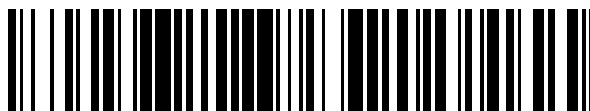


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 692**

51 Int. Cl.:
C11D 11/00 (2006.01) **C11D 7/06** (2006.01)
H05K 3/26 (2006.01) **C11D 3/39** (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01) **C11D 3/395** (2006.01)
H01L 21/306 (2006.01)
C11D 3/04 (2006.01)
C11D 3/08 (2006.01)
C11D 3/16 (2006.01)
C11D 7/14 (2006.01)
C11D 7/22 (2006.01)
C11D 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08849368 .9**
- 96 Fecha de presentación: **12.11.2008**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2215203**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.08.2010**

54 Título: **Composición de silsesquioxano poliédrico con potencial zeta negativo elevado y método para la limpieza húmeda de semiconductores sin daños**

30 Prioridad:
13.11.2007 US 987706 P

73 Titular/es:
SACHEM, INC.
821 EAST WOODWARD
AUSTIN, TX 78704, US

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.08.2012

72 Inventor/es:
HAO, Jianjun

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.08.2012

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 386 692 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de silsesquioxano poliédrico con potencial zeta negativo elevado y método para la limpieza húmeda de semiconductores sin daños

Referencia cruzada a la solicitud relacionada

- 5 La presente solicitud se refiere a la solicitud provisoria de los Estados Unidos con el número 60/987.706, presentada el 13 de noviembre de 2007, cuyos contenidos completos se incorporan en la presente por referencia, como si se lo hubiera reproducido enteramente en el presente documento y reivindica el beneficio de prioridad de la misma.

Campo técnico

- 10 La presente invención se refiere a composiciones que incluyen un silsesquioxano poliédrico de sal de onio y a métodos para el uso de las composiciones en la limpieza húmeda de sustratos semiconductores, y más específicamente, al uso de una sal de onio de silsesquioxano poliédrico, hidrosoluble, libre de iones metálicos, en una solución con un pH elevado, para limpiar sustratos semiconductores, lo cual es de especial utilidad para eliminar partículas nanoscópicas de dichos sustratos.

Antecedentes

- 15 Durante la fabricación de semiconductores, se aplican muchos procedimientos que pueden derivar en la formación de partículas muy finas, a escala nanométrica ("nanopartículas"). Estas pequeñísimas nanopartículas pueden ser muy difíciles de eliminar con efectividad, debido a su reducido tamaño y a las fuerzas de adhesión superficiales relativamente altas que están presentes. Las composiciones de limpieza de semiconductores conocidas, tales como amoníaco-peróxido-agua —la cual se conoce como SC-1, "*standard clean 1*"— por lo general, son incapaces de
20 eliminar las nanopartículas o bien, son incapaces de hacerlo sin dañar las superficies de los semiconductores y las estructuras adyacentes a las partículas.

- El documento de patente de los Estados Unidos con el número US 2007/135322 A1 se refiere a composiciones de limpieza que pueden contener agua, una base libre de iones metálicos (por ejemplo, hidróxido de tetraalquilamonio), un agente oxidante (por ejemplo, peróxido de hidrógeno) y un tensioactivo del tipo adición de óxido de etileno, para
25 eliminar partículas con un tamaño a partir de los 0,06 micrones (60 nm) inclusive. El documento de patente con el número WO 99/60448A se refiere a composiciones de limpieza que pueden contener agua, una base libre de iones metálicos (por ejemplo, hidróxido de tetraalquilamonio), un agente oxidante (por ejemplo, peróxido de hidrógeno, ozono) y una sal de silicato libre de iones metálicos, hidrosoluble (por ejemplo, silicato de tetrametilamonio), para eliminar partículas de 0,1 a 10 micrones (100-10.000 nm).

- 30 La necesidad de eliminar efectivamente las nanopartículas de las superficies de los semiconductores se ha tornado más imperiosa, a medida que las dimensiones de los dispositivos han ido reduciéndose. La dificultad para eliminar las nanopartículas también se ha dificultado más debido a lo reducido del tamaño de las mismas y a que cada vez son menos aceptables los daños ocasionados en las superficies de los semiconductores y en las estructuras, conforme se siguen reduciendo las dimensiones de los aparatos. Es importante lograr ambos objetivos: el de
35 eliminar las nanopartículas y el de evitar los daños causados a las superficies de los semiconductores y a las estructuras del área que se está limpiando. Por lo tanto, existe una necesidad permanente de obtener composiciones y métodos mejorados, para eliminar las nanopartículas de los dispositivos semiconductores con eficacia y sin ocasionar daños.

Sumario

- 40 La presente invención provee una solución para el problema y respuestas a la permanente necesidad de hallar composiciones y métodos mejorados, con el fin de eliminar de forma eficaz e inocua las nanopartículas de los dispositivos semiconductores.

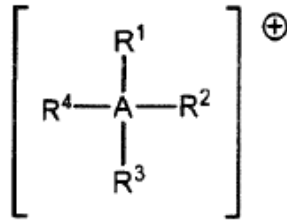
En una realización, la presente invención se refiere a una composición para eliminar materiales en partículas de los sustratos de circuitos integrados, que incluye:

- 45 (a) una o más bases libres de iones metálicos;
(b) una sal hidrosoluble, libre de iones metálicos, de un silsesquioxano poliédrico;
(c) un agente oxidante y
(d) agua libre de iones metálicos.

- 50 En otra realización, la presente invención se refiere, asimismo, a una composición para eliminar materiales en partículas de los sustratos de circuitos integrados, que incluye:

- (a) una o más bases libres de iones metálicos;

(b) una sal de onio, hidrosoluble, libre de iones metálicos, de un silsesquioxano poliédrico, en la cual el onio tiene la fórmula general:



5 En la cual, cada R^1 , R^2 , R^3 y R^4 es independientemente H, un grupo alquilo, alcoxi o alcohol C_1 - C_{18} , y $A = N$ o P ;

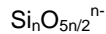
(c) un agente oxidante y

(d) agua libre de iones metálicos.

En otra realización, la presente invención se refiere, asimismo, a una composición para eliminar materiales en partículas de los sustratos de circuitos integrados, que incluye:

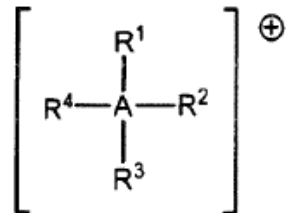
10 (a) una o más bases libres de iones metálicos;

(b) una sal de onio, hidrosoluble, libre de iones metálicos, de un silsesquioxano poliédrico que tiene la fórmula general



En la cual n se ubica en el intervalo variable entre aproximadamente 6 y alrededor de 20 y

15 En la cual el onio tiene la fórmula general:



En la cual, cada R^1 , R^2 , R^3 y R^4 es independientemente H, un grupo alquilo, alcoxi o alcohol C_1 - C_{18} , y $A = N$ o P ;

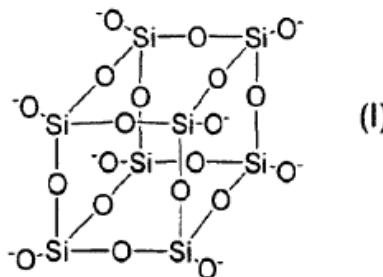
(c) un agente oxidante y

20 (d) agua libre de iones metálicos.

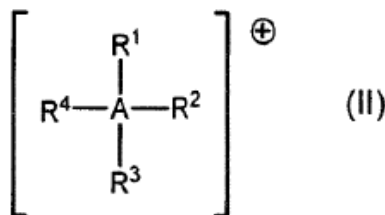
En otra realización, la presente invención se refiere, asimismo, a una composición para eliminar materiales en partículas de los sustratos de circuitos integrados, que incluye:

(a) una o más bases libres de iones metálicos;

25 (b) una sal de onio, hidrosoluble, libre de iones metálicos, de un silsesquioxano poliédrico, en la cual el silsesquioxano poliédrico tiene la fórmula $Si_8O_{20}^{8-}$ y la estructura (I):



en la cual el onio tiene la fórmula general (II):



En la cual, en (II), R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , cada uno de ellos, es independientemente H, un grupo alquilo, alcoxi o alcanol C_1 - C_{18} , y $A = N$ o P ;

- 5 (c) un agente oxidante que comprende peróxido de hidrógeno y
(d) agua libre de iones metálicos.

En una realización, la composición es aquella que se obtiene al combinar, a una temperatura variable entre aproximadamente 50 °C y alrededor de 85 °C, ingredientes que incluyen:

- (a) una o más bases libres de iones metálicos;
10 (b) una sal de onio, hidrosoluble, libre de iones metálicos, de un silsesquioxano poliédrico;
(c) un agente oxidante y
(d) agua libre de iones metálicos. En esta realización, estos ingredientes se combinan para preparar una
composición destinada a usar tal como se describe en la presente, pese a que cuando se los combina, los
ingredientes pueden haber interactuado de manera tal que las especies resultantes hayan cambiado en cierta
15 medida, como resultado de la combinación.

En una realización, el silsesquioxano poliédrico, hidrosoluble, libre de iones metálicos y/o la sal de onio, hidrosoluble,
libre de iones metálicos, de un silsesquioxano poliédrico se han preparado haciendo reaccionar entre sí un hidróxido
de onio cuaternario y dióxido de silicio, en una relación estequiométrica sustancialmente de 1:1, a una temperatura
elevada, incluida en el intervalo de entre aproximadamente 55 °C y alrededor de 85 °C. El producto de la reacción
20 del hidróxido de onio cuaternario y el dióxido de silicio en una relación estequiométrica sustancialmente de 1:1 a la
temperatura elevada es el silsesquioxano poliédrico, hidrosoluble, libre de iones metálicos y/o la sal de onio,
hidrosoluble, libre de iones metálicos, de un silsesquioxano poliédrico usados en la composición de la presente
invención y, en una realización, si la reacción no se lleva a cabo con una relación estequiométrica sustancialmente
de 1:1 a la temperatura elevada, no se obtienen el silsesquioxano poliédrico, hidrosoluble, libre de iones metálicos
25 y/o la sal de onio hidrosoluble, libre de iones metálicos de un silsesquioxano poliédrico usados en la composición de
la presente invención. Es decir, en una realización, el producto obtenido por esta reacción a esta relación y la
temperatura no es la misma que la de los silicatos de amonio cuaternario de la técnica anterior.

De este modo, en las realizaciones que anteceden, la presente invención ofrece una composición novedosa y eficaz,
de utilidad para limpiar un circuito integrado y las superficies de los semiconductores, y en particular, para eliminar
30 las nanopartículas de dichas superficies.

En realizaciones adicionales, la presente invención se refiere particularmente a procedimientos para limpiar
superficies de circuitos integrados durante el proceso FEOL (*front-end-of-line*, formación de transistores
directamente en el silicio), en el cual las composiciones de acuerdo con la invención, según se ha descrito
anteriormente, se emplean para esta limpieza, de modo que las superficies puedan limpiarse eficazmente, sin
35 ataque químico a uno o más materiales dieléctricos, materiales conductores y semiconductores que contengan silicio
o metales. Tal como se reconocerá, por supuesto, las composiciones y procedimientos pueden emplearse
favorablemente en otros procedimientos y/o en puntos distintos del FEOL en los procedimientos de fabricación de
semiconductores. En los procedimientos de acuerdo con la invención, las composiciones antes mencionadas se
aplican a la superficie y posteriormente, la superficie se enjuaga con agua sin metal, lo cual da como resultado una
40 limpieza y remoción efectivas de las partículas —que incluyen las nanopartículas— evitando al mismo tiempo
cualquier cantidad sustancial de ataque químico a las superficies que se están limpiando, es decir, evitando un
grado de ataque químico que sea perjudicial para el producto. La presente invención aborda de esta manera las
necesidades existentes en la técnica de hallar composiciones eficaces para limpiar y eliminar partículas, que sean
capaces de ofrecer la limpieza buscada, pero no al mismo tiempo que generen un grado sustancial de ataque
45 químico a las superficies que se estén limpiando.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es un gráfico que ilustra el incremento sinérgico en el potencial zeta negativo observado, para una realización de una composición de acuerdo con la presente invención.

La figura 2 es una descripción esquemática de la reducción en el espesor de la capa Stern y del aumento del potencial zeta negativo observados, para una realización de una composición de acuerdo con la presente invención.

- 5 La figura 3 es una descripción esquemática de una partícula de polvo hipotética que se adhiere a la superficie de un dispositivo semiconductor y que se elimina de él, para una realización de una composición de acuerdo con la presente invención.

La figura 4 es un gráfico que ilustra el índice de ataque químico observado para el silicio y el dióxido de silicio, para las realizaciones de las composiciones de acuerdo con la presente invención.

- 10 La figura 5 es un gráfico que ilustra el potencial zeta para el nitruro de silicio observado para las realizaciones de las composiciones de acuerdo con la presente invención.

Las figuras 6-9 ilustran la influencia del tamaño del catión sobre el potencial zeta, en condiciones diferentes de pH y con diferentes tamaños de aniones para partículas que consisten en tres materiales diferentes.

- 15 Las figuras 10-13 ilustran la influencia del tamaño del anión sobre el potencial zeta en condiciones diferentes de pH y con tamaños de cationes diferentes, para partículas que consisten en tres materiales diferentes.

Las figuras 14-17 ilustran la influencia de la concentración sobre el potencial zeta en condiciones diferentes de pH y con tamaños diferentes de aniones y cationes para partículas que consisten en tres materiales diferentes.

La figura 18 es un gráfico de barras que ilustra la influencia del pH sobre el potencial zeta en condiciones diferentes de pH y con cationes diferentes para partículas que consisten en tres materiales diferentes.

- 20 La figura 19 es un gráfico de barras que compara la tasa de ataque químico sobre el polisilicio y el dióxido de silicio entre las composiciones de acuerdo con las realizaciones de la presente invención y las formulaciones de otras sales usadas para eliminar las partículas de las superficies formadas con polisilicio o dióxido de silicio.

- 25 La figura 20 es un gráfico que ilustra la eficiencia en la eliminación de las partículas (*PRE, particle removal efficiency*) normalizada, frente al potencial zeta con composiciones de acuerdo con realizaciones de la presente invención y otras formulaciones de sales usadas para eliminar partículas de las superficies formadas con dióxido de silicio.

- 30 La figura 21 es un gráfico que ilustra el potencial zeta para composiciones que contienen una especie de silicato y iones amonio en agua, en comparación con la concentración de amoníaco normalizada, por un lado, para composiciones preparadas con una sal de tetrametilamonio de un silsesquioxano poliédrico usado en la composición de la presente invención, en comparación, por otro lado, con un silicato de tetrametilamonio comercialmente disponible.

La figura 22 es un gráfico del potencial zeta, frente a la concentración de una sal de un silsesquioxano poliédrico de acuerdo con una realización de la presente invención.

- 35 La figura 23 es un gráfico del potencial zeta frente al contenido de peróxido de hidrógeno para varias composiciones de acuerdo con las realizaciones de la presente invención y para varias composiciones que no están de acuerdo con la presente invención.

- 40 Debe apreciarse que tanto las etapas de los procedimientos como las estructuras que se describen a continuación constituyen un flujo del procedimiento completo para la fabricación de los dispositivos semiconductores o circuitos integrados. La presente invención puede llevarse a la práctica de forma conjunta con metodologías de fabricación actualmente empleadas en la técnica, y solamente aquellas etapas de los procedimientos que comúnmente se llevan a la práctica están incluidas en la medida de lo necesario para comprender la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

- 45 En respuesta a la necesidad que ha surgido en los últimos tiempos y también a los requerimientos de larga data por lograr composiciones mejoradas de limpieza y eliminación de partículas, el presente inventor ha desarrollado composiciones de silsesquioxano poliédrico con un alto potencial zeta negativo, para utilizar en la limpieza húmeda de semiconductores. La presente invención aborda los siguientes problemas: (1) proveer nanopartículas eficientes y eficiencia de limpieza, manteniendo a la vez las superficies de dióxido de silicio y silicio libres de daños y (2) proveer el potencial zeta necesario para lograr una alta eficiencia en la eliminación de las partículas (*PRE*), particularmente con respecto a la eliminación de nanopartículas.

- 50 La presente invención emplea una sal de onio de silsesquioxano poliédrico tal como está preparada, en una solución fuertemente ácida, en combinación con un agente oxidante, para una formulación destinada a la limpieza húmeda de semiconductores. El presente inventor descubrió un efecto sinérgico entre la sal de silsesquioxano poliédrico y

una base, que puede mejorar el potencial zeta sobre la superficie de la partícula y la superficie del semiconductor, lo cual deriva en una alta eficiencia de eliminación de las partículas (PRE). Dado que la sal de silsesquioxano poliédrico tiene una estructura química similar a muchas superficies de los semiconductores (por ejemplo, dióxido de silicio, silicio etc.), la formulación de la presente invención, con la sal de silsesquioxano poliédrico, no daña la superficie del semiconductor o bien minimiza cualquier daño, alcanzando niveles de daños adecuados para usar con la próxima generación de dimensiones de dispositivos ULSI [*Ultra Large Scale Integration*, integración en altísima escala], es decir, dimensiones en el intervalo nanométrico. La composición de la presente invención provee la limpieza de semiconductores a escala nanométrica, sin causar daños. La composición de la presente invención tiene ventajas respecto de las formulaciones para la limpieza de semiconductores actualmente disponibles en los siguientes aspectos: (1) limpian sin dañar y (2) eliminan las nanopartículas eficazmente.

En una realización, la presente invención se refiere a una composición para eliminar materiales en partículas de los sustratos de circuitos integrados, que incluye:

- (a) una o más bases libres de iones metálicos;
- (b) una sal de onio, hidrosoluble, libre de iones metálicos, de un silsesquioxano poliédrico;
- (c) un agente oxidante y
- (d) agua libre de iones metálicos.

En una realización, la composición de la presente invención incluye un silicato poliédrico oligomérico, que en la presente se denominará anión de silsesquioxano poliédrico, con la fórmula general $\text{Si}_n\text{O}_{5n/2}^{n-}$. En una realización, n tiene un valor comprendido en el intervalo de entre aproximadamente 6 y alrededor de 20. En una realización, el anión de silsesquioxano poliédrico incluye estructuras que tienen la fórmula $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$, en la cual n = 8. En muchas realizaciones, la sal de onio de silsesquioxano poliédrico incluye estructuras que tienen la fórmula $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$, en la cual n básicamente tiene un valor de 8, es decir, en una cantidad principal de la composición, n = 8, pero donde una está presente una mezcla de otros aniones de silsesquioxano poliédrico también, lo cual incluye n = 6, 10, 12, 14, 16 y/o 18.

Además de la sal de onio de un silsesquioxano poliédrico, la composición incluye, asimismo, una base. En una realización, la base es hidróxido de amonio y/o un hidróxido de amonio cuaternario, tales como, en una realización, hidróxido de tetrametilamonio. En la presente se describen bases adecuadas.

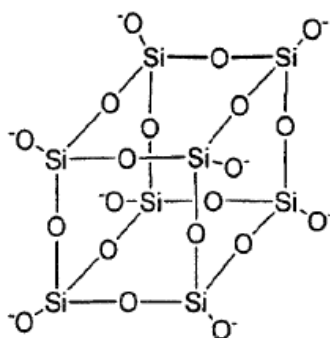
Además de la sal de onio de un silsesquioxano poliédrico y la base, la composición incluye, asimismo, un oxidante. En una realización, el oxidante es peróxido de hidrógeno u otros agentes oxidantes libres de metales, tales como hipoclorito de amonio, hipoclorito de tetrametilamonio, hipoclorito de tetraetilamonio, etc.).

En otras realizaciones, la composición de la presente invención puede incluir, además, tensioactivos, agentes quelantes y disolventes orgánicos.

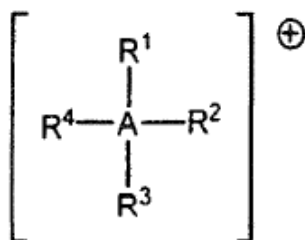
En una realización, la composición de la presente invención incluye agua destilada u otra agua de alta pureza, agua sustancial o completamente sin metal.

En la mayoría de las realizaciones, la composición es básicamente acuosa, pero puede incluir una porción significativa de un disolvente orgánico hidrosoluble o miscible con agua. En ciertas realizaciones, el contenido del disolvente orgánico puede superar el contenido de agua, en las composiciones de acuerdo con la presente invención.

En una realización, el anión de silsesquioxano poliédrico tiene la fórmula $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$, y tiene una fórmula estructural que se considera la siguiente:



Los contraiones adecuados para el onio antes citado incluyen, cualquier catión no metálico. En una realización, el catión no metálico es un onio. En una realización, los contraiones no metálicos son amonio, amonio cuaternario o fosfonio cuaternario. En una realización, el onio tiene la fórmula general:



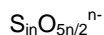
5 en la cual, cada R^1 , R^2 , R^3 y R^4 es independientemente H, un grupo alquilo, alcoxi o alcohol C_1 - C_{18} , y $A = N$ o P .

De esta manera, en una realización, la presente invención se refiere a una composición para eliminar materiales en partículas de los sustratos de circuitos integrados, que incluye:

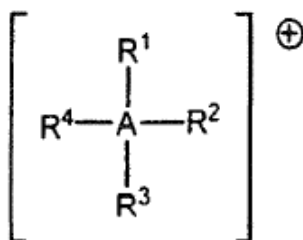
- (a) una o más bases libres de iones metálicos;
- 10 (b) una sal de onio, hidrosoluble, libre de iones metálicos, de un silsesquioxano poliédrico, en la cual el onio tiene la fórmula general:
en la cual, cada R^1 , R^2 , R^3 y R^4 es independientemente H, un grupo alquilo, alcoxi o alcohol C_1 - C_{18} , y $A = N$ o P ;
- (c) un agente oxidante y
- (d) agua libre de iones metálicos.

15 En otra realización, la presente invención se refiere a una composición para eliminar materiales en partículas de los sustratos de circuitos integrados, que incluye:

- (a) una o más bases libres de iones metálicos;
- (b) una sal de onio, hidrosoluble, libre de iones metálicos, de un silsesquioxano poliédrico, que tiene la fórmula general:



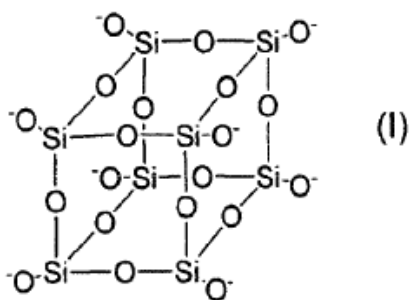
20 en la cual n se ubica en el intervalo de entre aproximadamente 6 y alrededor de 20 y
en la cual el onio tiene la fórmula general:



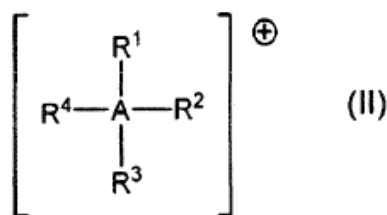
- en la cual, cada R^1 , R^2 , R^3 y R^4 es independientemente H, un grupo alquilo, alcoxi o alcohol C_1 - C_{18} , y $A = N$ o P ;
- (c) un agente oxidante y
- 25 (d) agua libre de iones metálicos.

En otra realización, la presente invención se refiere a una composición para eliminar materiales en partículas de los sustratos de circuitos integrados, que comprende:

- (a) una o más bases libres de iones metálicos;
- 30 (b) una sal de onio, hidrosoluble, libre de iones metálicos, de un silsesquioxano poliédrico, en la cual el anión de silsesquioxano poliédrico tiene la fórmula $Si_8O_{20}^{8-}$, y la estructura (I):



en la cual el onio tiene la fórmula general (II):

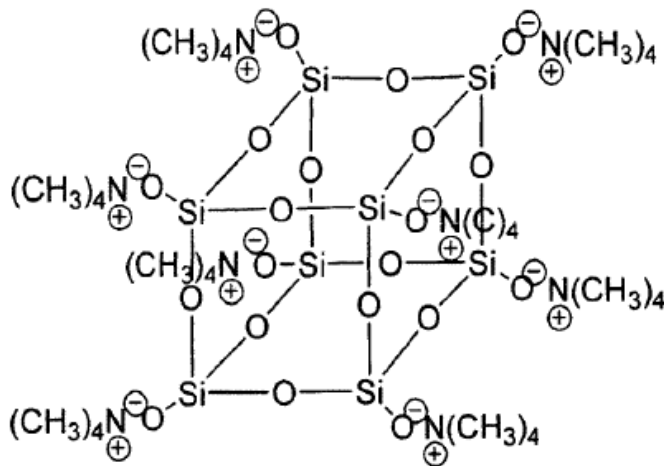


5 En la cual, en (II), cada R^1 , R^2 , R^3 y R^4 es independientemente H, un grupo alquilo, alcoxi o alcohol C_1 - C_{18} , y $A = N$ o P ,

(c) un agente oxidante que comprende peróxido de hidrógeno y

(d) agua libre de iones metálicos.

En una realización, el silsesquioxano poliédrico es $Si_8O_{20}^{8-}$, el onio es tetrametilamonio, y la sal de onio del silsesquioxano poliédrico tiene la estructura que se indica a continuación:



10 En la cual la carga negativa de cada uno de los ocho átomos de oxígeno apicales se equilibra por la carga positiva de uno de los iones de tetrametilamonio. Cabe destacar que en esta estructura, y en todas las otras estructuras, se pueden asociar diversos números de moléculas de agua con los compuestos y los iones mostrados. Por cuestiones de claridad, dichas moléculas de agua no se muestran, aunque los expertos en la técnica comprenderían fácilmente, que por lo general están presentes.

15 Las composiciones de acuerdo con la presente invención tienen un pH de 8 o superior. En una realización, la composición tiene un pH variable en el intervalo de entre 8 y alrededor de 14; en otra realización, la composición tiene un pH en el intervalo de entre aproximadamente 10 y alrededor de 12, y en otra realización, la composición tiene un pH en el intervalo de entre aproximadamente 11 y alrededor de 13, y en otra realización, el pH se ubica en el intervalo de entre aproximadamente 10 y alrededor de 13.

20 En una realización, la composición comprende entre aproximadamente 0,1 % en peso y alrededor de 10 % en peso de la sal de silsesquioxano poliédrico. En una realización, la composición comprende entre aproximadamente 0,25 % en peso y alrededor de 5 % en peso de la sal de silsesquioxano poliédrico. En una realización, la composición

comprende entre aproximadamente 0,5 % en peso y alrededor de 1,5 % en peso de la sal del silsesquioxano poliédrico. En una realización, la composición comprende entre aproximadamente 0,6 % en peso y alrededor de 0,85 % en peso de la sal de silsesquioxano poliédrico. En una realización, la composición comprende entre aproximadamente 0,69 % en peso y alrededor de 0,83 % en peso de la sal de silsesquioxano poliédrico, y en una realización, aproximadamente 0,78 % en peso de la sal de silsesquioxano poliédrico.

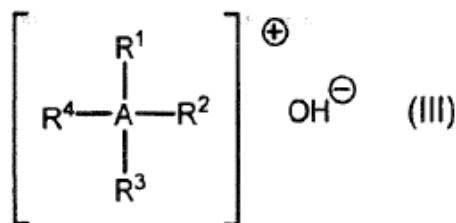
En algunos de los ejemplos brindados en este documento, las concentraciones de los ingredientes de la composición, y de la composición que se emplea en el proceso, ambos de acuerdo con la presente invención, se expresan en términos de "C". La "C" es una concentración que se define con relación a la concentración de los ingredientes de la composición de limpieza estándar, SC-1. El valor de "C" para cada ingrediente es diferente. Para estos fines, las concentraciones "C" para cada uno de los ingredientes presentes en la SC-1 se obtienen con respecto a una composición SC-1 preparada al combinar 1,0 g de 29 % en peso de una solución de hidróxido de amonio; 1,5 g de 30 % en peso de una solución de peróxido de hidrógeno y 50 g de agua. A esta formulación de SC-1, puede agregársele el contenido apropiado de la sal de onio de un silsesquioxano poliédrico para obtener la composición básica de la presente invención. Dependiendo de lo anteriormente expuesto, para usar en este documento, se obtienen los valores de "C" para cada uno de los ingredientes. De esta manera, tal como se utiliza en la presente, el valor de "C" para el hidróxido de amonio es del 0,56 % en peso; el valor de "C" para el peróxido de hidrógeno es del 0,86 % en peso; el valor de "C" para el silsesquioxano poliédrico de tetrametilamonio es de 4,64 % en peso. De esta manera, por ejemplo, en una realización, la concentración del silsesquioxano poliédrico de tetrametilamonio es de aproximadamente 0,17C, y esto corresponde a un contenido de 0,78 % en peso del silsesquioxano poliédrico de tetrametilamonio. Para los componentes químicos distintos de los silsesquioxanos poliédricos y los componentes estándar de SC-1, el valor de "C" se puede calcular de la siguiente manera:

$$C_{\text{componente}} = 0,032616 \times \text{peso molecular (MW, molecular weight) del componente.}$$

En una realización, el agente oxidante es o comprende peróxido de hidrógeno. En otras realizaciones, el agente oxidante es o comprende una sal de hipoclorito no metálica, como por ejemplo, hipoclorito de amonio o un hipoclorito de amonio cuaternario o fosfonio cuaternario, tales como, hipoclorito de tetrametilamonio. En una realización, el agente oxidante es o comprende uno o más peryodato de fosfonio o amonio cuaternario, tales como peryodato de tetrametilamonio u ozono. Los oxidantes de fosfonio o amonio cuaternario antes mencionados pueden comprender cualquiera de los grupos alquilo o alcoxi que se definen en la presente para cualquiera de los otros compuestos de fosfonio o amonio cuaternario. También pueden emplearse combinaciones de cualquiera de los agentes oxidantes antes mencionados ventajosamente.

En una realización, la composición comprende entre aproximadamente 0,01 % en peso y alrededor de 10 % en peso del agente oxidante. En una realización, la composición comprende entre aproximadamente 0,05 % en peso y alrededor de 5 % en peso del agente oxidante. En una realización, la composición comprende entre aproximadamente 0,2 % en peso y alrededor de 2 % en peso del agente oxidante. En una realización, la composición comprende entre aproximadamente 0,1 % en peso y alrededor de 1 % en peso del agente oxidante. El agente oxidante puede agregarse como una solución, como por ejemplo el peróxido de hidrógeno comercial, que se encuentra disponible como 30 % en peso de H₂O₂, y es posible usar cantidades adecuadas de dichas preparaciones comerciales para alcanzar las concentraciones deseadas.

En una realización, la base libre de iones metálicos comprende amoníaco, hidróxido de amonio, un hidróxido de onio o cualquier combinación de dos o más de los mismos. En una realización, el hidróxido de onio tiene la fórmula general (III):



En la cual en (III), cada R¹, R², R³ y R⁴ es independientemente H, un grupo alquilo, alcoxi o alcohol, que incluye C₁-C₁₈, y A = N o P. En una realización, A = N y cada R¹, R², R³ y R⁴ son alquilo, y la base es un hidróxido de tetraalquilamonio. En una realización, A = P y cada R¹, R², R³ y R⁴ es alquilo, y la base es un hidróxido de tetraalquifosfonio. En una realización, cada alquilo es metilo, y en una realización, cada alquilo es etilo.

Las bases que están libres de iones metálicos y son adecuadas para usar en la presente invención incluyen una cualquiera o más de las siguientes. En una realización, según se indicó anteriormente, las bases son hidróxidos de amonio cuaternario, tales como hidróxidos de tetraalquilamonio (lo cual incluye grupos alquilo que contienen hidroxilo y alcoxi, generalmente de 1 a 4, pero de tanto como 18, átomos de carbono en el grupo alquilo o alcoxi) o los correspondientes compuestos de tetraalquifosfonio. En una realización, las bases comprenden uno o más de los

siguientes: hidróxido de tetrametilamonio e hidróxido de trimetil-2-hidroxiethylamonio (colina). Los ejemplos de otros hidróxidos de amonio cuaternario utilizables incluyen: hidróxido de trimetil-3-hidroxiethylamonio, hidróxido de trimetil-3-hidroxiethylamonio, hidróxido de trimetil-4-hidroxiethylamonio, hidróxido de trietil-2-hidroxiethyl amonio, hidróxido de tripropil-2-hidroxiethylamonio, hidróxido de tributil-2-hidroxiethylamonio, hidróxido de dimetiletil-2-hidroxiethylamonio, hidróxido de dimetildil(2-hidroxiethyl)amonio, hidróxido de monometiltri(2-hidroxiethyl)amonio, hidróxido de tetraethylamonio, hidróxido de tetrapropilamonio, hidróxido de tetrabutylamonio, hidróxido de monometil-triethylamonio, hidróxido de monometil-triethylamonio, hidróxido de monometil-tributylamonio, hidróxido de monoethyltrimethylamonio, hidróxido de monoethyltributylamonio, hidróxido de dimetildietylamonio, hidróxido de dimetildibutylamonio y similares y sus mezclas. Como se indicó anteriormente, en una realización, la base comprende un compuesto de fosfonio que corresponde a cualquiera de los compuestos de amonio precedentes, y en una realización, la base puede comprender una mezcla de cualquiera de los compuestos de amonio antes mencionados con cualquiera de los compuestos de fosfonio antes mencionados.

En otras realizaciones, la base puede incluir un o más de los siguientes: hidróxido de amonio, aminas orgánicas, particularmente alcanolaminas, tales como 2-aminoetanol, 1-amino-2-propanol, 1-amino-3-propanol, 2-(2-aminoetoxi)etanol, 2-(2-aminoethylamino)etanol, 2-(2-aminoethylamino)ethylamina y similares, y otras bases orgánicas fuertes, tales como guanidina, 1,3-pentandiamina, 4-aminometil-1,8-octandiamina, aminoethylpiperazina, 4-(3-aminopropil)morfolino, 1,2-diaminociclohexano, tris(2-aminoethyl)amina, 2-metil-1,5-pentandiamina y hidroxilamina. Según se indicó anteriormente, en una realización, la base comprende un compuesto de fosfonio correspondiente a cualquiera de los compuestos de amonio antes citados.

No deben usarse soluciones alcalinas que contengan iones metálicos, tales como sodio o potasio, debido a la contaminación residual con metal que podría producirse, la cual es perjudicial para los sustratos tales como materiales semiconductores.

En una realización, la base está presente a una concentración comprendida en el rango de entre aproximadamente 0,01 % en peso y alrededor de 25 % en peso, sobre la base del hidróxido de tetramethylamonio. En una realización, la base está presente a una concentración comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 0,1 % en peso y alrededor de 10 % en peso, sobre la base del hidróxido de tetramethylamonio. En una realización, la base está presente en una concentración comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 1 % en peso y alrededor de 5 % en peso, basándose en el hidróxido de tetramethylamonio. En una realización, la base se añade como un hidróxido de fosfonio o amonio cuaternario, a una concentración suficiente como para mantener el pH de la composición en el rango variable entre pH 10 y pH 13.

En una realización, la base está presente a una concentración comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 0,01 % en peso y alrededor de 10 % en peso, sobre la base del amoniaco. En una realización, la base está presente a una concentración comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 0,1 % en peso y alrededor de 7 % en peso, sobre la base del amoniaco. En una realización, la base está presente a una concentración comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 1 % en peso y alrededor de 5 % en peso, basándose en el amoniaco. En una realización, la base se añade como hidróxido de amonio o fosfonio a una concentración suficiente como para mantener el pH de la composición en el rango variable entre pH 10 y pH 13.

En una realización, se usa una mezcla de uno cualquiera o más de los componentes alcalinos adicionales, particularmente hidróxido de amonio, con los hidróxidos de tetraalkylamonio antes mencionados. En una realización, la base libre de iones metálicos es una mezcla de hidróxido de amonio, es decir, amoniaco disuelto en agua) e hidróxido de tetramethylamonio. En una realización, la composición comprende, además, un agente quelante de metal. Los agentes quelantes de metal se describen a continuación.

En una realización, la composición comprende, además, un tensioactivo. Los tensioactivos adecuados se describen a continuación.

En una realización, la composición comprende, además, un disolvente orgánico miscible en agua. Los disolventes orgánicos adecuados se describen a continuación.

EL POTENCIAL ZETA

El potencial zeta es el potencial eléctrico que existe en el plano de corte de una partícula, que está a una cierta y corta distancia de la superficie.

Las partículas, tales como las partículas (incluidas las nanopartículas) formadas durante el ataque químico y otras etapas en el procesamiento de los semiconductores, al someterse a una solución de limpieza o de enjuague, pueden considerarse partículas coloidales, dispersas en la solución de limpieza o enjuague. Las partículas coloidales dispersas en una solución tienen una carga eléctrica, debido a sus características iónicas y a los atributos dipolares. Cada partícula coloidal dispersa en una solución está rodeada por iones con la carga contraria, llamados la capa fija o de Stern. Fuera de la capa Stern, hay diversas composiciones de iones de polaridades opuestas, que forman un área similar a una nube. Esta área se denomina la capa difusa, y toda el área es eléctricamente neutra.

De esta manera, se forma una capa eléctrica doble sobre la superficie del sustrato, en la región de la interfaz partícula-líquido. Puede considerarse que esta capa doble consiste en dos partes: la región interna de la capa Stern, que incluye iones unidos con relativa fuerza a la superficie del sustrato, y la capa externa o difusa o región en la cual la distribución de iones se determina por un desequilibrio de las fuerzas electrostáticas y movimiento térmico aleatorio. El potencial en esta región difusa y externa, por lo tanto, declina con la distancia desde la superficie, hasta que a una cierta distancia queda en cero.

El potencial zeta es una función de la carga superficial de una partícula, cualquier capa absorbida en la interfaz y la naturaleza y composición del medio circundante en el cual está suspendida la partícula. El potencial zeta puede calcularse con la siguiente fórmula de Smoluchowski:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{\epsilon} \times U \times 300 \times 300 \times 1000$$

ζ = Potencial zeta (mV)
 η = Viscosidad de la solución
 ϵ = Constante dieléctrica
 $U = \frac{v}{V/L}$: Movilidad electroforética
 v = Velocidad de la partícula (cm/s)
 V = Voltaje
 L = La distancia del electrón

La mayoría de los materiales, al ser sumergidos en agua, denotan el potencial zeta. La mayoría de las partículas tienen una carga superficial negativa.

En general, diferentes fuerzas dominan en la eliminación de las partículas, dependiendo del tamaño de la partícula. Con referencia a la eliminación de las partículas desde una superficie dada, la fuerza de adhesión debe superarse mediante una combinación de la fuerza zeta y fuerza de arrastre del flujo, es decir, la fuerza física aplicada a la partícula por el movimiento de la solución contra la superficie. Cuando el tamaño de la partícula es de aproximadamente 100 nm o mayor, la fuerza de arrastre del flujo es dominante en la eliminación de partículas desde una superficie dada. Cuando el tamaño de la partícula es de aproximadamente 30 nm o menor, la fuerza zeta es dominante en la eliminación de partículas de una superficie dada. En caso de que el tamaño de la partícula sea de entre aproximadamente 30 nm y aproximadamente 100 nm, tanto la fuerza zeta como la fuerza de arrastre de flujo son importantes y ambas pueden estar presentes. En general, cuanto mayor sea el potencial zeta —es decir, cuanto mayor sea el valor negativo del potencial zeta— mayor será la fuerza zeta y mejor la eliminación de las partículas. Lo más conveniente es alcanzar el valor más elevado posible del potencial; es decir, los mayores valores negativos del potencial zeta son los más deseables.

Como los tamaños de las dimensiones en la industria de los semiconductores siguen reduciéndose, el tamaño de las partículas que quedan en las superficies de los semiconductores también se torna más crítico. Es decir, para dimensiones reducidas, las partículas más pequeñas pueden presentar un problema, en tanto que en las grandes dimensiones, las mismas partículas pueden no presentar este inconveniente. Así, por ejemplo, mientras que en el año 2005, en el nivel de dimensión crítica de 100 nm —el límite de tamaño para las partículas— era de 50 nm en el FEOL (*front end of line*) y de 100 nm en el BEOL (*back end of line*, etapa de la fabricación en la que se interconectan los circuitos), en 2008, en el nivel de dimensión crítica de 70 nm —el límite de tamaño para las partículas— era de 35 nm en el FEOL y de 70 nm en el BEOL. Para 2014, en el nivel de dimensión crítica de 35 nm —el límite de tamaño para las partículas— será de 18 nm en el FEOL y de 36 nm en el BEOL. De este modo, cobra cada vez más importancia el poder eliminar de forma eficiente las partículas minúsculas. La presente invención provee composiciones y procedimientos que pueden eliminar efectivamente dichas partículas pequeñas.

El presente inventor ha descubierto que, a las concentraciones relativas apropiadas, puede lograrse un efecto sinérgico en el potencial zeta para la eliminación de partículas y, particularmente, nanopartículas, desde las superficies de un circuito integrado o dispositivos semiconductores, mediante el uso de la composición de la presente invención. El efecto sinérgico en el potencial zeta entre la sal de onio de un silsesquioxano poliédrico y una base, según se observa para la presente invención se ilustra en la figura 1. Ni la sal de onio pura de un silsesquioxano poliédrico, ni la base pura denotan un potencial zeta más elevado. Sin embargo, se observa un mayor potencial zeta (hasta 1-3 veces mayor que el componente puro) para la mezcla de la sal de onio de un silsesquioxano poliédrico y una base.

En una realización, la materia en partículas que contamina las superficies de los dispositivos semiconductores y los dispositivos con circuitos integrados constituye un objetivo principal de la composición y de los procedimientos de la presente invención. En una realización, la materia en partículas comprende nanopartículas. En una realización, la materia en partículas comprende una principal porción de las partículas que tienen un tamaño de partícula variable

en el intervalo de entre aproximadamente 0,1 nm y alrededor de 80 nm. En una realización, la materia en partículas comprende una porción principal de las partículas que tienen un tamaño de la partícula comprendido en el intervalo de entre aproximadamente 0,5 nm y alrededor de 50 nm. En una realización, la materia en partículas comprende una porción principal de partículas que tienen un tamaño de partícula comprendido en el intervalo de entre aproximadamente 0,5 nm y alrededor de 30 nm. En una realización, la materia en partículas comprende una porción principal de partículas que tienen un tamaño de partícula comprendido en el intervalo de entre aproximadamente 1 nm y alrededor de 10 nm.

Preparación de la sal de onio de un silsesquioxano poliédrico

La sal de onio de un silsesquioxano poliédrico usado en la presente invención puede prepararse, por ejemplo, mediante el método que se explica en el documento de patente de los Estados Unidos que lleva el número US 5.047.492, Ejemplo 8(a), mediante la reacción, por ejemplo, de hidróxido de tetrametilamonio con ácido silícico precipitado. Para obtener la sal de onio deseada de un silsesquioxano poliédrico, la relación de los reactivos debe ser de 1:1 o tener una relación muy próxima a esta, sobre una base molar, y la temperatura de reacción debe rondar los 60 °C, y en una realización, la temperatura de reacción puede variar entre aproximadamente 50 °C y alrededor de 85 °C. La reacción puede iniciarse a una temperatura inferior, pero hace falta una temperatura elevada para obtener el anión de silsesquioxano poliédrico deseado.

La sal de onio de un silsesquioxano poliédrico preparada de esta manera tiene la fórmula general $[M^+_n(Si_nO_{5n/2})^n]$ (donde n es un número entero par comprendido entre aproximadamente 6 y alrededor de 20, aunque n puede alcanzar valores mayores). En una realización, la fórmula es fórmula $[M^+_8(Si_8O_{20})^8]$ (en la cual n = 8), de la cual M representa un catión libre de metales, que en una realización es tetrametilamonio. En una realización, el producto comprende un silsesquioxano poliédrico que tiene la estructura (I) mostrada anteriormente. En una realización, el producto de reacción de la reacción anterior incluye básicamente la fórmula $[M^+_n(Si_nO_{5n/2})^n]$, en la cual n = 8, aunque también puede incluir sales de onio de un silsesquioxano poliédrico en el que n = 6 a n = 20 aproximadamente, donde n es un número entero par, es decir, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 o 20, y n puede alcanzar valores mayores. Lejos de aceptar las limitaciones de la teoría, se cree que no se forman valores impares de n, por ejemplo, 7, 9, 11, etc., o que si se forman de manera transitoria, se acomodan espontáneamente en estructuras en las cuales n es un número entero par.

La sal de onio de un silsesquioxano poliédrico usado en la composición de la presente invención también se puede preparar mediante la reacción de hidróxidos de amonio cuaternario con TEOS o con sílice ahumado. En todos los casos, la relación molar debe ser sustancialmente de 1:1, y la reacción debe llevarse a cabo a las temperaturas elevadas consignadas anteriormente, para obtener la sal de onio deseada de un silsesquioxano poliédrico usado en la composición de la presente invención.

La sal de onio de un silsesquioxano poliédrico preparada de esta manera difiere estructuralmente de los silicatos descritos en las patentes de los Estados Unidos con los números: US 6.465.403 B1, US 6.599.370 B2, US 6.585.825 B1, en la patente europea EP 1.326.951 B1, en la patente de los Estados Unidos con el número US 2004/0220066 A1 y en la patente japonesa con el número JP 10097082 A. Los silicatos usados en estas patentes son silicatos comerciales y no se considera que contengan cantidades significativas de los silsesquioxanos poliédricos de la presente invención. La relación molar del catión al SiO₂ en estos silicatos generalmente no es de 1:1 sobre una base molar, sino que principalmente es de 0,5:1 sobre una base molar (véase el silicato de tetrametilamonio de Sigma-Aldrich) y la estructura química incluye oligómeros aleatorios. En contraposición, la sal de onio de un silsesquioxano poliédrico tal como se la ha preparado y se describe en la presente, tiene una relación molar de catión a SiO₂ de 1:1 moles, con una estructura poliédrica del tipo jaula, conforme se describe en la presente.

Ejemplo 1

Preparación de una sal de onio de un silsesquioxano poliédrico usado en la composición de la presente invención:

A 1 galón de agua en un recipiente adecuado se añaden 207,64 g de sílice ahumado y 1247,6 g de hidróxido de tetrametilamonio (25,25 % en peso). La mezcla se agita y se calienta lentamente, a una temperatura de 60 °C. La reacción se lleva a cabo a esta temperatura durante 24 horas o hasta que la mezcla se convierte en una solución transparente. La solución tal como está preparada contiene una sal de onio de un silsesquioxano poliédrico en solución acuosa y se puede usar directamente para formular una composición de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo 2

Preparación de las formulaciones de sal de silsesquioxano poliédrico con alto potencial zeta negativo de la presente invención

Se prepara una formulación ejemplar para una sal de silsesquioxano poliédrico con alto potencial zeta negativo formulación añadiendo a un recipiente plástico, las cantidades especificadas en la Tabla 1 de cada una de las soluciones para sales de silsesquioxano poliédrico tal como se han preparado, una mezcla de hidróxido de amonio e

hidróxido de tetrametilamonio, peróxido de hidrógeno y agua destilada. Las soluciones se agitan para que se mezclen bien y pueden mantenerse a temperatura ambiente durante toda la noche.

5 La tabla 1 muestra estas formulaciones ejemplares para las composiciones de acuerdo con la presente invención. La tabla 2 muestra índices ejemplares de ataque químico y de valores de pH para las formulaciones de la tabla 1. En la tabla 2, las partículas de prueba se forman con dióxido de silicio (SiO₂), nitruro de silicio ("SiN") o partícula de látex de poliestireno ("PS", *polistyrene latex*).

TABLA 1

Formulación

1	Silicato de TMA (14,41 % en peso) 5124,35 g	NH ₃ H ₂ O (29 % en peso)	H ₂ O 150,000 g	H ₂ O ₂ (30 % en peso) 4573,13	
					304,88
2	Silicato de TMA (14,47 % en peso) 8684,07 g	NH ₃ H ₂ O (29 % en peso)	H ₂ O 150,000 g	H ₂ O ₂ (30 % en peso) 4669,0 g	
					519,82 g
3	Silicato de TMA (14,47 % en peso) 7765,71 g	NH ₃ H ₂ O (29 % en peso)	H ₂ O 150,000 g	H ₂ O ₂ (30 % en peso) 4639,2 g	
					154,64 g
4	Silicato de TMA (14,40 % en peso) 7162,68 g	NH ₃ H ₂ O (29 % en peso)	H ₂ O 150,000 g	H ₂ O ₂ (30 % en peso) 3757,04 g	
					1252,35 g
5	Silicato de TMA (14,40 % en peso) 7216,91 g	NH ₃ H ₂ O (29 % en peso)	H ₂ O 150,000 g	H ₂ O ₂ (30 % en peso) 3785,49 g	
					2523,66 g
6	Silicato de TMA (14,17 % en peso) 6209,7 g	NH ₃ H ₂ O (29 % en peso)	H ₂ O 150,000 g	H ₂ O ₂ (30 % en peso) 427,4g	
					4273,9 g
7	Silicato de TMA (14,17 % en peso) 6117,68 g	NH ₃ H ₂ O (29 % en peso)	H ₂ O 150,000 g	H ₂ O ₂ (30 % en peso) 3157,9 g	NOVECO
					etanol-amina 210,53 g
		2105,3 g			105,3 g

TABLA 2: rendimiento ejemplar de las formulaciones

Formulación	Potencial zeta (mv)			Tasa de ataque químico		Valor de pH	
	SiO ₂	SiN	PS	SiO ₂	Poli Si	Con	Sin
1	SiO ₂	SiN	PS	SiO ₂	Poli Si	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂
	-82,5	-72,5	-86,9	0	0,23	10,59	12,164
2	SiO ₂	SiN	PS	SiO ₂	Poli Si	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂
	-82,5	-97,8	-85,6	0	0,14	10,53	11,644
3	SiO ₂	SiN	PS	SiO ₂	Poli Si	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂
	-83,2	-85,4	-80,5	0	0,08	10,49	11,621
4	SiO ₂	SiN	PS	SiO ₂	Poli Si	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂
	-89,1	-102	-107	0	0,17	10,967	12,052
5	SiO ₂	SiN	PS	SiO ₂	Poli Si	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂
	-87,2	-105	-108	0	0,09	11,037	12,119
6	SiO ₂	SiN	PS	SiO ₂	Poli Si	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂
	-90,2	-96	-98,4	0,051	1,61	11,544	11,69
7	SiO ₂	SiN	PS	SiO ₂	Poli Si	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂
	-88,8	-95,8	-95,4	0	0,08	10,878	11,948

Ejemplo 3

Formulaciones con un alto potencial zeta negativo, independiente de la concentración de la base

Se preparan las siguientes formulaciones y los resultados se muestran en la figura 5.

Silsesquioxano poliédrico	0,17C (C= 4,64 % en peso para el silsesquioxano, igual que antes)
hidróxido de amonio	varió de 0,1 C a 10C (C para NH ₄ OH)
peróxido de hidrógeno	varió de 0,1 C a 10C (C para H ₂ O ₂)

- 5 Donde C = concentración de cada componente de SC-1, tal como se define en la presente. Véase la figura 5 para obtener detalles sobre los resultados; el análisis de los mismos se presenta a continuación.

COMPONENTES ADICIONALES OPCIONALES DE LA COMPOSICIÓN

- 10 En una realización, la composición comprende, además, un agente quelante. Los agentes quelantes pueden añadirse para aumentar la capacidad de la composición de disolverse y retener los metales en solución y para mejorar la disolución de los residuos metálicos del sustrato de la oblea. Los ejemplos típicos de agentes quelantes de utilidad para estos fines son los siguientes ácidos orgánicos y sus isómeros y sales [las abreviaturas corresponden a sus siglas en inglés]: ácido (etilendinitril)tetraacético (EDTA), ácido butilendiamintetraacético, ácido ciclohexan-1,2-diaminetetraacético (CyDTA), ácido dietilentriaminpentaacético (DETPA), ácido etilendiamintetrapropiónico, ácido (hidroxietil)etilendiamintriácético (HEDTA), ácido N,N,N',N'-etilendiamintetra(metilenfosfónico) (EDTMP), ácido trietilentetraminhexaacético (TTTHA), ácido 1,3-diamino-2-hidroxiopropan-N,N,N',N'-tetraacético (DHPTA), ácido metiliminodiacético, ácido propilendiamintetraacético, ácido nitrilotriacético (NTA), ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido sacárido, ácido glicérico, ácido oxálico, ácido ftálico, ácido maleico, ácido mandélico, ácido malónico, ácido láctico, ácido salicílico, catecol, ácido gálico, propilgalato, pirogalol, 8-hidroxiquinolina y cisteína.

En una realización, la cantidad de agente quelante usado se ubica en el intervalo de entre aproximadamente 0,001 % en peso y alrededor de 10 % en peso. En otra realización, la cantidad de disolvente orgánico usado está en el intervalo de entre aproximadamente 0,1 % en peso y alrededor de 1 % en peso.

5 En una realización, la composición comprende, además, un tensioactivo. Es posible usar cualquier tensioactivo hidrosoluble anfótero, no iónico, catiónico o aniónico adecuado.

En una realización, el tensioactivo incluye un tensioactivo aniónico fluorado, tales como 3MTM NovecTM 4200, que es un tensioactivo fluoroquímico aniónico en agua, que según se cree, está en una concentración de 25 % en peso.

10 Los tensioactivos anfóteros de utilidad en las composiciones de la presente invención incluyen las betaínas y las sulfobetaínas, tales como las alquilbetaínas, amidoalquil-betaínas, alquil-sulfobetaínas y amidoalquil-sulfobetaínas; derivados de ácido aminocarboxílico, tales como anfoglicinatos, anfopropionatos, anfodiglicinatos y anfodipropionatos; iminodiácidos tales como alcoxilalquil-iminodiácidos o alcoxilalquil-iminodiácidos; óxidos de amina, tales como óxidos de alquilamina y óxidos alquilamido-alquilamina; sulfonatos de fluoroalquilo y anfóteros de alquilo fluorados y sus mezclas. Los tensioactivos no iónicos útiles en las composiciones de la presente invención incluyen los dioles acetilénicos, dioles acetilénicos etoxilados, alcoxilatos de alquilo fluorados, ésteres de alquilo fluorados, alcanoles de polioxietileno fluorados, ésteres de ácido alifático de alcoholes polihídricos, polioxietileno-monoalquiléteres, dioles de polioxietileno, tensioactivos del tipo siloxano y monoalquiléteres de alquilenglicol.

Los tensioactivos aniónicos de utilidad en las composiciones de la presente invención incluyen carboxilatos, N-acilsarcosinatos, sulfonatos, sulfatos, y mono- y di-ésteres de ácido ortofosfórico, tales como fosfato decílico. Preferiblemente, los tensioactivos aniónicos son tensioactivos libres de metales.

20 Los tensioactivos catiónicos útiles en las composiciones de la presente invención incluyen etoxilatos de amina, sales de dialquildimetilamonio, sales de dialquilmorfolino, sales de alquilbencildimetilamonio, sales de alquiltrimetilamonio y sales de alquilpiridinio. Preferiblemente, los tensioactivos catiónicos son tensioactivos sin halógeno.

25 En una realización, la cantidad de tensioactivo usada en el intervalo de entre aproximadamente 0,001 % en peso y alrededor de 5 % en peso. En otra realización, la cantidad de tensioactivo usada está en el intervalo de entre aproximadamente 0,01 % en peso y alrededor de 1 % en peso.

30 En una realización, la composición comprende, además, uno o más disolventes orgánicos miscibles en agua. Entre los diversos disolventes orgánicos adecuados se encuentran los alcoholes, los polihidroalcoholes, glicoles, glicoléteres, alquil-pirrolidinonas tales como N-metilpirrolidinona (NMP), 1-hidroalquil-2-pirrolidinonas, tales como 1-(2-hidroxietyl)-2-pirrolidinona (HEP), dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc), sulfolano o sulfóxido de dimetilo (DMSO). En una realización, el disolvente orgánico miscible en agua es uno o más polihidroxi-alcoholes tales como glicerol y/o 1-hidroalquil-2-pirrolidinonas, tales como 1-(2-hidroxietyl)-2-pirrolidinona (HEP).

En una realización, la cantidad de disolvente orgánico usada está en el intervalo de entre aproximadamente 0,1 % en peso y alrededor de 20 % en peso. En otra realización, la cantidad del disolvente orgánico usado está en el intervalo de entre aproximadamente 1 % en peso y alrededor de 10 MA.

35 En una realización, la composición de la presente invención no contiene una cantidad principal de disolvente orgánico.

PROCEDIMIENTOS

40 La presente invención se refiere, asimismo, a procedimientos que emplean las composiciones que se describieron anteriormente. Así, en una realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para eliminar materiales en partículas de una superficie de un dispositivo con un circuito integrado, el cual incluye aplicar a la superficie cualquiera de las composiciones antes citadas. En una realización, el procedimiento para eliminar la materia en partículas de una superficie de un dispositivo con un circuito integrado durante la fabricación del mismo, incluye:

aplicar a la superficie una composición que comprende:

- (a) una o más bases libres de iones metálicos;
- 45 (b) una sal hidrosoluble, libre de iones metálicos, de un silsesquioxano poliédrico;
- (c) un agente oxidante y
- (d) agua libre de iones metálicos y

50 enjuagar la superficie con agua libre de iones metálicos. Es posible incluir etapas adicionales en el procedimiento, por supuesto, tales como más enjuagues, secado, etc., tal como lo entenderán los expertos en la técnica. La sal de un silsesquioxano poliédrico puede ser cualquiera de las divulgadas en la presente, cuya descripción no se reitera con fines de síntesis.

En una realización, cuando se emplea para eliminar materia en partículas de la superficie de un semiconductor o de un dispositivo con un circuito integrado, la composición exhibe un potencial zeta sustancialmente menor para las nanopartículas adheridas al dispositivo con circuito integrado (es decir, más negativo) que el potencial zeta de una composición que comprende un silicato de tetraalquilamonio de la técnica anterior, como sustancialmente el único silicato. En una realización, la composición de la presente invención, cuando se aplica de acuerdo con el método de la presente invención, provee un potencial zeta sinérgicamente mejorado, cuando se lo compara con las composiciones que usan los silicatos comerciales de la técnica anterior, tales como el silicato de tetrametilamonio comercializado por Sigma/Aldrich. En una realización, la relación molar de la base de tetrametilamonio al dióxido de silicio empleado en la preparación de la sal de silsesquioxano poliédrico de la presente invención es sustancialmente de 1:1, en comparación con la relación aproximada de 0,5:1 de base a silicato en los silicatos comerciales. Tal como lo ha descubierto el presente inventor, cuando la sal de onio de un silsesquioxano poliédrico se emplea en la composición de acuerdo con la presente invención, se observa un incremento sinérgico en el potencial zeta negativo para la eliminación de la materia en partículas de las superficies de dispositivos con circuitos integrados. En una realización, se observa el incremento sinérgico en el potencial zeta negativo para la eliminación de nanopartículas de las superficies del dispositivo con un circuito integrado. En una realización, además del incremento sinérgico en el potencial zeta negativo, la composición empleada en el procedimiento de la presente invención provee esta mejora al tiempo que prácticamente no produce un ataque químico de materiales dieléctricos. Dichos materiales dieléctricos pueden incluir, por ejemplo, uno o más de los siguientes: dióxido de silicio, dióxido de silicio adulterado, nitruro de silicio, materiales dieléctricos con alto contenido de K y materiales dieléctricos con bajo contenido de K.

Así, en una realización, el circuito integrado incluye al menos un material dieléctrico y la composición prácticamente no exhibe ataque químico alguno del material dieléctrico. La frase "que prácticamente no existe ataque químico" significa que se observa menos que 0,5 Å por minuto de exposición aproximadamente.

Por otra parte, la composición de la presente invención causa un ataque químico mínimo o nulo a los materiales de silicio, tales como el polisilicio, silicio-germanio, silicio adulterado o silicio-germanio adulterado. De esta manera, cuando el dispositivo con el circuito integrado incluye al menos un material de silicio y la composición, prácticamente no se observa ataque químico del material de silicio.

Además, la composición de la presente invención causa un ataque químico mínimo o inexistente a los metales, tales como aluminio, cobre, tungsteno u otros metales comúnmente empleados en los dispositivos con circuitos integrados. De esta manera, cuando el dispositivo con un circuito integrado incluye al menos un metal y la composición, prácticamente no hay ataque químico al metal.

La figura 1 es un gráfico que ilustra el incremento sinérgico en el potencial zeta negativo observado para una realización de una composición de acuerdo con la presente invención. En la figura 1, el contenido de sal es el contenido del silsesquioxano poliédrico en una composición de acuerdo con una realización de la presente invención. Tal como se muestra en la figura 1, como el porcentaje molar del contenido de sal aumenta entre aproximadamente 10 % en mol y alrededor de 80 % en mol, en este intervalo se observa un incremento sinérgico en el potencial zeta negativo. Pese a que no se muestra en la figura 1, una composición que contiene el silicato de amonio cuaternario de la técnica anterior y una base no obtiene un incremento tan grande en el potencial zeta negativo. Más bien, las pruebas demuestran que a medida que aumenta el contenido de sal relativo, el potencial zeta permanece en aproximadamente -40 mv, proporcionando una línea sustancialmente horizontal cuando se aplica al gráfico que se muestra en la figura 1. Esta es una clara demostración del sinérgismo obtenido por la composición de la presente invención, que no se observa con las composiciones de silicato de la técnica anterior.

La figura 2 es una descripción esquemática de la reducción en el espesor de la capa Stern y el mayor potencial zeta negativo observado para una realización de una composición de acuerdo con la presente invención. Tal como se muestra en la figura 2, antes de la aplicación de una composición de acuerdo con una realización de la presente invención, hay una capa Stern original, que tiene un espesor dado, presente en el plano potencial superficial de una hipotética "nanopartícula de polvo". Los "aniones grandes" en la figura 2 representan la composición que contiene el silsesquioxano poliédrico de la presente invención. Como resultado de la presencia de los aniones grandes, que interfieren con las cargas positivas en la capa Stern, esta capa Stern se reduce en espesor, formando la capa Stern comprimida que se muestra en la figura 2. Como también se muestra en la figura 2, el potencial zeta aumenta del potencial zeta original a un mayor potencial zeta, como resultado de la reducción de la capa Stern.

La figura 3 es una descripción esquemática de una partícula de polvo hipotética, que se adhiere a la superficie de un dispositivo semiconductor y que se elimina de ella, para una realización de una composición de acuerdo con la presente invención. Tal como se muestra en la figura 3, una "partícula de polvo" hipotética primero se adhiere a la superficie del semiconductor, e incluye una capa doble de cargas que rodean a la superficie de la partícula. Los "aniones grandes" de la figura 3 representan la composición que contiene silsesquioxano poliédrico de la presente invención. Como resultado de la presencia de los aniones grandes, que interfieren con las cargas positivas en la capa doble, la capa doble se altera y la "partícula de polvo" se aleja con mayor facilidad de la superficie del semiconductor.

La figura 4 es un gráfico que ilustra las tasas observadas de ataque químico para el silicio y dióxido de silicio para las realizaciones de las composiciones de acuerdo con la presente invención. La figura 4 muestra que para un contenido fijo de silsesquioxano poliédrico, no hay cambios sustanciales observados en el poli-Si o pérdida de SiO₂ por el ataque químico, aun con grandes cambios en el contenido de NH₃ añadido. El multiplicador de "C" en la figura 4 es de aproximadamente 0,55 % en peso de NH₃, que es el contenido de NH₃ en una solución de referencia de SC-1 estándar. El contenido fijo de silsesquioxano poliédrico es de 0,17C o ~ 0,09 % en peso. Este gráfico indica que una composición de acuerdo con una realización de la presente invención puede limpiar sin dañar sustratos de semiconductores, los cuales contienen materiales omnipresentes tales, como poli-Si y SiO₂.

La figura 5 es un gráfico que ilustra el potencial zeta para el nitruro de silicio observado para las realizaciones de las composiciones de acuerdo con la presente invención, y se refiere al Ejemplo 3 anterior. La figura 5 muestra que para el contenido fijo de sal de silsesquioxano poliédrico, usa vez más a 0,17C como se describió para la figura 4, no se observan cambios sustanciales en el potencial zeta, incluso con grandes cambios tanto en los contenidos de NH₃ como de peróxido de hidrógeno. En la realización que se ilustra en la figura 5, el valor de 0,17C para la sal de onio de un silsesquioxano poliédrico es un intervalo óptimo para el contenido de silsesquioxano poliédrico, y el contenido de NH₃ y peróxido de hidrógeno se va variando, para hallar el valor del potencial zeta (es decir, un potencial zeta negativo máximo). El ejemplo 3 y la figura 5 demuestran que una composición de acuerdo con una realización de la presente invención puede lograr un alto potencial zeta negativo.

En todas las figuras 6-20, el anión X es fluoruro, Y es cloruro, Z es bromuro y los cationes A, B, C, D y E son, respectivamente,, tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetrapropilamonio, tetrabutylamonio y feniltrimetilamonio.

Las figuras 6-9 ilustran la influencia del tamaño del catión sobre el potencial zeta en condiciones diferentes de pH y con diferentes tamaños de aniones para partículas que consisten en tres materiales diferentes, a la concentración M estándar. La figura 6 ilustra el efecto a un pH esencialmente neutro, un pH de 7-8 aproximadamente. Tal como lo ilustra la figura 6, para todas las partículas, con anión X y pH neutro, el potencial zeta mínimo se logra con el catión más pequeño (el de menor mw). La figura 7 ilustra el efecto a un pH elevado, un pH de alrededor de 11. Tal como se ilustra en la figura 7, para todas las partículas, con anión X y pH =11, el potencial zeta mínimo se logra con el catión de menor tamaño (el de mw más bajo). Esta dependencia se sostiene para todas las partículas a un pH=11. En las figuras 8 y 9, el anión Y es cloruro, y los cationes A, B, C y D son, respectivamente, tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetrapropilamonio y tetrabutylamonio. La figura 8 ilustra el efecto a un pH esencialmente neutro, cercano a 7-8. Tal como lo ilustra la figura 8, para todas las partículas, con un anión Y y pH = 7-8, el potencial zeta mínimo se logra con el catión más pequeño (el de mw más bajo). Esta dependencia es muy débil para las partículas inorgánicas a un pH = 7-8. La figura 9 ilustra el efecto a un pH alto, de alrededor de 11. Tal como lo ilustra la figura 9, para todas las partículas, con el anión Y y un pH = 11, el potencial zeta mínimo se logra con el catión de menor tamaño (el de mw más bajo). Esta dependencia se sostiene para todas las partículas a un pH=11.

Las figuras 10-13 ilustran la influencia del tamaño del anión en el potencial zeta en condiciones diferentes de pH y con diferentes tamaños de cationes para partículas que consisten en tres materiales diferentes, a la concentración M estándar. En las figuras 10 y 11, el catión A es tetrametilamonio, y los aniones X, Y y Z son, respectivamente, ion fluoruro, ion cloruro y ion bromuro. La figura 10 ilustra el efecto a un pH esencialmente neutro, un pH aproximado de 7-8. Tal como se ilustra en la figura 10, para todas las partículas, con catión A y pH = 7-8, el potencial zeta no se correlaciona con el anión MW. Una (PSL) muestra una reducción en el potencial zeta para 1 anión. La figura 11 ilustra el efecto a un pH alto, un pH aproximado de 11. Tal como se ilustra en la figura 11, para todas las partículas, con catión A y pH = 11, el potencial zeta es el más alto de todos con un anión pequeño. En las figuras 12 y 13, el catión D es tetrabutylamonio, y los aniones X, Y y Z son, respectivamente ion fluoruro, ion cloruro y ion bromuro. La figura 12 ilustra el efecto a un pH sustancialmente neutro, un pH aproximado de 7-8. Tal como se ilustra en la figura 12, para todas las partículas, con catión D y pH = 7-8, el potencial zeta es relativamente alto y no se correlaciona con el peso molecular del anión. La figura 13 ilustra el efecto a un pH alto, un pH aproximado de 11. Tal como se ilustra en la figura 13, para todas las partículas, con catión D y pH = 11, el potencial zeta es el más bajo de todos, con el peso molecular más alto de todos para el anión.

Las figuras 14-17 ilustran la influencia de la concentración sobre el potencial zeta en condiciones diferentes de pH y con tamaños diferentes de aniones y cationes para partículas que consisten en tres materiales diferentes, donde la concentración normalizada se va modificando dentro de un intervalo. En las figuras 14 y 15, el catión es pequeño, por ejemplo, un ion tetrametilamonio, y el anión es grande, por ejemplo, cloruro. La figura 14 ilustra la influencia de la concentración sobre el potencial zeta a un pH neutro, un pH aproximado de 7-8. La figura 15 ilustra la influencia de la concentración sobre el potencial zeta a un pH alto, un pH aproximado de 11, con un catión pequeño y un anión grande. Como resulta evidente de la comparación de los gráficos en las figuras 14 y 15, la condición de alto pH a una baja concentración normalizada, es decir, aproximadamente 0,1C a pH 11, brinda un potencial zeta mucho mejor que a un pH neutro o a una concentración mayor. En las figuras 16 y 17, el catión es grande, por ejemplo, un ion tetrabutylamonio, y el anión es grande, por ejemplo, cloruro. La figura 16 ilustra la influencia de la concentración sobre el potencial zeta a un pH neutro, un pH aproximado de 7-8. La figura 17 ilustra la influencia de la concentración sobre el potencial zeta a un pH alto, un pH aproximado de 11, con un pequeño catión y un anión grande. Tal como se muestra en la figura 16, el catión grande no es óptimo, particularmente para la eliminación de SiN, y el pH y el tamaño del catión no son los óptimos. Tal como se muestra en la figura 17, el pH elevado mejora el potencial zeta, pero no tanto para el catión grande como para el catión pequeño, tal como se muestra en la figura 15.

La figura 18 es un gráfico de barras que ilustra la influencia del pH sobre el potencial zeta en condiciones diferentes de pH y con cationes diferentes, para partículas que consisten en tres materiales diferentes. Conforme se ilustra en la figura 18, los potenciales zeta óptimos se obtienen cuando el catión es pequeño, por ejemplo, tetrametilamonio, y el anión es grande, y cuando el pH es alto, por ejemplo, un pH de 11.

5 La figura 19 es un gráfico de barras que compara la tasa de ataque químico sobre el polisilicio y dióxido de silicio entre composiciones de acuerdo con realizaciones de la presente invención (los silsesquioxanos poliédricos, que en este documento simplemente se los denomina "silicatos de TMA") y otras formulaciones de sales usadas para eliminar partículas de las superficies formadas con polisilicio o dióxido de silicio. Conforme se ilustra en la figura 19, el ataque químico de las superficies de polisilicio y de las superficies de dióxido de silicio se minimiza cuando la sal de silsesquioxano poliédrico de la presente invención se usa con un catión pequeño, por ejemplo, tetrametilamonio. Tal como se ilustra, el ataque químico para el óxido de silicio con una composición que contiene silsesquioxano poliédrico de la presente invención es casi cero, en tanto que el ataque químico del polisilicio es sensiblemente menor que con las otras formulaciones de sales.

15 La figura 20 es un gráfico que ilustra la eficiencia normalizada en la eliminación de las partículas (PRE) frente al potencial zeta con composiciones de acuerdo con realizaciones de la presente invención (la sal de onio de un silsesquioxano poliédrico, que en la presente se denominan simplemente "silicatos de TMA") y otras formulaciones de sales usadas para eliminar partículas de las superficies formadas con dióxido de silicio. Según resulta evidente a partir de la figura 20, cuando más negativo es el valor del potencial zeta, mayor es la PRE para el dióxido de silicio partículas. Además, según se pone de manifiesto por la figura 20, la sal de onio de una composición que contiene silsesquioxano poliédrico de la presente invención obtiene un potencial zeta mucho mejor y una PRE más elevado que cualquier otra formulación de sal que se muestra en la figura 20. La figura 21 es un gráfico que ilustra el potencial zeta para las formulaciones que contienen un silicato y iones amonio en agua, frente a la concentración normalizada del amonio para los silicatos de TMA 0,17C, en los cuales el silicato es, por un lado, una sal de onio de un silsesquioxano poliédrico, como se usa la presente invención o bien, por el otro lado, un silicato de tetrametilamonio comercialmente disponible (a través de Aldrich), tales como los que se describen en los documentos de patente de los Estados Unidos con los números 6.020.292 y 6.465.403 B1. Según resulta claro de las dos líneas gráficas de la figura 21, la sal de onio de una composición que contiene silsesquioxano poliédrico de la presente invención provee un potencial zeta mucho mejor, es decir, significativamente más negativo, en comparación con el silicato de tetrametilamonio de la técnica anterior.

20 La figura 22 es un gráfico del potencial zeta en comparación con la concentración de una sal de onio de un silsesquioxano poliédrico de acuerdo con una realización de la presente invención. La figura 22 muestra la relación de una sal de onio de una concentración de silsesquioxano poliédrico y el potencial zeta. En la figura 22, 'C' representa la concentración normalizada y el potencial zeta obtenido con las partículas SiN, como partículas de prueba para la eliminación de las partículas. Según se evidencia por el gráfico de la figura 22, hay una ventana de concentración mínima que varía entre aproximadamente 0,16C y alrededor de 0,185C, dentro de la cual, en una realización, un valor de aproximadamente 0,17C es una concentración promedio útil. Se destaca que, si bien el intervalo de entre aproximadamente 0,16C y alrededor de 0,185C brinda un valor convenientemente bajo del potencial zeta en la realización ilustrada, en otras realizaciones el intervalo puede diferir de este valor. En otras realizaciones, la concentración de la sal del silsesquioxano poliédrico puede fluctuar entre aproximadamente 0,1 C y alrededor de 0,5C, y en otras realizaciones, la concentración de la sal de silsesquioxano poliédrico puede variar entre aproximadamente 0,125C y alrededor de 0,3C, y en otras realizaciones, la concentración de la sal de silsesquioxano poliédrico puede variar entre aproximadamente 0,15C y alrededor de 0,25C. Es posible usar mayores concentraciones de la sal de silsesquioxano poliédrico en ciertas realizaciones.

25 La figura 23 es un gráfico del potencial zeta frente al contenido de peróxido de hidrógeno para varias composiciones de acuerdo con las realizaciones de la presente invención y para varias composiciones que no están de acuerdo con la presente invención. La figura 23 ilustra la mejoría lograda en el potencial zeta con la composición de la presente invención, lo cual incluye el silsesquioxano poliédrico, denominado en la figura 23 como "silicato de TMA enjaulado". La figura 23 muestra la variación del potencial zeta para diversas formulaciones como una función de la concentración del oxidante. Los potenciales zeta que se muestran en la figura 23 se obtuvieron con partículas de SiN. Tal como se muestra en la figura 23, el gráfico muestra curvas separadas en dos grupos. Las formulaciones que contienen la sal de onio de un silsesquioxano poliédrico, denominadas en el gráfico como "componente del silicato de TMA enjaulado", muestra un potencial zeta mucho más negativo, lo cual demuestra una mejoría significativa y asombrosa del potencial zeta, debida a la inclusión de la sal de onio de un silsesquioxano poliédrico en la composición de la presente invención. En una realización, la composición de la presente invención está sustancialmente libre de sulfóxido de dimetilo. En una realización, la composición de la presente invención está sustancialmente libre de sulfolano. En una realización, la composición de la presente invención está sustancialmente libre de una piperidona.

30 Se destaca que, en toda la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, los límites numéricos de los intervalos y relaciones descritos se pueden combinar, y se estima que incluyen los valores comprendidos en ellos. De esta manera, por ejemplo, cuando se mencionan específicamente los intervalos de 1-100 y 10-50, se estima que los intervalos de 1-10, 1-50, 10-100 y 50-100 están incluidos en el alcance de la divulgación, al igual que los valores integrales comprendidos en ellos. Por otro lado, se supone que todos los valores numéricos están precedidos por el

5 modificador "aproximadamente/de alrededor de", sin importar que estas expresiones se mencionen o no específicamente. Finalmente, todas las combinaciones posibles de los elementos y componentes divulgados se consideran dentro del alcance de la divulgación, sin importar que se los mencione o no específicamente, dado que no es posible enumerar cada combinación y/o permuta factible de ingredientes. De este modo, se considera y el experto reconocerá que cada combinación y permuta y todas ellas de los miembros descritos de cada elemento de la invención explicada está dentro del alcance de la divulgación.

10 Si bien los principios de la invención se han explicado con relación a ciertas realizaciones particulares, y se brindan con fines ilustrativos, debe entenderse que diversas modificaciones de las mismas resultarán evidentes para los expertos en la técnica, al leer la memoria descriptiva. Por ende, debe entenderse que la invención aquí divulgada tiene el fin de cubrir las modificaciones que encuadren dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. El alcance de la invención está limitado solamente por el alcance de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

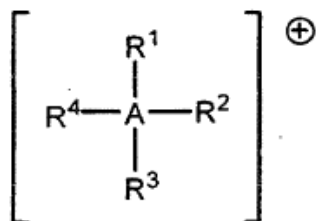
1. Una composición que comprende:

- (a) una o más bases libres de iones metálicos;
- (b) una sal hidrosoluble, libre de iones metálicos, de un silsesquioxano poliédrico;

5 (c) un agente oxidante y

- (d) agua libre de iones metálicos.

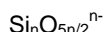
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el silsesquioxano poliédrico, hidrosoluble, libre de iones metálicos (b) está presente como una sal de onio hidrosoluble, libre de iones metálicos, de un silsesquioxano poliédrico, en la cual el onio tiene la fórmula general:



10

en la cual cada R^1 , R^2 , R^3 y R^4 es independientemente H, un grupo alquilo, alcoxi o alcohol C_1 - C_{18} , y $A = N$ o P .

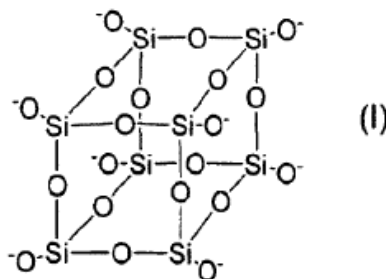
3. La composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la cual el silsesquioxano poliédrico (b) tiene la fórmula general:



15

en la cual n está en el intervalo de 6 a 20.

4. La composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la cual el silsesquioxano poliédrico (b) tiene la fórmula $Si_8O_{20}^{8-}$ y la estructura (I):



20

5. La composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la cual la composición tiene un pH comprendido en el intervalo de 8 a 14.

6. La composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la cual la composición comprende, además, un agente quelante de metal.

25

7. La composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la cual el agente oxidante comprende peróxido de hidrógeno, ozono, una sal de hipoclorito no metálica o una combinación de dos cualquiera o más de los mismos.

8. Un procedimiento para preparar la composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que comprende combinar: (a) una o más bases libres de iones metálicos; (b) una sal hidrosoluble, libre de iones metálicos de un silsesquioxano poliédrico; (c) un agente oxidante en (d) agua libre de iones metálicos.

30

9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el cual el procedimiento comprende, además, preparar la sal hidrosoluble libre de iones metálicos de un silsesquioxano poliédrico haciendo reaccionar un hidróxido de onio cuaternario con dióxido de silicio, en una relación sustancialmente estequiométrica de 1:1.

10. Un procedimiento para eliminar materiales en partículas de una superficie de un dispositivo con un circuito integrado durante la fabricación del mismo, que comprende aplicar a la superficie la composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente.
- 5 11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el cual la materia en partículas comprende nanopartículas.
12. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 o 11, en el cual la composición exhibe un potencial zeta para las nanopartículas adheridas al dispositivo con un circuito integrado que es sustancialmente menor que el potencial zeta de una composición que comprende el silicato de tetraalquilamonio como sustancialmente el único silicato.
- 10 13. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10-12, en el cual el dispositivo con un circuito integrado comprende al menos un material dieléctrico y la composición prácticamente no exhibe ataque químico del material dieléctrico.
- 15 14. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10-12, en el cual el dispositivo con un circuito integrado comprende al menos un material de silicio y la composición prácticamente no exhibe ataque químico del material de silicio.
15. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10-14, en el cual dispositivo con un circuito integrado comprende al menos un metal y la composición prácticamente no exhibe ataque químico del metal.

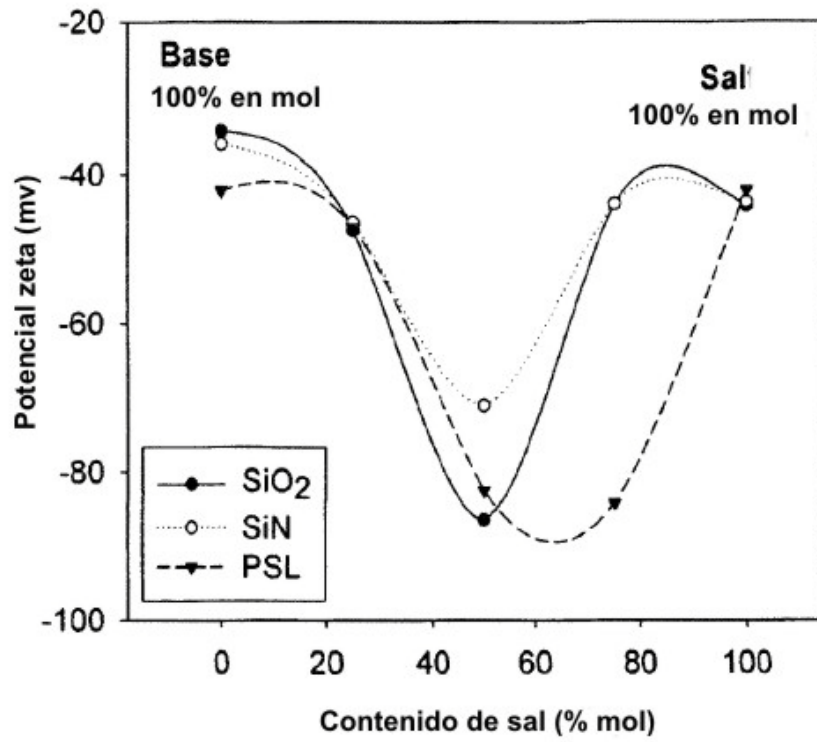


FIG. 1

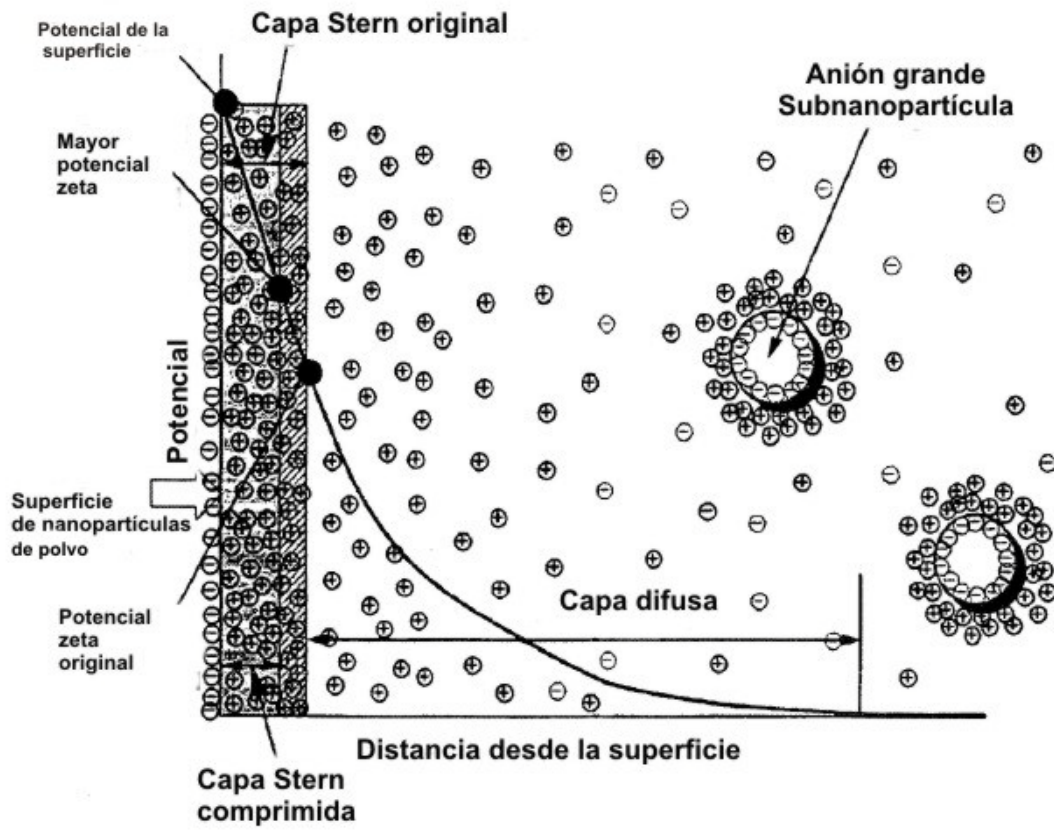


FIG. 2

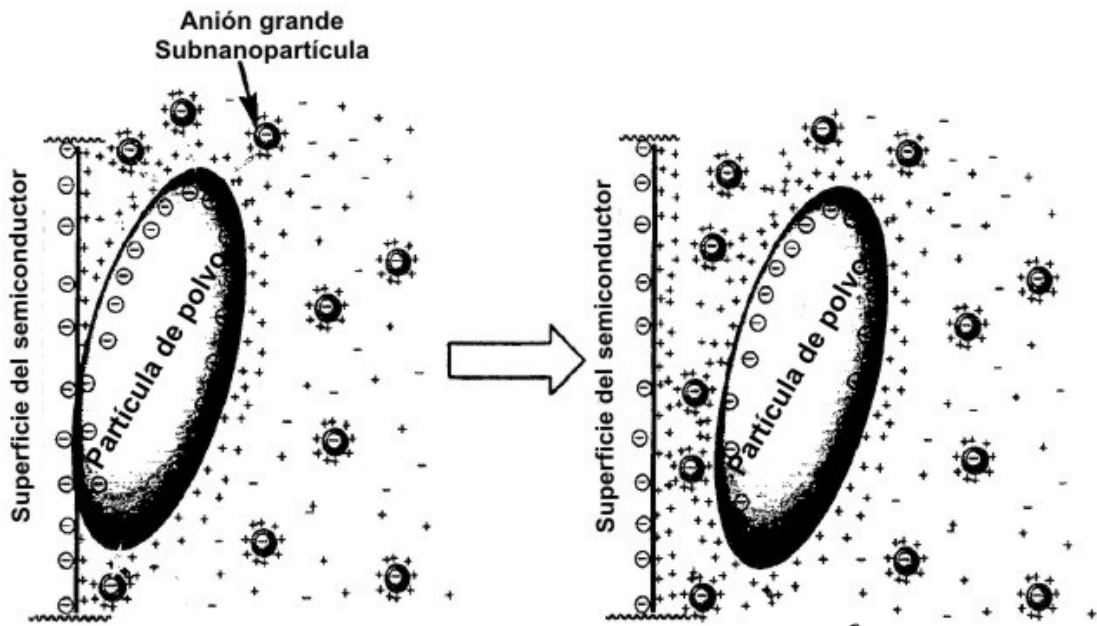
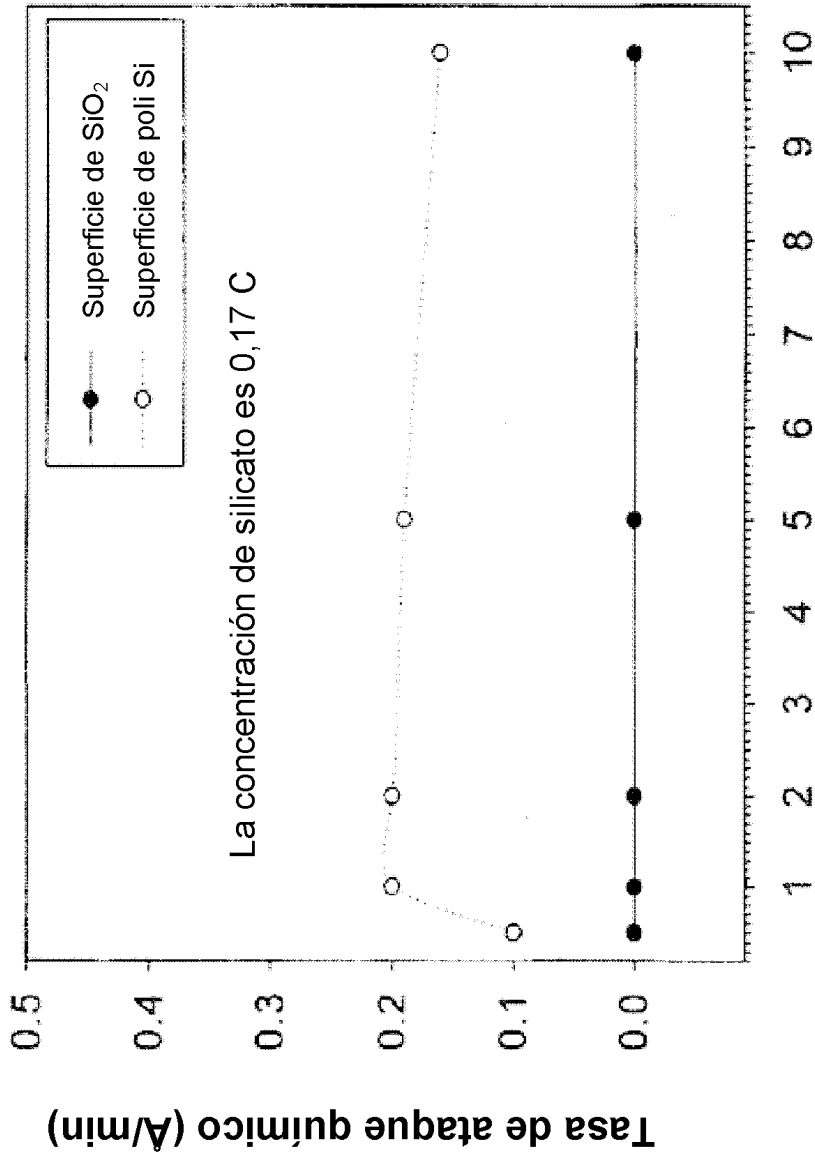
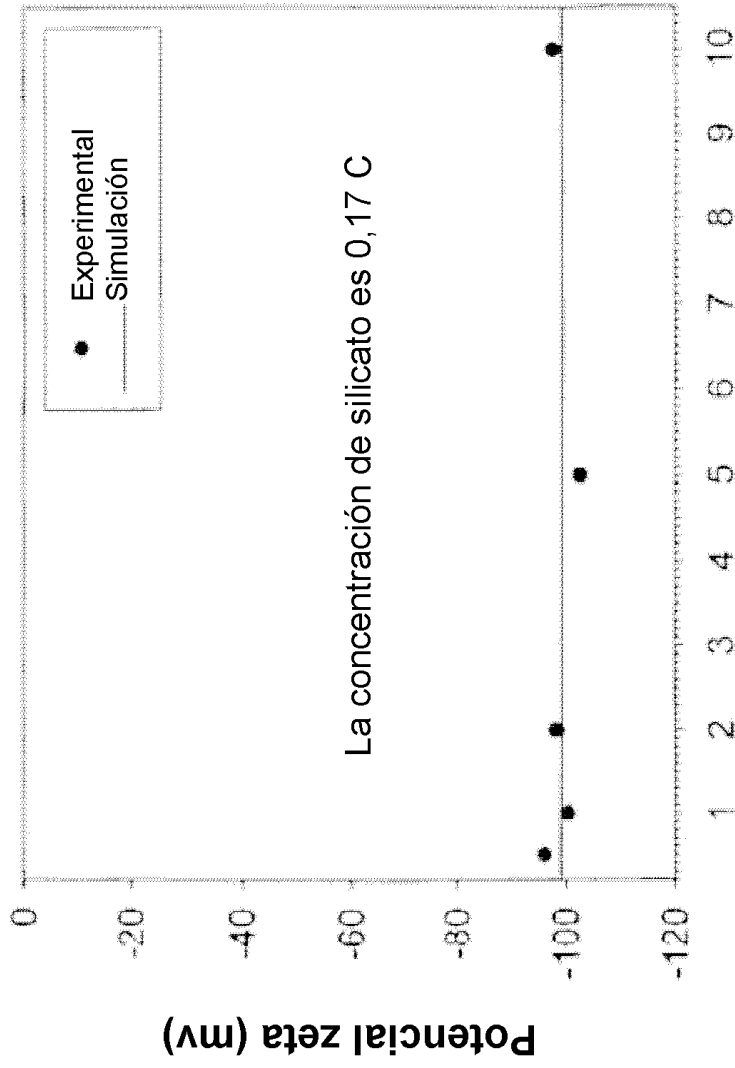


FIG. 3



Concentración normalizada de amoníaco, C

FIG. 4



Concentración normalizada de amoniaco, C

FIG. 5

Peso molecular del catión A < B < C < D

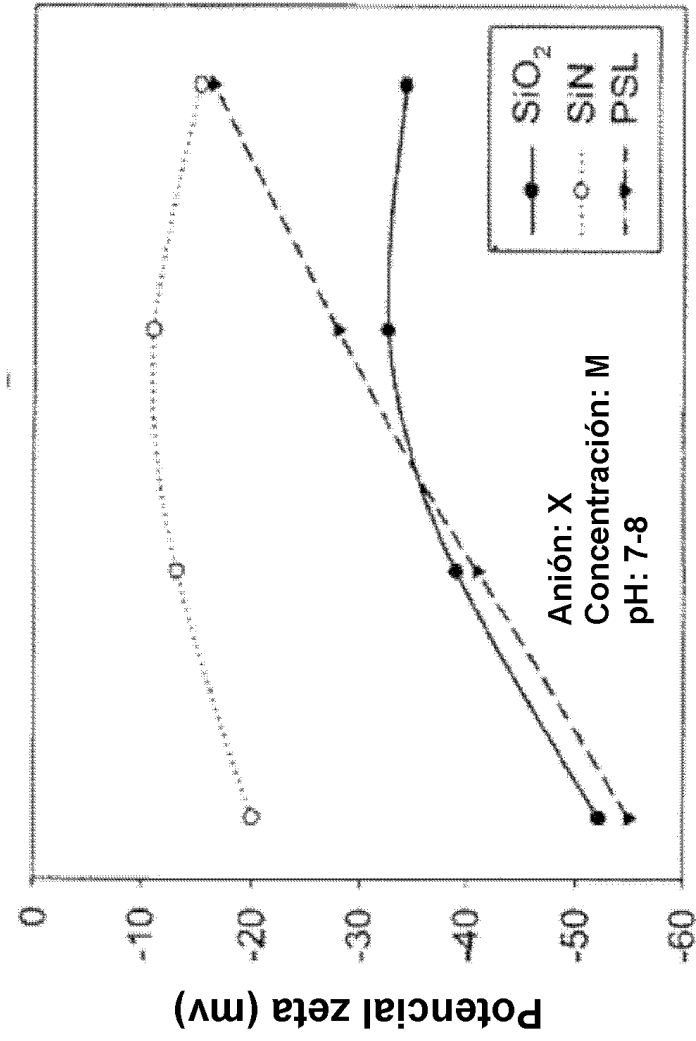


FIG. 6

Aumento del peso molecular del catión →

Peso molecular del catión A < B < C < D

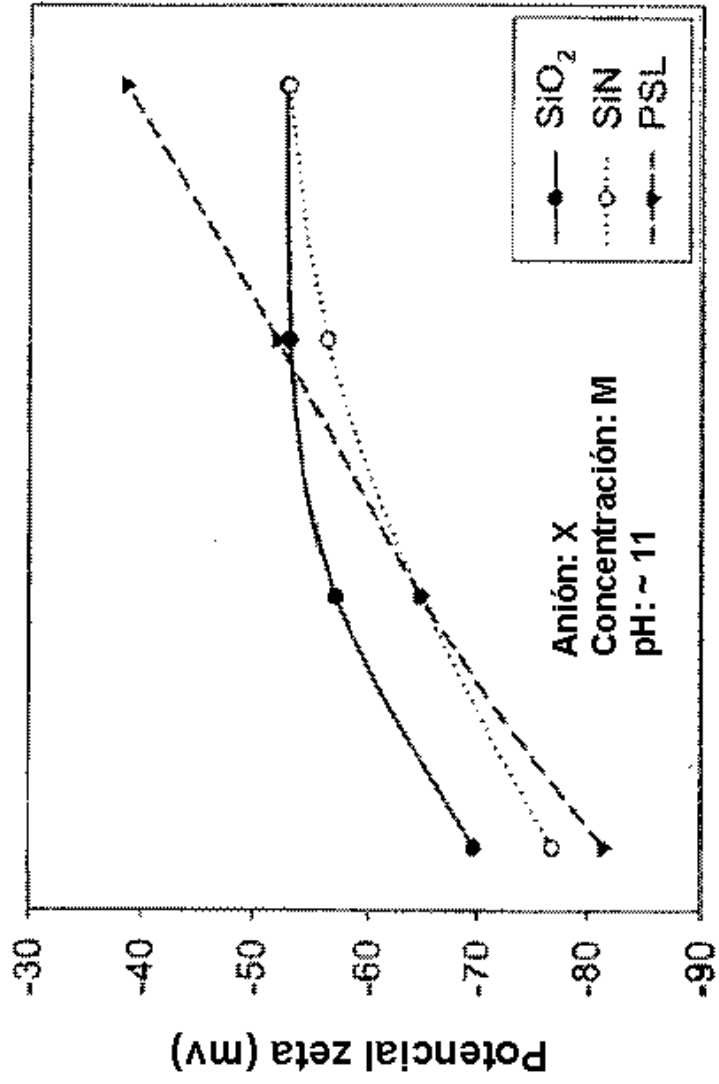


FIG. 7

Aumento del peso molecular del catión

Peso molecular del catión A < B < C < D

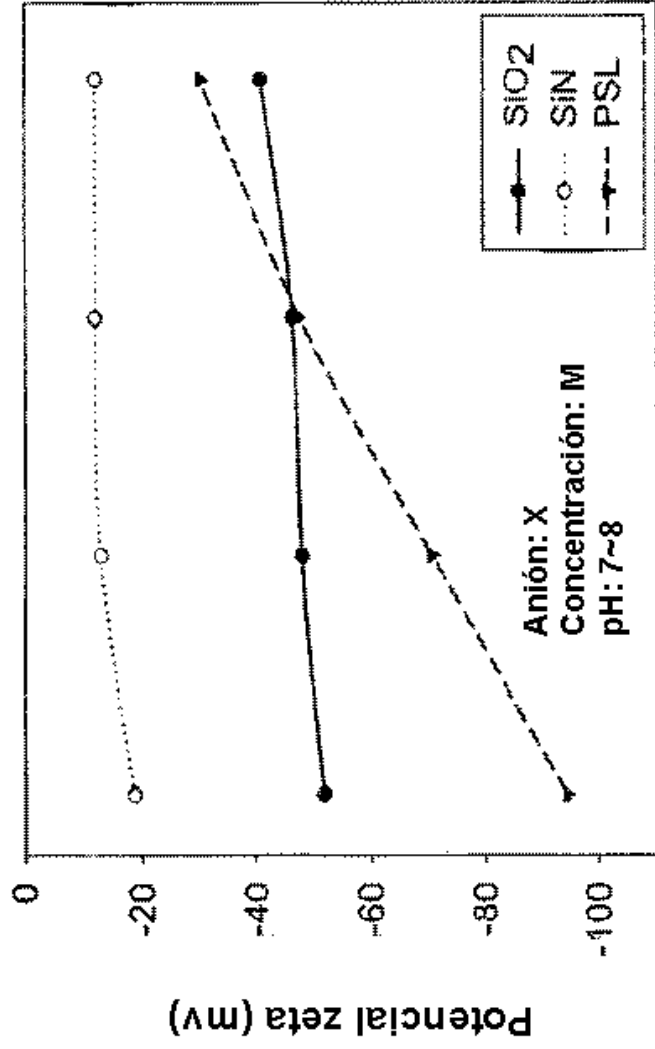


FIG. 8

Aumento del peso molecular del catión →

Peso molecular del catión $A < B < C < D$

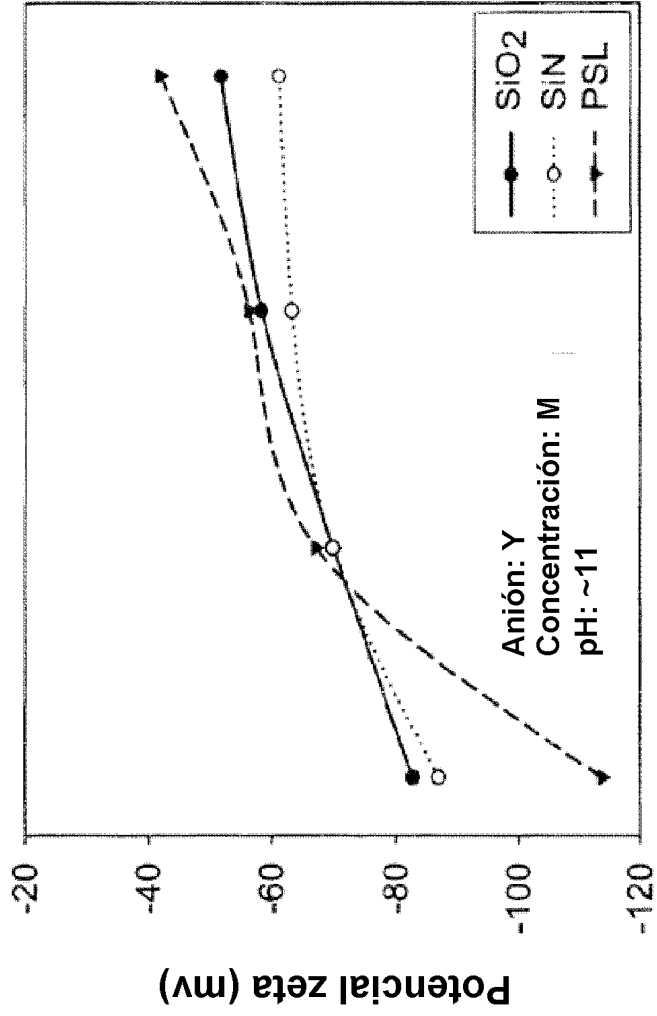


FIG. 9

Aumento del peso molecular del catión →

Peso molecular del anión $X < Y < Z$

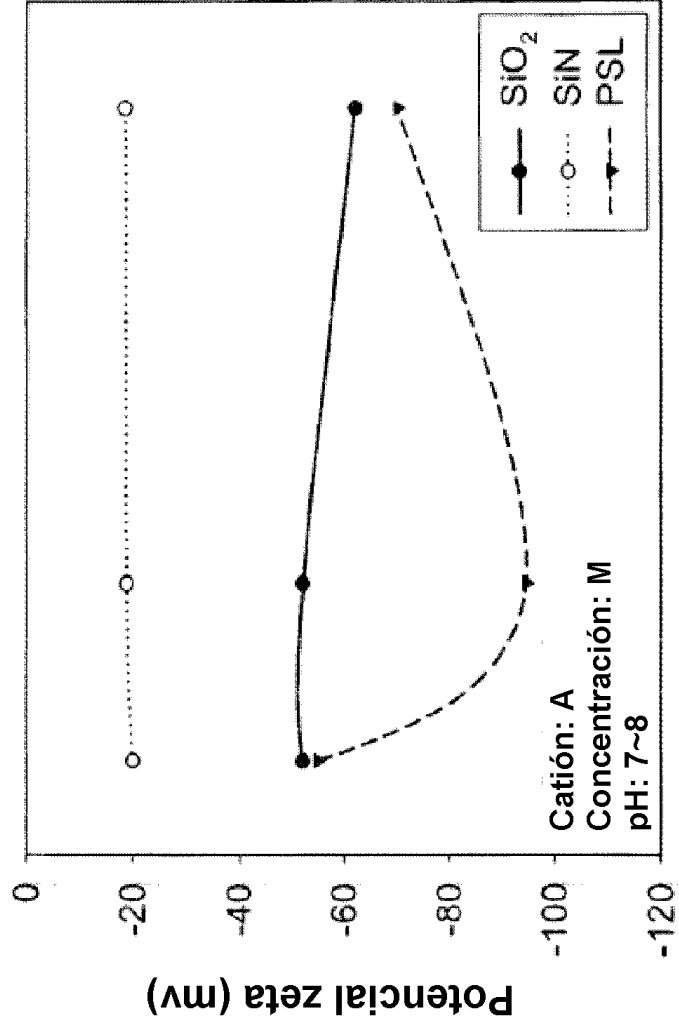


FIG. 10

Aumento del peso molecular del anión \rightarrow

Peso molecular del anión $X < Y < Z$

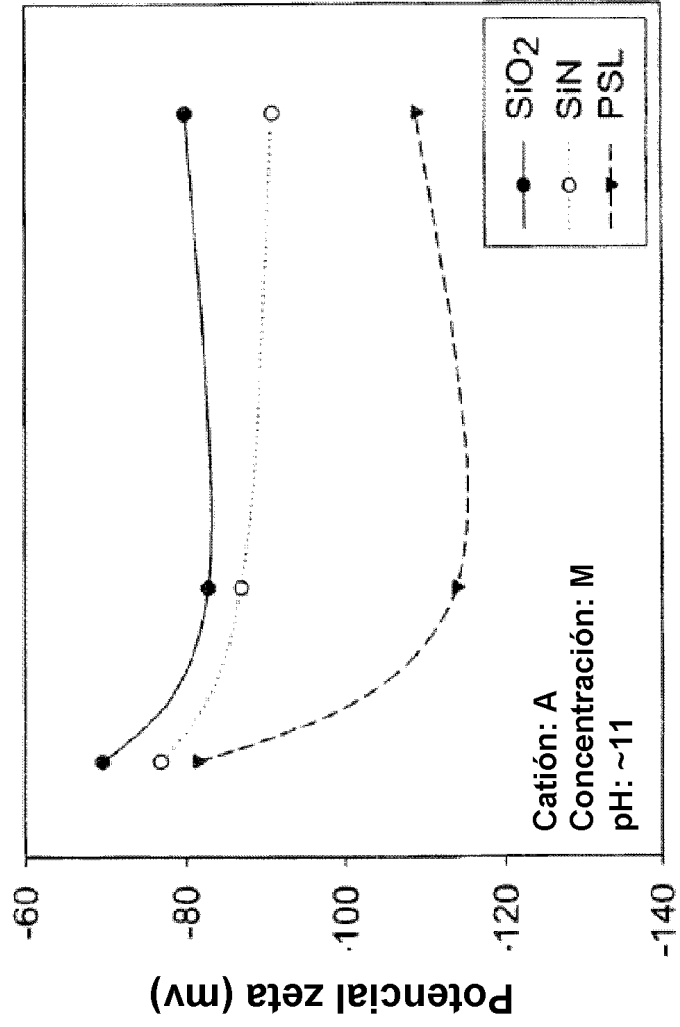


FIG. 11

Aumento del peso molecular del anión →

Peso molecular del anión $X < Y < Z$

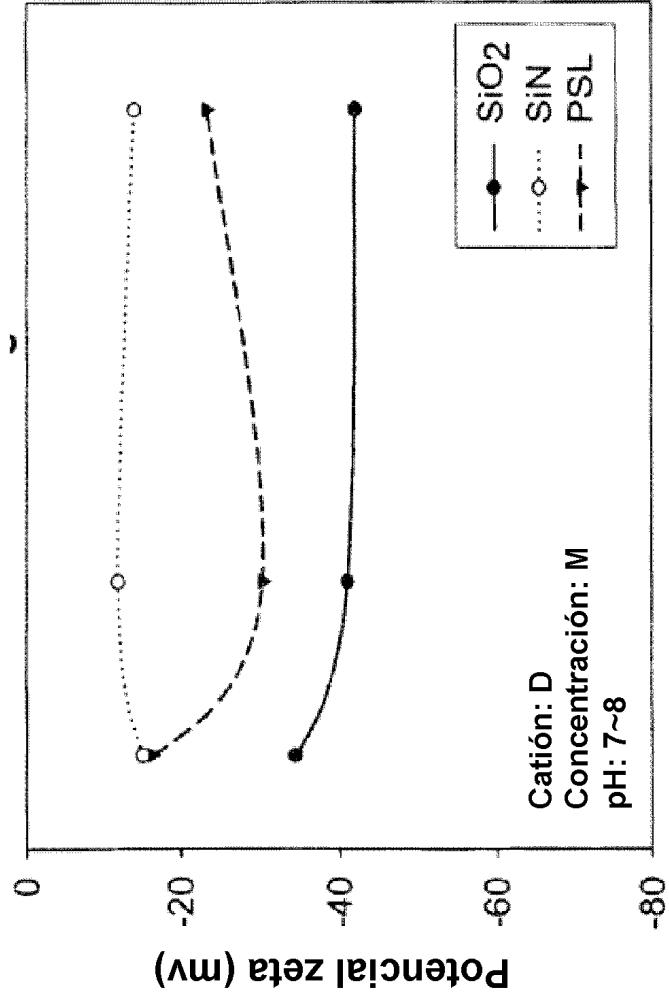


FIG. 12

Aumento del peso molecular del anión \rightarrow

Peso molecular del anión $X < Y < Z$

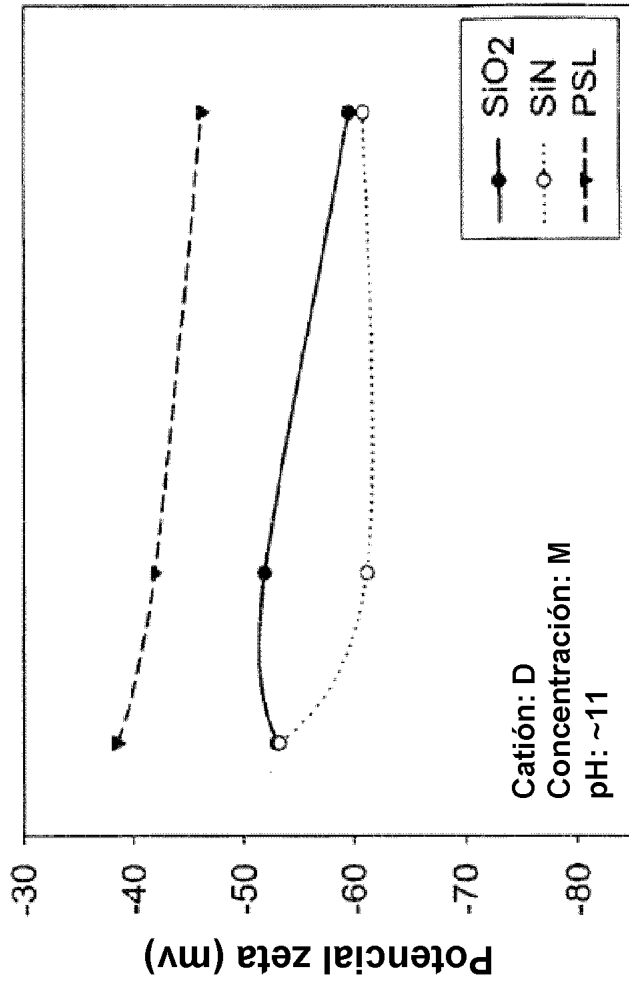


FIG. 13

Aumento del peso molecular del anión \rightarrow I

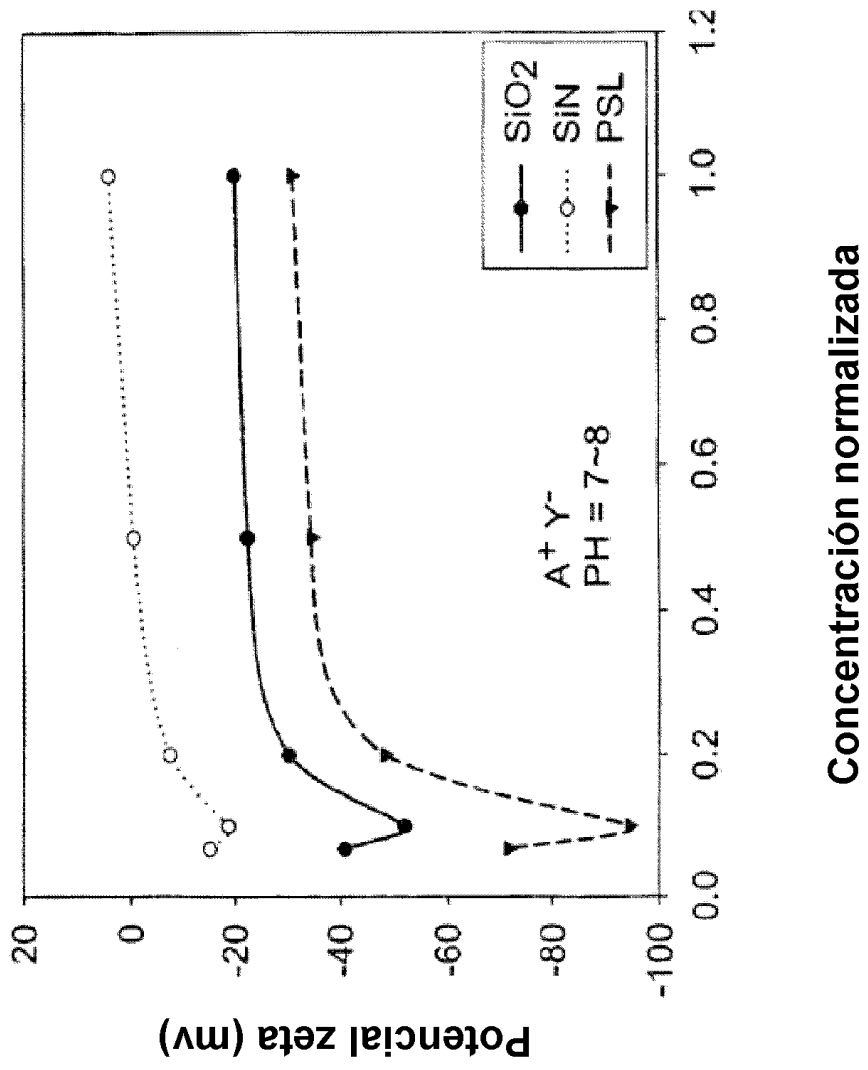


FIG. 14

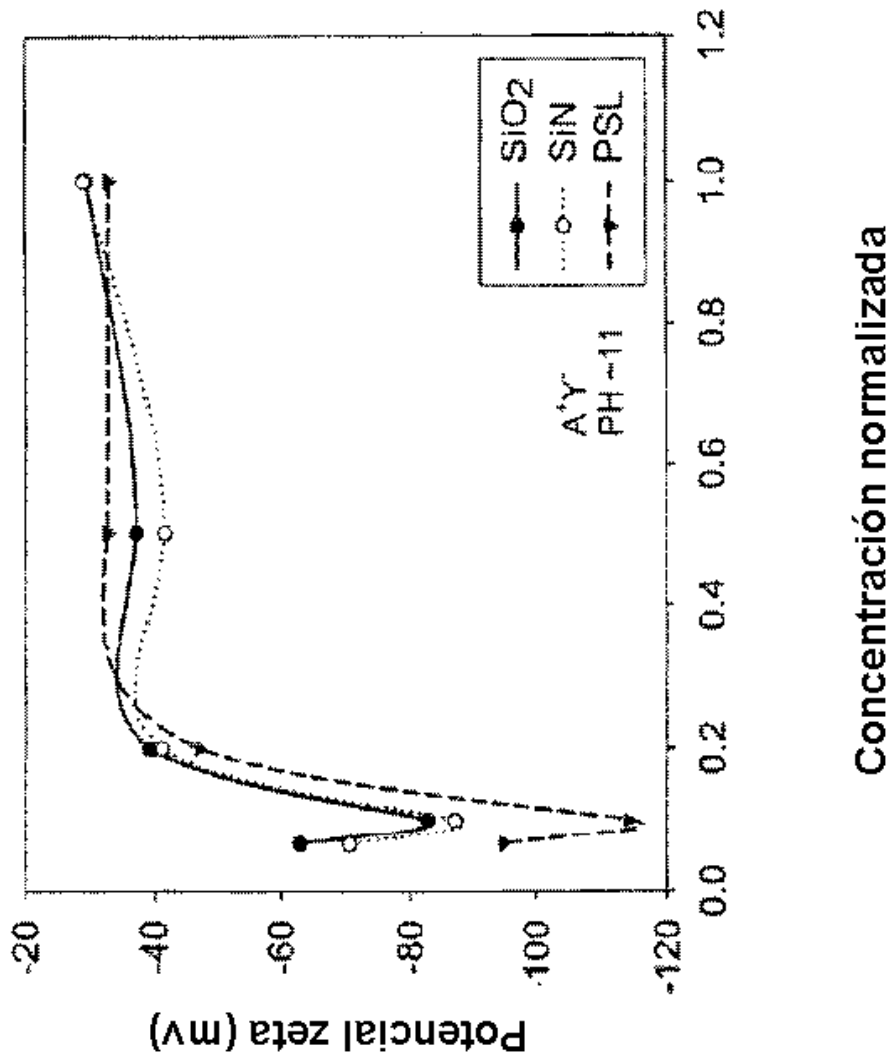


FIG. 15

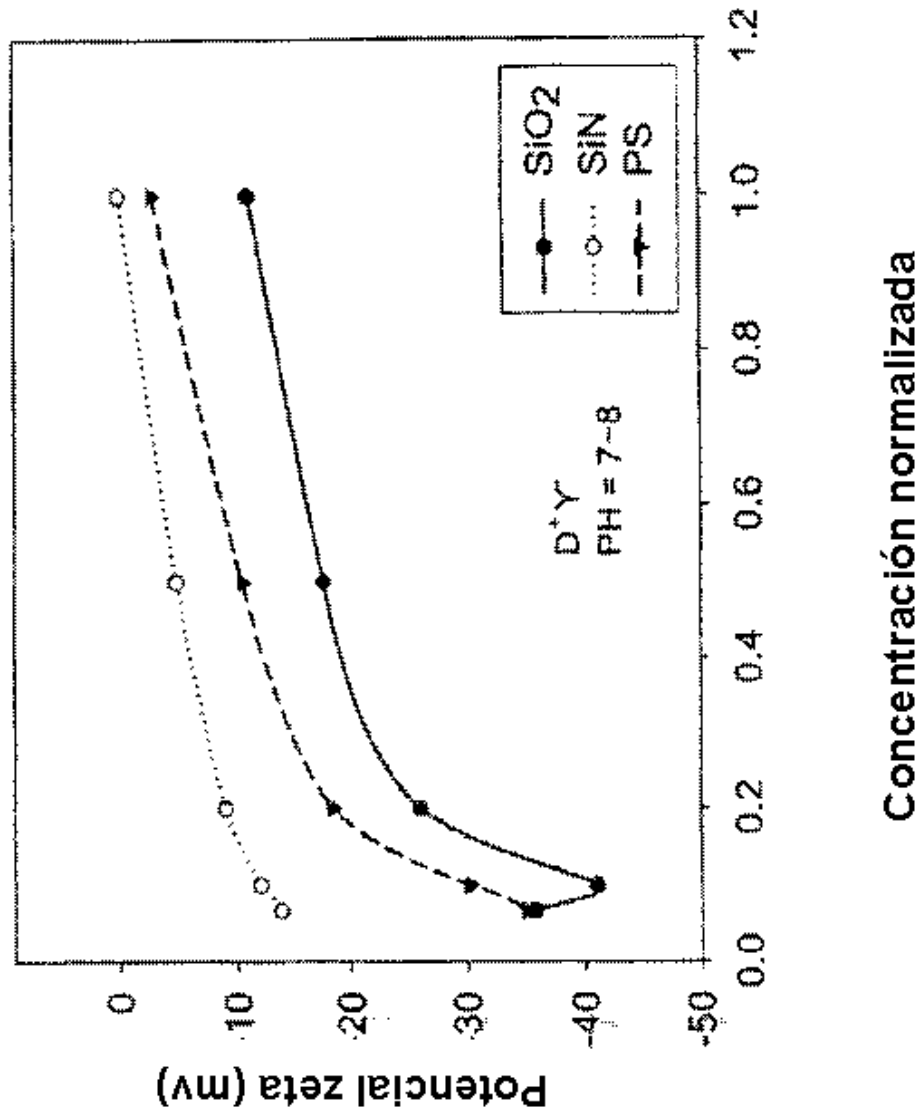


FIG. 16

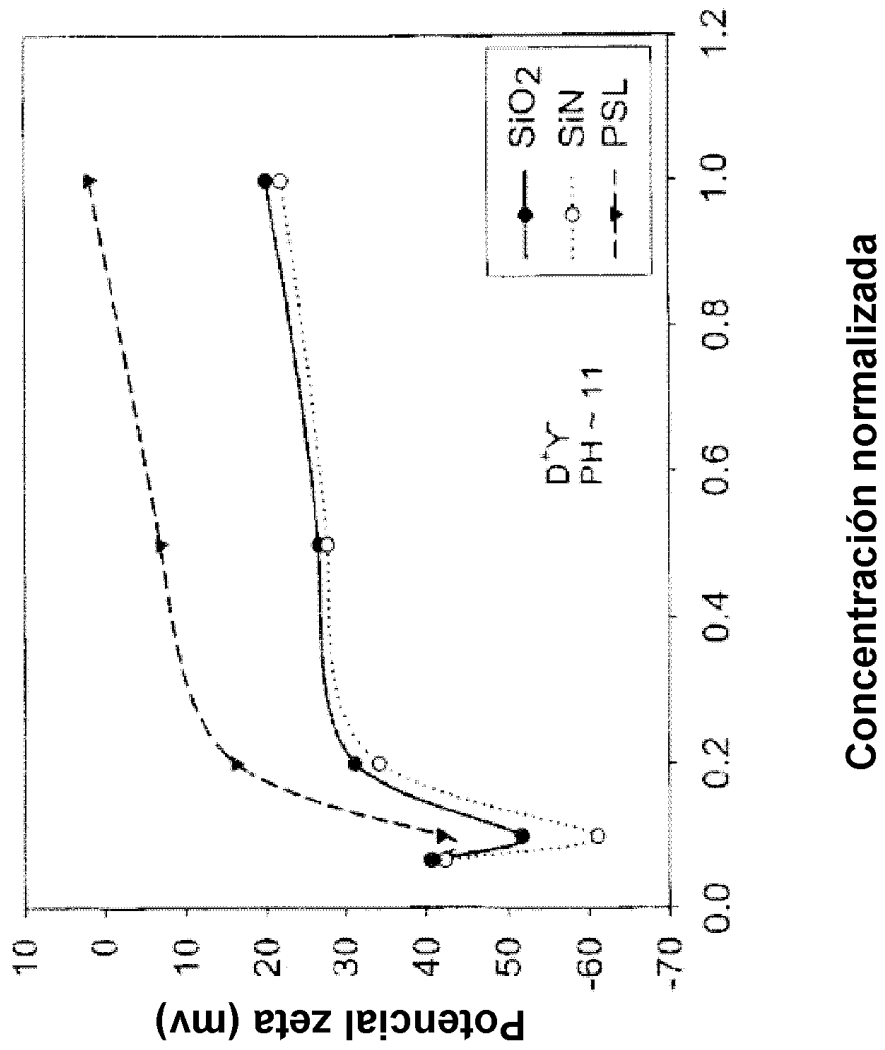


FIG. 17

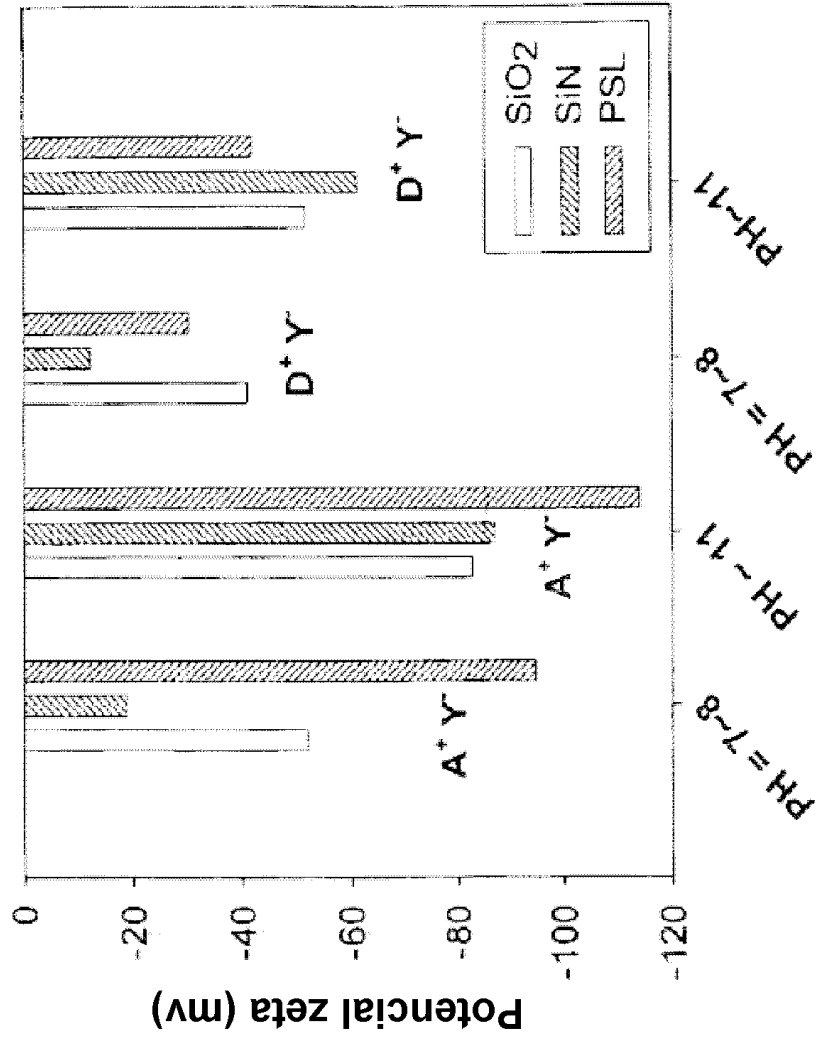


FIG. 18

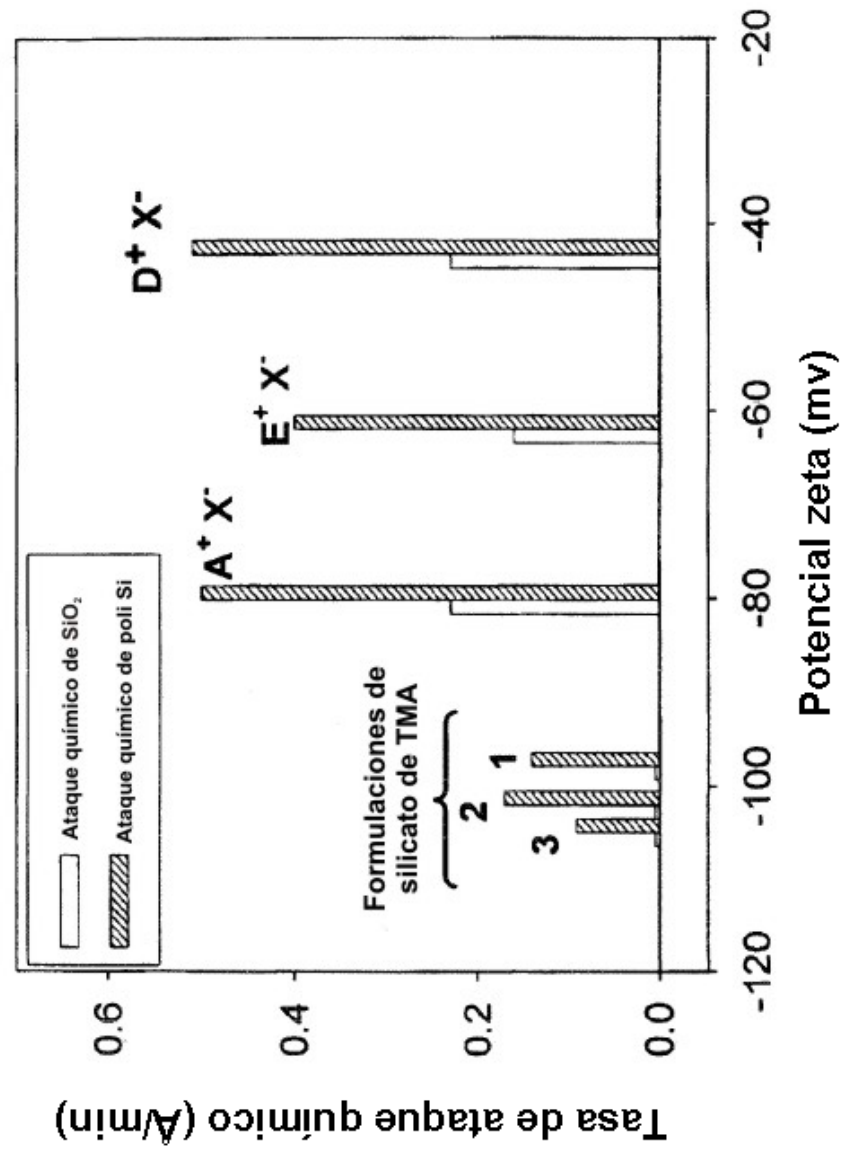


FIG. 19

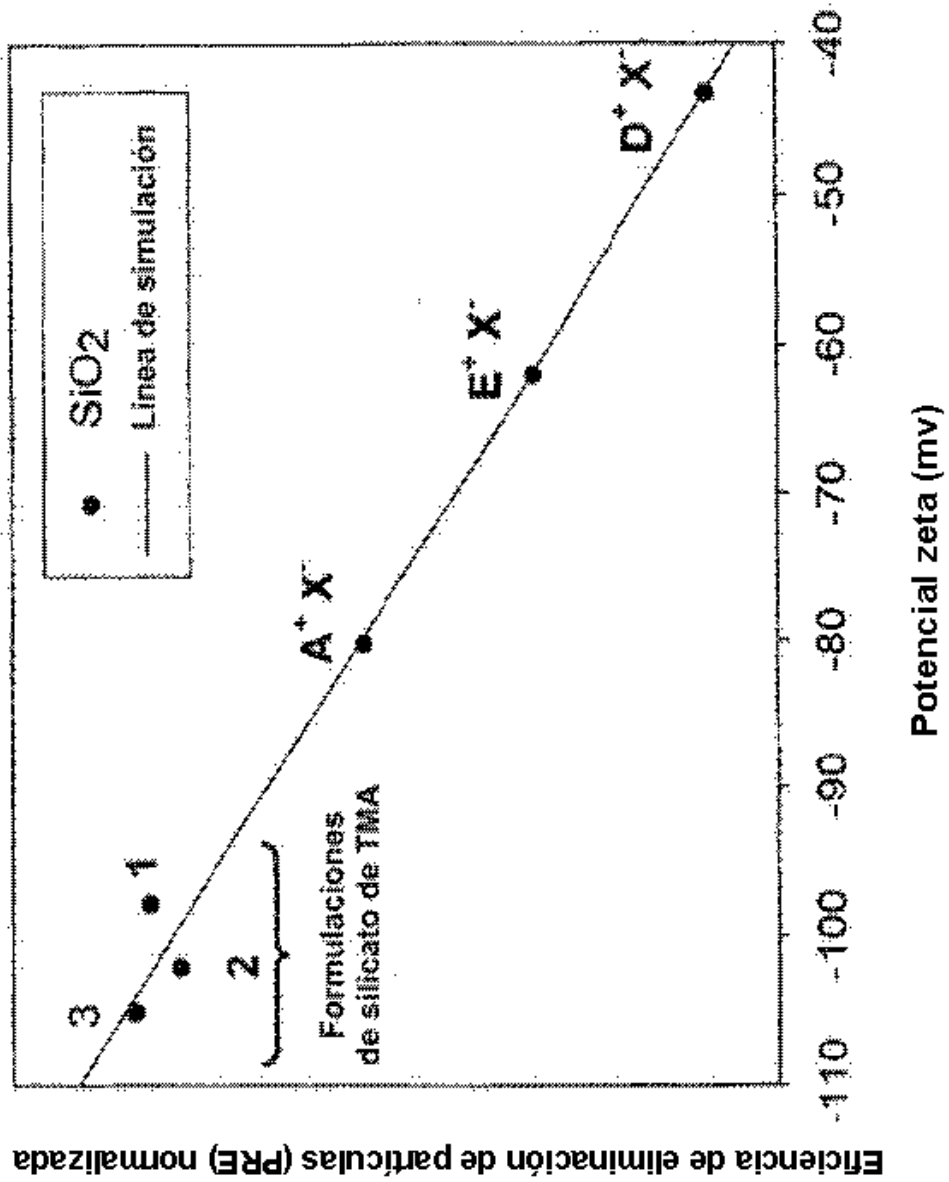


FIG. 20

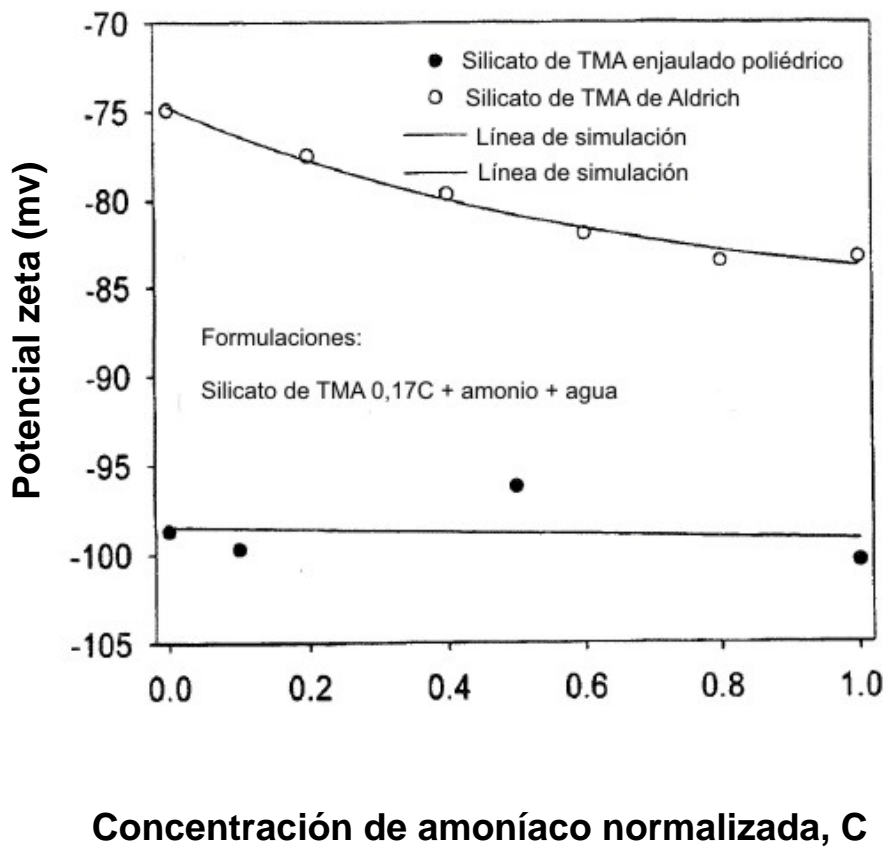


FIG. 21

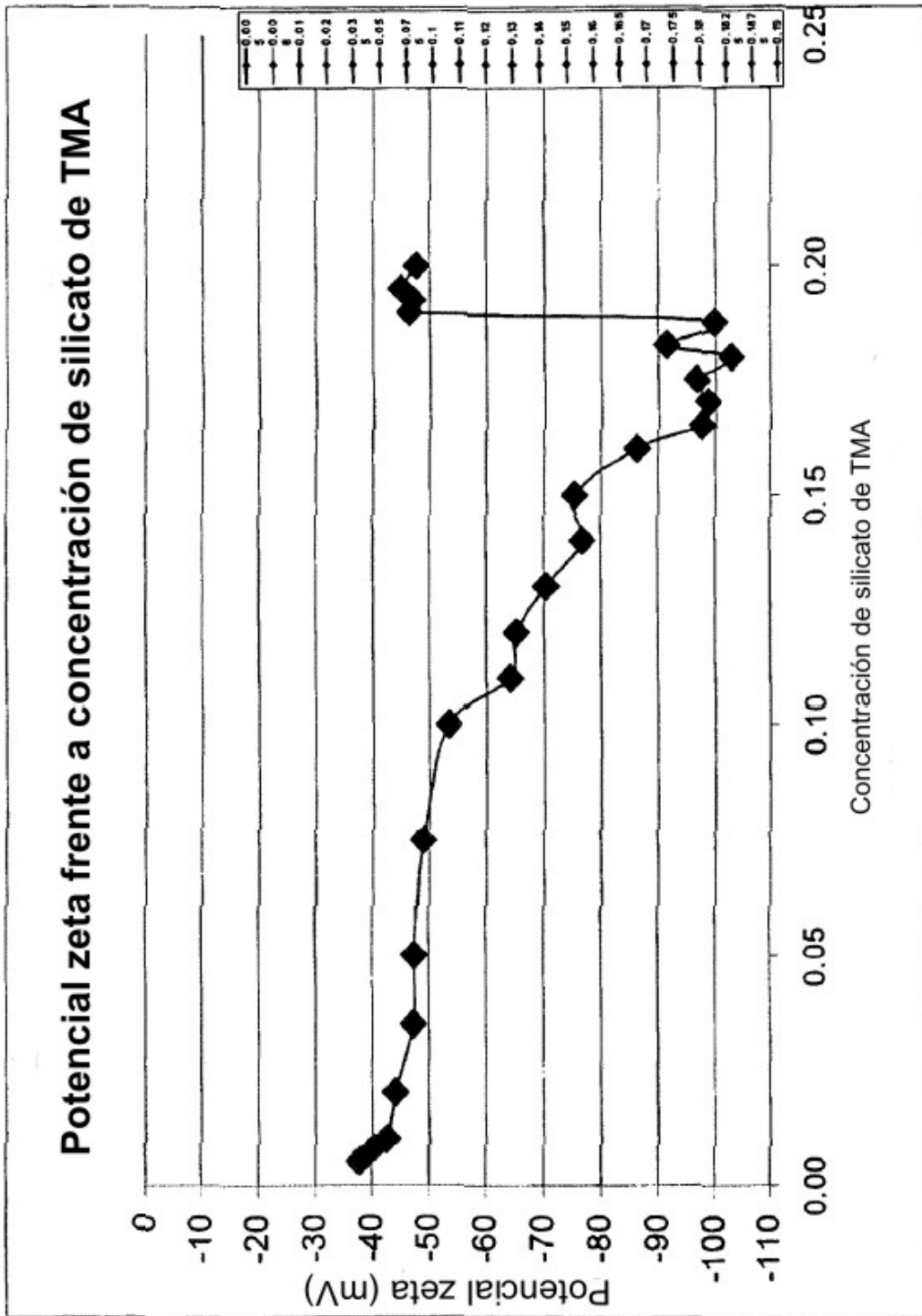


FIG. 22

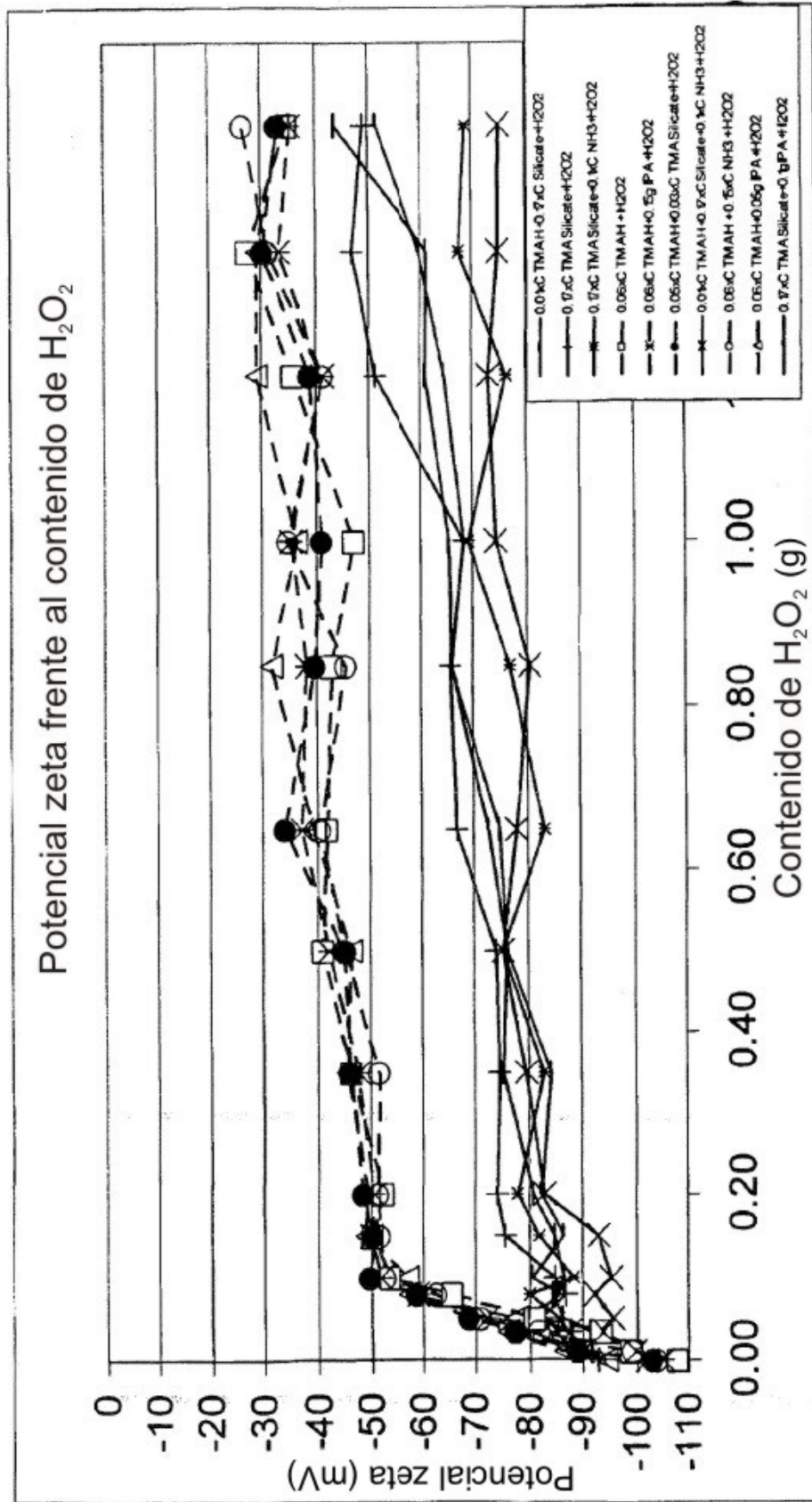


FIG. 23