



(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 I878801 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：112106253

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 11 月 15 日

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

C23F1/24 (2006.01)

H01L21/306 (2006.01)

(30)優先權：2018/11/15 美國

62/767,904

(71)申請人：美商恩特葛瑞斯股份有限公司(美國) ENTEGRIS, INC. (US)

美國

(72)發明人：比洛德 史蒂芬 M BILODEAU, STEVEN M. (US)；洪性辰 HONG, SEONGJIN (KR)；吳幸臻 WU, HSING-CHEN (TW)；楊閔傑 YANG, MIN-CHIEH (TW)；庫柏 艾曼紐 I COOPER, EMANUEL I. (US)

(74)代理人：陳長文；張哲倫；陳初梅

(56)參考文獻：

TW 200849371A

TW 201833303A

審查人員：梁雅閔

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：5 共 31 頁

(54)名稱

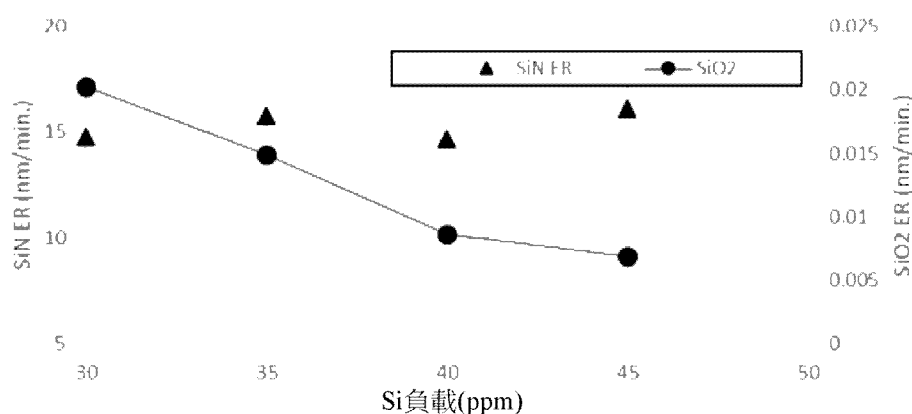
氮化矽蝕刻組合物及方法

(57)摘要

本發明提供組合物，其適用於自其上具有氮化矽材料、多晶矽、氧化矽材料及/或矽化物材料的微電子器件相對於該多晶矽、該等氧化矽材料及/或該等矽化物材料選擇性移除該氮化矽材料。本發明之該等組合物尤其適用於 3D NAND 結構之蝕刻中。

Compositions useful for the selective removal of silicon nitride materials relative to polysilicon, silicon oxide materials and/or silicide materials from a microelectronic device having same thereon are provided. The compositions of the invention are particularly useful in the etching of 3D NAND structures.

指定代表圖：



隨Si負載而變化之調配物17的蝕刻速率

【圖1】



I878801

【發明摘要】

【中文發明名稱】

氮化矽蝕刻組合物及方法

【英文發明名稱】

SILICON NITRIDE ETCHING COMPOSITION AND METHOD

【中文】

本發明提供組合物，其適用於自其上具有氮化矽材料、多晶矽、氧化矽材料及/或矽化物材料的微電子器件相對於該多晶矽、該等氧化矽材料及/或該等矽化物材料選擇性移除該氮化矽材料。本發明之該等組合物尤其適用於3D NAND結構之蝕刻中。

【英文】

Compositions useful for the selective removal of silicon nitride materials relative to polysilicon, silicon oxide materials and/or silicide materials from a microelectronic device having same thereon are provided. The compositions of the invention are particularly useful in the etching of 3D NAND structures.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

氮化矽蝕刻組合物及方法

【英文發明名稱】

SILICON NITRIDE ETCHING COMPOSITION AND METHOD

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種用於在氧化矽、多晶矽及/或金屬矽化物之存在下選擇性蝕刻氮化矽的組合物及方法，且更特定言之，係關於一種用於在高蝕刻速率下且以高選擇率尤其在多層半導體晶圓結構中針對氧化矽、多晶矽及/或金屬矽化物之經曝露層或底層有效且高效地蝕刻氮化矽層的組合物及方法。

【先前技術】

【0002】 持續需要經改善之微電子器件效能，持續強調減小器件尺寸，其提供顯著增加器件密度以及改善器件效能之雙重優點。因為減小之器件尺寸使得電荷載子(例如電子)需要行進之路徑更短，所以器件效能得以改善。

【0003】 舉例而言，金屬氧化物半導體場效電晶體(MOSFET)閘極電極作為電接觸點具有閘極表面以及源極區及汲極區。源極區與汲極區之間的距離形成閘極電極之通道長度，且如此，藉由減小器件尺寸，同時減小通道長度。結果為器件之切換速度得以增加。

【0004】 不言而喻，減小器件尺寸使得微電子器件晶片上之器件的封裝密度增加。此經增加之封裝密度為其帶來器件之間的互連路徑之長度的急劇減小，此降低此等互連路徑對總器件效能所具有之相對負面影響

(諸如電阻電壓降、串擾或RC延遲)。

【0005】然而，此類需求導致增加之寄生電容、器件接觸電阻(MOSFET器件中之閘極、源極及汲極觸點)及模式定義之緊密容差的問題。對於極小亞微米或亞半微米或甚至亞四分之一微米現代矽器件，用於圖案化觸點之習知光微影技術將不符合臨界尺寸的所需容差。已經探索出用以改善解析度及特徵大小之方法包括形成自對準多晶矽(多晶Si)閘極結構，該自對準多晶矽閘極結構有助於解決臨界尺寸容差之問題。使用此方法，針對閘極電極之源極及汲極所形成之觸點與多晶Si閘極自對準。

在形成自對準閘極結構期間所遭遇之一個問題為相對於多晶矽、氧化矽及/或金屬矽化物材料選擇性移除氮化矽材料。舉例而言，在對覆蓋閘極電極之氮化矽層進行各向異性蝕刻期間，下伏氧化矽層及矽基板通常亦受損，從而導致半導體器件之可靠性降低。

【0006】用於選擇性移除氮化矽(Si_3N_4)之習知濕式蝕刻技術已利用具有水之熱(大約 145°C 至 180°C)磷酸(H_3PO_4)溶液，典型地85%磷酸及15%水(按體積計)。使用新鮮熱磷酸，典型 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiO}_2$ 選擇率為約40:1。有利地，隨著移除氮化物層，水合氧化矽形成，其與勒沙特列(Le Chatelier's)原理相符，抑制自器件表面另外移除氧化矽；因此選擇率隨使用而逐漸增加。與使用熱磷酸蝕刻相關聯之缺點包括例如閘極觸點材料之金屬矽化物材料的腐蝕、氧化矽之蝕刻，及歸因於與在製程溶液中維持特定量的水相關聯之困難的製程控制。另外，熱磷酸已成為難以適應單晶圓工具之介質，該等單晶圓工具已變得愈來愈受許多製造商喜歡。

【0007】用以選擇性移除氮化矽之另一方式包括使用包括氫氟酸之組合物，然而，該等組合物亦移除矽氧化物。約10:1之 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiO}_2$ 選擇率

可經由稀釋來達成；然而，氮化矽之蝕刻速率受損或必須使用高於環境之壓力。用以移除氮化矽之又另一製程包括使用鹵化氣態物種之乾式蝕刻移除；然而， $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiO}_2$ 選擇率比率甚至比使用前述濕式蝕刻製程所獲得的 $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiO}_2$ 選擇率比率更糟。

【0008】 當今在所有主要記憶體晶片製造商處正在研發之3D-NAND結構需要氮化矽(SiN)之高選擇率蝕刻超過由氧化物(PETEOS)限定之高縱橫比「狹縫」。在常規熱磷酸「熱磷」製程中，藉由預溶解一定量之氮化物來控制選擇率。經溶解之氮化矽轉化為略微可溶之氧化物；在蝕刻期間發生該轉化，但氧化物迅速開始在狹縫之開口附近沉積，最終阻塞開口。亦見US 2017/0287725，特定而言，圖1D，其展示膠態矽石之沉積往往會「夾斷」微電子器件中之間隙或溝槽的圖解。因此，預蝕刻氧化物濃度之製程窗極窄，難以控制，且必須經常更換蝕刻浸泡劑。因此，需要最小化氧化物再沉積速率。

【0009】 另外，深狹縫耗費較長時間來蝕刻(典型地 ≥ 1 hr)。少量添加HF增加蝕刻速率，而且增加可溶矽石物種之聚合及因此增快氧化物再沉積速率。此外，HF及相關氟化物種之揮發性導致製程控制困難。

【0010】 在平面NAND技術中，縮放大部分藉由微影來驅動。在縮放3D NAND中，需要極端精確度及製程可重複性以形成具有極高縱橫比(HAR)特徵之複雜3D結構。因此，藉由3D NAND取得成功需要最小化可變性之新穎圖案化溶液。(見Overcoming Challenges in 3D NAND Volume Manufacturing. Solid State Technology 網站：<http://electroig.com/blog/2017/07/overcoming-challenges-in-3d-nand-volume-manufacturing/>)

【0011】 蝕刻極端HAR特徵之精確度對於最佳化用於記憶胞接入之通道孔及溝槽以及其唯一階梯結構架構至關重要，該階梯結構架構將記憶胞連接至周圍CMOS電路以用於讀取、寫入及抹除資料。若記憶體堆疊之豎直間距為約50 nm，則96層堆疊為約4.8 μm 高。此對應於約100:1之具挑戰性的縱橫比。

【0012】 另外，隨著多層堆疊高度增加，在記憶體陣列之頂部及底部處達成一致蝕刻及沉積剖面之困難亦增加。舉例而言，給定約100:1之比率，記憶體堆疊中之 Si_3N_4 的選擇性移除成為濕式蝕刻挑戰。困難為在堆疊之頂部及底部處以及在晶圓上不斷移除 Si_3N_4 而不蝕刻 SiO_2 中之任一者。在96層下方，此任務使用熱磷酸(約160°C)來執行；然而，在96層處及96層上方，需要經特別調配之濕式蝕刻化學物質來改善製程裕量。

【發明內容】

【0013】 在一個態樣中，本發明提供組合物，其適用於在相對於氧化矽蝕刻氮化矽的選擇率下蝕刻具有包含氮化矽及氧化矽之表面的基板。組合物包含磷酸、選自烷胺基烷氧基矽烷及烷胺基羥基矽烷之至少一種矽烷化合物、包含水之溶劑及視情況選用的氟化物化合物。

【圖式簡單說明】

【0014】

圖1至圖4展示針對蝕刻速率與Si負載之本發明之若干實例的比較。使用CVD氮化矽膜及PECVD氧化矽膜來量測氮化矽及氧化矽蝕刻速率。將氧化矽膜曝露於蝕刻調配物4小時，以使得可量測到少量膜損耗。將氮化矽膜蝕刻5分鐘及10分鐘。在處理之前及之後藉由光譜橢圓偏振儀量測膜厚度，且使用此等厚度來計算蝕刻速率。

圖5示意性地展示在亦如所描述的選擇性蝕刻步驟之前及之後如所描述的例示性基板的結構。

【實施方式】

【0015】 本發明之一個態樣係關於組合物，其適用於相對於多晶矽(多晶Si)及自氧化矽前驅物源沉積之氧化矽材料選擇性移除氮化矽，且因此適用作用於自微電子器件至少部分移除氮化矽材料的濕式蝕刻劑。可能存在之金屬矽化物材料不應實質上經該等移除組合物腐蝕。

【0016】 本發明亦提供用於使用濕式蝕刻組合物以自含有氮化矽及氧化矽之基板移除氮化矽的方法、製程及系統。組合物可產生氮化矽之有利較高的蝕刻速率、氮化矽相對於氧化矽之有利較高的選擇率或此等效能特性之有利平衡。

【0017】 為易於參考，「微電子器件」對應於半導體基板，包括經製造以用於微電子、積體電路或電腦晶片應用中之3D NAND結構、平板顯示器及微機電系統(MEMS)。應理解，術語「微電子器件」不意謂以任何方式為限制性的，且包括任何基板，且將最終成為微電子器件或微電子總成，該任何基板包括負通道金屬氧化物半導體(nMOS)及/或正通道金屬氧化物半導體(pMOS)電晶體。

【0018】 如本文中所使用，用於自其上具有氮化矽材料之微電子器件移除此氮化物材料之「適用性」對應於自微電子器件至少部分移除氮化矽材料。

【0019】 如本文中所使用，「氮化矽」及「 Si_3N_4 」對應於純淨氮化矽(Si_3N_4)以及在晶體結構中包括氫、碳及/或氧雜質之非純淨氮化矽。

【0020】 如本文中所使用，「氧化矽」係指由氧化矽(SiO_x) (例如

SiO₂)、「熱氧化物」(ThO_x)及其類似者製成之薄膜。氧化矽可藉由任何方法置放於基板上，諸如藉由經由化學氣相沉積自TEOS或另一來源沉積或藉由熱沉積置放於基板上。氧化矽一般含有商用低含量之其他材料或雜質。氧化矽可作為微電子器件基板之部分存在，作為微電子器件之特徵，例如作為絕緣層。

【0021】如本文中所使用，「至少部分移除氮化矽材料」對應於移除經曝露氮化矽層之至少部分。舉例而言，部分移除氮化矽材料包括各向異性移除覆蓋/保護閘極電極之氮化矽層以形成Si₃N₄側壁。本文中亦設想，本發明之組合物更一般而言可用以相對於多晶矽及/或氧化矽層實質上移除氮化矽材料。在彼等情形下，「實質上移除」在一個實施例中經限定為使用本發明之組合物移除氮化矽材料之至少90%，在另一實施例中移除至少95%，且在又另一實施例中移除至少99%。

【0022】如本文中所使用，「約」意欲對應於所陳述值之+/- 5%。

【0023】如本文中所使用，「金屬矽化物」對應於包括物種Ni、Pt、Co、Ta、Mo、W及Ti之任何矽化物，包括但不限於TiSi₂、NiSi、CoSi₂、NiPtSi、矽化鉬、矽化鋁及矽化鎢。

【0024】「矽酸」為具有通式[SiO_x(OH)_{4-2x}]_n之矽化合物、氫化合物及氧化合物之家族的一般名稱，且包括化合物偏矽酸((H₂SiO₃)_n)、正矽酸(H₄SiO₄)、二矽酸(H₂Si₂O₅)及焦矽酸(H₆Si₂O₇)。矽酸可以熟習此項技術者所熟知的許多方式獲得，例如藉由將以下各者水合來獲得：精細矽石粉末(較佳地1 μm直徑或更小)、烷氧矽烷(例如四甲氧基矽烷(TMOS)、四乙氧基矽烷(TEOS)、四正丙氧基矽烷、四正丁氧基矽烷)、具有胺基之烷氧矽烷(例如胺基三乙氧基矽烷、六乙氧基二矽氮烷)、具有一或多個鹵基

或假鹵基之烷氧矽烷(例如三乙氧基氯矽烷、三乙氧基氟矽烷、三乙氧基(異氰酸基)矽烷、二乙氧基二氯矽烷)或其組合。為易於參考,「烷氧矽烷」在下文中將用以包括烷氧矽烷、具有胺基之烷氧矽烷及具有一或多個鹵基或假鹵基之烷氧矽烷。

【0025】 如本文中所描述,氧化矽層可自例如TEOS之氧化矽前驅物源沉積,或可為經熱沉積之氧化矽。其他典型低 κ 材料「低 k 介電材料」對應於在分層微電子器件中用作介電材料之任何材料,其中該材料具有小於約3.5之介電常數。在某些實施例中,低 κ 介電材料包括低極性材料,諸如含矽有機聚合物、含矽混合有機/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、碳氧化矽、氮氧化矽、氮化矽、摻碳氧化物(CDO)或摻碳玻璃,例如來自Novellus Systems, Inc.之CORAL™、來自Applied Materials, Inc.之BLACK DIAMOND™(例如PECVD的BD1、BD2及BD3名稱)、來自Dow之SiLK™介電樹脂(基於藉由多官能環戊二烯酮與含乙炔材料之反應之經交聯聚苯的聚合物;見例如美國專利第5,965,679號,該美國專利以引用之方式併入本文中)及Nanopore, Inc.之NANOGLASS™(矽石氣凝膠/乾凝膠(已知為奈米多孔矽石))及其類似者。應瞭解,低 κ 介電材料可具有不同密度及不同孔隙。

【0026】 本發明之組合物必須擁有良好金屬相容性,例如互連金屬及/或互連器金屬矽化物材料上之低蝕刻速率。所關注金屬包括但不限於銅、鎢、鈷、鉬、鋁、鉭、鈦及鈹。所關注矽化物包括任何矽化物,該矽化物包括物種Ni、Pt、Co、Ta、Mo、W及Ti,包括但不限於TiSi₂、NiSi、CoSi₂、NiPtSi、矽化鉭、矽化鉬及矽化鎢。

【0027】 如下文中更充分地描述,本發明之組合物可實施於廣泛多

種特定調配物中。

【0028】 在所有此類組合物中，其中參考重量百分比範圍(包括零下限)來論述組合物之特定組分，將理解，此類組分可存在或不存在於組合物之各種特定實施例中，且在存在此類組分之實例中，按採用此類組分之組合物的總重量計，該等組分可以低至0.001重量百分比之濃度存在。

【0029】 組合物包括呈有效產生氮化矽之所要蝕刻的量之水性磷酸(例如濃縮磷酸)。術語「水性磷酸」係指與組合物之其他成分混合或組合以形成組合物的組合物之成分。術語「磷酸固體」係指水性磷酸成分或由水性磷酸成分製備之組合物的非水性組分。

【0030】 組合物中所含有之磷酸固體的量可為與蝕刻組合物之其他材料組合將提供包括所要氮化矽蝕刻速率及選擇率之所要蝕刻效能的量，其典型地需要相對較高量(濃度)之磷酸固體。舉例而言，蝕刻組合物可含有按組合物之總重量計至少約50重量百分比之一定量的磷酸固體，例如按組合物之總重量計至少70重量百分比、或至少約80重量百分比或85重量百分比的磷酸固體。

【0031】 為提供所要量之磷酸固體，組合物可含有「濃縮」磷酸作為與其他成分(在一些形式中，一種成分視情況為水)混合或組合以產生組合物的成分。「濃縮」磷酸係指在較低或最少量之水的存在下含有較高或最大量之磷酸固體的水性磷酸成分，且實質上無其他成分(例如，小於0.5重量百分比或0.1重量百分比之任何非水或非磷酸固體材料)。濃縮磷酸可通常視為具有至少約80重量百分比或85重量百分比磷酸固體/約15重量百分比或20重量百分比水。可替代地，組合物可視為包括用水稀釋之一定量的濃縮磷酸，意謂例如在與蝕刻組合物之其他成分組合之前或之後已用一

定量的水稀釋之濃縮磷酸或以任何方式形成之等效物。作為另一替代方案，組合物之成分可為濃縮磷酸或稀釋磷酸，且蝕刻組合物可含有提供至組合物作為不同成分的組分或作為單獨水成分之額外量的水。

【0032】 作為一實例，若使用濃縮磷酸來形成組合物，則按組合物之總重量計，濃縮磷酸的量(85重量百分比，在水中)可為組合物之至少60重量百分比，例如至少80重量百分比或至少90重量百分比、93重量百分比、95重量百分比或至少98重量百分比的量。

【0033】 組合物可包含以下、由以下組成或基本上由以下組成：所敘述成分及視情況選用之成分的任何組合。作為一般慣例，在整個本說明書中，據稱「基本上由一組指定成分或材料組成」的如所描述之組合物或其成分或組分係指以不超過較低或不顯著的量之其他成分或材料，例如不超過5重量份、2重量份、1重量份、0.5重量份、0.1重量份或0.05重量份之其他成分或材料含有指定成分或材料的組合物。舉例而言，含有基本上由水性磷酸、選自(i)烷胺基烷氧矽烷及(ii)烷胺基羥基矽烷之至少一種矽烷化合物及包含水之溶劑以及如所描述的視情況選用之成分組成之材料的組合物意謂含有此等成分及不超過5重量份、2重量份、1重量份、0.5重量份、0.1重量份或0.05重量份之任何其他溶解或未溶解材料或除所鑑別材料以外的材料(單獨或總體)之組合物。

【0034】 如本文中所使用，「氟化物化合物」對應於包括離子性氟離子(F⁻)或共價鍵結之氟的物種。應瞭解，氟化物種可經包括為氟化物種或原位產生。在某些實施例中，能夠產生氟離子之此化合物將衍生自HF、單氟磷酸(MFPA)、二氟磷酸(DFPA)或六氟磷酸。在濃縮磷酸組合物中，HF將大部分以單氟磷酸(MFPA)之形式存在。在某些實施例中，低揮

發性MFPA或DFPA可直接用於組合物中以便簡化添加及摻混。在其他實施例中，氟化物化合物可選自CsF及KF。在其他實施例中，氟化物化合物可選自六氟磷酸四甲銨；六氟磷酸銨；氟化銨；二氟化銨；四氟硼酸四級銨及四氟硼酸四級鎂，其分別具有式 $\text{NR}'_4\text{BF}_4$ 及式 $\text{PR}'_4\text{BF}_4$ ，其中各R'可彼此相同或不同，且選自氫、直鏈、支鏈或環狀 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基(例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基)及直鏈或支鏈 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基(例如苄基)；四氟硼酸四丁銨(TBA-BF₄)；及其組合。在某些實施例中，氟化物化合物選自氟化銨、二氟化銨、四氟硼酸四級銨(例如四氟硼酸四甲銨、四氟硼酸四乙銨、四氟硼酸四丙銨、四氟硼酸四丁銨)、四氟硼酸四級鎂或其組合。在某些實施例中，氟化物化合物包含二氟化銨、氟化銨或其組合。

【0035】 除非上下文另外明確指示，否則如本說明書及隨附申請專利範圍中所使用，單數形式「一(a/an)」及「該(the)」包括其複數參考物。除非在申請專利範圍中明確排除，否則術語「含有」或「包括」意欲與術語「包含」同義，意謂至少所稱之化合物、元素、粒子或方法步驟等存在於組合物或製品或方法中，但即使其他化合物、材料、粒子、方法步驟等具有與所稱之物相同的功能，並不排除其他此類化合物、材料、粒子、方法步驟等之存在。

【0036】 在一個態樣中，本發明提供一種組合物，其包含：

(a)磷酸；

(b)至少一種矽烷，其選自(i)烷胺基烷氧矽烷及(ii)烷胺基羥基矽烷，其中該矽烷擁有選自烷氧基、羥基及氟基之至少一個部分；

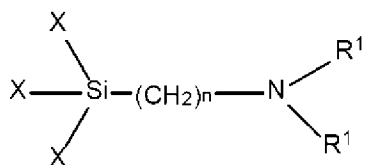
(c)溶劑，其包含水；及視情況選用之

(d)氟化物化合物，其限制條件為該氟化物化合物不為六氟矽酸。

【0037】 在某些實施例中，磷酸將以約50重量百分比至約95重量百分比存在於組合物中。在其他實施例中，磷酸將以約70重量百分比至約90重量百分比存在，且在其他實施例中以約85重量百分比存在。

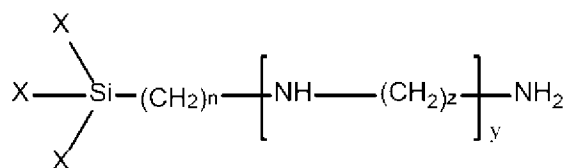
【0038】 在本發明之某些實施例中，組合物可進一步包含氟化物化合物。在一個實施例中，氟化物化合物選自HF及單氟磷酸。在其他實施例中，氟化物化合物選自氟化銫及氟化鉀。在其他實施例中，氟化物化合物選自六氟磷酸銨；六氟磷酸四甲銨；氟化銨；二氟化銨；氟硼酸；四氟硼酸四級銨及四氟硼酸四級鎂，其分別具有式 $\text{NR}'_4\text{BF}_4$ 及式 $\text{PR}'_4\text{BF}_4$ ，其中 R' 可彼此相同或不同，且選自氫，直鏈、支鏈或環狀 C_1 - C_6 烷基及直鏈或支鏈 C_6 - C_{10} 芳基；四氟硼酸四甲銨(TMA-BF_4)；及其組合。

【0039】 在某些實施例中，烷胺基烷氧矽烷及烷胺基羥基矽烷化合物由下式表示



其中各X獨立地選自氟、 C_1 - C_8 烷基或具有式-OR之基團，其中R為氫或 C_1 - C_8 烷基，n為1至6之整數，且各 R^1 獨立地選自氫、 C_1 - C_8 烷基或具有式 C_1 - C_8 烷氧基 $(\text{CH}_2)_n$ --的基團。在某些實施例中，烷胺基烷氧矽烷及烷胺基羥基矽烷化合物選自(3-胺丙基)三乙氧基矽烷(CAS號919-30-2)；(3-胺丙基)矽烷三醇(CAS號58160-99-9)；3-胺丙基二甲基乙氧基矽烷(CAS號18306-79-1)；3-胺丙基甲基二乙氧基矽烷(CAS號3179-76-8)；及N-(2-胺乙基)-3-胺丙基甲基二甲氧基矽烷(CAS號3069-29-2)；(N,N-二甲基-3-胺丙基)三甲氧基矽烷(CAS號2530-86-1)；及3-胺丙基二甲基氟矽烷(CAS號153487-58-2)。

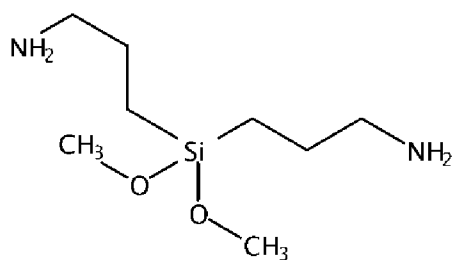
【0040】 在某些實施例中，烷胺基烷氧矽烷及烷胺基羥基矽烷化合物由下式表示



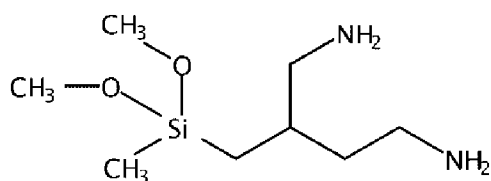
其中各X獨立地選自氟、C₁-C₈烷基或具有式-OR之基團，其中R為氫或C₁-C₈烷基，n為1至6之整數，y為1至6的整數，且其中z為1至6之整數。

【0041】 在某些實施例中，烷胺基烷氧矽烷及烷胺基羥基矽烷化合物選自N-(3-三甲氧基矽烷基丙基)二伸乙基三胺(CAS號35141-30-1)；N-(2-胺乙基)-3-胺丙基三乙氧基矽烷(CAS號5089-72-5)；N-(2-胺乙基)-3-胺丙基矽烷三醇(CAS號1760-24-3)；(3-三甲氧基矽烷基丙基)二伸乙基三胺(CAS號35141-30-1)；及N-(6-胺己基)胺丙基三甲氧基矽烷(CAS號51895-58-0)。

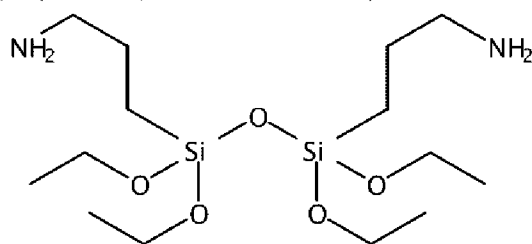
【0042】 在某些實施例中，兩個烷胺基連接至矽原子，該矽原子攜載兩個X基(如上文所定義)或一個X基及一個烷基，例如3,3'-(二甲氧基矽烷)雙-(1-丙胺) (CAS號51749-36-1)：



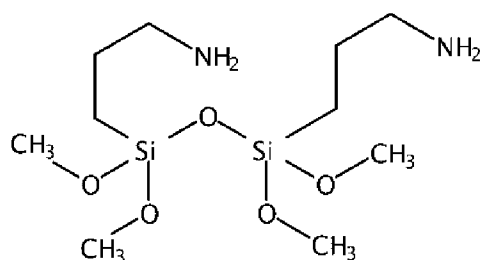
【0043】 在某些實施例中，一或多個胺基烷基分支出連接至矽原子之烷基或胺基烷基鏈，該矽原子攜載三個X基(如上文所定義)或兩個X基及一個烷基，例如2-[(二甲氧基甲基矽烷基)甲基]-1,4-丁二胺(CAS號1019109-96-6)：



【0044】 在某些實施例中，由氧橋鍵連接之兩個或更多個矽原子總共攜載如上文所描述之至少一個胺基烷基及至少一個「X」基，其中剩餘矽取代基為烷胺、「X」或烷基；例如1,3-雙(3-胺丙基)-1,1,3,3-四乙氧基二矽烷(CAS號17907-78-7)：



及其甲氧基類似物1,3-雙(3-胺丙基)-1,1,3,3-四甲氧基二矽氧烷(CAS號76712-65-7)：



【0045】 本發明之組合物中之烷胺基烷氧矽烷及烷胺基羥基矽烷化合物的量可為與蝕刻組合物之其他材料組合將提供包括所要氮化矽蝕刻速率及選擇率之所要蝕刻效能的量。舉例而言，蝕刻組合物可含有可為單個物種或兩個或更多個物種之組合的一定量之烷胺基烷氧矽烷及烷胺基羥基矽烷化合物，該量按組合物之總重量計在約百萬分之20至百萬分之10,000 (亦即0.0020重量百分比至1.0重量百分比)的範圍內，或按組合物之總重量計約百萬分之20至百萬分之2,000、百萬分之4,000或百萬分之5,000 (亦即0.002重量百分比至0.2重量百分比、0.4重量百分比或0.5重量百分比)。

【0046】 組分(c)為包含水之溶劑。視情況，溶劑可進一步包含一或

多種水可混溶性溶劑，諸如吡咯啉酮、二醇、胺及二醇醚，包括但不限於甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇及高級醇(諸如C₂-C₄二醇及C₃-C₄三醇)、四氫糠醇(THFA)、鹵化醇(諸如3-氯-1,2-丙二醇、1-氯-2-丙醇、2-氯-1-丙醇、3-氯-1-丙醇、3-溴-1,2-丙二醇、1-溴-2-丙醇、3-溴-1-丙醇、3-碘-1-丙醇、4-氯-1-丁醇、2-氯乙醇)、乙酸、丙酸、三氟乙酸、N-甲基吡咯啉酮(NMP)、環己基吡咯啉酮、N-辛基吡咯啉酮、N-苯基吡咯啉酮、甲基二乙醇胺、二甲基甲醯胺(DMF)、二甲亞砜(DMSO)、伸丁基砜(環丁砜)、苯氧基-2-丙醇(PPh)、苯丙酮、乳酸乙酯、乙酸乙酯、苯甲酸乙酯、乙腈、乙二醇、丙二醇(PG)、1,3-丙二醇、丁醯基內酯、碳酸伸丁酯、碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、二丙二醇、二乙二醇單甲醚、三乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、三乙二醇單乙醚、乙二醇單丙醚、乙二醇單丁醚、二乙二醇單丁醚(亦即丁基卡必醇)、三乙二醇單丁醚、乙二醇單己醚、二乙二醇單己醚、乙二醇苯醚、丙二醇甲醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、三丙二醇甲醚、(TPGME)、二丙二醇二甲醚、二丙二醇乙醚、丙二醇正丙醚、二丙二醇正丙醚(DPGPE)、三丙二醇正丙醚、丙二醇正丁醚、二丙二醇正丁醚、三丙二醇正丁醚、丙二醇苯醚、二丙二醇甲醚乙酸酯、四乙二醇二甲醚(TEGDE)、二元酯、碳酸甘油酯、N-甲醯基嗎啉、磷酸三乙酯及其組合。當使用烷氧矽烷添加劑時，其水解產生少量醇，例如甲醇或乙醇，該醇作為醇自身或作為其磷酸單酯併入至調配物中，且大部分在典型製程溫度下沸騰。另外，有機溶劑可包含其他兩親媒性物種，亦即含有類似於界面活性劑之親水性及疏水性部分兩者的物種。

【0047】 在某些實施例中，本發明之組合物進一步包含低分子量胺及磷酸胺鹽。在其他實施例中，低分子量胺及磷酸胺鹽為一級、二級或三

級C₁-C₆烷胺或其磷酸鹽。實例包括二甲胺、三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺及其類似者。將瞭解，在將此類胺或其水溶液添加至濃縮H₃PO₄組合物時，將形成磷酸胺鹽。

【0048】 在一個實施例中，組合物包含：(a)磷酸；(b) N-(2-胺乙基)-3-胺丙基矽烷三醇；及(c)包含水之溶劑。在另一實施例中，組合物進一步包含HF或單氟磷酸。在另一實施例中，組合物進一步包含三乙胺或其磷酸二氫鹽

【0049】 組合物可視情況包含界面活性劑(不同於本說明書之其他視情況選用之成分或所需成分)以改善組合物的效能。如本文中所使用，術語「界面活性劑」係指降低兩種液體之間或液體與固體之間的表面張力(或界面張力)之有機化合物，典型地含有疏水性基團(例如烴(例如烷基)「尾端」)及親水性基團之有機兩親媒性化合物。較佳界面活性劑為熱穩定的，且在強酸性條件(諸如本發明之蝕刻製程之條件)下保持離子態。實例包括全氟烷基磺酸及長鏈四級銨化合物(例如十二烷基三甲基硫酸銨銨)。亦可使用諸如Chemours的Capstone® FS-31/FS-35之氟化非離子性界面活性劑。亦可使用諸如聚(乙二醇)-聚(丙二醇)共聚物(「PEG-PPG」)之非離子性未氟化界面活性劑，且該等非離子性未氟化界面活性劑較佳地適於較低酸性之組合物(例如≤ 75% H₃PO₄)及在≤ 130°C 下的操作。

【0050】 組合物中之界面活性劑的量可為與蝕刻組合物之其他材料組合將提供所要總體效能的量。舉例而言，組合物可含有一定量之界面活性劑，該量按組合物之總重量計可在約0.001重量百分比至約10重量百分比之範圍內，例如約0.01重量百分比至約0.5重量百分比、1重量百分比、2重量百分比或7重量百分比界面活性劑。

【0051】 視情況，組合物可含有一定量之羧酸化合物，意謂含有至少一個羧酸基之有機化合物。根據本發明，如所描述的組合物中之羧酸化合物的存在可藉由抑制氧化矽之再沉積或氧化矽粒子之形成來改善效能。在某些實施例中，供用於組合物中之羧酸化合物包括乙酸、丙二酸、丁二酸、2-甲基丁二酸、戊二酸、己二酸、水楊酸、1,2,3-丙三羧酸(亦稱為丙三羧酸)、2-亞磷羧基乙酸、3-亞磷羧基丙酸及2-亞磷羧基丁烷-1,2,4-三甲酸(PBTCA)，以上各者中之任一者可單獨、彼此一起組合或與不同羧酸化合物組合使用。

【0052】 組合物中所含有之羧酸化合物(包括其衍生物)的量可為與組合物之其他材料組合將提供所要蝕刻效能同時不以其他方式影響蝕刻組合物之效能或化學穩定性的量。舉例而言，組合物可含有可為單個物種或兩個或更多個物種之組合之一定量的羧酸化合物，該量按組合物之總重量計在約0.01重量百分比至約10重量百分比之範圍內，或按組合物之總重量計約0.1重量百分比至約5重量百分比或8重量百分比。

【0053】 組合物可含有來自一個來源或來自多個來源之水。舉例而言，水將存在於水性磷酸成分中。另外，水可用作蝕刻組合物之其他成分中之一或多者的載劑，且水可作為其自身成分單獨添加。水的量應足夠低以允許組合物呈現所要或較佳或有利的蝕刻效能特性，包括有效(足夠高的)氮化矽蝕刻速率。水之存在的增加往往會增加氮化矽之蝕刻速率，但亦可降低蝕刻組合物之沸點，其促使蝕刻組合物之操作溫度的降低及相反效果。蝕刻組合物中來自所有來源之水的量的實例按組合物之總重量計可小於約50重量百分比、40重量百分比或30重量百分比，例如在約5重量百分比至約25重量百分比的範圍內，或按組合物之總重量計在約10重量百

分比至20重量百分比水之範圍內。

【0054】 視情況，如所描述之此等及其他實例組合物可含有以下各者、由以下各者組成或基本上由以下各者組成：磷酸、胺基羥基矽烷或胺基烷氧基矽烷及所鑑別的視情況選用之成分中的任一者或任何組合。本發明之組合物的某些實施例不需要且可排除不典型地包括於蝕刻組合物中之其他類型的成分，諸如pH調節劑(除在本文中作為潛在成分提及之酸以外)及固體材料，諸如研磨粒子。

【0055】 下表含有呈咸信適用於本發明之實踐之重量百分比的說明性組合物：

實例	H ₃ PO ₄	增溶劑	活性氟化物	DIW	胺	總計
1	71%	APST， 1%	HF， 0.2%	12.8 %	二甲胺， 15%	100%
2	76%	N2APST， 1.5%	0	12.3 %	三甲胺， 10%	100%
3	74.4%	APST， 3%	NH4F, 0.2%	22.4 %	0	100%
4	78%	N3APTMS， 3%	三氫氟化三乙胺， 0.5%	18.5 %	0	100%
5	82.5%	APST， 1.2%	3-胺丙基-二甲基氟矽烷 0.3%	16%	0	100%
6	78%	N2APST， 2%	MFPA, 0.5%	19%	磷酸二氫三乙胺 (TEAP)， 0.5	100%
7	65%	APTES， 2%	0	32%	TEAP， 1%	100%
8	80 %	APTES， 1.25%	六氟磷酸四甲銨， 0.15%	18.3 %	TEAP， 0.3%	100%
9	81.1%	DMSBP， 2%	HF， 0.2%	13.7 %	二丙胺， 3%	100%
10	82.2%	BAPTEDS， 3%	0	14.8 %	0	
11	62%	AHAPTMS， 3%	六氟磷酸四甲銨， 0.2%	26.8 % DIW， 8% BC	0	100%

【0056】 如本文中所使用，做出以下簡寫參考：

(3-胺丙基)三乙氧基-矽烷(CAS號919-30-2)「APTES」；

(3-胺丙基)矽烷三醇(CAS號58160-99-9)「APST」；

N-(2-胺乙基)-3-胺丙基矽烷三醇(CAS號1760-24-3)「N2APST」；

N¹-(3-三甲氧基矽丙基)二仲乙基三胺「N3APTMS」；

3,3'-(二甲氧基矽烷)雙-(1-丙胺) (CAS號51749-36-1)「DMSBP」；

1,3-雙(3-胺丙基)-1,1,3,3-四乙氧基二矽氧烷(CAS號17907-78-7)
「BAPTEDS」；

N-(6-胺己基)胺丙基三甲氧基矽烷(CAS號51895-58-0)
「AHAPTMS」；及

二乙二醇單丁醚(丁基卡必醇)「BC」。

【0057】在又另一態樣中，本發明提供一種用於自微電子器件移除氮化矽的方法，該方法包含在充足條件下使微電子器件與本發明之組合物接觸足夠的時間以自微電子器件至少部分地移除該氮化矽材料。

【0058】舉例而言，可移除氮化矽材料而不實質上損害金屬及金屬矽化物互連材料。本發明因此提供用於使用本文中所描述之組合物自其上具有氮化矽材料、多晶矽及/或氧化矽材料之微電子器件的表面相對於該多晶矽及/或該等氧化矽材料選擇性且實質上移除該等氮化矽材料的方法。所存在之金屬矽化物材料使用該方法不實質上藉由該等移除組合物腐蝕。

【0059】在蝕刻應用中，以任何合適的方式將組合物施加至其上具有氮化矽材料之微電子器件的表面，例如藉由將移除組合物噴塗於器件之表面上，藉由將包括氮化矽材料之器件浸漬(在靜態或動態體積的移除組合物中)，藉由使器件與其上吸附有移除組合物之另一材料(例如襯墊或纖

維吸附劑施加器元件)接觸，藉由使包括氮化矽材料之器件與循環移除組合物接觸，或藉由使移除組合物與氮化矽材料移除接觸之任何其他合適的手段、方式或技術。施加可在一批或單個晶圓裝置中進行以用於動態或靜態清潔。在一個實施例中，將移除組合物施加至微電子器件之表面為受控攪拌，藉此組合物循環通過容納該組合物之容器。

【0060】 本發明之組合物藉助於其氮化矽材料相對於可存在於微電子器件結構上及曝露於組合物的其他材料(諸如金屬化物、多晶矽、氧化矽等)的選擇率來達成以高效且高選擇性方式至少部分移除氮化矽材料。

【0061】 在本發明之組合物用於自其上具有氮化矽材料之微電子器件結構移除氮化矽材料的用途中，在包括但不限於(在一個實施例中)在約120°C至約180°C之範圍內之溫度的充足條件下，典型地使該組合物與微電子器件結構接觸約1分鐘至約200分鐘之足夠的時間，在一個實施例中，對於單個晶圓工具接觸約15分鐘至約100分鐘或約1分鐘至約3分鐘。此類接觸時間及溫度為說明性的，且可採用對自器件結構至少部分地移除氮化矽材料有效的在本發明之實踐內之任何其他合適的時間及溫度條件。

【0062】 在達成所要移除動作之後，易於例如藉由沖洗、洗滌或如在本發明之組合物的給定最終用途應用中可能需要且有效的其他移除步驟自先前已施加移除組合物之微電子器件移除該移除組合物。舉例而言，可藉由包括去離子水之沖洗溶液來沖洗及/或乾燥(例如旋塗乾燥、N₂、蒸汽乾燥等)該器件。

【0063】 本發明之移除組合物自微電子器件之表面相對於多晶Si及矽氧化物選擇性蝕刻氮化矽材料而不導致金屬及/或金屬矽化物互連材料之實質性腐蝕。舉例而言，在本發明之移除組合物的存在下，在一個實施

例中在40°C至100°C之溫度下，在另一實施例中在60°C至95°C之溫度下，在又另一實施例中在75°C至90°C的溫度下，氮化矽與氧化矽之選擇率在一個實施例中在約10:1至約7,000:1之範圍內，在另一實施例中在約30:1至約3,000:1的範圍內，且在另一實施例中在約100:1至約2000:1之範圍內。當矽酸源包括例如TEOS之烷氧矽烷時，氮化矽相對於氧化矽的選擇率在一個實施例中可經調節為約20:1至無限大，且在另一實施例中在約20:1至約7,000:1之範圍內。實際上，對於一些可用調配物，選擇率形式上為負，反映出氧化膜之厚度藉由矽石之沉澱而極略微但可量測地增加之事實。

【0064】 本說明書之蝕刻步驟可適用於蝕刻來自任何類型之基板之表面的氮化矽材料。根據特定實施例，基板可包括氮化矽之交錯薄膜層作為包括具有氮化矽層與氧化矽之交錯薄膜層之基板的結構特徵。氧化矽層為含有安置於氧化矽層之間的氮化矽層之高縱橫比結構。

【0065】 本發明之又另一態樣係關於製造包含微電子器件之製品的方法，該方法包含使微電子器件與本發明之組合物接觸足夠的時間以自其上具有氮化矽材料之微電子器件的表面以蝕刻方式移除氮化矽材料，以及將該微電子器件併入至該製品中。

【0066】 易於藉由單獨添加各別成分且混合至均質狀態來調配本文中所描述之組合物。此外，組合物可易於調配為在使用點經混合之單包裝調配物或多件式調配物，較佳地為多件式調配物。多件式調配物之個別部分可在工具處或在工具上游之儲罐中混合。各別成分之濃度可以組合物之特定倍數廣泛變化，亦即更稀或更濃，且將瞭解，本文中所描述的組合物可不同地且可替代地包含與本文中之揭示內容相符之成分的任何組合、由

其組成或主要由其組成。

【0067】 本發明之另一態樣係關於一種套組，其在一或多個容器中包括適於形成本文中所描述之組合物的一或多種組分。在一個實施例中，套組在一或多個容器中包括在廠房或使用點處用於與水組合之以上組分(a)至組分(c)中之至少一者的組合。套組之容器必須適用於儲存及運送該等清潔組合物組分，例如 NOWPak® 容器 (Advanced Technology Materials, Inc., Danbury, Conn., USA)。含有第一清潔組合物之組分的一或多個容器較佳地包括用於將組分引入處於流體連通以用於摻混及分配之該一或多個容器中的構件。舉例而言，參考NOWPak®容器，可將氣體壓力施加至該一或多個容器中之襯片外部，以使得襯片之內容物的至少部分排出且因此實現流體連通以用於摻混及分配。可替代地，可將氣體壓力施加至習知可加壓容器的頂部空間或可使用泵以實現流體連通。另外，系統較佳地包括分配埠，該分配埠用於將經摻混清潔組合物分配至製程工具。

【0068】 諸如高密度聚乙烯之實質上化學惰性、無雜質、可撓性及彈性聚合膜材料可用以製作該一或多個容器之襯片。在不需要共擠塑或障壁層且無需可不利地影響待安置於襯片中之組分的純度需求的任何顏料、UV抑制劑或處理劑之情況下處理所要襯片材料。所要襯片材料之清單包括包含以下各者之膜：原始(無添加劑)聚乙烯、原始聚四氟乙烯(PTFE)、聚丙烯、聚胺脂、聚偏二氯乙烯、聚氯乙烯、聚縮醛、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚丁烯等。此類襯片材料之例示性厚度在約5密耳(0.005吋)至約30密耳(0.030吋)之範圍內，如例如20密耳(0.020吋)之厚度。

【0069】 關於套組之容器，以下專利及專利申請案之揭示內容特此以其各別全文引用之方式併入本文中：標題為「APPARATUS AND

METHOD FOR MINIMIZING THE GENERATION OF PARTICLES IN ULTRAPURE LIQUIDS」之美國專利第7,188,644號；標題為「RETURNABLE AND REUSABLE, BAG-IN-DRUM FLUID STORAGE AND DISPENSING CONTAINER SYSTEM」之美國專利第6,698,619號；及以John E. Q. Hughes之名在2007年5月9日申請的標題為「SYSTEMS AND METHODS FOR MATERIAL BLENDING AND DISTRIBUTION」之美國專利申請案第60/916,966號，及以Advanced Technology Materials, Inc之名在2008年5月9日申請的標題為「SYSTEMS AND METHODS FOR MATERIAL BLENDING AND DISTRIBUTION」之PCT/US08/63276。

【0070】因此，在另一態樣中，本發明提供一種套組，其包含其中具有適用於自微電子器件移除氮化矽之組分的一或多個容器，其中該套組之一或多個容器含有(a)磷酸；(b)至少一種矽烷化合物，其選自如本文中所描述之(i)烷胺基烷氧矽烷及(ii)烷胺基羥基矽烷；及(c)溶劑，其包含水；及視情況選用的(d)氟化物化合物，其限制條件為該氟化物化合物不為六氟矽酸。

【0071】本發明可進一步藉由其某些實施例之以下實例來說明，但將理解，除非另外特別指示，否則僅出於說明之目的包括此等實例且此等實例不意欲限制本發明之範疇。

【0072】

實例

處理高縱橫比結構以首先自經曝露氮化矽移除任何氧化膜。隨後在調配物中在所要溫度下在沸騰燒瓶中在攪拌下處理結構。對於指定矽酸鹽

負載之條件，添加矽酸四甲銨(TMAS)或矽石奈米粒子。對於實例16及實例17，使用TMAS，且以ppm Si提供負載。對於所有其他實例，使用SiO₂奈米粒子，且以ppm SiO₂提供矽酸鹽負載。將結構處理足夠長以充分移除SiN之時間，典型地在45分鐘與2小時之間。在於調配物中處理之後，結構以熱去離子水沖洗且經流動氮氣乾燥。所展示之蝕刻速率類似地藉由處理毯覆式膜獲得，其中厚度藉由光譜橢圓偏振儀來量測。

表1

調配物實例(重量百分比，平衡約85% H₃PO₄)

實例↓/添加劑→	HF	APST	N2APST	N3APTMS	TEAP
12	0.0025		0.07		0.02
13					0.02
14	0.0025			0.04	0.02
15				0.04	0.02
16	0.002		0.09		
17	0.002	0.07			
18	0.002	1.4		0.2	

【0073】 縮寫字具有與針對以上實例1至實例11相同之含義。

表2

結構中之氧化物的蝕刻後過量厚度(沉積物堆積)，隨調配物中之所添加SiO₂而變化(在152°C下)

實例	0 ppm SiO ₂	50 ppm SiO ₂	100 ppm SiO ₂	150 ppm SiO ₂	200 ppm SiO ₂
12	OK*	OK	OK	OK	OK
13	OK	OK	OK	OK	OK
14	OK			OK	
85% H ₃ PO ₄	OK		> 2 nm		> 15 nm

* 「OK」表示相對於初始氧化物厚度之< 2 nm的變化。

表3

隨所添加SiO₂而變化之蝕刻速率(ER) (在152℃下)

實例13	0 ppm SiO ₂	50 ppm SiO ₂	100 ppm SiO ₂	150 ppm SiO ₂	200 ppm SiO ₂
SiN ER (A/min)	36	34	35	34	36
ThOx ER (A/min)	0.3	-0.1	-0.1	-0.2	-0.2
85% H ₃ PO ₄					
SiN ER (A/min)	41		35		34
ThOx ER (A/min)	1.0		0.1		0.1

【0074】 應注意，與實例12至實例14相比，85% H₃PO₄對氧化物具有不良選擇率(在0 ppm矽石下約40:1，表3)或導致過量氧化物再沉積(在100 ppm及200 ppm矽石下，表2)。

表4

調配物16及調配物17之效能概述：

關鍵需求 目標		3D NAND SiN選擇性蝕刻			
		85% H3PO4/15% H2O + [Si]=40ppm	實例 16+80 ppm Si	實例 17+45 ppm Si	實例 18+45ppm Si
SiNx:SiO2選擇率	1000:1	830:1	> 3000:1	2300:1	> :2000:1
SiNx移除速率	> 12 nm/min	12.5	14.6	14.5	12.5
負載窗(具有>1000之選擇率且無再沉積的負載)	> 0 ppm Si	無窗	15-80 ppm Si	35-45 ppm Si	45- > 224 ppm
浸泡劑壽命穩定性	< 10%- ER變化	√	穩定ER> 24小時	穩定ER> 24小時	穩定ER> 24小時
貯藏壽命穩定性	(浸泡劑 壽命> 24 小時， 貯藏壽命 ≥ 6個月)	√	> 2年	> 2年	> 2年
負載穩定性		√	無ER變化，無藉由滲出/饋送之再沉積	無ER變化，無藉由滲出/饋送之再沉積	未量測
溫度(℃)	<160℃	150℃	150℃	150℃	150℃

【0075】 在處理期間，添加經溶解之矽酸鹽降低氧化矽蝕刻速率而

不實質上改變氮化物蝕刻速率。

在足夠高的經溶解之矽酸鹽濃度下，富矽石沉澱物再沉積於3D NAND結構內之SiO₂表面上。

【0076】 在此情況下，負載窗在低端上由選擇率> 1000限定且在高端上由開始再沉積限定。不同選擇率目標將引起負載窗之不同寬度。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種氮化矽蝕刻組合物，其包含：

(a)按該組合物之總重量計，50重量百分比至95重量百分比之磷酸；

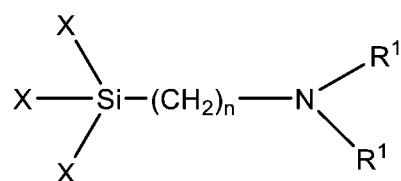
(b)至少一種矽烷，其係選自(i)烷胺基烷氧矽烷及(ii)烷胺基羥基矽烷，其中該矽烷擁有選自烷氧基、羥基及氟基之至少一個部分；

(c)溶劑，其包含水；

(d)單氟磷酸；及

(e)一級、二級或三級C₁-C₆烷胺或其磷酸鹽；

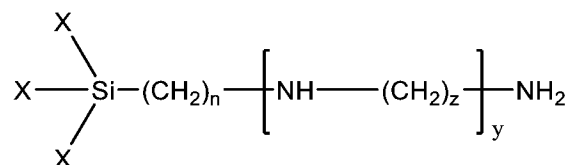
其中該烷胺基烷氧矽烷及烷胺基羥基矽烷化合物由下式表示



其中各X獨立地選自氟、C₁-C₈烷基或具有式-OR之基團，其中R為氫或C₁-C₈烷基，n為1至6之整數，且各R¹獨立地選自氫、C₁-C₈烷基或具有式C₁-C₈烷氧基(CH₂)_n--的基團，其中n為1至6之整數；

或者

其中該烷胺基烷氧矽烷及烷胺基羥基矽烷化合物由下式表示



其中各X獨立地選自氟、C₁-C₈烷基或具有式-OR之基團，其中R為氫或C₁-C₈烷基，n為1至6之整數，y為1至6的整數，且z為1至6之整數。

【請求項2】

如請求項1之氮化矽蝕刻組合物，其包含一級、二級或三級C₁-C₆烷胺或其磷酸二氫鹽。

【請求項3】

如請求項1之氮化矽蝕刻組合物，其包含：

- (a)按該組合物之總重量計，50重量百分比至95重量百分比之磷酸；
- (b) N-(2-胺乙基)-3-胺丙基-矽烷-三醇或(3-胺丙基)矽烷三醇；
- (c)溶劑，其包含水；
- (d)單氟磷酸；
- (e)一級、二級或三級C₁-C₆烷胺或其磷酸鹽；
- (f)界面活性劑；及
- (g)羧酸化合物。

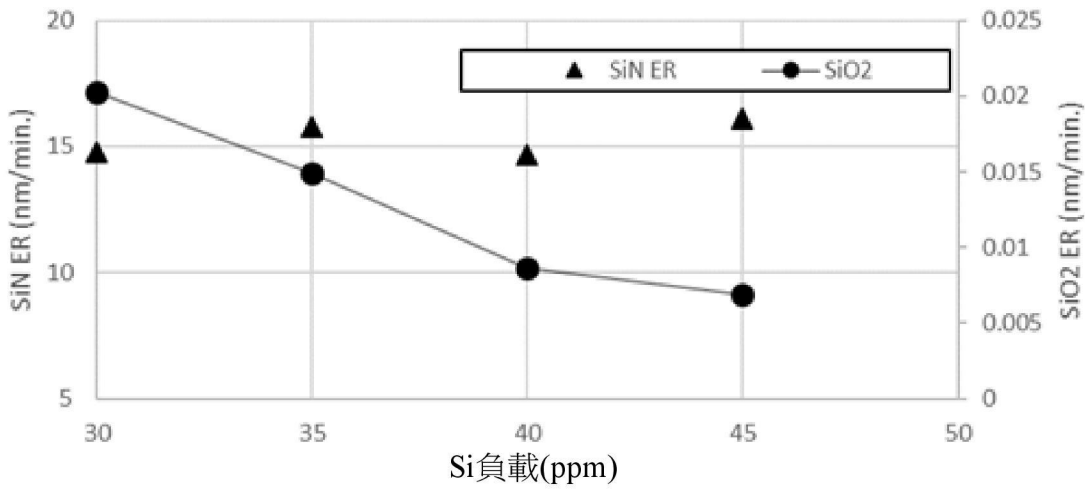
【請求項4】

如請求項3之氮化矽蝕刻組合物，其包含三乙胺或其磷酸二氫鹽。

【請求項5】

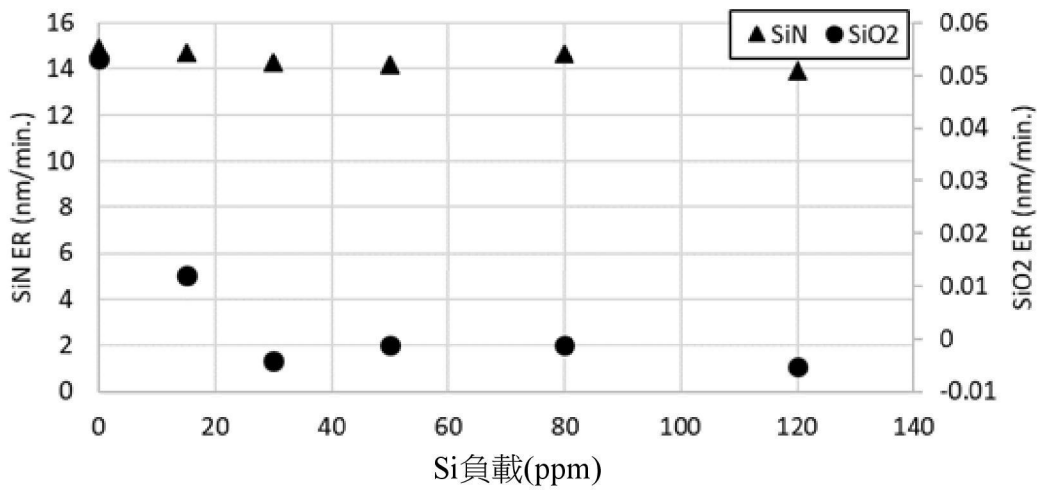
一種用於自微電子器件移除氮化矽的方法，該方法包含使該微電子器件與如請求項1之氮化矽蝕刻組合物接觸足夠的時間，以自該微電子器件至少部分地移除該氮化矽材料。

【發明圖式】



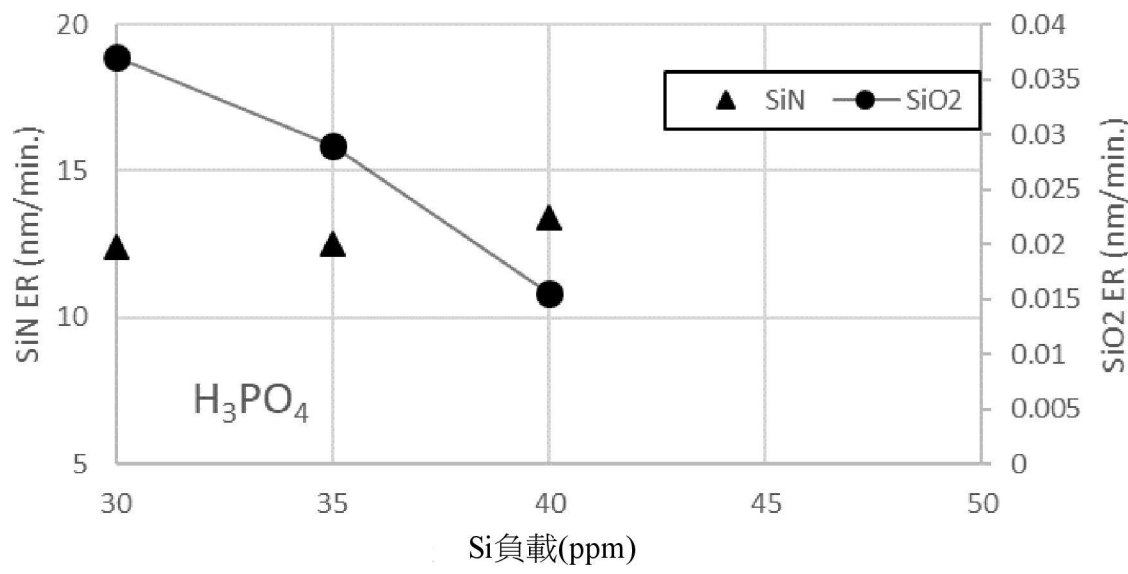
隨Si負載而變化之調配物17的蝕刻速率

【圖1】



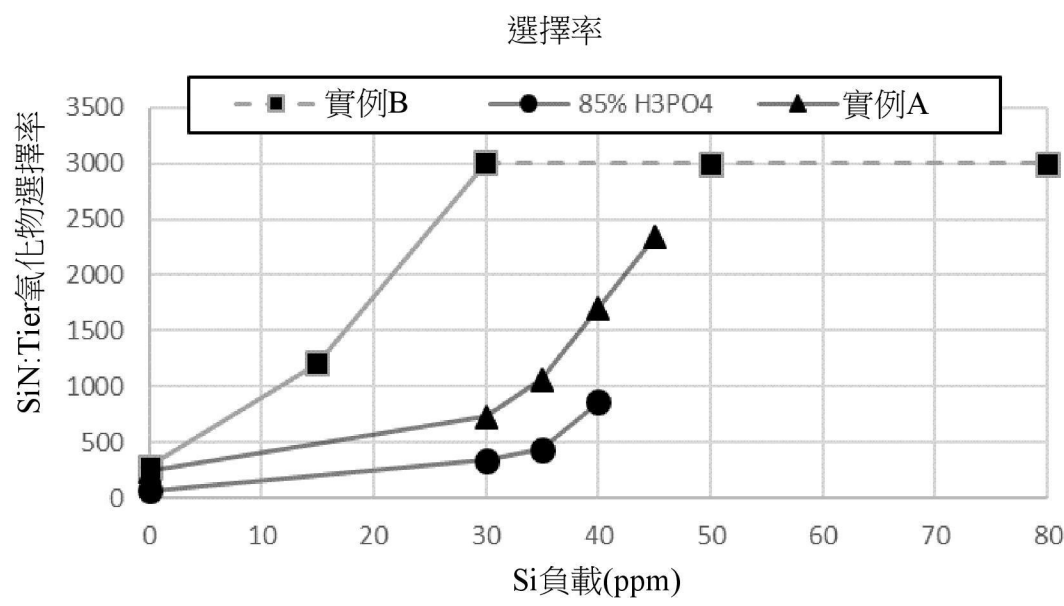
隨Si負載而變化之調配物16的蝕刻速率

【圖2】



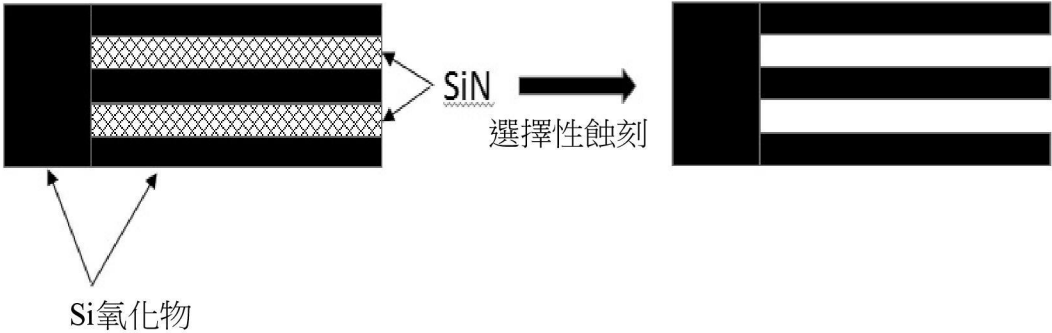
隨Si負載而變化之85%磷酸的蝕刻速率

【圖3】



調配物16 (「實例B」)、調配物17 (「實例A」)及85% H₃PO₄之選擇率。

【圖4】



【圖5】