



(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 I845778 B

(45) 公告日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 21 日

(21) 申請案號：109135623

(22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 10 月 15 日

(51) Int. Cl. : **G03F7/20 (2006.01)****C09K13/00 (2006.01)****H01L21/306 (2006.01)****H01L21/027 (2006.01)****H01L21/02 (2006.01)**

(30) 優先權：2019/10/17 美國

62/916,280

(71) 申請人：美商慧盛材料美國有限責任公司 (美國) VERSUM MATERIALS US, LLC (US)  
美國(72) 發明人：陳昭翔 CHEN, CHAO-HSIANG (TW)；張仲逸 CHANG, CHUNG-YI (TW)；李翊  
嘉 LEE, YI-CHIA (TW)；劉文達 LIU, WEN DAR (TW)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

TW 200500458A

TW 201736576A

TW 201923040A

CN 102912357A

US 2007/0087580A1

審查人員：李科

申請專利範圍項數：23 項 圖式數：0 共 40 頁

(54) 名稱

蝕刻組合物以及用於 EUV 光罩保護結構之方法

(57) 摘要

本發明提供一種組合物以及用於移除 EUV 光罩之含金屬層或護膜層之部分的方法。該組合物包括水；一或多種氧化劑；及一或多種酸。該方法包括：在矽基板上方形成一或多個層，其中彼等層中之至少一者包括含金屬層；及藉由使該含金屬層與所揭示及主張之主題的該組合物接觸來移除該含金屬層。

A composition and method for removing a metal-containing layer or portion of a layer of a pellicle of an EUV mask are provided. The composition includes water; one or more oxidizing agents; and one or more acids. The method includes forming one or more layers over a silicon substrate with at least one of those layers includes a metal containing layer and removing the metal containing layer by contacting the metal containing layer with the composition of the disclosed and claimed subject matter.



I845778

**公告本**  
**【發明摘要】**

**【中文發明名稱】**

蝕刻組合物以及用於EUV光罩保護結構之方法

**【英文發明名稱】**

ETCHING COMPOSITION AND METHOD FOR EUV MASK  
PROTECTIVE STRUCTURE

**【中文】**

本發明提供一種組合物以及用於移除EUV光罩之含金屬層或護膜層之部分的方法。該組合物包括水；一或多種氧化劑；及一或多種酸。該方法包括：在矽基板上方形成一或多個層，其中彼等層中之至少一者包括含金屬層；及藉由使該含金屬層與所揭示及主張之主題的該組合物接觸來移除該含金屬層。

**【英文】**

A composition and method for removing a metal-containing layer or portion of a layer of a pellicle of an EUV mask are provided. The composition includes water; one or more oxidizing agents; and one or more acids. The method includes forming one or more layers over a silicon substrate with at least one of those layers includes a metal containing layer and removing the metal containing layer by contacting the metal containing layer with the composition of the disclosed and claimed subject matter.

**【指定代表圖】**

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

蝕刻組合物以及用於EUV光罩保護結構之方法

### 【英文發明名稱】

ETCHING COMPOSITION AND METHOD FOR EUV MASK  
PROTECTIVE STRUCTURE

### 【技術領域】

【0001】 所揭示及主張之主題係關於一種極紫外(EUV)微影技術，且更特定言之，係關於一種組合物以及用於在半導體裝置上製造半導體結構之方法，該半導體裝置包括該半導體裝置上之含金屬之光罩保護結構。

### 【先前技術】

【0002】 隨著半導體裝置之電路臨界尺寸(CD)愈來愈小，已達至在使用ArF曝光設備來實現將精細圖案轉移至晶圓上所需之必要解析度方面的物理侷限性。因此，已研發EUV微影技術以便將更精細圖案轉移至晶圓上。EUV微影技術被視為新一代技術，其將用於藉由使用具有約13.5 nm曝光光波長之EUV光來製造臨界尺寸為32 nm或更小的更薄且更快之微晶片。

【0003】 在一些實施例中，由於EUV微影技術使用具有極短波長之光，其中待轉移至晶圓上之電路圖案較佳以光罩圖案提供的光罩，該等光罩圖案不具有光透射型結構，而是較佳具有光反射型結構。用於EUV微影製程中之光罩有可能包括：光反射層，其在具有低熱膨脹係數(LTE)之基板(諸如石英)上具有Mo/Si層之多層結構；及形成於光反射層上之光吸收圖案，其部分暴露光反射層之表面。

【0004】 通常提供護膜或保護層或結構，以便保護用於EUV微影製程中之EUV光罩的表面免受污染源(諸如粒子)影響。然而，難以製造滿足EUV微影需求之此種護膜，此係因為除其他原因之外，難以使用聚合物來製造適合之防護膜(pellicle membrane)。特定言之，眾所周知的係，基於碳-氟(C--F)之聚合物吸收EUV光，且因此難以使用基於C--F之聚合物作為防護膜。因此，相對於EUV光具有高透射率之材料已表明為防護膜之適合候選物。舉例而言，可採用以下護膜製造方法。藉由電鍍而形成金屬線(諸如鎳(Ni))之金屬層或網狀物，且將層或網狀物安裝於聚合物膜上。接著沈積矽(Si)以形成矽膜層。隨後，移除聚合物膜，此導致矽膜層保持連接至網狀物。聚合物膜為犧牲層。

【0005】 另外，在用於EUV微影之護膜的情況下，需要使材料具有高EUV滲透性之薄厚度膜，但當使用薄厚度膜時，會出現膜由於重複使用而變形且斷裂之問題。為了解決此問題，已提出護膜結構，其中將支撐結構添加至護膜中。支撐結構需要提供高透射率及機械強度。

【0006】 舉例而言，韓國專利註冊公開案KR1552940B1 (申請案第KR20130157275A號，申請人：Samsung Electronics Co., Ltd.)揭示一種用於生產具有高拉伸強度同時對用於極紫外微影之護膜薄膜具有高EUV滲透性之含石墨薄膜的方法。

【0007】 已知EUV光罩保護結構包括替代或額外層，諸如連接層、多晶結構之石墨烯層及/或在一些實施例中可處於連接層上之散熱層。在WO2017183941A1中所揭示之一個實施例中，EUV護膜包括透射層、EUV透射層上之石墨烯層、石墨烯層之缺陷(在缺陷上提供連接材料以形成連接圖案)以及在連接圖案及一或多個其他層(諸如犧牲層、絕緣層、鈍

化層，例如矽層、氧化矽(絕緣材料)或氮化矽(鈍化)層)上之散熱層。但繼續努力研發EUV護膜(光罩保護結構)及具有優良機械強度、優良熱穩定性、對EUV之優良滲透性及/或優良耐氫化學性之其他結構。

**【0008】** 隨著研發新的EUV光罩及光罩保護結構，需要濕式組合物以在EUV暴露及/或一或多個蝕刻步驟以及相關殘留物之後移除一或多個層中之材料。

**【發明內容】**

**【0009】** 所揭示及主張之主題提供一種金屬蝕刻組合物及具有高移除率之方法。蝕刻組合物亦提供與半導體基板上之硝酸矽( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )及氧化矽( $\text{SiO}_2$ )以及其他材料的良好相容性。

**【0010】** 在一個實施例中，所揭示及主張之主題係關於一種組合物，其包括：

- (i) 水；
- (ii) 一或多種氧化劑；及
- (iii) 一或多種酸，

其中組合物經設計以用於移除EUV光罩保護結構中之含金屬層，該EUV光罩保護結構僅包括含金屬層或進一步包括一或多個額外材料層。因此，在一些實施例中，用於移除含金屬層之該組合物可包括、可基本上由以下各者組成或替代地可由以下各者組成：(i)水；(ii)一或多種氧化劑；及(iii)一或多種酸。

**【0011】** 在另一實施例中，該組合物進一步包括(iv)鹵素離子源。因此，在一些實施例中，用於移除含金屬層之該組合物可包括、可基本上由以下各者組成或替代地可由以下各者組成：(i)水；(ii)一或多種氧化

劑；(iii)一或多種酸；及(iv)鹵素離子源。

【0012】 在另一實施例中，該組合物進一步包括(v)螯合劑。因此，在一些實施例中，用於移除含金屬層之該組合物可包括、可基本上由以下各者組成或替代地可由以下各者組成：(i)水；(ii)一或多種氧化劑；(iii)一或多種酸；及(v)螯合劑。

【0013】 在另一實施例中，該組合物進一步包括(iv)鹵素離子源及(v)螯合劑。因此，在一些實施例中，用於移除含金屬層之該組合物可包括、可基本上由以下各者組成或替代地可由以下各者組成：(i)水；(ii)一或多種氧化劑；(iii)一或多種酸；(iv)鹵素離子源；及(v)螯合劑。

【0014】 在另一實施例中，一或多種氧化劑(ii)包括以下各者中之一或多者：過氧單硫酸鹽、過硼酸鹽、過氯酸鹽、過氯酸、過乙酸根陰離子、硫酸、過碘酸鹽、過硫酸鹽、過錳酸鹽、鉻酸鹽、重鉻酸鹽、苯醌、硝酸及胺-N-氧化物。在此實施例之另一態樣中，該一或多種氧化劑(ii)為以下各者中之一或多者：過硫酸銨(APS)、2,5-二羥基-1,4-苯醌、亞硝基硫酸及吡啶N-氧化物、4-甲基咪啉N-氧化物。

【0015】 在另一實施例中，一或多種酸(iii)包括以下各者中之一或多者：硫酸、鹽酸、烷基磺酸(諸如甲磺酸)、烷基苯甲基磺酸(諸如4-甲基苯磺酸)、氫溴酸、檸檬酸、丙二酸、氫氟酸、乙酸、磷酸及氫碘酸。

【0016】 在另一態樣中，所揭示及主張之主題係關於用於製造半導體裝置之方法，其包括以下步驟：

- a. 在矽基板上方形成一或多個層，其中彼等層中之至少一者包括含Ni層；及
- b. 藉由使該含Ni層與所揭示及主張之主題的組合物中之至少一者

接觸來移除該含Ni層。

【0017】 在另一態樣中，所揭示及主張之主題係關於移除護膜結構之含金屬層的方法，其包括以下步驟：

- a. 提供包括基板及EUV光罩以及含金屬之EUV光罩保護結構之半導體裝置；
- b. 使該半導體裝置暴露於EUV輻射；及
- c. 藉由使該半導體裝置與所揭示及主張之主題的該等組合物中之至少一者接觸來移除該含金屬之EUV光罩保護結構。在此實施例之另一態樣中，該方法包括以下額外步驟中之一或多者：
  - d. 經由原子層沈積(ALD)、電子束蒸發、化學氣相沈積或電鍍在該半導體裝置上沈積該含金屬之EUV光罩保護結構；及
  - e. 在移除步驟c之前，對半導體裝置之至少一部分執行選擇性乾式蝕刻製程。

【0018】 在用於移除護膜結構之含金屬層之實施例的另一態樣中，該含金屬之EUV光罩保護結構包括鎳。在另一態樣中，該含金屬之EUV光罩保護結構包括含金屬散熱層。在另一態樣中，該含金屬之EUV光罩保護結構包括含金屬連接層。在另一態樣中，該半導體裝置進一步包括在該基板與該EUV光罩之間或作為該EUV光罩保護結構之一部分的至少一個選自以下之層：犧牲層、絕緣層、鈍化層、低k層、含金屬層及障壁層。在另一態樣中，該EUV光罩保護結構包括至少一個選自以下之層：犧牲層、絕緣層、鈍化層、石墨烯層、EUV透射層、連接層及散熱層。

【0019】 在另一態樣中，所揭示及主張之主題係關於一種系統，其包括所揭示及主張之主題的組合物中之至少一者以及上述半導體裝置(包

括含金屬之EUV光罩保護結構)。

**【0020】** 所揭示及主張之主題的組合物、方法及系統提供高移除率及與半導體裝置之材料的良好相容性。舉例而言，金屬蝕刻劑組合物具有高於300 Å/min Ni蝕刻速率及與Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>及SiO<sub>2</sub>之良好相容性。另外，所揭示及主張之主題的組合物、方法及系統提供對金屬氧化物之高溶解度。

**【實施方式】**

**【0021】** 本文中所引用之所有參考文獻(包括公開案、專利申請案及專利)特此以引用之方式併入，該引用程度就如同各參考文獻個別地且特定地指示以引用之方式併入且其全部內容闡述於本文中一般，包括WO2017183941A1及US 8,535,545以及其他。

**【0022】** 除非本文中另外指示或與上下文明顯矛盾，否則術語「一(a/an)」及「該(the)」及類似指示物在描述所揭示及主張之主題的上下文中(尤其在以下申請專利範圍之上下文中)之使用應解釋為涵蓋單數及複數兩者。除非另外指出，否則術語「包含」、「具有」、「包括」及「含有」應理解為開放式術語(亦即，意謂「包括(但不限於)」)。除非本文中另外指示，否則本文中值範圍之列舉僅意欲充當單獨提及屬於該範圍之各獨立值的簡寫方法，且各獨立值併入至本說明書中，如同將其在本文中單獨敘述一般。除非本文中另外指示或另外與上下文明顯矛盾，否則本文中所描述之所有方法可以任何適合之次序執行。本文中所提供之任何及所有實例或例示性語言(例如「諸如」)之使用僅意欲更好地闡明所揭示及主張之主題，且除非另外主張，否則不對所揭示及主張之主題的範疇形成限制。本說明書中之任何語言均不應解釋為指示作為實踐所揭示及主張之主題所必需的任何未主張要素。本說明書及申請專利範圍中之術語「包含」或「包

括」之使用包括「基本上由...組成」及「由...組成」的狹義語言。

**【0023】** 在「基本上由所敘述組分組成」之組合物中，此等組分可總計為100重量%之組合物或可總計為小於100重量%。當組分總計為小於100重量%時，此類組合物可包括一些少量之非必需污染物或雜質。舉例而言，在一個此類實施例中，蝕刻組合物可含有2重量%或更少之雜質。在另一實施例中，蝕刻組合物可含有1重量%或更少之雜質。在另一實施例中，蝕刻組合物可含有0.05重量%或更少之雜質。在其他此等實施例中，成分可形成至少90 wt%，更佳地至少95 wt%，更佳地至少99 wt%，更佳地至少99.5 wt%，最佳地至少99.9 wt%，且可包括不會實質上影響蝕刻組合物之效能的其他成分。另外，若無大量非必需雜質組分存在，則應理解所有必需構成組分之組合將基本上總計為100重量%。

**【0024】** 本文描述所揭示及主張之主題的實施例，包括本發明人已知用於實施所揭示及主張之主題的最佳模式。在閱讀前述描述之後，彼等實施例之變化對於一般熟習此項技術者可變得顯而易見。本發明人期望熟習此項技術者在適當時採用此等變化，且本發明人意欲以不同於本文中特定描述之其他方式來實踐所揭示及主張之主題。因此，若適用法律允許，則所揭示及主張之主題包括在此隨附之申請專利範圍中所敘述之主題的所有修改及等效物。此外，除非本文中另外指示或另外與上下文明顯矛盾，否則所揭示及主張之主題涵蓋上述要素以其所有可能變化形式之任何組合。

**【0025】** 應理解，當作為材料沈積於微電子裝置上時之術語「矽」將包括多晶矽。

**【0026】** 為了易於參考，「微電子裝置」或「半導體裝置」對應於

製造用於微電子、積體電路或電腦晶片應用中之半導體晶圓(具有積體電路、記憶體及在其上製造之其他電子結構)，及平板顯示器、相變記憶體裝置、太陽電池板及其他產品(包括太陽能基板、光伏打裝置(photovoltaics)及微機電系統(MEMS))。太陽能基板包括(但不限於)矽、非晶矽、多晶矽、單晶矽、CdTe、硒化銅銻、硫化銅銻及鎵上砷化鎵(gallium arsenide on gallium)。太陽能基板可經摻雜或未經摻雜。應理解，術語「微電子裝置」或「半導體裝置」並不意謂以任何方式限制且包括將最終變為微電子裝置或微電子總成之任何基板。

**【0027】** 如本文中所定義，「低k介電材料」對應於分層微電子裝置中用作介電材料之任何材料，其中材料具有小於約3.5之介電常數。較佳地，低k介電材料包括低極性材料，諸如含矽有機聚合物、含矽雜化有機/無機材料、有機矽酸鹽玻璃(OSG)、TEOS、氟化矽酸鹽玻璃(FSG)、二氧化矽及摻雜碳之氧化物(CDO)玻璃。應瞭解，低k介電材料可具有不同密度及不同孔隙率。

**【0028】** 如本文中所定義，術語「障壁材料」對應於此項技術中用於密封金屬線(例如銅互連件)以將該金屬(例如銅)向介電材料之擴散降至最低的任何材料。較佳障壁層材料包括鈹、鈦、鈺、鉛及其他耐火金屬及其氮化物及矽化物。

**【0029】** 「實質上不含」在本文中定義為小於0.001 wt%。「實質上不含」亦包括0.000 wt%。術語「不含」意謂0.000 wt%。

**【0030】** 如本文中所使用，「約(about/approximately)」意欲對應於所陳述值之 $\pm 5\%$ 內。

**【0031】** 在所有此等組合物(其中參考重量百分比(或「重量%」)範

圍(包括零下限)論述組合物之特定組分)中，應理解此等組分可存在或不存在於組合物之各種特定實施例中，且在存在此等組分之情況下，按採用此等組分之組合物的總重量計，其可以低至0.001重量%之濃度存在。應注意，組分之所有百分比為重量百分比且係基於組合物之總重量，亦即，100%。「一或多個」或「至少一個」之任何參考包括「兩個或更多個」及「三個或更多個」等。

**【0032】** 適用時，除非另外指示，否則所有重量百分比為「純的」，意謂其並不包括當添加至組合物中時存在之水溶液。如本文中所使用，例如「純」係指未經稀釋酸或其他材料之重量%量(亦即，內含物100 g之85%磷酸包含85 g酸及15公克稀釋劑)。

**【0033】** 此外，當參考以重量%為單位的本文中所描述之組合物時，應理解在任何情況下，所有組分(包括非必需組分，諸如雜質)不應添加至超過100重量%。在「基本上由所敘述組分組成」之組合物中，此等組分可總計為100重量%之組合物或可總計為小於100重量%。當組分總計為小於100重量%時，此類組合物可包括一些少量之非必需污染物或雜質。舉例而言，在一個此類實施例中，調配物可含有2重量%或更少之雜質。在另一實施例中，調配物可含有1重量%或更少之雜質。在另一實施例中，調配物可含有0.05重量%或更少之雜質。在其他此等實施例中，成分可形成至少90 wt%，更佳地至少95 wt%，更佳地至少99 wt%，更佳地至少99.5 wt%，最佳地至少99.9 wt%，且可包括不會實質上影響濕蝕刻劑之效能的其他成分。另外，若無大量非必需雜質組分存在，則應理解所有必需構成組分之組成將基本上總計為100重量%。

**【0034】** 本文中所採用之標題並不意欲為限制性的；相反，其僅出

於組織目的而包括在內。

**【0035】 組合物**

**【0036】** 如上文所指出，所揭示及主張之主題的一個態樣係關於一種金屬蝕刻組合物及具有高移除率之方法。蝕刻組合物亦提供與半導體基板上之硝酸矽( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )及氧化矽( $\text{SiO}_2$ )以及其他材料的良好相容性。

**【0037】** 在一個實施例中，所揭示及主張之主題係關於一種組合物，其包括：

- (i) 水；
- (ii) 一或多種氧化劑；及
- (iii) 一或多種酸

其中組合物經設計以用於移除EUV光罩保護結構中之含金屬層，該EUV光罩保護結構僅包括含金屬層或進一步包括一或多個額外材料層。因此，在一些實施例中，如下文所描述，用於移除含金屬層之組合物可包括、可基本上由以下各者組成或替代地可由以下各者組成：水；至少一種氧化劑；及至少一種酸。

**【0038】** 在其他實施例中，組合物進一步包括(iv)鹵素離子源。因此，如下文更詳細地描述，在一些實施例中，用於移除含金屬層之組合物可包括、可基本上由以下各者組成或替代地可由以下各者組成：(i)水；(ii)一或多種氧化劑；(iii)一或多種酸；及(iv)鹵素離子源。

**【0039】** 在其他實施例中，組合物進一步包括(v)螯合劑。因此，如下文更詳細地描述，在一些實施例中，用於移除含金屬層之組合物可包括、可基本上由以下各者組成或替代地可由以下各者組成：(i)水；(ii)一或多種氧化劑；(iii)一或多種酸；及(v)螯合劑。

【0040】 在其他實施例中，組合物進一步包括(iv)鹵素離子源及(v)螯合劑。因此，如下文更詳細地描述，在一些實施例中，用於移除含金屬層之組合物可包括、可基本上由以下各者組成或替代地可由以下各者組成：(i)水；(ii)一或多種氧化劑；(iii)一或多種酸；(iv)鹵素離子源；及(v)螯合劑。

【0041】 在一個實施例中，組合物包括不同濃度之以下各者：(i)水；(ii)一或多種氧化劑；及(iii)一或多種酸。

【0042】 在另一實施例中，組合物包括不同濃度之以下各者：(i)水；(ii)一或多種氧化劑；(iii)一或多種酸；及(iv)鹵素離子源。

【0043】 在另一實施例中，組合物包括不同濃度之以下各者：(i)水；(ii)一或多種氧化劑；(iii)一或多種酸；及(v)螯合劑。

【0044】 在另一實施例中，組合物包括不同濃度之以下各者：(i)水；(ii)一或多種氧化劑；(iii)一或多種酸；(iv)鹵素離子源；及(v)螯合劑。

【0045】 在一個實施例中，組合物基本上由不同濃度之以下各者組成：(i)水；(ii)一或多種氧化劑及(iii)一或多種酸。在此類實施例中，(i)、(ii)及(iii)之組合量不等於100重量%，且可包括不會實質上改變組合物之有效性的其他成分(例如，額外溶劑、常見添加劑及/或雜質)。

【0046】 在另一實施例中，組合物基本上由不同濃度之以下各者組成：(i)水；(ii)一或多種氧化劑；(iii)一或多種酸；及(iv)鹵素離子源。在此類實施例中，(i)、(ii)、(iii)及(iv)之組合量不等於100重量%，且可包括不會實質上改變組合物之有效性的其他成分(例如，額外溶劑、常見添加劑及/或雜質)。

【0047】 在另一實施例中，組合物基本上由不同濃度之以下各者組成：(i)水；(ii)一或多種氧化劑；(iii)一或多種酸；及(v)螯合劑。在此類實施例中，(i)、(ii)、(iii)及(v)之組含量不等於100重量%，且可包括不會實質上改變組合物之有效性的其他成分(例如，額外溶劑、常見添加劑及/或雜質)。

【0048】 在另一實施例中，組合物基本上由不同濃度之以下各者組成：(i)水；(ii)一或多種氧化劑；(iii)一或多種酸；(iv)鹵素離子源；及(v)螯合劑。在此類實施例中，(i)、(ii)、(iii)、(iv)及(v)之組含量不等於100重量%，且可包括不會實質上改變組合物之有效性的其他成分(例如，額外溶劑、常見添加劑及/或雜質)。

【0049】 在另一實施例中，組合物由不同濃度之以下各者組成：(i)水；(ii)一或多種氧化劑；及(iii)一或多種酸。在此類實施例中，(i)、(ii)及(iii)之組含量等於約100重量%，但可包括其他少量及/或痕量之雜質，該等雜質以使得其不會實質上改變組合物之有效性的少量存在。舉例而言，在一個此類實施例中，組合物可含有2重量%或更少之雜質。在另一實施例中，組合物可含有1重量%或更少之雜質。在另一實施例中，組合物可含有0.05重量%或更少之雜質。

【0050】 在另一實施例中，組合物由不同濃度之以下各者組成：(i)水；(ii)一或多種氧化劑；(iii)一或多種酸；及(iv)鹵素離子源。在此類實施例中，(i)、(ii)、(iii)及(iv)之組含量等於約100重量%，但可包括其他少量及/或痕量之雜質，該等雜質以使得其不會實質上改變組合物之有效性的少量存在。舉例而言，在一個此類實施例中，組合物可含有2重量%或更少之雜質。在另一實施例中，組合物可含有1重量%或更少之雜質。

在另一實施例中，組合物可含有0.05重量%或更少之雜質。

**【0051】** 在另一實施例中，組合物由不同濃度之以下各者組成：(i) 水；(ii) 一或多種氧化劑；(iii) 一或多種酸；及(v) 螯合劑。在此類實施例中，(i)、(ii)、(iii)及(v)之組含量等於約100重量%，但可包括其他少量及/或痕量之雜質，該等雜質以使得其不會實質上改變組合物之有效性的少量存在。舉例而言，在一個此類實施例中，組合物可含有2重量%或更少之雜質。在另一實施例中，組合物可含有1重量%或更少之雜質。在另一實施例中，組合物可含有0.05重量%或更少之雜質。

**【0052】** 在另一實施例中，組合物由不同濃度之以下各者組成：(i) 水；(ii) 一或多種氧化劑；(iii) 一或多種酸；(iv) 鹵素離子源；及(v) 螯合劑。在此類實施例中，(i)、(ii)、(iii)、(iv)及(v)之組含量等於約100重量%，但可包括其他少量及/或痕量之雜質，該等雜質以使得其不會實質上改變組合物之有效性的少量存在。舉例而言，在一個此類實施例中，組合物可含有2重量%或更少之雜質。在另一實施例中，組合物可含有1重量%或更少之雜質。在另一實施例中，組合物可含有0.05重量%或更少之雜質。

**【0053】 (i)水**

**【0054】** 所揭示及主張之主題之蝕刻組合物為水基的且因此包括水。在所揭示及主張之主題中，水以各種方式起作用，諸如溶解殘留物之一或多種固體組分、作為組分之載劑、作為移除金屬(例如Ni)之助劑、作為組合物之黏度調節劑及作為稀釋劑。較佳地，蝕刻組合物中所採用之水為去離子(DI)水。可將水直接添加至組合物中或可經由添加至含蝕刻組合物之水溶液中之組分將水添加至組合物中。經由水性組分添加至蝕刻組合

物中之水的部分報導為組合物中之wt%水的一部分。

**【0055】** 水以具有選自以下重量百分比之清單的起點及終點之範圍內之量包括在內：30、33、35、38、40、42、45、50、55、60、63、65、67、68、70、72、75、77、80、83、85、87、90、92、94及96；例如約30重量%至約94重量%、或約40重量%至約90重量%、或約45重量%至約70重量%、或約45重量%至約85重量%、或約35重量%至約75重量%、或約40重量%至約60重量%或約60重量%至約92重量%之水。所揭示及主張之主題的又其他較佳實施例包括呈達成其他成分之所需重量百分比之量的水。

#### **【0056】 (ii)氧化劑**

**【0057】** 所揭示及主張之主題之蝕刻組合物包括至少一種氧化劑。如本文中所使用，術語「氧化劑」對應於氧化所暴露金屬從而導致金屬腐蝕或在金屬上形成氧化物之化合物。在蝕刻組合物中，氧化劑用於氧化存在於金屬氧化物中之任何金屬且使其(it/them)可溶於蝕刻溶液中。氧化劑包括(但不限於)過氧化氫；其他過化合物(percompounds)，諸如含有以下之鹽及酸：過氧單硫酸鹽、過硼酸鹽、過氯酸鹽、過氯酸、過乙酸根陰離子、硫酸、過碘酸鹽、過硫酸鹽、過錳酸鹽；及其他化合物，諸如鉻酸鹽、重鉻酸鹽、苯醌、硝酸及胺-N-氧化物。適用氧化劑之特定實例包括硝酸、過硫酸銨(APS)、2,5-二羥基-1,4-苯醌、亞硝基硫酸及吡啶N-氧化物、4-甲基咪啉N-氧化物。當酸之還原電位大於0時，其被視為氧化劑且將其稱為「氧化劑」而非酸。

**【0058】** 氧化劑以具有選自以下重量百分比之清單的起點及終點之範圍內之量包括在內：0.001、0.003、0.005、0.008、0.01、0.03、

0.05、0.07、0.09、0.1、0.3、0.5、0.8、1、1.3、1.5、1.8、2.0、2.3、2.5、2.8、3、3.3、3.5、3.7、4、4.3、4.5、4.8、5、5.3、5.5、5.8、6.0、6.3、6.5、6.8、7、7.3、7.5、7.7、8、8.3、8.5、8.8、9、9.3、9.5、9.7、10，例如約0.001重量%至約10重量%、或約0.005重量%至約5重量%、或約0.008重量%至約3重量%、或約0.1重量%至約7重量%或約0.1重量%至約6重量%之氧化劑。視所選氧化劑之強度及所需結果而定，所揭示及主張之主題的又其他較佳實施例包括不同量之氧化劑。應注意，若將氧化劑添加至含組合物之水溶液中，則水排除在wt%外。因此，若將1公克之60%硝酸水溶液添加至組合物中，則將0.6公克硝酸及0.4公克水添加至溶液中(亦即，將0.4公克水添加至上述章節中之(總)水量中且以該(總)水量反映。

#### **【0059】 (iii)酸**

**【0060】** 所揭示及主張之主題之Ni蝕刻組合物包括一或多種無機及/或有機酸。適用的酸包括硫酸、鹽酸、烷基磺酸(諸如甲磺酸(MSA))、烷基苯甲基磺酸(諸如4-甲基苯磺酸)、氫溴酸、檸檬酸、丙二酸、氫氟酸、乙酸、磷酸及氫碘酸。在較佳實施例中，存在兩種或更多種酸。

**【0061】** 一或多種酸以具有選自以下重量百分比之清單的起點及終點之範圍內之量包括在內：10、12、15、17、20、23、25、27、30、33、35、38、40、42、45、50、55、60、63、65、67、68、70、73、75、77及80，例如約10重量%至約80重量%、或約20重量%至約70重量%、或約35重量%至約75重量%、或約40重量%至約65重量%或約30重量%至約70重量%之一或多種酸。視所選酸之強度及所需結果而定，所揭示及主張之主題的又其他較佳實施例包括不同量之一或多種酸。應注意，若

將一或多種酸添加至含組合物之水溶液中，則水排除在wt%外。(亦即，因此，若將10公克35% HCl酸水溶液添加至組合物中，則將3.5公克HCl及6.5公克水添加至溶液中)。

**【0062】** 一些組合物具有存在於其中之兩種或更多種酸。在一些實施例中，第一酸以第二酸存在於組合物中之量的2×或更多、或5×或更多、10×或更多、或20×或更多或25×或更多之量存在於組合物中。

#### **【0063】 (iv) 鹵素離子源**

**【0064】** 所揭示及主張之主題的組合物亦可包括鹵素離子源，諸如氯離子源、溴離子源、碘離子源、氟離子源，例如氫溴酸(HBr)、氫碘酸(HI)、氯化氫、HF、HCl、氯化銨、溴化銨、氟化銨及碘化銨。舉例而言，HCl、HBr、HF及HI可用作酸或作為存在於蝕刻組合物中之至少一種酸，以有利於將鹵素離子添加至溶液中。另外或替代地，亦可將NH<sub>4</sub>Cl、NH<sub>4</sub>I、NH<sub>4</sub>F及NH<sub>4</sub>Br添加至蝕刻組合物中。一或多種鹵素離子源以具有選自以下重量百分比之清單的起點及終點之範圍內之量包括在內：0.01、0.05、0.07、0.1、0.3、0.5、0.7、1、1.3、1.5、1.7、2、3、5、7、10、12及15，例如約0.01重量%至約15重量%、或約0.1重量%至約10重量%、或約0.05重量%至約12重量%、或約0.01重量%至約7重量%或約0.1重量%至約5重量%之一或多種鹵素離子源。

**【0065】** 若存在酸(例如HCl、HBr、HF或HI)，則其以對上述章節中之酸所報導的量包括在內(且不以金屬螯合劑之量包括在內)。

**【0066】** 在一些實施例中，本文中所揭示之組合物經調配以實質上不含或不含無機鹼及/或氟化四級銨及/或氫氧化四級銨，例如組合物可不含以下各者中之一或多者：含氟化合物、金屬氫氧化物、氟化四甲銨、氟

化四乙銨、氟化甲基三乙銨及氟化四丁銨、氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨、氫氧化甲基三乙銨及/或氫氧化四丁銨、研磨劑、有機溶劑、界面活性劑、含金屬化合物。組合物可不含烷醇胺或一級、二級或三級胺或有機溶劑或有機酸。

**【0067】 (v)螯合劑**

**【0068】** 所揭示及主張之主題之組合物亦可包括金屬螯合劑。螯合劑之一個功能係藉由在螯合劑與金屬離子之間形成錯合物來增加金屬或含金屬化合物之溶解速率。亦咸信，金屬螯合劑藉由與可在使用組合物期間在組合物中積聚之痕量金屬錯合來穩定組合物，藉此防止痕量金屬分解組合物之氧化劑。舉例而言，游離痕量金屬陽離子(諸如銅離子)催化將過氧化氫分解成氧氣及水，此隨時間推移將加速組合物之蝕刻及清潔效能的降低。

**【0069】** 適合螯合劑之實例包括(但不限於)甘胺酸、絲胺酸、脯胺酸、白胺酸、丙胺酸、天冬醯胺、天冬胺酸、麩醯胺酸、麩胺酸、纈胺酸、離胺酸、胱胺酸、氨基三乙酸(NTA)、亞胺二乙酸(IDA)、乙二胺四乙酸(EDTA)、(1,2-仲環己基二氨基)四乙酸(CDTA)、尿酸、四乙二醇二甲醚(tetraglyme)、二仲乙基三胺五乙酸(DTPA)、丙二胺-N,N,N',N'-四乙酸、乙二胺二琥珀酸(EDDS)、對胺基苯磺醯胺(sulfanilamide)、1,4,7,10-四氮雜環十二烷-1,4,7,10四乙酸；乙二醇四乙酸(EGTA)；1,2-雙(鄰胺基苯氧基)乙烷-N,N,N',N'-四乙酸；N-2-雙(羧甲基)胺乙基-N-(2-羥乙基)甘胺酸(HEDTA)；及乙二胺-N,N'-雙(2-羥基苯乙酸) (EDDHA)、1,3-二胺基丙烷-N,N,N',N'-四乙酸、葡萄糖酸、N,N,N',N'-乙二胺四(亞甲基膦酸)(EDTMP)、二仲乙基三胺五(亞甲基膦酸)(ETDMP)、氨基參(亞甲基)三膦

酸(ATMP)、酒石酸、3,4-二羥基苯甲酸、水楊酸、8-羥基喹啉(8-HQ)、依替膦酸(etidronic acid, HEDP)、1,3-丙二胺-N,N,N',N'-四乙酸、三仲乙基四胺六乙酸(TTHA)、吡啶甲酸及其組合。

**【0070】** 若存在，則組合物包括0-10 wt%，更佳地50 ppm-5 wt%，且最佳地100 ppm-3 wt%之螯合劑。在替代實施例中，視情況選用之螯合劑可以具有以下起點及終點中之任一者的重量百分比範圍內之量存在於組合物中：0、0.000001、0.000005、0.00001、0.00005、0.0001、0.0005、0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9及10。舉例而言，組合物可包括0.0001至8 wt%、或0.001至約5 wt%或0.01至2 wt%之螯合劑。

#### **【0071】 例示性調配物**

**【0072】** 描述所揭示及主張之清潔調配物之非限制性實施例。下文亦展示實施例。

**【0073】** 在清潔組合物之一個實施例中，一或多種氧化劑包括硝酸。在此實施例之另一態樣中，一或多種氧化劑基本上由硝酸組成。在此實施例之另一態樣中，一或多種氧化劑由硝酸組成。在此實施例之另一態樣中，一或多種氧化劑包括約0.1 wt%與約1.0 wt%之間的純硝酸。在此實施例之另一態樣中，一或多種氧化劑基本上由約0.1 wt%與約1.0 wt%之間的純硝酸組成。在此實施例之另一態樣中，一或多種氧化劑由約0.1 wt%與約1.0 wt%之間的純硝酸組成。在此實施例之另一態樣中，一或多種氧化劑基本上由約0.9 wt%之純硝酸組成。在此實施例之另一態樣中，一或多種氧化劑基本上由約0.9 wt%之純硝酸組成。在此實施例之另一態樣中，一或多種氧化劑由約0.9 wt%之純硝酸組成。在此實施例之另一態樣中，一

或多種氧化劑包括約0.6 wt%之純硝酸。在此實施例之另一態樣中，一或多種氧化劑基本上由約0.6 wt%之純硝酸組成。在此實施例之另一態樣中，一或多種氧化劑由約0.6 wt%之純硝酸組成。

【0074】 在清潔組合物之另一實施例中，一或多種氧化劑包括2,5-二羥基-1,4-苯醌。在此實施例之另一態樣中，一或多種氧化劑基本上由2,5-二羥基-1,4-苯醌組成。在此實施例之另一態樣中，一或多種氧化劑由2,5-二羥基-1,4-苯醌組成。在此實施例之另一態樣中，一或多種氧化劑包括約0.01 wt%之2,5-二羥基-1,4-苯醌。在此實施例之另一態樣中，一或多種氧化劑基本上由約0.01 wt%之2,5-二羥基-1,4-苯醌組成。在此實施例之另一態樣中，一或多種氧化劑由約0.01 wt%之2,5-二羥基-1,4-苯醌組成。

【0075】 在清潔組合物之另一實施例中，一或多種氧化劑包括過硫酸銨。在此實施例之另一態樣中，一或多種氧化劑基本上由過硫酸銨組成。在此實施例之另一態樣中，一或多種氧化劑由過硫酸銨組成。在此實施例之另一態樣中，一或多種氧化劑包含約1.0 wt%之過硫酸銨。在此實施例之另一態樣中，一或多種氧化劑基本上由約1.0 wt%之過硫酸銨組成。在此實施例之另一態樣中，一或多種氧化劑由約1.0 wt%之過硫酸銨組成。

【0076】 在清潔組合物之另一實施例中，純酸在組合物中之總wt%為約15 wt%至約50 wt%。在此實施例之另一態樣中，純酸在組合物中之總wt%為約30 wt%至約45 wt%。在此實施例之另一態樣中，純酸在組合物中之總wt%為約35 wt%至約45 wt%。在此實施例之另一態樣中，純酸在組合物中之總wt%為約30 wt%至約40 wt%。在此實施例之另一態樣中，純酸在組合物中之總wt%為約35 wt%至約40 wt%。在此實施例之另

一態樣中，純酸在組合物中之總wt%為約40 wt%至約45 wt%。

【0077】 在清潔組合物之另一實施例中，一或多種酸包括硫酸。在此實施例之另一態樣中，一或多種酸基本上由硫酸組成。在此實施例之另一態樣中，一或多種酸由硫酸組成。在此實施例之另一態樣中，一或多種酸包含約38.8 wt%之純硫酸。在此實施例之另一態樣中，一或多種酸基本上由約38.8 wt%之純硫酸組成。在此實施例之另一態樣中，一或多種酸由約38.8 wt%之純硫酸組成。

【0078】 在清潔組合物之另一實施例中，一或多種酸包括鹽酸。在此實施例之另一態樣中，一或多種酸基本上由鹽酸組成。在此實施例之另一態樣中，一或多種酸由鹽酸組成。在此實施例之另一態樣中，一或多種酸包括約4.725 wt%之純鹽酸。在此實施例之另一態樣中，一或多種酸基本上由約4.725 wt%之鹽酸組成。在此實施例之另一態樣中，一或多種酸由約4.725 wt%之鹽酸組成。在此實施例之另一態樣中，一或多種酸包括約3.5 wt%之純鹽酸。在此實施例之另一態樣中，一或多種酸基本上由約3.5 wt%之鹽酸組成。在此實施例之另一態樣中，一或多種酸由約3.5 wt%之鹽酸組成。

【0079】 在清潔組合物之另一實施例中，一或多種酸包括硫酸及鹽酸。在此實施例之另一態樣中，一或多種酸基本上由硫酸及鹽酸組成。在此實施例之另一態樣中，一或多種酸由硫酸及鹽酸組成。在此實施例之另一態樣中，一或多種酸包括約38.8 wt%之純硫酸及約4.725 wt%之純鹽酸。在此實施例之另一態樣中，一或多種酸基本上由約38.8 wt%之純硫酸及約4.725 wt%之純鹽酸組成。在此實施例之另一態樣中，一或多種酸由約38.8 wt%之純硫酸及約4.725 wt%之純鹽酸組成。在此實施例之另一態

樣中，一或多種酸包括約38.8 wt%之純硫酸及約3.5 wt%之純鹽酸。在此實施例之另一態樣中，一或多種酸基本上由約38.8 wt%之純硫酸及約3.5 wt%之純鹽酸組成。在此實施例之另一態樣中，一或多種酸由約38.8 wt%之純硫酸及約3.5 wt%之純鹽酸組成。

**【0080】** 在另一實施例中，清潔組合物包括水、硫酸及硝酸。在此實施例之另一態樣中，清潔組合物基本上由以下各者組成：水、硫酸及硝酸。在此實施例之另一態樣中，清潔組合物由以下各者組成：水、硫酸及硝酸。在此實施例之另一態樣中，清潔組合物包括水、約33.5 wt%至約50 wt%之純硫酸及約0.9 wt%之純硝酸。在此實施例之另一態樣中，清潔組合物基本上由以下各者組成：水、約33.5 wt%至約50 wt%之純硫酸及約0.9 wt%之純硝酸。在此實施例之另一態樣中，清潔組合物由以下各者組成：水、約33.5 wt%至約50 wt%之純硫酸及約0.9 wt%之純硝酸。

**【0081】** 在另一實施例中，清潔組合物包括水、鹽酸及硝酸。在此實施例之另一態樣中，組合物基本上由以下各者組成：水、鹽酸及硝酸。在此實施例之另一態樣中，組合物由以下各者組成：水、鹽酸及硝酸。在此實施例之另一態樣中，組合物包括水、約3.0 wt%至約5.0 wt%之純鹽酸及約0.6 wt%至約0.9 wt%之純硝酸。在此實施例之另一態樣中，組合物基本上由以下各者組成：水、約3.0 wt%至約5.0 wt%之純鹽酸及約0.6 wt%至約0.9 wt%之純硝酸。在此實施例之另一態樣中，組合物由以下各者組成：水、約3.0 wt%至約5.0 wt%之純鹽酸及約0.6 wt%至約0.9 wt%之純硝酸。

**【0082】** 在另一實施例中，組合物包括水、鹽酸、硝酸及甲磺酸。在此實施例之另一態樣中，組合物基本上由以下各者組成：水、鹽酸、硝

酸及甲磺酸。在此實施例之另一態樣中，組合物由以下各者組成：水、鹽酸、硝酸及甲磺酸。在此實施例之另一態樣中，組合物包括水、約3.0 wt%至約5.0 wt%之純鹽酸、約0.6 wt%至約0.9 wt%之純硝酸及約40 wt%之甲磺酸。在此實施例之另一態樣中，組合物基本上由以下各者組成：水、約3.0 wt%至約5.0 wt%之純鹽酸、約0.6 wt%至約0.9 wt%之純硝酸及約40 wt%之甲磺酸。在此實施例之另一態樣中，組合物由以下各者組成：水、約3.0 wt%至約5.0 wt%之純鹽酸、約0.6 wt%至約0.9 wt%之純硝酸及約40 wt%之甲磺酸。

**【0083】** 在另一實施例中，組合物包括水、鹽酸、硝酸、甲磺酸及2,5-二羥基-1,4-苯醌。在此實施例之另一態樣中，組合物基本上由以下各者組成：水、鹽酸、硝酸、甲磺酸及2,5-二羥基-1,4-苯醌。在此實施例之另一態樣中，組合物由以下各者組成：水、鹽酸、硝酸、甲磺酸及2,5-二羥基-1,4-苯醌。在此實施例之另一態樣中，組合物包括水、約3.0 wt%至約5.0 wt%之純鹽酸、約0.6 wt%至約0.9 wt%之純硝酸、約40 wt%之甲磺酸及2,5-二羥基-1,4-苯醌。在此實施例之另一態樣中，組合物基本上由以下各者組成：水、約3.0 wt%至約5.0 wt%之純鹽酸、約0.6 wt%至約0.9 wt%之純硝酸、約40 wt%之甲磺酸及2,5-二羥基-1,4-苯醌。在此實施例之另一態樣中，組合物由以下各者組成：水、約3.0 wt%至約5.0 wt%之純鹽酸、約0.6 wt%至約0.9 wt%之純硝酸、約40 wt%之甲磺酸及2,5-二羥基-1,4-苯醌。

**【0084】** 在另一實施例中，組合物包括水、鹽酸、甲磺酸及2,5-二羥基-1,4-苯醌。在此實施例之另一態樣中，組合物基本上由以下各者組成：水、鹽酸、甲磺酸及2,5-二羥基-1,4-苯醌。在此實施例之另一態樣

中，組合物由以下各者組成：水、鹽酸、甲磺酸及2,5-二羥基-1,4-苯醌。在此實施例之另一態樣中，組合物包括水、約3.0 wt%至約5.0 wt%之純鹽酸、約40 wt%之甲磺酸及2,5-二羥基-1,4-苯醌。在此實施例之另一態樣中，組合物基本上由以下各者組成：水、約3.0 wt%至約5.0 wt%之純鹽酸、約40 wt%之甲磺酸及2,5-二羥基-1,4-苯醌。在此實施例之另一態樣中，組合物由以下各者組成：水、約3.0 wt%至約5.0 wt%之純鹽酸、約40 wt%之甲磺酸及2,5-二羥基-1,4-苯醌。

**【0085】** 在另一實施例中，組合物包括水、硫酸、鹽酸及硝酸。在此實施例之另一態樣中，組合物基本上由以下各者組成：水、硫酸、鹽酸及硝酸。在此實施例之另一態樣中，組合物由以下各者組成：水、硫酸、鹽酸及硝酸。在此實施例之另一態樣中，組合物包括水以及約40 wt%至約45 wt%組合之純硫酸、純鹽酸及純硝酸。在此實施例之另一態樣中，組合物基本上由以下各者組成：水以及約40 wt%至約45 wt%組合之純硫酸、純鹽酸及純硝酸。在此實施例之另一態樣中，組合物由以下各者組成：水以及約40 wt%至約45 wt%組合之純硫酸、純鹽酸及純硝酸。在此實施例之另一態樣中，組合物基本上由以下各者組成：水以及約43 wt%至約45 wt%組合之純硫酸、純鹽酸及純硝酸。在此實施例之另一態樣中，組合物基本上由以下各者組成：水以及約43 wt%至約45 wt%組合之純硫酸、純鹽酸及純硝酸。在此實施例之另一態樣中，組合物由以下各者組成：水以及約43 wt%至約45 wt%組合之純硫酸、純鹽酸及純硝酸。在此實施例之另一態樣中，組合物基本上由以下各者組成：水、約38.8 wt%之純硫酸、約4.725 wt%之純鹽酸及約0.6 wt%之純硝酸。在此實施例之另一態樣中，組合物基本上由以下各者組成：水、約38.8 wt%之純硫酸、約4.725 wt%之純鹽酸及約0.6 wt%之

純硝酸。在此實施例之另一態樣中，組合物由以下各者組成：水、約38.8 wt%之純硫酸、約4.725 wt%之純鹽酸及約0.6 wt%之純硝酸。在此實施例之另一態樣中，組合物包括水、約38.8 wt%之純硫酸、約4.725 wt%之純鹽酸及約0.9 wt%之純硝酸。在此實施例之另一態樣中，組合物基本上由以下各者組成：水、約38.8 wt%之純硫酸、約4.725 wt%之純鹽酸及約0.9 wt%之純硝酸。在此實施例之另一態樣中，組合物由以下各者組成：水、約38.8 wt%之純硫酸、約4.725 wt%之純鹽酸及約0.9 wt%之純硝酸。在此實施例之另一態樣中，組合物基本上由以下各者組成：水、約38.8 wt%之純硫酸、約3.5 wt%之純鹽酸及約0.6 wt%之純硝酸。在此實施例之另一態樣中，組合物基本上由以下各者組成：水、約38.8 wt%之純硫酸、約3.5 wt%之純鹽酸及約0.6 wt%之純硝酸。在此實施例之另一態樣中，組合物由以下各者組成：水、約38.8 wt%之純硫酸、約3.5 wt%之純鹽酸及約0.6 wt%之純硝酸。在此實施例之另一態樣中，組合物包括水、約38.8 wt%之純硫酸、約3.5 wt%之純鹽酸及約0.9 wt%之純硝酸。在此實施例之另一態樣中，組合物基本上由以下各者組成：水、約38.8 wt%之純硫酸、約3.5 wt%之純鹽酸及約0.9 wt%之純硝酸。在此實施例之另一態樣中，組合物由以下各者組成：水、約38.8 wt%之純硫酸、約3.5 wt%之純鹽酸及約0.9 wt%之純硝酸。

**【0086】** 在另一實施例中，組合物包括水、硫酸、鹽酸、硝酸及氯化銨。在此實施例之另一態樣中，組合物基本上由以下各者組成：水、硫酸、鹽酸、硝酸及氯化銨。在此實施例之另一態樣中，組合物由以下各者組成：水、硫酸、鹽酸、硝酸及氯化銨。在此實施例之另一態樣中，組合物包括水、約38.8 wt%之純硫酸、約4.725 wt%之純鹽酸、約0.6 wt%之

純硝酸及氯化銨。在此實施例之另一態樣中，組合物基本上由以下各者組成：水、約38.8 wt%之純硫酸、約4.725 wt%之純鹽酸、約0.6 wt%之純硝酸及氯化銨。在此實施例之另一態樣中，組合物由以下各者組成：水、約38.8 wt%之純硫酸、約4.725 wt%之純鹽酸、約0.6 wt%之純硝酸及氯化銨。在此實施例之另一態樣中，組合物包括水、約38.8 wt%之純硫酸、約4.725 wt%之純鹽酸、約0.9 wt%之純硝酸及氯化銨。在此實施例之另一態樣中，組合物基本上由以下各者組成：水、約38.8 wt%之純硫酸、約4.725 wt%之純鹽酸、約0.9 wt%之純硝酸及氯化銨。在此實施例之另一態樣中，組合物由以下各者組成：水、約38.8 wt%之純硫酸、約4.725 wt%之純鹽酸、約0.9 wt%之純硝酸及氯化銨。

**【0087】** 在清潔組合物之另一實施例中，一或多種鹵素離子源包括以下各者中之一或多者：氫溴酸、氫碘酸、氯化氫、氫氟酸、鹽酸、氯化銨、溴化銨、氟化銨及碘化銨。在此實施例之另一態樣中，一或多種鹵素離子源基本上由以下各者中之一或多者組成：氫溴酸、氫碘酸、氯化氫、氫氟酸、鹽酸、氯化銨、溴化銨、氟化銨及碘化銨。在此實施例之另一態樣中，一或多種鹵素離子源由以下各者中之一或多者組成：氫溴酸、氫碘酸、氯化氫、氫氟酸、鹽酸、氯化銨、溴化銨、氟化銨及碘化銨。在此實施例之另一態樣中，一或多種鹵素離子源包括約2 wt%之氯化銨。在此實施例之另一態樣中，一或多種鹵素離子源基本上由約2 wt%氯化銨組成。在此實施例之另一態樣中，一或多種鹵素離子源由約2 wt%氯化銨組成。

### **【0088】 效能**

**【0089】** 所揭示及主張之清潔組合物具有高Ni蝕刻速率(在約30°C下)。

【0090】 在一個實施例中，所揭示及主張之清潔組合物具有約200至約700之Ni蝕刻速率。在此實施例之另一態樣中，組合物具有約300至約700之Ni蝕刻速率。在此實施例之另一態樣中，組合物具有約400至約700之Ni蝕刻速率。在此實施例之另一態樣中，組合物具有約500至約700之Ni蝕刻速率。在此實施例之另一態樣中，組合物具有約600至約700之Ni蝕刻速率。在此實施例之另一態樣中，組合物具有約200或更大之Ni蝕刻速率。在此實施例之另一態樣中，組合物具有約300或更大之Ni蝕刻速率。在此實施例之另一態樣中，組合物具有約400或更大之Ni蝕刻速率。在此實施例之另一態樣中，組合物具有約500或更大之Ni蝕刻速率。在此實施例之另一態樣中，組合物具有約600或更大之Ni蝕刻速率。

【0091】 所揭示及主張之清潔組合物亦具有高 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 溶解度。

【0092】 在一個實施例中，所揭示及主張之清潔組合物具有約2 mg/100 ml或更大至約11 mg/100 ml或更大之 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 溶解度。在此實施例之另一態樣中，組合物具有約5 mg/100 ml或更大至約10 mg/100 ml或更大之 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 溶解度。在此實施例之另一態樣中，組合物具有約2 mg/100 ml或更大之 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 溶解度。在此實施例之另一態樣中，組合物具有約3 mg/100 ml或更大之 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 溶解度。在此實施例之另一態樣中，組合物具有約4 mg/100 ml或更大之 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 溶解度。在此實施例之另一態樣中，組合物具有約5 mg/100 ml或更大之 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 溶解度。在此實施例之另一態樣中，組合物具有約6 mg/100 ml或更大之 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 溶解度。在此實施例之另一態樣中，組合物具有約7 mg/100 ml或更大之 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 溶解度。在此實施例之另一態樣中，組合物具有約8 mg/100 ml或更大之 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 溶解度。在此實施例之另一態樣中，組合物具有約9 mg/100 ml或更大之 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 溶解度。在此實施

例之另一態樣中，組合物具有約10 mg/100 ml或更大之 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 溶解度。在此實施例之另一態樣中，組合物具有約11 mg/100 ml或更大之 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 溶解度。

### 【0093】 使用方法

【0094】 所揭示及主張之主題進一步包括使用所揭示及主張之清潔組合物，以移除用於EUV微影之光罩保護結構中之一或多個含金屬層。EUV光罩保護結構可包括半導體裝置上之任何數目個層，該等層係藉由一般熟習此項技術者已知之方法沈積或形成且移除或部分移除，該等方法諸如藉由一或多個沈積步驟，接著一或多個微影步驟，接著一或多個濕式或乾式蝕刻步驟等。一或多個層可存在於半導體基板與EUV光罩之間。除EUV光罩及EUV光罩保護結構之外，其上存在EUV光罩及EUV光罩保護結構(光罩保護結構可稱為「護膜結構」)之半導體裝置亦可包括其上的任何數目個材料層。

【0095】 因此，在另一態樣中，所揭示及主張之主題係關於用於製造半導體裝置之方法，其包括以下步驟：

- a. 在矽基板上方形成一或多個層，其中彼等層中之至少一者包括含Ni層；及
- b. 藉由使該含Ni層與所揭示及主張之主題的組合物中之至少一者接觸來移除該含Ni層。

【0096】 在另一態樣中，所揭示及主張之主題係關於移除護膜結構之含金屬層的方法，其包括以下步驟：

- a. 提供包括基板及EUV光罩以及含金屬之EUV光罩保護結構之半導體裝置；

- b. 使該半導體裝置暴露於EUV輻射；及
- c. 藉由使半導體裝置與所揭示及主張之主題的組合物中之至少一者接觸來移除含金屬之EUV光罩保護結構。在此實施例之另一態樣中，該方法包括以下額外步驟中之一或多者：
  - d. 經由原子層沈積(ALD)、電子束蒸發、化學氣相沈積或電鍍在該半導體裝置上沈積該含金屬之EUV光罩保護結構；及
  - e. 在移除步驟c之前，對半導體裝置之至少一部分執行選擇性乾式蝕刻製程。

【0097】 在一個實施例中，EUV光罩保護結構可包括多個層，其中之至少一者包括含金屬層，該含金屬層可為薄膜或網狀物或任何種類之含金屬層。在另一態樣中，含金屬層可為連接層或散熱層。

【0098】 在另一實施例中，可藉由原子層沈積(ALD)、電子束蒸發或化學氣相沈積(CVD)或電鍍或熟習此項技術者已知的用於在表面上沈積或以其他方式形成金屬的任何方法來應用一或多個含金屬層。

【0099】 在另一實施例中，EUV護膜結構可包括以下各者中之一或多者：EUV透射層、石墨烯層(其可形成於EUV透射層上)、設置於缺陷上之連接圖案及/或可處於石墨烯層上之散熱層。在此實施例之另一態樣中，石墨烯層可包括多晶結構。在此實施例之另一態樣中，連接圖案可包括多晶結構之石墨烯層的連接晶體。亦可添加由聚合物製成之額外犧牲層。

【0100】 在另一實施例中，EUV護膜結構可包括金屬層或金屬線網狀層。

【0101】 在另一實施例中，EUV護膜結構可另外或替代地包括以下

層中之一或多者：絕緣層、鈍化層、石墨烯層、連接層、EUV透射層及散熱層，只要一層或層之部分為含金屬層。在此實施例之另一態樣中，半導體裝置可包括其上沈積或形成該等層之基板，諸如矽基板。

**【0102】** 在另一實施例中，散熱層包括鋁及/或銳且/或包括在700K或更高之溫度下具有0.1或更高輻射率的材料。因此，舉例而言，在此實施例之一些態樣中，散熱層可包括鈦(Ti)、鉭(Ta)、鎢(W)、鉬(Mo)、鉻(Cr)、鈷(Co)、硼(B)及碳(C)、鎳(Ni)及氧化物及其混合物。在此實施例之其他態樣中，散熱層可包括金(Au)、鉑(Pt)、其混合物及碳奈米結構。

**【0103】** 在另一實施例中，散熱層包括具有高熱輻射率之材料且可在連接圖案上形成優良的耐氫化學性。散熱層最小化EUV護膜結構之熱變形，否則該熱變形將由EUV輻射引起。藉此，有可能改善護膜結構之可靠性及壽命特徵。另外，連接圖案及/或散熱層可由提供低消光係數值、高EUV光透射率、高機械強度及熱穩定性之材料形成。在一個實施例中，散熱層包括金屬，例如鎳(Ni)。

**【0104】** 在另一實施例中，EUV光罩保護結構可包括EUV透射層，其包括對於EUV具有0.01或更小之消光係數的材料。在此類實施例中，EUV透射層可包括鈹(Be)、硼(B)、碳(C)、矽(Si)及磷(P)、硫(S)、鉀(K)、鈣(Ca)、釷(Sc)、溴(Br)、銣(Rb)、銦(Sr)、釷(Y)、鋯(Zr)、鈮(Nb)、鉬(Mo)、鋇(Ba)、鐳(La)、銻(Ce)、鐳(Pr)及鈾(U)。在此類實施例中，EUV透射層亦可包括對於上文所描述之EUV具有0.01或更小之消光係數的材料之氧化物、氮化物、碳化物或硼化物，其為在700K或更高之溫度下消光係數為0.01或更小及/或輻射率為0.1或更大之材料的穩定化

合物。

**【0105】** 在另一實施例中，EUV光罩保護結構可包括石墨烯層。在此類實施例中，石墨烯層可形成於EUV透射層上。在此實施例之一個態樣中，石墨烯層可藉由化學氣相沈積(CVD)、原子層沈積(ALD)或其類似者而形成於EUV透射層上。當藉由此等方法中之一者形成時，石墨烯層可具有多晶結構。因此，石墨烯層可包括複數個缺陷，諸如點缺陷(諸如存在於石墨烯層中之空位)或由於改變晶體定向而存在於石墨烯層或晶粒邊界中的線缺陷。

**【0106】** 在另一實施例中，EUV光罩保護結構可包括單獨或與其他層組合之散熱層。在此類實施例中，散熱層可形成於連接圖案上。在此實施例之一個態樣中，可藉由電子束蒸發形成散熱層。若散熱層藉由電漿製程或熱蒸發製程而形成於連接圖案上，則可能難以沈積對EUV具有高透射率之材料。在另一方面，當散熱層經由電子束沈積方法而形成於連接圖案上時，產生相對於EUV具有高透射率之材料，使得EUV護膜結構亦具有高透射率。

**【0107】** 在另一實施例中，散熱層可包括具有高熱輻射率、低消光係數值及與連接圖案(若存在)之熱膨脹係數類似的熱膨脹係數之材料，以便最小化EUV護膜結構之熱變形。在此類實施例中，散熱層可由具有優良的耐氫化學性之材料形成，藉此提供具有改良的可靠性及壽命特徵之護膜結構。在此實施例之一個態樣中，散熱層可包括具有與連接圖案之熱膨脹係數類似的熱膨脹係數之材料。

**【0108】** 在另一實施例中，如上文所描述，散熱層及/或連接層可包括鉬及/或鈳及/或其他一或多種金屬。另外，根據一個實施例，除鉬及鈳

之外，散熱層可包括在700K或更高之溫度下具有0.1或更高之輻射率的材料。可藉由易於沈積對EUV具有高透射率之材料的電子束蒸發方法形成散熱層法。根據所揭示及主張之主題之一個實施例的EUV護膜結構可用於保護在用於製造各種半導體裝置之EUV微影中所使用的光罩。

**【0109】** 在一些實施例中，EUV保護結構可包括單獨或與其他金屬組合之鎳。

### **【0110】 實例**

**【0111】** 現將參考本發明之更特定實施例及向此等實施例提供支援之實驗結果。下文給出實例以更全面地說明所揭示之主題且不應解釋為以任何方式限制所揭示之主題。

**【0112】** 熟習此項技術者將顯而易見，可在不脫離所揭示主題之精神或範疇的情況下在本文所提供之所揭示主題及特定實例中進行各種修改及變化。因此，意欲所揭示之主題(包括由以下實例提供之描述)覆蓋出現在任何申請專利範圍及其等效物之範疇內的所揭示主題之修改及變化。

### **【0113】 材料及方法：**

**【0114】** 此處利用之所有化學品為可商購的(例如，來自Sigma-Aldrich)。

**【0115】** 稱量酸且將其溶解於燒杯中之DIW中。若使用第二酸，則將其緩慢添加至溶液中。將氧化劑添加至溶液中，且接著添加其餘組分。將溶液攪拌至均勻以溶解固體試劑且產生均質混合物。將混合物加熱至所指定溫度。

**【0116】** 在測試溫度下，將晶圓浸漬至混合物中持續以下實例中所指示之時間段。接著晶圓自混合物移除且用DIW沖洗約3分鐘。接著將經

沖洗晶圓在氮氣下進行乾燥。測試經乾燥晶圓。在約25°C至約50°C之間的實例中所標註之溫度下量測蝕刻速率，且用於蝕刻Ni之時間範圍為0至約1分鐘，且用於蝕刻氧化矽(SiO<sub>x</sub>)及氮化矽(SiN<sub>x</sub>)之時間範圍為約10分鐘。

**【0117】** 使用ResMap 4點探針電阻率計來量測Ni之蝕刻速率且使用來自Scientific Computing International之Filmtek PAR 2000SE量測氧化矽及氮化矽的蝕刻速率。藉由處理前與處理後的厚度差除以浸沒時間來計算蝕刻速率。

**【0118】** 另外，使用稱重法量測金屬氧化物之溶解度，使經溶解氧化鐵保持在溶液中直至溶液變得非均質的。

**【0119】** 在下表中，若此類酸存在於例示性實施例中，則出現在括弧中之酸值(例如，「(30.8)」)為純酸值。

#### **【0120】 實例調配物**

**【0121】** 以下實例調配物展現所揭示及主張之主題之代表性實施例，其提供一種金屬蝕刻組合物以及具有高移除率(諸如在30°C下大於300 Å/min，或大於400 Å/min及某些大於500 Å/min)之方法。此等蝕刻組合物亦提供大於2 mg/100 mL之良好Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶解度(亦即，超過2 mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>可溶解於100 mL之實例調配物中)。此等蝕刻組合物亦提供與半導體基板上之硝酸矽(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)及氧化矽(SiO<sub>2</sub>)以及其他材料的良好相容性。在30°C下，硝酸矽之蝕刻速率小於1 Å/min。

**【0122】** 在表1中，測試三種酸組分調配物，包括作為強酸之H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、作為氧化劑之HNO<sub>3</sub>及作為第二酸之HCl以及鹵素源(氯化物源)。其在30°C下之金屬(Ni)蝕刻速率全部大於340 Å/min且具有大於8 mg/100

mL之良好金屬氧化物( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )溶解度。 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 亦可充當鹵素源(氯化物源)，以有助於改善金屬蝕合及金屬氧化物( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )溶解度。具有額外2%之 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 的實例2具有最佳之金屬氧化物( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )溶解度。此等三種酸組分全部具有良好的氧化矽及SiN相容性。測試實例4之溶液壽命，且在30°C下具有超過168小時之長溶液壽命，而不會損失其金屬(Ni)蝕刻能力。

| 組分                            | 實例1           | 實例2           | 實例3           | 實例4           |
|-------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $\text{HNO}_3$ (60%)          | 1 (0.6)       | 1 (0.6)       | 1 (0.6)       | 1.5 (0.9)     |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$ (97%) | 40 (38.8)     | 40 (38.8)     | 40 (38.8)     | 40 (38.8)     |
| $\text{HCl}$ (35%)            | 13.5 (4.725)  | 13.5 (4.725)  | 10 (3.5)      | 10 (3.5)      |
| 總酸                            | 54.5 (44.125) | 54.5 (44.125) | 51 (42.9)     | 51.5 (43.2)   |
| $\text{NH}_4\text{Cl}$        | 0             | 2             | 0             | 0             |
| DIW                           | 45.5          | 43.5          | 49            | 48.5          |
| Ni E/R 30°C (Å/min)           | 341.3         | 349.6         | 347.6         | 362.1         |
| 氧化矽E/R 30°C (Å/min)           | <1            | <1            | <1            | <1            |
| SiN E/R 30°C (Å/min)          | <1            | <1            | <1            | <1            |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -之溶解度 | 9.5 mg/100 ml | 10 mg/100 ml  | 8.5 mg/100 ml | 8.5 mg/100 ml |

表1

【0123】 表2中之實例顯示 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 及 $\text{HNO}_3$ 具有高Ni蝕刻速率。在不具有氯離子之情況下，金屬氧化物( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )溶解度小於2 mg/100 mL。

| 組分                            | 實例5          | 實例6          | 實例7          | 實例8          |
|-------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| $\text{HNO}_3$ (60%)          | 1.5 (0.9)    | 1.5 (0.9)    | 1.5 (0.9)    | 1.5 (0.9)    |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$ (97%) | 35 (33.95)   | 40 (38.8)    | 45 (43.65)   | 50 (48.5)    |
| 總酸                            | 36.5 (34.85) | 41.5 (39.7)  | 46.5 (44.55) | 51.5 (49.4)  |
| DIW                           | 63.5         | 58.5         | 53.5         | 48.5         |
| Ni E/R 30°C (Å/min)           | 677          | 699          | 984          | 1450         |
| Ni E/R 25°C (Å/min)           | 300          | 384          | 423          | 680          |
| 氧化矽E/R 30°C (Å/min)           | <1           | <1           | <1           | <1           |
| SiN E/R 30°C (Å/min)          | <1           | <1           | <1           | <1           |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -之溶解度 | <2 mg/100 ml | <2 mg/100 ml | <2 mg/100 ml | <2 mg/100 ml |

表2

【0124】 表3比較 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 或 $\text{HCl}$ 系統中之過硫酸銨(APS)及2,5-二羥基-1,4-苯醌(氧化劑)。在 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 系統中，APS提供比2,5-二羥基-1,4-苯醌

更高的金屬(Ni)蝕刻速率。APS及2,5-二羥基-1,4-苯醌在具有HCl之情況下皆亦具有較高金屬(Ni)蝕刻速率及較佳金屬氧化物( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )溶解度。

| 組分                                   | 實例9         | 實例10        | 實例11           | 實例12           |
|--------------------------------------|-------------|-------------|----------------|----------------|
| HNO <sub>3</sub> (60%)               | 0 (--)      | 0 (--)      | 0 (--)         | 0 (--)         |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (97%) | 40 (38.8)   | 40 (38.8)   | 0 (--)         | 0 (--)         |
| HCl (35%)                            | 0 (--)      | 0 (--)      | 50 (17.5)      | 50 (17.5)      |
| 總酸                                   | 40 (38.8)   | 40 (38.8)   | 50 (17.5)      | 50 (17.5)      |
| APS                                  | 1           | 0           | 1              | 0              |
| 2,5-二羥基-1,4-苯醌                       | 0           | 0.01        | 0              | 0.01           |
| DIW                                  | 59          | 59.99       | 49             | 49.99          |
| Ni E/R 30°C                          | 695.5       | 162.6       | 699.17         | 667.2          |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 之溶解度  | 2 mg/100 ml | 2 mg/100 ml | 10.5 mg/100 ml | 10.5 mg/100 ml |

表3

【0125】在表4中，甲磺酸(MSA)提供較高金屬(Ni)蝕刻速率及良好的金屬氧化物( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )溶解度。在調配物中，MSA及2,5-二羥基-1,4-苯醌一起提供最高的金屬(Ni)蝕刻速率及良好的金屬氧化物( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )溶解度。

| 組分                                  | 實例13          | 實例14          | 實例15          |
|-------------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| HNO <sub>3</sub> (60%)              | 1 (0.6)       | 1.5 (0.9)     | 0 (--)        |
| HCl (35%)                           | 13.5 (4.725)  | 10 (3.5)      | 10 (3.5)      |
| 總酸                                  | 14.5 (5.325)  | 11.5 (4.4)    | 10 (3.5)      |
| 2,5-二羥基-1,4-苯醌                      | 0             | 0             | 0.01          |
| MSA                                 | 40            | 40            | 40            |
| DIW                                 | 45.5          | 48.5          | 49.99         |
| Ni E/R 30°C                         | 531.9         | 524.3         | 693.7         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 之溶解度 | 9.5 mg/100 ml | 8.5 mg/100 ml | 8.5 mg/100 ml |

表4：基於MSA之調配物

【0126】出於說明之目的，上文已揭示所揭示及主張之主題之實施例。熟習此項技術者應瞭解，如隨附申請專利範圍中所揭示，在不脫離所揭示及主張之主題之範疇及精神的情況下，可能進行各種修改、添加及取代。

## 【發明申請專利範圍】

### 【請求項1】

一種蝕刻組合物，其包含：

(i) 水；

(ii) 一或多種氧化劑，其包含約0.1 wt%與約1.0 wt%之間的純硝酸；

(iii) 一或多種酸，除該純硝酸之外；及

(iv) 一或多種鹵素離子源，

其中該蝕刻組合物不含含氟化合物。

### 【請求項2】

如請求項1之蝕刻組合物，其進一步包含(v)一或多種螯合劑。

### 【請求項3】

如請求項1或2之蝕刻組合物，其中該一或多種氧化劑進一步包含以下各者中之一或多者：過氧單硫酸鹽、過硼酸鹽、過氯酸鹽、過氯酸、過乙酸根陰離子、過碘酸鹽、過硫酸鹽、過錳酸鹽、鉻酸鹽、重鉻酸鹽、苯醌及胺-N-氧化物。

### 【請求項4】

如請求項1或2之蝕刻組合物，其中該一或多種氧化劑進一步包含以下各者中之一或多者：過硫酸銨、2,5-二羥基-1,4-苯醌、亞硝基硫酸及吡啶N-氧化物、4-甲基咪啉-N-氧化物。

### 【請求項5】

如請求項1或2之蝕刻組合物，其中該一或多種酸包含以下各者中之一或多者：硫酸、鹽酸、甲磺酸、4-甲基苯磺酸、氫溴酸、檸檬酸、丙二

酸、氫氟酸、乙酸、磷酸及氫碘酸。

**【請求項6】**

如請求項1或2之蝕刻組合物，其中純酸在該蝕刻組合物中之總wt%為約30 wt%至約45 wt%。

**【請求項7】**

如請求項1或2之蝕刻組合物，其中純酸在該蝕刻組合物中之總wt%為約35 wt%至約45 wt%。

**【請求項8】**

如請求項1或2之蝕刻組合物，其中該一或多種酸包含 $38.8 \pm 5$  wt%之純硫酸。

**【請求項9】**

如請求項1或2之蝕刻組合物，其中該一或多種酸包含約3.5 wt%之純鹽酸。

**【請求項10】**

如請求項1或2之蝕刻組合物，其中該一或多種酸包含硫酸及鹽酸。

**【請求項11】**

如請求項1或2之蝕刻組合物，其中該一或多種酸包含 $38.8 \pm 5$  wt%之純硫酸及約3.5 wt%之純鹽酸。

**【請求項12】**

如請求項1或2之蝕刻組合物，其中該蝕刻組合物包含水、約33.5 wt%至約50 wt%之純硫酸及約0.9 wt%之純硝酸。

**【請求項13】**

如請求項1或2之蝕刻組合物，其中該蝕刻組合物包含水、約3.0 wt%

至約5.0 wt%之純鹽酸及約0.6 wt%至約0.9 wt%之純硝酸。

**【請求項14】**

如請求項1或2之蝕刻組合物，其中該蝕刻組合物包含水、約3.0 wt%至約5.0 wt%之純鹽酸、約0.6 wt%至約0.9 wt%之純硝酸及約33.5 wt%至約50 wt%之純硫酸。

**【請求項15】**

如請求項1或2之蝕刻組合物，其中該蝕刻組合物包含水以及約40 wt%至約45 wt%組合之純硫酸、純鹽酸及純硝酸。

**【請求項16】**

如請求項1或2之蝕刻組合物，其中該蝕刻組合物包含水以及約43 wt%至約45 wt%組合之純硫酸、純鹽酸及純硝酸。

**【請求項17】**

如請求項1或2之蝕刻組合物，其中該蝕刻組合物包含水、 $38.8 \pm 5$  wt%之純硫酸、約3.5 wt%之純鹽酸及約0.9 wt%之純硝酸。

**【請求項18】**

如請求項1或2之蝕刻組合物，其中該蝕刻組合物基本上由以下各者組成：水、 $38.8 \pm 5$  wt%之純硫酸、約3.5 wt%之純鹽酸及約0.9 wt%之純硝酸。

**【請求項19】**

如請求項1或2之蝕刻組合物，其中該蝕刻組合物由以下各者組成：水、 $38.8 \pm 5$  wt%之純硫酸、約3.5 wt%之純鹽酸及約0.9 wt%之純硝酸。

**【請求項20】**

如請求項1或2之蝕刻組合物，其中該一或多種鹵素離子源包含以下

各者中之一或多者：氫溴酸、氫碘酸、氯化氫、氫氟酸、鹽酸、氯化銨、溴化銨、氟化銨及碘化銨。

**【請求項21】**

如請求項1或2之蝕刻組合物，其中該一或多種鹵素離子源包含以下各者中之一或多者：氯化銨、溴化銨、氟化銨及碘化銨。

**【請求項22】**

如請求項1或2之蝕刻組合物，其中該蝕刻組合物具有約2 mg/100 ml 至約11 mg/100 ml之 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 溶解度。

**【請求項23】**

一種移除護膜結構之含金屬層之方法，其包含以下步驟：

- a. 提供包含基板、EUV光罩及含金屬之EUV光罩保護結構之半導體裝置；
- b. 使該半導體裝置暴露於EUV輻射；及
- c. 藉由使該半導體裝置與如請求項1至22中任一項之蝕刻組合物接觸來移除該含金屬之EUV光罩保護結構。