

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.
H01L 21/304 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년06월19일
(11) 등록번호 10-0590664
(24) 등록일자 2006년06월09일

(21) 출원번호	10-2002-7001010	(65) 공개번호	10-2002-0020796
(22) 출원일자	2002년01월24일	(43) 공개일자	2002년03월15일
번역문 제출일자	2002년01월24일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2000/021938	(87) 국제공개번호	WO 2001/12740
국제출원일자	2000년08월10일	국제공개일자	2001년02월22일

(81) 지정국 국내특허 : 아랍에미리트, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨, 안티구와바부다, 알제리, 벨리제, 모잠비크,

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨, 모잠비크,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 60/148,813 1999년08월13일 미국(US)

(73) 특허권자 캐보트 마이크로일렉트로닉스 코퍼레이션
미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라이브 870

(72) 발명자 왕,슈민
미국60563일리노이주네이퍼빌다코타썬클1006

브루식카우프만,블라스타
미국60134일리노이주제네바이스톤애비뉴721

그럼빈,스티븐,케이.
미국60504일리노이주오로라크레스트뷰드라이브2523

조우, 웬지
미국60504일리노이주오로라#102왈코트로드2181

체리안, 이삭, 케이
미국60504일리노이주오로라레이크스톤레인1036

(74) 대리인 주성민
 김영

심사관 : 이상민

(54) 연마 시스템 및 그의 사용 방법

요약

본 발명은 (i) 액체 담체, (ii) 1종 이상의 산화제, (iii) 시스템이 기관의 하나 이상의 층을 연마하는 속도를 증가시키는 1종 이상의 연마 첨가제 (여기서, 상기 연마 첨가제는 피로인산염, 축합 인산염, 포스폰산 및 그의 염, 아민, 아미노 알코올, 아미드, 이민, 이미노산, 니트릴, 니트로, 티올, 티오에스테르, 티오에테르, 카르보티올산, 카르보티온산, 티오카르복실산, 티오살리실산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된다), 및 (iv) 연마 패드 및(또는) 연마제를 포함하는, 제1 금속층 및 제2층을 포함하는 다층 기관의 하나 이상의 층을 연마하기 위한 시스템을 제공한다. 본 발명은 또한 기관의 표면을 상기 시스템과 접촉시키고 이 시스템을 사용하여 기관의 적어도 일부를 연마하는 것을 포함하는, 기관의 연마 방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 (a) 제1 금속층을 상기 시스템과 접촉시키고, (b) 제1 금속층의 적어도 일부가 기관으로부터 제거될 때까지 상기 시스템을 사용하여 제1 금속층을 연마하는 것을 포함하는, 제1 금속층 및 제2층을 포함하는 다층 기관의 하나 이상의 층을 연마하기 위한 방법을 제공한다.

색인어

연마 시스템, 연마 방법, 다층 기관, 제1 금속층, 제2층, 액체 담체, 산화제, 연마 첨가제, 연마 패드, 연마제

명세서

기술분야

본 발명은 기관, 특히 제1 금속층과 제2층을 포함하는 다층 기관을 연마하기 위한 연마 시스템 및 방법에 관한 것이다.

배경기술

집적 회로는 규소 웨이퍼와 같은 기관 내에 또는 기관 상에 형성된 수많은 활동 장치로 이루어진다. 활동 장치는 기관에 화학적 및 물리적으로 접속되어, 멀티레벨 상호접속을 이용하여 상호접속되어 기능적 회로를 형성한다. 전형적인 멀티레벨 상호접속은 제1 금속층, 인터레벨 유전층, 및 때때로 제3 및 후속 금속층을 포함한다. 인터레벨 유전체, 예를 들면, 도핑된 및 도핑되지 않은 이산화규소 (SiO₂) 및(또는) 저-κ 유전체는 상이한 금속층들을 전기적으로 단속시키기 위해 사용된다.

상이한 상호접속 레벨들 사이의 전기 접속은 금속 바이어(via)의 사용을 통해 이루어진다. 예를 들어 미국 특허 제 5,741,626호에서는 유전성 TaN층을 제조하는 방법을 기술하였다. 또한 미국 특허 제4,789,648호에서는 절연 필름 내에 다중 금속화층 및 금속화 바이어를 제조하는 방법을 기술하였다. 유사한 방식으로, 웰(well) 내에 형성된 장치와 상호접속 레벨들 사이에 전기 접속을 형성하기 위해 금속 접촉이 사용된다. 금속 바이어 및 접촉은 예를 들어 티탄(Ti), 질화티탄(TiN), 알루미늄 구리(Al-Cu), 알루미늄 규소(Al-Si), 구리(Cu), 텅스텐(W) 및 이들의 조합과 같은 각종 금속 및 합금(이하 "바이어 금속"으로 칭한다)으로 충전될 수 있다.

바이어 금속은 일반적으로 바이어 금속을 SiO₂ 기판에 접착시키기 위해 티탄 (Ti), 질화티탄 (TiN), 탄탈 (Ta), 질화탄탈 (TaN), 텅스텐 (W) 또는 질화텅스텐 (WN) 배리어 필름과 같은 접착층 (즉, 배리어 필름)을 사용한다. 접착 레벨에서, 배리어 필름은 바이어 금속이 SiO₂와 반응하는 것을 방지하기 위한 확산 배리어로서 작용한다.

하나의 반도체 제작 공정에서, 금속 바이어 및(또는) 접착은 블랭킷 (blanket) 금속 침적에 이은 화학 기계적 연마 (CMP) 단계에 의해 형성된다. 전형적인 공정에서, 바이어 홀 (hole)이 인터레벨 유전체 (ILD)를 통해 상호접속선 또는 반도체 기판에 에칭된다. 이어서, 배리어 필름이 ILD 상에 형성되어 에칭된 바이어 홀 내로 향한다. 이어서, 바이어 금속이 배리어 필름 상에 및 바이어 홀 내로 블랭킷 침적된다. 바이어 홀이 블랭킷 침적된 금속으로 충전될 때까지 계속 침적시킨다. 마지막으로, 과잉의 금속을 화학 기계적 연마 (CMP)에 의해 제거하여 금속 바이어를 형성한다. 바이어의 제작 공정 및(또는) CMP 공정은 미국 특허 제4,671,851호, 동 제4,910,155호 및 동 제4,944,836호에 개시되어 있다.

전형적인 금속 CMP 시스템은 산화성 수성 매질 내에 현탁된 실리카 또는 알루미늄과 같은 연마 물질을 함유한다. 예를 들어 미국 특허 제5,244,534호에서는 알루미늄, 과산화수소, 및 수산화칼륨 또는 수산화암모늄을 함유하는 시스템을 개시하였고, 이는 아래에 놓인 절연층을 거의 제거시키지 않으면서 텅스텐을 제거하는데 유용하다. 미국 특허 제5,209,816호에서는 수성 매질 중의 과염소산, 과산화수소 및 고체 연마 물질을 포함하는 알루미늄 연마에 유용한 시스템을 개시하였다. 미국 특허 제5,340,370호에서는 시안화철칼륨, 아세트산칼륨, 아세트산 및 실리카를 포함하는 텅스텐 연마 시스템을 개시하였다. 미국 특허 제5,391,258호와 동 제5,476,606호에서는 수성 매질, 연마제 입자 및 실리카 제거 속도를 제어하는 음이온을 포함하는, 금속과 실리카의 복합체를 연마하기 위한 시스템을 개시하였다. 미국 특허 제5,770,095호에서는 산화제, 화학제, 및 아미노아세트산과 아미도황산 중에서 선택된 에칭제를 포함하는 연마 시스템을 개시하였다. CMP 용도에 사용하기 위한 다른 연마 시스템은 미국 특허 제4,956,313호, 동 제5,137,544호, 동 제5,157,876호, 동 제5,354,490호 및 동 제5,527,423호에 기재되어 있다.

티탄, 질화티탄, 및 텅스텐과 같은 유사 금속의 배리어 필름은 일반적으로 화학적 활성이다. 따라서, 그러한 배리어 필름은 바이어 금속과 화학적 성질이 유사하다. 결과적으로, Ti/TiN 배리어 필름과 바이어 금속 모두를 유사한 속도로 연마하기 위해 단일 시스템이 효과적으로 사용될 수 있다. 그러나, Ta 및 TaN 배리어 필름은 Ti, TiN 및 유사 배리어 필름과 상당히 상이하다. Ta 및 TaN은 Ti 및 TiN에 비해 화학적 성질이 비교적 불활성이다. 따라서, 상기 언급한 시스템은 티탄층을 연마하는데 있어서보다 탄탈층을 연마하는데 있어서 상당히 덜 효과적이다 (예를 들어 탄탈 제거 속도는 티탄 제거 속도보다 상당히 더 낮다). 바이어 금속 및 배리어 금속은 통상적으로 그들의 유사하게 높은 제거 속도로 인해 단일 시스템을 사용하여 연마되지만, 통상의 연마 시스템을 사용하여 바이어 금속과 탄탈 및 유사 물질을 합동 연마하는 것은 산화물 침식 및 바이어 금속 디싱 (dishing)과 같은 바람직하지 않은 결과를 일으킨다.

결론적으로, 평탄화 효율, 균일도 및 제거 속도를 최대화시키고 표면 결함 및 아래에 놓인 지형에 대한 손상과 같은 바람직하지 않은 결과를 최소화시키는 방식으로 제1 금속층과 제2층을 포함하는 기판을 연마하기 위한 시스템 및(또는) 방법이 필요하다. 본 발명은 그러한 시스템 및 방법을 제공한다. 본 발명의 이들 및 다른 특징과 이점은 본원에 제시된 발명의 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다.

<발명의 개요>

본 발명은 (i) 액체 담체, (ii) 1종 이상의 산화제, (iii) 시스템이 기판의 하나 이상의 층을 연마하는 속도를 증가시키는 1종 이상의 연마 첨가제 (여기서, 상기 연마 첨가제는 피로인산염, 축합 인산염, 포스폰산 및 그의 염, 아민, 아미노 알코올, 아미드, 이민, 이미노산, 니트릴, 니트로, 티올, 티오에스테르, 티오에테르, 카르보티올산, 카르보티온산, 티오카르복실산, 티오살리실산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된다), 및 (iv) 연마 패드 및(또는) 연마제를 포함하는, 제1 금속층 및 제2층을 포함하는 다층 기판의 하나 이상의 층을 연마하기 위한 시스템을 제공한다.

본 발명은 또한 기판의 표면을 상기 언급한 시스템과 접촉시키고 그를 사용하여 기판의 적어도 일부를 연마하는 것을 포함하는, 기판의 연마 방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 (a) 제1 금속층을 상기 시스템과 접촉시키고, (b) 제1 금속층의 적어도 일부가 기판으로부터 제거될 때까지 상기 시스템을 사용하여 제1 금속층을 연마하는 것을 포함하는, 제1 금속층 및 제2층을 포함하는 다층 기판의 하나 이상의 층을 연마하기 위한 방법을 제공한다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 제1 금속층과 제2층을 포함하는 다층 기관의 하나 이상의 층을 연마하기 위한 시스템 및 방법을 제공한다. 제1 금속층 및 제2층을 포함하는 다층 기관의 하나 이상의 층을 연마하기 위한 시스템은 (i) 액체 담체, (ii) 1종 이상의 산화제, (iii) 시스템이 기관의 하나 이상의 층을 연마하는 속도를 증가시키는 1종 이상의 연마 첨가제 (여기서, 상기 연마 첨가제는 피로인산염, 축합 인산염, 포스포산 및 그의 염, 아민, 아미노 알코올, 아마이드, 이민, 이미노산, 니트릴, 니트로, 티올, 티오 에스테르, 티오에테르, 카르보티올산, 카르보티온산, 티오카르복실산, 티오살리실산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된다), 및 (iv) 연마 패드 및(또는) 연마제를 포함한다. 본 발명의 시스템의 성분 (i), (ii) 및 (iii)은 본원에서 총칭하여 "시스템의 액체 부분"으로 칭한다. 연마제는 존재하는 경우 액체 담체 내에 현탁되어 시스템의 액체 부분의 일부를 형성한다.

본 발명의 시스템은 임의의 적합한 기관, 특히 다층 기관의 하나 이상의 층을 연마하기 위해 사용할 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 시스템은 제1 금속층, 제2층 및 임의로 하나 이상의 부가적인 층들을 포함하는 다층 기관을 연마하기 위해 사용된다. 적합한 제1 금속층은 예를 들어 구리 (Cu), 알루미늄 (Al), 알루미늄 구리 (Al-Cu), 알루미늄 규소 (Al-Si), 티탄 (Ti), 질화티탄 (TiN), 텅스텐 (W), 질화텅스텐 (WN), 귀금속 (예, 이리듐 (Ir), 루테튬 (Ru), 금 (Au), 은 (Ag) 및 백금 (Pt)) 및 이들의 조합을 포함한다. 적합한 제2층은 예를 들어 티탄 (Ti), 질화티탄 (TiN), 탄탈 (Ta), 질화탄탈 (TaN), 텅스텐 (W), 질화텅스텐 (WN), 산화물 (예, 이산화규소), 저-κ 물질 및 유전체 (예, 다공성 실리카, 불소 도핑된 유리, 탄소 도핑된 유리, 및 유기 중합체) 및 이들의 조합을 포함한다. 본 발명의 시스템은 구리 또는 구리 합금 (즉, 구리와 1종 이상의 금속과의 조합)의 제1 금속층, Ta 또는 TaN의 접착층, 및 하나 이상의 산화물층을 포함하는 기관을 연마하기 위해 특히 적합하다.

액체 담체는 임의의 적합한 담체 (예, 용매)일 수 있다. 적합한 액체 담체는 예를 들어 수성 담체 (예, 물) 및 비수성 담체를 포함한다. 바람직하게는 액체 담체는 물이다.

산화제는 임의의 적합한 산화제일 수 있다. 적합한 산화제는 예를 들어 적어도 하나의 과산화기 (-O-O-)를 포함하는 하나 이상의 과화합물 (per-compounds)을 포함한다. 적합한 과화합물은 예를 들어 과산화물, 과황산염 (예, 모노과황산염 및 디과황산염), 과탄산염, 및 이들의 산 및 이들의 염, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 다른 적합한 산화제는 예를 들어 산화된 할라이드 (예, 염소산염, 브롬산염, 요오드산염, 과염소산염, 과브롬산염, 과요오드산염, 및 이들의 산 및 이들의 혼합물 등), 과붕산, 과붕산염, 과탄산염, 과산화산 (예, 과아세트산, 과벤조산, m-클로로과벤조산, 이들의 염 및 이들의 혼합물 등), 과망간산염, 크롬산염, 세륨 화합물, 시안화철염 (예, 시안화철칼륨) 및 이들의 혼합물 등을 포함한다. 바람직한 산화제는 예를 들어 과산화수소, 요소-과산화수소, 과산화나트륨, 벤질 퍼옥시드, 디-t-부틸 퍼옥시드, 과아세트산, 모노과황산, 디과황산, 요오드산, 및 이들의 염 및 이들의 혼합물을 포함한다.

임의의 적합한 양의 산화제가 본 발명의 시스템 내에 존재할 수 있다. 바람직하게는, 산화제는 시스템의 액체 부분 내에 약 0.1 내지 30 중량%의 양으로 존재한다. 더 바람직하게는, 산화제는 시스템의 액체 부분 내에 약 0.3 내지 17 중량%의 양으로 존재한다. 가장 바람직하게는, 산화제는 시스템의 액체 부분 내에 약 0.5 내지 10 중량%의 양으로 존재한다.

연마 첨가제는 시스템이 기관의 하나 이상의 층을 연마하는 속도를 증가시키는 임의의 적합한 화합물일 수 있다. 적합한 연마 첨가제는 예를 들어 구리에 결합하는 화합물을 포함한다. 바람직하게는 적어도 하나의 연마 첨가제는 유기 연마 첨가제이다. 연마 첨가제가 인 함유 화합물, 질소 함유 화합물, 황 함유 화합물, 산소 함유 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된 적어도 하나의 화합물인 것이 또한 바람직하다.

연마 첨가제는 임의의 적합한 인 함유 화합물일 수 있다. 적합한 인 함유 화합물로는 예를 들어 인산염 (예, 피로인산염, 트리인산염, 축합 인산염), 포스포산 (예, 모노포스포산, 디포스포산, 트리포스포산, 폴리포스포산) 및 포스포산의 염을 포함한다. 바람직한 인 함유 화합물로는 예를 들어 피로인산염, 포스포노아세트산, 에틸렌 디포스포산, 1-히드록시에틸리덴-1,1-디포스포산 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직한 인 함유 화합물로는 또한 예를 들어 $M_n^{+1}H_{3-n}PO_4$ 및 $M_m^{+1}H_{4-m}P_2O_7$ {여기서 M^{+1} 은 양이온 중 (예, Na, K, Cs, Rb, NH_4^+)이고, $n=0$ 내지 3이며, $m=0$ 내지 4임}을 포함한다. 또한, 바람직한 인 함유 화합물은 $R-O-PO_3$ {여기서 R은 탄소 원자수 1 내지 18의 알킬, 아릴, 시클릭 및 방향족기로 이루어진 군 중에서 선택된 유기기임}이다.

연마 첨가제는 또한 임의의 적합한 질소 함유 화합물일 수 있다. 적합한 질소 함유 화합물은 예를 들어 아민, 아미드, 아미노산, 이민, 이미드, 이미노산, 니트릴, 니트로 ($R-NO_2$) 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 하나 이상의 기를 포함한다. 따라서, 적합한 질소 함유 화합물은 예를 들어 1급 아민, 2급 아민, 3급 아민, 아미노 알코올, 히드록실화 아민 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 하나 이상의 기를 포함할 수 있다.

바람직하게는, 적어도 하나의 연마 첨가제는 구조 $XY-NCR^1R^2CR^3R^4N-X'Y'$ {여기서 X, Y, X', Y', R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 수소 (H) 원자, 헤테로원자 함유 관능기, 알킬기, 헤테로원자 함유 알킬기, 시클릭기, 헤테로원자 함유 시클릭기, 방향족기, 헤테로원자 함유 방향족기 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택된다}를 포함한다. 더 바람직하게는, 적어도 하나의 연마 첨가제는 구조 $XY-NCR^1R^2CR^3R^4N-X'Y'$ {여기서 X 및 X'는 H 원자이고, Y, Y', R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 수소 (H) 원자, 헤테로원자 함유 관능기, 알킬기, 헤테로원자 함유 알킬기, 시클릭기, 헤테로원자 함유 시클릭기, 방향족기, 헤테로원자 함유 방향족기 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택된다}를 포함한다. 더욱 더 바람직하게는, 적어도 하나의 연마 첨가제는 구조 $XY-NCR^1R^2CR^3R^4N-X'Y'$ {여기서 X, Y, X' 및 Y'는 H 원자이고, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 수소 (H) 원자, 헤테로원자 함유 관능기, 알킬기, 헤테로원자 함유 알킬기, 시클릭기, 헤테로원자 함유 시클릭기, 방향족기, 헤테로원자 함유 방향족기 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택된다}를 포함한다. 이러한 면에서, 1급 아민기로 이루어진 질소 함유 화합물이 2급 아민기 및(또는) 3급 아민기를 단독으로 또는 1급 아민기와 조합하여 포함하는 질소 함유 화합물보다 바람직하다. 또한, 적어도 하나의 연마 첨가제가 상기 구조가 약 4개 이상 (예, 약 10개 이상, 약 15개 이상, 약 20개 이상, 약 30개 이상, 약 40개 이상, 또는 심지어 약 50개 이상)의 유사하지 않거나 또는 유사하거나 또는 심지어 동일한 결합된 구조들을 포함하는 중합체 형태인 상기한 구조를 포함하는 것이 적합하다. 가장 바람직하게는, 질소 함유 화합물은 폴리에틸렌 이민, 1,3-디아미노-2-프로판올, 이미노-디-아세트산, 2-아미노-1-부탄올, 에틸렌디아민, 아미노에틸에탄올아민, 2,2'-아미노에톡시-에탄올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된다.

"헤테로원자"는 본원에서 탄소 및 수소 원자 이외의 임의의 원자로서 정의된다. 적합한 헤테로원자 함유 관능기로는 예를 들어 히드록실기, 카르복실산기, 에스테르기, 케톤기, 아미노기 (예, 1급, 2급 및 3급 아미노기), 아미도기, 이미도기, 티올 에스테르기, 티오에테르기, 니트릴기, 니트로스기, 할로젠기 및 이들의 조합을 포함한다. "알킬기"는 본원에서 예를 들어 선형, 분지형, 시클릭, 포화 또는 불포화된, 방향족 또는 헤테로방향족 알킬기와 같은 임의의 적합한 알킬기 (예, C_1-C_{30} 알킬기, C_1-C_{24} 알킬기, C_1-C_{18} 알킬기, C_1-C_{12} 알킬기, 또는 심지어 C_1-C_6 알킬기)로서 정의된다. "시클릭기"는 본원에서 임의의 적합한 시클릭기 (예, C_4-C_{20} 시클릭기와 같은 구성원수 4 내지 20의 시클릭기)로서 정의된다.

연마 첨가제는 임의의 적합한 황 함유 화합물일 수 있다. 적합한 황 함유 화합물은 예를 들어 티올, 티오에스테르, 티오에테르, (R'(C)(O)(SR'')) 카르보티올산, (RC)(O)(SH) 카르보티온산, (RCS)(OH) 티오카르복실산, 술폰산, 티오살리실산, 이들의 염 및 이들의 혼합물 {여기서 R, R' 및 R''는 탄소 원자수 1 내지 18의 알킬, 아릴, 시클릭 및 방향족기로 이루어진 군 중에서 선택된다}을 포함한다. 바람직한 황 함유 화합물은 예를 들어 티오디아세트산, 티오살리실산 및 이들의 혼합물을 포함한다.

연마 첨가제는 임의의 적합한 산소 함유 화합물일 수 있다. 적합한 산소 함유 화합물은 예를 들어 히드록시레이트, 카르보닐레이트, 카르복실산염 및 이들의 산을 포함한다. 적합한 카르복실산은 예를 들어 디-카르복실산, 트리-카르복실산 및 폴리-카르복실산을 포함한다. 바람직한 산소 함유 화합물은 예를 들어 말론산, 옥살산, 시트르산, 타르타르산, 숙신산, 말산, 아디프산, 이들의 염 및 이들의 혼합물을 포함한다.

적합한 연마 첨가제는 또한 (i) 인 함유 화합물겸 질소 함유 화합물인 화합물, (ii) 인 함유 화합물겸 황 함유 화합물인 화합물, (iii) 질소 함유 화합물겸 황 함유 화합물인 화합물, 및 (iv) 인 함유 화합물, 질소 함유 화합물 및 황 함유 화합물인 화합물로 이루어진 군 중에서 선택된 하나 이상의 화합물을 포함한다. 바람직한 연마 첨가제는 예를 들어 2-아미노에틸 포스폰산, 아미노(트리메틸렌포스폰산), 디에틸렌트리아민펜타(메틸렌-포스폰산), 헥사메틸렌디아민-테트라(메틸렌 포스폰산) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된 화합물을 포함한다. 또한, 바람직한 연마 첨가제는 예를 들어 1급, 2급 및(또는) 3급 아민을 함유하는 포스폰 화합물, 예를 들어, N-(포스포노메틸)이미노디아세트산, 2-아미노에틸 디히드로젠 포스페이트, 2-아미노에틸 포스폰산, 2-아미노에틸 포스폰산, 아미노트리(메틸렌포스폰산) (즉, Dequest(등록상표) 2000 제품), 1-히드록시에틸렌-1,1-디-포스폰산 (즉, Dequest(등록상표) 2010 제품) 및 디에틸렌트리-아민펜타(메틸렌포스폰산 (즉, Dequest(등록상표) 2060 제품)을 포함한다.

연마 첨가제는 본 발명의 시스템 내에 임의의 적합한 농도로 존재할 수 있다. 바람직하게는, 연마 첨가제는 시스템의 액체 부분 내에 약 0.05 내지 10 중량% 범위의 양으로 존재한다. 더 바람직하게는, 연마 첨가제는 시스템의 액체 부분 내에 약 0.3 내지 5 중량% 범위의 양으로 존재한다.

본 발명의 시스템은 또한 임의의 적합한 중단 화합물을 포함할 수 있다. 적합한 중단 화합물은 예를 들어 다층 기관의 하나 이상의 층의 적어도 일부를 연마하는 시스템의 능력을 억제하는 임의의 적합한 화합물을 포함한다. 적합한 중단 화합물은 상기한 바와 같은 다층 기관의 제1 금속층, 제2층 및(또는) 하나 이상의 부가적인 층과 상호작용하여 (예, 부착하여) 본 발명의 시스템에 의한 층(들)의 제거를 적어도 부분적으로 억제한다. 바람직하게는, 중단 화합물은 상기한 바와 같은 다층 기관의 제2층과 상호작용하여 (예, 부착하여) 시스템에 의한 제2층의 제거를 적어도 부분적으로 억제한다. 본원에서 사용된 용어 "적어도 부분적으로 억제하는"은 시스템의 제1 금속층:제2층 (예, Cu:Ta/TaN)의 연마 선택도가 약 10:1 이상, 바람직하게는 약 30:1 이상, 더 바람직하게는 약 50:1 이상, 가장 바람직하게는 약 100:1 이상인 것을 의미한다.

중단 화합물은 아민, 이민, 아마이드, 이미드, 이들의 중합체 및 이들의 혼합물을 포함하는 화합물의 군 중에서 선택된 임의의 적합한 양이온으로 하전된 질소 함유 화합물일 수 있다. 본원에서 사용된 용어 "양이온으로 하전된"은 시스템의 액체 부분 내의 중단 화합물의 일부 (예, 약 5% 이상, 약 10% 이상, 약 15% 이상 또는 약 20% 이상)가 본 발명의 시스템의 작동 pH에서 양이온 형태로 존재하는 것을 의미한다. 바람직하게는, 중단 화합물의 pKa값은 시스템의 액체 부분의 작동 pH보다 1 단위 또는 그 이상 더 크다. 예를 들어 pH 6.5인 시스템에서, 바람직한 중단 화합물의 pKa값은 약 7.5 또는 그 이상일 것이다. 바람직한 중단 화합물은 또한 기관층의 제2층의 표면 전하와 반대로 하전된다. 적합한 중단 화합물로는 예를 들어 1급 아민, 2급 아민, 3급 아민, 4급 아민 (즉, 4급 암모늄염), 에테르아민, 올리고머성 아민, 올리고머성 이민, 올리고머성 아마이드, 올리고머성 이미드, 중합성 아민, 중합성 이민, 중합성 아마이드, 중합성 이미드 또는 이들의 혼합물을 포함하는 화합물을 포함한다. 또한, 적합한 중단 화합물로는 예를 들어 아미노산, 아미노 알코올, 아미노 에테르 알코올 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직한 중단 화합물은 또한 예를 들어 폴리에테르아민, 폴리에틸렌이민, N₄-아민 (N,N'-비스[3-아미노프로필]에틸렌 디아민), 4,7,10-트리옥사트리데칸-1,13-디아민, 3,3-디메틸-4,4-디아미노디시클로헥실메탄, 2-페닐에틸아민, N,N-디메틸디프로필렌트리아민, 3-[2-메톡시에톡시]프로필아민, 디메틸아미노프로필아민, 1,4-비스(3-아미노 프로필)피페라진 및 이들의 혼합물을 포함한다. 또한, 바람직한 중단 화합물은 예를 들어 이소포론 디아민, 헥사메틸렌디아민, 시클로헥실-1,3-프로판 디아민, 티오믹아민, (아미노프로필)-1,3-프로판 디아민, 테트라에틸렌-펜타아민, 테트라메틸부탄디아민, 프로필아민, 디아미노프로판올, 아미노부탄올, (2-아미노에톡시)에탄올 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

중단 화합물은 본 발명의 시스템 내에 임의의 적합한 농도로 존재할 수 있다. 예를 들어 중단 화합물이 시스템의 액체 부분 내에 약 5 중량% 이하 (예, 약 0.001 내지 5 중량%)의 농도로 존재하는 것이 적합하다. 바람직하게는, 중단 화합물은 시스템의 액체 부분 내에 약 3 중량% 이하 (예, 약 0.05 내지 약 3 중량%)의 농도로 존재한다.

본 발명의 시스템은 1종 이상의 연마 첨가제와 1종 이상의 중단 화합물의 임의의 적합한 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 시스템은 폴리에틸렌이민, 및 카르복실산 (바람직하게는, 디-, 트리- 또는 폴리-카르복실산), 인산염 (바람직하게는, 피로인산염, 트리-인산염 또는 축합 인산염), 이들의 산 및 포스폰산 (바람직하게는, 디-, 트리- 또는 폴리-포스폰산)으로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 연마 첨가제를 포함할 수 있다. 시스템은 또한 카르복실산 (바람직하게는, 디-, 트리- 또는 폴리-카르복실산), 인산염 (바람직하게는, 피로인산염, 트리-인산염 또는 축합 인산염), 이들의 산 및 포스폰산 (바람직하게는, 디-, 트리- 또는 폴리-포스폰산)으로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 연마 첨가제, 및 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상, 5개 이상 또는 심지어 6개 이상의 질소 원자를 포함하는 1종 이상의 중단 화합물 (예, 2개 이상의 1급 아민기를 포함하는 1종 이상의 중단 화합물, 2개 이상의 아미노기와 4개 이상의 탄소 원자를 포함하는 1종 이상의 중단 화합물, 또는 3개 이상의 탄소 원자를 함유하는 2개 이상의 1급 아민기를 포함하는 1종 이상의 중단 화합물)을 포함할 수 있다. 또한, 시스템은 카르복실산 (바람직하게는, 디-, 트리- 또는 폴리-카르복실산), 인산염 (바람직하게는, 피로인산염, 트리-인산염 또는 축합 인산염), 이들의 산 및 포스폰산 (바람직하게는, 디-, 트리- 또는 폴리-포스폰산)으로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 연마 첨가제, 및 구조 NR¹R²R³R⁴ {여기서 R¹ 및 R²는 메틸기이고, R³ 및 R⁴는 수소 (H) 원자, 헤테로원자 함유 관능기, 알킬기, 헤테로원자 함유 알킬기, 시클릭기, 헤테로원자 함유 시클릭기, 방향족기, 헤테로원자 함유 방향족기 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택된다}를 갖는 4급 암모늄염을 포함할 수 있다. 또한, 시스템은 카르복실산 (바람직하게는, 디-, 트리- 또는 폴리-카르복실산), 인산염 (바람직하게는, 피로인산염, 트리-인산염 또는 축합 인산염), 이들의 산 및 포스폰산 (바람직하게는, 디-, 트리- 또는 폴리-포스폰산)으로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 연마 첨가제, 및 아미노 프로필기를 포함하는 1종 이상의 중단 화합물 및(또는) 분자량 (MW)이 약 80 이상 (예, MW가 약 100 이상, MW가 약 250 이상)인 1종 이상의 중단 화합물을 포함할 수 있다. 또한, 시스템은 과산화물, 아미노트리 (메틸렌포스폰산) 및 1,4-비스(3-아미노 프로필)피페라진, 및 임의로 하나 이상의 5-6원 복소환식 질소 함유 고리를 포함

하는 적어도 하나의 패시베이션(passivation) 막 형성제를 포함할 수 있다. 시스템은 또한 과산화물, 타르타르산과 폴리에틸렌이민, 및 임의로 하나 이상의 5-6원 복소환식 질소 함유 고리를 포함하는 적어도 하나의 패시베이션 막 형성제를 포함할 수 있다.

본 발명의 시스템은 임의의 적합한 연마 패드 및(또는) 연마제를 포함할 수 있다. 예를 들어 본 발명의 시스템이 연마 패드(예, 연마제 패드 또는 비-연마제 패드), 및(또는) 시스템의 액체 담체(예, 물) 내에 현탁되어 시스템의 액체 부분의 일부가 되는 연마제를 포함하는 것이 적합하다. 또한, 본 발명의 시스템이 연마제가 시스템의 액체 담체 중에 현탁되어 있지 않는, 연마 패드(예, 연마제 패드 또는 비-연마제 패드)를 포함하는 것이 적합하다.

연마 패드는 임의의 적합한 연마제 또는 비-연마제 패드일 수 있다. 적합한 연마 패드는 예를 들어 미국 특허 제5,849,051호 및 동 제5,849,052호에 기재되어 있다. 적합한 연마 패드는 또한 예를 들어 직물 및 부직물 연마 패드를 포함한다. 또한, 적합한 연마 패드는 다양한 밀도, 경도, 두께, 압축성, 압축시 반발하는 능력 및 압축율의 임의의 적합한 중합체를 포함할 수 있다. 적합한 중합체는 예를 들어 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 나일론, 플루오로카본, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 폴리에테르, 폴리에틸렌, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리스티렌, 폴리프로필렌과 이들의 동시형성 제품 및 이들의 혼합물을 포함한다. 연마제가 시스템의 연마 패드 내에 또는 상에 전체적으로 또는 부분적으로 고정되는(예, 매립되는) 경우, 그러한 연마 패드 상에의 고정은 임의의 적합한 방식으로 성취할 수 있다.

적합한 연마제는 예를 들어 금속 산화물 연마제, 예를 들면, 알루미늄, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 게르마니아, 세리아와 이들의 동시형성 제품 및 이들의 혼합물을 포함한다. 연마제는 발연 제품일 수 있다. 바람직하게는, 시스템의 연마제는 알루미늄(예, 발연 알루미늄) 및(또는) 실리카(예, 발연 실리카)이다.

상기하 바와 같은 연마제는 시스템의 연마 패드 내에 또는 상에 전체적으로 또는 부분적으로 고정될 수 있다. 또한, 연마제는 시스템의 액체 부분 내에 임의의 적합한 양으로 존재할 수 있다. 바람직하게는, 연마제는 시스템의 액체 부분 내에 약 0.1 내지 30.0 중량%의 양으로 존재한다. 더 바람직하게는, 연마제는 시스템의 액체 부분 내에 약 0.5 내지 6.0 중량%의 양으로 존재한다.

본 발명의 시스템은 또한 시스템의 성능을 개선시키거나 증진시키는 하나 이상의 부가적인 첨가제를 포함할 수 있다. 적합한 부가적인 첨가제는 예를 들어 패시베이션 막 형성 첨가제, 기관의 하나 이상의 층의 연마 속도를 감소시키는 중합성 화합물, 분산제, 계면활성제, 안정화제, pH 조절제, 조절제, 완충제, 및(또는) 금속 및 산화물의 연마를 촉진하고(하거나) 제어하는 다른 첨가제를 포함한다. 그러한 부가적인 첨가제는 당업계의 숙련자에게 알려져 있다.

적합한 패시베이션 막 형성제는 예를 들어 금속층 및(또는) 금속 산화물층 상에 패시베이션층(즉, 해리 억제층)의 형성을 용이하게 하는 임의의 화합물 또는 화합물들의 혼합물을 포함한다. 적합한 패시베이션 막 형성제는 예를 들어 질소 함유 복소환식 화합물을 포함한다. 바람직하게는, 패시베이션 막 형성제는 하나 이상의 5-6원 복소환식 질소 함유 고리를 포함한다. 더 바람직하게는, 패시베이션 막 형성제는 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 벤즈이미다졸, 벤조티아졸 및 이들의 유도체, 예를 들어 이들의 히드록시-, 아미노-, 이미노-, 카르복시-, 머캅토-, 니트로-, 우레아-, 티오우레아- 또는 알킬-치환 유도체로 이루어진 군 중에서 선택된다. 가장 바람직하게는, 패시베이션 막 형성제는 벤조트리아졸(BTA), 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된다.

패시베이션 막 형성제는 본 발명의 시스템 내에 임의의 적합한 농도로 존재할 수 있다. 바람직하게는, 패시베이션 막 형성제는 시스템의 액체 부분 내에 약 0.005 내지 1 중량%의 양으로 존재한다. 바람직하게는, 패시베이션 막 형성제는 시스템의 액체 부분 내에 약 0.01 내지 0.2 중량%의 양으로 존재한다.

본 발명의 시스템은 암모니아원(예, 암모니아 또는 암모늄염)을 추가로 포함할 수 있다. 암모니아 및(또는) 암모늄염은 시스템의 하나 이상의 성분(예, 연마 첨가제)과 상호작용함으로써 시스템의 제거 속도 및(또는) 제거 선택도(예, Cu:Ta 제거 선택도)를 증진시킨다. 바람직하게는, 본 발명의 시스템은 암모니아 및(또는) 암모늄염과 1종 이상의 연마 첨가제를 포함한다. 바람직하게는, 시스템은 암모니아원, 및 카르복실산(바람직하게는, 디-, 트리- 또는 폴리-카르복실산), 인산염(바람직하게는, 피로인산염, 트리-인산염 또는 축합 인산염), 그의 산 및 포스포산(바람직하게는, 디-, 트리- 또는 폴리-포스포산)으로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 연마 첨가제를 포함한다. 예를 들어 시스템은 아미노트리(메틸렌-포스포산), 및 암모니아원(예, 암모니아 및(또는) 암모늄염)을 포함할 수 있다.

적합한 중합성 화합물은 예를 들어 기관과 결합된 하나 이상의 층의 연마 속도를 감소시키는 임의의 적합한 중합성 화합물을 포함한다. 바람직하게는, 시스템은 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 술폰산 중합체, 술폰산염 중합체 또는 이들의 혼합물을 포함하는 1종 이상의 중합성 화합물을 포함한다.

적합한 계면활성제는 예를 들어 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제, 플루오르화 계면활성제 및 이들의 혼합물 등을 포함한다. 적합한 pH 조정제, 조절제 또는 완충제는 예를 들어 수산화나트륨, 탄산나트륨, 황산, 염산, 질산, 인산, 시트르산, 인산칼륨 및 이들의 혼합물을 포함한다.

본 발명은 또한 본원에 기재된 바와 같은 시스템을 사용하여 기판을 연마하는 방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 상기 시스템을 사용하여 상기한 바와 같은 다층 기판을 연마하는 방법을 제공한다. 본 발명의 시스템은 기판(예, 다층 기판)을 비교적 고속으로 연마할 수 있으며, 예를 들어 기판의 제1 금속층, 제2층 및(또는) 하나 이상의 부가적인 층을 비교적 고속으로 제거할 수 있다.

기판은 연마 패드의 사용을 포함한 임의의 적합한 기술에 의해 본 발명의 시스템으로 처리할 수 있다. 바람직하게는, 시스템을 기판의 표면에 도포하고, 기판의 하나 이상의 층의 적어도 일부가 제거되도록 연마한다. 더 바람직하게는, 시스템을 제1 금속층과 제2층을 포함하는 다층 기판의 제1 금속층에 도포하고, 제1 금속층의 적어도 일부가 기판으로부터 제거될 때까지 상기 시스템을 사용하여 제1 금속층을 연마한다. 다층 기판의 제2층, 유전층 및(또는) 하나 이상의 부가적인 층의 적어도 일부를 제거하기 위해 후속적인 연마 단계에서 제2 연마 시스템, 조성물 및(또는) 슬러리를 사용할 수 있다. 바람직하게는, 제2 연마 시스템은 기판의 제1 금속층(예, Cu)에 대해서보다 다층 기판의 제2층(예, Ta 또는 TaN)에 대해서 더 높은 연마 선택도를 갖는다. 또한, 연마된 기판의 잔여물 및(또는) 연마 시스템, 조성물 및(또는) 슬러리의 잔여물을 제거하기 위해, 일부 또는 모든 연속적인 연마 단계 이후에 세정 조성물을 사용할 수 있다.

시스템의 액체 부분이 연마 패드에 또는 기판의 표면에 전달되기 이전에 예를 들어 배치 공정 또는 연속 공정으로 제제화 되는 것이 적합하다. 시스템의 액체 부분이 연마 패드의 표면 상에서 또는 기판의 표면 상에서, 2가지 이상의 구별되는 기원으로부터의 시스템의 액체 부분의 성분들의 전달을 통해(그에 의해 성분들은 연마 패드의 표면에서 또는 기판의 표면에서 만나게 된다) 제제화되는(예, 혼합되는) 것이 또한 적합하다. 이러한 면에서, 시스템의 액체 부분의 성분들이 연마 패드에 또는 기판의 표면에 전달되는 유속(즉, 시스템의 특정 성분들의 전달된 양)은 연마 공정에 앞서 및(또는) 연마 공정 동안 변경될 수 있어서, 시스템의 연마 선택도 및(또는) 점도가 변경된다. 또한, 2가지 이상의 구별되는 기원으로부터 전달되는 시스템의 액체 부분의 특정 성분들이 연마 패드의 표면에 또는 기판의 표면에 전달되기 이전에 상이한 pH값을 갖거나, 또는 별법으로 실질적으로 유사하거나 또는 심지어 동일한 pH 값을 갖는 것이 적합하다. 2가지 이상의 구별되는 기원으로부터 전달되는 특정 성분들이 연마 패드의 표면에 또는 기판의 표면에 전달되기 이전에 독립적으로 여과되거나 또는 혼합하여(예, 함께) 여과되는 것이 또한 적합하다.

실시예

하기 실시예는 본 발명을 더욱 예시하지만, 물론 어떠한 방식으로든 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

하기 모든 실시예에서 참조된 탄탈 웨이퍼와 하기 실시예 중 하나(즉, 실시예 4)를 제외한 모든 실시예에서 참조된 구리 웨이퍼는 각각 탄탈 블랭킷 필름 및 구리 블랭킷 필름이었다. 하기 모든 실시예에서 참조된 이산화규소 웨이퍼는 두께 약 9000 Å의 블랭킷 필름이었다. 모든 블랭킷 필름은 규소 기판 상에 침적시켰다.

하기 실시예에서 구리, 탄탈 및 이산화규소 웨이퍼(이하 총칭하여 "시험 웨이퍼"로 부름)은 각각 IPEC472 연마기로 연마하였다. 하기 실시예 중 하나(즉, 실시예 4)를 제외한 모든 실시예에서 사용된 연마 패드는 로델(Rodel)(등록상표) SUBA IV 패드 상에 적층시킨 로델(등록상표) IC1000 연마 패드였다. 실시예 4에서 사용된 연마 패드는 적층된 로델(등록상표) SUBA IV 패드가 없는 로델(등록상표) IC1000 연마 패드였다. 하기 실시예 중 하나(즉, 실시예 4)를 제외한 모든 실시예에서 시험 웨이퍼는 약 20 kPa (3 psi)의 하방력, 0 kPa (0 psi)의 역압, 50 rpm의 테이블 속도 및 30 rpm의 웨이퍼 홀더 속도를 사용하여 연마하였다. 실시예 4의 시험 웨이퍼는 약 20 kPa (3 psi)의 하방력, 약 14 kPa (2 psi)의 역압, 55 rpm의 테이블 속도 및 30 rpm의 웨이퍼 홀더 속도를 사용하여 연마하였다.

시험 웨이퍼 제거 속도는 Tencor Surfscan(등록상표) UV 1050 기기와 Tencor RS-75를 사용하여 연마한 전후에 각 시험 웨이퍼의 두께를 직접 측정하여 결정하였다.

하기 실시예 중 하나(즉, 실시예 7)를 제외한 모든 실시예에서 시스템은 달리 지시하지 않은 한 수산화암모늄(NH₄OH)를 사용하여 목적 pH로 조정하였다.

<실시예 1>

본 실시예는 본 발명의 시스템에 의해 성취가능한 제1 금속층의 연마 속도가 시스템 내의 연마 첨가제의 존재 및 정체에 의존한다는 것을 설명한다.

구리 웨이퍼를 2 중량%의 알루미늄 (구체적으로 캐보트 (Cabot)의 Semi-Sperse(등록상표) W-A355 제품), 1 중량%의 산화제 (구체적으로 H₂O₂), 2.2 중량%의 연마 첨가제 (구체적으로 아미노트리(메틸렌포스폰산) (즉, Dequest(등록상표) 2000 제품)과 0 M, 0.037 M 또는 0.33 M의 암모니아 (즉, 각각 0 중량%의 NH₃, 약 0.06 중량%의 NH₃ 및 약 0.56 중량%의 NH₃), 및 0.08 중량%의 막 형성제 (구체적으로 트리아졸)을 갖는 3가지 상이한 연마 시스템 (지정 시스템 1A 내지 1C)을 사용하여 개별적으로 연마하였으며, 여기서 각 시스템은 HNO₃ 또는 KOH를 사용하여 pH 8.5로 조정하였다.

비교 목적으로, 시험 웨이퍼를 또한 2 중량%의 알루미늄 (구체적으로 캐보트의 Semi-Sperse(등록상표) W-A355 제품), 1 중량%의 산화제 (구체적으로 H₂O₂), 0.33 M의 암모니아 (즉, 약 0.56 중량%의 NH₃) 및 0.08 중량%의 막 형성제 (구체적으로 트리아졸)을 갖는 비교 시스템 ("비교예")을 사용하여 연마하였으며, 여기서 상기 시스템은 HNO₃를 사용하여 pH 8.5로 조정하였다.

시스템을 사용한 후, 각 시스템에 의한 구리, 탄탈 및 SiO₂의 제거 속도 (RR) 뿐만 아니라 구리:탄탈의 상대적인 제거 속도 ("Cu:Ta")을 결정하였으며, 결과의 데이터를 하기 표 1에 나타냈다.

[표 1]

시스템	연마 첨가제	NH ₃ (M)	Cu RR (Å/분)
비교예	없음	0.33	180
1A	2.2 중량%의 Dequest (등록상표) 2000	없음	1657
1B	2.2 중량%의 Dequest (등록상표) 2000	0.037	2527
1C	2.2 중량%의 Dequest (등록상표) 2000	0.33	6448

표 1에 나타낸 데이터로부터 명백한 바와 같이, 연마 첨가제를 함유하는 시스템 (시스템 1A 내지 1C)에 의해 나타난 구리 제거 속도는 연마 첨가제를 함유하지 않은 비교 시스템의 구리 제거 속도보다 더 컸다. 또한, 연마 첨가제와 0.33 M NH₃을 함유하는 시스템 (시스템 1C)에 의해 나타난 구리 제거 속도는 연마 첨가제와 0.037 M NH₃을 함유하는 시스템 (시스템 1B)의 구리 제거 속도보다 더 컸으며, 이는 다시 연마 첨가제를 함유하지만 NH₃을 함유하지 않은 시스템 (시스템 1A)의 구리 제거 속도보다 더 컸다.

이들 결과는 본 발명의 시스템의 맥락에서 연마 첨가제의 존재의 중요성 뿐만 아니라, 본 발명의 시스템 및 방법에 의해 성취가능한 연마 속도에 대한 연마 첨가제와 특정 농도의 암모니아원과의 조합의 중요성을 증명한다.

<실시예 2>

본 실시예는 본 발명의 시스템에 의해 성취가능한 제1 금속층의 연마 속도가 시스템 내의 연마 첨가제의 존재 및 정체에 의존한다는 것을 설명한다.

구리 웨이퍼를 2 중량%의 알루미늄 (구체적으로 캐보트의 Semi-Sperse(등록상표) W-A355 제품), 1 중량%의 산화제 (구체적으로 H₂O₂), 각종 농도의 제1 연마 첨가제 (구체적으로 0.16 M의 에틸렌디아민, 0.33 M의 2-아미노-1-부탄올, 0.33 M의 아미노에틸에탄올아민, 0.33 M의 2,2'-아미노에톡시에탄올 또는 0.33 M의 저분자량 에틸렌이민 공중합체 (즉, Lupasol(등록상표) FG)), 2.2 중량%의 제2 연마 첨가제 (구체적으로 아미노트리(메틸렌포스폰산) (즉, Dequest(등록상표) 2000 제품))을 사용하여 개별적으로 연마하였으며, 여기서 각 시스템은 HNO₃ 또는 KOH를 사용하여 pH 8.5로 조정하였다.

표) 2000 제품)) 및 0.08 중량%의 막 형성제 (구체적으로 트리아졸)을 갖는 5가지 상이한 연마 시스템 (지정 시스템 2A 내지 2E)을 사용하여 개별적으로 연마하였으며, 여기서 각 시스템의 pH는 8.5였다. 시스템을 사용한 후, 각 시스템에 의한 구리의 제거 속도 (RR)을 결정하였으며, 결과의 데이터를 하기 표 2에 나타냈다. 각 시스템의 제1 연마 첨가제의 일부의 분자 구조식을 또한 하기 표 2에 포함시켰고, 상기 논의한 바와 같은 XY-NCR¹R²CR³R⁴N-X'Y' 잔기는 연마 첨가제 중에 존재하는 경우 표 2의 분자 구조식에서 굵게 나타냈다.

[표 2]

시스템	제1 연마 첨가제 (M)	분자 구조식	Cu RR (Å/분)
2A	0.16 M 에틸렌디아민	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	> 15000
2B	0.33 M 아미노에틸에탄올아민	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ OH	10815
2C	0.33 M Lupasol (등록상표) FG	H ₂ N-[CH ₂ CH ₂ NH(R)]-NH ₂	4985
2D	0.33 M 2,2'-아미노에톡시에탄올	H ₂ NCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH	3196
2E	0.33 M 2-아미노-1-부탄올	H ₃ CCH ₂ CH ₂ CH(NH ₂)OH	2091

표 2에 나타낸 데이터로부터 명백한 바와 같이, XY-NCR¹R²CR³R⁴N-X'Y' 잔기를 포함하는 연마 첨가제를 함유하는 시스템 (시스템 2A 내지 2C)에 의해 나타난 구리 제거 속도는 XY-NCR¹R²CR³R⁴N-X'Y' 잔기를 포함하지 않는 연마 첨가제를 함유하는 시스템 (시스템 2D 및 2E)의 구리 제거 속도보다 더 컸다. 또한, XY-NCR¹R²CR³R⁴N-X'Y' 잔기를 함유하는 시스템 (시스템 2A 내지 2C) 중에서, X, Y, X' 및 Y'가 수소 원자 (즉, 2개의 1급 아미노기)인 시스템 (시스템 2A)에 의해 나타난 구리 제거 속도가 X, Y 및 X'는 수소 원자이고 Y'는 에탄올 (즉, 하나의 1급 아미노기 및 하나의 2급 아미노기)인 시스템 (시스템 2B)에 의해 나타난 구리 제거 속도보다 더 컸으며, 이는 다시 1급:2급:3급 아미노기의 비가 약 1:0.82:0.53인 시스템 (시스템 2C)에 의해 나타난 구리 제거 속도보다 더 컸다.

이들 결과는 본 발명의 시스템의 맥락에서 XY-NCR²CR²N-X'Y' 잔기를 포함하는 연마 첨가제의 중요성 뿐만 아니라, 본 발명의 시스템 및 방법에 의해 성취가능한 연마 속도에 대한 연마 첨가제의 XY-NCR²CR²N-X'Y' 잔기 내의 1급:2급:3급 아미노기의 비의 중요성을 증명한다.

<실시예 3>

본 실시예는 본 발명의 시스템에 의해 성취가능한 제1 금속층의 연마 속도가 시스템 내의 연마 첨가제의 존재 및 정체에 의존한다는 것을 설명한다.

구리 웨이퍼 및 탄탈 웨이퍼를 3 중량%의 알루미늄 (구체적으로 캐보트의 Semi-Sperse(등록상표) W-A355 제품), 2.5 중량%의 산화제 (구체적으로 H₂O₂)와 0.5 중량% 또는 1 중량%의 연마 첨가제 (구체적으로 1-디-포스포산 (즉, Dequest (등록상표) 2010 제품), 디에틸렌트리아민펜타(메틸렌포스포산) (즉, Dequest(등록상표) 2060 제품), N-포스포노메틸이미노디아세트산, Lupasol(등록상표) FG, 1,3-디아미노-2-프로판올, 2-이미노-4-티오비우레트, 이미노디아세트산, 디메틸글록심, 디피리딘 아민, 이미노디아세토니트릴, 구아니딘 니트레이트, 피라진 카르보니트릴, 티오글리콜(머캅토아세트)산, 티오디프로판산, 1 중량%의 에톡실화 고분자량 폴리에틸이민 (즉, Lupasol(등록상표) SC-61B), 또는 개질 고분자량 에틸렌이민 중합체 (즉, Lupasol(등록상표) SKA))를 갖는 16가지 상이한 연마 시스템 (지정 시스템 3A 내지 3P)을 사용하여 개별적으로 연마하였으며, 여기서 각 시스템의 pH는 5 (시스템 3C, 3F, 3H, 3I, 3K, 3L, 3O 및 3P) 또는 7.7 (시스템 3A, 3B, 3D, 3E, 3G, 3J, 3M 및 3N)이었다.

비교 목적으로, 시험 웨이퍼를 또한 3 중량%의 알루미늄 (구체적으로 캐보트의 Semi-Sperse(등록상표) W-A355 제품) 및 2.5 중량%의 산화제 (구체적으로 H₂O₂)를 갖는 대조 시스템 ("대조군")을 사용하여 연마하였으며, 여기서 상기 시스템의 pH는 7.7이었다.

시스템을 사용한 후, 각 시스템에 의한 구리 및 탄탈의 제거 속도 (RR) 뿐만 아니라 또한 구리:탄탈의 상대적인 제거 속도 ("Cu:Ta")을 결정하였다. 결과의 데이터를 하기 표 3에 나타냈다.

[표 3]

시스템	연마 첨가제	Cu RR (Å/분)	Ta RR (Å/분)	Cu:Ta
대조군	없음	87	198	1:2
3A	1 중량% Dequest (등록상표) 2010	4777	406	12:1
3B	1 중량% Dequest (등록상표) 2060	7624	279	27:1
3C	1 중량% N-포스포노메틸이미노디아세트산	4333	314	14:1
3D	1 중량% Lupasol (등록상표) FG	733	13	56:1
3E	1 중량% 1,3-디아미노-2-프로판올	2668	50	53:1
3F	1 중량% 2-이미노-4-티오비우레트	1216	95	13:1
3G	1 중량% 이미노디아세트산	7738	533	15:1
3H	0.5 중량% 디메틸글록심	1153	273	4:1
3I	0.5 중량% 디피리딘 아민	3022	264	11:1
3J	1 중량% 이미노디아세토니트릴	243	446	1:1.8
3K	0.5 중량% 구아니딘 니트레이트	281	289	1:1
3L	0.5 중량% 피라진 카르보니트릴	246	323	1:1.3
3M	1 중량% 티오글리콜(머캅토아세트)산	552	263	2:1
3N	1 중량% 티오디프로판산	652	250	2.6:1
3O	1 중량% Lupasol (등록상표) SC-61B	682	14	49:1
3P	0.5 중량% Lupasol (등록상표) SKA	480	15	32:1

표 3에 나타난 데이터로부터 명백한 바와 같이, 연마 첨가제를 함유하는 시스템 (시스템 3A 내지 3P)에 의해 나타난 구리 제거 속도:탄탈 제거 속도의 비 (즉, Cu:Ta 제거 선택도)는 대조군 연마 조성물의 Cu:Ta 제거 선택도보다 더 컸다. 또한, Lupasol(등록상표) FG를 함유하는 시스템 (시스템 3D)의 Cu:Ta 제거 선택도는 표 3의 시스템 중에서 가장 컸다.

이들 결과는 본 발명의 시스템 및 방법에 의해 성취가능한 연마 속도 및 선택도에 대한 본 발명의 시스템의 맥락에서 연마 첨가제의 존재 및 정체성의 중요성을 증명한다.

<실시예 4>

본 실시예는 본 발명의 시스템에 의해 성취가능한 제1 금속층의 연마 속도가 시스템 내의 연마 첨가제의 존재 및 정체에 의존한다는 것을 설명한다.

구리 웨이퍼 및 탄탈 웨이퍼를 5 중량%의 실리카 (구체적으로 캐보트의 Semi-Sperse(등록상표) SC-E 제품), 2.5 중량%의 산화제 (구체적으로 H₂O₂)와, 0.5 중량% 또는 1 중량%의 연마 첨가제 (구체적으로 피로인산칼륨 (K₄P₂O₇), 포스포노아세트산, 1-디-포스폰산 (즉, Dequest(등록상표) 2010 제품), 아미노트리(메틸렌포스폰산) (즉, Dequest(등록상표) 2000 제품), 저분자량 에틸렌이민 공중합체 (즉, Lupasol(등록상표) FG), 또는 고분자량 에틸렌이민 동중합체 (즉, Lupasol(등록상표) P))를 갖는 6가지 상이한 연마 시스템 (지정 시스템 4A 내지 4F)을 사용하여 개별적으로 연마하였으며, 여기서 각 시스템의 pH는 5 (시스템 4A, 4D, 4E 및 4F) 또는 7.7 (시스템 4B 및 4C)이었다.

비교 목적으로, 시험 웨이퍼를 또한 5 중량%의 실리카 (구체적으로 캐보트의 Semi-Sperse(등록상표) SC-E 제품) 및 2.5 중량%의 산화제 (구체적으로 H₂O₂)를 갖는 대조 시스템 ("대조군")을 사용하여 연마하였으며, 여기서 상기 대조 시스템의 pH는 7.7이었다.

시스템을 사용한 후, 각 시스템에 의한 구리 및 탄탈의 제거 속도 (RR) 뿐만 아니라 구리:탄탈의 상대적인 제거 속도 ("Cu:Ta")를 결정하였다. 결과의 데이터를 하기 표 4에 나타냈다.

[표 4]

시스템	연마 첨가제	Cu RR (Å/분)	Ta RR (Å/분)	Cu:Ta
대조군	없음	306	383	1:1.3
4A	0.5 중량% $K_4P_2O_7$	3918	798	5:1
4B	0.5 중량% 포스포노아세트산	3658	40	91:1
4C	0.5 중량% Dequest (등록상표) 2010	2532	66	38:1
4D	0.5 중량% Dequest (등록상표) 2000	5245	337	16:1
4E	1 중량% Lupasol (등록상표) FG	5784	9	643:1
4F	1 중량% Lupasol (등록상표) P	4297	5	860:1

표 4에 나타낸 데이터로부터 명백한 바와 같이, 연마 첨가제를 함유하는 시스템 (시스템 4A 내지 4F)에 의해 나타난 구리 제거 속도:탄탈 제거 속도의 비 (즉, Cu:Ta 제거 선택도)는 대조군 연마 조성물의 Cu:Ta 제거 선택도보다 더 컸다. 또한, Lupasol(등록상표) FG 및 Lupasol(등록상표) P를 함유하는 시스템 (각각 시스템 4E 및 4F)의 Cu:Ta 제거 선택도는 $K_4P_2O_7$, 포스포노아세트산, Dequest(등록상표) 2010 및 Dequest(등록상표) 2000을 함유하는 시스템 (각각 시스템 4A, 4B, 4C 및 4D)의 Cu:Ta 제거 선택도보다 더 컸다.

이들 결과는 본 발명의 시스템 및 방법에 의해 성취가능한 연마 속도 및 선택도에 대한 본 발명의 시스템의 맥락에서 연마 첨가제의 존재 및 정체의 중요성을 증명한다.

<실시예 5>

본 실시예는 본 발명의 시스템에 의해 성취가능한 다층 기관의 연마 선택도가 시스템 내의 연마 첨가제와 중단 화합물의 존재 및 정체에 의존한다는 것을 설명한다.

구리 웨이퍼, 탄탈 웨이퍼 및 이산화규소 (SiO_2) 웨이퍼를 3 중량%의 알루미늄 (구체적으로 캐보트의 Semi-Sperse(등록상표) W-A355 제품), 2.5 중량%의 산화제 (구체적으로 H_2O_2), 다양한 농도의 연마 첨가제 (구체적으로 1.25 중량%의 타르타르산, 0.5 중량%의 1-디-포스포산 (즉, Dequest(등록상표) 2010 제품), 0.75 중량%의 아미노트리(메틸렌포스포산) (즉, Dequest(등록상표) 2000 제품), 0.8 중량%의 Dequest(등록상표) 2010 제품 또는 2.5 중량%의 Dequest(등록상표) 2000 제품) 및 다양한 농도의 중단 화합물 (구체적으로 0.25 중량%의 Lupasol(등록상표) SKA {이는 25%의 에틸렌이민 중합체 (즉, 0.06 중량%의 폴리에틸렌이민)을 함유한다}, 0.1 중량%의 디시아노이미다졸, 0.5 중량%의 Lupasol SKA (즉, 0.12 중량%의 폴리에틸렌이민), 0.5 중량%의 폴리아크릴아미드 또는 0.5 중량%의 1,4-비스(3-아미노프로필)피페라진 또는 0.5 중량%의 Varisoft(등록상표) 300 {이는 세틸 트리메틸 암모늄 클로라이드를 함유한다}을 갖는 8가지 상이한 연마 시스템 (지정 시스템 5A 내지 5G)을 사용하여 개별적으로 연마하였으며, 여기서 각 시스템의 pH는 5 (시스템 5E) 또는 7.7 (시스템 5A 내지 5D, 5F 내지 5G)이었다. 또한, 시스템 5C는 0.005 중량%의 계면활성제 (구체적으로 Triton DF-16)을 함유하였다.

비교 목적으로, 시험 웨이퍼를 또한 3 중량%의 알루미늄 (구체적으로 캐보트의 Semi-Sperse(등록상표) W-A355 제품) 및 2.5 중량%의 산화제 (구체적으로 H_2O_2)를 갖는 대조 시스템 ("대조군")을 사용하여 연마하였으며, 여기서 상기 대조 시스템의 pH는 7.7이었다. 또한 비교 목적으로, 시험 웨이퍼를 (i) 3 중량%의 알루미늄 (구체적으로 캐보트의 Semi-Sperse(등록상표) W-A355 제품), 2.5 중량%의 산화제 (구체적으로 H_2O_2) 및 1.25 중량%의 연마 첨가제 (구체적으로 타르타르산)을 갖는 비교 시스템 ("비교예 1"), 및 (ii) 3 중량%의 알루미늄 (구체적으로 캐보트의 Semi-Sperse(등록상표) W-A355 제품), 2.5 중량%의 산화제 (구체적으로 H_2O_2) 및 1 중량%의 연마 첨가제 (구체적으로 Dequest(등록상표) 2010 제품)를 갖는 비교 시스템 ("비교예 2")를 사용하여 연마하였으며, 여기서 상기 각 비교 시스템의 pH는 7.7이었다.

시스템을 사용한 후, 각 시스템에 의한 구리, 탄탈 및 SiO_2 의 제거 속도 (RR) 뿐만 아니라 구리:탄탈의 상대적인 제거 속도 ("Cu:Ta")를 결정하였다. 결과의 데이터를 하기 표 5에 나타냈다.

[표 5]

시스템	연마 첨가제	중단 화합물	Cu RR (Å/분)	Ta RR (Å/분)	SiO ₂ RR (Å/분)	Cu:Ta
대조군	없음	없음	87	198	-	1:2
비교예 1	1.25 중량% 타르타르산	없음	3615	133	53	27:1
비교예 2	1 중량% Dequest (등록상표) 2010	없음	4777	406	-	12:1
5A	1.25 중량% 타르타르산	0.06 중량% 폴리에틸렌이민	2375	19	12	125:1
5B	0.5 중량% Dequest (등록상표) 2010	0.1 중량% 디시아노이미다졸	3163	175	54	18:1
5C	0.75 중량% Dequest (등록상표) 2000	0.12 중량% 폴리에틸렌이민	3265	28	16	117:1
5D	0.8 중량% Dequest (등록상표) 2010	0.12 중량% 폴리에틸렌이민	2949	35	26	84:1
5E	0.75 중량% Dequest (등록상표) 2000	0.5 중량% 폴리아크릴아미드	6381	43	28	148:1
5F	2.5 중량% Dequest (등록상표) 2000	0.5 중량% 1,4-비스(3-아미노프로필)피페라진	3860	109	5.5	35:1
5G	2.5 중량% Dequest (등록상표) 2000	0.5 중량% Varisoft (등록상표) 300	2260	97.6	3.6	23:1

표 5에 나타난 데이터로부터 명백한 바와 같이, 연마 첨가제 및 중단 화합물을 함유하는 시스템 (시스템 5A 내지 5G)에 의해 나타난 구리 제거 속도:탄탈 제거 속도의 비 (즉, Cu:Ta 제거 선택도)는 대조군 연마 시스템 및 비교예 2의 연마 시스템의 Cu:Ta 제거 선택도보다 더 컸으며, 비교예 1의 연마 시스템의 Cu:Ta 제거 선택도와 유사하거나 더 컸다. 또한, 연마 첨가제 및 중단 화합물을 함유하는 시스템 (시스템 5A 내지 5G)에 의해 나타난 SiO₂ 제거 속도는 비교예 1의 연마 시스템에 의해 나타난 SiO₂ 제거 속도와 유사하거나 더 작았다.

이들 결과는 본 발명의 시스템의 맥락에서 연마 첨가제 및 중단 화합물의 조합의 중요성 뿐만 아니라, 본 발명의 시스템 및 방법에 의해 성취가능한 연마 속도 및 선택도에 대한 특정 중단 화합물과 조합한 특정 연마 첨가제의 효과를 증명한다.

<실시예 6>

본 실시예는 본 발명의 시스템에 의해 성취가능한 다층 기관의 연마 선택도가 시스템 내의 연마 첨가제와 중단 화합물의 존재 및 정체에 의존한다는 것을 설명한다.

구리 웨이퍼, 탄탈 웨이퍼 및 이산화규소 (SiO₂) 웨이퍼를 5 중량%의 실리카 (구체적으로 캐보트의 Cab-O-Sperse(등록상표) SC-E 제품), 2.5 중량%의 산화제 (구체적으로 H₂O₂), 다양한 농도의 연마 첨가제 (구체적으로 0.8 중량%의 1-디포스포산 (즉, Dequest(등록상표) 2010 제품), 0.75 중량%의 아미노트리(메틸렌포스포산) (즉, Dequest(등록상표) 2000 제품) 또는 0.75 중량%의 디에틸렌트리아민펜타(메틸렌포스포산) (즉, Dequest(등록상표) 2060 제품), 및 0.5 중량%의 중단 화합물 (구체적으로 0.5 중량%의 Lupasol(등록상표) SKA {이는 25%의 에틸렌이민 중합체 (즉, 0.12 중량%의 폴리에틸렌이민)을 함유한다})을 갖는 3가지 상이한 연마 시스템 (지정 시스템 6A 내지 6C)을 사용하여 개별적으로 연마하였으며, 여기서 각 시스템의 pH는 7.7이었다. 비교 목적으로, 시험 웨이퍼를 또한 5 중량%의 실리카 (구체적으로 캐보트의 Cab-O-Sperse(등록상표) SC-E 제품) 및 2.5 중량%의 산화제 (구체적으로 H₂O₂)를 갖는 대조 시스템 ("대조군")을 사용하여 연마하였으며, 여기서 상기 대조 시스템의 pH는 8이었다. 시스템을 사용한 후, 각 시스템에 의한 구리, 탄탈 및 SiO₂의 제거 속도 (RR) 뿐만 아니라 구리:탄탈의 상대적인 제거 속도 ("Cu:Ta")를 결정하였으며, 결과의 데이터를 하기 표 6에 나타냈다.

[표 6]

시스템	연마 첨가제	중단 화합물	Cu RR (Å/분)	Ta RR (Å/분)	SiO ₂ RR (Å/분)	Cu:Ta
대조군	없음	없음	306	383	299	1:1.3
6A	0.8 중량% Dequest (등록상표) 2010	0.12 중량% Lupasol (등록상표) SKA	1789	13	5	138:1
6B	0.75 중량% Dequest (등록상표) 2000	0.12 중량% Lupasol (등록상표) SKA	1733	9	20	193:1
6C	0.75 중량% Dequest (등록상표) 2060	0.12 중량% Lupasol (등록상표) SKA	2132	7	12	305:1

표 6에 나타낸 데이터로부터 명백한 바와 같이, 연마 첨가제 및 중단 화합물을 함유하는 시스템 (시스템 6A 내지 6C)에 의해 나타난 구리 제거 속도:탄탈 제거 속도의 비 (즉, Cu:Ta 제거 선택도)는 연마 첨가제 또는 중단 화합물을 함유하지 않은 대조 시스템의 Cu:Ta 제거 선택도보다 더 컸다. 또한, 중단 화합물 및 Dequest(등록상표) 2060 제품을 함유하는 시스템 (시스템 6C)의 구리 제거 속도 및 Cu:Ta 제거 선택도는 중단 화합물 및 Dequest(등록상표) 2000 제품을 함유하는 시스템 (시스템 6B)의 구리 제거 속도 및 Cu:Ta 제거 선택도보다 더 컸으며, 이는 다시 중단 화합물 및 Dequest(등록상표) 2010 제품을 함유하는 시스템 (시스템 6A)의 구리 제거 속도 및 Cu:Ta 제거 선택도보다 더 컸다. 또한, 연마 첨가제 및 중단 화합물을 함유하는 시스템 (시스템 6A 내지 6C)에 의해 나타난 SiO₂ 제거 속도는 연마 첨가제 또는 중단 화합물을 함유하지 않은 대조 시스템의 SiO₂ 제거 속도보다 더 컸다.

이들 결과는 본 발명의 시스템의 맥락에서 연마 첨가제 및 중단 화합물의 조합의 중요성 뿐만 아니라, 본 발명의 방법에 의해 성취가능한 연마 속도 및 선택도에 대한 중단 화합물과 조합한 특정 연마 첨가제의 효과를 증명한다.

<실시예 7>

본 실시예는 본 발명의 시스템에 의해 성취가능한 다층 기관의 연마 선택도가 시스템 내의 중단 화합물의 정체에 의존한다는 것을 설명한다.

구리 웨이퍼, 탄탈 웨이퍼 및 이산화규소 (SiO₂) 웨이퍼를 3 중량%의 알루미늄 (구체적으로 캐보트의 Semi-Sperse(등록상표) W-A355 제품), 2.5 중량%의 산화제 (구체적으로 H₂O₂), 1 중량%의 연마 첨가제 (구체적으로 옥살산암모늄 ((NH₄)₂C₂O₄), 및 다양한 농도의 중단 화합물 (구체적으로 0.2 중량%의 이소포론 디아민, 0.2 중량%의 헥사메틸렌디아민, 0.2 중량%의 N-시클로헥실-1,3-프로판 디아민, 0.2 중량%의 N-(3-아미노프로필)-1,3-프로판 디아민, 0.2 중량%의 테트라에틸렌펜타아민, 0.2 중량%의 N,N,N',N'-테트라메틸-1,4-부탄디아민, 0.5 중량%의 프로필아민, 0.2 중량%의 2-(2-아미노에톡시)에탄올, 2.0 중량%의 1,3-디아미노-2-프로판올, 1.0 중량%의 티오믹아민, 3.0 중량%의 2-아미노-1-부탄올, 0.2 중량%의 4,7,10-트리옥사-1,13-트리데칸디아민, 0.2 중량%의 라이신, 0.2 중량%의 폴리[비스(2-클로로에테르)-알트-1,3-비스(3-디메틸아미노)프로필])을 갖는 14가지 상이한 연마 조성물을 사용하여 개별적으로 연마하였으며, 여기서 각 시스템의 pH는 7.6이었다. 비교 목적으로, 시험 웨이퍼를 또한 3 중량%의 알루미늄 (구체적으로 캐보트의 Semi-Sperse(등록상표) W-A355 제품), 2.5 중량%의 산화제 (구체적으로 H₂O₂) 및 1 중량%의 연마 첨가제 (구체적으로 옥살산암모늄 ((NH₄)₂C₂O₄))를 갖는 대조 시스템 ("대조군")을 사용하여 연마하였으며, 여기서 상기 대조 시스템의 pH는 7.6이었다. 연마 조성물을 사용한 후, 각 시스템의 상대적인 탄탈 (Ta) 제거 속도 및 상대적인 이산화규소 (SiO₂) 제거 속도를 대조 시스템의 제거 속도와 비교하여 결정하였으며, 결과의 데이터를 하기 표 7에 나타냈다.

[표 7]

시스템	중단 화합물	상대적인 제거 속도 Ta	상대적인 제거 속도 SiO ₂
대조군	없음	1	1
7A	0.2 중량% 이소포론 디아민	0.17	-
7B	0.2 중량% 헥사메틸렌디아민	0.24	0.27
7C	0.2 중량% N-시클로헥실-1,3-프로판 디아민	0.12	0.11
7D	0.2 중량% N-(3-아미노프로필)-1,3-프로판 디아민	0.17	0.03
7E	0.2 중량% 테트라에틸렌펜타아민	0.21	0.13
7F	0.2 중량% N,N,N',N'-테트라메틸-1,4-부탄디아민	-	0.37
7G	0.5 중량% 프로필아민	0.17	-
7H	0.2 중량% 2-(2-아미노에톡시)에탄올	0.71	-
7I	3.0 중량% 2-아미노-1-부탄올	0.04	0.21
7J	0.2 중량% 4,7,10-트리옥사-1,13-트리데칸디아민	0.28	0.22
7K	0.2 중량% 라이신	0.35	1.1
7L	0.2 중량% 폴리[비스(2-클로로에테르)-알트-1,3-비스(3-디메틸아미노)프로필]	-	0.33

표 7에 나타낸 데이터로부터 명백한 바와 같이, 연마 첨가제 및 중단 화합물을 함유하는 평가된 연마 시스템에 의해 나타난 상대적인 탄탈 제거 속도는 바람직하게 연마 첨가제와 중단 화합물을 모두 함유하지 않은 대조군 연마 조성물의 상대적인 탄탈 제거 속도보다 더 작았다. 또한, 연마 첨가제 및 중단 화합물을 함유하는 평가된 연마 시스템 중 하나를 제외한 모든 연마 시스템에 의해 나타난 상대적인 SiO₂ 제거 속도는 바람직하게 연마 첨가제와 중단 화합물을 모두 함유하지 않은 대조군 연마 시스템의 상대적인 SiO₂ 제거 속도보다 더 작았다.

이들 결과는 본 발명의 시스템의 맥락에서 중단 화합물의 존재의 중요성 뿐만 아니라, 본 발명의 방법에 의해 성취가능한 연마 속도 및 선택도에 대한 특정 중단 화합물의 효과를 증명한다.

<실시예 8>

본 실시예는 본 발명의 시스템에 의해 성취가능한 다층 기판의 연마 선택도 뿐만 아니라 시스템에 의한 표면 결함의 최소화 화가 시스템 내의 중단 화합물의 정체에 의존한다는 것을 설명한다.

구리 웨이퍼, 탄탈 웨이퍼 및 이산화규소 (SiO₂) 웨이퍼를 3 중량%의 알루미늄 (구체적으로 캐보트의 Semi-Sperse(등록상표) W-A355 제품), 2.5 중량%의 산화제 (구체적으로 H₂O₂), 1.25 중량%의 연마 첨가제 (구체적으로 타르타르산), 및 0 중량% 또는 0.06 중량%의 중단 화합물 (구체적으로 에틸렌이민 중합체 (즉, Lupasol(등록상표) SKA))을 갖는 2가지 상이한 연마 시스템 (지정 시스템 8A 및 8B)을 사용하여 개별적으로 연마하였으며, 여기서 각 시스템의 pH는 7.7이었다. 시스템을 사용한 후, 구리:탄탈의 상대적인 제거 속도 ("Cu:Ta"), 구리 디싱 및 SiO₂ 침식을 측정하였고, 결과의 데이터를 하기 표 8에 나타냈다. 구리선의 웨이퍼 디싱 (즉, 구리 디싱) 및 SiO₂ 침식은 Tencor P-20 Long Scan Profiler를 사용하여 결정하였다. 구리 디싱은 10 μm 모양(feature) 크기에서 및 50 μm 모양 크기 ("10 μm/50 μm")에서 측정하였다. SiO₂ 침식은 2 μm 라인 및 4 μm 피치를 갖는 어레이 ("2 μm/4 μm 어레이")에 대해 측정하였다.

[표 8]

시스템	연마 첨가제	중단 화합물	Cu:Ta	Cu 디싱 (10 μm/50 μm)	SiO ₂ 침식 (2 μm/4 μm 어레이)
8A	1.25 중량% 타르타르산	없음	81:1	952 Å / 1868 Å	896 Å
8B	1.25 중량% 타르타르산	0.06 중량% Lupasol (등록상표) SKA	220:1	840 Å / 1552 Å	714 Å

표 8에 나타난 데이터로부터 명백한 바와 같이, 연마 첨가제 및 중단 화합물을 함유하는 시스템 (시스템 8B)에 의해 나타난 구리 제거 속도:탄탈 제거 속도의 비 (즉, Cu:Ta 제거 선택도)는 연마 첨가제만을 함유하는 시스템 (시스템 8A)에 의해 나타난 Cu:Ta 제거 선택도보다 더 컸다. 또한, 연마 첨가제 및 중단 화합물을 함유하는 시스템 (시스템 8B)에 의해 나타난 Cu 디싱 및 SiO₂ 침식은 연마 첨가제만을 함유하는 시스템 (시스템 8A)에 의해 나타난 Cu 디싱 및 SiO₂ 침식보다 더 작았다.

이들 결과는 시스템에 의해 성취가능한 연마 선택도 뿐만 아니라 본 발명의 시스템에 의한 연마된 기관의 표면 결함의 최소화에 대한 본 발명의 시스템의 맥락에서 중단 화합물의 존재의 중요성을 증명한다.

특히, 특허 출원 및 공개 문헌을 포함한 본원에 인용한 모든 참고문헌은 그 전체를 본원에 참고로 포함시킨다.

본 발명을 바람직한 실시태양을 강조하여 설명하였지만, 당업계의 통상의 기술자에게는 바람직한 실시태양의 변경이 사용될 수 있으며, 본 발명을 본원에 구체적으로 설명한 것과 다르게 실시할 수 있는 것으로 의도된다는 것은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명은 하기 청구의 범위에 의해 정의되는 바와 같은 본 발명의 취지 및 범위 내에 포괄되는 모든 변형을 포함한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.
삭제

청구항 10.
삭제

청구항 11.
삭제

청구항 12.
삭제

청구항 13.
삭제

청구항 14.
삭제

청구항 15.
삭제

청구항 16.
삭제

청구항 17.
삭제

청구항 18.
삭제

청구항 19.
삭제

청구항 20.
삭제

청구항 21.
삭제

청구항 22.
삭제

청구항 23.
삭제

청구항 24.
삭제

청구항 25.
삭제

청구항 26.

삭제

청구항 27.

삭제

청구항 28.

삭제

청구항 29.

(i) 액체 담체, (ii) 1종 이상의 산화제, (iii) 시스템이 기관의 하나 이상의 층을 연마하는 속도를 증가시키는 1종 이상의 연마 첨가제 (여기서, 상기 연마 첨가제는 피로인산염, 축합 인산염, 디포스폰산, 트리포스폰산, 폴리포스폰산, 포스포노아세트산 및 그의 염, 아미노에틸에탄올아민, 폴리에틸렌이민, 아미노 알코올, 아미드, 이민, 이미노산, 니트릴, 니트로, 티올, 티오에스테르, 티오에테르, 카르보티올산, 카르보티온산, 티오카르복실산, 티오살리실산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된다), 및 (iv) 1종 이상의 패시베이션 막 형성제, 및 (v) 연마 패드 및(또는) 연마제를 포함하는, 제1 금속층 및 제2층을 포함하는 다층 기관의 하나 이상의 층을 연마하기 위한 시스템.

청구항 30.

제29항에 있어서, 상기 액체 담체가 비수성 용매인 시스템.

청구항 31.

제29항에 있어서, 상기 액체 담체가 물인 시스템.

청구항 32.

제31항에 있어서, 상기 액체 담체 중에 현탁된 연마제를 포함하는 시스템.

청구항 33.

제31항에 있어서, 연마 패드와 연마제를 모두 포함하고, 상기 연마제가 연마 패드 상에 고정된 시스템.

청구항 34.

제31항에 있어서, 시스템 중에 연마제가 존재하지 않고, 상기 연마 패드가 비연마제 패드인 시스템.

청구항 35.

제31항에 있어서, 상기 1종 이상의 산화제가 과산화물이고, 상기 1종 이상의 패시베이션 막 형성제가 하나 이상의 5-6원 복소환식 질소 함유 고리를 포함하는 것인 시스템.

청구항 36.

제31항에 있어서, 상기 1종 이상의 연마 첨가제가 에틸렌 디-포스폰산, 1-히드록시에틸리덴-1,1-디-포스폰산 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 시스템.

청구항 37.

제36항에 있어서, 상기 1종 이상의 산화제가 퍼옥시드이고, 상기 1종 이상의 패시베이션 막 형성제가 하나 이상의 5-6원 복소환식 질소 함유 고리를 포함하는 것인 시스템.

청구항 38.

제31항에 있어서, 상기 1종 이상의 연마 첨가제가 (a) 피로인산염, 축합 인산염, 포스폰산 및 그의 염로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물 및 (b) 아민, 아미노알콜, 아마이드, 이민, 이미노산, 니트릴 및 니트로로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물 둘 다인 시스템.

청구항 39.

제31항에 있어서, 상기 1종 이상의 연마 첨가제가 (a) 아민, 아미노 알콜, 아마이드, 이민, 이미노산, 니트릴 및 니트로로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물 및 (b) 티올, 티오에스테르, 및 티오에테르, 카르보티올산, 카르보티온산, 티오카르복실산 및 티오살리실산으로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물 둘 다인 시스템.

청구항 40.

제38항에 있어서, 상기 1종 이상의 연마 첨가제가 2-아미노에틸 포스폰산, 아미노(트리메틸렌포스폰산), 디에틸렌트리아민펜타(메틸렌포스폰산), 헥사메틸렌디아민테트라(메틸렌포스폰산) 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 시스템.

청구항 41.

제31항에 있어서, 암모니아원을 추가로 포함하는 시스템.

청구항 42.

제41항에 있어서, (i) 아미노트리(메틸렌포스폰산) 및 (ii) 암모니아 또는 암모늄염을 포함하는 시스템.

청구항 43.

제31항에 있어서, 1종 이상의 중단 화합물을 추가로 포함하는 시스템.

청구항 44.

제31항에 있어서, 기관과 결합된 하나 이상의 층의 연마속도를 감소시키는 1종 이상의 중합성 화합물을 추가로 포함하는 시스템.

청구항 45.

제31항에 있어서, 상기 1종 이상의 패시베이션 막 형성제가 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 벤즈이미다졸, 벤조티아졸 및 히드록시-, 아미노-, 이미노-, 카르복시-, 머캅토-, 니트로-, 우레아, 티오우레아- 또는 알킬- 치환된 그의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 시스템.

청구항 46.

제31항에 있어서, 상기 연마제가 금속 산화물 연마제인 시스템.

청구항 47.

제46항에 있어서, 상기 연마제가 알루미나, 세리아, 게르마니아, 실리카, 티타니아, 지르코니아 및 이들의 동시형성 제품 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 시스템.

청구항 48.

제47항에 있어서, 상기 연마제가 알루미나인 시스템.

청구항 49.

제29항에 있어서, 상기 1종 이상의 연마 첨가제가 이미노디아세트산인 시스템.

청구항 50.

제49항에 있어서, 1종 이상의 중단 화합물을 추가로 포함하는 시스템.

청구항 51.

제49항에 있어서, 기관과 결합된 하나 이상의 층의 연마 속도를 감소시키는 1종 이상의 중합성 화합물을 추가로 포함하는 시스템.

청구항 52.

제43항에 있어서, 암모니아 또는 암모늄염을 추가로 포함하는 시스템.

청구항 53.

(i) (a) 액체 담체; (b) 1종 이상의 산화제; (c) 시스템이 기관의 하나 이상의 층을 연마하는 속도를 증가시키는 1종 이상의 연마 첨가제 (여기서, 상기 연마 첨가제는 피로인산염, 축합 인산염, 포스폰산 및 그의 염, 아민, 아미노알콜, 아마이드, 이민,

이미노산, 니트릴, 니트로, 티올, 티오에스테르, 티오에테르, 카르보티올산, 카르보티온산, 티오카르복실산, 티오살리실산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된다), 및 (d) 연마 패드 및(또는) 연마제를 포함하는 연마 시스템과 기관의 표면을 접촉시키는 단계,

(ii) 그것으로 기관의 적어도 일부를 연마하는 단계를

포함하는 기관의 연마방법.

청구항 54.

제53항에 있어서, 상기 액체 담체가 비수성 용매인 방법.

청구항 55.

제53항에 있어서, 상기 액체 담체가 물인 방법.

청구항 56.

제55항에 있어서, 상기 시스템이 액체 담체 중에 현탁된 연마제를 포함하는 것인 방법.

청구항 57.

제55항에 있어서, 상기 시스템이 연마제를 포함하고, 상기 연마제가 연마 패드 상에 고정된 것인 방법.

청구항 58.

제55항에 있어서, 상기 시스템 중에 연마제가 존재하지 않고, 상기 연마 패드가 비연마제 패드인 방법.

청구항 59.

제55항에 있어서, 상기 1종 이상의 연마 첨가제가 디-포스폰산, 트리-포스폰산, 폴리-포스폰산, 포스포노아세트산 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 60.

제59항에 있어서, 상기 1종 이상의 산화제가 과산화물이고, 상기 시스템이 하나 이상의 5-6원 복소환식 질소 함유 고리를 포함하는 1종 이상의 패시베이션 막 형성제를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 61.

제59항에 있어서, 상기 1종 이상의 연마 첨가제가 에틸렌 디-포스폰산, 1-히드록시에틸리덴-1,1-디-포스폰산 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 62.

제55항에 있어서, 상기 1종 이상의 연마 첨가제가 1급 아민, 2급 아민, 3급 아민, 히드록실화 아민 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 63.

제62항에 있어서, 상기 1종 이상의 연마 첨가제가 구조 $XY-NCR^1R^2CR^3R^4N-X'Y'$ {여기서, X, Y, X', Y', R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 수소 (H) 원자, 헤테로원자 함유 관능기, C_1-C_{20} 알킬기, 헤테로원자 함유 C_1-C_{20} 알킬기, 시클릭기, 헤테로원자 함유 시클릭기, 방향족기, 헤테로원자 함유 방향족기 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택된다}를 포함하는 것인 방법.

청구항 64.

제63항에 있어서, 상기 1종 이상의 연마 첨가제가 구조 $XY-NCR^1R^2CR^3R^4N-X'Y'$ {여기서 X 및 X'는 H 원자이고, Y, Y', R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 수소 (H) 원자, 헤테로원자 함유 관능기, 알킬기, 헤테로원자 함유 알킬기, 시클릭기, 헤테로원자 함유 시클릭기, 방향족기, 헤테로원자 함유 방향족기 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택된다}를 포함하는 것인 방법.

청구항 65.

제64항에 있어서, 상기 1종 이상의 연마 첨가제가 구조 $XY-NCR^1R^2CR^3R^4N-X'Y'$ {여기서 X, Y, X' 및 Y'는 H 원자이고, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 수소 (H) 원자, 헤테로원자 함유 관능기, 알킬기, 헤테로원자 함유 알킬기, 시클릭기, 헤테로원자 함유 시클릭기, 방향족기, 헤테로원자 함유 방향족기 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택된다}를 포함하는 것인 방법.

청구항 66.

제63항에 있어서, 상기 1종 이상의 연마 첨가제가 아미노에틸에탄올아민, 폴리에틸렌이민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인 방법.

청구항 67.

제64항에 있어서, 상기 1종 이상의 연마 첨가제가 에틸렌디아민인 방법.

청구항 68.

제65항에 있어서, 상기 1종 이상의 연마 첨가제가 과산화물이고, 상기 시스템이 하나 이상의 5-6원 복소환식 질소 함유 고리를 포함하는 1종 이상의 폐시베이션 막 형성제를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 69.

제55항에 있어서, 상기 1종 이상의 연마 첨가제가 (a) 피로인산염, 축합 인산염, 포스폰산 및 그의 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물 및 (b) 아민, 아미노 알코올, 아마이드, 이민, 이미노산, 니트릴 및 니트로로 이루어진 군 중에서 선택된 화합물 둘 다인 방법.

청구항 70.

제55항에 있어서, 상기 1종 이상의 연마 첨가제가 (a) 아민, 아미노 알코올, 아미드, 이민, 이미노산, 니트릴 및 니트로로 이루어진 군 중에서 선택된 화합물 및 (b) 티올, 티오에스테르, 및 티오에테르, 카르보티올산, 카르보티온산, 티오카르복실산 및 티오살리실산으로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물 둘 다인 방법.

청구항 71.

제69항에 있어서, 상기 1종 이상의 연마 첨가제가 2-아미노에틸 포스폰산, 아미노(트리메틸렌포스폰산), 디에틸렌트리아민펜타(메틸렌포스폰산), 헥사메틸렌디아민(메틸렌포스폰산) 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 72.

제55항에 있어서, 상기 시스템이 암모니아원을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 73.

제72항에 있어서, 상기 시스템이 (i) 아미노트리(메틸렌포스폰산) 및 (ii) 암모니아 또는 암모늄 염을 포함하는 것인 방법.

청구항 74.

제55항에 있어서, 상기 시스템이 1종 이상의 중단 화합물을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 75.

제55항에 있어서, 상기 연마 첨가제가 이미노디아세트산인 방법.

청구항 76.

제75항에 있어서, 상기 시스템이 1종 이상의 중단 화합물을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 77.

제75항에 있어서, 상기 시스템이 기관과 결합된 하나 이상의 층의 연마 속도를 감소시키는 1종 이상의 중합성 화합물을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 78.

제75항에 있어서, 상기 시스템이 암모니아 또는 암모늄 염을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 79.

제55항에 있어서, 상기 시스템이 기관과 결합된 하나 이상의 층의 연마 속도를 감소시키는 1종 이상의 중합성 화합물을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 80.

제55항에 있어서, 상기 시스템이 1종 이상의 패시베이션 막 형성제를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 81.

제55항에 있어서, 상기 연마제가 산화 금속 연마제인 방법.

청구항 82.

제81항에 있어서, 상기 연마제가 알루미늄, 세리아, 게르마니아, 실리카, 티타니아, 지르코니아 및 이들의 동시형성 제품 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 83.

제82항에 있어서, 상기 연마제가 알루미늄인 방법.

청구항 84.

(i) (a) 액체 담체; (b) 1종 이상의 산화제; (c) 시스템이 기관의 귀금속층을 연마하는 속도를 증가시키는 1종 이상의 연마 첨가제 (여기서, 상기 연마 첨가제는 카르복실산염 및 그의 산, 히드록실레이트 및 그의 산, 카르보닐레이트 및 그의 산, 피로인산염, 축합 인산염, 포스폰산 및 그의 염, 아민, 아미노알콜, 아미드, 이민, 이미노산 및 그의 염, 니트릴, 니트로, 티올, 티오에스테르, 티오에테르, 카르보티올산 및 그의 염, 카르보티온산 및 그의 염, 티오카르복실산 및 그의 염, 술폰산 및 그의 염, 티오살리실산 및 그의 염 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된다), 및 (d) 연마 패드 및(또는) 연마제를 포함하는 화학-기계적 연마 시스템과 기관의 표면을 접촉시키는 단계,

(ii) 기관을 연마하기 위해 기관의 적어도 일부를 제거하는 단계를

를 포함하는, 제1 귀금속층 및 제2층을 포함하는 다층 기관의 하나 이상의 층의 연마 방법.

청구항 85.

제84항에 있어서, 상기 산화제가 과산화물인 방법.

청구항 86.

제84항에 있어서, 상기 귀금속이 백금, 이리듐, 루테튬인 방법.

청구항 87.

제84항에 있어서, 상기 연마 첨가제가 옥살레이트염, 피로인산염, 아미노트리(메틸렌포스폰산), 1-디포스폰산, 디에틸렌 트리아민펜타(메틸렌포스폰산), 아미노산 및 티오디아세트산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.