

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2020-0099112
(43) 공개일자 2020년08월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/455 (2006.01) C23C 16/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 16/45534 (2013.01)
C23C 16/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0017815
(22) 출원일자 2020년02월13일
심사청구일자 2020년02월13일
(30) 우선권주장
1020190016911 2019년02월13일 대한민국(KR)

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
영남대학교 산학협력단
경상북도 경산시 대학로 280 (대동)
(72) 발명자
이원준
서울특별시 마포구 독막로42길 2, 108동 704호(염리동, 마포자이)
김성윤
서울특별시 마포구 망원로 64-4(망원동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박건우, 이윤직

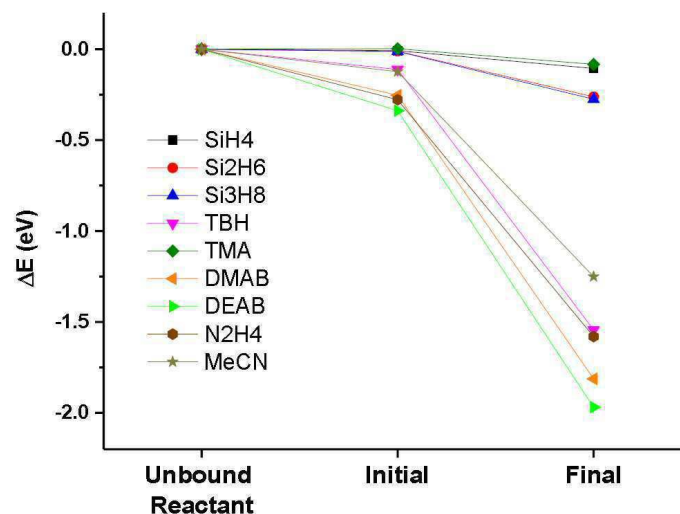
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 ALD 공정에서 금속 전구체 환원용 환원제 조성물 및 금속 박막의 형성 방법

(57) 요약

디에틸아미노 보란을 포함하며, 원자층 증착(ALD)에 사용되는 금속 전구체를 환원시키는 환원제 조성물, 및 이를 이용한 금속 박막의 형성 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C23C 16/45553 (2013.01)

(72) 발명자

히다아트 로멜

서울특별시 광진구 동일로44길 17-1(군자동)

김수현

대구광역시 수성구 노변로 11, 105동 1503호(노변동, 노변대백아파트)

이민영

대구광역시 동구 방촌로15길 73-16, 202호(방촌동, 장원하이츠205동)

김태현

대구광역시 수성구 무학로 187, 103동 905호(지산동, 녹원맨션)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711059049

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 전자정보디바이스산업원천기술개발

연구과제명 텅스텐 원자층증착을 위한 불소없는 액상 전구체 개발

기 여 율 1/1

주관기관 세종대학교 산학협력단

연구기간 2017.07.01 ~ 2018.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

디에틸아미노 보란 (diethylamino borane, DEAB)을 포함하는, 환원제 조성물로서,

상기 디에틸아미노 보란은 금속 박막 형성을 위한 원자층 증착(ALD)에 사용되는 금속 전구체를 환원시키는 것인,

환원제 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속 전구체는 F 리간드를 함유하지 않는 금속 화합물을 포함하는 것인, 환원제 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 금속 전구체는 F 리간드를 함유하지 않는 액상 금속 화합물을 포함하는 것인, 환원제 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 금속 전구체는 W 또는 Mo 원소를 포함하며 F 리간드를 포함하지 않는 금속 화합물을 포함하는 것인, 환원제 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 금속 전구체는 W 또는 Mo 원소를 포함하며 리간드로서 F 리간드를 포함하지 않으며 액상인 금속 화합물을 포함하는 것인, 환원제 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 금속 전구체는 W 또는 Mo 원소를 포함하며 하기의 리간드들 및 이들의 유도체들 중 한 개 이상의 리간드를 포함하며 F 리간드를 포함하지 않는 금속 화합물을 포함하는 것인, 환원제 조성물:

-PMe₃, -CO, -H, -Bz, -COD, -N^tBu, -Cl, -Br, -NO, -Cp, -hexyne, -DMBD, -(알릴)^tBu, -(아미딘)ⁱPr, -CpEt, -인테닐, -DAD;

여기에서,

Bz는 벤젠고리, COD은 사이클로옥타디엔, ^tBu는 tert-부틸, Cp는 사이클로펜타디에닐기, DMBD는

디메틸부타디엔, DAD는 디아자디엔이고,
상기 금속에 포함되는 모든 리간드가 수소는 아님.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 금속 전구체는 하기 화학식들 중 하나로 표시되는 금속 화합물 또는 그의 유도체를 포함하는 것인, 환원제 조성물:

[화학식 1]



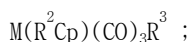
상기 화학식에서,

M은 W 또는 Mo이고,

m은 5 또는 6이고,

상기 m 개의 R^1 은 서로 동일하거나 상이할 수 있으며 각각 독립적으로 H, Cl, Br, PMe_3 , CO, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알키닐기, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 실릴, 탄소수 3 내지 10의 포화 또는 불포화 탄소 고리, 또는 탄소수 3 내지 10의 아릴기 또는 그의 유도체임;

[화학식 2]



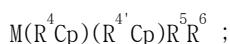
상기 화학식에서,

M은 W 또는 Mo이고,

상기 R^2 는 H, Cl, Br, PMe_3 , 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알키닐기, 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 실릴기이고,

상기 R^3 은 H, Cl, Br, PMe_3 , 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알키닐기, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 실릴, 탄소수 3 내지 10의 포화 또는 불포화 탄소 고리, 또는 탄소수 3 내지 10의 아릴기 또는 그의 유도체임;

[화학식 3]



상기 화학식에서,

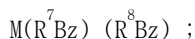
M은 W 또는 Mo이고,

상기 R^4 및 $R^{4'}$ 각각은 독립적으로 H, Cl, Br, PMe_3 , 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알키닐기, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 또는 실릴기이고;

상기 R^5 및 R^6 각각은 서로 독립적으로 H, Cl, Br, PMe_3 , CO, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알키닐기, 탄소수 1 내지 6의

선형 또는 분지형 알킬기아미도, 실릴, 탄소수 3 내지 10의 포화 또는 불포화 탄소 고리기, 또는 탄소수 3 내지 10의 아릴기 또는 그의 유도체임;

[화학식 4]



상기 화학식에서,

M은 W 또는 Mo이고,

상기 R^7 및 R^8 각각은 서로 독립적으로 H, Cl, Br, PMe_3 , 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알키닐기, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 또는 실릴기임;

[화학식 5]



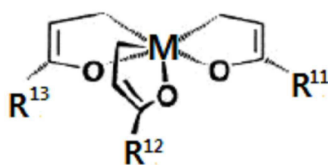
상기 화학식에서,

M은 W 또는 Mo이고,

상기 n은 1 내지 4의 정수이고,

상기 n개의 R^{10} 은 서로 동일하거나 상이하며 독립적으로 H, Cl, Br, PMe_3 , CO, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알키닐기, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 실릴, 탄소수 3 내지 10의 포화 또는 불포화 탄소 고리기, 또는 탄소수 3 내지 10의 아릴기 또는 그의 유도체임;

[화학식 6]



;

상기 화학식에서,

M은 W 또는 Mo이고,

상기 R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 각각은 서로 독립적으로 H, Cl, Br, PMe_3 , 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알키닐기, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 또는 실릴기임;

[화학식 7]



상기 화학식에서,

M은 W 또는 Mo이고,

상기 각각의 ND는 중성 도너 리간드이고,

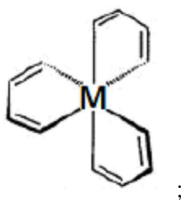
상기 각각의 DAD는 디아자디엔이고,

상기 각각의 R^{14} 는 음이온성 또는 2이온성 리간드이고,

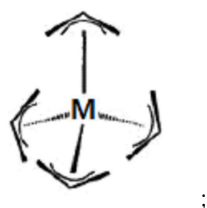
x 는 0 내지 4, y 는 1 내지 3, z 는 0 내지 4, $x+z$ 는 1 이상이고,

R^{15} 및 R^{16} 각각은 독립적으로 H, Cl, Br, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알키닐기, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 하이드라지도, 알데하이드, 케토, 또는 실릴기임;

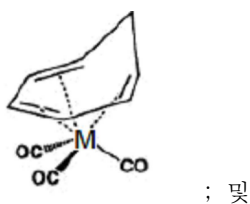
[화학식 8]



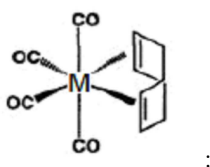
[화학식 9]



[화학식 10]

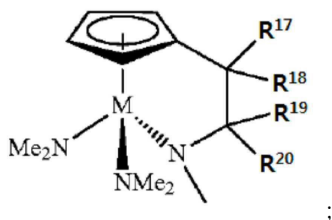


[화학식 11]



상기 화학식 8 내지 11에서, M 은 W 또는 Mo임;

[화학식 12]



상기 화학식에서,

M 은 W 또는 Mo이고,

R^{17} 내지 R^{20} 은 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 알킬기 또는 이들의 이성질체임;

[화학식 13]

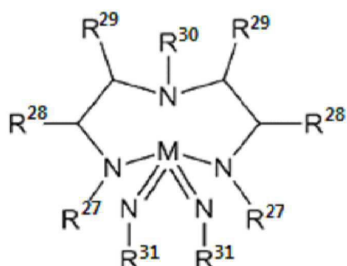


상기 화학식에서,

M은 W 또는 Mo이고,

$R^{17'}$ 내지 $R^{21'}$ 은 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 알킬기 또는 이들의 이성질체이고, R^{26} 은 CO, H, NO 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 2개 내지 4개의 리간드이거나 R^{26} 은 1개 또는 2개의 $=NR^{27}$ (imido)이고 (R^{27} 은 수소; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 알킬기 또는 이들의 이성질체임) 임;

[화학식 14]



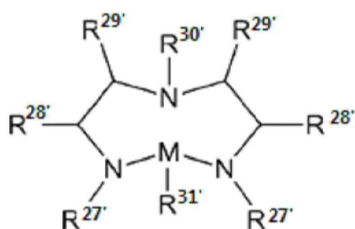
;

상기 화학식에서,

M은 W 또는 Mo이고,

R^{27} 내지 R^{30} 은 각각 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기이고, R^{31} 은 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기임;

[화학식 15]

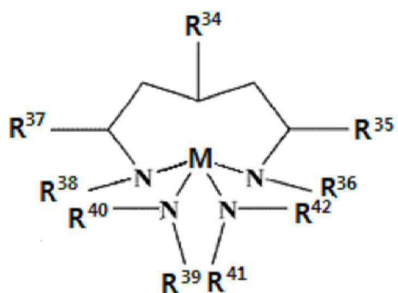


상기 화학식에서,

M은 W 또는 Mo이고,

$R^{27'}$ 내지 $R^{30'}$ 은 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 알킬기 또는 이들의 이성질체이고, $R^{31'}$ 은 $NR^{32'}R^{33'}$ ($R^{32'}$ 및 $R^{33'}$ 은 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 알킬기 또는 이들의 이성질체임), CO, H, NO, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 2개 내지 4개의 리간드임;

[화학식 16]

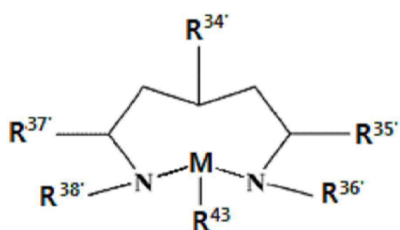


상기 화학식에서,

M은 W 또는 Mo이고,

R^{34} 내지 R^{42} 은 각각 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기임;

[화학식 17]

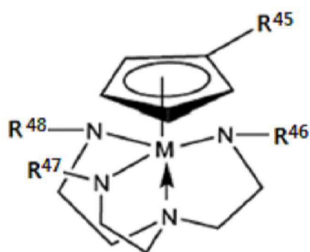


상기 화학식에서,

M은 W 또는 Mo이고,

$R^{34'}$ 내지 $R^{38'}$ 은 각각 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기이고, R^{43} 은 CO, H, NO, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 2개 내지 4개의 리간드이거나 R^{43} 은 1개 또는 2개의 $=NR^{44}$ (imido) (R^{44} 은 H 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기)임;

[화학식 18]

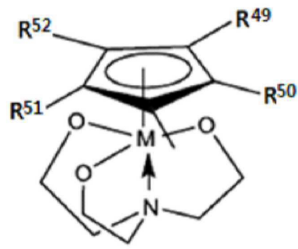


상기 화학식에서,

M은 W 또는 Mo이고,

R^{45} 내지 R^{48} 은 각각 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기임;

[화학식 19]



상기 화학식에서,

M은 W 또는 Mo이고,

R^{49} 내지 R^{52} 는 각각 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기임.

청구항 8

기재 표면을 금속 전구체와 환원제에 순차적으로 노출시키는 것을 포함하는 증착 사이클을 1회 이상 포함하는, 원자층 증착에 의한 금속 박막의 형성 방법으로서,

상기 환원제는 디에틸아미노 보란 (diethylamino borane, DEAB)을 포함하는 것인,

금속 박막의 형성 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 증착 사이클은 하기 단계들을 포함하는 것인, 금속 박막의 형성 방법:

- (a) 상기 금속 전구체의 펄스;
- (b) 불활성 기체를 이용한 퍼지;
- (c) 상기 환원제의 펄스; 및
- (d) 불활성 기체를 이용한 퍼지.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 금속 전구체는 F 리간드를 함유하지 않는 금속 화합물을 포함하는 것인, 금속 박막의 형성 방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 금속 전구체는 F 리간드를 함유하지 않는 액상 금속 화합물을 포함하는 것인, 금속 박막의 형성 방법.

청구항 12

제 8 항에 있어서,

상기 금속 전구체는 W 또는 Mo 원소를 포함하며 F 리간드를 포함하지 않는 금속 화합물을 포함하는 것인, 금속

박막의 형성 방법.

청구항 13

제 8 항에 있어서,

상기 금속 전구체는 W 또는 Mo 원소를 포함하며 리간드로서 F 리간드를 포함하지 않으며 액상인 금속 화합물을 포함하는 것인, 금속 박막의 형성 방법.

청구항 14

제 8 항에 있어서,

상기 금속 전구체는 W 또는 Mo 원소를 포함하며 하기의 리간드들 및 이들의 유도체들 중 한 개 이상의 리간드를 포함하며 F 리간드를 포함하지 않는 금속 화합물을 포함하는 것인, 금속 박막의 형성 방법:

-PMe₃, -CO, -H, -Bz, -COD, -N^tBu, -Cl, -Br, -NO, -Cp, -hexyne, -DMBD, -(알릴)^tBu, -(아미딘)ⁱPr, -CpEt, -인데닐, -DAD;

여기에서, Bz는 벤젠고리, COD은 사이클로옥타디엔, ^tBu는 tert-부틸, Cp는 사이클로펜타디에닐기, DMBD는 디메틸부타디엔, DAD는 디아자디엔이고,

상기 금속에 포함되는 모든 리간드가 수소는 아님.

청구항 15

제 8 항에 있어서,

상기 금속 전구체는 하기 화학식들 중 하나로 표시되는 금속 화합물 또는 그의 유도체를 포함하는 것인, 금속 박막의 형성 방법:

[화학식 1]



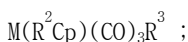
상기 화학식에서,

M은 W 또는 Mo이고,

m은 5 또는 6이고,

상기 m 개의 R¹은 서로 동일하거나 상이할 수 있으며 각각 독립적으로 H, Cl, Br, PMe₃, CO, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알키닐기, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 실릴, 탄소수 3 내지 10의 포화 또는 불포화 탄소 고리, 또는 탄소수 3 내지 10의 아릴기 또는 그의 유도체임;

[화학식 2]



상기 화학식에서,

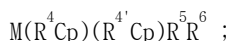
M은 W 또는 Mo이고,

상기 R²는 H, Cl, Br, PMe₃, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형

알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬닐기, 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 실릴기이고,

상기 R^3 은 H, Cl, Br, PMe_3 , 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬닐기, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 실릴, 탄소수 3 내지 10의 포화 또는 불포화 탄소 고리기, 또는 탄소수 3 내지 10의 아릴기 또는 그의 유도체임;

[화학식 3]



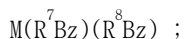
상기 화학식에서,

M은 W 또는 Mo이고,

상기 R^4 및 $R^{4'}$ 각각은 독립적으로 H, Cl, Br, PMe_3 , 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬닐기, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 또는 실릴기이고;

상기 R^5 및 R^6 각각은 서로 독립적으로 H, Cl, Br, PMe_3 , CO, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬닐기, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 실릴, 탄소수 3 내지 10의 포화 또는 불포화 탄소 고리기, 또는 탄소수 3 내지 10의 아릴기 또는 그의 유도체임;

[화학식 4]



상기 화학식에서,

M은 W 또는 Mo이고,

상기 R^7 및 R^8 각각은 서로 독립적으로 H, Cl, Br, PMe_3 , 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬닐기, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 또는 실릴기임;

[화학식 5]



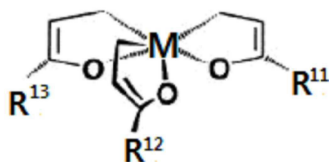
상기 화학식에서,

M은 W 또는 Mo이고,

상기 n은 1 내지 4의 정수이고,

상기 n개의 R^{10} 은 서로 동일하거나 상이하며 독립적으로 H, Cl, Br, PMe_3 , CO, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬닐기, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 실릴, 탄소수 3 내지 10의 포화 또는 불포화 탄소 고리기, 또는 탄소수 3 내지 10의 아릴기 또는 그의 유도체임;

[화학식 6]



;

상기 화학식에서,

M은 W 또는 Mo이고,

상기 R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 각각은 서로 독립적으로 H, Cl, Br, PMe_3 , 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알키닐기, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 또는 실릴기임;

[화학식 7]



상기 화학식에서,

M은 W 또는 Mo이고,

상기 각각의 ND는 중성 도너 리간드이고,

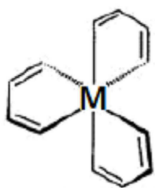
상기 각각의 DAD는 디아자디엔이고,

상기 각각의 R^{14} 는 음이온성 또는 2이온성 리간드이고,

x는 0 내지 4, y는 1 내지 3, z는 0 내지 4, x+z는 1 이상이고,

R^{15} 및 R^{16} 각각은 독립적으로 H, Cl, Br, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알키닐기, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 하이드라지드, 알데하이드, 케토, 또는 실릴기임;

[화학식 8]



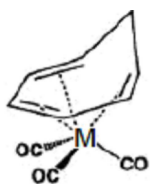
;

[화학식 9]



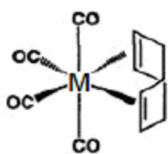
;

[화학식 10]



; 및

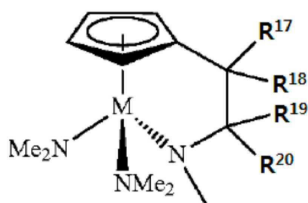
[화학식 11]



;

상기 화학식 8 내지 11에서, M은 W 또는 Mo임;

[화학식 12]



;

상기 화학식에서,

M은 W 또는 Mo이고,

R^{17} 내지 R^{20} 은 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 알킬기 또는 이들의 이성질체임;

[화학식 13]

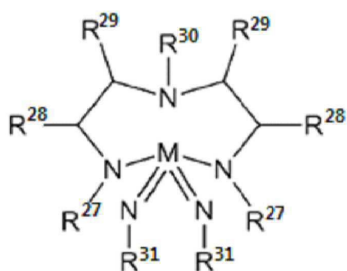


상기 화학식에서,

M은 W 또는 Mo이고,

$R^{17'}$ 내지 $R^{21'}$ 은 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 알킬기 또는 이들의 이성질체이고, R^{26} 은 CO, H, NO 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 2개 내지 4개의 리간드이거나 R^{26} 은 1개 또는 2개의 $=NR^{27}$ (imido)이고 (R^{27} 은 수소; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 알킬기 또는 이들의 이성질체임) 임;

[화학식 14]



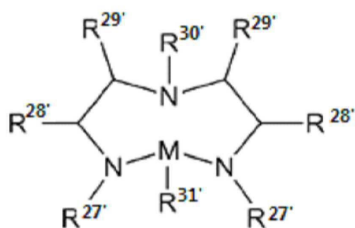
;

상기 화학식에서,

M은 W 또는 Mo이고,

R^{27} 내지 R^{30} 은 각각 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기이고, R^{31} 은 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기임;

[화학식 15]

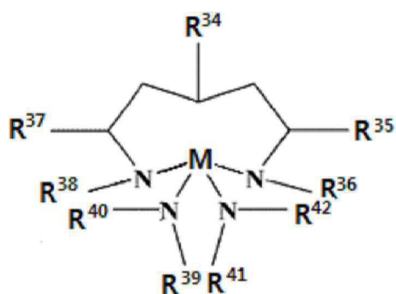


상기 화학식에서,

M은 W 또는 Mo이고,

R^{27} 내지 R^{30} 은 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 알킬기 또는 이들의 이성질체이고, R^{31} 은 $NR^{32}R^{33}$ (R^{32} 및 R^{33} 은 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 알킬기 또는 이들의 이성질체임), CO, H, NO, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 2개 내지 4개의 리간드임;

[화학식 16]

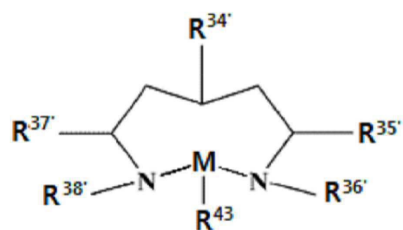


상기 화학식에서,

M은 W 또는 Mo이고,

R^{34} 내지 R^{42} 은 각각 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기임;

[화학식 17]

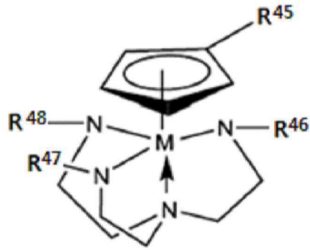


상기 화학식에서,

M은 W 또는 Mo이고,

$R^{34'}$ 내지 $R^{38'}$ 은 각각 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기이고, R^{43} 은 CO, H, NO, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 2개 내지 4개의 리간드이거나 R^{43} 은 1개 또는 2개의 $=NR^{44}$ (imido) (R^{44} 은 H 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기)임;

[화학식 18]



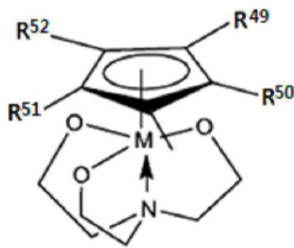
;

상기 화학식에서,

M은 W 또는 Mo이고,

R^{45} 내지 R^{48} 은 각각 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기임;

[화학식 19]



;

상기 화학식에서,

M은 W 또는 Mo이고,

R^{49} 내지 R^{52} 는 각각 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기임.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 원자층 증착 공정에서 사용되는 금속 전구체 환원을 위한 환원제 조성물, 및 상기 환원제 조성물을 이용한 금속 박막의 형성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 분야에서 텅스텐은 메모리 소자인 DRAM, NAND 플래시(flash)에서는 워드 라인(word line, gate), 비트 라인(bit line)으로도 사용되며, 로직 소자에서는 로컬 상호작용(local interconnect) 역할을 하는 MOL(middle of line)으로도 사용되고 있다.

[0003] 종래의 W 필링을 위한 기술은 금속 확산 방지막(barrier metal)인 Ti/TiN 박막 상에 WF_6 및 SiH_4 를 ALD 공정으로 핵 생성층을 만든 후, WF_6 및 H_2 를 CVD 공정으로 필링(filling)하는 단계로 구분된다. WF_6 는 기체 상태의 전구체(precursor)로 사용할 수 있으며, SiH_4 , Si_2H_6 , B_2H_6 등의 환원제(reducing agent)를 적용하면 고품질의 ALD W 박막을 얻을 수 있다.

[0004] WF_6 기반의 기존 W ALD 공정은 전구체에 포함된 불소(F)와 반응 부산물인 HF는 하부의 옥사이드(oxide) 및 금속

박막에 손상을 주어 소자의 전기적 특성 및 신뢰성을 저하시킨다. 그 예로 3D NAND에서의 ONO 절연막 손상(breakdown voltage 특성 저하)과 접촉 플러그(contact plug) 적용 시 Ti와의 반응에 의한 볼케이노 결함(volcano defect)의 형성, Si과의 반응에 의한 터널 결함(tunnel defect)의 형성이 있다.

- [0005] 소자가 미세화됨에 따라 접촉(contact) 및 게이트(gate) 크기가 감소하고 있으나, 위와 같은 문제로 인하여 배리어 금속(barrier metal)의 두께는 감소하지 않아 W의 저항이 증가하고 갭 필링(gap filling)이 어려워지고 있다. 따라서 F가 없는(F-free) W 전구체를 도입하기 위한 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 하지만 F가 없는(F-free) W 전구체는 기존 전구체 및 다른 리간드와는 상이한 구조를 가지고 있기 때문에 기존 환원제를 사용하는 금속 W으로 쉽게 환원되지 않는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) KR 10-2016-0140448 A

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본원은, 원자층 증착 공정에서 사용되는 금속 전구체 환원을 위한 디에틸아미노 보란(diethylamino borane, DEAB)을 포함하는 환원제 조성물, 및 상기 환원제 조성물을 이용한 금속 박막의 형성 방법을 제공하고자 한다.
- [0008] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본원의 제 1 측면은, 디에틸아미노 보란(diethylamino borane, DEAB)을 포함하는, 환원제 조성물로서, 상기 디에틸아미노 보란은 금속 박막 형성을 위한 원자층 증착(ALD)에 사용되는 금속 전구체를 환원시키는 것인, 환원제 조성물을 제공한다.
- [0010] 본원의 제 2 측면은, 기재 표면을 금속 전구체와 환원제에 순차적으로 노출시키는 것을 포함하는 증착 사이클을 1회 이상 포함하는, 원자층 증착에 의한 금속 박막의 형성 방법으로서, 상기 환원제는 디에틸아미노 보란(diethylamino borane, DEAB)을 포함하는 것인, 금속 박막의 형성 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0011] 본원의 일 구현예에 의하면, 디에틸아미노 보란(diethylamino borane, DEAB)을 포함하는 환원제 조성물 및 이를 이용한 금속 박막의 형성 방법을 제공할 수 있다. 본원의 일 구현예에 따른 환원제 조성물을 사용하여 F 원소를 포함하지 않는 금속 전구체의 리간드를 효과적으로 제거하여 상기 금속 전구체를 환원시킬 수 있고, 이에 따라 순도 높은 금속 박막을 ALD 공정에 의하여 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, W_4H 금속 전구체와 다양한 환원제들과의 반응시 에너지 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, $W_4(CO)_3$ 금속 전구체와 환원제의 반응시 에너지 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, W_4Cp 금속 전구체와 환원제의 반응시 에너지 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, W_4Bz 금속 전구체와 환원제의 반응시 에너지 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, $W_4(COD)$ 금속 전구체와 환원제의 반응시 에너지 변화를 나타낸 그래프이다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, W_4Cl_4 금속 전구체와 환원제의 반응시 에너지 변화를 나타낸 그래프이다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, 디에틸아미노 보란의 열중량분석 그래프이다.

도 8은, 본원의 일 구현예에 따른 리간드들의 에너지 변화를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0014] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0015] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0016] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0017] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, "알킬기"는 탄소수 1 내지 6을 갖는 선형 또는 분지형 알킬기를 포함한다. 예를 들어, 상기 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필(n-프로필), iso-프로필, n-부틸, t-부틸, iso-부틸, 펜틸, sec-펜틸, iso-펜틸, 헥실, iso-헥실, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, "알케닐기"는 탄소수 2 내지 6을 갖는 선형 또는 분지형 알케닐기를 포함한다. 예를 들어, 상기 알케닐기는 에틸렌, 프로페닐, 알릴, 프로페닐, 부테닐, 4-메틸부테닐, 펜테닐, 헥세닐 등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0024] 본원 명세서 전체에서, "알킬닐기"는 탄소수 2 내지 6을 갖는 선형 또는 분지형 알킬닐기를 포함한다. 예를 들어, 상기 알킬닐기는 에틸닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 2-부티닐, 3-부티닐, 3-펜티닐, 헥시닐, 3-헥시닐 등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0025] 본원 명세서 전체에서, "탄소 고리기"는 탄소수 3 내지 10의 포화 또는 불포화 탄소 고리기를 포함한다. 예를 들어, 상기 탄소 고리기는 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기 또는 탄소수 3 내지 10의 사이클로알케닐기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 본원 명세서 전체에서, "아릴기"는 탄소수 3 내지 10을 갖는 아릴기를 포함하며, 예를 들어, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 바이페닐기, 피레닐기, 페릴레닐기 등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0028] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 본원의 제 1 측면은, 디에틸아미노 보란 (diethylamino borane, DEAB)을 포함하는, 환원제 조성물로서, 상기 디에틸아미노 보란은 금속 박막 형성을 위한 원자층 증착(ALD)에 사용되는 금속 전구체를 환원시키는 것인, 환원제 조성물을 제공한다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 전구체는 F 리간드를 함유하지 않는 금속 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 전구체는 F 리간드를 함유하지 않는 액상 금속 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 전구체는 W 또는 Mo 원소를 포함하며 F 리간드를 포함하지 않는 금속 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 전구체는 W 또는 Mo 원소를 포함하며 리간드로서 F 리간드를 포함하지 않으며 액상인 금속 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 전구체는 W 또는 Mo 원소를 포함하며 하기의 리간드들 및 이들의 유도체들 중 한 개 이상의 리간드를 포함하며 F 리간드를 포함하지 않는 금속 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:
- [0036] -리간드: $-PMe_3$, $-CO$, $-H$, $-Bz$, $-COD$, $-N^tBu$, $-Cl$, $-Br$, $-NO$, $-Cp$, $-hexyne$, $-DMBD$, $-(알릴)^tBu$, $-(아미딘)^iPr$, $-CpEt$, $-인테닐$, $-DAD$;
- [0037] 여기에서, Bz는 벤젠고리, COD은 사이클로옥타디엔, ^tBu 는 tert-부틸, Cp는 사이클로펜타디에닐기, DMBD는 디메틸부타디엔, DAD는 디아자디엔이고, 상기 금속에 포함되는 모든 리간드가 수소는 아님.
- [0038] 상기 리간드 hexyne은 3-헥신 (3-hexyne)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0039] 도 8은, 상기 리간드들의 에너지 변화를 나타낸 것이다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 전구체는 하기 화학식들 중 하나로 표시되는 금속 화합물 또는 그의 유도체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:
- [0041] [화학식 1]
- [0042] MR_m^1 ;
- [0043] 상기 화학식에서, M은 W 또는 Mo이고, m은 5 또는 6이고, 상기 m 개의 R^1 은 서로 동일하거나 상이할 수 있으며 각각 독립적으로 H, Cl, Br, PMe_3 , CO, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬닐기, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 실릴, 탄소수 3 내지 10의 포화 또는 불포화 탄소 고리, 또는 탄소수 3 내지 10의 아릴기 또는 그의 유도체임.
- [0044] 상기 화학식 1의 금속 전구체의 예로서 하기를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:
- [0045] WH_5 , WCl_5 , WBr_5 , $W(PMe_3)_5$, $W(CO)_5$, WH_6 , WCl_6 , WBr_6 , $W(PMe_3)_6$, $W(CO)_6$, WMe_5 , WEt_5 , W^iPr_5 , W^tBu_5 , WMe_6 , WEt_6 , W^iPr_6 , W^tBu_6 , $W(CO)(CH_3CH_2C \equiv CCH_2CH_3)_3$;
- [0046] MoH_5 , $MoCl_5$, $MoBr_5$, $Mo(PMe_3)_5$, $Mo(CO)_5$, MoH_6 , $MoCl_6$, $MoBr_6$, $Mo(PMe_3)_6$, $Mo(CO)_6$, $MoMe_5$, $MoEt_5$, Mo^iPr_5 , Mo^tBu_5 , $MoMe_6$, $MoEt_6$, Mo^iPr_6 , Mo^tBu_6 , $Mo(CO)(CH_3CH_2C \equiv CCH_2CH_3)_3$.

[0048] [화학식 2]

[0049] $M(R^2Cp)(CO)_3R^3$;

[0050] 상기 화학식에서, M은 W 또는 Mo이고, 상기 R^2 는 H, Cl, Br, PMe_3 , 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알키닐기, 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 실릴기이고, 상기 R^3 은 H, Cl, Br, PMe_3 , 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알키닐기, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 실릴, 탄소수 3 내지 10의 포화 또는 불포화 탄소 고리, 또는 탄소수 3 내지 10의 아릴기 또는 그의 유도체임.

[0051] 상기 화학식 2의 금속 전구체의 예로서 하기를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0052] $W(Cp)(CO)_3H$, $W(Cp)(CO)_3Cl$, $W(Cp)(CO)_3Br$, $W(Cp)(CO)_3PMe_3$, $W(Cp)(CO)_3Me$, $W(Cp)(CO)_3Et$, $W(Cp)(CO)_3^iPr$, $W(Cp)(CO)_3^tBu$, $W(ClCp)(CO)_3H$, $W(ClCp)(CO)_3Cl$, $W(ClCp)(CO)_3Br$, $W(ClCp)(CO)_3PMe_3$, $W(ClCp)(CO)_3Me$, $W(ClCp)(CO)_3Et$, $W(ClCp)(CO)_3^iPr$, $W(ClCp)(CO)_3^tBu$, $W(BrCp)(CO)_3H$, $W(BrCp)(CO)_3Cl$, $W(BrCp)(CO)_3Br$, $W(BrCp)(CO)_3PMe_3$, $W(BrCp)(CO)_3Me$, $W(BrCp)(CO)_3Et$, $W(BrCp)(CO)_3^iPr$, $W(BrCp)(CO)_3^tBu$, $W(PMe_3Cp)(CO)_3H$, $W(PMe_3Cp)(CO)_3Cl$, $W(PMe_3Cp)(CO)_3Br$, $W(PMe_3Cp)(CO)_3PMe_3$, $W(PMe_3Cp)(CO)_3Me$, $W(PMe_3Cp)(CO)_3Et$, $W(PMe_3Cp)(CO)_3^iPr$, $W(PMe_3Cp)(CO)_3^tBu$, $W(MeCp)(CO)_3H$, $W(MeCp)(CO)_3Cl$, $W(MeCp)(CO)_3Br$, $W(MeCp)(CO)_3PMe_3$, $W(MeCp)(CO)_3Me$, $W(MeCp)(CO)_3Et$, $W(MeCp)(CO)_3^iPr$, $W(MeCp)(CO)_3^tBu$, $W(EtCp)(CO)_3H$, $W(EtCp)(CO)_3Cl$, $W(EtCp)(CO)_3Br$, $W(EtCp)(CO)_3PMe_3$, $W(EtCp)(CO)_3Me$, $W(EtCp)(CO)_3Et$, $W(EtCp)(CO)_3^iPr$, $W(EtCp)(CO)_3^tBu$, $W(^iPrCp)(CO)_3H$, $W(^iPrCp)(CO)_3Cl$, $W(^iPrCp)(CO)_3Br$, $W(^iPrCp)(CO)_3PMe_3$, $W(^iPrCp)(CO)_3Me$, $W(^iPrCp)(CO)_3Et$, $W(^iPrCp)(CO)_3^iPr$, $W(^iPrCp)(CO)_3^tBu$, $W(^tBuCp)(CO)_3H$, $W(^tBuCp)(CO)_3Cl$, $W(^tBuCp)(CO)_3Br$, $W(^tBuCp)(CO)_3PMe_3$, $W(^tBuCp)(CO)_3Me$, $W(^tBuCp)(CO)_3Et$, $W(^tBuCp)(CO)_3^iPr$, $W(^tBuCp)(CO)_3^tBu$;

[0053] $Mo(Cp)(CO)_3H$, $Mo(Cp)(CO)_3Cl$, $Mo(Cp)(CO)_3Br$, $Mo(Cp)(CO)_3PMe_3$, $Mo(Cp)(CO)_3Me$, $Mo(Cp)(CO)_3Et$, $Mo(Cp)(CO)_3^iPr$, $Mo(Cp)(CO)_3^tBu$, $Mo(ClCp)(CO)_3H$, $Mo(ClCp)(CO)_3Cl$, $Mo(ClCp)(CO)_3Br$, $Mo(ClCp)(CO)_3PMe_3$, $Mo(ClCp)(CO)_3Me$, $Mo(ClCp)(CO)_3Et$, $Mo(ClCp)(CO)_3^iPr$, $Mo(ClCp)(CO)_3^tBu$, $Mo(BrCp)(CO)_3H$, $Mo(BrCp)(CO)_3Cl$, $Mo(BrCp)(CO)_3Br$, $Mo(BrCp)(CO)_3PMe_3$, $Mo(BrCp)(CO)_3Me$, $Mo(BrCp)(CO)_3Et$, $Mo(BrCp)(CO)_3^iPr$, $Mo(BrCp)(CO)_3^tBu$, $Mo(PMe_3Cp)(CO)_3H$, $Mo(PMe_3Cp)(CO)_3Cl$, $Mo(PMe_3Cp)(CO)_3Br$, $Mo(PMe_3Cp)(CO)_3PMe_3$, $Mo(PMe_3Cp)(CO)_3Me$, $Mo(PMe_3Cp)(CO)_3Et$, $Mo(PMe_3Cp)(CO)_3^iPr$, $Mo(PMe_3Cp)(CO)_3^tBu$, $Mo(MeCp)(CO)_3H$, $Mo(MeCp)(CO)_3Cl$, $Mo(MeCp)(CO)_3Br$, $Mo(MeCp)(CO)_3PMe_3$, $Mo(MeCp)(CO)_3Me$, $Mo(MeCp)(CO)_3Et$, $Mo(MeCp)(CO)_3^iPr$, $Mo(MeCp)(CO)_3^tBu$, $Mo(EtCp)(CO)_3H$, $Mo(EtCp)(CO)_3Cl$, $Mo(EtCp)(CO)_3Br$, $Mo(EtCp)(CO)_3PMe_3$, $Mo(EtCp)(CO)_3Me$, $Mo(EtCp)(CO)_3Et$, $Mo(EtCp)(CO)_3^iPr$, $Mo(EtCp)(CO)_3^tBu$, $Mo(^iPrCp)(CO)_3H$, $Mo(^iPrCp)(CO)_3Cl$, $Mo(^iPrCp)(CO)_3Br$, $Mo(^iPrCp)(CO)_3PMe_3$, $Mo(^iPrCp)(CO)_3Me$, $Mo(^iPrCp)(CO)_3Et$, $Mo(^iPrCp)(CO)_3^iPr$, $Mo(^iPrCp)(CO)_3^tBu$, $Mo(^tBuCp)(CO)_3H$, $Mo(^tBuCp)(CO)_3Cl$, $Mo(^tBuCp)(CO)_3Br$, $Mo(^tBuCp)(CO)_3PMe_3$, $Mo(^tBuCp)(CO)_3Me$, $Mo(^tBuCp)(CO)_3Et$, $Mo(^tBuCp)(CO)_3^iPr$, $Mo(^tBuCp)(CO)_3^tBu$.

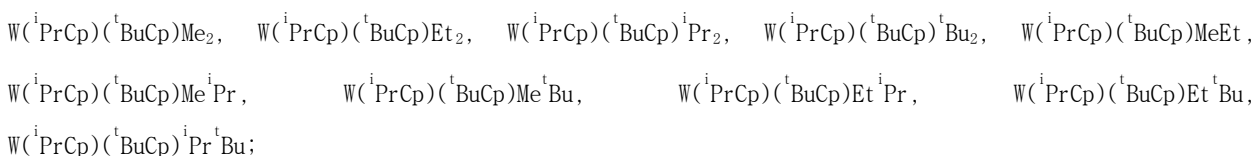
[0055] [화학식 3]

[0056] $M(R^4Cp)(R^4'Cp)R^5R^6$;

[0057] 상기 화학식에서, M은 W 또는 Mo이고, 상기 R^4 및 R^4' 각각은 독립적으로 H, Cl, Br, PMe_3 , 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알키닐기, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 또는 실릴기이고; 상기 R^5 및 R^6 각각은 서로 독립적으로 H, Cl, Br, PMe_3 , CO, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알키닐기, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 실릴, 탄소수 3 내지 10의 포화 또는 불포화 탄소 고리기, 또는 탄소수 3 내지 10의 아릴기 또는 그의 유도체임.

[0058] 상기 화학식 3의 금속 전구체의 예로서 하기를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0059] $W(Cp)_2H_2$, $W(Cp)_2Cl_2$, $W(Cp)_2Br_2$, $W(Cp)_2(PMe_3)_2$, $W(Cp)_2(CO)_2$, $W(Cp)_2Me_2$, $W(Cp)_2Et_2$, $W(Cp)_2^iPr_2$, $W(Cp)_2^tBu_2$, $W(Cp)_2MeEt$, $W(Cp)_2Me^iPr$, $W(Cp)_2Me^tBu$, $W(Cp)_2Et^iPr$, $W(Cp)_2Et^tBu$, $W(Cp)_2^iPr^tBu$, $W(ClCp)_2H_2$, $W(ClCp)_2Cl_2$, $W(ClCp)_2Br_2$, $W(ClCp)_2(PMe_3)_2$, $W(ClCp)_2(CO)_2$, $W(ClCp)_2Me_2$, $W(ClCp)_2Et_2$, $W(ClCp)_2^iPr_2$, $W(ClCp)_2^tBu_2$, $W(ClCp)_2MeEt$, $W(ClCp)_2Me^iPr$, $W(ClCp)_2Me^tBu$, $W(ClCp)_2Et^iPr$, $W(ClCp)_2Et^tBu$, $W(ClCp)_2^iPr^tBu$, $W(BrCp)_2H_2$, $W(BrCp)_2Cl_2$, $W(BrCp)_2Br_2$, $W(BrCp)_2(PMe_3)_2$, $W(BrCp)_2(CO)_2$, $W(BrCp)_2Me_2$, $W(BrCp)_2Et_2$, $W(BrCp)_2^iPr_2$, $W(BrCp)_2^tBu_2$, $W(BrCp)_2MeEt$, $W(BrCp)_2Me^iPr$, $W(BrCp)_2Me^tBu$, $W(BrCp)_2Et^iPr$, $W(BrCp)_2Et^tBu$, $W(BrCp)_2^iPr^tBu$, $W(PMe_3Cp)_2H_2$, $W(PMe_3Cp)_2Cl_2$, $W(PMe_3Cp)_2Br_2$, $W(PMe_3Cp)_2(PMe_3)_2$, $W(PMe_3Cp)_2(CO)_2$, $W(PMe_3Cp)_2Me_2$, $W(PMe_3Cp)_2Et_2$, $W(PMe_3Cp)_2^iPr_2$, $W(PMe_3Cp)_2^tBu_2$, $W(PMe_3Cp)_2MeEt$, $W(PMe_3Cp)_2Me^iPr$, $W(PMe_3Cp)_2Me^tBu$, $W(PMe_3Cp)_2Et^iPr$, $W(PMe_3Cp)_2Et^tBu$, $W(PMe_3Cp)_2^iPr^tBu$, $W(MeCp)_2H_2$, $W(MeCp)_2Cl_2$, $W(MeCp)_2Br_2$, $W(MeCp)_2(PMe_3)_2$, $W(MeCp)_2(CO)_2$, $W(MeCp)_2Me_2$, $W(MeCp)_2Et_2$, $W(MeCp)_2^iPr_2$, $W(MeCp)_2^tBu_2$, $W(MeCp)_2MeEt$, $W(MeCp)_2Me^iPr$, $W(MeCp)_2Me^tBu$, $W(MeCp)_2Et^iPr$, $W(MeCp)_2Et^tBu$, $W(MeCp)_2^iPr^tBu$, $W(EtCp)_2H_2$, $W(EtCp)_2Cl_2$, $W(EtCp)_2Br_2$, $W(EtCp)_2(PMe_3)_2$, $W(EtCp)_2(CO)_2$, $W(EtCp)_2Me_2$, $W(EtCp)_2Et_2$, $W(EtCp)_2^iPr_2$, $W(EtCp)_2^tBu_2$, $W(EtCp)_2MeEt$, $W(EtCp)_2Me^iPr$, $W(EtCp)_2Me^tBu$, $W(EtCp)_2Et^iPr$, $W(EtCp)_2Et^tBu$, $W(EtCp)_2^iPr^tBu$, $W(^iPrCp)_2H_2$, $W(^iPrCp)_2Cl_2$, $W(^iPrCp)_2Br_2$, $W(^iPrCp)_2(PMe_3)_2$, $W(^iPrCp)_2(CO)_2$, $W(^iPrCp)_2Me_2$, $W(^iPrCp)_2Et_2$, $W(^iPrCp)_2^iPr_2$, $W(^iPrCp)_2^tBu_2$, $W(^iPrCp)_2MeEt$, $W(^iPrCp)_2Me^iPr$, $W(^iPrCp)_2Me^tBu$, $W(^iPrCp)_2Et^iPr$, $W(^iPrCp)_2Et^tBu$, $W(^iPrCp)_2^iPr^tBu$, $W(^tBuCp)_2H_2$, $W(^tBuCp)_2Cl_2$, $W(^tBuCp)_2Br_2$, $W(^tBuCp)_2(PMe_3)_2$, $W(^tBuCp)_2(CO)_2$, $W(^tBuCp)_2Me_2$, $W(^tBuCp)_2Et_2$, $W(^tBuCp)_2^iPr_2$, $W(^tBuCp)_2^tBu_2$, $W(^tBuCp)_2MeEt$, $W(^tBuCp)_2Me^iPr$, $W(^tBuCp)_2Me^tBu$, $W(^tBuCp)_2Et^iPr$, $W(^tBuCp)_2Et^tBu$, $W(^tBuCp)_2^iPr^tBu$, $W(ClCp)(BrCp)H_2$, $W(ClCp)(BrCp)Cl_2$, $W(ClCp)(BrCp)Br_2$, $W(ClCp)(BrCp)(PMe_3)_2$, $W(ClCp)(BrCp)(CO)_2$, $W(ClCp)(BrCp)Me_2$, $W(ClCp)(BrCp)Et_2$, $W(ClCp)(BrCp)^iPr_2$, $W(ClCp)(BrCp)^tBu_2$, $W(ClCp)(BrCp)MeEt$, $W(ClCp)(BrCp)Me^iPr$, $W(ClCp)(BrCp)Me^tBu$, $W(ClCp)(BrCp)Et^iPr$, $W(ClCp)(BrCp)Et^tBu$, $W(ClCp)(BrCp)^iPr^tBu$, $W(MeCp)(EtCp)H_2$, $W(MeCp)(EtCp)Cl_2$, $W(MeCp)(EtCp)Br_2$, $W(MeCp)(EtCp)(PMe_3)_2$, $W(MeCp)(EtCp)(CO)_2$, $W(MeCp)(EtCp)Me_2$, $W(MeCp)(EtCp)Et_2$, $W(MeCp)(EtCp)^iPr_2$, $W(MeCp)(EtCp)^tBu_2$, $W(MeCp)(EtCp)MeEt$, $W(MeCp)(EtCp)Me^iPr$, $W(MeCp)(EtCp)Me^tBu$, $W(MeCp)(EtCp)Et^iPr$, $W(MeCp)(EtCp)Et^tBu$, $W(MeCp)(EtCp)^iPr^tBu$, $W(^iPrCp)(^tBuCp)H_2$, $W(^iPrCp)(^tBuCp)Cl_2$, $W(^iPrCp)(^tBuCp)Br_2$, $W(^iPrCp)(^tBuCp)(PMe_3)_2$, $W(^iPrCp)(^tBuCp)(CO)_2$,

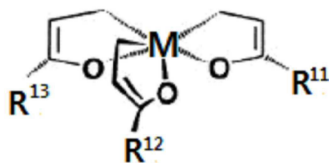


[0060]



- [0062] [화학식 4]
- [0063] $M(R^7Bz)(R^8Bz)$;
- [0064] 상기 화학식에서, M은 W 또는 Mo이고, 상기 R^7 및 R^8 각각은 서로 독립적으로 H, Cl, Br, PMe_3 , 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 또는 실릴기임.
- [0065] 상기 화학식 4의 금속 전구체의 예로서 하기를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:
- [0066] $W(Bz)_2$, $W(ClBz)_2$, $W(BrBz)_2$, $W(PMe_3Bz)_2$, $W(MeBz)_2$, $W(EtBz)_2$, $W(^iPrBz)_2$, $W(^tBuBz)_2$, $W(Bz)(ClBz)$, $W(Bz)(BrBz)$, $W(Bz)(PMe_3Bz)$, $W(Bz)(MeBz)$, $W(Bz)(EtBz)$, $W(Bz)(^iPrBz)$, $W(Bz)(^tBuBz)$, $W(ClBz)(BrBz)$, $W(ClBz)(PMe_3Bz)$, $W(ClBz)(MeBz)$, $W(ClBz)(EtBz)$, $W(ClBz)(^iPrBz)$, $W(ClBz)(^tBuBz)$, $W(BrBz)(PMe_3Bz)$, $W(BrBz)(MeBz)$, $W(BrBz)(EtBz)$, $W(BrBz)(^iPrBz)$, $W(BrBz)(^tBuBz)$, $W(PMe_3Bz)(MeBz)$, $W(PMe_3Bz)(EtBz)$, $W(PMe_3Bz)(^iPrBz)$, $W(PMe_3Bz)(^tBuBz)$, $W(MeBz)(EtBz)$, $W(MeBz)(^iPrBz)$, $W(MeBz)(^tBuBz)$, $W(EtBz)(^iPrBz)$, $W(EtBz)(^tBuBz)$, $W(^iPrBz)(^tBuBz)$;
- [0067] $Mo(Bz)_2$, $Mo(ClBz)_2$, $Mo(BrBz)_2$, $Mo(PMe_3Bz)_2$, $Mo(MeBz)_2$, $Mo(EtBz)_2$, $Mo(^iPrBz)_2$, $Mo(^tBuBz)_2$, $Mo(Bz)(ClBz)$, $Mo(Bz)(BrBz)$, $Mo(Bz)(PMe_3Bz)$, $Mo(Bz)(MeBz)$, $Mo(Bz)(EtBz)$, $Mo(Bz)(^iPrBz)$, $Mo(Bz)(^tBuBz)$, $Mo(ClBz)(BrBz)$, $Mo(ClBz)(PMe_3Bz)$, $Mo(ClBz)(MeBz)$, $Mo(ClBz)(EtBz)$, $Mo(ClBz)(^iPrBz)$, $Mo(ClBz)(^tBuBz)$, $Mo(BrBz)(PMe_3Bz)$, $Mo(BrBz)(MeBz)$, $Mo(BrBz)(EtBz)$, $Mo(BrBz)(^iPrBz)$, $Mo(BrBz)(^tBuBz)$, $Mo(PMe_3Bz)(MeBz)$, $Mo(PMe_3Bz)(EtBz)$, $Mo(PMe_3Bz)(^iPrBz)$, $Mo(PMe_3Bz)(^tBuBz)$, $Mo(MeBz)(EtBz)$, $Mo(MeBz)(^iPrBz)$, $Mo(MeBz)(^tBuBz)$, $Mo(EtBz)(^iPrBz)$, $Mo(EtBz)(^tBuBz)$, $Mo(^iPrBz)(^tBuBz)$.
- [0069] [화학식 5]
- [0070] $M_4R_n^{10}$;
- [0071] 상기 화학식에서, M은 W 또는 Mo이고, 상기 n은 1 내지 4의 정수이고, 상기 n개의 R^{10} 은 서로 동일하거나 상이하며 독립적으로 H, Cl, Br, PMe_3 , CO, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 실릴, 탄소수 3 내지 10의 포화 또는 불포화 탄소 고리, 또는 탄소수 3 내지 10의 아릴기 또는 그의 유도체임.
- [0072] 상기 화학식 5의 금속 전구체의 예로서 하기를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:
- [0073] W_4H , W_4H_2 , W_4H_3 , W_4H_4 , W_4Cl , W_4Cl_2 , W_4Cl_3 , W_4Cl_4 , W_4Br , W_4Br_2 , W_4Br_3 , W_4Br_4 , $W_4(PMe_3)$, $W_4(PMe_3)_2$, $W_4(PMe_3)_3$, $W_4(PMe_3)_4$, $W_4(CO)$, $W_4(CO)_2$, $W_4(CO)_3$, $W_4(CO)_4$, W_4Me , W_4Me_2 , W_4Me_3 , W_4Me_4 , W_4Et , W_4Et_2 , W_4Et_3 , W_4Et_4 , W_4^iPr , $W_4^iPr_2$, $W_4^iPr_3$, $W_4^iPr_4$, W_4^tBu , $W_4^tBu_2$, $W_4^tBu_3$, $W_4^tBu_4$;
- [0074] Mo_4H , Mo_4H_2 , Mo_4H_3 , Mo_4H_4 , Mo_4Cl , Mo_4Cl_2 , Mo_4Cl_3 , Mo_4Cl_4 , Mo_4Br , Mo_4Br_2 , Mo_4Br_3 , Mo_4Br_4 , $Mo_4(PMe_3)$, $Mo_4(PMe_3)_2$, $Mo_4(PMe_3)_3$, $Mo_4(PMe_3)_4$, $Mo_4(CO)$, $Mo_4(CO)_2$, $Mo_4(CO)_3$, $Mo_4(CO)_4$, Mo_4Me , Mo_4Me_2 , Mo_4Me_3 , Mo_4Me_4 , Mo_4Et , Mo_4Et_2 , Mo_4Et_3 , Mo_4Et_4 , Mo_4^iPr , $Mo_4^iPr_2$, $Mo_4^iPr_3$, $Mo_4^iPr_4$, Mo_4^tBu , $Mo_4^tBu_2$, $Mo_4^tBu_3$, $Mo_4^tBu_4$.

[0076] [화학식 6]



[0077] ;

[0078] 상기 화학식에서, M은 W 또는 Mo이고, 상기 R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 각각은 서로 독립적으로 H, Cl, Br, PMe_3 , 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬닐기, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 또는 실릴기임.

[0080] [화학식 7]

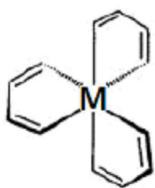
[0081] $M(ND)_x(R^{15}DADR^{16})_yR_z^{14}$;

[0082] 상기 화학식에서, M은 W 또는 Mo이고, 상기 각각의 ND는 중성 도너 리간드이고, 상기 각각의 DAD는 디아자디엔이고, 상기 각각의 R^{14} 는 음이온성 또는 2이온성 리간드이고, x는 0 내지 4, y는 1 내지 3, z는 0 내지 4, x+z는 1 이상이고, R^{15} 및 R^{16} 각각은 독립적으로 H, Cl, Br, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬닐기, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 하이드라지드, 알데하이드, 케토, 또는 실릴기임.

[0083] 예를 들어, 상기 중성 도너 리간드는 CO, 아세톤니트릴, 피리딘, 암모니아, 에틸렌디아민, 에틸렌디아민, 트리페닐포스핀, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있다.

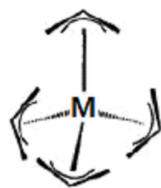
[0084] 예를 들어, 상기 음이온성 또는 2이온성 리간드는 시클로펜타디에닐 고리, 아미드, 알릴, 알킬, 아미디네이트, 아미테이트, 구아니디네이트, 알콕사이드, 아세틸라이드, 비닐, 베타-디케토네이트류, 베타-케티미네이트류, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있다.

[0086] [화학식 8]



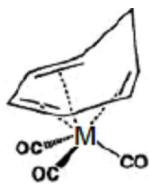
[0087] ;

[0088] [화학식 9]



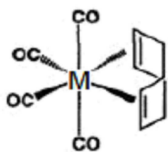
[0089] ;

[0090] [화학식 10]



[0091] ; 및

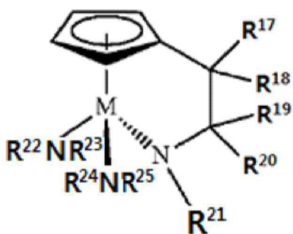
[0092] [화학식 11]



[0093]

[0094] 상기 화학식 8 내지 11에서, M은 W 또는 Mo임.

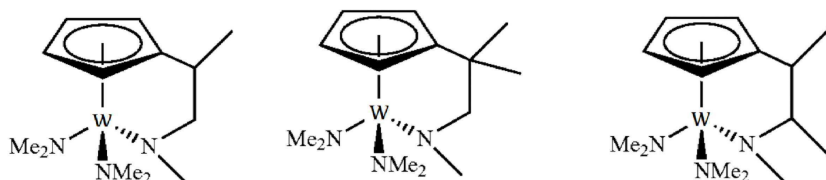
[0096] [화학식 12]



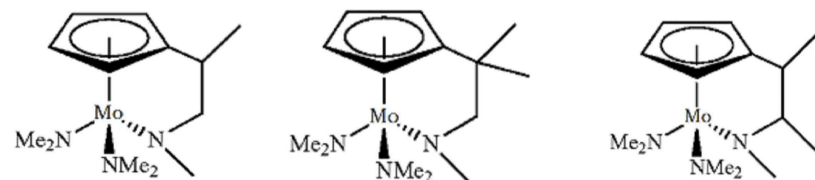
[0097] ;

[0098] 상기 화학식에서, M은 W 또는 Mo이고, R^{17} 내지 R^{25} 는 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 알킬기 또는 이들의 이성질체임.

[0099] 상기 화학식 12의 화합물은 하기를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:



[0100] , , ;



[0101] , , .

[0102] 상기 화학식 12의 화합물은 M이 W 또는 Mo인 하기 화합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0103] $M(CpCH_2CH_2NMe)(NMe_2)_2$, $M(CpCH_2CH_2NMe)(NMeEt)_2$, $M(CpCH_2CH_2NMe)(NEt_2)_2$, $M(CpCH_2CH_2NMe)(NMe^iPr)_2$,
 $M(CpCH_2CH_2NMe)(NEt^iPr)_2$, $M(CpCH_2CH_2NMe)(N^iPr)_2$, $M(CpCH_2CH_2NMe)(NMe^nPr)_2$, $M(CpCH_2CH_2NMe)(NEt^nPr)_2$,
 $M(CpCH_2CH_2NMe)(N^nPr)_2$, $M(CpCH_2CH_2NEt)(NMe_2)_2$, $M(CpCH_2CH_2NEt)(NMeEt)_2$, $M(CpCH_2CH_2NEt)(NEt_2)_2$,

$M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{NEt})(\text{NMe}^i\text{Pr})_2$, $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{NEt})(\text{NEt}^i\text{Pr})_2$, $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{NEt})(\text{N}^i\text{Pr})_2$, $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{NEt})(\text{NMe}^n\text{Pr})_2$,
 $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{NEt})(\text{NEt}^n\text{Pr})_2$, $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{NEt})(\text{N}^n\text{Pr})_2$, $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}^i\text{Pr})(\text{NMe}_2)_2$, $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}^i\text{Pr})(\text{NMeEt})_2$,
 $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}^i\text{Pr})(\text{NEt}_2)_2$, $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}^i\text{Pr})(\text{NMe}^i\text{Pr})_2$, $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}^i\text{Pr})(\text{NEt}^i\text{Pr})_2$, $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}^i\text{Pr})(\text{N}^i\text{Pr})_2$,
 $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}^i\text{Pr})(\text{NMe}^n\text{Pr})_2$, $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}^i\text{Pr})(\text{NEt}^n\text{Pr})_2$, $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}^i\text{Pr})(\text{N}^n\text{Pr})_2$, $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}^n\text{Pr})(\text{NMe}_2)_2$,
 $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}^n\text{Pr})(\text{NMeEt})_2$, $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}^n\text{Pr})(\text{NEt}_2)_2$, $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}^n\text{Pr})(\text{NMe}^i\text{Pr})_2$, $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}^n\text{Pr})(\text{NEt}^i\text{Pr})_2$,
 $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}^n\text{Pr})(\text{N}^i\text{Pr})_2$, $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}^n\text{Pr})(\text{NMe}^n\text{Pr})_2$, $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}^n\text{Pr})(\text{NEt}^n\text{Pr})_2$, 또는 $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}^n\text{Pr})(\text{N}^n\text{Pr})_2$.

[0105] [화학식 13]

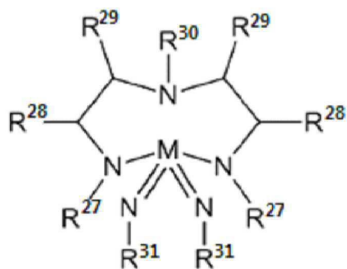
[0106] $M[\text{Cp}(\text{CR}^{17'}\text{R}^{18'})_2(\text{CR}^{19'}\text{R}^{20'})\text{NR}^{21'}]_2\text{R}^{26}$;

[0107] 상기 화학식에서, M은 W 또는 Mo이고, $\text{R}^{17'}$ 내지 $\text{R}^{21'}$ 은 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 알킬기 또는 이들의 이성질체이고, R^{26} 은 CO, H, NO 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 2개 내지 4개의 리간드이거나 R^{26} 은 1개 또는 2개의 $=\text{NR}^{27}$ (imido) (R^{27} 은 수소; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 알킬기 또는 이들의 이성질체임)임. 예를 들어, 상기 R^{26} 은 1개 또는 2개의 $=\text{NR}^{27}$; 또는, $(\text{CO})_2$, $(\text{CO})_2\text{H}$, $(\text{CO})_2\text{H}_2$, $(\text{CO})_3$, 또는 $(\text{CO})_3\text{H}$ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0108] 상기 화학식 13의 화합물은 M이 W 또는 Mo인 하기 화합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0109] $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{NMe})(\text{CO})_2$, $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{NMe})(\text{CO})_2\text{H}$, $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{NMe})(\text{CO})_2\text{H}_2$, $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{NMe})(\text{CO})_3$, $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{NMe})(\text{CO})_3\text{H}$,
 $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{NEt})(\text{CO})_2$, $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{NEt})(\text{CO})_2\text{H}$, $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{NEt})(\text{CO})_2\text{H}_2$, $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{NEt})(\text{CO})_3$, $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{NEt})(\text{CO})_3\text{H}$,
 $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}^i\text{Pr})(\text{CO})_2$, $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}^i\text{Pr})(\text{CO})_2\text{H}$, $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}^i\text{Pr})(\text{CO})_2\text{H}_2$, $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}^i\text{Pr})(\text{CO})_3$,
 $M(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}^i\text{Pr})(\text{CO})_3\text{H}$.

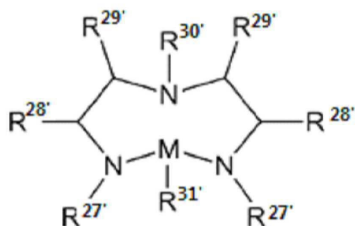
[0111] [화학식 14]



[0112] ;

[0113] 상기 화학식에서, M은 W 또는 Mo이고, R^{27} 내지 R^{30} 은 각각 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기이고, R^{31} 은 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기임.

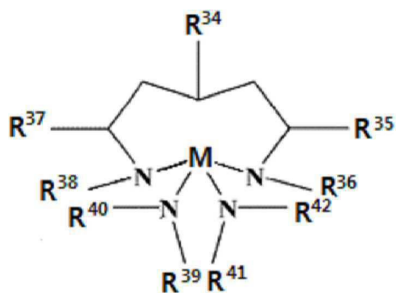
[0115] [화학식 15]



[0116]

[0117] 상기 화학식에서, M은 W 또는 Mo이고, $R^{27'}$ 내지 $R^{30'}$ 은 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 알킬기 또는 이들의 이성질체이고, $R^{31'}$ 은 $NR^{32}R^{33}$ (R^{32} 및 R^{33} 은 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 알킬기 또는 이들의 이성질체임), CO, H, NO, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 2개 내지 4개의 리간드임. 예를 들어, 상기 $R^{31'}$ 은 2개의 $NR^{32}R^{33}$ 이거나; 또는, $(CO)_2$, $(CO)_2H$, $(CO)_2H_2$, $(CO)_3$, 또는 $(CO)_3H$ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

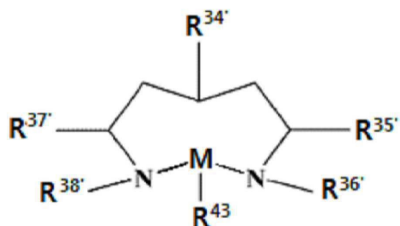
[0118] [화학식 16]



[0119]

[0120] 상기 화학식에서, M은 W 또는 Mo이고, R^{34} 내지 R^{42} 은 각각 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기임.

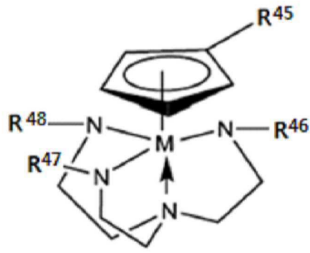
[0122] [화학식 17]



[0123]

[0124] 상기 화학식에서, M은 W 또는 Mo이고, $R^{34'}$ 내지 $R^{38'}$ 은 각각 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기이고, R^{43} 은 CO, H, NO, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 2개 내지 4개의 리간드이거나 R^{43} 은 1개 또는 2개의 $=NR^{44}$ (imido) (R^{44} 은 H 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기)임. 예를 들어, 상기 R^{43} 은 1개 또는 2개의 $=NR^{44}$; 또는, $(CO)_2$, $(CO)_2H$, $(CO)_2H_2$, $(CO)_3$, 또는 $(CO)_3H$ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0126] [화학식 18]



[0127]

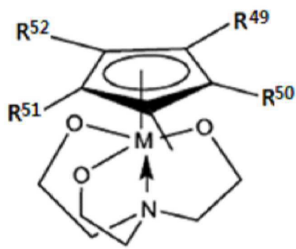
;

[0128]

상기 화학식에서, M은 W 또는 Mo이고, R^{45} 내지 R^{48} 은 각각 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기임.

[0130]

[화학식 19]



[0131]

;

[0132]

상기 화학식에서, M은 W 또는 Mo이고, R^{49} 내지 R^{52} 은 각각 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기임.

[0134]

본원의 제 2 측면은, 기재 표면을 금속 전구체와 환원제에 순차적으로 노출시키는 것을 포함하는 증착 사이클을 1회 이상 포함하는, 원자층 증착에 의한 금속 박막의 형성 방법으로서, 상기 환원제는 디에틸아미노 보란(diethylamino borane, DEAB)을 포함하는 것인, 금속 박막의 형성 방법을 제공한다.

[0135]

본원의 제 2 측면에 따른 금속 박막의 형성 방법은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 환원제 조성물에 대하여 기술된 내용을 모두 적용할 수 있으며, 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0136]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 증착 사이클은 하기 단계들을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0137]

(a) 상기 금속 전구체의 펄스;

[0138]

(b) 불활성 기체를 이용한 퍼지;

[0139]

(c) 상기 환원제의 펄스; 및

[0140]

(d) 불활성 기체를 이용한 퍼지.

[0141]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 전구체는 F 리간드를 함유하지 않는 금속 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0142]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 전구체는 F 리간드를 함유하지 않는 액상 금속 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0143]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 전구체는 W 또는 Mo 원소를 포함하며 F 리간드를 포함하지 않는 금속 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0144]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 전구체는 W 또는 Mo 원소를 포함하며 리간드로서 F 리간드를 포함하지 않으며 액상인 금속 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0145] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 전구체는 W 또는 Mo 원소를 포함하며 하기의 리간드들 및 이들의 유도체들 중 한 개 이상의 리간드를 포함하며 F 리간드를 포함하지 않는 금속 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:
- [0146] - 리간드: $-PMe_3$, $-CO$, $-H$, $-Bz$, $-COD$, $-N^tBu$, $-Cl$, $-Br$, $-NO$, $-Cp$, $-hexyne$, $-DMBD$, $-(알릴)^tBu$, $-(아미딘)^iPr$, $-CpEt$, $-인테닐$, $-DAD$;
- [0147] 여기에서, Bz는 벤젠고리, COD은 사이클로옥타디엔, ^tBu 는 tert-부틸, Cp는 사이클로펜타디에닐기, DMBD는 디메틸부타디엔, DAD는 디아자디엔이고, 상기 금속에 포함되는 모든 리간드가 수소는 아님.
- [0148] 상기 리간드 hexyne은 3-헥신 (3-hexyne)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0149] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 전구체는 하기 화학식들 중 하나로 표시되는 금속 화합물 또는 그의 유도체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:
- [0150] [화학식 1]
- [0151] MR_m^1 ;
- [0152] 상기 화학식에서, M은 W 또는 Mo이고, m은 5 또는 6이고, 상기 m 개의 R^1 은 서로 동일하거나 상이할 수 있으며 각각 독립적으로 H, Cl, Br, PMe_3 , CO, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬닐기, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 실릴, 탄소수 3 내지 10의 포화 또는 불포화 탄소 고리, 또는 탄소수 3 내지 10의 아릴기 또는 그의 유도체임.
- [0153] 상기 화학식 1의 금속 전구체의 예로서 하기를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:
- [0154] WH_5 , WCl_5 , WBr_5 , $W(PMe_3)_5$, $W(CO)_5$, WH_6 , WCl_6 , WBr_6 , $W(PMe_3)_6$, $W(CO)_6$, WMe_5 , WEt_5 , W^iPr_5 , W^tBu_5 , WMe_6 , WEt_6 , W^iPr_6 , W^tBu_6 , $W(CO)(CH_3CH_2C\equiv CCH_2CH_3)_3$;
- [0155] MoH_5 , $MoCl_5$, $MoBr_5$, $Mo(PMe_3)_5$, $Mo(CO)_5$, MoH_6 , $MoCl_6$, $MoBr_6$, $Mo(PMe_3)_6$, $Mo(CO)_6$, $MoMe_5$, $MoEt_5$, Mo^iPr_5 , Mo^tBu_5 , $MoMe_6$, $MoEt_6$, Mo^iPr_6 , Mo^tBu_6 , $Mo(CO)(CH_3CH_2C\equiv CCH_2CH_3)_3$.
- [0157] [화학식 2]
- [0158] $M(R^2Cp)(CO)_3R^3$;
- [0159] 상기 화학식에서, M은 W 또는 Mo이고, 상기 R^2 는 H, Cl, Br, PMe_3 , 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬닐기, 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 실릴기이고, 상기 R^3 은 H, Cl, Br, PMe_3 , 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬닐기, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 실릴, 탄소수 3 내지 10의 포화 또는 불포화 탄소 고리, 또는 탄소수 3 내지 10의 아릴기 또는 그의 유도체임.
- [0160] 상기 화학식 2의 금속 전구체의 예로서 하기를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:
- [0161] $W(Cp)(CO)_3H$, $W(Cp)(CO)_3Cl$, $W(Cp)(CO)_3Br$, $W(Cp)(CO)_3PMe_3$, $W(Cp)(CO)_3Me$, $W(Cp)(CO)_3Et$, $W(Cp)(CO)_3^iPr$, $W(Cp)(CO)_3^tBu$, $W(ClCp)(CO)_3H$, $W(ClCp)(CO)_3Cl$, $W(ClCp)(CO)_3Br$, $W(ClCp)(CO)_3PMe_3$, $W(ClCp)(CO)_3Me$, $W(ClCp)(CO)_3Et$, $W(ClCp)(CO)_3^iPr$, $W(ClCp)(CO)_3^tBu$, $W(BrCp)(CO)_3H$, $W(BrCp)(CO)_3Cl$, $W(BrCp)(CO)_3Br$,

$W(BrCp)(CO)_3PMe_3$, $W(BrCp)(CO)_3Me$, $W(BrCp)(CO)_3Et$, $W(BrCp)(CO)_3^iPr$, $W(BrCp)(CO)_3^tBu$, $W(PMe_3Cp)(CO)_3H$,
 $W(PMe_3Cp)(CO)_3Cl$, $W(PMe_3Cp)(CO)_3Br$, $W(PMe_3Cp)(CO)_3PMe_3$, $W(PMe_3Cp)(CO)_3Me$, $W(PMe_3Cp)(CO)_3Et$,
 $W(PMe_3Cp)(CO)_3^iPr$, $W(PMe_3Cp)(CO)_3^tBu$, $W(MeCp)(CO)_3H$, $W(MeCp)(CO)_3Cl$, $W(MeCp)(CO)_3Br$, $W(MeCp)(CO)_3PMe_3$,
 $W(MeCp)(CO)_3Me$, $W(MeCp)(CO)_3Et$, $W(MeCp)(CO)_3^iPr$, $W(MeCp)(CO)_3^tBu$, $W(EtCp)(CO)_3H$, $W(EtCp)(CO)_3Cl$,
 $W(EtCp)(CO)_3Br$, $W(EtCp)(CO)_3PMe_3$, $W(EtCp)(CO)_3Me$, $W(EtCp)(CO)_3Et$, $W(EtCp)(CO)_3^iPr$, $W(EtCp)(CO)_3^tBu$,
 $W(^iPrCp)(CO)_3H$, $W(^iPrCp)(CO)_3Cl$, $W(^iPrCp)(CO)_3Br$, $W(^iPrCp)(CO)_3PMe_3$, $W(^iPrCp)(CO)_3Me$, $W(^iPrCp)(CO)_3Et$,
 $W(^iPrCp)(CO)_3^iPr$, $W(^iPrCp)(CO)_3^tBu$, $W(^tBuCp)(CO)_3H$, $W(^tBuCp)(CO)_3Cl$, $W(^tBuCp)(CO)_3Br$, $W(^tBuCp)(CO)_3PMe_3$,
 $W(^tBuCp)(CO)_3Me$, $W(^tBuCp)(CO)_3Et$, $W(^tBuCp)(CO)_3^iPr$, $W(^tBuCp)(CO)_3^tBu$;

[0162]

$Mo(Cp)(CO)_3H$, $Mo(Cp)(CO)_3Cl$, $Mo(Cp)(CO)_3Br$, $Mo(Cp)(CO)_3PMe_3$, $Mo(Cp)(CO)_3Me$, $Mo(Cp)(CO)_3Et$,
 $Mo(Cp)(CO)_3^iPr$, $Mo(Cp)(CO)_3^tBu$, $Mo(ClCp)(CO)_3H$, $Mo(ClCp)(CO)_3Cl$, $Mo(ClCp)(CO)_3Br$, $Mo(ClCp)(CO)_3PMe_3$,
 $Mo(ClCp)(CO)_3Me$, $Mo(ClCp)(CO)_3Et$, $Mo(ClCp)(CO)_3^iPr$, $Mo(ClCp)(CO)_3^tBu$, $Mo(BrCp)(CO)_3H$, $Mo(BrCp)(CO)_3Cl$,
 $Mo(BrCp)(CO)_3Br$, $Mo(BrCp)(CO)_3PMe_3$, $Mo(BrCp)(CO)_3Me$, $Mo(BrCp)(CO)_3Et$, $Mo(BrCp)(CO)_3^iPr$, $Mo(BrCp)(CO)_3^tBu$,
 $Mo(PMe_3Cp)(CO)_3H$, $Mo(PMe_3Cp)(CO)_3Cl$, $Mo(PMe_3Cp)(CO)_3Br$, $Mo(PMe_3Cp)(CO)_3PMe_3$, $Mo(PMe_3Cp)(CO)_3Me$,
 $Mo(PMe_3Cp)(CO)_3Et$, $Mo(PMe_3Cp)(CO)_3^iPr$, $Mo(PMe_3Cp)(CO)_3^tBu$, $Mo(MeCp)(CO)_3H$, $Mo(MeCp)(CO)_3Cl$,
 $Mo(MeCp)(CO)_3Br$, $Mo(MeCp)(CO)_3PMe_3$, $Mo(MeCp)(CO)_3Me$, $Mo(MeCp)(CO)_3Et$, $Mo(MeCp)(CO)_3^iPr$, $Mo(MeCp)(CO)_3^tBu$,
 $Mo(EtCp)(CO)_3H$, $Mo(EtCp)(CO)_3Cl$, $Mo(EtCp)(CO)_3Br$, $Mo(EtCp)(CO)_3PMe_3$, $Mo(EtCp)(CO)_3Me$, $Mo(EtCp)(CO)_3Et$,
 $Mo(EtCp)(CO)_3^iPr$, $Mo(EtCp)(CO)_3^tBu$, $Mo(^iPrCp)(CO)_3H$, $Mo(^iPrCp)(CO)_3Cl$, $Mo(^iPrCp)(CO)_3Br$,
 $Mo(^iPrCp)(CO)_3PMe_3$, $Mo(^iPrCp)(CO)_3Me$, $Mo(^iPrCp)(CO)_3Et$, $Mo(^iPrCp)(CO)_3^iPr$, $Mo(^iPrCp)(CO)_3^tBu$,
 $Mo(^tBuCp)(CO)_3H$, $Mo(^tBuCp)(CO)_3Cl$, $Mo(^tBuCp)(CO)_3Br$, $Mo(^tBuCp)(CO)_3PMe_3$, $Mo(^tBuCp)(CO)_3Me$,
 $Mo(^tBuCp)(CO)_3Et$, $Mo(^tBuCp)(CO)_3^iPr$, $Mo(^tBuCp)(CO)_3^tBu$.

[0164]

[화학식 3]

[0165]

$M(R^4Cp)(R^{4'}Cp)R^5R^6$;

[0166]

상기 화학식에서, M은 W 또는 Mo이고, 상기 R^4 및 $R^{4'}$ 각각은 독립적으로 H, Cl, Br, PMe_3 , 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬닐기, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 또는 실릴기이고; 상기 R^5 및 R^6 각각은 서로 독립적으로 H, Cl, Br, PMe_3 , CO, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬닐기, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 실릴, 탄소수 3 내지 10의 포화 또는 불포화 탄소 고리, 또는 탄소수 3 내지 10의 아릴기 또는 그의 유도체임.

[0167]

상기 화학식 3의 금속 전구체의 예로서 하기를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0168]

$W(Cp)_2H_2$, $W(Cp)_2Cl_2$, $W(Cp)_2Br_2$, $W(Cp)_2(PMe_3)_2$, $W(Cp)_2(CO)_2$, $W(Cp)_2Me_2$, $W(Cp)_2Et_2$, $W(Cp)_2^iPr_2$, $W(Cp)_2^tBu_2$,
 $W(Cp)_2MeEt$, $W(Cp)_2Me^iPr$, $W(Cp)_2Me^tBu$, $W(Cp)_2Et^iPr$, $W(Cp)_2Et^tBu$, $W(Cp)_2^iPr^tBu$, $W(ClCp)_2H_2$, $W(ClCp)_2Cl_2$,

$W(ClCp)_2Br_2$, $W(ClCp)_2(PMe_3)_2$, $W(ClCp)_2(CO)_2$, $W(ClCp)_2Me_2$, $W(ClCp)_2Et_2$, $W(ClCp)_2^iPr_2$, $W(ClCp)_2^tBu_2$,
 $W(ClCp)_2MeEt$, $W(ClCp)_2Me^iPr$, $W(ClCp)_2Me^tBu$, $W(ClCp)_2Et^iPr$, $W(ClCp)_2Et^tBu$, $W(ClCp)_2^iPr^tBu$, $W(BrCp)_2H_2$,
 $W(BrCp)_2Cl_2$, $W(BrCp)_2Br_2$, $W(BrCp)_2(PMe_3)_2$, $W(BrCp)_2(CO)_2$, $W(BrCp)_2Me_2$, $W(BrCp)_2Et_2$, $W(BrCp)_2^iPr_2$,
 $W(BrCp)_2^tBu_2$, $W(BrCp)_2MeEt$, $W(BrCp)_2Me^iPr$, $W(BrCp)_2Me^tBu$, $W(BrCp)_2Et^iPr$, $W(BrCp)_2Et^tBu$, $W(BrCp)_2^iPr^tBu$,
 $W(PMe_3Cp)_2H_2$, $W(PMe_3Cp)_2Cl_2$, $W(PMe_3Cp)_2Br_2$, $W(PMe_3Cp)_2(PMe_3)_2$, $W(PMe_3Cp)_2(CO)_2$, $W(PMe_3Cp)_2Me_2$, $W(PMe_3Cp)_2Et_2$,
 $W(PMe_3Cp)_2^iPr_2$, $W(PMe_3Cp)_2^tBu_2$, $W(PMe_3Cp)_2MeEt$, $W(PMe_3Cp)_2Me^iPr$, $W(PMe_3Cp)_2Me^tBu$, $W(PMe_3Cp)_2Et^iPr$,
 $W(PMe_3Cp)_2Et^tBu$, $W(PMe_3Cp)_2^iPr^tBu$, $W(MeCp)_2H_2$, $W(MeCp)_2Cl_2$, $W(MeCp)_2Br_2$, $W(MeCp)_2(PMe_3)_2$, $W(MeCp)_2(CO)_2$,
 $W(MeCp)_2Me_2$, $W(MeCp)_2Et_2$, $W(MeCp)_2^iPr_2$, $W(MeCp)_2^tBu_2$, $W(MeCp)_2MeEt$, $W(MeCp)_2Me^iPr$, $W(MeCp)_2Me^tBu$,
 $W(MeCp)_2Et^iPr$, $W(MeCp)_2Et^tBu$, $W(MeCp)_2^iPr^tBu$, $W(EtCp)_2H_2$, $W(EtCp)_2Cl_2$, $W(EtCp)_2Br_2$, $W(EtCp)_2(PMe_3)_2$,
 $W(EtCp)_2(CO)_2$, $W(EtCp)_2Me_2$, $W(EtCp)_2Et_2$, $W(EtCp)_2^iPr_2$, $W(EtCp)_2^tBu_2$, $W(EtCp)_2MeEt$, $W(EtCp)_2Me^iPr$,
 $W(EtCp)_2Me^tBu$, $W(EtCp)_2Et^iPr$, $W(EtCp)_2Et^tBu$, $W(EtCp)_2^iPr^tBu$, $W(^iPrCp)_2H_2$, $W(^iPrCp)_2Cl_2$, $W(^iPrCp)_2Br_2$,
 $W(^iPrCp)_2(PMe_3)_2$, $W(^iPrCp)_2(CO)_2$, $W(^iPrCp)_2Me_2$, $W(^iPrCp)_2Et_2$, $W(^iPrCp)_2^iPr_2$, $W(^iPrCp)_2^tBu_2$, $W(^iPrCp)_2MeEt$,
 $W(^iPrCp)_2Me^iPr$, $W(^iPrCp)_2Me^tBu$, $W(^iPrCp)_2Et^iPr$, $W(^iPrCp)_2Et^tBu$, $W(^iPrCp)_2^iPr^tBu$, $W(^tBuCp)_2H_2$, $W(^tBuCp)_2Cl_2$,
 $W(^tBuCp)_2Br_2$, $W(^tBuCp)_2(PMe_3)_2$, $W(^tBuCp)_2(CO)_2$, $W(^tBuCp)_2Me_2$, $W(^tBuCp)_2Et_2$, $W(^tBuCp)_2^iPr_2$, $W(^tBuCp)_2^tBu_2$,
 $W(^tBuCp)_2MeEt$, $W(^tBuCp)_2Me^iPr$, $W(^tBuCp)_2Me^tBu$, $W(^tBuCp)_2Et^iPr$, $W(^tBuCp)_2Et^tBu$, $W(^tBuCp)_2^iPr^tBu$,
 $W(ClCp)(BrCp)H_2$, $W(ClCp)(BrCp)Cl_2$, $W(ClCp)(BrCp)Br_2$, $W(ClCp)(BrCp)(PMe_3)_2$, $W(ClCp)(BrCp)(CO)_2$,
 $W(ClCp)(BrCp)Me_2$, $W(ClCp)(BrCp)Et_2$, $W(ClCp)(BrCp)^iPr_2$, $W(ClCp)(BrCp)^tBu_2$, $W(ClCp)(BrCp)MeEt$,
 $W(ClCp)(BrCp)Me^iPr$, $W(ClCp)(BrCp)Me^tBu$, $W(ClCp)(BrCp)Et^iPr$, $W(ClCp)(BrCp)Et^tBu$, $W(ClCp)(BrCp)^iPr^tBu$,
 $W(MeCp)(EtCp)H_2$, $W(MeCp)(EtCp)Cl_2$, $W(MeCp)(EtCp)Br_2$, $W(MeCp)(EtCp)(PMe_3)_2$, $W(MeCp)(EtCp)(CO)_2$,
 $W(MeCp)(EtCp)Me_2$, $W(MeCp)(EtCp)Et_2$, $W(MeCp)(EtCp)^iPr_2$, $W(MeCp)(EtCp)^tBu_2$, $W(MeCp)(EtCp)MeEt$,
 $W(MeCp)(EtCp)Me^iPr$, $W(MeCp)(EtCp)Me^tBu$, $W(MeCp)(EtCp)Et^iPr$, $W(MeCp)(EtCp)Et^tBu$, $W(MeCp)(EtCp)^iPr^tBu$,
 $W(^iPrCp)(^tBuCp)H_2$, $W(^iPrCp)(^tBuCp)Cl_2$, $W(^iPrCp)(^tBuCp)Br_2$, $W(^iPrCp)(^tBuCp)(PMe_3)_2$, $W(^iPrCp)(^tBuCp)(CO)_2$,
 $W(^iPrCp)(^tBuCp)Me_2$, $W(^iPrCp)(^tBuCp)Et_2$, $W(^iPrCp)(^tBuCp)^iPr_2$, $W(^iPrCp)(^tBuCp)^tBu_2$, $W(^iPrCp)(^tBuCp)MeEt$,
 $W(^iPrCp)(^tBuCp)Me^iPr$, $W(^iPrCp)(^tBuCp)Me^tBu$, $W(^iPrCp)(^tBuCp)Et^iPr$, $W(^iPrCp)(^tBuCp)Et^tBu$,
 $W(^iPrCp)(^tBuCp)^iPr^tBu$;

[0169]

$Mo(Cp)_2H_2$, $Mo(Cp)_2Cl_2$, $Mo(Cp)_2Br_2$, $Mo(Cp)_2(PMe_3)_2$, $Mo(Cp)_2(CO)_2$, $Mo(Cp)_2Me_2$, $Mo(Cp)_2Et_2$, $Mo(Cp)_2^iPr_2$,
 $Mo(Cp)_2^tBu_2$, $Mo(Cp)_2MeEt$, $Mo(Cp)_2Me^iPr$, $Mo(Cp)_2Me^tBu$, $Mo(Cp)_2Et^iPr$, $Mo(Cp)_2Et^tBu$, $Mo(Cp)_2^iPr^tBu$,
 $Mo(ClCp)_2H_2$, $Mo(ClCp)_2Cl_2$, $Mo(ClCp)_2Br_2$, $Mo(ClCp)_2(PMe_3)_2$, $Mo(ClCp)_2(CO)_2$, $Mo(ClCp)_2Me_2$, $Mo(ClCp)_2Et_2$,
 $Mo(ClCp)_2^iPr_2$, $Mo(ClCp)_2^tBu_2$, $Mo(ClCp)_2MeEt$, $Mo(ClCp)_2Me^iPr$, $Mo(ClCp)_2Me^tBu$, $Mo(ClCp)_2Et^iPr$,
 $Mo(ClCp)_2Et^tBu$, $Mo(ClCp)_2^iPr^tBu$, $Mo(BrCp)_2H_2$, $Mo(BrCp)_2Cl_2$, $Mo(BrCp)_2Br_2$, $Mo(BrCp)_2(PMe_3)_2$, $Mo(BrCp)_2(CO)_2$,
 $Mo(BrCp)_2Me_2$, $Mo(BrCp)_2Et_2$, $Mo(BrCp)_2^iPr_2$, $Mo(BrCp)_2^tBu_2$, $Mo(BrCp)_2MeEt$, $Mo(BrCp)_2Me^iPr$, $Mo(BrCp)_2Me^tBu$,
 $Mo(BrCp)_2Et^iPr$, $Mo(BrCp)_2Et^tBu$, $Mo(BrCp)_2^iPr^tBu$, $Mo(PMe_3Cp)_2H_2$, $Mo(PMe_3Cp)_2Cl_2$, $Mo(PMe_3Cp)_2Br_2$,

$\text{Mo}(\text{PMe}_3\text{Cp})_2(\text{PMe}_3)_2$, $\text{Mo}(\text{PMe}_3\text{Cp})_2(\text{CO})_2$, $\text{Mo}(\text{PMe}_3\text{Cp})_2\text{Me}_2$, $\text{Mo}(\text{PMe}_3\text{Cp})_2\text{Et}_2$, $\text{Mo}(\text{PMe}_3\text{Cp})_2^i\text{Pr}_2$, $\text{Mo}(\text{PMe}_3\text{Cp})_2^t\text{Bu}_2$,
 $\text{Mo}(\text{PMe}_3\text{Cp})_2\text{MeEt}$, $\text{Mo}(\text{PMe}_3\text{Cp})_2\text{Me}^i\text{Pr}$, $\text{Mo}(\text{PMe}_3\text{Cp})_2\text{Me}^t\text{Bu}$, $\text{Mo}(\text{PMe}_3\text{Cp})_2\text{Et}^i\text{Pr}$, $\text{Mo}(\text{PMe}_3\text{Cp})_2\text{Et}^t\text{Bu}$, $\text{Mo}(\text{PMe}_3\text{Cp})_2^i\text{Pr}^t\text{Bu}$,
 $\text{Mo}(\text{MeCp})_2\text{H}_2$, $\text{Mo}(\text{MeCp})_2\text{Cl}_2$, $\text{Mo}(\text{MeCp})_2\text{Br}_2$, $\text{Mo}(\text{MeCp})_2(\text{PMe}_3)_2$, $\text{Mo}(\text{MeCp})_2(\text{CO})_2$, $\text{Mo}(\text{MeCp})_2\text{Me}_2$, $\text{Mo}(\text{MeCp})_2\text{Et}_2$,
 $\text{Mo}(\text{MeCp})_2^i\text{Pr}_2$, $\text{Mo}(\text{MeCp})_2^t\text{Bu}_2$, $\text{Mo}(\text{MeCp})_2\text{MeEt}$, $\text{Mo}(\text{MeCp})_2\text{Me}^i\text{Pr}$, $\text{Mo}(\text{MeCp})_2\text{Me}^t\text{Bu}$, $\text{Mo}(\text{MeCp})_2\text{Et}^i\text{Pr}$,
 $\text{Mo}(\text{MeCp})_2\text{Et}^t\text{Bu}$, $\text{Mo}(\text{MeCp})_2^i\text{Pr}^t\text{Bu}$, $\text{Mo}(\text{EtCp})_2\text{H}_2$, $\text{Mo}(\text{EtCp})_2\text{Cl}_2$, $\text{Mo}(\text{EtCp})_2\text{Br}_2$, $\text{Mo}(\text{EtCp})_2(\text{PMe}_3)_2$, $\text{Mo}(\text{EtCp})_2(\text{CO})_2$,
 $\text{Mo}(\text{EtCp})_2\text{Me}_2$, $\text{Mo}(\text{EtCp})_2\text{Et}_2$, $\text{Mo}(\text{EtCp})_2^i\text{Pr}_2$, $\text{Mo}(\text{EtCp})_2^t\text{Bu}_2$, $\text{Mo}(\text{EtCp})_2\text{MeEt}$, $\text{Mo}(\text{EtCp})_2\text{Me}^i\text{Pr}$, $\text{Mo}(\text{EtCp})_2\text{Me}^t\text{Bu}$,
 $\text{Mo}(\text{EtCp})_2\text{Et}^i\text{Pr}$, $\text{Mo}(\text{EtCp})_2\text{Et}^t\text{Bu}$, $\text{Mo}(\text{EtCp})_2^i\text{Pr}^t\text{Bu}$, $\text{Mo}(^i\text{PrCp})_2\text{H}_2$, $\text{Mo}(^i\text{PrCp})_2\text{Cl}_2$, $\text{Mo}(^i\text{PrCp})_2\text{Br}_2$,
 $\text{Mo}(^i\text{PrCp})_2(\text{PMe}_3)_2$, $\text{Mo}(^i\text{PrCp})_2(\text{CO})_2$, $\text{Mo}(^i\text{PrCp})_2\text{Me}_2$, $\text{Mo}(^i\text{PrCp})_2\text{Et}_2$, $\text{Mo}(^i\text{PrCp})_2^i\text{Pr}_2$, $\text{Mo}(^i\text{PrCp})_2^t\text{Bu}_2$,
 $\text{Mo}(^i\text{PrCp})_2\text{MeEt}$, $\text{Mo}(^i\text{PrCp})_2\text{Me}^i\text{Pr}$, $\text{Mo}(^i\text{PrCp})_2\text{Me}^t\text{Bu}$, $\text{Mo}(^i\text{PrCp})_2\text{Et}^i\text{Pr}$, $\text{Mo}(^i\text{PrCp})_2\text{Et}^t\text{Bu}$, $\text{Mo}(^i\text{PrCp})_2^i\text{Pr}^t\text{Bu}$,
 $\text{Mo}(^t\text{BuCp})_2\text{H}_2$, $\text{Mo}(^t\text{BuCp})_2\text{Cl}_2$, $\text{Mo}(^t\text{BuCp})_2\text{Br}_2$, $\text{Mo}(^t\text{BuCp})_2(\text{PMe}_3)_2$, $\text{Mo}(^t\text{BuCp})_2(\text{CO})_2$, $\text{Mo}(^t\text{BuCp})_2\text{Me}_2$, $\text{Mo}(^t\text{BuCp})_2\text{Et}_2$,
 $\text{Mo}(^t\text{BuCp})_2^i\text{Pr}_2$, $\text{Mo}(^t\text{BuCp})_2^t\text{Bu}_2$, $\text{Mo}(^t\text{BuCp})_2\text{MeEt}$, $\text{Mo}(^t\text{BuCp})_2\text{Me}^i\text{Pr}$, $\text{Mo}(^t\text{BuCp})_2\text{Me}^t\text{Bu}$, $\text{Mo}(^t\text{BuCp})_2\text{Et}^i\text{Pr}$,
 $\text{Mo}(^t\text{BuCp})_2\text{Et}^t\text{Bu}$, $\text{Mo}(^t\text{BuCp})_2^i\text{Pr}^t\text{Bu}$, $\text{Mo}(\text{ClCp})(\text{BrCp})\text{H}_2$, $\text{Mo}(\text{ClCp})(\text{BrCp})\text{Cl}_2$, $\text{Mo}(\text{ClCp})(\text{BrCp})\text{Br}_2$,
 $\text{Mo}(\text{ClCp})(\text{BrCp})(\text{PMe}_3)_2$, $\text{Mo}(\text{ClCp})(\text{BrCp})(\text{CO})_2$, $\text{Mo}(\text{ClCp})(\text{BrCp})\text{Me}_2$, $\text{Mo}(\text{ClCp})(\text{BrCp})\text{Et}_2$, $\text{Mo}(\text{ClCp})(\text{BrCp})^i\text{Pr}_2$,
 $\text{Mo}(\text{ClCp})(\text{BrCp})^t\text{Bu}_2$, $\text{Mo}(\text{ClCp})(\text{BrCp})\text{MeEt}$, $\text{Mo}(\text{ClCp})(\text{BrCp})\text{Me}^i\text{Pr}$, $\text{Mo}(\text{ClCp})(\text{BrCp})\text{Me}^t\text{Bu}$, $\text{Mo}(\text{ClCp})(\text{BrCp})\text{Et}^i\text{Pr}$,
 $\text{Mo}(\text{ClCp})(\text{BrCp})\text{Et}^t\text{Bu}$, $\text{Mo}(\text{ClCp})(\text{BrCp})^i\text{Pr}^t\text{Bu}$, $\text{Mo}(\text{MeCp})(\text{EtCp})\text{H}_2$, $\text{Mo}(\text{MeCp})(\text{EtCp})\text{Cl}_2$, $\text{Mo}(\text{MeCp})(\text{EtCp})\text{Br}_2$,
 $\text{Mo}(\text{MeCp})(\text{EtCp})(\text{PMe}_3)_2$, $\text{Mo}(\text{MeCp})(\text{EtCp})(\text{CO})_2$, $\text{Mo}(\text{MeCp})(\text{EtCp})\text{Me}_2$, $\text{Mo}(\text{MeCp})(\text{EtCp})\text{Et}_2$, $\text{Mo}(\text{MeCp})(\text{EtCp})^i\text{Pr}_2$,
 $\text{Mo}(\text{MeCp})(\text{EtCp})^t\text{Bu}_2$, $\text{Mo}(\text{MeCp})(\text{EtCp})\text{MeEt}$, $\text{Mo}(\text{MeCp})(\text{EtCp})\text{Me}^i\text{Pr}$, $\text{Mo}(\text{MeCp})(\text{EtCp})\text{Me}^t\text{Bu}$, $\text{Mo}(\text{MeCp})(\text{EtCp})\text{Et}^i\text{Pr}$,
 $\text{Mo}(\text{MeCp})(\text{EtCp})\text{Et}^t\text{Bu}$, $\text{Mo}(\text{MeCp})(\text{EtCp})^i\text{Pr}^t\text{Bu}$, $\text{Mo}(^i\text{PrCp})(^t\text{BuCp})\text{H}_2$, $\text{Mo}(^i\text{PrCp})(^t\text{BuCp})\text{Cl}_2$, $\text{Mo}(^i\text{PrCp})(^t\text{BuCp})\text{Br}_2$,
 $\text{Mo}(^i\text{PrCp})(^t\text{BuCp})(\text{PMe}_3)_2$, $\text{Mo}(^i\text{PrCp})(^t\text{BuCp})(\text{CO})_2$, $\text{Mo}(^i\text{PrCp})(^t\text{BuCp})\text{Me}_2$, $\text{Mo}(^i\text{PrCp})(^t\text{BuCp})\text{Et}_2$,
 $\text{Mo}(^i\text{PrCp})(^t\text{BuCp})^i\text{Pr}_2$, $\text{Mo}(^i\text{PrCp})(^t\text{BuCp})^t\text{Bu}_2$, $\text{Mo}(^i\text{PrCp})(^t\text{BuCp})\text{MeEt}$, $\text{Mo}(^i\text{PrCp})(^t\text{BuCp})\text{Me}^i\text{Pr}$,
 $\text{Mo}(^i\text{PrCp})(^t\text{BuCp})\text{Me}^t\text{Bu}$, $\text{Mo}(^i\text{PrCp})(^t\text{BuCp})\text{Et}^i\text{Pr}$, $\text{Mo}(^i\text{PrCp})(^t\text{BuCp})\text{Et}^t\text{Bu}$, $\text{Mo}(^i\text{PrCp})(^t\text{BuCp})^i\text{Pr}^t\text{Bu}$.

[0171] [화학식 4]

[0172] $\text{M}(\text{R}^7\text{Bz})(\text{R}^8\text{Bz})$;

[0173] 상기 화학식에서, M은 W 또는 Mo이고, 상기 R^7 및 R^8 각각은 서로 독립적으로 H, Cl, Br, PMe_3 , 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬닐기, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 또는 실릴기임.

[0174] 상기 화학식 4의 금속 전구체의 예로서 하기를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0175] $\text{W}(\text{Bz})_2$, $\text{W}(\text{ClBz})_2$, $\text{W}(\text{BrBz})_2$, $\text{W}(\text{PMe}_3\text{Bz})_2$, $\text{W}(\text{MeBz})_2$, $\text{W}(\text{EtBz})_2$, $\text{W}(^i\text{PrBz})_2$, $\text{W}(^t\text{BuBz})_2$, $\text{W}(\text{Bz})(\text{ClBz})$,
 $\text{W}(\text{Bz})(\text{BrBz})$, $\text{W}(\text{Bz})(\text{PMe}_3\text{Bz})$, $\text{W}(\text{Bz})(\text{MeBz})$, $\text{W}(\text{Bz})(\text{EtBz})$, $\text{W}(\text{Bz})(^i\text{PrBz})$, $\text{W}(\text{Bz})(^t\text{BuBz})$, $\text{W}(\text{ClBz})(\text{BrBz})$,
 $\text{W}(\text{ClBz})(\text{PMe}_3\text{Bz})$, $\text{W}(\text{ClBz})(\text{MeBz})$, $\text{W}(\text{ClBz})(\text{EtBz})$, $\text{W}(\text{ClBz})(^i\text{PrBz})$, $\text{W}(\text{ClBz})(^t\text{BuBz})$, $\text{W}(\text{BrBz})(\text{PMe}_3\text{Bz})$,
 $\text{W}(\text{BrBz})(\text{MeBz})$, $\text{W}(\text{BrBz})(\text{EtBz})$, $\text{W}(\text{BrBz})(^i\text{PrBz})$, $\text{W}(\text{BrBz})(^t\text{BuBz})$, $\text{W}(\text{PMe}_3\text{Bz})(\text{MeBz})$, $\text{W}(\text{PMe}_3\text{Bz})(\text{EtBz})$,

$W(PMe_3Bz)(^iPrBz)$, $W(PMe_3Bz)(^tBuBz)$, $W(MeBz)(EtBz)$, $W(MeBz)(^iPrBz)$, $W(MeBz)(^tBuBz)$, $W(EtBz)(^iPrBz)$, $W(EtBz)(^tBuBz)$, $W(^iPrBz)(^tBuBz)$;

[0176] $Mo(Bz)_2$, $Mo(ClBz)_2$, $Mo(BrBz)_2$, $Mo(PMe_3Bz)_2$, $Mo(MeBz)_2$, $Mo(EtBz)_2$, $Mo(^iPrBz)_2$, $Mo(^tBuBz)_2$, $Mo(Bz)(ClBz)$, $Mo(Bz)(BrBz)$, $Mo(Bz)(PMe_3Bz)$, $Mo(Bz)(MeBz)$, $Mo(Bz)(EtBz)$, $Mo(Bz)(^iPrBz)$, $Mo(Bz)(^tBuBz)$, $Mo(ClBz)(BrBz)$, $Mo(ClBz)(PMe_3Bz)$, $Mo(ClBz)(MeBz)$, $Mo(ClBz)(EtBz)$, $Mo(ClBz)(^iPrBz)$, $Mo(ClBz)(^tBuBz)$, $Mo(BrBz)(PMe_3Bz)$, $Mo(BrBz)(MeBz)$, $Mo(BrBz)(EtBz)$, $Mo(BrBz)(^iPrBz)$, $Mo(BrBz)(^tBuBz)$, $Mo(PMe_3Bz)(MeBz)$, $Mo(PMe_3Bz)(EtBz)$, $Mo(PMe_3Bz)(^iPrBz)$, $Mo(PMe_3Bz)(^tBuBz)$, $Mo(MeBz)(EtBz)$, $Mo(MeBz)(^iPrBz)$, $Mo(MeBz)(^tBuBz)$, $Mo(EtBz)(^iPrBz)$, $Mo(EtBz)(^tBuBz)$, $Mo(^iPrBz)(^tBuBz)$.

[0178] [화학식 5]

[0179] $M_4R_n^{10}$;

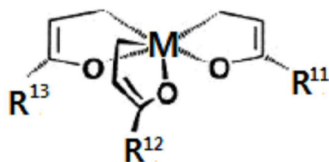
[0180] 상기 화학식에서, M은 W 또는 Mo이고, 상기 n은 1 내지 4의 정수이고, 상기 n개의 R^{10} 은 서로 동일하거나 상이하며 독립적으로 H, Cl, Br, PMe_3 , CO, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알키닐기, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 실릴, 탄소수 3 내지 10의 포화 또는 불포화 탄소 고리, 또는 탄소수 3 내지 10의 아릴기 또는 그의 유도체임.

[0181] 상기 화학식 5의 금속 전구체의 예로서 하기를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0182] W_4H , W_4H_2 , W_4H_3 , W_4H_4 , W_4Cl , W_4Cl_2 , W_4Cl_3 , W_4Cl_4 , W_4Br , W_4Br_2 , W_4Br_3 , W_4Br_4 , $W_4(PMe_3)$, $W_4(PMe_3)_2$, $W_4(PMe_3)_3$, $W_4(PMe_3)_4$, $W_4(CO)$, $W_4(CO)_2$, $W_4(CO)_3$, $W_4(CO)_4$, W_4Me , W_4Me_2 , W_4Me_3 , W_4Me_4 , W_4Et , W_4Et_2 , W_4Et_3 , W_4Et_4 , W_4^iPr , $W_4^iPr_2$, $W_4^iPr_3$, $W_4^iPr_4$, W_4^tBu , $W_4^tBu_2$, $W_4^tBu_3$, $W_4^tBu_4$;

[0183] Mo_4H , Mo_4H_2 , Mo_4H_3 , Mo_4H_4 , Mo_4Cl , Mo_4Cl_2 , Mo_4Cl_3 , Mo_4Cl_4 , Mo_4Br , Mo_4Br_2 , Mo_4Br_3 , Mo_4Br_4 , $Mo_4(PMe_3)$, $Mo_4(PMe_3)_2$, $Mo_4(PMe_3)_3$, $Mo_4(PMe_3)_4$, $Mo_4(CO)$, $Mo_4(CO)_2$, $Mo_4(CO)_3$, $Mo_4(CO)_4$, Mo_4Me , Mo_4Me_2 , Mo_4Me_3 , Mo_4Me_4 , Mo_4Et , Mo_4Et_2 , Mo_4Et_3 , Mo_4Et_4 , Mo_4^iPr , $Mo_4^iPr_2$, $Mo_4^iPr_3$, $Mo_4^iPr_4$, Mo_4^tBu , $Mo_4^tBu_2$, $Mo_4^tBu_3$, $Mo_4^tBu_4$.

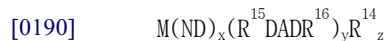
[0185] [화학식 6]



[0186] ;

[0187] 상기 화학식에서, M은 W 또는 Mo이고, 상기 R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 각각은 서로 독립적으로 H, Cl, Br, PMe_3 , 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알키닐기, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 또는 실릴기임.

[0189] [화학식 7]

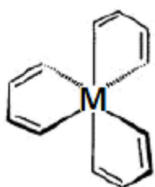


[0191] 상기 화학식에서, M은 W 또는 Mo이고, 상기 각각의 ND는 중성 도너 리간드이고, 상기 각각의 DAD는 디아자디엔이고, 상기 각각의 R^{14} 는 음이온성 또는 2이온성 리간드이고, x는 0 내지 4, y는 1 내지 3, z는 0 내지 4, x+z는 1 이상이고, R^{15} 및 R^{16} 각각은 독립적으로 H, Cl, Br, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알케닐기, 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알키닐기, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기아미도, 하이드라지도, 알데하이드, 케토, 또는 실릴기임.

[0192] 예를 들어, 상기 중성 도너 리간드는 CO, 아세톤니트릴, 피리딘, 암모니아, 에틸렌디아민, 에틸렌디아민, 트리페닐포스핀, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있다.

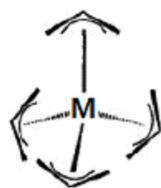
[0193] 예를 들어, 상기 음이온성 또는 2이온성 리간드는 시클로펜타디에닐 고리, 아미드, 알릴, 알킬, 아미디네이트, 아미테이트, 구아니디네이트, 알콕사이드, 아세틸라이드, 비닐, 베타-디케토네이트류, 베타-케티미네이트류, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있다.

[0195] [화학식 8]



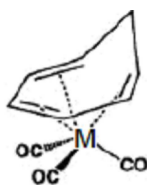
[0196] ;

[0197] [화학식 9]



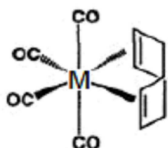
[0198] ;

[0199] [화학식 10]



[0200] ; 및

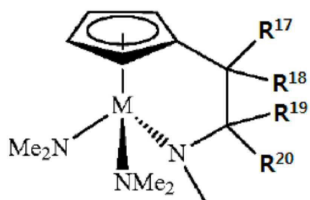
[0201] [화학식 11]



[0202] ;

[0203] 상기 화학식 8 내지 11에서, M은 W 또는 Mo임.

[0205] [화학식 12]



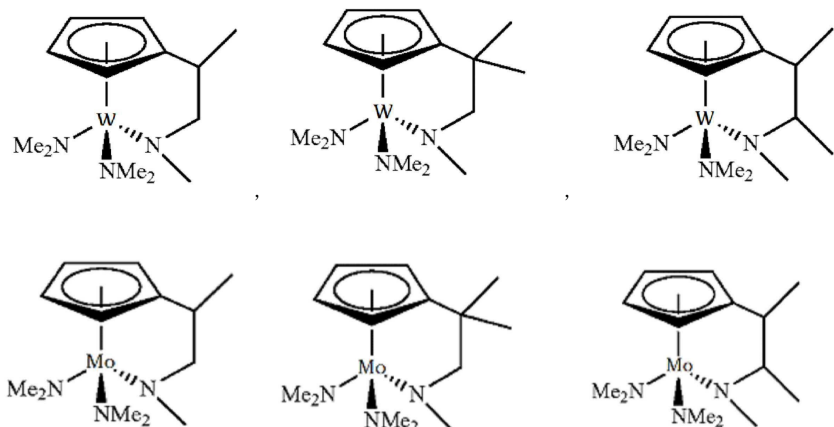
[0206]

[0207]

상기 화학식 12에서, M은 W 또는 Mo이고, R¹⁷ 내지 R²⁰은 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 알킬기 또는 이들의 이성질체임.

[0208]

상기 화학식 12의 화합물은 하기를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:



[0209]

[0210]

[0212]

[화학식 13]

[0213]

$M[Cp(CR^{17'}R^{18'})(CR^{19'}R^{20'})NR^{21'}]R^{26}$;

[0214]

상기 화학식에서, M은 W 또는 Mo이고, R^{17'} 내지 R^{21'}은 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 알킬기 또는 이들의 이성질체이고, R²⁶은 CO, H, NO 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 2개 내지 4개의 리간드이거나 R²⁶은 1개 또는 2개의 =NR²⁷ (imido) (R²⁷은 수소; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 알킬기 또는 이들의 이성질체임) 임. 예를 들어, 상기 R²⁶은 1개 또는 2개의 =NR²⁷; 또는, (CO)₂, (CO)₂H, (CO)₂H₂, (CO)₃, 또는 (CO)₃H일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0215]

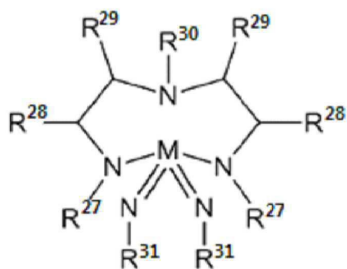
상기 화학식 13의 화합물은 M이 W 또는 Mo인 하기 화합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0216]

M(CpCH₂CH₂NMe)(CO)₂, M(CpCH₂CH₂NMe)(CO)₂H, M(CpCH₂CH₂NMe)(CO)₂H₂, M(CpCH₂CH₂NMe)(CO)₃, M(CpCH₂CH₂NMe)(CO)₃H,
M(CpCH₂CH₂NEt)(CO)₂, M(CpCH₂CH₂NEt)(CO)₂H, M(CpCH₂CH₂NEt)(CO)₂H₂, M(CpCH₂CH₂NEt)(CO)₃, M(CpCH₂CH₂NEt)(CO)₃H,
M(CpCH₂CH₂NⁱPr)(CO)₂, M(CpCH₂CH₂NⁱPr)(CO)₂H, M(CpCH₂CH₂NⁱPr)(CO)₂H₂, M(CpCH₂CH₂NⁱPr)(CO)₃,
M(CpCH₂CH₂NⁱPr)(CO)₃H.

[0218]

[화학식 14]



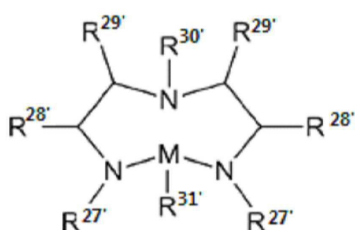
[0219]

[0220]

상기 화학식에서, M은 W 또는 Mo이고, R^{27} 내지 R^{30} 은 각각 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기이고, R^{31} 은 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기임.

[0222]

[화학식 15]



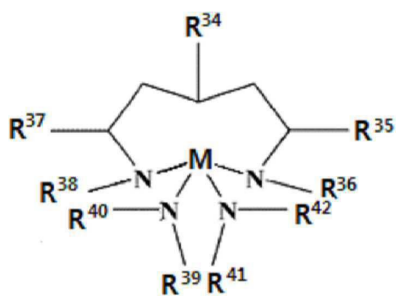
[0223]

[0224]

상기 화학식에서, M은 W 또는 Mo이고, $R^{27'}$ 내지 $R^{30'}$ 은 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 알킬기 또는 이들의 이성질체이고, $R^{31'}$ 은 $NR^{32}R^{33}$ (R^{32} 및 R^{33} 은 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 알킬기 또는 이들의 이성질체임), CO, H, NO, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 2개 내지 4개의 리간드임. 예를 들어, 상기 $R^{31'}$ 은 2개의 $NR^{32}R^{33}$ 이거나; 또는, $(CO)_2$, $(CO)_2H$, $(CO)_2H_2$, $(CO)_3$, 또는 $(CO)_3H$ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0226]

[화학식 16]

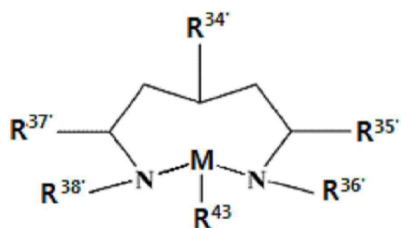


[0227]

[0228]

상기 화학식에서, M은 W 또는 Mo이고, R^{34} 내지 R^{42} 은 각각 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기임.

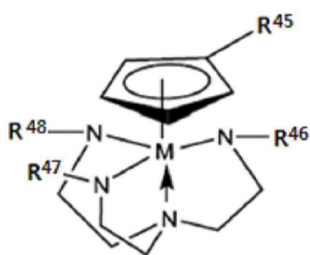
[0230] [화학식 17]



[0231]

[0232] 상기 화학식에서, M은 W 또는 Mo이고, R^{34'} 내지 R^{38'}은 각각 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기이고, R⁴³은 CO, H, NO, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 2개 내지 4개의 리간드이거나 R⁴³은 1개 또는 2개의 =NR⁴⁴ (imido) (R⁴⁴은 H 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기)임. 예를 들어, 상기 R⁴³은 1개 또는 2개의 =NR⁴⁴; 또는, (CO)₂, (CO)₂H, (CO)₂H₂, (CO)₃, 또는 (CO)₃H일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

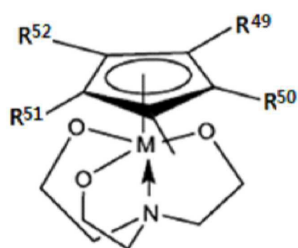
[0234] [화학식 18]



[0235]

[0236] 상기 화학식에서, M은 W 또는 Mo이고, R⁴⁵ 내지 R⁴⁸은 각각 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기임.

[0238] [화학식 19]



[0239]

[0240] 상기 화학식에서, M은 W 또는 Mo이고, R⁴⁹ 내지 R⁵²은 각각 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기임.

[0242] 이하, 실시예를 참조하여 본원을 좀더 자세히 설명하지만, 본원은 이에 제한되는 것은 아니다.

[0244] [실시예]

[0245] 실시예 1: W₄H 클러스터와의 반응

[0246] W_4 클러스터에 H를 결합시켜 제조된 W_4H 클러스터와 다양한 환원제들과의 반응을 전산모사 하였고, 그 결과를 도 1 및 하기 표 1에 나타내었다.

[0247] - 흡착 에너지: DEAB > N_2H_4 > DMAB > MeCN > TBH > Si_3H_8 > Si_2H_6 > SiH_4 > TMA

[0248] - 반응 에너지: DEAB > DMAB > N_2H_4 > TBH > MeCN > Si_3H_8 > Si_2H_6 > SiH_4 > TMA

[0249] - 화학흡착 에너지: DEAB > DMAB > N_2H_4 > TBH > MeCN > Si_3H_8 > Si_2H_6 > SiH_4 > TMA

표 1

환원제	SiH_4	Si_2H_6	Si_3H_8	TBH	TMA	DMAB	DEAB	N_2H_4	MeCN
흡착 에너지	-0.01	-0.01	-0.01	-0.11	0.00	-0.25	-0.34	-0.28	-0.12
반응 에너지	-0.10	-0.25	-0.26	-1.43	-0.09	-1.56	-1.63	-1.30	-1.13
화학흡착 에너지	-0.11	-0.26	-0.27	-1.54	-0.08	-1.81	-1.97	-1.58	-1.25

[0251] 환원제로서 DEAB가 흡착 에너지, 반응 에너지, 및 화학흡착 에너지 측면에서 우수한 것으로 나타났다.

[0252] 실시예 2: $W_4(CO)_3$ 클러스터와의 반응

[0253] W_4 클러스터에 CO를 결합시켜 제조된 $W_4(CO)_3$ 클러스터와 다양한 환원제들과의 반응을 전산모사 하였고, 그 결과를 도 2 및 하기 표 2에 나타내었다.

[0254] - 흡착 에너지: DEAB > N_2H_4 > TMA > DMAB > MeCN > TBH > Si_3H_8 > Si_2H_6 > SiH_4

[0255] - 반응 에너지: DEAB > DMAB > TBH > N_2H_4 > Si_3H_8 > Si_2H_6 > MeCN > SiH_4 > TMA

[0256] - 화학흡착 에너지: DEAB > DMAB > N_2H_4 > TBH > Si_3H_8 > Si_2H_6 > MeCN > SiH_4 > TMA

표 2

환원제	SiH_4	Si_2H_6	Si_3H_8	TBH	TMA	DMAB	DEAB	N_2H_4	MeCN
흡착 에너지	-0.01	-0.03	-0.03	-0.09	-0.22	-0.19	-0.28	-0.28	-0.11
반응 에너지	-1.19	-1.42	-1.49	-1.77	-1.04	-2.22	-2.22	-1.74	-1.31
화학흡착 에너지	-1.20	-1.45	-1.52	-1.86	-1.26	-2.41	-2.49	-2.03	-1.42

[0258] 환원제로서 DEAB가 흡착 에너지, 반응 에너지, 및 화학흡착 에너지 측면에서 우수한 것으로 나타났다.

[0259] 실시예 3: W_4Cp 클러스터와의 반응

[0260] W_4 클러스터에 사이클로펜타디에닐을 결합시켜 제조된 W_4Cp 클러스터와 다양한 환원제들과의 반응을 전산모사 하였고, 그 결과를 도 3 및 하기 표 3에 나타내었다.

[0261] - 흡착 에너지: N_2H_4 > DEAB > DMAB > MeCN > TBH > Si_2H_6 > SiH_4 > Si_3H_8 > TMA

[0262] - 반응 에너지: DEAB > DMAB > TBH > N_2H_4 > MeCN > Si_3H_8 > Si_2H_6 > SiH_4 > TMA

[0263] - 화학흡착 에너지: DEAB > DMAB > N_2H_4 > TBH > MeCN > Si_3H_8 > Si_2H_6 > SiH_4 > TMA

표 3

환원제	SiH_4	Si_2H_6	Si_3H_8	TBH	TMA	DMAB	DEAB	N_2H_4	MeCN
흡착 에너지	-0.01	-0.03	-0.02	-0.07	0.00	-0.18	-0.22	-0.23	-0.08

반응 에너지	2.36	2.16	2.11	0.94	3.15	0.77	0.56	0.97	1.91
화학흡착 에너지	2.35	2.13	2.09	0.87	3.14	0.59	0.35	0.74	1.84

환원제로서 DEAB가 반응 에너지 및 화학흡착 에너지 측면에서 우수한 것으로 나타났다.

실시예 4: W_4Bz 클러스터와의 반응

W_4 클러스터에 벤젠을 결합시켜 제조된 W_4Bz 클러스터와의 다양한 환원제들과의 반응을 전산모사 하였고, 그 결과를 도 4 및 하기 표 4에 나타내었다.

- 흡착 에너지: $N_2H_4 > DEAB > DMAB > MeCN > TBH > Si_3H_8 > Si_2H_6 > SiH_4 > TMA$

- 반응 에너지: $DEAB > TBH > N_2H_4 > DMAB > MeCN > Si_3H_8 > Si_2H_6 > SiH_4$

- 화학흡착 에너지: $DEAB > TBH > N_2H_4 > DMAB > MeCN > Si_3H_8 > Si_2H_6 > SiH_4$

표 4

환원제	SiH_4	Si_2H_6	Si_3H_8	TBH	TMA	DMAB	DEAB	N_2H_4	MeCN
흡착 에너지	-0.02	-0.03	-0.03	-0.01	0.01	-0.17	-0.25	-0.26	-0.07
반응 에너지	0.81	0.71	0.69	-0.73	-	-0.61	-0.83	-0.68	0.43
화학흡착 에너지	0.79	0.68	0.66	-0.77	-	-0.78	-1.08	-0.94	0.36

환원제로서 DEAB가 반응 에너지 및 화학흡착 에너지 측면에서 우수한 것으로 나타났다.

실시예 5: $W_4(COD)$ 클러스터와의 반응

W_4 클러스터에 사이클로옥타디엔을 결합시켜 제조된 $W_4(COD)$ 클러스터와 다양한 환원제들과의 반응을 전산모사 하였고, 그 결과를 도 5 및 하기 표 5에 나타내었다.

- 흡착 에너지: $N_2H_4 > DEAB > DMAB > SiH_4 > Si_2H_6 > Si_3H_8 > TMA > MeCN > TBH$

- 반응 에너지: $DEAB > DMAB > N_2H_4 > TBH > MeCN > Si_3H_8 > Si_2H_6 > SiH_4$

- 화학흡착 에너지: $DEAB > N_2H_4 > DMAB > TBH > MeCN > Si_3H_8 > Si_2H_6 > SiH_4$

표 5

환원제	SiH_4	Si_2H_6	Si_3H_8	TBH	TMA	DMAB	DEAB	N_2H_4	MeCN
흡착 에너지	-0.02	-0.02	-0.02	0.03	-0.01	-0.02	-0.10	-0.22	0.01
반응 에너지	1.43	1.27	1.03	0.62	-	-0.17	-0.56	-0.04	0.84
화학흡착 에너지	1.41	1.25	1.01	0.65	-	-0.20	-0.66	-0.26	0.85

환원제로서 DEAB가 반응 에너지 및 화학흡착 에너지 측면에서 우수한 것으로 나타났다.

실시예 6: W_4Cl_4 클러스터와의 반응

W_4 클러스터에 Cl을 결합시켜 형성한 W_4Cl_4 클러스터와 다양한 환원제들과의 반응을 전산모사 하였고, 그 결과를 도 6 및 하기 표 6에 나타내었다.

표 6

환원제	흡착 에너지 E_{ads} (eV)	반응 에너지 ΔE (eV)	화학흡착 에너지 E_{chem} (eV)
SiH_4	-0.01	2.06	2.05
H_2	-0.07	2.10	2.03
Si_2H_6	-0.01	2.01	2.00
TIPAS	0.14	1.78	1.92
Si_3H_8	0.00	1.88	1.89
MeCN	0.02	1.24	1.26
BTBAS	0.12	0.67	0.79
DIPAS	0.03	0.71	0.74
NH_3	-0.14	0.84	0.70
D^tBuAB	-0.09	0.06	-0.03
DIAB	-0.09	-0.08	-0.17
TEA	0.05	-0.22	-0.17
TMA	0.02	-0.24	-0.22
TBH	0.04	-0.45	-0.41
N_2H_4	-0.18	-0.36	-0.54
DMAB	-0.02	-0.62	-0.63
DEAB	-0.09	-0.68	-0.77
H-플라즈마	-0.14	-0.70	-0.85

환원제로서 DEAB가 반응 에너지, 및 화학흡착 에너지 측면에서 우수한 것으로 나타났다.

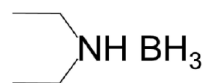
실시예 7: ALD W 공정

WCl_5 전구체의 열적 안정성을 확인하기 위하여 전구체 공급 시간을 5분으로 고정하고, 기체 온도 200℃ 내지 300℃ 구간에서의 열적 안정성을 확인해 본 결과, 기판 온도 300℃까지 열 분해가 일어나지 않는 것을 확인하였다. 이에, 기체 온도 200℃ 내지 300℃ 구간에서 실험을 진행하였다. W 전구체를 환원시키기 위한 반응물(reactant; 환원제)로는 NH_3 분자, H_2 분자, H_2 플라즈마, tri-에틸 알루미늄 (TEA), 디-에틸아민 보란 (DMAB), 디-에틸아민 보란 (DEAB) 등이 사용되었고, 여러가지 반응물과의 기본적인 반응성을 확인하고 W-ALD 공정 기술 가능성 평가를 진행하였다.

W 막 증착을 위해 WCl_5 금속 전구체 및 다양한 환원제들을 이용하여 열 ALD 공정을 수행한 결과를 하기 표 7에 나타내었고, W 막 증착 여부를 확인하였다. 환원제로서 디에틸아미노보란(DEAB)을 사용하였을 때 반응성이 가장 우수하였다.

하기 화학식 14로 표시되는 DEAB의 TGA 그래프를 도 7에 나타내었다:

[화학식 14]



또한, 열 ALD 공정시 캐리어 가스로서 t^tBu -하이드라진 또는 NH_3 를 사용하는 경우 WN_x 막을 증착할 수 있었고, W 막 증착을 위한 PEALD 공정시에는 H_2 플라즈마를 사용하여 W 막을 증착할 수 있었다.

디에틸아미노보란(DEAB)을 환원제로 사용하여 증착한 ALD W 막에 대해 X-선 회절(XRD; X-ray Diffraction) 분

석을 수행한 결과, 입방(cubic) 구조의 W (210) 피크(peak)가 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

표 7

[0293]

반응물질/증착온도	200℃	250℃	300℃
열 분해 (5분)	X	X	X
H ₂	X	X	X
TEA	X	X	0
TMA	X	X	X
Tert-부틸하이드라진	0	0	0
DMAB	X	X	X
DEAB	0	0	0
NH ₃	0	0	0
H ₂ 플라즈마	0	0	0

[0294]

디에틸아미노보란(DEAB) 환원제의 효과를 액상 F-free 전구체인 (EtCp)W(CO)₃H에 대해서도 확인하였다. (EtCp)W(CO)₃H 전구체의 공급 시간을 5분으로 고정하고, 기판 온도 200~325℃ 구간에서 열적 안정성을 확인한 결과 325℃까지 열분해가 일어나지 않음을 확인하였다. 환원제로 디에틸아미노보란(DEAB)을 사용하여 증착한 결과 증착온도 275℃, 300℃, 325℃에서 비정질 박막이 증착됨이 확인되었다. 한편 환원제로 DMAB를 사용한 경우에는 325℃에서만 W 막이 증착되었으며 300℃ 이하의 저온에서는 증착이 이루어지지 않았다.

표 8

[0296]

반응물질/증착온도	275℃	300℃	325℃
열 분해 (5분)	X	X	X
DMAB	X	X	0
DEAB	0	0	0

[0297]

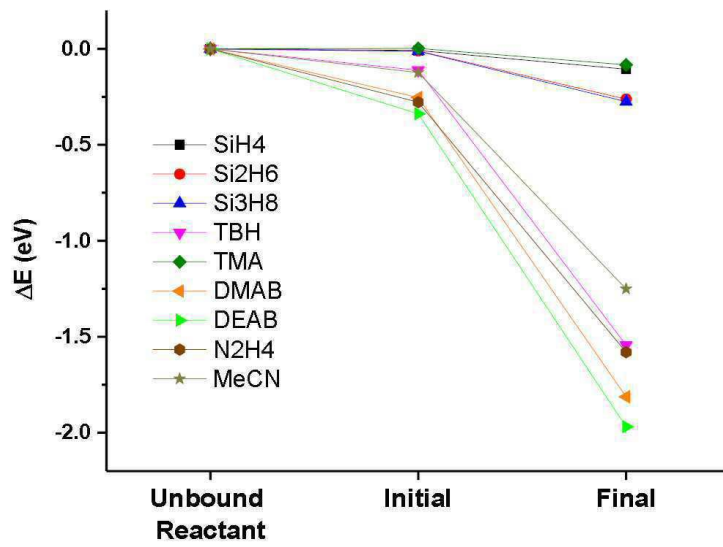
전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

[0298]

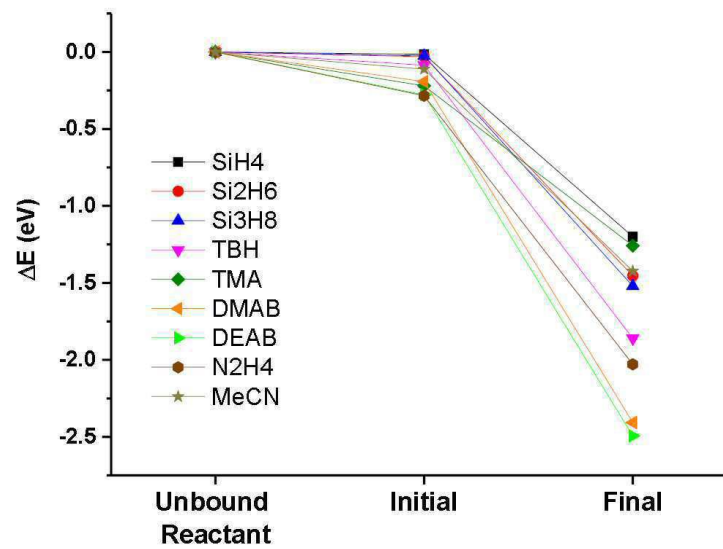
본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

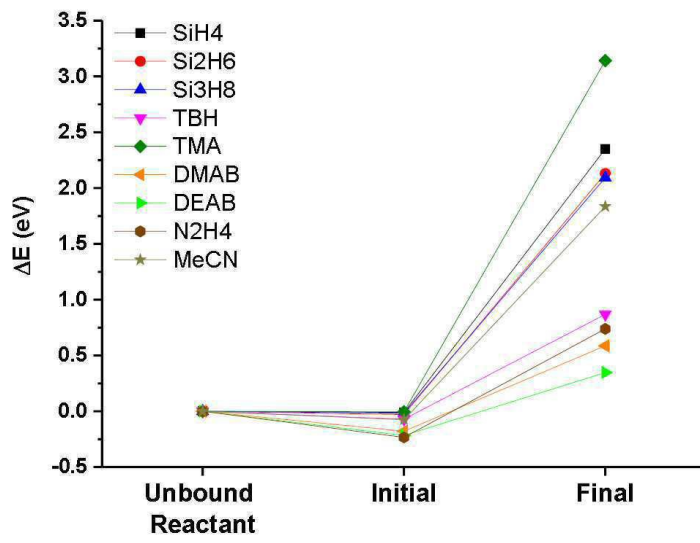
도면1



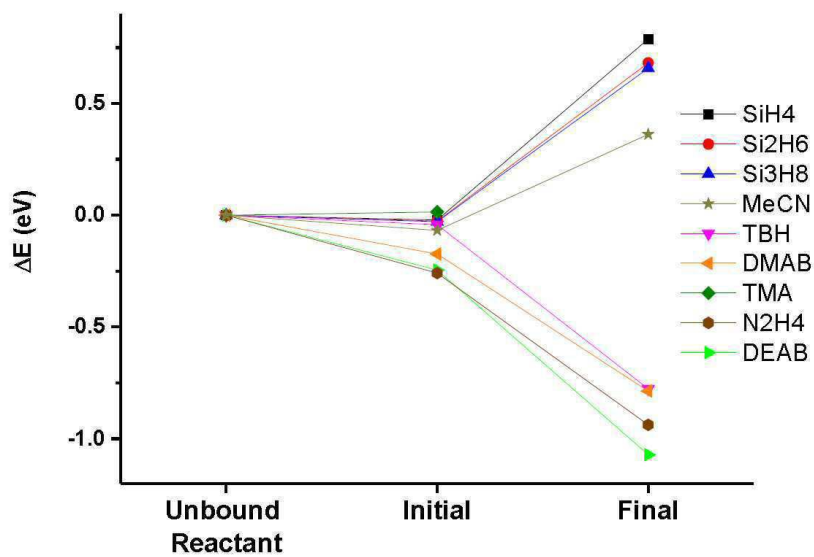
도면2



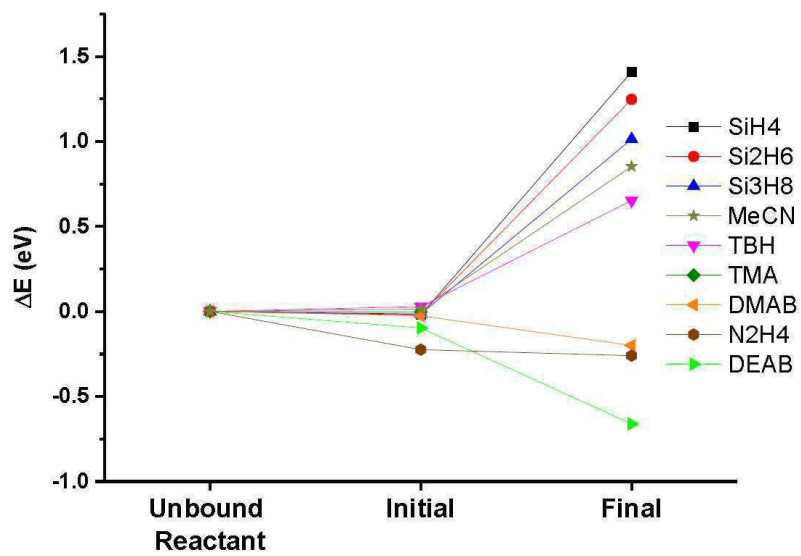
도면3



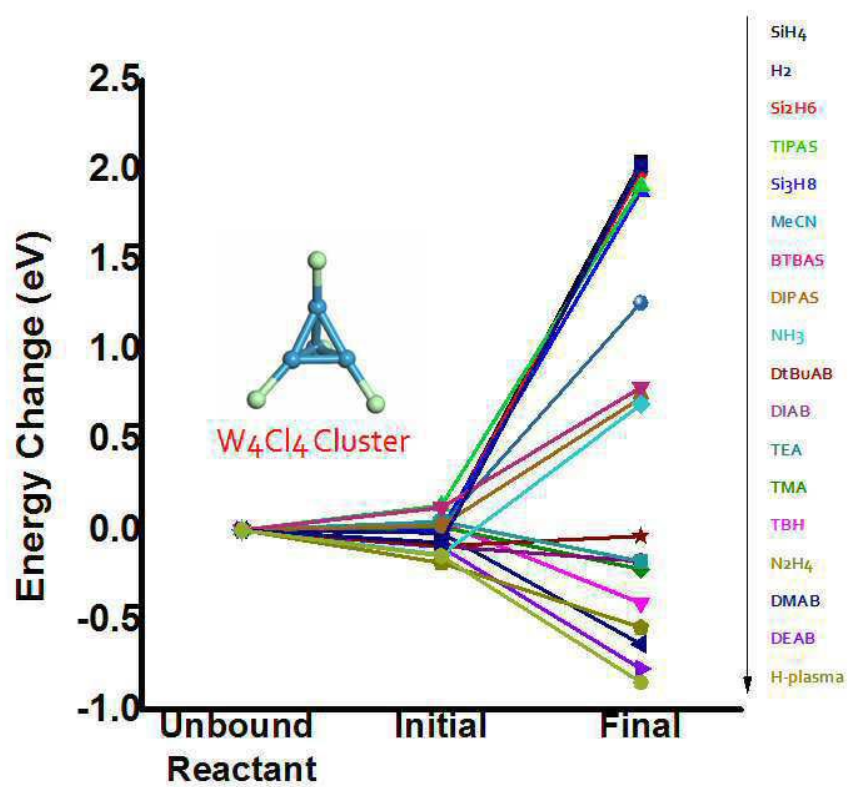
도면4



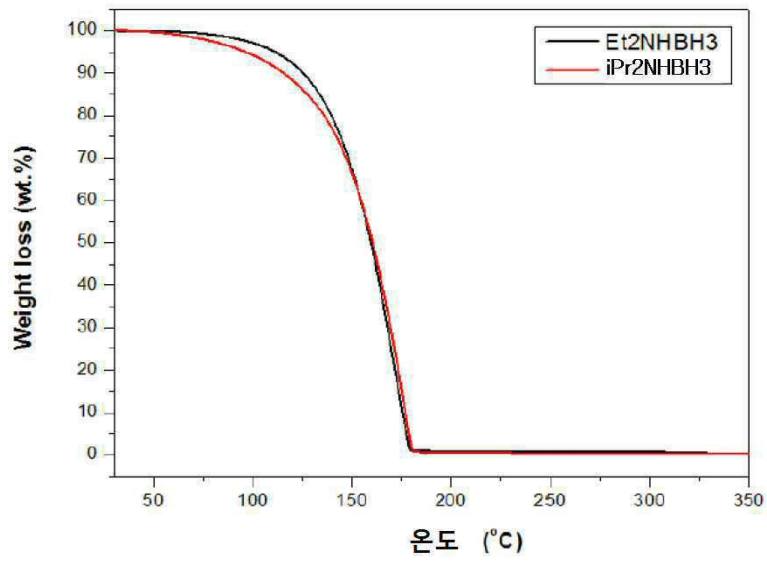
도면5



도면6



도면7



도면8

