

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 949**

51 Int. Cl.:

**C07C 217/28** (2006.01)

**C07D 295/08** (2006.01)

**C11D 1/62** (2006.01)

**C07C 215/40** (2006.01)

**C07D 295/088** (2006.01)

**C11D 3/28** (2006.01)

**C11D 3/30** (2006.01)

**C11D 3/43** (2006.01)

**C11D 7/32** (2006.01)

**C11D 7/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.03.2013 PCT/US2013/030100**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2013 WO13148125**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2013 E 13710771 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2016 EP 2831035**

54 Título: **Hidróxidos de amonio cuaternario**

30 Prioridad:

**27.03.2012 US 201213430985**

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

**11.05.2017**

73 Titular/es:

**SACHEM, INC. (100.0%)  
821 East Woodward  
Austin, TX 78704, US**

72 Inventor/es:

**LITTLE, CHARLES B.**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 611 949 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**

Hidróxidos de amonio cuaternario

**5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a nuevos compuestos de amonio cuaternario, en particular a nuevos hidróxidos de amonio cuaternario para uso en decapantes y limpiadores, particularmente en la industria de procesamiento de semiconductores, pero también en cualquier industria en la que se necesita una limpieza exhaustiva de contaminantes orgánicos difíciles de eliminar.

**Antecedentes**

Los polímeros orgánicos muy especializados se usan en muchas capacidades como recubrimientos de superficie en la fabricación de dispositivos electrónicos. Estos recubrimientos poliméricos pueden ser características permanentes del producto terminado, pero con mayor frecuencia son recubrimientos temporales que se pretende que sirvan como barreras protectoras y/o sacrificiales. Por ejemplo, en la fabricación de un dispositivo lógico, se puede usar un polímero adecuadamente reactivo, habitualmente un polímero reactivo a radiación electromagnética, como un fotoprotector en un paso de microlitografía para construir transistores o interconexiones. Tales polímeros también se pueden denominar materiales fotodefinibles o materiales fotoimprimibles.

En cada caso en que se usa el polímero como un recubrimiento protector o sacrificial, la superficie recubierta probablemente se someta a condiciones tan rigurosas que la naturaleza del polímero cambia profundamente, dejando residuos de superficie orgánicos/inorgánicos mal definidos. Estos residuos se deben eliminar después, antes del siguiente paso en el proceso de fabricación.

El polímero como se aplica inicialmente puede haber sido sustancialmente soluble en muchos solventes orgánicos. Por ejemplo, la mayoría de los polímeros fotoprotectores se diseñan para ser solubles en tales solventes orgánicos como lactato de etilo, solución de la que se aplica una capa fina de polímero por recubrimiento por rotación y evaporación de solvente.

Las películas finas de polímero aplicadas por soluciones de recubrimiento por rotación en solventes orgánicos se eliminan fácilmente enjuagando con los solventes usados en el proceso de recubrimiento por rotación. El universo de solventes que se pueden usar para eliminar las películas poliméricas con recubrimiento por rotación no se limita a los solventes usados en el proceso de recubrimiento por rotación. Por ejemplo, una película fina de un fotoprotector común basado en Novolac, Megaposit™ SPR™220 de Dow Electronic Materials, aplicada por recubrimiento por rotación de una solución de lactato de etilo, se puede eliminar por completo enjuagando con acetona o metanol de una botella de lavado de solvente.

Sin embargo, después de haber sometido la película polimérica a un paso de procesamiento riguroso, tal como horneado a alta temperatura, grabado por plasma o implantación iónica de alta energía y/o alta dosis, el material orgánico/inorgánico que permanece raramente es soluble en cualquier solvente orgánico conocido. Por ejemplo, como se sabe en la técnica, los polímeros expuestos a calor se curarán a mayor nivel debido a la formación de una piel superficial, que resulta del curado acelerado del calor, y mayor densidad aparente en la superficie. La piel polimérica es más difícil de eliminar. Como otro ejemplo, la implantación iónica de alta energía o alta dosis puede producir entrecruzamiento tridimensional del polímero, de nuevo produciendo más dificultad en la eliminación del residuo. En muchos casos, el único método eficaz de eliminar estos residuos consiste en aplicar solventes orgánicos que contengan un componente fuertemente alcalino. Sin embargo, las composiciones del estado de la técnica han sido menos que satisfactorias por una variedad de razones.

Según esto, permanece una necesidad para agentes de limpieza más eficaces para eliminar tales residuos difíciles de eliminar.

El documento WO98/10050 divulga hidróxidos de amonio cuaternario acuosos para la eliminación de residuos de una superficie. El documento WO2007/027652 divulga la purificación de hidróxidos de amonio cuaternario e indica que estos se usan en la industria de procesamiento de semiconductores.

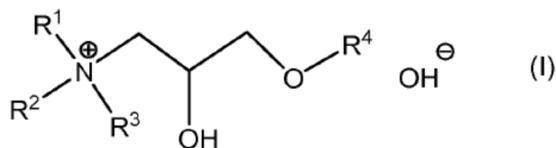
**Compendio**

La presente invención proporciona una solución al problema de desarrollar agentes limpiadores más eficaces para eliminar tales residuos difíciles de eliminar.

En una forma de realización, la presente invención se refiere a un método de eliminar un residuo de una superficie que incluye:

65 aplicar a la superficie una composición que comprende:

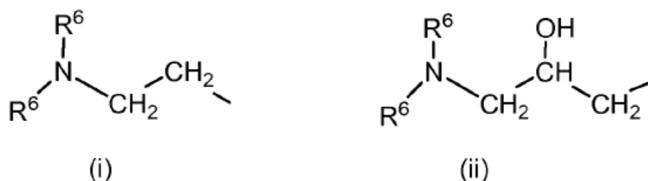
(a) un hidróxido de amonio cuaternario que tiene la fórmula general (I):



5 en donde en la fórmula general (I):

R<sup>1</sup> puede ser un alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, alcohol de C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, poliol de C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, bencilo o bencilo sustituido, en donde cuando está presente, el bencilo sustituido está sustituido con uno o más de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o halógeno, o R<sup>1</sup> puede tener las siguientes fórmulas generales (i) o (ii):

10



en donde en las fórmulas generales (i) y (ii), R<sup>6</sup> es independientemente alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o sin ramificar,

15 R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden ser independientemente alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, alcohol de C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, poliol de C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, bencilo o bencilo sustituido, en donde cuando está presente, el bencilo sustituido está sustituido con uno o más de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o halógeno, o

20 R<sup>1</sup> es como se ha definido anteriormente y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden formar juntos un anillo heterocíclico que contiene el átomo de N de amonio cuaternario de la fórmula general (I) y de 4 a 7 átomos de carbono, o

25 R<sup>1</sup> es como se ha definido anteriormente y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden formar juntos un anillo heterocíclico que contiene el átomo de nitrógeno de amonio cuaternario de la fórmula general (I), y o bien un segundo átomo de nitrógeno o un átomo de oxígeno y de 3 a 6 átomos de carbono, en donde el segundo átomo de nitrógeno puede estar sustituido con uno o dos grupos seleccionados independientemente de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, alcohol de C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, poliol de C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, bencilo o bencilo sustituido, en donde cuando está presente, el bencilo sustituido está sustituido con uno o más de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o halógeno, o

30 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden formar juntos una estructura bicíclica que contiene de dos a cuatro átomos de carbono entre la primera y la segunda posiciones cabezas de puente, en donde el átomo de N cuaternario de la fórmula general (I) está en la primera posición cabeza de puente, y un carbono o un nitrógeno terciario o cuaternario está en la segunda posición cabeza de puente, en donde cuando la segunda posición cabeza de puente es un carbono o un nitrógeno cuaternario, el carbono o nitrógeno cuaternario está sustituido con R<sup>5</sup>, en el que R<sup>5</sup> es H o un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o sin ramificar, y

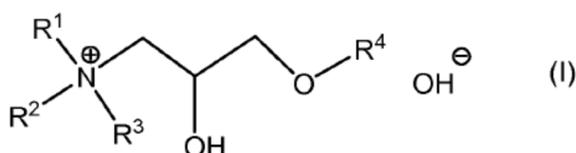
35 R<sup>4</sup> es alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, fenilo o fenilo sustituido, o bencilo o bencilo sustituido, en donde, cuando está presente, el fenilo sustituido o bencilo sustituido está sustituido con uno o más de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o halógeno; y

40 (b) un solvente dipolar aprótico sustancialmente libre de agua; y

eliminar al menos una parte sustancial del residuo de la superficie.

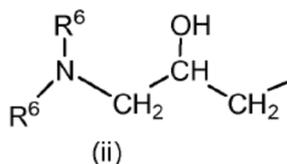
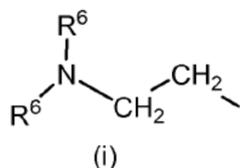
45 En una forma de realización, la presente invención se refiere a una composición de materia, en donde la composición comprende:

un hidróxido de amonio cuaternario que tiene la fórmula general (I):



en donde en la fórmula general (I):

- 5  $R^1$  puede ser un alquilo de  $C_1$ - $C_{18}$  lineal o ramificado, alcohol de  $C_2$ - $C_{18}$  lineal o ramificado, poliol de  $C_3$ - $C_{18}$  lineal o ramificado, bencilo o bencilo sustituido, en donde cuando está presente, el bencilo sustituido está sustituido con uno o más de alquilo de  $C_1$ - $C_4$ , alcoxi de  $C_1$ - $C_4$  o halógeno, o  $R^1$  puede tener las siguientes fórmulas generales (i) o (ii):



- 10 en donde en las fórmulas generales (i) y (ii),  $R^6$  es independientemente alquilo de  $C_1$ - $C_4$  ramificado o sin ramificar,  $R^2$  y  $R^3$  pueden ser independientemente alquilo de  $C_1$ - $C_{18}$  lineal o ramificado, alcohol de  $C_2$ - $C_{18}$  lineal o ramificado, poliol de  $C_3$ - $C_{18}$  lineal o ramificado, bencilo o bencilo sustituido, en donde cuando está presente, el bencilo sustituido está sustituido con uno o más de alquilo de  $C_1$ - $C_4$ , alcoxi de  $C_1$ - $C_4$  o halógeno, o

- 15  $R^1$  es como se ha definido anteriormente y  $R^2$  y  $R^3$  pueden formar juntos un anillo heterocíclico que contiene el átomo de N de amonio cuaternario de la fórmula general (I) y de 4 a 7 átomos de carbono, o

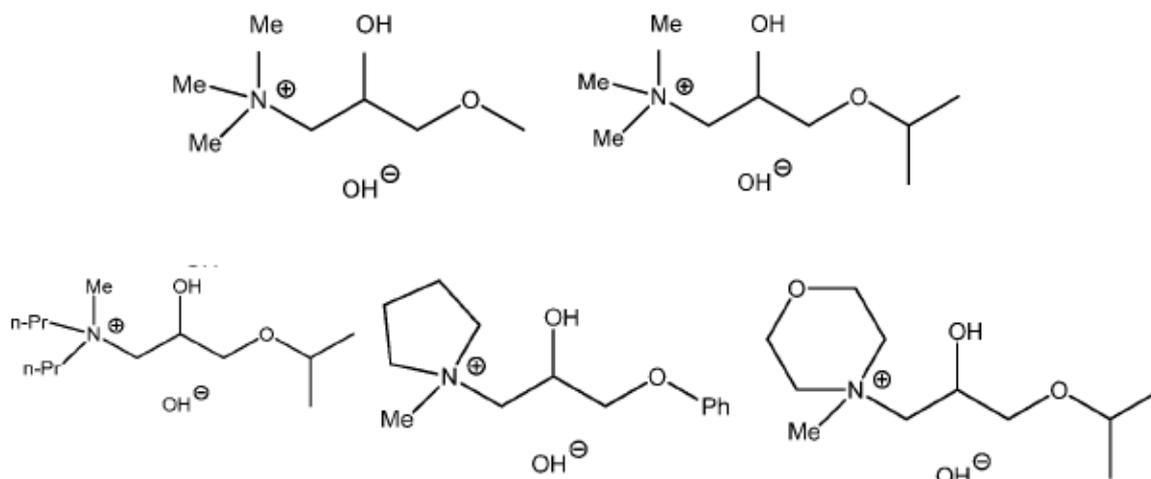
- 20  $R^1$  es como se ha definido anteriormente y  $R^2$  y  $R^3$  pueden formar juntos un anillo heterocíclico que contiene el átomo de nitrógeno de amonio cuaternario de la fórmula general (I), y o bien un segundo átomo de nitrógeno o un átomo de oxígeno y de 3 a 6 átomos de carbono, en donde el segundo átomo de nitrógeno puede estar sustituido con uno o dos grupos seleccionados independientemente de alquilo de  $C_1$ - $C_{18}$  lineal o ramificado, alcohol de  $C_2$ - $C_{18}$  lineal o ramificado, poliol de  $C_3$ - $C_{18}$  lineal o ramificado, bencilo o bencilo sustituido, en donde cuando está presente, el bencilo sustituido está sustituido con uno o más de alquilo de  $C_1$ - $C_4$ , alcoxi de  $C_1$ - $C_4$  o halógeno, o

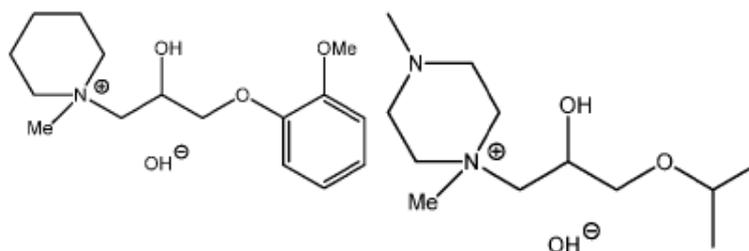
- 25  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  pueden formar juntos una estructura bicíclica que contiene de dos a cuatro átomos de carbono entre la primera y la segunda posiciones cabezas de puente, en donde el átomo de N cuaternario de la fórmula general (I) está en la primera posición cabeza de puente, y un carbono o un nitrógeno terciario o cuaternario está en la segunda posición cabeza de puente, en donde cuando la segunda posición cabeza de puente es un carbono o un nitrógeno cuaternario, el carbono o nitrógeno cuaternario está sustituido con  $R^5$ , en el que  $R^5$  es H o un grupo alquilo de  $C_1$ - $C_4$  ramificado o sin ramificar, y

- 30  $R^4$  es alquilo de  $C_1$ - $C_{18}$  lineal o ramificado, fenilo o fenilo sustituido, o bencilo o bencilo sustituido, en donde, cuando está presente, el fenilo sustituido o bencilo sustituido está sustituido con uno o más de alquilo de  $C_1$ - $C_4$ , alcoxi de  $C_1$ - $C_4$  o halógeno, con las condiciones que,

- 35 si  $R^4$  es fenilo monosustituido, el sustituyente es diferente de un grupo 4-fluoro o 4-alquilo; y si  $R^4$  es fenilo disustituido, el fenilo disustituido es diferente de 2,5-dimetilfenilo.

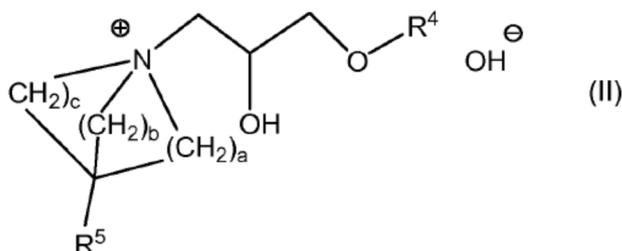
- 40 En una forma de realización, el hidróxido de amonio cuaternario tiene una de las siguientes estructuras:





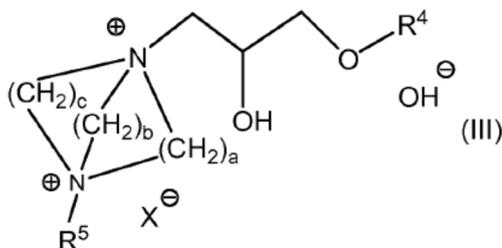
basadas en la fórmula general (I).

5 En una forma de realización, el hidróxido de amonio cuaternario tiene la fórmula general (II):



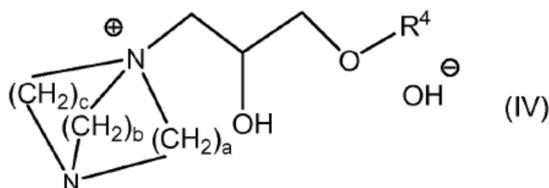
10 en donde, en la fórmula general (II), cada uno de a, b y c son independientemente 2-4, R<sup>5</sup> es H o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o sin ramificar.

En una forma de realización, el hidróxido de amonio cuaternario tiene la fórmula general (III):



15 en donde, en la fórmula general (III), cada uno de a, b y c son independientemente 2-4, R<sup>5</sup> es un alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o sin ramificar, y X es un haluro u OH.

20 En una forma de realización, el hidróxido de amonio cuaternario tiene la fórmula general (IV):



en donde, en la fórmula general (IV), cada uno de a, b y c son independientemente 2-4.

25 En una forma de realización, el solvente dipolar aprótico incluye uno o más de dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilsulfona, N-metilpirrolidinona (NMP), N-etilpirrolidinona (NEP), piridina, acetona, acetato de etilo, dimetilacetamida, tetrametilensulfona, nitrobenzono, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, tetrametilurea, acetonitrilo, propionitrilo, hexametilfosforamida, piperilensulfona, óxido de N-metilmorfolina, sulfolano, gamma-butilactona y dimetilformamida (DMF).

30

En una forma de realización, la composición comprende además uno o una mezcla de dos o más de un tensioactivo, un inhibidor de corrosión y un agente quelante de metales.

5 En una forma de realización, el tensioactivo comprende uno o una mezcla de cualesquiera dos o más de un tensioactivo aniónico, un tensioactivo catiónico, un tensioactivo no iónico, un tensioactivo fluoroalquilo, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, éteres de polietilenglicol, éteres polipropilenglicol, sales de ácidos carboxílicos, ácido dodecilbencenosulfónico o sales del mismo, polímeros de poliacrilato, polímeros de silicona o silicona modificada, dioles acetilénicos o dioles acetilénicos modificados, sales de alquilamonio o alquilamonio modificado.

10 En una forma de realización, el inhibidor de corrosión comprende uno o una mezcla de cualesquiera dos o más de catecol; alquilcatecoles de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenoles, pirogalol, benzotriazol; alquilbenzotriazoles de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido benzoico, ácido ftálico, ácido 1,2,3-bencenotricarboxílico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido cítrico, anhídrido acético, anhídrido ftálico, anhídrido maleico, anhídrido succínico, ácido salicílico, ácido gálico, sales orgánicas de los ácidos orgánicos anteriores, en donde la sal orgánica  
15 comprende uno o más de etanolamina, trimetilamina, dietilamina, y aminopiridinas, galato de metilo, galato de propilo, etanolamina, trimetilamina, dietilamina y piridinas, tal como 2-aminopiridina, compuestos quelato basados en ácido fosfórico, ácido 1,2-propanodiaminatetrametilenfosfónico, y ácido hidroxietanofosfónico, ácido etilendiaminotetraacético y sus sales de sodio y amonio, dihidroxietilglicina y ácido nitrilotriacético, biperidina, tetrafenilprofirina, fenantrolina, dimetilglioxima y difenilglioxima.

20 En una forma de realización, el agente quelante de metales comprende uno o una mezcla de cualesquiera dos o más de ácido (etilendinitrilo)tetraacético (EDTA), terpiridina, ácido cítrico, ácido glucónico, ácido gálico, pirogalol, salicilaldoxima, 8-hidroxiquinolina, polialquilenpoliaminas, éteres corona, ácido oxálico, ácido maleico, ácido malónico, ácido málico, ácido tartárico, ácido aspártico, ácido benzoico, ácido glucónico, ácido glicólico, ácido succínico, sales de los ácidos anteriormente mencionados, acetilacetona, glicina, ditiocarbamatos, amidoximas, catecol y cisteína.

25 En una forma de realización, el residuo comprende uno o más de un residuo tras horneado de un material polimérico, un material polimérico al menos parcialmente descompuesto, un residuo derivado de un fotoprotector, y un material dieléctrico aplicado por rotación.

30 En una forma de realización, la superficie es un componente de un dispositivo semiconductor en un proceso de fabricación.

35 Los compuestos anteriores según la fórmula (I), y el método de eliminar un residuo de una superficie usando estos compuestos, proporcionan un método novedoso e inesperadamente excelente de eliminar tales residuos. La presente invención proporciona, por tanto, una solución al problema antiguo de proporcionar tal método versátil y de gran alcance para la eliminación de residuos difíciles de eliminar, y la necesidad largamente sentida para  
40 composiciones que sean particularmente eficaces en eliminar tales residuos, mientras que al mismo tiempo se evita la necesidad de usar solventes próticos y/o agua para obtener la solubilización de los compuestos de amonio cuaternario para uso en eliminar tales residuos de superficies. Los métodos y composiciones según la presente invención son particularmente eficaces para eliminar residuos tal como uno o más de un residuo tras horneado de un material polimérico, un material polimérico al menos parcialmente descompuesto, un residuo derivado de un  
45 fotoprotector, y un material dieléctrico aplicado por rotación.

### Descripción detallada

50 La presente invención proporciona una potente composición nueva para eliminar tales residuos como los creados en pasos de procesamiento rigurosos, tal como un horneado a alta temperatura, grabado al plasma, o implantación de iones de alta energía y/o alta dosis en, por ejemplo, fabricación de un dispositivo semiconductor.

55 Como se usa en el presente documento, un solvente dipolar aprótico (DA) es un solvente con una permitividad relativa (o constante dieléctrica) comparativamente alta, por ejemplo, mayor de aproximadamente 15, y un momento dipolar permanente considerable, y que no puede donar átomos de hidrógeno adecuadamente lábiles para formas enlaces de hidrógeno fuertes.

60 Como se usa en el presente documento, "sustancialmente libre de agua" significa que la composición así descrita no contiene agua añadida a propósito, y contiene agua en una cantidad menor de aproximadamente el 0,1% en peso, basado en la composición entera. En una forma de realización, el solvente dipolar aprótico sustancialmente libre de agua contiene menos de aproximadamente el 0,05% en peso de agua, basado en la composición entera. En una forma de realización, el solvente dipolar aprótico sustancialmente libre de agua contiene menos de aproximadamente el 0,01% en peso de agua, basado en la composición entera.

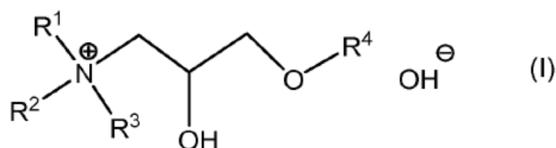
65 A lo largo de la divulgación y las reivindicaciones, los límites numéricos de los intervalos y proporciones divulgados se pueden combinar, y todos los valores intermedios se juzgan que están divulgados por la divulgación de los

- intervalos. Todos los intervalos numéricos son inclusivos y combinables en cualquier orden, excepto donde está claro que tales intervalos numéricos están constreñidos a sumar hasta el 100%. Además, todos los valores numéricos se juzgan que están precedidos por el modificador “aproximadamente”, se indique o no específicamente este término. A lo largo de la divulgación y las reivindicaciones, cualquier miembro de un grupo se puede borrar del grupo. A lo largo de la divulgación y las reivindicaciones, todas las combinaciones posibles de los varios elementos divulgados se pueden combinar, y se considera que todas tales combinaciones están divulgadas en el ámbito de la presente divulgación, que se lo debe entender fácilmente el experto en la materia. A menos que se especifique de otra manera, todas las temperaturas se miden en grados Celsius, todos los procesos se realizan a temperatura ambiente, todas las presiones son atmosféricas.
- Se debe entender que a menos que se especifique de otra manera, la referencia a “un”, “una”, “el” y/o “la” puede incluir uno o más de uno, y que la referencia a un elemento en singular también puede incluir el elemento en plural, excepto donde está claro solo se pretende uno.
- Como se usa a lo largo de esta especificación, las siguientes abreviaturas tendrán los siguientes significados, a menos que el contexto claramente indique otra cosa: % en peso = porcentaje en peso;  $\mu\text{M}$  = micra = micrómetro; nm = nanómetro;  $^{\circ}\text{C}$  = grados Celsius; s = segundo; min = minuto; Å = angstrom; aprox. = aproximadamente; ml = mililitro; DI = desionizada; y rpm = revoluciones por minuto.
- Los términos “resina” y “polímero” se usan intercambiamente a lo largo de esta especificación. “Polímero” incluye homopolímeros y copolímeros.
- Donde los compuestos en el ámbito de la presente invención incluyen enantiómeros u otras formas isoméricas, todos los enantiómeros, tanto como formas racémicas ( $\pm$ ) y como enantiómeros separados (+) y (-), se contemplan. Las formas racémicas se pueden resolver en las antípodas ópticas por métodos y técnicas conocidos. Por ejemplo, las sales diastereoméricas se pueden resolver mediante el uso de un ácido ópticamente activo, y liberar el compuesto amina ópticamente activo por tratamiento con una base. Alternativamente, la resolución se puede basar en métodos cromatográficos en los que se usa una matriz ópticamente activa. Los compuestos racémicos de la presente invención se pueden resolver, por tanto, por cristalización fraccional de sales d- o l-(tartrato, mandelato o canforsulfonato), por ejemplo. En la técnica se conocen métodos adicionales para resolver isómeros ópticos, e incluyen los métodos descritos por Collet, et al. en *“Enantiomers, Racemates and Resolutions”*, John Wiley and Sons, Nueva York (1981).
- Debido a su fuerte poder solvente, los solventes dipolares apróticos (DA) son especialmente ventajosos en formulaciones decapantes y limpiadoras. Los solventes orgánicos DA típicos usados en formulaciones decapantes y limpiadoras hoy son dimetilsulfóxido (DMSO) y N-metilpirrolidina (NMP). Los solventes DA adecuados incluyen uno o más de dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilsulfona, N-metilpirrolidinona (NMP), N-etilpirrolidinona (NEP), piridina, acetona, acetato de etilo, dimetilacetamida, tetrametilensulfona, nitrobenzeno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, tetrametilurea, acetonitrilo, propionitrilo, hexametilfosforamida, piperilensulfona, óxido de N-metilmorfolina, sulfolano, gamma-butilactona y dimetilformamida (DMF). En una forma de realización, el solvente DA consiste esencialmente en uno o una combinación de dos o más de los solventes DA anteriores. En una forma de realización, el solvente DA consiste en uno o una combinación de dos o más de los solventes DA anteriores.
- Las bases inorgánicas, tal como NaOH y KOH, tienen solubilidad limitada en solventes orgánicos DA puros, pero algunas veces se usan cuando se puede incluir un cosolvente prótico, miscible para aumentar la solubilidad. Los cosolventes próticos incluyen 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, monoetanolamina y similares. Puesto que estos solventes DA son miscibles con agua, el cosolvente prótico también puede ser agua.
- Los hidróxidos de amonio cuaternario ofrecen una ventaja sobre las bases inorgánicas porque (entre otras cosas) son más solubles en estos solventes DA. TMAH es el hidróxido de amonio cuaternario más frecuentemente usado en formulaciones comerciales de decapantes y limpiadores. Sin embargo, hay al menos dos deficiencias conocidas de TMAH que atormenta a los formuladores de estos productos:
- 1) Contenido en agua. La forma estable, comercial de TMAH que contiene la menor agua es el pentahidrato sólido (TMHA-5H<sub>2</sub>O, o abreviado TMAH-P). Por tanto, la introducción de una cierta cantidad de agua es inevitable cuando se usa TMAH en una formulación decapante o limpiadora. Tales formulaciones se pueden desecar, como en la solicitud de patente en EE UU 2010/0104824 (a Dynaloy). Pero la desecación de formulaciones decapantes y limpiadoras para eliminar parte del agua introducida con TMAH-P es muy poco práctica. Sin embargo, al usar TMAH-P para aumentar el contenido de base, se debe aumentar necesariamente el contenido de agua. Esta incapacidad de variar independientemente la concentración de base y agua limita severamente la flexibilidad de un formulador.
  - 2) Solubilidad. A pesar de su naturaleza orgánica, TMAH-P no es muy soluble en solventes DA puros. TMAH-P es más soluble que las bases inorgánicas, pero ni con mucho tan soluble como con frecuencia se requiere para el rendimiento óptimo de un decapante o limpiador. Por ejemplo, TMAH-P solo es soluble al nivel de aproximadamente

el 2,5% en peso en DMSO puro. Puesto que TMAH-P es casi exactamente el 50% en peso de agua, la concentración real de TMAH en soluciones es < 1,3% en peso. Las formulaciones limpiadoras eficaces en este solvente típicamente contienen TMAH al 5% en peso (o más), equivalente a una concentración de OH<sup>-</sup> de aproximadamente 0,55 mol/kg (o más). Para alcanzar esta concentración de base, se requiere el uso de cosolventes práticos. Esto plantea un dilema a los formuladores. Se sabe que los cosolventes práticos (por ejemplo, etilenglicol) tienen un efecto perjudicial sobre la limpieza, de modo que la ventaja ganada al aumentar la concentración de TMAH se debe equilibrar frente a la ventaja perdida en usar un cosolvente práctico para alcanzar la alta concentración de TMAH.

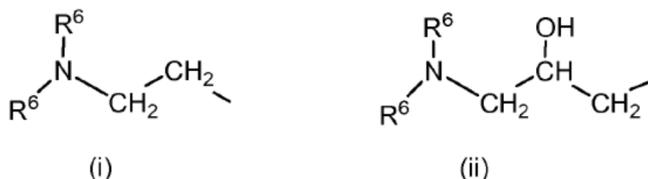
La presente invención no padece las desventajas anteriores de TMAH.

El presente inventor ha descubierto que una clase particular de hidróxidos de amonio cuaternario proporciona una solución única a estos problemas. La clase incluye compuestos de amonio cuaternario que tienen la estructura según fórmula general (I):



en donde en la fórmula general (I):

R<sup>1</sup> puede ser un alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, alcohol de C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, poliol de C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, bencilo o bencilo sustituido, en donde cuando está presente, el bencilo sustituido está sustituido con uno o más de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o halógeno,



o R<sup>1</sup> puede tener las siguientes fórmulas generales (i) o (ii):

en donde en las fórmulas generales (i) y (ii), R<sup>6</sup> es independientemente alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o sin ramificar,

R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden ser independientemente alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, alcohol de C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, poliol de C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, bencilo o bencilo sustituido, en donde cuando está presente, el bencilo sustituido está sustituido con uno o más de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o halógeno, o

R<sup>1</sup> es como se ha definido anteriormente y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden formar juntos un anillo heterocíclico que contiene el átomo de N de amonio cuaternario de la fórmula general (I) y de 4 a 7 átomos de carbono, o

R<sup>1</sup> es como se ha definido anteriormente y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden formar juntos un anillo heterocíclico que contiene el átomo de nitrógeno de amonio cuaternario de la fórmula general (I), y o bien un segundo átomo de nitrógeno o un átomo de oxígeno y de 3 a 6 átomos de carbono, en donde el segundo átomo de nitrógeno puede estar sustituido con uno o dos grupos seleccionados independientemente de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, alcohol de C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, poliol de C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, bencilo o bencilo sustituido, en donde cuando está presente, el bencilo sustituido está sustituido con uno o más de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o halógeno, o

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden formar juntos una estructura bicíclica que contiene de dos a cuatro átomos de carbono entre la primera y la segunda posiciones cabezas de puente, en donde el átomo de N cuaternario de la fórmula general (I) está en la primera posición cabeza de puente, en donde un carbono o un nitrógeno terciario o cuaternario está en la segunda posición cabeza de puente, en donde cuando la segunda posición cabeza de puente es un carbono o un nitrógeno cuaternario, el carbono o nitrógeno cuaternario está sustituido con R<sup>5</sup>, en el que R<sup>5</sup> es H o un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o sin ramificar, y

R<sup>4</sup> es alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, fenilo o fenilo sustituido, o bencilo o bencilo sustituido, en donde, cuando está presente, el fenilo sustituido o bencilo sustituido está sustituido con uno o más de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o halógeno.

En el método según varias formas de realización de la presente invención, los compuestos de amonio cuaternario de fórmula (I) generalmente se usan con uno o una combinación de dos o más solventes DA sustancialmente libres de agua, como se ha definido anteriormente.

5 En una forma de realización, la presente invención se refiere a un método de eliminar un residuo de una superficie, que comprende

aplicar a la superficie una composición que comprende:

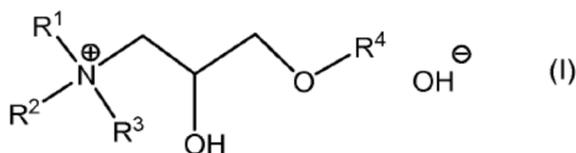
10 (a) el hidróxido de amonio cuaternario que tiene la fórmula general (I) como se ha definido anteriormente, y  
(b) un solvente dipolar aprótico (DA) sustancialmente libre de agua;

y

15 eliminar al menos una parte sustancial del residuo de la superficie.

En una forma de realización, la presente invención se refiere a una composición de materia, en donde la composición comprende:

20 un hidróxido de amonio cuaternario que tiene la fórmula general (I):



en donde en la fórmula general (I):

25  $R^1$  puede ser un alquilo de  $C_1$ - $C_{18}$  lineal o ramificado, alcohol de  $C_2$ - $C_{18}$  lineal o ramificado, poliol de  $C_3$ - $C_{18}$  lineal o ramificado, bencilo o bencilo sustituido, en donde cuando está presente, el bencilo sustituido está sustituido con uno o más de alquilo de  $C_1$ - $C_4$ , alcoxi de  $C_1$ - $C_4$  o halógeno, o  $R^1$  puede tener las siguientes fórmulas generales (i) o (ii):



30 en donde en las fórmulas generales (i) y (ii),  $R^6$  es independientemente alquilo de  $C_1$ - $C_4$  ramificado o sin ramificar,

35  $R^2$  y  $R^3$  pueden ser independientemente alquilo de  $C_1$ - $C_{18}$  lineal o ramificado, alcohol de  $C_2$ - $C_{18}$  lineal o ramificado, poliol de  $C_3$ - $C_{18}$  lineal o ramificado, bencilo o bencilo sustituido, en donde cuando está presente, el bencilo sustituido está sustituido con uno o más de alquilo de  $C_1$ - $C_4$ , alcoxi de  $C_1$ - $C_4$  o halógeno, o

$R^1$  es como se ha definido anteriormente y  $R^2$  y  $R^3$  pueden formar juntos un anillo heterocíclico que contiene el átomo de N de amonio cuaternario de la fórmula general (I) y de 4 a 7 átomos de carbono, o

40  $R^1$  es como se ha definido anteriormente y  $R^2$  y  $R^3$  pueden formar juntos un anillo heterocíclico que contiene el átomo de nitrógeno de amonio cuaternario de la fórmula general (I), y o bien un segundo átomo de nitrógeno o un átomo de oxígeno y de 3 a 6 átomos de carbono, en donde el segundo átomo de nitrógeno puede estar sustituido con uno o dos grupos seleccionados independientemente de alquilo de  $C_1$ - $C_{18}$  lineal o ramificado, alcohol de  $C_2$ - $C_{18}$  lineal o ramificado, poliol de  $C_3$ - $C_{18}$  lineal o ramificado, bencilo o bencilo sustituido, en donde cuando está presente,  
45 el bencilo sustituido está sustituido con uno o más de alquilo de  $C_1$ - $C_4$ , alcoxi de  $C_1$ - $C_4$  o halógeno, o

50  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  pueden formar juntos una estructura bicíclica que contiene de dos a cuatro átomos de carbono entre la primera y la segunda posiciones cabezas de puente, en donde el átomo de N cuaternario de la fórmula general (I) está en la primera posición cabeza de puente, y un carbono o un nitrógeno terciario o cuaternario está en la segunda posición cabeza de puente, en donde cuando la segunda posición cabeza de puente es un carbono o un nitrógeno cuaternario, el carbono o nitrógeno cuaternario está sustituido con  $R^5$ , en el que  $R^5$  es H o un grupo alquilo de  $C_1$ - $C_4$  ramificado o sin ramificar, y

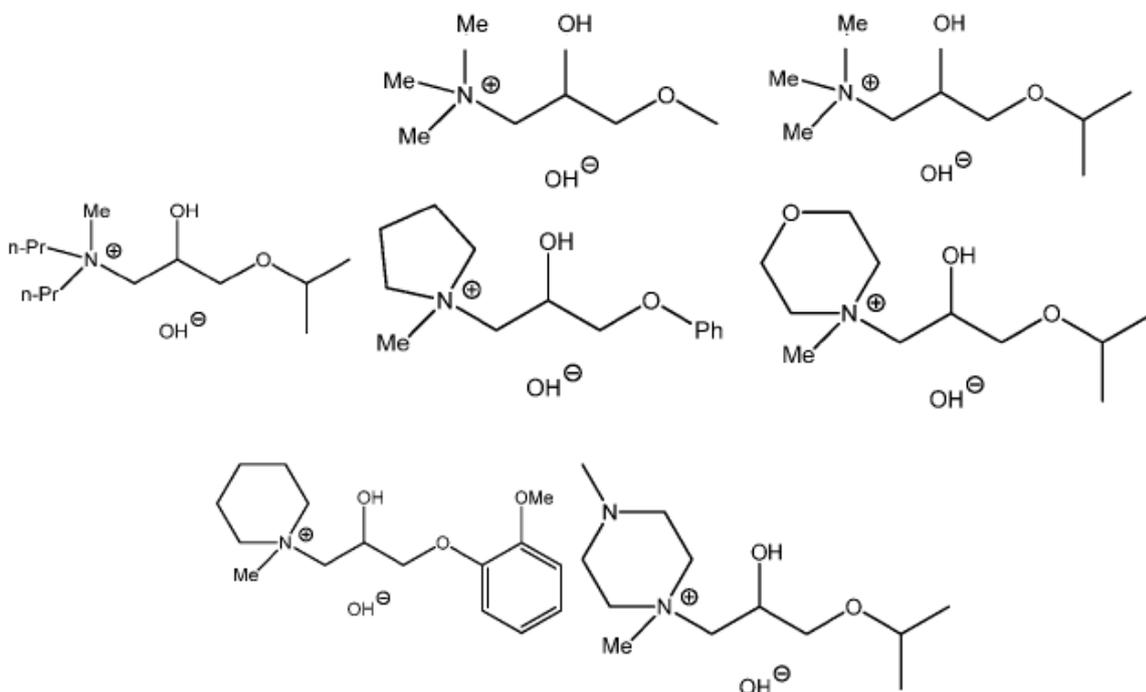
R<sup>4</sup> es alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, fenilo o fenilo sustituido, o bencilo o bencilo sustituido, en donde, cuando está presente, el fenilo sustituido o bencilo sustituido está sustituido con uno o más de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o halógeno, con las condiciones que,

- 5 si R<sup>4</sup> es fenilo monosustituido, el sustituyente es diferente de un grupo 4-fluoro o 4-alquilo; y si R<sup>4</sup> es fenilo disustituido, el fenilo disustituido es diferente de 2,5-dimetilfenilo.

10 Se pretende que las condiciones anteriores con respecto a R<sup>4</sup> excluyan todos los compuestos conocidos del ámbito de las composiciones de materia divulgadas en el presente documento. Con respecto a los métodos divulgados en el presente documento, ninguno de los hidróxidos de amonio cuaternario divulgados se conoce o se ha sugerido para uso en tales métodos.

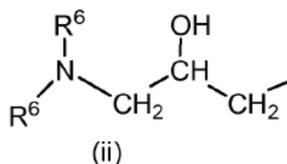
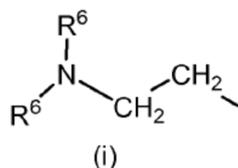
En una forma de realización, el hidróxido de amonio cuaternario tiene una de las siguientes estructuras:

15



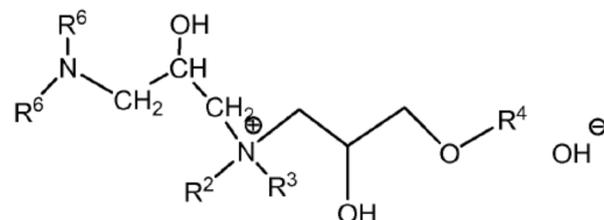
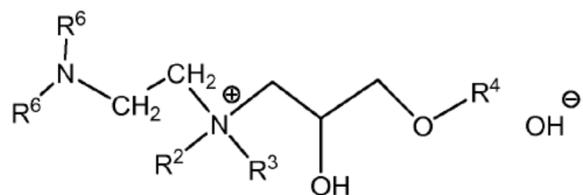
todas las cuales se basan en la fórmula general (I).

- 20 En una forma de realización, en la fórmula general (I), cuando R<sup>1</sup> tiene las siguientes fórmulas generales (i) o (ii):



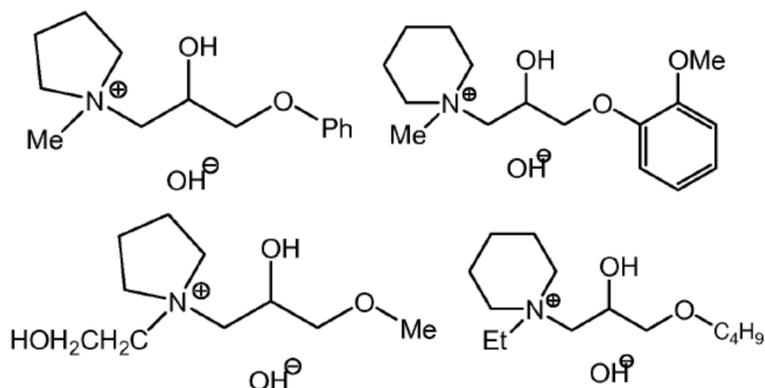
en las que R<sup>6</sup> es independientemente alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o sin ramificar, el hidróxido de amonio cuaternario tiene una de las dos fórmulas generales:

25



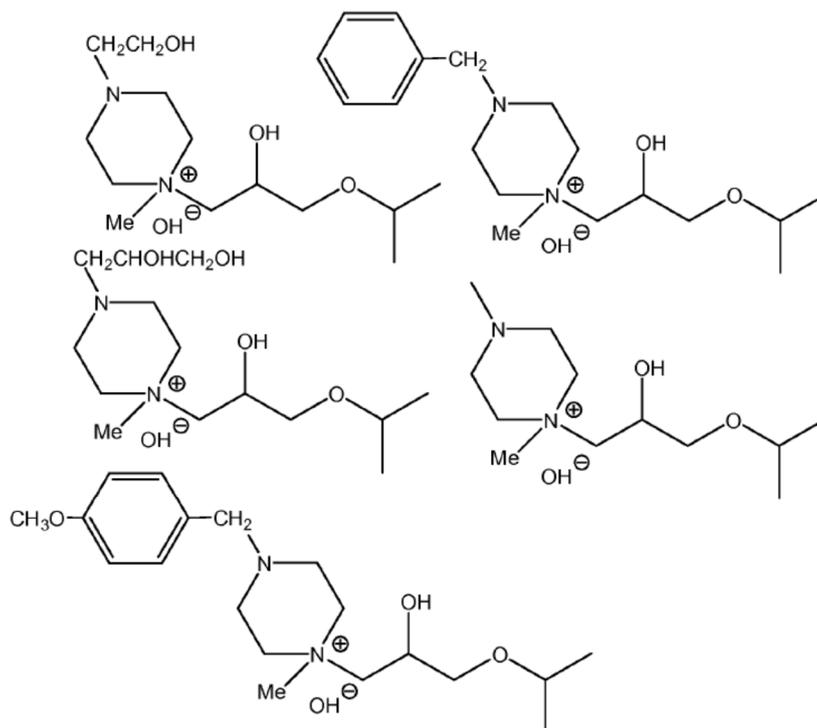
en donde  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  pueden ser como se ha definido anteriormente.

- 5 En una forma de realización, como se ha descrito anteriormente,  $R^1$  es como se ha definido anteriormente y  $R^2$  y  $R^3$  pueden formar juntos un anillo heterocíclico que contiene el átomo de N de amonio cuaternario de la fórmula general (I) y de 4 a 7 átomos de carbono. Las siguientes estructuras, incluyendo algunas de las mostradas anteriormente, son ejemplos de esta forma de realización, todas las cuales se basan en la fórmula general (I):



10

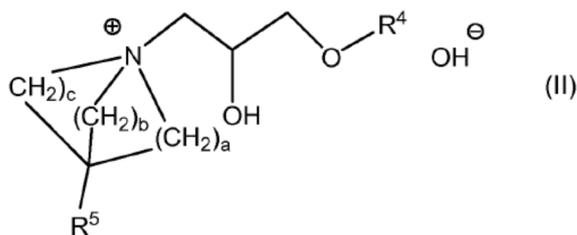
- 15 En una forma de realización, como se ha descrito anteriormente,  $R^1$  es como se ha definido anteriormente y  $R^2$  y  $R^3$  pueden formar juntos un anillo heterocíclico que contiene el átomo de nitrógeno de amonio cuaternario de la fórmula general (I), y o bien un segundo átomo de nitrógeno o un átomo de oxígeno y de 3 a 6 átomos de carbono. En esta forma de realización, el segundo átomo de nitrógeno puede estar sustituido con uno o dos grupos seleccionados independientemente de alquilo de  $C_1$ - $C_{18}$  lineal o ramificado, alcohol de  $C_2$ - $C_{18}$  lineal o ramificado, poliol de  $C_3$ - $C_{18}$  lineal o ramificado, bencilo o bencilo sustituido. Cuando está presente, el fenilo sustituido o bencilo sustituido está sustituido con uno o más de alquilo de  $C_1$ - $C_4$ , alcoxi de  $C_1$ - $C_4$  o halógeno. Las siguientes estructuras, incluyendo algunas de las mostradas anteriormente, son ejemplos de esta forma de realización, que se basan todas en la fórmula general (I).
- 20



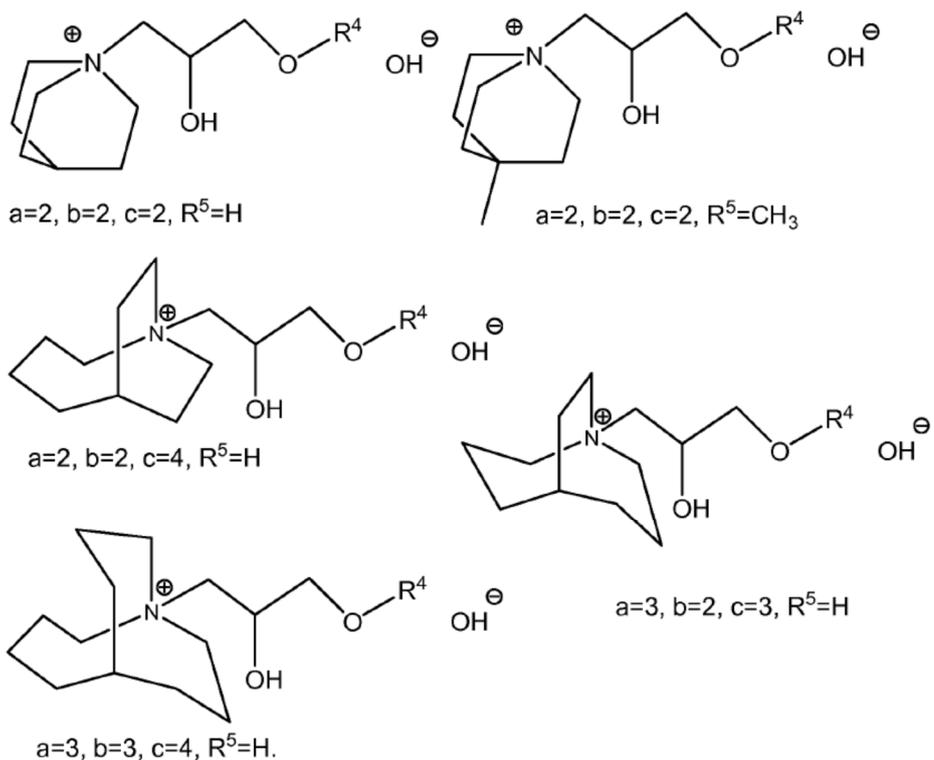
5 En una forma de realización, como se ha descrito anteriormente,  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  juntos pueden formar una estructura bicíclica que contiene de dos a cuatro átomos de carbono entre la primera y la segunda posiciones cabezas de puente, en donde el átomo de N cuaternario de la fórmula general (I) está en la primera posición cabeza de puente, y un carbono o un nitrógeno terciario o cuaternario está en la segunda posición cabeza de puente, en donde cuando la segunda posición cabeza de puente es un carbono o un nitrógeno cuaternario, el carbono o nitrógeno cuaternario está sustituido con  $R^5$ , en el que  $R^5$  es H o un grupo alquilo de  $C_1$ - $C_4$  ramificado o sin ramificar.

10 En ciertas de estas formas de realización bicíclicas, el compuesto es un azabiciclo[a,b,c]alcano cuaternario, en donde el átomo de nitrógeno cuaternario está en la primera posición cabeza de puente, y cada uno de a, b y c son independientemente 2-4, y el segundo átomo cabeza de puente es carbono sustituido con  $R^5$ , en donde  $R^5$  es H o un grupo alquilo de  $C_1$ - $C_4$  ramificado o sin ramificar. Por tanto, la siguiente fórmula general (II) está dentro del ámbito de esta forma de realización:

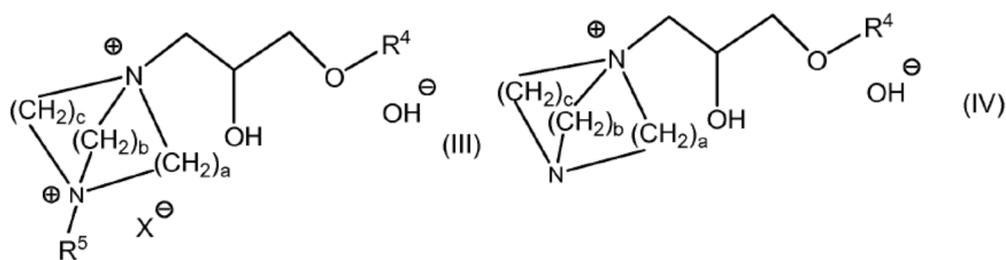
15



20 en la que, en la fórmula general (II), a, b, c,  $R^4$  y  $R^5$  son como se ha definido anteriormente. Los siguientes compuestos bicíclicos están dentro del ámbito de esta forma de realización:

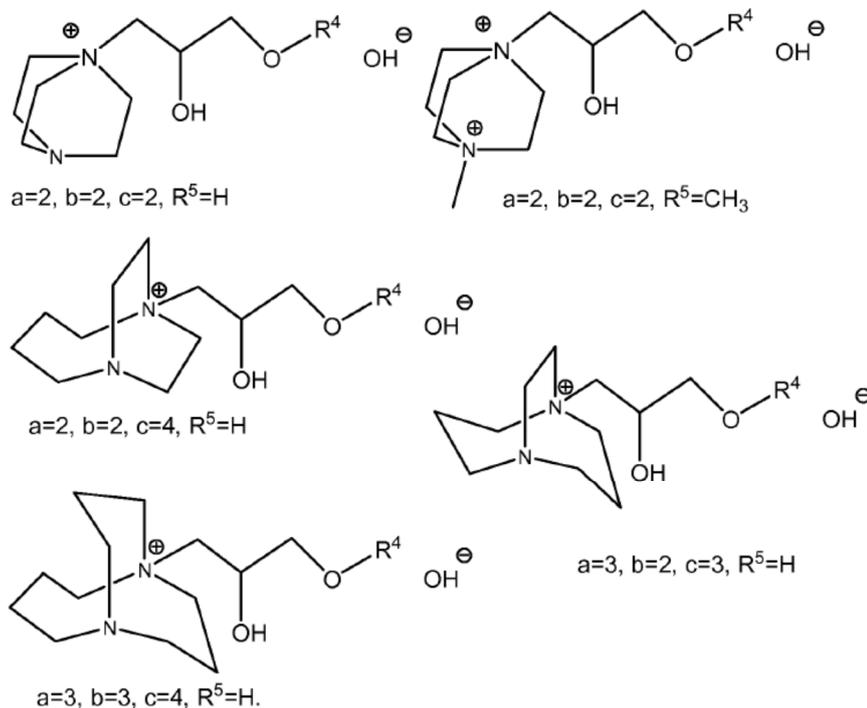


5 En ciertas de estas formas de realización bicíclicas, el compuesto es un azabiciclo[a,b,c]alcano cuaternario, en donde el átomo de nitrógeno cuaternario está en la primera posición cabeza de puente, y cada uno de a, b y c son independientemente 2-4, y el segundo átomo cabeza de puente es un átomo de nitrógeno que puede estar sustituido o sin sustituir y que, cuando está sustituido, está sustituido con  $R^5$ , en donde  $R^5$  es un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o sin ramificar, formando de esta manera un segundo átomo de nitrógeno cuaternario. Por tanto, por ejemplo, las siguientes fórmulas generales (III) y (IV) están dentro del ámbito de esta forma de realización:



10 en donde en la fórmula general (III), cada uno de a, b, c,  $R^4$  y  $R^5$  son como se ha definido anteriormente, y X es un haluro o un segundo grupo OH, y en la fórmula general (IV) cada uno de a, b y c son como se han definido anteriormente. Los siguientes compuestos bicíclicos están dentro del ámbito de esta forma de realización:

15



5 Como se reconocerá, en las formas de realización de amonio monocuaternario anteriores, la sustitución del segundo nitrógeno con un cuarto sustituyente, es decir  $R^5$ , como se ha definido anteriormente, formaría los compuestos de amonio dicuaternario correspondientes.

10 Se indica además que, en cualquiera de las dos formas de realización bicíclicas descritas anteriormente, si cualquiera de a, b o c es cero, entonces el compuesto resultante está dentro de la descripción de la forma de realización monoheterocíclica, en la que  $R^2$  y  $R^3$  forman un anillo heterocíclico que contiene el átomo de N de amonio cuaternario.

15 Las estructuras bicíclicas anteriores son meramente ejemplares; la descripción anterior proporciona una descripción suficientemente detallada de los compuestos bicíclicos dentro del ámbito de la presente invención, de modo que un experto en la materia puede apreciar fácilmente tanto las variaciones dentro del ámbito de la descripción y cómo hacer los varios compuestos dentro del ámbito de la descripción.

20 En una forma de realización, el residuo comprende uno o más de un residuo tras horneado de un material polimérico, un material polimérico implantado con iones, un material polimérico parcialmente descompuesto, un residuo derivado de un fotoprotector, y un material dieléctrico aplicado por rotación. En una forma de realización, el material polimérico o fotoprotector puede incluir, pero no está limitado a, foroprotectores y materiales dieléctricos fotoimprimibles. En general, tales materiales fotodefinibles contienen un polímero aglutinante, un agente de entrecruzamiento y un componente fotoactivo, tal como un generador fotoácido o fotobase, y puede contener componentes adicionales para mejorar la imagen estampada. Típicamente, los fotoprotectores actúan positivamente y pueden contener una variedad de composiciones. Los fotoprotectores ejemplares pueden contener resinas novolac, resinas de poli(hidroxiestireno), resinas de acrilato o (met)acrilato, resinas de olefinas cíclicas, resinas de siloxano, resinas de silsesquioxano, y similares, así como mezclas de las mismas. Los fotoprotectores particularmente adecuados incluyen los que contienen una o más resinas de novolac, tal como novolacs de cresol de isómero mezclado/formaldehído, novolacs de fenol/formaldehído, novolacs de cresol de isómero mezclado/fenol/formaldehído y similares, resinas de silsesquioxano, resinas de acrilato o (met)acrilato y resinas de olefinas cíclicas. Los materiales fotodefinibles particularmente adecuados son fotoprotectores que contienen silicio, y más particularmente fotoprotectores que contienen polímeros aglutinantes que contienen silsesquioxano. Tales fotoprotectores se pueden amplificar químicamente. Los fotoprotectores adecuados los vende Dow Electronic Materials. En el caso de una oblea usada en la fabricación de un circuito integrado, el fotoprotector generalmente se recubre por rotación sobre la oblea para proporcionar una capa que tiene un espesor deseado. Un residuo derivado de un fotoprotector es un residuo que puede contener fotoprotector revelado o sin revelar, un producto de degradación de un fotoprotector, por ejemplo, un fotoprotector que se ha expuesto a uno o más de implantación de iones, alta temperatura o degradación química o física.

40 Los espesores adecuados de la capa de material polimérico son de hasta aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ , o en algunas formas de realización, hasta 2  $\mu\text{m}$  y en algunas formas de realización, hasta 1  $\mu\text{m}$ . Típicamente, la capa de

fotoprotector tiene un espesor mínimo de 0,1  $\mu\text{m}$ , aunque capas más finas se pueden usar ventajosamente, como se sabe en la técnica.

5 El material polimérico se puede recubrir sobre el sustrato por cualquier técnica convencional, tal como recubrimiento de pantalla (o serigrafía), recubrimiento de cortina, recubrimiento con rodillos, recubrimiento de ranura, recubrimiento por rotación, recubrimiento por inundación, espray electrostático, recubrimiento por rociado, recubrimiento por inmersión y como una película seca. El recubrimiento por rotación es habitualmente preferido. Tales técnicas de recubrimiento las conocen bien los expertos en la materia.

10 El siguiente proceso general para formar el fotoprotector u otro material basado en el material polimérico se proporciona como ejemplo no limitante. Tales procesos se conocen en la técnica y pueden diferir del siguiente proceso ejemplar. Una vez que la composición de material polimérico se ha aplicado para formar una capa de material fotodefinible en la superficie del sustrato, la capa de material polimérico se "prehornea". A continuación, se capta la imagen de la capa de material polimérico a través de una máscara usando radiación actínica de la longitud de onda apropiada para el foroprotector, tal como 248 nm, 193 nm, 157 nm, EUV, haz electrónico, y similares.  
15 Captar la imagen de un foroprotector que actúa positivamente hace las áreas captadas más solubles que las áreas no captadas del fotoprotector.

20 La capa de material fotodefinible representada se revela a continuación para formar un material polimérico estampado. Tal revelado elimina las áreas que se han hecho más solubles durante la imagenología del material polimérico que actúa positivamente y se puede alcanzar mediante el uso de ciertos solventes orgánicos o composiciones alcalinas diluidas. Los reveladores adecuados generalmente están comercialmente disponibles. Por supuesto, si el material polimérico es un material que actúa negativamente, el material opuesto se volverá más soluble.

25 Son los pasos que siguen en el procesamiento, en los que el fotoprotector u otro material polimérico se expone a alto calor, irradiación, implantación de iones, etc., los que dan lugar al material difícil de eliminar que es material que se va a eliminar según las formas de realización de la presente invención.

30 En una forma de realización, la superficie es un componente de un dispositivo semiconductor en un proceso de fabricación.

35 En una forma de realización, la composición comprende además uno o una mezcla de dos o más de un tensioactivo, un inhibidor de corrosión y un agente quelante de metales.

Se puede añadir un tensioactivo para ayudar tanto en el despegue de los residuos de fotoprotectores insolubles como para reducir el ataque a silicio, que se puede producir en exposición a bases fuertes. Los tensioactivo adecuados incluyen, pero no están limitados a, tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, tal como tensioactivos fluoroalquilo, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, éteres de polietileno o polipropilenglicol, sales de ácidos carboxílicos, ácido dodecilbencenosulfónico o sales del mismo, polímeros de poliacrilato, polímeros de silicona o silicona modificada, dioles acetilénicos o dioles acetilénicos modificados, sales de alquilamonio o alquilamonio modificado, así como combinaciones que comprenden al menos uno de los tensioactivos anteriores. Los tensioactivos pueden ser útiles a niveles que varían desde aproximadamente el 0,001% en peso hasta aproximadamente el 2% en peso, basado en el peso total de la composición.

45 Los inhibidores de corrosión adecuados incluyen, pero no están limitados a, compuestos hidroxilo aromáticos tal como catecol; alquilatecoles de  $C_1$ - $C_6$  tal como metilcatecol, etilcatecol y t-butilcatecol, fenoles, y pirogalol; triazoles aromáticos tal como benzotriazol; alquilbenzotriazoles de  $C_1$ - $C_{10}$ , ácidos carboxílicos, tal como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido benzoico, ácido ftálico, ácido 1,2,3-bencenotricarboxílico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido cítrico, anhídrido acético, anhídrido ftálico, anhídrido maleico, anhídrido succínico, ácido salicílico, ácido gálico, y ésteres del ácido gálico tal como galato de metilo y galato de propilo; sales orgánicas de compuestos orgánicos que contienen carboxilo descritos anteriormente, sustancias básicas tal como, etanolamina, trimetilamina, ditetilamina y piridinas, tal como 2-aminopiridina y similares; y compuestos quelato tal como compuestos quelatos basados en ácido fosfórico, incluyendo ácido 1,2-propanodiaminatetrametilfosfónico, y ácido hidroxietanofosfónico, compuestos quelato basados en ácidos carboxílicos tal como ácido etilendiaminotetraacético y sus sales de sodio y amonio, dihidroxiethylglicina y ácido nitrilotriacético, compuestos quelato basados en amina tal como biperidina, tetrafenilporfirina, y fenantrolina, y compuestos quelato basados en oxima tal como dimetilgloxima y difenilgloxima. Se puede usar un único inhibidor de corrosión o se puede usar una combinación de cualesquiera dos o más de los inhibidores de corrosión anteriores. Los inhibidores de corrosión pueden ser útiles a niveles que varían desde aproximadamente 1 ppm hasta aproximadamente el 10% en peso, basado en el peso total de la composición.

65 Los agentes quelantes de metales incluyen, pero no están limitados a, ácido (etilendinitrilo)tetraacético (EDTA), terpiridina, ácido cítrico, ácido gluconico, ácido gálico, pirogalol, oximas tal como salicilaldoxima, 8-hidroxiquinolina, polialquilenpoliaminas, éteres corona, ácido oxálico, ácido maleico, ácido malónico, ácido málico, ácido tartárico,

ácido aspártico, ácido benzoico, ácido glucónico, ácido glicólico, ácido succínico, sales de los ácidos anteriormente mencionados o mezclas de los ácidos o sus sales, acetilacetona, glicina, ditiocarbamatos, amidoximas, catecol y cisteína. Los agentes quelantes de metales típicamente están presentes en cantidades de 500 ppm al 10% en peso, basado en el peso total de la solución. En otras formas de realización, los agentes quelantes de metales pueden estar presentes en cantidades del 1 al 7,5% en peso o del 1,5 al 5% en peso, basado en el peso total de la composición.

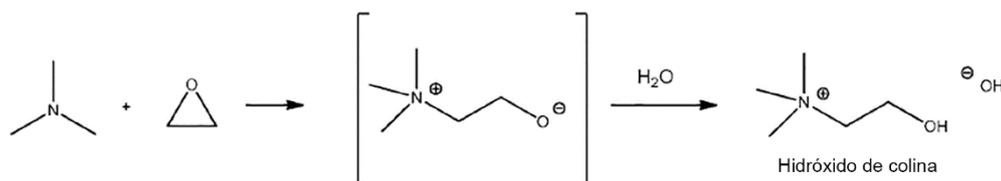
En una forma de realización, se añade un único compuesto para funcionar tanto como inhibidor de corrosión y como agente quelante de metales, tal como catecol, EDTA, ácido gálico, etc., como puede seleccionar adecuadamente de lo anterior el experto en la materia.

En una forma de realización, la composición de la presente invención está libre de alcanolamina añadida. En una forma de realización, la composición de la presente invención está sustancialmente libre de alcanolamina. Libre de alcanolamina añadida significa que no se añade alcanolamina a propósito. Sustancialmente libre de alcanolamina significa que no se añade alcanolamina a propósito y cualquier alcanolamina presente está presente como impureza inevitable en algún otro componente añadido a propósito.

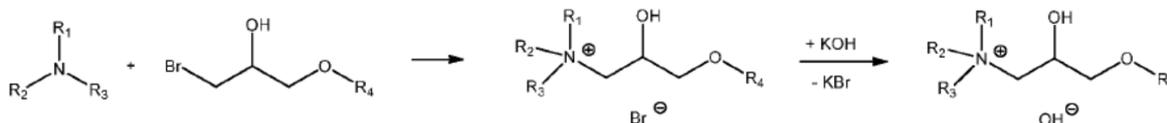
En una forma de realización, la composición consiste esencialmente de los componentes (a) y (b). En una forma de realización, la composición consiste esencialmente de los componentes (a) y (b) junto con uno o una mezcla de dos o más de un tensioactivo, un inhibidor de corrosión, y un agente quelante de metales. En una forma de realización, la composición consiste esencialmente de los componentes (a) y (b) junto con uno o una mezcla de dos o más tensioactivos. En una forma de realización, la composición consiste esencialmente de los componentes (a) y (b) junto con uno o una mezcla de dos o más inhibidores de corrosión. En una forma de realización, la composición consiste esencialmente de los componentes (a) y (b) junto con uno o una mezcla de dos o más agentes quelantes de metales. En una forma de realización, la composición consiste esencialmente de los componentes (a) y (b) junto con uno o una mezcla de dos o más de un tensioactivo y un inhibidor de corrosión. En una forma de realización, la composición consiste esencialmente de los componentes (a) y (b) junto con uno o una mezcla de dos o más de un tensioactivo y un agente quelante. En una forma de realización, la composición consiste esencialmente de los componentes (a) y (b) junto con uno o una mezcla de dos o más de un inhibidor de corrosión y un agente quelante.

#### Preparación de hidróxidos de amonio cuaternarios ejemplares

Las rutas sintéticas a estos compuestos deben ser obvias para los expertos en la materia de síntesis orgánica. Estos métodos incluyen, pero no están limitados a, (1) reacción entre una amina terciaria y un oxirano, como se ejemplifica por la síntesis industrial de hidróxido de colina, como se divulga en la patente en EE UU No. 2.774.759:



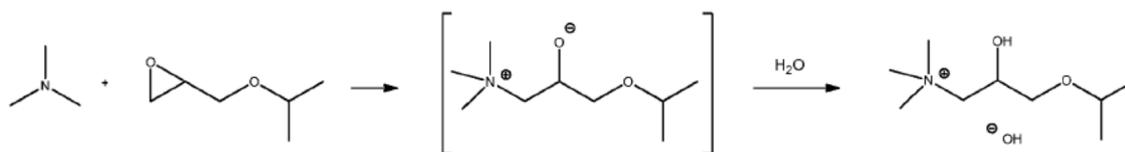
o (2) por metátesis a partir de un haluro de amonio cuaternario:



o (3) por electrodiálisis a partir de un haluro de amonio cuaternario.

Estos hidróxidos de amonio cuaternario se pueden obtener en forma sustancialmente seca, pero son fácilmente solubles en solventes DA sin el uso de cosolventes próticos. Además, son sustitutos eficaces para TMAH como la fuente de hidróxido en formulaciones pretendidas como decapantes y limpiadores, como se describe en el presente documento.

Ejemplo 1:



5 En un recipiente de reacción de polipropileno se pesan 59,06 g de una solución al 25% en peso de trimetilamina en metanol (0,250 moles de trimetilamina). A esta solución se añaden 14,50 g de éter isopropilglicídico (0,125 moles) mediante jeringa en una atmósfera de nitrógeno con agitación vigorosa (barra agitadora magnética recubierta de teflón). Poco después de empezar la adición del éter glicídico a la solución de amina, se advierte un fuerte isoterma. Con la ayuda de una bomba de jeringa la velocidad de adición se ajusta para mantener la temperatura interna a menos de aproximadamente 10°C por encima del ambiente. Cuando la adición de éter glicídico se completa, la temperatura empieza a caer lentamente. La solución se agita durante 30 minutos adicionales, tiempo durante el que la temperatura interna cae aproximadamente 4°C.

15 En este punto, la temperatura interna está todavía por encima del ambiente. Se añade una solución de metanol que contiene 6,76 g de H<sub>2</sub>O (0,375 moles, 15 ml de volumen total) por jeringa a tal velocidad que la temperatura permanece estable más que seguir cayendo a la ambiental. Cuando esta adición se completa (aproximadamente 30 minutos) el recipiente se coloca en un baño a temperatura constante. Se deja aproximadamente una hora para que la temperatura interna se estabilice a 25°C. La solución se purga después con gas nitrógeno seco administrado por una aguja de teflón sumergida por debajo de la superficie del líquido. Se sigue purgando hasta que el gas de purgado deja de mostrar un cambio de color en papel de pH húmedo, señalando que sustancialmente todo el exceso de trimetilamina se ha eliminado. Parte del metanol se puede evaporar durante el paso de purgado con nitrógeno, de modo que se añade metanol fresco según se necesite para llevar la masa total hasta 100 g. La concentración de hidróxido diana es 1,25 mol/kg, y la concentración realmente determinada por titulación es aproximadamente 1,17 mol/kg.

25 El hidróxido de amonio cuaternario de este ejemplo es una nueva composición de materia. Su estructura se puede confirmar por conversión a una sal de haluro neutra. Por tanto, una pequeña parte de la solución de metanol del hidróxido de amonio cuaternario se neutraliza con un ligero exceso de HBr acuoso al 48%, los volátiles se eliminan, y el residuo sólido se recristaliza de metil etil cetona (MEK) para dar un sólido cristalino blanco (> 99,6% de pureza por HPLC). Los espectros de <sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN (D<sub>2</sub>O, referencia TPS) son consistentes con la estructura asignada.

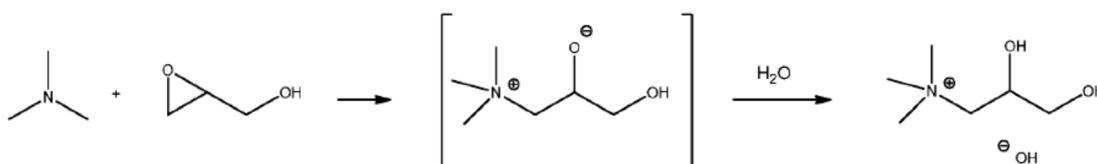
### 30 Ejemplo 2:

35 Una parte de la solución de metanol obtenida en el ejemplo 1 (aproximadamente 7,5 g, que contiene 8,8x10<sup>-3</sup> moles del hidróxido de amonio cuaternario) en un tubo de centrifuga de polipropileno de 50 ml se evapora bajo una corriente de nitrógeno seco a un aceite viscoso. El tubo que contiene este aceite viscoso se coloca en una cámara de vacío y se mantiene durante 5 horas < 10<sup>-2</sup> mm de Hg, tiempo durante el cual el aceite viscoso solidifica según se eliminan los últimos restos de solvente.

40 Se añade DMSO puro (12,84 g) al tubo inmediatamente tras su retirada de la cámara de vacío, la tapa se asegura firmemente y el contenido del tubo se agita suavemente. Después de menos de 5 minutos todos los sólidos se disuelven para dar una solución transparente, incolora. El análisis de esta solución por titulación revela una concentración de OH<sup>-</sup> de 0,54 mol/kg (diana 0,58 mol/kg). El contenido en agua por titulación de Karl-Fischer es cero. Esta solución seca, concentrada es eficaz en eliminar el residuo de un fotoprotector de Novolac de cupones de obleas, después de haber horneado el fotoprotector a 155°C durante 4 horas. En las mismas condiciones, se encuentra que DMSO puro es ineficaz en eliminar esta película de Novolac horneada.

### 45 Ejemplo 3:

50 (no según la invención)



55 Se repite sustancialmente el mismo procedimiento esbozado en el ejemplo 1, con las dos siguientes modificaciones: (1) se usa glicidol en lugar de éter glicídico, y (2) el glicidol, que es mucho más viscoso que el éter glicídico, se

diluye con metanol más que usarse puro para facilitar la adición por jeringa. La concentración de hidróxido diana es 1,00 mol/kg, y la concentración realmente determinada por titulación es 1,00 mol/kg.

5 El hidróxido de amonio cuaternario de este ejemplo no es una nueva composición de materia. Su preparación, por un método muy similar al descrito en el presente documento, ha sido descrita por Beckett, *et. al.* (Polyhedron, vol. 27, pp 2226-2230, 2008). Como una comprobación adicional en el presente método, el hidróxido se neutraliza con HBr acuoso al 48%, los volátiles se eliminan y el bromuro de amonio cuaternario crudo se recristaliza de IPA. El bromuro de amonio cuaternario purificado tiene propiedades físicas y espectrales idénticas con los valores de la bibliografía para material preparado por alquilación de trimetilamina por 3-bromo-1,2-propanodiol (Jaeger, *et. al.*, J. Am. Chem. Soc., 111, pp. 3001-3006, 1989).

#### Ejemplo 4:

(no según la invención).

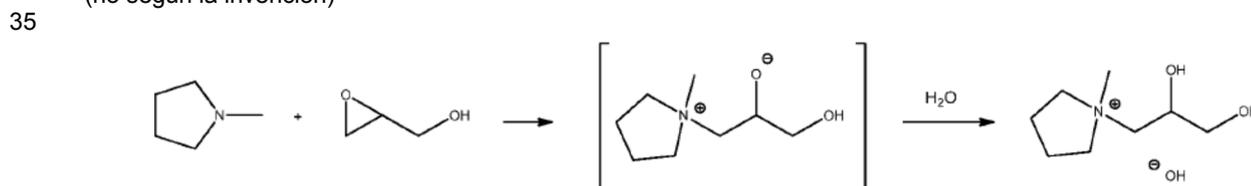
15 Una parte de la solución de metanol obtenida en el ejemplo 3 (aproximadamente 7,4 g, que contiene  $7,4 \times 10^{-3}$  moles del hidróxido de amonio cuaternario) en un tubo de centrifuga de polipropileno de 50 ml se evapora bajo una corriente de nitrógeno seco a un aceite viscoso. El tubo que contiene este aceite viscoso se coloca en una cámara de vacío y se mantiene durante 5 horas  $< 10^{-2}$  mm de Hg, tiempo durante el cual se eliminan los últimos restos de solvente. El aceite viscoso, inicialmente móvil, se vuelve inmóvil, pero no solidifica.

20 Se añade DMSO puro (13,34 g) al tubo inmediatamente tras su retirada de la cámara de vacío, la tapa se asegura firmemente y el contenido del tubo se agita suavemente. Después de menos de 5 minutos todos los sólidos se disuelven para dar una solución transparente, incolora. El análisis de esta solución por titulación revela una concentración de OH<sup>-</sup> de 0,50 mol/kg (diana 0,50 mol/kg). El contenido en agua por titulación de Karl-Fischer es del 0,06% en peso.

25 Esta solución seca, concentrada es eficaz en eliminar fotoprotector de Novolac de cupones de obleas, después de hayan horneado a 155°C durante 4 horas. En las mismas condiciones, se encuentra que DMSO puro es ineficaz en eliminar esta película de Novolac horneada.

#### Ejemplo 5

(no según la invención)



40 En un recipiente de reacción de polipropileno se pesan 20,16 g (0,237 moles) de N-metilpirrolidina y 36,57 g de metanol. A esta solución se añaden mediante jeringa 9,51 g de glicidol (0,123 moles, basado en ensayo del 96%). La velocidad de adición se ajusta para mantener la temperatura a o por debajo de 30,5°C. Cuando la adición de la solución de glicidol se completa, la temperatura empieza a caer lentamente. La solución se agita durante 45 minutos adicionales, tiempo durante el que la temperatura interna cae aproximadamente 7°C.

45 En este punto, la temperatura interna es aproximadamente la ambiental. Se añade una solución de metanol que contiene 6,67 g de H<sub>2</sub>O (0,370 moles, 15 ml de volumen total) a velocidad constante por jeringa durante 30 minutos, tiempo durante el que se advierte un ligero isoterma. El análisis de esta solución antes de la eliminación del solvente y exceso de N-metilpirrolidina revela una concentración de hidróxido de 1,0 mol/kg (diana 1,2 mol/kg). El hidróxido de amonio cuaternario de este ejemplo es una nueva composición de materia.

#### Ejemplo 6:

(no según la invención).

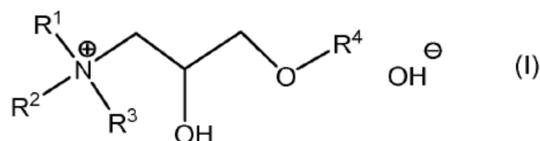
55 Una parte de la solución de metanol obtenida en el ejemplo 5 (aproximadamente 10,08 g, que contiene  $1,01 \times 10^{-2}$  moles del hidróxido de amonio cuaternario) se coloca en un tubo de centrifuga de polipropileno de 50 ml y se evapora bajo una corriente de nitrógeno seco a temperatura ambiente durante 24 horas a un aceite amarillo viscoso. El tubo que contiene este aceite viscoso se coloca en una cámara de vacío para eliminar los últimos restos de solvente y exceso de N-metilpirrolidina, dando 2,14 g de hidróxido de amonio cuaternario puro.

60 Se añade DMSO puro (21,96 g) al tubo para llevar la masa total a 24,10 g. El tubo se agita suavemente usando un agitador de acción de muñeca. Después de aproximadamente 15 minutos todos los sólidos se disuelven para dar

5 una solución transparente, ligeramente amarilla. El análisis de esta solución por titulación revela una concentración de OH<sup>-</sup> de 0,41 mol/kg (aproximadamente el 98% de la concentración diana de 0,42 mol/kg). El contenido en agua por titulación de Karl-Fischer es cero. Esta solución seca, concentrada es eficaz en eliminar fotoprotector de Novolac de cupones de obleas, después de hayan horneado a 155°C durante 4 horas. En las mismas condiciones, se encuentra que DMSO puro es ineficaz en eliminar esta película de Novolac horneada.

10 La siguiente tabla incluye ejemplos de sustituyentes para R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, como se ha definido en el presente documento. Algunos de los compuestos son composiciones de materia conocidas, aunque no se cree que ninguno conocido para uso en un proceso como se divulga y reivindica en la presente solicitud. Donde R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> o R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se combinan para formar una estructura cíclica o bicíclica, el elemento que falta es el átomo de nitrógeno cuaternario en la fórmula general (I) como se describe en el presente documento.

En la fórmula general (I):

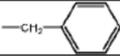
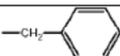


20 los siguientes sustituyentes ejemplares pueden estar sustituidos para R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, según la presente invención, como se describe en el presente documento:

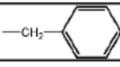
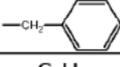
20

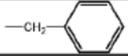
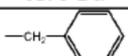
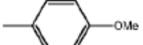
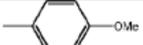
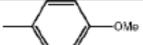
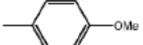
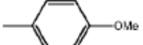
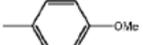
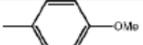
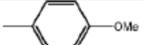
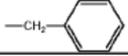
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
Me	Me	Me	Me
Me	Me	Me	Me
Me	Me	Et	Me

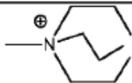
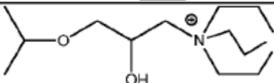
ES 2 611 949 T3

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
Me	Me	n-Pr	Me
Me	Me	i-Pr	Me
Me	Me	n-Bu	Me
Me	Me	i-Bu	Me
Me	Me	sec-Bu	Me
Me	Me	tert-Bu	Me
Me	Me		Me
Me	Me	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Me
Me	Me	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Me
Me	Me	-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	Me
Me	Me	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Me
Me	Me	-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	Me
Me	Me	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	Me
Me	Me	-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	Me
Me	Me	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Me
Me	Me	-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	Me
Me	Me	-C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	Me
Me	Me	-C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	Me
Me	Me	-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	Me
Me	Me	-C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	Me
Me	Me	-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	Me
Me	Me	Me	Et
Me	Me	Et	Et
Me	Me	n-Pr	Et
Me	Me	i-Pr	Et
Me	Me	n-Bu	Et
Me	Me	i-Bu	Et
Me	Me	sec-Bu	Et
Me	Me	tert-Bu	Et
Me	Me		Et
Me	Me	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Et
Me	Me	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Et
Me	Me	-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	Et
Me	Me	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Et
Me	Me	-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	Et
Me	Me	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	Et
Me	Me	-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	Et
Me	Me	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Et
Me	Me	-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	Et
Me	Me	-C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	Et
Me	Me	-C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	Et
Me	Me	-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	Et
Me	Me	-C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	Et
Me	Me	-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	Et
Me	Me	Me	n-Pr

ES 2 611 949 T3

<b>R<sup>1</sup></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>3</sup></b>	<b>R<sup>4</sup></b>
Me	Me	Et	n-Pr
Me	Me	n-Pr	n-Pr
Me	Me	i-Pr	n-Pr
Me	Me	n-Bu	n-Pr
Me	Me	i-Bu	n-Pr
Me	Me	sec-Bu	n-Pr
Me	Me	tert-Bu	n-Pr
Me	Me		n-Pr
Me	Me	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	n-Pr
Me	Me	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	n-Pr
Me	Me	-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	n-Pr
Me	Me	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	n-Pr
Me	Me	-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	n-Pr
Me	Me	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	n-Pr
Me	Me	-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	n-Pr
Me	Me	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	n-Pr
Me	Me	-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	n-Pr
Me	Me	-C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	n-Pr
Me	Me	-C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	n-Pr
Me	Me	-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	n-Pr
Me	Me	-C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	n-Pr
Me	Me	-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	n-Pr
Me	Me	Me	i-Pr
Me	Me	Et	i-Pr
Me	Me	n-Pr	i-Pr
Me	Me	i-Pr	i-Pr
Me	Me	n-Bu	i-Pr
Me	Me	i-Bu	i-Pr
Me	Me	sec-Bu	i-Pr
Me	Me	tert-Bu	i-Pr
Me	Me		i-Pr
Me	Me	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	i-Pr
Me	Me	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	i-Pr
Me	Me	-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	i-Pr
Me	Me	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	i-Pr
Me	Me	-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	i-Pr
Me	Me	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	i-Pr
Me	Me	-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	i-Pr
Me	Me	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	i-Pr
Me	Me	-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	i-Pr
Me	Me	-C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	i-Pr
Me	Me	-C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	i-Pr
Me	Me	-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	i-Pr
Me	Me	-C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	i-Pr
Me	Me	-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	i-Pr
Me	Me	Me	n-Bu

<b>R<sup>1</sup></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>3</sup></b>	<b>R<sup>4</sup></b>
Me	Me	Et	n-Bu
Me	Me	n-Pr	n-Bu
Me	Me	i-Pr	n-Bu
Me	Me	n-Bu	n-Bu
Me	Me	i-Bu	n-Bu
Me	Me	sec-Bu	n-Bu
Me	Me	tert-Bu	n-Bu
Me	Me		n-Bu
Me	Me	Me	Ph
Me	Me	Et	Ph
Me	Me	n-Pr	Ph
Me	Me	i-Pr	Ph
Me	Me	n-Bu	Ph
Me	Me	i-Bu	Ph
Me	Me	sec-Bu	Ph
Me	Me	tert-Bu	Ph
Me	Me		Ph
Me	Me	Me	
Me	Me	Et	
Me	Me	n-Pr	
Me	Me	i-Pr	
Me	Me	n-Bu	
Me	Me	i-Bu	
Me	Me	sec-Bu	
Me	Me	tert-Bu	
Me	Me		
Me			i-Pr
Me			i-Pr
Me			i-Pr
Me			i-Pr
			i-Pr
			i-Pr

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
			i-Pr
			i-Pr

En la tabla anterior, en todos los casos en que cualquier grupo R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> o R<sup>4</sup> se define como alquilo C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, el grupo alquilo puede ser lineal o ramificado.

5 Se debe apreciar que los pasos de proceso y las composiciones descritas en el presente documento pueden no formar un sistema completo o flujo proceso para llevar a cabo un método para eliminar un residuo de un sustrato, tal como se usaría en la práctica real. La presente invención se puede practicar junto con técnicas y aparatos orgánicas sintéticas y de eliminación de residuos actualmente usados en la técnica, y solo se incluyen tanto de los materiales, aparatos y pasos de procesos comúnmente practicados como sean necesarios para un entendimiento de la presente invención.

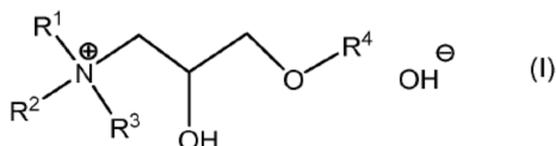
15 Mientras que los principios de la invención se han explicado en relación a ciertas formas de realización particulares, y se proporcionan con fines de ilustración, se debe entender que varias modificaciones de las mismas serán aparentes a los expertos en la materia tras leer la especificación. Por tanto, se debe entender que la invención divulgada en el presente documento se pretende que cubra tales modificaciones ya que están dentro del ámbito de las reivindicaciones adjuntas. El ámbito de la invención está limitado solo por el ámbito de las reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para eliminar un residuo de una superficie que comprende:

5 aplicar a la superficie una composición que comprende:

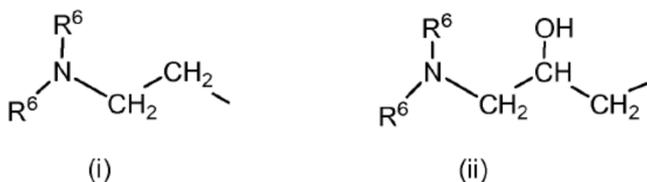
(a) un hidróxido de amonio cuaternario que tiene la fórmula general (I):



10 en donde en la fórmula general (I):

R<sup>1</sup> puede ser un alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, alcohol de C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, poliol de C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, bencilo o bencilo sustituido, en donde cuando está presente, el bencilo sustituido está sustituido con uno o más de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o halógeno, o R<sup>1</sup> puede tener las siguientes fórmulas generales (i) o (ii):

15



20 en donde en las fórmulas generales (i) y (ii), R<sup>6</sup> es independientemente alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o sin ramificar,

R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden ser independientemente alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, alcohol de C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, poliol de C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, bencilo o bencilo sustituido, en donde cuando está presente, el bencilo sustituido está sustituido con uno o más de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o halógeno, o

25

R<sup>1</sup> es como se ha definido anteriormente y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden formar juntos un anillo heterocíclico que contiene el átomo de N de amonio cuaternario de la fórmula general (I) y de 4 a 7 átomos de carbono, o

30

R<sup>1</sup> es como se ha definido anteriormente y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden formar juntos un anillo heterocíclico que contiene el átomo de nitrógeno de amonio cuaternario de la fórmula general (I), y o bien un segundo átomo de nitrógeno o un átomo de oxígeno y de 3 a 6 átomos de carbono, en donde el segundo átomo de nitrógeno puede estar sustituido con uno o dos grupos seleccionados independientemente de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, alcohol de C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, poliol de C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, bencilo o bencilo sustituido, en donde cuando está presente, el bencilo sustituido está sustituido con uno o más de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o halógeno, o

35

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden formar juntos una estructura bicíclica que contiene de dos a cuatro átomos de carbono entre la primera y la segunda posiciones cabezas de puente, en donde el átomo de N cuaternario de la fórmula general (I) está en la primera posición cabeza de puente, y un carbono o un nitrógeno terciario o cuaternario está en la segunda posición cabeza de puente, en donde cuando la segunda posición cabeza de puente es un carbono o un nitrógeno cuaternario, el carbono o nitrógeno cuaternario está sustituido con R<sup>5</sup>, en el que R<sup>5</sup> es H o un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o sin ramificar, y

40

R<sup>4</sup> es alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, fenilo o fenilo sustituido, o bencilo o bencilo sustituido, en donde, cuando está presente, el fenilo sustituido o bencilo sustituido está sustituido con uno o más de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o halógeno; y

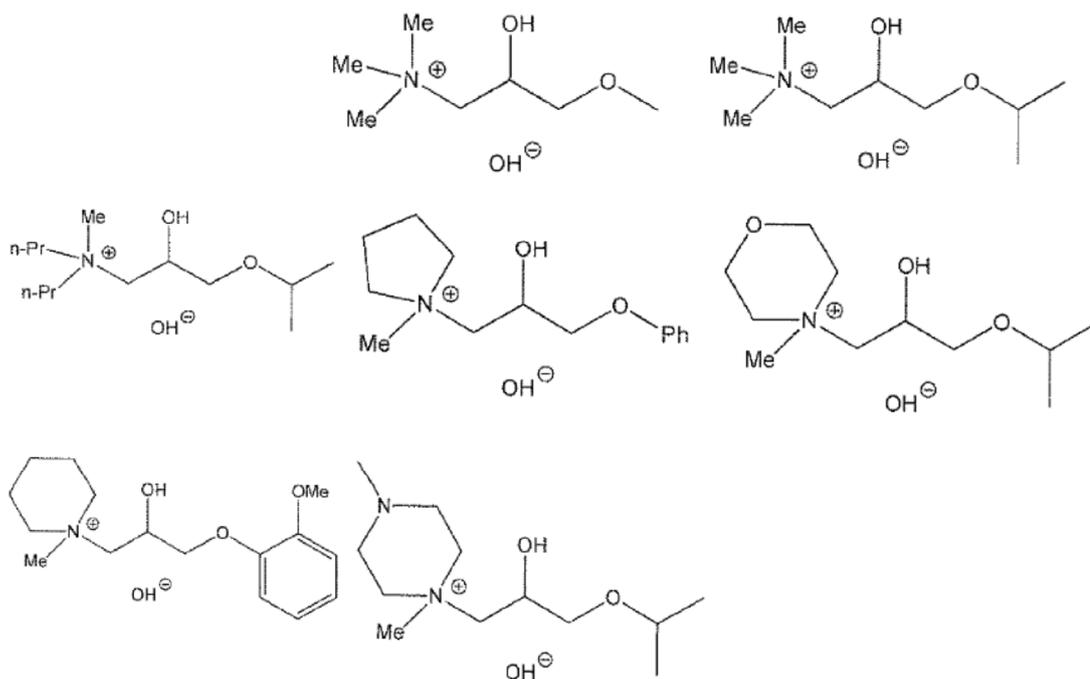
45

(b) un solvente dipolar aprótico sustancialmente libre de agua; y

50

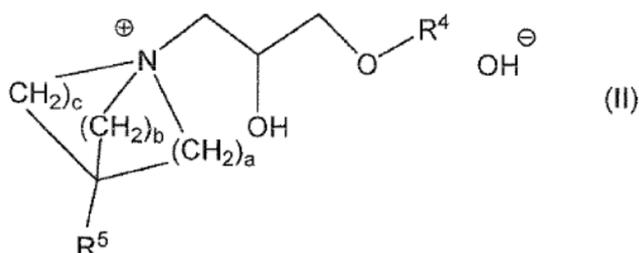
eliminar al menos una parte sustancial del residuo de la superficie.

2. El método de la reivindicación 1 en donde el hidróxido de amonio cuaternario tiene una de las siguientes estructuras:



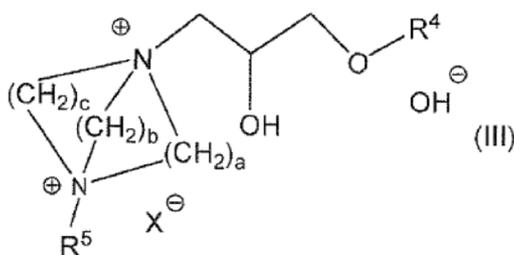
basadas en la fórmula general (I).

- 5  
3. El método de la reivindicación 1 en donde el hidróxido de amonio cuaternario tiene la fórmula general (II):



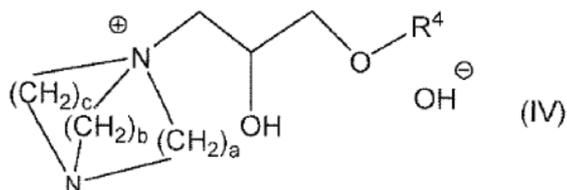
10 en donde, en la fórmula general (II), cada uno de a, b y c son independientemente 2-4, R<sup>5</sup> es H o un alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o sin ramificar.

4. El método de la reivindicación 1 en donde el hidróxido de amonio cuaternario tiene la fórmula general (III):



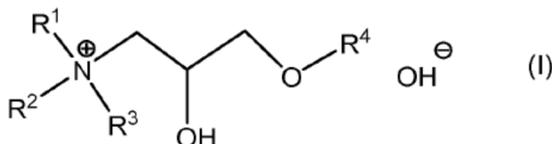
15 en donde, en la fórmula general (III), cada uno de a, b y c son independientemente 2-4, R<sup>5</sup> es un alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o sin ramificar, y X es un haluro u OH.

- 20 5. El método de la reivindicación 1 en donde el hidróxido de amonio cuaternario tiene la fórmula general (IV):

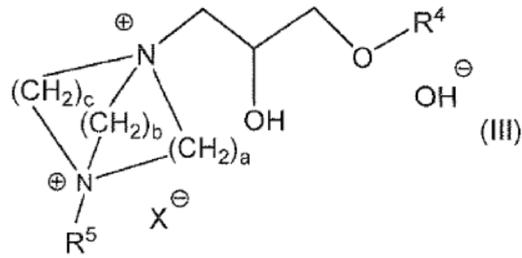


en donde, en la fórmula general (IV), cada uno de a, b y c son independientemente 2-4.

- 5 6. El método de cualquier reivindicación precedente en donde el solvente dipolar aprótico comprende uno o más de dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilsulfona, N-metilpirrolidinona (NMP), N-etilpirrolidinona (NEP), piridina, acetona, acetato de etilo, dimetilacetamida, tetrametilsulfona, nitrobenzono, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, tetrametilurea, acetonitrilo, propionitrilo, hexametildisforamida, piperilensulfona, óxido de N-metilmorfolina, sulfolano, gamma-butilactona y dimetilformamida (DMF).
- 10 7. El método de cualquier reivindicación precedente en donde la composición comprende además uno o una mezcla de dos o más de un tensioactivo, un inhibidor de corrosión, y un agente quelante de metales.
- 15 8. El método de la reivindicación 7 en donde el tensioactivo comprende uno o una mezcla de cualesquiera dos o más de un tensioactivo aniónico, un tensioactivo catiónico, un tensioactivo no iónico, un tensioactivo fluoroalquilo, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, éteres de polietilenglicol, éteres polipropilenglicol, sales de ácidos carboxílicos, ácido dodecibencenosulfónico o sales del mismo, polímeros de poliacrilato, polímeros de silicona o silicona modificada, dioles acetilénicos o dioles acetilénicos modificados, sales de alquilamonio o alquilamonio modificado.
- 20 9. El método de la reivindicación 7 en donde el inhibidor de corrosión comprende uno o una mezcla de cualesquiera dos o más de catecol; alquilcatecoles de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenoles, pirogalol, benzotriazol; alquilbenzotriazoles de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido benzoico, ácido ftálico, ácido 1,2,3-bencenotricarboxílico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido cítrico, anhídrido acético, anhídrido ftálico, anhídrido maleico, anhídrido succínico, ácido salicílico, ácido gálico, sales orgánicas de los ácidos orgánicos anteriores, en donde la sal orgánica comprende uno o más de etanolamina, trimetilamina, dietilamina, y aminopiridinas, galato de metilo, galato de propilo, etanolamina, trimetilamina, dietilamina y piridinas, tal como 2-aminopiridina, compuestos quelato basados en ácido fosfórico, ácido 1,2-propanodiaminatetrametilenfosfónico, y ácido hidroxietanofosfónico, ácido etilendiaminotetraacético y sus sales de sodio y amonio, dihidroxiethylglicina y ácido nitrilotriacético, bipyridina, tetrafenilprofirina, fenantrolina, dimetilgloxima y difenilgloxima.
- 25 30 35 10. El método de la reivindicación 7 en donde el agente quelante de metales comprende uno o una mezcla de cualesquiera dos o más de ácido (etilendinitrilo)tetraacético (EDTA), terpiridina, ácido cítrico, ácido glucónico, ácido gálico, pirogalol, salicilaldoxima, 8-hidroxiquinolina, polialquilenpoliaminas, éteres corona, ácido oxálico, ácido maleico, ácido malónico, ácido málico, ácido tartárico, ácido aspártico, ácido benzoico, ácido glucónico, ácido glicólico, ácido succínico, sales de los ácidos anteriormente mencionados, acetilacetona, glicina, ditiocarbamatos, amidoximas, catecol y cisteína.
- 40 11. El método de cualquier reivindicación precedente en donde el residuo comprende uno o más de un residuo tras horneado de un material polimérico, un material polimérico al menos parcialmente descompuesto, un residuo derivado de un fotoprotector, y un material dieléctrico aplicado por rotación.
- 45 12. El método de cualquier reivindicación precedente en donde la superficie es un componente de un dispositivo semiconductor en un proceso de fabricación.
- 50 13. Una composición de materia, en donde la composición comprende:  
un hidróxido de amonio cuaternario que tiene la fórmula general (I):

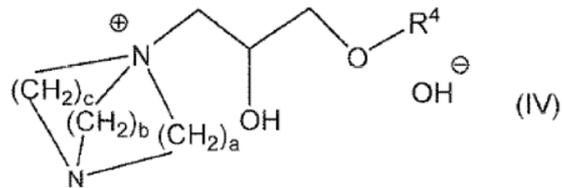






en donde, en la fórmula general (III), cada uno de a, b y c son independientemente 2-4,  $\text{R}^5$  es un alquilo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  ramificado o sin ramificar, y X es un haluro u OH.

- 5
16. La composición de la reivindicación 13 en donde el hidróxido de amonio cuaternario tiene la fórmula general (IV):



- 10 en donde, en la fórmula general (IV), cada uno de a, b y c son independientemente 2-4.