(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 114466852 A
(43)申请公布日 2022.05.10

(21)申请号 202080068430.0
(22)申请日 2020.09.28
(30)优先权数据
62/908,083 2019.09.30 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.03.29
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2020/052999 2020.09.28
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/067150 EN 2021.04.08
(71)申请人 弗萨姆材料美国有限责任公司
地址 美国亚利桑那州
(72)发明人 葛智逵 李翊嘉 刘文达 吴爱萍 孙来生
(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
专利代理师 吴亦华 徐志明
(51)Int.Cl.
*C07F 7/08*(2006.01)
*C07F 7/18*(2006.01)
*C09K 13/04*(2006.01)
*C09K 13/06*(2006.01)
*H01L 21/02*(2006.01)
*H01L 21/311*(2006.01)

权利要求书25页 说明书45页

(54)发明名称

# 在半导体器件制造过程中选择性去除氮化硅的蚀刻组合物和方法

(57)摘要

所公开和要求保护的主题涉及一种蚀刻组合物,其包含(A)磷酸和(B)包含(i)含硅化合物和(ii)水性溶剂的混合物。在一些实施方案中,蚀刻组合物包含另外的成分。蚀刻组合物可用于在微电子器件的制造过程中从具有氧化硅和氮化硅材料的微电子器件上相对于氧化硅选择性地去除氮化硅。

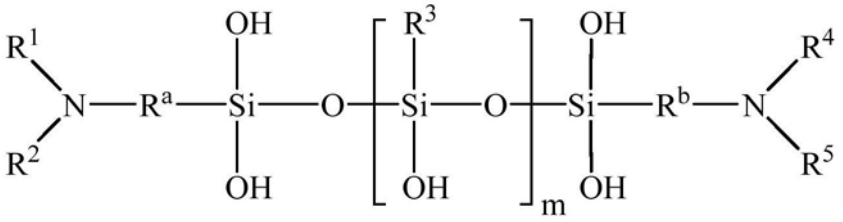
CN 114466852 A

1.一种组合物,其包含:

A.约70重量%或更少的净磷酸;

B.约30重量%或更多的混合物,所述混合物包含:

I.式I的化合物:



其中:

(i)m＝0-20,

(ii)$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$和$R^5$各自独立地选自氢、$C_1$-$C_{10}$直链烷基、被氟取代的$C_1$-$C_{10}$直链烷基、含氮基团、含氧基团、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-⦚-OH,和

(iii)$R^a$和$R^b$各自独立地选自$C_1$-$C_{10}$直链烷基、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-⦚-NH-$C_1$-$C_{10}$烷基、被-⦚-OH取代的$C_1$-$C_{10}$烷基;以及

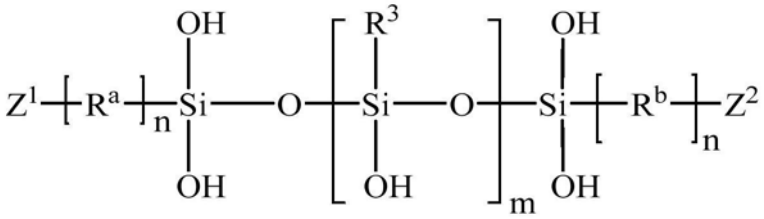
II.水性溶剂。

2.一种组合物,其包含:

A.约70重量%或更少的净磷酸;

B.约30重量%或更多的混合物,所述混合物包含:

I.式II的化合物:



其中:

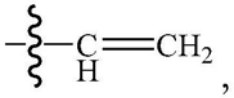
(i)m＝0-20,

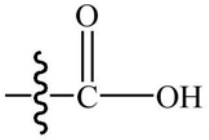
(ii)n＝0-20,

(iii)$R^3$选自氢、$C_1$-$C_{10}$直链烷基、被氟取代的$C_1$-$C_{10}$直链烷基、含氮基团、含氧基团、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-⦚-OH、$Z^1$和$Z^2$,和

(iv)$R^a$和$R^b$各自独立地选自$C_1$-$C_{10}$直链烷基、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-⦚-NH-$C_1$-$C_{10}$烷基、被-⦚-OH取代的$C_1$-$C_{10}$烷基,

(v)$Z^1$和$Z^2$各自独立地选自:

a. ,

b. ,

c.-§-$N^+(CH_3)_3Cl^-$,和

d.-§-$CH(OH)CH_2OH$;以及

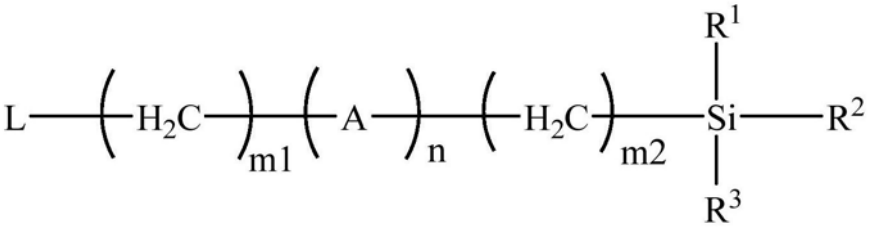
II.水性溶剂。

3.一种组合物,其包含:

A.约70重量%或更少的净磷酸;

B.约30重量%或更多的混合物,所述混合物包含:

I.式III的化合物:



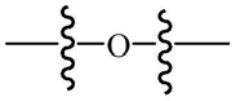
其中:

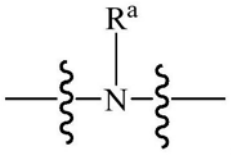
(i)m1和m2各自等于0-10,条件是m1和m2中的至少一个≥1,

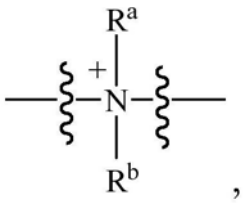
(ii)n=0或1,

(iii)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自独立地选自氢、$C_1$-$C_6$直链烷基、$C_3$-$C_6$支链烷基和-§-O-$C_1$-$C_6$直链烷基,

(iv)A选自:

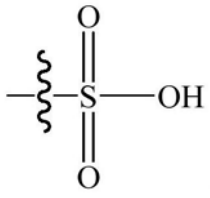
a. ,

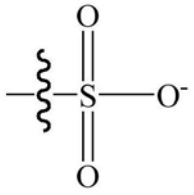
b.  其中$R^a$选自氢、$C_1$-$C_6$直链烷基、$C_3$-$C_6$支链烷基,

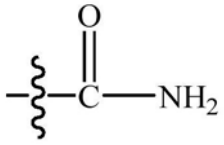
c.  其中$R^a$和$R^b$各自独立地选自氢、$C_1$-$C_6$直链烷基、$C_3$-$C_6$支链烷基,和

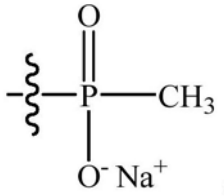
d. ,

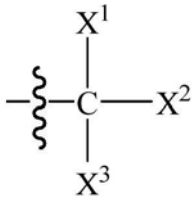
(v)L选自：

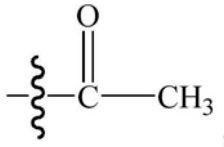
a. ,

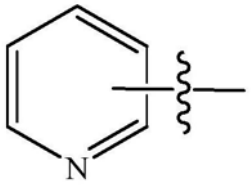
b. ,

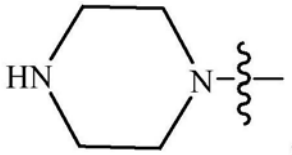
c. ,

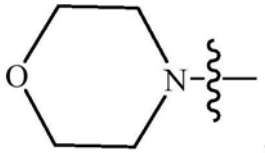
d. ,

e.  其中$X^1$、$X^2$和$X^3$各自独立地选自Cl、Br、F或I，

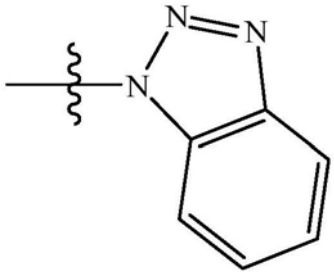
f. ,

g. ,

h. ,

i.  和

，

j.  以及

；

II.水性溶剂。

4.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中所述混合物还包含至少一种除净磷酸之外的另外的酸。

5.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中所述混合物还包含至少一种除净磷酸之外的选自$HNO_3$、$H_2SO_4$、HCl和甲烷硫酸的另外的酸。

6.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中所述混合物还包含净硫酸。

7.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中所述混合物还包含约25重量％或更少的净硫酸。

8.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中所述混合物还包含净甲烷硫酸。

9.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中所述混合物还包含磺酸。

10.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中(i)所述混合物还包含净硫酸，并且(ii)所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计介于约80％和约85％之间。

11.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中(i)所述混合物还包含硫酸，并且(ii)所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计为约83.5％。

12.根据权利要求1到3中任一项所述的组合物，其中(i)所述混合物进一步包含净硫酸，并且(ii)每1重量份净硫酸存在约2.0重量份至约7.0重量份的净磷酸。

13.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中(i)所述混合物还包含净硫酸，和(ii)每1重量份的净硫酸存在约2.0重量份至约6.0重量份的净磷酸。

14.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中(i)所述混合物还包含净硫酸，和(ii)每1重量份的净硫酸存在约2.0重量份至约5.0重量份的净磷酸。

15.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中(i)所述混合物还包含净硫酸，和(ii)每1重量份的净硫酸存在约2.0重量份至约4.0重量份的净磷酸。

16.根据权利要求1到3中任一项所述的组合物，其中(i)所述混合物进一步包含净硫酸，并且(ii)每1重量份净硫酸存在约2.0重量份到约3.0重量份的净磷酸。

17.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中(i)所述混合物还包含净硫酸，和(ii)每1重量份的净硫酸存在约2.0重量份至约2.5重量份的净磷酸。

18.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中(i)所述混合物还包含净硫酸，和(ii)每1重量份的净硫酸存在约3.0重量份的净磷酸。

19.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中(i)所述混合物还包含净硫酸，和(ii)每1重量份的净硫酸存在约2.25重量份的净磷酸。

20.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中(i)所述混合物还包含净硫酸，和(ii)每1重量份的净硫酸存在约2.5重量份的净磷酸。

21.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中(i)所述混合物还包含净硫酸，和(ii)每1重量份的净硫酸存在约2.75重量份的净磷酸。

22.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中所述水性溶剂包括水。

23.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中所述水性溶剂基本上由水组成。

24.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中所述水性溶剂由水组成。

25.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中所述混合物还包含选自烷基倍半硅氧烷、乙烯基倍半硅氧烷、羧酸烷基倍半硅氧烷和亚烷基二醇烷基倍半硅氧烷的一种或多种另外的含硅化合物。

26.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计介于约80％和约85％之间。

27.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计为约83.5％。

28.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中所述配方基本上由所述净磷酸和所述混合物组成。

29.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中所述配方由所述净磷酸和所述混合物组成。

30.根据权利要求1所述的组合物，其中所述配方基本上由所述净磷酸组成且所述混合物基本上由所述式I化合物和所述含水溶剂组成。

31.根据权利要求1所述的组合物，其中所述配方由所述净磷酸和所述混合物组成，所述混合物由所述式I化合物和所述含水溶剂组成。

32.根据权利要求2所述的组合物，其中所述配方基本上由所述净磷酸组成且所述混合物基本上由所述式II化合物和所述含水溶剂组成。

33.根据权利要求2所述的组合物，其中所述配方由所述净磷酸和所述混合物组成，所述混合物由所述式II化合物和所述含水溶剂组成。

34.根据权利要求3所述的组合物，其中所述配方基本上由所述净磷酸组成且所述混合物基本上由所述式III化合物和所述含水溶剂组成。

35.根据权利要求3所述的组合物，其中所述配方由所述净磷酸和所述混合物组成，所述混合物由所述式III化合物和所述含水溶剂组成。

36.根据权利要求1所述的组合物，其中m是0。

37.根据权利要求1所述的组合物，其中所述式I化合物的含量为约5％重量或更少。

38.根据权利要求1所述的组合物，其中所述式I化合物的含量为约4重量％或更少。

39.根据权利要求1所述的组合物，其中所述式I化合物的含量为约3重量％或更少。

40.根据权利要求1所述的组合物，其中所述式I化合物的含量为约2重量％或更少。

41.根据权利要求1所述的组合物，其中所述式I化合物的含量为约1重量％或更少。

42.根据权利要求1所述的组合物，其中$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$和$R^5$各自相同。

43.根据权利要求1所述的组合物,其中$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$和$R^5$各自为氢。

44.根据权利要求1所述的组合物,其中$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$和$R^5$中的至少一个不是氢。

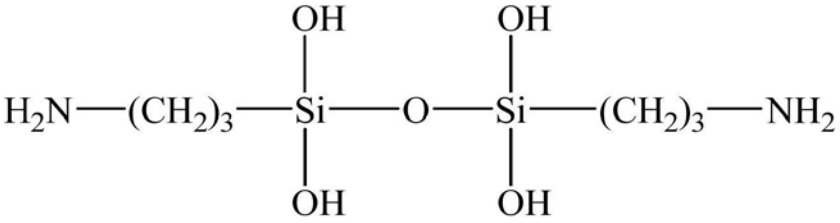
45.根据权利要求1所述的组合物,其中(i)$R^a$和$R^b$各自为-{-$C_3H_6$-}-,(ii)$R^1$、$R^2$、$R^4$和$R^5$各自为-{-H和(iii)m=0。

46.根据权利要求1所述的组合物,其中(i)$R^a$和$R^b$各自为-{-$C_3H_6$-}-,(ii)$R^1$、$R^2$、$R^4$和$R^5$各自为-{-H和(iii)m=0。

47.根据权利要求1所述的组合物,其中(i)$R^a$和$R^b$各自为-{-NH-$C_2H_4$-,(ii)$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$和$R^5$各自为-{-H和(iii)m=0。

48.根据权利要求1所述的组合物,其中

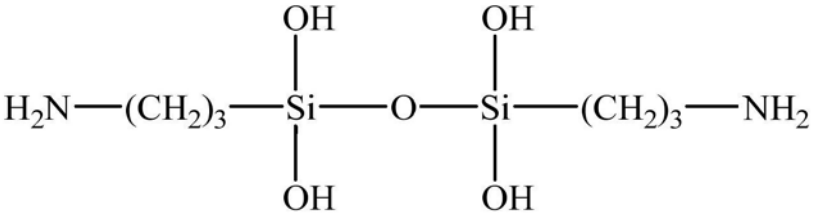
(i)所述式I的化合物是:



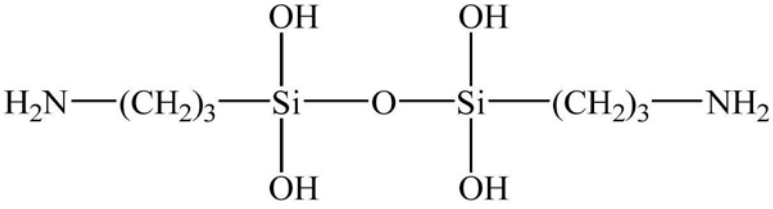
。

49.根据权利要求1所述的组合物,其中

(i)所述式I的化合物是:



和



,

(ii)所述混合物还包含净硫酸。

50.根据权利要求1所述的组合物,其中

(i)所述式I的化合物是:

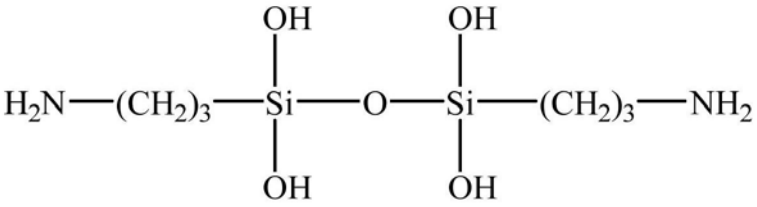


(ii)所述混合物进一步包含净硫酸,和

(iii)所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计介于约80%和约85%之间。

51.根据权利要求1所述的组合物,其中

(i)所述式I的化合物是:

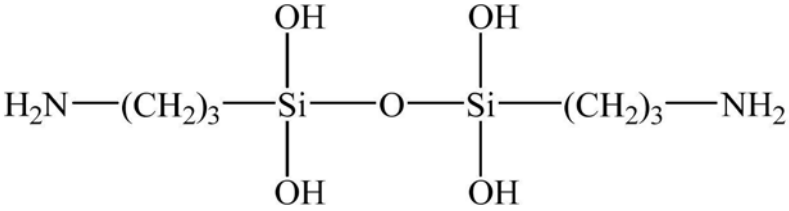


(ii)所述混合物进一步包含硫酸,和

(iii)所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计为约83.5%。

52.根据权利要求1所述的组合物,其中

(i)所述式I的化合物是:

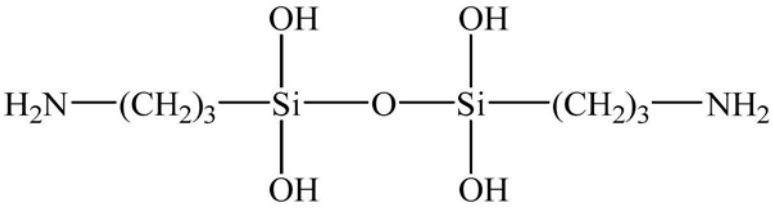


(ii)所述混合物进一步包含硫酸,和

(iii)所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计为约83.83%。

53.根据权利要求1所述的组合物,其中

(i)所述式I的化合物是:

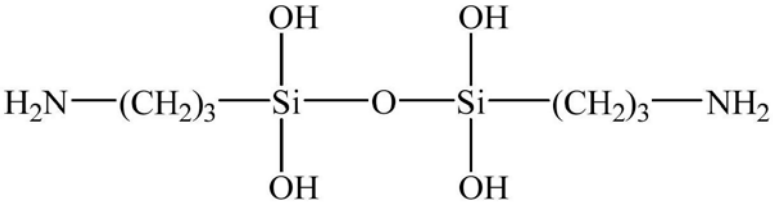


(ii)所述混合物进一步包含硫酸,和

(iii)所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计为约83.94%。

54.根据权利要求1所述的组合物,其中

(i)所述式I的化合物是:

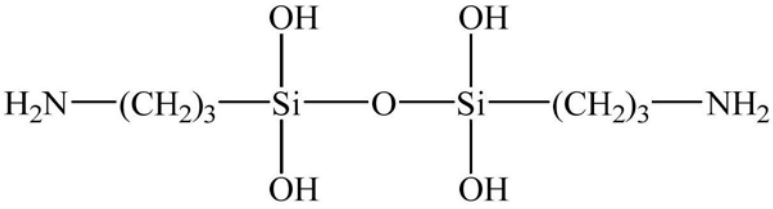


(ii)所述混合物进一步包含硫酸,和

(iii)所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计为约84.27%。

55.根据权利要求1所述的组合物,其中

(i)所述式I的化合物是:

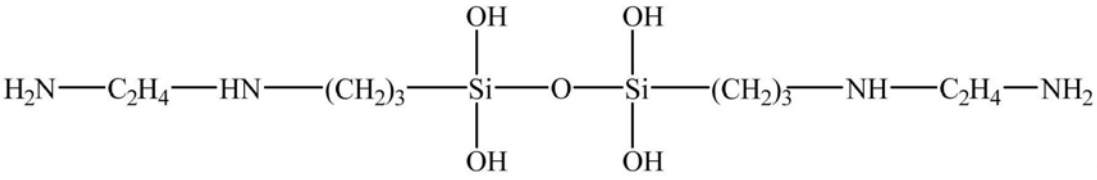


(ii)所述混合物进一步包含硫酸,和

(iii)所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计为约84.6%。

56.根据权利要求1所述的组合物,其中

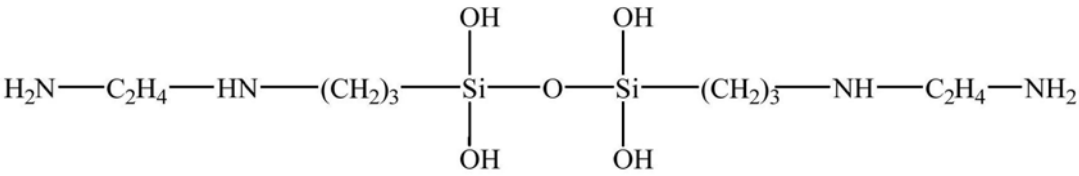
(i)所述式I的化合物是:



。

57.根据权利要求1所述的组合物,其中

(i)所述式I的化合物是:



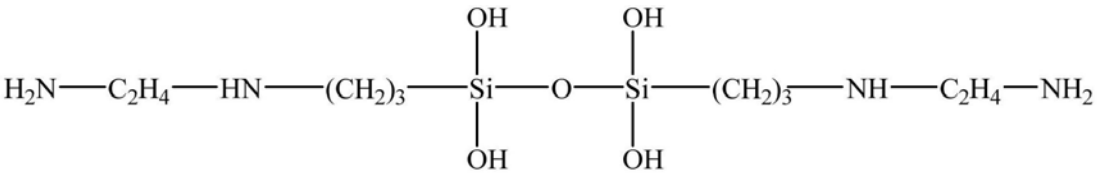
,

和

(ii)所述混合物还包含净硫酸。

58.根据权利要求1所述的组合物,其中

(i)所述式I的化合物是:



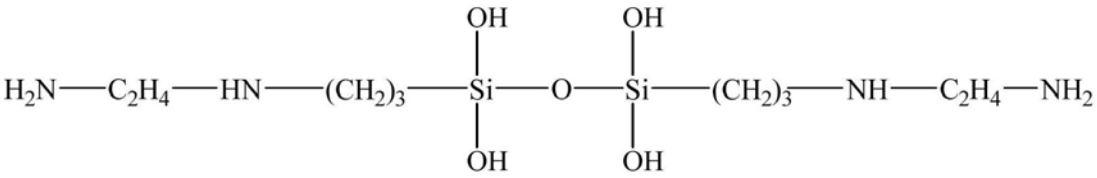
,

(ii)所述混合物进一步包含净硫酸,和

(iii)所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计介于约80%和约85%之间。

59.根据权利要求1所述的组合物,其中

(i)所述式I的化合物是:



,

(ii)所述混合物进一步包含硫酸,和

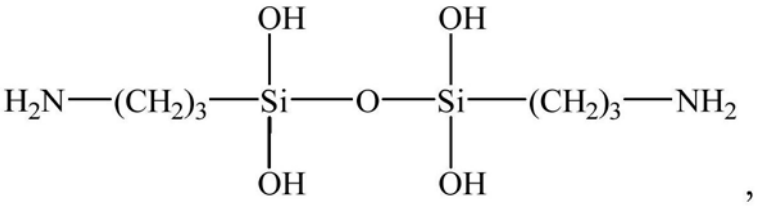
(iii)所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计为约83.5%。

60.一种组合物,其包含:

A.约60重量%或更少的净磷酸;

B.约40重量%或更多的混合物,所述混合物包含:

(i)约5重量%或更少的:



和

，

(ii)约24重量%或更少的净硫酸;以及

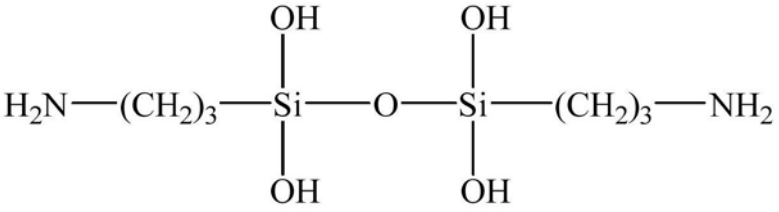
(iii)包含水的水性溶剂。

61.一种组合物,其基本上由以下组成:

A.约60重量%或更少的净磷酸;

B.约40重量%或更多的混合物,所述混合物基本上由以下组成:

(i)约5重量%或更少的:



和

，

(ii)约24重量%或更少的净硫酸;以及

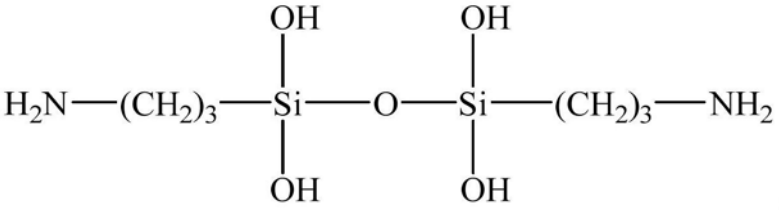
(iii)基本上由水组成的水性溶剂。

62.一种组合物,其由以下组成:

A.约60重量%或更少的净磷酸;

B.约40重量%或更多的由以下组成的混合物:

(i)约5重量%或更少的:



和

，

(ii)约24重量%或更少的净硫酸;以及

(iii)由水组成的水性溶剂。

63.根据权利要求2所述的组合物,其中m是0。

64.根据权利要求2所述的组合物,其中n是0。

65.根据权利要求2所述的组合物,其中m是0且n是0。

66.根据权利要求2所述的组合物,其中所述式II化合物的含量为约5%重量或更少。

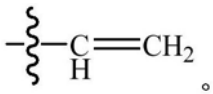
67.根据权利要求2所述的组合物,其中所述式II化合物的含量为约4重量%或更少。

68.根据权利要求2所述的组合物,其中所述式II化合物的含量为约3重量%或更少。

69.根据权利要求2所述的组合物,其中所述式II化合物的含量为约2重量%或更少。

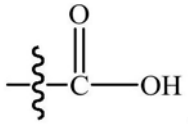
70.根据权利要求2所述的组合物,其中所述式II化合物的含量为约1重量%或更少。

71.根据权利要求2所述的组合物,其中(i)m＝0且n＝3,(ii)$Z^1$和$Z^2$各自为



。

72.根据权利要求2所述的组合物，其中(i)m＝0，(ii)n＝3和(iii)$Z^1$和$Z^2$各自为



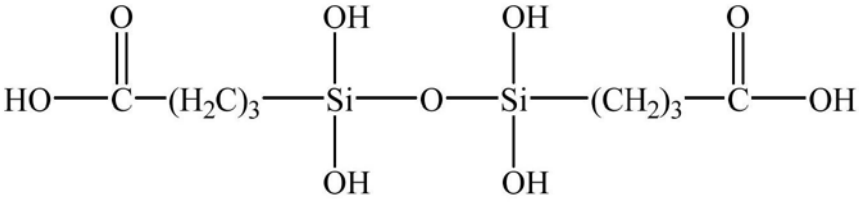
。

73.根据权利要求2所述的组合物，其中(i)m＝0，(ii)n＝3和(ii)$Z^1$和$Z^2$各自为-§-$N^+(CH_3)_3Cl^-$。

74.根据权利要求2所述的组合物，其中(i)m＝0，(ii)n＝3和(iii)$Z^1$和$Z^2$各自为-§-$CH(OH)CH_2OH$。

75.根据权利要求2所述的组合物，其中

(i)所述式II的化合物是：



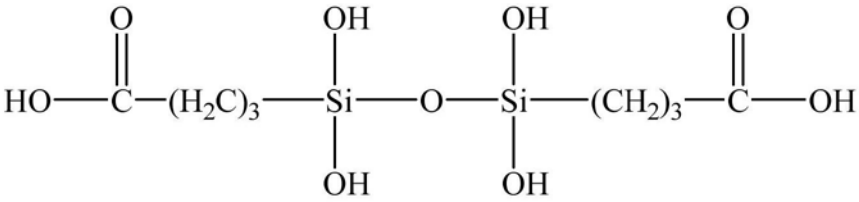
和

，

(ii)所述混合物还包含净硫酸。

76.根据权利要求2所述的组合物，其中

(i)所述式II的化合物是：



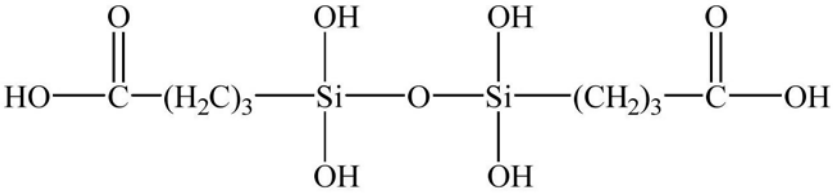
，

(ii)所述混合物进一步包含净硫酸，和

(iii)所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计介于约80％和约85％之间。

77.根据权利要求2所述的组合物，其中

(i)所述式II的化合物是：



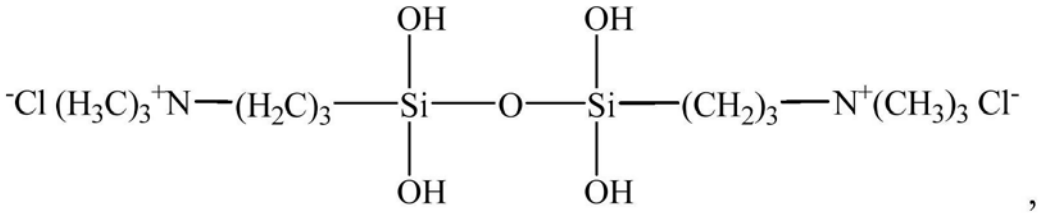
，

(ii)所述混合物进一步包含硫酸，和

(iii)所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计为约83.5％。

78.根据权利要求2所述的组合物，其中

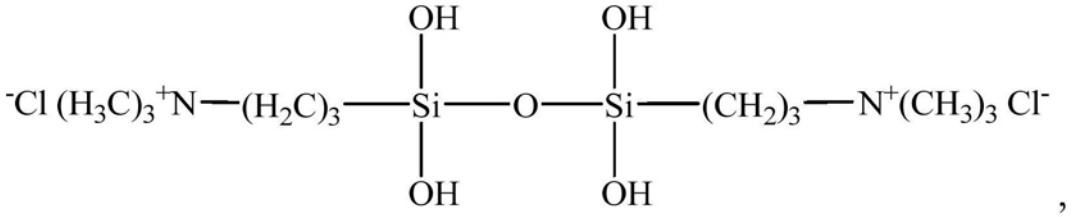
(i)所述式II的化合物是：


和

(ii)所述混合物还包含净硫酸。

79.根据权利要求2所述的组合物,其中

(i)所述式II的化合物是:

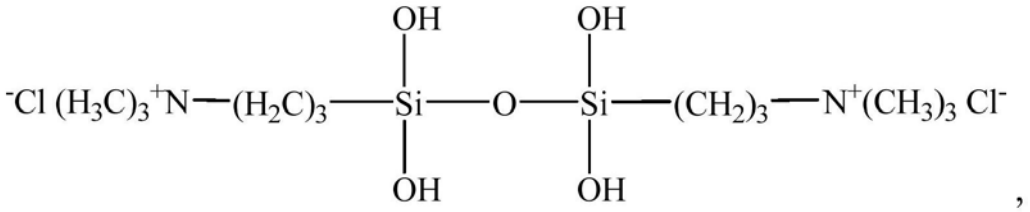


(ii)所述混合物进一步包含净硫酸,和

(iii)所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计介于约80%和约85%之间。

80.根据权利要求2所述的组合物,其中

(i)所述式II的化合物是:



(ii)所述混合物进一步包含硫酸,和

(iii)所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计为约83.5%。

81.根据权利要求3所述的组合物,其中所述式III化合物的含量为约5%重量或更少。

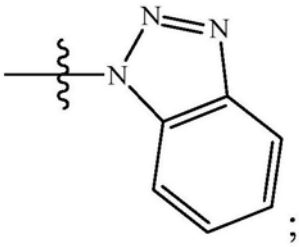
82.根据权利要求3所述的组合物,其中所述式III化合物的含量为约4重量%或更少。

83.根据权利要求3所述的组合物,其中所述式III化合物的含量为约3重量%或更少。

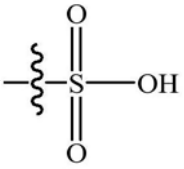
84.根据权利要求3所述的组合物,其中所述式III化合物的含量为约2重量%或更少。

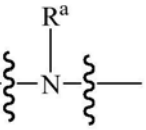
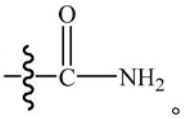
85.根据权利要求3所述的组合物,其中所述式III化合物的含量为约1重量%或更少。

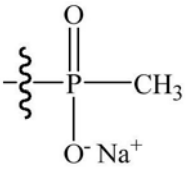
86.根据权利要求3所述的组合物,其中(i)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自为-§-$OCH_3$;(ii)L为

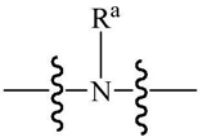
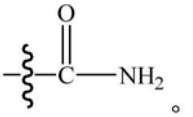

;(iii)n=0;和(iv)m1和m2之和=1-5。

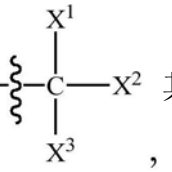
87.根据权利要求3所述的组合物,其中(i)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自为-§-OH和(ii)m1和m2之和

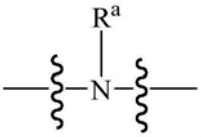
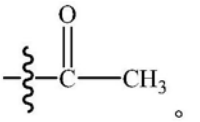
=3,(iii)n=0和(iv)L为。

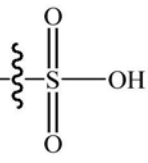
88.根据权利要求3所述的组合物,其中(i)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自为-§-$OCH_3$且(ii)m2=3,(iii)n=1,(iv)A为,其中Ra=H,(v)m1=0,且(vi)L为。

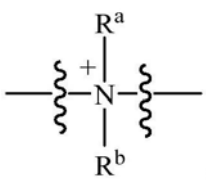
89.根据权利要求3所述的组合物,其中(i)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自为-§-OH且(ii)m2=3,(iii)n=1,(iv)A为,(v)m1=0,且(vi)L为。

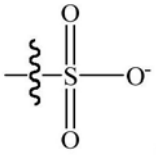
90.根据权利要求3所述的组合物,其中(i)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自为-§-$OCH_3$且(ii)m2=3,(iii)n=1,(iv)A为,其中Ra = -§-H,(v)m1=0,且(vi)L为。

91.根据权利要求3所述的组合物,其中(i)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自为-§-$OCH_3$和(ii)m1和m2之和=2,(iii)n=0和(iv)L为,其中$X^1$、$X^2$和$X^3$各自为-§-F。

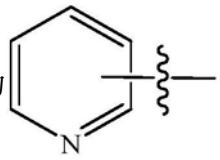
92.根据权利要求3所述的组合物,其中(i)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自为-§-$OCH_3$且(ii)m2=3,(iii)n=1,(iv)A为,其中Ra =-§-H,(v)m1=0,且(vi)L为。

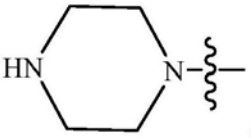
93.根据权利要求3所述的组合物,其中(i)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自为-§-OH且(ii)m2=2,(iii)n=1,(iv)A为,(v)m1=0且(vi)L为。

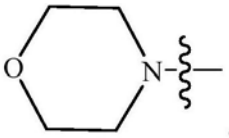
94.根据权利要求3所述的组合物,其中(i)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自为-§-$OCH_3$且(ii)m2=3,(iii)n=1,(iv)A为,其中$R^a$和$R^b$为-§-$CH_3$,(v)m1=3且(vi)L为



。

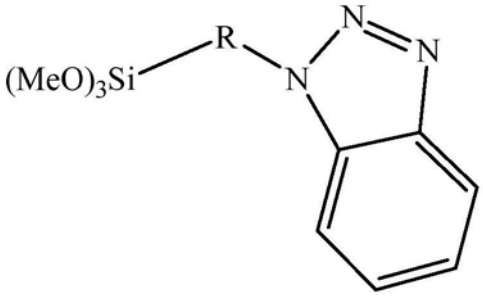
95.根据权利要求3所述的组合物，其中(i)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自为-§-$OCH_3$，和(ii)m1和m2之和＝2，(iii)n＝0，和(iv)L为。

96.根据权利要求3所述的组合物，其中(i)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自为-§-$OCH_2CH_3$，和(ii)m1和m2之和＝3，(iii)n＝0，和(iv)L为。

97.根据权利要求3所述的组合物，其中(i)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自为-§-$OCH_2CH_3$，和(ii)m1和m2之和＝1，(iii)n＝0，和(iv)L为。

98.根据权利要求3所述的组合物，其中

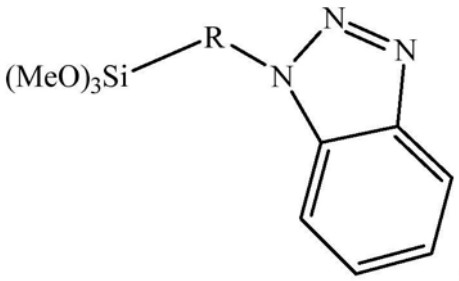
(i)所述式III的化合物是：

，其中$R = -§-(CH_2)_x-§-$且x＝1-5，和

(ii)所述混合物还包含净硫酸。

99.根据权利要求3所述的组合物，其中

(i)所述式III的化合物是：

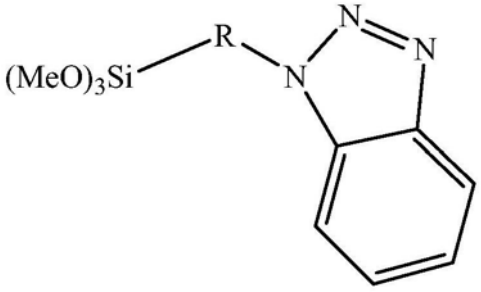
，其中$R = -§-(CH_2)_x-§-$且x＝1-5，

(ii)所述混合物进一步包含净硫酸，和

(iii)所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计介于约80％和约85％之间。

100.根据权利要求3所述的组合物,其中

(i)所述式III的化合物是:



其中R = -{-$(CH_2)_x$-}-且x=1-5,

(ii)所述混合物进一步包含硫酸,和

(iii)所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计为约83.5%。

101.根据权利要求3所述的组合物,其中

(i)所述式III的化合物是$Si(OCH_3)_3(CH_2CH_2CF_3)$,和

(ii)所述混合物还包含净硫酸。

102.根据权利要求3所述的组合物,其中

(i)所述式III的化合物是$Si(OCH_3)_3(CH_2CH_2CF_3)$,

(ii)所述混合物进一步包含净硫酸,和

(iii)所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计介于约80%和约85%之间。

103.根据权利要求3所述的组合物,其中

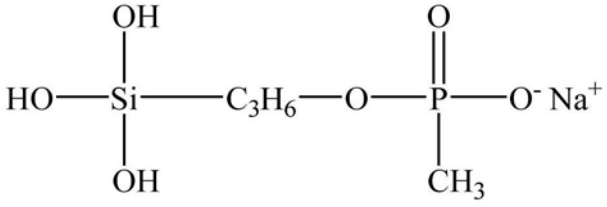
(i)所述式III的化合物是$Si(OCH_3)_3(CH_2CH_2CF_3)$,

(ii)所述混合物进一步包含硫酸,和

(iii)所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计为约83.5%。

104.根据权利要求3所述的组合物,其中

(i)所述式III的化合物是

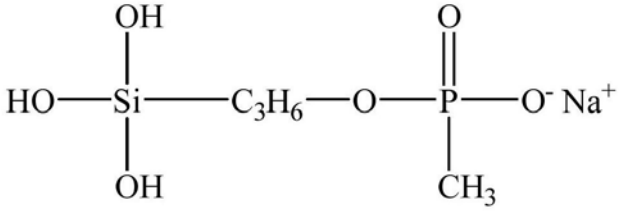


和

(ii)所述混合物还包含净硫酸。

105.根据权利要求3所述的组合物,其中

(i)所述式III的化合物是



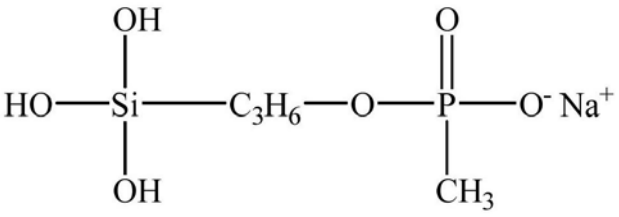
(ii)所述混合物进一步包含净硫酸,和

(iii)所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计介于约80%和约

85%之间。

106.根据权利要求3所述的组合物,其中

(i)所述式III的化合物是



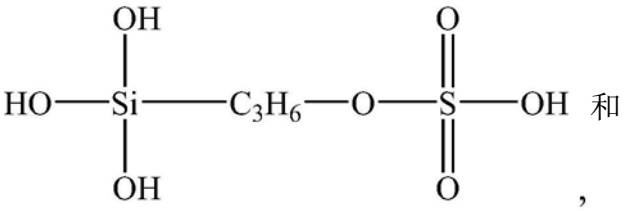
,

(ii)所述混合物进一步包含硫酸,和

(iii)所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计为约83.5%。

107.根据权利要求3所述的组合物,其中

(i)所述式III的化合物是



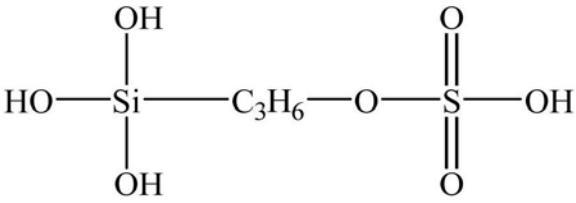
和

,

(ii)所述混合物还包含净硫酸。

108.根据权利要求3所述的组合物,其中

(i)所述式III的化合物是



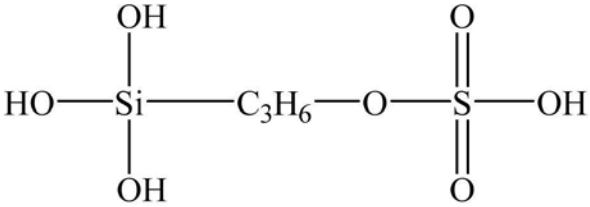
,

(ii)所述混合物进一步包含净硫酸,和

(iii)所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计介于约80%和约85%之间。

109.根据权利要求3所述的组合物,其中

(i)所述式III的化合物是



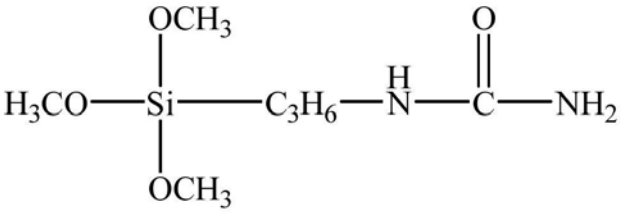
,

(ii)所述混合物进一步包含硫酸,和

(iii)所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计为约83.5%。

110.根据权利要求3所述的组合物,其中

(i)所述式III的化合物是

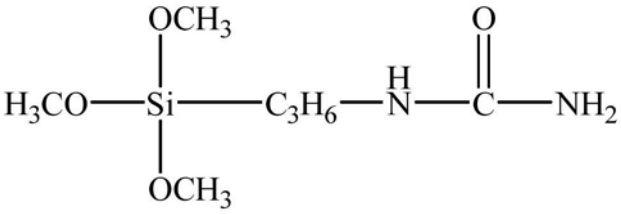

和

，

(ii)所述混合物还包含净硫酸。

111.根据权利要求3所述的组合物，其中

(i)所述式III的化合物是

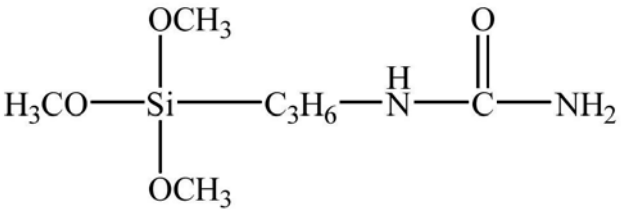

，

(ii)所述混合物进一步包含净硫酸，和

(iii)所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计介于约80％和约85％之间。

112.根据权利要求3所述的组合物，其中

(i)所述式III的化合物是


，

(ii)所述混合物进一步包含硫酸，和

(iii)所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计为约83.5％。

113.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中所述组合物具有约2700的氮化硅相对于氧化硅的蚀刻选择性。

114.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中所述组合物具有约2500或更大的氮化硅相对于氧化硅的蚀刻选择性。

115.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中所述组合物具有约2250或更大的氮化硅相对于氧化硅的蚀刻选择性。

116.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中所述组合物具有约2000或更大的氮化硅相对于氧化硅的蚀刻选择性。

117.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中所述组合物具有约1500或更大的氮化硅相对于氧化硅的蚀刻选择性。

118.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中所述组合物具有约1250或更大的氮化硅相对于氧化硅的蚀刻选择性。

119.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中所述组合物具有约1000或更大的氮化硅相对于氧化硅的蚀刻选择性。

120.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中所述组合物具有约500或更大的氮化硅相对于氧化硅的蚀刻选择性。

121.根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中所述组合物具有约300或更大的氮化硅相对于氧化硅的蚀刻选择性。

122.如根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中所述组合物具有约1500-约2700的氮化硅相对于氧化硅的蚀刻选择性。

123.如根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中所述组合物具有约2000-约2700的氮化硅相对于氧化硅的蚀刻选择性。

124.如根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中所述组合物具有约2250-约2700的氮化硅相对于氧化硅的蚀刻选择性。

125.如根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中所述组合物具有约2500-约2700的氮化硅相对于氧化硅的蚀刻选择性。

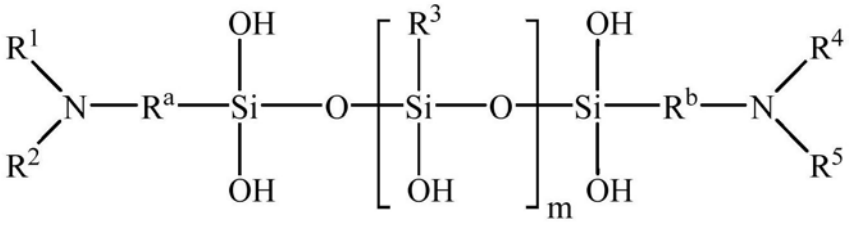
126.如根据权利要求1-3中任一项所述的组合物，其中所述组合物具有约2600-约2700的氮化硅相对于氧化硅的蚀刻选择性。

127.一种组合物，其包含：

A.大于约70重量％的净磷酸；

B.小于约30重量％的混合物，所述混合物包含：

I.式I的化合物：



其中：

(i)m＝0-20，

(ii)$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$和$R^5$各自独立地选自氢、$C_1$-$C_{10}$直链烷基、被氟取代的$C_1$-$C_{10}$直链烷基、含氮基团、含氧基团、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-⦚-OH，和

(iii)$R^a$和$R^b$各自独立地选自$C_1$-$C_{10}$直链烷基、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-⦚-NH-$C_1$-$C_{10}$烷基、被-⦚-OH取代的$C_1$-$C_{10}$烷基；以及

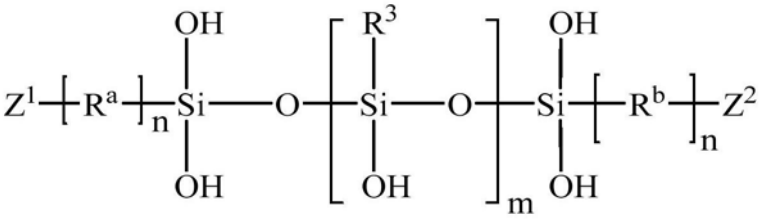
II.水性溶剂。

128.一种组合物，其包含：

A.大于约70重量％的净磷酸；

B.小于约30重量％的混合物，所述混合物包含：

I.式II的化合物：



其中：

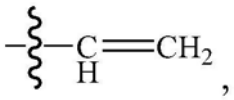
(i)m＝0-20，

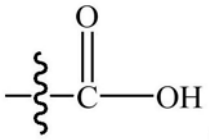
(ii)n＝0-20，

(iii)$R^3$选自氢、$C_1$-$C_{10}$直链烷基、被氟取代的$C_1$-$C_{10}$直链烷基、含氮基团、含氧基团、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-⦚-OH、$Z^1$和$Z^2$，和

(iv)$R^a$和$R^b$各自独立地选自$C_1$-$C_{10}$直链烷基、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-⦚-NH-$C_1$-$C_{10}$烷基、被-⦚-OH取代的$C_1$-$C_{10}$烷基，

(v)$Z^1$和$Z^2$各自独立地选自：

a.，

b.，

c.-⦚-$N^+(CH_3)_3Cl^-$，和

d.–⦚–CH(OH)$CH_2$OH；以及

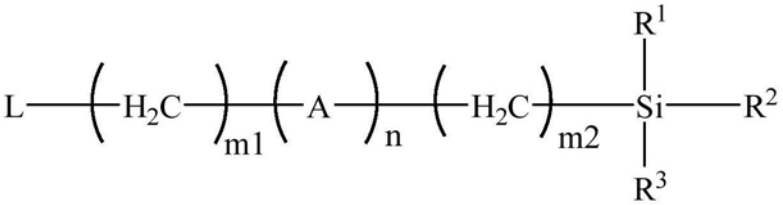
II.水性溶剂。

129.一种组合物，其包含：

A.大于约70重量％的净磷酸；

B.小于约30重量％的混合物，所述混合物包含：

I.式III的化合物：



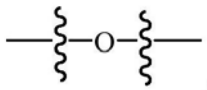
其中：

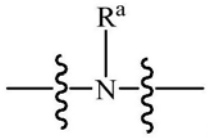
(i)m1和m2各自等于0-10，条件是m1和m2中的至少一个为≥1，

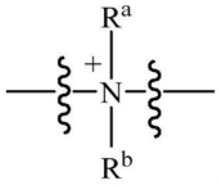
(ii)n＝0或1，

(iii)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自独立地选自氢、$C_1$-$C_6$直链烷基、$C_3$-$C_6$支链烷基和-⦚-O-$C_1$-$C_6$直链烷基，

(iv)A选自：

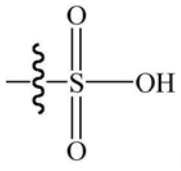
a. ，

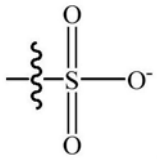
b. ，其中$R^a$选自氢、$C_1$-$C_6$直链烷基、$C_3$-$C_6$支链烷基，

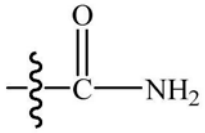
c. ，其中$R^a$和$R^b$各自独立地选自氢、$C_1$-$C_6$直链烷基、$C_3$-$C_6$支链烷基，和

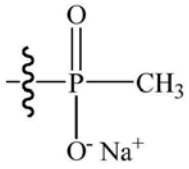
d. ，

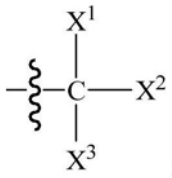
(v)L选自：

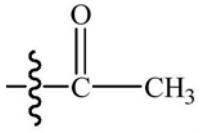
a. ，

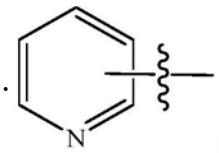
b. ，

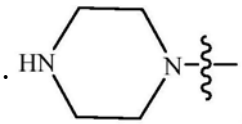
c. ，

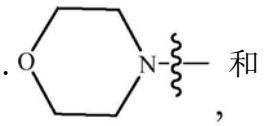
d. ，

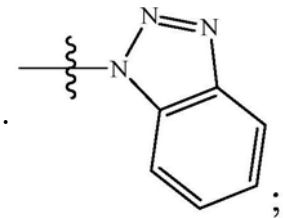
e. ，其中$X^1$、$X^2$和$X^3$各自独立地选自Cl、Br、F或I，

f. ，

g. ,

h. ,

i.  和,

j.  以及;

II.水性溶剂。

130.根据权利要求127-129中任一项所述的组合物,其中(i)所述组合物包含大于约75重量%的净磷酸和(ii)小于约25重量%的混合物。

131.根据权利要求127-129中任一项所述的组合物,其中所述混合物还包含至少一种净磷酸以外的另外的酸。

132.根据权利要求127-129中任一项所述的组合物,其中所述混合物还包含至少一种净磷酸以外的选自$HNO_3$、$H_2SO_4$、HCl和甲烷硫酸的另外的酸。

133.根据权利要求127-129中任一项所述的组合物,其中所述混合物还包含净硫酸。

134.根据权利要求127-129中任一项所述的组合物,其中所述混合物还包含约10重量%或更少的净硫酸。

135.根据权利要求127-129中任一项所述的组合物,其中所述混合物还包含净甲烷硫酸。

136.根据权利要求127-129中任一项所述的组合物,其中所述混合物还包含磺酸。

137.根据权利要求127-129中任一项所述的组合物,其中所述水性溶剂包含水。

138.根据权利要求127-129中任一项所述的组合物,其中所述水性溶剂基本上由水组成。

139.根据权利要求127-129中任一项所述的组合物,其中所述水性溶剂由水组成。

140.根据权利要求127-129中任一项所述的组合物,其中所述混合物还包含一种或多种选自烷基倍半硅氧烷、乙烯基倍半硅氧烷、羧酸烷基倍半硅氧烷和亚烷基二醇烷基倍半硅氧烷的另外的含硅化合物。

141.根据权利要求127-129中任一项所述的组合物,其中所述配方基本上由所述净磷酸和所述混合物组成。

142.根据权利要求127-129中任一项所述的组合物,其中所述配方由所述净磷酸和所述混合物组成。

143.根据权利要求127所述的组合物,其中所述配方基本上由所述净磷酸组成,且所述

混合物基本上由所述式I化合物和所述水性溶剂组成。

144.根据权利要求127所述的组合物，其中所述配方由所述净磷酸和所述混合物组成，所述混合物由所述式I化合物和所述水性溶剂组成。

145.根据权利要求128所述的组合物，其中所述配方基本上由所述净磷酸组成，且所述混合物基本上由所述式II化合物和所述水性溶剂组成。

146.根据权利要求128所述的组合物，其中所述配方由所述净磷酸和所述混合物组成，所述混合物由所述式II化合物和所述水性溶剂组成。

147.根据权利要求129所述的组合物，其中所述配方基本上由所述净磷酸组成，且所述混合物基本上由所述式III化合物和所述水性溶剂组成。

148.根据权利要求129所述的组合物，其中所述配方由所述净磷酸和所述混合物组成，所述混合物由所述式III化合物和所述水性溶剂组成。

149.根据权利要求127中任一项所述的组合物，其中$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$和$R^5$各自相同。

150.根据权利要求127中任一项所述的组合物，其中$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$和$R^5$各自为氢。

151.根据权利要求127所述的组合物，其中$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$和$R^5$中的至少一个不是氢。

152.根据权利要求127所述的组合物，其中所述式I化合物的含量为约5％重量或更少。

153.根据权利要求127所述的组合物，其中所述式I化合物的含量为约4重量％或更少。

154.根据权利要求127所述的组合物，其中所述式I化合物的含量为约3重量％或更少。

155.根据权利要求127所述的组合物，其中所述式I化合物的含量为约2％重量或更少。

156.根据权利要求127所述的组合物，其中所述式I化合物的含量为约1％重量或更少。

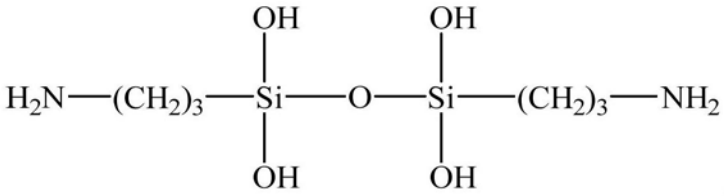
157.根据权利要求127所述的组合物，其中(i)$R^a$和$R^b$各自为-{-$C_3H_6$-}-，(ii)$R^1$、$R^2$、$R^4$和$R^5$各自为-{-H，和(iii)m＝0。

158.根据权利要求127所述的组合物，其中(i)$R^a$和$R^b$各自为-{-$C_3H_6$-}-，(ii)$R^1$、$R^2$、$R^4$和$R^5$各自为-{-H，(iii)m＝0和(iv)$R^3$＝-$C_3H_6NH_2$。

159.根据权利要求128所述的组合物，其中(i)$R^a$和$R^b$各自为-{-NH-$C_2H_4$-}-，(ii)$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$和$R^5$各自为氢和(iii)m＝0。

160.根据权利要求128所述的组合物，其中

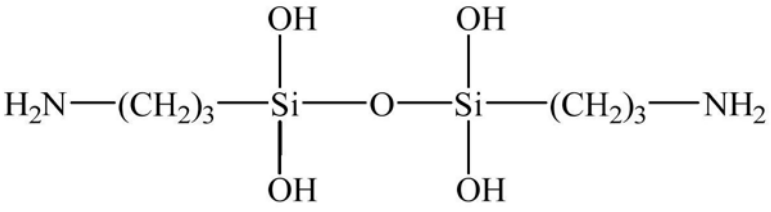
(i)所述式I的化合物是：



。

161.根据权利要求127所述的组合物，其中

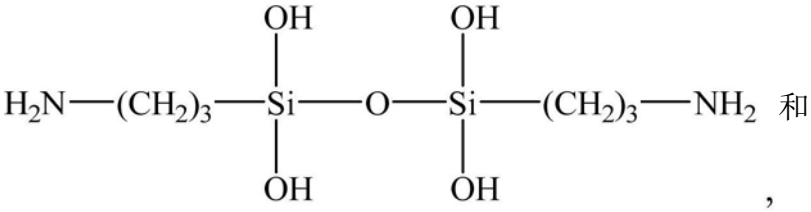
(i)所述式I的化合物是：


和

(ii)所述净磷酸的含量为所述组合物的约80.75重量%。

162.根据权利要求127所述的组合物,其中

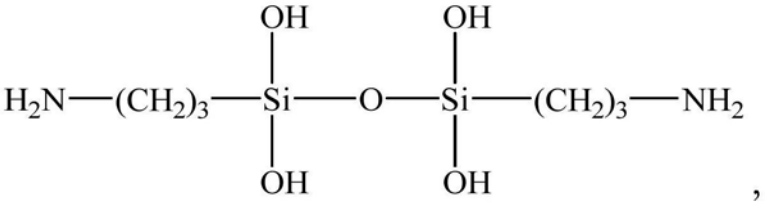
(i)所述式I的化合物是:


和

(ii)所述混合物还包含净硫酸。

163.根据权利要求127所述的组合物,其中

(i)所述式I的化合物是:

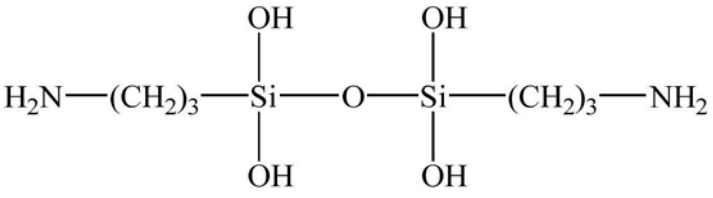


(ii)所述混合物进一步包含净硫酸,和

(iii)所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计介于约80%和约85%之间。

164.根据权利要求127所述的组合物,其中

(i)所述式I的化合物是:

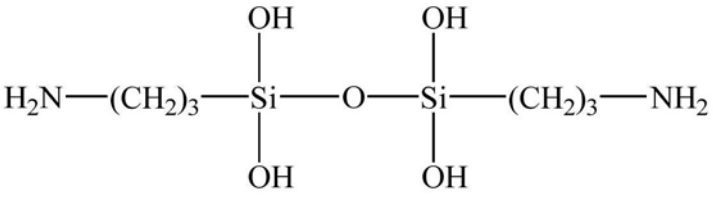


(ii)所述混合物进一步包含硫酸,和

(iii)所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量为所述组合物的约81.85重量%。

165.根据权利要求127所述的组合物,其中

(i)所述式I的化合物是:

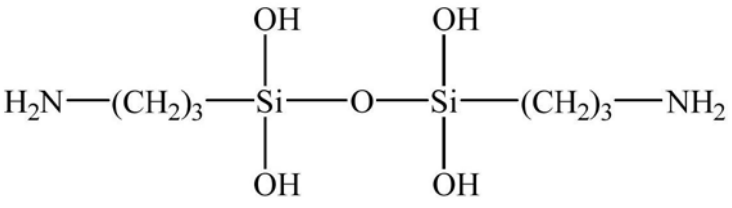


(ii)所述混合物进一步包含硫酸,和

(iii)所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量为所述组合物的约82.4重量%。

166.根据权利要求127所述的组合物,其中

(i)所述式I的化合物是:



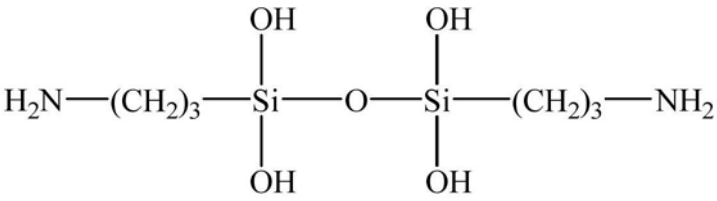
,

(ii)所述混合物进一步包含硫酸,和

(iii)所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量为所述组合物的约82.95重量%。

167.根据权利要求127所述的组合物,其中

(i)所述式I的化合物是:

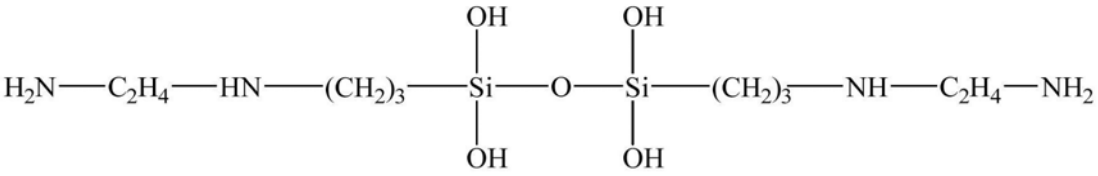


(ii)所述混合物进一步包含硫酸,和

(iii)所述净磷酸和所述净硫酸的组合含量为所述组合物的约83.23重量%。

168.根据权利要求127所述的组合物,其中

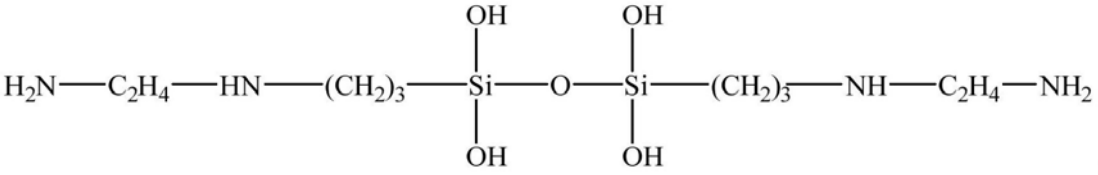
(i)所述式I的化合物是:



。

169.根据权利要求127所述的组合物,其中

(i)所述式I的化合物是:



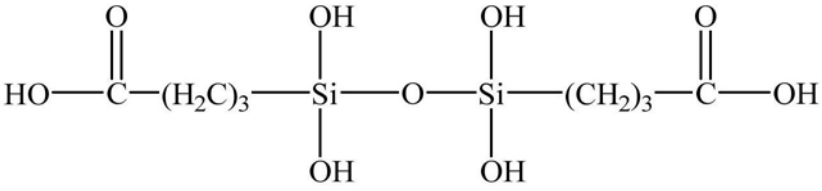
,

和

(ii)所述净磷酸的含量为所述组合物的约80.75重量%。

170.根据权利要求128所述的组合物,其中

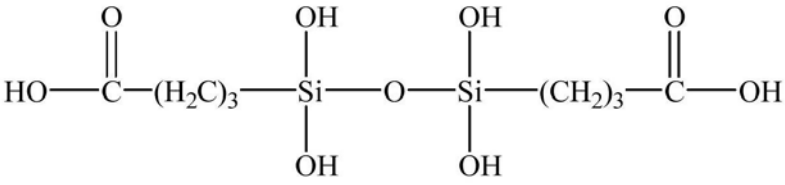
(i)所述式II的化合物是:



。

171.根据权利要求128所述的组合物,其中

(i)所述式II的化合物是:



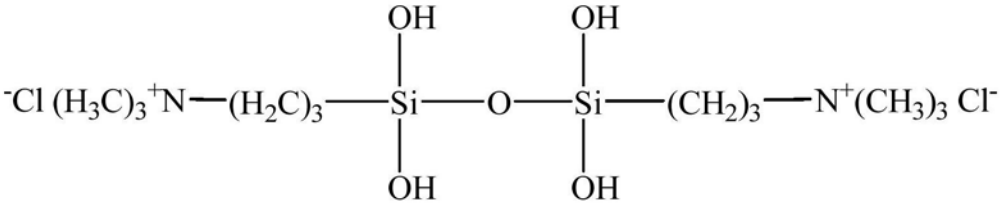

和

,

(ii)所述净磷酸的含量为所述组合物的约80.75重量%。

172.根据权利要求128所述的组合物,其中

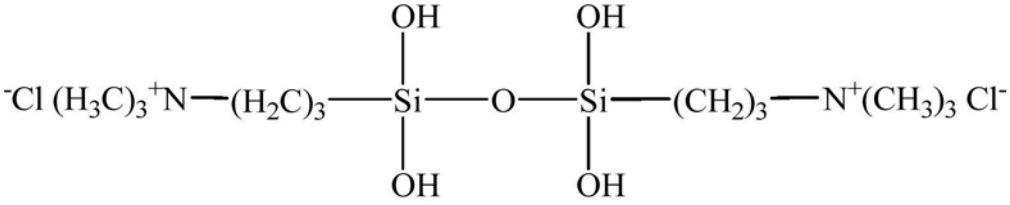
(i)所述式II的化合物是:




。

173.根据权利要求128所述的组合物,其中

(i)所述式II的化合物是:



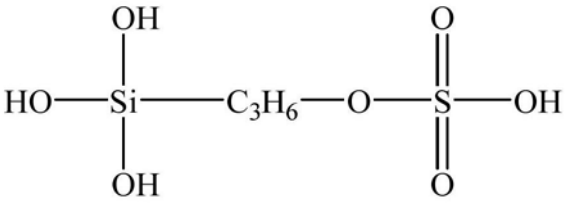

和

,

(ii)所述净磷酸的含量为所述组合物的约80.75重量%。

174.根据权利要求129所述的组合物,其中

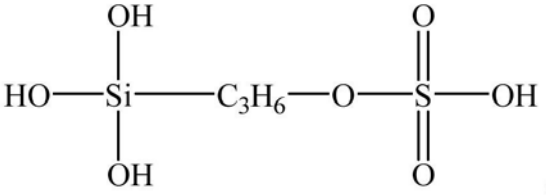
(i)所述式III的化合物是:




。

175.根据权利要求129所述的组合物,其中

(i)所述式III的化合物是:



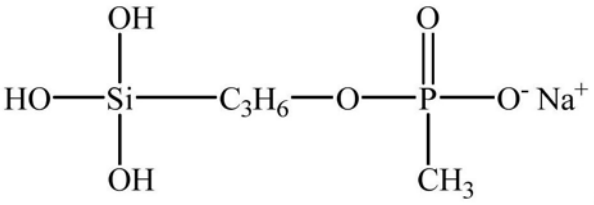

和

,

(ii)所述净磷酸的含量为所述组合物的约80.75重量%。

176.根据权利要求129所述的组合物,其中

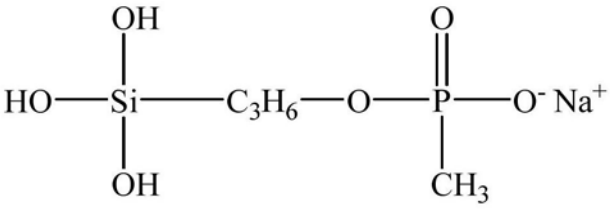
(i)所述式III的化合物是:



。

177.根据权利要求129所述的组合物,其中

(i)所述式III的化合物是:



和



,

(ii)所述净磷酸的含量为 所述组合物的约80.75重量%。

178.一种在包含氮化硅和二氧化硅的半导体衬底上相对于二氧化硅选择性地提高氮化硅的蚀刻速率的方法,所述方法包括以下步骤:

a.使包含氮化硅和二氧化硅的所述半导体衬底与根据权利要求1-177中任一项所述的组合物接触;和

b.在至少部分地去除所述氮化硅之后清洗所述半导体器件。

179.根据权利要求178所述的方法,还包括干燥所述半导体器件的步骤。

180.根据权利要求178所述的方法,其中氮化硅相对于氧化硅的所述蚀刻选择性大于约300。

181.根据权利要求178所述的方法,其中所述接触步骤在约160℃的温度下进行。

# 在半导体器件制造过程中选择性去除氮化硅的蚀刻组合物和方法

[0001] 背景

## 技术领域

[0002] 所公开和要求保护的主题涉及蚀刻组合物,并且更具体地,涉及能够选择性地去除氮化物膜同时使氧化物膜的蚀刻速率最小化的高选择性蚀刻组合物,并且涉及用于制造半导体的方法,其包括使用所述蚀刻组合物的蚀刻工艺。

## 背景技术

[0003] 选择性氮化硅($SiN_x$)牺牲去除是3D NAND存储器器件制造的关键步骤之一。在蚀刻过程之后,$SiN_x$被去除,保持具有氧化硅($SiO_x$)鳍片(fin)的$SiO_x$核心不变。传统上,$SiN_x$蚀刻可以在160℃下通过热磷酸来完成,然而,$SiN_x$蚀刻相对于硅或氧化硅材料的选择性通常对于高级3D NAND存储器技术来说较低。

[0004] 随着半导体器件变得更加高度集成,半导体器件的可靠性和电特性更容易发生构成半导体器件的层的损坏或变形。因此,当执行蚀刻过程以使用蚀刻剂选择性地去除特定材料层时,期望的是蚀刻剂相对于其他材料层应具有更高的蚀刻选择性并且蚀刻过程产生较少的副产物以减少工艺缺陷。

[0005] 因此,在具有如此高的集成度的情况下,对于在3D NAND制造中的选择性$SiN_x$牺牲去除的材料选择性要求变得更加关键—达到期望在蚀刻$SiN_x$层时有效地保持$SiO_x$层不变的程度。因此,本领域中需要进一步抑制$SiO_x$蚀刻速率以实现甚至更高的$SiN_x$对$SiO_x$选择性。

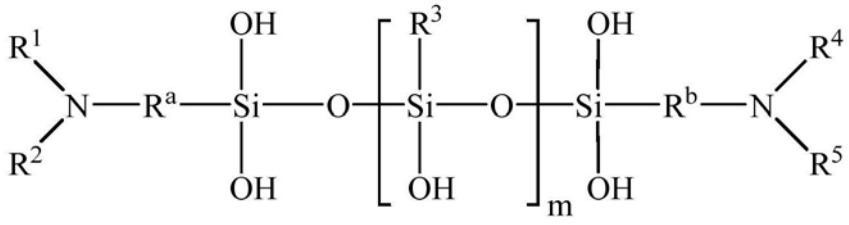
## 发明内容

[0006] 在一个方面,所公开和要求保护的主题提供适合于从微电子器件相对于氧化硅选择性去除氮化硅的蚀刻组合物,其包括:

[0007] A.磷酸;以及

[0008] B.包含水性溶剂和含硅化合物(其也可称为有机硅化合物)的混合物。

[0009] 在一些实施方案中,含硅化合物具有式I:

[0010] 

[0011] 其中:

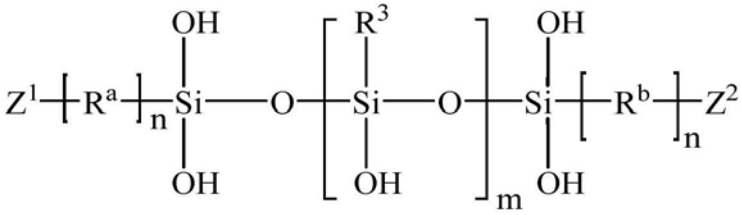
[0012] (i)m=0-20,

[0013] (ii)$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$和$R^5$各自独立地选自氢、$C_1$-$C_{10}$直链烷基、被氟取代的$C_1$-$C_{10}$直链烷基、含氮基团、含氧基团、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基

和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-⦚-OH，和

[0014] (iii)$R^a$和$R^b$各自独立地选自$C_1$-$C_{10}$直链烷基、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-⦚-NH-$C_1$-$C_{10}$烷基、被-⦚-OH取代的$C_1$-$C_{10}$烷基。

[0015] 在一些实施方案中，所述含硅化合物具有式II：

[0016] 

[0017] 其中：

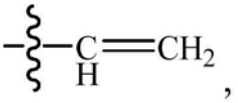
[0018] (i)m＝0-20，

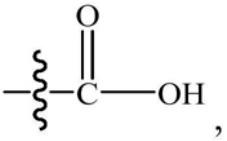
[0019] (ii)n＝0-20，

[0020] (iii)$R^3$选自氢、$C_1$-$C_{10}$直链烷基、被氟取代的$C_1$-$C_{10}$直链烷基、含氮基团、含氧基团、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-⦚-OH、$Z^1$和$Z^2$，和

[0021] (iv)$R^a$和$R^b$各自独立地选自$C_1$-$C_{10}$直链烷基、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-⦚-NH-$C_1$-$C_{10}$烷基、被-⦚-OH取代的$C_1$-$C_{10}$烷基，

[0022] (v)$Z^1$和$Z^2$各自独立地选自：

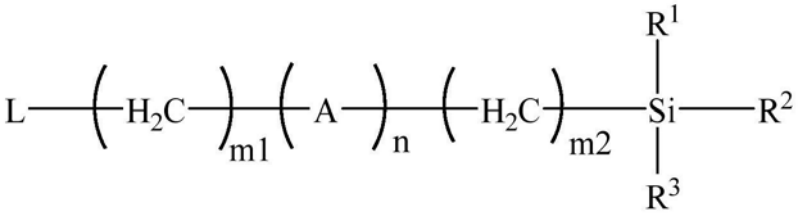
[0023] a. ，

[0024] b. ，

[0025] c.-⦚-$N^+(CH_3)_3Cl^-$，和

[0026] d.-⦚-$CH(OH)CH_2OH$。

[0027] 在一些实施方案中，含硅化合物具有式III：

[0028] 

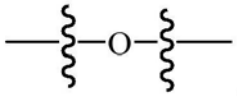
[0029] 其中：

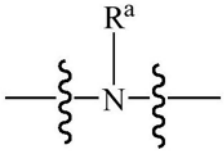
[0030] (i)m1和m2各自等于0-10，条件是m1和m2中的至少一个为≥1，

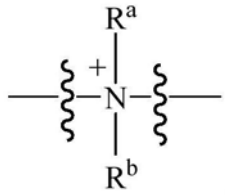
[0031] (ii)n＝0或1，

[0032] (iii)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自独立地选自氢、$C_1$-$C_6$直链烷基、$C_3$-$C_6$支链烷基和-O-$C_1$-$C_6$直链烷基，

[0033] (iv)A选自：

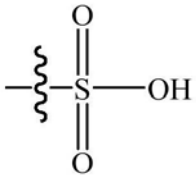
[0034] a. ，

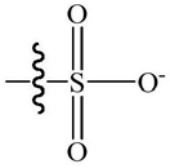
[0035] b.  其中$R^a$选自氢、$C_1$-$C_6$直链烷基、$C_3$-$C_6$支链烷基，

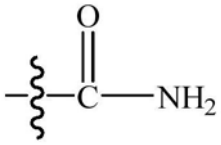
[0036] c.  其中$R^a$和$R^b$各自独立地选自氢、$C_1$-$C_6$直链烷基、$C_3$-$C_6$支链烷基；和

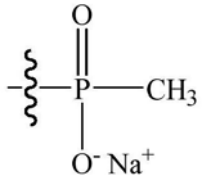
[0037] d. ，

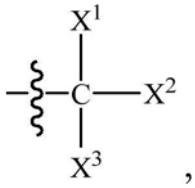
[0038] (v)L选自：

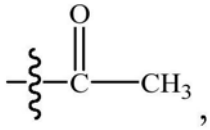
[0039] a. ，

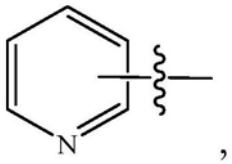
[0040] b. ，

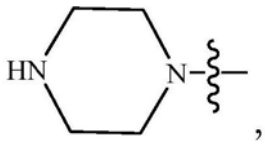
[0041] c. ，

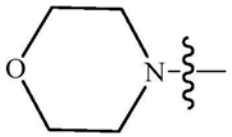
[0042] d. ，

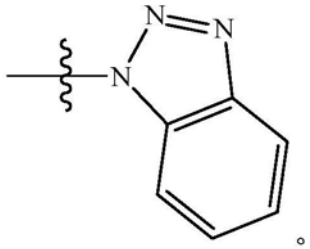
[0043] e.  其中$X^1$、$X^2$和$X^3$各自独立地选自Cl、Br、F或I，

[0044] f. ，

[0045] g. ，

[0046] h. ，

[0047] i.  和，

[0048] j. 。

[0049] 在一些实施方案中，蚀刻组合物包含约70重量％或更少的净磷酸。在该实施方案的另一方面，蚀刻组合物包含约60重量％或更少的净磷酸。在该实施方案的另一方面，蚀刻组合物包含约30重量％或更多的混合物。在该实施方案的另一方面，蚀刻组合物包含约40重量％或更多的混合物。在该实施方案的另一方面，净磷酸和混合物组合以构成蚀刻组合物的约100wt％。

[0050] 在一些实施方案中，蚀刻组合物包含大于约70重量％的净磷酸。在该实施方案的另一方面，蚀刻组合物包含大于约75重量％的净磷酸。在该实施方案的另一方面，蚀刻组合物包含约30重量％或更少的混合物。在该实施方案的另一方面，蚀刻组合物包含约25重量％或更多的混合物。在该实施方案的另一方面，净磷酸和混合物组合以构成蚀刻组合物的约100wt％。

[0051] 在一些实施方案中，所述混合物还包含至少一种除磷酸之外的另外的酸。在该实施方案的一个方面，所述至少一种另外的酸是硝酸($HNO_3$)、硫酸($H_2SO_4$)、盐酸(HCl)和磺酸(例如，甲烷硫酸($CH_3SO_3H$))中的一种。在另一方面，所述至少一种另外的酸包括硫酸。

[0052] 在另一方面中，所公开和要求保护的主题提供一种在包含氮化硅和二氧化硅的复合半导体器件上相对于二氧化硅选择性地增强氮化硅的蚀刻速率的方法，所述方法包括以

下步骤:使包括氮化硅和二氧化硅的复合半导体器件与蚀刻组合物接触。

[0053] 在一些实施方案中,式I、式II和/或式III的化合物可以包括代替一个或多个氢的任选的基团,例如环氧基、苯乙烯基、甲基酰氧基、酰氧基、酰脲基、异氰酸酯基、异氰脲酸酯基和巯基。

[0054] 所公开和要求保护的主题的实施方案可以单独使用或彼此组合使用。

## 具体实施方式

[0055] 本文引用的所有参考文献,包括公开出版物、专利申请和专利,均并入本文作为参考,达到就好像每篇参考文献被单独且具体地指示以引用方式并入并在本文中整体阐述的程度。

[0056] 在描述所公开和要求保护的主题的上下文中(尤其是在以下权利要求的上下文中),术语“一个(a)”和“一种(an)”和“该(the)”以及类似指代的使用被解释为涵盖单数和复数,除非本文另有说明或与上下文明显矛盾。除非另有说明,否则术语“包含(comprising)”、“具有(having)”、“包括(including)”和“含有(containing)”应被解释为开放式术语(即,意为“包括但不限于”)。除非本文另有说明,否则本文对数值范围的引用仅旨在作为单独提及落入该范围内的每个单独值的速记方法,并且将每个单独值并入说明书中,就好像其在本文中单独引用一样。除非本文另有说明或与上下文明显矛盾,否则本文所述的所有方法都可以任何合适的顺序进行。除非另有声明,否则本文提供的任何和所有示例或示例性语言(例如,“如”)的使用仅旨在更好地阐明所公开和要求保护的主题而不对所公开和要求保护的主题的范围构成限制。说明书中的任何语言都不应被解释为表明任何未要求保护的元素对于所公开和要求保护的主题的实施是必不可少的。

[0057] 此处描述了所公开和要求保护的主题的优选实施方案,包括发明人已知的用于实施所公开和要求保护的主题的最佳模式。在阅读上述说明时,那些优选实施方案的变化对于本领域的普通技术人员来说是清楚的。发明人预期技术人员适当地采用这种变化,并且发明人打算以不同于本文具体描述的方式来实施所公开和要求保护的主题。因此,所公开和要求保护的主题包括在适用法律允许的情况下所附权利要求中记载的主题的所有修改和等同方案。此外,除非本文另有说明或与上下文明显矛盾,否则所公开和要求保护的主题涵盖上述要素的所有可能变化形式的任何组合。

[0058] 所公开和要求保护的主题一般涉及可用于在其制造期间从其上具有氮化硅和氧化硅材料的微电子器件相对于氧化硅选择性去除氮化硅的组合物。

[0059] 为了便于参考,“微电子器件”或“半导体衬底”对应于半导体晶片、平板显示器、相变存储器件、太阳能电池板和其它产品,包括太阳能基板、光伏器件和微机电系统(MEMS),其制造用于微电子、集成电路或计算机芯片应用。太阳能基板包括但不限于硅、非晶硅、多晶硅、单晶硅、CdTe、硒化铜铟、硫化铜铟和镓上的砷化镓。太阳能基板可以是掺杂的或未掺杂的。应当理解,术语“微电子器件”并不意味着以任何方式进行限制,并且包括最终将成为微电子器件或微电子组件的任何衬底。微电子器件或半导体衬底可以包括低k介电材料、阻挡材料和金属,例如AlCu合金、W、Ti、TiN以及其上的其它材料。

[0060] 如本文所定义,“低k介电材料”对应于用作分层微电子器件中的介电材料的任何材料,其中该材料具有小于约3.5的介电常数。优选地,低k介电材料包括低极性材料,如含

硅有机聚合物、含硅杂化有机/无机材料、有机硅酸盐玻璃(OSG)、TEOS、氟化硅酸盐玻璃(FSG)、二氧化硅和碳掺杂氧化物(CDO)玻璃。应当理解，低k介电材料可以具有不同的密度和不同的孔隙率。

[0061] 如本文所定义，术语“阻挡层材料”对应于本领域中用于密封金属线(例如，铜互连)以使所述金属(例如，铜)到介电材料中的扩散最小化的任何材料。优选的阻挡层材料包括钽、钛、钌、铪和其他难熔金属以及它们的氮化物和硅化物。

[0062] “基本上不含”在本文中定义为小于2重量％，优选小于1重量％，更优选小于0.5重量％，和最优选小于0.1重量％。“基本上不含”还包括0.0重量％。术语“不含”是指0.0重量％。

[0063] 如本文所用，术语“约”和“大约”各自旨在对应于所述值的±5％。

[0064] 如本文所用，“净”是指未稀释的酸或其它材料的重量％的量。例如，包含100g的85％磷酸构成85g酸和15g稀释剂。

[0065] 除了已知和理解的共价键连接点的表示之外，符号“-≋-”还旨在表示共价键的连接点。

[0066] 在所有这样的组合物中，在其中组合物的特定组分是参考包括零下限的重量百分比范围来讨论的情况下，应当理解，在组合物的各种特定实施方案中这些组分可以存在或不存在，并且在存在这些组分的情况下，基于使用这些组分的组合物的总重量，它们可以低至0.001重量％的浓度存在。注意，除非另有说明，所有定义的组分的重量百分比均基于组合物的总重量。此外，除非另有说明，所有的重量百分数都是“净的”，意思是当加入到组合物中时，它们不包括其所存在于其中的含水组合物。对“至少一个”的任何提及可以用“一个或多个”替代。“至少一个”和/或“一个或多个”包括“至少两个”或“两个或更多个”和“至少三个”和“三个或更多个”等等。

[0067] 在所公开和要求保护的主题的广泛实践中，涉及上述蚀刻组合物，其包含(A)磷酸和(B)如本文所公开的含硅化合物与水性溶剂的混合物，或基本上其组成，或由其组成。在一些方面，蚀刻组合物可以包括其它成分。

[0068] 在一些实施方案中，本文公开的蚀刻组合物被配制成基本上不含以下化合物中的至少一种：过氧化氢和其它过氧化物、铵离子、氟离子、无机碱、季铵氢氧化物、含金属的化学品和研磨剂。

[0069] 在另一实施方案中，蚀刻组合物基本上由(i)磷酸和(ii)如本文所公开的含硅化合物与水性溶剂的混合物组成。在这样的实施方案中，(i)和(ii)的组合量不等于100重量％，并且可以包括不会实质上改变蚀刻组合物的有效性的其它成分。

[0070] 在另一实施方案中，蚀刻组合物由(i)磷酸和(ii)不同浓度的如本文所公开的含硅化合物和水性溶剂组成。在这样的实施方案中，(i)和(ii)的组合量等于约100重量％，但可以包括其它少量和/或痕量的杂质，所述杂质以不会实质上改变组合物的有效性的少量存在。例如，在一个这样的实施方案中，蚀刻组合物可以含有2重量％或更少的杂质。在另一实施方案中，蚀刻组合物可含有1重量％或更少的杂质。在另一实施方案中，蚀刻组合物可含有0.05重量％或更少的杂质。

[0071] 当提及以重量％计的本文所述的本发明组合物的组成时，应理解，在任何情况下，所有组分(包括非必要组分，如杂质)的重量％都不应总计至大于100重量％。在“基本上由

(所述组分)组成”的组合物中,此类组分可总计为组合物的100重量%或可总计小于100重量%。当组分总计小于100重量%时,此类组合物可包含一些少量的非必需污染物或杂质。例如,在一个这样的实施方案中,蚀刻组合物可以含有2重量%或更少的杂质。在另一实施方案中,蚀刻组合物可含有1重量%或更少的杂质。在另一实施方案中,蚀刻组合物可含有0.05重量%或更少的杂质。在其它这样的实施方案中,成分可以形成至少90wt%,更优选至少95wt%,更优选至少99wt%,更优选至少99.5wt%,最优选至少99.9wt%,并且可以包括不实质影响蚀刻组合物性能的其它成分。否则,如果不存在显著的非必需杂质组分,应理解所有必需构成组分的组合将基本上总计达100重量%。

[0072] 组合物

[0073] 如上所述,所公开和要求保护的主题涉及蚀刻组合物,其包含(A)磷酸和(B)如本文所公开的含硅化合物与含水溶剂的混合物,或基本上由其组成,或由其组成。在一些方面,蚀刻组合物可以包括其它成分。

[0074] 成分

[0075] A.磷酸

[0076] 所公开和要求保护的主题的蚀刻组合物包含磷酸。可以使用商品级磷酸。通常,市售的磷酸可作为80%至85%的水性组合物获得。在一个优选的实施方案中,使用电子级磷酸组合物,其中这样的电子级组合物通常具有低于100颗粒/ml的颗粒数,并且其中颗粒的尺寸小于或等于0.5微米,并且金属离子以每升低百万分率至十亿分率的水平存在于酸中。在某些实施方案中,没有其它无机酸例如氢氟酸、硝酸或其混合物加入到所公开和要求保护的主题的组合物中。

[0077] 磷酸(按净物质计)以在具有选自以下重量百分比列表的起点和终点的范围内的量包括:按所述组合物的重量计约40%至约95%,45%至约90%或50%至约90%或55%至约85%。磷酸也可以以通过以下重量百分比列表定义的量存在:30、35、37、40、42、45、47、50、52、55、57、60、62、65、68、70、72、75、78、80、82、85、88、90、92和95。

[0078] 在一些实施方案中,净磷酸的含量为约70重量%或更少。在该实施方案的另一方面,净磷酸的含量为约60重量%或更少。

[0079] 在一些实施方案中,净磷酸的含量大于约70重量%。在该实施方案的另一方面,净磷酸的含量大于约75重量%。

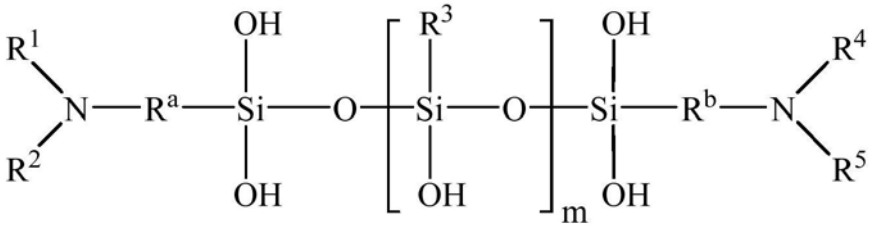
[0080] B.混合物

[0081] 如上所述,蚀刻组合物包含(I)如本文所公开的含硅化合物和(II)水性溶剂的混合物。

[0082] I.含硅化合物

[0083] 含硅化合物的量为蚀刻组合物重量的约0.001%至约15%。优选地,含硅化合物占蚀刻组合物重量的约0.1%至约10%。除非另有说明,重量百分比(包括刚才描述的添加到组合物中的含硅化合物的重量百分比)以净物质计。在替代实施方案中,含硅化合物可以具有以下重量百分比列表定义的起点和终点的范围内的量存在:0.001、0.01、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1、1.2、1.5、1.7、2、2.2、2.5、2.7、3、3.2、3.5、3.7、4、4.2、4.5、4.7、5、5.2、5.5、5.7、6、6.2、6.5、6.8、7、7.2、7.5、7.8、8、8.2、8.5、8.8、9、9.2、9.5、10、12、15、17和20。

[0084] 在一些实施方案中，含硅化合物具有式I：

[0085] 

[0086] 其中：

[0087] (i)m＝0-20，

[0088] (ii)$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$和$R^5$各自独立地选自氢、$C_1$-$C_{10}$直链烷基、被氟取代的$C_1$-$C_{10}$直链烷基、含氮基团、含氧基团、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-§-OH，和

[0089] (iii)$R^a$和$R^b$各自独立地选自$C_1$-$C_{10}$直链烷基、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-§-NH-$C_1$-$C_{10}$烷基、被-§-OH取代的$C_1$-$C_{10}$烷基。

[0090] 在包括式I的含硅化合物的蚀刻组合物的一些实施方案中，$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$和$R^5$各自相同。在该实施方案的另一方面，$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$和$R^5$各自是氢。

[0091] 在包括式I的含硅化合物的蚀刻组合物的一些实施方案中，$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$和$R^5$中的至少一者不是氢。

[0092] 在包括式I的含硅化合物的蚀刻组合物的一些实施方案中，m＝0-20。在该实施方案的另一方面，m是0。在该实施方案的另一方面，m是1。在该实施方案的另一方面，m是2。在该实施方案的另一方面，m是3。在该实施方案的另一方面，m是4。在该实施方案的另一方面，m是5。在该实施方案的另一方面，m是6。在该实施方案的另一方面，m是7。在该实施方案的另一方面，m是8。在该实施方案的另一方面，m是9。在该实施方案的另一方面，m是10。在该实施方案的另一方面，m是11。在该实施方案的另一方面，m是12。在该实施方案的另一方面，m是13。在该实施方案的另一方面，m是14。在该实施方案的另一方面，m是15。在该实施方案的另一方面，m是16。在该实施方案的另一方面，m是17。在该实施方案的另一方面，m是18。在该实施方案的另一方面，m是19。在该实施方案的另一方面，m是20。

[0093] 在蚀刻组合物的一些实施方案中，式I的含硅化合物的含量为约5重量％或更少。在该实施方案的另一方面，式I的含硅化合物的含量为约4重量％或更少。在该实施方案的另一方面，式I的含硅化合物的含量为约3重量％或更少。在该实施方案的另一方面，式I的含硅化合物的含量为约2重量％或更少。在该实施方案的另一方面，式I的含硅化合物的含量为约1重量％或更少。

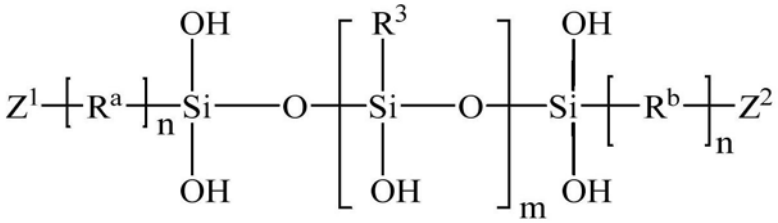
[0094] 在一些实施方案中，蚀刻组合物包含式I的含硅化合物，其中(i)$R^a$和$R^b$各自为-§-$C_3H_6$-§-，(ii)$R^1$、$R^2$、$R^4$和$R^5$各自为-§-H且(iii)m＝0。

[0095] 在一些实施方案中，蚀刻组合物包含式I的含硅化合物，其中(i)$R^a$和$R^b$各自为-§-$C_3H_6$-§-，(ii)$R^1$、$R^2$、$R^4$和$R^5$各自为-§-H，(iii)m＝0且(iv)$R^3$ ＝ -§-$C_3H_6NH_2$。

[0096] 在一些实施方案中，蚀刻组合物包含式I的含硅化合物，其中(i)$R^a$和$R^b$各自为

-⁑-NH-$C_2H_4$-⁑-，(ii)$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$和$R^5$各自为-⁑-H且(iii)m＝0。

[0097] 在一些实施方案中，含硅化合物具有式II：

[0098] 

[0099] 其中：

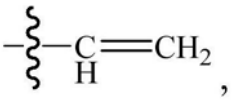
[0100] (i)m＝0-20，

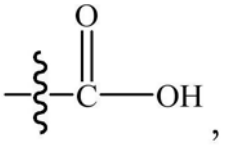
[0101] (ii)n＝0-20，

[0102] (iii)$R^3$选自氢、$C_1$-$C_{10}$直链烷基、被氟取代的$C_1$-$C_{10}$直链烷基、含氮基团、含氧基团、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-⁑-OH、$Z^1$和$Z^2$，和

[0103] (iv)$R^a$和$R^b$各自独立地选自$C_1$-$C_{10}$直链烷基、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-⁑-NH-$C_1$-$C_{10}$烷基、被-⁑-OH取代的$C_1$-$C_{10}$烷基，

[0104] (v)$Z^1$和$Z^2$各自独立地选自：

[0105] a. ，

[0106] b. ，

[0107] c.-⁑-$N^+(CH_3)_3Cl^-$，和

[0108] d.-⁑-$CH(OH)CH_2OH$。

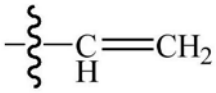
[0109] 在包括式II的含硅化合物的蚀刻组合物的一些实施方案中，m＝0-20。在该实施方案的另一方面，m是0。在该实施方案的另一方面，m是1。在该实施方案的另一方面，m是2。在该实施方案的另一方面，m是3。在该实施方案的另一方面，m是4。在该实施方案的另一方面，m是5。在该实施方案的另一方面，m是6。在该实施方案的另一方面，m是7。在该实施方案的另一方面，m是8。在该实施方案的另一方面，m是9。在该实施方案的另一方面，m是10。在该实施方案的另一方面，m是11。在该实施方案的另一方面，m是12。在该实施方案的另一方面，m是13。在该实施方案的另一方面，m是14。在该实施方案的另一方面，m是15。在该实施方案的另一方面，m是16。在该实施方案的另一方面，m是17。在该实施方案的另一方面，m是18。在该实施方案的另一方面，m是19。在该实施方案的另一方面，m是20。

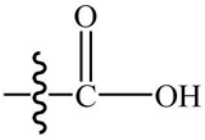
[0110] 在包括式II的含硅化合物的蚀刻组合物的一些实施方案中，n＝0-20。在该实施方案的另一方面，n是0。在该实施方案的另一方面，n是1。在该实施方案的另一方面，n是2。在该实施方案的另一方面，n是3。在该实施方案的另一方面，n是4。在该实施方案的另一方面，

n是5。在该实施方案的另一方面，n是6。在该实施方案的另一方面，n是7。在该实施方案的另一方面，n是8。在该实施方案的另一方面，n是9。在该实施方案的另一方面，n是10。在该实施方案的另一方面，n是11。在该实施方案的另一方面，n是12。在该实施方案的另一方面，n是13。在该实施方案的另一方面，n是14。在该实施方案的另一方面，n是15。在该实施方案的另一方面，n是16。在该实施方案的另一方面，n是17。在该实施方案的另一方面，n是18。在该实施方案的另一方面，n是19。在该实施方案的另一方面，n是20。

[0111] 在蚀刻组合物的一些实施方案中，式II的含硅化合物的含量为约5重量％或更少。在该实施方案的另一方面，式II的含硅化合物的含量为约4重量％或更少。在该实施方案的另一方面，式II的含硅化合物的含量为约3重量％或更少。在该实施方案的另一方面，式II的含硅化合物的含量为约2重量％或更少。在该实施方案的另一方面，式II的含硅化合物的含量为约1重量％或更少。

[0112] 在一些实施方案中，蚀刻组合物包含式II的含硅化合物，其中

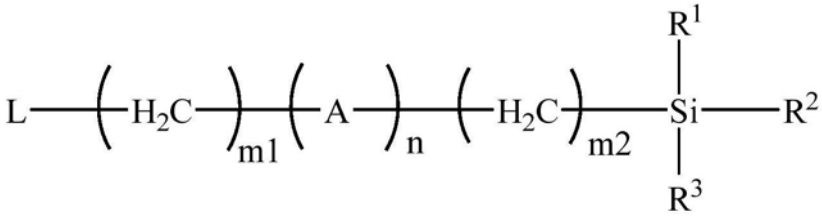
[0113] 在一些实施方案中，蚀刻组合物包含式II的含硅化合物，其中(i)m＝0且(ii)$Z^1$和$Z^2$各自为。

[0114] 在一些实施方案中，蚀刻组合物包含式II的含硅化合物，其中(i)m＝0，(ii)n＝0并且(iii)$Z^1$和$Z^2$各自为。

[0115] 在一些实施方案中，蚀刻组合物包含式II的含硅化合物，其中(i)m＝0，(ii)n＝0且(ii)$Z^1$和$Z^2$各自为-⦚-$N^+(CH_3)_3Cl^-$。

[0116] 在一些实施方案中，蚀刻组合物包含式II的含硅化合物，其中(i)m＝0，(ii)n＝0且(iii)$Z^1$和$Z^2$各自为-⦚-$CH(OH)CH_2OH$。

[0117] 在一些实施方案中，含硅化合物具有式III：

[0118] 

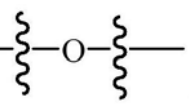
[0119] 其中：

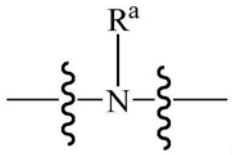
[0120] (i)m1和m2各自等于0-10，条件是m1和m2中的至少一个为≥1，

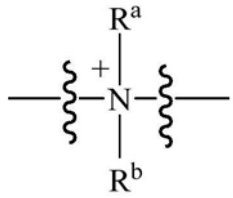
[0121] (ii)n＝0或1，

[0122] (iii)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自独立地选自氢、羟基、$C_1$-$C_6$直链烷基、$C_3$-$C_6$支链烷基和-⦚-O-$C_1$-$C_6$直链烷基，

[0123] (iv)A选自：

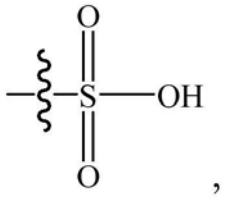
[0124] a. ，

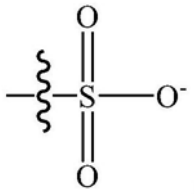
[0125] b.  其中$R^a$选自氢、$C_1$-$C_6$直链烷基、$C_3$-$C_6$支链烷基，

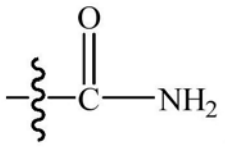
[0126] c.  其中$R^a$和$R^b$各自独立地选自氢、$C_1$-$C_6$直链烷基、$C_3$-$C_6$支链烷基，和

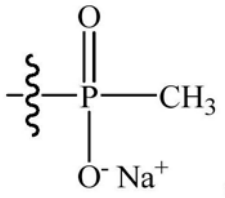
[0127] d. 

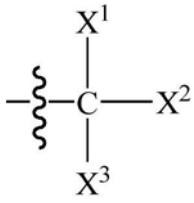
[0128] (v)L选自：

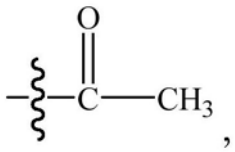
[0129] a. 

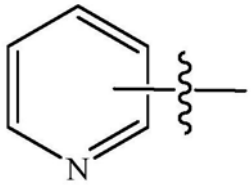
[0130] b. 

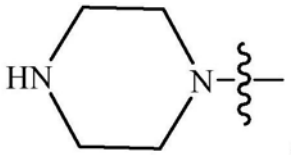
[0131] c. 

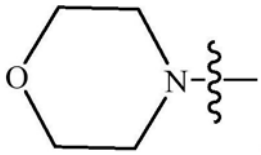
[0132] d. 

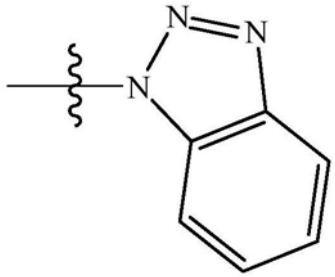
[0133] e.  其中$X^1$、$X^2$和$X^3$各自独立地选自Cl、Br、F或I，

[0134] f. ,

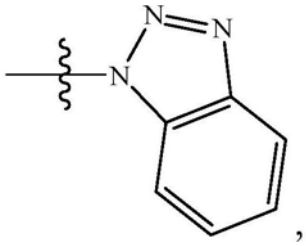
[0135] g. ,

[0136] h. ,

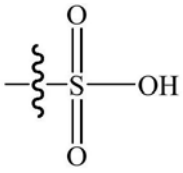
[0137] i.  和,

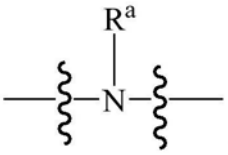
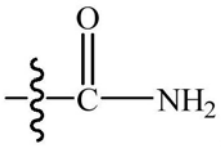
[0138] j. 。

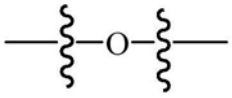
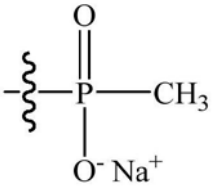
[0139] 在蚀刻组合物的一些实施方案中,式III的含硅化合物的含量为约5重量%或更少。在该实施方案的另一方面,式III的含硅化合物的含量为约4重量%或更少。在该实施方案的另一方面,式III的含硅化合物的含量为约3重量%或更少。在该实施方案的另一方面,式III的含硅化合物的含量为约2重量%或更少。在该实施方案的另一方面,式III的含硅化合物的含量为约1重量%或更少。

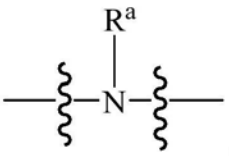
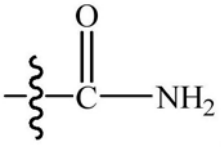
[0140] 在一些实施方案中,蚀刻组合物包含式III的含硅化合物,其中(i)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自为-并且(ii)L为,(iii)m1和m2的总和=1-5并且(iv)n=0。在该实施方案的另一方面,m1和m2之和=1。在该实施方案的另一方面,m1和m2之和=2。在该实施方案的另一方面,m1和m2之和=3。在该实施方案的另一方面,m1和m2之和=4。在该实施方案的另一方面,m1和m2之和=5。

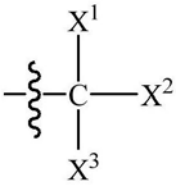
[0141] 在一些实施方案中,蚀刻组合物包含式III的含硅化合物,其中(i)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自

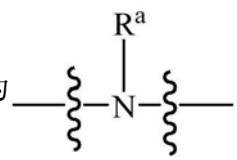
为-~~-OH且(ii)m1与m2的总和＝3，(iii)n＝0且(iv)L为。

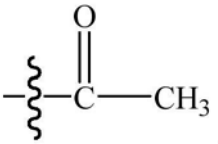
[0142] 在一些实施方案中，蚀刻组合物包含式III的含硅化合物，其中(i)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自为-~~-$OCH_3$且(ii)m2＝3，(iii)n＝1，(iv)A为，其中Ra＝-~~-H，(v)m1＝0，且(vi)L为。

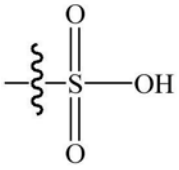
[0143] 在一些实施方案中，蚀刻组合物包含式III的含硅化合物，其中(i)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自为-~~-OH且(ii)m2＝3，(iii)n＝1，(iv)A为，(v)m1＝0，且(vi)L为。

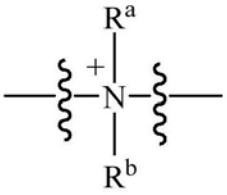
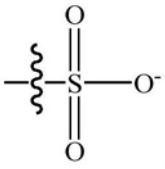
[0144] 在一些实施方案中，蚀刻组合物包含式III的含硅化合物，其中(i)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自为-~~-$OCH_3$且(ii)m2＝3，(iii)n＝1，(iv)A为，其中Ra＝-~~-H，(v)m1＝0，且(vi)L为。

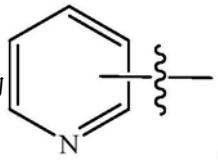
[0145] 在一些实施方案中，蚀刻组合物包含式III的含硅化合物，其中(i)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自为-$OCH_3$，和(ii)m1和m2之和＝2，(iii)n＝0，和(iv)L为，其中$X^1$、$X^2$和$X^3$各自为F。

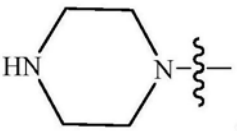
[0146] 在一些实施方案中，蚀刻组合物包含式III的含硅化合物，其中(i)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自为-~~-$OCH_3$并且(ii)m2＝3，(iii)n＝1，(iv)A为，其中Ra＝-~~-H，(v)

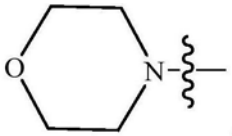
m1＝0,并且(vi)L为。

[0147] 在一些实施方案中,蚀刻组合物包含式III的含硅化合物,其中(i)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自为-*-OH且(ii)m2＝2,(iii)n＝1,(iv)A为,(v)m1＝0且(vi)L为。

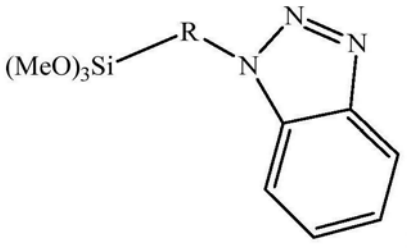
[0148] 在一些实施方案中,蚀刻组合物包含式III的含硅化合物,其中(i)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自为-*-$OCH_3$并且(ii)m2＝3,(iii)n＝1,(iv)A为其中$R^a$和$R^b$为-$CH_3$,(v)m1＝3并且(vi)L为。

[0149] 在一些实施方案中,蚀刻组合物包含式III的含硅化合物,其中(i)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自为-*-$OCH_3$且(ii)m1与m2的总和＝2,(iii)n＝0且(iv)L为。

[0150] 在一些实施方案中,蚀刻组合物包含式III的含硅化合物,其中(i)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自为-*-$OCH_2CH_3$并且(ii)m1和m2的总和＝3,(iii)n＝0并且(iv)L为。

[0151] 在一些实施方案中,蚀刻组合物包含式III的含硅化合物,其中(i)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自为-*-$OCH_2CH_3$并且(ii)m1和m2的总和＝1,(iii)n＝0并且(iv)L为。

[0152] 在一些实施方案中,蚀刻组合物包含具有以下结构的式III的含硅化合物:



其中$R=-\{-(CH_2)_x-\}-$且x＝1-5。在该实施方案的另一方面，x＝1。在该实施方案的另一方面，x＝2。在该实施方案的另一方面，x＝3。在该实施方案的另一方面，x＝4。在该实施方案的另一方面，x＝5。

[0153] 在一些实施方案中，一种或多种含硅化合物包括一种或多种具有式I、式II和/或式III的含硅化合物的组合。

[0154] II.水性溶剂

[0155] 本发明的蚀刻组合物是水基的并包括水。在所公开和要求保护的主题中，水以各种方式起作用，例如溶解组合物的一种或多种组分，作为组分的载体，作为除去残余物的助剂，作为组合物的粘度调节剂和作为稀释剂。优选地，蚀刻组合物中使用的水是去离子(DI)水。

[0156] 在一些实施方案中，水性溶剂包含水。在该实施方案的另一方面，水性溶剂基本上由水组成。在该实施方案的另一方面，水性溶剂由水组成。

[0157] 包含的水的量在具有选自以下重量百分比列表的起点和终点的范围内：蚀刻组合物重量的约1％至约50％。所公开和要求保护的主题的其它优选实施方案包括按重量计约5.0％至约35％，或10％至30％的水。水可以以下重量百分比列表定义的量存在：1、5、8、10、12、15、17、20、22、25、27、30、32、35、37、40、42、45、47和50。所公开和要求保护的主题的其它优选实施方案可以包括达到其它成分的所需重量百分比的量的水。

[0158] 蚀刻组合物的示例性实施方案

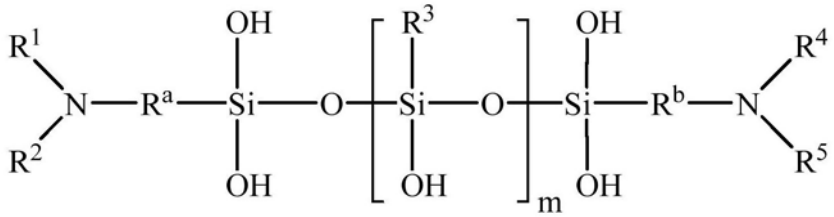
[0159] 以下是包括(A)净磷酸和(B)(I)如本文所公开的含硅化合物和(II)水性溶剂的混合物的蚀刻组合物的示例性实施方案。

[0160] 在一个实施方案中，所述蚀刻组合物包含：

[0161] A.约70重量％或更少的净磷酸；

[0162] B.约30重量％或更多的混合物，所述混合物包含：

[0163] I.式I的化合物：

[0164] 

[0165] 其中：

[0166] (i)m＝0-20，

[0167] (ii)$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$和$R^5$各自独立地选自氢、$C_1$-$C_{10}$直链烷基、被氟取代的$C_1$-$C_{10}$直链烷基、含氮基团、含氧基团、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、$-\{-OH$，和

[0168] (iii)$R^a$和$R^b$各自独立地选自$C_1$-$C_{10}$直链烷基、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-⦚-NH-$C_1$-$C_{10}$烷基、被-⦚-OH取代的$C_1$-$C_{10}$烷基;以及

[0169] II.水性溶剂。

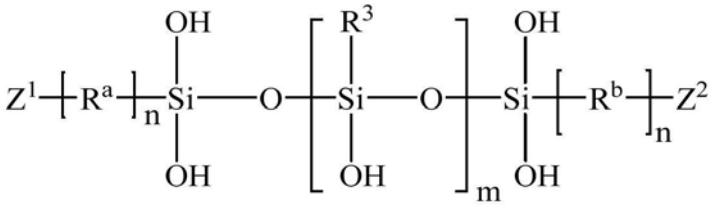
[0170] 在该实施方案的另一方面,蚀刻组合物基本上由A和B组成。在该实施方案的另一方面,蚀刻组合物由A和B组成。

[0171] 在一个实施方案中,所述蚀刻组合物包含:

[0172] A.约70重量%或更少的净磷酸;

[0173] B.约30重量%或更多的混合物,所述混合物包含:

[0174] I.式II的化合物:

[0175] 

[0176] 其中:

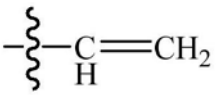
[0177] (i)m=0-20,

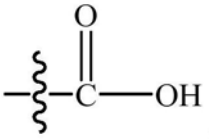
[0178] (ii)n=0-20,

[0179] (iii)$R^3$选自氢、$C_1$-$C_{10}$直链烷基、被氟取代的$C_1$-$C_{10}$直链烷基、含氮基团、含氧基团、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-⦚-OH、$Z^1$和$Z^2$,和

[0180] (iv)$R^a$和$R^b$各自独立地选自$C_1$-$C_{10}$直链烷基、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-⦚-NH-$C_1$-$C_{10}$烷基、被-⦚-OH取代的$C_1$-$C_{10}$烷基,

[0181] (v)$Z^1$和$Z^2$各自独立地选自:

[0182] a. ,

[0183] b. ,

[0184] c.-⦚-$N^+(CH_3)_3Cl^-$,和

[0185] d.-⦚-$CH(OH)CH_2OH$;以及

[0186] II.水性溶剂。

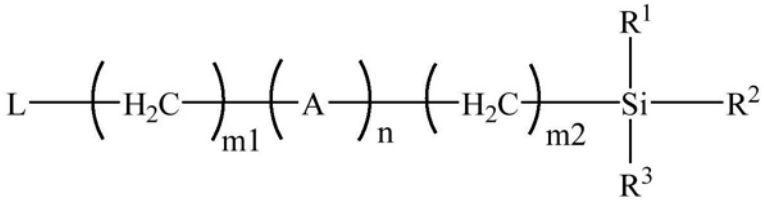
[0187] 在该实施方案的另一方面,蚀刻组合物基本上由A和B组成。在该实施方案的另一方面,蚀刻组合物由A和B组成。

[0188] 在一个实施方案中,所述蚀刻组合物包含:

[0189] A.约70重量%或更少的净磷酸;

[0190] B.约30重量%或更多的混合物,所述混合物包含:

[0191] I.式III的化合物:

[0192] 

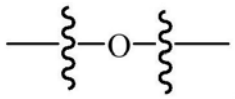
[0193] 其中:

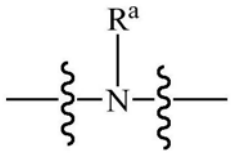
[0194] (i)m1和m2各自等于0-10,条件是m1和m2中的至少一个为≥1,

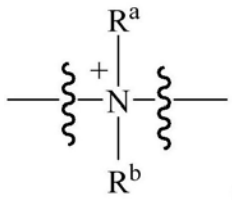
[0195] (ii)n=0或1,

[0196] (iii)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自独立地选自氢、$C_1$-$C_6$直链烷基、$C_3$-$C_6$支链烷基和-O-$C_1$-$C_6$直链烷基,

[0197] (iv)A选自:

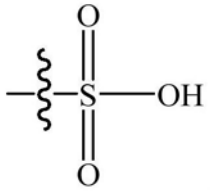
[0198] a. ,

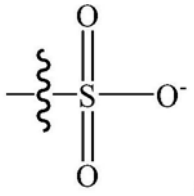
[0199] b.  其中$R^a$选自氢、$C_1$-$C_6$直链烷基、$C_3$-$C_6$支链烷基,

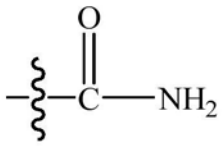
[0200] c.  其中$R^a$和$R^b$各自独立地选自氢、$C_1$-$C_6$直链烷基、$C_3$-$C_6$支链烷基;和

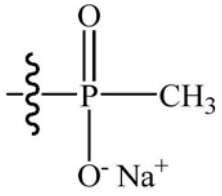
[0201] d. ,

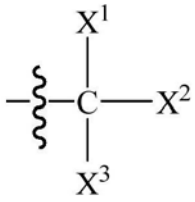
[0202] (v)L选自:

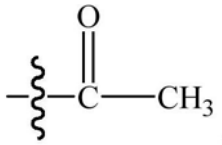
[0203] a. ,

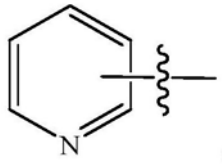
[0204] b. ,

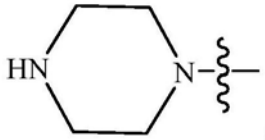
[0205] c. 

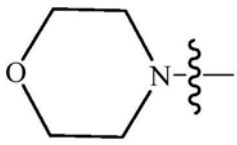
[0206] d. ,

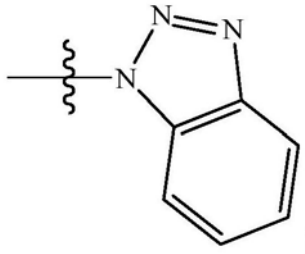
[0207] e.  其中$X^1$、$X^2$和$X^3$各自独立地选自Cl、Br、F或I，

[0208] f. ,

[0209] g. ,

[0210] h. ,

[0211] i.  和,

[0212] j.  以及;

[0213] II.水性溶剂。

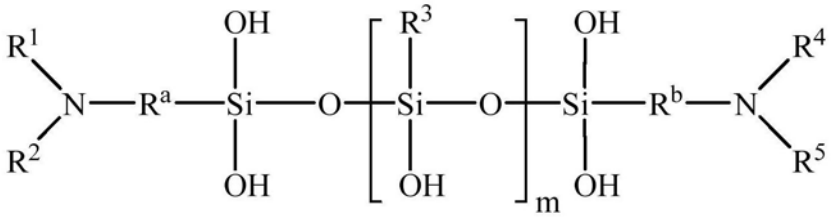
[0214] 在该实施方案的另一方面，蚀刻组合物基本上由A和B组成。在该实施方案的另一方面，蚀刻组合物由A和B组成。

[0215] 在一个实施方案中，所述蚀刻组合物包含：

[0216] A.大于约70重量％的净磷酸；

[0217] B.小于约30重量％的混合物，所述混合物包含：

[0218] I.式I的化合物：

[0219] 

[0220] 其中：

[0221] (i)m＝0-20，

[0222] (ii)$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$和$R^5$各自独立地选自氢、$C_1$-$C_{10}$直链烷基、被氟取代的$C_1$-$C_{10}$直链烷基、含氮基团、含氧基团、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-⦚-OH，和

[0223] (iii)$R^a$和$R^b$各自独立地选自$C_1$-$C_{10}$直链烷基、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-⦚-NH-$C_1$-$C_{10}$烷基、被-⦚-OH取代的$C_1$-$C_{10}$烷基；以及

[0224] II.水性溶剂。

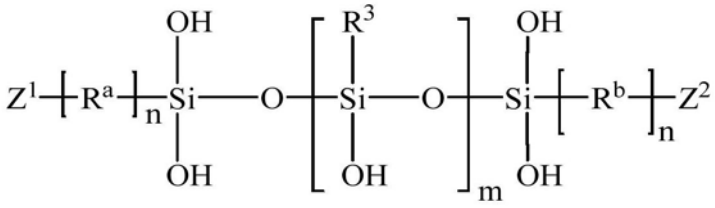
[0225] 在该实施方案的另一方面，蚀刻组合物基本上由A和B组成。在该实施方案的另一方面，蚀刻组合物由A和B组成。在该实施方案的另一方面，蚀刻组合物包含(i)大于约75重量％的净磷酸和(ii)小于约25重量％的混合物。

[0226] 在一个实施方案中，所述蚀刻组合物包含：

[0227] A.大于约70重量％的净磷酸；

[0228] B.小于约30重量％的混合物，所述混合物包含：

[0229] I.式II的化合物：

[0230] 

[0231] 其中：

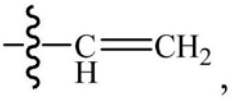
[0232] (i)m＝0-20，

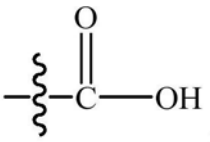
[0233] (ii)n＝0-20，

[0234] (iii)$R^3$选自氢、$C_1$-$C_{10}$直链烷基、被氟取代的$C_1$-$C_{10}$直链烷基、含氮基团、含氧基团、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-⦚-OH、$Z^1$和$Z^2$，和

[0235] (iv)$R^a$和$R^b$各自独立地选自$C_1$-$C_{10}$直链烷基、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-⦚-NH-$C_1$-$C_{10}$烷基、被-⦚-OH取代的$C_1$-$C_{10}$烷基，

[0236] (v)$Z^1$和$Z^2$各自独立地选自：

[0237] a. ，

[0238] b. ，

[0239] c. -§-$N^+(CH_3)_3Cl^-$，和

[0240] d. -§-$CH(OH)CH_2OH$；以及

[0241] II.水性溶剂。

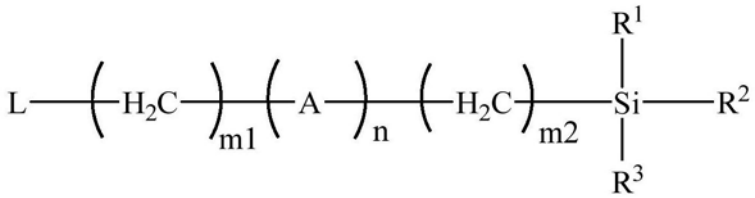
[0242] 在该实施方案的另一方面，蚀刻组合物基本上由A和B组成。在该实施方案的另一方面，蚀刻组合物由A和B组成。在该实施方案的另一方面，蚀刻组合物包含(i)大于约75重量％的净磷酸和(ii)小于约25重量％的混合物。

[0243] 在一个实施方案中，所述蚀刻组合物包含：

[0244] A.大于约70重量％的净磷酸；

[0245] B.小于约30重量％的混合物，所述混合物包含：

[0246] I.式III的化合物：

[0247] 

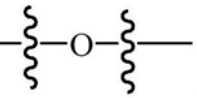
[0248] 其中：

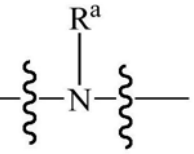
[0249] (i)m1和m2各自等于0-10，条件是m1和m2中的至少一个为≥1，

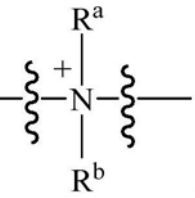
[0250] (ii)n＝0或1，

[0251] (iii)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自独立地选自氢、$C_1$-$C_6$直链烷基、$C_3$-$C_6$支链烷基和-§-O-$C_1$-$C_6$直链烷基，

[0252] (iv)A选自：

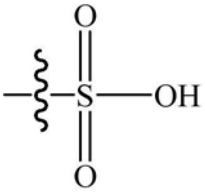
[0253] a. ，

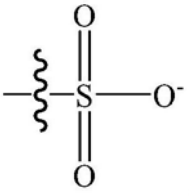
[0254] b.  其中$R^a$选自氢、$C_1$-$C_6$直链烷基、$C_3$-$C_6$支链烷基，

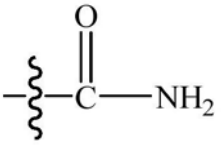
[0255] c.  其中$R^a$和$R^b$各自独立地选自氢、$C_1$-$C_6$直链烷基、$C_3$-$C_6$支链烷基，和

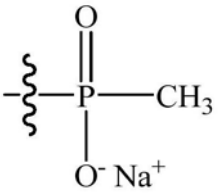
[0256] d. ,

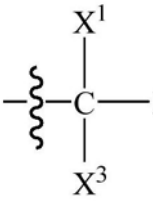
[0257] (v)L选自：

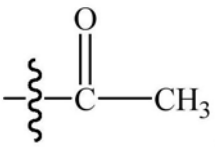
[0258] a. ,

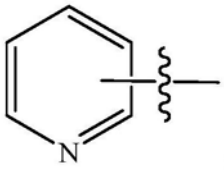
[0259] b. ,

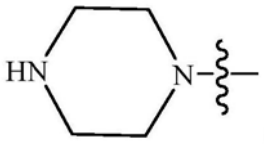
[0260] c. ,

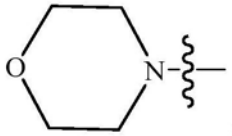
[0261] d. ,

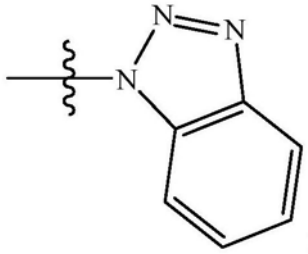
[0262] e.  其中$X^1$、$X^2$和$X^3$各自独立地选自Cl、Br、F或I，,

[0263] f. ,

[0264] g. ,

[0265] h. ,

[0266] i.  和 ，

[0267] j.  以及 ；

[0268] II.水性溶剂。

[0269] 在该实施方案的另一方面，蚀刻组合物基本上由A和B组成。在该实施方案的另一方面，蚀刻组合物由A和B组成。在该实施方案的另一方面，蚀刻组合物包含(i)大于约75重量％的净磷酸和(ii)小于约25重量％的混合物。

[0270] C.其他成分

[0271] 蚀刻组合物，包括以上例举的那些，可包括如下所述的其它成分。

[0272] I.另外的酸

[0273] 在一些实施方案中，所述混合物还包含至少一种除磷酸之外的另外的酸。在该实施方案的一个方面，所述至少一种另外的酸是硝酸($HNO_3$)、硫酸($H_2SO_4$)、盐酸(HCl)和磺酸(例如，甲烷硫酸($CH_3SO_3H$))中的一种。

[0274] a.硫酸

[0275] 在一些实施方案中，包含在混合物中的至少一种另外的酸是硫酸。在该实施方案的一个方面，至少一种另外的酸包括约25wt％或更少的净硫酸。在该实施方案的另一方面，至少一种另外的酸由硫酸组成。在一些实施方案中，至少一种另外的酸由约25重量％或更少的净硫酸组成。

[0276] 在蚀刻组合物的一些实施方案中，混合物包括净硫酸，并且净磷酸和净硫酸的组合含量按组合物的重量计介于约80％和约85％之间。在该实施方案的另一方面，净磷酸和净硫酸的组合含量为组合物的约83.5重量％。

[0277] 在蚀刻组合物的一些实施方案中，混合物进一步包含净硫酸且每1重量份净硫酸存在约2.0重量份到约7.0重量份净磷酸。在该实施方案的另一方面，每1重量份的净硫酸存在约2.0重量份至约6.0重量份的净磷酸。在该实施方案的另一方面，每1重量份的净硫酸存在约2.0重量份至约5.0重量份的净磷酸。在该实施方案的另一方面，每1重量份的净硫酸存在约2.0重量份至约4.0重量份的净磷酸。在该实施方案的另一方面，每1重量份的净硫酸存在约2.0重量份至约3.0重量份的净磷酸。在该实施方案的另一方面，每1重量份的净硫酸存在约2.0重量份至约2.5重量份的净磷酸。在该实施方案的另一方面，每1重量份的净硫酸存在约3.0重量份的净磷酸。在该实施方案的另一方面，每1重量份的净硫酸存在约2.25重量份的净磷酸。在该实施方案的另一方面，每1重量份的净硫酸存在约2.5重量份的净磷酸。在该实施方案的另一方面，每1重量份的净硫酸存在约2.75重量份的净磷酸。

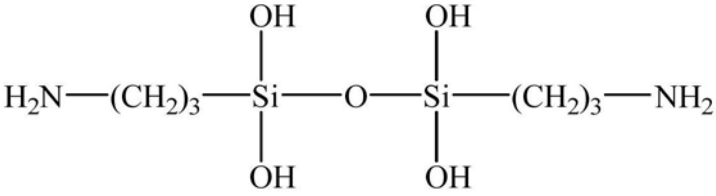
[0278] 在蚀刻组合物的一些实施方案中，混合物进一步包含净硫酸，且净磷酸和净硫酸的组合含量按组合物的重量计介于约80％与约85％之间。在该实施方案的另一方面，净磷

酸和净硫酸的组合含量为组合物的约83.5重量%。

[0279] 下面举例说明包括硫酸的蚀刻组合物的各种非限制性实施方案。

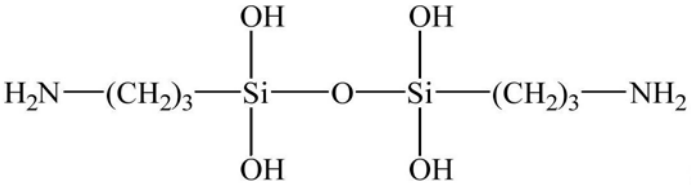
[0280] i.示例性实施方案:具有式I的含硅化合物和硫酸的组合物

[0281] 在蚀刻组合物的一些实施方案中,(i)式I的化合物是:



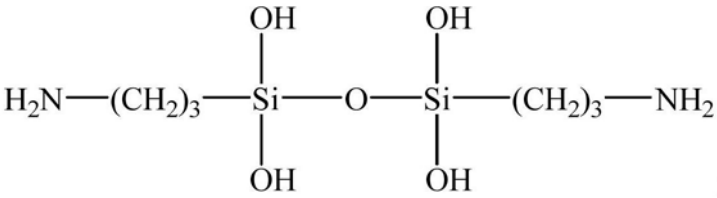
和(ii)混合物进一步包括净硫酸。

[0282] 在蚀刻组合物的一些实施方案中,(i)式I的化合物是:



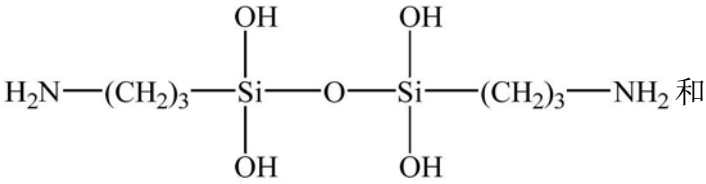
和(ii)混合物进一步包括净硫酸,其中(iii)净磷酸和净硫酸的组合含量为组合物的约80重量%至约85重量%。

[0283] 在蚀刻组合物的一些实施方案中,(i)式I的化合物是:



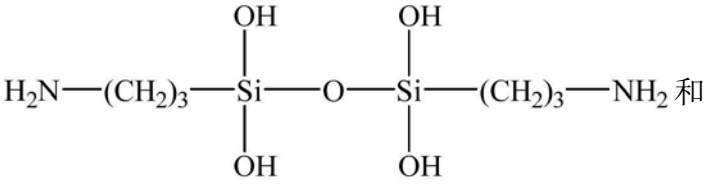
和(ii)混合物进一步包括净硫酸,其中(iii)净磷酸和净硫酸的组合含量为组合物的约83.5重量%。

[0284] 在蚀刻组合物的一些实施方案中,(i)式I的化合物是:



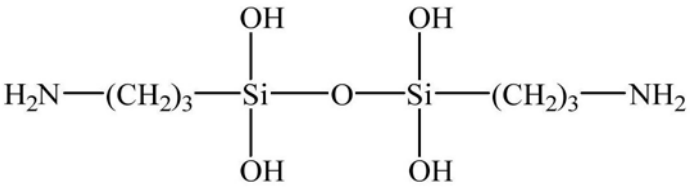
和(ii)混合物进一步包括净硫酸,其中(iii)净磷酸和净硫酸的组合含量为组合物的约83.83重量%。

[0285] 在蚀刻组合物的一些实施方案中,(i)式I的化合物是:



和(ii)混合物进一步包括净硫酸,其中(iii)净磷酸和净硫酸的组合含量为组合物的约83.94重量%。

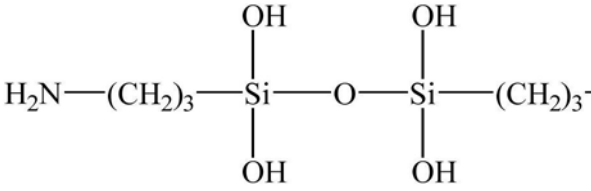
[0286] 在蚀刻组合物的一些实施方案中,(i)式I的化合物是:



和(ii)混合物进一步包括净硫酸,其中

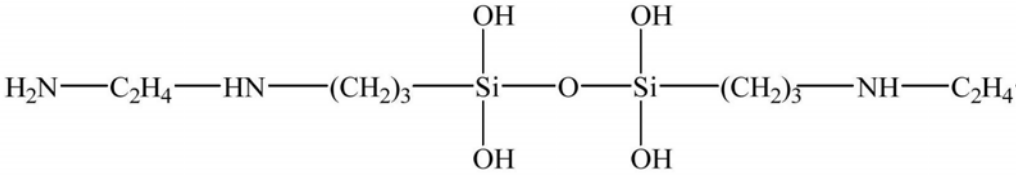
(iii)净磷酸和净硫酸的组合含量为组合物的约84.27重量%。

[0287] 在蚀刻组合物的一些实施方案中，(i)式I的化合物是：



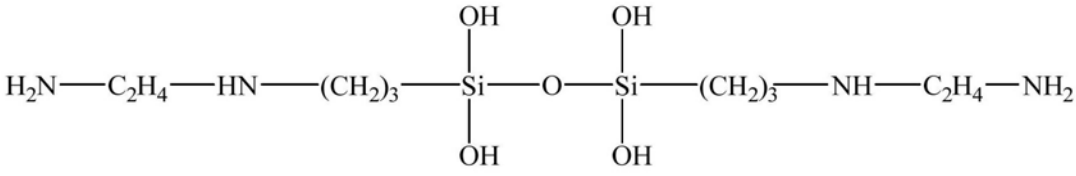
和(ii)混合物进一步包括净硫酸，其中(iii)净磷酸和净硫酸的组合含量为组合物的约84.6重量%。

[0288] 在蚀刻组合物的一些实施方案中，(i)式I的化合物是：



和(ii)该混合物进一步包含净硫酸。

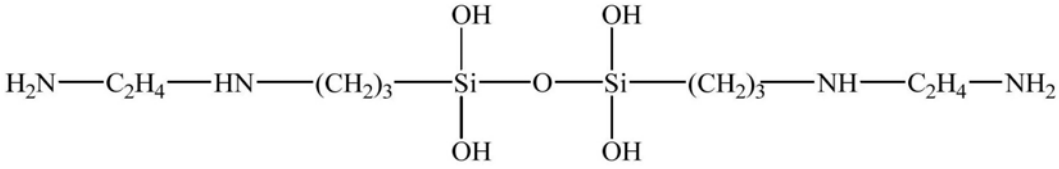
[0289] 在蚀刻组合物的一些实施方案中，(i)式I化合物为：

[0290] 

，

[0291] (ii)混合物进一步包含净硫酸，且(iii)净磷酸与净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计介于约80%与约85%之间。

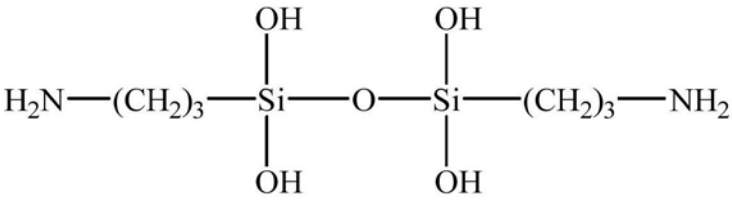
[0292] 在一些实施方案中，蚀刻组合物(i)式I化合物为：

[0293] 

，

[0294] (ii)混合物进一步包含净硫酸，且(iii)净磷酸与净硫酸的组合含量为组合物的约83.5重量%。

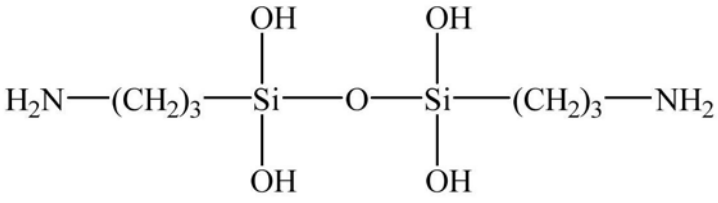
[0295] 在一些实施方案中，所述蚀刻组合物包含：A.约60重量%或更少的净磷酸和B.约40重量%或更多的混合物，所述混合物包含：(i)按重量计约5%或更少的：



(ii)按重量计约24%或更少的净硫酸，和(iii)包含水的水性溶剂。

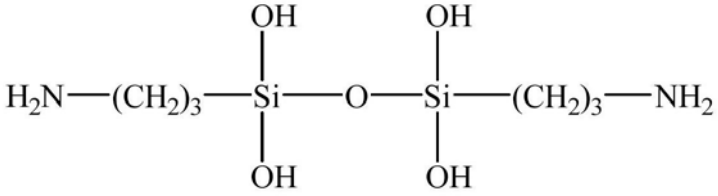
，

[0296] 在一些实施方案中，蚀刻组合物基本上由以下组成：A.约60重量%或更少的净磷酸和B.约40重量%或更多的混合物，所述混合物包含：(i)按重量计约5%或更少的：



(ii)按重量计约24％或更少的净硫酸;和(iii)基本上由水组成的水性溶剂。

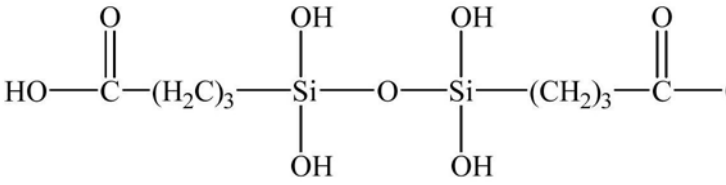
[0297] 在一些实施方案中,蚀刻组合物由以下组成:A.约60重量％或更少的净磷酸和B.约40重量％或更多的由以下组成的混合物:(i)按重量计约5％或更少的:



(ii)按重量计约24％或更少的净硫酸,和(iii)由水组成的水性溶剂。

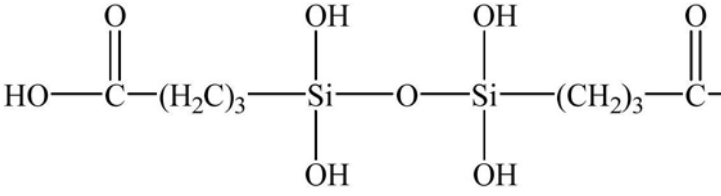
[0298] ii.示例性实施方案:具有式II的含硅化合物和硫酸的组合物

[0299] 在蚀刻组合物的一些实施方案中,(i)式II的化合物是:



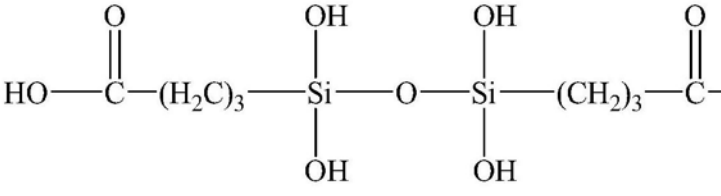
和(ii)该混合物进一步包含净硫酸。

[0300] 在蚀刻组合物的一些实施方案中,(i)式II化合物为:



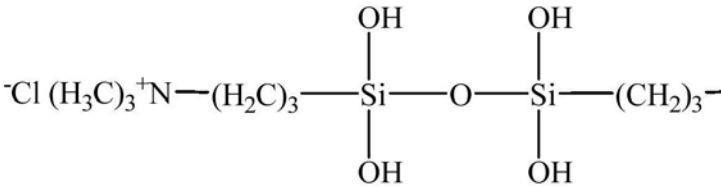
(ii)混合物进一步包含净硫酸,且(iii)净磷酸和净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计介于约80％与约85％之间。

[0301] 在蚀刻组合物的一些实施方案中,(i)式II化合物为:



(ii)混合物进一步包含硫酸,且(iii)净磷酸和净硫酸的组合含量为组合物的约83.5重量％。

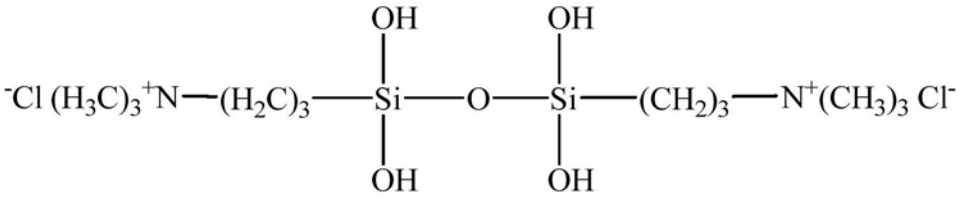
[0302] 在蚀刻组合物的一些实施方案中,(i)式II化合物为:



且(ii)混合物进一步

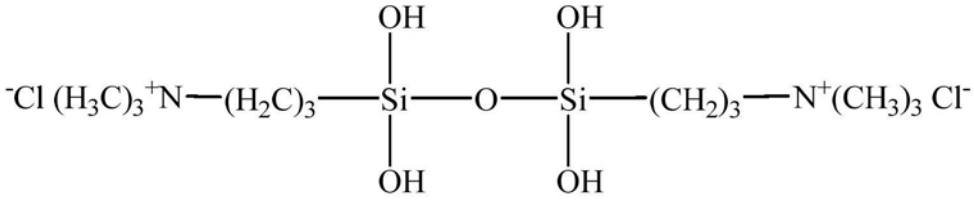
包含净硫酸。

[0303] 在蚀刻组合物的一些实施方案中，(i)式II化合物为：



(ii)混合物进一步包含净硫酸，且(iii)净磷酸和净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计介于约80％与约85％之间。

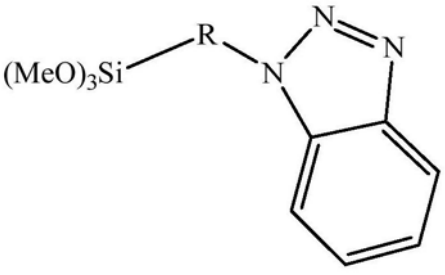
[0304] 在蚀刻组合物的一些实施方案中，(i)式II化合物为：



(ii)混合物进一步包含硫酸，且(iii)净磷酸与净硫酸的组合含量为组合物的约83.5重量％。

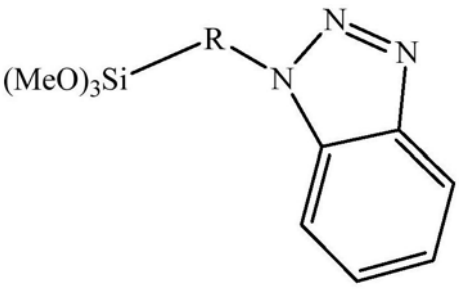
[0305] iii.示例性实施方案:具有式III的含硅化合物和硫酸的组合物

[0306] 在蚀刻组合物的一些实施方案中，(i)式III化合物为：



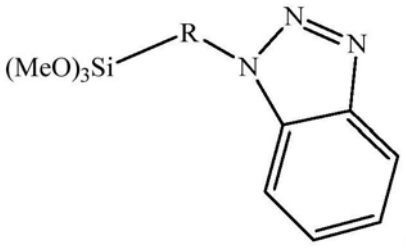
其中R =-{-$(CH_2)_x$-}-和x＝1-5，且(ii)混合物进一步包含净硫酸。在该实施方案的另一方面，x＝1。在该实施方案的另一方面，x＝2。在该实施方案的另一方面，x＝3。在该实施方案的另一方面，x＝4。在该实施方案的另一方面，x＝5。

[0307] 在蚀刻组合物的一些实施方案中，(i)式III化合物为：



其中R =-{-$(CH_2)_x$-}-和x＝1-5，(ii)混合物进一步包含净硫酸，且(iii)净磷酸与净硫酸的组合含量按组合物的重量计介于约80％与约85％之间。在该实施方案的另一方面，x＝1。在该实施方案的另一方面，x＝2。在该实施方案的另一方面，x＝3。在该实施方案的另一方面，x＝4。在该实施方案的另一方面，x＝5。

[0308] 在蚀刻组合物的一些实施方案中，(i)式III化合物为：



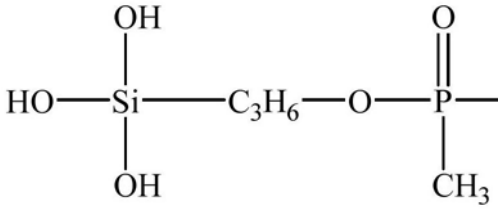
其中R =-{-$(CH_2)_x$-}-和x=1-5,(ii)混合物进一步包含硫酸,且(iii)净磷酸与净硫酸的组合含量为组合物的约83.5重量%。在该实施方案的另一方面,x=1。在该实施方案的另一方面,x=2。在该实施方案的另一方面,x=3。在该实施方案的另一方面,x=4。在该实施方案的另一方面,x=5。

[0309] 在蚀刻组合物的一些实施方案中,(i)式III化合物为$Si(OCH_3)_3(CH_2CH_2CF_3)$且(ii)混合物进一步包括净硫酸。

[0310] 在蚀刻组合物的一些实施方案中,(i)式III化合物为$Si(OCH_3)_3(CH_2CH_2CF_3)$,(ii)混合物进一步包括净硫酸,且(iii)净磷酸与净硫酸的组合含量按组合物的重量计介于约80%与约85%之间。

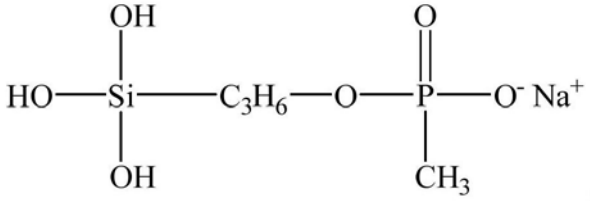
[0311] 在蚀刻组合物的一些实施方案中,(i)式III化合物为$Si(OCH_3)_3(CH_2CH_2CF_3)$,(ii)混合物进一步包含硫酸,且(iii)净磷酸与净硫酸的组合含量为组合物的约83.5重量%。

[0312] 在蚀刻组合物的一些实施方案中,(i)式III的化合物是:



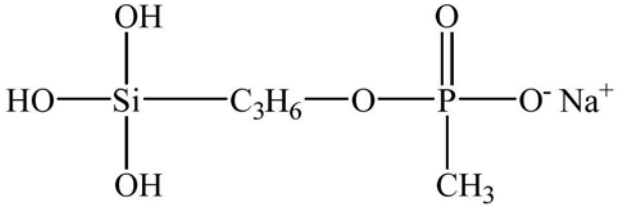
和(ii)该混合物进一步包括净硫酸。

[0313] 在蚀刻组合物的一些实施方案中,(i)式III化合物为:



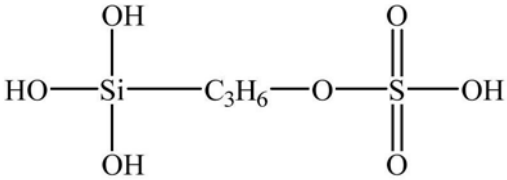
(ii)混合物进一步包含净硫酸,且(iii)净磷酸和净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计介于约80%与约85%之间。

[0314] 在蚀刻组合物的一些实施方案中,(i)式III化合物为:

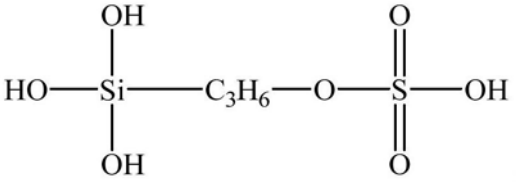


(ii)混合物进一步包含硫酸,且(iii)净磷酸和净硫酸的组合含量为组合物的约83.5重量%。

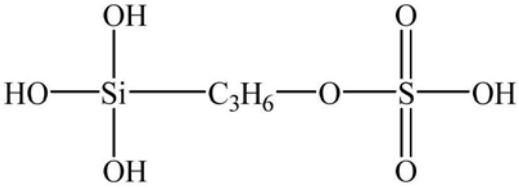
[0315] 在蚀刻组合物的一些实施方案中,(i)式III的化合物是:


和(ii)混合物进一步包括净硫酸。

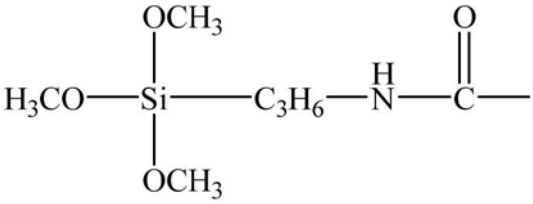
[0316] 在蚀刻组合物的一些实施方案中，(i)式III化合物为：


，(ii)混合物进一步包含净硫酸，且(iii)净磷酸和净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计介于约80％与约85％之间。

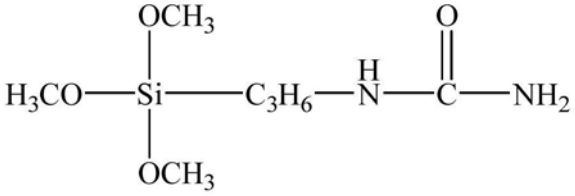
[0317] 在蚀刻组合物的一些实施方案中，(i)式III化合物为：


，(ii)混合物进一步包含净硫酸，且(iii)净磷酸和净硫酸的组合含量按组合物的重量计为约83.5％。

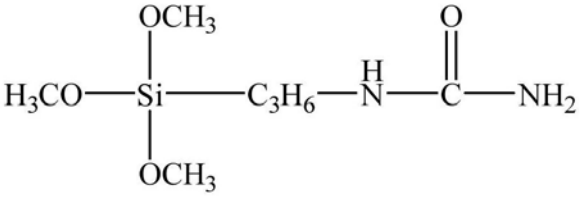
[0318] 在蚀刻组合物的一些实施方案中，(i)式III化合物为：


和(ii)混合物进一步包含净硫酸。

[0319] 在蚀刻组合物的一些实施方案中，(i)式III化合物为：


，(ii)混合物进一步包含净硫酸，且(iii)净磷酸和净硫酸的组合含量按所述组合物的重量计介于约80％与约85％之间。

[0320] 在蚀刻组合物的一些实施方案中，(i)式III化合物为：


，(ii)混合物进一步包含硫酸，且(iii)净磷酸和净硫酸的组合含量为组合物的约83.5重量％。

[0321] b.磺酸

[0322] 在一些实施方案中，包含在混合物中的至少一种另外的酸是磺酸。磺酸通常为烷基或芳基磺酸。磺酸具有以下通式结构R'-S(O)(O)-OH。在该实施方案的一个方面，R'选自

C1至C10直链烷基、C3至C10支链烷基、C3至C10环烷基、C5至C12芳基、C2至C10直链或支链烯基、C2至C10直链或支链炔基。在该实施方案的另一方面，R'选自C1至C10直链烷基或C3至C10支链烷基。在另一方面，所述混合物包括一种或多种磺酸，其选自乙磺酸、3-羟基丙烷-1-磺酸、3-氨基-1-丙磺酸、磺基乙酸、九氟丁烷-1-磺酸、苯磺酸、3-氨基苯磺酸、一水合对甲苯磺酸和甲磺酸。在该实施方案的一个方面，磺酸是甲烷硫酸($CH_3SO_3H$)。

[0323] c.其他酸

[0324] 在一些实施方案中，包含在混合物中的至少一种另外的酸为硫酸，为硝酸($HNO_3$)和盐酸(HCl)中的一种或多种。

[0325] 至少一种另外的酸(例如磺酸和/或硫酸)的总量为蚀刻组合物的约0.1重量％至约60重量％，约0.2重量％至约40重量％或约0.5重量％至约35重量％。优选地，当使用时，至少一种另外的酸占组合物重量的约1％至约30％。在替代的实施方式中，至少一种另外的酸的总量是在具有由以下重量百分比列表0.1、0.5、0.8、1、2、3、4、5、6、7.0、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、27、30、32、35、37和40限定的起点和终点的范围内的量。这些重量百分比是"净"重量百分比值。

[0326] 在替代实施方式中，所公开和要求保护的主题的组合物不含或基本上不含至少一种另外的酸(例如添加的硫酸和/或磺酸)。

[0327] II.另外的含硅化合物

[0328] 在一些实施方案中，混合物可包括除式I、式II或式III的化合物以外的另外的含硅化合物。这种另外的含硅化合物可以是烷基倍半硅氧烷、乙烯基倍半硅氧烷、羧酸烷基倍半硅氧烷和亚烷基二醇烷基倍半硅氧烷中的一种或多种。

[0329] III.含羟基的水混溶性溶剂

[0330] 在一些实施方案中，混合物可包括含羟基的水混溶性溶剂。含羟基的水混溶性溶剂主要用于保护氧化硅，使得氮化硅被优先和选择性地蚀刻。

[0331] 合适的含羟基的水混溶性溶剂的种类包括但不限于烷烃二醇和多元醇(包括但不限于亚烷基二醇)、二醇、烷氧基醇(包括但不限于二醇单醚)、饱和脂族一元醇、不饱和非芳族一元醇和含有环结构的低分子量醇。

[0332] 合适的水溶性烷烃二醇和多元醇如($C_2$-$C_{20}$)链烷二醇和($C_3$-$C_{20}$)链烷三醇的实例包括但不限于2-甲基-1,3-丙二醇、1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇和频哪醇。

[0333] 合适的水溶性亚烷基二醇的实例包括但不限于乙二醇、丙二醇、二乙二醇、甘油、二丙二醇、三乙二醇和四乙二醇。

[0334] 合适的水溶性烷氧基醇的实例包括但不限于3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、3-甲氧基-1-丁醇、1-甲氧基-2-丁醇和水溶性二醇单醚。

[0335] 合适的水溶性二醇单醚的实例包括但不限于乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单正丙基醚、乙二醇单异丙基醚、乙二醇单正丁基醚、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇单丁基醚、三乙二醇单甲基醚、三乙二醇单乙基醚、三乙二醇单丁基醚、1-甲氧基-2-丙醇、2-甲氧基-1-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、2-乙氧基-1-丙醇、丙二醇单正丙基醚、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇单正丙基醚、三丙二醇单乙基醚、三丙二醇单甲基醚和乙二醇单苄基醚、二乙二醇单苄基醚及其混合物。

[0336] 合适的水溶性饱和脂族一元醇的实例包括但不限于甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇、叔丁醇、2-戊醇、叔戊醇、1-己醇以及它们的混合物。

[0337] 合适的水溶性不饱和非芳族一元醇的实例包括但不限于烯丙醇、炔丙醇、2-丁烯基醇、3-丁烯基醇、4-戊烯-2-醇及其混合物。

[0338] 含有环结构的合适的水溶性低分子量醇的实例包括但不限于α-萜品醇、四氢糠醇、糠醇、1,3-环戊二醇及其混合物。

[0339] 在一些实施方案中，含羟基的水混溶性溶剂的量占组合物重量的约1.0％至约30％。优选地，当使用时，含羟基的水混溶性溶剂占组合物重量的约5％至约15％。

[0340] 在一些实施方案中，所公开和要求保护的主题的组合物不含或基本上不含含羟基的水混溶性溶剂或以上列出的任何或所有含羟基的水混溶性溶剂。

[0341] IV.硅酸

[0342] 在一些实施方案中，混合物可包括硅酸。如果使用，硅酸有助于保护氧化硅和增加氮化硅蚀刻的选择性。

[0343] 在一些实施方案中，硅酸的量占组合物重量的约0.001％至约5.0％，优选约0.01％至约2.0％。在其它实施方案中，硅酸占组合物重量的约0.02％至约0.08％。

[0344] 在一些实施方案中，所公开和要求保护的主题的组合物不含或基本上不含添加的硅酸。

[0345] V.磷酸酯化合物

[0346] 在一些实施方案中，混合物可以包括磷酸酯化合物，例如磷酸三乙酯(TEPO)和/或磷酸三甲酯(TMPO)。如果使用，磷酸酯化合物起补充溶剂的作用。

[0347] 在一些实施方案中，磷酸酯化合物(例如TMPO)的量占组合物的约0.05重量％至约15重量％，优选约0.1重量％至约5重量％。在其它实施方案中，当使用时，磷酸酯化合物(例如TMPO)占组合物的约2重量％。

[0348] 在一些实施方案中，所公开和要求保护的主题的组合物不含或基本上不含添加的磷酸酯化合物。

[0349] VI.表面活性剂

[0350] 在一些实施方案中，混合物可包含至少一种水溶性非离子表面活性剂。表面活性剂有助于除去残余物。

[0351] 水溶性非离子表面活性剂的实例包括聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯高级醇醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯衍生物、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单棕榈酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇三硬脂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单油酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇三油酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇四油酸酯、聚乙二醇单月桂酸酯、聚乙二醇单硬脂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、聚乙二醇单油酸酯、聚氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯硬化蓖麻油、烷基烷醇酰胺及其混合物。

[0352] 在一些实施方案中，表面活性剂的量将占组合物的约0.001重量％至约5重量％，优选占组合物的约0.01重量％至约2.5重量％，并且最优选占组合物的约0.1重量％至约1.0重量％。

[0353] 在一些实施方案中，所公开和要求保护的主题的组合物不含或基本上不含表面活

性剂。

[0354] VII.螯合剂

[0355] 在一些实施方案中，混合物可包含至少一种金属螯合剂。金属螯合剂可用于增加组合物在组合物中保留金属的能力和增强金属残余物的溶解。

[0356] 合适的螯合剂的实例包括但不限于以下有机酸及其异构体和盐：乙二胺四乙酸(EDTA)、丁二胺四乙酸、(1,2-环己二胺)四乙酸(CyDTA)、二亚乙基三胺五乙酸(DETPA)、乙二胺四丙酸、(羟乙基)乙二胺三乙酸(HEDTA)、N,N,N',N'-乙二胺四(亚甲基膦)酸(EDTMP)、三亚乙基四胺六乙酸(TTHA)、1,3-二氨基-2-羟基丙烷-N,N,N',N'-四乙酸(DHPTA)、甲基亚氨基二乙酸、丙二胺四乙酸、次氮基三乙酸(NTA)、柠檬酸、酒石酸、葡萄糖酸、糖酸、甘油酸、草酸、邻苯二甲酸、马来酸、扁桃酸、丙二酸、乳酸、水杨酸、没食子酸丙酯、连苯三酚、8-羟基喹啉和半胱氨酸。优选的螯合剂是氨基羧酸如EDTA、CyDTA和氨基膦酸如EDTMP。

[0357] 在一些实施方案中，螯合剂的量占组合物的约0.1重量％至约10重量％，优选约0.5重量％至约5重量％。

[0358] 在一些实施方案中，所公开和要求保护的主题的组合物不含或基本上不含螯合剂。

[0359] 在一些实施方案中，组合物基本上不含或不含金属氢氧化物、添加的金属、含卤化物的化合物、TEOS、甲硅烷基磷酸酯化合物和不包括重复单体的硅烷和硅烷醇。

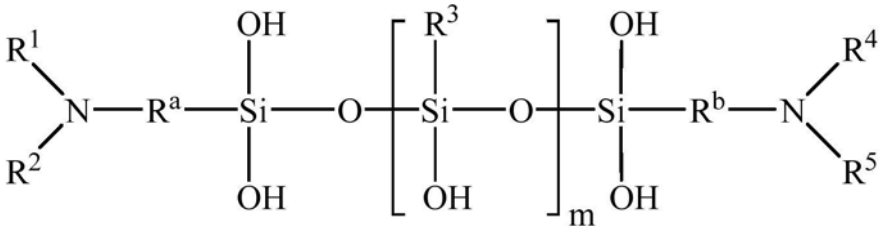
[0360] 制造方法

[0361] 所公开和要求保护的主题还包括制造本文所述和要求保护的蚀刻组合物的方法。

[0362] 在一个实施方案中，用于形成所述蚀刻组合物的方法包括组合：A.约70重量％或更少的净磷酸；以及

[0363] B.约30重量％或更多的混合物，所述混合物包含：

[0364] I.式I的化合物：

[0365] 

[0366] 其中：

[0367] (i)m＝0-20，

[0368] (ii)$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$和$R^5$各自独立地选自氢、$C_1$-$C_{10}$直链烷基、被氟取代的$C_1$-$C_{10}$直链烷基、含氮基团、含氧基团、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-⦚-OH，和

[0369] (iii)$R^a$和$R^b$各自独立地选自$C_1$-$C_{10}$直链烷基、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-⦚-NH-$C_1$-$C_{10}$烷基、被-⦚-OH取代的$C_1$-$C_{10}$烷基；以及

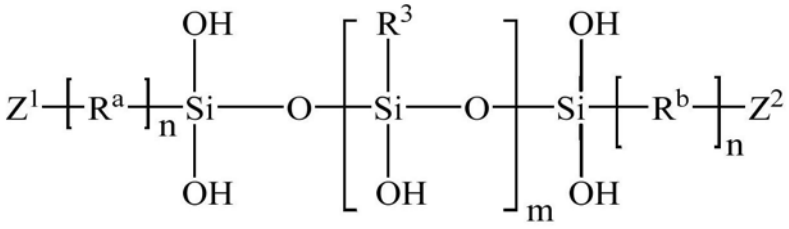
[0370] II.水性溶剂。

[0371] 在一个实施方案中，形成所述蚀刻组合物的方法包括组合：A.约70重量％或更少

的净磷酸；

[0372] B.约30重量%或更多的混合物，所述混合物包含：

[0373] I.式II的化合物：

[0374] 

[0375] 其中：

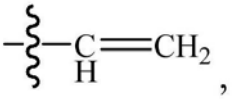
[0376] (i)m＝0-20，

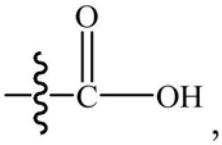
[0377] (ii)n＝0-20，

[0378] (iii)$R^3$选自氢、$C_1$-$C_{10}$直链烷基、被氟取代的$C_1$-$C_{10}$直链烷基、含氮基团、含氧基团、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-⦚-OH、$Z^1$和$Z^2$，和

[0379] (iv)$R^a$和$R^b$各自独立地选自$C_1$-$C_{10}$直链烷基、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-⦚-NH-$C_1$-$C_{10}$烷基、被-⦚-OH取代的$C_1$-$C_{10}$烷基，

[0380] (v)$Z^1$和$Z^2$各自独立地选自：

[0381] a. ，

[0382] b. ，

[0383] c.-⦚-$N^+(CH_3)_3Cl^-$，和

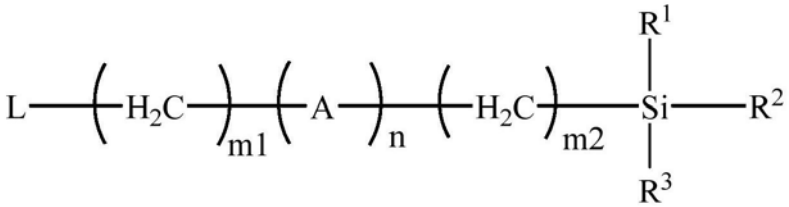
[0384] d.-⦚-CH(OH)$CH_2$OH；以及

[0385] II.水性溶剂。

[0386] 在一个实施方案中，用于形成所述蚀刻组合物的方法包括组合：A.约70重量%或更少的净磷酸；

[0387] B.约30重量%或更多的混合物，所述混合物包含：

[0388] I.式III的化合物：

[0389] 

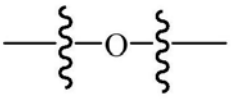
[0390] 其中：

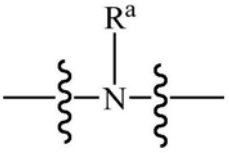
[0391] (i)m1和m2各自等于0-10，条件是m1和m2中的至少一个为≥1，

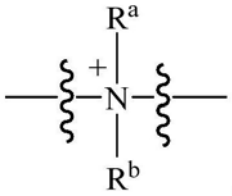
[0392] (ii)n＝0或1，

[0393] (iii)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自独立地选自氢、$C_1$-$C_6$直链烷基、$C_3$-$C_6$支链烷基和-O-$C_1$-$C_6$直链烷基，

[0394] (iv)A选自：

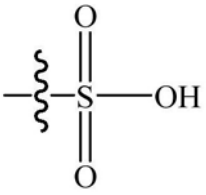
[0395] a. ，

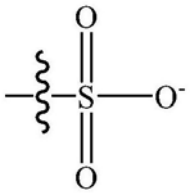
[0396] b.  其中$R^a$选自氢、$C_1$-$C_6$直链烷基、$C_3$-$C_6$支链烷基，

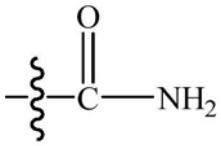
[0397] c.  其中$R^a$和$R^b$各自独立地选自氢、$C_1$-$C_6$直链烷基、$C_3$-$C_6$支链烷基，和

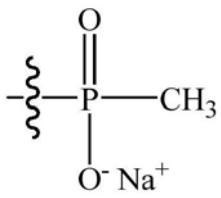
[0398] d. ，

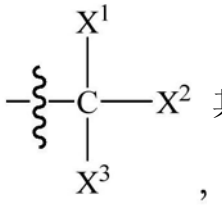
[0399] (v)L选自：

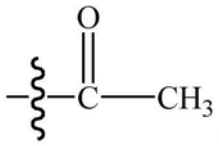
[0400] a.. ，

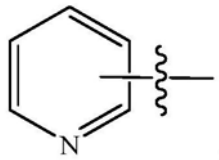
[0401] b. ，

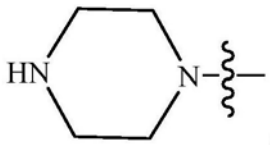
[0402] c. ，

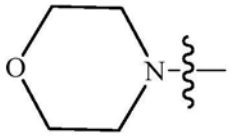
[0403] d. ，

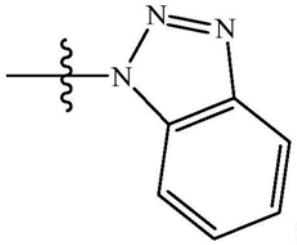
[0404] e.  其中$X^1$、$X^2$和$X^3$各自独立地选自Cl、Br、F或I，

[0405] f. ，

[0406] g. ，

[0407] h. ，

[0408] i.  和，

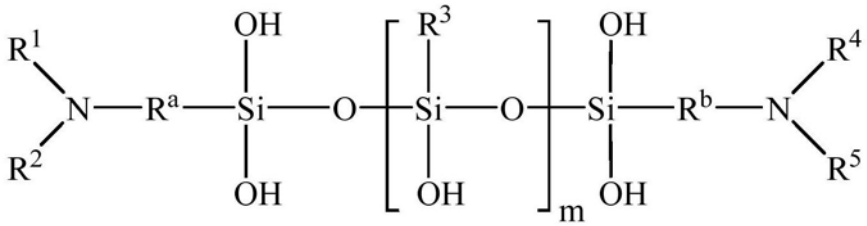
[0409] j.  以及；

[0410] II.水性溶剂。

[0411] 在一个实施方案中，形成所述蚀刻组合物的方法包括组合：A.大于约70重量％的净磷酸；

[0412] B.小于约30重量％的混合物，所述混合物包含：

[0413] I.式I的化合物：

[0414] 

[0415] 其中：

[0416] (i)m＝0-20，

[0417] (ii)$R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$和$R^5$各自独立地选自氢、$C_1$-$C_{10}$直链烷基、被氟取代的$C_1$-$C_{10}$直链烷基、含氮基团、含氧基团、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基

和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-⦚-OH，和

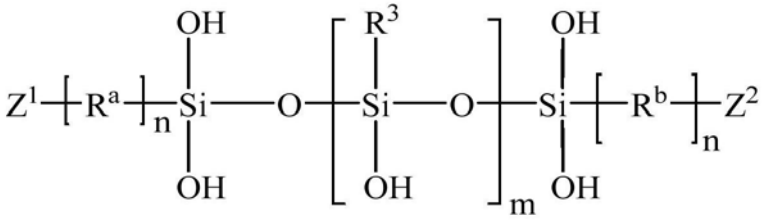
[0418] (iii)$R^a$和$R^b$各自独立地选自$C_1$-$C_{10}$直链烷基、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-⦚-NH-$C_1$-$C_{10}$烷基、被-⦚-OH取代的$C_1$-$C_{10}$烷基；以及

[0419] II.水性溶剂。

[0420] 在一个实施方案中，形成所述蚀刻组合物的方法包括组合：A.大于约70重量％的净磷酸；

[0421] B.小于约30重量％的混合物，所述混合物包含：

[0422] I.式II的化合物：

[0423] 

[0424] 其中：

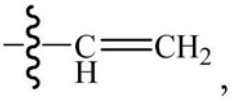
[0425] (i)m＝0-20，

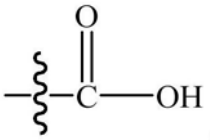
[0426] (ii)n＝0-20，

[0427] (iii)$R^3$选自氢、$C_1$-$C_{10}$直链烷基、被氟取代的$C_1$-$C_{10}$直链烷基、含氮基团、含氧基团、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-⦚-OH、$Z^1$和$Z^2$，和

[0428] (iv)$R^a$和$R^b$各自独立地选自$C_1$-$C_{10}$直链烷基、$C_3$-$C_{10}$支链烷基、$C_3$-$C_{10}$环烷基、$C_5$-$C_{12}$芳基、$C_2$-$C_{10}$直链或支链烯基和$C_2$-$C_{10}$直链或支链炔基、-⦚-NH-$C_1$-$C_{10}$烷基、被-⦚-OH取代的$C_1$-$C_{10}$烷基，

[0429] (v)$Z^1$和$Z^2$各自独立地选自：

[0430] a. ，

[0431] b. ，

[0432] c.-⦚-$N^+(CH_3)_3Cl^-$，和

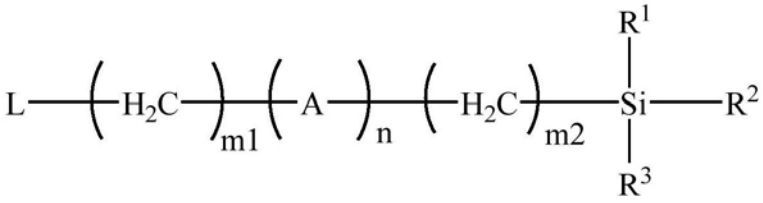
[0433] d.-⦚-$CH(OH)CH_2OH$；以及

[0434] II.水性溶剂。

[0435] 在一个实施方案中，用于形成所述蚀刻组合物的方法包括组合：A.大于约70重量％的净磷酸；

[0436] B.小于约30重量％的混合物，所述混合物包含：

[0437] I.式III的化合物：

[0438] 

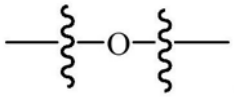
[0439] 其中：

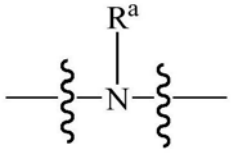
[0440] (i)m1和m2各自等于0-10，条件是m1和m2中的至少一个为≥1，

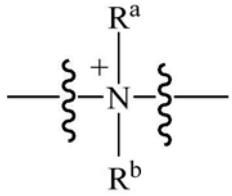
[0441] (ii)n＝0或1，

[0442] (iii)$R^1$、$R^2$和$R^3$各自独立地选自氢、$C_1$-$C_6$直链烷基、$C_3$-$C_6$支链烷基和-O-$C_1$-$C_6$直链烷基，

[0443] (iv)A选自：

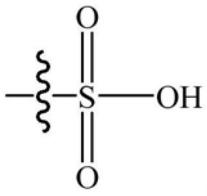
[0444] a. ，

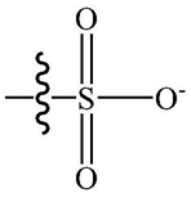
[0445] b.  其中$R^a$选自氢、$C_1$-$C_6$直链烷基、$C_3$-$C_6$支链烷基，

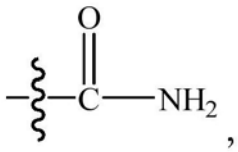
[0446] c.  其中$R^a$和$R^b$各自独立地选自氢、$C_1$-$C_6$直链烷基、$C_3$-$C_6$支链烷基，和

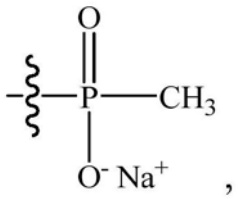
[0447] d. ，

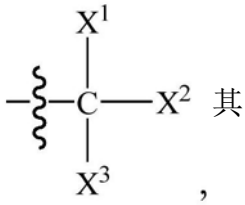
[0448] (v)L选自：

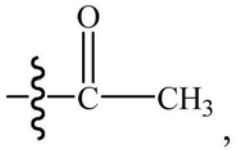
[0449] a. ，

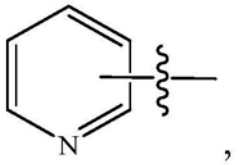
[0450] b. ，

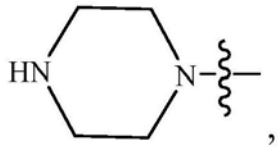
[0451] c. ,

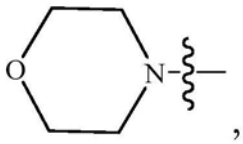
[0452] d. ,

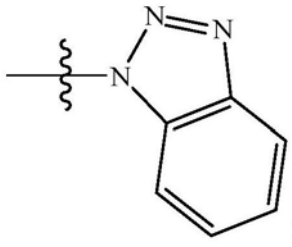
[0453] e.  其中$X^1$、$X^2$和$X^3$各自独立地选自Cl、Br、F或I，

[0454] f. ,

[0455] g. ,

[0456] h. ,

[0457] i.  和,

[0458] j.  以及;

[0459] II.水性溶剂。

[0460] 使用方法

[0461] 所公开和要求保护的主题还包括一种在包括氮化硅和二氧化硅的复合半导体器件上相对于二氧化硅选择性地提高氮化硅的蚀刻速率的方法。

[0462] 在一个实施方案中，所述方法包括以下步骤：

[0463] a.使包含氮化硅和二氧化硅的复合半导体器件与一种或多种本文所公开和/或要

求保护的蚀刻组合物接触，和

[0464] b.在至少部分地去除所述氮化硅之后冲洗所述复合半导体器件。

[0465] 在该实施方案的另一方面，接触步骤在约160℃的温度下进行。

[0466] 在另外的实施例中，该方法可以包括c.干燥步骤。

[0467] 在所描述的方法中，“至少部分去除”是指除去至少90％的材料，优选除去至少95％的材料。最优选地，使用本发明的组合物去除至少99％。

[0468] 在进一步的实施方式中，该方法可以包括预处理步骤，该预处理步骤包括使衬底与稀氢氟酸(dHF)(1:100HF:水)接触(例如，通过浸渍或喷雾)。已经观察到，使用本公开和要求保护的主题的组合物可以消除dHF预处理步骤并且仍然可以实现高的相对蚀刻速率。另外，确定了当使用dHF预处理步骤时，与单独的磷酸组合物相比，所公开和要求保护的主题的组合物对衬底提供更少的损害。由于dHF预处理步骤引起的进一步损害可以通过减少的搅拌(当用公开和要求保护的主题的组合物处理时)和减少的预处理和与公开和要求保护的主题的组合物接触之间的时间来最小化。

[0469] 在一些实施方案中，接触步骤可以通过任何合适的方式进行，例如浸没、喷雾或经由单晶片工艺。

[0470] 在一些实施方案中，接触步骤期间组合物的温度优选为约100℃至200℃。在另一方面，温度为约140℃至180℃。在另一方面，接触步骤期间组合物的温度为约160℃。

[0471] 在一些实施方案中，所公开和要求保护的主题蚀刻组合物的氮化硅相对于氧化硅的蚀刻选择性大于约300。在另一方面，所公开和要求保护的主题蚀刻组合物的氮化硅相对于氧化硅的蚀刻选择性大于约500。在另一方面，所公开和要求保护的主题蚀刻组合物的氮化硅相对于氧化硅的蚀刻选择性大于约1000。在另一方面，所公开和要求保护的主题蚀刻组合物的氮化硅相对于氧化硅的蚀刻选择性大于约1250。在另一方面，所公开和要求保护的主题蚀刻组合物的氮化硅相对于氧化硅的蚀刻选择性大于约1500。在另一方面，所公开和要求保护的主题蚀刻组合物的氮化硅对氧化硅的蚀刻选择性超过约2000。在另一方面，所公开和要求保护的主题蚀刻组合物的氮化硅相对于氧化硅的蚀刻选择性大于约2500。在另一方面，所公开和要求保护的主题蚀刻组合物的氮化硅相对于氧化硅的蚀刻选择性大于约3000。在另一方面，所公开和要求保护的主题蚀刻组合物的氮化硅相对于氧化硅的蚀刻选择性大于约3500。在另一方面，所公开和要求保护的主题蚀刻组合物的氮化硅对氧化硅的蚀刻选择性超过约4000。在另一方面，所公开和要求保护的主题蚀刻组合物的氮化硅相对于氧化硅的蚀刻选择性大于约4500。在另一方面，所公开和要求保护的主题蚀刻组合物的氮化硅相对于氧化硅的蚀刻选择性大于约5000。

[0472] 在一些实施方案中，氧化硅蚀刻小于$1\ \text{Å/min}$。在另一方面中，氧化硅蚀刻小于$0.5\ \text{Å/min}$。在另一方面，氧化硅蚀刻小于$0.01\ \text{Å/min}$。

[0473] 在一些实施方案中，所述冲洗步骤c通过任何合适的方式进行，例如，通过浸渍或喷雾技术用去离子水冲洗衬底。在另一方面，使用去离子水和水混溶性有机溶剂例如异丙醇的混合物进行冲洗步骤。

[0474] 在一些实施方案中，干燥步骤通过任何合适的方式进行，例如异丙醇(IPA)蒸汽干燥、加热或通过向心力。

[0475] 实施例

[0476] 现在将参考本公开的更具体的实施方案和为这些实施方案提供支持的实验结果。以下给出实施例以更充分地说明所公开的主题，并且不应被解释为以任何方式限制所公开的主题。

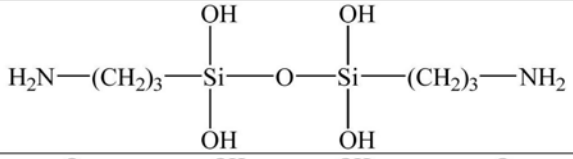
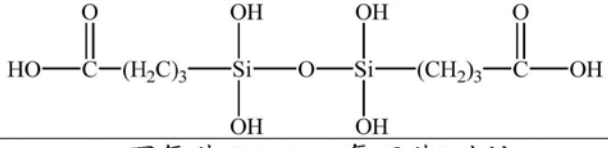
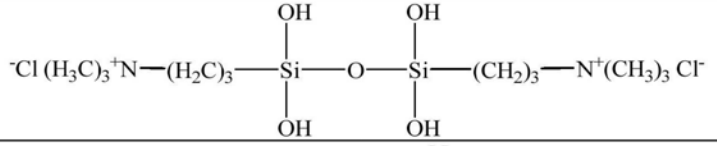
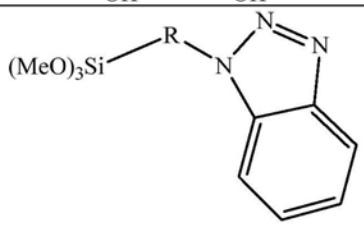
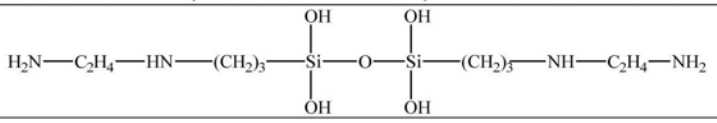
[0477] 对于本领域技术人员显而易见的是，在不脱离所公开的主题的精神或范围的情况下，可以对所公开的主题和本文提供的具体实施例进行各种修改和变化。因此，所公开的主题(包括由以下实施例提供的描述)旨在涵盖落入任何权利要求及其等同物的范围内的所公开的主题的修改和变化。

[0478] 材料和方法：

[0479] 本文所用的所有成分均可商购获得。

[0480] 在实施例中，使用以下含硅化合物：

[0481]

| 参考 | 含硅化合物 | CAS 编号 |
|---|---|---|
| Si 化合物 1 |  | -- |
| Si 化合物 2 |  | -- |
| Si 化合物 3 | 三甲氧基(3,3,3-三氟丙基)硅烷 | 429-60-7 |
| Si 化合物 4 |  | -- |
| Si 化合物 5 |  其中 R =-$(CH_2)_x$-且 x =1-5 | -- |
| Si 化合物 6 | 1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]脲 | 23843-64-3 |
| Si 化合物 7 | 3-(三羟基甲硅烷基)丙烷-1-磺酸 | 70942-24-4 |
| Si 化合物 8 | 甲基膦酸 3-(三羟基甲硅烷基)丙酯单钠盐组合物 | 84962-98-1 |
| Si 化合物 9 |  | -- |

[0482] 制备蚀刻组合物的一般程序

[0483] 实施例中列出的所有组合物通过在具有1″特氟隆涂覆的搅拌棒的250mL烧杯中混合各组分来制备。通常，加入到烧杯中的第一材料是去离子(DI)水。通常添加磷酸，接着添加含硅化合物，然后添加剩余组分(如果有的话)。

[0484] 衬底的组成

[0485] 在实施例中使用的每个测试20mm×20mm试样包括在硅衬底上的氮化硅层$SiN_x$。比

较例包括在硅衬底上的氧化硅层$SiO_x$。

[0486] 加工条件

[0487] 使用100g蚀刻组合物在250mL烧杯中进行蚀刻测试，所述烧杯具有设定在300rpm的1/2″圆形特氟隆搅拌棒。在热板上将蚀刻组合物加热至约160℃的温度。用DHF(1:100HF:DI水)处理$SiN_x$、多晶硅和图案测试衬底片(试样)，持续约3分钟，然后测试。$SiO_x$测试试样不用DHF预处理。在搅拌的同时将试样浸入组合物中约3分钟(对于$SiN_x$衬底)至约60分钟(对于$SiO_x$衬底)。

[0488] 然后将片段在DI水浴或喷雾中冲洗约3分钟，随后使用过滤的氮气干燥。从蚀刻前后的厚度变化估算氮化硅和氧化硅蚀刻速率，并通过光谱椭圆光度法(FilmTek™ 2000PAR-SE，Scientific Computing International)测量。典型的起始层厚度对于$SiN_x$为4395 Å，和对于$SiO_x$为229 Å。

[0489] 以下系列的表格显示了所公开和要求保护的蚀刻组合物的几个实施方案的评价结果。

[0490]

| 原料 | 测定，wt% | Ex. 1 | Ex. 2 | Ex. 3 | Ex. 3 | Ex. 4 | Ex. 5 | Ex. 6 | Ex. 7 | Ex. 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_3PO_4$ | 85 | 70.00 | 70.00 | 70.00 | 70.00 | 70.00 | 70.00 | 70.00 | 70.00 | 70.00 |
| DIW | 100 | -- | -- | 3.50 | -- | 3.50 | 3.50 | -- | 1.43 | -- |
| Si化合物1 | 30 | 5.00 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| Si化合物2 | 30 | -- | 5.00 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| Si化合物3 | 100 | -- | -- | 1.50 | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| Si化合物4 | 30 | -- | -- | -- | 5.00 | | -- | -- | -- | -- |
| Si化合物5 | 100 | -- | -- | -- | -- | 1.50 | -- | -- | -- | -- |
| Si化合物6 | 100 | -- | -- | -- | -- | -- | 1.50 | -- | -- | -- |
| Si化合物7 | 30 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | 5.00 | -- | -- |
| Si化合物8 | 42 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | 3.57 | -- |
| Si化合 | 30 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | 5.00 |

[0491]

| 物 9 | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_2SO_4$ | 96 | 25.00 | 25.00 | 25.00 | 25.00 | 25.00 | 25.00 | 25.00 | 25.00 | 25.00 |
| 总计 | | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| 温度 | | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 |
| $SiN_x$ E/R（Å/min） | | 167 | 256 | 178 | 144 | 156 | 165 | 127 | 159 | 142 |
| $SiO_x$ E/R（Å/min） | | 0.062 | 0.152 | 0.864 | 1.560 | 0.027 | -0.014 | -0.066 | -0.323 | -0.216 |
| SiN 相对于 $SiO_2$ 的选择性 | | 2693.548 | 1684.211 | 206.019 | 92.308 | 5777.778 | -11785.714 | -1924.242 | -492.260 | -657.407 |

[0492] 表1:在$H_2SO_4$存在下Si化合物对$SiN_x$相对于$SiO_2$的选择性的影响

[0493]

| 原料 | 测定，wt% | Ex. 9 | Ex. 10 | Ex. 11 | Ex. 12 | Ex. 13 | Ex. 14 | Ex. 15 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_3PO_4$ | 85 | 100.00 | 95.00 | 95.00 | 95.00 | 95.00 | 95.00 | 95.00 |
| DIW | 100 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | 1.43 |
| Si 化合物 1 | 30 | -- | 5.00 | -- | -- | -- | -- | -- |
| Si 化合物 9 | 30 | -- | -- | 5.00 | -- | -- | -- | -- |
| Si 化合物 2 | 30 | -- | -- | -- | 5.00 | -- | -- | -- |
| Si 化合物 4 | 30 | -- | -- | -- | -- | 5.00 | -- | -- |
| Si 化合物 7 | 30 | -- | -- | -- | -- | -- | 5.00 | -- |
| Si 化合物 8 | 42 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | 3.57 |
| 总计 | | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| 温度 | | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 |
| $SiN_x$ E/R（Å/min） | | 239 | 210 | 208 | 218 | 224 | 222 | 194 |
| $SiO_x$ E/R（Å/min） | | 2.230 | 0.693 | -0.207 | 1.277 | 1.827 | 0.129 | -0.518 |
| SiN 相对于 $SiO_2$ 的选择性 | | 107.175 | 303.030 | -1004.831 | 170.713 | 122.605 | 1720.930 | -374.517 |

[0494] 表2:无$H_2SO_4$的情况下Si化合物对$SiN_x$相对于$SiO_2$的选择性的影响

[0495] 表1和表2表明，在添加含硅低聚物的情况下，通过抑制$SiO_2$蚀刻速率，提高了$SiN_x$相对于$SiO_2$的蚀刻选择性。表1进一步显示添加硫酸进一步降低$SiO_2$蚀刻速率且因此增加选择性。

[0496]

| 原料 测定, wt% | Ex. 10 | Ex.16 | Ex. 17 | Ex. 18 | Ex. 19 | Ex. 20 | Ex. 21 | Ex. 22 | Ex. 23 | Ex. 24 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_3PO_4$ 85 | 95.00 | 85.00 | 80.00 | 75.00 | 72.50 | 70.00 | 67.00 | 66.00 | 63.00 | 60.00 |
| Si 化合物 1 30 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 |
| $H_2SO_4$ 96 | -- | 10.00 | 15.00 | 20.00 | 22.50 | 25.00 | 28.00 | 29.00 | 32.00 | 35.00 |
| 总计 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| 温度 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | :60 | 160 |
| $SiN_x$ E/R (Å/min) | 210 | 202 | 198 | 187 | 174 | 167 | 158 | 148 | .38 | 120 |
| $SiO_x$ E/R (Å/min) | 0.693 | 0.305 | 0.156 | 0.095 | 0.085 | 0.062 | 0.025 | 0.016 | 0.011 | 0.007 |
| SiN-$SiO_2$ 选择性 | 303.030 | 662.295 | 1269.231 | 1968.421 | 2047.059 | 2693.548 | 6320.000 | 9250.000 | 12545.455 | 17142.857 |
| $H_3PO_4$ wt% | 80.750 | 72.250 | 68.000 | 63.750 | 61.625 | 59.500 | 56.950 | 56.100 | 53.550 | 51.000 |
| $H_2SO_4$ wt% | 0.000 | 9.600 | 14.400 | 19.200 | 21.600 | 24.000 | 26.880 | 27.840 | 30.720 | 33.600 |
| $H_3PO_4/H_2SO_4$ | -- | 7.526 | 4.722 | 3.320 | 2.853 | 2.479 | 2.119 | 2.015 | 1.743 | 1.518 |

表 3. $H_2SO_4$ 浓度对 $SiN_x$ 相对于 $SiO_2$ 的选择性的影响

[0497] 表3进一步显示硫酸浓度对$SiN_x$相对于$SiO_2$的选择性的显著影响。

[0498]

| 原料 | 测定，wt% | 85% $H_3PO_4$ | Ex. 25 | Ex. 26 | Ex. 27 | Ex. 28 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_3PO_4$ | 85 | 100.00 | 98.00 | 90.00 | 85.00 | 80.00 |
| Si 化合物 1 | 30 | -- | 2.00 | 10.00 | 15.00 | 20.00 |
| 总计 | | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| 温度 | | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 |
| $SiN_x$ E/R（Å/min） | | 239 | 238 | 236 | 197 | 189 |
| $SiO_x$ E/R（Å/min） | | 2.230 | 0.771 | 0.300 | 0.226 | 0.196 |
| $SiN_x$ 相对于 $SiO_x$ 的选择性 | | 107.175 | 308.690 | 786.667 | 871.681 | 964.286 |
| 多晶硅 E/R（Å/min） | | 24.8 | -- | 22.3 | -- | -- |

[0499] 表4:Si化合物1浓度对$SiN_x$相对于$SiO_2$的选择性的影响

[0500] 表4显示随着Si化合物1浓度的增加，通过降低$SiO_2$蚀刻速率，$SiN_x$对$SiO_2$的选择性明显增加。

[0501]

| 原料 | 测定，wt% | Ex. 29 | Ex. 30 | Ex. 31 | Ex. 32 | Ex. 33 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_3PO_4$ | 85 | 90.00 | 88.00 | 85.00 | 80.00 | 75.00 |
| Si 化合物 1 | 30 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 |
| 甲磺酸，MSA | 100 | -- | 2.00 | 5.00 | 10.00 | 15.00 |
| 总计 | | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| 温度 | | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 |
| $SiN_x$ E/R（Å/min） | | 236 | 200 | 199 | 196 | 182 |
| $SiO_x$ E/R（Å/min） | | 0.300 | 0.219 | 0.156 | 0.099 | 0.055 |
| $SiN_x$ 相对于 $SiO_x$ 的选择性 | | 786.667 | 913.242 | 1275.641 | 1979.798 | 3309.091 |
| 多晶硅 E/R（Å/min） | | 22.3 | -- | -- | 21.1 | 19.4 |

[0502] 表5:磺酸的评价

[0503]

| 原料 | 测定，wt% | Ex. 34 | Ex. 35 | Ex. 36 | Ex. 37 | Ex. 38 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_3PO_4$ | 85 | 89.50 | 88.00 | 80.00 | 75.00 | 70.00 |
| Si 化合物 1 | 30 | 0.50 | 2.00 | 10.00 | 15.00 | 20.00 |
| 甲磺酸 | 100 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 |
| 总计 | | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

[0504]

| 温度 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 |
|---|---|---|---|---|---|
| $SiN_x$ E/R（Å/min） | 205 | 200 | 196 | 192 | 186 |
| $SiO_x$ E/R（Å/min） | 1.121 | 0.340 | 0.099 | 0.071 | 0.035 |
| SiNx 相对于 SiOx 的选择性 | 182.872 | 588.235 | 1979.798 | 2704.225 | 5314.286 |
| 多晶硅 E/R（Å/min） | -- | -- | 21.1 | -- | 20.5 |

[0505] 表6:在甲磺酸存在下Si化合物1浓度对$SiN_x$相对于$SiO_2$的选择性的影响

[0506] 表5和表6显示甲磺酸也起到与硫酸相同的作用，并且甲磺酸的添加也可降低$SiO_2$蚀刻速率并增加选择性。

[0507]

| 原料 | 测定，wt% | Ex. 39 | Ex. 40 | Ex. 41 | Ex. 42 |
|---|---|---|---|---|---|
| $H_3PO_4$ | 85 | 90.00 | 75.00 | 75.00 | 70.00 |
| Si 化合物 1 | 30 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 5.00 |
| $H_2SO_4$ | 98 | -- | -- | 15.00 | 25.00 |
| 甲磺酸 | 100 | -- | 15.00 | -- | -- |
| 总计 | | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| 温度 | | 160 | 160 | 160 | 160 |
| $SiN_x$ E/R（Å/min） | | 236 | 182 | 185 | 167 |
| $SiO_x$ E/R（Å/min） | | 0.300 | 0.055 | 0.037 | 0.062 |
| $SiN_x$ 相对于 $SiO_x$ 的选择性 | | 786.667 | 3309.091 | 5000.000 | 2693.548 |
| 多晶硅 E/R（Å/min） | | 22.3 | 19.4 | 12.0 | 3.1 |

[0508] 表7：甲磺酸存在下硫酸浓度对$SiN_x$相对于$SiO_2$的选择性的影响

[0509] 表7示出了当将烷基磺酸和硫酸添加到所公开和要求保护的主题的组合物中时，相对去除速率的增加。

[0510]

| 原料 | 测定，wt% | Ex. 43 | Ex. 44 | Ex. 45 | Ex. 46 |
|---|---|---|---|---|---|
| $H_3PO_4$ | 85 | 75.00 | 70.00 | 74.00 | 74.985 |
| Si 化合物 1 | 30 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.000 |
| 甲磺酸 | 100 | 15.00 | 15.00 | 15.00 | 15.000 |
| 三乙二醇二胺 | 100 | -- | 5.00 | -- | -- |
| 3-吗啉基丙胺 | 100 | -- | -- | 1.00 | -- |
| Dynol 607 | 100 | -- | -- | -- | 0.015 |
| 总计 | | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.000 |
| 温度 | | 160 | 160 | 160 | 160 |
| $SiN_x$ E/R（Å/min） | | 182 | -- | 152.000 | -- |
| $SiO_x$ E/R（Å/min） | | 0.055 | -- | 0.201 | -- |
| $SiN_x$ 相对于 $SiO_x$ 的选择性 | | 3309.091 | -- | 756.219 | -- |
| 多晶硅 E/R（Å/min） | | 19.4 | 1.7 | 1.5 | 1.2 |

[0511]

[0512] 表8.具有Si化合物1的情况下有机溶剂和表面活性剂对$SiN_x$相对于$SiO_2$的选择性的影响

[0513]

| 原料 | RM 测定，wt% | Ex. 47 | Ex. 48 |
|---|---|---|---|
| $H_3PO_4$ | 85 | 70.00 | 70.00 |
| Si 化合物 1 | 30 | 5.00 | -- |
| Si 化合物 2 | 30 | -- | 5.00 |
| $H_2SO_4$ | 98 | 25.00 | 25.00 |
| 总计 | | 100.00 | 100.00 |
| 温度 | | 160 | 160 |
| $SiN_x$ E/R（Å/min） | | 167 | 218 |
| $SiO_x$ E/R（Å/min） | | 0.062 | 0.129 |

[0514] 表9:硅化合物2对$SiN_x$相对于$SiO_2$的选择性的影响

[0515] 前面的描述主要用于说明的目的。虽然已经参照其示例性实施方案示出和描述了所公开和要求保护的主题,但是本领域技术人员应当理解,在不脱离所公开和要求保护的主题的精神和范围的情况下,可以对其形式和细节进行前述和各种其它改变,省略和添加。