



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년06월01일

(11) 등록번호 10-2539241

(24) 등록일자 2023년05월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 $H01L\ 21/3065$ (2006.01) $C09K\ 13/08$ (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 $H01L\ 21/30655$ (2013.01)
 $C09K\ 13/08$ (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2022-7030041(분할)
 (22) 출원일자(국제) 2015년06월17일
 심사청구일자 2022년08월30일
 (85) 번역문제출일자 2022년08월30일
 (65) 공개번호 10-2022-0124825
 (43) 공개일자 2022년09월14일
 (62) 원출원 특허 10-2017-7000840
 원출원일자(국제) 2015년06월17일
 심사청구일자 2020년05월19일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/003044
 (87) 국제공개번호 WO 2015/194178
 국제공개일자 2015년12월23일
 (30) 우선권주장
 62/013,959 2014년06월18일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2008270348 A
 KR1020050112125 A
 US20130105947 A1

(73) 특허권자
 레르 리키드 쏘시에떼 아노님 뿌르 레퓨드 에렉스
 뿔라따시옹 데 프로세데 조르즈 클로드
 프랑스 파리 (우편번호 75007) 게 도르세 75번지
 (72) 발명자
 센, 평
 일본 3050033 이바라키 츠쿠바시 히가시아라이
 26-4-303
 뒤사렛, 크리스티안
 일본 1200023 도쿄 아다치구 센쥬 아케보노 41-1
 샵905 시테 누브 키타 센쥬 30에이
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

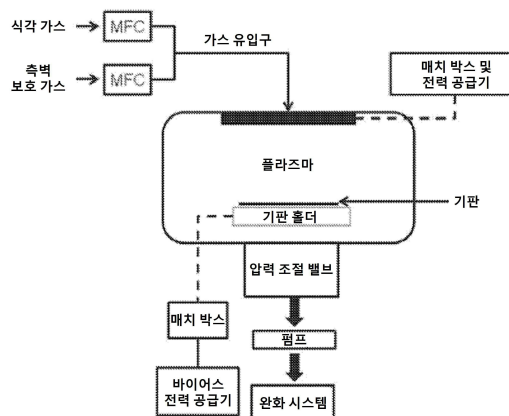
심사관 : 최상원

(54) 발명의 명칭 TSV/MEMS/전력 장치 식각용 화학품

(57) 요약

보쉬 식각 공정에서의 cC_4F_8 보호 가스에 대한 대체 화학품 및 이를 사용하기 위한 공정이 개시된다. 이들 화학품은 $C_xH_yF_z$ 의 화학식을 가지며, $1 \leq x < 7$, $1 \leq y \leq 13$, $1 \leq z \leq 13$ 이다. 대체 화학품은 딥 실리콘 개구 식각과 관련된 RIE lag을 감소시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

앤더슨, 커티스

미합중국 55386 미네소타주 빅토리아 헤론 레인
2590

굽타, 라홀

미합중국 63119 미주리주 세인트 루이스 아파트먼
트 113 노팅엄 애비뉴 7030

오마르지, 빈센트 엠.

프랑스 파리 에프-75321 퀘 도르세 75

스태포드, 네이던

미합중국 97089 오리건주 다마스쿠스 에스이 하이
디 레인15951

명세서

청구범위

청구항 1

중형비가 상이한 개구를 식각하는 방법으로서,

- 불소를 함유한 식각 유체로 실리콘-함유 기판을 플라즈마 식각하여, 식각된 실리콘-함유 기판을 형성하는 단계로서, 상기 식각된 기판은 하나의 폭을 갖는 개구 및 이와 상이한 폭을 갖는 개구를 포함하는 것인 단계;
- 불포화 수소-함유 폴리머 증착 유체를 플라즈마 처리함으로써 총 수의 대략 50% 내지 대략 100% 가 1:2 를 초과하는 C:F 원자비를 갖는 $C_aH_bF_c$ 중 ($a=1$ 또는 2, $b=1$ 또는 2, $c=1$ 내지 3) 을 생성하여, 상기 식각된 실리콘-함유 기판 상에 폴리머 필름을 증착하는 단계로서, 상기 불포화 수소-함유 폴리머 증착 유체는 $C_xH_yF_z$ ($1 \leq x < 7$, $1 \leq y \leq 13$, $1 \leq z \leq 13$)의 화학식을 갖는 것인 단계;
- 단계 a 및 단계 b 를 반복하여, 중형비가 높은 개구 및 중형비가 낮은 개구를 갖는, 식각되고 폴리머 필름이 증착된 실리콘-함유 기판을 생성하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 $C_aH_bF_c$ 종이, 상기 중형비가 낮은 개구 상에보다 상기 중형비가 높은 개구 상에 더 얇은 폴리머 필름을 형성하는, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 중형비가 높은 개구 및 중형비가 낮은 개구의 중형비가 대략 2:1 내지 대략 100:1 범위인, 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 중형비가 높은 개구가 15:1 초과와 중형비를 갖는, 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 중형비가 낮은 개구가 5:1 미만의 중형비를 갖는, 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 불포화 수소-함유 폴리머 증착 유체가, (Z)-1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜, 1,1,2,3,3-펜타플루오로프로펜, 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로펜, 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜, (E)-1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜, 1,1,3,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔; 2,3,3,4,4,4-헥사플루오로-1-부텐; 1,1,2,3,3,4,4-헥사플루오로부트-1-엔, 1,1,1,2,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐, 및 시스-1,1,2,2,3,4-헥사플루오로사이클로부탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 불포화 수소-함유 폴리머 증착 유체는 (Z)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐; (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐; 트랜스-1,1,2,2,3,4-헥사플루오로사이클로부탄; 및 헥사플루오로이소부텐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 실리콘-함유 기판은 순수 실리콘 웨이퍼 또는 실리콘 탄화물 웨이퍼인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 식각 유체는 SF_6 , SF_5CF_3 , SF_4 , PF_3 , Si_2F_6 , BF_3 , CF_3I , C_2F_5I , C_3F_7I , SO_2F_4 , IF_5 , 및 COF_2 로

이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 식각 유체는 SF_6 , SF_4 , PF_3 , Si_2F_6 , BF_3 , SOF_4 , 및 IF_5 로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 종횡비가 높은 개구 및 종횡비가 낮은 개구는 대략 40 nm 내지 대략 2000 μm (마이크론 또는 마이크로미터) 범위의 폭을 갖는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 플라즈마 식각 과정은 실리콘 산화물보다 실리콘을 선택적으로 더 식각하는, 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 플라즈마 식각 과정은 실리콘 질화물보다 실리콘을 선택적으로 더 식각하는, 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 방법은 불활성 가스를 사용하지 않는 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 방법은 산소-함유 가스를 사용하지 않는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] <관련 출원에 대한 상호 참조>

[0002] 본 출원은, 모든 목적을 위해 그 전체가 본원에 참조로 통합된, 2014년 6월 18일 출원된 미국 가출원 제 62/013,959호의 우선권을 주장한다.

[0003] <기술분야>

[0004] 보쉬(Bosch) 식각 공정에서의 cC_4F_8 보호 가스에 대한 대체 화학품 및 이를 사용하기 위한 공정이 개시된다. 이들 화학품은 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ 의 화학식을 가지며, $1 \leq x < 7$, $1 \leq y \leq 13$, $1 \leq z \leq 13$ 이고, 바람직하게는 $2 \leq x < 4$, $1 \leq y \leq 2$ 이다. 대체 화학품은 반응성 이온 식각 지연(RIE lag) 또는 종횡비 의존적 식각(ARDE)을 감소시킨다.

배경 기술

[0005] 딥 실리콘 식각(deep silicon etching)은 3D 집적 회로(3D-IC) 설계, 마이크로전자 기계 시스템(MEMS), 및 전력 장치 제조에 중요하다. 3D-IC의 경우, 복합 다이스(장치)가 수직으로 적층되어 장치의 "최소 크기"를 실현할 것이다. 딥 식각은 홀/비아를 생성한 후 전도성 금속을 채워 스택 간의 연통을 실현하는 것을 목적으로 한다(실리콘 관통 전극(Trough Silicon Via)이라고도 함). MEMS의 경우, 상이한 종류의 센서들이 높은 종횡비의 상이한 구조를 갖는다. 초집합 다이오드와 같은 전력 장치 또한 딥 트렌치 식각을 필요로 한다.

[0006] 딥 반응성 이온 식각(DRIE)은 이러한 높은 종횡비 구조(보통은 15:1을 초과하는 것이 미래 기술에 필요할 것임)를 형성하는 데 이용된다. 업계에서는 주기적으로 식각 가스(SF_6)에 이어 측벽 보호 가스(cC_4F_8)를 공급하는 전환 가능한 보쉬 공정을 채택하였다(예를 들어, 미국 특허 제5,501,893호, 제6,531,068호, 및 제6,284,148호 참조). 이 공정은 높은 선택도와 높은 식각 속도를 제공한다. 그러나, 3D-IC 및 MEMS와 같은 미래 기술에 활용되는 높은 종횡비의 홀/비아 하단에 이온/종이 도달하기는 물리적으로 어려워, 상이한 종횡비(RIE lag 또는 종횡비 의존적 식각이라고도 함)를 갖는 구조들 사이에서 불균일한 식각 속도가 관찰된다(JVST A 24, 1283, 2006). 또한, 더 작은 크기의 개구는 딥 식각을 더 어렵게 한다(Owen et al., IEEE MEMS 2012). 다시 말해, 종횡비가 높을수록 그리고 홀이 좁을수록, 보쉬 공정을 이용한 식각 속도는 더 느리다. 보쉬 공정의 또 다른 단점

은 식각 후에 폴리머 잔류물을 제거하기 어렵다는 것이다(Journal of the Korean Physical Society, 49 (2006) 1991-1997).

- [0007] 현재 산업 분야, 특히 MEMS 분야에서, 상이한 개구 크기에 대해 동일한 식각 깊이에 물리적으로 도달하기 위해 실리콘 층의 바닥에 식각 정지층이 제공될 수 있다(JVST A 24, 1283, 2006).
- [0008] 또 다른 해결책은 식각 파라미터를 조정하는 것이다. WO 2009/036053(LAM Research Corp)은 RIE lag의 해결책으로서 보쉬 공정에서 기관 바이어스를 변경하는 것을 개시한다. 또한, WO2009/036053에서는 보쉬 공정에서의 SF₆를 NF₃ 또는 CHF₃로 그리고 C₄F₈을 CF₄로 대체한다.
- [0009] US2013/105947(Fuller et al.)은 식각 가스(etchant gas)와 폴리머 증착 가스를 번갈아 사용하여 반도체 기관의 딥 트렌치를 식각하는 이방성 식각 공정에서 폴리머 증착 가스로 사용되는 하이드로플루오로카본 가스를 개시한다.
- [0010] 본 출원과 출원인이 동일한 WO2014/070838은 기관 상의 Si-함유 층에서 채널 홀, 게이트 트렌치, 계단 접촉, 커패시터 홀, 접촉 홀 등을 플라즈마 식각하기 위한 식각용 유체를 개시한다.
- [0011] WO2014/160910(DuPont)은 CVD 챔버에서 표면 증착물을 제거하는 데 유용한 하이드로플루오로올레핀 조성물을 개시한다.
- [0012] 본 출원과 출원인이 동일한 WO2015/035381은 Si-함유 층과 마스크 재료에서 채널 홀, 게이트 트렌치, 계단 접촉, 커패시터 홀, 접촉 홀 등을 플라즈마 식각하기 위한 황-함유 화합물을 개시한다.
- [0013] US6569774(Trapp (Micron))는 C_xH_yF_z(x는 1 내지 2, y는 0 내지 3, z는 2x-y+2, 또는 x는 3 내지 6, y는 0 내지 3, z는 2x-y) 식각 가스를 사용하여 실리콘 산화물층을 통한 높은 종횡비의 접촉 개구를 형성하기 위한 플라즈마 식각 공정을 개시한다.
- [0014] WO2010/100254(Solvay Fluor GmbH)는 반도체 식각 또는 챔버 세정을 위한 식각 유체로서 포함된, 다양한 공정에 대한 특정 하이드로플루오로알켄의 용도를 개시한다. 하이드로플루오로알켄은 다음의 a)와 b) 군의 각각으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다:
- [0015] a) (Z)-1,1,1,3-테트라플루오로부트-2-엔, (E)-1,1,1,3-테트라플루오로부트-2-엔, 또는 2,4,4,4-테트라플루오로부트-1-엔, 및
- [0016] b) 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔, 1,1,2,3,4,4-헥사플루오로부트-2-엔, 1,1,1,3,4,4-헥사플루오로부트-2-엔, 및 1,1,1,2,4,4-헥사플루오로부트-2-엔.
- [0017] 보쉬형 식각 공정에 대해 높은 종횡비의 개구를 형성하기 위한 필요성이 남아있다.
- [0018] <표기법 및 명칭>
- [0019] 특정 약어, 기호 및 용어는 다음의 설명 및 청구범위에 전체에 걸쳐 사용되고, 다음을 포함한다.
- [0020] 본원에 사용되는 바와 같이, 단수형은 하나 이상을 의미한다.
- [0021] 본원에 사용되는 바와 같이, 용어 "대략" 또는 "약"은 명시된 값의 ±10%를 의미한다.
- [0022] 본원에 사용되는 바와 같이, 용어 "식각"은 수직 측벽이 기관에 식각으로 마스크된 특징부의 가장자리를 따라 형성되도록 이온 충돌이 화학 반응을 수직 방향으로 가속화하는 플라즈마 식각 공정(즉, 건식 식각 공정)을 지칭한다(Manos and Flamm, Plasma Etching An Introduction, Academic Press, Inc. 1989 pp.12-13). 식각 공정은 기관에 비아, 트렌치, 채널 홀, 게이트 트렌치, 계단 접촉, 커패시터 홀, 접촉 홀 등과 같은 개구를 생성한다. 개구는 높이 대 폭의 비로 정의되는 종횡비를 갖는다(20:1의 종횡비는 20x의 높이와 1x의 폭을 가지며, 여기서 x≥1, 바람직하게는 1≤x≤5 이다(도 5 참조)).
- [0023] 용어 "패턴 식각" 또는 "패터닝된 식각"은, 예를 들어 금속 및/또는 실리콘-함유 층들의 스택 상에 패터닝된 마스크층을 배치하고 마스크로 덮이지 않은 영역에 비아 또는 트렌치 등을 식각하여, 비평면 구조를 식각하는 것을 지칭한다. 용어 "마스크"는 식각에 영향을 받지 않는 층을 지칭한다. 마스크층은 식각될 층(식각 정지층) 위 또는 아래에 위치할 수 있다. 마스크층은 TiN 또는 TaN과 같은 하드마스크, 또는 폴리머 또는 기타 유기 "연질" 레지스트 재료와 같은 소프트마스크일 수 있다. "희생 마스크" 재료는 기관을 패터닝하는 데 사용되고 나서 제거되는 재료이다.

- [0024] 용어 "선택도"는 하나의 재료의 식각 속도 대 다른 재료의 식각 속도의 비를 의미한다. 용어 "선택적 식각" 또는 "선택적으로 식각"은 하나의 재료를 다른 재료보다 더 많이 식각하거나, 또는 다시 말해, 두 재료 간에 1:1 초과 또는 미만의 식각 선택도를 갖는 것을 의미한다.
- [0025] 본원에 사용되는 바와 같이, "-C", "=C", ">C"는 C가 나머지 구조에 어떻게 결합되는지를 의미하는 것으로 "-"는 단일 결합, "="는 이중 결합, ">"는 고리 구조인 것을 의미한다. 예를 들어, ">CHF"는 C₄ 고리형 구조 중 적어도 하나의 C가 H 및 F 치환기를 갖는 cC₄H₅F₃를 지칭할 수 있다.
- [0026] 원소 주기율표에서의 원소의 표준 약어가 본원에 사용된다. 원소는 이 약어들로 지칭될 수 있음을 이해해야 한다(예를 들어, S는 황, Si는 실리콘, H는 수소를 지칭하는 등).
- [0027] SiN과 SiO와 같은 Si-함유 필름은 이들의 적절한 화학양론을 참조하지 않고 명세서와 청구범위 전체에 걸쳐 열거되고 있음에 유의해야 한다. 실리콘-함유 층은 결정질 Si, 폴리실리콘(폴리Si 또는 다결정질 Si), 또는 비정질 실리콘과 같은 순수 실리콘(Si) 층; 실리콘 탄화물(Si₆C_p) 층; 실리콘 질화물(Si_kN_l) 층; 실리콘 산화물(Si_nO_m) 층; 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, k, l, m, n, o, 및 p는 1 이상 6 이하의 범위이다. 바람직하게, 실리콘 질화물은 Si_kN_l이며, k와 l은 각각 0.5 내지 1.5의 범위이다. 더 바람직하게, 실리콘 질화물은 Si₁N₁이다. 바람직하게, 실리콘 산화물은 Si_nO_m이며, n은 0.5 내지 1.5의 범위이고 m은 1.5 내지 3.5의 범위이다. 더 바람직하게, 실리콘 산화물은 SiO₂ 또는 SiO₃이다. 실리콘-함유 층은 실리콘일 수 있다. 대안적으로, 실리콘-함유 층은 실리콘 산화물계 유전 재료, 예컨대 Applied Material Inc.의 블랙 다이아몬드 II 또는 III와 같은 유기계 또는 실리콘 산화물계 저유전율(low-k) 유전 재료일 수 있다. 실리콘-함유 층은 B, C, P, As 및/또는 Ge와 같은 도펀트를 포함할 수도 있다.

발명의 내용

- [0028] 순환 공정을 이용하여 실리콘-함유 기판에 개구를 식각하는 방법이 개시된다. 실리콘-함유 기판은 불소를 함유한 식각 유체에 의해 플라즈마 식각되어 식각된 실리콘-함유 기판을 형성한다. 식각된 실리콘-함유 기판 상에 수소-함유 폴리머 증착 유체의 플라즈마에 의해 폴리머가 증착된다. 순환적인 플라즈마 식각과 폴리머 증착 단계는 반복된다.
- [0029] 순환 공정을 이용하여 실리콘-함유 기판에 개구를 식각하는 방법이 또한 개시된다. 다시 한번, 실리콘-함유 기판은 불소를 함유한 식각 유체로 실리콘-함유 기판을 플라즈마 식각하여, 식각된 실리콘-함유 기판을 형성한다. 수소-함유 폴리머 증착 유체를 플라즈마 처리하여, 총 중 수의 대략 50% 내지 대략 100%가 1:2를 초과하는 C:F 비를 갖는 C_aH_bF_c 중(a=1 또는 2, b=1 또는 2, c=1 내지 3)을 생성한다. C_aH_bF_c 중은 식각된 실리콘-함유 기판 상에 폴리머를 증착한다. 플라즈마 식각, 플라즈마 처리, 및 폴리머 증착 단계는 반복된다.
- [0030] 개시된 방법 중 어느 하나는 다음 양태들 중 하나 이상을 포함할 수 있다:
- [0031] - 실리콘-함유 기판은 실리콘임;
- [0032] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 C_xH_yF_z(1≤x<7, 1≤y≤13, 1≤z≤13)의 화학식을 가짐;
- [0033] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 =CH₂, =CF₂, =CFH, -CF₂H, CH₂F, >CHF, 및 >CH₂로 이루어진 군으로부터 선택되는 리간드 중 적어도 하나를 함유함;
- [0034] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 트리플루오로에틸렌임;
- [0035] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 (Z)-1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜임;
- [0036] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 1,1,2,3,3-펜타플루오로프로펜임;
- [0037] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로펜임;
- [0038] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜임;
- [0039] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 (E)-1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜임;
- [0040] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜임;

- [0041] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 (E)-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜임;
- [0042] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 1,1,3,3-테트라플루오로프로펜임;
- [0043] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 (Z)-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜임;
- [0044] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜임;
- [0045] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 1,1,2,3,3,4,4-헵타플루오로부트-1-엔임;
- [0046] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-부텐임;
- [0047] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 헵타플루오로사이클로부탄임;
- [0048] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 (Z)-1,1,1,2,3,4,4-헵타플루오로-2-부텐임;
- [0049] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 (E)-1,1,1,2,3,4,4-헵타플루오로-2-부텐임;
- [0050] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 1,1,3,3,4,4,4-헵타플루오로-1-부텐임;
- [0051] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 1,1,1,2,3,4,4-헵타플루오로-2-부텐임;
- [0052] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 헥사플루오로이소부틸렌임;
- [0053] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 시스-1,1,2,2,3,4-헥사플루오로사이클로부탄임;
- [0054] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 트랜스-1,1,2,2,3,4-헥사플루오로사이클로부탄임;
- [0055] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 헥사플루오로이소부텐임;
- [0056] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 2,3,3,4,4,4-헥사플루오로-1-부텐임;
- [0057] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 1,1,3,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔임;
- [0058] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 3,3,4,4,4-펜타플루오로부텐-1임;
- [0059] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 1,1,2,2,3-펜타플루오로사이클로부탄임;
- [0060] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 1,1,4,4,4-펜타플루오로부텐-1임;
- [0061] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 1,1,2,3,3-펜타플루오로사이클로부탄임;
- [0062] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 3,3,4,4,4-펜타플루오로-1-부텐임;
- [0063] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 2,4,4,4-테트라플루오로-1-부텐임;
- [0064] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 1,1,2,2-테트라플루오로사이클로부탄임;
- [0065] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 3,3,4,4-테트라플루오-1-부텐임;
- [0066] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 4,4,4-트리플루오로-1-부텐임;
- [0067] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 1,1,2-트리플루오로부트-1-엔임;
- [0068] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 2-(트리플루오로메틸)프로펜임;
- [0069] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 1,1,디플루오로-2-(플루오로메틸)사이클로프로판임;
- [0070] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 1,2,3-트리플루오로사이클로부탄임;
- [0071] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 1,1-디플루오로부텐임;
- [0072] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 (2E)-1,4-디플루오로-2-부텐임;
- [0073] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 (2E)-1,1-디플루오로-2-부텐임;
- [0074] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 1,1-디플루오로-2-메틸-1-프로펜임;
- [0075] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 노나플루오로사이클로펜탄임;
- [0076] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로-4-(트리플루오로메틸)사이클로부탄임;

- [0077] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 (1E)-1,2,3,3,4,4,5,5,5-노나플루오로-1-펜텐임;
- [0078] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 1,1,3,3,4,4,5,5,5-노나플루오로-1-펜텐임;
- [0079] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 (2E)-1,1,1,2,3,4,4,5,5-노나플루오로-2-펜텐임;
- [0080] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 1,3,3,4,4,5,5-헵타플루오로사이클로펜텐임;
- [0081] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 1,2,3,3,4,4,5-헵타플루오로사이클로펜텐임;
- [0082] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 3,3,4,4,5,5-헥사플루오로사이클로펜텐임;
- [0083] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 헥사플루오로사이클로펜텐임;
- [0084] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 펜타플루오로(비닐)사이클로프로판임;
- [0085] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 1,2,3,3,4-펜타플루오로사이클로펜텐임;
- [0086] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 3,3,4,4-테트라플루오로-1-메틸사이클로부텐임;
- [0087] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 1,2,3-트리플루오로-4-(트리플루오로메틸)사이클로부탄임;
- [0088] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로사이클로펜탄임;
- [0089] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 1,1,2,2,3,3,4-헵타플루오로사이클로펜탄임;
- [0090] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 1,1,2,2,3,3,4,5-옥타플루오로사이클로펜탄임;
- [0091] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 옥타플루오로사이클로펜탄임;
- [0092] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 1,1,4,4,4-펜타플루오로-2-(트리플루오로메틸)부트-1-엔임;
- [0093] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 (E)-1,1,1,2,3,4,5,5-옥타플루오로펜트-2-엔임;
- [0094] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 1,2,3,4,5-펜타플루오로사이클로펜탄임;
- [0095] - 수소-함유 폴리머 증착 유체는 3,3,4,4-테트라플루오로-2-메틸-1-부텐임;
- [0096] - 식각 유체는 SF₆임;
- [0097] - 식각 유체는 SF₅CF₃임;
- [0098] - 식각 유체는 SF₄임;
- [0099] - 식각 유체는 PF₃임;
- [0100] - 식각 유체는 Si₂F₆임;
- [0101] - 식각 유체는 BF₃임;
- [0102] - 식각 유체는 CF₃I임;
- [0103] - 식각 유체는 C₂F₅I임;
- [0104] - 식각 유체는 C₃F₇I임;
- [0105] - 식각 유체는 SOF₄임;
- [0106] - 식각 유체는 IF₅임;
- [0107] - 식각 유체는 COF₂임;
- [0108] - 개구는 대략 2:1 내지 대략 100:1 범위의 종횡비를 가짐;
- [0109] - 개구는 대략 40 nm 내지 대략 2000 μm 범위의 폭을 가짐;

- [0110] - 실리콘 식각 방법은 실리콘 산화물보다 실리콘을 선택적으로 더 많이 식각함;
- [0111] - 실리콘 식각 방법은 실리콘 질화물보다 실리콘을 선택적으로 더 많이 식각함;
- [0112] - 실리콘 식각 방법은 불활성 가스를 사용하지 않음;
- [0113] - 실리콘 식각 방법은 산소-함유 가스를 사용하지 않음;
- [0114] - 산소-함유 가스는 오존, 산소, H_2O , N_2O , NO 및 이들의 조합임.

도면의 간단한 설명

- [0115] 본 발명의 성질 및 목적을 보다 상세히 이해하기 위해, 첨부 도면과 함께 다음의 상세한 설명을 참조해야 하며, 유사한 구성요소는 동일하거나 유사한 참조 번호로 표시한다.

도 1은 개구 식각을 수행하는 데 사용되는 예시적 장치의 개략도이다.

도 2는 SF_6 에 이어 특정 수소-함유 폴리머 증착 유체로 식각된 ($2\ \mu m$ 또는 $20\ \mu m$ 의 상이한 폭을 가진) 개구의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다. 각 이미지에서 화살표는 개구의 높이를 나타낸다. 각 실험에 대해 식각 시간은 10분이다.

도 3은 SF_6 에 이어 4개의 특정 $C_4H_5F_z$ (y 는 0~2, z 는 8~6) 수소-함유 폴리머 증착 유체를 사용하여 상이한 개구의 보쉬 식각 속도를 나타내는 그래프이다.

도 4는 SF_6 에 이어 3개의 특정 $C_3H_5F_z$ (y 는 0~2, z 는 6~4) 수소-함유 폴리머 증착 유체를 사용하여 상이한 개구의 보쉬 식각 속도를 나타내는 그래프이다.

도 5는 폴리머 증착 속도 및 식각 저항을 평가하기 위해 사용된 개구의 사시도이다.

도 6a는 도 5의 미리 형성된 개구에서의 폴리머 필름의 증착 속도를 나타낸 그래프이다.

도 6b는 도 6a에서 증착된 폴리머 필름의 식각 저항을 나타낸 그래프이다. 식각 저항은 SF_6 를 식각 가스로 사용하여 결정하였다.

도 7은 도 6a에서 증착된 후 도 6b에서 식각한 후 폴리머 필름 조성의 XPS 그래프이다.

도 8은 8개의 $C_xH_yF_z$ (x 는 3 또는 4, y 는 0~2, z 는 8~5) 수소-함유 폴리머 증착 유체에 대한 70 eV에서의 이온화 에너지의 Q-MS 분석 결과를 제공하는 표이다.

도 9는 기판에 증착된 폴리머 필름의 박리 시험에 대한 사진이다. 박리 시험은 ASTM D3359에 의해 수행되었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0116] 순환 공정을 이용하여 실리콘-함유 기판에 개구를 식각하는 방법이 개시된다. 전술한 바와 같이, 종래 기술의 순환 공정은 식각 가스로써 SF_6 를 도입하고 cC_4F_8 을 사용하여 개구 상에 폴리머를 증착하여 실리콘 기판에 개구를 식각한다. 보쉬 cC_4F_8 을 수소-함유 폴리머 증착 유체로 대체한 유사한 공정이 본원에 설명된다. 본 출원인들은 수소-함유 폴리머 증착 유체가 cC_4F_8 을 사용하여 생성된 개구보다 더 높은 종횡비를 갖는 개구의 식각을 가능하게 함을 확인하였고, 이는 기술 진보로서 중요하다. 또한, 수소-함유 폴리머 증착 유체는 비슷한 속도로 종횡비가 상이한 개구의 식각을 가능하게 할 수 있다.

- [0117] 개시된 방법은 F를 함유한 식각 유체를 사용하여 실리콘-함유 기판에 개구를 플라즈마 식각하여, 식각된 실리콘-함유 기판 및 휘발성 SiF_x (x 는 1~4) 가스를 형성한다. 식각 유체는 SF_6 , SF_5CF_3 , SF_4 , PF_3 , Si_2F_6 , BF_3 , CF_3I , C_2F_5I , C_3F_7I 및 SO_2F_4 , IF_5 , COF_2 , 또는 이들의 조합일 수 있다. 이러한 유체는 시중에서 구입할 수 있다. 이러한 식각 유체는 기판으로부터 실리콘을 빠르게 식각한다.

- [0118] 하나의 대안예에서, 식각 유체는 SF_6 , SF_4 , PF_3 , Si_2F_6 , BF_3 , SO_2F_4 , IF_5 , 또는 이들의 조합인데, 이들 유체는 탄소 원자를 함유하고 있지 않기 때문이다. 탄소를 함유한 식각 유체는 탄소를 함유하지 않은 것에 비해 더 낮은 식각 속도를 보인다. 탄소 원자는 필름 증착을 유발할 수도 있다.

- [0119] 수소-함유 폴리머 증착 유체의 플라즈마는 식각된 실리콘-함유 기판에 폴리머를 증착한다. 수소-함유 폴리머 증착 유체는 $C_xH_yF_z$ ($1 \leq x < 7$, $1 \leq y \leq 13$, $1 \leq z \leq 13$)의 화학식을 가진다. 수소-함유 폴리머 증착 유체의 비등점은 표준 온도 및 압력에서 대략 50℃ 미만이어야 한다. 수소-함유 폴리머 증착 유체는 고리형 구조를 가질 수 있고/있거나 이중 결합을 포함할 수 있다. 고리형 구조 및/또는 이중 결합은 폴리머 필름의 형성을 용이하게 할 수 있다. 바람직한 수소-함유 폴리머 증착 유체는 $=CH_2$, $=CF_2$, $=CHF$, $-CH_2F$, $-CF_2H$, $>CHF$, 또는 $>CH_2$ 치환기 중 적어도 하나를 포함한다.
- [0120] 예시적인 수소-함유 폴리머 증착 유체는 트리플루오로에틸렌, (Z)-1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜, 1,1,2,3,3-펜타플루오로프로펜, 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로펜, 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜, (E)-1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, (E)-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 1,1,3,3-테트라플루오로프로펜, (Z)-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 1,1,2,3,3,4,4-헵타플루오로부트-1-엔, 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-부텐, 헵타플루오로사이클로부탄, (Z)-1,1,1,2,3,4,4-헵타플루오로-2-부텐, (E)-1,1,1,2,3,4,4-헵타플루오로-2-부텐, 1,1,3,3,4,4,4-헵타플루오로-1-부텐, 1,1,1,2,3,4,4-헵타플루오로-2-부텐, 헥사플루오로이소부틸렌, 시스-1,1,2,2,3,4-헥사플루오로사이클로부탄, 트랜스-1,1,2,2,3,4-헥사플루오로사이클로부탄, 헥사플루오로이소부텐, 2,3,3,4,4,4-헥사플루오로-1-부텐, 1,1,3,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔, 3,3,3,4,4,4-헵타플루오로부텐-1, 1,1,2,2,3-헵타플루오로사이클로부탄, 1,1,4,4,4-헵타플루오로부텐-1, 1,1,2,3,3-헵타플루오로사이클로부탄, 3,3,4,4,4-헵타플루오로-1-부텐, 2,4,4,4-테트라플루오로-1-부텐, 1,1,2,2-테트라플루오로사이클로부탄, 3,3,4,4-테트라플루오로-1-부텐, 4,4,4-트리플루오로-1-부텐, 1,1,2-트리플루오로부트-1-엔, 2-(트리플루오로메틸)프로펜, 1,1-디플루오로-2-(플루오로메틸)사이클로프로판, 1,2,3-트리플루오로사이클로부탄, 1,1-디플루오로부텐, (2E)-1,4-디플루오로-2-부텐, (2E)-1,1-디플루오로-2-부텐, 1,1-디플루오로-2-메틸-1-프로펜, 노나플루오로사이클로펜탄, 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로-4-(트리플루오로메틸)사이클로부탄, (1E)-1,2,3,3,4,4,5,5,5-노나플루오로-1-펜텐, 1,1,3,3,4,4,5,5,5-노나플루오로-1-펜텐, (2E)-1,1,1,2,3,4,4,5,5-노나플루오로-2-펜텐, 1,3,3,4,4,5,5-헵타플루오로사이클로펜텐, 1,2,3,3,4,4,5-헵타플루오로사이클로펜텐, 3,3,4,4,5,5-헥사플루오로사이클로펜텐, 헥사플루오로사이클로펜텐, 펜타플루오로(비닐)사이클로프로판, 1,2,3,3,4-헵타플루오로사이클로펜텐, 3,3,4,4-테트라플루오로-1-메틸사이클로부텐, 1,2,3-트리플루오로-4-(트리플루오로메틸)사이클로부탄, 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로사이클로펜탄, 1,1,2,2,3,3,4-헵타플루오로사이클로펜탄, 1,1,2,2,3,3,4,5-옥타플루오로사이클로펜탄, 옥타플루오로사이클로펜탄, 1,1,4,4,4-헵타플루오로-2-(트리플루오로메틸)부트-1-엔, (E)-1,1,1,2,3,4,5,5-옥타플루오로펜트-2-엔, 1,2,3,4,5-헵타플루오로사이클로펜탄, 및 3,3,4,4-테트라플루오로-2-메틸-1-부텐을 포함한다. 이들 화합물은 시중에서 구입할 수 있거나 당해 분야에 알려진 방법에 의해 합성된다.
- [0121] 하나의 대안예에서, 수소-함유 폴리머 증착 유체는 (Z)-1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜, 1,1,2,3,3-펜타플루오로프로펜, 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로펜, 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜, (E)-1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜, 1,1,3,4,4,4-헥사플루오로부트-2-엔, 2,3,3,4,4,4-헥사플루오로-1-부텐, 1,1,2,3,3,4,4-헵타플루오로부트-1-엔, 1,1,1,2,4,4,4-헵타플루오로-2-부텐, 시스-1,1,2,2,3,4-헥사플루오로사이클로부탄, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0122] 또 다른 대안예에서, 수소-함유 폴리머 증착 유체는 (Z)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐, (E)-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐, 트랜스-1,1,2,2,3,4-헥사플루오로사이클로부탄, 헥사플루오로이소부텐, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0123] 개시된 수소-함유 폴리머 증착 유체는 99.9% v/v 초과와 같은 순도, 바람직하게는 99.99% v/v 초과와 같은 순도, 더 바람직하게는 99.999% v/v 초과와 같은 순도로 제공된다. 개시된 유체는 N_2 및/또는 H_2O 및/또는 CO_2 와 같은 질소-함유 및 산소-함유 유체가 부피로 150 ppm 미만 함유된 0.1 부피% 미만의 미량의 불순물을 함유한다. 바람직하게, 유체 내 수분 함량은 중량으로 20 ppm 미만이다. 정제된 생성물은 증류에 의해 그리고/또는 기체 또는 액체를 4A 분자체(molecular sieve)와 같은 적절한 흡착제를 통과시켜 생성될 수 있다.
- [0124] 일 구현예에서, 개시된 수소-함유 폴리머 증착 유체는 5% v/v 미만, 바람직하게는 1% v/v 미만, 더 바람직하게는 0.1% v/v 미만, 훨씬 더 바람직하게는 0.01% v/v 미만의 임의의 이성질체를 함유한다. 이 구현예는 보다 나은 공정 반복성을 제공할 수 있다. 이 구현예는 기체 또는 액체의 증류에 의해 생성될 수 있다. 대안적인 일 구현예에서, 개시된 수소-함유 폴리머 증착 유체는, 특히, 이성질체 혼합물이 개선된 공정 파라미터를 제공하거나 표적 이성질체의 분리가 너무 어렵거나 그 비용이 고가일 경우에, 5% v/v 내지 50% v/v의 하나 이상의 이성질체를 함유할 수 있다. 예를 들어, 이성질체의 혼합물은 플라즈마 반응기에 둘 이상의 가스 라인을 설치할 필요성

을 감소시킬 수 있다.

- [0125] 수소-함유 폴리머 증착 유체의 플라즈마에 의해 생성된 $C_aH_bF_c$ (a 는 1 또는 2, b 는 1 또는 2, c 는 1 내지 3) 종의 총 수의 대략 50% 내지 대략 100%는 1:2를 초과하는 C:F 비를 갖는다. $C_aH_bF_c$ 종은 식각된 실리콘-함유 기관 상에 폴리머를 형성한다. 이들 작은 $C_aH_bF_c$ 종은 더 큰 종(C_3^+)에 의해 형성된 필름에 비해 더 밀도가 높은 필름을 형성하는 데 도움을 줄 수 있다. 고밀도 필름은 각 단위 면적에 식각 유체와 반응할 원자를 더 많이 포함하기 때문에 식각 유체로부터의 식각에 대한 저항성이 더 크다. 작은 $C_aH_bF_c$ 종 및 생성된 고밀도 필름에 있어서 수소가 또한 필요하다. 필름 내 H 원자는 식각 공정 중에 식각 유체와 반응하여, C 원자와 F 원자를 폴리머 필름에 잔류하게 할 수 있다.
- [0126] 다음의 실시예들에서 설명되는 바와 같이, QMS 시험은, 제안된 수소-함유 폴리머 증착 유체들 중 일부에 의해 생성된 $C_aH_bF_c$ 종의 대부분(즉, 대략 50 원자% 내지 대략 100 원자%, 더 구체적으로는 대략 60 원자% 내지 대략 96 원자%)이 1:2를 초과하는 C:F 비를 갖는다는 것을 보여준다. 1:2를 초과하는 C:F 비를 갖는 $C_aH_bF_c$ 종은 고밀도 폴리머 필름 형성에 도움이 될 수 있다. 제안된 $C_aH_bF_c$ 종에 의해 생성된 고밀도 폴리머 필름은 구조로부터 쉽게 식각되지 않는다. 높은 종횡비의 홀/비아 하단에 이온/종이 도달하기는 적어도 물리적으로 어려워, $C_aH_bF_c$ 종은 종횡비가 낮은 구조(예를 들어, 5:1 미만)에서보다 종횡비가 높은 구조(예를 들어 15:1 초과)에서 더 얇은 고밀도 폴리머 필름을 형성한다. 다음 실시예들에서 설명되는 바와 같이, 따라서, 현재의 증착 유체를 사용하여 생성된 것보다 종횡비가 낮은 구조 상에 생성된 더 두꺼운 고밀도 필름을 식각하는 데 더 많은 시간이 필요할 것이기 때문에, 제안된 수소-함유 폴리머 증착 유체를 사용함으로써 RIE lag 또는 종횡비 의존적 식각은 종래 기술의 공정보다 감소될 수 있다. 결과적으로, 종횡비가 낮은 구조의 식각 시간은 종횡비가 높은 구조에서 생성된 더 얇은 필름의 식각 시간과 비슷할 수 있다. 바람직하게, $C_aH_bF_c$ 종은 또한, 식각 유체로부터 F를 소모하여 식각 저항을 더 제공할 수 있는 H를 포함한다.
- [0127] $C_aH_bF_c$ 종은 cC_4F_8 에 의해 형성된 폴리머보다 실리콘 기관에 대한 폴리머 부착력이 더 약한 폴리머를 또한 생성하며, 이는 개구로부터 폴리머의 제거를 더 용이하게 할 수 있다.
- [0128] 실시예들에 나타난 바와 같이, 초기 시험 결과는, $C_xH_yF_z$ ($1 \leq x \leq 7$, $1 \leq y \leq 13$, $1 \leq z \leq 13$) 수소-함유 폴리머 증착 유체 내 H의 양을 증가시키면 식각될 개구의 폭 또는 원하는 종횡비에도 불구하고 식각 속도를 비슷하게 할 수 있다는 것을 보여준다. 다시 말해, 개구가 2 nm 또는 20 nm 또는 100 nm의 폭을 갖고 높은 종횡비(10~50)를 가질 경우, 표준 cC_4F_8 보쉬 폴리머 증착 가스보다 더 많은 수소를 갖는 수소-함유 폴리머 증착 유체를 사용할 때 식각 속도들은 비슷할 것이다.
- [0129] 개시된 수소-함유 폴리머 증착 유체는 개구의 크기에도 불구하고 식각 속도를 보다 일관성 있게 할 수 있으므로, 개시된 공정은 정지층의 사용 없이 깊은 개구 실리콘 식각을 가능하게 할 수 있다. 정지층의 증착과 관련된 공정 비용 및 시간의 절감 외에도, 개시된 수소-함유 폴리머 증착 유체를 사용하여 정지층의 필요성을 제거하면 정지층과 Si층의 계면에서 어떤 노치도 또한 방지할 수 있다.
- [0130] 식각될 기관을 수용하고 있는 플라즈마 반응 챔버에 식각 유체의 증기가 도입된다. 도입 시간은 대략 0.001초 내지 30초 범위일 수 있다. 이어서, 수소-함유 폴리머 증착 유체의 증기가 반응 챔버에 도입된다. 도입 시간은 대략 0.001초 내지 대략 30초 범위일 수 있다. 식각 유체의 도입 시간은 수소-함유 폴리머 증착 유체의 도입 시간보다 항상 더 길다. 개구가 원하는 종횡비를 가질 때까지 플라즈마 식각 및 폴리머 증착 단계가 반복된다. 생성된 개구는 대략 2:1 내지 대략 100:1 범위의 종횡비 및 대략 10 nm 내지 대략 2000 μm 범위의 폭을 가질 수 있다. 길이는 10 nm 내지 450 nm 범위일 수 있다.
- [0131] 내부에 기관이 배치된 플라즈마 반응 챔버에서 상기 식각 방법들이 발생한다. 플라즈마 반응 챔버는, 제한 없이, 반응성 이온 식각(RIE), 단일 또는 다중 주파수 RF 소스를 가진 이중 용량성 결합 플라즈마(CCP), 유도 결합 플라즈마-반응성 이온 식각(ICP-RIE), 마이크로파 플라즈마 반응기, 자기 강화 반응성 이온 식각(MERIE) 또는 선택적으로 Si-함유 층의 일부를 제거하거나 활성 종을 생성할 수 있는 다른 유형의 식각 시스템과 같은, 식각 방법들이 발생하는 장치 내의 임의의 밀폐공간(enclosure) 또는 챔버일 수 있다. 당업자는 상이한 플라즈마 반응 챔버 설계가 상이한 전자 온도 제어를 제공한다는 것을 인식할 것이다. 시판되는 적절한 플라즈마 반응 챔버는 상표명 Centura Silvia™로 판매되는 Applied Materials 식각 장치 또는 상표명 2300® Syndion™으로

판매되는 Lam Research 식각 장치 제품군을 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

- [0132] 플라즈마 반응 챔버는 하나 또는 하나 보다 많은 기관을 수용할 수 있다. 기관은 공정이 수행되는 재료로 일반적으로 정의된다. 기관은 반도체, 광전지, 평면 패널 또는 LCD-TFT 장치 제조에 사용되는 임의의 적절한 기관일 수 있다. 적절한 기관의 예는 웨이퍼, 예컨대 실리콘, 실리콘 탄화물, 실리카, 유리, GaAs, 또는 GaN 웨이퍼를 포함한다. 예를 들어, 플라즈마 반응 챔버는 25.4 mm 내지 450 mm 직경의 실리콘 웨이퍼 1 내지 200 장을 수용할 수 있다. 웨이퍼는 이전 제조 단계로부터 증착된 상이한 재료들의 하나 이상의 층을 가질 수 있다. 예를 들어, 웨이퍼는 실리콘층(결정질, 비정질, 다공성 등), 실리콘 탄화물층, 실리콘 산화물층, 실리콘 질화물층, 실리콘 산질화물층, 탄소 도핑 실리콘 산화물(SiCOH) 층, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 또한, 웨이퍼는 GaN층, 알루미늄층, 구리층, 텅스텐층, 또는 귀금속층(예를 들어, 백금, 팔라듐, 로듐, 또는 금)을 포함할 수 있다. 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)폴리(스티렌설포네이트)[PEDOT:PSS]와 같은 플라스틱층이 사용될 수도 있다. 층들은 평면이거나 패터닝될 수 있다. 개시된 공정들은 웨이퍼 상에 직접 또는 웨이퍼의 상단에 있는 하나의 층 또는 하나 보다 많은 층(기관으로부터 층들이 패터닝된 경우) 상에 직접 개구를 식각할 수 있다. 또한, 당업자는 본원에 사용된 용어 "필름" 또는 "층"이 표면에 놓이거나 표면에 걸쳐 분산된 두께를 가진 어떤 재료를 지칭한다는 것과 표면이 트렌치 또는 라인일 수 있다는 것을 인식할 것이다. 명세서 및 청구범위 전체에 걸쳐, 웨이퍼 및 그 위에 있는 임의의 관련된 층은 기관으로 지칭된다. 예를 들어, SiO₂층 위에 Si층이 증착될 수 있다. 후속 공정에서, Si층의 일부 위에 TiN 마스크층이 증착될 수 있고, 이후 TiN 마스크층은 본원에 개시된 방법들에 의해 식각될 수 있다.
- [0133] 개시된 식각 유체 및 수소-함유 폴리머 증착 유체의 가스 형태가 플라즈마 반응 챔버에 도입된다. 각각의 유체는 대략 0.1 sccm 내지 대략 1 slm 범위의 유량으로 챔버에 도입될 수 있다. 예를 들어, 200 mm의 웨이퍼 크기의 경우, 각각의 유체는 대략 50 sccm 내지 대략 200 sccm 범위의 유량으로 챔버에 도입될 수 있다. 대안적으로, 450 mm의 웨이퍼 크기의 경우, 각각의 유체는 대략 100 sccm 내지 대략 2000 sccm 범위의 유량으로 챔버에 도입될 수 있다. 당업자는 유량이 도구마다 달라질 것이라는 것을 인식할 것이다. 하나의 대안예에서, 수소-함유 폴리머 증착 유체와 식각 유체는 개별적으로 챔버에 도입된다. 또 다른 대안예에서, 수소-함유 폴리머 증착 유체는 연속적으로 챔버에 유입되고 식각 유체는 간헐적으로 챔버에 도입된다.
- [0134] 일부 식각 유체 및 일부 수소-함유 폴리머 증착 유체는 실온 및 대기압에서 기체이다. 기체가 아닌(즉, 액체) 화합물의 경우, 가스 형태는 종래의 기화 단계를 통해, 예컨대 직접 기화 또는 버블링에 의해, 화합물을 기화시켜 생성될 수 있다. 화합물은 액체 상태로 기화기에 공급될 수 있고, 반응기에 도입되기 전에 기화기에서 기화된다. 대안적으로, 화합물을 수용하고 있는 용기에 캐리어 가스를 통과시키거나 화합물에 캐리어 가스를 버블링하여 화합물을 기화시킬 수 있다. 캐리어 가스는 Ar, He, N₂, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 캐리어 가스로 버블링하면 식각 가스에 존재하는 임의의 용존 산소를 제거할 수 있다. 캐리어 가스와 화합물은 이후 증기로서 반응기에 도입된다.
- [0135] 필요한 경우, 각각의 식각 유체 및 수소-함유 폴리머 증착 유체를 수용하고 있는 용기는 화합물이 식각 도구 내로 전달되기에 충분한 증기압을 가질 수 있는 온도로 가열될 수 있다. 용기는, 예를 들어 대략 25℃ 내지 대략 100℃, 바람직하게는 대략 25℃ 내지 대략 50℃ 범위의 온도로 유지될 수 있다. 더 바람직하게는, 식각 도구에 연결된 라인의 가열을 방지하기 위해 용기는 실온(약 25℃)으로 유지된다. 당업자는 알려진 방식으로 용기의 온도를 조절하여 기화되는 화합물의 양을 제어할 수 있다는 것을 인식한다.
- [0136] 사용되는 플라즈마 반응 챔버에 따라, 보다 나은 이온 충돌을 제공하기 위해 식각 유체 및/또는 수소-함유 폴리머 증착 유체와 함께 불활성 가스가 플라즈마 반응 챔버에 도입될 수도 있다. 다른 대안예에서, 플라즈마를 발생시키는 에너지 및 식각 유체 및/또는 수소-함유 폴리머 증착 유체의 유량이 불활성 가스의 추가 도움 없이 플라즈마를 유지하기에 충분하기 때문에 불활성 가스는 필요하지 않다. 불활성 가스가 필요할 경우, 불활성 가스는 He, Ar, Xe, Kr, Ne, 또는 이들의 조합일 수 있다. 불활성 가스는 챔버에 도입 전에 식각 유체 또는 수소-함유 폴리머 증착 유체와 혼합될 수 있고, 불활성 가스는 생성된 혼합물의 대략 0% v/v 내지 대략 95% v/v를 차지한다. 대안적으로, 식각 가스와 불활성 가스를 챔버에 간헐적으로 도입하면서 수소-함유 폴리머 증착 유체를 챔버에 연속적으로 도입할 수 있다.
- [0137] 개시된 식각 유체 및 수소-함유 폴리머 증착 유체는 플라즈마에 의해 활성화되어 활성 종을 생성한다. 플라즈마는 식각 유체와 수소-함유 폴리머 증착 유체를 라디칼 형태(즉, 활성 식각 유체 또는 활성 수소-함유 폴리머 증착 유체(앞서 C₄H₆F₆ 종으로 지칭됨))로 분해한다. 플라즈마는 RF 또는 DC 전력을 인가하여 발생될 수 있다. 플

플라즈마는 약 25 W 내지 약 10,000 W 범위의 RF 전력으로 발생될 수 있다. 플라즈마는 반응기 자체 내에서 발생되거나 존재할 수 있다. 플라즈마는 양쪽 전극에 RF가 가해진 이중 CCP 또는 ICP 모드에서 발생될 수 있다. 플라즈마의 RF 주파수는 200 KHz 내지 1 GHz 범위일 수 있다. 상이한 주파수의 상이한 RF 소스가 결합되어 동일한 전극에 가해질 수 있다. 플라즈마 RF 펄싱이 추가로 사용되어 기관에서 분자 단편화 및 반응을 제어할 수 있다. 당업자는 이러한 플라즈마 처리에 적합한 방법 및 장치를 인식할 것이다.

[0138] 사중극 질량 분석기(QMS), 발광 분석기, FTIR, 또는 기타 라디칼/이온 측정 도구로 활성 식각 유체 또는 활성 수소-함유 폴리머 증착 유체를 측정하여 생성 종의 종류 및 수를 결정할 수 있다. 필요한 경우, 식각 유체, 수소-함유 폴리머 증착 유체, 및/또는 불활성 가스의 유량을 조절하여 생성 라디칼 종의 수를 증가 또는 감소시킬 수 있다.

[0139] 개시된 식각 유체는 플라즈마 반응 챔버에 도입 전에 또는 플라즈마 반응 챔버 내부에서 다른 가스들과 혼합될 수 있다. 예시적인 가스는 산화제, 예컨대 O_2 , O_3 , CO , CO_2 , NO , N_2O , NO_2 , 및 이들의 조합을 제한 없이 포함한다. W02014/070838에 개시된 바와 같이, 실리콘-함유 기관의 식각은 개시된 수소-함유 폴리머 증착 유체와 산소-함유 가스의 조합으로부터 발생한다. 따라서, 개시된 수소-함유 폴리머 증착 유체는 본원에 개시된 보쉬형 식각 방법을 수행하기 위해 산소-함유 가스와 혼합되어서는 안 된다. 개시된 식각 유체 및 산화제는 플라즈마 반응 챔버에 도입 전에 함께 혼합될 수 있다. 대안적으로, 산화제는 챔버에 연속적으로 도입되고 식각 유체는 챔버에 간헐적으로 도입될 수 있다. 산화제는 챔버에 도입되는 혼합물의 대략 5% v/v 내지 대략 100% v/v를 차지할 수 있다(100% v/v는 연속 도입 대안예의 경우 순수 산화제의 도입을 나타냄).

[0140] 식각 유체 및/또는 수소-함유 폴리머 증착 유체와 혼합될 수 있는 다른 예시적 가스는, 플라즈마 반응 챔버에 도입 전에 또는 후에, C_4F_8 , C_4F_6 , CF_4 , CHF_3 , CF_3H , CH_2F_2 , COS , CS_2 , CF_3I , C_2F_3I , C_2F_5I , 및 SO_2 와 같은 추가 식각 가스를 포함한다. 추가 식각 가스는 챔버에 도입되는 혼합물의 대략 1% v/v 내지 대략 99.9% v/v를 차지할 수 있다.

[0141] Si-함유 층과 활성 식각 유체는 반응하여 휘발성 부산물을 형성하고 휘발성 부산물은 플라즈마 반응 챔버로부터 제거된다. 개시된 식각 공정은 SiO_2 층, SiN 층, 비정질 카본 마스크, 반사 방지 코팅, 포토레지스트층보다 실리콘층을 선택적으로 더 많이 식각한다.

[0142] 플라즈마 반응 챔버 내의 온도 및 압력은 실리콘-함유 층이 활성 식각 유체와 반응하기에 적합한 조건에서 유지된다. 예를 들어, 챔버 내 압력은, 필요한 식각 파라미터에 따라, 대략 0.1 mTorr 내지 대략 1000 Torr, 바람직하게는 대략 1 mTorr 내지 대략 10 Torr, 더 바람직하게는 대략 10 mTorr 내지 대략 1 Torr, 더 바람직하게는 대략 10 mTorr 내지 대략 100 mTorr로 유지될 수 있다. 마찬가지로, 챔버 내 기관 온도는 약 대략 $-196^\circ C$ 내지 대략 $500^\circ C$, 바람직하게는 $-120^\circ C$ 내지 대략 $300^\circ C$, 더 바람직하게는 $5^\circ C$ 내지 대략 $30^\circ C$ 범위일 수 있다. 챔버 벽 온도는 공정 요건에 따라 대략 $-196^\circ C$ 내지 대략 $300^\circ C$, 바람직하게는 $100^\circ C$ 내지 $250^\circ C$ 범위일 수 있다.

[0143] Si-함유 층과 활성 식각 유체 간의 반응은 기관으로부터 Si-함유 층의 이방성 제거(anisotropic removal)를 유발한다. 질소, 산소, 및/또는 탄소 원자가 Si-함유 층에 존재할 수도 있다. 제거는 (플라즈마에 의해 가속된) 플라즈마 이온에 의한 Si-함유 층의 물리적 스퍼터링 및/또는 Si를 SiF_x (x는 1~4 범위)와 같은 휘발성 종으로 변환하는 플라즈마 종의 화학 반응에 기인한다.

[0144] 하나의 비제한적인 예시적 플라즈마 식각 공정에서, 제어된 가스 유량 장치를 사용하여 200 mm ICP-RIE 플라즈마 식각 도구에 SF_6 및 트랜스-1,1,2,2,3,4-헥사플루오로사이클로부탄이 독립적으로 도입된다. 제어된 가스 유량 장치는 질량 유량계일 수 있다. 플라즈마 반응 챔버는 0.4 mm Si층 위에 5 μm 의 포토레지스트 마스크를 갖는 기관을 수용한다. 기관 온도는 $20^\circ C$ 로 유지된다. 플라즈마 반응 챔버의 압력은 대략 45 mbar로 설정된다. 트랜스-1,1,2,2,3,4-헥사플루오로사이클로부탄 소스는 비등점이 대략 $27^\circ C$ 이므로 높은 증기압을 유지하기 위해 $40^\circ C$ 내지 $50^\circ C$ 로 가열된다. 기관으로부터 플라즈마 소스까지의 거리는 10 cm로 유지되고 상부 전극 RF 전력은 1800 W로 고정된다. 하부 전극의 저주파수 RF 전력은 SF_6 식각 공정 동안 10 ms 턴온 및 90 ms 턴오프 방식으로 100 W로 설정된다. SF_6 는 식각 단계에서 실리콘층을 식각할 때 7초 동안 300 sccm으로 챔버에 도입된다. 하부 전극의 저주파수 RF 전력은 트랜스-1,1,2,2,3,4-헥사플루오로사이클로부탄 폴리머 증착 공정 동안 0 W로 설정된다. 트랜스-1,1,2,2,3,4-헥사플루오로사이클로부탄은 폴리머 형성 단계에서 2초 동안 150 sccm으로 챔버에 도입된다. Si층 뿐만 아니라 트랜스-1,1,2,2,3,4-헥사플루오로사이클로부탄으로부터 형성된 하부 폴리머 필름을 모두 제거하는 후속 SF_6 사이클과 함께 상기 사이클이 반복된다.

- [0145] 본 공정들은 딥 식각 개구에서 폴리머를 형성할 수 있는 보다 작은 중을 생성하여 차세대 TSV, MEMS, 및 전력 장치의 식각을 가능하게 하는 수소-함유 폴리머 증착 유체를 개시한다. 증착된 폴리머는 또한, cC_4F_8 에 의해 생성된 것보다 개구로부터 제거하기 더 용이할 수 있다.
- [0146] 개시된 공정들은 또한, TSV, MEMS, 및 전력 장치 제조시 딥 실리콘 식각에서 RIE lag을 감소시킬 수 (또는 상이한 오픈 마스크의 식각 속도 차이를 제거할 수) 있다. 결과적으로, 수소-함유 폴리머 증착 유체는 각 장치에 대한 복잡한 공정 파라미터 최적화 필요 없이 사용될 수 있다.
- [0147] **실시예**
- [0148] 다음의 비제한적 실시예들은 본 발명의 구현예들을 더 설명하기 위해 제공된다. 그러나, 실시예들이 모든 것을 포함하는 것은 아니며 본원에 설명된 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.
- [0149] 도 1에 도시된 장치와 유사한 반응성 이온 식각 장치(RIE) 또는 ICP-RIE 식 장치를 사용하여 다음 시험을 수행하였다.
- [0150] 실시예 1
- [0151] SF_6 및 세 가지 상이한 폴리머 형성 유체(cC_4F_8 , C_4HF_7 및 $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_6$)를 사용하여 6개의 딥 트렌치(3개는 폭이 2 미크론, 3개는 폭이 20 미크론)을 생성하였다. ICP 전력은 1800 W, 바이어스 저주파수 전력은 100 W(10 ms 턴온 및 90 ms 턴오프), 압력은 45 mbar, SF_6 의 유량은 7초 동안 300 sccm, 폴리머 형성 유체의 유량은 2초 동안 150 sccm, 기판의 온도는 20°C , 총 공정 시간은 10분이었다. 결과의 주사전자현미경(SEM) 사진을 도 2에 나타내었다.
- [0152] 도 3은 각 폭에 대해 네 가지 $\text{C}_4\text{H}_y\text{F}_z$ 유체 조합(즉, $\text{SF}_6/\text{cC}_4\text{F}_8$, $\text{SF}_6/\text{C}_4\text{HF}_7$, $\text{SF}_6/\text{c-C}_4\text{H}_2\text{F}_6$, $\text{SF}_6/\text{lin-C}_4\text{H}_2\text{F}_6$)의 상이한 식각 속도를 보여준다. $\text{SF}_6/\text{C}_4\text{H}_y\text{F}_z$ 는 식각 단계에서 SF_6 가 사용되었고 폴리머 증착 단계에서 $\text{C}_4\text{H}_y\text{F}_z$ ($y=0, 1$, 또는 2 , $z=6, 7$, 또는 8 , $y+z=8$)가 사용된 것을 의미한다. 보이는 바와 같이, 분자의 수소 함량 증가에 따라 작은(2 미크론) 트렌치와 큰(20 미크론) 트렌치 간의 식각 속도 차이는 감소한다.
- [0153] 도 4는 각 폭에 대해 세 가지 $\text{C}_3\text{H}_y\text{F}_z$ 유체 조합(즉, $\text{SF}_6/\text{C}_3\text{F}_6$, $\text{SF}_6/\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4$, $\text{SF}_6/\text{C}_3\text{HF}_5$)의 상이한 식각 속도를 보여준다. $\text{SF}_6/\text{C}_3\text{H}_y\text{F}_z$ ($y=0, 1$, 또는 2 , $z=4, 5$, 또는 6 , $y+z=6$)는 식각 단계에서 SF_6 가 사용되었고 폴리머 증착 단계에서 $\text{C}_3\text{H}_y\text{F}_z$ 가 사용된 것을 의미한다. 보이는 바와 같이, 특히 $=\text{CH}_2$ 를 함유한 분자의 경우, 분자의 수소 함량 증가에 따라 작은(2 미크론) 트렌치와 큰(20 미크론) 트렌치 간의 식각 속도 차이는 감소한다.
- [0154] 실시예 2
- [0155] 폴리머 증착 및 식각 속도를 다음과 같이 평가하였다:
- [0156] (1) 순환 보쉬 공정을 이용하여 SF_6 를 사용하여 식각하고 cC_4H_8 로 폴리머를 증착하여 동일한 깊이의 트렌치를 생성함으로써 균일한 트렌치를 생성. 트렌치 생성에 사용된 파라미터는 다음과 같다: ICP 전력은 1800 W, 바이어스 저주파수 전력은 100 W(10 ms 턴온 및 90 ms 턴오프), 압력은 45 mbar, SF_6 의 유량은 7초 동안 300 sccm, cC_4F_8 의 유량은 2초 동안 150 sccm이었고, 기판의 온도는 20°C 로 유지하였고, 총 공정 시간은 10분이었다.
- [0157] (2) 각 유체(cC_4F_8 , C_3F_6 , $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4$, C_3HF_5 , C_4HF_7 , $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_6$, 또는 $\text{cC}_4\text{H}_2\text{F}_6$)의 플라즈마를 트렌치에 도입하여 폴리머를 증착하고 SEM으로 폴리머 두께 측정. 증착 조건은 각 유체에 대해 동일하였다: ICP 전력은 1800 W이었고, 바이어스 전력은 인가하지 않았으며, 압력은 45 mbar, 각 유체의 유량은 3분 동안 150 sccm이었고, 기판의 온도는 20°C 로 유지하였다.
- [0158] (3) 증착된 폴리머 필름을 동일한 조건에서 SF_6 로 식각하고 SEM으로 두께 측정. 식각 전후의 두께 차이가 폴리머 식각 저항이다. 식각에 대한 파라미터는 다음과 같다: ICP 전력은 1800 W, 바이어스 저주파수 전력은 100 W(10 ms 턴온 및 90 ms 턴오프), 압력은 45 mbar, SF_6 의 유량은 1분 동안 300 sccm이었고, 기판의 온도는 20°C 로 유지하였다.
- [0159] 트렌치의 상이한 지점(도 5에 도시된 바와 같이, 트렌치 상단면, 트렌치 하단, 트렌치 측벽의 상단, 트렌치 측벽의 중간 및 트렌치 측벽의 하단)에서 단계 (2)와 (3)에서의 폴리머 필름의 두께를 측정하였다. 도 6a는 단계

2에서 얻은 폴리머 증착 속도를 나타낸다. 도 6b는 단계 3에서 얻은 도 6a의 증착된 폴리머 필름의 폴리머 식각 저항을 나타낸다. 도 7은 X-선 광전자 분광법(XPS)에 의한 폴리머 조성 분석을 나타낸다. 좁은 트랜치에서 XPS 분석을 수행하기 어렵기 때문에 기관의 상단면에서 폴리머 필름을 분석하였다. $C-CF_x(x=1\sim3)$ 의 양이 더 많다는 것은 필름이 더 높은 탄소 농도를 갖는다는 것을 의미하고, 이는 필름이 기하학적으로 더 고밀도로 채워져 있고, 또한 SF_6 로 식각하기 어렵다는 것을 의미한다. 이러한 고밀도로 채워진 필름은 더 높은 SF_6 식각 저항을 나타낼 것으로 예상된다.

[0160] 실시예 3

[0161] 도 8은 각 유체의 사중극 질량 분석기(Q-MS) 분석을 나타낸다. 유체를 Q-MS 분석기 챔버에 유입시켜 측정하였고, 70 eV의 이온 에너지가 가해졌다. C_4HF_7 , $c-C_4H_2F_6$, $lin-C_4H_2F_6$, 및 C_3HF_5 는 높은 C:F 비를 가진 종(여기서, 높은 C:F 비는 $C:F \geq 1:2$, 예를 들어 $F=2$ 일 때 $C>1$ 를 의미)을 많이 함유하며, 이러한 종들은 더 높은 식각 저항을 나타내는 고밀도 폴리머 필름을 형성하는 데 중요하다. $C_3H_2F_4$ 에 대해서는 실시예 2에서 얻은 좋지 못한 결과로 인해 Q-MS를 수행하지 않았다.

[0162] 실시예 4

[0163] 블랭크 실리콘 웨이퍼에 대한 폴리머 필름의 부착력을 평가하였다. 평가에 대한 표준으로서 ASTM D3359 테이프 박리 시험을 사용하였다. 박리 시험을 위해 3M 브랜드 610 테이프를 사용하였다. 폴리머 필름을 $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 로 크로스 커팅(cross cut)하였다. 테이프로 박리한 후, 제거된 폴리머의 면적을 광학 현미경 이미지로 평가하였다. 도 9는 박리 시험 전후의 폴리머 필름의 광학 현미경 이미지를 나타낸다. 하단 라인의 사진은 저배율 이미지를 보여주기 위해 카메라로 촬영한 것이다. 동일한 탄소수에서 수소 함량이 더 높을수록 부착력은 감소한다.

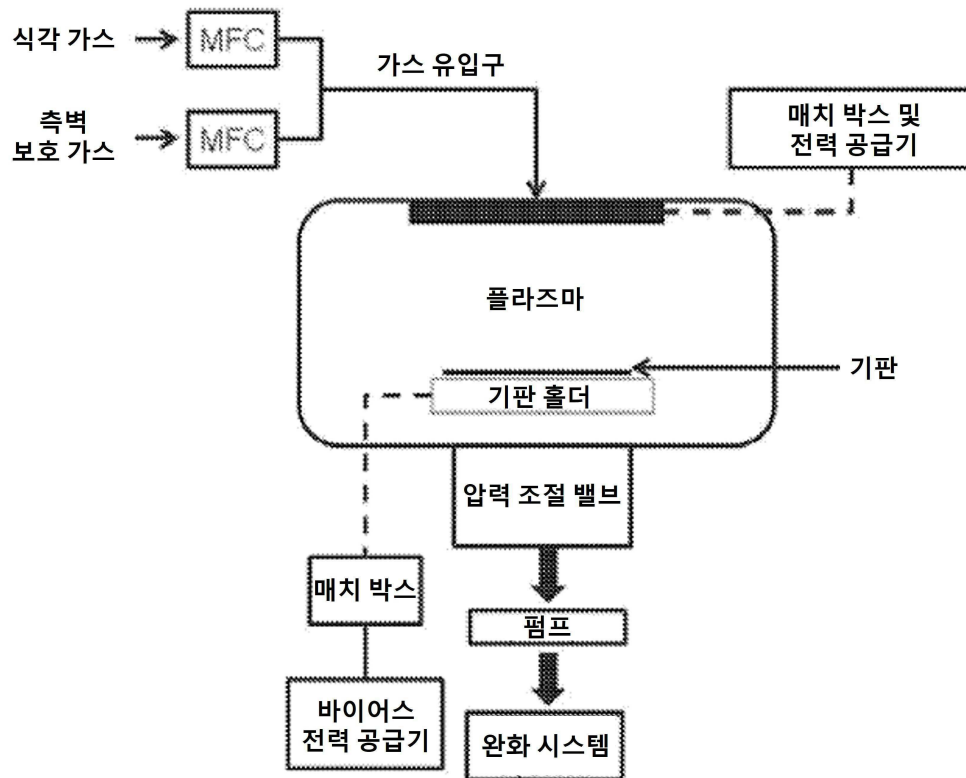
[0164] 실시예 5

[0165] 2 미크론 내지 20 미크론의 트랜치 크기의 범위 외에도, 최대 2 밀리미터의 더 큰 트랜치 크기도 시험하였다. RIE lag 감소 경향은 2 미크론 내지 20 미크론에서 관찰된 바와 같이 동일하다.

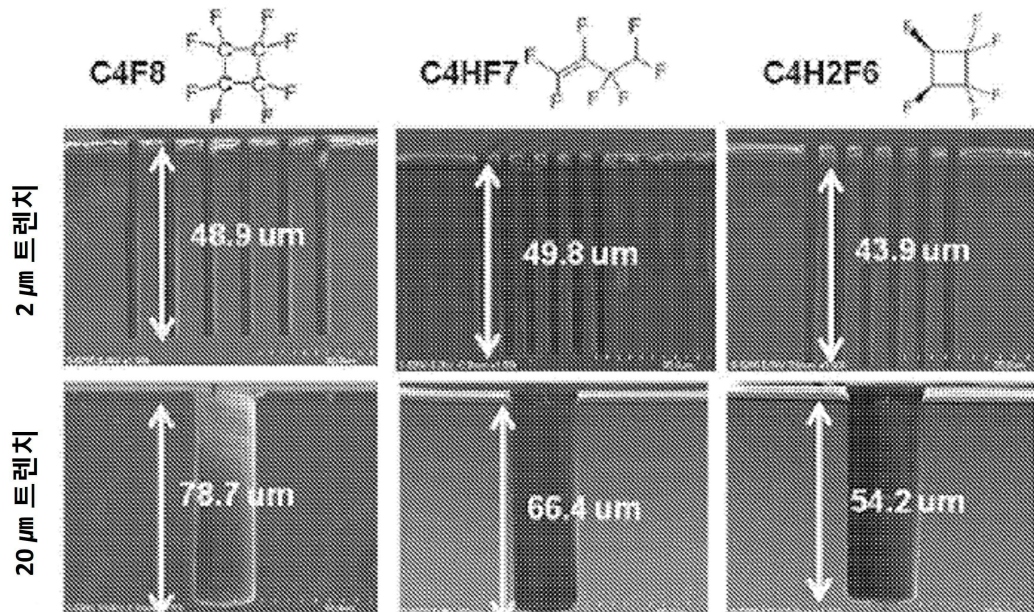
[0166] 본 발명의 구현예들을 보여주고 설명하였지만, 본 발명의 사상 또는 교시를 벗어나지 않고 당업자에 의해 구현예가 수정될 수 있다. 본원에 설명된 구현예들은 단지 예시적인 것이며, 제한적인 것은 아니다. 조성 및 방법에 대한 많은 변경 및 수정이 가능하고 이는 본 발명의 범위에 속한다. 따라서, 보호 범위는 본원에 설명된 구현예들로 제한되는 것이 아니라 첨부된 청구범위에 의해서만 제한되며, 그 범위는 청구범위 요지의 모든 균등물을 포함한다.

도면

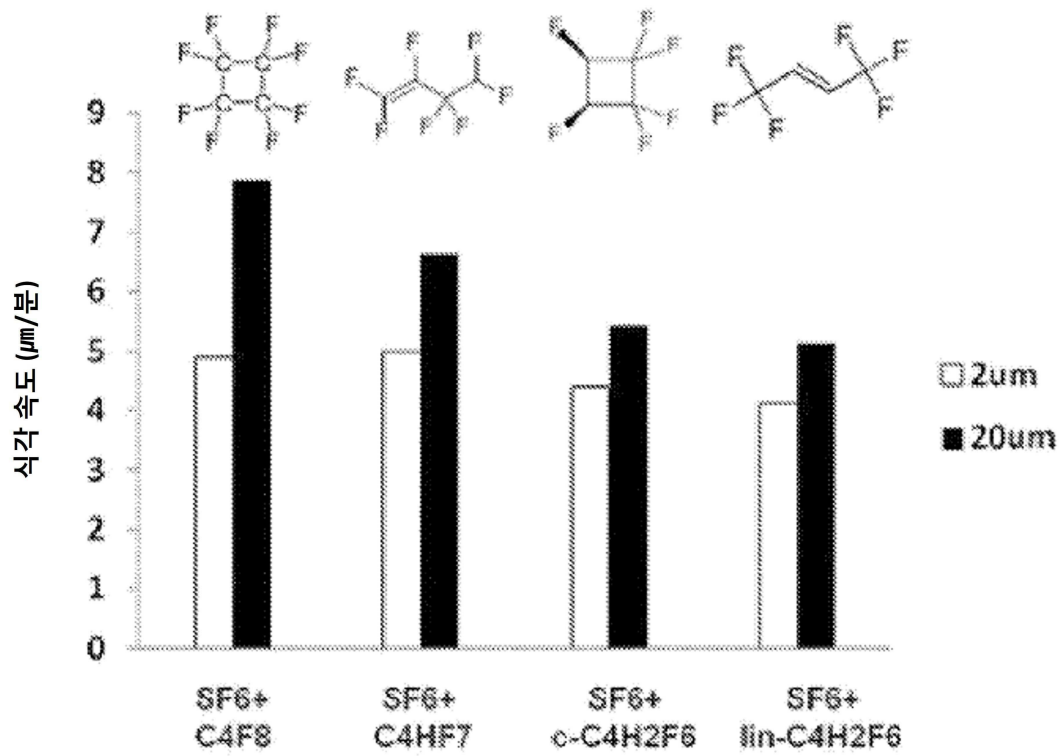
도면1



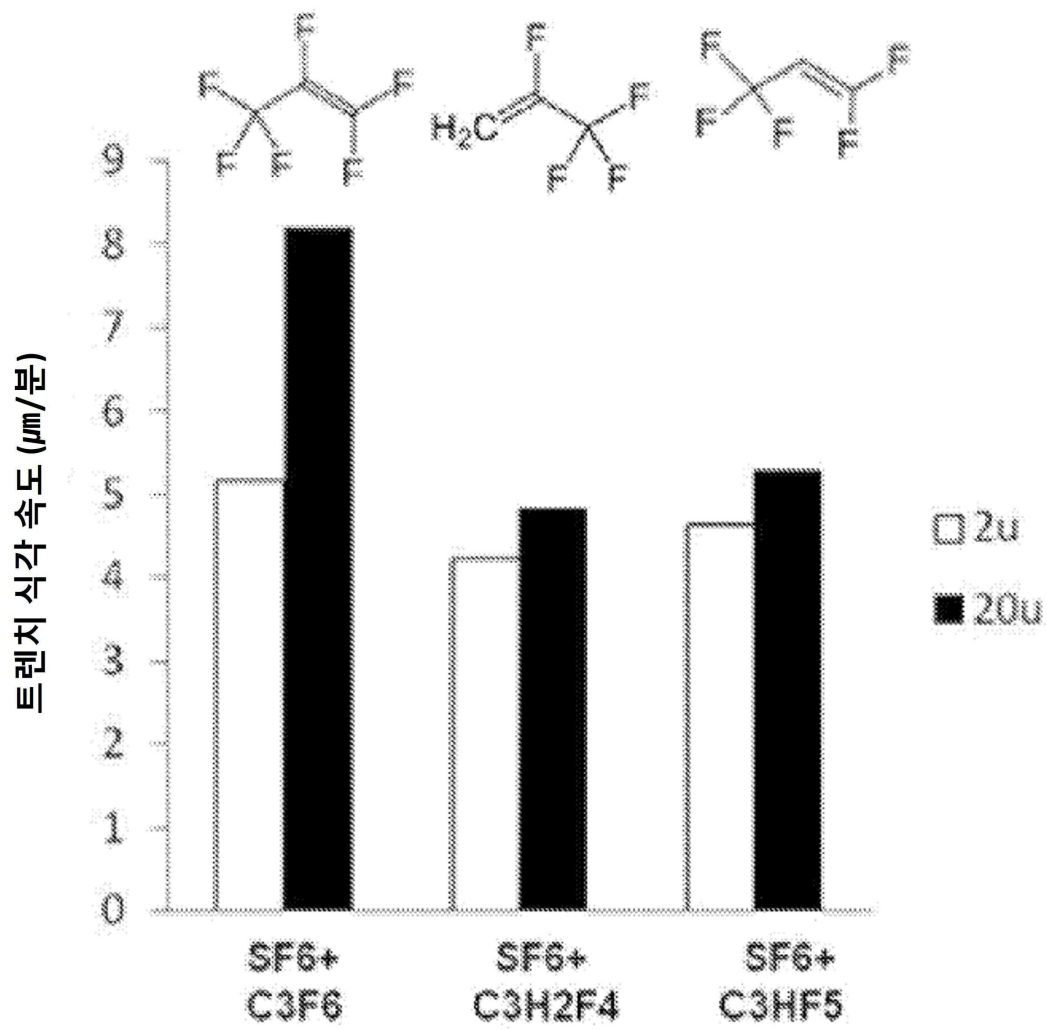
도면2



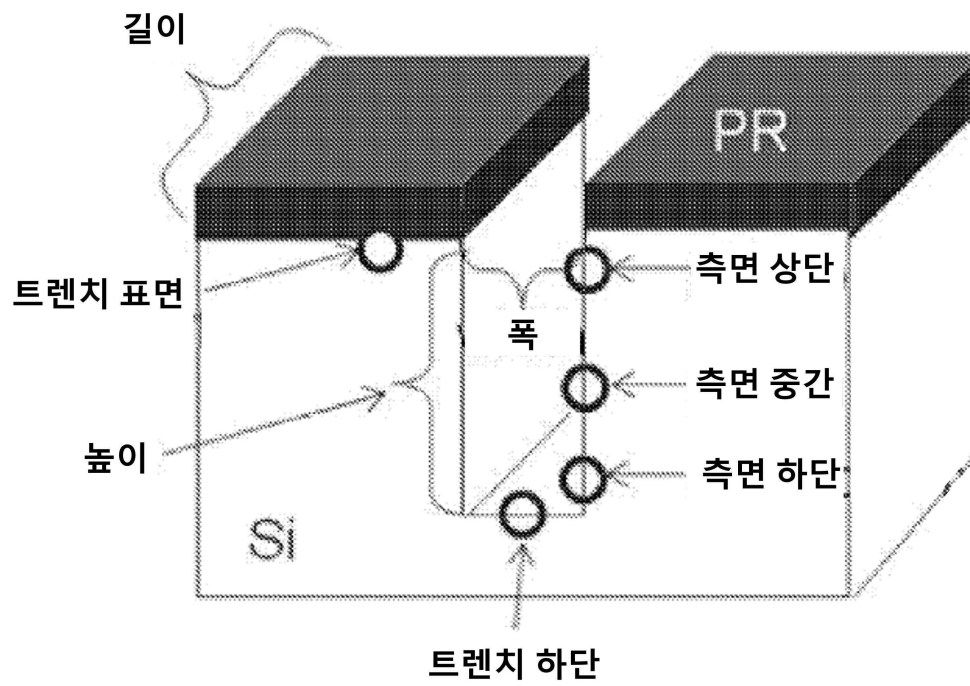
도면3



도면4

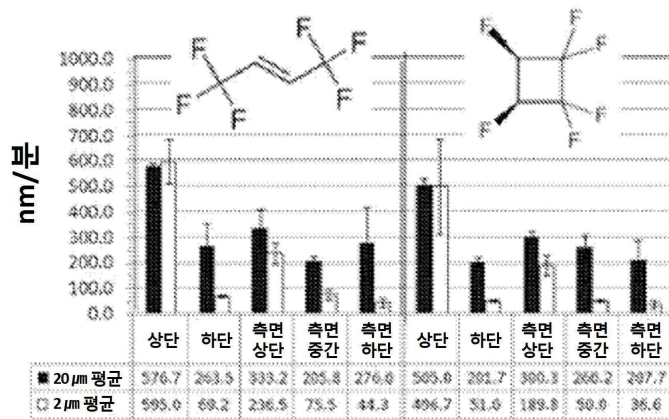
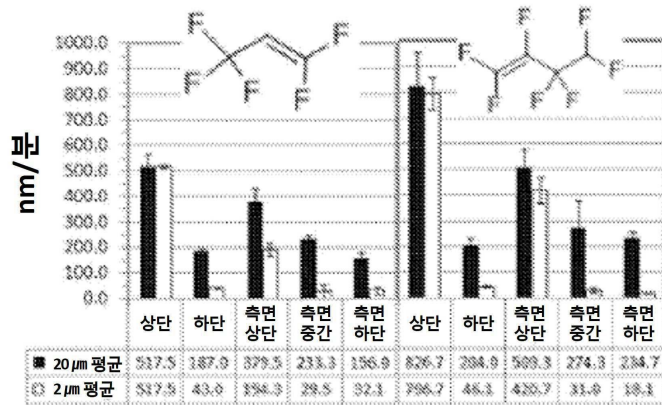
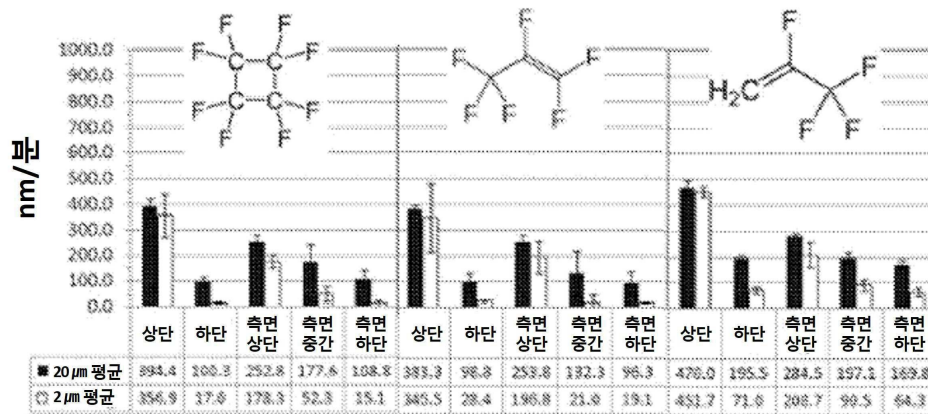


도면5



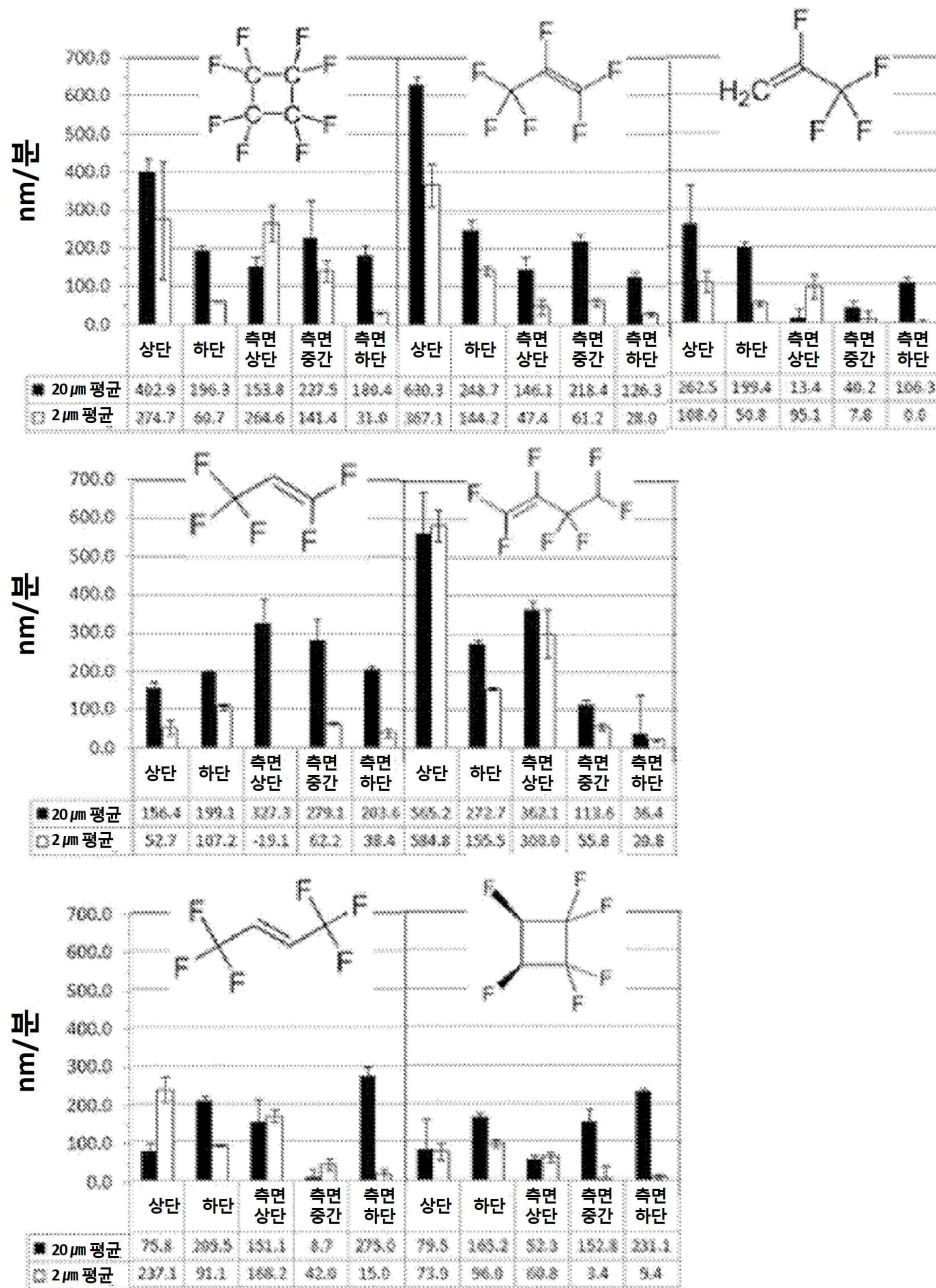
도면6a

(a) 폴리머 증착 속도

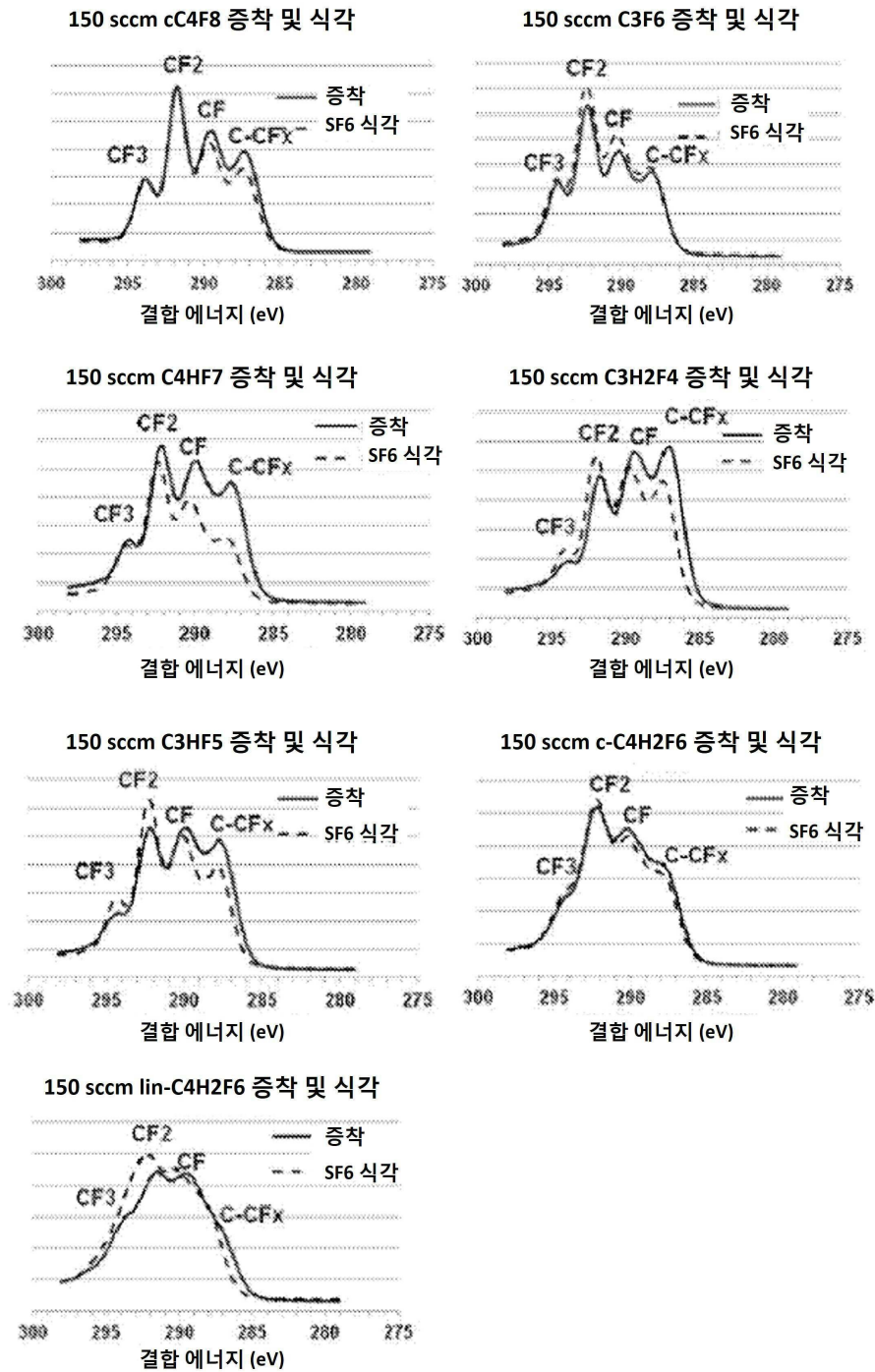


도면6b

(b) 폴리머 식각 속도



도면7



도면8

	단편	백분율		단편	백분율		단편	백분율
c-C ₄ F ₈	C ₂ F ₄ (100)	38%	C ₃ F ₆	CF ₃ (69)	29%	C ₃ HF ₅	CF (31)	27%
	C ₃ F ₅ (131)	31%		C ₃ F ₅ (131)	23%		CF ₃ (69)	20%
	CF (31)	14%		CF (31)	16%		C ₃ HF ₄ (113)	13%
	CF ₃ (69)	11%		C ₂ F ₄ (100)	14%		CHCF (44)	11%
	CF ₂ (90)	4%		C ₃ F ₆ (150)	12%		C ₃ HF ₅ (132)	10%
	C ₃ F ₃ (93)	2%		CF ₂ (50)	3%		CHF ₂ (51)	8%
				C ₂ F ₃ (81)	3%		CHCF ₂ (63)	6%
							CF ₂ (50)	5%

	단편	백분율		단편	백분율		단편	백분율
c-C ₄ H ₂ F ₆	CF (31)	38%	lin-C ₄ H ₂ F ₆	CF (31)	25%	C ₄ HF ₇	CF (31)	40%
	C ₂ HF ₃ (82)	20%		CF ₃ (69)	22%		CHF ₂ (51)	23%
	CHF ₂ (51)	12%		C ₄ H ₂ F ₅ (145)	18%		CF ₃ (69)	17%
	C ₂ H ₂ F ₂ (64)	10%		C ₂ H ₂ (26)	12%		CHF (32)	6%
	CF ₃ (69)	9%		C ₄ H ₂ F ₆ (164)	8%		C ₃ F ₅ (131)	5%
	C ₃ F ₃ H ₂ (95)	7%		CHF ₂ (51)	8%		CHCF (44)	5%
	C ₂ F ₄ (100)	4%		C ₄ HF ₆ (163)	7%		C ₃ HF ₄ (113)	4%

도면9

