



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119452457 A

(43) 申请公布日 2025. 02. 14

(21) 申请号 202380046390.3

(22) 申请日 2023.03.30

(30) 优先权数据

63/365,154 2022.05.23 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2023/065163 2023.03.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/230394 EN 2023.11.30

(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 吴爱萍

(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.

H01L 21/3213 (2006.01)

权利要求书9页 说明书26页 附图1页

(54) 发明名称

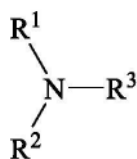
用于多晶硅挖掘的配制碱化学品

(57) 摘要

所公开和要求保护的主体涉及能够选择性地去除硅膜而同时最小化氧化物膜的蚀刻速率的蚀刻组合物,以及使用所述组合物制造半导体器件的方法。

1. 一种蚀刻组合物,其包含:
 - A. 一种或多种水性溶剂;
 - B. 一种或多种烷醇胺;
 - C. 一种或多种季铵氢氧化物;和
 - D. 一种或多种含硅化合物。
2. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其中所述一种或多种水性溶剂包含水。
3. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其中所述一种或多种水性溶剂包含约35重量%至约65重量%的水。

4. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其中所述一种或多种水性溶剂由水组成。
5. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其中所述一种或多种水性溶剂实质上由水组成。
6. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其中所述一种或多种烷醇胺包含式I的烷醇胺:



其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地选自:

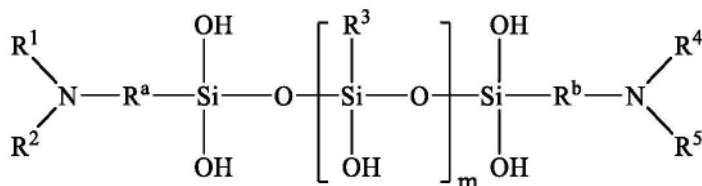
- (a) 氢,
 - (b1) C_1 - C_{20} 直链烷基基团,
 - (b2) C_4 - C_{20} 支链烷基基团,
 - (b3) C_3 - C_{20} 环烷基基团;
 - (c) 未取代的 C_2 - C_{20} 烷基醚基团;
 - (d) C_1 - C_{20} 烷醇基团;
 - (e) -OH基团取代的 C_2 - C_{20} 烷基醚基团,和
- 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 中的至少一个必须是(d)或(e)。
7. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其中所述一种或多种式I的烷醇胺包含单乙醇胺(MEA)。
 8. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其中所述一种或多种式I的烷醇胺包含约20.0重量%至约70.0重量%的单乙醇胺(MEA)。
 9. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其中所述一种或多种式I的烷醇胺实质上由单乙醇胺(MEA)组成。
 10. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其中所述一种或多种式I的烷醇胺由单乙醇胺(MEA)组成。
 11. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其中所述一种或多种季铵氢氧化物包含ETMAH和TMAH中的一种或多种。
 12. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其中所述一种或多种季铵氢氧化物包含约0.1重量%至约3重量%的净ETMAH。
 13. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其中所述一种或多种季铵氢氧化物实质上由ETMAH组成。
 14. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其中所述一种或多种季铵氢氧化物由ETMAH组成。

15. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其中所述一种或多种季铵氢氧化物包含约0.1重量%至约3重量%的净TMAH。

16. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其中所述一种或多种季铵氢氧化物基本上由TMAH组成。

17. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其中所述一种或多种季铵氢氧化物由TMAH组成。

18. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其中所述一种或多种含硅化合物包含式II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 至 C_{10} 直链烷基基团、氟取代的 C_1 至 C_{10} 直链烷基基团、含氮基团、含氧基团、 C_3 至 C_{10} 支链烷基基团、 C_3 至 C_{10} 环烷基基团、 C_5 至 C_{12} 芳基基团、 C_2 至 C_{10} 直链或支链烯基基团和 C_2 至 C_{10} 直链或支链炔基基团、 $-\text{Si}-\text{OH}$,和

(iii) R^a 和 R^b 各自独立地选自 C_1 至 C_{10} 直链烷基基团、 C_3 至 C_{10} 支链烷基基团、 C_3 至 C_{10} 环烷基基团、 C_5 至 C_{12} 芳基基团、 C_2 至 C_{10} 直链或支链烯基基团和 C_2 至 C_{10} 直链或支链炔基基团、 $-\text{Si}-\text{NH}-\text{C}_1-\text{C}_{10}$ 烷基、 $-\text{Si}-\text{OH}$ 取代的 C_1-C_{10} 烷基。

19. 如权利要求1所述的组合物,其中在所述式II的化合物中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 中的每一个是相同的。

20. 如权利要求1所述的组合物,其中在所述式II的化合物中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 中的每一个是氢。

21. 如权利要求1所述的组合物,其中在所述式II的化合物中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 中的至少一个是除氢以外的基团。

22. 如权利要求1所述的组合物,其中在所述式II的化合物中, m 为0。

23. 如权利要求1所述的组合物,其中所述组合物包含约0.15重量%至约2.0重量%的净的所述一种或多种式II的化合物。

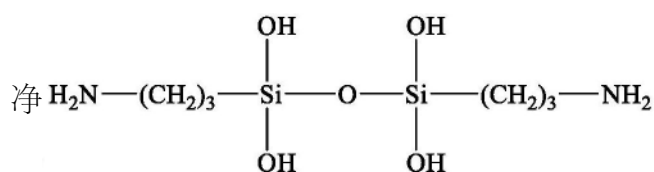
24. 如权利要求1所述的组合物,其中所述组合物包含约0.25重量%至约1.5重量%的净的所述一种或多种式II的化合物。

25. 如权利要求1所述的组合物,其中所述组合物包含约0.325重量%的净的所述一种或多种式II的化合物。

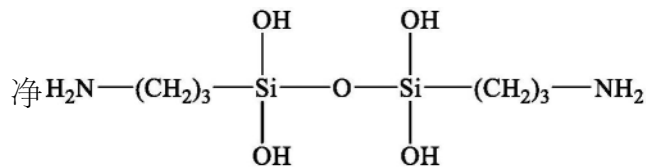
26. 如权利要求1所述的组合物,其中所述组合物包含约0.65重量%的净的所述一种或多种式II的化合物。

27. 如权利要求1所述的组合物,其中所述组合物包含约1.0重量%的净的所述一种或多种式II的化合物。

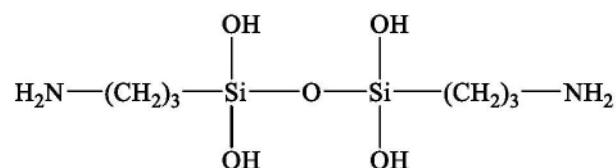
28. 如权利要求1所述的组合物,其中所述组合物包含约0.15重量%至约2.0重量%的



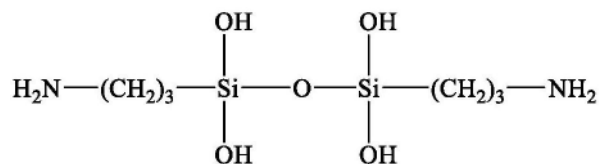
29. 如权利要求1所述的组合物,其中所述组合物包含约0.25重量%至约1.5重量%的



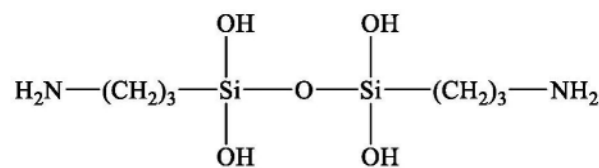
30. 如权利要求1所述的组合物,其中所述组合物包含约0.325重量%的净



31. 如权利要求1所述的组合物,其中所述组合物包含约0.65重量%的净

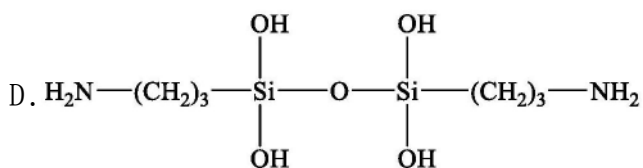


32. 如权利要求1所述的组合物,其中所述组合物包含约1.0重量%的净



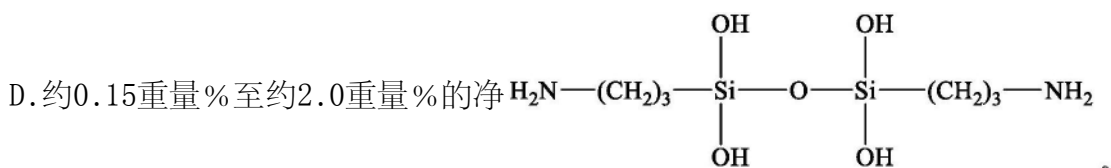
33. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其包含:

- A. 水;
- B. 单乙醇胺 (MEA);
- C. 乙基三甲基氢氧化铵 (ETMAH); 和



34. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其包含:

- A. 约35重量%至约60重量%的水;
- B. 约20.0重量%至约70.0重量%的单乙醇胺 (MEA);
- C. 约0.1重量%至约3重量%的乙基三甲基氢氧化铵 (ETMAH); 和



35. 如权利要求1所述的组合物,其中所述组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。

36. 如权利要求1所述的组合物,其中所述组合物还包含一种或多种选自烷二醇、多元醇、二醇、烷氧基醇、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的含羟基水混溶性溶剂。

37. 如权利要求1所述的组合物,其中所述组合物还包含一种或多种硅酸。

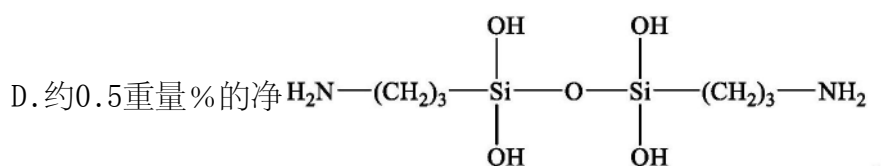
38. 如权利要求1所述的组合物,其中所述组合物还包含一种或多种表面活性剂。

39. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其包含:

A. 约52.6重量%的水;

B. 约46.5重量%的单乙醇胺(MEA);

C. 约0.4重量%的净乙基三甲基氢氧化铵(ETMAH);和

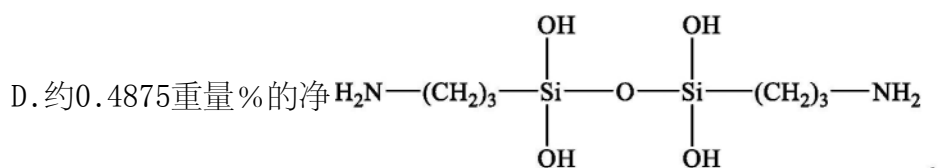


40. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其包含:

A. 约52.6125重量%的水;

B. 约46.5重量%的单乙醇胺(MEA);

C. 约0.4重量%的净乙基三甲基氢氧化铵(ETMAH);和

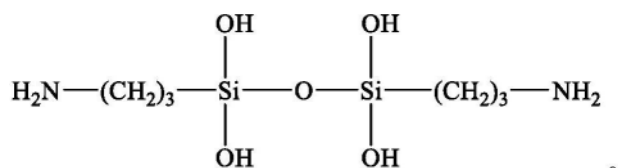


41. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其包含:

A. 约39重量%的水;

B. 约60重量%的单乙醇胺(MEA);

C. 约0.4重量%的净乙基三甲基氢氧化铵(ETMAH);和D. 约0.5重量%的净

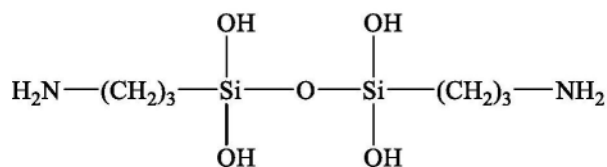


42. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其包含:

A. 约39.1125重量%的水;

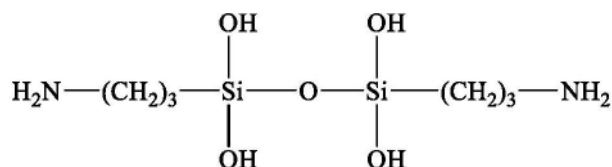
B. 约60重量%的单乙醇胺(MEA);

C. 约0.4重量%的净乙基三甲基氢氧化铵(ETMAH);和D. 约0.4875重量%的净



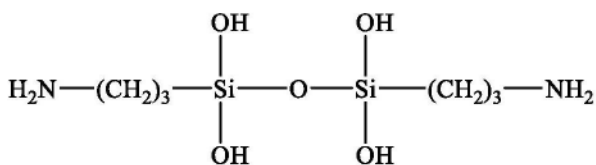
43. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其包含:

- A. 约29重量%的水;
- B. 约70重量%的单乙醇胺(MEA);
- C. 约0.4重量%的净乙基三甲基氢氧化铵(ETMAH); 和D. 约0.5重量%的净



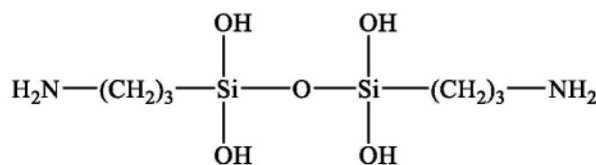
44. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其包含:

- A. 约29.1125重量%的水;
- B. 约70重量%的单乙醇胺(MEA);
- C. 约0.4重量%的净乙基三甲基氢氧化铵(ETMAH); 和D. 约0.4875重量%的净



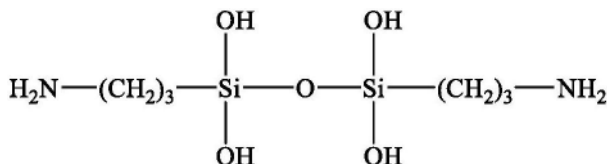
45. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其包含:

- A. 约22.6重量%的水;
- B. 约76.5重量%的单乙醇胺(MEA);
- C. 约0.4重量%的净乙基三甲基氢氧化铵(ETMAH); 和D. 约0.5重量%的净



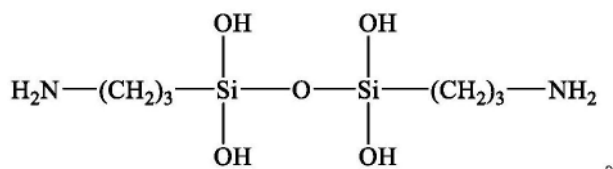
46. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其包含:

- A. 约22.6125重量%的水;
- B. 约76.5重量%的单乙醇胺(MEA);
- C. 约0.4重量%的净乙基三甲基氢氧化铵(ETMAH); 和D. 约0.4875重量%的净



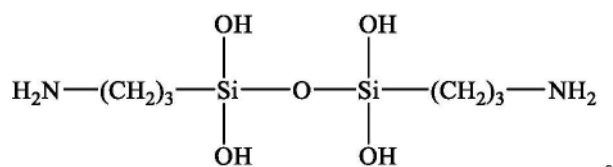
47. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其包含:

- A. 约53重量%的水;
- B. 约46重量%的单乙醇胺(MEA);
- C. 约0.4重量%的净乙基三甲基氢氧化铵(ETMAH); 和D. 约0.6重量%的净



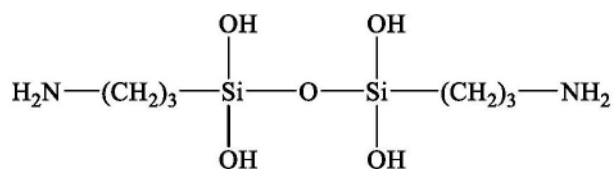
48. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其包含:

- A. 约52.95重量%的水;
- B. 约46重量%的单乙醇胺(MEA);
- C. 约0.4重量%的净乙基三甲基氢氧化铵(ETMAH); 和D. 约0.65重量%的净



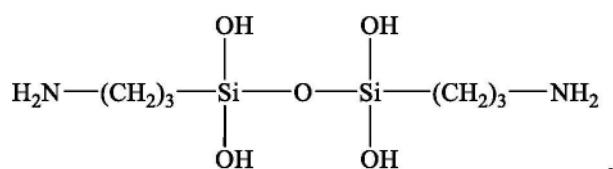
49. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其包含:

- A. 约53.6重量%的水;
- B. 约45重量%的单乙醇胺(MEA);
- C. 约0.4重量%的净乙基三甲基氢氧化铵(ETMAH); 和D. 约1重量%的净



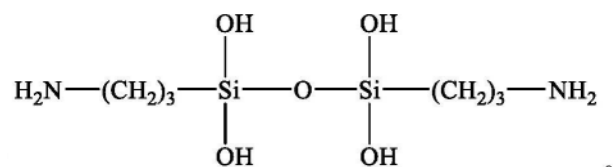
50. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其包含:

- A. 约53.625重量%的水;
- B. 约45重量%的单乙醇胺(MEA);
- C. 约0.4重量%的净乙基三甲基氢氧化铵(ETMAH); 和D. 约0.975重量%的净



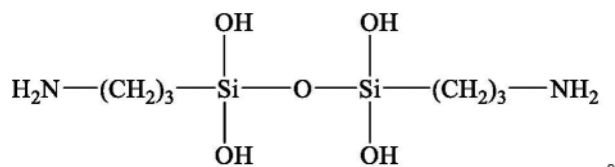
51. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其包含:

- A. 约52重量%的水;
- B. 约46.5重量%的单乙醇胺(MEA);
- C. 约1重量%的净乙基三甲基氢氧化铵(ETMAH); 和D. 约0.5重量%的净



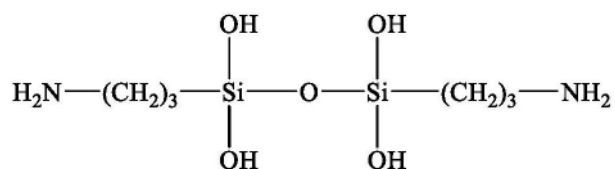
52. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其包含:

- A. 约52.0125重量%的水;
- B. 约46.5重量%的单乙醇胺(MEA);
- C. 约1重量%的净乙基三甲基氢氧化铵(ETMAH); 和D. 约0.4875重量%的净



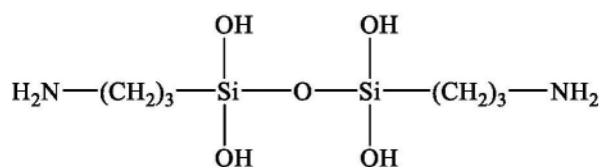
53. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其包含:

- A. 约51重量%的水;
- B. 约46.5重量%的单乙醇胺(MEA);
- C. 约2重量%的净乙基三甲基氢氧化铵(ETMAH); 和D. 约0.5重量%的净



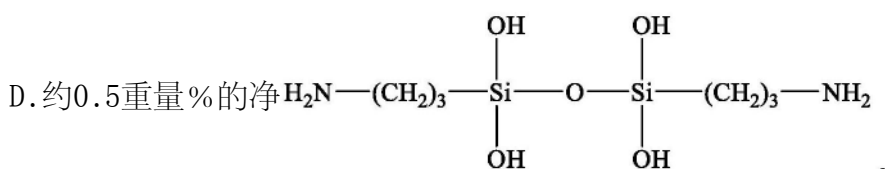
54. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其包含:

- A. 约51.0125重量%的水;
- B. 约46.5重量%的单乙醇胺(MEA);
- C. 约2重量%的净乙基三甲基氢氧化铵(ETMAH); 和D. 约0.4875重量%的净



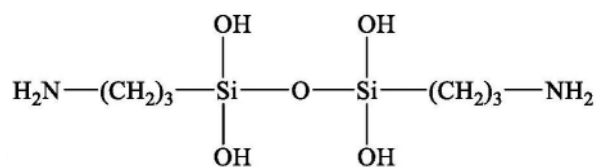
55. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其包含:

- A. 约52.5重量%的水;
- B. 约45重量%的单乙醇胺(MEA);
- C. 约2重量%的净四甲基氢氧化铵(TMAH); 和



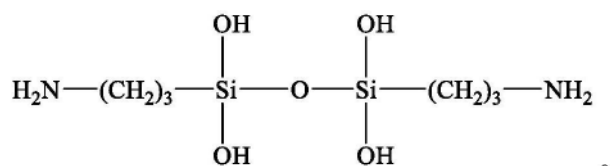
56. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其包含:

- A. 约52.514重量%的水;
- B. 约45重量%的单乙醇胺(MEA);
- C. 约2重量%的净四甲基氢氧化铵(TMAH); 和D. 约0.486重量%的净



57. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其包含:

- A. 约47.5重量%的水;
- B. 约50重量%的单乙醇胺(MEA);
- C. 约2重量%的净四甲基氢氧化铵(TMAH); 和D. 约0.5重量%的净

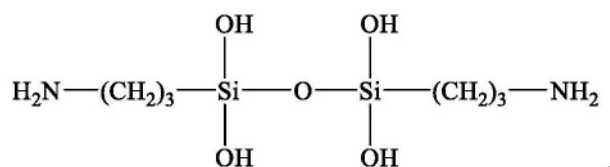


58. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其包含:

A. 约47.514重量%的水;

B. 约50重量%的单乙醇胺(MEA);

C. 约2重量%的净四甲基氢氧化铵(TMAH); 和D. 约0.5重量%的净

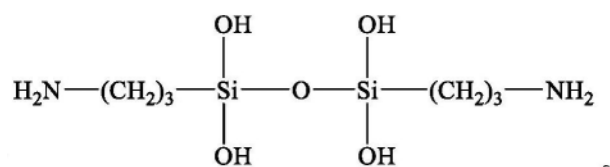


59. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其包含:

A. 约42.5重量%的水;

B. 约55重量%的单乙醇胺(MEA);

C. 约2重量%的净四甲基氢氧化铵(TMAH); 和D. 约0.486重量%的净

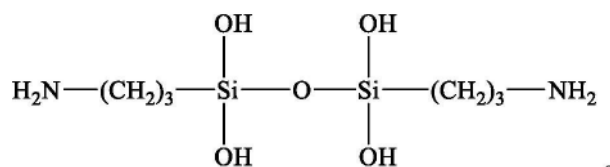


60. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其包含:

A. 约42.514重量%的水;

B. 约55重量%的单乙醇胺(MEA);

C. 约2重量%的净四甲基氢氧化铵(TMAH); 和D. 约0.486重量%的净



61. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其包含:

A. 约37.5重量%的水;

B. 约60重量%的单乙醇胺(MEA);

C. 约2重量%的净四甲基氢氧化铵(TMAH); 和

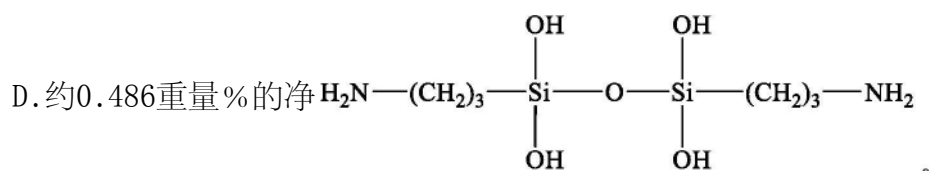
D. 约0.5重量%的净 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{OH}}{\overset{\text{OH}}{\text{Si}}}-\text{O}-\underset{\text{OH}}{\overset{\text{OH}}{\text{Si}}}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$

62. 如权利要求1所述的蚀刻组合物,其包含:

A. 约37.514重量%的水;

B. 约60重量%的单乙醇胺(MEA);

C. 约2重量%的净四甲基氢氧化铵(TMAH); 和



63. 如权利要求1-61中任一项所述的组合物,其中所述组合物的硅相对于氧化硅的蚀刻选择性为约2700。

64. 如权利要求1-61中任一项所述的组合物,其中所述组合物的硅相对于氧化硅的蚀刻选择性为约2500或更高。

65. 如权利要求1-61中任一项所述的组合物,其中所述组合物的硅相对于氧化硅的蚀刻选择性为约2250或更高。

66. 如权利要求1-61中任一项所述的组合物,其中所述组合物的硅相对于氧化硅的蚀刻选择性为约2000或更高。

67. 如权利要求1-61中任一项所述的组合物,其中所述组合物的硅相对于氧化硅的蚀刻选择性为约1500或更高。

68. 如权利要求1-61中任一项所述的组合物,其中所述组合物的硅相对于氧化硅的蚀刻选择性为约1250或更高。

69. 如权利要求1-61中任一项所述的组合物,其中所述组合物的硅相对于氧化硅的蚀刻选择性为约1000或更高。

70. 如权利要求1-3中任一项所述的组合物,其中所述组合物的硅相对于氧化硅的蚀刻选择性为约500或更高。

71. 如权利要求1-3中任一项所述的组合物,其中所述组合物的硅相对于氧化硅的蚀刻选择性为约300或更高。

72. 一种在包含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硅的蚀刻速率的方法,所述方法包括以下步骤:

a. 使包含硅和二氧化硅的所述半导体衬底与如权利要求1-70中任一项所述的组合物接触;和

b. 在至少部分地去除硅之后冲洗半导体器件。

73. 如权利要求71所述的方法,还包括干燥所述半导体器件的步骤。

74. 如权利要求71所述的方法,其中所述接触步骤在约25℃至约90℃的温度下进行。

用于多晶硅挖掘的配制碱化学品

背景

技术领域

[0002] 所公开和要求保护的主体涉及蚀刻组合物,且更具体地,涉及能够选择性地去除硅膜而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,以及涉及制造半导体的方法,其包括使用该蚀刻组合物的蚀刻工艺。

背景技术

[0003] 随着半导体器件变得更高度集成化,半导体器件的可靠性和电特征更容易发生构成半导体器件的层的损坏或变形。因此,当使用蚀刻剂选择性地蚀刻处理以去除特定材料层时,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,并且蚀刻处理产生更少的副产物以减少工艺缺陷。

[0004] 在3D NAND闪存器件制造中,随着氮化物/氧化物交替层的数量增加,高深宽比(HAR)沟道蚀刻挑战了当前等离子体蚀刻技术的物理限制。为了克服这些挑战,工艺流程已经从单个堆叠转变为多个堆叠(例如,2个64层的层面以提供等效的128层阵列)。图1示出了双堆叠工艺。在层面1的HAR沟道蚀刻后,垂直沟道用牺牲材料填充。层面2过程在层面1的顶部进行,即氮化物/氧化物沉积和沟道蚀刻。最终,去除填充材料,使得可以实现2X层的HAR沟道蚀刻。所公开和要求保护的主体可以在这些处理中用作用于多晶硅去除的湿式蚀刻剂。

[0005] 用于消除在具有高的硅对氧化硅选择性的蚀刻工艺之后产生的金字塔形Si蚀刻残留物的湿蚀刻剂组合物是已知的。例如,美国专利申请公开号2017/0145311描述了可以选择性地蚀刻某些晶面或进行晶体取向选择性湿蚀刻并提供平坦底部的蚀刻组合物。美国专利申请公开号2020/0157422描述了各种氧化物抑制剂,其可以显著地抑制碱性湿化学蚀刻制剂中的氧化物蚀刻速率并表现出高的硅对氧化硅选择性。

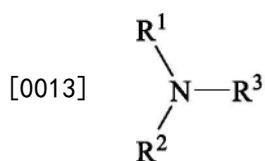
[0006] 尽管有这些已知的材料,并且具有如此高的集成度,但3D NAND制造中选择性硅牺牲去除的材料选择性要求变得更加关键--到了期望有效地保留 SiO_x 层不变而同时蚀刻硅层的程度。因此,本领域需要进一步抑制 SiO_x 蚀刻速率以实现甚至更高的硅对 SiO_x 的选择性。

发明内容

[0007] 在一个方面,所公开和要求保护的主体提供了用于从微电子器件上相对于氧化硅选择性除去硅的蚀刻组合物,其包含:

- [0008] A.一种或多种水性溶剂;
- [0009] B.一种或多种烷醇胺;
- [0010] C.一种或多种季铵氢氧化物("QAH");和
- [0011] D.一种或多种含硅化合物(其在本文中也可称为有机硅化合物)。

[0012] 可用于所公开和要求保护的主题的烷醇胺包括一个或多个烷醇基团和一个或多个胺基团。可用于所公开和要求保护的主题的烷醇胺的结构具有式I:



[0014] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地选自:

[0015] (a) 氢,

[0016] (b1) C_1 - C_{20} 直链烷基基团,

[0017] (b2) C_4 - C_{20} 支链烷基基团,

[0018] (b3) C_3 - C_{20} 环烷基基团;

[0019] (c) 未取代的 C_2 - C_{20} 烷基醚基团;

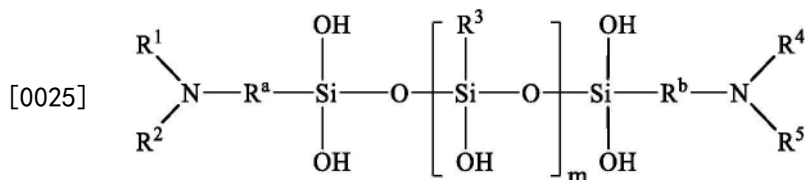
[0020] (d) C_1 - C_{20} 烷醇基团;

[0021] (e) -OH基团取代的 C_2 - C_{20} 烷基醚基团;且

[0022] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 中的至少一个必须是(d)或(e)。

[0023] 具有一个烷醇基团的烷醇胺可存在于该公开和要求保护的主题的组合物中。可以与具有两个或更多个烷醇基团的烷醇胺组合使用的具有一个烷醇基团的烷醇胺的实例包括单乙醇胺(MEA)、N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、异丙醇胺、2-氨基-1-丙醇、3-氨基-1-丙醇、2-氨基-1-丁醇、异丁醇胺、2-氨基-2-乙氧基丙醇、2-氨基-2-乙氧基乙醇。

[0024] 在一些实施方式中,含硅化合物具有式II:



[0026] 其中:

[0027] (i) $m=0-20$,

[0028] (ii) R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立地选自氢、 C_1 至 C_{10} 直链烷基基团、氟取代的 C_1 至 C_{10} 直链烷基基团、含氮基团、含氧基团、 C_3 至 C_{10} 支链烷基基团、 C_3 至 C_{10} 环烷基基团、 C_5 至 C_{12} 芳基基团、 C_2 至 C_{10} 直链或支链烯基基团和 C_2 至 C_{10} 直链或支链炔基基团、 $-\text{OH}$,和

[0029] (iii) R^a 和 R^b 各自独立地选自 C_1 至 C_{10} 直链烷基基团、 C_3 至 C_{10} 支链烷基基团、 C_3 至 C_{10} 环烷基基团、 C_5 至 C_{12} 芳基基团、 C_2 至 C_{10} 直链或支链烯基基团和 C_2 至 C_{10} 直链或支链炔基基团、 $-\text{NH}-\text{C}_1-\text{C}_{10}$ 烷基、 $-\text{OH}$ 取代的 C_1 - C_{10} 烷基。

[0030] 所公开和要求保护的主题的实施方式可以单独使用或彼此组合使用。

附图说明

[0031] 被包括以提供对所公开主题的进一步理解的并且被并入本说明书中并构成其一部分的附图示出了所公开主题的实施方式,并且与说明书一起用于解释所公开主题的原理。在附图中:

[0032] 图1示出了使用双堆叠的HAR垂直沟道蚀刻的3D NAND工艺流程。

具体实施方式

[0033] 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,在此通过引用并入本文,其程度如同每篇参考文献单独地且具体地指出通过引用并入本文,并且在本文中整体阐述。

[0034] 除非本文另有说明或与上下文明显矛盾,否则在描述所公开和要求保护的主题的上下文中(特别是在以下权利要求的上下文中),术语“一”和“一个”和“该”以及类似指代的使用应被解释为涵盖单数和复数。除非另有说明,否则术语“包含”、“具有”、“包括”和“含有”应被解释为开放式术语(即,意味着“包括但不限于”)。除非本文另有说明,否则本文中对数值范围的叙述仅旨在用作单独提及落入该范围内的每个单独值的简写方法,并且每个单独值并入本说明书中,如同其在本文中单独叙述一样。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可以以任何合适的顺序进行。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说明所公开和要求保护的主体,并且不对所公开和要求保护的主体范围构成限制,除非另有要求。说明书中的任何语言都不应被解释为指示任何未要求保护的元素对于所公开和要求保护的主体实践是必不可少的。

[0035] 本文描述了本公开和要求保护的主体优选实施方式,包括发明人已知用于实施所公开和要求保护的主体最佳模式。在阅读前述说明书后,那些优选实施方式的变化对于本领域普通技术人员而言可以变得显而易见。发明人期望本领域技术人员适当地采用这些变化,并且发明人意图以不同于本文具体描述的方式实践所公开和要求保护的主体。因此,本公开和要求保护的主体包括适用法律允许的所附权利要求中所述主体的所有修改和等同物。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体涵盖上述元件在其所有可能变型中的任何组合。

[0036] 所公开和要求保护的主体总体上涉及可用于在其制造期间从其上具有硅和氧化硅材料的微电子器件相对于氧化硅选择性去除硅的组合物。

[0037] 为了便于参考,“微电子装置”或“半导体衬底”对应于半导体晶片、平板显示器、相变存储器装置、太阳能面板和其他产品,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。微电子装置或半导体衬底可包括低k介电材料、阻挡材料和金属(如AlCu合金、W、Ti、TiN),以及其上的其它材料。

[0038] 如本文所定义的,“低k介电材料”对应于在分层微电子器件中用作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介电材料可以具有变化的密度和变化的孔隙率。

[0039] 如本文所定义的,术语“阻挡材料”对应于本领域中用于密封金属线(例如,铜互连)以最小化所述金属(例如,铜)扩散到介电材料中的任何材料。优选的阻挡层材料包括

钽、钛、钨、钨和其它难熔金属及其氮化物和硅化物。

[0040] “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%，且最优选小于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%。

[0041] 如本文所用，术语“约”和“大约”各自旨在对应于所陈述值的±5%。

[0042] 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的酸和15g的稀释剂。

[0043] 除了共价键的连接点的已知和理解的表示之外，符号“—|—”也旨在表示共价键的连接点。

[0044] 在所有这样的组合物(其中组合物的具体组分参考包括零下限的重量百分比范围来讨论)中，应当理解，在组合物的各种具体实施方式中可以存在或不存在这样的组分，并且在其中存在这样的组分的情况下，它们可以以低至0.001重量%的浓度存在，基于其中使用这样的组分的组合物的总重量。应注意，除非另有说明，否则组分的所有定义的重量百分比均基于组合物的总重量。此外，除非另有说明，否则所有重量百分比都是“净的”，这意味着它们不包括添加到组合物中时它们存在于其中的水性组合物。任何提及“至少一个”可以被“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”及“至少三个”和“三个或更多个”等。

[0045] 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，其包括组分(A)、(B)、(C)和(D)，或基本上由组分(A)、(B)、(C)和(D)组成，或由组分(A)、(B)、(C)和(D)组成。在一些方面，蚀刻组合物可以包括其他成分。在一些实施方式中，本文公开的蚀刻组合物被配制为不含或基本上不含以下化学化合物中的至少一种：酸(无机和有机)、氧化剂、过氧化氢和其他过氧化物、铵离子、卤离子(例如，氟离子、氯离子)、无机碱、含金属化学品、还原剂、羟胺、羟胺衍生物、偕胺肟(amidoxime)化合物和研磨剂。

[0046] 在进一步的实施方式中，蚀刻组合物基本上由不同浓度的(A)、(B)、(C)和(D)组成。在这样的实施方式中，(A)、(B)、(C)和(D)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他成分。

[0047] 在另一个实施方式中，蚀刻组合物由不同浓度的(A)、(B)、(C)和(D)组成。在这样的实施方式中，(A)、(B)、(C)和(D)的组合量等于或大致等于100重量%，但可以包括其它少量和/或痕量的杂质，所述杂质以使得不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式中，蚀刻组合物可以含有2重量%或更少的杂质。在另一个实施方式中，蚀刻组合物可以含有1重量%或更少的杂质。在进一步的实施方式中，蚀刻组合物可以含有0.05重量%或更少的杂质。

[0048] 当以重量%提及本文所述的本发明组合物的组成时，应理解，在任何情况下，包括非必要组分(如杂质)的所有组分的重量%均不应累加超过100重量%。在“基本上由所述的组分组成”的组合物中，此类组分可总计达组合物的100重量%或可总计小于100重量%。当组分合计小于100重量%时，这种组合物可包括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式中，蚀刻组合物可含有2重量%或更少的杂质。在另一个实施方式中，蚀刻组合物可含有1重量%或更少的杂质。在进一步的实施方式中，蚀刻组合物可含有0.05重量%或更少的杂质。在其他这样的实施方式中，所述成分可以占至少90重量%，更优选至

少95重量%，更优选至少99重量%，更优选至少99.5重量%，最优选至少99.9重量%，并且可以包括不实质影响蚀刻组合物性能的其他成分。否则，如果不存在显著的非必需杂质组分，应理解所有必需组成组分的组合将基本上总计达100重量%。

[0049] 组合物

[0050] 如上所述，所公开和要求保护的主体涉及蚀刻组合物，其包括(A)、(B)、(C)和(D)，或基本上由(A)、(B)、(C)和(D)组成，或由(A)、(B)、(C)和(D)组成。在一些方面，蚀刻组合物可以包括其他成分。

[0051] 组分A:水性溶剂

[0052] 本发明的蚀刻组合物是水基的并且包括水。在所公开和要求保护的主体中，水以各种方式起作用，如，例如溶解组合物的一种或多种组分、作为组分的载体、作为去除残余物的助剂、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。

[0053] 在一些实施方式中，水性溶剂包括水。在该实施方式的进一步方面，水性溶剂基本上由水组成。在该实施方式的进一步方面，水性溶剂由水组成。

[0054] 水以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：蚀刻组合物的约1重量%至约65重量%。在一个实施方式中，组合物包括约1重量%至约65重量%的水。在一个实施方式中，组合物包括约5重量%至约65重量%的水。在一个实施方式中，组合物包括约10重量%至约65重量%的水。在一个实施方式中，组合物包括约15重量%至约65重量%的水。在一个实施方式中，组合物包括约20重量%至约65重量%的水。在一个实施方式中，组合物包括约25重量%至约65重量%的水。在一个实施方式中，组合物包含约30重量%至约65重量%的水。在一个实施方式中，组合物包括约35重量%至约65重量%的水。在一个实施方式中，组合物包括约40重量%至约65重量%的水。在一个实施方式中，组合物包括约45重量%至约65重量%的水。

[0055] 在一个实施方式中，组合物包括约1重量%至约55重量%的水。在一个实施方式中，组合物包括约5重量%至约55重量%的水。在一个实施方式中，组合物包括约10重量%至约55重量%的水。在一个实施方式中，组合物包括约15重量%至约55重量%的水。在一个实施方式中，组合物包括约20重量%至约55重量%的水。在一个实施方式中，组合物包括约25重量%至约55重量%的水。在一个实施方式中，组合物包括约30重量%至约55重量%的水。在一个实施方式中，组合物包括约35重量%至约55重量%的水。在一个实施方式中，组合物包括约40重量%至约55重量%的水。在一个实施方式中，组合物包括约45重量%至约55重量%的水。

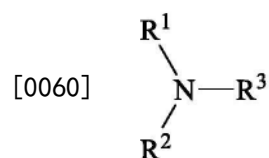
[0056] 在一个实施方式中，组合物包括约30重量%的水。在一个实施方式中，组合物包括约35重量%的水。在一个实施方式中，组合物包括约40重量%的水。在一个实施方式中，组合物包括约45重量%的水。在一个实施方式中，组合物包括约50重量%的水。在一个实施方式中，组合物包括约51重量%的水。在一个实施方式中，组合物包括约52重量%的水。在一个实施方式中，组合物包括约53重量%的水。在一个实施方式中，组合物包含约54重量%的水。在一个实施方式中，组合物包括约55重量%的水。在一个实施方式中，组合物包括约56重量%的水。在一个实施方式中，组合物包括约57重量%的水。在一个实施方式中，组合物包括约58重量%的水。在一个实施方式中，组合物包括约59重量%的水。在一个实施方式

中,组合物包括约60重量%的水。

[0057] 在其它实施方式中,水可以由以下重量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、50、55、60、65、70和75。所公开和要求保护的主题的再其他优选实施方式可以包括达到其他成分的所需重量百分比的量的水。

[0058] 组分B:烷醇胺

[0059] 如上所述,所公开和要求保护的组合物包括一种或多种烷醇胺,所述烷醇胺包括一个或多个烷醇基团和一个或多个胺基团。可用于所公开和要求保护的主题的烷醇胺的结构具有式I:



[0061] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地选自:

[0062] (a) 氢,

[0063] (b1) C_1 - C_{20} 直链烷基基团,

[0064] (b2) C_4 - C_{20} 支链烷基基团,

[0065] (b3) C_3 - C_{20} 环烷基基团;

[0066] (c) 未取代的 C_2 - C_{20} 烷基醚基团;

[0067] (d) C_1 - C_{20} 烷醇基团;

[0068] (e) 被-OH基团取代的 C_2 - C_{20} 烷基醚基团;和

[0069] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 中的至少一个必须是(d)或(e)。

[0070] 在一个实施方式中,一种或多种烷醇胺包括两种或更多种烷醇胺的混合物。在该实施方式的进一步方面,一种或多种烷醇胺包括三种或更多种烷醇胺的混合物。在该实施方式的进一步方面,一种或多种烷醇胺、两种或更多种烷醇胺或者三种或更多种烷醇胺包括一种或多种含醚的烷醇胺。在该实施方式的进一步方面,一种或多种烷醇胺由两种烷醇胺的混合物组成。在该实施方式的进一步方面,一种或多种烷醇胺由三种烷醇胺的混合物组成。

[0071] 在一个实施方式中,(b1)是 C_1 - C_{15} 直链烷基基团。在另一个实施方式中,(b1)是 C_1 - C_{10} 直链烷基基团。在另一个实施方式中,(b1)是 C_1 - C_7 直链烷基基团。在另一个实施方式中,(b1)是 C_1 - C_5 直链烷基基团。在另一个实施方式中,(b1)是 C_1 - C_4 直链烷基基团。在另一个实施方式中,(b1)是 C_1 - C_3 直链烷基基团。在另一个实施方式中,(b1)是 C_1 - C_2 直链烷基基团。在另一个实施方式中,(b1)是 C_5 直链烷基基团。在另一个实施方式中,(b1)是 C_4 直链烷基基团。在另一个实施方式中,(b1)是 C_3 直链烷基基团。在另一个实施方式中,(b1)是 C_2 直链烷基基团。在另一个实施方式中,(b1)是 C_1 直链烷基基团。

[0072] 在一个实施方式中,(b2)是 C_4 - C_{15} 支链烷基基团。在另一个实施方式中,(b2)是 C_4 - C_{10} 支链烷基基团。在另一个实施方式中,(b2)是 C_4 - C_7 支链烷基基团。在另一个实施方式中,(b2)是 C_4 - C_5 支链烷基基团。在另一个实施方式中,(b2)是 C_8 支链烷基基团。在另一个实施方式中,(b2)是 C_7 支链烷基基团。在另一个实施方式中,(b2)是 C_6 支链烷基基团。在另一个实施方式中,(b2)是 C_5 支链烷基基团。在另一个实施方式中,(b2)是 C_4 支链烷基基团。

[0073] 在一个实施方式中, (b3) 是 C_3 - C_{15} 环烷基基团。在另一个实施方式中, (b3) 是 C_3 - C_{10} 环烷基基团。在另一个实施方式中, (b3) 是 C_3 - C_7 环烷基基团。在另一个实施方式中, (b3) 是 C_3 - C_5 环烷基基团。在另一个实施方式中, (b3) 是 C_3 - C_4 环烷基基团。在另一个实施方式中, (b3) 是 C_6 环烷基基团。在另一个实施方式中, (b3) 是 C_5 环烷基基团。在另一个实施方式中, (b3) 是 C_4 环烷基基团。在另一个实施方式中, (b3) 是 C_3 环烷基基团。

[0074] 烷基醚基团(c) 包括(i) C_2 - C_{20} 直链烷基基团, (ii) C_4 - C_{20} 支链烷基基团和(iii) C_3 - C_{20} 环烷基基团, 其中(i)、(ii)和(iii)在相应的烷基基团内具有氧原子(连接在碳之间)。在(i)、(ii)和(iii)中, 碳的总数为2至20, 或2至15, 或2至10, 或2至7, 或2至5, 或2至4, 或2至3个碳

[0075] 烷醇基团(d) 包括(i) C_1 - C_{20} 直链烷基基团, (ii) C_4 - C_{20} 支链烷基基团和(iii) C_3 - C_{20} 环烷基基团。在(i)、(ii)和(iii)中, 在结构适当的情况下, 碳的总数为1至20, 或2至15, 或2至10, 或2至7, 或2至5, 或2至4, 或2至3个碳, 并且进一步具有至少一个与烷基基团中的碳连接的-(R)(R)-OH, 其中每个R独立地是H或烷基基团(如刚才所定义的, 具有比它是其中一部分的 R^1 、 R^2 或 R^3 基团少的碳)。

[0076] 被-OH基团取代的烷基醚基团(e) 包括(i) C_2 - C_{20} 直链烷基基团, (ii) C_4 - C_{20} 支链烷基基团和(iii) C_3 - C_{20} 环烷基基团, 其中(i)、(ii)和(iii)在烷基基团内具有氧原子(连接在碳之间)。在(i)、(ii)和(iii)中, 碳的总数为2至20, 或2至15, 或2至10, 或2至7, 或2至5, 或2至4, 或2至3个碳, 并且进一步具有至少一个与烷基基团中的碳连接的-(R)(R)-OH, 其中每个R独立地为H或烷基基团(如刚才所定义的, 具有比它是其一部分的 R^1 、 R^2 或 R^3 基团少的碳)。

[0077] 含有的烷醇胺(c)或(e)被称为“含醚的烷醇胺”。优选的含醚烷醇胺具有(e)进一步具有-OH基团的烷基醚基团。对于(d)和(e)两者, 与碳连接的-(R)(R)-OH优选为可封端基团, 即两个R基团均为H。

[0078] 在一个实施方式中, 组合物包括式II的烷醇胺, 其中 R^1 和 R^2 是氢且 R^3 选自(d)和(e)。在该实施方式的进一步方面, 烷醇胺基本上由式II的烷醇胺组成, 其中 R^1 和 R^2 是氢且 R^3 选自(d)和(e)。在该实施方式的进一步方面, 烷醇胺由式II的烷醇胺组成, 其中 R^1 和 R^2 是氢且 R^3 选自(d)和(e)。

[0079] 在另一个实施方式中, 组合物包括式II的烷醇胺, 其中 R^1 是(a), R^2 是(b1)、(b2)或(b3)且 R^3 选自(d)和(e)。在该实施方式的进一步方面, 烷醇胺基本上由式II的烷醇胺组成, 其中 R^1 是(a), R^2 是(b1)、(b2)或(b3)且 R^3 选自(d)和(e)。在该实施方式的进一步方面, 烷醇胺由式II的烷醇胺组成, 其中 R^1 是(a), R^2 是(b1)、(b2)或(b3)且 R^3 选自(d)和(e)。

[0080] 在另一个实施方式中, 组合物包括式II的烷醇胺, 其中 R^1 和 R^2 是相同或不同的(b1)、(b2)或(b3), 且 R^3 选自(d)和(e)。在该实施方式的进一步方面, 烷醇胺基本上由式II的烷醇胺组成, 其中 R^1 和 R^2 是相同或不同的(b1)、(b2)或(b3), 且 R^3 选自(d)和(e)。在该实施方式的进一步方面, 烷醇胺由式II的烷醇胺组成, 其中 R^1 和 R^2 是相同或不同的(b1)、(b2)或(b3), 且 R^3 选自(d)和(e)。

[0081] 在另一个实施方式中, 组合物包括式II的烷醇胺, 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 全部是相同或不同的(d)。在该实施方式的进一步方面, 烷醇胺基本上由式II的烷醇胺组成, 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 全部是相同或不同的(d)。在该实施方式的进一步方面, 烷醇胺由式II的烷醇胺组成, 其中

R^1 、 R^2 和 R^3 全部是相同或不同的(d)。

[0082] 在另一个实施方式中,组合物包括式II的烷醇胺,其中 R^1 选自(a)、(b1)、(b2)或(b3),且 R^2 和 R^3 是相同或不同的(d)。在该实施方式的进一步方面,烷醇胺基本上由式II的烷醇胺组成,其中 R^1 选自(a)、(b1)、(b2)或(b3),且 R^2 和 R^3 是相同或不同的(d)。在该实施方式的进一步方面,烷醇胺由式II的烷醇胺组成,其中 R^1 选自(a)、(b1)、(b2)或(b3),且 R^2 和 R^3 是相同或不同的(d)。

[0083] 在另一个实施方式中,组合物包括式II的烷醇胺,其中 R^1 选自(a)、(b1)、(b2)或(b3),且 R^2 和 R^3 是相同或不同的(e)。在该实施方式的进一步方面,烷醇胺基本上由式II的烷醇胺组成,其中 R^1 选自(a)、(b1)、(b2)或(b3),且 R^2 和 R^3 是相同或不同的(e)。在该实施方式的进一步方面,烷醇胺由式II的烷醇胺组成,其中 R^1 选自(a)、(b1)、(b2)或(b3),且 R^2 和 R^3 是相同或不同的(e)。

[0084] 如上述结构所示,在一些实施方式中,可用于所公开和要求保护的主题的组合物中的烷醇胺包括两个或更多个相同或不同(优选相同)的烷醇基团。在一些实施方式中,烷醇胺包括三个或更多个相同或不同(优选相同)的烷醇基团。

[0085] 可用于所公开和要求保护的主题的烷醇胺的实例优选地在水中混溶,且包括但不限于单乙醇胺(MEA)、氨基乙氧基乙醇、甲醇胺、N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺(TEA)、叔丁基二乙醇胺、异丙醇胺、2-氨基-1-丙醇、3-氨基-1-丙醇、2-氨基-1-丁醇、异丁醇胺、2-氨基-2-乙氧基丙醇、2-氨基-2-乙氧基乙醇及其混合物。

[0086] 单乙醇胺(MEA)、甲醇胺、2-氨基-1-丙醇、3-氨基-1-丙醇、2-氨基-1-丁醇、异丁醇胺和异丙醇胺是其中 R^1 和 R^2 是氢且 R^3 是(d)的烷醇胺的实例。N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺是其中 R^1 和 R^2 是H或b1或b2, R^3 是(d)。氨基乙氧基乙醇、2-氨基-2-乙氧基丙醇和2-氨基-2-乙氧基乙醇是其中 R^1 和 R^2 是氢且 R^3 是(e)的烷醇胺的实例。N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺(TEA)、叔丁基二乙醇胺是包括两个或更多个与 R^1 、 R^2 和/或 R^3 相同或不同(优选相同)的烷醇基团(d)的那些烷醇胺。当 R^1 和 R^2 是相同的烷醇基团时, R^3 通常选自氢或直链、支链或环状烷基。

[0087] 在一个实施方式中,一种或多种烷醇胺包括单乙醇胺(MEA)。在一个实施方式中,一种或多种烷醇胺基本上由单乙醇胺(MEA)组成。在一个实施方式中,一种或多种烷醇胺由单乙醇胺(MEA)组成。

[0088] 如上所述,在一些实施方式中,使用两种或更多种烷醇胺的混合物。因此,在该实施方式的进一步方面,至少一种烷醇胺包括两种或更多种烷醇胺的混合物。在该实施方式的进一步方面,至少一种烷醇胺由两种烷醇胺的混合物组成。

[0089] 如上所述,在一些实施方式中,使用三种或更多种烷醇胺的混合物。因此,在该实施方式的进一步方面,至少一种烷醇胺包括三种或更多种烷醇胺的混合物。在该实施方式的进一步方面,至少一种烷醇胺由三种烷醇胺的混合物组成。

[0090] 在另一个实施方式中,(i)至少一种烷醇胺,(ii)两种或更多种烷醇胺或(iii)三种或更多种烷醇胺包括至少一种含醚烷醇胺。

[0091] 在一个实施方式中,(i)至少一种烷醇胺、(ii)至少两种烷醇胺和(iii)至少三种烷醇胺选自氨基乙氧基乙醇、2-氨基-2-乙氧基丙醇、2-氨基-2-乙氧基乙醇及其混合物。

[0092] 在另一个实施方式中, (i) 至少一种烷醇胺、(ii) 至少两种烷醇胺和(iii) 至少三种烷醇胺包括单乙醇胺、异丙醇胺和2-(2-氨基乙氧基)乙醇。在该实施方式的进一步方面, 至少三种烷醇胺基本上由单乙醇胺组成, 至少三种烷醇胺由单乙醇胺、异丙醇胺和2-(2-氨基乙氧基)乙醇组成。

[0093] 在一些实施方式中, 两种或更多种烷醇胺或者三种或更多种烷醇胺的混合物包括至少一种含醚烷醇胺和至少一种或两种烷醇胺, 其中 R^1 和 R^2 是氢且 R^3 是(d)。

[0094] 在一个实施方式中, 组合物包括约20重量%至约70重量%的一种或多种烷醇胺。在一个实施方式中, 组合物包括约20重量%至约65重量%的一种或多种烷醇胺。在一个实施方式中, 组合物包括约35重量%至约60重量%的一种或多种烷醇胺。在一个实施方式中, 组合物包括约40重量%至约55重量%的一种或多种烷醇胺。在一个实施方式中, 组合物包括约45重量%至约50重量%的一种或多种烷醇胺。在一个实施方式中, 组合物包括约43重量%至约47重量%的一种或多种烷醇胺。

[0095] 在一个实施方式中, 组合物包括约20重量%的一种或多种烷醇胺。在一个实施方式中, 组合物包括约25重量%的一种或多种烷醇胺。在一个实施方式中, 组合物包括约30重量%的一种或多种烷醇胺。在一个实施方式中, 组合物包括约35重量%的一种或多种烷醇胺。在一个实施方式中, 组合物包括约40重量%的一种或多种烷醇胺。在一个实施方式中, 组合物包括约41重量%的一种或多种烷醇胺。在一个实施方式中, 组合物包括约42重量%的一种或多种烷醇胺。在一个实施方式中, 组合物包括约43重量%的一种或多种烷醇胺。在一个实施方式中, 组合物包括约44重量%的一种或多种烷醇胺。在一个实施方式中, 组合物包括约45重量%的一种或多种烷醇胺。在一个实施方式中, 组合物包括约46重量%的一种或多种烷醇胺。在一个实施方式中, 组合物包括约47重量%的一种或多种烷醇胺。在一个实施方式中, 组合物包括约48重量%的一种或多种烷醇胺。在一个实施方式中, 组合物包括约49重量%的一种或多种烷醇胺。在一个实施方式中, 组合物包括约50重量%的一种或多种烷醇胺。

[0096] 组分C: 季铵氢氧化物

[0097] 如上所述, 一种或多种碱组分可包括一种或多种季铵氢氧化物。合适的季铵氢氧化物包括但不限于四甲基氢氧化铵(TMAH)、四乙基氢氧化铵(TEAH)、四丙基氢氧化铵(TPAH)、四丁基氢氧化铵(TBAH)、乙基三甲基氢氧化铵(ETMAH)、苄基三甲基氢氧化铵(BTMAH)、氢氧化胆碱、三-(羟乙基)甲基氢氧化铵和二甲基二丙基氢氧化铵(DMDPAH)。在一些实施方式中, 优选地包括TEAH。在这样的实施方式中, TEAH作为水溶液使用, 例如35重量%水溶液。在其它实施方式中, 优先地包括DMDPAH。在这样的实施方式中, DMDPAH作为丙二醇中的20重量%溶液使用。在一些实施方式中, 优先地包括ETMAH。在这样的实施方式中, ETMAH作为水溶液使用, 例如20重量%水溶液。在一些实施方式中, 优先地包括TMAH。在这样的实施方式中, TMAH作为水溶液使用, 例如25重量%水溶液。在一些实施方式中, 溶液不含TMAH。

[0098] 季铵氢氧化物可以以组合物的约0.1重量%至约20重量%, 1重量%至约15重量%, 或约1重量%至约14重量%, 或约1重量%至约13重量%, 或约1重量%至约12重量%, 或约1重量%至约11重量%, 或约1重量%至约10重量%, 或约1重量%至约9重量%, 或约1重量%至约8重量%, 或约1重量%至约7重量%, 或约1重量%至约6重量%, 或约1重量%至

约5重量%，或约1重量%至约4重量%，或约1重量%至约3重量%，或约1重量%至约2重量%，或约0.1重量%至约0.9重量%，或约0.4重量%至约0.5重量%，或约0.1重量%至约0.2重量%范围的任何净量存在。更优选地，存在季铵氢氧化物，但其量不大于约20重量%。在某些优选的组合物中，季铵氢氧化物以约8重量%至15重量%存在。在某些优选的组合物中，季铵氢氧化物以约8重量%至约13重量%存在。在某些优选的组合物中，季铵氢氧化物以约10重量%至约15重量%存在。在某些优选的组合物中，季铵氢氧化物以约0.1重量%至约1重量%存在。在某些优选的组合物中，季铵氢氧化物以约0.4重量%至约2重量%存在。在某些优选的组合物中，季铵氢氧化物以约0.4重量%至约1重量%存在。在某些优选的组合物中，季铵氢氧化物以约0.1重量%至约0.5重量%存在。

[0099] 在一个实施方式中，溶液包括约0.5重量%至5重量%的净TEAH。在该实施方式的进一步方面，溶液包含约1重量%至约4重量%的净TEAH。在该实施方式的另一方面，溶液包括约1.5重量%至约3.5重量%的净TEAH。在该实施方式的另一方面，溶液包括约2重量%至约3重量%的净TEAH。在该实施方式的另一方面，溶液包括约0.5重量%的净TEAH。在该实施方式的另一方面，溶液包括约1重量%的净TEAH。在该实施方式的另一方面，溶液包括约1.5重量%的净TEAH。在该实施方式的另一方面，溶液包括约2重量%的净TEAH。在该实施方式的另一方面，溶液包括约2.5重量%的净TEAH。在该实施方式的另一方面，溶液包括约3重量%的净TEAH。在该实施方式的另一方面，溶液包括约3.5重量%的净TEAH。在该实施方式的另一方面，溶液包括约4重量%的净TEAH。在该实施方式的另一方面，溶液包括约5重量%的净TEAH。

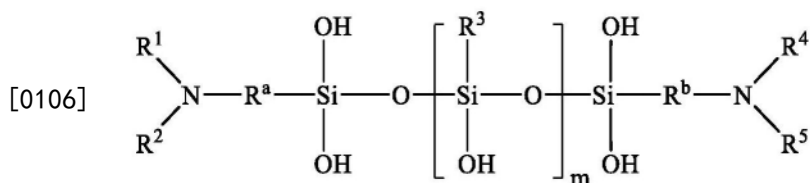
[0100] 在一个实施方式中，溶液包括约1重量%至5重量%的净DMDPAH。在该实施方式的进一步方面，溶液包括约1重量%至约4.5重量%的净DMDPAH。在该实施方式的另一方面，溶液包括1.5重量%至约4重量%的净DMDPAH。在该实施方式的另一方面，溶液包括约2重量%至约3.5重量%的净DMDPAH。在该实施方式的另一方面，溶液包括约2重量%至约3重量%的净DMDPAH。在该实施方式的另一方面，溶液包括约2.1重量%的净DMDPAH。在该实施方式的另一方面，溶液包括约2.2重量%的净DMDPAH。在该实施方式的另一方面，溶液包括约2.3重量%的净DMDPAH。在该实施方式的另一方面，溶液包括约2.4重量%的净DMDPAH。在该实施方式的另一方面，溶液包括约2.6重量%的净DMDPAH。在该实施方式的另一方面，溶液包括约2.8重量%的净DMDPAH。在该实施方式的另一方面，溶液包括约3重量%的净DMDPAH。

[0101] 在一个实施方式中，溶液包括约0.5重量%至5重量%的净氢氧化胆碱。在该实施方式的进一步方面，溶液包括约1重量%至约4重量%的净氢氧化胆碱。在该实施方式的另一方面，溶液包括约1.5重量%至约3.5重量%的净氢氧化胆碱。在该实施方式的另一方面，溶液包括约2重量%至约3重量%的净氢氧化胆碱。在该实施方式的另一方面，溶液包括约0.5重量%的净氢氧化胆碱。在该实施方式的另一方面，溶液包括约1重量%的净氢氧化胆碱。在该实施方式的另一方面，溶液包括约1.5重量%的净氢氧化胆碱。在该实施方式的另一方面，溶液包括约2重量%的净氢氧化胆碱。在该实施方式的另一方面，溶液包括约2.5重量%的净氢氧化胆碱。在该实施方式的另一方面，溶液包括约3重量%的净氢氧化胆碱。在该实施方式的另一方面，溶液包括约3.5重量%的净氢氧化胆碱。在该实施方式的另一方面，溶液包括约4重量%的净氢氧化胆碱。在该实施方式的另一方面，溶液包括约5重量%的净氢氧化胆碱。

方式的另一方面,溶液包括约1.5重量%的净TMAH。在该实施方式的另一方面,溶液包括约1.6重量%的净TMAH。在该实施方式的另一方面,溶液包括约1.7重量%的净TMAH。在该实施方式的另一方面,溶液包括约1.8重量%的净TMAH。在该实施方式的另一方面,溶液包括约1.9重量%的净TMAH。在该实施方式的另一方面,溶液包括约2.0重量%的净TMAH。在该实施方式的另一方面,溶液包括约2.1重量%的净TMAH。在该实施方式的另一方面,溶液包括约2.2重量%的净TMAH。在该实施方式的另一方面,溶液包括约2.3重量%的净TMAH。在该实施方式的另一方面,溶液包括约2.4重量%的净TMAH。在该实施方式的另一方面,溶液包括约2.5重量%的净TMAH。在一个实施方式中,溶液基本上不含净TMAH。在一个实施方式中,溶液不含净TMAH。

[0104] 组分D:含硅化合物

[0105] 如上所述,含硅化合物具有式II:



[0107] 其中:

[0108] (i) $m=0-20$,

[0109] (ii) R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立地选自氢、 C_1 至 C_{10} 直链烷基基团、氟取代的 C_1 至 C_{10} 直链烷基基团、含氮基团、含氧基团、 C_3 至 C_{10} 支链烷基基团、 C_3 至 C_{10} 环烷基基团、 C_5 至 C_{12} 芳基基团、 C_2 至 C_{10} 直链或支链烯基基团和 C_2 至 C_{10} 直链或支链炔基基团、 $-\text{OH}$,和

[0110] (iii) R^a 和 R^b 各自独立地选自 C_1 至 C_{10} 直链烷基基团、 C_3 至 C_{10} 支链烷基基团、 C_3 至 C_{10} 环烷基基团、 C_5 至 C_{12} 芳基基团、 C_2 至 C_{10} 直链或支链烯基基团和 C_2 至 C_{10} 直链或支链炔基基团、 $-\text{NH}-\text{C}_1-\text{C}_{10}$ 烷基、 $-\text{OH}$ 取代的 C_1-C_{10} 烷基。

[0111] 在包括式I的含硅化合物的蚀刻组合物的一些实施方式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 中的每一个是相同的。在这个实施方式的进一步方面中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 中的每一个是氢。

[0112] 在包括式I的含硅化合物的蚀刻组合物的一些实施方式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 中的至少一个是氢以外的其它基团。

[0113] 在包括式I的含硅化合物的蚀刻组合物的一些实施方式中, $m=0-20$ 。在该实施方式的进一步方面, m 为0。在该实施方式的另一方面, m 为1。在该实施方式的进一步方面, m 为2。在该实施方式的进一步方面, m 为3。在该实施方式的进一步方面, m 为4。在该实施方式的进一步方面, m 为5。在该实施方式的进一步方面, m 为6。在该实施方式的进一步方面, m 为7。在该实施方式的进一步方面, m 为8。在该实施方式的进一步方面, m 为9。在该实施方式的进一步方面, m 为10。在该实施方式的进一步方面, m 为11。在该实施方式的进一步方面, m 为12。在该实施方式的进一步方面, m 为13。在该实施方式的进一步方面, m 为14。在该实施方式的进一步方面, m 为15。在该实施方式的进一步方面, m 为16。在该实施方式的进一步方面, m 为17。在该实施方式的进一步方面, m 为18。在该实施方式的进一步方面, m 为19。在该实施方式的进一步方面, m 为20。

[0114] 在一个实施方式中,溶液包括约0.15重量%至约2重量%的一种或多种净的式I的

含硅化合物。在一个实施方式中,溶液包括约0.2重量%至约1.75重量%的一种或多种净的式I的含硅化合物。在一个实施方式中,溶液包括约0.25重量%至约1.5重量%的一种或多种净的式I的含硅化合物。在一个实施方式中,溶液包括约0.3重量%至约1.25重量%的一种或多种净的式I的含硅化合物。在一个实施方式中,溶液包括约0.35重量%至约1.0重量%的一种或多种净的式I的含硅化合物。在一个实施方式中,溶液包括约0.4重量%至约0.95重量%的一种或多种净的式I的含硅化合物。在一个实施方式中,溶液包括约0.45重量%至约0.9重量%的一种或多种净的式I的含硅化合物。在一个实施方式中,溶液包括约0.5重量%至约0.85重量%的一种或多种净的式I的含硅化合物。在一个实施方式中,溶液包括约0.55重量%至约0.8重量%的一种或多种净的式I的含硅化合物。在一个实施方式中,溶液包括约0.6重量%至约0.75重量%的一种或多种净的式I的含硅化合物。

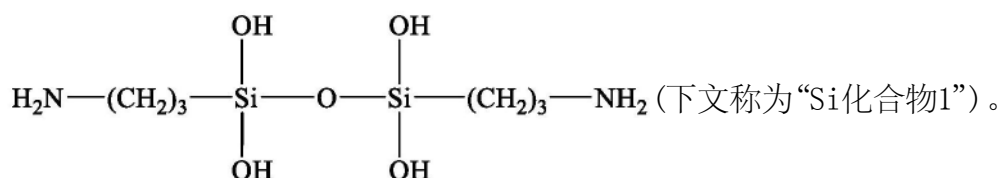
[0115] 在一个实施方式中,溶液包括约0.15重量%的一种或多种净的式I的含硅化合物。在一个实施方式中,溶液包括约0.25重量%的一种或多种净的式I的含硅化合物。在一个实施方式中,溶液包括约0.325重量%的一种或多种净的式I的含硅化合物。在一个实施方式中,溶液包括约0.4875重量%的一种或多种净的式I的含硅化合物。在一个实施方式中,溶液包括约0.5重量%的一种或多种净的式I的含硅化合物。在一个实施方式中,溶液包括约0.65重量%的一种或多种净的式I的含硅化合物。在一个实施方式中,溶液包括约0.75重量%的一种或多种净的式I的含硅化合物。在一个实施方式中,溶液包括约0.8重量%的一种或多种净的式I的含硅化合物。在一个实施方式中,溶液包括约0.9重量%的一种或多种净的式I的含硅化合物。在一个实施方式中,溶液包括约1.0重量%的一种或多种净的式I的含硅化合物。在一个实施方式中,所述溶液包括约1.1重量%的一种或多种净的式I的含硅化合物。在一个实施方式中,溶液包括约1.2重量%的一种或多种净的式I的含硅化合物。在一个实施方式中,溶液包括约1.3重量%的一种或多种净的式I的含硅化合物。在一个实施方式中,溶液包括约1.4重量%的一种或多种净的式I的含硅化合物。在一个实施方式中,溶液包括约1.5重量%的一种或多种净的式I的含硅化合物。在一个实施方式中,溶液包括约1.6重量%的一种或多种净的式I的含硅化合物。在一个实施方式中,溶液包括约1.7重量%的一种或多种净的式I的含硅化合物。在一个实施方式中,溶液包括约1.8重量%的一种或多种净的式I的含硅化合物。在一个实施方式中,溶液包括约1.9重量%的一种或多种净的式I的含硅化合物。在一个实施方式中,溶液包括约2.0重量%的一种或多种净的式I的含硅化合物。

[0116] 在一些实施方式中,蚀刻组合物包括式I的含硅化合物,其中(i) R^a 和 R^b 中的每一个是 $-\text{C}_3\text{H}_6-$, (ii) R^1 、 R^2 、 R^4 和 R^5 中的每一个是 $-\text{H}$ 和(iii) $m=0$ 。

[0117] 在一些实施方式中,蚀刻组合物包括式I的含硅化合物,其中(i) R^a 和 R^b 中的每一个是 $-\text{C}_3\text{H}_6-$, (ii) R^1 、 R^2 、 R^4 和 R^5 中的每一个是 $-\text{H}$, (iii) $m=0$ 和(iv) $R^3 = -\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ 。

[0118] 在一些实施方式中,蚀刻组合物包括式I的含硅化合物,其中(i) R^a 和 R^b 中的每一个是 $-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-$, (ii) R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 中的每一个是 $-\text{H}$ 和(iii) $m=0$ 。

[0119] 在一些实施方式中,蚀刻组合物包括具有以下结构的式I的含硅化合物:



[0120] 在一个实施方式中,溶液包括约0.15重量%至约2.0重量%的净Si化合物1。在一个实施方式中,溶液包括约0.2重量%至约1.75重量%的净Si化合物1。在一个实施方式中,溶液包括约0.25重量%至约1.5重量%的净Si化合物1。在一个实施方式中,溶液包括约0.3重量%至约1.25重量%的净Si化合物1。在一个实施方式中,溶液包括约0.35重量%至约1.0重量%的净Si化合物1。在一个实施方式中,溶液包括约0.4重量%至约0.95重量%的净Si化合物1。在一个实施方式中,溶液包括约0.05重量%至约0.9重量%的净Si化合物1。在一个实施方式中,溶液包括约0.5重量%至约0.85重量%的净Si化合物1。在一个实施方式中,溶液包括约0.55重量%至约0.8重量%的净Si化合物1。在一个实施方式中,溶液包括约0.6重量%至约0.75重量%的净Si化合物1。

[0121] 在一个实施方式中,溶液包括约0.15重量%的净Si化合物1。在一个实施方式中,溶液包括约0.25重量%的净Si化合物1。在一个实施方式中,溶液包括约0.325重量%的净Si化合物1。在一个实施方式中,溶液包括约0.5重量%的净Si化合物1。在一个实施方式中,溶液包括约0.65重量%的净Si化合物1。在一个实施方式中,溶液包括约0.75重量%的净Si化合物1。在一个实施方式中,溶液包括约0.8重量%的净Si化合物1。在一个实施方式中,溶液包括约0.9重量%的净Si化合物1。在一个实施方式中,溶液包括约1.0重量%的净Si化合物1。在一个实施方式中,溶液包括约1.1重量%的净Si化合物1。在一个实施方式中,溶液包括约1.2重量%的净Si化合物1。在一个实施方式中,溶液包括约1.3重量%的净Si化合物1。在一个实施方式中,溶液包括约1.4重量%的净Si化合物1。在一个实施方式中,溶液包括约1.5重量%的净Si化合物1。在一个实施方式中,溶液包括约1.6重量%的净Si化合物1。在一个实施方式中,溶液包括约1.7重量%的净Si化合物1。在一个实施方式中,溶液包括约1.8重量%的净Si化合物1。在一个实施方式中,溶液包括约1.9重量%的净Si化合物1。在一个实施方式中,溶液包括约2.0重量%的净Si化合物1。

[0122] 蚀刻组合物的示例性实施方式

[0123] 以下是适用于从微电子器件上相对于氧化硅选择性去除硅的蚀刻组合物的示例性实施方式,其包括:

[0124] A. 一种或多种水性溶剂;

[0125] B. 一种或多种烷醇胺;

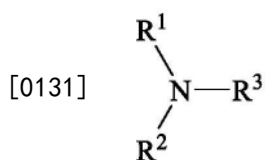
[0126] C. 一种或多种季铵氢氧化物;和

[0127] D. 一种或多种含硅化合物。

[0128] 在一个实施方式中,蚀刻组合物包括:

[0129] A. 水;

[0130] B. 一种或多种式I的烷醇胺:



[0132] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地选自：

[0133] (a) 氢，

[0134] (b1) C_1 - C_{20} 直链烷基基团，

[0135] (b2) C_4 - C_{20} 支链烷基基团，

[0136] (b3) C_3 - C_{20} 环烷基基团；

[0137] (c) 未取代的 C_2 - C_{20} 烷基醚基团；

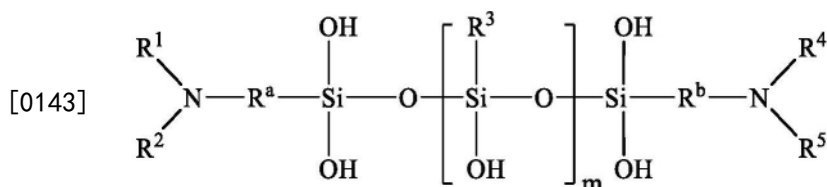
[0138] (d) C_1 - C_{20} 烷醇基团

[0139] (e) -OH基团取代的 C_2 - C_{20} 烷基醚基团；和

[0140] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 中的至少一个必须是(d)或(e)；

[0141] C. 一种或多种季铵氢氧化物；和

[0142] D. 一种或多种式II的含硅化合物：



[0144] 其中：

[0145] (i) $m=0-20$ ，

[0146] (ii) R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立地选自氢、 C_1 至 C_{10} 直链烷基基团、氟取代的 C_1 至 C_{10} 直链烷基基团、含氮基团、含氧基团、 C_3 至 C_{10} 支链烷基基团、 C_3 至 C_{10} 环烷基基团、 C_5 至 C_{12} 芳基基团、 C_2 至 C_{10} 直链或支链烯基基团和 C_2 至 C_{10} 直链或支链炔基基团、 $-\text{Si}-\text{OH}$ ，和

[0147] (iii) R^a 和 R^b 各自独立地选自 C_1 至 C_{10} 直链烷基基团、 C_3 至 C_{10} 支链烷基基团、 C_3 至 C_{10} 环烷基基团、 C_5 至 C_{12} 芳基基团、 C_2 至 C_{10} 直链或支链烯基基团和 C_2 至 C_{10} 直链或支链炔基基团、 $-\text{Si}-\text{NH}-\text{C}_1-\text{C}_{10}$ 烷基、 $-\text{Si}-\text{OH}$ 取代的 C_1 - C_{10} 烷基。

[0148] 在一个实施方式中，蚀刻组合物包括：

[0149] A. 水；

[0150] B. 单乙醇胺 (MEA)；

[0151] C. 乙基三甲基氢氧化铵 (ETMAH)；和

[0152] D. Si化合物1。

[0153] 在一个实施方式中，蚀刻组合物包括：

[0154] A. 约35重量%至约60重量%的水；

[0155] B. 约20.0重量%至约70.0重量%的单乙醇胺 (MEA)；

[0156] C. 约0.1重量%至约3重量%的乙基三甲基氢氧化铵 (ETMAH)；和

[0157] D. 约0.15重量%至约2.0重量%的净Si化合物1。

[0158] 其它成分

[0159] 蚀刻组合物，包括上面例举的那些，可以包括如下所述的其它任选组分。

[0160] 另外的含硅化合物

[0161] 在一些实施方式中,混合物可以包括除式1的那些之外的另外的含硅化合物。此类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。

[0162] 含羟基的水混溶性溶剂

[0163] 在一些实施方式中,混合物可以包括含羟基的水混溶性溶剂。含羟基的水混溶性溶剂主要起到保护氧化硅以使得硅被优先和选择性地蚀刻的作用。

[0164] 合适的含羟基的水混溶性溶剂的类别包括但不限于烷二醇和多元醇(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环结构的低分子量醇。

[0165] 合适的水溶性链烷二醇和多元醇(如(C₂-C₂₀)链烷二醇和(C₃-C₂₀)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。

[0166] 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。

[0167] 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。

[0168] 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。

[0169] 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-己醇及其混合物。

[0170] 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-丁烯醇、3-丁烯醇、4-戊烯-2-醇及其混合物。

[0171] 合适的水溶性含环结构的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。

[0172] 在一些实施方式中,含羟基的水混溶性溶剂的量占组合物的约1.0重量%至约30重量%。优选地,当使用时,含羟基的水混溶性溶剂占组合物的约5重量%至约15重量%。

[0173] 在一些实施方式中,所公开和要求保护的主题的组合物不含或基本上不含含羟基的水混溶性溶剂或上面列出的任何或所有含羟基的水混溶性溶剂。

[0174] 硅酸

[0175] 在一些实施方式中,混合物可以包括硅酸。如果使用,硅酸有助于保护氧化硅并增加硅蚀刻的选择性。

[0176] 在一些实施方式中,硅酸的量占组合物的约0.001重量%至约5.0重量%,且优选约0.01重量%至约2.0重量%。在其他实施方式中,硅酸占组合物的约0.02重量%至约0.08重量%。

[0177] 在一些实施方式中,所公开和要求保护的主题的组合物不含或基本上不含添加的硅酸。

[0178] 表面活性剂

[0179] 在一些实施方式中,混合物可以包括至少一种水溶性非离子表面活性剂。表面活性剂用于帮助去除残余物。

[0180] 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、烷基醇酰胺及其混合物。

[0181] 在一些实施方式中,表面活性剂的量占组合物的约0.001重量%至约5重量%,优选约0.01重量%至约2.5重量%,最优选约0.1重量%至约1.0重量%。

[0182] 在一些实施方式中,所公开和要求保护的主题的组合物不含或基本上不含表面活性剂。

[0183] 在一些实施方式中,组合物基本上不含或不金属氢氧化物、添加的金属、含卤化合物、TEOS、甲硅烷基磷酸酯化合物以及不包括重复单体的硅烷和硅烷醇。

[0184] 制造方法

[0185] 所公开和要求保护的主体还包括制造本文所述和要求保护的蚀刻组合物的方法。

[0186] 在一个实施方式中,用于形成蚀刻组合物的方法包括组合以下:

[0187] A.一种或多种水性溶剂;

[0188] B.一种或多种烷醇胺;

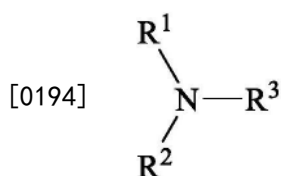
[0189] C.一种或多种季铵氢氧化物;和

[0190] D.一种或多种含硅化合物。

[0191] 在一个实施方式中,用于形成蚀刻组合物的方法包括组合以下:

[0192] A.水;

[0193] B.一种或多种式I的烷醇胺:



[0195] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地选自:

[0196] (a) 氢,

[0197] (b1) C_1 - C_{20} 直链烷基基团,

[0198] (b2) C_4 - C_{20} 支链烷基基团,

[0199] (b3) C_3 - C_{20} 环烷基基团;

[0200] (c) 未取代的 C_2 - C_{20} 烷基醚基团;

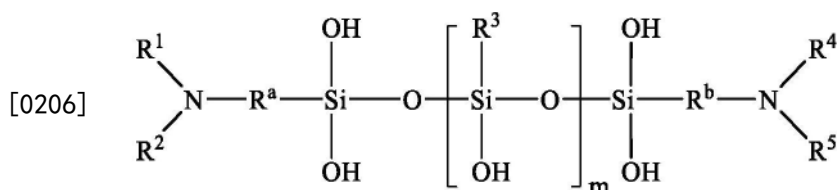
[0201] (d) C_1 - C_{20} 烷醇基团

[0202] (e) -OH基团取代的C₂-C₂₀烷基醚基团;和

[0203] 其中R¹、R²和R³中的至少一个必须是(d)或(e);

[0204] C.一种或多种季铵氢氧化物;和

[0205] D.一种或多种式II的含硅化合物:



[0207] 其中:

[0208] (i) m=0-20,

[0209] (ii) R¹、R²、R³、R⁴和R⁵各自独立地选自氢、C₁至C₁₀直链烷基基团、氟取代的C₁至C₁₀直链烷基基团、含氮基团、含氧基团、C₃至C₁₀支链烷基基团、C₃至C₁₀环烷基基团、C₅至C₁₂芳基基团、C₂至C₁₀直链或支链烯基基团和C₂至C₁₀直链或支链炔基基团、- $\frac{1}{2}$ -OH,和

[0210] (iii) R^a和R^b各自独立地选自C₁至C₁₀直链烷基基团、C₃至C₁₀支链烷基基团、C₃至C₁₀环烷基基团、C₅至C₁₂芳基基团、C₂至C₁₀直链或支链烯基基团和C₂至C₁₀直链或支链炔基基团、- $\frac{1}{2}$ -NH-C₁-C₁₀烷基、- $\frac{1}{2}$ -OH取代的C₁-C₁₀烷基。

[0211] 在一个实施方式中,用于形成蚀刻组合物的方法包括组合以下:

[0212] A.水;

[0213] B.单乙醇胺(MEA);

[0214] C.乙基三甲基氢氧化铵(ETMAH);和

[0215] D.SI化合物1。

[0216] 在一个实施方式中,用于形成蚀刻组合物的方法包括组合以下:

[0217] A.约35重量%至约60重量%的水;

[0218] B.约20.0重量%至约70.0重量%的单乙醇胺(MEA);

[0219] C.约0.1重量%至约3重量%的乙基三甲基氢氧化铵(ETMAH);和

[0220] D.约0.015重量%至约0.2重量%的净Si化合物1。

[0221] 使用方法

[0222] 所公开和要求保护的主体还包括使用所公开和要求保护的蚀刻组合物来选择性地去除硅膜而同时使氧化物膜的蚀刻速率最小化的方法,以及用于制造半导体的方法,其包括使用所公开和要求保护的蚀刻组合物的蚀刻处理。

[0223] 在一个实施方式中,该方法包括以下步骤:

[0224] a.使包括硅膜的复合半导体器件与一种或多种本文公开和/或要求保护的蚀刻组合物接触,和

[0225] b.在至少部分地去除硅膜后冲洗复合半导体器件。

[0226] 在该实施方式的进一步方面,接触步骤在约25℃至约90℃的温度下进行。

[0227] 在进一步的实施方式中,该方法可以包括c.干燥步骤。

[0228] 在所描述的方法中,“至少部分地去除”是指使用本发明的组合物去除至少90%的材料,优选至少95%的去除。最优选地,至少99%的去除。“Si氧化物相容性”意指小于10%

的膜损失。

[0229] 在进一步的实施方式中,该方法可以包括预处理步骤,其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)。可以通过减少用所公开和要求保护的主题的组合物处理时的搅拌以及减少预处理和与所公开和要求保护的组合物接触之间的时间来最小化由于dHF预处理步骤引起的进一步损害。

[0230] 在一些实施方式中,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。

[0231] 在一些实施方式中,在接触步骤期间组合物的温度优选为约25℃至约90℃。在进一步的方面,温度为约40℃至约80℃。在进一步的方面,在接触步骤期间组合物的温度为约75℃。

[0232] 在一些实施方式中,所公开和要求保护的主体蚀刻组合物的硅相对于氧化硅的蚀刻选择性为约300至约5000。在一些实施方式中,所公开和要求保护的主体蚀刻组合物的硅相对于氧化硅的蚀刻选择性为约500至约4000。在一些实施方式中,所公开和要求保护的主体蚀刻组合物的硅相对于氧化硅的蚀刻选择性为约1000至约3000。在一些实施方式中,所公开和要求保护的主体蚀刻组合物的硅相对于氧化硅的蚀刻选择性为约1000至约2000。在一些实施方式中,所公开和要求保护的主体蚀刻组合物的硅相对于氧化硅的蚀刻选择性为约1000至约1500。在一些实施方式中,所公开和要求保护的主体蚀刻组合物的硅相对于氧化硅的蚀刻选择性为约500至约1500。在一些实施方式中,所公开和要求保护的主体蚀刻组合物的硅相对于氧化硅的蚀刻选择性为约500至约2000。

[0233] 在一些实施方式中,所公开和要求保护的主体蚀刻组合物的硅相对于氧化硅的蚀刻选择性超过约300。在进一步的方面,所公开和要求保护的主体蚀刻组合物的硅相对于氧化硅的蚀刻选择性超过约500。在另一方面,所公开和要求保护的主体蚀刻组合物的硅相对于氧化硅的蚀刻选择性超过约1000。在进一步的方面,所公开和要求保护的主体蚀刻组合物的硅相对于氧化硅的蚀刻选择性超过约1250。在进一步的方面,所公开和要求保护的主体蚀刻组合物的硅相对于氧化硅的蚀刻选择性超过约1500。在进一步的方面,所公开和要求保护的主体蚀刻组合物的硅相对于氧化硅的蚀刻选择性超过约2000。在进一步的方面,所公开和要求保护的主体蚀刻组合物的硅相对于氧化硅的蚀刻选择性超过约2500。在进一步的方面,所公开和要求保护的主体蚀刻组合物的硅相对于氧化硅的蚀刻选择性超过约3000。在进一步的方面,所公开和要求保护的主体蚀刻组合物的硅相对于氧化硅的蚀刻选择性超过约3500。在进一步的方面,所公开和要求保护的主体蚀刻组合物的硅相对于氧化硅的蚀刻选择性超过约4000。在进一步的方面,所公开和要求保护的主体蚀刻组合物的硅相对于氧化硅的蚀刻选择性超过约4500。在进一步的方面,所公开和要求保护的主体蚀刻组合物的硅相对于氧化硅的蚀刻选择性超过约5000。

[0234] 在一些实施方式中,氧化硅蚀刻小于1 Å/min。在进一步的方面,氧化硅蚀刻小于0.5 Å/min。在进一步的方面,氧化硅蚀刻小于0.01 Å/min。

[0235] 在一些实施方式中,冲洗步骤c.通过任何合适的方式进行,例如通过浸没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(如,例如异丙醇)的混合物进行冲洗步骤。

[0236] 在一些实施方式中,干燥步骤通过任何合适的方式进行,例如异丙醇(IPA)蒸气干

燥、加热或通过向心力。

[0237] 实施例

[0238] 现在将参考本公开的更具体的实施方式和为这些实施方式提供支持的实验结果。实施例在以下给出以更全面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。

[0239] 对于本领域技术人员显而易见的是,在不脱离所公开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)旨在覆盖落入任何权利要求及其等同物的范围内的所公开主题的修改和变化。

[0240] 材料和方法:

[0241] 本文使用的所有成分均可商购获得。

[0242] 在实施例中,使用以下含硅化合物:

Ref.	材料	CAS No.
Si 化合物 1 (32.5%或 45%)	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OH})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$	--
[0243] MEA	单乙醇胺	141-43-5
ETMAH (20%)	乙基三甲基氢氧化铵	30382-83-3
TMAH (25%)	四甲基氢氧化铵	75-59-2
DIW	去离子水	7732-18-5
氟硅酸	氟硅酸	16961-83-4
[0244]	(33.5-35%)	
	NH₄OH (29%)	NH ₄ OH 1336-21-6

[0245] 制备蚀刻组合物的一般程序

[0246] 实施例中提出的所有组合物通过在250mL烧杯中用1"特氟隆涂覆的搅拌棒混合各组分来制备。通常,添加到烧杯中的第一材料是去离子(DI)水。

[0247] 衬底的组成

[0248] 实施例中使用的每个测试试样包括20mm×20mm多晶硅晶片、α硅晶片和TEOS氧化物晶片。

[0249] 加工条件

[0250] 使用100g蚀刻组合物在具有设定为500rpm的1"特氟隆涂覆的搅拌棒的250mL烧杯中进行蚀刻测试。将蚀刻组合物在热板上加热至约25℃至约90℃的温度。在测试之前,用DHF(1:100HF:DI水)处理多晶硅和图案测试衬底片(测试试样)约3分钟,SiO_x测试试样不用DHF预处理。在搅拌的同时,将测试试样浸入组合物中约1分钟(对于硅衬底)至约90分钟(对于SiO_x衬底)。

[0251] 然后将片段在去离子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

刻之前和之后厚度的变化估计硅和氧化硅蚀刻速率,并通过光谱椭偏仪(FilmTek™2000PAR-SE,Scientific Computing International)测量。

[0252] 以下系列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式的评价结果。除非另有说明,否则所有示例值报告为“净”值。另外,对于不满足选择性或蚀刻速率要求的样品不进行性能晶片测试。

[0253]	原料	RM 测定(wt%)	Ex. 1 (1:50 NH ₄ OH)	Ex. 2	Ex. 3
	NH ₄ OH	29	0.58	0.58	0.58
	DIW	100	99.42	99.095	99.4025
	Si 化合物 1	32.5	-	0.325	-
	氟硅酸	33.5-35	-	-	0.0175
	总计		100.00	100.00	100.00
	温度		60	60	60
	a-Si E/R (Å/min.)		158.7	166.6	157.9
	TEOS E/R (Å/min.)		0.571	0.113	0.131
	a-Si/TEOS 选择性		277.9	1474.3	1205.3
[0254]	图案化晶片上的性能 (处理时间=90 min.)	SiO _x 相容性	相容	-	-
		清洁性能	严重的 Si 残留物保留	-	-

[0255] 表1:NH₄OH中不同含Si氧化物抑制剂的作用

[0256] 表1证明了通过在NH₄OH溶液中加入式II的含Si化合物和氟硅酸可以抑制氧化硅蚀刻速率,同时硅蚀刻速率保持相同水平。

[0257]	原料	RM 测定(wt%)	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6
	ETMAH	20	0.4	0.4	0.4
	Si 化合物 1	32.5	-	0.325	-
	氟硅酸	33.5-35	-	-	0.0175
	DIW	100	99.6	99.275	99.5825
	总计		100.00	100.00	100.00
	温度		60	60	60
	a-Si E/R (Å/min.)		329.9	309.1	307.6
	TEOS E/R (Å/min.)		0.923	0.169	0.658
	a-Si/TEOS 选择性		357.4	1829.0	467.5
	图案化晶片上的性能 (处理时间= 90 min.)	SiO _x 相容性	-	-	-
		清洁性能	-	-	-

[0258] 表2:QAH(ETMAH)中不同含Si氧化物抑制剂的作用

[0259] 表2证明了通过在QAH溶液中加入式II的含Si化合物和氟硅酸可以抑制氧化硅蚀刻速率。可以看出,含Si化合物显示出更好的保护能力。另外,通过使用QAH作为碱源,硅蚀刻速率高得多,并且在添加含Si化合物和氟硅酸的同时也保持相同的水平。

[0260]

原料	RM 测定 (wt%)	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10	Ex. 11	Ex. 12
ETMAH	20	0.25	0.3	0.35	0.4	0.5	0.6
DIW	100	99.425	99.375	99.325	99.275	99.175	99.075
Si 化合物 1	32.5	0.325	0.325	0.325	0.325	0.325	0.325
总计		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
温度		60	60	60	60	60	60
a-Si E/R (Å/min.)		175.3	240.6	286.0	309.1	414.4	440.4
TEOS E/R (Å/min.)		0.096	0.132	0.157	0.169	0.268	0.427

[0261]

a-Si/TEOS 选择性		1826.0	1822.7	1821.7	1829.0	1546.3	1031.4
图案化晶片上的性能 (处理时间=90 min.)	SiO _x 相容性	-	相容	相容	相容	-	-
	清洁性能	-	一些 Si 残留物 保留	一些 Si 残留物 保留	一些 Si 残留物 保留	-	-

[0262] 表3:不同浓度的ETMAH的影响

[0263] 表3进一步表明硅蚀刻速率可以在引入较高含量的QAH时提高,但是Si相对SiO_x的选择性变低。

[0264]

原料	RM 测定(wt%)	Ex. 10	Ex. 10	Ex. 10	Ex. 10	Ex. 10
ETMAH	20	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
DIW	100	99.275	99.275	99.275	99.275	99.275
Si 化合物 1	32.5	0.325	0.325	0.325	0.325	0.325
总计		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
温度		60	65	70	75	80
a-Si E/R (Å/min.)		309.1	364.4	560.2	720.4	947.6
TEOS E/R (Å/min.)		0.169	0.283	0.500	0.682	1.252
a-Si/TEOS 选择性		1829.0	1287.6	1120.4	1056.3	756.9
图案化晶片上的性能 (处理时间=90 min.)	SiO _x 相容性	相容	-	-	相容	-
	清洁性能	一些 Si 残留物 保留	-	-	轻微 Si 残留物 保	-

[0265] 表4:温度的影响

[0266] 表4显示当用于在不同温度下蚀刻时对实施例10的制剂的影响。如表4所示,可以通过升高工艺温度来促进硅蚀刻速率,但Si对SiO_x的选择性变低。另外,用75℃下的如此高

的蚀刻速率仍然不能去除硅残留物。

[0267]

原料	RM 测定(wt%)	Ex. 13	Ex. 10	Ex. 14	Ex. 15
ETMAH	20	0.4	0.4	0.4	0.4
DIW	100	99.6	99.275	99.1125	98.95
Si 化合物 1	32.5	-	0.325	0.4875	0.65
总计		100.0 0	100.00	100.00	100.0 0
温度		75	75	75	75

[0268]

a-Si E/R (Å/min.)		825.3	720.4	648.6	346.5
TEOS E/R (Å/min.)		3.327	0.682	0.454	0.241
a-Si/TEOS 选择性		248.1	1056.3	1428.6	1437.8
图案化晶片上的性能 (处理时间=90 min.)	SiOx 相容性	-	相容	相容	-
	清洁性能	-	轻微 Si 残留物保留	轻微 Si 残留物保留	-

[0269] 表5:不同浓度的Si化合物1的评估

[0270] 表5显示,在75℃下加工时氧化硅蚀刻速率高。可以看出,通过添加更多的含Si化合物抑制了氧化硅蚀刻速率。

[0271]	原料	RM 测定 (wt%)	Ex. 14	Ex. 16	Ex. 17	Ex. 18	Ex. 19
	ETMAH	20	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	DIW	100	99.1125	52.6125	39.1125	29.1125	22.6125
	Si 化合物 1	32.5	0.4875	0.4875	0.4875	0.4875	0.4875
	MEA	100	-	46.50	60.00	70.00	76.50
	总计		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	温度		75	75	75	75	75
	a-Si E/R (Å/min.)		648.6	657.3	674.3	694.3	519.6
	TEOS E/R (Å/min.)		0.454	0.291	0.232	0.012	0.002
	a-Si/TEOS 选择性		1428.6	2258.8	2906.5	57858.3	259800.0
	图案化晶片上的性能 (处理时间=90 min.)	SiOx 相容性	相容	相容	相容	相容	相容
		清洁性能	轻微 Si 残留物保留	清洁	清洁	表面上一些物质保留	表面上一些物质保留

[0272] 表6:不同的水与溶剂(MEA)的比率(QAH=ETMAH)

[0273] 表6显示几种所公开和要求保护的制剂通过引入不同水平的烷醇胺来去除图案化结构上的硅残留物的能力。应当注意,当溶剂与水的比率过高(例如,大于约2.4;参见实施例18)时,残留材料也保留在晶片表面上。

[0274]

原料	RM 测定 (wt%)	Ex. 16	Ex. 20	Ex. 21
ETMAH	20	0.4	0.4	0.4
DIW	100	52.6125	52.95	53.625
Si 化合物 1	32.5	0.4875	0.65	0.975
MEA	100	46.50	46.00	45.00

[0275]

总计		100.00	100.00	100.00
温度		75	75	75
a-Si E/R (Å/min.)		657.3	672.2	656.2
TEOS E/R (Å/min.)		0.291	0.184	0.116
a-Si/TEOS 选择性		2258.8	3653.3	5656.9
图案化晶片上的性能 (处理时间=90 min.)	SiO _x 相容性	相容	-	-
	清洁性能	清洁	-	-

[0276] 表7:不同浓度的Si化合物1的评估

[0277] 表7显示通过在引入烷醇胺的同时加入更多的含Si化合物,也可以抑制氧化硅蚀刻速率。

[0278]

原料	RM 测定 (wt%)	Ex. 16	Ex. 22	Ex. 23
ETMAH	20	0.4	1.00	2.00
DIW	100	52.6125	52.0125	51.0125
Si 化合物 1	32.5	0.4875	0.4875	0.4875
MEA	100	46.50	46.50	46.50
总计		100.00	100.00	100.00
温度		75	75	75
a-Si E/R (Å/min.)		657.3	-	-
多晶硅 E/R (Å/min.)		1296.3	1445.1	1862.1
TEOS 膜损失 (Å), 90 min.		0.291	0.874	1.226
a-Si/TEOS 选择性		2258.8	-	-
多晶硅/TEOS 选择性		4454.6	1653.4	1518.8
图案化晶片上的性能 (处理时间=90 min.)	SiO _x 相容性	相容	-	-
	清洁性能	清洁	-	-

[0279] 表8:不同浓度的ETMAH的影响

[0280] 表8证明了通过增加QAH含量可以提高多晶硅蚀刻速率。

[0281]	原料	RM 测定 (wt%)	Ex. 24	Ex. 25	Ex. 26	Ex. 27
	TMAH	25	2.00	2.00	2.00	2.00
	DIW	100	52.51 4	47.51 4	42.51 4	37.514
	Si 化合物 1	45	0.486	0.486	0.486	0.486
	MEA	100	45.00	50.00	55.00	60.00
[0282]	总计		100.0 0	100.0 0	100.0 0	100.00
	温度		75	75	75	75
	多晶硅 E/R (Å/min.)		2081. 5	2050. 4	1709. 0	1590.9
	TEOS E/R (Å/min), 90 min.		1.289	0.960	0.670	0.587
	多晶硅/TEOS 选择性		1614. 8	2135. 8	2550. 7	2710.2
	图案化晶片上的性能 (处理时间=90 min.)	SiO_x 相容性	-	相容	-	相容
		清洁性能	-	清洁	-	一些 Si 残留物保留

[0283] 表9:不同的水与溶剂 (MEA) 比率 (QAH=TMAH)

[0284] 表9证明了使用TMAH作为QAH的组合物。

[0285]	原料	RM 测定 (wt%)	Ex. 28
	TMAH	25	2.375
	DIW	100	97.625
	总计		100.00
	温度		65
	多晶硅 E/R (Å/min.)		1923.50
	TEOS E/R (Å/min), 90 min.		1.600
	多晶硅/TEOS 选择性		1202.2
	图案化晶片上的性能 (处理时间=90 min.)	SiO_x 相容性	相容
		清洁性能	轻微 Si 残留物保留

[0286] 表10:2.38% TMAH (净) 的影响

[0287] 表10提供了使用约2.4重量% TMAH的对比制剂。可以看出,表9的TMAH制剂表现出比仅TMAH组合物优异的Si对SiO_x选择性和残留物去除。

[0288] 总结

[0289] 所公开和要求保护的主体涉及用于多晶硅挖掘 (exhume) 应用的半水性蚀刻组合物。与常规碱溶液相比,通过以相当的处理时间处理,配制的化学品可以完全去除多晶硅而没有残留物,并且没有观察到对SiO_x的损伤。明显地,所公开和要求保护的组合物包括含Si氧化物抑制剂,其在碱性化学品中抑制氧化物蚀刻速率并促进Si相对于SiO_x的选择性。此外,所公开和要求保护的组合物的清洁性能可以通过控制水与溶剂的比率来“调节”用于特

定应用。

[0290] 前述说明主要是为了阐明的目的。尽管已经关于所公开和要求保护的主题的示例性实施方式示出和描述了所公开和要求保护的主体,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体精神和范围的情况下,可以在其形式和细节上进行前述和各种其他改变、省略和添加。

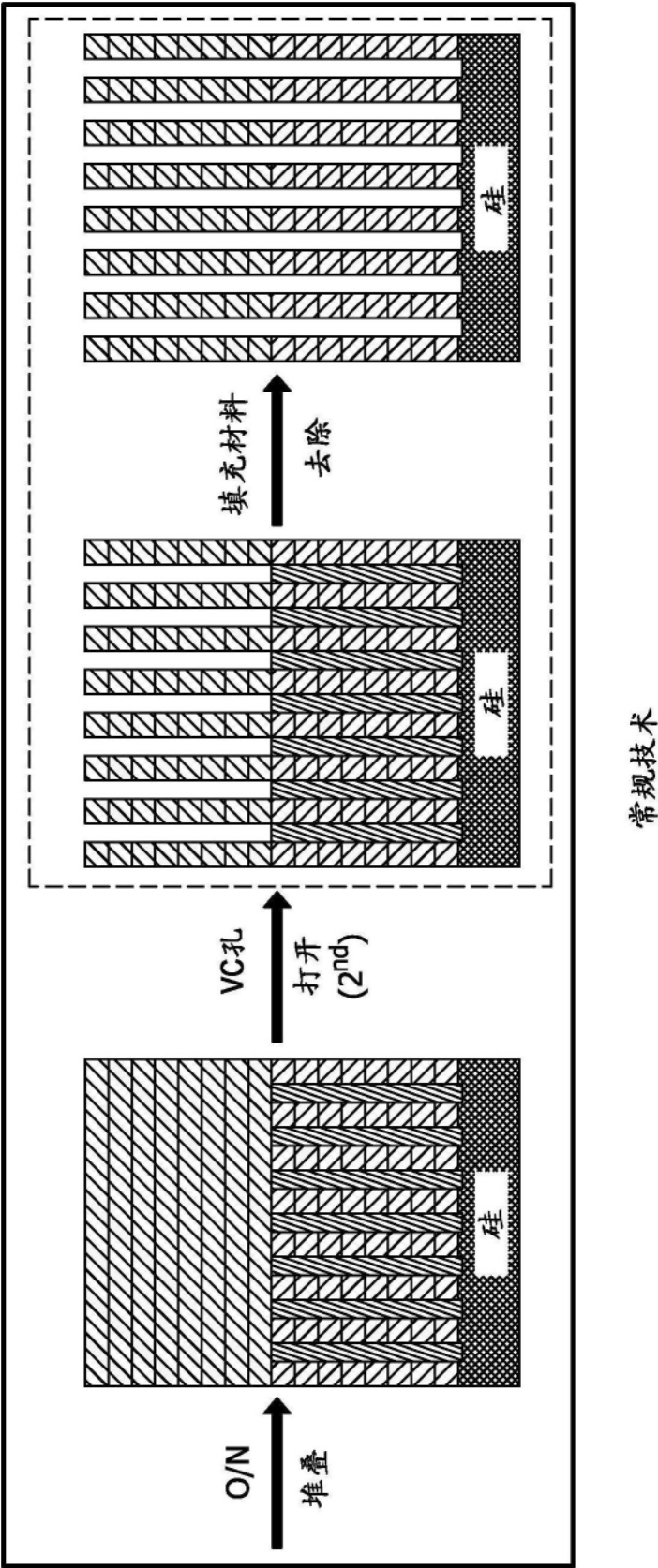


图1