

- [0064] 또 다른 구현예에서,  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$ 은 독립적으로 수소,  $C_1$ - $C_4$ -알킬 및 트리( $C_1$ - $C_4$ -알킬)실릴로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0065] 또 다른 구현예에서,  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$ 은 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, *sec*-부틸, *tert*-부틸, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리아이소프로필실릴 및 *tert*-부틸다이메틸실릴로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0066] 또 다른 구현예에서,  $-R^1$ 은 트리메틸실릴이고,  $R^2, R^3, R^4$  및  $R^5$ 는 수소이다.
- [0067] 또 다른 구현예에서,  $-R^1$ 은 트리메틸실릴이며;  $R^2, R^3, R^4$  및  $R^5$ 는 수소이고;  $R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$  중 4개 또는 5개는 수소이다.
- [0068] 또 다른 구현예에서,  $-R^1$ 은 트리메틸실릴이며;  $R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^9$  및  $R^{10}$ 은 수소이고;  $R^8$ 은 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, *sec*-부틸, *tert*-부틸 및 트리메틸실릴로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0069] 또 다른 구현예에서,  $-R^1$ 은 트리메틸실릴이며;  $R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$  및  $R^9$ 은 수소이고;  $R^{10}$ 은 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, *sec*-부틸, *tert*-부틸 및 트리메틸실릴로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0070] 일 구현예에서,  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$ 은 독립적으로 수소, 알킬 및 트리알킬실릴로 이루어진 군으로부터 선택되고;  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$  중 하나 이상은 트리알킬실릴이며;  $R^1, R^2, R^3, R^4$  및  $R^5$  중 하나 이상이 트리알킬실릴일 때,  $R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$  중 하나 이상은 알킬 또는 트리알킬실릴이고;  $R^1, R^2, R^3, R^4$  및  $R^5$ 가 각각 수소인 경우, 트리알킬실릴이 아닌  $R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$  중 하나 이상은 알킬이다.
- [0071] 또 다른 구현예에서,  $-R^1$ 은 트리메틸실릴이며;  $R^2, R^3, R^4$  및  $R^5$ 는 수소이고;  $R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$  중 4개는 수소이다.
- [0072] 또 다른 구현예에서,  $-R^1$ 은 트리메틸실릴이며;  $R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^9$  및  $R^{10}$ 이 수소이고;  $R^8$ 은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, *sec*-부틸, *tert*-부틸 및 트리메틸실릴로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0073] 또 다른 구현예에서,  $-R^1$ 은 트리메틸실릴이며;  $R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$  및  $R^9$ 은 수소이고;  $R^{10}$ 은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, *sec*-부틸, *tert*-부틸 및 트리메틸실릴로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0074] 일 구현예에서,  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$ 은 독립적으로 수소, 알킬 및 트리알킬실릴로 이루어진 군으로부터 선택되고;  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$  중 하나 이상은 트리알킬실릴이며;  $R^1$ 이 트리메틸실릴이고  $R^2, R^3, R^4$  및  $R^5$ 가 각각 수소인 경우,  $R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$ 은 각각 수소가 아니며;  $R^1$  및  $R^3$ 가 각각 트리메틸실릴이고  $R^2, R^4$  및  $R^5$ 가 각각 수소인 경우,  $R^6, R^7, R^8, R^9$  및  $R^{10}$ 은 각각 수소가 아니며;  $R^8$ 이 트리메틸실릴이고  $R^6, R^7, R^9$  및  $R^{10}$ 이 각각 수소인 경우,  $R^1, R^2, R^3, R^4$  및  $R^5$ 가 각각 수소가 아니고;  $R^{10}$ 이 트리메틸실릴이고  $R^6, R^7, R^8$  및  $R^9$ 이 각각 수소인 경우,  $R^1, R^2, R^3, R^4$  및  $R^5$ 는 각각 수소가 아니다.
- [0075] 식 I의 구조에 상응하는 유기금속 착화합물의 예는 표 1에 나타나 있다.

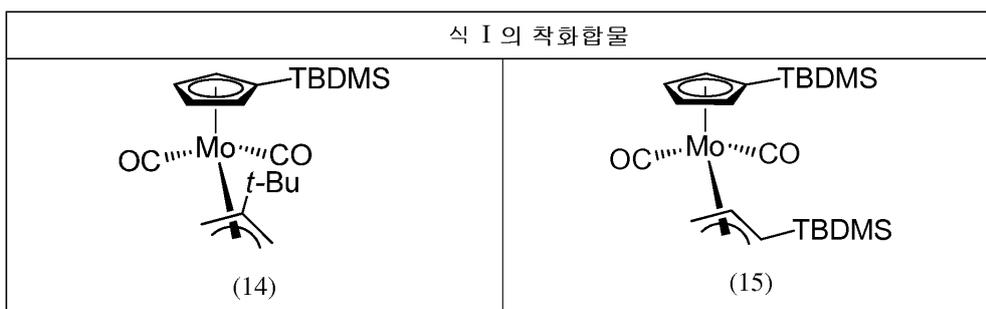
표 1

식 I 의 착화합물	
 <p>(1)</p>	 <p>(2)</p>
 <p>(3)</p>	 <p>(4)</p>

[0076]



[0077]



[0078]

[0079]

일 구현예에서, 본 발명은 식 I의 2개 이상의 유기금속 착화합물들의 혼합물을 제공한다. 예를 들어, 표 1의 2개 이상의 유기금속 착화합물들의 혼합물이 제공되며, 이로는 비제한적으로, 착화합물 1과 2의 혼합물; 착화합

물 1과 3의 혼합물; 착화합물 1과 4의 혼합물; 착화합물 2와 3의 혼합물; 착화합물 2와 4의 혼합물; 착화합물 3과 4의 혼합물; 착화합물 1, 2와 3의 혼합물; 착화합물 1, 2와 4의 혼합물; 착화합물 1, 3과 4의 혼합물; 착화합물 2, 3과 4의 혼합물; 및 착화합물 1, 2, 3과 4의 혼합물 등이 있다.

[0080]

III. 방법

[0081]

또 다른 구현예에서, 본 발명은 기상 증착 공정에 의한 몰리브덴-함유 필름의 형성 방법을 제공한다. 본 방법은 본원에 개시된 바와 같은 식 I의 구조에 상응하는 하나 이상의 유기금속 착화합물을 기화시키는 단계를 포함한다. 예를 들어, 본 방법은 하나 이상의 착화합물을 기화시키는 단계, 및 하나 이상의 착화합물을 기체 표면 상에 전달하거나 또는 하나 이상의 착화합물을 기체 상으로 통과시키고/거나 하나 이상의 착화합물을 기체 표면 상에서 분해시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0082]

특정 구현예에서, 유기금속 착화합물은 적절한 탄화수소 또는 아민 용매 중에 용해될 수 있다. 적절한 탄화수소 용매로는, 지방족 탄화수소, 예컨대 헥산, 헵탄 및 노난; 방향족 탄화수소, 예컨대 톨루엔 및 자일렌; 지방족 및 사이클릭 에테르, 예컨대 다이글림(diglyme), 트리글림 및 테트라글림 등이 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다. 적절한 아민 용매의 예로는 비제한적으로, 옥틸아민 및 *N,N*-다이메틸도데실아민 등이 있다. 예를 들어, 유기금속 착화합물은 톨루엔 중에 용해되어, 약 0.05 M 내지 약 1 M 농도의 용액이 수득될 수 있다.

[0083]

또 다른 구현예에서, 식 I의 구조에 상응하는 하나 이상의 착화합물은 기체에 "순수하게(neat)"(담체 가스에 의해 희석되지 않은 채) 전달될 수 있다.

[0084]

일 구현예에서, 기상 증착 공정은 화학 기상 증착이다.

[0085]

또 다른 구현예에서, 기상 증착 공정은 원자층 증착이다.

[0086]

본 발명의 ALD 및 CVD 방법으로는, 다양한 유형의 ALD 및 CVD 공정들, 예컨대 비제한적으로, 연속성 또는 펄스드 주입 공정, 액체 주입 공정, 광-보조 공정 및 플라즈마-보조 공정 등이 있다. 분명하게 하기 위해, 본 발명의 방법은 구체적으로는, 직접 액체 주입 공정을 포함한다. 예를 들어, 직접 액체 주입 CVD("DLI-CVD")에서, 고체 또는 액체 착화합물이 적합한 용매 중에 용해될 수 있으며, 그렇게 해서 형성된 용액은 착화합물을 기화시키는 수단으로서 기화 챔버 내로 주입될 수 있다. 그런 다음, 기화된 착화합물은 기체에 수송/전달된다. 일반적으로, DLI-CVD는, 착화합물이 상대적으로 낮은 휘발성을 나타내거나 그렇지 않다면 기화되기 어려운 경우들에서 특히 유용할 수 있다.

[0087]

일 구현예에서, 종래의 CVD 또는 펄스드 주입 CVD가 사용되어, 본원에 개시된 바와 같은 식 I에 따른 하나 이상의 착화합물을 기체 상으로 기화시키고/거나 통과시킴으로써, 금속-함유 박막을 형성한다. 종래의 CVD 및 펄스드 CVD 공정에 대해서는, 예를 들어 Smith, Donald (1995). *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*. McGraw-Hill을 참조한다.

[0088]

일 구현예에서, 식 I에 따른 착화합물에 대한 CVD 성장 조건으로는,

[0089]

(1) 기체 온도: 50 ~ 600 °C

[0090]

(2) 증발기 온도(Mo Source Temp): 0 ~ 200 °C

[0091]

(3) 반응기 압력: 0 ~ 100 Torr

[0092]

(4) 아르곤 또는 질소 담체 가스 유속: 0 ~ 500 sccm

[0093]

(5) 산소 유속: 0 ~ 500 sccm

[0094]

(6) 수소 유속: 0 ~ 500 sccm

[0095]

(7) 진행 시간: 요망되는 필름 두께에 따라 달라질 것임

[0096]

등이 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0097]

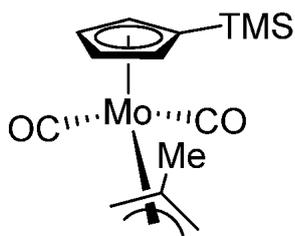
또 다른 구현예에서, 광-보조 CVD가 사용되어, 본원에 개시된 바와 같은 식 I에 따른 하나 이상의 착화합물을 기체 상으로 기화시키고/거나 통과시킴으로써, 몰리브덴-함유 박막을 형성한다.

[0098]

추가적인 구현예에서, 종래의 (즉, 펄스드 주입) ALD가 사용되어, 본원에 개시된 바와 같은 식 I에 따른 하나 이상의 착화합물을 기체 상으로 기화시키고/거나 통과시킴으로써, 몰리브덴-함유 박막을 형성한다. 종래의 ALD 공정에 대해서는 예를 들어, George S. M., *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 13121-13131을 참조한다.

- [0099] 또 다른 구현예에서, 액체 주입 ALD가 사용되어, 본원에 개시된 바와 같은 식 I에 따른 하나 이상의 착화합물을 기재 상으로 기화시키고/거나 통과시킴으로써, 몰리브덴-함유 박막을 형성하며, 여기서, 하나 이상의 액체 착화합물은, 증기를 버블러에 의해 끌어내는(draw) 것과는 대조적으로, 직접 액체 주입에 의해 반응 챔버에 전달된다. 액체 주입 ALD 공정에 대해서는 예를 들어, Potter R. J., *et al.*, *Chem. Vap. Deposition*, 2005, 11(3), 159-169를 참조한다.
- [0100] 식 I에 따른 착화합물에 대한 ALD 성장 조건으로는,
- [0101] (1) 기재 온도: 0 ~ 400°C
- [0102] (2) 증발기 온도(Mo Source Temp): 0 ~ 200°C
- [0103] (3) 반응기 압력: 0 ~ 100 Torr
- [0104] (4) 아르곤 또는 질소 담체 가스 유속: 0 ~ 500 sccm
- [0105] (5) 반응성 가스 유속: 0 ~ 500 sccm
- [0106] (6) 펄스 순서(sec.)(착화합물/퍼지/반응성 가스/퍼지): 챔버 크기에 따라 달라질 것임
- [0107] (7) 사이클 수: 요망되는 필름 두께에 따라 달라질 것임
- [0108] 등이 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0109] 또 다른 구현예에서, 광-보조 ALD가 사용되어, 본원에 개시된 바와 같은 식 I에 따른 하나 이상의 착화합물을 기재 상으로 기화시키고/거나 통과시킴으로써, 몰리브덴-함유 박막을 형성한다. 광-보조 ALD 공정에 대해서는 예를 들어, 미국 특허 4,581,249를 참조한다.
- [0110] 또 다른 구현예에서, 플라즈마-강화 ALD가 사용되어, 본원에 개시된 바와 같은 식 I에 따른 하나 이상의 착화합물을 기재 상으로 기화시키고/거나 통과시킴으로써, 몰리브덴-함유 박막을 형성한다.
- [0111] 따라서, 이들 방법에 이용되는 본원에 개시된 식 I에 따른 유기금속 착화합물은 액체, 고체 또는 기체일 수 있다. 전형적으로, 유기금속 착화합물은, 증기를 공정 챔버에 지속적으로 수송시킬 수 있을 정도로 충분한 증기압 및 주위 온도에서 액체 또는 저-용융점 고체이다.
- [0112] 일 구현예에서, 식 I에 따른 유기금속 착화합물은 용융점이 약 50°C 이하, 약 45°C 이하, 약 40°C 이하, 약 35°C 이하 또는 약 30°C 이하인 고체이다.
- [0113] 일 구현예에서, 본원에 개시된 바와 같은 식 I에 상응하는 유기금속 착화합물은 반응성 산소 화학종과 같은 산소 공급원의 펄스와 교대하는 펄스에서 기재에 전달된다. 이러한 산소 공급원의 예로는, 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>O 등이 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0114] 일 구현예에서, Mo, 몰리브덴 니트라이드(예, MoN, Mo<sub>2</sub>N 또는 MoN/Mo<sub>2</sub>N) 및/또는 몰리브덴 옥사이드(예, MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> 또는 MoO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>) 필름은 식 I에 따른 하나 이상의 착화합물을 독립적으로 또는 공동-반응물과 조합하여 증착시키기 위해 전달함으로써 형성될 수 있다. 공동-반응물은 독립적으로 또는 하나 이상의 착화합물과 조합하여 기재 상에 증착, 전달 또는 통과될 수 있다. 이러한 공동-반응물의 예로는, 수소, 수소 플라즈마, 산소, 공기, 물, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 암모니아, 하이드라진, 보란, 실란, 예컨대 트리실란, 오존 또는 이들의 임의의 조합 등이 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다. 적합한 보란의 예로는, 하이드릭(hydridic)(즉, 환원성) 보란, 예컨대 보란, 다이보란, 트리보란 등이 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다. 적합한 실란의 예로는, 하이드릭 실란, 예컨대 실란, 다이실란, 트리실란 등이 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다. 적합한 하이드라진의 예로는, 하이드라진(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 및/또는 하나 이상의 알킬기로 선택적으로 치환된 하이드라진(즉, 알킬-치환된 하이드라진), 예컨대 메틸하이드라진, *tert*-부틸하이드라진, *N,N*-다이메틸하이드라진 또는 *N,N'*-다이메틸하이드라진 등이 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0115] 특정 구현예에서, 공동-반응물은, 식 I에 따른 하나 이상의 착화합물을 독립적으로 또는 비제한적으로 공기, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, 및/또는 오존과 같은 공동-반응물과 조합하여 증착시키기 위해 반응 챔버에 전달함으로써 MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> 또는 MoO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> 필름을 형성하는 데 사용된다. 이러한 공동-반응물은 복수로 사용될 수 있다.

- [0116] 또 다른 특정 구현예에서, 공동-반응물은, 식 I에 따른 하나 이상의 착화합물을 독립적으로 또는 비제한적으로 암모니아, 하이드라진 또는 질소-함유 화합물, 예컨대 비제한적으로 아민과 같은 공동-반응물과 조합하여 증착시키기 위해 반응 챔버에 전달함으로써 MoN, Mo<sub>2</sub>N 또는 MoN/Mo<sub>2</sub>N 필름을 형성하는 데 사용된다. 이러한 공동-반응물은 복수로 사용될 수 있다. 이러한 공동-반응물은 복수로 사용될 수 있다.
- [0117] 또 다른 특정 구현예에서, 공동-반응물은, 식 I에 따른 하나 이상의 착화합물을 독립적으로 또는 비제한적으로 H<sub>2</sub>, 하이드라진, 실란, 예컨대 트리실란 및/또는 암모니아와 같은 공동-반응물과 조합하여 증착시키기 위해 반응 챔버에 전달함으로써 몰리브덴-함유 금속 필름을 형성하는 데 사용된다.
- [0118] 또 다른 구현예에서, 혼합-금속 필름은, 본원에 개시된 식 I의 착화합물을 몰리브덴과 상이한 금속을 가진 공동-착화합물과 본질적으로는 동시가 아니지만 조합하여 기화시키는 기상 증착 공정에 의해 형성될 수 있다.
- [0119] 여러 가지 기재들이 본 발명의 방법에 사용될 수 있다. 예를 들어, 본원에 개시된 바와 같은 식 I에 따른 착화합물은 비제한적으로 규소, 예컨대 Si(100), 규소 옥사이드, 규소 니트라이드, 탄탈륨, 탄탈륨 니트라이드, 구리, 루테튬, 티타늄 니트라이드, 텅스텐 및 텅스텐 니트라이드와 같은 여러 가지 기재들에 전달 또는 통과될 수 있다.
- [0120] 특정 구현예에서, 본 발명의 방법은 규소 칩과 같은 기재 상에서 메모리 및 로직 적용(memory and logic application)용 상보성 금속 옥사이드 반도체(complementary metal oxide semi-conductor; CMOS) 및 다이내믹 랜덤 액세스 메모리(DRAM)와 같은 적용들에 이용된다.
- [0121] 본원에 기술된 임의의 몰리브덴 착화합물은 몰리브덴 금속, 몰리브덴 옥사이드 및/또는 몰리브덴 니트라이드의 박막을 제조하는 데 사용될 수 있다. 이러한 필름은 산화 촉매, 애노드 물질(예, SOFC 또는 LIB 애노드), 전도층, 센서, 확산 장벽/코팅, 초전도성 및 비-초전도성 물질/코팅, 마찰적(tribological) 코팅, 및/또는 보호성 코팅로서 적용될 수 있다. 당업자는, 필름 특성(예, 전도성)이 다수의 인자들, 예컨대 증착에 사용되는 금속(들), 공동-반응물 및/또는 공동-착화합물의 존재 또는 부재, 형성되는 필름의 두께, 파라미터, 및 성장 및 후속적인 가공 동안에 이용되는 기재에 따라 다름을 이해한다.
- [0122] 열적-구동 CVD 공정과 반응성-구동 ALD 공정 사이에는 근본적인 차이가 존재한다. 최적 성능을 달성하기 위한 전구체 특성의 필요조건은 크게 다양하다. CVD에서, 필요한 화학종을 기재 상에 증착시키기 위해서는 전구체의 깨끗한 열적 분해가 중요하다. 그러나, ALD에서 열적 분해는 어떻게 해서든 피해야 한다. ALD에서, 투입 시약들 사이의 반응은 표면에서 신속하여, 기재 상에 표적 물질을 형성해야 한다. 그러나, CVD에서, 화학종들 사이의 이러한 반응은 기재에 도달하기도 전에 이들의 기체상 혼합으로 인해 유해하며, 이는 입자를 형성할 수 있다. 일반적으로, 양호한 CVD 전구체는, CVD 전구체에 대한 완화된(relaxed) 열적 안정성 필요조건으로 인해 양호한 ALD 전구체를 본질적으로 만들지 않는다는 것이 수용된다. 본원에 기술된 식 I의 몰리브덴 전구체는 ALD 전구체로서 작용할 정도로 충분한 열적 안정성 및 선택된 공동-반응물에 대한 반응성을 가지고, 이들은 마찬가지로 CVD 공정을 통해 요망되는 물질을 형성하기 위해 보다 높은 온도에서 깨끗한 분해 경로를 가진다. 따라서, 식 I에 기술된 몰리브덴 착화합물은 실행 가능한 ALD 및 CVD 전구체로서 유용하다. 이론으로 결부시키고자 하는 것은 아니지만, 트리알킬실릴기의 무질서한 성질은 동등한 크기의 알킬기와 비교하여 휘발성을 개선하고, 액체 착화합물을 형성하는 경향을 증가시키며, 이는 증착 공정에 가장 바람직한 것으로 여겨진다.
- [0123] 실시예
- [0124] 하기 실시예는 단지 예시적인 것이며, 본 개시내용을 어떠한 식으로 제한하려는 것이 아니다.
- [0125] 다르게 주지되지 않는 한, 모든 조작들은 불활성 분위기(예, 정제된 질소 또는 아르곤) 하에 당업계에 보편적으로 알려진 공기-민감성 물질을 취급하는 기술(예, "Schlenk techniques")들을 사용하여 수행되었다.
- [0126] **실시예 1: 트리메틸실릴사이클로펜타다이에닐 몰리브덴 다이카르보닐 2-메틸알릴 (Me<sub>3</sub>SiCpMo(CO)<sub>2</sub>(2-Me-알릴)의 제조**



[0127]

[0128]

자기 교반기 및 응축기(condenser)가 구비된 5 L 3-목 둥근 바닥 플라스크에, Mo(CO)<sub>6</sub>(150 g, 0.568 mol)를 충전하고, 이어서, 무수 아세트니트릴(2 L)을 충전하였다. 혼합물을 90℃에서 질소 분위기 하에 16시간 내지 24시간 동안 환류하여, 황색 용액을 수득하였다. 외부 오일 버블러에서 더 이상의 CO 가스 발생이 관찰되지 않을 때까지 반응을 계속하였다. 용액을 실온(RT)으로 냉각시킨 다음, 1.5몰 당량의 3-클로로-2-메틸-1-프로펜(76.8 g, 83 ml, 0.85 mol)을 주사기를 사용하여 교반된 용액에 서서히 첨가하였다. 첨가 동안에, 오렌지색이 형성되었으며, CO 발생을 관찰하였다. 혼합물을 60℃에서 밤새 교반하였다. 약 15분 내지 20분 후에, 황색/오렌지색 고체가 용액으로부터 결정화되기 시작하였다. 이튿날, 혼합물을 실온으로 냉각시킨 다음, 수 시간 동안 침강시켜, 생성물이 가능한 한 많이 결정화되도록 하였다. 생성된 황색 침전물을 캐놀러 여과한 다음, 아세트니트릴(200 ml)로 세척하였다. 진공 내에서 건조한 후, Mo(CO)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>(2-Me-알릴)Cl을 황색 분말로서 수득하였으며, 수율은 약 155 g(84%)이었다.

[0129]

1 L 둥근 바닥 플라스크에, 글러브 박스(glove box)에서 소듐 하이드라이드(NaH)(11.5 g, 0.48 mol)를 충전하였다. 무수 테트라하이드로퓨란(THF)(500 ml)을 첨가하고, 현탁액을 30℃에서 격렬히 교반하였다. 적하 깔때기(dropping funnel)를 질소 퍼지 하에 부착한 다음, 여기에 트리메틸실릴사이클로펜타다이엔(Me<sub>3</sub>SiCpH)(66.3 g, 0.48 mol)을 충전하였다. 그런 다음, Me<sub>3</sub>SiCpH를 교반된 NaH 현탁액에 서서히 첨가하였다. 일부 경우에서, 반응의 개시는 물질을 약 15% 내지 20% 첨가한 후에 발생하였으나, 그런 다음에는 수소 발생이 일정한 속도에서 관찰되었다. 일단, 모든 Me<sub>3</sub>SiCpH를 첨가하고 나면, 추가적인 수소 발생이 관찰되지 않을 때까지 반응을 계속하였으며, 여기서, 클리어 페일(clear pale) 황색/오렌지색 용액(Na[Me<sub>3</sub>SiCp])이 형성되었다.

[0130]

5 L 둥근 바닥 플라스크에서, Mo(CO)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>(2-Me-알릴)Cl(155 g, 0.477 mol)을 충전하고, 무수 THF(1.5 L)를 첨가하여, 오렌지색 용액을 수득하였으며, 여기에 Na[Me<sub>3</sub>SiCp] 용액을 캐놀러를 통해 약 1시간에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 생성된 암적색 용액을 실온에서 밤새 교반하였으며, 여기서, NaCl의 페일(pale) 침전물이 형성되었다. 용매를 감압 하에 제거하였으며, 그런 다음, 잔류물을 헥산(2 x 1 L)으로 추출하였다. 생성된 황색/갈색 용액을 캐놀러에 의해 여과한 다음, 용매를 감압 하에 제거하였으며, 여기서, 황색/갈색 오일을 수득하였다. 미정제(crude) 물질을 130℃/0.5 Torr에서 증류시켰으며, 여기서, 황색/오렌지색 액체/저-용융점 고체를 수득하였다(용융점 30℃).

[0131]

Me<sub>3</sub>SiCpMo(CO)<sub>2</sub>(2-Me-알릴)의 수율 = 약 100 g (Mo(CO)<sub>6</sub>로부터 51%).

[0132]

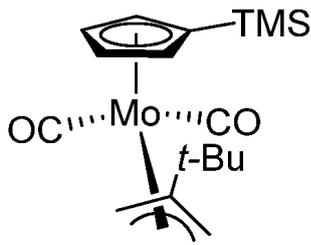
<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 0.20 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.72 (m, 5H, 알릴-Me, 알릴-H), 2.63 (s, 2H, 알릴-H), 2.62 (s, 2H, 알릴-H), 4.74 (s, 4H, Cp-H).

[0133]

도 1은 Me<sub>3</sub>SiCpMo(CO)<sub>2</sub>(2-Me-알릴)의 TGA 플롯을 도시하고 있다.

[0134]

**실시예 2: 트리메틸실릴사이클로펜타다이엔 폴리브덴 다이카르보닐 2-tert-부틸알릴 (Me<sub>3</sub>SiCpMo(CO)<sub>2</sub>(2-tBu-알릴)의 제조**



[0135]

[0136]

오버헤드 교반기 및 응축기가 구비된 5 L 3-목 둥근 바닥 플라스크에,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (50 g, 0.189 mol)를 충전하고, 이어서, 무수 아세트니트릴(0.7 L)을 충전하였다. 혼합물을 90°C에서 질소 분위기 하에 16시간 내지 24시간 동안 환류하여, 황색 용액을 수득하였다. 외부 오일 버블러에서 더 이상의 CO 가스 발생이 관찰되지 않을 때까지 반응을 계속하였다. 용액을 실온(RT)으로 냉각시킨 다음, 2-브로모메틸-3,3-다이메틸부텐(34.0 g, 0.19 mol)을 주사기를 사용하여 교반된 용액에 서서히 첨가하였다. 첨가 동안에, 오렌지색/적색이 형성되었으며, CO 발생을 관찰하였다. 혼합물을 60°C에서 밤새 교반하거나 또는 더 이상의 CO 발생이 관찰되지 않을 때까지 교반하였다. 이 반응에서 침전물이 수득되지 않았다. 일단 완료되고 나면, 혼합물을 실온으로 냉각시킨 다음, 용매를 감압 하에 제거하여, 오렌지색/갈색 고체를 형성하였다. 오렌지색/갈색 고체를 진공 하에 건조하여,  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2(2\text{-tBu-알릴})\text{Br}$ 을 약 73 g(96%)으로 수득하였다.

[0137]

1 L 둥근 바닥 플라스크에, 글러브 박스에서 소듐 하이드라이드(NaH)(4.4 g, 0.183 mol)를 충전하였다. 무수 THF(200 ml)를 첨가하고, 현탁액을 30°C에서 격렬히 교반하였다. 적하 깔때기를 질소 퍼지 하에 부착한 다음, 여기에 트리메틸실릴사이클로펜타다이엔( $\text{Me}_3\text{SiCpH}$ )(25.3 g, 0.183 mol)을 충전하였다. 그런 다음,  $\text{Me}_3\text{SiCpH}$ 를 교반된 NaH 현탁액에 서서히 첨가하였다. 일부 경우에서, 반응의 개시는 물질을 약 15% 내지 20% 첨가한 후에 발생하였으나, 그런 다음에는 수소 발생이 일정한 속도에서 관찰되었다. 일단, 모든  $\text{Me}_3\text{SiCpH}$ 를 첨가하고 나면, 추가적인 수소 발생이 관찰되지 않을 때까지 반응을 계속하였으며, 여기서, 클리어 페일 황색/오렌지색 용액이 형성되었다. 그런 다음, 생성된 용액을 캐놀러를 사용하여 무수 THF(0.5 L) 중  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2(2\text{-tBu-알릴})\text{Br}$ (73 g, 0.178 mol)의 용액에 서서히 첨가하였다. 생성된 암적색 용액을 실온에서 밤새 교반하였으며, 여기서, NaCl의 페일 침전물이 형성되었다. 용매를 진공 하에 제거하였으며, 그런 다음, 잔류물을 헥산(2 x 0.5 L)으로 추출하였다. 생성된 암적색 혼합물을 캐놀러에 의해 여과한 다음, 증발시켜, 암적색 액체를 수득하였다.

[0138]

혼합물을 0.5 Torr에서 증류시켰다. 소량의 백색 폴리브렌 카르보닐 기재(based) 불순물을 60°C 내지 90°C에서 승화시켰으며, 이 온도에서 오렌지색 액체가 증류되었다.

[0139]

$\text{Me}_3\text{SiCpMo}(\text{CO})_2(2\text{-tBu-알릴})$  (오렌지색 고체, 용융점 44-45°C)의 수율 = 약 35 g(50%).

[0140]

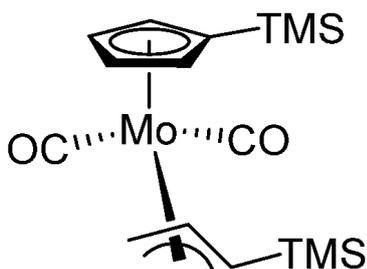
$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0.19 (s, 9H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 1.12 (s, 9H, tBu), 1.53 (s, 2H, 알릴-H), 1.70 (s, 3H, 알릴-Me), 2.83 (s, 2H, 알릴-H), 4.64 (m, 2H, Cp-H), 4.69 (m, 2H, Cp-H).

[0141]

도 2는  $\text{Me}_3\text{SiCpMo}(\text{CO})_2(2\text{-tBu-알릴})$ 의 TGA 플롯을 도시하고 있다.

[0142]

**실시예 3: 트리메틸실릴사이클로펜타다이엔 폴리브렌 다이카르보닐 1-트리메틸실릴알릴 ( $\text{Me}_3\text{SiCpMo}(\text{CO})_2(1\text{-Me}_3\text{Si-알릴})$ )의 제조**



[0143]

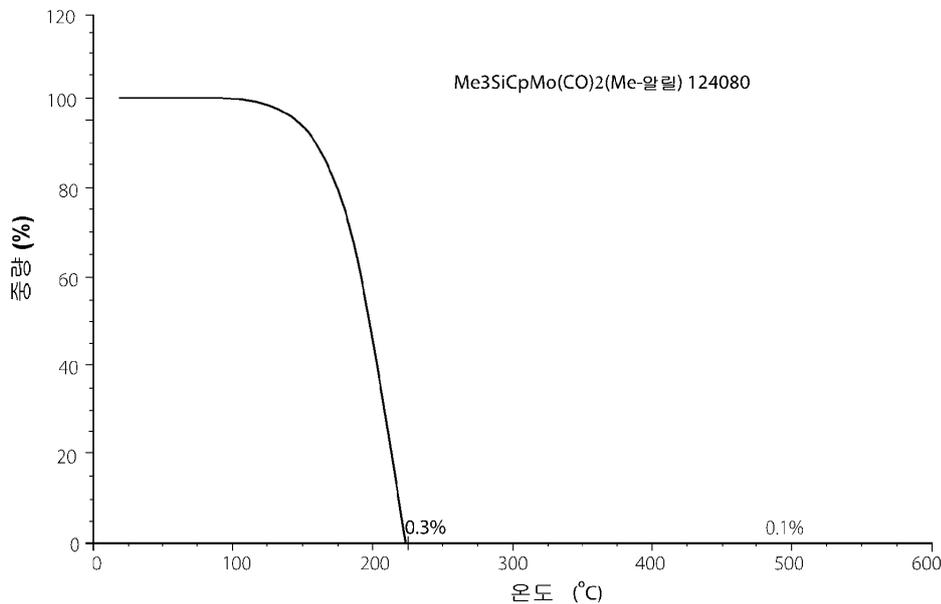
- [0144] 자기 교반기 및 응축기가 구비된 5 L 3-목 둥근 바닥 플라스크에,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  (60 g, 0.227 mol)를 충전하고, 이어서, 무수 아세트니트릴(0.8 L)을 충전하였다. 혼합물을 90°C에서 질소 분위기 하에 16시간 동안 환류하여, 황색 용액을 수득하였다. 외부 오일 버블러에서 더 이상의 CO 가스 발생이 관찰되지 않을 때까지 반응을 계속하였다. 용액을 실온(RT)으로 냉각시킨 다음, 2(1-브로모-2-프로펜-1-일)트리메틸실란(44.0 g, 0.19 mol)을 주사기를 사용하여 교반된 용액에 서서히 첨가하였다. 첨가 동안에, 오렌지색/적색이 형성되었으며, CO 발생을 관찰하였다. 혼합물을 60°C에서 밤새 교반하였으며, 이 온도에서 더 이상의 CO 발생이 관찰되지 않았다. 혼합물을 실온으로 냉각시켰으며, 그런 다음, 용매를 감압 하에 제거하였다. 생성된 오렌지색/갈색 고체를 진공 하에 건조하여,  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2(1\text{-Me}_3\text{Si-알릴})\text{Br}$ 을 96 g(97%)으로 수득하였다.
- [0145] 1 L 둥근 바닥 플라스크에, 글러브 박스에서 소듐 하이드라이드(NaH)(5.5 g, 0.227 mol)를 충전하였다. 무수 THF(300 ml)를 첨가하고, 현탁액을 30°C에서 격렬히 교반하였다. 적하 깔때기를 질소 퍼지 하에 부착한 다음, 여기에 트리메틸실릴사이클로펜타다이엔( $\text{Me}_3\text{SiCpH}$ )(31.4 g, 0.227 mol)을 충전하였다. 그런 다음,  $\text{Me}_3\text{SiCpH}$ 를 교반된 NaH 현탁액에 서서히 첨가하였으며, 여기서, 수소 발생이 일정한 속도에서 관찰되었다. 일단, 모든  $\text{Me}_3\text{SiCpH}$ 를 첨가하고 나면, 추가적인 수소 발생이 관찰되지 않을 때까지 반응을 계속하였으며, 여기서, 클리어 페일 황색/오렌지색 용액이 형성되었다.
- [0146] 생성된 용액을 캐놀러를 사용하여 무수 THF(0.6 L) 중  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2(1\text{-Me}_3\text{Si-알릴})\text{Br}$ (96 g, 0.277 mol)의 용액에 서서히 첨가하였다. 생성된 암적색 용액을 실온에서 밤새 교반하였으며, 여기서, NaCl의 페일 침전물이 형성되었다. 용매를 감압 하에 제거하였으며, 그런 다음, 잔류물을 헥산(2 x 0.5 L)으로 추출하였다. 암적색 혼합물을 캐놀러에 의해 여과한 다음, 증발시켜, 암적색 액체를 수득하였다. 생성물을 130°C/0.5 Torr에서 증류시켰다.
- [0147]  $\text{Me}_3\text{SiCpMo}(\text{CO})_2(1\text{-Me}_3\text{Si-알릴})$  (적색/오렌지색 고체, 용융점 45°C)의 수율 = 58.5 g( $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 로부터 60%).
- [0148]  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0.12 (s, 9H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.25 (s, 9H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.87 (d, 1H, 알릴-H), 0.97 (d, 1H, 알릴-H), 2.57 (d, 1H, 알릴-H), 3.61 (m, 1H, 알릴-H), 4.53 (s, 1H, Cp-H), 4.81 (s, 1H, Cp-H), 4.90 (s, 1H, Cp-H), 5.04 (s, 1H, Cp-H).
- [0149] 도 3은  $\text{Me}_3\text{SiCpMo}(\text{CO})_2(1\text{-Me}_3\text{Si-알릴})$ 의 TGA 플롯을 도시하고 있다.
- [0150] **실시예 4: 공동-반응물로서 오존을 사용하여, 식 I의 화합물의 원자층 증착에 의한 폴리브덴 옥사이드의 증착**
- [0151] 모든 실험에서, Mo 공급원을 90°C에서 유지시키며, 이때, 실험 동안 질소 담체 가스 유동은 80 sccms이다. 오존 공동-반응물 농도는 260 g/Nm<sup>3</sup>이며, 60 sccms의 유속에서 1.0초 동안 펄스된다. 모든 실험에서, 베이스라인 반응기 압력은 1.2 Torr 내지 1.5 Torr이다. 사용된 기체는 Si 상 10 nm  $\text{SiO}_2$ ( $\text{SiO}_2$  1K) 및 수소 종결화된 (terminated) Si(100)(Si(H-term))이다. 전형적인 조건은 하기에 나타나 있다:
- [0152] 기체 온도: 200°C
- [0153] 공동-반응물: 오존
- [0154] 질소 퍼지 시간: 5.0 s
- [0155] 펄스 트레인: 1.0 s Mo 전구체 / 5.0 s N<sub>2</sub> 퍼지 / 1.0 s 오존 / 5.0 s N<sub>2</sub> 퍼지
- [0156] 총 사이클: 1000
- [0157] Si 상에 증착된 필름에 대한 XPS 스펙트럼 및 단면 SEM 현미경 사진을 분석한다. 균일성의 측정으로서, 필름 두께를 기체 상의 다수의 서로 다른 지점들에서 단면 SEM에 의해 측정한다.
- [0158] **실시예 5:  $\text{MoO}_3$  필름을 형성하기 위한,  $(\text{Me}_3\text{SiCpMo}(\text{CO})_2(2\text{-Me-알릴}))$ 을 사용한 ALD**
- [0159]  $(\text{Me}_3\text{SiCpMo}(\text{CO})_2(2\text{-Me-알릴}))$ 을 스테인리스 강 버블러에서 약 90°C까지 가열하고, 질소를 담체 가스로서 사용하여 ALD 반응기 내로 전달한 다음, 약 250°C 내지 약 350°C에서 약 5초 동안 펄스하고, 이어서 약 10초 동안 퍼지하였다. 오존( $\text{O}_3$ )을 산화제로서 사용하고, 각각의 사이클 동안 약 10초 동안 펄스하고, 약 15초 동안

퍼지하였다. 사용된 기체는 각각 약 1 kÅ 열적 SiO<sub>2</sub> 및 얇은 네이티브(native) 옥사이드 층을 가진 규소 칩이었다. ALD 조건은 하기에 나타나 있다:

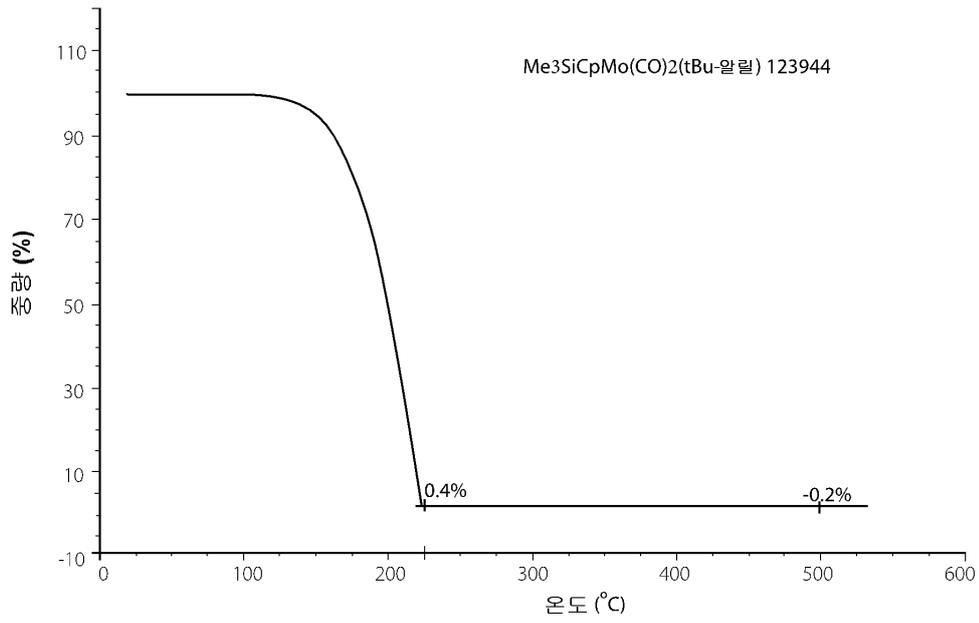
- [0160] 기재 온도: 약 250°C
- [0161] 공동-반응물: 오존
- [0162] N<sub>2</sub> 담체 가스 유속: (Me<sub>3</sub>SiCpMo(CO)<sub>2</sub>(2-Me-알릴) 및 오존에 대해 각각 약 10 sccm
- [0163] 베이스 압력: 약 0.53 Torr 내지 0.55 Torr
- [0164] 오존 펄스 피크 압력: 약 2.5 Torr 내지 2.6 Torr
- [0165] 오존 농도: 약 186 g/Nm<sup>3</sup> 내지 200 g/Nm<sup>3</sup>
- [0166] 펄스 트레인: 약 5.0 s (Me<sub>3</sub>SiCpMo(CO)<sub>2</sub>(2-Me-알릴) / 약 10.0 s N<sub>2</sub> 퍼지 / 약 10.0 s 오존 / 약 15.0 s N<sub>2</sub> 퍼지
- [0167] 총 사이클: 200
- [0168] 기재 상에서의 MoO<sub>3</sub> 필름의 형성을 시각적으로 확인하였다.
- [0169] 본원에서 인용된 모든 특허 및 공개문헌들은 그 전체가 원용에 의해 그리고 본원에 전체적으로 나타나 있다면 모든 목적들을 위해 본 출원에 포함된다.
- [0170] 단어 "포함하다", "포함한다" 및 "포함하는"은 배제적이기보다는 포함적으로 해석되어야 한다.

**도면**

**도면1**



도면2



도면3

