



(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 I553099 B

(45)公告日：中華民國 105(2016)年 10 月 11 日

(21)申請案號：101108083

(22)申請日：中華民國 101(2012)年 03 月 09 日

(51)Int. Cl. : C09K13/06 (2006.01)  
H01L21/306 (2006.01)

C23F1/16 (2006.01)

(30)優先權：2011/03/11 美國 61/451,910  
2011/09/29 美國 61/540,850

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

美國

富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)  
日本

(72)發明人：高橋智威 TAKAHASHI, TOMONORI (JP)；稻葉正 INABA, TADASHI (JP)；水谷篤史 MIZUTANI, ATSUSHI (JP)；杜冰 DU, BING (CN)；沃吉特薩克 威廉 A WOJTCZAK, WILLIAM A. (US)；高橋和敬 TAKAHASHI, KAZUTAKA (JP)；上村哲也 KAMIMURA, TETSUYA (JP)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

TW 200833871A CN 101223632A

審查人員：鄭詠文

申請專利範圍項數：33 項 圖式數：1 共 55 頁

(54)名稱

新穎的蝕刻組成物、使用該組成物之方法及用於製備該組成物之套組

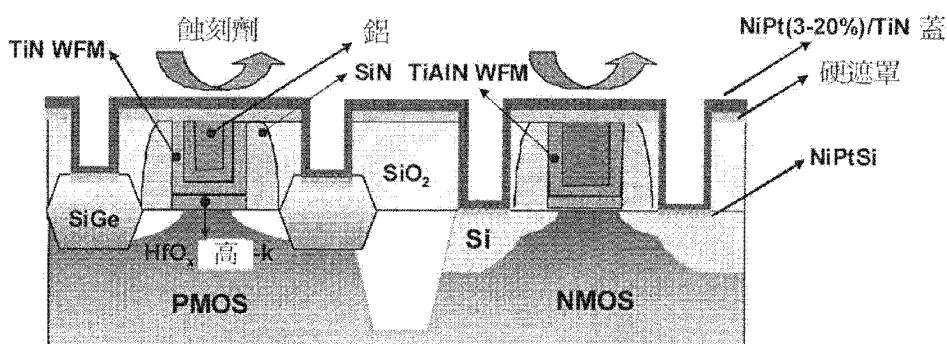
NOVEL ETCHING COMPOSITION, METHOD USING THE SAME AND KIT FOR PREPARING THE SAME

(57)摘要

本揭露內容係有關於一種蝕刻組成物，其包含至少一磺酸，至少一含有鹵化物陰離子之化合物，此鹵化物係氯化物或溴化物，至少一含有硝酸鹽或亞硝酸基離子之化合物，以及水。此至少一磺酸可為組成物之從約 25 重量%至約 95 重量%。鹵化物陰離子可為氯離子或溴離子，且可為組成物之從約 0.01 重量%至約 0.5 重量%。硝酸鹽或亞硝酸基離子可為組成物之從約 0.1 重量%至約 20 重量%。水可為組成物之至少約 3 重量%。

This disclosure relates to an etching composition containing at least one sulfonic acid, at least one compound containing a halide anion, the halide being chloride or bromide, at least one compound containing a nitrate or nitrosyl ion, and water. The at least one sulfonic acid can be from about 25% by weight to about 95% by weight of the composition. The halide anion can be chloride or bromide, and can be from about 0.01% by weight to about 0.5% by weight of the composition. The nitrate or nitrosyl ion can be from about 0.1% by weight to about 20% by weight of the composition. The water can be at least about 3% by weight of the composition.

指定代表圖：



第 1 圖

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：101108083

C09K 13/66 (2006.01)

※ 申請日：101.3.9

※IPC 分類：C23F 1/16 (2006.01)  
H01L 21/306 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

新穎的蝕刻組成物、使用該組成物之方法及用於製備該組成物之套組  
NOVEL ETCHING COMPOSITION, METHOD USING THE SAME  
AND KIT FOR PREPARING THE SAME

## 二、中文發明摘要：

本揭露內容係有關於一種蝕刻組成物，其包含至少一磺酸，至少一含有鹵化物陰離子之化合物，此鹵化物係氯化物或溴化物，至少一含有硝酸鹽或亞硝酸基離子之化合物，以及水。此至少一磺酸可為組成物之從約25重量%至約95重量%。鹵化物陰離子可為氯離子或溴離子，且可為組成物之從約0.01重量%至約0.5重量%。硝酸鹽或亞硝酸基離子可為組成物之從約0.1重量%至約20重量%。水可為組成物之至少約3重量%。

## 三、英文發明摘要：

This disclosure relates to an etching composition containing at least one sulfonic acid, at least one compound containing a halide anion, the halide being chloride or bromide, at least one compound containing a nitrate or nitrosyl ion, and water. The at least one sulfonic acid can be from about 25% by weight to about 95% by weight of the composition. The halide anion can be chloride or bromide, and can be from about 0.01% by weight to about 0.5% by weight of the composition. The nitrate or nitrosyl ion can be from about 0.1% by weight to about 20% by weight of the composition. The water can be at least about 3% by weight of the composition.

I553099  
105年3月7日修正  
劃線頁(本)

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（1）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

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：

### 相關申請案之對照參考資料

本申請案請求2011年3月11日申請之美國臨時申請案序號第61/451,910號案之優先權及2011年9月29日申請之美國臨時申請案序號第61/540,850號案。母案申請案之內容在此全部併入本案以為參考資料。

### 【發明所屬之技術領域】

#### 揭露內容之領域

本揭露內容係有關於半導體裝置製造，且特別是用於相對於相鄰結構選擇性蝕刻某些金屬之選擇性金屬濕蝕刻組成物及方法，及具有此等蝕刻組成物之材料。更特別地，本揭露內容係有關於於鋁及鎳鈀之矽化物之一或多者存在中使用之含水金屬蝕刻組成物及方法。

### 【先前技術】

#### 揭露內容之背景

積體電路製造係一多步驟建構方法。此方法需要將下層選擇性曝光，蝕刻經部份或完全曝光之層，及將層沉積或填充藉由蝕刻頻繁產生之間隙或選擇性沉積物料之重複的微影術步驟。將金屬蝕刻係一重要處理步驟。經常地，金屬需於未將相鄰材料腐蝕、蝕刻，或氧化下，於其它金屬、金屬合金，及/或非金屬材料存在中選擇性蝕刻。因為積體電路之特徵尺寸變得愈來愈小，使對相鄰材料及特徵之腐蝕、蝕刻、氧化，或其它損害達最小化之重要性增加。

其它金屬、金屬合金，及非金屬材料之結構特徵及組

成物可依特別裝置而改變，使得習知技藝之組成物不能於未使相鄰結構之材料受損下蝕刻特定金屬。特別之相鄰材料之組合亦會影響於蝕刻步驟產生之損害的型式及量。因此，那一種蝕刻組成物對於一特定裝置結構及相鄰材料係適合通常並不明顯。本揭露內容之一目的係提供適於以對相鄰材料及結構具極少或無損害而選擇性蝕刻選擇之金屬之蝕刻組成物。

### 【發明內容】

#### 揭露內容之概要

於一方面，此揭露內容特徵係一種用於蝕刻金屬膜(例如，Ni或NiPt膜)之組成物。此蝕刻組成物含有至少一礦酸，約0.01%至約0.5%之至少一選自由氯離子及溴離子所構成族群之鹵化物陰離子，至少一含有一硝酸鹽或亞硝酸基離子之化合物，鹵化物及硝酸鹽陰離子(或亞硝酸基陽離子之相對應相反離子，及水。

於某些實施例，此蝕刻組成物含有A)約25%至約95%(例如，約60%至約95%)之至少一礦酸，B)約0.01%至約0.5%之至少一選自由氯離子及溴離子所構成族群之鹵化物陰離子，C)約0.1%至約20%之至少一硝酸鹽陰離子或亞硝酸基陽離子，D)鹵化物及硝酸鹽陰離子(或亞硝酸基陽離子)之相對應相反離子，及E)至少約3%之水。

於另一方面，本揭露內容特徵係一種套組，其含有於一第一容器內之至少一礦酸；於一第二容器內之至少一含有鹵化物離子之化合物，此鹵化物離子係氯化物或溴化

物；及於一第三容器內之至少一含有硝酸鹽或亞硝酸基離子之化合物。第二容器係不同於第三容器。於某些實施例，第一容器係與第二或第三容器相同。於某些實施例，第一容器係不同於第二及第三容器。

於某些實施例，此揭露內容係有關於一種套組，其於二或選擇性之三個容器內含有用於形成用於微電子裝置之蝕刻組成物之下列試劑：a)至少一礦酸，b)至少一鹵化物陰離子，其中，此鹵化物係選自由溴化物及氯化物所構成之族群，c)至少一硝酸鹽陰離子或亞硝酸基陽離子或此等之混合物，d)鹵化物及硝酸鹽陰離子(或亞硝酸基陽離子)之相對應相反離子，及e)水，但附帶條件係至少一硝酸鹽陰離子或亞硝酸基陽離子及至少一鹵化物陰離子係於不同容器。

於另一方面，本揭露內容特徵係一種方法，其包括以此處所述之一蝕刻組成物蝕刻於一半導體基材上之一金屬膜；及以一沖洗溶劑沖洗經蝕刻之金屬膜。

於某些實施例，本揭露內容係有關於一種金屬蝕刻方法，其包括(a)提供具有一金屬膜之一半導體基材，此金屬膜係部份或完全曝露於本揭露內容之一組成物及可藉此蝕刻；(b)將欲被蝕刻之此金屬膜與本揭露內容之組成物接觸，及(c)以含有水之溶劑沖洗經蝕刻之半導體基材。

#### 圖式簡單說明

第1圖係移除TiN保護蓋及其後使用本揭露內容所述之蝕刻組成物蝕刻NiPt前之一部份完全的裝置之代表例示。

## 【實施方式】

### 揭露內容之詳細說明

此處所述之範圍及比率之數值限制(即，上限及下限)可被組合。此處所述之範圍包括於此範圍內之所有中間值。換言之，於此處所述範圍內之所有中間值被視為係由此等範圍之揭露內容所揭露。除非特別排除者外，各種揭露元件之所有可能組合被視為被包含於本揭露內容之範圍內。

除非其它表示，%係重量%。除非其它表示，所有溫度係以攝式度數測量。

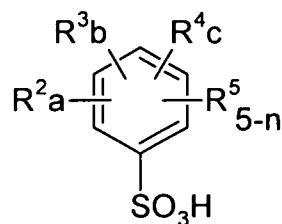
於本揭露內容之情況中之“基本上無”一辭係定義為意指無特定化合物被有意地添加至一配製物。此等特定化合物若存在時，僅係不會實質上影響配製物性質之可忽略量之污染物。

於某些實施例，本揭露內容係有關於一種蝕刻組成物(例如，一含水組成物)，其含有A)至少一磺酸，B)至少一選自由氯離子及溴離子所構成族群之鹵化物陰離子，此至少一鹵化物陰離子係此組成物之約0.01%至約0.5%，C)至少一硝酸鹽或亞硝酸基離子，D)鹵化物及硝酸鹽 陰離子(或亞硝酸基陽離子)之相對應相反離子，及E)水。

一或多種磺酸可用於本揭露內容之蝕刻組成物。此等磺酸於室溫可為固體或液體，只要最終組成物係均質液體。液體或低熔點之固體磺酸係有效地操作。

較佳之磺酸係以 $R^1SO_3H$ (化學式(1))或以化學式(2)描

述。於化學式(1)， $R^1$ 可為未經取代或經取代之C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>線性或分支之烷基、經取代或未經取代之C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>環烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>線性或分支之全氟烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>環狀全氟烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>線性或分支之氟烷基醚、C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>環狀氟烷基醚，或經取代或未經取代之C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>脂環。取代基之例子包括C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基基團、礦酸基團、苯基基團、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基苯基基團、羥苯基基團，及鹵素(例如，氯)。於化學式(2)， $R^2$ 、 $R^3$ ，及 $R^4$ 係獨立地選自由C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>線性或分支之烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>環烷基、Cl、Br、F、OH、NO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>H，及CO<sub>2</sub>H所構成之族群； $R^5 = H$ ；且a、b、c，及n係選自由0、1、2，及3所構成族群之整數，且具有a + b + c = n之關係。



化學式(2)

於某些實施例，具化學式(1)之較佳礦酸係其中R<sup>1</sup>係經取代或未經取代之C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>線性或分支之烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>線性或分支之全氟烷基、C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>線性或分支之氟烷基醚，及經取代或未經取代之C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>脂環狀基團者。

於某些實施例，具化學式(1)之更佳礦酸係其中R<sup>1</sup>係經取代或未經取代之C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>線性或分支之烷基或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>線性或分支之全氟烷基者。

於某些實施例，具化學式(1)之最佳礦酸係其中R<sup>1</sup>係經取代或未經取代之C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>烷基或C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>全氟烷基者。

於某些實施例，具化學式(2)之較佳礦酸係其中R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>，及R<sup>4</sup>係C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>線性或分支之烷基、Cl、NO<sub>2</sub>、OH、SO<sub>3</sub>H、F，及CO<sub>2</sub>H，其中，n係選自由0、1及2所構成族群之整數者。

於某些實施例，具化學式(2)之更佳礦酸係其中R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>，及R<sup>4</sup>係C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>線性或分支之烷基、Cl、NO<sub>2</sub>、OH、SO<sub>3</sub>H、F，及CO<sub>2</sub>H，其中，n係選自由0及1所構成族群之整數者。

於某些實施例，具化學式(2)之最佳礦酸係其中R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>，及R<sup>4</sup>係C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>烷基、Cl、NO<sub>2</sub>、OH、F，及CO<sub>2</sub>H，其中，n係選自由0及1所構成族群之整數等。

具化學式(1)之礦酸之例子不受限制地包括甲烷礦酸、三氟甲烷礦酸、乙烷礦酸、三氟乙烷礦酸、全氟乙基礦酸、全氟(乙氧基乙烷)礦酸、全氟(甲氧基乙烷)礦酸、十二烷基礦酸、全氟十二烷基礦酸、丁烷礦酸、全氟丁烷礦酸、丙烷礦酸、全氟丙烷礦酸、辛基礦酸、全氟辛烷礦酸、甲烷二礦酸、2-甲基丙烷礦酸、環己基礦酸、樟腦礦酸、全氟己烷礦酸、乙烷二礦酸、苯甲礦酸、羥苯基甲烷礦酸、萘甲烷礦酸，及降冰片烷礦酸。

於某些實施例，具化學式(1)之礦酸之較佳例子不受限制地包括甲烷礦酸、三氟甲烷礦酸、乙烷礦酸、三氟乙烷礦酸、全氟乙基礦酸、全氟(乙氧基乙烷)礦酸、全氟(甲氧基乙烷)礦酸、丁烷礦酸、全氟丁烷礦酸、丙烷礦酸、全氟丙烷礦酸、甲烷二礦酸、2-甲基丙烷礦酸、樟腦礦酸、乙烷二礦酸、苯甲礦酸、羥苯基甲烷礦酸、萘甲烷礦酸，及降冰片烷礦酸。

於某些實施例，具化學式(1)之礦酸之更佳例子不受限制地包括甲烷礦酸、三氟甲烷礦酸、乙烷礦酸、三氟乙烷礦酸、全氟乙基礦酸、丁烷礦酸、全氟丁烷礦酸、丙烷礦酸、全氟丙烷礦酸、甲烷二礦酸、2-甲基丙烷礦酸、乙烷二礦酸、苯甲礦酸、羥苯基甲烷礦酸，及萘甲烷礦酸。

於某些實施例，具化學式(1)之礦酸之最佳例子不受限制地包括甲烷礦酸、三氟甲烷礦酸、乙烷礦酸、三氟乙烷礦酸、全氟乙基礦酸、甲烷二礦酸，及乙烷二礦酸。

具化學式(2)之礦酸之例子不受限制地包括苯礦酸、氯苯礦酸、溴苯礦酸、氟苯礦酸、羥苯礦酸、硝苯礦酸、2-羥-5-礦苯甲酸、苯二礦酸、甲苯礦酸、甲基氯苯礦酸、十二烷基苯礦酸、丁苯礦酸、環己苯礦酸、苦味礦酸、二氯苯礦酸、二溴苯礦酸，及2,4,5-三氯苯礦酸。

於某些實施例，具化學式(2)之礦酸之較佳例子不受限制地包括苯礦酸、氯苯礦酸、氟苯礦酸、羥苯礦酸、硝苯礦酸、2-羥-5-礦苯甲酸、苯二礦酸、甲苯礦酸、甲基氯苯礦酸、丁苯礦酸，及二氯苯礦酸。

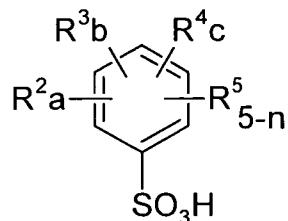
於某些實施例，具化學式(2)之礦酸之更佳例子不受限制地包括苯礦酸、氯苯礦酸、氟苯礦酸、羥苯礦酸、硝苯礦酸、苯二礦酸、甲苯礦酸，及丁苯礦酸。

於某些實施例，具化學式(2)之礦酸之更佳例子不受限制地包括苯礦酸、氯苯礦酸、氟苯礦酸、羥苯礦酸、硝苯礦酸，及甲苯礦酸。

於某些實施例，此至少一礦酸包括一或更多之第一礦

酸及一或更多之具有比此至少一第一磺酸更高之疏水性之第二磺酸之混合物。此第一磺酸可選自由具化學式(1)： $R^1SO_3H$ 之酸所構成之族群，其中， $R^1$ 係未經取代之C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>線性或分支之烷基。

第二磺酸可選自由具化學式(2)之磺酸所構成之族群：



化學式(2)

於化學式(2)， $R^2$ 、 $R^3$ ，及 $R^4$ 係獨立地選自由C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>線性或分支之烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>環烷基、Cl、Br、F所構成之族群； $R^5$ 係H；且a、b、c，及n係選自由0、1、2，及3所構成族群之整數，且具 $a + b + c = n$ 之關係。

第二磺酸亦可為具化學式(1)： $R^1SO_3H$ 之化合物，其中， $R^1$ 係經取代或未經取代之C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>線性或分支之烷基、經取代或未經取代之C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>環烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>線性或分支之全氟烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>環全氟烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>線性或分支之氟烷基醚、C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>環狀氟烷基醚，或經取代或未經取代之C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>脂環狀基團。取代基之例子不受限制地包括C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基基團、苯基基團，及氟原子。於此等實施例，親水性基團(例如，OH、COOH、SO<sub>3</sub>H，或NO<sub>2</sub>)可自適於第二磺酸之取代基排除。

具化學式(1)之第一磺酸之例子不受限制地包括甲烷磺酸、乙烷磺酸、丙烷磺酸，及丁烷磺酸。

具化學式(2)之第二磺酸之例子不受限制地包括苯磺

酸、氯苯磺酸、溴苯磺酸、氟苯磺酸、甲苯磺酸、甲基氯苯磺酸、十二烷基苯磺酸、丁苯磺酸、环己苯磺酸、二氯苯磺酸、二溴苯磺酸，及2,4,5-三氯苯磺酸。

適於作為第二磺酸之其它磺酸不受限制地包括三氟甲烷磺酸、三氟乙烷磺酸、全氟乙基磺酸、全氟(乙氧基乙烷)磺酸、全氟(甲氧基乙烷)磺酸、十二烷基磺酸、全氟十二烷基磺酸、全氟丁烷磺酸、全氟丙烷磺酸、辛基磺酸、全氟辛烷磺酸、环己基磺酸、樟腦磺酸、全氟己烷磺酸、苯甲磺酸、萘甲烷磺酸，及降冰片烷磺。

適於作為第二磺酸之較佳磺酸係具有其中R<sup>1</sup>係C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>線性或分支之全氟烷基之化學式(1)者，及具有其中R<sup>2</sup>係C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>線性或分支之烷基，a係1，且b與c係0之化學式(2)者。

於某些實施例，此至少一磺酸係萘磺酸，其係選擇性地以-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>線性或分支之烷基基團或SO<sub>3</sub>H取代。經取代或未經取代之萘磺酸之例子不受限制地包括1-萘磺酸、2-萘磺酸、8-甲基-1-萘磺酸、5-甲基-2-萘磺酸、3-甲基-2-萘磺酸、4-甲基-1-萘磺酸，及1,5-萘二磺酸。於某些實施例，此至少一磺酸係一或多種之如上所述之具化學式(1)之第一磺酸及一或多種第二磺酸之混合物，其中，第二磺酸係選擇性地以-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基基團或SO<sub>3</sub>H取代之萘磺酸。

於某些實施例，第一磺酸及第二磺酸係以從約10:1至約150:1之比例使用。於某些實施例，第一磺酸及第二磺酸係以從約20:1至約60:1之比例使用。於某些實施例，第一磺酸及第二磺酸係以從約30:1至約40:1之比例使用。

此處所述之蝕刻組成物之性能可以欲被蝕刻之存在於裝置上之特定金屬，及欲被使用之第一及第二礦酸之相對疏水性及酸性為基準而達最佳化。

本揭露內容之蝕刻組成物使用一或多種之選自氯化物或溴化物陰離子之鹵化物陰離子來源。混合物可含有來自相同或不同化合物種類之氯化物陰離子，來自相同或不同種類化合物之溴化物陰離子，或可含有來自相同或不同種類化合物之氯化物及溴化物陰離子。

離子氯化物或溴化物化合物之任何適合來源可用於本揭露內容之組成物。需留意氯化物(溴化物)係不含有對強酸條件不穩定之基團。離子氯化物及溴化物之適合來源不受限制地包括氫氯化物(溴化物)、銨氯化物(溴化物)、四級銨氯化物(溴化物)(quaternary ammonium chlorides(bromides))、胺氫氯化物(氫溴化物)(amine hydrochlorides(hydrobromides))、以氮為主之芳香族及假芳香族氫氯化物(氫溴化物)(nitrogen based aromatic and pseudoaromatic hydrochlorides (hydrobromides))、鏽氯化物(溴化物)，及金屬氯化物(溴化物)。

於某些實施例，離子溴化物及氯化物之較佳來源不受限制地包括氯化氫、溴化氫、氯化銨、溴化銨、四級銨氯化物、四級銨溴化物、胺氫氯化物、胺氫溴化物、以氮為主之芳香族及假芳香族氫氯化物，及以氮為主之芳香族及假芳香族氫溴化物。

於某些實施例，離子溴化物及氯化物之更佳來源不受

限制地包括氯化氫、溴化氫、氯化銨、溴化銨、四級銨氯化物、四級銨溴化物，及以氮為主之芳香族及假芳香族氯化物，及以氮為主之芳香族及假芳香族氯溴化物。

於某些實施例，離子溴化物及氯化物之最佳來源不受限制地包括氯化氫、氯化銨、溴化銨，及四級銨氯化物。

四級銨氯化物(溴化物)之例子不受限制地包括以  $R^1R^2R^3R^4N^+Cl^- (Br^-)$  描述之化合物，其中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ ，及  $R^4$  獨立地係經取代或未經取代之烷基或苯基。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ ，及  $R^4$  不受限制地包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、辛基、癸基，及苯基。取代基之例子不受限制地包括氟化物、 $C_1-C_4$  烷基，及經取代或未經取代之苯基。較佳之四級銨氯化物(溴化物)係其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ ，及  $R^4$  係  $C_1-C_4$  烷基。更佳之四級銨氯化物(溴化物)係其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ ，及  $R^4$  係  $C_1-C_2$  烷基。

四級銨氯化物之特別例子不受限制地包括四甲基氯化銨、乙基三甲基氯化銨、二乙基二甲基氯化銨、甲基三乙基氯化銨、四乙基氯化銨、苯基三甲基氯化銨、二甲基二苯基氯化銨、苯甲基三甲基氯化銨、四丙基氯化銨、四丁基氯化銨、二甲基二丁基氯化銨、癸基三甲基氯化銨、戊基三甲基氯化銨、四異丙基氯化銨、癸基三甲基氯化銨、2,2,2-三氟乙基三甲基氯化銨、氟苯基三甲基氯化銨、氯苯基三甲基氯化銨，及甲基苯基三甲基氯化銨。四甲基氯化銨、四乙基氯化銨、甲基三乙基氯化銨、乙基三甲基氯化銨係此類氯化物之較佳。

四級銨溴化物之特別例子不受限制地包括四甲基溴化銐、甲基三乙基溴化銐、二乙基二甲基溴化銐、乙基三甲基溴化銐、四乙基溴化銐、苯基三甲基溴化銐、二甲基二苯基溴化銐、苯甲基三甲基溴化銐、四丙基溴化銐、四丁基溴化銐、二甲基二丁基溴化銐、癸基三甲基溴化銐、戊基三甲基溴化銐、四異丙基溴化銐、癸基三甲基溴化銐、2,2,2-三氟乙基三甲基溴化銐、氟苯基三甲基溴化銐、氯苯基三甲基溴化銐，及甲基苯基三甲基溴化銐。四甲基溴化銐、四乙基溴化銐、甲基三乙基溴化銐、乙基三甲基溴化銐係此類溴化物之較佳。

胺氫氯化物（氫溴化物）之例子不受限制地包括HCl(HBr)與含有1或更多胺官能基團之單、二，及三取代之胺化合物之反應產物。適合之胺化合物不受限制地包括甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、二丙胺、三丙胺、吡咯啶、哌啶、乙基甲胺、乙基二甲胺、苯胺、二苯胺、甲基二苯胺、二甲基苯胺、三苯胺、苯甲胺、苯甲基甲胺、二苯甲胺、丁胺、二丁胺、三丁胺、乙二胺、三亞乙基二胺、二亞乙基三胺、苯胺、二甲基苯胺、甲基苯胺、苯二胺、哌啶，及雙-(胺基苯基)甲烷。

以氮為主之芳香族及假芳香族氫氯化物（氫溴化物）之例子不受限制地包括HCl(HBr)與吡啶、吡咯、吡唑、咪唑、吡啶、嘧啶，及其等之經取代的衍生物之反應產物。

氯化鏽之例子包括四甲基氯化鏽、四乙基氯化鏽、四丙基氯化鏽、四丁基氯化鏽、二甲基二乙基氯化鏽、苯基

三甲基氯化鏽，及氟苯基三甲基氯化鏽。

溴化鏽之例子包括四甲基溴化鏽、四乙基溴化鏽、四丙基溴化鏽、四丁基溴化鏽、二甲基二乙基溴化鏽、苯基三甲基溴化鏽，及氟苯基三甲基溴化鏽。

金屬氯化物之例子包括氯化鈉、氯化鋰、氯化銅、氯化鐵、氯化鎂、氯化鎳、氯化鈀、氯化鉑、氯化錫，及氯化鋅。金屬溴化物之例子包括溴化鈉、溴化鋰、溴化銅、溴化鐵、溴化鎂、溴化鎳、溴化鈀、溴化鉑、溴化錫，及溴化鋅。例如，欲被蝕刻之特別金屬之氯化物(溴化物)可以緩衝方式添加。金屬氯化物可提供某一小平衡量之未結合氯化物(溴化物)。

一或多種硝酸鹽可自相同或不同種類使用。相似地，可使用來自相同或不同種類之一或多種亞硝酸基鹽。另外，可使用來自相同或不同種類之硝酸鹽及亞硝酸基鹽之混合物。

離子硝酸鹽陰離子或亞硝酸基鹽之任何適合來源可用於本揭露內容之組成物。適合之離子硝酸鹽來源不受限制地包括硝酸、硝酸銨、四級銨硝酸鹽、經取代之硝酸銨、與硝酸、硝酸鏽，及金屬硝酸鹽之以氮為主之芳香族及假芳香族鹽反應產物。

於某些實施例，離子硝酸鹽及亞硝酸基鹽之較佳來源不受限制地包括硝酸、硝酸銨、四級銨硝酸鹽、與硝酸之以氮為主之芳香族及假芳香族反應產物。離子硝酸鹽及亞硝酸基鹽之更佳來源不受限制地包括硝酸、硝酸銨，及四

級銨硝酸鹽。離子硝酸鹽之最佳來源係硝酸及硝酸銨。

四級銨硝酸鹽之特別例子不受限制地包括四甲基硝酸銨、乙基三甲基硝酸銨、二乙基二甲基硝酸銨、甲基三乙基硝酸銨、四乙基硝酸銨、苯基三甲基硝酸銨、二甲基二苯基硝酸銨、苯甲基三甲基硝酸銨、四丙基硝酸銨、四丁基硝酸銨、二甲基二丁基硝酸銨、癸基三甲基硝酸銨、戊基三甲基硝酸銨、四異丙基硝酸銨、癸基三甲基硝酸銨、2,2,2-三氟乙基三甲基硝酸銨、氟苯基三甲基硝酸銨、氯苯基三甲基硝酸銨，及甲基苯基三甲基硝酸銨。四甲基硝酸銨、四乙基硝酸銨、甲基三乙基硝酸銨、乙基三甲基硝酸銨係此類硝酸鹽之較佳。

經取代之硝酸銨之例子不受限制地包括硝酸與含有1或多個胺官能基團之單、二，及三取代之胺化合物之反應產物。適合之胺化合物不受限制地包括甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、二丙胺、三丙胺、吡咯啶、哌啶、乙基甲胺、乙基二甲胺、苯胺、二苯胺、甲基二苯胺、二甲基苯胺、三苯胺、苯甲胺、苯甲基甲胺、二苯甲胺、丁胺、二丁胺、三丁胺、乙二胺、三亞乙基二胺、二亞乙基三胺、苯胺、二甲基苯胺、甲基苯胺、苯二胺、哌啶，及雙-(胺基苯基)甲烷。

與硝酸之以氮為主之芳香族及假芳香族反應產物之例子不受限制地包括硝酸與吡啶、吡咯、吡唑、咪唑、吡啶、嘧啶，及其等之經取代的衍生物之反應產物。

硝酸鏼之例子包括四甲基硝酸鏼、四乙基硝酸鏼、四

丙基硝酸鏽、四丁基硝酸鏽、二甲基二乙基硝酸鏽、苯基三甲基硝酸鏽，及氟苯基三甲基硝酸鏽。

金屬硝酸鹽之例子包括硝酸鈉、硝酸鋰、硝酸銅、硝酸鐵、硝酸鎂、硝酸鎳、硝酸鈀、硝酸鉑、硝酸錫，及硝酸鹽。雖然此等化合物可用於此處所述之蝕刻組成物，但金屬硝酸鹽之使用於半導體應用並非較佳，因為可能污染半導體裝置。

適合之亞硝酸基鹽包括亞硝酸基氯化物、亞硝酸基溴化物、亞硝酸基氟化物、亞硝酸基四氟硼酸鹽，及亞硝酸基氫硫酸鹽。亞硝酸基氫硫酸鹽及亞硝酸基四氟硼酸鹽係較佳。亞硝酸基氫硫酸鹽係更佳。

水(較佳係去離子水)、硝酸鹽及氯化物(溴化物)之陽離子、亞硝酸基之陰離子，及選擇性之添加劑完成本揭露之蝕刻組成物。水係蝕刻組成物之至少約3%，使得蝕刻發生且產物溶於蝕刻組成物。水來源可來自酸、氯化物(溴化物)來源、硝酸鹽來源，或另外添加至藉由此等來源添加之任何水。

雖不欲受理論所約束，但相信於強酸環境與氯化物反應之硝酸鹽來源形成氧化NO(亞硝酸基)鹵化物中間物。亞硝酸基陽離子將金屬氧化，且於含水組成物中離子化之游離鹵化物離子將金屬離子錯合且助於其溶解。可溶性金屬鹽被認為係於配位層具氯化物之配位化合物。水被認為將無機金屬鹽溶解。礦酸被用於維持用於在低濃度鹵化物及硝酸鹽有效形成亞硝酸基鹵化物及助於金屬鹽溶解之低

pH。

於本揭露內容之某些實施例，含水蝕刻組成物係基本上無氟化物陰離子(即， $F^-$ )。於本揭露內容之某些實施例，含水蝕刻組成物係基本上無磨料。於本揭露內容之某些實施例，含水蝕刻組成物係基本上無氟化物陰離子及磨料。於本揭露內容之某些實施例，含水蝕刻組成物係基本上無芳香族硝基化合物、硫羰基化合物，及/或金屬離子(欲被蝕刻之金屬除外)。

於某些實施例，礦酸係此處所述含水蝕刻組成物之約25%-95%。於某些實施例，礦酸係含水蝕刻組成物之約60%-95%。於某些實施例，礦酸係含水蝕刻組成物之約60%-80%。於某些實施例，礦酸係含水蝕刻組成物之約60%-75%。於某些實施例，礦酸係含水蝕刻組成物之約65%-95%(例如，約70%-95%，約75%-95%，約80%-95%，約85%-95%，或約90%-95%)。雖不欲受理論約束，但相信強酸環境對硝酸鹽來源及鹵化物來源形成氧化亞硝酸基鹵化物中間物(其係蝕刻NiPt膜之一活性成份)係必要。但是，雖然使用大量的硝酸鹽來源(例如，硝酸)或鹵化物來源(例如，氫氯酸)可提供蝕刻組成物足夠酸性，但其會使與NiPt膜相鄰之材料(例如，NiPtSi)過度氧化，因此，損害相鄰特徵。雖不欲受理論約束，但發明人發現使用相對較高量(例如，約60%-95%)之礦酸及相對較小量(例如，約0.01%-0.5%)之鹵化物來源及/或相對較小量(例如，約0.01%-20%)之硝酸鹽來源可維持蝕刻組成物之用以促進NiPt蝕刻之酸性，同

時降低於蝕刻方法期間NiPtSi氧化。

於某些實施例，礦酸係此處所述含水蝕刻組成物之約25%-60%(例如，約25-50%或約30-45%)。

於某些實施例，鹵化物陰離子係此處所述含水蝕刻組成物之約0.01%至約0.5%。於某些實施例，鹵化物陰離子係含水蝕刻組成物之約0.01%至約0.3%。於某些實施例，鹵化物陰離子係含水蝕刻組成物之約0.01%至約0.2%。於某些實施例，鹵化物陰離子係含水蝕刻組成物之約0.01%至約0.1%。雖不欲受理論約束，但發明人發現於此處所述之含水蝕刻組成物內包含約0.01%至約0.5%之鹵化物陰離子可於當蝕刻組成物用於蝕刻NiPt膜時顯著降低Al蝕刻/腐蝕及降低NiPtSi氧化，同時仍有效地蝕刻NiPt膜。

於某些實施例，硝酸鹽或亞硝酸基離子係此處所述含水蝕刻組成物之約0.1%至約20%。於某些實施例，硝酸鹽或亞硝酸基離子係含水蝕刻組成物之約0.5%至約10%。於某些實施例，硝酸鹽或亞硝酸基離子係含水蝕刻組成物之約0.5%至約5%。於某些實施例，硝酸鹽或亞硝酸基離子係含水蝕刻組成物之約0.5%至約2.5%。

於某些實施例，硝酸鹽或亞硝酸基離子係含水蝕刻組成物之約2.5%至約7%(例如，約2.5%至約6%或約3%至約5%)。

於某些實施例，水係此處所述含水蝕刻組成物之約3%至約60%。於某些實施例，水係含水蝕刻組成物之約3%至約40%。於某些實施例，水係含水蝕刻組成物之約14%至約

40%。於某些實施例，水係含水蝕刻組成物之約20%至約35%。

於某些實施例，水係含水蝕刻組成物之約30%至約60%(例如，約35%至約50%或約40%至約45%)。

於某些實施例，含水蝕刻組成物含有A)約25%至約95%(例如，約60%至約95%，約60%至約90%，約60%至約80%，約65%至約95%，約65%至約90%，約65%至約80%，約70%至約95%，約70%至約90%，或約70%至約80%)之至少一礦酸(例如，甲烷礦酸及/或對-甲苯礦酸)，B)約0.01%至約0.5%(例如，約0.01%至約0.3%，約0.01%至約0.2%，或約0.01%至約0.1%)之至少一選自由氯離子及溴離子所構成族群之鹵化物陰離子(例如，氯離子)，C)約0.1%至約20%(例如，約0.5%至約10%，約0.5%至約5%，或約0.5%至約2.5%)之至少一硝酸鹽陰離子或亞硝酸基陽離子(例如，硝酸鹽)，D) 鹵化物及硝酸鹽陰離子(或亞硝酸基陽離子)之相對應相反離子，及E)至少約3%(例如，約3% 至約60%，約3%至約40%，約14%至約40%，或約20至約35%)之水。

於某些實施例，含水蝕刻組成物含有A)約60%至約95%(例如，約60%至約90%，約60%至約80%，約65%至約95%，約65%至約90%，約65%至約80%，約70%至約95%，約70%至約90%，或約70%至約80%)之至少一礦酸(例如，甲烷礦酸及/或對-甲苯礦酸)，B)約0.01%至約0.5%(例如，約0.01%至約0.3%，約0.01%至約0.2%，或約0.01%至約0.1%)之至少一選自由氯離子及溴離子所構成族群之鹵化物陰離

子(例如，氯離子)，C)約0.1%至約20%(例如，約0.5%至約10%，約0.5%至約5%，或約0.5%至約2.5%)之至少一硝酸鹽陰離子或亞硝酸基陽離子(例如，硝酸鹽)，D)鹵化物及硝酸鹽陰離子(或亞硝酸基陽離子)之相對應相反離子，及E)約3%至約40%(例如，約14%至約40%或約20至約35%)之水。

於某些實施例，含水蝕刻組成物含有A)約60%至約90%(例如，約60%至約80%，約65%至約95%，約65%至約90%，約65%至約80%，約70%至約95%，約70%至約90%，或約70%至約80%)之至少一礦酸(例如，甲烷礦酸及/或對-甲苯礦酸)，B)約0.01%至約0.3%(例如，約0.01%至約0.2%或約0.01%至約0.1%)之至少一選自由氯離子及溴離子所構成族群之鹵化物陰離子(例如，氯離子)，C)約0.5%至約10%(例如，約0.5%至約5%，或約0.5%至約2.5%)之至少一硝酸鹽陰離子或亞硝酸基陽離子(例如，硝酸鹽)，D) 鹵化物及硝酸鹽陰離子(或亞硝酸基陽離子)之相對應相反離子，及E)約3%至約40%(例如，約14%至約40%或約20至約35%)之水。

於某些實施例，含水蝕刻組成物含有A)約65%至約90%(例如，約65%至約80%，約70%至約90%，或約70%至約80%)之至少一礦酸(例如，甲烷礦酸及/或對-甲苯礦酸)，B)約0.01%至約0.2%(例如，約0.01%至約0.1%)之至少一選自由氯離子及溴離子所構成族群之鹵化物陰離子(例如，氯離子)，C)約0.5%至約5%(例如，約0.5%至約2.5%)之至少一硝酸鹽陰離子或亞硝酸基陽離子(例如，硝酸鹽)，

D)鹵化物及硝酸鹽陰離子(或亞硝酸基陽離子)之相對應相反離子，及E)約14%至約40%(例如，約20%至約35%)之水。

於某些實施例，含水蝕刻組成物基本上係由下列所構成：A)約25%至約95%(例如，約60%至約95%，約60%至約90%，約60%至約80%，約65%至約95%，約65%至約90%，約65%至約80%，約70%至約95%，約70%至約90%，或約70%至約80%)之至少一磺酸(例如，甲烷磺酸及/或對-甲苯磺酸)，B)約0.01%至約0.5%(例如，約0.01%至約0.3%，約0.01%至約0.2%，或約0.01%至約0.1%)之至少一選自由氯離子及溴離子所構成族群之鹵化物陰離子(例如，氯離子)，C)約0.1%至約20%(例如，約0.5%至約10%，約0.5%至約5%，或約0.5%至約2.5%)之至少一硝酸鹽陰離子或亞硝酸基陽離子(例如，硝酸鹽)，D)鹵化物及硝酸鹽陰離子(或亞硝酸基陽離子)之相對應相反離子，及E)至少約3%(例如，約3%至約60%，約3%至約40%，約14%至約40%，或約20%至約35%)之水。於此處使用時，“基本上由...構成”一辭係將蝕刻組成物限於特定之材料A)-E)及不會實質影響組成物之基本及新穎特徵(即，有效地蝕刻金屬膜(例如，NiPt膜)且不會顯著蝕刻/氧化相鄰材料(例如，Al或NiPtSi))之材料。例如，不會實質影響組成物之基本且新穎之特徵之材料可包括添加劑(例如，溶劑、羧酸或其它錯合劑、抗腐蝕劑、黏度降低劑，及界面活性劑)。

於某些實施例，含水蝕刻組成物基本上由下列所構成：A)約60%至約95%(例如，約60%至約90%，約60%至約

80%，約65%至約95%，約65%至約90%，約65%至約80%，約70%至約95%，約70%至約90%，或約70%至約80%)之至少一礦酸(例如，甲烷礦酸及/或對-甲苯礦酸)，B)約0.01%至約0.5%(例如，約0.01%至約0.3%，約0.01%至約0.2%，或約0.01%至約0.1%)之至少一選自由氯離子及溴離子所構成族群之鹵化物陰離子(例如，氯離子)，C)約0.1%至約20%(例如，約0.5%至約10%，約0.5%至約5%，或約0.5%至約2.5%)之至少一硝酸鹽陰離子或亞硝酸基陽離子(例如，硝酸鹽)，D)鹵化物及硝酸鹽陰離子(或亞硝酸基陽離子)之相對應相反離子，及E)約3%至約40%(例如，約14%至約40%或約20至約35%)之水。

於某些實施例，含水蝕刻組成物基本上由下列所構成：A)約60%至約90%(例如，約60%至約80%，約65%至約95%，約65%至約90%，約65%至約80%，約70%至約95%，約70%至約90%，或約70%至約80%)之至少一礦酸(例如，甲烷礦酸及/或對-甲苯礦酸)，B)約0.01%至約0.3%(例如，約0.01%至約0.2%或約0.01%至約0.1%)之至少一選自由氯離子及溴離子所構成族群之鹵化物陰離子(例如，氯離子)，C)約0.5%至約10%(例如，約0.5%至約5%或約0.5%至約2.5%)之至少一硝酸鹽陰離子或亞硝酸基陽離子(例如，硝酸鹽)，D)鹵化物及硝酸鹽陰離子(或亞硝酸基陽離子)之相對應相反離子，及E)約3%至約40%(例如，約14%至約40%或約20至約35%)之水。

於某些實施例，含水蝕刻組成物係基本上由下列所構

成：A)約65%至約90%(例如，約65%至約80%，約70%至約90%，或約70%至約80%)之至少一磺酸(例如，甲烷磺酸及/或對-甲苯磺酸)，B)約0.01%至約0.2%(例如，約0.01%至約0.1%)之至少一選自由氯離子及溴離子所構成族群之鹵化物陰離子(例如，氯離子)，C)約0.5%至約5%(例如，約0.5%至約2.5%)之至少一硝酸鹽陰離子或亞硝酸基陽離子(例如，硝酸鹽)，D)鹵化物及硝酸鹽陰離子(或亞硝酸基陽離子)之相對應相反離子，及E)約14%至約40%(例如，約20%至約35%)之水。

於某些實施例，含水蝕刻組成物含有(或基本上由下列所構成)：A)約25%至約95%(例如，約60%至約95%，約60%至約90%，約60%至約80%，約65%至約95%，約65%至約90%，約65%至約80%，約70%至約95%，約70%至約90%，或約70%至約80%)之甲烷磺酸，B)約0.01%至約0.5%(例如，約0.01%至約0.3%，約0.01%至約0.2%，或約0.01%至約0.1%)之氯化物，C)約0.1%至約20%(例如，約0.5%至約10%，約0.5%至約5%，或約0.5%至約2.5%)之硝酸鹽，D)氯化物及硝酸鹽陰離子之相對應相反離子，及E)至少約3%(例如，約3%至約60%，約3%至約40%，約14%至約40%，或約20至約35%)之水。

於某些實施例，含水蝕刻組成物含有(或基本上由下列所構成)：A)約25%至約95%(例如，約60%至約95%，約60%至約90%，約60%至約80%，約65%至約95%，約65%至約90%，約65%至約80%，約70%至約95%，約70%至約90%，

或約70%至約80%)之甲烷磺酸及對-甲苯磺酸，B)約0.01%至約0.5%(例如，約0.01%至約0.3%，約0.01%至約0.2%，或約0.01%至約0.1%)之氯化物，C)約0.1%至約20%(例如，約0.5%至約10%，約0.5%至約5%，或約0.5%至約2.5%)之硝酸鹽，D)氯化物及硝酸鹽陰離子之相對應相反離子，及E)至少約3%(例如，約3%至約60%，約3%至約40%，約14%至約40%，或約20至約35%)之水。

此處所述蝕刻組成物之pH範圍係從約2至少於約0。較佳pH係從約1.5至少於約0。更佳pH係從約1至少於約0。最佳pH係少於約0。於某些實施例，pH係從約-2至約2。於某些實施例，pH係從約-2至約0。

選擇性之添加劑可用於所有實施例以使性能達最佳化或降低成本，包括溶劑、羧酸或其它錯合劑、抗腐蝕劑、黏度降低劑，及界面活性劑。羧酸可用以藉由補全(complimenting)氯化物錯合作用而改良金屬離子溶解性。界面活性劑可用於其傳統目的作為表面張力改質劑，但亦可作為濕潤劑以抑制各種露出表面(諸如，鋁、二氧化矽、氮化矽、矽化物、鎢，及TiN)腐蝕。溶劑可改良目標在於移除某些有機殘質及改變溶液氧化可能性之溶液的Hansen溶解參數。使用之添加劑可為不同型式之混合物、相同種類添加劑之混合物，或相同種類及不同型式之添加劑之混合物。需留意添加劑於低pH及氧化條件下需為安定。

於某些實施例，此處所述之蝕刻組成物包含一或多種有機溶劑。於某些實施例，適於此處所述蝕刻組成物之有

機溶劑排除諸如二醇類、醚類，及多元醇類之安定劑。可自蝕刻組成物排除之特別有機溶劑(或安定劑)之例子包括甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、冠狀醚、乙二醇、三伸丙二醇，及丙二醇甲基醚。於某些實施例，蝕刻組成物丁包含一或多種此處所述之排除溶劑。

添加劑濃度係依特別添加劑之效用或目的而定。可使用之另外溶劑之濃度可為從約3%至約35%。羧酸、其它螯合劑、黏度降低劑，及界面活性劑之濃度可為從約.001%至約10%。

於某些實施例，配製物係於使用後立即混合及使用。於某些實施例，配製物係於使用前混合及貯存一段時間。於某些實施例，組份係於配製物A、配製物B，及配製物C之一或更多者間分配。配製物A及B與選擇性之配製物C被混合產生本揭露內容之含水蝕刻組成物。

因此，於某些實施例，本揭露內容係有關於一種套組，其於二或選擇性之三容器內包含用於形成用於微電子裝置製造之蝕刻組成物之下列試劑：a)至少一磺酸，b)至少一鹵化物陰離子，其中，鹵化物係選自由溴化物及氯化物所構成之族群，c)至少一硝酸鹽陰離子或亞硝酸基陽離子或其等之混合物，d)鹵化物及硝酸鹽陰離子(或亞硝酸基陽離子)之相對應相反離子，及e)水，但附帶條件係至少一硝酸鹽陰離子或亞硝酸基陽離子及至少一鹵化物陰離子係於不同容器。

於某些實施例，此揭露內容係有關於一種套組，其於

二或選擇性之三容器內包含組成物，其等於混合時形成一用於微電子裝置製造之此處所述之含水蝕刻組成物。此一含水蝕刻組成物可包括 A) 約 25% 至 約 95% (例如，約 60% 至 約 95%) 之至少一礦酸，B) 約 0.01% 至 約 0.5% (例如，約 0.01% 至 約 0.3%，約 0.01% 至 約 0.2%，或 約 0.01% 至 約 0.1%) 之至少一選自由氯離子及溴離子所構成族群之鹵化物陰離子，C) 約 0.1%-20% (例如，約 0.5%-10%，約 0.5%-5%，或 約 0.5%-2.5%) 之至少一硝酸鹽陰離子或亞硝酸基陽離子，D) 硝酸鹽及鹵化物陰離子及亞硝酸基陽離子之相對應相反離子，及 E) 至少約 3% 之水，但附帶條件係至少一硝酸鹽陰離子或亞硝酸基陽離子及至少一鹵化物陰離子係於不同容器。

於某些實施例，配製物 A 含有鹵化物陰離子及礦酸及選擇性之水，及選擇性之成份。配製物 B 含有硝酸鹽或亞硝酸基離子及礦酸，及選擇性之水及選擇性之成份。配製物 A 及配製物 B 之組份之濃度被調整而產生於混合配製物 A 及 B 後所述之濃度。特別濃度會依配製物 A 及 B 之混合比例而定。廣範圍之混合比例可被使用，但會受用於最終配製物所需之特別組份之量限制。1:1 之混合比例係方便且一般係較佳。

例如，90% 矿酸、0.5% HCl、2% HNO<sub>3</sub>，及 7.5% 水之 200 克樣品可以下列配製物 A 及 B 以 1:1 混合比例獲得：

配製物 A：1 克之 HCl，9 克之水，及 90 克之矿酸，

配製物 B：4 克之 HNO<sub>3</sub>，6 克之水，及 90 克之矿酸。

此二配製物中之水及礦酸含量可些微調整，但調整範圍係受低含量之水及  $\text{HNO}_3$  與  $\text{HCl}$  是否以水溶液引入而限制。

上述之相同 90% 矿酸，0.5%  $\text{HCl}$ ，2%  $\text{HNO}_3$ ，及 7.5% 水之配製物可使用如下之 1:3 及 3:1 混合比例獲得：

1:3 比例：

配製物 A：1 克之  $\text{HCl}$ ，8 克之水，及 41 克之矿酸，

配製物 B：4 克之  $\text{HNO}_3$ ，7 克之水，及 139 克之矿酸。

3:1 比例：

配製物 A：1 克之  $\text{HCl}$ ，8 克之水，及 141 克之矿酸，

配製物 B：4 克之  $\text{HNO}_3$ ，7 克之水，及 39 克之矿酸。

另外，前段落中所述之配製物之一可僅含有  $\text{HCl}$  及水。

例如，上述之相同 90% 矿酸，0.5%  $\text{HCl}$ ，2%  $\text{HNO}_3$ ，及 7.5% 水之配製物可經由混合下列配製物 A 及 B 而獲得：

配製物 A：1 克之  $\text{HCl}$ ，及 8 克之水

配製物 B：4 克之  $\text{HNO}_3$ ，7 克之水，及 180 克之矿酸。

熟習此項技藝者可輕易計算用於每一混合比例之配製物 A 及 B 所需之每一組份之量。

本揭露內容另外係有關於一種蝕刻金屬膜之方法。欲被蝕刻之金屬膜包括貴金屬(例如， $\text{Pt}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Ir}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Rh}$ ，及  $\text{Re}$ )、鑭系金屬(例如，鉺、釔、镱、釔、鈦，及鏽)，及其等之合金(例如， $\text{NiPt}(3\text{-}20\%)$ )。

不欲被蝕刻之可能積體化成高等積體電路設計及曝露於蝕刻組成物之材料包括高-k 材料(例如， $\text{HfO}_2$ 、 $\text{HfON}$ ，及

HfSiON)、金屬閘極材料(例如，TiN、TaN、TiAlN，及W)、間隙層(例如，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及La<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、填充金屬(例如，鋁)、介電質(例如，Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>及SiO<sub>2</sub>)、半導體(例如，p-摻雜及n-摻雜之Si、Ge，及SiGe)、欲被蝕刻之金屬之矽化物(例如，矽化鎳鉑)、接觸材料(例如，NiGe、NiPtGe，及NiInSb)，及III-V材料(例如，InGaAs、InSb、GaP、GaAs，及InP)。本揭露內容之蝕刻組成物及方法需被最佳化，以便對此等膜造成最小損害或無損害，但仍移除非所欲金屬。

於某些實施例，此處所述之金屬蝕刻方法係有關於鎳及/或鎳合金(例如，鎳鉑合金)之蝕刻。於某些實施例，此處所述之方法係有關於在Al膜及/或矽化鎳鉑存在中蝕刻鎳鉑。

於某些實施例，此處所述之金屬蝕刻方法包括(a)提供具有一金屬膜之一半導體基材，此金屬膜係部份或完全曝露於本揭露內容之蝕刻組成物且可藉此蝕刻；(b)將欲被蝕刻之金屬膜與本揭露內容之蝕刻組成物接觸，及(c)以溶劑(例如，含水之溶劑)沖洗經蝕刻之半導體基材。

蝕刻組成物可藉由熟習此項技藝者所知之任何適合手段與半導體基材接觸。此等手段不受限制地包括將半導體基材浸漬於蝕刻組成物浴內，或將蝕刻組成物噴灑或流至半導體基材上。蝕刻組成物之噴灑或流動可於一旦基材以蝕刻組成物覆蓋時終止，或可持續蝕刻組成物與半導體基材接觸之時間的一部份或全部。典型上，半導體基材及蝕刻組成物可於數秒完全接觸。依特別方法而定，另外之蝕

刻劑可於蝕刻期間或於整個期間一貫地施加。

於蝕刻期間，此方法可包括或排除攪拌手段。例如，於此方法之浸漬實施例，蝕刻溶液可被循環或攪拌。另外，基材於蝕刻期間可被旋轉或上下移動。於此方法之流動或噴灑實施例，其中，半導體基材係水平置放，基材可水平旋轉。於任何此等實施例，半導體基材可被振動而誘發攪拌。熟習此項技藝者會決定用於特別應用之接觸及攪拌手段之最佳組合。

蝕刻期典型上可進行約30秒至約30分鐘。時間會依欲被蝕刻之膜的厚度、避免對其它曝露膜之不利作用之必要性、欲被使用之特別蝕刻組成物、欲被使用之特別接觸手段，及使用溫度而定。

蝕刻金屬膜之溫度典型上係於 $25^{\circ}\text{C}$ 與 $60^{\circ}\text{C}$ 之間。較佳溫度範圍係從約 $25^{\circ}\text{C}$ 至約 $50^{\circ}\text{C}$ 。最佳溫度範圍係從約 $30^{\circ}\text{C}$ 至約 $50^{\circ}\text{C}$ 。另外，溫度範圍可從約 $25^{\circ}\text{C}$ 至約 $80^{\circ}\text{C}$ ，或從約 $30^{\circ}\text{C}$ 至約 $60^{\circ}\text{C}$ 。

蝕刻步驟後，半導體基材係以包含水，較佳係去離子水，之溶劑沖洗。任何沖洗方法可被使用。例子包括將半導體基材浸漬於停滯或流動的水，或將水噴灑或流至半導體基材上。於蝕刻期間之上述攪拌可被使用。

以水為主之溶劑可包括另外之水可溶的有機溶劑。若使用，含水有機溶劑會助於移除有機殘質或加速乾燥。

沖洗步驟後，於一選擇性之步驟，半導體基材之乾燥可使用乾燥手段加速。乾燥手段之例子包括以諸如氮氣之

非氧化氣體噴灑，將基材旋轉，或於一熱板上或爐內烘烤。

### 範例

本揭露內容係參考下列範例作更詳細例示說明，此等範例係用於例示目的且不應被作為限制本揭露內容之範圍而闡釋。除非其它特定外，列示之任何百分率係重量(重量%)。除非其它表示外，測試期間之控制式攪拌係以200 rpm之攪拌棒進行。

#### 一般程序1

##### 配製摻合

蝕刻/蝕刻劑組成物之樣品係藉由於攪拌時對計算量之超純去離子水(DI水)添加至少一鹵化物離子來源(1)，至少一礦酸及至少一硝酸鹽或亞硝酸基來源(2)而製備。於達成均勻溶液後，若使用的話，選擇性之添加劑(選擇性之pH調整劑除外)被添加。使溶劑平衡，且若需要的話，取得蝕刻/蝕刻劑組成物之pH。

若需要的話，pH測量係於所有組份完全溶解後於環境溫度進行。使用之所有組份係可購得且具有高純度。

#### 一般程序2

##### 燒杯內之蝕刻測試

含有第1圖所示之材料及特徵之NiPt圖案化之晶圓切成用於蝕刻測試之含有此等關鍵特徵之測試片，於第1圖，WFM係功函數金屬；PMOS係於矽上之p-型矽化物，且NMOS係於矽上之n-型矽化物。

典型上，於NiPt層之頂面上，可具有約50-100Å厚度之

TiN蓋(未於圖中顯示)，其可於蝕刻測試前約10分鐘於室溫藉由標準SC1溶液(1:1:5體積份之29%NH<sub>4</sub>OH: 30%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: H<sub>2</sub>O)移除。測試片係使用4”長之塑膠鎖合鑷子固定，藉此，測試片其後可懸浮於含有約200毫升之本揭露內容之蝕刻組成物之500毫升體積之玻璃燒杯內。於將測試片浸漬於蝕刻組成物內之前，組成物可預熱至30°C - 80°C之測試條件溫度，並且控制試攪拌。然後，蝕刻測試係藉由以使測試片之含有NiPt層之側面向攪拌棒之方式，將以塑膠鑷子固定測試片置於加熱組成物內而進行。測試片於蝕刻組成物內保持靜止持續1或2或5分鐘之時間，同時使組成物於控制式攪拌下保持於測試溫度。一旦試測片曝露於組成物內持續此測試期，測試片快速自蝕刻組成物移除，且置於以於環境溫度(~17°C)之約400毫升去離子水填充之500毫升塑膠燒杯內，並且溫和攪拌。測試片於具去離子水之燒杯內留置約30秒。然後，快速移除，且於環境溫度於去離子水流下沖洗約30秒。然後，測試片立即曝露於來自手持式氮氣噴槍之氮氣流，此使測試片表面上之任何滴液自測試片吹走，且進一步使測試片裝置表面完全乾燥。此最終的氮氣乾燥步驟後，測試片自塑膠鑷子固定器移除，且置於一經覆蓋之塑膠載體內，且此裝置側向上，持續不大於約2小時之短期貯存。然後，經清理之測試片裝置表面上之關鍵特徵之掃瞄式電子顯微鏡(SEM)影像被收集。

### 一般程序3

#### 燒杯內之材料相容性測試

於矽基材上之 5000 Å 氧化矽上之包覆層 TiN、於矽基材上之 NiPtSi，及於矽基材上之 5000 Å SiO<sub>2</sub> 上之純 Al 金屬、於矽基材上之 NiPtSiC、於矽基材上之 NiPtSiGe、於矽基材上之 TaN、於矽基材上之 HfO<sub>2</sub>、於矽基材上之 SiO<sub>2</sub>、於矽基材上之 SiN，及於矽基材上之 1000 Å 氧化矽上之晶圓被切成用於材料相容性測試之約 1 英吋 × 1 英吋平方之測試片。測試片開始係藉由 4-點探針，對於金屬膜之 CDE Resmap 273，或使用 Woollam M-2000X，對於介電膜之 Elipsometry 測量厚度或片電阻。然後，測試片使用 4" 長之塑膠鎖合鑷子固定，藉此，使測試片其後能懸浮於含有約 200 毫升之本揭露內容之蝕刻組成物之 500 毫升體積之玻璃燒杯內。由於組成物之反應性質，其等亦可被配製成二組份，此二組份可於使用時混合在一起，然後加熱(或於使用時加熱，然後，混合及選擇性加熱)產生最終蝕刻組成物。此將組成物分開之型式被實施係用以將反應性之氯化物及硝酸鹽組份分開，以改良蝕刻溶液之擱置及貯存期限。

將測試片浸漬於蝕刻組成物內之前，組成物被預熱至 30°C - 80°C 測試條件溫度，並且控制式攪拌。然後，材料相容性測試係藉由將以塑膠鑷子固定之測試片置於加熱組成物內而以使測試片之含有 TiN、NiPtSi、NiPtSiC、NiPtSiGe、TaN、HfO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、SiN、W 或純 Al 層之側面向攪拌棒之方式實行。測試片於蝕刻組成物內靜置 1 或 2 或 5 或 10 或 30 或 60 分鐘，同時使組成物於控制式攪拌下保持於測試溫度。一旦測試片曝露於組成物經過測試期，測試片自

蝕刻組成物快速移除，且置於以約400毫升之於環境溫度( $\sim 17^{\circ}\text{C}$ )之去離子水填充之500毫升塑膠燒杯內，並且溫和攪拌。測試片於具去離子水之燒杯內留置約30秒，然後，快速移除，且在環境溫度於去離子水流下沖洗約30秒。然後，然後，測試片立即曝露於來自手持式氮氣噴槍之氮氣流，此使測試片表面上之任何滴液自測試片吹走，且進一步使測試片表面完全乾燥。此最終的氮氣乾燥步驟後，測試片自塑膠鑷子固定器移除，且置於一經覆蓋之塑膠載體內，且TiN、NiPtSi及純Al側向上，持續不大於約2小時之短期貯存。然後，後厚度或片電阻係於加工處理後之測試片表面上藉由4-點探針，CDE Resmap 273，或使用Woollam M-2000X，對介電膜之Elipsometry而收集。

#### 一般程序4

##### 氧化分析

基材之氧化及清潔係使用化學分析電子光譜術(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA)及SEM Pad評估。NiPt矽化物之氧化程度分佈係藉由ESCA，使用Ar離子蝕刻，以約10埃/秒之速率，於經此膜之上130埃向下之寬面積上測量。SEM pad，於含有在富金屬 $\text{Ni}_x\text{Pt}_y\text{Si}_z$ 上之殘餘NiPt之晶片上之 $60 \times 100 \mu\text{m}$ 距形結構，被用以估殘餘NiPt之清潔及底下富金屬矽化物之氧化。

##### 配製例及配製例CFE1-CFE45

第1表：蝕刻組成物

配製物 #	酸鹵化物 化合物/ 量[克]	硝酸/ 量[克]	其它鹵 化物來 源/ 量[克]	其它硝 酸鹽來 源/ 量[克]	磷酸/ 量[克]	水/其它添 加物 [克]	所有來 源中之 總水量 (克)
FE6	HCl 2.7	HNO <sub>3</sub> 14.29			MSA 183.01		60.89
FE7	HCl 1.08	HNO <sub>3</sub> 1.43			MSA 197.49		60.36
FE8	HCl 1.08	HNO <sub>3</sub> 7.15			MSA 191.77		60.36
FE11	HCl 1.08	HNO <sub>3</sub> 7.15			MSA 168.91	22.86 水	76.35
FE12	HCl 1.08	HNO <sub>3</sub> 7.15			MSA 138.45 + 53.32 MSA (100%)		44.36
FE13	HCl 1.08	HNO <sub>3</sub> 7.15			MSA 85.11 + 106.66 MSA (100%)		28.36
FE14	HCl 1.08	HNO <sub>3</sub> 7.15			MSA 31.78 + 159.99 MSA (100%)		12.36
FE15	HCl 1.08	HNO <sub>3</sub> 28.57			MSA 170.347		60.36
FE16	HCl 1.08	HNO <sub>3</sub> 57.143			MSA 141.776		60.36
FE17	HCl 0.541	HNO <sub>3</sub> 7.143			MSA 192.317		60.18
FE18	HCl 0.27	HNO <sub>3</sub> 7.143			MSA 192.587		60.09
FE19	HCl 0.27	HNO <sub>3</sub> 28.571			MSA 171.158		60.09
FE21	HCl 0.162	HNO <sub>3</sub> 7.143			MSA 192.695		60.06
FE22	HCl 0.054	HNO <sub>3</sub> 7.143			MSA 192.803		60.02
FE23	HBr 1.847	HNO <sub>3</sub> 7.143			MSA 191.01		60.41
FE26	HCl 0.27	HNO <sub>3</sub> 7.143			MSA 177.46 PTSA 15.13		60.67
FE27	HCl 0.27	HNO <sub>3</sub> 7.143			MSA 186.536 PTSA 6.051		60.325
FE28	HCl 0.27	HNO <sub>3</sub> 7.143			MSA 189.56 PTSA 3.026		60.21
FE29	HCl 0.27	HNO <sub>3</sub> 7.143			MSA 190.587 OSBA 2		59.49
FE30	HCl 0.27	HNO <sub>3</sub> 7.143			MSA 178.9; MSA(100%) 6 OSBA 14		55.98
FE31	HCl 0.27	HNO <sub>3</sub> 7.143			MSA 191.59 TFMSA 1		59.79
FE32	HCl 0.27	HNO <sub>3</sub> 7.143			MSA 169.587 TFMSA 16	7.00 水	60.185
FE33	HCl 0.27	HNO <sub>3</sub> 7.143			MSA 178.59 BSA 14		57.69
FE34		HNO <sub>3</sub> 7.143	TMACI 0.3		MSA 186.06 PTSA 6.051	0.446 水	60.40
FE35		HNO <sub>3</sub> 7.143	NH4Cl 0.16		MSA 186.7 PTSA 6.051		60.19
FE36	HCl 0.27	HNO <sub>3</sub> 28.57			MSA 149.0	22.16 水	75.6
FE37	HCl 0.27	HNO <sub>3</sub> 7.143			MSA 59.18 MSA(100%) 23.4 NAP 10		52.06
CFE1	HCl 21.62	HNO <sub>3</sub> 5.71	無	無	無	172.67 水	188.00
CFE2	HCl 21.62	HNO <sub>3</sub> 20.01	無	無	無	158.37 水	178.00
CFE3	HCl 21.62	HNO <sub>3</sub> 34.29	無	無	無	144.09 水	168.00
CFE4	HCl 59.46	HNO <sub>3</sub> 5.71	無	無	無	134.83 水	174.00
CFE5	HCl 59.46	HNO <sub>3</sub> 20.01	無	無	無	120.53 水	164.00
CFE6	HCl 59.46	HNO <sub>3</sub> 34.29	無	無	無	106.25 水	154.00
CFE7	HCl 97.30	HNO <sub>3</sub> 5.71	無	無	無	96.99 水	160.00

CFE8	HCl 97.30	HNO <sub>3</sub> 20.01	無	無	無	82.70 水	150.00
CFE9	HCl 97.30	HNO <sub>3</sub> 34.29	無	無	無	68.41 水	140.00
CFE10	HCl 40.54	HNO <sub>3</sub> 12.86	無	無	無	146.60 水	176.00
CFE11	HCl 40.54	HNO <sub>3</sub> 27.14	無	無	無	132.32 水	166.00
CFE12	HCl 78.38	HNO <sub>3</sub> 12.86	無	無	無	108.76 水	162.00
CFE13	HCl 78.38	HNO <sub>3</sub> 27.14	無	無	無	94.48 水	152.00
CFE14	HCl 21.62	HNO <sub>3</sub> 20.01	TMACl 42.09	無	無	116.28 水	135.90
CFE15	HCl 21.62	HNO <sub>3</sub> 20.01	TMACl 84.17	無	無	74.21 水	93.83
CFE16	HCl 1.08	HNO <sub>3</sub> 7.15	無	無	無	191.77 水	194.60
CFE17	HCl 1.08	HNO <sub>3</sub> 198.919	無	無	無		60.36
CFE18	無	HNO <sub>3</sub> 20.01	無	無	MSA 94.95	85.05 水	119.54
CFE19	HCl 21.62	無	無	無	MSA 104.34	74.04 水	118.96
CFE20	HCl 21.62	HNO <sub>3</sub> 20.01	無	無	MSA 36.90	121.47 水	152.16
CFE21	HCl 21.62	HNO <sub>3</sub> 20.01	無	無	MSA 73.80	84.57 水	126.33
CFE22	HCl 21.62	HNO <sub>3</sub> 20.01	無	無	MSA 55.35	103.02 水	139.24
CFE23	HCl 16.21	HNO <sub>3</sub> 20.01	無	無	MSA 69.86	93.91 水	131.08
CFE24	HCl 21.62	HNO <sub>3</sub> 14.29	無	無	MSA 82.65	81.45 水	124.15
CFE25	HCl 21.62	HNO <sub>3</sub> 14.29	無	無	MSA 73.80	90.29 水	130.33
CFE26	HCl 21.62	HNO <sub>3</sub> 7.14	無	無	MSA 93.35	77.88 水	121.65
CFE27	HCl 21.62	HNO <sub>3</sub> 7.14	無	無	MSA 73.80	97.44 水	135.34
CFE28	HCl 21.62	HNO <sub>3</sub> 20.01	TMACl 42.08	無	MSA 36.90	79.39 水	110.08
CFE29	HCl 21.62	HNO <sub>3</sub> 20.01	無	無	MSA 158.38		67.14
CFE30	HCl 10.81	HNO <sub>3</sub> 20.01	無	無	MSA 84.38	84.81 水	122.93
CFE31	HCl 10.81	HNO <sub>3</sub> 20.01	無	無	MSA 65.92	103.26 水	135.85
CFE32	HCl 10.81	HNO <sub>3</sub> 14.29	無	無	MSA 97.75	77.16 水	117.58
CFE33	無	無	TMACl 12.06	TMAN O <sub>3</sub> 15.11	MSA 134.29	38.56 水	78.85
CFE34	HCl 10.81	HNO <sub>3</sub> 14.29			MSA 174.9		63.57
CFE35	HCl 10.81	HNO <sub>3</sub> 1.43			MSA 187.76		63.57
CFE36		HNO <sub>3</sub> 7.15	TMACl 1.20		MSA (100%) 191.65		2.145
CFE37	HCl 1.08	HNO <sub>3</sub> 142.857			MSA 56.062		60.36
CFE38	HBr 9.235	HNO <sub>3</sub> 7.143			MSA 183.622		62.03
CFE39	1.08 HCl; 1.846 HBr	HNO <sub>3</sub> 7.143			MSA 189.93		60.76
CFE40	HCl 108.11	HNO <sub>3</sub> 24.57	無	無	無	67.32 水	142.8
CFE41	HCl 0.27	HNO <sub>3</sub> 7.143	無	無	無	192.59 水	194.90
CFE42	無	HNO <sub>3</sub> 28.57	TMACl 4.40	無	MSA 142.86	24.17 水	75.60
CFE43	無	HNO <sub>3</sub> 7.143	TMACl 4.40	無	MSA 180.4 PTSA 6.051	2.06 水	60.32
CFE44	無	HNO <sub>3</sub> 42.86	甲胺氯 化氫 80.0	無	無	73.14 水 4.0 四乙二醇 二甲醚	86
CFE45	HCl 5.41	HNO <sub>3</sub> 14.29	無	無	MSA 157.14	13.16 水 10 四乙二醇 二甲醚	68

註：氫氯酸(HCl)係37%氫氯酸溶液；氫溴酸(HBr)係48%酸溶液；甲胺氯化氫係 > 98%固體；硝酸(HNO<sub>3</sub>)係70%硝酸溶液；MSA係甲烷磺酸，除非其它表示，其係70%甲烷磺酸溶液；PTSA係 67% 對-甲苯磺酸水溶液；BSA係苯磺酸單水合物固體；OSBA係於加熱及真空下移除任何水之鄰-磺酸鹽苯甲酸固體；TFMSA係含有三氟甲烷磺酸之淨液體；NAP係1,5-萘二磺酸四水合物；TMACl係四甲基氯化銨無水固體；TMA<sub>NO</sub><sub>3</sub>係四甲

基硝酸銨無水固體。此表中每一組份之量係指添加至組成物時之此等組份的量，而非於此組份內之活性成份的量。例如，於FE6中之2.7克HCl係指2.7克之37%氫氯酸溶液，而非2.7克之純HCl。

### 範例C1 – C16

NiPt蝕刻反應係於如第1圖所示之具有曝露TiN、Al、SiON、SiO<sub>2</sub>，及NiPtSi層之含有緻密RPG(取代閘極)閘極線陣列之圖案化基材上測量。此等緻密RPG閘極線陣列係以具100-350Å厚度之NiPt層覆蓋。於蝕刻前，基材可已曝露或未曝露於快速熱退火(RTA)處理。NiPt蝕刻測試係如一般程序2所概述般實施。鋁腐蝕反應係於市面上之純Al覆蓋晶圓上測量。鋁腐蝕測試係如一般程序3所概述般實施。基材片浸漬於加熱至50°C之蝕刻組成物內，對於NiPt蝕刻測試係1或2分鐘，且對於Al腐蝕測試係1或2或5或10分鐘。蝕刻效率係以留於緻密閘極線陣列頂部上之NiPt殘質量測量，且鋁腐蝕係藉由鋁之蝕刻速率及鋁表面上之凹痕嚴重性測量。結果係顯示於第2表。

第2表：配製物CFE1-CFE13、CFE 16、CFE17，及CFE41

## 之NiPt蝕刻及Al腐蝕結果

範例#	配製物#	經計算 之 pH	NiPt 蝕刻 (1 至 10)	Al 腐蝕 及凹痕 (1 至 10)
C1	CFE1	-0.15	1	10
C2	CFE2	-0.35	1	9
C3	CFE3	-0.48	5	7
C4	CFE4	-0.53	4	8
C5	CFE5	-0.62	9	6
C6	CFE6	-0.70	10	2
C7	CFE7	-0.72	10	3
C8	CFE8	-0.79	10	1
C9	CFE9	-0.84	10	1
C10	CFE10	-0.45	3	9
C11	CFE11	-0.56	9	6
C12	CFE12	-0.68	10	3
C13	CFE13	-0.74	10	2
C14	CFE16	0.34	2	9
C15	CFE17	-1.05	10	1
C16	CFE41	0.38	1	10

NiPt蝕刻分級之註解：1 = 無NiPt被移除；10 = 所有NiPt被移除

Al腐蝕及凹痕分級之註解：1 = Al層被完全移除或高Al ER或嚴重Al凹痕；10 = 低Al ER及無Al凹痕

如第2表所示，配製物CFE1-CFE13、CFE16、CFE 17，及CFE41不能達成適當NiPt蝕刻速率，且未具有最小鋁腐蝕。

## 範例C17-27及範例1 - 8

## (腐蝕抑制劑及蝕刻劑之評估)

各種材料被用以篩選其等於本揭露內容之蝕刻組成物內抑制Al腐蝕之能力，特別是礦酸。用於鋁腐蝕測試之基材係市面上之純Al覆蓋晶圓。樣品測試片係如一般程序2及3所述般處理。所有NiPt蝕刻測試係於50°C以2分鐘浸漬時

間進行，且所有鋁腐蝕測試係於 $50^{\circ}\text{C}$ 以5或10分鐘浸漬時間進行。鋁測試片表面被檢測覆蓋層蝕刻速率及凹痕記號。結果係列示於第3表。

第3表：配製物之NiPt蝕刻及Al腐蝕結果

範例 #	配製物 #	磷酸/量[克]	總 $\text{H}^+$ 量 [莫耳]	總 $\text{Cl}^-$ 量 [莫耳]	總 $\text{NO}_3^-$ 量 [莫耳]	總水莫耳量	NiPt 蝕刻 (1至10)	Al 腐蝕 (1至10)	Al 凹痕 (1至10)
C17	CFE2	無	0.441	0.219	0.222	9.89	1	4	10
C18	CFE16	無	0.090	0.011	0.0794	10.811	2	9	10
C19	CFE17	無	2.22	0.011	2.21	3.35	10	1	9.5
C20	CFE20	MSA 36.90	0.710	0.219	0.222	8.46	6	5	8
C21	CFE21	MSA 73.80	0.979	0.219	0.222	7.02	10	7	9
C22	CFE22	MSA 55.35	0.845	0.219	0.222	7.73	8	4	8
C23	CFE41	無	0.0821	0.0027	0.0794	10.83	1	10	10
C24	CFE42	MSA 142.86	1.399	0.0402	0.3175	4.2	10	3	5
C25	CFE43	MSA 180.4 PTSA 6.051	1.418	0.0402	0.0794	3.35	N/A	2	2
C26	CFE44	無	0.476	1.186	0.476	4.78	4	1	1
C27	CFE45	MSA 157.14	1.360	0.0549	0.159	3.78	N/A	3	4
1	FE7	MSA 197.49	1.47	0.011	0.0158	3.35	10	9.5	8
2	FE8	MSA 191.77	1.49	0.011	0.0794	3.35	10	9	10
3	FE16	MSA 141.78	1.68	0.011	0.635	3.35	10	7.5	9.5
4	FE18	MSA 192.59	1.486	0.0028	0.0794	3.34	9.5	9	10
5	FE27	MSA 186.54; PTSA 6.051	1.464	0.0028	0.0794	3.35	9.5	10	10
6	FE34	MSA 186.06 PTSA 6.051	1.460	0.00275	0.0794	3.36	9.5	10	10
7	FE35	MSA 186.7 PTSA 6.051	1.465	0.00299	0.0794	3.34	9.5	10	10
8	FE-36	MSA 149.0	1.407	0.0027	0.3174	4.20	N/A	6	8

NiPt蝕刻分級之註解：1 = 無NiPt被移除；10 = 所有NiPt被移除

Al腐蝕分級之註解：1 = Al層被完全移除或高Al ER；10 = 低Al ER

Al凹痕分級之註解：1 = 嚴重Al凹痕；10 = 無Al凹痕

註：僅強酸(即，無機酸(1)、無機酸(2)，及MSA)之 $\text{H}^+$ 之酸性作用計算，假設完全離子化

### 範例9-17及範例C28-C43

鋁腐蝕及NiPt蝕刻反應係於用於較早範例之相同型式的基材上測量。NiPt蝕刻測試及鋁腐蝕測試係以一般程序2及3所概述般實施。基材測試片浸漬於加熱至 $50^{\circ}\text{C}$ 之蝕刻組成物內，對於NiPt蝕刻測試係1或2分鐘，且對於Al腐蝕測試係5分鐘。蝕刻效率係以留於緻密閘極線陣列頂部上之NiPt殘質量測量，且鋁腐蝕係藉由鋁之蝕刻速率及鋁表面

上之凹痕嚴重性測量。結果係顯示於第4表。

第4表：於不同  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{H}^+$ 、水，及鹵化物來源濃度之

NiPt蝕刻及Al腐蝕反應

範例#	配製物#	總 $\text{H}^+$ 量 [莫耳]	總 $\text{Cl}^-$ 或 $\text{Br}^-$ 量 [莫耳]	總 $\text{NO}_3^-$ 量 [莫耳]	總水莫耳 量	NiPt 蝕刻 (1 至 10)	Al 腐蝕及 凹痕 (1 至 10)
C28	CFE14	0.441	0.603	0.222	7.55	3	7
C29	CFE15	0.441	0.988	0.222	5.21	3	6
C30	CFE16	0.090	0.011	0.0794	10.811	2	9
C31	CFE17	2.22	0.011	2.21	3.35	10	1
C32	CFE18	0.914	0.000	0.222	6.64	1	10
C33	CFE19	0.979	0.219	0.000	6.61	1.5	9
C34	CFE21	0.979	0.219	0.222	7.02	10	8
C35	CFE22	0.845	0.219	0.222	7.73	8	6
C36	CFE24	0.980	0.219	0.159	6.90	10	7
C37	CFE26	0.979	0.219	0.079	6.76	10	8
C38	CFE28	0.710	0.603	0.222	6.12	9.5	6
C39	CFE29	1.595	0.219	0.222	3.73	10	7.5
C40	CFE30	0.947	0.110	0.222	6.83	9.5	7
C41	CFE31	0.813	0.110	0.222	7.55	5	9
C42	CFE33	0.978	0.110	0.111	4.38	9	6
C43	CFE41	0.0821	0.0027	0.0794	10.83	1	10
9	FE7	1.47	0.011	0.0158	3.35	10	9.5
10	FE8	1.49	0.011	0.0794	3.35	10	9
11	FE11	1.32	0.011	0.0795	4.24	10	6
12	FE12	1.66	0.011	0.0795	2.46	10	10
13	FE14	1.99	0.011	0.0795	0.687	8.5	10
14	FE16	1.68	0.011	0.635	3.35	10	8.5
15	FE17	1.49	0.0055	0.0795	3.34	10	9.5
16	FE18	1.49	0.0028	0.0795	3.34	9.5	9.5
17	FE19	1.57	0.0028	0.317	3.34	10	9

NiPt蝕刻分級之註解：1 = 無 NiPt 被移除； 10 = 所有 NiPt 被移除

Al腐蝕及凹痕分級之註解：1 = Al層被完全移除或高 Al ER 或 嚴重 Al 凹痕； 10 = 低 Al ER 且無 Al 凹痕

註： $\text{H}^+$  對所有強酸作用之酸性作用計算，假設完全離子化

第3及4表中之包含數個習知技藝組成物之比較配製物含有於一濃度範圍之各種氯化物及硝酸鹽來源與溶劑。第3及4表之比較配製物無一者同時達成高 NiPt 蝕刻速率(以至少 8.5 之等級定義)及高鋁相容性(於鋁腐蝕及凹痕係以至少 8.5 之等級定義)。(對於第3表之組成物，Al 相容性分級係腐蝕及凹良分級之平均)。驚人地，含有低含量之氯化物量(即，低於 0.5% 之氯化物)，低至中程度之硝酸鹽，至少一

磺酸，及水之範例1-7、9、10，及12-17之組成物符合此等困難之平衡標準。此外，如範例4及5所示，包含具有比第一磺酸(即，MSA)更高疏水性之第二磺酸(即，PTSA)改良鋁相容性。

#### 範例18 - 49及範例C44 - C70

蝕刻配製物對於NiPt蝕刻、Al相容性及NiPtSi氧化之評估為更佳地瞭解本揭露內容之蝕刻組成物之主要組份對NiPt蝕刻及鋁腐蝕及NiPtSi氧化之作用，主要組份之濃度被改變及評估。NiPt蝕刻及鋁腐蝕係於用於較早範例C1-43及範例1-17之相同型式的基材上測量。NiPtSi氧化反應係於在矽基材上含有~22 nm NiPtSi之基材上測量，且係未經摻雜(第5A表)，或經n或p摻雜(第5B表)。

NiPt蝕刻測試及鋁腐蝕及NiPtSi氧化測試係以一般程序2及3所概述般實施，且結果係如下及於一般程序4所述般分析。基材測試片浸漬於加熱至50°C之蝕刻組成物內，對於NiPt蝕刻及鋁腐蝕測試個別係2及5分鐘，然後，加熱至80°C，對於NiPtSi氧化測試係30分鐘。蝕刻效率係藉由留於緻密閘極線陣列頂部上之NiPt殘質量測量，且鋁腐蝕係藉由鋁蝕刻速率及鋁表面凹痕嚴重量測量，且NiPtSi氧化係藉由經加工處理之NiPtSi基材上之片電阻改變程度測量。結果係於第5A及5B表提供。

第5A表： 蝕刻劑配製物於NiPt蝕刻、鋁相容性及(未經摻雜)NiPtSi氧化之分級

範例 #	配製物 #	總H <sup>+</sup> 量 [莫耳]	總Cl <sup>-</sup> 或Br <sup>-</sup> 量 [莫耳]	總NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 量 [莫耳]	總水含量 [莫耳]	NiPt蝕刻 (1至10)	Al腐蝕及凹痕 (1至10)	NiPtSi(未經摻雜)氧化 (1至10)		
								覆蓋層ΔRs	SEM-墊材	ESC A-O分佈
C44	CFE18	0.914	0.000	0.222	6.64	1	10	7.5	N/A	N/A
C45	CFE19	0.979	0.219	0.000	6.61	1.5	9	7.5	N/A	N/A
C46	CFE21	0.979	0.219	0.222	7.02	10	8	3	1	1
C47	CFE22	0.846	0.219	0.222	7.73	8	5	5	N/A	N/A
C48	CFE23	0.896	0.166	0.222	7.28	9	3	5	N/A	N/A
C49	CFE24	0.980	0.219	0.159	6.90	10	7	3.5	N/A	N/A
C50	CFE25	0.916	0.219	0.159	7.24	9.5	7	3	N/A	N/A
C51	CFE26	0.980	0.219	0.080	6.76	10	8	3	N/A	N/A
C52	CFE27	0.838	0.219	0.080	7.52	5	7	3.5	N/A	N/A
C53	CFE29	1.595	0.219	0.222	3.73	10	7.5	6.5	N/A	N/A
C54	CFE30	0.947	0.110	0.222	6.83	9.5	7	5	N/A	N/A
C55	CFE31	0.813	0.110	0.222	7.55	4	9	5	N/A	N/A
C56	CFE32	0.980	0.110	0.158	6.53	10	8.5	5.5	N/A	N/A
C57	CFE33	0.978	0.110	0.111	4.38	9	6	6.5	N/A	N/A
C58	CFE34	1.54	0.110	0.159	3.53	10	8	5.5	5	N/A
C59	CFE35	1.49	0.110	0.0159	3.53	10	N/A	5	N/A	N/A
C60	CFE36	2.074	0.011	0.0795	0.119	3	N/A	10	N/A	N/A
C61	CFE37	2.01	0.011	1.5865	3.35	10	5.5	8	4	N/A
C62	CFE38	1.47	0.0548 (Br <sup>-</sup> )	0.0795	3.45	9	4	9.5	N/A	7
C63	CFE39	1.49	0.011 (Cl <sup>-</sup> ) +0.011 (Br <sup>-</sup> )	0.0795	3.38	9.5	5.5	N/A	N/A	N/A
C64	CFE41	0.0821	0.0027	0.0794	10.83	1	10	10	N/A	N/A
C65	CFE42	1.399	0.0402	0.3175	4.2	10	4	4	5	2
18	FE6	1.52	0.0274	0.159	3.38	10	9	7	6	N/A
19	FE7	1.47	0.011	0.0159	3.35	10	8.5	7.5	6	2
20	FE8	1.49	0.011	0.0795	3.35	10	9	7.5	6.5	3
21	FE11	1.32	0.011	0.0795	4.24	10	5.5	6.5	7	2
22	FE12	1.66	0.011	0.0795	2.46	9.5	10	8.5	6.5	N/A
23	FE13	1.82	0.011	0.0795	1.58	9	10	9	7.5	6
24	FE14	1.99	0.011	0.0795	0.687	8	10	9.5	7.5	7
25	FE15	1.57	0.011	0.3173	3.35	10	9	8	N/A	2.5
26	FE16	1.68	0.011	0.635	3.35	10	7.5	8	4	N/A
27	FE17	1.49	0.0055	0.0795	3.34	10	9.5	8	7	6
28	FE18	1.49	0.0028	0.0795	3.34	9.5	9	5	6.5	7
29	FE19	1.57	0.0028	0.317	3.34	10	8.5	8	4	8.5
30	FE21	1.49	0.0016	0.0795	3.34	9.5	N/A	N/A	6.5	6
31	FE22	1.48	0.0005	0.0795	3.33	9	N/A	N/A	7	N/A
32	FE23	1.48	0.011 (Br <sup>-</sup> )	0.0795	3.36	8	5.5	N/A	N/A	N/A
33	FE26	1.434	0.0028	0.0794	3.37	9.5	N/A	8.5	7	7.5
34	FE27	1.464	0.0028	0.0794	3.35	9.5	10	8.5	7	9
35	FE28	1.476	0.0028	0.0794	3.35	9	N/A	8	N/A	7.5
36	FE29	1.482	0.0028	0.0794	3.31	9.5	N/A	N/A	6	N/A
37	FE30	1.518	0.0028	0.0794	3.11	9	N/A	N/A	4	N/A
38	FE31	1.486	0.0028	0.0794	3.32	9	10	8.5	6	9
39	FE32	1.426	0.0028	0.0794	3.34	9	N/A	N/A	6	8.5
40	FE33	1.407	0.0028	0.0794	3.11	9	N/A	N/A	8	N/A

第5B表：蝕刻劑配製物於NiPt蝕刻、鋁相容性，及(經摻雜)NiPtSi氧化之分級

範例 #	配製 物 #	總 H <sup>+</sup> 量 [莫耳]	總 Cl <sup>-</sup> 或 Br <sup>-</sup> 量 [莫耳]	總 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 量 [莫耳]	總水 量 [莫耳]	NiPt 蝕刻 (1 至 10)	Al 腐 蝕及 凹痕 (1 至 10)	NiPtSi (n-摻雜)氧化 (1 至 10)		NiPtSi (p-摻 雜)氧化 (1 至 10)
								SEM	ESCA O 分 佈	覆 蓋層 ΔRs
C66	CFE21	0.979	0.219	0.222	7.02	10	8	1	1	N/A
C67	CFE42	1.399	0.0402	0.3175	4.2	9.5	4	2	TBD	1
C68	CFE43	1.418	0.0402	0.0794	3.35	N/A	2	N/A	N/A	1
C69	CFE44	0.476	1.186	0.476	4.78	1	1	1	N/A	N/A
C70	CFE45	1.360	0.0549	0.159	3.78	N/A	4	N/A	N/A	1
41	FE18	1.49	0.0028	0.0795	3.34	9.5	9	N/A	5	6
42	FE27	1.464	0.0028	0.0794	3.35	9.5	10	5	7	8
43	FE29	1.482	0.0028	0.0794	3.31	9.5	N/A	5	6	N/A
44	FE30	1.518	0.0028	0.0794	3.11	9	N/A	4	8.5	N/A
45	FE31	1.486	0.0028	0.0794	3.32	9	10	N/A	8.5	N/A
46	FE32	1.426	0.0028	0.0794	3.34	9	N/A	5	8	N/A
47	FE33	1.407	0.0028	0.0794	3.11	9	N/A	5	7	N/A
48	FE36	1.407	0.0027	0.3174	4.20	N/A	7	N/A	N/A	4
49	FE37	1.538	0.0027	0.0794	3.11	9.5	N/A	7	8.5	N/A

NiPt蝕刻分級之註解：1 = 無NiPt被移除；10 = 所有NiPt被移除

Al腐蝕及凹痕分級之註解：1 = Al層被完全移除或高Al ER及嚴重Al凹痕；10 = 低Al ER且無Al凹痕

NiPtSi氧化分級之註解：1 = 最高NiPtSi片電阻改變；10 = 最低NiPtSi片電阻改變

ESCA分級之註解：1 = 最高NiPtSi氧分佈；10 = 最低NiPtSi氧分佈

SEM墊材分級之註解：1 = 最低NiPtSi對比均勻性；10 = 最高NiPtSi對比均勻性

註：H<sup>+</sup>對所有強酸作用之酸性作用計算，假設完全離子化

上述註解應用於第5A及5B表。

第3、4、5A及5B表之數據顯示於數個環境，本揭露內容之組成物一般於一或多個領域係驚人地表現勝過比較組成物，且於其它重要領域不會顯著表現不佳。本揭露內容之蝕刻組成物中之較低Cl<sup>-</sup>濃度(例如，少於0.5%之氯化物)及/或較低NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度一般造成減少Al腐蝕及NiPtSi氧化。配製物可依存在之特定金屬而調整產生最佳蝕刻結果。

此外，結果顯示使用短鏈烷基礦酸(即，第一礦酸)與更具疏水性之礦酸(即，第二礦酸)組合之混合物於減少Al腐蝕及NiPtSi氧化會具有額外的有利效果。特別地，比較具有相同Cl<sup>-</sup>：硝酸鹽比例之FE15、FE18、FE26-FE28、FE31，及

FE32之ESCA氧化分級顯示含有上述第一及第二礦酸之配製物具有比無第二礦酸之樣品更高之氧化分級(即，較少氧化)。

數個比較例證實特別組份及/或範圍之重要性。例如，比較配製物CFE18及CFE19之結果顯示無鹵化物或硝酸鹽來源係產生低NiPt蝕刻速率。見，例如，比較例C32及C33。此外，含有低鹵化物及硝酸鹽之組成物相同地具有低NiPt蝕刻速率，除非顯著量之礦酸存在於配製物。見，例如，比較例C16。比較配製物FE8、FE11、FE13，及FE14(皆具有相同Cl<sup>-</sup>:硝酸鹽比例)顯示增加礦酸含量係增加覆蓋層及ESCA氧化分級(即，較低NiPtSi氧化)。見，例如，範例20、21、23，及24。含有低鹵化物及硝酸鹽之組成物亦需至少特定最小量之水(例如，至少約3%之水)，否則NiPt蝕刻速率維持低。見，例如，範例C60。因此，重要的是所需之所有組份(即，至少一鹵化物來源，至少一硝酸鹽來源，至少一礦酸，及水)係存在，且此等組份間之平衡(例如，約0.01%-0.5%之氯化物，約0.1%-20%之硝酸鹽，及約60%-95%之礦酸)被達到以達成令人滿意之NiPt蝕刻速率，低金屬腐蝕，及低矽化物氧化。

第6表：其它材料與NiPt蝕刻配製物之相容性

配製物#	CFE21	FE18	FE18	CFE40
蝕刻溫度 C/時間(分鐘)	50/2	50/2	30/2	30/2
NiPtSiC*	23.3	0.4	0.3	40.2
NiPtSiGe*	0.6	0.1	0.1	2.1
蝕刻溫度 C/時間(分鐘)	50/5	50/5	30/5	30/5
TaN**	0.1	0.0	0.3	0.1
HfO <sub>2</sub> **	0.3	0.1	0.2	0.1
SiO <sub>2</sub> **	1.0	1.0	1.0	1.0
SiN**	0.1	0.1	0.0	0.2
W**	21.3	0.0	0.1	63.5
TiN**	1.5	0.2	0.1	4.4

\* 片電阻 [mΩ/sq]; \*\* 蝕刻速率 [Å/分鐘]

此外，配製物FE18及比較配製物CFE21與CFE40係藉由使用一般程序3，於不同條件下測試其等與當蝕刻一半導體裝置中之一金屬基材時可能存在的材料之相容性。結果係綜述於第6表。

如第6表所示，於此等相容性測試，FE18(即，本揭露內容之一組成物)係比比較配製物CFE21及CFE40明顯較佳地實施。

#### 範例 50 至 60

蝕刻配製物對於NiPt蝕刻、Al相容性及NiPtSi氧化之評估如下之蝕刻配製物係依據一般程序1製備。

第7表：蝕刻組成物

範例 #	酸鹵化物 化合物/ 量[克]	硝酸/ 量[克]	其它鹵化 物來源/ 量[克]	其它硝酸 鹽來源/ 量[克]	磺酸 / 量[克]	添加之水 [克]	所有來源 中之總水 量 (克)
50	無	HNO <sub>3</sub> 7.143	NH <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) Cl 0.185	無	MSA 186.62 PTSA 6.051		60.13
51	HCl 0.054	HNO <sub>3</sub> 7.143	NiCl <sub>4</sub> 0.135	無	MSA 171.62 PTSA 6.051	15.0	70.67
52	無	HNO <sub>3</sub> 14.286	NiCl <sub>4</sub> 0.135	無	MSA 102	83.58	118.47
53	HCl 0.30	無	TMACl 0.150	TMANO <sub>3</sub> 10.79	MSA 179.37 PTSA 6.051	3.34	59.34
54	HBr 0.222	HNO <sub>3</sub> 7.143			MSA 186.58 PTSA 6.051		60.12
55	HCl 0.054	無	無	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 19.05	MSA 180.91		54.27
56	HCl 0.27	HNO <sub>3</sub> 7.143			ESA 134.68	57.91	60
57	HCl 2.7	HNO <sub>3</sub> 7.143			PTSA 190.16		66.59
58	HCl 0.27	HNO <sub>3</sub> 7.143			TFMSA 132.59	60	62.31
59	HCl 0.27	HNO <sub>3</sub> 7.143			MSA 186.58 NSA 6.051		58.76
60	HCl 0.27	(NO)BF <sub>4</sub> 9.27			MSA 183.46 (100%)	7	7.17

註：氫氯酸(HCl)係37%氫氯酸溶液；氫溴酸(HBr)係48%酸溶液；硝酸(HNO<sub>3</sub>)係70%硝酸溶液；MSA係甲烷磺酸，除非其它表示，其係70%甲烷磺酸溶液；PTSA係67%對-甲苯磺酸水溶液；ESA係乙烷磺酸淨料；TFMSA係含有三氟甲烷磺酸之淨液體；NSA係2-萘磺酸單水合物；TMACl係四甲基氯化銨無水固體；TMANO<sub>3</sub>係四甲基硝酸銨無水固體；NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>係硝酸銨無水固體。N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl係甲基銨氯化氫固體；NiCl<sub>4</sub>係鎳四氯化物固體。此外，此表中每一組份之量係指添加至組成物之組份的量，而非組分內之活性成份的量。例如，範例57中之2.7克HCl係指2.7克之37%氫氯酸溶液，而非2.7克之純HCl。

配製物係使用一般程序 2-4測試。配製物被預期具有高NiPt蝕刻速率，低的鋁蝕刻速率，及未經摻雜、p-摻雜，及n-摻雜之NiPt矽化物之最小至可接受程度之氧化。

由於本揭露內容之組成物之反應性質，配製可於使用時混合在一起且於其後加熱產生最終蝕刻組成物之二組份的方法係較佳。此將組成物分開之型式被實施係用以將反應性之氯化物及硝酸鹽組份分開，以改良蝕刻溶液之擱置及貯存期限。依最終配製物而定，此分開成於以預定比例混合時產生最終配製物之二混合物可以各種方式完成。

二範例係顯示於下。

### 範例61：FE18

#### FE18最終配製物

組份 [重量%]	FE18
氫氯酸	0.05%
硝酸	2.5 %
甲烷磺酸	67.41%
水	30.04%
總量 [重量%]	100.00%

#### 範例61之二組份混合方法

FE18; 1:1 重量混合 A:B	組份 A	組份 B
HCl	0.100%	0.000%
HNO <sub>3</sub>	0.000%	5.000%
MSA	69.811%	65.000%
水	30.089%	30.000%

### 範例62：FE27

#### FE-27最終配製物

組份 [重量%]	FE27
氫氯酸	0.05%
硝酸	2.5 %
甲烷磺酸	65.287%
對-甲苯磺酸	2.00%
水	30.16%
總量 [重量%]	100.00%

範例62之二組份混合方法

FE-27; 1:1 重 量混合 A:B	組份 A	組份 B
HCl	0.100%	0.000%
HNO <sub>3</sub>	0.000%	5.000%
MSA	69.811%	60.760%
對-甲苯磺酸	0.00%	4.00%
水	30.089%	30.240%

範例63及64

蝕刻配製物對Au及Pd之評估

Si基材上之Au膜(範例63)及Si基材上之Pd膜(範例64)

係依據一般程序2之程序使用配製物FE15蝕刻。當藉由配製物FE15蝕刻時，Au及Pd膜被預期展現高蝕刻速率。

雖然本揭露內容於此處已參考其特別實施例作說明，但需瞭解變化、修改及改變可於未偏離此處揭露之本發明技術思想之精神及範圍下進行。因此，係意欲包含落於所附申請專利範圍之精神及範圍內之此等變化、修改及改變。

**【圖式簡單說明】**

第1圖係移除TiN保護蓋及其後使用本揭露內容所述之蝕刻組成物蝕刻NiPt前之一部份完全的裝置之代表例示。

**【主要元件符號說明】**

(無)

## 七、申請專利範圍：

105年5月4日修正  
專利(本)

### 1. 一種蝕刻組成物，包含：

至少一磺酸，該至少一磺酸係該組成物之從約 25 重量 %

至約 95 重量 %；

至少一含有鹵化物陰離子之化合物，該鹵化物陰離子係氯離子或溴離子，且該鹵化物陰離子係該組成物之從約 0.01 重量 % 至約 0.5 重量 %；

至少一含有硝酸鹽或亞硝酸基離子之化合物，該硝酸鹽或亞硝酸基離子係該組成物之從約 0.1 重量 % 至約 20 重量 %；以及

至少約 3 重量 % 之水。

### 2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中，該至少一磺酸包含具化學式(1)之化合物：



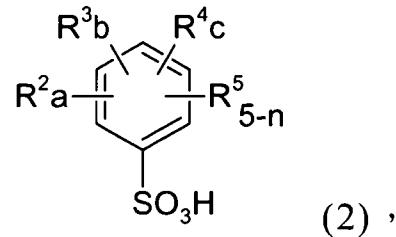
其中， $R^1$  係經取代或未經取代之  $C_1-C_{12}$  線性或分支之烷基、經取代或未經取代之  $C_3-C_{12}$  環烷基、 $C_1-C_{12}$  線性或分支之氟烷基醚，或  $C_3-C_{12}$  環狀氟烷基醚。

### 3. 如申請專利範圍第 2 項之組成物，其中， $R^1$ 係 $C_1-C_{12}$ 線性或分支之烷基或 $C_3-C_{12}$ 環狀烷基，每一者係選擇性以鹵素、 $C_1-C_4$ 烷基、磺酸，或選擇性以 $C_1-C_4$ 烷基或羥基取代之苯基取代。

### 4. 如申請專利範圍第 3 項之組成物，其中，該至少一磺酸係甲烷磺酸。

### 5. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中，該至少一磺酸

包含具化學式(2)之化合物：



其中，

$\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ ，及 $\text{R}^4$ 之每一者獨立地係 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ 線性或分支之烷基、 $\text{C}_3\text{-}\text{C}_{12}$ 環烷基、F、Cl、Br、OH、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_3\text{H}$ ，或 $\text{CO}_2\text{H}$ ；

$\text{R}^5$ 係H；且

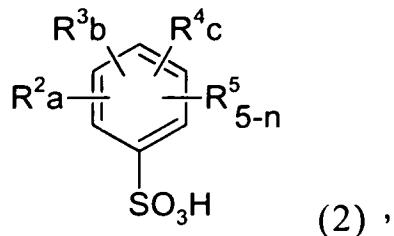
a、b、c，及n之每一者獨立地係0、1、2，或3，但a、b，及c之總和係n。

6. 如申請專利範圍第5項之組成物，其中， $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ ，及 $\text{R}^4$ 每一者獨立地係 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_2$ 烷基、Cl、 $\text{NO}_2$ 、OH、F，或 $\text{CO}_2\text{H}$ ；且n係0或1。
7. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該至少一磺酸包含選擇性以 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ 線性或分支之烷基或 $\text{SO}_3\text{H}$ 取代之萘磺酸。
8. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該組成物包含一第一磺酸及一第二磺酸。
9. 如申請專利範圍第8項之組成物，其中，該第一磺酸包含具化學式(1)之化合物：



其中， $\text{R}^1$ 係未經取代之 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 線性或分支之烷基。

10. 如申請專利範圍第 8 項之組成物，其中，該第二磺酸包含具化學式(2)之化合物：



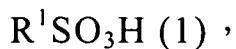
其中，

$\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ ，及  $\text{R}^4$  之每一者獨立地係  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$  線性或分支之烷基、 $\text{C}_3\text{-}\text{C}_{12}$  環烷基、 $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ ，或  $\text{Br}$ ；

$\text{R}^5$  係  $\text{H}$ ；且

$\text{a}$ 、 $\text{b}$ 、 $\text{c}$ ，及  $n$  之每一者獨立地係  $0$ 、 $1$ 、 $2$ ，或  $3$ ，但  $\text{a}$ 、 $\text{b}$ ，及  $\text{c}$  之總和係  $n$ 。

11. 如申請專利範圍第 8 項之組成物，其中，該第二磺酸包含具化學式(1)之化合物：



其中， $\text{R}^1$  係經取代或未經取代之  $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{12}$  線性或分支之烷基、經取代或未經取代之  $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{12}$  環烷基、 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$  線性或分支之全氟烷基、 $\text{C}_3\text{-}\text{C}_{12}$  環狀全氟烷基、 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$  線性或分支之氟烷基醚、 $\text{C}_3\text{-}\text{C}_{12}$  環狀氟烷基醚，或經取代或未經取代之  $\text{C}_7\text{-}\text{C}_{12}$  脂環基團。

12. 如申請專利範圍第 8 項之組成物，其中，該第二磺酸包含選擇性以  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$  線性或分支之烷基或  $\text{SO}_3\text{H}$  取代之萘磺酸。

13. 如申請專利範圍第 1-12 項中任一項之組成物，其中，該

組成物包含從 60 重量 % 至約 95 重量 % 之該至少一礦酸。

14. 如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之組成物，其中，該至少一含有鹵化物離子之化合物包含氯化氫、溴化氫、氯化銨、溴化銨、四級銨氯化物、四級銨溴化物、胺氫氯化物(amine hydrochloride)、胺氫溴化物(amine hydrobromide)、以氮為主之芳香族及假芳香族氫氯化物(nitrogen based aromatic and pseudoaromatic hydrochloride)、以氮為主之芳香族及假芳香族氫溴化物(nitrogen based aromatic and pseudoaromatic hydrobromide)、氯化鑄、溴化鑄、金屬氯化物，或金屬溴化物。
15. 如申請專利範圍第 14 項之組成物，其中，該至少一含有鹵化物離子之化合物包含氯化氫、氯化銨、溴化銨，或四級銨氯化物。
16. 如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之組成物，其中，該組成物包含從約 0.01 重量 % 至約 0.3 重量 % 之該鹵化物陰離子。
17. 如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之組成物，其中，該至少一含有硝酸鹽或亞硝酸基離子之化合物包含硝酸、硝酸銨、四級銨硝酸鹽、經取代之硝酸銨、與硝酸之以氮為主之芳香族及假芳香族反應產物、硝酸鑄、金屬硝酸鹽、亞硝酸基氯化物、亞硝酸基溴化物、亞硝酸基氟化物、亞硝酸基四氟硼酸鹽，或亞硝酸基氫硫酸鹽。
18. 如申請專利範圍第 17 項之組成物，其中，該至少一含有

硝酸鹽或亞硝酸基離子之化合物包含硝酸。

19. 如申請專利範圍第1至12項中任一項之組成物，其中，該組成物包含從約0.5重量%至約10重量%之該硝酸鹽或亞硝酸基離子。
20. 如申請專利範圍第1至12項中任一項之組成物，其中，該組成物包含從約3重量%至約40重量%之水。
21. 如申請專利範圍第1至12項中任一項之組成物，其中，該組成物具有至多約2之pH。
22. 如申請專利範圍第1至12項中任一項之組成物，其中，該組成物包含從60重量%至約90重量%之該至少一礦酸，從約0.01重量%至約0.3重量%之該鹵化物陰離子，以及從約0.5重量%至約10重量%之該硝酸鹽或亞硝酸基離子。
23. 如申請專利範圍第22項之組成物，其中，該組成物包含從65重量%至約90重量%之該至少一礦酸，從約0.01重量%至約0.2重量%之該鹵化物陰離子，以及從約0.5重量%至約5重量%之該硝酸鹽或亞硝酸基離子。
24. 如申請專利範圍第1至12項中任一項之組成物，其中，該組成物不包括安定劑。
25. 一種方法，包含：  
以如申請專利範圍第1-24項中任一項之組成物蝕刻於一半導體基材上之一金屬膜；以及  
以一沖洗溶劑沖洗經蝕刻之金屬膜。
26. 如申請專利範圍第25項之方法，其中，該金屬膜係部份

曝露於該組成物。

27. 如申請專利範圍第25項之方法，其中，該金屬膜係完全曝露於該組成物。
28. 如申請專利範圍第25-27項中任一項之方法，其中，該金屬膜包含Pt、Au、Pd、Ir、Ni、Mo、Rh、Re、鑑系金屬，或其等之合金。
29. 如申請專利範圍第28項之方法，其中，該金屬膜包含Ni或Pt及Ni之合金。
30. 如申請專利範圍第25-27項中任一項之方法，其中，該沖洗溶劑包含水。
31. 一種用於製備如請求項1至12中任一項之組成物的套組，包含：  
於一第一容器內之至少一礦酸；  
於一第二容器內之至少一含有鹵化物離子之化合物，該鹵化物陰離子係氯離子或溴離子；以及  
於一第三容器內之至少一含有硝酸鹽或亞硝酸基離子之化合物；  
其中，該第二容器係與該第三容器不同。
32. 如申請專利範圍第31項之套組，其中，該第一容器係與該第二或第三容器相同。
33. 如申請專利範圍第31項之套組，其中，該第一容器係與該第二及第三容器不同。