



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월17일

(11) 등록번호 10-1602001

(24) 등록일자 2016년03월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 21/304 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7006536

(22) 출원일자(국제) 2009년07월30일

심사청구일자 2014년07월08일

(85) 번역문제출일자 2011년03월22일

(65) 공개번호 10-2011-0055686

(43) 공개일자 2011년05월25일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/052188

(87) 국제공개번호 WO 2010/025003

국제공개일자 2010년03월04일

(30) 우선권주장

61/092,521 2008년08월28일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2003534137 A

JP2005514217 A

US20060030156 A1

US20070066186 A1

(73) 특허권자

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

조셉 윌리엄 디

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

첸 줄리 와이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 3 항

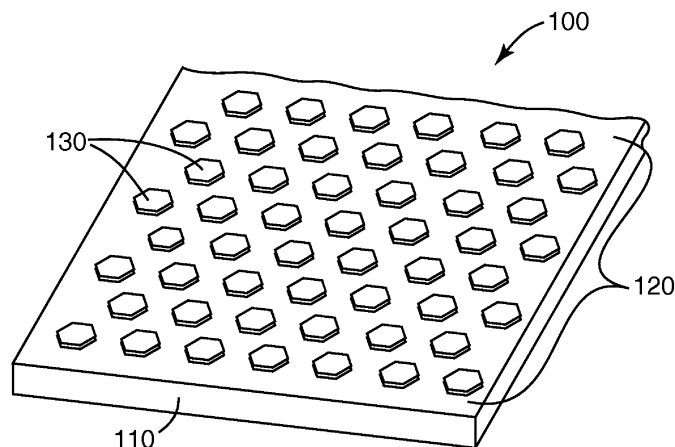
심사관 : 정성용

(54) 발명의 명칭 구조화된 연마 용품, 그 제조 방법, 및 웨이퍼 평탄화에서의 사용

### (57) 요약

구조화된 연마 용품은 적어도 반투명의 필름 배킹 및 배킹 상에 배치된 연마층을 포함한다. 연마층은 복수의 성형된 연마 복합체를 포함한다. 성형된 연마 복합체는 결합제에 분산되어 있는 연마 입자를 함유한다. 연마 입자는 본질적으로 평균 1차 입자 크기가 100 나노미터 미만인 세리아 입자로 이루어져 있다. 결합제는 폴리에테르산과 카르복실 (메트)아크릴레이트 및 폴리(메트)아크릴레이트를 함유하는 성분의 반응 생성물을 함유하며, 연마층의 총 중량을 기준으로, 연마 입자가 적어도 70 중량%의 양으로 존재한다. 구조화된 연마 용품을 제조 및 사용하는 방법도 개시되어 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**바란 지미 알 주니어**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

**개글리아디 존 제이**

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

반투명 또는 투명의 필름 배킹, 및

반투명 또는 투명의 필름 배킹 상에 배치되고 복수의 성형된 연마 복합체를 포함하는 연마층을 포함하고, 성형된 연마 복합체는 결합제에 분산되어 있는 연마 입자를 함유하며, 연마 입자는 평균 입자 크기가 100 나노미터 미만인 세리아 입자를 포함하고, 결합제는 (i) 카르복실 (메트)아크릴레이트 및 폴리(메트)아크릴레이트를 포함하는 성분의 반응 생성물과 (ii) 폴리에테르산을 함유하며, 연마층의 총 중량을 기준으로, 연마 입자가 적어도 70 중량%의 양으로 존재하는 구조화된 연마 용품.

#### 청구항 2

구조화된 연마 용품을 제조하는 방법으로서,

세리아 입자, 폴리에테르산, 카르복실 (메트)아크릴레이트 및 용매를 합하여 분산액을 형성하는 단계 - 세리아 입자는 평균 입자 크기가 100 나노미터 미만임 -,

분산액을 폴리(메트)아크릴레이트를 포함하는 성분과 합하여 결합제 전구체를 형성하는 단계,

반투명 또는 투명의 필름 배킹 상에 결합제 전구체의 층을 형성하는 단계,

결합제 전구체를 복수의 정밀하게 성형된 공동을 가지는 제조 공구와 접촉시키는 단계,

결합제 전구체를 경화시켜 반투명 또는 투명의 필름 배킹 상에 배치된 연마층을 형성하는 단계, 및

연마층을 제조 공구로부터 분리하여 구조화된 연마 용품을 제공하는 단계 - 연마층의 총 중량을 기준으로, 세리아 입자는 적어도 70 중량%의 양으로 존재함 - 를 포함하는 방법.

#### 청구항 3

웨이퍼의 산화물 표면을 컨디셔닝하는 방법으로서,

구조화된 연마 용품을 제공하는 단계 - 구조화된 연마 용품은

반투명 또는 투명의 필름 배킹, 및

반투명 또는 투명의 필름 배킹 상에 배치되고 복수의 성형된 연마 복합체를 포함하는 연마층을 포함하고, 성형된 연마 복합체는 결합제에 분산되어 있는 연마 입자를 함유하며, 연마 입자는 평균 입자 크기가 100 나노미터 미만인 세리아 입자를 포함하고, 결합제는 (i) 카르복실 (메트)아크릴레이트 및 폴리(메트)아크릴레이트를 포함하는 성분의 반응 생성물과 (ii) 폴리에테르산을 함유하며, 연마층의 총 중량을 기준으로, 연마 입자는 적어도 70 중량%의 양으로 존재함-,

연마층을 컨디셔닝하는 단계,

반투명 또는 투명의 필름 배킹을 서브패드와 접촉시키는 단계 - 서브패드는 서브패드를 통해 뚫어 있는 제1 창을 가짐 -,

서브패드를 플레튼에 고정시키는 단계 - 플레튼은 플레튼을 통해 뚫어 있고 제1 창과 인접한 제2 창을 가짐 -,

연마층을 웨이퍼의 산화물 표면과 마찰 접촉시키는 단계,

작동 유체와 접촉하면서 웨이퍼의 표면을 연마하기 위해 연마층 또는 웨이퍼 중 적어도 하나를 이동시키는 단계, 및

제1 창, 제2 창 및 구조화된 연마 용품을 통해 지나가는 가시광 빔을 사용하여 웨이퍼의 표면 특성을 모니터링하는 단계를 포함하는 방법.

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

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 개시 내용은 광의적으로 연마 용품, 그 제조 방법, 및 웨이퍼 평탄화에서의 그 사용에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 연마 용품이 반도체 웨이퍼 폴리싱, MEMS(microelectromechanical) 디바이스 제조, 하드 디스크 드라이브용 기판의 피니싱, 광섬유 및 커넥터의 폴리싱, 기타 등등의 마이크로피니싱 응용에서 종종 사용된다. 예를 들어, 집적 회로 제조 동안에, 반도체 웨이퍼는 전형적으로 금속층 및 유전체층의 증착, 이들 층의 패터닝, 및 에칭을 비롯한 수많은 처리 단계를 거친다. 각각의 처리 단계에서, 차후의 제조 또는 제작 단계에 대해 준비하기 위해 웨이퍼의 노출된 표면을 개질하거나 세정하는 것이 필요하거나 바람직할 수 있다. 표면 개질 공정은 종종 증착된 도체(예를 들어, 금속, 반도체, 및/또는 유전체 물질)를 개질하는 데 사용된다. 표면 개질 공정은 또한 전형적으로 전도성 물질, 유전체 물질 또는 그 조합의 노출된 영역을 갖는 웨이퍼 상의 평면 외측 노출 표면을 생성하는 데 사용된다.

[0003] 구조화된 웨이퍼의 노출된 표면을 개질 또는 세정하는 한 방법은 고정 연마 용품으로 웨이퍼 표면을 처리한다. 사용 중에, 고정 연마 용품은 전형적으로 웨이퍼 상의 물질 층을 개질하여 평면의 균일한 웨이퍼 표면을 제공하도록 구성된 동작으로, 종종 작동 유체의 존재 하에, 반도체 웨이퍼 표면과 접촉된다. 연마 용품의 동작 하에서 웨이퍼의 표면을 화학적으로 개질하기 위해 또는 그로부터 물질을 제거하는 것을 용이하게 해주기 위해 작동 유체가 웨이퍼의 표면에 도포될 수 있다.

[0004] 고정 연마 용품은 일반적으로 결합제에 의해 서로 결합되어 배킹에 고정되는 연마 입자의 연마층을 가진다. 한 종류의 고정 연마 용품에서, 연마층은 성형된 연마 복합체(shaped abrasive composite)라고 하는 개별적인 상응된 구조 요소(예를 들어, 기둥, 텃지, 피라미드 또는 절단된 피라미드)로 이루어져 있다. 이러한 종류의 고정 연마 용품은 본 기술 분야에서 "텍스처링된 고정 연마 용품" 또는 "구조화된 연마 용품"이라는 용어로 다양하게 공지되어 있다(이 후자의 용어가 이후에 사용될 것이다).

[0005] 평탄화 공정 동안에 경과를 평가하기 위해, 다양한 검출 방법을 사용하는 것이 통례이다. 광학적 검출 방법(예를 들어, 레이저 간섭법(laser interferometry))이 가장 널리 사용되고 있다. 이러한 기술에서, 레이저는 전형적으로 구조화된 연마 용품과 접촉해 있는 플레튼 및 서브플레튼에 있는 창을 통해 지나간다. 구조화된 연마 용품의 구멍 또는 투명한(연마층으로 코팅되지 않은) 부분이 빔과 일렬로 정렬되어 있다.

### 발명의 내용

[0006] 일 태양에서, 본 개시 내용은 구조화된 연마 용품을 제공하며, 이 구조화된 연마 용품은,

[0007] 적어도 반투명의 필름 배킹, 및

[0008] 적어도 반투명의 필름 배킹 상에 배치되고 복수의 성형된 연마 복합체를 포함하는 연마층을 포함하고, 성형된 연마 복합체는 결합제에 분산되어 있는 연마 입자를 함유하며, 연마 입자는 본질적으로 평균 1차 입자 크기가 100 나노미터 미만인 세리아 입자로 이루어져 있고, 결합제는 폴리에테르산과 카르복실(메트)아크릴레이트 및 폴리(메트)아크릴레이트를 함유하는 성분의 반응 생성물을 함유하며, 연마층의 총 중량을 기준으로, 연마 입자는 적어도 70 중량%의 양으로 존재한다. 전형적으로, 광 산란 기술에 의해 측정된 (체적에 기초한) 평균 입자 크기도 역시 100 나노미터 미만이다.

[0009] 특정 실시 형태에서, 연마층에 수직으로 볼 때, 구조화된 연마 용품은 633 내지 660 나노미터의 파장 범위에서(예를 들어, 633 나노미터에서) 적어도 3.5 퍼센트의 광 투과율을 가진다.

[0010] 특정 실시 형태에서, 성형된 연마 복합체는 본질적으로 적어도 반투명의 필름 배킹에 수직으로 세로로 배향된 기둥으로 이루어져 있다.

[0011] 다른 태양에서, 본 개시 내용은 구조화된 연마 용품을 제조하는 방법을 제공하며, 이 방법은,

- [0012] 세리아 입자, 폴리에테르산, 카르복실 (메트)아크릴레이트 및 용매를 합하여 분산물을 형성하는 단계 - 세리아 입자는 평균 1차 입자 크기가 100 나노미터 미만임 -,
- [0013] 분산물을 폴리(메트)아크릴레이트를 함유하는 성분과 합하여 결합제 전구체를 형성하는 단계,
- [0014] 적어도 반투명의 필름 배킹 상에 결합제 전구체의 층을 형성하는 단계,
- [0015] 결합제 전구체를 복수의 정밀하게 성형된 공동을 가지는 제조 공구와 접촉시키는 단계,
- [0016] 결합제 전구체를 경화시켜 적어도 반투명의 필름 배킹 상에 배치된 연마층을 형성하는 단계, 및
- [0017] 연마층을 제조 공구로부터 분리하여 구조화된 연마 용품을 제공하는 단계 - 연마층의 총 중량을 기준으로, 세리아 입자는 적어도 70 중량%의 양으로 존재함 - 를 포함한다.
- [0018] 특정 실시 형태에서, 카르복실 (메트)아크릴레이트는 베타-카르복시에틸 아크릴레이트를 함유한다. 특정 실시 형태에서, 성분은 모노(메트)아크릴레이트를 추가로 함유한다. 특정 실시 형태에서, 성분은 자유 라디칼 광개시제를 추가로 함유하고, 결합제 전구체를 경화시키는 단계가 방사선 경화에 의해 수행된다. 특정 실시 형태에서, 성분은 자유 라디칼 열 개시제(free-radical thermal initiator)를 추가로 함유한다. 이들 실시 형태 중 일부에서, 구조화된 연마 용품을 제조하는 방법은 연마층을 사후-열경화(thermally post-curing)시키는 단계를 추가로 포함한다.
- [0019] 다른 태양에서, 본 개시 내용은 웨이퍼의 산화물 표면을 컨디셔닝하는 방법을 제공하며, 이 방법은,
- [0020] 구조화된 연마 용품을 제공하는 단계 - 구조화된 연마 용품은
- [0021] 적어도 반투명의 필름 배킹, 및
- [0022] 적어도 반투명의 필름 배킹 상에 배치되고 복수의 성형된 연마 복합체를 포함하는 연마층을 포함하고, 성형된 연마 복합체는 결합제에 분산되어 있는 연마 입자를 함유하며, 연마 입자는 본질적으로 평균 1차 입자 크기가 100 나노미터 미만인 세리아 입자로 이루어져 있고, 결합제는 폴리에테르산과 카르복실 (메트)아크릴레이트 및 폴리(메트)아크릴레이트를 함유하는 성분의 반응 생성물을 함유하며, 연마층의 총 중량을 기준으로, 연마 입자는 적어도 70 중량%의 양으로 존재함-,
- [0023] 연마층을 컨디셔닝하는 단계,
- [0024] 적어도 반투명의 필름 배킹을 서브패드와 접촉시키는 단계 - 서브패드는 그를 통해 뚫어 있는 제1 창을 가짐 -,
- [0025] 서브패드를 플레튼에 고정시키는 단계 - 플레튼은 그를 통해 뚫어 있고 제1 창과 인접한 제2 창을 가짐 -,
- [0026] 연마층을 웨이퍼의 산화물 표면과 마찰 접촉시키는 단계,
- [0027] 작동 유체와 접촉하면서 웨이퍼의 표면을 연마하기 위해 연마층 또는 웨이퍼 중 적어도 하나를 이동시키는 단계, 및
- [0028] 제1 창, 제2 창 및 구조화된 연마 용품을 통해 지나가는 가시광 빔을 사용하여 웨이퍼의 표면 특성을 모니터링하는 단계를 포함한다.
- [0029] 특정 실시 형태에서, 가시광 빔은 레이저 빔을 포함한다.
- [0030] 종래의 구조화된 연마 용품의 제조에서 사용되는 슬러리에 세리아를 추가하는 것은, 세리아 함유량의 증가에 따라 슬러리의 전단 점도의 뚜렷한 증가로 인해, 일반적으로 제한된다. 그에 부가하여, 전형적으로 세리아를 분산시키기 위해 이러한 슬러리에 계면 활성제를 포함하는 것이 필요하다. 이러한 계면 활성제는 화학 기계적 평탄화(즉, CMP) 공정에서 구조화된 연마 용품의 성능에 해로울 수 있다.
- [0031] 유익하게도, 본 개시 내용의 방법에 따라 제조되는 구조화된 연마 용품은 전형적으로 낮은 전단 점도의 증가를 나타내며, 그로써 세리아를 많이 포함시키는 것이 가능하게 된다. 게다가, 양호한 품질의 세리아 분산물을 얻기 위해 계면 활성제가 필요하지 않은 것이 보통이다. 게다가, 코팅 슬러리에 포함시키기 전에 세리아를 카르복실 아크릴레이트와 접촉시킴으로써, 출원인은 일부 종래 기술의 조제물의 포트 라이프(pot-life)의 단축(예를 들어, 세리아 광물에 의한 폴리(메트)아크릴레이트의 중합화의 조기 개시)으로 불확하게 되는 문제점이 실질적으로 또는 완전히 제거된다는 것을 발견하였다.
- [0032] 더욱 더 유익하게도, 구조화된 연마 용품에 창 또는 구멍을 설치하여 레이저 빔이 그를 통해 지나갈 수 있도록

할 필요없이, 웨이퍼 평탄화 동안에 광학적 종료점 검출(예를 들어, 레이저 간섭법 종료점 검출)을 사용할 수 있도록 구조화된 연마 용품의 전체 표면에 걸쳐 충분한 광 투과율 및 투명도를 가지는 본 개시 내용에 따른 구조화된 연마 용품이 제조될 수 있다.

[0033]

본 명세서에 사용되는 바와 같이:

[0034]

"연마 입자"라는 용어는 세리아의 경도(hardness) 이상의 경도를 가지는 입자의 입자를 말하고,

[0035]

"적어도 반투명"이라는 용어는 반투명 또는 투명을 의미하며,

[0036]

"카르복실 (메트)아크릴레이트"라는 용어는 카르복실기( $-CO_2H$ ) 또는 카르복실레이트기( $-CO_2^-$ )에 공유 결합된 (메트)아크릴레이트기를 가지는 화합물을 의미하고,

[0037]

"가시광"이라는 용어는 400 나노미터 내지 700 나노미터 범위(경계 포함)의 파장을 가지는 광을 말하며,

[0038]

"(메트)아크릴"이라는 용어는 아크릴 및/또는 메타크릴을 포함하고,

[0039]

"광 투과율"이라는 용어는 물체를 통해 투과된 입사광의 분율을 의미하며,

[0040]

"폴리(메트)아크릴레이트"라는 용어는 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트기를 가지는 화합물을 의미하고,

[0041]

"투명"이라는 용어는 실질적으로 방해 물질이 없는 것처럼 물체 또는 이미지를 볼 수 있도록 가시광을 투과시킬 수 있는 것을 의미하며, 및

[0042]

"세륨 산화물" 및 "세리아"라는 용어는  $Ce(IV)O_2$ 를 말한다.

### 도면의 간단한 설명

[0043]

<도 1>

도 1은 본 개시 내용의 일 실시 형태에 따른 예시적인 구조화된 연마 용품의 사시도.

<도 2>

도 2는 본 개시 내용에 따른 웨이퍼의 표면을 컨디셔닝하는 예시적인 방법의 개략 측면도.

<도 3 내지 도 5>

도 3 내지 도 5는 본 개시 내용에 따른 예시적인 구조화된 연마재의 구조 웨이퍼 폴리싱 성능을 나타낸 도면.

<도 6 내지 도 8>

도 6 내지 도 8은 다양한 구조화된 연마 용품이 글자가 쓰여 있는 종이와 접촉하고 있는 것을 나타낸 사진.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044]

이제 도 1을 참조하면, 구조화된 연마 용품(100)은 적어도 반투명의 필름 배킹(110)을 포함한다. 연마층(120)은 적어도 반투명의 필름 배킹(110) 상에 배치되고 복수의 성형된 연마 복합체(130)를 포함한다. 성형된 연마 복합체(130)는 결합체(도시 생략)에 분산되어 있는 연마 입자(도시 생략)를 포함한다. 연마 입자는 본질적으로 평균 1차 입자 크기가 100 나노미터 미만인 세리아 입자로 이루어져 있다. 결합체는 폴리에테르산과 카르복실 (메트)아크릴레이트 및 폴리(메트)아크릴레이트를 함유하는 성분의 반응 생성물을 함유하며, 연마층의 총 중량을 기준으로, 연마 입자는 적어도 70 중량%의 양으로 존재한다.

[0045]

적어도 반투명의 필름 배킹은 가요성이거나, 경성이거나, 그 중간일 수 있다. 가요성 배킹 및 더 강성인 배킹들 모두를 포함하는 다양한 배킹 재료가 이러한 목적을 위해 적합하다. 유용한 적어도 반투명의 필름 배킹은 중합체 필름, 처리된 중합체 필름, 및 그 조합 중에서 선택된 배킹 필름을 포함한다. 예시적인 적어도 반투명의 필름 배킹은 폴리에스테르(예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리카프로락톤), 코폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리이미드, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 셀룰로오스 중합체, 그리고 그 블렌드 및 조합으로 제조되는 필름을 포함한다.

[0046]

일반적인 적어도 반투명의 필름 배킹의 두께는 전형적으로 약 20 내지 약 1000 마이크로미터, 더욱 전형적으로 약 50 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터, 그리고 더욱 전형적으로 약 60 마이크로미터 내지 약 200 마이크로미터의 범위에 있다. 배킹의 적어도 하나의 표면이 연마층으로 코팅될 수 있다. 일반적으로, 배킹은 두께



가 실질적으로 균일하다. 패키지가 두께가 충분히 균일하지 않은 경우, 웨이퍼 평탄화 동안에 웨이퍼 폴리싱 균일성에 더 큰 변동성이 일어날 수 있다.

[0047] 연마층은 복수의 성형된 연마 복합체를 포함한다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "성형된 연마 복합체"라는 용어는 결합체에 분산되어 있는 연마 입자를 함유하는 복수의 성형된 본체 중 하나를 말하며, 성형된 본체들이 모두 모여서 텍스처링된 3차원 연마층을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 성형된 연마 복합체는 "정밀하게 성형"된다. "정밀하게 성형된 연마 복합체"라는 용어는 그를 제조하는 데 사용되는 몰드 공동(mold cavity)과 실질적으로 정반대인 몰딩된 형상(molded shape)을 가지는 연마 복합체를 말한다. 전형적으로, 구조화된 연마 용품이 사용되기 전에, 정밀하게 성형된 연마 복합체는 연마 복합체의 노출된 표면을 넘어 돌출해 있는 연마 입자가 실질적으로 없다.

[0048] 유익하게도, 본 개시 내용에 따른 구조화된 연마 용품은 성형된 연마 복합체에 높은 중량 함량의 연마 입자를 가진다. 예를 들어, 성형된 연마 복합체는, 중량 기반으로, 성형된 연마 복합체의 적어도 70 퍼센트를 구성하며, 연마층의 적어도 75, 80 또는 심지어 85 중량% 또는 그 이상을 구성할 수 있다. 전형적으로, 성형된 연마 복합체에 더 높은 중량%의 연마 입자가 있으면 절삭이 더 강해진다.

[0049] 연마 입자는 본질적으로, 체적 기준으로, 평균 입자 크기가 100 나노미터 미만인 세리아(즉, 세륨 산화물) 입자로 이루어져 있다. 이와 관련하여 사용되는 "본질적으로 ~로 이루어져 있다"는 어구는, 규소-함유 웨이퍼의 웨이퍼 평탄화에서 사용되는 경우, 구조화된 연마 용품의 연마 특성에 실질적으로 영향을 미치는 양으로 있는 다른(즉, 비세리아(non-ceria)) 연마 입자를 배제시키기 위한 것이다. 세리아 입자가 보다 작은 1차 세리아 입자의 응집체 및/또는 결집체를 포함할 수 있다는 것을 잘 알 것이다. 예를 들어, 세리아 입자는 (1차 입자, 응집체, 결집체, 또는 그 조합으로 존재하든 간에), 체적 기준으로, 평균 입자 크기가 1, 5, 10, 20, 30, 또는 40 나노미터에서 최대 50, 60, 70, 80, 90, 95 나노미터 또는 그 이상까지의 범위에 있을 수 있다.

[0050] 세리아 입자는, 예를 들어, 분말, 분산물, 또는 졸의 형태로, 전형적으로 분산물 또는 졸로서 공급될 수 있다. 평균 입자 크기가 100 나노미터 미만인 세리아 졸을 획득하는 방법 및 공급원이 본 기술 분야에 공지되어 있다. 본 개시 내용에 사용하기에 적합한 세리아 분산물 및 졸은, 예를 들어, 미국 뉴저지주 파시페니 소재의 Evonik Degussa Corp., 미국 뉴저지주 크랜베리 소재의 Rhodia, Inc., 및 벨기에 브뤼셀 소재의 Umicore SA 등의 공급자가 구매가능한 세리아 졸 및 분산물을 포함한다.

[0051] 연마 입자는 중합체 결합체에 균질하게 또는 비균질하게 분산되어 있을 수 있다. "분산된"이라는 용어는 연마 입자가 중합체 결합체 전체에 걸쳐 분포되어 있다는 것을 말한다. 세리아 입자를 결합체에 실질적으로 균질하게 분산시키는 것은 전형적으로 구조화된 연마 용품의 성능을 향상시킨다. 따라서, 그의 분산성을 촉진시키고 및/또는 결집을 감소시켜 결합체와의 차후의 결합을 향상시키기 위해 전형적으로 세리아 입자를 카르복실(메트)아크릴레이트로 처리하는 것이 유용하다. 예시적인 카르복실(메트)아크릴레이트는 (메트)아크릴산, 말레인산의 모노알킬 에스테르, 푸마르산의 모노알킬 에스테르, 말레인산, 이타콘산, 아이소크로톤산, 크로톤산, 시트라론산, 및 베타-카르복시에틸(메트)아크릴레이트를 포함한다.

[0052] 카르복실(메트)아크릴레이트로 세리아 입자를 처리하는 예시적인 한 방법에서, 수용성 매질(예를 들어, 물)에서의 세리아 입자의 분산물(예를 들어, 졸)은 폴리에테르산 및 카르복실(메트)아크릴레이트(각각이 세리아 입자를 표면 처리함으로써 안정화시키기에 충분한 양으로) 그리고 물보다 끓는점이 더 높은 수용성 유기 용매와 혼합된다. 전형적으로, 폴리에테르산 대 카르복실(메트)아크릴레이트의 비율은 약 3:5 내지 5:3의 범위에 있지만, 다른 비율이 사용될 수도 있다. 유용한 용매의 일례는 1-메톡시-2-프로판올, 다이메틸폼아미드, 및 다이글라임을 포함한다. 합해지면, 물이 감소된 압력 하에서 증발에 의해 실질적으로 제거되며, 그 결과 세리아 입자가 연관된 카르복실(메트)아크릴레이트 분자에 의한 결집에 대해 안정화되어 있는 세리아 분산물이 얻어진다. 이렇게 얻어진 세리아 분산물은 전형적으로 폴리(메트)아크릴레이트 및 선택적인 모노(메트)아크릴레이트 모노머, 그리고 결합체 전구체에 포함될 수 있는 임의의 부가의 카르복실(메트)아크릴레이트와 쉽게 혼합될 수 있다.

[0053] 카르복실(메트)아크릴레이트가 전형적으로 세리아 입자와 결합체와의 결합을 용이하게 해주는 역할을 하지만, 폴리에테르산은 주로 결합체(또는 그의 전구체 성분) 및/또는 용매에서의 세리아 입자의 분산 안정성을 용이하게 해주기 위해 포함된다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 이 용어는 산성기 또는 그 염에 공유 결합된 폴리에테르 세그먼트를 가지는 화합물을 말한다. 예시적인 폴리에테르 세그먼트는 폴리에틸렌 글리콜 세그먼트, 폴리에틸렌 글리콜 세그먼트, 및 혼합된 폴리(에틸렌 글리콜/프로필렌 글리콜) 세그먼트를 포함한다. 예시적인 산성기는  $-CO_2H$ ,  $-PO_2H$ ,  $-PO_3H$ ,  $-SO_3H$ , 및 그 염을 포함한다. 특정 실시 형태에서, 폴리에테르산은 최대 12개



(경계 포함)의 탄소 원자를 가지며, 하기 화학식으로 표현된다:

[0054]  $R^1-(R^2-O)_n-X-A$

[0055] - 여기서,  $R^1$ 은 H, 1개 내지 6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기(예를 들어, 메틸 에틸, 또는 프로필), 또는 1개 내지 6개의 탄소 원자를 가지는 알콕시기(예를 들어, 메톡시, 에톡실 또는 프로폭시)를 나타내고, 각각의  $R^2$ 는 독립적으로 1개 내지 6개의 탄소 원자를 가지는 2가 알킬렌기(예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 또는 부틸렌)를 나타내며,  $n$ 은 양의 정수(예를 들어, 1, 2, 또는 3)를 나타내고,  $X$ 는 2가 유기 연결기 또는 공유 결합을 나타내고,  $A$ 는 산성기(예를 들어, 앞서 기술한 것)를 나타낸다. 예시적인 이러한 폴리에테르산은 2'-(2"-메톡시에톡시)에틸 석시네이트(모노에스테르), 메톡시에톡시에톡시아세트산, 및 메톡시에톡시아세트산을 포함한다.

[0056] 결합제는 카르복실 (메트)아크릴레이트 및 폴리(메트)아크릴레이트를 함유하는 성분의 반응 생성물을 추가로 함유한다. 전술한 바와 같이, 카르복실 (메트)아크릴레이트의 적어도 일부분이 전형적으로 연마 입자와 함해진 이후에 그 결과 얻어진 분산물을 나머지 결합제 성분과 합하지만, 꼭 그럴 필요는 없다.

[0057] 일부 실시 형태에서, 성분은 또한 자유 라디칼 광개시제, 자유 라디칼 열 개시제, 산화방지제, 착색제, 및 필러(필러는 연마 성능에 실질적으로 아무런 영향을 주지 않음) 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 따라서, 결합제는 전형적으로, 성분들을 함유하고 연마 입자가 (예를 들어, 슬러리로서) 분산되어 있는 결합제 전구체로부터 제조된다.

[0058] 적당한 결합제 전구체는 전형적으로, 비경화된 상태에서, 주변 조건에서 또는 그 근방에서 유동성이 있다. 결합제 전구체는 전형적으로 결합제 전구체를 적어도 부분적으로 경화(즉, 자유 라디칼 중합화)시키는 조건(전형적으로 에너지 공급원)에 노출됨으로써, 결합제 전구체가 분산된 연마 입자를 보유할 수 있는 결합제로 변환된다. 예시적인 에너지 공급원은 전자-빔, 자외선 방사, 가시광 방사, 적외선 방사, 감마 방사, 열, 및 그 조합을 포함한다.

[0059] 유용한 폴리(메트)아크릴레이트는 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트기[예를 들어, 트라이(메트)아크릴레이트 및 테트라(메타크릴레이트)]를 가지는 모노머 및/또는 올리고머를 포함한다. 예시적인 폴리(메타크릴레이트)는 다이(메트)아크릴레이트[예를 들어, 1,3-부틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄다이올 다이(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 다이(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 모노(메트)아크릴레이트 모노(메트)아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 알콕실화한 지방족 다이(메트)아크릴레이트, 알콕실화한 사이클로헥산다이메탄올 다이(메트)아크릴레이트, 알콕실화한 헥산다이올 다이(메트)아크릴레이트, 알콕실화한 네오펜틸 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 개질된 네오펜틸 글리콜 하이드록시피발레이트 다이(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 개질된 네오펜틸 글리콜 하이드록시피발레이트 다이(메트)아크릴레이트, 사이클로헥산다이메탄올 다이(메트)아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 다이프로필렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 에톡실화한 (10) 비스페놀 A 다이(메트)아크릴레이트, 에톡실화한 (3) 비스페놀 A 다이(메트)아크릴레이트, 에톡실화한 (30) 비스페놀 A 다이(메트)아크릴레이트, 에톡실화한 (4) 비스페놀 A 다이(메트)아크릴레이트, 하이드록시피발알데히드 개질된 트라이메틸올프로판 다이(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (200) 다이(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (400) 다이(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (600) 다이(메트)아크릴레이트, 프로폭실화한 네오펜틸 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 트라이사이클로데칸다이메탄올 다이(메트)아크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 트라이프로필렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트 등]; 트라이(메트)(메트)아크릴레이트[글리세롤 트라이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 에톡실화한 트라이(메트)아크릴레이트(예를 들어, 에톡실화한 (3) 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 에톡실화한 (6) 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 에톡실화한 (9) 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 에톡실화한 (20) 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트), 펜타에리트리톨 트라이(메트)아크릴레이트, 프로폭실화한 트라이(메트)아크릴레이트(예를 들어, 프로폭실화한 (3) 글리세릴 트라이(메트)아크릴레이트, 프로폭실화한 (5.5) 글리세릴 트라이(메트)아크릴레이트, 프로폭실화한 (3) 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 프로폭실화한 (6) 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트), 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)아이스시아누레이트 트라이(메트)아크릴레이트 등]; 그리고 다이트라이메틸올프로판 테트라(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 에톡실화한 (4) 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 개질된 다이펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트 등의 화합물을 포함하는 고차 작용기 (메트)아

크릴; 올리고머 (메트)아크릴 화합물[예를 들어, 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트, 에폭시 (메트)아크릴레이트 등]; 및 그의 조합을 포함한다. 이러한 화합물은, 예를 들어, 미국 펜실베이니아 엑스턴 소재의 Sartomer Co., 미국 조지아주 스미르나 소재의 UCB Chemicals Corporation, 및 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 Aldrich Chemical Company 등의 공급업체로부터 널리 입수가가능하다.

[0060]

결합제 전구체는 적어도 하나의 광개시제의 유효량을 함유할 수 있다, 예를 들어, 0.1, 1, 또는 3 중량% 내지 최대 5, 7, 또는 심지어 10 중량% 또는 그 이상의 양으로 함유할 수 있다. 유용한 광개시제는 자유 라디칼 광경화 (메트)아크릴레이트에 유용한 것으로 알려진 것들을 포함한다. 예시적 광개시제는 벤조인 및 그 유도체, 예를 들어 알파-메틸벤조인; 알파-페닐벤조인; 알파-알릴벤조인; 알파-벤질벤조인; 벤질 다이메틸 케탈 등의 벤조인 에테르(미국 뉴욕주 테리타운 소재의 Ciba Specialty Chemicals로부터 IRGACURE 651로서 입수가가능함), 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 n-부틸 에테르; 에세토페논 및 그 유도체[2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판(미국 뉴욕주 테리타운 소재의 Ciba Specialty Chemicals로부터 DAROCUR 1173로 입수가가능함) 및 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤(Ciba Specialty Chemicals로부터 IRGACURE 184로 입수가가능함) 등]; 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-(4-모폴리닐)-1-프로판(미국 뉴욕주 테리타운 소재의 Ciba Specialty Chemicals로부터 IRGACURE 907로 입수가가능함); 2-벤질-2-(다이메틸아미노)-1-[4-(4-모폴리닐)페닐]-1-부탄(미국 뉴욕주 테리타운 소재의 Ciba Specialty Chemicals로부터 IRGACURE 369로 입수가가능함); 및 (페닐 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일) 산화 포스핀(미국 뉴욕주 Ciba Specialty Chemicals로부터 IRGACURE 819로 입수가가능함)을 포함한다. 다른 유용한 광개시제는 모노- 및 비스-아실포스핀(예를 들어, Ciba Specialty Chemicals로부터 IRGACURE 1700, IRGACURE 1800, IRGACURE 1850, 및 DAROCUR 4265로 입수가가능함)을 포함한다.

[0061]

결합제 전구체는 적어도 하나의 열 개시제의 유효량을 함유할 수 있다; 예를 들어, 0.1, 1, 또는 3 중량% 내지 최대 5, 7, 또는 심지어 10 중량% 또는 그 이상의 양으로 함유할 수 있다. 예시적인 열 자유 라디칼 개시제는 아조 화합물[예를 들어, 2,2'-아조-비스(아이소부티로니트릴, 다이메틸 2,2'-아조비스(아이소부티레이트), 아조비스(다이페닐 메탄), 4,4'-아조비스-(4-시아노펜탄산), (2,2'-아조비스(2,4-다이메틸발레로니트릴(미국 델라웨어 주 월밍턴 소재의 E. I. du Pont de Nemours and Co.로부터 VAZO 52로 입수가가능함); 과산화물(예를 들어, 과산화 벤조일, 과산화 쿠밀, 과산화 3차 부틸, 과산화 시클로헥사논, 과산화 글루타르산, 및 과산화 다이라우릴 등); 과산화수소; 히드로과산화물(예를 들어, 3차 부틸 히드로과산화물 및 쿠멘 히드로과산화물 등); 과산(예를 들어, 과초산 및 과산화벤조산 등); 과황산칼륨; 및 과에스테르(예를 들어, 과탄산 다이아이스프로필 등)를 포함한다.

[0062]

일부 실시 형태에서, 예를 들어, 얻어진 결합제에서 점도를 감소시키고 및/또는 가교 밀도를 감소시키기 위해, 하나 이상의 모노에틸렌계 불포화 자유 라디칼 중합성 화합물을 결합제 전구체에 포함시키는 것이 바람직할 수 있다. 예시적인 모노에틸렌계 불포화 자유 라디칼 중합성 화합물은 헥실 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 아이소노닐 (메트)아크릴레이트, 아이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 페녹시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, n-프로필 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, n-옥틸 (메트)아크릴레이트, 아이소부틸 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 또는 옥타데실 (메트)아크릴레이트를 비롯한 모노(메트)아크릴레이트; N-비닐 화합물(예를 들어, N-비닐포름아미드, N-비닐피롤리딘, 또는 N-비닐카프로락탐; 및 그 조합을 포함한다.

[0063]

본 개시 내용에 따른 구조화된 연마 용품은 본 기술 분야에 공지된 일반적인 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 한 방법에서, 슬러리 형태의 결합제 전구체 및 연마 입자가 원하는 성형된 연마 복합체의 치수를 가지는 제조 공구 내의 상보적인 공동 내로 주입된다. 이어서, 적어도 반투명의 필름 배킹이 제조 공구 및 슬러리 전구체와 접촉하게 되고, 성형된 연마 복합체를 제조 공구로부터 제거하기 위해 결합제 전구체가 적어도 충분히 경화된다. 다른 대안으로서, 제조 공구, 적어도 반투명의 필름 배킹 및 슬러리가 님(nip)을 통해 동시에 피드될 수 있다. 선택적으로, 경화의 정도를 추가적으로 진척시켜 결합제 특성을 향상시키기 위해 이 단계에서 추가의 경화(예를 들어, 사후 열경화)가 수행될 수 있다. 성형된 연마 복합체를 형성하는 방법에 관한 추가의 상세는, 예를 들어, 미국 특허 출원 제5,152,917호(Pieper 등)에서 찾아볼 수 있다.

[0064]

개별적인 성형된 연마 복합체는 각종의 기하 입체 중 임의의 형태를 가질 수 있거나 불규칙적인 형상으로 될 수 있다. 전형적으로, 성형된 연마 복합체는 (이상에서 정의된 바와 같이) 정밀하게 성형된다. 전형적으로, 성형된 연마 복합체의 기부, 예를 들어, 성형된 연마 복합체의 그 부분이 적어도 반투명의 필름 배킹과 접촉하여 그에 고정되도록 성형된 연마 복합체가 형성된다. 성형된 연마 복합체의 근접 부분은 전형적으로 기부 또는 배킹으로부터 원단에 있는 성형된 연마 복합체의 그 부분과 동일하거나 그보다 더 큰 표면적을 가진다. 정밀하게 성형된 연마 복합체는 원단부와 입방체형, 원통형, 프리즘형(예를 들어, 육각형 프리즘), 직사각형 피라미드형,

절단된 피라미드형, 원추형, 반구형, 절단된 원추형, 십자형, 또는 기둥-모양의 단면 등의 다수의 기하 입체 중에서 선택될 수 있다. 복합체 피라미드는 4개의 측면, 5개의 측면 또는 6개의 측면을 가질 수 있다. 성형된 연마 복합체는 또한 서로 다른 형상의 혼합을 가질 수 있다. 성형된 연마 복합체는 일렬로, 동심원으로, 나선형으로, 또는 격자 방식으로 배열될 수 있거나, 랜덤하게 배치될 수 있다.

[0065] 성형된 연마 복합체를 형성하는 측면들은 배킹에 대해 수직이거나, 배킹에 대해 경사져 있거나, 원단부 쪽으로 폭이 점점 줄어들게 테이퍼져 있을 수 있다. 그렇지만, 측면들이 테이퍼져 있는 경우, 몰드 또는 제조 공구의 공동으로부터 성형된 연마 복합체를 제거하는 것이 더 쉬울 수 있다. 실질적으로 수직인 각도가 바람직한데, 그 이유는 이 결과 복합체가 마모함에 따라 공칭 접촉 면적이 일정하기 때문이다.

[0066] 각각의 성형된 연마 복합체의 높이가 전형적으로는 실질적으로 동일하지만, 하나의 구조화된 연마 용품에 다양한 높이의 복합체를 갖는 것이 예상된다. 배킹 또는 복합체 사이의 랜드(land)에 대한 복합체의 높이는 일반적으로 약 2,000 마이크로미터 미만일 수 있고, 예를 들어, 약 10 마이크로미터 내지 약 200 마이크로미터의 범위에 있을 수 있다. 개별적인 성형된 연마 복합체의 기부 치수는 약 5,000 마이크로미터 이하이고, 전형적으로 약 1,000 마이크로미터 이하이며, 더욱 전형적으로 500 마이크로미터 미만이다. 개별적인 성형된 연마 복합체의 기부 치수는 전형적으로 약 50 마이크로미터 초과이며, 더욱 전형적으로 약 100 마이크로미터 초과이다. 성형된 연마 복합체의 기부는 서로 접할 수 있거나, 어떤 지정된 거리만큼 서로로부터 떨어져 있을 수 있다.

[0067] 인접한 성형된 복합체는, 복합체의 마주하는 측면과 접촉하고 이들 사이에 뻗어 있는 공동의 성형된 연마 복합체 랜드 또는 다리 모양의 구조물을 공유할 수 있다. 전형적으로, 랜드 구조물은 각각의 인접한 복합체의 수직 높이 치수의 약 33 퍼센트 이하의 높이를 가진다. 성형된 연마 복합체 랜드는 성형된 연마 복합체를 형성하는데 사용된 동일한 슬러리로 형성될 수 있다. 복합체의 중심들 사이에 그려지는 가상 직선 상에 어떤 중간 복합체도 위치해 있지 않다는 의미에서 복합체가 "인접해" 있다. 복합체의 상승된 부분 사이에 함몰된 영역을 제공하기 위해 성형된 연마 복합체의 적어도 일부분이 서로로부터 분리되어 있을 수 있다.

[0068] 성형된 연마 복합체의 직선 간격은 약 1개의 성형된 연마 복합체/직선 cm(shaped abrasive composite per linear cm) 내지 약 200개의 성형된 연마 복합체/직선 cm의 범위에 있을 수 있다. 한 위치에서의 복합체의 밀집도가 다른 위치에서보다 클 수 있도록 직선 간격이 변할 수 있다. 예를 들어, 밀집도는 연마 용품의 중앙에서 가장 클 수 있다. 복합체의 면적 밀도가, 일부 실시 형태에서, 약 1 내지 약 40,000개의 복합체/제곱 센티미터의 범위에 있을 수 있다. 배킹의 하나 이상의 영역이 노출될 수 있다(즉, 적어도 반투명의 필름 배킹과 접촉하는 연마 코팅을 갖지 않는다).

[0069] 성형된 연마 복합체는 전형적으로 배킹 상에 소정의 패턴으로 배열되거나 배킹 상에 소정의 위치에 배열된다. 예를 들어, 배킹과 그 안에 공동을 가지는 제조 공구 사이에 슬러리를 제공함으로써 제조되는 연마 용품에서, 복합체의 소정의 패턴은 제조 공구 상의 공동의 패턴에 대응하게 될 것이다. 따라서, 패턴이 용품마다 재현가능할 수 있다. 예를 들어, 성형된 연마 복합체는 어레이 또는 배열을 형성할 수 있으며, 이는 복합체가 규칙적인 어레이(정렬된 행 및 열, 또는 교대로 오프셋되어 있는 행 및 열 등)로 되어 있다는 것을 의미할 수 있다. 원하는 경우, 하나의 성형된 연마 복합체 행이 또 하나의 성형된 연마 복합체 행의 전방에 일직선으로 정렬될 수 있다. 전형적으로, 하나의 성형된 연마 복합체 행이 또 하나의 성형된 연마 복합체 행으로부터 오프셋되어 있을 수 있다.

[0070] 다른 실시 형태에서, 성형된 연마 복합체가 "랜덤한" 어레이 또는 패턴으로 배열될 수 있다. 이것은 복합체가 상기한 바와 같은 규칙적인 행 및 열의 어레이로 되어 있지 않다는 것을 의미할 수 있다. 예를 들어, 성형된 연마 복합체는 PCT 공개 WO 95/07797(Hoopman 등) 및 WO 95/22436(Hoopman 등)에 기술된 방식으로 배열될 수 있다. 그렇지만, 연마 용품 상의 복합체의 위치가 사전 결정될 수 있고 연마 용품을 제조하는 데 사용되는 제조 공구에서의 공동의 위치에 대응한다는 점에서 이 "랜덤한" 어레이가 소정의 패턴일 수 있다는 것을 잘 알 것이다.

[0071] 예시적인 제조 공구는 롤, 무한 벨트 및 웹를 포함하고, 예를 들어, 금속(예를 들어, 롤의 경우에) 또는 중합체 필름(예를 들어, 무한 벨트 및 웹의 경우에) 등의 임의의 적당한 물질로 이루어져 있을 수 있다.

[0072] 본 개시 내용에 대한 구조화된 연마 용품은 일반적으로 형상이 원형, 예를 들어, 연마 디스크의 형태로 되어 있을 수 있다. 연마 디스크의 외측 에지는 전형적으로 평탄하거나 스칼롭 형상으로(scalloped) 되어 있을 수 있다. 구조화된 연마 용품은 또한 타원 또는 임의의 다각형 형상(삼각형, 정사각형, 직사각형, 기타 등등)의 형태로 되어 있을 수 있다. 다른 대안으로서, 연마 용품은 벨트의 형태로 되어 있을 수 있다. 연마 용품은 전형

적으로 연마재 기술 분야에서 연마 테이프 롤이라고 하는 롤의 형태로 제공될 수 있다. 일반적으로, 연마 테이프 롤은 웨이퍼 평탄화 공정 동안에 계속하여 인택싱되거나 이동될 수 있다. 연마 용품은 사용 전에, 사용 동안에 및/또는 사용 후에 작동 유체가 지나갈 수 있게 해주기 위해 연마 코팅 및/또는 배킹을 통과하는 개구를 제공하기 위해 천공될 수 있지만, 유익한 실시 형태에서, 구조화된 연마 용품은 이러한 구멍이 실질적으로 없거나 심지어 전혀 없다.

[0073]

구조화된 연마 용품의 적어도 반투명의 필름 배킹은 전형적으로 사용 동안에 서브패드와 접촉한다. 어떤 경우에, 구조화된 연마 용품은 서브패드에 고정될 수 있다. 연마층이 적어도 반투명의 필름 배킹의 전면에도포될 수 있고, 접착제, 예를 들어, 감압 접착제(또는 기계적 고정 장치)가 적어도 반투명의 필름 배킹의 대향면에도포될 수 있다. 적당한 서브패드가, 예를 들어, 미국 특허 제5,692,950호 및 제6,007,407호(둘다 Rutherford 등의 특허임)에 기술되어 있다. 광학적 검출 방법을 사용하는 경우, 광원(예를 들어, 레이저)로부터 플래튼 및 서브패드를 통하는 연속적인 광 경로를 가능하게 해주기 위해, 서브패드 및 서브패드가 있는 임의의 플래튼이 적어도 하나의 적절한 크기의 창(예를 들어, 개구 또는 투명한 삽입물)을 가져야만 한다.

[0074]

유익하게도, 본 개시 내용에 따른 구조화된 연마 용품은, 예를 들어, 레이저 간섭법 등의 광학적 검출 방법에서 사용하기에 적당하도록 충분한 광 투과율을 가지도록 제조될 수 있다. 예를 들어, 구조화된 연마 용품은, 예를 들어, 레이저의 출력 파장에 대응하는 임의의 파장 범위에 걸쳐 적어도 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 또는 심지어 5.0 퍼센트 또는 그 이상의 광 투과율을 가질 수 있다. 예시적인 레이저 파장은 694 nm(루비), 676.4 nm(Kr-이온), 647.1 nm(Kr-이온), 635-660 nm(InGaAlP 반도체), 633 nm(HeNe), 628 nm(루비), 612 nm(HeNe), 578 nm(Cu 증기), 568.2 nm(Kr-이온), 543 nm(HeNe), 532 nm(DPSS 반도체), 530.9 nm (Kr-이온), 514.5 nm(Ar-이온), 511 nm(Cu 증기), 501.7 nm(Ar), 496.5 nm(Ar), 488.0 nm(Ar), 476.5 nm(Ar), 457.9 nm(Ar), 442 nm(HeCd), 또는 428 nm( $N_2^+$ )를 포함한다.

[0075]

본 개시 내용에 따른 구조화된 연마 용품은 그의 외측 표면 상에 산화물층을 가지는 것들을 비롯하여 규소를 함유하는 웨이퍼(예를 들어, 규소 웨이퍼, 유리 웨이퍼, 기타)를 연마 및/또는 폴리싱하는 데 사용될 수 있다. 예를 들어, 구조화된 연마 용품은 웨이퍼 상에 증착된 유전체 물질 및/또는 웨이퍼 자체를 연마 및/또는 폴리싱하는 데 유용할 수 있다. 웨이퍼 폴리싱 속도 및 특성에 영향을 주는 변수는, 예를 들어, 웨이퍼 표면과 연마 용품 간의 적절한 접촉 압력의 선택, 작동 유체의 종류, 웨이퍼 표면과 연마 용품 간의 상대 속도 및 상대 움직임, 그리고 작동 유체의 흐름 속도를 포함한다. 이들 변수는 상호 독립적이고, 전형적으로 처리 중인 개별 웨이퍼 표면에 기초하여 선택된다.

[0076]

본 개시 내용에 따른 구조화된 연마 용품은, 예를 들어, 웨이퍼 평탄화 공정 이전에 및/또는 웨이퍼 평탄화 공정 동안 간헐적으로 (예를 들어, 다이아몬드 그라이트 금속 매트릭스에 보유되어 있는) 패드 컨디셔너를 사용하여 표면을 연마함으로써 컨디셔닝될 수 있다. 한가지 유용한 컨디셔너는 (전형적으로 경성 배킹 플레이트 상에 장착된) CMP 패드 컨디셔너(미국 캘리포니아주 헤이워드 소재의 Morgan Advanced Ceramics로부터 입수가능한 부품 번호 CMP-20000TS)이다.

[0077]

일반적으로, 하나의 반도체 웨이퍼용으로 많은 공정 단계들이 있을 수 있기 때문에, 반도체 제작 산업은 공정이 재료의 상대적으로 높은 제거율을 제공할 것을 예상한다. 특정의 연마 용품에 의해 달성되는 물질 제거율은 전형적으로 기계 조건 및 처리되는 웨이퍼 표면의 유형에 따라 변할 것이다. 그렇지만, 전형적으로 높은 도체 또는 유전체 물질 제거율을 갖는 것이 바람직하지만, 웨이퍼 표면의 원하는 표면 마무리 및/또는 형상을 손상시키지 않도록 도체 또는 유전체 물질 제거율이 선택될 수 있다.

[0078]

이제 도 2를 참조하면, 웨이퍼의 표면을 컨디셔닝하는 예시적인 방법에서, 구조화된 연마 용품(100)은 서브패드(210)에 접촉하여 그에 고정되고, 서브패드(210)는 차례로 플래튼(220)에 고정된다. 발포체(예를 들어, 폴리우레탄 폼) 또는 기타 압축성 물질을 함유할 수 있는 서브패드는 그 안에 제1 창(212)을 가지며, 플래튼(220)은 그 안에 제2 창(222)을 가진다. 웨이퍼 홀더(233)가 모터(도시 생략)에 연결되어 있는 헤드 유닛(231)에 장착된다. 짐벌 척(232)이 헤드 유닛(231)으로부터 웨이퍼 홀더(233)로 뻗어 있다. 웨이퍼 홀더(233)는 웨이퍼(240)를 헤드 유닛(231)에 고정시키는 데 도움을 주며 또한 반도체 웨이퍼가 평탄화 동안에 이탈되는 것을 방지한다. 웨이퍼 홀더(233)는 링 부분(233a)에서 웨이퍼(240)와 나란히 뻗어 있다. 링 부분(233a)(선택적임)은 별도의 편부일 수 있거나 웨이퍼 홀더(233)와 일체로 되어 있을 수 있다. 웨이퍼(240)가 구조화된 연마 용품(100)의 연마층(120)과 접촉하게 되고, 웨이퍼(240) 및 연마층(120)이 서로에 대해 움직인다. 제2 창(222), 제1 창(212) 및 구조화된 연마 용품(100)을 통과하고 웨이퍼(240)의 산화물 표면(242)에서 반사된 다음에 그의 경로를 되돌아가는 레이저 빔(250)을 사용하여 폴리싱/연마의 경과가 모니터링된다. 선택적인 작동 유체(260)는



연마 공정을 용이하게 해주기 위해 사용될 수 있다. 저수조(237)는 배관(238)을 통해 반도체 웨이퍼와 연마층 사이의 경계면 내로 펌핑되는 선택적인 작동 유체(260)를 보유한다. 유용한 작동 유체는, 예를 들어, 미국 특허 제5,958,794호(Bruxvoort 등)에 열거된 것들을 포함한다.

[0079] 일반적으로, 실질적으로 스크래치 및 결함이 없는 웨이퍼 표면 마무리가 바람직하다. 웨이퍼의 표면 마무리는 공지의 방법에 의해 평가될 수 있다. 한가지 방법은, 조도의 척도를 제공하고 스크래치 또는 기타 표면 결함을 나타낼 수 있는  $R_t$  값을 측정하는 것이다. 웨이퍼 표면은 전형적으로 약 0.4 나노미터 이하, 더욱 전형적으로 약 0.2 나노미터 이하, 및 더욱 더 전형적으로 약 0.05 나노미터 이하의  $R_t$  값을 산출하도록 개질된다.  $R_t$ 는 전형적으로 Wyko RST PLUS 간섭계(미국 애리조나주 투산 소재의 Wyko Corp.), 또는 Tencor 표면 형상 측정기(미국 캘리포니아주 산호세 소재의 KLA-Tencor Corp.) 등의 레이저 간섭계를 사용하여 측정된다. 스크래치 검출은 또한 암시야 현미경(dark field microscopy)에 의해 측정될 수 있다. 스크래치 깊이는 원자력 현미경에 의해 측정될 수 있다.

[0080] 웨이퍼 표면 처리가, 웨이퍼 표면의 조성물에 기초하여 선택될 수 있는 작동 유체의 존재 하에 수행될 수 있다. 일부 응용에서, 작동 유체는 전형적으로 물을 포함한다. 작동 유체는 화학 기계적 폴리싱 공정을 통해 연마 용품과 관련된 처리를 도울 수 있다. 화학적 폴리싱 부분 동안에, 작동 유체가 외측 또는 노출된 웨이퍼 표면과 반응할 수 있다. 이어서, 기계적 처리 부분 동안, 연마 용품은 이 반응 생성물로부터 제거될 수 있다.

[0081] 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 비제한적인 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 물질 및 그 양뿐만 아니라 기타 조건이나 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0082] [실시예]

[0083] 달리 기재되지 않는다면, 실시예 및 명세서의 나머지 부분에서의 모든 부, 백분율, 비 등은 중량 기준이다.

[0084] 세리아 분산물 1의 준비

[0085] 세리아 분산물(10000 그램, 물에 들어 있는 30.1 퍼센트 고형물, 45 나노미터(nm) 평균 1차 입자 크기, 미국 뉴저지주 크렌베리 소재의 Rhodia, Inc.로부터 입수가가능함)이 혼합 용기에 주입되었고, 이어서 72.41 그램의 2-(2-메톡시에톡시)에톡시 아세트산, 58.57 그램의 베타-카르복시에틸 아크릴레이트, 및 5625 그램의 1-메톡시-2-프로판올이 폴리테트라플루오로에틸렌-코팅된 블레이드를 사용하여 혼합하면서 서서히 첨가되었다. 혼합물이 50℃로 가열되어 하루동안 혼합되었다. 혼합물이 이어서 회전 증발기로 전달되고, 감소된 압력 하에서 여분의 물이 제거되었다. 얻어진 분산물은 고형물 함유량이 41.79 중량%이었다.

[0086] 세리아 분산물 2의 준비

[0087] 세리아 분산물(10000 그램, 물에 들어 있는 30.8 퍼센트 고형물, 40 nm 평균 1차 입자 크기, Rhodia, Inc.로부터 입수가가능함)이 혼합 용기에 주입되었고, 이어서 81.77 그램의 2-(2-메톡시에톡시)에톡시 아세트산, 66.14 그램의 베타-카르복시에틸, 및 5625 그램의 1-메톡시-2-프로판올이 폴리테트라플루오로에틸렌-코팅된 블레이드를 사용하여 혼합하면서 서서히 첨가되었다. 혼합물이 50℃로 가열되어 하루동안 혼합되었다. 혼합물이 이어서 회전 증발기로 전달되고, 감소된 압력 하에서 여분의 물이 제거되었다. 얻어진 분산물은 고형물 함유량이 43.21 중량%이었다.

[0088] 연마제 슬러리 1의 준비

[0089] 혼합 용기 내에서 2034 그램의 세리아 분산물 1, 12.8 그램의 Disperbyk-111 젖음 및 분산 첨가제(미국 코네티컷주 월링포드 소재의 BYK-Chemie USA, Inc.로부터 입수가가능함)가 혼합되었다. 이 혼합물에 6.24 그램의 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트(미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 Rohm and Haas Co.로부터 입수가가능함), 88.97 그램의 2-페녹시에틸 아크릴레이트(미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 Sartomer Co.로부터 SR 339로 입수가가능함), 48.00 그램의 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트(Sartomer Co.로부터 SR 351로 입수가가능함), 6.806 그램의 베타-카르복시에틸 아크릴레이트(미국 메릴랜드주 콕키스빌 소재의 Bimax Inc.로부터 입수가가능함), 및 50 그램의 1-메톡시-2-프로판올에 용해된 0.75 그램의 페노티아진이 첨가되었다. 혼합물이 폴리테트라플루오로에틸렌-코팅된 블레이드를 사용하여 30분 동안 혼합된 다음에, 회전 증발기로 전달되어 1-메톡시-2-프로판올을 제거하였다. 슬러리가 실온으로 냉각된 다음에, 0.91 그램의 자유 라디칼 광개시제(페닐 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)산화 포스핀, 미국 뉴욕주 테리타운 소재의 Ciba Specialty Chemicals로부터 IRGACURE 819로 입수가가능함), 0.29 그램의 자유 라디칼 열 개시제(2,2'-아조비스(2,4-다이에틸발레로니트릴, 미국 델라웨어주

윌밍턴 소재의 E. I. du Pont de Nemours and Co.로부터 VAZO 52로 입수가가능함) 및 0.29 그램의 하이드로퀴논 모노메틸 에테르가 첨가되었고, 이어서 2시간 동안 혼합되었다.

[0090] 연마재 슬러리 2의 준비

[0091] 혼합 용기 내에서 676 그램의 세리아 분산물 1, 3.2 그램의 Disperbyk-111 젖음 및 분산 첨가제(미국 코네티컷 주 윌링포드 소재의 BYK-Chemie USA, Inc.로부터 입수가가능함)가 혼합되었다. 이 혼합물에 3.33 그램의 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트(미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 Rohm and Haas Co.로부터 입수가가능함), 8.42 그램의 2-페녹시에틸 아크릴레이트(Sartomer Co.로부터 SR 339로 입수가가능함), 64.62 그램의 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트(Sartomer Co.로부터 SR 351로 입수가가능함), 3.62 그램의 베타-카르복시에틸 아크릴레이트(Bimax Inc.로부터 입수가가능함), 및 20 그램의 1-메톡시-2-프로판올에 용해된 0.4 그램의 페노티아진이 첨가되었다. 혼합물이 폴리테트라플루오로에틸렌-코팅된 블레이드를 사용하여 30분 동안 혼합된 다음에, 회전 증발기로 전달되어 1-메톡시-2-프로판올을 제거하였다. 슬러리가 실온으로 냉각된 다음에, 0.46 그램의 자유 라디칼 광개시제(페닐 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)산화 포스핀, 미국 뉴욕주 태리타운 소재의 Ciba Specialty Chemicals로부터 IRGACURE 819로 입수가가능함), 0.15 그램의 자유 라디칼 열 개시제(2,2'-아조비스(2,4-다이에틸발레로니트릴, 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 E. I. du Pont de Nemours and Co.로부터 VAZO 52로 입수가가능함) 및 0.15 그램의 하이드로퀴논 모노메틸 에테르가 첨가되었고, 이어서 2시간 동안 혼합되었다.

[0092] 연마재 슬러리 3의 준비

[0093] 혼합 용기 내에서 6737.3 그램의 세리아 분산물 2, 87.3 그램의 DISPERBYK-111 젖음 및 분산 첨가제(BYK-Chemie USA, Inc.로부터 입수가가능함)가 혼합되었다. 이 혼합물에 30.28 그램의 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트(미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 Rohm and Haas Co.로부터 입수가가능함), 183.53 그램의 2-페녹시에틸 아크릴레이트(미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 Sartomer Co.로부터 SR 339로 입수가가능함), 481.21 그램의 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트(Sartomer Co.로부터 SR 351로 입수가가능함), 32.98 그램의 베타-카르복시에틸 아크릴레이트(Bimax Inc.로부터 입수가가능함), 및 500 그램의 1-메톡시-2-프로판올에 용해된 3.64 그램의 페노티아진이 첨가되었다. 혼합물이 폴리테트라플루오로에틸렌-코팅된 블레이드를 사용하여 30분 동안 혼합된 다음에, 회전 증발기로 전달되어 1-메톡시-2-프로판올을 제거하였다. 슬러리가 실온으로 냉각된 다음에, 5.82 그램의 자유 라디칼 광개시제(페닐 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)산화 포스핀, 미국 뉴욕주 태리타운 소재의 Ciba Specialty Chemicals로부터 IRGACURE 819로 입수가가능함), 1.82 그램의 자유 라디칼 열 개시제(2,2'-아조비스(2,4-다이에틸발레로니트릴, 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 E. I. du Pont de Nemours and Co.로부터 VAZO 52로 입수가가능함) 및 1.82 그램의 하이드로퀴논 모노메틸 에테르가 첨가되었고, 이어서 2시간 동안 혼합되었다.

[0094] 비교예 A

[0095] 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 3M Company로부터 SWR550-125/10 FIXED ABRASIVE로 입수가가능한 세리아 함유 고정 연마재 웨브(CSA)는 SA1(이하의 실시예 1 참조)과 동일한 패턴의 구조화된 복합체 및 배킹을 가지고 있지만 평균 1차 입자 크기가 135 nm인 세륨 산화물을 함유하였다.

[0096] 실시예 1

[0097] 폭이 91 cm(36 인치)인 폴리프로필렌 제조 공구의 롤이 제공되었다. 폴리프로필렌 제조 공구는 육각형 기둥 공동(폭이 125 마이크로미터이고 깊이가 30 마이크로미터임)의 육각형 어레이(중심에서 중심까지가 350 마이크로미터임)[10 퍼센트 공동 영역(cavitation area)에 대응함]을 가진 폴리프로필렌 필름이었다. 제조 공구는 본질적으로 굴곡적인 구조화된 연마 용품에서의 연마 복합체의 원하는 형상, 치수 및 배열과 정반대이었다. 슬러리 1이 캐스팅 롤 및 닙 롤(물림력(nip force)이 136 kg(600 파운드) 2.99 kg/직선 cm (16.7 파운드/직선 인치))을 사용하여 제조 공구의 공동과 반투명 폴리카보네이트/PBT계 필름 배킹 물질(0.18 mm(7 밀) 두께, 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 Bayer Corp.로부터 BAYFOL CR6-2로 입수가가능함)의 롤 사이에 코팅된 다음에, 3.0 m(10 피트/인치)의 라인 속도 및 2.36 kJ/hr-cm(6000 와트/인치)의 총 노출로, 자외선(UV) 광원(V Bulb, Fusion Systems로부터 입수가가능한 Model EPIQ)을 통과하였다. 얻어진 구조화된 연마 용품(SA1)이 UV 경화된 후에 제조 공구로부터 제거되었다.

[0098] CMP 폴리싱 장치[서브패드(3M Company로부터 입수가가능한 60/90 SMOOTH SUBPAD)를 장착한 미국 캘리포니아주 산타 클라라 소재의 Applied Materials, Inc.로부터 상표명 REFLEXION 폴리싱 장치로 입수가가능함]를 사용하여, 1.5 kPa(1.5 파운드/제곱인치)의 웨이퍼 압력, 30 rpm(revolutions per minute)의 플레이트 속도, 및 5 밀리미터의 웨브 인덱스 속도를 사용하여 1분 동안, 열 산화물 블랭킷 웨이퍼(그의 표면에 1 마이크로미터 필름 두께의

산화규소를 가지는 200 mm 직경 규소 웨이퍼)를 폴리싱하는 데 SA1이 사용되었다. 폴리싱 공정 동안에 작동 유체(수산화칼륨으로 pH 10.5로 조절된 2.5 중량% L-프롤린을 함유하는 탈이온수, 100 밀리미터/분의 흐름 속도)가 사용되었다. SA1이 장착되었다.

[0099] 사용 전에 SA1이 컨디셔닝되지 않았다. 5개의 열 산화물 블랭킷 웨이퍼에 대해 테스트된 SA1의 폴리싱 성능이 도 3에 보고되어 있다.

[0100] 도 6은 인쇄 용지(602)와 접촉해 있는 SA1(630) 및 CSA(610)의 시료를 나타낸 것이며, 여기서 SA1 및 CSA 각각은 연마층이 인쇄 용지와 접촉하게 배향되어 있다.

[0101] 실시예 2

[0102] 연마 슬러리 1이 연마 슬러리 2로 대체된 것을 제외하고는, 실시예 1이 반복되었으며, 그 결과 구조화된 연마 용품 SA2가 얻어졌다.

[0103] 사용 전에 SA2가 컨디셔닝되지 않았다. 열 산화물 블랭킷 웨이퍼에 대해 테스트된 SA2의 폴리싱 성능이 도 4에 보고되어 있다.

[0104] 도 7은 인쇄 용지(602)와 접촉해 있는 SA2(730) 및 CSA(610)의 시료를 나타낸 것이며, 여기서 SA2 및 CSA 각각은 연마층이 인쇄 용지와 접촉하게 배향되어 있다.

[0105] 실시예 3

[0106] 폴리싱 이전에 열 산화물 블랭킷 웨이퍼 SA2가 먼저 패드 컨디셔너(미국 펜실베이니아 앨런타운 소재의 Morgan Advanced Ceramics로부터 CMP - 20000TS로 입수가가능함)를 사용하여 동일계에서 60초 동안, 30 rpm의 플레튼 속도, 5 스위프/분, 6.9 cm 내지 31.75 cm(2.75 내지 12.50 인치)의 웨브 폭, 및 100 밀리미터/분의 작동 유체(수산화칼륨으로 pH 10.5로 조절된 2.5 중량% L-프롤린을 함유하는 탈이온수) 흐름 속도로, 컨디셔닝된 것을 제외하고는 실시예 2가 반복되었다.

[0107] (상기한 바와 같이) 컨디셔닝한 후에, 열 산화물 블랭킷 웨이퍼에 대해 테스트된 SA2의 폴리싱 성능이 도 5에 보고되어 있다.

[0108] 실시예 4

[0109] 연마 슬러리 1이 연마 슬러리 3으로 대체된 것을 제외하고는, 실시예 1이 반복되었으며, 그 결과 구조화된 연마 용품 SA3이 얻어졌다. 도 8은 인쇄 용지(602)와 접촉해 있는 SA3(830) 및 CSA(630)의 시료를 나타낸 것이며, 여기서 SA3 및 CSA 각각은 연마층이 인쇄 용지와 접촉하게 배향되어 있다.

[0110] 투과율 측정

[0111] 광 빔이 배킹에 수직으로 배향되도록, 구조화된 연마재 필름의 샘플이 Perkin-Elmer Lambda 35 1.27 UV/Vis 분광 광도계에 위치되었다. 660 내지 633 나노미터 범위에 걸쳐 광 투과율(퍼센트로 나타냄)이 (이하의) 표 1에 보고되어 있다.



표 1

과장, 나노미터	퍼센트 광 투과율			
	CSA	SA1	SA2	SA3
660	0.211	4.306	5.454	6.323
659	0.208	4.286	5.433	6.310
658	0.206	4.264	5.410	6.301
657	0.204	4.242	5.384	6.290
656	0.207	4.222	5.362	6.280
655	0.206	4.207	5.351	6.275
654	0.201	4.191	5.328	6.270
653	0.200	4.166	5.304	6.257
652	0.197	4.143	5.283	6.247
651	0.195	4.121	5.259	6.239
650	0.194	4.096	5.235	6.225
649	0.190	4.077	5.213	6.212
648	0.190	4.056	5.191	6.202
647	0.188	4.038	5.169	6.196
646	0.187	4.019	5.146	6.186
645	0.186	3.996	5.126	6.176
644	0.184	3.971	5.104	6.168
643	0.180	3.951	5.080	6.159
642	0.177	3.933	5.060	6.150
641	0.175	3.911	5.036	6.141
640	0.174	3.891	5.015	6.133
639	0.176	3.867	4.993	6.124
638	0.174	3.847	4.972	6.110
637	0.170	3.830	4.952	6.104
636	0.169	3.809	4.931	6.094
635	0.167	3.786	4.906	6.081
634	0.165	3.765	4.879	6.067
633	0.165	3.742	4.852	6.059

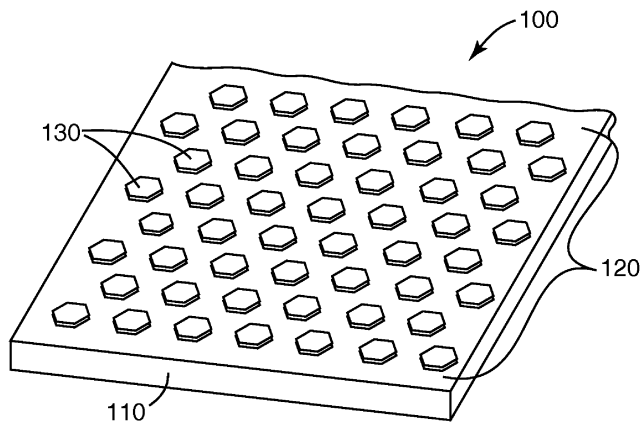
[0112]

[0113]

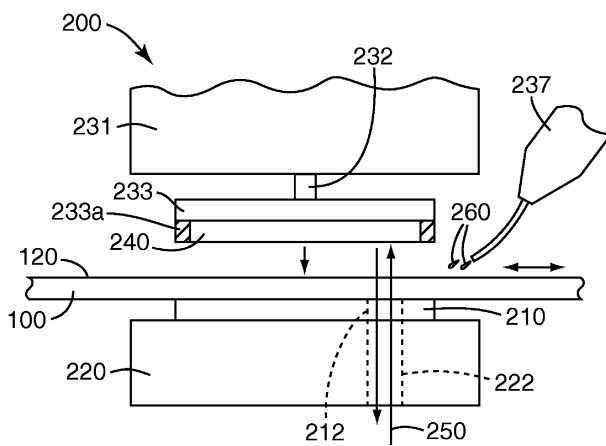
본 명세서에서 언급된 모든 특허 및 간행물은 인용함으로써 그 전체 내용이 본 명세서에 포함된다. 본 개시 내용의 다양한 수정 및 변경이 본 개시 내용의 정신 및 범위를 벗어나지 않고 당업자에 의해 행해질 수 있으며, 본 개시 내용이 본 명세서에 기술된 예시적인 실시 형태로 부당하게 제한되지 않는다는 것을 잘 알 것이다.

도면

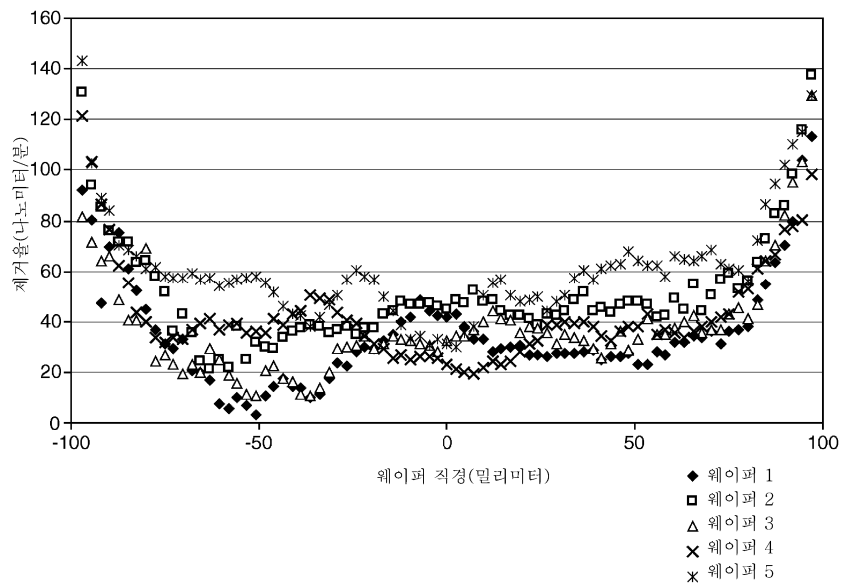
도면1



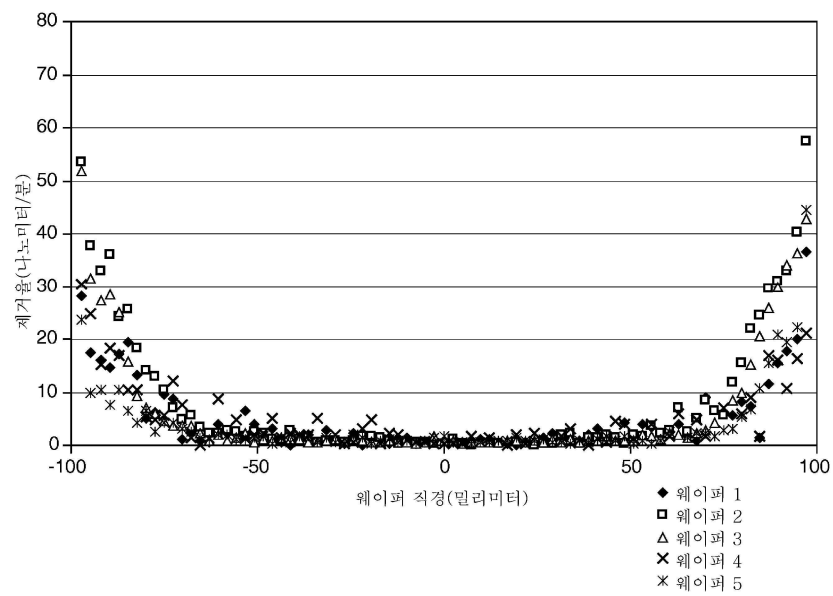
도면2



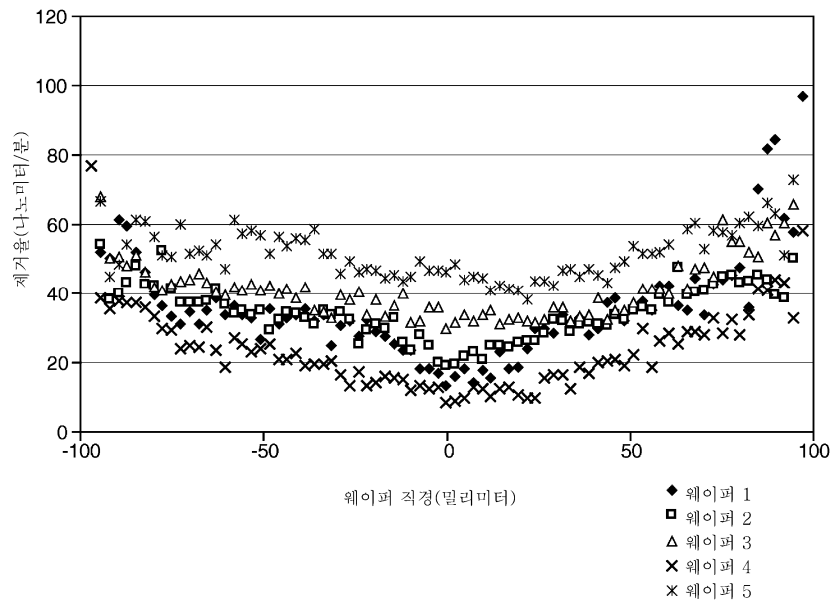
도면3



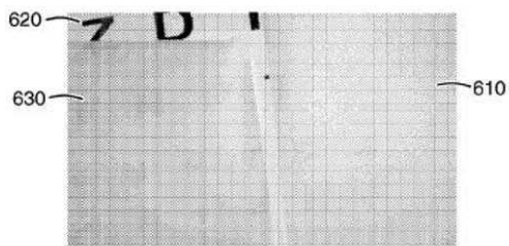
도면4



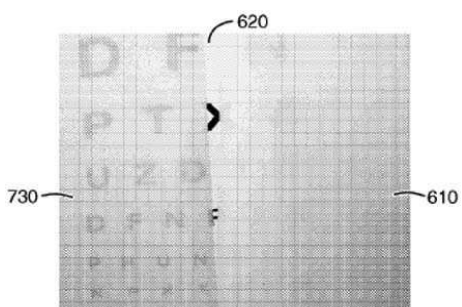
도면5



도면6



도면7



도면8

