

(11) Número de Publicação: **PT 1789527 E**

(51) Classificação Internacional:

**C11D 11/00** (2007.10) **G03F 7/42** (2007.10)  
**H05K 3/26** (2007.10) **C11D 3/20** (2007.10)  
**C11D 3/30** (2007.10) **C11D 7/26** (2007.10)  
**C11D 7/32** (2007.10) **C11D 3/43** (2007.10)  
**C11D 7/50** (2007.10)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2005.06.23**

(30) Prioridade(s): **2004.08.03 US 598318 P**

(43) Data de publicação do pedido: **2007.05.30**

(45) Data e BPI da concessão: **2009.12.02**  
**010/2010**

(73) Titular(es):

**MALLINCKRODT BAKER, INC.**  
**222 RED SCHOOL LANE PHILLIPSBURG, NEW**  
**JERSEY 08865** **US**

(72) Inventor(es):

**SEAN M. KANE** **US**

(74) Mandatário:

**ALBERTO HERMÍNIO MANIQUE CANELAS**  
**RUA VÍCTOR CORDON, 14 1249-103 LISBOA** **PT**

(54) Epígrafe: **COMPOSIÇÕES DE LIMPEZA PARA SUBSTRATOS MICROELECTRÓNICOS**

(57) Resumo:

**RESUMO****"COMPOSIÇÕES DE LIMPEZA PARA SUBSTRATOS MICROELECTRÓNICOS"**

Uma composição de limpeza e polimento para limpar substratos microelectrónicos, incluindo a composição: pelo menos um solvente orgânico de polimento, pelo menos uma amina nucleofílica, pelo menos um ácido fraco não contendo azoto numa quantidade suficiente para neutralizar desde cerca de 3% até cerca de 75% em peso da amina nucleofílica de tal forma que a composição de polimento tem um pH de desde cerca de 9,6 até cerca de 10,9, tendo o dito ácido fraco um valor de pK na solução aquosa de 2,0 ou superior e um peso equivalente de menos do que 140, pelo menos um composto para remoção de metais seleccionado a partir do grupo consistindo em dietilenoglicol e dietilenoglicol-amina, água e um método para limpar substratos micro-electrónicos com estas composições.

## **DESCRIÇÃO**

### **"COMPOSIÇÕES DE LIMPEZA PARA SUBSTRATOS MICROELECTRÓNICOS"**

#### CAMPO DA INVENÇÃO

Esta invenção refere-se a composições de limpeza e polimento para substratos microelectrónicos e em particular para limpeza de resíduos contendo metais de componentes microelectrónicos contendo alumínio, sem causar corrosão indevida no alumínio. A invenção também se refere a limpeza de vias que perfuram através de camadas de metais dos componentes microelectrónicos, como sejam camadas de titânio ou de nitrito de titânio, enquanto são compatíveis com as estruturas de alumínio subjacentes, i.e., causando pouca ou nenhuma corrosão nos componentes microelectrónicos. A invenção ainda se refere a tais composições de limpeza que são também capazes de limpar resíduos de pós-cinza de outras vias e de linhas de metais bem como limpeza ou polimento de substratos microelectrónicos fotorresistentes que não contenham cinza. Um outro aspecto desta invenção é um processo de limpeza ou polimento fotorresistente e resíduo de componentes microelectrónicos sem causar corrosão indevida no alumínio.

#### FUNDAMENTO DA INVENÇÃO

Durante a produção de dispositivos microelec-

trônicos fotorresistentes são utilizados para transferir imagens para um substrato microelectrónico para criar a camada de circuito desejada. Muitos dos dispositivos microelectrónicos são metalizados com alumínio. Além disso, o substrato microelectrónico pode utilizar metais como o titânio, nitrito de titânio, tungsténio e semelhantes como promotores de adesão e barreiras de difusão.

Têm sido propostas muitas composições alcalinas de limpeza e polimento microelectrónica para a remoção de fotorresistentes de ligação cruzada e endurecidos e outros resíduos, como sejam resíduos pós causticantes, de tais substratos microelectrónicos. No entanto, um problema com tal composição de limpeza e polimento é a possibilidade da ocorrência de corrosão metálica como resultado da utilização de tais composições de limpeza. Tal corrosão resulta em vergas, fendas, chanfraduras das linhas de metal devido, pelo menos em parte à reacção dos metais nos substratos do dispositivo com os polimentos alcalinos utilizados. Uma dessas composições alcalinas de limpeza e polimento é aquela descrita na patente US N° 5.308.745. Enquanto que as composições de limpeza e polimento daquela patente têm sido utilizadas comercialmente para polimento de fotorresistentes endurecidos e de ligação cruzada dos substratos, verificou-se que tentativas para limpar substratos microelectrónicos tendo metalização em alumínio e contendo resíduos de metais das camadas como sejam camadas de titânio, nitrito de titânio, tungsténio e semelhantes, com as composições de limpeza dessa patente

resultou em significativa corrosão do alumínio ou limpeza insuficiente dos resíduos de metal. Portanto, existe uma limitação na utilização de composições de limpeza dessa patente na limpeza de vias que atravessam camadas subjacentes de titânio, nitrito de titânio, tungstênio e semelhantes.

Existe, portanto, uma necessidade para composições de limpeza e polimento que possam remover efectivamente tais resíduos de metal e fazê-lo sem qualquer corrosão significativa do alumínio resultante da composição de limpeza e polimento. Existe ainda uma necessidade para composições de limpeza e polimento que, adicionalmente à limpeza desses resíduos de metal, irão também limpar efectivamente resíduos pós-cinza de outras vias e linhas de metal, bem como limpem do substrato resíduos de fotorresistente que não contenham cinza.

#### BREVE SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De acordo com esta invenção, estão providenciadas composições de limpeza e polimento para limpeza de substratos microelectrónicos, incluindo a composição: pelo menos um solvente orgânico de polimento, pelo menos uma alcanolamina nucleofílica, pelo menos um ácido fraco não contendo azoto numa quantidade suficiente para neutralizar desde cerca de 3% até cerca de 75%, preferivelmente desde cerca de 19% até cerca de 75% em peso da alcanolamina nucleofílica de tal forma que a composição de polimento tem

um pH aquoso de desde cerca de 9,6 até cerca de 10,9, tendo o dito ácido fraco um valor de pK na solução aquosa de 2,0 ou superior e um peso equivalente de menos do que 140, pelo menos um composto para remoção de metais seleccionado a partir do grupo consistindo em dietilenoglicol e dietilenoglicolamina, água e métodos para limpar substratos microelectrónicos com estas composições.

A composição de polimento e limpeza desta invenção para limpeza de substratos microelectrónicos consiste em:

a) pelo menos um solvente orgânico de polimento, incluindo um solvente seleccionado a partir de 2-pirrolidinona, 1-metil-2-pirrolidinona, 1-etil-2-pirrolidinona, 1-propil-2-pirrolidinona, 1-hidroxietil-2-pirrolidinona, 1-hidróxipropil-2-pirrolidinona, éteres dietilenoglicol monoalquílicos de fórmula  $\text{HO-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-R}$  em que R é um radical alquílico de desde 1 até 4 átomos de carbono, dimetilsulfóxido (DMSO), sulfolano, metilsulfolano, alquilsulfolanos, dimetilacetamida e dimetilformamida.

b) pelo menos uma alcanolamina nucleofílica,

c) pelo menos um ácido fraco não contendo azoto numa quantidade suficiente para neutralizar desde cerca de 3% até cerca de 75%, preferivelmente desde cerca de 19% até cerca de 75% em peso da alcanolamina nucleofílica de tal forma que a composição de polimento tem um pH aquoso de

desde cerca de 9,6 até cerca de 10,9, tendo o dito ácido fraco um valor de pK na solução aquosa de 2,0 ou superior e um peso equivalente de menos do que 140,

d) pelo menos um composto para remoção de metais seleccionado a partir do grupo consistindo em dietilenoglicol e dietilenoglicolamina,

e) água e

opcionalmente um ou mais componentes seleccionados a partir do grupo consistindo em compostos resistentes à corrosão/complexação de metais, outros inibidores de corrosão e surfactantes.

O método para limpeza de substratos microelectrónicos de acordo com esta invenção inclui um método para limpeza de substratos microelectrónicos sem produzir nenhuma corrosão substancial no metal, contendo o substrato pelo menos um material polimérico fotorresistente, resíduos de causticação e resíduos de metal, incluindo o processo contactar o substrato com uma composição de limpeza durante um tempo suficiente para limpar o substrato, em que a composição de limpeza consiste em:

a) pelo menos um solvente orgânico de polimento, consistindo em um solvente seleccionado a partir de 2-pirrolidinona, 1-metil-2-pirrolidinona, 1-etil-2-pirrolidinona, 1-propil-2-pirrolidinona, 1-hidroxietil-2-pirrolidinona,

dinona, 1-hidróxipropil-2-pirrolidinona, éteres dietilenoglicol monoalquílicos de fórmula  $\text{HO-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-R}$  em que R é um radical alquílico de desde 1 até 4 átomos de carbono, dimetilsulfóxido (DMSO), sulfolano, metilsulfolano, alquilsulfolanos, dimetilacetamida e dimetilformamida.

b) pelo menos uma alcanolamina nucleofílica,

c) pelo menos um ácido fraco não contendo azoto numa quantidade suficiente para neutralizar desde cerca de 3% até cerca de 75%, preferivelmente desde cerca de 19% até cerca de 75% em peso da alcanolamina nucleofílica de tal forma que a composição de polimento tem um pH aquoso de desde cerca de 9,6 até cerca de 10,9, tendo o dito ácido fraco um valor de pK na solução aquosa de 2,0 ou superior e um peso equivalente de menos do que 140,

d) pelo menos um composto para remoção de metais seleccionado a partir do grupo consistindo em dietilenoglicol e dietilenoglicolamina,

e) água e

opcionalmente um ou mais componentes seleccionados a partir do grupo consistindo em compostos resistentes à corrosão/complexação de metais, outros inibidores de corrosão e surfactantes. O método para limpeza de substratos microelectrónicos de acordo com esta invenção é



particularmente útil para limpeza de substratos que incluem um substrato metalizado de alumínio tendo vias e contendo resíduos de metal de pelo menos uma das camadas de titânio e/ou nitrito de titânio

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO  
E FORMAS DE REALIZAÇÃO PREFERIDAS

Esta invenção providência composições de limpeza e polimento para limpeza de substratos microelectrónicos, incluindo a composição: pelo menos um solvente orgânico de polimento, pelo menos uma alcanolamina nucleofílica, pelo menos um ácido fraco não contendo azoto numa quantidade suficiente para neutralizar desde cerca de 3% até cerca de 75%, preferivelmente desde cerca de 19% até cerca de 75% por peso da alcanolamina nucleofílica de tal forma que a composição de polimento tem um pH aquoso de desde cerca de 9,6 até cerca de 10,9, tendo o dito ácido fraco um valor de pK na solução aquosa de 2,0 ou superior e um peso equivalente de menos do que 140, pelo menos um composto para remoção de metais seleccionado a partir do grupo consistindo em dietilenoglicol e dietilenoglicolamina, água e métodos para limpar substratos microelectrónicos com estas composições.

A composição de polimento e limpeza desta invenção para limpeza de substratos microelectrónicos consiste em:

a) pelo menos um solvente orgânico de polimento, incluindo um solvente seleccionado a partir de 2-pirrolidinona, 1-metil-2-pirrolidinona, 1-etil-2-pirrolidinona, 1-propil-2-pirrolidinona, 1-hidroxiethyl-2-pirrolidinona, 1-hidróxi-propil-2-pirrolidinona, éteres dietilenoglicol monoalquílicos de fórmula  $\text{HO-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-R}$  em que R é um radical alquílico de desde 1 até 4 átomos de carbono, dimetilsulfóxido (DMSO), sulfolano, metilsulfolano, alquil-sulfolanos, dimetilacetamida e dimetilformamida.

b) pelo menos uma alcanolamina nucleofílica,

c) pelo menos um ácido fraco não contendo azoto numa quantidade suficiente para neutralizar desde cerca de 3% até cerca de 75%, preferivelmente desde cerca de 19% até cerca de 75% por peso da alcanolamina nucleofílica de tal forma que a composição de polimento tem um pH aquoso de desde cerca de 9,6 até cerca de 10,9, tendo o dito ácido fraco um valor de pK na solução aquosa de 2,0 ou superior e um peso equivalente de menos do que 140,

d) pelo menos um composto para remoção de metais seleccionado a partir do grupo consistindo em dietilenoglicol e dietilenoglicolamina,

e) água e

opcionalmente um ou mais componentes seleccionados a partir do grupo consistindo em compostos resistentes à

corrosão/complexação de metais, outros inibidores de corrosão e surfactantes.

O pelo menos um solvente orgânico de polimento irá geralmente estar presente na composição numa quantidade de desde cerca de 20 até cerca de 80% peso, preferivelmente numa quantidade de desde cerca de 30 até cerca de 75% em peso e mais preferivelmente numa quantidade de desde cerca de 40 até cerca de 60% peso.

A componente pelo menos uma alcanolamina nucleofílica irá geralmente estar presente na composição numa quantidade de desde cerca de 1 até cerca de 50% peso, preferivelmente desde cerca de 10 até cerca de 45% peso e mais preferivelmente desde cerca de 20 até cerca de 30% peso. Entre os componentes alcanolamina que podem ser ali utilizados podem ser mencionadas a monoetanolamina, 1-amino-propanol, 2-(2-aminoetóxi)etanol, 2-amino-etanol e 2-(2-aminoetilamino)etanol. Mais importante do que o valor actual de pK da alcanolamina é a sua nucleofilicidade que deverá ser elevada. Mais preferivelmente a alcanolamina nucleofílica é monoetanolamina ou 1-amino-2-propanol.

O componente ácido fraco não contendo azoto das composições desta invenção irão estar geralmente na composição numa quantidade de desde cerca de 0,5 até cerca de 10% em peso, preferivelmente desde cerca de 1 até cerca de 8% em peso e mais preferivelmente desde cerca de 2 até

cerca de 6% em peso. Os ácidos fracos não contendo azoto que podem ser utilizados nesta invenção incluem ácidos orgânicos como sejam carboxílicos ou fenóis bem como sais de ácidos inorgânicos como sejam o ácido carbónico ou fluorídrico. Significa-se por ácidos fracos, ácidos tendo a força expressa como um "pK" para a constante de dissociação em solução aquosa de pelo menos 2,0 ou superior, preferivelmente 2,5 ou superior. Particularmente úteis são ácidos fracos de  $pK > 2,0$  e tendo preferivelmente um peso equivalente de menos do que 140. Como exemplos de tais ácidos fracos não contendo azoto úteis nesta invenção podem ser mencionados, por exemplo, ácidos carboxílicos como sejam o ácido acético, ácido ftálico, ácido fenóxiacético e semelhantes, ácidos orgânicos como sejam o ácido 2-mercaptobenzóico, 2-mercaptoetanol e semelhantes, fenóis tendo geralmente pK na faixa de desde 9 até 10, como seja o fenol, catecol, 1,3,5-trihidróxibenzeno, pirogallol, resorcinol, 4-terc-butilcatecol e semelhantes e ácidos inorgânicos como sejam o ácido carbónico fluorídrico e semelhantes. A quantidade de ácido fraco utilizada nas composições de polimento desta invenção é uma quantidade para neutralizar desde cerca de 3% até cerca de 75%, preferivelmente desde cerca de 19% até cerca de 75% em peso da alcanolamina presente na composição de polimento resultando portanto num pH de lavagem aquosa para as ditas composições de polimento de desde cerca de pH 9,6 até cerca de 10,9. Mais preferivelmente o ácido fraco é catecol.

O pelo menos um componente removedor de metal é dietilenoglicol ou dietilenoglicolamina ou suas misturas. Este componente está geralmente presente na composição numa quantidade de desde cerca de 0,5 até cerca de 40% em peso, preferivelmente desde cerca de 1 até cerca de 20% em peso e mais preferivelmente desde cerca de 5 até cerca de 15% em peso. Este componente é preferivelmente dietilenoglicol.

As composições de limpeza e polimento desta invenção são composições aquosas alcalinas e a água está presente geralmente numa quantidade de desde cerca de 0,5 até cerca de 50% em peso, preferivelmente desde cerca de 1 até cerca de 35% em peso e mais preferivelmente desde cerca de 5 até cerca de 20% em peso.

As composições desta invenção podem também conter opcionalmente um ou mais componentes seleccionados entre o grupo consistindo em: compostos resistentes a complexação com metal/corrosão, outros inibidores de corrosão e surfactantes.

Não são necessários agentes quelantes orgânicos ou inorgânicos ou agentes complexantes de metais/inibidores de corrosão, mas podem ser opcionalmente incluídos nas composições desta invenção, mas oferecem benefícios substanciais, como sejam por exemplo, estabilidade do produto melhorada quando incorporados nas composições de

limpeza aquosa desta invenção. Exemplos de agentes quelantes ou complexantes adequados incluem mas não estão limitados a ácido *trans*-1,2-ciclo-hexanodiaminotetraacético (CyDTA), ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), estannatos, pirofosfatos, derivados do ácido alquilidenodifosfónico (e.g., etano-1-hidroxi-1,1-difosfonato), fosfonatos contendo porções funcionais de etilenodiamina, dietileno-triamina ou trietilenotetramina [e.g., ácido etilenodiaminotetra(metilenofosfónico) (EDTMP), ácido dietilenotriaminopenta(metilenofosfónico), ácido trietilenotetraminohexa(metilenofosfónico)]. O agente quelante deverá estar presente na composição numa quantidade de desde cerca de 0 até cerca de 5% em peso, preferivelmente desde cerca de 0,1 até cerca de 2% baseado no peso da composição.

As composições aquosas de limpeza desta invenção podem também conter opcionalmente outros inibidores de corrosão e componentes não corrosivos utilizados em composições de limpeza microelectrónica. Os compostos podem incluir resorcinol, ácido gálico, galato de propilo, pirogalol, hidroquinona, benzotriazolo e derivados do benzotriazole e ácidos carboxílicos polifuncionais como sejam o ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido sacárico, ácido glicérico, ácido oxálico, ácido ftálico, ácido maleico, ácido mandélico, ácido malónico, ácido láctico e ácido salicílico. Estes outros inibidores de corrosão podem estar presentes em qualquer quantidade

adequada, geralmente numa quantidade de desde cerca de 0 até cerca de 5% em peso, preferivelmente desde cerca de 0,1 até cerca de 3% em peso e mais preferivelmente desde cerca de 0,2 até cerca de 2% em peso.

As composições da presente invenção podem também conter opcionalmente qualquer surfactante adequado anfotérico solúvel em água, não iónico, catiónico ou aniónico. A adição de um surfactante irá reduzir a tensão superficial da formulação e melhorar a humidificação da superfície a ser limpa e melhorar portanto a acção de limpeza da composição. O surfactante pode também ser adicionado para reduzir velocidades de corrosão do alumínio se se desejar mais inibição de corrosão de alumínio. Surfactantes anfotéricos úteis nas composições da presente invenção incluem betainas e sulfobetainas como sejam betainas alquiladas, betainas amidoalquiladas, sulfo-betainas alquiladas e sulfobetainas amidoalquiladas; derivados do ácido aminocarboxílico como sejam anfoglicinatos, anfopropionatos, anfodiglicinatos e anfodipropionatos; iminodiácidos como sejam alcóxialquil iminodiácidos; óxidos de amins como sejam óxidos de amins alquiladas e óxidos de alquilamido alquilamina; sulfonatos de flúoralquilo e anfotéricos de alquilo fluorado e suas misturas. Preferivelmente, os surfactantes anfotéricos são cocoamidopropilbetaina, cocoamidopropildimetilbetaina, cocoamidopropilhidroxisultaina, capriloanfo-dipropionato, cocoamidodipropionato, cocoanfopropionato, cocoanfo-hidroxietilpropiona-

to, ácido isodecilo-xipropil-iminodipropiônico, laurilimino-dipropionato, óxido de cocoamidopropilamina e óxido de cocoamina e anfotéricos de alquilo fluorado. Surfactantes não iônicos úteis nas composições da presente invenção incluem dióis acetilénicos, dióis etoxilados acetilénicos, alcoxilatos de alquilo fluorado, alquilésteres fluorados, polióxietileno alcanóis fluorados, ésteres de ácidos alifáticos de álcoois polihídricos, monoalquil éteres de polioxietileno, polióxietileno dióis, surfactantes do tipo siloxano e éteres monoalquílicos de alquilenoglicol. Preferivelmente, os surfactantes não iônicos são dióis acetilénicos ou dióis acetilénico etoxilados. Surfactantes aniônicos úteis nas composições da presente invenção incluem carboxilatos, N-acilsarcosinatos, sulfonatos, sulfatos e mono e diésteres do ácido ortofosfórico como seja o decil fosfato. Preferivelmente, os surfactantes aniônicos são surfactantes livres de metais. Surfactantes catiónicos úteis nas composições da presente invenção incluem aminas etoxiladas, sais de dialquildimetilamónio, sais de dialquilmorfolina, sais de alquilbenzildimetilamónio, sais de alquiltrimetil-amónio e sais de alquilpiridina. Preferivelmente, os surfactantes catiónicos são livres de halogénios. Exemplos de surfactantes especialmente adequados incluem, mas não estão limitados a 3,5-dimetil-1-hexin-3-ol (Surfynol-61), 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol etoxilado (Surfynol-465), politetrafluoro-etilenocetoxi-propilbetaína (Zonyl FSK), Zoyl FSH, Triton X-100, nomeadamente octilfenoxipolietoxietanol e semelhantes. O surfactante irá geralmente estar presente numa



quantidade de desde cerca de 0 até cerca de 5% em peso, preferivelmente 0,001 até cerca de 3% em peso, baseado no peso da composição.

Exemplos de composições de limpeza desta invenção incluem, mas não estão limitados, às composições apresentadas nas seguintes tabelas 1, 2, 3 e 4. Nas Tabelas 1, 2, 3 e 4, bem como nas Tabelas 5 até 9 seguintes, as abreviaturas utilizadas são as seguintes:

NMP = N-metilpirrolidona  
 DMSO = dimetilsulfóxido  
 DMAC = dimetilacetamida  
 DMF = dimetilformamida  
 DEG = dietilenoglicol  
 DEGA = dietilenoglicolamina  
 CAT = catecol  
 MEA = monoetanolamina  
 AMP = 1-amino-2-propanol

Tabela 1  
 Composições/Partes por Peso

| Componentes | 1  | 2  | 3  | 4  | 5  |
|-------------|----|----|----|----|----|
| NMP         | 46 | 26 | 26 | 26 | 26 |
| DMSO        |    |    |    |    |    |
| DMAC        |    |    |    |    |    |
| MEA         | 23 | 20 | 20 | 10 | 10 |
| AMP         |    |    |    |    |    |
| DEG         | 11 | 8  |    |    |    |
| DEGA        |    |    | 8  | 2  | 8  |
| CAT         | 5  | 1  | 1  | 1  | 5  |
| ÁGUA        | 15 | 4  | 4  | 4  | 4  |

Tabela 2  
Composições/Partes por Peso

| Componentes | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 |
|-------------|----|----|----|----|----|
| NMP         | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 |
| DMSO        |    |    |    |    |    |
| DMAC        |    |    |    |    |    |
| MEA         | 20 | 20 | 15 | 15 | 15 |
| AMP         |    |    |    |    |    |
| DEG         |    |    |    |    | 5  |
| DEGA        | 2  | 8  | 5  | 5  |    |
| CAT         | 5  | 5  | 3  | 1  | 3  |
| ÁGUA        | 4  | 10 | 7  | 7  | 4  |

Tabela 3  
Composições/Partes por Peso

| Componentes | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|-------------|----|----|----|----|----|
| NMP         | 46 | 46 | 54 | 46 |    |
| DMSO        |    |    |    |    |    |
| DMAC        |    |    |    |    | 46 |
| MEA         | 21 | 25 | 21 |    |    |
| AMP         |    |    |    | 23 | 23 |
| DEG         | 13 | 9  |    | 11 | 11 |
| DEGA        |    |    | 9  |    |    |
| CAT         | 7  | 3  | 3  | 5  | 5  |
| ÁGUA        | 13 | 17 | 13 | 15 | 15 |

Tabela 4  
Composições/Partes por Peso

| Componentes | 16 |
|-------------|----|
| NMP         |    |
| DMSO        | 46 |
| DMAC        |    |
| MEA         | 23 |
| AMP         |    |
| DEG         | 11 |
| DEGA        |    |
| CAT         | 5  |
| ÁGUA        | 15 |

O excelente desempenho de limpeza e propriedades não corrosivas desta invenção comparado com composições semelhantes com outros compostos polihidróxilo em alternativa a DEG e DEGA é demonstrado pelos seguintes Exemplos 1 até 11 de limpeza. Prepararam-se várias composições de limpeza misturando 26 g de NMP, 20 g de monoetanolamina, 1 g de catecol, 4 g de água DI e 8 g de um composto de limpeza entre os seguintes: dietilenoglicol (DEG), dietilenoglicolamina (DEGA), trietilenoglicol, tetraetilenoglicol, etilenoglicol, propilenoglicol, N-metiletanolamina, 2-(2-aminoetilamino)etanol, 2-buten-1,4-diol e 2(2-metoxietoxi)etanol. Foram colocadas amostras de wafer com tecnologia de Al padronizada com estruturas de via perfurante (causticação das vias através de Si e TiN para uma camada de Al) nestas soluções aquecidas para a temperatura de 85°C durante 20 minutos depois do qual elas se removeram, enxaguaram com água DI durante dois minutos e sopradas a seco com azoto. Para comparação, limpavam-se os mesmos wafers com uma composição de polimento disponível comercialmente da Patente US 5.308.745 (contendo NMP, sulfolano, MEA, catecol e água DI). Avaliaram-se em seguida os wafers limpos quanto à remoção de resíduo de cinza (0 = nenhuma remoção até 10 = 100% remoção) e corrosão do alumínio (0 = nenhuma corrosão até 10 = corrosão), como se apresenta na Tabela 5.

Tabela 5

| Nº do exemplo | Composto de limpeza                         | Corrosão do alumínio | Remoção do resíduo de cinza |
|---------------|---|----------------------|-----------------------------|
| 1             | dietileno glicol                            | 0                    | 10                          |
| 2             | dietileno glicolamina                       | 1                    | 8                           |
| 3             | tetraetileno glicol                         | 0                    | 5                           |
| 4             | 2-buteno-1,4-diol                           | 0                    | 5                           |
| 5             | etileno glicol                              | 0                    | 4                           |
| 6             | propileno glicol                            | 0                    | 4                           |
| 7             | N,N-dimetiletanolamina                      | 1                    | 4                           |
| 8             | 2-(2-aminoetilamino)etanol                  | 2                    | 2                           |
| 9             | 2-(2-metoxietóxi)etanol                     | 0                    | 2                           |
| 10            | tri-etileno glicol                          | 0                    | 1                           |
| 11            | Produto comercial de patente U.S. 5.308.745 | 0                    | 1                           |

Somente DEG e DEGA providenciam tanto remoção de resíduo de cinza como inibição de corrosão excelentes. A utilidade das composições de limpeza desta invenção sob uma variedade de condições de limpeza de tempo e temperatura e com a variação das formulações é exemplificada nos seguintes Exemplos 12 até 29.

#### Exemplos 12 até 16

Prepararam-se várias composições de limpeza misturando 1-metil-2-pirrolidinona (NMP), monoetanolamina (MEA), dietilenoglicolamina (DEGA), catecol (CAT) e água DI nas quantidades apresentadas em seguida. Colocaram-se o mesmo tipo de amostras de wafer com tecnologia de Al padronizada com vias perfurantes, como utilizadas nos Exemplos 1 até 11, nestas soluções aquecidas para a temperatura de 85°C durante 20 minutos depois do qual elas se removeram, enxaguaram em água DI durante dois minutos e

sopraram-se a seco com azoto. Avaliaram-se em seguida os wafers limpos quanto à remoção de resíduo de cinza (0 = nenhuma remoção até 10 = 100% remoção) e corrosão do alumínio (0 = nenhuma corrosão até 10 = corrosão), como se apresenta na Tabela 6.

Tabela 6

| Nº do exemplo | NMP | MEA | DEGA | Catecol | H <sub>2</sub> O | Corrosão do alumínio | Remoção do resíduo de cinza |
|---------------|-----|-----|------|---------|------------------|----------------------|-----------------------------|
| 12            | 26  | 10  | 2    | 1       | 4                | 0                    | 10                          |
| 13            | 26  | 10  | 8    | 5       | 4                | 0                    | 8                           |
| 14            | 26  | 20  | 2    | 5       | 4                | 0                    | 10                          |
| 15            | 26  | 20  | 8    | 5       | 10               | 2                    | 10                          |
| 16            | 26  | 15  | 5    | 3       | 7                | 1                    | 10                          |

## Exemplos 17 até 22

Prepararam-se várias composições de limpeza misturando 26 g de NMP, 15 g de monoetanolamina (MEA), 5 g em alternativa de dietilenoglicoamina (DEGA) ou de dietilenoglicol (DEG), 3 g de catecol (CAT) e 7 g de água DI. Colocaram-se o mesmo tipo de amostras de wafer com tecnologia de Al padronizada com vias perfurantes, como utilizadas nos Exemplos anteriores, nestas soluções aquecidas para as temperaturas indicadas em seguida durante 20 minutos depois do qual elas se removeram, enxaguaram em água DI durante dois minutos e sopraram-se a seco com azoto. Avaliaram-se em seguida os wafers limpos quanto à remoção de resíduo de cinza (0 = nenhuma remoção até 10 = 100% remoção) e corrosão do alumínio (0 = nenhuma corrosão até 10 = corrosão), como se apresenta na Tabela 7.

Tabela 7

| N° do exemplo | Solução contendo: | Temperatura (°C) | Corrosão do alumínio | Remoção do resíduo de cinza |
|---------------|-------------------|------------------|----------------------|-----------------------------|
| 17            | DEGA              | 65               | 0                    | 3                           |
| 18            | DEGA              | 75               | 0                    | 6                           |
| 19            | DEGA              | 85               | 1                    | 9                           |
| 20            | DEG               | 65               | 0                    | 6                           |
| 21            | DEG               | 75               | 0                    | 8                           |
| 22            | DEG               | 85               | 0                    | 10                          |

Exemplos 23 até 25

Prepararam-se várias composições de limpeza misturando 1-metil-2-pirrolidinona (NMP), monoetanolamina (MEA), dietilenoglicol (DEG), catecol (CAT) e água DI nas quantidades apresentadas em seguida. Colocaram-se o mesmo tipo de amostras de wafer com tecnologia de Al padronizada com vias perfurantes, como utilizadas nos Exemplos anteriores, nestas soluções aquecidas para a temperatura de 65°C durante 20 minutos depois do qual elas se removeram, enxaguaram em água DI durante dois minutos e sopraram-se a seco com azoto. Avaliaram-se em seguida os wafers limpos quanto à remoção de resíduo de cinza (0 = nenhuma remoção até 10 = 100% remoção) e corrosão do alumínio (0 = nenhuma corrosão até 10 = corrosão), como se apresenta na Tabela 8.

Tabela 8

| N° do exemplo | NMP | MEA | DEG | Catecol | H <sub>2</sub> O | Corrosão do alumínio | Remoção do resíduo de cinza |
|---------------|-----|-----|-----|---------|------------------|----------------------|-----------------------------|
| 23            | 46  | 21  | 13  | 7       | 13               | 0                    | 10                          |
| 24            | 46  | 25  | 9   | 7       | 13               | 2                    | 10                          |
| 25            | 54  | 21  | 9   | 3       | 13               | 1                    | 10                          |

## Exemplos 26-29

Prepararam-se várias composições de limpeza misturando 46 g de um solvente seleccionado entre os seguintes: 1-metil-2-pirrolidinona (NMP), N,N-dimetil-acetamida (DMAC) ou dimetilsulfóxido (DMSO), 23 g de monoetanolamina (MEA) ou 1-amino-2-propanol (AMP); 11 g de dietilenoglicol (DEG), 5 g de catecol (CAT) e 15 g de água DI. Colocaram-se o mesmo tipo de amostras de wafer com tecnologia de Al padronizada com vias perfurantes, como utilizadas nos Exemplos anteriores, nestas soluções aquecidas para a temperatura de 65°C durante 20 minutos depois do qual elas se removeram, enxaguaram em água DI durante dois minutos e sopraram-se a seco com azoto. Avaliaram-se em seguida os wafers limpos quanto à remoção de resíduo de cinza (0 = nenhuma remoção até 10 = 100% remoção) e corrosão do alumínio (0 = nenhuma corrosão até 10 = corrosão), como se apresenta na Tabela 9.

Tabela 9

| Nº do exemplo |      |     |     |         |                  | Corrosão do alumínio | Remoção do resíduo de cinza |
|---------------|------|-----|-----|---------|------------------|----------------------|-----------------------------|
| 26            | NMP  | MEA | DEG | catecol | H <sub>2</sub> O | 0                    | 10                          |
| 27            | NMP  | AMP | DEG | catecol | H <sub>2</sub> O | 0                    | 8                           |
| 28            | DMAC | MEA | DEG | catecol | H <sub>2</sub> O | 2                    | 10                          |
| 29            | DMSO | MEA | DEG | catecol | H <sub>2</sub> O | 1                    | 9                           |

## **REIVINDICAÇÕES**

1. Uma composição de polimento e limpeza para limpeza de substratos microelectrónicos consistindo em:

a) pelo menos um solvente orgânico de polimento, incluindo um solvente seleccionado a partir de 2-pirrolidinona, 1-metil-2-pirrolidinona, 1-etil-2-pirrolidinona, 1-propil-2-pirrolidinona, 1-hidroxietil-2-pirrolidinona, 1-hidróxipropil-2-pirrolidinona, éteres monoalquílicos de dietilenoglicol de fórmula  $\text{HO-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-R}$  em que R é um radical alquílico de desde 1 até 4 átomos de carbono, dimetilsulfóxido (DMSO), sulfolano, metilsulfolano, alquil-sulfolanos, dimetilacetamida e dimetilformamida.

b) pelo menos uma alcanolamina nucleofílica,

c) pelo menos um ácido fraco não contendo azoto numa quantidade suficiente para neutralizar desde cerca de 3% até cerca de 75% por peso da alcanolamina nucleofílica de tal forma que a composição de polimento tem um pH aquoso de desde cerca de 9,6 até cerca de 10,9, tendo o dito ácido fraco um valor de pK na solução aquosa de 2,0 ou superior e um peso equivalente de menos do que 140,

d) pelo menos um composto para remoção de metais seleccionado a partir do grupo consistindo em dietilenoglicol e dietilenoglicolamina,



e) água e

opcionalmente um ou mais componentes seleccionados a partir do grupo consistindo em compostos resistentes à corrosão/complexação de metais, outros inibidores de corrosão e surfactantes.

2. Uma composição de acordo com a reivindicação 1, em que o pelo menos um solvente orgânico de polimento inclui um solvente seleccionado a partir do grupo consistindo em N-metil-pirrolidona, dimetilacetamida e dimetilsulfóxido.

3. Uma composição de acordo com a reivindicação 1, em que a alcanolamina é seleccionada a partir do grupo consistindo em monoetanolamina e 1-amino-2-propanol.

4. Uma composição de acordo com a reivindicação 3, em que o pelo menos um ácido fraco inclui catecol.

5. Uma composição de acordo com a reivindicação 4, em que o pelo menos um solvente orgânico de polimento inclui N-metil-pirrolidona, a alcanolamina inclui monoetanolamina e o pelo menos um composto removedor de metal inclui dietilenoglicol.

6. Uma composição de acordo com a reivindicação 1 incluindo adicionalmente um ou mais componentes seleccionados a partir do grupo consistindo em: compostos

resistentes a complexação de metais/corrosão, outros inibidores de corrosão e surfactantes.

7. Uma composição de acordo com a reivindicação 5 incluindo um ou mais componentes seleccionados a partir do grupo consistindo em: compostos resistentes a complexação de metais/corrosão, outros inibidores de corrosão e surfactantes.

8. Uma composição de acordo com a reivindicação 1 incluindo desde cerca de 20 até cerca de 80% em peso de pelo menos um solvente de polimento, desde cerca de 1 até cerca de 50% em peso de pelo menos uma amina nucleofílica, desde cerca de 0,5 até cerca de 40% em peso de pelo menos um composto removedor de metal, desde cerca de 0,5 até cerca de 10% em peso de pelo menos um ácido fraco e desde cerca de 0,5 até cerca de 50% em peso de água.

9. Uma composição de acordo com a reivindicação 5 incluindo desde cerca de 20 até cerca de 80% em peso de N-metil pirrolidona, desde cerca de 1 até cerca de 50% em peso de monoetanolamina, desde cerca de 0,5 até cerca de 40% em peso de dietilenoglicol, desde cerca de 0,5 até cerca de 10% em peso de catecol e desde cerca de 0,5 até cerca de 50% em peso de água.

10. Uma composição de acordo com a reivindicação 1 incluindo desde cerca de 40 até cerca de 60% em peso de pelo menos um solvente orgânico de polimento, desde cerca

de 20 até cerca de 30% em peso de pelo menos uma amina nucleofílica, desde cerca de 5 até cerca de 15% em peso de pelo menos um composto removedor de metal, desde cerca de 2 até cerca de 6% em peso de pelo menos um ácido fraco e desde cerca de 5 até cerca de 20% em peso de água.

11. Uma composição de acordo com a reivindicação 5 incluindo desde cerca de 40 até cerca de 60% em peso de N-metil pirrolidona, desde cerca de 20 até cerca de 30% em peso de monoetanolamina, desde cerca de 5 até cerca de 15% em peso de dietilenoglicol, desde cerca de 2 até cerca de 6% em peso de catecol e desde cerca de 5 até cerca de 20% em peso de água.

12. Uma composição de acordo com a reivindicação 11 incluindo cerca de 46% em peso de N-metil pirrolidona, cerca de 23% em peso de monoetanolamina, cerca de 11% em peso de dietilenoglicol, cerca de 5% em peso de catecol e cerca de 15% em peso de água.

13. Um método para limpeza de substratos micro-electrónicos sem produzir nenhuma corrosão substancial no metal, contendo o substrato pelo menos um material polimérico fotorresistente, resíduos de causticação e resíduos de metal, incluindo o processo contactar o substrato com uma composição de limpeza durante um tempo suficiente para limpar o substrato, em que a composição de limpeza consiste em:

a) pelo menos um solvente orgânico de polimento, consistindo em um solvente seleccionado a partir de 2-pirrolidinona, 1-metil-2-pirrolidinona, 1-etil-2-pirrolidinona, 1-propil-2-pirrolidinona, 1-hidroxietil-2-pirrolidinona, 1-hidróxipropil-2-pirrolidinona, éteres monoalquílicos de dietilenoglicol de fórmula  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$  em que R é um radical alquílico de desde 1 até 4 átomos de carbono, dimetilsulfóxido (DMSO), sulfolano, metilsulfolano, alquilsulfolanos, dimetilacetamida e dimetilformamida.

b) pelo menos uma alcanolamina nucleofílica,

c) pelo menos um ácido fraco não contendo azoto numa quantidade suficiente para neutralizar desde cerca de 3% até cerca de 75% em peso da alcanolamina nucleofílica de tal forma que a composição de polimento tem um pH aquoso de desde cerca de 9,6 até cerca de 10,9, tendo o dito ácido fraco um valor de pK na solução aquosa de 2,0 ou superior e um peso equivalente de menos do que 140,

d) pelo menos um composto para remoção de metais seleccionado a partir do grupo consistindo em dietilenoglicol e dietilenoglicolamina,

e) água e

opcionalmente um ou mais componentes seleccionados a partir do grupo consistindo em compostos resistentes à corrosão/complexação de metais, outros inibidores de corrosão e surfactantes.

14. Um método de acordo com a reivindicação 13 em que o pelo menos um solvente orgânico de polimento inclui um solvente seleccionado a partir do grupo consistindo em N-metil-pirrolidona, dimetilacetamida e dimetilsulfóxido.

15. Um método de acordo com a reivindicação 13 em que a alcanolamina é seleccionada a partir do grupo consistindo em monoetanolamina e 1-amino-2-propanol.

16. Um método de acordo com a reivindicação 15 em que o pelo menos um ácido fraco inclui catecol.

17. Um método de acordo com a reivindicação 16 em que o pelo menos um solvente orgânico de polimento inclui N-metil-pirrolidona, a alcanolamina inclui mono-etanolamina e o pelo menos um composto removedor de metal inclui dietilenoglicol.

18. Um método de acordo com a reivindicação 13 incluindo adicionalmente um ou mais componentes seleccionados a partir do grupo consistindo em: compostos resistentes a complexação de metais/corrosão, outros inibidores de corrosão e surfactantes.

19. Um método de acordo com a reivindicação 17 incluindo um ou mais componentes seleccionados a partir do grupo consistindo em: compostos resistentes a complexação

de metais/corrosão, outros inibidores de corrosão e surfactantes.

20. Um método de acordo com a reivindicação 13 incluindo desde cerca de 20 até cerca de 80% em peso de pelo menos um solvente orgânico de polimento, desde cerca de 1 até cerca de 50% em peso de pelo menos uma amina nucleofílica, desde cerca de 0,5 até cerca de 40% em peso de pelo menos um composto removedor de metal, desde cerca de 0,5 até cerca de 10% em peso de pelo menos um ácido fraco e desde cerca de 0,5 até cerca de 50% em peso de água.

21. Um método de acordo com a reivindicação 17 incluindo desde cerca de 20 até cerca de 80% em peso de N-metil pirrolidona, desde cerca de 1 até cerca de 50% em peso de monoetanolamina, desde cerca de 0,5 até cerca de 40% em peso de dietilenoglicol, desde cerca de 0,5 até cerca de 10% em peso de catecol e desde cerca de 0,5 até cerca de 50% em peso de água.

22. Um método de acordo com a reivindicação 13 incluindo desde cerca de 40 até cerca de 60% em peso de pelo menos um solvente orgânico de polimento, desde cerca de 20 até cerca de 30% em peso de pelo menos uma amina nucleofílica, desde cerca de 5 até cerca de 15% em peso de pelo menos um composto removedor de metal, desde cerca de 2 até cerca de 6% em peso de pelo menos um ácido fraco e desde cerca de 5 até cerca de 20% em peso de água.

23. Um método de acordo com a reivindicação 17 incluindo desde cerca de 40 até cerca de 60% em peso de N-metil pirrolidona, desde cerca de 20 até cerca de 30% em peso de monoetanolamina, desde cerca de 5 até cerca de 15% em peso de dietilenoglicol, desde cerca de 2 até cerca de 6% em peso de catecol e desde cerca de 5 até cerca de 20% em peso de água.

24. Um método de acordo com a reivindicação 23 incluindo cerca de 46% em peso de N-metil pirrolidona, cerca de 23% em peso de monoetanolamina, cerca de 11% em peso de dietilenoglicol, cerca de 5% em peso de catecol e cerca de 15% em peso de água.

25. Um método de acordo com a reivindicação 13 em que o substrato inclui um substrato metalizado com alumínio tendo vias e contendo resíduos de metais.

26. Um método de acordo com a reivindicação 25 em que o resíduo de metal é de pelo menos uma camada selecionada a partir do grupo consistindo em titânio e camadas de nitrito de titânio.

27. Um método de acordo com a reivindicação 17 em que o substrato inclui um substrato metalizado com alumínio tendo vias e contendo resíduos de metais.

28. Um método de acordo com a reivindicação 27 em que o resíduo de metal é de pelo menos uma camada seleccionada a partir do grupo consistindo em titânio e camadas de nitrito de titânio.

Lisboa, 30 de Dezembro de 2009



**REFERÊNCIAS CITADAS NA DESCRIÇÃO**

*Esta lista de referências citadas pelo requerente é apenas para conveniência do leitor. A mesma não faz parte do documento da patente Europeia. Ainda que tenha sido tomado o devido cuidado ao compilar as referências, podem não estar excluídos erros ou omissões e o IEP declina quaisquer responsabilidades a esse respeito.*

**Documentos de patentes citadas na Descrição**

- US 5308745 A