



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0018751
(43) 공개일자 2019년02월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09G 1/02 (2006.01) C09K 3/14 (2006.01)
H01L 21/306 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09G 1/02 (2013.01)
C09K 3/1409 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7004126
(22) 출원일자(국제) 2017년07월13일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2019년02월12일
(86) 국제출원번호 PCT/US2017/041988
(87) 국제공개번호 WO 2018/013847
국제공개일자 2018년01월18일
(30) 우선권주장
62/362,222 2016년07월14일 미국(US)

(71) 출원인
캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션
미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라이브 870
(72) 발명자
크래프트 스티븐
미국 일리노이주 오로라 60504 노쓰 코몬스 드라이브 870 캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션
카터 필립 더블유
미국 일리노이주 오로라 60504 노쓰 코몬스 드라이브 870 캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션
울프 앤드류 알
미국 일리노이주 오로라 60504 노쓰 코몬스 드라이브 870 캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 36 항

(54) 발명의 명칭 코발트 CMP를 위한 대체 산화제

(57) 요약

본 발명은 (a) 연마제, (b) 코발트 촉진제 및 (c) 금속을 산화시키는 산화제를 포함하며 약 4 내지 약 10의 pH를 갖는 화학-기계적 연마용 조성물을 제공한다. 본 발명은 또한 본 발명의 화학-기계적 연마용 조성물로 기판을 화학-기계적으로 연마하는 방법을 제공한다. 전형적으로, 상기 기판은 코발트를 함유한다.

(52) CPC특허분류

H01L 21/30625 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 연마제;

(b) 코발트 촉진제;

(c) 니트로 화합물, 니트로소 화합물, N-옥사이드 화합물, 니트라이트 화합물, 니트레이트 화합물, 하이드록실아민 화합물, 옥심 화합물 및 이들의 조합물로부터 선택되는, 금속을 산화시키는 산화제

를 포함하는 화학-기계적 연마용 조성물로서, 이때

상기 연마용 조성물이 약 4 내지 약 10의 pH를 갖는, 화학-기계적 연마용 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 코발트 촉진제가 N-다이(카복실알킬)아민, N-다이(하이드록시알킬)아민, N,N-다이(하이드록시알킬)-N-카복실알킬아민, 다이카복시헤테로사이클, 헤테로사이클릴알킬- α -아미노산, N-아미노알킬아미노산, 비치환된 헤테로사이클, 알킬-치환된 헤테로사이클, 카복실산, 다이카복실산, 트라이카복실산, 알킬아민, N-아미노알킬- α -아미노산 및 이들의 조합물로부터 선택되는, 연마용 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 연마용 조성물이 코발트 부식 억제제를 추가로 포함하는, 연마용 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 연마제가 실리카인, 연마용 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 연마용 조성물이 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%의 연마제를 포함하는, 연마용 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 연마용 조성물이 약 0.1 중량% 내지 약 3 중량%의 연마제를 포함하는, 연마용 조성물.

청구항 7

제 2 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 코발트 촉진제가 이미노다이하세트산, N-(2-아세트아미도)이미노다이하세트산, N-메틸이미다졸, 피콜린산, 다이피콜린산, 4-(2-하이드록시에틸)-1-피페라진에탄설폰산, 글리신, 바이신, 트라이에틸아민, 에티드론산, N-메틸모폴린, 말론산, 2-피리딘설포네이트, 시트르산 및 이들의 조합물로부터 선택되는, 연마용 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 코발트 촉진제가 약 5 mM 내지 약 100 mM의 농도로 상기 연마용 조성물에 존재하는, 연마용 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 코발트 촉진제가 약 10 mM 내지 약 50 mM의 농도로 상기 연마용 조성물에 존재하는, 연마용 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 산화제가 아릴 니트로 화합물, 아릴 니트로소 화합물, 아릴 N-옥사이드 화합물, 아릴 하이드록실아민 화합물, 아릴 옥심 화합물 및 이들의 조합물로부터 선택되는, 연마용 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 산화제가 헤테로아릴 니트로 화합물, 헤테로아릴 니트로소 화합물, 헤테로아릴 N-옥사이드 화합물, 헤테로아릴 하이드록실아민 화합물, 헤테로아릴 옥심 화합물 및 이들의 조합물로부터 선택되는, 연마용 조성물.

청구항 12

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 산화제가 니트라이트 염, 니트레이트 염 및 이들의 조합물로부터 선택되는, 연마용 조성물.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 산화제가 약 1 mM 내지 약 100 mM의 농도로 상기 연마용 조성물에 존재하는, 연마용 조성물.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 산화제가 약 10 mM 내지 약 50 mM의 농도로 상기 연마용 조성물에 존재하는, 연마용 조성물.

청구항 15

제 3 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 코발트 부식 억제제가 약 10 ppm 내지 약 1000 ppm의 농도로 상기 연마용 조성물에 존재하는, 연마용 조성물.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 연마용 조성물이 약 5 내지 약 9의 pH를 갖는, 연마용 조성물.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 연마용 조성물이 약 6.5 내지 약 7.5의 pH를 갖는, 연마용 조성물.

청구항 18

(i) 기판을 제공하는 단계,

(ii) 연마용 패드를 제공하는 단계,

(iii) (a) 연마제;

(b) 코발트 촉진제; 및

(c) 니트로 화합물, 니트로소 화합물, N-옥사이드 화합물, 니트라이트 화합물, 니트레이트 화합물, 하이드록실아민 화합물, 옥심 화합물 및 이들의 조합물로부터 선택되는, 금속을 산화시키는 산화제

를 포함하며 약 4 내지 약 10의 pH를 갖는 화학-기계적 연마용 조성물을 제공하는 단계,

(iv) 상기 기판을 상기 연마용 패드 및 이들 사이의 상기 화학-기계적 연마용 조성물과 접촉시키는 단계, 및

(v) 상기 기판에 대해 상기 연마용 패드 및 상기 화학-기계적 연마용 조성물을 이동시켜, 상기 기판의 적어도 일부를 마모시켜 상기 기판을 연마하는 단계

를 포함하는, 기판의 화학-기계적 연마 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 코발트 촉진제가 N-다이(카복실알킬)아민, N-다이(하이드록시알킬)아민, N,N-다이(하이드록시알킬)-N-카복실알킬아민, 다이카복시헥테로사이클, 헥테로사이클릴알킬- α -아미노산, N-아미노알킬아미노산, 비치환된 헥테로사이클, 알킬-치환된 헥테로사이클, 카복실산, 다이카복실산, 트라이카복실산, 알킬아민, N-아미노알킬- α -아미노산 및 이들의 조합물로부터 선택되는, 방법.

청구항 20

제 18 항 또는 제 19 항에 있어서,

상기 연마용 조성물이 코발트 부식 억제제를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 21

제 18 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 연마제가 실리카인, 방법.

청구항 22

제 18 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 연마용 조성물이 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%의 연마제를 포함하는, 방법.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 연마용 조성물이 약 0.1 중량% 내지 약 3 중량%의 연마제를 포함하는, 방법.

청구항 24

제 19 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 코발트 촉진제가 이미노다이아세트산, N-(2-아세트아미도)이미노다이아세트산, N-메틸이미다졸, 피콜린산, 다이피콜린산, 4-(2-하이드록시에틸)-1-피페라진에탄설폰산, 글리신, 바이신, 트라이에틸아민, 에티드론산, N-메틸모폴린, 말론산, 2-피리딘설포네이트, 시트르산 및 이들의 조합물로부터 선택되는, 방법.

청구항 25

제 18 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 코발트 촉진제가 약 5 mM 내지 약 100 mM의 농도로 상기 연마용 조성물에 존재하는, 방법.

청구항 26

제 25 항에 있어서,

상기 코발트 촉진제가 약 10 mM 내지 약 50 mM의 농도로 상기 연마용 조성물에 존재하는, 방법.

청구항 27

제 18 항 내지 제 26 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 산화제가 아릴 니트로 화합물, 아릴 니트로소 화합물, 아릴 N-옥사이드 화합물, 아릴 하이드록실아민 화합물, 아릴 옥심 화합물 및 이들의 조합물로부터 선택되는, 방법.

청구항 28

제 18 항 내지 제 26 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 산화제가 헤테로아릴 니트로 화합물, 헤테로아릴 니트로소 화합물, 헤테로아릴 N-옥사이드 화합물, 헤테로아릴 하이드록실아민 화합물, 헤테로아릴 옥심 화합물 및 이들의 조합물로부터 선택되는, 방법.

청구항 29

제 18 항 내지 제 26 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 산화제가 니트라이트 염, 니트레이트 염 및 이들의 조합물로부터 선택되는, 방법.

청구항 30

제 18 항 내지 제 29 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 산화제가 약 1 mM 내지 약 100 mM의 농도로 상기 연마용 조성물에 존재하는, 방법.

청구항 31

제 30 항에 있어서,

상기 산화제가 약 10 mM 내지 약 50 mM의 농도로 상기 연마용 조성물에 존재하는, 방법.

청구항 32

제 20 항 내지 제 31 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 코발트 부식 억제제가 약 10 ppm 내지 약 1000 ppm의 농도로 상기 연마용 조성물에 존재하는, 방법.

청구항 33

제 18 항 내지 제 32 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 연마용 조성물이 약 5 내지 약 9의 pH를 갖는, 방법.

청구항 34

제 33 항에 있어서,

상기 연마 조성물이 약 6.5 내지 약 7.5의 pH를 갖는, 방법.

청구항 35

제 18 항 내지 제 34 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기관이 코발트를 포함하고, 상기 코발트의 적어도 일부가 마모되어 기관을 연마하는, 방법.

청구항 36

제 18 항 내지 제 35 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기관이 반도체 장치를 포함하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 코발트 CMP를 위한 대체 산화제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 집적 회로 및 다른 전자 장치의 제조에 있어서, 전도성, 반도체성 및 유전체성 물질의 다층이 기판 표면 상에 침착되고 이로부터 제거된다. 물질 층이 기판 상에 순차적으로 침착되고 기판으로부터 제거됨에 따라, 기판의 최상부 표면은 비-평면이 되어 평탄화가 요구될 수 있다. 표면을 평탄화하거나 표면을 "연마"하는 것은 기판의 표면에서 물질을 제거하여 일반적으로 고르고 평평한 표면을 형성하는 과정이다. 평탄화는 거친 표면, 응집된 물질, 결정 격자 손상, 스크래치 및 오염된 층 또는 물질과 같은 원하지 않는 표면 지형 및 표면 결함을 제거하는 데 유용하다. 평탄화는 또한 특징부들을 채우고 후속적인 수준의 금속화 및 처리를 위한 균일한 표면을 제공하기 위해 사용되는 과잉 침착된 물질을 제거함으로써 기판 상에 특징부들을 형성하는 데 유용하다.

[0003] 기판의 표면을 평탄화 또는 연마하기 위한 조성물 및 방법은 당업계에 잘 알려져 있다. 화학-기계적 평탄화 또는 화학-기계적 연마(CMP)는 기판을 평탄화하는 데 사용되는 일반적인 기술이다. CMP는 기판으로부터 물질을 선택적으로 제거하기 위해 CMP 조성물 또는 연마용 조성물(연마용 슬러리라고도 함)로 알려진 화학적 조성물을 이용한다. 연마용 조성물은 전형적으로 기판의 표면을 연마용 조성물로 포화된 연마용 패드(예를 들어, 연마용 천 또는 연마용 디스크)와 접촉시킴으로써 기판에 적용된다. 기판의 연마는 전형적으로 연마용 조성물의 화학적 활성 및/또는 연마용 조성물에 현탁되거나 연마용 패드(예를 들어, 고정 연마제 연마용 패드)에 혼입된 연마제의 기계적 활성에 의해 추가로 보조된다.

[0004] 코발트는 첨단 집적 회로 장치에 통합하기 위한 금속으로서 떠오르고 있다. 코발트의 효과적인 통합은 높은 제거 속도, 양호한 평탄화 효율, 낮은 디싱(dishing) 및 침식, 및 낮은 결함을 갖는 CMP 방법을 요구할 것이다. 제거 속도 및 평탄화 효율을 향상시키는 한 가지 방법은 코발트 촉진제와 함께 산화제를 혼입시키는 것이다. 불행히도, 현재 널리 사용되고 있는 산화제인 과산화수소는 다른 슬러리 성분과의 상용성에 한계가 있으며 가사 시간(pot-life) 안정성 문제가 있다.

[0005] 따라서, 허용가능한 디싱, 침식 및 낮은 결함을 나타내면서 높은 코발트 제거 속도 및 평탄화 효율을 제공하는 과산화수소에 대한 대안적인 산화제를 포함하는 연마용 조성물에 대한 필요성이 당해 분야에 존재한다.

발명의 내용

[0006] 본 발명은 (a) 연마제, (b) 코발트 촉진제 및 (c) 금속을 산화시키는 산화제를 포함하는 화학-기계적 연마용 조성물을 제공하고, 이때 상기 산화제는 니트로 화합물, 니트로소 화합물, N-옥사이드 화합물, 니트라이트 화합물, 니트레이트 화합물, 하이드록실아민 화합물, 옥심 화합물 및 이들의 조합으로부터 선택되며, 상기 연마용 조성물의 pH는 약 4 내지 약 10이다.

[0007] 본 발명은 또한 (i) 기판을 제공하는 단계, (ii) 연마용 패드를 제공하는 단계, (iii) (a) 연마제, (b) 코발트 촉진제 및 (c) 금속을 산화시키는 산화제를 포함하는 화학-기계적 연마용 조성물을 제공하는 단계로서, 이때 상기 산화제는 니트로 화합물, 니트로소 화합물, N-옥사이드 화합물, 니트라이트 화합물, 니트레이트 화합물, 하이드록실아민 화합물, 옥심 화합물 및 이들의 조합으로부터 선택되고, 상기 연마용 조성물은 약 4 내지 약 10의 pH를 갖는, 단계; (iv) 상기 기판을 상기 연마용 패드 및 이들 사이의 화학-기계적 연마용 조성물과 접촉시키는 단계; 및 (v) 상기 기판에 대해 상기 연마용 패드 및 상기 화학-기계적 연마용 조성물을 이동시켜 상기 기판의 적어도 일부를 마모시켜 상기 기판을 연마하는 단계를 포함하는, 기판을 화학-기계적으로 연마하는 방법을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 본 발명은 (a) 연마제, (b) 코발트 촉진제 및 (c) 금속을 산화시키는 산화제를 포함하는 화학-기계적 연마용 조성물을 제공하고, 이때 상기 산화제는 니트로 화합물, 니트로소 화합물, N-옥사이드 화합물, 니트라이트 화합물, 니트레이트 화합물, 하이드록실아민 화합물, 옥심 화합물 및 이들의 조합으로부터 선택되며, 상기 연마용 조성물의 pH는 약 4 내지 약 10이다.

[0009] 연마용 조성물은 연마제(즉, 하나 이상의 연마제)를 포함한다. 연마제는 입자 형태의 임의의 적절한 연마제 또는 연마제들의 조합물일 수 있다. 예를 들어, 연마제는 천연 또는 합성일 수 있고, 금속 산화물, 탄화물, 질화

물, 카보런덤, 다이아몬드 등을 포함할 수 있다. 연마제는 또한 중합체 입자 또는 코팅된 입자일 수 있다. 연마제는 바람직하게는 금속 산화물을 포함하거나, 본질적으로 금속 산화물로 이루어지거나, 금속 산화물로 구성된다. 전형적으로, 금속 산화물은 실리카, 알루미늄(예를 들어 알파 알루미늄 입자(즉, α -알루미늄), 감마 알루미늄 입자(즉, α -알루미늄), 델타 알루미늄 입자(즉, α -알루미늄) 또는 혼중 알루미늄 입자), 세리아, 지르코니아, 이들의 공-형성 생성물 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직한 실시양태에서 연마제 입자는 바람직하게는 음이온성이다.

[0010] 일 실시양태에서, 화학-기계적 연마용 조성물은 실리카 연마제를 포함한다. 실리카는 임의의 적합한 실리카일 수 있으며, 예를 들어, 실리카는 습식 공정 실리카 또는 혼중 실리카일 수 있다. 일반적으로, 실리카는 습식 공정 실리카이다.

[0011] 연마제 입자는 임의의 적합한 표면 전하를 가질 수 있다. 바람직하게는, 연마제 입자는 음이온성 연마제 입자이다. "음이온성"은 연마제 입자가 연마용 조성물의 pH에서 음의 표면 전하를 갖는 것을 의미한다. 연마제 입자는 연마용 조성물의 pH에서 자연 상태에서 음이온성일 수 있거나 또는 연마제 입자는 당업자에게 공지된 임의의 방법을 사용하여, 예를 들어, 알루미늄 이온으로 도핑하는 것에 의한 표면 금속 도핑에 의하거나, 또는 테더화된(tethered) 유기산, 테더화된 황-계 산 또는 테더화된 인-계 산으로 표면 처리함으로써 연마용 조성물의 pH에서 음이온성이 될 수 있다.

[0012] 연마제는 임의의 적합한 평균 입자 크기(즉, 평균 입자 직경)를 가질 수 있다. 연마제는 평균 입자 크기가 약 5 nm 이상, 예를 들어, 약 10 nm 이상, 약 15 nm 이상, 약 20 nm 이상, 약 25 nm 이상, 약 30 nm 이상, 약 35 nm 이상, 또는 약 40 nm 이상일 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 연마제는 약 150 nm 이하, 예를 들어, 약 140 nm 이하, 약 130 nm 이하, 약 120 nm 이하, 약 110 nm 이하, 또는 약 100 nm 이하의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 따라서, 연마제는 상기 종점들 중 임의의 2개에 의해 한정되는 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 예를 들어, 연마제는 평균 입자 크기가 약 5 nm 내지 약 150 nm, 약 10 nm 내지 약 140 nm, 약 15 nm 내지 약 130 nm, 약 20 nm 내지 약 120 nm, 약 20 nm 내지 약 110 nm, 약 20 nm 내지 약 100 nm, 약 30 nm 내지 약 150 nm, 약 30 nm 내지 약 140 nm, 약 30 nm 내지 약 130 nm, 약 30 nm 내지 약 120 nm, 약 30 nm 내지 약 110 nm, 약 30 nm 내지 약 100 nm, 약 35 nm 내지 약 150 nm, 약 35 nm 내지 약 140 nm, 약 35 nm 내지 약 130 nm, 약 35 nm 내지 약 120 nm, 약 35 nm 내지 약 110 nm, 또는 약 35 nm 내지 100 nm일 수 있다. 구형 연마제 입자의 경우, 입자의 크기는 입자의 직경이다. 비-구형 연마제 입자의 경우, 입자의 크기는 입자를 둘러싸는 가장 작은 구의 직경이다. 연마제의 입자 크기는 임의의 적절한 기술, 예를 들어, 레이저 회절 기술을 사용하여 측정될 수 있다. 적합한 입자 크기 측정 기구는 예를 들어 맬버른 인스트루먼트즈(Malvern Instruments)(영국 맬버른)로부터 입수가 가능하다.

[0013] 연마제 입자는 바람직하게는 본 발명의 연마용 조성물에서 콜로이드적으로 안정하다. 콜로이드라는 용어는 액체 캐리어(예컨대 물) 중의 입자들의 현탁액을 지칭한다. 콜로이드 안정성은 시간에 따른 상기 현탁액의 지속성을 지칭한다. 본 발명과 관련하여, 연마제는, 연마제가 100 mL의 눈금 실린더에 놓여져서 2시간 동안 미교반 상태로 방치되는 경우, 눈금 실린더의 바닥 50 mL의 입자들의 농도([B], g/mL)와 눈금 실린더의 상단 50 mL의 입자들의 농도([T], g/mL) 간의 차이를 연마제 조성물 중의 입자들의 초기 농도([C], g/mL)로 나눈 값이 0.5보다 작거나 같으면(즉, $\{[B]-[T]\}/[C] = 0.5$), 콜로이드적으로 안정한 것으로 간주된다. 보다 바람직하게는, $[B]-[T]/[C]$ 의 값은 0.3 이하이고, 가장 바람직하게는 0.1 이하이다.

[0014] 연마용 조성물은 임의의 적합한 양의 연마제 입자를 포함할 수 있다. 연마용 조성물은 약 10 중량% 이하의 연마제 입자, 예를 들어, 약 9 중량% 이하, 약 8 중량% 이하, 약 7 중량% 이하, 약 6 중량% 이하, 약 5 중량% 이하, 약 4 중량% 이하, 약 3 중량% 이하, 약 2 중량% 이하, 약 1.5 중량% 이하, 약 1 중량% 이하, 약 0.9 중량% 이하, 약 0.8 중량% 이하, 약 0.7 중량% 이하, 약 0.6 중량% 이하 또는 약 0.5 중량% 이하의 연마제 입자를 포함할 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 연마용 조성물은 약 0.05 중량% 이상의 연마제 입자, 예를 들어, 약 0.1 중량% 이상, 약 0.2 중량% 이상, 약 0.3 중량% 이상, 약 0.4 중량% 이상, 또는 약 0.5 중량% 이상의 연마제 입자를 포함할 수 있다. 따라서, 연마용 조성물은 전술한 종점들 중 임의의 2개로 한정되는 양의 연마제 입자를 포함할 수 있다. 예를 들어, 연마용 조성물은 약 0.05 중량% 내지 약 10 중량%의 연마제 입자, 예를 들어, 0.1 중량% 내지 약 10 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 9 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 8 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 7 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 6 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 4 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 3 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 2 중량%, 약 0.2 중량% 내지 약 2 중량%, 약 0.3 중량% 내지 약 2 중량%, 약 0.4 중량% 내지 약 2 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 2 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 1.5 중량%, 약 0.2 중량% 내지 약 1.5 중량%, 약 0.3 중량% 내지 약 1.5 중량%, 약 0.4 중량% 내지 약 1.5 중량%

량%, 약 0.5 중량% 내지 약 1.5 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%, 약 0.2 중량% 내지 약 1 중량%, 약 0.3 중량% 내지 약 1 중량%, 약 0.4 중량% 내지 약 1 중량%, 또는 약 0.5 중량% 내지 약 1 중량%의 연마제 입자를 포함할 수 있다.

- [0015] 연마용 조성물은 코발트 촉진제를 포함한다. 코발트 촉진제는 N-다이(카복실알킬)아민, N-다이(하이드록시알킬)아민, N,N-다이(하이드록시알킬)-N-카복실알킬아민, 다이카복시헥테로사이클, 헥테로사이클릴알킬- α -아미노산, N-아미노알킬아미노산, 비치환된 헥테로사이클, 알킬-치환된 헥테로사이클, 카복실산, 다이카복실산, 트라이카복실산, 알킬아민, N-아미노알킬- α -아미노산 및 이들의 조합물로부터 선택되는 임의의 적합한 코발트 촉진제일 수 있다.
- [0016] 코발트 촉진제는 본원에 기재된 화합물 부류로부터 선택되는 임의의 적합한 코발트 촉진제 일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 코발트 촉진제는 이미노다이아세트산("IDA"), N-(2-아세트아미도)이미노다이아세트산("ADA"), N-메틸이미다졸, 피콜린산, 다이피콜린산, 4-(2-하이드록시에틸)-1-피페라진에탄설폰산, 글리신, 바이신, 트라이에틸아민("TEA"), 에티드론산, N-메틸모폴린, 말론산, 2-피리딘설포네이트, 시트르산 및 이들의 조합물로부터 선택된다.
- [0017] 코발트 촉진제는 임의의 적합한 농도로 연마용 조성물에 존재할 수 있다. 전형적으로, 코발트 촉진제는 약 5 mM 이상, 예를 들어, 약 10 mM 이상, 약 15 mM 이상, 약 20 mM 이상, 약 25 mM 이상, 약 30 mM 이상, 약 35 mM 이상, 약 40 mM 이상, 약 45 mM 이상 또는 약 50 mM 이상의 농도로 연마용 조성물에 존재할 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 코발트 촉진제는 약 100 mM 이하, 예를 들어, 약 95 mM 이하, 약 90 mM 이하, 약 85 mM 이하, 약 80 mM 이하, 약 75 mM 이하, 약 70 mM 이하, 약 65 mM 이하, 또는 약 60 mM 이하의 농도로 연마용 조성물에 존재할 수 있다. 따라서, 코발트 촉진제는 전술한 중점들 중 임의의 2개에 의해 한정되는 농도로 연마용 조성물에 존재할 수 있다. 예를 들어, 코발트 촉진제는 약 5 mM 내지 약 100 mM, 예를 들어, 약 5 mM 내지 약 90 mM, 약 5 mM 내지 약 80 mM, 약 5 mM 내지 약 70 mM, 약 5 mM 내지 약 60 mM, 약 10 mM 내지 약 100 mM, 약 10 mM 내지 약 90 mM, 약 10 mM 내지 약 80 mM, 약 10 mM 내지 약 70 mM, 약 10 mM 내지 약 60 mM, 약 20 mM 내지 약 100 mM, 약 20 mM 내지 약 90 mM, 약 20 mM 내지 약 80 mM, 약 20 mM 내지 약 70 mM, 또는 약 20 mM 내지 약 60 mM의 농도로 연마용 조성물에 존재할 수 있다.
- [0018] 연마용 조성물은 금속을 산화시키는 산화제를 포함한다. 일 실시양태에서, 산화제는 코발트를 산화시킨다. 산화제는 니트로 화합물, 니트로소 화합물, N-옥사이드 화합물, 니트라이트 화합물, 니트레이트 화합물, 하이드록실아민 화합물, 옥심 화합물 및 이들의 조합물로부터 선택되는 임의의 적합한 산화제일 수 있다.
- [0019] 산화제는 본원에 기재된 부류로부터 선택되는 임의의 적합한 산화제일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 산화제는 아릴 니트로 화합물, 아릴 니트로소 화합물, 아릴 N-옥사이드 화합물, 아릴 하이드록실아민 화합물, 아릴 옥심 화합물, 헥테로아릴 니트로 화합물, 헥테로아릴 니트로소 화합물, 헥테로아릴 N-옥사이드 화합물, 헥테로아릴 하이드록실아민 화합물, 헥테로아릴 옥심 화합물, 니트라이트 염, 니트레이트 염 및 이들의 조합물로부터 선택된다.
- [0020] 연마용 조성물은 임의의 적합한 양의 산화제를 포함할 수 있다. 전형적으로, 산화제는 약 약 1 mM 이상, 예를 들어, 약 5 mM 이상, 약 10 mM 이상, 약 15 mM 이상, 약 20 mM 이상, 약 25 mM 이상, 약 30 mM 이상, 약 35 mM 이상, 약 40 mM 이상, 약 45 mM 이상 또는 약 50 mM 이상의 농도로 연마용 조성물에 존재할 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 산화제는 약 100 mM 이하, 예를 들어, 약 95 mM 이하, 약 90 mM 이하, 약 85 mM 이하, 약 80 mM 이하, 약 75 mM 이하, 약 70 mM 이하, 약 65 mM 이하, 또는 약 60 mM 이하의 농도로 연마용 조성물에 존재할 수 있다. 따라서, 산화제는 전술한 중점들 중 임의의 2개에 의해 한정되는 농도로 연마용 조성물에 존재할 수 있다. 예를 들어, 산화제는 약 1 mM 내지 약 100 mM, 예를 들어, 약 1 mM 내지 약 90 mM, 약 1 mM 내지 약 80 mM, 예를 들어, 약 1 mM 내지 약 70 mM, 약 1 mM 내지 약 60 mM, 약 10 mM 내지 약 100 mM, 약 10 mM 내지 약 90 mM, 약 10 mM 내지 약 80 mM, 약 10 mM 내지 약 70 mM, 약 10 mM 내지 약 60 mM, 약 10 mM 내지 약 50 mM, 약 20 mM 내지 약 100 mM, 약 20 mM 내지 약 90 mM, 약 20 mM 내지 약 80 mM, 약 20 mM 내지 약 70 mM, 또는 약 20 mM 내지 약 60 mM의 농도로 연마용 조성물에 존재할 수 있다.
- [0021] 일 실시양태에서, 연마용 조성물은 코발트 부식 억제제를 포함한다. 코발트 부식 억제제는 임의의 적합한 코발트 부식 억제제일 수 있다. 일 실시양태에서, 코발트 부식 억제제는 음이온성 헤드 기 및 C₈-C₁₄ 지방족 테일 기 예를 들어 C₈-C₁₄ 알킬 또는 C₈-C₁₄ 알케닐 테일 기를 포함한다. 음이온성 헤드 기는 임의의 적합한 음이온성 헤드 기일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 코발트 부식 억제제는 R-CON(CH₃)CH₂COOH(여기서, CON(CH₃)CH₂COOH

는 헤드 기를 형성하고 R은 테일 기를 형성함) 구조를 갖는 사르코신 유도체를 포함한다. R 기는 전형적으로 C₈-C₁₃ 지방족 기이고, C₈-C₁₃ 알킬 기 또는 C₈-C₁₃ 알케닐 기, 예를 들어, C₈ 알킬 기, C₉ 알킬 기, C₁₀ 알킬 기, C₁₁ 알킬 기, C₁₂ 알킬 기, C₁₃ 알킬 기, C₈ 알케닐 기, C₉ 알케닐 기, C₁₀ 알케닐 기, C₁₁ 알케닐 기, C₁₂ 알케닐 기 또는 C₁₃ 알케닐 기일 수 있다. 코발트 부식 억제제가 사르코신 유도체인 바람직한 실시양태에서, 테일 기의 통상적인 명명은 R 기가 탄소 계수 목적으로 부착된 카보닐을 포함한다. 따라서, C₁₂ 사르코시네이트는 라우로일 사르코시네이트를 지칭한다. 테일 기가 테일 기의 말단에 이중 결합이 있지 않은 알케닐 기인 경우, 알케닐 기는 E 배열 또는 Z 배열을 갖거나, E 및 Z 이성질체의 혼합물일 수 있다. 코발트 부식 억제제는 단일 화합물일 수 있거나, 또는 음이온성 헤드 기 및 C₈-C₂₀ 지방족 테일 기를 갖는 둘 이상의 화합물들의 혼합물일 수 있다. 코발트 부식 억제제는 또한 C₇-C₁₉ 지방족 R 기를 갖는 본원에 기재된 2종 이상의 사르코신 유도체들의 혼합물일 수 있으며, 단, 화합물의 약 75 중량% 이상(예를 들어, 약 80 중량% 이상, 약 85 중량% 이상, 약 90 중량% 이상 또는 약 95 중량% 이상)은 음이온성 헤드 기 및 C₈-C₁₄ 지방족 테일 기를 포함하거나 또는 C₈-C₁₃ 지방족 R 기를 갖는 사르코신 유도체이다.

[0022] 연마용 조성물은 임의의 적합한 양의 코발트 부식 억제제를 포함할 수 있다. 연마용 조성물은 약 1 ppm 이상의 코발트 부식 억제제, 예를 들어, 약 5 ppm 이상, 약 10 ppm 이상, 약 20 ppm 이상, 약 30 ppm 이상, 약 40 ppm 이상 또는 약 50 ppm 이상의 코발트 부식 억제제를 포함할 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 연마용 조성물은 약 1000 ppm 이하의 코발트 부식 억제제, 예를 들어, 약 900 ppm 이하, 약 800 ppm 이하, 약 700 ppm 이하, 약 600 ppm 이하, 약 500 ppm 이하, 약 400 ppm 이하, 약 300 ppm 이하 또는 약 200 ppm 이하의 코발트 부식 억제제를 포함할 수 있다. 따라서, 연마용 조성물은 코발트 부식 억제제를 전술한 종점들 중 임의의 2개로 한정되는 양으로 포함할 수 있다. 예를 들어, 연마용 조성물은 약 1 ppm 내지 약 1000 ppm의 코발트 부식 억제제, 예를 들어, 약 10 ppm 내지 약 1000 ppm, 약 10 ppm 내지 약 900 ppm, 약 10 ppm 내지 약 800 ppm, 약 10 ppm 내지 약 700 ppm, 약 10 ppm 내지 약 600 ppm, 약 10 ppm 내지 약 500 ppm, 약 10 ppm 내지 약 400 ppm, 약 20 ppm 내지 약 300 ppm, 약 30 ppm 내지 약 200 ppm, 약 30 ppm 내지 약 150 ppm, 약 30 ppm 내지 약 100 ppm, 또는 약 50 ppm 내지 약 100 ppm의 코발트 부식 억제제를 포함할 수 있다.

[0023] 연마용 조성물의 pH에 따라, 상기 사르코신 유도체는 염(예를 들어, 금속염, 암모늄염 등), 산, 또는 산과 이의 염의 혼합물 형태로 존재할 수 있음을 알 수 있을 것이다. 사르코신 유도체의 산 또는 염 형태 또는 이들의 혼합물은 연마용 조성물의 제조에 사용하기에 적합하다.

[0024] 연마용 조성물은 임의의 적합한 pH를 가질 수 있다. 전형적으로, 연마용 조성물은 약 4 이상, 예를 들어, 약 4.5 이상, 약 5 이상, 약 5.5 이상, 약 6 이상, 약 6.5 이상 또는 약 7 이상의 pH를 가질 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 연마용 조성물은 약 10 이하, 예를 들어, 약 9.5 이하, 약 9 이하, 약 8.5 이하, 약 8 이하 또는 약 7.5 이하의 pH를 가질 수 있다. 따라서, 연마용 조성물은 연마용 조성물에 대해 기재된 상기 종점들 중 임의의 2개에 의해 한정되는 pH를 가질 수 있다. 예를 들어, 연마용 조성물은 약 4 내지 약 10, 예를 들어, 약 4.5 내지 약 10, 약 5 내지 약 10, 약 5.5 내지 약 10, 약 6 내지 약 10, 약 6.5 내지 약 10, 약 7 내지 약 10, 약 7 내지 약 9.5, 약 7 내지 약 9, 약 7 내지 약 8.5, 약 7 내지 약 8, 약 5 내지 약 9, 또는 약 6.5 내지 약 7.5의 pH를 가질 수 있다.

[0025] 연마용 조성물의 pH는 임의의 적합한 산 또는 염기를 사용하여 조절될 수 있다. 적합한 산의 비-제한적인 예는 질산, 황산, 인산 및 유기산 예컨대 아세트산을 포함한다. 적합한 염기의 비-제한적인 예는 수산화 나트륨, 수산화 칼륨 및 수산화 암모늄, 및 유기 염기 예컨대 에탄올아민, 다이에탄올아민 및 트라이에탄올아민을 포함한다.

[0026] 화학-기계적 연마용 조성물은 임의적으로 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함한다. 예시적인 첨가제는 킨디서너, 산(예컨대, 설폰산), 착화제(예컨대, 음이온성 중합체성 착화제), 킬레이트화제, 살생물제, 스케일 억제제, 분산제 등을 포함한다.

[0027] 살생물제는, 존재하는 경우, 임의의 적합한 살생물제일 수 있고 임의의 적합한 양으로 연마용 조성물에 존재할 수 있다. 적합한 살생물제는 이소티아졸리논 살생물제이다. 연마용 조성물 내의 살생물제의 양은 전형적으로 약 1 내지 약 50 ppm, 바람직하게는 약 10 내지 약 40 ppm, 보다 바람직하게는 약 20 내지 약 30 ppm이다.

[0028] 연마용 조성물은 임의의 적합한 기술에 의해 제조될 수 있으며, 그 많은 기술은 당업자에게 공지되어 있다. 연마용 조성물은 배치(batch) 또는 연속 공정으로 제조될 수 있다. 일반적으로, 연마용 조성물은 이의 성분들을

임의의 순서로 조합함으로써 제조될 수 있다. 본원에서 사용된 "성분"이라는 용어는 개별적인 성분들(예컨대, 연마제, 코발트 촉진제, 임의적인 코발트 부식 방지제, 산화제, 임의적인 pH 조절제 등)뿐만 아니라 임의의 성분들(예컨대, 연마제, 코발트 촉진제, 임의적인 코발트 부식 방지제, 산화제, 임의적인 pH 조절제 등)의 조합물을 포함한다.

[0029] 예를 들어, 연마제는 물에 분산될 수 있다. 이어서, 코발트 촉진제 및 임의적인 코발트 부식 억제제는, 성분들을 연마용 조성물에 혼합시킬 수 있는 임의의 방법에 의해 첨가되고 혼합될 수 있다. 산화제는 연마용 조성물의 제조 중 임의의 시간에 첨가될 수 있다. 연마용 조성물은 사용 전에, 산화제와 같은 하나 이상의 성분을 사용 직전에(예를 들어, 사용 전 약 1분 이내, 사용 전 약 1시간 이내, 사용 전 약 7일 이내, 또는 사용 전 약 14일 이내) 연마용 조성물에 첨가하여, 제조될 수 있다. 연마용 조성물은 또한 연마 작업 동안 기관의 표면에서 성분들을 혼합함으로써 제조될 수 있다.

[0030] 연마용 조성물은 연마제, 코발트 촉진제, 임의적인 코발트 부식 억제제, 산화제, 임의적인 pH 조절제 및 물을 포함하는 단일 패키지 시스템으로서 공급될 수 있다. 대안적으로, 연마제는 제 1 용기에서 물 중의 분산액으로서 공급될 수 있고, 코발트 촉진제, 임의적인 코발트 부식 억제제, 산화제 및 임의적인 pH 조절제는 제 2 용기에서 건조 형태 또는 물 중의 용액 또는 분산액으로서 공급될 수 있다. 제 1 또는 제 2 용기 내의 성분들은 건조한 형태일 수 있는 반면, 다른 용기 내의 성분들은 수성 분산액의 형태일 수 있다. 또한, 제 1 및 제 2 용기 내의 성분들은 상이한 pH 값을 가지거나 또는 대안적으로 실질적으로 유사하거나 또는 심지어 동일한 pH 값을 갖는 것이 적합하다. 연마용 조성물의 성분들의 다른 2개의 용기 또는 3개 이상의 용기의 조합은 당업자의 지식 범위 내에 있다.

[0031] 본 발명의 연마용 조성물은 또한 사용하기 전에 적절한 양의 물로 희석되도록 의도된 농축물로서 제공될 수 있다. 이러한 실시양태에서, 연마용 조성물 농축물은 연마제, 코발트 촉진제, 임의적인 코발트 부식 억제제 및 임의적인 pH 조절제를, 산화제와 함께 또는 산화제 없이, 적절한 양의 물로 농축물을 희석할 때, 연마용 조성물의 각각의 성분들이 각각의 성분에 대해 상기 언급된 적절한 범위 내의 양으로 연마용 조성물에 존재하도록 하는 양으로 포함할 수 있다. 예를 들어, 연마제, 코발트 촉진제, 임의적인 코발트 부식 억제제 및 임의적인 pH 조절제는 각각 각 성분에 대해 상기 언급된 농도보다 약 2 배(예컨대, 약 3 배, 약 4 배 또는 약 5 배) 많은 농도로 존재할 수 있어서, 농축물을 동일한 부피의 물(예컨대, 각각 2 배 부피, 3 배 부피 또는 4 배 부피의 물)로 희석하는 경우, 각 성분이 각각의 성분에 대해 상기 개시된 범위 내의 양으로 연마용 조성물에 존재할 것이다. 또한, 당업자에게 이해되는 바와 같이, 농축물은 다른 성분들이 농축물에 적어도 부분적으로 또는 완전히 용해되도록 하기 위해 최종 연마용 조성물에 존재하는 물의 적절한 분획을 함유할 수 있다.

[0032] 본 발명은 또한 (i) 기관을 제공하는 단계, (ii) 연마용 패드를 제공하는 단계, (iii) (a) 연마제, (b) 코발트 촉진제 및 (c) 금속을 산화시키는 산화제를 포함하며 약 4 내지 약 10의 pH를 갖는 화학-기계적 연마용 조성물을 제공하는 단계; (iv) 상기 기관을 상기 연마용 패드 및 이들 사이의 화학-기계적 연마용 조성물과 접촉시키는 단계; 및 (v) 상기 기관에 대해 상기 연마용 패드 및 상기 화학-기계적 연마용 조성물을 이동시켜 상기 기관의 적어도 일부를 마모시켜 상기 기관을 연마하는 단계를 포함하는, 기관을 화학-기계적으로 연마하는 방법을 제공한다.

[0033] 본 발명의 방법을 사용하여 연마될 기관은 임의의 적합한 기관일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 연마될 기관은 코발트를 함유한다. 바람직한 기관은 코발트의 적어도 일부가 마모(즉, 제거)되어 기관을 연마하도록 코발트를 포함하거나, 본질적으로 구성되거나, 코발트로 이루어진 적어도 하나의 층, 특히 연마용 노출 층을 포함한다. 코발트는 화학 기상 증착(CVD), 물리적 기상 증착(PVD) 또는 전기화학적 도금(ECP)을 포함하는 다양한 방식으로 기관 상에 증착될 수 있다. Co의 결정 구조 배열은 육방 밀집 구조(hexagonal closest packed, HCP), 면심 입방 구조(face-centered cubic, FCC) 또는 비정형으로 다양할 수 있다. 미세구조의 주기성 및 그 라인 경계 크기는 나노미터에서 밀리미터 차원 이상의 범위일 수 있다. 특히 적합한 기관은 반도체 산업에서 사용되는 웨이퍼를 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 웨이퍼는 전형적으로 예를 들어 금속, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 복합체, 금속 합금, 저 유전체성 물질, 또는 이들의 조합물을 포함하거나 이들로 이루어진다. 본 발명의 방법은 또한 가스 터빈 및 제트 항공기 엔진용 터빈 블레이드, 정형외과 임플란트, 엉덩이 및 무릎 대체물과 같은 보철 부품, 치과용 보철물, 고속 강철 드릴 비트 및 영구 자석에 유용한 코발트 및 코발트 합금을 포함하는 기관을 연마하는 데 유용하다.

[0034] 본 발명의 연마 방법은 화학-기계적 연마(CMP) 장치와 함께 사용하기에 특히 적합하다. 전형적으로, 상기 장치는, 사용시 움직이고 궤도, 직선 또는 원 운동으로 인한 속도를 갖는 플레튼(platen), 상기 플레튼과 접촉하고,

움직일 때, 상기 플레튼과 함께 이동하는 연마용 패드, 및 상기 연마용 패드의 표면과 접촉하여 상기 표면에 대해 이동함으로써 연마될 기관을 유지하는 캐리어를 포함한다. 기관의 연마는 기관이 본 발명의 연마용 패드 및 연마용 조성물과 접촉하여 배치된 다음 연마용 패드가 기관에 대해 상대적으로 이동함으로써 발생하여, 기관의 적어도 일부를 마모시켜 기관을 연마한다.

[0035] 기관은 임의의 적합한 연마용 패드(예컨대, 연마용 표면)와 화학-기계적 연마용 조성물로 평탄화되거나 연마될 수 있다. 적절한 연마용 패드는, 예를 들어, 직포 및 부직포 연마용 패드를 포함한다. 또한, 적합한 연마용 패드는 다양한 밀도, 경도, 두께, 압축성, 압축시 리바운드(rebound) 능력 및 압축 모듈러스를 갖는 임의의 적합한 중합체를 포함할 수 있다. 적합한 중합체는, 예를 들어, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 나일론, 플루오로카본, 폴리카보네이트, 폴리에스터, 폴리아크릴레이트, 폴리에터, 폴리에틸렌, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리스티렌, 폴리프로필렌, 폴리이소시아누레이트, 이들의 공동 생성물 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0036] 바람직하게는, CMP 장치는 현장(in situ) 연마용 종점 검출 시스템(polishing endpoint detection system)을 추가로 포함하며, 이 시스템의 대부분은 당 업계에 공지되어 있다. 공작물의 표면으로부터 반사된 광 또는 다른 복사선을 분석함으로써 연마 공정을 검사하고 모니터링하기 위한 기술은 당업계에 공지되어 있다. 이러한 방법은, 예를 들어, 미국 특허 제 5,196,353 호, 미국 특허 제 5,433,651 호, 미국 특허 제 5,609,511 호, 미국 특허 제 5,643,046 호, 미국 특허 제 5,658,183 호, 미국 특허 제 5,730,642 호, 미국 특허 제 5,838,447 호, 미국 특허 제 5,872,633 호, 미국 특허 제 5,893,796 호, 미국 특허 제 5,949,927 호, 및 미국 특허 제 5,964,643 호에 기재되어 있다. 바람직하게는, 연마되는 공작물에 대한 연마 공정의 진행의 검사 또는 모니터링은 연마 종점의 결정, 즉 특정 공작물에 대한 연마 공정 종료 시점의 결정을 가능하게 한다.

[0037] 화학-기계적 연마 공정은 기관의 제거 속도, 디싱 및 침식의 관점 등 여러 가지 방식으로 특징지어질 수 있다.

[0038] 기관의 제거 속도는 임의의 적합한 기술을 사용하여 결정될 수 있다. 기관의 제거 속도를 결정하기에 적절한 기술의 예는, 연마 시간 단위 당 제거된 기관의 두께 면에서 제거 속도와 상관될 수 있는 연마 시간 단위 당 제거된 기관의 양을 결정하기 위해 본 발명의 연마 방법을 사용하기 전후에 기관을 칭량하는 단계; 및 연마 시간 단위 당 기관의 제거 속도를 직접 측정하기 위해 본 발명의 연마 방법을 사용하기 전후에 기관의 두께를 결정하는 단계를 포함한다.

[0039] 본 발명은 하기 실시양태들에 의해 예시된다:

[0040] (1) 실시양태 (1)에서는,

[0041] (a) 연마제;

[0042] (b) 코발트 촉진제; 및

[0043] (c) 니트로 화합물, 니트로소 화합물, N-옥사이드 화합물, 니트라이트 화합물, 니트레이트 화합물, 하이드록실아민 화합물, 옥심 화합물 및 이들의 조합물로부터 선택되는, 금속을 산화시키는 산화제

[0044] 를 포함하며 약 4 내지 약 10의 pH를 갖는 화학-기계적 연마용 조성물이 제공된다.

[0045] (2) 실시양태 (2)에서는, 실시양태 (1)에 있어서, 상기 코발트 촉진제가 N-다이(카복실알킬)아민, N-다이(하이드록시알킬)아민, N,N-다이(하이드록시알킬)-N-카복실알킬아민, 다이카복시헥테로사이클, 헥테로사이클릴알킬- α -아미노산, N-아미노알킬아미노산, 비치환된 헥테로사이클, 알킬-치환된 헥테로사이클, 카복실산, 다이카복실산, 트라이카복실산, 알킬아민, N-아미노알킬- α -아미노산 및 이들의 조합물로부터 선택되는, 연마용 조성물이 제공된다.

[0046] (3) 실시양태 (3)에서는, 실시양태 (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 연마용 조성물이 코발트 부식 억제제를 추가로 포함하는, 연마용 조성물이 제공된다.

[0047] (4) 실시양태 (4)에서는, 실시양태 (1) 내지 (2) 중 어느 하나에 있어서, 상기 연마제가 실리카인, 연마용 조성물이 제공된다.

[0048] (5) 실시양태 (5)에서는, 실시양태 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 있어서, 상기 연마용 조성물이 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%의 연마제를 포함하는, 연마용 조성물이 제공된다.

[0049] (6) 실시양태 (6)에서는, 실시양태 (5)에 있어서, 상기 연마용 조성물이 약 0.1 중량% 내지 약 3 중량%의 연마제를 포함하는, 연마용 조성물이 제공된다.

- [0050] (7) 실시양태 (7)에서는, 실시양태 (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 있어서, 상기 코발트 촉진제가 이미노다이하세트산, N-(2-아세트아미도)이미노다이하세트산, N-메틸이미다졸, 피콜린산, 다이피콜린산, 4-(2-하이드록시에틸)-1-피페라진에탄설폰산, 글리신, 바이신, 트라이에틸아민, 에티드론산, N-메틸모폴린, 말론산, 2-피리딘설포네이트, 시트르산 및 이들의 조합물로부터 선택되는, 연마용 조성물이 제공된다.
- [0051] (8) 실시양태 (8)에서는, 실시양태 (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 있어서, 상기 코발트 촉진제가 약 5 mM 내지 약 100 mM의 농도로 상기 연마용 조성물에 존재하는, 연마용 조성물이 제공된다.
- [0052] (9) 실시양태 (9)에서는, 실시양태 (8)에 있어서, 상기 코발트 촉진제가 약 10 mM 내지 약 50 mM의 농도로 상기 연마용 조성물에 존재하는, 연마용 조성물이 제공된다.
- [0053] (10) 실시양태 (1)에서는, 실시양태 (1) 내지 (9) 중 어느 하나에 있어서, 상기 산화제가 아릴 니트로 화합물, 아릴 니트로소 화합물, 아릴 N-옥사이드 화합물, 아릴 하이드록실아민 화합물, 아릴 옥심 화합물 및 이들의 조합물로부터 선택되는, 연마용 조성물이 제공된다.
- [0054] (11) 실시양태 (11)에서는, 실시양태 (1) 내지 (9) 중 어느 하나에 있어서, 상기 산화제가 헤테로아릴 니트로 화합물, 헤테로아릴 니트로소 화합물, 헤테로아릴 N-옥사이드 화합물, 헤테로아릴 하이드록실아민 화합물, 헤테로아릴 옥심 화합물 및 이들의 조합물로부터 선택되는, 연마용 조성물이 제공된다.
- [0055] (12) 실시양태 (12)에서는, 실시양태 (1) 내지 (9) 중 어느 하나에 있어서, 상기 산화제가 니트라이트 염, 니트레이트 염 및 이들의 조합물로부터 선택되는, 연마용 조성물이 제공된다.
- [0056] (13) 실시양태 (13)에서는, 실시양태 (1) 내지 (12) 중 어느 하나에 있어서, 상기 산화제가 약 1 mM 내지 약 100 mM의 농도로 상기 연마용 조성물에 존재하는, 연마용 조성물이 제공된다.
- [0057] (14) 실시양태 (14)에서는, 실시양태 (13)에 있어서, 상기 산화제가 약 10 mM 내지 약 50 mM의 농도로 상기 연마용 조성물에 존재하는, 연마용 조성물이 제공된다.
- [0058] (15) 실시양태 (15)에서는, 실시양태 (3) 내지 (14) 중 어느 하나에 있어서, 상기 코발트 부식 억제제가 약 10 ppm 내지 약 1000 ppm의 농도로 상기 연마용 조성물에 존재하는, 연마용 조성물이 제공된다.
- [0059] (16) 실시양태 (16)에서는, 실시양태 (1) 내지 (15) 중 어느 하나에 있어서, 상기 연마용 조성물이 약 5 내지 약 9의 pH를 갖는, 연마용 조성물이 제공된다.
- [0060] (17) 실시양태 (17)에서는, 실시양태 (16)에 있어서, 상기 연마용 조성물이 약 6.5 내지 약 7.5의 pH를 갖는, 연마용 조성물이 제공된다.
- [0061] (18) 실시양태 (18)에서는,
- [0062] (i) 기관을 제공하는 단계,
- [0063] (ii) 연마용 패드를 제공하는 단계,
- [0064] (iii) (a) 연마제;
- [0065] (b) 코발트 촉진제;
- [0066] (c) 니트로 화합물, 니트로소 화합물, N-옥사이드 화합물, 니트라이트 화합물, 니트레이트 화합물, 하이드록실아민 화합물, 옥심 화합물 및 이들의 조합물로부터 선택되는, 금속을 산화시키는 산화제
- [0067] 를 포함하며 약 4 내지 약 10의 pH를 갖는 화학-기계적 연마용 조성물을 제공하는 단계,
- [0068] (iv) 상기 기관을 상기 연마용 패드 및 이들 사이의 상기 화학-기계적 연마용 조성물과 접촉시키는 단계, 및
- [0069] (v) 상기 기관에 대해 상기 연마용 패드 및 상기 화학-기계적 연마용 조성물을 이동시켜, 상기 기관의 적어도 일부를 마모시켜 상기 기관을 연마하는 단계
- [0070] 를 포함하는, 기관의 화학-기계적 연마 방법이 제공된다.
- [0071] (19) 실시양태 (19)에서는, 실시양태 (18)에 있어서, 상기 기관이 코발트를 포함하고, 상기 코발트의 적어도 일부가 마모되어 기관을 연마하는, 방법이 제공된다.
- [0072] (20) 실시양태 (20)에서는, 실시양태 (18) 또는 (19)에 있어서, 상기 기관이 반도체 장치를 포함하는, 방법이

제공된다.

[0073] 실시예

[0074] 하기 실시예는 본 발명을 추가로 예시하지만, 물론 여하한 방식으로든 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0075] 실시예 1

[0076] 이 실시예는 코발트 정적 에칭 속도(static etch rate, "SER")에 대한 코발트 촉진제와 산화제의 조합의 영향을 나타낸다.

[0077] 코발트 SER은 코발트 쿠폰(1 cm x 1 cm)을 35℃에서 5분 동안 상이한 조성물(조성물 1A 내지 1W)과 접촉시킴으로써 측정하였다. 조성물 1B 내지 1W는, 하기 표 1에서 달리 언급하지 않는 한, pH 7에서 30 mM 이미노디아아세트산("IDA") 및 30 mM 산화제를 함유하였다. 비교를 위해, 조성물 1A는 산화제 없이 30 mM의 IDA만을 함유하였다. 코발트 SER은 또한 코발트 쿠폰(1 cm x 1 cm)을 IDA 없이 조성물 1B 내지 1W와 접촉시켜 코발트 SER에 대한 코발트 촉진제의 영향을 입증함으로써 결정되었다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0078] 표 1: 산화제 및 IDA의 함수로서의 코발트 SER

조성물	산화제	이미노다이아세트산 함유시 Co SER($\text{\AA}/\text{min}$)	이미노다이아세트산 비함유시 Co SER($\text{\AA}/\text{min}$)
1A	없음	-	30
1B	나트륨 2,4-다이니트로벤젠설포네이트	1	311
1C	칼륨 니트라이트	1	265
1D	4-니트로피리딘 N-옥사이드	2	247
1E	4-니트로피리딘	0	245
1F	나트륨 3-니트로벤젠설포네이트	6	174
1G	2-니트로페놀	55	99
1H	나트륨 3-니트로벤조에이트	1	93
1I	피리딘 N-옥사이드	2	78
1J	니트로벤젠	1	68
1K	트라이메틸 아민 N-옥사이드 다이하이드레이트	4	59
1L	이소니코틴산 N-옥사이드	8	57
1M	다이에틸 니트로말로네이트	1	52
1N	니코틴산 N-옥사이드	2	51
1O	2-메틸-4(5)-니트로이미다졸 (15 mM)	17	45
1P	4-메틸모폴린 N-옥사이드	4	45
1Q	4-시아노피리딘 N-옥사이드	2	42
1R	피콜린산 N-옥사이드	4	42
1S	4-니트로프탈산	1	22
1T	트리스(하이드록시메틸)니트로메탄	1	21
1U	2-하이드록시피리딘 N-옥사이드	9	9

[0079]

1V	5-니트로살리실산	5	5
1W	4-니트로카테콜	2	2

[0080]

[0081]

표 1에 기재된 결과로부터 명백한 바와 같이, 대부분의 조성물은 시험된 산화제가 이미노다이아세트산과 결합될 때 개선된 SER을 나타냈다. 조성물 1B-1N 및 1P-1R은 상승작용의 코발트 SER을 나타내어, 조성물 1B-1N 및 1P-1R에 대한 SER이 IDA가 없는 조성물에 대한 SER 및 IDA만을 포함하는 조성물 1A에 대한 SER의 합을 초과한다는 것을 의미한다. 예를 들어, IDA를 갖는 조성물 1B의 SER은 311 $\text{\AA}/\text{min}$ 이며, 이는 IDA가 없는 조성물 1B의 SER (즉, 1 $\text{\AA}/\text{min}$) 및 조성물 1A의 SER(즉, 30 $\text{\AA}/\text{min}$)의 합보다 현저히 크다. 즉, 311 $\text{\AA}/\text{min} > 31 \text{\AA}/\text{min}$ 이다.-

[0082]

실시예 2

[0083] 이 실시예는 넓은 pH 범위에 걸쳐 코발트 촉진제 및 산화제를 포함하는 조성물에 의해 나타나는 코발트 SER을 입증한다.

[0084] 코발트 SER은 코발트 쿠폰(1 cm x 1 cm)을 상이한 조성물(조성물 2A 내지 2K)과 35℃에서 5 분간 접촉시켜 측정하였다. 조성물 2A 내지 2K는 30 mM 코발트 촉진제 및 30 mM 4-니트로피리딘 N-옥사이드("4-NPNO") 또는 30 mM 나트륨 3-니트로벤젠설포네이트("NBS")를 함유하였다. SER은 5, 7 및 9의 다양한 조성 pH 값에서 결정되었다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0085] 코발트 쿠폰(1 cm x 1 cm)을 또한 30 mM 촉진제만을 또는 30 mM 산화제만을 함유하는 대조군 조성물과 접촉시켰다. 단지 30 mM 촉진제만을 함유하는 조성물의 경우, 코발트 SER은 30 Å/분 미만이었다. 단지 30 mM 산화제만을 함유하는 조성물의 경우, 코발트 SER은 10 Å/분 미만이었다.

[0086] 표 2: 코발트 촉진제의 함수로서의 코발트 SER

조성물	촉진제	pH 5		pH 7		pH 9	
		4-NPNO (Å/min)	NBS (Å/min)	4-NPNO (Å/min)	NBS (Å/min)	4-NPNO (Å/min)	NBS (Å/min)
2A	IDA	291	143	247	174	211	214
2B	피콜린산	241	36	82	104	90	115
2C	ADA	338	163	117	161	49	107
2D	글리신	233	192	252	153	214	212
2E	바이신	391	113	254	89	115	4
2F	N-메틸이미다졸	335	32	168	30	2	14
2G	말론산	279	27	10	30	2	11
2H	TEA	138	250	146	226	0	108
2I	에티드론산	326	156	180	115	64	3
2J	시트르산	247	43	18	12	20	6
2K	N-메틸모폴린	267	130	172	100	10	1

[0087]

[0088] 표 2에 기재된 결과로부터 명백한 바와 같이, 대부분의 조성물은 코발트 촉진제 또는 산화제만을 포함하는 대조군 조성물에 비해 상당히 개선된 SER을 나타냈다. 실제로, 각각의 조성물 2A 내지 2K는 산화제 및 시험 pH 값들 중 하나 이상에 대해 상승작용의 코발트 SER을 나타냈다. 상승작용의 코발트 SER은 산화제만을 포함하는 대조군 조성물에 대한 SER(즉, 10 Å/min 미만) 및 촉진제만을 포함하는 대조군 조성물에 대한 SER(즉, 30 Å/min 미만)의 합보다 큰 50 Å/min 초과 SER로서 정의된다. 조성물 2A 및 2D는 산화제 및 시험된 각각의 pH 값에 대해 상승작용의 코발트 SER을 나타냈다.

[0089] 실시예 3

[0090] 이 실시예는 실시예 1에 나타난 코발트 연마 속도와 SER 값 사이의 관계를 입증한다.

[0091] 연마는 코발트 물리 기상 증착("PVD") 웨이퍼를 사용하여 50 ml/min의 슬러리 유속으로 넥스플래너(Nexplanar) E6088 패드에서 6.9 kPa의 하향력으로 로지텍(Logitech) 벤치탑 연마기에서 수행되었다. 정적 에칭 속도 실험 절차는 실시예 1에서 기술된 바와 같다. 연마용 조성물 3A 내지 3J는 pH 7에서 하기 표 3에 열거된 산화제 또는 염 30 mmol, IDA 30 mmol, 살생물제 및 콜로이드성 실리카 연마제 0.5 중량%를 함유하였다. 산화제가 없는 연마용 조성물 3G는 아세트산 칼륨 30 mmol을 함유하고 대조군으로서 포함되었다. 비교를 위해, 연마용 조성물 3K는 산화제 없이 30 mmol의 IDA, 살생물제 및 0.5%의 콜로이드성 실리카 연마제를 함유하였다.

[0092] 표 3: 산화제의 함수로서의 코발트 제거 속도

연마용 조성물	산화제	Co SER (Å/min)	Co 제거 속도 (Å/min)
3A	4-니트로피리딘 N-옥사이드	383	3906
3B	칼륨 니트라이트	265	1639
3C	나트륨 3-니트로벤젠설포네이트	210	1550
3D	다이에틸 니트로말로네이트	52	1477
3E	나트륨 3-니트로벤조에이트	93	1316
3F	2-니트로페놀	99	914
3G	없음	30	742
3H	4-하이드록시-3-니트로벤조산	98	661
3I	5-니트로이소프탈산	85	416
3J	4-니트로카테콜	2	348
3K	없음	-	1200

[0093]

[0094]

표 3에 기재된 결과로부터 명백한 바와 같이, 코발트 물질 제거 속도는 일반적으로 코발트 정적 에칭 속도 ("SER")의 증가에 따라 증가한다. 따라서, 보다 높은 SER을 제공하는 조성물은 바람직하게는 더 높은 코발트 제거 속도를 제공한다. 예를 들어, 연마용 조성물 3A는 비교적 높은 정적 에칭 속도 및 비교적 높은 코발트 제거 속도를 나타내지만, 연마용 조성물 3J는 비교적 낮은 정적 에칭 속도 및 비교적 낮은 코발트 제거 속도를 나타낸다.

[0095]

또한 표 3에 기재된 결과로부터 명백한 바와 같이, 연마용 조성물 3A 내지 3E에 대한 코발트 제거 속도는, 산화제를 함유하지 않은 비교용 연마용 조성물 3K(즉, 1200 Å/분)의 코발트 제거 속도를 초과하였다.

[0096]

실시예 4

[0097]

이 실시예는 N-옥사이드 또는 4-니트로피리딘 산화제를 함유하는 조성물에 의해 나타나는 코발트 SER을 입증한다.

[0098]

코발트 SER은 코발트 쿠폰(1 cm x 1 cm)을 35℃에서 7의 조성물 pH 값에서 상이한 조성물(조성물 4A 내지 4O)과 접촉시킴으로써 측정하였다. 달리 명시하지 않는 한, 조성물 4A 내지 4O는 하기 표 4에 열거된 30 mM의 산화제를 함유하고, 조성물에 포함된 30 mM의 IDA를 사용하거나 사용하지 않고 시험하였다. 산화제를 함유하지 않은 조성물 4A에 대한 코발트 SER 데이터는 대조군으로서 제공된다. 산화제로서 H₂O₂를 함유한 조성물 4B에 대한 코발트 SER 데이터가 비교예로서 제공된다. 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[0099] 표 4: 산화제의 함유로서의 코발트 SER

조성물	산화제	IDA 함유시 평균 Co SER ($\text{\AA}/\text{min}$)	IDA 미함유시 평균 Co SER ($\text{\AA}/\text{min}$)
4A	없음	40	—
4B	0.6% H_2O_2	62	—
4C	2-하이드록시피리딘 N-옥사이드	9	9
4D	4-니트로피리딘 N-옥사이드	237	4
4E	4-니트로피리딘 N-옥사이드 (3 mM)	145	—
4F	피콜린산 N-옥사이드	42	4
4G	이소니코틴산 N-옥사이드	57	8
4H	니코틴산 N-옥사이드	51	2
4I	4-시아노피리딘 N-옥사이드	42	2
4J	4-메틸모폴린 N-옥사이드	45	4
4K	피리딘 N-옥사이드	78	2
4L	트라이메틸 아민 N-옥사이드 다이 하이드레이트	59	4
4M	4-니트로피리딘	179	4
4N	4-클로로피리딘 N-옥사이드	60	1
4O	4-메톡시피리딘 N-옥사이드	117	22

[0100]

[0101]

표 4에 기재된 결과로부터 명백한 바와 같이, 본 발명의 IDA와 산화제의 조합은 코발트 SER의 현저한 향상을 제공한다. 예를 들어, 조성물 4D, 4E, 4M 및 4O에 의해 제공되는 코발트 SER을 산화제를 함유하지 않은 조성물 4A에 의해 제공된 코발트 SER과 비교하였다. 특히, 조성물 4D, 4E, 4M 및 4O는 조성물 4A에 의해 제공된 코발트 SER과 비교하여 코발트 SER을 77 $\text{\AA}/\text{min}$ 이상 향상시킨다.

[0102]

표 4는 산화제로서 H_2O_2 를 함유하는 조성물 4B에 의해 제공된 에칭 속도와 유사하거나 그보다 양호한 속도로 코발트를 에칭하기 위한, 본 발명의 산화제를 포함하는 조성물 4C 내지 4O의 능력을 입증한다. H_2O_2 는 화학-기계적 연마용 조성물에 사용되는 전형적인 산화제이다. 연마용 조성물 4D, 4E, 4M 및 4O는 특히 코발트 SER에서 0.6% H_2O_2 보다 현저히 우수한 성능을 보였으며, 조성물 4B에 의해 제공된 코발트 SER과 비교하여 코발트 SER을 55 $\text{\AA}/\text{min}$ 이상으로 향상시켰다.

[0103]

또한, 조성물 4E에 의해 제공되는 코발트 SER에 의해 입증된 바와 같이, 가장 활성적 산화제인 4-니트로피리딘 N-옥사이드는 3 mM만큼 낮은 농도에서 높은 정도의 활성을 유지한다.

[0104]

실시예 5

[0105]

이 실시예는 코발트 억제제 및 살생물제를 포함하는 코발트 연마용 조성물에 대한 코발트 제거 속도를 입증한다.

[0106]

4 cm x 4 cm 코발트 필름 쿠폰을 사용하여 로지텍 벤치톱 연마기에서 연마를 수행했다. 연마용 조성물 6A 내지 6L은 하기 표 5에 나타낸 바와 같이 0.5% 실리카 연마제, 30 mM 촉진제, 산화제(비-퍼옥사이드 계 분자의 경우 30mM), 살생물제 31 ppm 및 임의적으로 코발트 억제제를 함유하였다. 각각의 연마용 조성물의 pH는 7이었다. 코발트 제거 속도는 비교 연마용 조성물 3K(상기 실시예 3 및 표 3에 기재됨)에 의해 제공된 코발트 제거 속도

에 대한 백분율로서 하기 표 5에 보고된다. 즉, 결과는 1200 Å/min의 코발트 제거 속도에 대한 백분율로서 보고된다(예를 들어, 관찰된 제거 속도(Å/min)/1200)*100).

[0107]

표 5: 촉진제 및 산화제의 함수로서의 코발트 제거 속도

연마용 조성물	촉진제	산화제	50 ppm 억제제	상대적 Co RR
5A	IDA	0.6% H ₂ O ₂	함유	302
5B	IDA	4-니트로피리딘 N-옥사이드	함유	287
5C	IDA	4-메톡시피리딘 N-옥사이드	함유	154
5D	IDA	4-메톡시피리딘 N-옥사이드	비함유	171
5E	IDA	4-클로로피리딘 N-옥사이드	함유	98
5F	IDA	4-니트로피리딘	함유	220
5G	IDA	피리딘 N-옥사이드	함유	69
5H	IDA	이소니코틴산 N-옥사이드	함유	62
5I	IDA	니코틴산 N-옥사이드	함유	56
5J	N-메틸이미다졸	4-니트로피리딘 N-옥사이드	비함유	411
5K	N-메틸이미다졸	4-니트로피리딘 N-옥사이드	함유	40
5L	피콜린산	4-니트로피리딘 N-옥사이드	함유	260

[0108]

[0109]

이 실시예에 의해 입증된 바와 같이, 본 발명에 따른 산화제 및 코발트 억제제를 포함하는 연마용 조성물은 바람직하게는 유익한 코발트 연마 속도를 제공한다. 보다 구체적으로, 이 실시예는 H₂O₂에 대한 대안으로서 4-니트로피리딘, 4-니트로피리딘 N-옥사이드, 또는 4-메톡시피리딘 N-옥사이드를 포함하는 연마용 조성물의 연마 효율을 입증한다. 예를 들어, 연마용 조성물(6B-6D, 6F, 6J 및 6L)이 제공하는 연마 속도를 산화제를 함유하지 않은 비교 연마용 조성물 3K에 의해 제공된 제거 속도와 비교하였다.

[0110]

또한, 연마용 조성물 6J 및 6L은 본 발명의 산화제를 사용하는 연마용 조성물에 유익한 촉진제로서 N-메틸이미다졸 및 피콜린산을 예시한다.

[0111]

본원에 인용된 간행물, 특허 출원 및 특허를 포함하는 모든 문헌은 각각의 문헌이 개별적으로 그리고 구체적으로 참고로 인용되어 표시되며 본원에 그 전체가 기재되어 있는 것과 동일한 정도로 본원에 참고로 인용된다.

[0112]

본 발명을 기술하는 맥락에서(특히, 하기 청구범위의 맥락에서) "하나", "하나 이상" 및 "적어도 하나"라는 용어 및 유사한 지시어를 사용하는 것은 달리 명시하거나 문맥상 명확히 모순되지 않는 한 단수 및 복수를 모두 포함하는 것으로 해석되어야 한다. "적어도 하나"라는 용어 다음에 하나 이상의 항목들의 리스트(예를 들어, "A와 B 중 적어도 하나")는 본원에서 달리 기재하지 않거나 문맥상 명확히 모순되지 않는 한 나열된 항목들(A 또는 B)로부터 선택되는 하나의 항목 또는 나열된 항목들(A 또는 B) 중 2개 이상의 임의의 조합을 의미하는 것으로 해석되어야 한다. 용어 "포함하는", "갖는" 및 "함유하는"이라는 용어는 다른 언급이 없는 한 개방형 용어(즉, "포함하지만 이에 국한되지 않는"을 의미함)로 해석되어야 한다. 본원에서 값의 범위를 열거한 것은 단

지 본원에서 달리 지시되지 않는 한, 상기 범위 내에 속하는 각각의 개별 값을 개별적으로 언급하는 약식 방법으로 제공하기 위한 것이며, 각각의 개별 값은 본원에서 개별적으로 인용된 것처럼 본원 명세서에 통합된다. 본원에 기술된 모든 방법은 본원에서 달리 지시되지 않는 한 또는 다르게는 문맥상 명백하게 상충되지 않는 한 임의의 적합한 순서로 수행될 수 있다. 본원에 제공되는 임의의 모든 실시예 또는 예시적인 용어(예를 들어, "~와 같은")의 사용은 단지 본 발명을 보다 잘 나타내도록 의도된 것이며, 달리 청구되지 않는 한 본 발명의 범주를 제한하지 않는다. 명세서에서 어떠한 용어도 임의의 청구되지 않은 요소를 본 발명의 실시예 필수적인 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0113] 본 발명의 바람직한 실시양태는 본 발명을 수행하기 위해 본 발명자들에게 공지된 최선의 양태를 포함하여 본원에 기술된다. 상기 바람직한 실시양태의 변형은 전술된 설명을 읽음으로써 당업자에게 명백해질 수 있다. 본 발명자들은 숙련된 기술자가 이러한 변형을 적절하게 사용할 것으로 기대하며, 본 발명자들은 본 발명이 본원에 구체적으로 기재된 것과 다르게 실시되도록 의도한다. 따라서, 본 발명은 적용가능한 법률에 의해 허용되는 바와 같이 본원에 첨부된 청구범위에 열거된 발명의 내용의 모든 변형 및 등가물을 포함한다. 또한, 본원에서 달리 지시되거나 문맥상 명확히 모순되지 않는 한, 모든 가능한 변형에서 전술된 요소들의 임의의 조합이 본 발명에 포함된다.