



(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 I480360 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：099108561

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 23 日

(51)Int. Cl. : C09K13/06 (2006.01)

C23F11/04 (2006.01)

H01L21/306 (2006.01)

(30)優先權：2009/04/03 美國

61/166,267

2009/04/03 美國

61/166,273

2010/03/11 美國

12/721,903

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國

東友化學有限公司 (南韓) DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：杜蘭特 羅伯特 傑佛瑞 DURANTE, ROBERT JEFFREY (US)；李承璉 LEE, SEUNG JIN (KR)；圖發諾 湯瑪斯 彼得 TUFANO, THOMAS PETER (US)；朴英哲 PARK, YOUNG CHUL (KR)；李俊雨 LEE, JUN WOO (KR)；李承儒 LEE, SEUNG YONG (KR)；李鉉奎 LEE, HYUN KYU (KR)；李喻珍 LEE, YU JIN (KR)；張晞勳 JANG, SANG HOON (KR)

(74)代理人：陳傳岳；郭雨嵐；黃章典

(56)參考文獻：

TW 200908148A

CN 1768005A

審查人員：陳建安

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：2 共 32 頁

(54)名稱

蝕刻劑組成物及方法

ETCHANT COMPOSITION AND METHOD

(57)摘要

本發明提供一種蝕刻劑組成物，包含

A) 佔活性氧重量約 0.025% 至約 0.8% 之高強度過硫酸鉀；

B) 佔組成物重量約 0.01% 至約 30% 之 B1) 一有機酸、一有機酸鹼金屬鹽、一有機酸銨鹽或一有機酸同元聚合物，或 B2) 一磷、四唑鎢或苯鎢之鹵鹽或硝酸鹽，或 B3) 一組分 B1) 及 B2) 之混合物；以及

C) 佔組成物重量約 0% 至約 97.49% 之水；以及使用該組成物蝕刻基板之方法。

The present invention provides an etchant composition comprising

A) high strength potassium monopersulfate providing from about 0.025% to about 0.8% by weight of active oxygen;

B) from about 0.01% to about 30% by weight of the composition of B1) an organic acid, alkali metal salt of an organic acid, ammonium salt of an organic acid, or a homopolymer of an organic acid, or B2) a

halogen or nitrate salt of phosphonium, tetrazolium, or benzolium, or B3) a mixture of component B1) and B2); and

C) from about 0% to about 97.49% by weight of the composition of water; and a method of etching a substrate using said composition.

(無元件符號說明)

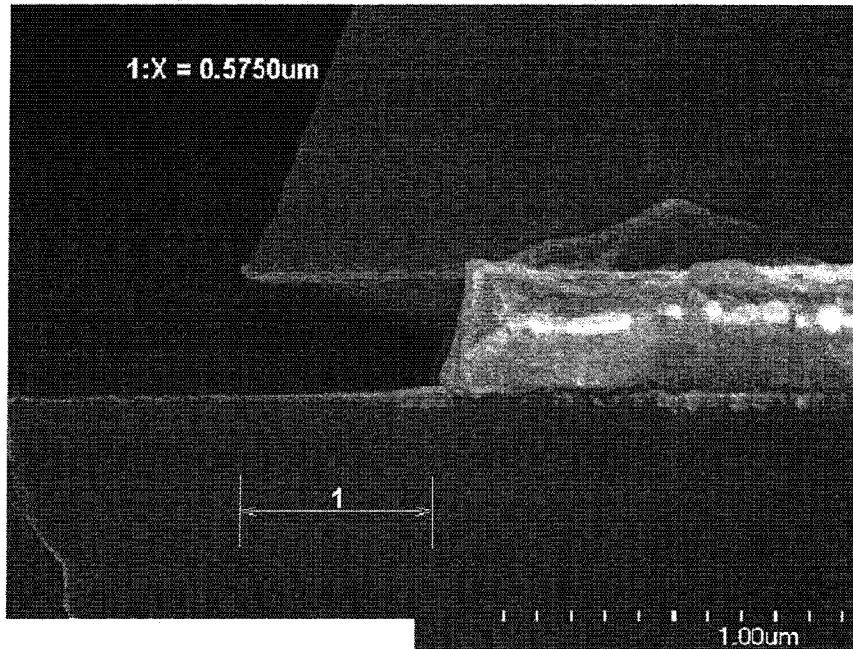


圖1A

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99108561

※申請日期：99.3.23

※IPC 分類：G9K 13/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C23F 11/04 (2006.01)

蝕刻劑組成物及方法

H01L 21/706 (2006.01)

ETCHANT COMPOSITION AND METHOD

二、中文發明摘要：

本發明提供一種蝕刻劑組成物，包含

A)佔活性氧重量約0.025%至約0.8%之高強度過硫酸鉀；

B)佔組成物重量約0.01%至約30%之B1)一有機酸、一有機酸鹼金屬鹽、一有機酸銨鹽或一有機酸同元聚合物，或B2)一磷、四唑鎢或苯鎢之鹵鹽或硝酸鹽，或B3)一組分B1)及B2)之混合物；以及

C)佔組成物重量約0%至約97.49%之水；以及使用該組成物蝕刻基板之方法。

三、英文發明摘要：

The present invention provides an etchant composition comprising

A) high strength potassium monopersulfate providing from about 0.025% to about 0.8% by weight of active oxygen;

B) from about 0.01% to about 30% by weight of the composition of B1) an organic acid, alkali metal salt of an organic acid, ammonium salt of an organic acid, or a homopolymer of an organic acid, or B2) a halogen or nitrate salt of phosphonium, tetrazolium, or benzolium, or B3) a mixture of component B1) and B2); and

C) from about 0% to about 97.49% by weight of the composition of water; and a method of etching a substrate using said composition.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1A) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於製造如印刷電路板、顯示面板或半導體的電子組件之濕式蝕刻劑組成物，以及一種利用該組成物蝕刻或形成一金屬圖案之方法。

【先前技術】

一般而言，在半導體裝置及平面顯示裝置中，在基板上形成金屬導線之製程係由一使用噴濺之金屬薄膜成形製程、一使用光阻施用、曝光及顯影於一選擇區域之光阻形成製程以及一蝕刻製程所組成，並且包含個別單元製程前和後之清洗製程。

該蝕刻製程係以光阻遮罩使金屬薄膜留存在一選擇性區域之製程，且一般為使用電漿之乾式蝕刻或使用一蝕刻劑組成物之濕式蝕刻，以移除過量殘餘物及金屬。

為藉由使用一濕式蝕刻製程來形成含銅薄膜及含銅合金薄膜以作為導線，已有各種類型之蝕刻劑組成物建議，但有各種缺點。在蝕刻製程期間，蝕刻劑溶液中的金屬濃度增加。因此，蝕刻劑組成物最好具有高金屬負載能力。然而，在某些先前技術中之溶液，溶解之金屬在蝕刻製程中作用如同催化劑，對蝕刻品質有負面影響。

美國專利第7,442,323號揭露一種用於蝕刻溶液之高強度過硫酸鉀，以及使用此一化合物蝕刻金屬之方法。然而，特定蝕刻組成物則未揭露。

因此，為避免本領域之蝕刻劑穩定性問題，有需要開發

一種不會被在濕式蝕刻製程期間增多的溶解金屬所催化、避免鹽類沈澱及具有優越蝕刻性質之蝕刻劑組成物。本發明提供此一蝕刻溶液及使用該溶液之蝕刻方法。

【發明內容】

本發明包含一種蝕刻劑組成物，包含

A)佔活性氧重量約0.025%至約0.8%之高強度過硫酸鉀；

B)佔組成物重量約0.01%至約30%之B1)一有機酸、一有機酸鹼金屬鹽、一有機酸銨鹽或一有機酸同元聚合物，或B2)一磷、四唑鎗(tetrazolium)或苯鎗(benzolium)之鹵鹽或硝酸鹽，或B3)一組分B1)及B2)之混合物；以及

C)佔組成物重量約0%至約97.49%之水。

本發明進一步包含一種蝕刻基板之方法，其包含1)提供一基板，其具有一形成在基板表面上的第一金屬薄膜、一形成在第一金屬薄膜上的第二金屬薄膜及一形成在第二金屬薄膜上的選擇性額外金屬薄膜，以及2)將該基板與如上述本發明之蝕刻劑組成物接觸。

【實施方式】

本文出現之商標以大寫顯示。

本文使用之術語「高強度過硫酸鉀」意為一具有活性氧含量為活性氧重量0.025%至0.8%之過單硫酸氫鉀水溶液。市售有該溶液之濃縮型態，來自E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE，且可經稀釋後使用。該溶液可從三合鹽($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$)製備而得，該三合鹽可市售來自E.I. du Pont de Nemours and Company,

Wilmington DE的OXONE過硫酸化合物，此根據美國專利第7,442,323號所揭露之方法製備。

術語「活性氧」(AO)係原子氧超過存在於一化合物之對應還原態的量。活性氧以重量百分比表示。舉例而言，對於具有還原態 KHSO_4 之 KHSO_5 ，活性氧係以下列公式計算：

$$\% \text{AO} = \frac{\text{克重計之(O)} \times 100}{\text{克重計之KHSO}_5} = \frac{16 \times 100}{152} = 10.5$$

本發明包含一種蝕刻劑組成物，其可蝕刻一第一金屬薄膜和一第二金屬薄膜，以及共同濕式蝕刻包含該第一單一金屬薄膜、第二單一金屬薄膜及選擇性額外金屬薄膜之多層薄膜。較佳的是基板表面之該第一金屬薄膜包含鉬或鈦，且該第二金屬薄膜包含銅。該蝕刻劑組成物具有優越蝕刻性質及穩定性。本發明進一步包含一種藉由使用本發明之蝕刻劑組成物蝕刻的方法。此外，在蝕刻製程中，可確保蝕刻劑配方安定性，並對較低附著促進薄膜不會有損害，以及獲得一均勻蝕刻性質。該組成物可施用於大尺寸基板，且由於對使用之儀器不會有損害，因此提供優越產率。

本發明提供一種蝕刻劑組成物，其包含A)高強度過硫酸鉀，其量佔活性氧重量約0.025%至約0.8%，較佳的是佔活性氧重量約0.03%至約0.6%，更佳的是佔活性氧重量約0.03%至約0.5%；B)佔組成物重量約0.01%至約30%、較佳的是約0.1%至約20%、更佳的是約0.1%至約10%之B1)一有

機酸、一有機酸之乙酸鹽、一有機酸銨鹽；或一有機酸之同元聚合物，或B2)一磷、四唑鎗或苯鎗之鹵鹽或硝酸鹽，或B3)一組分B1)及B2)之混合物；以及C)佔組成物重量約0%至約97.49%之水。蝕刻組成物之選擇性組分包含輔助氧化劑及非等向蝕刻劑。適合之輔助氧化劑實例包含鐵鹽及其水合物、銅鹽及其水合物、過氧化氫或硝酸。非等向蝕刻劑包含芳族或雜環胺化合物。

此處使用之高強度過硫酸鉀係一具有活性氧之水溶液，活性氧含量佔活性氧重量約0.025%至約0.8%。市售之高強度過硫酸鉀溶液需以水稀釋，以獲得此適合用於蝕刻之活性氧範圍。使用較濃的市售溶液可能造成蝕刻時間過短，而無法使用在製造操作過程中。

包含於根據本發明的蝕刻劑組成物中之高強度過硫酸鉀，係氧化銅及改善蝕刻均勻性之組分。除了高活性氧外，該高強度過硫酸鉀溶液也具有低濃度惰性硫酸鹽。高強度過硫酸鉀中活性氧與惰性鹽之重量比範圍約0.8:1至約1.7:1。經改善之 SO_5/SO_4 重量比大幅改善金屬鹽溶解度及消除先前技術中發現之沈澱問題。稀釋不影響活性氧與惰性硫酸鹽比。因此可用稀釋調整活性氧至所欲範圍，而仍維持活性氧與惰性硫酸鹽比。先前技術之固態過硫酸鉀三合鹽，以及先前技術中從市售過硫酸鉀鹽製備得之溶液，其活性氧與惰性硫酸鹽重量比係約0.15:1。

本發明之蝕刻劑組成物所包括的高強度過硫酸鉀，其含量佔組成物總重量約2.5%至約80%之重量百分比。較佳的

是使用來自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE 的市售高強度過硫酸鉀。高強度過硫酸鉀含量較佳的是佔組成物總重量約 2.5% 至約 80%、更佳的是約 3% 至約 50%、再更佳的是約 5% 至約 50% 之重量百分比。使用足量高強度過硫酸鉀，以避免降低銅的蝕刻速率或任何由於非均勻蝕刻造成之汙斑形成。應避免使用超量高強度過硫酸鉀，以預防銅的過度蝕刻。

本發明蝕刻劑組成物的第二組分係一有機酸、有機酸鹽或有機酸之同元聚合物。適合之有機酸係水溶性羧酸、二羧酸或三羧酸。較佳的是，該酸為一或多個乙酸、丁酸、檸檬酸、甲酸、葡萄糖酸、乙醇酸、丙二酸、草酸、戊酸、磺酸基苯甲酸、磺酸基琥珀酸、磺酸基酞酸、柳酸、磺酸基水楊酸、苯甲酸、乳酸、甘油酸、琥珀酸、蘋果酸、酒石酸、異檸檬酸、丙烯酸及各前述酸之鹼金屬鹽。適合用於此處之有機酸鹽實例為羧酸、二羧酸或三羧酸之水溶性銨或鹼金屬鹽。較佳的是，該鹽係一或多個乙酸鹽、丁酸鹽他相似鹽。該鹽可為銨鹽、鈉鹽、鉀鹽或其他鹼金屬、檸檬酸鹽、甲酸鹽、葡萄糖酸鹽、乙醇酸鹽、丙二酸鹽、草酸鹽、戊酸鹽、磺酸基苯甲酸鹽、磺酸基琥珀酸鹽、磺酸基酞酸鹽或其鹽。適合的有機酸同元聚合物實例包含聚丙烯酸、聚乙酸硫酸鹽及聚乙吡咯啶。

作為有機酸、其鹽或其同元聚合物的替代物，鏷、四唑鎘、苯鎘或其經取代類似物之鹵鹽或硝酸鹽適合用以成為蝕刻劑組成物第二組分。較佳鹵鹽為氟化物、氯化物、溴

化物或碘化物。又，上述有機酸、其鹽或其同元聚合物以及磷、四唑鎗或苯鎗鹽之混合物適合用以成為蝕刻劑組成物第二組分。磷、四唑鎗或苯鎗鹽的較佳取代基為C₁₀至C₁₈烷基、苄基及C₁₀至C₁₄烷基苄基替代。實例包括四苯鎗及三苯四唑鎗。

有機酸組分係包含於本發明之蝕刻劑組成物中，並作用為平滑地蝕刻銅。它改善蝕刻量、蝕刻速率及蝕刻均勻性。有機酸、其鹽、其同元聚合物或磷、四唑鎗或苯鎗鹽或其混合物含量佔蝕刻劑組成物總重量約0.01%至約30%之重量百分比。此第二組分含量較佳的是佔組成物總重量約0.01%至約20%、更佳的是約0.02%至約10%、再更佳的是約0.02%至約0.5%之重量百分比。應避免超量使用此組分，以防止銅的過度蝕刻。

本發明之蝕刻劑組成物的第三組分為水。在本發明中使用的水為去離子水，且通常是使用用於半導體製程的去離子水。較佳的是，所使用的水之純度為每公分18百萬歐姆或以上。水是蝕刻劑組成物的剩餘部分，因此三種組分佔蝕刻劑組成物之重量百分比總和為100%。通常水佔蝕刻劑組成物之重量百分比為約0%至約97.49%，較佳的是重量百分比為約20%至約95%，且更為較佳的是佔蝕刻劑組成物之重量百分比約30%至90%。

蝕刻劑組成物之一選擇性組分係輔助氧化劑。適合的輔助氧化劑實例包含鐵鹽或其水合物、銅鹽或或其水合物、過氧化氫或硝酸。鐵鹽包括含Fe³⁺鐵鹽且不限制鹽的種

類。適合的鹽類實例包括一或多個 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 、 FePO_4 或各前述之水合物。銅鹽為含 Cu^{2+} 銅鹽且不限制鹽的種類。適合的鹽類實例包括一或多個 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuSO_4 、 NH_4CuPO_4 、或各前述之水合物。根據本發明之蝕刻劑組成物所含的輔助氧化劑，係氧化鉬、增加蝕刻速率、移除蝕刻殘渣及作為可蝕刻銅之輔助氧化劑。

選擇性輔助氧化劑佔組成物總重量約0.01%至約15%之重量百分比。輔助氧化劑含量較佳的是佔組成物總重量約0.1%至10%、更佳的是約0.5%至約5%之重量百分比。應避免使用超量輔助氧化劑，以預防下層基板或較下層薄膜之損害，以及預防蝕刻速率顯著增加和因此由於過度蝕刻造成可能之圖案移除。基板之實例係一半導體薄膜，如：玻璃及氧化矽薄膜、氮化矽薄膜、非晶矽、多晶矽、摻雜非晶矽、摻雜多晶矽及及類似物。

本發明之蝕刻劑組成物的一額外選擇性組分為非等向蝕刻劑。此劑的適合實例為芳胺化合物。依本發明之蝕刻劑組成物所包括之選擇性胺化合物，係可對銅薄膜蝕刻速率提供控制之組分。此外，對於雜環芳胺，該化合物一雜環提供之氮原子的未共用電子對係與銅鍵結，以預防有機污染物物質被吸收至銅上，因而將對銅之侵蝕最小化。

芳胺化合物含量佔組成物總重量約0.005%至約10%之重量百分比。胺化合物含量較佳的是佔組成物總重量約0.01%至約5%、更佳的是佔組成物總重量約0.05%至約3%

之重量百分比。胺化合物為一或多個吡咯啉、吡咯啉 (pyrrolyn)、吡咯、吡啶、吡嗪、咪唑、嘧啶、嘌呤、吡啶、胺基四唑或其衍生物。

本發明之蝕刻劑組成物的一額外選擇性組分為腐蝕抑制劑。腐蝕抑制劑的適合實例包括有機酸、其鹼金屬鹽及咪唑。適合的抑制劑實例包括下列酸：酞酸、檸檬酸、乙醇酸、苯甲酸及磺酸基酞酸。較佳鹽類包括鈉或鉀。腐蝕抑制劑可為陽極腐蝕抑制劑、陰極腐蝕抑制劑或其混合物。陽極腐蝕抑制劑或具足夠陽極特性之混合物亦作為非等向蝕刻劑。

依本發明之蝕刻劑組成物可選擇性地進一步包含磷酸，以提供一更均勻蝕刻。依本發明之蝕刻劑組成物除了上述組分之外，亦可進一步包含一或多個界面活性劑、一金屬離子堵劑、一抑腐蝕劑及一pH控制劑。抑腐蝕劑可包括苯甲酸、其磺化衍生物或一磷酸鹽，如：正磷酸氫二鈉。

本發明之蝕刻組成物係於周圍溫度下混合組分而製備。組分以重量百分比總和達100%的方式混合。組分可以任何順序混合。可使用機械攪拌器以確保完全溶解。

本發明進一步包含一種蝕刻基板的方法，其包括1)提供一基板，其具有一形成在基板一表面上的第一金屬薄膜、一形成在第一金屬薄膜上的第二金屬薄膜以及一形成在第二金屬薄膜上的選擇性額外金屬薄膜，及2)將該基板與之前如上所述的蝕刻劑組成物接觸。較佳的是該蝕刻劑組成物包含

A)佔活性氧重量約0.025%至約0.8%之高強度過硫酸鉀；

B)佔組成物重量約0.01%至約30%之B1)一有機酸、一有機酸鹼金屬鹽、一有機酸銨鹽或一有機酸同元聚合物，或B2)一磷、四唑鎗或苯鎗之鹵鹽或硝酸鹽，或B3)一組分B1)及B2)之混合物；以及

C)佔組成物重量約0%至約97.49%之水。

較佳的是，該基板表面之第一金屬薄膜包括鉬或鈦，且第二金屬薄膜包括銅。

在本發明之方法中，起始步驟1)包括提供一表面具有一層或複數層之第一金屬薄膜的基板，且於該第一金屬薄膜上有一第二金屬薄膜。適合的基板包括一矽晶片、一玻璃基板、一不鏽鋼基板、一塑膠基板或一石英基板。該基板可來自基板表面已有金屬薄膜者，或金屬薄膜可形成於基板表面上。該基板可先以光罩製程加上圖案，或未加上圖案。該金屬薄膜可以任何各式方法形成。較佳的是以真空沉積法或噴濺法形成該薄膜。該薄膜可接著進行一典型清洗製程，再接以一習用光罩製程。

在第二步驟2)中，藉由將先前可能已加上圖案之基板與本發明之蝕刻劑組成物接觸而將其蝕刻。接觸可包括浸漬法、噴灑法及其他接觸方式。在蝕刻製程中，蝕刻液溫度範圍在約25°C至約50°C。在其他製程及其他因子之考量下，若有必要可改變溫度。

或者，在與本發明之蝕刻劑溶液接觸前，藉由一光阻製程在基板表面形成圖案。該光阻首先藉由在第二薄膜上成

層一光阻遮罩，而於步驟1)中沉積的最外薄膜上形成。該光阻係藉由微影術選擇性曝露，通常是藉由曝露於光下。該光與一光起始劑反應，造成薄膜曝露部分的改變。經曝露之光阻再予以硬烤。經硬烤之光阻藉由與一習用顯影液接觸而顯影，以形成一光阻或遮罩圖案。將表面形成光阻圖案之第一及第二薄膜接著如前述藉由與本發明之蝕刻劑組成物接觸而加以蝕刻，以完成一金屬圖案。

當一非等向蝕刻劑存在於該蝕刻劑組成物中以作為一腐蝕抑制劑時，蝕刻速率以兩種方式調控或降低。首先，該非等向蝕刻劑減少整體銅蝕刻速率，且使蝕刻劑能夠利用已有之流體動力學條件。一般而言，整體銅蝕刻速率過快會使光阻圖案與基板之附著流失，因為銅移除完全底切了圖案。這是由於配方中需要大幅過量之氧化劑以在某些應用中提供足夠蝕刻能力，如：液晶顯示面板。然而，在一種流體動力學條件下，噴灑蝕刻劑在薄膜電晶體圖案底部的力會大於在光阻下方側邊的力。當銅被蝕刻移除，突出的光阻保護其下層的銅。非等向蝕刻劑減緩(降低)蝕刻速率的第二種方式，是藉由溶液速度在光阻圖案下方會較慢而降低蝕刻速率至較大程度。可提供陽極表面吸附的抑腐蝕劑易受質量輸送控制反應速率影響。較高溶液速度降低質量輸送條件，且允許向下蝕刻快於側向蝕刻。

在本發明之方法中，該第一金屬薄膜及第二金屬薄膜可為平面顯示裝置之任一或複數的資料線、掃描線、閘極以及源/汲極。

本發明之方法可用在電子組件製造中，如：印刷電路板、顯示面板或半導體。該方法可用於小尺寸或大尺寸基板。可獲得均勻蝕刻且不會損害較低之附著促進薄膜。

測試方法

測試方法1-電化學測試法

使用電化學法以評估抑制劑之陽極特性，以及抑制劑對蝕刻劑組成物的溶液速度之反應。所使用之儀器為Gamry MultEchem 8，運行EIS 300以及DC 105軟體。電位自調器系統為配有銅工作電極、鉑相對電極及具有盧金(Luggin)型鹽橋之SCE(飽和甘汞電極)的三電極系統。旋轉電極為Pine公司AGMSRCE型。使用DC(直流電)極化曲線測量樣本蝕刻劑組成物之陽極特性，且使用AC(交流電)電化學阻抗光譜法(EIS)測量蝕刻速率。以靜態電極及旋轉圓盤電極兩者作測定。

實例

實例1至3

測試樣板的製備，首先使用直流電噴濺至Corning Incorporated, Corning, NY之玻璃基板表面上，以沉積一厚度100至500埃之鉬薄膜。接著使用直流電噴濺，以在該鉬薄膜上形成一厚度1000至5000埃之銅薄膜。該樣板接著以光罩製程加上圖案。將一正光阻(DWD-520，得自Dongwoo Fine-Chem Company Ltd., Seoul, S. Korea)旋轉塗布於該銅薄膜上以形成一遮罩。該樣板接著通過一微影予以曝光，光阻中之光起始劑使該光阻之曝露部分聚合。之後再與重

量百分比2.4%之四甲基氫氧化銨溶液接觸顯影，以移除光阻未曝光之未聚合部分，藉此在樣板上留下一圖案。依下表1所述之重量百分比混合組分，以製備出蝕刻劑組成物。將實例1至3之蝕刻劑組成物及測試樣板插入至一噴灑型蝕刻測試儀器(由SEMES, Co., Ltd.製造)，並加熱至30℃。當溫度接近30℃±0.1℃，在測試樣板上噴灑待測蝕刻劑組成物。依表2中EPD(終點偵測)所列秒數加上多40%時間，持續噴灑。在此時間後，將該基板從儀器移出。接著藉由使用去離子水清洗該基板，且藉由使用一熱風乾裝置乾燥該基板。藉由使用一光阻剝除劑移除該光阻。在清洗及乾燥後，使用一掃描式電子顯微鏡(SEM；由HITACHI, Co., Ltd.製造，商標：S-4700)以評估側向蝕刻損失、對較下層膜的任何損害及蝕刻殘餘物質。所得之數據列於表2中。

比較實例A和B

蝕刻劑溶液依下表1中說明之組分重量百分比混合製備。實例1至3之製程使用於蝕刻測試樣板。使用一如實例1至3之掃描式電子顯微鏡評估所得之蝕刻樣板。所得之數據列於表2中。

表 1

實例	HSPM* (重量%)	有機酸** (重量%)		輔助氧化劑 (重量%)		蝕刻劑，*** 胺(重量%)		水 (重量%)
1	10	C ₂ H ₄ O ₃	5	(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄).6H ₂ O	4	CH ₃ N ₅	0.5	80.5
2	15	C ₂ H ₄ O ₃	5	(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄).6H ₂ O	5	CH ₃ N ₅	0.5	74.5
3	20	C ₂ H ₄ O ₃	7	(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄).6H ₂ O	5	CH ₃ N ₅	1	67.0
比較 例A	2	C ₂ H ₄ O ₃	2	(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄).6H ₂ O	1	CH ₃ N ₅	4	91.0
比較 例B	30	C ₂ H ₄ O ₃	3	(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄).6H ₂ O	7	CH ₃ N ₅	0.5	59.5

*HSPM為高強度過硫酸鉀，自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE取得。

** C₂H₄O₃=乙醇酸

*** CH₃N₅=5-胺基四唑

表 2

實例	薄膜種類	蝕刻性質結果			
		EPD(秒)	S/E(微米)	對較下層膜 之損害	殘餘
1	Cu/Mo	42	0.60	無	無
2		35	0.58	無	無
3		28	0.52	無	無
比較例A		未發生蝕刻			
比較例B		圖案消失		無	無

EPD=終點偵測

S/E=側向蝕刻

從表2可觀察到，當使用本發明之蝕刻劑組成物實例1至3進行蝕刻時，可獲得優越的蝕刻性質。就比較實例A，在蝕刻劑組成物中高強度過硫酸鉀含量低於實例1至3的含量，且雜環胺化合物含量高於實例1至3的含量，有銅未被

蝕刻的問題。就比較實例B，在蝕刻劑溶液中高強度過硫酸鉀及輔助氧化劑含量高於實例1至3中所使用之含量，銅及鉬雙層薄膜蝕刻速率有顯著增加，並且導線因為過度蝕刻而損失。

圖1A為基板表面沉積Cu/Mo雙層薄膜及光阻並使用實例2之蝕刻劑組成物蝕刻之SEM圖。圖1B為圖1A之基板的SEM圖，其表面沉積Cu/Mo雙層薄膜及光阻，並在剝除光阻後藉由使用實例2之蝕刻劑組成物蝕刻。

圖2A為基板表面沉積Cu/Mo雙層薄膜及光阻並使用實例3之蝕刻劑組成物蝕刻之SEM圖。圖2B為圖2A之基板的SEM圖，其表面沉積Cu/Mo雙層薄膜及光阻，並在剝除光阻後藉由使用實例3之蝕刻劑組成物蝕刻。

參照圖1A、1B、2A及2B，可觀察到對於實例2及3，電鍍鏽蝕現象(galvanic phenomenon，鉬薄膜過度蝕刻)未發生在Cu/Mo雙層薄膜。圖案輪廓優越，且較下層膜未受損害。

實例4至7

含輔助氧化劑蝕刻劑溶液藉由依下表3之重量百分比混合組分而製備。使用實例1至3之製程蝕刻測試樣板。使用一如實例1至3之掃描式電子顯微鏡，以評估所得之蝕刻樣板。所得之數據列於表3。

表 3

實例	HSPM ^a 重量%	H ₂ O ₂ 重量%	活性 氧%	輔助氧化 劑	輔助氧 化劑重 量%	EPD ^b Cu/Mo (秒)	S/E ^c 微米	T/A ^d 度
對照1	40	0	0.4	無-對照1	0	25/UE ^e	PO ^f	PO
4	40	0	0.4	Fe(NO ₃) ₃	0.1	5/10	PO	PO
5	40	0	0.4	Fe(NO ₃) ₃	0.3	1/5	PO	PO
對照2	40	1	0.6	無-對照2	0	5/160	PO	PO
6	40	1	0.6	Cu ²⁺	25	5/60	PO	PO
7	40	1	0.6	Cu ²⁺	0.46	2/37	PO	PO

a) HSPM 為高強度過硫酸鉀，自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE 取得。

b) EPD 為終點偵測。第一個數字為銅的蝕刻終點之數據，第二個數字為鉬蝕刻終點之數據。

c) S/E 為發生側向蝕刻

d) T/A 為錐角

e) UE 指未蝕刻

f) 各 PO=無圖案，光阻圖案損失或被蝕刻掉。

表 3 中之數據顯示輔助氧化劑的存在為快速蝕刻鉬金屬薄膜所需。對於未含輔助氧化劑之對照 1，鉬層仍未被蝕刻。對於未含輔助氧化劑之對照 2，鉬層的蝕刻需要 160 秒。此實例顯示在有輔助氧化劑存在，鉬蝕刻速率會改變。

表 3 中之數據顯示在蝕刻劑溶液中未存有一有機酸，造成圖案去除，即圖案會損失或被蝕刻掉。

實例 8 至 9

蝕刻劑溶液藉由依下表 4 之重量百分比混合組分而製

備。使用實例1至3製程蝕刻測試樣板。使用一如實例1至3之掃描式電子顯微鏡，以評估所得之蝕刻樣板。所得之數據列於表4。

表 4

實例	HSPM ^a 重量%	Na ₂ HPO ₄ 重量%	活性 氧%	有機酸	有機酸 重量%	EPD ^b Cu/Mo (秒)	S/E ^c 微米	T/A ^d 度
對照	40	0.5	0.4	無-對照	0	15/58	3.8	72.1
8	40	0.5	0.4	乙酸	0.1	15/40	1.8	78.1
9	40	0.5	0.4	乙酸	0.3	15/37	1.2	73

a) HSPM 為高強度過硫酸鉀，自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE 取得。

b) EPD 為終點偵測。第一個數字為銅蝕刻終點之數據，第二個數字為鉬蝕刻終點之數據。

c) S/E 為發生側向蝕刻

d) T/A 為錐角

表4中之數據顯示在一有機酸存在時，鉬層可被蝕刻且圖案不會損失。又，Na₂HPO₄作用為鉬的抑腐蝕劑。相對於未存有有機酸的實例4和7，實例8和9顯示側向蝕刻有改善。改善之側向蝕刻結果顯示將側向蝕刻最小化，以避免圖案去除。

實例10-16

蝕刻劑溶液藉由依下表5之重量百分比混合組分而製備。使用實例1至3製程蝕刻測試樣板。使用一如實例1至3之掃描式電子顯微鏡，以評估所得之蝕刻樣板。所得之數據列於表5。

表 5

實例	HSPM ^a 重量%	乙酸鉍 重量%	活性 氧%	有機酸	有機酸 重量%	EPD ^b Cu/Mo (秒)	S/E ^c 微米	TA ^d 度
對照	40	4	0.4	無	0	19/23	1.3	49.3
10	40	4	0.4	磺酸基 苯甲 酸	0.1	19/23	1.5	51.6
11	40	4	0.4	磺酸基 苯甲 酸	1.0	19/23	1.4	68.2
12	40	4	0.4	磺酸基 苯甲 酸	2.0	19/23	1.7	74.2
13	40	4	0.4	磺酸基 琥珀 酸	0.5	31/37	1.9	55.1
14	40	4	0.4	磺酸基 琥珀 酸	1.0	31/39	2.0	71.8
15	40	4	.4	磺酸基 酞 酸	0.5	37/42	1.8	56.4
16	40	4	.4	磺酸基 酞 酸	1.0	45/50	2.2	63.4

a) HSPM 為高強度過硫酸鉀，自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE 取得。

b) EPD 為終點偵測。第一個數字為銅蝕刻終點之數據，第二個數字為鉬蝕刻終點之數據。

c) S/E 為發生側向蝕刻

d) T/A 為錐角

表5中之數據顯示有機酸量提高，錐角隨之提高。非等向蝕刻的一項參數為錐角。錐角為蝕刻劑垂直方向移除金屬如何快於圖案水平方向的指示。若兩者方向蝕刻相等，則度數為45度。表5顯示可調整錐角以產生較佳蝕刻。實例10、11及12顯示增加酸濃度則增加錐角。又，實例13和14以及實例15和16顯示增加酸濃度則增加錐角。

實例17-18

蝕刻劑溶液藉由依下表6之重量百分比混合組分而製備。使用實例1至3製程蝕刻測試樣板。使用一如實例1至3之掃描式電子顯微鏡，評估所得之蝕刻樣板。所得之數據列於表6。

表6

實例	HSPM ^a 重量%	乙酸鉍 重量%	Na ₂ HP ₄ 重量%	胺	胺 重量%	EPD ^b Cu/Mo (秒)	S/E ^c 微米	TA ^d 度
17	40	3	0.5	咪唑	1	15/58	3.8	72.1
18	40	3	0.5	咪唑	2	15/31	1	66

a) HSPM為高強度過硫酸鉀，自E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE取得。

b) EPD為終點偵測。第一個數字為銅蝕刻終點之數據，第二個數字為鉬蝕刻終點之數據。

c) S/E為發生側向蝕刻

d) T/A為錐角

表6中之數據顯示在本發明之蝕刻劑組成物使用咪唑作為非等向蝕刻劑，可極為有效地獲得優越蝕刻性質。

實例 19-20

蝕刻劑溶液藉由依下表 7 之重量百分比混合組分而製備。使用實例 1 至 3 製程蝕刻測試樣板。使用一如實例 1 至 3 之掃描式電子顯微鏡，評估所得之蝕刻樣板。所得之數據列於表 7。

表 7

實例	HSPM* 重量%	乙酸鉍 重量%	Na ₂ HPO ₄ 重量%	胺	胺 重量%	Mo 底切
對照	40	3	0	咪唑	2	是
19	40	3	0.3	咪唑	2	否
20	40	3	0.5	咪唑	2	否

*HSPM 為高強度過硫酸鉀，自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE 取得。

表 7 中之數據顯示，正磷酸氫二鈉可有效預防鉬於蝕刻時遭到底切。若蝕刻過於激烈，鉬可能會如對照中所示，沿著基板材料遭到底切。實例 19 及 20 顯示若蝕刻劑溶液中存有正磷酸氫二鈉，則可使用激烈蝕刻而不會產生底切。

實例 21-25

含非等向蝕刻劑之蝕刻劑溶液藉由依下表 8 之重量百分比混合組分而製備。該溶液依測試方法 1，評估非等向蝕刻劑之陽極特性及該劑對溶液黏度之反應。所得之數據列於表 8。

表 8

實例 編號	AEA ^a	AEA 濃度	HSPM ^b (重量%)	硝酸 (重量%)	氯化銨 (重量%)	旋轉 速度 (rpm)	極化電阻， Rp (ohm/cm ²)	ER ^c A/sec	% IE ^d
	對照	0	40	4	0.4%	靜態	2.05	58.4	n/a
21	TPPC ^e	500	40	4	0.4	靜態	64.28	1.0	97
22	TPPC	400	40	4	0.4	0	63.3	1.65	
23	TPPC	400	40	4	0.4	500	4.55	19.91	
24	TPPC	400	40	4	0.4	1000	4.84	18.92	
25	TPPC	400	40	4	0.4	2000	3.67	24.75	

a) AEA=非等向蝕刻劑

b) HSPM為高強度過硫酸鉀，自

E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington,
DE取得。

c) ER=蝕刻速率，以每秒之埃數表示

d) IE=抑制劑效率

e) TPPC=氯化四苯鎂

表 8 顯示相較於對照組，四苯鎂鹽降低蝕刻速率，且可用於減少侵蝕速率。對照相對於實例 21，在有加入四苯鎂鹽時，極化電阻 Rp 有增加，且因此對應蝕刻速率藉由 97% 抑制劑效率而降低。在使用一旋轉盤電極之實例 22-25 中，蝕刻速率隨 rpms 或溶液速度增加而增加，顯示有一質量輸送影響。該劑之陽極吸附性質允許快速吸附以減慢蝕刻速率但不會中止蝕刻。

實例 26-37

含選擇性銅抑腐蝕劑、選擇性輔助氧化劑及選擇性 pH 控制劑之蝕刻劑溶液藉由依下表 9A 之重量百分比混合組分而製備。該溶液依測試方法 1，評估非等向蝕刻劑之陽極特

性及該劑對溶液黏度之反應。所得之數據列於表9B。

表 9A

實例 編號	HSPM ^a 重量%	乙酸鉍 重量%	CuSO ₄ 5H ₂ O(重量%)	35% H ₂ O ₂ (重量%)	pH	使用之pH 調整酸	溶液 流動	抑制劑
對照	40	2	0.5	3	2.5	H ₂ SO ₄	靜態	對照
26	40	2	0.5	3	2.5	H ₂ SO ₄	靜態	酞酸
27	40	2	0.5	3	2.5	H ₂ SO ₄	靜態	檸檬酸
28	40	2	0.5	3	2.5	H ₂ SO ₄	靜態	苯甲酸鈉
29	40	2	0.5	3	2.5	H ₂ SO ₄	靜態	檸檬酸
30	40	2	0.5	3	2.5	H ₂ SO ₄	靜態	酞酸
31	40	2	0.5	3	2.5	H ₂ SO ₄	靜態	苯甲酸鈉
32	40	2	0.5	3	2.5	H ₂ SO ₄	靜態	乙醇酸
33	40	2	0.5	3	2.5	H ₂ SO ₄	靜態	磺酸基酞 酸
34	40	2	0.5	3	2.5	H ₂ SO ₄	靜態	咪唑
35	40	2	0.5	3	2.5	H ₂ SO ₄	靜態	乙醇酸
36	40	2	0.5	3	2.5	H ₂ SO ₄	靜態	咪唑
37	40	2	0.5	3	2.5	H ₂ SO ₄	靜態	磺酸基酞 酸

a) HSPM為高強度過硫酸鉀，自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE取得

表 9B

實例	可見之陽極行為	Rp Cu (ohm/cm ²)	Cu抑制劑效率%
對照	不適用	1.1325	不適用
26	無	9.9811	89
27	小	9.966	89
28	無	8.758	87
29	無	7.5047	85
20	無	4.9528	77
31	無	3.02	62
32	無	3.0049	62
33	無	2.3858	53
34	無	2.0687	45
35	無	1.9479	42
36	無	1.359	17
37	無	1.208	6

表 9 中的數據顯示相較於對照組，所有實例之極化電阻 R_p 均有增加。這顯示該抑制劑具抑制侵蝕作用。未觀察到可見之陽極行為的結果，顯示這些化合物不具非等向蝕刻劑作用。

實例 38-42

含非等向蝕刻劑之蝕刻劑溶液藉由依下表 10 所列之重量百分比混合組分而製備。該溶液依測試方法 1，評估非等向蝕刻劑之陽極特性及該劑對溶液黏度之反應。所得之數據列於表 10。

表 10

實例編號	使用之 AEA ^a	AEA 濃度	HSPM ^b (重量%)	硝酸 (重量%)	氟化Amm. ^c (重量%)	旋轉速度 (rpm)	R_p^d (ohm/cm ²)	ER ^e A/sec	% IE ^f
對照	對照	0	40	4	0.4%	靜態	2.05	58.4	不適用
38	TPTC ^g	500	40	4	0.4	靜態	17.31	5.49	88
39	TPTC	500	40	4	0.4	0	15.06	7.71	
40	TPTC	500	40	4	0.4	500	3.55	25.76	
41	TPTC	500	40	4	0.4	1000	2.57	37.15	
42	TPTC	500	40	4	0.4	2000	2.57	37.18	

a) AEA=非等向蝕刻劑

b) HSPM=高強度過硫酸鉀，自

E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE 取得

c) Amm=銨

d) R_p =極化電阻

e) ER=蝕刻速率，以每秒之埃數示之

f) IE=抑制劑效率

g) TPPC-三苯氯化四唑鎢

表10顯示相較於對照組，氯化四苯磷降低蝕刻速率，可用於減少侵蝕速率。直流電極化曲線顯示四苯磷鹽為一具有吸附性質之混合抑制劑。在使用一旋轉盤電極之實例40-42中，蝕刻速率隨rpms或溶液速度增加而增加，顯示有一質量輸送影響。該劑之陽極吸附性質允許快速吸附以減慢蝕刻速率但不會中止蝕刻。

實例 43-44

含非等向蝕刻劑之蝕刻劑溶液藉由依下表11所列之重量百分比混合組分製備。該溶液依測試方法1，評估非等向蝕刻劑之陽極特性及該劑對溶液黏度之反應。所得之數據列於表11。

表 11

實例	使用之 AEA ^a	AEA 濃度 (重量%)	HSPM ^b 重量%	硝酸 (重量 %)	二氟化 Amm. ^c (重量%)	乙酸 Amm. ^c (重量%)	硫酸鈉 (重量%)	旋轉 速度 (rpm)	Rp ^d (ohm/ cm ²)	ER ^e (a/ sec)	%IE ^f
對照	對照	0	40	4.45	0.23%	1.5		靜態	4.87	19.5	不適用
43	PAA ^g	0	40	4.45	0.4	1.5	6	靜態	6.67	14.3	27
44	PAA	0.2	40	4.45	0.4	1.5	6	靜態	20.03	4.7	76

a) AEA=非等向蝕刻劑

b) HSPM=高強度過硫酸鉀，自

E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington,
DE取得

c) Amm.=鉍

d) Rp=極化電阻

e) ER=蝕刻速率，以每秒之埃示之

f) IE=抑制劑效率

g) PAA=聚丙烯酸

表 11 中數據顯示聚丙烯酸為有效之非等向蝕刻劑及腐蝕抑制劑。數據也顯示硫酸根離子可降低銅蝕刻速率。

【圖式簡單說明】

圖 1A 係一基板之掃描式電子顯微鏡 (SEM) 圖，該基板表面沈積 Cu/Mo 雙層薄膜及光阻，且接著藉由使用實例 2 之蝕刻劑組成物予以蝕刻。

圖 1B 係圖 1A 之基板的掃描式電子顯微鏡 (SEM) 圖，該基板表面沈積 Cu/Mo 雙層薄膜及光阻，且在剝除光阻後藉由使用實例 2 之蝕刻劑組成物予以蝕刻。

圖 2A 係一基板之掃描式電子顯微鏡 (SEM) 圖，該基板表面沈積 Cu/Mo 雙層薄膜及光阻，且藉由使用實例 3 之蝕刻劑組成物予以蝕刻。

圖 2B 係圖 2A 之基板的掃描式電子顯微鏡 (SEM) 圖，該基板表面沈積 Cu/Mo 雙層薄膜及光阻，且在剝除光阻後藉由使用實例 3 之蝕刻劑組成物予以蝕刻。

七、申請專利範圍：

1. 一種蝕刻劑組成物，其包含

A)佔活性氧重量約0.025%至約0.8%之高強度過硫酸鉀；

B)佔組成物重量約0.01%至約30%之B1)一有機酸、一有機酸鹼金屬鹽、一有機酸銨鹽或一有機酸同元聚合物，或B2)一磷、四唑鎘或苯鎘之鹵鹽或硝酸鹽，或B3)一組分B1)及B2)之混合物；以及

C)佔組成物重量約0%至約97.49%之水。

2. 如申請專利範圍第1項所述之蝕刻劑組成物，其中該高強度過硫酸鉀佔組成物重量約2.5%至約80%。

3. 如申請專利範圍第1項所述之蝕刻劑組成物，其中該有機酸係一水溶性羧酸、水溶性二羧酸或水溶性三羧酸。

4. 如申請專利範圍第1項所述之蝕刻劑組成物，其中該有機酸係選自於由乙酸、丁酸、檸檬酸、甲酸、葡萄糖酸、乙醇酸、丙二酸、草酸、戊酸、磺酸基苯甲酸、磺酸基琥珀酸、磺酸基酞酸、水楊酸、磺酸基水楊酸、苯甲酸、乳酸、甘油酸、琥珀酸、蘋果酸、酒石酸、異檸檬酸及丙烯酸所組成的群組。

5. 如申請專利範圍第1項所述之蝕刻劑組成物，其進一步包含一輔助氧化劑，該輔助氧化劑選自於由一鐵鹽、一銅鹽、過氧化氫及硝酸所組成的群組。

6. 如申請專利範圍第5項所述之蝕刻劑組成物，其中該輔助氧化劑係一選自於由 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、

$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 、 FePO_4 及各前述水合物所組成的群組之含 Fe^{3+} 鐵鹽化合物，或係一選自於由 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuSO_4 、 NH_4CuPO_4 及各前述水合物所組成的群組之銅鹽。

7. 如申請專利範圍第1項所述之蝕刻劑組成物，其進一步包含一非等向蝕刻劑，該非等向蝕刻劑係選自於由吡咯啉、吡咯啉(pyrrolyn)、吡咯、吡啉、吡啶、咪啶、嘧啶、嘌呤、吡啶及胺基四唑四苯磷鹽、經取代磷鹽、三苯唑鎗(triphenylazolium)鹽、經取代四唑鎗鹽及經取代苯鎗鹽所組成的群組。
8. 如申請專利範圍第1項所述之蝕刻劑組成物，其進一步包含一腐蝕抑制劑，該腐蝕抑制劑係一有機酸、其鹼金屬鹽或一非等向蝕刻劑。
9. 如申請專利範圍第1項所述之蝕刻劑組成物，其中該蝕刻劑組成物進一步包含一或多個組分，該組分選自由一界面活性劑、一金屬離子堵劑、一抑腐蝕劑及一pH控制劑所組成的群組。
10. 一種蝕刻一基板之方法，包含1)提供一基板，其具有一形成在該基板表面上的第一金屬薄膜、一形成在該第一金屬薄膜上的第二金屬薄膜、一形成在該第二金屬薄膜上的額外金屬薄膜，及2)將該基板與一申請專利範圍第1至9項中任一項蝕刻劑組成物接觸。
11. 如申請專利範圍第10項所述之方法，其中該第一金屬薄膜包含鉬或鈦，且該第二金屬薄膜包含銅，以及其中該基板為矽、玻璃、不鏽鋼、塑膠或石英。

12. 如申請專利範圍第10項所述之方法，其在第1)步驟之後及第2)步驟之前進一步包含在該第二金屬薄膜上成層一光阻遮罩、曝光該遮罩、烘烤該基板及藉由與一顯影液接觸顯影以形成一光阻圖案。

八、圖式：

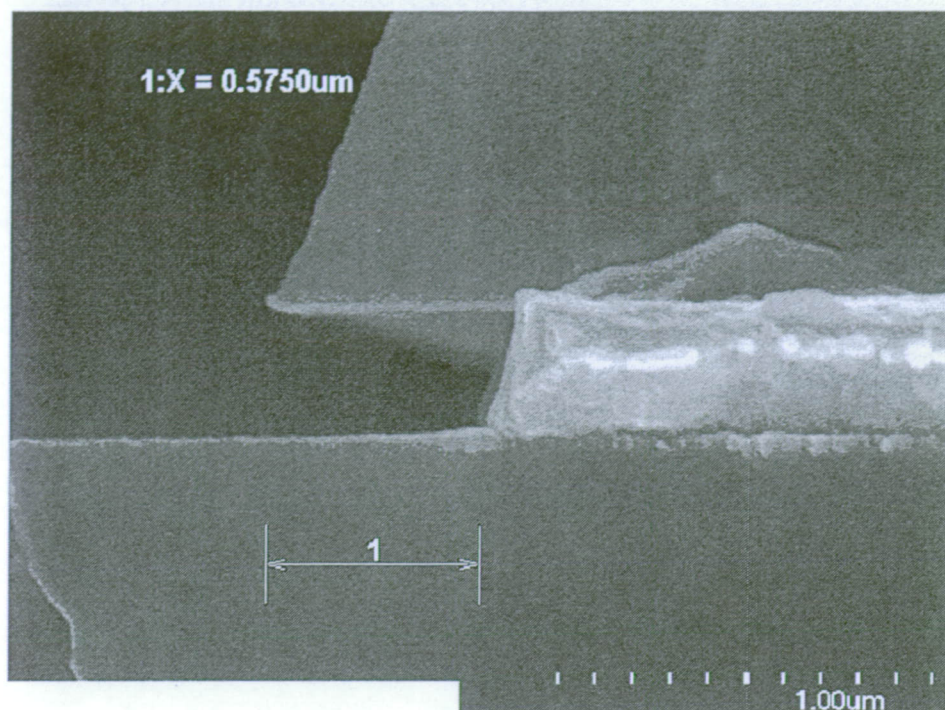


圖 1A

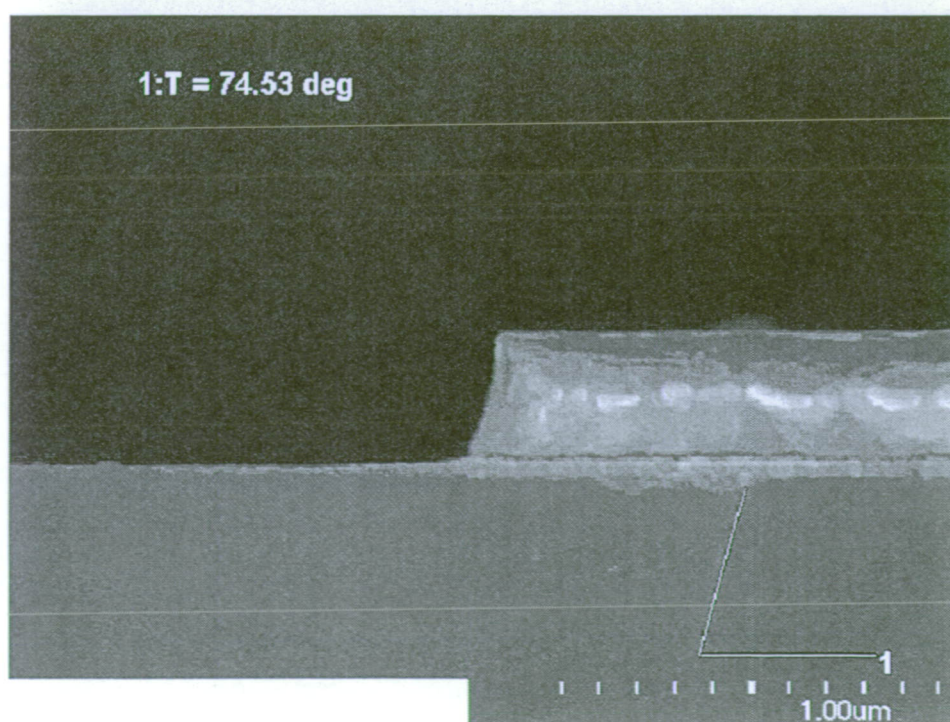


圖 1B

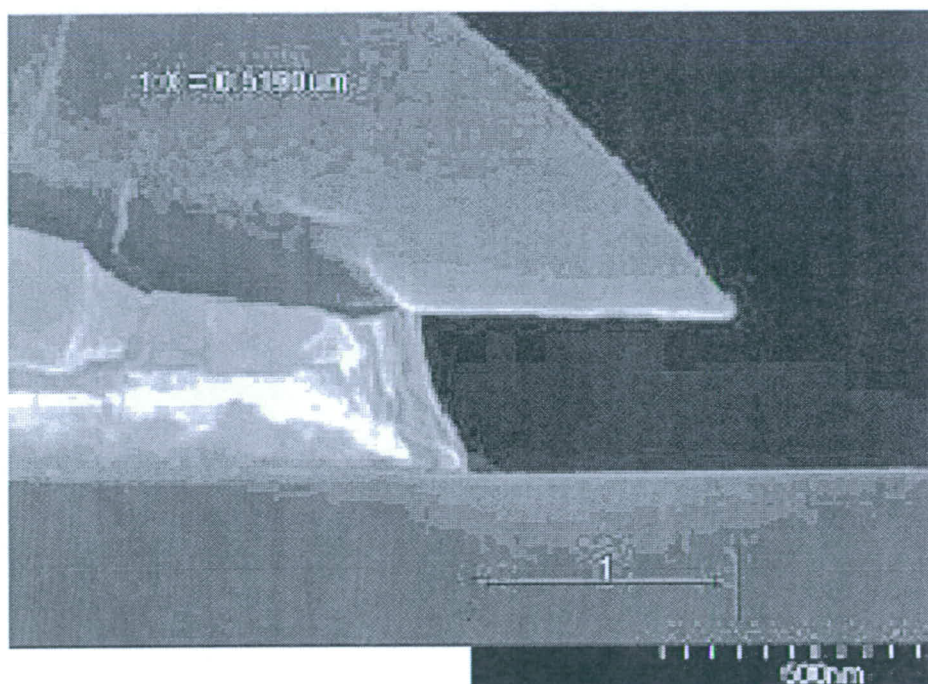


圖 2A

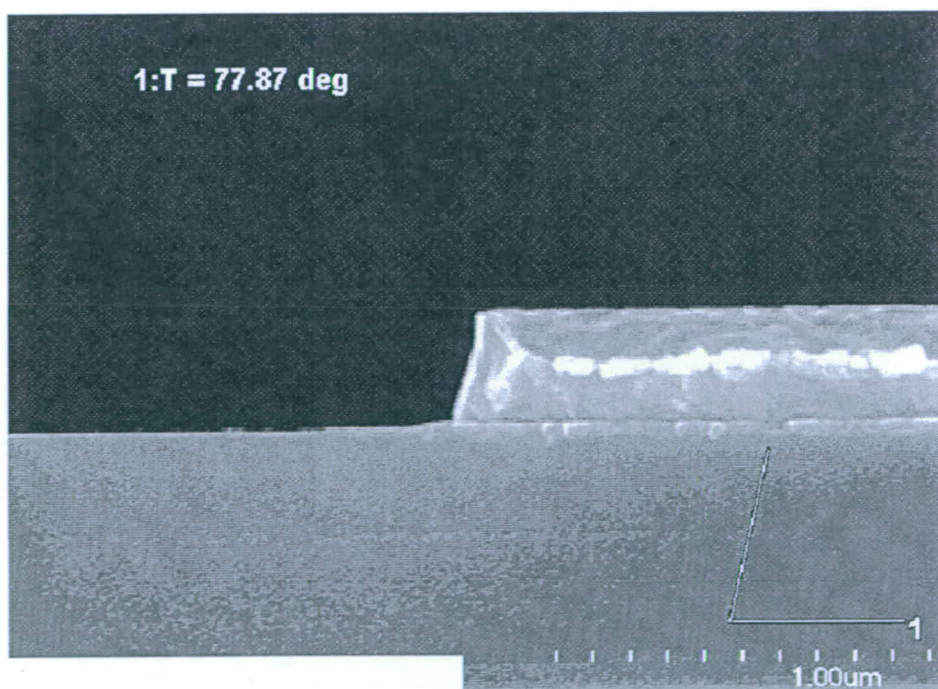


圖 2B