



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년08월06일
(11) 등록번호 10-2287343
(24) 등록일자 2021년08월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/11 (2006.01) G03F 7/00 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0083905
(22) 출원일자 2014년07월04일
심사청구일자 2019년07월03일
(65) 공개번호 10-2016-0004831
(43) 공개일자 2016년01월13일
(56) 선행기술조사문헌
KR100665758 B1*
JP10048831 A*
JP20130217717 A*
JP2013217717 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
(72) 발명자
신현진
경기도 수원시 장안구 정자천로133번길 21, 524동 1801호 (정자동, 백설마을진로아파트)
김상원
서울특별시 강남구 언주로103길 16, 101동 502호 (역삼동, 역삼 엔스위트)
박성준
서울특별시 강남구 선릉로 221, 201동 1803호 (도곡동, 도곡렉슬아파트)
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 14 항

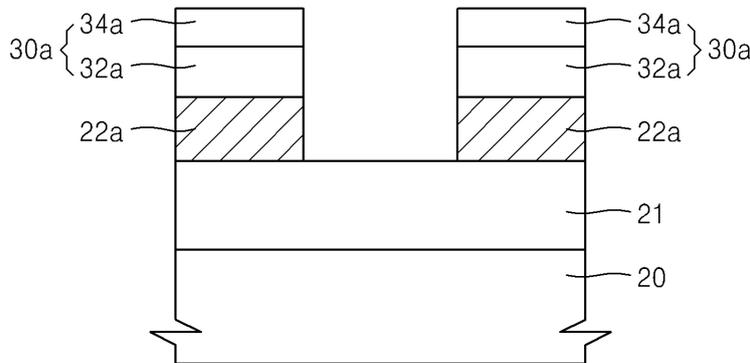
심사관 : 이흥재

(54) 발명의 명칭 하드마스크 조성물 및 이를 이용한 패턴의 형성방법

(57) 요약

i)방향족 고리 함유 모노머 및 방향족 고리 함유 모노머를 포함하는 반복단위를 함유하는 고분자 중에서 선택된 하나의 제1물질, ii)육방정계 질화붕소, 칼코게나이드계 물질, 0.01 내지 40원자%의 산소를 함유하는 이차원 탄소나노구조물 및 그 전구체로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 제2물질; 및 iii) 용매를 포함하는 하드마스크 조성물 및 이를 이용한 패턴의 형성방법이 제시된다.

대표도 - 도2c



명세서

청구범위

청구항 1

i) 방향족 고리 함유 모노머 및 방향족 고리 함유 모노머를 포함하는 반복단위를 함유하는 고분자 중에서 선택된 하나의 제1물질,

ii) 육방정계 질화붕소, 칼코게나이드계 물질, 0.01 내지 40원자%의 산소를 함유하는 이차원 탄소나노구조물 및 그 전구체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 제2물질; 및

iii) 용매를 포함하며,

상기 제1물질은 화학결합에 의하여 제2물질에 결합되며, 상기 화학결합이 공유결합이고, 상기 공유결합은 에스테르기(-C(=O)O-), 에테르기(-O-), 티오에테르기(-S-), 카르보닐기(-C(=O)-), 아미드기(-C(=O)NH-)중에서 선택된 하나이고,

상기 칼코게나이드계 물질은 황화몰리브덴(MoS₂), 황화텅스텐(WS₂), 셀레늄화몰리브덴(MoSe₂), 텔루륨화몰리브덴(MoTe₂), 셀레늄화텅스텐(WSe₂), 텔루륨화텅스텐(WTe₂)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 하드마스크 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

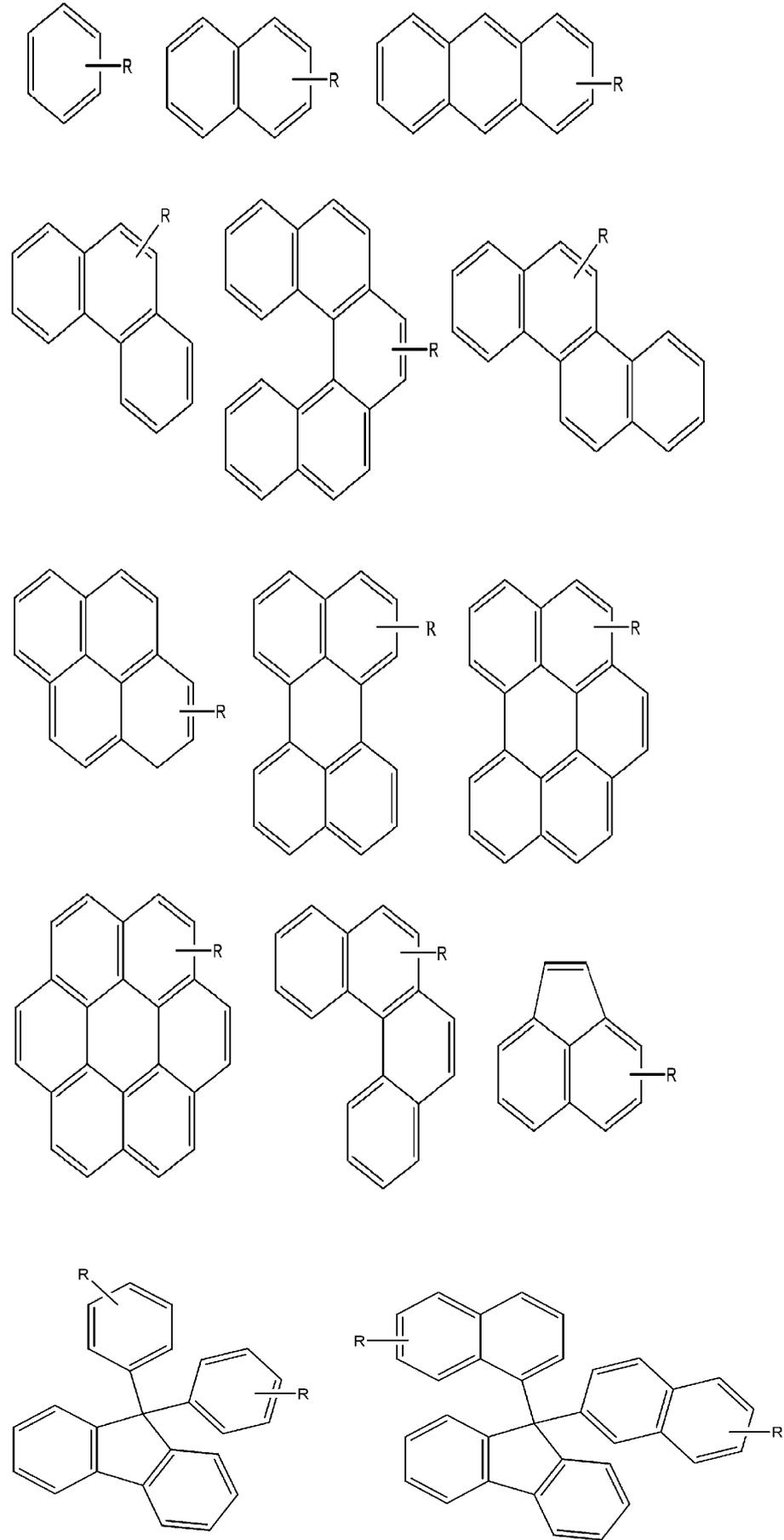
상기 제2물질의 함량은 제1물질과 제2물질의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 0.1 내지 99.9 중량부인 하드마스크 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 방향족 고리 함유 모노머가 하기 화학식 1로 표시되는 모노머 및 하기 화학식 2로 표시되는 모노머로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 하드마스크 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1 중 R은 일치환된(mono-substituted) 또는 다치환된

(multi-substituted) 치환기로서 수소, 할로겐 원자, 하이드록시기, 이소시아네이트기, 글리시딜옥시기, 카르복실기, 알데히드기, 아미노기, 실록산기, 에폭시기,

이미노기, 우레탄기, 에스테르기, 에폭시기, 아미드기, 이미드기, 아크릴기, 메타크릴기, 니트로기, $-HSO_3$, 비치환된 또는 치환된 C1-C30의 포화 유기 그룹 및 비치환된 또는 치환된 C1-C30 불포화 유기 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고,

[화학식 2]

A-L-A'

상기 화학식 2 중 A 및 A' 은 서로 동일하거나 또는 상이하게 상기 화학식 1로 표시되는 모노머 중에서 선택된 하나에서 파생된 일가의 유기기(monovalent organic group)이고

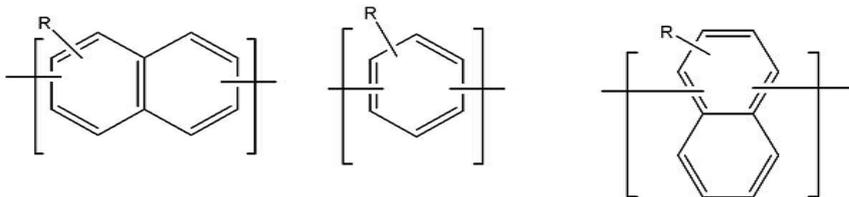
L은 링커(linker)로서 단일결합을 나타내거나 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C30 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C30 알키닐렌기, 치환 또는 비치환된 C7-C30 아릴렌알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C30 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C30 헤테로아릴렌알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬렌옥시기, 치환 또는 비치환된 C7-C30 아릴렌알킬렌옥시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴렌옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-C30 헤테로아릴렌옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-C30 헤테로아릴렌알킬렌옥시기 $-C(=O)-$ 및 $-SO_2-$ 로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 7

제1항에 있어서,

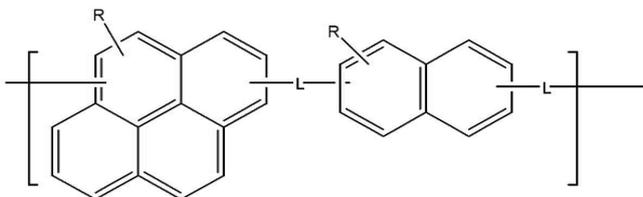
상기 제1물질이 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 화학식 4로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 하드마스크 조성물:

[화학식 3]



상기 화학식 3 중, R은 일치환된(mono-substituted) 또는 다치환된(multi-substituted) 치환기로서 수소, 할로겐 원자, 하이드록시기, 이소시아네이트기, 글리시딜옥시기, 카르복실기, 알데히드기, 아미노기, 실록산기, 에폭시기, 이미노기, 우레탄기, 에스테르기, 에폭시기, 아미드기, 이미드기, 아크릴기, 메타크릴기, 비치환된 또는 치환된 C1-C30의 포화 유기 그룹 및 비치환된 또는 치환된 C1-C30 불포화 유기 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고,

[화학식 4]



상기 화학식 4 중, R은 상술한 화학식 3에서 정의된 바와 같고

L은 링커(linker)로서 단일결합을 나타내거나 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C30 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C30 알키닐렌기, 치환 또는 비치환된 C7-C30 아릴렌알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C30 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C30 헤테로아릴렌

알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬렌옥시기, 치환 또는 비치환된 C7-C30 아틸렌알킬렌옥시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아틸렌옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-C30 헤테로아틸렌옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-C30 헤테로아틸렌알킬렌옥시기 -C(=O)- 및 -SO₂-로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제1물질 및 제2물질이 하이드록시기, 카르복실기, 아미노기, -Si(R₁)(R₂)(R₃)(R₁, R₂ 및 R₃는 서로 독립적으로 수소, 하이드록시기, C1-C30 알킬기, C1-C30 알콕시기, C6-C30 아틸기, C6-C30 아틸옥시기, 또는 할로젠 원자임), 티올기(-SH), -Cl, -C(=O)Cl, -SCH₃, 글리시딜옥시기, 할로젠 원자, 이소시아네이트기, 글리시딜옥시기, 알데히드기, 에폭시기, 이미노기, 우레탄기, 에스테르기, 아마이드기, 이미드기, 아크릴기, 메타크릴기, -(CH₂)_nCOOH(n=1 내지 10의 정수임), -CONH₂, 비치환된 또는 치환된 C1-C30의 포화 유기 그룹 및 비치환된 또는 치환된 C1-C30 불포화 유기 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 하드마스크 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 이차원 탄소나노구조물의 전구체가

i) 박리된 그래파이트(exfoliated graphite)로부터 얻은 팽창 그래파이트, 또는 ii) 산처리된 그래파이트를 산화하여 얻은 생성물인 하드마스크 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 이차원 탄소 나노구조물 및 전구체의 라만 분광 분석에 의하여 구해지는 G 모드 피크에 대한 D 모드 피크의 세기비가 2 이하이고, G 모드 피크에 대한 2D 모드 피크의 세기비가 0.01 이상인 하드마스크 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 이차원 탄소나노구조물의 X선 회절 분석에 의하여 구해지는 002면 피크가 20 내지 27° 에서 나타나고, 층간간격(d-spacing)이 0.3 내지 0.5인 하드마스크 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 용매가 물, 메탄올, 이소프로판올, 에탄올, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 디클로로에탄, 디클로로벤젠, N,N-디메틸술폰사이드, 크실렌, 아닐린, 프로필렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 디아세테이트, 메톡시 프로판디올, 디에틸렌글리콜, 감마부티로락톤, 아세틸아세톤, 사이클로헥사논, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, γ-부티로락톤, 디클로로에탄, 0-디클로로벤젠, 니트로메탄, 테트라하이드로퓨란, 니트로메탄, 디메틸술폰사이드, 니트로벤젠, 부틸 니트라이트(butyl nitrite), 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 디에틸 에테르, 디에틸렌글리콜메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸에테르, 톨루엔, 자이렌, 헥산, 메틸에틸케톤, 메틸이소케톤, 하이드록시메틸셀룰로오스 및 헵탄 중에서 선택된 하나 이상으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 하드마스크 조성물.

청구항 15

기관상에 피식각막을 형성하는 단계;

상기 피식각막 상부에 제1항, 제5항 내지 제7항, 제10항 내지 제14항 중 어느 한 항의 하드마스크 조성물을 공급하여 하드마스크를 형성하는 제1단계;

상기 하드마스크 상부에 포토레지스트막을 형성하는 제2단계;

상기 포토레지스트막을 에칭 마스크로 하여 이차원 탄소나노구조물을 에칭하여 상기 피식각막 상부에 방향족 고리 함유 모노머를 포함하는 반복단위를 함유하는 고분자 및 상기 고분자와 화학결합을 통하여 연결된 육방정계 질화붕소, 칼코게나이드계 물질, 0.01 내지 40원자%의 산소를 함유하는 이차원 탄소나노구조물로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 하드마스크 패턴을 형성하는 제3단계; 및

상기 하드마스크 패턴을 에칭 마스크로 하여 상기 피식각막을 에칭하는 제4단계를 포함하며, 상기 하드마스크 조성물이 이차원 탄소나노구조물 전구체를 포함하는 경우,

상기 제1단계가 하드마스크 조성물을 피식각막 상부에 코팅한 후 코팅된 결과물을 산화 또는 환원하여 실시되는 패턴의 형성방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 하드마스크 조성물이 0.01 내지 40원자%의 산소를 함유하는 이차원 탄소 나노구조물을 포함하는 경우,

상기 제1단계가 하드마스크 조성물을 피식각막 상부에 코팅하여 실시되는 패턴의 형성방법.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 하드마스크 조성물을 피식각막 상부에 코팅하는 과정 중 또는 코팅 후에 열처리를 실시하는 패턴의 형성방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

제15항에 있어서,

상기 환원하는 단계가 화학적 환원, 열처리에 의한 환원 또는 전기화학적 환원에 의하여 이루어지고, 상기 산화하는 단계가 산(acid), 산화제, UV, 오존, IR, 열처리, 플라즈마 중에서 선택된 하나 이상을 이용하여 실시되는 패턴의 형성방법.

청구항 20

제16항에 있어서,

상기 하드마스크 패턴의 이차원 탄소나노구조물은 이차원 나노결정질 탄소가 적층되어 이루어진 구조체인 패턴의 형성방법.

발명의 설명

기술분야

하드마스크 조성물 및 이를 이용한 패턴의 형성방법이 제시된다.

배경기술

최근 반도체 산업은 수 내지 수십 나노미터 크기의 패턴을 갖는 초미세 기술로 발전하고 있다. 이러한 초미세

[0001]

[0002]

기술을 실현하기 위해서는 효과적인 리소그래피법이 요구된다. 리소그래피법은 일반적으로 반도체 기판 상부에 재료층을 형성하고 그 상부에 포토레지스트층을 코팅한 후 이를 노광 및 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성한 후 이 포토레지스트 패턴을 마스크로 하여 재료층을 에칭하는 과정을 포함한다.

[0003] 최근 형성하고자 하는 패턴의 크기가 감소됨에 따라 일반적인 리소그래피법만으로는 양호한 프로파일을 갖는 미세패턴을 형성하기가 어렵다. 이에 따라 에칭하고자 하는 재료층과 포토레지스트층 사이에는 일명 하드마스크(hard mask)라고 불리는 층을 형성하여 미세패턴을 형성할 수 있다. 하드마스크는 선택적 에칭 과정을 통하여 포토레지스트의 미세패턴을 재료층으로 전사해주는 중간막으로서 작용한다. 따라서 하드마스크층은 다중 에칭 과정 동안 견딜 수 있도록 내화학성, 내열성, 에칭 저항성 등의 특성이 요구된다.

[0004] 반도체 소자가 고집적화되면서 재료층의 선폭은 점점 좁아지는데 반하여 재료층의 높이는 그대로 유지되거나 또는 상대적으로 높아져서 재료층의 중형비가 높아지게 되었다. 이러한 조건에서 에칭 공정을 진행하여야 하므로 포토레지스트막 및 하드마스크 패턴의 높이를 증가시켜야 한다. 그러나 포토레지스트막 및 하드마스크 패턴의 높이를 증가시키는 데에는 한계가 있다. 상술한 선폭이 좁은 재료층을 얻기 위한 에칭 과정에서 하드마스크 패턴이 손상되어 소자의 전기적 특성이 열화될 수 있다.

[0005] 상술한 문제점을 감안하여 하드마스크로 폴리실리콘막, 텅스텐막, 질화막 등과 같은 도전성 또는 절연성 물질의 단일막 또는 복수의 막이 적층된 다층막을 이용하는 방법에 제안되었다. 그런데 이 방법에 따르면 상술한 단층막 또는 다층막은 증착 온도가 높기 때문에 재료층의 물성 변형을 유발할 수 있다. 따라서 새로운 하드마스크 재료에 대한 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 일 측면은 내에칭성이 우수한 하드마스크 조성물을 제공하는 것이다.

[0007] 다른 측면은 상기 하드마스크 조성물을 이용한 패턴 형성방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 일 측면에 따라,

[0009] i)방향족 고리 함유 모노머 및 방향족 고리 함유 모노머를 포함하는

[0010] 반복단위를 함유하는 고분자 중에서 선택된 하나의 제1물질,

[0011] ii)육방정계 질화붕소, 칼코게나이드계 물질, 0.01 내지 40원자%의 산소를 함유하는 이차원 탄소나노구조물 및 그 전구체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 제2물질; 및

[0012] 용매를 포함하는 하드마스크 조성물이 제공된다.

[0013] 다른 측면에 따라

[0014] 기판상에 피식각막을 형성하는 단계;

[0015] 상기 피식각막 상부에 상술한 하드마스크 조성물을 공급하여 하드마스크를 형성하는 제1단계;

[0016] 상기 하드마스크 상부에 포토레지스트막을 형성하는 제2단계;

[0017] 상기 포토레지스트막을 에칭 마스크로 하여 이차원 탄소나노구조물을 에칭하여 상기 피식각막 상부에 방향족 고리 함유 모노머 및 방향족 고리 함유 모노머를 포함하는 반복단위를 함유하는 고분자와 화학결합을 통하여 연결된 육방정계 질화붕소, 칼코게나이드계 물질, 0.01 내지 40원자%의 산소를 함유하는 이차원 탄소나노구조물로서 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 하드마스크 패턴을 형성하는 제3단계; 및

[0018] 상기 하드마스크 패턴을 에칭 마스크로 하여 상기 피식각막을 에칭하는 제4단계를 포함하는 패턴의 형성방법이 제공된다.

발명의 효과

[0019] 일 측면에 따른 하드마스크 조성물을 이용하면 내에칭성 및 기계적 강도가 우수하고 에칭공정 후 제거가 용이한

하드마스크를 제조할 수 있다. 또한 단순한 조합에 비해 두 조성을 균일하게 형성할 수 있으므로 에칭성의 균일성을 유도할 수 있다. 이러한 하드마스크를 이용하면 반도체 공정의 효율성을 개선할 수 있다.

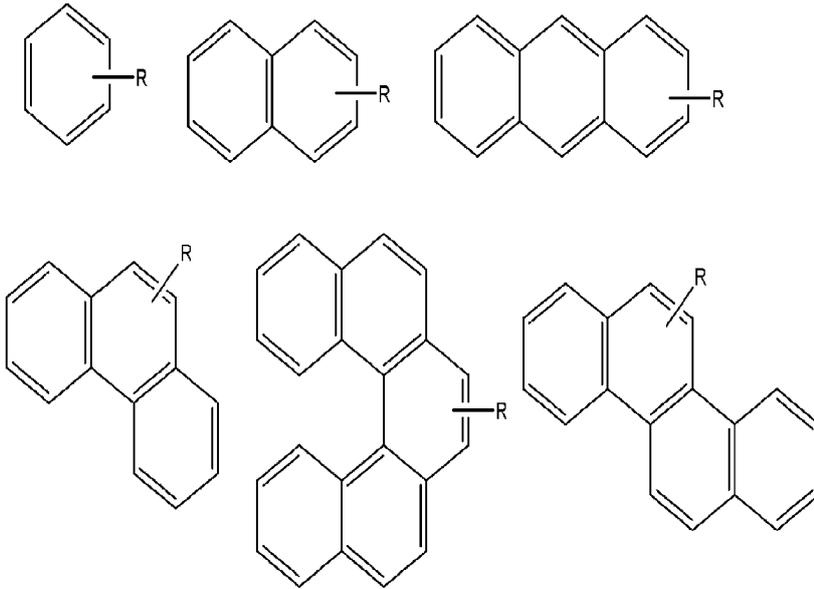
도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1a 내지 도 1e는 일구현예에 따른 하드마스크 조성물을 이용한 패턴의 형성방법을 설명하기 위한 것이다.
- 도 2a 내지 도 2c는 다른 일구현예에 따른 하드마스크 조성물을 이용한 패턴의 형성방법을 설명하기 위한 것이다.
- 도 3은 제조예 1, 제조예 1a, 제조예 1b 및 제조예 2에 따라 제조된 관능화된(functionalized) 육방정계 질화붕소에 대하여 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 4는 황화텅스텐(WS₂)에 대한 라만 분광 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 5는 제조예 10에 따라 얻은 하이드록시기가 결합된 황화텅스텐에 라만 분광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

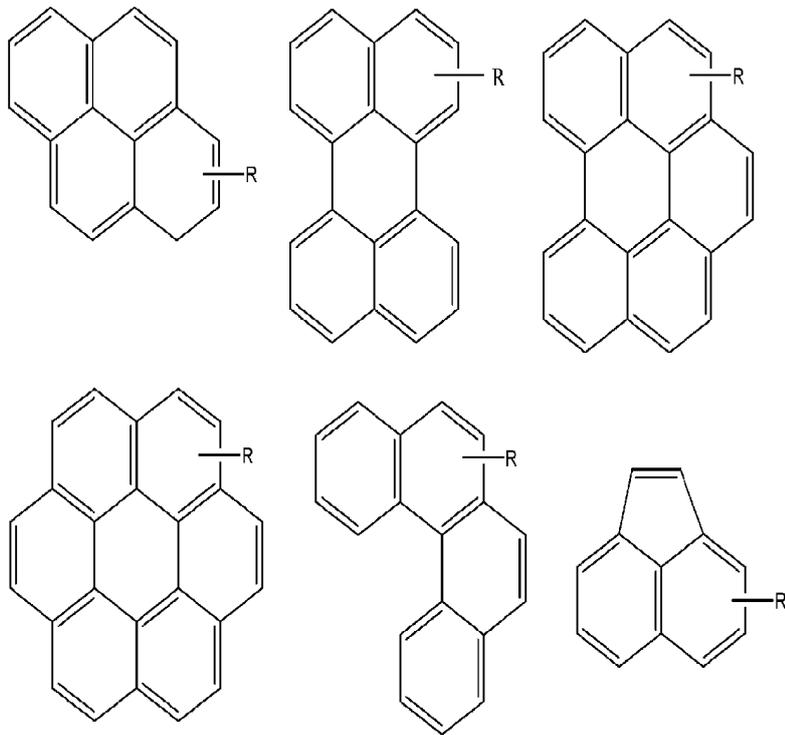
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하, 일구현예에 따른 하드마스크 조성물 및 이를 이용한 패턴의 형성방법에 대하여 살펴보기로 한다.
- [0022] i)방향족 고리 함유 모노머 및 방향족 고리 함유 모노머를 포함하는
- [0023] 반복단위를 함유하는 고분자 중에서 선택된 하나의 제1물질, ii)육방정계 질화붕소, 칼코게나이드계 물질, 0.01 내지 40원자%의 산소를 함유하는 이차원 탄소나노구조물 및 그 전구체로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 제2물질; 및 iii) 용매를 포함하는 하드마스크 조성물이 제공된다.
- [0024] 상기 제1물질은 화학결합에 의하여 제2물질에 결합될 수 있다. 이와 같이 화학결합으로 연결된 제1물질과 제2물질은 복합체 구조를 갖는다.
- [0025] 상술한 작용기를 갖는 제1물질 및 제2물질은 화학반응을 통하여 제1물질과 제2물질이 화학결합을 통하여 연결될 수 있다.
- [0026] 상기 화학결합은 예를 들어 공유결합일 수 있다. 여기에서 공유결합은 에스테르기(-C(=O)O-), 에테르기(-O-), 티오에테르기(-S-), 카르보닐기(-C(=O)-), 아마이드기(-C(=O)NH-) 중에서 적어도 하나를 포함한다.
- [0027] 상기 제1물질 및 제2물질은 하이드록시기, 카르복실기, 아미노기, -Si(R₁)(R₂)(R₃)(R₁, R₂ 및 R₃는 서로 독립적으로 수소, 하이드록시기, C1-C30 알킬기, C1-C30 알콕시기, C6-C30 아릴기, C6-C30 아릴옥시기, 또는 할로젠 원자임), 티올기(-SH), -Cl, -C(=O)Cl, -SCH₃, 글리시딜옥시기, 할로젠 원자, 이소시아네이트기, 글리시딜옥시기, 알데히드기, 에폭시기, 이미노기, 우레탄기, 에스테르기, 아마이드기, 이미드기, 아크릴기, 메타크릴기, 니트로기, -HSO₃, -(CH₂)_nCOOH(n=1 내지 10의 정수임), -CONH₂, 비치환된 또는 치환된 C1-C30의 포화 유기 그룹 및 비치환된 또는 치환된 C1-C30의 불포화 유기 그룹으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0028] 일구현예에 의하면 C1-C30의 포화 유기 그룹 및 C1-C30 불포화 유기 그룹은 하이드록시기, 카르복실기, 아미노기, -Si(R₁)(R₂)(R₃)(R₁, R₂ 및 R₃는 서로 독립적으로 수소, 하이드록시기, C1-C30 알킬기, C1-C30 알콕시기, C6-C30 아릴기, C6-C30 아릴옥시기, 또는 할로젠 원자임), 티올기(-SH), -Cl, -C(=O)Cl, -SCH₃, 글리시딜옥시기, 할로젠 원자, 이소시아네이트기, 글리시딜옥시기, 알데히드기, 에폭시기, 이미노기, 우레탄기, 에스테르기, 아마이드기, 이미드기, 아크릴기, 메타크릴기, 니트로기, -HSO₃, -(CH₂)_nCOOH(n=1 내지 10의 정수임), -CONH₂, 또는 감광성 작용기를 가질 수 있다.
- [0029] 상기 방향족 고리 함유 모노머는 하기 화학식 1로 표시되는 모노머 및 하기 화학식 2로 표시되는 모노머로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상이다.

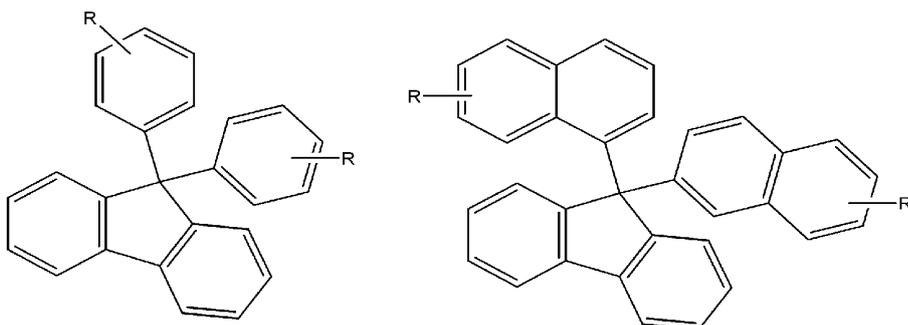
[0030] [화학식 1]



[0031]

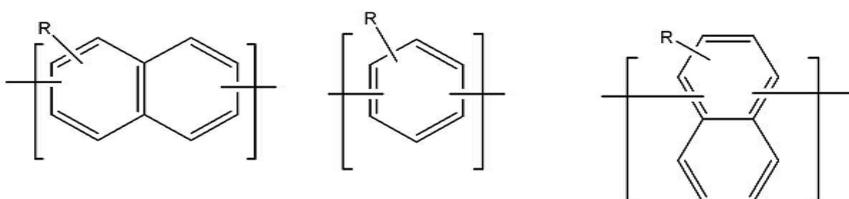


[0032]



[0033]

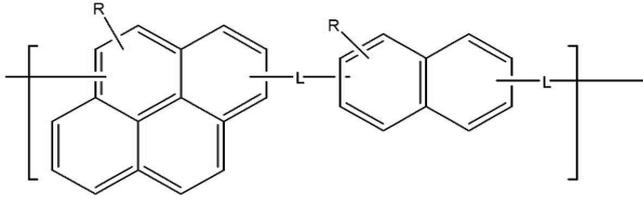
- [0034] 상기 화학식 1 중 R은 일치환된(mono-substituted) 또는 다치환된
- [0035] (multi-substituted) 치환기로서 수소, 할로젠 원자, 하이드록시기, 이소시아네이트기, 글리시딜옥시기, 카르복실기, 알데히드기, 아미노기, 실록산기, 에폭시기,
- [0036] 이미노기, 우레탄기, 에스테르기, 에폭시기, 아미드기, 이미드기, 아크릴기, 메타크릴기, 니트로기, $-HSO_3$, 비치환된 또는 치환된 C1-C30의 포화 유기 그룹 및 비치환된 또는 치환된 C1-C30 불포화 유기 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다.
- [0037] R은 상술한 그룹 이외에 일반적인 감광성 작용기일 수 있다.
- [0038] 상기 C1-C30의 포화 유기 그룹 및 C1-C30 불포화 유기 그룹은 감광성 작용기를 가질 수 있다. 여기에서 감광성 작용기는 예를 들어 에폭시기, 아미드기, 이미드기, 우레탄기, 알데히드기 등을 들 수 있다.
- [0039] C1-C30의 포화 유기 그룹 및 C1-C30 불포화 유기 그룹의 예로는 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C2-C30C30 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2-C30 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C2-C30 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C4-C30 탄소고리기, 치환 또는 비치환된 C4-C30 탄소고리옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-C30 헤테로고리기 등이 있다.
- [0040] 상기 화학식 1에서 R의 결합 위치는 제한되지 않는다. 그리고 R은 편의상 한 개를 나타냈지만 치환 가능한 위치에 모두 치환될 수 있다.
- [0041] [화학식 2]
- [0042] A-L-A'
- [0043] 상기 화학식 2 중 A 및 A' 은 서로 동일하거나 또는 상이하게 상기 화학식 1로 표시되는 모노머 중에서 선택된 하나에서 파생된 일가의 유기기(monovalent organic group)이고
- [0044] L은 링커(linker)로서 단일결합을 나타내거나 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C30 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C30 알킬닐렌기, 치환 또는 비치환된 C7-C30 아릴렌알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C30 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C30 헤테로아릴렌알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬렌옥시기, 치환 또는 비치환된 C7-C30 아릴렌알킬렌옥시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴렌옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-C30 헤테로아릴렌옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-C30 헤테로아릴렌알킬렌옥시기 $-C(=O)-$ 및 $-SO_2-$ 로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0045] 상기 L의 치환된 C1-C30 알킬렌기, 치환된 C2-C30 알케닐렌기, 치환된 C2-C30 알킬닐렌기, 치환된 C7-C30 아릴렌알킬렌기, 치환된 C6-C30 아릴렌기, 치환된 C2-C30 헤테로아릴렌기, 치환된 C2-C30 헤테로아릴렌알킬렌기, 치환된 C1-C30 알킬렌옥시기, 치환된 C7-C30 아릴렌알킬렌옥시기, 치환된 C6-C30 아릴렌옥시기, 치환된 C2-C30 헤테로아릴렌옥시기, 치환된 C2-C30 헤테로아릴렌알킬렌옥시기는 할로젠 원자, 하이드록시기, 이소시아네이트기, 글리시딜옥시기, 카르복실기, 알데히드기, 아미노기, 실록산기, 에폭시기, 이미노기, 우레탄기, 에스테르기, 에폭시기, 아미드기, 이미드기, 아크릴기, 메타크릴기, 니트로기, $-HSO_3$ 중에서 선택된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다.
- [0046] 상술한 치환기 이외에 감광성 작용기로도 치환 가능하다.
- [0047] 제1물질은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 화학식 4로 표시되는 화합물 으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다.
- [0048] [화학식 3]



[0049]

[0050] 상기 화학식 3 중, R은 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

[0051] [화학식 4]



[0052] 상기 화학식 4중, R은 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같고

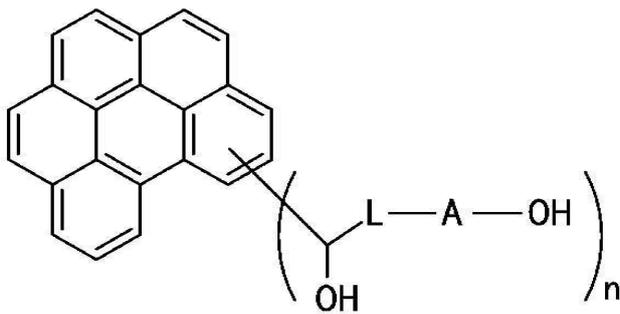
[0054] L은 상기 화학식 2에서 정의된 바와 같다.

[0055] 상기 화학식에서 R의 결합 위치는 제한되지 않는다. 그리고 R은 편의상 한 개를 나타냈지만 치환 가능한 위치에 모두 치환될 수 있다.

[0056] 방향족 고리 함유 모노머를 포함하는 반복단위를 함유하는 고분자의 중량평균분자량은 300 내지 30,000이다. 이러한 중량평균분자량을 갖는 고분자를 이용하면 박막 형성이 용이하고 투명한 하드마스크를 형성할 수 있다.

[0057] 상기 제1물질은 예를 들어 하기 화학식 5로 표시되는 화합물이다.

[0058] [화학식 5]

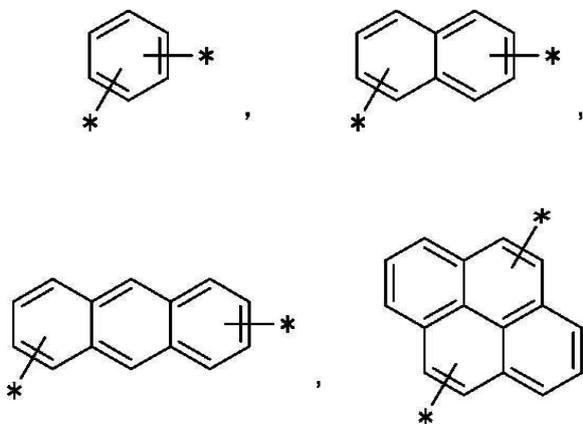


[0059] 상기 화학식 5에서, A는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기이고,

[0061] L은 단일 결합 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬렌기이고, n은 1 내지 5 이다.

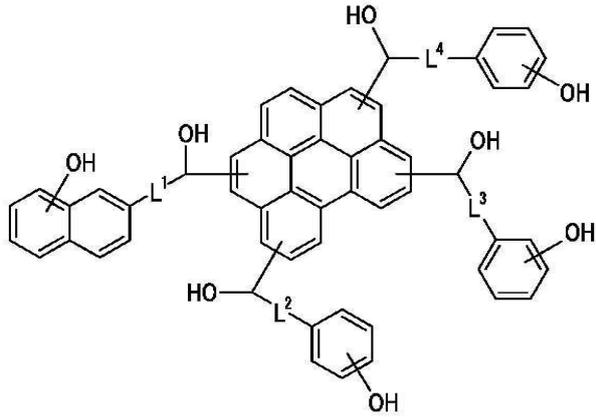
[0062] 상기 아릴렌기는 하기 그룹 1에 나열된 그룹 중에서 선택된 하나이다.

[0063] [그룹 1]



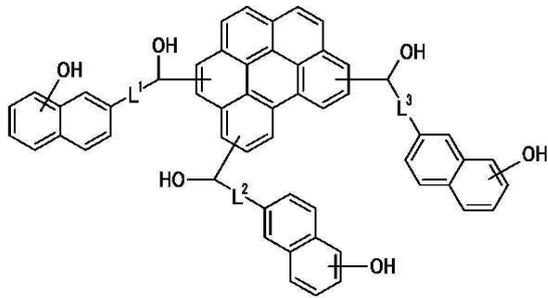
[0064] 상기 화학식 5의 화합물은 예를 들어 화학식 6a 내지 6c로 표시될 수 있다.

[0066] [화학식 6a]



[0067]

[0068] [화학식 6b]



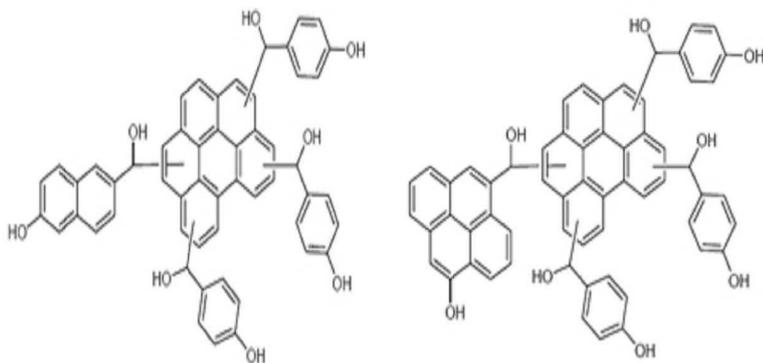
[0069]

[0070] 상기 화학식 6a, 6b 또는 6c에서, L¹ 내지 L⁴는 각각 독립적으로 단일 결합 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬렌기이다.

[0071] 제1물질은 하기 화학식 6d 내지 6f로 표시되는 화합물 중에서 선택된다.

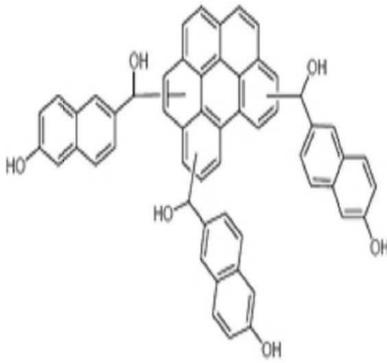
[0072] [화학식 6d]

[화학식 6e]



[0073]

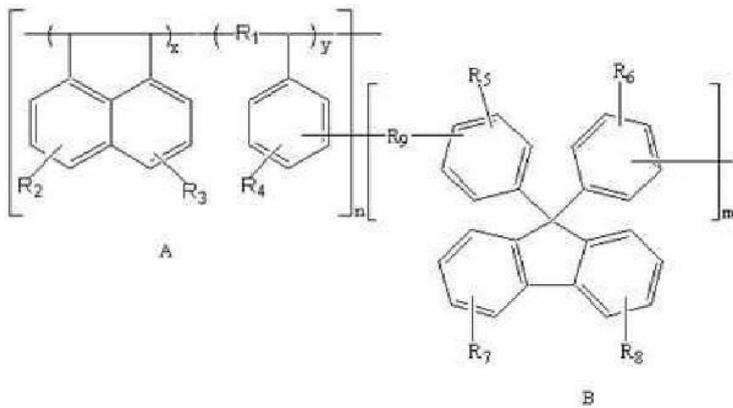
[0074] [화학식 6f]



[0075]

[0076] 제1물질은 하기 화학식 7로 표시되는 공중합체일 수 있다.

[0077] [화학식 7]

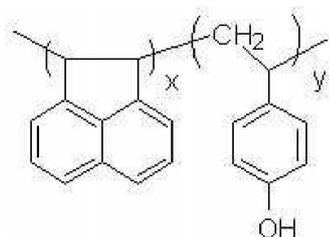


[0078]

[0079] 상기 화학식 7 중 R_1 은 C1~C4의 알킬 치환 또는 비치환된 알킬렌; R_2 , R_3 , R_7 및 R_8 은 서로 독립적으로 수소, 하이드록시, C1~C10의 직쇄, 분지쇄 또는 사이클릭 알킬, 알콕시 또는 C6~C30의 아릴 또는 이들의 혼합물; R_4 , R_5 및 R_6 는 서로 독립적으로 수소, 하이드록시, C1~C4의 알킬 에테르, 페닐디알킬렌 에테르 또는 이들의 혼합물; R_9 은 알킬렌, 페닐디알킬렌, 하이드록시페닐알킬렌 또는 이들의 혼합물; x, y 는 A부분 내의 두 반복단위의 비율로서 0 이상 1 이하이며 $x+y=1$ 임; n 은 1 내지 200의 정수이고 m 은 1 내지 200의 정수이다.

[0080] 제1물질은 하기 화학식 7a, 화학식 7b 또는 화학식 7c로 표시되는 고분자이다.

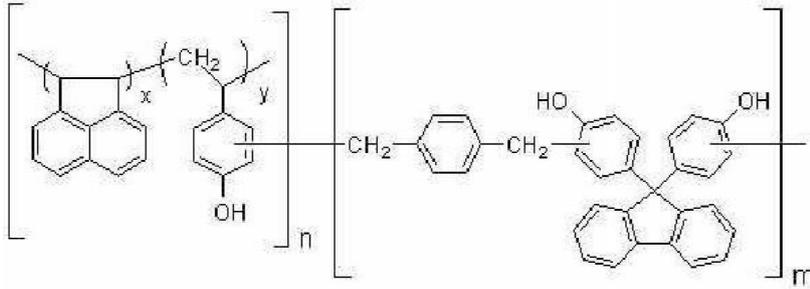
[0081] [화학식 7a]



[0082]

[0083] 상기 식중, x 는 0.2이고, y 는 0.8이다.

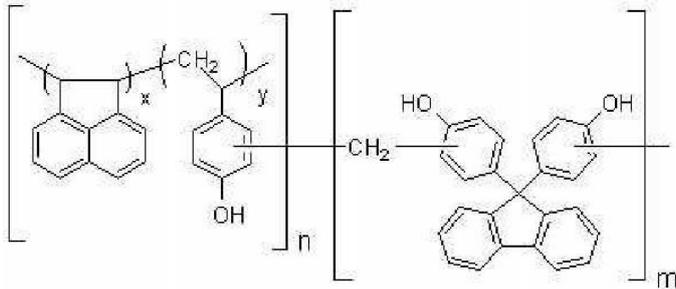
[0084] [화학식 7b]



[0085]

[0086] 상기식중 x는 0.2이고, y는 0.8이고, n=90, n=10이었다.

[0087] [화학식 7c]

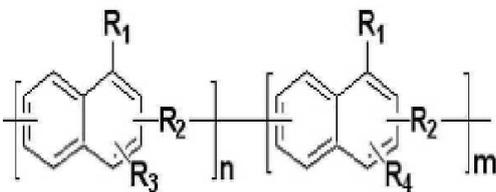


[0088]

[0089] 상기식 중 x는 0.2이고, y는 0.8이고, n=90, n=10이다.

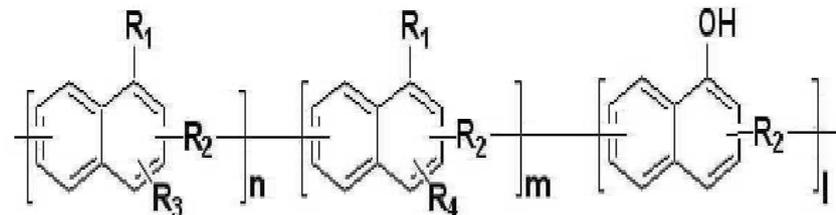
[0090] 상기 제1물질은 하기 화학식 8 또는 화학식 9로 표시되는 공중합체일 수 있다.

[0091] [화학식 8]



[0092]

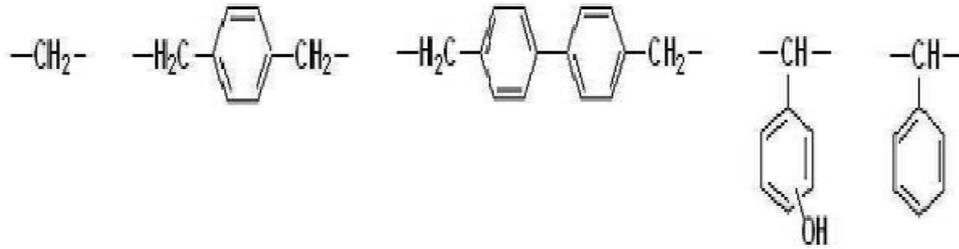
[0093] [화학식 9]



[0094]

[0095] 상기 화학식 8-9중, m, n은 각각 1이상 190 이하의 정수이고, R₁ 은 수소(-H), 히드록시기 (-OH), C1-10의 알킬기, C6-10의 아릴기, 알릴기 및 할로젠 원자 중 어느 하나이며, R₂는 하기 화학식 9A로 표시되는 그룹, 페닐, 크리센, 피렌, 플루오르안트렌, 안트론, 벤조페논, 티오크산톤, 안트라센 및 이들의 유도체 중 어느 하나이고, R₃는 컨쥬게이트된 다이엔(conjugated diene)이며, R₄는 불포화된 다이에노필(unsaturated dienophile)이다.

[0096] [화학식 9A]



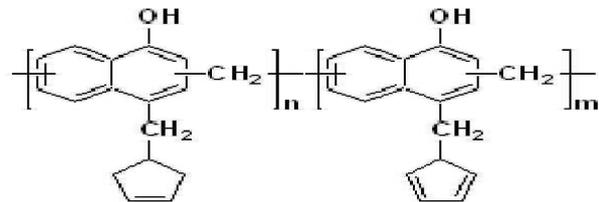
[0097]

[0098] 상기 화학식 9A에서 R₃은 1,3-뷰타다이엔일(1,3-butadieny1) 또는 1,6-시클로펜타다이엔일메틸(1,6-cyclopentadienylmethyl)이고,

[0099] R₄는 비닐(vinyl) 또는 시클로펜테닐메틸(cyclopentenylmethyl)이다.

[0100] 상기 공중합체는 하기 화학식 10 내지 12로 표시되는 고분자일 수 있다.

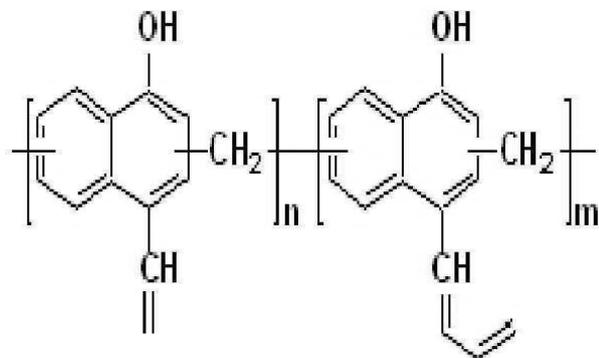
[0101] [화학식 10]



[0102]

[0103] 상기 화학식 10 중, m+n=21이고, 중량평균분자량(Mw)은 약 10,000, 분산도(polydispersity)는 2.1이다.

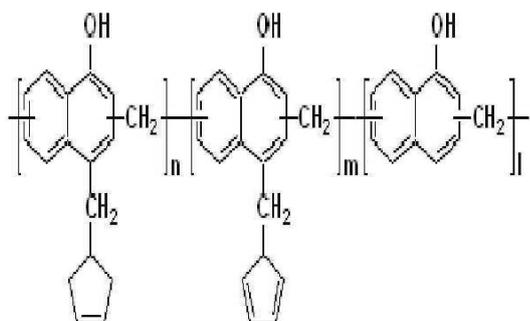
[0104] [화학식 11]



[0105]

[0106] 상기 화학식 11중 중량평균분자량은 약 11,000이고 분산도는 2.1이다.

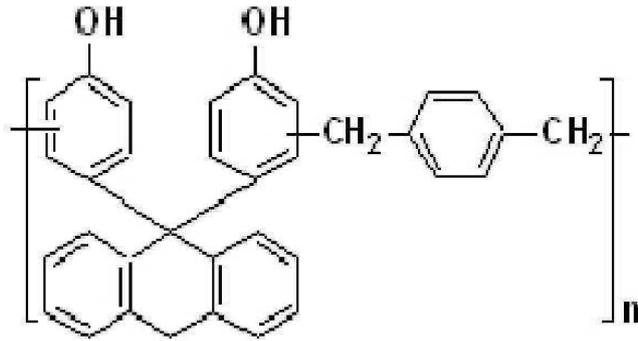
[0107] [화학식 12]



[0108]

[0109] 상기 화학식 12 중, 중량평균분자량은 약 10000이고 분산도는 1.9이고 l+m+n = 21, n+m:l = 2:1이다.

[0110] [화학식 13]



[0111]

[0112] 상기 화학식 13 중 $M_w = 10,000$, polydispersity = 2.0, $n = 20$ 이다.

[0113] 일구현예에 따른 하드마스크 조성물에서 제2물질은 예를 들어 육방정계 질화붕소 및 그 전구체, 칼코게나이드계 물질 및 그 전구체, 0.01 내지 40원자%의 산소를 함유하는 이차원 탄소나노구조물 및 그 전구체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있다.

[0114] 칼코게나이드계 물질은 최소한 하나의 16족(칼코겐) 원소와 하나 이상의 양전성(electropositive element: 전기적 양성원소) 원소로 구성된 화합물로서 예를 들어 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 니오븀(Nb), 바나듐(V), 탄탈륨(Ta), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 테크네튬(Tc), 레늄(Re), 구리(Cu), 갈륨(Ga), 인듐(In), 주석(Sn), 저마늄(Ge), 납(Pb) 중에서 선택된 하나 이상의 금속 원소와 황(S), 셀레늄(Se), 텔루륨(Te) 중에서 선택된 하나의 칼코겐 원소를 함유한다.

[0115] 상기 칼코게나이드계 물질은 황화몰리브덴(MoS_2), 황화텅스텐(WS_2), 셀레늄화몰리브덴($MoSe_2$), 텔루륨화몰리브덴($MoTe_2$), 셀레늄화텅스텐(WSe_2), 텔루륨화텅스텐(WTe_2) 중에서 선택된 하나이다. 예를 들어 칼코게나이드계 물질은 황화몰리브덴(MoS_2)이다.

[0116] 상기 메탈 칼코게나이드계 물질은 메탈 원자를 중심으로 위, 아래에 칼코게나이드 원자층을 가지는 구조가 단위 구조로 반도체 특성을 가진다.

[0117] 상술한 칼코게나이드 물질은 증착방법 및 초음파를 이용하는 방법이 있다.

[0118] 상술한 증착방법은 칼코게나이드계 소스를 스퍼터리에 의해 증착하거나, 금속 산화물에 황을 공급하면서 열처리하여 어닐링 공정을 거치면 얻을 수 있다. 여기에서 상기 금속 산화물의 예로는 몰리브덴 산화물 또는 텅스텐 산화물을 들 수 있고 상기 칼코게나이드 물질의 예로는 황화몰리브덴 또는 황화텅스텐을 들 수 있다. 또는 $(NH_4)_2MoS_4$ 와 같은 전구체(precursor)를 코팅한 후 황을 공급하면서 열처리하여 어닐링 공정을 거치면 얻을 수 있다.

[0119] 상기 어닐링 공정은 예를 들어 300 내지 2,000°C의 온도 범위에서 수행될 수 있다. 이후 추가적인 열처리를 더 거쳐 어닐링을 더 실시할 수 있다.

[0120] 상술한 초음파 방법은 벌크 플레이트 소스에 알칼리 메탈등의 인터칼레이션(intercalation) 공정을 거친 뒤 초음파 방법에 의해 나노수준의 얇은 시트가 겹겹히 쌓여 있는 층상 구조를 가질 수 있고 상기 층상 구조를 분리 또는 박리하여 단층 또는 수층의 메탈 칼코게나이드 용액상을 형성할 수 있다. 이 때 용액의 농도를 높이기 위해 분산제를 사용할 수도 있다.

[0121] 일구현예에 따른 메탈 칼코게나이드 시트는 두께가 예를 들어 0.67 내지 200nm일 수 있다. 이러한 육방정계 질화붕소는 1층 내지 300층, 예를 들어 1층 내지 10층의 층상 구조를 가질 수 있고 주로 단일층으로 안정하게 존재할 수도 있다.

[0122] 육방정계 질화붕소는 평면 육방정계 결정 구조에 교대로 위치한 붕소 원자와 질소 원자로 이루어진다. 육방정계 질화붕소의 층상 구조는 인접하여 있는 붕소 원자와 질소 원자가 두 원자의 극성으로 인하여 서로 중첩되는 구조 즉 AB 스택킹이다. 여기에서 육방정계 질화붕소는 나노수준의 얇은 시트가 겹겹히 쌓여 있는 층상 구조를 가질 수 있고 상기 층상 구조를 분리 또는 박리하여 단층 또는 수층의 육방정계 질화붕소 시트를 포함한다.

- [0123] 육방정계 질화붕소는 산화성 분위기에서 비활성을 나타내며 분리 또는 박리된 육방정계 질화붕소 시트는 우수한 열적 특성을 나타내며 투명한 전기절연성을 나타낸다.
- [0124] 육방정계 질화붕소를 얇은 시트 구조로 형성하는 방법은 금속 표면에 화학증착하는 방법, 또는 초음파를 이용하는 방법이 있다.
- [0125] 금속 표면에 화학증착하는 방법에 따라 형성된 이차원 육방정계 질화붕소 나노구조물은 금속 표면상에 형성되고 전사방식에 의해 원하는 마스크의 위치에 형성될 수 있다.
- [0126] 초음파를 이용하는 방법에 의하면, 1,2-디클로로에탄, N-메틸피롤리돈, 이소프로필 알콜 등 유기용매에서 육방정계 질화붕소 단결정을 분산하고 이를 초음파 처리하여 수층의 육방정계 질화붕소를 얻는 방법이다. 상술한 분산 과정에서 분산제를 사용할 수도 있다.
- [0127] 본 명세서에서 “육방정계 질화붕소”는 임의의 고체 형태 또는 결정 크기의 화합물을 의미한다. 이러한 육방정계 질화붕소의 대표적인 형태는 분말 또는 단결정을 포함하며, 이로 제한되는 것은 아니다. 육방정계 질화붕소의 대표적인 결정 크기는 수 나노미터 내지 수십 마이크로미터이고 단결정인 경우에는 수 밀리미터까지이다.
- [0128] 육방정계 질화붕소 분말은 시판되는 것을 구입하여 그대로 사용하는 것이 가능하다. 또는 직접 불빛에서 밀링을 실시하거나 용매중에서 초음파 처리하여 기계적으로 파쇄하여 사용할 수 있다. 그리고 육방정계 질화붕소는 하이드록시기, 아미노기, 아미드기, 카르복실기, 술폰산기, $-HSO_3$, 니트로기($-NO_2$)기, $-CH_2COOH$, $-CHNH_2$ 중에서 선택된 하나 이상의 유기 작용기를 부가할 수 있다. 여기에서 유기 작용기를 부가하는 방법은 상술한 이차원 탄소 나노구조물에 작용기를 부가하는 방법과 거의 동일하게 실시할 수 있다. 예를 들어 상기 육방정계 질화붕소에 작용기를 도입하는 단계는 반응기 예로 들어 오토클레이브에 들어 있는 벌크 육방정계 질화붕소에 작용기를 제공하는 원료가스를 공급하여 실시될 수 있다. 이 때 반응기의 온도는 예를 들어 80 내지 300℃ 범위이고 원료가스는 H_2O_2 , NH_3 , N_2H_4 , 발연황산, 황산과 질산의 혼합물 중에서 선택된 1종 이상을 상기 육방정계 질화붕소 중량에 대하여 1:1 내지 100의 중량비로 도입할 수 있다.
- [0129] 일구현예에 따른 육방정계 질화붕소 시트는 두께가 예를 들어 0.34 내지 100nm일 수 있다. 이러한 육방정계 질화붕소는 1층 내지 300층, 예를 들어 1층 내지 10층의 층상 구조를 가질 수 있고 주로 단일층으로 안정하게 존재할 수도 있다.
- [0130] 일구현예에 따른 하드마스크 조성물에서 방향족 고리 함유 모노머 또는 방향족 고리 함유 모노머를 포함하는 고분자와 화학결합을 형성할 수 있는 이차원 물질은 0.01 내지 40 원자%의 산소를 함유하는 이차원 탄소나노구조물 및 상기 이차원 탄소나노구조물의 전구체 중에서 선택된 하나 이상을 포함한다.
- [0131] 본 명세서에서 “이차원 탄소나노구조물”은 복수개의 탄소 원자들이 서로 공유결합으로 연결되어 일평면상으로 배열되는 폴리스일렌 방향족 분자를 형성하는 탄소구조체가 단일 원자층의 시트 구조를 형성하거나 작은 필름 조각인 플레이트 형태의 탄소구조체가 복수개 상호연결되어 일평면상으로 배열된 네트워크 구조를 형성한 것으로서 이들의 조합도 가능하다. 상기 공유결합으로 연결된 탄소 원자들은 기본 반복단위로서 6원자환을 형성하지만 5원환 및/또는 7원환을 더 포함하는 것도 가능하다. 상기 탄소구조체는 시트 구조 및/또는 네트워크 구조가 여러 개 서로 적층된 복수층으로 이루어질 수 있고 평균 두께가 약 100nm 이하, 예를 들어 약 10nm 이하이고, 구체적으로 0.01 내지 10nm이다.
- [0132] 일구현예에 따른 이차원 탄소나노구조물은 완전한 C=C/C-C 공액 구조체라기 보다는 탄소 이외의 산소 원자가 일부 혼재한다. 그리고 이차원 탄소나노구조물의 말단에는 카르복실기, 하이드록시기, 에폭시기, 카르보닐기 등이 존재할 수 있다. 그리고 이차원 탄소나노구조물 및 그 전구체는 제1물질과의 화학결합을 통하여 연결하기 위하여 하이드록시기, 카르복실기, 아미노기, $-Si(R_1)(R_2)(R_3)(R_1, R_2 \text{ 및 } R_3 \text{는 서로 독립적으로 수소, 하이드록시기, C1-C30 알킬기, C1-C30 알콕시기, C6-C30 아릴기, C6-C30 아릴옥시기, 또는 할로겐 원자임}), 티올기(-SH), -Cl, -C(=O)Cl, -SCH_3, 글리시딜옥시기, 할로겐 원자, -(CH_2)_nCOOH(n=1 \text{ 내지 } 10 \text{의 정수임}), -CONH_2, 이소시아네이트기, 글리시딜옥시기, 알데히드기, 에폭시기, 이미노기, 우레탄기, 에스테르기, 아미드기, 이미드기, 아크릴기, 메타크릴기, 니트로기, $-HSO_3$ 기, 감광성 작용기를 갖는 C1-C30의 포화 유기 그룹 및 감광성 작용기를 갖는 C1-C30 불포화 유기 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 작용기를 포함할 수 있다.$
- [0133] 이차원 탄소나노구조물 및 그 전구체에 상술한 작용기를 도입하는 방법에 대하여 살펴보면 예를 들어 강산, 산화제 중에서 선택된 하나 이상을 이용한 산화 공정, 전기화학적 개질방법, 개질제를 이용한 표면 개질반응 등이

있다.

- [0134] 상기 강산으로는 질산 및 황산 중에서 선택된 하나 이상을 이용하고 산화제로는 H₂O₂, KMnO₄, KClO₄ 등을 이용한 다. 상술한 산화공정은 예를 들어 상온 교반과정에 의해 초음파 처리를 실시하여 진행될 수 있다.
- [0135] 상기 개질제로는 수산화칼륨, 알킬 클로라이드, H₂S, 암모니아, 염소(Cl₂), COCl₂(solid), CO(gas), CH₃SH(gas) 등이 있다.
- [0136] 이차원 탄소나노구조물 및 그 전구체에 상술한 작용기를 도입하는 방법은 상술한 방법외에 통상적인 방법을 이용하는 것도 가능하다.
- [0137] 상기 이차원 탄소나노구조물에서 산소의 함량은 예를 들어 6 내지 20 원자 %이고, 구체적으로 10 내지 15 원자%이다. 이차원 탄소나노구조물에서 산소의 함량은 예를 들어 XPS 분석을 통하여 확인 가능하다.
- [0138] 이차원 탄소나노구조물에서 산소의 함량이 0.01 원자% 미만이면 하드마스크 조성물로부터 형성된 하드마스크의 방향족 고리 화합물과 결합을 형성할 수 없고 40 원자%를 초과하면 에칭 공정에서 탈기(degassing)가 있을 수 있다.
- [0139] 이차원 탄소나노구조물은 상술한 산소 함량을 갖고 있어 친수성을 갖게 되어 다른 층에 대한 결합력이 향상될 수 있고, 용매 분산성이 향상되어 하드마스크 조성물을 제조하는 것이 용이하다. 그리고 산소 원자를 포함하는 기능기의 높은 결합 해리에너지(bond dissociation energy)로 인하여 에칭 가스에 대한 내에칭성을 향상시킬 수 있다.
- [0140] 일구현예에 따른 이차원 탄소나노구조물은 라만 분광 스펙트럼에서 약
- [0141] 1340-1350cm⁻¹, 약 1580cm⁻¹, 약 2700 cm⁻¹에서 피크를 나타낸다. 이 피크는 이차원 탄소나노구조물의 두께, 결정성 및 전하 도핑 상태에 대한 정보를 준다. 약 1580cm⁻¹에서 나타나는 피크는 G 모드라는 피크로서 이는 탄소-탄소 결합의 스트레칭에 해당하는 진동모드에서 기인하며 G 모드의 에너지는 이차원 탄소나노구조물에 도핑된 잉여 전하의 밀도에 결정된다. 그리고 약 2700cm⁻¹에서 나타나는 피크는 2D-모드라는 피크로서 이차원 탄소나노구조물의 두께를 평가할 때 유용하다. 상기 1340-1350cm⁻¹에서 나오는 피크는 D 모드라는 피크로서 SP² 결정 구조에 결함이 있을 때 나타나는 피크로서, 시료의 가장자리 부근이나 시료에 결함이 많은 경우에 주로 관찰된다. 그리고 G 피크 세기에 대한 D 피크 세기비의 비(D/G 세기비)는 이차원 탄소나노구조물의 결정의 무질서도에 대한 정보를 준다.
- [0142] 이차원 탄소 나노구조물의 라만 분광 분석에 의하여 구해지는 G 모드 피크에 대한 D 모드 피크의 세기비(I_D/I_G)는 2 이하이다. 예를 들어 0.001 내지 2.0이다. 이차원 탄소 나노구조물 전구체의 라만 분광에 의하여 구해지는 G 모드 피크에 대한 D 모드 피크의 세기비(I_D/I_G)는 2 이하이다. 예를 들어 0.001 내지 2.0이다
- [0143] 상기 이차원 탄소 나노구조물의 라만 분광에 의하여 구해지는 G 모드 피크에 대한 2D 모드 피크의 세기비(I_{2D}/I_G)가 0.01 이상이다. 예를 들어 0.01 내지 1이고, 구체적으로 0.05 내지 0.5이다.
- [0144] 상기 이차원 탄소 나노구조물 전구체의 라만 분광에 의하여 구해지는 G 모드 피크에 대한 2D 모드 피크의 세기비(I_{2D}/I_G)가 0.01 이상이다. 예를 들어 0.01 내지 1이고, 구체적으로 0.05 내지 0.5이다.
- [0145] 상술한 G 모드 피크에 대한 D 모드 피크의 세기비 및 G 모드 피크에 대한 2D 모드 피크의 세기비가 상기 범위일 때 이차원 탄소나노구조물의 결정성이 높고 결함이 작아 결합에너지가 높아짐으로써 이로부터 형성된 하드마스크의 내에칭성이 우수하다.
- [0146] 이차원 탄소나노구조물은 CuK α 를 이용한 X-선 회절 실험을 수행하여, X선 분석을 실시한 결과 (002) 결정면 피크를 갖는 이차원 층상 구조로 구성될 수 있다. 상기 (002) 결정면 피크는 20 내지 27° 범위에서 나타난다.
- [0147] 상기 이차원 탄소 나노 구조물은 X선 회절 분석에 의하여 구해지는 층간 간격(d-spacing)은 0.3 내지 0.7이고, 예를 들어 0.334 내지 0.478이다. 그리고 X선 회절 분석에 의하여 구해지는 결정의 평균 입경은 1nm 이상, 예를 들어 23.7 내지 43.9Å이다. 이러한 범위를 만족할 때 내에칭성이 우수한 하드마스크 조성물을 얻을 수 있다.
- [0148] 상기 이차원 탄소나노구조물은 단층 또는 다층 이차원 나노결정질 탄소가 적층되어 이루어진다.

- [0149] 일구현예에 따른 이차원 탄소나노구조물은 기존의 비정질 탄소막에 대비하여 sp² carbon의 함량이 sp³에 비해 높고 다수의 산소를 함유하고 있다. sp² 탄소 결합은 방향족 구조체로서 결합에너지가 sp³ 탄소 결합의 경우에 비하여 크다.
- [0150] sp³ 구조는 다이아몬드와 같은 탄소의 정사면체의 3차원적 결합 구조이며, sp² 구조는 흑연의 2차원적 결합 구조로서 탄소 대 수소비(C/H ratio)가 증가하여 건식 에칭에 대한 내성을 확보할 수 있다.
- [0151] 상기 이차원 탄소 나노구조물의 sp² 탄소 분율이 sp³ 탄소 분율에 비하여 1배 이상, 예를 들어 1.0 내지 10이고, 구체적으로 1.88 내지 3.42이다.
- [0152] sp² 탄소 원자 결합 구조는 C1s XPS 분석상 30 원자% 이상, 예를 들어 39.7 내지 62.5원자%이다. 이러한 혼합비로 인하여 이차원 탄소나노구조물을 구성하는 탄소-탄소 결합 에너지가 커서 결합 절단(breakage)이 어렵게 된다. 따라서 이러한 이차원 탄소나노구조물을 함유한 하드마스크 조성물을 이용하면 에칭 공정시 내에칭성 특성이 개선된다. 그리고 인접된 층과 하드마스크간의 결합력이 우수하다.
- [0153] 기존 비정질 탄소를 이용하여 얻어진 하드마스크는 sp² 위주의 탄소 원자 결합 구조를 주로 포함하고 있어 내에칭성은 우수하나 투명성이 낮아 정렬(alignment)시 문제가 발생하고 증착공정시 파티클(particle)이 많이 생기는 문제가 있어 sp³ 탄소 원자 결합 구조를 갖는 다이아몬드 유사 탄소(diamond-like carbon)를 이용한 하드마스크가 개발되었다. 그러나 이 하드마스크도 낮은 내에칭성으로 인하여 공정적용에 한계성을 나타냈다.
- [0154] 일구현예에 따른 이차원 탄소나노구조물은 투명성이 양호하면서 매우 우수한 내에칭성을 갖는다.
- [0155] 일구현예에 따른 이차원 탄소나노구조물은 XRD 분석을 통하여 C-축(layer의 수직 방향)으로 결정성을 갖고 있고 결정의 평균입경이 1nm 이상이다. 결정의 평균입경은 예를 들어 1.0 내지 1000 Å, 구체적으로 23.7 내지 43.9 Å이다. 이러한 결정의 입경 범위를 가질 때 내에칭성이 우수한 하드마스크를 제조할 수 있다.
- [0156] 일구현예에 따른 하드마스크 조성물에서 제2물질의 함량은 제1물질과 제2물질의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 0.01 내지 99.99 중량부이며, 예를 들어 투명성이 강조되는 하드마스크 조성물에 있어서는 0.01 내지 40.00 중량부이며, 내 에칭성이 우수한 하드마스크 조성물은 60 내지 99.99 중량부 이다. 제2물질의 함량이 상기 범위일 때 하드마스크 조성물의 코팅성 및 성막성이 우수하고 이로부터 형성된 하드마스크의 내에칭성이 우수하고 인접된 다른 층에 대한 결합력이 우수하고 막 안정성이 양호하다.
- [0157] 일구현예에 따른 하드마스크 조성물에서 용매는 제1물질 및 제2물질을 용해 또는 분산시킬 수 있는 것이라면 모두 다 사용 가능하다. 예를 들어 물, 알코올계 용매 및 유기용매 중에서 선택된 하나 이상을 들 수 있다.
- [0158] 알코올계 용매의 예로는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등이 있고, 유기용매의 예로는 N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 디클로로에탄, 디클로로벤젠, N,N-디메틸술폰사이드, 크실렌, 아닐린, 프로필렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 디아세테이트, 메톡시 프로판디올, 디에틸렌글리콜, 감마부티로락톤, 아세틸아세톤, 사이클로헥사논, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, γ-부티로락톤, 디클로로에탄, O-디클로로벤젠, 니트로메탄, 테트라하이드로퓨란, 니트로메탄, 디메틸 술폰사이드, 니트로벤젠, 부틸 니트라이트(butyl nitrite), 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 디에틸 에테르, 디에틸렌글리콜메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸에테르, 톨루엔, 자이렌, 헥산, 메틸에틸케톤, 메틸이소케톤, 하이드록시메틸셀룰로오스 및 헵탄 중에서 선택된 하나 이상이 사용가능하다.
- [0159] 상기 용매의 함량은 제1물질과 제2물질의 총합량 100 중량부를 기준으로 하여 100 내지 100,000 중량부이다. 용매의 함량이 상기 범위일 때 하드마스크 조성물의 점도가 적절하여 성막성이 우수하다.
- [0160] 상기 이차원 탄소나노구조물의 전구체는 예를 들어 i)박리된 그래파이트(exfoliated graphite)로부터 얻은 팽창 그래파이트, 또는 ii)산처리된 그래파이트를 산화하여 얻은 생성물을 들 수 있다.
- [0161] 일구현예에 따른 하드마스크 조성물에서 제1물질은 상술한 바와 같이 제2물질과 화학결합을 통하여 연결될 수 있다. 화학결합의 구체적인 예는 다음과 같다.
- [0162] i)제1물질인 카르복실기를 갖는 방향족 고리 함유 모노머와 제2물질인 하이드록시기를 갖는 이차원 탄소나노구조물의 에스테르 반응을 통하여 제1물질과 제2물질이 에스테르 결합을 통하여 연결된 경우
- [0163] ii)제1물질인 카르복실기를 갖는 방향족 고리 함유 모노머와 제2물질인 아미노기를 갖는 이차원 탄소나노구조물

의 에스테르 반응을 통하여 제1물질과 제2물질이 아마이드 결합을 통하여 연결된 경우

- [0164] iii)-Si(CH₃)₂OH기를 갖는 방향족 고리 함유 모노머와 하이드록시기를 갖는 이차원 탄소나노구조물의 탈수 축합 반응을 통하여 제1물질과 제2물질이 실록산(-Si-O-) 결합을 통하여 연결된 경우
- [0165] iv)-Si(OCH₃)₂OH기를 갖는 방향족 고리 함유 모노머와 하이드록시기를 갖는 이차원 탄소나노구조물의 가수분해 및 탈수 축합 반응을 통하여 제1물질과 제2물질이 실록산(-Si-O-) 결합을 통하여 연결된 경우
- [0166] 일구현예에 따른 하드마스크 조성물을 이용하여 형성된 하드마스크는 시 ArF(약 193nm), KrF(약 248nm) 등의 DUV(deep UV) 파장 영역에서 반사방지막으로써 적합한 범위의 굴절률 및 흡수도를 가짐으로써, 레지스트와 하층 간의 반사성을 최소화할 수 있다. 하드마스크 조성물을 이용하여 패턴을 형성하는 경우 에칭 선택비가 높고 다중 에칭에 대한 내성이 충분하여, 패턴 형상 및 마진 면에서 우수한 리소그래피 구조물을 제공할 수 있다.
- [0167] 이하, 일구현예에 따른 하드마스크 조성물을 이용하여 하드마스크를 제조하는 방법을 살펴보면 다음과 같다.
- [0168] 일구현예에 따른 하드마스크 조성물은 i)방향족 고리 함유 모노머 및 방향족 고리 함유 모노머를 포함하는 반복 단위를 함유하는 고분자 중에서 선택된 하나의 제1물질, ii)육방정계 질화붕소, 칼코게나이드계 물질, 0.01 내지 40원자%의 산소를 함유하는 이차원 탄소나노구조물 및 그 전구체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 제2물질; 및 용매를 함유한다.
- [0169] 상기 하드마스크 조성물은 제1물질을 용매에 용해한 다음, 이를 제2물질이 분산 또는 용해된 혼합물과 혼합하는 과정을 거쳐 제조된다.
- [0170] 상기 용매로는 1,2 디클로로벤젠, 1,2 디클로로에탄, 디메틸포름아마이드, N-메틸 피롤리돈, 에탄올과 같은 용매, 물 등을 이용할 수 있다.
- [0171] 상기 분산은 임의의 기계적 교반기를 이용하여 단순히 혼합함으로써 쉽게 이루어진다.
- [0172] 상술한 제1물질, 제2물질 및 용매를 포함하는 하드마스크 조성물을 피식각막 상부에 코팅하여 방향족 고리 함유 모노머를 포함하는 반복단위를 함유하는 고분자 및 상기 고분자와 화학결합을 통하여 연결된 육방정계 질화붕소, 칼코게나이드계 물질, 0.01 내지 40원자%의 산소를 함유하는 이차원 탄소나노구조물로 이루어진 군 으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 하드마스크를 제조할 수 있다.
- [0173] 상기 하드마스크 조성물을 피식각막 상부에 코팅하는 과정 중 또는 코팅 후에 열처리를 실시할 수 있다. 이러한 열처리 단계는 피식각막의 재료 등에 따라 달라질 수 있고 예를 들어 상온(20-25℃) 내지 1500 °C 범위이다.
- [0174] 상기 열처리는 불활성 가스 분위기 및 진공에서 실시된다.
- [0175] 열처리 과정의 열원으로는 유도가열 (induction heating), 복사열, 레이저, 적외선, 마이크로웨이브, 플라즈마, 자외선, 표면 플라즈몬 가열(Surface plasmon heating) 등을 사용할 수 있다.
- [0176] 상기 불활성 분위기는 질소가스 및/또는 아르곤 가스 등을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0177] 상기 열처리 단계를 거쳐 용매를 제거할 수 있다. 이어서 용매가 제거된 결과물을 100 내지 400 °C에서 베이킹 하는 과정을 거치고 400 내지 1,000°C에서 열처리하는 단계를 더 거칠 수 있다.
- [0178] 상술한 열처리 및 베이킹 온도가 상기 범위일 때 내에 청성이 우수한 하드마스크를 제조할 수 있다.
- [0179] 상기 열처리 및 베이킹하는 단계에서 승온속도는 1 내지 1000°C/min이다. 이러한 승온속도 범위일 때 급격한 온도 변화로 인하여 증착된 막이 손상될 염려 없이 공정 효율이 우수하다.
- [0180] 만약 상기 하드마스크 조성물이 제2물질로서 0.01 내지 40원자%의 산소를 함유하는 이차원 탄소나노구조물의 전구체를 함유하는 경우에 대하여 예를 들어 후술하는 과정에 따라 하드마스크를 제조할 수 있다.
- [0181] 상기 이차원 탄소나노구조물의 전구체는 i)산소의 함량이 0.01 원자% 미만이거나 또는 산소 프리(oxygen free) 이차원 탄소나노구조물일 수 있다.
- [0182] 일구현예에 따른 이차원 탄소나노구조물의 전구체는 예를 들어 박리된 그래파이트(exfoliated graphite)로부터 얻은 팽창 흑연(expanded graphite)일 수 있다. 이차원 탄소나노구조물의 전구체로서 팽창 흑연을 이용하는 경우, 이차원 탄소나노구조물을 구성하는 각 탄소층의 자체 응집이 억제되어 이차원 탄소나노구조물을 포함한 하드마스크 조성물에서 분산제, 계면활성제와 같은 첨가제를 사용하지 않고서도 이차원 탄소나노구조물이 골고루

분산되어 이로부터 형성된 하드마스크는 내에칭성이 우수할 뿐만 아니라 피식각막 패턴 형성후 불필요한 하드마스크 패턴을 제거하는 과정이 매우 용이하고 잔탄과 같은 잔류물이 없다.

- [0183] 다른 일구현예에 따른 이차원 탄소나노구조물의 전구체는 상기 팽창 흑연을 용매를 이용한 액상 박리공정을 실시하여 얻어진 탄소층으로 이루어진 구조체일 수 있다.
- [0184] 상기 탄소층은 약 1층 내지 300층에 이르는 다양한 층수를 갖는 것이 가능하며, 예를 들어 1층 내지 60층, 또는 1층 내지 15층, 또는 1층 내지 10층을 갖는 것이 가능하다.
- [0185] 하드마스크는 제1물질, 제2물질인 상술한 이차원 탄소나노구조물의 전구체 및 용매를 포함하는 하드마스크 조성물을 피식각막 상부에 코팅한 후, 코팅된 결과물을 산화 또는 환원하는 단계를 거쳐 제조될 수 있다.
- [0186] 일구현예에 의하면, 상기 코팅된 결과물을 산화 또는 환원하는 단계를 실시하기 이전에 제1물질과 제2물질의 결합 반응을 위하여 코팅된 결과물을 열처리하는 과정을 거칠 수 있다.
- [0187] 다른 일구현예에 의하면, 상술한 산화 또는 환원하는 단계 이외에 제1물질과 제2물질의 반응을 위한 열처리 과정을 더 실시할 수도 있다.
- [0188] 만약 상기 이차원 탄소나노구조물의 전구체가 40 원자%를 초과하는 산소를 함유하는 이차원 탄소나노구조물인 경우, 하드마스크 조성물을 피식각막 상부에 코팅한 후 코팅된 결과물을 환원하여 하드마스크를 형성할 수 있다. 상기 40 원자%를 초과하는 산소를 함유하는 이차원 탄소나노구조물은 예를 들어 60 내지 80 원자%의 산소를 함유할 수 있다.
- [0189] 만약 상기 이차원 탄소나노구조물의 전구체가 0.01 원자% 미만의 산소를 함유하는 경우, 하드마스크 조성물을 피식각막 상부에 코팅한 후 코팅된 결과물을 산화하여 하드마스크를 제조할 수 있다.
- [0190] 상기 환원하는 단계는 화학적 환원, 열처리에 의한 환원 또는 전기화학적 환원에 의하여 이루어진다.
- [0191] 상기 화학적 환원이 환원제를 이용하여 실시된다. 그리고 상기 열처리에 의한 환원이 100 내지 1500℃의 열처리에 의하여 이루어진다.
- [0192] 상기 환원제의 비제한적인 예로서 히드라진, 소듐보로하이드라이드, 디메틸히드라진, 황산, 염산, 요오드화수소, 브롬화수소, 황화수소, 히드로퀴논, 수소, 아세트산으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있다.
- [0193] 상기 산화하는 단계는 산(acid), 산화제, UV, 오존, IR, 열처리, 플라즈마 중에서 선택된 하나 이상을 이용하여 실시된다.
- [0194] 상기 산으로는 예를 들어 황산, 질산, 아세트산, 인산, 불산, 과염소산, 트리플루오로아세트산, 염산, m-클로로벤조산 및 그 혼합물을 이용할 수 있다. 그리고 상기 산화제는 예를 들어 과망간산칼륨, 과염소산칼륨, 과황산암모늄, 및 그 혼합물을 이용할 수 있다.
- [0195] 다른 일구현예에 따라 제2물질로서 이차원 탄소나노구조물 전구체를 사용하거나 또는 이로부터 얻어진 이차원 탄소나노구조물을 이용하여 하드마스크를 제조하는 과정을 보다 구체적으로 살펴보기로 한다.
- [0196] 첫째, 그래파이트에 층간 삽입물을 삽입(intercalation)하여 박리된 그래파이트(exfoliated graphite)를 얻고 이로부터 이차원 탄소나노구조물 전구체인 팽창 그래파이트(expanded graphite)를 얻어 이차원 탄소나노구조물 전구체를 함유하는 조성물을 얻을 수 있다. 이 조성물에는 제1물질이 부가된다.
- [0197] 팽창 그래파이트는 박리된 그래파이트에 초음파 또는 마이크로파를 인가하거나 또는 박리된 그래파이트를 밀링하는 과정에 따라 얻을 수 있다. 여기에서 박리된 그래파이트를 밀링하는 과정은 볼밀, 모노플래너밀 등을 이용할 수 있다.
- [0198] 상술한 팽창 그래파이트는 용매에 분산하는 액상 박리공정을 선택적으로 실시할 수 있다. 이러한 액상 박리 공정을 거치면 1 내지 수십장의 탄소층으로 이루어진 이차원 탄소나노구조물 전구체를 얻을 수 있다.
- [0199] 상기 층간 삽입물은 황산, 크롬산, 칼륨, 나트륨과 같은 이온 또는 이온 함유 화합물 중에서 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0200] 상기 액상 박리 공정에서 용매로는 1,2 디클로로벤젠, 1,2 디클로로에탄, 디메틸포름아마이드, N-메틸피롤리돈, 에탄올과 같은 용매, 물 등을 사용하며, 분산시 초음파를 이용할 수 있다. 상기 용매에 분산하는 과

정은 예를 들어 0.5 내지 30시간 동안 실시한다.

- [0201] 일구현예에 따라 박리된 그래파이트에 초음파를 인가하여 팽창 그래파이트를 얻는 경우 초음파는 20 내지 60 KHz의 진동수 범위에 인가될 수 있다.
- [0202] 다른 일구현예에 따라 박리된 그래파이트에 마이크로파를 인가하여 팽창 그래파이트를 얻는 경우, 마이크로파는 50 내지 1500W의 출력, 2.45 내지 60 GHz의 진동수를 갖는다. 상기 마이크로파를 인가하는 시간은 마이크로파의 진동수에 따라 달라지지만 예를 들어 10 내지 30분 동안 마이크로파를 인가한다.
- [0203] 출발물질로 사용하는 그래파이트로는 천연 그래파이트(natural graphite),
- [0204] 키쉬 그래파이트(kish graphite), 인조 그래파이트(synthetic graphite), 팽창 그래파이트(expandable graphite 또는 expanded graphite), 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0205] 이렇게 얻어진 하드마스크 조성물로 이차원 탄소나노구조물 구조체막을 형성한 후 상기 막을 산화시키는 과정에 따라 산소의 함량이 0.01 내지 40 원자%인 이차원 탄소나노구조물을 포함하는 하드마스크를 얻을 수 있다. 이 방법에 따라 얻어진 이차원 탄소나노구조물은 결함이 없고 이를 이용하면 내에칭성이 우수한 하드마스크를 제작할 수 있다.
- [0206] 둘째, 그래파이트를 산 처리하여 얻을 수 있다. 예를 들어 그래파이트에 산 및 산화제를 첨가하고 가열하여 반응시키고 이를 상온(20-25℃)으로 냉각시켜 이차원 탄소나노구조물 전구체 함유 혼합물을 얻는다. 이 전구체 함유 혼합물에 산화제를 첨가하여 산화하는 과정을 거쳐 0.01 내지 40원자%의 산소를 갖는 이차원 탄소나노구조물을 얻을 수 있다.
- [0207] 상기 이차원 탄소나노구조물 전구체는 0.01 원자% 미만의 산소를 포함하거나 또는 산소를 함유하지 않을 수 있다.
- [0208] 상기 산화단계에서 사용하는 산화제, 산 용액의 농도 및 처리시간을 조절하여 산소의 함량을 조절할 수 있다.
- [0209] 상기 산 및 산화제의 예는 상술한 바와 같다. 산화제의 함량은 예를 들어 그래파이트 100 중량부에 대하여 0.00001 내지 30중량부이다.
- [0210] 셋째, 상기 두번째 제조과정 중 이차원 탄소나노구조물 전구체의 산화를 최대한 진행하여 산소 함량이 40 원자%를 초과하는 이차원 탄소나노구조물 전구체를 함유하는 조성물을 얻고, 이 조성물로 이차원 탄소나노구조물 전구체막을 형성한다. 일예에 의하면, 상기 이차원 탄소나노구조물 전구체에서 산소 함량은 50 내지 60 원자%일 수 있다. 이렇게 형성된 막을 환원하는 과정을 거쳐 0.01 내지 40원자%의 산소를 함유하는 이차원 탄소나노구조물을 함유한 하드마스크를 제조할 수 있다.
- [0211] 상기 제조과정중 산화하는 단계가 산(acid), 산화제, UV, 오존, IR, 열처리, 플라즈마 중에서 선택된 하나 이상을 이용하여 실시된다. 여기에서 산 및 산화제는 상술한 바와 같이 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [0212] 상기 하드마스크 조성물을 피식각막 상부에 코팅하는 과정 중 또는 코팅 후에 열처리를 실시할 수 있다. 여기서 열처리온도는 열처리 목적에 달라지지만 예를 들어 100 내지 1500℃ 범위이다.
- [0213] 도 1a 내지 도 1e를 참조하여, 일구현예에 따른 하드마스크 조성물을 이용한 패턴의 형성방법을 설명하기로 한다.
- [0214] 도 1a을 참조하여 기판(10)상에 피식각막(11)을 형성한다. 상기 피식각막(11) 상부에 일구현예에 따른 하드마스크 조성물을 공급하여 하드마스크(12)를 형성한다.
- [0215] 하드마스크 조성물을 공급하는 과정은 하드마스크 조성물을 스핀 코팅, 에어스프레이, 전기분무(electrospray), 딥 코팅(dip coating), 스프레이 코팅(spray coating), 닥터블레이드법, 바코팅(bar coating) 중에서 선택된 하나에 따라 실시된다.
- [0216] 일구현예에 의하면, 상기 하드마스크 조성물을 공급하는 단계는 스핀-온 코팅(spin-on coating) 방법으로 도포될 수 있다. 이 때 하드마스크 조성물의 도포 두께는 한정되지는 않지만 예를 들어 10 내지 10,000nm의 두께, 구체적으로 10 내지 1,000nm의 두께로 도포될 수 있다.
- [0217] 상기 기판으로는 특별하게 제한되지 않으며, 예를 들어 Si 기판, 글래스 기판, GaN 기판, 실리카 기판, 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 금(Au), 알루미늄(Al), 크롬(Cr), 구리(Cu), 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 탄탈륨(Ta), 티탄(Ti), 텅스텐(W), 우라늄(U), 바나듐(V) 및 지르코늄(Zr)

중에서 선택된 하나 이상을 포함하는 기관, 고분자 기관 중에서 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.

- [0218] 상기 하드마스크(12) 상부에 포토레지스트막(13)을 형성한다.
- [0219] 도 1b에 나타난 바와 같이 상기 포토레지스트막(13)을 통상의 방법으로 노광 및 현상하여 포토레지스트 패턴(13a)을 형성한다.
- [0220] 포토레지스트막을 노광하는 단계는 예를 들어 ArF, KrF 또는 EUV 등을 사용하여 수행할 수 있다. 그리고 노광후 약 200 내지 500℃에서 열처리 공정을 수행할 수 있다.
- [0221] 상기 현상시 테트라메틸 암모늄 하이드록사이드(TMAH) 수용액 등과 같은 현상액을 이용할 수 있다.
- [0222] 그 후 포토레지스트 패턴(13a)을 에칭 마스크로 하여 하드마스크(12)를 에칭하여 상기 피식각막(11) 상부에 하드마스크 패턴(12a)을 형성한다(도 1c).
- [0223] 상기 하드마스크 패턴의 두께는 10nm 내지 10,000nm이다. 이러한 두께 범위를 가질 때 막 균일성이 우수할 뿐만 아니라 내에칭성이 우수하다.
- [0224] 에칭은 예를 들어 에칭 가스를 이용한 건식 에칭법에 의하여 이루어질 수 있다. 에칭 가스로는 예를 들어 CF₄, CHF₃, SF₆, Cl₂, BCl₃ 및 O₂ 중에서 선택된 하나 이상을 사용한다.
- [0225] 일구현예에 의하면 에칭 가스로서 C₄F₈ 및 CHF₃ 혼합가스를 이용하며 이들의 혼합비는 1:10 내지 10:1 부피비이다.
- [0226] 상기 피식각막은 복수의 패턴으로 형성될 수 있다. 복수의 패턴은 금속 패턴, 반도체 패턴, 절연체 패턴 등과 같이 다양할 수 있다. 예를 들어 반도체 집적 회로 디바이스내의 다양한 패턴으로 적용될 수 있다.
- [0227] 상기 피식각막은 최종적으로 패턴하고자 하는 재료를 함유하며, 예를 들어 알루미늄, 구리 등과 같은 금속층, 실리콘과 같은 반도체층 또는 산화규소, 질화규소 등과 같은 절연층일 수 있다. 피식각막은 스퍼터링, 전자빔 증착, 화학기상증착, 물리기상증착 등의 다양한 방법에 따라 형성될 수 있다. 피식각막은 예를 들어 화학 기상 증착법 등으로 형성될 수 있다.
- [0228] 도 1d 및 도 1e에 나타난 바와 같이 상기 하드마스크 패턴(12a)을 에칭 마스크로 하여 상기 피식각막(11)을 에칭하여 원하는 미세패턴을 갖는 피식각막 패턴(11a)을 형성한다.
- [0229] 일구현예에 따른 하드마스크는 에칭 마스크 또는 다른 층 사이에 삽입되어 스탑퍼(stopper)로서 반도체 소자의 제조에 이용 가능하다.
- [0230] 이하, 도 2a 내지 도 2d를 참조하여, 다른 일구현예에 따른 하드마스크 조성물을 이용한 패턴의 형성방법을 설명하기로 한다.
- [0231] 도 2a를 참조하여, 기관(20)상에 피식각막(21)을 형성한다. 상기 기관(20)으로는 실리콘 기관을 이용한다.
- [0232] 상기 피식각막(21)은 예를 들면 실리콘 산화막, 실리콘 질화막, 실리콘 산화질화막, 규화실리콘(SiC)막 또는 이들의 유도체막으로 이루어질 수 있다.
- [0233] 그 후 상기 피식각막(21) 상부에 하드마스크 조성물을 공급하여 하드마스크(22)를 형성한다.
- [0234] 상기 하드마스크(22) 상부에 반사방지막(30)을 형성한다. 여기에서 반사방지막(30)은 무기 반사 방지막, 유기 반사 방지막 또는 이들의 조합에 의하여 형성될 수 있다. 도 2a 내지도 2c에서 반사방지막(30)이 무기 반사 방지막(32) 및 유기 반사 방지막(34)으로 구성된 경우를 예시한다.
- [0235] 무기 반사 방지막(32)은 예를 들어 SiON막 등이 있고 유기 반사 방지막(34)으로는 노광 과장에 대하여 포토레지스트와 적합한 굴절율 및 고흡수 계수를 가지는 통상의 시판용 고분자막을 사용할 수 있다.
- [0236] 상기 반사방지막의 두께는 예를 들어 100 내지 500nm이다.
- [0237] 상기 반사방지막(30) 상부에 포토레지스트막(23)을 형성한다.
- [0238] 상기 포토레지스트막(23)을 통상의 방법으로 노광 및 현상하여 포토레지스트 패턴(23a)을 형성한다. 그 후 포토레지스트 패턴(23a)을 에칭 마스크로 하여 반사방지막(30) 및 하드마스크(22)를 차례로 에칭하여 상기 피식각막(21) 상부에 하드마스크 패턴(22a)을 형성한다. 상기 하드마스크 패턴(22a)은 무기 반사방지막 패턴

(32a) 및 유기 반사방지막 패턴 (34a)으로 구성된다.

- [0239] 도 2b에는 상기 하드마스크 패턴 (22a)이 형성된 후 그 상부에 포토레지스트 패턴 (23a) 및 반사방지막 패턴 (30a)이 남아 있는 것으로 도시되어 있으나, 경우에 따라 상기 하드마스크 패턴 형성을 위한 에칭 공정시 상기 포토레지스트 패턴 (23a) 및 반사방지막 패턴 (30a)의 일부 또는 전부가 제거될 수도 있다.
- [0240] 도 2c에는 포토레지스트 패턴 (23a)만이 제거된 상태를 나타낸다.
- [0241] 상기 하드마스크 패턴 (22a)를 에칭 마스크로 하여 상기 피식각막을 에칭하여 원하는 피식각막 패턴 (21a)을 형성한다 (도 2d).
- [0242] 상술한 바와 같이 피식각막 패턴(21)을 형성한 후에는 하드마스크 패턴(22a)는 제거된다. 일구현예에 따른 하드마스크 패턴은 통상적인 제거과정을 통하여 제거되는 것이 용이할 뿐만 아니라 제거후 잔류물이 거의 없다.
- [0243] 하드마스크 패턴 제거과정은 비제한적인 예로서 O₂ 애싱(ashing) 및 웨트 스트립 (wet strip) 공정을 이용할 수 있다. 웨트 스트립은 예를 들어 알코올, 아세톤, 질산과 황산의 혼합물 등을 이용하여 실시될 수 있다.
- [0244] 상기 과정에 따라 형성된 하드마스크는 방향족 고리 함유 모노머를 포함하는 반복단위를 함유하는 고분자와, 상기 고분자와 화학결합을 통하여 연결된 육방정계 질화붕소, 칼코게나이드계 물질, 0.01 내지 40원자%의 산소를 함유하는 이차원 탄소나노구조물로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 이차원 물질을 포함한다.
- [0245] 상기 이차원 물질은 z축 방향으로 이차원 나노결정질 물질이 적층되어 이루어진 구조체이다. 상술한 이차원 물질은 100nm 이하의 두께, 약 500nm 내지 약 50 μ m의 길이 및 폭을 가질 수 있다. 그리고 이차원 탄소나노구조물과 같은 이차원 물질은 중형비(최장치수대 최단 치수의 비)가 적어도 50이다.
- [0246] 상기 하드마스크는 산소의 함량이 0.01 내지 40 원자%인 이차원 탄소나노구조물을 함유하고 sp² 탄소 구조의 함량이 sp³ 탄소 구조의 함량에 비하여 높아 건식 에칭에 대한 충분한 내성을 확보할 수 있다.
- [0247] 일 측면에 따른 하드마스크 조성물을 이용하면 박막의 투명성을 유지할 수 있어 추가의 얼라인(align) 마스크를 필요치 않는다. 모노머 및 고분자를 사용하면 무기물 플레이크의 박막 형성에 비해 코팅성이 우수하여 박막형성 및 두께 조절이 용이하고 균일한 두께를 형성할 수 있다. 기존의 고분자나 비정질 탄소에 비하여 내에칭성 및 기계적 강도가 우수하고 에칭공정 후 제거가 용이한 하드마스크를 제조할 수 있다. 또한 단순한 조합에 비해 두 조성을 균일하게 형성할 수 있으므로 에칭성의 균일성을 유도할 수 있다. 이러한 하드마스크를 이용하면 반도체 공정의 효율성을 개선할 수 있다.
- [0248] 일구현예에 따른 하드마스크 조성물을 이용하여 형성된 패턴은 반도체 소자 제조공정에 따라 집적 회로 디바이스의 제조 및 설계에 이용될 수 있다. 예를 들어 금속 배선, 컨택트 또는 바이어스를 위한 홈, 절연색선(예: DT(Damascene Trench) 또는 STI(shallow trench isolation), 커패시터 구조물을 위한 트렌치 등과 같은 패턴화된 재료층 구조물 형성시 이용 가능하다.
- [0249] 화학식에서 사용되는 치환기의 정의에 대하여 살펴 보면 다음과 같다.
- [0250] 화학식에서 사용되는 용어 “알킬”은 완전 포화된 분지형 또는 비분지형 (또는 직쇄 또는 선형) 탄화수소를 말한다.
- [0251] 상기 “알킬”의 비제한적인 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, iso-아밀, n-헥실, 3-메틸헥실, 2,2-디메틸펜틸, 2,3-디메틸펜틸, n-헵틸 등을 들 수 있다.
- [0252] 상기 “알킬” 중 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환된 C1-C20의 알킬기(예: CCF₃, CHCF₂, CH₂F, CCl₃ 등), C1-C20의 알콕시, C2-C20의 알콕시알킬, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰닐기, 설파모일(sulfamoyl)기, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 또는 C1-C20의 알킬기, C2-C20 알케닐기, C2-C20 알키닐기, C1-C20의 헤테로알킬기, C6-C20의 아릴기, C6-C20의 아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴기, C7-C20의 헤테로아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴옥시기, C6-C20의 헤테로아릴옥시알킬기 또는 C6-C20의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.
- [0253] 용어 “할로젠 원자”는 불소, 브롬, 염소, 요오드 등을 포함한다.
- [0254] 화학식에서 사용되는 용어 “알콕시”는 알킬-O-를 나타내며, 상기 알킬은 상술한 바와 같다. 상기 알콕시의 비

제한적인 예로서 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 2-프로폭시, 부톡시, 터트-부톡시, 펜틸옥시, 헥실옥시, 사이클로프로폭시, 사이클로헥실옥시 등이 있다. 상기 알콕시기중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 동일한 치환기로 치환가능하다.

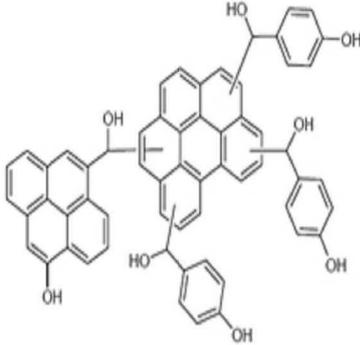
- [0255] 화학식에서 사용되는 용어 “알케닐” 기는 적어도 하나의 탄소-탄소 이중결합을 갖는 분지형 또는 비분지형 탄화수소를 말한다. 알케닐기의 비제한적인 예로는 비닐, 알릴, 부테닐, 이소프로페닐, 이소부테닐 등을 들 수 있고, 상기 알케닐중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 동일한 치환기로 치환될 수 있다.
- [0256] 화학식에서 사용되는 용어 “알키닐” 기는 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중결합을 갖는 분지형 또는 비분지형 탄화수소를 말한다. 상기 “알키닐”의 비제한적인 예로는 에티닐, 부티닐, 이소부티닐, 이소프로피닐 등을 들 수 있다. 상기 “알키닐” 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 동일한 치환기로 치환될 수 있다.
- [0257] 화학식에서 사용되는 용어 “아릴” 기는 단독 또는 조합하여 사용되어, 하나 이상의 고리를 포함하는 방향족 탄화수소를 의미한다.
- [0258] 상기 용어 “아릴”은 방향족 고리가 하나 이상의 사이클로알킬고리에 융합된 그룹도 포함한다.
- [0259] 상기 “아릴”의 비제한적인 예로서, 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸 등이 있다.
- [0260] 또한 상기 “아릴” 기중 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- [0261] 용어 “아릴알킬”은 아릴로 치환된 알킬을 의미한다. 아릴알킬의 예로서 벤질 또는 페닐-CH₂CH₂-을 들 수 있다.
- [0262] 화학식에서 사용되는 용어 “아릴옥시”는 𐀀-아릴을 의미하며, 아릴옥시기의 예로서 페녹시 등이 있다. 상기 “아릴옥시” 기중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- [0263] 화학식에서 사용되는 용어 “헤테로아릴” 기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 탄소인 모노사이클릭(monocyclic) 또는 바이사이클릭(bicyclic) 유기 화합물을 의미한다. 상기 헤테로아릴기는 예를 들어 1-5개의 헤테로원자를 포함할 수 있고, 5-10 고리 멤버(ring member)를 포함할 수 있다. 상기 S 또는 N은 산화되어 여러가지 산화 상태를 가질 수 있다.
- [0264] 모노사이클릭 헤테로아릴기는 티에닐, 푸릴, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 이소티아졸릴, 1,2,3-옥사디아졸릴, 1,2,4-옥사디아졸릴, 1,2,5-옥사디아졸릴, 1,3,4-옥사디아졸릴기, 1,2,3-티아디아졸릴, 1,2,4-티아디아졸릴, 1,2,5-티아디아졸릴, 1,3,4-티아디아졸릴, 이소티아졸-3-일, 이소티아졸-4-일, 이소티아졸-5-일, 옥사졸-2-일, 옥사졸-4-일, 옥사졸-5-일, 이소옥사졸-3-일, 이소옥사졸-4-일, 이소옥사졸-5-일, 1,2,4-트리아졸-3-일, 1,2,4-트리아졸-5-일, 1,2,3-트리아졸-4-일, 1,2,3-트리아졸-5-일, 테트라졸릴, 피리드-2-일, 피리드-3-일, 2-피라진-2일, 피라진-4-일, 피라진-5-일, 2- 피리미딘-2-일, 4- 피리미딘-2-일, 또는 5-피리미딘-2-일을 들 수 있다.
- [0265] 용어 “헤테로아릴”은 헤테로방향족 고리가 하나 이상의 아릴, 지환족(cyclyaliphatic), 또는 헤테로 사이클에 융합된 경우를 포함한다.
- [0266] 바이사이클릭 헤테로아릴의 예로는, 인돌릴(indolyl), 이소인돌릴(isoindolyl), 인다졸릴(indazolyl), 인돌리지닐(indoliziny), 푸리닐(puriny), 퀴놀리지닐(quinoliziny), 퀴놀리닐(quinoliny), 이소퀴놀리닐(isoquinoliny) 등을 들 수 있다.
- [0267] 상기 “헤테로아릴” 중 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- [0268] 용어 “헤테로아릴알킬”은 헤테로아릴로 치환된 알킬을 의미한다.
- [0269] 용어 “헤테로아릴옥시”는 -O-헤테로아릴 모이어티를 의미한다. 상기 헤테로아릴옥시중 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- [0270] 용어 “헤테로아릴옥시알킬”은 헤테로아릴옥시로 치환된 알킬을 의미한다. 상기 헤테로아릴옥시알킬중 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- [0271] 화학식에서 사용되는 “탄소고리” 기는 포화 또는 부분적으로 불포화된 비방향족(non-aromatic) 모노사이클릭, 바이사이클릭 또는 트리사이클릭 탄화수소를 말한다.
- [0272] 상기 모노사이클릭 탄화수소의 예로서, 사이클로펜틸, 사이클로펜테닐, 사이클로헥실, 사이클로헥세닐 등이 있다.

- [0273] 상기 바이사이클릭 탄화수소의 예로서, 바이사이클로[2.1.1]헥실 등이 있다.
- [0274] 상기 트리사이클릭 탄화수소의 예로서, 아다만틸(adamantly) 등이 있다.
- [0275] 상기 “탄소고리” 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [0276] 화학식에서 사용되는 “헤테로고리” 기는 질소, 황, 인, 산소 등과 같은 헤테로원자를 함유하고 있는 5 내지 10 원자로 이루어진 고리기를 지칭하며, 구체적인 예로서 피리딜 등이 있고, 이러한 헤테로고리기중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- [0277] 용어 “헤테로고리옥시” 는 0-헤테로고리를 의미하며, 헤테로고리옥시기중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- [0278] 용어 “술포닐” 은 R” -SO₂-를 의미하며, R” 은 수소, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아릴-알킬, 헤테로아릴-알킬, 알콕시, 아릴옥시, 사이클로알킬 또는 헤테로고리기이다.
- [0279] 용어 “설파모일” 기는 H₂NS(O₂)-, 알킬-NHS(O₂)-, (알킬)₂NS(O₂)- 아릴-NHS(O₂)-, 알킬-(아릴)-NS(O₂)-, (아릴)₂NS(O₂), 헤테로아릴-NHS(O₂)-, (아릴-알킬)-NHS(O₂)-, 또는 (헤테로아릴-알킬)-NHS(O₂)-를 포함한다.
- [0280] 상기 설파모일중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- [0281] 상기 용어 아미노기는 질소원자가 적어도 하나의 탄소 또는 헤테로원자에 공유결합된 경우를 나타낸다. 아미노기는 예를 들어 -NH₂ 및 치환된 모이어티(substituted moieties)를 포함한다.
- [0282] 상기 용어 아미노기는 질소가 적어도 하나의 부가적인 알킬기에 결합된 알킬아미노, 질소가 적어도 하나 또는 둘 이상이 독립적으로 선택된 아릴기에 결합된 아릴아미노 및 디아릴아미노기를 포함한다.
- [0283] 용어 “알킬렌” 기, “알케닐렌” 기, “알키닐렌” 기, “아릴렌” 기 및 “헤테로아릴렌” 기는 각각 1가의 “알킬”, “알케닐”, “알키닐”, “아릴” 및 “헤테로아릴” 기가 2가의 그룹(divalent group)으로 변경된 것을 제외하고는 동일하게 정의된다.
- [0284] 상기 “알킬렌” 기, “알케닐렌” 기, “알키닐렌” 기, “아릴렌” 기 및 “헤테로아릴렌” 중 하나 이상의 수소 원자는, 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- [0285] 이하에서는 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로써 제한되는 것을 의미하는 것은 아니다.
- [0286] 제조예 1: 하이드록시(-OH) 작용기가 결합된 육방정계 질화붕소의 제조
- [0287] 벌크 육방정계 질화붕소(구입처 Industrial Supply, Inc.) (h-BN) 100mg과 30중량% H₂O₂ 용액 10ml를 오토클레이브에 넣고 상기 오토클레이브를 100℃로 승온시킨 다음 12시간 이상 반응시켰다. 반응이 완결되면 여과를 통해 H₂O₂ 용액으로부터 -OH 작용기가 붙은 육방정계 질화붕소(h-BN)을 수득하였다.
- [0288] 제조예 1a: 니트로(NO₂)기와 -HSO₃ 작용기가 결합된 육방정계 질화붕소
- [0289] 30중량% H₂O₂ 용액 10ml 대신 1:3 중량비의 질산과 황산 혼합물 10ml를 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 니트로(NO₂)기와 -HSO₃ 작용기가 결합된 육방정계 질화붕소를 수득하였다.
- [0290] 제조예 1b: -HSO₃ 작용기가 결합된 육방정계 질화붕소
- [0291] 30중량% H₂O₂ 용액 10ml 대신 발연황산(oleum) 10ml를 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 -HSO₃ 작용기가 결합된 육방정계 질화붕소를 수득하였다.
- [0292] 제조예 2: -NH₂ 작용기가 결합된 육방정계 질화붕소의 제조
- [0293] h-BN 100mg과 히드라진(N₂H₄) 용액 10ml를 오토클레이브에 넣고 상기 오토클레이브를 100℃로 승온시킨 다음 12시간 이상 반응시켰다. 반응이 완결되면 여과를 통해 N₂H₄용액으로부터 -NH₂ 작용기가 결합된h-BN을 얻었다.

- [0294] 제조예 2a: -NH₂ 작용기가 결합된 육방정계 질화붕소의 제조
- [0295] h-BN 100mg을 마이크로웨이브 플라즈마 챔버내에 로딩한 다음 10sccm의 NH₃를 흘리고 200W의 파워를 주어 상온(20-25℃)에서 10분동안 처리하였다. 반응이 완료되면 작용기가 결합된 h-BN을 얻었다.
- [0296] 제조예 3: -(CH₂)_nCOOH가 결합된 육방정계 질화붕소의 제조
- [0297] 플라스크에서 h-BN 100mg을 THF에 분산시킨 뒤 글루타르산 아실 퍼옥사이드 (HOOC-(CH₂)₃-C=OO-OO=C-(CH₂)₃-COOH) 100ml를 주입하고 12시간 동안 80℃에서 가열하였다. 반응 중 CO₂가 제거되고 여과를 통해 -(CH₂)₃COOH가 도입된 h-BN을 수득하였다.
- [0298] 제조예 4: -CONH₂ 작용기가 결합된 육방정계 질화붕소의 제조
- [0299] 상기 제조예 3에서 얻은 COOH를 가진 h-BN 100mg을 플라스크에 넣고 THF에 분산시킨다. 0℃에서 SOCl₂ 1ml를 넣고 상온까지 올린 다음 2시간 반응시켰다. 여과를 통해 -COCl 작용기가 결합된 h-BN을 수득한 다음 다시 이것을 THF에 분산시키고 NH₃ 가스 10ml를 용액중에 버블링한 다음 상온에서 12시간 반응시킨 다음 여과하여 CONH₂ 작용기가 붙은 h-BN을 수득하였다.
- [0300] 제조예 5: 이차원 탄소나노구조물의 제조
- [0301] 고농도 질산 (Fuming Nitric acid, HNO₃) 20ml에 그래파이트 분말 (graphite
- [0302] powder) 1g과 염소산 나트륨(sodium chlorate) (NaClO₄) 8.5g을 부가하여 얻은 혼합물을 상온(20-25℃)에서 24시간 동안 교반하였다. 반응이 완료되면 필터를 통해 분말을 수득하고 탈이온수(DI)로 여러번 세척하였다. 이러한 과정을 거쳐 산소원자 함량이 약 27.4%인 이차원 탄소나노구조물을 수득할 수 있었다. 상기 이차원 탄소나노구조물은 하이드록시, 에폭시, 카르복실기, 카르보닐기와 같은 산소를 포함하는 작용기를 함유하였다..
- [0303] 제조예 6: 이차원 탄소나노구조물의 제조
- [0304] 상기 제조예 5에서 상온에서의 혼합물의 반응시간을 24시간에서 60분으로 변화시킨 것을 제외하고는, 제조예 5와 동일하게 실시하여 산소원자 함량이 약 21.0%인 이차원 탄소나노구조물을 얻었다.
- [0305] 제조예 7: 이차원 탄소나노구조물의 제조
- [0306] 상기 제조예 5에서 상온에서의 혼합물의 반응시간을 24시간에서 5 분으로 변화시킨 것을 제외하고는, 제조예 5와 동일하게 실시하여 산소원자 함량이 약 13.3%인 이차원 탄소나노구조물을 얻었다.
- [0307] 제조예 8: 하이드록시기 작용기가 결합된 황화몰리브덴의 제조
- [0308] NMP 10ml에 황화몰리브덴 분말 (sigma Aldrich) 1g을 넣은 뒤 질소분위기 하에서 부틸리튬(n-BuLi) 5ml를 주입하였다. 상온에서 2일 교반한 뒤 반응 혼합물을 여과하여 분말을 수득하였다. 전처리된 황화몰리브덴 분말은 제조예 1과 같이 제조하여 하이드록시기 작용기가 결합된 황화몰리브덴 분말을 제조할 수 있다.
- [0309] 제조예 9: 하이드록시기 작용기가 결합된 황화몰리브덴의 제조
- [0310] (NH₄)₂MoS₄ 100mg과 메르캅토에탄올(mercapto ethanol: HS-C₂H₄-OH) 1ml를 디메틸포름아미드(DMF) 10ml에 녹인 다음 이를 오토클레이브에 넣었다.
- [0311] 오토클레이브내의 온도를 약 200℃로 승온시킨 다음 12시간 이상 반응시켰다. 반응이 완결되면, 반응 결과물을 여과하여 하이드록시기 작용기가 결합된 MoS₂을 수득하였다.
- [0312] 제조예 10: 황화텅스텐의 제조
- [0313] 황화몰리브덴 분말 1g 대신 황화텅스텐 분말 1g을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 8과 동일한 방법에 따라 실시하여 하이드록시 작용기가 결합된 황화텅스텐(MoS₂)을 수득하였다.
- [0314] 실시예 1
- [0315] 상기 제조예 7에 따라 얻어진 이차원 탄소나노구조물 0.08g, 하기 화학식 6e의 방향족 고리 함유 모노머 0.02g,

N-메틸피롤리돈(NMP) 10ml에 분산하여 하드마스크 조성물을 얻었다. 상기 하드마스크 조성물을 실리콘 산화물이 형성된 실리콘 기판상에 스프레이 코팅을 하면서 200°C에서 열처리를 실시하였다. 이어서 상기 결과물을 400°C에서 10분 동안 베이킹을 실시한 후, 두께가 약 200nm인 이차원 탄소나노구조물을 함유하는 하드마스크를 형성하였다.

[0316] [화학식 6e]



[0317]

[0318] 상기 하드마스크 상부에 ArF 포토레지스트(photo resist, PR)을 1700 Å 코팅하고 110°C에서 60 초간 프리베이킹(pre-bake)을 실시하였다. ASML (XT: 1400, NA 0.93)사의 노광장비를 사용해 각각 노광을 실시한 다음 110°C에서 60 초간 포스트베이킹(post-bake)하였다. 이어서 테트라메틸 암모늄 하이드록사이드(TMAH) 2.38wt% 수용액으로 각각 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성하였다.

[0319] 상기 포토레지스트 패턴을 마스크로 하여 CF₄/CHF₃ 혼합가스로 건식에칭을 수행하였다. 에칭조건은 챔버압력 20mT, RF power 1800W, C₄F₈/CHF₃ (4/10 부피비), 시간 120초이다.

[0320] 건식 에칭을 실시하고 남은 후 하드마스크 및 유기물에 대해 O₂ 애싱(ashing) 및 웨트 스트립 공정을 진행하여 원하는 최종 패턴인 실리콘 산화물 패턴이 형성된 실리콘 기판을 얻었다.

[0321] 실시예 2

[0322] 이차원 탄소나노구조물 0.05g, 화학식 6e의 방향족 고리 함유 모노머 0.05g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 실리콘 산화물 패턴이 형성된 실리콘 기판을 얻었다.

[0323] 실시예 3

[0324] 이차원 탄소나노구조물 0.02g, 화학식 6e의 방향족 고리 함유 모노머 0.08g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 실리콘 산화물 패턴이 형성된 실리콘 기판을 얻었다.

[0325] 실시예 4

[0326] 이차원 탄소나노구조물 전구체 대신 제조예 1에 따라 얻은 육방정계 질화붕소를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 2과 동일한 방법에 따라 실시하여 실리콘 산화물 패턴이 형성된 실리콘 기판을 제조하였다.

[0327] 실시예 5-6

[0328] 이차원 탄소나노구조물 대신 제조예 8 및 제조예 9에 따라 얻은 칼코게나이드계 물질인 황화몰리브덴을 각각 이용한 것을 제외하고는, 실시예 2과 동일한 방법에 따라 실시하여 실리콘 산화물 패턴이 형성된 실리콘 기판을 제조하였다.

[0329] 비교예 1

[0330] 고온-비정질 탄소를 포함한 하드마스크를 이용하여 실리콘 산화물 패턴이 형성된 실리콘 기판을 다음과 같이 제조하였다..

[0331] 실리콘 산화물이 형성된 실리콘 기판상에 탄소원(C₃H₆)을 증착하여 고온 비정질 탄소를 포함하는 하드마스크를 형성하였다.

[0332] 상기 증착은 약 550°C, 압력 약 0.01 내지 1mTorr, 이온에너지 50 내지 500 eV조건외 화학 기상 증착 방법에 따

라 실시하였다.

[0333] 상기 하드마스크 상부에 ArF 포토레지스트(photo resist, PR)을 1700 Å 코팅하고 110 °C에서 60 초간 프리베이킹(pre-bake)을 실시하였다. ASML (XT: 1400, NA 0.93)사의 노광장비를 사용해 각각 노광을 실시한 다음 110 °C에서 60 초간 포스트베이킹(post-bake)하였다. 이어서 테트라메틸 암모늄 하이드록사이드(TMAH) 2.38wt% 수용액으로 각각 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성하였다.

[0334] 상기 포토레지스트 패턴을 마스크로 하여 CF₄/CHF₃ 혼합가스로 드라이 에칭을 수행하였다. 에칭조건은 챔버압력 20mT, RF power 1800W, C₄F₈/CHF₃ 혼합비 4/10 부피비, 시간 120초이다.

[0335] 건식 에칭을 실시하고 남은 후 하드마스크 및 유기물에 대해 O₂ 애싱(ashing) 및 웨트 스트립 공정을 진행하여 원하는 최종 패턴인 실리콘 산화물 패턴이 형성된 실리콘 기판을 얻었다.

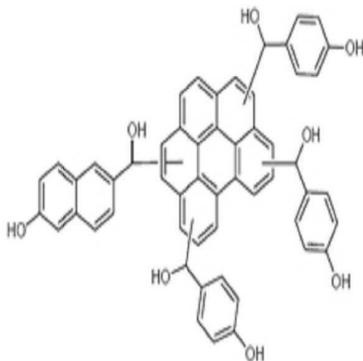
[0336] 비교예 2

[0337] 저온 비정질 탄소가 얻어지도록 탄소원(C₃H₆)의 증착조건을 300°C로 변화한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하게 실시하여 저온-비정질 탄소를 포함한 하드마스크를 이용하여 실리콘 산화물 패턴이 형성된 실리콘 기판을 얻었다.

[0338] 비교예 3

[0339] 하기 화학식 6d로 표시되는 모노머를 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(propylene glycol monomethyl ether acetate, PGMEA), 메틸피롤리돈(methylpyrrolidone) 및 감마-부티로락톤(gamma-butyrolactone)(40:20:40 (v/v/v))의 혼합 용매에 녹인 후 이를 여과하여 하드마스크 조성물을 제조하였다.

[0340] [화학식 6d]



[0341]

[0342] 상기 과정에 따라 얻어진 하드마스크 조성물을 얻었다. 실리콘 산화물이 형성된 실리콘 기판상에 스핀-온 코팅 방법에 따라 도포한 후 이를 400°C에서 120초간 열처리하여 SOC (spin-on-carbon)를 포함하는 하드마스크를 형성하였다.

[0343] 상기 하드마스크 상부에 ArF 포토레지스트(photo resist, PR)을 1700 Å 코팅하고 110 °C에서 60 초간 프리베이킹(pre-bake)을 실시하였다. ASML (XT: 1400, NA 0.93)사의 노광장비를 사용해 각각 노광을 실시한 다음 110 °C에서 60 초간 포스트베이킹(post-bake)하였다. 이어서 테트라메틸 암모늄 하이드록사이드(TMAH) 2.38wt% 수용액으로 각각 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성하였다.

[0344] 상기 포토레지스트 패턴을 마스크로 하여 CF₄/CHF₃ 혼합가스로 건식 에칭을 수행하였다. 에칭조건은 챔버압력 20mT, RF power 1800W, C₄F₈/CHF₃ (4/10 부피비), 시간 120초이다.

[0345] 건식 에칭을 실시하고 남은 후 하드마스크 및 유기물에 대해 O₂ 애싱(ashing) 및 웨트 스트립 공정을 진행하여 원하는 최종 패턴인 실리콘 산화물 패턴이 형성된 실리콘 기판을 얻었다.

[0346] 평가예 1: X-선 회절 분석(XRD) 측정

[0347] 1) 제조예 1

[0348] 제조예 1, 제조예 1a, 제조예 1b 및 제조예 2에 따라 제조된 관능화된(functionalized) 육방정계 질화붕소에 대하여 XRD 분석을 실시하였다. XRD 분석시 BRUKER AXS사의 12KW XRD를 이용하며, 분석 조건은 5°-80° 범위에서 분당 4°씩 측정 조건 하에서 실시하였다.

[0349] 상기 분석 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3에서 a)는 출발물질인 벌크 육방정계 질화붕소에 대한 것이고, b)는 제조예 1에 따라 제조된 OH 작용기가 결합된 질화붕소에 대한 것이다.

[0350] 이를 참조하여, 제조예 1에 따라 제조된 OH 작용기가 결합된 질화붕소는 출발물질인 벌크 육방정계 질화붕소(Parent h-BN)와 비교하여 (002)의 결정면 피크가 브로드하게 매우 약하게 나타났다. 그리고 2θ가 40 내지 50° 범위에서 (100), (101) 및 (102)의 결정면 피크가 관찰되었다. 이로부터 육방정계 질화붕소의 structure ordering이 감소됨을 알 수 있었다. 그리고 제조예 1a, 제조예 1b 및 제조예 2에 따라 제조된 관능화된 육방정계 질화붕소는 도 3의 b)와 동일한 XRD 분석 패턴을 나타냈다.

[0351] 제조예 1, 제조예 1a, 제조예 1b 및 제조예 2에 따라 제조된 관능화된(functionalized) 육방정계 질화붕소에 대한 X선 회절 분석 결과에 의하여 (002)면의 2θ, 층간 간격(d₀₀₂) 및 결정의 평균입경(La)를 얻었고, 이를 하기 표 1에 나타내었다.

[0352] 상기 층간 간격은 하기 식 1로 표시되는 브래그의 법칙(Bragg's law)을 이용하여 구하고 결정의 평균 입경(La)은 셰러 방정식(Scherrer equation)을 이용하여 구하였다.

[0353] [식 1]

[0354] $d_{002} = \lambda / 2\sin\theta$

[0355] [식 2]

[0356] $La = (0.9 \lambda) / (\beta \cos\theta)$

[0357] 상기 식 1-2 중, λ는 X-ray wavelength (1.54Å)이고 β는 브래그각에서의 반치폭(full width at half maximum: FWHM)이다.

표 1

[0358]

구분	2θ(°)	층간 간격(nm)	결정의 평균입경 La(nm)
제조예 1	26.4	0.337	5.6
Parent h-BN	26.8	0.332	23.8
제조예 1a	26.0	0.342	6.4
제조예 1b	25.7	0.346	6.6
제조예 2	26.5	0.336	8.2

[0359] 표 1을 참조하여, 제조예 1, 제조예 1a, 제조예 1b 및 제조예 2에 따라 제조된 관능화된 육방정계 질화붕소는 출발물질인 Parent h-BN의 (002)면에 대한 2θ와 유사한 구조를 갖는다는 것을 알 수 있었다.

[0360] 2) 제조예 5-7

[0361] 제조예 5-7에 따라 제조된 이차원 탄소나노구조물 전구체에 대하여 XRD 분석을 실시하였다. XRD 분석시 BRUKER AXS사의 12KW XRD를 이용하며, 분석 조건은 5°-80° 범위에서 분당 4°씩 측정 조건 하에서 실시하였다.

[0362] 이를 참조하여, 제조예 5-7에 따라 제조된 이차원 탄소나노구조물의 X선 회절 분석 결과에 의하여 (002)면에 대한 층간 간격(d₀₀₂) 및 결정의 평균입경(La)를 얻었고 이를 하기 표 2에 나타내었다.

[0363] 상기 층간 간격은 상기 식 1로 표시되는 브래그의 법칙(Bragg's law)을 이용하여 구하고 결정크기는 셰러 방정식(Scherrer equation)를 이용하여 구하였다.

표 2

[0364]

구분	층간 간격(nm)	결정의 평균입경 La(nm)
제조예 5	0.722	1.7
제조예 6	0.762	1.6
제조예 7	0.324	22.6

[0365] 평가예 2: 라만 스펙트럼 분석

[0366] 1) 제조예 5-7 및 비교예 1

[0367] 상기 제조예 5-7에서 얻어진 이차원 탄소나노구조물 및 비교예 1에 따라 제조된 고온-비정질 탄소에 대하여 라만 분광 분석을 실시하였다. 라만 분광 분석은 Renishaw사의 RM-1000 Invia 기기(514nm, Ar⁺ ion laser)를 이용하였다. 여기에서 D 피크, G 피크 및 2D 피크는 각각 약 1340-1350cm⁻¹, 1580cm⁻¹, 2700 cm⁻¹에서의 피크를 말한다.

[0368] 제조예 5-7에 따라 얻어진 이차원 탄소나노구조물 및 비교예 1에 따라 제조된 고온 비정질 및 비교예 2에 따라 제조된 저온-비정질 탄소의 G 모드 피크에 대한 D 모드 피크의 세기비(I_D/I_G)를 조사하여 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

구분	I _D /I _G
제조예 5	0.87
제조예 6	0.86
제조예 7	0.90
비교예 1	0.85

[0370] 2) 제조예 8

[0371] 상기 제조예 10에서 얻어진 하이드록시기 작용기가 결합된 황화텅스텐의 라만 분광 분석을 실시하였다.

[0372] 라만 분광 분석은 Renishaw사의 RM-1000 Invia 기기(514nm, Ar⁺ ion laser)를 이용하였다. 그리고 하이드록시기 작용기가 결합된 황화텅스텐의 라만 분석 스펙트럼은 도 5에 나타난 바와 같고 도 5와의 라만 분석 스펙트럼과의 비교를 위하여 출발물질인 황화텅스텐의 라만 분석 스펙트럼을 도 4에 나타내었다.

[0373] 도 4를 참조하여, E_{2g}¹ 모드 피크, A_{1g} 모드 피크는 각각 약 라만 시프트 약 355cm⁻¹ 및 420cm⁻¹에서 나타났고 도 5의 A 영역의 피크로부터 하이드록시기 작용기가 결합됨을 알 수 있었다.

[0374] 평가예 3: XPS 분석

[0375] Quantum 2000 (Physical Electronics) 장비를 사용하여, 제조예 5 내지 9에 따라 제조된 이차원 탄소나노구조물, 비교예 1에 따라 제조된 비정질 탄소에 대하여 XPS 분광 시험을 수행하였다.

[0376] 상기 분석 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

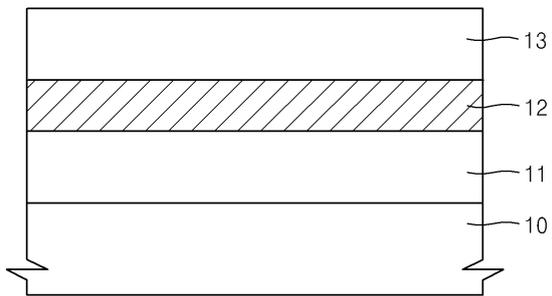
구분	XPS	
	C/O 원자비	산소함량 (원자%)
제조예 5	2.65	27.4 %
제조예 6	3.76	21.0%
제조예 7	6.50	13.3%
비교예 1	15.78	-

[0378] 평가예 4: 내에칭성

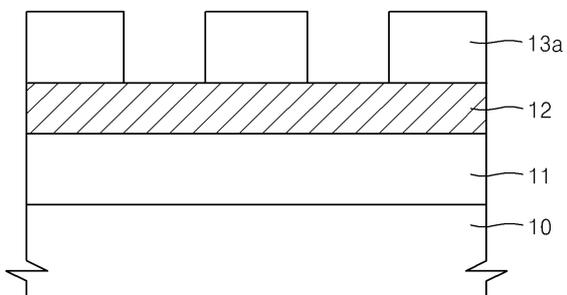
[0379] 상기 실시예 1-5 및 비교예 3에 따라 제조된 하드마스크를 이용하여 건식에칭을 실시하는 경우, 하드마스크의 에칭률(etching rate)을 계산하여 에칭 성능을 평가하였다. 여기에서 에칭률은 건식 에칭후 초기 하드마스크층의 두께와 에칭후 하드마스크층의 두께를 식각 시간(초)로 나눔으로써 구하였다.

도면

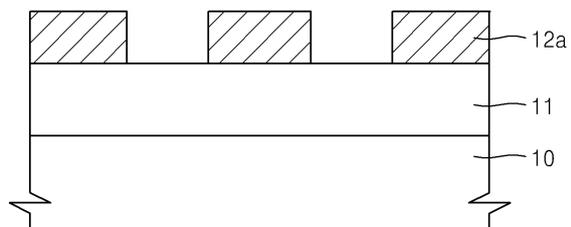
도면1a



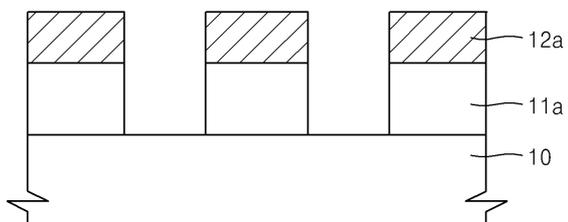
도면1b



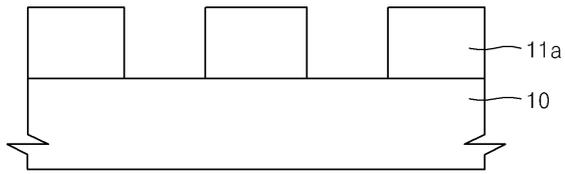
도면1c



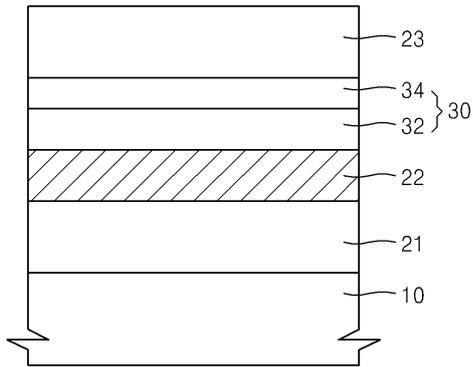
도면1d



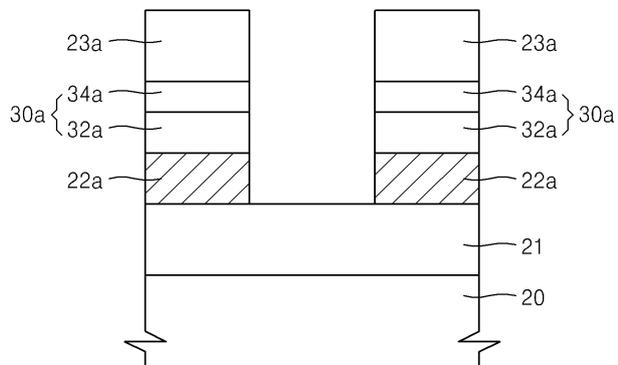
도면1e



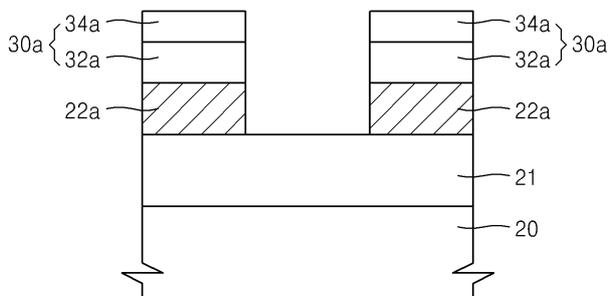
도면2a



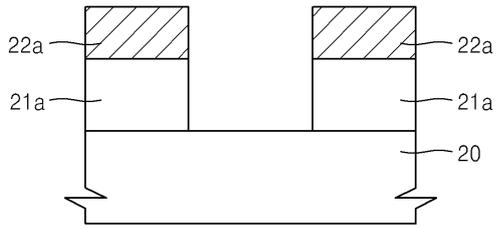
도면2b



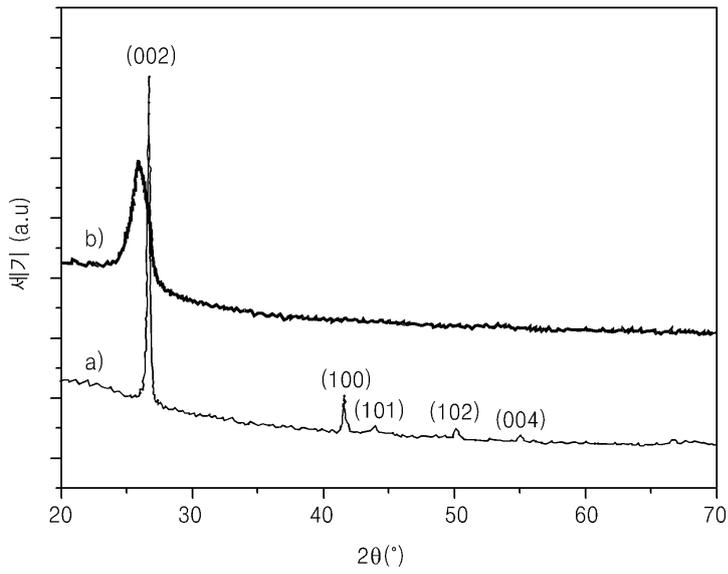
도면2c



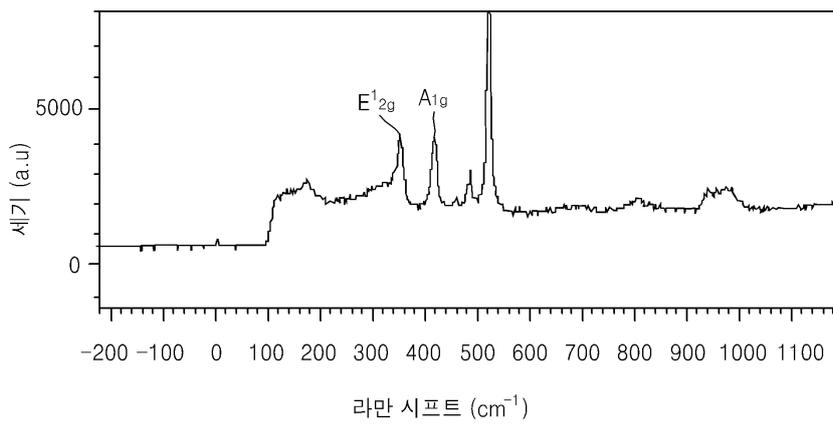
도면2d



도면3



도면4



도면5

