

고분자 유기하드마스크 합성에 따른 특성에 관한 연구

이우식*

A Study on Characteristics of Polymer Organic Hard Mask Synthesis

Woo-Sik Lee*

요약 본 논문은 제조공정이 단순하고, 공정시간도 매우 짧아 제조원가를 절감할 수 있는 고분자 유기하드마스크를 합성하는데 목적을 두었다. 승화 정제 장치를 통한 잔류금속을 측정된 결과, 9-Naphthalen-1-ylcarbazole(9-NC)은 4th zone에서 101.75ppb, 2-Naphthol(2-NA)은 5th zone에서 306.98ppb, 9-Fluorenone(9-F)는 4th zone에서 5th zone 사이에서 129.05ppb로 측정되었다. 그리고 합성된 유기하드마스크를 필터 시스템을 거친 후 잔류금속을 측정된 결과 9 ~ 7ppb 측정되었다. 또 열분석 변화를 측정된 결과, 2.78%로 감소하였고 분자량은 942로 측정되었고 탄소 함량은 89.74%이고 수율은 72.4%로 나타났다. 에칭 속도는 평균 18.22Å/s로 측정되었고 코팅 두께 편차는 평균 1.19로 측정되었다. 유기하드마스크의 입자크기가 0.2µm 이하에서는 입자가 존재하지 않았다. 코팅 속도를 1,000, 1,500, 1,800rpm으로 변화를 주어 코팅 두께를 측정된 결과, 수축률은 17.9에서 20.8%까지 측정되었고 코팅 결과 SiON과 접착력이 우수하고 유기하드마스크가 균일하게 도포되었음을 알 수 있었다.

Abstract The purpose of this paper was to synthesize a polymer organic hard mask that simplifies the manufacturing process, reduces process time significantly, and thereby lowers manufacturing costs. The results of measuring residual metals through vapor refining showed that 9-Naphthalen-1-ylcarbazole(9-NC) measured 101.75ppb in the 4th zone, 2-Naphthol (2-NA) measured 306.98ppb in the 5th zone, and 9-Fluorenone(9-F) measured between 129.05ppb across the 4th and 5th zones. After passing through a filtration system, the synthesized organic hard mask measured residual metals in the range of 9 to 7ppb. Additionally, the thermal analysis indicated a decrease of 2.78%, a molecular weight of 942, carbon content of 89.74%, and a yield of 72.4%. The etching rate was measured at an average of 18.22Å/s, and the coating thickness deviation was averaged at 1.19. For particle sizes below 0.2µm in the organic hard mask, no particles were observed. By varying the coating speed at 1,000, 1,500, and 1,800rpm and measuring the resulting coating thickness, the shrinkage rate ranged from 17.9% to 20.8%. The coating results demonstrated excellent adhesion to SiON, and it was evident that the organic hard mask was uniformly applied.

Key Words : Etching, Filtration system, Polymer organic hard mask, 9-Naphthalen-1-ylcarbazole, 2-Naphthol, 9-Fluorenone, Vapor refining.

1. 서론

반도체 소자는 현재 다양한 산업 전반에 사용되고 있다. 반도체 소자가 가장 많이 사용되는 분야로는 스마트폰, 가전제품, 자동차, 컴퓨터 등에 사용되고 있으며, 사용 범위가 점차 확대되고 있다. 반도체 기술이

발전할수록 점점 고집적화된 소자를 제작하기 위해 패턴 형성의 미세화가 이루어져야 된다[1,2]. 반도체 선 폭이 미세화되어 가면서 특히 70nm 이하의 패턴 구현에 있어 기존처럼 300nm 이상의 두꺼운 두께에서는 감광막(photoresist, PR)을 사용하면 바닥과 높이의

*Department of Chemical & Biological Engineering, Gachon University(leews@gachon.ac.kr)

Received August 26, 2023

Revised September 13, 2023

Accepted September 26, 2023

비율(aspect ratio)이 높아지게 되어 패턴이 붕괴되는 현상이 발생한다. 또한 PR의 코팅 두께를 낮추게 되면, 식각공정에서 기판에 대해 마스크(Mask)의 역할을 충분히 수행하지 못하게 되어 반도체 공정에서 요구되는 깊은 패턴을 형성시킬 수가 없게 된다. 현재 DRAM 제조공정에서는 뛰어난 내식각성을 갖는 하드마스크를 지속적으로 요구하고 있다. DRAM과 3D NAND 플래시 메모리 제조 과정에서 유전체 하부층 HARC(High Aspect Ratio Contact) 식각공정에서는 무기계 ACL(Amorphous Carbon Layer) 하드마스크가 사용되고 있다[3]. ACL 하드마스크는 식각 선택비나 식각 내성에서 좋은 물성을 가지고 있으나 80~90%의 낮은 탄소 함량을 가지고 있고 100~300nm 두께로 코팅하여 사용되고 있다[4]. ACL 하드마스크를 증착하기 위해 plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)시스템을 이용한다[5]. PECVD는 플라즈마 조건에서 증착되는 ACL 하드마스크의 식각 특성을 향상시키기 위해 이온 에너지를 조절해야 되고 생산원가가 비싸고 불량 발생 확률이 높기 때문에 생산성이 낮은 단점을 가지고 있다. 유기하드마스크는 ACL의 단점을 개선하기 위해 개발된 방법이며, 기판 위에 스핀 코팅 장비를 이용하여 고분자 유기물질을 증착하는 방법이다[6,7]. 스핀 코팅을 이용한 유기하드마스크는 표면 거칠기가 비교적 낮고 두께 조절이 쉬우며 바닥과 높이의 비율(aspect ratio)이 높아서 미세패턴으로 생산하는데 활용할 수 있을 뿐만 아니라 제품의 원가 경쟁력도 확보할 수 있다. 유기하드마스크의 에칭 저항은 ACL의 에칭 저항의 약 60~70%이므로 새로운 유기하드마스크 소재의 개발이 요구되고 있다[8]. 유기하드마스크는 새로운 물질을 합성하거나 추가적인 물질(무기물 또는 유기물)을 도입하여 개발해야 된다. 따라서 본 논문에서는 기존 무기계 ACL 하드마스크 대비 유기계 고분자물질로 구성된 새로운 유기하드마스크를 합성하고 그에 따른 특성을 살펴보고자 한다.

2. 실험

본 논문에서는 하드마스크용으로 사용될 수 있는 고

분자물질을 합성하는 것이 목적이다. 이를 위한 고분자 물질 합성을 위한 첫 번째 과정으로는 9-Naphthalen-1-ylcarbazole(9-NC), 2-Naphthol(2-NA), 9-Fluorenone(9-F) 용매를 각각 그림 1에 나타난 승화 정제 장치를 거쳐 그림 2에 나타난 필터 시스템을 통과시킨다. 승화 정제 및 필터 시스템을 통과한 후 잔류금속을 각각 측정하였다. 표 1은 승화 정제 장치를 사용할 때 각 원료에 대한 온도 구배 조건을 나타냈다.



그림 1. 승화 정제 장치

Fig. 1. Sublimation purification.



그림 2. 필터시스템

Fig. 2. Filter system.

다음 단계로는 정제된 9-Naphthalen-1-ylcarbazole(9-NC)(10g, 34.08mmol), 2-Naphthol(2-NA) (4.91g, 34.08mmol), 9-Fluorenone(9-F) (6.14g, 34.08mmol)를 Methanesulfonic acid(MsOH) (2.62g, 27.27mmol)을 1:1:1:0.8의 당량비로 넣고 1,2-Dichloroethane(DCE) 39.2mL를 첨가하여 환류 장치에 넣은 후 22시간 반응시키고 나서 상온에서 식혔다. 그다음 단계로 혼합된 용매를 질산용액으로 여러 번 추출한 후 Et₃N을 이용하여 산(acid) 중화시켰다. 이후 증류수로 2회 추출하고서 남은 유기물층을 진공증발농축기를 이용하여 농축한 다음 methylene chloride 용액에 녹이고 MeOH를 천천히 가하여 결정화시켰다. 마지

표 1. 9-NC, 2-NA, 9-F의 승화 정제 조건

Table 1. Sublimation purification conditions of 9-NC, 2-NA, 9-F

| Order zone | Sublimation purification conditions | | | | | | | | | | | | | | vacuum (Torr) |
|------------|-------------------------------------|-----|--------------|-----|--------------|-----|--------------|----|--------------|----|--------------|----|--------------|----|----------------------|
| | 1st zone(°C) | | 2nd zone(°C) | | 3rd zone(°C) | | 4th zone(°C) | | 5th zone(°C) | | 6th zone(°C) | | 7th zone(°C) | | |
| | L | R | L | R | L | R | L | R | L | R | L | R | L | R | |
| 9-NC | 140 | 140 | 120 | 120 | 100 | 100 | 80 | 80 | 60 | 50 | 40 | 30 | RT | RT | 1.0×10^{-7} |
| 2-NA | 130 | 130 | 110 | 110 | 90 | 90 | 70 | 70 | 50 | 40 | 30 | 20 | RT | RT | 1.0×10^{-6} |
| 9-F | 95 | 95 | 75 | 75 | 55 | 55 | 35 | 35 | 15 | 5 | RT | RT | RT | RT | 1.0×10^{-6} |

막 단계로 감압여과하고 MeOH로 세척한 다음 50°C에서 24시간 진공건조 시켜 유기하드마스크를 합성 (C58H34NOH)_n하였다. 합성된 유기하드마스크의 합성 반응은 그림 3에 나타났다.



그림 3. 유기하드마스크의 합성

Fig. 3. Synthesis of organic hard mask

합성된 유기하드마스크의 승화 정제 전·후 및 필터 시스템을 통한 유기하드마스크의 잔류금속은 HR-ICP/MS(RF power 1,300W, Plasma gas 13L/min, Auxiliary gas 0.8L/min, Nebulizer gas 0.9L/min)를 이용하여 측정하였고, 열분석은 승온 속도 10°C/min, N₂ 분위기에서 450°C까지 설정하여 TA INSTRUMENTS INC/TGA Q500으로 측정하였으며, 분자량은 HLC-8320GPC EcoSEC를 이용한 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정(Col ; shim-pack GPC 801, Mobile phase, THF, Det ; RID)하였고, 용액 내의 입자의 수는 생산기술연구소(KE-40B)에 원소분석기(Thermo Fisher Scientific, Flash 2000)를 통한 탄소 함량은 한국고분자 연구소에 의뢰 분석하였다.

또 합성된 유기하드마스크 물질의 에칭 특성 평가를 위해 스핀 코팅 장비인 TEL TRACK, MARK-8를 이용하여 1,500rpm으로 코팅한 후, 1차 bake는 240°C에서 60초 유지하였고 2차 bake는 400°C에서 120초로 진행하여 두께 측정을 하였다. 또한 하드마스크는 타겟이 되는 물질보다 에칭 속도(etch rate)가 느려서 보호막으로서의 역할을 충분히 수행해야 하기 때문에

유기하드마스크 코팅 막을 입힌 웨이퍼를 동일 챔버에서 CF₄ 가스로 30초간 에칭(Oxide Dry etcher, SCCM) 후 코팅 막의 초기 두께와 에칭 후 두께를 측정하였다. 또한 코팅 막의 균일성 및 코팅막 수축률을 측정하였고, SEM을 이용하여 코팅 막의 균일성을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

9-NC, 2-NA, 9-F를 승화 정제한 후 잔류금속을 측정할 것을 표 2에 나타냈다. 9-NC 경우는 4th zone에서 승화 정제 전에는 4862.75ppb이고 정제 후에는 101.75ppb로 측정되었고, 2-NA 경우는 5th zone에서 1,783.35ppb에서 306.98ppb로, 9-F 경우는 4th zone에서 5th zone 사이에서 442.97ppb에서 129.05ppb로 측정되어 상당히 많이 감소함을 보여 주었다. 합성된 유기하드마스크 물질을 필터 시스템을 통해 정제하기 전 잔류금속은 57ppb로 측정되었고 정제한 후에는 9~7ppb 측정되어 거의 제거되었음을 알 수 있었다. 잔류금속을 측정할 것을 표 3에 나타냈다.

표 2. 승화 정제 전·후의 잔류금속 함량

Table 2. Residual metals before and after sublimation purification

| Substance | Before (ppb) | After (ppb) |
|-----------|--------------|-------------|
| 9-NC | 4,862.75 | 101.75 |
| 2-NA | 1,783.35 | 306.98 |
| 9-F | 442.97 | 129.05 |

표 3. 필터 시스템에 의한 정제 전·후 잔류금속
Table 3. Residual metals before and after refining by filter system.

| Organic hard mask | Residual metals (ppb) | |
|-------------------|-----------------------|----|
| Before | 1st | 57 |
| | 2nd | 9 |
| After | 1st | 9 |
| | 2nd | 8 |
| | 3rd | 7 |
| | 4th | 8 |

입자크기에 따른 입자 수 측정에서는 0.2 μm 이하에서는 존재하지 않았고, 0.3 μm 에서는 0.6개/mL, 0.5 μm 에서는 1.5개/mL로 측정되었다. 그 결과를 표 4에 나타냈다.

표 4. 유기하드마스크 내의 입자 수
Table 4. Particle count in organic hard mask

| Organic hard mask | Size (μm) | Count/mL |
|-------------------|------------------------|----------|
| | 0.1 | 0.0 |
| 0.15 | 0.0 | |
| 0.2 | 0.0 | |
| 0.3 | 0.6 | |
| 0.5 | 1.5 | |

그림 4는 합성된 유기하드마스크의 열분석 결과를 나타냈다. 측정 결과 2.78%로 감소되어 감소량이 거의 없는 것으로 보아 증착과 에칭 시 매우 우수할 것으로 생각된다. 이것은 모노머 결정들이 폴리머로 변화되어서 내열성이 우수하고 hole이 발생되지 않은 구조가 확보되었다는 것을 알 수 있다.

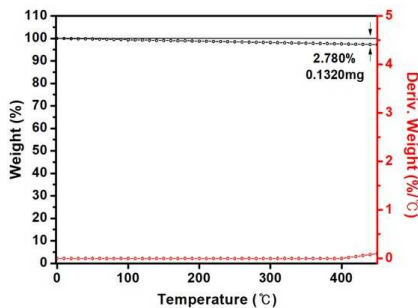


그림 4. 유기하드마스크의 열분석
Fig. 4. TGA analysis of organic hard mask

즉 유기하드마스크 합성 물질은 수분함량이 낮아 온도가 상승해도 무게 변화량이 거의 없음을 알 수 있었다. 고분자 유기하드마스크의 분자량 측정은 942, 탄소 함량 측정은 89.74%, 수율은 72.40%로 각각 측정되었으며, 이는 에칭 시 용해성을 증가시켜 최종 유기하드마스크 막의 탄소 함량이 증가되어 내침성을 향상시킬 것으로 생각된다.

그림 5는 Si wafer에 유기하드마스크를 코팅한 후 6군데 측정된 평균값이 1,000rpm에서는 4,627Å로 측정되었고 두께 편차가 1.23Å/s, 1,500rpm에서는 4,042Å로 측정되었고 두께 편차는 1.18Å/s, 1,800rpm에서는 3,754Å로 측정되었고 두께 평균 편차가 1.16Å/s로 측정되었다. 코팅 막의 두께 편차가 평균 1.19Å/s로 측정되어 매우 우수함을 알 수 있었다.

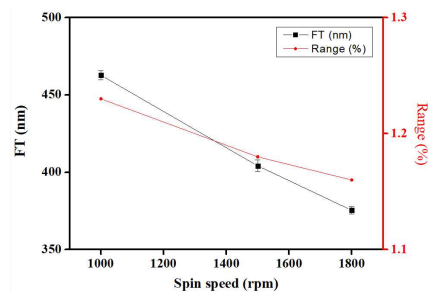


그림 5. 코팅 두께의 균일성과 편차
Fig. 5. Uniformity and variation of coating thickness

표 5는 에칭 속도를 계산한 결과를 나타낸 것으로 평균 18.22Å/s로 측정되어 에칭에 대한 내성이 우수함을 알 수 있었다.

표 6은 코팅 막의 수축률을 측정된 것으로 1,000rpm의 경우 1차 bake 후 코팅 두께가 4,627Å이며 2차 bake 후 코팅 두께는 3,799Å이며 수축률은 17.9%로 나타났다.

표 5. 에칭 속도
Table 5. Etch rate

| Organic hard mask | Initial thickness (Å) | Thickness(Å) after CF4 etch | Reduced thickness (Å) | Etch time(s) | Etch rate (Å/s) |
|-------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------|--------------|-----------------|
| Sample 1 | 4,645.74 | 4,091.51 | 554.23 | 30 | 18.47 |
| Sample 2 | 4,616.40 | 4,070.94 | 545.46 | 30 | 18.18 |
| Sample 3 | 4,632.62 | 4,083.27 | 549.35 | 30 | 18.31 |
| Sample 4 | 4,610.59 | 4,070.06 | 540.53 | 30 | 18.02 |
| Sample 5 | 4,617.66 | 4,074.15 | 543.51 | 30 | 18.12 |

또 1,500rpm의 경우 1차 bake 후 코팅 두께는 4,042Å이고 2차 bake 후 코팅 두께는 3,211Å이며 수축률은 20.5%로 나타났고, 1,800rpm의 경우 1차 bake 후 코팅 두께는 3,754Å 2차 bake 후 코팅 두께는 2,974Å이고 수축률은 20.8%로 나타나 코팅 막 수축률이 평균 19.7%로 매우 우수한 것으로 나타났다.

표 6. 코팅 두께 수축률
Table 6. Shrinkage rate of coating thickness

| Coating rpm | Bake thickness (Å) | | Shrinkage rate (%) |
|-------------|--------------------|-------|--------------------|
| | 1st | 2nd | |
| 1,000 | 4,627 | 3,799 | 17.9 |
| 1,500 | 4,042 | 3,211 | 20.5 |
| 1,800 | 3,754 | 2,974 | 20.8 |

그림 6은 코팅 막의 균일성을 SEM으로 확인한 결과로 SiON 막 위에 균일하게 도포되었고 SiON과 접착력도 우수하다고 판단된다.

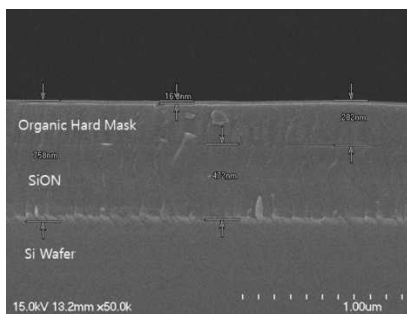


그림 6. SEM 이미지
Fig. 6. SEM images

4. 결론

본 논문은 기존의 무기 ACL 대비 제조공정은 단순하고, 공정시간도 매우 짧아 제조원가를 절감할 수 있는 고분자 유기하드마스크를 합성하여 그에 따른 특성을 측정하였다.

합성된 유기하드마스크를 승화 정제 장치를 통한 잔류금속을 측정된 결과 9-NC 경우 4th zone에서 101.75ppb, 2-NA 경우에는 5th zone에서 306.98ppb, 9-F 경우는 4th zone에서 5th zone 사이에서 129.05ppb로 측정되었다. 또 필터 시스템을 통한 잔류금속은 57ppb에서 9~7ppb로 측정되었다. 열분석 변화를 측정된 결과, 2.78%로 감소하여 증착과 에칭 시 매우 우수한 것으로 판단된다. 그리고 합성된 유기하드마스크의 탄소 함량은 상당히 높은 89.74%로 측정되어 에칭 시 내침성을 향상시킬 것으로 예상된다. 에칭 속도는 평균 18.22Å/s로 측정되어 에칭에 대한 내성이 우수함을 알 수 있었고 코팅 속도에 따른 코팅 두께 편차는 평균 1.19로 측정되었다. 유기하드마스크의 입자크기는 0.2µm 이하에서는 존재하지 않았다. 코팅 두께를 측정된 결과 17.9~20.8%로 나타나 평균 수축률은 19.7%로 매우 우수한 것으로 나타났다. 코팅 결과 SiON과 접착력이 우수하고 유기하드마스크가 균일하게 도포되었음을 알 수 있었다.

본 연구를 통해 개발한 유기하드마스크는 저 원가이면서 에칭 특성이 우수하여 반도체 미세패턴의 식각공정에 활용될 수 있다.

REFERENCES

- [1] B. Lane, C. Roberto, A. Ranjan, L.Peter. G.Ventzek, "CyclicSelf-Limiting Etching of Organic Polymers", ACS Applied Polymer Materials, Vol. 3, pp.3636-3648, 2023
- [2] J. Yu, S. H. Hwang, S. B. Kim, "Organic-inorganic Hybrid Materials for Spin Coating Hardmask", Appl. chem. Eng., Vol. 22. No. 2, pp.230-234, 2011
- [3] M. K. Park, W. S. Song, M. H. Kim and S. J. Hong, "Surface Analysis of TMCTS-Based SiOC(H) Low-k Dielectrics in Post-Etch Strip

- of ACL Hardmask”, Materials, Vol. 14, pp.2-12, 2021
- [4] K. A. Pears, “A new etching chemistry for carbon hardmask structures,” Microelectronic Engineering, Vol. 77, pp.255-262, 2005
- [5] N. Torazawa, S. Matsumoto, T. Harada, Y. Molinearaga, D. Inagaki, T. Kabe, S. Hirao, K. Seo, S. Suzuki, H. Korogi, “High-Performance Extremely Low-k Film Integration Technology with Metal Hardmask Process for Cu Interconnects”, ESC J. Solid State Sci. Technol., Vol. 5, pp.578-583, 2016
- [6] A. Frommhold, J. Manyam, R. Palmer, A. Robinson, “Fullerene-based spin-on-carbon hardmask”, Microelectron. Eng., Vol. 98, pp.552-555, 2012
- [7] J. J. Yu, S. H. Hwang, S. B. Ki, “Synthesis and Etch Characteristics of Organic-Inorganic Hybrid Hard-Mask Materials”, Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society, Vol. 12, No. 4, pp.1993-1998, 2011
- [8] J. H. Shin, K. Y. Yang, K. S. Han, H. S. Kim, H. Lee, “Sub 50nm nano-patterns with carbon based spin-on organic hard mask”, J. Nanosci. Nanotechnol, Vol. 12, No. 4, pp.3364-3368, 2012

저자약력

이 우 식 (Woo-Sik Lee)

[정회원]



- 1998년 2월 : 대구대학교 화학과 (이학박사)
- 1993년 3월 ~ 현재 : 가천대학교 화공생명공학과 교수

〈관심분야〉 신재생에너지