



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014136176, 24.01.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.01.2013Дата регистрации:
28.09.2017

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
06.02.2012 US 61/595,180

(43) Дата публикации заявки: 27.03.2016 Бюл. № 9

(45) Опубликовано: 28.09.2017 Бюл. № 28

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 08.09.2014(86) Заявка РСТ:
IB 2013/050625 (24.01.2013)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2013/118013 (15.08.2013)Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

ЛИ Южуо (DE),
ВЕНКАТАРАМАН Шиаи Сундар (DE),
ЖОНГ Мингже (US)(73) Патентообладатель(и):
БАСФ СЕ (DE)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 2008/139436 A1, 12.06.2008. US
2005/245409 A1, 03.11.2005. US 2011/136717
A1, 09.06.2011. RU 2104331 C1, 10.02.1998.**(54) КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПОСЛЕ ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ
(ПОСЛЕ - СМР), СОДЕРЖАЩАЯ КОНКРЕТНОЕ СОДЕРЖАЩЕЕ СЕРУ СОЕДИНЕНИЕ И
САХАРНЫЙ СПИРТ ИЛИ ПОЛИКАРБОНОВУЮ КИСЛОТУ**

(57) Реферат:

Очищающая композиция после химико-механического полирования (после-СМР), содержащая: (А) соединение, представляющее собой цистеин, N-ацетилцистеин, тиомочевину или их производное, (В) эритрит, (С) водную среду и (Е) по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество, и ее применение для удаления остатков и загрязнений с поверхности полупроводниковых подложек, содержащих электропроводящие слои (такие как медные слои),

электроизолирующие диэлектрические слои (такие как слои диэлектриков с низкой или сверхнизкой диэлектрической проницаемостью) и барьерные слои (такие как слои тантала, нитрида тантала, нитрида титана или рутения), т.е. изобретение относится к применению очищающей композиции после СМР для удаления остатков и загрязнений, содержащих бензотриазол после СМР. 6 н. и 20 з.п. ф-лы, 5 табл., 3 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C11D 7/22 (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2014136176, 24.01.2013**

(24) Effective date for property rights:
24.01.2013

Registration date:
28.09.2017

Priority:

(30) Convention priority:
06.02.2012 US 61/595,180

(43) Application published: **27.03.2016** Bull. № 9

(45) Date of publication: **28.09.2017** Bull. № 28

(85) Commencement of national phase: **08.09.2014**

(86) PCT application:
IB 2013/050625 (24.01.2013)

(87) PCT publication:
WO 2013/118013 (15.08.2013)

Mail address:
**105064, Moskva, a/ya 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapelnikov i partnery"**

(72) Inventor(s):

**LI Yuzhuo (DE),
VENKATARAMAN Shiam Sundar (DE),
ZHONG Mingzhe (US)**

(73) Proprietor(s):

BASF SE (DE)

(54) **CLEANING COMPOSITION AFTER CHEMICAL-MECHANICAL POLISHING (AFTER-CMP),
COMPRISING SPECIFIC SULFUR-CONTAINING COMPOUND AND SUGAR ALCOHOL OR POLYCARBONIC
ACID**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: cleaning composition after chemical-mechanical polishing (after-CMP), comprising: (A) a compound that is cysteine, N-acetylcysteine, thiourea or a derivative thereof, (B) erythritol, (C) aqueous medium and (E) at least, one surfactant, and its use for removing residues and contaminants from the surface of semiconductor substrates containing electrically conductive layers (such as copper layers), electrically

insulating dielectric insulating layers (such as dielectric layers with low or extra low dielectrical permeability) and barrier layers (such as layers of tantalum, tantalum nitride, titanium nitride or ruthenium), i. e. the invention relates to the use of a cleaning composition after CMP for removing residues and contaminants containing benzotriazole after CMP.

EFFECT: increasing the purification degree.
26 cl, 5 tbl, 3 dwg

Это изобретение относится по существу к композиции для очистки после химико-механического полирования (после-СМР) и ее применению для удаления остатков и загрязнений с поверхности полупроводниковых подложек. Кроме того, это изобретение относится к применению очищающей композиции после СМР для удаления остатков и загрязнений, содержащих бензотриазол после СМР. В частности, это изобретение относится к применению очищающей композиции после СМР для удаления остатков и загрязнений с поверхности полупроводниковых подложек, содержащих электропроводящие слои (такие как медные слои), электроизолирующие диэлектрические слои (такие как слои диэлектриков с низкой или сверхнизкой диэлектрической проницаемостью) и барьерные слои (такие как слои тантала, нитрида тантала, нитрида титана или рутения) после СМР.

Описание предшествующего уровня техники

В полупроводниковой промышленности химико-механическое полирование (сокращенно СМР) является широко известной технологией, применяемой в изготовлении современных фотонных, микроэлектромеханических и микроэлектронных материалов и устройств, таких как полупроводниковые платы.

В ходе изготовления материалов и устройств, применяемых в полупроводниковой промышленности, СМР используется для выравнивания металлических и/или оксидных поверхностей. СМР использует взаимосвязь химического и механического воздействия для достижения выравнивания поверхностей, которые следует полировать. Процесс СМР сам по себе включает в себя удерживание и вращение тонкой, плоской подложки полупроводникового устройства по отношению к увлажненному полировальнику при контролируемых давлении и температуре в присутствии суспензий СМР. Суспензии СМР содержат абразивные материалы и различные химические добавки в соответствии с конкретным процессом СМР и требованиями. После процесса СМР загрязнения и остатки, содержащие частицы из суспензий СМР, добавленные химикаты, и реакционные побочные продукты, остаются на полированной поверхности подложки. Эти остатки, которые остаются на подложках после обработки посредством СМР, могут также включать соединения-ингибиторы коррозии, такие как бензотриазол (ВТА), который может - если, например, концентрация ионов меди превышает максимальную растворимость комплексов медь-ингибитор во время СМР - осаждаться из раствора и коагулировать в поверхностный остаток. Кроме того, полирование поверхности подложки, имеющей медь/диэлектрики с низкой или сверхнизкой диэлектрической проницаемостью, часто генерирует обогащенные углеродом частицы, которые осаждаются на поверхность после СМР.

Однако все остатки и загрязнения должны быть удалены перед любыми дальнейшими стадиями в процессе изготовления микроэлектронного устройства, чтобы избежать снижения надежности устройства и внедрения дефектов в микроэлектронные устройства.

В современном уровне развития техники, композиции для очистки после СМР, содержащие сахарные спирты или их производные, известны и описаны, например, в следующих ссылках.

US 7922823 B2 раскрывает способ обработки подложки микроэлектронного устройства для удаления из него нежелательного материала, причем указанный способ включает в себя контактирование подложки микроэлектронного устройства после СМР с эффективным количеством композиции, содержащей (i) алканоламин, (ii) гидроксид четвертичного аммония и (iii) специфический комплексообразователь, где комплексообразователь может включать - среди прочего - глицерин, сорбит, ксилит, при условии, что комплексообразователь не включает лимонную кислоту. Композиция

AP, описанная в US 7922823 B2, содержит 9% моноэтаноламина, 5% гидроксида тетраметиламмония, 3,8% сорбита, балансовую воду и показывает хорошую очищающую эффективность действия.

5 В современном уровне техники, композиции для очистки после CMP, содержащие поликарбоновые кислоты, известны и описаны, например, в следующих ссылках.

US 7087562 B2 раскрывает промывочную жидкую композицию после-CMP, состоящую из одного типа или двух или более типов алифатических поликарбоновых кислот и одного типа или двух или более типов, выбранных из группы, состоящей из глиоксиловой кислоты, аскорбиновой кислоты, глюкозы, фруктозы, лактозы и маннозы, 10 причем промывочная жидкая композиция имеет рН менее, чем 3,0.

US 2010/0286014 A1 раскрывает кислотную композицию, содержащую по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество, по меньшей мере один диспергатор, по 15 меньшей мере один углеводород, содержащий сульфоновую кислоту, и воду, в которой указанная кислотная композиция является подходящей для очистки остатка и загрязнений с микроэлектронного устройства, имеющего на себе указанный остаток и загрязнения. Например, композиция содержит один из составов А, В или С: алкилбензолсульфоновая кислота, полиакриловая кислота и метансульфоновая кислота (состав А); додецилбензолсульфоновая кислота, полиакриловая кислота и метансульфоновая кислота (состав В); или додецилбензолсульфоновая кислота, 20 полиакриловая кислота, метансульфоновая кислота и лимонная кислота (состав С).

В современном уровне техники композиции для очистки после CMP, содержащие соединение, содержащее тиольную, тиоэфирную или тиокарбонильную группу, известны и описаны, например, в следующих ссылках.

US 2005/0197266 A1 раскрывает композицию для очистки полупроводникового 25 изделия, причем композиция содержит:

(a) очищающее средство, выбранное из группы, состоящей из: (i) цитрата аммония; (ii) оксалата аммония; (iii) аспарагиновой кислоты; (iv) бензойной кислоты; (v) лимонной кислоты; (vi) цистеина; (vii) глицина; (viii) глюконовой кислоты; (ix) глутаминовой кислоты; (x) гистидина; (xi) малеиновой кислоты; (xii) щавелевой кислоты; (xiii) 30 пропионовой кислоты; (xiv) салициловой кислоты; (xv) винной кислоты; (xvi) и их смесей; и

(b) соединение, ингибирующее коррозию, выбранное из группы, состоящей из: (i) аскорбиновой кислоты; (ii) бензотриазола; (iii) кофейной кислоты; (iv) коричной кислоты; (v) цистеина; (vi) глюкозы; (vii) имидазола; (viii) меркаптотиазолина; (ix) 35 меркаптоэтанола; (x) меркаптопропионовой кислоты; (xi) меркаптобензотиазола; (xii) меркаптометилимидазола; (xiii) дубильной кислоты; (xiv) тиоглицерина; (xv) тиосалициловой кислоты; (xvi) триазола; (xvii) ванилина; (xviii) ванилиновой кислоты; (xix) и их смесей. Например, композиция для очистки содержит цитрат аммония, аскорбиновую кислоту и цистеин.

40 WO 2011/000694 A1 раскрывает водную щелочную очищающую композицию, содержащую (a) по меньшей мере одну тиоаминокислоту, имеющую по меньшей мере одну первичную аминогруппу и по меньшей мере одну меркаптогруппу, (b) по меньшей мере один гидроксид четвертичного аммония, (c) по меньшей мере одно конкретное хелатирующее и/или ингибирующее коррозию средство, и (d) по меньшей мере один 45 органический растворитель, имеющий увлажняющие свойства и температуру плавления ниже 0°C. Например, очищающая композиция содержит L-цистеин, гидроксид тетраметиламмония (называемый далее ТМАН), этилендиамин и простой монобутиловый эфир диэтиленгликоля.

WO 2011/000758 A1 раскрывает водную щелочную очищающую композицию, содержащую (а) по меньшей мере одну тиоаминокислоту, имеющую по меньшей мере одну вторичную или третичную аминогруппу и по меньшей мере одну меркаптогруппу, и (b) по меньшей мере один гидроксид четвертичного аммония. Например, очищающая композиция содержит N-ацетилцистеин, ТМАН, этилендиамин и простой монобутиловый эфир диэтиленгликоля. В еще одном примере, очищающая композиция содержит N-ацетилцистеин, ТМАН, диэтилентриамин, 1,2,4-триазол, лимонную кислоту и поверхностно-активное вещество, такое как 3,5-диметил-1-гексин-3-ол или лаурат полиоксиэтиленсорбита.

Цели изобретения

Одна из целей настоящего изобретения заключалась в предоставлении композиции для очистки после СМР и способа очистки после СМР, подходящих для очистки после СМР содержащих медь микроэлектронных подложек и проявляющих улучшенные характеристики очистки, в частности

(i) эффективное предотвращение нежелательной коррозии содержащих медь поверхностей, или

(ii) высокую эффективность удаления остатков и загрязнений, которые остаются после стадии СМР, или

(iii) высокую эффективность удаления пассивирующих пленок, особенно бензотриазольных пленок, с содержащих медь поверхностей, или

(iv) применимость в интервале умеренного pH, таком как от 4 до 8, или

(v) комбинацию (i)-(iv).

Кроме того, одна из целей настоящего изобретения заключалась в предоставлении композиции для очистки после СМР, не содержащей или содержащей минимальные количества органических растворителей, которые могут вызывать беспокойство, связанное с охраной окружающей среды и безопасностью. Кроме того, одна из целей настоящего изобретения заключалась в предоставлении композиции для очистки после СМР, которая не вызывает увеличения шероховатости поверхности содержащей медь поверхности или увеличения на ней дефектов. Последнее, но немаловажное состоит в том, что пытались найти способ очистки после СМР, который легко применять и который требует минимального количества возможных стадий.

Сущность изобретения

Соответственно, была найдена композиция для очистки после СМР, содержащая:

(A) по меньшей мере одно соединение, содержащее по меньшей мере одну тиольную (-SH), тиоэфирную (-SR¹) или тиокарбонильную (>C=S) группу, в которой R¹ представляет собой алкил, арил, алкиларил или арилалкил,

(B) по меньшей мере один сахарный спирт, который содержит по меньшей мере три гидроксильных (-OH) группы и не содержит никакую группу карбоновой кислоты (-COOH) или карбоксилатные (-COO⁻) группы, и

(C) водную среду.

Эта композицию для очистки после СМР согласно изобретению далее упоминается как (Q1) или композиция (Q1).

Согласно еще одному аспекту изобретения, была найдена композиция для очистки после СМР, содержащая:

(A) по меньшей мере одно соединение, содержащее по меньшей мере одну тиольную (-SH), тиоэфирную (-SR¹) или тиокарбонильную (>C=S) группу, в котором R¹ представляет собой алкил, арил, алкиларил или арилалкил,

(L) по меньшей мере одну олигомерную или полимерную поликарбоновую кислоту,
и

(C) водную среду

Эта композицию для очистки после СМР согласно изобретению далее упоминается
5 как (Q2) или композиция (Q2).

(Q1) и/или (Q2) в общем случае далее упоминаются как (Q) или композиция (Q).

Кроме того, было найдено применение композиции (Q) для удаления остатков и
загрязнений с поверхности полупроводниковых подложек, применимых для
промышленного изготовления микроэлектронных устройств.

10 Кроме того, был найден способ промышленного изготовления микроэлектронных
устройств из полупроводниковых подложек, включающий в себя стадию удаления
остатков и загрязнений с поверхности полупроводниковых подложек посредством их
контакта по меньшей мере однократно с композицией (Q). Этот способ изобретения
далее упоминается как способ (P).

15 Предпочтительные варианты выполнения объясняются в формуле изобретения и
описании. Понятно, что комбинации предпочтительных вариантов выполнения
находятся в пределах объема настоящего изобретения.

Преимущества изобретения

Принимая во внимание предшествующий уровень техники, обсуждаемый выше, было
20 неожиданным и не могло ожидатье специалистом в данной области, что задачи,
лежащие в основе настоящего изобретения, могли бы решаться посредством композиции
(Q) и посредством способа (P).

Особенно неожиданным было то, что композиция (Q) и способ (P) превосходным
образом подходили для последующей обработки подложек, применимых для
25 изготовления электрических устройств, в частности, полупроводниковых интегральных
схем (ИС), более предпочтительно ИС с БИС (большими интегральными схемами) или
ОБИС (очень большими интегральными схемами). Даже более неожиданным было то,
что композиция (Q) и способ (P) наиболее превосходно подходили для способов
30 высокоточного изготовления, включающих в себя между прочим стадии подготовки
поверхности, предварительной очистки покрытий, очистки после травления и/или
очистки после СМР. Композиция (Q) и способ (P) были наиболее особенно хорошо
подходящими для осуществления вышеуказанных стадий очистки, в частности, очистки
после СМР полупроводниковых плат и изготовления ИС с БИС или ОБИС, в частности,
35 посредством способа посредством медной узорной инкрустации или двойной узорной
инкрустации.

Все виды остатков и загрязнений, генерируемых во время подготовки поверхности
подложки, осаждения, покрытия, травления и СМР - в частности во время СМР -
удалялись наиболее эффективно композицией (Q) и посредством способа (P), и было
гарантировано, что подложки, в частности ИС, не содержали остатки и загрязнения,
40 которые иначе оказывали бы неблагоприятное воздействие на функции электрических
и оптических устройств, в частности ИС, или делали бы их даже бесполезными для
выполнения их предназначенных функций. В частности, образование царапин, травление
и появление шероховатости на медной металлизации в инкрустированных структурах
предотвращались композицией (Q) и способом (P). Кроме того, пассивирующая пленка,
45 особенно, пленка бензотриазола, также полностью удалялась с содержащих медь
поверхностей композицией (Q) и посредством способа (P). Кроме того, коррозия
содержащих медь поверхностей предотвращалась композицией (Q) и посредством
способа (P). Последним, но немаловажным является то, что композиция (Q) и способ

(P) были применимы в умеренном интервале pH, таком как от 4 до 8.

Подробное описание изобретения

Композицию (Q) применяют для удаления остатков и загрязнений с поверхности полупроводниковых подложек, применимых для изготовления микроэлектронных устройств. Указанные остатки и загрязнения могут представлять собой любые остатки и загрязнения, включающие, но не ограниченные ими, абразивные частицы, остатки от обработки, оксиды металлов, включая оксид меди, ионы металлов, соли, пассивирующие пленки, и изношенные или разложившиеся диэлектрики с низкой или сверхнизкой диэлектрической проницаемостью. Указанные остатки и загрязнения предпочтительно содержат пассивирующую пленку, более предпочтительно содержат N-гетероциклическое соединение, наиболее предпочтительно содержат диазолы, триазолы, тетразолы или их производные, особенно предпочтительно содержат бензотриазол или его производное, например, содержат бензотриазол. В частности, (Q) применяют для удаления остатков и загрязнений, содержащих бензотриазол или его производное, с содержащей медь поверхности полупроводниковой подложки после CMP. Например, (Q) применяют для удаления пассивирующей пленки, содержащей бензотриазол, с содержащей медь поверхности полупроводниковой подложки после CMP.

Предпочтительно, композицию (Q) применяют для удаления остатков и загрязнений с поверхности полупроводниковых подложек, применимых для промышленного изготовления микроэлектронных устройств, после CMP. Более предпочтительно, композицию (Q) применяют для удаления остатков и загрязнений с указанной поверхности после того, как указанная поверхность была отполирована на стадии CMP.

Указанные полупроводниковые подложки предпочтительно содержат электропроводящие слои, электроизолирующие диэлектрические слои и барьерные слои, более предпочтительно содержат

- электропроводящие слои, содержащие медь или состоящие из нее,
- электроизолирующие диэлектрические слои, состоящие из диэлектриков с низкой или сверхнизкой диэлектрической проницаемостью, и
- барьерные слои, содержащие тантал, нитрид тантала, нитрид титана, кобальт, никель, марганец, рутений, рутений-нитрид, рутений-карбид, или нитрид рутения вольфрама или состоящие из них.

Несмотря на то, что композиция (Q) может преимущественно применяться для других целей, она в частности хорошо подходит для способа (P).

Микроэлектронные устройства могут быть промышленно изготовлены из полупроводниковых подложек посредством способа (P), способ (P) включает в себя стадию удаления остатков и загрязнений с поверхности полупроводниковых подложек посредством их контакта по меньшей мере однократно с композицией (Q). Указанные остатки и загрязнения предпочтительно содержат пассивирующую пленку, более предпочтительно содержат N-гетероциклическое соединение, наиболее предпочтительно содержат диазолы, триазолы, тетразолы, или их производное, особенно предпочтительно содержат бензотриазол или его производное, например, содержат бензотриазол. В частности, (P) включает в себя стадию удаления остатков и загрязнений, содержащих бензотриазол или его производное с содержащей медь поверхности полупроводниковых подложек посредством их контакта по меньшей мере однократно с (Q).

Предпочтительно, способ (P) включает в себя стадию удаления остатков и загрязнений с поверхности полупроводниковых подложек посредством их контакта по меньшей

мере однократно с композицией (Q) после СМР. Более предпочтительно, способ (P) включает в себя стадию удаления остатков и загрязнений с поверхности полупроводниковых подложек посредством их контакта по меньшей мере однократно с композицией (Q) после полирования указанной поверхности на стадии СМР.

5 Способ (P) может применяться не только для очистки после СМР, но также для удаления фоторезиста и удаления остатков после травления. Однако, способ (P) проявляет свои особенные преимущества при очистке после СМР вышеописанных полупроводниковых подложек.

10 Композиция (Q) содержит по меньшей мере одно соединение (A), содержащее по меньшей мере одну тиольную (-SH), тиоэфирную (-SR¹) или тиокарбонильную (>C=S) группу, в которой R¹ представляет собой алкил, арил, алкиларил или арилалкил. Предпочтительно, композиция (Q) содержит одно соединение (A).

15 Как правило, соединение (A) может содержаться в композиции (Q) в различных количествах, и количества или концентрацию (A) можно регулировать наиболее преимущественным образом согласно конкретным требованиям к данной композиции, применению и способу согласно изобретению. Количество (A) составляет предпочтительно не более чем 1,5 массовых процента (далее упоминаются как "мас. %"), более предпочтительно не более чем 0,5 мас. %, наиболее предпочтительно не более чем 0,1 мас. %, в частности, не более чем 0,07 мас. %, например не более чем 0,05 мас. %, на основе общей массы композиции (Q). Количество (A) составляет предпочтительно по меньшей мере 0,0005 мас. %, более предпочтительно по меньшей мере 0,001 мас. %, наиболее предпочтительно по меньшей мере 0,004 мас. %, в частности, по меньшей мере 0,01 мас. %, например по меньшей мере 0,03 мас. %, на основе общей массы композиции (Q).

25 Предпочтительно, соединение (A) представляет собой соединение, содержащее (A1) по меньшей мере одну тиольную (-SH), тиоэфирную (-SR¹) или тиокарбонильную (>C=S) группу и

30 (A2) по меньшей мере одну амино (-NH₂, -NHR² или -NR³R⁴) группу, в которой R¹, R², R³ и R⁴ представляют собой - независимо друг от друга - алкил, арил, алкиларил или арилалкил. Для части (A2), как правило, более предпочтительными являются аминогруппы -NH₂ и -NHR₂, и наиболее предпочтительными являются аминогруппы -NH₂.

35 Согласно одному варианту выполнения, соединение (A) предпочтительно представляет собой соединение, содержащее

(A1) по меньшей мере одну тиокарбонильную группу (>C=S) и

(A2) по меньшей мере одну аминогруппу (-NH₂, -NHR², или -NR³R⁴),

40 в котором R², R³ и R⁴ представляют собой - независимо друг от друга - алкил, арил, алкиларил или арилалкил. Более предпочтительно, (A) представляет собой соединение, содержащее

(A1) одну тиокарбонильную группу (>C=S) и

45 (A2) по меньшей мере две аминогруппы (-NH₂, -NHR², или -NR³R⁴).

Наиболее предпочтительно, (A) представляет собой тиомочевину или ее производное. В частности, (A) является тиомочевинной.

Согласно еще одному варианту выполнения, соединение (A) предпочтительно представляет собой соединение, содержащее

(A1) по меньшей мере одну тиольную (-SH), или тиоэфирную (-SR¹) группу, и
(A2) по меньшей мере одну аминогруппу (-NH₂, -NHR², или -NR³R⁴),

5 в котором R¹, R², R³ и R⁴ представляют собой - независимо друг от друга - алкил, арил, алкиларил или арилалкил. Более предпочтительно, (A) представляет собой
аминокислоту, содержащую по меньшей мере одну тиольную (-SH) или тиоэфирную (-SR¹)
10 группу, или производное этой аминокислоты, в которой R¹ представляет собой алкил, арил, алкиларил или арилалкил. Наиболее предпочтительно, (A) представляет собой аминокислоту, содержащую по меньшей мере одну тиольную группу (-SH) или производное этой аминокислоты. В частности, (A) представляет собой аминокислоту, содержащую одну тиольную группу (-SH) или производное этой аминокислоты. Особенно предпочтительно, (A) представляет собой цистеин, цистин, глутатион, N-ацетилцистеин или их производное. Например, (A) является цистеином или N-ацетилцистеином.

15 R¹ может, как правило, представлять собой любую замещенную или незамещенную алкильную, арильную, алкиларильную или арилалкильную группу. R¹ является предпочтительно алкилом, более предпочтительно незамещенным алкилом, наиболее предпочтительно алкилом, содержащим от 1 до 20 атомов углерода, в частности алкилом, содержащим от 1 до 10 атомов углерода, например, алкилом, содержащим от 1 до 4 атомов углерода.

20 R² может, как правило, представлять собой любую замещенную или незамещенную алкильную, арильную, алкиларильную или арилалкильную группу. R² является предпочтительно алкилом, более предпочтительно незамещенным алкилом, наиболее предпочтительно алкилом, содержащим от 1 до 20 атомов углерода, в частности алкилом, содержащим от 1 до 10 атомов углерода, например, алкилом, содержащим от 1 до 4 атомов углерода.

30 R³ может, как правило, представлять собой любую замещенную или незамещенную алкильную, арильную, алкиларильную или арилалкильную группу. R³ является предпочтительно алкилом, более предпочтительно незамещенным алкилом, наиболее предпочтительно алкилом, содержащим от 1 до 20 атомов углерода, в частности алкилом, содержащим от 1 до 10 атомов углерода, например, алкилом, содержащим от 1 до 4 атомов углерода.

35 R⁴ может, как правило, представлять собой любую замещенную или незамещенную алкильную, арильную, алкиларильную или арилалкильную группу. R⁴ является предпочтительно алкилом, более предпочтительно незамещенным алкилом, наиболее предпочтительно алкилом, содержащим от 1 до 20 атомов углерода, в частности алкилом, содержащим от 1 до 10 атомов углерода, например, алкилом, содержащим от 1 до 4 атомов углерода в частности C₁-C₁₀алкилом, например C₁-C₄алкилом.

45 Композиция (Q1) содержит по меньшей мере один сахарный спирт, который содержит по меньшей мере три гидроксильные группы (-OH) и не содержит никакой группы карбоновой кислоты (-COOH) или карбоксилатной группы (-COO⁻). Композиция (Q2) может дополнительно необязательно содержать по меньшей мере один сахарный спирт, который содержит по меньшей мере три гидроксильные группы (-OH) и не содержит никакой группы карбоновой кислоты (-COOH) или карбоксилатной группы (-COO⁻).

Как правило, указанный сахарный спирт (В) может содержаться в различных количествах в композиции (Q), и количества или концентрацию (В) можно регулировать наиболее преимущественным образом согласно конкретным требованиям данной композиции, применения и способа согласно изобретению. Предпочтительно, количество (В) составляет не более чем 1,5 мас. %, более предпочтительно не более чем 0,5 мас. %, наиболее предпочтительно не более чем 0,2 мас. %, в частности, не более чем 0,1 мас. %, например не более чем 0,06 мас. %, на основе общей массы композиции (Q). Предпочтительно, количество (В) составляет по меньшей мере 0,0005 мас. %, более предпочтительно по меньшей мере 0,001 мас. %, наиболее предпочтительно по меньшей мере 0,007 мас. %, в частности, по меньшей мере 0,02 мас. %, например по меньшей мере 0,04 мас. %, на основе общей массы композиции (Q).

Как правило, сахарный спирт представляет собой гидрированную форму углевода, карбонильная группа или ацетальная группа которого были восстановлены до первичной или вторичной гидроксильной группы.

Указанный сахарный спирт (В) содержит предпочтительно по меньшей мере четыре гидроксильные группы (-ОН), более предпочтительно от 4 до 18 гидроксильных групп (-ОН), наиболее предпочтительно от 4 до 9 гидроксильных (групп -ОН), в частности от 4 до 6 гидроксильных групп (-ОН), например, 4 гидроксильные группы (-ОН).

Как правило, гидроксильные группы (-ОН), содержащиеся в указанном сахарном спирте (В), могут представлять собой любой тип гидроксильных групп (-ОН). Предпочтительно, указанные гидроксильные группы (-ОН) представляют собой такие гидроксильные группы (-ОН), которые по существу не способны к диссоциации в водной среде, более предпочтительно, указанные гидроксильные группы (-ОН) представляют собой такие гидроксильные (-ОН) группы, которые не способны к диссоциации в водной среде.

Как правило, указанный сахарный спирт (В) может представлять собой насыщенный сахарный спирт, т.е. сахарный спирт, который не содержит никаких двойных или тройных С-С связей, или ненасыщенный сахарный спирт, т.е. сахарный спирт, содержащий по меньшей мере одну двойную или тройную С-С связь. Предпочтительно, (В) представляет собой насыщенный сахарный спирт. Более предпочтительно, (В) представляет собой насыщенный сахарный спирт, который содержит по меньшей мере четыре гидроксильные группы (-ОН).

Как правило, указанный сахарный спирт (В) может представлять собой замещенный или незамещенный сахарный спирт и является предпочтительно О-замещенным (т.е. замещенным по меньшей мере по одному из атомов кислорода сахарного спирта) или незамещенный сахарный спирт, более предпочтительно моно-О-замещенный (т.е. замещенный по одному из атомов кислорода сахарного спирта) или незамещенный сахарный спирт, наиболее предпочтительно незамещенный сахарный спирт. Примерами моно-О-замещенных сахарных спиртов (В) являются изомальт, мальтит или лактит, примерами незамещенных сахарных спиртов (В) являются эритрит, треит, арабит, ксилит, рибит, маннит, сорбит, галактит, идит или инозит.

Предпочтительно, указанный сахарный спирт (В) представляет собой (В1) альдит, выбранный из группы, состоящей из тетрита, пентита, гексита, гептита и октита, или их димеров или олигомеров или

(В2) циклит или его димеры или олигомеры или (В3) пентаэритрит или его димеры или олигомеры или их смесь. Более предпочтительно, (В) является (В1). Наиболее предпочтительно, (В) представляет собой тетрит, пентит, или гексит или их смесь. Особенно

предпочтительно, (B) представляет собой эритрит, треит, арабит, ксилит, рибит, маннит, сорбит, галактит, идит, изомальт, мальтит, лактит или их стереоизомер или их смесь. Наиболее особенно предпочтительно, (B) представляет собой эритрит, треит, ксилит, маннит, сорбит или их стереоизомер или их смесь. В частности, (B) представляет собой эритрит, треит или их стереоизомер или их смесь. Например, (B) представляет собой эритрит.

В варианте выполнения, где указанный сахарный спирт (B) представляет собой (B2), (B2) более предпочтительно является О-замещенным или незамещенным инозитом, или его стереоизомером, или их смесью, и (B2) наиболее предпочтительно представляет собой незамещенный инозит, или его стереоизомер, или их смесь, и (B2) является, например, инозитом.

Согласно изобретению, композиция (Q) содержит водную среду (C). (C) может быть одного типа или смесью различных типов водных сред.

Как правило, водной средой (C) может быть любая среда, которая содержит воду. Предпочтительно водная среда (C) представляет собой смесь воды и органического растворителя, совместимого с водой (например, спирта, предпочтительно спирта, содержащего от 1 до 3 атомов углерода, или производного алкиленгликоля). Более предпочтительно, водной средой (C) является вода. Наиболее предпочтительно, водной средой (C) является деионизированная вода.

Если количества компонентов, отличающихся от (C), в общем составляют у мас. % от композиции (Q), тогда количество (C) равно $(100-y)$ мас. % композиции (Q).

Композиция (Q) может дополнительно необязательно содержать по меньшей мере один хелатообразующий агент (D) металла, предпочтительно один хелатообразующий агент (D) металла. В общем случае, хелатообразующий агент металла, используемый в композиции для очистки после СМР, представляет собой химическое соединение, которое образует растворимые молекулы комплексов с некоторыми ионами металлов, инактивируя ионы таким образом, что они не могут нормально взаимодействовать с другими элементами или ионами с получением осадков или окалин.

Как правило, указанный хелатообразующий агент (D) металла может содержаться в композиции (Q) в различных количествах, и количества или концентрацию (D) можно регулировать наиболее преимущественным образом согласно конкретным требованиям данной композиции, применению и способу согласно изобретению. Предпочтительно, количество (D) составляет не более чем 1,5 мас. %, более предпочтительно не более чем 0,5 мас. %, наиболее предпочтительно не более чем 0,2 мас. %, в частности, не более чем 0,1 мас. %, например, не более чем 0,06 мас. %, на основе общей массы композиции (Q). Предпочтительно, количество (D) составляет по меньшей мере 0,0005 мас. %, более предпочтительно по меньшей мере 0,001 мас. %, наиболее предпочтительно по меньшей мере 0,007 мас. %, в частности, по меньшей мере 0,02 мас. %, например по меньшей мере 0,04 мас. %, на основе общей массы композиции (Q).

Предпочтительно, хелатообразующий агент (D) металла представляет собой соединение, содержащее по меньшей мере две группы карбоновой кислоты (-COOH) или карбоксилатные группы (-COO⁻). Более предпочтительно, (D) представляет собой соединение, содержащее по меньшей мере три группы карбоновой кислоты (-COOH) или карбоксилатные группы (-COO⁻). Наиболее предпочтительно, хелатообразующий агент (D) металла выбирают из группы, состоящей из

- (D1) пропан-1,2,3-трикарбоновой кислоты,
- (D2) лимонной кислоты,
- (D3) бутан-1,2,3,4-тетракарбоновой кислоты,

(D4) пентан-1,2,3,4,5-пентакарбоновой кислоты,
 (D5) тримеллитовой кислоты,
 (D6) тримезитовой кислоты,
 (D7) пиромеллитовой кислоты,
 (D8) меллитовой кислоты, и
 (D9) олигомерных и полимерных поликарбоновых кислот.

Особенно предпочтительно, (D) выбирают из группы, состоящей из (D1), (D2), (D3), (D4), (D5), (D6), (D7) и (D8). В частности, (D) выбирают из группы, состоящей из (D1), (D2), (D3) и (D4). Например, хелатообразующий агент (D) металла представляет собой лимонную кислоту (D2).

В варианте выполнения, где хелатообразующим агентом (D) металла является (D9), среднemasсовая молекулярная масса (D9), как определяют посредством гельпроникающей хроматографии, составляет предпочтительно менее чем 20000 Дальтон, более предпочтительно менее чем 15000 Дальтон, наиболее предпочтительно менее чем 10000 Дальтон, в частности, менее чем 5000 Дальтон, и предпочтительно более чем 500 Дальтон, более предпочтительно более чем 1000 Дальтон, наиболее предпочтительно более чем 2000 Дальтон, в частности, более чем 2500 Дальтон. (D9) могут представлять собой гомополимеры, т.е., гомополимеры или сополимеры полиакриловой кислоты или полиметакриловой кислоты - предпочтительно полиакриловой кислоты. Указанные сополимеры могут содержать по существу любые подходящие другие мономерные звенья, предпочтительно мономерные звенья, содержащие по меньшей мере одну группу карбоновой кислоты, в частности, мономерные звенья, являющиеся производными от fumarовой кислоты, малеиновой кислоты, итаконовой кислоты, аконитовой кислоты, мезаконовой кислоты, цитраконовой кислоты, метиленмалоновой кислоты или малеинового ангидрида. Наиболее предпочтительно, указанный сополимер является сополимером малеиновой кислоты/акриловой кислоты. Например, указанный сополимер представляет собой Sokalan[®] CP 12 S.

Олигомерная поликарбоновая кислота является поликарбоновой кислотой, содержащей по меньшей мере 7 групп карбоновой кислоты. Полимерная поликарбоновая кислота является поликарбоновой кислотой, содержащей по меньшей мере 30 групп карбоновой кислоты.

Композиция (Q2) содержит по меньшей мере одну олигомерную или полимерную поликарбоновую кислоту (L).

Как правило, олигомерная или полимерная поликарбоновая кислота (L) может содержаться в композиции (Q) в различных количествах, и количества или концентрацию (L) можно регулировать наиболее преимущественным образом согласно конкретным требованиям данной композиции, применению и способу согласно изобретению. Предпочтительно, количество (L) составляет не более чем 1,5 мас. %, более предпочтительно не более чем 0,5 мас. %, наиболее предпочтительно не более чем 0,2 мас. %, в частности, не более чем 0,1 мас. %, например не более чем 0,06 мас. %, на основе общей массы композиции (Q). Предпочтительно, количество (L) составляет по меньшей мере 0,0005 мас. %, более предпочтительно по меньшей мере 0,001 мас. %, наиболее предпочтительно по меньшей мере 0,007 мас. %, в частности, по меньшей мере 0,02 мас. %, например по меньшей мере 0,04 мас. %, на основе общей массы композиции (Q).

(L) является олигомерной или полимерной поликарбоновой кислотой, содержащей по меньшей мере 7, предпочтительно по меньшей мере 9, более предпочтительно по

меньшей мере 12, наиболее предпочтительно по меньшей мере 16, особенно предпочтительно по меньшей мере 20, в частности, по меньшей мере 25, например по меньшей мере 30 групп карбоновой кислоты.

(L) является предпочтительно олигомерной или полимерной поликарбоновой кислотой, содержащей мономерные звенья акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты, более предпочтительно олигомерной или полимерной поликарбоновой кислотой, содержащей мономерные звенья акриловой кислоты. Среднемассовая молекулярная масса (L), как определяют посредством гельпроникающей хроматографии, составляет предпочтительно менее чем 20000 Дальтон, более предпочтительно менее чем 15000 Дальтон, наиболее предпочтительно менее чем 10000 Дальтон, в частности, менее чем 5000 Дальтон, и предпочтительно более чем 500 Дальтон, более предпочтительно более чем 1000 Дальтон, наиболее предпочтительно более чем 2000 Дальтон, в частности, более чем 2500 Дальтон. (L) могут представлять собой гомополимеры, т.е., гомополимеры или сополимеры полиакриловой кислоты или полиметакриловой кислоты - предпочтительно полиакриловой кислоты. Более предпочтительно, (L) является сополимером, содержащим мономерные звенья акриловой кислоты. Указанный сополимер, содержащий мономерные звенья акриловой кислоты, может содержать по существу любые подходящие другие мономерные звенья, предпочтительно мономерные звенья, содержащие по меньшей мере одну группу карбоновой кислоты, в частности, мономерные звенья, производные от фумаровой кислоты, малеиновой кислоты, итаконовой кислоты, аконитовой кислоты, мезаконовой кислоты, цитраконовой кислоты, метиленмалоновой кислоты или малеинового ангидрида. Наиболее предпочтительно, указанный сополимер является сополимером малеиновой кислоты/акриловой кислоты. Например, указанный сополимер представляет собой Sokalan[®] CP 12 S.

Композиция (Q) может дополнительно необязательно содержать по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество (E), предпочтительно одно поверхностно-активное вещество (E), более предпочтительно одно поверхностно-активное вещество (E), которое выбирают из группы растворимых в воде или диспергируемых в воде - предпочтительно растворимых в воде - амфифильных неионогенных поверхностно-активных веществ (E1), (E2) и (E3).

В общем случае, поверхностно-активное вещество, используемое в композиции для очистки после СМР, представляет собой поверхностно-активное соединение, которое уменьшает поверхностное натяжение жидкости, межфазное натяжение на границе раздела фаз между двумя жидкостями или межфазное натяжение на границе раздела фаз между жидкостью и твердым веществом.

Как правило, указанное поверхностно-активное вещество (E) может содержаться в композиции (Q) в различных количествах, и количества или концентрацию (E) можно регулировать наиболее преимущественным образом согласно конкретным требованиям данной композиции, применению и способу согласно изобретению. Предпочтительно, количество (E) составляет не более чем 5 мас. %, более предпочтительно не более чем 2 мас. %, наиболее предпочтительно не более чем 1 мас. %, в частности, не более чем 0,5 мас. %, например не более чем 0,3 мас. % на основе общей массы композиции (Q). Предпочтительно, количество (E) составляет по меньшей мере 0,0005 мас. %, более предпочтительно по меньшей мере 0,005 мас. %, наиболее предпочтительно по меньшей мере 0,01 мас. %, в частности, по меньшей мере 0,05 мас. %, например, по меньшей мере 0,1 мас. %, на основе общей массы композиции (Q).

Амфифильное неионогенное поверхностно-активное вещество (E1) содержит по

меньшей мере одну гидрофобную группу (e11). Это означает, что (E1) может содержать более, чем одну гидрофобную группу (e11), например, 2, 3 или более групп (e11), которые отделены друг от друга по меньшей мере одной гидрофильной группой (e12), описанной ниже в данном документе.

5 Гидрофобную группу (e11) выбирают из группы, состоящей из разветвленных алкильных групп, содержащих от 5 до 20, предпочтительно от 7 до 16 и наиболее предпочтительно от 8 до 15 атомов углерода.

Предпочтительно, разветвленные алкильные группы (e11) имеют среднюю степень разветвления, равную от 1 до 5, предпочтительно от 1 до 4 и наиболее предпочтительно 10 от 1 до 3.

Подходящие разветвленные алкильные группы (e11) являются производными изомеров изопентана, неопентана и разветвленных изомеров гексана, гептана, октана, нонана, декана, ундекана, додекана, тридекана, тетрадекана, пентадекана, гексадекана, гептадекана, наонадекана и эйкозана.

15 Наиболее предпочтительно, разветвленные алкильные группы (e11) являются производными от спиртов Гербе, содержащих от 8 до 15, предпочтительно, 10 атомов углерода (см. Römpf Online 2011, "Guerbet-Reaktion").

(E1) содержит по меньшей мере одну гидрофильную группу (e12). Это означает, что (E1) может содержать более чем одну группу (e12), например, 2, 3 или более групп (e12), 20 которые отделены друг от друга гидрофобными группами (e11).

Гидрофильные группы (e12) состоят из оксиэтиленовых мономерных звеньев. Степень полимеризации гидрофильных групп (e12) может изменяться в широких пределах и, следовательно, может быть приспособлена наиболее преимущественным образом к конкретным требованиям, предъявляемым к данной композиции, применению и способу 25 согласно изобретению. Предпочтительно, степень этоксилирования находится в интервале от 4 до 20, более предпочтительно от 6 до 16 и наиболее предпочтительно от 7 до 8.

(E1) может иметь различные блочные общие структуры. Примеры таких общих блочных структур представляют собой:

- 30 - e11-e12,
 - e11-e12-e11,
 - e12-e11-e12,
 - e12-e11-e12-e11,
 - e11-e12-e11-e12-e11, и
 35 - e12-e11-e12-e11-e12.

Наиболее предпочтительно, используют блочную общую структуру e11-e12.

Предпочтительно, среднemasсовая молекулярная масса (E1) находится в интервале от 300 до 800 Дальтон, предпочтительно от 400 до 750 Дальтон и наиболее предпочтительно от 400 до 600 Дальтон, как определяют посредством эксклюзионной 40 хроматографии.

Предпочтительно, значение гидрофильного-липофильного баланса (HLB) находится в интервале от 8 до 16, предпочтительно от 9 до 15 и наиболее предпочтительно от 11 до 14.

Амфифильные неионогенные поверхностно-активные вещества (E1) представляют собой общепринятые и известные материалы и являются доступными от BASF SE под торговым наименованием Lutensol[®]. (E1) представляет собой, в частности, Lutensol[®] XP80 или Lutensol[®] XP70, например, Lutensol[®] XP80,

Амфифильное неионогенное поверхностно-активное вещество (E2) также содержит

по меньшей мере одну гидрофобную группу (e21) и по меньшей мере одну гидрофильную группу (e22).

Это означает, что амфифильное неионогенное поверхностно-активное вещество (E2) содержит более чем одну группу (e22), например, 2, 3 или более групп (e22), которые отделены друг от друга гидрофобными группами (e21) или оно содержит более чем одну группу (e22), например, 2, 3 или более групп (e22), которые отделены друг от друга гидрофобными группами (e21).

Амфифильное неионогенное поверхностно-активное вещество (E2) может иметь различные блочные общие структуры. Примеры таких общих блочных структур представляют собой:

- e21-e22,
- e21-e22-e21,
- e22-e21-e22,
- e22-e21-e22-e21,
- e21-e22-e21-e22-e21 и
- e22-e21-e22-e21-e22.

Наиболее предпочтительно, применяют блочные общие структуры e21-e22.

Предпочтительно, гидрофобные группы (e11), описанные выше, используют в качестве гидрофобных групп (e21).

Гидрофильная группа (e22) содержит оксиэтиленовые мономерные звенья (e221).

Кроме того, гидрофильная группа (e22) содержит по меньшей мере один тип замещенных оксиалкиленовых мономерных звеньев (e222), в котором заместители выбирают из группы, состоящей из алкильной, циклоалкильной, арильной, алкил-циклоалкильной, алкил-арильной, циклоалкил-арильной и алкил-циклоалкил-арильной групп.

Предпочтительно, оксиалкиленовые мономерные звенья (e222) являются производными от замещенных оксиранов, в которых заместители выбирают из группы, состоящей из алкильной, циклоалкильной, арильной, алкил-циклоалкильной, алкил-арильной, циклоалкил-арильной и алкил-циклоалкил-арильной групп.

Заместители оксиранов предпочтительно выбирают из группы, состоящей из алкильных групп, содержащих от 1 до 10 атомов углерода, циклоалкильных групп, содержащих от 5 до 10 атомов углерода в спироциклической, экзоциклической и/или отоженной конфигурации, арильных групп, содержащих от 6 до 10 атомов углерода, алкил-циклоалкильных групп, содержащих от 6 до 20 атомов углерода, алкил-арильных групп, содержащих от 7 до 20 атомов углерода, циклоалкил-арильных групп, содержащих от 11 до 20 атомов углерода, и алкил-циклоалкил-арильных групп, содержащих от 12 до 30 атомов углерода.

Примерами подходящих алкильных групп являются метил, этил, пропил, изопропил, н-бутил, н-пентил и н-гексил. Примерами подходящих циклоалкильных групп являются циклопентил и циклогексил. Примерами подходящих арильных групп являются фенил и 1-и 2-нафтил.

Примерами особенно предпочтительных замещенных оксиранов являются метилоксиран (пропиленоксид) и этилоксиран (бутиленоксид).

Предпочтительно, гидрофильная группа (e22) состоит из мономерных звеньев (e221) и (e222).

Полиоксиалкиленовая группа содержит мономерные звенья (e221) и (e222) в статистическом, чередующемся, градиентном и/или блочном распределении. Это означает, что одна гидрофильная группа (e22) может иметь только один тип

распределения, т.е.,

- статистический: ...-e221-e221-e222-e221-e222-e222-e222-e221-e222-...;
- чередующийся: ... -e221-e222-e221-e222-e221-...;
- градиентный: ...e221-e221-e221-e222-e221-e221-e222-e222-e221-e222-e222-e222-...;
- или
- блочный: ...-e221-e221-e221-e221-e222-e222-e222-e222-...

Или гидрофильная группа (e22) может содержать по меньшей мере два типа распределений, например, олигомерный или полимерный сегмент, имеющий статистическое распределение, и олигомерный или полимерный сегмент, имеющий чередующееся распределение.

Предпочтительно, гидрофильная группа (e22) имеет только один тип распределения. Наиболее предпочтительно, распределение является статистическим или блочным.

Молярное отношение оксиэтиленовых мономерных звеньев (e221) к оксиалкиленовым мономерным звеньям (e222) может изменяться в широких пределах и, следовательно, может регулироваться наиболее преимущественным образом до конкретных требований к данной композиции, способу и применению изобретения. Предпочтительно молярное отношение (e221):(e222) составляет от 100:1 до 1:1, более предпочтительно от 60:1 до 1,5:1 и наиболее предпочтительно от 50:1 до 1,5:1.

Степень полимеризации олигомерных или полимерных полиоксиалкиленовых групп (e22) также может изменяться в широких пределах и, следовательно, может регулироваться наиболее преимущественным образом до конкретных требований к данной композиции, способу и применению изобретения. Предпочтительно, степень полимеризации находится в интервале от 5 до 100, предпочтительно от 5 до 90 и наиболее предпочтительно от 5 до 80.

Амфифильные неионогенные поверхностно-активные вещества (E2) представляют собой общепринятые и известные материалы и являются доступными для приобретения от BASF SE под торговым наименованием Plurafac™ или от Dow под торговым наименованием Triton™.

Амфифильные неионогенные поверхностно-активные вещества (E3) представляют собой алкилполиглюкозиды (APG). APG предпочтительно имеют среднюю степень полимеризации от 1 до 5, предпочтительно от 1,2 до 1,5. Предпочтительно, алкильные группы APG содержат от 8 до 16 атомов углерода и, наиболее предпочтительно от 12 до 14 атомов углерода. APG представляют собой общепринятые и известные материалы и являются доступными от Cognis под торговым наименованием Glucopon™.

Предпочтительно, поверхностно-активное вещество (E) выбирают из группы, состоящей из: (E1) амфифильных неионогенных, растворимых в воде или диспергируемых в воде поверхностно-активных веществ, содержащих

(e11) по меньшей мере одну гидрофобную группу, выбранную из группы, состоящей из разветвленных алкильных групп, содержащих от 5 до 20 атомов углерода; и

(e12) по меньшей мере одну гидрофильную группу, состоящую из оксиэтиленовых мономерных звеньев;

(E2) амфифильных неионогенных, растворимых в воде или диспергируемых в воде поверхностно-активных веществ, содержащих

(e21) по меньшей мере одну гидрофобную группу, выбранную из группы, состоящей из разветвленных алкильных групп, содержащих от 5 до 20 атомов углерода; и

(e22) по меньшей мере одну гидрофильную группу, выбранную из группы, состоящей из полиоксиалкиленовых групп, содержащих

(e221) оксиэтиленовые мономерные звенья и

(e222) по меньшей мере один тип замещенных оксиалкиленовых мономерных звеньев, в которых заместители выбирают из группы, состоящей из алкильной, циклоалкильной, арильной, алкил-циклоалкильной, алкил-арильной, циклоалкил-арильной и алкил-циклоалкил-арильной групп;

5 причем указанная полиоксиалкиленовая группа (e22) содержит мономерные звенья (e221) и (e222) при статистическом, чередующемся, градиентном и/или блочном распределении; и

(E3) амфифильных неионогенных, растворимых в воде или диспергируемых в воде алкилполиглюкозидных поверхностно-активных веществ.

10 Более предпочтительно, поверхностно-активное вещество (E) представляет собой (E1) амфифильные неионогенные, растворимые в воде или диспергируемые в воде поверхностно-активные вещества, содержащие

(e11) по меньшей мере одну гидрофобную группу, выбранную из группы, состоящей из разветвленных алкильных групп, содержащих от 5 до 20 атомов углерода; и

15 (e12) по меньшей мере одну гидрофильную группу, состоящую из оксиэтиленовых мономерных звеньев.

Свойства композиции (Q) и способа (P), такие как характеристики очистки, в целом, и эффективность удаления пассивирующих пленок, могут зависеть от pH соответствующей композиции. Значение pH композиции (Q) составляет предпочтительно по меньшей мере 2, более предпочтительно по меньшей мере 3, наиболее предпочтительно по меньшей мере 4, в частности, по меньшей мере 5, например, по меньшей мере 5,5. Значение pH композиции (Q) составляет предпочтительно не более чем 11, более предпочтительно не более чем 10, наиболее предпочтительно не более чем 9, особенно предпочтительно не более чем 8, в частности, не более чем 7, например, не более чем 6,5.

Композиция (Q) может дополнительно необязательно содержать по меньшей мере один регулятор pH (G). Как правило, регулятор pH (G) представляет собой соединение, которое добавляют к композиции (Q), чтобы регулировать ее значение pH до требуемого значения. Предпочтительно, композиция (Q) содержит по меньшей мере один регулятор pH (G). Предпочтительные регуляторы pH (G) представляют собой неорганические кислоты, карбоновые кислоты, аминные основания, гидроксиды щелочных металлов, гидроксиды аммония, включая гидроксиды тетраалкиламмония. В частности, регулятор pH (G) представляет собой азотную кислоту, серную кислоту, аммиак, гидроксид натрия или гидроксид калия. Например, регулятор pH (G) является азотной кислотой или гидроксидом калия.

Если присутствует регулятор pH (G), то он может содержаться в различных количествах. Если присутствует (O), его количество составляет предпочтительно не более чем 10 мас. %, более предпочтительно не более чем 2 мас. %, наиболее предпочтительно не более чем 0,5 мас. %, в частности, не более чем 0,1 мас. %, например не более чем 0,05 мас. %, на основе общей массы композиции (Q). Если присутствует (O), его количество составляет предпочтительно по меньшей мере 0,0005 мас. %, более предпочтительно по меньшей мере 0,005 мас. %, наиболее предпочтительно по меньшей мере 0,025 мас. %, в частности, по меньшей мере 0,1 мас. %, например, по меньшей мере 0,4 мас. %, на основе общей массы композиции (Q).

45 Композиция (Q) может также содержать, при необходимости, различные другие добавки, включающие, но не ограниченные ими, стабилизаторы, понижающие трение добавки, биоциды или консерванты и т.д. Указанные другие добавки представляют, например, добавки, обычно используемые в композициях для очистки после CMP и,

таким образом, известные специалисту в данной области. Такое добавление может, например, стабилизировать композиции для очистки после СМР или улучшать характеристики очистки.

Если присутствует указанная другая добавка, она может содержаться в различных количествах. Предпочтительно, общее количество указанных других добавок составляет не более чем 10 мас. %, более предпочтительно не более чем 2 мас. %, наиболее предпочтительно не более чем 0,5 мас. %, в частности, не более чем 0,1 мас. %, например не более чем 0,01 мас. %, на основе общей массы композиции (Q). Предпочтительно, общее количество указанных других добавок составляет по меньшей мере 0,0001 мас. %, более предпочтительно по меньшей мере 0,001 мас. %, наиболее предпочтительно по меньшей мере 0,008 мас. %, в частности, по меньшей мере 0,05 мас. %, например, по меньшей мере 0,3 мас. %, на основе общей массы композиции (Q).

Для следующих предпочтительных вариантов выполнения от (PE1) до (PE32), (A-i) обозначает "соединение, содержащее по меньшей мере одну тиольную (-SH), тиоэфирную (-SR¹) или тиокарбонильную (>C=S) группу и по меньшей мере одну амино (-NH₂, -NHR², или -NR³R⁴) группу, и где

R¹, R², R³ и R⁴ представляют собой - независимо друг от друга - алкил, арил, алкиларил или арилалкил";

(A-ii) обозначает "цистеин, цистин, глутатион, N-ацетилцистеин, или их производное";

(B-i) обозначает "насыщенный сахарный спирт, который содержит по меньшей мере четыре гидроксильные группы (-OH) и не содержит никакой группы карбоновой кислоты (-COOH) или карбоксилатной группы (-COO⁻)";

(B-ii) обозначает "эритрит, трейт, арабит, ксилит, рибит, маннит, сорбит, галактит, идит, изомальт, мальтит, лактит, инозит или их стереоизомер или их смесь";

(D-i) обозначает "хелатообразующий агент металла, выбранный из группы, состоящей из пропан-1,2,3-трикарбоновой кислоты, лимонной кислоты, бутан-1,2,3,4-тетракарбоновой кислоты, пентан-1,2,3,4,5-пентакарбоновой кислоты, тримеллитовой кислоты, тримезитовой кислоты, пиромеллитовой кислоты, меллитовой кислоты и олигомерных или полимерных поликарбоновых кислот".

(L-i) обозначает "олигомерную или полимерную поликарбоновую кислоту, которая представляет собой сополимер, содержащий

(i) мономерные звенья акриловой кислоты, и

(ii) мономерные звенья, производные от fumarовой кислоты, малеиновой кислоты, итаконовой кислоты, аконитовой кислоты, мезаконовой кислоты, цитраконовой кислоты, метиленмалоновой кислоты или малеинового ангидрида."

Согласно предпочтительному варианту выполнения (PE1) композиция (Q) содержит

(A) представляющее собой (A-i),

(B) представляющее собой (B-i), и

(C) водную среду.

Согласно другому предпочтительному варианту выполнения (PE2) композиция (Q) содержит

(A) представляющее собой (A-i),

(B) представляющее собой (B-ii), и

(C) водную среду.

Согласно другому предпочтительному варианту выполнения (PE3) композиция (Q) содержит

(A) тиомочевину или ее производное,

(В) представляющее собой (В-і), и
(С) водную среду.

Согласно другому предпочтительному варианту выполнения (РЕ4) композиция (Q) содержит

- 5 (А) представляющее собой (А-іі),
(В) представляющее собой (В-і), и
(С) водную среду.

Согласно другому предпочтительному варианту выполнения (РЕ5) композиция (Q) содержит

- 10 (А) представляющее собой (А-іі),
(В) представляющее собой (В-і), и
(С) водную среду,

где композиция (Q) имеет значение рН от 4 до 8.

Согласно другому предпочтительному варианту выполнения (РЕ6) композиция (Q)

15 содержит

- (А) представляющее собой (А-іі),
(В) представляющее собой (В-іі), и
(С) водную среду.

Согласно другому предпочтительному варианту выполнения (РЕ7) композиция (Q)

20 содержит

- (А) представляющее собой (А-іі),
(В) представляющее собой (В-і),
(С) водную среду, и
(D) представляющее собой (D-і).

25 Согласно другому предпочтительному варианту выполнения (РЕ8) композиция (Q) содержит

- (А) представляющее собой (А-і),
(В) представляющее собой (В-і),
(С) водную среду, и

30 (D) представляющее собой (D-і).

Согласно другому предпочтительному варианту выполнения (РЕ9) композиция (Q)

содержит

- (А) представляющее собой (А-іі),
(В) представляющее собой (В-і),
35 (С) водную среду, и
(D) лимонную кислоту.

Согласно другому предпочтительному варианту выполнения (РЕЮ) композиция

(Q) содержит

- (А) представляющее собой (А-іі),
40 (В) представляющее собой (В-і),
(С) водную среду, и

(D) олигомерную или полимерную поликарбоновую кислоту, содержащую мономерные звенья акриловой кислоты.

Согласно другому предпочтительному варианту выполнения (РЕП) композиция (Q)

45 содержит

- (А) представляющее собой (А-іі),
(В) представляющее собой (В-і),
(С) водную среду, и

(D) сополимер малеиновой кислоты/акриловой кислоты.

Согласно другому предпочтительному варианту выполнения (PE12) композиция (Q) содержит

- 5 (A) представляющее собой (A-ii),
(B) представляющее собой (B-ii),
(C) водную среду, и
(D) представляющее собой (D-i).

Согласно другому предпочтительному варианту выполнения (PE13) композиция (Q) содержит

- 10 (A) представляющее собой (A-i),
(B) представляющее собой (B-i),
(C) водную среду,
(D) хелатообразующий агент металла, и
(E) поверхностно-активное вещество.

15 Согласно другому предпочтительному варианту выполнения (PE14) композиция (Q) содержит

- (A) представляющее собой (A-i),
(B) представляющее собой (B-i),
(C) водную среду,
20 (D) хелатообразующий агент металла, и
(E) растворимое в воде или диспергируемое в воде амфифильное неионогенное
поверхностно-активное вещество.

Согласно другому предпочтительному варианту выполнения (PE15) композиция (Q) содержит

- 25 (A) представляющее собой (A-ii),
(B) представляющее собой (B-i),
(C) водную среду,
(D) соединение, содержащее по меньшей мере три группы карбоновой кислоты (-
30 COOH) или карбоксилатной группы (-COO⁻) в качестве хелатообразующего агента
металла, и
(E) поверхностно-активное вещество,
где композиция (Q) имеет значение pH от 4 до 8.

Согласно другому предпочтительному варианту выполнения (PE16) композиция (Q) содержит

- 35 (A) представляющее собой (A-ii),
(B) представляющее собой (B-i),
(C) водную среду,
(D) хелатообразующий агент металла, и
(E) поверхностно-активное вещество,
40 где количества (A), (B), (D) составляют - независимо друг от друга - каждое в
интервале от 0,001 мас. % до 0,5 мас. % на основе общей массы композиции (Q), и
количество (E) находится в интервале от 0,005 мас. % до 2 мас. % на основе общей
массы композиции (Q).

Согласно предпочтительному варианту выполнения (PE17) композиция (Q) содержит

- 45 (A) представляющее собой (A-i),
(L) олигомерную или полимерную поликарбоновую кислоту, содержащую
мономерные звенья акриловой кислоты, и
(C) водную среду.

- Согласно предпочтительному варианту выполнения (PE18), композиция (Q) содержит (A) представляющее собой (A-i), (L) олигомерную или полимерную поликарбоновую кислоту, содержащую по меньшей мере 20 групп карбоновой кислоты, и (C) водную среду.
- 5
- Согласно предпочтительному варианту выполнения (PE19) композиция (Q) содержит (A) представляющее собой (A-i), (L) представляющее собой (L-i), и (C) водную среду.
- 10
- Согласно предпочтительному варианту выполнения (PE20) композиция (Q) содержит (A) представляющее собой (A-i), (L) олигомерную или полимерную поликарбоновую кислоту, которая представляет собой сополимер малеиновой кислоты/акриловой кислоты, и (C) водную среду.
- 15
- Согласно предпочтительному варианту выполнения (PE21) композиция (Q) содержит (A) тиомочевину или ее производное, (L) олигомерную или полимерную поликарбоновую кислоту, содержащую мономерные звенья акриловой кислоты, и (C) водную среду.
- 20
- Согласно предпочтительному варианту выполнения (PE22) композиция (Q) содержит (A) представляющее собой (A-ii), (L) олигомерную или полимерную поликарбоновую кислоту, содержащую мономерные звенья акриловой кислоты, и (C) водную среду.
- 25
- Согласно предпочтительному варианту выполнения (PE23) композиция (Q) содержит (A) представляющее собой (A-ii), (L) олигомерную или полимерную поликарбоновую кислоту, содержащую по меньшей мере 20 групп карбоновой кислоты, и (C) водную среду.
- 30
- Согласно предпочтительному варианту выполнения (PE24) композиция (Q) содержит (A) представляющее собой (A-ii), (L) представляющее собой (L-i), и (C) водную среду.
- Согласно предпочтительному варианту выполнения (PE25) композиция (Q) содержит (A) представляющее собой (A-ii), (L) сополимер малеиновой кислоты/акриловой кислоты, и (C) водную среду.
- 35
- Согласно предпочтительному варианту выполнения (PE26) композиция (Q) содержит (A) представляющее собой (A-i), (L) олигомерную или полимерную поликарбоновую кислоту, содержащую мономерные звенья акриловой кислоты, (C) водную среду, и (E) амфифильное неионогенное поверхностно-активное вещество.
- 40
- Согласно предпочтительному варианту выполнения (PE27) композиция (Q) содержит (A) представляющее собой (A-ii), (L) олигомерную или полимерную поликарбоновую кислоту, содержащую мономерные звенья акриловой кислоты, (C) водную среду, и
- 45

(E) амфифильное неионогенное поверхностно-активное вещество.

Согласно предпочтительному варианту выполнения (PE28) композиция (Q) содержит

(A) представляющее собой (A-i),

(L) представляющее собой (L-i),

5 (C) водную среду, и

(E) амфифильное неионогенное поверхностно-активное вещество,

Согласно предпочтительному варианту выполнения (PE29) композиция (Q) содержит

(A) представляющее собой (A-ii),

(L) представляющее собой (L-i),

10 (C) водную среду, и

(E) амфифильное неионогенное поверхностно-активное вещество.

Согласно предпочтительному варианту выполнения (PE30) композиция (Q) содержит

(A) представляющее собой (A-i),

(L) сополимер малеиновой кислоты/акриловой кислоты,

15 (C) водную среду, и

(E) амфифильное неионогенное поверхностно-активное вещество.

Согласно предпочтительному варианту выполнения (PE31) композиция (Q) содержит

(A) представляющее собой (A-ii),

(L) сополимер малеиновой кислоты/акриловой кислоты,

20 (C) водную среду, и

(E) амфифильное неионогенное поверхностно-активное вещество.

Согласно предпочтительному варианту выполнения (PE32) композиция (Q) содержит

(A) представляющее собой (A-ii),

(L) представляющее собой (L-i),

25 (C) водную среду, и

(E) растворимое в воде или диспергируемое в воде амфифильное неионогенное поверхностно-активное вещество,

в которой количества (A) и (L) составляют - независимо друг от друга - каждое в интервале от 0,001 мас. % до 0,5 мас. % на основе общей массы композиции (Q), и

30 количество (E) находится в интервале от 0,005 мас. % до 2 мас. % на основе общей массы композиции (Q).

Получение композиции (Q) не имеет каких-либо особенностей, но может осуществляться посредством растворения или диспергирования вышеописанных ингредиентов (A) и (B) и необязательно (D) и/или (E) и/или других добавок в водной среде (C), в частности, в деионизированной воде и, наиболее предпочтительно, в ультрачистой воде. Для этой цели можно применять традиционные и стандартные процессы перемешивания и устройства для перемешивания, такие как механические смесители, поточные аппараты для растворения, мешалки с высоким усилием сдвига, ультразвуковые смесители, гомогенизаторы с пульверизацией или противоточные смесители.

Для способа (P) или для применения композиции (Q) для очистки после стадии СМР можно применять большое разнообразие общепринятых очищающих инструментов и способов. Эти очищающие инструменты включают мегазвуковые очистители, щеточные очистители и их комбинации. Обычно, щетки изготавливают из мягких и пористых материалов из поливинилового спирта. Щетки могут иметь различные формы в зависимости от изготовителя обрабатываемого инструмента. Наиболее общепринятыми формами являются ролики, диски и карандаши.

После контакта полупроводниковых подложек с композицией (Q) полупроводниковые

подложки удаляют из композиции и сушат. Очищающую стадия можно проводить, как описано, например, в Американской патентной заявке US 2009/02191873 A1, страница 4, параграф [0022].

5 Характеристики очистки или удаления, т.е., степень удаления остатков и загрязнений, композиции (Q) и способа (P) можно определить в соответствии с разнообразными способами. Предпочтительно, характеристики оценивают посредством сравнения необработанных полупроводниковых поверхностей с соответствующими полупроводниковыми поверхностями, которые были обработаны с помощью композиции (Q) и способа (P). С этой целью можно проводить сканирующую
10 электронную микроскопию (SEM) и/или атомно-силовую микроскопию (AFM), и изображения, полученные от соответствующих обработанных и необработанных полупроводниковых поверхностей, можно сравнить друг с другом.

Примеры и Сравнительные Примеры

15 Ludox[®] TM50 представляет собой коллоидный диоксид кремния в форме 50 мас. % суспензии в H₂O, и его получают от Sigma-Aldrich.

Lutensol[®] XP80 представляет собой разветвленное амфифильное неионогенное поверхностно-активное вещество, предоставляемое BASF SE. Он является простым эфиром алкилполиэтиленгликоля на основе спирта Гербе, содержащего 10 атомов
20 углерода, и этиленоксида.

Sokalan[®] CP 12 S представляет собой полимерную поликарбоновую кислоту, предоставляемую BASF SE. Он является сополимером малеиновой кислоты/акриловой кислоты.

"Тесты с погружением" проводили с использованием медного купона с
25 электрохимическим покрытием. В следующей методике суспензия диоксида кремния состояла из 0,5 мас. % Ludox[®] TM50 при pH 4. Образец купона сначала погружали в 0,02 мас. % HNO₃ на 35 сек, промывали деионизированной водой и после этого погружали в суспензию диоксида кремния на 5 мин, затем промывали деионизированной
30 водой в течение 15 сек. Каждый купон затем погружали в раствор предметного поверхностно-активного вещества на 2 мин, промывали деионизированной водой в течение 15 сек. Купоны подвешивали для сушки воздухом в условиях окружающей среды. Высушенные купоны оценивали посредством сканирующей электронной микроскопии (SEM) для установления оставшегося абразива диоксида кремния.

35 Высушенные купоны сравнивали.

Изображения SEM записывали с использованием Сканирующего Электронного Микроскопа с Высоким разрешением и эмиссией поля JEOL 7400 при ускоряющем потенциале, равном 15 кВ, и увеличением 50000.

40 Значение pH измеряют с помощью pH-электрода (Schott, синяя линия, pH 0-14 /- 5...100°C/ 3 моль/л хлорида натрия).

Измерения контактного угла

45 Определяли контактный угол для деионизированной воды (деионизированная вода далее упоминается как "DIW") на обработанной и необработанной поверхности медной платы. Электрохимическое покрытие медной поверхности медной платы без какой-либо обработки имело контактный угол DIW, равный приблизительно 80°, подразумевая, что существует адсорбция органических остатков на медной поверхности. Медный купон погружали в 0,02 мас. % HNO₃ на 35 сек и промывали DIW для получения свежей поверхности. Свежая медная поверхность имеет контактный угол DIW, равный

приблизительно 50° , что указывало на то, что поверхность была относительно гидрофильной. Затем медный купон, предварительно обработанный HNO_3 , погружали в раствор 0,2 мас. % бензотриазола (бензотриазол далее упоминается как "ВТА") на 5 мин, промывали DIW и сушили сжатым воздухом. Cu-ВТА поверхность имеет контактный угол DIW, равный приблизительно 89° , что указывало на то, что поверхность была относительно гидрофобной (т.е., несмачиваемой). Cu-ВТА поверхность погружали в разнообразные композиции, как перечислено в Таблице А, на 5 мин, промывали DIW в течение 15 сек с последующей сушкой сжатым воздухом в течение 1 мин, после этого сразу же определяли контактный угол DIW. Для сравнения, также определяли контактный угол DIW на свежей медной поверхности, обработанной той же самой композицией. Исследованные поверхности обобщены ниже в Таблице А.

Таблица А:

Очищающий раствор №	Состав очищающих растворов (водная среда = деионизированная вода)	Контактный угол ($^\circ$)	
		Cu-ВТА поверхность после погружения в композицию	Свежая Cu поверхность после погружения в композицию
S21	0,04 мас.% Лимонной кислоты pH 6	64	41
S22	0,04 мас.% L-серина pH 6	75	46,5
S23	0,04 мас.% L-цистеина pH 6	34	32
S24	0,04 мас.% N-ацетилцистеина pH 6	43	43
S25	0,04 мас.% Мочевины pH 6	67	38
S26	0,04 мас.% Тиомочевины pH 6	63	66

Можно видеть, что Cu-ВТА поверхности, обработанные лимонной кислотой, серином, мочевиной, имеют контактный угол, равный приблизительно 64° , 75° , 67° соответственно, что указывает, что обработанные поверхности были еще относительно гидрофобными. В отличие от этого, свежая Cu поверхность, обработанная лимонной кислотой, серином, мочевиной, имеет контактный угол, равный 41° , 46° , 38° соответственно, указывая на то, обработанные поверхности были гидрофильными. Однако, как Cu-ВТА поверхность, так и свежая Cu поверхность, обработанные цистеином, имели контактный угол DIW, равный приблизительно 34° и 32° . Интересно, что Cu-ВТА поверхность, обработанная ацетил-цистеином, имеет контактный угол

DIW, равный 43° , который является таким же в случае свежей медной поверхности, обработанной ацетил-цистеином. Аналогично, Cu-VTA поверхность, обработанная тиомочевинной, имеет контактный угол DIW, равный приблизительно 63° , что является близким значением для контактного угла DIW на свежей медной поверхности, обработанной тиомочевинной. Результаты иллюстрируют, что после обработки композициями, содержащими соединение, содержащее по меньшей мере одну тиольную, тиоэфирную или тиокарбонильную группу, Cu-VTA и свежая медная поверхность будут иметь почти одинаковые контактные углы DIW.

Измерения эффективности очистки пленки VTA на медной поверхности по уравнению Тафеля

Эффективность очистки пленки VTA на Cu-поверхности оценивали посредством измерения по уравнению Тафеля. Свежий купон из Cu-платы погружали в 0,2% раствор VTA, имеющий естественный pH 5,8, на 15 мин, промывали DIW с последующей сушкой сжатым воздухом. В качестве рабочего электрода, относительно электрода сравнения Ag/AgCl, обработанный VTA медный купон погружали в разнообразные композиции для измерений. Для сравнения свежий медный купон также погружали в разнообразные композиции для измерений. Коррозионный потенциал и коррозионный ток подложек в различных растворах обобщены ниже в Таблице В.

20

25

30

35

40

45

Таблица В:

подложка	Раствор	$E_{корр}$ [В]	$I_{корр}$ [мкА/см ²]
Cu	DIW pH 6	0,02	0,45
Cu-ВТА	DIW pH 6	0,025	0,018
Cu	0,04 мас.% лимонной кислоты pH 6, в DIW	-0,108	25
Cu-ВТА	0,04 мас.% Лимонной кислоты pH 6, в DIW	-0,055	0,54
Cu	0,04 мас.% серина pH 6, в DIW	-0,233	7,5
Cu-ВТА	0,04 мас.% серина pH 6, в DIW	0,04	0,082
Cu	0,04 мас.% N-ацетилцистеина pH 6, в DIW	-0,248	0,89
Cu-ВТА	0,04 мас.% N-ацетилцистеина pH 6, в DIW	-0,223	0,91
Cu	0,04 мас.% цистеина pH 6, в DIW	-0,257	1,7
Cu-ВТА	0,04 мас.% цистеина pH 6, в DIW	-0,223	1,51
Cu	0,04 мас.% тиомочевины pH 6, в DIW	-0,38	2,78
Cu-ВТА	0,04 мас.% тиомочевины pH 6, в DIW	-0,367	2,76

Можно видеть, что коррозионный ток меди, обработанной 0,2 мас. % ВТА в DIW pH 6, равен 0,018 мкА/см², что намного меньше, чем коррозионный ток свежей меди в том же самом растворе, указывая на высокую эффективность пассивирующей пленки ВТА на поверхности Си. Как и в случае хелатирующего средства, коррозионный ток свежей меди в лимонной кислоте и серине намного выше, чем коррозионный ток меди в холостом растворе (DIW pH 6). Однако, коррозионный ток Cu-ВТА поверхности в лимонной кислоте и серине меньше, чем коррозионный ток Cu поверхности в таком же растворе, но относительно выше, чем Cu-ВТА поверхности в холостом растворе. В то же время, коррозионный потенциал Cu-ВТА выше, чем Cu поверхности, указывая на то, что лимонная кислота и серии смогли удалить некоторое количество слоя ВТА, но пленка ВТА еще оставалась на медной поверхности. В отличие от этого, коррозионный ток Cu-ВТА в растворе ацетил-цистеина, цистеина и тиомочевины был почти идентичен коррозионному току Cu поверхности в таком же растворе, указывая на то, что пленка Cu-ВТА удалялась растворами полностью. В другом аспекте, эффективность удаления ВТА может быть предсказана просто посредством измерения коррозионного потенциала и коррозионного тока Cu-ВТА и Cu поверхности.

Измерения эффективности очистки пленки ВТА на медной поверхности методом XPS

Оценивали эффективность действия составов для удаления ВТА на Cu подложке. Купон из платы предварительно обрабатывали 0,02 мас. % HNO₃ в течение 35 сек, промывали DIW и далее сушили сжатым воздухом. Затем купон погружали в раствор 0,2 мас. % ВТА на 5 мин, с последующим промыванием DIW и сушкой сжатым воздухом. После этого медный купон, обработанный ВТА, погружали в разнообразные составы при pH 6 в течение 5 мин, промывали DIW и далее сушили сжатым воздухом. Образец с обработкой ВТА и необработанный образец анализировали для сравнения. Анализ проводили с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) при углах 55°. Таблица С включает результаты по удалению ВТА в растворах различных составов относительно ВТА и необработанного образца.

Таблица С:

	Медь в %	Азот в %	Отношение азота к меди	Эффективность очистки
Необработанный	100	-	-	-
ВТА	31,16	68,84	2,21	-
0,04 мас.% N-ацетилцистеина	81,89	18,11	0,22	90%
0,04 % цистеина	87,80	12,20	0,14	94%
0,04 % серина	52,55	47,45	0,90	0,59%
0,04% тиомочевины	94,21	5,79	0,06	97%
0,04% мочевины	35,53	64,47	1,82	17,6%
0,04% лимонной кислоты	37,96	62,04	1,63	0,26%

Н

Отношение азота к меди указывает на количество ВТА, оставшееся на медной поверхности. Как и ожидалось, лимонная кислота и серии смогли удалить некоторую часть слоя ВТА, но все еще оставляли ВТА на поверхности платы. В отличие от этого, соединения, содержащие по меньшей мере одну тиольную, тиозфирную или тиокарбонильную группу (например, ацетил-цистеин, цистеин и тиомочевина) имеют высокую эффективность удаления ВТА.

Ряд №1 тестов с погружением

Тесты проводили для оценки относительных характеристик очистки различных составов, как перечислено в Таблице D. Медный купон погружали в 0,02 мас. % HNO₃ на 35 сек, промывали DIW и далее сушили сжатым воздухом. Купон погружали в 0,2 мас. % ВТА на 5 мин, промывали DIW, после этого Cu-ВТА поверхность погружали в

0,5 мас. % Ludox[®] TM 50 pH 4 на 5 мин. После этого, купон погружали в очищающие композиции на 2 мин с последующим промыванием DIW и сушкой воздухом. Контрольный образец Z представлял собой купон, который погружали в 0,2 мас. % ВТА на 5 мин, промывали DIW, после этого Cu-ВТА поверхность этого купона погружали в 0,5 мас. % Ludox[®] TM 50 pH 4 на 5 мин. Контрольный образец Z не подвергали никакой очищающей обработке. Результаты анализа SEM обобщены на фигуре 1.

Результаты на Фигуре 1 показывают, что медная поверхность, очищенная без соединения, содержащего по меньшей мере одну тиольную, тиоэфирную или тиокарбонильную группу, все еще имела на поверхности значительное количество частиц диоксида кремния, возможно вследствие присутствия адсорбированного ВТА на Cu поверхности. В отличие от этого, когда медь очищали с помощью композиции, содержащей соединение, содержащее по меньшей мере одну тиольную, тиоэфирную или тиокарбонильную группу (например, цистеин или N-ацетилцистеин), количество частиц диоксида кремния резко снижалось.

Таблица D:

Очищающая Композиция № [(*)= сравнительный пример]	Состав очищающих композиций (водная среда = деионизированная вода)	pH
S31 (*)	0,05мас.% лимонной кислоты + 0,2мас.% Lutensol [®] XP80 + 0,05мас.% эритрита	6
S32	0,05мас.% лимонной кислоты + 0,2мас.% Lutensol [®] XP80 + 0,05мас.% эритрита + 0,04мас.% N-ацетилцистеина	6
S33	0,05мас.% лимонной кислоты + 0,2мас.% Lutensol [®] XP80 + 0,05мас.% эритрита + 0,04мас.% цистеина	6
S34 (*)	0,05мас.% лимонной кислоты + 0,2мас.% Lutensol [®] XP80+ 0,05мас.% эритрита + 0,04мас.% серина	6

Очищающие композиции S32 и S33 показывают улучшенные характеристики очистки. Ряд №2 тестов с погружением

Тесты проводили для оценки характеристик очистки различных очищающих композиций при различных условиях pH. Эти тестируемые композиции получали, как изложено в Таблице E. Все композиции регулировали посредством разбавленных КОН или HNO₃. Полученные очищающие композиции оценивали с использованием платы с

электрохимическим медным покрытием согласно следующей методике. Плату полировали барьерной суспензией, содержащей частицы диоксида кремния, H_2O_2 , ВТА. После этого, полированную плату разрезали на купоны. Медные купоны погружали в очищающие композиции на 5 мин и затем промывали DI водой в течение 15 сек с последующей сушкой сжатым воздухом в течение 1 мин. Высушенные купоны оценивали посредством сканирующей электронной микроскопии (SEM), чтобы убедиться в наличии оставшегося абразивного диоксида кремния и пассивирующих слоев ВТА. Для сравнения, посредством SEM также оценивали полированный купон без очищающей обработки (контрольный образец Y). Результаты показаны на Фигурах 2 и 3.

Результаты на Фигурах 2 и 3 указывают, что частицы диоксида кремния удалялись полностью, когда медные поверхности очищали очищающими композициями, содержащими соединение, содержащее по меньшей мере одну тиольную, тиоэфирную или тиокарбонильную группу (например, N-ацетилцистеин). В отличие от этого, частицы диоксида кремния с трудом очищались очищающими композициями, которые не содержат такое соединение. Результаты показывают, что после барьерного процесса CMP на верхней части медной поверхности существуют пассивирующие слои ВТА, которые будут подавлять удаление частиц диоксида кремния во время процесса очистки. Также результаты демонстрируют, что композиции, содержащие соединение, содержащее по меньшей мере одну тиольную, тиоэфирную или тиокарбонильную группу (например, N-ацетилцистеин) имеют удовлетворительные характеристики при pH 3, 6 и 10,5. Следовательно, композиции для очистки после CMP согласно изобретению являются подходящими для применения в кислотных, нейтральных и щелочных условиях.

Таблица E:

Очищающая композиция № [(*) = сравнительный пример]	Состав очищающих композиций (водная среда = деионизированная вода)	pH
S35	0,05мас.% Sokalan® CP 12 S + 0,2мас.% Lutensol® XP80 + 0,05мас.% эритрита + 0,04мас.% N-ацетилцистеина	3
S36		6
S37		10,5
S38 (*)	0,05мас.% Sokalan® CP 12 S + 0,2мас.% Lutensol® XP80	3
S39 (*)		6
S40 (*)		10,5
S41 (*)	0,05 мас.% Sokalan® CP 12 S + 0,2мас.% Lutensol® XP80 + 0,05	3

S42 (*)	мас.% эритрита	6
S43 (*)		10,5
S44	0,05мас.% Sokalan® CP 12 S + 0,2мас.% Lutensol® XP80 +	3
S45		6
S46		10,5

Очищающие Композиции S35, S36, S37, S44, S45 и S46 показывают улучшенные характеристики очистки.

Краткое описание чертежей

Фигура 1 показывает результаты анализа SEM ряда №1 тестов с погружением с использованием очищающих композиций S31, S32, S33, S34, а также результаты анализа SEM контрольного образца Z.

Фигура 2 показывает результаты анализа SEM ряда №2 тестов с погружением с использованием композиций для очистки S35, S36, S37, S38, S39, S40, а также результаты анализа SEM контрольного образца Y.

Фигура 3 показывает результаты анализа SEM ряда №2 тестов с погружением с использованием композиций для очистки S41, S42, S43, S44, S45 и S46.

(57) Формула изобретения

1. Очищающая композиция после химико-механического полирования, содержащая:
(А) соединение, представляющее собой цистеин, N-ацетилцистеин, тиомочевину или их производное,

(В) эритрит

(С) водную среду и

(Е) по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество.

2. Композиция по п. 1, в которой соединение (А) представляет собой тиомочевину или ее производное.

3. Композиция по п. 4, в которой соединение (А) представляет собой цистеин, N-ацетилцистеин или их производное.

4. Композиция по п. 1, в которой композиция дополнительно содержит (D), по меньшей мере, один хелатообразующий агент металла.

5. Композиция по п. 1, в которой композиция дополнительно содержит по меньшей мере один хелатообразующий агент металла (D), который выбирают из группы, состоящей из пропан-1,2,3-трикарбоновой кислоты, лимонной кислоты, бутан-1,2,3,4-тетракарбоновой кислоты, пентан-1,2,3,4,5-пентакарбоновой кислоты, тримеллитовой кислоты, тримезитовой кислоты, пиромеллитовой кислоты, меллитовой кислоты и олигомерных и полимерных поликарбоновых кислот.

6. Композиция по любому одному из пп. 1-5, в которой поверхностно-активное вещество (Е) выбирают из группы, состоящей из:

(Е1) амфифильных неионогенных, растворимых в воде или диспергируемых в воде поверхностно-активных веществ, содержащих

(e11) по меньшей мере одну гидрофобную группу, выбранную из группы, состоящей из разветвленных алкильных групп, содержащих от 5 до 20 атомов углерода; и

(e12) по меньшей мере одну гидрофильную группу, состоящую из оксиэтиленовых мономерных звеньев;

(E2) амфифильных неионогенных, растворимых в воде или диспергируемых в воде поверхностно-активных веществ, содержащих

(e21) по меньшей мере одну гидрофобную группу, выбранную из группы, состоящей из разветвленных алкильных групп, содержащих от 5 до 20 атомов углерода; и

5 (e22) по меньшей мере одну гидрофильную группу, выбранную из группы, состоящей из полиоксисилановых групп, содержащих

(e221) оксиэтиленовые мономерные звенья и

(e222) по меньшей мере один тип замещенных оксисилановых мономерных звеньев, где заместители выбирают из группы, состоящей из алкильных, циклоалкильных, арильных, алкил-циклоалкильных, алкил-арильных, циклоалкил-арильных и алкил-циклоалкил-арильных групп;

причем указанная полиоксисилановая группа (e22) содержит мономерные звенья (e221) и (e222) при статистическом, чередующемся, градиентном и/или блочном распределении; и

15 (E3) амфифильных неионогенных, растворимых в воде или диспергируемых в воде алкилполиглюкозидных поверхностно-активных веществ.

7. Применение композиции для очистки после химико-механического полирования, как определено в любом одном из пп. 1-6, для удаления остатков и загрязнений с поверхности полупроводниковых подложек, применимых для промышленного

20 изготовления микроэлектронных устройств.

8. Применение по п. 7, в котором указанная композиция для очистки имеет значение рН в интервале от 4 до 8.

9. Применение по п. 7, в котором остатки и загрязнения содержат бензотриазол или его производное, и в котором поверхность представляет собой содержащую медь

25 поверхность.

10. Применение по п. 7, в котором очищающую композицию применяют для удаления остатков и загрязнений с поверхности полупроводниковых подложек, содержащих

- электропроводящие слои, содержащие медь или состоящие из нее,

30 - электроизолирующие диэлектрические слои, состоящие из диэлектриков с низкой или сверхнизкой диэлектрической проницаемостью и

- барьерные слои, содержащие тантал, нитрид тантала, нитрид титана, кобальт, никель, марганец, рутений, нитрид рутения, карбид рутения, или нитрид рутения вольфрама, или состоящие из них

после химико-механического полирования.

35 11. Способ промышленного изготовления микроэлектронных устройств из полупроводниковых подложек, включающий в себя стадию удаления остатков и загрязнений с поверхности полупроводниковых подложек посредством их контакта по меньшей мере однократно с композицией для очистки после химико-механического полирования, как определено в любом одном из пп. 1-6.

40 12. Способ по п. 11, в котором очищающая композиция имеет значение рН в интервале от 4 до 8.

13. Способ по п. 11, в котором остатки и загрязнения содержат бензотриазол или его производное, и в котором поверхность представляет собой содержащую медь поверхность.

45 14. Способ по п. 11, в котором полупроводниковые подложки содержат

- электропроводящие слои, содержащие медь или состоящие из нее,

- электроизолирующие диэлектрические слои, состоящие из диэлектриков с низкой или сверхнизкой диэлектрической проницаемостью и

- барьерные слои, содержащие тантал, нитрид тантала, нитрид титана, кобальт, никель, марганец, рутений, нитрид рутения, карбид рутения или нитрид рутения вольфрама, или состоящие из них.

15. Композиция для очистки после химико-механического полирования, содержащая:

5 (А) соединение, представляющее собой цистеин, N-ацетилцистеин, тиомочевину или их производное,

(L) по меньшей мере одну олигомерную или полимерную поликарбоновую кислоту, содержащую мономерные звенья акриловой кислоты,

(С) водную среду и

10 (Е) по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество.

16. Композиция по п. 15, в которой (L) представляет собой олигомерную или полимерную поликарбоновую кислоту, содержащую по меньшей мере 20 групп карбоновой кислоты.

17. Композиция по п. 15, в которой среднечисловая молекулярная масса олигомерной или полимерной поликарбоновой кислоты (L) составляет более чем 2000 Дальтон, как определено посредством гелепроникающей хроматографии.

18. Композиция по п. 15, в которой (L) представляет собой олигомерную или полимерную поликарбоновую кислоту, которая представляет собой сополимер, содержащий

20 (i) мономерные звенья акриловой кислоты, и

(ii) мономерные звенья, производные от fumarовой кислоты, малеиновой кислоты, итаконовой кислоты, аконитовой кислоты, мезаконовой кислоты, цитраконовой кислоты, метилемаленовой кислоты или малеинового ангидрида.

19. Композиция по п. 15, в которой (L) представляет собой олигомерную или полимерную поликарбоновую кислоту, которая представляет собой сополимер малеиновой кислоты/акриловой кислоты.

20. Композиция по любому одному из пп. 15-19, в которой поверхностно-активное вещество (Е) выбирают из группы, состоящей из:

30 (E1) амфифильных неионогенных, растворимых в воде или диспергируемых в воде поверхностно-активных веществ, содержащих

(e11) по меньшей мере одну гидрофобную группу, выбранную из группы, состоящей из разветвленных алкильных групп, содержащих от 5 до 20 атомов углерода; и

(e12) по меньшей мере одну гидрофильную группу, состоящую из оксиэтиленовых мономерных звеньев;

35 (E2) амфифильных неионогенных, растворимых в воде или диспергируемых в воде поверхностно-активных веществ, содержащих

(e21) по меньшей мере одну гидрофобную группу, выбранную из группы, состоящей из разветвленных алкильных групп, содержащих от 5 до 20 атомов углерода; и

40 (e22) по меньшей мере одну гидрофильную группу, выбранную из группы, состоящей из полиоксиалкиленовых групп, содержащих

(e221) оксиэтиленовые мономерные звенья и

(e222) по меньшей мере один тип замещенных оксиалкиленовых мономерных звеньев, где заместители выбирают из группы, состоящей из алкильных, циклоалкильных, арильных, алкил-циклоалкильных, алкил-арильных, циклоалкил-арильных и алкил-циклоалкил-арильных групп;

45 причем указанная полиоксиалкиленовая группа (e22) содержит мономерные звенья (e221) и (e222) при статистическом, чередующемся, градиентном и/или блочном распределении; и

(E3) амфифильных неионогенных, растворимых в воде или диспергируемых в воде алкилполиглюкозидных поверхностно-активных веществ.

21. Применение композиции для очистки после химико-механического полирования, как определено в любом одном из пп. 15-20, для удаления остатков и загрязнений с поверхности полупроводниковых подложек, применимых для промышленного изготовления микроэлектронных устройств.

22. Применение по п. 21, в котором остатки и загрязнения содержат бензотриазол или его производное, и в котором поверхность представляет собой содержащую медь поверхность.

23. Применение по п. 21, в котором очищающую композицию применяют для удаления остатков и загрязнений с поверхности полупроводниковых подложек, содержащих

- электропроводящие слои, содержащие медь или состоящие из нее,
- электроизолирующие диэлектрические слои, состоящие из диэлектриков с низкой или сверхнизкой диэлектрической проницаемостью и
- барьерные слои, содержащие тантал, нитрид тантала, нитрид титана, кобальт, никель, марганец, рутений, нитрид рутения, карбид рутения или нитрид рутения вольфрама, или состоящие из них после химико-механического полирования.

24. Способ промышленного изготовления микроэлектронных устройств из полупроводниковых подложек, включающий в себя стадию удаления остатков и загрязнений с поверхности полупроводниковых подложек посредством их контакта по меньшей мере однократно с композицией для очистки после химико-механического полирования, как определено в любом одном из пп. 15-20.

25. Способ по п. 24, в котором остатки и загрязнения содержат бензотриазол или его производное, и в котором поверхность представляет собой содержащую медь поверхность.

26. Способ по п. 24, в котором полупроводниковые подложки содержат

- электропроводящие слои, содержащие медь или состоящие из нее,
- электроизолирующие диэлектрические слои, состоящие из диэлектриков с низкой или сверхнизкой диэлектрической проницаемостью, и
- барьерные слои, содержащие тантал, нитрид тантала, нитрид титана, кобальт, никель, марганец, рутений, нитрид рутения, карбид рутения, или нитрид рутения вольфрама, или состоящие из них.

35

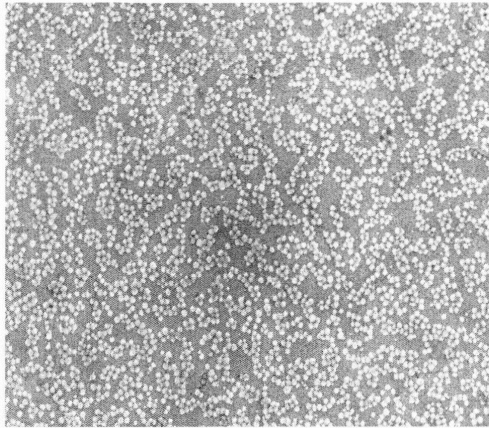
40

45

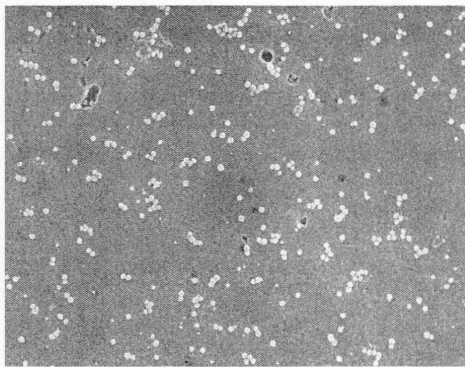
1

1/3

Фиг. 1



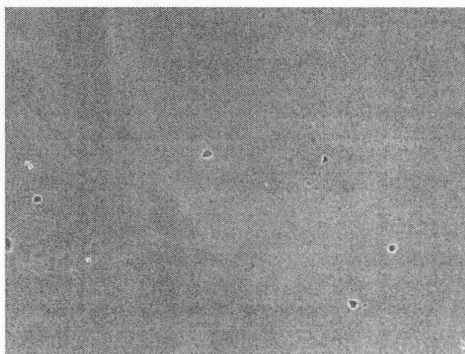
Z



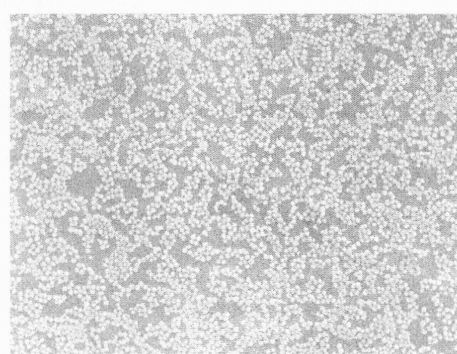
S31



S33



S32

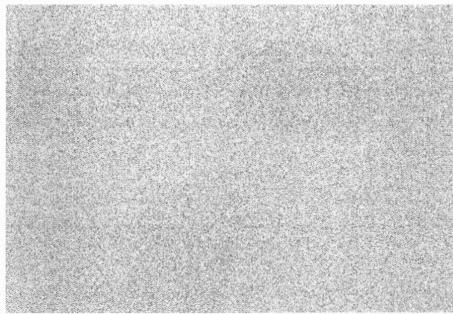


S34

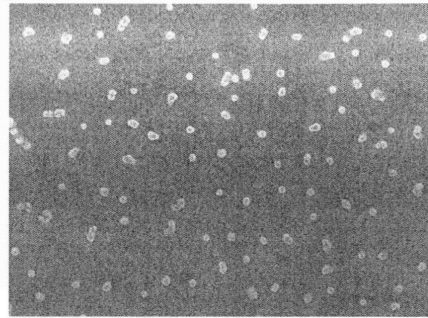
2

2/3

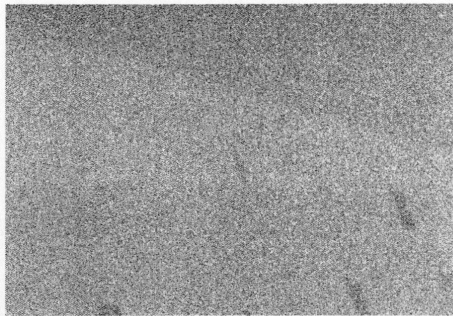
Фиг. 2



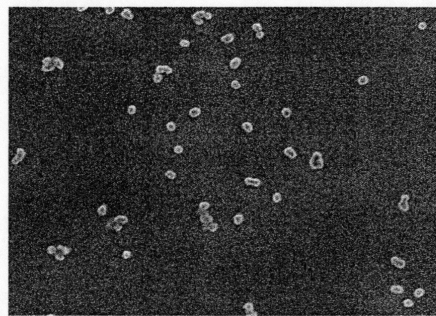
S35



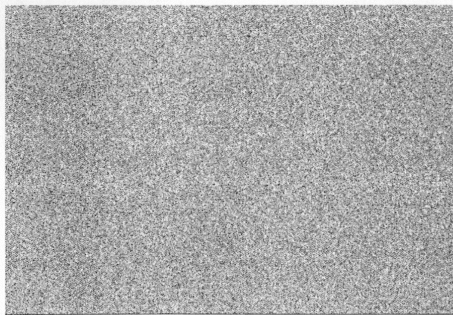
S38



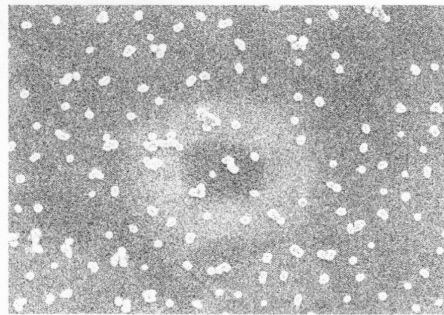
S36



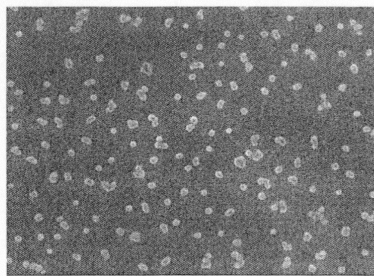
S39



S37



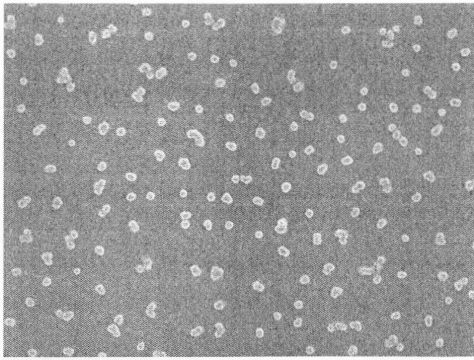
S40



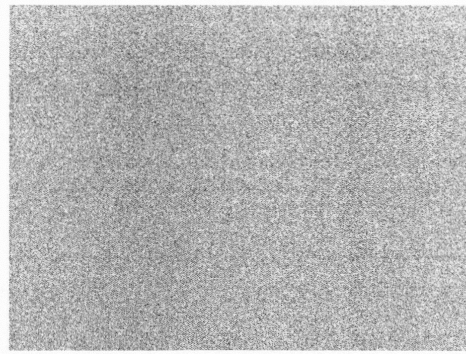
Y

3/3

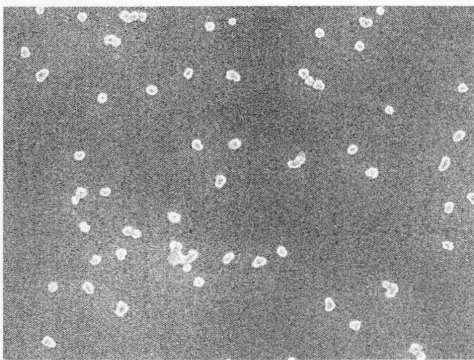
Фиг. 3



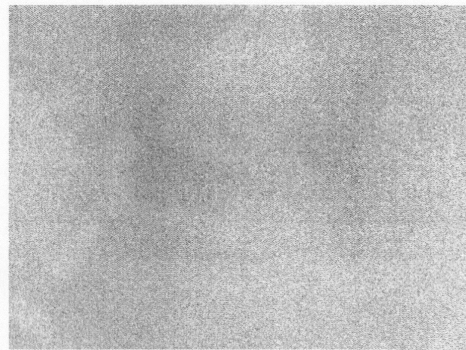
S41



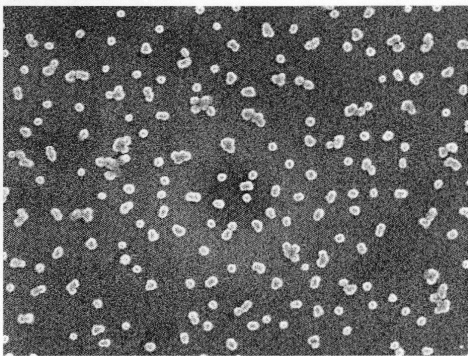
S44



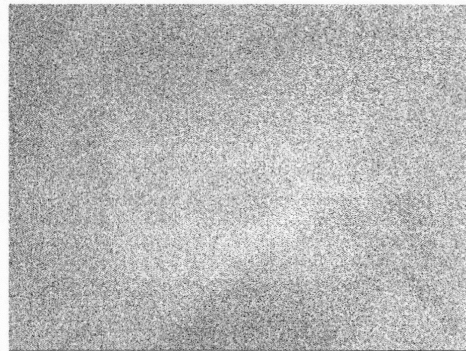
S42



S45



S43



S46