



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년05월12일
(11) 등록번호 10-2805391
(24) 등록일자 2025년05월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/3213 (2006.01) C09K 13/08 (2006.01)
C09K 13/10 (2006.01) C23F 1/12 (2006.01)
H01J 37/32 (2006.01) H01L 21/311 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/32135 (2013.01)
C09K 13/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7020186(분할)
(22) 출원일자(국제) 2017년12월07일
심사청구일자 2022년06월14일
(85) 번역문제출일자 2022년06월14일
(65) 공개번호 10-2022-0086713
(43) 공개일자 2022년06월23일
(62) 원출원 특허 10-2021-7025939
원출원일자(국제) 2017년12월07일
심사청구일자 2021년09월10일
(86) 국제출원번호 PCT/US2017/065170
(87) 국제공개번호 WO 2018/106955
국제공개일자 2018년06월14일
(30) 우선권주장
62/432,318 2016년12월09일 미국(US)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
W02016100873 A1*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
에이에스엠 아이피 홀딩 비.브이.
네덜란드 에이피 알메르 1322 베르스테르케르스트
라아트 8
(72) 발명자
블롬베르그 톰 에.
네덜란드 1322 에이피 알메르 베르스테르케르스트
라아트 8
주 치유
네덜란드 1322 에이피 알메르 베르스테르케르스트
라아트 8
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
윤앤리특허법인(유한)

전체 청구항 수 : 총 20 항

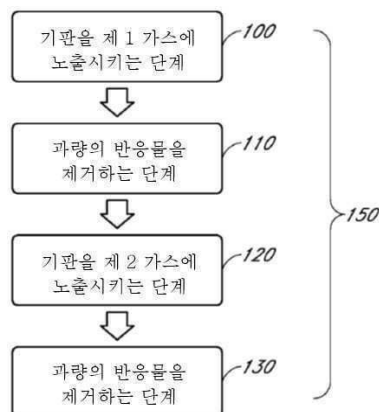
심사관 : 김상희

(54) 발명의 명칭 열적 원자층 식각 공정

(57) 요약

열적 원자층 식각 공정이 개시된다. 일부 구현예에서, 방법은 기판이 제1 기상 할라이드 반응물 및 제2 기상 할라이드 반응물에 교대 순차적으로 노출되는 적어도 하나의 식각 사이클을 포함한다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 유기 할라이드 화합물을 포함할 수 있다. 열적 ALE 공정 동안, 기판은 플라즈마 반응물과 접촉하지 않는다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09K 13/10 (2013.01)

C23F 1/12 (2013.01)

H01J 37/32009 (2013.01)

H01L 21/31116 (2013.01)

(72) 발명자

투오미넨 마르코 이.

네덜란드 1322 에이피 알메르 베르스테르케르스트
라아트 8

하우카 수비 프.

네덜란드 1322 에이피 알메르 베르스테르케르스트
라아트 8

샤르마 바룬

네덜란드 1322 에이피 알메르 베르스테르케르스트
라아트 8

(56) 선행기술조사문헌

KR1020160124689 A*

KR1020160088818 A*

KR1020150128961 A*

KR1020070086917 A*

KR1020040010221 A*

KR101465338 B1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(30) 우선권주장

62/449,945 2017년01월24일 미국(US)

62/455,989 2017년02월07일 미국(US)

62/485,330 2017년04월13일 미국(US)

명세서

청구범위

청구항 1

화학 원자층 식각에 의해 기판 상의 막을 식각하는 방법으로서, 상기 방법은 복수의 식각 사이클들을 포함하며, 각각의 식각 사이클은:

상기 기판을 제1 기상 비금속 옥시화물 반응물에 노출시키는 단계;

상기 기판의 근방으로부터 과량의 제1 기상 비금속 옥시화물 반응물 및 부산물을 제거하는 단계; 및

후속하여 상기 기판을 기상 금속 또는 반금속 할라이드 반응물에 노출시키는 단계;를 포함하고,

상기 기상 금속 또는 반금속 할라이드 반응물은 Te, Sb, As, Nb, Ta, Mo, V, Re, W 또는 6족 전이 금속을 포함하고,

상기 기판은 상기 식각 사이클 동안에 플라즈마 반응물과 접촉하지 않는, 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 기상 금속 또는 반금속 할라이드 반응물은 황 원자들을 포함하는, 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 기상 금속 또는 반금속 할라이드 반응물은 산소 원자들을 포함하는, 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 제1 기상 비금속 옥시화물 반응물은 탄소, 산소 및 할라이드 원자들을 포함하는, 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

청구항 1에 있어서,

후속하여 상기 식각 사이클은 상기 기판을 상기 제1 기상 비금속 옥시화물 반응물 및 상기 기상 금속 또는 반금속 할라이드 반응물과 다른 제3 기상 반응물에 노출시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 제3 기상 반응물은 H_2O_2 , $HCOOH$, H_2O , O_2 또는 O_3 를 포함하는, 방법.

청구항 10

청구항 8에 있어서,

상기 제3 기상 반응물은 트리메틸알루미늄(trimethylaluminum, TMA), Hacac, Sn(acac)₂, 또는 Hhfac를 포함하는, 방법.

청구항 11

청구항 8에 있어서,

상기 제3 기상 반응물은 부가물 형성 화합물을 포함하는, 방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 부가물 형성 화합물은 CS₂, CH₃CN, NH₃, SO₃, 트리스(2-아미노에틸)아민, 트리에탄올아민, 피리딘, 테트라하이드로푸란(THF), 디메틸설폭시드(DMSO), 테트라하이드로티오펜, 1,4-디옥산, 이소시아산염, 폴리올(polyol), 에탄올아민, 술폰, 알킬 또는 치환된 이소티오시아산염, 트리클로로니트로메탄, 알킬, 아릴 또는 치환된 니트릴, 이소니트릴, 디아민, 디티온, 술폰, TIPA, TIPEA, TMEA 또는 헤테로시클릭 반응성 화합물인, 방법.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

상기 기관의 근방으로부터 과량의 제1 기상 비금속 옥시할라이드 할라이드 반응물 및 부산물을 제거하는 단계는 상기 기관을 이동시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 기관은 제1 반응 챔버로부터 제2의 다른 반응 챔버로 이동되는, 방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

청구항 1에 있어서,

상기 제1 기상 비금속 옥시할라이드 반응물은 탄소를 포함하지 않는, 방법.

청구항 17

청구항 1에 있어서,

상기 제1 기상 비금속 옥시할라이드 반응물은 질소 원자들을 포함하는, 방법.

청구항 18

청구항 1에 있어서,

상기 제1 기상 비금속 옥시할라이드 반응물은 황을 포함하는, 방법.

청구항 19

청구항 1에 있어서,

상기 기관은 상기 제1 기상 비금속 옥시할라이드 반응물에 노출되는 2개 이상의 다른 재료를 포함하고, 일 재료가 다른 재료들에 대해 선택적으로 식각되는, 방법.

청구항 20

청구항 1에 있어서,

상기 막은 금속 산화물, 금속 탄화물 또는 금속 질화물을 포함하거나, 또는 금속 막인, 방법.

청구항 21

청구항 20에 있어서,

상기 막은 W, TiN, TiO₂, TaN, SiN, SiO_x, AlO_x, AlO₂, Al₂O₃, ZrO_x, ZrO₂, WO₃, AlN, HfO_x 또는 HfO₂를 포함하는, 방법.

청구항 22

청구항 1에 있어서,

상기 막은 Ti, Mo, Cu, Co, W, Si, Ta, Al, Zr, Hf, Ge, Pt, Ni, Zn, Nb, Ir, Ru, Rh, 또는 Sb를 포함하는, 방법.

청구항 23

청구항 1에 있어서,

상기 기판은 반도체 웨이퍼인, 방법.

청구항 24

청구항 1에 있어서,

상기 방법은 0.01 내지 5 Å/사이클 의 평균 식각율을 갖는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원의 상호 참조

[0002] 본 출원은 2016년 12월 9일 출원한 미국 가출원 제62/432,318호, 2017년 1월 24일 출원한 미국 가출원 제62/449,945호, 2017년 2월 7일 출원한 미국 가출원 제62/455,989호, 및 2017년 4월 13일 출원한 미국 가출원 제62/485,330호의 우선권을 주장한다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 출원은 식각 공정에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 순차 반응을 이용한 열적 원자층 식각 공정에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 원자층 증착(ALD)과 같은 기상 증착 공정은 공지되어 있다. ALD 공정에는 일반적으로 기상 반응물의 교대 순차적인 펄스가 사용되어, 제어되고 고도로 컨포멀(conformal)한 방식으로 단층 이하의 재료를 증착한다. ALD에 의해 증착된 박막은 집적 회로의 형성과 같은 매우 다양한 응용 분야에 사용된다. 재료 제거를 제어하는 것 또한 매우 필요하다. ALD와 반대로, 원자층 식각(ALE)은 기상 반응물의 순차적 펄스가 사용되어 각각의 반응 사이클에서 재료를 기판으로부터 제거한다. 일반적인 ALE 공정에서는 제1 반응물을 사용하여 제1 종을 기판 표면에 형성한 다음, 플라즈마로부터 생성된 여기된 제2 종으로 제1 반응물을 제거한다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0006] 일부 구현예에서, 기판 상의 막은 하나 이상의 식각 사이클을 포함하는 화학 원자층 식각 공정에 의해 반응 챔버 내에서 식각된다. 각각의 식각 사이클은 기판을 비금속 할라이드 반응물과 같은 제1 기상 할라이드 반응물에

노출시켜 기판 표면 상에 흡착된 중을 형성하는 단계 및 이어서 기판을 제2 기상 반응물에 노출시키는 단계를 포함하되, 제2 기상 반응물은 상기 흡착된 중을 식각될 기판으로부터 하나 이상의 원자를 포함하는 휘발성 중으로 전환한다. 이러한 방식으로, 각 식각 사이클에서 적어도 일부 재료가 막으로부터 제거된다.

- [0007] 일부 구현예에서, 비금속 할라이드 반응물과 같은 제1 기상 반응물은 제1 할라이드 리간드를 포함하고, 제2 기상 반응물은 제2 할라이드 리간드를 포함한다. 일부 구현예에서, 식각 사이클 동안, 기판은 플라스마 반응물과 접촉하지 않는다. 일부 구현예에서, 식각 사이클은 2회 이상 반복된다. 일부 구현예에서, 제1 기상 할라이드 반응물은 금속을 포함할 수 있다.
- [0008] 일부 구현예에서, 휘발성 부가물은 아트란 화합물을 포함한다. 일부 구현예에서, 아트란 화합물은 트리스(2-아미노에틸)아민 또는 트리에탄올아민으로부터 형성된다.
- [0009] 일부 구현예에서, 막은 W, TiN, TiO₂, TaN, SiN, SiO_x, AlO_x, AlO₂, Al₂O₃, ZrO_x, ZrO₂, WO₃, SiOCN, SiOC, SiCN, AlN 및 HfO₂ 중 적어도 하나를 포함한다.
- [0010] 식각될 기판은 TiN 또는 TaN과 같은 금속 질화물을 포함하고 제2 기상 반응물은 루이스 산을 포함한다.
- [0011] 일부 구현예에서, 제1 기상 할라이드 반응물은 금속 할라이드를 포함한다. 일부 구현예에서, 금속은 Nb, Ta, Mo, Sn, V, Re, Te, W, 또는 5 또는 6족 전이 금속을 포함한다. 일부 구현예에서, 제1 기상 할라이드 반응물은 Sb 또는 Te를 포함한다. 일부 구현예에서, 할라이드는 염화물, 불화물, 브롬화물, 또는 요오드화물을 포함한다. 일부 구현예에서, 제1 기상 할라이드 반응물은 NbF₅를 포함한다.
- [0012] 일부 구현예에서, 제1 기상 할라이드 반응물은 금속을 포함하지 않는다. 일부 구현예에서, 제1 기상 할라이드 반응물은 유기 할라이드 화합물을 포함한다. 일부 구현예에서, 제1 기상 할라이드 반응물은 유기 리간드를 포함하는 알킬 할라이드, 아실 할라이드, 술폰일 할라이드, 술페닐 할라이드, 셀레닐 할라이드, 또는 보론 할라이드를 포함한다.
- [0013] 일부 구현예에서, 제1 기상 할라이드 반응물은 불화술폰산(fluorosulfonic acid), 삼불화메탄술폰산(trifluoromethanesulfonic acid), 삼불화메틸 삼불화메탄술폰산염(trifluoromethyl trifluoromethanesulfonate), 또는 1-클로로 2-(펜타플루오로설퍼닐옥시)에탄(1-chloro 2-(pentafluorosulfuranyloxy)ethane)을 포함한다.
- [0014] 일부 구현예에서, 제1 기상 반응물은 클로로술폰일 이소시아나이드(chlorosulfonyl isocyanate) 또는 N,N-디메틸 설파모일 염화물(N,N-dimethylsulfamoyl chloride)을 포함한다.
- [0015] 일부 구현예에서, 제1 기상 반응물은 붕소, 수소 및 할라이드를 포함한다. 일부 구현예에서, 제2 기상 할라이드 반응물은 인, 산소, 및 할라이드를 포함한다. 일부 구현예에서, 제1 기상 할라이드 반응물은 안티몬 및 할라이드를 포함한다.
- [0016] 일부 구현예에서, 제1 기상 할라이드 반응물은 하나 이상의 CF₃기를 포함한다.
- [0017] 일부 구현예에서, 제1 기상 할라이드 반응물은 시클로헥산디엔(chd) 또는 시클로펜타디엔 등과 같은 고리형 화합물을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 α, β- 불포화 카보닐 화합물, 예를 들어 메틸 비닐 케톤 등과 같은 에논(enone)을 포함할 수 있다.
- [0018] 일부 구현예에서, 제2 기상 반응물은 루이스 염기를 포함한다. 일부 구현예에서, 루이스 염기는 피리딘, 테트라-하이드로 푸란(thf), DMSO, 테트라-하이드로-티오펜, 피롤, 이미다졸, 티아진, 피라진과 같은 아진(azines)을 포함한다. 일부 구현예에서, 제2 기상 반응물은 디아민 또는 디티온을 포함한다. 일부 구현예에서, 제2 기상 반응물은 헤테로시클릭 반응성 화합물을 포함한다. 일부 구현예에서, 헤테로시클릭 화합물은 티오탄산염, 티아디아졸, 또는 디옥산을 포함한다.
- [0019] 일부 구현예에서, 제2 기상 반응물은 BCl₃, BF₃, 또는 AlCl₃과 같은 평면 화합물을 포함한다. 일부 구현예에서, 제2 기상 반응물은 할라이드를 포함한다. 일부 구현예에서, 제2 기상 반응물은 셋 이상의 할라이드를 포함한다.
- [0020] 일부 구현예에서, 제2 기상 반응물은 SO₃, CH₃NCS와 같은 알킬 이소시아나이드, 클로로니트릴, COS, 또는 CS₂를 포함한다.
- [0021] 일부 구현예에서, 제2 기상 반응물은 기판 표면에 흡착된 금속 원자에 배위 결합을 형성할 수 있다.

- [0022] 일부 구현예에서, 제2 기상 반응물은 금속을 포함하지 않는다. 일부 구현예에서, 제2 기상 할라이드 반응물은 탄소계 할라이드이다. 일부 구현예에서, 탄소계 할라이드는 CCl_4 또는 CBr_4 를 포함한다.
- [0023] 일부 구현예에서, 식각 사이클은 기판을 제1 기상 반응물에 노출시키는 단계 및 기판을 제2 기상 반응물에 노출시키는 단계를 포함하되, 상기 기판은 식각 사이클 도중 플라즈마 반응물과에 접촉하지 않는다. 일부 구현예에서, 제1 기상 반응물은 CSe_2 를 포함한다. 일부 구현예에서, 제1 기상 반응물은 R이 C2-C8과 같은 탄화수소 또는 탄소인 $\text{S}=\text{R}=\text{S}$ 구조를 갖는 화합물을 포함한다. 일부 구현예에서, 제1 기상 반응물은 CS_2 를 포함한다. 일부 구현예에서, CS_2 는 식각액의 인-시츄 형성에 관여한다. 일부 구현예에서, 제2 기상 반응물은 TEA 또는 TMA를 포함한다.
- [0024] 일부 구현예에서, 반응 챔버 내 기판 상에 박막을 식각하기 위한 공정은 기판을 기상 할라이드 반응물에 순차적으로 노출시키는 단계를 포함하되, 기상 할라이드 반응물은 수소를 포함하는 알킬할라이드가 아니며, 상기 공정은 자기 제한적이지 않다.
- [0025] 일부 구현예에서, 식각 사이클 동안 기판의 온도는 300 내지 500℃이다.
- [0026] 일부 구현예에서, 기판 표면 상에 막을 식각하는 방법은 기판 표면을 제1 할라이드 리간드를 포함하는 제1 기상 할라이드 반응물에 노출시켜 기판 표면 상에 제1 반응물 종을 형성하는 단계를 포함하되, 제1 기상 할라이드 반응물은 수소를 포함하지 않는다. 기판은 후속하여 제2 할라이드 리간드를 포함하는 제2 기상 할라이드 반응물에 노출될 수 있어서 제2 기상 할라이드 반응물은 제1 반응물 종을 기상 반응 생성물로 전환시키되, 제2 기상 할라이드 반응물은 수소를 포함하지 않는다. 일부 구현예에서, 제1 반응물 종을 형성하고/거나 제2 기상 할라이드 반응물을 기상 반응 생성물로 변환시키는 것은 자기 제한적이지 않다. 일부 구현예에서, 식각 사이클 동안 기판은 플라즈마 반응물에 노출되지 않는다. 일부 구현예에서, 기판은 하나 이상의 식각 사이클에서 제1 및 제2 기상 반응물과 상이한 제3 기상 반응물에 노출된다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 일부 구현예에 따른 열적 원자층 식각 방법을 일반적으로 도시한 흐름도이다.
- 도 2는 일부 구현예에 따라 염화물을 사용하는 열적 원자층 식각 방법을 일반적으로 도시한 흐름도이다.
- 도 3은 일부 구현예에 따라 반응물로서 NbF_5 및 CCl_4 를 사용하는 열적 원자층 식각 방법을 일반적으로 도시한 흐름도이다.
- 도 4는 일부 구현예에 따라 제1 할라이드 및 제2 유기 반응물을 사용하는 열적 원자층 식각 방법을 일반적으로 도시한 흐름도이다.
- 도 5는 일부 구현예에 따라 제1 할라이드 반응물 및 제2 부가물 형성 반응물을 사용하는 열적 원자층 식각 방법을 일반적으로 도시한 흐름도이다.
- 도 6은 반응물로서 NbF_5 및 CCl_4 를 사용하여 ALE 처리한 후 SiO_2 , TiN , AlN , TiO_2 , SiN , TaN , ZrO_2 , 및 Al_2O_3 막의 질량, 두께, 시트 저항의 차이를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 반응물로서 NbF_5 및 CCl_4 를 사용하는 다양한 횟수의 ALE 사이클 후 TiN 및 TaN 막을 포함하는 기판의 중량 및 시트 저항을 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 일부 구현예에 따라 다양한 반응물 및 식각 온도를 사용하여 ALE 처리한 후 AlN , TiN , HfO_2 , 및 TaN 막에 대한 제거된 질량을 나타내는 그래프이다.
- 도 9는 일부 구현예에 따라 다양한 반응물 및 식각 온도를 사용하여 ALE 처리한 후 TiN , AlN , AlOx , HfOx , TaN , SiN , 및 열 산화막에 대한 제거된 질량을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 반응 공간에서 기판 표면을 제1 및 제2 기상 반응물과 교번적으로 접촉시키는 단계를 포함하는 원자층 식각(ALE) 공정에 의해 일 하부 단층 이상의 재료가 기판으로부터 제거될 수 있다. ALE 유형의 일부 구현예에서, 기판이 제1 기상 반응물과 접촉되는 포화적 및 자기 제한적 흡착 단계에 이어서 기판이 제2 기상 반응물과 접촉하

는 제2 노출 단계를 포함하는 하나 이상의 식각 사이클이 제공된다. 제1 흡착 단계에서, 제1 반응물은 기판 상의 식각될 재료에 일반적으로 자기 제한 방식으로 흡착된다. 그 다음, 제2 노출 단계는 흡착성 원자, 제2 반응물 원자 및 식각되는 표면으로부터 일부 원자를 함유하는 휘발성 부산물을 형성을 유도한다. 이런 방식으로, 기판 표면 상에서 원하는 재료의 식각이 세밀하게 제어될 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 반응물은 식각되는 표면으로부터 원자를 포함하는 휘발성 부가물을 형성한다.

[0029] 부가물은, 예를 들어, 화학 종 AB로서 간주될 수 있으며, 이들 각각의 화학적 또는 분자적 실체는 화학적 또는 분자적 실체가 연결되는 방식에 변화가 있지만, 화학적 실체 A와 B 내에는 원자의 손실이 없는 방식으로 두 개의 개별적인 화학적 또는 분자적 실체 A와 B의 직접 결합에 의해 형성된다.

[0030] 일부 구현예에서, B 또는 C 오염과 같은 표면 오염이 기판 표면으로부터 제거될 수 있다. 이 맥락에서, 오염은 표면이나 막 상의 원하지 않는 원자, 예를 들어 금속 오염, S, O 등일 수 있다. 일부 구현예에서, 오염은 증착 사이클의 매 n 번째 사이클마다 추가된 추가적인 선택적 식각 단계에 의해 증착 단계 동안에 기판 표면이나 막 자체로부터 제거될 수 있다.

[0031] 일부 구현예에서, 식각될 표적 재료는 Ti, Ta, Al, Zr 또는 Hf, W와 같은 금속을 포함한다. 일부 구현예에서, 식각될 재료는 W, TiN, TiO₂, TaN, SiN, SiO_x, AlO_x, AlO₂, Al₂O₃, ZrO_x, ZrO₂, WO₃, AlN, HfO_x 및 HfO₂ 중 하나 이상을 포함한다. 일부 구현예에서, 식각될 재료는 금속 질화물 또는 금속 산화물 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 일부 구현예에서, 식각될 재료는 위에 제공된 금속 외에 Si, Ge, a-C, 그래핀, 중합체, SiO_x, 및 Pt, Fe, Cu, Au, 및 Zn를 포함하는 금속을 포함할 수 있다.

[0032] 일부 구현예에서, 반응 챔버 내로 반응물을 교대 순차적으로 공급함으로써 기상 반응을 방지한다. 기상 반응물은 반응 챔버에서 서로 분리된다. 일부 구현예에서, 이는, 예를 들어 반응물의 펄스 사이에 반응 챔버로부터 과량의 반응물 및/또는 반응 부산물을 제거함으로써 달성될 수 있다. 일부 구현예에서, 반응물은 퍼지 가스 및/또는 진공을 이용해 기판 표면과 근접한 곳으로부터 제거될 수 있다. 일부 구현예에서, 과량의 반응물 및/또는 반응물 부산물은, 예를 들어 불활성 가스로 퍼지함으로써 반응 공간으로부터 제거된다. 일부 구현예에서, 퍼지는 기판 표면을 불활성 가스와 같은 퍼지 가스에 노출시키는 단계를 포함한다. 반응물의 분리 및 반응의 자기 제한성 때문에 각각의 ALE 식각 사이클에서 하나의 단층 미만의 재료가 일반적으로 제거된다. 그러나, 일부 구현예에서는, 하나의 단층을 초과하는 재료가 각 사이클에서 제거될 수 있다. 일부 구현예에서, 반응은 자기 제한적이지 않거나 포화되지 않을 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 기상 반응물, 제2 기상 반응물 또는 추가 단계에서의 반응물, 및 식각 반응과 같은 반응에 노출시키는 것과 같은 단계 중 적어도 하나는 자기 제한적이지 않거나 포화되지 않는다. 일부 구현예에서, 반응물들의 펄스들은 부분적으로 또는 완전히 중첩할 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 하나 이상의 추가적인 반응물이 원하는 간격으로 간헐적으로 제공되는 반면, 일 반응물은 반응 공간 내로 연속적으로 흐를 수 있다.

[0033] 본원에 개시된 ALE 방법은 플라즈마 식각 공정과는 대조적으로 열적 식각 공정이다. 따라서, 플라즈마 반응물은 ALE 식각 사이클에 사용되지 않는다. 플라즈마 반응물을 사용하는 공정과 차별화 하기 위해 열 ALE 공정으로 지칭하였지만, 일부 구현예에서, ALE 반응은 제로 활성 에너지를 가질 수 있고, 따라서 임의의 추가적인 열 에너지가 필요하지 않을 수 있다. 따라서, 반응은 본원에서 화학 식각 공정으로 지칭될 수도 있다. 열적 ALE 방법은 하부 기판에 손상을 덜 줄 수 있기 때문에, 상황에 따라 열적 ALE 방법이 플라즈마 ALE 방법보다 더 바람직할 수 있다. 또한, 열적 ALE 방법은 비가시선(NLOS) 특성의 등방성 식각을 가능하게 한다.

[0034] 본원에 개시된 ALE 공정에는, 플라즈마의 부재 하에 제어된 식각을 가능하게 하는 것으로 밝혀진 특정 반응물 또는 반응물의 조합이 사용된다. 일부 구현예에서, 전이 금속 할라이드와 같은 금속 할라이드, 예를 들어 5족 또는 6족 전이 금속 할라이드의 염화물, 불화물, 브롬화물 또는 요오드화물 등은 제1 반응물로서 사용되어 제1 자기 제한적 흡착 단계에서 기판과 접촉한다. 제1 반응물의 금속은, 예를 들어 Nb, Ta, Mo, Sn, V, Re, Te 또는 W일 수 있다. 일부 구현예에서, 금속 할라이드 제1 반응물은 NbCl₅, SnCl₄, TaCl₅, MoCl_x(x는 약 3 내지 5임), 또는 WCl_x(x는 약 4 내지 6임)와 같은 금속 염화물이다. 일부 구현예에서, 금속 할라이드 제1 반응물은 NbF₅, TaF₅, WF₆, VF₅, ReF₆, ReF₇, 또는 MoF₆과 같은 금속 불화물이다. 일부 구현예에서, TeF₆, SbF₅ 또는 AsF₅와 같은 비금속 또는 반금속 불화물이 제1 반응물로서 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 금속 할라이드는 금속 브롬화물 또는 금속 요오드화물, 예컨대 SnBr₄, SnI₄일 수 있다.

[0035] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 금속 할라이드가 아닌 할라이드를 포함할 수 있다.

- [0036] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 유기 할라이드 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 제1 반응물은 알킬 할라이드 화합물을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 2 개 이상의 탄소 원자를 포함하는 방향족, 포화 또는 불포화 지방족 알킬 할라이드 화합물을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 치환된 알킬 할라이드를 포함할 수 있으며, 예를 들어 일부 구현예에서, 제1 반응물은 삼차-부틸 염화물, 1,1-디클로로에탄, 1,2-디클로로에탄, 또는 트리클로로에탄, 트리플루오로에탄, 트리플루오로이소프로판올을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 방향족, 포화 또는 불포화 지방족 알켄 할라이드 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 제1 반응물은 치환된 비닐 할라이드, 또는 알릴 할라이드를 포함할 수 있다.
- [0037] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 유기 옥시할라이드를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 디아실 및 트리아실 할라이드를 포함하는 방향족, 포화 또는 불포화 지방족 아실 할라이드 화합물과 같은 아실 할라이드 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 제1 반응물은 푸마릴 염화물, 말로닐 염화물, 숙시닐, 또는 옥살릴 할라이드를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 테레프탈로일 염화물을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 1,3,5-벤젠트리카보닐 삼염화물을 포함할 수 있다.
- [0038] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 방향족, 포화 또는 불포화 지방족 술폰릴 할라이드와 같은 술폰릴 할라이드를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은, 예를 들어, 에탄술폰닐 불화물($C_2H_5FO_2S$), 메탄술폰닐 염화물(CH_3ClO_2S), 메탄술폰닐 불화물(CH_3FO_2S), 페닐술폰닐 불화물($PhFO_2S$), 피리딘술폰닐 불화물($C_5H_4FNO_2S$), 티오펜 술폰닐 불화물($C_4H_3FO_2S_2$), 시아노메탄술폰닐 염화물($C_2H_2ClNO_2S$), 클로로메탄술폰닐 염화물($ClCH_2SO_2Cl$), 또는 트리플루오로메탄술폰닐 염화물(CF_3SO_2Cl) 등을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 술폰릴 할라이드 화합물 또는 셀레닐 할라이드 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 제1 반응물은 트리클로로메탄술폰닐 염화물(CCl_3SCl), 또는 클로로카보닐술폰닐 염화물($ClCOSC$)을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 화학식 $PhSeCl$ (Ph는 페닐기임)을 갖는 화합물을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 화학식 $RSeX$ (R은 알킬 리간드이고, X는 할라이드임)을 갖는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0039] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 황, 탄소, 및 하나 이상의 할라이드 원자, 예컨대 티오포스젠($CSCl_2$)을 포함할 수 있다.
- [0040] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 황, 인, 및 하나 이상의 할라이드 원자, 예컨대 염화 티오포스포틸($PSCl_3$) 및 불화 티오포스포틸(PSF_3) 등을 포함할 수 있다.
- [0041] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 인 및 하나 이상의 할라이드 원자를 포함할 수 있다.
- [0042] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 황, 질소 및 하나 이상의 할라이드 원자, 예컨대 염화 티아질, 불화 티아질, 삼불화 티아질(NSF_3) 등을 포함할 수 있다.
- [0043] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 인, 산소 및 하나 이상의 할라이드 원자, 예컨대 염화 포스포틸($POCl_3$)을 포함할 수 있다.
- [0044] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 리간드, 인, 산소 및 하나 이상의 할라이드를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 일반 화학식 LiR_n-POX_2 를 가질 수 있다. 예시적인 리간드는 디알킬 아미노(예, N,N-디메틸포스포라믹 이염화물), 페닐(예, 이염화 페닐포스포틸) 및 알킬(예, 삼차-부틸포스포닐 이염화물 및 이염화 메틸포스포닐)을 포함한다.
- [0045] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 리간드, 인 및 하나 이상의 할라이드를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 X가 염소 및 불소를 포함할 뿐만 아니라 할라이드인 일반 화학식 LiR_n-PX_2 를 가질 수 있다. 예를 들어, 제1 반응물은 이염화 디메틸포스포라미드를 포함할 수 있다.
- [0046] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 황 및 탄소를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 기상 반응물은 R이 C2-C8 탄화수소와 같은 임의의 탄화수소 또는 탄소인 $S=R=S$ 구조를 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 제1 반응물은 이황화 탄소(CS_2) 또는 이셀렌화 탄소(CSe_2)를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 기관에 혼입된 전이 금속을 갖는 부가물을 형성할 수 있다.
- [0047] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 산소 및 황을 포함하는 화합물, 할라이드 및 수소, 또는 알킬기와 같은 탄화수

소기를 포함할 수 있다.

- [0048] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 방향족 또는 지방족, 치환된 방향족 또는 치환된 지방족, 포화 또는 불포화 술피닐 할라이드와 같은 술피닐 할라이드를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은, 예를 들어, 트리클로로메탄술피닐 염화물, 트리플루오로메탄술피닐 불화물, 트리플로오로메탄술피닐 염화물, 삼차-부틸술피닐 염화물을 포함할 수 있다.
- [0049] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 방향족 또는 지방족, 치환된 방향족 또는 치환된 지방족, 포화 또는 불포화 술폰산 할라이드와 같은 술폰산 할라이드를 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 제1 반응물은 플루오로 술폰산(FSO_3H) 및/또는 트리플루오로메탄술폰산($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$)을 포함할 수 있다.
- [0050] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 방향족 또는 지방족, 치환된 방향족 또는 치환된 지방족, 포화 또는 불포화 술폰산염 할라이드와 같은 술폰산염 할라이드를 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 제1 반응물은 트리메틸실릴 트리플루오로메탄술폰산염($\text{C}_4\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_3\text{SSi}$) 및 트리플루오로메틸 트리플로오로메탄술폰산염($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CF}_3$)을 포함할 수 있다.
- [0051] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 화학식 A-SF_3 을 갖는 치환된 삼불화황을 포함할 수 있으며, 여기서 A는 디메틸 황화물, 디에틸황화물, 벤젠, 알킬기, 피리딘, 티오펜, 시클로프로판, 또는 삼불화(N-메틸메탄아미나토)황 중의 메틸메탄아미나토를 포함하는 아미나토기일 수 있다.
- [0052] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 화학식 X-O-SF_y (여기서, X는 알킬 리간드, 방향족 리간드 또는 할라이드이고, y는 1 내지 5임)를 갖는 설퍼산 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 반응물은 1-클로로 2-(펜타플루오로설퍼라닐옥시)에탄($\text{SF}_5\text{OC}_2\text{H}_2\text{Cl}$)을 포함할 수 있다.
- [0053] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 황, 산소, 및 할라이드, 예컨대 염소 또는 불소, 및 탄화수소를 포함할 수 있고, 고리형 알킬기, 예를 들어 시클로프로필티오닐클로라이드와 같은 시클로프로필기를 포함할 수 있다.
- [0054] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 일반 화학식 리간드- CCl_3 을 갖는 반응물을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 질소, 할라이드, 탄소 및 산소를 포함할 수 있다. 예를 들어, 반응물은 트리클로로니트로메탄(CCl_3NO_2) 또는 트리클로로아세틸 이소시아네이트(Cl_3CCONCO)를 포함할 수 있다.
- [0055] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 수소, 할라이드, 탄소 및 산소를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은, 예를 들어, 에틸 클로로포르메이트, 메틸 클로로포르메이트, 프로필 클로로포르메이트, 클로로메틸 클로로포르메이트, 또는 2,2,2-트리클로로에톡시카르보닐 염화물과 같은 알킬 클로로포르메이트를 포함할 수 있다.
- [0056] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 질소, 수소, 할라이드, 탄소 및 산소를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은, 예를 들어, 트리클로로아세타마이드 또는 치환된 트리클로로아세타마이드(O-알킬 2,2,2-트리클로로아세트이미데이트)를 포함할 수 있다.
- [0057] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 질소, 할라이드, 및 탄소를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은, 예를 들어, 트리클로로아세트니트릴을 포함할 수 있다.
- [0058] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 질소, 탄소, 황, 할라이드 및 산소를 포함할 수 있다.
- [0059] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 탄소, 황, 할라이드, 수소 및 산소를 포함할 수 있다.
- [0060] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 질소, 탄소, 황, 할라이드, 수소 및 산소를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 클로로술폰닐 이소시아나이드, 클로로메틸 클로로술폰레이트, 또는 N,N-디메틸설파모일 염화물을 포함할 수 있다.
- [0061] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 할로젠 및 숙신이미드기를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 예를 들어, 제1 반응물은 N-클로로숙신이미드, N-브로모숙신이미드를 포함할 수 있다.
- [0062] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 붕소, 할라이드 및 수소를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 붕소, 불소 및 수소를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은, 예를 들어, HBF_4 를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, HBF_4 는 제1 반응물이 반응물 소스 용기에서 기화된 형태가 아닐 때 복합 화합물로서 사용된다.
- [0063] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 안정제 내에 붕소 트리할라이드를 포함할 수 있으며, 여기서 안정제는, 예를 들

어, 알킬아민, 알킬니트릴, 물, 또는 디메틸설파이드이거나, 붕소 트리할라이드와 함께 휘발성 착제 또는 부가물을 형성할 수 있는 기타 화합물일 수 있으며 이에 한정되지 않는다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은, 예를 들어, 삼불화붕소 에틸아민 착제를 포함할 수 있다.

[0064] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 일반 화학식 BX_aY_b 의 붕소 할라이드를 포함할 수 있으며, 여기서 a와 b는 0 이상이거나 1 이상일 수 있고, X와 Y는 불소, 염소 및 브롬과 요오드를 포함하는 할라이드일 수 있다. 제1 반응물은, 예를 들어 에탄올, 디에틸 에테르, 디메틸 에테르, 디메틸설파이드를 포함하며, 적어도 하나의 탄소, 산소 또는 질소를 함유하는 유기 안정제 내에서 안정화될 수 있다.

[0065] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 사불화붕산 디에틸 에테르 착제를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은, 예를 들어, 삼불화 이수화물을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은, 예를 들어, 삼불화붕소 테트라하이드로푸란 착제를 포함할 수 있다.

[0066] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 식각 사이클 동안 또는 반응기 내로 주기적 방식으로 연속해서 흐른다.

[0067] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 안티몬, 및 불소와 같은 할라이드를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 안티몬, 불소 및 수소를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 안티몬, 불소, 산소 및 질소를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 안티몬, 불소 및 산소를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 안티몬, 불소, 및 안티몬 또는 불소를 제외한 적어도 하나의 리간드를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 불화안티몬산 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 제1 반응물은 육불화안티몬산($HSbF_6$), 니트로늄 육불화안티몬산염(NO_2SbF_6), 니트로소늄 육불화안티몬산염($NOSbF_6$), 또는 육불화안티몬산 수화물($HSbF_6 \cdot 6H_2O$)을 포함할 수 있다.

[0068] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 인 및 산소를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 인, 산소 및 수소를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 인, 산소, 및 불소와 같은 할라이드를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 인, 산소, 및 알킬기와 같은 탄화수소기를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 인산염 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 제1 반응물은 육불화인산 암모늄을 포함할 수 있다.

[0069] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 4 개 이상의 할라이드, 5 개 이상의 할라이드, 또는 6 개 이상의 할라이드를 갖는 화합물을 포함할 수 있으며, 여기서 할라이드는 염소 및/또는 불소일 수 있으나 이들로 한정되지 않는다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 $-CF_3$ 기를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 선택적인 식각을 지원할 수 있는 $-CF_3$ 기를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 $-CF_3$ 기 및 황을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 $-CF_3$ 기, 질소 및 산소를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 $-CF_3$ 기, 탄소, 수소 및 산소, 예를 들어 클로로디플루오로아세트산을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 $-CF_3$ 기 및 $-NH_2$ 기를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 $-CF_3$ 기 및 $-NH_2$ 기 및 산소나 황 중 하나를 포함할 수 있다.

[0070] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 $-CF_3$ 기, 산소 및 질소를 포함할 수 있고, 알킬 사슬과 같은 탄화수소 사슬을 통해 연결될 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 하나 이상의 CX_aY_b -기를 포함할 수 있으며, 여기서 X 및 Y는 할라이드이고, 불소 및/또는 염소일 수 있으나 이들로 한정되지 않는다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 탄소, 수소 및 산소, 예를 들어 클로로디플루오로아세트산 무수물을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물이 반응물 소스 용기에서 기화된 형태가 아닐 때, 제1 반응물은 HCl 또는 HF를, 예를 들어 안정제로서 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 별도로 반응 챔버에 공급되는 HCl을 포함할 수 있다.

[0071] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 탄소 및 할로젠을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 화학식 CX_aY_b 의 화합물을 포함할 수 있으며, 여기서 a와 b는 0 이상일 수 있고, 예를 들어, 일부 구현예에서, 제1 반응물은 CCl_3Br , CCl_2Br_2 를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 화학식 CHX_aY_b 의 화합물을 포함할 수 있으며, 여기서 a와 b는 0 이상일 수 있고, 예를 들어, 일부 구현예에서, 제1 반응물은 $CHCl_2Br$, $CHCl_3$, $CHCl_2Br$ 또는 $CHClBr_2$ 를 포함할 수 있다.

[0072] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 화학식 $MO_cX_aY_b$ 의 화합물을 포함할 수 있으며, 여기서 c는 0보다 클 수 있고, a

및/또는 b는 1 이상일 수 있고 0 이상일 수 있으며, M은 임의의 전이 금속일 수 있다. 예를 들어 일부 구현예에서, M은 레늄, 니오븀, 텅스텐, 티타늄, 바나듐, 크롬일 수 있으며, 여기서 X와 Y는 서로 상이한 할라이드이거나 동일한 할라이드일 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 화학식 MoOF_4 , ReOF_4 , WOF_4 , ReOF_5 , ReO_2F_2 , ReO_2Cl_3 , NbOF_3 의 화합물을 포함할 수 있다.

[0073] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 반응물이 이를 통해 표면에 결합하는 원자에 가깝거나 인접한 할라이드와 같은 전기음성 원소, 예컨대 불소 또는 염소를 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 제1 반응물은 불소가 이를 통해 hfac가 표면에 결합하는 C=O기에 가까운 헥사플루오로아세틸아세톤(Hhfac)을 포함할 수 있다.

[0074] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 일반 화학식 X_aY_b 을 갖는 할로-할로젠 화합물을 포함할 수 있으며, 여기서 X와 Y는 염소, 불소, 브롬 또는 요오드일 수 있고, a와 b는 화학량론 계수이며, 여기서 a와 b 각각이 1 이상일 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 ClF , BrCl , ClF_3 , BrF_3 , ClF_5 , BrF_5 , IF_5 , IF_7 , ICl_3 , ICl_5 또는 ICl 을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 할로젠 및 산소를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 일반 화학식 O_bX_a 또는 $\text{O}_b\text{X}_a\text{Y}_c$ 를 갖는 옥시할라이드를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 2 개 이상의 할로젠 및 2 개 이상의 산소를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 OF_2 , FClO_2 , 또는 FClO_3 을 포함할 수 있다.

[0075] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 할로젠, 질소 및 황을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은, 예를 들어, 염화티아질(NSCl)을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 할로젠, 질소, 산소 및 황을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은, 예를 들어, NSOCl 을 포함할 수 있다.

[0076] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 할로젠, 인 및 산소를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은, 예를 들어, POCl_3 을 포함할 수 있다.

[0077] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 치환된 알킬 암모늄 수산화 화합물, 또는 알킬 아민 화합물을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 알킬 암모늄 할라이드 또는 수산화물 화합물이 표면 상에 형성된다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 제1 반응물은 표면 상에 수산화테트라메틸암모늄, 또는 테트라메틸아민과 같은 것을 포함하거나, 형성할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 이차 또는 삼차 알킬아민을 포함할 수 있다.

[0078] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 유기 리간드를 포함하는 붕소 할라이드 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 제1 반응물은 화학식 $\text{BX}_n\text{L}_{3-n}$ 을 갖는 화합물을 포함할 수 있으며, 여기서 L은 아세틸아세토나토(acac) 리간드와 같은 유기 리간드이고, X는 할라이드이며, n은 1 또는 2이다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 BF_2acac 를 포함할 수 있다.

[0079] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 탄소, 수소 및/또는 주석을 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 제1 반응물은 헥사메틸이주석(hexamethylditin)을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 탄소, 수소, 할라이드 및 주석을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 브롬화트리메틸주석을 포함할 수 있다.

[0080] 일부 구현예에서, 제1 기상 반응물은 제1 할라이드 리간드를 포함하고 제2 기상 반응물은 제2 할라이드 리간드를 포함한다. 일부 구현예에서, 제1 및 제2 반응물 모두는 Cl을 포함한다. 일부 구현예에서, 제2 할라이드 리간드는 제1 할라이드 리간드와 상이하다.

[0081] 일부 구현예에서, 제1 기상 할라이드 반응물은 무기물일 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 기상 할라이드 반응물은 탄소를 포함하지 않거나, C와 H 모두를 포함하지 않는다. 일부 구현예에서, 제2 기상 반응물은 무기물일 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 기상 반응물은 탄소를 포함하지 않거나, C와 H 모두를 포함하지 않을 수 있다.

[0082] 일부 구현예에서, 제1 기상 반응물 및 제2 기상 반응물은 동일한 수의 할라이드 리간드를 포함한다. 일부 구현예에서, 제1 기상 반응물 및 제2 기상 반응물은 상이한 수의 할라이드를 포함한다. 일부 구현예에서, 제1 기상 반응물은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 개의 할라이드를 포함하는 반면, 제2 기상 반응물은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 개의 할라이드를 별도로 포함한다.

[0083] 일부 구현예에서, 제1 및 제2 기상 반응물 모두는 동일한 할라이드를 포함한다. 일부 구현예에서, 제1 및 제2 기상 반응물은 상이한 할라이드를 포함한다.

[0084] 일부 구현예에서, 제1 기상 할라이드 반응물은 모두 동일하거나 상이한 할라이드일 수 있는 1, 2, 3, 4, 5 또는

6 개의 할라이드를 포함하고, 제2 기상 반응물은 제1 반응물과 다른 수의 할라이드를 포함한다. 제2 반응물의 할라이드는 제1 반응물의 할라이드와 동일하거나 상이할 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 기상 반응물은 본원에 기술된 반응물로부터 선택될 수 있다. 즉, 일부 구현예에서, '제1 기상 반응물'으로 지칭되는 2개(또는 그 이상)의 상이한 반응물은 제1 및 제2 반응물로서 증착 사이클에서 사용될 수 있다.

[0085] 일부 구현예에서, 제1 기상 할라이드 반응물은 2 내지 6 개의 할라이드(또는 할로젠 원자), 예를 들어 염화물 또는 불화물을 포함하는 반면, 제2 기상 반응물은 2 내지 6 개의 할라이드(또는 할로젠 원자)를 포함한다. 일부 구현예에서, 제1 기상 할라이드 반응물은 3 내지 5 개의 할라이드(또는 할로젠 원자), 예를 들어 염화물 또는 불화물을 포함하는 반면, 제2 기상 반응물은 3 내지 5 개의 할라이드(또는 할로젠 원자)를 포함한다. 제2 기상 반응물의 할라이드는 제1 기상 반응물의 할라이드와 동일하거나 상이할 수 있다.

[0086] 일부 구현예에서, 제1 및 제2 기상 할라이드 반응물 모두는 4 내지 5 개의 할라이드(또는 할로젠 원자), 예를 들어 염화물 또는 플루오르화물을 포함한다. 제2 기상 반응물의 할라이드는 제1 기상 반응물의 할라이드와 동일하거나 상이할 수 있다.

[0087] 일부 구현예에서, 제1 기상 할라이드 반응물은 염소화제 또는 플루오르화제이고 제2 기상 반응물은 염소화제 또는 플루오르화제이다. 일부 구현예에서, 제1 기상 할라이드 반응물은 플루오르화제인 반면 제2 기상 반응물은 염소화제이다. 일부 구현예에서, 제1 기상 할라이드 반응물은 염소화제인 반면 제2 기상 반응물은 플루오르화제이다.

[0088] 일부 구현예에서, 제1 기상 할라이드 반응물은 둘 이상, 예컨대 2 개 이상, 3 개 이상, 4 개 이상 또는 5 개 이상의 할라이드(또는 할로젠 원자), 예를 들어 염화물 또는 불화물을 포함하는 반면, 제2 기상 반응물은 5 개 미만, 4 개 미만, 3 개 미만, 또는 2 개 미만의 할라이드(또는 할로젠 원자)를 포함한다. 제2 기상 반응물의 할라이드는 제1 기상 반응물의 할라이드와 동일하거나 상이할 수 있다.

[0089] 일부 구현예에서, 제1 기상 할라이드 반응물은 4 내지 5 개의 할라이드(또는 할로젠 원자), 예를 들어 염화물 또는 불화물을 포함하는 반면, 제2 기상 반응물은 5 개 미만, 4 개 미만, 3 개 미만, 또는 2 개 미만의 할라이드(또는 할로젠 원자)를 포함한다. 제2 기상 반응물의 할라이드는 제1 기상 반응물의 할라이드와 동일하거나 상이할 수 있다.

[0090] 일부 구현예에서, 제2 기상 할라이드 반응물은 둘 이상, 예컨대 2 개 이상, 3 개 이상, 4 개 이상 또는 5 개 이상의 할라이드(또는 할로젠 원자), 예를 들어 염화물 또는 불화물을 포함하는 반면, 제1 기상 반응물은 5 개 미만, 4 개 미만, 3 개 미만, 또는 2 개 미만의 할라이드(또는 할로젠 원자)를 포함한다. 제2 기상 반응물의 할라이드는 제1 기상 반응물의 할라이드와 동일하거나 상이할 수 있다.

[0091] 일부 구현예에서, 제2 기상 할라이드 반응물은 4 내지 5 개의 할라이드(또는 할로젠 원자), 예를 들어 염화물 또는 불화물을 포함하는 반면, 제1 기상 반응물은 5 개 미만, 4 개 미만, 3 개 미만, 또는 2 개 미만의 할라이드(또는 할로젠 원자)를 포함한다. 제2 기상 반응물의 할라이드는 제1 기상 반응물의 할라이드와 동일하거나 상이할 수 있다.

[0092] 일부 구현예에서, 제1 비금속 할라이드 반응물은 화학식 리간드-SX₂ 뿐만 아니라 리간드-SX₃을 갖는 비금속 할라이드 반응물이며, 여기서 X는 할라이드이고, S는 황 또는 인일 수 있고, 리간드는 디메틸에테르, 디메틸티오에테르와 같은 디알킬티오에테르, 디메틸아민과 같은 알킬아민, 벤젠, 알킬, 피리딘, 시클로프로판 및 n-할로이미노황(n-haloiminosulfur) 등일 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 기상 비금속 할라이드 반응물은 트리플루오로(N-메틸메탄아미나토)황일 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 기상 비금속 할라이드 반응물은 N-플루오로포르미이미노황 이불화물(SF₂=NCOF)을 포함한다.

[0093] 일부 구현예에서, 불화물, 염화물, 브롬화물 또는 요오드화물과 같은 할라이드 반응물은 흡착된 종과 반응하여 반응 공간으로부터 제거될 수 있는 휘발성 반응 생성물을 형성하는 제2 반응물로서 사용된다. 일부 구현예에서, 제2 반응물은 비금속 또는 반금속 할라이드이다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 제2 반응물은 탄소계 할라이드이다. 일부 구현예에서, 제2 반응물은, 예를 들어 탄소계 불화물, 브롬화물, 요오드화물 또는 염화물, 예를 들어 CCl₄ 또는 CBr₄를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 반응물은 Ge 할라이드와 같은 반금속계 할라이드, 예를 들어 SbCl₃, SbCl₅, SiCl₄, 또는 GeCl₄와 같은 반금속 염화물이다. 일부 구현예에서, 제1 반응물과 관련하여 전술한 반응물 중 임의의 하나는 전술한 제1 반응물 중 임의의 하나와 함께 제2 반응물로서 사용될 수 있다. 즉, 전술한 제1 반응물 중 임의의 2 개가 제1 반응물 및 제2 반응물로서 사용될 수 있다. 간략화하기 위해, CCl₄를

포함하는 탄소계 할라이드는 유기물 또는 알킬할라이드인 것으로 간주된다.

- [0094] 일부 구현예에서, 제2 반응물은 본원에 설명된 바와 같은 제1 반응물과 접촉하는 표면 또는 기관 상에 휘발성 부가물을 형성할 수 있는 화합물을 포함할 수 있다. 제2 반응물은 제1 반응물에 의해 기관 표면 상에 형성된 종과 휘발성 부가물을 형성하고, 부가물은 식각될 표면으로부터 하나 이상의 원자를 포함한다. 이어서, 휘발성 부가물은 반응 공간으로부터 제거된다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 제 2 반응물은 -OH, -SH, -NH₂, =NH 말단화된 표면뿐만 아니라 할로젠화된 표면, 예컨대, 염소화된 하이-k(high-k) 표면, 산화된 표면, 또는 아민 배워된 표면과 접촉 부위에 휘발성 부가물을 형성할 수 있는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0095] 일부 구현예에서, 제2 반응물은 본원에 설명된 바와 같은 제1 반응물과 접촉하는 표면 상에 금속 할라이드 부가 화합물을 형성할 수 있는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0096] 일부 구현예에서, 제2 반응물은 기관 표면에 흡착된 금속 원자에 배워 결합을 형성할 수 있는 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 디아민, 디티온, 티오탄산, 티아디아졸은 표면 상의 금속 원자에 배워 결합을 형성할 수 있다.
- [0097] 일부 구현예에서, 제2 반응물은 전이 금속과 같은 식각될 표면 상의 금속과의 반응 시 휘발성 부가물을 형성하는 루이스 염기를 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 제2 반응물은 표면 상에 휘발성 부가물을 형성할 수 있는 피리딘, 테트라하이드로푸란(THF), 디메틸 설펍사이드(DMSO), 테트라하이드로티오펜, 또는 다른 루이스 염기를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 루이스 염기는 알킬, 아릴, 또는 치환된 니트릴(시아노염) 및 이소니트릴, 예컨대 메틸 니트릴, 메틸 이소니트릴, NH₃ 가스, 알킬 또는 치환된 이소티오시아노염, 이소시아노염, (프로판 1,2,3 올스와 같은) 폴리올스(poly-ols), 에탄올아민, (메틸술폰닐메탄과 같은) 술폰, PX₃ 및 트리클로로니트로메탄을 포함한다.
- [0098] 식각되는 기관이 TiN 또는 TaN과 같은 금속 질화물을 포함하는 일부 구현예에서, 제2 반응물은 루이스 산을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 루이스 산은 SO₃이다. 일부 구현예에서, 제2 반응물은 평면 화합물, 예컨대 BCl₃, BF₃, 또는 AlCl₃, 공액 전자 시스템을 갖는 화합물, 또는 식각될 표면 상에 부가물을 형성할 초원자가 분자 등을 포함할 수 있다.
- [0099] 일부 구현예에서, 제2 반응물은 식각될 표면 상에 부가물을 형성할 디아민 또는 디티온 화합물을 포함할 수 있다.
- [0100] 일부 구현예에서, 제2 반응물은 전이 금속을 포함하는 표면과 같은, 식각될 기관 표면 상에 부가물을 형성할 수도 있는 알킬 또는 아릴 이소시아노염, 또는 이들의 치환된 형태를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 반응물은 알킬 또는 아릴 이소티오시아노염, 또는 이들의 치환된 형태를 포함할 수 있다.
- [0101] 일부 구현예에서, 휘발성 부가물을 형성하는 제2 반응물은 알킬 또는 아릴 폴리올, 예를 들어 1,2,3, 프로판 트리올 및 에탄 디올 등을 포함할 수 있다.
- [0102] 일부 구현예에서, 부가물을 형성하는 제2 반응물은 -NH₂ 및 -OH 기능기, 예를 들어 에탄올아민을 포함할 수 있다.
- [0103] 일부 구현예에서, 부가물을 형성하는 제2 반응물은, 삼산화황(SO₃)을 포함할 수 있다.
- [0104] 일부 구현예에서, 제2 반응물은, 예를 들어, 휘발성 부가물의 형성을 돕는 메틸술폰닐메탄과 같은 술폰을 포함할 수 있다.
- [0105] 일부 구현예에서, 제2 반응물은 헤테로시클릭 반응성 화합물을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 반응물은 하나 이상의 질소 원자를 포함하는 헤테로시클릭 반응성 화합물을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 반응물은 하나 이상의 황 원자를 포함하는 헤테로시클릭 반응성 화합물을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 반응물은 하나 이상의 산소 원자를 포함하는 헤테로시클릭 반응성 화합물을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 반응물은 산소, 붕소, 질소 및 황 원자와 같은 3 개 이상의 상이한 원소를 포함하는 헤테로시클릭 반응성 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 제2 반응물은 에틸렌 트리티오탄산염 또는 디메틸 트리티오탄산염과 같은 티오탄산 화합물을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 반응물은 티아디아졸 화합물, 예컨대 디클로로티아디아졸, 예를 들어 3,4 디클로로-1,2,5 티아디아졸 등을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 반응물은 1,4-디옥산과 같은 디옥산 화합물을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 반응물은 시클로헥사디엔,

시클로펜타디엔, 예컨대 트랜스-트리스(트리메틸실릴)시클로헥사디엔 및 비스(트리메틸실릴)시클로헥사디엔 등을 포함하는 치환 또는 비치환 불포화 고리형 화합물을 포함할 수 있다.

- [0106] 일부 구현예에서, 제2 반응물은 본원에 설명된 바와 같은 제1 반응물에 노출된 기관과 접촉할 때 아트란 화합물을 형성할 수 있는 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 제2 반응물은 본원에 설명된 제1 금속 할라이드 반응물과 같은 제1 반응물에 노출된 기관과 접촉할 때 금속 아트란 화합물과 같은 휘발성 부가물을 형성할 수 있는 TIPA, TIPEA, TMEA, 트리스(2-아미노에틸)아민 또는 트리에탄올아민(TEA)을 포함할 수 있다.
- [0107] 일부 구현예에서, 전이 금속 필름과 같은 금속 필름은, 기관을 제1 할라이드 반응물, 예컨대 NbCl_5 와 같은 금속 할라이드 및 CS_2 와 같은 제2 휘발성 부가물 형성 반응물에 노출시키는 단계를 포함하는 ALE 공정에 의해 식각된다. 일부 구현예에서, CS_2 는 HfCl_x , TiCl_x , 또는 TiONCl_x 와 같은 할로겐화된 표면 상에 사용되어 휘발성 생성물을 형성할 수 있다.
- [0108] 식각될 기관 표면이 제1 반응물 및 제2 반응물과 교번적으로 접촉되어, 휘발성 부가물 및 반응 생성물이 제거됨으로써 전이 금속 막이 식각된다. 일 구현예에서, TiN 은 기관을 NbCl_5 와 같은 염소 함유 화합물 및 CS_2 와 같은 부가물 형성 화합물에 교번적으로 노출시키는 단계를 포함하는 ALE 공정에 의해 식각된다.
- [0109] 일부 구현예에서, Fe, Co, Ni, 또는 Cu 표면과 같은 금속 표면은 제1 할라이드 반응물에 노출됨으로써 할라이드 화된다. 이어서, 표면은 휘발성 금속 부가물을 형성하여 표면을 식각하는 제2 반응물에 노출된다.
- [0110] 일부 구현예에서, 기관 상의 금속 산화막은, 금속 산화막이 금속 할라이드 또는 CCl_4 와 같은 제1 할라이드 반응물 및 CH_3CN , NH_3 또는 1,4-디옥산과 같은 제2 휘발성 부가물 형성 반응물에 교번적으로 노출되는 식각 사이클을 포함하는 ALE 공정에 의해 식각된다. 일부 구현예에서, 기관 표면 상의 Al_2O_3 , HfO_2 , TiO_2 또는 다른 금속 산화막은 금속 할라이드 또는 CCl_4 를 포함하는 제1 반응물 및 1,4-디옥산을 포함하는 제2 반응물에 교번적으로 노출 시킴으로써 식각된다.
- [0111] 일부 구현예에서, CCl_4 와 같은 제2 반응물은 제1 반응물 없이 단독으로 사용될 수 있고, 원하는 식각 선택도를 갖는 원하는 제어된 식각을 제공할 수 있다.
- [0112] 일부 구현예에서, 제1 반응물 또는 제2 반응물은 식각을 위해 단독으로 사용될 수 있고, 원하는 식각 선택도를 갖는 원하는 제어된 식각을 제공할 수 있다. 형성된 임의의 부산물은 퍼징 및/또는 펌핑에 의해 제거될 수 있다.
- [0113] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 주기적 펄스화 방식으로 단독으로 사용될 수 있다.
- [0114] 일부 구현예에서, 유속이 수정되거나, 유속이 펄스화된 제1 반응물의 연속된 흐름이 사용된다.
- [0115] 일부 구현예에서, 제1 및 제2 반응물은 원하는 식각 선택도를 갖는, 원하는 제어된 식각을 위해 상호 교환적으로 사용될 수 있다.
- [0116] 일부 구현예에서, 본원에 제1 반응물로서 설명된 둘 이상의 화합물이 원자층 증착 공정에 주기적으로 사용될 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 제1 반응물은 NbF_5 이고, 제2 반응물은 푸마릴 염화물이나 말로닐 또는 임의의 아실 할라이드이다.
- [0117] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 NbF_5 이고 제2 반응물은 CCl_4 이다.
- [0118] 일부 구현예에서, 제1 반응물 및 제2 반응물은 동일한 할라이드 리간드를 포함한다. 예를 들어, 제1 반응물은 NbCl_5 , TaCl_5 , MoCl_3 또는 WCl_2 와 같은 금속 염화물을 포함할 수 있고, 제2 반응물 또한 CCl_4 와 같은 Cl을 포함할 수 있다.
- [0119] 일부 구현예에서, 제1 또는 제2 반응물 중 하나 또는 모두는 할라이드를 포함하고 수소를 함유하지 않거나, 할라이드를 포함하고 산소나 수소 중 하나를 함유하지 않는다. 일부 구현예에서, 제1 또는 제2 반응물 중 하나 또는 모두는 할라이드를 포함하고 수소를 함유하지 않거나, 할라이드를 포함하지만 산소나 수소 중 하나를 함유하지 않는다. 일부 구현예에서, 제1 및 제2 반응물 중 적어도 하나는 $\text{Sn}(\text{acac})_2$ 가 아니다. 일부 구현예에서, 제1 및 제2 반응물 중 적어도 하나는 TMA가 아니다. 일부 구현예에서, 제1 및 제2 반응물 중 적어도 하나는 HF 가스

가 아니다. 일부 구현예에서, 제1 및 제2 반응물 중 적어도 하나는 HF-피리딘이 아니다. 일부 구현예에서, 제1 및 제2 반응물은 HF 및 $\text{Sn}(\text{acac})_2$ 가 아니다. 일부 구현예에서, 제1 및 제2 반응물은 HF 및 SiCl_4 가 아니다. 일부 구현예에서, H는 사용되지 않는다. 일부 구현예에서, TMA는 사용되지 않는다. 일부 구현예에서, $\text{Sn}(\text{acac})_2$ 는 사용되지 않는다.

[0120] 일부 구현예에서, 하나 이상의 추가적인 반응물이 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 하나 이상의 추가적인 반응물이 선택적인 식각을 개선하거나 조정하는데 사용될 수 있다. 추가적인 반응물은 별도로 제공되거나, 하나 이상의 반응물, 예컨대 제2 반응물과 조합될 수 있다. 일부 구현예에서, 추가적인 반응물은 산소 소스일 수 있다. 예를 들어, 추가적인 반응물은, 예를 들어 H_2O_2 , HCOOH , 물, 산소 또는 오존을 포함할 수 있다.

[0121] 일부 구현예에서, 물, 산소 및/또는 오존은 제2 반응물과 조합된다. 제2 반응물에 대한 물, 산소 또는 오존의 비율은 반응을 조정하기 위해, 예를 들어 식각 공정의 선택도를 조정하거나, 심지어 식각-정지층을 형성함으로써 식각을 정지시키기 위해 달라질 수 있다.

[0122] 일부 구현예에서, 추가적인 반응물은 SO_3 , H_2S , NH_3 , 히드라진을 포함한다. 일부 구현예에서, 추가적인 반응물은 다른 제1 및/또는 제2 반응물과 조합하여 사용될 수 있다.

[0123] 일부 구현예에서, 추가 반응물은 N_2O 가스일 수 있다. 추가적인 반응물은 별도의 소스로부터 추가적으로 공급될 수 있다.

[0124] 일부 구현예에서, 식각 사이클은 기관이 리간드 교환자에 노출되는 단계를 더 포함한다. 일부 구현예에서, 리간드 교환자는 Hacac TMA, $\text{Sn}(\text{acac})_2$ 로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 리간드 교환자는 인접 케톤기, 예를 들어 헥사플루오로 아세틸아세토나토(Hhfac), 디아세틸, thd 등으로 이뤄질 수 있다. 일부 구현예에서, 리간드 교환자는 화학식 $\text{M}(\text{thd})_x$ 로 이뤄지며, 여기서 M은 전이 금속뿐만 아니라 알칼리 토금속과 같은 금속이고, x는 1보다 클 수 있으며 경우에 따라 2보다 클 수 있다. 일부 구현예에서, 금속 'M'은 적어도 하나의 'thd' 또는 적어도 하나의 'acac' 또는 둘 모두, 예를 들어 $\text{Mg}(\text{thd})(\text{acac})$ 등으로 이뤄질 수 있다.

[0125] 진술한 바와 같이, 일부 구현예에서, ALE 공정은 바람직하게는 열적 공정이다. 따라서, 일부 구현예에서, 플라즈마 반응물은 제1 또는 제2 반응물로서 사용되지 않는다. 일부 구현예에서, 플라즈마 반응물은 ALE 공정에 사용되지 않는다.

[0126] 일부 구현예에서, 제어된 식각을 위해 하나 이상의 ALE 사이클이 수행되고, 각각의 사이클은 원하는 기관 표면으로부터 재료를 제거한다. 일부 구현예에서, 각각의 ALE 사이클에서 하나의 단층 이하의 재료가 제거되며, 밀도가 변하지 않는다는 전제 하에서 사이클당 제거되는 질량은 약 하나의 단층의 부피에 해당한다. 일부 구현예에서, 사이클당 하나의 단층보다 더 많이 제거된다. 각각의 ALE 사이클은 일반적으로 두 개의 구분되는 단계를 포함한다. 기관 표면을 접촉시켜 기관으로부터 반응물을 제거하는 것은 한 단계로 간주될 수 있다.

[0127] 제1 단계에서, 기상 제1 반응물은 식각될 기관 표면과 접촉한다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 흡착된 종의 약 하나의 단층 이하를 형성한다. 특히, 일부 구현예에서, 제1 반응물은 기관 표면 상의 제거되어야 할 재료의 접근 가능한 기관 분자와 반응하여 흡착된 종을 형성한다.

[0128] 제1 단계는 일부 구현예에서 자기 제한적이다. 이는, 일부 경우에, 기상 제1 반응물 종과 반응하기 위한 기관 표면 분자의 이용 가능성이 제한되면 반응이 본질적으로 자기 제한적이 되게 하는 경우일 수 있다. 또한, 형성된 반응층 자체가 자기 제한적 성질을 도입할 수 있다.

[0129] 일부 구현예에서, 과량의 제1 기상 반응물 및 임의의 반응 부산물이 기관 표면의 근방으로부터 제거된다. 제1 기상 반응물 및 임의의 반응 부산물은 퍼지 가스 및/또는 진공에 의해 기관 표면의 근방으로부터 제거될 수 있다. 일부 구현예에서, 과량의 반응물 및/또는 반응 부산물은, 예를 들어 불활성 가스로 퍼지함으로써 반응 공간으로부터 제거된다. 일부 구현예에서, 기관의 근방으로부터 반응물 및/또는 반응 부산물의 제거를 용이하게 하기 위해 기관은, 예를 들어, 다른 반응 챔버로 기관을 옮김으로써 이동될 수 있다.

[0130] 제2 단계에서, 제2 기상 할라이드 반응물은 기관과 접촉하고, 흡착된 종을 기상 반응 생성물로 전환시킬 수 있다. 반응 생성물은 원래 재료의 원자를 포함하여 재료를 식각한다. 일부 구현예에서, 제2 반응물은 제1 반응물과 동일한 할라이드를 포함한다. 일부 구현예에서, 제2 반응물은 반응성 종을 포함하지 않는다. 과량의 제2 반응물 및 기상 반응 생성물은 기관 표면으로부터, 예를 들어 진공 및/또는 퍼지 가스에 의해 제거된다. 일부 구현예에서, 과량의 제2 반응물 및/또는 반응 부산물은, 예를 들어 불활성 가스로 퍼지함으로써 반응 공간으로부터

터 제거된다. 일부 구현예에서, 기관의 근방으로부터 반응물 및/또는 반응 부산물의 제거를 용이하게 하기 위해 기관은, 예를 들어, 다른 반응 챔버로 기관을 옮김으로써 이동될 수 있다.

- [0131] 식각률을 조정하고 및/또는 막의 식각 후 잔여 막의 하나 이상의 특성에 영향을 주기 위해, 예컨대, 예를 들어 식각 후 막의 저항률을 1%, 5% 초과, 20% 초과, 50% 초과, 또는 100% 초과로 감소 또는 증가시켜 저항률을 조정하고, 예를 들어 (n, k)와 같은 식각 후 막의 광학적 파라미터를 1%, 5% 초과, 20% 초과, 50% 초과, 또는 100% 초과로 감소 또는 증가시켜 광학적 특성을 변경하고, 예를 들어 식각 후 막의 거칠기를 1%, 5% 초과, 20% 초과, 50% 초과, 또는 100% 초과로 감소 또는 증가시켜 막 거칠기를 변경하고, 예를 들어 식각 후 선택도를 1%, 5% 초과, 20% 초과, 50% 초과, 또는 100% 초과로 감소 또는 증가시켜 식각의 선택도를 개선하기 위해, 추가적인 단계가 추가되고, 필요에 따라 단계가 제거될 수 있다. 일부 구현예에서, CCl_4 와 같은 제2 반응물은 제1 반응물 없이 단독으로 사용될 수 있고, 원하는 식각 선택도를 갖는 원하는 제어된 식각을 제공할 수 있다. 일부 구현예에서, 하나 이상의 추가적인 반응물, 예컨대 산소, 물 또는 오존과 같은 산소 반응물은 별도의 단계에 제공될 수 있다.
- [0132] 일부 구현예에서, 제3 기상 반응물을 증착함으로써 제3 단계가 추가된다. 이어서, 제3 단계는 식각률을 조절하고/하거나 식각된 재료에 영향을 미치기 위해 제거될 수 있다. 제4 기상 반응물을 증착함으로써 제4 단계가 추가된다. 추가적인 단계는 추가 기상 반응물을 증착함으로써 추가된다.
- [0133] 반응물 중 하나 이상은 Ar 또는 He와 같은 캐리어 가스에 의해 제공될 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물 및 제2 반응물은 캐리어 가스에 의해 제공된다. 일부 구현예에서, 캐리어 가스는 공정 전체에 걸쳐 연속적으로 흐를 수 있다. 일부 구현예에서, 캐리어 가스는 퍼지 가스로서도 작용할 수 있다.
- [0134] 제1 및 제2 단계는 제어 가능한 방식으로 기관 표면으로부터 재료를 제거하는 ALE 식각 사이클을 함께 형성한다. ALE 식각 사이클은 기관 표면으로부터 재료를 원하는 정도로 식각하기 위해 2회 이상 반복될 수 있다. 일부 구현예에서, ALE 식각 사이클은 원하는 양의 재료를 제거하기 위해 10, 20, 50, 100, 200, 400, 600, 800, 1000회 이상 반복된다.
- [0135] 일부 구현예에서, 2개의 단계가 중첩되거나 조합될 수 있다. 예를 들어, 부분적으로 또는 완전히 중첩되는 단계에서 제1 반응물 및 제2 반응물은 동시에 기관과 접촉할 수 있다. 또한, 제1 및 제2 단계, 및 제1 및 제2 반응물로서 언급되지만, 단계들의 순서는 변경될 수 있고, ALE 사이클은 단계들 중 임의의 하나로 시작될 수 있다.
- [0136] 기상 반응물을 사용함으로써 인해, 식각 공정의 총 등각성은 매우 양호하며, 재료는 삼차원 구조의 모든 표면으로부터 균일하게 제거될 수 있다. 일부 구현예에서, 수직 식각의 총 등각성은 약 90%보다 크고, 수평 식각의 총 등각성은 약 92%보다 크다. 일부 구현예에서, 수직 개구에서 식각의 총 등각성은 약 50% 이상, 약 75% 이상, 약 85% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상, 약 98% 이상, 약 99% 이상, 및 심지어 약 100% 이하이다. 일부 구현예에서, (예를 들어, 수직 개구로부터) 수평으로 연장된 개구에서 식각의 총 등각성은 약 50% 이상, 약 75% 이상, 약 85% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상, 약 98% 이상, 약 99% 이상, 및 심지어 약 100% 이하이다. 일부 구현예에서, 공정은 주기적 방식으로 적용된 3 개 이상, 4 개 이상, 5 개 이상, 또는 6 개 이상의 단계를 포함한다.
- [0137] 일부 구현예에서, 식각될 재료를 포함하는 기관, 예컨대 반도체 작업 대상물 등은 반응 공간 또는 반응기 내에 로딩된다. 반응기는 집적 회로의 형성에 있어 다양하게 상이한 공정이 수행되는 클러스터 톨의 일부일 수 있다. 일부 구현예에서, 유동형 반응기가 사용된다. 일부 구현예에서, 샤워헤드형 반응기가 사용된다. 일부 구현예에서, 공간 분할 반응기가 사용된다. 일부 구현예에서, 대량 생산이 가능한 단일 웨이퍼 원자층 증착 반응기가 사용된다. 다른 구현예에서, 다수의 기관을 포함하는 배치식 반응기가 사용된다.
- [0138] 사용될 수 있는 적합한 반응기의 예는 상업적으로 이용 가능한 장비들, 예컨대 ASM America Inc.(피닉스, 애리조나) 및 ASM Europe B.V.(알메르, 네덜란드)의 F-120[®] 반응기, F-450[®] 반응기, Pulsar[®] 반응기(예컨대, Pulsar[®] 2000 및 Pulsar[®] 3000), EmerALD[®] 반응기 및 Advance[®] 400 시리즈를 포함한다. 다른 상업적으로 이용 가능한 반응기는 Eagle[®] XP 및 XP8의 상표명을 가진 ASM Japan K.K.(일본, 동경)사의 제품들을 포함한다. 일부 구현예에서, 반응기는 식각 반응기이다.
- [0139] 일부 구현예에서, 필요한 경우, 작업 대상물의 노출 표면은 ALE 공정의 제1 단계와 반응하기 위한 반응성 부위를 제공하기 위해 전처리될 수 있다. 일부 구현예에서는 별도의 전처리 단계가 요구되지 않는다. 일부 구현예에서, 기관은 요구되는 표면 말단을 제공하기 위해 전처리된다. 일부 구현예에서, 기관은 플라즈마로 전처리된다.

- [0140] 제1 반응물 및 제2 반응물과 같은 반응물은 기체 형태로 반응 공간에 제공된다. 제1 반응물 및 제2 반응물은, 노출된 표면을 포화시키기에 충분한 농도로 종을 작업 대상물에 운반하기 위한 공정 조건 하에서 종이 충분한 증기압을 나타내는 경우, 본 명세서의 목적상 "휘발성"인 것으로 간주된다.
- [0141] 일부 구현예에서, 반응물은 식각될 표면을 갖는 기판이 포함된 반응 챔버 내로 약 0.01초 내지 약 60초, 약 0.05초 내지 약 30초, 약 0.05초 내지 약 5.0초, 약 0.1초 내지 약 3초, 또는 약 0.2초 내지 약 1.0초 동안 펄스화된다. 일부 구현예에서, 펄스 시간은 60초 초과, 예를 들어 120초 이상일 수 있다. 일부 구현예에서, 반응물은 식각될 기판 표면과 약 0.01초 내지 약 60초, 약 0.05초 내지 약 30초, 약 0.05초 내지 약 5.0초, 약 0.1초 내지 약 3초, 또는 약 0.2초 내지 약 1.0초 동안 접촉한다. 일부 구현예에서, 펄스 시간은 60초 초과, 예를 들어 120초 이하일 수 있다. 최적의 시간은 특정 환경에 기초하여 당업자에 의해 쉽게 결정될 수 있다.
- [0142] 전술한 바와 같이, 약 하나의 분자층이 기판 표면으로부터 제거될 재료와 반응하여 흡착된 종을 형성하기에 충분한 시간이 지난 후, 과량의 제1 반응물 및 반응 부산물이 있는 경우, 이들은 기판 표면으로부터 제거된다. 일부 구현예에서, 과량의 반응물 및 반응 부산물이 있는 경우, 이들을 제거하는 단계는 반응 챔버를 퍼지하는 단계를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 반응 챔버는 과량의 반응물 및 반응 부산물이 있는 경우 이들을 반응 공간으로부터 확산시키거나 퍼지시키기에 충분한 시간 동안 캐리어 가스 또는 퍼지 가스를 계속 흐르게 하면서 제1 반응물의 흐름을 정지시킴으로써 퍼지될 수 있다. 반응 부산물은, 예를 들어, 옥시할라이드를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 과량의 제1 반응물은 ALE 사이클 전체에 걸쳐 흐르는 헬륨이나 아르곤과 같은 불활성 가스에 의해 퍼지된다. 일부 구현예에서, 기판은 제1 반응물이 포함된 반응 공간으로부터 제2의 다른 반응 공간으로 이동될 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 약 0.01초 내지 약 60초, 약 0.05초 내지 약 30초, 약 0.1초 내지 약 10초, 약 0.3초 내지 약 5초, 또는 약 0.3초 내지 약 1초 동안 제거된다. 일부 구현예에서, 이는 60초 이상일 수 있다.
- [0143] 제2 단계에서, CCl_4 와 같은 제2 반응물이 작업 대상물에 제공된다. 일반적으로, 제2 반응물은 식각될 표면을 갖는 기판이 포함된 반응 챔버 내로 약 0.01초 내지 약 60초, 약 0.05초 내지 약 30초, 약 0.05초 내지 약 5.0초, 약 0.1초 내지 약 3초, 또는 약 0.2초 내지 약 1.0초 동안 펄스화된다. 일부 구현예에서, 제2 반응물은 식각될 기판 표면과 약 0.05초 내지 약 5.0초, 약 0.1초 내지 약 3초, 약 0.2초 내지 약 1.0초 동안 접촉한다. 일부 구현예에서, 펄스는 약 60초 초과일 수 있다. 그러나, 반응기 유형, 식각되는 재료 및 기타 공정 조건, 예컨대 표면적 및 온도 등에 따라 제2 반응물의 접촉 시간은 심지어 약 10초보다 더 길 수 있다. 일부 구현예에서, 접촉 시간은 분 단위일 수 있다. 최적의 접촉 시간은 특정 환경에 기초하여 당업자에 의해 쉽게 결정될 수 있다.
- [0144] 제2 반응물은 흡착된 종과 반응하여 식각되는 재료의 원자를 포함하는 기상 반응 부산물을 형성한다. 과량의 제2 반응물 및 기상 반응 부산물은 반응 챔버로부터 제거된다. 일부 구현예에서, 과량의 반응물 및 반응 부산물을 제거하는 단계는 반응 챔버를 퍼지하는 단계를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 반응 챔버는 과량의 반응물 및 반응 부산물을 반응 공간으로부터 확산시키거나 퍼지시키기에 충분한 시간 동안 캐리어 가스 또는 퍼지 가스를 계속 흐르게 하면서 제2 반응물의 흐름을 정지시킴으로써 퍼지될 수 있다. 일부 구현예에서, 과량의 제2 반응물 및 반응 부산물은 헬륨이나 아르곤과 같은 불활성 가스에 의해 퍼지된다. 일부 구현예에서, 기판은 제2 반응물이 포함된 반응 공간으로부터 다른 반응 공간으로 이동될 수 있다. 일부 구현예에서, 퍼지 가스의 펄스는 약 0.1초 내지 약 10초, 약 0.1초 내지 약 4초 또는 약 0.1초 내지 약 0.5초일 수 있다.
- [0145] 일부 구현예에 따르면, ALE 사이클은 약 20℃ 내지 약 1200℃ 약 50℃ 내지 약 800℃ 약 75℃ 내지 약 600℃ 약 300℃ 내지 약 500℃ 또는 약 350℃ 내지 약 450℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 일부 구현예에서, 온도는 약 20℃, 50℃ 또는 100℃를 초과하되, 약 1000℃, 800℃, 600℃ 또는 500℃ 미만이다. 일부 구현예에서, 사이클은 약 450℃의 온도에서 수행된다.
- [0146] 반응 챔버 내 압력은 일반적으로 약 $10\text{E}-9$ 토르 내지 약 760 토르, 또는 약 0.001 토르 내지 약 100 토르이다. 그러나, 주어진 특정 상황에서 당업자에 의해 결정될 수 있는 것처럼, 일부의 경우 압력은 이러한 범위보다 높거나 낮을 수 있다. 경우에 따라 반응기는 (열벽과 같은) 등온 조건이나 (냉벽과 같은) 비등온 조건에서 작동될 수 있다. 경우에 따라 반응기는 식각용 화학약품들과 상호 작용하지 않으며, 기판과 상호 작용하지 않을 수도 있다. 경우에 따라 반응기는 열벽, 냉벽, 및 심지어 온벽 타입의 반응 챔버를 포함할 수 있다.
- [0147] 표적 재료로서 지칭되기도 하는 식각될 재료를 포함하는 기판은 다양한 형태를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 기판은 집적 회로 작업 대상물이거나 다른 기판일 수 있다. 식각될 표적 재료는 기판 표면 상의 박막을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 표적 재료는 기판 상의 삼차원 구조 상의 박막이다. 식각될 박막이나 다른 재료를

포함하는 기판은 다양한 유형의 다른 재료를 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 기판은 식각 공정에 의해 표적화 된 재료 외에도 실리콘을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 식각 공정은 기판 상의, 또는 반응 챔버 내의 다른 재료에 대해 선택적이다. 일부 구현예에서, 제1 반응물만, 또는 제2 반응물만, 또는 제1 및 제2 반응물이 순환 방식으로 공급되어 선택도를 개선시킨다.

[0148] 일부 구현예에서, 식각될 표적 재료는 Ir, Ru, Rh, Mo, Cu, Sb, Al, Ti, Co, Ni, Ta, Al, Zr, Hf, 또는 W와 같은 금속을 포함한다. 일부 구현예에서, 식각될 재료는 W, WO₃, AlN, TiN, TiO₂, GaN, MoN, CoP, TaN, SiN, SiO_x, AlO_x, AlO₂, Al₂O₃, ZrO_x, ZrO₂, 및 HfO_x(예, HfO₂) 중 하나 이상을 포함한다. 일부 구현예에서, 식각될 재료는 금속 질화물 또는 금속 산화물 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0149] 일부 구현예에서, W, TiN, TiO₂, TaN, SiN, SiO_x, AlO_x, AlO₂, Al₂O₃, ZrO_x, ZrO₂, WO₃, AlN, HfO_x 및 HfO₂ 중 하나 이상을 포함하는 박막은 NbF₅ 및 CCl₄를 갖는 박막을 포함하는 기판을 교대 순차적으로 접촉시키는 단계를 포함하는 ALE 공정에 의해 식각된다. 일부 구현예에서, W, TiN, TiO₂, TaN, SiN, SiO_x, AlO_x, AlO₂, Al₂O₃, ZrO_x, ZrO₂, WO₃, AlN, HfO_x 및 HfO₂ 중 하나 이상을 포함하는 박막은, 제1 반응물 및 제2 반응물을 갖는 박막을 포함하는 기판을 교대 순차적으로 접촉시키는 단계를 포함하는 ALE 공정에 의해 식각되며, 여기서 제1 반응물 및 제2 반응물은 동일한 할라이드를 포함한다.

[0150] 일부 구현예에서, ALE 공정은 사이클당 약 0.01 Å 내지 약 5 Å의 평균 식각률을 갖는다. 식각률은 각각의 사이클 이후 제거된 재료의 양 또는 막의 두께로서 정의되며, 이는 실용상의 이유로 1회의 식각 사이클 후, 2회 초과, 3회의 식각 사이클 후, 5회 초과, 10회 초과, 20회 초과 또는 경우에 따라 50회 초과, 100회 초과, 200회 초과, 500회 초과 또는 경우에 따라 1,000회 초과, 2,000회 초과, 5,000회 초과 또는 경우에 따라 10,000회 초과, 20,000회 초과, 50,000회 초과 또는 경우에 따라 100,000회 초과, 200,000회 초과, 500,000회 초과 또는 경우에 따라 1,000,000회 초과, 2,000,000회 초과, 5,000,000회 초과 또는 경우에 따라 10,000,000회 초과, 20,000,000회 초과, 50,000,000회 초과 또는 경우에 따라 100,000,000회 초과, 200,000,000회 초과, 500,000,000회 초과 또는 경우에 따라 1,000,000,000회 초과, 2,000,000,000회 초과, 5,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 10,000,000,000회 초과, 20,000,000,000회 초과, 50,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 100,000,000,000회 초과, 200,000,000,000회 초과, 500,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 1,000,000,000,000회 초과, 2,000,000,000,000회 초과, 5,000,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 10,000,000,000,000회 초과, 20,000,000,000,000회 초과, 50,000,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 100,000,000,000,000회 초과, 200,000,000,000,000회 초과, 500,000,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 1,000,000,000,000,000회 초과, 2,000,000,000,000,000회 초과, 5,000,000,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 10,000,000,000,000,000회 초과, 20,000,000,000,000,000회 초과, 50,000,000,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 100,000,000,000,000,000회 초과, 200,000,000,000,000,000회 초과, 500,000,000,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 1,000,000,000,000,000,000회 초과, 2,000,000,000,000,000,000회 초과, 5,000,000,000,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 10,000,000,000,000,000,000회 초과, 20,000,000,000,000,000,000회 초과, 50,000,000,000,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 100,000,000,000,000,000,000회 초과, 200,000,000,000,000,000,000회 초과, 500,000,000,000,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 1,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 2,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 5,000,000,000,000,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 10,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 20,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 50,000,000,000,000,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 100,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 200,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 500,000,000,000,000,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 1,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 2,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 5,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 10,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 20,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 50,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 100,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 200,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 500,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 1,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 2,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 5,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 10,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 20,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 50,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 100,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 200,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 500,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 1,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 2,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 5,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 10,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 20,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 50,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 100,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 200,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 500,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 1,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 2,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 5,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 10,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 20,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 50,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 100,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 200,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 500,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 1,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 2,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 5,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 10,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 20,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 50,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 100,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 200,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 500,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 1,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 2,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 5,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 10,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 20,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 50,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과 또는 경우에 따라 100,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000회 초과, 200,000,000,000,000,0

[0151] 일부 구현예에서, 식각 선택도, 즉 표면이나 재료 또는 원하지 않는 표면이나 재료로부터 제거된 재료에 대한 원하는 표면이나 재료로부터 제거된 재료(두께, 질량 또는 원자량이나 분자량)의 비율은 약 2:1 초과, 약 3:1 초과, 약 5:1 초과, 약 7:1 초과, 약 10:1 초과, 약 15:1 초과, 약 20:1 초과, 약 30:1 초과, 약 50:1 초과, 약 100:1 초과, 약 1000:1 초과이다. 일부 구현예에서, 실질적인 양의 재료가 원하지 않는 표면이나 재료로부터 제거되지 않는다.

[0152] 일부 구현예에서, 제1 또는 제2 반응물의 유량은 2 sccm보다 더 많을 수 있거나 10 sccm보다 더 많을 수 있거나, 경우에 따라 심지어 50 sccm보다 더 많거나, 100 sccm보다 더 많거나 500 sccm보다 더 많을 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 반응물은 간헐적으로 흐른 반면, 제1 반응물은 반응 챔버 내로 연속적으로 흐를 수 있다.

[0153] 도 1은 ALE 방법의 구현예를 일반적으로 도시한 흐름도이다. 도 1에 도시된 ALE 방법은 제1 노출 단계(100), 제1 제거 단계(110), 제2 노출 단계(120), 및 제2 제거 단계(130)를 포함한다.

[0154] 일부 구현예에서, 식각 표적 재료를 갖는 기판은 반응 챔버에 놓여, 제1 노출 단계(100)에서 제1 기상 반응물에 노출된다. 일반적으로 식각 표적은 전술한 시간 동안 제1 기상 반응물에 노출된다. 일부 구현예에서, 펄스 시간은 약 0.1 초 내지 10 초, 또는 0.1 초 내지 5 초이다.

[0155] 제1 노출 단계(100) 이후, 과량의 제1 기상 반응물은 제1 제거 단계(110)에서 반응 챔버로부터 제거된다. 반응 챔버 내의 가스는 진공 펌프로 및/또는 반응기 내부의 가스를 아르곤이나 질소와 같은 불활성 가스로 교체함으로써 배출될 수 있다. 제거 단계(110)는 일반적으로 약 0.05 초 내지 20 초가 걸릴 수 있다. 그러나, 제거 단계는 필요에 따라 더 짧거나 더 적은 시간이 걸릴 수 있다.

[0156] 이어서, 기관은 제2 노출 단계(120)에서 제2 기상 반응물에 노출된다. 제2 반응물은 제1 기상 반응물과 동일한 것일 수 있다. 일반적으로, 식각 표적은 전술한 바와 같은 시간 동안, 예를 들어 약 0.1초 내지 10초 동안 제2 기상 반응물에 노출된다.

[0157] 제2 노출 단계(120) 이후, 과량의 제2 기상 할라이드 반응물 및 휘발성 반응 부산물은 제2 제거 단계(130)에서

반응 챔버로부터 제거된다. 일부 구현예에서, 제1 노출 단계(100), 제1 제거 단계(110), 제2 노출 단계(120), 및 제2 제거 단계(130)는, 표적 재료의 원하는 식각량이 얻어질 때까지 반복될 수 있는 ALE 식각 사이클(150)을 형성한다. 일부 구현예에서, 제1 노출 단계(100), 제1 제거 단계(110), 제2 노출 단계(120), 및 제2 제거 단계(130)는 10, 20, 50, 100, 200, 500, 또는 1000 사이클 이상 반복될 수 있다.

[0158] 일부 구현예에서, 식각 표적 재료는 W, Pt, Cu, Ni, Co, Ti, Zn, Nb, Mo, Ta 등과 같은 금속을 포함한다. 일부 구현예에서, 식각 표적 재료는 금속 질화물, 예를 들어 MoN, NbN, SiN, TiN, TaN, WN, AlN 등을 포함한다. 일부 구현예에서, 식각 표적 재료는 SiC, TiC, TaC, AlC, HfC, MoC, NbC 등과 같은 탄화물을 포함한다. 일부 구현예에서, 식각 표적 재료는 유전체 산화물과 같은 산화물, 예를 들어 AlO_x, ZrO_x, HfO_x, TiO_x, TaO_x, NbO_x, MoO_x, SiO_x, LaO_x 등을 포함한다. 일부 구현예에서, 식각 표적 재료는 2D 재료 및/또는 WS₂, MoS₂, TiS₂, SnS₂ 등과 같은 황을 포함한다. 일부 구현예에서, 식각 표적 재료는 TiON_x와 같은 금속 산질화물, WNC와 같은 금속 탄질화물, 산탄화물, 및 가령 Si, C, a-C 또는 그래핀 등과 같은 원소 기판을 포함한다.

[0159] 일부 구현예에서, 제1 반응물은 Nb, Ta, Mo 또는 W를 포함한다.

[0160] 도 2를 참조하여, 일부 구현예에 따르면, 반응 공간 내 기판 상의 식각 표적 박막으로서, W, TiN, TiO₂, TaN, SiN, SiO_x, AlO_x, AlO₂, Al₂O₃, ZrO_x, ZrO₂, WO₃, AlN, HfO_x 또는 HfO₂를 포함하는 박막은 적어도 하나의 식각 사이클(240)을 포함하는 ALE 공정에 의해 식각되며, 상기 식각 사이클은: 금속 염화 반응물이 기판 표면 상의 박막과 반응하여 흡착된 종을 형성하도록 기판을 여기된 종을 포함하지 않는 기상 금속 염화 반응물과 단계(200)에서 접촉시키는 단계; 과량의 금속 염화 반응물 및 반응 부산물이 있는 경우, 단계(210)에서 이들을 기판 표면으로부터 제거하는 단계; 기판을 반응성 종을 포함하지 않는 제2 염화 반응물과 단계(220)에서 접촉시킴으로써 흡착된 종을 식각 표적 박막의 원자를 포함하는 기상 반응 부산물로 전환시키는 단계; 과량의 제2 염화 반응물 및 반응 부산물이 있는 경우, 이들을 단계(230)에서 기판 표면으로부터 제거하는 단계; 및 상기 접촉 및 제거 단계를 단계(240)에서 선택적으로 반복하여 식각 표적 박막을 원하는 정도로 식각하는 단계를 포함한다.

[0161] 도 3을 참조하여, 일부 구현예에 따르면, 반응 공간 내 기판 상의 식각 표적 박막으로서, W, TiN, TiO₂, SiOC, SiCN, SiOCN, SiON, TaN, SiN, SiO_x, AlO_x, AlO₂, Al₂O₃, ZrO_x, ZrO₂, WO₃, AlN, HfO_x 또는 HfO₂를 포함하는 박막은 적어도 하나의 식각 사이클(340)을 포함하는 ALE 공정에 의해 식각되며, 상기 식각 사이클은: 기판을 기상 NbF₅와 단계(300)에서 접촉시키는 단계; 과량의 NbF₅ 및 반응 부산물이 있는 경우, 이들을 단계(310)에서 기판 표면으로부터 제거하는 단계; 기판을 기상 CCl₄와 단계(320)에서 접촉시키는 단계; 과량의 CCl₄ 및 반응 부산물을 단계(330)에서 기판 표면으로부터 제거하는 단계; 및 상기 접촉 및 제거 단계를 단계(340)에서 선택적으로 반복하여 식각 표적 박막을 원하는 정도로 식각하는 단계를 포함한다.

[0162] 도 4를 참조하여, 일부 구현예에 따르면, 반응 공간 내 기판 상의 식각 표적 박막으로서, W, TiN, TiO₂, TaN, SiN, SiO_x, AlO_x, AlO₂, Al₂O₃, ZrO_x, ZrO₂, WO₃, AlN, HfO_x 또는 HfO₂를 포함하는 박막은 적어도 하나의 식각 사이클(440)을 포함하는 ALE 공정에 의해 식각되며, 상기 식각 사이클은: 금속 할라이드 반응물이 기판 표면 상의 박막과 반응하여 흡착된 종을 형성하도록 기판을 여기된 종을 포함하지 않는 기상 금속 할라이드 반응물과 단계(400)에서 접촉시키는 단계; 과량의 금속 할라이드 반응물 및 반응 부산물이 있는 경우, 단계(410)에서 이들을 기판 표면으로부터 제거하는 단계; 기판을 반응성 종을 포함하지 않는 제2 유기 반응물과 단계(420)에서 접촉시킴으로써 흡착된 종을 식각 표적 박막의 원자를 포함하는 기상 반응 부산물로 전환시키는 단계; 과량의 제2 유기 반응물 및 반응 부산물이 있는 경우, 이들을 단계(430)에서 기판 표면으로부터 제거하는 단계; 및 상기 접촉 및 제거 단계를 단계(440)에서 선택적으로 반복하여 식각 표적 박막을 원하는 정도로 식각하는 단계를 포함한다.

[0163] 도 5를 참조하여, 일부 구현예에 따르면, 반응 공간 내 기판 상의 식각 표적 박막으로서, W, TiN, TiO₂, TaN, SiN, SiO_x, AlO_x, AlO₂, Al₂O₃, ZrO_x, ZrO₂, WO₃, AlN, HfO_x 또는 HfO₂를 포함하는 박막은 적어도 하나의 식각 사이클(540)을 포함하는 ALE 공정에 의해 식각되며, 상기 식각 사이클은: 금속 할라이드 반응물이 기판 표면 상의 박막과 반응하여 흡착된 종을 형성하도록 기판을 여기된 종을 포함하지 않는 기상 금속 할라이드 반응물과 단계(500)에서 접촉시키는 단계; 과량의 금속 할라이드 반응물 및 반응 부산물이 있는 경우, 단계(510)에서 이들을 기판 표면으로부터 제거하는 단계; 기판을 반응성 종을 포함하지 않는 제2 부가물 형성 반응물과 단계(520)에서 접촉시킴으로써 흡착된 종을 식각 표적 박막의 원자를 포함하는 휘발성 부가물로 전환시키는 단계; 과량의 제2 부가물 형성 반응물 및 반응 부산물이 있는 경우, 이들을 단계(530)에서 기판 표면으로부터 제거하는 단계; 및

상기 접촉 및 제거 단계를 단계(440)에서 선택적으로 반복하여 식각 표적 박막을 원하는 정도로 식각하는 단계를 포함한다.

[0164] 일부 구현예에 따르면, 반응 공간 내 기관 상의 식각 표적 박막으로서, Al_2O_3 , HfO_2 , TiO_2 또는 다른 금속 산화물을 포함하는 박막은 적어도 하나의 식각 사이클을 포함하는 ALE 공정에 의해 식각되며, 상기 식각 사이클은: 제1 반응물이 기관 표면 상의 박막과 반응하여 흡착된 종을 형성하도록 기관을 여기된 종을 포함하지 않는 금속 할라이드 또는 CCl_4 와 접촉시키는 단계; 과량의 제1 반응물 및 반응 부산물이 있는 경우, 이들을 기관 표면으로부터 제거하는 단계; 기관을 반응성 종을 포함하지 않는 1,4-디옥산을 포함하는 제2 유기 반응물과 접촉시킴으로써 흡착된 종을 식각 표적 박막의 원자를 포함하는 휘발성 부가물로 전환시키는 단계; 과량의 제2 유기 반응물 및 반응 부산물이 있는 경우, 이들을 기관 표면으로부터 제거하는 단계; 및 상기 접촉 및 제거 단계를 선택적으로 반복하여 식각 표적 박막을 원하는 정도로 식각하는 단계를 포함한다.

[0165] 실시예

[0166] (열적 및 자연 상태의) SiO_2 , TiN , TiO_x , TaN , AlO_x , AlN , ZrO_x 및 HfO_x 의 박막을 식각하기 위해 열적 ALE를 사용하였다. ALE 사이클은 관련된 막을 포함하는 기관을 NbF_5 및 CCl_4 와; NbF_5 및 CCl_4 와 H_2O 의 조합물과; NbF_5 및 CCl_4 와 O_3 의 조합물과; 또는 CCl_4 와만 교대 순차적으로 접촉시키는 단계를 포함하였다. 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 각각의 유형의 박막이 사이클당 약 0.1 Å 내지 약 1.8 Å 범위의 식각률로 식각되는 것이 관찰되었다. SiO_2 막 또는 SiO_x 또는 SiN_x 막의 식각은 관찰되지 않았다.

[0167] 표 1

반응물 1	반응물 2	반응 온도 °C	식각 속도(Å/사이클)						
			TiN	TiO _x	TaN	AlO _x	AlN	ZrO _x	HfO _x
NbF ₅	CCl ₄	458	~0.2	1.8	예 (0.5)	0.1 내지 1.6	예	0.4	0.1 내지 1.8
NbF ₅	CCl ₄ + H ₂ O	458	예	예	벌크 제거	예	예	예	예
NbF ₅	CCl ₄ + O ₃	458	예	예	벌크 제거	예	예	예	예
	CCl ₄	458	0.1	-	0.4	아니요	-	아니요	아니요

- 피 테스트

[0168]

[0169] 도 6은 열적 ALE 공정 이후의 SiO_2 , TiN , TiO_2 , SiN , TaN , ZrO_2 , 및 Al_2O_3 의 질량, 두께, 시트 저항의 차이를 도시하는 그래프이다. 각 재료의 박막을 포함하는 기관을 Pulsar 2000TM 반응기에 넣었다. 열적 ALE 사이클은 NbF_5 및 CCl_4 의 교대 순차적인 펄스를 포함하였다. 기관 온도는 약 450°C 서셉터 온도는 465°C 상판의 온도는 405°C였다. SiO_2 , TiN , TiO_2 , SiN , 및 TaN 막에 대한 1000회의 ALE 사이클 후, 및 ZrO_2 , Al_2O_3 및 TiO_2 막에 대한 100회의 사이클 후 질량, 두께 및 시트 저항을 측정하였다. TiN , TiO_2 , TaN , ZrO_2 , 및 Al_2O_3 에 대한 주목할만한 변화가 그래프로부터 관찰되었다. TiO_2 의 경우, 1000회의 식각 사이클 후의 막 두께는 약 40 nm 감소하여 전체 층이 소모되었다. 100회의 사이클 후, 두께는 약 20 nm 감소하였다. TaN 의 경우, 1000회의 사이클 후 질량은 약 22 mg 감소하였고 시트 저항은 약 11 Ω/□ 감소하였다. ZrO_2 의 경우, 100회의 사이클 후 두께는 약 5 nm 감소하였다. Al_2O_3 의 경우, 100회의 사이클 후 두께는 약 11 nm 감소하였다.

[0170] 도 7은 약 450°C의 반응 온도에서 NbF_5 및 CCl_4 로 다양한 횟수의 ALE 사이클을 수행한 후 TiN 및 TaN 막의 중량

및 시트 저항의 변화를 나타낸 그래프이다. 목시 검사를 통해 400회의 사이클 후 웨이퍼의 중심에서 20 nm의 TiN 막이 제거되었음을 확인하였다.

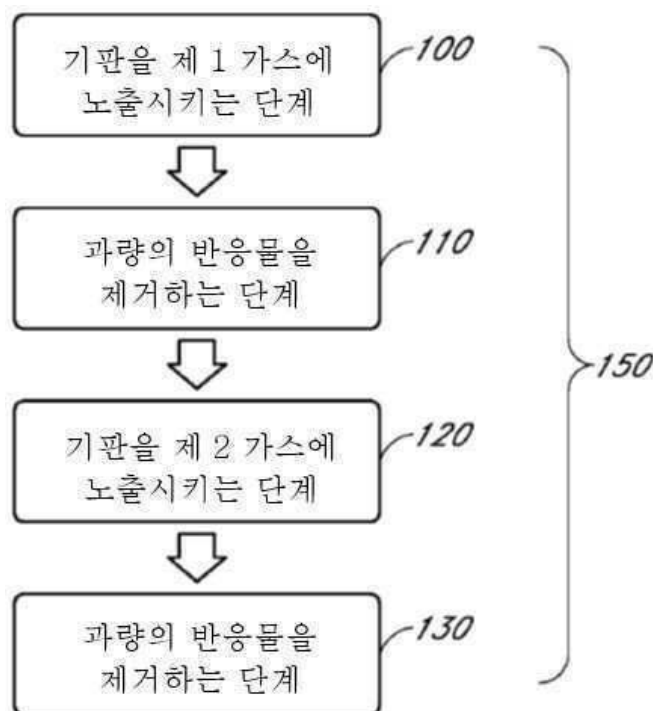
[0171] 도 8은 일부 구현예에 따른, 및 본원에 설명된 바와 같은 열적 원자층 증착 공정을 거친 후 표적인 AlN, TiN, HfO₂, 및 TaN 막의 제거된 질량(mg)을 나타내는 그래프이다. 각각의 표적 막을 각각의 공정에 대해 다양한 반응 온도 또는 식각 온도에서 식각하였다. 제1 반응물로서 NbF₅를 포함하고 제2 반응물로서 트리에틸알루미늄(TEA) 또는 트리메틸알루미늄(TMA)을 포함하는 원자층 증착 공정이 표적인 TaN 및 AlN 막으로부터 질량 제거를 야기한다는 것이 예상 외로 밝혀졌다.

[0172] 도 9는 일부 구현예에 따른, 및 본원에 설명된 바와 같은 다양한 열적 원자층 증착 공정을 거친 후 표적인 TiN, AlN, AlO_x, HfO_x, TaN, SiN, 및 열산화막의 제거된 질량(mg)을 나타내는 그래프이다. 각각의 표적 막을 각각의 공정에 대해 다양한 식각 온도에서 식각하였다. 제1 및 제2 반응물로서 NbF₅ 및 TEA를 포함하는 열적 ALE 공정, 제1 및 제2 반응물로서 TEA 및 CCl₄를 사용하는 ALE 공정, 및 반응물로서 NbF₅, TEA, 및 CCl₄를 사용하는 ALE 공정은 표적 막으로부터 질량 제거를 야기한다는 것이 예상 외로 밝혀졌다.

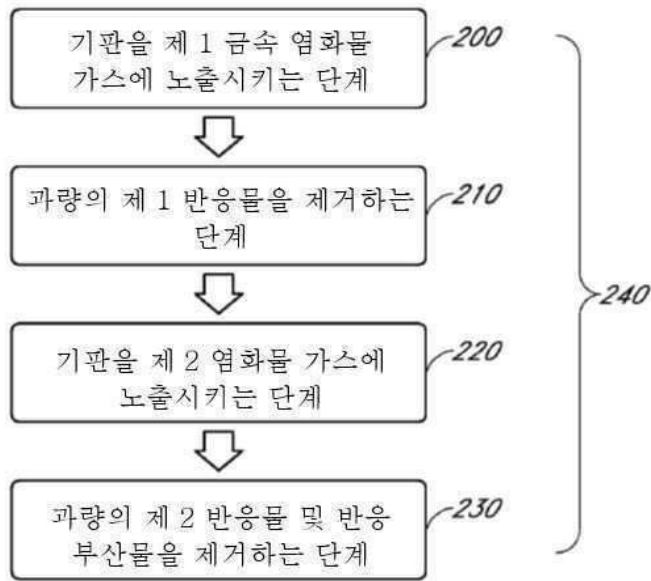
[0173] 당업자는 본 발명의 사상을 벗어나지 않고 다양한 변형과 변경이 만들어질 수 있음을 이해할 것이다. 첨부된 청구 범위에 의해 정의된 바와 같이, 모든 변형 및 변경은 본 발명의 범주에 속하도록 의도된다.

도면

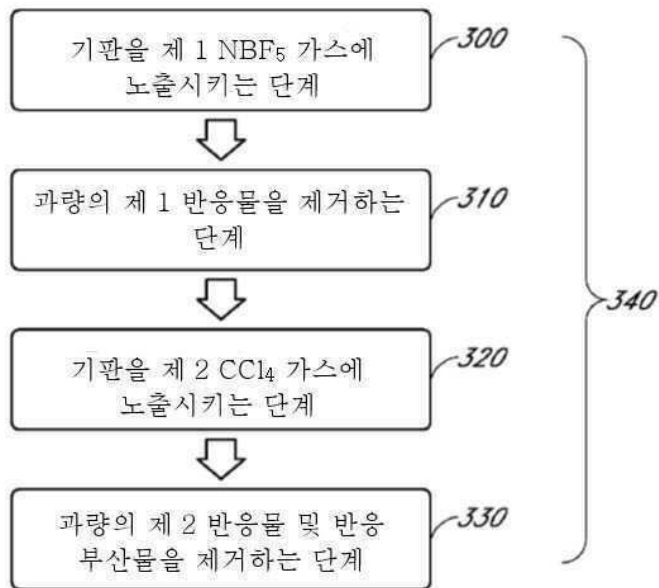
도면1



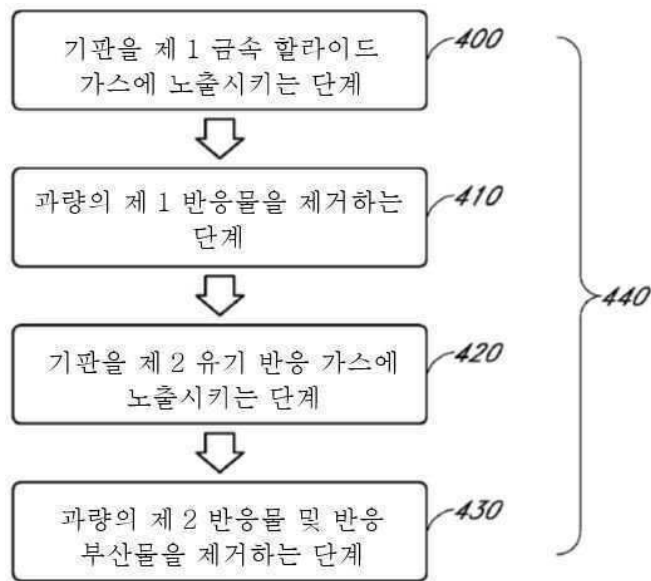
도면2



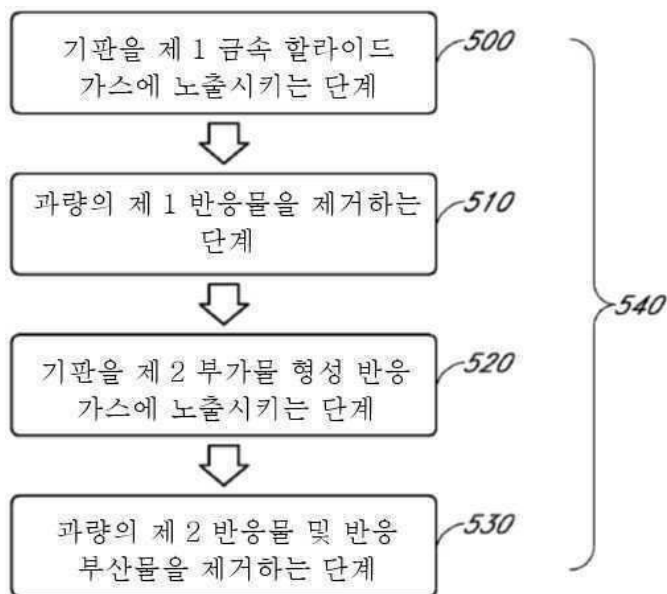
도면3



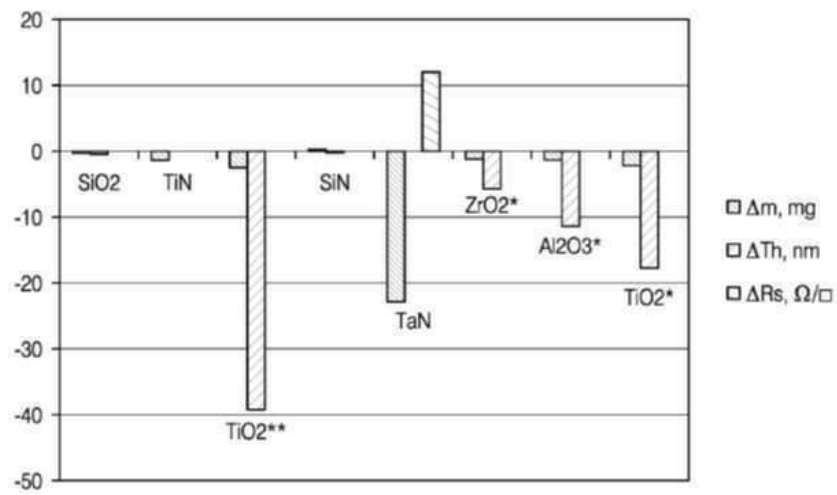
도면4



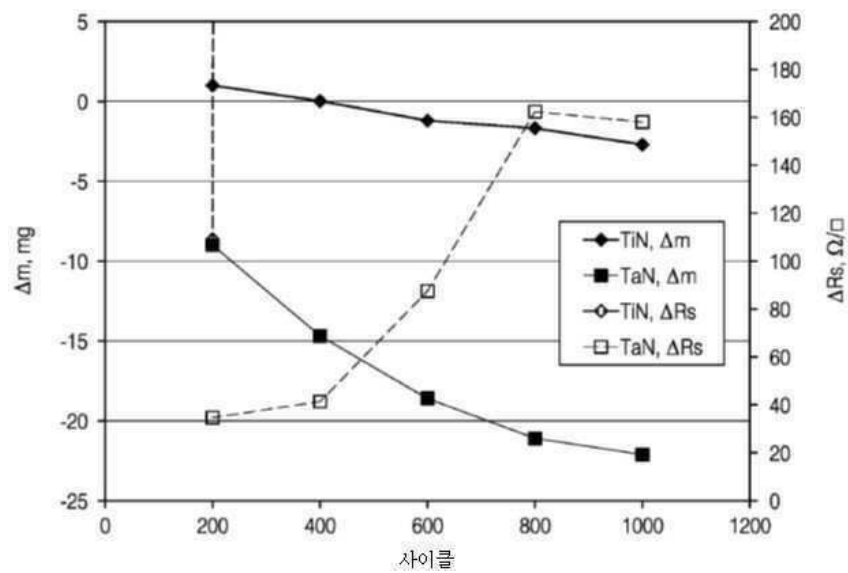
도면5



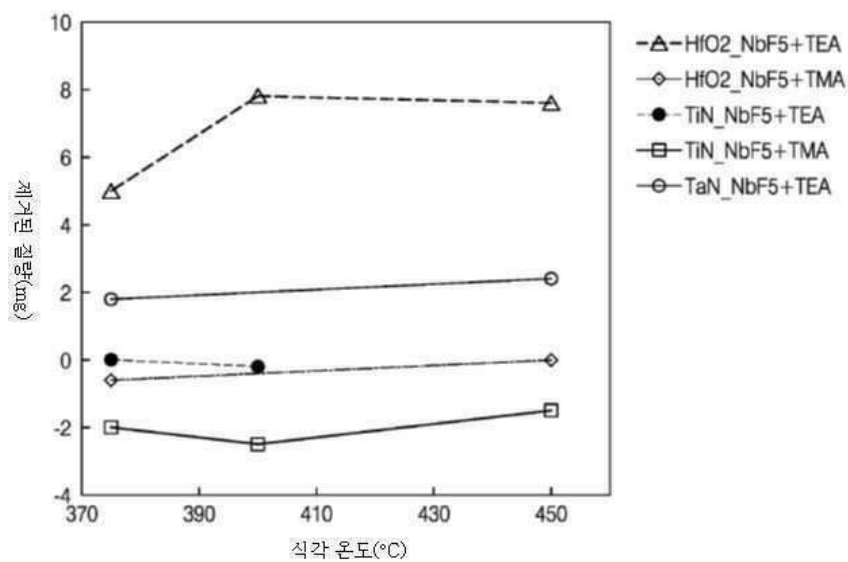
도면6



도면7



도면8



도면9

