



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0118782
(43) 공개일자 2016년10월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/11 (2006.01)

(52) CPC특허분류
G03F 7/11 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0047492

(22) 출원일자 2015년04월03일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)

(72) 발명자
김현진

경기도 수원시 장안구 정자천로133번길 21, 524동 1801호 (정자동, 백설마을삼환·진로아파트)

김상원

서울특별시 강남구 언주로103길 16, 101동 502호 (역삼동, 역삼 엔스위트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

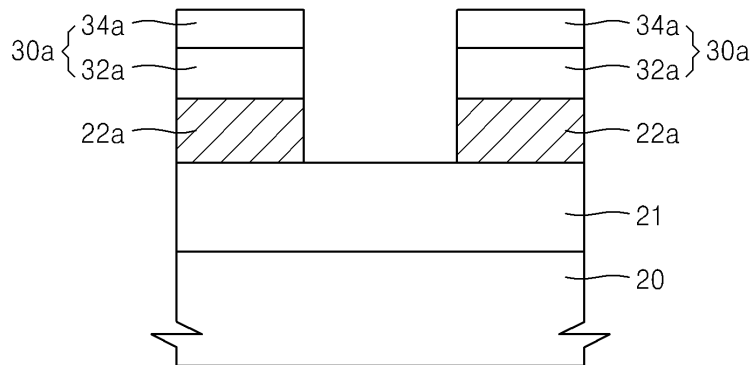
전체 청구항 수 : 총 14 항

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

(57) 요약

5 내지 100nm의 사이즈를 갖는 그래핀 나노파티클 및 용매를 포함하는 하드마스크 조성물 및 이를 이용한 미세패턴의 형성방법을 개시한다.

대표도 - 도2c



(72) 발명자

설민수

경기도 수원시 영통구 영통로331번길 31, B동 702호 (매탄동)

박성준

서울특별시 강남구 선릉로 221, 201동 1803호 (도곡동, 도곡렉슬아파트)

조연주

경기도 성남시 분당구 내정로 55, 308동 101호 (정자동, 상록마을우성아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

5 내지 100nm 사이즈를 가지는 그래핀 나노파티클 및 용매를 포함하는 하드마스크 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 그래핀 나노파티클의 사이즈는 5 내지 30nm이며, 300층 이하인 하드마스크 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 그래핀 나노파티클의 라만 분광 분석에 의하여 구해지는 G 모드 피크에 대한 D 모드 피크의 세기비가 2 이하인 하드마스크 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 그래핀 나노파티클의 라만 분광에 의하여 구해지는 G 모드 피크에 대한 2D 모드 피크의 세기비가 0.01 이상인 하드마스크 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 그래핀 나노파티클의 sp^2 탄소 분율이 sp^3 탄소 분율에 비하여 1배 이상인 하드마스크 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 그래핀 나노파티클의 말단에는 하이드록시기, 에폭시기, 카르복실기, 카르보닐기, 아민기 및 이미드기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 작용기가 결합된 하드마스크 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

방향족 고리 함유 모노머, 방향족 고리 함유 모노머를 포함하는 반복단위를 함유하는 고분자 중에서 선택된 하나의 제1물질;

육방정계 질화붕소, 칼코게나이드계 물질 및 그 전구체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 제2물질; 또는 그 혼합물;을 더 포함하는 하드마스크 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 그래핀 나노파티클의 함량은 하드마스크 조성물의 총중량을 기준으로 하여 0.1 내지 40 중량%인 하드마스크 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

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

청구항 10

기관상에 피식각막을 형성하는 단계;

상기 피식각막 상부에 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 하드마스크 조성물을 공급하여 그래핀 나노파티클을 함유하는 하드마스크를 형성하는 제1단계;

상기 하드마스크 상부에 포토레지스트막을 형성하는 제2단계;

상기 포토레지스트막을 에칭 마스크로 하여 그래핀 나노파티클을 에칭하여 상기 피식각막 상부에 그래핀 나노파티클을 포함하는 하드마스크 패턴을 형성하는 제3단계; 및

상기 하드마스크 패턴을 에칭 마스크로 하여 상기 피식각막을 에칭하는 제4단계를 포함하는 패턴의 형성방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

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

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 하드마스크의 두께가 10nm 내지 10,000nm인 패턴의 형성방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 제1단계가 하드마스크 조성물을 스핀 코팅(Spin coating), 에어스프레이, 전기분무(electrospray), 딥 코팅(dip coating), 스프레이 코팅(spray coating), 닥터블레이드법, 바코팅(bar coating) 중에서 선택된 하나에 따라 실시되는 패턴의 형성방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 하드마스크는 약 633nm의 노광 파장에서 투과율이 1% 이하인 패턴의 형성방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 하드마스크 조성물 및 이를 이용한 패턴의 형성방법이 제시된다.

배경 기술

[0002] 최근 반도체 산업은 수 내지 수십 나노미터 크기의 패턴을 갖는 초미세 기술로 발전하고 있다. 이러한 초미세 기술을 실현하기 위해서는 효과적인 리소그래피법이 요구된다. 리소그래피법은 일반적으로 반도체 기관 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] 형성하고자 하는 패턴의 크기가 감소됨에 따라 일반적인 리소그래피법만으로는 양호한 프로파일을 갖는 미세패턴을 형성하기가 어렵다. 이에 따라 에칭하고자 하는 재료층과 포토레지스트막 사이에는 일명 하드마스크(hard mask)라고 불리우는 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 내화학적, 내열성 및 내에칭 성이 요구된다.

[0004] 반도체 소자가 고집적화되면서 재료층의 선폭은 점차적으로 좁아지는데 반하여 재료층의 높이는 그대로 유지되거나 또는 상대적으로 높아져서 재료층의 종횡비가 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. 그리고 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 방법이 제안되었다. 그런데 상기 단층막 또는 다층막은 증착 온도가 높기 때문에 재료층의 물성 변형을 유발할 수 있어 새로운 하드마스크 재료에 대한 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 일 측면은 안정성과 내에칭성이 개선된 하드마스크 조성물을 제공하는 것이다.

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

과제의 해결 수단

[0008] 일 측면에 따라,

[0009] 5 내지 100nm의 사이즈를 갖는 그래핀 나노파티클 및 용매를 포함하는 하드마스크 조성물이 제공된다.

[0010] 다른 측면에 따라

[0011] 기관상에 피식각막을 형성하는 단계;

[0012] 상기 피식각막 상부에 상술한 하드마스크 조성물을 공급하여 그래핀 나노파티클을 함유하는 하드마스크를 형성하는 제1단계;

[0013] 상기 하드마스크 상부에 포토레지스트막을 형성하는 제2단계;

[0014] 상기 포토레지스트막을 에칭 마스크로 하여 그래핀 나노파티클을 에칭하여 상기 피식각막 상부에 그래핀 나노파티클을 포함하는 하드마스크 패턴을 형성하는 제3단계; 및

[0015] 상기 하드마스크 패턴을 에칭 마스크로 하여 상기 피식각막을 에칭하는 제4단계를 포함하는 패턴의 형성방법이 제공된다.

발명의 효과

[0016] 일 측면에 따른 하드마스크 조성물을 이용하면, 안정성이 우수하고 기존의 고분자나 비정질 탄소에 비하여 내에칭성 및 기계적 강도가 우수하고 에칭 공정 후 제거가 용이한 하드마스크를 제조할 수 있다. 이러한 하드마스크를 이용하면 보다 정교하고 균일도가 우수한 패턴을 형성할 수 있고 반도체 공정의 효율성을 개선할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1a 내지 도 1e는 일구현예에 따른 하드마스크 조성물을 이용한 패턴의 형성방법을 설명하기 위한 것이다.

도 2a 내지 도 2d는 다른 일구현예에 따른 하드마스크 조성물을 이용한 패턴의 형성방법을 설명하기 위한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 일구현예에 따른 하드마스크 조성물 및 이를 이용한 패턴의 형성방법에 관하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0019] 5 내지 100 nm 사이를 가지는 그래핀 나노파티클 및 용매를 포함하는 하드마스크 조성물이 제공된다.
- [0020] 상기 그래핀 나노파티클은 2차원의 판상 구조를 갖거나 또는 구형화된 구조체일 수 있다 예를 들어 구형화된 구조체일 수 있다. 여기에서 구형화의 의미는 실질적으로 구형과 가까운 형태를 모두 포함한다. 예를 들어 구형, 타원형 등을 모두 함유한다.
- [0021] 상기 그래핀 나노파티클이 구형인 경우, “사이즈”는 그래핀 나노파티클의 평균입경을 나타낸다. 그래핀 나노파티클이 판상 구조를 갖는 경우, “사이즈”는 2차원 평면상의 지름을 나타내고, 그래핀 나노파티클이 타원형인 경우, “사이즈”는장축 직경을 나타낼 수 있다. 상기 그래핀 나노파티클의 사이즈는 5 내지 100nm, 예를 들어 5 내지 50nm, 구체적으로 5 내지 30nm이다. 그리고 그래핀 나노파티클의 층수는 300층 이하, 예를 들어 100층 이하, 구체적으로 1층 내지 20층이다. 그리고 그래핀 나노파티클의 두께는 100nm 이하이다.
- [0022] 그래핀 나노파티클의 사이즈, 층수 및 두께가 상기 범위일 때 하드마스크 조성물의 안정성이 우수하다.
- [0023] 그래핀 나노파티클은 에지 사이트(edge site)에 존재하는 에지 탄소(Edge C)와 센터 사이트(center site)에 존재하는 센터 탄소(center C)를 함유한다. 에지 탄소는 sp³ 결합 구조를 갖고, 센터 탄소는 sp² 결합 구조를 갖는다. 에지 탄소에는 산소, 질소 등의 관능기가 결합될 수 있어 센터 탄소에 비하여 에칭액 등에 대한 반응성이 크다.
- [0024] 일구현예에 따른 나노파티클에서 에지 탄소의 함량은 20 원자% 이하, 예를 들어 1.2 내지 19.1 원자%이다.
- [0025] 그래핀 나노파티클에서 에지 탄소 및 센터 탄소의 함량은 그래핀 나노파티클에서 탄소-탄소 결합 길이를 이용하여 계산 가능하다.
- [0026] 만약 그래핀 나노파티클의 사이즈가 5nm 이하이면, 그래핀 나노파티클의 탄소 총량을 기준으로 하여 에지 탄소의 함량이 20 원자%를 초과하게 되어 하드마스크 조성물로부터 형성된 하드마스크의 에칭속도가 너무 빨라질 수 있다. 그리고 그래핀 나노파티클의 사이즈가 100nm를 초과하면, 하드마스크의 식각속도는 적절하게 제어될 수 있으나 하드마스크 조성물에서 그래핀 나노파티클의 분산성이 저하될 수 있다.
- [0027] 그래핀 나노파티클의 사이즈가 5 내지 100nm인 경우와 이 범위를 벗어난 경우 에지 탄소의 함량은 하기 표 1과 같다.

표 1

[0028]

그래핀 나노파티클의 사이즈(nm)	에지탄소의 함량(원자%)
0.9	76.0
2.0	44.1
3.2	30.7
4.9	21.1
5.5	19.1
7.3	14.8
10.2	10.8
15.4	7.3
20.0	5.6
25.2	4.5
29.9	3.8
40.3	2.8
50.2	2.3
60.0	1.9
80.3	1.4
100.0	1.2

- [0029] 상기 그래핀 나노파티클은 0.01 내지 40원자%의 산소를 함유할 수 있다.
- [0030] 상기 산소의 함량은 예를 들어 6.5 내지 19.9 원자%이고, 구체적으로 10.33 내지 14.28 원자%이다. 산소의 함량은 예를 들어 XPS 분석을 통하여 확인 가능하다.

- [0031] 산소의 함량이 상기 범위일 때, 하드마스크 조성물로부터 형성된 하드마스크의 에칭 공정에서 탈기(degassing)가 일어나지 않고 내에칭성이 우수하다.
- [0032] 그래핀 나노파티클은 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.
- [0033] 그래핀 나노파티클의 D50, D90 및 D10은 다양한 입자 크기가 분포되어 있는 그래핀 나노파티클을 각각 부피비로 50%, 90% 및 10%까지 입자를 누적시켰을 때의 입자 크기를 나타낸다. 여기에서 입자 크기는 그래핀 나노파티클이 구형인 경우에는 평균입경을 의미하고 그래핀 나노파티클이 구형이 아닌 경우(예를 들어 타원형, 장방형)에는 사이즈는 길이가 긴 장축의 길이를 나타낼 수 있다.
- [0034] 상기 하드마스크는 가시광선에서 산란이 일어나지 않고 파장 약 633nm 영역에서의 투과율이 1% 이하이다. 이와 같이 투과율이 개선된 하드마스크를 사용하면 하드마스크 패턴 및 피식각층 패터닝을 위한 정렬마크(alignment mark) 확인이 더 용이해져 미세화 및 조밀화된 패턴 사이즈를 갖는 피식각막 패터닝이 가능해진다.
- [0035] 상기 하드마스크안에 함유된 그래핀 나노파티클은 파장 약 633nm에서 k가 0.5 이하, 예를 들어 0.3, 구체적으로 0.1 이하이다. 참고로 그래파이트의 k는 1.3 내지 1.5이고, sp² 결합 구조로만 이루어진 그래핀은 k가 1.1 내지 1.3이다.
- [0036] k는 소광계수(extinction coefficient)이며, 분광 엘립소미터(elipsometer) 측정법에 의해서 측정된다. 그래핀 나노파티클의 k가 상기 범위일 때 그래핀 나노파티클을 이용하여 형성된 하드마스크를 이용하면 얼라인 마크(alignment mark)를 인식하는 것이 용이하다.
- [0037] 상기 그래핀은 복수개의 탄소원자들이 서로 공유결합으로 연결되어 폴리시클릭 방향족 분자를 형성한 것으로서, 상기 공유결합으로 연결된 탄소원자들은 기본 반복단위로서 6원환을 형성하나, 5원환 및/또는 7원환을 더 포함하는 것도 가능하다. 그 결과 상기 그래핀은 서로 공유결합된 탄소원자들(통상 sp² 결합)의 단일층으로서 보이게 된다. 상기 그래핀은 단일층으로 이루어질 수 있으나, 이들이 여러개 서로 적층되어 복수층을 형성하는 것도 가능하며, 300층 이하, 예를 들어 1층 내지 100층, 구체적으로 3층 내지 50층의 층수를 가질 수 있다.
- [0038] 그래핀 나노파티클의 총두께는 예를 들어 0.34 내지 100nm이다. 이러한 두께를 갖는 그래핀 나노파티클은 안정한 구조를 갖는다.
- [0039] 일구현예에 따른 그래핀은 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.
- [0040] 그래핀 나노파티클은 용매 분산성이 우수하여 하드마스크 조성물을 제조하는 것이 용이하며 안정성이 우수하다. 그리고 에칭 가스에 대한 내에칭성이 개선된다.
- [0041] 상기 그래핀 나노파티클의 말단에는 하이드록시기, 에폭시기, 카르복실기, 카르보닐기, 아민기, 이미드기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 작용기가 결합될 수 있다. 이와 같이 그래핀 나노파티클의 말단에 상술한 작용기가 결합된 경우, 상술한 작용기가 그래핀 나노파티클의 말단 이외에 중심에도 존재하는 경우에 비하여 하드마스크 조성물로부터 형성된 하드마스크의 내에칭성이 우수하다.
- [0042] 상기 그래핀 나노파티클의 함량은 조성물 총중량을 기준으로 하여 0.1 내지 40 중량%이다. 그래핀 나노파티클의 함량이 상기 범위일 때 안정성이 우수하고 내에칭성이 개선된다.
- [0043] 라만 분석 스펙트럼에서 약 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 모드” 라는 피크로서 이는 탄소-탄소 결합의 스트레칭에 해당하는 진동모드에서 기인하며 “G 모드”의 에너지는 이차원 탄소나노구조물에 도핑된 잉여 전하의 밀도에 결정된다. 그리고 약 2700cm⁻¹에서 나타나는 피크는 “2D 모드” 라는 피크로서 그래핀 나노파티클의 두께를 평가할 때 유용하다. 상기 1340-1350cm⁻¹에서 나오는 피크는 “D 모드” 라는 피크로서 SP² 결정 구조에 결함이 있을 때 나타나는 피크로서, 시료의 가장자리 부근이나 시

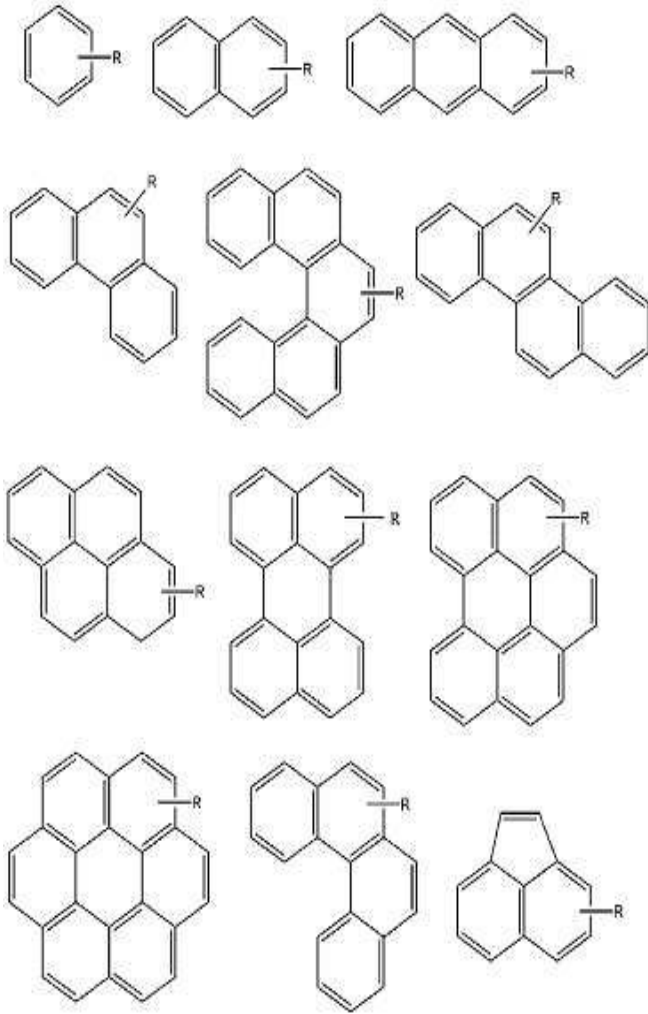
료에 결함이 많은 경우에 주로 관찰된다. 그리고 G 피크 세기에 대한 D 피크 세기비의 비(D/G 세기비)는 그래핀 나노파티클의 결정의 무질서도에 대한 정보를 준다.

- [0044] 그래핀 나노파티클의 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.
- [0045] 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.
- [0046] 상술한 G 모드 피크에 대한 D 모드 피크의 세기비 및 G 모드 피크에 대한 2D 모드 피크의 세기비가 상기 범위일 때 그래핀 나노파티클의 결정성이 높고 결함이 작아 결합에너지가 높아짐으로써 이로부터 형성된 하드마스크의 내에칭성이 우수하다.
- [0047] 그래핀 나노파티클은 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.
- [0048] 상기 그래핀 나노파티클은 X선 회절 분석에 의하여 구해지는 층간 간격(d-spacing)은 0.3 내지 0.7nm이고, 예를 들어 0.334 내지 0.478nm이다. 상술한 범위를 만족할 때 내에칭성이 우수한 하드마스크 조성물을 얻을 수 있다.
- [0049] 상기 그래핀 나노파티클은 단층 또는 다층 이차원 나노결정질 탄소가 적층되어 이루어진다.
- [0050] 일구현예에 따른 그래핀 나노파티클은 기존의 비정질 탄소막에 대비하여 sp² 탄소의 함량이 sp³에 비해 높고 다수의 산소를 함유하고 있다. sp² 탄소 결합은 방향족 구조체로서 결합에너지가 sp³ 탄소 결합의 경우에 비하여 크다.
- [0051] 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.
- [0052] 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.
- [0053] sp² 탄소 원자 결합 구조는 C1s XPS 분석상 30 원자% 이상, 예를 들어 39.7 내지 62.5원자%이다. 이러한 혼합비로 인하여 그래핀 나노파티클을 구성하는 탄소-탄소 결합 에너지가 커서 결합 절단(breakage)이 어렵게 된다. 따라서 이러한 그래핀 나노파티클을 함유한 하드마스크 조성물을 이용하면 에칭 공정시 내에칭성 특성이 개선된다. 그리고 인접된 층과 하드마스크간의 결합력이 우수하다.
- [0054] 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 공정 적용에 한계성을 나타냈다.
- [0055] 그라파이트는 1.3~1.5의 k값을 가지고, sp² 구조로 이루어진 그래핀은 1.1~1.3의 k값을 가진다. 일구현예에 따른 그래핀 나노파티클은 특정 파장에서 내에서 k가 1.0이하, 예를 들어 0.1 내지 0.5로 투명성이 양호하다. 따라서 이러한 하드마스크를 이용하면 피식각층의 패턴 형성시 얼라인 마크를 인식하기가 용이하여 보다 정교하고 균일한 패턴을 형성할 수 있을 뿐만 아니라 매우 우수한 내에칭성을 갖는다.
- [0056] 일구현예에 따른 하드마스크 조성물에서 용매는 그래핀 나노파티클을 분산시킬 수 있는 것이라면 모두 다 사용 가능하다. 예를 들어 물, 알코올계 용매 및 유기용매 중에서 선택된 하나 이상을 들 수 있다.
- [0057] 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, 사이클로헥산, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, γ -부티로락톤, 디클로로에탄, 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 사용 가능하다.
- [0058] 상기 용매의 함량은 그래핀 나노파티클 100 중량부를 기준으로 하여 100 내지 100,000 중량부이다. 용매의 함량

이 상기 범위일 때 하드마스크 조성물의 점도가 적절하여 성막성이 우수하다.

- [0059] 상기 하드마스크 조성물에는 방향족 고리 함유 모노머, 방향족 고리 함유 모노머를 포함하는 반복단위를 함유하는 고분자 중에서 선택된 하나의 제1물질, 육방정계 질화붕소, 칼코게나이드계 물질, 및 그 전구체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 제2물질, 또는 그 혼합물을 더 포함할 수 있다.
- [0060] 상기 제1물질은 제2물질과 결합되지 않은 상태일 수 있고 또는 제1물질은 화학결합에 의하여 제2물질에 결합될 수 있다. 이와 같이 화학결합으로 연결된 제1물질과 제2물질은 복합체 구조를 갖는다. 상술한 작용기를 갖는 제1물질 및 제2물질은 화학반응을 통하여 제1물질과 제2물질이 화학결합을 통하여 연결될 수 있다.
- [0061] 상기 화학결합은 예를 들어 공유결합일 수 있다. 여기에서 공유결합은 에스테르기(-C(=O)O-), 에테르기(-O-), 티오에테르기(-S-), 카르보닐기(-C(=O)-), 아미드기(-C(=O)NH-) 중에서 적어도 하나를 포함한다.
- [0062] 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 할로겐 원자임), 티올기(-SH), -Cl, -C(=O)Cl, -SCH₃, 글리시딜옥시기, 할로겐 원자, 이소시아네이트기, 글리시딜옥시기, 알데히드기, 에폭시기, 이민노기, 우레탄기, 에스테르기, 아미드기, 이미드기, 아크릴기, 메타크릴기, -(CH₂)_nCOOH(n=1 내지 10의 정수임), -CONH₂, 감광성 작용기를 갖는 C1-C30의 포화 유기 그룹 및 감광성 작용기를 갖는 C1-C30 불포화 유기 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함 수 있다.
- [0063] 상기 방향족 고리 함유 모노머는 하기 화학식 1로 표시되는 모노머 및 하기 화학식 2로 표시되는 모노머로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다.

[0064] [화학식 1]



[0065]

[0066] 상기 화학식 1 중 R은 일치환된(mono-substituted) 또는 다치환된

[0067] (multi-substituted) 치환기로서 수소, 할로젠 원자, 하이드록시기, 이소시아네이트기, 글리시딜옥시기, 카르복실기, 알데히드기, 아미노기, 실록산기, 에폭시기,

[0068] 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 이상이다.

[0069] R은 상술한 그룹 이외에 일반적인 감광성 작용기일 수 있다.

[0070] 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.

[0071] 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 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-C30 헤테로아

릴기, 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.

[0072] 상기 화학식 1에서 R의 결합 위치는 제한되지 않는다. 그리고 R은 편의상 한 개를 나타냈지만 치환 가능한 위치에 모두 치환될 수 있다.

[0073] [화학식 2]

[0074] A-L-A

[0075] 상기 화학식 2 중 A 및 A' 는 서로 동일하거나 또는 상이하게 상기 화학식 1로 표시되는 모노머 중에서 선택된 하나에서 파생된 일가의 유기기(monovalent organic group)이고

[0076] 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 -SO₂-로 이루어진 군으로부터 선택된다.

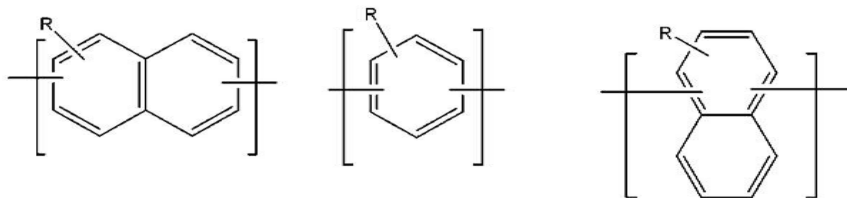
[0077] 상기 L의 치환된 C1-C30 알킬렌기, 치환된 C2-C30 알케닐렌기, 치환된

[0078] C2-C30 알키닐렌기, 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, 아마이드기, 이미드기, 아크릴기, 메타크릴기 중에서 선택된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다.

[0079] 상술한 치환기 이외에 감광성 작용기로도 치환 가능하다.

[0080] 제1물질은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 화학식 4로 표시되는 화합물 으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다.

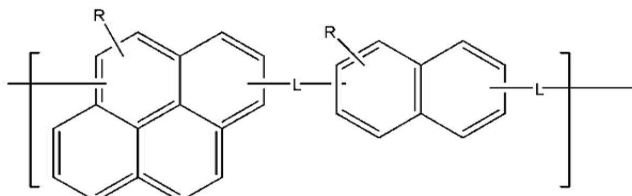
[0081] [화학식 3]



[0082]

[0083] 상기 화학식 3 중, R은 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

[0084] [화학식 4]



[0085]

[0086] 상기 화학식 4중, R은 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같고

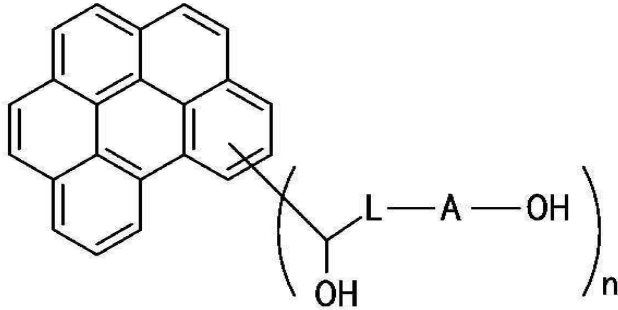
[0087] L은 상기 화학식 4에서 정의된 바와 같다.

[0088] 상기 화학식에서 R의 결합 위치는 제한되지 않는다. 그리고 R은 편의상 한 개를 나타냈지만 치환 가능한 위치에 모두 치환될 수 있다.

[0089] 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.

[0090] 상기 제1물질은 예를 들어 하기 화학식 5로 표시되는 화합물이다.

[0091] [화학식 5]

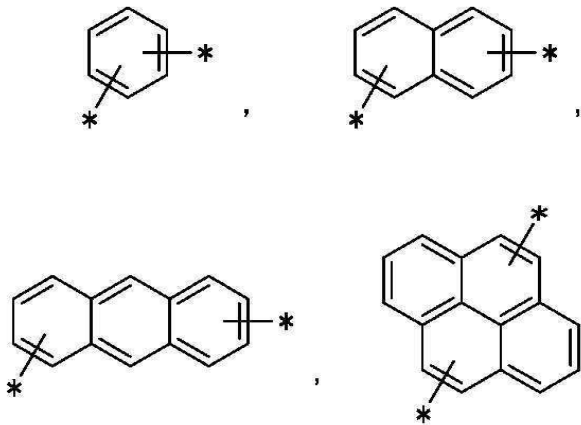


[0092] 상기 화학식 5에서, A는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기이고,
 [0093] L은 단일 결합 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬렌기이고, n은 1 내지 5이다.

[0094] 상기 아릴렌기는 하기 그룹 1에 나열된 그룹 중에서 선택된 하나이다.

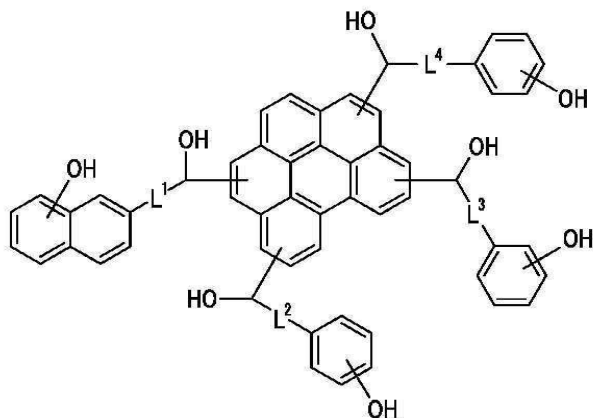
[0095] 상기 아릴렌기는 하기 그룹 1에 나열된 그룹 중에서 선택된 하나이다.

[0096] [그룹 1]



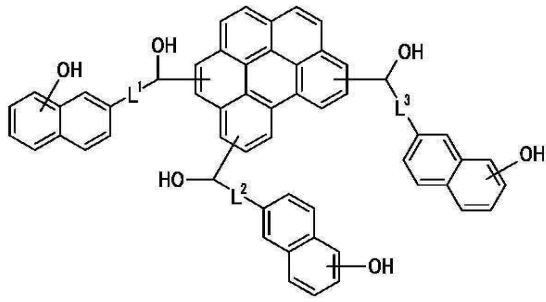
[0097] 상기 화학식 5의 화합물은 예를 들어 화학식 6a 내지 6c로 표시될 수 있다.
 [0098] 상기 화학식 5의 화합물은 예를 들어 화학식 6a 내지 6c로 표시될 수 있다.

[0099] [화학식 6a]



[0100]

[0101] [화학식 6b]



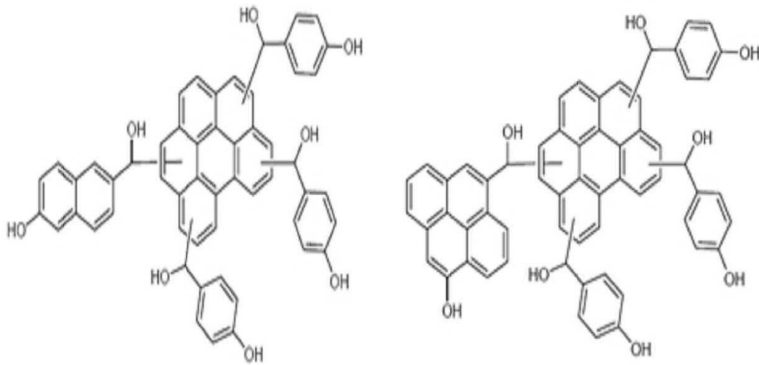
[0102]

[0103] 상기 화학식 6a, 6b 또는 6c에서, L¹ 내지 L⁴는 각각 독립적으로 단일 결합 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬렌기이다.

[0104] 제1물질은 하기 화학식 6d 내지 6f로 표시되는 화합물 중에서 선택된다.

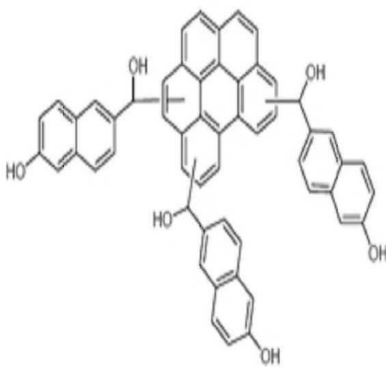
[0105] [화학식 6d]

[화학식 6e]



[0106]

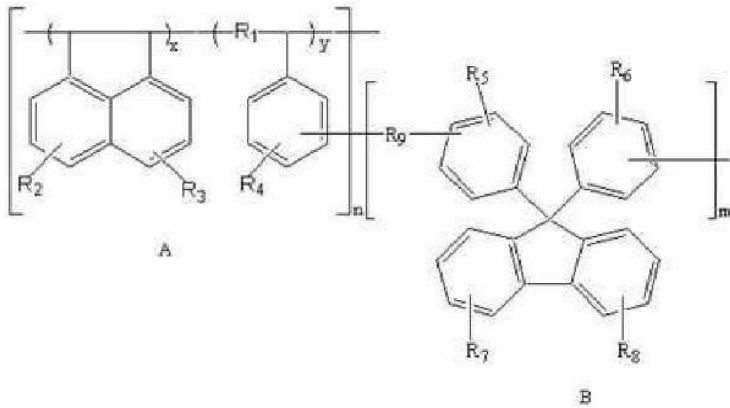
[0107] [화학식 6f]



[0108]

[0109] 제1물질은 하기 화학식 7로 표시되는 공중합체일 수 있다.

[0110] [화학식 7]

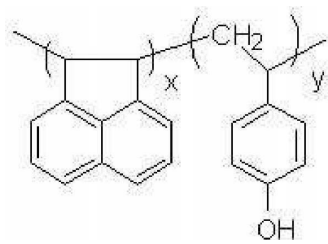


[0111]

[0112] 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.

[0113] 제1물질은 하기 화학식 7a, 화학식 7b 또는 화학식 7c로 표시되는 고분자이다.

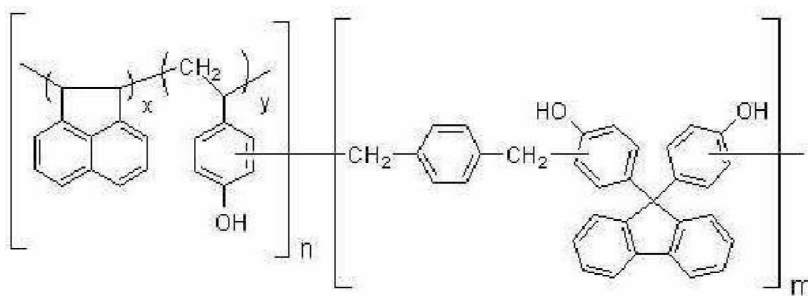
[0114] [화학식 7a]



[0115]

[0116] 상기 식중, x 는 0.2이고, y 는 0.8이다.

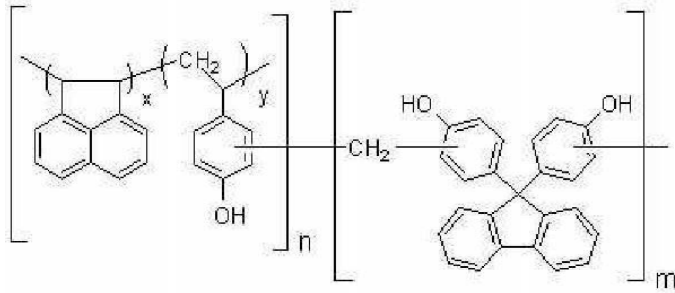
[0117] [화학식 7b]



[0118]

[0119] 상기식중 x 는 0.2이고, y 는 0.8이고, $n=90$, $n=10$ 이었다.

[0120] [화학식 7c]

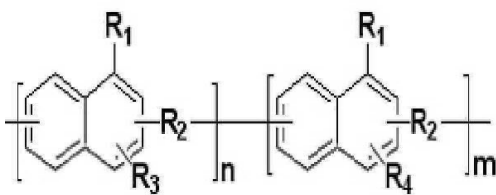


[0121]

[0122] 상기식 중 x는 0.2이고, y는 0.8이고, n=90, n=10이다.

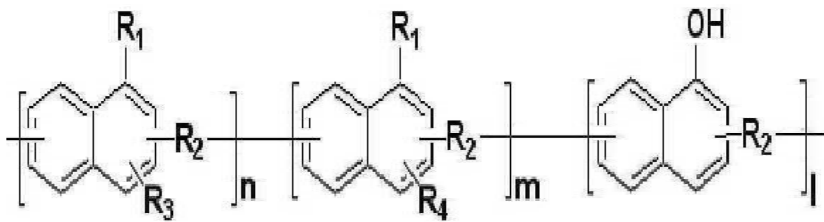
[0123] 상기 제1물질은 하기 화학식 8 또는 화학식 9로 표시되는 공중합체일 수 있다.

[0124] [화학식 8]



[0125]

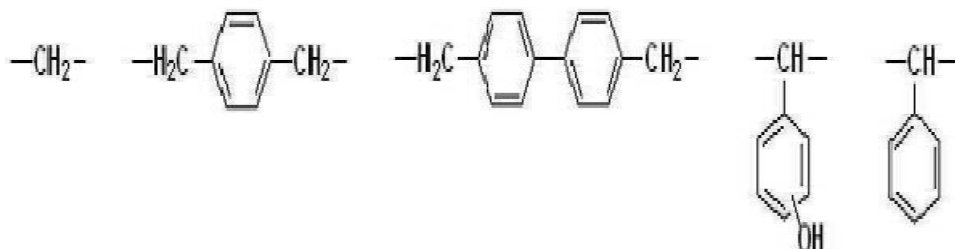
[0126] [화학식 9]



[0127]

[0128] 상기 화학식 8-9중, m, n은 각각 1이상 190 이하의 정수이고, R₁은 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.

[0129] [화학식 9A]



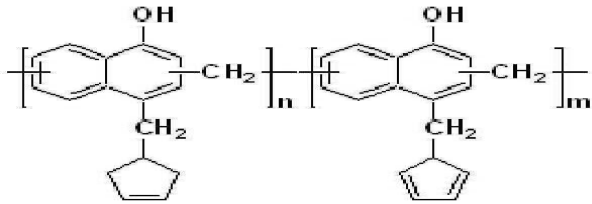
[0130]

[0131] 상기 화학식 9A에서 R₃은 1,3-뷰타다이에닐(1,3-butadieny) 또는 1,6-시클로펜타다이에닐메틸(1,6-cyclopentadienylmethyl)이고,

[0132] R₄는 비닐(vinyl) 또는 시클로펜테닐메틸(cyclopentenylmethyl)이다.

[0133] 상기 공중합체는 하기 화학식 10 내지 12로 표시되는 고분자일 수 있다.

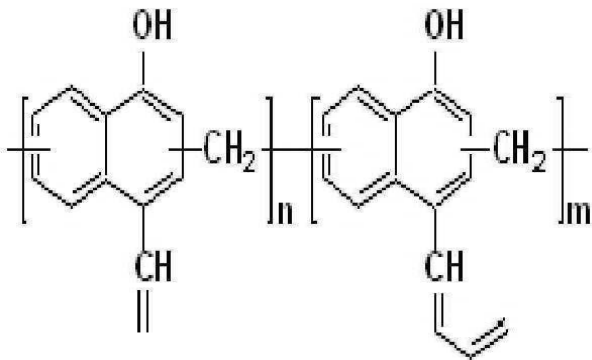
[0134] [화학식 10]



[0135]

[0136] 상기 화학식 10 중, $m+n=21$ 이고, 중량평균분자량(M_w)은 약 10,000, 분산도(polydispersity)는 2.1이다.

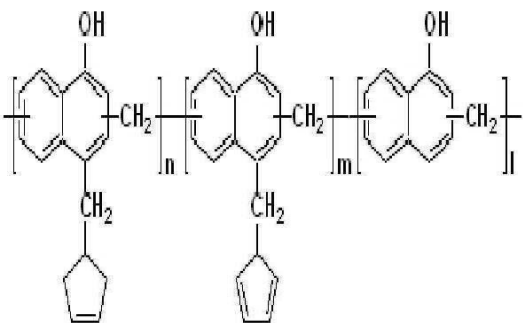
[0137] [화학식 11]



[0138]

[0139] 상기 화학식 11중 중량평균분자량은 약 11,000이고 분산도는 2.1이다.

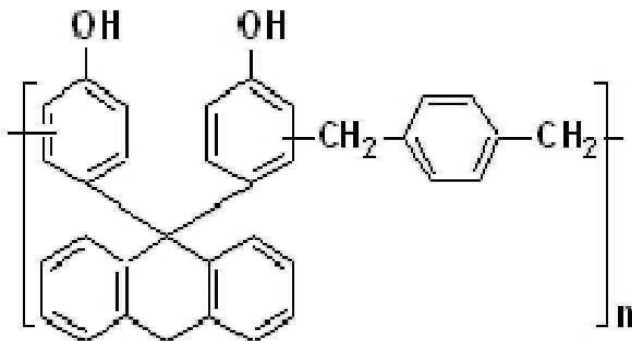
[0140] [화학식 12]



[0141]

[0142] 상기 화학식 12 중, 중량평균분자량은 약 10000이고 분산도는 1.9이고 $1+m+n = 21$, $n+m:l = 2:1$ 이다.

[0143] [화학식 13]



[0144]

[0145] 상기 화학식 13 중 M_w 은 약 10,000, polydispersity은 약 2.0, n 은 약 20이다.

[0146] 상술한 그래핀 나노파티클은 SiO_2 , SiN 와 같은 재료층을 식각하기 위해 사용되는 에칭 가스인 C_xF_y 가스에 대한 반응성이 매우 낮아 내 에칭성을 높일 수 있다. 그리고 SiO_2 및 SiN_x 에 대한 반응성이 낮은 에칭가스인 SF_6 혹은

XeF₆를 사용하는 경우에는 에칭성이 좋아 에싱(ashing)이 용이하다. 뿐만 아니라 상기 이차원 층상 나노 구조물은 밴드갭을 가진 재료로 투명성을 보유하고 있어 추가의 얼라인(align) 마스크 필요 없이 공정 진행이 가능한 용이성을 가지고 있다.

- [0147] 육방정계 질화붕소 유도체는 육방정계 질화붕소(h-BN) 또는 육방정계 탄질화붕소(h-BxCyNz)(여기서 x, y 및 z의 합은 3이다)로 육각 고리 형태에 B와 N이 규칙적으로 형성되어 있거나 육각 고리 형태를 유지한 상태에서 B와 N 원자의 일부가 탄소로 치환된 형태이다.
- [0148] 금속 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), 게르마늄(Ge), 납(Pb) 중 하나의 금속 원소와 황(S), 셀레늄(Se), 텔루륨(Te) 중 하나의 칼코겐 원소를 함유한다.
- [0149] 상기 칼코게나이드계 물질은 황화몰리브덴(MoS₂), 셀레늄화몰리브덴(MoSe₂), 텔루륨화몰리브덴(MoTe₂), 황화텅스텐(WS₂), 셀레늄화텅스텐(WSe₂), 텔루륨화텅스텐(WTe₂) 중에서 선택된 하나이다. 예를 들어 칼코게나이드계 물질은 황화몰리브덴(MoS₂)이다.
- [0150] 금속 산화물은 예를 들어 이차원 층상 구조를 가지는 MoO₃, WO₃, V₂O₅ 중에서 선택된 하나 이상이다.
- [0151] 상술한 육방정계 질화붕소는 평면 육방정계 결정 구조에 교대로 위치한 붕소 원자와 질소 원자로 이루어진다. 육방정계 질화붕소의 층간 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.
- [0152] 일구현예에 따른 육방정계 질화붕소는 라만 분광 스펙트럼에서 약 1360cm⁻¹에서 피크를 나타낸다. 이러한 피크 위치는 육방정계 질화붕소의 층의 개수에 대한 정보를 준다. 육방정계 질화붕소는 AFM, 라만 분광분석 및 TEM 분석 등을 통하여 단층 또는 다층의 육방정계 질화붕소가 나노시트 구조를 갖는다는 것을 알 수 있었다.
- [0153] 육방정계 질화붕소는 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.
- [0154] 상기 육방정계 질화붕소는 X선 회절 분석에 의하여 구해지는 층간 간격(d-spacing)은 0.3 내지 0.7nm이고, 예를 들어 0.334 내지 0.478nm이다. 그리고 X선 회절 분석에 의하여 구해지는 결정의 평균 입경은 1nm 이상, 예를 들어 23.7 내지 43.9Å이다. 상술한 범위를 만족할 때 내에칭성이 우수한 하드마스크 조성물을 얻을 수 있다.
- [0155] 상기 육방정계 질화붕소는 단층 또는 다층 이차원 질화붕소가 적층되어 이루어진다.
- [0156] 이하, 일구현예에 따른 하드마스크 조성물을 이용하여 하드마스크를 제조하는 방법을 살펴보면 다음과 같다.
- [0157] 일구현예에 따른 하드마스크 조성물은 그래핀 나노파티클 및 용매를 함유한다.
- [0158] 상기 하드마스크 조성물은 안정성이 매우 우수하다.
- [0159] 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℃ 범위이다.
- [0160] 상기 열처리는 불활성 가스 분위기 및/또는 진공에서 실시된다.
- [0161] 열처리 과정의 열원으로서는 유도가열(induction heating), 복사열, 레이저, 적외선, 마이크로웨이브, 플라즈마, 자외선, 표면 플라즈몬 가열(Surface plasmon heating) 등을 사용할 수 있다.
- [0162] 상기 불활성 분위기는 질소가스 및/또는 아르곤 가스 등을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0163] 상기 열처리 단계를 거쳐 용매를 제거하고 그래핀의 c축 정렬 과정이 진행될 수 있다. 이어서 용매가 제거된 결과물을 400℃ 이하, 예를 들어 100 내지 400℃에서 베이킹하는 과정을 거칠 수 있다. 이러한 베이킹 과정을 거친 후 800℃ 이하, 예를 들어 400 내지 800℃에서 열처리하는 단계를 더 거칠 수 있다.

- [0164] 상기 열처리 단계에서 열적 환원 공정이 진행될 수 있다. 이러한 열적 환원 과정을 거치면 그래핀 나노파티클의 산소 함량이 감소될 수 있다.
- [0165] 다른 일구현예에 의하면 상술한 베이킹 과정을 거치지 않고 열처리 단계만을 수행하는 것도 가능하다.
- [0166] 상술한 열처리 및 베이킹 온도가 상기 범위일 때 내에칭성이 우수한 하드마스크를 제조할 수 있다.
- [0167] 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.
- [0168] 상기 하드마스크의 두께가 10nm 내지 10,000nm이다.
- [0169] 이하, 그래핀 나노파티클의 제조방법을 살펴 보기로 한다.
- [0170] 첫번째 제조방법에 의하면, 그래파이트에 층간 삽입물을 삽입(intercalation)하여 그래파이트 삽입 화합물(graphite intercalation compound: GIC)을 얻고 이로부터 그래핀 나노파티클을 얻을 수 있다.
- [0171] 상기 층간 삽입물은 예를 들어 주석산 칼륨나트륨(Potassium sodium tartrate)
- [0172] 을 사용한다 층간 삽입물로서 주석산 칼륨나트륨을 사용하면 용매열 반응에서 추가적인 계면활성제 또는 용매 없이 그래파이트에 삽입되어 그래파이트 삽입 화합물을 얻고 결과물의 입자 크기를 선별하는 과정을 거쳐 목적하는 그래핀 나노파티클을 얻을 수 있다. 주석산 칼륨나트륨은 층간 삽입물 및 용매의 역할을 동시에 수행할 수 있다.
- [0173] 상기 용매열 반응은 예를 들어 오토클라브에서 진행될 수 있다. 용매열 반응은 예를 들어 25 내지 400°C, 구체적으로 약 250°C에서 실시한다.
- [0174] 출발물질로 사용하는 그래파이트로는 천연 그래파이트(natural graphite),
- [0175] 키쉬 그래파이트(kish graphite), 인조 그래파이트(synthetic graphite), 팽창 그래파이트(expandable graphite 또는 expanded graphite), 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0176] 세번째 제조방법은 관능기가 결합된 그래핀 나노파티클을 제조하는 방법으로서, 상기 관능기는 예를 들어 하이드록시기일 수 있다. 하이드록시가 결합된 그래핀 나노파티클은 용매에 대한 용해도 특성이 우수하여 그 응용범위가 넓다
- [0177] 일구현예에 따른 하이드록시가 결합된 그래핀 나노파티클의 제조방법은 다음과 같다.
- [0178] 다환 방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbon)를 알칼리 수용액 조건하에서 수열 용해(hydrothermal fusion) 반응을 실시하면 단결정을 갖는 그래핀 나노파티클을 얻을 수 있다.
- [0179] 상기 알칼리 수용액 조건하에서의 수열용해 반응은 90 내지 200°C 범위에서 실시한다. 이러한 수열 용해 반응에서 OH⁻와 같은 알칼리종(alkaline species)이 존재하면 수소의 제거, 축합(condensation) 또는 흑연화(graphitization) 및 에지 관능화(edge functionalization)이 일어난다.
- [0180] 상기 다환 방향족 탄화수소로는 피렌, 1-니트로피렌 등을 들 수 있다.
- [0181] 상술한 수열용해반응을 실시하기 이전에 다환 방향족 탄화수소의 니트화 반응(nitration reaction)을 실시한다. 이러한 니트로화 반응은 핫 질산(hot HNO₃)을 이용하여 실시할 수 있다.
- [0182] 상술한 수열용해 반응시에는 NH₃, NH₂NH₂와 같은 아민계 물질이 부가될 수 있다. 이러한 물질을 부가하면 수용성 OH⁻ 및 아민 관능화된 그래핀 나노파티클을 얻을 수 있다.
- [0183] 두번째 제조방법에 따르면, 그래파이트를 산 처리하여 얻을 수 있다. 예를 들어 그래파이트에 산 및 산화제를 첨가하고 가열하여 반응시키고 이를 실온(25°C)으로 냉각시켜 그래핀 나노파티클 전구체함유 혼합물을 얻는다. 이 전구체 함유 혼합물에 산화제를 첨가하여 산화하는 과정을 거친 후 이를 워크업하는 과정을 거쳐 목적하는 그래핀 나노파티클을 얻을 수 있다.
- [0184] 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. 상기 산 및 산화제의 예는 상술한 바와 같다. 산화제의 함량은 예를

들어 그래파이트 100 중량부에 대하여 0.00001 내지 30중량부이다.

- [0185] 상술한 그래파이트에 산 및 산화제를 첨가하고 가열하는 반응은 예를 들어 마이크로파를 이용하여 실시할 수 있다. 마이크로파는 50 내지 1500W의 출력, 2.45 내지 60 GHz의 진동수를 갖는다. 상기 마이크로파를 인가하는 시간은 마이크로파의 진동수에 따라 달라지지만 예를 들어 10 내지 30분동안 마이크로파를 인가한다.
- [0186] 상기 워크업 과정은 산화과정을 거친 반응 결과물을 상온으로 조절한 다음, 여기에 탈이온수를 부가하여 반응 혼합물을 희석하고 여기에 염기를 부가하여 중화 반응을 실시하는 과정을 포함한다.
- [0187] 또한 워크업 과정은 상기 중화 반응을 실시한 결과물로부터 입자 선별 과정을 거쳐 목적하는 그래핀 나노파티클을 얻을 수 있다.
- [0188] 도 1a 내지 도 1e를 참조하여, 일구현예에 따른 하드마스크 조성물을 이용한 패턴의 형성방법을 설명하기로 한다.
- [0189] 도 1a를 참조하여 기판(10)상에 피식각막(11)을 형성한다. 상기 피식각막(11) 상부에 0.01 내지 40원자%의 산소를 포함하는 이차원 탄소나노구조물 또는 그 전구체 및 용매를 포함하는 하드마스크 조성물을 공급하여 하드마스크(12)를 형성한다.
- [0190] 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.
- [0191] 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.
- [0192] 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), 마나듐(V) 및 지르코늄(Zr) 중에서 선택된 하나 이상을 포함하는 기판, 고분자 기판 중에서 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0193] 상기 하드마스크(12) 상부에 포토레지스트막(13)을 형성한다.
- [0194] 도 1b에 나타난 바와 같이 상기 포토레지스트막(13)을 통상의 방법으로 노광 및 현상하여 포토레지스트 패턴(13a)을 형성한다.
- [0195] 포토레지스트막을 노광하는 단계는 예를 들어 ArF, KrF 또는 EUV 등을 사용하여 수행할 수 있다. 그리고 노광후 약 200 내지 500°C에서 열처리 공정을 수행할 수 있다.
- [0196] 상기 현상시 테트라메틸 암모늄 하이드록사이드(TMAH) 수용액 등과 같은 현상액을 이용할 수 있다.
- [0197] 그 후 포토레지스트 패턴(13a)을 에칭 마스크로 하여 하드마스크(12)를 에칭하여 상기 피식각막(11) 상부에 하드마스크 패턴(12a)을 형성한다(도 1c).
- [0198] 상기 하드마스크 패턴의 두께는 10nm 내지 10,000nm이다. 이러한 두께 범위를 가질 때 막 균일성이 우수할 뿐만 아니라 내에칭성이 우수하다.
- [0199] 에칭은 예를 들어 에칭 가스를 이용한 건식 에칭법에 의하여 이루어질 수 있다. 에칭 가스로는 예를 들어 CF₄, CHF₃, Cl₂ 및 BCl₃ 중에서 선택된 하나 이상을 사용한다.
- [0200] 일구현예에 의하면 에칭 가스로서 C₄F₈ 및 CHF₃ 혼합가스를 이용하며 이들의 혼합비는 1:10 내지 10:1 부피비이다.
- [0201] 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.
- [0202] 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.

- [0203] 도 1d 및 도 1e에 나타난 바와 같이 상기 하드마스크 패턴 (12a)를 에칭 마스크로 하여 상기 피식각막 (11)을 에칭하여 원하는 미세패턴을 갖는 피식각막 패턴(11a)을 형성한다.
- [0204] 일구현예에 따른 하드마스크는 에칭 마스크 또는 다른 층 사이에 삽입되어 스탑퍼(stopper)로서 반도체 소자의 제조에 이용 가능하다.
- [0205] 이하, 도 2a 내지 도 2d를 참조하여, 다른 일구현예에 따른 하드마스크 조성물을 이용한 패턴의 형성방법을 설명하기로 한다.
- [0206] 도 2a를 참조하여, 기판 (20)상에 피식각막 (21)을 형성한다. 상기 기판 (20)으로는 실리콘 기판을 이용한다.
- [0207] 상기 피식각막(21)은 예를 들면 실리콘 산화막, 실리콘 질화막, 실리콘 산화질화막, 규화실리콘(SiC)막 또는 이들의 유도체막으로 이루어질 수 있다.
- [0208] 그 후 상기 피식각막 (21) 상부에 하드마스크 조성물을 공급하여 하드마스크 (22)를 형성한다.
- [0209] 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.
- [0210] 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.
- [0211] 상기 반사방지막의 두께는 예를 들어 100 내지 500nm이다.
- [0212] 상기 반사방지막 (30) 상부에 포토레지스트막 (23)을 형성한다.
- [0213] 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.
- [0214] 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.
- [0215] 도 2c에는 포토레지스트 패턴 (23a)만이 제거된 상태를 나타낸다.
- [0216] 상기 하드마스크 패턴 (22a)을 에칭 마스크로 하여 상기 피식각막을 에칭하여 원하는 피식각막 패턴 (21a)을 형성한다 (도 2d).
- [0217] 상술한 바와 같이 피식각막 패턴(21)을 형성한 후에는 하드마스크 패턴(22a)은 제거된다. 일구현예에 따른 하드마스크 패턴은 통상적인 제거과정을 통하여 제거되는 것이 용이할 뿐만 아니라 제거후 잔류물이 거의 없다.
- [0218] 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.
- [0219] 상기 과정에 따라 형성된 하드마스크의 그래핀 나노파티클은 sp² 탄소 구조의 함량이 sp³ 탄소 구조의 함량에 비하여 높아 건식 에칭에 대한 충분한 내성을 확보할 수 있다. 그리고 이러한 하드마스크는 투명도가 우수하여 패턴링을 위한 얼라인 마크 확인이 용이하다.
- [0220] 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 홀, 절연섹션(예: DT(Damascene Trench) 또는 STI(shallow trench isolation), 커패시터 구조물을 위한 트랜치 등과 같은 패턴화된 재료층 구조물 형성시 이용 가능하다.
- [0221] 이하에서는 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로써 제한되는 것을 의미하는 것은 아니다.
- [0222] 제조예 1: 그래핀 나노파티클의 제조

- [0223] 그래파이트(Aldrich사) 20mg과 주석산 칼륨나트륨(Potassium sodium tartrate) 100mg을 오토클래브 용기 (autoclave vessel)에 넣고 이를 250℃에서 60분 동안 반응을 실시하였다.
- [0224] 상기 반응이 완결되면, 필터(8,000 및 10,000NMWL, Amicon Ultra-15)를 이용하여 원심분리를 실시하여 사이즈를 선별하고 이를 투석(dialysis)에 의하여 잔여물을 제거하고 이를 건조하여 평균입경이 약 10nm의 구형 그래핀 나노파티클을 얻었다.
- [0225] 제조예 2: 그래핀 나노파티클의 제조
- [0226] 그래파이트(Alfa Aesar사) 20mg를 진한 황산(100ml)에 용해한 다음 이를 1시간동안 소니케이션을 실시하였다. 상기 결과물에 $KMnO_4$ 1g을 부가하고 나서 반응 혼합물의 온도가 약 25℃ 이하가 되도록 조절하였다.
- [0227] 상기 결과물을 상압에서 마이크로파(power: 600W)를 가하여 10분 동안 환류를 실시하였다. 반응 혼합물을 냉각하여 반응 혼합의 온도를 약 25℃로 조절한 다음 반응 혼합물에 탈이온수 700ml를 부가하여 반응 혼합물을 희석하고 반응 혼합물을 얼음배쓰에 넣은 상태에서 수산화나트륨을 부가하여 반응 혼합물의 pH를 약 7로 조절하였다.
- [0228] 상기 반응 결과물을 기공 직경이 약 200nm인 다공성 멤브레인을 이용하여 여과를 실시하여 큰 사이즈를 갖는 그래핀을 분리하여 제거해냈다. 얻어진 여액을 투석을 이용하여 잔여물을 제거하고 이를 건조하여 평균입경 약 50nm의 구형 그래핀 나노파티클을 얻었다.
- [0229] 제조예 3: OH기가 결합된 그래핀 나노파티클의 제조
- [0230] 피렌 2g에 질산 160ml를 부가하고 이를 80℃에서 약 12시간 동안 환류하여 1,3,6-트리니트로피렌을 함유하는 반응 혼합물을 얻었다. 이 반응 혼합물을 상온으로 냉각한 다음, 여기에 탈이온수와 물을 11를 부가하여 희석한 다음 이를 0.22 μ m의 기공 사이즈를 갖는 미세다공성막으로 여과를 실시하였다.
- [0231] 여과를 통하여 얻어진 1,3,6-트리니트로피렌 1.0g을 0.2M NaOH 수용액 0.6l에 분산한 다음 여기에서 초음파(500W, 40kHz)를 2시간동안 가하였다. 얻어진 현탁액을 오토클래브에서 200℃에서 10시간동안 반응을 실시하였다. 상기 결과물을 상온으로 냉각한 다음, 얻어진 결과물을 0.22 μ m의 기공 사이즈를 갖는 미세다공성막으로 여과를 실시하여 불용성 탄소 생성물을 제거하였다. 여과를 통하여 얻어진 결과물을 2시간동안 투석을 이용하여 OH기가 결합된 평균입경이 약 15nm인 그래핀 나노파티클을 얻었다.
- [0232] 상기 제조예 1 및 제조예 3에 따라 제조된 그래핀 나노파티클은 에지에 산소 함유 작용기가 형성된 구조를 갖는다 그리고 제조예 2에 따라 제조된 그래핀 나노파티클은 제조과정 중 마이크로파를 이용하여 그래핀의 에지 및 플레인(plane)에도 산소 함유 작용기가 형성된 구조를 갖는다.
- [0233] 실시예 1
- [0234] 상기 제조예 1에 따라 얻은 그래핀 나노파티클 0.5g을 물 0.1l에 분산하여 하드마스크 조성물을 얻었다. 상기 하드마스크 조성물을 실리콘 산화물이 형성된 실리콘 기판상에 스프레이 코팅을 하면서 200℃에서 열처리를 실시하였다. 이어서 400℃에서 1시간 동안 베이킹을 실시하여, 두께가 약 100nm인 그래핀 나노파티클을 함유하는 하드마스크를 형성하였다.
- [0235] 상기 하드마스크 상부에 ArF 포토레지스트(photo resist, PR)을 1700Å 코팅하고 110℃에서 60 초간 프리베이킹(pre-bake)을 실시하였다. ASML (XT: 1400, NA 0.93)사의 노광 장비를 사용해 각각 노광을 실시한 다음 110℃에서 60 초간 포스트베이킹(post-bake)하였다. 이어서 테트라메틸 암모늄 하이드록사이드(TMAH) 2.38wt% 수용액으로 각각 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성하였다.
- [0236] 상기 포토레지스트 패턴을 마스크로 하여 CF_4/CHF_3 혼합가스로 건식에칭을 수행하였다. 에칭조건은 챔버압력 20mT, RF power 1800W, C_4F_8/CHF_3 (4/10 부피비), 시간 120초이다.
- [0237] 건식 에칭을 실시하고 남은 후 하드마스크 및 유기물에 대해 O_2 애싱(ashing) 및 웨트 스트립 공정을 진행하여 원하는 최종 패턴인 실리콘 산화물 패턴이 형성된 실리콘 기판을 얻었다.
- [0238] 실시예 2
- [0239] 제조예 1에 따라 얻은 그래핀 나노파티클 대신 제조예 2에 따라 얻은 그래핀 나노파티클을 사용하고, 400℃에서

베이킹을 실시한 후 약 600℃에서 진공 열처리하는 과정을 더 실시한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 실리콘 산화물 패턴이 형성된 실리콘 기판을 제조하였다.

[0240] 실시예 3

[0241] 400℃에서 베이킹을 실시한 후 약 600℃에서 진공 열처리하는 과정을 더 실시한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 실리콘 산화물 패턴이 형성된 실리콘 기판을 제조하였다.

[0242] 실시예 4

[0243] 진공 열처리온도가 900℃로 변화된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 실리콘 산화물 패턴이 형성된 실리콘 기판을 제조하였다.

[0244] 실시예 5

[0245] 제조예 1에 따라 제조된 그래핀 나노파티클 대신 제조예 2에 따라 제조된 그래핀 나노파티클을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 실리콘 산화물 패턴이 형성된 실리콘 기판을 제조하였다.

[0246] 실시예 6

[0247] 제조예 1에 따라 제조된 그래핀 나노파티클 대신 제조예 3에 따라 제조된 그래핀 나노파티클을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 실리콘 산화물 패턴이 형성된 실리콘 기판을 제조하였다.

[0248] 비교예 1

[0249] 고온-비정질 탄소를 포함한 하드마스크를 이용하여 실리콘 산화물 패턴이 형성된 실리콘 기판을 다음과 같이 제조하였다.

[0250] 실리콘 산화물이 형성된 실리콘 기판상에 탄소원(C₃H₆)을 증착하여 고온 비정질 탄소를 포함하는 하드마스크를 형성하였다.

[0251] 상기 증착은 약 550℃, 압력 약 0.01 내지 1mTorr, 이온에너지 50 내지 500 eV조건의 화학 기상 증착 방법에 따라 실시하였다.

[0252] 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.

[0253] 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.

[0254] 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.

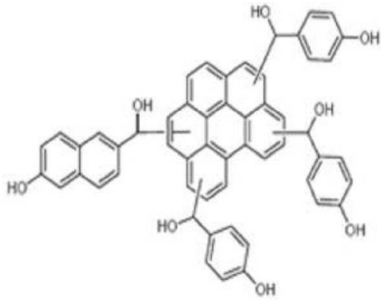
[0255] 비교예 2

[0256] 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

[0257] 비교예 3

[0258] 하기 화학식 1로 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.

[0259] [화학식 1]



[0260]

[0261] 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.

[0262] 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.

[0263] 상기 포토레지스트 패턴을 마스크로 하여 CF₄/CHF₃ 혼합가스로 건식에칭을 수행하였다. 에칭조건은 챔버압력 20mT, RF power 1800W, C₄F₈/CHF₃ (4/10 부피비), 시간 120초이다.

[0264] 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.

[0265] 참고예 1

[0266] 황산 (H₂SO₄) 50ml에 그래파이트 분말(graphite powder) 10g를 넣고 80°C에서

[0267] 4-5시간 동안 교반하였다. 교반된 혼합물을 탈이온수(Deionized water) 1l로 희석시키고 12시간 정도 교반을 실시하였다. 이어서 상기 결과물을 여과하여 전처리된 그래파이트를 얻었다.

[0268] 오산화인(P₂O₅)을 물 80ml에 녹이고 황산 480ml를 부가하고 나서 여기에 상술한 전처리된 그래파이트 4g을 첨가한 후 과망간산칼륨(KMnO₄) 24g을 부가하였다. 상기 혼합물을 교반한 후 1시간 동안 소니케이션(sonication)을 실시하고 물 (H₂O) 600ml를 부가하였다. 얻어진 반응 혼합물에 과산화수소(H₂O₂) 15ml를 부가하면 반응 혼합물의 색이 보라색에서 연한 노란색 계통으로 변하며, 이 혼합물을 교반하면서 소니케이션을 실시하였다. 반응 혼합물을 여과하여 산화되지 않고 남아있는 그래파이트를 제거하였다. 여과를 통하여 얻어진 여액으로부터 망간(Mn)을 제거하기 위하여 여액에 염산 (HCl) 200ml, 에탄올 (Ethanol) 200ml, 물 200ml를 부가하여 교반을 실시하였다. 교반을 실시한 혼합물을 원심 분리하여 이차원 탄소나노구조물 전구체를 얻었다.

[0269] 상기 과정에 따라 얻은 이차원 탄소나노구조물 전구체 0.5g을 물 1l에 분산하여 하드마스크 조성물을 얻었다. 상기 하드마스크 조성물을 실리콘 산화물이 형성된 실리콘 기판상에 스프레이 코팅을 하면서 200°C에서 열처리를 실시하였다. 이어서 400°C에서 1시간 동안 베이킹을 실시한 후, 600°C에서 1시간 동안 진공 열처리함으로써 두께가 약 200nm인 그래핀 나노파티클을 함유하는 하드마스크를 형성하였다.

[0270] 평가예 1:투과율

[0271] 실시예 1 내지 6, 비교예 1 내지 3 및 참고예 1에 따라 제조된 하드마스크의 약 633nm의 노광 파장에서 투과율을 측정하였다.

[0272] 측정 결과, 실시예 1 내지 6에 따라 얻어진 하드마스크 패턴은 비교예 1 내지 3 및 참고예 1에 따라 얻은 하드마스크 패턴과 비교하여 투과율이 약 1% 이하로서 개선됨을 알 수 있었다. 이와 같이 투과율이 개선된 하드마스크를 사용하면 하드마스크 패턴 및 피식각층 패턴을 위한 정렬마크(align mark) 확인이 더 용이해져 미세화 및 조밀화된 패턴 사이즈를 갖는 피식각막 패턴이 가능해진다.

[0273] 평가예 2: 내에칭성

[0274] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 4에 따라 제조된 하드마스크를 이용하여 건식에칭을 실시하기 전, 후의 하드마스크 및 실리콘 산화물막의 두께 차이를 측정하고 하기식 1에 따라 에칭 선택비를 계산하여 내에칭성을 평가하였다.

[0275] [식 1]

[0276] $\text{에칭선택비} = (\text{실리콘 산화물의 에칭을 실시하기 이전의 두께} - \text{실리콘 산화물의 에칭하기 이전의 두께}) / (\text{하드마스크의 에칭을 실시하기 이전의 두께} - \text{하드마스크의 에칭을 실시한 후의 두께}) \times 100$

[0277] 평가 결과, 실시예 1-6에 따르면, 비교예 1-3의 경우에 비하여 에칭 선택비가 증가하여 내에칭성이 우수함을 알 수 있었다.

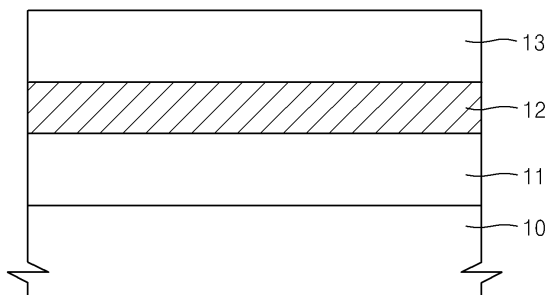
[0278] 이상을 통해 일구현예에 대하여 설명하였지만, 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

부호의 설명

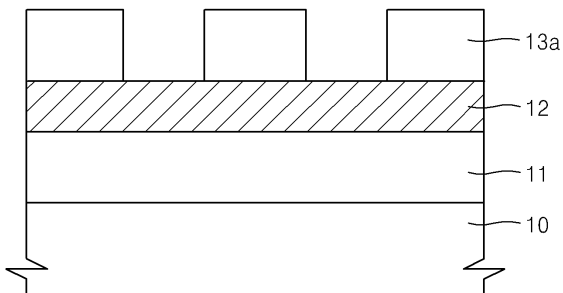
[0279] 10, 20: 기판 11a, 21a: 피식각막 패턴
12a, 22a: 하드마스크 패턴 13a: 포토레지스트 패턴

도면

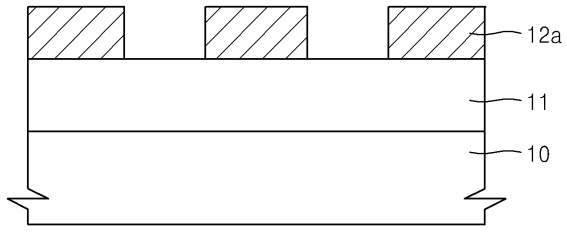
도면1a



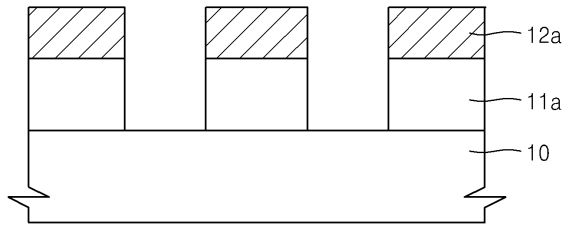
도면1b



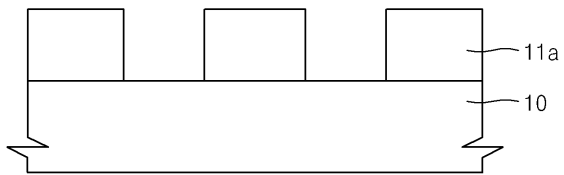
도면1c



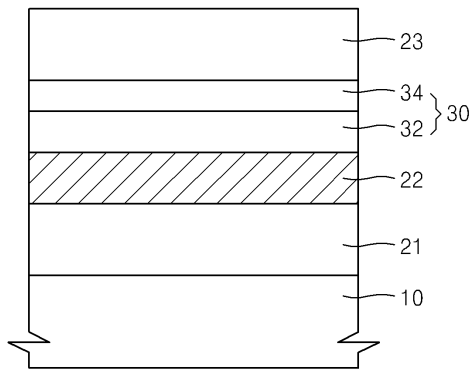
도면1d



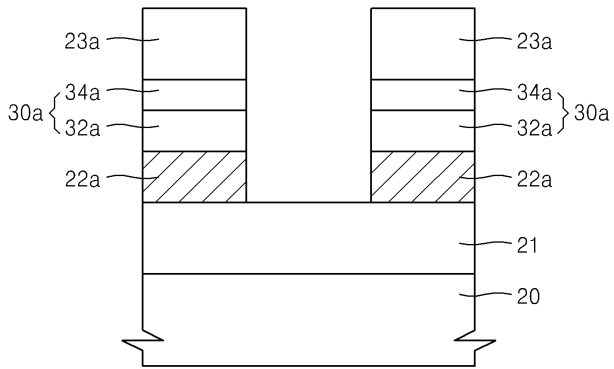
도면1e



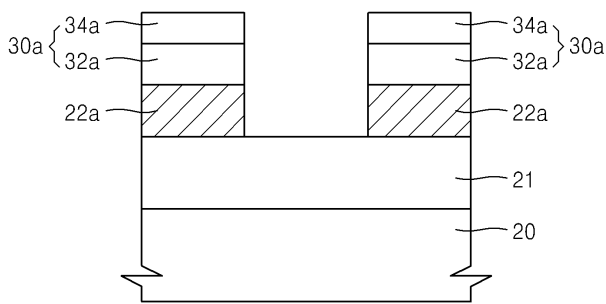
도면2a



도면2b



도면2c



도면2d

