



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0066151
(43) 공개일자 2015년06월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 6/16 (2006.01) B01D 15/00 (2006.01)
C08F 6/28 (2006.01) C08L 53/00 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0151342
(22) 출원일자 2013년12월06일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
(72) 발명자
한준원
서울특별시 용산구 이촌로 201, 202동 2001호 (이촌동, 한가람아파트)
권수진
경기도 화성시 메타폴리스로 6, 307동 1504호 (반송동, 시범다운마을삼성래미안아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박영우

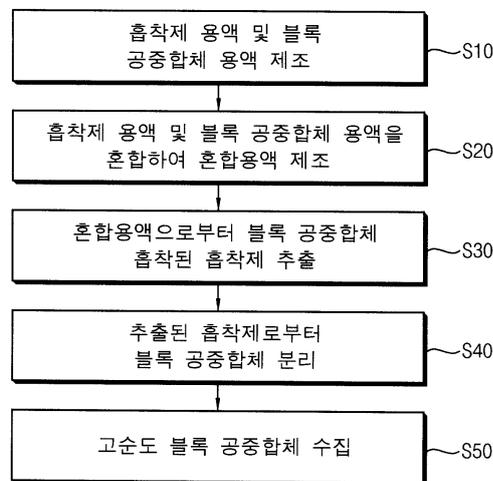
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **블록 공중합체의 정제 방법 및 블록 공중합체를 이용한 패턴 형성 방법**

(57) 요약

블록 공중합체의 정제 방법에 있어서, 제1 고분자 유닛과 상기 제1 고분자 유닛 보다 친수성이 높은 제2 고분자 유닛이 공중합되어 합성되는 블록 공중합체 및 흡착제를 포함하는 혼합용액을 제조한다. 블록 공중합체가 흡착된 흡착제를 추출한다. 흡착제로부터 블록 공중합체를 분리시킨다. 분리된 블록 공중합체를 수집한다. 흡착제를 사용하여 불순물을 제거함으로써 고순도의 블록 공중합체를 수집할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김혜륜

경기도 용인시 수지구 용구대로 2720, 206동 901호
(죽전동, 동성2차아파트)

김재현

경기도 용인시 기흥구 동백7로 56, 4104동 1304호
(동백동, 호수마을서해그랑블아파트)

최정식

경기도 성남시 분당구 금곡로 233, 1003동 703호
(금곡동, 청솔마을동아아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

제1 고분자 유닛과 상기 제1 고분자 유닛 보다 친수성이 높은 제2 고분자 유닛이 공중합되어 합성되는 블록 공중합체 및 흡착제를 포함하는 혼합용액을 제조하는 단계;

상기 블록 공중합체가 흡착된 상기 흡착제를 추출하는 단계;

상기 흡착제로부터 상기 블록 공중합체를 분리시키는 단계; 및

분리된 상기 블록 공중합체를 수집하는 단계를 포함하는 블록 공중합체의 정제 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 흡착제는 실리카 입자 또는 지르코니아 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체의 정제 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 흡착제 상에 상기 제2 고분자 유닛이 부착되는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체의 정제 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제1 고분자 유닛은 폴리스티렌(PS)을 포함하며,

상기 제2 고분자 유닛은 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리비닐피롤리돈(PVP) 및 폴리에틸렌옥사이드(PEO)로 구성된 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체의 정제 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 혼합용액을 제조하는 단계는,

제1 용매와 상기 흡착제를 혼합한 흡착 용액을 제조하는 단계;

제2 용매와 상기 블록 공중합체를 혼합한 제1 블록 공중합체 용액을 제조하는 단계; 및

상기 흡착 용액 및 상기 제1 블록 공중합체 용액을 혼합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체의 정제 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 제1 용매 및 상기 제2 용매는 주용매 및 상기 주용매보다 고분자 용해도가 낮은 보조 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체의 정제 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 제1 블록 공중합체 용액에는 상기 공중합에 참여하지 못한 상기 제1 고분자 유닛을 포함하는 호모폴리머가 잔류하는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체의 정제 방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 흡착제를 추출하는 단계는 필터 상에 상기 혼합 용액을 주입하여 상기 흡착제를 여과시키는 단계를 포함하며,

상기 블록 공중합체를 분리시키는 단계는 여과된 상기 흡착제 상에 탈착 용매를 주입하여, 상기 흡착제로부터 탈착된 상기 블록 공중합체를 포함하는 제2 블록 공중합체 용액을 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하

는 블록 공중합체의 정제 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 블록 공중합체를 수집하는 단계는,

상기 제2 블록 공중합체 용액을 고분자 침전 용매에 주입하여 상기 블록 공중합체를 침전시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체의 정제 방법.

청구항 10

기판 상에 식각 대상막을 형성하는 단계;

상기 식각 대상막 상에 가이드 패턴 및 증성막 패턴을 형성하는 단계;

자기 정렬 특성을 갖는 블록 공중합체 및 호모폴리머를 포함하는 블록 공중합체 용액을 제조하는 단계;

흡착제를 사용하여 상기 블록 공중합체를 선택적으로 추출하는 단계;

상기 가이드 패턴 및 상기 증성막 패턴 상에 추출된 상기 블록 공중합체를 사용하여 자기 정렬막을 형성함으로써, 상기 증성막 패턴 및 상기 가이드 패턴 상에서 자기 정렬되는 제1 자기 정렬 패턴 및 제2 자기 정렬 패턴을 형성하는 단계;

상기 제1 자기 정렬 패턴 및 상기 제2 자기 정렬 패턴 중 어느 하나를 제거하여 마스크 패턴을 형성하는 단계; 및

상기 마스크 패턴을 사용하여 상기 식각 대상막을 부분적으로써 식각함으로써 식각 대상막 패턴을 형성하는 단계를 포함하는 패턴 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 블록 공중합체의 정제 방법 및 블록 공중합체를 이용한 패턴 형성 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 고순도의 블록 공중합체의 정제 방법 및 상기 블록 공중합체를 이용한 미세 패턴의 형성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 장치가 갈수록 소형화 및 고집적화 됨에 따라, 미세 패턴 구현 방법이 개발되고 있다. 기존의 사진 식각(photolithography) 공정에 있어, 상기 미세 패턴 구현을 위해 신규한 노광 장비 등의 개발이 이루어지고 있으나, 40nm 이하의 선폭을 갖는 패턴 구현에는 한계가 있다. 또한, 두 개의 마스크를 이용하여 상기 미세 패턴을 구현하는 이중 패터닝(double patterning) 공정이 개발되고 있으나, 일반 패터닝 공정 보다 복잡한 공정을 요구하므로 생산성을 저하시킬 수 있다.

[0003] 이에, 블록 공중합체를 이용한 유도된 자기 정렬(Direct Self Assembly: DSA) 방법이 개발되고 있다. 상기 DSA 방법에 이용되는 상기 블록 공중합체를 합성할 때, 불순물 함량을 낮춰 상기 블록 공중합체의 수율을 높일 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 일 목적은 미세 패턴 구현에 효과적으로 적용될 수 있는 블록 공중합체를 정제하는 방법을 제공하는 것이다.

[0005] 본 발명의 다른 목적은 상기 블록 공중합체를 이용한 패턴 형성 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상술한 본 발명의 일 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 실시예들에 따른 블록 공중합체의 정제 방법에

따르면, 제1 고분자 유닛과 상기 제1 고분자 유닛 보다 친수성이 높은 제2 고분자 유닛이 공중합되어 합성되는 블록 공중합체 및 흡착제를 포함하는 혼합용액을 제조한다. 상기 블록 공중합체가 흡착된 상기 흡착제를 추출한다. 상기 흡착제로부터 상기 블록 공중합체를 분리시킨다. 분리된 상기 블록 공중합체를 수집한다.

- [0007] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 흡착제는 실리카 입자 또는 지르코니아 입자를 포함할 수 있다.
- [0008] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 흡착제 상에 상기 제2 고분자 유닛이 부착될 수 있다.
- [0009] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 제1 고분자 유닛은 폴리스티렌(PS)을 포함하며, 상기 제2 고분자 유닛은 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리비닐피롤리돈(PVP) 또는 폴리에틸렌옥사이드(PEO)를 포함할 수 있다.
- [0010] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 혼합용액을 제조함에 있어서, 제1 용매와 상기 흡착제를 혼합한 흡착 용액을 제조할 수 있다. 제2 용매와 상기 블록 공중합체를 혼합한 제1 블록 공중합체 용액을 제조할 수 있다. 상기 흡착 용액 및 상기 제1 블록 공중합체 용액을 혼합할 수 있다.
- [0011] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 제1 용매 및 상기 제2 용매는 주용매 및 상기 주용매보다 고분자 용해도가 낮은 보조 용매를 포함할 수 있다.
- [0012] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 주용매는 테트라하이드로퓨란(THF), 트리에틸아민(TEA), 디메틸포름아미드(DMF), 에틸아세테이트(ethylacetate) 또는 디메틸설폭사이드(DMSO)를 포함할 수 있다. 이들은 단독으로 혹은 2 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 상기 보조용매는 이소옥탄(IO)을 포함할 수 있다.
- [0013] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 제1 블록 공중합체 용액에는 상기 공중합에 참여하지 못한 상기 제1 고분자 유닛을 포함하는 호모폴리머가 잔류할 수 있다.
- [0014] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 흡착제에는 상기 블록 공중합체만이 흡착되며, 상기 호모폴리머는 흡착되지 않을 수 있다.
- [0015] 예시적인 실시예들에 있어서, 필터 상에 상기 혼합 용액을 주입하여 상기 흡착제를 여과시킴으로써 상기 흡착제를 추출할 수 있다. 상기 블록 공중합체를 분리시키기 위해 여과된 상기 흡착제 상에 탈착 용매를 주입하여, 상기 흡착제로부터 탈착된 상기 블록 공중합체를 포함하는 제2 블록 공중합체 용액을 제조할 수 있다.
- [0016] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 탈착 용매는 THF, TEA, DMF, 에틸 아세테이트 또는 DMSO를 포함할 수 있다. 이들은 단독으로 혹은 2 이상을 혼합하여 사용될 수 있다.
- [0017] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 블록 공중합체를 수집함에 있어서, 상기 제2 블록 공중합체 용액을 고분자 침전 용매에 주입하여 상기 블록 공중합체를 침전시킬 수 있다.
- [0018] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 블록 공중합체에 포함된 고분자 유닛들은 자기 정렬되어 정렬 패턴들을 형성하며, 수집된 상기 블록 공중합체의 중량 평균 분자량은 50,000 내지 70,000 범위일 수 있다.
- [0019] 상술한 본 발명의 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 실시예들에 의한 패턴 형성 방법에 따르면, 기판 상에 식각 대상막을 형성한다. 상기 식각 대상막 상에 가이드 패턴 및 중성막 패턴을 형성한다. 자기 정렬 특성을 갖는 블록 공중합체 및 호모폴리머를 포함하는 블록 공중합체 용액을 제조한다. 흡착제를 사용하여 상기 블록 공중합체를 선택적으로 추출한다. 상기 가이드 패턴 및 상기 중성막 패턴 상에 추출된 상기 블록 공중합체를 사용하여 자기 정렬막을 형성함으로써, 상기 중성막 패턴 및 상기 가이드 패턴 상에 자기 정렬되는 제1 자기 정렬 패턴 및 제2 자기 정렬 패턴을 형성한다. 상기 제1 자기 정렬 패턴 및 상기 제2 자기 정렬 패턴 중 어느 하나를 제거하여 마스크 패턴을 형성한다. 상기 마스크 패턴을 사용하여 상기 식각 대상막을 부분적으로써 식각함으로써 식각 대상막 패턴을 형성한다.
- [0020] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 블록 공중합체는 PS-b-PMMA를 포함하며, 상기 호모폴리머는 공중합되지 못한 PS를 포함할 수 있다.
- [0021] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상술한 과제들에 한정되는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위에서 다양하게 확장될 수 있을 것이다.

발명의 효과

- [0022] 전술한 바와 같이, 본 발명의 실시예들에 따르면, 예를 들면 실리카 입자와 같은 흡착제를 이용하여 블록 공중

합체에 포함된 친수성 유닛에 의해 상기 블록 공중합체를 선택적으로 흡착시킬 수 있다. 상기 블록 공중합체가 흡착된 상기 흡착제를 여과한 후, 상기 블록 공중합체를 분리시킴으로써 공중합에 참여하지 못한 고분자 불순물을 제거할 수 있다.

[0023] 따라서, 고순도의 상기 블록 공중합체를 수득할 수 있으며, 상기 블록 공중합체를 이용하여 DSA 공정을 통한 효과적인 미세 패턴 구현이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 예시적인 실시예들에 따른 블록 공중합체의 정제 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

도 2 내지 도 5는 예시적인 실시예들에 따른 블록 공중합체의 정제 방법을 설명하기 위한 모식도들이다.

도 6 내지 도 12는 예시적인 실시예들에 따른 패턴 형성 방법을 설명하기 위한 단면도들이다.

도 13 내지 도 20은 예시적인 실시예들에 따른 반도체 장치의 제조 방법을 설명하기 위한 단면도 및 평면도들이다.

도 21 및 도 22는 각각 비교예 및 실시예에 따라 수득된 PS-b-PMMA의 원자 현미경(Atomic Force Microscope: AFM) 사진들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하고자 한다.

[0026] 본 발명의 각 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.

[0027] 본 발명에서, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0028] 본 발명에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0029] 본 발명에 있어서, 각 층(막), 영역, 전극, 패턴 또는 구조물들이 대상체, 기판, 각 층(막), 영역, 전극 또는 패턴들의 "상에", "상부에" 또는 "하부"에 형성되는 것으로 언급되는 경우에는 각 층(막), 영역, 전극, 패턴 또는 구조물들이 직접 기판, 각 층(막), 영역, 또는 패턴들 위에 형성되거나 아래에 위치하는 것을 의미하거나, 다른 층(막), 다른 영역, 다른 전극, 다른 패턴 또는 다른 구조물들이 대상체나 기판 상에 추가적으로 형성될 수 있다.

[0030] 본문에 개시되어 있는 본 발명의 실시예들에 대해서, 특정한 구조적 내지 기능적 설명들은 단지 본 발명의 실시예를 설명하기 위한 목적으로 예시된 것으로, 본 발명의 실시예들은 다양한 형태로 실시될 수 있으며 본문에 설명된 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0031] 즉, 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0032] 도 1은 예시적인 실시예들에 따른 블록 공중합체의 정제 방법을 설명하기 위한 흐름도이다. 도 2 내지 도 5는 예시적인 실시예들에 따른 블록 공중합체의 제조 방법을 설명하기 위한 모식도들이다.

[0033] 도 1 및 도 2를 참조하면, 흡착제 용액(A) 및 제1 블록 공중합체 용액(B)을 각각 제조한다(단계 S10).

[0034] 흡착제 용액(A)은 제1 용매 내에 분산된 흡착제(100)를 포함할 수 있다. 상기 흡착제는 흡착 특성이 좋은 무기 입자를 포함할 수 있다. 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 흡착제로서 실리카(silica) 입자 또는 지르코니아

(zirconia) 입자를 사용할 수 있다.

- [0035] 흡착제 용액(A)에 사용되는 상기 제1 용매는 주용매 및 보조용매를 포함할 수 있다. 상기 주용매로서 고분자 물질에 양호한 용해도를 갖는 유기 용매를 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 주용매는 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran: THF), 트리에틸아민(triethylamine: TEA), 디메틸포름아미드(dimethylformamide: DMF), 에틸아세테이트(ethylacetate) 또는 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide: DMSO)를 포함할 수 있다. 이들은 단독으로 혹은 2 이상을 조합하여 사용될 수 있다. 상기 보조 용매로서 상기 주용매에 비해 상대적으로 고분자 물질에 대한 용해도가 떨어지는 유기 용매를 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 보조 용매로 이소옥탄(isooctane: IO)을 사용할 수 있다.
- [0036] 흡착제(100)로서 무기 입자인 실리카 입자를 사용하는 경우, 상기 실리카 입자는 실질적으로 상기 용매에 용해되지 않으므로, 흡착제 용액(A)은 상기 용매 내에 흡착제(100)가 분산된 분산체로서 존재할 수 있다.
- [0037] 제1 블록 공중합체 용액(B)은 제2 용매에 용해된 블록 공중합체(130)를 포함할 수 있다. 상기 제2 용매는 흡착제 용액(A)에 사용된 상기 제1 용매와 실질적으로 동일하거나 유사한 용매를 포함할 수 있다. 상술한 바와 같이, 상기 제2 용매는 주용매 및 보조용매를 포함할 수 있으며, 상기 주용매로서 예를 들면, 고분자 용해도가 양호한 THF, TEA, 에틸 아세테이트, DMF 또는 DMSO를 사용할 수 있다. 상기 보조용매로서 예를 들면, 상기 주용매보다 고분자 용해도가 낮은 IO를 사용할 수 있다.
- [0038] 블록 공중합체(130)는 제1 고분자 유닛(꺾은선으로 표시됨)(110) 및 제2 고분자 유닛(물결선으로 표시됨)(120)을 포함하며, 제1 고분자 유닛(110) 및 제2 고분자 유닛(120)이 공중합되어 형성될 수 있다.
- [0039] 제2 고분자 유닛(120)은 제1 고분자 유닛(110)에 비해 상대적으로 친수성이 높은 고분자를 포함할 수 있다. 예시적인 실시예들에 따르면, 제1 고분자 유닛(110)은 폴리스티렌(polystyrene: PS)을 포함할 수 있다. 또한, 제2 고분자 유닛(120)은 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate: PMMA), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane: PDMS), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone: PVP) 또는 폴리에틸렌옥사이드(polyethyleneoxide: PEO)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 제1 고분자 유닛(110)으로서 PS가 사용되고 제2 고분자 유닛(120)으로서 PMMA, PDMS, PVP 및 PEO가 사용되는 경우, 블록 공중합체(130)는 각각 PS-b-PMMA, PS-b-PDMS, PS-b-PVP 및 PS-b-PEO로 표시될 수 있다. 일 실시예에 있어서, 블록 공중합체(130)로서 PS-b-PMMA를 사용할 수 있다.
- [0040] 블록 공중합체(130)는 예를 들면, 음이온 중합방식에 의해 공중합될 수 있다. PS-b-PMMA의 경우, 스티렌 단량체를 sec-부틸리튬(BuLi)과 같은 개시제를 사용하여 중합함으로써 PS를 중합할 수 있다. 중합된 PS가 터미네이션(termination)되지 않은 상태, 예를 들면 PS 말단에 음이온이 존재하는 상태에서 메틸메타크릴레이트(MMA) 단량체를 도입하면 PS-b-PMMA가 음이온 중합 방식에 의해 공중합될 수 있다.
- [0041] 이 때, PS가 과량으로 존재하는 경우 MMA와 반응되지 않은 PS는 호모폴리머(homopolymer)(140)로 존재할 수 있다. 따라서, 별도로 정제과정을 거치지 않은 채 합성된 상태(As-synthesized)에서 블록 공중합체(130)를 상기 유기 용매에 용해시키는 경우, 제1 블록 공중합체 용액(B)은 블록 공중합체(130) 및 불순물로서 호모폴리머(140)를 포함할 수 있다.
- [0042] 예시적인 실시예들에 따르면, 호모폴리머(140)는 공중합에 참여하지 못한 제1 고분자 유닛(110)을 포함할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 호모폴리머(140)는 PS를 포함할 수 있다.
- [0043] 도 1 및 도 3을 참조하면, 흡착제 용액(A) 및 제1 블록 공중합체 용액(B)을 혼합하여 혼합 용액(C)을 제조한다(단계 S20).
- [0044] 예시적인 실시예들에 따르면, 흡착제 용액(A)에 제1 블록 공중합체 용액(B)을 붓고 충분한 시간동안 교반시킬 수 있다. 이에 따라, 블록 공중합체(130)에서 상대적으로 친수성이 강한 제2 고분자 유닛(120)이 흡착제(100)에 흡착될 수 있다. 흡착제(100)가 실리카 입자와 같은 무기 입자를 포함하는 경우, 상기 실리카 입자는 친수성을 갖는 제2 고분자 유닛(120), 예를 들면 PMMA와 강한 상호작용을 하므로 상호 인력에 의해 제2 고분자 유닛(120)이 흡착제(100)에 흡착될 수 있다. 도 3에서는 제2 고분자 유닛(120)이 흡착제(100)의 표면 상에 흡착되는 것으로 도시하였으나, 흡착제(100)가 다공성 입자인 경우, 제2 고분자 유닛(120)은 흡착제(100)의 기공 내부에 포획될 수도 있다.
- [0045] 한편, 제1 블록 공중합체 용액(B) 내에 존재하는 호모폴리머(140)는 혼합 용액(C) 내에서, 흡착제(100)에 흡착되지 못하고 잔류할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 호모폴리머(140)로서 PS는 소수성이 강하므로 흡착제(140)와

척력 또는 약한 상호 작용에 의해 흡착제(140) 상에 흡착되지 못하고 혼합 용액(C) 내에서 여전히 불순물로 잔류할 수 있다.

- [0046] 상술한 바와 같이, 혼합 용액(C) 역시 주용매 및 보조 용매를 포함할 수 있다. 상기 주용매는 블록 공중합체(130) 및 흡착제(100) 사이의 상호 작용의 매개체로서 작용할 수 있다. 이 때, 흡착제(100)의 표면적이 지나치게 높은 경우와 같이, 흡착제(100)의 흡착력이 지나치게 강할 경우, 블록 공중합체(130) 및 호모폴리머(140) 모두 무차별적으로 흡착제(140)에 흡착될 수도 있다. 상기 보조 용매는 흡착제(100)와 고분자 물질 사이의 상호 작용을 완화시켜 호모폴리머(140)가 흡착제(140)에 흡착되는 현상을 방지할 수 있다.
- [0047] 도 1 및 도 4를 참조하면, 혼합용액(C)으로부터 블록 공중합체(130)가 흡착된 흡착제(100)를 선택적으로 추출한다(단계 S30).
- [0048] 예시적인 실시예들에 따르면, 여과 공정에 의해 흡착제(100)를 선택적으로 추출할 수 있다. 예를 들어, 도 3을 참조로 설명한 혼합 용액(C)을 필터(150)를 통과시켜 블록 공중합체(130)가 흡착된 흡착제(100)를 여과시킬 수 있다. 필터(150)로서 예를 들면, 거름 종이 또는 메쉬(mesh) 구조를 사용할 수 있다. 흡착제(100)는 혼합 용액(C) 내에서 실질적으로 용해되지 않은 상태로 분산되어 있으므로, 필터(150)를 통과하지 못하고 잔류할 수 있다. 한편, 혼합 용액(C)에 용해된 호모 폴리머(140)는 용매 성분과 함께 필터(150)를 통과하여 흡착제(100)로부터 분리 제거될 수 있다.
- [0049] 도 1 및 도 5를 참조하면, 추출된 흡착제(100)로부터 블록 공중합체(130)를 분리시킨다(단계 S40).
- [0050] 예시적인 실시예들에 따르면, 흡착제(100) 상에 탈착 용매(160)를 주입하여 블록 공중합체(130)를 흡착제(100)로부터 분리시킬 수 있다. 탈착 용매(160)는 도 4를 참조로 설명한 흡착제(100)가 여과되어 잔류하는 필터(150) 상에 주입되어 분리 또는 탈착된 블록 공중합체(130)와 함께 필터(150)를 통과할 수 있다.
- [0051] 탈착 용매(160)는 고분자 물질에 대한 용해도가 높은 유기 용매를 포함할 수 있다. 예를 들어, 탈착 용매(160)는 THF, DMSO, TEA, 에틸아세테이트 또는 DMF를 포함할 수 있다. 이들은 단독으로 혹은 2 이상을 조합하여 사용될 수 있다. 탈착 용매(160)에 의해 흡착제(100)가 세척되면서 블록 공중합체(130)는 탈착 용매(160)에 용해되어 분리될 수 있다. 이에 따라, 탈착 용매(160) 내에는 호모폴리머(140)가 제거된 고순도의 블록 공중합체(130)를 포함할 수 있다. 이에 따라, 고순도의 블록 공중합체(130)가 용해된 제2 블록 공중합체 용액(D)을 수득할 수 있다.
- [0052] 다시 도 1을 참조하면, 고순도의 블록 공중합체(130)를 수집한다(단계 S50).
- [0053] 예시적인 실시예들에 따르면, 제2 블록 공중합체 용액(D)을 농축시킨 후, 블록 공중합체(130)를 침전시킬 수 있다. 예를 들어, 농축된 제2 블록 공중합체 용액(D)을 고분자 침전 용매에 주입하여 블록 공중합체(130)를 침전시킬 수 있다. 상기 침전 용매는 고분자 물질에 용해도가 낮은 용매를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 침전 용매로서 메탄올 또는 에탄올과 같은 알코올계 용매를 사용할 수 있다.
- [0054] 이후, 침전된 블록 공중합체(130)를 여과 및/또는 건조시킴으로써 고순도로 정제된 블록 공중합체(130)를 수득할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 도 1 내지 도 5를 참조로 설명한 공정들을 반복함으로써, 원하는 양의 블록 공중합체(130)를 수득할 수 있다.
- [0055] 도 6 내지 도 12는 예시적인 실시예들에 따른 패턴 형성 방법을 설명하기 위한 단면도들이다. 예를 들면, 도 6 내지 도 12는 도 1 내지 도 5를 참조로 설명한 정제 방법에 따라 수득한 고순도의 블록 공중합체를 사용하여 DSA 방식에 의해 미세 패턴을 형성하는 방법을 설명하고 있다.
- [0056] 도 6을 참조하면, 기판(200) 상에 식각 대상막(210)을 순차적으로 형성한다.
- [0057] 기판(200)은 실리콘, 게르마늄과 같은 반도체 물질을 포함하는 반도체 기판, 실리콘-온-인슐레이터(Silicon-On-Insulator: SOI) 기판, 게르마늄-온-인슐레이터(Germanium-On-Insulator: GOI) 기판, 혹은 절연 물질을 포함하는 절연 기판일 수 있다. 한편, 기판(200) 상에는 게이트 구조물(도시되지 않음), 불순물 영역(도시되지 않음)과 같은 구조물들이 구비될 수 있다.
- [0058] 식각 대상막(210)은 일부가 식각되어 라인 패턴 또는 콘택 홀로 변환되는 막으로서, 예를 들면 실리콘 질화물 또는 실리콘 산화물을 포함하는 절연막일 수 있다. 이와는 달리, 식각 대상막(210)은 금속, 금속 질화물, 금속 실리사이드 또한 도핑된 폴리실리콘과 같은 도전막일 수 있다.
- [0059] 일 실시예에 따르면, 식각 대상막(210) 상에 반사 방지막을 더 형성할 수도 있다.

- [0060] 도 7을 참조하면, 식각 대상막(210) 상에 가이드 패턴(220)을 형성한다.
- [0061] 예시적인 실시예들에 따르면, 식각 대상막(210) 상에 포토레지스트 막을 형성하고, 상기 포토레지스트 막을 선택적으로 노광 및 현상함으로써 가이드 패턴(220)을 형성할 수 있다. 가이드 패턴(220)에 의해 개구부(225)가 정의될 수 있다. 예를 들어, 가이드 패턴(220)이 일정한 피치 혹은 라인 앤 스페이스(Line and Space: LS)로 배치되는 복수의 라인 패턴들을 포함하는 경우, 개구부(225)는 라인 형상으로 연장되는 트렌치 형상을 가질 수 있다. 일 실시예에 있어, 개구부(225)는 홀 형상으로 형성될 수도 있다.
- [0062] 상기 포토레지스트 막은 친수성 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 포토레지스트막은 표면에 카르복실기(-COOH) 혹은 히드록실기(-OH)가 노출되어 친수성을 가질 수 있다.
- [0063] 도 8을 참조하면, 식각 대상막(210) 및 가이드 패턴(220) 상에 중성막(230)을 형성한다. 중성막(230)은 개구부(230) 저부를 채우면서 가이드 패턴(220)의 표면을 따라 컨포멀하게 형성될 수 있다.
- [0064] 예시적인 실시예들에 따르면, 중성막(230)은 제1 고분자 유닛 및 제2 고분자 유닛이 랜덤하게 배열되는 랜덤 블록 공중합체를 포함할 수 있다. 상기 랜덤 블록 공중합체의 예로서, PS-b-PMMA, PS-b-PDMS, PS-b-PVP 또는 PS-b-PEO를 들 수 있다. 전기적 성질이 다른 상기 제1 및 제2 고분자 유닛이 랜덤하게 배열되므로, 중성막(120)은 전기적으로 중성화될 수 있다.
- [0065] 예시적인 실시예들에 따르면, 상기 랜덤 블록 공중합체 및 톨루엔과 같은 유기용매를 포함하는 중성막 조성물을 스핀 코팅 공정 등을 통해 도포 후 경화시킴으로써, 중성막(230)을 형성할 수 있다.
- [0066] 도 9를 참조하면, 가이드 패턴(220) 및 중성막(230) 상부를 제거한다. 이에 따라, 중성막 패턴(235)이 형성될 수 있으며, 가이드 패턴(220)과 중성막 패턴(235)이 교대로 식각 대상막(210) 상에 배치될 수 있다. 한편, 가이드 패턴(220)과 중성막 패턴(235)은 동일 높이의 상면을 갖도록 형성될 수 있다.
- [0067] 도 10을 참조하면, 가이드 패턴(220) 및 중성막 패턴(235) 상에 자기정렬 막(240)을 형성한다. 자기정렬 막(240)은 제1 자기 정렬 패턴(243) 및 제2 자기 정렬 패턴(245)을 포함할 수 있다.
- [0068] 예시적인 실시예들에 따르면, 자기정렬 막(240)은 도 1 내지 도 5를 참조로 설명한 공정에 따라, 흡착제를 사용하여 불순물인 호모폴리머를 제거함으로써 정제된 블록 공중합체를 사용하여 형성될 수 있다. 상기 블록 공중합체는 상대적으로 소수성을 갖는 제1 고분자 유닛 및 상대적으로 친수성을 갖는 제2 고분자 유닛을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 고분자 유닛은 PS를 포함할 수 있으며, 상기 제2 고분자 유닛은 MMA, PDMS, PVP 또는 PEO를 포함할 수 있다. 이에 따라, 상기 블록 공중합체는 PS-b-PMMA, PS-b-PDMS, PS-b-PVP 및 PS-b-PEO로 표시될 수 있다.
- [0069] 예시적인 실시예들에 있어서, 제1 자기 정렬 패턴(243)은 상기 제1 고분자 유닛이 자기 정렬되어 형성될 수 있고, 제2 자기 정렬 패턴(245)은 상기 제2 고분자 유닛이 자기 정렬되어 형성될 수 있다. 이하에서는, 상기 블록 공중합체로서 PS-b-PMMA를 사용하는 경우를 예로 들어 설명한다.
- [0070] 자기정렬 막(240)이 가이드 패턴(220) 및 중성막 패턴(235) 상에 도포 혹은 증착되면서, 상대적으로 친수성을 갖는 PMMA가 가이드 패턴(220) 쪽으로 유도되어 정렬될 수 있다. 이에 따라, 가이드 패턴(220) 상에 PMMA가 자기 정렬된 제2 자기 정렬 패턴(245)이 형성될 수 있다. 이후, PS를 포함하는 제1 자기 정렬 패턴(243) 및 제2 자기 정렬 패턴(245)이 중성막(235) 상에 교대로 정렬되어 형성될 수 있다.
- [0071] 도 1 내지 도 5를 참조로 설명한 바와 같이, 호모폴리머(예를 들면, PS)가 불순물로서 상기 블록 공중합체와 함께 존재하는 경우 상기 호모폴리머가 제1 자기 정렬 패턴(243) 또는 제2 자기 정렬 패턴(245) 사이에 삽입되어 각 정렬 패턴들의 크기 혹은 부피를 증가시키는 스웰링(swelling) 현상이 발생하거나, 상기 정렬 패턴들 사이의 간격(이하에서는, domain spacing으로 지칭함)이 증가할 수 있다. 또한, 상기 호모 폴리머가 상술한 고분자 유닛들의 자기 정렬을 방해할 수도 있다. 따라서, 원하는 미세 피치의 패턴 형성이 곤란할 수 있다. 그러나, 예시적인 실시예들에 따른 블록 공중합체를 사용하는 경우 공중합되지 못한 상기 호모폴리머가 제거되므로 원하는 피치, 간격 또는 LS를 갖는 상기 자기 정렬 패턴들을 형성할 수 있다.
- [0072] 일 실시예에 있어서, 자기 정렬막(240)을 형성한 후, 어닐링 등을 통한 경화 공정을 추가로 수행할 수 있다.
- [0073] 도 11을 참조하면, 제1 자기 정렬 패턴(243) 및 제2 자기 정렬 패턴(245) 중 어느 하나를 제거하여 마스크 패턴(250)을 형성한다.
- [0074] 예시적인 실시예들에 따르면, 제1 자기 정렬 패턴(243) 및 제2 자기 정렬 패턴(245) 중 식각 속도가 빠르거나,

식각 저항성이 낮은 패턴을 제거할 수 있다. 예를 들면, PMMA를 포함하는 제2 자기 정렬 패턴(245)을 자외선 조사 혹은 산소를 이용한 플라즈마 식각 또는 반응성 이온 식각(Reactive Ion Etching: RIE)등을 이용해 제거할 수 있다.

- [0075] 제2 자기 정렬 패턴(245)이 제거됨에 따라, 잔류하는 제1 자기 정렬 패턴(243)은 마스크 패턴(250)으로 정의될 수 있다.
- [0076] 도 12를 참조하면, 마스크 패턴(250) 사이에 노출된 가이드 패턴(220) 및 중성막 패턴(235)을 식각하고, 순차적으로 노출되는 식각 대상막(210) 부분을 식각하여, 식각 대상막 패턴(215)을 형성할 수 있다.
- [0077] 이후, 마스크 패턴(250) 및 잔류하는 중성막 패턴(235) 부분은 애싱(ashing) 공정, 스트립(strip) 공정, 화학기계적 연마(Cheical Mechanical Polish: CMP) 공정, 에치-백(etch-back) 공정 등을 통해 제거할 수 있다.
- [0078] 예시적인 실시예들에 따르면, 미세 선폭으로 균일하게 배치된 마스크 패턴(250)을 사용하여 식각 대상막(210)을 식각 함으로써, 원하는 소정의 미세 피치, 너비 및/또는 LS를 갖는 식각 대상막 패턴(215)을 형성할 수 있다.
- [0079] 도 13 내지 도 20은 예시적인 실시예들에 따른 반도체 장치의 형성 방법을 설명하기 위한 단면도 및 평면도들이다. 구체적으로, 도 13 내지 도 16 및 도 18 내지 도 20은 상기 반도체 장치의 형성 방법을 설명하기 위한 단면도들이며, 도 17은 상기 반도체 장치의 형성 방법을 설명하기 위한 평면도이다.
- [0080] 도 13 내지 도 20은 도 6 내지 도 12를 참조로 설명한 패턴 형성 방법을 사용하여 수직형 메모리 장치를 형성하는 방법을 예시적으로 설명하고 있다. 따라서, 도 6 내지 도 12를 참조로 설명한 공정에 대한 상세한 설명은 생략한다.
- [0081] 한편, 상기 도면들에서 기판 상면에 수직인 방향을 제1 방향, 상기 기판 상면에 평행하면서 서로 수직인 두 방향을 각각 제2 방향 및 제3 방향으로 정의한다. 도면상에 화살표로 표시된 방향과 이의 반대 방향은 동일 방향으로 설명한다. 전술한 방향에 대한 정의는 이후 모든 도면들에서 동일하다.
- [0082] 도 13을 참조하면, 기판(300) 상에 복수의 층간 절연막들(302) 및 희생막들(304)을 교대로 반복적으로 적층하여, 몰드 구조물(310)을 형성한다.
- [0083] 기판(300)은 단결정 실리콘, 게르마늄 등과 같은 반도체 물질을 포함할 수 있다.
- [0084] 예시적인 실시예들에 따르면, 층간 절연막들(302)은 실리콘 산화물을 사용하여 형성될 수 있다. 희생막들(304)은 층간 절연막(302)에 대해 식각 선택비를 가지며, 습식 식각 공정에 의해 용이하게 제거될 수 있는 물질로 형성할 수 있다. 예를 들어, 희생막들(304)은 실리콘 질화물 사용하여 형성될 수 있다.
- [0085] 층간 절연막들(302) 및 희생막들(304)은 화학 기상 증착(Cheical Vapor Deposition: CVD) 공정, 플라즈마 화학 기상 증착(Plasma Enhanced Cheical Vapor Deposition: PECVD) 공정, 원자층 증착(Atomic Layer Deposition: ALD) 공정, 스핀 코팅(spin coating) 공정 등을 통해 형성될 수 있다. 기판(300) 상면에 직접 형성되는 최하층의 층간 절연막(302a)의 경우, 열산화 공정에 의해 형성될 수도 있다.
- [0086] 도 14를 참조하면, 몰드 구조물(310)의 측부를 단계적으로 식각하여 계단형 몰드 구조물(315)을 형성한다.
- [0087] 예시적인 실시예들에 따르면, 몰드 구조물(310) 상에 포토 레지스트 패턴을 형성하고, 상기 포토 레지스트 패턴을 식각 마스크로 사용하여 몰드 구조물(310)의 상기 측부를 식각한다. 이 때, 최하층의 제1 층간 절연막(302a)까지 식각되어 기판(300) 상면이 노출될 수 있다.
- [0088] 이후, 상기 포토 레지스트 패턴을 부분적으로 제거하여 폭을 감소시킨 후, 감소된 폭을 갖는 상기 포토 레지스트 패턴을 식각 마스크로 사용하여 제2 층간 절연막(302b)의 상면이 노출될 때까지 몰드 구조물(310)의 측부를 다시 식각한다. 이어서, 상기 포토 레지스트 패턴의 폭을 다시 감소시킨 후, 몰드 구조물(310)의 측부를 제3 층간 절연막(302c)의 상면이 노출될 때까지 식각한다. 이와 유사한 공정을 반복함으로써, 기판(300)으로부터 상기 제1 방향을 따라 계단 형상으로 층간 절연막들(302) 및 희생막들(304)이 적층된 계단형 몰드 구조물(315)을 형성할 수 있다.
- [0089] 이어서, 실리콘 산화물과 같은 절연 물질을 사용하여 기판(300) 및 계단형 몰드 구조물(315)을 커버하는 절연막을 형성하고, 상기 절연막의 상부를 최상층의 층간 절연막(302g)이 노출될 때까지 평탄화함으로써 계단형 몰드 구조물(315)의 측부를 커버하는 제1 절연막(320)을 형성할 수 있다.
- [0090] 한편, 계단형 몰드 구조물(315)이 형성됨에 따라, 기판(300)은 셀 영역(I) 및 확장 영역(II)으로 구분될 수 있

다. 셀 영역(I) 상에는 후속 공정에 의해 채널들(340, 도 16 참조)이 형성되어 셀 스트링이 형성될 수 있다. 확장 영역(II) 상에는 배선 콘택(385) 및 배선(390)들(도 20 참조)이 형성될 수 있다. 도 14에서는 하나의 확장 영역(II) 만이 도시되었으나, 셀 영역(I)의 양 측부에 2 개의 확장 영역(II)이 포함될 수도 있다.

- [0091] 도 15를 참조하면, 셀 영역(I) 상에서 계단형 몰드 구조물(315)을 관통하여 기관(300) 상면을 노출시키는 채널 홀(325)을 형성한다.
- [0092] 예시적인 실시예들에 따르면, 복수의 채널 홀들(325)이 상기 제2 방향을 따라 형성되어 채널 홀 열(row)이 정의될 수 있다. 또한, 상기 제3 방향을 따라, 복수의 상기 채널 홀 열들이 형성되어 채널 홀 어레이(array)가 형성될 수 있다.
- [0093] 도 16을 참조하면, 채널 홀(325)을 부분적으로 매립하는 유전막 구조물(330), 채널(340) 및 매립막 패턴(350)을 형성하고, 유전막 구조물(330), 채널(340) 및 매립막 패턴(350) 상에 채널 홀(325)의 상부를 매립하는 패드(360)를 형성한다.
- [0094] 예시적인 실시예들에 따르면, 최상층의 층간 절연막(302g), 채널 홀(325)의 측벽, 기관(300)의 상기 상면 및 제1 절연막(320) 상에 채널 홀(325)을 채우는 유전막, 채널막 및 매립막을 순차적으로 형성한다. 이후, 상기 매립막, 상기 채널막 및 상기 유전막의 상부들을 최상층의 층간 절연막(302g) 및/또는 제1 절연막(320)의 상면이 노출될 때까지 평탄화하여 유전막 구조물(330), 채널(340) 및 매립막 패턴(350)을 형성할 수 있다.
- [0095] 유전막 구조물(330)은 상부와 저부가 개방된 원통 형상으로 형성될 수 있다. 채널(340)은 실질적으로 컵(cup) 형상을 가질 수 있다. 매립막 패턴(350)은 실질적으로 필라(pillar) 혹은 속이 찬 기둥 형상을 가질 수 있다. 일 실시예에 있어서, 채널(340)은 필라 혹은 속이 찬 기둥 형상으로 형성될 수도 있으며, 이 경우 매립막 패턴(350)의 형성은 생략될 수도 있다.
- [0096] 예를 들면, 에치-백(etch-back) 공정을 통해 유전막 구조물(330), 채널(340) 및 매립막 패턴(350) 상부를 제거하여 리세스를 형성한 후 상기 리세스를 채우는 패드막을 층간 절연막(302g) 및 제1 절연막(320) 상에 형성할 수 있다. 상기 패드막의 상부를 연마하여 패드(360)를 형성할 수 있다.
- [0097] 상기 유전막은 채널 홀(325)의 상기 측벽으로부터 순차적으로 적층된 블로킹 유전막, 전하 저장막 및 터널 절연막을 포함하도록 형성될 수 있다. 예를 들면, 상기 유전막은 산화막-질화막-산화막이 적층된 ONO(Oxide-Nitride-Oxide) 구조로 형성될 수 있다. 상기 채널막 및 상기 패드막은 폴리실리콘 또는 비정질 실리콘을 사용하여 형성될 수 있으며, 불순물이 도핑될 수도 있다. 상기 채널 막 형성 후 열처리 혹은 레이저 빔 조사에 의해 결정화 공정을 추가로 수행할 수도 있다. 상기 매립막은 예를 들어, 실리콘 산화물을 사용하여 형성될 수 있다.
- [0098] 채널(340)이 형성됨에 따라 복수의 채널들(340)이 상기 제2 방향 및 상기 제3 방향을 따라 배치되어 채널 어레이를 형성할 수 있다.
- [0099] 도 17을 참조하면, 인접하는 채널들(340) 사이의 계단형 몰드 구조물(315)을 식각하여 개구부(365)를 형성한다.
- [0100] 예시적인 실시예들에 따르면, 개구부(365)는 상기 제3 방향을 따라 연장되며 상기 제2 방향을 따라 복수로 형성될 수 있다. 또한, 개구부(365)에 의해 기관(300)의 상면이 노출될 수 있으며, 개구부(365)의 측벽에 의해 층간 절연막(302) 및 희생막(304)들이 노출될 수 있다.
- [0101] 도 18을 참조하면, 개구부(365)에 의해 노출된 희생막들(304)을 제거한다.
- [0102] 예시적인 실시예들에 따르면, 인산 혹은 황산을 포함하는 식각액이 사용되는 습식 식각 공정을 통해 희생막(304)을 선택적으로 제거할 수 있다. 희생막(304)이 제거된 각 층에는 유전막 구조물(330)의 외측벽이 노출되는 갭(370)이 형성될 수 있다.
- [0103] 도 19를 참조하면, 희생막(304)이 제거된 공간에 게이트 라인(375)을 형성한다.
- [0104] 예시적인 실시예들에 따르면, 갭(370)의 내벽, 유전막 구조물(330)의 상기 외측벽 및 층간 절연막(302)의 표면을 따라 게이트 전극막을 형성할 수 있다. 상기 게이트 전극막은 각 층의 갭(370)을 채우며 개구부(365)를 부분적으로 채울 수 있다. 상기 게이트 전극막은 금속 또는 금속 질화물과 같은 도전 물질을 사용하여 스퍼터링(sputtering) 공정, ALD 공정 또는 CVD 공정을 통해 형성될 수 있다.
- [0105] 이후, 개구부(365) 내부에 형성된 상기 게이트 전극막 부분을 식각함으로써, 게이트 라인(375)을 형성할 수 있다.

- [0106] 예시적인 실시예들에 따르면, 최하부에 형성되는 게이트 라인(375a)은 그라운드 선택 라인(Ground Selection Line: GSL)으로 제공될 수 있다. 상기 GSL 상부의 4개의 게이트 라인들(375b, 375c, 375c, 375e)은 워드 라인으로 제공될 수 있다. 상기 워드 라인 상에 형성되는 최상층의 게이트 라인(375f)은 스트링 선택 라인(String Selection Line: SSL)으로 제공될 수 있다. 도 19에서는 상기 GSL, 워드 라인 및 SSL이 각각 1개, 4개 및 1개 층으로 형성되는 것으로 도시하였으나, 층 수가 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 GSL 및 SSL은 각각 2개 층에 형성될 수 있다. 또한, 상기 워드 라인들은 4개 층 보다 다수의 층, 예를 들면 6개 층, 8개 층, 12개 층 등으로 형성될 수도 있다.
- [0107] 도 20을 참조하면, 최상층의 층간 절연막(302g) 및 제1 절연막(320) 상에 패드(360)를 커버하는 제2 절연막(380)을 형성한다. 제2 절연막(380) 예를 들어, 실리콘 산화물을 사용하여 CVD 공정, 스펀 코팅 공정 등을 통해 형성될 수 있다.
- [0108] 이후, 확장 영역(II) 상에서, 제2 절연막(380), 제1 절연막(320) 및 층간 절연막(302)를 관통하여 게이트 라인(375)과 접촉하는 배선 콘택(385)들을 형성한다. 제2 절연막(380) 상에는 배선 콘택(385)과 접속되는 배선(390)을 형성한다.
- [0109] 예시적인 실시예들에 따르면, 배선(390)은 도 6 내지 도 12를 참조로 설명한 공정들과 실질적으로 동일하거나 유사한 공정들을 통해 형성될 수 있다. 예를 들어, 제2 절연막(380)에 식각 대상막으로서 도전막을 형성한다. 상기 도전막은 금속, 금속 질화물 또는 도핑된 폴리실리콘을 사용하여 스퍼터링 공정, ALD 공정 등을 통해 형성될 수 있다. 이후, 상기 도전막 상부에 도 6 내지 도 12를 참조로 설명한 공정들과 실질적으로 동일하거나 유사한 공정들을 통해 마스크 패턴을 형성한 후, 상기 마스크 패턴을 사용하여 상기 도전막을 식각함으로써 배선(390)을 수득할 수 있다.
- [0110] 상기 마스크 패턴은 도 1 내지 도 5를 참조로 설명한 방법과 실질적으로 동일하거나 유사한 방법으로 정제된 블록 공중합체를 사용하여 DSA 방식에 의해 형성될 수 있다.
- [0111] 수직형 메모리 장치가 고집적화 될 수록, 게이트 라인들(375)의 적층 수가 증가할 수 있다. 이에 따라, 게이트 라인(375)에 접속되는 배선들(390)의 수도 증가하므로, 보다 많은 수의 배선들(390)을 수용하기 위해 배선들(390)은 보다 미세한 피치 및 선폭을 갖도록 형성될 필요가 있다. 예시적인 실시예들에 있어서, 상술한 고순도의 블록 공중합체를 사용하여, 예를 들면 특히 40nm 이하의 LS를 갖는 배선들(390)을 효과적으로 형성할 수 있다.
- [0112] 한편, 제2 절연막(380)을 관통하여 패드(360)와 접속되는 비트 라인 콘택(387)이 형성될 수 있다. 제2 절연막(380) 상에는 비트라인 콘택(387)과 접촉하여 패드(360)와 전기적으로 연결되는 비트 라인(395)이 형성될 수 있다.
- [0113] 비트 라인 콘택(387)은 배선 콘택(385)과 실질적으로 동일하거나 유사한 공정에 의해 형성될 수 있으며, 배선 콘택(385)과 동시에 형성될 수도 있다. 비트 라인(395)은 배선(390)과 실질적으로 동일하거나 유사한 공정에 의해 형성될 수 있으며, 배선(390)과 동시에 형성될 수도 있다.
- [0114] 예시적인 실시예들에 따르면, 비트 라인(395) 및 배선(390)은 서로 동일한 방향, 예를 들면 상기 제2 방향으로 연장되도록 형성될 수 있다. 이와는 달리, 비트 라인(395) 및 배선(390)은 서로 다른 방향으로 연장될 수도 있다.
- [0115] 또한, 도 20에서는 비트 라인(395) 및 배선(390)이 서로 동일한 평면 상에 형성되는 것으로 도시되었으나, 서로 상이한 평면 상에 형성될 수도 있다. 예를 들어, 배선들(390)은 제1 절연막(320) 상에 형성되고, 제2 절연막(380)은 배선들(390)을 커버하도록 형성되며, 비트 라인(395)은 제2 절연막(380) 상에 형성될 수 있다.
- [0116] 이하에서는, 구체적인 실시예 및 비교예를 참조로 예시적인 실시예들에 따른 정제방법으로 형성된 블록 공중합체의 특성에 대해 설명한다.
- [0117] **[비교예] 합성된 채로의(As-synthesized) PS-b-PMMA 제조**
- [0118] 1L 반응기에 THF 200ml를 주입하고 반응기 온도를 -78°C 로 냉각하면서 교반하였다. 상기 반응기 내부에 개시제로서 sec-부틸리튬을 주입하고 교반하였다. 약 15분 후, 56mmol 당량의 스티렌 모노머를 상기 반응기 내부에 천천히 주입하면서 1시간 동안 교반하였다. 이후, 중합되는 PS의 블로킹제제로서 1,1-디페닐에틸렌(diphenylethylene: DPE)을 과량 주입하였다. 상기의 혼합물에 113.7mmol(11.386g)의 MMA 모노머를 천천히 첨

가하면서 1시간 동안 교반하였다. 이에 따라, 공중합이 진행되며 2ml의 메탄올을 주입하여 상기 공중합을 종결시켰다. 상기 반응기는 감압되고 상온으로 회복되었고 수득된 결과물을 2L 메탄올에 주입하였다. 이에 따라, 백색의 공중합체 생성물이 침전되었으며, 이를 반복 여과하였다. 생성 과물을 47°C 오븐에서 3일 동안 건조시켜 As-synthesized PS-b-PMMA를 수득하였다.

[실시에]

비교예에서 합성된 As-synthesized PS-b-PMMA로부터 도 1 내지 도 5를 참조로 설명한 정제 방법을 사용하여 PS 호모폴리머를 제거하였다. 구체적으로, THF 및 IO를 60:40 부피비로 혼합한 1L 용매 내에 과량의 실리카 입자를 분산시켜 흡착제 용액을 제조하였다. 또한, 비교예에서 합성된 As-synthesized PS-b-PMMA를 동일한 부피비의 1L THF 및 IO 혼합 용매에 용해시켜 블록 공중합체 용액을 제조하였다.

상기 흡착제 용액 및 상기 블록 공중합체 용액을 혼합한후 2시간 동안 교반하였다. 이후, 거름 종이를 사용하여 상기 혼합용액으로부터 PS-b-PMMA가 흡착된 실리카 입자를 여과시켰다. 상기 실리카 입자를 과량의 THF로 세척한 후, 세척된 결과물을 농축한 후 2L 메탄올에 주입하여 PS-b-PMMA를 침전시켰다. 침전된 PS-b-PMMA를 여과한 후, 여과물을 3일 동안 50°C 오븐에서 건조시켰다.

도 21 및 도 22는 각각 비교예 및 실시예에 따라 수득된 PS-b-PMMA의 원자 현미경(Atomic Force Microscope: AFM) 사진들이다.

하기의 표 1은 실시예 및 비교예로부터 수득된 PS-b-PMMA의 물리적/화학적 파라미터들에 대한 측정치를 나타낸다.

표 1

도 21, 도 22 및 표 1을 참조하면, 실시예에 따라 제조된 PS-b-PMMA는 비교예의 As-synthesized PS-b-PMMA보다 작은 DS를 가짐을 확인할 수 있다. 이를 통해, 실시예의 PS-b-PMMA에서는 PS 호모폴리머가 제거되어 자기 정렬된 PS 유닛 및 PMMA 유닛에 의해 정렬 패턴이 형성되는 반면, 비교예에서의 As-synthesized PS-b-PMMA에서는 상기 PS 호모폴리머가 상기 정렬 패턴 사이에 불순물로서 삽입되어 DS 값을 증가시킴을 추정할 수 있다. 특히, 실시예의 PS-b-PMMA에서는 DS가 35.9nm로 측정되었다. 따라서, 실시예의 PS-b-PMMA를 이용하여 반도체 장치에 있어서 40nm 이하의 선폭을 갖는 미세 패턴을 형성할 수 있다.

또한, 실시예의 PS-b-PMMA는 비교예에서보다 작은 분산도(Poly Dispersity Index: PDI)를 가지는 것으로 측정되었다. 이를 통해, 상기 PS 호모폴리머가 제거되어 PS-b-PMMA의 순도가 높아짐에 따라, 분자량 산포 혹은 분산이 작아지는 것을 확인할 수 있다.

한편, 반도체 장치의 미세 패턴 형성을 위해 사용되는 블록 공중합체의 경우, 중량 평균 분자량은 약 50,000 내지 약 70,000 범위를 가질 수 있다. 중량 평균 분자량이 50,000보다 작은 경우 상기 블록 공중합체를 이용하여 형성된 중성막 또는 자기정렬 막의 막질이 약해질 수 있다. 한편, 중량 평균 분자량이 70,000을 초과하는 경우 상기 블록 공중합체를 포함한 조성물의 점도가 지나치게 증가하여 상기 중성막 또는 자기정렬 막의 두께가 지나치게 증가할 수 있다.

표 1에서 나타난 바와 같이, 실시예의 PS-b-PMMA의 중량 평균 분자량은 62,000으로 측정되었다. 따라서, 비교예의 As-synthesized PS-b-PMMA보다 실시예의 PS-b-PMMA를 활용하여 보다 우수한 막특성을 갖는 상기 중성막 또는 자기정렬 막을 형성할 수 있다.

산업상 이용가능성

본 발명의 예시적인 실시예들에 따르면, 블록 공중합체 제조시 흡착제를 사용하여 호모폴리머 불순물이 제거되므로 순도가 높은 상기 블록 공중합체를 수득할 수 있다.

상기 블록 공중합체는 DSA 방식을 통해 수직형 메모리 장치, 낸드 플래시(NAND Flash) 장치와 같은 불휘발성 메모리 장치 및 디램(DRAM) 장치와 같은 휘발성 메모리 장치 등의 반도체 장치에 있어서, 미세 선폭/치수를 갖는 배선, 콘택 등을 형성하기 위해 효과적으로 활용될 수 있다.

상술한 바와 같이 본 발명의 바람직한 실시예들을 참조하여 설명하였지만 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 특히 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

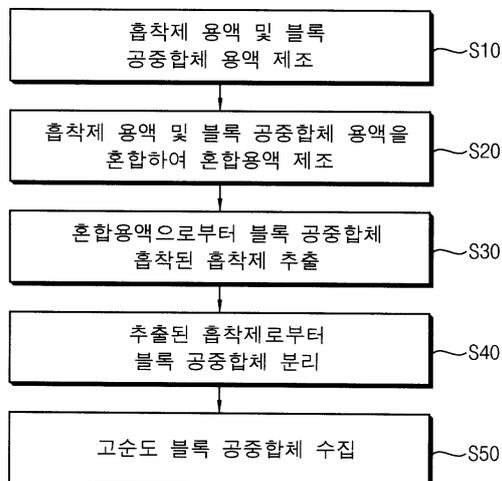
부호의 설명

[0132]

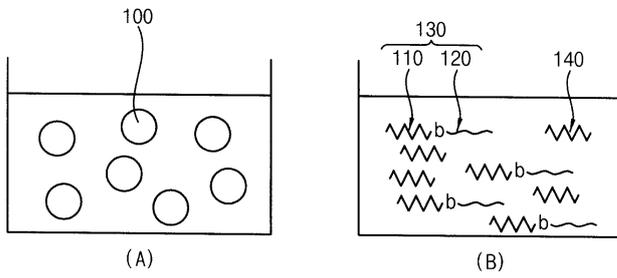
- A: 흡착제 용액 B: 제1 블록 공중합체 용액
- C: 혼합 용액 D: 제2 블록 공중합체 용액
- 100: 흡착제 110: 제1 고분자 유닛
- 120: 제2 고분자 유닛 130: 블록 공중합체
- 140: 호모폴리머 150: 필터
- 160: 탈착 용매 200: 기관
- 210: 식각 대상막 215: 식각 대상막 패턴
- 220: 가이드 패턴 225: 개구부
- 230: 중성막 235: 중성막 패턴
- 240: 자기정렬 막 243: 제1 자기 정렬 패턴
- 245: 제2 자기 정렬 패턴 250: 마스크 패턴
- 300: 기관 302: 층간 절연막
- 304: 희생막 310: 몰드 구조물
- 315: 계단형 몰드 구조물 320: 제1 절연막
- 325: 채널 홀 330: 유전막 구조물
- 340: 채널 350: 매립막 패턴
- 360: 패드 365: 개구부
- 370: 갭 375: 게이트 라인
- 380: 제2 절연막 385: 배선 콘택
- 387: 비트 라인 콘택 390: 배선
- 395: 비트 라인

도면

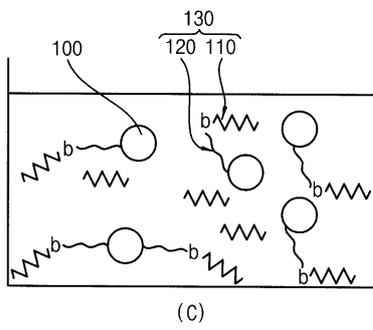
도면1



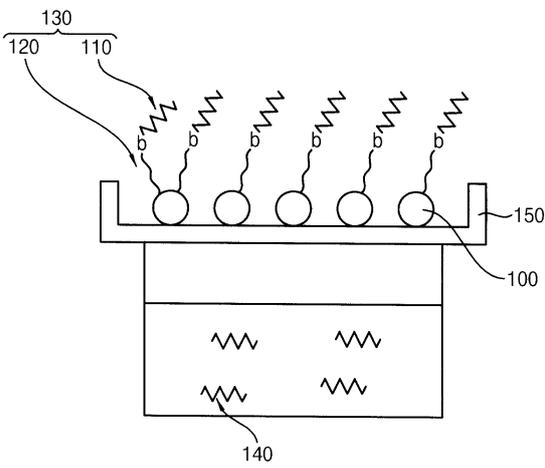
도면2



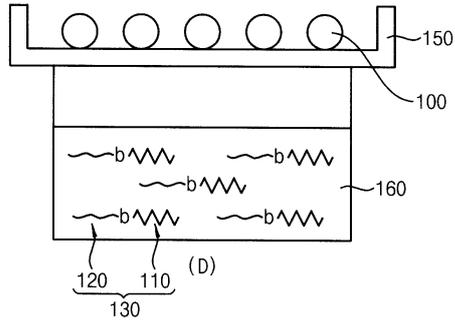
도면3



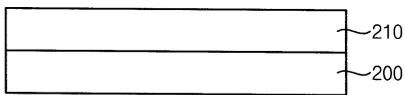
도면4



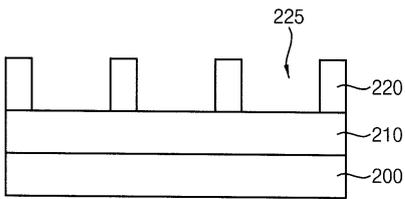
도면5



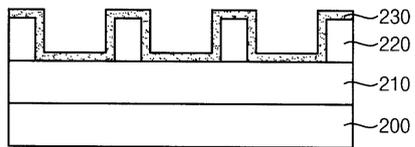
도면6



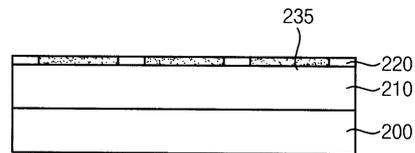
도면7



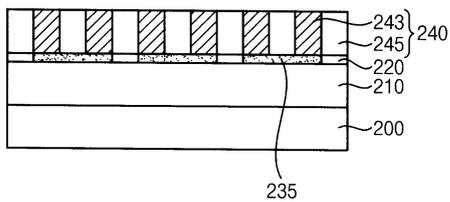
도면8



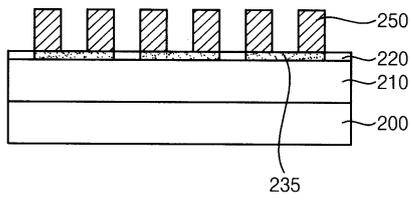
도면9



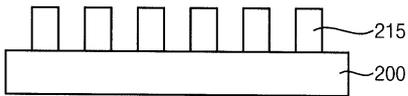
도면10



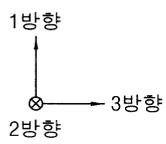
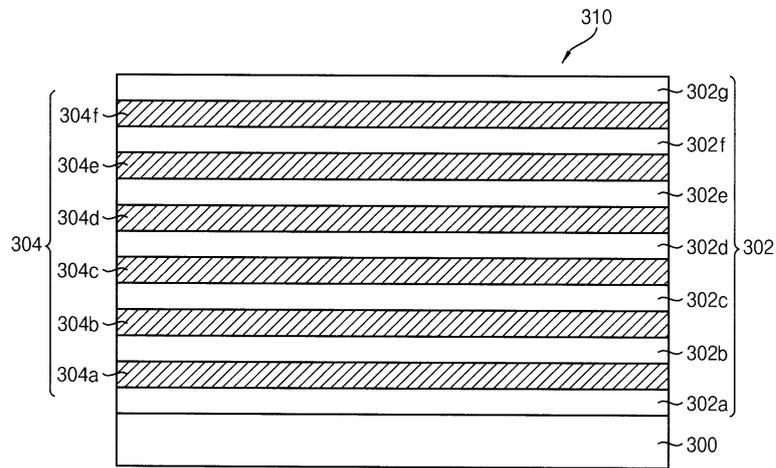
도면11



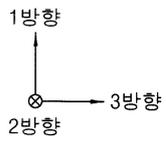
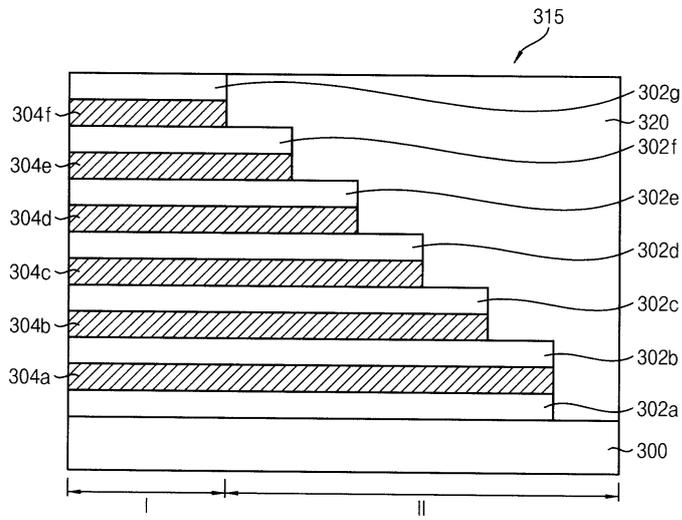
도면12



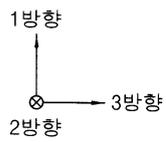
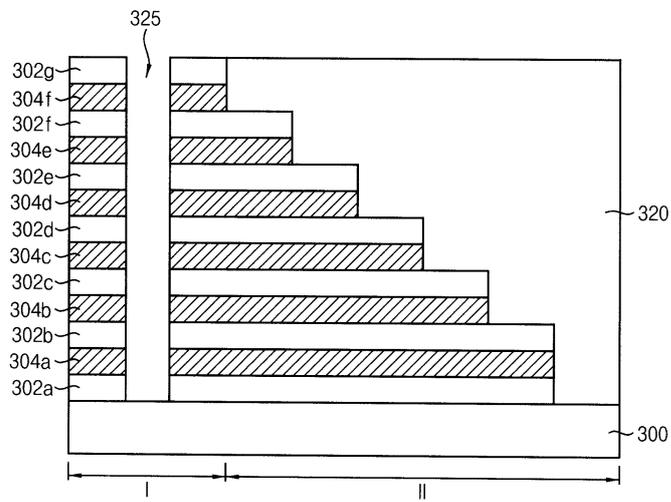
도면13



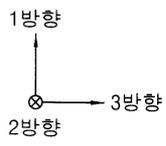
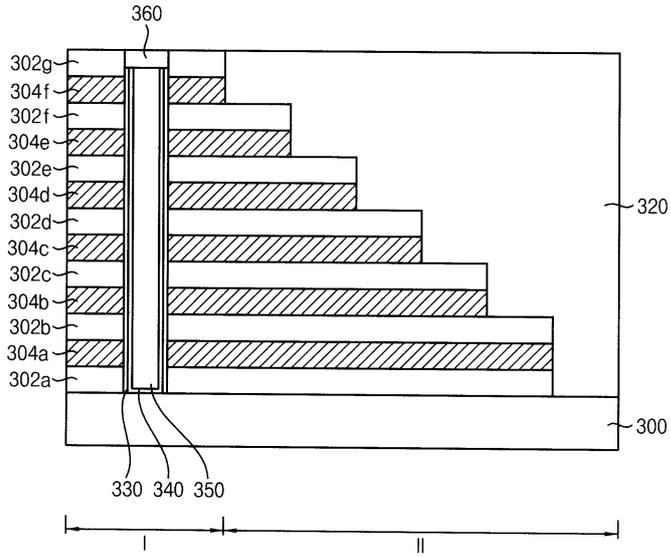
도면14



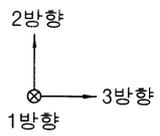
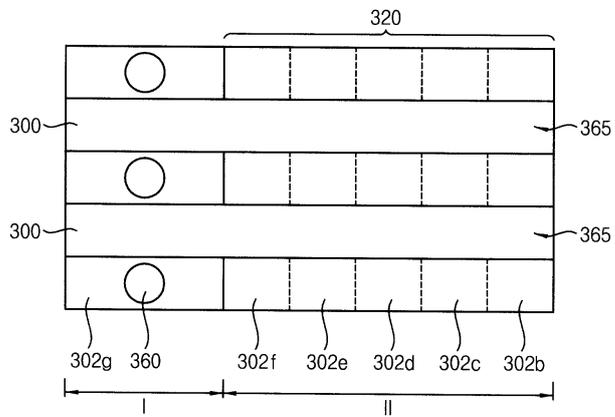
도면15



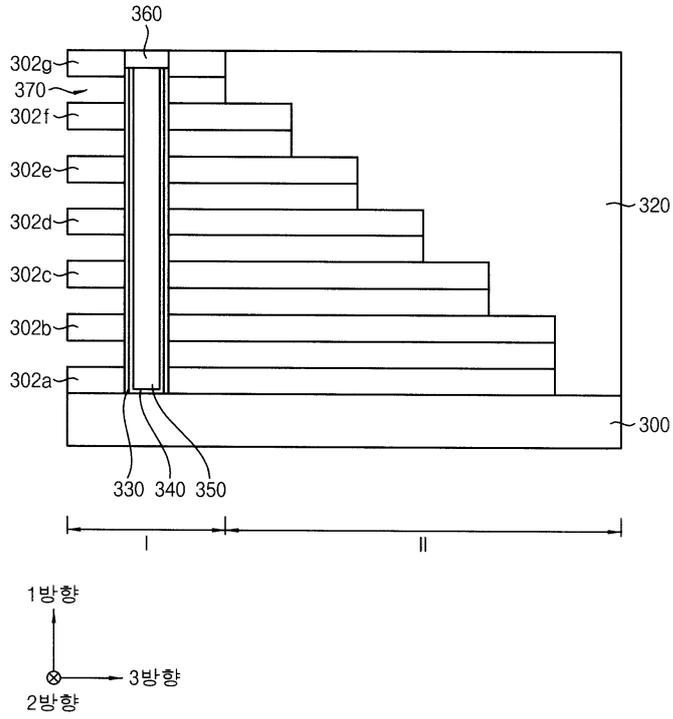
도면16



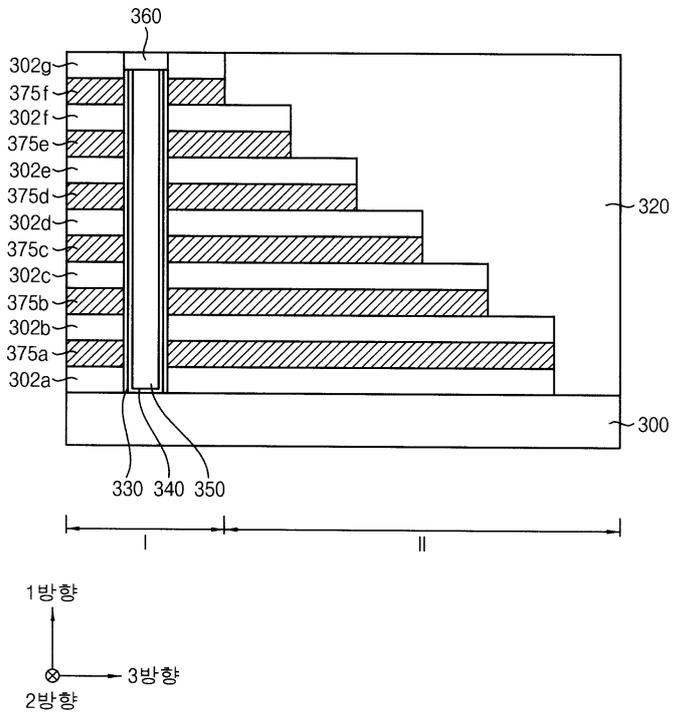
도면17



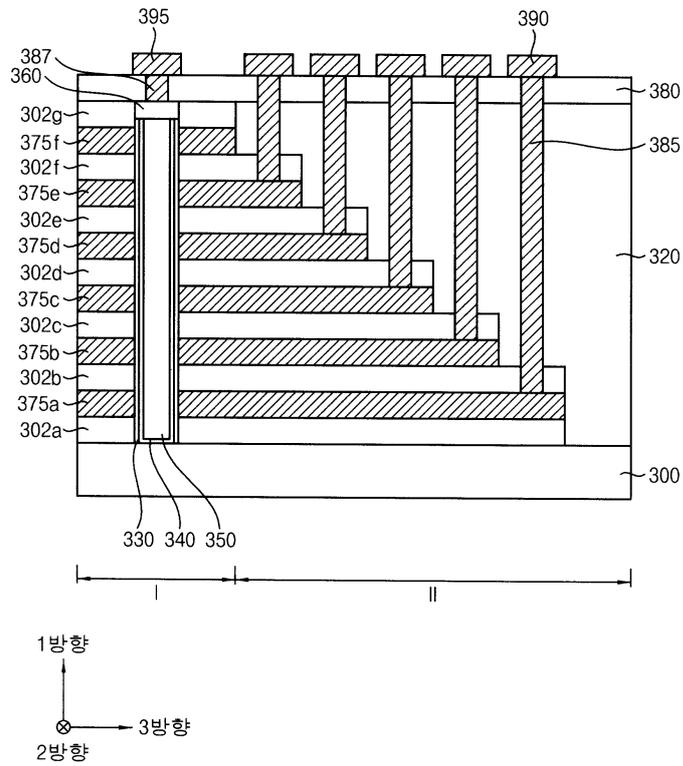
도면18



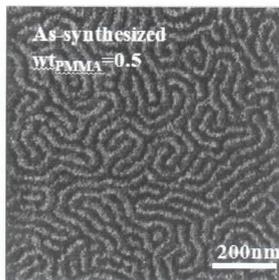
도면19



도면20



도면21



도면22

