



(10) 授权公告号 CN 109415599 B

(45) 授权公告日 2022. 09. 27

(21) 申请号 201780041554.8

(22) 申请日 2017.07.13

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109415599 A

(43) 申请公布日 2019.03.01

(30) 优先权数据
62/362,222 2016.07.14 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.01.03

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2017/041988 2017.07.13

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/013847 EN 2018.01.18

(73) 专利权人 CMC材料股份有限公司
地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 S.克拉夫特 P.W.卡特
A.R.沃尔夫

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105
专利代理师 邢岳

(51) Int.Cl.
C09G 1/02 (2006.01)
C09K 3/14 (2006.01)
H01L 21/306 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101366107 B, 2011.08.24
CN 101366107 B, 2011.08.24
CN 104508072 A, 2015.04.08
W0 2016065060 A1, 2016.04.28

审查员 张凤侠

权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称

用于钴化学机械抛光的替代性氧化剂

(57) 摘要

本发明提供化学机械抛光组合物,其包含:
(a) 研磨剂、(b) 钴促进剂及 (c) 氧化金属的氧化剂,其中该抛光组合物具有约4至约10的pH。本发明进一步提供使用本发明的化学机械抛光组合物来化学机械抛光基板的方法。典型地,该基板含有钴。

1. 化学机械抛光组合物, 包含:
 - (a) 研磨剂;
 - (b) 钴促进剂, 其中该钴促进剂以5mM至100mM的浓度存在于该抛光组合物中, 该钴促进剂选自亚氨基二乙酸、甘氨酸和吡啶甲酸;
 - (c) 氧化钴的氧化剂, 其中该氧化剂选自4-硝基吡啶、4-硝基吡啶N-氧化物、4-甲氧基吡啶N-氧化物、及其组合, 该氧化剂以1mM至100mM的浓度存在于该抛光组合物中, 其中该抛光组合物具有5至9的pH。
2. 权利要求1的抛光组合物, 其中该抛光组合物进一步包含钴腐蚀抑制剂。
3. 权利要求1的抛光组合物, 其中该研磨剂为氧化硅。
4. 权利要求1的抛光组合物, 其中该抛光组合物包含0.1重量%至5重量%的该研磨剂。
5. 权利要求4的抛光组合物, 其中该抛光组合物包含0.1重量%至3重量%的该研磨剂。
6. 权利要求1的抛光组合物, 其中该钴促进剂以10mM至50mM的浓度存在于该抛光组合物中。
7. 权利要求1的抛光组合物, 其中该氧化剂以10mM至50mM的浓度存在于该抛光组合物中。
8. 权利要求2的抛光组合物, 其中该钴腐蚀抑制剂以10ppm至1000ppm的浓度存在于该抛光组合物中。
9. 权利要求1的抛光组合物, 其中该抛光组合物具有6.5至7.5的pH。
10. 化学机械抛光基板的方法, 包括:
 - (i) 提供基板;
 - (ii) 提供抛光垫;
 - (iii) 提供化学机械抛光组合物, 该化学机械抛光组合物包含:
 - (a) 研磨剂;
 - (b) 钴促进剂, 其中该钴促进剂以5mM至100mM的浓度存在于该抛光组合物中, 该钴促进剂选自亚氨基二乙酸、甘氨酸和吡啶甲酸; 及
 - (c) 氧化钴的氧化剂, 其中该氧化剂选自4-硝基吡啶、4-硝基吡啶N-氧化物、4-甲氧基吡啶N-氧化物、及其组合, 该氧化剂以1mM至100mM的浓度存在于该抛光组合物中, 其中该抛光组合物具有5至9的pH;
 - (iv) 使该基板与该抛光垫以及位于该基板和该抛光垫之间的该化学机械抛光组合物接触; 及
 - (v) 相对于该基板移动该抛光垫及该化学机械抛光组合物, 从而磨除该基板的至少一部分以抛光该基板。
11. 权利要求10的方法, 其中该抛光组合物进一步包含钴腐蚀抑制剂。
12. 权利要求10的方法, 其中该研磨剂为氧化硅。
13. 权利要求10的方法, 其中该抛光组合物包含0.1重量%至5重量%的该研磨剂。
14. 权利要求13的方法, 其中该抛光组合物包含0.1重量%至3重量%的该研磨剂。
15. 权利要求10的方法, 其中该钴促进剂以10mM至50mM的浓度存在于该抛光组合物中。
16. 权利要求10的方法, 其中该氧化剂以10mM至50mM的浓度存在于该抛光组合物中。
17. 权利要求11的方法, 其中该钴腐蚀抑制剂以10ppm至1000ppm的浓度存在于该抛光

组合物中。

18. 权利要求10的方法, 其中该抛光组合物具有6.5至7.5的pH。

19. 权利要求10的方法, 其中该基板包含钴, 且磨除该钴的至少一部分以抛光该基板。

20. 权利要求10的方法, 其中该基板包含半导体器件。

用于钴化学机械抛光的替代性氧化剂

背景技术

[0001] 在集成电路及其它电子器件的制造中,多个导电、半导体及介电的材料层沉积至基板表面上或自基板表面移除。随着材料层依序地沉积至基板上及自基板移除,基板的最上部表面可变得非平坦且需要进行平坦化。对表面进行平坦化或对表面进行“抛光”是这样的工艺,其中,自基板的表面移除材料以形成总体上均匀平坦的表面。平坦化可用于移除不合乎期望的表面形貌(topography)及表面缺陷,诸如粗糙表面、经团聚的材料、晶格损伤、刮痕、以及受污染的层或材料。平坦化也可用于通过移除过量的沉积材料而在基板上形成特征,该沉积材料用于填充所述特征并提供用于后续的加工及金属化水平的均匀表面。

[0002] 用于对基板表面进行平坦化或抛光的组合物及方法在本领域中是公知的。化学机械平坦化或化学机械抛光(CMP)是用于使基板平坦化的常用技术。CMP采用被称为CMP组合物或被称为抛光组合物(也被称作抛光浆料)的化学组合物以用于自基板选择性地移除材料。典型地,通过使基板的表面与饱含抛光组合物的抛光垫(例如,抛光布或抛光盘)接触而将抛光组合物施加至基板。典型地,通过抛光组合物的化学活性和/或悬浮于抛光组合物中或结合到抛光垫(例如,固定研磨剂式抛光垫)中的研磨剂的机械活性而进一步辅助基板的抛光。

[0003] 钴正在成为用于集成到先进集成电路器件中的金属。钴的有效集成将要求具有高的移除速率、良好的平坦化效率、低的凹陷与侵蚀、及低的缺陷率的CMP方法。改善移除速率及平坦化效率的一种方法是将氧化剂与钴促进剂一起引入。遗憾的是,当前最广泛使用的氧化剂(过氧化氢)与其它浆料组分的相容性受到限制且具有贮存期稳定性的问题。

[0004] 因此,在本领域中仍需要如下的抛光组合物:其包含过氧化氢的替代性(alternative)氧化剂,提供高的钴移除速率及平坦化效率、同时展现可接受的凹陷、侵蚀、及低的缺陷率。

发明内容

[0005] 本发明提供化学机械抛光组合物,其包含:(a)研磨剂、(b)钴促进剂及(c)氧化金属的氧化剂,其中该氧化剂选自硝基化合物、亚硝基化合物、N-氧化物化合物、亚硝酸盐(酯)化合物、硝酸盐(酯)化合物、羟胺化合物、肟化合物、及其组合,其中该抛光组合物具有约4至约10的pH。

[0006] 本发明还提供化学机械抛光基板的方法,其包括:(i)提供基板;(ii)提供抛光垫;(iii)提供化学机械抛光组合物;(iv)使该基板与该抛光垫以及位于该基板和该抛光垫之间的该化学机械抛光组合物接触;及(v)相对于该基板移动该抛光垫及该化学机械抛光组合物,从而磨除该基板的至少一部分以抛光该基板,其中,该化学机械抛光组合物包含:(a)研磨剂、(b)钴促进剂及(c)氧化金属的氧化剂,其中该氧化剂选自硝基化合物、亚硝基化合物、N-氧化物化合物、亚硝酸盐(酯)化合物、硝酸盐(酯)化合物、羟胺化合物、肟化合物、及其组合,其中该抛光组合物具有约4至约10的pH。

具体实施方式

[0007] 本发明提供化学机械抛光组合物,其包含:(a)研磨剂、(b)钴促进剂及(c)氧化金属的氧化剂,其中该氧化剂选自硝基化合物、亚硝基化合物、N-氧化物化合物、亚硝酸盐(酯)化合物、硝酸盐(酯)化合物、羟胺化合物、肟化合物、及其组合,其中该抛光组合物具有约4至约10的pH。

[0008] 该抛光组合物包含研磨剂(即,一种或多种研磨剂)。研磨剂可为任何适宜的研磨剂或呈颗粒的形式的研磨剂的组合。例如,研磨剂可为天然的或合成的,且可包括金属的氧化物、碳化物、氮化物、金刚砂、金刚石等。研磨剂还可为聚合物颗粒或经涂覆的颗粒。合乎期望地,研磨剂包含金属氧化物,基本上由金属氧化物组成,或由金属氧化物组成。典型地,金属氧化物选自氧化硅(silica)、氧化铝(例如 α -氧化铝颗粒(即, α -氧化铝)、 γ -氧化铝颗粒(即, γ -氧化铝)、 δ -氧化铝颗粒(即, δ -氧化铝)、或热解氧化铝颗粒)、氧化铈(ceria)、氧化锆(zirconia)、其共形成产物、及其组合。在优选实施方式中,研磨剂颗粒合乎期望地为带负电荷的(anionic)。

[0009] 在实施方式中,化学机械抛光组合物包含氧化硅研磨剂。氧化硅可为任何适宜的氧化硅,例如,氧化硅可为湿法氧化硅或热解氧化硅。通常,氧化硅为湿法氧化硅。

[0010] 研磨剂颗粒可具有任何适宜的表面电荷。优选地,研磨剂颗粒为带负电荷的研磨剂颗粒。“带负电荷的”是指:研磨剂颗粒在抛光组合物的pH处具有负的表面电荷。在抛光组合物的pH处,研磨剂颗粒的自然状态可为带负电荷的,或者,在抛光组合物的pH处,可使用本领域普通技术人员已知的任何方法(诸如(例如),通过表面金属掺杂(例如,通过掺杂铝离子),或通过使用系栓(系链,tethered)有机酸、系栓的基于硫的酸、或系栓的基于磷的酸的表面处理)来使研磨剂颗粒为带负电荷的。

[0011] 研磨剂可具有任何适宜的平均粒度(即,平均颗粒直径)。研磨剂可具有约5nm或更大的平均粒度,例如,约10nm或更大、约15nm或更大、约20nm或更大、约25nm或更大、约30nm或更大、约35nm或更大、或约40nm或更大。可选择地,或者此外,研磨剂可具有约150nm或更小的平均粒度,例如,约140nm或更小、约130nm或更小、约120nm或更小、约110nm或更小、或约100nm或更小。因此,研磨剂可具有由上述端点的任何两者界限的平均粒度。例如,研磨剂可具有下列平均粒度:约5nm至约150nm、约10nm至约140nm、约15nm至约130nm、约20nm至约120nm、约20nm至约110nm、约20nm至约100nm、约30nm至约150nm、约30nm至约140nm、约30nm至约130nm、约30nm至约120nm、约30nm至约110nm、约30nm至约100nm、约35nm至约150nm、约35nm至约140nm、约35nm至约130nm、约35nm至约120nm、约35nm至约110nm、或约35nm至约100nm。对于球形研磨剂颗粒,颗粒的大小为颗粒的直径。对于非球形研磨剂颗粒,颗粒的大小为包围颗粒的最小球体的直径。可使用任何适宜的技术(例如,使用激光衍射技术)来量测研磨剂的粒度。适宜的粒度量测仪器购自(例如)Malvern Instruments (Malvern,UK)。

[0012] 优选地,研磨剂颗粒在本发明的抛光组合物中是胶体稳定的。术语“胶体”是指颗粒在液体载剂(例如水)中的悬浮液。胶体稳定性是指悬浮液随时间的保持性。在本发明的上下文中,若出现如下情形便认为研磨剂是胶体稳定的:当将研磨剂置于100ml量筒中且使其无干扰地静置两小时之时,量筒的底部50ml中的颗粒浓度([B],以g/ml为单位)与量筒的顶部50ml中的颗粒浓度([T],以g/ml为单位)之间的差值除以研磨剂组合物中颗粒的初始浓度([C],以g/ml为单位)小于或等于0.5(即, $\{[B] - [T]\} / [C] \leq 0.5$)。更优选地, $[B] - [T] /$

[C]的值小于或等于0.3,且最优选地小于或等于0.1。

[0013] 抛光组合物可包含任何适合量的研磨剂颗粒。抛光组合物可包含约10重量%或更少的研磨剂颗粒,例如,约9重量%或更少、约8重量%或更少、约7重量%或更少、约6重量%或更少、约5重量%或更少、约4重量%或更少、约3重量%或更少、约2重量%或更少、约1.5重量%或更少、约1重量%或更少、约0.9重量%或更少、约0.8重量%或更少、约0.7重量%或更少、约0.6重量%或更少、或约0.5重量%或更少。可选择地,或者此外,抛光组合物可包含约0.05重量%或更多的研磨剂颗粒,例如,约0.1重量%或更多、约0.2重量%或更多、约0.3重量%或更多、约0.4重量%或更多、或约0.5重量%或更多。因此,抛光组合物可包含由上述端点的任何两者界限的量的研磨剂颗粒。例如,抛光组合物可包含约0.05重量%至约10重量%的研磨剂颗粒,例如,0.1重量%至约10重量%、约0.1重量%至约9重量%、约0.1重量%至约8重量%、约0.1重量%至约7重量%、约0.1重量%至约6重量%、约0.1重量%至约5重量%、约0.1重量%至约4重量%、约0.1重量%至约3重量%、约0.1重量%至约2重量%、约0.2重量%至约2重量%、约0.3重量%至约2重量%、约0.4重量%至约2重量%、约0.5重量%至约2重量%、约0.1重量%至约1.5重量%、约0.2重量%至约1.5重量%、约0.3重量%至约1.5重量%、约0.4重量%至约1.5重量%、约0.5重量%至约1.5重量%、约0.1重量%至约1重量%、约0.2重量%至约1重量%、约0.3重量%至约1重量%、约0.4重量%至约1重量%、或约0.5重量%至约1重量%。

[0014] 抛光组合物包含钴促进剂。钴促进剂可为选自以下的任何适宜的钴促进剂:N-二(羧基烷基)胺、N-二(羟基烷基)胺、N,N-二(羟基烷基)-N-羧基烷基胺、二羧基杂环、杂环烷基- α -氨基酸、N-氨基烷基氨基酸、未经取代的杂环、经烷基取代的杂环、羧酸、二羧酸、三羧酸、烷基胺、N-氨基烷基- α -氨基酸、及其组合。

[0015] 钴促进剂可为选自本文中所列举的化合物类别的任何适宜的钴促进剂。在优选实施方式中,钴促进剂选自亚氨基二乙酸(“IDA”)、N-(2-乙酰氨基)亚氨基二乙酸(“ADA”)、N-甲基咪唑、吡啶羧酸(picolinic acid)、吡啶二羧酸(dipicolinic acid)、4-(2-羟乙基)-1-哌嗪乙磺酸、甘氨酸、二羟乙基甘氨酸(bicine)、三乙胺(“TEA”)、羟乙磷酸(etidronic acid)、N-甲基吗啉、丙二酸、2-吡啶磺酸盐(酯)、柠檬酸、及其组合。

[0016] 钴促进剂能够以任何适宜的浓度存在于抛光组合物中。典型地,钴促进剂可以约5mM或更大的浓度存在于抛光组合物中,例如,约10mM或更大、约15mM或更大、约20mM或更大、约25mM或更大、约30mM或更大、约35mM或更大、约40mM或更大、约45mM或更大、或约50mM或更大。可选择地,或者此外,钴促进剂可以约100mM或更小的浓度存在于抛光组合物中,例如,约95mM或更小、约90mM或更小、约85mM或更小、约80mM或更小、约75mM或更小、约70mM或更小、约65mM或更小、或约60mM或更小。因此,钴促进剂能够以由上述端点的任何两者界限的浓度存在于抛光组合物中。例如,钴促进剂可以约5mM至约100mM的浓度存在于抛光组合物中,例如,约5mM至约90mM、约5mM至约80mM、约5mM至约70mM、约5mM至约60mM、约10mM至约100mM、约10mM至约90mM、约10mM至约80mM、约10mM至约70mM、约10mM至约60mM、约20mM至约100mM、约20mM至约90mM、约20mM至约80mM、约20mM至约70mM、或约20mM至约60mM。

[0017] 抛光组合物包含氧化金属的氧化剂。在实施方式中,氧化剂氧化钴。氧化剂可为选自以下的任何适宜的氧化剂:硝基化合物、亚硝基化合物、N-氧化物化合物、亚硝酸盐(酯)化合物、硝酸盐(酯)化合物、羟胺化合物、肟化合物、及其组合。

[0018] 氧化剂可为选自本文中所列举的化合物类别的任何适宜的氧化剂。在优选实施方式中,氧化剂选自芳基硝基化合物、芳基亚硝基化合物、芳基N-氧化物化合物、芳基羟胺化合物、芳基肼化合物、杂芳基硝基化合物、杂芳基亚硝基化合物、杂芳基N-氧化物化合物、杂芳基羟胺化合物、杂芳基肼化合物、亚硝酸盐、硝酸盐、及其组合。

[0019] 抛光组合可包含任何适合量的氧化剂。典型地,氧化剂可以约1mM或更大的浓度存在于抛光组合中,例如,约5mM或更大、约10mM或更大、约15mM或更大、约20mM或更大、约25mM或更大、约30mM或更大、约35mM或更大、约40mM或更大、约45mM或更大、或约50mM或更大。可选择地,或者此外,氧化剂可以约100mM或更小的浓度存在于抛光组合中,例如,约95mM或更小、约90mM或更小、约85mM或更小、约80mM或更小、约75mM或更小、约70mM或更小、约65mM或更小、或约60mM或更小。因此,氧化剂能够以由上述端点的任何两者界限的浓度存在于抛光组合中。例如,氧化剂可以约1mM至约100mM的浓度存在于抛光组合中,例如,约1mM至约90mM、约1mM至约80mM、约1mM至约70mM、约1mM至约60mM、约10mM至约100mM、约10mM至约90mM、约10mM至约80mM、约10mM至约70mM、约10mM至约60mM、约10mM至约50mM、约20mM至约100mM、约20mM至约90mM、约20mM至约80mM、约20mM至约70mM、或约20mM至约60mM。

[0020] 在实施方式中,抛光组合包含钴腐蚀抑制剂。钴腐蚀抑制剂可为任何适宜的钴腐蚀抑制剂。在实施方式中,钴腐蚀抑制剂包含阴离子型头基及 C_8 - C_{14} 脂族尾基,例如, C_8 - C_{14} 烷基或 C_8 - C_{14} 烯基尾基。阴离子型头基可为任何适宜的阴离子型头基。在优选实施方式中,钴腐蚀抑制剂包含具有下列结构的肌氨酸衍生物: $R-CON(CH_3)CH_2COOH$,其中 $CON(CH_3)CH_2COOH$ 形成头基且R形成尾基。R基团典型地为 C_8 - C_{13} 脂族基团且可为 C_8 - C_{13} 烷基或 C_8 - C_{13} 烯基,例如, C_8 烷基、 C_9 烷基、 C_{10} 烷基、 C_{11} 烷基、 C_{12} 烷基、 C_{13} 烷基、 C_8 烯基、 C_9 烯基、 C_{10} 烯基、 C_{11} 烯基、 C_{12} 烯基、或 C_{13} 烯基。在其中钴腐蚀抑制剂为肌氨酸衍生物的优选实施方式中,出于碳计数的目的,尾基的常规命名包括其上连接有R基团的羰基。因此, C_{12} 肌氨酸酯(盐)是指肌氨酸月桂酰基酯(盐)。当尾基为烯基(其中双键不在尾基的末端处)时,烯基可具有E构型或Z构型,或可为E异构体与Z异构体的混合。钴腐蚀抑制剂可为单一化合物,或可为两种或更多种具有阴离子型头基以及 C_8 - C_{20} 脂族尾基的化合物的混合物。钴腐蚀抑制剂还可为两种或更多种具有 C_7 - C_{19} 脂族R基团的肌氨酸衍生物(如本文中所描述)的混合物,其条件为约75重量%或更多(例如,约80重量%或更多、约85重量%或更多、约90重量%或更多、或约95重量%或更多)的所述化合物包含阴离子型头基及 C_8 - C_{14} 脂族尾基或为具有 C_8 - C_{13} 脂族R基团的肌氨酸衍生物。

[0021] 抛光组合可包含任何适合量的钴腐蚀抑制剂。抛光组合可包含约1ppm或更大的钴腐蚀抑制剂,例如,约5ppm或更大、约10ppm或更大、约20ppm或更大、约30ppm或更大、约40ppm或更大、或约50ppm或更大。可选择地,或者此外,抛光组合可包含约1000ppm或更小的钴腐蚀抑制剂,例如,约900ppm或更小、约800ppm或更小、约700ppm或更小、约600ppm或更小、约500ppm或更小、约400ppm或更小、约300ppm或更小、或约200ppm或更小。因此,抛光组合可包含由上述端点的任何两者界限的量的钴腐蚀抑制剂。例如,抛光组合可包含约1ppm至约1000ppm的钴腐蚀抑制剂,例如,约10ppm至约1000ppm、约10ppm至约900ppm、约10ppm至约800ppm、约10ppm至约700ppm、约10ppm至约600ppm、约10ppm至约500ppm、约10ppm至约400ppm、约20ppm至约300ppm、约30ppm至约200ppm、约30ppm至约150ppm、约30ppm至约100ppm、或约50ppm至约100ppm。

[0022] 应当理解,取决于抛光组合物的pH,前述肌氨酸衍生物能够以盐(例如金属盐、铵盐或其类似者)的形式、酸的形式、或作为其酸与盐的混合物而存在。肌氨酸衍生物的酸或盐形式或其混合物适合用于制备抛光组合物。

[0023] 抛光组合物可具有任何适宜的pH。典型地,抛光组合物可具有约4或更大的pH,例如,约4.5或更大、约5或更大、约5.5或更大、约6或更大、约6.5或更大、或约7或更大。可选择地,或者此外,抛光组合物可具有约10或更小的pH,例如,约9.5或更小、约9或更小、约8.5或更小、约8或更小、或约7.5或更小。因此,抛光组合物可具有由针对抛光组合物所列举的上述端点的任何两者界限的pH。例如,抛光组合物可具有约4至约10的pH,例如,约4.5至约10、约5至约10、约5.5至约10、约6至约10、约6.5至约10、约7至约10、约7至约9.5、约7至约9、约7至约8.5、约7至约8、约5至约9、或约6.5至约7.5。

[0024] 可使用任何适宜的酸或碱来调节抛光组合物的pH。适宜的酸的非限制性实例包括硝酸、硫酸、磷酸及诸如乙酸的有机酸。适宜的碱的非限制性实例包括氢氧化钠、氢氧化钾及氢氧化铵及诸如乙醇胺、二乙醇胺及三乙醇胺的有机碱。

[0025] 化学机械抛光组合物任选地进一步包含一种或多种添加剂。示例性的添加剂包括调理剂、酸(例如磺酸)、络合剂(例如阴离子型聚合物络合剂)、螯合剂、杀生物剂、阻垢剂、分散剂等。

[0026] 当存在时,杀生物剂可为任何适宜的杀生物剂且能够以任何适宜的量存在于抛光组合物中。适宜的杀生物剂为异噻唑啉酮杀生物剂。抛光组合物中的杀生物剂的量典型地为约1ppm至约50ppm,优选地为约10ppm至约40ppm,更优选地为约20ppm至约30ppm。

[0027] 可通过任何适宜的技术来制备抛光组合物,其中许多技术是本领域技术人员已知的。可以分批或连续工艺来制备抛光组合物。通常,可通过以任何次序组合抛光组合物的组分来制备抛光组合物。如本文中所使用的术语“组分”包括单独的成分(例如,研磨剂、钴促进剂、任选的钴腐蚀抑制剂、氧化剂、任选的pH调节剂等)以及成分(例如,研磨剂、钴促进剂、任选的钴腐蚀抑制剂、氧化剂、任选的pH调节剂等)的任何组合。

[0028] 例如,可将研磨剂分散于水中。然后,可通过能够将组分结合到抛光组合物中的任何方法来添加及混合钴促进剂及任选的钴腐蚀抑制剂。可在制备抛光组合物期间的任何时刻添加氧化剂。可在使用之前制备抛光组合物,其中,恰好在之前(例如,在使用之前约1分钟内,或在使用之前约1小时内,在使用之前约7天内,或在使用之前约14天内)将一种或多种组分(诸如氧化剂)添加至抛光组合物。也可通过在抛光操作期间将组分混合于基板的表面处来制备抛光组合物。

[0029] 可将抛光组合物作为包含研磨剂、钴促进剂、任选的钴腐蚀抑制剂、氧化剂、任选的pH调节剂及水的单包装体系供应。可选择地,可将研磨剂作为在水中的分散体供应于第一容器中,且可将钴促进剂、任选的钴腐蚀抑制剂、氧化剂及任选的pH调节剂以干燥形式或作为在水中的溶液或分散体供应于第二容器中。第一或第二容器中的组分可呈干燥形式,而其它容器中的组分可呈水性分散体形式。此外,适合的是使第一及第二容器中的组分具有不同的pH值,或者,可选择地,具有基本上相似或甚至相等的pH值。抛光组合物的各组分的其它的两个容器组合、或者三个或更多个容器组合在本领域普通技术人员的知识范围内。

[0030] 本发明的抛光组合物还可作为浓缩物提供,该浓缩物意图在使用之前用适量的水

稀释。在这样的实施方式中,抛光组合物浓缩物可包含研磨剂、钴促进剂、任选的钴腐蚀抑制剂及任选的pH调节剂、具有或不具有氧化剂,其量使得在用适量的水稀释浓缩物时,抛光组合物的各组分就将在上文针对各组分的所列举的适当范围内的量存在于抛光组合物中。举例而言,研磨剂、钴促进剂、任选的钴腐蚀抑制剂及任选的pH调节剂可各自以上文针对各组分所列举的浓度的约2倍(例如,约3倍、约4倍、或约5倍)的量存在于浓缩物中,使得当用等体积的水(例如,分别用2等体积的水、3等体积的水、或4等体积的水)稀释浓缩物时,各组分将以上文针对各组分所给出的范围内的量存在于抛光组合物中。此外,如本领域普通技术人员将理解的,浓缩物可含有存在于最终抛光组合物中的适当分率的水,以便确保其它组分至少部分地或完全地溶解于浓缩物中。

[0031] 本发明还提供化学机械抛光基板的方法,其包括:(i)提供基板;(ii)提供抛光垫;(iii)提供化学机械抛光组合物;(iv)使该基板与该抛光垫以及位于该基板和该抛光垫之间的该化学机械抛光组合物接触;及(v)相对于该基板移动该抛光垫及该化学机械抛光组合物,从而磨除该基板的至少一部分以抛光该基板,其中,该化学机械抛光组合物包含:(a)研磨剂、(b)钴促进剂及(c)氧化金属的氧化剂,其中该抛光组合物具有约4至约10的pH。

[0032] 待使用本发明的方法抛光的基板可为任何适合的基板。在优选实施方式中,待抛光的基板含有钴。优选的基板包含至少一个层,尤其是用于抛光的暴露层,其包含钴、基本上由钴组成或由钴组成,使得至少一部分的钴被磨除(即移除)以抛光该基板。钴可以各种方式(包括化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)或电化学镀(ECP))沉积于基板上。Co的晶体结构排列可不同于六方最密堆积(HCP)、面心立方(FCC)或非晶。微结构周期性和晶界大小可以在纳米到大于毫米的尺寸范围内。特别适合的基板包括,但不限于,用于半导体工业中的晶片。晶片典型地包含(例如)以下物质或由(例如)以下物质组成:金属、金属氧化物、金属氮化物、金属复合物、金属合金、低介电材料或其组合。本发明的方法还可用于抛光包含钴及钴合金的基板,其可用于燃气轮机及喷气式飞机发动机用的涡轮叶片、整形外科植入物、修复用部件(诸如髌部及膝部的替换物)、牙齿修复物、高速钢钻头及永磁铁中。

[0033] 本发明的抛光方法特别适于结合化学机械抛光(CMP)装置而使用。典型地,该装置包括:平台,其在使用中时处于运动中且具有由轨道、线性或圆周运动引起的速度;抛光垫,其与平台接触且在运动中时随着平台而移动;及载体,其固持待通过接触抛光垫的表面且相对于抛光垫的表面移动而抛光的基板。基板的抛光通过如下方式进行:将基板置放成与抛光垫及本发明的抛光组合物接触,且然后使抛光垫相对于基板移动,以便磨除基板的至少一部分以抛光该基板。

[0034] 基板可利用该化学机械抛光组合物以及任何适宜的抛光垫(例如,抛光表面)来平坦化或抛光。适宜的抛光垫包括(例如)纺织及非纺织的抛光垫。而且,适宜的抛光垫可包含具有各种密度、硬度、厚度、压缩性、压缩回弹能力、及压缩模量的任何适宜的聚合物。适宜的聚合物包括(例如)聚氯乙烯、聚氟乙烯、尼龙、氟碳化合物、聚碳酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚醚、聚乙烯、聚酰胺、聚氨酯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚异氰脲酸酯、其共形成产物、及其混合物。

[0035] 合意的是,该CMP装置进一步包括原位抛光终点检测系统,其中的许多是本领域中已知的。通过分析从工件表面反射的光或其它辐射来检查和监控抛光过程的技术是本领域中已知的。这样的方法描述于例如美国专利5,196,353、美国专利5,433,651、美国专利5,

609,511、美国专利5,643,046、美国专利5,658,183、美国专利5,730,642、美国专利5,838,447、美国专利5,872,633、美国专利5,893,796、美国专利5,949,927及美国专利5,964,643中。合意的是,对于正被抛光的工件的抛光过程的进展的检查或监控使得能够确定抛光终点,即,确定何时终止对特定工件的抛光过程。

[0036] 可以许多种方式来表征化学机械抛光过程,诸如在基板的移除速率、凹陷及侵蚀方面。

[0037] 可使用任何适合的技术来测定基板的移除速率。用于测定基板的移除速率的适合的技术的实例包括:在使用本发明的抛光方法之前及之后称重基板以测定每单位抛光时间所移除的基板的量,其可在每单位抛光时间所移除的基板的厚度方面与移除速率相关;及在使用本发明的抛光方法之前及之后测定基板的厚度以直接地量测每单位抛光时间的基板的移除率。

[0038] 通过以下实施方式来例示本发明:

[0039] (1)实施方式(1)中呈现化学机械抛光组合物,其包含:

[0040] (a) 研磨剂;

[0041] (b) 钴促进剂;及

[0042] (c) 氧化金属的氧化剂,其中该氧化剂选自硝基化合物、亚硝基化合物、N-氧化物化合物、亚硝酸盐(酯)化合物、硝酸盐(酯)化合物、羟胺化合物、肟化合物、及其组合,

[0043] 其中该抛光组合物具有约4至约10的pH。

[0044] (2)实施方式(2)中呈现实施方式(1)的抛光组合物,其中该钴促进剂选自N-二(羧基烷基)胺、N-二(羟基烷基)胺、N,N-二(羟基烷基)-N-羧基烷基胺、二羧基杂环、杂环烷基- α -氨基酸、N-氨基烷基氨基酸、未经取代的杂环、经烷基取代的杂环、羧酸、二羧酸、三羧酸、烷基胺、N-氨基烷基- α -氨基酸、及其组合。

[0045] (3)实施方式(3)中呈现实施方式(1)或(2)的抛光组合物,其中该抛光组合物进一步包含钴腐蚀抑制剂。

[0046] (4)实施方式(4)中呈现实施方式(1)至(3)中任一项的抛光组合物,其中该研磨剂为氧化硅。

[0047] (5)实施方式(5)中呈现实施方式(1)至(4)中任一项的抛光组合物,其中该抛光组合物包含约0.1重量%至约5重量%的该研磨剂。

[0048] (6)实施方式(6)中呈现实施方式(5)的抛光组合物,其中该抛光组合物包含约0.1重量%至约3重量%的该研磨剂。

[0049] (7)实施方式(7)中呈现实施方式(1)至(6)中任一项的抛光组合物,其中该钴促进剂选自亚氨基二乙酸、N-(2-乙酰氨基)亚氨基二乙酸、N-甲基咪唑、吡啶羧酸(picolinic acid)、吡啶二羧酸(dipicolinic acid)、4-(2-羟乙基)-1-哌嗪乙磺酸、甘氨酸、二羟乙基甘氨酸(bicine)、三乙胺、羟乙磷酸(etidronic acid)、N-甲基吗啉、丙二酸、2-吡啶磺酸盐(酯)、柠檬酸、及其组合。

[0050] (8)实施方式(8)中呈现实施方式(1)至(7)中任一项的抛光组合物,其中该钴促进剂以约5mM至约100mM的浓度存在于该抛光组合物中。

[0051] (9)实施方式(9)中呈现实施方式(8)的抛光组合物,其中该钴促进剂以约10mM至约50mM的浓度存在于该抛光组合物中。

[0052] (10)实施方式(10)中呈现实施方式(1)至(9)中任一项的抛光组合物,其中该氧化剂选自芳基硝基化合物、芳基亚硝基化合物、芳基N-氧化物化合物、芳基羟胺化合物、芳基肼化合物、及其组合。

[0053] (11)实施方式(11)中呈现实施方式(1)至(9)中任一项的抛光组合物,其中该氧化剂选自杂芳基硝基化合物、杂芳基亚硝基化合物、杂芳基N-氧化物化合物、杂芳基羟胺化合物、杂芳基肼化合物、及其组合。

[0054] (12)实施方式(12)中呈现实施方式(1)至(9)中任一项的抛光组合物,其中该氧化剂选自亚硝酸盐、硝酸盐、及其组合。

[0055] (13)实施方式(13)中呈现实施方式(1)至(12)中任一项的抛光组合物,其中该氧化剂以约1mM至约100mM的浓度存在于该抛光组合物中。

[0056] (14)实施方式(14)中呈现实施方式(13)的抛光组合物,其中该氧化剂以约10mM至约50mM的浓度存在于该抛光组合物中。

[0057] (15)实施方式(15)中呈现实施方式(3)至(14)中任一项的抛光组合物,其中该钴腐蚀抑制剂以约10ppm至约1000ppm的浓度存在于该抛光组合物中。

[0058] (16)实施方式(16)中呈现实施方式(1)至(15)中任一项的抛光组合物,其中该抛光组合物具有约5至约9的pH。

[0059] (17)实施方式(17)中呈现实施方式(16)的抛光组合物,其中该抛光组合物具有约6.5至约7.5的pH。

[0060] (18)实施方式(18)中呈现化学机械抛光基板的方法,其包括:

[0061] (i) 提供基板;

[0062] (ii) 提供抛光垫;

[0063] (iii) 提供化学机械抛光组合物,该化学机械抛光组合物包含:

[0064] (a) 研磨剂;

[0065] (b) 钴促进剂;

[0066] (c) 氧化金属的氧化剂,其中该氧化剂选自硝基化合物、亚硝基化合物、N-氧化物化合物、亚硝酸盐(酯)化合物、硝酸盐(酯)化合物、羟胺化合物、肼化合物、及其组合,

[0067] 其中该抛光组合物具有约4至约10的pH,

[0068] (iv) 使该基板与该抛光垫以及位于该基板和该抛光垫之间的该化学机械抛光组合物接触;及

[0069] (v) 相对于该基板移动该抛光垫及该化学机械抛光组合物,从而磨除该基板的至少一部分以抛光该基板。

[0070] (19)实施方式(19)中呈现实施方式(18)的方法,其中该基板包含钴,且磨除该钴的至少一部分以抛光该基板。

[0071] (20)实施方式(20)中呈现实施方式(18)或(19)的方法,其中该基板包含半导体器件。

[0072] 实施例

[0073] 以下实施例进一步说明本发明,但当然不应被认作以任何方式限制其范围。

[0074] 实施例1

[0075] 该实施例表明了钴促进剂及氧化剂的组合对钴静态蚀刻速率(“SER”)的影响。

[0076] 通过在35℃下使钴试样(1cm×1cm)与不同的组合物(组合物1A-1W)接触5分钟来测定钴SER。组合物1B-1W含有30mM亚氨基二乙酸(“IDA”)及30mM氧化剂、在pH 7下,除非在下表1中另有说明。为了比较,组合物1A仅含有30mM IDA且无氧化剂。此外,通过使钴试样(1cm×1cm)与无IDA的组合物1B-1W接触来测定钴SER,从而表明钴促进剂对钴SER的影响。结果陈述于表1中。

[0077] 表1:钴SER随着氧化剂及IDA的变化

组合物	氧化剂	Co SER 无亚氨基二乙酸 (Å/分钟)	Co SER 具有亚氨基二乙酸 (Å/分钟)
1A	无	—	30
1B	2,4-二硝基苯磺酸钠	1	311
1C	亚硝酸钾	1	265
1D	4-硝基吡啶 N-氧化物	2	247
1E	4-硝基吡啶	0	245
1F	3-硝基苯磺酸钠	6	174
1G	2-硝基苯酚	55	99
1H	3-硝基苯甲酸钠	1	93
1I	吡啶 N-氧化物	2	78
1J	硝基苯	1	68
1K	三甲基胺 N-氧化物二水合物	4	59
1L	异烟酸 N-氧化物	8	57
1M	硝基丙二酸二乙酯	1	52
1N	烟酸 N-氧化物	2	51
1O	2-甲基-4(5)-硝基咪唑 (15mM)	17	45
1P	4-甲基吗啉 N-氧化物	4	45
1Q	4-氟基吡啶 N-氧化物	2	42
1R	吡啶甲酸(picolinic acid)N-氧化物	4	42
1S	4-硝基邻苯二甲酸(phthalic acid)	1	22
1T	三(羟甲基)硝基甲烷	1	21
1U	2-羟基吡啶 N-氧化物	9	9
1V	5-硝基水杨酸	5	5
1W	4-硝基儿茶酚	2	2

[0079] 如自表1中所给出的结果明晰的,当所测试的氧化剂与亚氨基二乙酸结合时,大多

数组合物展现出经改善的SER。组合物1B-1N及1P-1R展现出协同的钴SER,意味着:组合物1B-1N及1P-1R的SER超过了无IDA的组合物的SER+仅包括IDA的组合物1A的SER的总和。例如,具有IDA的组合物1B的SER是311Å/分钟,其显著大于无IDA的组合物1B的SER(即,1Å/分钟)与组合物1A的SER(即,30Å/分钟)的总和,即,311Å/分钟>31Å/分钟。

[0080] 实施例2

[0081] 该实施例表明了由包含钴促进剂和氧化剂的组合物在宽的pH范围内所展现的钴SER。

[0082] 通过在35℃下使钴试样(1cm×1cm)与不同的组合物(组合物2A-2K)接触5分钟来测定钴SER。组合物2A-2K含有30mM钴促进剂及30mM 4-硝基吡啶N-氧化物(“4-NPNO”)或30mM 3-硝基苯磺酸钠(“NBS”)。在数值为5、7和9的不同组合物pH下测定SER。结果陈述于表2中。

[0083] 此外,使钴试样(1cm×1cm)与仅含有30mM促进剂或仅含有30mM氧化剂的对照组合物接触。对于仅含有30mM促进剂的组合物,钴SER低于30Å/分钟。对于仅含有30mM氧化剂的组合物,钴SER低于10Å/分钟。

[0084] 表2:钴SER随着钴促进剂的变化

组合物	促进剂	pH 5		pH 7		pH 9	
		4-NPNO (Å/分钟)	NBS (Å/分钟)	4-NPNO (Å/分钟)	NBS (Å/分钟)	4-NPNO (Å/分钟)	NBS (Å/分钟)
2A	IDA	291	143	247	174	211	214
2B	吡啶甲酸 (picolinic acid)	241	36	82	104	90	115
2C	ADA	338	163	117	161	49	107
2D	甘氨酸	233	192	252	153	214	212
2E	二羧乙基甘氨酸 (bicine)	391	113	254	89	115	4
2F	N-甲基咪唑	335	32	168	30	2	14
2G	丙二酸	279	27	10	30	2	11
2H	TEA	138	250	146	226	0	108
2I	羟乙磷酸 (etidronic acid)	326	156	180	115	64	3
2J	柠檬酸	247	43	18	12	20	6
2K	N-甲基吗啉	267	130	172	100	10	1

[0085] 如自表2中所给出的结果明晰的,与仅包括钴促进剂或仅包括氧化剂的对照组合物相比,大多数组合物展现出显著的经改善的SER。实际上,组合物2A-2K各自展现出针对所测试的pH值及氧化剂中的一者或多者的协同的钴SER。协同的钴SER定义为高于50Å/分钟

的SER,其大于仅包括氧化剂的对照组合物的SER(即,低于10Å/分钟)与仅包括促进剂的对照组合物的SER(即,低于30Å/分钟)的总和。组合物2A及2D展现出针对两种氧化剂及在所测试的各pH值下的协同的钴SER。

[0087] 实施例3

[0088] 该实施例表明了钴抛光速率与实施例1中所展示的SER值之间的关系。

[0089] 在Logitech台式抛光机上,在6.9kPa的下压力下,在Nexplanar E6088垫上,以50ml/分钟的浆料流速,使用钴物理气相沉积(“PVD”)晶片进行抛光。静态蚀刻速率实验程序如实施例1中所描述。抛光组合物3A-3J含有30mmol的表3中所列出的氧化剂或盐、30mmol的IDA、杀生物剂及0.5%的胶体氧化硅研磨剂、在pH 7下。抛光组合物3G(其缺乏氧化剂)含有30mmol的乙酸钾且作为对照物被包括在内。为了比较,抛光组合物3K含有30mmol的IDA、杀生物剂及0.5%的胶体氧化硅研磨剂且无氧化剂。

[0090] 表3: 钴移除速率随着氧化剂的变化

[0091]

抛光组合物	氧化剂	Co SER(Å/分钟)	Co 移除速率(Å/分钟)
3A	4-硝基吡啶 N-氧化物	383	3906
3B	亚硝酸钾	265	1639
3C	3-硝基苯磺酸钠	210	1550
3D	硝基丙二酸二乙酯	52	1477
3E	3-硝基苯甲酸钠	93	1316
3F	2-硝基苯酚	99	914
3G	无	30	742
3H	4-羟基-3-硝基苯甲酸	98	661
3I	5-硝基间苯二甲酸	85	416
3J	4-硝基儿茶酚	2	348
3K	无	—	1200

[0092] 如自表3中所给出的结果明晰的,钴材料的移除速率通常随着钴静态蚀刻速率(“SER”)的增大而增大。因此,提供较高SER的组合物合乎期望地提供较高的钴移除速率。例如,抛光组合物3A展现出相对高的静态蚀刻速率及相对高的钴移除速率,而抛光组合物3J展现出相对低的静态蚀刻速率及相对低的钴移除速率。

[0093] 此外,自表3中所给出的结果明晰的,抛光组合物3A-3E的钴移除速率超过了用于比较的抛光组合物3K(其不含氧化剂)的钴移除速率(即,1200Å/分钟)。

[0094] 实施例4

[0095] 该实施例表明了由含有N-氧化物或4-硝基吡啶氧化剂的组合物所展现的钴SER。

[0096] 通过在35℃下和数值为7的组合物pH下使钴试样(1cm×1cm)与不同的组合物(组合物4A-40)接触来测定钴SER。除非另有说明,否则组合物4A-40含有30mM的表4中所列出的氧化剂,并且,在组合物中包括及不包括30mM IDA的情况下,测试组合物4A-40。提供组合物4A(其不含氧化剂)的钴SER数据作为对照。提供组合物4B(其含有H₂O₂作为氧化剂)的钴SER

数据作为对比例。结果陈述于表4中。

[0097] 表4: 钴SER随着氧化剂的变化

[0098]

组合物	氧化剂	平均 Co SER 具有 IDA (Å/分钟)	平均 Co SER 无 IDA (Å/分钟)
4A	无	40	—
4B	0.6% H ₂ O ₂	62	—
4C	2-羟基吡啶 N-氧化物	9	9
4D	4-硝基吡啶 N-氧化物	237	4
4E	4-硝基吡啶 N-氧化物(3mM)	145	—
4F	吡啶甲酸(picolinic acid)N-氧化物	42	4
4G	异烟酸 N-氧化物	57	8
4H	烟酸 N-氧化物	51	2
4I	4-氨基吡啶 N-氧化物	42	2
4J	4-甲基吗啉 N-氧化物	45	4
4K	吡啶 N-氧化物	78	2
4L	三甲基胺 N-氧化物二水合物	59	4
4M	4-硝基吡啶	179	4
4N	4-氯吡啶 N-氧化物	60	1
4O	4-甲氧基吡啶 N-氧化物	117	22

[0099] 如自表4中所给出的结果明晰的,本发明的IDA与氧化剂的组合提供了显著增强的钴SER。例如,比较由组合物4D、4E、4M及4O提供的钴SER与由组合物4A(其不含氧化剂)提供的钴SER。具体地说,与由组合物4A提供的钴SER相比,组合物4D、4E、4M及4O使钴SER增强了至少77Å/分钟。

[0100] 表4还表明了组合物4C-4O(其包括本发明的氧化剂)在类似于或优于由组合物4B(其含有H₂O₂作为氧化剂)提供的蚀刻速率的速率下蚀刻钴的能力。H₂O₂是典型的用于化学机械抛光组合物的氧化剂。具体地说,与由组合物4B提供的钴SER相比,抛光组合物4D、4E、4M及4O明显优于0.6%H₂O₂的钴SER,使钴SER增强了至少55Å/分钟。

[0101] 另外,且如由组合物4E提供的钴SER所表明的,最具有活性的氧化剂(即,4-硝基吡啶N-氧化物)在低至3mM的浓度下仍保持高的活度。

[0102] 实施例5

[0103] 该实施例表明了包含钴抑制剂和杀生物剂的钴抛光组合物的钴移除速率。

[0104] 在Logitech台式抛光机上,使用4cm×4cm钴膜试样进行抛光。抛光组合物5A-5L含有0.5%氧化硅研磨剂、30mM促进剂、氧化剂(30mM,对于基于非过氧化物的分子)、31ppm杀生物剂及任选的钴抑制剂(如在表5中所示的)。各抛光组合物具有7的pH值。在表5中,将钴

移除速率作为相对于由供对比的抛光组合物3K(描述于上文实施例3及表3中)提供的钴移除速率的百分比报告。换言之,将结果报告为相对于1200Å/分钟的钴移除速率的百分比(例如,所观测到的移除速率(Å/分钟)/1200)*100)。

[0105] 表5:钴移除速率随着促进剂和氧化剂的变化

[0106]	抛光组合物	促进剂	氧化剂	50ppm抑制剂	相对的Co RR
	5A	IDA	0.6% H_2O_2	是	302
	5B	IDA	4-硝基吡啶N-氧化物	是	287
	5C	IDA	4-甲氧基吡啶N-氧化物	是	154
	5D	IDA	4-甲氧基吡啶N-氧化物	否	171
	5E	IDA	4-氯吡啶N-氧化物	是	98
	5F	IDA	4-硝基吡啶	是	220
	5G	IDA	吡啶N-氧化物	是	69
	5H	IDA	异烟酸N-氧化物	是	62
	5I	IDA	烟酸N-氧化物	是	56
	5J	N-甲基咪唑	4-硝基吡啶N-氧化物	否	411
	5K	N-甲基咪唑	4-硝基吡啶N-氧化物	是	40
	5L	吡啶甲酸(picolinic acid)	4-硝基吡啶N-氧化物	是	260

[0107] 如该实施例所表明的,根据本发明的包括氧化剂及钴抑制剂的抛光组合物合乎期望地提供了有益的钴抛光速率。更特别地,该实施例表明了包括作为 H_2O_2 的替代物的4-甲氧基吡啶N-氧化物、4-硝基吡啶或4-硝基吡啶N-氧化物的抛光组合物的抛光效能。例如,比较由抛光组合物5B-5D、5F、5J及5L提供的移除速率与由供对比的抛光组合物3K(其不含氧化剂)提供的移除速率。

[0108] 此外,抛光组合物5J及5L例证了N-甲基咪唑及吡啶甲酸(picolinic acid)作为用于本发明的使用氧化剂的抛光组合物的有益促进剂。

[0109] 将本文中引用的所有参考文献(包括出版物、专利申请和专利)特此通过参考引入,其参考程度如同每一篇参考文献被单独地和具体地说明以通过参考引入且在本文中被全部地阐述一样。

[0110] 在描述本发明的范围中(尤其是在下列权利要求的范围中)使用术语“一个(种)(a,an)”和“所述(该,the)”和“至少一个(种)”以及类似指示物将被解释为涵盖单数和复数两者,除非在本文中另外说明或与上下文明显矛盾。术语“至少一个(种)”+一个或多个项目的列表(例如,“A和B中的至少一个(种)”)的使用应解释为意指选自所列示的项目的一个项目(A或B)或者所列示的项目中的两个或更多个的任意组合(A和B),除非在本文中另外说明或与上下文明显矛盾。术语“包含”、“具有”、“包括”和“含有”将被解释为开放式术语(即,意味着“包括,但不限于”),除非另外说明。本文中数值范围的列举仅仅意图用作单独提及落在该范围内的每个独立值的简写方法,除非在本文中另外说明,且在说明书中引入每个独立的值,就如同其在本文中被单独地列举一样。本文中描述的所有方法可以任何合适的顺序进行,除非在本文中另外说明或与上下文明显矛盾。本文中提供的任何和所有实施方式、或示例性语言(如,“例如”)的使用仅用来更好地说明本发明,而不是对本发明的范围加以限制,除非另外说明。本说明书中没有语言应被解释为将任何非要求保护的要素指明为对于本发明的实践所必需的。

[0111] 本文中描述了本发明的优选实施方式,包括本发明人己知的用于实施本发明的最优选模式。在阅读上述描述后,那些优选实施方式的变型对于本领域普通技术人员可变得明晰。本发明人希望熟练技术人员在适当时采用这样的变型,且本发明人意图让本发明用不同于本文中具体描述的方式进行实践。因此,本发明包括如由适用的法律所允许的附于此的权利要求书中所叙述的主题的所有变型和等同物。此外,上述要素的以其所有可能的变型的任何组合被本发明所涵盖,除非在本文中另外说明或相反与上下文明显矛盾。