<반도체 재료－(4)공정재료(포토마스크)>

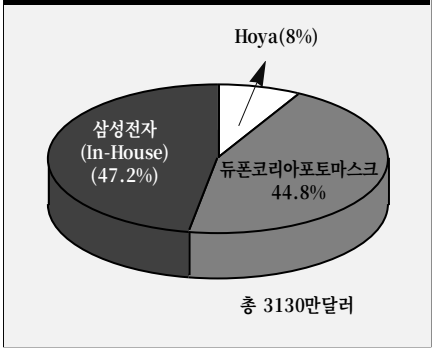
고자급율에 원재료는 수입의존 국산화 발맞춰 설비투자 확대

포토마스크(Photo Mask)는 국내 자급도가 90.6%로 상당히 높은 것으로 알려진 반도체 재료 이다.
92년 기준 국내 포토마스트 수요는 3200만달러로 알려졌는데 이 가운데 2900만달러를 국내에서 공급하여 90.6%를 차지했고 수입품은 300만달로 9.4%를 차지한 것으로 나타났다.현재 국내에서 포토마스크를 공급하는 기업은 Dupont Korea포토마스크와 삼성전자 등 2개 기업인데 Dupont Korea는 국내 생산중 44.8%, 삼성전자는 47.2%를 점유하고 있다.
Dupont Korea포토마스크는 Dupont의 100% 투자로 설립된 회사로 연간 9000개의 포토마스크 생산능력을 보유하고 있으며 E-Beam은 3대를 보유하고 있는 것으로 알려졌다.
포토마스크의 수입제품은 대부분 일본제품으로 Hoya 및 Dai Nippon 등이 공급하고 있으며 원자재인 Blank Mask는 거의 전량 Hoya제품을 사용하고 있는 것으로 알려졌다.
포토마스크는 반도체를 제조하기 위해 사진술을 이용하여 유리판의 구조를 복사, 반도체 소자 회로를 인쇄한 유리원판을 말한다.
포토마스크의 세계시장 규모는 92년 기준 12억200만달러로 추정되며 연평균 5% 정도의 낮은 성장률을 보이고 있다.
세계시장은 대부분 일본이 석권하고 있는데 DNP, TOPPAN, HOYA, NIPPON FILCON 등이 67%를 차지하고 있다.
그밖에 미국의 Dupont포토마스크는 세계 시장의 17%를 점유하고 있는 것으로 나타났다.
현재 국내에서는 금성마이크로닉스에서도 생산에 참여할 계획으로 있으나 Pattern Generator를 사용한 LED용 등의 저급 Mask가 될 것으로 전망하고 있다.

포토마스크 국내기업현황 (단위 : 개/년, 1000달러)

구 분	생산능력	판매 실적		비 고
		1991	1992	
삼성전자	9,000	7,125	14,000	· E-Beam 3대보유 · 자체소비
듀폰코리아 포토마스크	9,000	10,600	14,750	· E-Beam 3대보유 · Dupont 100% 투자회사

포토마스크 국내시장 점유현황(1992)



포토마스크의 종류는 Chip과 같은 배율 회로 도형을 가진 등배 Mask, 5~10배의 회로 도형을 가진 Reticle, Master Mask, Working Mask 등이 있다.
포토마스크는 Device의 종류와 설계 Rule 및 노광장비 등에 의해 여러 성능이 요구된다.
포토마스크 기판에 요구되는 기본적 특성은 저팽창율, 저결함밀도, 고평탄도, 내약품성, 내광성 등인데 가장 중요한 것은 결함밀도이다.
이후로는 설계 Rule Chip Size의 대형화학 동시에 이루어지기 때문에 허용되는 결함의 미세화와 저밀도가 필수적이다. 종래에는 허용되는 결함의 최대치수가 최소선폭의 1/10 정도이고 5배 Reticle에서는 최소 선폭의 1/2 정도이다.
따라서 최소 선폭이 0.5㎛인 16M DRAM의 경우 5배 Reticle에서는 최소한 0.25㎛의 결함이 없어야만 한다. Device 제조에 있어 마스크상의 0.2㎛에서 0.3㎛의 결함이 치명적인 수율 저하의 원인이 될 것

이다. 현재 흑색결함은 약 0.25㎛, 백색결함은 약 0.5㎛가 광학적 결함 검출의 한계이므로 앞으로 이들의 검출 방법에 있어서의 기술향상이 요망된다.
포토마스크 재료는 종전에는 저팽창유리를 사용하였으나 이는 열팽창율, 화학적 내성 및 기포를 포함하기 쉬운 것 등으로 VLSI용 포토마스크 기판재료로는 충분하지 않아서 최근에는 합성석영유리로 완전히 대체되어 사용되고 있다.

세계 포토마스크 시장규모 (단위 : 100만달러, %)

구 분	판매실적	M/S(%)
DAI NIPPON PRINTING	182	29
TOPPAN PRINTING	169	27
(INC. PRINTRONICS)		
DU PONT PHOTOMASKS	109	17
HOYA	55	9
PHOTRONICS	42	7
ALIGN-RITE	19	3
COMPUGRAPHICS(UK)	10	2
NIPPON FILCON	10	2

기준) 1991

국내 포토마스크 수급현황 및 전망 (단위 : 100만달러)

구 분		1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997
공급	생산	-	-	-	18	29	42	49	63	73	87
	수입	15.3	18	21.2	6	3	5	6	7	7	8
계		15.3	18	21.2	24	32	47	55	70	80	95
수요	수출	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	내수	15.3	18	21.2	4	32	47	55	70	80	15
국산화율(%)		-	-	-	75	90.6	89.4	89	90	91.2	91.6

합성석영은 SiCl4, H2, O2에 의해 제조되고 열팽창율, 투명도, 결함밀도, 기계적 특징, 화학적 강도 등이 대단히 우수하고 엑시머 레이저에 대하여도 90% 이상의 투과율을 보이기 때문에 현재로선는 i선 및 엑시머 레이저 Stepper용 Reticle기판으로의 특성을 구비한 유일한 재료이다.
포토마스크용 차광막으로는 옛날에는 할로겐화 은을 이용한 에멀젼이 이용되었으나 현재는 Cr, Ta, Si 등의 산화물을 이용한 하드마스크가 용도에 맞게 사용되고 있다. 이는 기판과 차광막의 밀착성 광학농도, 반사율, 가공성 등이 우수하다.
Device의 제조에 있어 포토마스크의 매수는 1M DRAM에서 약 15매, 4M DRAM에서 약 21매, 16M DRAM에서는 약 27매로 증가하고 있으나 Chip의 제조 공정에서 축소 Stepper를 사용하는 경우 등이 있어 Working Mask 수요가 감소하고 웨이퍼의 대구경화로 생산성이 향상되어 다른 제산업의 수요증가 보다 낮은 신장률을 보이고 있다.
포토마스크의 수요증가는 Memory 생산에 의한 수요보다도 Asic 또는 None Memory 생산분야에 있으므로 이들의 소요확대시포토마스크의 수요가 증가할 것으로 보인다.
또한 93년부터는 일반 마스크보다 평균 5배 고가인 Phase Shift Mask가 등장하기 시작하여 향후 포토마스크 시장 규모는 더욱 확대될 것으로 전망되고 있다.
Phase Shift Mask 제조시의 중요한 점은 설계의 최적화에 고속화, Phase Shift의 박막제어 및 균일성 확보, 결함 검사 · 수정, 빛의 투과에 대한 내성의 개선 등을 들 수 있다.
포토마스크는 마스크만의 변경에 의해 기존의 노광장치 및 프로세스를 이용하여 해상성 및 초점심도를 개선하는 것이 가능하다.
향후 Blank Mask로는 종래의 SiO2(석영유리)가 계속 사용될 것으로 전망된다.
포토마스크는 심한 Business Fluctuation에 따른 국내업계의 육성에 대한 지장과 적정한 투자유치에 대한 지장초래가 문제점으로 나타나고 있다.

세계 펠리클 수요 현황 및 전망 (단위: 100달러)

구 분	1992	1993	1994	1995	1996
미국	20	30	32	37	41
일본	40	60	64	68	72
유럽	5	7	9	10	11
아시아/기타	5	7	10	15	17
합계	80	104	115	125	141

국내 Photo Resist 수급현황및전망 (단위: M/T, %)

구 분	1992	1993	1994	1995	1996
국내수요	270	300	357	373	400
국내생산	80	100	150	180	210
수 입	190	200	207	193	190
자 급 도	30	39	42	48	53

또한 중요 원자재 및 기계설비의 심각한 대일본 수입 의존도, 고집력 Device용 마스크의 해상력 향상을 위한 연구 · 투자 미비 등도 문제점으로 지적되고 있다.
포토마스크 사업을 발전시키기 위해서는 국산화 정책의 육성, 차세대 기술투자에 대한 정부차원의 지원, 기술 · 원자재 · 기계의 대일본 의존도의 미주 및 유럽으로의 전환정책 등이 필요하고 Phase Shift Mask 기술개발을 위한 지속적 연구 및 설비투자가 필요할 것으로 전망된다.

Pellicle

국내에서는 화인반도체기술이 Dupont Korea포토마스크를 제외하고 대부분 공급하고 있는 반도체 재료다.
화인반도체기술은 Stepper용, LCD용, Aligner용 등의 펠리클을 연간 2000매 생산할 수 있는 능력을 보유하고 있는 것으로 알려졌다.
펠리클의 국내시장 규모는 320만달러 정도인데 삼성이 192달러로 전체 수요의 60.0%를 차지하고 있으며, Dupont Korea포토마스크는 78만달러로 24.4%, 기타 50만달러 15.6% 등을 점유하고 있는 것으로 나타났다.
현재 Dupont Korea포토마스크는 대부분의 펠리클 제품을 수입하여 사용하고 있는 것으로 알려졌다.
펠리클의 세계시장을 보면 IC제조의 수율에 매우 중요한 요인인 Photo Lithography 공정은 펠레클의 사용을 꼭 필요로 하며, 그 수요도 IC시장 증가와 함께 증가할 것으로 전망되고 있다.
세계적으로 일본의 Mitsui, Asahi 등의 수요량은 매우 폭발적이고 미국과 기타지역의 펠리클 수요량도 큰폭으로 증가 추세에 있다.
현재 세계의 펠리클 수요는 연간 1억400만달러 정도인데 일본이 6000만달러로 전체시장의 57.8%를 점유하고 있으며, 미국이 3000만달러로 28.8%, 유럽과 아시아 및 기타지역이 각각 700만달러로 6.7%씩을 차지하고 있는 것으로 나타났다.

국내 포토레지스트 종류별 수요현황 및 전망 (단위 : M/T, 100만달

구 분	1992	1993	1994	1995	1996
Broad Band	175	160	150	140	130
g선 Resist	100	115	120	130	140
i선 Resist	15	35	48	57	70
Deep-UV & E-Beam	0.2	1	4	6	10
Flat Panel Display	10	20	35	40	50
합 계	300	331	357	373	400
금 액	47	53	61	70	80

Photo Resist 세계시장동향(단위: 100만달러, K Gallons

구 분	1991	1992	1993	1994
Positive	174	185	203	220
	(570)	(604)	(658)	(737)
Negative	50	43	46	44
	(476)	(457)	(438)	(419)
Advanced	24	30	35	41
합 계	248	263	284	305

주) ( )안은 수량

펠리클은 마스크 및 레티클의 Particle로 인한 오염을 방지하여 반도체 Chip의 수율향상에 직접 영향을 미치며, 종류로는 BB(Broad Band)type, LR(Low－Rdflect-ance)type, AR(Anti-Refletive)type 등이 있다.
BB type은 PR자외선 영역(350㎚~450㎚)에서 Aligner용 마스크에 주로 사용되고 92%의 평균투과율을 갖는다.
LR 및 AR type은 Stepper용 레티클에 사용되고 있으며, 선폭이 g-line(436㎚) & i-line(365㎚)인 것에 대해 평균 99% 이상의 높은 투과율을 보인다.
한편, 0.5㎛ 이하의 ULSI Design Rule이 필요함에 따라 기존의 파장범위(365㎚~436㎚)에서 사용되는 펠리클은 사용 불가능하여 Excimer Laser(248㎚) Stepper용 펠리클이 요구되고 있다.
Excimer Laser의 사용은 64M급 이상의 제조에 필요하며, 2~3년 내에 Excimer Laser용 펠리클의 소요량이 급증할 것으로 예측된다.
LCD의 크기가 점차 대형화됨에 따라 Particle Control 역시 중요한 문제로 대두되고 있다.

따라서 대구경 LCD제조에 필요한 대구경 펠리클이 필요하며 일본에서는 시제품이 나와 있으나 막의 강도에 문제가 있는 것으로 판단된다.
이러한 문제를 해결하기 위해서는 소자업계의 공동개발이 필요한 것으로 지적되고 있다.
현재 반도체 시장의 신장에 따라 국내 펠리클의 수요도 계속 늘어나고 있으며, R&D 수준에서는 i-line Stepper용은 양산할 수 있으나 Excimer에 적용할 수 있는 고투과성과 고도의 신뢰성이 있는 펠리클은 연구개발이 필요한 것으로 나타났다.

포토레지스트

포토레지스트(Photo Resist)는 국내 자급도가 매우 저조한 반도체 재료로 알려져 있다.
92년기준 국내 P/R 수요는 300톤으로 이 가운데 국내 공급은 훽스트코리아의 100톤으로 33%에 불과한 것으로 나타났다.
부문별 P/R 점유율을 보면 g-line(1㎛이상)은 국내 수요 170톤 중 Shipley가 85톤을 35%, Tokyo Oka 및 기타 25톤 15% 등을 기록했다.
Sub-micron g-line의 국내수요는 100톤으로 이 중 82톤 82%를 Tokyo Oka에서 공급했고 Hoechst 및 기타가 18톤 18%를 공급한 것으로 나타났다.
i-line의 국내수요는 15톤으로 Tokyo Oka 9톤 60%, JSR 4.5톤 30%, Sumitomo 1.5톤 10% 등을 각각 공급했고, Flat Pa-nnel Display용은 15톤의 수요 중 Hoechst 11.3톤 75%, Shipley 2.2톤 15%, Tokyo Oka 1.5톤 10% 등을 각각 공급한 것으로 알려졌다.
국내에서 P/R을 공급하고 있는 훽스트코리아는 독일 Hoechst에서 기술과 원료를 수입해 생산하고 있기 때문에 Tokyo Oka, Shipley 등의 제품보다 수요처의 신기술 요구에 신속히 대응할 수 없다는 단점을 가지고 있다.
동진화성에서는 1M급의 P/R 생산기술을 개발완료하고 시험생산 중에 있으나 양산단계에는 이르지 못하고 있으며 그밖에 크린크리에티브, 고려화학 등에서 P/R 사업을 검토 중인 것으로 알려졌다.
P/R의 세계시장 규모는 92년기준 약 2억5800만달러로, 이 가운데 Positive형이 1억8500만달러를 기록, 71.7%를 차지했다.

DRAM Process에 사용되는 Photo Resist의 종류변화

구 분	1M DRAM	4M DRAM	16M DRAM	64M DRAM
Photo Resist	g선용	g, i선용	i선용	D-UV(화학증폭형)

일본의 Photo Resist 시장동향

1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994
110	146	177	196	208	240	274	298

기업별로는 일본의 Tokyo OKa가 제일 크며, 그밖에 미국의 Shipley, 독일의 Hoechst순으로 점유되고 있다.
일본에서는 Tokyo Oka, Hoechst, Fuji-Hunt, JSR, Sumitomo, Mitsubishi 등의 기업이 있고, 반도체기업 계열연구소에서 자체적으로 Resist 및 장비개발을 추진하는 경우가 많은 것으로 알려졌다.
P/R는 크게 나눠 수용성과 유기용제계의 2종류가 있으며, 각각 Negative타입과 Positive타입으로 분류된다.
리드프레임의 제조에 있어서 일반적으로 수용성의 Negative타입인 PVA, 또는 카제인을 주체로 하여 중크롬산 암모니움 등으로 취급하기 쉽기 때문에 이러한 종류의 포토레지스트는 리드프레임의 제조에 한정되지 않고, 양산의 에칭 가공에 널리 이용되고 있다.
이러한 포토레지스트는 노광에 따라 선상 고분자와 중크롬산 암모니움이 광가교함으로써 물에 대해 불용성으로 되는 특성을 이용하고 있다.
포트레지스트의 감도는 중크롬산 암모니움의 첨가량, pH, 막두께, 건조조건, 노광량, 현상조건, 교환, 소치 등 다양한 요소로 변화한다. 따라서 이러한 각 조건을 안정화시키는 일이 실제 조업에 있어 중요해진다. 또한, 막두께가 다르면 동일 폭의 레지스트 패턴이 형성되어도 에칭속도가 에칭팩터가 변화되므로 막두께의 컨트롤도 중요하다.

또한, 이러한 포토레지스트에는 암반응, 즉 노광하지 않아도 열이나 습도에 따라 가교반응이 진행되는 성질이 있다.
이 암반응 현상은 소재에 따라서도 그 감수성이 변화되며, 인청동 등 추석을 포함하는 동합금에서는 암반응이 일어나기 쉬워 주의가 필요하다.
포토레지스트로서 요구되는 특성은 내산성이 우수하다는 점, 소재와의 밀착성이 좋은 점, 강도가 높다는 점 등이다. 이러한 특성을 향상시키기 위해 행하는 경막처리(포스트베이크나 크롬산 처리)의 조건도 그 포토레지스트의 종류, 막두께에 적합한 것으로 하지 않으면 레지스트의 깍임이나 막들뜸이 발생한다.
포토레지스트의 박리는 열 알칼리로 행하는데, 카제인계의 레지스트의 경우, 팽윤 및 용해를 수반하면서 박리되므로 비교적 박리가 용이하다. 그러나, 소재의 표면조도가 거친 경우나 박리조건, 경막틈이 표면에 잔존하는 케이스가 있다.
반도체 고집적화는 Lithography기술이 주도하고 있으며, 그 기술에서 가장 큰 요소는 선폭이다. 이런 노광선의 종류에 따라 포토레지스트도 광선 레지스트, 전자빔 레지스트, X-선 레지스트로 분류되며 이들 중 광레지스트는 더욱 세분되어 g선, i선, Deep UV, Eximer Laser레지스트로 분류되고 있다.
Device제조 Rule의 미세화에 따라서 Lithography공정도 종래보다 엄격한 정밀도가 요구되고 있으며, 보다 미세한 Pattern의 노광을 하려면 광원의 단파장화와 종래 파장의 연명을 도모하기 위한 레지스트 Process의 개량에 의한 Process Margin의 확대라는 2개 방향이 진전되고 있다.
광원의 단파장화에 대응하기 위해서는 i선용 레지스트를 양산수준으로 활용할 수 있는 레지스트개발과 Lithography의 환경을 정비하여 오고 있다.
i선 레지스트에서는 g선 시대의 미세화 대응의 주력이었던 Positive형 뿐만 아니라 Nagative형 레지스트도 개발을 하고 있다.
현재 0.35~0.4Mm의 해상력을 갖는 신제품이 각기업에선 발표되고 있으며, 이러한 신제품은 새로운 Stepper와 레지스트를 통합한 Process개발을 뜻하는 것이다.
i선 Lithography의 초기에는 g선의 레지스트와 i선 레지스트를 공용하였으나 레지스트 제조기업에서 Naphtaguinon Novolac계 i선 Lithography에 적용될 수 있게 되었다.
i선 레지스트의 고성능화를 이루기위해 레지스트 구성물인 감광제 및 수지의 개발과 개량이 적극적으로 이루어지고 있다. 그 개발과 개량의 수단이 제조기업마다 다르고 제조 Know-How는 공개되지 않았지만 그 중에서도 현재 시판되고 있는 고해상 i선 레지스트의 많은 공통점을 갖고 있는 주요 기술중의 하나가 감광모체인 Balast화합물은 비 Benzene의 화합물을 채용하고 수지기술로서는 수지의 저분자양성분의 Control에 있다는 것이다.
지금까지 1M 및 4M DRAM급 소자의 생산에는 Broad Band 및 고해상도 g선 레지스트를 사용해왔으나 4M DRAM급 소자의 축소가 거듭되어 Design Rule이 g선 레지스트를 사용하는데 한계에 와있다.
따라서 일부 Step에서는 1세대 i선 레지스트를 이미 사용하고 있다. 앞으로의 고집적도 소자의 생산에는 필연적으로 해상도 및 초점심도가 개선된 2세대 i선 레지스트가 추가 될 것이다.
이미 국내에서 개발을 끝낸 16M DRAM의 초기 생산시까지의 특성이 개선되어 사용되어질 것으로 판단된다.
이후 64M DRAM의 양산에는 Phase Shift Mask기술이나 Positive Deep UV Resist가 사용될 것이다.
지금까지 레지스트 제조회사에서는 2세대 i선 레지스트의 개발이 완료되었고 해상도 및 초점심도 특성을 더욱 개선시킨 3세대 i선 레지스트를 시제품으로 내놓고 있다.
또한 Negative i선을 이용한 Phase Shift Mask기술도 Positive Deep UV Resist 못지 않게 64M DRAM의 양산적용을 위해 많은 노력이 기울여 질 것이며, 따라서 레지스트의 특성 개선도 빠른 속도로 이루어질 것이다.
Positive D-UV Resist는 각 사에서 화학 증폭형을 중심으로 시제품이 나와 평가되고 있으나 해상도 및 재현성 측면에서 특성개선을 위한 노력이 집중되어 있어 시제품 출하가 본격, 256M DRAM의 개발에 초기 기초기술로 이용되어질 것으로 판단된다.
또 한편으로 0.3㎛ 이하의 해상도가 요구되는 소자의 개발에는 현재의 습식 현상방법을 Pattern의

접착력 등 여러가지 문제로 인해 건식현상을 이용하는 Desire Process도 중요한 항목으로 연구되고 있다. Desire Process에 적합한 레지스트 및 관련 케미칼도 병행되어 개발될 것으로 전망된다.
256M DRAM의 본격 개발시점인 94년 이후에는 초점심도폭에 전혀 영향이 없는 X-선을 이용한 공정이 주가 될 것으로 예상되며 이미 몇 기업에서는 X-선 레지스트의 개발을 완료하였으나 상대적인 장비(노광장비)의 기술에 아직도 많은 어려운 점이 있는 것으로 알려졌다.
국내의 포토레지스트 산업 문제점을 보면 자체 연구소를 보유하지 못하여 기초기술이 미약하기 때문에 외국 모회사에서 지정해 준 SPEC외의 독자모델은 개발이 불가능하다는 약점을 가지고 있다. 이러한 이유로 수요자의 요구를 충분히 만족시키지 못하고 있는 실정이다.
그밖에도 품질평가를 위한 분석장치 및 분석기술이 취약하여 신뢰도가 떨어지는 문제점이 있으며, High Resolution 포토레지스트 개발도 부진한 상태다.
따라서 국내 포토레지스트 업계의 발전을 위해서는 High Grade제품 개발을 위한 과감한 투자가 필요하고 국내 반도체업계의 특성에 맞는 고집적용 High Resolution개발을 위한 연구 및 설비투자가 필요한 것으로 지적되고 있다.

<화학저널 1994/2/1>