

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-139030

(P2011-139030A)

(43) 公開日 平成23年7月14日(2011.7.14)

(51) Int.Cl.

**H01L 21/304 (2006.01)**  
**B24B 37/00 (2006.01)**  
**C09K 3/14 (2006.01)**

F 1

H01L 21/304 622D  
B24B 37/00 H  
C09K 3/14 550D  
C09K 3/14 550Z

テーマコード(参考)

3C058  
5F057

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L 外国語出願 (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願2010-253421 (P2010-253421)  
(22) 出願日 平成22年11月12日 (2010.11.12)  
(31) 優先権主張番号 12/617,140  
(32) 優先日 平成21年11月12日 (2009.11.12)  
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 504089426  
ローム アンド ハース エレクトロニクス マテリアルズ シーエムピー ホウル  
ディングス インコーポレイテッド  
アメリカ合衆国 デラウェア州 1971  
3、ニューアーク、ベルビュー・ロード  
451  
(74) 代理人 100078662  
弁理士 津国 肇  
(74) 代理人 100116919  
弁理士 斎藤 房幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ケミカルメカニカル研磨組成物及びそれに関連する方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】3工程C M P - S T I法の最終工程で使用するための、酸化ケイ素及び窒化ケイ素の両方の除去を促進するケミカルメカニカル研磨組成物を提供する。

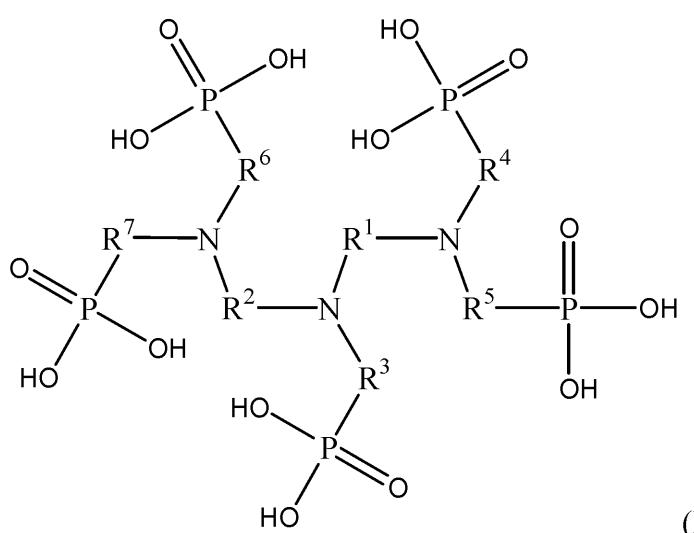
【解決手段】酸化ケイ素材料及び窒化ケイ素材料を含む基材を研磨するためのケミカルメカニカル研磨組成物であって、初期成分として、第一の物質(ジエチレントリアミンペニタキス(メチルホスホン酸))及び第二の物質(テトラメチルグアニジン)の少なくとも一つ；砥粒；及び水を含む。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

初期成分として、  
式Iの第一の物質  
【化10】



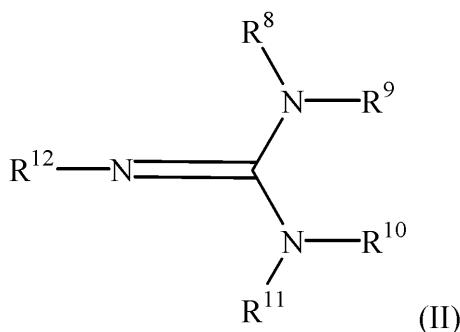
20

20

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>それぞれは、式-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (nは、1～10から選択される整数である)を有する橋掛け基であり、場合によっては、前記第一の物質中の窒素の一つ以上が第四級形態で提供されることもでき、その場合、前記窒素は正電荷を帯びる)；

式IIの第二の物質、

## 【化11】



30

(式中、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>それぞれは、水素及び1～6個の炭素原子を有するアルキル基から選択され、場合によっては、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>の二つ以上が環構造に組み合わされており、場合によっては、前記第二の物質中の窒素の一つ以上が第四級形態で提供されることもでき、その場合、前記窒素は正電荷を帯びる)；

40

砥粒；及び

水

を含むケミカルメカニカル研磨組成物。

## 【請求項2】

初期成分として、前記第一の物質0.001～1重量%；前記第二の物質0.001～5重量%；砥粒1～40重量%；及び水を含む、請求項1記載のケミカルメカニカル研磨組成物。

## 【請求項3】

2～4のpHを有する、請求項2記載のケミカルメカニカル研磨組成物。

50

## 【請求項 4】

前記第一の物質がジエチレントリアミンペントキス(メチルホスホン酸)であり、前記第二の物質がテトラメチルグアニジンである、請求項3記載のケミカルメカニカル研磨組成物。

## 【請求項 5】

前記砥粒が、1～50nmの平均粒度を有するコロイダルシリカである、請求項4記載のケミカルメカニカル研磨組成物。

## 【請求項 6】

分散剤、界面活性剤、緩衝剤、消泡剤及び殺生物剤から選択されるさらなる添加物をさらに含む、請求項1記載のケミカルメカニカル研磨組成物。

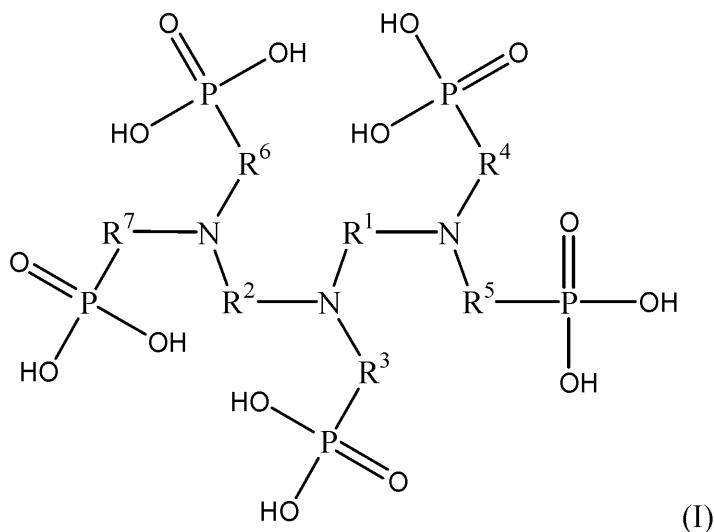
10

## 【請求項 7】

ケミカルメカニカル研磨組成物を製造する方法であって、

式Iの第一の物質

## 【化12】



20

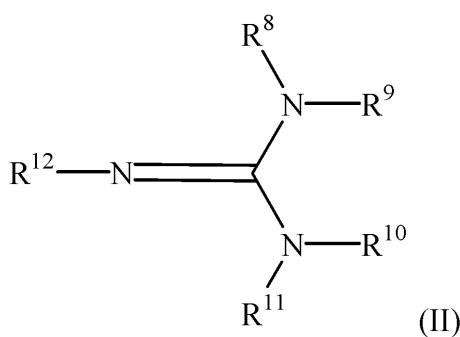
30

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>それぞれは、式-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (nは、1～10から選択される整数である)を有する橋掛け基であり、場合によっては、前記第一の物質中の窒素の一つ以上が第四級形態で提供されることもでき、その場合、前記窒素は正電荷を帯びる)

を提供すること；

式IIの第二の物質

## 【化13】



40

(式中、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>それぞれは、水素及び1～6個の炭素原子を有するアルキル基から選択され、場合によっては、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>の二つ以上が環構造に組み合わされており、場合によっては、前記第二の物質中の窒素の一つ以上が

50

第四級形態で提供されることもでき、その場合、前記窒素は正電荷を帯びる)を提供すること;

砥粒を提供すること;

水を提供すること;

pH調整剤を提供すること;

前記第一の物質、前記第二の物質、前記砥粒及び前記水を合わせてスラリーを形成すること;ならびに

前記pH調整剤を前記スラリーに加えて前記スラリーのpHを<7に調節することを含む方法。

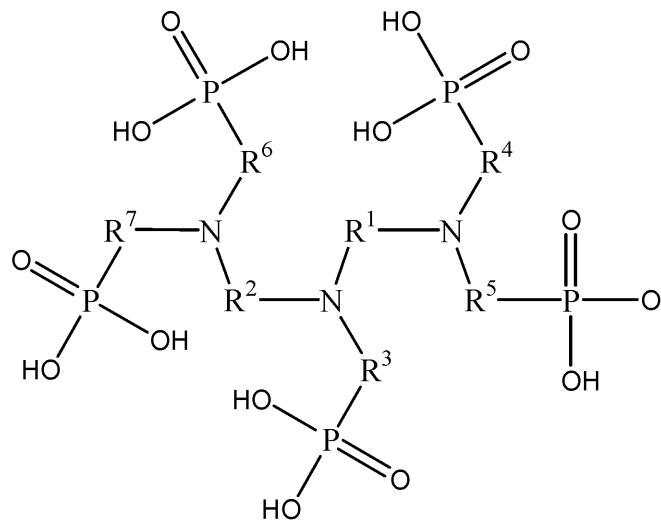
【請求項8】

10

基材のケミカルメカニカルポリッシングの方法であって、

酸化ケイ素材料及び窒化ケイ素材料を含む基材を提供すること;

第一の物質及び第二の物質の少なくとも一つを提供すること(前記第一の物質が、式I  
【化14】)



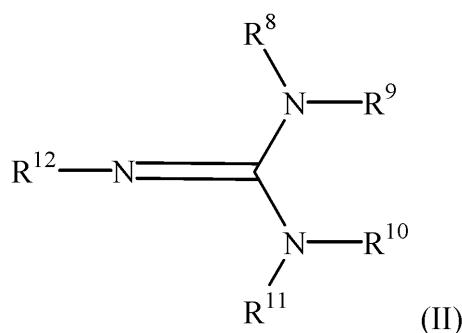
20

30

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>それぞれは、式-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (nは、1~10から選択される整数である)を有する橋掛け基であり、場合によっては、前記第一の物質中の窒素の一つ以上が第四級形態で提供されることもでき、その場合、前記窒素は正電荷を帯びる)で表わされ、

前記第二の物質が式II

【化15】



40

(式中、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>それぞれは、水素及び1~6個の炭素原子を有するアルキル基から選択され、場合によっては、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>の二つ以上が環構造に組み合わされており、場合によっては、前記第二の物質中の窒素の一つ以上が第四級形態で提供されることもでき、その場合、前記窒素は正電荷を帯びる)で表わされ

50

る )

砥粒を提供すること ;  
水を提供すること ;  
pH調整剤を提供すること ;  
( a ) 前記第一の物質及び前記第二の物質の少なくとも一つ、( b ) 前記砥粒、及び( c ) 前記水を合わせてケミカルメカニカル研磨組成物を形成すること ;  
前記pH調整剤を加えて前記ケミカルメカニカル研磨組成物のpHを < 7 に調節すること ;  
ケミカルメカニカル研磨パッドを提供すること ;  
前記ケミカルメカニカル研磨パッドと前記基材との界面に動的接触を生じさせること ;  
ならびに

10

前記ケミカルメカニカル研磨組成物を前記ケミカルメカニカル研磨パッドと前記基材との前記界面又はその近くで前記ケミカルメカニカル研磨パッド上にディスペンスすることを含む、前記酸化ケイ素材料及び前記窒化ケイ素材料の少なくともいくらかが前記基材から除去される方法。

【請求項 9】

前記ケミカルメカニカル研磨組成物が、0.2 ~ 4.0 の、窒化ケイ素に対する酸化ケイ素の除去速度選択比を示す、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

前記ケミカルメカニカル研磨組成物が、400 ~ 1100 /min の酸化ケイ素除去速度 ; 及び 400 ~ 1100 /min の窒化ケイ素除去速度を示す、請求項 9 記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ケミカルメカニカル研磨組成物ならびにそれを製造する方法及びそれを使用する方法に関する。より具体的には、本発明は、酸化ケイ素材料及び窒化ケイ素材料を含む基材を研磨するためのケミカルメカニカル研磨組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

トランジスタ及びトランジスタ部品、たとえばソース / ドレイン接合部又はチャネルリストップを分離するためには、シャロートレンチ素子分離 ( S T I ) 構造が使用される。S T I 構造は一般に、一連の絶縁材料を基材に付着させたのち、基材を研磨して過剰な絶縁材料を除去することによって形成される。従来の S T I 構造の一例は、ケイ素基材上に形成された酸化物層の上に窒化ケイ素層を付着させ、基材をパターン付け及びエッチングしてフィーチャ画定部を形成し、フィーチャ画定部の酸化ケイ素充填材を付着させ、基材表面を研磨して過剰な酸化ケイ素を除去してフィーチャを形成することを含む。窒化ケイ素層は、バリヤ層、基材中のフィーチャのエッチング中のハーデマスク及び後続の研磨過程における研磨ストップとして働く。このような S T I 作製法は、下層材料の損傷を防ぐために、窒化ケイ素除去量を最小にしながら窒化ケイ素層に対して酸化ケイ素層を研磨することを要する。

30

【0003】

S T I 基材を研磨するためにもっとも広く使用されている手法は、三つの別々の研磨工程を三つの異なる研磨スラリーとともに使用するケミカルメカニカルポリッシングシャロートレンチ素子分離 ( C M P - S T I ) 法である。第一の研磨工程は一般に、バルク酸化物除去のための高い砥粒レベルを有するシリカ系スラリーを使用する。第二の研磨工程は一般に、窒化ケイ素に対する酸化ケイ素の高い選択比 ( たとえば > 15 ) を有するセリア系スラリーを使用する。第三の研磨工程の前に、バフィング工程がウェーハ面から粒子を掃去するのに役立つ。第三の研磨工程は、一部の酸化ケイ素及び窒化ケイ素を除去してトポグラフィーを矯正することができる。第三の研磨工程は最終工程であり、したがって、この工程後の基材表面の平坦さ及び欠陥率はきわめて重要である。

【0004】

40

50

素子寸法が縮小するとともに、S T I法に対する平坦さ要求はますます厳しくなる。常に存在する費用の圧力と相まって、より多くのチップ製造業者は、ずっと多大な費用及び時間を要するリバースマスキングS T I調製法に代えて、直接研磨C M P - S T Iに目を向けている。C M P - S T Iの主要なプロセス性能測定基準は、研磨後トレンチ酸化物厚さ、アクティブ区域窒化物厚さならびに両方に関するダイ内(W I D)及びウェーハ内(W I W)厚さ範囲である。

## 【0005】

直接研磨C M P - S T I法によって呈される必要性を満たすための一つの手法がPrabhuらによって米国特許第7,063,597号に開示されている。Prabhuらは、基材を加工する方法であって、パターン付けされた絶縁材料のフィーチャ画定部を埋めるのに十分な量の、パターン付けされた絶縁材料上に配置されたバルク絶縁材料を含む基材を提供すること；バルク絶縁材料が実質的に除去されるまで第一の研磨組成物及び無砥粒研磨用品で基材を研磨すること；及び第二の研磨組成物及び固定砥粒研磨用品で基材を研磨して、残留バルク絶縁材料を除去し、フィーチャ画定部の間のパターン付けされた絶縁材料を露出させることを含む方法を教示している。

10

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

それにもかかわらず、3工程C M P - S T I法の最終工程で使用するための、チューニング可能であり、酸化ケイ素及び窒化ケイ素の両方の除去を促進するケミカルメカニカル研磨(C M P)組成物及び方法の必要性がなおも存在する。

20

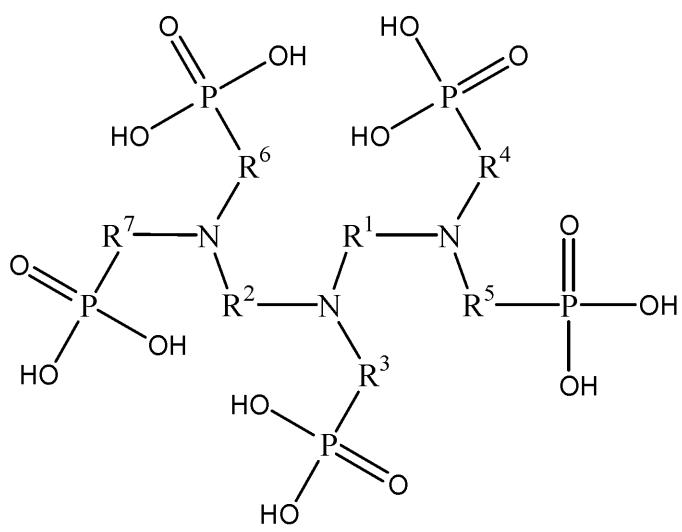
## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明の一つの態様において、初期成分として、式Iの第一の物質

## 【0008】

## 【化1】



40

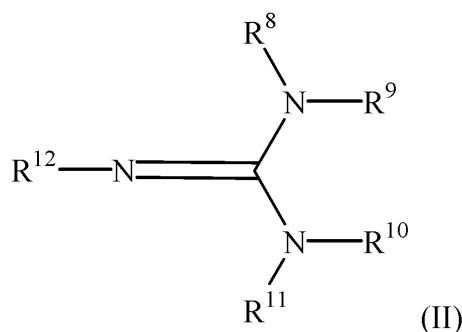
## 【0009】

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>それぞれは、式-(C H<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (nは、1~10から選択される整数である)を有する橋掛け基であり、場合によっては、前記第一の物質中の窒素の一つ以上が第四級形態で提供されることもでき、その場合、前記窒素は正電荷を帯びる)；

式IIの第二の物質

## 【0010】

【化2】



10

【0011】

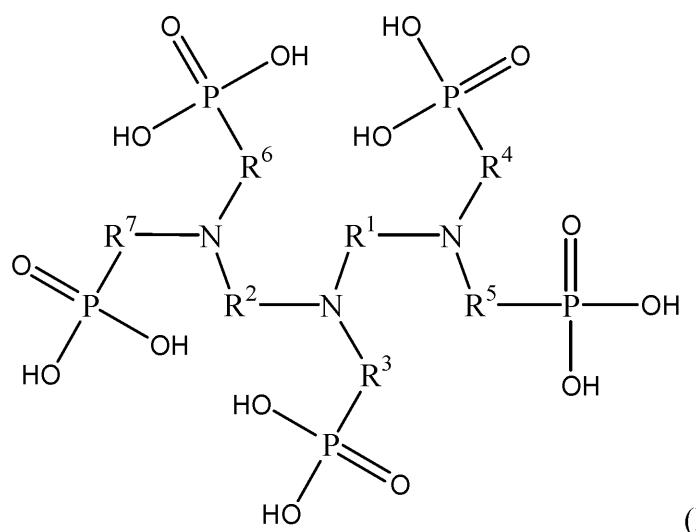
(式中、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>それぞれは、水素及び1～6個の炭素原子を有するアルキル基から選択され、場合によっては、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>の二つ以上が環構造に組み合わされており、場合によっては、前記第二の物質中の窒素の一つ以上が第四級形態で提供されることもでき、その場合、前記窒素は正電荷を帯びる)；  
砥粒；及び水を含むケミカルメカニカル研磨組成物が提供される。

【0012】

本発明のもう一つの態様において、ケミカルメカニカル研磨組成物を製造する方法であって、式Iの第一の物質

【0013】

【化3】



20

30

【0014】

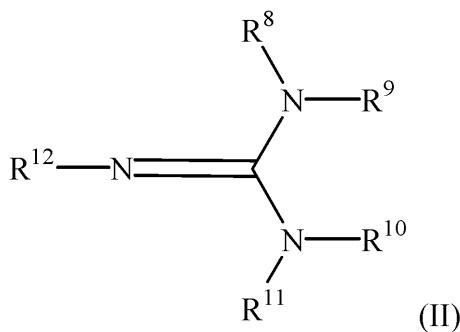
(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>それぞれは、式-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (nは、1～10から選択される整数である)を有する橋掛け基であり、場合によっては、前記第一の物質中の窒素の一つ以上が第四級形態で提供されることもでき、その場合、前記窒素は正電荷を帯びる)

を提供すること；式IIの第二の物質

【0015】

40

【化4】



10

【0016】

(式中、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>それぞれは、1～6個の炭素原子を有するアルキル基であり、場合によっては、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>の二つ以上が環構造に組み合わされており、場合によっては、前記第二の物質中の窒素の一つ以上が第四級形態で提供されることもでき、その場合、前記窒素は正電荷を帯びる)

を提供すること；砥粒を提供すること；水を提供すること；pH調整剤を提供すること；第一の物質、第二の物質、砥粒及び水を合わせてスラリーを形成すること；及びpH調整剤をスラリーに加えてスラリーのpHを<7に調節することを含む方法が提供される。

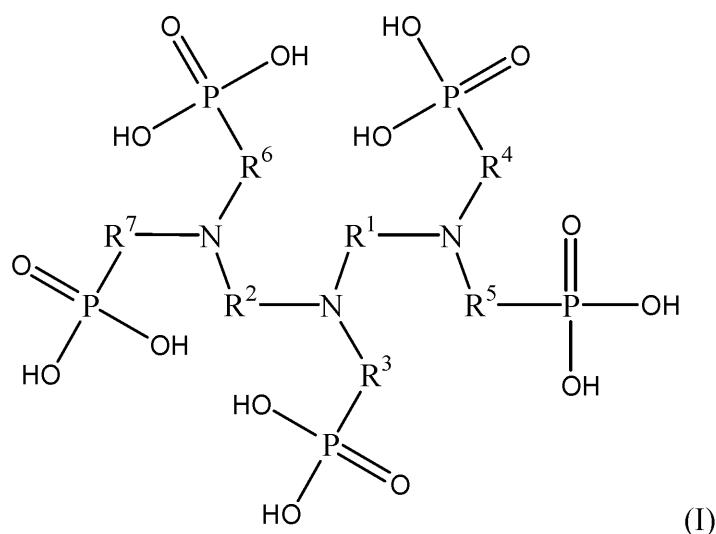
【0017】

本発明のもう一つの態様において、基材のケミカルメカニカルポリッシングの方法であって、酸化ケイ素材料及び窒化ケイ素材料を含む基材を提供すること；第一の物質と第二の物質の少なくとも一つを提供すること（前記第一の物質は、式I

20

【0018】

【化5】



30

【0019】

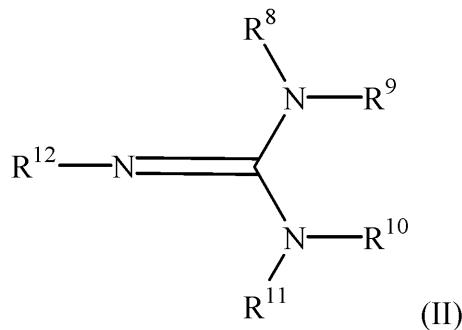
(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>それぞれは、式-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-（nは、1～10から選択される整数である）を有する橋掛け基であり、場合によっては、前記第一の物質中の窒素の一つ以上が第四級形態で提供されることもでき、その場合、前記窒素は正電荷を帯びる）

40

で表わされ、前記第二の物質は、式II

【0020】

## 【化6】



10

## 【0021】

(式中、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>それぞれは、水素及び1～6個の炭素原子を有するアルキル基から選択され、場合によっては、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>の二つ以上が環構造に組み合わされており、場合によっては、前記第二の物質中の窒素の一つ以上が第四級形態で提供されることもでき、その場合、前記窒素は正電荷を帯びる)で表わされる)

；砥粒を提供すること；水を提供すること；pH調整剤を提供すること；(a)第一の物質及び第二の物質の少なくとも一つ、(b)砥粒、及び(c)水を合わせてケミカルメカニカル研磨組成物を形成すること；pH調整剤を加えてケミカルメカニカル研磨組成物のpHを<7に調節すること；ケミカルメカニカル研磨パッドを提供すること；ケミカルメカニカル研磨パッドと基材との界面に動的接触を生じさせること；及びケミカルメカニカル研磨組成物をケミカルメカニカル研磨パッドと基材との界面又はその近くでケミカルメカニカル研磨パッド上に小出しすることを含む、酸化ケイ素材料及び窒化ケイ素材料の少なくともいくらかが基材から除去される方法が提供される。

20

## 【発明を実施するための形態】

## 【0022】

## 詳細な説明

本発明のケミカルメカニカル研磨組成物は、酸化ケイ素材料(たとえばTEOS)及び窒化ケイ素材料(たとえばSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)を含む基材を研磨するのに有用である。本発明のケミカルメカニカル研磨組成物は、表面の平坦化及び欠陥率の最小化が肝要である3工程CMP-STI法の第三の研磨工程で特に有用である。

30

## 【0023】

本発明のケミカルメカニカル研磨組成物の独特な配合は、初期成分として組成物に加えられる第一の物質及び第二の物質の濃度を変化させることにより、ケミカルメカニカル研磨組成物の、窒化ケイ素に対する酸化ケイ素の除去速度選択比の調節を提供する。本発明のケミカルメカニカル研磨組成物は、0.2～5.0の、窒化ケイ素に対する酸化ケイ素の調節可能な除去速度選択比を示す。好ましくは、本発明のケミカルメカニカル研磨組成物は、0.5～2.0、より好ましくは0.75～1.5、さらに好ましくは0.8～1.2、もっとも好ましくは0.9～1.2の、窒化ケイ素に対する酸化ケイ素の除去速度選択比を示すように配合される。

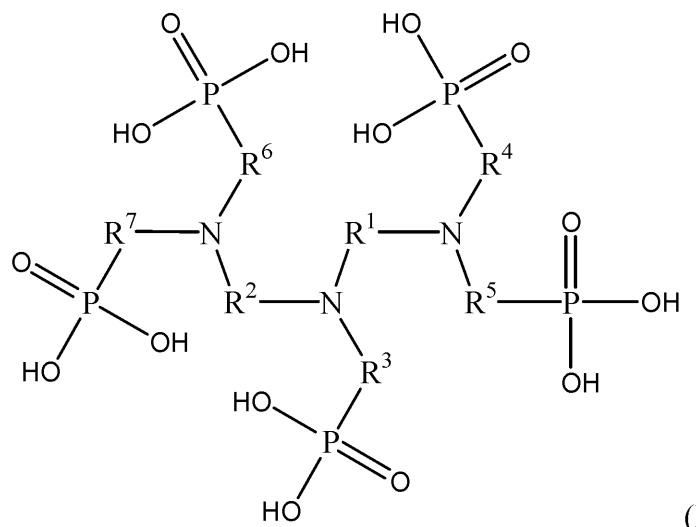
40

## 【0024】

本発明のケミカルメカニカル研磨組成物は、初期成分として、式I

## 【0025】

【化7】



【0026】

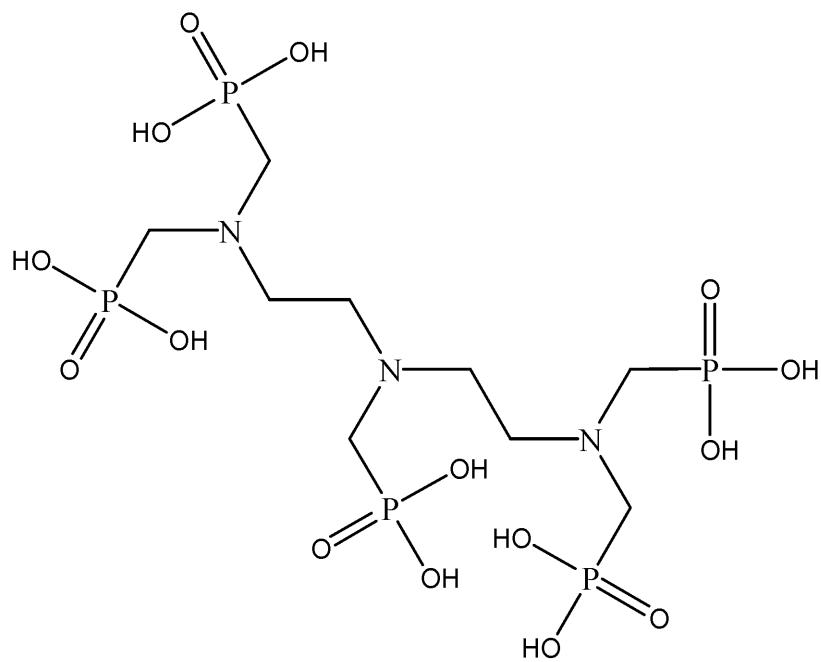
(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>それぞれは、式-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (nは、1~10から選択される整数である)を有する橋掛け基である)

の第一の物質を含有する。好ましくは、nは、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>それぞれに関して独立して1~4から選択される整数である。より好ましくは、nは、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>それぞれに関して独立して2~4から選択される整数である。もっとも好ましくは、第一の物質は、式

20

【0027】

【化8】



【0028】

を有するジエチレントリアミンペンタキス(メチルホスホン酸)である。

【0029】

場合によっては、第一の物質中の窒素の一つ以上は第四級形態で提供されることもでき、その場合、窒素は正電荷を帯びる。

【0030】

本発明のケミカルメカニカル研磨組成物の初期成分としての第一の物質の添加は、酸性

40

50

pHレベルで、ケミカルメカニカル研磨組成物の酸化ケイ素除去速度に対して最小限の影響しか及ぼすことなく、窒化ケイ素除去速度を高めるように作用するということがわかった。本発明のケミカルメカニカル研磨組成物の初期成分としての第一の物質の選択的添加により、ケミカルメカニカル研磨組成物によって示される窒化ケイ素除去速度を、特定の研磨用途に合うように調節することができる。

## 【0031】

本発明のケミカルメカニカル研磨組成物は、初期成分として、第一の物質0.001~1重量%を含む。ケミカルメカニカル研磨組成物に使用される第一の物質の量は、窒化ケイ素除去速度を酸化ケイ素除去速度に対して調節するように選択される。いくつかの好ましい用途において、ケミカルメカニカル研磨組成物は、初期成分として、第一の物質0.001~0.2重量%、より好ましくは0.008~0.03重量%、もっとも好ましくは0.009~0.015重量%を含む。

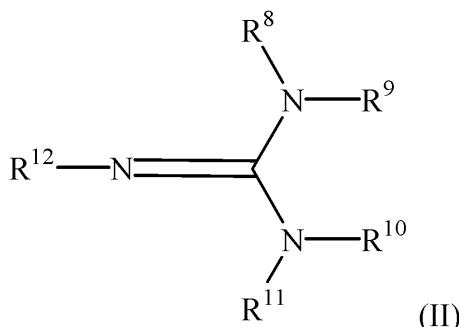
10

## 【0032】

本発明のケミカルメカニカル研磨組成物はまた、初期成分として、式II

## 【0033】

## 【化9】



## 【0034】

(式中、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>それぞれは、水素及び1~6個の炭素原子を有するアルキル基から選択される)

の第二の物質(たとえばN<sub>2</sub>N<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-テトラメチル-N<sub>2</sub>N-ジエチルグアニジウム)を含有する。好ましくは、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>それぞれは、独立して、メチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基から選択される。より好ましくは、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>それぞれは、独立して、メチル基及びエチル基から選択される。もっとも好ましくは、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>それぞれはメチル基であり、第二の物質はテトラメチルグアニジンである。場合によっては、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>の一つ以上は、1~6個の炭素原子を有するアルキル基であり、アルキル基は、ハロゲン化されたアルキル基、たとえば完全に又は部分的にハロゲン化されたエチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル又はtert-ブチル基である。場合によっては、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>の二つ以上が組み合わさって飽和又は不飽和の環構造(たとえば1-メチル-7-n-プロピル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デセ-5-エニウム)を形成することができる。場合によっては、第二の物質中の窒素の一つ以上は第四級形態で提供されることもでき、その場合、窒素は正電荷を帯びる。

30

## 【0035】

本発明のケミカルメカニカル研磨組成物の初期成分としての第二の物質の添加は、酸性pHレベルで、ケミカルメカニカル研磨組成物の窒化ケイ素除去速度を低下させながら、酸化ケイ素除去速度を高めるように作用するということがわかった。本発明のケミカルメカニカル研磨組成物の初期成分としての、第一の物質と組み合わせた第二の物質の選択的添加により、ケミカルメカニカル研磨組成物によって示される酸化ケイ素及び窒化ケイ素除去速度を、特定の研磨用途に合うように調節することができる。

40

## 【0036】

50

ケミカルメカニカル研磨組成物に使用される第二の物質の量は、酸化ケイ素及び窒化ケイ素除去速度を調節するように選択される。本発明のケミカルメカニカル研磨組成物は、好ましくは、初期成分として、第二の物質0.001～5重量%を含む。より好ましくは、ケミカルメカニカル研磨組成物は、初期成分として、第二の物質0.01～1重量%、さらに好ましくは0.01～0.5重量%、なおさらに好ましくは0.01～0.1重量%、もっとも好ましくは0.02～0.06重量%を含む。

【0037】

本発明のケミカルメカニカル研磨組成物に使用される砥粒の量は、酸化ケイ素及び窒化ケイ素除去速度を調節するように選択することができる。ケミカルメカニカル研磨組成物中の砥粒濃度の増大は、酸化ケイ素除去速度及び窒化ケイ素除去速度を高めるように作用する。好ましくは、ケミカルメカニカル研磨組成物は、400～1100/minの酸化ケイ素除去速度；及び400～1100/minの窒化ケイ素除去速度を示すのに十分な濃度の砥粒を含有するように配合される。

10

【0038】

本発明のケミカルメカニカル研磨組成物における使用に適した砥粒としては、たとえば、無機酸化物、無機水酸化物、無機水酸化酸化物、金属ホウ化物、金属炭化物、金属窒化物、ポリマー粒子及び前記の少なくとも一つを含む混合物がある。適当な無機酸化物としては、たとえば、シリカ(SiO<sub>2</sub>)、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、ジルコニア(ZrO<sub>2</sub>)、セリア(CeO<sub>2</sub>)、酸化マンガン(MnO<sub>2</sub>)、酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)又は前記酸化物の少なくとも一つを含む組み合わせがある。望むならば、これらの無機酸化物の修飾形態、たとえば有機ポリマー被覆無機酸化物粒子及び無機被覆粒子を使用することもできる。適当な金属炭化物、ホウ化物及び窒化物としては、たとえば、炭化ケイ素、窒化ケイ素、炭窒化ケイ素(SiCN)、炭化ホウ素、炭化タンゲステン、炭化ジルコニウム、ホウ化アルミニウム、炭化タンタル、炭化チタン又は前記金属炭化物、ホウ化物及び窒化物の少なくとも一つを含む組み合わせがある。好ましくは、砥粒はコロイダルシリカ砥粒である。ケミカルメカニカルポリッキングのための本方法における使用に適したコロイダルシリカ砥粒は、沈降シリカ及び凝集シリカの少なくとも一つを含有する。

20

【0039】

本発明のいくつかの実施態様において、ケミカルメカニカル研磨組成物に使用される砥粒は、100nmの平均粒度を有するコロイダルシリカである。これらの実施態様のいくつかの態様において、コロイダルシリカは1～100nmの平均粒度を有する。これらの実施態様のいくつかの態様において、コロイダルシリカは1～50nmの平均粒度を有する。これらの実施態様のいくつかの態様において、コロイダルシリカは1～40nmの平均粒度を有する。これらの実施態様のいくつかの態様において、コロイダルシリカは1～30nmの平均粒度を有する。これらの実施態様のいくつかの態様において、コロイダルシリカは20～30nmの平均粒度を有する。

30

【0040】

本発明のいくつかの実施態様において、使用されるケミカルメカニカル研磨組成物は砥粒1～40重量%を含有する。これらの実施態様のいくつかの態様において、使用されるケミカルメカニカル研磨組成物は砥粒1～25重量%を含有する。これらの実施態様のいくつかの態様において、使用されるケミカルメカニカル研磨組成物は砥粒1～10重量%を含有する。これらの実施態様のいくつかの態様において、使用されるケミカルメカニカル研磨組成物は砥粒1～5重量%を含有する。

40

【0041】

本発明のいくつかの実施態様において、使用されるケミカルメカニカル研磨組成物は、コロイダルシリカ砥粒1～40重量%、好ましくは1～25重量%、より好ましくは1～10重量%、もっとも好ましくは1～5重量%を含有し、コロイダルシリカ砥粒は、100nm、好ましくは1～100nm、より好ましくは1～50nm、さらに好ましくは1～40nm、なおさらに好ましくは1～30nm、もっとも好ましくは20～30nmの平均粒度を有する。

50

## 【0042】

本発明のケミカルメカニカル研磨組成物に使用される水は、好ましくは、偶発的な不純物を制限するために、脱イオン水及び蒸留水の少なくとも一つである。

## 【0043】

本発明のケミカルメカニカル研磨組成物は、<7、より好ましくは5、さらに好ましくは2~4、もっとも好ましくは2~3のpHを有する。ケミカルメカニカル研磨組成物は無機pH調整剤を含むことができる。本発明のいくつかの実施態様において、pH調整剤は、無機酸（たとえば硝酸、硫酸、塩酸及びリン酸）及び無機塩基（たとえば水酸化カリウム）から選択される。これらの実施態様のいくつかの態様において、pH調整剤は、硝酸（HNO<sub>3</sub>）及び水酸化カリウム（KOH）の少なくとも一つである。これらの実施態様のいくつかの態様において、pH調整剤はリン酸である。

10

## 【0044】

場合によっては、本発明のケミカルメカニカル研磨組成物は、初期成分として、第一の物質0.001~1重量%（好ましくは0.001~0.2重量%、より好ましくは0.008~0.03重量%、もっとも好ましくは0.009~0.015重量%）；第二の物質0.001~5重量%（好ましくは0.01~1重量%、より好ましくは0.01~0.5重量%、さらに好ましくは0.01~0.1重量%、もっとも好ましくは0.02~0.06重量%）；砥粒1~40重量%（好ましくは1~25重量%、より好ましくは1~10重量%、もっとも好ましくは1~5重量%）；及び水を含み、<7（好ましくは5、より好ましくは2~4、もっとも好ましくは2~3）のpHで400~1100/mの酸化ケイ素除去速度、400~1100/minの窒化ケイ素除去速度及び0.2~4.0（好ましくは0.5~2.0、より好ましくは0.75~1.5、さらに好ましくは0.8~1.2、もっとも好ましくは0.9~1.1）の窒化ケイ素に対する酸化ケイ素の選択比を示すように配合されており；好ましくは、第一の物質はジエチレントリアミンペントキス（メチルホスホン酸）であり、第二の物質はテトラメチルグアニジンである。

20

## 【0045】

本発明のケミカルメカニカルポリッシング法で使用されるケミカルメカニカル研磨組成物は、場合によっては、分散剤、界面活性剤、緩衝剤、消泡剤及び殺生物剤から選択されるさらなる添加物をさらに含む。

30

## 【0046】

好ましくは、本発明のケミカルメカニカル研磨組成物は、初期成分として、第一の物質としてのジエチレントリアミンペントキス（メチルホスホン酸）及び第二の物質としてのテトラメチルグアニジンを含む。

## 【0047】

本発明のケミカルメカニカル研磨組成物を製造する方法は、式Iの第一の物質を提供すること（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>それぞれは、式-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-（nは、1~10から選択される整数であり、好ましくは、nは、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>それぞれに關して独立して1~4から選択される整数であり、より好ましくは、nは、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>それぞれに關して独立して2~4から選択される整数である）を有する橋掛け基である）（もっとも好ましくは、第一の物質はジエチレントリアミンペントキス（メチルホスホン酸）である）（場合によっては、第一の物質中の窒素の一つ以上が第四級形態で提供されることもでき、その場合、窒素は正電荷を帯びる）；式IIの第二の物質を提供すること（式中、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>それぞれは、水素及び1~6個の炭素原子を有するアルキル基から選択され（たとえばN<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>N、N<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>-テトラメチル-N<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>-ジエチルグアニジウム）、好ましくは、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>それぞれは、独立してメチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基から選択され、より好ましくは、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>それぞれは、独立してメチル基及びエチル基から選択され、もっとも好ましくは、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>それぞれはメチル基であり、第二の物質はテトラメチルグアニジンである）（場合によっては、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>の一つ以上は、1~6個の炭素原子を

40

50

有するアルキル基であり、アルキル基は、ハロゲン化されたアルキル基、たとえば完全に又は部分的にハロゲン化されたエチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル又はtert-ブチル基である）（場合によっては、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>の二つ以上が組み合わさって飽和又は不飽和の環構造（たとえば1-メチル-7-n-ブロピル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デセ-5-エニウム）を形成する）（場合によっては、第二の物質中の窒素の一つ以上は第四級形態で提供されることもでき、その場合、窒素は正電荷を帯びる）；砥粒を提供すること；水を提供すること；pH調整剤を提供すること；第一の物質、第二の物質、砥粒及び水を合わせてスラリーを形成すること；及びpH調整剤をスラリーに加えてスラリーのpHを<7（好ましくは5、より好ましくは2~4、もっとも好ましくは2~3）に調節することを含む。使用されるpH調整剤は、好ましくは、無機pH調整剤を含む。たとえば、pH調整剤は、無機酸（たとえば硝酸、硫酸、塩酸及びリン酸）及び無機塩基（たとえば水酸化カリウム）から選択することができる。好ましくは、pH調整剤は、硝酸（NH<sub>4</sub>O<sub>3</sub>）及び水酸化カリウム（KOH）の少なくとも一つである。

10

## 【0048】

本発明の基材のケミカルメカニカルポリッシングの方法は、酸化ケイ素材料及び窒化ケイ素材料を含む基材を提供すること；本発明のケミカルメカニカル研磨組成物を提供すること；ケミカルメカニカル研磨パッドを提供すること；ケミカルメカニカル研磨パッドと基材との界面に動的接触を生じさせること；及びケミカルメカニカル研磨組成物をケミカルメカニカル研磨パッドと基材との界面又はその近くでケミカルメカニカル研磨組成物上に小出しすることを含み、酸化ケイ素材料及び窒化ケイ素材料の少なくともいくらかが基材から除去される。

20

## 【0049】

好ましくは、本発明の、酸化ケイ素材料及び窒化ケイ素材料を含む基材のケミカルメカニカルポリッシングの方法において、本発明のケミカルメカニカル研磨組成物は、好ましくは、0.2~4.0の、窒化ケイ素に対する酸化ケイ素の除去速度選択比を示すように配合される。より好ましくは、ケミカルメカニカル研磨組成物は、0.5~2.0、さらに好ましくは0.75~1.5、なおさらには好ましくは0.8~1.2、もっとも好ましくは0.9~1.2の、窒化ケイ素に対する酸化ケイ素の除去速度選択比を示すように配合される。

30

## 【0050】

好ましくは、本発明の、酸化ケイ素材料及び窒化ケイ素材料を含む基材のケミカルメカニカルポリッシングの方法において、本発明のケミカルメカニカル研磨組成物は、好ましくは、400~1100/minの酸化ケイ素除去速度；及び400~1100/minの窒化ケイ素除去速度を示すように配合される。

40

## 【0051】

好ましくは、本発明のケミカルメカニカルポリッシング法は、基材とケミカルメカニカル研磨パッドとを押し合わせる加圧能力（すなわち研磨パッド圧力）を適用することを含む。好ましくは、研磨パッド圧力は3~35kPaである。より好ましくは、研磨パッド圧力は10~30kPaである。もっとも好ましくは、研磨パッド圧力は17~25kPaである。

## 【0052】

好ましくは、本発明の基材のケミカルメカニカルポリッシングの方法は、酸化ケイ素材料及び窒化ケイ素材料を含む基材を提供すること；第一の物質及び第二の物質の少なくとも一つを提供すること（好ましくは、第一の物質及び第二の物質の両方を提供すること）（第一の物質は式Iの物質であり、式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>それぞれは、式-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-（nは、1~10から選択される整数であり、好ましくは、nは、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>それぞれに關して独立して1~4から選択される整数であり、より好ましくは、nは、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>それぞれに關して独立して2~4から選択される整数である）を有する橋掛け基である（もっとも好ま

50

しくは、第二の物質はジエチレントリアミンペントキス（メチルホスホン酸）である）（場合によっては、第一の物質中の窒素の一つ以上が第四級形態で提供されることもでき、その場合、窒素は正電荷を帯びる）；第二の物質は式IIの物質であり、式IIの第二の物質を提供すること（式中、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>それぞれは、水素及び1～6個の炭素原子を有するアルキル基から選択され（たとえばN，N，N，N-テトラメチル-N，N-ジエチルグアニジウム）、好ましくは、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>それぞれは、独立してメチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基から選択され、より好ましくは、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>それぞれは、独立してメチル基及びエチル基から選択され、もっとも好ましくは、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>それぞれはメチル基であり、第二の物質はテトラメチルグアニジンである）（場合によっては、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>の一つ以上は、1～6個の炭素原子を有するアルキル基であり、アルキル基は、ハロゲン化されたアルキル基、たとえば完全に又は部分的にハロゲン化されたエチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル又はtert-ブチル基である）（場合によっては、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>の二つ以上が組み合わさって飽和又は不飽和の環構造（たとえば1-メチル-7-n-プロピル-1，5，7-トリアザビシクロ[4.4.0]デセ-5-エニウム）を形成する）（場合によっては、第二の物質中の窒素の一つ以上は第四級形態で提供されることもでき、その場合、窒素は正電荷を帯びる）；水を提供すること；pH調整剤を提供すること；（a）第一の物質及び第二の物質の少なくとも一つ、（b）砥粒、及び（c）水を合わせてケミカルメカニカル研磨組成物を形成すること；pH調整剤を加えてケミカルメカニカル研磨組成物のpHを<7に調節すること；ケミカルメカニカル研磨パッドを提供すること；ケミカルメカニカル研磨パッドと基材との界面に動的接触を生じさせること；及びケミカルメカニカル研磨組成物をケミカルメカニカル研磨パッドと基材との界面又はその近くでケミカルメカニカル研磨パッド上に小出しすることを含み、酸化ケイ素材料及び窒化ケイ素材料の少なくともいくらかが基材から除去され；提供されるケミカルメカニカル研磨組成物は、0.2～4.0（より好ましくは0.5～2.0、さらに好ましくは0.75～1.5、なおさらに好ましくは0.8～1.2、もっとも好ましくは0.9～1.2）の、窒化ケイ素に対する酸化ケイ素の除去速度選択比を示し；200mm研磨機上、毎分93回転のプラテン速度、毎分87回転のキャリヤ速度、200ml/minのケミカルメカニカル研磨組成物流量及び20.7kPaの公称ダウンフォースで400～1100/minの酸化ケイ素除去速度を示し；400～1100/minの窒化ケイ素除去速度を示し；ケミカルメカニカル研磨パッドは、フェルト基材上に被覆された微孔性ポリウレタン研磨層を含む（たとえば、Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc.から市販されているPolitex（商標）研磨パッド）。

### 【0053】

好ましくは、本発明の基材のケミカルメカニカルポリッシングの方法は、酸化ケイ素材料及び窒化ケイ素材料を含む基材を提供すること；第一の物質及び第二の物質の少なくとも一つを提供すること（好ましくは、第一の物質及び第二の物質の両方を提供すること）（第一の物質は式Iの物質であり、式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>それぞれは、式-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-（nは、1～10から選択される整数であり、好ましくは、nは、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>それぞれに關して独立して1～4から選択される整数であり、より好ましくは、nは、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>それぞれに關して独立して2～4から選択される整数である）を有する橋掛け基である）（もっとも好ましくは、第二の物質はジエチレントリアミンペントキス（メチルホスホン酸）である）（場合によっては、第一の物質中の窒素の一つ以上が第四級形態で提供されることもでき、その場合、窒素は正電荷を帯びる）；第二の物質は式IIの物質であり、式IIの第二の物質を提供すること（式中、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>それぞれは、水素及び1～6個の炭素原子を有するアルキル基から選択され（たとえばN，N，N，N-テトラメチル-N，N-ジエチルグアニジウム）、好ましくは、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>それぞれは、独立してメチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基から選択され、より好ましくは、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>それぞれは、独立してメチル基及びエチ

10

20

30

40

50

ル基から選択され、もっとも好ましくは、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>それぞれはメチル基であり、第二の物質はテトラメチルグアニジンである）（場合によっては、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>の一つ以上は、1～6個の炭素原子を有するアルキル基であり、アルキル基は、ハロゲン化されたアルキル基、たとえば完全に又は部分的にハロゲン化されたエチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル又はtert-ブチル基である）（場合によっては、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>の二つ以上が組み合わさって飽和又は不飽和の環構造（たとえば1-メチル-7-n-プロピル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デセ-5-エニウム）を形成する）（場合によっては、第二の物質中の窒素の一つ以上は第四級形態で提供されることもでき、その場合、窒素は正電荷を帯びる）；水を提供すること；pH調整剤を提供すること；（a）第一の物質及び第二の物質の少なくとも一つ、（b）砥粒、及び（c）水を合わせてケミカルメカニカル研磨組成物を形成すること；pH調整剤を加えてケミカルメカニカル研磨組成物のpHを<7に調節すること；ケミカルメカニカル研磨パッドを提供すること；ケミカルメカニカル研磨パッドと基材との界面に動的接触を生じさせること；及びケミカルメカニカル研磨組成物をケミカルメカニカル研磨パッドと基材との界面又はその近くでケミカルメカニカル研磨パッド上に小出しすることを含み、酸化ケイ素材料及び窒化ケイ素材料の少なくともいくらかが基材から除去され；ケミカルメカニカル研磨組成物は、初期成分として、第一の物質0.001～1重量%（好ましくは0.001～0.2重量%、より好ましくは0.008～0.03重量%、もっとも好ましくは0.009～0.015重量%）；第二の物質0.001～5重量%（好ましくは0.01～1重量%、より好ましくは0.01～0.5重量%、さらに好ましくは0.01～0.1重量%、もっとも好ましくは0.02～0.06重量%）；砥粒1～40重量%（好ましくは1～25重量%、より好ましくは1～10重量%、もっとも好ましくは1～5重量%）；及び水を含み、ケミカルメカニカル研磨組成物は、<7（好ましくは5、より好ましくは2～4、もっとも好ましくは2～3）のpHで、200mm研磨機上、毎分93回転のプラテン速度、毎分87回転のキャリヤ速度、200ml/minのケミカルメカニカル研磨組成物流量及び20.7kPaの公称ダウンフォースで400～1100/minの酸化ケイ素除去速度、400～1100/minの窒化ケイ素除去速度及び0.2～4.0（好ましくは0.5～2.0、より好ましくは0.75～1.5、さらに好ましくは0.8～1.2、もっとも好ましくは0.9～1.2）の、窒化ケイ素に対する酸化ケイ素の選択比を示すように配合されており（もっとも好ましくは、第一の物質はジエチレントリアミンペンタキス（メチルホスホン酸）であり、第二の物質はテトラメチルグアニジンである）；ケミカルメカニカル研磨パッドは、フェルト基材上に被覆された微孔性ポリウレタン研磨層を含む（たとえば、Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc.から市販されているPolitex（商標）研磨パッド）。

## 【実施例】

## 【0054】

## ケミカルメカニカル研磨組成物

表1に示す量の成分を合わせ、成分のpHを硝酸又は水酸化カリウムによって表1に示す最終pHに調節することにより、試験されるケミカルメカニカル研磨組成物（CMPC）を調製した。

## 【0055】

10

20

30

40

【表1】

表1

<u>CMPC</u>	<u>第一の物質<sup>Y</sup> (重量%)</u>	<u>第二の物質<sup>T</sup> (重量%)</u>	<u>砥粒<sup>t</sup> (重量%)</u>	<u>最終 pH</u>
1	0	0.02	4	3.0
2	0	0.03	4	3.0
3	0	0.04	4	3.0
4	0	0.05	4	3.0
5	0	0.1	4	3.0
6	0	0.03	6	3.0
7	0	0.05	6	3.0
8	0.01	0	6	2.5
9	0.01	0.05	6	2.5
10	0.01	0.05	4	2.5

<sup>Y</sup> 使用した第一の物質は、Aldrich から市販されているジェチレントリアミンペンタキス(メチルホスホン酸) であった。

<sup>T</sup> 使用した第二の物質は、Aldrich から市販されているテトラメチルグアニジンであった。

<sup>t</sup> 実施例で使用した砥粒は、AZ Electronic Materials 製の Klebosol (登録商標) PL1598B25 コロイダルシリカであった。

## 【0056】

10

20

30

40

50

## 研磨試験

200mm ブランケットウェーハ、具体的には TEOS 絶縁体ウェーハ及び窒化ケイ素ウェーハを使用して、表1に記載されたケミカルメカニカル研磨組成物を試験した。Applied Materials の AMAT Mirra (登録商標) 200mm 研磨機を使用し、フェルト基材上に被覆され、クロスパターンでエンボス加工された Politex (商標) HI エンボス加工微孔性ポリウレタン (Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc. から市販されている) を使用して実施例のブランケットウェーハのすべてを研磨した。実施例のすべてで使用した研磨条件は、93 rpm の プラテン速度、87 rpm の キャリヤ速度、200 ml/min の 研磨媒流量及び 20.7 kPa の ダウンフォースを含むものであった。研磨実験それぞれの除去速度を表2に示す。除去速度は、ブランケットウェーハ上の研磨の前後の膜厚さから計算したものであることに留意すること。具体的には、TEOS ウェーハ及び窒化ケイ素ウェーハの除去速度は、KLA-Tencor から市販されている SpectraFX 200 光学薄膜計測システムを使用して測定した。

## 【0057】

## 【表2】

表2

<u>CMPC</u>	<u>TEOS 除去速度 (Å/分)</u>	<u>窒化ケイ素 除去速度 (Å/分)</u>	<u>TEOS/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 選択比</u>
1	511	671	0.76
2	675	398	1.70
3	720	305	2.36
4	818	285	2.87
5	722	166	4.35
6	727	457	1.59
7	822	323	2.55
8	202	727	0.28
9	837	612	1.37
10	668	560	1.19

---

フロントページの続き

(72)発明者 チェントン・リウ

アメリカ合衆国、ペンシルベニア 19406、キング・オブ・プロシア、アメリカン・アベニュー  
- 580、アパートメント ビー209

(72)発明者 イ・グオ

アメリカ合衆国、デラウェア 19702、ニューアーク、ダブリュ・クリスティーナ・プレイス  
16

(72)発明者 カンチャーラ - アルン・クマール・レディ

アメリカ合衆国、デラウェア 19701、ベア、ロック・ロ蒙ド・ストリート 47

(72)発明者 グアンユン・ツアン

アメリカ合衆国、ペンシルベニア 18925、ファーロング、ダービーシャー・ロード 207  
5

F ターム(参考) 3C058 AA07 CA05 CB03 CB10 DA02 DA12 DA17

5F057 AA28 BA24 BB16 BB19 CA12 DA03 EA01 EA07 EA16 EA21  
EA29 EA32

【外國語明細書】

1. Title of Invention

**CHEMICAL MECHANICAL POLISHING COMPOSITION  
AND METHODS RELATING THERETO**

2. Detailed Description of Invention

The present invention relates to a chemical mechanical polishing composition and methods of making and using the same. More particularly, the present invention relates to a chemical mechanical polishing composition for polishing a substrate comprising a silicon oxide material and a silicon nitride material.

Shallow trench isolation (STI) structures are used to separate transistors and transistor components, such as source/drain junctions or channel stops. STI structures are typically formed by depositing a series of dielectric materials on a substrate and then polishing the substrate to remove the excess dielectric materials. An example of a conventional STI structure includes depositing a silicon nitride layer on an oxide layer formed on a silicon substrate, patterning and etching the substrate to form a feature definition, depositing a silicon oxide fill of the feature definitions, and polishing the substrate surface to remove excess silicon oxide to form a feature. The silicon nitride layer acts as a barrier layer, a hard mask during etching of the features in the substrate and as a polishing stop during subsequent polishing processes. Such STI fabrication processes require polishing the silicon oxide layer to the silicon nitride layer with a minimal amount of silicon nitride removal in order to prevent damaging of the underlying materials.

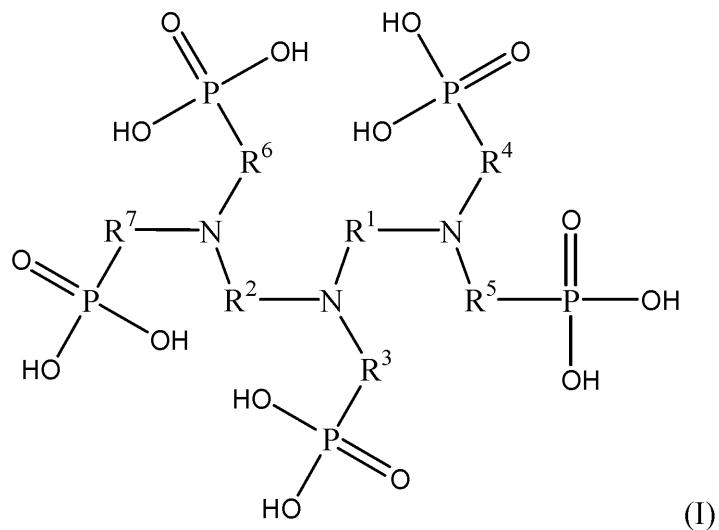
The most widely used approach for polishing STI substrates is a chemical mechanical polishing shallow trench isolation (CMP-STI) process using three separate polishing steps with three different polishing slurries. The first polishing step typically uses a silica based slurry with a high abrasive level for bulk oxide removal. The second polishing step typically used a ceria based slurry with a high selectivity (e.g., > 15) for silicon oxide versus silicon nitride. Followed by a third polishing step, a buff step to help clean particles from the wafer surface. The third polishing step may remove some silicon oxide and silicon nitride to correct the topography. The third polishing step is the final step, accordingly planarity and defectivity of the substrate surface following this step are critical.

As device geometries shrink, planarity requirements for STI processes become more stringent. Coupled with the ever present cost pressures, more and more chip manufacturers are turning to direct polish CMP-STI, in place of much more expensive and time-consuming reverse masking STI preparation approaches. Key process performance metrics for CMP-STI are the post-polish trench oxide thickness, the active area nitride thicknesses, and the within-die (WID) and within-wafer (WIW) thickness ranges for both.

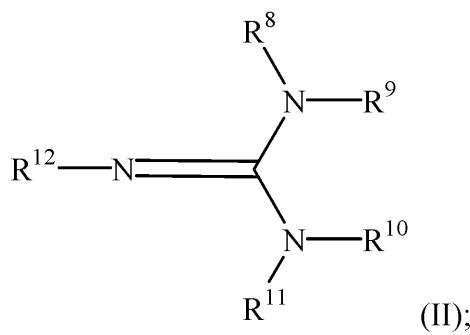
One approach to satisfying the needs presented by direct polish CMP-STI process, is disclosed by Prabhu et al. in U.S. Patent No. 7,063,597. Prabhu et al. teach a method for processing a substrate, comprising: providing a substrate comprising a bulk dielectric material disposed on a patterned dielectric material in an amount sufficient to fill feature definitions of the patterned dielectric material; polishing the substrate with a first polishing composition and an abrasive-free polishing article until bulk dielectric material is substantially removed; and polishing the substrate with a second polishing composition and a fixed-abrasive polishing article to remove residual bulk dielectric material and expose the patterned dielectric material between the feature definitions.

Notwithstanding, there still exists a need for chemical mechanical polishing (CMP) compositions and methods that are tunable and facilitate the removal of both silicon oxide and silicon nitride for use in the final step of the three step CMP-STI process.

In one aspect of the present invention, there is provided a chemical mechanical polishing composition, comprising, as initial components: a first substance according to formula I

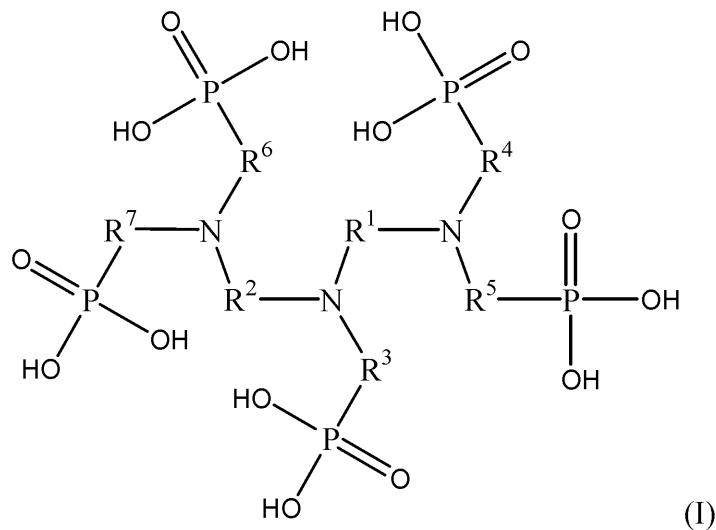


wherein each of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> is a bridging group having a formula -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-<sup>-</sup>, wherein n is an integer selected from 1 to 10, and wherein, optionally, one or more of the nitrogens in the first substance can be provided in a quaternary form, where the nitrogen assumes a positive charge; a second substance according to formula II

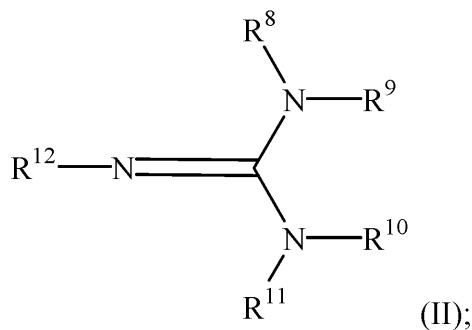


wherein each of R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> is selected from hydrogen and an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, wherein, optionally, two or more of R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> are combined into a ring structure, and wherein, optionally, one or more of the nitrogens in the second substance can be provided in a quarternary form, where the nitrogen assumes a positive charge; an abrasive; and water.

In another aspect of the present invention, there is provided a method of making the chemical mechanical polishing composition, comprising: providing a first substance according to formula I

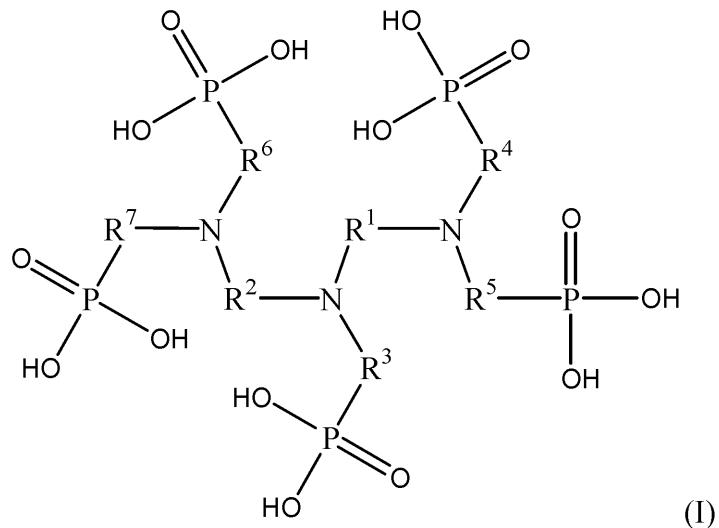


wherein each of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> is a bridging group having a formula -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-<sup>-</sup>, wherein n is an integer selected from 1 to 10, and optionally, wherein one or more of the nitrogens in the first substance can be provided in a quarternary form, where the nitrogen assumes a positive charge; providing a second substance according to formula II

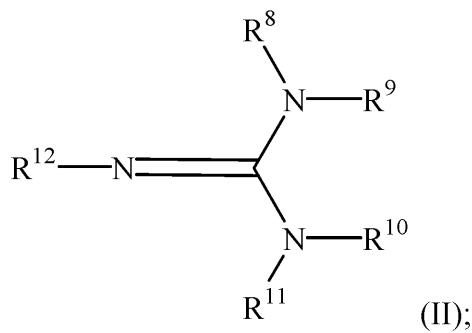


wherein each of R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> is an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, optionally, two or more of R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> are combined into a ring structure, and optionally, wherein one or more of the nitrogens in the second substance can be provided in a quarternary form, where the nitrogen assumes a positive charge; providing an abrasive; providing water; providing a pH adjusting agent; combining the first substance, the second substance, the abrasive and the water to form a slurry; and, adding the pH adjusting agent to the slurry to adjust the pH of the slurry to < 7.

In another aspect of the present invention, there is provided a method of chemical mechanical polishing of a substrate, comprising: providing a substrate, wherein the substrate comprises a silicon oxide material and a silicon nitride material; providing at least one of a first substance and a second substance; wherein the first substance is according to formula I



wherein each of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> is a bridging group having a formula -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, wherein n is an integer selected from 1 to 10, and optionally, wherein one or more of the nitrogens in the first substance can be provided in a quarternary form, where the nitrogen assumes a positive charge; and, wherein the second substance is according to formula II



wherein each of R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> is selected from hydrogen and an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, optionally, two or more of R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> are combined into a ring structure, and optionally, wherein one or more of the nitrogens in the second substance can be provided in a quarternary form, where the nitrogen assumes a positive charge; providing an abrasive; providing water; providing a pH adjusting agent; combining (a) at least one of the first substance and the second substance, (b) the abrasive and (c) the water to form a chemical mechanical polishing composition; and, adding the pH adjusting agent to adjust the pH of the chemical mechanical polishing composition to < 7; providing a chemical mechanical polishing pad; creating dynamic contact at an interface between the chemical mechanical polishing pad and the substrate; and, dispensing the chemical mechanical polishing composition onto the chemical mechanical polishing pad at or near the interface between the chemical mechanical polishing pad and the substrate; wherein at least some of the silicon oxide material and the silicon nitride material are removed from the substrate.

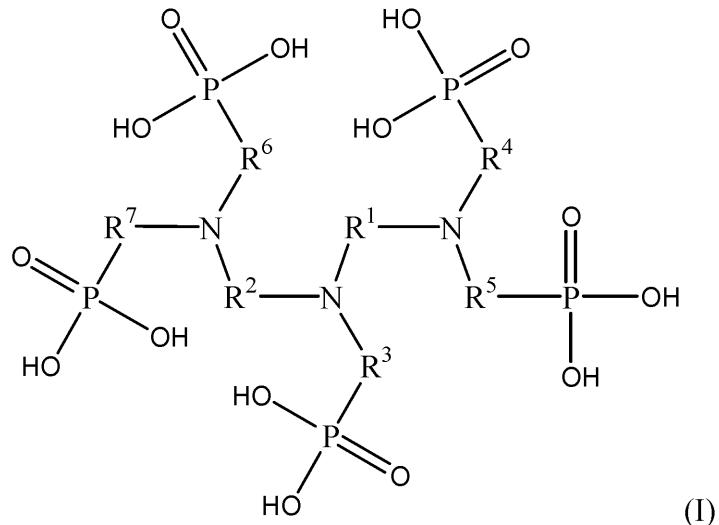
#### DETAILED DESCRIPTION

The chemical mechanical polishing composition of the present invention is useful for polishing a substrate comprising a silicon oxide material (e.g., TEOS) and a silicon nitride material (e.g., Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). The chemical mechanical polishing composition of the present invention is particularly useful in the third polishing step of a three step CMP-STI process where planarization of the surface and minimization of defectivity are key.

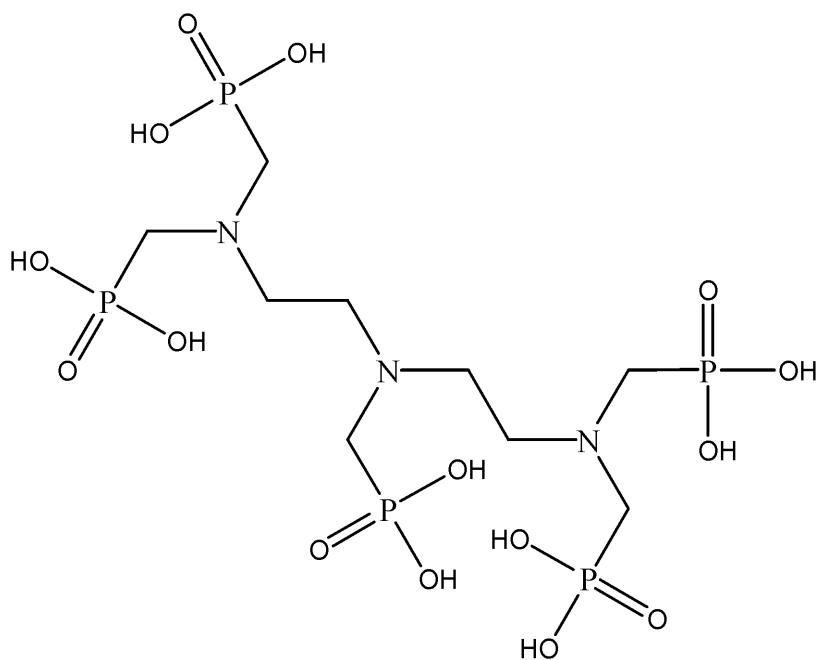
The unique formulation of the chemical mechanical polishing composition of the present invention provides for the tailoring of the chemical mechanical polishing composition's removal rate selectivity of silicon oxide to silicon nitride by varying the concentrations of the first substance and of the second substance added to the composition as initial components. The chemical mechanical polishing composition of the present invention exhibits a tailorable removal rate selectivity of silicon oxide to silicon nitride of 0.2 to 5.0. Preferably, the chemical mechanical polishing composition of the present invention is

formulated to exhibit a silicon oxide to silicon nitride removal rate selectivity of 0.5 to 2.0; more preferably of 0.75 to 1.5; still more preferably 0.8 to 1.2; most preferably 0.9 to 1.2.

The chemical mechanical polishing composition of the present invention contains, as an initial component, a first substance according to formula I



wherein each of  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  and  $R^7$  is a bridging group having a formula  $-(CH_2)_n-$ , wherein  $n$  is an integer selected from 1 to 10. Preferably,  $n$  is an integer independently selected from 1 to 4 for each of  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  and  $R^7$ . More preferably,  $n$  is an integer independently selected from 2 to 4 for each of  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  and  $R^7$ . Most preferably the first substance is diethylenetriaminepentakis(methylphosphonic acid), which has the following formula

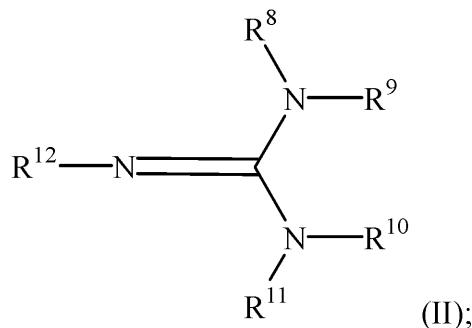


Optionally, one or more of the nitrogens in the first substance can be provided in a quarternary form, wherein the nitrogen assumes a positive charge.

It has been determined that the addition of the first substance, as an initial component, of the chemical mechanical polishing composition of the present invention operates to increase the silicon nitride removal rate, while having a minimal affect on the silicon oxide removal rate of the chemical mechanical polishing composition at acidic pH levels. By selective addition of the first substance as an initial component of the chemical mechanical polishing composition of the present invention, the silicon nitride removal rate exhibited by the chemical mechanical polishing composition can be tailored to suit specific polishing applications.

The chemical mechanical polishing composition of the present invention comprises, as an initial component, 0.001 to 1 wt% of the first substance. The amount of the first substance used in the chemical mechanical polishing composition is selected to tailor the silicon nitride removal rate relative to the silicon oxide removal rate. In some preferred applications, the chemical mechanical polishing composition comprises, as an initial component, 0.001 to 0.2 wt%, more preferably 0.008 to 0.03 wt%, most preferably 0.009 to 0.015 wt% of the first substance.

The chemical mechanical polishing composition of the present invention also contains, as an initial component, a second substance according to formula II



wherein each of  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  and  $\text{R}^{12}$  is selected from hydrogen and an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms (e.g., N,N,N',N'-tetramethyl-N'',N''-diethylguanidinium). Preferably, each of  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  and  $\text{R}^{12}$  are independently selected from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and a butyl group. More preferably, each of  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  and  $\text{R}^{12}$  is independently selected from a methyl group and an ethyl group. Most preferably, each of  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  and  $\text{R}^{12}$  is a methyl group and the second substance is tetramethylguanidine. Optionally, one or more of  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  and  $\text{R}^{12}$  is an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, wherein the alkyl group is a halogenated alkyl group, such as a fully or partially halogenated ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, sec-butyl or tert-butyl group. Optionally, two or more of  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  and  $\text{R}^{12}$  can be combined to form a saturated or unsaturated

ring structure (e.g., 1-methyl-7-*n*-propyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-enium). Optionally, one or more of the nitrogens in the second substance can be provided in a quarternary form, wherein the nitrogen assumes a positive charge.

It has been determined that the addition of the second substance as an initial component of the chemical mechanical polishing composition of the present invention operates to increase the silicon oxide removal rate, while decreasing the silicon nitride removal rate of the chemical mechanical polishing composition at acidic pH levels. By selective addition of the second substance in combination with the first substance, as initial components, of the chemical mechanical polishing composition of the present invention, the silicon oxide and silicon nitride removal rates exhibited by the chemical mechanical polishing composition can be tailored to suit specific polishing applications.

The amount of the second substance used in the chemical mechanical polishing composition is selected to tailor the silicon oxide and silicon nitride removal rates. The chemical mechanical polishing composition of the present invention preferably comprises, as an initial component, 0.001 to 5 wt% of the second substance. More preferably, the chemical mechanical polishing composition comprises, as an initial component, 0.01 to 1 wt%, still more preferably 0.01 to 0.5 wt %, yet still more preferably 0.01 to 0.1 wt%, most preferably 0.02 to 0.06 wt% of the second substance.

The amount of abrasive used in the chemical mechanical polishing composition of the present invention can be selected to tailor the silicon oxide and silicon nitride removal rates. An increase in the abrasive concentration in the chemical mechanical polishing composition operates to increase the silicon oxide removal rate and the silicon nitride removal rate. Preferably, the chemical mechanical polishing composition is formulated to contain a sufficient concentration of abrasive to exhibit a silicon oxide removal rate of 400 to 1100 Å/min; and a silicon nitride removal rate of 400 to 1100 Å/min.

Abrasive suitable for use in the chemical mechanical polishing composition of the present invention include, for example, inorganic oxides, inorganic hydroxides, inorganic hydroxide oxides, metal borides, metal carbides, metal nitrides, polymer particles and mixtures comprising at least one of the foregoing. Suitable inorganic oxides include, for example, silica (SiO<sub>2</sub>), alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), zirconia (ZrO<sub>2</sub>), ceria (CeO<sub>2</sub>), manganese oxide (MnO<sub>2</sub>), titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) or combinations comprising at least one of the foregoing oxides. Modified forms of these inorganic oxides, such as, organic polymer-coated inorganic oxide particles and inorganic coated particles can also be utilized if desired. Suitable metal carbides, boride and nitrides include, for example, silicon carbide, silicon nitride, silicon

carbonitride (SiCN), boron carbide, tungsten carbide, zirconium carbide, aluminum boride, tantalum carbide, titanium carbide, or combinations comprising at least one of the foregoing metal carbides, boride and nitrides. Preferably, the abrasive is a colloidal silica abrasive. Colloidal silica abrasive suitable for use in the present method for chemical mechanical polishing contain at least one of precipitated silica and agglomerated silica.

In some embodiments of the present invention, the abrasive used in the chemical mechanical polishing composition is a colloidal silica having an average particle size of  $\leq$  100 nm. In some aspects of these embodiments, the colloidal silica has an average particle size of 1 to 100 nm. In some aspects of these embodiments, the colloidal silica has an average particle size of 1 to 50 nm. In some aspects of these embodiments, the colloidal silica has an average particle size of 1 to 40 nm. In some aspects of these embodiments, the colloidal silica has an average particle size of 1 to 30 nm. In some aspects of these embodiments, the colloidal silica has an average particle size of 20 to 30 nm.

In some embodiments of the present invention, the chemical mechanical polishing composition used contains 1 to 40 wt% abrasive. In some aspects of these embodiments, the chemical mechanical polishing composition used contains 1 to 25 wt% abrasive. In some aspects of these embodiments, the chemical mechanical polishing composition used contains 1 to 10 wt% abrasive. In some aspects of these embodiments, the chemical mechanical polishing composition used contains 1 to 5 wt% abrasive.

In some embodiments of the present invention, the chemical mechanical polishing composition used contains 1 to 40 wt%, preferably 1 to 25 wt%, more preferably 1 to 10 wt%, most preferably 1 to 5 wt% colloidal silica abrasive, wherein the colloidal silica abrasive has an average particle size of  $\leq$  100, preferably 1 to 100 nm, more preferably 1 to 50 nm, still more preferably 1 to 40 nm, yet still more preferably 1 to 30 nm, most preferably 20 to 30 nm.

The water used in the chemical mechanical polishing composition of the present invention is preferably at least one of deionized and distilled to limit incidental impurities.

The chemical mechanical polishing composition of the present invention has a pH of  $< 7$ , more preferably of  $\leq 5$ ; still more preferably of 2 to 4, most preferably of 2 to 3. The chemical mechanical polishing composition can include an inorganic pH adjusting agent. In some embodiments of the present invention, the pH adjusting agent is selected from an inorganic acid (e.g., nitric acid, sulfuric acid, hydrochloric acid and phosphoric acid) and an inorganic base (e.g., potassium hydroxide). In some aspects of these embodiments, the pH adjusting agent is at least one of nitric acid (HNO<sub>3</sub>) and potassium hydroxide (KOH). In some aspects of these embodiments, the pH adjusting agent is phosphoric acid.

Optionally, the chemical mechanical polishing composition of the present invention comprises, as initial components: 0.001 to 1 wt% (preferably 0.001 to 0.2 wt%, more preferably 0.008 to 0.03 wt%, most preferably 0.009 to 0.015 wt%) of the first substance; 0.001 to 5 wt% (preferably 0.01 to 1 wt%, more preferably 0.01 to 0.5 wt %, still more preferably 0.01 to 0.1 wt%, most preferably 0.02 to 0.06 wt%) of the second substance; 1 to 40 wt% (preferably 1 to 25 wt%, more preferably 1 to 10 wt%, most preferably 1 to 5 wt%) abrasive; and water; wherein the chemical mechanical polishing composition is formulated to exhibit a silicon oxide removal rate of 400 to 1100 Å/min, a silicon nitride removal rate of 400 to 1100 Å/min, and a silicon oxide to silicon nitride selectivity of 0.2 to 4.0 (preferably 0.5 to 2.0, more preferably 0.75 to 1.5, still more preferably 0.8 to 1.2, most preferably 0.9 to 1.1) at a pH of < 7 (preferably  $\leq$  5, more preferably 2 to 4, most preferably 2 to 3); preferably wherein the first substance is diethylenetriaminepentakis(methylphosphonic acid) and the second substance is tetramethylguanidine.

The chemical mechanical polishing composition used in the chemical mechanical polishing method of the present invention optionally further comprises additional additives selected from dispersants, surfactants, buffers, anti-foaming agents and biocides.

Preferably, the chemical mechanical polishing composition of the present invention, comprises, as initial components, diethylenetriaminepentakis(methylphosphonic acid) as the first substance and tetramethylguanidine as the second substance.

The method of making the chemical mechanical polishing composition of the present invention, comprises: providing a first substance according to formula I, wherein each of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> is a bridging group having a formula -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, wherein n is an integer selected from 1 to 10 (preferably n is an integer independently selected from 1 to 4 for each of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>; more preferably n is an integer independently selected from 2 to 4 for each of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>; most preferably the first substance is diethylenetriaminepentakis(methylphosphonic acid)), (optionally, one or more of the nitrogens in the first substance can be provided in a quarternary form, wherein the nitrogen assumes a positive charge); providing a second substance according to formula II, wherein each of R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> is selected from hydrogen and an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms (e.g., N,N,N',N'-tetramethyl-N",N"-diethylguanidinium), (preferably, each of R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> are independently selected from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and a butyl group; more preferably, each of R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> is independently selected from a methyl group and an ethyl group; most preferably, each of R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> is a methyl group and the second substance is tetramethylguanidine),

(optionally, one or more of R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> is an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, wherein the alkyl group is a halogenated alkyl group, such as a fully or partially halogenated ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, sec-butyl or tert-butyl group), (optionally, two or more of R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> can be combined to form a saturated or unsaturated ring structure (e.g., 1-methyl-7-*n*-propyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-enium)), (optionally, one or more of the nitrogens in the second substance can be provided in a quaternary form, wherein the nitrogen assumes a positive charge); providing an abrasive; providing water; providing a pH adjusting agent; combining the first substance, the second substance, the abrasive and the water to form a slurry; and, adding the pH adjusting agent to the slurry to adjust the pH of the slurry to < 7 (preferably of  $\leq$  5, more preferably of 2 to 4, most preferably of 2 to 3). The pH adjusting agents used preferably include inorganic pH adjusting agents. For example, the pH adjusting agent can be selected from an inorganic acid (e.g., nitric acid, sulfuric acid, hydrochloric acid and phosphoric acid) and an inorganic base (e.g., potassium hydroxide). Preferably, the pH adjusting agent is at least one of nitric acid (HNO<sub>3</sub>) and potassium hydroxide (KOH).

The method of the present invention of chemical mechanical polishing of a substrate, comprises: providing a substrate, wherein the substrate comprises a silicon oxide material and a silicon nitride material; providing a chemical mechanical polishing composition according to the present invention; providing a chemical mechanical polishing pad; creating dynamic contact at an interface between the chemical mechanical polishing pad and the substrate; and, dispensing the chemical mechanical polishing composition onto the chemical mechanical polishing pad at or near the interface between the chemical mechanical polishing pad and the substrate; wherein at least some of the silicon oxide material and the silicon nitride material are removed from the substrate.

Preferably, in the method of the present invention of chemical mechanical polishing of the substrate comprising a silicon oxide material and a silicon nitride material, the chemical mechanical polishing composition of the present invention is preferably formulated to exhibit a silicon oxide to silicon nitride removal rate selectivity of 0.2 to 4.0. More preferably, the chemical mechanical polishing composition is formulated to exhibit a silicon oxide to silicon nitride removal rate selectivity of 0.5 to 2.0, still more preferably of 0.75 to 1.5, yet still more preferably of 0.8 to 1.2, most preferably of 0.9 to 1.2.

Preferably, in the method of the present invention of chemical mechanical polishing of the substrate comprising a silicon oxide material and a silicon nitride material, the chemical mechanical polishing composition of the present invention is preferably formulated

to exhibit a silicon oxide removal rate of 400 to 1100 Å/min; and a silicon nitride removal rate of 400 to 1100 Å/min.

Preferably, the chemical mechanical polishing method of the present invention comprises applying a nominal force pressing the substrate and the chemical mechanical polishing pad together (i.e., a polishing pad pressure). Preferably, the polishing pad pressure is 3 to 35 kPa. More preferably, the polishing pad pressure is 10 to 30 kPa. Most preferably, the polishing pad pressure is 17 to 25 kPa.

Preferably, the method of the present invention of chemical mechanical polishing of a substrate, comprises: providing a substrate, wherein the substrate comprises a silicon oxide material and a silicon nitride material; providing at least one of a first substance and a second substance (preferably providing both a first substance and a second substance); wherein the first substance is according to formula I, wherein each of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> is a bridging group having a formula -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-<sup>,</sup> wherein n is an integer selected from 1 to 10, (preferably n is an integer independently selected from 1 to 4 for each of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>; more preferably n is an integer independently selected from 2 to 4 for each of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>; most preferably the second substance is diethylenetriaminepentakis(methylphosphonic acid)), (optionally, one or more of the nitrogens in the first substance can be provided in a quarternary form, wherein the nitrogen assumes a positive charge); and, wherein the second substance is according to formula II, providing a second substance according to formula II, wherein each of R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> is selected from hydrogen and an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms (e.g., N,N,N',N'-tetramethyl-N",N"-diethylguanidinium), (preferably, each of R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> are independently selected from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and a butyl group; more preferably, each of R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> is independently selected from a methyl group and an ethyl group; most preferably, each of R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> is a methyl group and the second substance is tetramethylguanidine), (optionally, one or more of R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> is an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, wherein the alkyl group is a halogenated alkyl group, such as a fully or partially halogenated ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, sec-butyl or tert-butyl group), (optionally, two or more of R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> can be combined to form a saturated or unsaturated ring structure (e.g., 1-methyl-7-n-propyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-enium)), (optionally, one or more of the nitrogens in the second substance can be provided in a quarternary form, wherein the nitrogen assumes a positive charge); providing water; providing a pH adjusting agent; combining (a) at least one of the first substance and the second substance, (b) the abrasive and (c) the water

to form a chemical mechanical polishing composition; and, adding the pH adjusting agent to adjust the pH of the chemical mechanical polishing composition to < 7; providing a chemical mechanical polishing pad; creating dynamic contact at an interface between the chemical mechanical polishing pad and the substrate; and, dispensing the chemical mechanical polishing composition onto the chemical mechanical polishing pad at or near the interface between the chemical mechanical polishing pad and the substrate; wherein at least some of the silicon oxide material and the silicon nitride material are removed from the substrate; wherein the chemical mechanical polishing composition provided exhibits a silicon oxide to silicon nitride removal rate selectivity of 0.2 to 4.0 (more preferably 0.5 to 2.0, still more preferably 0.75 to 1.5, yet still more preferably 0.8 to 1.2, most preferably 0.9 to 1.2); exhibits a silicon oxide removal rate of 400 to 1100 Å/min; exhibits a silicon nitride removal rate of 400 to 1100 Å/min; with a platen speed of 93 revolutions per minute, a carrier speed of 87 revolutions per minute, a chemical mechanical polishing composition flow rate of 200 ml/min, and a nominal down force of 20.7 kPa on a 200 mm polishing machine; wherein the chemical mechanical polishing pad comprises a poromeric polyurethane polishing layer coated over a felt substrate (e.g., Politex™ polishing pads available from Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc.).

Preferably, the method of the present invention of chemical mechanical polishing of a substrate, comprises: providing a substrate, wherein the substrate comprises a silicon oxide material and a silicon nitride material; providing at least one of a first substance and a second substance (preferably providing both a first substance and a second substance); wherein the first substance is according to formula I, wherein each of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> is a bridging group having a formula -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-<sub>-,</sub> wherein n is an integer selected from 1 to 10, (preferably n is an integer independently selected from 1 to 4 for each of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>; more preferably n is an integer independently selected from 2 to 4 for each of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>; most preferably the second substance is diethylenetriaminepentakis(methylphosphonic acid)), (optionally, one or more of the nitrogens in the first substance can be provided in a quarternary form, wherein the nitrogen assumes a positive charge); and, wherein the second substance is according to formula II, providing a second substance according to formula II, wherein each of R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> is selected from hydrogen and an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms (e.g., N,N,N',N'-tetramethyl-N",N"-diethylguanidinium), (preferably, each of R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> are independently selected from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and a butyl group; more preferably, each of R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> is independently selected from

a methyl group and an ethyl group; most preferably, each of R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> is a methyl group and the second substance is tetramethylguanidine), (optionally, one or more of R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> is an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, wherein the alkyl group is a halogenated alkyl group, such as a fully or partially halogenated ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, sec-butyl or tert-butyl group), (optionally, two or more of R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> can be combined to form a saturated or unsaturated ring structure (e.g., 1-methyl-7-*n*-propyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-enium)), (optionally, one or more of the nitrogens in the second substance can be provided in a quarternary form, wherein the nitrogen assumes a positive charge); providing water; providing a pH adjusting agent; combining (a) at least one of the first substance and the second substance, (b) the abrasive and (c) the water to form a chemical mechanical polishing composition; and, adding the pH adjusting agent to adjust the pH of the chemical mechanical polishing composition to < 7; providing a chemical mechanical polishing pad; creating dynamic contact at an interface between the chemical mechanical polishing pad and the substrate; and, dispensing the chemical mechanical polishing composition onto the chemical mechanical polishing pad at or near the interface between the chemical mechanical polishing pad and the substrate; wherein at least some of the silicon oxide material and the silicon nitride material are removed from the substrate; wherein the chemical mechanical polishing composition comprises, as initial components: 0.001 to 1 wt% (preferably 0.001 to 0.2 wt%, more preferably 0.008 to 0.03 wt%, most preferably 0.009 to 0.015 wt%) of the first substance; 0.001 to 5 wt% (preferably 0.01 to 1 wt%, more preferably 0.01 to 0.5 wt %, still more preferably 0.01 to 0.1 wt%, most preferably 0.02 to 0.06 wt%) of the second substance; 1 to 40 wt% (preferably 1 to 25 wt%, more preferably 1 to 10 wt%, most preferably 1 to 5 wt%) abrasive; and water; wherein the chemical mechanical polishing composition is formulated to exhibit a silicon oxide removal rate of 400 to 1100 Å/min, a silicon nitride removal rate of 400 to 1100 Å/min, and a silicon oxide to silicon nitride selectivity of 0.2 to 4.0 (preferably 0.5 to 2.0, more preferably 0.75 to 1.5, still more preferably 0.8 to 1.2, most preferably 0.9 to 1.2) at a pH of < 7 (preferably ≤ 5, more preferably 2 to 4, most preferably 2 to 3); (most preferably wherein the first substance is diethylenetriaminepentakis(methylphosphonic acid) and the second substance is tetramethylguanidine); with a platen speed of 93 revolutions per minute, a carrier speed of 87 revolutions per minute, a chemical mechanical polishing composition flow rate of 200 ml/min, and a nominal down force of 20.7 kPa on a 200 mm polishing machine; wherein the chemical mechanical polishing pad comprises a poromeric polyurethane polishing layer

coated over a felt substrate (e.g., Politex™ polishing pads available from Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc.).

### Examples

#### Chemical mechanical polishing compositions

The chemical mechanical polishing compositions (CMPCs) tested were prepared by combining the components in the amounts listed in **Table 1** and adjusting the pH of the compositions to the final pH listed in **Table 1** with nitric acid or potassium hydroxide.

**Table 1**

<b>CMPC</b>	<b>1<sup>st</sup> substance<sup>Y</sup> (wt%)</b>	<b>2<sup>nd</sup> substance<sup>Y</sup> (wt%)</b>	<b>Abrasive<sup>‡</sup> (wt%)</b>	<b>Final pH</b>
1	0	0.02	4	3.0
2	0	0.03	4	3.0
3	0	0.04	4	3.0
4	0	0.05	4	3.0
5	0	0.1	4	3.0
6	0	0.03	6	3.0
7	0	0.05	6	3.0
8	0.01	0	6	2.5
9	0.01	0.05	6	2.5
10	0.01	0.05	4	2.5

<sup>Y</sup>the 1<sup>st</sup> substance used was diethylenetriaminepentakis(methylphosphonic acid) available from Aldrich.

<sup>Y</sup>the 2<sup>nd</sup> substance used was tetramethylguanidine available from Aldrich.

<sup>‡</sup>The abrasive used in the Examples was Klebosol® PL1598B25 colloidal silica manufactured by AZ Electronic Materials.

### Polishing tests

The chemical mechanical polishing compositions described in **Table 1** were tested using 200 mm blanket wafers, specifically TEOS dielectric wafers and silicon nitride wafers. An Applied Materials AMAT Mirra® 200 mm polishing machine was used to polish all of the blanket wafers in the Examples using a Politex™ HI Embossed poromeric polyurethane coated on a felt substrate and embossed with a cross pattern (commercially available from Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc.). The polishing conditions used in all of the Examples included a platen speed of 93 rpm; a carrier speed of 87 rpm; with a polishing medium flow rate of 200 ml/min and a downforce of 20.7 kPa. Removal rates for each of the polish experiments are provided in **Table 2**. Note that the removal rates were calculated from the before and after polish film thickness on the blanket wafers. Specifically, the removal rates for the TEOS wafers and silicon nitride wafers were determined using a SpectraFX 200 optical thin-film metrology system available from KLA-Tencor.

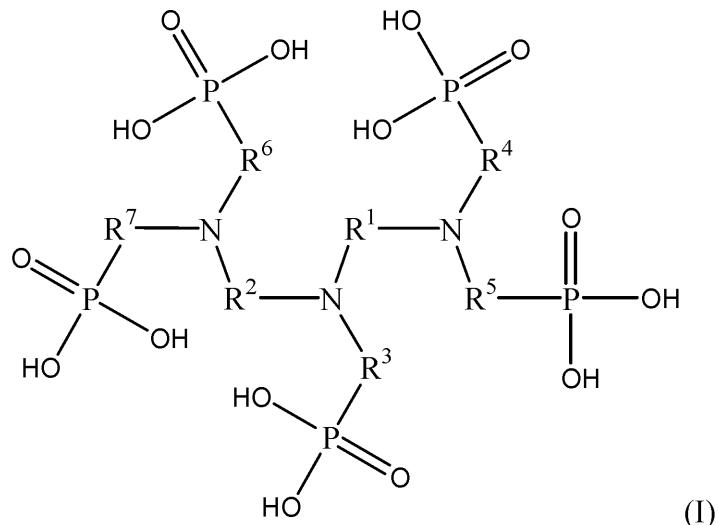
**Table 2**

<u>CMPC</u>	<u>TEOS Removal rate (Å/min)</u>	<u>Silicon Nitride removal rate (Å/min)</u>	<u>TEOS/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Selectivity</u>
1	511	671	0.76
2	675	398	1.70
3	720	305	2.36
4	818	285	2.87
5	722	166	4.35
6	727	457	1.59
7	822	323	2.55
8	202	727	0.28
9	837	612	1.37
10	668	560	1.19

## 1. Claims

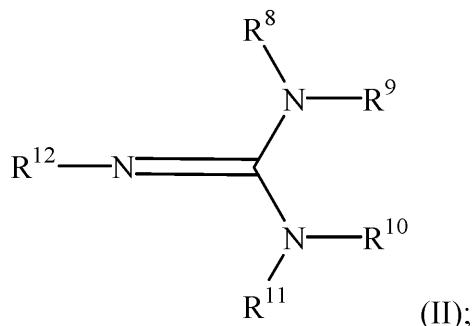
1. A chemical mechanical polishing composition, comprising, as initial components:

a first substance according to formula I



wherein each of  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  and  $R^7$  is a bridging group having a formula  $-(CH_2)_n-$ , wherein  $n$  is an integer selected from 1 to 10, and wherein, optionally, one or more of the nitrogens in the first substance can be provided in a quarternary form, where the nitrogen assumes a positive charge;

a second substance according to formula II



wherein each of  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  and  $R^{12}$  is selected from hydrogen and an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, wherein, optionally, two or more of  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  and  $R^{12}$  are combined into a ring structure, and wherein, optionally, one or more of the nitrogens in the second substance can be provided in a quarternary form, where the nitrogen assumes a positive charge;

an abrasive; and

water.

2. The chemical mechanical polishing composition of claim 1, wherein the chemical mechanical polishing slurry comprises, as initial components: 0.001 to 1 wt% of the first substance; 0.001 to 5 wt% of the second substance; 1 to 40 wt% abrasive; and water.

3. The chemical mechanical polishing composition of claim 2, having a pH of 2 to 4.

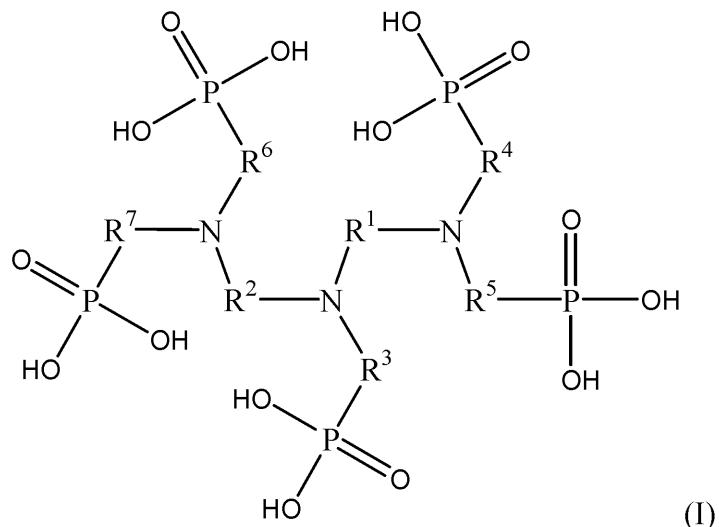
4. The chemical mechanical polishing composition of claim 3, wherein the first substance is diethylenetriaminepentakis(methylphosphonic acid) and the second substance is tetramethylguanidine.

5. The chemical mechanical polishing composition of claim 4, wherein the abrasive is a colloidal silica having an average particle size of 1 to 50 nm.

6. The chemical mechanical polishing composition of claim 1, further comprising an additional additive selected from a dispersant, a surfactant, a buffer, an anti-foaming agent and biocides.

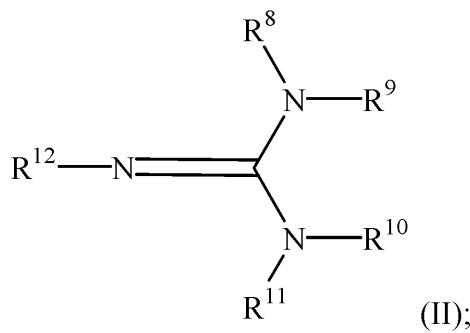
7. A method of making the chemical mechanical polishing composition, comprising:

providing a first substance according to formula I



wherein each of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> is a bridging group having a formula -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-<sup>-</sup>, wherein n is an integer selected from 1 to 10, and optionally, wherein one or more of the nitrogens in the first substance can be provided in a quarternary form, where the nitrogen assumes a positive charge;

providing a second substance according to formula II



wherein each of  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  and  $\text{R}^{12}$  is selected from hydrogen and an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, optionally, two or more of  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  and  $\text{R}^{12}$  are combined into a ring structure, and optionally, wherein one or more of the nitrogens in the second substance can be provided in a quarternary form, where the nitrogen assumes a positive charge;

providing an abrasive;

providing water;

providing a pH adjusting agent;

combining the first substance, the second substance, the abrasive and the water to form a slurry; and,

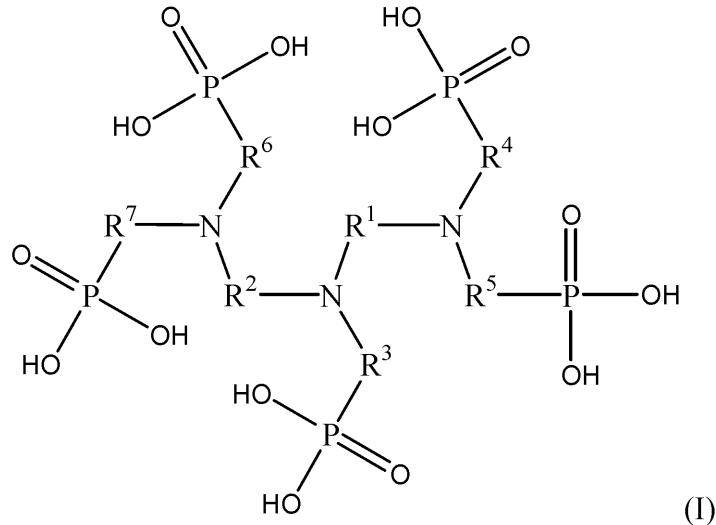
adding the pH adjusting agent to the slurry to adjust the pH of the slurry to  $< 7$ .

8. A method of chemical mechanical polishing of a substrate, comprising:

providing a substrate, wherein the substrate comprises a silicon oxide material and a silicon nitride material;

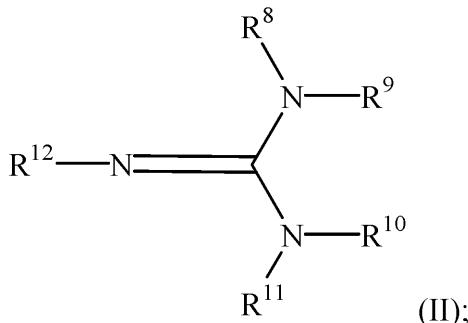
providing at least one of a first substance and a second substance;

wherein the first substance is according to formula I



wherein each of  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  and  $\text{R}^7$  is a bridging group having a formula  $-(\text{CH}_2)_n-$ , wherein  $n$  is an integer selected from 1 to 10, and optionally, wherein one or more of the

nitrogens in the first substance can be provided in a quarternary form, where the nitrogen assumes a positive charge; and, wherein the second substance is according to formula II



wherein each of  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  and  $\text{R}^{12}$  is selected from hydrogen and an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, optionally, two or more of  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  and  $\text{R}^{12}$  are combined into a ring structure, and optionally, wherein one or more of the nitrogens in the second substance can be provided in a quarternary form, where the nitrogen assumes a positive charge;

providing an abrasive;

providing water;

providing a pH adjusting agent;

combining (a) at least one of the first substance and the second substance, (b) the abrasive and (c) the water to form a chemical mechanical polishing composition; and, adding the pH adjusting agent to adjust the pH of the chemical mechanical polishing composition to  $< 7$ ;

providing a chemical mechanical polishing pad;

creating dynamic contact at an interface between the chemical mechanical polishing pad and the substrate; and,

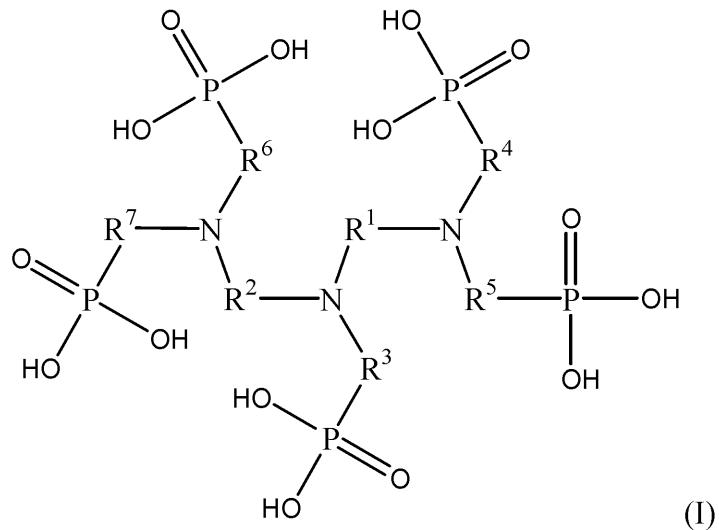
dispensing the chemical mechanical polishing composition onto the chemical mechanical polishing pad at or near the interface between the chemical mechanical polishing pad and the substrate;

wherein at least some of the silicon oxide material and the silicon nitride material are removed from the substrate.

9. The method of claim 8, wherein the chemical mechanical polishing composition exhibits a silicon oxide to silicon nitride removal rate selectivity of 0.2 to 4.0.

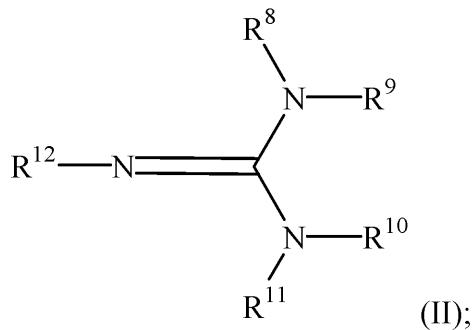
10. The method of claim 9, wherein the chemical mechanical polishing composition exhibits a silicon oxide removal rate of 400 to 1100 Å/min; and a silicon nitride removal rate of 400 to 1100 Å/min.

A chemical mechanical polishing composition useful for chemical mechanical polishing of a substrate, wherein the substrate comprises a silicon oxide material and a silicon nitride material; and methods of making and using the chemical mechanical polishing composition. The chemical mechanical polishing composition comprises, as initial components: at least one of a first substance and a second substance; wherein the first substance is according to formula I



(I)

wherein the second substance is according to formula II



(II);

an abrasive; and water.

## 2. Representative Drawing

None