



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0124350
(43) 공개일자 2024년08월16일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C23C 16/04 (2006.01) C23C 16/14 (2006.01)
 C23C 16/18 (2006.01) C23C 16/455 (2006.01)
 H01L 21/285 (2006.01) H01L 21/768 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 C23C 16/045 (2013.01)
 C23C 16/14 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7023730
 (22) 출원일자(국제) 2022년11월30일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2024년07월15일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2022/080705
 (87) 국제공개번호 WO 2023/114640
 국제공개일자 2023년06월22일
 (30) 우선권주장
 63/265,522 2021년12월16일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 램 리써치 코포레이션
 미국 94538 캘리포니아주 프레몬트 쿠싱 파크웨이 4650</p> <p>(72) 발명자
 만디아, 데이비드, 조셉
 미국, 94538 캘리포니아, 프레몬트, 쿠싱 파크웨이 4650
 카림, 이슈타크
 미국, 94538 캘리포니아, 프레몬트, 쿠싱 파크웨이 4650
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인인벤싱크</p> |
|---|--|

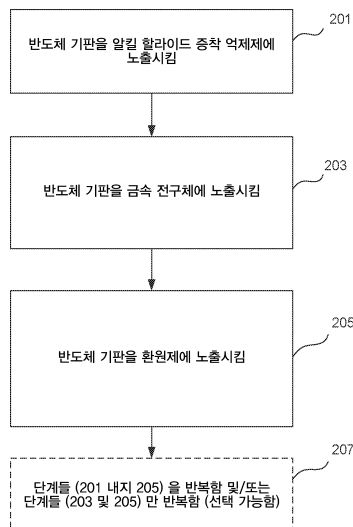
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 **할로젠-함유 증착 억제제들을 사용하는 리세스된 피처들 내 금속들의 증착**

(57) 요약

몰리브덴 막들과 같은 금속 막들은 할로젠-함유 화합물 (예를 들어, 알킬 할라이드) 의 부가에 의해 조절된 증착 프로세스에서 하나 이상의 리세스된 피처들을 갖는 반도체 기판 상에 증착된다. 일부 구현 예들에서, 할로젠-함유 화합물을 사용한 기판의 전처리는 기판을 금속-함유 전구체 및 환원제와 콘택트시키기 전에 수행된다. 일부 실시 예들에서, 전처리는 할로젠-함유 화합물이 리세스된 피처의 하단 부분과 비교하여 기판의 필드 영역 및 리세스된 피처의 개구부 근방에서 더 큰 정도로 기판의 표면을 개질하도록 수행되고, 기판의 개질은 금속의 증착을 억제한다. 그 결과, 개선된 단차 커버리지를 갖는 금속들의 증착이 달성될 수 있다. 일부 구현 예들에서, 할로젠-함유 화합물들에 의한 증착의 조절은 리세스된 피처들에서 보텀-업 금속 성장을 달성하도록 사용된다.

대표도 - 도2a



(52) CPC특허분류

C23C 16/18 (2013.01)

C23C 16/45534 (2013.01)

C23C 16/45553 (2013.01)

H01L 21/28562 (2013.01)

H01L 21/76879 (2013.01)

(72) 발명자

브라케니, 카일, 조던

미국, 94538 캘리포니아, 프레몬트, 쿠싱 파크웨이
4650

그리피스, 매튜, 버트럼, 에드워드

미국, 94538 캘리포니아, 프레몬트, 쿠싱 파크웨이
4650

라이, 치우킨, 스티븐

미국, 94538 캘리포니아, 프레몬트, 쿠싱 파크웨이
4650

명세서

청구범위

청구항 1

금속 층을 형성하는 방법에 있어서,

(a) 리세스된 피처를 갖는 반도체 기판을 제공하는 단계;

(b) 상기 반도체 기판을 증착 억제제에 노출시키는 단계로서, 상기 증착 억제제는 할로젠-함유 화합물이고, 그리고 상기 증착 억제제는 개질 전 상기 반도체 기판의 표면보다 상기 표면을 금속 증착에 더 내성이 있게 하도록 상기 표면을 개질하는, 상기 반도체 기판을 증착 억제제에 노출시키는 단계; 및

(c) 적어도 상기 반도체 기판 상의 상기 리세스된 피처 내에 금속 층을 형성하도록 상기 반도체 기판을 금속 전구체 및 환원제에 노출시키는 단계로서, 상기 금속 전구체 및 상기 할로젠-함유 화합물은 상이한, 상기 반도체 기판을 금속 전구체 및 환원제에 노출시키는 단계를 포함하는, 금속 층 형성 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 반도체 기판은 상기 금속 전구체에 대한 노출 전에 상기 증착 억제제에 노출되는, 금속 층 형성 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 할로젠-함유 화합물은 알킬 할라이드인, 금속 층 형성 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 할로젠-함유 화합물은 요오드-함유 화합물인, 금속 층 형성 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 금속 층은 몰리브덴 층, 또는 코발트 층, 또는 루테튬 층, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는, 금속 층 형성 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 할로젠-함유 화합물은 I_2 (디요오드), HI (요오드화 수소), CH_3I (요오드화 메틸), C_2H_5I (요오드화 에틸), 1-요오도프로판, 2-요오도프로판, 1-요오도부탄, sec-부틸 요오드화물, t-부틸 요오드화물, 요오도사이클로펜탄, 요오도사이클로헥산, 디요오도메탄, 1,2-디요오도에탄, 1,1-디요오도프로판, 1,2-디요오도프로판, 1,3-디요오도프로판, 2,2-디요오도프로판, 1,1-디요오도부탄, 1,2-디요오도부탄, 1,3-디요오도부탄, 2,2-디요오도부탄, 2,3-디요오도부탄, 1,2-디요오도-2-메틸프로판, 2,3-디요오도-2,3-디메틸부탄, 1,1,2,2-테트라요오도에탄, 2,2,3,3-테트라요오도부탄, 1,1,1,2,2,2-헥사요오도에탄, 1,2-디요오도사이클로펜탄, 1,2-디요오도사이클로헥산, 요오도벤젠, 디요오도벤젠, 2-요오도피리딘, 3-요오도피리딘, 4-요오도피리딘, 3-요오도-1-니트로벤젠, 3-요오도-1-트리플루오로메틸벤젠, 4-요오도아닐린, 4-요오도-1-디메틸아미노벤젠, 4-요오도페놀, (트리메틸실릴)메틸 요오드화물, (트리메틸실릴)메틸 디요오드화물, (트리메틸실릴)메틸 트리요오드화물, 비스(트리메틸실릴)메틸 요오드화물, 비스(트리메틸실릴)메틸 디요오드화물, 트리스(트리메틸실릴)메틸 요오드화물, 1-(트리메틸실릴)-1-요오도에탄, 1-(트리메틸실릴)-1,2-디요오도에탄, 1,1-비스(트리메틸실릴)-

1,2-디요오도에탄, 1,2-비스(트리메틸실릴)-1,2-디요오도에탄, CHI_3 (트리요오도메탄), CI_4 (탄소 테트라요오드화물), 1-요오도에텐, 1-요오도프로펜, 2-요오도프로펜, 1-요오도-1-부텐, 1-요오도-2-부텐, 2-요오도-1-부텐, 2-요오도-2-부텐, 요오도아세틸렌, 3,3-디메틸-1-요오도-부트-1-인, 1,1-디요오도에텐, 1,2-디요오도에텐, 1,2-디요오도프로펜, 1,2-디요오도-2-프로펜, 1,2-디요오도부텐, 1,2-디요오도-2-부텐, 1,2-디요오도-3-부텐, 3,4-디요오도사이클로헥센, 4,5-디요오도사이클로헥사디엔, 1,2-디요오도아세틸렌, 1,1,2,2-테트라요오도에텐, SiI_4 (실리콘 테트라요오도), SiHI_3 (트리요오도실란), SiH_2I_2 (디요오도실란), SiH_3I (요오도실란), $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{I}$ (메틸실릴 트리요오드화물), $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{I}_2$ (디메틸실릴 디요오드화물), $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{I}$ (트리메틸실릴 요오드화물), $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{HI}$ (디요오도메틸실란), $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{HI}$ (요오도디메틸실란), $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2\text{I}$ (메틸요오도실란), Si_2I_6 (헥사요오도디실란), GeI_4 (게르마늄 테트라요오드화물), GeHI_3 (트리요오도게르만), GeH_2I_2 (디요오도게르만), GeH_3I (요오도게르만), AlI_3 (알루미늄 트리요오드화물), BI_3 (붕소 트리요오드화물), TiI_4 (티타늄 테트라요오드화물), SnI_4 (주석 테트라요오드화물), N-요오도숙신이미드, 1,3-디요오도-5,5-디메틸히단토인, N-요오도프탈이미드, N-요오도사카린, 1-클로로-2-요오도에탄, 요오드클로라이드 (ICl), 및 이들의 조합들로 구성된 그룹으로부터 선택되는, 금속 층 형성 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 금속 층은 몰리브덴 층인, 금속 층 형성 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 몰리브덴 전구체는 MoCl_5 , $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$, MoO_2Cl_2 , MoOC_2Cl_4 , 비스(에틸벤젠)몰리브덴 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는, 금속 층 형성 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 증착 억제제는 상기 리세스된 피처의 하단의 표면보다 더 큰 정도로 상기 리세스된 피처의 개구부 근방의 그리고 필드 영역 상의 표면을 개질하는, 금속 층 형성 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 증착 억제제는 물리 흡착 (physisorption) 및 화학 흡착 (chemisorption) 중 적어도 하나에 의해 상기 반도체 기판의 상기 표면을 개질하는, 금속 층 형성 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 증착 억제제는 상기 기판의 상기 표면을 할로겐화함으로써 상기 반도체 기판의 상기 표면을 개질하는, 금속 층 형성 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 금속 층은 약 250 °C 내지 약 600 °C의 온도 및 약 300 torr 미만의 압력에서 증착되는, 금속 층 형성 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 증착 억제제에 의해 개질된 상기 반도체 기판의 상기 표면은 금속, 금속 나이트라이드, 금속 옥사이드, 금속 카바이드, 금속 실리사이드, 비정질 실리콘, 다결정 (polycrystalline) 실리콘, 수소-종단된 실리콘, 실리콘 게르마늄, 실리콘-함유 유전체, 및 이들의 임의의 조합을 포함하는, 금속 층 형성 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (a) 에서 제공된 상기 반도체 기판은 노출된 금속 나이트라이드를 포함하고, 상기 노출된 티타늄 나이트라이드는 상기 리세스된 피치의 측벽들 및 상기 리세스된 피치의 하단을 라이닝하는 (line), 금속 층 형성 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (a) 에서 제공된 상기 반도체 기판은 노출된 티타늄 나이트라이드를 포함하고, 상기 노출된 티타늄 나이트라이드는 상기 리세스된 피치의 측벽들 및 상기 리세스된 피치의 하단을 라이닝하는, 금속 층 형성 방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (a) 에서 제공된 상기 반도체 기판은 노출된 실리콘-함유 유전체 및 노출된 금속을 포함하고, 상기 노출된 실리콘-함유 유전체는 상기 리세스된 피치의 측벽들에서 노출되고, 그리고 상기 노출된 금속은 상기 리세스된 피치의 상기 하단에서 노출되는, 금속 층 형성 방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (c) 는 상기 반도체 기판을 상기 금속 전구체 및 환원제에 순차적으로 노출시키는 단계, 및 적어도 10 개의 억제제-프리 (inhibitor-free) 증착 사이클들을 수행하도록 상기 순차적인 노출을 반복하는 단계를 포함하는, 금속 층 형성 방법.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

상기 방법은,

- (i) 상기 반도체 기판을 상기 증착 억제제에 노출시키는 단계;
- (ii) 상기 단계 (i) 후에, 상기 반도체 기판을 상기 금속 전구체에 노출시키는 단계;
- (iii) 상기 단계 (ii) 후에, 상기 금속 전구체를 금속으로 환원시키기 위해 상기 반도체 기판을 환원제에 노출시키는 단계; 및
- (iv) 적어도 10 개의 억제제-보조 증착 사이클들을 수행하기 위해 상기 단계 (i) 내지 상기 단계 (iii) 를 반복하는 단계를 포함하는, 금속 층 형성 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 억제제-보조 증착 사이클 각각은 상기 증착 억제제에 대한 상기 반도체 기판의 상기 노출, 상기 금속 전구체에 대한 상기 반도체 기판의 노출, 및 상기 환원제에 대한 상기 반도체 기판의 상기 노출 각각 후에 퍼징 단계를 포함하는, 금속 층 형성 방법.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

상기 금속 층은 컨포멀하게 (conformally) 증착되는, 금속 층 형성 방법.

청구항 21

제 1 항에 있어서,

상기 금속 층은 상기 리세스된 피처를 충전하도록 (fill) 보텀-업 (bottom-up) 증착 모드로 증착되는, 금속 층 형성 방법.

청구항 22

제 1 항에 있어서,

상기 방법은 상기 증착 억제제 및 상기 금속 전구체를 상기 프로세스 챔버로 동시에 전달하는 단계를 포함하는, 금속 층 형성 방법.

청구항 23

기판을 프로세싱하기 위한 장치에 있어서,

(a) 프로세스 챔버로서, 반도체 기판을 홀딩하기 위한 기판 홀더, 및 상기 프로세스 챔버로의 반응 물질들의 도입을 위한 하나 이상의 유입구들을 갖는, 상기 프로세스 챔버; 및

(b) 제어기로서,

(i) 리세스된 피처를 갖는 반도체 기판과 증착 억제제의 콘택트를 유발하기 위한 프로그램 인스트럭션 -상기 증착 억제제는 할로젠-함유 화합물이고, 그리고 상기 증착 억제제는 개질 전 상기 반도체 기판의 표면보다 상기 개질된 표면을 금속 증착에 더 내성이 있게 하도록 상기 표면을 개질함-; 및

(ii) 상기 반도체 기판과 금속 전구체의 콘택트를 유발하고, 그리고 적어도 상기 반도체 기판 상의 상기 리세스된 피처 내에 금속 층을 형성하기 위해 상기 금속 전구체의 환원을 유발하기 위한 -상기 금속 전구체 및 상기 할로젠-함유 화합물은 상이함- 프로그램 인스트럭션을 포함하는, 상기 제어기를 포함하는, 기판 프로세싱 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 반도체 디바이스 제작 방법들에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명의 실시 예들은 반도체 프로세싱에서 폴리브덴과 같은 금속들의 증착에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 디바이스 제조에서, 증착 기법 및 에칭 기법은 유전체 층들에 임베딩된 (embed) 금속 라인들을 형성하는 것과 같이, 재료들의 패턴들을 형성하기 위해 사용된다. 일부 패턴링 스킴들은 증착된 층이 기판의 표면 상의 돌출부들 및/또는 리세스된 피처들의 윤곽을 따라야 하는 재료들의 컨포멀한 (conformal) 증착을 필요로 한다. 원자 층 증착 (atomic layer deposition; ALD) 은 기판의 표면에 대한 하나 이상의 반응 물질들 (전구체들)의 흡착에 의존하고, 그리고 목표된 재료로 흡착된 층의 후속하는 화학적 변환에 의존하기 때문에, 종종 기판 상에 컨포멀한 막들을 형성하는 바람직한 방법이다. ALD는 기판의 표면 상에서 발생하고, 시간 상 분리되고, 그리고 통상적으로 흡착된 반응 물질의 양에 의해 제한되는 순차적인 반응들을 사용하기 때문에, 이 방법은 우수한 단차 커버리지 (step coverage) 를 갖는 박형의 컨포멀한 층들을 제공할 수 있다.

[0003] 화학적 기상 증착 (chemical vapor deposition; CVD) 은 반도체 프로세싱에 널리 사용되는 또 다른 증착 방법이다. CVD에서, 반응은 프로세스 챔버의 볼륨에서 발생하고, 기판에 흡착된 반응 물질들의 양에 의해 제한되지 않는다. 그 결과, CVD-증착된 막들은 종종 ALD-증착된 막들보다 덜 컨포멀하다. CVD는 통상적으로 단차 커버리지가 덜 중요한 애플리케이션들에서 사용된다.

[0004] ALD 및 CVD는 목표된 막들의 형성을 발생시키는 증착 전구체들의 반응들을 촉진하도록 플라즈마를 채용할 수도

있다. 플라즈마를 사용하는 방법들은 플라즈마 강화된 ALD (plasma enhanced ALD; PEALD) 및 플라즈마 강화된 CVD (plasma enhanced CVD; PECVD) 로 공지된다. 플라즈마를 채용하지 않는 방법들은 열적 ALD 및 열적 CVD로 지칭된다.

[0005] ALD 및 CVD가 실리콘 옥사이드, 실리콘 나이트라이드, 및 실리콘 카바이드와 같은 실리콘-함유 막들의 증착을 위해 가장 일반적으로 사용되지만, 이들 방법들은 또한 일부 금속들의 증착에 적합하다.

[0006] 본 명세서에 제공된 배경기술 기술 (description) 은 본 개시의 맥락을 일반적으로 제시할 목적이다. 이 배경 기술 섹션에 기술된 정도의 본 명세서에 명명된 발명자의 업적, 뿐만 아니라 출원 시 종래 기술로서 달리 인정되지 않을 수도 있는 본 기술의 양태들은 본 개시에 대한 종래 기술로서 명시적으로나 암시적으로 인정되지 않는다.

발명의 내용

[0007] 참조로서 인용

[0008] PCT 신청 양식은 본 출원의 일부로서 본 명세서와 동시에 제출되었다. 본 출원이 동시에 제출된 PCT 신청 양식에서 식별된 바와 같이 우선권 또는 이익을 주장하는 출원 각각은 전체가 모든 목적들을 위해 본 명세서에 참조로서 인용되었다.

[0009] 증착 프로파일을 조절하기 위해 선택된 기판 표면들의 억제제를 사용하여 반도체 기판들의 리세스된 피처들 내에 금속 막들을 증착하기 위한 방법들이 제공된다. 일부 구현 예들에서, 할로젠-함유 증착 억제제가 기판의 선택된 영역들에서 (예를 들어, 필드 영역에서, 그리고/또는 리세스된 피처들의 개구부 근방에서) 금속 증착 레이트를 낮추고 이에 따라 금속 증착 동안 단차 커버리지 (step coverage) 를 개선하거나 리세스된 피처들의 보텀-업 (bottom-up) 금속 충전 (fill) 을 달성하기 위해 채용된다. 일부 실시 예들에서, 기판은 금속 전구체와 콘택트하기 전에 할로젠-함유 억제제와 콘택트된다. 일부 실시 예들에서, 기판은 금속 전구체 및 할로젠-함유 억제제와 동시에 콘택트된다.

[0010] 일 양태에서, 반도체 기판 상에 금속 층을 형성하는 방법이 제공된다. 일부 실시 예들에서, 방법은, (a) 리세스된 피처를 갖는 반도체 기판을 제공하는 단계; (b) 반도체 기판을 증착 억제제에 노출시키는 단계로서, 증착 억제제는 할로젠-함유 화합물이고, 그리고 증착 억제제는 개질 전 반도체 기판의 표면보다 표면을 금속 증착에 더 내성이 있게 하도록 표면을 개질하는, 반도체 기판을 증착 억제제에 노출시키는 단계; 및 (c) 적어도 반도체 기판 상의 리세스된 피처 내에 금속 층을 형성하도록 반도체 기판을 금속 전구체 및 환원제에 노출시키는 단계로서, 금속 전구체 및 할로젠-함유 화합물은 상이한 (동일한 화합물이 아닌), 반도체 기판을 금속 전구체 및 환원제에 노출시키는 단계를 포함한다. 일부 실시 예들에서, 할로젠-함유 화합물은 알킬 할라이드 (예를 들어, 3차 (tertiary) 알킬 할라이드, 예컨대 t-부틸 클로라이드) 이다. 일부 실시 예들에서, 할로젠-함유 화합물은 요오드 (iodine)-함유 화합물이다.

[0011] 일부 실시 예들에서, 반도체 기판은 금속 전구체에 대한 노출 전에 증착 억제제에 노출된다. 일부 실시 예들에서, 반도체 기판은 금속 전구체와 동시에 증착 억제제에 노출된다. 예를 들어, 증착 억제제 및 금속 전구체는 프로세스 챔버로 병류할 (co-flow) 수 있다.

[0012] 제공된 방법들은 몰리브덴 층, 코발트 층, 루테튬 층, 또는 이들의 임의의 조합과 같은 다양한 금속 층들의 증착을 위해 사용될 수 있다. 일 구현 예에서, 증착된 금속 층은 몰리브덴 층이고 그리고 금속 전구체는 몰리브덴-할로젠 결합을 포함하는 몰리브덴 전구체이다. 예를 들어, 몰리브덴 전구체는 MoCl_5 , $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$, MoO_2Cl_2 , 또는 MoOCl_4 , 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수도 있다. 일부 실시 예들에서, 할로젠-프리 (halogen-free) 유기 금속 (organometallic) 몰리브덴 전구체들과 같은 유기금속 몰리브덴 전구체들이 사용된다. 할로젠-프리 유기금속 몰리브덴 전구체의 일 예는 비스(에틸벤젠)몰리브덴이다.

[0013] 일부 실시 예들에서, 증착 억제제는 리세스된 피처의 하단의 표면보다 더 큰 정도로 리세스된 피처의 개구부 근방의 그리고 필드 영역 상의 표면을 개질한다. 개질은 예를 들어, 물리 흡착 (physisorption) 및 화학 흡착 (chemisorption) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 실시 예들에서, 증착 억제제는 기판의 표면을 할로젠화함으로써 기판의 표면을 개질한다. 증착 억제제에 의해 개질된 반도체 기판의 표면은 금속, 금속 나이트라이드, 금속 옥사이드, 금속 카바이드, 금속 실리사이드, 비정질 실리콘, 다결정 (polycrystalline) 실리콘, 수소-중단된 실리콘, 실리콘 게르마늄, 실리콘-함유 유전체, 및 이들의 임의의 조합을 포함할 수도 있다. 일 구현 예에서, 제공된 기판은 노출된 금속 나이트라이드 (예를 들어, 티타늄 나이트라이드) 를 포함하고, 노

출된 금속 나이트라이드는 리세스된 피처의 측벽들 및 리세스된 피처의 하단을 라이닝한다 (line). 증착 억제제는 리세스된 피처의 하단에서보다 더 큰 정도로 필드 영역 내의 티타늄 나이트라이드의 표면을 개질할 수도 있다.

[0014] 일부 실시 예들에서, 금속 층은 약 250 °C 내지 600 °C (예를 들어, 약 350 °C 내지 600 °C) 의 온도 및 약 300 torr 미만 (예를 들어, 약 200 torr 미만) 의 압력에서 증착된다.

[0015] 일 구현 예에서, 반도체 기판이 증착 억제제에 노출된 후, 기판은 금속 전구체 및 환원제에 순차적으로 노출되고, 금속 전구체 및 환원제에 대한 순차적인 노출은 적어도 10 개의 억제제-프리 증착 사이클들을 수행하도록 반복된다.

[0016] 또 다른 구현 예에서, 방법은, (i) 반도체 기판을 증착 억제제에 노출시키는 단계; (ii) 단계 (i) 후에, 반도체 기판을 금속 전구체에 노출시키는 단계; (iii) 단계 (ii) 후에 금속 전구체를 금속으로 환원시키기 위해 반도체 기판을 환원제에 노출시키는 단계; 및 (iv) 적어도 10 개의 억제제-보조 증착 사이클들을 수행하기 위해 단계 (i) 내지 단계 (iii) 를 반복하는 단계를 포함한다. 일부 실시 예들에서, 억제제-보조 증착 사이클 각각은 증착 억제제에 대한 반도체 기판의 노출, 금속 전구체에 대한 반도체 기판의 노출, 및 환원제에 대한 반도체 기판의 노출 각각 후에 퍼징 단계를 포함한다.

[0017] 일부 실시 예들에서, 금속 층은 컨포멀하게 증착된다. 다른 실시 예들에서, 금속 층은 리세스된 피처를 충전하기 위해 보텀-업 증착 모드로 증착된다.

[0018] 일부 실시 예들에서, 본 명세서에 제공된 방법들은 포토리소그래피 프로세싱과 통합된다. 예를 들어, 방법은 반도체 기판에 포토레지스트를 도포하는 단계; 포토레지스트를 광에 노출시키는 단계; 포토레지스트를 패터닝하고 그리고 패터를 반도체 기판으로 전사하는 단계; 및 반도체 기판으로부터 포토레지스트를 선택적으로 제거하는 단계들을 포함할 수도 있다. 예를 들어, 이러한 포토리소그래피 패터닝은 금속 층의 증착 전에 기판 상에 리세스된 피처들을 형성하도록 사용될 수도 있다.

[0019] 또 다른 양태에서, 반도체 기판을 프로세싱하기 위한 장치가 제공되고, 장치는 본 명세서에 제공된 임의의 방법들의 성능을 유발하도록 구성된 프로그램 구성들을 갖는 제어기를 포함한다. 일부 실시 예들에서, 장치는, (a) 프로세스 챔버로서, 반도체 기판을 홀딩하기 위한 기판 홀더, 및 프로세스 챔버의 반응 물질들의 도입을 위한 하나 이상의 유입구들을 갖는 프로세스 챔버; 및 (b) 제어기를 포함한다. 제어기는, (i) 리세스된 피처를 갖는 반도체 기판과 증착 억제제의 콘택트를 유발하기 위한 프로그램 인스트럭션 —증착 억제제는 할로젠-함유 화합물이고, 그리고 증착 억제제는 개질 전 반도체 기판의 표면보다 개질된 표면을 금속 증착에 더 내성이 있게 하도록 표면을 개질함—; 및 (ii) 반도체 기판과 금속 전구체의 콘택트를 유발하고, 그리고 적어도 반도체 기판 상의 리세스된 피처 내에 금속 층을 형성하기 위해 금속 전구체의 환원을 유발하기 위한 —할로젠-함유 화합물 및 금속 전구체는 상이함— 프로그램 인스트럭션을 포함할 수도 있다.

[0020] 또 다른 양태에서, 시스템이 제공되고, 시스템은 본 명세서에 제공된 장치 및 스텝퍼를 포함한다.

[0021] 또 다른 양태에서, 본 명세서에 제공된 임의의 방법들의 수행을 유발하기 위한 프로그램 코드를 포함하는, 비일시적인 유형의 (tangible) 컴퓨터 머신 판독 가능 매체가 제공된다. 예를 들어, 컴퓨터 머신 판독 가능 매체는, (i) 리세스된 피처를 갖는 반도체 기판과 증착 억제제의 콘택트를 유발하기 위해 구성된 코드 —증착 억제제는 할로젠-함유 화합물이고, 그리고 증착 억제제는 개질 전 반도체 기판의 표면보다 개질된 표면을 금속 증착에 더 내성이 있게 하도록 표면을 개질함—; 및 (ii) 반도체 기판과 금속 전구체의 콘택트를 유발하고, 그리고 적어도 반도체 기판 상의 리세스된 피처 내에 금속 층을 형성하도록 금속 전구체의 환원을 유발하기 위해 —할로젠-함유 화합물 및 금속 전구체는 상이함— 구성된 코드를 포함할 수도 있다.

[0022] 본 명세서에 기술된 주제의 구현 예들의 이들 및 다른 양태들은 첨부된 도면들 및 이하의 기술 (description) 에 제시된다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1a 내지 도 1c는 본 명세서에 제공된 일 실시 예에 따른 금속 막들의 증착 동안 기판의 개략적인 단면도들을 예시한다.

도 1d 내지 도 1f는 본 명세서에 제공된 또 다른 실시 예에 따른 금속 막들의 증착 동안 기판의 개략적인 단면도들을 예시한다.

도 2a는 본 명세서에 제공된 일 실시 예에 따른 금속 막들을 형성하는 방법에 대한 프로세스 흐름도이다.

도 2b는 본 명세서에 제공된 일 실시 예에 따른 금속 막들을 형성하는 방법에 대한 프로세스 흐름도이다.

도 2c는 본 명세서에 제공된 일 실시 예에 따른 금속 막들을 형성하는 방법에 대한 프로세스 흐름도이다.

도 3은 본 명세서에 제공된 일 실시 예에 따른 티타늄 나이트라이드 층 상의 몰리브덴의 억제된 증착을 위한 가능한 메커니즘의 개략적인 예시이다.

도 4는 본 명세서에 제공된 일 실시 예에 따른 몰리브덴 전구체들에 사용될 수 있는 리간드들의 예들을 제공한다.

도 5는 본 명세서에 제공된 일 실시 예에 따른 몰리브덴 전구체들에 사용될 수 있는 황-함유 리간드들의 예들을 제공한다.

도 6은 본 명세서에 제공된 일 실시 예에 따른 몰리브덴 전구체들의 예들을 열거한다.

도 7은 본 명세서에 제공된 일 실시 예에 따른, 금속 막들을 증착하기 적합한 장치의 개략적인 표현 (presentation) 이다.

도 8은 본 명세서에 제공된 일 실시 예에 따른 멀티-스테이션 프로세싱 시스템의 개략도를 도시한다.

도 9는 본 명세서에 제공된 일 실시 예에 따른 멀티-스테이션 프로세싱 시스템의 개략도를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 화학적 기상 증착 (chemical vapor deposition; CVD) 또는 원자 층 증착 (atomic layer deposition; ALD) 과 같은 가스상 (gas phase) 증착을 사용하여 반도체 기판들의 리세스된 피처들 내에 몰리브덴 막들, 루테튬 막들, 텅스텐 막들, 및 코발트 막들과 같은 금속 막들을 증착하기 위한 방법들이 제공된다. 방법들은 증착 레이트가 억제되지 않았을 때와 비교하여 기판의 선택된 표면들 상에서 금속 증착 레이트를 낮추기 위해 할로젠-함유 증착 억제제를 활용한다. 일부 구현 예들에서, 증착 억제는 억제제-개질된 표면들 상의 금속 성장을 완전히 차단한다. 다른 구현 예들에서, 억제제-개질된 표면들 상의 금속 증착 레이트는 억제 없이 관찰될 증착 레이트보다 적어도 1.5 배 더 낮거나, 예컨대 적어도 2 배 더 낮거나, 적어도 4 배 더 낮다. 예를 들어, 억제제가 없는 ALD 증착은 ALD 증착 사이클당 0.4 내지 0.8 Å의 금속을 증착할 수도 있는 한편, 본 명세서에 제공된 바와 같이, 억제제를 사용하는 ALD 증착은 ALD 증착 사이클당 0 내지 0.2 Å의 금속으로 증착 레이트를 낮출 수 있다.

[0025] 억제는 목표된 바와 같이 리세스된 피처들 내의 금속의 증착 프로파일을 제어하도록 사용될 수 있다. 예를 들어, 억제는 그렇지 않으면 과도한 원치 않은 증착을 경험할 표면들 (예를 들어, 필드 영역, 및 리세스된 피처들의 개구부 근방의 영역들) 상의 증착을 선택적으로 억제함으로써 우수한 단차 커버리지를 갖는 컨포멀한 (conformal) 금속 막들 (예를 들어, 1 내지 10 nm 두께) 을 증착하도록 사용될 수 있다. 이어서 프로세스들은 컨포멀한 충전 (fill) 을 사용하여 리세스된 피처들을 충전하도록 이어질 수도 있고, 이는 리세스된 피처들의 측벽들 및 하단 부분들 상에서 실질적으로 동일한 성장 레이트들을 특징으로 한다. 또 다른 예에서, 필드 영역 및 리세스된 피처의 상부 부분에서 증착의 억제는, 피처 측벽들에서보다 상당히 더 높은 레이트로 피처의 하단에서 금속을 증착함으로써, 리세스된 피처에서 보텀-업 금속 성장을 달성하도록 사용될 수 있고, 여기서 리세스된 피처는 금속으로 충전될 수도 있다.

[0026] 본 명세서에 제공된 할로젠-함유 증착 억제제들은 기판의 표면을 금속 성장에 더 내성이 있게 하도록 (예를 들어, 화학 흡착 (chemisorption) 및 물리 흡착 (physisorption) 중 적어도 하나를 통해) 표면을 개질할 수 있다. 예를 들어, 알킬 할라이드 처리된 표면들은 처리되지 않은 표면들과 비교하여 더 적은 금속 핵생성을 나타낼 수 있다.

[0027] 일부 실시 예들에서, 기판은 할로젠-함유 화합물의 농도 경사 (gradient) 가 있도록 할로젠-함유 증착 억제제와 콘택트되고, 반도체 기판의 더 많이 노출된 필드 영역 표면은 필드 내 할로젠-함유 화합물의 농도가 리세스된 피처의 하단에서보다 더 높기 때문에 리세스된 피처의 하단에서 덜 노출된 표면보다 더 큰 정도로 할로젠-함유 화합물에 의해 개질된다. 농도 경사는 제한된 양의 할로젠-함유 화합물을 반도체 기판을 하우징하는 프로세스 챔버로 흘림으로써 그리고/또는 목표된 바와 같이 할로젠-함유 화합물과 반도체 기판 사이의 콘택트 시간을 제한함으로써 용이하게 달성될 수 있다. 또한, 일부 실시 예들에서, 리세스된 피처의 측벽들의 상단 부분은 측벽들의 하단 부분보다 더 큰 정도로 개질되고, 예를 들어, 측벽들의 상단 20 %에서 알킬 할라이드의 농도는 피처

하단, 및 측벽들의 하부 20 % 근방에서보다 더 높을 수 있다. 할로젠-함유 증착 억제제에 의한 이 선택적인 억제제는 보텀-업 증착을 위해 또는 컨포멀한 방식으로 금속의 증착을 달성하도록 사용될 수 있다.

[0028] 할로젠-함유 증착 억제제들은 이로 제한되는 것은 아니지만, 금속들 (예를 들어, 몰리브덴, 텅스텐, 코발트, 루테튬, 구리, 티타늄 및 이들의 조합들), 금속 나이트라이드들 (예를 들어, 티타늄 나이트라이드, 탄탈륨 나이트라이드 및 이들의 조합들), 금속 카바이드들 (예를 들어, 텅스텐 카바이드), 금속 옥사이드들 (예를 들어, 알루미늄 옥사이드, 하프늄 옥사이드, 티타늄 옥사이드, 및 이들의 조합들), 금속 실리사이드들 (예를 들어, 티타늄 실리사이드), 실리콘 (예를 들어, 비정질 실리콘, 다결정 (polycrystalline) 실리콘, 수소-중단된 실리콘 및 이들의 조합들), 실리콘 게르마늄, 실리콘-함유 유전체들 (예를 들어, 실리콘 옥사이드, 실리콘 나이트라이드, 실리콘 카바이드, 실리콘 옥시나이트라이드, 실리콘 옥시카바이드, 및 이들의 조합들), 탄소 (예를 들어, 비정질 탄소) 및 이들의 임의의 조합 상의 증착을 포함하는 다양한 표면들 상의 금속들의 증착을 억제하도록 사용될 수 있다.

[0029] 증착은 통상적으로 이들 재료들 중 임의의 재료를 함유하는 기판을 할로젠-함유 화합물에 노출시키고 할로젠-함유 화합물로 하여금 표면에 흡착되게 함으로써 억제된다. 할로젠-함유 화합물은 그 자체로 또는 불활성 캐리어 가스, 금속 전구체, 및 환원제 중 적어도 하나와 함께 기판을 하우징하는 프로세스 챔버 내로 흐를 수 있다. 제공된 방법들은 필드 영역에서, 리세스된 피처의 측벽들 상에 그리고 리세스된 피처의 하단에 동일한 노출된 재료를 갖는 기판 상에 금속들을 증착하는 데 유용하고, 이는 이러한 기판들이 증착 선택도 및 프로파일들을 조절하기 위한 제한된 수단들을 제공하기 때문이다. 그러나, 제공된 방법들은 이러한 기판들로 제한되지 않고, 상이한 노출된 재료들을 갖는 기판들 상에 증착을 위해 사용될 수 있다. 예를 들어, 제공된 방법들은 필드 영역에서 그리고 리세스된 피처의 측벽들 상에 노출된 실리콘-함유 유전체 (예를 들어, 실리콘 옥사이드), 및 리세스된 피처의 하단에 노출된 금속 (예를 들어, 텅스텐) 을 갖는 리세스된 피처 내에 금속들을 증착하기 위해 사용될 수 있다.

[0030] 제공된 방법들이 트렌치들, 비아들, 콘택트 홀들 및 이들의 조합들을 포함하는, 상이한 타입들의 리세스된 피처들을 갖는 기판들 상에서 사용될 수 있지만, 방법들은 2:1보다 더 큰, 예컨대 적어도 5:1 종횡비들을 갖는 리세스된 피처들 내 증착에 특히 유용하다. 일부 실시 예들에서, 제공된 방법들은 적어도 10:1, 예컨대 적어도 50:1의 종횡비들을 갖는 고 종횡비 피처들의 금속들의 증착을 위해 사용된다.

[0031] 제공된 방법들은 칩 충전 애플리케이션들에서 금속들 (예를 들어, 몰리브덴) 의 증착, 및 컨포멀한 금속성 (metallic) 금속 막들의 형성을 포함하지만 이로 제한되지 않는 다양한 애플리케이션들에서 사용될 수 있다. 제공된 방법들을 사용하여 제작될 수 있는 반도체 디바이스 구조체들의 예들은 BEOL (back end of the line) 금속화 구조체들, FEOL (front end of the line) 금속화 구조체들, 로직 금속화 구조체들, 및 3D NAND 및 DRAM과 같은 메모리 구조체들을 포함한다. 일부 실시 예들에서, 방법들은 약 0.5 nm 내지 약 4 nm 범위의 두께를 갖는 몰리브덴-함유 막들을 증착하도록 사용되고, 그리고 약 1 nm 내지 약 25 nm의 폭들, 약 30 nm 내지 약 200 nm 이상의 깊이들 및 적어도 10:1, 예컨대 30:1의 고 종횡비들을 포함하는 다양한 종횡비들을 갖는 피처들과 같은 다양한 리세스된 피처들에 몰리브덴 금속을 증착하기 위해 사용될 수 있다.

[0032] 본 명세서에 사용된 바와 같은 "금속들"은 본질적으로 0 (zero) 산화 상태의 금속들로 구성된 재료들을 지칭한다. 다른 원소들 (예를 들어, C, N, 또는 O) 은 금속들에 소량으로 존재할 수 있다 (예를 들어, 약 15 원자% 미만, 또는 약 10 % 미만의 총 함량, 여기서 수소는 계산에 포함되지 않는다). 알킬 할라이드들의 사용은 발생된 금속 막들 내로 탄소의 혼입을 발생시키지 않고, 3 원자% 미만의 탄소를 갖는 금속 막들이 제공된 방법들에 의해 획득될 수 있다는 것을 주의한다. 제공된 방법들에 의해 획득될 수 있는 금속 막들의 예는 97 % 순수 몰리브덴, 97 % 순수 코발트, 97 % 순수 텅스텐, 및 97 % 순수 루테튬을 포함하고, 여기서 %는 중량%를 나타낸다.

[0033] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "반도체 기판"은 그 구조체 내 어디든 반도체 재료를 포함하는 반도체 디바이스 제조의 임의의 스테이지의 기판을 지칭한다. 반도체 기판 내의 반도체 재료는 노출될 필요가 없다는 것이 이해된다. 반도체 재료를 커버하는 다른 재료들 (예를 들어, 유전체들) 의 복수의 층들을 갖는 반도체 웨이퍼들이 반도체 기판들의 예들이다. 이하의 상세한 기술 (description) 은 개시된 구현 예들이 200 mm, 300 mm, 또는 450 mm 반도체 웨이퍼와 같은 반도체 웨이퍼 상에서 구현된다고 가정한다. 그러나, 개시된 구현 예들은 그렇게 제한되지 않는다. 워크피스 (work piece) 는 다양한 형상들, 사이즈들, 및 재료들일 수도 있다. 반도체 웨이퍼들에 더하여, 개시된 구현 예들의 이익을 취할 수도 있는 다른 워크피스들은 인쇄 회로 기판들, 등과 같은 다양한 물품들 (articles) 을 포함한다.

- [0034] 본 명세서에 사용된 바와 같이, 용어 "약"은 달리 명시되지 않는 한, 임의의 언급된 값의 $\pm 10\%$ 를 의미한다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, 이 용어는 임의의 언급된 값, 값들의 범위, 또는 하나 이상의 범위들의 중점들을 수정한다.
- [0035] 본 명세서에 사용된 바와 같이, 용어들 "상단 (top)", "하단 (bottom)", "상부 (upper)", "하부 (lower)", "위 (above)" 및 "아래 (below)"는 구조체들 간의 상대적인 관계를 제공하도록 사용된다. 이들 용어들의 사용은 특정한 구조체가 장치의 특정한 위치에 위치되어야 한다는 것을 나타내거나 요구하지 않는다.
- [0036] 본 명세서에 사용된 바와 같이, 구 A, B 및 C 중 적어도 하나는 비배타적인 논리 OR를 사용하여, 논리적으로 (A 또는 B 또는 C)를 의미하는 것으로 해석되어야 하고, '적어도 하나의 A, 적어도 하나의 B, 및 적어도 하나의 C'를 의미하는 것으로 해석되지 않아야 한다.
- [0037] 본 명세서에 사용된 바와 같이 "단수형 (a)"는 "하나 이상"으로 해석되어야 한다. 예를 들어, "기관의 표면 (a surface of the substrate)"은 "기관의 하나 이상의 표면들"로 해석되어야 하고, 그리고 리세스된 피처 측벽 표면, 필드 표면, 리세스된 피처 하단 표면, 및 이들의 조합들을 포함할 수도 있다.
- [0038] 본 명세서에 사용된 바와 같이, "환원제"는 반응에서 하나 이상의 전자들을 잃는 반응 물질을 지칭한다.
- [0039] 본 명세서에 사용된 바와 같이, "이종 착체들 (heteroleptic complexes)"은 금속 중심에 부착된 적어도 2 개의 상이한 리간드들을 함유하는 화합물들을 지칭한다.
- [0040] 본 명세서에 사용된 바와 같이, "동종 착체들 (homoleptic complexes)"은 금속 중심에 부착된 모두 동일한 리간드들을 함유하는 화합물들을 지칭한다.
- [0041] 용어 "억제제-프리 (inhibitor-free) 증착 사이클"은 증착 억제제 없이 금속 전구체 및 환원제에 대한 기관의 순차적인 노출을 지칭한다.
- [0042] 용어 "억제제-보조 증착 사이클"은 증착 억제제, 금속 전구체, 및 환원제에 대한 반도체 기관의 노출을 지칭하고, 이들 노출들 중 적어도 일부는 순차적으로 수행된다.
- [0043] 본 명세서에서 상호 교환 가능하게 사용된 용어 "아실" 또는 "알카노일"은 본 명세서에 정의된 바와 같은 카보닐기를 통해 모 분자기 (parent molecular group)에 부착된 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 개 이상의 탄소 원자들의 직쇄형 (straight), 분지형 (branched), 사이클릭 구성 (cyclic configuration), 포화, 불포화 및 방향족, 및 이들의 조합들, 또는 수소를 나타낸다. 이 기 (group)는 포르밀 ($-C(O)H$), 아세틸 (Ac 또는 $-C(O)Me$), 프로피오닐, 이소부티릴, 부타노일, 등으로 예시된다. 일부 실시 예들에서, 아실기 또는 알카노일기는 $-C(O)-R$ 이고, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 수소, 지방족기, 또는 방향족기이다.
- [0044] "알카노일옥시 (alkanoyloxy)"는 본 명세서에 정의된 바와 같은, 옥시기를 통해 모 분자기에 부착된, 본 명세서에 정의된 바와 같은 알카노일기를 의미한다. 이 기는 아세톡시 ($-OAc$ 또는 $-OC(O)Me$)로 예시된다. 일부 실시 예들에서, 알카노일옥시기는 $-OC(O)-R$ 이고, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 수소, 지방족기, 또는 방향족기이다.
- [0045] "지방족 (aliphatic)"은 적어도 하나의 탄소 원자 내지 50 개의 탄소 원자들 (C_{1-50}), 예컨대 1 내지 25 개의 탄소 원자들 (C_{1-25}), 또는 1 내지 10 개의 탄소 원자들 (C_{1-10})을 갖고, 알칸들 (alkanes) (또는 알킬 (alkyl)), 알켄들 (alkenes) (또는 알케닐 (alkenyl)), 알킨들 (alkynes) (또는 알키닐 (alkynyl)), 이들의 사이클릭 버전들을 포함하고, 직쇄 배열 (arrangement) 및 분지쇄 배열을 더 포함하고, 또한 모든 입체 및 위치 이성질체들을 포함하는 탄화수소기를 의미한다. 지방족기는 예를 들어, 본 명세서에 기술된 작용기에 의해 치환되거나 치환되지 않는다. 예를 들어, 지방족기는 알킬에 대해 본 명세서에 기술된 바와 같이, 하나 이상의 치환기들로 치환될 수 있다.
- [0046] "지방족-카보닐 (aliphatic-carbonyl)"은 본 명세서에 개시된 화합물에 커플링되거나 커플링될 수 있는 지방족기를 의미하고, 지방족기는 카보닐기 ($-C(O)-$)를 통해 커플링되거나 커플링되게 된다. 일부 실시 예들에서, 지방족-카보닐기는 $-C(O)-R$ 이고, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은, 선택 가능하게 (optionally) 치환된 지방족기이다.
- [0047] "지방족-카보닐옥시 (aliphatic-carbonyloxy)"는 본 명세서에 개시된 화합물에 커플링되거나 커플링될 수 있는 지방족기를 의미하고, 지방족기는 카보닐옥시기 ($-OC(O)-$)를 통해 커플링되거나 커플링되게 된다. 일부 실시 예들에서, 지방족-카보닐옥시기는 $-OC(O)-R$ 이고, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은, 선택 가능하게 치

환된 지방족기이다.

[0048] "지방족-옥시 (aliphatic-oxy)"는 본 명세서에 개시된 화합물에 커플링되거나 커플링될 수 있는 지방족기를 의미하고, 지방족기는 옥시기 ($-C(O)-$)를 통해 커플링되거나 커플링되게 된다. 일부 실시 예들에서, 지방족-옥시기는 $-O-R$ 이고, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 선택 가능하게 치환된 지방족기이다.

[0049] "지방족-옥시카보닐 (aliphatic-oxycarbonyl)"은 본 명세서에 개시된 화합물에 커플링되거나 커플링될 수 있는 지방족기를 의미하고, 지방족기는 옥시카보닐기 ($-C(O)O-$)를 통해 커플링되거나 커플링되게 된다. 일부 실시 예들에서, 지방족-옥시카보닐기는 $-C(O)O-R$ 이고, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 선택 가능하게 치환된 지방족기이다.

[0050] "알킬-아릴", "알케닐-아릴" 및 "알킬닐-아릴"은, 본 명세서에 정의된 바와 같은, 아릴기를 통해 모 분자기에 커플링 (또는 부착)되거나 커플링 (또는 부착)될 수 있는 본 명세서에 정의된 바와 같은, 알킬기, 알케닐기 또는 알킬닐기를 각각 의미한다. 알킬-아릴기, 알케닐-아릴기, 및/또는 알킬닐-아릴기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 예를 들어, 알킬-아릴기, 알케닐-아릴기, 및/또는 알킬닐-아릴기는 알킬, 및/또는 아릴에 대해 본 명세서에 기술된 바와 같이, 하나 이상의 치환기들로 치환될 수 있다. 예시적인 치환되지 않은 알킬-아릴기들은 7 내지 16 개의 탄소들 (C_{7-16} 알킬-아릴), 뿐만 아니라 1 내지 6 개의 탄소들을 갖는 알킬기 및 4 내지 18 개의 탄소들을 갖는 아릴기 (즉, C_{1-6} 알킬- C_{4-18} 아릴)를 갖는 것이다. 예시적인 치환되지 않은 알케닐-아릴기들은 7 내지 16 개의 탄소들 (C_{7-16} 알케닐-아릴), 뿐만 아니라 2 내지 6 개의 탄소들을 갖는 알케닐기 및 4 내지 18 개의 탄소들을 갖는 아릴기 (즉, C_{2-6} 알케닐- C_{4-18} 아릴)를 갖는 것이다. 예시적인 치환되지 않은 알킬닐-아릴기들은 7 내지 16 개의 탄소들 (C_{7-16} 알킬닐-아릴), 뿐만 아니라 2 내지 6 개의 탄소들을 갖는 알킬닐기 및 4 내지 18 개의 탄소들을 갖는 아릴기 (즉, C_{2-6} 알킬닐- C_{4-18} 아릴)를 갖는 것이다. 일부 실시 예들에서, 알킬-아릴기는 $-L-R$ 이고, 여기서 L은 본 명세서에 정의된 바와 같은 아릴기 또는 아릴렌기이고, R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 알킬기이다. 일부 실시 예들에서, 알케닐-아릴기는 $-L-R$ 이고, 여기서 L은 본 명세서에 정의된 바와 같은 아릴기 또는 아릴렌기이고, R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 알케닐기이다. 일부 실시 예들에서, 알킬닐-아릴기는 $-L-R$ 이고, 여기서 L은 본 명세서에 정의된 바와 같은 아릴기 또는 아릴렌기이고, R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 알킬닐기이다.

[0051] "알케닐 (alkenyl)"은 적어도 2 개의 탄소 원자 내지 50 개의 탄소 원자들 (C_{2-50}), 예컨대 2 내지 25 개의 탄소 원자들 (C_{2-25}), 또는 2 내지 10 개의 탄소 원자들 (C_{2-10}) 및 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 불포화된 1가 (monovalent) 탄화수소를 의미하고, 불포화된 1가 탄화수소는 모 알켄 (parent alkene)의 하나의 탄소 원자로부터 하나의 수소 원자를 제거하는 것으로부터 유도될 수 있다. 알케닐기는 분지형, 직쇄형, 사이클릭 (예를 들어, 사이클로알케닐), 시스, 또는 트랜스 (예를 들어, E 또는 Z)일 수 있다. 예시적인 알케닐은 하나 이상의 이중 결합들을 갖는 선택 가능하게 치환된 C_{2-24} 알킬기를 포함한다. 알케닐기는 모 분자기에 대한 적절한 부착 또는 모 분자와 또 다른 치환기 사이의 적절한 부착을 형성하도록 하나 이상의 수소들을 제거함으로써 1가 또는 다가 (multivalent) (예를 들어, 2가 (bivalent))일 수 있다. 알케닐기는 또한 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 예를 들어, 알케닐기는 알킬에 대해 본 명세서에 기술된 바와 같이, 하나 이상의 치환기들로 치환될 수 있다. 비제한적인 알케닐기들은 알릴 (Allyl), 비닐 (Vinyl), 1-부테닐, 및 2-부테닐 등을 포함한다.

[0052] "알콕시 (alkoxy)"는 $-OR$ 를 의미하고, 여기서 R은 본 명세서에 기술된 바와 같이 선택 가능하게 치환된 지방족기이다. 예시적인 알콕시기들은 이로 제한되는 것은 아니지만, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, t-부톡시, sec-부톡시, n-펜톡시, 트리할로알콕시, 예컨대 트리플루오로메톡시 등을 포함한다. 알콕시기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 예를 들어, 알콕시기는 알킬에 대해 본 명세서에 기술된 바와 같이, 하나 이상의 치환기들로 치환될 수 있다. 예시적인 치환되지 않은 알콕시기들은 C_{1-3} , C_{1-6} , C_{1-12} , C_{1-16} , C_{1-18} , C_{1-20} , 또는 C_{1-24} 알콕시기들을 포함한다.

[0053] "알콕시알킬"은 본 명세서에 정의된 바와 같은 알콕시기로 치환된, 본 명세서에 정의된 바와 같은 알킬기를 의미한다. 예시적인 치환되지 않은 알콕시알킬기들은 2 내지 12 개의 탄소들 (C_{2-12} 알콕시알킬) 뿐만 아니라 1 내지 6 개의 탄소들을 갖는 알킬기 및 1 내지 6 개의 탄소들을 갖는 알콕시기 (즉, C_{1-6} 알콕시- C_{1-6} 알킬)를 갖는 것들을 포함한다. 일부 실시 예들에서, 알콕시알킬기는 $-L-O-R$ 이고, 여기서 L 및 R 각각은 독립적으로 본

명세서에 정의된 바와 같은 알킬기이다.

[0054]

"알콕시카보닐 (alkoxycarbonyl)"은 $-C(O)-OR$ 을 의미하고, 여기서 R은 본 명세서에 기술된 바와 같이 선택 가능하게 치환된 지방족기이다. 특정한 실시 예들에서, 알콕시카보닐기는 $-C(O)-OAlk$ 이고, 여기서 Alk는 본 명세서에 정의된 바와 같은 알킬기이다. 알콕시카보닐기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 예를 들어, 알콕시카보닐기는 알킬에 대해 본 명세서에 기술된 바와 같이, 하나 이상의 치환기들로 치환될 수 있다. 예시적인 치환되지 않은 알콕시카보닐기들은 C_{2-3} , C_{2-6} , C_{2-7} , C_{2-12} , C_{2-16} , C_{2-18} , C_{2-20} , 또는 C_{2-24} 알콕시카보닐기들을 포함한다.

[0055]

"알킬"은 적어도 하나의 탄소 원자 내지 50 개의 탄소 원자들 (C_{1-50}), 예컨대 1 내지 25 개의 탄소 원자들 (C_{1-25}), 또는 1 내지 10 개의 탄소 원자들 (C_{1-10}) 을 갖는 포화된 1가 탄화수소를 의미하고, 여기서 포화된 1가 탄화수소는 모 화합물 (예를 들어, 알칸) 의 하나의 탄소 원자로부터 하나의 수소 원자를 제거함으로써 유도될 수 있다. 알킬기는 분지형, 직쇄형, 또는 사이클릭 (예를 들어, 사이클로알킬) 일 수 있다. 예시적인 알킬은 1 내지 24 개의 탄소 원자들의 분지형 또는 비분지형 포화 탄화수소기, 예컨대 메틸 (Me), 에틸 (Et), n-프로필 (nPr), 이소-프로필 (iPr), n-부틸 (nBu), 이소-부틸 (iBu), sec-부틸 (sBu), tert-부틸 (tBu), 펜틸 (Pe), n-펜틸 (nPe), 이소펜틸 (iPe), s-펜틸 (sPe), 네오펜틸 (neoPe), tert-펜틸 (tPe), 헥실 (Hx), 헵틸 (Hp), 옥틸 (Oc), 노닐 (Nn), 데실 (De), 도데실, 테트라데실, 헥사데실, 에이코실, 테트라코실, 등을 포함한다. 알킬기는 또한 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 알킬기는 모 분자기에 대한 적절한 부착 또는 모 분자기와 또 다른 치환기 사이의 적절한 부착을 형성하도록 하나 이상의 수소들을 제거함으로써 1가 또는 다가 (예를 들어, 2가) 일 수 있다. 예를 들어, 알킬기는 1, 2, 3 또는 2 개 이상의 탄소들의 알킬기들의 경우, 다음으로 구성된 그룹으로부터 독립적으로 선택된 4 개의 치환기들로 치환될 수 있다: (1) C_{1-6} 알콕시 (예를 들어, $-O-R$, 여기서 R은 C_{1-6} 알킬임); (2) C_{1-6} 알킬설퍼닐 (예를 들어, $-S(O)-R$, 여기서 R은 C_{1-6} 알킬임); (3) C_{1-6} 알킬설폰닐 (예를 들어, $-SO_2-R$, 여기서 R은 C_{1-6} 알킬임); (4) 아미노 (예를 들어, $-NR^1R^2$, 여기서 R^1 및 R^2 각각은 본 명세서에 정의된 바와 같은, 수소, 지방족, 헤테로지방족, 할로지방족, 할로헤테로지방족, 방향족, 또는 이들의 임의의 조합으로부터 독립적으로, 선택되고, 또는 R^1 및 R^2 는 각각이 부착된 질소 원자와 함께 취해져 본 명세서에 정의된 바와 같은, 헤테로사이클릴기를 형성할 수 있음); (5) 아릴; (6) 아릴알콕시 (예를 들어, $-O-L-R$, 여기서 L은 알킬이고 R은 아릴임); (7) 아릴로일 (예를 들어, $-C(O)-R$, 여기서 R은 아릴임); (8) 아지도 (예를 들어, $-N_3$); (9) 시아노 (예를 들어, $-CN$); (10) 알데하이드 (예를 들어, $-C(O)H$); (11) C_{3-8} 사이클로알킬; (12) 할로; (13) 헤테로사이클릴 (예를 들어, 본 명세서에 정의된 바와 같은, 예컨대 1, 2, 3, 또는 4 개의 비탄소 헤테로 원자들을 함유하는 5 원 고리, 6 원 고리 또는 7 원 고리); (14) 헤테로사이클릴옥시 (예를 들어, $-O-R$, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 헤테로사이클릴임); (15) 헤테로사이클릴로일 (예를 들어, $-C(O)-R$, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은, 헤테로사이클릴임); (16) 하이드록실 (예를 들어, $-OH$); (17) N-보호된 아미노; (18) 니트로 (예를 들어, $-NO_2$); (19) 옥소 (예를 들어, $=O$); (20) C_{1-6} 티오알킬 (예를 들어, $-S-R$, 여기서 R은 알킬임); (21) 티올 (예를 들어, $-SH$); (22) $-CO_2R^1$, 여기서 R^1 은 (a) 수소, (b) C_{1-6} 알킬, (c) C_{4-18} 아릴, 및 (d) C_{4-18} 아릴- C_{1-6} 알킬로 구성된 그룹으로부터 선택됨 (예를 들어, $-L-R$, 여기서 L은 C_{1-6} 알킬이고 R은 C_{4-18} 아릴임); (23) $-C(O)NR^1R^2$, 여기서 R^1 및 R^2 각각은 (a) 수소, (b) C_{1-6} 알킬, (c) C_{4-18} 아릴, 및 (d) C_{4-18} 아릴- C_{1-6} 알킬로 구성된 그룹으로부터 독립적으로 선택됨 (예를 들어, $-L-R$, 여기서 L은 C_{1-6} 알킬이고 R은 C_{4-18} 아릴임); (24) $-SO_2R^1$, 여기서 R^1 은 (a) C_{1-6} 알킬, (b) C_{4-18} 아릴, 및 (c) C_{4-18} 아릴- C_{1-6} 알킬로 구성된 그룹으로부터 선택됨 (예를 들어, $-L-R$, 여기서 L은 C_{1-6} 알킬이고 R은 C_{4-18} 아릴임); (25) $-SO_2NR^1R^2$, 여기서 R^1 및 R^2 각각은 (a) 수소, (b) C_{1-6} 알킬, (c) C_{4-18} 아릴, 및 (d) C_{4-18} 아릴- C_{1-6} 알킬로 구성된 그룹으로부터 독립적으로 선택됨 (예를 들어, $-L-R$, 여기서 L은 C_{1-6} 알킬이고 R은 C_{4-18} 아릴임); 및 (26) $-NR^1R^2$, 여기서 R^1 및 R^2 각각은 (a) 수소, (b) N-보호기, (c) C_{1-6} 알킬, (d) C_{2-6} 알케닐, (e) C_{2-6} 알키닐, (f) C_{4-18} 아릴, (g) C_{4-18} 아릴- C_{1-6} 알킬 (예를 들어, $-L-R$, 여기서 L은 C_{1-6} 알킬이고 R은 C_{4-18} 아릴임), (h) C_{3-8} 사이클로알킬, 및 (i) C_{3-8} 사이클로알킬- C_{1-6} 알킬 (예를 들어, $-L-R$, 여기서 L은 C_{1-6} 알킬이고 R은 C_{3-8} 사이클로알킬임) 로 구성된 그룹으로부터

독립적으로 선택됨, 일 실시 예에서, 카보닐기 또는 설퍼닐기를 통해 질소 원자에 결합되는 2 개의 기들은 없다. 알킬기는 하나 이상의 치환기들 (예를 들어, 하나 이상의 할로 또는 알콕시) 로 치환된 1 차 (primary), 2 차 (secondary), 또는 3 차 (tertiary) 알킬기일 수 있다. 일부 실시 예들에서, 치환되지 않은 알킬기는 C₁-3, C₁-6, C₁-12, C₁-16, C₁-18, C₁-20, 또는 C₁-24 알킬기이다.

[0056] 본 명세서에 사용된 바와 같은 "알킬 할라이드"는 하나 이상의 탄소-할로젠 결합들을 포함하는 화합물을 지칭한다. 본 명세서에 사용된 바와 같은 알킬 할라이드는 이중 탄소-탄소 결합 또는 삼중 탄소-탄소 결합이 없는 포화된 화합물들, 또는 불포화 화합물들 (예를 들어, 이중 탄소-탄소 결합 및 삼중 탄소-탄소 결합을 포함할 수도 있음) 일 수 있다.

[0057] "알킬렌", "알케닐렌" 또는 "알키닐렌"은 본 명세서에 기술된 바와 같이, 각각 알킬, 알케닐, 또는 알키닐기의 다가 (예를 들어, 2가) 형태를 의미한다. 예시적인 알킬렌기들은 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등을 포함한다. 일부 실시 예들에서, 알킬렌기는 C₁-3, C₁-6, C₁-12, C₁-16, C₁-18, C₁-20, C₁-24, C₂-3, C₂-6, C₂-12, C₂-16, C₂-18, C₂-20, 또는 C₂-24 알킬렌기이다. 다른 실시 예들에서, 알킬렌기는 C₂-3, C₂-6, C₂-12, C₂-16, C₂-18, C₂-20, 또는 C₂-24 알케닐렌 또는 알키닐렌기이다. 알킬렌, 알케닐렌, 또는 알키닐렌기는 분지형이거나 비분지형 (unbranched) 일 수 있다. 알킬렌, 알케닐렌, 또는 알키닐렌기는 또한 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 예를 들어, 알킬렌, 알케닐렌, 또는 알키닐렌기는 알킬에 대해 본 명세서에 기술된 바와 같이, 하나 이상의 치환기들로 치환될 수 있다.

[0058] "알킬설퍼닐 (alkylsulfinyl)"은 본 명세서에 정의된 바와 같은, -S(O)-기를 통해 모 분자기에 부착된 알킬기를 의미한다. 일부 실시 예들에서, 치환되지 않은 알킬설퍼닐기는 C₁-6 또는 C₁-12 알킬설퍼닐기이다. 다른 실시 예들에서, 알킬설퍼닐기는 -S(O)-R이고, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 알킬기이다.

[0059] "알킬설퍼닐알킬"은 본 명세서에 정의된 바와 같이, 알킬설퍼닐기에 의해 치환된 알킬기를 의미한다. 일부 실시 예들에서, 치환되지 않은 알킬설퍼닐알킬기는 C₂-12 또는 C₂-24 알킬설퍼닐알킬기 (예를 들어, C₁-6 알킬설퍼닐-C₁-6 알킬 또는 C₁-12 알킬설퍼닐-C₁-12 알킬) 이다. 다른 실시 예들에서, 알킬설퍼닐알킬기는 -L-S(O)-R이고, 여기서 L 및 R 각각은 독립적으로, 본 명세서에 정의된 바와 같은 알킬기이다.

[0060] "알킬설퍼닐 (alkylsulfonyl)"은 본 명세서에 정의된 바와 같이, -SO₂-기를 통해 모 분자기에 부착된 알킬기를 의미한다. 일부 실시 예들에서, 치환되지 않은 알킬설퍼닐기는 C₁-6 또는 C₁-12 알킬설퍼닐기이다. 다른 실시 예들에서, 알킬설퍼닐기는 -SO₂-R이고, 여기서 R은 선택 가능하게 치환된 알킬이다 (예를 들어, 본 명세서에 기술된 바와 같이, 선택 가능하게 치환된 C₁-12 알킬, 할로알킬, 또는 퍼플루오로알킬을 포함함).

[0061] "알킬설퍼닐알킬"은 본 명세서에 정의된 바와 같이, 알킬설퍼닐기에 의해 치환된 알킬기를 의미한다. 일부 실시 예들에서, 치환되지 않은 알킬설퍼닐알킬기는 C₂-12 또는 C₂-24 알킬설퍼닐알킬기 (예를 들어, C₁-6 알킬설퍼닐-C₁-6 알킬 또는 C₁-12 알킬설퍼닐-C₁-12 알킬) 이다. 다른 실시 예들에서, 알킬설퍼닐알킬기는 -L-SO₂-R이고, 여기서 L 및 R 각각은 독립적으로, 본 명세서에 정의된 바와 같은 알킬기이다.

[0062] "알키닐 (alkynyl)"은 적어도 2 개의 탄소 원자 내지 50 개의 탄소 원자들 (C₂-50), 예컨대 2 내지 25 개의 탄소 원자들 (C₂-25), 또는 2 내지 10 개의 탄소 원자들 (C₂-10) 및 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중 결합을 갖는 불포화된 1가 탄화수소를 의미하고, 불포화된 1가 탄화수소는 모 알킨의 하나의 탄소 원자로부터 하나의 수소 원자를 제거하는 것으로부터 유도될 수 있다. 알키닐기는 분지형, 직쇄형, 또는 사이클릭 (예를 들어, 사이클로알키닐) 일 수 있다. 예시적인 알키닐은 하나 이상의 삼중 결합들을 갖는 선택 가능하게 치환된 C₂-24 알킬기를 포함한다. 알키닐기는 사이클릭 또는 어사이클릭 (acyclic) 일 수 있고 에틸닐, 1-프로피닐, 등으로 예시된다. 알키닐기는 모 분자기에 대한 적절한 부착 또는 모 분자기와 또 다른 치환기 사이의 적절한 부착을 형성하도록 하나 이상의 수소들을 제거함으로써 1가 또는 다가 (예를 들어, 2가) 일 수 있다. 알키닐기는 또한 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 예를 들어, 알키닐기는 알킬에 대해 본 명세서에 기술된 바와 같이, 하나 이상의 치환기들로 치환될 수 있다.

[0063] "주변 온도 (ambient temperature)"는 16 °C 내지 26 °C, 예컨대 19 °C 내지 25 °C 또는 20 °C 내지 25 °C 범위의 온도를 의미한다.

- [0064] "아미드 (amide)"는 $-C(O)NR^1R^2$ 또는 $-NHCOR^1$ 을 의미하고, 여기서 R^1 및 R^2 각각은 본 명세서에 정의된 바와 같은, 수소, 지방족, 헤테로지방족, 방향족, 또는 이들의 임의의 조합으로부터 독립적으로 선택되고, 또는 여기서 R^1 및 R^2 는 각각이 부착된 질소 원자와 함께 취해져 본 명세서에 정의된 바와 같은, 헤테로사이클릴기를 형성할 수 있다.
- [0065] "아미노 (amino)"는 $-NR^1R^2$ 를 의미하고, 여기서 R^1 및 R^2 각각은 본 명세서에 정의된 바와 같은, 수소, 선택 가능하게 치환된 지방족, 선택 가능하게 치환된 헤테로지방족, 선택 가능하게 치환된 방향족, 선택 가능하게 치환된 헤테로방향족, 선택 가능하게 치환된 실릴, 또는 선택 가능하게 치환된 실릴옥시, 또는 이들의 임의의 조합으로부터 독립적으로 선택되고; 또는 여기서 R^1 및 R^2 는 각각이 부착된 질소 원자와 함께 취해져, 본 명세서에 정의된 바와 같은, 헤테로사이클릴기를 형성할 수 있다. 특정한 실시 예들에서, R^1 및 R^2 각각은 독립적으로 H, 선택 가능하게 치환된 알킬, 선택 가능하게 치환된 알콕시, 선택 가능하게 치환된 아릴, 선택 가능하게 치환된 아릴옥시, 선택 가능하게 치환된 알킬-아릴, 선택 가능하게 치환된 아릴-알킬, 선택 가능하게 치환된 실릴, 또는 선택 가능하게 치환된 실릴옥시이다. 특정한 실시 예들에서, R^1 및 R^2 는 선택 가능하게 치환된 헤테로사이클릴을 형성하도록 각각이 부착된 질소 원자와 함께 취해질 수 있다.
- [0066] "아미노알킬 (aminoalkyl)"은 본 명세서에 정의된 바와 같은 아미노기에 의해 치환된, 본 명세서에 정의된 바와 같은 알킬기를 의미한다. 일부 실시 예들에서, 아미노알킬기는 $-L-NR^1R^2$ 이고, 여기서 L은 본 명세서에 정의된 바와 같은 알킬기이고, R^1 및 R^2 각각은 본 명세서에 정의된 바와 같은, 수소, 지방족, 헤테로지방족, 또는 방향족 또는 이들의 임의의 조합으로부터 독립적으로 선택되고; 또는 R^1 및 R^2 는 각각이 부착된 질소 원자와 함께 취해져, 본 명세서에 정의된 바와 같은, 헤테로사이클릴기를 형성할 수 있다. 다른 실시 예들에서, 아미노알킬기는 $-L-C(R^1R^2)(R^3)-R^4$ 이고, 여기서 L은 본 명세서에 정의된 바와 같은 공유 결합 또는 알킬기이고; R^1 및 R^2 각각은 본 명세서에 정의된 바와 같은, 수소, 지방족, 헤테로지방족, 또는 방향족, 또는 이들의 임의의 조합으로부터 독립적으로 선택되고; 또는 R^1 및 R^2 는 각각이 부착된 질소 원자와 함께 취해져 본 명세서에 정의된 바와 같은, 헤테로사이클릴기를 형성할 수 있고; 그리고 R^3 및 R^4 각각은 독립적으로 H 또는 본 명세서에 정의된 바와 같은 알킬이다.
- [0067] "아미노옥시 (aminooxy)"는 본 명세서에 정의된 바와 같은 아미노기에 의해 치환된, 본 명세서에 정의된 바와 같은 옥시기를 의미한다. 일부 실시 예들에서, 아미노옥시기는 $-O-NR^1R^2$ 를 의미하고, 여기서 R^1 및 R^2 각각은 본 명세서에 정의된 바와 같은, 수소, 선택 가능하게 치환된 지방족, 선택 가능하게 치환된 헤테로지방족, 선택 가능하게 치환된 방향족, 선택 가능하게 치환된 헤테로방향족, 선택 가능하게 치환된 실릴, 또는 선택 가능하게 치환된 실릴옥시, 또는 이들의 임의의 조합으로부터 독립적으로 선택되고; 또는 R^1 및 R^2 는 각각이 부착된 질소 원자와 함께 취해져, 본 명세서에 정의된 바와 같은, 헤테로사이클릴기를 형성할 수 있다. 특정한 실시 예들에서, R^1 및 R^2 각각은 독립적으로 H, 선택 가능하게 치환된 알킬, 선택 가능하게 치환된 알콕시, 선택 가능하게 치환된 아릴, 선택 가능하게 치환된 아릴옥시, 선택 가능하게 치환된 알킬-아릴, 선택 가능하게 치환된 아릴-알킬, 선택 가능하게 치환된 실릴, 또는 선택 가능하게 치환된 실릴옥시이다.
- [0068] "방향족 (aromatic)"은 달리 명시되지 않는 한, 단일 고리 (예를 들어, 페닐) 또는 적어도 하나의 고리가 방향족인 복수의 축합 고리들 (예를 들어, 나프틸, 인돌릴, 또는 피라졸로피리디닐)을 갖는 5 내지 15 개의 고리 원자들로부터 사이클릭, 공액기 (conjugated group) 또는 모이어티를 의미하고; 즉, 적어도 하나의 고리, 및 선택 가능하게 복수의 축합 고리들은 연속적인, 비국소 (delocalized) π -전자 시스템을 갖는다. 통상적으로, 평면 외 (out of plane) π -전자들의 수는 Huckel 규칙 ($4n + 2$)에 대응한다. 모 구조체에 대한 부착 지점은 통상적으로 축합 고리 시스템의 방향족 부분을 통한다. 방향족기는 예를 들어, 본 명세서에 기술된 작용기에 의해 치환되거나 치환되지 않는다. 예를 들어, 방향족기는 알킬 및/또는 아릴에 대해 본 명세서에 기술된 바와 같이, 하나 이상의 치환기들로 치환될 수 있다.
- [0069] "방향족-카보닐"은 본 명세서에 개시된 화합물에 커플링되거나 커플링될 수 있는 방향족기를 의미하고, 방향족기는 카보닐기 ($-C(O)-$)를 통해 커플링되거나 커플링되게 된다. 일부 실시 예들에서, 방향족-카보닐기는 $-C(O)-R$ 이고, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 선택 가능하게 치환된 방향족기이다.

- [0070] "방향족-카보닐옥시"는 본 명세서에 개시된 화합물에 커플링되거나 커플링될 수 있는 방향족기를 의미하고, 방향족기는 카보닐옥시기 ($-OC(O)-$)를 통해 커플링되거나 커플링되게 된다. 일부 실시 예들에서, 방향족-카보닐옥시기는 $-OC(O)-R$ 이고, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 선택 가능하게 치환된 방향족기이다.
- [0071] "방향족-옥시"는 본 명세서에 개시된 화합물에 커플링되거나 커플링될 수 있는 방향족기를 의미하고, 방향족기는 옥시기 ($-O-$)를 통해 커플링되거나 커플링되게 된다. 일부 실시 예들에서, 방향족-옥시기는 $-O-R$ 이고, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 선택 가능하게 치환된 방향족기이다.
- [0072] "방향족-옥시카보닐"은 본 명세서에 개시된 화합물에 커플링되거나 커플링될 수 있는 방향족기를 의미하고, 방향족기는 옥시카보닐기 ($-C(O)O-$)를 통해 커플링되거나 커플링되게 된다. 일부 실시 예들에서, 방향족-카보닐기는 $-C(O)O-R$ 이고, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 선택 가능하게 치환된 방향족기이다.
- [0073] "아릴"은 적어도 5 개의 탄소 원자들 내지 15 개의 탄소 원자들 (C_{5-15}), 예컨대 5 내지 10 개의 탄소 원자들 (C_{5-10})을 포함하고, 단일 고리 또는 복수의 축합 고리들을 갖는 방향족 카보사이클릭기를 의미하고, 축합 고리들은 본 명세서에 개시된 화합물들의 나머지 포지션에 대한 부착 지점이 방향족 카보사이클릭기의 원자를 통한다면 방향족일 수 있거나 아닐 수도 있다. 아릴기들은 수소 이외의 하나 이상의 기들, 예컨대 지방족, 헤테로지방족, 방향족, 다른 작용기들, 또는 이들의 임의의 조합으로 치환될 수도 있다. 예시적인 아릴기들은 벤질, 나프탈렌, 페닐, 비페닐, 및 페녹시벤젠 등을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 용어 아릴은 또한 방향족기의 고리 내에 혼입된 적어도 하나의 헤테로원자를 갖는 방향족기를 함유하는 기로서 정의되는, 헤테로아릴(heteroaryl)을 포함한다. 헤테로원자들의 예들은 이로 제한되는 것은 아니지만, 질소, 산소, 황, 및 인을 포함한다. 유사하게, 용어 아릴에 또한 포함되는 용어 비헤테로아릴(non-heteroaryl)은 헤테로원자를 함유하지 않는 방향족기를 함유하는 기를 정의한다. 아릴기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 아릴기는 다음으로 구성된 그룹으로부터 독립적으로 선택된 1, 2, 3, 4 또는 5 개의 치환기들로 치환될 수 있다: (1) C_{1-6} 알카노일 (예를 들어, $-C(O)-R$, 여기서 R은 C_{1-6} 알킬임); (2) C_{1-6} 알킬; (3) C_{1-6} 알콕시 (예를 들어, $-O-R$, 여기서 R은 C_{1-6} 알킬임); (4) C_{1-6} 알콕시- C_{1-6} 알킬 (예를 들어, $-L-O-R$, 여기서 L 및 R 각각은 독립적으로 C_{1-6} 알킬임); (5) C_{1-6} 알킬설퍼닐 (예를 들어, $-S(O)-R$, 여기서 R은 C_{1-6} 알킬임); (6) C_{1-6} 알킬설퍼닐- C_{1-6} 알킬 (예를 들어, $-L-S(O)-R$, 여기서 L 및 R 각각이 독립적으로 C_{1-6} 알킬임); (7) C_{1-6} 알킬설폰닐 (예를 들어, $-SO_2-R$, 여기서 R은 C_{1-6} 알킬임); (8) C_{1-6} 알킬설폰닐- C_{1-6} 알킬 (예를 들어, $-L-SO_2-R$, 여기서 L 및 R 각각은 독립적으로 C_{1-6} 알킬); (9) 아릴; (10) 아미노 (예를 들어, $-NR^1R^2$, 여기서 R^1 및 R^2 각각은, 본 명세서에 정의된 바와 같은, 수소, 지방족, 헤테로지방족, 할로지방족, 할로헤테로지방족, 방향족, 또는 이들의 임의의 조합으로부터 독립적으로 선택되고, 또는 R^1 및 R^2 는 각각이 부착된 질소 원자와 함께 취해져, 본 명세서에 정의된 바와 같은, 헤테로사이클릭기를 형성할 수 있음); (11) C_{1-6} 아미노알킬 (예를 들어, $-L^1-NR^1R^2$ 또는 $-L^2-C(NR^1R^2)(R^3)-R^4$, 여기서 L^1 은 C_{1-6} 알킬이고; L^2 는 공유 결합 또는 C_{1-6} 알킬이고; R^1 및 R^2 각각은 본 명세서에 정의된 바와 같은, 수소, 지방족, 헤테로지방족, 할로지방족, 할로헤테로지방족, 방향족, 또는 이들의 임의의 조합으로부터 독립적으로 선택되거나, R^1 및 R^2 는 각각이 부착된 질소 원자와 함께 취해져, 본 명세서에 정의된 바와 같은, 헤테로사이클릭기를 형성할 수 있고; 그리고 R^3 및 R^4 각각은 독립적으로 H 또는 C_{1-6} 알킬임); (12) 헤테로아릴; (13) C_{4-18} 아릴- C_{1-6} 알킬 (예를 들어, $-L-R$, 여기서 L은 C_{1-6} 알킬이고 R은 C_{4-18} 아릴임); (14) 아릴로일 (예를 들어, $-C(O)-R$, R은 아릴임); (15) 아지도 (예를 들어, $-N_3$); (16) 시아노 (예를 들어, $-CN$); (17) C_{1-6} 아지도알킬 (예를 들어, $-L-N_3$, 여기서 L은 C_{1-6} 알킬임); (18) 알데하이드 (예를 들어, $-C(O)H$); (19) 알데하이드- C_{1-6} 알킬 (예를 들어, $-L-C(O)H$, 여기서 L은 C_{1-6} 알킬임); (20) C_{3-8} 사이클로알킬; (21) C_{3-8} 사이클로알킬- C_{1-6} 알킬 (예를 들어, $-L-R$, 여기서 L은 C_{1-6} 알킬이고 R은 C_{3-8} 사이클로알킬임); (22) 할로; (23) C_{1-6} 할로알킬 (예를 들어, $-L^1-X$ 또는 $-L^2-C(X)(R^1)-R^2$, 여기서 L^1 은 C_{1-6} 알킬이고; L^2 는 공유 결합 또는 C_{1-6} 알킬이고; X는 플루오로, 브로모, 클로로, 또는 요오도이고; 그리고 R^1 및 R^2 각각은 독립적으로 H 또는 C_{1-6} 알킬임); (24) 헤테로사이클릴 (예를 들어, 본 명세서에 정의된 바와 같은, 1, 2, 3, 또는 4 개의 비탄소 헤테로원자들을 함유하는 5 원 고리, 6 원 고리 또는 7 원 고리); (25) 헤테로사이클릴옥시 (예를 들어, $-O-R$, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와

같은 헤테로사이클릴임); (26) 헤테로사이클릴로일 (예를 들어, $-C(O)-R$, 여기서 R 은 본 명세서에 정의된 바와 같은, 헤테로사이클릴임); (27) 하이드록실 ($-OH$); (28) C_{1-6} 하이드록시알킬 (예를 들어, $-L^1-OH$ 또는 $-L^2-C(OH)(R^1)-R^2$, 여기서 L^1 은 C_{1-6} 알킬이고; L^2 는 공유 결합 또는 알킬이고; 그리고 R^1 및 R^2 각각은 독립적으로, H 또는 본 명세서에 정의된 바와 같은 C_{1-6} 알킬임); (29) 니트로; (30) C_{1-6} 니트로알킬 (예를 들어, $-L^1-NO$ 또는 $-L^2-C(NO)(R^1)-R^2$, 여기서 L^1 은 C_{1-6} 알킬이고; L^2 는 공유 결합 또는 알킬이고; 그리고 R^1 및 R^2 각각은 독립적으로, H 또는 본 명세서에 정의된 바와 같은 C_{1-6} 알킬임); (31) *N*-보호된 아미노; (32) *N*-보호된 아미노- C_{1-6} 알킬; (33) 옥소 (예를 들어, $=O$); (34) C_{1-6} 티오알킬 (예를 들어, $-S-R$, 여기서 R 은 C_{1-6} 알킬임); (35) 티오- C_{1-6} 알콕시- C_{1-6} 알킬 (예를 들어, $-L-S-R$, 여기서 L 및 R 각각은 독립적으로 C_{1-6} 알킬임); (36) $-(CH_2)_rCO_2R^1$, 여기서 r 은 0 내지 4의 정수이고, R^1 은 (a) 수소, (b) C_{1-6} 알킬, (c) C_{4-18} 아릴, 및 (d) C_{4-18} 아릴- C_{1-6} 알킬로 구성된 그룹으로부터 선택됨 (예를 들어, $-L-R$, 여기서 L 은 C_{1-6} 알킬이고 R 은 C_{4-18} 아릴임); (37) $-(CH_2)_rCONR^1R^2$, 여기서 r 은 0 내지 4의 정수이고, R^1 및 R^2 각각은 (a) 수소, (b) C_{1-6} 알킬, (c) C_{4-18} 아릴, 및 (d) C_{4-18} 아릴- C_{1-6} 알킬로 구성된 그룹으로부터 독립적으로 선택됨 (예를 들어, $-L-R$, 여기서 L 은 C_{1-6} 알킬이고 R 은 C_{4-18} 아릴임); (38) $-(CH_2)_rSO_2R^1$, 여기서 r 은 0 내지 4의 정수이고, R^1 은 (a) C_{1-6} 알킬, (b) C_{4-18} 아릴, 및 (c) C_{4-18} 아릴- C_{1-6} 알킬로 구성된 그룹으로부터 선택됨 (예를 들어, $-L-R$, 여기서 L 은 C_{1-6} 알킬이고 R 은 C_{4-18} 아릴임); (39) $-(CH_2)_rSO_2NR^1R^2$, 여기서 r 은 0 내지 4의 정수이고, R^1 및 R^2 각각은, (a) 수소, (b) C_{1-6} 알킬, (c) C_{4-18} 아릴, 및 (d) C_{4-18} 아릴- C_{1-6} 알킬로 구성된 그룹으로부터 독립적으로 선택됨 (예를 들어, $-L-R$, 여기서 L 은 C_{1-6} 알킬이고 R 은 C_{4-18} 아릴); (40) $-(CH_2)_rNR^1R^2$, 여기서 r 은 0 내지 4의 정수이고, R^1 및 R^2 각각은, (a) 수소, (b) *N*-보호기, (c) C_{1-6} 알킬, (d) C_{2-6} 알케닐, (e) C_{2-6} 알키닐, (f) C_{4-18} 아릴, (g) C_{4-18} 아릴- C_{1-6} 알킬 (예를 들어, $-L-R$, 여기서 L 은 C_{1-6} 알킬이고 R 은 C_{4-18} 아릴임), (h) C_{3-8} 사이클로알킬, 및 (i) C_{3-8} 사이클로알킬- C_{1-6} 알킬로 구성된 그룹으로부터 독립적으로 선택됨 (예를 들어, $-L-R$, 여기서 L 은 C_{1-6} 알킬이고 R 은 C_{3-8} 사이클로알킬임), 일 실시 예에서 카보닐기 또는 설폰닐기를 통해 질소 원자에 결합되는 2 개의 기들은 없음; (41) 티올 (예를 들어, $-SH$); (42) 퍼플루오로알킬 (예를 들어, $-(CF_2)_nCF_3$, 여기서 n 은 0 내지 10의 정수임); (43) 퍼플루오로알콕시 (예를 들어, $-O-(CF_2)_nCF_3$, 여기서 n 은 0 내지 10의 정수임); (44) 아릴옥시 (예를 들어, $-O-R$, R 은 아릴임); (45) 사이클로알콕시 (예를 들어, $-O-R$, 여기서 R 은 사이클로알킬임); (46) 사이클로알킬알콕시 (예를 들어, $-O-L-R$, 여기서 L 은 알킬이고 R 은 사이클로알킬임); 및 (47) 아릴알콕시 (예를 들어, $-O-L-R$, L 은 알킬이고 R 은 아릴임). 특정한 실시 예들에서, 치환되지 않은 아릴기는 C_{4-18} , C_{4-14} , C_{4-12} , C_{4-10} , C_{6-18} , C_{6-14} , C_{6-12} , 또는 C_{6-10} 아릴기이다.

[0074]

"아릴-알킬", "아릴-알케닐" 및 "아릴-알키닐"은 본 명세서에 정의된 바와 같은, 각각 알킬기, 알케닐기 또는 알키닐기를 통해 모 분자기에 커플링 (또는 부착) 되거나 될 수 있는, 본 명세서에 정의된 바와 같은 아릴기를 의미한다. 아릴-알킬기, 아릴-알케닐기 및/또는 아릴-알키닐기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 예를 들어, 아릴-알킬기, 아릴-알케닐기 및/또는 아릴-알키닐기는 아릴 및/또는 알킬에 대해 본 명세서에 기술된 바와 같이, 하나 이상의 치환기들로 치환될 수 있다. 예시적인 치환되지 않은 아릴-알킬기들은 7 내지 16 개의 탄소들 (C_{7-16} 아릴-알킬기), 뿐만 아니라 4 내지 18 개의 탄소들을 갖는 아릴기 및 1 내지 6 개의 탄소들을 갖는 알킬기 (즉, C_{4-18} 아릴- C_{1-6} 알킬) 를 갖는 것이다. 예시적인 치환되지 않은 아릴-알케닐기들은 7 내지 16 개의 탄소들 (C_{7-16} 아릴-알케닐), 뿐만 아니라 4 내지 18 개의 탄소들을 갖는 아릴기 및 2 내지 6 개의 탄소들을 갖는 알케닐기 (즉, C_{4-18} 아릴- C_{2-6} 알케닐) 를 갖는 것이다. 예시적인 치환되지 않은 아릴-알키닐기들은 7 내지 16 개의 탄소들 (C_{7-16} 아릴-알키닐), 뿐만 아니라 4 내지 18 개의 탄소들을 갖는 아릴기 및 2 내지 6 개의 탄소들을 갖는 알키닐기 (즉, C_{4-18} 아릴- C_{2-6} 알키닐) 를 갖는 것이다. 일부 실시 예들에서, 아릴-알킬기는 $-L-R$ 이고, 여기서 L 은 본 명세서에 정의된 바와 같은 알킬기 또는 알킬렌기이고, R 은 본 명세서에 정의된 바와 같은

아릴기이다. 일부 실시 예들에서, 아릴-알케닐기는 -L-R이고, 여기서 L은 본 명세서에 정의된 바와 같은 알케닐기 또는 알케닐렌기이고, R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 아릴기이다. 일부 실시 예들에서, 아릴-알킬닐기는 -L-R이고, 여기서 L은 본 명세서에 정의된 바와 같은 알킬닐기 또는 알킬닐렌기이고, R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 아릴기이다.

[0075] "아릴렌 (arylene)"은 본 명세서에 기술된 바와 같이, 아릴기의 다가 (예를 들어, 2가) 형태를 의미한다. 예시적인 아릴렌기들은 페닐렌, 나프틸렌, 비페닐렌, 트리페닐렌, 디페닐 에테르, 아세나프테닐렌, 안트릴렌, 또는 페난트릴렌을 포함한다. 일부 실시 예들에서, 아릴렌기는 C₄₋₁₈, C₄₋₁₄, C₄₋₁₂, C₄₋₁₀, C₆₋₁₈, C₆₋₁₄, C₆₋₁₂, 또는 C₆₋₁₀ 아릴렌기이다. 아릴렌기는 분지형이거나 비분지형일 수 있다. 아릴렌기는 또한 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 예를 들어, 아릴렌기는 아릴에 대해 본 명세서에 기술된 바와 같이, 하나 이상의 치환기들로 치환될 수 있다.

[0076] "아릴알콕시 (arylalkoxy)"는 본 명세서에 정의된 바와 같은, 산소 원자를 통해 모 분자기에 부착된 아릴-알킬기를 의미한다. 일부 실시 예들에서, 아릴알콕시기는 -O-L-R이고, 여기서 L은 본 명세서에 정의된 바와 같은 알킬기이고, R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 아릴기이다.

[0077] "아릴옥시 (aryloxy)"는 -OR를 의미하고, 여기서 R은 본 명세서에 기술된 바와 같이 선택 가능하게 치환된 아릴기이다. 일부 실시 예들에서, 치환되지 않은 아릴옥시기는 C₄₋₁₈ 또는 C₆₋₁₈ 아릴옥시기이다. 다른 실시 예들에서, R은 알킬, 알카노일, 아미노, 및 하이드록실 등으로 선택 가능하게 치환된 아릴기이다.

[0078] "아릴옥시카보닐 (aryloxycarbonyl)"은 본 명세서에 정의된 바와 같은, 카보닐기를 통해 모 분자기에 부착된 아릴옥시기를 의미한다. 일부 실시 예들에서, 치환되지 않은 아릴옥시카보닐기는 C₅₋₁₉ 아릴옥시카보닐기이다. 다른 실시 예들에서, 아릴옥시카보닐기는 본 명세서에 정의된 바와 같이, R이 아릴기인, -C(O)O-R이다.

[0079] "아릴로일 (aryloyl)"은 카보닐기를 통해 모 분자기에 부착된 아릴기를 의미한다. 일부 구현 예들에서, 치환되지 않은 아릴로일기는 C₇₋₁₁ 아릴로일 또는 C₅₋₁₉ 아릴로일기이다. 다른 실시 예들에서, 아릴로일기는 -C(O)-R이고, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 아릴기이다.

[0080] "아릴로일옥시 (aryloyloxy)"는 옥시기를 통해 모 분자기에 부착된, 본 명세서에 정의된 바와 같은 아릴로일기를 의미한다. 일부 실시 예들에서, 치환되지 않은 아릴로일옥시기는 C₅₋₁₉ 아릴로일옥시기이다. 다른 실시 예들에서, 아릴로일옥시기는 -OC(O)-R이고, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 아릴기이다.

[0081] "아지도 (azido)"는 -N₃기를 의미한다.

[0082] "아지도알킬 (azidoalkyl)"은 본 명세서에 정의된 바와 같은, 알킬기를 통해 모 분자기에 부착된 아지도기를 의미한다. 일부 실시 예들에서, 아지도알킬기는 -L-N₃이고, 여기서 L은 본 명세서에 정의된 바와 같은 알킬기이다.

[0083] "아조 (azo)"는 -N=N-기를 의미한다.

[0084] "카바모일 (carbamoyl)"은 본 명세서에 정의된 바와 같은, 카보닐기를 통해 모 분자기에 부착된 아미노기를 의미한다. 일부 실시 예들에서, 카바모일은 -C(O)NR¹R²기이고, 여기서 R¹ 및 R² 각각은 본 명세서에 정의된 바와 같은, 수소, 선택 가능하게 치환된 지방족, 선택 가능하게 치환된 헤테로지방족, 선택 가능하게 치환된 방향족, 선택 가능하게 치환된 헤테로방향족, 선택 가능하게 치환된 실릴, 또는 선택 가능하게 치환된 실릴옥시, 또는 이들의 임의의 조합으로부터 독립적으로 선택되고; 또는 여기서 R¹ 및 R²는 각각이 부착된 질소 원자와 함께 취해져, 본 명세서에 정의된 바와 같은, 헤테로사이클릴기를 형성할 수 있다.

[0085] "카바모일옥시 (carbamoyloxy)"는 본 명세서에 정의된 바와 같은 n 옥시기를 통해 모 분자기에 부착된, 본 명세서에 정의된 바와 같은 카바모일기를 의미한다. 일부 실시 예들에서, 카바모일은 -OC(O)NR¹R²기이고, 여기서 R¹ 및 R² 각각은 본 명세서에 정의된 바와 같은, 수소, 선택 가능하게 치환된 지방족, 선택 가능하게 치환된 헤테로지방족, 선택 가능하게 치환된 방향족, 선택 가능하게 치환된 헤테로방향족, 선택 가능하게 치환된 실릴, 또는 선택 가능하게 치환된 실릴옥시, 또는 이들의 임의의 조합으로부터 독립적으로 선택되고; 또는 여기서 R¹ 및 R²는 각각이 부착된 질소 원자와 함께 취해져, 본 명세서에 정의된 바와 같은, 헤테로사이클릴기를 형성할 수 있다.

다.

- [0086] "카보이미도일 (carbonimidoyl)"은 $-C(NR)-$ 기를 의미한다. 일부 실시 예들에서, R은 수소, 본 명세서에 정의된 바와 같은, 선택 가능하게 치환된 지방족, 선택 가능하게 치환된 헤테로지방족, 선택 가능하게 치환된 방향족, 선택 가능하게 치환된 헤테로방향족, 선택 가능하게 치환된 실릴, 선택 가능하게 치환된 알킬, 선택 가능하게 치환된 아릴, 선택 가능하게 치환된 알킬-아릴, 또는 선택 가능하게 치환된 아릴-알킬, 선택 가능하게 치환된 실릴옥시, 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된다.
- [0087] "카보닐 (carbonyl)"은 또한 $>C=O$ 로 나타낼 수 있는 $-C(O)-$ 기를 의미한다.
- [0088] "카복실 (carboxyl)"은 $-CO_2H$ 기 또는 이의 음이온을 의미한다.
- [0089] "촉매 (catalyst)"는 당업자에 의해 용이하게 이해될 바와 같이, 합성 반응을 촉진할 수 있는, 일반적으로 반응 물질들에 비해 소량으로 존재하는 화합물을 의미한다. 일부 실시 예들에서, 촉매들은 전이 금속 배위 착체를 포함할 수도 있다.
- [0090] "시아나토 (cyanato)"는 $-OCN$ 기를 의미한다.
- [0091] "시아노 (cyano)"는 $-CN$ 기를 의미한다.
- [0092] "사이클로지방족 (cycloaliphatic)"은 본 명세서에 정의된 바와 같은, 사이클릭인 지방족기를 의미한다.
- [0093] "사이클로알콕시 (cycloalkoxy)"는 산소 원자를 통해 모 분자에 부착된, 본 명세서에 정의된 바와 같은 사이클로알킬기를 의미한다. 일부 실시 예들에서, 사이클로알콕시기는 $-O-R$ 이고, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 사이클로알킬기이다.
- [0094] "사이클로알킬알콕시 (cycloalkylalkoxy)"는 $-O-L-R$ 기를 의미하고, 여기서 L은 본 명세서에 정의된 바와 같은 알킬기 또는 알킬렌기이고, R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 사이클로알킬기이다.
- [0095] "사이클로알킬 (cycloalkyl)"은 달리 명시되지 않는 한, 3 내지 8 개의 탄소들의 1가 포화 또는 불포화 비방향족 사이클릭 탄화수소기를 의미하고, 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 비사이클로[2.2.1.헵틸] 등으로 예시된다. 사이클로알킬기는 또한 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 예를 들어, 사이클로알킬기는 알킬에 대해 본 명세서에 기술된 것들을 포함하는 하나 이상의 기들로 치환될 수 있다. 또한, 사이클로알킬은 하나 이상의 이중 결합들 및/또는 삼중 결합들을 포함할 수도 있다.
- [0096] "사이클로헤테로지방족 (cycloheteroaliphatic)"은 본 명세서에 정의된 바와 같은, 사이클릭인 헤테로지방족기를 의미한다.
- [0097] "디실라닐 (disilanyl)"은 Si-Si 결합을 함유하는 기를 의미한다. 일부 실시 예들에서, 디실라닐기는 $-SiR^{S1}R^{S2}-SiR^{S3}R^{S4}-$ 또는 $-SiR^{S1}R^{S2}-SiR^{S3}R^{S4}-$ 기이고, R^{S1} , R^{S2} , R^{S3} , R^{S4} , 및 R^{S5} 각각은 독립적으로 H, 선택 가능하게 치환된 지방족, 선택 가능하게 치환된 헤테로지방족, 선택 가능하게 치환된 방향족, 선택 가능하게 치환된 헤테로방향족, 또는 선택 가능하게 치환된 아미노이다.
- [0098] "디설파이드 (disulfide)"는 $-SSR$ 을 의미하고, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은, 수소, 지방족, 헤테로지방족, 할로지방족, 할로헤테로지방족, 방향족, 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된다.
- [0099] "전자 공여기 (electron-donating group)"는 공진 (resonance) 에 의해서와 같이, 직접적으로 부착되는 고리 내로 전자 밀도의 적어도 일부를 공여할 수 있는 작용기를 의미한다.
- [0100] "전자 인출기 (electron-withdrawing group)"는 유도성 전자 인출에 의해서와 같이, 직접적으로 부착되는 고리로부터 전자 밀도를 수용할 수 있는 작용기를 의미한다.
- [0101] "할로 (halo)"는 F, Cl, Br, 또는 I를 의미한다.
- [0102] "칼코젠 (chalcogen)"은 O, S, Se 또는 Te를 의미한다.
- [0103] "할로지방족 (haloaliphatic)"은 하나 이상의 수소 원자들, 예컨대 1 내지 10 개의 수소 원자들이 독립적으로 할로젠 원자, 예컨대 플루오로, 브로모, 클로로, 또는 요오도로 대체되는, 본 명세서에 정의된 바와 같은 지방족기를 의미한다.
- [0104] "할로알킬 (haloalkyl)"은 하나 이상의 수소 원자들, 예컨대 1 내지 10 개의 수소 원자들이 독립적으로 할로젠

원자, 예컨대 플루오로, 브로모, 클로로, 또는 요오도로 대체되는, 본 명세서에 정의된 바와 같은 알킬기를 의미한다. 독립적인 실시 예에서, 할로알킬은 $-CX_3$ 기일 수 있고, 여기서 X 각각은 독립적으로 플루오로, 브로모, 클로로, 또는 요오도로부터 선택될 수 있다. 일부 실시 예들에서, 할로알킬기는 $-L-X$ 이고, 여기서 L은 본 명세서에 정의된 바와 같은 알킬기이고, X는 플루오로, 브로모, 클로로, 또는 요오도이다. 다른 실시 예들에서, 할로알킬기는 $-L-C(X)(R^1)-R^2$ 이고, 여기서 L은 본 명세서에 정의된 바와 같은 공유 결합 또는 알킬기이고; X는 플루오로, 브로모, 클로로 또는 요오도이고; R^1 및 R^2 각각은 독립적으로 H 또는 본 명세서에 정의된 바와 같은 알킬이다.

[0105] "할로헤테로지방족 (haloheteroaliphatic)"은 하나 이상의 수소 원자들, 예컨대 1 내지 10 개의 수소 원자들이 독립적으로 할로겐 원자, 예컨대 플루오로, 브로모, 클로로, 또는 요오도로 대체되는, 본 명세서에 정의된 바와 같은 헤테로지방족을 의미한다.

[0106] "헤테로지방족 (heteroaliphatic)"은 본 명세서에 정의된 바와 같은, 이로 제한되는 것은 아니지만, 기 내에 산소, 질소, 황, 실리콘, 붕소, 셀레늄, 인, 및 이들의 산화된 형태들로부터 선택될 수 있는 적어도 1 내지 20 개의 헤테로원자들, 예컨대 1 내지 15 개의 헤테로원자들, 또는 1 내지 5 개의 헤테로원자들을 포함하는 지방족기를 의미한다. 헤테로지방족기는 예를 들어, 본 명세서에 기술된 작용기에 의해 치환되거나 치환되지 않는다. 예를 들어, 헤테로지방족기는 알킬에 대해 본 명세서에 기술된 바와 같이, 하나 이상의 치환기들로 치환될 수 있다.

[0107] "헤테로지방족-카보닐"은 본 명세서에 개시된 화합물에 커플링되거나 커플링될 수 있는 헤테로지방족기를 의미하고, 헤테로지방족기는 카보닐기 ($-C(O)-$)를 통해 커플링되거나 커플링되게 된다. 일부 실시 예들에서, 헤테로지방족-카보닐기는 $-C(O)-R$ 이고, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 선택 가능하게 치환된 헤테로지방족기이다.

[0108] "헤테로지방족-카보닐옥시"는 본 명세서에 개시된 화합물에 커플링되거나 커플링될 수 있는 헤테로지방족기를 의미하고, 헤테로지방족기는 카보닐옥시기 ($-OC(O)-$)를 통해 커플링되거나 커플링되게 된다. 일부 실시 예들에서, 헤테로지방족-카보닐옥시기는 $-OC(O)-R$ 이고, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 선택 가능하게 치환된 헤테로지방족기이다.

[0109] "헤테로지방족-옥시"는 본 명세서에 개시된 화합물에 커플링되거나 커플링될 수 있는 헤테로지방족기를 의미하고, 헤테로지방족기는 옥시기 ($-C(O)-$)를 통해 커플링되거나 커플링되게 된다. 일부 실시 예들에서, 헤테로지방족-옥시기는 $-O-R$ 이고, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 선택 가능하게 치환된 헤테로지방족기이다.

[0110] "헤테로지방족-옥시카보닐"은 본 명세서에 개시된 화합물에 커플링되거나 커플링될 수 있는 헤테로지방족기를 의미하고, 헤테로지방족기는 옥시카보닐기 ($-C(O)O-$)를 통해 커플링되거나 커플링되게 된다. 일부 실시 예들에서, 헤테로지방족-옥시카보닐기는 $-C(O)O-R$ 이고, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 선택 가능하게 치환된 헤테로지방족기이다.

[0111] "헤테로알킬", "헤테로알케닐" 및 "헤테로알킬닐"은 각각 본 명세서에 정의된 바와 같은 알킬기, 알케닐기, 또는 알킬닐기 (분지형, 직쇄형, 또는 사이클릭일 수 있음)를 의미하고, 이로 제한되는 것은 아니지만, 기 내에 산소, 질소, 황, 실리콘, 붕소, 셀레늄, 인, 및 이들의 산화된 형태들로부터 선택될 수 있는 적어도 1 개의 헤테로원자 내지 20 개의 헤테로원자들, 예컨대 1 내지 15 개의 헤테로원자들, 또는 1 내지 5 개의 헤테로원자들을 포함한다.

[0112] "헤테로알킬렌", "헤테로알케닐렌" 및 "헤테로알킬닐렌"은 각각 본 명세서에 기술된 바와 같이, 헤테로알킬기, 헤테로알케닐기, 또는 헤테로알킬닐기의 다가 (예를 들어, 2가) 형태를 의미한다.

[0113] "헤테로방향족"은 이로 제한되는 것은 아니지만, 기 내에 산소, 질소, 황, 실리콘, 붕소, 셀레늄, 인, 및 이들의 산화된 형태들로부터 선택될 수 있는 적어도 1 내지 20 개의 헤테로원자들, 예컨대 1 내지 15 개의 헤테로원자들, 또는 1 내지 5 개의 헤테로원자들을 포함하는 본 명세서에 정의된 바와 같은, 방향족기를 의미한다. 헤테로방향족기는 예를 들어, 본 명세서에 기술된 작용기에 의해 치환되거나 치환되지 않는다. 예를 들어, 헤테로방향족기는 알킬 및/또는 아릴에 대해 본 명세서에 기술된 바와 같이, 하나 이상의 치환기들로 치환될 수 있다.

[0114] "헤테로방향족-카보닐"은 본 명세서에 개시된 화합물에 커플링되거나 커플링될 수 있는 헤테로방향족기를 의미

하고, 헤테로지방족기는 카보닐기 ($-C(O)-$) 를 통해 커플링되거나 커플링되게 된다. 일부 실시 예들에서, 헤테로방향족-카보닐기는 $-C(O)-R$ 이고, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 선택 가능하게 치환된 헤테로방향족기이다.

[0115] "헤테로방향족-카보닐옥시"는 본 명세서에 개시된 화합물에 커플링되거나 커플링될 수 있는 헤테로방향족기를 의미하고, 헤테로방향족기는 카보닐옥시기 ($-OC(O)-$) 를 통해 커플링되거나 커플링되게 된다. 일부 실시 예들에서, 헤테로방향족-카보닐옥시기는 $-OC(O)-R$ 이고, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 선택 가능하게 치환된 헤테로방향족기이다.

[0116] "헤테로방향족-옥시"는 본 명세서에 개시된 화합물에 커플링되거나 커플링될 수 있는 헤테로방향족기를 의미하고, 헤테로방향족기는 옥시기 ($-O-$) 를 통해 커플링되거나 커플링되게 된다. 일부 실시 예들에서, 헤테로방향족-옥시기는 $-O-R$ 이고, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 선택 가능하게 치환된 헤테로방향족기이다.

[0117] "헤테로방향족-옥시카보닐"은 본 명세서에 개시된 화합물에 커플링되거나 커플링될 수 있는 헤테로방향족기를 의미하고, 헤테로방향족기는 옥시카보닐기 ($-C(O)O-$) 를 통해 커플링되거나 커플링되게 된다. 일부 실시 예들에서, 헤테로방향족-카보닐기는 $-C(O)O-R$ 이고, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 선택 가능하게 치환된 헤테로방향족기이다.

[0118] "헤테로아릴"은 이로 제한되는 것은 아니지만, 고리 내에 산소, 질소, 황, 실리콘, 붕소, 셀레늄, 인, 및 이들의 산화된 형태들로부터 선택될 수 있는 적어도 1 내지 6 개의 헤테로원자들, 예컨대 1 내지 4 개의 헤테로원자들을 포함하는 아릴기를 의미한다. 이러한 헤테로아릴기들은 단일 고리 또는 복수의 축합 고리들을 가질 수 있고, 부착 지점이 방향족 헤테로아릴기의 원자를 통한다면 축합 고리들은 방향족이거나 아닐 수도 있고 그리고/또는 헤테로원자를 함유하거나 함유하지 않을 수도 있다. 헤테로아릴기들은 수소 이외의 하나 이상의 기들, 예컨대 지방족, 헤테로지방족, 방향족, 다른 작용기들, 또는 이들의 임의의 조합으로 치환될 수도 있다. 예시적인 헤테로아릴은 방향족인, 즉, 모노사이클릭 고리 시스템 또는 멀티사이클릭 고리 시스템 내에 $4n + 2$ 파이 전자들을 함유하는, 본 명세서에 정의된 바와 같은 헤테로사이클릭기들의 서브 세트를 포함한다.

[0119] "헤테로아릴렌 (heteroarylene)"은 본 명세서에 기술된 바와 같이, 헤테로아릴기의 다가 (예를 들어, 2가) 형태를 의미한다.

[0120] "헤테로원자"는 산소, 질소, 황, 실리콘, 붕소, 셀레늄, 또는 인과 같은 탄소 이외의 원자를 의미한다. 특정한 개시된 실시 예들에서, 예컨대 원자가 제약들 (valency constraints) 이 허용하지 않을 때, 헤테로원자는 할로겐 원자를 포함하지 않는다.

[0121] "헤테로사이클릴 (heterocyclyl)"은 달리 명시되지 않는 한, (예를 들어, 질소, 산소, 인, 황, 또는 할로로 구성된 그룹으로부터 독립적으로 선택된) 1, 2, 3, 또는 4 개의 비탄소 헤테로원자들을 포함하는 5 원, 6 원 또는 7 원 고리를 의미한다. 5 원 고리는 0 내지 2 개의 이중 결합들을 갖고, 6 원 및 7 원 고리는 0 내지 3 개의 이중 결합들을 갖는다. 용어 "헤테로사이클릴"은 또한 상기 헤테로사이클릴 고리들 중 임의의 고리가 아릴 고리, 사이클로헥산 고리, 사이클로헥센 고리, 사이클로펜탄 고리, 사이클로펜텐 고리, 및 또 다른 모노사이클릭 헤테로사이클릭 고리, 예컨대 인돌릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 테트라하이드로퀴놀릴, 벤조푸릴, 벤조티에닐, 등으로 구성된 그룹으로부터 독립적으로 선택된 1, 2, 또는 3 개의 고리들에 융합된 바이사이클릭 (bicyclic) 기, 트리사이클릭 (tricyclic) 기 및 테트라사이클릭 (tetracyclic) 기를 포함한다. 헤테로사이클릭들은 티라닐 (thiiranyl), 티에타닐 (thietanyl), 테트라하이드로티에닐 (tetrahydrothienyl), 티아닐 (thianyl), 티에파닐 (thiepanyl), 아지리디닐 (aziridinyl), 아제티디닐 (azetidiny), 피롤리디닐 (pyrrolidinyl), 피페리디닐 (piperidinyl), 아제파닐 (azepanyl), 피롤릴 (pyrrolyl), 피롤리닐 (pyrrolinyl), 피라졸릴 (pyrazolyl), 피라졸리닐 (pyrazolinyl), 피라졸리디닐 (pyrazolidinyl), 이미다졸릴 (imidazolyl), 이미다졸리닐 (imidazolinyl), 이미다졸리디닐 (imidazolidinyl), 피리딜 (pyridyl), 호모피페리디닐 (homopiperidinyl), 피라지닐 (pyrazinyl), 피페라지닐 (piperazinyl), 피리미디닐 (pyrimidinyl), 피리다지닐 (pyridazinyl), 옥사졸릴 (oxazolyl), 옥사졸리디닐 (oxazolidinyl), 옥사졸리도닐 (oxazolidonyl), 이속사졸릴 (isoxazolyl), 이속사졸리디닐 (isoxazolidinyl), 모르폴리닐 (morpholinyl), 티오모르폴리닐 (thiomorpholinyl), 티아졸릴 (thiazolyl), 티아졸리디닐 (thiazolidinyl), 이소티아졸릴 (isothiazolyl), 이소티아졸리디닐 (isothiazolidinyl), 인돌릴 (indolyl), 퀴놀리닐 (quinolinyl), 이소퀴놀리닐 (isoquinolinyl), 벤즈이미다졸릴 (benzimidazolyl), 벤조티아졸릴 (benzothiazolyl), 벤조옥사졸릴 (benzoxazolyl), 푸릴 (furyl), 티에닐 (thienyl), 티아졸리디닐 (thiazolidinyl), 이소티아졸릴 (isothiazolyl), 이소인다조일 (isoindazolyl), 트리

아졸릴 (triazolyl), 테트라졸릴 (tetrazolyl), 옥사디아졸릴 (oxadiazolyl), 우리실 (uricyl), 티아디아졸릴 (thiadiazolyl), 피리미딜 (pyrimidyl), 테트라하이드로푸라닐 (tetrahydrofuranyl), 디하이드로푸라닐 (dihydrofuranyl), 디하이드로티에닐 (dihydrothienyl), 디하이드로인돌릴 (dihydroindolyl), 테트라하이드로퀴놀릴 (tetrahydroquinolyl), 테트라하이드로이소퀴놀릴 (tetrahydroisoquinolyl), 피라닐 (pyranyl), 디하이드로피라닐 (dihydropyranyl), 테트라하이드로피라닐 (tetrahydropyranyl), 디티아졸릴 (dithiazolyl), 디옥사닐 (dioxanyl), 디옥시닐 (dioxinyl), 디티아닐 (dithianyl), 트리티아닐 (trithianyl), 옥사지닐 (oxazinyl), 티아지닐 (thiazinyl), 옥소티올아닐 (oxothiolanyl), 트리아지닐 (triazinyl), 벤조푸라닐 (benzofuranyl), 및 벤조티에닐 (benzothienyl) 등을 포함한다.

[0122] "헤테로사이클릴옥시"는 본 명세서에 정의된 바와 같이, 산소 원자를 통해 모 분자기에 부착된 헤테로사이클릴기를 의미한다. 일부 실시 예들에서, 헤테로사이클릴옥시기는 $-O-R$ 이고, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 헤테로사이클릴기이다.

[0123] "헤테로사이클릴로일"은 본 명세서에 정의된 바와 같이, 카보닐기를 통해 모 분자기에 부착된 헤테로사이클릴기를 의미한다. 일부 실시 예들에서, 헤테로사이클릴로일기는 $-C(O)-R$ 이고, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 헤테로사이클릴기이다.

[0124] "하이드라지노 (hydrazino)"는 $-NR^1-NR^2R^3$ 을 의미하고, 여기서 R^1 , R^2 , 및 R^3 각각은 독립적으로, 본 명세서에 정의된 바와 같은 수소, 선택 가능하게 치환된 지방족, 선택 가능하게 치환된 헤테로지방족, 선택 가능하게 치환된 방향족, 선택 가능하게 치환된 헤테로방향족, 선택 가능하게 치환된 실릴, 또는 선택 가능하게 치환된 실릴옥시, 또는 이들의 임의의 조합; 또는 여기서 R^1 과 R^2 의 조합 또는 R^2 와 R^3 의 조합은 각각이 부착된 질소 원자와 함께 취해져, 본 명세서에 정의된 바와 같은, 헤테로사이클릴기를 형성할 수 있다. 일부 실시 예들에서, R^1 , R^2 , 또는 R^3 각각은 독립적으로 H, 선택 가능하게 치환된 알킬, 선택 가능하게 치환된 아릴, 선택 가능하게 치환된 알킬-아릴, 또는 선택 가능하게 치환된 아릴-알킬이다. 특정한 실시 예들에서, R^2 및 R^3 은 선택 가능하게 치환된 헤테로사이클릴을 형성하도록 각각이 부착된 질소 원자와 함께 취해질 수 있다.

[0125] "하이드록실 (hydroxyl)"은 $-OH$ 를 의미한다.

[0126] "하이드록시알킬"은 단 하나의 하이드록실기는 알킬기의 단일 탄소 원자에 부착될 수도 있다는 단서로, 1 내지 3 개의 하이드록실기들에 의해 치환된, 본 명세서에 정의된 바와 같은 알킬기를 의미하고, 하이드록시메틸, 디하이드록시프로필, 등으로 예시된다. 일부 실시 예들에서, 하이드록시알킬기는 $-L-OH$ 이고, 여기서 L은 본 명세서에 정의된 바와 같은 알킬기이다. 다른 실시 예들에서, 하이드록시알킬기는 $-L-C(OH)(R^1)-R^2$ 이고, 여기서 L은 본 명세서에 정의된 바와 같은 공유 결합 또는 알킬기이고, R^1 및 R^2 각각은 독립적으로 H 또는 본 명세서에 정의된 바와 같은 알킬이다.

[0127] "이미도일 (imidoyl)"은 카본이미도일기를 포함하는 모이어티를 의미한다. 일부 실시 예들에서, 이미도일기는 $C(NR^1)R^2$ 이고, 여기서 R^1 및 R^2 각각은 본 명세서에 정의된 바와 같은, 독립적으로, 수소, 선택 가능하게 치환된 지방족, 선택 가능하게 치환된 헤테로지방족, 선택 가능하게 치환된 방향족, 선택 가능하게 치환된 헤테로방향족, 선택 가능하게 치환된 실릴, 선택 가능하게 치환된 알킬, 선택 가능하게 치환된 아릴, 선택 가능하게 치환된 알킬-아릴, 또는 선택 가능하게 치환된 아릴-알킬, 선택 가능하게 치환된 실릴옥시, 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된다. 다른 실시 예들에서, 이미도일기는 $-C(NR^1)H$, $-C(NR^1)R^{Ak}$, 또는 $-C(NR^{N1})R^{Ar}$ 이고, 여기서 R^1 은 수소, 선택 가능하게 치환된 지방족, 선택 가능하게 치환된 헤테로지방족, 선택 가능하게 치환된 방향족, 선택 가능하게 치환된 헤테로방향족, 선택 가능하게 치환된 실릴, 선택 가능하게 치환된 알킬, 선택 가능하게 치환된 아릴, 선택 가능하게 치환된 알킬-아릴, 또는 선택 가능하게 치환된 아릴-알킬, 또는 선택 가능하게 치환된 실릴옥시이고; R^{Ak} 는 선택 가능하게 치환된 알킬 또는 선택 가능하게 치환된 지방족이고; 그리고 R^{Ar} 은 선택 가능하게 치환된 아릴 또는 선택 가능하게 치환된 방향족이다.

[0128] "이미노 (imino)"는 $-NR$ -기를 의미한다. 일부 실시 예들에서, R은 수소, 선택 가능하게 치환된 지방족, 선택 가능하게 치환된 헤테로지방족, 선택 가능하게 치환된 방향족, 또는 선택 가능하게 치환된 헤테로방향족으로부터 선택된다. 특정한 실시 예들에서, R은 H, 선택 가능하게 치환된 알킬, 선택 가능하게 치환된 알콕시, 선택 가능하게 치환된 아릴, 선택 가능하게 치환된 아릴옥시, 선택 가능하게 치환된 알킬-아릴, 또는 선택 가능하게

치환된 아틸-알킬이다.

- [0129] "이소시아나토 (isocyanato)"는 $-NCO$ 기를 의미한다.
- [0130] "이소시아노 (isocyano)"는 $-NC$ 기를 의미한다
- [0131] "케톤 (ketone)"은 $-C(O)R$ 또는 이러한 기를 포함하는 화합물을 의미하고, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 지방족, 헤테로지방족, 방향족, 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된다. 케톤의 일 예는 $R^1C(O)R$ 을 포함할 수 있고, 여기서 R 및 R^1 각각은, 본 명세서에 정의된 바와 같은, 지방족, 할로지방족, 할로헤테로지방족, 헤테로지방족, 방향족, 지방족-방향족, 헤테로지방족-방향족, 또는 이들의 임의의 조합으로부터 독립적으로 선택된다.
- [0132] "니트로"는 $-NO_2$ 기를 의미한다.
- [0133] "니트로알킬"은 본 명세서에 정의된 바와 같은, 1 내지 3 개의 니트로기들로 치환된 알킬기를 의미한다. 일부 실시 예들에서, 니트로알킬기는 $-L-NO$ 이고, 여기서 L은 본 명세서에 정의된 바와 같은 알킬기이다. 다른 실시 예들에서, 니트로알킬기는 $-L-C(NO)(R^1)-R^2$ 이고, 여기서 L은 본 명세서에 정의된 바와 같은 공유 결합 또는 알킬기이고, R^1 및 R^2 각각은 독립적으로 H 또는 본 명세서에 정의된 바와 같은 알킬이다.
- [0134] "옥소 (oxo)"는 $=O$ 기를 의미한다.
- [0135] "옥시"는 $-O-$ 를 의미한다.
- [0136] "퍼플루오로알킬 (perfluoroalkyl)"은 본 명세서에 정의된 바와 같은, 수소 원자 각각이 불소 원자로 치환된 알킬기를 의미한다. 예시적인 퍼플루오로알킬기들은 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸 등을 포함한다. 일부 실시 예들에서, 퍼플루오로알킬기는 $-(CF_2)_nCF_3$ 이고, 여기서 n은 0 내지 10의 정수이다.
- [0137] "퍼플루오로알콕시 (perfluoroalkoxy)"는 본 명세서에 정의된 바와 같은, 수소 원자 각각이 불소 원자로 치환된 알콕시기를 의미한다. 일부 실시 예들에서, 퍼플루오로알콕시기는 $-O-R$ 이고, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 퍼플루오로알킬기이다.
- [0138] "염 (salt)"은 전기적으로 중성인 화합물 또는 구조를 형성하기 위해 양이온 또는 음이온 화합물을 포함하는, 화합물 또는 구조 (예를 들어, 본 명세서에 기술된 임의의 화학식들, 화합물들, 또는 조성물들)의 이온 형태를 의미한다. 염들은 본 발명의 화합물들의 최종 단리 및 정제 동안 인 시츄로 (in situ) 또는 유리 염기기 (free base group)를 적합한 유기 산과 반응시킴으로써 (이에 따라 음이온성 염을 생성함) 또는 산기를 적합한 금속 또는 유기 염과 반응시킴으로써 (이에 따라 양이온성 염을 생성함) 개별적으로 제조될 (prepare) 수 있다. 대표적인 음이온성 염들은 아세테이트 (acetate), 아디페이트 (adipate), 알기네이트 (alginate), 아스코르베이트 (ascorbate), 아스파르테이트 (aspartate), 벤젠설포네이트 (benzenesulfonate), 벤조에이트 (benzoate), 바이카보네이트 (bicarbonate), 바이설페이트 (bisulfate), 바이타르테이트 (bitartrate), 보레이트 (borate), 브로마이드 (bromide), 부티레이트 (butyrate), 캄포레이트 (camphorate), 캄포설포네이트 (camphorsulfonate), 클로라이드 (chloride), 시트레이트 (citrate), 사이클로펜탄프로피오네이트 (cyclopentanepropionate), 디글루코네이트 (digluconate), 디하이드로클로라이드 (dihydrochloride), 디포스페이트 (diphosphate), 도데실설페이트 (dodecylsulfate), 에데테이트 (edetate), 에탄설포네이트 (ethanesulfonate), 푸마레이트 (fumarate), 글루코헵토네이트 (glucoheptonate), 글루코네이트 (gluconate), 글루타메이트 (glutamate), 글리세로포스페이트 (glycerophosphate), 헤미설페이트 (hemisulfate), 헵토네이트 (heptonate), 헥사노에이트 (hexanoate), 하이드로브로마이드 (hydrobromide), 하이드로클로라이드 (hydrochloride), 하이드로요오드화물 (hydroiodide), 하이드록시에탄설포네이트 (hydroxyethanesulfonate), 하이드록시나프토에이트 (hydroxynaphthoate), 요오드화물 (iodide), 락테이트 (lactate), 락토비오네이트 (lactobionate), 라우레이트 (laurate), 라우릴 설페이트 (lauryl sulfate), 말레이트 (malate), 말레에이트 (maleate), 말로네이트 (malonate), 만델레이트 (mandelate), 메실레이트 (mesylate), 메탄설포네이트 (methanesulfonate), 메틸브로마이드 (methylbromide), 메틸나이트레이트 (methylnitrate), 메틸설페이트 (methylsulfate), 뮤케이트 (mucate), 2-나프탈렌설포네이트 (2-naphthalenesulfonate), 니코티네이트 (nicotinate), 나이트레이트 (nitrate), 올레이트 (oleate), 옥살레이트 (oxalate), 팔미테이트 (palmitate), 파모에이트 (pamoate), 펙티네이트 (pectinate), 퍼설페이트 (persulfate), 3-페닐프로피오네이트 (3-phenylpropionate), 포스페이트 (phosphate), 피크레이트 (picrate), 피발레이트 (pivalate), 폴리갈락

투로네이트 (polygalacturonate), 프로피오네이트 (propionate), 살리실레이트 (salicylate), 스테아레이트 (stearate), 서브아세테이트 (subacetate), 숙시네이트succinate, 설페이트 (sulfate), 탄네이트 (tannate), 타르트레이트 (tartrate), 테오피릴리네이트 (theophyllinate), 티오시아네이트 (thiocyanate), 트리에티오다이드 (triethiodide), 톨루엔설페이트 (toluenesulfonate), 운데카노에이트 (undecanoate), 발레레이트 염들 (valerate salts) 등을 포함한다. 대표적인 양이온성 염들은 금속 염들, 예컨대 알칼리 또는 알칼리 토류 염들, 예를 들어, 바륨, 칼슘 (예를 들어, 칼슘 에데테이트), 리튬, 마그네슘, 칼륨, 나트륨, 등; 다른 금속 염들, 예컨대 알루미늄, 비스무트, 철 및 아연; 뿐만 아니라 이로 제한되는 것은 아니지만, 암모늄, 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 에틸아민, 피리디늄, 등을 포함하는 비독성 암모늄, 4 차 암모늄, 및 아미노 양이온들을 포함한다. 다른 양이온성 염들은 클로로프로카인, 콜린 (choline), 디벤질에틸렌디아민, 디에탄올아민, 에틸렌디아민, 메틸글루카민, 및 프로카인과 같은 유기 염들을 포함한다. 또 다른 염들은 암모늄, 설페늄, 설페소늄, 포스포늄, 이미늄, 이미다졸륨, 벤즈이미다졸륨, 아미디늄, 구아니디늄, 포스파지늄, 포스파제늄, 피리디늄, 등, 뿐만 아니라 본 명세서에 기술된 다른 양이온기들 (예를 들어, 선택 가능하게 치환된 이속사졸륨, 선택 가능하게 치환된 옥사졸륨, 선택 가능하게 치환된 티아졸륨, 선택 가능하게 치환된 피롤륨, 선택 가능하게 치환된 푸라늄, 선택 가능하게 치환된 티오페늄, 선택 가능하게 치환된 이미다졸륨, 선택 가능하게 치환된 피라졸륨, 선택 가능하게 치환된 이소티아졸륨, 선택 가능하게 치환된 트리아졸륨, 선택 가능하게 치환된 테트라졸륨, 선택 가능하게 치환된 푸라자늄, 선택 가능하게 치환된 피리디늄, 선택 가능하게 치환된 피리미디늄, 선택 가능하게 치환된 피라지늄, 선택 가능하게 치환된 트리아지늄, 선택 가능하게 치환된 테트라지늄, 선택 가능하게 치환된 피리다지늄, 선택 가능하게 치환된 옥사지늄, 선택 가능하게 치환된 피롤리디늄, 선택 가능하게 치환된 피라졸리디늄, 선택 가능하게 치환된 이미다졸리늄, 선택 가능하게 치환된 이속사졸리디늄, 선택 가능하게 치환된 옥사졸리디늄, 선택 가능하게 치환된 피페라지늄, 선택 가능하게 치환된 피페리디늄, 선택 가능하게 치환된 모르폴리늄, 선택 가능하게 치환된 아제파늄, 선택 가능하게 치환된 아제피늄, 선택 가능하게 치환된 인돌륨, 선택 가능하게 치환된 이소인돌륨, 선택 가능하게 치환된 인돌리지늄, 선택 가능하게 치환된 인다졸륨, 선택 가능하게 치환된 벤즈이미다졸륨, 선택 가능하게 치환된 이소퀴놀리늄, 선택 가능하게 치환된 퀴놀리지늄, 선택 가능하게 치환된 디하이드로퀴놀리지늄, 선택 가능하게 치환된 퀴놀리늄, 선택 가능하게 치환된 이소인돌리늄, 선택 가능하게 치환된 벤즈이미다졸리늄, 및 선택 가능하게 치환된 퓨리늄) 을 포함한다.

[0139] "실릴 (silyl)"은 $-SiR^1R^2R^3$ 또는 $-SiR^1R^2-$ 기를 의미한다. 일부 실시 예들에서, R^1 , R^2 및 R^3 각각은 독립적으로, H, 선택 가능하게 치환된 지방족, 선택 가능하게 치환된 헤테로지방족, 선택 가능하게 치환된 방향족, 선택 가능하게 치환된 헤테로방향족, 또는 선택 가능하게 치환된 아미노이다. 특정한 실시 예들에서, R^1 , R^2 및 R^3 각각은 독립적으로 H, 선택 가능하게 치환된 알킬, 선택 가능하게 치환된 알콕시, 선택 가능하게 치환된 아릴, 선택 가능하게 치환된 아릴옥시, 선택 가능하게 치환된 알킬-아릴, 선택 가능하게 치환된 아릴-알킬, 또는 선택 가능하게 치환된 아미노이다. 일부 실시 예들에서, 실릴기는 $-Si(R)_a(OR)_b(NR_2)_c$ 이고, R 각각은 독립적으로, H, 선택 가능하게 치환된 지방족, 선택 가능하게 치환된 헤테로지방족, 선택 가능하게 치환된 방향족, 또는 선택 가능하게 치환된 헤테로방향족이고, a, b, 및 c 각각은 0 이상이고; 그리고 $a + b + c = 3$ 이다. 특정한 실시 예들에서, R 각각은 독립적으로 H, 선택 가능하게 치환된 알킬, 선택 가능하게 치환된 아릴, 선택 가능하게 치환된 알킬-아릴, 또는 선택 가능하게 치환된 아릴-알킬이다.

[0140] "실릴옥시 (silyloxy)"는 $-OR$ 를 의미하고, 여기서 R은 본 명세서에 기술된 바와 같이 선택 가능하게 치환된 실릴기이다. 일부 실시 예들에서, 실릴옥시기는 $-O-SiR^1R^2R^3$ 이고, 여기서 R^1 , R^2 및 R^3 각각은 독립적으로 H, 선택 가능하게 치환된 지방족, 선택 가능하게 치환된 헤테로지방족, 선택 가능하게 치환된 방향족, 선택 가능하게 치환된 헤테로방향족, 또는 선택 가능하게 치환된 아미노이다. 특정한 실시 예들에서, R^1 , R^2 및 R^3 각각은 독립적으로 H, 선택 가능하게 치환된 알킬, 선택 가능하게 치환된 알콕시, 선택 가능하게 치환된 아릴, 선택 가능하게 치환된 아릴옥시, 선택 가능하게 치환된 알킬-아릴, 선택 가능하게 치환된 아릴-알킬, 또는 선택 가능하게 치환된 아미노이다. 일부 실시 예들에서, 실릴옥시기는 $-O-Si(R)_a(OR)_b(NR_2)_c$ 이고, R 각각은 독립적으로, H, 선택 가능하게 치환된 지방족, 선택 가능하게 치환된 헤테로지방족, 선택 가능하게 치환된 방향족, 또는 선택 가능하게 치환된 헤테로방향족이고, a, b, 및 c 각각은 0 이상이고; 그리고 $a + b + c = 3$ 이다. 특정한 실시 예들에서, R 각각은 독립적으로 H, 선택 가능하게 치환된 알킬, 선택 가능하게 치환된 아릴, 선택 가능하게 치환된 알킬-아릴, 또는 선택 가능하게 치환된 아릴-알킬이다.

- [0141] "설퍼닐 (sulfinyl)"은 $-S(O)-$ 기를 의미한다.
- [0142] "설퍼 (sulfo)"는 $-S(O)_2OH$ 기를 의미한다.
- [0143] "설퍼닐 (sulfonyl)" 또는 "설퍼네이트 (sulfonate)"는 $-S(O)_2-$ 기 또는 $-SO_2R$ 을 의미하고, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 수소, 지방족, 헤테로지방족, 할로지방족, 할로헤테로지방족, 방향족, 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된다.
- [0144] "티오알킬 (thioalkyl)"은 황 원자를 통해 모 분자기에 부착된 본 명세서에 정의된 바와 같은, 알킬기를 의미한다. 예시적인 치환되지 않은 티오알킬기들은 C_{1-6} 티오알킬을 포함한다. 일부 실시 예들에서, 티오알킬기는 $-S-R$ 이고, 여기서 R은 본 명세서에 정의된 바와 같은 알킬기이다.
- [0145] "티올 (thiol)"은 $-SH$ 기를 의미한다.
- [0146] 당업자는 상기 제공된 정의들이 용인할 수 없는 치환 패턴들 (예를 들어, 5 개의 상이한 기들로 치환된 메틸, 등)을 포함하도록 의도되지 않는다는 것을 인식할 것이다. 이러한 용인할 수 없는 치환 패턴들은 당업자에 의해 용이하게 인식된다. 본 명세서에 개시되고 그리고/또는 상기 정의된 모든 작용기는, 달리 지시되지 않는 한, 치환되거나 치환되지 않을 수 있다.
- [0147] 본 발명의 다른 특징들 및 장점들은 이하의 기술 및 청구항들로부터 자명해질 것이다.
- [0148] 복수의 R기들을 포함하는 분자에서 R 치환기 선택을 지칭할 때, 용어 "독립적으로 선택된"은 분자의 상이한 원자들에서 R 치환기들의 선택이 독립적이고 복수의 R 치환기들을 갖는 하나의 원자에서 R 치환기들의 선택 또한 독립적이라는 것을 의미한다.
- [0149] 실시 예들
- [0150] 일부 실시 예들에서, 본 명세서에 제공된 증착 방법은 리세스된 피처를 갖는 반도체 기판을 제공하는 단계, 및 기판을 할로젠-함유 증착 억제제에 노출시키는 단계를 수반하고, 여기서 증착 억제제는 기판의 표면을 금속 증착에 더 내성이 있게 하도록 기판의 표면을 개질한다. 프로세스는 반도체 기판을 금속 전구체 및 환원제에 노출시키는 것을 더 수반하고, 여기서 환원제는 금속 전구체를 0 산화 상태의 금속으로 환원시킨다.
- [0151] 리세스된 피처들 내의 금속들의 증착이 증착 억제제의 부재 시 수행될 때, 금속은 리세스된 피처의 하단 부분, 또는 피처 측벽들의 하단 부분들과 비교하여 기판의 필드 영역에서 더 큰 증착 레이트로 증착될 수 있다. 이는 리세스된 피처의 하단에서보다 필드 영역 근방에서 국부적으로 더 높은 농도의 금속 전구체를 생성할 수도 있는, 리세스된 피처의 하단으로의 금속 전구체의 더 느린 확산으로 인해 발생할 수도 있다. 또한, 일부 예들에서, 금속의 증착은 리세스된 피처의 하단 근방의 측벽들에서보다 리세스된 피처의 개구부 근방의 측벽들에서 더 큰 레이트로 발생한다. 할로젠-함유 증착 억제제의 사용은 리세스된 피처의 개구부 근방 및 필드 영역 상의 증착을 억제할 수 있고 그리고 우수한 단차 커버리지를 갖는 증착으로 이어질 수 있다. 예를 들어, 컴포멀한 금속 층들은 본 명세서에 제공된 방법들을 사용하여 증착될 수도 있다. 리세스된 피처 측벽에서 증착된 금속 두께 대 필드 상의 증착된 금속 두께의 비가 적어도 90 %, 예컨대 적어도 95 %인, 컴포멀한 금속 막들이 획득될 수 있다.
- [0152] 이하의 도면들에서 실시 예들은 예로서 알킬 할라이드 증착 억제제를 사용하여 예시된다. 알킬 할라이드가 예시 목적으로 사용되고, 다양한 할로젠-함유 화합물들이 도시된 실시 예들에서 증착 억제제들로서 사용될 수도 있다는 것이 이해된다. 증착 억제제들의 예들은 디할로젠들 (dihalogens) (예를 들어, F_2 , Cl_2 , Br_2 및 I_2), 수소 할라이드들 (예를 들어, HF , HCl , HBr , HI), 금속 할라이드들, 붕소 할라이드들, 게르마늄 할라이드들, 실리콘-할로젠 결합을 포함하는 화합물들, 탄소-할로젠 결합을 포함하는 화합물들, 및 질소-할로젠 결합을 포함하는 화합물들을 포함한다. 일부 실시 예들에서, 할로젠-함유 화합물은 X_2 (디할로젠), HX (수소 요오드화물), CH_3X (메틸 할라이드), C_2H_5X (에틸 할라이드), 1-할로프로판, 2-할로프로판, 1-할로부탄, sec-부틸 할라이드, t-부틸 할라이드, 할로사이클로펜탄, 할로사이클로헥산, 할로메탄, 1,2-디할로에탄, 1,1-디할로프로판, 1,2-디할로프로판, 1,3-디할로프로판, 2,2-디할로프로판, 1,1-디할로부탄, 1,2-디할로부탄, 1,3-디할로부탄, 2,2-디할로부탄, 2,3-디할로부탄, 1,2-디할로-2-메틸프로판, 2,3-디할로-2,3-디메틸부탄, 1,1,2,2-테트라할로에탄, 2,2,3,3-테트라할로부탄, 1,1,1,2,2,2-헥사할로에탄, 1,2-디할로사이클로펜탄, 1,2-디할로사이클로헥산, 할로벤젠, 디할로벤젠, 2-할로피리딘, 3-할로피리딘, 4-할로피리딘, 3-할로-1-니트로벤젠, 3-할로-1-트리플루오로메틸

벤젠, 4-할로아닐린, 4-할로-1-디메틸아미노벤젠, 4-할로페놀, (트리메틸실릴)메틸 할라이드, (트리메틸실릴)메틸 디할라이드, (트리메틸실릴)메틸 트리할라이드, 비스(트리메틸실릴)메틸 할라이드, 비스(트리메틸실릴)메틸 디할라이드, 트리스(트리메틸실릴)메틸 할라이드, 1-(트리메틸실릴)-1-할로에탄, 1-(트리메틸실릴)-1,2-디할로에탄, 1,1-비스(트리메틸실릴)-1,2-디할로에탄, 1,2-비스(트리메틸실릴)-1,2-디할로에탄, CHX_3 (트리할로메탄), CX_4 (탄소 테트라할라이드), 1-할로에탄, 1-할로프로펜, 2-할로프로펜, 1-할로-1-부텐, 1-요오도-2-부텐, 2-할로-1-부텐, 2-할로-2-부텐, 할로아세틸렌, 3,3-디메틸-1-할로-부트-1-인, 1,1-디할로에텐, 1,2-디할로에텐, 1,2-디할로프로펜, 1,2-디할로-2-프로펜, 1,2-디할로부텐, 1,2-디할로-2-부텐, 1,2-디할로-3-부텐, 3,4-디할로사이클로헥센, 4,5-디할로사이클로헥사디엔, 1,2-디할로아세틸렌, 1,1,2,2-테트라할로에텐, SiX_4 (실리콘 테트라할라이드), SiHX_3 (트리할로실란), SiH_2X_2 (디할로실란), SiH_3X (할로실란), $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{X}_3$ (메틸실릴 트리할라이드), $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{X}_2$ (디메틸실릴 디할라이드), $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{X}$ (트리메틸실릴 할라이드), $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{HX}_2$ (디할로메틸실란), $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{HX}$ (할로디메틸실란), $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}_2\text{X}$ (메틸할로실란), Si_2X_6 (헥사할로디실란), GeX_4 (게르마늄 테트라할라이드), GeHX_3 (트리할로게르만), GeH_2X_2 (디할로게르만), GeH_3X (할로게르만), AlX_3 (알루미늄 트리할라이드), BX_3 (붕소 트리할라이드), TiX_4 (티타늄 테트라할라이드), SnX_4 (주석 테트라할라이드), N-할로숙신이미드, 1,3-디할로-5,5-디메틸히단토인, N-할로프탈이미드, N-할로사카린, 및 1-클로로-2-할로에탄 중 하나 이상이고, 여기서 X (및 할로) 는 F, Cl, Br, 및 I로부터 독립적으로 선택된 할로젠이다.

[0153]

일부 실시 예들에서, 요오드-함유 할로젠-함유 화합물들이 증착 억제제들로서 사용된다. 요오드-함유 화합물들의 예들은 I_2 (디요오드), HI (요오드화 수소), CH_3I (메틸 요오드화물), $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ (에틸 요오드화물), 1-요오도프로판, 2-요오도프로판, 1-요오도부탄, sec-부틸 요오드화물, t-부틸 요오드화물, 요오도사이클로펜탄, 요오도사이클로헥산, 디요오도메탄, 1,2-디요오도에탄, 1,1-디요오도프로판, 1,2-디요오도프로판, 1,3-디요오도프로판, 2,2-디요오도프로판, 1,1-디요오도부탄, 1,2-디요오도부탄, 1,3-디요오도부탄, 2,2-디요오도부탄, 2,3-디요오도부탄, 1,2-디요오도-2-메틸프로판, 2,3-디요오도-2,3-디메틸부탄, 1,1,2,2-테트라요오도에탄, 2,2,3,3-테트라요오도부탄, 1,1,1,2,2,2-헥사요오도에탄, 1,2-디요오도사이클로펜탄, 1,2-디요오도사이클로헥산, 요오도벤젠, 디요오도벤젠, 2-요오도피리딘, 3-요오도피리딘, 4-요오도피리딘, 3-요오도-1-니트로벤젠, 3-요오도-1-트리플루오로메틸벤젠, 4-요오도아닐린, 4-요오도-1-디메틸아미노벤젠, 4-요오도페놀, (트리메틸실릴)메틸 요오드화물, (트리메틸실릴)메틸 디요오드화물, (트리메틸실릴)메틸 트리요오드화물, 비스(트리메틸실릴) 메틸 요오드화물, 비스(트리메틸실릴)메틸 디요오드화물, 트리스(트리메틸실릴)메틸 요오드화물, 1-(트리메틸실릴)-1-요오도에탄, 1-(트리메틸실릴)-1,2-디요오도에탄, 1,1-비스(트리메틸실릴)-1,2-디요오도에탄, 1,2-비스(트리메틸실릴)-1,2-디요오도에탄, CHI_3 (트리요오도메탄), CI_4 (탄소 테트라요오드화물), 1-요오도에텐, 1-요오도프로펜, 2-요오도프로펜, 1-요오도-1-부텐, 1-요오도-2-부텐, 2-요오도-1-부텐, 2-요오도-2-부텐, 요오도아세틸렌, 3,3-디메틸-1-요오도-부트-1-인, 1,1-디요오도에텐, 1,2-디요오도에텐, 1,2-디요오도프로펜, 1,2-디요오도-2-프로펜, 1,2-디요오도부텐, 1,2-디요오도-2-부텐, 1,2-디요오도-3-부텐, 3,4-디요오도사이클로헥센, 4,5-디요오도사이클로헥사디엔, 1,2-디요오도아세틸렌, 1,1,2,2-테트라요오도에텐, SiI_4 (실리콘 테트라요오도), SiHI_3 (트리요오도실란), SiH_2I_2 (디요오도실란), SiH_3I (요오도실란), $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{I}_3$ (메틸실릴 트리요오드화물), $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{I}_2$ (디메틸실릴 디요오드화물), $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{I}$ (트리메틸실릴 요오드화물), $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{HI}_2$ (디요오도메틸실란), $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{HI}$ (요오도디메틸실란), $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}_2\text{I}$ (메틸요오도실란), Si_2I_6 (헥사요오도디실란), GeI_4 (게르마늄 테트라요오드화물), GeHI_3 (트리요오도게르만), GeH_2I_2 (디요오도게르만), GeH_3I (요오도게르만), AlI_3 (알루미늄 트리요오드화물), BI_3 (붕소 트리요오드화물), TiI_4 (티타늄 테트라요오드화물), SnI_4 (주석 테트라요오드화물), N-요오도숙신이미드, 1,3-디요오도-5,5-디메틸히단토인, N-요오도프탈이미드, N-요오도사카린, 1-클로로-2-요오도에탄, 및 요오드클로라이드 (ICl) 를 포함한다.

[0154]

도 1a 내지 도 1c는 본 명세서에 제공된 방법들에 따라 금속 증착을 겪는 반도체 기관의 개략적인 단면도들을 예시하고, 여기서 금속 막의 컴포지트 증착이 예시된다. 도 1a는 실리콘 옥사이드와 같은 실리콘-함유 유전체 층일 수도 있는, 재료의 층 (103) 내에 형성된 리세스된 피처 (101) 를 갖는 기관을 예시한다. 금속 실리콘사이드 및 실리콘을 포함할 수도 있는 층 (105) 은 리세스된 피처 (101) 의 하단에 존재한다. 기관은 필드 영역에, 리세스된 피처의 측면들 상에, 그리고 리세스된 피처의 하단에 노출되는 티타늄 나이트라이드 층으로 라이닝된다 (line). 금속 증착이 억제제를 사용하지 않고 이러한 기관 상에서 수행된다면, 기관을 금속 전구체 및 환원제에 순차적으로 또는 동시에 노출함으로써, 필드 영역이 더 많이 노출되고 필드에서 더 많은 금속 핵생성이 있

을 것이기 때문에, 실질적으로 더 두꺼운 금속 층이 리세스된 피처의 하단 및 피처 측벽들에서보다 필드 영역에 증착될 것이다. 본 명세서에 제공된 방법들에 따라, 기판은 알킬 할라이드 증착 억제제에 노출되고, 여기서 알킬 할라이드는 (예를 들어, 알킬 할라이드 농도 경사로 인해) 리세스된 피처의 하단에서보다 필드 영역에서 기판의 표면을 더 많이 개질한다. 표면이 알킬 할라이드에 의해 개질된 후, 반도체 기판은 금속 전구체를 환원하고 그리고 도 1b에 예시된 바와 같이, 컨포멀한 금속 층 (109) 을 형성하도록 (예를 들어, 순차적인 노출들의 반복을 사용하여) 금속 전구체 및 환원제에 노출된다. 이어서 프로세스는 반도체 기판을 (예를 들어, 순차적인 노출들의 반복을 사용하여) 금속 전구체 및 환원제에 노출시킴으로써 금속으로 리세스된 피처 (101) 를 충전하도록 이어질 수도 있다. 일부 실시 예들에서, 알킬 할라이드 증착 억제제에 대한 기판의 노출은 도 1a에 제공된 기판의 최초 전처리에 더하여 금속 증착 동안 더 포함된다. 예를 들어, 기판은 (예를 들어, 필드 영역에서 증착을 감소시키기 위해) 증착 프로파일의 조절을 허용하도록 금속 증착 사이클 각각에서 또는 미리 결정된 수의 증착 사이클들 후에 알킬 할라이드 증착 억제제에 노출될 수도 있다. 피처 (101) 가 금속 (109) 으로 충전된 후 획득된 구조체는 도 1c에 도시된다.

[0155] 또 다른 실시 예에서 알킬 할라이드 증착 억제제의 사용은 금속의 보텀-업 증착을 허용한다. 이 실시 예에서, 필드 및 측벽들의 표면들은 이들 표면들 상의 금속 성장을 무시할 수 있는 수들로 감소시키도록 알킬 할라이드 억제제에 대한 노출에 의해 충분히 개질되는 한편, 리세스된 피처의 하단은 덜 개질되고, 그리고 하단 상의 금속 성장 레이트는 측벽들 상에서 그리고 필드에서의 금속 성장 레이트보다 실질적으로 더 높다. 예를 들어, 하단 상의 금속 증착 레이트는 억제된 표면들 (예를 들어, 필드 또는 측벽들) 상에서보다 적어도 1.5 배, 예컨대 적어도 약 2 배 또는 적어도 약 5 배 더 클 수도 있다. 이는 도 1d 내지 도 1f에 예시되고, 도 1d는 도 1a에 도시된 바와 동일한 기판인, 금속 증착을 위해 제공된 기판을 도시한다. 도 1a에 도시된 기판은 리세스된 피처의 하단보다 더 큰 정도로 필드 영역을 개질하는 알킬 할라이드 증착 억제제에 노출되고, 그리고 금속은 본 명세서에 제공된 방법들에 따라 증착된다. 도 1e는 본 명세서에 기술된 바와 같이 알킬 할라이드 억제제에 의한 억제를 사용하여 금속 (109) 의 일부가 보텀-업 증착으로 증착된 후 기판을 예시한다. 금속 증착 프로세스는 도 1f에 도시된 바와 같이, 리세스된 피처 (101) 를 충전하고, 충전된 리세스를 갖는 기판을 제공하도록 보텀-업 방식으로 이어질 수도 있다.

[0156] 선택된 표면들 상의 금속 증착의 억제는 다양한 프로세스 시퀀스들을 사용하여 수행될 수 있고, 그리고 CVD 및 ALD 금속 증착 프로세스들 모두에 통합될 수 있다. CVD 프로세스들에서, 금속 전구체 및 환원제는 적어도 증착 동안의 일부 시간 동안 프로세스 챔버로 동시에 전달된다. ALD 프로세스들에서, 금속 전구체 및 환원제는 동시 전달 없이 순차적으로 프로세스 챔버로 전달된다. ALD에서, 사이클 각각이 금속 전구체 전달 페이즈 및 환원제 전달 페이즈를 포함하는 증착 사이클들은 목표된 두께의 금속 막을 형성하기 위해 필요한 만큼 수회 반복된다.

[0157] 도시된 예들에서 금속 증착들은 약 250 °C 내지 약 600 °C (예컨대 약 350 °C 내지 약 600 °C) 의 온도들, 및 통상적으로 300 torr 미만, 예컨대 약 0.1 내지 약 100 torr 의 압력들에서 수행될 수 있다. 금속 전구체들, 환원제들 및 알킬 할라이드 억제제들은 증착 조건들 하에서 증기 형태로 도입될 수 있도록 선택된다. 일부 실시 예들에서, 억제 단계 및 금속 환원 단계 모두는 증착 장치의 동일한 프로세스 챔버 또는 프로세스 스테이션에서 수행된다. 다른 실시 예들에서, 알킬 할라이드 표면 전처리는 금속 전구체 노출 및 환원과 상이한 프로세스 챔버 또는 프로세스 스테이션에서 수행된다. 반응 물질들 (억제제, 금속 전구체, 및 환원제) 은 불활성 캐리어 가스들을 사용하거나 사용하지 않고, 예를 들어 구현 예에 따라 0.5 내지 10,000 sccm 범위의 플로우 레이트들로 프로세스 챔버 내로 흐를 수 있다. 일부 실시 예들에서, 증착은 기판을 알킬 할라이드, 금속 전구체, 및 환원제에 순차적으로 노출시키는 것을 수반하고, 노출 각각은 약 1 내지 약 200 초, 예컨대 약 5 내지 50 초 지속된다. 일 예시적인 구현 예에서, 증착 프로세스는 알킬 할라이드 억제제로서 t-부틸 클로라이드, 폴리브덴의 증착을 위한 금속 전구체로서 MoCl_5 , 및 환원제로서 H_2 를 활용한다. 일부 실시 예들에서, 환원제 (예를 들어, 수소) 에 대한 노출은 알킬 할라이드, 및 금속 전구체에 대한 노출보다 더 높은 압력에서 수행된다. 일부 실시 예들에서, 알킬 할라이드에 대한 노출은 금속 전구체 또는 환원제에 대한 노출 각각보다 더 길다.

[0158] 알킬 할라이드 억제를 사용하는 금속 증착 방법들에 대한 상이한 예시적인 프로세스 플로우들이 도 2a 내지 도 2c에 예시된다. 이들 방법들은 본 명세서에 기술된 바와 같이 리세스된 피처들을 갖는 다양한 기판들 상의 컨포멀한 또는 보텀-업 금속 증착을 위해 사용될 수 있다.

[0159] 일부 실시 예들에서, 알킬 할라이드 억제제를 사용하는 억제는 도 2a에 도시된 프로세스 흐름도로 예시된, ALD 프로세스에 통합된다. 프로세스는 단계 (201) 에서 기판을 알킬 할라이드 증착 억제제에 노출시킴으로써 시작

된다. 기관은 본 명세서에 기술된 임의의 기관들, 예컨대 노출된 금속 층, 금속 나이트라이드 층, 금속 옥사이드 층, 실리콘 층, 또는 실리콘-함유 유전체 층일 수도 있다. 예를 들어, 기관은 필드 영역에서, 피쳐 측벽들 상에서 그리고 피쳐 하단에서 기관의 표면을 라이닝하는 노출된 티타늄 나이트라이드 층을 갖는, 도 1a에 도시된 구조를 가질 수도 있다. 기관이 알킬 할라이드에 노출될 때, 알킬 할라이드는 피쳐의 하단보다 더 큰 정도로 필드 영역을 개질하고 그리고 개질 전 이들 표면들보다 개질된 표면들을 후속하는 증착에 더 내성이 있게 한다. 일부 실시 예들에서, 알킬 할라이드 억제제는 임의의 병류 (co-flowing) 가스들의 부재 시 프로세스 챔버로 흐른다. 다른 실시 예들에서, 알킬 할라이드 억제제는 질소, 아르곤, 또는 헬륨과 같은 불활성 캐리어 가스를 사용하여 프로세스 챔버로 흐른다. 알킬 할라이드는 기관의 표면에 흡착하고 표면을 개질하게 하는 프로세스 조건들 하에서 흐르고, 여기서 흡착은 물리 흡착 및 화학 흡착 (예를 들어, 표면 할로젠화) 중 적어도 하나를 수반할 수도 있다. 다음에, 알킬 할라이드의 플로우가 중단되고, 단계 (203) 에서, 기관은 금속 전구체에 노출된다. 금속 전구체는 캐리어 가스와 함께 또는 캐리어 가스 없이 프로세스 챔버로 도입될 수 있고 기관의 표면에 흡착되게 된다. 기술된 바와 같이, 금속 전구체의 흡착은 표면 상의 억제제-유도된 개질의 존재에 의해 방해된다. 금속 전구체의 플로우가 중단된 후, 프로세스는 기관이 환원제에 노출되고, 여기서 환원제는 금속 층을 형성하기 위해 기관의 표면 상에 흡착된 금속 전구체를 환원시키는, 단계 (205) 에서 계속된다. 환원제의 플로우가 중단된 후, 프로세스는 단계들 (201 내지 205) 을 반복함으로써, 또는 단계들 (203 내지 205) 만을 반복함으로써, 또는 증착 사이클들의 일부에서 단계들 (201 내지 205) 을 반복하고 증착 사이클들의 또 다른 부분에서 단계들 (203 내지 205) 만을 반복함으로써 단계 (207) 에서 계속될 수도 있다.

[0160] 일부 실시 예들에서, 알킬 할라이드 증착 억제제를 사용한 최초 전처리 (201) 는 목표된 바와 같이 증착 프로파일을 개질하기에 충분하고, 그리고 후속 증착 사이클들은 알킬 할라이드 처리를 포함하지 않는다. 예를 들어, 제공된 기관은 알킬 할라이드로 처리될 수도 있고, 그리고 프로세스는 2 내지 2,000 개의 증착 사이클들을 수행함으로써 이어질 수도 있고, 여기서 사이클 각각은 하나의 금속 전구체 노출 단계 및 하나의 환원제 노출 단계를 갖는다. 일부 실시 예들에서, 2 내지 200 개의 이러한 증착 사이클들이 수행된다. 이 실시 예는 알킬 할라이드 처리가 프로세스의 시작 시에만 사용되고, 반복되는 증착 사이클 각각의 일부가 아니기 때문에, 알킬 할라이드 사전-소킹 (pre-soak) 증착으로서 지칭된다.

[0161] 다른 실시 예들에서, 증착 단계 각각에서 알킬 할라이드 증착 억제제로 기관을 처리하는 것이 유리하다. 예를 들어, 일 증착 사이클은 알킬 할라이드 노출, 금속 전구체 노출, 및 환원제 노출을 포함할 수도 있다. 일부 실시 예들에서, 증착 프로세스는 2 내지 2,000 개의 이러한 사이클들, 예를 들어 2 내지 200 개의 이러한 사이클들을 수행하는 것을 수반한다. 이 실시 예는 3-단계 사이클 증착으로 지칭된다.

[0162] 일부 실시 예들에서, 증착 프로세스는 2-단계 증착 사이클들 (알킬 할라이드의 부재 시 금속 전구체 노출 페이지 및 환원제 노출 페이지) 및 3-단계 증착 사이클들 (알킬 할라이드 노출 페이지, 금속 전구체 노출 페이지 및 환원제 노출 페이지) 모두를 포함한다. 일부 실시 예들에서, 알킬 할라이드 노출 단계는 목표된 바와 같이 증착 프로파일을 수정하기 위해 미리 결정된 수의 2-단계 증착 사이클들 후에 삽입된다.

[0163] 도 2a에 도시된 프로세스 플로우는 노출 페이지들 사이에 퍼징과 함께 또는 퍼징 없이 수행될 수 있다는 것을 주의한다. 일부 실시 예들에서, 프로세스 챔버는 알킬 할라이드 노출 단계 (201), 금속 전구체 노출 단계 (203), 및 환원제 노출 단계 (205) 각각 후에 불활성 가스, 예컨대 질소, 아르곤, 또는 헬륨으로 퍼징된다. 일부 실시 예들에서, 고 중형비 리세스된 피쳐들의 증착을 위해 퍼징을 사용한 증착이 바람직하다.

[0164] 알킬 할라이드 증착 억제제는 금속-함유 전구체와 동시에 도입되더라도 금속 증착을 억제할 수 있다. 예를 들어, 도 2b에 예시된 프로세스 플로우에서, 프로세스는 기관을 알킬 할라이드 증착 억제제 및 금속 전구체에 노출시킴으로써 단계 (209) 에서 시작된다. 예를 들어, 알킬 할라이드 및 금속 전구체는 별개의 유입구들을 통해 프로세스 챔버로 또는 미리 혼합된 형태로 단일 유입구를 통해 기관을 하우징하는 프로세스 챔버로 동시에 흐를 수 있다. 알킬 할라이드는 표면의 선택된 부분들이 금속 증착에 더 내성이 있게 되도록 기관의 표면을 개질한다. 예를 들어, 상기 논의된 바와 같이, 알킬 할라이드 농도 경사로 인해, 표면은 리세스된 피쳐의 하단에서보다 필드 영역 및 리세스된 피쳐의 개구부 근방에서 더 큰 정도로 개질될 수도 있다. 다음에, 알킬 할라이드 및 금속 전구체의 플로우가 중단되고, 단계 (211) 에서 기관은 (금속 전구체 없이 그리고 알킬 할라이드 없이 흐른) 환원제에 노출된다. 환원제가 금속 층을 형성하도록 금속 전구체를 환원시킨 후, 단계들 (209 및 211) 은 목표된 두께의 금속 막을 형성하도록 목표된 만큼 수회 단계 (213) 에서 반복될 수도 있다. 예를 들어, 2 내지 2,000 개의 증착 사이클들, 예컨대 2 내지 200 개의 증착 사이클들이 수행될 수도 있고, 사이클 각각은 단계 (209) 및 단계 (211) 를 포함한다. 일부 실시 예들에서, 프로세스는 다수의 증착 사이클들 동안 단계들 (209 및 211) 을 반복함으로써 시작되고 이어서 단계들 (203 및 205) 만을 포함하는 억제제-프리 사이클들로 계

속될 수도 있다. 퍼징은 단계들 (209 및 211) 각각 후에 증착 사이클 각각에서 선택 가능하게 사용될 수도 있다.

[0165] 또 다른 실시 예에서, 억제제는 환원제와 동시에 도입된다. 이는 도 2c에 도시된 프로세스 흐름도에 의해 예시된다. 프로세스는 기판을 금속 전구체에 노출시킴으로써 단계 (215) 에서 시작된다. 다음에, 단계 (217) 에서, 기판은 환원제 및 알킬 할라이드 증착 억제제에 동시에 노출된다. 프로세스는 단계들 (215 및 217) 을 반복함으로써 단계 (219) 에서 이어질 수도 있다. 예를 들어, 2 내지 2,000 개의 증착 사이클들, 예컨대 2 내지 200 개의 증착 사이클들이 수행될 수도 있고, 사이클 각각은 단계 (205) 및 단계 (217) 를 포함한다. 불활성 가스를 사용하는 퍼징은 단계 (205) 및 단계 (217) 각각 후에 선택 가능하게 수행될 수도 있다.

[0166] 일부 실시 예들에서, 환원제 및 금속 전구체에 대한 기판의 노출 순서는 (도 2a 내지 도 2c에 도시된 순서와 비교하여) 스위칭될 수도 있다. 일부 실시 예들에서, 프로세스들은 도 2a 내지 도 2c에 도시된 증착 프로세스들을 개시하기 직전에 기판의 표면의 수소 (H_2) 처리를 더 수반하고, 여기서 수소는 증착을 위해 표면을 더 컨디션닝할 (condition) 수도 있다.

[0167] 다른 실시 예들에서, 알킬 할라이드 억제제를 사용하는 처리는 CVD 프로세스에 통합된다. 예를 들어, 기판은 금속 전구체 및 환원제에 동시에 노출되기 전에 알킬 할라이드 억제제와 콘택트될 수도 있다.

[0168] 특정한 이론에 의해, 또는 특정한 억제 메커니즘들에 의해 제한되지 않고, 억제는 알킬 할라이드에 의한 기판 표면의 할로겐화로 인해 발생할 수도 있고, 여기서 할로겐화는 결국 해당 표면 상의 금속 전구체의 흡착을 제한하는 것이 시사된다. 이 메커니즘은 몰리브덴 증착을 겪는 기판 표면을 개략적으로 제시하는 도 3에 예시된다. 도시된 예에서, 티타늄 나이트라이드 층 (301) 을 포함하는 기판이 제공된다. 다음에, 기판은 또한 티타늄 나이트라이드 층 상에 수소-중단된 표면 (303) 을 형성하는, 표면 컨디션닝 동작에서 수소 (H_2) 로 처리된다. 다음에, 기판은 t-부틸 클로라이드에 노출되어, 염소화된 티타늄 나이트라이드 표면 (307) 의 형성, 및 2-메틸프로펜 (미도시) 의 동시 형성을 발생시킨다. 이어서 기판은 처리되지 않은 표면과 비교하여 염소화된 표면에 쉽게 흡착되는, $MoCl_5$ 몰리브덴 전구체에 노출된다. 따라서, 할로겐화된 표면의 형성은 금속 성장에서 핵생성 지연으로 이어진다. 다음에, 기판은 환원제로 처리되고, 흡착된 몰리브덴 전구체는 몰리브덴 금속으로 환원되는 한편, 염소 원자들은 표면으로부터 동시에 제거되어 몰리브덴의 드문 (sparse) 성장을 갖는 표면 (309) 을 발생시킨다. 알킬 할라이드들로부터 수소 할라이드들의 제거 후에 형성되는 알켄들 (예컨대 2-메틸프로펜) 의 물리 흡착은 또한 표면 상의 금속 핵생성의 억제에 기여할 수도 있다는 것을 주의한다.

[0169] 알킬 할라이드 증착 억제제들

[0170] 본 명세서에 제공된 임의의 방법들에서 사용될 수 있는 알킬 할라이드 증착 억제제들은 하나 이상의 할로겐 원자들을 포함할 수도 있는 알킬 플루오라이드들, 알킬 클로라이드들, 알킬 브로마이드들, 및 알킬 요오드화물들을 포함한다. 1 차 알킬 할라이드들, 2 차 알킬 할라이드들, 및 3 차 알킬 할라이드들이 사용될 수 있다. 1 차 알킬 할라이드들의 예들은 메틸 플루오라이드, 메틸 클로라이드, 메틸 브로마이드, 메틸 요오드화물, 에틸 플루오라이드, 에틸 클로라이드, 에틸 브로마이드, 에틸 요오드화물, 1-플루오로프로판, 1-클로로프로판, 1-브로모프로판, 및 1-요오도프로판, 1-플루오로부탄, 1-클로로부탄, 1-브로모부탄 및 1-요오도부탄을 포함한다. 2 차 알킬 할라이드들의 예들은 2-플루오로프로판, 2-클로로프로판, 2-브로모프로판, 2-요오도프로판, 2-플루오로부탄, 2-클로로부탄, 2-브로모부탄, 및 2-요오도부탄을 포함한다. 일부 실시 예들에서, 3 차 알킬 할라이드들이 바람직하다. 3 차 알킬 할라이드들의 예들은 t-부틸 플루오라이드 (또한 2-플루오로-2-메틸프로판으로 공지됨), t-부틸 클로라이드 (또한 2-클로로-2-메틸프로판으로 공지됨), t-부틸 브로마이드 (또한 2-브로모-2-메틸프로판으로 공지됨), 및 t-부틸 요오드화물 (또한 2-브로모-2-메틸프로판으로 공지됨) 을 포함한다.

[0171] 일부 실시 예들에서, 화학식:

[0172] $Hal - C(R')_2 - CH(R'')_2$ 를 갖는 알킬 할라이드들이 사용되고,

[0173] 여기서 Hal은 할로젠이고, R' 각각은 수소 및 알킬로부터 독립적으로 선택되고, 그리고 R'' 각각은 수소 및 알킬로부터 독립적으로 선택된다. 일부 실시 예들에서, 두 R''기들 모두는 수소들이다. 이러한 알킬 할라이드들의 예들은 t-부틸 클로라이드, 2-클로로-2-메틸부탄, 2-클로로-2-메틸펜탄, 및 2-클로로-2-메틸헥산을 포함한다. 이들 알킬 할라이드들은, 수소 할라이드 제거 및 이중 결합들을 포함하는 생성물들의 형성에 순응하고, 그리고 더 효율적인 표면 개질 및 금속 핵생성의 억제로 이어질 수도 있기 때문에, 일부 실시 예들에서 특히 적합하다.

[0174] 금속 전구체들

[0175] 제공된 방법들은 본 명세서에 제공된 실시 예들에 따라 금속들의 증착을 위해 다양한 금속 전구체들을 사용할 수 있다. 전구체들은 단독으로 또는 불활성 캐리어 가스와 함께 가스상 (gaseous) (예를 들어, 증기) 형태로 프로세스 챔버로 전달될 수 있도록 선택된다. 예를 들어, 고체 또는 액체 전구체 위로 흐르는 불활성 가스는 전구체를 프로세스 챔버로 전달할 수 있다. 가스상 증착, 예를 들어, ALD 및 CVD 증착을 사용하여 증착될 수 있는 금속들의 예들은 몰리브덴, 텅스텐, 코발트 및 루테튬을 포함한다.

[0176] 몰리브덴 전구체들

[0177] 일반적으로, 몰리브덴-함유 전구체들은 0 내지 +6 범위의 넓은 범위의 산화 상태들의 몰리브덴을 포함할 수 있다. 일부 실시 예들에서, 저 산화 상태들 +3, +4 및 +5의 몰리브덴을 갖는 몰리브덴 화합물들이 바람직하다. 실리콘-함유 반응 물질들이 할로젠 소거 (scavenging) 를 보조할 수 있지만, 할로젠-프리 몰리브덴-함유 전구체들이 또한 사용될 수 있기 때문에, 제공된 방법들은 할로젠-함유 몰리브덴-함유 화합물들로부터 몰리브덴-함유 재료들을 증착하는 데 특히 유용하다. 적합한 몰리브덴-함유 전구체들은 몰리브덴 할라이드들 및 옥시할라이드들, 예컨대 플루오라이드들, 클로라이드들, 브로마이드들, 옥시플루오라이드들, 옥시클로라이드들, 및 옥시 브로마이드들을 포함하고, 여기서 몰리브덴은 +2 내지 +6의 임의의 산화 상태들에 있을 수도 있다.

[0178] 적절한 휘발성을 유지하기 위해, 본 명세서에 논의된 많은 실시 예들에서, 약 450 g/mol 미만, 예컨대 약 400 g/mol 미만의 분자량들을 갖는 전구체들이 선택된다.

[0179] 일부 실시 예들에서, 몰리브덴 함유 전구체는 화학식 MoX_nY_m 을 갖고, 여기서 X는 칼코겐 (예를 들어, 산소 또는 황) 이고, Y는 할로젠 (예를 들어, 불소, 염소, 브롬, 또는 요오드) 이고, n은 0, 1, 또는 2이고 그리고 m은 2, 3, 4, 5, 또는 6이다. 할로젠-함유 몰리브덴-함유 전구체들의 예들은 제한 없이 $MoCl_5$, Mo_2Cl_{10} , MoO_2Cl_2 , 및 $MoOCl_4$ 를 포함한다. 할로젠-함유 몰리브덴-함유 전구체의 또 다른 예는 MoF_6 이다.

[0180] 일부 실시 예들에서, 몰리브덴-함유 전구체들은 카보닐 리간드들을 포함한다. 일부 실시 예들에서, 할로젠-프리 유기금속 (organometallic) 몰리브덴 전구체들과 같은 유기금속 몰리브덴 전구체들이 사용된다. 할로젠-프리 유기금속 몰리브덴 전구체의 일 예는 비스(에틸벤젠)몰리브덴이다.

[0181] 할라이드-함유 이중 몰리브덴 화합물들

[0182] 일 양태에서, 할라이드-함유 이중 몰리브덴 화합물들은 몰리브덴-함유 막들의 증착, 예컨대 몰리브덴 금속의 증착을 위한 전구체들로서 사용된다. 일 실시 예에서, 전구체는 몰리브덴, 몰리브덴과 결합을 형성하는 적어도 하나의 할라이드, 및 N, O, 및 S 원소들 중 임의의 원소를 갖는 적어도 하나의 유기 리간드를 포함하는 화합물 이고, 여기서 이들 원소들의 원자는 몰리브덴과 결합을 형성한다. 질소 또는 산소 결합을 제공하는 적합한 유기 리간드들의 예들은 아미디네이트들, 아미데이트들, 이미노피롤리디네이트들 (iminopyrrolidines), 디아자 디엔들 (diazadienes), 베타-이미노 아미드들 (beta-imino amides), 알파-이미노 알콕사이드들 (alpha-imino alkoxides), 베타-아미노 알콕사이드들 (beta-amino alkoxides), 베타-디케티미네이트들 (beta-diketiminates), 베타-케토이미네이트들 (beta-ketoiminates), 베타-디케토네이트들 (beta-diketonates), 아민 들, 및 피라졸레이트들 (pyrazolates) 을 포함한다. 황 결합을 제공하는 적합한 유기 리간드들의 예들은 티오 에테르들 (thioethers), 티올레이트들 (thiolates), 디티올렌들 (dithiolenes), 디티올레이트들 (dithiolates), 및 α -이미노 티올렌들 (α -imino thiolenes) 을 포함한다. 이들 리간드들은 치환되거나 치환 되지 않을 수도 있다. 일부 실시 예들에서, 이들 리간드들은 H, 알킬 (alkyl), 플루오로알킬 (fluoroalkyl), 알킬실릴 (alkylsilyl), 알킬아미노 (alkylamino), 및 알콕시 (alkoxy) 치환기들로 구성된 그룹으로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 치환기들을 포함한다. 유기 리간드들은 중성 또는 음이온성 (예를 들어, 일가 음이온 (monoanionic) 또는 이가 음이온 (dianionic)) 일 수 있고, 몰리브덴은 +1, +2, +3, +4, +5, 및 +6과 같은 다양한 산화 상태들에 있을 수 있다.

[0183] 예시적인 적합한 N 및/또는 O 함유 유기 리간드들 1 내지 17의 구조들이 도 4에 도시되고, 예시적인 적합한 S-함유 유기 리간드들 18 내지 26의 구조들이 도 5에 도시되고, 여기서 R 각각은 H, 알킬, 플루오로알킬, 알킬실릴, 알킬아미노, 및 알콕시로부터 독립적으로 선택된다. 일부 실시 예들에서, R 각각은 H, 알킬, 및 플루오로알킬로부터 독립적으로 선택된다. 일부 실시 예들에서, R 각각은 H, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, 이소부틸, n-부틸, sec-부틸, t-부틸, 펜틸, 헥실, 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로프로필메틸, 사이클로프로필에틸, 사이클로프로필프로필, 사이클로부틸메틸, 및 사이클로부틸에틸로부터

독립적으로 선택된다. 일부 실시 예들에서, R 각각은 독립적으로 선택된 알킬이다. 일부 실시 예들에서, 이소프로필 및 이소부틸과 같은 분지형 알킬 치환기들을 갖는 리간드들이 바람직하고, 이는 이러한 리간드들이 더 휘발성인 몰리브덴 전구체들을 제공하기 때문이다.

[0184]

일부 실시 예들에서, 전구체 내 적어도 하나의 유기 리간드는 아민이다. 적합한 아민들은 한자리 (unidentate) 아민들 (예를 들어, 모노알킬아민들, 디알킬아민들), 두자리 (bidentate) 아민들 (예를 들어, 치환되지 않은 또는 N-알킬 치환된 에틸렌디아민들), 및 더 높은 밀도들의 아민들 (예를 들어, 치환되거나 치환되지 않은 디에틸렌트리아민) 을 포함한다. 한자리 아민의 일 예는 도 4에 도시된 아민 **1**이고, 여기서 적어도 하나의 R은 알킬 또는 플루오로알킬이고, R 각각은 H, 알킬, 및 플루오로알킬로 구성된 그룹으로부터 독립적으로 선택된다. 일부 실시 예들에서, 적어도 하나의 R은 알킬이고, 그리고 R 각각은 H, 및 알킬로부터 독립적으로 선택된다. 일부 실시 예들에서, 적어도 하나의 유기 리간드는 아마이드, 예컨대 일가 음이온 아마이드 **16**이고, 여기서 적어도 하나의 R은 알킬 또는 플루오로알킬이고, 그리고 R 각각은 H, 알킬, 및 플루오로알킬로부터 독립적으로 선택된다. 일부 실시 예들에서, 적어도 하나의 유기 리간드는 이미드, 예컨대 이가 음이온 이미드 **17**이고, 여기서 R은 알킬 또는 플루오로알킬이다. 일반적으로 이미드-함유 전구체들은 다양한 (몰리브덴 금속을 포함하는) 몰리브덴-함유 막들의 증착을 위해 사용될 수 있지만, 일부 실시 예들에서 이들은 강한 몰리브덴-질소 결합들을 형성하기 때문에, 몰리브덴 나이트라이드 및 몰리브덴 카보나이트라이드의 증착에 더 바람직하고, 발생된 막에 대한 질소 소스들로서 역할할 (serve) 수 있다. 일부 실시 예들에서, 전구체 내 적어도 하나의 유기 리간드는 아마디네이트이다. 아마디네이트의 일 예는 도 4에 도시된 아마디네이트 **2**이고, 여기서 R 각각은 H, 알킬, 및 플루오로알킬로부터 독립적으로 선택된다. 아마디네이트 **2**는 두자리 리간드로서 역할하는, 2 개의 몰리브덴-질소 결합들을 형성할 수 있는 일가 음이온 리간드이다.

[0185]

일부 실시 예들에서, 전구체 내 적어도 하나의 유기 리간드는 아마테이트이다. 아마테이트의 일 예는 도 4에 도시된 아마테이트 **3**이고, 여기서 R 각각은 H, 알킬, 및 플루오로알킬로부터 독립적으로 선택된다. 아마테이트 **3**은 두자리 리간드로서 역할하는, 일 몰리브덴-질소 결합 및 일 몰리브덴-산소 결합을 형성할 수 있는 일가 음이온 리간드이다.

[0186]

일부 실시 예들에서, 전구체 내 적어도 하나의 유기 리간드는 디아자디엔이다. 디아자디엔들의 예들은 1,4-디아자부타-1,3-디엔들 (DAD) **5**, **6**, 및 **7**이고, 여기서 R 각각은 H, 알킬, 및 플루오로알킬로부터 독립적으로 선택된다. 이 리간드의 흥미로운 속성은 중성 형태 **5**, 일가 음이온 라디칼 형태 **6**, 및 이가 음이온 형태 **7**로 존재할 수 있다는 것이다. 일가 음이온 (라디칼) 형태 **6**의 산화 환원 (redox) 활성으로 인해, 증착 동안 상대적으로 용이하게 제거될 수 있어 DAD **6**의 착체들은 몰리브덴 금속 및 고순도 몰리브덴 금속의 증착에 특히 유용하다. DAD 리간드들 **5**, **6**, 및 **7**는 각각 2 개의 몰리브덴-질소 결합들을 형성하는, 두자리 리간드들로서 역할할 수 있다. 일부 실시 예들에서, 몰리브덴 전구체는 유기 리간드로서 DAD 리간드 **5**, **6**, 또는 **7**을 포함하고, 여기서 R 각각은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, *n*-부틸, 이소부틸, *sec*-부틸 및 *t*-부틸로부터 독립적으로 선택된다.

[0187]

일부 실시 예들에서, 적어도 하나의 유기 전구체는 이미노피콜리디네이트 (예컨대 이미노피콜리디네이트 **4**, 여기서 R 각각은 H, 알킬, 및 플루오로알킬로부터 독립적으로 선택됨), 베타-이미노아미드 (예컨대, 베타-이미노아미드 **8**, 여기서 R 각각은 H, 알킬, 및 플루오로알킬로부터 독립적으로 선택됨), 알파-이미노 알콕사이드 (예컨대 알파-이미노 알콕사이드 **9**, 여기서 R 각각은 H, 알킬 및 플루오로알킬로부터 독립적으로 선택됨), 베타-디케티미네이트 (예컨대 베타-디케티미네이트 **10**, 여기서 R 각각은 H, 알킬, 및 플루오로알킬로부터 독립적으로 선택됨), 베타-케토이미네이트 (예컨대 베타-케토이미네이트 **11**, 여기서 R 각각은 H, 알킬 및 플루오로알킬로부터 독립적으로 선택됨), 베타-디케토네이트 **12** (예컨대 베타-디케토네이트 **12**, 여기서 R 각각은 H, 알킬 및 플루오로알킬로부터 독립적으로 선택됨), 피라졸레이트 (예컨대 피라졸레이트 **13**, 여기서 R 각각은 H, 알킬 및 플루오로알킬로부터 독립적으로 선택됨), 베타-아미노알콕사이드 (예컨대 베타-아미노알콕사이드 **14**, 여기서 R 각각은 H, 알킬, 및 플루오로알킬로부터 독립적으로 선택됨), 또는 구아디니네이트 **15** (예컨대 구아디니네이트 **15**, 여기서 R 각각은 H, 알킬, 및 플루오로알킬로부터 독립적으로 선택됨) 이다. 이들은 두자리 방식으로 몰리브덴에 결합할 수 있는 일가 음이온 리간드들이다.

[0188]

일부 실시 예들에서, 적어도 하나의 유기 전구체는 몰리브덴-황 결합을 형성할 수 있는 황 함유 리간드이다. 일부 실시 예들에서, 전구체 내의 적어도 하나의 유기 리간드는 티오에테르이다. 용어 "티오에테르"는 티오에테르 및 티올레이트 (또는 다른) 모이어티들 모두를 함유하는 리간드들뿐만 아니라, 한자리 티오에테르 및 여러자리 (예를 들어, 두자리 또는 세자리) 티오에테르 모두를 포함하도록 본 명세서에서 광범위하게 사용된다. 한

자리 티오에테르의 일 예는 디알킬설파이드 R_2S 이고, 여기서 R 각각은 알킬, 예컨대 디메틸설파이드, 디에틸설파이드, 디이소부틸 설파이드, 등이다. 또한 티올레이트 모이어티들을 포함하는 여러 자리 티오에테르 리간드의 일 예는 $(SCH_2CH_2SCH_2CH_2S)^{2-}$ 이다. 한자리 티오에테르의 일 예는 도 5에 도시된 티오에테르 **18**이고, 여기서 R 각각은 알킬, 및 플루오로알킬로 구성된 그룹으로부터 독립적으로 선택된다. 일부 실시 예들에서, R 각각은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, 및 t-부틸로 구성된 그룹으로부터 독립적으로 선택된다. 일부 실시 예들에서, 적어도 하나의 유기 리간드는 티올레이트, 예컨대 일가 음이온 티올레이트 **19**이고, 여기서 R은 알킬 또는 플루오로알킬이다. 예를 들어, R은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, 또는 t-부틸일 수 있다. 일부 실시 예들에서, 티올레이트는 디티올레이트, 예컨대 이가 음이온 알파-디티올레이트 **24** (여기서, R 각각은 H, 알킬, 및 플루오로알킬로부터 독립적으로 선택됨) 또는 이가 음이온 베타-디티올레이트 **25** (여기서 R 각각은 H, 알킬, 및 플루오로알킬로부터 독립적으로 선택됨)이다. 디티올레이트는 폴리브텐과 2 개의 폴리브텐-황 결합들을 형성할 수 있다.

[0189] 일부 실시 예들에서, 전구체 내 적어도 하나의 유기 리간드는 디티올렌이다. 디티올렌의 예들은 구조들 **20**, **21**, 및 **22**이고, 여기서 R 각각은 H, 알킬, 및 플루오로알킬로부터 독립적으로 선택된다. (DAD와 유사하게) 이 리간드는 중성 형태 **20**, 일가 음이온 라디칼 형태 **21**, 및 이가 음이온 형태 **22**로 존재할 수 있다. 일가 음이온 라디칼 형태 **21**의 산화 환원 활성으로 인해, 폴리브텐 전구체의 증착 및 환원 동안 상대적으로 용이하게 제거될 수 있어, 디티올렌 **21**의 착체들은 폴리브텐 금속 및 고순도 폴리브텐 금속의 증착에 특히 유용하다. 디티올렌 리간드들 **20**, **21**, 및 **22**는 각각 2 개의 폴리브텐-황 결합들을 형성할 수 있는, 두자리 리간드들로서 역할할 수 있다. 일부 실시 예들에서, 폴리브텐 전구체는 유기 리간드로서 디티올렌 리간드 **20**, **21**, 및/또는 **22**를 포함하고, 여기서 R 각각은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, 및 t-부틸로부터 독립적으로 선택된다.

[0190] 일부 실시 예들에서, 전구체 내 적어도 하나의 유기 리간드는 구조 **23**과 같은 알파-이미노티올렌이고, 여기서 R 각각은 H, 알킬, 및 플루오로알킬로부터 독립적으로 선택된다. 일부 실시 예들에서, 탄소 원자들에서 R 치환기 각각은 H, 알킬, 플루오로알킬, 알킬실릴, 알킬아미노, 및 알콕시 치환기들로부터 독립적으로 선택되는 한편, 질소에서 R 치환기는 알킬 및 플루오로알킬로부터 독립적으로 선택된다. 일부 실시 예들에서, 질소에서 R 치환기는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸 및 t-부틸로부터 독립적으로 선택된다. (DAD, 및 디티올렌과 유사하게) 이 리간드는 구조 **23**에 도시된 바와 같이, 일가 음이온 라디칼 형태를 갖고, 산화 환원-활성이고, 그리고 환원 프로세스 동안 용이하게 제거 가능하다.

[0191] 일부 실시 예들에서, 전구체는 화학식 $Mo(X)_m(L)_n$ 을 갖는 화합물이고, 여기서 m은 1 내지 4로부터 선택되고, n은 1 내지 3으로부터 선택되고, X 각각은 F, Cl, Br, 및 I로부터 독립적으로 선택된 할라이드이고, 그리고 L 각각은 상기 기술된 바와 같은 유기 리간드, 예를 들어, 아미디네이트들, 아미데이트들, 이미노피롤리디네이트들, 디아자디엔들, 베타-이미노 아미드들, 알파-이미노 알콕사이드들, 베타-아미노 알콕사이드들, 베타-디케티미네이트들, 베타-케토이미네이트들, 베타-디케토네이트들, 아민들 및 피라졸레이트들, 티오에테르들, 티올레이트들, 디티올렌들, 디티올레이트들, 및 α -이미노 티올렌들로부터 독립적으로 선택된 리간드들이다. 명명된 리간드들의 일부 실시 예들에서, R 각각은 H, 알킬, 및 플루오로알킬로부터 독립적으로 선택된다.

[0192] 일부 실시 예들에서, L은 두자리 리간드이다. 두자리 리간드들을 활용하는, 화학식 $Mo(L)Cl_4$ 의 적합한 폴리브텐-함유 전구체들의 예들이 도 6에 도시된다. 이들은 $Mo(V)$ 화합물들이고, 아미디네이트 폴리브텐 착체 **27**, DAD 착체 **28**, 베타-디케티미네이트 착체 **29**, 피라졸레이트 착체 **30**, 아미데이트 착체 **31**, 베타-이미노 아미드 착체 **32**, 베타-케토이미네이트 착체 **33**, 베타-아미노 알콕사이드 착체 **34**, 이미노피롤리디네이트 착체 **35**, 알파-이미노 알콕사이드 착체 **36**, 및 베타-디케토네이트 착체 **37**을 포함한다.

[0193] 본 명세서에 기술된 폴리브텐-할라이드 결합들 및 유기 리간드들을 갖는 이중 착체들은 중성 또는 음이온 형태의 유기 리간드들을 포함하는 화합물들과 폴리브텐 할라이드 시작 재료들의 반응을 사용하여 합성될 수 있다. 예를 들어, 폴리브텐(V) 전구체들은 $MoCl_5$ 를 시작 재료로 사용하여 제조될 수도 있다. $Mo(III)$ 전구체들은 시작 재료로서 $MoX_3(THF)_3$ 를 사용하여 제조될 수도 있고, 여기서 X는 클로라이드, 브로마이드, 및 요오드화물로부터 선택되고, 그리고 THF는 테트라하이드로퓨란이다. 시작 재료들은 본 명세서에 기술된 이중 착체들을 형성하도록, 중성 또는 음이온 형태 (예를 들어, 염, 예컨대 리튬 또는 나트륨 염)의 리간드로 처리될 수 있다.

[0194] 본 명세서에 기술된 폴리브텐-할라이드 결합들 및 유기 리간드들을 함유하는 이중 폴리브텐 화합물들은 유리하

게 본 명세서에 제공된 CVD-타입 및 ALD-타입 증착 방법들에서 고순도 몰리브덴 금속을 제공할 수 있다. 또한, 이들 화합물들의 사용은 종래의 동종 몰리브덴 할라이드들과 비교하여 기관 재료들의 감소된 에칭과 연관될 수 있다. 이들 장점들은 예시 목적들을 위해 기술되고 몰리브덴 금속 증착 또는 에칭-민감 기관들 상의 증착에만 이들 화합물들의 사용을 제한하지 않는다.

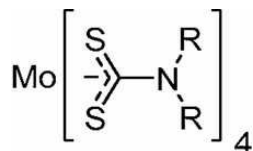
[0195] 일부 실시 예들에서, 증착이 불소-민감 재료들 (예를 들어, 실리콘-함유 재료들) 상에서 수행될 때, 전구체들은 불소 프리이도록, 예를 들어, 착체 내의 할라이드들로서 Cl, Br, 및 I 중 임의의 것을 포함하도록 선택된다. 또한, 플루오로알킬 치환기들을 갖는 화합물들의 사용은 이들 실시 예들에서 회피될 수도 있다.

[0196] 황-함유 몰리브덴 화합물들

[0197] 일 양태에서, 황-함유 몰리브덴 화합물들은 몰리브덴-함유 막들의 증착, 예컨대 몰리브덴 금속 및 몰리브덴 실리콘의 증착을 위한 몰리브덴-함유 전구체들로서 사용된다. 일부 실시 예들에서, 몰리브덴 화합물들은 몰리브덴, 및 몰리브덴-황 결합을 제공하는 적어도 하나의 황-함유 리간드를 포함한다. 황-함유 리간드들에 기초한 몰리브덴 전구체들은 산소, 탄소 및 질소 불순물들과 비교하여 황 불순물들의 제거 용이성으로 인해 실질적으로 불순물들이 없는 몰리브덴-함유 막들을 증착하도록 사용될 수 있다. 일부 실시 예들에서, 몰리브덴 화합물들은 몰리브덴-탄소 결합들을 포함하지 않고 그리고/또는 몰리브덴-산소 이중 결합들을 포함하지 않는다. 일부 실시 예들에서, 몰리브덴 화합물들은 몰리브덴-질소 이중 결합들을 포함하지 않는다. 제공된 몰리브덴 전구체들의 일부 실시 예들에서, 몰리브덴은 황 원자들과만 결합들을 형성한다.

[0198] 황 결합을 제공하는 적합한 황-함유 리간드들의 예들은 티오에테르들 (thioethers), 티올레이트들 (thiolates), 디티올렌들 (dithiolenes), 디티올레이트들 (dithiolates), 티오카르바메이트들 (thiocarbamates) 및 α-이미노 티올렌들 (α-imino thiolenes) 을 포함한다. 리간드들은 H, 알킬 (alkyl), 플루오로알킬 (fluoroalkyl), 알킬실릴 (alkylsilyl), 알킬아미노 (alkylamino), 및 알콕시 (alkoxy) 치환기들로 구성된 그룹으로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 치환기들을 포함할 수 있다. 리간드들은 중성 또는 음이온성 (예를 들어, 일가 음이온 또는 이가 음이온) 일 수 있고, 몰리브덴은 0, +1, +2, +3, +4, +5, 및 +6과 같은 다양한 산화 상태들에 있을 수 있다.

[0199] 일부 실시 예들에서, 황-함유 리간드들은 도 5에 도시된 리간드들 18 내지 25이고, 여기서 R 치환기들은 이전에 기술된 바와 같다. 적합한 몰리브덴 전구체들의 예들은 몰리브덴 티올레이트들 $\text{Mo}(\text{SR})_4$ 를 포함하고, 여기서 R 은 알킬, 예를 들어, 메틸, 에틸 프로필, 부틸이다. 일 구체적인 예에서, 전구체는 테트라키스(*tert*-부틸티올라토)몰리브덴(IV): $\text{Mo}(\text{SR})_4$ 이고, 여기서 R은 *t*-부틸이다. 적합한 몰리브덴 전구체들의 또 다른 예는 몰리브덴 티오카르바메이트들, 예컨대 테트라키스(디에틸디티오카르바마토)몰리브덴(IV):

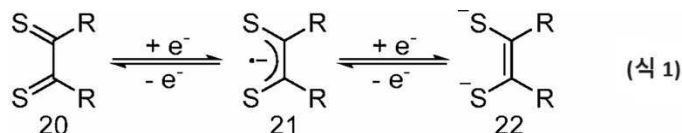


[0200]

[0201] 이고, 여기서 R 각각은 알킬 (예를 들어, 에틸, 메틸, 프로필, 부틸), 및 플루오로알킬 (예를 들어, CF_3) 로부터 독립적으로 선택된다. 일 구체적인 예에서 전구체는 테트라키스(디에틸디티오카르바마토)몰리브덴(IV)이다.

[0202] 일부 실시 예들에서, 몰리브덴의 디티올렌 착체들이 제공되고, 여기서 디티올렌은 중성 형태 **20**, 음이온-라디칼 형태 **21**, 및 이가 음이온 형태 **22** 중 어느 하나일 수도 있고, 여기서 R 각각은 독립적으로 H, 알킬 또는 플루오로알킬이다.

[0203] 디티올렌 착체들은 산화 환원-활성이고 그리고 다양한 산화 상태들의 몰리브덴을 지지할 수 있다. 디티올렌 리간드들 **20**, **21**, 및 **22**의 산화 환원 반응들은 식 1에 도시된다:



[0204]

[0205] 일 구현 예에서, 전구체는 $\text{Mo}(\text{21})_3$ 이고, 여기서 **21**의 R 각각은 H, 알킬, 및 플루오로알킬로부터 독립적으로 선

택된다. 예를 들어, R은 메틸, 에틸, CF₃, 등일 수도 있다. 이는 몰리브덴-황 결합들만을 포함하는 동종 Mo(III) 화합물이다.

[0206] 일부 실시 예들에서, 리간드들은 황 결합에 더하여 질소 결합을 제공할 수도 있다. 이러한 리간드의 일 예는 티올렌들과 유사한 거동을 나타낼 수 있는 산화 환원-활성 라디칼 음이온 리간드인, 알파-이미노티올렌 **23**이다. 일부 실시 예들에서, 전구체는 Mo(III) 화합물 Mo(**23**)₃이고, 여기서 화합물 **23**의 R 각각은 H, 알킬, 및 플루오로알킬로부터 독립적으로 선택된다.

[0207] 일부 실시 예들에서, 전구체는 MoL_n 화합물이고, 여기서 n은 2 내지 6이고, L은 황-함유 리간드, 예컨대 본 명세서에 기술된 황-함유 리간드들 중 임의의 황-함유 리간드이다. 일부 실시 예들에서, L 각각은 동일한 황-함유 리간드이다. 다른 실시 예들에서, 전구체는 상이한 황 함유 리간드들 L을 포함할 수도 있다. 전구체들의 예들은 Mo(**19**)₂, Mo(**19**)₃, Mo(**19**)₄, Mo(**19**)₅, Mo(**19**)₆, Mo(**19**)₂(**18**)₂, Mo(**19**)₃(**18**), Mo(**19**)₄(**18**)₂, Mo(**21**)₃, Mo(**20**)(**21**)₂, Mo(**22**)₃, Mo(**21**)(**22**)₂, Mo(**20**)(**22**)₂, Mo(**23**)₃, Mo(**24**)₃, Mo(**25**)₃를 포함한다. 본 명세서에 기술된 황-함유 몰리브덴 화합물들은 중성 또는 음이온 형태의 유기 황-함유 리간드들을 포함하는 화합물들과 몰리브덴 할라이드 시작 재료들의 반응을 사용하여 합성될 수 있다. 예를 들어, 몰리브덴(V) 전구체들은 MoCl₅를 시작 재료로 사용하여 제조될 수도 있다. Mo(III) 또는 Mo(IV) 전구체들은 시작 재료로서 대응하는 할라이드들 또는 MoX₃(L)₃ 또는 MoX₄(L)₂를 사용하여 제조될 수도 있고, 여기서 X는 클로라이드, 브로마이드 및 요오드화물로부터 선택되고, L은 테트라하이드로푸란 또는 디에틸 에테르와 같은 루이스 염기 (Lewis base) 이다. 시작 재료들은 본 명세서에 기술된 황-함유 착체들을 형성하도록 중성 또는 음이온 형태 (예를 들어, 염, 예컨대 리튬 또는 나트륨 염) 의 목표된 황-함유 리간드로 처리될 수 있다.

[0208] 일 예에서, Mo(IV) 티올라토 착체들은 몰리브덴 테트라클로라이드를 리튬 티올레이트들과 반응시킴으로써 제조된다. 예를 들어 MoCl₄는 Mo(*t*-BuS)₄ 화합물을 형성하기 위해 1,2-디메톡시탄 용매의 *t*-BuSLi와 반응할 수 있다.

[0209] α-이미노티올렌 리간드들은 로웬슨 시약 (Lawesson's reagent) 과 같은 적합한 시약을 사용하는 티오네이션 (thionation) 에 의해 대응하는 α-이미노케톤으로부터 제조될 수 있다. α-이미노티올렌의 라디칼 음이온성 형태는 후속하여 알칼리 금속, 예컨대 리튬을 사용한 처리에 의해 제조될 수 있다. 발생된 리간드들 및 리간드 염들은 α-이미노티올렌-함유 몰리브덴 화합물들을 형성하도록 몰리브덴 할라이드들과 반응할 수 있다.

[0210] 몰리브덴 착체들은 또한 몰리브덴 헥사카보닐과 같은 0가 (zero valent) 시작 재료를 사용하여 제조될 수 있다. 시작 재료는 산화 환원 중성 리간드 교환을 유도하기 위해, 티오에테르 (디알킬설파이드) 와 같은 중성 리간드로 처리될 수 있다. 0가 시작 재료는 또한 산화성 첨가 (oxidative addition) 를 유도하고 본 명세서에 기술된 황-함유 착체들을 형성하도록 리간드 전구체, 예컨대 비스(디에틸티오카르바모일)디설파이드 또는 비스(트리플루오로메틸)-1,2-디티에트로 처리될 수 있다.

[0211] 반응들은 다양한 비양성자성 (non-protic) 용매들에서 수행될 수도 있다. 예를 들어, 반응은 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 디에틸 에테르, 메틸-tert-부틸 에테르, 1,2-디메톡시에탄과 같은 에테르 용매, 톨루엔, 벤젠, 헵탄, 헥산, 펜탄과 같은 탄화수소 용매, 또는 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 플루오로벤젠, 디플루오로벤젠, 디클로로메탄, 클로로포름과 같은 할로젠화탄소 용매, 등에서 수행될 수도 있다. 반응들은 용매의 비등점 및 생성물들의 용해도에 따라 넓은 온도 범위에서 수행될 수 있다. 일부 실시 예들에서, 시작 재료들, 반응 중간체들, 및 목표된 생성물들은 수분 및 산소에 대해 불안정하다. 따라서, 반응 프로세스는 질소 또는 아르곤과 같은 보호용 불활성 가스를 사용하여 무수 (anhydrous) 및 에어-프리 (air-free) 조건들을 사용하여 수행되어야 한다.

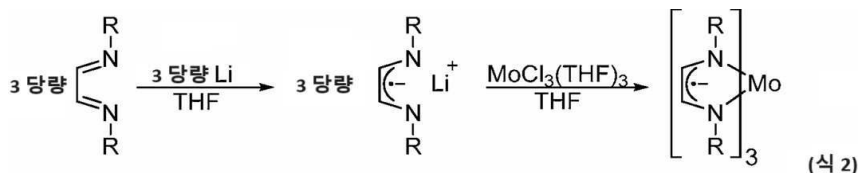
[0212] 1,4-디아자부타디엔 (1,4-Diazabutadiene; DAD) 함유 전구체들

[0213] 또 다른 양태에서, DAD-함유 몰리브덴-함유 전구체들이 제공된다. DAD는 중성 형태 **5**, 라디칼-음이온 형태 **6**, 및 이가 음이온 형태 **7**로 몰리브덴에 결합할 수 있다. 일부 실시 예들에서, 동종 DAD 착체들은 화학식 Mo(DAD)_m으로 제공되고, 여기서 m은 1 내지 3이고, 그리고 DAD 각각은 중성 DAD **5**, 라디칼-음이온성 DAD **6**, 및 이가 음이온 DAD **7**로부터 독립적으로 선택된다. 이들 착체들에서 몰리브덴의 산화 상태는 0 내지 +6의 범위일 수 있다. 적합한 동종 DAD 착체들의 비제한적인 예들은 트리스-DAD Mo(III) 전구체 Mo(**6**)₃, 비스-DAD Mo(IV) 전

구체 Mo(7)₂, 비스-DAD Mo(III) 전구체 Mo(6)(7), 및 비스-DAD Mo(II) 전구체 Mo(6)₂를 포함한다.

[0214]

일부 실시 예들에서, 동종 DAD 착체들은 요구되는 전자 구성의 몰리브덴 할라이드와 DAD 리간드 소스 사이의 반응을 사용하여 제조된다. 예를 들어, 트리스-DAD Mo(III) 전구체 Mo(6)₃는 식 2에 나타낸 바와 같이, THF와 같은 용매 내의 알칼리 금속, 예컨대 리튬을 사용하는 처리에 의해 DAD 리간드의 중성 형태로부터 제조될 수 있는, DAD 리간드의 3 당량 (equivalents) 의 라디칼 음이온 형태와 MoCl₃를 반응시킴으로써 합성될 수 있다.



[0215]

[0216]

일부 실시 예들에서, 이종 DAD-함유 몰리브덴 화합물들이 제공된다. 일부 구현 예들에서, 전구체는 몰리브덴, 몰리브덴에 결합된 적어도 하나의 DAD 리간드, 및 적어도 하나의 제 2 리간드를 포함하고, DAD는 중성 DAD 6, 라디칼 음이온성 DAD 7 또는 이가 음이온 DAD 8일 수도 있고, 그리고 제 2 리간드는 음이온 리간드들 및 중성 리간드들로부터 독립적으로 선택된다. 일부 실시 예들에서, 전구체는 유일한 제 2 리간드들로서 CO 리간드들을 함유하지 않는다. 일부 실시 예들에서, 전구체는 Mo(DAD)_m(L)_n(X)_p이고, 여기서 L은 중성 루이스 염기 리간드이고 L 각각은 CO, 아민, 포스핀, 티오에테르, 니트릴, 및 이소니트릴로부터 독립적으로 선택되고, X는 음이온성 리간드이고, X 각각은 할라이드, 알킬, 알릴, 및 사이클로펜타디에닐로부터 독립적으로 선택되고, m은 1 내지 3 이고, n은 0 내지 4이고, 그리고 p는 0 내지 4이다. 니트릴들은 RCN 화합물들이고, 여기서 R은 알킬이다. 이소니트릴들은 RNC 화합물들이고, 여기서 R은 알킬이다. 다른 적합한 음이온성 리간드들은 알콕사이드들, 아미드들, 이미드들, 및 C, N, O, B, S, Si, Al, 및 P로부터 선택된 공여 원자를 포함하는 임의의 다른 음이온성 리간드들을 포함한다.

[0217]

이종 DAD-함유 전구체들의 예들은 제한 없이 Mo(7)₂(RCN)Cl, Mo(7)₂(RNC)Cl, Mo(8)(CO)₃, Mo(6)(13)Cl, Mo(6)(18)Cl₂, Mo(6)₂Cl, Mo(6)₂(14), Mo(6)₂(19), Mo(6)₂(24) 를 포함한다.

[0218]

이종 DAD-함유 전구체들은 복수의 단계들을 사용하여 또는 하나의 팻 (pot) 에서 순차적인 염 복분해 반응들에 의해 제조될 수 있다. Mo(V), Mo(IV), 또는 Mo(III) 할라이드들과 같은 몰리브덴 할라이드 시작 재료들은 DAD 리간드 또는 다른 음이온성 리간드들의 음이온성 형태들로 처리될 수 있다. 중성 루이스 염기 리간드들은 열 처리 또는 광 여기 (photoexcitation) 를 사용하여 교환될 수 있다.

[0219]

이종 DAD-함유 전구체들은 또한 DAD 리간드들과 같은 산화 환원 활성 리간드들과의 산화성 첨가를 겪을 수 있는, 몰리브덴 핵사카보닐과 같은 0가 몰리브덴 시작 재료를 사용하여 제조될 수 있다.

[0220]

일부 실시 예들에서, 라디칼 음이온성 DAD 리간드 8을 함유하는 전구체들은 몰리브덴 금속 및 고순도 몰리브덴 금속의 증착에 특히 바람직하다. 라디칼 음이온성 형태 7에서, DAD 리간드는 빈 (vacant) 몰리브덴 d-오비탈들에 전자적으로 커플링되고 몰리브덴 이온들을 0가 금속 상태로 환원시키는 전자들의 소스로서 역할한다고 여겨진다. 리간드-대-금속 전자 전달 후, 휘발성, 중성 DAD 리간드 6은 몰리브덴 금속 성장 표면으로부터 퍼징될 수 있다. DAD 리간드가 성장 표면으로부터 온전히 제거될 수 있기 때문에, C 및 N과 같은 불순물 원소들의 혼입은 다른 금속유기 전구체들과 비교하여 DAD 전구체들을 사용할 때 감소된다. 따라서, 라디칼 음이온성 DAD 리간드들을 함유하는 몰리브덴 전구체들은 저온들에서 고순도 몰리브덴 금속을 증착하기 위해 사용될 수 있다.

[0221]

다-몰리브덴 전구체들

[0222]

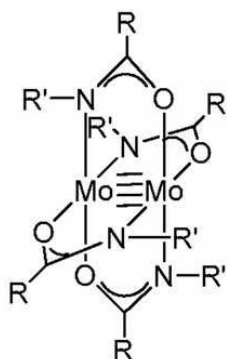
또 다른 양태에서, 몰리브덴-함유 막들의 증착을 위한 전구체들은 몰리브덴-몰리브덴 결합 (예를 들어, 이중 결합과 같은 복수의 몰리브덴-몰리브덴 결합, 또는 2 내지 5의 결합 차수 (bond order) 를 갖는 임의의 다중 결합) 을 포함하는 다-몰리브덴 화합물들이다. 이러한 전구체들은 많은 단핵 몰리브덴 화합물들보다 이러한 화합물들을 금속성 몰리브덴으로 환원시키는 것이 더 쉽기 때문에 몰리브덴 금속 및 고순도 몰리브덴 금속의 증착에 특히 유용하다.

[0223]

일부 실시 예들에서, 몰리브덴-함유 막들의 증착을 위한 전구체가 제공되고, 전구체는 Mo₂L_n이고, L 각각은 아미데이트 리간드, 아미디네이트 리간드 및 구아니디네이트 리간드로부터 독립적으로 선택되고, n은 2 내지 5이고,

전구체는 복수의 폴리브텐-폴리브텐 결합을 포함한다. 일부 실시 예들에서, L 각각은 아미디네이트 리간드 **2**, 아미데이트 리간드 **3**, 및 구아니디네이트 리간드 **15**로부터 독립적으로 선택되고, 여기서 아미디네이트, 아미데이트, 및 구아니디네이트의 R 각각은 H, 알킬, 플루오로알킬, 알킬실릴, 알킬아미노, 및 알콕시 치환기들로부터 독립적으로 선택된다. 일부 실시 예들에서, R 각각은 H, 알킬, 및 플루오로알킬로부터 독립적으로 선택된다. 일부 실시 예들에서, L 각각은 아미디네이트이고 그리고 전구체는 화학식 $\text{Mo}_2(\text{L})_3$ 또는 $\text{Mo}_2(\text{L})_4$ 를 갖는다. 일부 실시 예들에서, L 각각은 아미디네이트이고 그리고 전구체는 화학식 $\text{Mo}_2(\text{L})_3$ 또는 $\text{Mo}_2(\text{L})_4$ 를 갖는다. 일부 실시 예들에서, L 각각은 구아니디네이트이고 그리고 전구체는 화학식 $\text{Mo}_2(\text{L})_3$ 또는 $\text{Mo}_2(\text{L})_4$ 를 갖는다. 이들 착체들에서 폴리브텐은 저 산화 상태 ($\text{Mo}_2(\text{L})_3$ 에서) 2+ 및 ($\text{Mo}_2(\text{L})_4$ 에서) 3+를 갖고 이들 착체들을 폴리브텐 금속으로의 용이한 환원에 특히 적합하게 한다.

[0224] 사중 (quadruple) 폴리브텐-폴리브텐 결합을 갖는 아미데이트 패들휠 (paddlewheel) 디-Mo(II) 전구체의 일 예시적인 구조가 구조 **38**로 도시된다:



Mo(II)아미데이트 전구체 38

[0226] 일부 실시 예들에서, R 및 R' 각각은 메틸, 에틸, 이소프로필, 및 *t*-부틸과 같은 알킬들로부터 독립적으로 선택된다. 일부 실시 예들에서, **38**의 1, 2, 3 또는 4 개의 아미데이트 리간드들은 아미디네이트 또는 구아니디네이트 리간드들에 의해 치환될 수도 있다.

[0227] 본 명세서에 기술된 디-폴리브텐 전구체들은 리튬 아미데이트와 같은 리간드 염을 사용한 처리에 의해 시작 재료로서 디폴리브텐 테트라아세테이트를 사용하여 합성될 수 있다.

[0228] 코발트 전구체들

[0229] 코발트 금속은 다양한 코발트 전구체들을 사용하여 증착될 수 있고, 여기서 코발트는 +1, +2 또는 +3 산화 상태들에 있을 수도 있다. 코발트 전구체들의 예들은 코발트 아세테이트, 코발트 아세틸아세토네이트들 (예를 들어, 코발트(III) 비스(아세틸아세토네이트)), 코발트 아미디네이트들 (예를 들어, 비스(N-*t*-부틸-N'-에틸프로판이미다미다토)코발트(II)), 코발토센, 및 카보닐-함유 코발트 전구체들 (예를 들어, 코발트 트리카보닐 니트로실, 및 사이클로펜타디에닐코발트 디카보닐) 을 포함한다. 할로젠-함유 코발트 전구체의 일 예는 $\text{CoCl}_2(\text{TMEDA})$ 이고, 여기서 TMEDA는 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민이다.

[0230] 루테튬 전구체들

[0231] 루테튬 금속은, 예를 들어 비스(에틸사이클로펜타디에닐)루테튬(II), 비스(펜타메틸사이클로펜타디에닐)루테튬, 루테노센, 및 사이클로펜타디에닐-프로필사이클로펜타디에닐루테튬(II)과 같은 기화 가능한 루테튬 전구체들을 사용하여 증착될 수 있다.

[0232] 텅스텐 전구체들

[0233] 텅스텐은 다양한 휘발성 전구체들을 사용하여 증착될 수 있다. 일부 실시 예들에서, 할로젠-함유 텅스텐 전구체들, 예컨대 WHal_x 가 사용되고, 여기서 Hal은 할로젠 (예를 들어, F, Cl, Br, 및/또는 I) 이고 x는 2 내지 6이다. 일부 실시 예들에서, 텅스텐 클로라이드가 사용된다. 텅스텐 클로라이드는 텅스텐 펜타클로라이드 (WCl_5), 텅스텐 헥사클로라이드 (WCl_6), 텅스텐 테트라클로라이드 (WCl_4), 텅스텐 디클로라이드 (WCl_2), 및 이들의 혼합물들을 포함한다. 다른 예들에서 텅스텐 플루오라이드, 예컨대 텅스텐 헥사플루오라이드가 사용될 수도

있다.

[0234] 환원제

[0235] 다수의 환원제들이 본 명세서에 제공된 금속 막들의 증착을 위해 사용될 수 있다. 환원제는 금속 전구체를 금속으로 환원시킬 수 있도록 또는 이 환원을 보조하도록 선택된다. 몰리브덴 금속을 형성하기 위한 적합한 반응 물질들의 예들은 수소 (H_2), 암모니아 (NH_3), 하이드라진 (N_2H_4), 아민, 디보란 (B_2H_6), 실란 (SiH_4), 디실란 (Si_2H_6), 알코올, 황화수소 (H_2S), 또는 티올을 포함한다. 일부 실시 예들에서, 환원제는 수소 (H_2) 이다.

[0236] 장치

[0237] 본 명세서에 기술된 증착 방법들은 다양한 장치들에서 수행될 수 있다. 적합한 장치는 반응 물질들의 도입을 위한 하나 이상의 유입구들을 갖는 프로세싱 챔버, 증착 동안 기판을 제자리에 홀딩하도록 구성된 프로세스 챔버 내의 기관 홀더, 및 선택 가능하게, 프로세스 가스에서 플라즈마를 생성하도록 구성된 플라즈마 생성 메커니즘을 포함한다. 일반적으로, 본 명세서에 제공된 방법들은 플라즈마에 의한 반응 물질들의 활성화를 필요로 하지 않고, 플라즈마 처리들의 부재 시 수행될 수 있다. 장치는 본 명세서에 기술된 임의의 방법 단계들의 수행을 유발하도록 구성된 프로그램 인스트럭션들을 갖는 제어기를 포함할 수도 있다. 본 명세서에 기술된 증착 방법들은 Halo, Altus[®], Vector[®], 및 Striker[®] 툴들과 같은 CA, Fremont 소재의 Lam Research Corp.로부터 입수 가능한 대응하는 ALD 및 CVD 장치들에서 수행될 수도 있다.

[0238] 예를 들어, 일부 실시 예들에서, 장치는, 리세스된 피처를 갖는 반도체 기관의 알킬 할라이드 억제제에 대한 노출을 유발하는 인스트럭션 —알킬 할라이드 억제제는 금속 증착에 더 내성이 있게 하도록 기관의 표면을 개질함—; 금속 층을 증착하기 위해 반도체 기관의 금속 전구체 및 환원제에 대한 노출을 유발하는 인스트럭션을 포함하는 프로그램 인스트럭션들을 갖는 제어기를 포함한다. 제어기는 본 명세서에 기술된 방법들 중 임의의 방법을 유발하는 프로그램 인스트럭션들을 포함할 수도 있다.

[0239] 제공된 방법들을 사용하여 금속 막들을 증착하기 적합한 증착 장치의 일 예가 도 7에 도시된다. 도 7은 어느 하나가 플라즈마 강화될 수도 있는, 원자 층 증착 (ALD) 및/또는 화학적 기상 증착 (CVD) 을 사용하여 재료를 증착하도록 사용될 수도 있는 프로세스 스테이션 (700) 의 일 실시 예를 개략적으로 도시한다. 간략함을 위해, 프로세스 스테이션 (700) 은 저압 분위기를 유지하기 위한 프로세스 챔버 바디 (702) 를 갖는 독립형 (standalone) 프로세스 스테이션으로서 도시된다. 그러나, 복수의 프로세스 스테이션들 (700) 이 공통 프로세스 툴 분위기에 포함될 수도 있다는 것이 인식될 것이다. 또한, 일부 실시 예들에서, 이하에 상세히 논의된 하드웨어 파라미터들을 포함하는, 프로세스 스테이션 (700) 의 하나 이상의 하드웨어 파라미터들이 하나 이상의 컴퓨터 제어기들에 의해 프로그램적으로 조정될 수도 있다는 것이 인식될 것이다.

[0240] 프로세스 스테이션 (700) 은 분배 샤워헤드 (706) 로 프로세스 가스들을 전달하기 위해 반응 물질 전달 시스템 (701) 과 유체로 연통한다 (fluidly communicate). 반응 물질 전달 시스템 (701) 은 샤워헤드 (706) 로의 전달을 위해, 프로세스 가스들을 블렌딩 (blend) 및/또는 컨디셔닝하기 (condition) 위한 혼합 용기 (mixing vessel) (704) 를 포함한다. 하나 이상의 혼합 용기 유입구 밸브들 (720) 은 혼합 용기 (704) 로의 프로세스 가스들의 도입을 제어할 수도 있다. 유사하게, 샤워헤드 유입구 밸브 (705) 는 샤워헤드 (706) 로의 프로세스 가스들의 도입을 제어할 수도 있다.

[0241] 일부 금속 전구체들은 기화 및 프로세스 스테이션으로의 후속 전달 전에 고체 또는 액체 형태로 저장될 수도 있다. 예를 들어, 도 7의 실시 예는 혼합 용기 (704) 로 공급될 고체 반응 물질을 기화시키기 위한 기화 지점 (703) 을 포함한다. 일부 실시 예들에서, 기화 지점 (703) 은 가열된 기화기일 수도 있다. 일부 실시 예들에서, 불활성 가스의 플로우는 대기압 미만 (subatmospheric) 의 압력 하에서 가열된 고체 금속 전구체 위를 통과하거나, 가열된 액체 금속 전구체를 통해 버블링되고, 그리고 전구체 증기를 프로세스 챔버로 운반한다. 이러한 기화기들로부터 생성된 전구체 증기가 다운스트림 (downstream) 전달 파이프에서 응결될 수도 있다. 응결된 반응 물질에 대한 양립할 수 없는 가스들의 노출은 작은 입자들을 생성할 수도 있다. 이들 작은 입자들은 파이프를 막고 (clog), 밸브 동작을 방해하고 (impede), 기관들을 오염시키는 등을 할 수도 있다. 이들 문제들을 해결하기 위한 일부 접근법들은 잔류 반응 물질을 제거하기 위해 전달 파이프를 스위핑 (sweep) 및/또는 배기하는 것을 수반한다. 그러나, 전달 파이프를 스위핑하는 것은 프로세스 스테이션 사이클 시간을 증가시킬 수도 있어, 프로세스 스테이션 쓰루풋 (throughput) 을 저하시킨다. 따라서, 일부 실시 예들에서, 기화 지점 (703) 의 다운스트림 전달 파이프는 열 추적될 수도 있다. 일부 예들에서, 혼합 용기 (704) 는 또한 열 추적될 수도 있다. 일 비제한적인 예에서, 기화 지점 (703) 의 다운스트림 파이프는 혼합 용기 (704) 에서 대략 100 °C로부

터 대략 150 ℃로 연장하는, 상승하는 온도 프로파일을 갖는다.

[0242] 샤워헤드 (706) 는 기관 (712) 을 향해 프로세스 가스들을 분배한다. 도 7에 도시된 실시 예에서, 기관 (712) 은 샤워헤드 (706) 밑에 위치되고 페테스탈 (708) 상에 놓인 것으로 도시된다. 샤워헤드 (706) 는 임의의 적합한 형상을 가질 수도 있고, 기관 (712) 으로 프로세스 가스들을 분배하기 위해 임의의 적합한 수 및 배열의 포트들을 가질 수도 있다는 것이 인식될 것이다. 명시적으로 도시되지 않지만, 일부 실시 예들에서 샤워헤드 (706) 는 적어도 2 개의 타입들의 도관들을 포함하는 듀얼 플레넘 샤워헤드이고, 제 1 타입의 도관은 몰리브덴-함유 전구체 증기의 전달 전용이고, 그리고 제 2 타입의 도관은 제 2 (또는 다른) 반응 물질의 전달 전용이다. 이들 실시 예들에서, 몰리브덴-함유 전구체 및 반응 물질은 프로세스 챔버로의 진입 전에 도관들 내에서 혼합이 허용되지 않고, 챔버로 연속적으로 전달된다면 도관들을 공유하지 않는다.

[0243] 일부 실시 예들에서, 마이크로볼륨 (707) 이 샤워헤드 (706) 밑에 위치된다. 프로세스 스테이션의 전체 볼륨이 아니라 마이크로볼륨에서 ALD 및/또는 CVD 프로세스를 수행하는 것은 반응 물질 노출 및 스윕핑 시간들을 감소시킬 수도 있고, 프로세스 조건들 (예를 들어, 압력, 온도, 등) 을 변경하기 위한 시간들을 감소시킬 수도 있고, 프로세스 스테이션 로봇들의 프로세스 가스들에 대한 노출을 제한할 수도 있는 등을 할 수도 있다. 예시적인 마이크로볼륨 사이즈들은 이로 제한되는 것은 아니지만, 0.1 리터 내지 2 리터의 체적들을 포함한다. 이 마이크로볼륨은 또한 생산성 쓰루풋에 영향을 준다. 사이클당 증착 레이트가 떨어지지만, 사이클 시간 또한 동시에 감소한다. 특정한 경우들에서, 후자의 효과는 미리 결정된 (given) 타겟 두께의 막에 대한 모듈의 전체 쓰루풋을 개선하기에 충분히 극적이다.

[0244] 일부 실시 예들에서, 페테스탈 (708) 은 기관 (712) 을 마이크로볼륨 (707) 에 노출하고 그리고/또는 마이크로볼륨 (707) 의 볼륨을 가변시키도록 상승되거나 하강될 수도 있다. 예를 들어, 기관 이동 페이지에서, 페테스탈 (708) 은 기관 (712) 으로 하여금 페테스탈 (708) 상으로 로딩되게 하도록 하강될 수도 있다. 증착 프로세스 페이지 동안, 페테스탈 (708) 은 마이크로볼륨 (707) 내에 기관 (712) 을 포지셔닝하도록 상승될 수도 있다. 일부 실시 예들에서, 마이크로볼륨 (707) 은 증착 프로세스 동안 고 플로우 임피던스의 영역을 생성하도록 페테스탈 (708) 의 일부뿐만 아니라 기관 (712) 을 완전히 인클로징할 (enclose) 수도 있다.

[0245] 선택 가능하게, 페테스탈 (708) 은 마이크로볼륨 (707) 내에서 프로세스 압력, 반응 물질 농도, 등을 조절하기 위해 증착 프로세스의 부분들 동안 하강되거나 그리고/또는 상승될 수도 있다. 프로세스 챔버 바디 (602) 가 증착 프로세스 동안 기준 압력으로 유지되는 일 시나리오에서, 페테스탈 (708) 을 하강시키는 것은 마이크로볼륨 (707) 으로 하여금 배기되게 할 수도 있다. 마이크로볼륨 대 프로세스 챔버 체적의 예시적인 비들은 이로 제한되는 것은 아니지만, 1:700 내지 1:10의 체적 비들을 포함한다. 일부 실시 예들에서, 페테스탈 높이는 적합한 컴퓨터 제어기에 의해 프로그램적으로 조정될 수도 있다는 것이 인식될 것이다.

[0246] 본 명세서에 기술된 예시적인 마이크로볼륨 변동들이 높이-조정 가능한 페테스탈을 지칭하지만, 일부 실시 예들에서, 샤워헤드 (706) 의 포지션은 마이크로볼륨 (707) 의 볼륨을 가변시키도록 페테스탈 (708) 에 대해 조정될 수도 있다는 것이 인식될 것이다. 또한, 페테스탈 (708) 및/또는 샤워헤드 (706) 의 수직 포지션은 본 개시의 범위 내의 임의의 적합한 메커니즘에 의해 가변될 수도 있다는 것이 인식될 것이다. 일부 실시 예들에서, 페테스탈 (708) 은 기관 (712) 의 배향을 회전시키기 위한 회전 축을 포함할 수도 있다. 일부 실시 예들에서, 이들 예시적인 조정들 중 하나 이상이 하나 이상의 적합한 컴퓨터 제어기들에 의해 프로그램적으로 수행될 수도 있다는 것이 인식될 것이다.

[0247] 도 7에 도시된 실시 예를 다시 참조하면, 샤워헤드 (706) 및 페테스탈 (708) 은 플라즈마에 전력 공급하기 (power) 위해 무선 주파수 (radio frequency; RF) 전력 공급부 (714) 및 매칭 네트워크 (716) 와 전기적으로 통신한다. 다른 실시 예들에서, 플라즈마 생성기를 사용하지 않는 장치들은 제공된 방법들을 사용하여 몰리브덴-함유 막들을 증착하기 위해 사용된다. 일부 실시 예들에서, 플라즈마 에너지는 프로세스 스테이션 압력, 가스 농도, RF 소스 전력, RF 소스 주파수, 및 플라즈마 전력 펄스 타이밍 중 하나 이상을 제어함으로써 제어될 수도 있다. 예를 들어, RF 전력 공급부 (714) 및 매칭 네트워크 (716) 는 목표된 조성의 라디칼 종을 갖는 플라즈마를 형성하도록 임의의 적합한 전력에서 동작될 수도 있다. 유사하게, RF 전력 공급부 (714) 는 임의의 적합한 주파수의 RF 전력을 제공할 수도 있다. 일부 실시 예들에서, RF 전력 공급부 (714) 는 고 주파수 RF 전력 소스 및 저 주파수 RF 전력 소스를 서로 독립적으로 제어하도록 구성될 수도 있다. 예시적인 저 주파수 RF 주파수들은, 이로 제한되는 것은 아니지만, 50 kHz 내지 700 kHz의 주파수들을 포함할 수도 있다. 예시적인 고-주파수 RF 주파수들은, 이로 제한되는 것은 아니지만, 1.8 MHz 내지 2.45 GHz의 주파수들을 포함할 수도 있다. 임의의 적합한 파라미터들은 표면 반응들을 위한 플라즈마 에너지를 제공하도록 이산적으로 (discretely) 또는

연속적으로 (continuously) 조절될 수도 있다는 것이 인식될 것이다. 일 비제한적인 예에서, 플라즈마 전력은 연속적으로 전력 공급된 플라즈마들에 대해 기관 표면과의 이온 충돌 (ion bombardment) 을 감소시키도록 간헐적으로 펄싱될 수도 있다.

[0248] 일부 실시 예들에서, 플라즈마는 하나 이상의 플라즈마 모니터들에 의해 인 시츄 모니터링될 수도 있다. 일 시나리오에서, 플라즈마 전력은 하나 이상의 전압 센서들, 전류 센서들 (예를 들어, VI 프로브들) 에 의해 모니터링될 수도 있다. 또 다른 시나리오에서, 플라즈마 밀도 및/또는 프로세스 가스 농도는 하나 이상의 광학 방출 분광법 (optical emission spectroscopy; OES) 센서들에 의해 측정될 수도 있다. 일부 실시 예들에서, 하나 이상의 플라즈마 파라미터들은 이러한 인 시츄 플라즈마 모니터들로부터의 측정 값들에 기초하여 프로그램적으로 (programmatically) 조절될 수도 있다. 예를 들어, OES 센서는 플라즈마 전력의 프로그램적 제어를 제공하기 위해 피드백 루프 (feedback loop) 내에서 사용될 수도 있다. 일부 실시 예들에서, 다른 모니터들이 플라즈마 및 다른 프로세스 특성들을 모니터링하도록 사용될 수도 있다는 것이 인식될 것이다. 이러한 모니터들은 이로 제한되는 것은 아니지만, 적외선 (IR) 모니터들, 음향 모니터들 및 압력 트랜스듀서들 (transducers) 을 포함할 수도 있다.

[0249] 일부 실시 예들에서, 플라즈마는 입력/출력 제어 (input/output control; IOC) 시퀀싱 인스트럭션들을 통해 제어될 수도 있다. 일 예에서, 플라즈마 프로세스 페이지에 대한 플라즈마 조건들을 설정하기 위한 인스트럭션들은 증착 프로세스 레시피의 대응하는 플라즈마 활성화 레시피 페이지에 포함될 수도 있다. 일부 경우들에서, 프로세스 레시피 페이지들은 증착 프로세스 페이지에 대한 모든 인스트럭션들이 해당 프로세스 페이지와 동시에 실행되도록 순차적으로 배치될 (arrange) 수도 있다. 일부 실시 예들에서, 하나 이상의 플라즈마 파라미터들을 설정하기 위한 인스트럭션들은 플라즈마 프로세스 페이지에 선행하는 레시피 페이지에 포함될 수도 있다. 예를 들어, 제 1 레시피 페이지는 불활성 가스 및/또는 반응 물질 가스의 플로우 레이트를 설정하기 위한 인스트럭션들, 플라즈마 생성기를 전력 설정점으로 설정하기 위한 인스트럭션들 및 제 1 레시피 페이지에 대한 시간 지연 인스트럭션들을 포함할 수도 있다. 제 2, 후속 레시피 페이지는 플라즈마 생성기를 인에이블하기 (enable) 위한 인스트럭션들 및 제 2 레시피 페이지에 대한 시간 지연 인스트럭션들을 포함할 수도 있다. 제 3 레시피 페이지는 플라즈마 생성기를 디스에이블하기 (disable) 위한 인스트럭션들 및 제 3 레시피 페이지에 대한 시간 지연 인스트럭션들을 포함할 수도 있다. 이들 레시피 페이지들은 본 개시의 범위 내에서 임의의 적합한 방식으로 더 세분되고 그리고/또는 반복될 수도 있다는 것이 인식될 것이다.

[0250] 일부 실시 예들에서, 페데스탈 (708) 은 히터 (710) 를 통해 온도 제어될 수도 있다. 또한, 일부 실시 예들에서, 증착 프로세스 스테이션 (700) 에 대한 압력 제어가 버터플라이 밸브 (butterfly valve) (718) 에 의해 제공될 수도 있다. 도 7의 실시 예에 도시된 바와 같이, 버터플라이 밸브 (718) 는 다운스트림 진공 펌프 (미도시) 에 의해 제공된 진공을 쓰로틀한다 (throttle). 그러나, 일부 실시 예들에서, 프로세스 스테이션 (700) 의 압력 제어는 또한 프로세스 스테이션 (700) 으로 도입된 하나 이상의 가스들의 플로우 레이트를 가변시킴으로써 조정될 수도 있다.

[0251] 도 8은 인바운드 로드 록 (802) 및 아웃바운드 로드 록 (804) 을 갖는 멀티-스테이션 프로세싱 툴 (800) 의 일 실시 예의 개략도를 도시하고, 인바운드 로드 록 (802) 및 아웃바운드 로드 록 (804) 중 하나 또는 모두는 리모트 플라즈마 소스를 포함할 수도 있다. 이러한 툴은 본 명세서에 제공된 방법들을 사용하여 기관들을 프로세싱하기 위해 사용될 수도 있다. 대기압에서 로봇 (806) 은, 카세트로부터 포드 (pod) (808) 를 통해 인바운드 로드 록 (802) 으로 로딩된 웨이퍼들을 대기 포트 (810) 를 통해 이동시키도록 구성된다. 웨이퍼는 인바운드 로드 록 (802) 내의 페데스탈 (812) 상에 로봇 (806) 에 의해 배치되고 (place), 대기 포트 (810) 는 폐쇄되고, 그리고 로드 록은 펌핑 다운된다 (pump down). 인바운드 로드 록 (802) 이 리모트 플라즈마 소스를 포함하면, 웨이퍼는 프로세싱 챔버 (814) 내로 도입되기 전에 로드 록 내에서 리모트 플라즈마 처리에 노출될 수도 있다. 또한, 웨이퍼는 또한 예를 들어, 수분 및 흡착된 가스들을 제거하기 위해 인바운드 로드 록 (802) 내에서도 가열될 수도 있다. 다음에, 프로세싱 챔버 (814) 로의 챔버 이송 포트 (816) 가 개방되고, 또 다른 로봇 (미도시) 이 프로세싱을 위한 반응기 내에 도시된 제 1 스테이션의 페데스탈 상의 반응기 내로 웨이퍼를 배치한다. 도 8에 도시된 실시 예는 로드 록들을 포함하지만, 일부 실시 예들에서, 프로세스 스테이션 내로 웨이퍼의 직접 진입이 제공될 수도 있다는 것이 인식될 것이다.

[0252] 도시된 프로세싱 챔버 (814) 는 도 8에 도시된 실시 예에서 1 내지 4로 번호가 붙여진, 4 개의 프로세스 스테이션들을 포함한다. 스테이션 각각은 가열된 페데스탈 (스테이션 1에 대해 (818) 로 도시됨), 및 가스 라인 유입구들을 갖는다. 일부 실시 예들에서, 프로세스 스테이션 각각이 상이한 목적들 또는 복수의 목적들을 가질 수도 있다는 것이 인식될 것이다. 도시된 프로세싱 챔버 (814) 는 4 개의 스테이션들을 포함하지만, 본 개시에

따른 프로세싱 챔버는 임의의 적합한 수의 스테이션들을 가질 수도 있다는 것이 이해될 것이다. 예를 들어, 일부 실시 예들에서, 프로세싱 챔버는 5 개 이상의 스테이션들을 가질 수도 있는 반면, 다른 실시 예들에서 프로세싱 챔버는 3 개 이하의 스테이션들을 가질 수도 있다.

[0253] 도 8은 또한 프로세싱 챔버 (814) 내에서 웨이퍼들을 이송하기 위한 웨이퍼 핸들링 시스템 (890) 의 일 실시 예를 도시한다. 일부 실시 예들에서, 웨이퍼 핸들링 시스템 (890) 은 다양한 프로세스 스테이션들 사이 그리고/또는 프로세스 스테이션과 로드 록 사이에서 웨이퍼들을 이송할 수도 있다. 임의의 적합한 웨이퍼 핸들링 시스템이 채용될 수도 있다는 것이 인식될 것이다. 비제한적인 예들은 웨이퍼 캐로셀들 (carousels) 및 웨이퍼 핸들링 로봇들을 포함한다. 도 8은 또한 프로세스 툴 (800) 의 프로세스 조건들 및 하드웨어 상태들을 제어하도록 채용된 시스템 제어기 (850) 의 일 실시 예를 도시한다. 시스템 제어기 (850) 는 하나 이상의 메모리 디바이스들 (856), 하나 이상의 대용량 저장 디바이스들 (854), 및 하나 이상의 프로세서들 (852) 을 포함할 수도 있다. 프로세서 (852) 는 CPU 또는 컴퓨터, 아날로그 입력/출력 연결부 및/또는 디지털 입력/출력 연결부, 스텝퍼 모터 제어 보드들 등을 포함할 수도 있다.

[0254] 일부 실시 예들에서, 시스템 제어기 (850) 는 프로세스 툴 (800) 의 모든 액티비티들을 제어한다. 시스템 제어기 (850) 는 대용량 저장 디바이스 (854) 에 저장되고 메모리 디바이스 (856) 내로 로딩되고, 그리고 프로세서 (852) 상에서 실행되는 시스템 제어 소프트웨어 (858) 를 실행한다. 시스템 제어 소프트웨어 (858) 는 타이밍, 가스들의 혼합물, 챔버 및/또는 스테이션 압력, 챔버 및/또는 스테이션 온도, 퍼지 조건들 및 타이밍, 웨이퍼 온도, RF 전력 레벨들, RF 주파수들, 기관, 페테스탈, 척 및/또는 서셉터 (susceptor) 포지션 및 프로세스 툴 (800) 에 의해 수행된 특정한 프로세스의 다른 파라미터들을 포함할 수도 있다. 시스템 제어 소프트웨어 (858) 는 임의의 적합한 방식으로 구성될 수도 있다. 예를 들어, 다양한 프로세스 툴 컴포넌트 서브루틴들 (subroutines) 또는 제어 객체들은 개시된 방법들에 따른 다양한 프로세스 툴 프로세스들을 수행하기 위해 필요한 프로세스 툴 컴포넌트들의 동작을 제어하도록 작성될 수도 있다. 시스템 제어 소프트웨어 (858) 는 임의의 적합한 컴퓨터 관독 가능 프로그래밍 언어로 코딩될 수도 있다.

[0255] 일부 실시 예들에서, 시스템 제어 소프트웨어 (858) 는 상기 기술된 다양한 파라미터들을 제어하기 위한 IOC 시퀀싱 인스트럭션들을 포함할 수도 있다. 예를 들어, ALD 프로세스의 페이지 각각은 시스템 제어기 (850) 에 의한 실행을 위한 하나 이상의 인스트럭션들을 포함할 수도 있다. ALD 프로세스 페이지에 대한 프로세스 조건들을 설정하기 위한 인스트럭션들은 대응하는 ALD 레시피 페이지에 포함될 수도 있다. 일부 실시 예들에서, ALD 레시피 페이지들은 ALD 프로세스 페이지에 대한 모든 인스트럭션들이 해당 프로세스 페이지와 동시에 실행되도록 순차적으로 배치될 수도 있다.

[0256] 시스템 제어기 (850) 와 연관된 대용량 저장 디바이스 (854) 및/또는 메모리 디바이스 (856) 에 저장된 다른 컴퓨터 소프트웨어 및/또는 프로그램들이 일부 실시 예들에서 채용될 수도 있다. 이 목적을 위한 프로그램들 또는 프로그램들의 섹션들의 예들은 기관 포지셔닝 프로그램, 프로세스 가스 제어 프로그램, 압력 제어 프로그램, 히터 제어 프로그램 및 플라즈마 제어 프로그램을 포함한다.

[0257] 기관 포지셔닝 프로그램은 페테스탈 (818) 상에 기관을 로딩하고 기관과 프로세스 툴 (800) 의 다른 부분들 사이의 간격을 제어하도록 사용된 프로세스 툴 컴포넌트들에 대한 프로그램 코드를 포함할 수도 있다.

[0258] 프로세스 가스 제어 프로그램은 가스 조성 및 플로우 레이트들을 제어하기 위한 코드 및 선택 가능하게 프로세스 스테이션 내 압력을 안정화시키기 위해 증착 전에 하나 이상의 프로세스 스테이션들 내로 가스를 흘리기 위한 코드를 포함할 수도 있다. 프로세스 가스 제어 프로그램은 임의의 개시된 범위들 내에서 가스 조성 및 플로우 레이트들을 제어하기 위한 코드를 포함할 수도 있다. 압력 제어 프로그램이 예를 들어, 프로세스 스테이션의 배기 시스템의 쓰로틀 밸브를 조절함으로써, 프로세스 스테이션 내 압력, 프로세스 스테이션 내로 가스 플로우, 등을 제어하기 위한 코드를 포함할 수도 있다. 압력 제어 프로그램은 임의의 개시된 압력 범위들 내에서 프로세스 스테이션 내 압력을 유지하기 위한 코드를 포함할 수도 있다.

[0259] 히터 제어 프로그램은 기관을 가열하는 데 사용되는 가열 유닛으로의 전류를 제어하기 위한 코드를 포함할 수도 있다. 대안적으로, 히터 제어 프로그램은 기관으로 (헬륨과 같은) 열 전달 가스의 전달을 제어할 수도 있다. 히터 제어 프로그램은 임의의 개시된 범위들 내에서 기관의 온도를 유지하기 위한 인스트럭션들을 포함할 수도 있다.

[0260] 플라즈마 제어 프로그램은 예를 들어 본 명세서에 개시된 임의의 RF 전력 레벨들을 사용하여, 하나 이상의 프로세스 스테이션들에서 프로세스 전극들에 인가된 RF 전력 레벨들 및 주파수들을 설정하기 위한 코드를 포함할 수

도 있다. 플라즈마 제어 프로그램은 또한 플라즈마 노출 각각의 지속 기간을 제어하기 위한 코드를 포함할 수도 있다.

[0261] 일부 실시 예들에서, 시스템 제어기 (850) 와 연관된 사용자 인터페이스가 있을 수도 있다. 사용자 인터페이스는 디스플레이 스크린, 장치 및/또는 프로세스 조건들의 그래픽 소프트웨어 디스플레이들, 포인팅 디바이스들, 키보드들, 터치 스크린들, 마이크로폰들 등과 같은 사용자 입력 디바이스들을 포함할 수도 있다.

[0262] 일부 실시 예들에서, 시스템 제어기 (850) 에 의해 조정된 파라미터들은 프로세스 조건들에 관련될 수도 있다. 비제한적인 예들은 프로세스 가스 조성 및 플로우 레이트들, 온도, 압력, (RF 전력 레벨들, 주파수, 및 노출 시간과 같은) 플라즈마 조건들, 등을 포함한다. 이들 파라미터들은 사용자 인터페이스를 활용하여 입력될 수도 있는 레시피의 형태로 사용자에게 제공될 수도 있다.

[0263] 프로세스를 모니터링하기 위한 신호들은 다양한 프로세스 톨 센서들로부터 시스템 제어기 (850) 의 아날로그 입력 연결부 및/또는 디지털 입력 연결부에 의해 제공될 수도 있다. 프로세스를 제어하기 위한 신호들은 프로세스 톨 (800) 의 아날로그 출력 연결부 및 디지털 출력 연결부 상에 출력될 수도 있다. 모니터링될 수도 있는 프로세스 톨 센서들의 비제한적인 예들은 질량 유량 제어기들 (mass flow controllers), (마노미터들과 같은) 압력 센서들, 열전대들 (thermocouples) 등을 포함한다. 적절하게 프로그래밍된 피드백 및 제어 알고리즘들이 프로세스 조건들을 유지하기 위해 이들 센서들로부터 데이터와 함께 사용될 수도 있다.

[0264] 임의의 적합한 챔버가 개시된 실시 예들을 구현하는 데 사용될 수도 있다. 예시적인 증착 장치들은 이로 제한되는 것은 아니지만, California, Fremont 소재의 Lam Research Corp.로부터 입수 가능한 Halo[®] 제품군으로부터의 장치, 또는 다양한 다른 상업적으로 입수 가능한 프로세싱 시스템들을 포함한다. 스테이션들 중 2 개 이상이 동일한 기능들을 수행할 수도 있다. 유사하게, 2 개 이상의 스테이션들은 상이한 기능들을 수행할 수도 있다. 스테이션 각각은 목표된 바와 같이 특정한 기능/방법을 수행하도록 설계/구성될 수 있다.

[0265] 도 9는 특정한 실시 예들에 따른 박막 증착 프로세스들을 수행하기에 적합한 프로세싱 시스템의 블록도이다. 시스템 (900) 은 이송 모듈 (903) 을 포함한다. 이송 모듈 (903) 은 다양한 반응기 모듈들 사이에서 이동될 때 프로세싱될 기관들의 오염 위험을 최소화하도록 클린 (clean), 가압된 분위기를 제공한다. 특정한 실시 예들에 따라 원자 층 증착 (ALD) 및/또는 화학적 기상 증착 (CVD) 을 각각 수행할 수 있는, 2 개의 멀티-스테이션 반응기들 (909 및 910) 이 이송 모듈 (903) 상에 장착된다. 반응기들 (909 및 910) 은 개시된 실시 예들에 따라 순차적으로 또는 비순차적으로 동작들을 수행할 수도 있는 복수의 스테이션들 (911, 913, 915, 및 917) 을 포함할 수도 있다. 스테이션들은 가열된 페테스탈 또는 기관 지지부, 하나 이상의 가스 유입구들 또는 샤워헤드 또는 분산 (dispersion) 플레이트를 포함할 수도 있다.

[0266] 또한, 플라즈마 또는 화학적 (비플라즈마 (non-plasma)) 사전-세정들, 또는 개시된 방법들과 관련하여 기술된 임의의 다른 프로세스들을 수행할 수 있는 하나 이상의 단일 스테이션 모듈들 또는 멀티-스테이션 모듈들 (907) 이 이송 모듈 (903) 상에 장착될 수도 있다. 모듈 (907) 은 일부 경우들에서, 예를 들어, 증착 프로세스를 위해 기관을 준비하도록 다양한 처리들에 사용될 수도 있다. 모듈 (907) 은 또한 에칭 또는 폴리싱과 같은 다양한 다른 프로세스들을 수행하도록 설계/구성될 수도 있다. 시스템 (900) 은 또한 웨이퍼들이 프로세싱 전후에 저장되는, 하나 이상의 웨이퍼 소스 모듈들 (901) 을 포함한다. 대기 이송 챔버 (919) 의 대기 로봇 (미도시) 이 소스 모듈들 (901) 로부터 로드 록들 (921) 로 웨이퍼들을 먼저 제거할 수도 있다. 이송 모듈 (903) 의 웨이퍼 이송 디바이스 (일반적으로 로봇 암 유닛) 는 로드 록들 (921) 로부터 이송 모듈 (903) 상에 장착된 모듈들로 그리고 이송 모듈 (903) 상에 장착된 모듈들 사이에 웨이퍼들을 이동시킨다.

[0267] 다양한 실시 예들에서, 시스템 제어기 (929) 가 증착 동안 프로세스 조건들을 제어하기 위해 채용된다. 제어기 (929) 는 통상적으로 하나 이상의 메모리 디바이스들 및 하나 이상의 프로세서들을 포함할 것이다. 프로세서는 CPU 또는 컴퓨터, 아날로그 입력/출력 연결부 및/또는 디지털 입력/출력 연결부, 스텝퍼 모터 제어기 보드들 등을 포함할 수도 있다.

[0268] 제어기 (929) 는 증착 장치의 모든 액티비티들을 제어할 수도 있다. 시스템 제어기 (929) 는 타이밍, 가스들의 혼합물, 챔버 압력, 챔버 온도, 웨이퍼 온도, 무선 주파수 (RF) 전력 레벨들, 웨이퍼 척 또는 페테스탈 포지션, 및 특정한 프로세스의 다른 파라미터들을 제어하기 위한 인스트럭션들의 세트들을 포함하는, 시스템 제어 소프트웨어를 실행한다. 일부 실시 예들에서 제어기 (929) 와 연관된 메모리 디바이스들 상에 저장된 다른 컴퓨터 프로그램들이 채용될 수도 있다.

[0269] 통상적으로 제어기 (929) 와 연관된 사용자 인터페이스가 있을 것이다. 사용자 인터페이스는 디스플레이 스크

린, 장치 및/또는 프로세스 조건들의 그래픽 소프트웨어 디스플레이들, 포인팅 디바이스들, 키보드들, 터치 스크린들, 마이크로폰들 등과 같은 사용자 입력 디바이스들을 포함할 수도 있다.

[0270] 시스템 제어 로직은 임의의 적합한 방식으로 구성될 수도 있다. 일반적으로, 로직은 하드웨어 및/또는 소프트웨어로 설계되거나 구성될 수 있다. 구동 회로를 제어하기 위한 인스트럭션들은 하드 코딩된 (hard code) 수도 있고 또는 소프트웨어로서 제공될 수도 있다. 인스트럭션들은 "프로그래밍"에 의해 제공될 수도 있다. 이러한 프로그래밍은 디지털 신호 프로세서들 (digital signal processors; DSPs), 주문형 반도체들 (application-specific integrated circuits; ASICs) 및 하드웨어로서 구현된 특정한 알고리즘들을 갖는 다른 디바이스들에 하드 코딩된 로직을 포함하는, 임의의 형태의 로직을 포함하는 것으로 이해된다. 프로그래밍은 또한 범용 프로세서 상에서 실행될 수도 있는 소프트웨어 또는 펌웨어 인스트럭션들을 포함하는 것으로 이해된다. 시스템 제어 소프트웨어가 임의의 적합한 컴퓨터 판독 가능 프로그래밍 언어로 코딩될 수도 있다.

[0271] 프로세스 시퀀스의 환원제 플로우, 알킬 할라이드 억제제 플로우, 금속 전구체 플로우, 및 다른 프로세스들을 제어하기 위한 컴퓨터 프로그램 코드는 임의의 종래의 컴퓨터 판독 가능 프로그래밍 언어: 예를 들어, 어셈블리어, C, C++, Pascal, Fortran, 또는 다른 언어들로 작성될 수 있다. 컴파일링된 객체 코드 또는 스크립트가 프로그램에서 식별된 TASK들을 수행하도록 프로세서에 의해 실행된다. 또한 나타낸 바와 같이, 프로그램 코드는 하드 코딩될 수도 있다.

[0272] 제어기 파라미터들은 예를 들어, 프로세스 가스 조성 및 플로우 레이트들, 온도, 압력, 냉각 가스 압력, 기판 온도 및 챔버 벽 온도와 같은, 프로세스 조건들에 관련된다. 이들 파라미터들은 레시피의 형태로 사용자에게 제공되고, 사용자 인터페이스를 활용하여 입력될 수도 있다. 프로세스를 모니터링하기 위한 신호들은 시스템 제어기 (929) 의 아날로그 입력 연결부 및/또는 디지털 입력 연결부에 의해 제공될 수도 있다. 프로세스를 제어하기 위한 신호들은 증착 장치 (900) 의 아날로그 출력 연결부 및 디지털 출력 연결부 상에 출력된다.

[0273] 시스템 소프트웨어는 많은 상이한 방식으로 설계되거나 구성될 수도 있다. 예를 들어, 다양한 챔버 컴포넌트 서브루틴들 또는 제어 객체들은 개시된 실시 예들에 따른 증착 프로세스들 (및 일부 경우들에서, 다른 프로세스들) 을 수행하기 위해 필요한 챔버 컴포넌트들의 동작을 제어하도록 작성될 수도 있다. 이 목적을 위한 프로그램들 또는 프로그램들의 섹션들의 예들은 기판 포지셔닝 코드, 프로세스 가스 제어 코드, 압력 제어 코드 및 히터 제어 코드를 포함한다.

[0274] 일부 구현 예들에서, 제어기 (929) 는 상기 기술된 예들의 일부일 수도 있는 시스템의 일부이다. 이러한 시스템들은, 프로세싱 툴 또는 툴들, 챔버 또는 챔버들, 프로세싱을 위한 플랫폼 또는 플랫폼들 및/또는 특정 프로세싱 컴포넌트들 (웨이퍼 페데스탈, 가스 플로우 시스템, 등) 을 포함하는, 반도체 프로세싱 장비를 포함할 수 있다. 이들 시스템들은 반도체 웨이퍼 또는 기판의 프로세싱 이전에, 프로세싱 동안에, 그리고 프로세싱 이후에 이들의 동작을 제어하기 위한 전자 장치와 통합될 수도 있다. 전자 장치는 시스템 또는 시스템들의 다양한 컴포넌트들 또는 하위부분들을 제어할 수도 있는 "제어기"로서 지칭될 수도 있다. 제어기 (929) 는 시스템의 프로세싱 요건들 및/또는 타입에 따라, 프로세싱 가스들의 전달, 온도 설정들 (예를 들어, 가열 및/또는 냉각), 압력 설정들, 진공 설정들, 전력 설정들, 일부 시스템들에서 무선 주파수 (RF) 생성기 설정들, RF 매칭 회로 설정들, 주파수 설정들, 플로우 레이트 설정들, 유체 전달 설정들, 포지션 및 동작 설정들, 툴 및 다른 이송 툴들 및/또는 특정 시스템과 연결되거나 인터페이스된 로드 록들 내외로의 웨이퍼 이송들을 포함하는, 본 명세서에 개시된 프로세스들 중 임의의 프로세스들을 제어하도록 프로그래밍될 수도 있다.

[0275] 일반적으로 말하면, 제어기는 인스트럭션들을 수신하고, 인스트럭션들을 발행하고, 동작을 제어하고, 설정 동작들을 인에이블하고, 엔드포인트 측정들을 인에이블하는, 등을 하는 다양한 집적 회로들, 로직, 메모리 및/또는 소프트웨어를 갖는 전자 장치로서 규정될 수도 있다. 집적 회로들은 프로그램 인스트럭션들을 저장하는 펌웨어의 형태의 칩들, 디지털 신호 프로세서들 (DSPs), 주문형 반도체들 (ASICs) 로서 규정되는 칩들 및/또는 프로그램 인스트럭션들 (예를 들어, 소프트웨어) 을 실행하는 하나 이상의 마이크로프로세서들, 또는 마이크로제어기들을 포함할 수도 있다. 프로그램 인스트럭션들은 반도체 웨이퍼 상에서 또는 반도체 웨이퍼에 대한 특정 프로세스를 수행하기 위한 동작 파라미터들을 규정하는, 다양한 개별 설정들 (또는 프로그램 파일들) 의 형태로 제어기와 통신하는 또는 시스템과 통신하는 인스트럭션들일 수도 있다. 일부 실시 예들에서, 동작 파라미터들은 하나 이상의 층들, 재료들, 금속들, 옥사이드들, 실리콘, 실리콘 다이옥사이드, 표면들, 회로들 및/또는 웨이퍼의 다이들 (dies) 의 제조 동안에 하나 이상의 프로세싱 단계들을 달성하도록 프로세스 엔지니어들에 의해서 규정된 레시피의 일부일 수도 있다.

[0276] 제어기는, 일부 구현 예들에서, 시스템과 통합되거나, 시스템에 커플링되거나, 그렇지 않으면 시스템에 네트워크

킹되거나, 또는 이들의 조합인 컴퓨터에 커플링되거나 이의 일부일 수도 있다. 예를 들어, 제어기는 웨이퍼 프로세싱의 원격 액세스를 가능하게 할 수 있는 웹 호스트 컴퓨터 시스템의 전부 또는 일부이거나 "클라우드" 내에 있을 수도 있다. 컴퓨터는 제조 동작들의 현 진행을 모니터링하거나, 과거 제조 동작들의 이력을 조사하거나, 복수의 제조 동작들로부터 경향들 또는 성능 계측치들을 조사하거나, 현 프로세싱의 파라미터들을 변경하거나, 현 프로세싱을 따르는 프로세싱 단계들을 설정하거나, 새로운 프로세스를 시작하기 위해서, 시스템으로의 원격 액세스를 인에이블할 수도 있다. 일부 예들에서, 원격 컴퓨터 (예를 들어, 서버)가 로컬 네트워크 또는 인터넷을 포함할 수도 있는, 네트워크를 통해 프로세스 레시피들을 시스템에 제공할 수 있다. 원격 컴퓨터는 차후에 원격 컴퓨터로부터 시스템으로 통신될 파라미터들 및/또는 설정들의 입력 또는 프로그래밍을 인에이블하는 사용자 인터페이스를 포함할 수도 있다. 일부 예들에서, 제어기는 하나 이상의 동작들 동안 수행될 프로세싱 단계들 각각에 대한 파라미터들을 특징하는, 데이터의 형태의 인스트럭션들을 수신한다. 파라미터들은 제어기가 제어하거나 인터페이스하도록 구성되는 툴의 타입 및 수행될 프로세스의 타입에 특정적일 수도 있다는 것이 이해되어야 한다. 따라서, 상기 기술된 바와 같이, 제어기는 예컨대 본 명세서에 기술된 프로세스들 및 제어들과 같은, 공동의 목적을 향해 함께 네트워킹되고 작동하는 하나 이상의 개별 제어기들을 포함함으로써 분산될 수도 있다. 이러한 목적들을 위한 분산형 제어기의 일 예는 챔버 상의 프로세스를 제어하도록 조합되는 원격으로 (예컨대 플랫폼 레벨에서 또는 원격 컴퓨터의 일부로서) 위치한 하나 이상의 집적 회로들과 통신하는 챔버 상의 하나 이상의 집적 회로들일 것이다.

[0277] 제한 없이, 예시적인 시스템들은 플라스마 에칭 챔버 또는 모듈, 증착 챔버 또는 모듈, 스핀-린스 (spin-rinse) 챔버 또는 모듈, 금속 도금 챔버 또는 모듈, 세정 챔버 또는 모듈, 베벨 에지 에칭 챔버 또는 모듈, 물리적 기상 증착 (physical vapor deposition; PVD) 챔버 또는 모듈, 화학적 기상 증착 (CVD) 챔버 또는 모듈, 원자 층 증착 (ALD) 챔버 또는 모듈, 원자 층 에칭 (atomic layer etch; ALE) 챔버 또는 모듈, 이온 주입 챔버 또는 모듈, 트랙 (track) 챔버 또는 모듈 및 반도체 웨이퍼들의 제조 및/또는 제작 시에 사용되거나 연관될 수도 있는 임의의 다른 반도체 프로세싱 시스템들을 포함할 수도 있다.

[0278] 상기 주지된 바와 같이, 툴에 의해서 수행될 프로세스 단계 또는 단계들에 따라, 제어기는, 반도체 제작 공장 내의 툴 위치들 및/또는 로드 포트들로부터/로드 포트들로 웨이퍼들의 컨테이너들을 이동시키는 재료 이송 시에 사용되는, 다른 툴 회로들 또는 모듈들, 다른 툴 컴포넌트들, 클러스터 툴들, 다른 툴 인터페이스들, 인접 툴들, 이웃하는 툴들, 공장 도처에 위치한 툴들, 메인 컴퓨터, 또 다른 제어기, 또는 툴들 중 하나 이상과 통신할 수도 있다.

[0279] 추가 구현 예들

[0280] 본 명세서에 기술된 장치 및 프로세스들은 예를 들어, 반도체 디바이스들, 디스플레이들, LED들, 광전 패널들, 등의 제작 또는 제작을 위해 리소그래픽 패터닝 툴들 또는 프로세스들과 함께 사용될 수도 있다. 통상적으로, 반드시 그러한 것은 아니지만, 이러한 장치 및 프로세스들은 공통 제조 설비에서 함께 사용되거나 수행될 것이다. 막의 리소그래픽 패터닝은 통상적으로 단계 각각이 다수의 가능한 툴들을 사용하여 인에이블되는 이하의 단계들, (1) 스핀온 (spin-on) 툴 또는 스프레이온 (spray-on) 툴을 사용하여 워크피스, 즉, 기판 상에 포토레지스트를 도포하는 단계; (2) 핫 플레이트 또는 퍼니스 (furnace) 또는 UV 경화 툴을 사용하여 포토레지스트를 경화하는 단계; (3) 웨이퍼 스텝퍼와 같은 툴을 사용하여 가시광선 또는 UV 또는 x-선 광에 포토레지스트를 노출시키는 단계; (4) 습식 벤치와 같은 툴을 사용하여 레지스트를 선택적으로 제거하고 이에 따라 레지스트를 패터닝하도록 레지스트를 현상하는 단계; (5) 건식 또는 플라스마 보조 에칭 툴을 사용함으로써 아래에 놓인 막 또는 워크피스 내로 레지스트 패턴을 전사하는 단계; 및 (6) RF 또는 마이크로파 플라스마 레지스트 스트립퍼와 같은 툴을 사용하여 레지스트를 제거하는 단계 중 일부 또는 전부를 포함한다.

[0281] 실험 예들

[0282] 몰리브덴은 알킬 할라이드 억제제를 사용하거나 사용하지 않고 TiN 표면 및 W 표면 상에 증착된다. MoCl₅는 몰리브덴 전구체로서 사용되고, H₂는 환원제로서 사용되고, 그리고 t-부틸 클로라이드 (또한 2-클로로-2-메틸프로판으로 공지됨)는 억제제로서 사용된다. t-부틸 클로라이드 억제제의 부재 시, 증착 사이클들 (170 개의 사이클들)을 반복하여 (TiN 또는 W 표면을 갖는) 기판 상에 몰리브덴이 증착되었고, 여기서 사이클 각각은 MoCl₅ 노출 및 H₂ 노출을 포함한다. 몰리브덴은 TiN 기판 및 W 기판 모두 상에 약 120 Å의 두께로 증착된다.

[0283] 억제제를 사용하는 제 1 예에서, (TiN 또는 W 표면을 갖는) 기판은 t-부틸 클로라이드로 전처리되고 이어서 억제

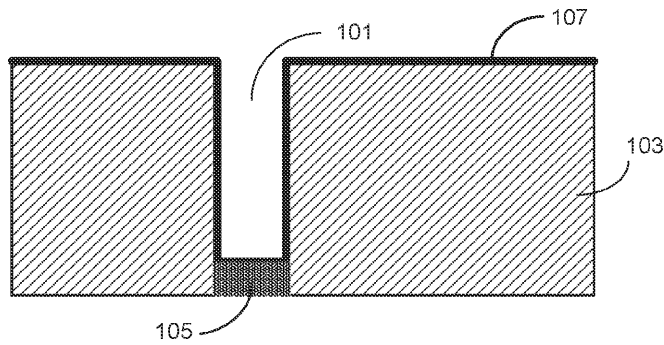
제-프리 증착 사이클들 (170 개의 사이클들) 로 이어지고, 여기서 사이클 각각은 MoCl_5 및 H_2 에 대한 순차적인 노출을 포함한다. 몰리브덴은 TiN 기판 및 W 기판 모두 상에 약 50 Å의 두께로 증착된다.

[0284]

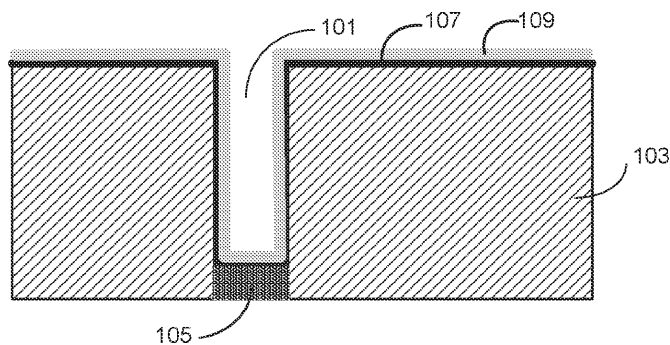
억제를 사용하는 제 2 예에서, 170 개의 증착 사이클들을 수행함으로써 (TiN 또는 W 표면을 갖는) 기판 상에 몰리브덴이 증착되고, 여기서 사이클 각각은 순차적인 t-부틸 클로라이드 노출, MoCl_5 노출 및 H_2 노출을 포함한다. 몰리브덴은 TiN 기판 및 W 기판 모두 상에 약 70 Å의 두께로 증착된다. 이들 예들은 사전-소킹 알킬 할라이드 억제 프로세스 및 3-단계 순환 (cyclic) 증착 (억제제-보조 증착) 모두에서 t-부틸 클로라이드가 TiN 표면 및 W 표면 모두 상의 몰리브덴 증착을 효과적으로 억제한다는 것을 입증하고, 여기서 전체 ALD 사이클 각각은 억제제 노출을 포함한다.

도면

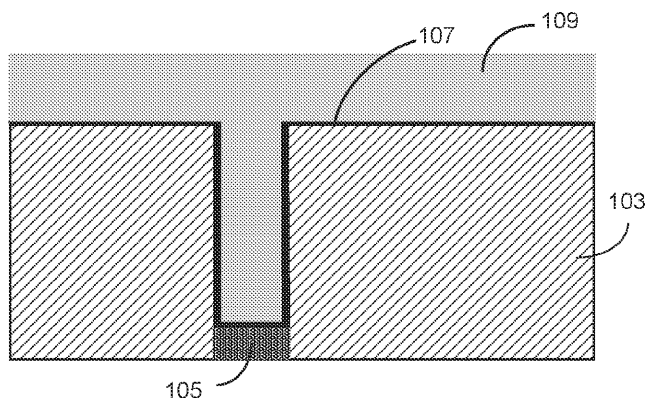
도면1a



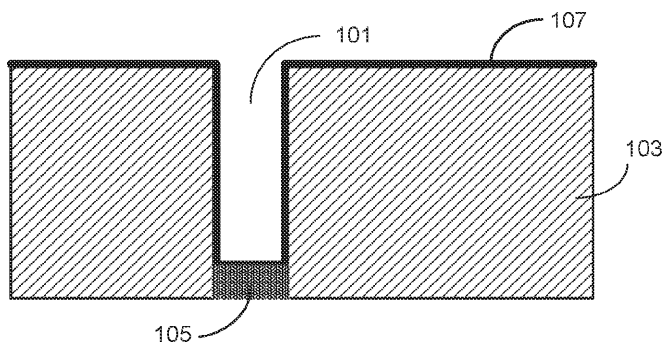
도면1b



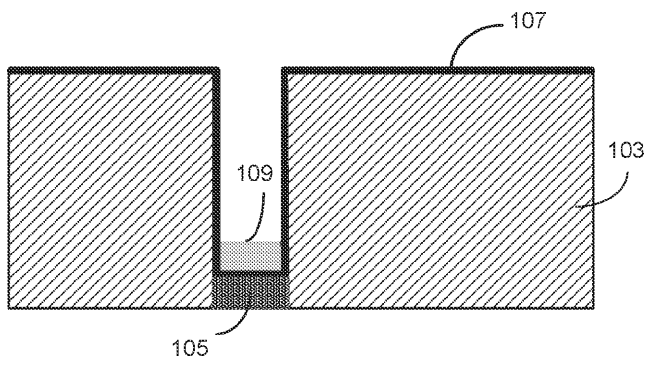
도면1c



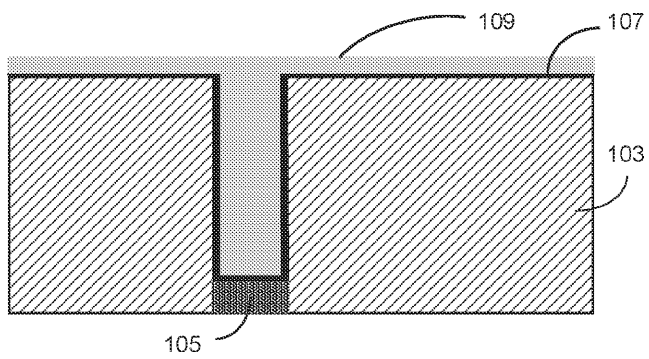
도면1d



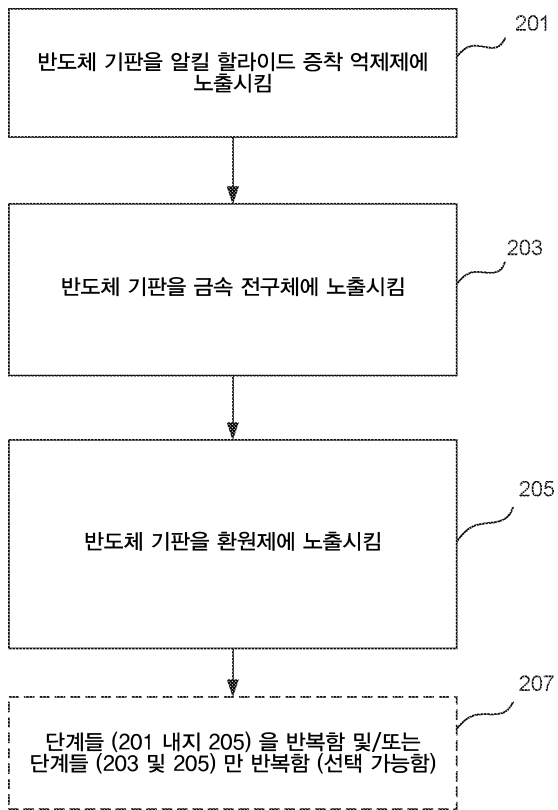
도면1e



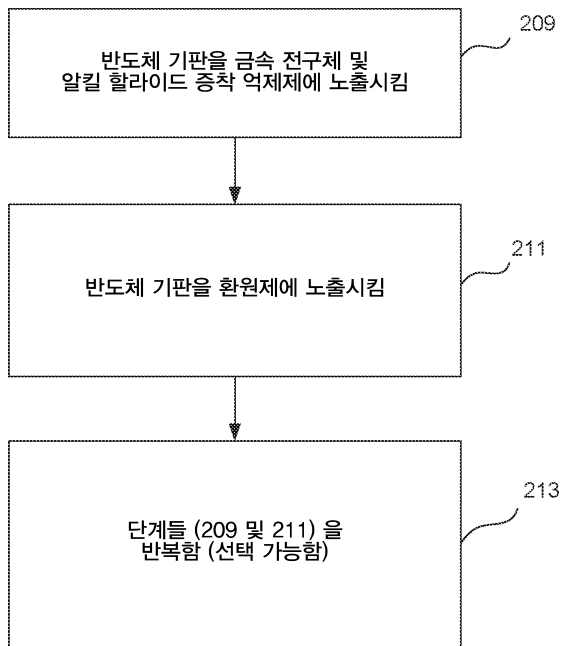
도면1f



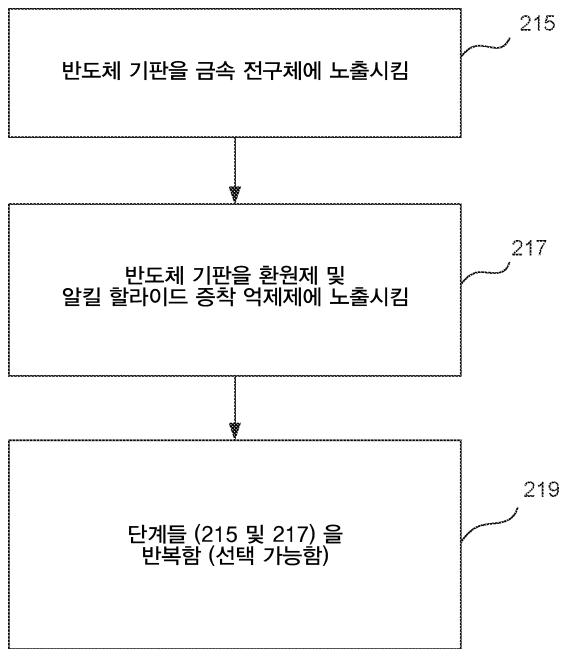
도면2a



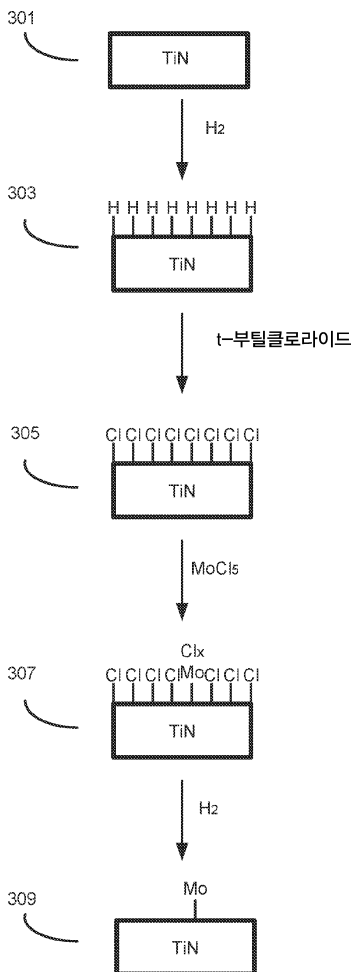
도면2b



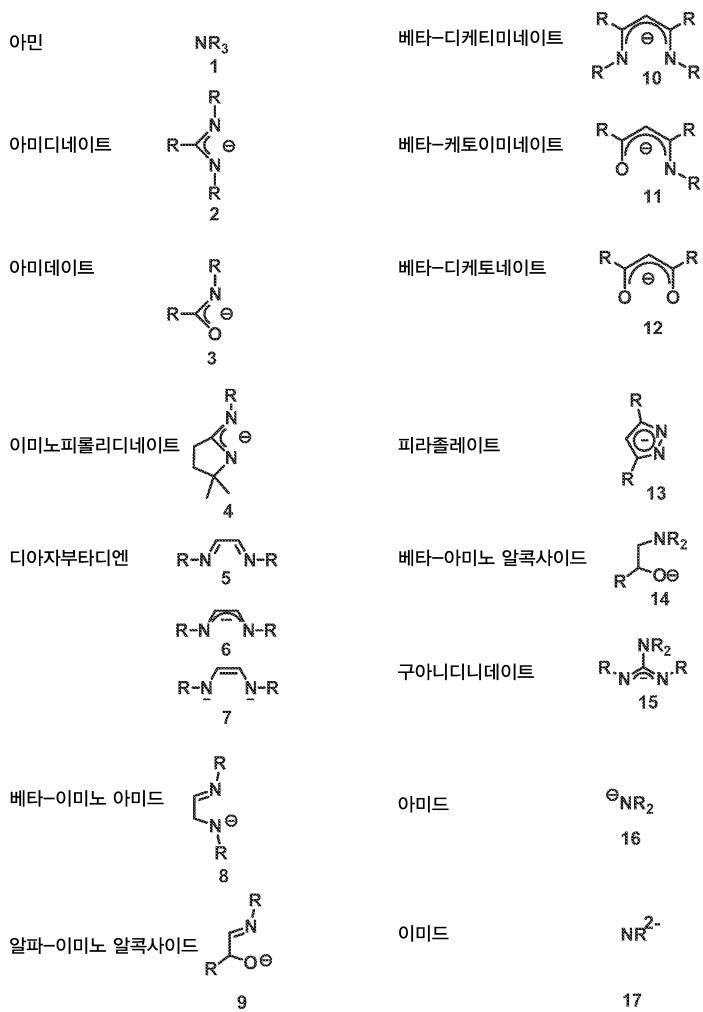
도면2c



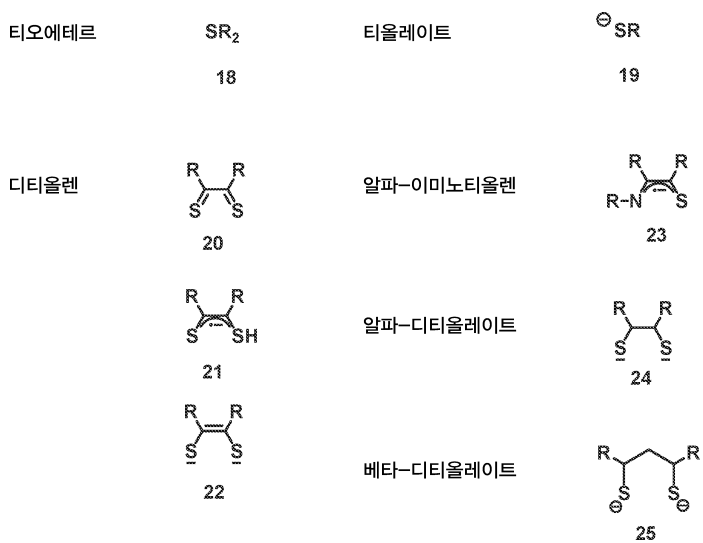
도면3



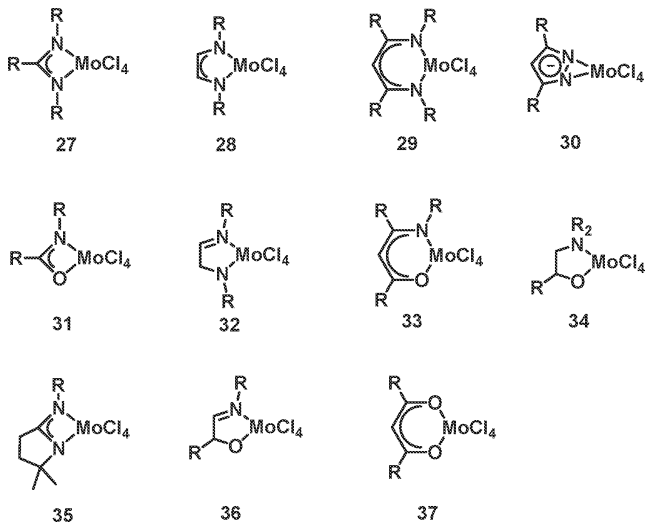
도면4



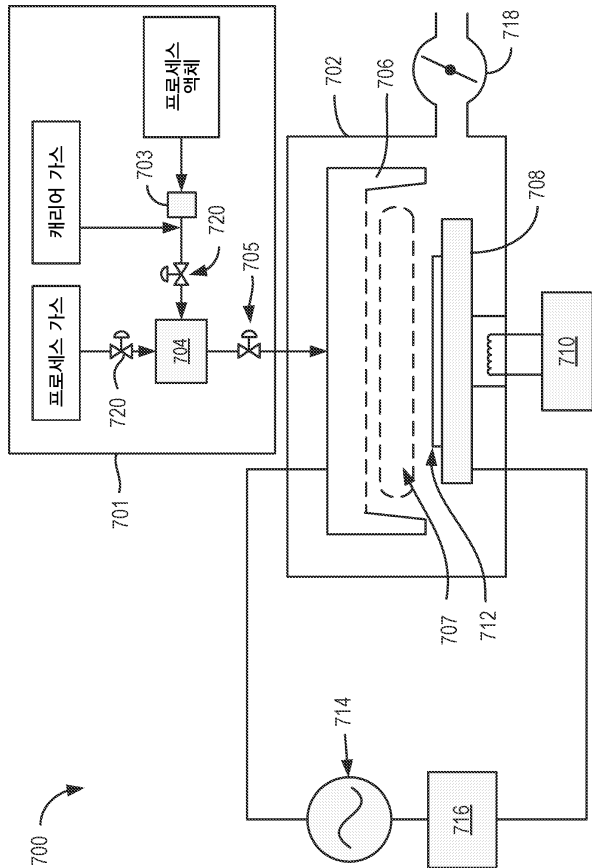
도면5



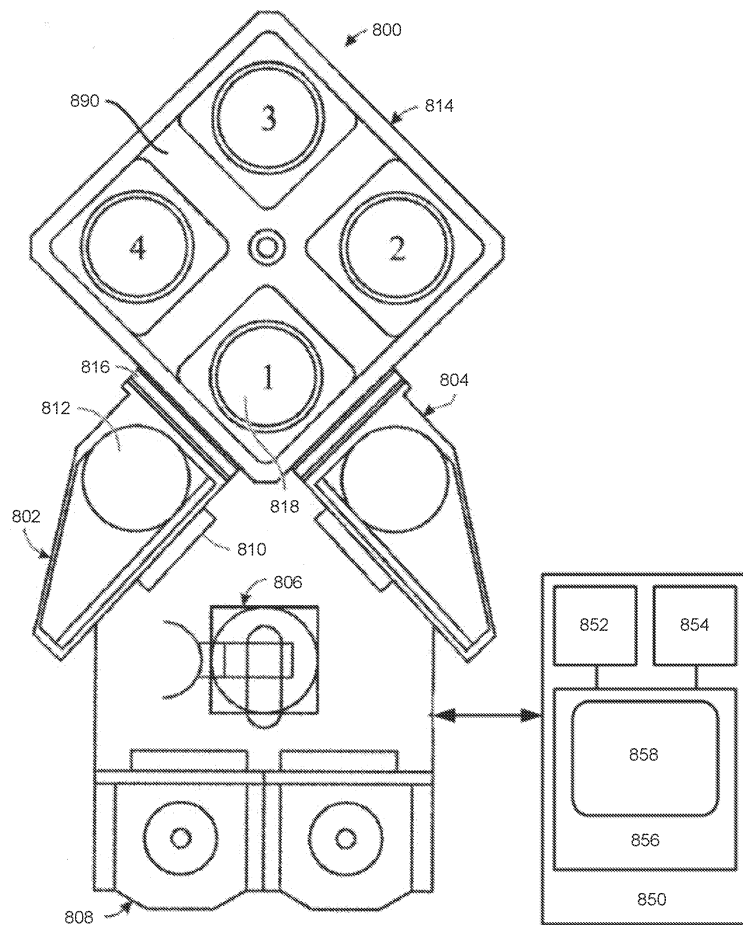
도면6



도면7



도면8



도면9

