

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023년 8월 10일 (10.08.2023) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호
WO 2023/149669 A1

- (51) 국제특허분류:
G03F 7/004 (2006.01) H01L 21/308 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2023/000098
- (22) 국제출원일: 2023년 1월 3일 (03.01.2023)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2022-0014532 2022년 2월 4일 (04.02.2022) KR
- (71) 출원인: 성균관대학교산학협력단 (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) [KR/KR]; 16419 경기도 수원시 장안구 서부로 2066, Gyeonggi-do (KR). 포항공과대학교 산학협력단 (POSTECH ACADEMY-INDUSTRY FOUNDATION) [KR/KR]; 37673 경상북도 포항시 남구 청암로 77, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 김명길 (KIM, Myun-Ggil); 06081 서울특별시 강남구 영동대로 118길 30-8, 102호, Seoul (KR). 황찬국

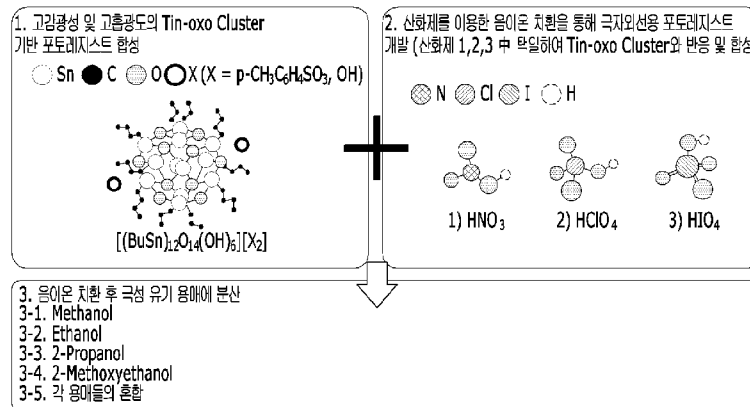
(HWANG, Chan-Cuk); 37662 경상북도 포항시 남구 효자로77번길 2-10, 나주택 46호, Gyeongsangbuk-do (KR). 강여경 (KANG, Yeo-Kyung); 05504 서울특별시 송파구 올림픽로35길 104, 15동 605호, Seoul (KR). 정대성 (JUNG, Dae-Sung); 37578 경상북도 포항시 북구 침촌로 20, 110동 602호, Gyeongsangbuk-do (KR).

(74) 대리인: 한선희 (HAHN, Sunhee); 06140 서울특별시 강남구 논현로 518 여산빌딩 4층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: PHOTORESIST COMPOSITION

(54) 발명의 명칭: 포토레지스트 조성물



- 1 ... High-photosensitivity and high-absorbance Tin-oxo Cluster-based photoresist synthesis
- 2 ... Development of photoresist for extreme UV through anion substitution using oxidizing agent (selection of one of oxidizing agents 1, 2, and 3 and synthesis by reaction with Tin-oxo Cluster)
- 3 ... Dispersion in polar organic solvent after anion substitution
- 3-1 ... Methanol
- 3-2 ... Ethanol
- 3-3 ... 2-Propanol
- 3-4 ... 2-Methoxyethanol
- 3-5 ... Mix of solvents

(57) Abstract: The present application relates to a photoresist composition comprising: tin-oxygen clusters and an oxidizing agent, wherein, during UV irradiation, bonds of the clusters are broken to form cross-linking bonds between the clusters.

(57) 요약서: 본원은 주석- 산소 클러스터; 및 산화제; 를 포함하고, 자외선 조사 시 상기 클러스터를 구성하는 결합이 끊어져 클러스터간에 가교 결합이 형성되는 것인, 포토레지스트 조성물에 대한 것이다.

[다음 쪽 계속]

WO 2023/149669 A1

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 포토레지스트 조성물

기술분야

- [1] 본원은 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 반도체 산업에서 요구되는 디바이스의 성능 향상과 높은 집적도를 위해 회로의 미세 패턴 구현은 중요한 산업 이슈로 주목 받고 있다. 따라서 수 마이크로에서 서브 나노 스케일의 패턴 구현을 위해 자가-조립(Self-assembly), 나노임프린팅(Nano imprint), 전자-빔 리소그래피(E-beam lithography), 투명 마스크를 활용한 초미세 리소그래피 등 다양한 공정 기술들이 개발되고 있다.
- [3] 최근 칩 제조사들은 수 나노의 노드를 구현하는 기술적 도약을 위해 193 nm 기반의 DUV(Deep Ultraviolet)보다 더 파장이 짧은 13.5 nm EUV(Extreme Ultraviolet), 6.5 nm BEUV(Beyond Extreme Ultraviolet)의 차세대 광원 기술을 도입했다. 하지만 High-end 광원을 도입해 리소그래피 공정을 진행하기 위해서는 기존에 산업에서 사용되고 있는 유기 고분자 기반 포토레지스트를 사용할 수 없어 EUV용 포토레지스트 개발이 시급한 실정이다.
- [4] 기존의 유기 고분자 기반 포토레지스트는 화학적 증폭작용(Chemically Amplified Resist; CAR)의 원리를 활용한다. 따라서, 기본적으로 용매, 고분자 폴리머, 광 개시제(Photoacid generator; PAG)로 구성되어 있고, 248 nm, 193 nm 파장의 빛에 노출될 시 산이 생성되고 증폭되며, 생성된 산에 의해 고분자 폴리머의 구조가 끊어지거나 가교 결합(Cross-linking)을 형성하면서 용해도가 변화한다. 이러한 원리를 이용해 노광 후 패터닝이 가능하다. 하지만 기존의 유기 포토레지스트를 EUV에 적용 시 낮은 EUV 흡광 계수로 인하여 감도와 분해능이 저하되는 문제가 있다. 또한, 미세 패턴을 구현하기 위해서는 포토레지스트의 두께가 일정 수준으로 얇아야 하는데 감도가 낮을수록 에칭(Etching)에 대한 저항성을 확보하기 어려워 패턴의 무너짐 혹은 표면의 균일도(Uniformity) 저하를 야기해 산업에서의 적용이 불가능하다. 그 외에도 유기물 고유의 낮은 기계적, 화학적 안정성으로 인한 미세 패턴의 어려움이 존재한다.
- [5] EUV 광 반응성에 대한 기존 유기 포토레지스트의 문제점을 해결하기 위해 산업 및 학계에서 무기 소재 기반의 포토레지스트를 개발 중에 있으며, 그 중에서 Si, O로 구성되어 있는 폴리실록산(Polysiloxane) 소재인 수소 실세스퀴옥산(Hydrogen silsesquioxane(HSQ))는 극자외선용 포토레지스트로서 우수한 기계적, 화학적 안정성을 나타낸다. 하지만 Si와 O 원소의 경우 C, N, F, Na, Mg, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn와 함께 극자외선에 대한 흡광 계수가 낮은 원소에 속하므로 높은 감광도를 구현하기에 한계가 있다.

- [6] 대한민국 등록특허 제10-1799396호는 포토레지스트 조성물 및 이를 이용한 패턴의 형성 방법에 관한 것이다. 상기 특허에서는 높은 프로파일 앵글을 갖는 포토레지스트 패턴을 형성하기 위해 알칼리 가용성 수지, 디아조나프토퀴논을 포함하는 화합물을 포함하는 감광제 및 용매를 포함하는 포토레지스트 조성물에 대해 개시하고 있으나, 주석-산소 클러스터 및 산화제를 포함하는 포토레지스트 조성물에 대해서는 언급하고 있지 않다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본원은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 우수한 기계적, 화학적 안정성 및 우수한 감광성을 가진 포토레지스트 조성물을 제공한다.
- [8] 또한, 상기 포토레지스트 조성물을 이용한 포토리소그래피 공정을 제공한다.
- [9] 또한, 상기 포토레지스트 조성물을 포함하는 EUV용 포토레지스트를 제공한다.
- [10] 다만, 본원의 실시예가 이루고자 하는 기술적 과제는 상기된 바와 같은 기술적 과제들로 한정되지 않으며, 또 다른 기술적 과제들이 존재할 수 있다.

과제 해결 수단

- [11] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본원의 제 1 측면은 주석-산소 클러스터; 산화제; 및 극성 유기용매; 를 포함하고, 자외선 조사 시 상기 클러스터를 구성하는 결합이 끊어져 클러스터간에 가교 결합이 형성되는 것인, 포토레지스트 조성물을 제공한다.
- [12] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 주석-산소 클러스터는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:
- [13] [화학식 1]
- [14] $[(\text{BuSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6][\text{X}]_2$
- [15] (상기 화학식 1에서,
- [16] X는 $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ 또는 OH 임).
- [17] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 X가 상기 산화제에 의해 라디칼 반응 유도체로 치환되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [18] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 라디칼 반응 유도체는 NO_3^- , BrO_3^- , ClO_4^- , IO_4^- 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 음이온을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [19] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 치환에 의해 상기 포토레지스트 조성물의 감광성이 증가하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [20] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 산화제는 질산(Nitric acid), 브롬산(Bromic acid), 과염소산(Perchloric acid), 과이오딘산(Periodic acid) 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [21] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 극성 유기 용매는 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 2-메톡시에탄올 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [22] 또한, 본원의 제 2 측면은 본원의 제 1 측면에 따른 포토레지스트 조성물을 코팅하여 박막을 형성하는 단계; 상기 박막을 열처리하는 단계; 상기 박막 상에 마스크를 배치한 후 자외선을 조사하는 단계; 및 상기 박막을 용매에 담지하는 단계; 를 포함하는, 포토리소그래피 공정을 제공한다.
- [23] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 조사에 의해 상기 클러스터를 구성하는 결합이 끊어져 클러스터간에 가고 결합이 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [24] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 박막을 용매에 담지하는 단계에서, 상기 박막에 자외선이 조사되지않은 부분이 상기 용매에 용해되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [25] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 코팅은 스핀 코팅(Spin coating), 바 코팅(Bar coating), 그라비어 프린팅(Gravure printing), 스크린 프린팅(Screen printing) 또는 잉크젯 프린팅(Ink-jet printing)에 의해 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [26] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 열처리는 30°C 내지 150°C 의 온도범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [27] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 용매는 에탄올, 이소프로필알코올, 부탄올, 메틸에틸케톤, 디메틸설폭사이드 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [28] 또한, 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 포토레지스트 조성물을 포함하는, EUV용 포토레지스트를 제공한다.
- [29] 상술한 과제 해결 수단은 단지 예시적인 것으로서, 본원을 제한하려는 의도로 해석되지 않아야 한다. 상술한 예시적인 실시예 외에도, 도면 및 발명의 상세한 설명에 추가적인 실시예가 존재할 수 있다.

발명의 효과

- [30] 본원에 따른 포토레지스트 조성물은 주석-산소 클러스터 및 산화제를 포함하는 것으로서, 상기 조성물은 높은 극자외선 흡광도를 나타내는 구성 원소인 주석(Sn)을 포토레지스트 내부에 포함시켜 광자에 대한 흡수율 및 민감도를 높이고 이를 통해 효율적인 광-반응을 유도하여 적은 광량으로도 높은 감도 및 패터닝 효과를 달성할 수 있다.
- [31] 또한, 본원에 따른 포토레지스트 조성물은 상기 산화제를 통해 상기 클러스터 구조체 주변에 존재하는 음이온을 라디칼 반응 유도체로 치환하여 짧은 노광 시간으로도 라디칼 반응 효율을 높여 라디칼 반응 유도체가 없는 클러스터 물질 대비 극자외선에 대한 반응 감도 증폭을 달성할 수 있다.

- [32] 또한, 상기 라디칼 반응 유도체가 도입된 포토레지스트 조성물의 화학적 안정성을 위해 유기 용매 선택 및 혼합비를 최적화하여 안정적으로 공정에 적용하고 Wet Develop 진행 시 우수한 패턴 형성 및 유지, 우수한 균일도(Uniformity), 높은 용매 선택비를 달성할 수 있다.
- [33] 다만, 본원에서 얻을 수 있는 효과는 상기된 바와 같은 효과들로 한정되지 않으며, 또 다른 효과들이 존재할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [34] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 포토레지스트 조성물의 합성 모식도이다.
- [35] 도 2는 본원의 일 구현예에 따른 포토레지스트 공정의 순서도이다.
- [36] 도 3은 본원의 일 실시예 및 비교예에 따른 포토레지스트 조성물의 노광시간에 따른 광 반응성을 확인한 결과를 나타낸 그래프이다.
- [37] 도 4는 본원의 일 실시예 및 비교예에 따른 포토레지스트 조성물의 DUV 노광 시간별 패턴링 결과이다.
- [38] 도 5는 본원의 일 실시예에 따른 포토레지스트 조성물의 열 중량 변화 분석(TGA) 결과이다.
- [39] 도 6은 본원의 일 실시예 1에 따른 포토레지스트 조성물의 DUV 노광 전/후에 따른 X-선 광전자분광분석(XPS) 결과이다.
- [40] 도 7은 본원의 일 실시예 2에 따른 포토레지스트 조성물의 DUV 노광 전/후에 따른 X-선 광전자분광분석(XPS) 결과이다.
- [41] 도 8은 본원의 일 실시예 3에 따른 포토레지스트 조성물의 DUV 노광 전/후에 따른 X-선 광전자분광분석(XPS) 결과이다.
- [42] 도 9는 본원의 일 실시예 1에 따른 포토레지스트 조성물의 EUV 노광 전/후에 따른 마이크로 패턴 형성 결과이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [43] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [44] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [45] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부제가 다른 부제 "상에", "상부에", "상단에", "하에", "하부에", "하단에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부제가 다른 부제에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부제 사이에 또 다른 부제가 존재하는 경우도 포함한다.

- [46] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [47] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [48] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [49] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A, B, 또는, A 및 B"를 의미한다.
- [50] 이하, 본원의 포토레지스트 조성물 및 포토레지스트 공정에 대하여 구현에 및 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이러한 구현에 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [51]
- [52] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본원의 제 1 측면은 주석-산소 클러스터; 산화제; 및 극성 유기용매; 를 포함하고, 자외선 조사 시 상기 클러스터를 구성하는 결합이 끊어져 클러스터간에 가교 결합이 형성되는 것인, 포토레지스트 조성물을 제공한다.
- [53] 본원에 따른 포토레지스트 조성물은 주석-산소 클러스터 및 산화제를 포함하는 것으로서, 상기 조성물은 높은 극자외선 흡광도를 나타내는 구성 원소인 주석(Sn)을 포토레지스트 내부에 포함시켜 광자에 대한 흡수율 및 민감도를 높이고 이를 통해 효율적인 광-반응을 유도하여 적은 광량으로도 높은 감도 및 패터닝 효과를 달성할 수 있다.
- [54] 또한, 본원에 따른 포토레지스트 조성물은 상기 산화제를 통해 상기 클러스터 구조체 주변에 존재하는 음이온을 라디칼 반응 유도체로 치환하여 짧은 노광 시간으로도 라디칼 반응 효율을 높여 라디칼 반응 유도체가 없는 클러스터 물질 대비 극자외선에 대한 반응 감도 증폭을 달성할 수 있다.
- [55] 또한, 상기 라디칼 반응 유도체가 도입된 포토레지스트 조성물의 화학적 안정성을 위해 유기 용매 선택 및 혼합비를 최적화하여 안정적으로 공정에 적용하고 Wet Develop 진행 시 우수한 패턴 형성 및 유지, 우수한 균일도(Uniformity), 높은 용매 선택비를 달성할 수 있다.
- [56] 본원에 따른 포토레지스트 조성물은 자외선에 노광 시 빛에 노출된 부분이 중합 반응을 일으켜 이웃한 클러스터 단위체와 가교 결합(Cross-linking)을

형성해 불용성으로 변하며, 마스크에 가려진 부분은 성질이 유지되어 극성 용매에 의한 Develop이 가능해 패턴을 형성할 수 있으며 최종적으로는 더욱 극성이 강한 용매 혹은 산에 의해 Strip이 이루어질 수 있다.

- [57] 상기 자외선은 13.5 nm EUV(Extreme Ultraviolet) 및 6.5 nm BEUV(Beyond Extreme Ultraviolet) 차세대 광원을 포함하는 것이며, 종래의 포토레지스트 조성물에서 극자외선에 대한 낮은 흡광도, 불안정한 화학적, 기계적 특성, 낮은 Etching 저항성 및 화학적 증폭 효과로 인한 감광 특성 제어 불가 등의 문제가 있었던 것과는 달리, 본원에 따른 포토레지스트 조성물은 EUV 및 BEUV에 대한 높은 흡광도 및 안정한 화학적, 기계적 특성을 가질 수 있다.
- [58] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 주석-산소 클러스터는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:
- [59] [화학식 1]
- [60] $[(\text{BuSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6][\text{X}]_2$
- [61] (상기 화학식 1에서,
- [62] X는 $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ 또는 OH 임).
- [63] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 포토레지스트 조성물의 합성 모식도이다.
- [64] 도 1을 참조하면, 상기 주석-산소 클러스터는 높은 극자외선 흡광도를 나타내는 Sn으로 구성된 Metal-oxo 클러스터 기반 포토레지스트를 시작 물질로 합성되며, 기본 골격체인 Metal-oxo cage는 Sn, C, O, H로 구성되어 있으며 Sn에 Butyl기가 결합되어 있고 Cage 주변의 음이온으로 $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ 혹은 Hydroxyl기가 존재하는 것을 확인할 수 있다.
- [65] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 X가 상기 산화제에 의해 라디칼 반응 유도체로 치환되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [66] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 치환에 의해 상기 포토레지스트 조성물의 감광성이 증가하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [67] 상기 산화제는 상기 주석-산소 클러스터의 주변에 존재하는 음이온인 상기 X를 라디칼 반응 유도체로 치환하여 본원에 따른 포토레지스트 조성물의 광 라디칼 반응을 극대화할 수 있다.
- [68] 도 1을 참조하면, 클러스터 Cage 주변의 음이온을 라디칼 반응 유도체로 치환하여 라디칼 산화 반응 효율을 높이기 위해 산화제를 사용하는 것을 확인할 수 있다.
- [69] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 라디칼 반응 유도체는 NO_3^- , BrO_3^- , ClO_4^- , IO_4^- 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 음이온을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [70] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 산화제는 질산(Nitric acid), 브롬산(Bromic acid), 과염소산(Perchloric acid), 과아이오딘산(Periodic acid) 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [71] 상기 라디칼 반응 유도체는 사용되는 산화제의 종류에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 상기 산화제로서 질산(Nitric acid)을 사용할 경우 상기 라디칼 반응 유도체는 NO_3^- 가 될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [72] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 극성 유기 용매는 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 2-메톡시에탄올 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [73] 본원에 따른 포토레지스트 조성물은 라디칼 반응 유도체 도입을 가능하게 하는 상기 산화제를 주석-산소 클러스터와 혼합하여 클러스터 cage 주변으로 라디칼 반응 유도체 이온을 도입한 후, 이를 극성 유기 용매에 분산하는 과정을 통해 최종적으로 잉크로 형성된다. 이때 유기 용매 선택 및 혼합비를 최적화하여 안정적으로 공정에 적용하고 Wet Develop 진행 시 우수한 패턴 형성 및 유지, 우수한 균일도(Uniformity), 높은 용매 선택비를 달성할 수 있다.
- [74]
- [75] 또한, 본원의 제 2 측면은 본원의 제 1 측면에 따른 포토레지스트 조성물을 코팅하여 박막을 형성하는 단계; 상기 박막을 열처리하는 단계; 상기 박막 상에 마스크를 배치한 후 자외선을 조사하는 단계; 및 상기 박막을 용매에 담지하는 단계; 를 포함하는, 포토리소그래피 공정을 제공한다.
- [76] 본원의 제 2 측면에 따른 포토리소그래피 공정에 대하여, 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면에 기재된 내용은 본원의 제 2 측면에 동일하게 적용될 수 있다.
- [77] 도 2는 본원의 일 구현예에 따른 포토레지스트 공정의 순서도이다.
- [78] 먼저, 본원의 제 1 측면에 따른 포토레지스트 조성물을 코팅하여 박막을 형성한다 (S100).
- [79] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 코팅은 스핀 코팅(Spin coating), 바 코팅(Bar coating), 그라비어 프린팅(Gravure printing), 스크린 프린팅(Screen printing) 또는 잉크젯 프린팅(Ink-jet printing)에 의해 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [80] 본원에 따른 포토레지스트 조성물은 용매 기반 잉크로 형성되어 일반적인 스핀 코팅(Spin coating), 바 코팅(Bar coating), 그라비어 프린팅(Gravure printing), 스크린 프린팅(Screen printing)을 통해 기판(Substrate) 상에 박막으로 형성이 가능하며, 더 나아가 산업에서는 잉크젯 프린팅(Ink-jet printing)에 적용하여 기판 프린팅이 가능하다.
- [81] 이어서, 박막을 열처리한다 (S200).
- [82] 상기 박막은 자외선을 조사하기 전에 반응성의 극대화 및 박막의 안정적 형성을 위해 열처리를 수행할 수 있다.
- [83] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 열처리는 30°C 내지 150°C의 온도범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [84] 이어서, 박막 상에 마스크를 배치한 후 자외선을 조사한다 (S300).
- [85] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 조사에 의해 상기 클러스터를 구성하는 결합이 끊어져 클러스터간에 가고 결합이 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [86] 자외선을 조사하여 빛에 노출된 부분은 중합 반응을 일으켜 이웃한 클러스터 단위체와 가고 결합을 형성해 불용성으로 변하며 마스크에 가려진 부분은 극성 용매에 대한 용해도가 유지되어 Wet develop 진행시 패터닝을 형성할 수 있다.
- [87] 마지막으로, 박막을 용매에 담지한다 (S400).
- [88] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 박막을 용매에 담지하는 단계에서, 상기 박막에 자외선이 조사되지않은 부분이 상기 용매에 용해되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [89] 전술한 바와 같이, 상기 자외선이 조사되지않은 부분은 용매에 대한 용해도가 유지되어 상기 박막을 용매에 담지할 경우 상기 자외선이 조사되지않은 부분이 용해되어 박막에 패턴을 형성시킬 수 있다.
- [90] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 용매는 에탄올, 이소프로필알코올, 부탄올, 메틸에틸케톤, 디메틸설폭사이드 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [91]
- [92] 또한, 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 포토레지스트 조성물을 포함하는, EUV용 포토레지스트를 제공한다.
- [93] 본원의 제 3 측면에 따른 EUV용 포토레지스트에 대하여, 본원의 제 1 측면 및/또는 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면 및/또는 제 2 측면에 기재된 내용은 본원의 제 3 측면에 동일하게 적용될 수 있다.
- [94] 본원에 따른 포토레지스트 조성물은 자외선에 노광 시 빛에 노출된 부분이 중합 반응을 일으켜 이웃한 클러스터 단위체와 가고 결합(Cross-linking)을 형성해 불용성으로 변하며, 마스크에 가려진 부분은 성질이 유지되어 극성 용매에 의한 Develop이 가능해 패턴을 형성할 수 있으며 최종적으로는 더욱 극성이 강한 용매 혹은 산에 의해 Strip이 이루어질 수 있다.
- [95] 상기 자외선은 13.5 nm EUV(Extreme Ultraviolet) 및 6.5 nm BEUV(Beyond Extreme Ultraviolet) 차세대 광원을 포함하는 것이며, 종래의 포토레지스트 조성물에서 극자외선에 대한 낮은 흡광도, 불안정한 화학적, 기계적 특성, 낮은 Etching 저항성 및 화학적 증폭 효과로 인한 감광 특성 제어 불가 등의 문제가 있었던 것과는 달리, 본원에 따른 포토레지스트 조성물은 EUV 및 BEUV에 대한 높은 흡광도 및 안정한 화학적, 기계적 특성을 가질 수 있다.
- [96] 상술한 과제 해결 수단은 단지 예시적인 것으로서, 본원을 제한하려는 의도로 해석되지 않아야 한다. 상술한 예시적인 실시예 외에도, 도면 및 발명의 상세한 설명에 추가적인 실시예가 존재할 수 있다.

- [97] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본원의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.
- [98]
- [99] [실시예 1] 포토레지스트 조성물의 제조($[(\text{BuSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6][\text{NO}_3]_2$)
- [100] $[(\text{BuSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6][\text{OH}]_2$ 를 질산과 혼합하여 $[(\text{BuSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6][\text{NO}_3]_2$ 포토레지스트를 제조한 후, 이를 극성 유기 용매인 메탄올(Methanol), 에탄올(Ethanol), 2-프로판올(2-Propanol), 2-메톡시에탄올(2-Methoxyethanol) 혹은 혼합 용매 등에 녹여 6.1 mM의 포토레지스트 조성물을 제조했다.
- [101] [실시예 2] 포토레지스트 조성물의 제조($[(\text{BuSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6][\text{ClO}_4]_2$)
- [102] $[(\text{BuSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6][\text{OH}]_2$ 를 과염소산과 혼합하여 $[(\text{BuSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6][\text{ClO}_4]_2$ 포토레지스트를 제조한 후, 이를 극성 유기 용매인 메탄올(Methanol), 에탄올(Ethanol), 2-프로판올(2-Propanol), 2-메톡시에탄올(2-Methoxyethanol) 혹은 혼합 용매 등에 녹여 6.1 mM의 포토레지스트 조성물을 제조했다.
- [103] [실시예 3] 포토레지스트 조성물의 제조 ($[(\text{BuSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6][\text{IO}_4]_2$)
- [104] $[(\text{BuSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6][\text{OH}]_2$ 를 과아이오딘산과 혼합하여 $[(\text{BuSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6][\text{IO}_4]_2$ 포토레지스트를 제조한 후, 이를 극성 유기 용매인 메탄올(Methanol), 에탄올(Ethanol), 2-프로판올(2-Propanol), 2-메톡시에탄올(2-Methoxyethanol) 혹은 혼합 용매 등에 녹여 6.1 mM의 포토레지스트 조성물을 제조했다.
- [105] [비교예]
- [106] BuSnOOH , p-Toluenesulfonic acid monohydrate, Toluene를 48시간 반응시켜 제조한 $[(\text{BuSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6][\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]_2$ 를 극성 유기 용매인 메탄올(Methanol), 에탄올(Ethanol), 2-프로판올(2-Propanol), 2-메톡시에탄올(2-Methoxyethanol) 혹은 혼합 용매 등에 녹여 비교예로서 사용하였다.
- [107]
- [108] [실험예 1] DUV 조사량에 따른 광반응 정도
- [109] 포토레지스트 조성물의 DUV 조사량에 따른 광반응 정도를 비교하기 위한 실험을 수행하였다.
- [110] 먼저, 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예에 따른 포토레지스트 조성물을 각각 기판 위에 스핀 코팅(3000rpm, 30초)하여 박막을 형성한 후, 90°C에서 약 1 분간 어닐링(Annealing)하고 DUV를 조사하였다.
- [111] 이어서, 상기 박막을 유기 용매에 침지해 1분 Develop 시행 후 남아 있는 두께를 확인하여 그래프로 나타냈다.
- [112] 도 3 은 본원의 일 실시예 및 비교예에 따른 포토레지스트 조성물의 노광시간에 따른 광 반응성을 확인한 결과를 나타낸 그래프이다.
- [113] 도 3 을 참조하면, 비교예에 따른 포토레지스트의 경우 300 mJ/cm² 이하에서는 광반응 효율이 거의 없음을 확인 할 수 있으며, 440 mJ/cm²에서 광반응이 약 80%

정도 진행됨을 알 수 있다.

[114] 반면에, 실시예 1에 따른 포토레지스트는 최소 116 mJ/cm², 실시예 2에 따른 포토레지스트는 228 mJ/cm², 실시예 3에 따른 포토레지스트는 213 mJ/cm² 노광 시 라디칼 반응이 100% 진행되는 결과를 확인할 수 있어 라디칼 유도체 도입을 통해 광반응 효율을 최대 4배 향상한 것을 확인할 수 있었다.

[115]

[116] [실험예 2] 노광 시간에 따른 패터닝 결과

[117] 실시예 1 내지 3 및 비교예에 따른 포토레지스트 조성물로 제조된 박막에 DUV 노광 시 Quartz Mask를 통해 빛을 부분적으로 조사하여 패터닝 가능성, 구현된 패턴의 안정성, Wet develop 진행 후의 표면 거칠기 정도를 확인하기 위한 실험을 수행하였다.

[118] 도 4는 본원의 일 실시예 및 비교예에 따른 포토레지스트 조성물의 DUV 노광 시간별 패터닝 결과이다.

[119] 비교예의 경우 DUV 2 min(440 mJ/cm²) 진행 시 광반응이 충분히 진행되지 않아 Wet Develop 과정에서 패턴이 무너지고 패턴 간의 경계가 Blur해지는 현상이 확인된다.

[120] 반면에, 실시예 1의 경우 30초(116 mJ/cm²) 이상 DUV 노광 진행시에도 안정적인 패턴 구현을 확인할 수 있고, 실시예 2 및 3의 경우에도 200 mJ/cm² 이상의 노광량에도 안정적인 패턴을 구현할 수 있음을 확인했다.

[121]

[122] [실험예 3] 열 중량 변화 분석(TGA)

[123] 실시예 1 내지 3의 포토레지스트 조성물의 열 중량 변화 분석을 수행하였다.

[124] 도 5는 본원의 일 실시예에 따른 포토레지스트 조성물의 열 중량 변화 분석(TGA) 결과이다.

[125] 도 5를 참조하면, 각각의 포토레지스트 조성물은 200°C 부근에서 발열 반응을 통한 중량 변화를 확인할 수 있으며 실시예 1의 경우 150°C 부근에서 중량 변화가 있음을 볼 수 있다. 이를 통해, 포토레지스트를 구성하는 원소들의 결합이 Decomposition 되면서 라디칼을 형성하고 이때 구조체 내에 결합되어 있던 Butyl기, Hydroxyl기, 음이온의 손실로 중량 변화가 일어남을 알 수 있다.

[126]

[127] [실험예 4] X-선 광전자분광분석

[128] 실시예 1 내지 3의 포토레지스트 조성물의 DUV 노광 전/후에 따른 X-선 광전자분광분석(XPS)을 수행하였다.

[129] 도 6은 본원의 일 실시예 1에 따른 포토레지스트 조성물의 DUV 노광 전/후에 따른 X-선 광전자분광분석(XPS) 결과이다.

[130] 도 6a를 참조하면, DUV 노광 전 박막의 Sn 3d 분석 진행 시 포토레지스트를 구성하는 Tin oxide 네트워크로 인한 Oxidized Sn Peak가 존재함을 확인할 수 있고(Sn 3d_{5/2}의 경우 486.6 eV, Sn 3d_{3/2}의 경우 495 eV에 위치함), DUV 조사

후에는 광반응이 일어나 Sn에 결합되어 있던 Butyl기의 결합이 끊어지면서 Sn의 Intensity가 증가함을 알 수 있다.

- [131] 도 6b 를 참조하면, C 1s 분석 시 노광 전에는 Butyl기가 Sn에 안정적으로 결합되어 있어 C-C, C-H Peak(284.8 eV)를 확인 할 수 있으며, 스핀 코팅 혹은 Develop 진행 시 부득이하게 발생하는 대기 노출로 인하여 O-C=O, C-OH 결합이 288.6 eV, 286.5 eV에서 확인 된다. 노광 후에는 Butyl기 손실로 인하여 C-C, C-H Peak Intensity가 감소하고 O-C=O, C-OH 결합은 증가하는 결과를 얻음.
- [132] 도 6c 를 참조하면, O 1s의 경우 노광 전에는 Tin-oxo 클러스터 구조에서 비롯된 Sn-O-Sn, Sn-O-H Peak를 530.4 eV, 532 eV에서 관찰 할 수 있으며, 532 eV에서는 일부 O-C=O, C-OH Contamination을 포함할 수 있음. 노광 후의 O 1s 분석 결과 Sn-O-Sn Peak는 약간 감소한 반면 Sn-O-H Peak는 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 Sn-O-H 결합은 감소했으나 광반응으로 인해 O-C=O, C-OH 결합이 증가하여 Intensity가 증가했음을 알 수 있음.
- [133] 도 6d를 참조하면, 노광 전의 N 1s 분석 결과를 살펴보면 Nitrate(NO₃-), Nitrite(NO₂-), C=O와의 결합으로 가능한 N-(C=O)-O- 혹은 N-(C=O)-N Peak를 407.1 eV, 403.9 eV, 400.2 eV 위치에서 확인할 수 있음. 하지만 노광 진행시 라디칼 반응 유도체인 Nitrate 이온의 Decomposition이 발생하면서 라디칼을 형성하고 이로 인해 Nitrate, Nitrite Peak의 Intensity는 감소하고 N-(C=O)-O-, N-(C=O)-N Peak의 Intensity는 증가함을 볼 수 있음.
- [134] 도 7 은 본원의 일 실시예 2 에 따른 포토레지스트 조성물의 DUV 노광 전/후에 따른 X-선 광전자분광분석(XPS) 결과이다.
- [135] 도 7a 를 참조하면, DUV 노광 전 Sn 3d 분석 진행 시 다른 포토레지스트들과 동일한 경향으로 Tin oxide 네트워크로 인한 Oxidized Sn Peak가 존재함을 확인할 수 있고(Sn 3d5/2의 경우 486.8 eV, Sn 3d3/2의 경우 495.2 eV에 위치함), DUV 조사 후에는 광반응에 의해 Sn에 결합되어 있던 Butyl기의 결합이 끊어지면서 Sn 3d의 Intensity가 증가함을 알 수 있다.
- [136] 도 7b 를 참조하면, C 1s 분석 시 노광 전에 Butyl기가 Sn에 안정적으로 결합되어 있어 C-C, C-H Peak(284.8 eV)를 확인 할 수 있으며, 대기 노출로 인한 O-C=O(288.6 eV), C-OH(286.4 eV) Contamination이 확인된다. 노광 후에는 Butyl기 손실로 C-C, C-H Peak Intensity가 감소하고 O-C=O, C-OH 결합은 증가하는 결과를 볼 수 있다.
- [137] 도 7c 를 참조하면, O 1s의 경우 노광 전에는 Tin-oxo 클러스터 구조에서 비롯된 Sn-O-Sn, Sn-O-H Peak를 530.6 eV, 532.1 eV에서 관찰 할 수 있음. 노광 후의 O 1s는 Sn-O-Sn Peak Intensity는 거의 유사한 반면 광반응에 의해 Sn-O-H 결합은 감소하나 O-C=O, C-OH 결합이 생성되어 Intensity가 증가함을 알 수 있다.
- [138] 도 7d 를 참조하면, Cl 2p 분석 결과를 살펴보면 노광 전, 후로 Cl 2p3/2는 207.9 eV, Cl 2p1/2는 209.5 eV에서 ClO₄- Peak를 확인할 수 있음. DUV 전, 후 비교 시 노광으로 인해 ClO₄-의 Decomposition으로 DUV 후 Intensity가 감소함을 알 수

있다. 또한, Cl 2p_{3/2}는 198.9 eV, Cl 2p_{1/2}는 200.5 eV에서 Metal chloride 즉, SnCl₂ Peak이 확인됨. 이는 노광 후 라디칼 반응 유도체인 Chlorate 이온의 Decomposition으로 SnCl₂ 결합이 증가되어 DUV 후 SnCl₂ peak intensity는 증가했음을 알 수 있다.

[139] 도 8 은 본원의 일 실시예 3 에 따른 포토레지스트 조성물의 DUV 노광 전/후에 따른 X-선 광전자분광분석(XPS) 결과이다.

[140] 도 8a 를 참조하면, DUV 노광 전 박막의 Sn 3d 분석 진행 시 실시예 1 과 동일한 경향으로 포토레지스트를 구성하는 Tin oxide 네트워크로 인한 Oxidized Sn Peak가 존재함을 확인 할 수 있고(Sn 3d_{5/2}의 경우 486.7 eV, Sn 3d_{3/2}의 경우 495.1 eV에 위치함), DUV 조사 후에도 [(BuSn)₁₂O₁₄(OH)₆][NO₃]₂와 마찬가지로 광반응이 일어나 Sn에 결합되어 있던 Butyl기의 결합이 끊어지면서 Sn 3d의 Intensity가 증가함을 알 수 있다.

[141] 도 8b 를 참조하면, C 1s 분석 시 노광 전에는 Butyl기가 Sn에 안정적으로 결합되어 있어 C-C, C-H Peak(284.8 eV)를 확인 할 수 있으며, 대기 노출로 인한 O-C=O, C-OH Contamination은 확인 되지 않는다. 노광 후에는 Butyl기 손실로 인하여 C-C, C-H Peak Intensity가 감소하고 O-C=O(288.8 eV) C-OH(286.5 eV) 결합은 증가하는 결과를 볼 수 있다.

[142] 도 8c 를 참조하면, O 1s의 경우 노광 전에는 Tin-oxo 클러스터 구조에서 비롯된 Sn-O-Sn, Sn-O-H Peak를 530.4 eV, 531.9 eV에서 관찰 할 수 있다. 노광 후의 O 1s 분석 결과 Sn-O-Sn Peak는 약간 감소한 반면 Sn-O-H Peak는 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 광반응으로 인해 Sn-O-H 결합은 감소했으나 O-C=O, C-OH 결합이 생성되어 Intensity가 증가했음을 알 수 있다.

[143] 도 8d 를 참조하면, I 3d 분석 결과를 살펴보면 노광 전, 후로 I 3d_{5/2}는 619.72 eV, I 3d_{3/2}는 631.22 eV에 위치함을 확인할 수 있는데, 이는 Metal iodide 즉, SnI₂ Peak으로 확인된다. 노광 후 I 3d Peak의 Intensity는 약간 감소하는 경향이 있다.

[144]

[145] [실험예 5] 13.5 nm EUV 노광 및 마이크로 패터닝 실험

[146] 실시예 1 및 비교예에 따른 포토레지스트 조성물로 제조된 박막에 방사광 가속기로부터 생성된 13.5nm의 EUV노광 시 Metal Mask를 통해 빛을 부분적으로 조사하여 패터닝 가능성, 구현된 패턴의 안정성, Wet develop 진행 후의 표면 거칠기 정도를 확인하기 위한 실험을 수행하였다.

[147] 도 9 는 본원의 일 실시예 1 에 따른 포토레지스트 조성물의 EUV 노광 전/후에 따른 마이크로 패턴 형성 결과이다.

[148] 도 9 를 참조하면 비교예인 기존 Tosylate 기반 [(BuSn)₁₂O₁₄(OH)₆][p-CH₃C₆H₄SO₃]₂의 경우 큰 노광량이 필요한 것으로 잘 알려져 있으며 본 실험에서도 최소 20분 이상의 EUV 노광에서만 micro pattern 형성을 보여주나, [(BuSn)₁₂O₁₄(OH)₆][OH]₂의 경우 10분 이하의 노광에서 패턴이 형성되었다. 이는 기존의 문헌상 결과와 유사한 특성이다. 실시예 1인 [(BuSn)₁₂O₁₄(OH)₆][NO₃]₂을 EUV PR로 적용시,

1분의 노광조건에서도 패턴의 형성을 보여주어 뚜렷한 감광도 개선을 달성한 것으로 평가되었다.

[149]

[150] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

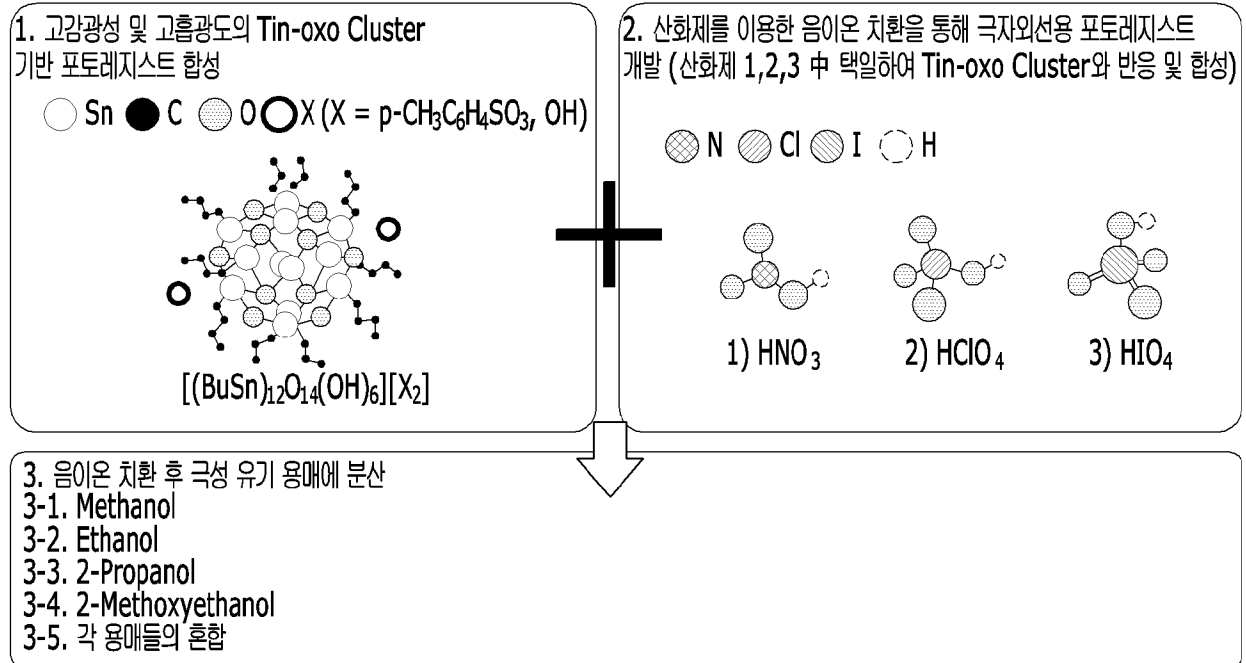
[151] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

청구범위

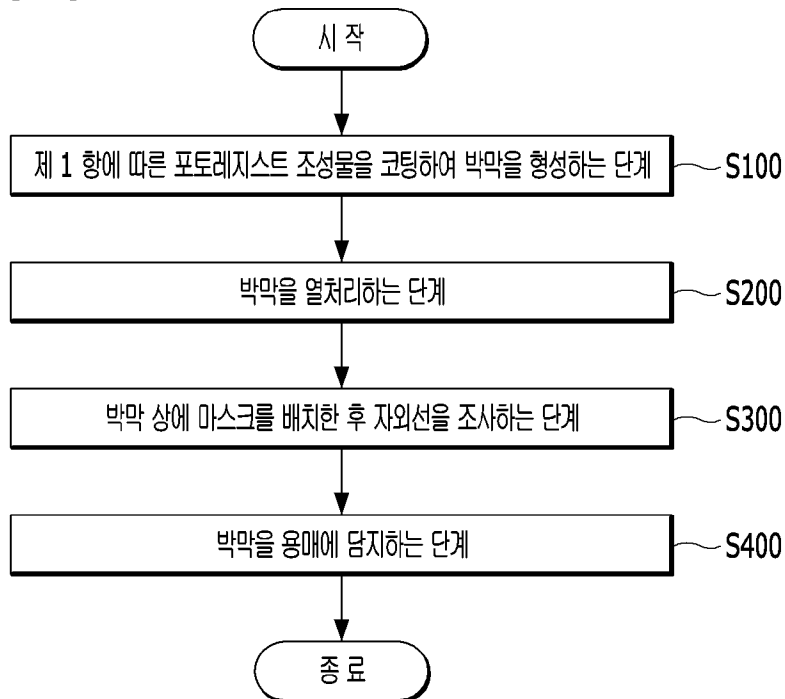
- [청구항 1] 주석-산소 클러스터;
산화제; 및
극성 유기용매;
를 포함하고,
자외선 조사 시 상기 클러스터를 구성하는 결합이 끊어져 클러스터간에
가교 결합이 형성되는 것인,
포토레지스트 조성물.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 주석-산소 클러스터는 하기 화학식 1 로 표시되는 화합물을
포함하는 것인, 포토레지스트 조성물:
[화학식 1]
 $[(\text{BuSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6][\text{X}]_2$
(상기 화학식 1 에서,
X는 p-CH₃C₆H₄SO₃ 또는 OH 임).
- [청구항 3] 제 2 항에 있어서,
상기 X 가 상기 산화제에 의해 라디칼 반응 유도체로 치환되는 것인,
포토레지스트 조성물.
- [청구항 4] 제 3 항에 있어서,
상기 라디칼 반응 유도체는 NO₃⁻, BrO₃⁻, ClO₄⁻, IO₄⁻ 및 이들의 조합들로
이루어진 군에서 선택되는 음이온을 포함하는 것인,
포토레지스트 조성물.
- [청구항 5] 제 3 항에 있어서,
상기 치환에 의해 상기 포토레지스트 조성물의 감광성이 증가하는 것인,
포토레지스트 조성물.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 산화제는 질산(Nitric acid), 브롬산(Bromic acid), 과염소산(Perchloric
acid), 과아이오딘산(Periodic acid) 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서
선택되는 것을 포함하는 것인,
포토레지스트 조성물.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,
상기 극성 유기 용매는 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 2-메톡시에탄올 및
이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인,
포토레지스트 조성물.
- [청구항 8] 제 1 항에 따른 포토레지스트 조성물을 코팅하여 박막을 형성하는 단계;
상기 박막을 열처리하는 단계;
상기 박막 상에 마스크를 배치한 후 자외선을 조사하는 단계; 및

- 상기 박막을 용매에 담지하는 단계;
를 포함하는,
포토리소그래피 공정.
- [청구항 9] 제 8 항에 있어서,
상기 조사에 의해 상기 클러스터를 구성하는 결합이 끊어져
클러스터간에 가고 결합이 형성되는 것인,
포토리소그래피 공정.
- [청구항 10] 제 8 항에 있어서,
상기 박막을 용매에 담지하는 단계에서, 상기 박막에 자외선이
조사되지않은 부분이 상기 용매에 용해되는 것인,
포토리소그래피 공정.
- [청구항 11] 제 8 항에 있어서,
상기 코팅은 스핀 코팅(Spin coating), 바 코팅(Bar coating), 그라비아
프린팅(Gravure printing), 스크린 프린팅(Screen printing) 또는 잉크젯
프린팅(Ink-jet printing)에 의해 수행되는 것인,
포토리소그래피 공정.
- [청구항 12] 제 8 항에 있어서,
상기 열처리는 30°C 내지 150°C 의 온도범위에서 수행되는 것인,
포토리소그래피 공정.
- [청구항 13] 제 8 항에 있어서,
상기 용매는 에탄올, 이소프로필알코올, 부탄올, 메틸에틸케톤,
디메틸설폭사이드 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을
포함하는 것인,
포토리소그래피 공정.
- [청구항 14] 제 1 항에 따른 포토레지스트 조성물을 포함하는, EUV용 포토레지스트.

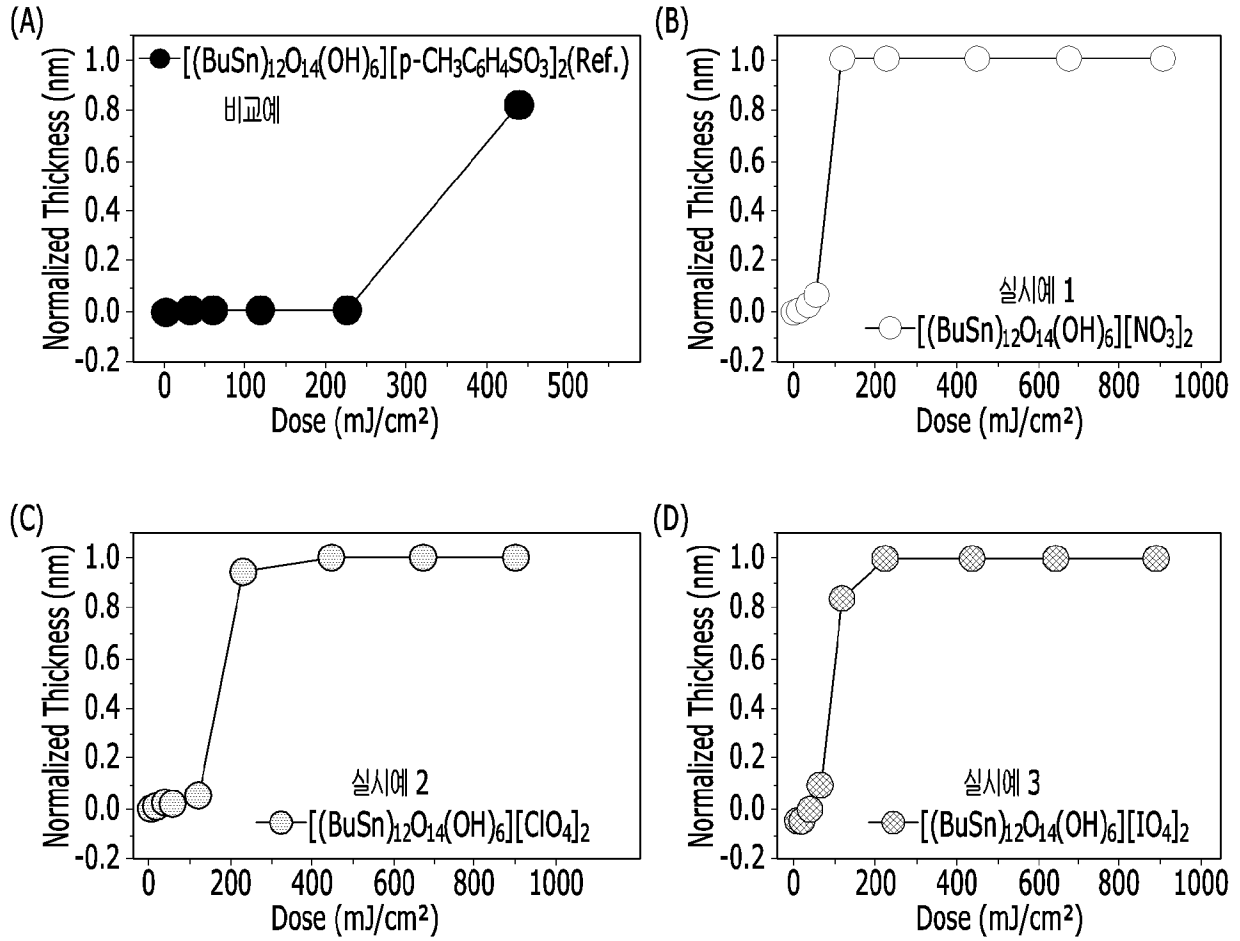
[도 1]



[도 2]

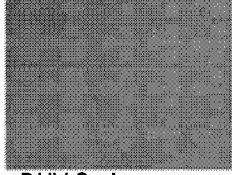


[도3]



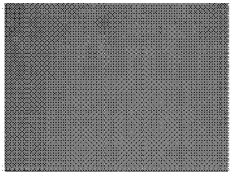
[도4]

(A)

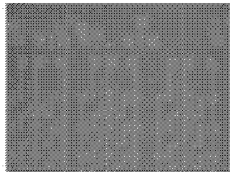
 $[(\text{BuSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6][\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]_2(\text{Ref.})$ 비교예


DUV 2min

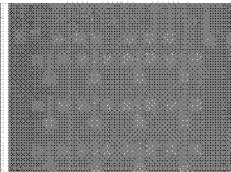
(B)

 $[(\text{BuSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6][\text{NO}_3]_2$ 실시예 1


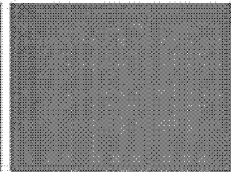
DUV 15s



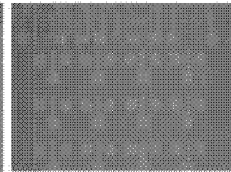
DUV 30s



DUV 1min

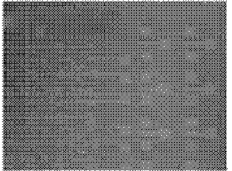


DUV 2min

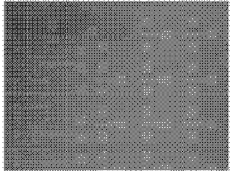


DUV 3min

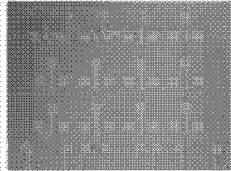
(C)

 $[(\text{BuSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6][\text{ClO}_4]_2$ 실시예 2


DUV 2min

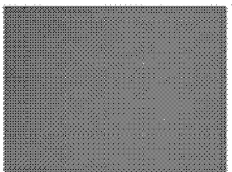


DUV 3min

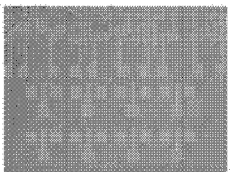


DUV 4min

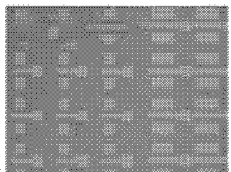
(D)

 $[(\text{BuSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6][\text{IO}_4]_2$ 실시예 3


DUV 30s



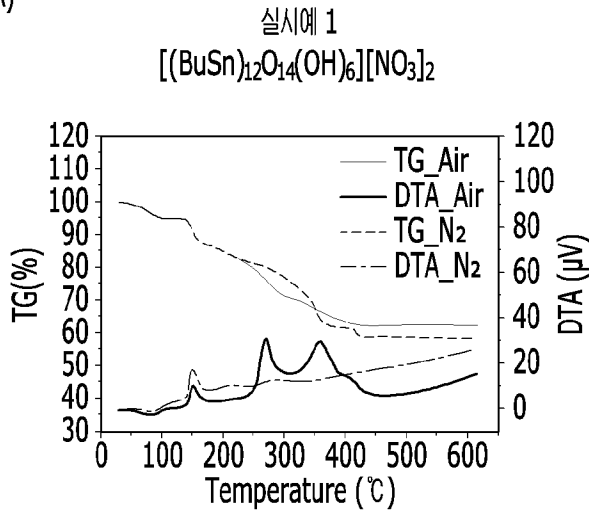
DUV 1min



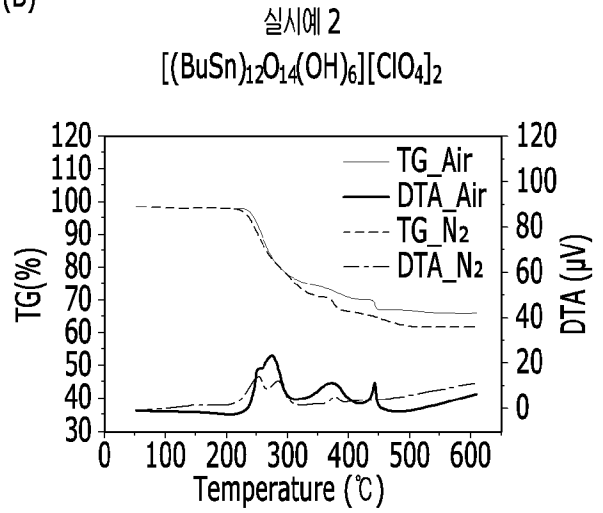
DUV 2min

[도5]

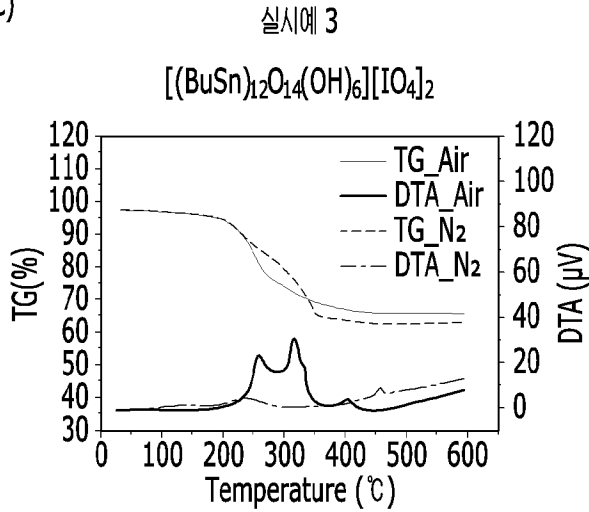
(A)



(B)



(C)



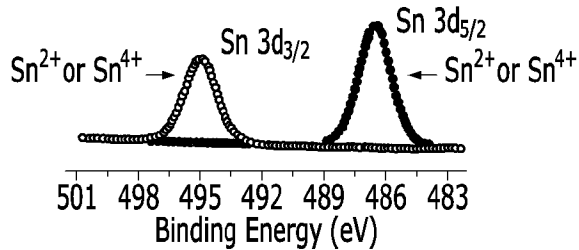
[도6a]

 $[(\text{BuSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6][\text{NO}_3]_2$

① Sn 3d

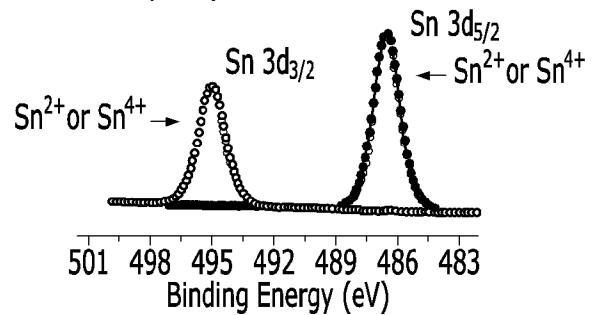
○ Raw Intensity — Peak Sum

노광 전



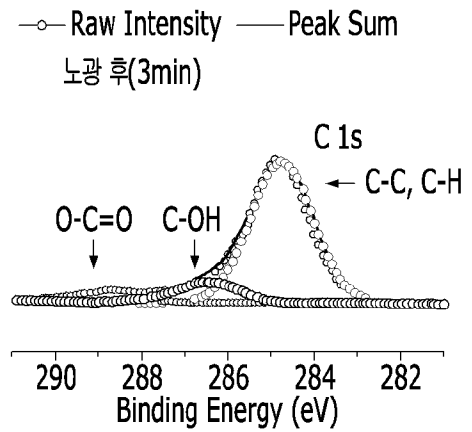
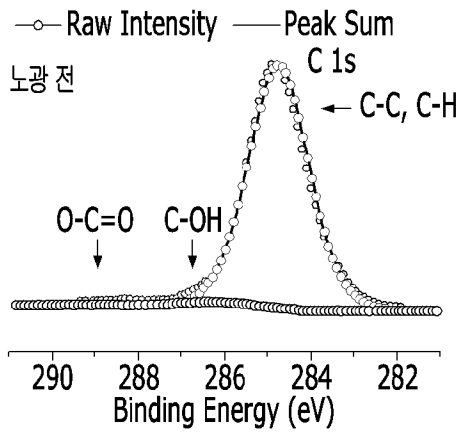
○ Raw Intensity — Peak Sum

노광 후(3min)



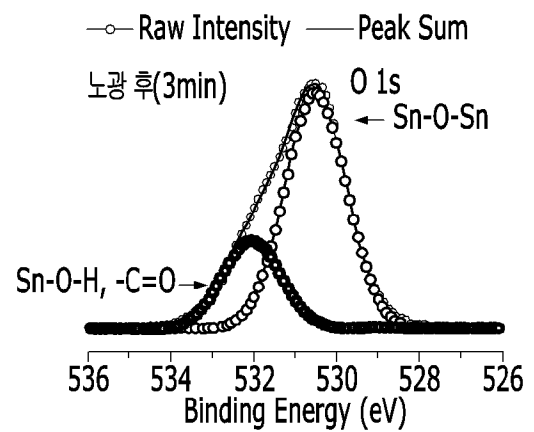
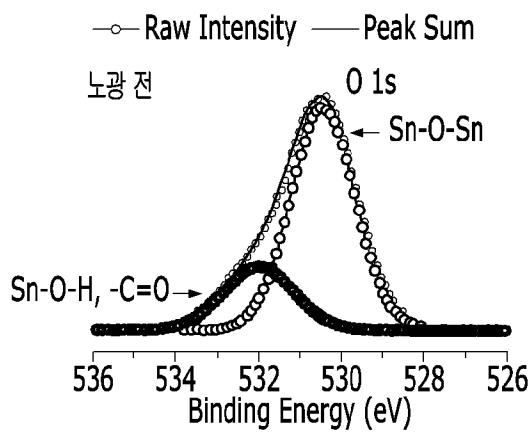
[도6b]

② C 1s



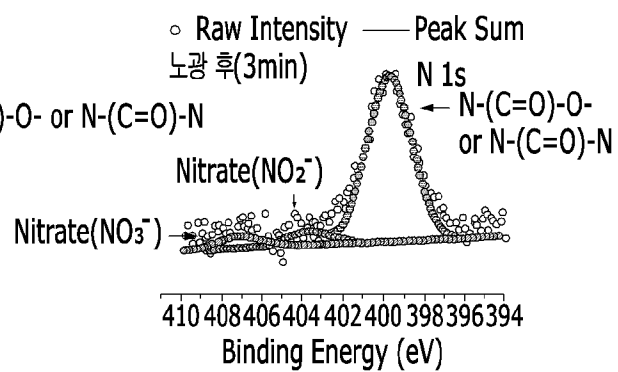
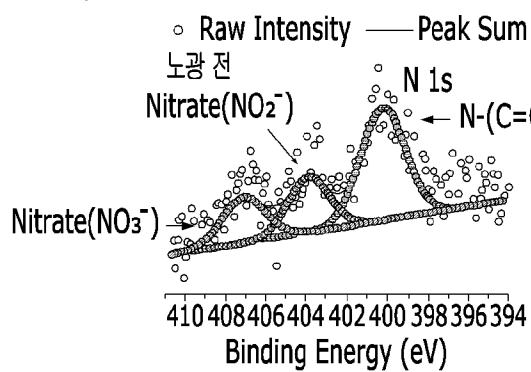
[도6c]

③ O 1s



[도6d]

④ N 1s



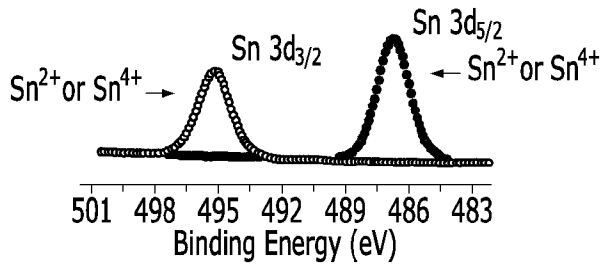
[도 7a]

[(BuSn)₁₂O₁₄(OH)₆][ClO₄]₂

① Sn 3d

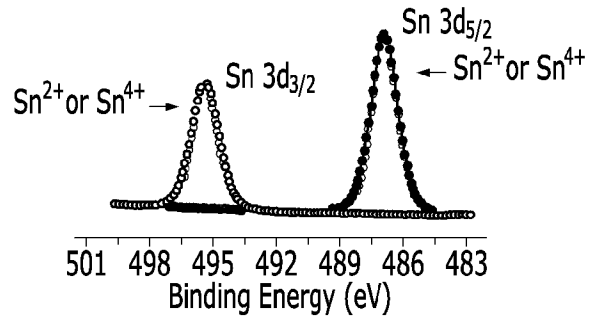
—○— Raw Intensity — Peak Sum

노광 전



—○— Raw Intensity — Peak Sum

노광 후(3min)

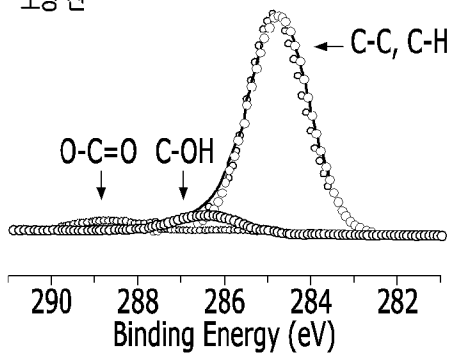


[도 7b]

② C 1s

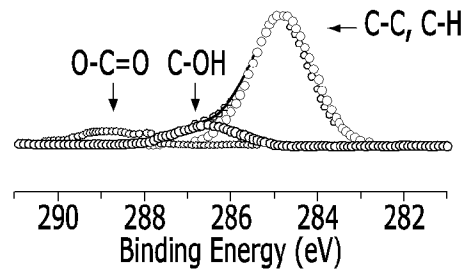
—○— Raw Intensity — Peak Sum

노광 전



—○— Raw Intensity — Peak Sum

노광 후(3min)

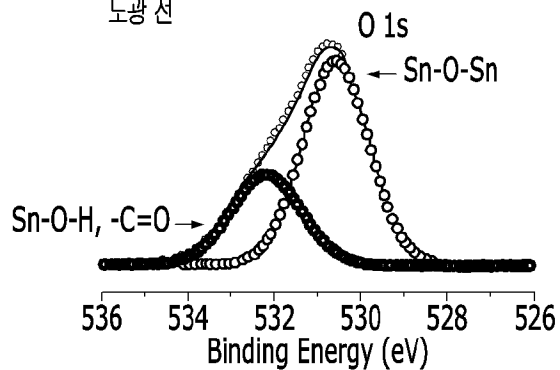


[도 7c]

③ O 1s

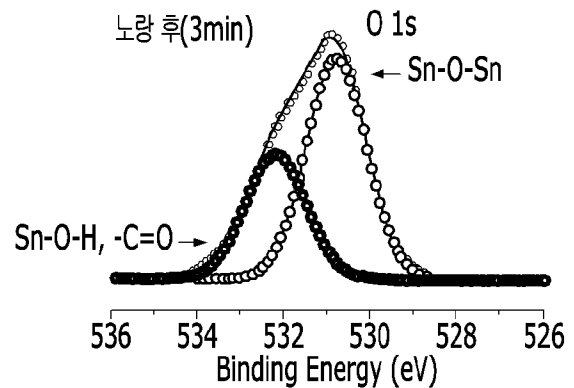
—○— Raw Intensity — Peak Sum

노광 전



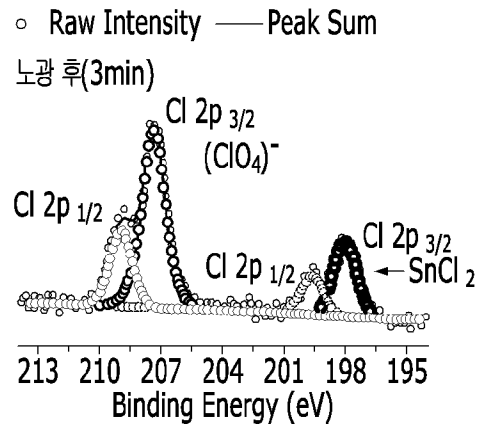
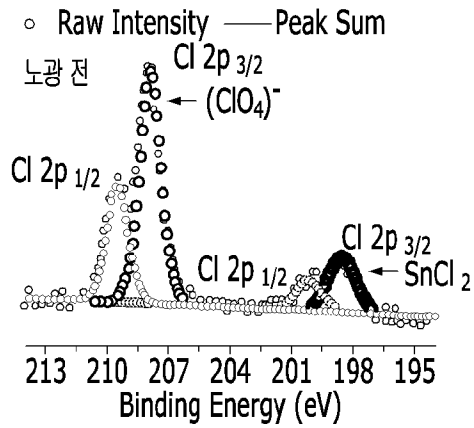
—○— Raw Intensity — Peak Sum

노광 후(3min)



[도7d]

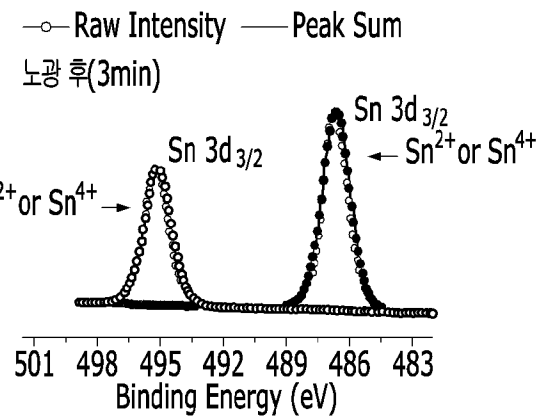
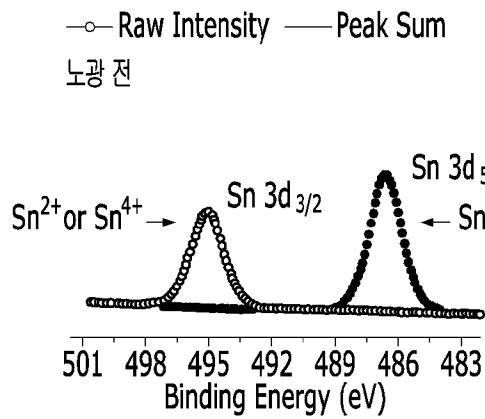
④ Cl 2p



[도8a]

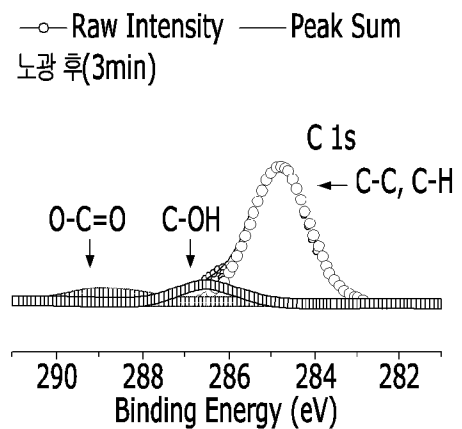
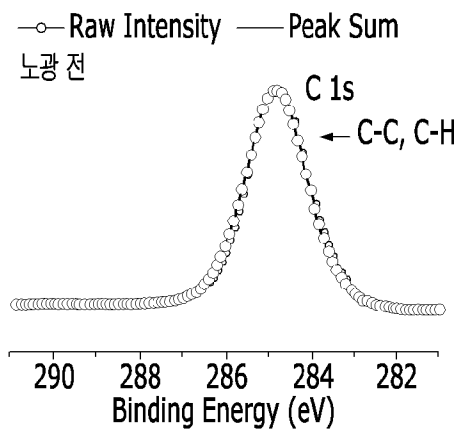
 $[(\text{BuSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6][\text{IO}_4]_2$

① Sn 3d



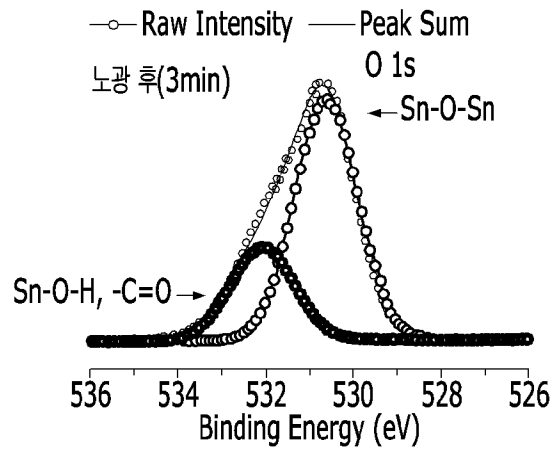
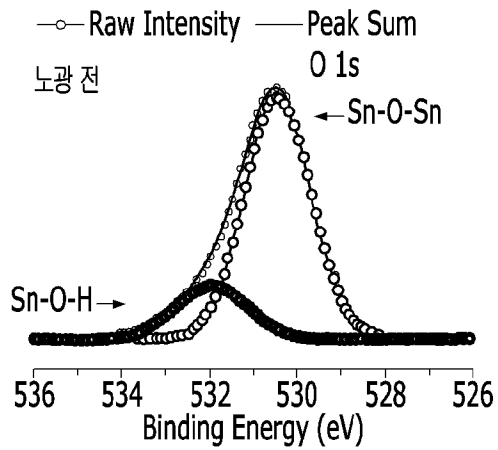
[도8b]

② C 1s



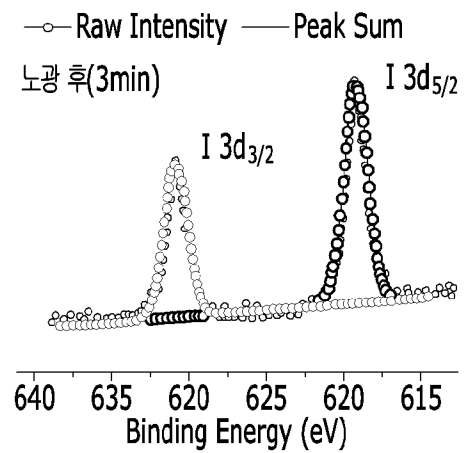
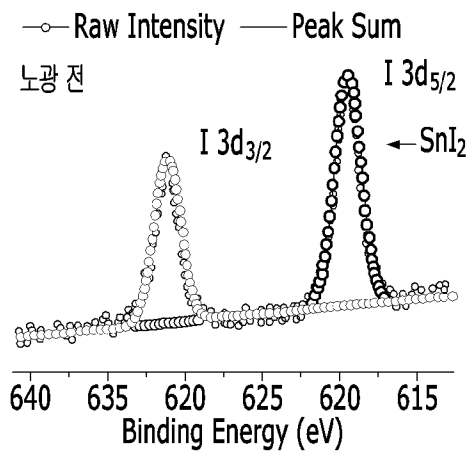
[도8c]

③ O 1s

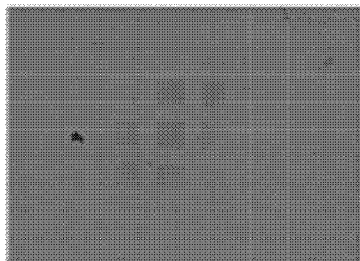


[도8d]

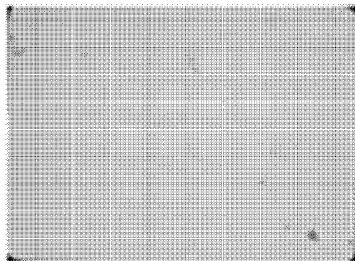
④ I 3d



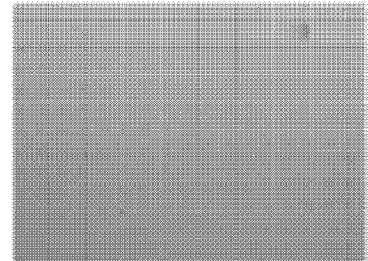
[도9]

[(BuSn)₁₂O₁₄(OH)₆][p-CH₃C₆H₄SO₃]₂[(BuSn)₁₂O₁₄(OH)₆][OH]₂[(BuSn)₁₂O₁₄(OH)₆][NO₃]₂

20 min 노광



10 min 노광



1 min 노광

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/000098

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; H01L 21/308(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03F 7/004(2006.01); C07F 7/22(2006.01); G03F 7/039(2006.01); G03F 7/20(2006.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 주석-산소 클러스터(tin-oxo cluster), 포토레지스트(photoresist), 산화제(oxidant), 라디칼 반응 유도체(radical reaction derivative)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	CARDINEAU, B. et al. EUV resists based on tin-oxo clusters. Proceedings of Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE). 2014, no. 9051, pp. 335-346. See abstract; pages 4, 8 and 9; and figures 3 and 4.	1-3,8-14 7 4-6
Y	KR 10-2020-0014185 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 10 February 2020 (2020-02-10) See claim 1; and paragraph [0075].	7
A	KR 10-2021-0036774 A (TAIWAN SEMICONDUCTOR MANUFACTURING CO., LTD.) 05 April 2021 (2021-04-05) See claims 6, 7 and 10.	1-14
A	KR 10-2019-0142242 A (TAIWAN SEMICONDUCTOR MANUFACTURING CO., LTD.) 26 December 2019 (2019-12-26) See claims 1 and 2.	1-14
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 04 April 2023		Date of mailing of the international search report 04 April 2023
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/000098

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-1999-0072757 A (SHIPLEY COMPANY, L.L.C.) 27 September 1999 (1999-09-27) See entire document.	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/000098

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
KR	10-2020-0014185	A	10 February 2020	CN	110780536 A	11 February 2020
				JP	2020-021071 A	06 February 2020
				JP	6865794 B2	28 April 2021
				KR	10-2020-0014216 A	10 February 2020
				KR	10-2296813 B1	02 September 2021
				TW	202007691 A	16 February 2020
				TW	I715129 B	01 January 2021
				US	11092889 B2	17 August 2021
				US	11092890 B2	17 August 2021
				US	2020-0041897 A1	06 February 2020
				US	2020-0117085 A1	16 April 2020
				US	2021-0325781 A1	21 October 2021
				US	2021-0333708 A1	28 October 2021
KR	10-2021-0036774	A	05 April 2021	CN	112552335 A	26 March 2021
				DE	102019126910 A1	25 March 2021
				TW	202112791 A	01 April 2021
				TW	I752574 B	11 January 2022
				US	11579531 B2	14 February 2023
				US	2021-0087210 A1	25 March 2021
				US	2022-0380392 A1	01 December 2022
KR	10-2019-0142242	A	26 December 2019	CN	110609442 A	24 December 2019
				CN	110609442 B	28 October 2022
				DE	102018114910 A1	19 December 2019
				KR	10-2396016 B1	11 May 2022
				TW	202001421 A	01 January 2020
				TW	I701505 B	11 August 2020
				US	11054742 B2	06 July 2021
				US	2019-0384173 A1	19 December 2019
				US	2021-0325782 A1	21 October 2021
KR	10-1999-0072757	A	27 September 1999	EP	0938029 A2	25 August 1999
				EP	0938029 A3	29 March 2000
				JP	11-282168 A	15 October 1999
				US	6048672 A	11 April 2000

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; H01L 21/308(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) G03F 7/004(2006.01); C07F 7/22(2006.01); G03F 7/039(2006.01); G03F 7/20(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 주석-산소 클러스터(tin-oxo cluster), 포토레지스트(photoresist), 산화제(oxidant), 라디칼 반응 유도체 (radical reaction derivative)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X Y A	CARDINEAU, B. 등, "EUV resists based on tin-oxo clusters", Proceedings of Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE), 2014, 제9051호, 페이지 335-346 초록; 페이지 4, 8, 9; 도면 3, 4	1-3,8-14 7 4-6
Y	KR 10-2020-0014185 A (삼성에스디아이 주식회사) 2020.02.10 청구항 1; 단락 [0075]	7
A	KR 10-2021-0036774 A (타이완 세미콘덕터 매뉴팩처링 컴퍼니 리미티드) 2021.04.05 청구항 6, 7, 10	1-14
A	KR 10-2019-0142242 A (타이완 세미콘덕터 매뉴팩처링 컴퍼니 리미티드) 2019.12.26 청구항 1, 2	1-14
A	KR 10-1999-0072757 A (쉬플리 캄파니, 엘.엔.씨.) 1999.09.27 전문	1-14
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2023년04월04일(04.04.2023)		국제조사보고서 발송일 2023년04월04일(04.04.2023)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2020-0014185 A	2020/02/10	CN 110780536 A	2020/02/11
		JP 2020-021071 A	2020/02/06
		JP 6865794 B2	2021/04/28
		KR 10-2020-0014216 A	2020/02/10
		KR 10-2296813 B1	2021/09/02
		TW 202007691 A	2020/02/16
		TW I715129 B	2021/01/01
		US 11092889 B2	2021/08/17
		US 11092890 B2	2021/08/17
		US 2020-0041897 A1	2020/02/06
		US 2020-0117085 A1	2020/04/16
		US 2021-0325781 A1	2021/10/21
		US 2021-0333708 A1	2021/10/28
KR 10-2021-0036774 A	2021/04/05	CN 112552335 A	2021/03/26
		DE 102019126910 A1	2021/03/25
		TW 202112791 A	2021/04/01
		TW I752574 B	2022/01/11
		US 11579531 B2	2023/02/14
		US 2021-0087210 A1	2021/03/25
KR 10-2019-0142242 A	2019/12/26	US 2022-0380392 A1	2022/12/01
		CN 110609442 A	2019/12/24
		CN 110609442 B	2022/10/28
		DE 102018114910 A1	2019/12/19
		KR 10-2396016 B1	2022/05/11
		TW 202001421 A	2020/01/01
		TW I701505 B	2020/08/11
		US 11054742 B2	2021/07/06
		US 2019-0384173 A1	2019/12/19
KR 10-1999-0072757 A	1999/09/27	US 2021-0325782 A1	2021/10/21
		EP 0938029 A2	1999/08/25
		EP 0938029 A3	2000/03/29
		JP 11-282168 A	1999/10/15
		US 6048672 A	2000/04/11