

유-무기 하이브리드 하드마스크 소재의 합성 및 식각 특성에 관한 연구

유제정¹, 황석호², 김상범^{1*}

¹한국생산기술연구원 그린공정연구그룹, ²단국대학교 고분자시스템공학과

Synthesis and Etch Characteristics of Organic-Inorganic Hybrid Hard-Mask Materials

Je Jeong Yu¹, Seok-Ho Hwang² and Sang Bum Kim^{1*}

¹Green Manufacturing Process R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology

²Department of Polymer Science & Engineering, Dankook University

요약 반도체 산업은 지속적으로 비약적인 발전을 이루어내면서 점점 고집적회로를 제작하기 위하여 패턴의 미세화가 이루어지게 되었다. 현재 미세 나노패턴의 형성을 위하여 여러층의 하드마스크가 사용되고 있으며, 화학증기증착(CVD)공정을 이용하여 형성한다. 이에 본 연구에서는 스핀공정(spin-on process)이 가능한 유-무기 하이브리드 중합체를 이용한 단일층의 하드마스크를 제작하였는데, 하드마스크 내의 무기계 성분이 감광층 보다 쉽게 식각되는 반면에 하드마스크의 유기계 성분으로 인해 substrate층 보다 덜 식각되었다. 유-무기 하이브리드 중합체를 이용한 하드마스크막의 광학 및 표면 특성을 조사하였고, 감광층과 하드마스크막의 식각비를 비교하여 유-무기소재의 하이브리드 중합체에 대한 미세패턴을 형성시킬 수 있는 하드마스크막으로써의 유용성을 확인하였다.

Abstract Semiconductor industry needs to have fine patterns in order to fabricate the high density integrated circuit. For nano-scale patterns, hard-mask is used to multi-layer structure which is formed by CVD (chemical vaporized deposition) process. In this work, we prepared single-layer hard-mask by using organic-inorganic hybrid polymer for spin-on process. The inorganic part of hard-mask was much easier etching than photo resist layer. Beside, the organic part of hard-mask was much harder etching than substrate layer. We characterized the optical and morphological properties to the hard mask films using organic-inorganic hybrid polymer, and then etch rate of photo resist layer and hard-mask film were compared. The hybrid polymer prepared from organic and inorganic materials was found to be useful hard-mask film to form the nano-patterns.

Key Words : Organic-Inorganic Hybrid Polymer, Hard-Mask, Etch Selectivity, Plasma Etching

1. 서론

반도체 산업은 현재 정보화 사업을 주도하고 있는 산업으로 직접회로가 개발된 이래로 비약적인 성장을 이루어 내면서 장난감에서부터 첨단산업에 이르기 까지 광범위하게 사용되고 있다 [1,2]. 이렇게 반도체 산업이 발전을 이루어 갈수록 고집적 회로를 제작하기 위하여 패턴의 미세화를 요구하게 된다. 반도체의 미세화는 포토마스크에 그려진 미세 패턴을 웨이퍼 위에 전사하기 위한 노

광 (lithography) 장치와 박막을 만들기 위한 CVD (chemical vaporized deposition)장치, 스퍼터 공정 등이 사용되고 있으며, 박막형성 후 불필요한 부분을 제거하기 위한 식각장치, 평탄화를 위한 CMP (chemical mechanical polisher) 장치 등으로 이루어진다.

이러한 미세화된 패턴은 기존 방식의 공정으로는 만들기 어렵다. 그 이유는 두꺼운 두께의 감광제 (photo resist, PR)를 사용할 경우 높이와 바닥의 비율 (aspect ratio)이 높아지게 되어 패턴의 무너짐 현상을 일으키게

본 논문은 지식경제부 소재원천기술개발사업의 삼차원구조제어를 통한 고식각선택비 제어기술 과제로 수행되었음.

*교신저자 : 김상범(sbkim@kitech.re.kr)

접수일 11년 02월 21일

수정일 (1차 11년 04월 04일, 2차 11년 04월 05일)

게재확정일 11년 04월 07일

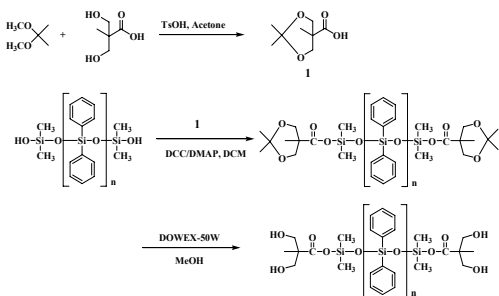
되며, 반대로 충분한 두께가 형성되지 않는 PR층은 원하는 깊이만큼의 패턴을 형성하기가 어렵기 때문이다[3]. 이러한 식각문제 해결을 위해 하드마스크를 도입하게 되는데, 이는 상층부와 하층부 사이의 현저한 식각선택비 차이를 이용하여 완전한 식각공정을 수행하도록 도움을 제공한다[4].

이에 본 연구에서는 유-무기 하이브리드 중합체 (organic-inorganic hybrid polymer)를 이용하여, 하드마스크에 관한 소재로서의 적합성에 대하여 연구하였다. 유-무기 하이브리드 소재는 중합체 내부에 식각선택비 (etch selectivity)가 우수한 무기계 성분과 외부에 유기계 성분을 도입하여 PR층에 대한 barrier로서의 역할을 수행함과 동시에 substrate층에 대한 barrier로서의 역할도 수행이 가능해진다. 이와 같은 하이브리드 중합체를 이용하여 상층부와 하층부 식각에 모두 적합한 식각선택비를 지니는 새로운 하드마스크 소재로 기술적 문제점을 해결할 수 있다 [5]. 이에 유-무기 하이브리드 중합체의 구형구조와 선형구조에 따른 하드마스크의 특성에 대해 비교, 분석하여 최적화된 하드마스크 막을 제작하였다. 또한 기존의 하드마스크 층을 제작하던 CVD 공정 보다 간소한 스펀코팅으로 제작하여 다층구조 형태에서 단층구조로 하드마스크를 제작하여 특성을 비교, 분석하였다.

2. 실험

2.1 유-무기 중합체의 합성

본 연구에서는 하드마스크 소재의 조성물인 유-무기 중합체 화합물에서 구형의 구조를 가지고 있는 POSS (polyhedral oligomeric silsesquioxane, PSS-Octa[(3-hydroxypropyl) dimethylsiloxy] substituted)와 가교결합이 유리한 선형의 구조를 지닌 하이브리드 중합체에 대하여 하드마스크의 특성을 비교 분석하였다. 선형의 중합체 합성 방법은 다음 그림 1과 같이 크게 3단계로 나누어지며 그 방법은 다음과 같다.



[그림 1] 유-무기 하이브리드 중합체 합성경로

2.1.1 Acetonide-2,2-bis(methoxy)propionic acid의 제조

2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid (10.0g, 74.5 mmol)과 2,2-dimethoxypropane (13.8ml, 111.8 mmol), *p*-toluenesulfonicacid monohydrate (0.71g, 3.7mmol)을 아세톤 (100ml)에 넣고 상온에서 2시간 동안 교반하였다. NH₃/EtOH 용액으로 촉매를 중화시킨 후 회전농축기를 이용하여 용매를 제거하였다. 남은 용액은 다시 methylene chloride와 증류수를 이용하여 세척한 후 유기용매 내에 녹아있는 반응물을 얻었다.

2.1.2 Propionic acid와 siloxane과의 에스터화 반응

Silanol terminated poly diphenyl siloxane (2.52 mmol), dimethylaminopyridine (0.3g, 2.43 mmol), N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (3g, 14.54 mmol)을 methylene chloride (60mL)에 넣고 상온에서 교반하였다. 30분후 methylene chlorided-용액에 녹인 acetonide-2,2-bis(methoxy)propionic anhydride (4.35g, 25.0 mmol)을 천천히 가하였다. 반응종료후 5 mL의 증류수를 가하여 반응을 끝내었다. 이후 과량의 methylene chloride를 첨가한 뒤에 10%-NaHSO₄, 10%-Na₂CO₃, brine 용액으로 세척하여 순수한 반응물을 얻었다.

2.1.3 Actonide group의 탈보호화

상기 반응물에 3g의 이온교환수지(DOWEX 50W-X2, Aldrich)와 함께 메탄올에 넣고 상온에서 12시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후 celite 필터를 통해 이온교환수지를 걸러내고 걸러진 용액을 회전농축기를 이용하여 용매를 제거하여 합성 중합체(PE)를 얻었다.

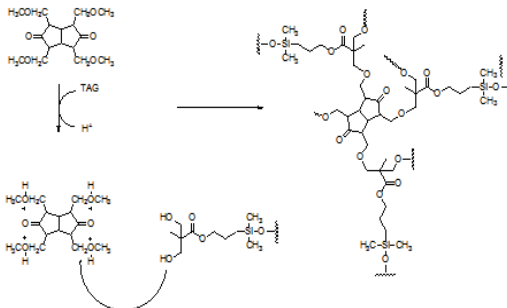
2.2 하드마스크 조성물 및 하드마스크막 제조

선형구조의 유-무기 중합체 최외곽에 위치한 hydroxy group과 가교반응을 유도하기 위하여 가교제 (tetramethoxymethyl glycouril (TMMG))와 가교보조제 (Poly(4-vinyl phenol)) 및 열산발생제 (2-hydroxyhexyl *p*-toluene sulfonate)를 이용하여 하드마스크 조성물을 제조하였다. 또한 선형구조의 유-무기 중합체와 구형구조의 중합체와의 식각비를 비교하기 위하여 선형구조의 중합체 대신에 POSS를 넣어 조성물 및 하드마스크막을 제조하였다.

[표 1] 하드마스크 조성물의 제조

조성물	첨가 비율 (mmol)		
	PO-1	PE-1	PE-2
POSS	1	0	0
합성 중합체 (PE)	0	1	1
TMMG	1.43	1.43	1.43
Poly 4-vinyl phenol	0.05	0.05	0.1
2-hydroxyhexyl p-toluene sulfonate	0.3	0.3	0.3

그림 2와 같이 첨가된 열산 발생제는 상기 가교제와 hydroxy group 사이에 일어나는 가교 반응을 활성화하기 위한 촉매의 역할을 수행한다.[6]. 표 1과 같이 구성된 하드마스크 조성물은 HMDS(hexa methyl disilazane)로 처리된 웨이퍼 위에 스핀코팅(spin-on process)을 통하여 하드마스크 층을 형성하고, 핫플레이트를 이용해 열경화를 수행하였다. 이처럼 용액공정인 스핀코팅으로 형성된 하드마스크막의 코팅 균일도를 알아보기 위하여 두께분석 (KLA-Tencor Alpha-step IQ)을 실시하였으며, 이후 UV-Vis spectrophotometer (동일 shimadzu UV-2550)를 통해 광학적 특성을 확인하였다.



[그림 2] 하드마스크막의 경화 메커니즘

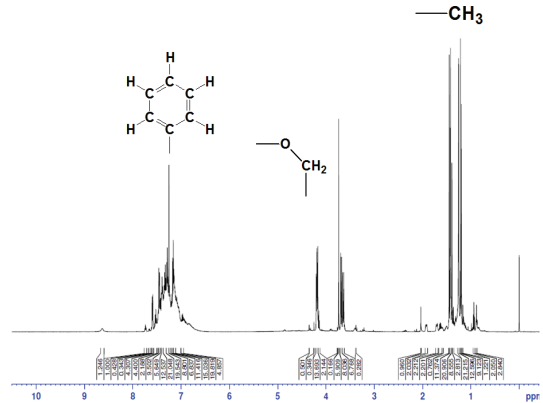
2.3 하드마스크막의 식각

합성된 선형의 중합체로 구성된 하드마스크막의 식각 성능을 테스트하기 위하여 KrF 감광제 (Microchem사 NANO™ SU-8 2002)와 서로 식각성능을 비교하였다. 식각성능은 플라즈마(펄토사이언스 VITA-I)를 이용한 건식 방법으로 사용하였으며 CF₄와 O₂ 가스 조건 하에서 동일한 가스 유량 (14 cm³/min)으로 30초간 수행하였다.

3. 결과

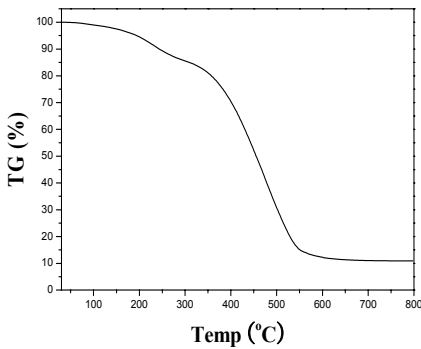
3.1 유-무기 중합체의 특성 분석

유-무기 하이브리드 중합체를 합성 후, ¹H NMR 를 통하여 중합체의 구조를 분석하였다. 그림 3의 NMR 데이터를 보면 δ 7~8에서 보여지는 피크는 Si와 결합되어 있는 phenyl group을 나타내며, δ 5.3 부근에서 보이는 피크는 hydroxyl group으로 확인된다. δ 1.20에서 1.42 에서 보여지는 피크는 -CH₃로 확인이 되며, 3.65, 4.18에서 보여지는 피크는 -CH₂O로 중합체의 합성이 이루어진 것을 확인할 수 있었다. 한편, 고분자인 silanol terminated poly diphenyl siloxane을 이용한 선형 구조의 중합체 합성에서 세척을 통해 순도를 확보하지만 극히 일부의 불순물로 인한 잔존 피크들도 확인할 수 있다.



[그림 3] 하이브리드 중합체의 NMR 데이터

하이브리드 중합체의 열적 특성을 알아보기 위하여 TGA를 통하여 열적 안정성을 확인하였다. 그림 4에서 볼 수 있듯이 약 200°C 근처에서 일차 무게감소가 일어나는 것을 확인할 수 있다. 이는 중합체 외부에 있는 관능기들의 열분해 현상으로 판단할 수 있다. 이후 약 400°C 부근에서 이차 무게 감소가 일어나는 것을 볼 수 있다. 이는 일차 무게 감소에 비해 급격한 무게 감량이 일어나며, 이는 주로 중합체 중심의 주사슬과 벤젠 그룹에서 열분해가 일어나는 현상임을 알 수 있다[7].

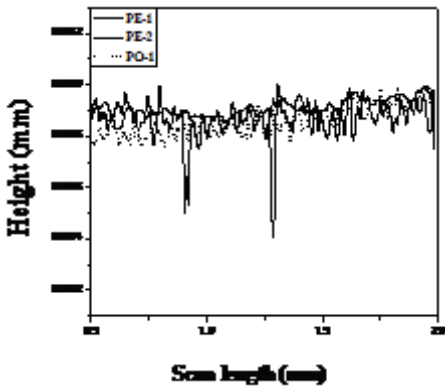


[그림 4] 하이브리드 중합체의 TGA 데이터

3.2 하드마스크막의 특성 분석

하이브리드 중합체로 하드마스크 조성물을 제조하여 습식공정을 이용한 하드마스크 박막을 제조하여 막의 균일도 (uniformity) 및 광학적 특성, 그리고 식각특성을 비교 분석하였다.

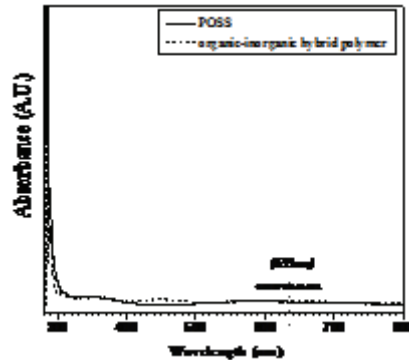
막의 균일도는 식각 공정에서 막이 일정하게 식각되게 하기 위하여 필요한 항목으로 그 값은 하드마스크막의 두께를 측정하여 표준편차를 구하여 균일도를 확인하였다. 그림 5에서와 같이 구형의 POSS (PO-1) 및 선형구조의 중합체 (PE-1, 2)를 이용한 하드마스크막의 표준편차 값은 각각 ± 6.58, 6.9, 6.47 %로 그 균일도가 양호함을 확인할 수 있었다.



[그림 5] 하드마스크 막의 표면 균일도

반도체 공정에서 공정과 공정 사이 이동시 실리콘웨이퍼와 장비간의 정렬문제가 생기지 않게 하기 위해선 하드마스크가 633nm에서 빛의 흡수가 일어나지 않아야 한다. 이에 석영판에 하드마스크 층을 형성하여 UV spectrometer로 흡광도를 측정한 결과 그림 6과 같이 빛의 흡수가 거의 일어나지 않음을 확인할 수 있으며, 이는

실리콘웨이퍼와 장비간의 정렬이 잘 될 것임을 예측할 수 있다.



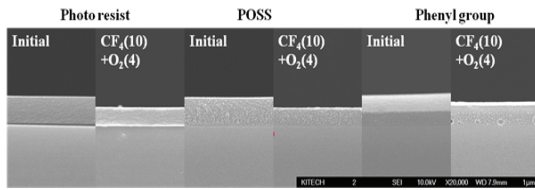
[그림 6] 하드마스크막의 UV 흡광도 분석

유-무기 하이브리드 중합체를 이용한 하드마스크층과 PR층과의 식각성능을 서로 비교하기 위해 플라즈마 식각 장비 (inductivity coupled plasma, ICP)장비를 이용하여 건식 식각을 시도하였다. 플라즈마 식각조건 중 반응가스를 변경하여 감광층과 하드마스크 층의 식각성능을 비교한 결과는 표 1에 나타내었다.

[표 1] PR과 하드마스크의 식각속도 비교

반응가스	식각속도 (nm/sec)			
	Photo resist	PO-1	PE-1	PE-2
O ₂ (14 cm ³ /min)	2.52	0.57	1.18	-
CF ₄ (14 cm ³ /min)	0.52	0.81	1.23	-
CF ₄ (4 cm ³ /min)+ O ₂ (10 cm ³ /min)	13.23	6.07	12.03	-
CF ₄ (4 cm ³ /min)+ O ₂ (10 cm ³ /min)	10.94	5.94	11.21	5.51
CF ₄ (4 cm ³ /min)+ O ₂ (10 cm ³ /min)	4.17	7.60	10.78	7.28

반응 가스별로 식각성능을 비교하면 CF₄ 가스와 O₂ 가스의 유량비율이 4 cm³/min와 10 cm³/min 일 경우 가장 식각성능이 가장 높음을 확인할 수 있다. 이는 반응가스의 특성에 관한 것으로 O₂의 경우 주로 유기물을 식각하는 플라즈마를 형성하는 반면 CF₄의 경우에는 주로 무기물을 식각하는 플라즈마를 형성함과 동시에 유기물의 결합을 끊어내어 유기물의 식각속도를 높이는 부수적인 효과를 보인다[4,5].



[그림 7] 하드마스크 막의 SEM 사진

PR층과 하드마스크층 간의 식각량을 실험을 통해 확인한 결과, 반응가스가 CF₄인 경우 시간 단위(s) 당 PR층이 약 0.52nm의 두께가 식각 되는 것으로 확인이 되며, 하드마스크층의 경우 시간 단위(s) 당 1.23nm로 식각 되는 것으로 확인하였다. 이는 유-무기 중합체의 하드마스크가 PR보다 약 2배 정도 빠르게 식각되는 것을 말한다. 하지만 단독 가스를 사용할 경우 식각선택비가 크게 차이나지만 식각되는 양이 매우 작기 때문에 실제 공정에서 사용이 어렵다. 이에 반응가스가 CF₄ 가스와 O₂ 가스의 유량비율을 10 cm³/min와 4 cm³/min로 혼합하였을 때 PR과의 식각선택비가 1 : 2.59로 CF₄ 가스를 단독으로 사용할 때 만큼의 식각비를 보임을 확인할 수 있다. 또한 선형구조의 하이브리드 중합체 (PE-1)가 구형구조의 POSS (PO-1)보다 식각이 더 잘되는 것을 확인하였다. 이는 구조적으로 좀 더 안정한 구형의 구조가 식각 특성에 맞지 않음을 알 수 있으며, 선형구조가 좀 더 쉽게 식각이 일어남을 알 수 있다. O₂ 가스의 비율이 커지게 되면 무기물보다 유기물의 식각량이 더 커지게 되면서 유기물 로만 구성되어 있는 PR의 식각량이 더 커지게 되면서 PR과 선형 하드마스크의 식각선택비가 1이하로 떨어지게 되는 것을 확인 할 수 있었다.

4. 결론

유-무기 하이브리드 중합체를 이용한 하드마스크 소재의 구현가능성을 알아보기 위하여 하드마스크막의 특성에 대하여 고찰하였다. 합성된 유-무기 중합체와 가교반응을 일으킬 수 있는 가교제 및 가교보조제, 그리고 촉매인 열산발생제를 사용하여 하드마스크 조성물을 제조하였다. 선형구조의 중합체와 구형의 POSS를 비교하여 PR층에 대하여 식각성능을 평가한 결과 구형의 구조보다 선형의 구조를 지닌 하이브리드 중합체가 식각성능이 우수함을 보여주었다. 이로서 반도체 소자제조용 단층 하드마스크 소재로서의 가능성을 보여주었으며 이는 무기물 부분과 유기물 부분간의 비율을 좀더 조절하여 PR층과 substrate층에 대한 식각선택비를 조절할 수 있음을 의미

한다.

참고문헌

- [1] 주대영, "반도체산업의 2020비전과 전략", KIET, 2월, 2007.
- [2] 한국반도체연구조합, "반도체 산업동향", 한국반도체연구조합, 7월, 2009.
- [3] Y. Wei, R. L. Brainard, "Advanced processes for 193-nm immersion lithography", SPIE Press, 2009.
- [4] 조현모, 전환승, 김상균, 장두원, 김종섭, "반도체 나노 패터닝 구현 재료", polymer science and technology, vol. 20, No. 5, pp. 472-480, 2009.
- [5] V. Sipani, Y. Hishiro, M. Abatchev, "Fundamental characterization of silicon-containing spin-on hardmask for 193nm photolithography", Proc. SPIE, vol. 6153, 61532U, 2006.
- [6] H.-S. Cheon, K.-H. Yoon, M.-S. Kim, S. B. Oh, J.-Y. Song, N. Tokareva, J.-S. Kim, and T. Chang, "Organic underlayer materials with exceptionally high thermal stability", Proc. SPIE, vol. 7273, 727310, 2009.
- [7] S. Zulfiqar, S. Ahmad, "Thermal degradation of blends of PVAC with polysiloxane — II Original Research Article", Polymer Degradation and Stability, vol. 71(2), pp. 299-304, 2001

유 제 정(Je Jeong YU)

[정회원]



- 2006년 2월 : 청주대학교 응용화학과 (이학사)
- 2010년 2월 : 성균관대학교 고분자공학과 (공학석사)
- 2006년 2월 ~ 현재 : 한국생산기술연구원 연구원

<관심분야>
고분자합성, 고분자블렌드

황 석 호(Seok-Ho Hwang)

[정회원]



- 1994년 8월 : 숭실대학교 화학공학
학과 (석사)
- 2006년 5월 : Univ. of Akron,
Dept. of Polymer Science (공학
박사)
- 2006년 8월 ~ 2009년 8월 : 한
국생산기술연구원, 선임연구원
- 2009년 9월 ~ 현재 : 단국대학
교, 고분자시스템공학과, 조교수

<관심분야>

반도체공정용 유기소재개발, 유기태양전지 소재개발

김 상 범(Sang Bum Kim)

[정회원]



- 1990년 2월 : 고려대학교 화학공
학과 (공학사)
- 1993년 2월 : 고려대학교 화학공
학과 (공학석사)
- 2002년 2월 : 고려대학교 화학공
학과 (공학박사)
- 2004년 1월 ~ 현재 : 한국생산
기술연구원 수석연구원

<관심분야>

반도체 재료, 고기능고분자 재료