

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 988 486**

(51) Int. Cl.:

H01L 31/0236 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2020 PCT/US2020/066031**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **12.08.2021 WO21158301**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2020 E 20842490 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2024 EP 4101009**

(54) Título: **Tensioactivos para electrónica**

(30) Prioridad:

05.02.2020 US 202062970356 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

20.11.2024

(73) Titular/es:

**ADVANSIX RESINS & CHEMICALS LLC (100.0%)
300 Kimball Drive, Suite 101
Parsippany, New Jersey 07054, US**

(72) Inventor/es:

ASIRVATHAM, EDWARD

(74) Agente/Representante:

GONZÁLEZ PESES, Gustavo Adolfo

ES 2 988 486 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Tensioactivos para electrónica

Campo

5 La presente divulgación se refiere a tensioactivos para su uso en electrónica. Más concretamente, la presente divulgación se refiere a los tensioactivos en la preparación de placas de circuitos mediante el grabado y la eliminación de recubrimientos fotorresistentes. Tales tensioactivos pueden incluir derivados de siloxano de aminoácidos en los que los derivados de siloxano tienen propiedades tensioactivas.

Antecedentes

10 Los tensioactivos (moléculas con propiedades tensioactivas) se utilizan ampliamente en la fabricación de placas de circuitos en limpiadores, grabadores y decapantes de fotorresistencias. Los tensioactivos pueden incluirse como emulsionantes, agentes humectantes, agentes espumantes, dispersantes y/o agentes para mejorar la untabilidad.

Los tensioactivos pueden ser no cargados, zwitteriónicos, catiónicos o aniónicos. Aunque en principio es adecuada cualquier clase de tensioactivo (por ejemplo, catiónico, aniónico, no iónico, anfotérico), es posible que una formulación incluya una combinación de dos o más tensioactivos de dos o más clases de tensioactivos.

15 20 25 A menudo, los tensioactivos son moléculas anfifílicas con un grupo "cola" hidrofóbico relativamente insoluble en agua y un grupo "cabeza" hidrofílico relativamente soluble en agua. Estos compuestos pueden adsorberse en una interfase, tal como una interfase entre dos líquidos, un líquido y un gas, o un líquido y un sólido. En los sistemas que comprenden componentes relativamente polares y relativamente no polares, la cola hidrofóbica interactúa preferentemente con el componente o componentes relativamente no polares, mientras que la cabeza hidrofílica interactúa preferentemente con el componente o componentes relativamente polares. En el caso de una interfase entre agua y aceite, el grupo de cabeza hidrofílico se extiende preferentemente hacia el agua, mientras que la cola hidrofóbica se extiende preferentemente hacia el aceite. Cuando se agrega a una interfase agua-gas, el grupo de cabeza hidrofílico se extiende preferentemente hacia el agua, mientras que la cola hidrofóbica se extiende preferentemente hacia el gas. La presencia del tensioactivo altera al menos parte de la interacción intermolecular entre las moléculas de agua, sustituyendo al menos parte de las interacciones entre las moléculas de agua por interacciones generalmente más débiles entre al menos algunas de las moléculas de agua y el tensioactivo. Esto reduce la tensión superficial y puede servir también para estabilizar la interfase.

30 A concentraciones suficientemente elevadas, los tensioactivos pueden formar agregados que sirven para limitar la exposición de la cola hidrofóbica al disolvente polar. Uno de estos agregados es una micela. En una micela típica, las moléculas se disponen en una esfera en la que las colas hidrofóbicas de los tensioactivos se sitúan preferentemente en el interior de la esfera y las cabezas hidrofílicas de los tensioactivos se sitúan preferentemente en el exterior de la micela, donde las cabezas interactúan preferentemente con el disolvente más polar. El efecto que un compuesto determinado tiene sobre la tensión superficial y la concentración a la que forma micelas pueden servir como características definitorias de un tensioactivo.

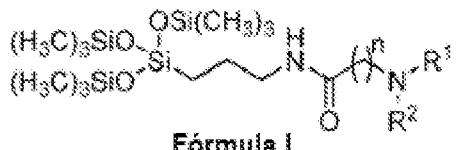
35 El documento KR 2015 0108143 A divulga una composición de grabado de textura para oblea de silicio cristalino que comprende un compuesto alcalino, lignosulfonato, y un tensioactivo de silicona cuyo valor HLB es 12 o más y su punto de turbidez es 80 °C o más. El tensioactivo de silicona puede ser etoxilato de poli (dimetilsiloxano), etoxilato de poli (dimetilsiloxano) / copolímero de propoxilato y etoxilato de trimetilsiloxano.

Sumario

40 La presente divulgación proporciona formulaciones para su uso en agentes pretexturizantes, grabadores y decapantes de fotorresistencias. Estos productos pueden formularse para incluir uno o más tensioactivos desde una o más clases de tensioactivos divulgados en la presente memoria. Los tensioactivos pueden utilizarse como emulsionantes, humectantes, dispersantes y/o agentes para mejorar la untabilidad.

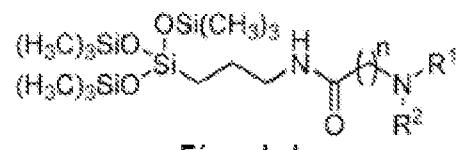
45 La presente divulgación proporciona tensioactivos para agentes pretexturizantes, grabadores y decapantes de fotorresistencias en forma de derivados de siloxano de aminoácidos que tienen propiedades tensioactivas. Los aminoácidos pueden ser aminoácidos naturales o sintéticos, o pueden obtenerse mediante reacciones de apertura en anillo de moléculas tales como las lactamas, por ejemplo, la caprolactama. Los aminoácidos pueden funcionalizarse con diferentes tipos de grupos siloxano para formar compuestos con propiedades tensioactivas. Característicamente, estos compuestos pueden tener bajas concentraciones micelares críticas (CMC) y/o la capacidad de reducir la tensión superficial de un líquido.

50 La presente divulgación proporciona una formulación para un agente pretexturizante, que comprende al menos un tensioactivo de fórmula I,



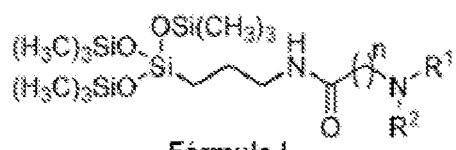
- en la que R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes, y comprenden al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₆, opcionalmente el alquilo C₁-C₆ puede incluir uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno, o azufre o grupos que incluyen al menos uno de estos átomos, y la cadena alquilo puede estar opcionalmente sustituida con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, amino, amido, sulfonilo, sulfonato, carbonilo, carboxilo y carboxilato; n es un número entero de 1 a 12; el nitrógeno terminal está opcionalmente sustituido con R³, en el que R³ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, oxígeno, hidroxilo y alquilo C₁-C₆; un contraión opcional asociado con el compuesto que, si está presente, se selecciona del grupo que consiste en cloruro, bromuro y yoduro; uno o más agentes antiespumantes, opcionalmente uno o más ácidos, opcionalmente una o más bases, opcionalmente uno o más agentes quelantes y uno o más disolventes.

La presente divulgación proporciona además, una formulación para un agente de grabado, que comprende al menos un tensioactivo de fórmula I,



- en la que R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes, y comprenden al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₆, opcionalmente el alquilo C₁-C₆ puede incluir uno o más de oxígeno, nitrógeno, o átomos de azufre o grupos que incluyen al menos uno de estos átomos, y la cadena alquilo puede estar opcionalmente sustituida con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, amino, amido, sulfonilo, sulfonato, carbonilo, carboxilo y carboxilato; n es un número entero de 1 a 12;
- el nitrógeno terminal está opcionalmente sustituido con R³, en el que R³ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, oxígeno, hidroxilo y alquilo C₁-C₆; un contraión opcional asociado con el compuesto que, si está presente, se selecciona del grupo que consiste en cloruro, bromuro y yoduro; ácido fluorhídrico (HF), uno o más disolventes, opcionalmente uno o más agentes oxidantes y uno o más agentes complejantes.

La presente divulgación también proporciona una formulación para un decapado de fotorresistencias, que comprende al menos un tensioactivo de fórmula I,



- en la que R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes, y comprenden al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₆, opcionalmente el alquilo C₁-C₆ puede incluir uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre o grupos que incluyen al menos uno de estos átomos, y la cadena alquilo puede estar opcionalmente sustituida con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, amino, amido, sulfonilo, sulfonato, carbonilo, carboxilo y carboxilato; n es un número entero de 1 a 12; el nitrógeno terminal está opcionalmente sustituido además con R³, en el que R³ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, oxígeno, hidroxilo y alquilo C₁-C₆; un contraión opcional asociado con el compuesto que, si está presente, se selecciona del grupo que consiste en cloruro, bromuro y yoduro; una alcanolamina; un compuesto sulfóxido o sulfona; y un éter de glicol.
- Las características mencionadas anteriormente y otras características de la divulgación, así como la forma de obtenerlas, se harán más evidentes y la propia divulgación se entenderá mejor por referencia a la siguiente descripción de las realizaciones de la divulgación tomadas en conjunto con los dibujos adjuntos.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra un gráfico de la tensión superficial frente a la concentración para el tensioactivo 2, con un contraión cloruro medido a pH = 7 como se describe en el ejemplo 1b.

La figura 2 muestra un gráfico de la tensión superficial frente a la concentración para el tensioactivo 3 descrito en el ejemplo 2b.

La figura 3 muestra un gráfico de la tensión superficial dinámica como cambio en la tensión superficial frente al tiempo para el tensioactivo 3 descrito en el ejemplo 2b.

5 La figura 4 muestra un gráfico de la tensión superficial frente a la concentración para el tensioactivo 4 descrito en el ejemplo 3b.

La figura 5 muestra un gráfico de la tensión superficial dinámica como cambio en la tensión superficial frente al tiempo para el tensioactivo 4 descrito en el ejemplo 3b.

10 La figura 6 muestra un gráfico de la tensión superficial frente a la concentración para el tensioactivo 5 descrito en el ejemplo 4b.

La figura 7 muestra un gráfico de la tensión superficial dinámica como cambio en la tensión superficial frente al tiempo para el tensioactivo 5 descrito en el ejemplo 4b.

Descripción detallada

Como se utiliza en la presente memoria, la frase "dentro de cualquier intervalo utilizando estos puntos finales" significa 15 literalmente que se puede seleccionar cualquier intervalo entre dos de los valores cualquiera enumerados antes de dicha frase, independientemente de que los valores estén en la parte inferior del listado o en la parte superior del mismo. Por ejemplo, un par de valores se pueden seleccionar entre dos valores inferiores, dos valores superiores, o un valor inferior y un valor superior.

Como se utiliza en la presente memoria, la palabra "alquilo" significa cualquier cadena de carbono saturada, que puede 20 ser una cadena lineal o ramificada.

Como se utiliza en la presente memoria, la frase "tensioactivo" significa que el compuesto asociado es capaz de reducir la tensión superficial del medio en el que está disuelto, al menos parcialmente, y/o la tensión interfacial con otras fases y, de acuerdo con lo anterior, puede adsorberse, al menos parcialmente, en las interfaces líquido/vapor y/u otras interfaces. El término "tensioactivo" puede aplicarse a un compuesto de este tipo.

25 Con respecto a la terminología de inexactitud, los términos "aproximadamente" y "aproximadamente" pueden utilizarse, indistintamente, para referirse a una medición que incluye la medición declarada y que también incluye cualquier medición que esté razonablemente próxima a la medición declarada. Las mediciones que se aproximan razonablemente a la medición indicada se desvían de la medición indicada en una cantidad razonablemente pequeña, tal y como entienden y determinan fácilmente las personas con conocimientos ordinarios en las artes pertinentes.

30 Estas desviaciones pueden deberse a errores de medición o a pequeños ajustes realizados para optimizar el rendimiento, por ejemplo. En el caso de que se determine que las personas con conocimientos ordinarios en las artes pertinentes no determinarían fácilmente los valores de tales diferencias razonablemente pequeñas, los términos "aproximadamente" y "aproximadamente" pueden entenderse como más o menos el 10 % del valor indicado.

35 La presente divulgación proporciona formulaciones de agentes pretexturizantes, agentes de grabado y decapantes de fotoresistencias.

I. Agente pretexturizante

La presente divulgación proporciona formulaciones y procedimientos para texturizar una superficie de una oblea fotovoltaica. Para mejorar la eficacia de la conversión de la energía lumínosa en electricidad, se desea una superficie 40 de silicio muy poco reflectante. En el caso del silicio monocristalino, por ejemplo, esto se consigue mediante el grabado anisotrópico de obleas de (100) Si para formar estructuras piramidales en la superficie, en un procedimiento denominado texturizado. Se desea una distribución uniforme y densa de pirámides en la superficie de la oblea de silicio para lograr una baja reflectancia. Se desea que la altura de las pirámides sea menor que 10 µm y que su tamaño sea uniforme. Las estructuras piramidales más pequeñas y uniformes garantizan una buena cobertura por parte de la capa de pasivación que se deposita en la parte superior de la superficie texturizada de nuevo para evitar pérdidas de eficiencia. Las estructuras piramidales más pequeñas y uniformes también garantizan que las líneas de contacto metálicas impresas en la superficie de silicio sean más estrechas, lo que permite que pase más luz a la superficie de silicio para la conversión fotoelectrónica.

Las formulaciones de pretexturización de la presente divulgación pueden utilizarse para tratar obleas de silicio, sustratos o películas de silicio depositadas sobre un tipo diferente de sustratos (los términos sustrato u oblea se utilizan indistintamente en la presente memoria) en los procedimientos de texturización descritos en la presente memoria. Las obleas de silicio tratadas con la formulación de pretexturización y/o los procedimientos de la presente divulgación pueden utilizarse para fabricar células fotovoltaicas. Las obleas sometidas a la formulación y/o procedimientos de pretexturización de la presente divulgación pueden mostrar una mejora en la uniformidad de la texturización y una reflectividad reducida en comparación con las obleas no sometidas a este tratamiento.

Los beneficios adicionales que pueden lograrse con el procedimiento y/o formulación de la presente divulgación pueden incluir uno o más de los siguientes: 1) la creación de estructuras piramidales en la superficie de la oblea de alta densidad y con una altura media menor que 10 µm, o menor que 8 µm o menor que 5 µm o menor que 4 µm; 2) la disminución de la reflectancia de la superficie texturizada; 3) la disminución del tiempo necesario para formar pirámides y/o formar la superficie texturizada con baja reflectancia; 4) menor sensibilidad de la calidad de texturizado a la concentración de alcohol isopropílico en el procedimiento de texturizado y, en algunas realizaciones, el texturizado puede llevarse a cabo sin alcohol isopropílico o cualquier otro aditivo necesario para promover el texturizado en la una o más composiciones de texturizado; 5) cuando la formulación y/o el procedimiento de pretexturización de la presente divulgación se utilizan en el procedimiento de texturización, puede reducirse o eliminarse la necesidad de aditivos en la composición de texturización (grabado) o en la solución de grabado para mejorar la calidad y el rendimiento de la texturización; 6) puede reducirse la cantidad total de silicio grabado en la etapa de texturización; 7) se puede aumentar la duración del baño de la composición de texturizado (también denominada solución de texturizado o de grabado); 8) se puede mejorar la cobertura de la capa de pasivación; 9) las líneas de contacto metálicas impresas en la parte frontal de la oblea pueden ser más estrechas; y 10) se puede aumentar la humectabilidad de la superficie de silicio antes del texturizado.

La pretexturización utilizando las formulaciones de pretexturización de la presente divulgación, así como los procedimientos de texturizado descritos en la presente memoria, pueden reducir el tiempo de texturizado en comparación con los procedimientos y formulaciones conocidos. Esto puede reducir el tiempo de procesamiento y, por lo tanto, aumentar el rendimiento del procesamiento de obleas. Además, cuando se utilizan las formulaciones y/o procedimientos de pretexturización de la presente divulgación, pueden cambiar poco con el tiempo o mostrar poca sensibilidad a las concentraciones de la una o más composiciones texturizantes en el uno o más baños texturizantes durante el procedimiento de texturización, lo que resulta en mejoras en la robustez del procedimiento; por lo tanto, se pueden utilizar tiempos de texturización más largos o más cortos, si hay una alteración del procedimiento, sin detrimento del rendimiento del dispositivo fotovoltaico.

El procesamiento de obleas de silicio monocristalino fotovoltaico implica por lo general una primera etapa o etapas de limpieza para eliminar cualquier contaminación y eliminar los daños causados por la sierra en las obleas cortadas (cortadas a partir de lingotes), por lo general en soluciones alcalinas concentradas, seguido de un texturizado en soluciones alcalinas diluidas para generar una textura piramidal en la superficie, lo que reduce la reflectividad de la superficie y permite convertir más luz en electricidad, aumentando así la eficiencia de la oblea. En el caso de las obleas de silicio multicristalino, el procesamiento puede implicar una primera etapa o etapas de limpieza para eliminar cualquier contaminación, seguidos directamente por el texturizado. Es deseable que la reflectividad sea lo más baja posible. La presente divulgación proporciona formulaciones y procedimientos de pretexturización para mejorar la texturización de la superficie de la oblea. La presente divulgación proporciona procedimientos para tratar la superficie de la oblea con una formulación de pretexturización que comprende uno o más tensioactivos o uno o más tensioactivos en una solución. La formulación modifica la superficie de la oblea y da lugar a una alta densidad de nucleación de pirámides en el caso del texturizado de obleas de silicio monocristalino, lo que resulta en una distribución uniforme deseada de pequeñas pirámides. En el caso de las obleas de silicio multicristalino, la modificación de la superficie mejora la uniformidad de la superficie texturizada y puede reducir la reflectividad de la superficie.

Las formulaciones de pretexturización proporcionadas por la presente divulgación pueden incluir uno o más tensioactivos elegidos entre una o más clases de tensioactivos, uno o más agentes antiespumantes, opcionalmente uno o más ácidos, opcionalmente una o más bases, opcionalmente uno o más agentes quelantes y uno o más disolventes.

1. Tensioactivo

Los agentes pretexturizantes de la presente divulgación comprenden uno o más tensioactivos, también denominados sistema tensioactivo. La elección del uno o varios tensioactivos puede depender de su capacidad de modificar la superficie de la oblea para nucleizar las pirámides y limpiar la superficie de la oblea.

Los tensioactivos adecuados para su uso en la formulación de pretexturización de la presente divulgación incluyen uno o más tensioactivos y/o cotensioactivos de fórmula I,



en la que R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes, y comprenden al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₆, opcionalmente, el alquilo C₁-C₆ puede incluir uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre o grupos que incluyan al menos uno de estos átomos, y la cadena de alquilo puede estar opcionalmente sustituida con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, amino, amido, sulfonilo,

sulfonato, carbonilo, carboxilo y carboxilato; n es un número entero de 1 a 12; el nitrógeno terminal está opcionalmente sustituido con R³, en el que R³ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, oxígeno, hidroxilo y alquilo C₁-C₆; y un contrío optional asociado con el compuesto que, si está presente, se selecciona del grupo que consiste en cloruro, bromuro y yoduro.

- 5 En particular, los tensioactivos o cotensioactivos adecuados pueden incluir uno o más de cualquiera de los tensioactivos 1-6 descritos en la presente memoria.

La cantidad del sistema tensioactivo en la formulación de pretexturización puede oscilar entre aproximadamente 0,01 % en peso o más, aproximadamente 0,1 % en peso o más, aproximadamente 1 % en peso o más, aproximadamente 5 % en peso o más, aproximadamente 10 % en peso o más, aproximadamente 15 % en peso o más, o aproximadamente 20 % en peso o menos, aproximadamente 25 % en peso o menos, aproximadamente 30 % en peso o menos, o dentro de cualquier intervalo utilizando estos puntos finales.

2. Agentes antiespumantes

Las formulaciones de pretexturización de la presente divulgación pueden comprender además uno o más agentes antiespumantes/antiespumantes. Los agentes antiespumantes pueden seleccionarse entre, aunque sin limitarse a ellos: siliconas, fosfatos orgánicos, antiespumantes a base de óxido de etileno/óxido de propileno (EO/PO) que contengan copolímeros de polietilenglicol y polipropilenglicol, alcoholes, aceites blancos o aceites vegetales, y las ceras son alcoholes grasos de cadena larga, jabones de ácidos grasos o ésteres. Algunos agentes, tales como algunos tensioactivos de silicona y los tensioactivos de la presente divulgación, pueden funcionar tanto como agentes antiespumantes como tensioactivos.

- 20 Los agentes antiespumantes pueden estar presentes en las formulaciones de pretexturización en una cantidad que oscila entre aproximadamente 0,0001 % en peso o más, aproximadamente 0,001 % en peso o más, aproximadamente 0,01 % en peso o más, aproximadamente 0,1 % en peso o más, aproximadamente 0,2 % en peso o más, aproximadamente 0,5 % en peso o más, o aproximadamente 1,0 % en peso o menos, aproximadamente 1,5 % en peso o menos, aproximadamente 2,0 % en peso o menos, aproximadamente 3,0 % en peso o menos, aproximadamente 3,5 % en peso o menos, aproximadamente 4,0 % en peso o menos, aproximadamente 4,5 % en peso o menos, aproximadamente 5,0 % en peso o menos, o dentro de cualquier intervalo utilizando estos puntos finales.

3. Ácido

30 La función de los ácidos orgánicos es mejorar la eliminación de metales traza y residuos orgánicos e inorgánicos. Los ácidos orgánicos pueden elegirse entre una amplia gama de ácidos, que incluye, pero no se limitan a, ácido oxálico, ácido cítrico, ácido maleico, ácido mágico, ácido malónico, ácido glucónico, ácido glutárico, ácido ascórbico, ácido fórmico, ácido acético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético, glicina, alanina, cistina, ácido sulfónico, diversos derivados del ácido sulfónico o mezclas de los mismos. También pueden utilizarse sales de estos ácidos. También puede utilizarse una mezcla de estos ácidos/sales.

- 35 La formulación de pretexturización puede incluir además ácidos inorgánicos y/o sus sales. Los ácidos inorgánicos y/o sus sales pueden utilizarse en combinación con otros ácidos orgánicos y/o sus sales. Entre los ácidos inorgánicos adecuados se encuentran el ácido clorhídrico, el ácido nítrico, el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico, el ácido fluorhídrico, el ácido sulfámico, etc. También puede utilizarse una mezcla de estos ácidos/sales.

40 Las composiciones de pretexturización de la presente divulgación pueden incluir cantidades de ácidos y/o sus sales (ácidos/sales) de aproximadamente 0 % en peso o más, aproximadamente 0,1 % en peso o más, aproximadamente 5 % en peso o más, aproximadamente 10 % en peso o más, o aproximadamente 15 % en peso o menos, aproximadamente 20 % en peso o menos, aproximadamente 25 % en peso o menos, aproximadamente 30 % en peso o menos, o dentro de cualquier intervalo utilizando estos puntos finales.

- 45 También puede utilizarse una combinación de ácidos y sales para tamponar la solución al nivel de pH deseado. Cuando los ácidos/sales se agregan a las formulaciones de pretexturización, pueden estar presentes en cantidades de aproximadamente 0,2 % en peso o más, aproximadamente 0,3 % en peso o más, aproximadamente 0,5 % en peso o más, aproximadamente 1 % en peso o más, aproximadamente 3 % en peso o más, o aproximadamente 5 % en peso o menos, aproximadamente 7 % en peso o menos, aproximadamente 9 % en peso o menos, aproximadamente 10 % en peso o menos, o dentro de cualquier intervalo utilizando estos puntos finales.

50 4. Base

Las formulaciones de pretexturización de la presente divulgación pueden comprender además una o más bases. Las bases adecuadas incluyen, pero no se limitan a: hidróxido de amonio, hidróxido de potasio, un hidróxido de amonio cuaternario, una amina, carbonato de guanidina y bases orgánicas. Las bases pueden utilizarse solas o en combinación con otras bases. Ejemplos de bases orgánicas adecuadas incluyen, pero no se limitan a: hidroxilaminas, etilenglicol, glicerol, aminas orgánicas tales como aminas alifáticas primarias, secundarias o terciarias, aminas

5 alicíclicas, aminas aromáticas y aminas heterocíclicas, amoníaco acuoso e hidróxidos de amonio cuaternario, tales como hidroxilamina (NH_2OH), N-metilhidroxilamina, N,N-dimetilhidroxilamina, N,N-diethylhidroxilamina, monoetanolamina, etilendiamina, 2-(2-aminoetilamino)etanol, dietanolamina, N-metilaminoetanol, dipropilamina, 2-etilaminoetanol, dimetilaminoetanol, etildietanolamina, ciclohexilamina, diciclohexilamina, bencilamina, dibencilamina, N-metilbencilamina, pirrol, pirrolidina, pirrolidona, piridina, morfolina, pirazina, piperidina, N-hidroxietilpiperidina, oxazol, tiazol, hidróxido de tetrametilamonio (TMAH), hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetrapropilamonio, hidróxido de trimetiletilamonio, hidróxido de (2-hidroxietil)trimetilamonio, hidróxido de (2-hidroxietil)trietilamonio, hidróxido de (2-hidroxietil)tripropilamonio e hidróxido de (1-hidroxipropil)trimetilamonio.

10 Las formulaciones de pretexturización pueden incluir bases en una cantidad que oscile desde aproximadamente 0 % en peso o más, aproximadamente 1 % en peso o más, aproximadamente 5 % en peso o más, o aproximadamente 10 % en peso o menos, aproximadamente 15 % en peso o menos, aproximadamente 20 % en peso o menos, o dentro de cualquier intervalo utilizando estos puntos finales.

15 El pH de las formulaciones de pretexturización también puede controlarse ajustando las concentraciones de ácidos y bases. El pH puede ser un factor para controlar la adsorción de tensioactivos en la superficie del sustrato y, por tanto, la calidad de la texturización resultante en la etapa de texturización.

5. Agente quelante opcional

20 Las composiciones pretexturizantes y/o texturizantes de esta invención pueden comprender además uno o más agentes quelantes. Los agentes quelantes pueden seleccionarse entre, pero no limitarse a: ácido etilendiaminotetracético (EDTA), ácido N-hidroxietilendiaminotetracético (NHEDTA), ácido nitrilotriacético (NTA), ácido dietiklenetriaminpentacéticodeethylenetriaminepentaacético (DPTA), etanoliglicinato, ácido cítrico, ácido glucónico, ácido oxálico, ácido fosfórico, ácido tartárico, ácido metildifosfónico, ácido aminotrimetilenfosfónico, ácido etilendifosfónico, ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfónico, ácido 1-hidroxipropilideno-1,1-difosfónico, ácido etilaminobismetilenfosfónico, ácido dodecilaminobismetilenfosfónico, ácido nitrilotrimetilenfosfónico, ácido etilendiaminobismetilenfosfónico, ácido etilendiaminotetraquetilenfosfónico, ácido hexadiaminotetraquetilenfosfónico, ácido dietilentriaminopentametilenfosfónico y ácido 1,2-propanodiaminetetetenilenfosfónico o sales de amonio, sales de aminas orgánicas, ácido marónico, ácido succínico, ácido dimercapto succínico, ácido glutárico, ácido maleico, ácido ftálico, ácido fumárico, ácidos policarboxílicos tales como el ácido tricarbarílico, el ácido propano-1,1,2,3-tetracarboxílico, el ácido butano-1,2,3,4-tetracarboxílico, ácido piromelítico, ácidos oxicarboxílicos tales como el ácido glicólico, el ácido β -hidroxipropiónico, el ácido cítrico, el ácido málico, el ácido tartárico, el ácido pirúvico, el ácido diglicólico, el ácido salicílico, el ácido gálico, polifenoles tales como el catecol, el pirogalol, ácidos fosfóricos tales como el ácido pirofosfónico, el ácido polifosfónico, compuestos heterocíclicos tales como la 8-oxiquinolina, y dicetonas como la α -dipiridil acetilacetona.

35 Las formulaciones de pretexturización de la presente divulgación pueden incluir agentes quelantes en una cantidad desde aproximadamente 0 % en peso o más, aproximadamente 1 % en peso o más, aproximadamente 2 % en peso o más, aproximadamente 3 % en peso o más, aproximadamente 4 % en peso o más, aproximadamente 5 % en peso o más, o aproximadamente 6 % en peso o menos, aproximadamente 7 % en peso o menos, aproximadamente 8 % en peso o menos, aproximadamente 9 % en peso o menos, aproximadamente 10 % en peso o menos, o dentro de cualquier intervalo utilizando estos puntos finales.

6. Disolventes

40 La preformulación puede ser una composición acuosa que comprenda agua como disolvente, tal como agua, agua desionizada o agua purificada; sin embargo, es posible utilizar disolventes ordinarios en lugar de agua o además de agua, incluidos alcoholes, glicoles y acetona, como sabe un experto en la técnica. Las formulaciones de pretexturización pueden contener más de un 50 % en peso de agua en base al peso total de las formulaciones.

7. Otros aditivos

45 La composición de pretexturización que comprende el tensioactivo también puede comprender uno o más aditivos para promover la limpieza y/o texturización (grabado) de la superficie de la oblea. Los aditivos de limpieza ayudarían a eliminar los restos que queden en la superficie incluso después de una etapa de eliminación de daños por sierra, por ejemplo, si la hubiera. Opcionalmente, la composición de pretexturización de esta invención puede comprender uno o más componentes adicionales, incluidos ácidos inorgánicos u orgánicos, bases, agentes quelantes, dispersantes y agentes antiespumantes o mezclas de los mismos. Pueden agregarse ácidos y bases y otros aditivos a la composición de pretexturización, por ejemplo, para mejorar su rendimiento de limpieza.

55 Las formulaciones de pretexturización de la presente divulgación pueden comprender además uno o más agentes dispersantes. Los agentes dispersantes adecuados incluyen los tensioactivos de la presente divulgación, así como laurilsulfato de trietanolamina, laurilsulfato de amonio, trietanolamina sulfato de polioxietileno alquil éter, sulfonatos de acrilamida-metil-propano, polioxietilen lauril éter, polioxietilen cetil éter, polioxietileno esteárico éter, polioxietileno oleil éter, polioxietileno alcohol superior éter, polioxietileno octil fenil éter, polioxietileno nonil fenil éter, derivados polioxietilénicos, monolaurato de sorbitán polioxietilénico, monopalmitato de sorbitán polioxietilénico, monoestearato

de sorbitán polioxietileno, tristearato de sorbitán polioxietileno, monooleato de sorbitán polioxietileno, trioleato de sorbitán polioxietileno, tetraoleato de sorbitán polioxietileno, monolaurato de polietilenglicol, monoestearato de polietilenglicol, diestearato de polietilenglicol, monooleato de polietilenglicol, alquilamina de polioxietileno, aceite de ricino endurecido de polioxietileno, alquilalcanolamida, polivinilpirrolidona, acetato de coconutamina, acetato de estearilamina, laurilbetaína, estearilbetaína, óxido de laurildimetilamina y betaína de 2-alquil-N-carboximetil-N-hidroxietilimidazolinio.

Los agentes dispersantes pueden estar presentes en la formulación de pretexturización en una cantidad de aproximadamente 0 % en peso o más, aproximadamente 0,1 % en peso o más, aproximadamente 0,5 % en peso o más, aproximadamente 1,0 % en peso o más, aproximadamente 1,5 % en peso o más, o aproximadamente 2,0 % en peso o menos, aproximadamente 2,5 % en peso o menos, aproximadamente 3,0 % en peso o menos, aproximadamente 3,5 % en peso o menos, aproximadamente 4,0 % en peso o menos, aproximadamente 4,5 % en peso o menos, aproximadamente 5,0 % en peso o menos, o dentro de cualquier intervalo utilizando estos puntos finales.

Las formulaciones de pretexturización pueden incluir además otros aditivos, tales como azúcar o alcohol de azúcar, tal como xilitol, manosa y glucosa. Las formulaciones de pretexturización pueden contener estos aditivos en cantidades de aproximadamente 0 % en peso o más, aproximadamente 1 % en peso o más, aproximadamente 10 % en peso o más, aproximadamente 20 % en peso o más, o aproximadamente 30 % en peso o menos, aproximadamente 40 % en peso o menos, aproximadamente 50 % en peso o menos, o dentro de cualquier intervalo utilizando estos puntos finales.

La formulación de pretexturización también puede incluir agentes oxidantes tales como ácido nítrico, peróxidos e hipocloritos. Los agentes oxidantes pueden estar presentes en cantidades de aproximadamente 0 % en peso o más, aproximadamente 1 % en peso o más, aproximadamente 10 % en peso o más, aproximadamente 20 % en peso o más, o aproximadamente 30 % en peso o menos, aproximadamente 40 % en peso o menos, aproximadamente 50 % en peso o menos, o dentro de cualquier intervalo utilizando estos puntos finales.

Las formulaciones de pretexturización también pueden incluir inhibidores de corrosión para proteger el material del equipo de procedimiento de la corrosión resultante de la exposición a las composiciones de tratamiento de pretexturización o a las composiciones de grabado texturizante.

Los inhibidores de corrosión adecuados pueden incluir compuestos tales como 1,2,4 triazol, amino triazol, benzotriazol, tolitriazol, mercaptobenzotiazol. Las formulaciones también pueden incluir inhibidores de la corrosión, tales como el ácido ascórbico, que son químicamente reductores por naturaleza.

8. Modo de empleo

Las formulaciones de pretexturización de la presente divulgación pueden utilizarse en al menos una etapa de pretexturización en un procedimiento de múltiples etapas de texturización de una oblea que puede ser un sustrato monocristalino (por ejemplo, Si<100> o Si<111>), un sustrato de silicio microcristalino, un sustrato de silicio multicristalino, un sustrato de silicio tenso, un sustrato de silicio amorfo, un sustrato de polisilicio dopado o no dopado, vidrio, zafiro o cualquier tipo de sustrato que contenga silicio. El sustrato también puede ser una película de silicio depositada sobre otro tipo de sustrato, como metal, vidrio o polímero. La etapa de pretexturización que precede a la etapa de texturización es una etapa de pretratamiento, que implica el uso de la formulación de la presente divulgación, que comprende un tensioactivo o mezclas de más de un tensioactivo en una solución.

Se cree que la formulación de pretexturización que comprende uno o más tensioactivos mejora (disminuye) la reflectancia de las obleas después o durante la(s) etapa(s) de pretexturización y la(s) etapa(s) de texturización. En la etapa de pretexturización se utilizará la formulación de pretexturización de la presente divulgación que comprende el tensioactivo, y la etapa de texturización puede ser cualquier etapa de texturización o grabado estándar que utilice cualquier composición de grabado o solución de grabado conocida, también denominada comúnmente agente de grabado húmedo. Por ejemplo, la etapa de texturizado puede utilizar una solución de texturizado estándar en un baño de texturizado estándar.

La formulación de pretexturización de la presente divulgación, cuando se utiliza en una etapa de pretexturización, puede proporcionar la ventaja agregada de limpiar la superficie de silicona. Una vez finalizado el procedimiento de texturización, se mejora la calidad de la textura, con la formación de pirámides pequeñas, de alta densidad en el caso del silicio monocristalino y una superficie texturizada más uniforme en el caso del silicio multicristalino, lo que conduce a una menor reflectancia.

La presente divulgación proporciona además procedimientos de texturización de una oblea de silicio que comprenden la etapa de humedecer dichas obleas con una o más formulaciones de pretexturización descritas en la presente memoria, y procedimientos de texturización de una oblea de silicio que comprenden la etapa de humedecer dicha oblea con una formulación de pretexturización descrita en la presente memoria, procedimientos de texturización de obleas de silicio que comprenden las etapas de: humedecer dicha oblea con una formulación de pretexturización como se describe en la presente memoria; y humedecer dicha oblea con una composición de grabado. En los procedimientos

de la presente divulgación puede utilizarse cualquiera de las formulaciones de pretexturización descritas anteriormente.

El procedimiento de texturización de la presente divulgación puede ser un procedimiento de texturización de varias etapas que comprende al menos una etapa de pretexturización seguido de una etapa de texturización. El procedimiento de texturización en varias etapas también puede comprender una o más etapas de enjuague, una o más etapas de limpieza, una o más etapas opcionales de eliminación de daños causados por la sierra, y/u otras etapas. La oblea puede humedecerse con la formulación de pretexturización de la presente divulgación antes de una etapa de eliminación de daños de la sierra, antes de la etapa de texturización (grabado), o antes de las etapas de eliminación de daños de la sierra y de texturización.

10 Las obleas pueden enjuagarse en etapas de enjuague separadas antes y después de las etapas de pretexturizado y/o texturizado. La humectación puede realizarse a temperatura ambiente o a temperatura elevada. La oblea puede humedecerse con la formulación de pretexturización de la presente divulgación durante un tiempo que puede variar en función del procedimiento por el que se aplique a la oblea la formulación de pretexturización de la presente divulgación.

15 II. Agentes de grabado

La presente divulgación proporciona formulaciones de agentes grabadores. La industria de semiconductores está reduciendo rápidamente las dimensiones y aumentando la densidad de los circuitos y componentes electrónicos en dispositivos microelectrónicos, chips de silicio, pantallas de cristal líquido, MEMS (Sistemas Microelectromecánicos) y placas de cableado impreso. Los circuitos integrados que contienen se superponen o apilan con espesores cada vez

20 menores de la capa aislante entre cada capa de circuitos y tamaños de características cada vez más pequeños. A medida que se han reducido los tamaños de las características, los patrones se han hecho más pequeños, y los parámetros de rendimiento de los dispositivos más ajustados y robustos. Como resultado, diversos problemas que hasta ahora podían tolerarse, ya no pueden tolerarse o se han convertido en un problema mayor debido al menor tamaño de las características.

25 En la producción de circuitos integrados avanzados, para minimizar los problemas asociados con la mayor densidad y para optimizar el rendimiento, se han empleado tanto aislantes de alta k como de baja k, y materiales de capas de barrera variados.

El tántalo (Ta) y el nitruro de tántalo (TaN) se utilizan para dispositivos semiconductores, pantallas de cristal líquido, MEMS (sistemas microelectromecánicos) y placas de cableado impreso, y como capas de masa y capas de cubierta para cableado de metales preciosos, aluminio (Al) y cobre (Cu). En los dispositivos semiconductores, puede utilizarse como metal de barrera, máscara dura o material de puerta.

30 En la construcción de dispositivos para estas aplicaciones, Ta y TaN necesitan frecuentemente ser grabados. En los diversos tipos de usos y entornos de dispositivos de Ta y TaN, otras capas están en contacto o expuestas de otro modo al mismo tiempo que se graban estos dos materiales. El grabado altamente selectivo del Ta y el TaN en presencia de estos otros materiales (por ejemplo, conductores metálicos, dieléctricos y marcas duras) es necesario para el rendimiento y la larga vida útil del dispositivo.

35 La presente divulgación incluye formulaciones para procedimientos de grabado para grabar selectivamente Ta y/o TaN en relación con capas conductoras metálicas, capas de máscara dura y capas dieléctricas de baja k que están presentes en el dispositivo semiconductor. Más específicamente, la presente divulgación se refiere a composiciones y procedimientos para grabar selectivamente Ta y/o TaN en relación con cobre y capas dieléctricas de baja k.

40 Las formulaciones de agente de grabado de la presente divulgación pueden tener una selectividad de grabado Ta/Cu y/o TaN/Cu relativamente alta (es decir, una alta proporción de la tasa de grabado Ta sobre la tasa de grabado Cu y/o una alta proporción de la tasa de grabado TaN sobre la tasa de grabado Cu). En algunas realizaciones, la composición de grabado puede tener una selectividad de grabado Ta/Cu y/o TaN/Cu de aproximadamente 2 o más, aproximadamente 3 o más, aproximadamente 4 o más, aproximadamente 5 o más, aproximadamente 6 o más, aproximadamente 7 o más, aproximadamente 8 o más, aproximadamente 9 o más, aproximadamente 10 o más, aproximadamente 15 o más, aproximadamente 20 o más, aproximadamente 30 o más, aproximadamente 40 o más, aproximadamente 50 o más, o aproximadamente 60 o menos, aproximadamente 70 o menos, aproximadamente 80 o menos, aproximadamente 90 o menos, aproximadamente 100 o menos, o dentro de cualquier intervalo utilizando estos puntos finales.

45 Las formulaciones de agente de grabado de la presente divulgación pueden tener una selectividad de grabado Ta/material dieléctrico relativamente alta (por ejemplo, SiO₂ o materiales de baja k) y/o TaN/material dieléctrico (es decir, una alta proporción de la tasa de grabado Ta sobre la tasa de grabado del material dieléctrico y/o una alta proporción de la tasa de grabado TaN sobre la tasa de grabado del material dieléctrico). En algunas realizaciones, la composición de grabado puede tener una selectividad de grabado Ta/material dieléctrico y/o TaN/material dieléctrico de aproximadamente 2 o más, aproximadamente 3 o más, aproximadamente 4 o más, aproximadamente 5 o más, aproximadamente 6 o más, aproximadamente 7 o más, aproximadamente 8 o más, aproximadamente 9 o más,

aproximadamente 10 o más, aproximadamente 15 o más, aproximadamente 20 o más, aproximadamente 30 o más, aproximadamente 40 o más, aproximadamente 50 o más, o aproximadamente 60 o menos, aproximadamente 70 o menos, aproximadamente 80 o menos, aproximadamente 90 o menos, aproximadamente 100 o menos, o dentro de cualquier intervalo utilizando estos puntos finales.

- 5 El agente de grabado de la presente divulgación puede incluir ácido fluorhídrico (HF), uno o más tensioactivos elegidos entre una o más clases de tensioactivos, uno o más disolventes, opcionalmente uno o más agentes oxidantes y uno o más agentes complejantes.

1. Ácido fluorhídrico

10 Se cree que el ácido fluorhídrico puede facilitar y potenciar la eliminación de Ta y/o TaN en un sustrato semiconductor durante el procedimiento de grabado.

El ácido fluorhídrico puede estar presente en la formulación de agente grabado en una cantidad de aproximadamente 0,1 % en peso o más, aproximadamente 0,2 % en peso o más, aproximadamente 0,4 % en peso o más, 0,5 % en peso o más, aproximadamente 0,6 % en peso o más, aproximadamente 0,8 % en peso o más, aproximadamente 1,0 % en peso o más, aproximadamente 1,2 % en peso o más, aproximadamente 1,4 % en peso o más, aproximadamente 1,5 % en peso o más, o aproximadamente 2,0 % en peso o menos, aproximadamente 2,5 % en peso o menos, aproximadamente 3 % en peso o menos, aproximadamente 3,5 % en peso o menos, aproximadamente 4,0 % en peso o menos, aproximadamente 4,5 % en peso o menos, aproximadamente 5,0 % en peso o menos, o dentro de cualquier intervalo utilizando estos puntos finales.

2. Tensioactivo

- 20 Las formulaciones de agente de grabado de la presente divulgación comprenden uno o más tensioactivos, también denominados sistema tensioactivo. El tensioactivo puede facilitar la homogeneidad de la composición de grabado y ayudar a disolver los componentes (por ejemplo, un ácido sulfónico) en el disolvente.

Los tensioactivos adecuados para su uso en las formulaciones de agente de grabado de la presente divulgación incluyen uno o más tensioactivos y/o cotensioactivos de fórmula I,



Formula I

25 en la que R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes, y comprenden al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₆, opcionalmente, el alquilo C₁-C₆ puede incluir uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre o grupos que incluyan al menos uno de estos átomos, y la cadena de alquilo puede estar opcionalmente sustituida con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, amino, amido, sulfonilo, sulfonato, carbonilo, carboxilo y carboxilato; n es un número entero desde 1 a 12; el nitrógeno terminal está opcionalmente sustituido con R³, en el que R³ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, oxígeno, hidroxilo y alquilo C₁-C₆; y un contracción opcional asociado con el compuesto que, si está presente, se selecciona del grupo que consiste en cloruro, bromuro y yoduro.

35 En particular, los tensioactivos o cotensioactivos adecuados pueden incluir uno o más de cualquiera de los tensioactivos 1-6 descritos en la presente memoria.

El tensioactivo puede estar presente en las formulaciones de agente de grabado en una cantidad de aproximadamente 0,0001 % en peso o más, aproximadamente 0,01 % en peso o más, aproximadamente 0,1 % en peso o más, aproximadamente 0,2 % en peso o más, aproximadamente 0,3 % en peso o más, aproximadamente 0,4 % en peso o más, aproximadamente 0,5 % en peso o más, o aproximadamente 0,6 % en peso o menos, aproximadamente 0,7 % en peso o menos, aproximadamente 0,8 % en peso o menos, aproximadamente 0,9 % en peso o menos, aproximadamente 1,0 % en peso o menos, o dentro de cualquier intervalo utilizando estos puntos finales.

3. Disolventes

Las formulaciones de agente de grabado de la presente divulgación pueden incluir uno o más disolventes. La composición de grabado puede incluir un primer disolvente que es un ácido carboxílico. Los ácidos carboxílicos utilizados como primer disolvente pueden facilitar y potenciar la eliminación de Ta y/o TaN en un sustrato semiconductor durante el procedimiento de grabado.

Los primeros disolventes adecuados pueden incluir un ácido carboxílico de la fórmula: R-COOH, en el que R es H o alquilo C₁-C₆, tal como ácido fórmico, ácido acético, ácido trifluoroacético, ácido propiónico, ácido láctico, ácido butírico, ácido valérico y ácido caproico.

El primer disolvente puede ser el componente mayoritario de la formulación del agente grabado de la presente divulgación. Por ejemplo, el primer disolvente puede estar presente en la formulación de agente de grabado en una cantidad de aproximadamente 70 % en peso o más, aproximadamente 75 % en peso o más, aproximadamente 80 % en peso o más, aproximadamente 85 % en peso o más, o aproximadamente 90 % en peso o menos, aproximadamente 95 % en peso o menos, aproximadamente 96 % en peso o menos, aproximadamente 97 % en peso o menos, aproximadamente 98 % en peso o menos, aproximadamente 99 % en peso o menos, aproximadamente 99,9 % en peso o menos, o dentro de cualquier intervalo utilizando estos puntos finales.

Alternativamente, la formulación de agente de grabado de la presente divulgación puede incluir dos o más disolventes. Por ejemplo, la composición de grabado puede incluir al menos un segundo disolvente seleccionado del grupo que consiste en disolventes orgánicos (que no son ácidos carboxílicos) y disolventes inorgánicos. Entre los disolventes inorgánicos adecuados se incluyen el agua y las soluciones acuosas. El agua puede ser desionizada y ultrapura, no contener contaminantes orgánicos y tener una resistividad mínima de aproximadamente 4 a aproximadamente 17 megaohmios, o al menos de aproximadamente 17 megaohmios.

El al menos un segundo disolvente (por ejemplo, agua) puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 0,01 % en peso o más, aproximadamente 0,1 % en peso o más, aproximadamente 0,5 % en peso o más, aproximadamente 1 % en peso o más, aproximadamente 2 % en peso o más, aproximadamente 4 % en peso o más, aproximadamente 5 % en peso o más, o aproximadamente 6 % en peso o menos, aproximadamente 7 % en peso o menos, aproximadamente 8 % en peso o menos, aproximadamente 9 % en peso o menos, aproximadamente 10 % en peso o menos, o dentro de cualquier intervalo utilizando estos puntos finales.

El segundo disolvente puede ser un disolvente orgánico que no sea un ácido carboxílico. Por ejemplo, el disolvente orgánico puede ser un disolvente orgánico hidrofóbico que tenga un coeficiente de partición ($\log P$) de aproximadamente 0 o más, aproximadamente 0,1 o más, aproximadamente 0,2 o más, aproximadamente 0,3 o más, aproximadamente 0,5 o más, aproximadamente 1,0 o más, aproximadamente 1,5 o más, aproximadamente 2,0 o más, o aproximadamente 2,5 o menos, aproximadamente 3,0 o menos, aproximadamente 3,5 o menos, aproximadamente 4,0 o menos, aproximadamente 4,5 o menos, aproximadamente 5,0 o menos, o dentro de cualquier intervalo utilizando estos puntos finales.

Como se utiliza en la presente memoria, el coeficiente de partición $\log P$ se obtiene a partir de un sistema bifásico de n-octanol y agua. En algunas realizaciones, el disolvente orgánico puede ser un alcohol o un éter. El éter puede ser un éter de alquilenglicol (por ejemplo, un éter de dialquilenglicol, un éter de trialquilenglicol y un éter de tetraalquilenglicol). Ejemplos de tales disolventes orgánicos incluyen el alcohol bencílico, el éter butílico de dietilenglicol, el éter dimetílico de dietilenglicol, el éter dietílico de dietilenglicol, el éter dietílico de dipropilenglicol, el éter dimetílico de tetraetilenglicol y el éter dimetílico de dipropilenglicol. Sin querer estar limitado por la teoría, se cree que el uso de un disolvente orgánico hidrofóbico puede inhibir la eliminación del Cu sin reducir la eliminación de Ta o TaN durante el procedimiento de grabado.

El al menos un segundo disolvente (por ejemplo, un disolvente orgánico) puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 0,1 % en peso o más, aproximadamente 0,2 % en peso o más, aproximadamente 0,4 % en peso o más, aproximadamente 0,5 % en peso o más, aproximadamente 0,6 % en peso o más, aproximadamente 0,8 % en peso o más, aproximadamente 1,0 % en peso o más, aproximadamente 1,5 % en peso o más, aproximadamente 2,0 % en peso o más, aproximadamente 2,5 % en peso o más, aproximadamente 5,0 % en peso o más, o aproximadamente 6,0 % en peso o menos, aproximadamente 8,0 % en peso o menos, aproximadamente 10 % en peso o menos, aproximadamente 15 % en peso o menos, aproximadamente 20 % en peso o menos, o dentro de cualquier intervalo utilizando estos puntos finales.

4. Agentes oxidantes

Las formulaciones de agente de grabado de la presente divulgación pueden incluir opcionalmente cualquier agente oxidante adecuado para su uso en aplicaciones microelectrónicas. El agente oxidante puede facilitar y potenciar la eliminación de Ta y/o TaN en un sustrato semiconductor. Los agentes oxidantes adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácidos oxidantes o sales de los mismos (por ejemplo, ácido nítrico, ácido permangánico o permanganato potásico), peróxidos (por ejemplo, peróxido de hidrógeno, dialquilperóxidos, peróxido de hidrógeno de urea), ácido persulfónico (por ejemplo, ácido hexafluoropropansulfónico, ácido metanopersulfónico, ácido trifluorometanopersulfónico o ácido p-toluenopersulfónico) y sales de los mismos, ozono, ácidos percarbónicos (por ejemplo, ácido peracético) y sales de los mismos, ácido perfosfórico y sales del mismo, ácido persulfúrico y sales del mismo (por ejemplo, persulfato de amonio o persulfato de tetrametilamonio), ácido perclórico y sales de los mismos (por ejemplo perclorato de amonio, perclorato de sodio o perclorato de tetrametilamonio), y ácido peryódico y las sales del mismo (por ejemplo, ácido peryódico, peryodato de amonio o peryodato de tetrametilamonio). Estos agentes oxidantes pueden utilizarse solos o combinados.

El agente oxidante puede estar presente en la formulación de agente de grabado en una cantidad de aproximadamente 0,01 % en peso o más, aproximadamente 0,02 % en peso o más, aproximadamente 0,04 % en peso o más, aproximadamente 0,05 % en peso o más, aproximadamente 0,06 % en peso o más, aproximadamente 0,08 % en peso o más, aproximadamente 0,1 % en peso o más, aproximadamente 0,15 % en peso o más, aproximadamente 0,2 %

en peso o más, o aproximadamente 0,25 % en peso o menos, aproximadamente 0,3 % en peso o menos, aproximadamente 0,35 % en peso o menos, aproximadamente 0,4 % en peso o menos, aproximadamente 0,45 % en peso o menos, aproximadamente 0,5 % en peso o menos, o dentro de cualquier intervalo utilizando estos puntos finales.

- 5 Alternativamente, las formulaciones de agente de grabado de la presente divulgación pueden excluir un agente oxidante (por ejemplo, ácido nítrico). En tales realizaciones, la composición de grabado puede seguir siendo capaz de grabar selectivamente Ta y/o TaN en relación con otros materiales (por ejemplo, capas conductoras metálicas, capas de máscara dura y capas dieléctricas de baja k) en un sustrato semiconductor estampado (por ejemplo, una oblea estampada).

10 5. Agentes complejantes

Las formulaciones de agente de grabado de la presente divulgación pueden incluir cualquier agente complejante adecuado. El agente complejante puede facilitar y potenciar la eliminación de Ta y/o TaN en un sustrato semiconductor, inhibiendo al mismo tiempo la eliminación de Cu expuesto a la composición de grabado durante el procedimiento de grabado. Los agentes complejantes adecuados pueden seleccionarse del grupo que consiste en los ácidos policarboxílicos y los ácidos hidroxicarboxílicos. Como se utiliza en la presente memoria, el término "ácido policarboxílico" se refiere a un compuesto que contiene dos o más (por ejemplo, dos, tres o cuatro) grupos carboxilo (COOH). Algunos ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados son el ácido oxálico, el ácido malónico, el ácido succínico, el ácido glutárico y el ácido adipólico. Como se utiliza en la presente memoria, el término "ácido hidroxicarboxílico" se refiere a compuestos que contienen al menos un grupo hidroxilo (OH) (por ejemplo, dos, tres o cuatro) y al menos un grupo carboxilo (COOH) (por ejemplo, dos, tres o cuatro). Algunos ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos adecuados son el ácido cítrico y el ácido 2-hidroxibenzoico. En algunas realizaciones, el ácido policarboxílico no incluye ningún grupo hidroxilo. En algunas realizaciones, el ácido hidroxicarboxílico incluye sólo un grupo hidroxilo.

25 El agente complejante puede incluirse en la formulación de agente de grabado en una cantidad de aproximadamente 0,1 % en peso o más, aproximadamente 0,2 % en peso o más, aproximadamente 0,4 % en peso o más, aproximadamente 0,5 % en peso o más, aproximadamente 0,6 % en peso o más, aproximadamente 0,8 % en peso o más, aproximadamente 1,0 % en peso o más, aproximadamente 1,5 % en peso o más, aproximadamente 2,0 % en peso o más, aproximadamente 2,5 % en peso o más, aproximadamente 5,0 % en peso o más, o aproximadamente 6,0 % en peso o menos, aproximadamente 6,5 % en peso o menos, aproximadamente 7,0 % en peso o menos, 30 aproximadamente 7,5 % en peso o menos, aproximadamente 8,0 % en peso o menos, aproximadamente 8,5 % en peso o menos, aproximadamente 9,0 % en peso o menos, aproximadamente 9,5 % en peso o menos, aproximadamente 10 % en peso o menos, o dentro de cualquier intervalo utilizando estos puntos finales.

35 6. Otros aditivos

Las formulaciones de agente de grabado de la presente divulgación pueden incluir además al menos un compuesto de hexafluorosilicato. Los compuestos de hexafluorosilicato descritos a continuación pueden facilitar y potenciar la eliminación de Ta y/o TaN en un sustrato semiconductor, inhibiendo al mismo tiempo la eliminación de un material dieléctrico (SiO_2) expuesto a la composición de grabado durante el procedimiento de grabado. Los compuestos de hexafluorosilicato adecuados incluyen el ácido hexafluorosilícico (H_2SiF_6) y las sales del mismo. Algunos ejemplos específicos de compuestos de hexafluorosilicato son H_2SiF_6 , Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 y $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

40 El compuesto de hexafluorosilicato puede estar presente en la formulación de agente de grabado en una cantidad de aproximadamente 0,1 % en peso o más, aproximadamente 0,2 % en peso o más, aproximadamente 0,4 % en peso o más, 0,5 % en peso o más, aproximadamente 0,6 % en peso o más, aproximadamente 0,8 % en peso o más, aproximadamente 1,0 % en peso o más, aproximadamente 1,2 % en peso o más, aproximadamente 1,4 % en peso o más, aproximadamente 1,5 % en peso o más, o aproximadamente 2,0 % en peso o menos, aproximadamente 2,5 % en peso o menos, aproximadamente 3 % en peso o menos, aproximadamente 3,5 % en peso o menos, aproximadamente 4,0 % en peso o menos, aproximadamente 4,5 % en peso o menos, aproximadamente 5,0 % en peso o menos, o dentro de cualquier intervalo utilizando estos puntos finales.

45 Las formulaciones de agente de grabado de la presente divulgación pueden incluir además al menos un ácido sulfónico. Los ácidos sulfónicos pueden facilitar y mejorar la eliminación de Ta y/o TaN en un sustrato semiconductor durante el procedimiento de grabado. Algunos ejemplos de ácidos sulfónicos adecuados son el ácido p-tolueno sulfónico, el ácido metanosulfónico o el ácido dodecilbenceno sulfónico.

50 El ácido sulfónico puede estar presente en las formulaciones de agente de grabado en una cantidad de aproximadamente 0,1 % en peso o más, aproximadamente 0,2 % en peso o más, aproximadamente 0,4 % en peso o más, aproximadamente 0,5 % en peso o más, aproximadamente 0,6 % en peso o más, aproximadamente 0,8 % en peso o más, aproximadamente 1,0 % en peso o más, aproximadamente 1,5 % en peso o más, aproximadamente 2,0 % en peso o más, aproximadamente 2,5 % en peso o más, aproximadamente 5,0 % en peso o más, o aproximadamente 6,0 % en peso o menos, aproximadamente 6,5 % en peso o menos, aproximadamente 7,0 % en peso o menos, aproximadamente 7,5 % en peso o menos, aproximadamente 8,0 % en peso o menos,

aproximadamente 8,5 % en peso o menos, aproximadamente 9,0 % en peso o menos, aproximadamente 9,5 % en peso o menos, aproximadamente 10 % en peso o menos, o dentro de cualquier intervalo utilizando estos puntos finales.

- 5 Además, las formulaciones de agente de grabado de la presente divulgación pueden contener aditivos adicionales como agentes de ajuste de pH, inhibidores de corrosión, tensioactivos adicionales, disolventes orgánicos adicionales, biocidas y agentes antiespumantes como componentes opcionales.

7. Método de fabricación

La composición de grabado de esta divulgación puede prepararse simplemente mezclando los componentes, o puede prepararse mezclando dos composiciones en un kit. La primera composición del kit puede ser una solución acuosa de un agente oxidante (por ejemplo, ácido nítrico). La segunda composición en el kit puede contener los componentes restantes de la composición de grabado de esta divulgación en proporciones predeterminadas en una forma concentrada tal que la mezcla de las dos composiciones producirá una composición de grabado deseada de la divulgación.

8. Modo de empleo

15 La presente divulgación proporciona un procedimiento de grabado de un sustrato semiconductor que contiene Ta y/o TaN (por ejemplo, características que contienen Ta y/o TaN). El procedimiento incluye poner en contacto un sustrato semiconductor que contiene Ta y/o TaN con una composición de grabado de la presente divulgación para eliminar Ta y/o TaN. El procedimiento puede incluir además el enjuague del sustrato semiconductor con un disolvente de enjuague después de la etapa de contacto y/o el secado del sustrato semiconductor después de la etapa de enjuague. En 20 algunas realizaciones, el procedimiento no elimina sustancialmente Cu o un material dieléctrico (por ejemplo, SiO₂) en el sustrato semiconductor. Por ejemplo, el procedimiento no elimina más de aproximadamente un 5 % en peso (por ejemplo, más de aproximadamente un 3 % en peso o más de aproximadamente un 1 % en peso) de Cu o de un material dieléctrico en el sustrato semiconductor.

25 El procedimiento de grabado puede incluir las etapas de: 1) proporcionar un sustrato semiconductor que contenga Ta y/o TaN; 2) poner en contacto el sustrato semiconductor con una composición de grabado descrita en la presente memoria; 3) enjuagar el sustrato semiconductor con uno o más disolventes de enjuague adecuados; y 4) opcionalmente, secar el sustrato semiconductor (por ejemplo, por cualquier medio adecuado que elimine el disolvente de enjuague y no comprometa la integridad del sustrato semiconductor).

30 Los sustratos semiconductores que contienen Ta y/o TaN que se van a grabar con este procedimiento pueden contener residuos orgánicos y organometálicos y, además, una gama de óxidos metálicos que también pueden eliminarse durante el procedimiento de grabado. Los sustratos semiconductores (por ejemplo, obleas) suelen estar fabricados con silicio, silicio germanio, compuestos del Grupo III-V como GaAs, o cualquier combinación de los mismos. Los sustratos semiconductores pueden contener además estructuras de circuitos integrados expuestas, tales como elementos de interconexión (por ejemplo, líneas metálicas y materiales dieléctricos). Los metales y aleaciones 35 metálicas utilizados para las características de interconexión incluyen, pero no se limitan a, aluminio, aluminio aleado con cobre, cobre, titanio, tántalo, cobalto, silicio, nitrógeno de titanio, nitrógeno de tántalo y tungsteno. Los sustratos semiconductores también pueden contener capas de dieléctricos intercalares, óxido de silicio, nitrógeno de silicio, carburo de silicio, óxido de titanio y óxidos de silicio dopados con carbono.

40 Un sustrato semiconductor puede ponerse en contacto con la composición de grabado mediante cualquier procedimiento adecuado, como colocar la composición de grabado en un tanque y sumergir y/o sumergir el sustrato semiconductor en la composición de grabado, pulverizar la composición de grabado sobre el sustrato semiconductor, verter la composición de grabado sobre el sustrato semiconductor, o cualquier combinación de los mismos.

III. Decapante de fotorresistencias

45 La presente divulgación proporciona además formulaciones de decapantes de fotorresistencias. Un circuito integrado semiconductor y un circuito de dispositivo de un panel de cristal líquido tienen estructuras muy finas. Los circuitos finos se fabrican generalmente recubriendo uniformemente una fotorresistencia sobre una película aislante o una película metálica conductora (como una película de óxido o una película de aleación de Al, respectivamente), recubierta sobre un sustrato, y exponiendo y revelando la fotorresistencia para formar un determinado patrón, y grabando la película metálica o la película aislante utilizando la fotorresistencia con patrón como máscara, y después, eliminando la 50 fotorresistencia innecesaria.

55 Se utiliza una formulación para decapado de fotorresistencias para eliminar la fotorresistencia de un sustrato. En general, la formulación para decapado de fotorresistencias debe tener una gran fuerza de decapado tanto a bajas como a altas temperaturas, y no debe dejar residuos en el sustrato. Además, un decapante deseable no debe corroer una película metálica, al tiempo que causa poco peligro tanto para los seres humanos como para el medio ambiente teniendo en cuenta la gran cantidad de composición de decapado utilizada en la fabricación de un circuito de panel de pantalla de cristal líquido a gran escala.

La presente divulgación proporciona una formulación para decapado de fotorresistencias adecuada tanto para el procedimiento de tratamiento de oblea única como para el procedimiento de inmersión para decapado de fotorresistencia, en particular una formulación que no deja impurezas en el sustrato incluso cuando se aplica el procedimiento de tratamiento de oblea única utilizando un procedimiento de cuchilla de aire para eliminar la fotorresistencia.

5 La presente divulgación proporciona además una composición de decapado de fotoresistencias que tiene una buena fuerza de decapado contra varios tipos de películas recubiertas sobre el sustrato, y evita la formación de partículas de impurezas al limpiar el vidrio desnudo.

10 Para que sea adecuado tanto para el procedimiento de decapado de fotoresistencias de tratamiento de oblea única utilizando alta presión de aire (cuchilla de aire) como para el procedimiento de inmersión, es esencial que la formulación para decapado de fotorresistencias tenga una buena fuerza de decapado y no sea corrosiva y no forme partículas de impurezas en el sustrato.

15 Para evitar eficazmente cualquier impureza en el sustrato, la formulación de decapado debe ser fácilmente absorbida por diversas capas LCD, tales como una película de óxido de indio y estaño (ITO), una película de aluminio, cromo, nitrógeno de silicio y una película de silicio amorfo. Además, la formulación de decapado debe mostrar una tensión superficial uniformemente baja con las capas LCD. Además, debe tener una volatilidad y viscosidad bajas. Además, el ángulo de contacto entre la superficie de las capas LCD y la formulación de decapado tal y como cae sobre la superficie debe ser pequeño y mantenerse constante.

20 Además, es deseable que la formulación de decapado muestre características físicas uniformes frente a diversos tipos de capas de LCD y que la formulación de decapado sea capaz de evitar la formación de partículas de impurezas en un cristal desnudo al probar la existencia de partículas en las instalaciones de fabricación de LCD.

La formulación para decapado de fotorresistencias de la presente divulgación incluye una alanolamina, un sulfóxido o compuesto de sulfona, un éter de glicol y uno o más tensioactivos elegidos entre una o más clases de tensioactivos.

1. Alanolamina

25 La alanolamina desprende las fotorresistencias del sustrato. Las alanolaminas adecuadas incluyen la monoisopropanolamina y la monoetanolamina.

30 La alanolamina está presente en la formulación de decapado de fotorresistencias en una cantidad de aproximadamente 5 % en peso o más, aproximadamente 6 % en peso o más, aproximadamente 7 % en peso o más, aproximadamente 8 % en peso o más, aproximadamente 9 % en peso o más, o aproximadamente 10 % en peso o menos, aproximadamente 11 % en peso o menos, aproximadamente 12 % en peso o menos, aproximadamente 13 % en peso o menos, aproximadamente 14 % en peso o menos, aproximadamente 15 % en peso o menos, o dentro de cualquier intervalo utilizando estos puntos finales.

2. Sulfóxido o sulfona

35 El compuesto de sulfóxido o sulfona se proporciona como disolvente que disuelve la fotorresistencia, y controla la tensión superficial entre la composición de decapado y las capas LCD. Los compuestos adecuados incluyen dietilsulfóxido, dimetilsulfóxido, dietilsulfona o dimetilsulfona.

40 El compuesto de sulfóxido o sulfona puede incluirse en la formulación para decapado de fotorresistencias en una cantidad de aproximadamente 35 % en peso o más, aproximadamente 40 % en peso o más, o aproximadamente 45 % en peso o menos, aproximadamente 50 % en peso o menos, aproximadamente 55 % en peso o menos, o dentro de cualquier intervalo utilizando estos puntos finales.

3. Éter de glicol

45 El éter de glicol sirve, en combinación con el compuesto de sulfóxido o sulfona mencionado anteriormente, para disolver las fotorresistencias y controlar la tensión superficial entre el compuesto y las capas LCD para potenciar la capacidad de decapado de la fotorresistencia con un cuchillo de aire mucho más que la composición que consiste en dimetilsulfóxido y monoetanolamina. A pesar de que el dimetilsulfóxido por sí solo sirve para potenciar la capacidad de decapado de fotoresistencias con cuchilla de aire, su combinación con monoetanolamina reduce en gran medida la capacidad de decapado de fotoresistencias con cuchilla de aire. Sin embargo, la adición de éter de glicol en el compuesto que consiste en dimetilsulfóxido y monoetanolamina aumenta tanto la capacidad de decapado de fotoresistencias con cuchilla de aire como la fuerza de decapado de fotoresistencias del compuesto.

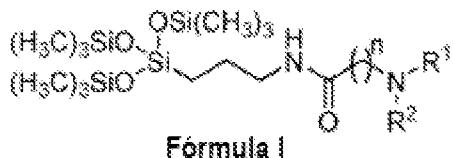
50 Los compuestos de éter de glicol adecuados incluyen el etildiglicol, el metildiglicol o el butidioglicol.

El éter de glicol puede incluirse en la formulación para decapado de fotorresistencias en una cantidad de aproximadamente 35 % en peso o más, aproximadamente 40 % en peso o más, o aproximadamente 45 % en peso o

menos, aproximadamente 50 % en peso o menos, aproximadamente 55 % en peso o menos, o dentro de cualquier intervalo utilizando estos puntos finales.

4. Tensioactivo

5 Pueden incluirse uno o más tensioactivos en las formulaciones decapantes de fotorresistencias. Los tensioactivos pueden evitar la creación y los residuos de partículas de impurezas en el sustrato mientras se enjuaga el vidrio desnudo. Los tensioactivos adecuados para su uso en las formulaciones decapantes de fotorresistencias de la presente divulgación incluyen uno o más tensioactivos y/o cotensioactivos de fórmula I,



10 en la que R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes, y comprenden al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₆, opcionalmente, el alquilo C₁-C₆ puede incluir uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre o grupos que incluyan al menos uno de estos átomos, y la cadena de alquilo puede estar opcionalmente sustituida con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, amino, amido, sulfonilo, sulfonato, carbonilo, carboxilo y carboxilato; n es un número entero desde 1 a 12; el nitrógeno terminal está opcionalmente sustituido con R³, en el que R³ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, oxígeno, hidroxilo y alquilo C₁-C₆; y un contrión opcional asociado con el compuesto que, si está presente, se selecciona del grupo que consiste en cloruro, bromuro y yoduro.

15

En particular, los tensioactivos o cotensioactivos adecuados pueden incluir uno o más de cualquiera de los tensioactivos 1-6 descritos en la presente memoria.

20 Las formulaciones decapantes de fotorresistencias pueden incluir uno o más tensioactivos en una cantidad de aproximadamente 0,05 % en peso o más, aproximadamente 0,1 % en peso o más, aproximadamente 0,2 % en peso o más, o aproximadamente 0,3 % en peso o menos, aproximadamente 0,4 % en peso o menos, aproximadamente 0,5 % en peso o menos, o dentro de cualquier intervalo utilizando estos puntos finales.

5. Otros aditivos

25 Las formulaciones decapantes de fotorresistencias de la presente divulgación pueden incluir además hidróxido de tetrametil amonio en una cantidad de 1 % en peso o más, aproximadamente 2 % en peso o más, aproximadamente 3 % en peso o más, aproximadamente 4 % en peso o más, aproximadamente 5 % en peso o más, o aproximadamente 6 % en peso o menos, aproximadamente 7 % en peso o menos, aproximadamente 8 % en peso o menos, aproximadamente 9 % en peso o menos, aproximadamente 10 % en peso o menos, aproximadamente 11 % en peso o menos, aproximadamente 12 % en peso o menos, aproximadamente 13 % en peso o menos, aproximadamente 14 % en peso o menos, aproximadamente 15 % en peso o menos, o dentro de cualquier intervalo utilizando estos puntos finales.

30 La formulación de decapado de fotoresistencias también puede incluir bencenodiol en una cantidad de aproximadamente 3 % en peso o más, aproximadamente 4 % en peso o más, aproximadamente 5 % en peso o más, aproximadamente 6 % en peso o más, aproximadamente 7 % en peso o más, aproximadamente 8 % en peso o más, aproximadamente 9 % en peso o más, o aproximadamente 10 % en peso o menos, aproximadamente 11 % en peso o menos, aproximadamente 12 % en peso o menos, aproximadamente 13 % en peso o menos, aproximadamente 14 % en peso o menos, aproximadamente 15 % en peso o menos, o dentro de cualquier intervalo utilizando estos puntos finales.

35

40 La formulación de decapado de fotoresistencias también puede incluir ácido alquilsulfónico en una cantidad de aproximadamente 1 % en peso o más, aproximadamente 2 % en peso o más, aproximadamente 3 % en peso o más, aproximadamente 4 % en peso o más, aproximadamente 5 % en peso o más, aproximadamente 6 % en peso o más, aproximadamente 7 % en peso o más, aproximadamente 8 % en peso o más, aproximadamente 9 % en peso o más, o aproximadamente 10 % en peso o menos, aproximadamente 11 % en peso o menos, aproximadamente 12 % en peso o menos, aproximadamente 13 % en peso o menos, aproximadamente 14 % en peso o menos, aproximadamente 15 % en peso o menos, o dentro de cualquier intervalo utilizando estos puntos finales.

VI. Tensioactivos

45 La presente divulgación proporciona tensioactivos para su uso en agentes pretexturantes, agentes de grabado y decapantes de fotorresistencias en forma de derivados de siloxano de aminoácidos. Los aminoácidos pueden ser naturales o sintéticos, o pueden obtenerse a partir de reacciones de apertura en anillo de lactamas, tal como la caprolactama. Se ha demostrado que los compuestos de la presente divulgación tienen propiedades tensioactivas, y pueden utilizarse como tensioactivos y agentes humectantes, por ejemplo. En particular, la presente divulgación proporciona compuestos de fórmula I, que se muestran a continuación:

50



en la que R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes, y son al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₆, opcionalmente el alquilo C₁-C₆ puede incluir uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre o sustituyentes que incluyen uno o más de estos átomos, la cadena de alquilo puede estar opcionalmente sustituida con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, amino, amido, sulfonilo, sulfonato, carbonilo, carboxilo y carboxilato; n es un número entero desde 1 a 12;

el nitrógeno terminal está opcionalmente sustituido con R³, en el que R³ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, oxígeno, hidroxilo y alquilo C₁-C₆; y

puede asociarse al compuesto un contraión opcional y, si está presente, el contraión puede seleccionarse del grupo que consiste en cloruro, bromuro y yoduro.

La presente divulgación proporciona además compuestos de fórmula Ia:

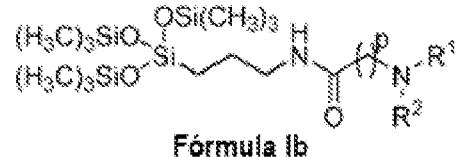


en la que R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes, y comprenden al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₆, opcionalmente el alquilo C₁-C₆ puede incluir uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre o grupos que incluyen al menos uno de estos átomos, y la cadena de alquilo puede estar opcionalmente sustituida con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, amino, amido, sulfonilo, sulfonato, carbonilo, carboxilo y carboxilato; m es un número entero desde 1 a 6;

el nitrógeno terminal está opcionalmente sustituido además con R³, en el que R³ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, oxígeno y alquilo C₁-C₆ en el que la cadena de alquilo está opcionalmente sustituida con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en carboxilo, carboxilato y sulfonato; y

puede asociarse al compuesto un contraión opcional y, si está presente, el contraión puede seleccionarse del grupo que consiste en cloruro, bromuro y yoduro.

La presente divulgación proporciona adicionalmente compuestos de fórmula Ib:

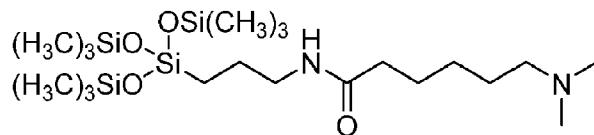


en la que R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes, y comprenden al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₆, opcionalmente el alquilo C₁-C₆ puede incluir uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre o grupos que incluyen al menos uno de estos átomos, y la cadena de alquilo puede estar opcionalmente sustituida con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, amino, amido, sulfonilo, sulfonato, carbonilo, carboxilo y carboxilato; p es 5;

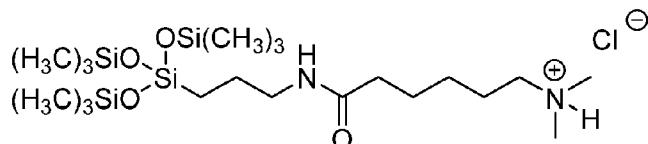
el nitrógeno terminal está opcionalmente sustituido además con R³, en el que R³ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, oxígeno y alquilo C₁-C₆, en el que la cadena de alquilo está opcionalmente sustituida con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en carboxilo, carboxilato y sulfonato; y

puede asociarse al compuesto un contraión opcional y, si está presente, el contraión puede seleccionarse del grupo que consiste en cloruro, bromuro y yoduro.

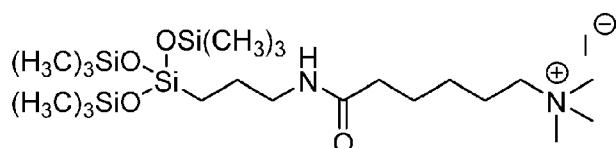
Un compuesto específico proporcionado por la presente divulgación es 6-(dimetilamino)-N-(3-(1,1,1,5,5-hexametil-3-(trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)propilhexanamida (Tensioactivo 1), que tiene la siguiente fórmula:



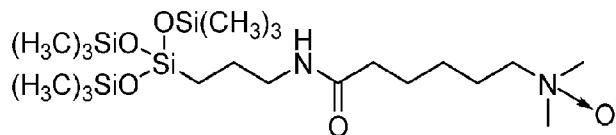
Un segundo compuesto específico proporcionado por la presente divulgación es el cloruro de 6-(dimetilamino)-N-(3-(1,1,1,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)propil)hexaminio (Tensioactivo 2), que tiene la siguiente fórmula:



- 5 Un tercer compuesto específico proporcionado por la presente divulgación es 3-(3-(1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)propil)amino)-N,N,N-trimetil-6-oxohexan-1-aminio yoduro (Tensioactivo 3), que tiene la siguiente fórmula:

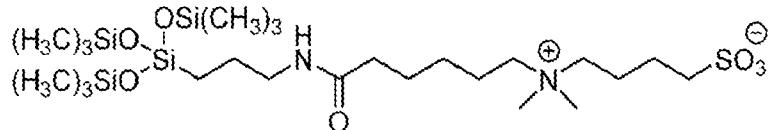


- 10 Un cuarto compuesto específico proporcionado por la presente divulgación es el óxido de 6-((3-(1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimethylsilyl)oxi)trisiloxan-3-il)propil)amino)-N, N-dimetil-6-oxohexan-1-amina (Tensioactivo 4), que tiene la siguiente fórmula:

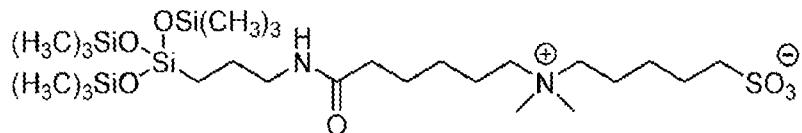


En la estructura anterior, la notación "N→O" pretende expresar una interacción de enlace no iónico entre el nitrógeno y el oxígeno.

- 15 Un quinto compuesto específico proporcionado por la presente divulgación es 4-(6-((3-(1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)propil)amino)-6-oxohexil)dimetilamonio)butano-1-sulfonato (Tensioactivo 5), que tiene la siguiente fórmula:



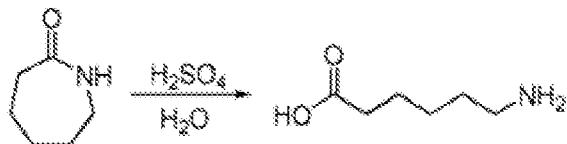
- Un sexto compuesto específico proporcionado por la presente divulgación es 5-(6-((3-(1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimethylsiloxy)trisiloxan-3-il)propil)amino)-6-oxohexil)dimetilamonio)pentano-1-sulfonato (Tensioactivo 6), que tiene la siguiente fórmula:



Estos compuestos pueden sintetizarse por diversos procedimientos. Uno de estos procedimientos incluye la reacción de un aminoácido, tal como un aminoácido N-alquilado o N-acilado, con un siloxano para convertir el aminoácido C-terminal en el derivado de siloxano deseado. El aminoácido N-terminal puede protonarse, alquilarse u oxidarse para producir una amina cuaternaria o un N-óxido, por ejemplo.

El aminoácido puede ser natural o sintético o puede derivarse de una reacción de apertura del anillo de una lactama, tal como la caprolactama. La reacción de apertura del anillo puede ser una reacción catalizada por ácido o por álcali, y un ejemplo de reacción catalizada por ácido se muestra a continuación en el esquema 1.

ESQUEMA 1



El aminoácido puede tener tan pocos como 1 o tantos como 12 carbonos entre el N- y el C-terminal. La cadena de alquilo puede ser ramificada o lineal. La cadena de alquilo puede interrumpirse con nitrógeno, oxígeno o azufre. La cadena de alquilo puede estar además sustituida con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, amino, amido, sulfonilo, sulfonato, carboxilo y carboxilato. El nitrógeno N-terminal puede estar acilado o alquilado con uno o más grupos alquilo. Por ejemplo, el aminoácido puede ser el ácido 6-(dimetilamino)hexanoico.

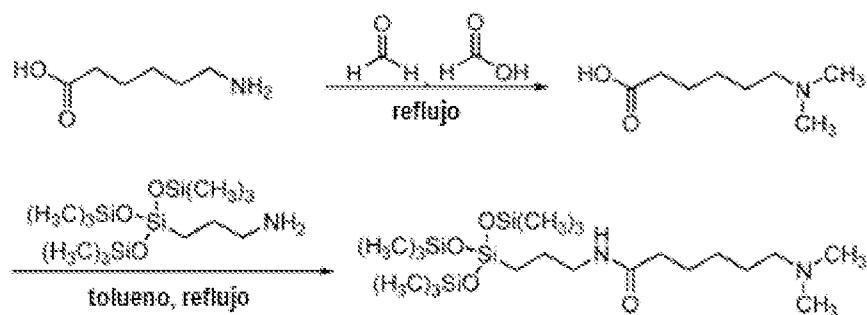
5

El siloxano puede estar sustituido con uno o más grupos alcoxi, como metoxi, etoxi, isopropoxi, butoxi terciario y otros. El siloxano puede estar además sustituido con uno o más grupos alquilo, como el propilo, en el que el grupo alquilo puede estar además sustituido con un grupo funcional apropiado para permitir el acoplamiento del siloxano al aminoácido, tal como un nitrógeno. Por ejemplo, el siloxano puede ser 3-aminopropiltris(trimetilsiloxi)silano.

10

El derivado de siloxano del aminoácido puede sintetizarse como se muestra a continuación en el esquema 2. Como se muestra, el ácido 6-aminohexanoico se trata con formaldehído en ácido fórmico a reflujo para dar ácido 6-(dimetilamino)hexanoico. A continuación, el ácido carboxílico libre se acopla al 3-aminopropiltris(trimetilsiloxi)silano en tolueno a reflujo para obtener el derivado de siloxano deseado.

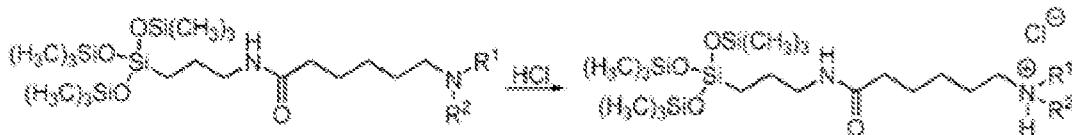
ESQUEMA 2



15

El nitrógeno N-terminal puede derivarse aún más para modificar o mejorar la solubilidad en agua y las propiedades tensioactivas. A continuación, en el Esquema 3, se muestra un esquema sintético de muestra, en el que el nitrógeno N-terminal se trata con ácido clorhídrico para dar la sal clorhidrato correspondiente.

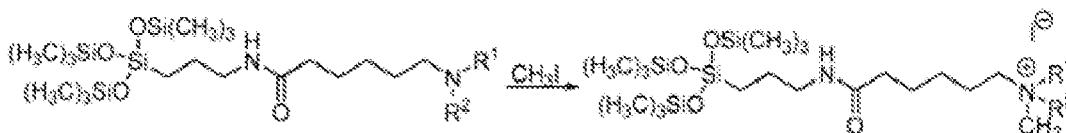
ESQUEMA 3



20

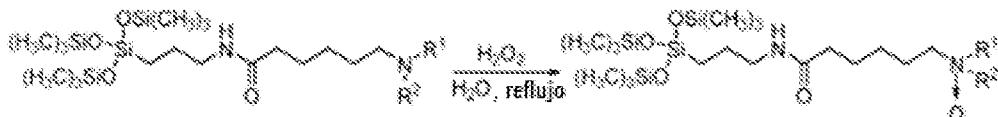
El nitrógeno N-terminal puede ser alquilado. A continuación, se muestra un esquema sintético de muestra, en el que el nitrógeno N-terminal se trata con yoduro de metilo para dar la sal de amina cuaternaria correspondiente.

ESQUEMA 4



El nitrógeno N-terminal puede tratarse con peróxido de hidrógeno en agua a reflujo para dar el N-óxido correspondiente, como se muestra en el esquema sintético de muestra a continuación, Esquema 5.

ESQUEMA 5



Los compuestos de la presente divulgación demuestran propiedades tensioactivas. Estas propiedades pueden medirse y describirse mediante diversos procedimientos. Un procedimiento para describir los tensioactivos es la concentración micelar crítica (CMC) de la molécula. La CMC puede definirse como la concentración de un tensioactivo a la que se forman micelas, y por encima de la cual todo el tensioactivo adicional se incorpora a las micelas.

A medida que aumenta la concentración de tensioactivo, disminuye la tensión superficial. Una vez que la superficie está completamente recubierta de moléculas tensioactivas, comienzan a formarse micelas. Este punto representa la CMC, así como la tensión superficial mínima. La adición adicional de tensioactivo no afectará más a la tensión superficial. Por tanto, la CMC puede medirse observando el cambio de la tensión superficial en función de la concentración de tensioactivo. Uno de estos procedimientos para medir este valor es el procedimiento de la placa de Wilhemey. Una placa Wilhelmy suele ser una delgada placa de iridio-platino fija a una balanza mediante un alambre y colocado perpendicularmente a la interfase aire-líquido. La balanza se utiliza para medir la fuerza ejercida sobre la placa por la humectación. A continuación, este valor se utiliza para calcular la tensión superficial (γ) según la ecuación 1:

$$\text{Ecuación 1: } \gamma = F/I \cos \theta$$

en la que I es igual al perímetro mojado ($2w + 2d$, en el que w y d son el grosor y la anchura de la placa, respectivamente) y $\cos \theta$, el ángulo de contacto entre el líquido y la placa, se supone 0 en ausencia de un valor bibliográfico existente.

Otro parámetro utilizado para evaluar el rendimiento de los tensioactivos es la tensión superficial dinámica. La tensión superficial dinámica es el valor de la tensión superficial para una determinada superficie o edad de la interfase. En el caso de líquidos con tensioactivos agregados, puede diferir del valor de equilibrio. Inmediatamente después de producirse una superficie, la tensión superficial es igual a la del líquido puro. Como se ha descrito anteriormente, los tensioactivos reducen la tensión superficial; por lo tanto, la tensión superficial disminuye hasta alcanzar un valor de equilibrio. El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio depende de la tasa de difusión y de la tasa de adsorción del tensioactivo.

Un procedimiento por el cual se mide la tensión superficial dinámica se basa en un tensiómetro de presión de burbuja. Este dispositivo mide la presión interna máxima de una burbuja de gas que se forma en un líquido mediante un capilar. El valor medido corresponde a la tensión superficial a una determinada edad de la superficie, el tiempo transcurrido desde el inicio de la formación de la burbuja hasta la aparición del máximo de presión. La dependencia de la tensión superficial de la edad de la superficie puede medirse variando la velocidad a la que se producen las burbujas.

Los compuestos tensioactivos también pueden evaluarse por su capacidad de humectación en sustratos sólidos, medida por el ángulo de contacto. Cuando una gota líquida entra en contacto con una superficie sólida en un tercer medio, como el aire, se forma una línea trifásica entre el líquido, el gas y el sólido. El ángulo entre el vector unitario de tensión superficial, que actúa en la línea trifásica y es tangente a la gota de líquido, y la superficie se describe como ángulo de contacto. El ángulo de contacto (también conocido como ángulo de humectación) es una medida de la humectabilidad de un sólido por un líquido. En el caso de la humectación completa, el líquido se extiende completamente sobre el sólido y el ángulo de contacto es de 0° . Las propiedades humectantes se miden por lo general para un compuesto dado a la concentración de 1-100x CMC, sin embargo, no es una propiedad que dependa de la concentración, por lo tanto, las mediciones de las propiedades humectantes pueden medirse a concentraciones mayores o menores.

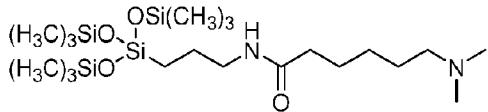
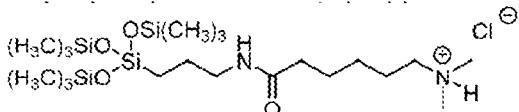
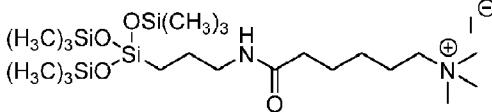
En un procedimiento, puede utilizarse un goniómetro de ángulo de contacto óptico para medir el ángulo de contacto. Este dispositivo utiliza una cámara digital y un programa informático para extraer el ángulo de contacto analizando la forma del contorno de una gota sésil de líquido sobre una superficie.

Las aplicaciones potenciales para los compuestos tensioactivos de la presente divulgación incluyen formulaciones para su uso como champús, acondicionadores del cabello, detergentes, soluciones de enjuague sin manchas, limpiadores de suelos y alfombras, agentes de limpieza para la eliminación de grafitis, agentes humectantes para la protección de cultivos, adyuvantes para la protección de cultivos y agentes humectantes para recubrimientos de aerosoles.

Se entenderá por un experto en la técnica que pequeñas diferencias entre compuestos pueden dar lugar a propiedades tensioactivas sustancialmente diferentes, de manera que compuestos diferentes pueden utilizarse con sustratos diferentes, en aplicaciones diferentes.

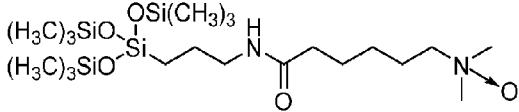
- 5 Las siguientes realizaciones no limitativas se proporcionan para demostrar las diferentes propiedades de los distintos tensioactivos. En la tabla 1 a continuación, los nombres abreviados de los tensioactivos se correlacionan con sus correspondientes estructuras químicas.

TABLA 1

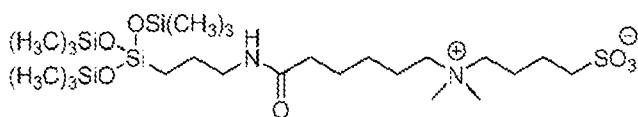
Tensioactivo	Fórmula y nombre
Tensioactivo 1	 <p>6-(dimetilamino)-N-(3-(1,1,1,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)propil)hexanamida</p>
Tensioactivo 2	 <p>cloruro de 6-((3-(1,1,1,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)propil)amino)-N,N-dimetil-6-oxohexan-1-aminio</p>
Tensioactivo 3	 <p>yoduro de 6-((3-(1,1,1,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)propil)amino)-N,N,N-trimetil-6-oxohexan-1-amonio</p>

10

(continuación)

Tensioactivo	Fórmula y nombre
Tensioactivo 4	 <p>óxido de 6-((3-(1,1,1,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)propil)amino)-N,N-dimetil-6-oxohexan-1-amina</p>

Tensioactivo
5



4-((6-((3-(1,1,1,5,5-hexametil-3-((trimetilsiloxi)trisiloxan-3-il)propil)amino)-6-oxohexil)dimetilamonio)butano-1-sulfonato

Cada uno de los cinco compuestos son eficaces como agentes tensioactivos, útiles para agentes humectantes o espumantes, dispersantes, emulsionantes y detergentes, entre otras aplicaciones.

5 Los tensioactivos 1 y 2 candidatos para su uso en una variedad de formulaciones de productos de limpieza de superficies y cuidado personal como agentes espumantes o humectantes.

El tensioactivo 3 es catiónico. Estos tensioactivos son útiles tanto en las aplicaciones descritas anteriormente como en otras aplicaciones especiales, tales como los tratamientos de superficies, por ejemplo, en productos para el cuidado personal del cabello, y también pueden utilizarse para generar superficies repelentes al agua.

10 El tensioactivo 4 es no iónico, y puede utilizarse en champús, detergentes, limpiadores de superficies duras y una variedad de otras formulaciones de limpieza de superficies.

El tensioactivo 5 es zwitteriónico. Estos tensioactivos son útiles como cotensioactivos en todas las aplicaciones descritas anteriormente.

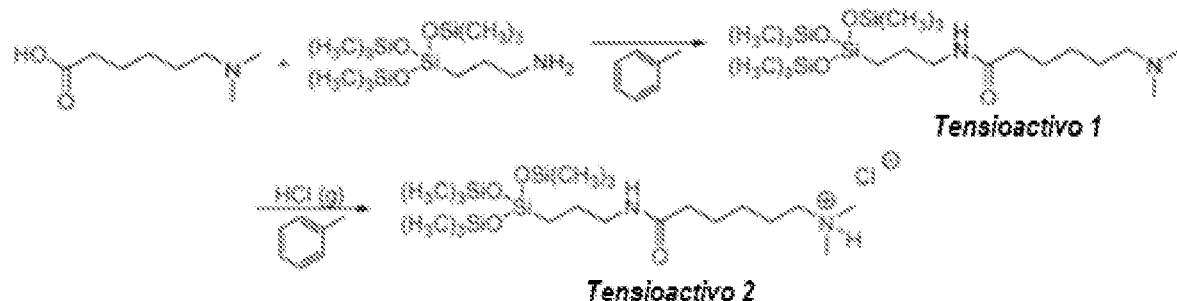
15 La cantidad de los compuestos divulgados en la presente memoria utilizados en una formulación puede ser tan baja como aproximadamente 0,001 % en peso, aproximadamente 0,05 % en peso, aproximadamente 0,1 % en peso, aproximadamente 0,5 % en peso, aproximadamente 1 % en peso, aproximadamente 2 % en peso, o aproximadamente 5 % en peso, o tan alta como aproximadamente 8 % en peso, aproximadamente 10 % en peso, aproximadamente 15 % en peso, aproximadamente 20 % en peso, o aproximadamente 25 % en peso, o dentro de cualquier intervalo que utilice dos de los valores anteriores.

Ejemplos

20 La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) se realizó en un espectrómetro Bruker de 500 MHz. La concentración micelar crítica (CMC) se determinó por el procedimiento de la placa de Wilhelmy a 23 °C con un tensiómetro (DCAT 11, DataPhysics Instruments GmbH) equipado con una placa de Pt/Ir. La tensión superficial dinámica se determinó con un tensiómetro de presión de burbuja (Krüss BP100, Krüss GmbH), a 23 °C. El ángulo de contacto se determinó con el goniómetro de ángulo de contacto óptico (OCA 15 Pro, DataPhysics GmbH) equipado con una cámara digital.

Ejemplo 1a:

Síntesis de 6-(dimetilamino)-N-(3-(1,1,1,5,5-hexametil-3-((trimetilsiloxi)trisiloxan-3-il)propil)hexanamida (Tensioactivo 1) y sal de 6-((3-(1,1,1,5,5-hexametil-3-((trimetilsiloxi)trisiloxan-3-il)propil)amino)-N,N-dimetil-6-oxohexan-1-amonio (Tensioactivo 2)



30 El ácido 6-(dimetilamino)hexanoico (2,00 g, 12,56 mmol, 1 equiv.) se disolvió en tolueno (50 ml) en un matraz de ebullición de fondo redondo de 100 ml equipado con una trampa Dean Stark, después se agregó 3-aminopropiltri(trimethylsiloxy)silano (5,48 ml, 13,81 mmol, 1,1 equiv.). El recipiente de reacción se calentó, y la reacción se sometió a refljo durante 24 horas hasta que no se separó más agua en el tubo de Dean Stark. El disolvente se eliminó al vacío para obtener el tensioactivo 1 como un aceite de color amarillo con un rendimiento del 94%. ¹H RMN

(500 MHz, DMSO) δ: 0,09 (s, 27H), 0,28-0,31 (m, 2H), 1,12-1,26 (m, 2H), 1,27-1,30 (m, 4H), 1,38-1,41 (m, 2H), 1,94 (t, J = 7,3 Hz, 2H), 2,00 (s, 6H), 2,06-2,03 (m, 2H), 2,89 (dd, J = 12,9, 6,8 Hz, 2H)

En su forma neutra, el Tensioactivo 1 es ligeramente soluble en agua pura sin adición de hidrotropos u otros tensioactivos, pero tras la protonación en condiciones ligeramente ácidas se vuelve interfacialmente activo (Tensioactivo 2). Las condiciones ácidas pueden generarse mediante la adición de cualquier ácido o tampón ácido en el intervalo de pH de 4-7. El tensioactivo 2 también puede prepararse en soluciones no acuosas, por ejemplo, inyectando HCl gaseoso en tolueno en presencia del tensioactivo 1.

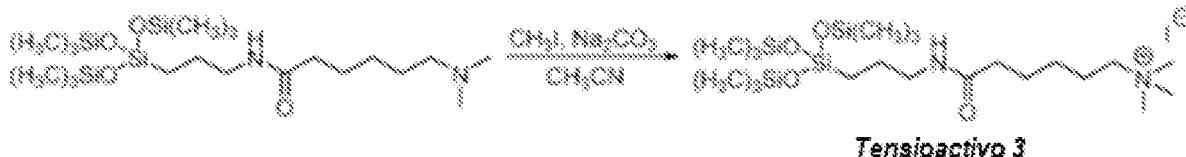
Ejemplo 1b:

Determinación de la concentración micelar crítica (CMC) del tensioactivo 2

La concentración micelar crítica (CMC) para el tensioactivo 2 se probó con un contraión cloruro y se determinó que era de aproximadamente 2 mmol. El valor de meseta de la tensión superficial mínima que puede alcanzar este tensioactivo es de aproximadamente 23 mN/m. La figura 1 muestra la tensión superficial frente a la concentración.

Ejemplo 2a:

Síntesis de 6-((3-(1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)propil)amino)-N,N,N-trimetil-6-oxohexan-1-aminio yoduro (Tensioactivo 3)



El tensioactivo 1 (1,00 g, 2,02 mmol, 1 equiv.) se disolvió en acetonitrilo (10 ml) en un matraz de fondo redondo de 100 ml. A continuación, se agregó Na₂CO₃ (0,26 g, 2,42 mmol, 1,2 equiv.) y la mezcla se agitó durante 10 minutos. Se agregó yoduro de metilo (0,377 ml, 6,06 mmol, 3 equiv.) y la reacción se calentó a 40 °C, durante 24 horas. La mezcla de reacción enfriada se filtró, y el disolvente se eliminó al vacío para dar el tensioactivo 3 como un sólido ligeramente amarillo en rendimiento cuantitativo. H RMN (500 MHz, DMSO) δ 0,09 (s, 27H), 0,38-0,42 (m, 2H), 1,23-1,26 (m, 2H), 1,37-1,40 (m, 2H), 1,52-1,55 (m, 2H), 1,65-1,69 (m, 2H), 2,08 (t, J = 7,4 Hz, 2H), 2,99 (dd, J = 13, 6,9 Hz, 2H), 3,04 (s, 9H), 3,24 - 3,33 (m, 2H).

El producto puro es soluble en agua y tiene propiedades tensioactivas. Los aniones halógenos pueden obtenerse directamente de la reacción de N-alquilación, y otros contraaniones deseados pueden obtenerse por intercambio aniónico.

Ejemplo 2b:

Determinación de las propiedades físicas del tensioactivo 3

Se midió la concentración micelar crítica (CMC) para el tensioactivo 3. A partir del cambio de tensión superficial con la concentración en agua, se determinó que la CMC era de aproximadamente 1,6 mmol. El valor de meseta de la tensión superficial mínima que puede alcanzar este tensioactivo es de aproximadamente 20 mN/m, lo que indica que el tensioactivo tiene una actividad interfacial excepcional. Estos resultados se representan como tensión superficial frente a concentración en la figura 2.

La tensión superficial dinámica del tensioactivo 3 se determinó con un tensímetro de presión de burbuja que mide el cambio de tensión superficial de una interfase aire-agua recién creada con el tiempo. La figura 3 muestra un gráfico de los resultados como tensión superficial frente al tiempo y demuestra que el tensioactivo 3 saturó completamente la interfase en menos de 500 ms, lo que lo hace excepcionalmente rápido en términos de adsorción interfacial.

Además de la capacidad del tensioactivo 3 para reducir tanto la tensión interfacial como la superficial, las formulaciones que sólo contienen tensioactivo tienen propiedades humectantes excepcionales. Por ejemplo, los sustratos hidrofóbicos como el polietileno y el polipropileno presentan una humectación total de la superficie con un ángulo de contacto de 0°. En sustratos oleofóbicos e hidrofóbicos tales como el teflón, el ángulo de contacto medido fue extremadamente bajo, 10,5° (Tabla 2).

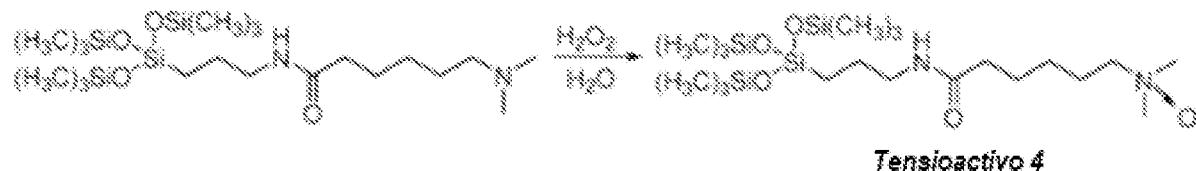
TABLA 2

Sustrato	CA del tensioactivo 3 (°)	Concentración	CA del agua (°)
Teflón	10,5	10x CMC	119

Sustrato	CA del tensioactivo 3 (°)	Concentración	CA del agua (°)
Polietileno	0	10x CMC	91,5
Polipropileno	0	10x CMC	93,3
Nylon	0	10x CMC	50
Tereftalato de polietileno	0	10x CMC	65,3

Ejemplo 3a:

Síntesis de óxido de 6-((3-(1,1,1,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)propil)amino)-N,N-dimetil-6-oxohexan-1-amina (Tensioactivo 4)



5 El tensioactivo 1 (1,00 g, 2,02 mmol, 1 equiv.) se agregó a agua destilada (80 ml) en un matraz de fondo redondo de 100 ml, seguido de peróxido de hidrógeno al 50 % (1,15 ml, 20,2 mmol, 10 equiv.). La reacción se sometió a refluxo durante 12 horas, y se concentró al vacío. El residuo se lavó tres veces con acetona para dar el tensioactivo 4 en un 99 % de rendimiento. ¹H RMN (500 MHz, DMSO) δ 0,09 (s, 27H), 0,38-0,44 (m, 2H), 1,21-1,25 (m, 2H), 1,35-1,42(m, 2H), 1,50-1,55 (m, 2H), 1,71-1,75 (m, 2H), 2,05-2,08 (m, 2H), 2,97-3,00 (m, 2H), 3,01 (s, 9H), 3,11 - 3,14 (m, 2H).

Ejemplo 3b:Determinación de las propiedades físicas del tensioactivo 4

15 Se midió la concentración micelar crítica (CMC) para el tensioactivo 4. A partir del cambio de tensión superficial con la concentración en agua, se determinó que la CMC era de aproximadamente 0,49 mmol. El valor de meseta de la tensión superficial mínima que puede alcanzar este tensioactivo es de aproximadamente 20 mN/m, lo que indica que el tensioactivo tiene una actividad interfacial excepcional. Estos resultados se representan como tensión superficial frente a concentración en la figura 4.

20 La tensión superficial dinámica del tensioactivo 4 se determinó con un tensímetro de presión de burbuja. La figura 5 muestra un gráfico de los resultados como tensión superficial frente al tiempo y demuestra que el tensioactivo 4 satura completamente una interfase aire-agua recién creada en un segundo o menos, lo que lo hace rápido en términos de adsorción interfacial.

25 Además de la capacidad del tensioactivo 4 para reducir tanto la tensión interfacial como la superficial, las formulaciones que contienen únicamente tensioactivo 4 en concentraciones de 1-100 × CMC tienen propiedades humectantes excepcionales. Por ejemplo, una solución de tensioactivo 4 en agua a una concentración de 10x CMC presenta un ángulo de contacto de 0° sobre sustratos hidrofóbicos tales como el polietileno y el polipropileno, y de 10,6° sobre sustratos oleofóbicos e hidrofóbicos tales como el teflón. Estos ángulos de contacto son extremadamente bajos en comparación con el ángulo de contacto del agua sobre el mismo sustrato (Tabla 3).

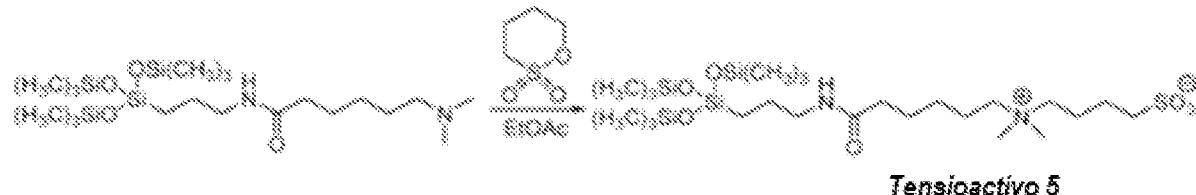
TABLA 3

Sustrato	CA del tensioactivo 4 (°)	Concentración	CA del agua (°)
Teflón	10,6	10x CMC	119
Polietileno	0	10x CMC	91,5
Polipropileno	0	10x CMC	93,3

Sustrato	CA del tensioactivo 4 (°)	Concentración	CA del agua (°)
Nylon	0	10x CMC	50
Tereftalato de polietileno	0	10x CMC	65,3

Ejemplo 4a:

Síntesis de 4-((6-((3-(1,1,1,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)propil)amino)-6-oxohexil)dimetilamonio)butano-1-sulfonato (Tensioactivo 5)



5

El tensioactivo 1 (1,00 g, 2,02 mmol, 1 equiv.) se agregó a acetato de etilo (EtOAc) (30 ml) en un matraz de fondo redondo de 100 ml, seguido de 1,2-butano sultona (0,27 ml, 2,2 mmol, 1,1 equiv.). La reacción se sometió a reflido durante 12 horas, tras lo cual se eliminó el disolvente y el sólido ceroso blanco resultante se lavó con acetona para dar el tensioactivo 5 en un rendimiento del 50 %. ¹H RMN (500 MHz, DMSO) δ 0,10 (s, 27H), 0,38-0,46 (m, 2H), 1,23-1,27 (m, 2H), 1,37-1,68 (m, 10H), 1,73-1,78 (m, 2H), 2,45-2,48 (m, 2H), 2,97-3,01 (m, 8H), 3,18-3,21 (m, 2H), 3,23-3,27 (m, 2H).

Ejemplo 4b:Determinación de las propiedades físicas del tensioactivo 5

Se midió la concentración micelar crítica (CMC) para el tensioactivo 5. A partir del cambio de tensión superficial con la concentración en agua, se determinó que la CMC era de aproximadamente 0,39 mmol. El valor de meseta de la tensión superficial mínima que puede alcanzar este tensioactivo es de aproximadamente 21 mN/m, lo que indica que el tensioactivo tiene una actividad interfacial excepcional. Estos resultados se representan como tensión superficial frente a concentración en la figura 6.

La tensión superficial dinámica del tensioactivo 5 se determinó con un tensímetro de presión de burbuja. La figura 7 muestra un gráfico de los resultados como tensión superficial frente al tiempo y demuestra que el tensioactivo 5 satura completamente una interfase aire-agua recién creada en un segundo o menos, lo que lo hace rápido en términos de adsorción interfacial.

Por último, una solución de tensioactivo 5 en agua a una concentración de 10x CMC presenta un ángulo de contacto de 0° sobre sustratos hidrofóbicos tales como el polietileno y el polipropileno, y de 10,2° sobre sustratos oleofóbicos e hidrofóbicos tales como el teflón. Estos ángulos de contacto son extremadamente bajos en comparación con el ángulo de contacto del agua sobre el mismo sustrato (Tabla 4).

TABLA 4

Sustrato	CA del tensioactivo 5 (°)	Concentración	CA del agua (°)
Teflón	10,2	10x CMC	119
Polietileno	0	10x CMC	91,5
Polipropileno	0	10x CMC	93,3
Polietilentereftalato	0	10x CMC	65,3
Nylon	0	10x CMC	50

Sustrato	CA del tensioactivo 5 (°)	Concentración	CA del agua (°)
Polietileno-HD	0	10x CMC	93,6

Ejemplo 5Formulación para agente pretexturizante

- En este ejemplo, se proporciona una formulación para un agente pretexturizante. Los componentes de la formulación se muestran a continuación en la tabla 5.

Tabla 5

Componente	Función	% en Peso
Tensioactivo	Agente Humectante	0,01-30
Ácido Oxálico	Agente de Limpieza	0,1-30
Aqua		60-99,89

Ejemplo 6Formulación del agente de grabado

- En este ejemplo, se proporciona una formulación para su uso como agente de grabado. La formulación se muestra a continuación en la tabla 7.

TABLA 6

Componente	Función	% en Peso
Ácido Fluorhídrico	Grabado	0,1-5
Tensioactivo	Emulsionante	0,0001-1
Ácido Nítrico	Oxidante	0,01-0,5
Ácido Oxálico	Agente Complejante	0,1-10
Aqua		83,5-99,9

Ejemplo 7

- En este ejemplo, se proporciona una formulación para su uso como decapante de fotorresistencias. La formulación se muestra a continuación en la tabla 7.

TABLA 7

Componente	Función	% en Peso
Alcanolamina	Agente de Decapado	5-15
Sulfona	Agente Disolvente	35-55

ES 2 988 486 T3

Componente	Función	% en Peso
Éter de Glicol	Agente Disolvente	35-55
Tensioactivo	Agente de Limpieza	0,05-0,5

REIVINDICACIONES

1. Una formulación para un agente pretexturizante, que comprende:

al menos un tensioactivo de fórmula I,



Fórmula I

en la que R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes, y comprender al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₆, opcionalmente el alquilo C₁-C₆ puede incluir uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre o grupos que incluyan al menos uno de estos átomos, y la cadena de alquilo puede estar opcionalmente sustituida con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, amino, amido, sulfonilo, sulfonato, carbonilo, carboxilo y carboxilato;

n es un número entero desde 1 a 12;

el nitrógeno terminal está opcionalmente sustituido además con R³, en el que R³ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, oxígeno, hidroxilo y alquilo C₁-C₆; un contraión opcional asociado con el compuesto que, si está presente, se selecciona del grupo que consiste en cloruro, bromuro y yoduro; y

al menos uno de uno o más disolventes y uno o más agentes antiespumantes.

2. La formulación de la reivindicación 1, que comprende además:

- a) uno o más ácidos;
- b) una o más bases; y/o
- c) uno o más agentes quelantes.

3. Uso de una formulación como agente pretexturizante, la formulación que comprende:

al menos un tensioactivo de fórmula I,



Fórmula I

en la que R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes, y comprender al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₆, opcionalmente el alquilo C₁-C₆ puede incluir uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre o grupos que incluyan al menos uno de estos átomos, y la cadena de alquilo puede estar opcionalmente sustituida con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, amino, amido, sulfonilo, sulfonato, carbonilo, carboxilo y carboxilato;

n es un número entero desde 1 a 12;

el nitrógeno terminal está opcionalmente sustituido además con R³, en el que R³ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, oxígeno, hidroxilo y alquilo C₁-C₆; un contraión opcional asociado con el compuesto que, si está presente, se selecciona del grupo que consiste en cloruro, bromuro y yoduro; y

al menos uno de uno o más disolventes y uno o más agentes antiespumantes.

4. El uso de la reivindicación 3, en el que la formulación comprende además:

- a) uno o más ácidos;
- b) una o más bases; y/o
- c) uno o más agentes quelantes.

35

5. Una formulación para un agente de grabado, que comprende:

al menos un tensioactivo de fórmula I,



en la que R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes, y comprender al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₆, opcionalmente el alquilo C₁-C₆ puede incluir uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre o grupos que incluyan al menos uno de estos átomos, y la cadena de alquilo puede estar opcionalmente sustituida con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, amino, amido, sulfonilo, sulfonato, carbonilo, carboxilo y carboxilato;

n es un número entero desde 1 a 12;

10 el nitrógeno terminal está opcionalmente sustituido además con R³, en el que R³ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, oxígeno, hidroxilo y alquilo C₁-C₆;

un contraión opcional asociado al compuesto que, si está presente, se selecciona del grupo que consiste en cloruro, bromuro y yoduro; y

ácido fluorhídrico (HF).

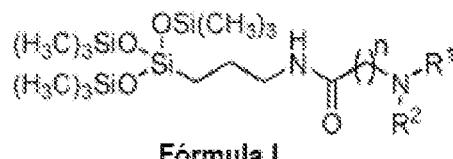
15 6. La formulación de la reivindicación 5, que comprende además:

a) uno o más agentes oxidantes; y/o

b) uno o más agentes complejantes.

7. Uso de una formulación como agente de grabado, la formulación que comprende:

al menos un tensioactivo de fórmula I,



20 en la que R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes, y comprender al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₆, opcionalmente el alquilo C₁-C₆ puede incluir uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre o grupos que incluyan al menos uno de estos átomos, y la cadena de alquilo puede estar opcionalmente sustituida con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, amino, amido, sulfonilo, sulfonato, carbonilo, carboxilo y carboxilato;

n es un número entero desde 1 a 12;

el nitrógeno terminal está opcionalmente sustituido además con R³, en el que R³ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, oxígeno, hidroxilo y alquilo C₁-C₆;

30 un contraión opcional asociado al compuesto que, si está presente, se selecciona del grupo que consiste en cloruro, bromuro y yoduro; y

ácido fluorhídrico (HF).

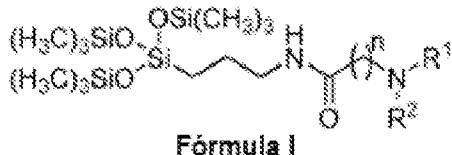
8. El uso de la reivindicación 7, en el que la formulación comprende además:

a) uno o más agentes oxidantes; y/o

b) uno o más agentes complejantes.

35 9. Una formulación para decapado de fotorresistencias, que comprende:

al menos un tensioactivo de fórmula I,



en la que R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes, y comprender al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₆, opcionalmente el alquilo C₁-C₆ puede incluir uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre o grupos que incluyan al menos uno de estos átomos, y la cadena de alquilo puede estar opcionalmente sustituida con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, amino, amido, sulfonilo, sulfonato, carbonilo, carboxilo y carboxilato;

n es un número entero desde 1 a 12;

el nitrógeno terminal está opcionalmente sustituido además con R³, en el que R³ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, oxígeno, hidroxilo y alquilo C₁-C₆;

un contraión opcional asociado al compuesto que, si está presente, se selecciona del grupo que consiste en cloruro, bromuro y yoduro; y

una alanolamina.

10. La formulación de la reivindicación 9, que comprende además un sulfóxido.

15. 11. La formulación de la reivindicación 9 o 10, que comprende además:

a) una sulfona; o

b) un éter de glicol.

12. Uso de una formulación como formulación para decapado de fotorresistencias, la formulación que comprende:

al menos un tensioactivo de fórmula I,



20 en la que R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes, y comprender al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₆, opcionalmente el alquilo C₁-C₆ puede incluir uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre o grupos que incluyan al menos uno de estos átomos, y la cadena de alquilo puede estar opcionalmente sustituida con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, amino, amido, sulfonilo, sulfonato, carbonilo, carboxilo y carboxilato;

n es un número entero desde 1 a 12;

el nitrógeno terminal está opcionalmente sustituido además con R³, en el que R³ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, oxígeno, hidroxilo y alquilo C₁-C₆;

30 un contraión opcional asociado al compuesto que, si está presente, se selecciona del grupo que consiste en cloruro, bromuro y yoduro; y

una alanolamina.

13. El uso de la reivindicación 12, en el que la formulación comprende además un sulfóxido.

14. El uso de la reivindicación 12 o 13, en el que la formulación comprende además:

a) una sulfona; o

b) un éter de glicol.

ES 2 988 486 T3

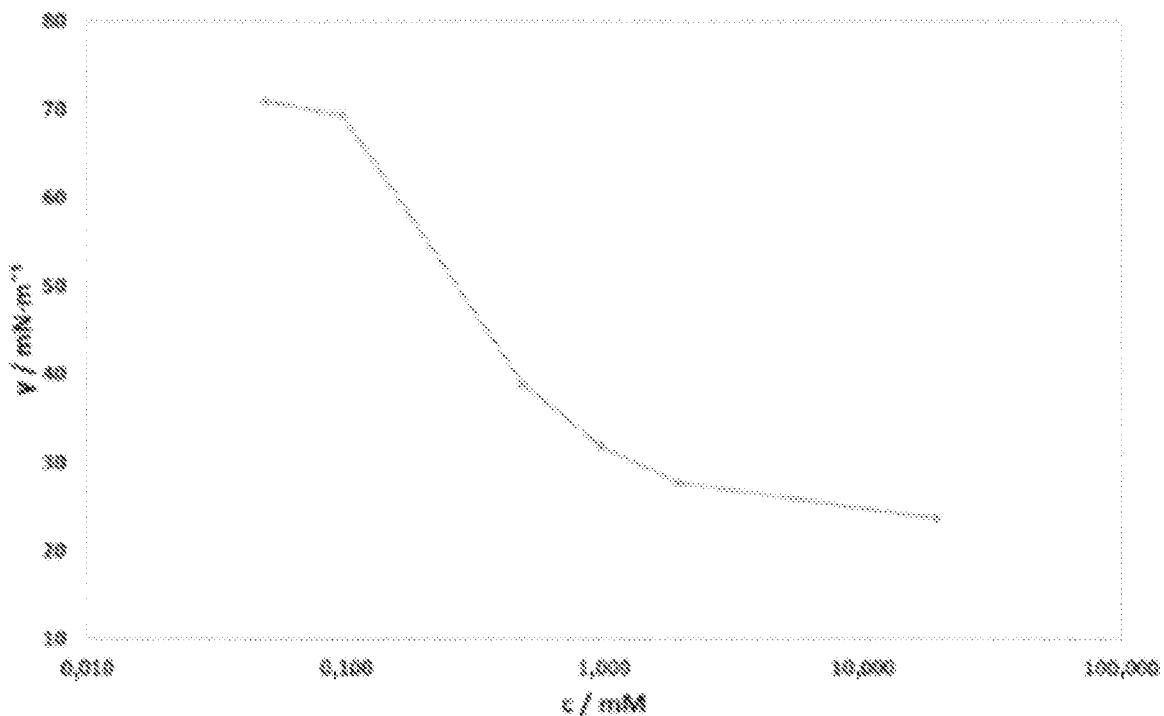


FIG. 1

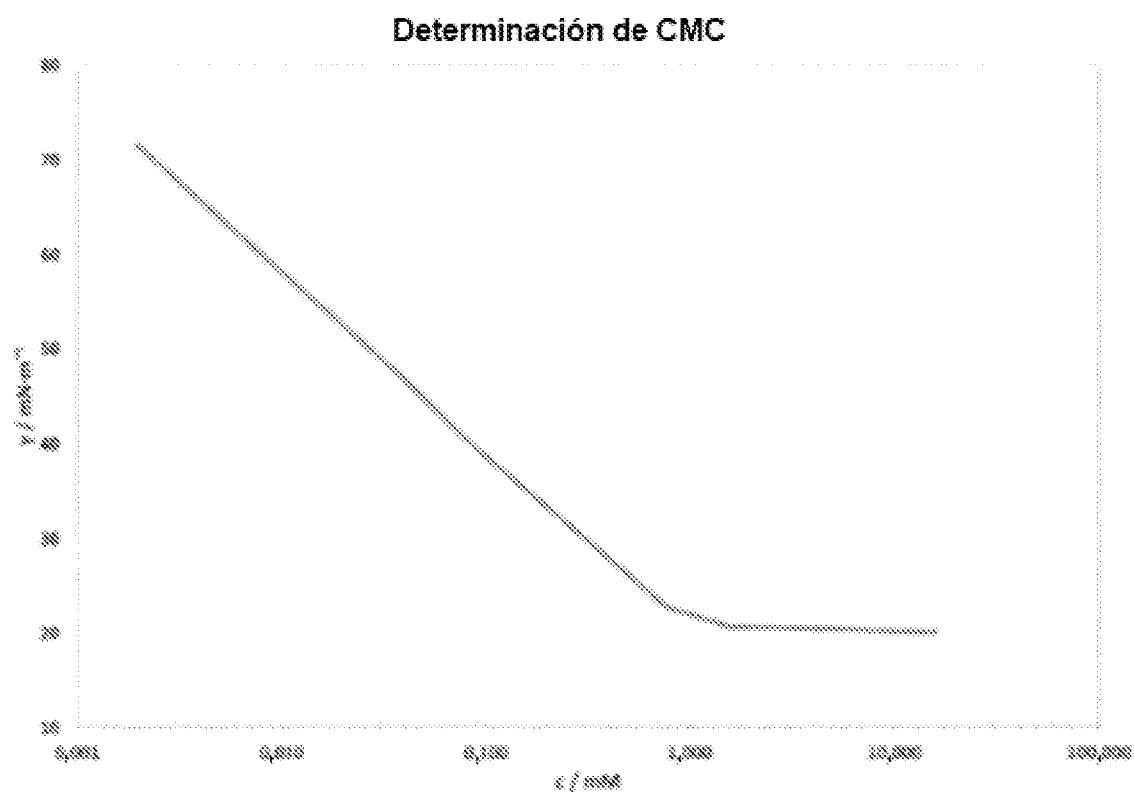


FIG. 2

ES 2 988 486 T3

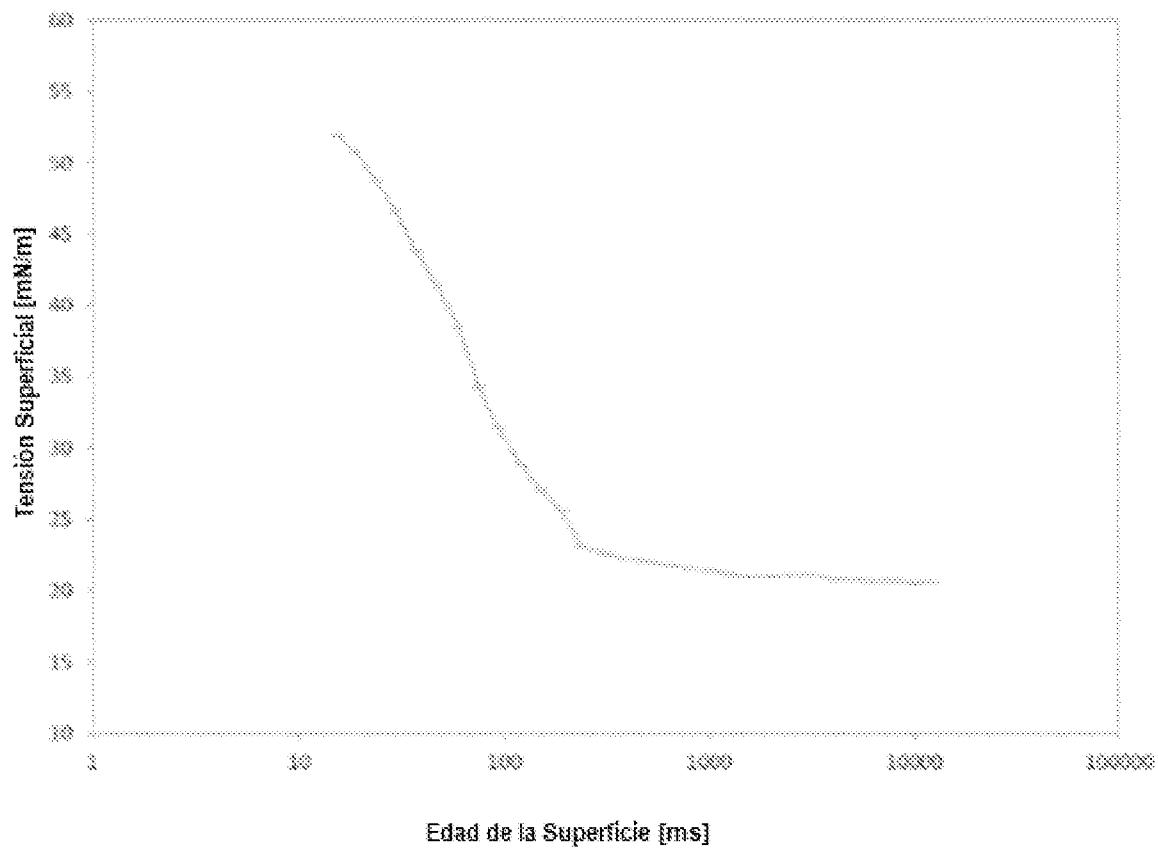


FIG. 3

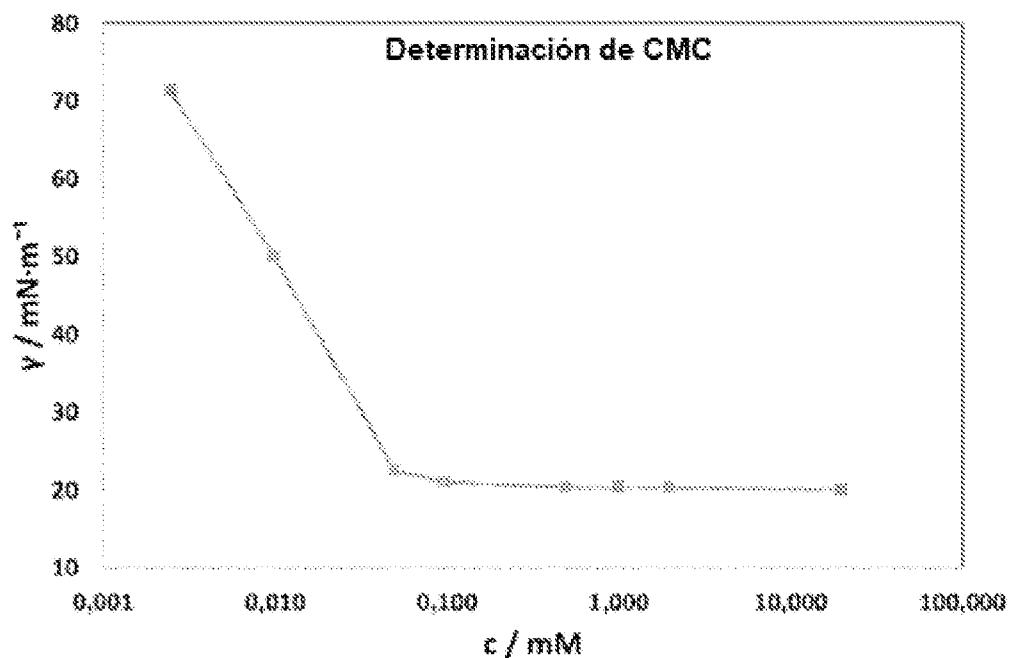


FIG. 4

ES 2 988 486 T3

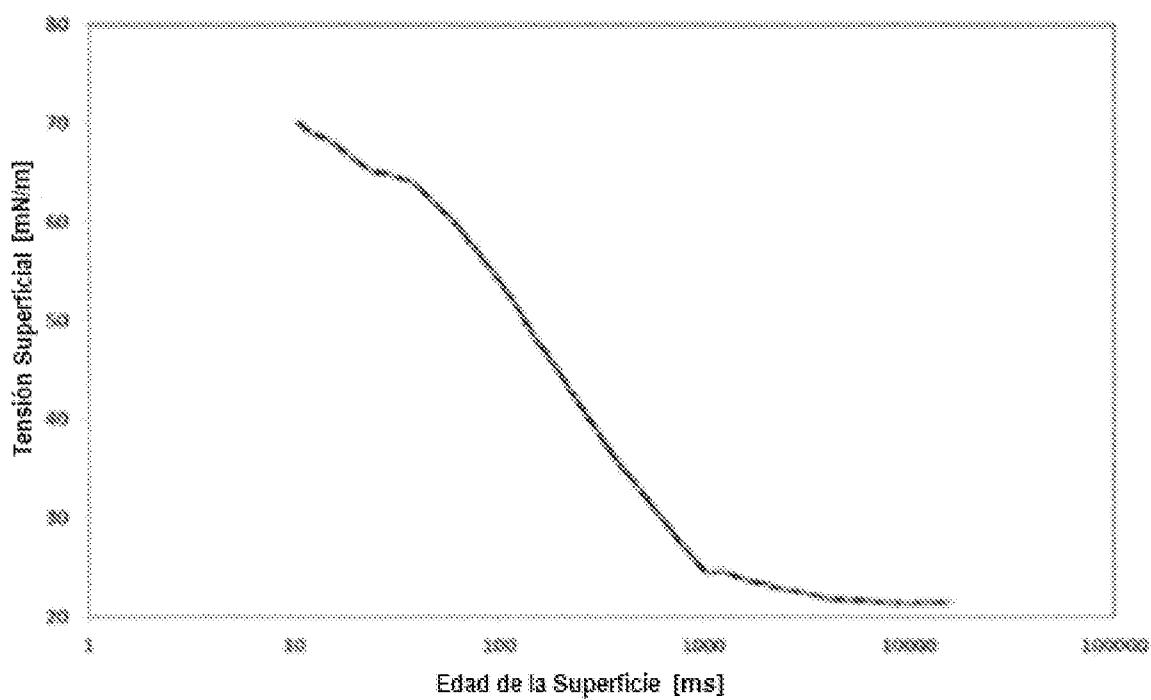


FIG. 5

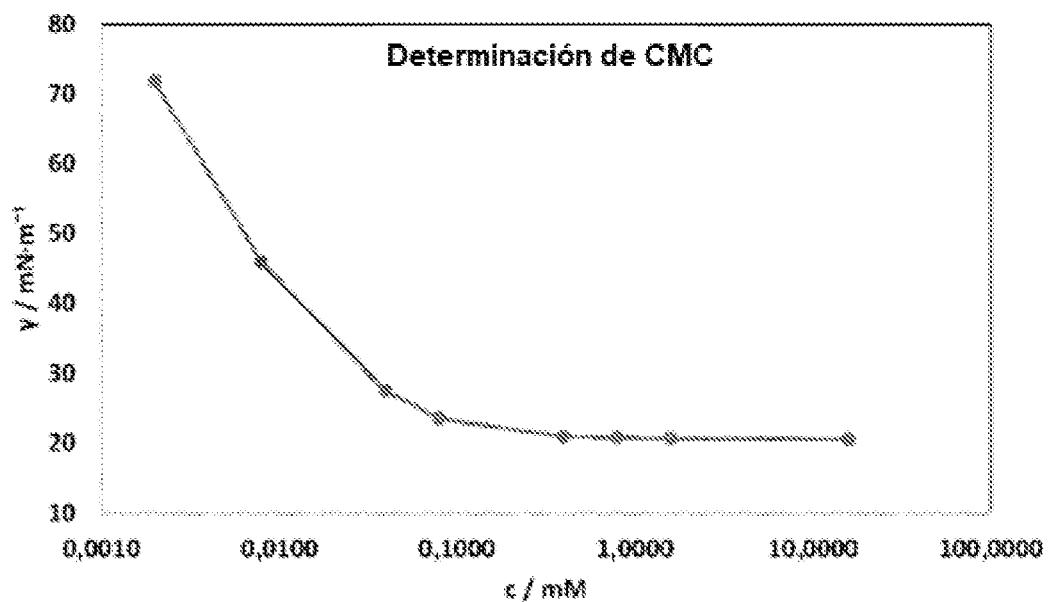


FIG. 6

ES 2 988 486 T3

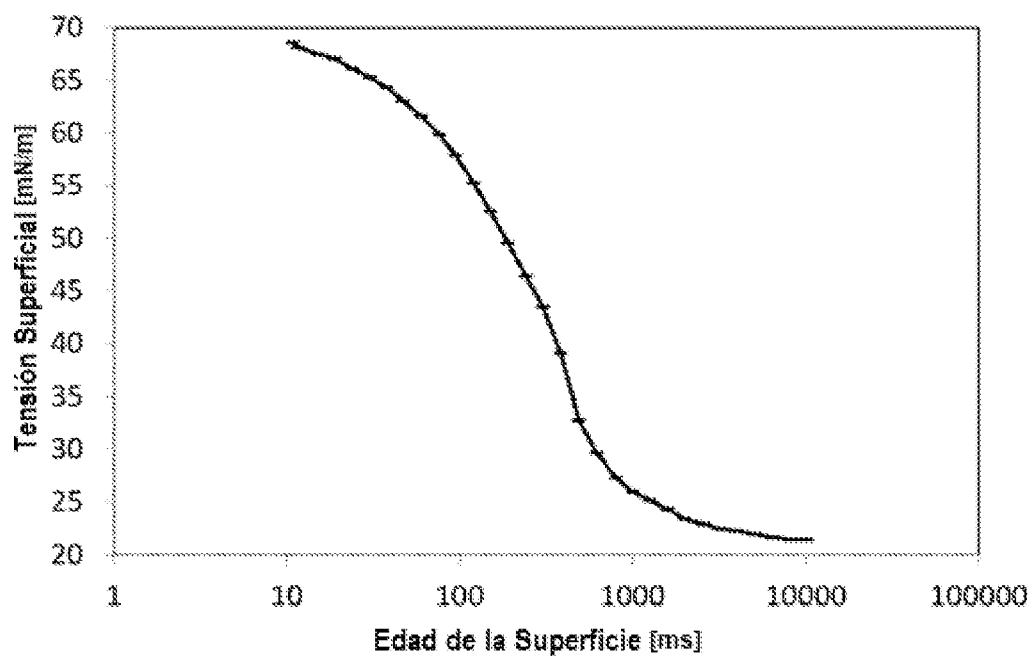


FIG. 7