



등록특허 10-2400322



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년05월20일  
(11) 등록번호 10-2400322  
(24) 등록일자 2022년05월17일

(51) 국제특허분류 (Int. Cl.)	(73) 특허권자
<i>C09K 13/00</i> (2006.01) <i>C23C 16/44</i> (2006.01)	더 케무어스 컴퍼니 에프씨, 엘엘씨
<i>C23G 5/00</i> (2006.01) <i>H01L 21/3065</i> (2006.01)	미국 델라웨어 19899, 월밍턴, 마켓 스트리트
<i>H01L 21/311</i> (2006.01)	1007
(52) CPC특허분류	(72) 발명자
<i>C09K 13/00</i> (2013.01)	펭, 생
<i>C23C 16/4405</i> (2013.01)	미국 19707 델라웨어주 호케신 캐보트 드라이브
(21) 출원번호 10-2016-7017394	549
(22) 출원일자(국제) 2014년12월22일	로, 게리
심사청구일자 2019년12월18일	미국 19702 델라웨어주 뉴어크 로베르트 레트 웨
(85) 번역문제출일자 2016년06월29일	이 5
(65) 공개번호 10-2016-0105407	요시마사, 오오사끼
(43) 공개일자 2016년09월06일	일본 132-0061 도쿄 고또-구 도요수 3-6-5-116
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/071927	(74) 대리인
(87) 국제공개번호 WO 2015/103003	양영준
국제공개일자 2015년07월09일	
(30) 우선권주장	
61/921,594 2013년12월30일 미국(US)	
(56) 선행기술조사문현	
KR1020030051786 A*	
(뒷면에 계속)	
전체 청구항 수 : 총 22 항	심사관 : 이동우
(54) 발명의 명칭 챔버 세정 및 반도체 식각 기체	

**(57) 요 약**

본 발명은, 특히 활성화된 기체 혼합물을 사용함으로써 화학 증착 챔버의 내부로부터 표면 침착물을 제거하는 방법을 포함하는 식각 응용에 있어서, CVD 반도체 제조용 기체로서 유용한 플루오로올레핀 조성물, 및 반도체 표면의 식각 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C23G 5/00* (2013.01)  
*H01L 21/3065* (2013.01)  
*H01L 21/31116* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020050043601 A\*  
KR1020070037434 A\*  
KR1020110125263 A\*  
KR1020130036320 A\*  
WO2013015033 A1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

제1 플루오로올레핀 및 제2 플루오로올레핀을 포함하는 식각 기체를 사용하여 반도체 상의 필름을 식각하는 단계를 포함하며,

상기 제1 플루오로올레핀은 시스-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐이고 상기 제2 플루오로올레핀은 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부틴인, 반도체 제조 공정 챔버의 작동 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 필름을 식각하는 단계가

반도체에 포토마스크를 전사하여 차폐된 표면 및 노출된 표면을 생성시키는 단계,

상기 식각 기체의 플라스마를 형성하는 단계, 및

반도체의 노출된 표면을 플라스마에 노출시켜 반도체의 노출된 표면의 부분들을 제거하여 반도체의 식각된 표면을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 제2 식각 기체를 형성하는 단계, 제2 식각 기체를 활성화하여 제2 플라스마를 형성하는 단계, 제2 플라스마를 식각된 표면 상에 침착시켜 반도체의 식각된 표면 상에 중합체 층을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 4

제2항에 있어서, 상기 필름이 산화규소, 질화갈륨, 질화규소, 산질화규소, 탄질화규소, 질화텅스텐, 질화티타늄, 및 질화탄탈륨으로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 5

제2항에 있어서, 식각 기체로부터 플라스마를 형성하는 단계가 원격 챔버 내에서, 또는 공정 챔버 내에서 수행되는 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 식각 기체가 산소를 약 1:1 이상인 산소 : 플루오로올레핀의 몰비로 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 7

제5항에 있어서, 공정 챔버 내의 압력이 30 토르 이하인 방법.

#### 청구항 8

제5항에 있어서, 원격 챔버 내의 압력이 0.5 토르 내지 50 토르인 방법.

#### 청구항 9

산소, 제1 플루오로올레핀, 및 제2 플루오로올레핀을 포함하는 기체 혼합물을 활성화하며, 상기 기체 혼합물 내의 플루오로올레핀의 몰 백분율은 약 5% 내지 약 99%인 단계, 및 상기 활성화된 기체 혼합물을 표면 침착물과 접촉시킴으로써 상기 침착물의 적어도 일부를 제거하는 단계를 포함하며; 상기 제1 플루오로올레핀은 시스-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐이고 상기 제2 플루오로올레핀은 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부틴인, 공정 챔버 내에서 표면으로부터 표면 침착물을 제거하는 방법.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 상기 공정 챔버가 전자 소자의 제작에 사용되는 침착 챔버의 내부인 방법.

#### 청구항 11

제9항에 있어서, 상기 기체 혼합물을 활성화하는 단계가 원격 챔버 내에서 일어나는 방법.

#### 청구항 12

제1 플루오로올레핀 및 제2 플루오로올레핀을 포함하는 식각 기체를 사용하여 반도체 상의 필름을 식각하는 단계를 포함하며,

상기 제1 플루오로올레핀은 트랜스-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐이고 상기 제2 플루오로올레핀은 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부틴인, 반도체 제조 공정 챔버의 작동 방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, 필름을 식각하는 단계가

반도체에 포토마스크를 전사하여 차폐된 표면 및 노출된 표면을 생성시키는 단계,

상기 식각 기체의 플라스마를 형성하는 단계, 및

반도체의 노출된 표면을 플라스마에 노출시켜 반도체의 노출된 표면의 부분들을 제거하여 반도체의 식각된 표면을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 제2 식각 기체를 형성하는 단계, 제2 식각 기체를 활성화하여 제2 플라스마를 형성하는 단계, 제2 플라스마를 식각된 표면 상에 침착시켜 반도체의 식각된 표면 상에 중합체 층을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 15

제13항에 있어서, 상기 필름이 산화규소, 질화갈륨, 질화규소, 산질화규소, 탄질화규소, 질화텅스텐, 질화티타늄, 및 질화탄탈륨으로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 16

제13항에 있어서, 식각 기체로부터 플라스마를 형성하는 단계가 원격 챔버 내에서, 또는 공정 챔버 내에서 수행되는 방법.

#### 청구항 17

제12항에 있어서, 식각 기체가 산소를 약 1:1 이상인 산소 : 플루오로올레핀의 몰비로 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 18

제16항에 있어서, 공정 챔버 내의 압력이 30 토르 이하인 방법.

#### 청구항 19

제16항에 있어서, 원격 챔버 내의 압력이 0.5 토르 내지 50 토르인 방법.

#### 청구항 20

산소, 제1 플루오로올레핀, 및 제2 플루오로올레핀을 포함하는 기체 혼합물을 활성화하며, 상기 기체 혼합물 내의 플루오로올레핀의 몰 백분율은 약 5% 내지 약 99%인 단계, 및 상기 활성화된 기체 혼합물을 표면 침착물과 접촉시킴으로써 상기 침착물의 적어도 일부를 제거하는 단계를 포함하며; 상기 제1 플루오로올레핀은 트랜스-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐이고 상기 제2 플루오로올레핀은 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부틴인, 공정 챔버 내에서 표면으로부터 표면 침착물을 제거하는 방법.

#### 청구항 21

제20항에 있어서, 상기 공정 챔버가 전자 소자의 제작에 사용되는 침착 챔버의 내부인 방법.

## 청구항 22

제20항에 있어서, 상기 기체 혼합물을 활성화하는 단계가 원격 챔버 내에서 일어나는 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001]

본 발명은 반도체 식각과 같은 반도체 제조 응용에 유용하고 CVD 및 PECVD 챔버 내의 표면 침착물을 제거하기 위한 세정 기체로서 유용한 퍼플루오로알킨 조성물에 관한 것이다. 추가로 본 발명은, 챔버 내에서, 또는 원격 챔버 내에서 기체 혼합물을 활성화함으로써 생성시킨 활성화된 기체 혼합물 - 기체 혼합물은 플루오로올레핀, 예를 들어 퍼플루오로알킨, 및 산소를 포함함 - 을 사용함으로써 화학 증착 챔버의 내부로부터 표면 침착물을 제거하는 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002]

식각 기체 및 세정 기체는 반도체를 제조하기 위한 것이다. 예를 들어, 화학 증착(CVD: chemical vapor deposition) 및 플라스마 화학 증착(PECVD: plasma enhanced chemical vapor deposition) 챔버를 정기적으로 세정하여 챔버 벽 및 압반으로부터 침착물을 제거할 필요가 있다. 세정 주기 중에 챔버가 활용되지 않으므로, 이 세정 공정은 챔버의 생산 능력을 감소시킨다. 세정 공정은, 예를 들어, 반응물 기체를 배기시키고 그들을 세정 기체로 대체하는 단계, 그 기체를 활성화하는 단계에 이어서, 불활성 운반 기체를 사용하여 챔버로부터 세정 기체를 제거하는 플러싱 단계를 포함할 수 있다. 세정 기체는 전형적으로 내부 표면으로부터 오염물 축적을 식각하는 단계에 의해 작동하므로, 세정 기체의 식각 속도는 기체의 유용성 및 상용에 있어서 중요한 파라미터이며, 일부 세정 기체는 또한 식각 기체로서 사용될 수 있다. 부가적으로, 현재의 세정 기체는 높은 지구 온난화 지수를 가진 상당한 양의 성분을 갖는다. 예를 들어, 미국 특허 제6,449,521호에는 54% 산소, 40% 퍼플루오로에탄, 및 6%  $NF_3$ 의 혼합물이 CVD 챔버용 세정 기체로서 개시되어 있다. 그러나, 퍼플루오로에탄은 20 년의 시평에서 대략 6200, 그리고 500 년의 시평에서 14000으로 추산되는 상대적으로 높은 GWP를 갖는다. 다른 세정 기체는  $C_3F_8$ 을 포함하며, 이 또한 상당한 지구 온난화 지수를 갖는다. 다른 기체는, 예를 들어, 불포화 불소 함유 산화물, 예를 들어 헥사플루오로프로펜 옥사이드( $CF_3COCF_2$ ), 퍼플루오로프로판-다이알( $CFOCF_2CF_3$ ), 트라이플루오로메탄올( $CF_3OH$ ), 다이플루오로메탄올( $CHF_2OH$ ), 다이플루오로옥시플루오로메탄( $CHF_2OF$ ), 퍼플루오로다이에틸 에테르( $C_2F_5OC_2F_5$ ), 1,1,3,3-테트라플루오로다이메틸 에테르( $CHF_2OCHF_2$ ) 등을 개시하는 미국 특허 제6,242,359호에 기재된 것들을 포함한다. 또한, 심지어 공정이 최적화된 경우에도, 세정 기체의 방출 가능성성이 있다. 마지막으로, 이들 기체의 화학적 안정성을 고려하면, 그들의 활성화는 에너지 집약적일 수 있다. 다양한 반응기가 식각 및 세정 기체를 사용하는 반도체 제조에 유용하다.

[0003]

식각 기체는 반도체 내로 구조를 식각하기 위해 사용된다. 기체를 챔버 내로 도입하고, 플라스마로 전환한 후, 플라스마를 차폐된 반도체의 노출된 표면과 반응시켜 기체 상에 침착된 필름으로부터 노출된 재료를 제거한다. 기체는 특정 기체 위의 주어진 필름에 대해 선택적일 수 있다. 예를 들어,  $CF_4/O_2$ ,  $SF_6$ , 및  $CHF_3$ 를 사용하여 폴리실리콘(polysilicon)을 식각할 수 있고,  $CF_4$ ,  $CF_4/O_2$ , 및  $CH_2F_2$ 를  $Si_3N_4$  필름의 식각에 사용할 수 있다.

[0004]

그러나, 이들 기체는 상대적으로 많은 양의 독성 폐기 기체를 발생시킬 수 있으며, 이는 세정 또는 식각 기체 자체의 GWP 외에 부가적인 GWP 또는 환경, 건강, 및 안전성(EHS: Environmental, Health, and Safety) 문제를 제기할 수 있음이 이해된다. 따라서, 기존의 기체보다 더 낮은 GWP 및 ESH 영향 및 높은 식각 속도를 갖는 효과적이고 저가인 세정/식각 기체를 이용하여, CVD 반응기의 세정 및 작동에 의해 야기되는 지구 온난화의 피해를 감소시킬 필요성이 당업계에 존재한다.

### 발명의 내용

[0005]

본 발명은, 미반응 기체가 방출되더라도 그들이 감소된 환경 영향을 갖도록, 낮은 EHS 및 GWP를 갖는 세정 또는 식각 기체 혼합물을 제공한다. 본 발명의 일 태양에서, 본 발명은 하나 이상의 플루오로올레핀 및 산소를 포함하는 식각 기체 혼합물을 포함하며, 여기서 플루오로올레핀은  $CHF=CF_2$ ,  $Z-CF_3-CF=CHF$ ,  $Z-CF_3-CF=CHF$ ,  $CF_3-CH=CF_2$ ,  $CF_3-CF=CH_2$ ,  $CF_3-CH=CHF$ ,  $CF_2=CH-CHF$ ,  $CF_2=CF-CF_3$ ,  $Z-CF_3-CH=CH-CF_3$ ,  $E-CF_3-CH=CHCF_3$ ,  $CF_3-CF_2-$

CH=CHF, CF<sub>3</sub>-CF<sub>2</sub>-CH=CHF, CH<sub>2</sub>=CF-CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub>-CF=CF-CHF<sub>2</sub>, Z- CF<sub>3</sub>-CF=CF-CF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>-CF=CH-CF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>-CF=CH-CF<sub>3</sub>, CHF=CF-CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>=CF-CHF-CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>=CF-CF=CF<sub>2</sub>, CHF=C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>=C(CF<sub>3</sub>)(CHF<sub>2</sub>), CF<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>=CF-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>=CF-CHF-CH<sub>2</sub>F, CF<sub>2</sub>=CFCH<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>, CHF=CF-CHF-CHF<sub>2</sub>, CHF<sub>2</sub>-CF=CH-CHF<sub>2</sub>, CHF<sub>2</sub>-CF=CF-CH<sub>2</sub>F, CHF<sub>2</sub>-CF=CF-CH<sub>2</sub>F, CHF<sub>2</sub>-CH=CF-CHF<sub>2</sub>, CHF<sub>2</sub>-CH=CF-CHF<sub>2</sub>, 및 CF<sub>3</sub>C=CCF<sub>3</sub>, CHC<sub>1</sub>=CH-CF<sub>3</sub>로 본질적으로 구성된 군으로부터 선택된다. 본 발명은 또한 이를 기체를 식각 기체로서 사용하는 방법을 제공한다 - 기체는 반도체 상의 필름을 식각하기 위해 사용됨 -. 대안에서, 부가적 기체 및 산소를 이용하여, 본 발명은 기체를 사용하여 공정 챔버로부터 침착물을 제거하는 방법을 제공한다. 본 발명은 또한, 원격 챔버 내에서, 또는 공정 챔버 내의 원위치에서(*in situ*) 기체를 활성화하는 단계 - 기체 혼합물은 산소 공급원 및 하이드로플루오로올레핀을 포함함 -, 및 활성화된 기체를 표면 침착물을 제거하기에 충분한 시간 동안 상기 침착물과 접촉시키는 단계를 포함하는, 공정 챔버의 재료의 침착물의 세정 방법을 포함한다. 기체 혼합물이 약 800 내지 3,000 K의 중성 온도에 도달하여 활성화된 기체 혼합물을 형성하도록 충분한 시간 동안 충분한 전력을 사용하여 RF 공급원에 의해, 또는 대안적으로 기체를 활성화하기 위한 글로우 방전(glow discharge)을 사용하여, 상기 기체 혼합물을 활성화할 수 있으며, 그 후에 상기 활성화된 기체 혼합물을 표면 침착물과 접촉시킴으로써 상기 표면 침착물의 적어도 일부를 제거한다. 기체 혼합물은 불소 %가 65% 이상인 최대 4개의 탄소(C<sub>4</sub>)를 갖는 하이드로플루오로올레핀을 포함한다. 기체 혼합물은 또한 60% 이하의 H 대 F 비의 비율을 가질 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0006]

본 발명으로 제거되는 표면 침착물은 화학 증착(CVD) 또는 플라스마 화학 증착(PECVD) 또는 유사한 공정에 의해 통상적으로 침착되는 재료를 포함한다. 이러한 재료는, 제한 없이, 질화규소, 산질화규소, 탄질화규소(SiCN), 봉질화규소(silicon boronitride)(SiBN), 및 질화금속, 예를 들어 질화텅스텐, 질화티타늄, 또는 질화탄탈륨과 같은 질소-함유 침착물을 포함한다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 바람직한 표면 침착물은 질화규소이다.

[0007]

본 발명의 일 실시 형태에서는, 전자 소자의 제작에 사용되는 공정 챔버의 내부로부터 표면 침착물이 제거된다. 이러한 공정 챈버는 CVD 챔버 또는 PECVD 챔버일 수 있을 것이다. 본 발명의 다른 실시 형태는 금속으로부터의 표면 침착물의 제거, 플라스마 식각 챈버의 세정, 및 웨이퍼로부터의 N-함유 박막의 제거를 포함하지만 이로 제한되지 않는다. 일 실시형태에서는 기체를 식각 응용에 사용한다. 예를 들어, 미국 특허 제8,187,415호(본 명세서에 참고로 포함됨)에는 식각 및 세정 기체 성분을 위한 다중 입구를 가진 공정 챔버를 갖는 반응기가, "반도체 웨이퍼와 같은 제품의 플라스마 식각(plasma enhanced etching)을 위한 플라스마 식각 반응기는 공정 챔버를 정의하는 하우징, 가공 중에 챔버 내부에 제품을 지지하도록 구성되고 플라스마 바이어스 전력 전극(plasma bias power electrode)을 포함하는 제품 지지체를 포함한다. 반응기는 주성분이거나 순수한 산소 기체를 수용하도록 커플링된 제1 공정 기체 입구 및 중합화 식각 공정 기체를 수용하도록 커플링된 제2 공정 기체 입구를 추가로 포함한다. 반응기는 제1 공정 기체 입구로부터 공정 기체를 수용하고 공정 기체를 챔버 내로 제품 위에 분배하도록 구성된 중심 원형 기체 분산기(center circular gas disperser), 및 제2 공정 기체 입구로부터 공정 기체를 수용하고 복수의 내측 주입 포트를 통해 공정 기체를 챔버 내로 제품 위에 분배하도록 구성된 중심 기체 분산기에 중심을 두는 내측 환상 기체 분산기(inner annular gas disperser)를 포함하는 실링 플라스마 공급원 전력 전극(ceiling plasma source power electrode)을 갖는다."고 기재되어 있다.

[0008]

일 실시 형태에서, 본 발명의 공정은 세정 기체 혼합물이 원격 챔버 내에서 활성화되는 활성화 단계를 포함한다. 공급 기체의 큰 분율의 해리를 달성할 수 있게 하는 임의의 수단, 예를 들어 무선 주파수(RF: radio frequency) 에너지, 직류(DC: direct current) 에너지, 레이저 조사, 및 마이크로파 에너지에 의해 활성화를 수행할 수 있다. 본 발명의 일 실시 형태는, 플라스마가 환상체 구성을 가지며 변압기의 보조로서 작용하는 변압기 결합 유도 결합 저주파 RF 전원(transformer coupled inductively coupled lower frequency RF power source)을 사용하는 것이다. 저주파 RF 전력의 사용은 용량 결합(capacitive coupling)에 대해 유도 결합을 향상시키는 자기 코어의 사용을 가능하게 함으로써; 원격 플라스마 공급원 챔버 내부의 수명을 제한하는 과도한 이온 충돌 없이 플라스마에 대한 더 효율적인 에너지 전달을 가능하게 한다. 본 발명에 사용되는 전형적인 RF 전력의 주파수는 1000 kHz 미만이다. 본 발명의 다른 실시 형태에서 전원은 원격 마이크로파, 유도 결합 또는 용량 결합 플라스마 공급원이다. 본 발명의 또 다른 실시 형태에서는, 글로우 방전을 사용하여 기체를 활성화 한다.

[0009]

세정 기체 혼합물의 활성화는 활성화된 기체 혼합물을 형성하기에 충분한 시간 동안 충분한 전력을 사용한다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 활성화된 기체 혼합물의 중성 온도는 대략 약 1000 내지 3,000 K 이상이다. 생성

되는 플라스마의 중성 온도는 원격 챔버 내의 기체 혼합물의 체류 시간 및 전력에 따라 달라진다. 소정의 전력 입력 및 조건 하에, 체류 시간이 더 길면 중성 온도가 더 높을 것이다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 활성화된 기체 혼합물의 바람직한 중성 온도는 약 3,000 K 초과이다. 적절한 조건 하에(전력, 기체 조성물, 기체 압력, 및 기체 체류 시간을 고려함), 약 1000 내지 5,000 K 이상의 중성 온도가 달성될 수 있다.

[0010] 표 1은 식각 기체 응용에 유용한 하이드로플루오로올레핀(HFO)을 포함하는 플루오로올레핀을 기술한다. 바람직한 HFO는 최대 4개의 탄소(C4)를 가지며 불소 %가 65% 이상이다(F% >65%). 바람직하게는, HFO의 H 대 F 비는 60% 이하이다. 바람직하게는, HFO는 0.1 내지 3 : 1.0 내지 0.1의 HFO/02 비율로 산소와 블렌딩되거나 기존의 식각/세정 기체와 블렌딩되거나, 양자 모두와 블렌딩될 수 있다. 바람직하게는, 블렌드를 아르곤, 헬륨, 또는 질소와 같은 운반 기체와 추가로 혼합한다.

[표 1]

F%>65% 및 HF 비 <60%인 HFO(최대 C4)	MW	%F	H/F 비	F/C 비	B.p(C)
HFO-1123	CHF=CF2	82.0	69%	33.3%	1.7
Z-HFO-1225ye	Z-CF3-CF=CHF	132.0	72%	20.0%	1.7
Z-HFO1225ye	Z-CF3-CF=CHF	132.0	72%	20.0%	1.7
HFO-1225zc	CF3-CH=CF2	132.0	72%	20.0%	1.3
HFO-1234YF	CF3-CF=CH2	114.0	67%	50.0%	1.3
HFO-E-F1234ZE	CF3-CH=CHF	114.0	67%	50.0%	1.3
HFO-Z-F1234ze	CF2=CH-CHF	114.0	67%	50.0%	2.0
HFO-1216	CF2=CF-CF3	150.0	76%	50.0%	1.5
HFO-Z-1336mzz	CF3CH=CH-CF3(Z 이성체)	164.0	70%	33.3%	1.5
HFO-E-1336mzz	CF3-CH=CHCF3(E-이성체)	164.0	70%	33.3%	1.5
HFO-Z-1336ze	CF3-CF2-CH=CHF(Z 이성체)	164.0	70%	33.3%	1.5
HFO-E-1336ze	CF3-CF2-CH=CHF(E 이성체)	164.0	70%	33.3%	1.5
HFO-1336yf	CH2=CF-CF2-CF3	164.0	70%	33.3%	1.5
HFO-1336ppy	CHF2-CF=CF-CHF2	164.0	70%	33.3%	2.0
Z-PFC-1318my	CF3-CF=CF-CF3(Z 이성체)	200.0	76%	0.0%	2.0
E-PFC-1318my	CF3-CF=CF-CF3(E 이성체)	200.0	76%	0.0%	1.8
E-HFOC-1327myz	CF3-CF=CH-CF3(E 이성체)	182.0	73%	14.3%	1.8
F-HFOC-1327myz	CF3-CF=CH-CF3(Z 이성체)	182.0	73%	14.3%	1.8
E-HFO-1327ye	CHF=CF-CF2-CF3(E 이성체)	182.0	73%	14.3%	1.8
Z-HFO-1327ye	CHF=CF-CF2-CF3(Z 이성체)	182.0	73%	14.3%	1.8
HFO-1327cze	CF2=CF-CHF-CF3	182.0	73%	14.3%	1.8
HFO-1327et	CHF=C(CF3)2	182.0	73%	14.3%	1.8
HFO-1327	CF2=C(CF3)(CHF2)	182.0	73%	14.3%	1.3
HFO-1345czf	CF2=CH-CH2-CF3	146.1	65%	60%	1.3
HFO-1345fyc	CH2=CF-CF2-CHF2	146.1	65%	60%	1.3
HFO-1345cye	CF2=CF-CHF-CH2F	146.1	65%	60%	1.3
HFO-1345cyf	CF2=CFCH2CHF2	146.1	65%	60%	1.3
HFO-1345eye	CHF=CF-CHF-CHF2	146.1	65%	60%	1.3
HFO-1345pyz	CHF2-CF=CH-CHF2	146.1	65%	60%	1.3
E-HFO-1345ppy	CHF2-CF=CF-CH2F	146.1	65%	60%	1.3
Z-HFO-1345ppy	CHF2-CF=CF-CH2F CHF2-CH=CF-CHF2(E 이성체)	146.1	65%	60%	1.3
E-HFO-1345zy	CHF2-CH=CF-CHF2(Z 이성체)	146.1	65%	60%	1.3
Z-HFO-1345zy	CHF2-CH=CF-CHF2(Z 이성체)	146.1	65%	60%	1.5
PFBY2	CF3C=CCF3	162.0	70%	0%	1.5
HFO-1233zd	CHCl=CH-CF3	130	67%	50%	1.3
					19

[0012]

하이드로클로로플루오로올레핀, 예를 들어 HFO-1233zd, 1-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로펜 또한 하이드로플루오로올레핀으로서 사용할 수 있다.

[0014]

활성화된 기체는 공정 챔버의 외부에 있지만 공정 챔버에 매우 근접한 별도의 원격 챔버 내에서 형성될 수 있다. 본 발명에서, 원격 챔버는 활성화된 기체 플라스마가 발생할 수 있는, 세정 또는 공정 챔버 이외의 챔버를 지칭하며, 공정 챔버는 표면 침착물이 위치하는 챔버를 지칭한다. 원격 챔버로부터 공정 챔버로 활성화된

기체의 전달을 가능하게 하는 도관 또는 다른 수단에 의해 원격 챔버가 공정 챔버에 연결된다. 예를 들어, 이 송관(transport passage)은 짧은 연결 튜브 및 CVD/PECVD 공정 챔버의 샤워헤드(showerhead)를 포함할 수 있다. 원격 챔버 및 원격 챔버를 공정 챔버와 연결하는 수단은 활성화된 기체 혼합물을 함유할 수 있는 것으로 본 기술 분야에 공지된 재료로 작용된다. 예를 들어, 세라믹, 알루미늄, 및 양극처리 알루미늄이 챔버 성분에 통상적으로 사용된다. 간혹  $Al_2O_3$ 를 내부 표면 상에 코팅하여 표면 재결합(surface recombination)을 감소시킨다. 본 발명의 다른 실시 형태에서는, 활성화된 기체 혼합물이 공정 챔버 내에서 직접 형성될 수 있다.

[0015] 활성화된 기체를 형성하기 위해 활성화되는 식각 기체 또는 식각 기체 혼합물은 하나 이상의 플루오로올레핀을 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 식각 기체 또는 식각 기체 혼합물은 활성화되어 플라스마를 형성하는, 반도체 제조에 사용되는 기체 또는 기체의 혼합물로서 정의된다 - 플라스마는 반도체 표면을 식각하는 단계, 반도체 표면 상에 중합체 층을 침착시키는 단계, 또는 반도체 제조에 사용되는 장치의 공정 챔버를 세정하는 단계에 사용될 수 있음 -. 표면을 식각하거나 챔버를 세정하기 위해 사용되는 경우, 식각 기체는 산소 공급원, 질소 공급원, 또는 무기 불소 공급원을 추가로 포함할 수 있다. 전형적인 무기 불소 공급원은  $NF_3$  및  $SF_6$ 를 포함한다. 본 발명의 플루오로올레핀은 C 및 F를 포함하고 하나 이상의 불포화 부위, 즉, 탄소 탄소 이중 또는 삼중 결합을 포함하는 화합물로서 정의된다. 마찬가지로 본 발명의 하이드로플루오로올레핀은 본 명세서에서 C, H, 및 F를 포함하고 적어도 불포화 부위, 즉, 탄소-탄소 이중 결합 또는 삼중 결합을 갖는 화합물로서 지칭된다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 기체 혼합물은 퍼플루오로카본 또는 하이드로플루오로카본을 추가로 포함한다. 본 발명에서 지칭하는 바와 같이, 퍼플루오로카본 화합물은 C, F, 및 임의로 산소로 구성된 화합물이다. 본 발명에서 지칭하는 바와 같이, 하이드로플루오로카본 화합물은 C, F, H, 및 임의로 산소로 구성된 화합물이다. 퍼플루오로카본 화합물은 테트라플루오로메탄, 헥사플루오로에탄, 옥타플루오로프로판, 헥사플루오로사이클로프로판, 데카플루오로부탄, 옥타플루오로사이클로부탄 헥사플루오로프로펜, 헥사플루오로프로필렌 옥사이드, 하이드로플루오로아세톤, 2,3,3-트라이플루오르-3-(트라이플루오로메틸) 옥시란, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판온, 옥토플루오로-2-부텐, 헥사플루오로-1,3-다이부텐, C5F8, C4F10, 및 옥타플루오로테트라하이드로퓨란을 포함하지만 이로 제한되지 않는다. 하이드로플루오로카본은 CHF3, CH2F2, HFC-134a, HFC-125, 및 HFC-152a를 포함한다. 하이드로클로로플루오로올레핀, 예를 들어 HFO-1233zd, 1-클로로-3,3,3-트라이플루오로프로펜 또한 하이드로플루오로올레핀으로서 사용할 수 있다. 전술한 것들 중 임의의 것의 블렌드 또한 하이드로플루오로올레핀과 혼합될 수 있다.

[0016] 임의의 특정 이론에 구애되고자 하는 것은 아니지만, 본 출원인은 기체 혼합물의 하이드로플루오로올레핀이 활성화된 기체 혼합물 내에서 더 바람직한 수소 대 불소의 비, 및 더 바람직한 불소 대 탄소의 비로 원자의 공급원으로서 작용한다고 생각한다. 질소를 포함하기 위한 소정의 블렌드에서, 전형적인 질소 공급원은 분자 질소 ( $N_2$ ) 및  $NF_3$ 를 포함한다.  $NF_3$ 가 무기 불소 공급원인 경우, 그것은 또한 질소 공급원으로서 작용할 수 있다. 전형적인 산소 공급원은 분자 산소( $O_2$ )를 포함한다. 플루오로카본이 옥타플루오로테트라하이드로퓨란 또는 다른 산소 함유 플루오로카본인 경우, 그것은 또한 산소 공급원으로서 작용할 수 있다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 산소 : 하이드로플루오로올레핀 몰비율은 0.3 : 1 이상이다. 본 발명의 다른 실시 형태에서, 산소 : 하이드로플루오로올레핀 몰비는 0.5 : 1 이상이다. 다른 실시 형태에서, 산소 대 하이드로플루오로올레핀 비율은 1 내지 3 : 1 이상이다. 선택된 하이드로플루오로올레핀에 따라, 본 발명의 다른 실시 형태에서 산소 : 하이드로플루오로올레핀 몰비는 1 내지 4 : 1일 수 있다.

[0017] 본 발명의 활성화된 기체 혼합물을 형성하기 위해 활성화되는 기체 혼합물은 운반 기체를 추가로 포함할 수 있다. 적합한 운반 기체의 예는 아르곤 및 헬륨과 같은 비활성 기체를 포함한다.

[0018] 본 발명의 실시 형태에서, 반도체 표면의 식각 또는 중합체 층의 침착 중에 공정 챔버 내의 온도는 약 -50°C 내지 약 150°C일 수 있다.

[0019] 본 발명의 실시 형태에서, 표면 침착물의 제거 중에 공정 챔버 내의 온도는 약 50°C 내지 약 150°C일 수 있다.

[0020] 활성화 단계 중에 원격 챔버 내의 총 압력은 아스트론(Astron) 공급원을 사용하여 약 0.5 토르 내지 약 20 토르 일 수 있다. 공정 챔버 내의 총 압력은 약 0.5 토르 내지 약 15 토르일 수 있다. 다른 유형의 원격 플라스마 공급원 또는 원위치 플라스마를 이용하면 압력이 변화한다.

[0021] 산소와 플루오로올레핀의 조합이 질화규소와 같은 질화물 필름의 높은 식각 속도를 유발한다는 것이 본 발명에서 확인되었다. 이러한 증가는 또한, 공급원 기체 압력, 챔버 압력, 및 온도의 변동에 대한 식각 속도의 더 낮은 민감도를 제공한다.

[0022] 하기 실시예는 본 발명을 예시하고자 하는 것이며 제한하고자 하는 것이 아니다.

[0023] 실시예 1 내지 실시예 7

[0024] 실시예 1 내지 실시예 7에서, 원격 플라스마 공급원은 미국 메사추세츠주 앤도버 소재의 MKS 인스트루먼츠(MKS Instruments)에 의해 제조된 상업적인 환상체-유형 MKS 아스트론®ex 반응성 기체 발생기 단위이다. 공급 기체(예를 들어 산소, 하이드로플루오로올레핀, 및 운반 기체)를 원격 플라스마 공급원 내로 도입하고, 그들이 400 kHz 무선 주파수 전력에 의해 방전되어 활성화된 기체 혼합물을 형성하는 환상체 방전(toroidal discharge)에 통과시킨다. 산소는 에어가스(Airgas)에 의해 99.999% 순도로 제조된다. 하이드로플루오로올레핀은 표 1로부터 선택된다. 아르곤은 에어가스에 의해 5.0의 등급으로 제조된다. 전형적으로, Ar 기체를 사용하여 플라스마를 점화하며, 그 후에 Ar 유동이 중단된 후 공급 기체에 대한 시한 유동(timed flow)이 개시되었다. 이어서, 활성화된 기체 혼합물을 알루미늄 수냉식 열교환기에 통과시켜 알루미늄 공정 챔버의 열 부하를 감소시킨다. 표면 침착물이 덜인 웨이퍼를 공정 챔버 내의 온도 제어 마운팅 상에 놓는다. 광학 방출 분광법(OES: Optical Emission Spectroscopy)에 의해 중성 온도를 측정하며, 여기에서는 C<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>와 같은 이원자 화학종의 회전진동 전이(rotovibrational transition) 대역을 이론적으로 적합시켜 중성 온도를 산출한다. 활성화된 기체에 의한 표면 침착물의 식각 속도를 공정 챔버 내의 간섭법 장비에 의해 측정한다. FTIR 측정에 적당한 농도로 산물을 희석하기 위해, 그리고 펌프 내의 산물의 단절(hang-up)을 감소시키기 위해, 임의의 N<sub>2</sub> 기체를 배기 펌프(exhaustion pump)의 진입구에 첨가한다. FTIR을 사용하여 펌프 배기 내의 화학종의 농도를 측정한다.

[0025] 실시예 1

[0026] 본 실시예는 산소를 가진 하이드로플루오로올레핀 HFO-1234yf의 첨가의 질화규소 식각 속도에 대한 효과를 예시한다. 본 실험에서, 공급 기체는 0.4 대 1, 0.6 대 1, 1 대 1, 및 1.2 대 1의 02 대 HFO 몰비에서 산소 및 HFO-1234yf로 구성된다. 공정 챔버 압력은 5 토르이다. 총 기체 유속은 1500 내지 2000 sccm이며, 개별적인 기체에 대한 유속은 각각의 실험에 필요한 바와 같이 비례하여 설정된다. 공급 기체는 400 kHz 5.9 내지 8.7 kW RF 전력에 의해 유효 중성 온도로 활성화된다. 이어서, 활성화된 기체가 공정 챔버에 진입하고, 50°C로 제어되는 온도로 마운팅 상의 질화규소 표면 침착물을 식각한다. 식각 속도는 1900 A/min 초과이다. 하기의 모든 웨이퍼 시험 온도에서 동일한 현상이 관찰된다: 50°C, 100°C, 및 150°C.

[0027] 실시예 2

[0028] 본 실시예는 산소를 가진 하이드로플루오로올레핀 HFO-1336mzz의 첨가의 질화규소 식각 속도에 대한 효과를 예시한다. 본 실험에서, 공급 기체는 0.4 대 1, 0.6 대 1, 1 대 1, 및 1.2 대 1의 02 대 HFO 몰비에서 산소 및 HFO-1336mzz로 구성된다. 공정 챔버 압력은 5 토르이다. 총 기체 유속은 1500 내지 2000 sccm이며, 개별적인 기체에 대한 유속은 각각의 실험에 필요한 바와 같이 비례하여 설정된다. 공급 기체는 400 kHz 5.9 내지 8.7 kW RF 전력에 의해 유효 중성 온도로 활성화된다. 이어서, 활성화된 기체가 공정 챔버에 진입하고, 50°C로 제어되는 온도로 마운팅 상의 질화규소 표면 침착물을 식각한다. 식각 속도는 2050 A/min 초과이다. 하기의 모든 웨이퍼 시험 온도에서 동일한 현상이 관찰된다: 50°C, 100°C, 및 150°C.

[0029] 실시예 3

[0030] 본 실시예는 산소를 가진 하이드로플루오로올레핀 HFO-1336mzz 및 CF4를 포함하는 고-불소 블렌드의 첨가의 질화규소 식각 속도에 대한 효과를 예시한다. 본 실험에서, 공급 기체는 0.4 대 1, 0.6 대 1, 1 대 1, 및 1.2 대 1의 02 대 고불소 블렌드 몰비에서 산소 및 1 : 1 HFO-1336mzz : CF4로 구성된다. 공정 챔버 압력은 5 토르이다. 총 기체 유속은 1500 내지 2000 sccm이며, 개별적인 기체에 대한 유속은 각각의 실험에 필요한 바와 같이 비례하여 설정된다. 공급 기체는 400 kHz 5.9 내지 8.7 kW RF 전력에 의해 유효 중성 온도로 활성화된다. 이어서, 활성화된 기체가 공정 챔버에 진입하고, 50°C로 제어되는 온도로 마운팅 상의 질화규소 표면 침착물을 식각한다. 식각 속도는 2100 A/min 초과이다. 하기의 모든 웨이퍼 시험 온도에서 동일한 현상이 관찰된다: 50°C, 100°C, 및 150°C.

[0031] 실시예 4

[0032] 본 실시예는 산소를 가진 고-불소 블렌드, 하이드로플루오로올레핀 HFO-1234yf, 및 NF3의 첨가의 질화규소 식각 속도에 대한 효과를 예시한다. 본 실험에서, 공급 기체는 0.4 대 1, 0.6 대 1, 1 대 1, 및 1.2 대 1의 02 대 고불소 블렌드 몰비에서 산소 및 1 : 1 HFO-1234yf : NF3로 구성된다. 공정 챔버 압력은 5 토르이다. 총 기체 유속은 1500 내지 2000 sccm이며, 개별적인 기체에 대한 유속은 각각의 실험에 필요한 바와 같이 비례하여

설정된다. 공급 기체는 400 kHz 5.9 내지 8.7 kW RF 전력에 의해 유효 중성 온도로 활성화된다. 이어서, 활성화된 기체가 공정 챔버에 진입하고, 50°C로 제어되는 온도로 마운팅 상의 질화규소 표면 침착물을 식각한다. 식각 속도는 2000 A/min 초과이다. 하기의 모든 웨이퍼 시험 온도에서 동일한 현상이 관찰된다: 50°C, 100°C, 및 150°C.

[0033] 실시예 5

본 실시예는 산소를 가진 고-불소 블렌드, 하이드로플루오로올레핀 HFO-1234yf, 및 C2F6의 첨가의 질화규소 식각 속도에 대한 효과를 예시한다. 본 실험에서, 공급 기체는 0.4 대 1, 0.6 대 1, 1 대 1, 및 1.2 대 1의 02 대 고불소 블렌드 몰비에서 산소 및 1 : 1 HFO-1234yf : C2F6로 구성된다. 공정 챔버 압력은 5 토르이다. 총 기체 유속은 1500 내지 2000 sccm이며, 개별적인 기체에 대한 유속은 각각의 실험에 필요한 바와 같이 비례하여 설정된다. 공급 기체는 400 kHz 5.9 내지 8.7 kW RF 전력에 의해 유효 중성 온도로 활성화된다. 이어서, 활성화된 기체가 공정 챔버에 진입하고, 50°C로 제어되는 온도로 마운팅 상의 질화규소 표면 침착물을 식각한다. 식각 속도는 2000 A/min 초과이다. 하기의 모든 웨이퍼 시험 온도에서 동일한 현상이 관찰된다: 50°C, 100°C, 및 150°C.

[0035] 실시예 6

본 실시예는 산소를 가진 고-불소 블렌드, 하이드로플루오로올레핀 HFO-1234yf, 및 SF6의 첨가의 질화규소 식각 속도에 대한 효과를 예시한다. 본 실험에서, 공급 기체는 0.4 대 1, 0.6 대 1, 1 대 1, 및 1.2 대 1의 02 대 고불소 블렌드 몰비에서 산소 및 1 : 1 HFO-1234yf : SF6로 구성된다. 공정 챔버 압력은 5 토르이다. 총 기체 유속은 1500 내지 2000 sccm이며, 개별적인 기체에 대한 유속은 각각의 실험에 필요한 바와 같이 비례하여 설정된다. 공급 기체는 400 kHz 5.9 내지 8.7 kW RF 전력에 의해 유효 중성 온도로 활성화된다. 이어서, 활성화된 기체가 공정 챔버에 진입하고, 50°C로 제어되는 온도로 마운팅 상의 질화규소 표면 침착물을 식각한다. 식각 속도는 2000 A/min 초과이다. 하기의 모든 웨이퍼 시험 온도에서 동일한 현상이 관찰된다: 50°C, 100°C, 및 150°C.

[0037] 실시예 7

본 실시예는 산소를 가진 하이드로플루오로올레핀 HFO-1234yf 및 NF3의 첨가의 질화규소 식각 속도에 대한 효과를 예시한다. 본 실험에서, 공급 기체는 0.4 대 1, 0.6 대 1, 1 대 1, 및 1.2 대 1의 02 대 고불소 블렌드 몰비에서 산소 및 1 : 1 HFO-1234yf : NF3로 구성된다. 공정 챔버 압력은 5 토르이다. 총 기체 유속은 1500 내지 2000 sccm이며, 개별적인 기체에 대한 유속은 각각의 실험에 필요한 바와 같이 비례하여 설정된다. 공급 기체는 400 kHz 5.9 내지 8.7 kW RF 전력에 의해 유효 중성 온도로 활성화된다. 이어서, 활성화된 기체가 공정 챔버에 진입하고, 50°C로 제어되는 온도로 마운팅 상의 질화규소 표면 침착물을 식각한다. 식각 속도는 2000 A/min 초과이다. 하기의 모든 웨이퍼 시험 온도에서 동일한 현상이 관찰된다: 50°C, 100°C, 및 150°C.

[0039] 실시예 8 내지 실시예 12

실시예 8 내지 실시예 12에서, RF 플라스마 공급원은 아스테크(astech)에 의해 제조된 상업적인 환상체-유형 발생기 단위이다. 공급 기체(예를 들어 산소, 아르곤, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부틴)를 RF 플라스마 공급원 내로 도입하고, 그들이 80 MHz 무선 주파수 전력에 의해 방전되어 활성화된 기체 혼합물을 형성하는 환상체 방전에 통과시킨다. 사용되는 산소 및 아르곤은 에어 프로덕츠 산 FU 컴퍼니 리미티드(Air Products San FU Co.Ltd.)에 의해 99.999% 순도로 제조된다. 이어서, 활성화된 기체 혼합물을 알루미늄 수냉식 열교환기에 통과시켜 알루미늄 공정 챔버의 열 부하를 감소시킨다. 표면 침착물이 덮인 웨이퍼를 공정 챔버 내의 온도 제어 마운팅 상에 놓는다.

[0041] 실시예 8

본 실시예는 CVD 챔버 세정 응용으로서 산소를 가진 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부틴의 첨가의 질화규소 식각 속도에 대한 효과를 예시한다. 본 실험에서, 공급 기체는 1 대 1, 1.5 대 1, 2.3 대 1, 4 대 1, 및 9 대 1의 02 대 HFO 몰비에서 산소 및 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부틴으로 구성된다. 공정 챔버 압력은 1 토르이다. 총 기체 유속은 200 sccm으로 고정되며, 개별적인 기체에 대한 유속은 각각의 실험에 필요한 바와 같이 설정된다. 공급 기체는 400 W RF 전력에 의해 활성화된다. 이어서, 활성화된 기체가 공정 챔버에 진입하고, 200°C로 제어되는 온도로 마운팅 상의 질화규소 표면 침착물을 식각한다. 최상의 식각 속도는 90% 산소 혼합물에서 3,000 A/min이다.

실시예 9

본 실시예는 식각 응용으로서 하이드로플루오로올레핀 HFO-1234yf와 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부틴의 혼합물의 산화규소 식각 속도에 대한 효과를 예시한다. 본 실험에서, 공급 기체는 20 sccm HFO-1234yf, 20 sccm 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부틴, 20 sccm O<sub>2</sub>, 및 200 sccm Ar로 구성된다. 공정 챔버 압력은 15 밀리토르이다. 공급 기체는 1800 W RF 전력에 의해 활성화된다. 이어서, 활성화된 기체가 공정 챔버에 진입하고, 규소 층 상의 산화규소 층 상에 0.2 마이크로미터의 구멍 직경을 가진 노볼락(novolak) 유형 포토레지스트의 패턴을 갖는 기재를 식각한다. 기재의 온도는 20°C로 제어된다. 상기 레시피를 이용하는 식각 속도는 5,300 A/min이었고, SiO<sub>2</sub>/포토레지스트의 선택성은 10이다.

실시예 10

본 실시예는 식각 응용으로서 하이드로플루오로올레핀 HFO-1234yf와 헥사플루오로-1,3-부타다이엔의 혼합물의 산화규소 식각 속도에 대한 효과를 예시한다. 본 실험에서, 공급 기체는 20 sccm HFO-1234yf, 20 sccm 헥사플루오로-1,3-부타다이엔, 20 sccm O<sub>2</sub>, 및 200 sccm Ar로 구성된다. 공정 챔버 압력은 15 밀리토르이다. 공급 기체는 1800W RF 전력에 의해 활성화된다. 이어서, 활성화된 기체가 공정 챔버에 진입하고, 규소 층 상의 산화규소 층 상에 0.2 마이크로미터의 구멍 직경을 가진 노볼락 유형 포토레지스트의 패턴을 갖는 기재를 식각한다. 기재의 온도는 20°C로 제어된다. 상기 레시피를 이용하는 식각 속도는 5,300 A/min이었고, SiO<sub>2</sub>/포토레지스트의 선택성은 8이다.

실시예 11

본 실시예는 식각 응용으로서 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부틴과 헥사플루오로-1,3-부타다이엔의 혼합물의 산화규소 식각 속도에 대한 효과를 예시한다. 본 실험에서, 공급 기체는 20 sccm 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부틴, 20 sccm 헥사플루오로-1,3-부타다이엔, 20 sccm O<sub>2</sub>, 및 200 sccm Ar로 구성된다. 공정 챔버 압력은 15 밀리토르이다. 공급 기체는 1800W RF 전력에 의해 활성화된다. 이어서, 활성화된 기체가 공정 챔버에 진입하고, 규소 층 상의 산화규소 층 상에 0.2 마이크로미터의 구멍 직경을 가진 노볼락 유형 포토레지스트의 패턴을 갖는 기재를 식각한다. 기재의 온도는 20°C로 제어된다. 상기 레시피를 이용하는 식각 속도는 5,500 A/min이었고, SiO<sub>2</sub>/포토레지스트의 선택성은 5이다.

실시예 12

본 실시예는 식각 응용으로서 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부틴과 트랜스-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 혼합물의 산화규소 식각 속도에 대한 효과를 예시한다. 본 실험에서, 공급 기체는 20 sccm 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부틴, 20 sccm 트랜스-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐, 20 sccm O<sub>2</sub>, 및 200 sccm Ar로 구성된다. 공정 챔버 압력은 15 밀리토르이다. 공급 기체는 1800W RF 전력에 의해 활성화된다. 이어서, 활성화된 기체가 공정 챔버에 진입하고, 규소 층 상의 산화규소 층 상에 0.2 마이크로미터의 구멍 직경을 가진 노볼락 유형 포토레지스트의 패턴을 갖는 기재를 식각한다. 기재의 온도는 20°C로 제어된다. 상기 레시피를 이용하는 식각 속도는 5,300 A/min이었고, SiO<sub>2</sub>/포토레지스트의 선택성은 10이다. 트랜스-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐 대신에, 헥사플루오로-2-부틴과 시스-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 혼합물은 상기 혼합물의 유사한 결과를 나타낸다.

본 발명의 특정 실시 형태를 나타내고 기재하였으나, 당업자에게는 추가의 변형 및 개선이 떠오를 것이다. 그러므로, 본 발명은 나타내어진 특정 형태로 제한되지 않는다는 것이 이해되기를 바라며, 하기의 첨부된 청구범위에는 본 발명의 사상 및 범주로부터 벗어나지 않는 모든 변형을 포함하고자 의도한다.

이하 주된 본 발명에 대해 열거한다.

[1] 하나 이상의 플루오로올레핀 및 산소를 포함하며,

상기 하이드로플루오로올레핀은 CHF=CF<sub>2</sub>, Z-CF<sub>3</sub>-CF=CHF, E-CF<sub>3</sub>-CF=CHF, CF<sub>3</sub>-CH=CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>-CH=CHF, CF<sub>2</sub>=CH-CHF, CF<sub>2</sub>=CF-CF<sub>3</sub>, Z-CF<sub>3</sub>-CH=CH-CF<sub>3</sub>, E-CF<sub>3</sub>-CH=CHCF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>-CF<sub>2</sub>-CH=CHF, CF<sub>3</sub>-CF<sub>2</sub>-CH=CHF, CH<sub>2</sub>=CF-CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub>-CF=CF-CHF<sub>2</sub>, Z-CF<sub>3</sub>-CF=CF-CF<sub>3</sub>, E-CF<sub>3</sub>-CF=CF-CF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>-CF=CH-CHF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>-CF=CH-CHF<sub>3</sub>, CHF=CF-CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>=CF-CHF-CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>=CF-CF=CF<sub>2</sub>, CHF=C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>=C(CF<sub>3</sub>)(CHF<sub>2</sub>), CF<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>=CF-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>=CF-CHF-CH<sub>2</sub>F, CF<sub>2</sub>=CFCH<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>, CHF=CF-CHF-CHF<sub>2</sub>, CHF<sub>2</sub>-CF=CH-CHF<sub>2</sub>, CHF<sub>2</sub>-CF=CF-CH<sub>2</sub>F, CHF<sub>2</sub>-CF=CH<sub>2</sub>F, CHF<sub>2</sub>-CH=CF-CHF<sub>2</sub>, CHF<sub>2</sub>-CH=CF-CHF<sub>2</sub>, 및 CF<sub>3</sub>C≡CCF<sub>3</sub>, CHCl=CH-CF<sub>3</sub>로 구성된 군으로부터 선택되는 식각 기체(etch gas) 혼합물.

[2] [1]에 있어서, 운반 기체(carrier gas)를 추가로 포함하는 식각 기체 혼합물.

[3] [1]에 있어서, 운반 기체가 He, Ar, 또는 N<sub>2</sub>인 식각 기체 혼합물.

[4] [1]에 있어서, 제2 식각 기체를 추가로 포함하며, 제2 식각 기체는 제2 플루오로올레핀, 퍼플루오로카본, SF<sub>6</sub>, 또는 NF<sub>3</sub>인 식각 기체 혼합물.

[5] [4]에 있어서, 제2 식각 기체가 테트라플루오로메탄, 헥사플루오로에탄, 옥타플루오로프로판, 퍼플루오로테트라하이드로퓨란, 헥사플루오로부타다이엔, 및 옥타플루오로사이클로부탄으로 구성된 군으로부터 선택된 퍼플루오로카본인 식각 기체 혼합물.

[6] 제1 플루오로올레핀 및 제2 플루오로올레핀을 포함하는 식각 기체를 사용하여 반도체 상의 필름을 식각하는 단계를 포함하는, 반도체 제조 공정 챔버의 작동 방법.

[7] [6]에 있어서, 필름을 식각하는 단계가

반도체에 포토마스크를 전사하여 차폐된 표면 및 노출된 표면을 생성시키는 단계,

상기 식각 기체의 플라스마를 형성하는 단계, 및

반도체의 노출된 표면을 플라스마에 노출시켜 반도체의 노출된 표면의 부분들을 제거하여 반도체의 식각된 표면을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

[8] [7]에 있어서, 제2 식각 기체를 형성하는 단계, 제2 식각 기체를 활성화하여 제2 플라스마를 형성하는 단계, 제2 플라스마를 식각된 표면 상에 침착시켜 반도체의 식각된 표면 상에 중합체 층을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

[9] [7]에 있어서, 2개 이상의 플루오로올레핀 중 하나 이상이 헥사플루오로-2-부틴, HFO-1336mzz, HFO-1234yf, 또는 HFO-1234ze인 방법.

[10] [7]에 있어서, 2개 이상의 플루오로올레핀이 HFO-1336mzz 및 제2 플루오로올레핀을 포함하고, 상기 제2 플루오로올레핀은 헥사플루오로-2-부틴, 헥사플루오로-1,2-부타다이엔, HFO-1234yf, 또는 HFO-1234ze로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

[11] [7]에 있어서, 상기 필름이 산화규소, 질화갈륨, 질화규소, 산질화규소, 탄질화규소, 질화텅스텐, 질화티타늄, 및 질화탄탈륨으로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

[12] [6]에 있어서, 식각 기체로부터 플라스마를 형성하는 단계가 원격 챔버 내에서, 또는 공정 챔버 내에서 수행되는 방법.

[13] [6]에 있어서, 기체 혼합물이 산소를 약 1:1 이상인 산소 : 플루오로올레핀의 몰비로 추가로 포함하는 방법.

[14] [12]에 있어서, 공정 챔버 내의 압력이 30 토르 이하인 방법.

[15] [12]에 있어서, 원격 챔버 내의 압력이 0.5 토르 내지 50 토르인 방법.

[16] 산소 및 플루오로올레핀을 포함하는 기체 혼합물을 활성화하며, 상기 기체 혼합물 내의 플루오로올레핀의 몰 백분율은 약 5% 내지 약 99%인 단계, 및 상기 활성화된 기체 혼합물을 표면 침착물과 접촉시킴으로써 상기 침착물의 적어도 일부를 제거하는 단계를 포함하며; 상기 하이드로플루오로올레핀은로부터 선택되고, 임의로, 상기 기체 혼합물의 활성화 단계는 원격 챔버 내에서 일어나는, 공정 챔버 내에서 표면으로부터 표면 침착물을 제거하는 방법.

[17] [16]에 있어서, 상기 공정 챔버가 전자 소자의 제작에 사용되는 침착 챔버의 내부인 방법.