



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 335 786**

51 Int. Cl.:

**C11D 11/00** (2006.01)

**G03F 7/42** (2006.01)

**H05K 3/26** (2006.01)

**C11D 3/20** (2006.01)

**C11D 3/30** (2006.01)

**C11D 7/26** (2006.01)

**C11D 7/32** (2006.01)

**C11D 3/43** (2006.01)

**C11D 7/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05776485 .4**

96 Fecha de presentación : **23.06.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1789527**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.05.2007**

54 Título: **Composiciones de limpieza para sustratos microelectrónicos.**

30 Prioridad: **03.08.2004 US 598318 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**05.04.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**05.04.2010**

73 Titular/es: **Mallinckrodt Baker, Inc.**  
**222 Red School Lane**  
**Phillipsburg, New Jersey 08865, US**

72 Inventor/es: **Kane, Sean, M.**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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 para sustratos microelectrónicos.

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a unas composiciones de limpieza y extracción para sustratos microelectrónicos, y particularmente para la limpieza de residuos que contienen metales procedentes de componentes microelectrónicos que contienen aluminio, sin provocar una excesiva corrosión del aluminio. La invención también se refiere a la limpieza de  
10 vías que perforan las capas metálicas de los componentes microelectrónicos, tales como capas de titanio o de nitruro de titanio, mientras que es compatible con las estructuras de aluminio adyacentes, es decir, que provocan poca o ninguna corrosión metálica en los componentes microelectrónicos. La invención se refiere además a tales composiciones de limpieza, que también pueden limpiar los residuos de ceniza posteriores procedentes de otras vías y de otras tuberías metálicas, así como limpiar o extraer fotorresistores que no tienen cenizas, de sustratos microelectrónicos. Un aspecto  
15 adicional de esta invención es un procedimiento de limpieza o extracción de fotorresistores y residuos, de componentes microelectrónicos que contienen aluminio, sin provocar una excesiva corrosión del aluminio.

**Antecedentes de la invención**

20 Durante la fabricación de dispositivos microelectrónicos, para transferir imágenes de un sustrato microelectrónico se emplean fotorresistores para crear una deseada capa de circuito. Muchos de estos dispositivos microelectrónicos se metalizan con aluminio. Como promotores de adherencia y barreras de difusión también se pueden emplear metales en el sustrato microelectrónico, tales como el titanio, el nitruro de titanio, el wolframio y similares.

25 Se han propuesto muchas composiciones alcalinas de extracción y limpieza en microelectrónica para la separación de fotorresistores reticulados y endurecidos y de otros residuos de tales sustratos microelectrónicos, tales como los residuos de un ataque químico. Sin embargo, un problema con las composiciones de extracción y limpieza tales es la posibilidad de que se produzca corrosión metálica, a consecuencia del uso de tales composiciones de limpieza. Una corrosión tal da lugar a pelos, picaduras y muescas en las tuberías metálicas, debido, al menos en parte, a la reacción  
30 de los metales de los sustratos de los dispositivos con los extractores alcalinos empleados. En la patente de EE.UU. Nº 5.308.745 se describe una composición alcalina tal de extracción y limpieza en microelectrónica. Aunque se han empleado comercialmente las composiciones de extracción y limpieza de esa patente para extraer de sustratos los fotorresistores reticulados y endurecidos, se ha descubierto que los intentos para limpiar los sustratos microelectrónicos que tienen una metalización de aluminio y contienen residuos de metales procedentes de unas capas tales como capas  
35 de titanio, nitruro de titanio, wolframio y similares, con la composición de limpieza de esta patente, ha dado lugar a una importante corrosión del aluminio o a una insuficiente limpieza de los residuos metálicos. Por lo tanto, existe una limitación en el uso de las composiciones de limpieza de esa patente en la limpieza de vías que perforan las capas adyacentes de titanio, nitruro de titanio, wolframio y similares.

40 Por lo tanto, hay necesidad de composiciones de extracción y limpieza en microelectrónica que puedan separar eficazmente tales residuos metálicos, y hacer eso sin una importante corrosión del aluminio resultante de la composición de extracción y limpieza. También hay necesidad de composiciones de extracción y limpieza que, además de limpiar estos residuos metálicos, también limpien eficazmente los residuos de ceniza posteriores procedentes de otras vías y de otras tuberías metálicas, así como para la limpieza del sustrato de los residuos de fotorresistor que no tienen  
45 cenizas.

**Breve compendio de la invención**

De acuerdo con esta invención, se proporcionan unas composiciones de extracción y limpieza para limpiar su-  
50 stratos microelectrónicos, comprendiendo la composición: al menos un solvente orgánico de extracción; al menos una alcanolamina nucleófila; al menos un ácido débil que no contiene nitrógeno, en una cantidad suficiente para neutralizar de aproximadamente 3% a aproximadamente 75%, preferiblemente de aproximadamente 19% a aproximadamente 75%, en peso de la alcanolamina nucleófila, tal que la composición de extracción tenga un pH acuoso de aproximada-  
55 mente 9,6 a aproximadamente 10,9, teniendo dicho ácido débil un valor de la pK en solución acuosa de 2,0 o mayor y un peso equivalente menor que 140; al menos un compuesto para la separación de metales seleccionado del grupo consistente en dietilenglicol y dietilenglicolamina, y agua; y los métodos para limpiar sustratos microelectrónicos con estas composiciones.

La composición de extracción y limpieza de esta invención para limpiar sustratos microelectrónicos consiste en:

- 60 a) al menos un solvente orgánico de extracción, que comprende un solvente del grupo consistente en 2-pirrolidinona, 1-metil-2-pirrolidinona, 1-etil-2-pirrolidinona, 1-propil-2-pirrolidinona, 1-hidroxietil-2-pirrolidinona, 1-hidroxipropil-2-pirrolidinona, dietilenglicol monoalquil éteres de la fórmula  $\text{HO-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-R}$ , donde R es un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, dialquil sulfonas de la fórmula  $\text{R}^1\text{-S(O)(O)-R}^2$ , donde  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  son grupos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, dimetil-sulfóxido (DMSO), sulfolano, metil-sulfolano, alquil-sulfolanos, dimetilacetamida y dimetilformamida;
- 65 b) al menos una alcanolamina nucleófila;

c) al menos un ácido débil que no contiene nitrógeno, en una cantidad suficiente para neutralizar de aproximadamente 3% a aproximadamente 75%, preferiblemente de aproximadamente 19% a aproximadamente 75%, en peso de la alcanolamina nucleófila, tal que la composición de extracción tenga un pH acuoso de aproximadamente 9,6 a aproximadamente 10,9, teniendo dicho ácido débil un valor de la pK en solución acuosa de 2,0 o mayor y un peso equivalente menor que 140;

d) al menos un compuesto para la separación de metales seleccionado del grupo consistente en dietilenglicol y dietilenglicolamina;

e) agua, y

opcionalmente uno o más componentes seleccionados del grupo consistente en compuestos formadores de complejos metálicos/resistentes a la corrosión, otros inhibidores de la corrosión y tensioactivos.

El método para limpiar sustratos microelectrónicos según esta invención comprende un método para limpiar sustratos microelectrónicos sin producir una corrosión metálica sustancial, conteniendo el sustrato al menos uno de un material polímero fotorresistor, residuos de ataque químico y residuos metálicos, comprendiendo el procedimiento poner el sustrato en contacto con una composición de limpieza durante un tiempo suficiente para limpiar el sustrato, en el que la composición de limpieza consiste en:

a) al menos un solvente orgánico de extracción, que comprende un solvente del grupo que consiste en 2-pirrolidinona, 1-metil-2-pirrolidinona, 1-etil-2-pirrolidinona, 1-propil-2-pirrolidinona, 1-hidroxietil-2-pirrolidinona, 1-hidroxipropil-2-pirrolidinona, dietilenglicol monoalquil-éteres de la fórmula  $\text{HO-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-R}$ , donde R es un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, dialquil-sulfonas de la fórmula  $\text{R}^1\text{-S(O)(O)-R}^2$ , donde  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  son grupos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, dimetil-sulfóxido (DMSO), sulfolano, metil-sulfolano, alquil-sulfolanos, dimetilacetamida y dimetilformamida;

b) al menos una alcanolamina nucleófila;

c) al menos un ácido débil que no contiene nitrógeno, en una cantidad suficiente para neutralizar de aproximadamente 3% a aproximadamente 75%, preferiblemente de aproximadamente 19% a aproximadamente 75%, en peso de la alcanolamina nucleófila, tal que la composición de extracción tenga un pH acuoso de aproximadamente 9,6 a aproximadamente 10,9, teniendo dicho ácido débil un valor de la pK en solución acuosa de 2,0 o mayor y un peso equivalente menor que 140;

d) al menos un compuesto para la separación de metales seleccionado del grupo consistente en dietilenglicol y dietilenglicolamina;

e) agua, y

opcionalmente uno o más componentes seleccionados del grupo consistente en compuestos formadores de complejos metálicos/resistentes a la corrosión, otros inhibidores de la corrosión y tensioactivos. El método de limpieza de sustratos microelectrónicos de acuerdo con esta invención es particularmente útil para limpiar sustratos que comprenden sustratos metalizados con aluminio que tienen unas vías y que contienen residuos metálicos de al menos una de unas capas de titanio y/o de nitruro de titanio.

### Descripción detallada de la invención y realizaciones preferidas

Esta invención proporciona unas composiciones de extracción y limpieza para limpiar sustratos microelectrónicos, comprendiendo la composición: al menos un solvente orgánico de extracción; al menos una alcanolamina nucleófila; al menos un ácido débil que no contiene nitrógeno, en una cantidad suficiente para neutralizar de aproximadamente 3% a aproximadamente 75%, preferiblemente de aproximadamente 19% a aproximadamente 75%, en peso de la alcanolamina nucleófila, tal que la composición de extracción tenga un pH acuoso de aproximadamente 9,6 a aproximadamente 10,9, teniendo dicho ácido débil un valor de la pK en solución acuosa de 2,0 o mayor y un peso equivalente menor que 140; al menos un compuesto para la separación de metales seleccionado del grupo consistente en dietilenglicol y dietilenglicolamina, y agua; y los métodos para limpiar sustratos microelectrónicos con estas composiciones.

La composición de extracción y limpieza de esta invención para limpiar sustratos microelectrónicos, consiste en:

a) al menos un solvente orgánico de extracción, que comprende un solvente del grupo consistente en 2-pirrolidinona, 1-metil-2-pirrolidinona, 1-etil-2-pirrolidinona, 1-propil-2-pirrolidinona, 1-hidroxietil-2-pirrolidinona, 1-hidroxipropil-2-pirrolidinona, dietilenglicol monoalquil éteres de la fórmula  $\text{HO-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-R}$ , donde R es un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, dialquil sulfonas de la fórmula  $\text{R}^1\text{-S(O)(O)-R}^2$ , donde  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  son grupos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, dimetil-sulfóxido (DMSO), sulfolano, metil-sulfolano, alquil-sulfolanos, dimetilacetamida y dimetilformamida;

b) al menos una alcanolamina nucleófila;

c) al menos un ácido débil que no contiene nitrógeno, en una cantidad suficiente para neutralizar de aproximadamente 3% a aproximadamente 75%, preferiblemente de aproximadamente 19% a aproximadamente 75%, en peso de la alcanolamina nucleófila, tal que la composición de extracción tenga un pH acuoso de aproximadamente 9,6 a aproximadamente 10,9, teniendo dicho ácido débil un valor de la pK en solución acuosa de 2,0 o mayor y un peso equivalente menor que 140;

d) al menos un compuesto para la separación de metales seleccionado del grupo consistente en dietilenglicol y dietilenglicolamina;

e) agua, y

opcionalmente uno o más componentes seleccionados del grupo consistente en compuestos formadores de complejos metálicos/resistentes a la corrosión, otros inhibidores de la corrosión y tensioactivos.

Generalmente, el al menos un solvente orgánico de extracción esta presente en la composición en una cantidad de aproximadamente 20 a aproximadamente 80% en peso, preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 30 a aproximadamente 75% en peso, y más preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 40 a aproximadamente 60% en peso. Preferiblemente el solvente es N-metilpirrolidina.

Generalmente, el al menos un componente de una alcanolamina nucleófila de las composiciones de la invención está presente en las composiciones en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 50% en peso, preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 45% en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 30% en peso. Entre los componentes de la alcanolamina que se pueden usar, se pueden mencionar monoetanolamina, 1-amino-2-propanol, 2-(2-aminoetoxi)etanol, 2-aminoetanol y 2-(2-aminoetilamino)etanol. Más importante que el valor real de la pK de la alcanolamina es su nucleofilidad que debería ser alta. Lo más preferiblemente, la alcanolamina nucleófila es monoetanolamina o 1-amino-2-propanol.

Generalmente, el componente de ácido débil que no contiene nitrógeno de la composición de esta invención está presente en la composición en una cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 8% en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 6% en peso. Los ácidos débiles que no contienen nitrógeno que se pueden emplear en esta invención incluyen ácidos orgánicos, tales como los ácidos carboxílicos o los fenoles, así como sales de ácidos inorgánicos tales como el ácido carbónico o el fluorhídrico. Por ácidos débiles se indica ácidos que tienen una fuerza, expresada como el valor "pK" de la constante de disociación en solución acuosa, de al menos 2,0 o mayor, preferiblemente 2,5 o mayor. Son particularmente útiles los ácidos débiles de  $pK > 2,0$  y que preferiblemente tienen un peso equivalente menor que aproximadamente 140. Como ejemplos de tales ácidos débiles que no contienen nitrógeno útiles en esta invención se pueden mencionar, por ejemplo, ácidos carboxílicos, tales como el ácido acético, el ácido ftálico, el ácido fenoxiacético y similares; ácidos orgánicos, tales como el ácido 2-mercaptobenzoico, el 2-mercaptoetanol y similares; fenoles que tienen generalmente una pK en el intervalo de 9 a 10, tal como el fenol, catecol, 1,3,5-trihidroxibenceno, pirogalol, resorcinol, 4-terc-butilcatecol y similares; y ácidos inorgánicos, tales como el ácido carbónico, el ácido fluorhídrico y similares. La cantidad de ácido débil empleada en las composiciones de extracción de esta invención es la cantidad necesaria para neutralizar de aproximadamente 3% a aproximadamente 75%, preferiblemente de aproximadamente 19% a aproximadamente 75%, en peso de la alcanolamina presente en la composición de extracción, dando lugar de ese modo un pH de enjuague acuoso para dichas composiciones extractoras de aproximadamente 9,6 a aproximadamente 10,9. Lo más preferiblemente el ácido débil es catecol.

El al menos un componente para la separación de metales es el dietilenglicol o la dietilenglicolamina, o sus mezclas. Generalmente, este componente está presente en la composición en una cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 40% en peso, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 20% en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 15% en peso. Preferiblemente este componente es dietilenglicol.

Las composiciones de limpieza y extracción de esta invención son composiciones acuosas alcalinas, y el agua está generalmente presente en una cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50% en peso, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 35% en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 20% en peso.

Las composiciones de esta invención también pueden contener, opcionalmente, uno o más componentes seleccionados del grupo consistente en compuestos formadores de complejos metálicos/resistentes a la corrosión, otros inhibidores de la corrosión y tensioactivos.

No se requieren agentes quelantes o formadores de complejos metálicos/inhibidores de la corrosión orgánicos o inorgánicos, pero opcionalmente se pueden incluir en las composiciones de esta invención, pero ofrecen beneficios sustanciales, tales como por ejemplo la mejora de la estabilidad del producto, cuando se incorporan en las composiciones acuosas de limpieza de esta invención. Los ejemplos de agentes quelantes o formadores de complejos incluyen,

## ES 2 335 786 T3

pero no se limitan a ellos, el ácido trans-1,2-ciclohexanodiamino tetraacético (CyDTA), ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), estannatos, pirofosfatos, derivados del ácido alquiliden-difosfónico (por ejemplo, etano-1-hidroxi-1,1-difosfonato), fosfonatos que contienen restos funcionales etilendiamino, dietilentriamino o trietilentetramino [por ejemplo, ácido etilendiamino tetra(metilen-fosfónico) (EDTMP), ácido dietilentriamino penta(metilen-fosfónico), ácido trietilentetramino penta(metilen-fosfónico)]. El agente quelante está presente en la composición en una cantidad de 0 a aproximadamente 5% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2% en peso, basado en el peso de la composición.

Las composiciones acuosas de limpieza de esta invención también pueden contener, opcionalmente, otros inhibidores de la corrosión y componentes no corrosivos similares empleados en las composiciones limpiadoras en microelectrónica. Los compuestos pueden incluir resorcinol, ácido gálico, propil-galato, pirogalol, hidroquinona, benzotriazol y derivados del benzotriazol, y ácidos carboxílicos polifuncionales, tales como el ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido sacárico, ácido glicérico, ácido oxálico, ácido ftálico, ácido maleico, ácido mandélico, ácido malónico, ácido láctico y ácido salicílico. Estos otros inhibidores de la corrosión pueden estar presentes en cualquier cantidad adecuada, generalmente en una cantidad de aproximadamente 0 a aproximadamente 5% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3% en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2% en peso.

Las composiciones de la presente invención también pueden contener, opcionalmente, cualquier tensioactivo catiónico o aniónico, anfótero soluble en agua, adecuado. La adición de un tensioactivo reduce la tensión superficial de la formulación y mejora la humectación de la superficie a limpiar y, por lo tanto, mejora la acción de limpieza de la composición. El tensioactivo también se puede añadir para reducir las tasas de corrosión del aluminio, si además se desea una inhibición de la corrosión del aluminio. Los tensioactivos anfóteros útiles en las composiciones de la presente invención incluyen betaínas y sulfobetainas, tales como las alquil-betaínas, amidoalquil-betaínas, alquil-sulfobetainas y amidoalquil-sulfobetainas; derivados del ácido aminocarboxílico, tales como los anfoglucínatos, anfopropionatos, anfodiglicínatos y anfodipropionatos; iminoácidos, tales como los iminoácidos de alcóxialquilo o alcóxiarilo; óxidos de amina, tales como los óxidos de alquilamina y los óxidos de alquilamido-alquilamina; sulfonatos de fluoroalquilo y alquil-anfóteros fluorados; y sus mezclas. Preferiblemente, los tensioactivos anfóteros son cocoamidopropil-betaína, cocoamidopropil-dimetil-betaína, cocoamidopropil-hidroxi-sultaina, capriloanfodipropionato, cocoamidodipropionato, cocoanfopropionato, cocoanfodihidroxitilpropionato, ácido isodeciloxipropilimino-dipropiónico, laurilimino-dipropionato, óxido de cocoamidopropilamina y óxido de cocoamina y alquil-anfóteros fluorados. Los tensioactivos iniónicos útiles en las composiciones de la presente invención incluyen dioles acetilénicos, dioles acetilénicos etoxilados, alquil-alcóxilatos fluorados, alquil-ésteres fluorados, polioxietilen-alcanoles fluorados, ésteres de ácidos alifáticos de alcoholes polihidroxílicos, polioxietilen-monoalquil-éteres, polioxietilen-dioles, tensioactivos del tipo siloxano, y alquilen-glicol-monoalquil-éteres. Preferiblemente, los tensioactivos iniónicos son dioles acetilénicos o dioles acetilénicos etoxilados. Los tensioactivos aniónicos útiles en las composiciones de la presente invención incluyen carboxilatos, N-acilsarcosinatos, sulfonatos, sulfatos, y mono y diésteres del ácido ortofosfórico, tal como el fosfato de decilo. Preferiblemente, los tensioactivos aniónicos son tensioactivos que no tienen metales. Los tensioactivos catiónicos útiles en las composiciones de la presente invención incluyen amino-etoxilatos, sales de dialquildimetilamonio, sales de alquilmorfolino, sales de alquilmorfolino, sales de alquilmorfolino, sales de alquilmorfolino y sales de alquilpiridinio. Preferiblemente, los tensioactivos catiónicos son tensioactivos que no tienen halógenos. Los ejemplos de tensioactivos especialmente adecuados incluyen, pero no se limitan a ellos, 3,5-dimetil-1-hexin-3-ol (Surfynol-61), 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol etoxilado (Surfynol-465), politetrafluoroetileno-cetoxipropil-betaína (Zonyl FSK), Zonyl FSH, Triton X-100, es decir octilfenoxipolietoxietanol, y similares. Generalmente, el tensioactivo está presente en una cantidad de 0 a aproximadamente 5% en peso, preferiblemente 0,001 a aproximadamente 3 en peso, basado en el peso de la composición.

Los ejemplos de composiciones de limpieza de esta invención incluyen, pero no se limitan a ellas, las composiciones expuestas en las siguientes Tablas 1, 2, 3 y 4. En las Tablas 1, 2, 3 y 4, así como en las siguientes Tablas 5 a 9, las abreviaturas empleadas son las siguientes:

NMP = N-metilpirrolidinona

DMSO = dimetil-sulfóxido

DMAC = dimetilacetamida

DMF = dimetilformamida

DEG = dietilenglicol

DEGA = dietilenglicolamina

CAT = catecol

MEA = monoetanolamina

AMP = 1-amino-2-propanol

# ES 2 335 786 T3

TABLA 1

*Composiciones/Partes en peso*

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

TABLA 2

*Composiciones/Partes en peso*

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

# ES 2 335 786 T3

TABLA 3

*Composiciones/Partes en peso*

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

TABLA 4

*Composiciones/Partes en peso*

Componentes	16
NMP	
DMSO	46
DMAC	
MEA	23
AMP	
DEG	11
DEGA	
CAT	5
AGUA	15

Mediante los ejemplos de limpieza 1 a 11 siguientes se demuestra el destacado rendimiento de las propiedades de limpieza y no corrosión de las composiciones de esta invención, comparadas con composiciones similares con otros compuestos polihidroxílicos en lugar de DEG y DEGA. Se prepararon varias composiciones de limpieza mezclando 26 g de NMP, 20 g de monoetanolamina, 1 g de catecol, 4 g de agua desionizada y 8 g de un compuesto de limpieza a partir de las siguientes sustancias: dietilenglicol (DEG), dietilenglicolamina (DEGA), trietilenglicol, tetraetilenglicol, etilenglicol, propilenglicol, N-metiletanolamina, 2-(2-aminoetilamino)etanol, 2-buten-1,4-diol y 2-(2-metoxietoxi)etanol. Unas muestras de discos modelados con tecnología de Al con estructuras de vías "perforadas" (vías de ataque químico a través del Si y el TiN en una capa de Al) se pusieron en estas soluciones, calentadas a 85°C durante 20 minutos, después de lo cual se separaron, se enjuagaron en agua desionizada durante dos minutos y se secaron mediante soplado con nitrógeno seco. Para comparación, los mismos discos se limpiaron en una composición de extracción disponible comercialmente de la patente de EE.UU. 5.308.745 (que contenía NMP, sulfolano, MEA, catecol y agua desionizada). Luego se evaluaron los discos limpios para la separación de residuos de ceniza (0 = no hay separación, a 10 = separación del 100%) y la corrosión del aluminio (0 = no hay corrosión, a 10 = hay corrosión), como se observa a continuación en la Tabla 5.

TABLA 5

<b>Ejemplo Nº</b>	<b>Compuesto de limpieza</b>	<b>Corrosión del aluminio</b>	<b>Separación de residuos de ceniza</b>
1	dietilenglicol	0	10
2	dietilenglicolamina	1	8
3	tetraetilenglicol	0	5
4	2-buteno-1,4-diol	0	5
5	etilenglicol	0	4
6	propilenglicol	0	4
7	N,N-dimetiletanolamina	1	4
8	2-(2-aminoetilamino)etanol	2	2
9	2-(2-metoxietoxi)etanol	0	2
10	trietilenglicol	0	1
11	Producto comercial de la patente de EE.UU. 5.308.745	0	1

Solamente el DEG y la DEGA proporcionaron tanto una separación de los residuos como una inhibición de la corrosión del aluminio excelentes. En los siguientes ejemplos 12 a 29 se ejemplifica la utilidad de las composiciones de limpieza de esta invención bajo una diversidad de condiciones de limpieza, de tiempo y de temperatura, y con diversas formulaciones.

#### Ejemplos 12 a 16

Se prepararon varias composiciones de limpieza mezclando 1-metil-2-pirrolidinona (NMP), monoetanolamina (MEA), dietilenglicolamina (DEGA) catecol (CAT) y agua desionizada, en las cantidades mostradas más adelante. El mismo tipo de muestras de discos modelados con tecnología de Al con estructuras de vías "perforadas" que el empleado en los ejemplos 1 a 11 se puso en estas soluciones, calentadas a 85°C durante 20 minutos, después de lo cual se separaron, se enjuagaron en agua desionizada durante dos minutos y se secaron mediante soplado con nitrógeno seco. Luego se evaluaron los discos limpios para la separación de residuos de ceniza (0 = no hay separación, a 10 = separación del 100%) y la corrosión del aluminio (0 = no hay corrosión, a 10 = hay corrosión), como se observa en la Tabla 6.

TABLA 6

<b>Ejemplo Nº</b>	<b>NMP</b>	<b>MEA</b>	<b>DEGA</b>	<b>Catecol</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>Corrosión del aluminio</b>	<b>Separación de residuos de ceniza</b>
12	26	10	2	1	4	0	10
13	26	10	8	5	4	0	8
14	26	20	2	5	4	0	10
15	26	20	8	5	10	2	10
16	26	15	5	3	7	1	10



## Ejemplos 17 a 22

Se prepararon varias composiciones de limpieza mezclando 26 g de NMP, 15 g de monoetanolamina (MEA), 5 g bien de dietilenglicolamina (DEGA) o bien de dietilenglicol (DEG), 3 g de catecol (CAT) y 7 g de agua desionizada. El mismo tipo de muestras de discos modelados con tecnología de Al con estructuras de vías “perforadas” que el empleado en los ejemplos previos se puso en estas soluciones, calentadas a las temperaturas indicadas más adelante durante 20 minutos, después de lo cual se separaron, se enjuagaron en agua desionizada durante dos minutos y se secaron mediante soplado con nitrógeno seco. Luego se evaluaron los discos limpios para la separación de residuos de ceniza (0 = no hay separación, a 10 = separación del 100%) y la corrosión del aluminio (0 = no hay corrosión, a 10 = hay corrosión), como se observa en la Tabla 7.

TABLA 7

Ejemplo Nº	Contenido de la solución	Temperatura (°C)	Corrosión del aluminio	Separación de residuos de ceniza
17	DEGA	65	0	3
18	DEGA	75	0	6
19	DEGA	85	1	9
20	DEG	65	0	6
21	DEG	75	0	8
22	DEG	85	0	10

## Ejemplos 23 a 25

Se prepararon varias composiciones de limpieza mezclando 1-metil-2-pirrolidinona (NMP), monoetanolamina (MEA), dietilenglicol (DEG), catecol (CAT) y agua desionizada en las cantidades mostradas más adelante. El mismo tipo de muestras de discos modelados con tecnología de Al con estructuras de vías “perforadas” que el empleado en los ejemplos previos se puso en estas soluciones, calentadas a 65°C durante 20 minutos, después de lo cual se separaron, se enjuagaron en agua desionizada durante dos minutos y se secaron mediante soplado con nitrógeno seco. Luego se evaluaron los discos limpios para la separación de residuos de ceniza (0 = no hay separación, a 10 = separación de se observa en la Tabla 8.

TABLA 8

Ejemplo Nº	NMP	MEA	DEG	Catecol	H <sub>2</sub> O	Corrosión del aluminio	Separación de residuos de ceniza
23	46	21	13	7	13	0	10
24	46	25	9	7	13	2	10
25	54	21	9	3	13	1	10

## Ejemplos 26 a 29

Se prepararon varias composiciones de limpieza mezclando 46 g de un solvente seleccionado de los siguientes: 1-metil-2-pirrolidinona (NMP), N,N-dimetilacetamida (DMAC), o dimetil-sulfóxido (DMSO), 23 g de monoetanolamina (MEA) o 1-amino-2-propanol (AMP); 11 g de dietilenglicol (DEG); 5 g de catecol (CAT); y 15 g de agua desionizada. El mismo tipo de muestras de discos modelados con tecnología de Al con estructuras de vías “perforadas” que el empleado en los ejemplos previos se puso en estas soluciones, calentadas a 65°C durante 20 minutos, después de lo cual se separaron, se enjuagaron en agua desionizada durante dos minutos y se secaron mediante so-

## ES 2 335 786 T3

plado con nitrógeno seco. Luego se evaluaron los discos limpios para la separación de residuos de ceniza (0 = no hay separación, a 10 = separación del 100%) y la corrosión del aluminio (0 = no hay corrosión, a 10 = hay corrosión), como se observa en la Tabla 9.

TABLA 9

<b>Ejemplo Nº</b>						<b>Corrosión del aluminio</b>	<b>Separación de residuos de ceniza</b>
26	NMP	MEA	DEG	Catecol	H <sub>2</sub> O	0	10
27	NMP	AMP	DEG	Catecol	H <sub>2</sub> O	0	8
28	DMAC	MEA	DEG	Catecol	H <sub>2</sub> O	2	10
29	DMSO	MEA	DEG	Catecol	H <sub>2</sub> O	1	9

# REIVINDICACIONES

1. Una composición de extracción y limpieza para limpiar sustratos microelectrónicos, consistiendo la composición en:

a) al menos un solvente orgánico de extracción, que comprende un solvente del grupo consistente en 2-pirrolidinona, 1-metil-2-pirrolidinona, 1-etil-2-pirrolidinona, 1-propil-2-pirrolidinona, 1-hidroxi-2-pirrolidinona, 1-hidroxipropil-2-pirrolidinona, dietilenglicol monoalquil éteres de la fórmula  $\text{HO-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-R}$ , donde R es un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, dialquil sulfonas de la fórmula  $\text{R}^1\text{-S(O)(O)-R}^2$ , donde  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  son grupos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, dimetil-sulfóxido (DMSO), sulfolano, metil-sulfolano, alquil-sulfolanos, dimetilacetamida y dimetilformamida;

b) al menos una alcanolamina nucleófila;

c) al menos un ácido débil que no contiene nitrógeno, en una cantidad suficiente para neutralizar de aproximadamente 3% a aproximadamente 75% en peso de la alcanolamina nucleófila, tal que la composición de extracción tenga un pH acuoso de aproximadamente 9,6 a aproximadamente 10,9, teniendo dicho ácido débil un valor de la pK en solución acuosa de 2,0 o mayor y un peso equivalente menor que 140;

d) al menos un compuesto para la separación de metales seleccionado del grupo consistente en dietilenglicol y dietilenglicolamina;

e) agua, y

opcionalmente uno o más componentes seleccionados del grupo consistente en compuestos formadores de complejos metálicos/resistentes a la corrosión, otros inhibidores de la corrosión y tensioactivos.

2. Una composición según la reivindicación 1, en la que el al menos un solvente orgánico de extracción comprende un solvente seleccionado del grupo consistente en N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, y dimetil-sulfóxido.

3. Una composición según la reivindicación 1, en la que la alcanolamina se selecciona del grupo consistente en monoetanolamina y 1-amino-2-propanol.

4. Una composición según la reivindicación 3, en la que el al menos un ácido débil comprende catecol.

5. Una composición según la reivindicación 4, en la que el al menos un solvente orgánico de extracción comprende N-metilpirrolidona, la alcanolamina comprende monoetanolamina y el al menos un compuesto para la separación de metales comprende dietilenglicol.

6. Una composición según la reivindicación 1, que comprende adicionalmente uno o más componentes seleccionados del grupo consistente en compuestos formadores de complejos metálicos/resistentes a la corrosión, otros inhibidores de la corrosión y tensioactivos.

7. Una composición según la reivindicación 5, que adicionalmente comprende uno o más componentes seleccionados del grupo consistente en compuestos formadores de complejos metálicos/resistentes a la corrosión, otros inhibidores de la corrosión y tensioactivos.

8. Una composición según la reivindicación 1, que comprende de aproximadamente 20 a aproximadamente 80% en peso del al menos un solvente de extracción, de aproximadamente 1 a aproximadamente 50% en peso de la al menos una amina nucleófila, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 40% en peso del al menos un compuesto para la separación de metales, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10% en peso del al menos un ácido débil, y de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50% en peso de agua.

9. Una composición según la reivindicación 5, que comprende de aproximadamente 20 a aproximadamente 80% en peso de N-metilpirrolidona, de aproximadamente 1 a aproximadamente 50% en peso de monoetanolamina, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 40% en peso de dietilenglicol, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10% en peso de catecol, y de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50% en peso de agua.

10. Una composición según la reivindicación 1, que comprende de aproximadamente 40 a aproximadamente 60% en peso del al menos un solvente orgánico de extracción, de aproximadamente 20 a aproximadamente 30% en peso de la al menos una amina nucleófila, de aproximadamente 5 a aproximadamente 15% en peso del al menos un compuesto para la separación de metales, de aproximadamente 2 a aproximadamente 6% en peso del al menos un ácido débil, y de aproximadamente 5 a aproximadamente 20% en peso de agua.

11. Una composición según la reivindicación 5, que comprende de aproximadamente 40 a aproximadamente 60% en peso de N-metilpirrolidona, de aproximadamente 20 a aproximadamente 30% en peso de monoetanolamina, de

## ES 2 335 786 T3

aproximadamente 5 a aproximadamente 15% en peso de dietilenglicol, de aproximadamente 2 a aproximadamente 6% en peso de catecol, y de aproximadamente 5 a aproximadamente 20% en peso de agua.

12. Una composición según la reivindicación 11, que comprende aproximadamente 46% en peso de N-metilpirrolidona, aproximadamente 23% en peso de monoetanolamina, aproximadamente 11% en peso de dietilenglicol, aproximadamente 5% en peso de catecol, y aproximadamente 15% en peso de agua.

13. Un método para limpiar sustratos microelectrónicos sin producir una corrosión metálica sustancial, conteniendo el sustrato al menos uno de un material polímero fotorresistor, residuos de ataque químico y residuos metálicos, comprendiendo el procedimiento poner el sustrato en contacto con una composición de limpieza durante un tiempo suficiente para limpiar el sustrato, en el que la composición de limpieza consiste en:

a) al menos un solvente orgánico de extracción, que comprende un solvente del grupo consistente en 2-pirrolidinona, 1-metil-2-pirrolidinona, 1-etil-2-pirrolidinona, 1-propil-2-pirrolidinona, 1-hidroxietil-2-pirrolidinona, 1-hidroxipropil-2-pirrolidinona, dietilenglicol monoalquil éteres de la fórmula  $\text{HO-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-R}$ , donde R es un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, dialquil sulfonas de la fórmula  $\text{R}^1\text{-S(O)(O)-R}^2$ , donde  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  son grupos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, dimetil-sulfóxido (DMSO), sulfolano, metil-sulfolano, alquil-sulfolanos, dimetilacetamida y dimetilformamida;

b) al menos una alcanolamina nucleófila;

c) al menos un ácido débil que no contiene nitrógeno, en una cantidad suficiente para neutralizar de aproximadamente 3% a aproximadamente 75% en peso de la alcanolamina nucleófila, tal que la composición de extracción tenga un pH acuoso de aproximadamente 9,6 a aproximadamente 10,9, teniendo dicho ácido débil un valor de la pK en solución acuosa de 2,0 o mayor y un peso equivalente menor que 140;

d) al menos un compuesto para la separación de metales seleccionado del grupo consistente en dietilenglicol y dietilenglicolamina;

e) agua, y

opcionalmente uno o más componentes seleccionados del grupo consistente en compuestos formadores de complejos metálicos/resistentes a la corrosión, otros inhibidores de la corrosión y tensioactivos.

14. Un método según la reivindicación 13, en el que el al menos un solvente orgánico de extracción comprende un solvente seleccionado del grupo consistente en N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, y dimetil-sulfóxido.

15. Un método según la reivindicación 13, en el que la alcanolamina se selecciona del grupo consistente en monoetanolamina y 1-amino-2-propanol.

16. Un método según la reivindicación 15, en el que el al menos un ácido débil comprende catecol.

17. Un método según la reivindicación 16, en el que el al menos un solvente orgánico de extracción comprende N-metilpirrolidona, la alcanolamina comprende monoetanolamina, y el al menos un compuesto para la separación de metales comprende dietilenglicol.

18. Un método según la reivindicación 13, que comprende adicionalmente uno o más componentes seleccionados del grupo consistente en compuestos formadores de complejos metálicos/resistentes a la corrosión, otros inhibidores de la corrosión y tensioactivos.

19. Un método según la reivindicación 17, que comprende adicionalmente uno o más componentes seleccionados del grupo consistente en compuestos formadores de complejos metálicos/resistentes a la corrosión, otros inhibidores de la corrosión y tensioactivos.

20. Un método según la reivindicación 13, que comprende de aproximadamente 20 a aproximadamente 80% en peso del al menos un solvente orgánico de extracción, de aproximadamente 1 a aproximadamente 50% en peso de la al menos una amina nucleófila, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 40% en peso del al menos un compuesto para la separación de metales, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10% en peso del al menos un ácido débil, y de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50% en peso de agua.

21. Un método según la reivindicación 17, que comprende de aproximadamente 20 a aproximadamente 80% en peso de N-metilpirrolidona, de aproximadamente 1 a aproximadamente 50% en peso de monoetanolamina, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 40% en peso de dietilenglicol, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10% en peso de catecol, y de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50% en peso de agua.

22. Un método según la reivindicación 13, que comprende de aproximadamente 40 a aproximadamente 60% en peso del al menos un solvente orgánico de extracción, de aproximadamente 20 a aproximadamente 30% en peso de la

## ES 2 335 786 T3

al menos una amina nucleófila, de aproximadamente 5 a aproximadamente 15% en peso del al menos un compuesto para la separación de metales, de aproximadamente 2 a aproximadamente 6% en peso del al menos un ácido débil, y de aproximadamente 5 a aproximadamente 20% en peso de agua.

5        23. Un método según la reivindicación 17, que comprende de aproximadamente 40 a aproximadamente 60% en peso de N-metilpirrolidona, de aproximadamente 20 a aproximadamente 30% en peso de monoetanolamina, de aproximadamente 5 a aproximadamente 15% en peso de dietilenglicol, de aproximadamente 2 a aproximadamente 6% en peso de catecol, y de aproximadamente 5 a aproximadamente 20% en peso de agua.

10       24. Un método según la reivindicación 23, que comprende aproximadamente 46% en peso de N-metilpirrolidona, aproximadamente 23% en peso de monoetanolamina, aproximadamente 11% en peso de dietilenglicol, aproximadamente 5% en peso de catecol, y aproximadamente 15% en peso de agua.

15       25. Un método según la reivindicación 13, en el que el sustrato comprende un sustrato metalizado con aluminio que tiene unas vías y que contiene un residuo metálico.

26. Un método según la reivindicación 29, en el que el residuo metálico es de al menos una capa seleccionada del grupo consistente en capas de titanio y de nitruro de titanio.

20       27. Un método según la reivindicación 17, en el que el sustrato comprende un sustrato metalizado con aluminio que tiene unas vías y que contiene un residuo metálico.

25       28. Un método según la reivindicación 27, en el que el residuo metálico es de al menos una capa seleccionada del grupo consistente en capas de titanio y de nitruro de titanio.

30

35

40

45

50

55

60

65