



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I875607 B

(45) 公告日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 01 日

(21) 申請案號：113122452

(22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 26 日

(51) Int. Cl. : C09K13/08 (2006.01)

C09K13/10 (2006.01)

H01L21/306 (2006.01)

(30) 優先權：2018/12/03 美國

62/774,382

2019/02/28 美國

62/811,600

(71) 申請人：美商富士軟片電子材料美國股份有限公司 (美國) FUJIFILM ELECTRONIC MATERIALS U.S.A., INC. (US)

美國

(72) 發明人：伯傑羅帕夫里克 米克 BJELOPAVLIC, MICK (US)；巴勒史特洛斯 卡爾 BALLESTEROS, CARL (US)

(74) 代理人：劉法正；尹重君

(56) 參考文獻：

CN 102217042A

CN 103911159A

US 2008/0254315A1

審查人員：陳建安

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 35 頁

(54) 名稱

蝕刻組成物

(57) 摘要

本案揭露內容係針對蝕刻組成物，該等蝕刻組成物可供使用於，例如，選擇性地從一半導體基板移除矽鍺(SiGe)以作為一種多步驟半導體製程中的一個中間步驟。

The present disclosure is directed to etching compositions that are useful for, e.g., selectively removing silicon germanium (SiGe) from a semiconductor substrate as an intermediate step in a multistep semiconductor manufacturing process.



I875607

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

蝕刻組成物

### 【英文發明名稱】

ETCHING COMPOSITIONS

### 【中文】

本案揭露內容係針對蝕刻組成物，該等蝕刻組成物可供使用於，例如，選擇性地從一半導體基板移除矽鍺(SiGe)以作為一種多步驟半導體製程中的一個中間步驟。

### 【英文】

The present disclosure is directed to etching compositions that are useful for, e.g., selectively removing silicon germanium (SiGe) from a semiconductor substrate as an intermediate step in a multistep semiconductor manufacturing process.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

蝕刻組成物

### 【英文發明名稱】

ETCHING COMPOSITIONS

### 【技術領域】

#### 相關申請案的交叉引述

【0001】本件申請案主張於2019年2月28日提申的美國專利臨時申請案序號62/811,600以及於2018年12月3日提申的美國專利臨時申請案序號62/774,382的優先權，該等臨時案的內容在此以它們的整體被併入本案以作為參考。

#### 揭露內容的領域

【0002】本案揭露內容係有關於蝕刻組成物 (etching compositions) 以及使用蝕刻組成物的方法。特別地，本案揭露內容係有關於蝕刻組成物，該等蝕刻組成物可在其他被露出的或下層的材料 (exposed or underlying materials)，諸如金屬導體 (metal conductors) [例如，銅 (copper)]、阻障材料 (barrier materials)、絕緣體材料 (insulator materials) [例如，低介電係數介電材料 (low-k dielectric materials)]，之存在下來選擇性地蝕刻矽鍺 (silicon germanium)。

### 【先前技術】

#### 揭露內容的背景

【0003】半導體工業 (semiconductor industry) 正在迅速地減少微電子裝置 (microelectronic devices)、矽晶片 (silicon chips)、液晶顯示器 (liquid crystal displays)、MEMS [微機電系統 (Micro Electro Mechanical Systems)]、印刷線路板 (printed wiring boards) 與類似之物中的電子電路

(electronic circuitry) 和 電子組件 (electronic components) 的 尺寸 (dimensions) 以及增高此等之密度 (density)。位於它們之中的積體電路 (integrated circuits) 正隨著介於每個電路層 (circuitry layer) 之間的絕緣層 (insulating layer) 之不斷減少的厚度 (constantly decreasing thicknesses) 以及越來越小的特徵尺寸 (smaller and smaller feature sizes) 而被層疊 (layered) 或堆疊 (stacked)。由於該等特徵尺寸已經縮小 (shrunk)，圖案 (patterns) 已變得更小，而且元件性能參數 (device performance parameters) 更加嚴密且更為穩健 (tighter and more robust)。結果是，在此之前可被容忍 (tolerated) 的各種不同問題由於該更小的特徵尺寸之故而不能夠再被容忍或已變成更大的一個問題。

**【0004】** 在先進積體電路 (advanced integrated circuits) 的生產 (production) 上，為了最小化 (minimize) 與較高的密度相關聯之問題以及最佳化 (optimize) 性能，高k和低k絕緣體 (high k and low k insulators) 這兩者，以及匹配的障壁層材料 (assorted barrier layer materials) 已被使用。

**【0005】** 矽鍺 (SiGe) 可以被應用於半導體元件、液晶顯示器、MEMS (微機電系統)、印刷線路板與類似之物的製造中，作為奈米線 (nanowires) 和/或奈米片 (nanosheets)。舉例來說，它可以被使用作為一多閘極元件 (multigate device) [諸如一多閘極場效電晶體 (field-effect transistor, FET)，例如，一環繞式閘極 FET (gate-all-around FET)] 中之一閘極材料。

## **【發明內容】**

### **揭露內容的概要**

**【0006】** 在半導體元件的建構 (construction) 中，矽鍺 (SiGe) 經常需要被蝕刻。在 SiGe 之各式各樣類型的使用以及元件環境 (device environments) 中，在這個材料被蝕刻的同時，其他的層與之接觸或以

其他方式被暴露。該SiGe在這些其它材料[例如金屬導體、介電質(dielectric)和硬遮罩]之存在下的高度選擇性蝕刻(highly selective etching)典型地係為元件產率(device yield)以及長壽命(long life)所需要的。用於SiGe的蝕刻方法(etching process)可為一種電漿蝕刻方法(plasma etching process)。但是，在該SiGe層上使用一電漿蝕刻方法可能對閘極絕緣層(gate insulating layer)與半導體基板之中的任一者或這兩者造成損害(damage)。此外，該蝕刻方法可能藉由蝕刻被閘極電極(gate electrode)所暴露出的閘極絕緣層而將一部分的半導體基板移除。電晶體的電氣特性(electrical characteristics)可能被負面地衝擊(negatively impacted)。為了避免這樣的蝕刻損害，附加的保護元件製造步驟(protective device manufacturing steps)可以被使用，但係在一高昂的成本(significant cost)之下。

**【0007】** 本案揭露內容係有關於用以相對於存在於半導體元件中的硬遮罩層(hard mask layers)、閘極材料[例如，SiN、多晶矽(poly-Si)或SiO<sub>x</sub>]以及低k介電層[例如，SiN、多晶矽、SiO<sub>x</sub>、碳摻雜氧化物(carbon doped oxide)或SiCO]來選擇性地蝕刻SiGe的組成物與方法。更特別地，本案揭露內容係有關於用以相對於低k介電層來選擇性地蝕刻SiGe的組成物與方法。

**【0008】** 在一個方面中，本案揭露內容係以一種包含下列的蝕刻組成物為特色：a)至少一種含氟酸(fluorine-containing acid)，該至少一種含氟酸包含氫氟酸(hydrofluoric acid)或六氟矽酸(hexafluorosilicic acid)；b)至少一種氧化劑(oxidizing agent)；c)至少一種有機酸(organic acid)或其酸酐(anhydride)，該至少一種有機酸包含甲酸(formic acid)、乙酸(acetic acid)、丙酸(propionic acid)或丁酸(butyric acid)；d)至少一種聚合化萘磺酸(polymerized naphthalene sulfonic acid)；e)至少一種胺(amine)，該至少一種胺包含一具有下

面化學式(I)之胺： $N-R_1R_2R_3$ ，其中 $R_1$ 是選擇性地被OH或 $NH_2$ 取代之 $C_1-C_8$ 烷基( $C_1-C_8$  alkyl)， $R_2$ 是H或選擇性地被OH取代之 $C_1-C_8$ 烷基，以及 $R_3$ 是選擇性地被OH取代之 $C_1-C_8$ 烷基；以及f)水。

【0009】在另一個方面中，本案揭露內容係以一種包含下列的方法為特色：以此處所描述的一種蝕刻組成物來接觸一含有一SiGe薄膜(SiGe film)的半導體基板，俾以移除該SiGe薄膜。

【0010】在又另外一個方面中，本案揭露內容係以一種藉由此處所描述的一種方法而被形成的物件(article)為特色，其中該物件是一半導體元件(例如，一積體電路)。

## 【實施方式】

### 揭露內容的詳細說明

【0011】如此處所界定的，除非另有說明，所有被表達的百分比應予以理解為係相對於組成物的總重量(total weight)之重量百分比(percentages by weight)。除非另有說明，環境溫度(ambient temperature)被界定為係介於大約16以及大約27攝氏度( $^{\circ}C$ )之間。

【0012】一般而言，本案揭露內容係以一種蝕刻組成物(例如，一種用於選擇性地移除SiGe之蝕刻組成物)為特色，該蝕刻組成物包含：  
a)至少一種含氟酸，該至少一種含氟酸包含氫氟酸(HF)或六氟矽酸( $H_2SiF_6$ )；  
b)至少一種氧化劑(oxidizing agent)，該至少一種氧化劑包含過氧化氫(hydrogen peroxide)；  
c)至少一種有機酸，該至少一種有機酸包含甲酸、乙酸、丙酸或丁酸；  
d)至少一種聚合化萘磺酸；  
e)至少一種胺，該至少一種胺包含一具有下面化學式(I)之胺： $N-R_1R_2R_3$ ，其中 $R_1$ 是選擇性地被OH或 $NH_2$ 取代之 $C_1-C_8$ 烷基， $R_2$ 是H或選擇性地被OH取代之 $C_1-C_8$ 烷基，以及 $R_3$ 是選擇性地被OH取代之 $C_1-C_8$ 烷基；以及  
f)水。

【0013】一般而言，本案揭露內容的蝕刻組成物可以包含至少一

種(例如，兩種、3種或4種)含氟劑(fluorine- containing agent)。此處所描述的含氟酸可以是一種無機酸(inorganic acid)，諸如HF或H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>。在某些具體例中，該至少一種含氟酸是呈一數量係為本案揭露內容的蝕刻組成物之至少大約0.1 wt% (例如，至少大約0.2 wt%、至少大約0.4 wt%、至少大約0.5 wt%、至少大約0.6 wt%、至少大約0.8 wt%、至少大約1 wt%、至少大約1.2 wt%、至少大約1.4 wt%或至少大約1.5 wt%)到至多大約2 wt% (例如，至多大約1.9 wt%、至多大約1.8 wt%、至多大約1.7 wt%、至多大約1.6 wt%、至多大約1.5 wt%、至多大約1.2 wt%、至多大約1 wt%或至多大約0.5 wt%)。不希望被理論所束縛，據信：在蝕刻製程(etching process)當中，含氟酸可以促進(facilitate)和增強(enhance)位在一半導體基板上的SiGe之移除。

【0014】本案揭露內容的蝕刻組成物可包含適合供應用於微電子應用(microelectronic applications)中的至少一種(例如，兩種、3種或4種)氧化劑。適合的氧化劑之示範例包含，但不限於：氧化酸(oxidizing acids)或其鹽類[例如，硝酸(nitric acid)、過錳酸(permanganic acid)或過錳酸鉀(potassium permanganate)]，過氧化物(peroxides)[例如，過氧化氫、二烷基過氧化物(dialkyl peroxides)、過氧化脲(urea hydrogen peroxide)]，過氧磺酸(persulfonic acid)[例如，六氟丙烷過氧磺酸(hexafluoropropanepersulfonic acid)、甲烷過氧磺酸(methanepersulfonic acid)、三氟甲烷過氧磺酸(trifluoromethanepersulfonic acid)或*p*-甲苯過氧磺酸(*p*-toluenepersulfonic acid)]及其鹽類，臭氧(ozone)，過氧羧酸(peroxycarboxylic acids)[例如，過氧乙酸(peracetic acid)]及其鹽類，過磷酸(perphosphoric acid)及其鹽類，過硫酸(persulfuric acid)及其鹽類[例如，過硫酸銨(ammonium persulfate)或過硫酸四甲銨(tetramethylammonium persulfate)]，過氯酸(perchloric acid)及其鹽類[例

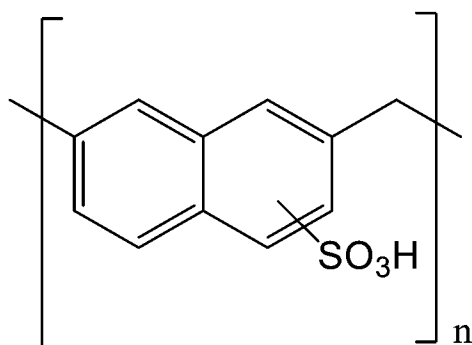
如，過氯酸銨(ammonium perchlorate)、過氯酸鈉(sodium perchlorate)或過氯酸四甲銨(tetramethylammonium perchlorate)]，以及過碘酸(periodic acid)及其鹽類[例如，過碘酸、過碘酸銨(ammonium periodate)或過碘酸四甲銨(tetramethylammonium periodate)]。這些氧化劑可單獨地或呈組合被使用。

【0015】在某些具體例中，該至少一種氧化劑可以是從本案揭露內容的蝕刻組成物之至少大約5重量% (例如，至少大約6重量%、至少大約7重量%、至少大約8重量%、至少大約9重量%、至少大約10重量%、至少大約11重量%、至少大約13重量%或至少大約15重量%)到至多大約20重量% (例如，至多大約18 wt%、至多大約16 wt%、至多大約15 wt%、至多大約14 wt%、至多大約12 wt%或至多大約10 wt%)。不希望被理論所束縛，據信：該氧化劑可以促進和增強位在一半導體基板上的SiGe之移除。

【0016】一般而言，本案揭露內容的蝕刻組成物可以包含至少一種(例如，兩種、3種或4種)有機酸或其一酸酐。在某些具體例中，該有機酸可以是甲酸、乙酸、丙酸或丁酸。在某些具體例中，該有機酸酐可以是甲酸酐(formic anhydride)、乙酸酐(acetic anhydride)、丙酸酐(propionic anhydride)或丁酸酐(butyric anhydride)。在某些具體例中，該至少一種有機酸或其一酸酐可以是從本案揭露內容的蝕刻組成物之至少大約30重量% (例如，至少大約35重量%、至少大約40重量%、至少大約45重量%、至少大約50重量%、至少大約55重量%或至少大約60重量%)到至多大約90重量% (例如，至多大約85 wt%、至多大約80 wt%、至多大約75 wt%、至多大約70 wt%、至多大約65 wt%、至多大約60 wt%、至多大約55 wt%、至多大約50 wt%、至多大約45 wt%或至多大約40 wt%)。不希望被理論所束縛，據信：該有機酸或其一酸酐可

以促進和增強位在一半導體基板上的SiGe之移除。

【0017】 本案揭露內容的蝕刻組成物一般地包含至少一種聚合化萘磺酸或聚(萘磺酸)[poly(naphthalene sulfonic acid)]，例如，作為一界面活性劑或選擇性抑制劑(selective inhibitor)。在某些具體例中，該聚合化萘磺酸可以是一種具有下面化學結構的磺酸：



其中  $n$  是 3、4、5 或 6。這樣的聚合化萘磺酸之商業上可獲得的示範例(commercially available examples)包含可得自於竹本油脂有限公司(Takemoto Oil & Fat Co., Ltd.)的 Takesurf A-47 系列產品(Takesurf A-47 series products)。在某些具體例中，該至少一種聚合化萘磺酸可以是從本案揭露內容的蝕刻組成物之至少大約 0.005 重量% (例如，至少大約 0.01 重量%、至少大約 0.02 重量%、至少大約 0.03 重量%、至少大約 0.04 重量%、至少大約 0.05 重量%或至少大約 0.1 重量%)到至多大約 0.15 重量% (例如，至多大約 0.14 wt%、至多大約 0.12 wt%、至多大約 0.1 wt%、至多大約 0.08 wt%、至多大約 0.06 wt%或至多大約 0.05 wt%)。不希望被理論所束縛，據信：當 SiGe 使用本案揭露內容的蝕刻組成物而從一半導體基板被移除之時，該聚合化萘磺酸可以選擇性地抑制 SiN、多晶矽(poly-Si)和 SiCO 的移除。

【0018】 一般而言，本案揭露內容的蝕刻組成物可以包含至少一種(例如，兩種、3種或4種)胺。在某些具體例中，該胺可以是一具有下面化學式(I)之胺： $N-R_1R_2R_3$ ，其中 $R_1$ 是選擇性地被OH或 $NH_2$ 取代之 $C_1-C_8$ 烷

基， $R_2$ 是H或選擇性地被OH取代之 $C_1$ - $C_8$ 烷基，以及 $R_3$ 是選擇性地被OH取代之 $C_1$ - $C_8$ 烷基。具有化學式(I)之合適的胺之示範例包含二異丙胺(diisopropylamine)、N-丁基二乙醇胺(N-butyl-diethanolamine)、N-(3-胺基丙基)-二乙醇胺[N-(3-aminopropyl)-diethanolamine]、N-辛基還原葡萄糖胺(N-octylglucamine)、N-乙基還原葡萄糖胺(N-ethylglucamine)、N-甲基還原葡萄糖胺(N-methylglucamine)以及1-[雙(2-羥乙基)胺基]-2-丙醇(1-[bis(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol)。

【0019】在某些具體例中，該至少一種胺可以是從本案揭露內容的蝕刻組成物的至少大約0.001重量% (例如，至少大約0.002重量%、至少大約0.005重量%、至少大約0.008重量%、至少大約0.01重量%、至少大約0.02重量%、至少大約0.05重量%或至少大約0.1重量%)到至多大約0.15重量% (例如，至多大約0.14 wt%、至多大約0.12 wt%、至多大約0.1 wt%、至多大約0.08 wt%、至多大約0.06 wt%或至多大約0.05 wt%)。不希望被理論所束縛，據信：當SiGe使用本案揭露內容的蝕刻組成物而從一半導體基板被移除之時，該胺可以選擇性地抑制SiN、多晶矽(poly-Si)和SiCO的移除。

【0020】一般而言，本案揭露內容的蝕刻組成物可以包含水作為一溶劑(solvent)。在某些具體例中，該水可以是去離子的(de-ionized)而且超純的(ultra-pure)，不含有有機組份(organic contaminants)以及具有一為大約4至大約17百萬歐姆(mega Ohms)或至少大約17百萬歐姆的最小電阻率(minimum resistivity)。在某些具體例中，該水是呈一數量係為該蝕刻組成物之從至少大約20 wt% (例如，至少大約25重量%、至少大約30重量%、至少大約35重量%、至少大約40重量%、至少大約45重量%、至少大約50重量%、至少大約55重量%或至少大約60重量%)到至多大約75 wt% (例如，至多大約70 wt%、至多大約65 wt%、至多大約60 wt%、

至多大約55 wt%、至多大約50 wt%、至多大約45 wt%或至多大約40 wt%)。不希望被理論所束縛，據信：如果水的數量係大於該組成物的75 wt%，它將會不利地衝擊SiGe蝕刻速率(etch rate)而在蝕刻製程當中降低它的移除。另一方面，不希望被理論所束縛，據信：本案揭露內容的蝕刻組成物應包含一特定位準的水(例如，至少大約20 wt%)來維持被溶解的(solubilized)所有其他組份以及避免蝕刻效能(etching performance)上的降低。

【0021】在某些具體例中，本案揭露內容的蝕刻組成物可以進一步地包含至少一種(例如，兩種、3種或4種)有機溶劑(organic solvent)。在某些具體例中，該至少一種有機溶劑可包含一種醇(alcohol)或一種烷二醇醚(alkylene glycol ether)。合適的有機溶劑之示範例包含丙二醇(propylene glycol)、己二醇(hexylene glycol)、1,3-丙二醇(1,3-propanediol)、乙二醇丁醚(ethylene glycol butyl ether)和3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇(3-methoxy-3-methyl-1-butanol)。在某些具體例中，該至少一種有機溶劑可以是從該蝕刻組成物的至少大約10 wt% (例如，至少大約15重量%、至少大約20重量%、至少大約25重量%、至少大約30重量%或至少大約35重量%)到至多大約40 wt% (例如，至多大約35 wt%、至多大約30 wt%、至多大約25 wt%、至多大約20 wt%或至多大約15 wt%)。

【0022】在某些具體例中，本案揭露內容的蝕刻組成物可以進一步地包含至少一種(例如，兩種、3種或4種)糖醇(sugar alcohol)[例如，甘露醇(mannitol)或山梨醇(sorbitol)]。在某些具體例中，該至少一種糖醇可以是從該蝕刻組成物的至少大約0.001 wt% (例如，至少大約0.002重量%、至少大約0.005重量%、至少大約0.01重量%、至少大約0.02重量%或至少大約0.05重量%)到至多大約0.1 wt% (例如，至多大約0.08

wt%、至多大約0.06 wt%、至多大約0.05 wt%、至多大約0.04 wt%、至多大約0.02 wt%或至多大約0.01 wt%)。不希望被理論所束縛，據信：在本案揭露內容的蝕刻組成物之內包含一糖醇可以抑制多晶矽蝕刻速率(polysilicon etch rate)。

【0023】在某些具體例中，本案揭露內容的蝕刻組成物可以進一步地包含至少一種(例如，兩種、3種或4種)硼酸(boronic acid)。舉例而言，該硼酸可以是具有下面化學式： $R-B(OH)_2$ ，其中R是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、芳基(aryl)或雜芳基(heteroaryl)，其中芳基或雜芳基可以選擇性地被取代以1至6個(例如，1、2、3、4、5或6個) C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基。合適的硼酸之示範例包含苯硼酸(phenyl boronic acid)以及1-萘硼酸(naphthalene-1-boronic acid)。

【0024】在某些具體例中，該至少一種硼酸可以是從該蝕刻組成物的至少大約0.01 wt% (例如，至少大約0.02重量%、至少大約0.05重量%、至少大約0.1重量%、至少大約0.2重量%或至少大約0.3重量%)到至多大約0.5 wt% (例如，至多大約0.4 wt%、至多大約0.3 wt%、至多大約0.2 wt%、至多大約0.1 wt%、至多大約0.08 wt%或至多大約0.05 wt%)。不希望被理論所束縛，據信：在本案揭露內容的蝕刻組成物之內包含一硼酸可以抑制SiO<sub>x</sub>蝕刻速率。

【0025】在某些具體例中，本案揭露內容的蝕刻組成物可以具有一pH值係為至少大約1 (例如，至少大約1.2、至少大約1.4、至少大約1.5、至少大約1.6、至少大約1.8、至少大約2、至少大約2.2、至少大約2.4或至少大約2.5)和/或至多大約3 (例如，至多大約2.8、至多大約2.6、至多大約2.5、至多大約2.4、至多大約2.2、至多大約2或至多大約1.5)。不希望被理論所束縛，據信：一種具有一高於3的pH值之蝕刻組成物不會具有相對於一低-k介電材料(例如，SiO<sub>x</sub>)之足夠的SiGe

選擇性，因為這樣的一種蝕刻組成物可能具有一明顯增高的低-k介電材料蝕刻速率。再者，據信：一種具有一低於1的pH值之蝕刻組成物可能因為強酸性(strong acidity)之故而分解(decompose)某些位於該組成物中的組份。

【0026】此外，在某些具體例中，本案揭露內容的蝕刻組成物可以含有作為任選組份(optional components)之添加劑(additives)，諸如pH調節劑(pH adjusting agents)、腐蝕抑制劑(corrosion inhibitors)、界面活性劑、附加的有機溶劑、殺生物劑(biocides)以及消泡劑(defoaming agents)。合適的添加劑之示範例包含醇類[例如，聚乙烯醇(polyvinyl alcohol)]、有機酸[例如，亞胺基二乙酸(iminodiacetic acid)、丙二酸(malonic acid)、草酸(oxalic acid)、琥珀酸(succinic acid)和蘋果酸(malic acid)]以及無機酸[例如，硼酸(boric acid)]。合適的消泡劑之示範例包含聚矽氧烷消泡劑(polysiloxane defoamers)[例如，聚二甲基矽氧烷(polydimethylsiloxane)]、聚乙二醇單甲醚聚合物(polyethylene glycol methyl ether polymers)、環氧乙烷/環氧丙烷共聚物(ethylene oxide/propylene oxide copolymers)以及環氧丙基醚封端的炔二醇乙氧基化物(glycidyl ether capped acetylenic diol ethoxylates)(諸如被描述於美國專利第6,717,019號之中的那些，該專利案在此被併入本案以作為參考)。合適的界面活性劑之示範例可以是陽離子性(cationic)、陰離子性(anionic)、非離子性(nonionic)或兩性的(amphoteric)。

【0027】一般而言，本案揭露內容的蝕刻組成物可以具有一相對高的SiGe/介電材料(例如，SiN、多晶矽或SiCO)蝕刻選擇性(etch selectivity)(亦即一高比例的SiGe蝕刻速率勝過介電材料蝕刻速率)。在某些具體例中，該蝕刻組成物可以具有一SiGe/介電材料蝕刻選擇性係為至少大約2(例如，至少大約3、至少大約4、至少大約5、至少大約6、

至少大約7、至少大約8、至少大約9、至少大約10、至少大約15、至少大約20、至少大約30、至少大約40或至少大約50)和/或至多大約500(例如，至多大約100)。

**【0028】** 在某些具體例中，在任何組合中，如果多於一種，本案揭露內容的蝕刻組成物可以特別地排除添加劑組份之中的一者或多者。該等組份係選自於由下列所構成的群組：聚合物，去氧劑(oxygen scavengers)，四級銨鹽(quaternary ammonium salts)[包含四級銨氫氧化物(quaternary ammonium hydroxides)，諸如TMAH]，胺類，鹼性鹼(alkaline bases)(諸如NaOH、KOH和LiOH)，非為一消泡劑的界面活性劑，一消泡劑，含有氟化物的化合物(fluoride containing compounds)，研磨劑(abrasives)，矽酸鹽(silicates)，含有多於兩個羥基基團(hydroxyl groups)的羥基羧酸(hydroxycarboxylic acids)，欠缺胺基基團(amino groups)的羧酸或多羧酸(polycarboxylic acids)，矽烷(silanes)[例如，烷氧基矽烷(alkoxysilanes)]，環狀化合物(cyclic compounds)[例如，唑類(azoles)[諸如二唑(diazoles)、三唑(triazoles)或四唑(tetrazoles)]，三嗪類(triazines)，以及含有至少兩個環的環狀化合物，諸如經取代的(substituted)或未取代的(unsubstituted)萘或經取代的或未取代的聯苯醚(biphenylethers)]，緩衝劑(buffering agents)，非唑腐蝕抑制劑(non-azole corrosion inhibitors)，以及金屬鹽(metal salts)[例如，金屬鹵化物(metal halides)]。

**【0029】** 本案揭露內容的蝕刻組成物可以藉由僅僅將該等組份混合而被製備，或者可以藉由將一個套組(kit)中的兩個組成物摻合(blending)而被製備。該套組中的第一個組成物可以是一氧化劑(例如， $H_2O_2$ )之一水性溶液(aqueous solution)。該套組中的第二個組成物可以含有處在預定比例(predetermined ratios)下、呈一濃縮形式

(concentrated form)之本案揭露內容的蝕刻組成物之剩餘組份，而使得該兩個組成物的摻合將會產生一所欲的本案揭露內容之蝕刻組成物。

**【0030】** 在某些具體例中，本案揭露內容係以一種用以蝕刻一含有至少一個SiGe薄膜的半導體基板之方法為特色。該方法可以包含以本案揭露內容的一種蝕刻組成物來接觸一含有該至少一個SiGe薄膜的半導體基板，俾以移除該SiGe薄膜。該方法可以進一步包含在該接觸步驟之後以一潤洗溶劑(rinse solvent)來潤洗(rinsing)該半導體基板和/或在該潤洗步驟之後乾燥(drying)該半導體基板。在某些具體例中，該方法大體上不移除位在該半導體基板內之一金屬導體(例如，Cu)或一介電材料(例如，SiN、多晶矽或SiCO)。舉例而言，該方法不移除多於大約5重量%(例如，多於大約3重量%或多於大約1重量%)的位在該半導體基板內之一金屬導體或一介電材料。

**【0031】** 在某些具體例中，位在一半導體基板內的SiGe薄膜可以在該SiGe薄膜中包含至少大約10 wt% (例如，至少大約12 wt%、至少大約14 wt%、至少大約15 wt%、至少大約16 wt%、至少大約18 wt%或至少大約20 wt%)和/或至多大約35 wt% (例如，至多大約34 wt%、至多大約32 wt%、至多大約30 wt%、至多大約28 wt%、至多大約26 wt%、至多大約25 wt%、至多大約24 wt%、至多大約22 wt%、至多大約20 wt%、至多大約18 wt%、至多大約16 wt%或至多大約15 wt%) Ge。不希望被理論所束縛，據信：相較於一含有多於35 wt%或少於10 wt% Ge的薄膜，一含有從大約10 wt%至大約35 wt% Ge的SiGe薄膜可以更加容易地被一蝕刻組成物從一半導體基板移除之。

**【0032】** 在某些具體例中，該蝕刻方法包含下列步驟：

- (A)提供一含有一SiGe薄膜的半導體基板；
- (B)以此處所描述的一種蝕刻組成物來接觸該半導體基板；

(C)以一或多種合適的潤洗溶劑來潤洗該半導體基板；以及

(D)選擇性地，乾燥該半導體基板[例如，藉由會移除該潤洗溶劑而不危及(compromise)該半導體基板的完整性(integrity)之任何合適的方式]。

**【0033】** 含有要在這個方法中被蝕刻的SiGe之半導體基板可以含有有機和有機金屬殘餘物(organic and organometallic residues)以及一個範圍的金屬氧化物(metal oxides)，它們之中的某些或全部亦可在蝕刻製程當中被移除。

**【0034】** 此處所描述的半導體基板[例如，晶圓(wafers)]典型地係由矽、矽鍺、III-V族化合物(Group III-V compounds)(諸如GaAs)或此等之任何組合所建構的。該等半導體基板可以另外地含有被露出的積體電路結構，諸如互連形貌體(interconnect features)[例如，金屬導線(metal lines)和介電材料]。被使用於互連形貌體的金屬與金屬合金(metal alloys)包含，但不限於：鋁(aluminum)、以銅予以合金化的鋁(aluminum alloyed with copper)、銅、鈦(titanium)、鉭(tantalum)、鈷(cobalt)、矽、氮化鈦(titanium nitride)、氮化鉭(tantalum nitride)以及鎢(tungsten)。該等半導體基板也可以含有層間介電質(interlayer dielectrics)、多晶矽、氧化矽(silicon oxide)、氮化矽(silicon nitride)、碳化矽(silicon carbide)、氧化鈦(titanium oxide)以及摻碳氧化矽(carbon doped silicon oxides)。

**【0035】** 一個半導體基板可以藉由任何合適的方法而被接觸以該蝕刻組成物，諸如將該蝕刻組成物置放在一個儲槽(tank)之中並且將該半導體基板浸入(immersing)和/或沉埋(submerging)於該蝕刻組成物之中，將該蝕刻組成物噴霧(spraying)於該半導體基板之上，令該蝕刻組成物液流(streaming)於該半導體基板之上，或此等之任何組合。

**【0036】** 本案揭露內容的蝕刻組成物可在高達一為大約85°C (例

如，從大約20°C至大約80°C、從大約55°C至大約65°C或從大約60°C至大約65°C)的溫度被有效地使用。SiGe的蝕刻速率隨著這個範圍內的溫度而增高，因此在一較高溫度下的製程可被運行歷時較短的時間。相反地，較低的蝕刻溫度典型地需要更長的蝕刻時間。

【0037】端視所使用的特定蝕刻方法、厚度以及溫度，蝕刻時間可在一個廣範圍變化。當在一個浸入批次型製程(immersion batch type process)中蝕刻之時，一個合適的時間範圍是，例如，至多大約10分鐘(minutes)(例如，從大約1分鐘至大約7分鐘、從大約1分鐘至大約5分鐘或從大約2分鐘至大約4分鐘)。用於一個單晶圓製程(single wafer process)的蝕刻時間範圍可在從大約30秒(seconds)至大約5分鐘(例如，從大約30秒至大約4分鐘、從大約1分鐘至大約3分鐘或從大約1分鐘至大約2分鐘)。

【0038】為了進一步促進(promote)本案揭露內容的蝕刻組成物之蝕刻能力(etching ability)，機械攪拌手段(mechanical agitation means)可以被採用。合適的攪拌手段之示範例包含該蝕刻組成物在該基板上的循環(circulation)、將該蝕刻組成物液流或噴霧在該基板上以及在該蝕刻製程當中的超音波或兆聲波攪拌(ultrasonic or megasonic agitation)。該半導體基板相對於地面(ground)的方位(orientation)可以是處在任何角度(angle)之下。水平的或垂直的方位(horizontal or vertical orientations)被偏好。

【0039】在該蝕刻之後，該半導體基板可以在有或無攪拌方式之下以一合適的潤洗溶劑來予以潤洗歷時大約5秒至最大大約5分鐘。使用不相同的潤洗溶劑之多重潤洗步驟可以被採用。合適的潤洗溶劑之示範例包含，但不限於：去離子(DI)水、甲醇(methanol)、乙醇、異丙醇(isopropyl alcohol)、N-甲基吡咯烷酮(N-methylpyrrolidinone)、 $\gamma$ -丁

內酯( $\gamma$ -butyrolactone)、二甲亞砜(dimethyl sulfoxide)、乳酸乙酯(ethyl lactate)以及丙二醇單甲基醚乙酸酯(propylene glycol monomethyl ether acetate)。任擇地，或另外地，具有 $\text{pH} > 8$ 之水性潤洗劑(aqueous rinses)[諸如稀釋的水性氫氧化銨(dilute aqueous ammonium hydroxide)]可被採用。潤洗溶劑之示範例包含，但不限於：稀釋的水性氫氧化銨、DI水、甲醇、乙醇和異丙醇。該潤洗溶劑可以使用類似於在施用(applying)此處所描述的一種蝕刻組成物時所使用的那個方式來予以施用。該蝕刻組成物可在該潤洗步驟的開始之前從該半導體基板被移除，或者它可在該潤洗步驟的開始之時仍與該半導體基板相接觸。在某些具體例中，被採用於該潤洗步驟中的溫度是介於 $16^{\circ}\text{C}$ 和 $27^{\circ}\text{C}$ 之間。

**【0040】** 選擇性地，該半導體基板在該潤洗步驟之後被乾燥。本技藝中已知的任何合適的乾燥方式可以被採用。合適的乾燥方式之示範例包含：旋轉乾燥法(spin drying)，令一乾燥氣體(dry gas)流過該半導體基板，或以一加熱構件(heating means)[諸如一個加熱板(hotplate)或紅外線燈(infrared lamp)]來加熱該半導體基板，馬蘭葛尼乾燥法(Maragoni drying)，旋轉移動式乾燥法(rotagone drying)，異丙醇乾燥法(IPA drying)，或此等之任何組合。乾燥時間將會根據所採用的特定方法而定，但是典型地係在30秒至最多數分鐘的等級上。

**【0041】** 在某些具體例中，此處所描述的蝕刻方法進一步包含從藉由上面所述方法而被獲得的半導體基板來形成一個半導體元件[例如，一個積體電路元件，諸如一個半導體晶片(semiconductor chip)]。

**【0042】** 所揭示之具體實例包含但不限於下列：

具體實例1. 一種蝕刻組成物，包含有：

至少一種含氟酸，該至少一種含氟酸包含有氫氟酸或六氟矽酸；

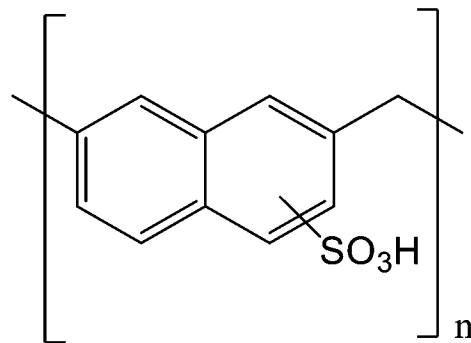
至少一種氧化劑；

至少一種有機酸或其酸酐，該至少一種有機酸包含甲酸、乙酸、丙酸或丁酸；

至少一種聚合化萘磺酸；

至少一種胺，該至少一種胺包含一具有化學式(I)之胺： $N-R_1R_2R_3$ ，其中 $R_1$ 是選擇性地被OH或 $NH_2$ 取代之 $C_1-C_8$ 烷基， $R_2$ 是H或選擇性地被OH取代之 $C_1-C_8$ 烷基，以及 $R_3$ 是選擇性地被OH取代之 $C_1-C_8$ 烷基；以及水。

具體實例2. 如具體實例1的組成物，其中該至少一種聚合化萘磺酸包含有一具有如下結構的磺酸：



其中 $n$ 是3至6。

具體實例3. 如具體實例1的組成物，其中該至少一種聚合化萘磺酸是呈一從該組成物之大約0.005wt%至大約0.15 wt%的數量。

具體實例4. 如具體實例1的組成物，其中該具有化學式(I)之胺是二異丙胺、N-丁基二乙醇胺、N-(3-胺基丙基)-二乙醇胺、N-辛基還原葡萄糖胺、N-乙基還原葡萄糖胺、N-甲基還原葡萄糖胺或1-[雙(2-羥乙基)胺基]-2-丙醇。

具體實例5. 如具體實例1的組成物，其中該至少一種胺是呈一從該組成物之大約0.001 wt%至大約0.15 wt%的數量。

具體實例6. 如具體實例1的組成物，其中該至少一種含氟酸是呈一從該組成物之大約0.1 wt%至大約2 wt%的數量。

具體實例7. 如具體實例1的組成物，其中該至少一種氧化劑包含有過氧化氫或過氧乙酸。

具體實例8. 如具體實例1的組成物，其中該至少一種氧化劑是呈一從該組成物之大約5 wt%至大約20 wt%的數量。

具體實例9. 如具體實例1的組成物，其中該至少一種有機酸或其酸酐包含有乙酸或乙酸酐。

具體實例10. 如具體實例1的組成物，其中該至少一種有機酸或其酸酐是呈一從該組成物之大約30 wt%至大約90 wt%的數量。

具體實例11. 如具體實例1的組成物，其中該水是呈一從該組成物之大約20 wt%至大約75 wt%的數量。

具體實例12. 如具體實例1的組成物，進一步包含有至少一種有機溶劑。

具體實例13. 如具體實例12的組成物，其中該至少一種有機溶劑包含有一種醇或一種烷二醇醚。

具體實例14. 如具體實例12的組成物，其中該至少一種有機溶劑包含有丙二醇、己二醇、1,3-丙二醇或乙二醇丁醚。

具體實例15. 如具體實例12的組成物，其中該至少一種有機溶劑是呈一從該組成物之大約10 wt%至大約40 wt%的數量。

具體實例16. 如具體實例1的組成物，進一步包含有至少一種糖醇。

具體實例17. 如具體實例16的組成物，其中該至少一種糖醇包含有甘露醇或山梨醇。

具體實例18. 如具體實例1的組成物，進一步包含有至少一種硼酸。

具體實例19. 如具體實例18的組成物，其中該至少一種硼酸包含

有苯硼酸或1-萘硼酸。

具體實例20. 如具體實例18的組成物，其中該至少一種硼酸是呈一從該組成物之大約0.01 wt%至大約0.5 wt%的數量。

具體實例21. 如具體實例1的組成物，其中該組成物具有一為1-3的pH值。

具體實例22. 一種方法，其包括：

以一種根據具體實例1-21之中任一者的組成物來接觸一含有一SiGe薄膜的半導體基板，俾以實質地移除該SiGe薄膜。

具體實例23. 如具體實例22的方法，其中該SiGe薄膜包含有從大約10 wt%至大約25 wt% Ge。

具體實例24. 如具體實例22的方法，進一步包括在該接觸步驟之後使用一種潤洗溶劑來潤洗該半導體基板。

具體實例25. 如具體實例24的方法，進一步包括在該潤洗步驟之後乾燥該半導體基板。

具體實例26. 如具體實例22的方法，其中該方法基本上不移除SiN、多晶矽(poly-Si)或SiCO。

具體實例27. 一種藉由根據具體實例22的方法而被形成的物件，其中該物件是一個半導體元件。

具體實例28. 如具體實例27的物件，其中該半導體元件是一個積體電路。

**【0043】** 本案揭露內容將參照下面的示範例來予以更詳細地說明，該等示範例係供說明性目的而不應予以解釋為限制了本案揭露內容之範圍。

## 示範例

【0044】除非另有指明，所有被條列的百分比是以重量計 (wt%)。除非另有說明，在試驗期間當中的受控攪拌 (controlled stirring) 係在 300 rpm 下使用一個 1 英寸攪拌棒 (stirring bar) 來完成的。

### 一般操作程序1 (GENERAL PROCEDURE 1)

#### 配方摻合 (Formulation blending)

【0045】蝕刻組成物的樣品 (samples) 係藉由對被計算好數量 (calculated amount) 的溶劑添加該配方之剩餘組份，同時攪拌。在一均勻溶液 (uniform solution) 被達成之後，任選的添加劑，若有使用的話，被添加。

### 一般操作程序2

#### 材料與方法 (Materials and Methods)

【0046】在薄膜上的敷層薄膜蝕刻速率測量 (blanket film etch rate measurements) 係使用商業上可獲得的未圖案化的 (unpatterned) 300 mm 直徑晶圓來予以進行。該等晶圓被切塊 (diced) 成為 0.5" x 1.0" 的測試片 (test coupons) 以供評估 (evaluation)。被用來供試驗的主要敷層薄膜材料包含：1) 被沉積 (deposited) 在一矽基板 (silicon substrate) 上之一為大約 500 Å 厚度的 SiGe 薄膜；2) 被沉積在一矽基板上之一為大約 600 Å 厚度的 SiN<sub>x</sub> 薄膜；3) 被沉積在一矽基板上之一為大約 1000 Å 厚度的多晶矽薄膜；4) 被沉積在一矽基板上之一為大約 200 Å 厚度的 SiCO 薄膜；以及 5) 被沉積在一矽基板上之一為大約 1200 Å 厚度的 SiO<sub>x</sub> 薄膜。

【0047】該等敷層薄膜測試片係就處理前的和處理後的厚度 (pre-treatment and post-treatment thickness) 來予以測量，俾以決定敷層薄膜蝕刻速率。對於 SiGe、SiN<sub>x</sub>、SiO<sub>x</sub> 以及多晶矽敷層薄膜，薄膜厚度係在處理前和處理後藉由橢圓偏振技術 (Ellipsometry) 使用一個

Woollam VASE設備來予以測量。

【0048】圖案化的(patterned)測試片 SiGe (3 nm)/Si係就材料相容性(materials compatibility)和/或蝕刻反應(etching responses)來予以評估。處理後的測試片接而被引至藉由掃描電子顯微術(scanning electron microscopy, SEM)的評估。將來自處理後的試件之SEM影像(SEM images)與一先前取得之處理前的SEM影像集(pre-treatment SEM image set)做比較，俾以評估帶有圖案化的測試元件形貌體(patterned test device features)之各個試驗配方的材料相容性和蝕刻反應。

### 一般操作程序3

#### 利用燒杯試驗(beaker test)的蝕刻評估

【0049】全部敷層薄膜蝕刻試驗係在室溫(21-23°C)下，伴隨在250 rpm下的連續攪拌(continuous stirring)，於一個含有200 g的一個樣品溶液(sample solution)之600 mL玻璃燒杯(glass beaker)內被進行，有Parafilm<sup>®</sup>蓋隨時地處於適當位置(with the Parafilm<sup>®</sup> cover in place at all times)，俾以最小化蒸發損失(evaporative losses)。具有在一側上被暴露於樣品溶液之一敷層介電質薄膜(blanket dielectric film)的所有敷層測試片藉由鑽石筆(diamond scribe)而被切塊成為0.5” x 1.0”正方形測試片尺寸(square test coupon size)以供燒杯級試驗(beaker scale testing)。每個單獨的測試片係使用一單個4”長的鎖定式塑膠鑷子夾(locking plastic tweezers clip)被固持定位(held into position)。在一邊緣上被該鎖定式鑷子夾所固持的測試片被懸置(suspended)於600 mL HDPE燒杯之中並且被浸入至該200 g的試驗溶液(test solution)之中，而該溶液在室溫下、於250 rpm下被持續地攪拌。緊接在每個樣品試片(sample coupon)被置放至被攪拌的溶液中之後，該600 mL HDPE燒杯的頂端以Parafilm<sup>®</sup>予以覆蓋並且再次密封(resealed)。該等測試片在被攪拌的溶液中被保持

靜止(held static)直到處理時間(treatment time)(如一般操作程序3 A和3 B之中所描述的)已消逝(elapsed)。在試驗溶液中的處理時間已消逝之後，該等樣品試片立即地從600 mL HDPE燒杯被移出來並且根據一般操作程序3 A或3 B來予以潤洗。在最終的IPA潤洗步驟之後，所有的測試片接受使用一個手持式氮氣鼓風機(hand held nitrogen gas blower)之一經過濾的氮氣吹離步驟(filtered nitrogen gas blow off step)，該步驟強有力地移除所有微量(traces)的IPA，俾以生成一最終乾燥樣品(final dry sample)以供試驗測量(test measurements)。

### 一般操作程序3A (敷層測試片)

【0050】緊接在一個根據一般操作程序3之2至10分鐘的處理時間之後，試片被浸入於一個伴有溫和攪拌(mild agitation)的300 mL容積之超高純度(ultra-high purity)去離子(DI)水中歷時15秒，繼而為伴有溫和攪拌之300 mL的異丙醇(IPA)歷時15秒，以及一最終的潤洗是在伴有溫和攪拌之300 mL的IPA之內歷時15秒。加工處理(processing)係根據一般操作程序3而被完成。

### 示範例 1

【0051】配方示範例1-8 (FE-1至FE-8)係根據一般操作程序1來予以製備，並且根據一般操作程序2和3A來予以評估。該等配方和試驗結果(test results)被彙總(summarized)於表1中。

表 1

組成物[wt%]	FE-1	FE-2	FE-3	FE-4	FE-5	FE-6	FE-7	FE-8
氫氟酸	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%
過氧化氫	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%
乙酸	45%	45%	45%	45%	45%	45%	45%	45%
Takesurf A-47Q	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.005%
胺	0.01% DIPA	0.01% BDEA	0.01% APDA	0.01% OGA	0.01% EGA	0.01% MGA	0.01% BHEAP	0.005% APDA
水	46.18%	46.18%	46.18%	46.18%	46.18%	46.18%	46.18%	46.19%
總量	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
試驗結果								

SiGe25 ER (Å/分鐘)	94.7	65.7	90	N/A	60.8	62.2	58.8	100
SiN <sub>x</sub> ER (Å/分鐘)	2.5	2.7	0	N/A	2.2	1.6	1.9	0.5
多晶矽 (Poly-Si) ER (Å/分鐘)	3.0	2.9	1.4	N/A	3.0	3.0	2.8	2.7
SiCO ER (Å/分鐘)	0.6	0.5	0.4	N/A	0.3	0.4	0.4	0.7
SiO <sub>x</sub> ER (Å/分鐘)	N/A	N/A	34.08	104.31	N/A	N/A	N/A	N/A

DIPA = 二異丙胺

BDEA = N-丁基二乙醇胺

APDA = N-(3-胺基丙基)-二乙醇胺

OGA = N-辛基還原葡糖胺

EGA = N-乙基還原葡糖胺

MGA = N-甲基還原葡糖胺

BHEAP = 1-[雙(2-羥乙基)胺基]-2-丙醇

SiGe25 = 一含有 25 wt% Ge 的 SiGe 薄膜

ER = 蝕刻速率

N/A = 不可得的(Not available)

【0052】如表1中所顯示的，FE-1至FE-3以及FE-5至FE-8(它們包含Takesurf A-47Q以及此處所描述之各種不同的胺)全都展現出相對高的SiGe25/SiN<sub>x</sub>、SiGe25/多晶矽(poly-Si)和SiGe25/SiCO蝕刻選擇性。換言之，這些配方在蝕刻製程當中可以有效地移除SiGe薄膜，同時最小化位在一半導體基板上之被露出的SiN<sub>x</sub>、多晶矽(poly-Si)和SiCO之移除。雖然這些配方之中的某些展現出相對高的SiO<sub>x</sub>蝕刻速率，一低SiO<sub>x</sub>蝕刻速率或一高SiGe25/SiO<sub>x</sub>蝕刻選擇性(雖然被偏好)僅為本案揭露內容的蝕刻配方之一部分的目的。本案揭露內容的蝕刻配方就它們的預期目的仍然可以是令人滿意的，即令它們展現出一相對高的SiO<sub>x</sub>蝕刻速率。

【0053】比較配方(comparative Formulation)示範例1-5 (CFE-1至CFE-5)係根據一般操作程序1來予以製備，並且根據一般操作程序2和3A來予以評估。該等配方和試驗結果被彙總於表2中。

表 2

組成物[wt%]	CFE-1	CFE-2	CFE-3	CFE-4	CFE-5	CFE-6	CFE-7	CFE-8
氫氟酸	0.5%	0.5%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0%
過氧化氫	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%
乙酸	45%	45%	45%	45%	45%	45%	45%	45%
界面活性劑	無	0.01% Takesurf A-47Q	0.01% PSSA	0.01% Takesurf A-47Q	0.01% PSSA	無	無	無

胺	無	無	無	無	無	無	無	無
添加劑	無	無	無	0.005% PVP	0.005% PVP	0.002% APDA	0.01% APDA	0.3% HFA
水	46%	45.99%	46.19%	46.185%	46.185%	46.198%	46.19%	46.18%
總量	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
<b>試驗結果</b>								
SiGe25 ER (Å/分鐘)	142.5	143.3	140.5	53.7	50.9	95.9	106.3	0
SiN <sub>x</sub> ER (Å/分鐘)	7.4	2.5	2.5	0.8	1.6	5.4	6	0
多晶矽 (Poly-Si) ER (Å/分鐘)	N/A	5.8	5.6	2.4	2.8	4	1.4	0.1
SiCO ER (Å/分鐘)	N/A	0.3	0.4	1.1	0	0.6	0.5	0.7
SiO <sub>x</sub> ER (Å/分鐘)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	1.5

PSSA = 聚(苯乙烯磺酸)[Poly (4-styrene sulfonic acid)]

PVP = 聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinylpyrrolidone)

HFA = 六氟矽酸(Hexfluorosilicic acid)

**【0054】** 如表2中所顯示的，CFE-1不含有Takesurf A-47Q或胺。結果是，它展現出一相對高的SiN<sub>x</sub>蝕刻速率。CFE-2含有Takesurf A-47Q但不含有胺。結果顯示：這個配方展現出一更加低的SiN<sub>x</sub>蝕刻速率但是一相對高的多晶矽(poly-Si)蝕刻速率。除了Takesurf A-47Q被另一種磺酸替代之外，CFE-3係相同於CFE-2。結果再次顯示：這個配方展現出一相對高的多晶矽(poly-Si)蝕刻速率。CFE-4含有Takesurf A-47Q但不含有胺，並且含有一添加劑(亦即PVP)。結果顯示：雖然這個配方展現出一相對低的多晶矽(poly-Si)蝕刻速率，它的SiGe蝕刻速率被降低。除了Takesurf A-47Q被另一種磺酸替代之外，CFE-5係相同於CFE-4。結果再次顯示：這個配方再次展現出一相對低的SiGe蝕刻速率。除了一具有此處所描述的化學式(I)之胺被添加至這兩種配方內之外，CFE-6和CFE-7係相同於CFE-1。類似於CFE-1，結果顯示：這兩種配方相對高的SiN<sub>x</sub>蝕刻速率。CFE-8不含有HF、Takesurf A-47Q和胺。結果顯示：它根本不會蝕刻SiGe [其係為一種要被本案揭露內容中所描述的蝕刻組成物予以移除之標靶材料(target material)]。

## 示範例 2

**【0055】** 配方示範例9和10 (FE-9和FE-10)係根據一般操作程序

1來予以製備，並且根據一般操作程序2和3A來予以評估。該等配方和試驗結果被彙總於表3中。

表 3

組成物[wt%]	FE-9	FE-10
氫氟酸	0.3%	0.3%
過氧化氫	8.5%	8.5%
乙酸	45%	45%
Takesurf A-47Q	0.01%	0.01%
APDA	0.01%	0.01%
添加劑	0.01% D-甘露醇	0.01% D-山梨醇
水	46.17%	46.17%
總量	100%	100%
<b>試驗結果</b>		
SiGe25 ER (Å/分鐘)	96.4	97.8
SiN <sub>x</sub> ER (Å/分鐘)	0	0
多晶矽 (Poly-Si) ER (Å/分鐘)	1.8	1.8
SiCO ER (Å/分鐘)	0.9	0.9
SiO <sub>x</sub> ER (Å/分鐘)	36.8	35.0

【0056】如表3中所顯示的，FE-9和FE-10在它們的配方中包含一添加劑(亦即一糖醇)。結果顯示：這兩種配方展現出優異的SiGe25/SiN<sub>x</sub>、SiGe25/多晶矽(poly-Si)和SiGw25/SiCO蝕刻選擇性。

### 示範例 3

【0057】配方示範例11-15 (FE-11至FE-15)係根據一般操作程序1來予以製備，並且根據一般操作程序2和3A來予以評估。該等配方和試驗結果被彙總於表4中。

表 4

組成物[wt%]	FE-11	FE-12	FE-13	FE-14	FE-15
氫氟酸	0.27%	0.24%	0.21%	0.18%	0.15%
過氧化氫	7.65%	6.8%	5.95%	5.1%	4.25%
乙酸	40.5%	36%	31.5%	27%	22.5%
Takesurf A-47Q	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%
APDA	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%
水	51.56%	56.94%	62.32%	67.7%	73.8%
總量	100%	100%	100%	100%	100%
<b>試驗結果</b>					

SiGe25 ER (Å/分鐘)	115.8	103.2	82.5	68.6	48
SiN <sub>x</sub> ER (Å/分鐘)	0	0	0	0	0
多晶矽 (Poly-Si) ER (Å/分鐘)	2.4	2.1	1.9	1.9	1.5
SiCO ER (Å/分鐘)	0.4	0.3	0.3	0.3	0.4
SiO <sub>x</sub> ER (Å/分鐘)	36.58	32.97	28.8	23.32	18.57

【0058】如表4中所顯示的，FE-11至FE-15含有一增高百分比的水以及降低百分比的HF、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和HAc。這些結果顯示：當水的百分比增高，SiGe25蝕刻速率降低，而SiO<sub>x</sub>蝕刻速率亦降低。換言之，這些數據暗示：水在蝕刻製程當中可以抑制SiGe和SiO<sub>x</sub>蝕刻速率。

#### 示範例 4

【0059】配方示範例16-21 (FE-16至FE-21)係根據一般操作程序1來予以製備，並且根據一般操作程序2和3A來予以評估。該等配方和試驗結果被彙總於表5中。

表 5

組成物[wt%]	FE-16	FE-17	FE-18	FE-19	FE-20	FE-21
氫氟酸	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%
過氧化氫	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%
乙酸	69.91%	45%	45%	45%	45%	45%
Takesurf A-47Q	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%
APDA	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%
有機溶劑	無	24.91% PG	24.91% HG	24.91% EGBE	24.91% MMB	24.91% PD
水	21.27%	21.27%	21.27%	21.27%	21.27%	21.27%
總量	100%	100%	100%	100%	100%	100%
<b>試驗結果</b>						
SiGe25 ER (Å/分鐘)	125.3	86.0	91.9	92.1	92.6	92.1
SiN <sub>x</sub> ER (Å/分鐘)	0	0	0	0.4	1.5	0
多晶矽 (Poly-Si) ER (Å/分鐘)	2.3	2.4	2.7	2.9	2.0	2.9
SiCO ER (Å/分鐘)	0.8	0.7	1.6	4.7	0.76	0.9
SiO <sub>x</sub> ER (Å/分鐘)	27.8	16.1	22.7	27.7	18.6	18.0

PG = 丙二醇

HG = 己二醇

EGBE = 乙二醇丁醚

MMB = 3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇

PD = 1,3-丙二醇

【0060】如表5中所顯示的，FE-16不含有有機溶劑，而FE-17至FE-21含有不相同之水可溶的有機溶劑。結果顯示：配方FE-16至FE-19以及FE-21展現出相對高的SiGe25/SiN<sub>x</sub>、SiGe25/多晶矽(poly-Si)和SiGe25/SiCO蝕刻選擇性。關於FE-20的相關數據未被測量。此外，不希望被理論所束縛，據信：丙二醇、己二醇、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇和1,3-丙二醇可以抑制SiO<sub>x</sub>蝕刻速率。

### 示範例 5

【0061】配方示範例22-31 (FE-22至FE-31)係根據一般操作程序1來予以製備，並且根據一般操作程序2和3A來予以評估。該等配方和試驗結果被彙總於表6中。

表 6

組成物[wt%]	FE-22	FE-23	FE-24	FE-25	FE-26	FE-27	FE-28	FE-29	FE-30	FE-31
氫氟酸	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%
過氧化氫	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%
乙酸	69.6%	69.6%	69.6%	69.6%	69.6%	69.6%	69.6%	69.6%	69.6%	69.6%
Takesurf A-47Q	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%
APDA	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%
添加劑	0.25% PVA	0.25% IA	0.25% MLA	0.25% OA	0.25% SA	0.25% MA	0.25% BA	0.1% BA	0.04% BA	0.01% BA
水	21.33%	21.33%	21.33%	21.33%	21.33%	21.33%	21.33%	21.48%	21.54%	21.57%
總量	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
試驗結果										
SiGe25 ER (Å/分鐘)	100.0	129.0	113.4	114.5	109.1	113.0	0.1	72.5	98.4	95.5
SiO <sub>x</sub> ER (Å/分鐘)	26.0	31.7	26.5	26.9	27.0	27.2	0.8	18.3	26.4	24.9

PVA = 聚乙烯醇

IA = 亞胺基二乙酸

MLA = 丙二酸

OA = 草酸

SA = 琥珀酸

MA = 蘋果酸

BA = 硼酸

【0062】如表6中所顯示的，配方FE-22至FE-31含有不相同的添加劑。結果顯示：配方FE-22至FE-27以及FE-29至FE-31展現出相對高的SiGe25蝕刻速率和相對低的SiO<sub>x</sub>蝕刻速率。特別地，有關於配方FE-28至FE-31的結果顯示：當硼酸的數量從0.01%增加至0.25%，SiGe25蝕刻速率和SiO<sub>x</sub>蝕刻速率這兩者皆降低。配方FE-28展現出低SiGe25蝕刻速

率以及低SiO<sub>x</sub>蝕刻速率這兩者，據信是由於有一大數量(亦即0.25%)的硼酸存在之緣故。

### 示範例 6

【0063】 配方示範例32-37 (FE-32至FE-37)係根據一般操作程序1來予以製備，並且根據一般操作程序2和3A來予以評估。該等配方和試驗結果被彙總於表7中。

表 7

組成物[wt%]	FE-32	FE-33	FE-34	FE-35	FE-36	FE-37
氫氟酸	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.2%
過氧化氫	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%
乙酸	69.84%	69.84%	69.84%	69.84%	45%	45%
Takesurf A-47Q	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%
APDA	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%
有機溶劑	無	無	無	無	24.91% PG	無
添加劑	0.05% PBA	0.1% PBA	0.05% NBA	0.1% NBA	0.05% PBA	0.025% NBA
水	21.29%	21.24%	21.29%	21.24%	21.22%	46.23%
總量	100%	100%	100%	100%	100%	100%
<b>試驗結果</b>						
SiGe25 ER (Å/分鐘)	124.3	106.5	145.9	142.9	91.3	93.3
SiN <sub>x</sub> ER (Å/分鐘)	N/A	0	N/A	0	0	0
多晶矽 (Poly-Si) ER (Å/分鐘)	N/A	3.0	N/A	6.9	2.7	7.1
SiCO ER (Å/分鐘)	N/A	1.0	N/A	0.7	1.0	1.0
SiO <sub>x</sub> ER (Å/分鐘)	26.0	31.7	26.5	26.9	12.4	22.7

PBA = 苯硼酸

NBA = 1-萘硼酸

【0064】 如表7中所顯示的，配方FE-32至FE-37含有苯硼酸或1-萘硼酸作為一添加劑。結果顯示：所有的配方展現出相對高的SiGe25/SiN<sub>x</sub>、SiGe25/多晶矽(poly-Si)和SiGe25/SiCO蝕刻選擇性。它們亦展現出相對低的SiO<sub>x</sub>蝕刻速率。

### 示範例 7

【0065】 比較配方示範例9-12 (CFE-9至CFE-12)係根據一般操作程序1來予以製備，並且根據一般操作程序2和3A來予以評估。該等配

方和試驗結果被彙總於表8中。

表 8

組成物[wt%]	CFE-9	CFE-10	CFE-11	CFE-12
氫氟酸	0.1%	0.038%	0.05%	0.1%
過氧化氫	無	無	無	無
乙酸	無	無	無	無
硝酸	43.08%	43.08%	43%	43%
Takesurf A-47Q	0.02%	無	0.02%	0.02%
APDA	0.02%	無	0.02%	0.02%
有機溶劑	無	無	無	20% PG
水	56.78%	56.88%	56.91%	36.86%
總量	100%	100%	100%	100%
<b>試驗結果</b>				
SiGe25 ER (Å/分鐘)	64.1	54.5	115.6	30.0
SiN <sub>x</sub> ER (Å/分鐘)	0.8	2.7	0.4	0.9
多晶矽 (Poly-Si) ER (Å/分鐘)	11.5	3.0	5.4	1.1
SiCO ER (Å/分鐘)	0	1.5	0	0.5
SiO <sub>x</sub> ER (Å/分鐘)	76.0	16.3	49.9	48.7

【0066】如表8中所顯示的，配方CFE-9至CFE-12不含有過氧化氫和乙酸。結果顯示：配方CFE-9、CFE-11和CFE-12展現出相對高的SiO<sub>x</sub>蝕刻速率。雖然FE-10展現出相對低的SiO<sub>x</sub>蝕刻速率，它對於移除SiGe（一種要被本案揭露內容中所描述的蝕刻組成物予以移除之標靶材料）也具有相對低的蝕刻速率。

### 示範例 8

【0067】配方示範例38-44 (FE-38至FE-44)係根據一般操作程序1來予以製備，並且根據一般操作程序2和3A來予以評估。該等配方和試驗結果被彙總於表9中。

表 9

組成物[wt%]	FE-38	FE-39	FE-40	FE-41	FE-42	FE-43	FE-44
氫氟酸	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%
過氧化氫	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%
乙酸	25.79%	無	35%	81.15%	56.22%	56.22%	76.15%
乙酸酐	55.52%	55.6%	36.28%	無	無	無	無
Takesurf A-47Q	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%
APDA	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%
有機溶劑	無	25.79% PG	10% PG	無	25% PG	20% PG	無
水	9.87%	9.79%	9.9%	10.03%	9.96%	14.96%	15.03%
總量	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
<b>試驗結果</b>							
SiGe25 ER (Å/分鐘)	105.4	40.5	95.8	N/A	65.4	75.1	130.4
SiN <sub>x</sub> ER (Å/分鐘)	1.7	0.5	1.3	N/A	N/A	N/A	N/A
多晶矽 (Poly-Si) ER (Å/分鐘)	3.8	1.1	3.9	N/A	N/A	N/A	N/A
SiCO ER (Å/分鐘)	1.2	1.1	1.8	N/A	N/A	N/A	N/A
SiO <sub>x</sub> ER (Å/分鐘)	13.2	4.6	10.6	N/A	11.2	15.9	23.8

【0068】 配方 FE-38、FE-40 和 FE-41 含有黃色 / 棕色沉澱物 (yellow/brown precipitate)，據信該沉澱物係為因為該等配方內存在有一相對少量的水和有機溶劑而從溶液中被沉澱出的 Takesurf A-47Q。另一方面，其他 4 種配方不含有沉澱物，這表示所有的溶質 (solute) 被溶解 (dissolved) 於這些配方之內。

【0069】 如表 9 中所顯示的，所有的這些配方 (除了 FE-42 之外，它的數據未被測量) 展現出相對低的 SiO<sub>x</sub> 蝕刻速率。此外，配方 FE-38 至 FE-40 展現出相對高的 SiGe/SiN<sub>x</sub>、SiGe/多晶矽 (poly-Si) 和 SiGe/SiCO 蝕刻選擇性。

### 示範例 9

【0070】 配方示範例 45-52 (FE-45 至 FE-52) 係根據一般操作程序 1 來予以製備，並且根據一般操作程序 2 和 3A 來予以評估。該等配方和試驗結果被彙總於表 10 中。

表 10

組成物[wt%]	FE-45	FE-46	FE-47	FE-48	FE-49	FE-50	FE-51	FE-52
氫氟酸	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%
過氧化氫	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%	8.5%
乙酸酐	70.06%	70.06%	70.06%	70.06%	70.06%	70.06%	65.01%	65.01%
Takesurf A-47Q	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%
APDA	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%
有機溶劑	無	無	無	無	無	無	5% MMB	5% MMB
添加劑	0.01% PBA	0.02% PBA	0.04% PBA	0.06% PBA	0.075% PBA	0.1% PBA	0.05% PBA	0.1% PBA
水	21.11%	21.1%	21.08%	21.06%	21.045%	21.02%	21.12%	21.07%
總量	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
<b>試驗結果</b>								
SiGe25 ER (Å/分鐘)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	117.2	N/A	109.9
SiGe20 ER (Å/分鐘)	153.1	159.0	151.1	147.0	145.4	154.4	139.2	124.4
SiN <sub>x</sub> ER (Å/分鐘)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	3.2	0.8	0.6
多晶矽 (Poly-Si) ER (Å/分鐘)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	4.8	N/A	5.5
SiCO ER (Å/分鐘)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	1.3	N/A	0.8
SiO <sub>x</sub> ER (Å/分鐘)	17.6	18.4	16.0	14.2	14.5	10.6	15.2	11.7

SiGe20 = 一含有 20 wt% Ge 的 SiGe 薄膜

【0071】如表10中所顯示的，配方FE-45至FE-52含有乙酸酐而非乙酸並且含有苯硼酸(PBA)作為一添加劑。結果顯示：所有的配方展現出相對高的SiGe蝕刻速率以及相對低的SiO<sub>x</sub>蝕刻速率。此外，配方FE-50和FE-52展現出相對高的SiGe/SiN<sub>x</sub>、SiGe/多晶矽(poly-Si)和SiGe/SiCO蝕刻選擇性。

【0072】雖然本發明已參照它的某些具體例而被詳細地描述，將會被瞭解的是：修飾(modifications)與變化(variations)係落在被描述和請求專利的那一者之精神與範疇之內。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種蝕刻組成物，其包含：

至少一種含氟酸，該至少一種含氟酸包含氫氟酸或六氟矽酸；

至少一種氧化劑；

至少一種有機酸或其酸酐，該至少一種有機酸包含甲酸、乙酸、丙酸或丁酸；

至少一種聚合化萘磺酸；

至少一種胺，該至少一種胺包含一具有化學式(I)之胺： $N-R_1R_2R_3$  (I)，其中 $R_1$ 是選擇性地被OH或 $NH_2$ 取代之 $C_1-C_8$ 烷基， $R_2$ 是H或選擇性地被OH取代之 $C_1-C_8$ 烷基，以及 $R_3$ 是選擇性地被OH取代之 $C_1-C_8$ 烷基；以及  
水；

其中該至少一種有機酸或其酸酐是呈一從該組成物之大約30 wt%至大約90 wt%的量；且其中該水是呈一從該組成物之大約20 wt%至大約75 wt%的量。

【請求項2】 如請求項1的組成物，其中該至少一種有機酸或其酸酐包含乙酸及乙酸酐，且該乙酸及乙酸酐的總量是從該組成物之大約30 wt%至大約90 wt%。

【請求項3】 如請求項2的組成物，其中該乙酸及乙酸酐的總量是從該組成物之大約60 wt%至大約80 wt%。

【請求項4】 如請求項1的組成物，進一步包含一無機酸。

【請求項5】 如請求項1的組成物，其中該組成物包含：

至少一種含氟酸，該至少一種含氟酸包含氫氟酸或六氟矽酸且是呈一該組成物之至多大約2 wt%的量；

至少一種氧化劑，其是呈一從該組成物之大約5 wt%至大約20 wt%的量；

至少一種有機酸或其酸酐，該至少一種有機酸包含甲酸、乙酸、丙酸或丁酸且是呈一從該組成物之大約30 wt%至大約90 wt%的量；

至少一種聚合化萘磺酸，其是呈一從該組成物之大約0.005 wt%至大約0.15 wt%的量；

至少一種胺，該至少一種胺包含一具有化學式(I)之胺： $N-R_1R_2R_3$  (I)，其中 $R_1$ 是選擇性地被OH或 $NH_2$ 取代之 $C_1-C_8$ 烷基， $R_2$ 是H或選擇性地被OH取代之 $C_1-C_8$ 烷基，以及 $R_3$ 是選擇性地被OH取代之 $C_1-C_8$ 烷基，且該至少一種胺是呈一從該組成物之大約0.001 wt%至大約0.15 wt%的量；以及

水。

**【請求項6】** 如請求項5的組成物，其中該至少一種含氟酸是該組成物之至多大約0.5 wt%。

**【請求項7】** 如請求項5的組成物，其中該至少一種氧化劑是從該組成物之大約6 wt%至大約10 wt%。

**【請求項8】** 如請求項5的組成物，其中該至少一種有機酸或其酸酐包含乙酸及乙酸酐，且該乙酸及乙酸酐的總量是從該組成物之大約30 wt%至大約90 wt%。

**【請求項9】** 如請求項8的組成物，其中該乙酸及乙酸酐的總量是從該組成物之大約60 wt%至大約80 wt%。

**【請求項10】** 如請求項5的組成物，其中該至少一種聚合化萘磺酸是從該組成物之大約0.005 wt%至大約0.05 wt%。

**【請求項11】** 如請求項5的組成物，其中該至少一種胺是從該組成物之大約0.005 wt%至大約0.05 wt%。

**【請求項12】** 如請求項5的組成物，進一步包含一無機酸。