



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 18 468 T2** 2007.11.15

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 404 797 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 18 468.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/21375**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 761 045.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/006598**

(86) PCT-Anmeldetag: **08.07.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **23.01.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.04.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **28.02.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.11.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C11D 7/32** (2006.01)

C11D 7/50 (2006.01)

G03F 7/42 (2006.01)

H01L 21/306 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

304036 P 09.07.2001 US

(73) Patentinhaber:

Mallinckrodt Baker, Inc., St. Louis, Mo., US

(74) Vertreter:

**WINTER, BRANDL, FÜRNISS, HÜBNER, RÖSS,
KAISER, POLTE, Partnerschaft, 85354 Freising**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR**

(72) Erfinder:

**HSU, Chien-Pin Sherman, Basking Ridge, NJ
07920, US**

(54) Bezeichnung: **AMMONIAK-FREIE ZUSAMMENSETZUNGEN MIT VERBESSERTER SUBSTRAT-KOMPATIBILITÄT ZUM REINIGEN VON MIKROELEKTRONISCHEN SUBSTRATEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft amoniakfreie Reinigungsmittel zum Reinigen von mikroelektronischen Substraten und insbesondere solche Reinigungsmittel, die nützlich sind für und verbesserte Verträglichkeit haben mit mikroelektronischen Substraten, die gekennzeichnet sind durch empfindliche Nieder- κ - und Hoch- κ -Dielektrika und Kupfermetallisierung. Die Erfindung betrifft auch die Verwendung solcher Reinigungsmittel zum Strippen von Photowiderständen, zum Reinigen von Restständen von plasmaerzeugten organischen, organometallischen und anorganischen Verbindungen und zum Reinigen von Rückständen von Planarisierungsverfahren, wie z. B. chemisch-mechanisch. Polieren (CMP), sowie auch als Zusatz in Planarisierungsschlammrückständen.

[0002] Viele Photoresist-Stripper und Rückstandsentserfer wurden für die Verwendung auf mikroelektronischem Gebiet vorgeschlagen als Reiniger für das in Laufrichtung untere oder hintere Ende der Herstellungslinie. WO 98/16330 beschreibt ein Reinigungsmittel für Halbleiter-Wafer, das TMAH und Diethylenglycol enthält. US 6,225,030 offenbart eine Stripper-Zusammensetzung, die TMAH und Glycerin enthält. WO 94/05766 offenbart ein Reinigungsmittel für gedruckte Leiterplatten, das TMAH und Ethanolamin enthält. US 5,563,119 offenbart eine Stripper-Zusammensetzung, die TMAH, Triethanolamin und Monoethanolamin enthält. WO 01/40425 offenbart ein Nach-CMP-Reinigungsmittel, das TMAH und Monoethanolamin enthält. EP 678571 beschreibt ein Reinigungsmittel für mikroelektronische Substrate, das TMAH und 1-Amino-2-Propanol enthält. JP 11173475 offenbart ein Photoresist-Strippermittel, das Tetaalkylamonium-Hydroxid und Monoalkanolamin oder Dialkanolamin enthält. Bei dem Herstellungsprozess wird ein dünner Photoresist-Film auf einer Wafer-Unterlage niedergeschlagen und dann wird auf dünnem Film ein Schaltungsentwurf abgebildet. Nach dem Aushärten wird der nicht polarisierte Resist mit einem Photoresist-Entwickler entfernt. Das entstandene Bild wird dann auf das Unterlagenmaterial, das im Allgemeinen ein Dielektrikum oder Metall ist, mittels reaktiven Plasmaätzgasen oder chemischen Ätzlösungen übertragen. Die Ätzgase oder chemischen Ätzlösungen greifen die von Photoresist nicht geschützte Fläche auf dem Substrat an. Als Ergebnis des Plasmaätzverfahrens werden Photoresist, Ätzgas und Nebenprodukte des geätzten Materials als Rückstände um die oder auf der Seitenwand der geätzten Öffnungen auf dem Substrat abgelagert.

[0003] Zusätzlich nach Beendigung des Ätzschrittes muss die Resistmaske von der geschützten Fläche des Wafers entfernt werden, so dass die End-Nacharbeit stattfinden kann. Dies kann in einem Plasmaveraschungsschritt unter Verwendung von geeignetem Plasma, Veraschungsgasen oder nass-chemischen Strippern durchgeführt werden. Das Finden einer geeigneten Reinigungszusammensetzung zur Entfernung dieses Resistmaskenmaterials ohne Schädigung, z. B. Korrodieren, Auflösen oder Abstumpfen oder Mattierung des Metallschaltkreises hat sich auch als schwierig erwiesen.

[0004] Nachdem sich das Niveau der der mikroelektronischen Fabrikationsintegration erhöht hat und die Dimensionen von mikroelektronischen Bildvorrichtungen verringert haben, wurde es zunehmend im Stand der Technik üblich, Kupfermetallisierungen bei Nieder- κ - und Hoch- κ -Dielektrika zu verwenden. Diese Materialien stellten zusätzliche Herausforderungen an das Finden annehmbarer Reinigungsmittel dar. Viele Prozesstechnologiezusammensetzungen, die früher für "traditionelle" oder "konventionelle" Halbleitervorrichtungen entwickelt wurden, welche Al/SiO₂ oder Al(Cu)/SiO₂-Strukturen enthalten, können bei kupfermetallisierten Nieder- κ - oder hoch- κ -dielektrischen Strukturen nicht verwendet werden. Zum Beispiel wurden Stripper oder Rückstandsentsfernungsmittel auf Basis von Hydroxylamin erfolgreich zum Reinigen von Geräten mit Al-Metallisierungen verwendet, sind jedoch praktisch ungeeignet für solche mit Kupfermetallisierungen. In gleicher Weise sind viele kupfermetallisierte Nieder- κ -Stripper nicht geeignet für Al-metallisierte Vorrichtungen, bevor nicht beträchtliche Anpassungen bei den Zusammensetzungen gemacht werden.

[0005] Die Entfernung dieser Ätz- und/oder Veraschungsrückstände nach dem Ätz- und/oder Veraschungsprozess hat sich als problematisch herausgestellt. Unvollständige Entfernung oder Neutralisierung dieser Rückstände kann die Adsorption von Feuchtigkeit und die Bildung von unerwünschten Materialien zur Folge haben, die Korrosion der Metallstrukturen verursachen können. Die Leitungsmaterialien werden durch die unerwünschten Materialien korrodiert und ergeben Unterbrechungen in der Schaltungsverdrahtung und unerwünschte Erhöhungen im elektrischen Widerstand.

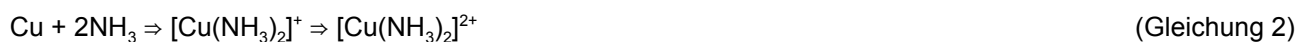
[0006] Die üblichen Endstufenreiniger besitzen einen weiten Bereich der Verträglichkeit mit bestimmten empfindlichen Dielektrika und Metallisierungen, der von vollständig unakzeptierbar bis eben noch zufriedenstellend reicht. Viele übliche Stripper oder Rückstandsreiniger sind für verbesserte Verbindungsmaterialien, wie z. B. poröse und Nieder- κ -Dielektrika und Kupfermetallisierungen nicht akzeptabel. Weiterhin sind die verwendeten typischen alkalischen Reinigungslöser übermäßig aggressiv gegen poröse und Nieder- κ - und Hoch- κ -Dielektri-

ka und/oder Kupfermetallisierungen. Weiterhin enthalten von diesen alkalischen Reinigungsmitteln viele organische Lösungsmittel, die nur schlechte Produktbeständigkeit aufweisen, besonders bei hohen pH-Bereichen und bei höheren Prozesstemperaturen.

[0007] Es besteht deshalb ein Bedarf an mikroelektronischen Reinigungsmitteln, die für Endreinigungsverfahren geeignet sind, die wirksame Reiniger sind und zum Strippen von Photoresisten, zum Reinigen von Rückständen von organischen, organometallischen und anorganischen Materialien, die im Plasmaverfahren erzeugt wurden und zum Reinigen von Rückständen von Planarisierungsverfahrensstufen, wie z. B. chemischem und mechanischem Polieren geeignet sind.

[0008] Diese Erfindung betrifft Zusammensetzungen, die beim Strippen von Photoresisten, beim Herstellen/Reinigen von Halbleiteroberflächen und Strukturen mit guter Verträglichkeit mit verbesserten Verbindungsmaterialien, wie z. B. porösen und Nieder- κ - und Hoch- κ -Dielektrika und Kupfermetallisierungen geeignet sind.

[0009] Es wurde festgestellt, dass Ammoniak (NH_3) und von Ammoniak abgeleitete Basen, wie z. B. Ammoniumhydroxid und andere Salze (NH_4X , $\text{X} = \text{OH}$, Karbonat, usw.), Metalle wie z. B. Kupfer durch Komplexbildung auflösen/korrodieren können. Deshalb sind sie schlechte Wahl bei der Verwendung in Halbleiterreinigungsformulierungen, wenn Verträglichkeit mit Nieder- κ -Dielektrika (d. h. ein κ -Wert von 3 oder weniger) oder Hoch- κ -Dielektrika (d. h. ein κ -Wert von 20 oder größer) und Kupfermetallisierungen benötigt werden. Diese Verbindungen können durch Gleichgewichtsprozess Ammoniak bilden. Ammoniak kann mit Metallen, wie z. B. Kupfer, Komplexe bilden und zu Metallkorrosion/-auflösung führen, wie in den folgenden Gleichungen dargestellt wird.



[0010] Daher können Ammoniumhydroxid und Ammonium-Salze nukleophiles und metallätzendes Ammoniak (NH_3) durch das in Gleichung 1 beschriebene Gleichgewichtsverfahren bilden, besonders, wenn andere Basen, wie z. B. Amine und Alkanolamine zugegeben werden. In Anwesenheit von Sauerstoff können Metalle, wie z. B. Kupfer, durch Komplexbildung mit Ammoniak aufgelöst/korrodiert werden, wie in Gleichung 2 beschrieben. Solche Komplexbildung kann ferner das Gleichgewicht (Gleichung 1) nach rechts verschieben und mehr Ammoniak ergeben, was höherer Metallauflösung/Korrosion führt.

[0011] Allgemein verschlechtern sich empfindliche Niedrig- κ -Dielektrika beträchtlich bei alkalischen Bedingungen. Auch zeigen Ammoniak und von Ammoniak abgeleitete Basen schlechte Verträglichkeit mit empfindlichen Dielektrika, wie z. B. Wasserstoff-Silsesquioxan (HSQ) und Methyl-Silsesquioxan (MSQ). Auch diese können Ammoniak und/oder andere Nukleophile ergeben und so zur Reaktion/Verschlechterung von empfindlichen Dielektrika führen.

[0012] Es wurde festgestellt, dass nicht-ammoniak erzeugende stark basische alkalische Reinigungsmittel, die nicht nukleophile, positiv geladene Gegenionen (wie z. B. Tetraalkylammonium) in Lösungsmitteln enthalten, die wenigstens einen korrosionshindernden Rest oder Komponente enthalten, die wenigstens zwei Plätze zur Komplexbildung mit Metallen haben und wenigstens ein anderes organisches Kosolvens aus der Gruppe Dimethylsulfoxid, Sulfolan und Dimethylpiperidon, stark verbesserte Verträglichkeit mit empfindlichen porösen oder Niedrig- κ -Dielektrika und/oder Kupfermetallisierung aufweisen. Die bevorzugten Lösungsmittel-Matrizes sind gegen starke alkalische Bedingungen beständig aufgrund von sterischen Hinderungseffekten und/oder geringer oder keiner Reaktivität bei nukleophilen Reaktionen (in Hinsicht auf Nukleophile wie z. B. Hydroxidionen). Die verbesserte dielektrische Verträglichkeit wird teilweise durch das Fehlen von unerwünschten Nukleophilen in den Zusammensetzungen erreicht. Gute Verträglichkeit mit Kupfermetallisierung wird durch selektive Verwendung von bestimmten kupferverträglichen oder "korrosionshindernden" Lösungsmitteln erreicht. Diese Komponenten können zu halbwässrigen bis praktisch nicht-wässrigen (auf organischen Lösungsmitteln basierenden) Reinigungslösungen oder Aufschlämmungen formuliert werden.

[0013] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel enthalten von etwa 0,05 bis etwa 30 Gew.-% der nicht Ammoniak erzeugenden starken Base; von etwa 0,5 bis etwa 99,95 Gew.-% der korrosionshindernden Lösungsmittelkomponente, die wenigstens 2 Plätze zur Komplexbildung mit Metallen besitzt; bis zu 95,45 Gew.-% von wenigstens einem anderen organischen Co-Solvens aus der Gruppe Dimethylsulfoxid, Sulfolan und Dimethylpiperidon; etwa 0 bis 40 Gew.-% sterisch gehinderte Amine, Alkanolamine oder Hydroxylamine; etwa 0 bis 40 Gew.-% organische oder anorganische Säuren; etwa 0 bis 40 Gew.-% Metallkorrosion verhindernde Verbindungen.

dungen, wie z. B. Benzotriazol, Catechol usw.; etwa 0 bis 5 Gew.-% oberflächenaktives Mittel, etwa 0 bis 10 Gew.-% Silikate, etwa 0 bis 5 Gew.-% Chelatbildner, etwa 0 bis 10 Gew.-% Fluoridverbindungen und Wasser.

[0014] Das neue Endstufenreinigungsmittel gemäß der vorliegenden Erfindung enthält eine oder mehrere von irgendwelchen nicht Amoniak erzeugenden starken Basen, die nicht Nukleophile, pulsiv geladene Gegenionen enthalten, und ein oder mehrere geeignete Lösungsmittel, das oder die unter starken alkalischen Bedingungen stabil ist (sind) und einen Metallkorrosion hindernden Arm in der Lösungsmittelverbindung enthält (enthalten). Unter den geeigneten, nicht Amoniak erzeugenden starken Basen, die nicht nukleophile, positiv geladene Gegenionen enthalten und zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln geeignet sind, können Tetraalkylamonium-Hydroxide oder Salze der Formel $[(R)_4N^+]_p[X^-]_q$, genannt werden, wobei jedes R unabhängig ein substituiertes oder nicht substituiertes Alkyl, vorzugsweise Alkyl mit 1 bis 22, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ($R \neq H$) ist; und X = OH oder ein geeignetes Salzanion, wie z. B. Carbonat oder ähnliches ist; p und q gleich sind und ganze Zahlen von 1 bis 3 sind. Geeignete starke Basen umfassen auch KOH und NaOH. Reinigungsmittel, die die nicht Amoniak erzeugende starke Basen enthalten, welche nicht nukleophile, positiv geladene Gegenionen enthalten, zeigen stark verbesserte Verträglichkeit mit porösen und Niedrig- κ -Dielektrika und Kupfermetallisierung. Amoniakfreie Tetraalkylamonium-Hydroxide (TAAH) sind sehr starke Basen, es wurde jedoch festgestellt, dass sie überraschend verbesserte Verträglichkeit mit porösen und Niedrig- κ -Dielektrika aufweisen, verglichen mit Reinigungsmitteln mit Amoniumhydroxid. Besonders bevorzugt sind Tetramethylamoniumhydroxid, Tetrabutylamoniumhydroxid und Cholinhydroxid.

[0015] Während frühere Versuche zur Kontrolle oder Verhinderung von Metallkorrosion sorgfältige Kontrolle von pH und/oder die Verwendung von korrosionshindernden Verbindungen, wie z. B. Benzotriazol (BT) bei relativ niedrigen Konzentrationen von < 2 Gew.-% einschlossen, wurde festgestellt, dass unerwartete beträchtliche Verbesserung bei der Kontrolle von Kupfermetallkorrosion mit den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln bewirkt werden kann, wenn ein oder mehrere "korrosionshindernde Lösungsmittel", d. h. eine Lösungsmittelverbindung, die wenigstens zwei Plätze der Komplexbildung mit Metall besitzt, verwendet wird.

[0016] Als solche korrosionshindernde Lösungsmittel werden Verbindungen bevorzugt, die zwei oder mehrere Plätze besitzen, die mit einem Metall einen Komplex bilden und eine der folgenden allgemeinen Formeln besitzen: $W-(CR_1R_2)_{n1}-X[(CR_1R_2)_{n2}-Y]_x$ oder $T[(CR_3R_4)_m-Z]_y$ wobei W und Y jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus =O, -OR, O-C(O)-R, -C(O)-, -C(O)-R, -S, -S(O)-R, -SR, -S-C(O)-R, -S(O)₂-R, -S(O)₂, -N, -NH-R, -NR₁R₂, -N-C(O)-R, -NR₁-C(O)-R₂, -P(O), -P(O)-OR und -P(O)-(OR)₂; X Alkylen, Zyκλοalkylen oder Zyκλοalkylen mit einem oder mehreren Heteroatomen ausgewählt aus O, S, N und P-Atomen ist, und Arylen oder Arylen enthaltend ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus O, S, N und P-Atomen; R, R₁, R₂ jeweils unabhängig voneinander aus Wasserstoff, Alkyl, Zyκλοalkyl oder Zyκλοalkyl mit einem oder mehreren Heteroatomen ausgewählt aus O, S, N und P-Atomen und Aryl oder Aryl enthaltend ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus O, S, N und P-Atomen ist; n₁ und n₂ jeweils unabhängig eine ganze Zahl von 0 bis 6 sind; und z eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, wenn X Alkylen, Zyκλοalkylen oder Arylen ist; und z eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist, wenn X enthaltend ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus O, S, N und P-Atomen, oder Arylen, enthaltend ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus O, S, N und P-Atomen sind; T aus -O, -S, -N und -P ausgewählt ist; Z aus Wasserstoff, -OR₅, -N(R₅)₂ und -SR₅ ausgewählt ist; jeweils R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Wasserstoff, Alkyl, Zyκλοalkyl oder Zyκλοalkyl mit einem oder mehreren Heteroatomen ausgewählt aus O, S, N und P-Atomen, und Aryl oder Aryl enthaltend ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus O, S, N und P-Atomen ist; m eine ganze Zahl von 0 bis 6 und y eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

[0017] In den oben gegebenen Definitionen haben Alkyl und Alkylen vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatome, Zyκλοalkyl und Zyκλοalkylen enthaltend vorzugsweise 3 bis 6 Kohlenstoffatome, und Aryl und Arylen enthaltend vorzugsweise etwa 3 bis 14 Kohlenstoffatome, insbesondere etwa 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Alkyl ist vorzugsweise Methyl, Ethyl oder Propyl; Alkylen ist vorzugsweise Methylen, Ethylen oder Propylen; Aryl ist vorzugsweise Phenyl, Arylen ist vorzugsweise Phenylen; heterosubstituiertes Zyκλοalkyl ist vorzugsweise Dioxyl, Morpholinyl und Pyrrolidinyl; und heterosubstituiertes Aryl ist vorzugsweise Pyridinyl.

[0018] Einige geeignete Beispiele für solche korrosionshemmenden Lösungsmittel umfassen z. B., ohne hierauf beschränkt zu sein, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Glycerin, Diethylenglycoldimethylether, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin, 1-(2-Hydroxyethyl)-2-pyrrolidinon, 4-(2-Hydroxyethyl)morpholin, 2-(Methylamino)ethanol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 1-Amino-2-propanol, 2-(2-Aminoethoxy)-ethanol, N-(2-Hydroxyethyl)-acetamid, N-(2-Hydroxyethyl)-succinimid und 3-(Diethylamino)-1,2-propandiol.

[0019] Die Reinigungsmittel der vorliegenden Erfindung, die die nicht Amoniak erzeugenden starken Basen enthalten, können zu wässrigen, halb wässrigen Zusammensetzungen oder Zusammensetzung auf Basis von organischen Lösungsmitteln formuliert werden. Die nicht Amoniak erzeugenden, starken Basen enthaltenden nicht nukleophilen, positiv geladenen Gegenionen werden mit korrosionshindernden Lösungsmitteln in Kombination mit einem oder mehreren polaren organischen Lösungsmitteln, die gegen starke Basen beständig sind und nicht ungehinderte Nukleophile enthalten, ausgewählt aus Dimethylsulfoxid (DMSO), Sulfolan (SFL), und Dimethylpiperidon verwendet. Die Reinigungsmittel können auch optional organische oder anorganische Säuren, vorzugsweise schwache organische oder anorganische Säuren, gehinderte Amine, gehinderte Alkanolamine und gehinderte Hydroxylamine enthalten. Die Reinigungsmittel können auch andere Metallkorrosionsinhibitoren, wie z. B. Benzotriazol, und Arylverbindungen mit 2 oder mehr OH- oder OR-Gruppen, in denen R Alkyl oder Aryl ist, enthalten, wie z. B. Katechin, Pyrogallol, Resorcin usw. Die Reinigungsmittel können auch irgendwelche geeignete oberflächenaktive Mittel enthalten, wie z. B. Dimethylhexynol (Surfynol-61), ethoxyliertes Tetramethyldecynediol (Surfynol-465), Polytetrafluoroethylen-cetoxypopylbetain (Zonyl FSK), (Zonyl FSH) usw.

[0020] Jedes geeignete metallfreie Silikat kann in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Die Silikate sind vorzugsweise quaternäre Amoniumsilikate wie z. B. Tetraalkylamoniumsilikat (Hydroxy- und Alkoxy-enthaltende Alkylgruppen mit im Allgemeinen 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkyl- oder Oxy-Gruppe). Die am meisten bevorzugte metallionenfreie Silikatkomponente ist Tetramethylamoniumsilikat. Andere geeignete metallionenfreie Silikatausgangsstoffe für diese Erfindung können in-situ durch Auflösen irgendeines oder mehrerer der folgenden Materialien in dem stark alkalischen Reinigungsmittel erzeugt werden. Geeignete metallionenfreie Materialien, die zur Erzeugung von Silikaten in dem Reinigungsmittel brauchbar sind, sind feste Silikonwafer, Kieselsäure, kolloidale Silika, pyrogene Kieselsäure oder jede andere geeignete Form von Silicium oder Siliciumoxid. Metallsilikate wie z. B. Natriummetasilicat können verwendet werden, werden aber aufgrund ihrer zerstörenden Wirkung von Metallkontamination auf integrierte Schaltkreise nicht empfohlen. Die Silikate können in der Zusammensetzung in einer Menge von etwa 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 5 Gew.-% vorliegen.

[0021] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch mit geeigneten Metallchelatbildnern formuliert werden, um die Kapazität der Formulierung, Metalle in Lösung zu halten, zu erhöhen und die Auflösung von Metallresten auf dem Wafersubstrat zu verstärken. Das chelatbildende Mittel ist im allgemeinen in den Zusammensetzungen in einer Menge von etwa 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise einer Menge von etwa 0,1 bis 2 Gew.-% anwesend. Typische Beispiele für Chelatbildner, die für diesen Zweck geeignet sind, sind die folgenden organischen Säuren und ihre Isomeren und Salze: (Ethyldinitrilo)tetraessigsäure (EDTA), Butylendiamin-Tetraessigsäure, (1,2-Zyklohexylendinitrilo)tetraessigsäure (CyDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DETPA), Ethylendiamintetrapropionsäure, (Hydroxyethyl)ethylendiamintriessigsäure (HEDTA), N,N,N',N'-Ethyldiamintetra-(methylenphosphon)säure (EDTMP), Triethylentetraminhexaessigsäure (TTHA), 1,3-Diamin-2-hydroxypropan-N,N,N',N'-tetraessigsäure (DHPTA), Methyliminodiessigsäure, Propylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure (NTA), Zitronensäure, Weinsäure, Glukonsäure, Saccharinsäure, Glycerinsäure, Oxalsäure, Phthalsäure, Maleinsäure, Mandelsäure, Malonsäure, Milchsäure, Salicylsäure, Catechin, Gallussäure, Propylgallat, Pyrogallol, 8-Hydroxychinolin und Zystein. Bevorzugte Chelatbildner sind Aminocarbonsäuren, wie EDTA, CyDTA und Aminophosphonsäuren wie EDTMP.

[0022] Die Reinigungsmittel können optional auch Fluoridverbindungen in Reinigungsmitteln, wie z. B. Tetramethylammoniumfluorid, Tetrabutylammoniumfluorid und Ammoniumfluorid enthalten. Zu anderen geeigneten Fluoriden gehören z. B. Fluoroborate, Tetrabutylammoniumfluoroborate, Aluminiumhexafluoride, Antimonfluoride usw. Die Fluorid-Komponenten sind in Mengen von etwa 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,1 bis 5 Gew.-% anwesend.

[0023] Daher kann ein weiterer Bereich von pH und Temperaturen bei der Verarbeitung/dem Betrieb verwendet werden zum wirksamen Entfernen und Reinigen von Photoresisten, Nach-plasma-Ätz-/Veraschrückständen, lichtabsorbierenden verbrauchenden Materialien und Anti-Reflektionsbeschichtungen (ARC). Es wurde auch gefunden, dass einige Formulierungen dieses Typs besonders wirksam sind zur Reinigung sehr schwieriger Proben, die Tantal in ihrer Struktur enthalten, wie z. B. Tantal (Ta) oder Tantal-Nitridsperrschichten und Tantaloxid.

[0024] In den folgenden Teilen dieser Anmeldung werden die folgenden Abkürzungen zur Bezeichnung der angegebenen Komponenten verwendet.

HEP	= 1-(2-Hydroxyethyl)-2-pyrrolidinon
TMAH	= 25% Tetramethylamoniumhydroxid
BT	= Benzotriazol
DMSO	= Dimethylsulfoxid
TEA	= Triethanolamin
DyDTA	= trans-1,2-Zyklohexandiamintetraessigsäure
SFL	= Sulfolan
EG	= Ethylenglycol
CAT	= Catechin
EDTMP	= Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure)
DMPD	= Dimethylpiperidon
TMAF	= 25% Tetramethylamoniumfluorid
BSA	= Benzolsulfonsäure
TMAS	= 10% Tetramethylamoniumsilikat

[0025] Beispiele für diese Typen von Formulierungen werden in folgenden Tabellen 1A, 1B und 1C angegeben, in denen die Mengen der Komponenten in Gewichtsteilen angegeben sind.

Tabelle 1A

Zusammensetzungen

Bestandteil	A	B	C	D	E	F	G	H
HEP	90							90
H ₂ O		7	8	32	16	12		8
TMAH	10.8	15	16	16	16	24	10	2.7
BT	0.11							0.11
DMSO		16						
TEA		16	16	16		24	10	
CyDTA			0.2	0.2		0.3		
SFL			16	16	24	24	40	
EG								
CAT								
EDTMP								
DMPD								

Tabelle 1B

Zusammensetzungen

Bestandteil	I	J	K	L
HEP				
H ₂ O	54	54	32	32
TMAH	45	36	4	16
BT				
DMSO				
TEA	36	36	16	15
CyDTA			0.4	
SFL				
EG	54	54	48	
CAT			6	
EDTMP	0.36	0.36		0.4
DMPD				16

[0026] In Tabelle 1C werden Abwandlungen von Zusammensetzungen D und F von Tabelle 1A mit zusätzlich zugesetzten optionalen Komponenten beschrieben.

[0027] In Tabellen 1A und 1B oben fallen die Zusammensetzungen A, E, H, I, J und K nicht in den Bereich der vorliegenden Erfindung und sind zu Vergleichszwecken aufgenommen.

Tabelle 1C

Zusammensetzungen

Bestandteil	<u>M</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>P</u>	<u>Q</u>	<u>R</u>	<u>S</u>
Zusammensetzung D100	100	100					100
Zusammensetzung F				100	100	100	
TMAF	2.5			2.5			
TMAH		2			2		2
H ₂ O				10	10	10	
BSA			2			2	
H ₂ SO ₄		0.5			0.5		0.5
TMAS							1

[0028] Die Ätzzraten für Zwischenschicht-Nichtleiter (ILD) für die Zusammensetzung D und F von Tabelle 1A und Zusammensetzungen M bis S von Tabelle 1C gegen verschiedene Nichtleiter wurden durch das folgende Testverfahren bewertet.

[0029] Die Filmdicke der Waferstücke wird mit einem Rudolph-Interferometer gemessen. Die Waferstücke (mit auf Silikonwafern abgelagertem ILD-Material) wurden in die bezeichneten Reinigungsmittel bei der angegebenen Temperatur 30 Minuten lang eingetaucht, gefolgt von Spülen mit deionisiertem Wasser und Trocknen unter Stickstofffluss/-strom. Die Dicke wurde dann nach der Behandlung wieder gemessen und die Ätzzraten auf Basis der Änderung der Filmdicke, die durch die angegebenen Behandlungen erzeugt wurden, gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabellen 2, 3, 4 und 5 enthalten.

Tabelle 2

Nichtleiter-Ätzzraten (Å/min) bei 45°C (30 min)

Zusammen- setzung	CDO	BD	SILK	C	FSG	TEOS	FOX- 16	SiN
D	2	7	<1	<1	<1	<1	----	<1
F	2	7	<1	<1	<1	<1	----	<1

Tabelle 3

Nichtleiter-Ätzzraten (Å/min) bei 55°C (30 min)

Zusammen- setzung	CDO	BD	SILK	C	FSG	TEOS	FOX- 16	SiN
D	----	29	<1	6	<1	1	----	<1
F	2	25	3	4	<1	4	----	<1

Tabelle 4

Nichtleiter-Ätzzraten (Å/min) bei 65°C (30 min)

Zusammensetzung	CDO	BD	SILK	C	FSG	TEOS	FOx-16	SiN
D	2	42	5	9	<1	1	-----	<1
F	2	40	5	8	<1	1	-----	<1

Tabelle 5

Nichtleiter-Ätzzraten (Å/min) bei 70°C (30 min)

Zusammensetzung	CDO	SILK	C	TEOS
M	5	<1	12	3
N	5	<1	14	3
O	4	2	12	2
P	<1	<1	5	1
Q	<1	<1	3	<1
R	2	<1	2	<1
S	<1	<1	<1	3

[0030] In den Tabellen 2, 3, 4 und 5 sind die Nichtleiter folgende:

CDO = mit Kohlenstoff dotiertes Oxid;

Black Diamond™ = Marke von mit Kohlenstoff dotiertem Oxid;

SILK™ = Organisches Polymer;

Coral™ = Marke von mit Kohlenstoff dotiertem Oxid;

FSG = Fluoriertes Silikatglas;

TEOS = Tetraethylorthosilikat

FOx-16™ = fließendes Oxid (Typ HSQ); und

SiN = Siliziumnitrid.

[0031] Die folgenden Beispiele verdeutlichen die ausgezeichnete Cu-Verträglichkeit, verglichen mit der relativ geringen Al-Verträglichkeit der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen. Die Daten werden gegeben für Zusammensetzungen D und F von Tabelle 1A und Zusammensetzung L von Tabelle 1B.

[0032] Die Kupfer- und Aluminium-Ätzrate für erfindungsgemäße Reinigungsmittel werden durch die Daten der Ätzrate in den folgenden Tabellen 6 und 7 nachgewiesen. Die Ätzrate wurde unter Anwendung des folgenden Testverfahrens bestimmt. Stücke von Aluminium- oder Kupferfolie von etwa 13 × 50 mm wurden verwendet. Das Gewicht der Folienstücke wurde gemessen. Nach der Reinigung der Folienstücke mit 2-Propanol, destilliertem Wasser und Aceton wurden die Folienstücke in einem Trockenofen getrocknet. Die gereinigten, getrockneten Folienstücke wurden in Flaschen von erfindungsgemäßen vorgewärmten Reinigungsmitteln mit losem Verschluss gegeben und in einen Vakuumofen für einen Zeitraum von 2 bis 24 Stunden bei der angegebenen Temperatur gestellt. Nach der Behandlung und Entfernung aus dem Ofen und den Flaschen wurden die gereinigten Folien mit reichlichen Mengen destilliertem Wasser gespült und eine Stunde lang in einem Trockenofen getrocknet und dann auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und dann die Ätzrate auf Basis des Gewichtsverlustes oder der Gewichtsänderung bestimmt.

Tabelle 6

Metall-Ätzzraten (Å/min) bei 55°C (24-Stunden-Studie)

Zusammensetzung	Cu Ätzzraten	Al Ätzzraten
D	<1	>1,000
F	<1	>1,000

Tabelle 7

Metall-Ätzzraten (Å/min) bei 65°C (24-Stunden-Studie)

Zusammensetzung	Cu Ätzzraten	Al Ätzzraten
D	<1	>1,000
F	<1	>1,000
L	1	

[0033] Der Vorteil, die korrosionshindernden Lösungsmittel gemäß der Erfindung in der Zusammensetzung zu haben, wird mit den folgenden Beispielen gezeigt, die verschiedene korrosionshindernde Lösungsmittel verwenden, mit vergleichbaren Daten für zwei Vergleichsbeispiele, in denen kein korrosionshinderndes Lösungsmittel vorliegt. Der Test der Kupferätzrate wurde auf dieselbe Weise, wie vorstehend beschrieben, durchgeführt und die Ergebnisse werden in Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8

Kupfer-Ätzzraten (Å/Stunde) bei 70–75°C (Ofentemperatur) (24-Stunden-Studie)

Zusammensetzung Komponente Gewichtsteile	Art des Inhibitors	Gew.-% Inhibitor	Kupfer-Ätz- Rate (Å/Stunde)
22:32 25%TMAH- DMSO	kein	0	220
22:16:16 25%TMAH- DMSO- 2- (methylamino) ethanol	2-(methylamino)ethanol	30	<10
22:16:16 25%TMAH- DMSO- N,N- dimethylethanol amin	N,N-dimethylethanolamin	30	<10
22:16:16 25%TMAH- DMSO- 3- (Diethylamino)- 1,2-propandiol	3-(Diethylamino)-1,2- propandiol	30	<10
32:15:7	kein	0	220

DMSO-25% TMAH-H ₂ O	/		
16:15:7:16 DMSO-25% TMAH-H ₂ O- triethanolamin	Triethanolamin	30	<10
16:15:7:16 DMSO-25% TMAH-H ₂ O- diethanolamin	Diethanolamin	30	<10
16:15:7:16 DMSO-25% TMAH-H ₂ O- monoethanol- amin	Monoethanolamin	30	<10
16:15:7:16 DMSO-25% TMAH-H ₂ O- HEP	HEP	30	<10
24:15:7:8 DMSO-25% TMAH-H ₂ O- triethanolamin	Triethanolamin	15	<10
24:15:7:8 DMSO-25% TMAH-H ₂ O- diethanolamin	Diethanolamin	15	<10
24:15:7:8 DMSO-25% TMAH-H ₂ O- monoethanol- amin	Monoethanolamin	15	<10
24:15:7:8 DMSO-25% TMAH-H ₂ O- HEP	HEP	15	<10

[0034] Ähnliche Kupferätzraten-Tests wurden mit einer Formulierung, die TMAH, DMSO und H₂O enthielt, mit und ohne korrosionshinderndes Lösungsmittel durchgeführt und die Daten der Ätzrate werden in Tabelle 9 wiedergegeben.

Tabelle 9

Kupfer-Ätzzraten (Å/Stunde) bei 70–75°C (Ofentemperatur) (24-Stunden-Studie)

Art des Inhibitors	Gew.-% Inhibitor	Kupfer-Ätz-Rate (Å/Stunde)
kein	0	140
2-Amino-2-methyl-1-propanol	30	<10
1-Amino-2-propanol	30	<10
2-(2-Aminoethoxy)-ethanol	30	<10

[0035] Eine andere Serie von Versuchen zur Kupferätzrate wurde mit einer Formulierung von SFL und TMAH mit und ohne korrosionshinderndes Lösungsmittel in der Formulierung durchgeführt. Die Werte für einen solchen Test sind in Tabelle 10 angegeben.

Tabelle 10

Kupfer-Ätzzraten (Å/Stunde) bei 70–75°C (Ofentemperatur) (24-Stunden-Studie)

Zusammensetzung Komponente Gewichtsteile	Art des Inhibitors	Gew.-% Inhibitor	Kupfer-Ätz-Rate (Å/Stunde)
10:50 25%TMAH- SFL	kein	0	30
10:40:10 25%TMAH- SFL-TEA	TEA	17	<10

[0036] Das folgende Beispiel zeigt die überlegene Verträglichkeit der nicht Ammoniak enthaltenden starken Basen gemäß der Erfindung, z. B. TMAH, im Vergleich mit den Ammonium-Basen, z. B. Ammoniumhydroxid (NH_4OH) mit empfindlichen Niedrig- κ Nichtleitern, wie z. B. Wasserstoff-Silsesquioxan (HSQ)-Typ FOX-15™ fließbares Oxid. Das Testverfahren sind wie folgt: Waferproben, die mit Nichtleiter-Filmen überzogen waren, wurden in eine magnetisch gerührte nasse chemische Lösung (Rührgeschwindigkeit 300 Upm) eingetaucht, gefolgt von Spülen mit Isopropanol und destilliertem Wasser. Die Proben wurden dann mit einem Stickstoffstrom vor der IR-Analyse getrocknet.

[0037] Durchlicht-IR-Spektren wurden mit einem Nicolet 740-FTIR-Spektrometer unter Verwendung eines deuterierten Triglycinsulfat (DTGS) Detektors erhalten. Die Spektren wurden mit 4 cm^{-1} Auflösung angenommen und über 32 Läufe gemittelt. Fourier Transform Infrarot-Analyse (FTIR) ergibt eine Möglichkeit zur Aufzeichnung der strukturellen Änderungen von HSQ-Nichtleitern. Die Zuordnungen von Infrarotabsorptionsbanden von typischen niedergeschlagenen HSQ-Filmen waren wie folgt:

Zuordnung von Infrarot-Adsorptionsbanden von HSQ-Nichtleitern

Absorptions-Frequenzen (cm^{-1})	Bandenzuordnung
2,250	Si-H Stretch
1,060-1,150	Si-O-Si Stretch
830-875	H-Si-O Hybridvibration

[0038] Der Gehalt von Si-H-Bindungen in HSQ-Filmen kann durch Messen der Peakflächen von Si-H-Absorptionsbanden bei 2.250 cm^{-1} bestimmt werden. Die Verwendung der inhärenten Absorption des Silikonwafers

bei 650-525 cm^{-1} (von Si-Si-Gitterbindungen und Si-C-Verunreinigungen) als interner Standard/Referenz ergab quantitative IR-Analysen mit guter Genauigkeit (relative Standardabweichung: 2–5%).

Tabelle 11

Verträglichkeit mit FOx-15 HSQ Niedrig- κ -Nichtleitern.

Gewichtsteile Zusammensetzung: Bestandteile	% Si-H, verblieben nach Behandlung (durch FTIR Messung)	% Filmdicke, nach Behandlung verbleibend
90:8:1:0.11; HEP-H ₂ O- NH ₄ OH-BT	20	96
90:8:2.66:0.11; HEP-H ₂ O- TMAH-BT	92.5	100

Original Filmdicke: 4.500 Å

[0039] Die Reinigungsfähigkeit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wird in den folgenden Tests verdeutlicht, in denen eine mikroelektronische Struktur, die einen Wafer der folgenden Struktur enthielt, nämlich Photoresist/Kohlenstoff dotiertes Oxid/Siliciumnitrid/Kupfer mit durchgestoßenem Siliciumnitrid zum Freilegen von Kupfer, wurde in eine Reinigungslösung bei angezeigter Temperatur und Zeit eingetaucht wurde, dann wassergespült, getrocknet wurde und dann wurde die Reinigung mittels SEM-Inspektion bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12

Zusammensetzung und Verfahrensbedingung	Reinigungsleistung
Zusammensetzung F, 75°C, 40 min	100 % rein; alles PR entfernt (Massen-PR und gehärtetes polymeres „via Kragen/Einzäunung-PR“)
Zusammensetzung D, 75°C, 20 min	100 % rein; alles PR entfernt (Massen-PR und gehärtetes polymeres „via Kragen/Einzäunung-PR“)
Zusammensetzung B, 75°C, 40 min	100 % rein; alles PR entfernt (Massen-PR und gehärtetes polymeres „via Kragen/Einzäunung-PR“)

[0040] Derselbe Reinigungstest wurde an einem mikroelektronischen Substrat durchgeführt, das ein Wafer der folgenden Zeilenstruktur besaß, nämlich Photoresist/Tantalnitrid/FSG/Kupfer. Zwei handelsübliche Reinigungsprodukte nach dem Stand der Technik wurden zu Vergleichszwecken auch getestet. Die Reinigungsergebnisse werden in Tabelle 13 angegeben.

Tabelle 13

Zusammensetzung und Verfahrensbedingung	Reinigungsleistung	Substratverträglichkeit
Zusammensetzung F, 75°C, 20 min	100 % rein; alles PR entfernt (Massen-PR und gehärteter polymerer „Zaun“)	100 % verträglich mit TaN und FSG
EKC-265 TM , 75°C, 20 min	Nicht rein; entfernte Massen-PR, gehärteter, polymerer „Zaun“ blieb	
ATMI ST-250, 30°C, 40 min (ein Stripper auf Basis von Fluorid)	Nicht rein; nichts wurde geändert	

[0041] Ein ähnlicher Reinigungstest wurde an einer mikroelektronischen Struktur durchgeführt, die einen Wafer mit der folgenden Wegestruktur enthielt, nämlich Photoresist/Kohlenstoff dotiertes Oxid/Siliciumnitrid/Kupfer ohne dass das Siliciumnitrid durchstoßen war zur Freilegung von Kupfer. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 enthalten.

Tabelle 14

Zusammensetzung und Verfahrensbedingung	Reinigungsleistung
Zusammensetzung D, 70°C, 20 min	100 % rein; alles PR entfernt (Massen-PR und gehärtetes polymeres „via Kragen/ Einzäunung-PR“)

[0042] Ein ähnlicher Reinigungstest wurde an einer mikroelektronischen Struktur durchgeführt, die ein Wafer des folgenden Aufbaus enthielt, nämlich pTEOS/Coral/SiN/Coral/SiN/Kupfer. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 enthalten.

Tabelle 15

Zusammensetzung und Verfahrensbedingung	Reinigungsleistung	Substratverträglichkeit
Zusammensetzung B, 65°C, 20 min	100 % rein; alle Reste entfernt	Verträglich mit Kupfer-Metall, Nichtleitern und Ätzstopp-/Sperrschichten

[0043] Mit der vorstehenden Beschreibung der Erfindung werden die Fachleute zustimmen, dass Modifikationen an der Erfindung durchgeführt werden können, ohne von ihrem Grundgedanken und ihrem Umfang abzuweichen. Daher soll der Umfang der Erfindung nicht durch die spezifischen abgebildeten und beschriebenen Beispiele begrenzt werden.

Patentansprüche

1. Reinigungsmittel zur Reinigung mikroelektronischer Substrate, wobei das Reinigungsmittel enthält:
 von etwa 0,05 bis 30 Gewichtsprozent einer oder mehrerer Nicht-Ammoniak erzeugender starker Base(n), die Nicht-Nucleophile, positiv geladene Gegenionen enthält oder enthalten;
 von etwa 0,5 bis etwa 99,95 Gewichtsprozent einer oder mehrerer korrosionshemmender Lösungsmittelverbindung(en), wobei die oder jede korrosionshemmende Lösungsmittelverbindung wenigstens zwei Stellen besitzen, die mit Metallen einen Komplex bilden können;
 wenigstens ein anderes organisches Verschnittmittel ausgewählt aus Dimethylsulfoxid, Sulfolan und Dimethylpiperidon in einer Menge bis zu etwa 99,45 Gewichtsprozent; und
 von etwa 0 bis 40 Gewichtsprozent eines sterisch gehinderten Amins oder Alkanolamins;
 von etwa 0 bis 40 Gewichtsprozent einer organischen oder anorganischen Säure;
 von etwa 0 bis 40 Gewichtsprozent einer anderen metallkorrosionshemmenden Verbindung;
 von etwa 0 bis 5 Gewichtsprozent eines oberflächenaktiven Mittels;
 von etwa 0 bis 10 Gewichtsprozent einer metallionenfreien Silikatverbindung;
 von etwa 0 bis 5 Gewichtsprozent eines Metall-Chelatbildners;
 von etwa 0 bis 10 Gewichtsprozent einer Fluoridverbindung; und
 Wasser.

2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, wobei die Nicht-Ammoniak erzeugende starke Base ein Tetraalkylammoniumhydroxid oder ein Salz hiervon ist.

3. Reinigungsmittel nach Anspruch 2, wobei das Tetraalkylammoniumhydroxid oder Salz hiervon eine Verbindung der Formel folgt $[(R)_4N^+]_p[X^q]_q$ ist, in der jedes R, unabhängig voneinander eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe; X OH oder ein Salzanion; und p und q gleich und ganze Zahlen von 1 bis 3 sind.

4. Reinigungsmittel nach Anspruch 3, wobei R eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und X OH sind.

5. Reinigungsmittel nach Anspruch 4, wobei R eine Alkylgruppe mit ein bis 6 Kohlenstoffatomen ist.

6. Reinigungsmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, worin die korrosionshemmende Lösungsmittelverbindung eine Verbindung der Formel $W-(CR_1R_2)_{n1}-X-[(CR_1R_2)_{n2}-Y]_z$ oder $T-[(CR_3R_4)_m-Z]_y$ ist, wobei W und Y jeweils unabhängig voneinander aus =O, -OR, -O-C(O)-R, -C(O)-, -C(O)R, -S, -S(O)-R, -SR, -S-C(O)-R, -S(O)₂-R, -S(O)₂, -N, -NH-R, -NR₁R₂, -N-C(O)-R, -NR₂-C(O)-R₂, -P(O), -P(O)-OR und -P(O)-(OR)₂ sind; ausgewählt ist von Alkylen, Cycloalkylen oder Cycloalkylen, das ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus O, S, N und P-Atomen, und Arylen oder Arylen enthaltend eine oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus O, S, N und P-Atomen sind; jedes R, R₁ und R₂ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Cycloalkyl mit einem oder mehreren Heteroatomen ausgewählt aus O, S, N und P-Atomen, und Aryl oder Aryl enthaltend ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus O, S, N und P-Atomen sind; jedes n₁ und n₂ unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist; und z eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, wenn X Alkylen, Cycloalkylen oder Arylen ist; und z eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist, wenn X Cycloalkylen, enthaltend ein oder mehrere Heteroatom(e) ausgewählt aus O, S, N und P-Atomen oder Arylen enthaltend ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus O, S, N und P-Atomen ist; T ausgewählt ist aus -O, -S, -N und -P; Z ausgewählt ist aus Wasserstoff, -OR₅, -N(R₅)₂, und -SR₅; jedes R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Cycloalkyl, enthaltend ein oder mehrere Heteroatom(e) ausgewählt aus O, S, N und P-Atomen und Aryl oder Aryl, enthaltend eine oder mehrere Heteroatom(e) ausgewählt aus O, S, N und P-Atomen ist; m eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist und y eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

7. Reinigungsmittel nach Anspruch 6, rückbezogen auf Anspruch 5, wobei jedes R₁ bis R₅ eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe 3 bis 14 Kohlenstoffatomen ist.

8. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das korrosionshemmende Lösungsmittel ausgewählt ist aus Ethylenglycol, Diethylenglycol, Glycerin, Diethylenglycoldimethylether, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin, 1-(2-Hydroxyethyl)-2-pyrrolidon, 4-(2-Hydroxyethyl)morpholin, 2-(Methylamino)ethanol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 1-Amino-2-propanol, 2-(2-Aminoethoxy)-ethanol, N-(2-Hydroxyethyl)acetamid, N-(2-Hydroxyethyl)succinimid und 3-(Diethylamino)-1, 2-propandiol.

9. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, enthaltend Tetramethylammoniumhydroxid, Triethanolamin, trans-1,2-Cyclohexandiamintetraessigsäure, Sulfolan und Wasser.

10. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, enthaltend Tetramethylammoniumhydroxid, Dimethylsulfoxid, Triethanolamin und Wasser.

11. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, enthaltend Tetramethylammoniumhydroxid, Triethanolamin, Ethylenglycol, Ethyldiamin-tetra(methylenphosphonsäure) und Wasser.

12. Verfahren zur Reinigung eines mikroelektronischen Substrats, das wenigstens eine poröse dielektrische, eine niedrig- κ - oder hoch- κ -dielektrische und Kupfer-Metallisierung hat, wobei das Verfahren umfasst: man bringt das Substrat mit einem Reinigungsmittel genügend lange Zeit zur Reinigung des Substrats in Kontakt, wobei das Reinigungsmittel enthält:

von etwa 0,05 bis 30 Gewichtsprozent einer oder mehrerer Nicht-Ammoniak erzeugenden starken Base(n), die Nicht-Nucleophile, positiv geladene Gegenionen enthält oder enthalten;
 von etwa 0,5 bis etwa 99,95 Gewichtsprozent einer oder mehrerer korrosionshemmenden Lösungsmittelverbindung(en), wobei die oder jede korrosionshemmende Lösungsmittelverbindung wenigstens zwei Stellen besitzen, die mit Metallen einen Komplex bilden können;
 wenigstens ein anderes organisches Verschnittmittel ausgewählt aus Dimethylsulfoxid, Sulfolan, und Dimethylpiperidone in einer Menge bis zu etwa 99,45 Gewichtsprozent; und
 von etwa 0 bis 40 Gewichtsprozent eines sterisch gehinderten Amins oder Alkanolamins;
 von etwa 0 bis 40 Gewichtsprozent einer organischen oder anorganischen Säure;
 von etwa 0 bis 40 Gewichtsprozent einer anderen metallkorrosionshemmenden Verbindung;
 von etwa 0 bis 5 Gewichtsprozent eines oberflächenaktiven Mittels;
 von etwa 0 bis 10 Gewichtsprozent einer metallionenfreien Silikatverbindung;
 von etwa 0 bis 5 Gewichtsprozent eines Metall-Chelatbildenders;
 von etwa 0 bis 10 Gewichtsprozent einer Fluoridverbindung; und
 Wasser.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Nicht-Ammoniak erzeugende starke Base ein Tetraalkylammonium-hydroxid oder ein Salz hiervon ist.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei das Tetraalkylammonium-hydroxid oder sein Salz eine Verbindung der Formel $[(R)_4N^+]_p[X^-]_q$ ist, in der jedes R, unabhängig voneinander eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe; X OH oder ein Salzanion; und p und q gleich und ganze Zahlen von 1 bis 3 sind.

15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei Reine Alkylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und X OH oder Carbonat ist.

16. Verfahren nach Anspruch 14, wobei R eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist.

17. Verfahren nach den Ansprüchen 12, 13, 14 oder 16, wobei die korrosionshemmende Lösungsmittelverbindung eine Verbindung der Formel $W-(CR_1R_2)_{n1}-X-[(CR_1R_2)_{n2}-Y]_z$ oder $T-[(CR_3R_4)_m-Z]_y$ ist, wobei W und Y jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus =O, -OR, -O-C(O)-R, -C(O)-, -C(O)R, -S, -S(O)-R, -SR, -S-C(O)-R, -S(O)₂-R, -S(O)₂, -N, -NH-R, -NR₁R₂, -N-C(O)-R, -NR₁-C(O)-R₂, -P(O), -P(O)-OR und -P(O)-(OR)₂; X ausgewählt ist aus Alkylen, Cycloalkylen oder Cycloalkylen, das ein oder mehrere Heteroatome besitzt ausgewählt aus O, S, N und P-Atomen, und Arylen oder Arylen, enthaltend eine oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus O, S, N und P-Atomen; jedes R, R₁ und R₂ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Cycloalkyl mit einem oder mehreren Heteroatomen ausgewählt aus O, S, N und P-Atomen, und Aryl oder Aryl enthaltend ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus O, S, N und P-Atomen; jedes n₁ und n₂ unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist; und z eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, wenn X Alkylen, Cycloalkylen oder Arylen ist; und z eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist, wenn X Cycloalkylen, enthaltend ein oder mehrere Heteroatom(e) ausgewählt aus O, S, N und P-Atomen oder Arylen enthaltend ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus O, S, N und P-Atomen ist; T ausgewählt ist aus -O, -S, -N und -P; Z ausgewählt ist aus Wasserstoff, -OR₅, -N(R₅)₂, und -SR₅; jedes R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Cycloalkyl, enthaltend ein oder mehrere Heteroatom(e) ausgewählt aus O, S, N und P-Atomen, und Aryl oder Aryl, enthaltend eine oder mehrere Heteroatom(e) ausgewählt aus O, S, N und P-Atomen ist; m eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist und y eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

18. Verfahren nach Anspruch 17 bezogen Anspruch 15, wobei jedes R₁ bis R₅ eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe mit 3 bis 14 Kohlenstoffatomen ist.

19. Verfahren nach Anspruch 12, 13, 14, 15 oder 16, wobei das korrosionshemmende Lösungsmittel aus-

gewählt ist aus Ethylenglycol, Dieethylenglycol, Glyzerin, Diethylenglycoldimethylether, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin, 1-(2-Hydroxyethyl)-2-pyrrolidon, 4-(2-Hydroxyethyl)morpholin, 2-(Methylamino)ethanol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 1-Amino-2-propanol, 2-(2-Aminoethoxy)-ethanol, N-(2-Hydroxyethyl)acetamid, N-(2-Hydroxyethyl)succinimid und 3-(Diethylamino)-1,2-propandiol.

20. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das Reinigungsmittel Tetramethylammoniumhydroxid, Triethanolamin, trans-1,2-Cyclohexandiamintetraessigsäure, Sulfolan und Wasser umfasst.

21. Verfahren nach Anspruch 12, enthaltend Tetramethylammoniumhydroxid, Dimethylsulfoxid, Triethanolamin und Wasser.

22. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das Reinigungsmittel Tetramethylammoniumhydroxid, Triethanolamin, Ethylenglycol, Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure) und Wasser enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen