



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 282 453**

51 Int. Cl.:

**C11D 7/32** (2006.01)

**C11D 7/50** (2006.01)

**G03F 7/42** (2006.01)

**H01L 21/306** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02761045 .0**

86 Fecha de presentación : **08.07.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1404797**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.04.2004**

54

Título: **Composiciones de limpieza alcalina sin amoníaco que presentan una mejor compatibilidad con substratos destinados a elementos microelectrónicos.**

30

Prioridad: **09.07.2001 US 304036 P**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.10.2007**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.10.2007**

73

Titular/es: **MALLINCKRODT BAKER, Inc.**  
**675 McDonnell Boulevard, P.O. Box 5840**  
**St. Louis, Missouri 63134, US**

72

Inventor/es: **Hsu, Chien-Pin, Sherman**

74

Agente: **Ungría López, Javier**

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

Composiciones de limpieza alcalina sin amoníaco que presentan una mejor compatibilidad con sustratos destinados a elementos microelectrónicos.

La invención se refiere a composiciones de limpieza sin amoníaco para la limpieza de sustratos microelectrónicos, y en particular a composiciones de limpieza que son útiles y tienen compatibilidad mejorada con sustratos microelectrónicos, caracterizados por dieléctricos de bajo- $\kappa$  y alto- $\kappa$  y metalización de cobre. La invención se refiere también a la utilización de estas composiciones de limpieza para el desprendimiento de fotoprotectores, limpieza de residuos de compuestos orgánicos, organometálicos e inorgánicos generados por plasmas y limpieza de residuos de procesos de aplanado, tales como pulimentado químico mecánico (CMP), así como un aditivo en los residuos de dispersiones pastosas de aplanado.

Han sido propuestos muchos agentes de desprendimiento de fotoprotectores y eliminadores de residuos para utilizarlos en el campo de la microelectrónica como continuación o etapa final de limpiadores en la línea de fabricación. La Patente WO 98/16330 describe una composición de limpieza con agua semiconductor que contiene TMAH y dietilen glicol. La Patente 6.225.030 describe una composición de desprendimiento que contiene TMAH y glicerina. La Patente WO 94/05766 describe una composición de limpieza para placas de circuitos impresos que contiene TMAH y etanolamina. La Patente estadounidense No. 5,563.119 describe una composición de desprendimiento que contiene TMAH, trietanolamina y monoetanolamina. La Patente WO 01/40425 describe una composición de post-limpieza-CMP (pulimentado químico mecánico) que contiene TMAH y monoetanolamina. La Patente EP 678571 describe una composición de limpieza para sustratos microelectrónicos que contiene TMAH y 1-amino-2-propanol. La Patente JP 11173475 describe un agente de desprendimiento de fotoprotectores que comprende hidróxido de tetraalquilamonio y monoalcanolamina o dialcanolamina. En el proceso de manufactura, se deposita una película delgada de fotoprotector sobre un sustrato en lámina y se hace que se forme la imagen del diseño del circuito sobre la película delgada. Después del horneado, el material protector sin polimerizar se retira con un revelador de fotoprotectores. La imagen resultante se transfiere entonces al material subyacente, que es por lo general un dieléctrico o un metal, mediante gases de ataque con plasma reactivo o soluciones de ataque químico. Los gases de ataque o soluciones de ataque químico atacan selectivamente las áreas del sustrato sin proteger por el fotoprotector. Como resultado del proceso de ataque con plasma, se deposita fotoprotector, gas de ataque y subproductos de material atacado como residuos alrededor o sobre las paredes laterales de los orificios grabados sobre el sustrato.

Además, después de terminada la etapa de ataque, la máscara de protector debe retirarse desde el área protegida de la lámina para que pueda tener lugar la operación de acabado final. Esta se puede llevar a cabo en una etapa de reducción a cenizas del plasma por utilización de gases de incineración del plasma adecuados o desprendedores químicos en húmedo. Se ha demostrado problemático también encontrar una composición de limpieza adecuada para eliminar este material de máscara protectora que no afecte adversamente, por ejemplo corroyendo, disolviendo o empañando, al conjunto de circuitos de metal.

Dado que han aumentado los niveles de integración en la fabricación microelectrónica y se han reducido las dimensiones de dispositivos microelectrónicos que llevan configuraciones, ha llegado a ser común en la técnica el empleo de metalizaciones de cobre, dieléctricos de bajo- $\kappa$  y alto- $\kappa$ . Estos materiales han supuesto retos adicionales en la búsqueda de composiciones limpiadoras aceptables. Existen muchas composiciones de tecnología de procesos desarrolladas previamente para dispositivos semi-conductores "tradicionales" o "convencionales" que contienen estructuras Al/SiO<sub>2</sub> o Al(Cu)/SiO<sub>2</sub> que no pueden emplearse con estructuras dieléctricas de bajo- $\kappa$  o alto- $\kappa$ . Por ejemplo, composiciones de desprendimiento basadas en hidroxilamina o composiciones de eliminación de residuos, utilizadas con éxito para limpiar dispositivos con metalizaciones de Al, resultan en la práctica inadecuadas para las metalizaciones de cobre. De manera similar, muchos agentes de desprendimiento de metalizados de cobre/ bajo- $\kappa$  no son adecuados para dispositivos metalizados con Al, a menos que se hagan ajustes significativos en las composiciones.

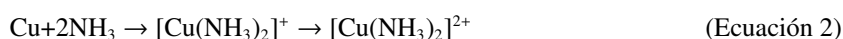
La eliminación de estos residuos del ataque y/o cenizas después del proceso de ataque y/o proceso de reducción a cenizas ha resultado problemático. Puede fallar la eliminación por completo o la neutralización de estos residuos puede dar lugar a la absorción de humedad y a la formación de materiales indeseables que pueden dar por resultado la corrosión de las estructuras metálicas. Los materiales del conjunto del circuito son corroídos por los materiales indeseables y producir discontinuidades en los conductores de los circuitos y aumentos indeseables de la resistencia eléctrica.

Los limpiadores de etapa final actuales muestran un amplio intervalo de compatibilidad con ciertos dieléctricos sensibles y metalizaciones, que varía de totalmente inaceptable a marginalmente satisfactoria. Muchos de los actuales agentes de desprendimiento o limpiadores de residuos no son aceptables para los materiales de interconexión avanzados tales como dieléctricos porosos y de bajo- $\kappa$  y metalizaciones de cobre. Además, las soluciones de limpieza alcalinas típicas empleadas son en el fondo agresivas para dieléctricos porosos y de bajo- $\kappa$  y alto- $\kappa$  y/o metalizaciones de cobre. Además, muchas de estas composiciones de limpieza alcalinas contienen disolventes orgánicos que muestran baja estabilidad del producto, especialmente a los intervalos de pH más altos y a temperaturas del proceso más altas.

Existe, por tanto, una necesidad de composiciones de limpieza microelectrónica adecuadas para operaciones de limpieza de etapa final, composiciones que son limpiadores eficaces y se pueden aplicar para desprendimiento de fotoprotectores, limpieza de residuos de materiales orgánicos, organometálicos e inorgánicos generados por procesos

con plasma, y residuos de limpieza de etapas de proceso de aplanado, tales como pulimentado químico mecánico y similares. La invención se refiere a composiciones que son eficaces en desprendimiento de fotoprotectores, preparación/limpieza de superficies de semiconductores y estructuras con buena compatibilidad con materiales de interconexión avanzados tales como dieléctricos porosos de bajo- $k$  y alto- $k$  y metalizaciones de cobre.

Se ha descubierto que el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y bases derivadas de amoníaco tales como hidróxido de amonio y otras sales ( $\text{NH}_4\text{X}$ ,  $\text{X}=\text{OH}$ , carbonato, etc.) son capaces de disolver/corroer metales tales como cobre a través de la formación de complejos. Por tanto, no constituyen una buena elección para utilizarlas en formulaciones de limpieza de semiconductores cuando se requiere compatibilidad de dieléctricos de bajo- $k$  (es decir un valor de  $k$  de 3 o menos) o dieléctricos de alto- $k$  (es decir un valor de  $k$  de 20 o mayor) y metalizaciones de cobre. Estos compuestos pueden generar amoníaco a través de procesos de equilibrio. El amoníaco puede formar complejo con metales tales como cobre y dar por resultado corrosión/disolución como se señala en las siguientes ecuaciones.



Según esto, el hidróxido de amonio y las sales de amonio pueden proporcionar nucleófilo y amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) quelante de metal a través del proceso de equilibrio descrito en la ecuación 1, en particular cuando se añaden otras bases tales como aminas y alcanolaminas. En la presencia de oxígeno, se pueden disolver/corroer metales tales como cobre a través de la formación de complejo con amoníaco como se describe en la Ecuación 2. Esta formación de complejo puede desplazar el equilibrio (Ecuación 1) hacia la derecha, y proporcionar más amoníaco, lo que conduce a una mayor disolución/corrosión del metal.

Por lo general, los dieléctricos de bajo- $k$  sensibles se degradan significativamente en medio fuertemente alcalino. El amoníaco y bases derivadas de amoníaco muestran asimismo una pobre compatibilidad con dieléctricos sensibles, tales como silsesquioxano de hidrógeno (HSQ) y metil silsesquioxano (MSQ). De nuevo, ellas pueden proporcionar amoníaco y/o otros nucleófilos, y conducir de esta forma a reacción/degradación de dieléctricos sensibles.

Se ha descubierto que formulaciones de limpieza alcalinas de base fuerte que no producen amoníaco que contienen contra iones no-nucleófilos cargados positivamente (tales como tetraalquilamonio) en disolventes que contienen al menos un radical o fracción inhibidora de la corrosión que tiene al menos dos lugares capaces de formación de complejo con metales, y al menos otro co-disolvente orgánico, seleccionado de sulfóxido de dimetilo, sulfolano y dimetilpiperidona, muestran mucho mejor compatibilidad con dieléctricos porosos sensibles o de bajo- $k$  y/o metalización de cobre. Las matrices de disolvente preferidas son resistentes a medio alcalino fuerte, debido a efectos de impedimento estérico y/o reactividad baja o ninguna reactividad a reacciones nucleófilas (con respecto a nucleófilos tales como iones hidróxido). La compatibilidad dieléctrica mejorada se alcanza parcialmente debido a la ausencia de nucleófilos indeseados en las composiciones. Se alcanza una buena compatibilidad con metalización de cobre por uso selectivo de ciertos disolventes compatibles con cobre o disolventes "inhibidores de la corrosión". Estos componentes pueden tomar parte en la formulación de soluciones o dispersiones pastosas de limpieza semi-acuosas o prácticamente no-acuosas (basadas en disolvente orgánico).

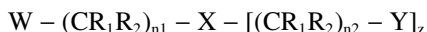
Las composiciones de limpieza de esta invención comprenden de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 30% en peso de la base fuerte que no produce amoníaco; de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 99,95% en peso del componente disolvente que inhibe la corrosión que tiene al menos dos puntos capaces de formar complejo con metales; hasta aproximadamente 95,45% en peso de al menos un co-disolvente orgánico seleccionado entre metilsulfóxido, sulfolano y dimetilpiperidona, de aproximadamente 0 a 40% en peso de aminas con impedimento estérico, alcanolaminas o hidroxilaminas; aproximadamente 0 a 40% en peso de ácidos orgánicos o inorgánicos; aproximadamente 0 o 40% en peso de compuestos inhibidores de la corrosión de metal tales como benzotriazol, catecol y similares; de aproximadamente 0 a 5% en peso de compuesto tensioactivo, de aproximadamente 0 a 10% en peso de silicatos, de aproximadamente 0 a 5% de agentes quelantes, de aproximadamente 0 a 10% en peso de compuestos fluoruro, y agua.

La nueva composición de limpieza de etapa final de esta invención comprenderá una o más bases fuertes adecuadas que no producen amoníaco que contienen contra-iones cargados positivamente, no nucleófilos y uno o más de cualquiera de los disolventes adecuados estables en medio alcalino fuerte y que tiene un radical inhibidor de la corrosión de metal en el compuesto disolvente. Entre las bases fuertes que no producen amoníaco y que contienen contra-iones no nucleófilos cargados positivamente adecuadas para uso en las composiciones de limpieza de esta invención se puede mencionar hidróxidos o sales de tetraalquilamonio de la fórmula  $[(\text{R})_4\text{N}^+]_p[\text{X}^-]_q$ , donde cada R es, independientemente, un alquilo substituido o sin substituir, preferiblemente un alquilo de 1 a 22, y más preferiblemente 1 a 6, átomos de carbono  $[\text{R}_{\text{qt}} \text{H}]$ ; y X = OH, o un anión de sal adecuada, tal como carbonato y similares; p y q son iguales y son enteros de 1 a 3. Entre las bases fuertes adecuadas también se incluyen KOH y NaOH. Composiciones de limpieza que contienen las bases fuertes que no producen amoníaco que contienen contra-iones cargados positivamente no-nucleófilos muestran compatibilidad muy mejorada con dieléctricos porosos de bajo- $k$  y metalización de cobre. Se ha descubierto además que los hidróxidos de tetraalquilamonio libres de amoníaco (TAAH) son bases muy fuertes que proporcionan una compatibilidad sorprendentemente mejorada con dieléctricos porosos y de bajo- $k$  comparadas con composiciones de limpieza con hidróxido de amonio. Especialmente preferidos son hidróxidos de tetrametilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio e hidróxido de colina.

## ES 2 282 453 T3

Aunque intentos previos para controlar o inhibir la corrosión de metales han supuesto el control cuidadoso del pH y/o la utilización de compuestos inhibidores de la corrosión, tales como benzotriazol (BT), a concentraciones relativamente bajas de <2% en peso, se ha descubierto que se puede obtener una inesperada y significativa mejora en el control de la corrosión de metal cobre para las composiciones de limpieza de esta invención cuando se emplea uno o más “disolventes inhibidores de la corrosión”, es decir, un compuesto disolvente que tiene al menos dos lugares capaces de formar complejo con metal.

Los preferidos como tales disolventes inhibidores de la corrosión son los compuestos que tienen dos o más lugares capaces de formar complejo con un metal y que tienen una de las dos fórmulas generales siguientes:



o



donde W e Y se seleccionan, cada uno independientemente, entre =O, -OR, -O-C(O)-R, -C(O), -C(O)-R, -S, -S(O)R, -SR, -S-C(O)-R, -S(O)<sub>2</sub>-R -S(O)<sub>2</sub>, -N, -NH-R, -NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, -N-C(O)-R, -NR<sub>1</sub>-C(O)-R<sub>2</sub>, -P(O), -P(O)-OR y -P(O)-(OR)<sub>2</sub>, X es alquileo, cicloalquileo o cicloalquileo que contiene uno o más heteroátomos seleccionados entre átomos de O, S, N y P, y arileno o arileno que contiene uno o más hetero átomos seleccionados entre átomos de O, S, N y P; cada R, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan, cada uno independientemente, entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo o cicloalquilo que contiene uno o más heteroátomos seleccionados entre átomos de O, S, N y P, y arilo o arilo que tiene uno o más heteroátomos seleccionados entre átomos de O, S, N y P; cada uno de n<sub>1</sub> y n<sub>2</sub> es, independientemente un entero de 0 a 6; y z es un entero de 1 a 6 cuando X es alquileo, cicloalquileo o arileno; y z es un entero de 0 a 5 cuando X es cicloalquileo que contiene uno o más heteroátomos seleccionados entre átomos de O, S, N y P o arileno que contiene uno o más heteroátomos seleccionados entre átomos de O, S, N y P; T se selecciona entre -O, -S, -N y -P; Z se selecciona entre hidrógeno, OR<sub>5</sub>, -N(R<sub>5</sub>)<sub>2</sub> y -SR<sub>5</sub>; R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub>, se seleccionan, cada uno independientemente, entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo o cicloalquilo que contiene uno o más heteroátomos seleccionados entre átomos de O, S, N y P, y arilo o arilo que contiene uno o más heteroátomos seleccionados entre átomos de O, S, N y P; m es un entero de 0 a 6 e y es un entero de 1 a 6.

En las definiciones anteriores, alquilo y alquileo son, preferiblemente, de 1 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono, el cicloalquilo y cicloalquileo contienen preferiblemente de 3 a 6 átomos de carbono, y aril y arileno contienen preferiblemente de aproximadamente 3 a 14 átomos de carbono, más preferiblemente de aproximadamente 3 a 10 átomos de carbono. Alquilo es, preferiblemente metilo, etilo o propilo; alquileo es, preferiblemente, metileno, etileno o propileno; arilo es, preferiblemente fenilo; arileno es, preferiblemente, fenileno; cicloalquilo hetero-sustituido es, preferiblemente, dioxilo, morfolinilo y pirrolidinilo; y arilo hetero-sustituido es, preferiblemente, piridinilo.

Algunos ejemplos adecuados de tales disolventes inhibidores de la corrosión incluyen, por ejemplo, sin que quede limitado solo a ellos, etilen glicol, dietilen glicol, glicerina, éter dimetílico de dietilen glicol, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N,N-dimetiletanolamina, 1-(2-hidroxietyl)-2-pirrolidinoma, 4-(2-hidroxietyl)morfolina, 2-(metilamino)etanol, 2-amino-2-metil-1-propanol, 1-amino-2-propanol, 2-(2-aminoetoxi)-etanol, N-(2-hidroxietyl)acetamida, N-(2-hidroxietyl)succinimida y 3-(dietilamino)-1,2-propanodiol.

Las composiciones de esta invención que contienen las bases fuertes que no producen amoníaco se pueden formular en forma de composiciones acuosas, semi-acuosas o basadas en disolvente orgánico. Las bases fuertes que no producen amoníaco que contienen contra-iones no nucleófilos cargados positivamente se utilizan con disolventes inhibidores de la corrosión en combinación con uno o más disolventes orgánicos polares resistentes a bases fuertes y que no contienen nucleófilos no impedidos, seleccionados entre dimetil sulfóxido (DMSO), sulfolano (SFL) y dimetilpiperidona. La composición de limpieza puede contener también, opcionalmente, ácidos orgánicos o inorgánicos, preferiblemente ácidos inorgánicos u orgánicos débiles, aminas impedidas, alcanolaminas impedidas e hidroxilaminas impedidas. Las composiciones de limpieza pueden contener también otros inhibidores de la corrosión de metales, tales como benzotriazol, y compuestos arílicos que contienen 2 o más grupos OH u OR, donde R es alquilo o arilo, tal como, por ejemplo, catecol, pirogalol, resorcina y similares.

Las composiciones de limpieza pueden contener también agentes tensioactivos adecuados, tales como, por ejemplo, dimetil hexinol (Surfynol-61), tetrametil decinodiol etoxilado (Surfynol-465), politetrafluoroetileno cetoxipropilbetaina (Zonyl FSK), (Zonyl FSH) y similares.

En la composición de la presente invención se puede utilizar cualquier silicato libre de ión metálico. Los silicatos son preferiblemente silicatos de amonio cuaternario, tales como silicato de tetraalquil amonio (incluyendo grupos alquilo que contienen hidroxilo y alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono en los grupos alquilo y alcoxilo por lo general). El componente silicato libre de ión metálico preferible en primer lugar es silicato de tetrametil amonio. Otras fuentes de silicatos sin ión metálico que son adecuadas para la invención se pueden generar *in situ* por disolución de uno o más de los materiales siguientes en el agente limpiador altamente alcalino. Materiales adecuados sin iones metálicos que

## ES 2 282 453 T3

son útiles para generar silicatos en el agente de limpieza son láminas de silicio sólidas, ácido silícico, sílice coloidal, sílice ahumada o cualquier otra forma adecuada de silicio o sílice. Se pueden utilizar silicatos metálicos tales como metasilicato de sodio, pero no son los recomendados debido a los efectos perjudiciales de contaminación metálica en los circuitos integrados. Los silicatos pueden estar presentes en la composición en una cantidad de aproximadamente 0 a 10% en peso, preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso.

La composición de la presente invención se puede formular también con agentes quelantes de metal adecuados para aumentar la capacidad de la formulación para retener metales en solución y para potenciar la disolución de residuos metálicos sobre el sustrato lámina. El agente quelante estará presente por lo general en la composición en una cantidad de aproximadamente 0 a 5% en peso, preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a 2% en peso. Ejemplos típicos de agentes quelantes útiles para este propósito son los siguientes ácidos orgánicos y sus isómeros y sales: ácido (etilendinitrilo)tetraacético (EDTA), ácido butilendiamino-tetraacético, ácido (1,2-ciclohexilendinitrilo)tetraacético (CyDTA), ácido di-etilentriaminopentaacético (DETPA), ácido etilendiaminotetrapropiónico, ácido (hidroxietil)etilendiaminotetraacético (HEDTA), ácido N,N,N',N'-etilendiaminatetra(metilenfosfónico) (EDTMP), ácido trietilentetramino-hexaacético (TTHA), ácido 1,3-diamino-2-hidroxiopropano-N,N,N',N'-tetraacético (DHPTA), ácido metiliminodiacético, ácido propilendiaminotetraacético, ácido nitrolotriacético (NTA), ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido sacárico, ácido glicérico, ácido oxálico, ácido ftálico, ácido maleico, ácido mandélico, ácido malónico, ácido láctico, ácido salicílico, catequina, ácido gálico, galato de propilo, pirogalol,  $\beta$ -hidroxiquinolona, y cisteína. Agentes quelantes preferidos son los ácidos aminocarboxílicos tales como EDTA, CyDTA y ácidos amino-fosfónicos tales como EDTMP.

Las composiciones de limpieza pueden también contener opcionalmente compuestos fluoruro en la composición limpiadora, tales como por ejemplo fluoruro de tetrametilamonio, fluoruro de tetrabutilamonio y fluoruro de amonio. Otros fluoruros adecuados incluyen, por ejemplo, fluoroboratos, fluoroboratos de tetrabutilamonio, hexafluoruros de aluminio, fluoruro de antimonio y similares. Los componentes fluoruro estarán presentes en una cantidad de 0 a 10% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a 5% en peso.

Se puede utilizar, según esto, un amplio intervalo de pH y de temperaturas de procesado/operación en la eliminación eficaz y limpieza de fotoprotectores, residuos de post-atacado con plasma/cenizas, materiales absorbentes de luz que se sacrifican y recubrimientos anti-reflexión (ARC). Se ha encontrado también que algunas formulaciones de este tipo son particularmente eficaces para limpiar muestras muy difíciles que contienen tántalo en su estructura, tales como capas barrera de tántalo (Ta) o de nitruro de tántalo y óxido de tántalo.

En las siguientes secciones de esta solicitud se emplean las abreviaturas que se dan a continuación para designar los componentes indicados.

HEP = 1-(2-hidroxietil)-2-pirrolidona

TMAH = hidróxido de tetrametilamonio al 25%

BT = benzotriazol

DMSO = dimetil sulfóxido

TEA = trietanolamina

CyDTA = ácido trans-1,2-ciclohexanodiamino tetraacético

SFL = sulfolano

EG = etilen glicol

CAT = catecol

EDTMP = etilendiamino tetra(ácido metilen fosfónico)

DMPD = dimetilpiperidona

TMAF = fluoruro de tetrametilamonio

BSA = ácido bencenosulfónico

TMAS = silicato de tetrametilamonio al 10%.

Ejemplos de estos tipos de formulaciones son las señaladas en las siguientes Tablas 1A, 1B y 1C en las que las cantidades de los componentes se indican en partes en peso.

# ES 2 282 453 T3

TABLA 1A  
Composiciones

| Componente       | A    | B  | C   | D   | E  | F   | G  | H    |
|------------------|------|----|-----|-----|----|-----|----|------|
| HEP              | 90   |    |     |     |    |     |    | 90   |
| H <sub>2</sub> O |      | 7  | 8   | 32  | 16 | 12  |    | 8    |
| TMAH             | 10,8 | 15 | 16  | 16  | 18 | 24  | 10 | 2,7  |
| BT               | 0,11 |    |     |     |    |     |    | 0,11 |
| DMSO             |      | 18 |     |     |    |     |    |      |
| TEA              |      | 16 | 16  | 16  |    | 24  | 10 |      |
| CyDTA            |      |    | 0,2 | 0,2 |    | 0,3 |    |      |
| SFL              |      |    | 16  | 16  | 24 | 24  | 40 |      |
| EG               |      |    |     |     |    |     |    |      |
| CAT              |      |    |     |     |    |     |    |      |
| EDTMP            |      |    |     |     |    |     |    |      |
| DMPD             |      |    |     |     |    |     |    |      |

TABLA 1B  
Composiciones

| Componente       | I    | J    | K   | L   |
|------------------|------|------|-----|-----|
| HEP              | 54   | 54   | 32  | 32  |
| H <sub>2</sub> O | 45   | 36   | 4   | 16  |
| TMAH             |      |      |     |     |
| BT               |      |      |     |     |
| DMSO             |      |      |     |     |
| TEA              | 36   | 36   | 16  | 15  |
| CyDTA            |      |      | 0,4 |     |
| SFL              |      |      |     |     |
| EG               | 54   | 54   | 48  |     |
| CAT              |      |      | 6   |     |
| EDTMP            | 0,36 | 0,36 |     | 0,4 |
| DMPD             |      |      |     | 16  |

En la Tabla C se describen variaciones de Composiciones D y F de la Tabla 1A con componentes adicionales opcionales añadidos.

## ES 2 282 453 T3

En las Tablas 1A y 1B anteriores, las Composiciones A, E, H, I, J y K no caen dentro del marco de la Invención y se dan solo con propósitos comparativos.

TABLA 1C

*Composiciones*

| Componente                     | M   | N   | O   | P   | Q   | R   | S   |
|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Composición D                  | 100 | 100 | 100 |     |     |     | 100 |
| Composición F                  |     |     |     | 100 | 100 | 100 |     |
| TMAF                           | 2,5 |     |     | 2,5 |     |     |     |
| TMAH                           |     | 2   |     |     | 2   |     | 2   |
| H <sub>2</sub> O               |     |     |     | 10  | 10  | 10  |     |
| BSA                            |     |     | 2   |     |     | 2   |     |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |     | 0,5 |     |     | 0,5 |     | 0,5 |
| TMAS                           |     |     |     |     |     |     | 1   |

Las tasas de ataque al dieléctrico inter- capas (ILD) por las composiciones D y F de la Tabla 1A y Composiciones M a S de la Tabla 1C a varios dieléctricos se evaluaron siguiendo el siguiente procedimiento de ensayo.

El espesor de película de las piezas en lámina se mide utilizando un Interferómetro Rudolph. Las piezas en lámina (con material ILD depositado sobre láminas de silicio) se sumergieron en las composiciones de limpieza diseñadas durante 30 minutos a la temperatura indicada, seguido de enjuagado con agua desionizada y de secado bajo flujo/corriente de nitrógeno. Se volvió a medir de nuevo el espesor después del tratamiento y se calcularon entonces las tasas de ataque basándose en el cambio de espesor de la película producido por los tratamientos indicados. Los resultados se dan en las Tablas 2, 3, 4 y 5.

TABLA 2

*Velocidad de ataque de dieléctricos (Å/minuto) a 45°C (30 minutos)*

| Composición | CDO | Black Diamond | SILK | Coral | FSG | TEOS | FOx -16 | SIN |
|-------------|-----|---------------|------|-------|-----|------|---------|-----|
| D           | 2   | 7             | <1   | <1    | <1  | <1   | ----    | <1  |
| F           | 2   | 7             | <1   | <1    | <1  | <1   | ----    | <1  |

TABLA 3

*Velocidad de ataque de dieléctricos (Å/minuto) a 55°C (30 minutos)*

| Composición | CDO | Black Diamond | SILK | Coral | FSG | TEOS | FOx -16 | SIN |
|-------------|-----|---------------|------|-------|-----|------|---------|-----|
| D           | --- | 29            | <1   | 6     | <1  | 1    | ----    | <1  |
| F           | 2   | 25            | 3    | 4     | <1  | 4    | ----    | <1  |

# ES 2 282 453 T3

TABLA 4

*Velocidad de ataque de dieléctricos (Å/minuto) a 65°C (30 minutos)*

| Composición | CDO | Black Diamond | SILK | Coral | FSG | TEOS | FOx-16 | SIN |
|-------------|-----|---------------|------|-------|-----|------|--------|-----|
| D           | 2   | 42            | 5    | 9     | <1  | 1    | ----   | <1  |
| F           | 2   | 40            | 5    | 8     | <1  | 1    | ----   | <1  |

TABLA 5

*Velocidad del ataque de dieléctricos (Å/minuto) a 70°C (30 minutos)*

| Composición | CDO | SILK | Coral | TEOS |
|-------------|-----|------|-------|------|
| M           | 5   | <1   | 12    | 3    |
| N           | 5   | <1   | 14    | 3    |
| O           | 4   | 2    | 12    | 2    |
| P           | <1  | <1   | 5     | 1    |
| Q           | <1  | <1   | 3     | <1   |
| R           | 2   | <1   | 2     | <1   |
| S           | <1  | <1   | <1    | 3    |

En las Tablas 2, 3, 4 y 5, los dieléctricos son como sigue.

CDO = óxido de carbono dopado

Black Diamond<sup>TM</sup> = una marca de óxido de carbono dopado;

SILK<sup>TM</sup> = polímero orgánico;

Coral<sup>TM</sup> = marca de óxido de carbono dopado;

FSG = vidrio de silicato fluorado;

TEOS = ortosilicato de tetraetilo;

FOx-16<sup>TM</sup> = óxido fluible (tipo HSQ); y

SIN = nitrato de silicio.

Los siguientes ejemplos ilustran la excelente compatibilidad con Cu al comparar con la relativamente pobre compatibilidad con Al de las composiciones de esta invención. Los datos se presentan para las Composiciones D y F de la Tabla 1A y Composición L de la Tabla 1B.

La velocidad de ataque del cobre y aluminio para las composiciones de limpieza de esta invención queda mostrada en los datos de velocidad de ataque de las siguientes Tablas 6 y 7. La velocidad de ataque se determinó utilizando el siguiente procedimiento de ensayo. Se emplearon piezas de hoja de aluminio o cobre de aproximadamente 13 x 50 mm. Se determinó el peso de las piezas de hoja. Después de limpiar las piezas de hoja con 2-propanol, agua destilada y acetona, las piezas de hoja se secan en una estufa de secado. Las piezas de hoja limpias y secas se colocaron entonces en frascos cerrados sueltamente que llevaban las composiciones de limpieza de la invención precalentadas y se colocaron en una estufa de vacío durante un período de dos a veinticuatro horas a la temperatura indicada. Después del tratamiento y de sacarlas de la estufa y de los frascos, las hojas limpiadas se enjuagaron con cantidades abundantes de agua destilada y se secaron en una estufa de secado durante aproximadamente 1 hora y después se dejaron enfriar a temperatura ambiente y luego se determinó su tasa de ataque basándose en la pérdida de peso o cambio de peso.



# ES 2 282 453 T3

TABLA 6

*Velocidad del ataque del metal ( $\text{\AA}/\text{minuto}$ ) a  $55^{\circ}\text{C}$  (Estudio de 24 horas)*

| Composición | Tasas de ataque del Cu | Tasas de ataque del Al |
|-------------|------------------------|------------------------|
| D           | <1                     | > 1.000                |
| F           | <1                     | > 1.000                |

TABLA 7

*Velocidad del ataque del metal ( $\text{\AA}/\text{minuto}$ ) a  $65^{\circ}\text{C}$  (Estudio de 24 horas)*

| Composición | Tasas de ataque del Cu | Tasas de ataque de Al |
|-------------|------------------------|-----------------------|
| D           | <1                     | >1.000                |
| F           | <1                     | >1.000                |
| L           | 1                      |                       |

La ventaja de que haya disolventes inhibidores de la corrosión en la composición de la presente invención queda demostrada por los ejemplos que se dan a continuación en los que se utilizan varios disolventes inhibidores de la corrosión, con datos comparables para dos ejemplos de comparación en los que no está presente ningún disolvente inhibidor de la corrosión. La velocidad de ataque de Cu se llevó a cabo de la misma manera que se ha descrito aquí antes y los resultados se recogen en la Tabla 8.

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA 8

*Velocidades del ataque de Cu ( $\text{\AA}/\text{minuto}$ ) a 70-75°C (Temperatura de la estufa) (Ensayo de 24 horas)*

| Composición<br>Componentes<br>Partes en peso                          | Identidad del<br>inhibidor          | % en peso del<br>inhibidor | Velocidad de<br>ataque del Cu<br>( $\text{\AA}/\text{hora}$ ) |
|---|-------------------------------------|----------------------------|---|
| 22:32<br>TMAH al 25%-DMSO   | ninguno                             | 0                          | 220   |
| 22:16:16<br>TMAH 25%-DMSO-2-<br>(metilamino) etanol                   | 2-(metilamino)-<br>etanol           | 30                         | <10   |
| 22:16:16<br>TMAH 25%-DMSO-N,N-<br>dimetilamino) etanol-<br>amina      | N,N-dimetilamino-<br>etanolamina    | 30                         | <10   |
| 22:16:16<br>TMAH 25%-DMSO-3-<br>(dietilamino)- 1,2-<br>propanodiol    | 3-(dietilamino)-<br>1,2-propanodiol | 30                         | <10   |
| 32:15;7<br>DMSO-25%<br>TMAH-H <sub>2</sub> O                          | Ninguno                             | 0                          | 220   |
| 16:15:7:16<br>DMSO-TMAH al 25%-<br>-H <sub>2</sub> O-trietanolamina   | Trietanolamina                      | 30                         | <10   |
| 16:15:7:16<br>DMSO- TMAH al 25%-<br>-H <sub>2</sub> O-dietanolamina   | Dietanolamina                       | 30                         | <10   |
| 16:15:7:16<br>DMSO- TMAH al 25%-<br>-H <sub>2</sub> O-monoetanolamina | Monoetanolamina                     | 30                         | <10   |
| 16:15:7:16<br>DMSO- TMAH al 25%-<br>-H <sub>2</sub> O-HEP             | HEP                                 | 30                         | <10   |

|  |                 |    |     |
|--|-----------------|----|-----|
| 24:15:7:8<br>DMSO- TMAH al 25%-<br>-H <sub>2</sub> O-trietanolamina  | Trietanolamina  | 15 | <10 |
| 24:15:7:8<br>DMSO- TMAH al 25%-<br>-H <sub>2</sub> O-dietanolamina   | Dietanolamina   | 15 | <10 |
| 24:15:7:8<br>DMSO- TMAH al 25%-<br>-H <sub>2</sub> O-monoetanolamina | Monoetanolamina | 15 | <10 |
| 24:15:7:8<br>DMSO- TMAH al 25%-<br>-H <sub>2</sub> O-HEP             | HEP             | 15 | <10 |

Se llevaron a cabo ensayos de velocidades de ataque a Cu de manera similar con una formulación que contenía TMAH, DMSO y H<sub>2</sub>O, con y sin disolvente inhibidor de la corrosión, cuyos datos se presentan en la Tabla 9.

TABLA 9

*Velocidades del ataque del Cu (Å/hora) a 70-75°C (temperatura de la estufa) (Ensayo de 24 horas)*

| Identidad del inhibidor    | % en peso de inhibidor | Velocidad de ataque de Cu (Å/hora) |
|----------------------------|------------------------|------------------------------------|
| Ninguno                    | 0                      | 140                                |
| 2-amino-2-metil-1-propanol | 30                     | <10                                |
| 1-amino-2-propanol         | 30                     | <10                                |
| 2-(2-aminoetoxi)-etanol    | 30                     | <10                                |

Se llevó a cabo otra serie de estudios de la tasa de ataque de Cu con una formulación de SFL y TMAH con y sin disolvente inhibidor de la corrosión presente en la formulación. Los datos para tales ensayos se presentan en la Tabla 10.

TABLA 10

*Velocidades del ataque del Cu (Å/hora) a 70-75°C (temperatura de la estufa) (Ensayo de 24 horas)*

| Partes en peso<br>Composición<br>Componentes | Identidad del<br>inhibidor | % en peso de<br>inhibidor | Velocidad de<br>ataque de Cu<br>(Å/hora) |
|--|----------------------------|---------------------------|--|
| 10:50<br>TMAH 25%-SFL                        | Ninguno                    | 0                         | 30                                       |
| 10:40:10<br>TMAH 25%-SFL-<br>TEA             | TEA                        | 17                        | <10                                      |

El siguiente ejemplo demuestra la compatibilidad superior de las bases fuertes sin amonio de esta invención, por ejemplo TMAH, en comparación de las bases de amonio, por ejemplo, hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH), con dieléctricos sensibles de bajo- $\kappa$ , tales como óxido fluible silsesquioxano de hidrógeno (HSQ) tipo FOx-15<sup>TM</sup>. El procedimiento de ensayo es como sigue. Las muestras de lámina recubiertas con películas de dieléctrico se sumergieron en una solución acuosa de producto químico agitada con varilla magnética (velocidad de agitación de 300 rpm), seguido de enjuagados con isopropanol y agua destilada. Las muestras se secaron entonces con corriente de nitrógeno antes del análisis de IR.

Se obtuvieron espectros IR de transmitancia con un espectrómetro Nicolet 740 FTIR utilizando un detector sulfato de triglicina deuterado (DTGS). Los espectros se obtuvieron con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> y se halló la media de 32 exploraciones. El análisis de infrarrojo de transformación de Fourier proporciona FTIR) proporciona una vía de seguimiento de los cambios estructurales de dieléctricos HSQ. Las asignaciones de bandas de absorción en el infrarrojo de las películas de HSQ depositadas típicas son como sigue:

*Asignaciones de bandas de absorción en el infrarrojo de dieléctrico HSQ*

| Frecuencias de absorción (cm <sup>-1</sup> ) | Asignación de bandas     |
|--|--------------------------|
| 2.250  | Extensión Si-H           |
| 1.060-1.150                                  | Extensión Si-O-Si        |
| 830-875                                      | Vibración híbrida H-Si-O |

El contenido de enlaces Si-H en las películas de HSQ se puede determinar por medida de las áreas del pico de bandas de absorción de Si-H a 2.250 cm<sup>-1</sup>. El empleo de la absorción inherente a la lámina de silicio a 650-525 cm<sup>-1</sup> (desde enlaces de retículos de Si-Si e impurezas Si-C) como patrón interno/referencia daba por resultado análisis de IR cuantitativos con buena precisión (desviación típica relativa: 2-5%).

TABLA 11

*Compatibilidad con dieléctricos de bajo- $\kappa$  de HSQ FOx-15*

| Partes en peso<br>Componentes de la<br>composición        | % de Si-H remanente<br>después del tratamiento<br>(por medida de FTIR) | % de espesor de<br>película que queda tras<br>el tratamiento |
|---|--|--|
| 90:8:1:11; HEP-H <sub>2</sub> O-<br>NH <sub>4</sub> OH-BT | 20   | 96   |
| 90:8:2,66:0,11; HEP-H <sub>2</sub> O-<br>TMAH-BT          | 92,5   | 100  |

Espesor de la película original: 4.500 Å

La capacidad de limpieza de la composición de esta invención se ilustra en los siguientes ensayos en los cuales una estructura microelectrónica, que comprendía una lámina de la siguiente estructura, esto es fotoprotector/óxido de carbono dopado/nitruro de silicio/cobre, estando el nitruro de silicio punzonado para exponer el cobre, se sumergió en soluciones de limpieza con la temperatura y durante el tiempo indicados, se enjuagó luego con agua y se determinó entonces la limpieza por inspección con SEM. Los resultados se recogen en la Tabla 12.

TABLA 12

| Composición y condiciones del proceso | Comportamiento en la limpieza   |
|---------------------------------------|---|
| Composición F, 75°C, 40 minutos       | 100% limpio; eliminado todo el PR (el PR (fotoprotector) global y el polimérico, endurecido "vía collar/cerco") |
| Composición D, 75°C, 20 minutos       | 100% limpio; eliminado todo el PR (el PR global y el polimérico, endurecido "vía collar/cerco")                 |
| Composición B, 75°C 40 minutos        | 100% limpio; eliminado todo el PR (el PR global y el polimérico, endurecido "vía collar/cerco")                 |

El mismo ensayo de limpieza se llevó a cabo sobre un sustrato microelectrónico que comprendía una lámina de la siguiente estructura en línea: fotoprotector/nitruro de tantalio /FSG/cobre. Se ensayaron dos productos de limpieza comerciales de técnicas anteriores con propósitos comparativos. Los resultados de la limpieza se dan en la Tabla 13.

TABLA 13

| Composición y condiciones del proceso   | Comportamiento en la limpieza   | Compatibilidad con el sustrato |
|---|---|--------------------------------|
| Composición F, 75°C, 20 minutos   | 100% limpio; eliminado todo el PR (PR global y el "cerco" endurecido, polimérico)     | 100% compatible con TaN y FSG  |
| EKC-265™, 75°C, 20 minutos  | No queda limpio; eliminado el PR global, pero queda un "cerco" endurecido, polimérico |                                |
| ATMI ST-250, 30°C, 20 minutos (un agente de desprendimiento basado en fluoruro) | No queda limpio; no hay cambio alguno   |                                |

## ES 2 282 453 T3

Se llevó a cabo un ensayo de limpieza similar sobre una estructura microelectrónica que comprendía una lámina de la siguiente estructura: fotoprotector/óxido de carbono dopado/nitruro de silicio/cobre sin el nitruro de silicio punzonado para exponer el cobre. Los resultados se dan en la Tabla 14.

TABLA 14

| Composición y condiciones del proceso | Comportamiento en la limpieza   |
|---------------------------------------|---|
| Composición D, 70°C, 20 minutos       | 100% limpio, eliminado todo el PR (PR global y el "collar/cerco" polimérico endurecido) |

Se llevó a cabo un ensayo de limpieza similar sobre una estructura microelectrónica, que comprendía una lámina de la estructura siguiente: pTEOS/Coral/SIN/Coral/SIN/cobre. Los resultados se muestran en la Tabla 15.

TABLA 15

| Composición y condiciones del proceso | Comportamiento en la limpieza              | Compatibilidad con el substrato  |
|---------------------------------------|--|--|
| Composición B, 65°C, 20 minutos       | 100% limpio; eliminados todos los residuos | Compatible con metal Cu dieléctricos y capas de detención/barrera del ataque |

Con la anterior descripción de la invención, los especialistas apreciarán que se pueden hacer modificaciones a la invención sin separarse del espíritu y marco de la misma. Por lo tanto, no ha de entenderse que el marco de la invención quede limitado a los modos de realización específicos ilustrados y descritos.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de limpieza para limpiar substratos microelectrónicos, comprendiendo la citada composición de limpieza:

de aproximadamente 0,05% a aproximadamente 30% en peso de una o más bases fuertes que no producen amoníaco que contienen contra-iones no-nucleófilos cargados positivamente;

de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 99,95% en peso de uno o más compuestos disolventes inhibidores de la corrosión, teniendo cada compuesto disolvente inhibidor de la corrosión al menos dos lugares capaces de formar complejos con metales;

al menos otro co-disolvente orgánico seleccionado entre dimetilsulfóxido, sulfolano, y dimetilpiperidona en una cantidad de hasta aproximadamente 99,45% en peso; y

de aproximadamente 0 a 40% en peso de una amina o alcohol amina impedida estéricamente;

de aproximadamente 0 a 40% en peso de un ácido orgánico o inorgánico

de aproximadamente 0 a 40% en peso de otros compuestos inhibidores de la corrosión de metales;

de aproximadamente 0 a 5% en peso de un agente tensioactivo;

de aproximadamente 0 a 10% en peso de un compuesto silicato libre de ión metálico;

de aproximadamente 0 a 5% en peso de un agente quelante de metal;

de aproximadamente 0 a 10% en peso de un compuesto fluoruro; y agua.

2. Una composición de limpieza según la reivindicación 1 donde la base fuerte que no produce amoníaco es un hidróxido de tetraalquilamonio o sal del mismo.

3. Una composición de limpieza según la reivindicación 2 donde el hidróxido o sal de tetraalquilamonio es un compuesto de la fórmula

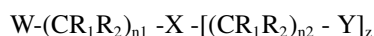


donde cada R es, independientemente, un grupo alquilo sustituido o sin sustituir; X es OH o un anión de sal; y p y q son iguales y son enteros de 1 a 3.

4. Una composición de limpieza según la reivindicación 3 donde R es un grupo alquilo de 1 a 22 átomos de carbono y X es OH.

5. Una composición de limpieza según la reivindicación 4 donde R es un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono.

6. Una composición de limpieza según cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde el compuesto disolvente inhibidor de la corrosión es un compuesto de la fórmula:



o



donde W e Y se seleccionan, cada uno independientemente, entre =O, -OR, -O-C(O)-R, -C(O), -C(O)-R, -S, -S(O)R, -SR, -S-C(O)-R, -S(O)<sub>2</sub>-R, -S(O)<sub>2</sub>, -N, -NH-R, -NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, -N-C(O)-R, -NR<sub>1</sub>-C(O)-R<sub>2</sub>, -P(O), -P(O)-OR y -P(O)-(OR)<sub>2</sub>; X se selecciona entre alquileo, cicloalquileo o cicloalquileo que contiene uno o más heteroátomos seleccionados de átomos de O, S, N y P; cada R, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan, independientemente, entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo o cicloalquilo que contiene uno o más heteroátomos seleccionados entre átomos de O, S, N y P; cada uno de n<sub>1</sub> y n<sub>2</sub> es, independientemente un entero de 0 a 6; y z es un entero de 1 a 6 cuando X es alquileo, cicloalquileo o arileno; y z es un entero de 0 a 5 cuando X es cicloalquileo que contiene uno o más heteroátomos seleccionados entre átomos de O, S, N y P o arileno que contiene uno o más heteroátomos seleccionados entre átomos de O, S, N y P; T se selecciona entre -O, -S, -N y -P; Z se selecciona entre hidrógeno, OR<sub>5</sub>, -N(R<sub>5</sub>)<sub>2</sub> y -SR<sub>5</sub>; R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son, cada uno independientemente, hidrógeno, alquilo,

## ES 2 282 453 T3

cicloalquilo o cicloalquilo que contiene uno o más heteroátomos seleccionados entre átomos de O, S, N y P y arilo o arilo que contiene uno o más heteroátomos seleccionados entre átomos de O, S, N y P, m es un entero de 0 a 6 e y es un entero de 1 a 6.

7. Una composición de limpieza según la reivindicación 6 como apéndice de la 5 donde cada uno entre R<sub>1</sub> a R<sub>5</sub> es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 3 a 14 átomos de carbono.

8. Una composición de limpieza según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 donde el disolvente inhibidor de la corrosión se selecciona entre etilen glicol, dietilen glicol, glicerina, éter dimetílico de dietilen glicol, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N,N-dimetiletanolamina, 1-(2-hidroxiethyl)-2-pirrolidinona, 4-(2-hidroxiethyl)morfolina, 2-(metilamino)etanol, 2-amino-2-metil-1-propanol, 1-amino-2-propanol, 2-(2-aminoetoxi)-etanol, N-(2-hidroxiethyl)acetamida, N-(2-hidroxiethyl)succinimida y 3-(diethylamino)-1,2-propanodiol.

9. Una composición de limpieza según la reivindicación 1 que comprende hidróxido de tetrametilamonio, trietanolamina, ácido trans-1,2-ciclohexano-diamino tetraacético, sulfolano y agua.

10. Una composición de limpieza según la reivindicación 1 que comprende hidróxido de tetrametilamonio, dimetil sulfóxido, trietanolamina y agua.

11. Una composición de limpieza según la reivindicación 1 que comprende hidróxido de tetrametilamonio, trietanolamina, etilen glicol, ácido etilen diamina tetra(ácido metlen fosfónico) y agua.

12. Un procedimiento de limpieza de un sustrato microelectrónico que tiene al menos uno entre dieléctrico poroso, dieléctrico de bajo- $\kappa$  o alto- $\kappa$  y metalización de cobre, comprendiendo el procedimiento el contacto del sustrato con una composición de limpieza durante el tiempo suficiente para limpiar el sustrato, donde la composición de limpieza comprende:

de aproximadamente 0,05% a aproximadamente 30% en peso de una o más bases fuertes que no producen amoníaco que contienen contra-iones no-nucleófilos cargados positivamente;

de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 99,95% en peso de uno o más compuestos disolventes inhibidores de la corrosión, teniendo cada compuesto disolvente inhibidor de la corrosión al menos dos lugares capaces de formar complejos con metales;

al menos otro co-disolvente orgánico seleccionado entre dimetilsulfóxido, sulfolano, y dimetilpiperidona en una cantidad de hasta aproximadamente 99,45% en peso; y

de aproximadamente 0 a 40% en peso de una amina o alcanolamina impedida estéricamente;

de aproximadamente 0 a 40% en peso de un ácido orgánico o inorgánico;

de aproximadamente 0 a 40% en peso de otros compuestos inhibidores de la corrosión de metales;

de aproximadamente 0 a 5% en peso de un agente tensioactivo;

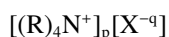
de aproximadamente 0 a 10% en peso de un compuesto silicato libre de ión metálico;

de aproximadamente 0 a 5% en peso de un agente quelante de metal;

de aproximadamente 0 a 10% en peso de un compuesto fluoruro; y agua.

13. Un procedimiento según la reivindicación 12 donde la base fuerte que no produce amoníaco es hidróxido de tetraalquilamonio o una sal del mismo.

14. Un procedimiento según la reivindicación 13 donde el hidróxido o sal de tetraalquilamonio es un compuesto de la fórmula:



donde cada R es, independientemente, un grupo alquilo sustituido o sin sustituir; X es OH o un anión de sal; y p y q son iguales y son enteros de 1 a 3.

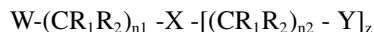
15. Un procedimiento según la reivindicación 14 donde R es un grupo alquilo que contiene 1 a 22 átomos de carbono y X es OH o carbonato.

16. Un procedimiento según la reivindicación 14 donde R es un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono.



## ES 2 282 453 T3

17. Un procedimiento según las reivindicaciones 12, 13, 14 o 16 donde el compuesto disolvente inhibidor de la corrosión es un compuesto seleccionado de las fórmulas:



o



donde W e Y se seleccionan, cada uno independientemente, entre =O, -OR, -O-C(O)-R, -C(O), -C(O)-R, -S, -S(O)-R, -SR, -S-C(O)-R, -S(O)<sub>2</sub>-R, -S(O)<sub>2</sub>, -N, -NH-R, -NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, -N-C(O)-R, -NR<sub>1</sub>-C(O)-R<sub>2</sub>, -P(O), -P(O)-OR y -P(O)-(OR)<sub>2</sub>; X se selecciona entre alquileo, cicloalquileo o cicloalquileo que contiene uno o más heteroátomos seleccionados de átomos de O, S, N y P, y arileno o arileno que contiene uno o más heteroátomos seleccionados de átomos de O, S, N y P; cada R, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan, independientemente, entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo o cicloalquilo que contiene uno o más heteroátomos seleccionados entre átomos de O, S, N y P, y arilo o arilo que tiene uno o más heteroátomos seleccionados entre átomos de O, S, N y P; cada uno de n<sub>1</sub> y n<sub>2</sub> es, independientemente un entero de 0 a 6; y z es un entero de 1 a 6 cuando X es alquileo, cicloalquileo o arileno; y z es un entero de 0 a 5 cuando X es cicloalquileo que contiene uno o más heteroátomos seleccionados entre átomos de O, S, N y P o arileno que contiene uno o más heteroátomos seleccionados entre átomos de O, S, N y P; T se selecciona entre -O, -S, -N y -P; Z se selecciona entre hidrógeno, OR<sub>5</sub>, -N(R<sub>5</sub>)<sub>2</sub> y -SR<sub>5</sub>; cada uno de R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> se seleccionan, independientemente, entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo o cicloalquilo que contiene uno o más heteroátomos seleccionados entre átomos de O, S, N y P y arilo o arilo que contiene uno o más heteroátomos seleccionados entre átomos de O, S, N y P, m es un entero de 0 a 6 e y es un entero de 1 a 6.

18. Un procedimiento según la reivindicación 17 cuando es apéndice de la reivindicación 15 donde cada R<sub>1</sub> a R<sub>5</sub> es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 3 a 14 átomos de carbono.

19. Un procedimiento según la reivindicación 12, 13, 14, 15 o 16 donde el disolvente que inhibe la corrosión se selecciona entre etilen glicol, dietilen glicol, glicerina, éter dimetilico de dietilen glicol, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N,N-dimetiletanolamina, 1-(2-hidroxietyl)-2-pirrolidinona, 4-(2-hidroxietyl)morfolina, 2-(metilamino)etanol, 2-amino-2-metil-1-propanol, 1-amino-2-propanol, 2-(2-aminoetoxi)-etanol, N-(2-hidroxietyl)-acetamida, N-(2-hidroxietyl)succinimida y 3-(dietilamino)-1,2-propanodiol.

20. Un procedimiento según la reivindicación 12 donde la composición de limpieza comprende hidróxido de tetrametilamonio, trietanolamina, ácido trans-1,2-ciclohexanodiamino tetraacético, sulfolano y agua.

21. Un procedimiento según la reivindicación 12 que comprende hidróxido de tetrametilamonio, dimetilsulfóxido, trietanolamina y agua.

22. Un procedimiento según la reivindicación 12 donde la composición de limpieza que comprende hidróxido de tetrametilamonio, trietanolamina, etilen glicol, etilendiamina tetra(ácido metilen fosfónico) y agua.