

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2025 년 1 월 16 일 (16.01.2025)



(10) 국제공개번호

WO 2025/014342 A1

(51) 국제특허분류:

G03F 7/004 (2006.01)

H01L 21/311 (2006.01)

G03F 7/20 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2024/095772

(22) 국제출원일:

2024 년 5 월 14 일 (14.05.2024)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2023-0090005 2023 년 7 월 11 일 (11.07.2023) KR

(71) 출원인: 광주과학기술원 (GWANGJU INSTITUTE OF

SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 61005

광주광역시 북구 첨단과기로 123, Gwangju (KR).

포항공과대학교 산학협력단 (POSTECH RESEARCH

AND BUSINESS DEVELOPMENT FOUNDATION)

[KR/KR]; 37673 경상북도 포항시 남구 청암로 77,

Gyeongsangbuk-do (KR).

(72) 발명자: 홍석원 (HONG, Suk Won); 61005 광주광역시

북구 첨단과기로 123 화학과, Gwangju (KR). 황찬국

(HWANG, Chan Cuk); 37662 경상북도 포항시 남구

청암로 77, Gyeongsangbuk-do (KR). 김도원 (KIM, Do

Won); 61005 광주광역시 북구 첨단과기로 123 화학과,

Gwangju (KR). 변진환 (BYEON, Jin Hwan); 61005

광주광역시 북구 첨단과기로 123 화학과, Gwangju

(KR). 안재봉 (AHN, Jae Boong); 61005 광주광역시 북구

첨단과기로 123 화학과, Gwangju (KR).

(74) 대리인: 특허법인 이상 (E-SANG PATENT & TRADE-

MARK LAW FIRM); 04763 서울특별시 서초구

바우피로 188, 3층, 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,

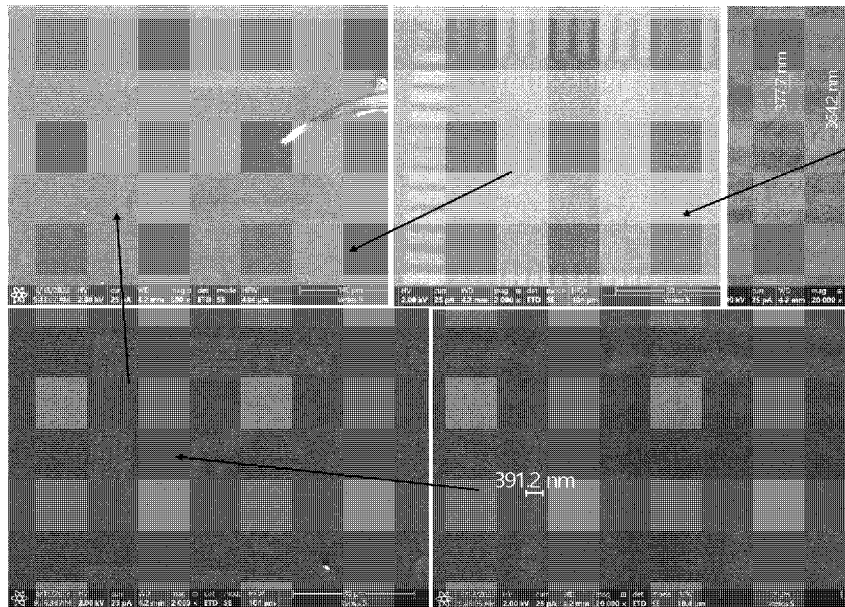
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH,

KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,

MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,

(54) Title: PHOTORESIST COMPOSITION ENABLING DRY DEVELOPMENT

(54) 발명의 명칭: 건식 현상이 가능한 포토레지스트 조성물



(57) Abstract: Provided is a photoresist composition usable in an extreme ultraviolet or deep ultraviolet lithography process. The composition is a photoresist composition having excellent absorbance of extreme ultraviolet or deep ultraviolet light by comprising a transition metal and acetylacetone bound with the transition metal. In addition, the photoresist composition is lightweight, has a low energy requirement, and has sublimation properties, and thus enables a dry development after exposure to extreme ultraviolet or deep ultraviolet light, thereby forming a very fine pattern on a semiconductor substrate.

(57) 요약서: 극자외선 또는 심자외선 리소그래피 공정에서 사용할 수 있는 포토레지스트 조성물을 제공한다. 상기 조성물은 전이금속 및 상기 전이금속과 결합된 아세틸아세톤을 포함하여 극자외선 또는 심자외선의 흡광도가 우수한 포토레지스트 조성물이다. 또한, 상기 포토레지스트 조성물은 가볍고 에너지 요구량이 낮으면서 승화성을 가져, 극자외선 또는 심자외선 리소그래피의 노광 후 건식 현상이 가능하여 반도체 기판 상에 매우 미세한 패턴을 형성할 수 있다.

[다음 쪽 계속]

WO 2025/014342 A1

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.

- (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, SC, 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: 건식 현상이 가능한 포토레지스트 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 건식 현상이 가능한 포토레지스트 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 극자외선 또는 심자외선 리소그래피 공정에서 건식 현상이 가능한 아세틸아세톤 기반 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 반도체 소자에 포함되는 다양한 미세 패턴 형성을 위한 공정인 포토리소그래피(photolithography) 공정은 실리콘 웨이퍼 상에 감광성(light-sensitive) 재료인 포토레지스트(photoresist)를 도포한 후 건조하여 포토레지스트 막을 형성하는 코팅 단계, 상기 포토레지스트 막 위에 반도체의 패턴이 형성된 포토마스크(photomask)를 놓고 빛을 조사하는 노광 단계, 상기 노광된 포토레지스트 막을 선택적으로 제거하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 현상 단계, 상기 포토레지스트가 사라진 영역에 남아있는 노출부를 식각하는 식각 단계 및 잔여 포토레지스트를 제거하는 세정 단계를 포함한다.
- [3] 코팅단계에서 실리콘 웨이퍼 상에 도포되는 포토레지스트는 빛에 의해 화학적 특성이 변하고, 종류에 따라 빛을 받으면 딱딱해지는 네거티브(negative)형 포토레지스트 및 녹기 쉽게 변하는 포지티브(positive)형 포토레지스트로 구분되며, 필요에 따라 선택적으로 사용된다. 네거티브형 포토레지스트가 먼저 상용화되었으나, 포지티브형 포토레지스트가 사용이 더 편하고 해상력이 더 우수하여 더 많은 응용분야에서 사용되고 있다. 하지만, 최근 고성능의 반도체를 생산하기 위해서 더욱 작은 크기의 패턴을 형성하는 기술이 요구되면서 포지티브형 포토레지스트로는 정밀도가 부족하다는 문제가 있다.
- [4] 또한, 종래의 포토리소그래피 공정은 노광 단계에서 365 nm의 파장을 갖는 I-line에서 248 nm의 파장을 갖는 불화크립톤(KrF) 및 193 nm의 파장을 갖는 불화아르곤(ArF) 광원과 같은 심자외선(deep ultraviolet, DUV) 노광을 거쳐, 10 nm 내지 15 nm의 짧은 파장을 갖는 극자외선(extreme ultraviolet, EUV)을 이용한 극자외선 리소그래피 공정이 개발되고 있다. 하지만 미세한 패턴을 형성할 수 있는 DUV 또는 EUV를 이용한 포토리소그래피 공정은 현상 후 패턴이 무너질 수 있다는 단점이 있다. 이로 인해 패턴의 무너짐을 방지할 수 있는 습식 현상이 아닌 건식 현상하는 방법의 개발이 같이 요구되고 있다. 일 예로 도 1은 고온을 이용한 건식 현상을 나타내는 이미지이다. 건식 현상은 열 또는 기체를 이용하여 잔여 포토레지스트를 제거하는 방법으로, 습식 현상 과정에서 발생할 수 있는 모세관 현상이 없어 패턴이 무너지는 붕괴가 발생하지 않아 매우 미세한 패턴을 형성할 수 있을 것으로 기대되고 있다.

- [5] 따라서, 반도체에 미세패턴을 형성하기 위한 EUV 또는 DUV 리소그래피 공정에서 노광 후 건식 현상할 수 있는 포토레지스트 조성물이 요구되고 있다.

[6]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 상술한 문제점을 해결하기 위하여 본 발명의 제1 과제는 극자외선 또는 심자외선 흡광도가 우수한 포토레지스트 조성물을 제공하는 것이다.
- [8] 본 발명의 제2 과제는 상기 제1 과제의 포토레지스트 조성물을 이용한 리소그래피 방법을 제공하는 것이다.
- [9] 본 발명의 제3 과제는 상기 제1 과제의 포토레지스트 조성물의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [10] 상기 제1 과제를 해결하기 위해 본 발명은, 극자외선 또는 심자외선 흡광도가 우수한 전이금속 및 아세틸아세톤(acetyl acetone, acac)이 결합된 포토레지스트 조성물을 제공한다. 상기 포토레지스트 조성물은 리소그래피 과정에서 에너지 요구량이 낮고 승화성을 가져 건식 현상이 가능하다.
- [11] 상기 제2 과제를 해결하기 위해 본 발명은, 상기 제1 과제의 전이금속 및 상기 전이금속과 결합된 아세틸아세톤을 포함하는 포토레지스트 조성물을 이용한 리소그래피 방법을 제공한다.
- [12] 상기 제3 과제를 해결하기 위해 본 발명은, 아세틸아세톤 및 클로로메틸스티렌을 이용하여 아세틸아세톤 리간드를 제조한 후, 상기 아세틸아세톤 리간드와 전이금속 수화물을 이용하여 전이금속 및 상기 전이금속과 결합된 아세틸아세톤을 포함하는 포토레지스트 조성물을 제조하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [13] 본 발명의 전이금속 및 상기 전이금속과 결합된 아세틸아세톤을 포함하는 포토레지스트 조성물은 극자외선(extreme ultraviolet, EUV) 또는 심자외선(deep ultraviolet, DUV) 흡광도가 우수하여 EUV 또는 DUV 리소그래피 공정에서 포토레지스트로 사용될 수 있다. 또한, 상기 포토레지스트 조성물은 가볍고 반응성이 높으며 승화성을 가져 리소그래피 공정의 현상 공정에서 건식 현상이 가능하며, 미세한 패턴을 형성할 수 있는 EUV 또는 DUV 리소그래피 공정에서 포토레지스트로 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [14] 도 1은 고온을 이용한 건식 현상의 일 예를 나타내는 이미지이다.
- [15] 도 2는 본 발명의 포토레지스트 조성물에 포함되는 아세틸아세톤 리간드인 acac-styrene을 ^1H NMR로 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.
- [16] 도 3은 본 발명의 포토레지스트 조성물인 $\text{Fe}-(\text{acac-styrene})_3$ 을 질량분석기로 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.

- [17] 도 4는 본 발명의 포토레지스트 조성물인 $\text{Fe}-(\text{acac-styrene})_3$ 을 FT-IR로 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.
- [18] 도 5는 본 발명의 포토레지스트 조성물인 $\text{Fe}-(\text{acac-styrene})_3$ 의 승화점을 TGA로 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.
- [19] 도 6은 본 발명의 포토레지스트 조성물인 $\text{Fe}-(\text{acac-styrene})_3$ 의 극자외선(EUV) 노광 반응 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- [20] 도 7은 본 발명의 포토레지스트 조성물인 $\text{Fe}-(\text{acac-styrene})_3$ 의 극자외선(EUV) 노광에 의해 Fe 금속에서 발생한 전자를 나타낸 그래프이다.
- [21] 도 8은 본 발명의 포토레지스트 조성물인 $\text{Fe}-(\text{acac-styrene})_3$ 의 건식 현상 과정에서 에너지 투사량(dose) 대비 두께(thickness) 변화를 나타낸 그래프이다.
- [22] 도 9 및 도 10은 본 발명의 포토레지스트 조성물인 $\text{Fe}-(\text{acac-styrene})_3$ 의 EUV 리소그래피에 의한 패터닝 결과를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 확인한 이미지이다.
- [23] 도 11은 본 발명의 포토레지스트 조성물인 $\text{Fe}-(\text{acac-styrene})_3$ 의 DUV 리소그래피에 의한 패터닝 결과를 주사전자현미경으로 확인한 이미지이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [24] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시형태 및 도면을 참조하여 상세히 설명한다. 본 발명의 실시형태는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명의 실시형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시형태로 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수 있다.
- [25] 본 발명의 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [26] 본 발명의 명세서 전체에서, "~(하는)단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

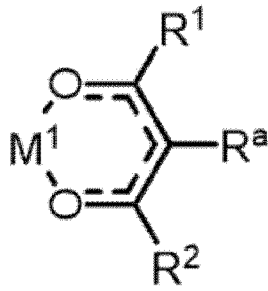
[27]

[28] 실시예

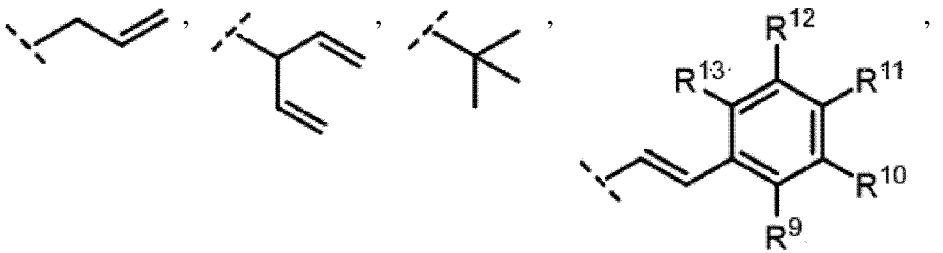
- [29] 본 발명은 전이금속 및 상기 전이금속과 결합된 아세틸아세톤(acetyl acetone)을 포함하는 포토레지스트 조성물을 제공한다. 상기 포토레지스트 조성물은 극자외선(extreme ultraviolet, EUV) 또는 심자외선(deep ultraviolet, DUV) 흡광도가 우수하여 EUV 또는 DUV 리소그래피 공정에서 포토레지스트로 사용할 수 있다. 또한, 상기 포토레지스트 조성물은 가볍고 에너지 요구량이 낮으면서 승화성을 가져 리소그래피 공정의 현상 공정에서 건식 현상할 수 있다.
- [30] 상기 포토레지스트 조성물은 구체적으로 화학식 1의 구조를 갖는 포토레지스트 조성물일 수 있다.

[31] [화학식 1]

[32]

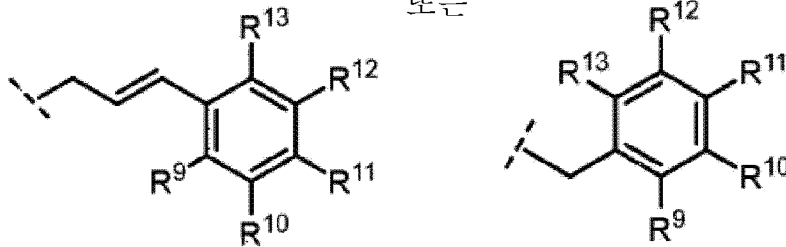


[33] 상기 식에서 M¹은 전이금속일 수 있고, 구체적으로 Ag 또는 Au인 전이금속일 수 있다. 상기 식에서 R¹ 및 R²는 H, CF₃, C₁ 내지 C₅의 알킬, ,

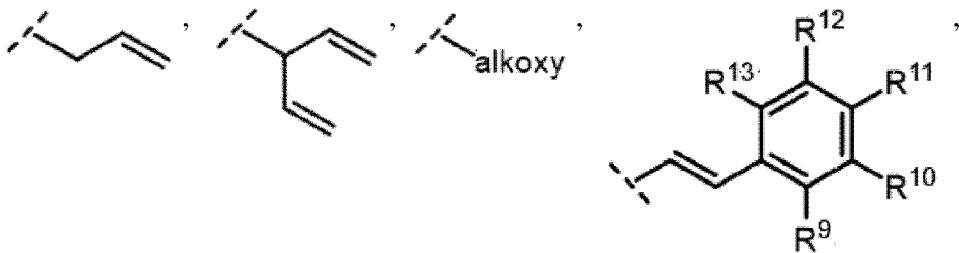
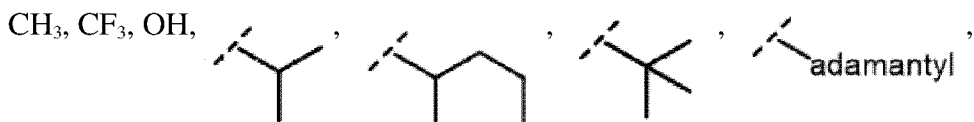


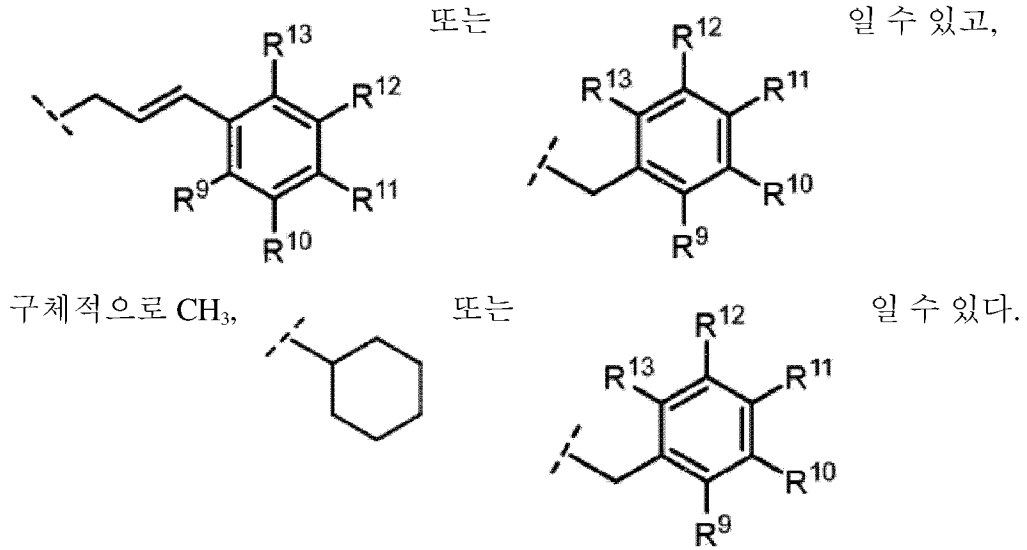
또는

일 수 있

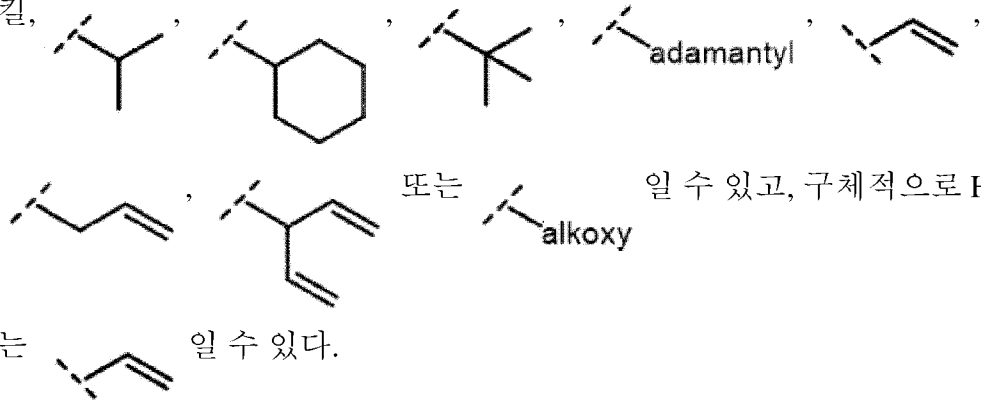


고, 구체적으로 H, CF₃ 또는  일 수 있다. 상기 식에서 R^a는





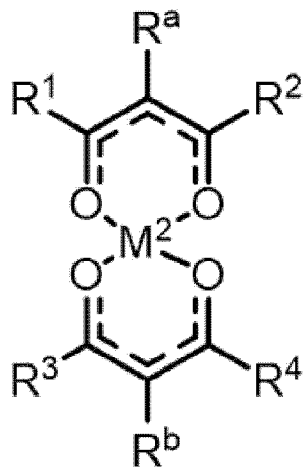
또한, 상기 식에서 R⁹ 내지 R¹³은 H, CH₃, CF₃, F, Br, I, OH, C₁ 내지 C₅의 알킬,



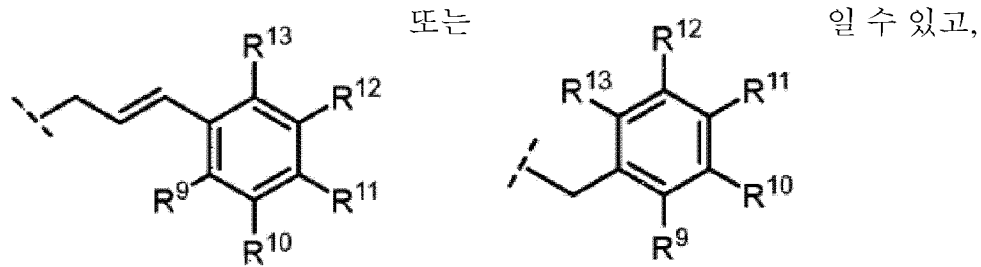
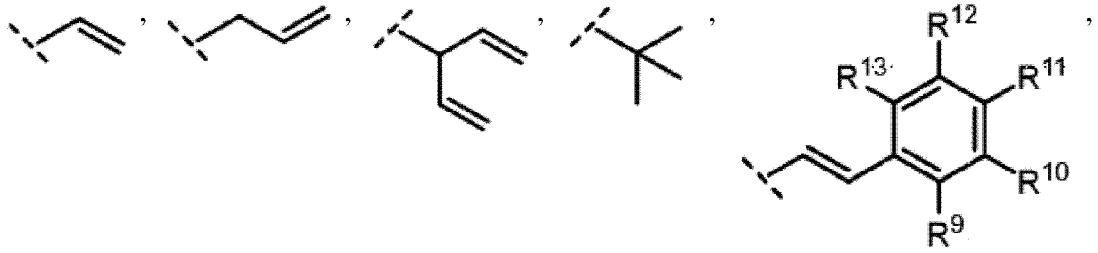
[34] 상기 포토레지스트 조성물은 구체적으로 하기 화학식 2의 구조를 갖는 포토레지스트 조성물일 수 있다.

[35] [화학식 2]

[36]

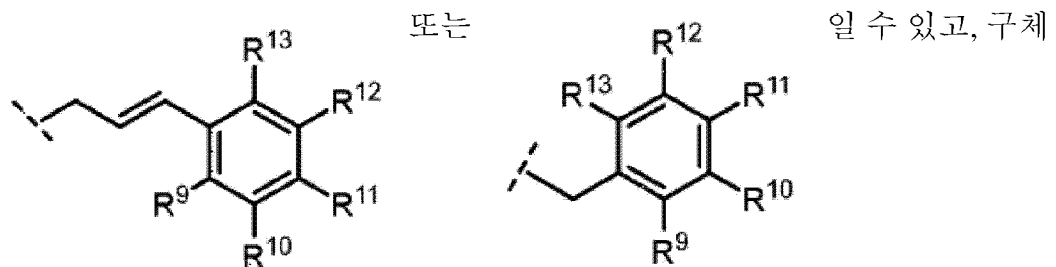
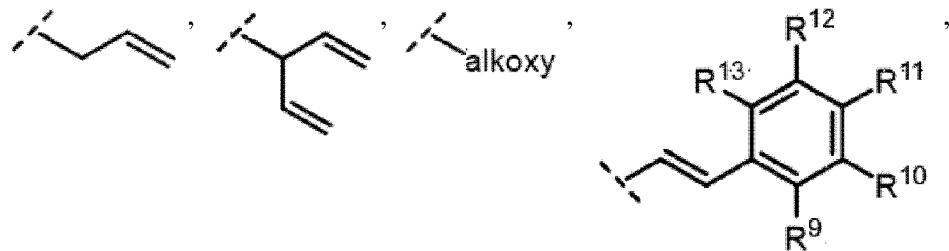
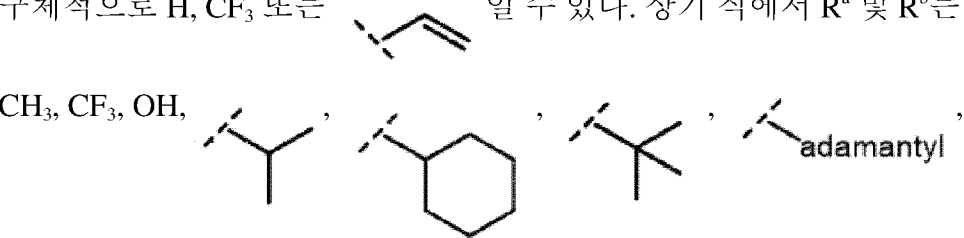


- [37] 상기 식에서 M^2 는 전이금속일 수 있고, 구체적으로 Cu, Sn, Al, Ni 또는 Zn인 전이금속일 수 있다. 상기 식에서 R^1 내지 R^4 는 H, CF_3 , C_1 내지 C_5 의 알킬,

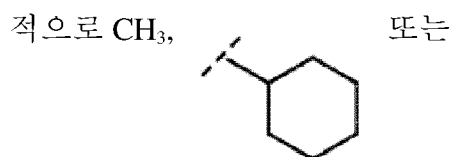


구체적으로 H, CF_3 또는

CH_3 , CF_3 , OH,

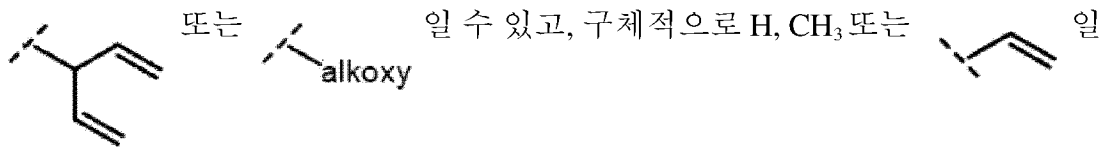
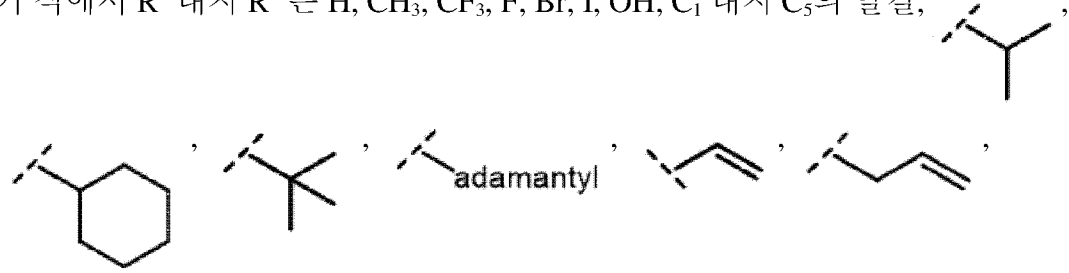


적으로 CH_3 ,



일 수 있다. 또한, 상

기 식에서 R^9 내지 R^{13} 은 H, CH_3 , CF_3 , F, Br, I, OH, C_1 내지 C_5 의 알킬,

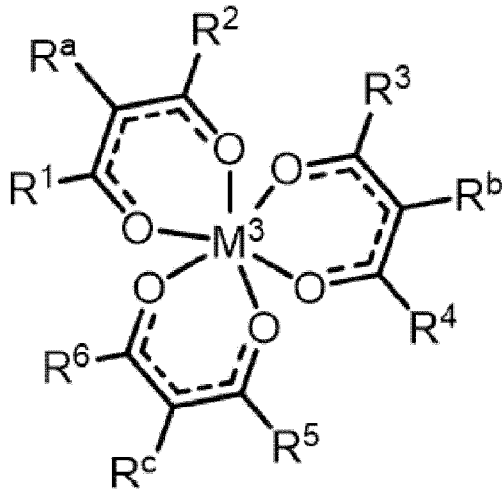


수 있다.

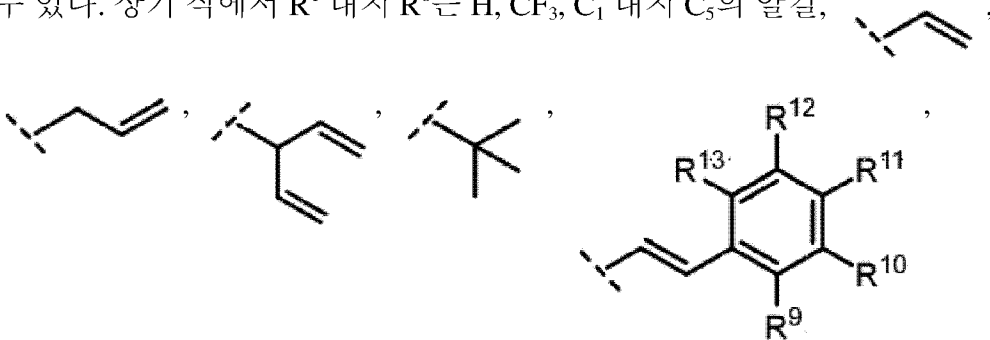
[38] 상기 포토레지스트 조성물은 구체적으로 하기 화학식 3의 구조를 갖는 포토레지스트 조성물일 수 있다.

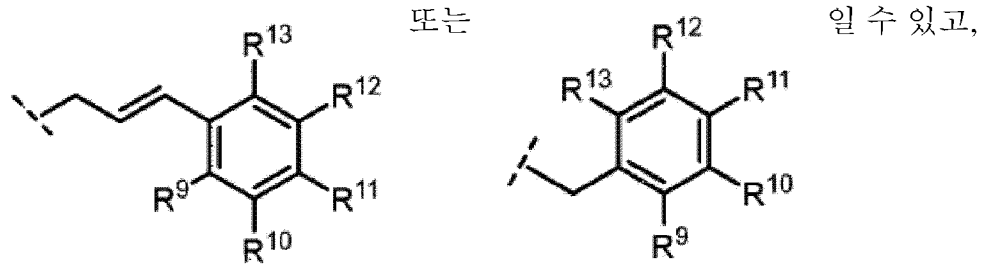
[39] [화학식 3]

[40]



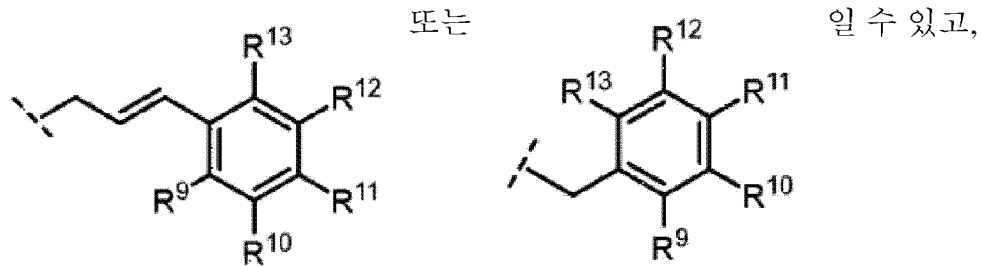
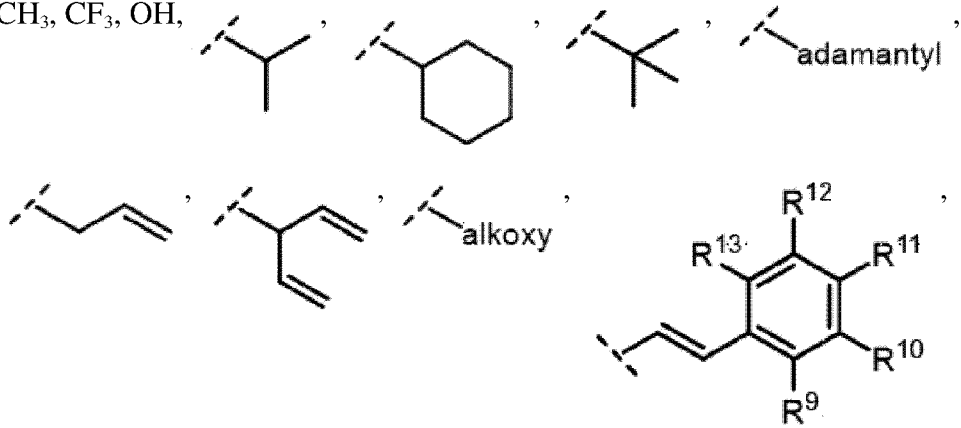
[41] 상기 식에서 M^3 은 전이금속일 수 있고, Al, Fe, Sn, Cr, Bi Ti 또는 Mn일 수 있다. 상기 식에서 R^1 내지 R^6 은 H, CF_3 , C_1 내지 C_5 의 알킬,



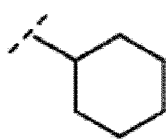


구체적으로 H, CF₃ 또는 일 수 있다. 상기 식에서 R^a 내지 R^c는

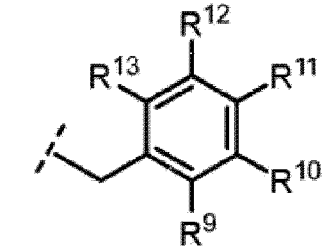
CH₃, CF₃, OH,



구체적으로 CH₃,



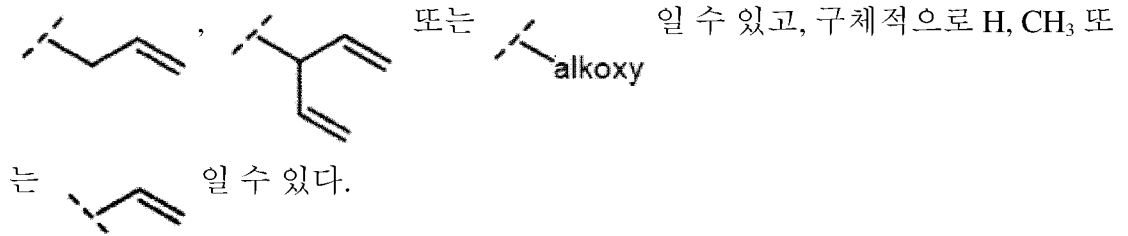
또는



일 수 있다.

또한, 상기 식에서 R⁹ 내지 R¹³은 H, CH₃, CF₃, F, Br, I, OH, C₁ 내지 C₅의 알킬,

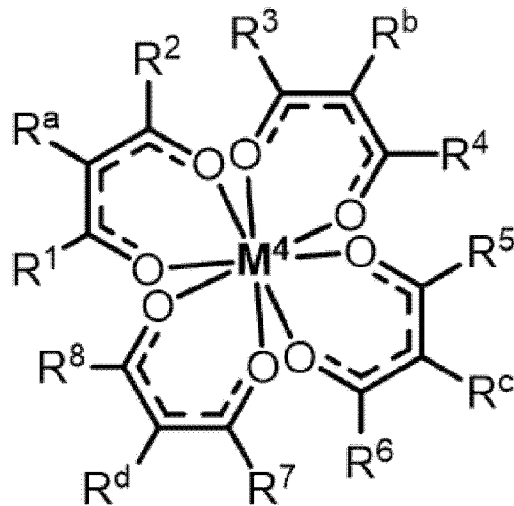




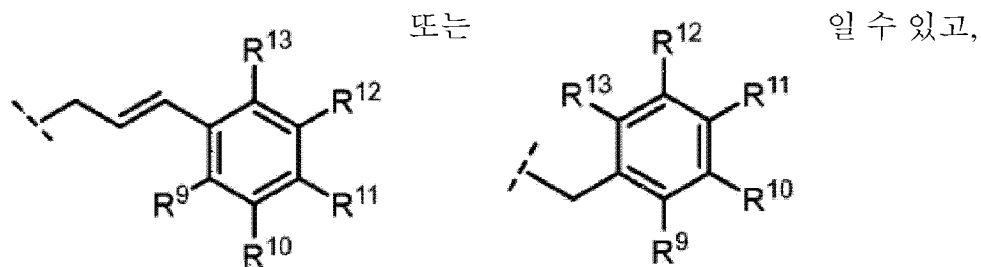
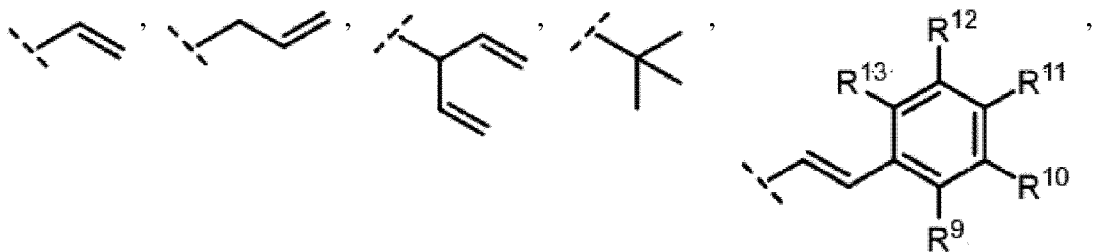
[42] 상기 포토레지스트 조성물은 구체적으로 하기 화학식 4의 구조를 갖는 포토레지스트 조성물일 수 있다.

[43] [화학식 4]

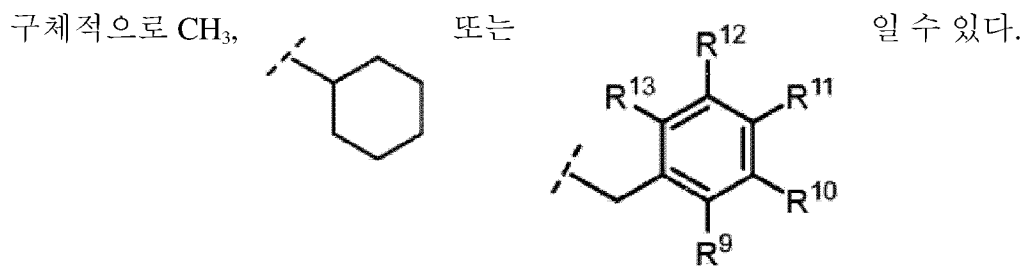
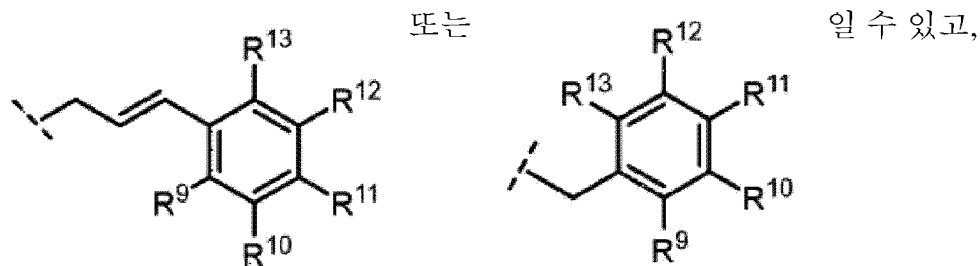
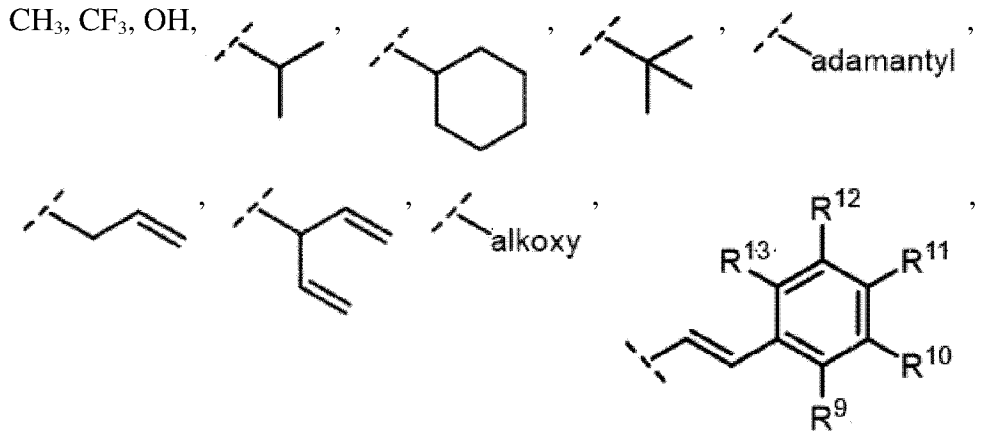
[44]



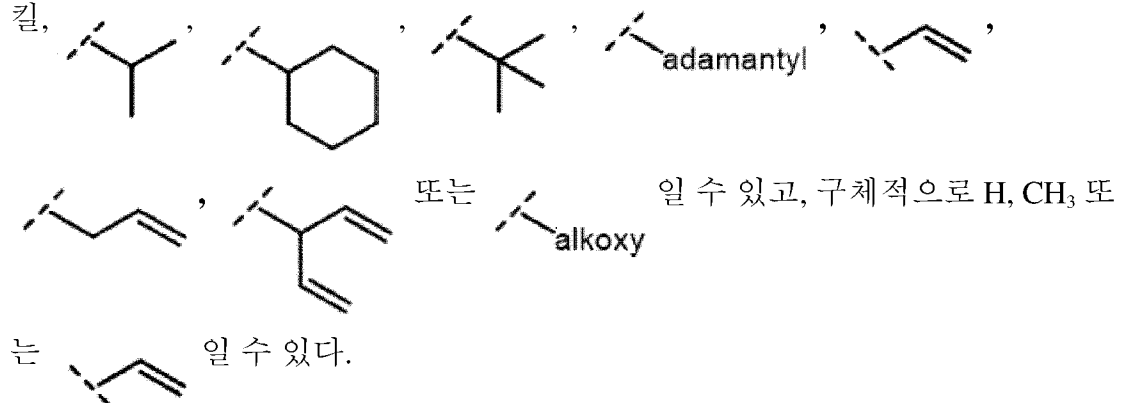
[45] 상기 식에서 M⁴는 전이금속일 수 있고, 구체적으로 Hf, Zr 또는 Ti인 전이금속일 수 있다. 상기 식에서 R¹ 및 R⁸는 H, CF₃, C₁ 내지 C₅의 알킬,



구체적으로 H, CF₃ 또는  일 수 있다. 상기 식에서 R^a 내지 R^d는



또한, 상기 식에서 R⁹ 내지 R¹³은 H, CH₃, CF₃, F, Br, I, OH, C₁ 내지 C₅의 알킬,

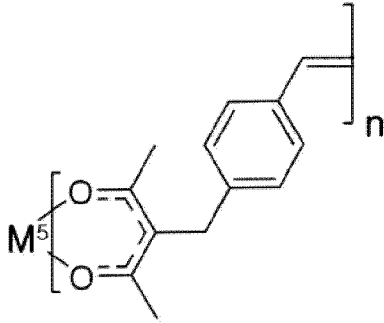


[46] 상기 포토레지스트 조성물인 화학식 1 내지 화학식 4에서 점선은 반복되는 아세틸아세톤 구조를 생략한 것으로, 상기 R¹ 내지 R¹³ 및 R^a 내지 R^d는 상기 아세틸아세톤의 C와 결합하는 작용기일 수 있다.

[47] 상기 포토레지스트 조성물은 구체적으로 하기 화학식 5의 구조를 갖는 포토레지스트 조성물일 수 있다.

[48] [화학식 5]

[49]

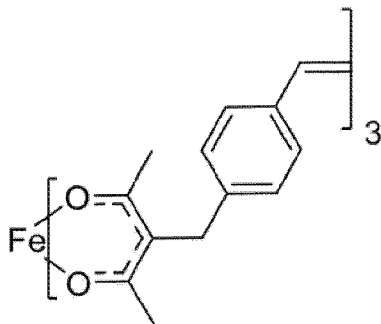


[50] 상기 식에서 M^5 은 전이금속일 수 있고, 구체적으로 Ag, Au, Cu, Sn, Al, Ni, Zn, Fe, Cr, Bi, Ti, Mn, Hf 또는 Zr인 전이금속일 수 있으며, 바람직하게는 Fe일 수 있다. 상기 식에서 n 은 1 내지 4일 수 있고, 바람직하게는 3일 수 있다.

[51] 상기 포토레지스트 조성물은 바람직하게는 하기 화학식 6의 구조를 갖는 포토레지스트 조성물일 수 있다.

[52] [화학식 6]

[53]



[54] 상기 포토레지스트 조성물은 활성 광선이 100 nm 내지 280 nm의 파장을 갖는 심자외선(deep ultraviolet, DUV) 또는 10 nm 내지 15 nm의 파장을 갖는 극자외선(extreme ultraviolet, EUV)일 수 있고, 상기 극자외선 또는 심자외선의 흡광도가 우수하여 EUV 또는 DUV를 이용한 리소그래피 공정에서 포토레지스트로 활용될 수 있다.

[55]

[56] 또한, 본 발명은 전이금속 및 상기 전이금속과 결합된 아세틸아세톤을 포함하는 포토레지스트 조성물을 이용한 리소그래피 방법을 제공한다. 상기 리소그래피는 극자외선(extreme ultraviolet, EUV) 또는 심자외선(deep ultraviolet, DUV)을 활성광선으로 이용하는 EUV 리소그래피 또는 DUV 리소그래피일 수 있다.

[57] 상기 리소그래피 방법에서 상기 포토레지스트 조성물은 EUV 또는 DUV 흡광도가 우수하여 리소그래피 공정에서 EUV 또는 DUV 광원을 이용한 노광(exposure)이 가능하다. 또한, 상기 포토레지스트 조성물은 가볍고 에너지 요구량은 낮으면서 승화성을 가져 EUV 또는 DUV 리소그래피 공정에서 노광 이후 건식 현상(development)이 가능하다.

[58] 상기 리소그래피 방법은 기판 상에 본 발명의 전이금속 및 상기 전이금속과 결합된 아세틸아세톤을 포함하는 포토레지스트 조성물을 도포하여 포토레지스트

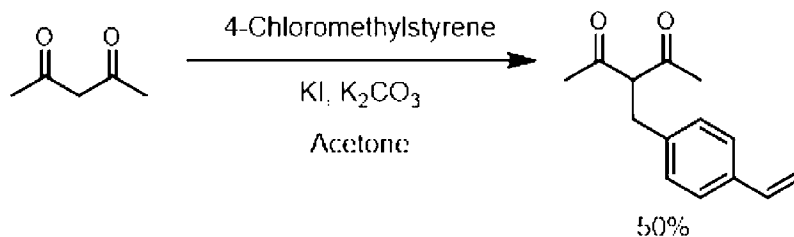
조성물층을 형성하고, 상기 포토레지스트 조성물층에 포토마스크를 배치하고 활성광선을 조사하여 노광한 후, 상기 노광된 포토레지스트 조성물층을 건식 현상하여 상기 기판 상에 패턴을 형성하는 리소그래피 방법일 수 있다.

- [59] 상기 리소그래피 방법에서 상기 기판은 리소그래피 공정에서 사용되는 광학 장치들의 반사율에 영향을 주지않는 기판을 제한없이 사용할 수 있고, 구체적으로 글라스(glass), 실리콘(Si), 폴리에테르술폰(PES), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리카보네이트(PC), 폴리이미드(PI), 및 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 일 수 있으며, 바람직하게는 실리콘(Si) 기판일 수 있다. 상기 기판은 상기 포토레지스트 조성물층이 형성되기 전에 불순물을 제거할 수 있다. 상기 기판의 불순물 제거는 상기 기판을 100 °C 내지 150 °C의 온도에서 가열하여 제거할 수 있고, HMDS(hexamethyldisilazane), TMSDEA(N-(trimethylsilyl)diethylamine) 또는 TMSDMA(N-(Trimethylsilyl)dimethylamine)와 같은 전처리 작용제로 전처리 하여 불순물 제거 및 오염 방지할 수 있다.
- [60] 상기 리소그래피 방법에서 상기 포토레지스트 조성물층의 형성은 상기 포토레지스트 조성물을 도포한 후 스핀코팅(spin coating), 딥코팅(dip coating), 스프레이 코팅(spray coating), 닥터블레이드코팅(Dr. blade coating), 롤코팅(roll coating), 바 코팅(bar coating), 그라비에 코팅(gravier coating) 및 슬롯다이코팅(slot-die coating)로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 코팅 방법을 이용하여 형성할 수 있고, PECVD(Plasma Enhanced CVD), APCVD(Atmospheric pressure CVD), LPCVD(Low Pressure CVD) 및 HDPCVD(High Density Plasma CVD)와 같은 화학기상증착(Chemical Vapor Deposition, CVD), 원자층 증착(Atomic Layer Deposition, ALD) 및 PEALD(Plasma-Enhanced ALD)와 같은 방법으로 형성할 수 있다.
- [61] 상기 리소그래피 방법에서 상기 노광된 포토레지스트의 현상은 고온 또는 가스를 이용하는 건식 현상일 수 있고, 열 및 가스를 동시에 이용하는 건식현상일 수 있다. 상기 열을 이용하는 건식 현상은 10^{-3} atm의 압력 하에서 150 °C 내지 350 °C의 온도에서 현상할 수 있고, 10^{-6} atm의 압력 하에서 30 °C 내지 80 °C의 온도에서 현상할 수 있다. 상기 건식 현상 온도가 10^{-3} atm의 압력 하에서 150 °C 미만인 경우 또는 10^{-6} atm의 압력 하에서 30 °C 미만인 경우 노광 후 현상되어야 할 포토레지스트 조성물의 잔여물이 남아 패턴이 선명하지 않을 수 있다. 상기 건식 현상 온도가 10^{-3} atm의 압력 하에서 350 °C 초과인 경우 또는 10^{-6} atm의 압력 하에서 80 °C 초과인 경우 노광된 포토레지스트가 손상될 수 있다. 상기 가스를 이용하는 건식 현상은 반응성 가스, 불활성 가스 또는 반응성 가스와 불활성 가스의 혼합가사를 이용하여 현상할 수 있다. 상기 건식 현상에 사용되는 상기 반응성 가스는 Cl_2 , Br_2 , H_2 , HBr , HCl , BCl_3 , CH_3Cl , CH_4 , BBr_3 , 및 CH_3Br 로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 반응성 가스일 수 있고, 상기 불활성 가스는 He, Ne, Ar, Xe 및 N_2 로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 불활성 가스일 수 있다.

[62]

- [63] 또한, 본 발명은 전이금속 및 상기 전이금속과 결합된 아세틸아세톤(acetyl acetone)을 포함하는 포토레지스트 조성물의 제조방법을 제공한다. 상기 포토레지스트 조성물은 촉매 및 염기를 포함하는 용매에 아세틸아세톤 및 클로로메틸스티렌을 용해하여 혼합하여 제조한 제1 혼합액으로부터 아세틸아세톤 리간드를 수득한 후, 상기 아세틸아세톤 리간드와 전이금속 수화물을 혼합하여 제조한 제2 혼합물을 정제하여 전이금속 및 아세틸아세톤 리간드가 결합된 화합물인 포토레지스트 조성물을 제조할 수 있다.
- [64] 상기 포토레지스트 조성물의 제조방법에서 상기 촉매는 요오드화 칼륨(KI), 요오드화 구리(KCu), 요오드화 루비듐(KRb), 요오드화 소듐(NaI), 브롬화칼륨(KBr), 브롬화 소듐(NaBr) 및 브롬화 루비듐(RbBr)으로 군에서 선택되는 하나 이상의 촉매일 수 있고, 구체적으로 요오드화 칼륨(KI)일 수 있다.
- [65] 상기 포토레지스트 조성물의 제조방법에서 상기 염기는 아세트산 칼륨(KOAc), 아세트산 나트륨(NaOAc), 탄산칼륨(K₂CO₃), 탄산수소칼륨(KHCO₃), 제3인산(K₃PO₄), 수산화나트륨(NaOH) 및 수산화칼륨(KOH)로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 염기일 수 있고, 구체적으로 탄산칼륨(K₂CO₃)일 수 있다.
- [66] 상기 포토레지스트 조성물의 제조방법에서 상기 용매는 상기 아세틸아세톤, 상기 클로로메틸스티렌, 상기 촉매 및 상기 염기를 용해할 수 있는 용매를 제한없이 사용할 수 있다. 상기 용매는 극성용매일 수 있고, 구체적으로 아세토나이트릴(acetonitrile), 아세톤(acetone), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide), 디메틸설폭사이드(dimethyl Sulfoxide), C₁ 내지 C₄의 저가알코올 및 물(DI water)로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 용액일 수 있으며, 바람직하게는 에탄올 및 물일 수 있다.
- [67] 상기 포토레지스트 조성물의 제조방법에서 상기 전이금속 수화물은 Ag, Au, Cu, Sn, Al, Ni, Zn, Fe, Cr, Bi, Ti, Mn, Hf 또는 Zr의 수화물일 수 있고, 바람직하게는 Fe의 수화물일 수 있다.
- [68] 상기 제1 혼합액으로부터 아세틸아세톤 리간드의 수득은 크로마토그래피법으로 상기 제1 혼합액을 분리하여 수득할 수 있고, 구체적으로 컬럼 크로마토그래피로 상기 제1 혼합액을 분리하여 수득할 수 있다. 상기 컬럼 크로마토그래피는 n-헥산(n-hexane) 및 에틸아세테이트(ethylacetate)의 혼합액을 이동상으로 이용할 수 있고, 구체적으로 n-헥산 및 에틸아세테이트를 5 : 1로 혼합한 혼합액을 이동상으로 이용할 수 있다.
- [69] 상기 아세틸아세톤 및 클로로메틸스티렌을 이용한 아세틸아세톤 리간드의 제조는 하기 반응식 1로 표현되는 방법에 의한 것일 수 있다.
- [70] [반응식 1]

[71]



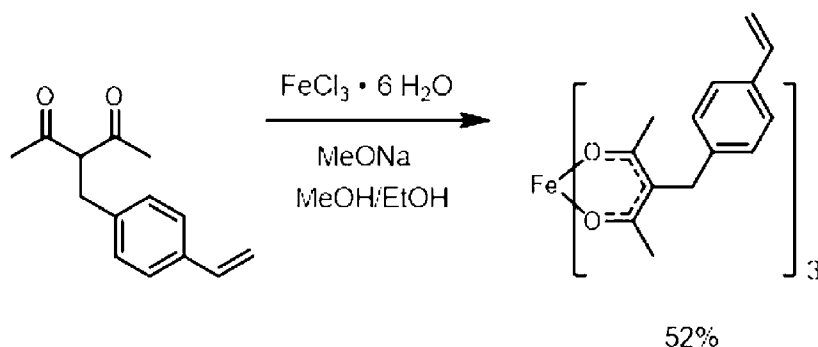
[72]

상기 아세틸아세톤 리간드 및 전이금속 수화물을 이용한 전이금속 및 아세틸아세톤 리간드가 결합된 화합물의 제조는 하기 반응식 2로 표현되는 방법에 의한 것일 수 있다.

[73]

[반응식 2]

[74]



[75]

상기 제조방법으로 제조되는 전이금속 및 상기 전이금속과 결합된 아세틸아세톤을 포함하는 포토레지스트 조성물은 상기 포토레지스트 조성물의 설명과 동일하므로 위의 내용을 원용한다.

[76]

[77]

이하, 본 발명은 제조에 및 실험예를 통해 상세히 설명될 수 있다.

[78]

[79]

<제조예 1> Fe-(acac-styrene)₃의 제조

[80]

<1-1> 아세틸아세톤(acac) 리간드의 제조

[81]

40 ml의 아세톤(acetone)에 3 g의 아세틸아세톤(acetylacetone, acac)을 용해한 후, 상기 용액에 1.92 g의 탄산칼륨(potassium carbonate) 및 4.64 g의 요오드화 칼륨(potassium iodide)을 투입하고 혼합하였다. 상기 혼합액에 20 ml의 아세톤에 용해한 4.28 g의 4-클로로메틸스티렌(4-chloromethylstyrene)을 천천히 투입한 후, 65 °C로 12 시간 가열하여 반응시켰다. 필터링을 통해 반응을 종료시킨 후 생성된 반응물을 n-헥산 및 에틸아세테이트(n-hexane:Ethylacetate=5:1)의 혼합물을 이용하여 컬럼 크로마토그래피하여 분리하였다. 그 결과, 3.22 g의 acac 리간드인 2,4-디옥스-3-(4-비닐벤질)펜탄-3-아이드(2,4-dioxo-3-(4-vinylbenzyl)pentane-3-ide, styrene-acac)가 제조됨을 확인하였다(yield=50%).

[82]

도 2를 참조하면, 상기 제조예 <1-1>에서 제조한 아세틸아세톤 리간드를 ¹H NMR로 분석한 결과, 공명구조를 갖는 원하는 형태의 아세틸아세톤 리간드인 styrene-acac가 제조되었음을 확인하였다.

- [83] <1-2> 전이금속 및 아세틸아세톤 리간드가 결합된 화합물의 제조
- [84] 16 ml의 에탄올(ethanol)에 상기 용액에 상기 제조예 <1-1>에서 제조한 3.22 g의 styrene-acac(2,4-dioxo-3-(4-vinylbenzyl)pentan-3-ide) 및 0.804 g의 소듐 메톡사이드(sodium methoxide)을 용해하여 styrene-acac 혼합액을 준비하였다.
- [85] 8 ml의 메탄올에 1.34 g의 염화 철 6 수화물(iron chloride(III)hexa hydrate)를 용해한 후, 상기 준비한 styrene-acac 혼합액을 교반시키면서 천천히 투입하여 검붉은색 용액을 제조하였다. 상기 검붉은색 용액을 용매 증발기를 이용하여 용매를 제거한 후, 남은 고체를 메틸렌 클로라이드(methylene chloride, MC)에 용해시키고 필터링하여 염화소듐(NaCl)을 제거하였다. 필터링하고 남은 고체를 MC 및 헥산(hexane)로 재결정하여 정제하여 1.8 g의 전이금속인 Fe와 아세틸아세톤 리간드가 결합된 Fe-(acac-styrene)₃을 제조하였다.
- [86] 도 3을 참조하면, 상기 제조예 <1-2>에서 제조한 Fe-(acac-styrene)₃을 질량분석기(mass spectrometer, MS)로 분석한 결과, 분자량(molecular weight, MW)이 701.66 임을 확인하였다.
- [87] 도 4를 참조하면, 상기 제조예 <1-2>에서 제조한 Fe-(acac-styrene)₃을 FT-IR로 분석한 결과, 원하는 형태의 전이금속 및 아세틸아세톤 리간드가 결합된 화합물인 Fe-(acac-styrene)₃이 제조되었음을 확인하였다.
- [88]
- [89] <실험예 1> Fe-(acac-styrene)₃의 승화성 확인
- [90] 상기 <제조예 1>에서 제조한 포토레지스트 조성물인 Fe-(acac-styrene)₃의 승화점을 열중량분석기(Thermogravimetric analysis, TGA)로 분석하였다.
- [91] 도 5를 참조하면, 본 발명의 포토레지스트 조성물인 Fe-(acac-styrene)₃을 열중량분석하여 승화성을 확인한 결과, 500 °C 이하에서 6.925 mg의 상기 조성물이 5.799 mg이 손실되어 80 % 이상의 중량 손실이 있음을 확인하였다(손실 중량 83.74%). 따라서, 상기 Fe-(acac-styrene)₃을 리소그래피 공정에서 고온 건식 현상이 가능함을 유추하였다.
- [92]
- [93] <실험예 2> Fe-(acac-styrene)₃의 노광 반응 확인
- [94] 상기 <제조예 1>에서 제조한 포토레지스트 조성물인 Fe-(acac-styrene)₃에 EUV를 조사한 후, NEXAFS(near edge x-ray absorption fine structure)를 이용하여 EUV 노광 반응을 확인하였다.
- [95] 도 6을 참조하면, 본 발명의 포토레지스트 조성물인 Fe-(acac-styrene)₃에 EUV를 조사한 결과, $\pi^*(C=C)$ 피크 및 $\pi^*(C=O)$ 피크가 감소한 반면 $\pi^*(C-OH)$ 피크는 증가함을 확인하였다. 따라서, 상기 Fe-(acac-styrene)₃에 C=C 및 C=O 작용기가 반응에 참여함을 확인하였고, reactive site가 C=C 작용기임을 유추하였다.
- [96]
- [97] <실험예 3> Fe-(acac-styrene)₃의 패터닝

[98] **<3-1> Fe-(acac-styrene)₃의 극자외선 패터닝**

[99] 극자외선(EUV) 흡광도가 우수한 본 발명의 포토레지스트 조성물인 Fe-(acac-styrene)₃를 기판인 실리콘 웨이퍼 상에 화학기상증착법(CVD)을 이용하여 포토레지스트 조성물층을 형성하였다. 상기 형성된 포토레지스트 조성물층에 패턴이 형성된 포토마스크(photomask)를 올려놓은 후, 13.5 nm의 극자외선으로 노광하였다. 상기 극자외선에 의해 노광된 포토레지스트 조성물층을 10⁻⁶ atm의 기압 및 60 °C 이상의 온도에서 가열하면서 30분 동안 건식 현상하여 패터닝한 후, 주사전자현미경((Scanning Electron Microscope, SEM))으로 패터닝 결과를 확인하였다.

[100] 도 7을 참조하면, 본 발명의 본 발명의 포토레지스트 조성물인 Fe-(acac-styrene)₃에 EUV를 조사한 결과, EUV에 의해 전이금속인 Fe에서 약 80 eV의 운동 에너지(kinetic energy)를 갖는 전자가 발생함을 확인하였다.

[101] 도 8을 참조하면, 본 발명의 본 발명의 포토레지스트 조성물인 Fe-(acac-styrene)₃에 EUV 노광 후 건식 현상한 결과, 216 mJ/cm²에서 반응이 시작함을 확인하였다.

[102] 도 9 및 도 10을 참조하면, 본 발명의 포토레지스트 조성물인 Fe-(acac-styrene)₃은 EUV 리소그래피용 포토레지스트로 이용할 수 있음을 확인하였다.

[103] **<3-2> Fe-(acac-styrene)₃의 불화아르곤 패터닝**

[104] 193 nm의 심자외선(DUV)으로 노광하고, 10⁻³ atm의 기압 및 200 °C의 온도 조건으로 30분 동안 건식 현상하여 패터닝한 것을 제외하고 상기 실험에 <2-1>과 동일한 방법으로 패터닝한 후, SEM으로 패터닝 결과를 확인하였다.

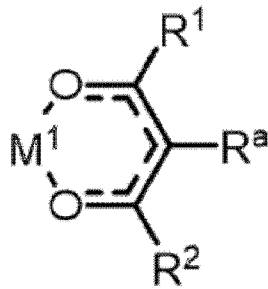
[105] 도 11을 참조하면, 본 발명의 포토레지스트 조성물인 Fe-(acac-styrene)₃은 DUV 리소그래피용 포토레지스트로 이용할 수 있음을 확인하였다.

[106]

[107] 결론적으로 본 발명의 전이금속 및 상기 전기금속과 결합된 아세틸아세톤을 포함하는 포토레지스트 조성물은 EUV 또는 DUV 노광이 가능하고, 상기 노광 후 상기 조성물의 승화성을 이용하여 미세한 나노 단위의 패터닝을 위한 건식 현상이 가능함을 확인하였다.

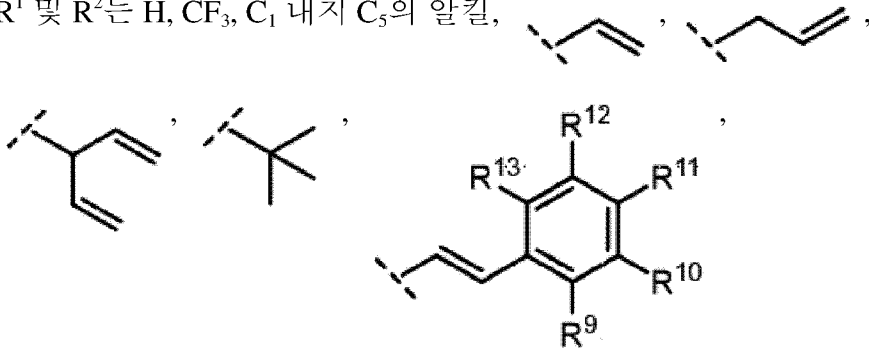
청구범위

- [청구항 1] 전이금속; 및
상기 전이금속과 결합된 아세틸아세톤(acetylacetone);을 포함하는, 포토레지스트 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 포토레지스트 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 포토레지스트 조성물.
- [화학식 1]



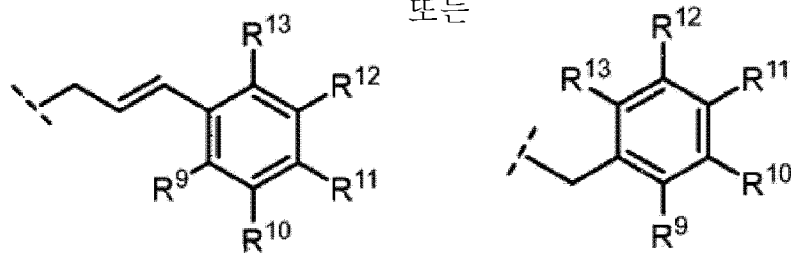
상기 식에서 M¹은 Ag 또는 Au인 전이금속이고,

R¹ 및 R²는 H, CF₃, C₁ 내지 C₅의 알킬,

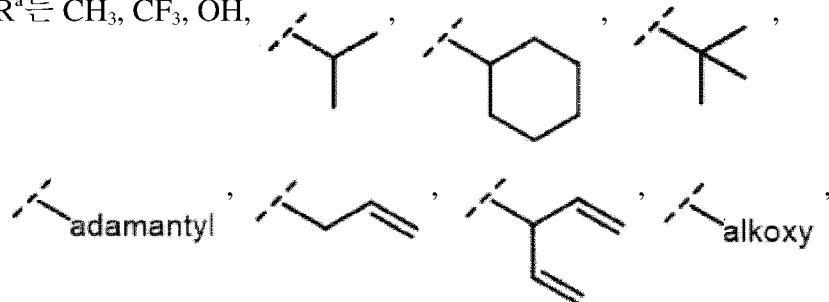


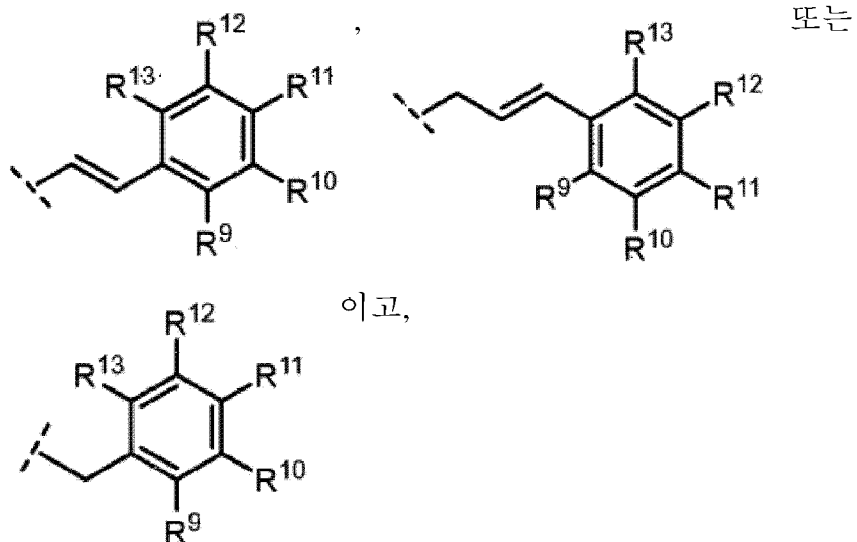
또는

이며,

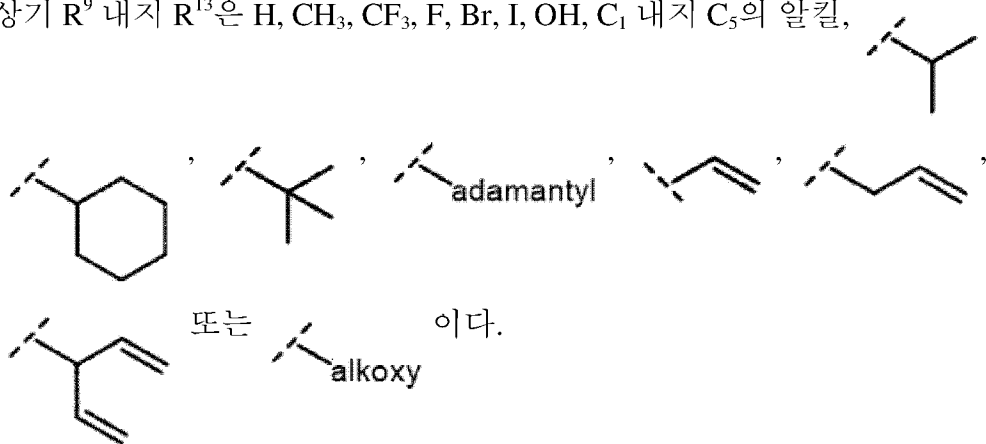


Rᵃ는 CH₃, CF₃, OH,





상기 R^9 내지 R^{13} 은 H, CH_3 , CF_3 , F, Br, I, OH, C_1 내지 C_5 의 알킬,

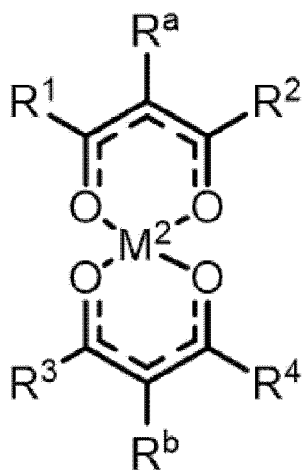


[청구항 3]

제1항에 있어서,

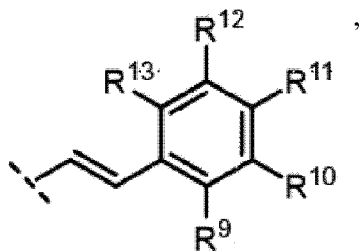
상기 포토레지스트 조성물은 하기 화학식 2로 표시되는 포토레지스트 조성물.

[화학식 2]

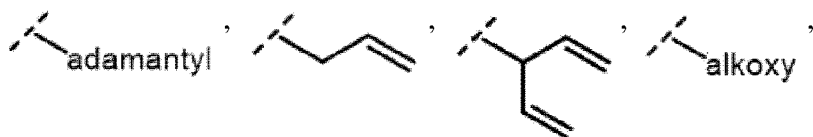
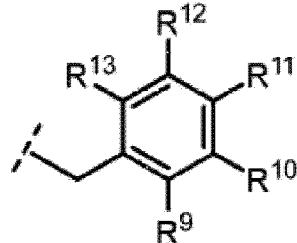
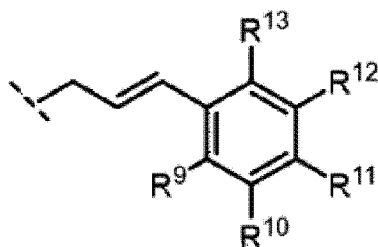


상기 식에서 M^2 는 Cu, Sn, Al, Ni 또는 Zn인 전이금속이고,

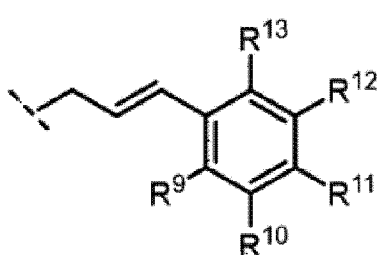
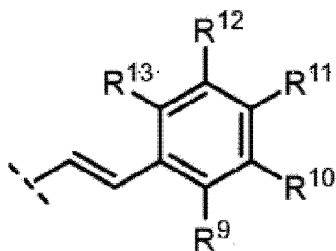
R¹ 내지 R⁴는 H, CF₃, C₁ 내지 C₅의 알킬,  ,  ,



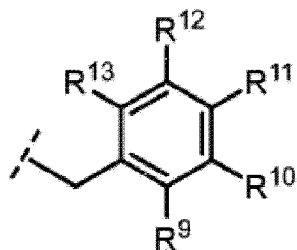
이때,



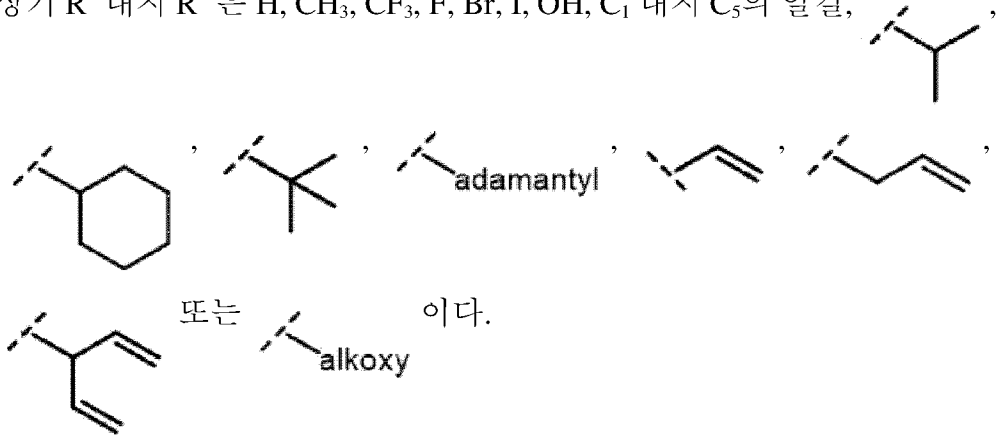
또는



이 고,



상기 R^9 내지 R^{13} 은 H, CH_3 , CF_3 , F, Br, I, OH, C_1 내지 C_5 의 알킬,

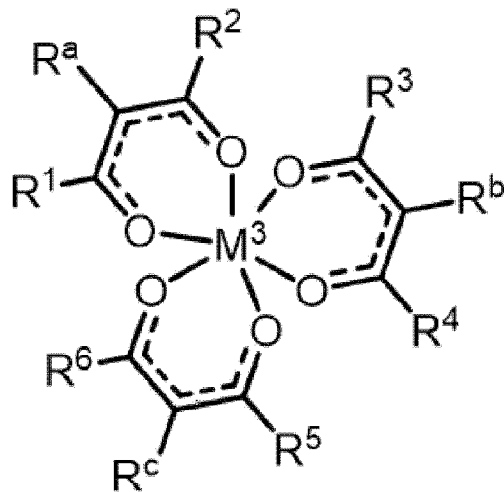


[청구항 4]

제1항에 있어서,

상기 포토레지스트 조성물은 하기 화학식 3으로 표시되는 포토레지스트 조성물.

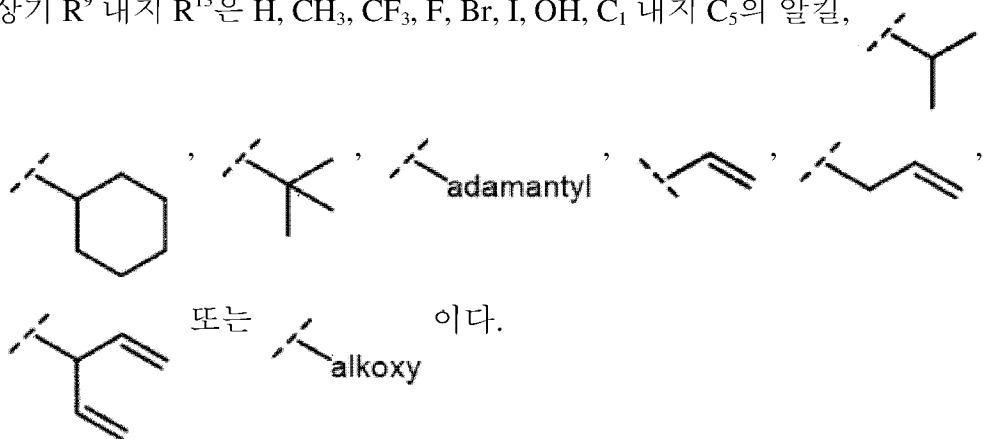
[화학식 3]



상기 식에서 M^3 은 Al, Fe, Sn, Cr, Bi, Ti 또는 Mn인 전이금속이고,

Chemical structure of a substituted benzene ring. The ring is substituted with groups R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , and R^{13} . A dashed line indicates a connection point on the left side of the ring.

상기 R^9 내지 R^{13} 은 H, CH_3 , CF_3 , F, Br, I, OH, C_1 내지 C_5 의 알킬,

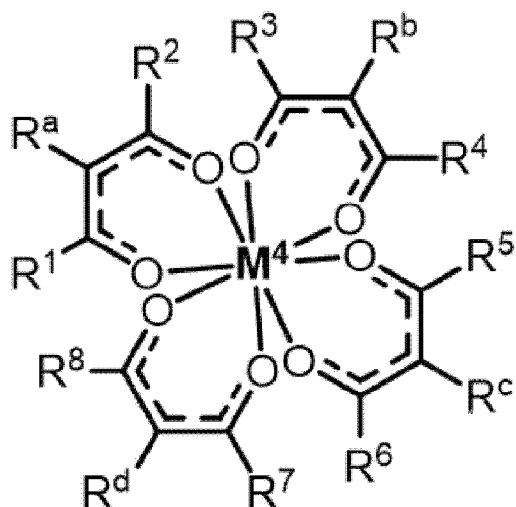


[청구항 5]

제1항에 있어서,

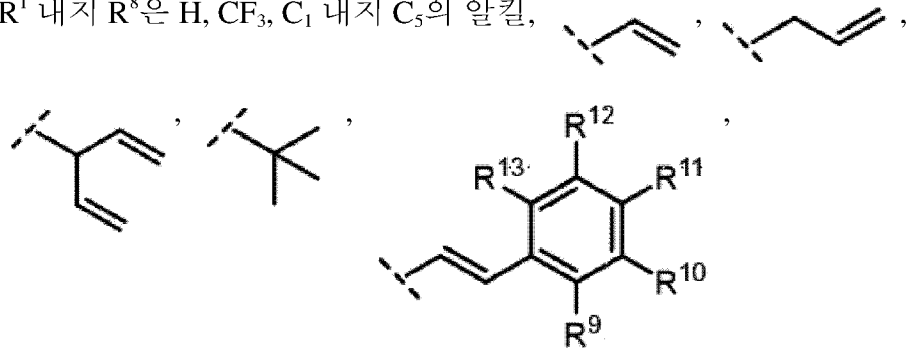
상기 포토레지스트 조성물은 하기 화학식 4로 표시되는 포토레지스트 조성물.

[화학식 4]



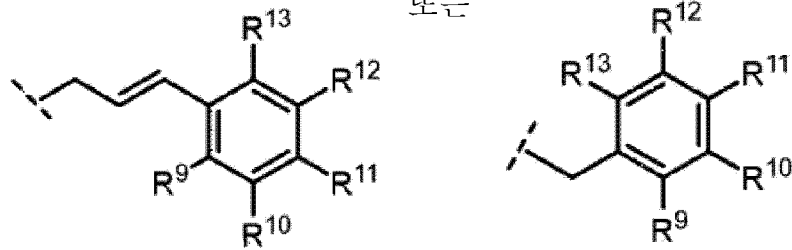
상기 식에서 M^4 는 Hf, Zr 또는 Ti인 전이금속이고,

R^1 내지 R^8 은 H, CF_3 , C_1 내지 C_5 의 알킬,

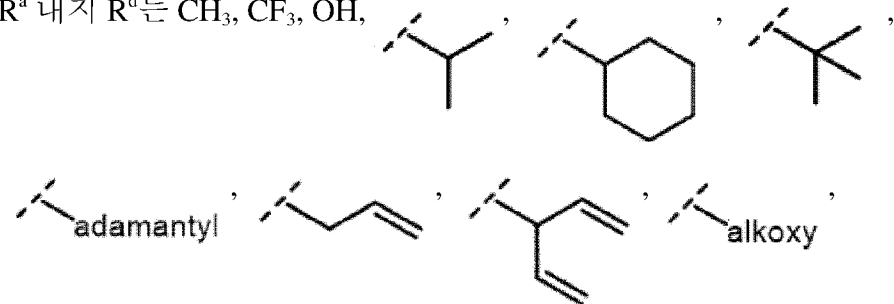


또는

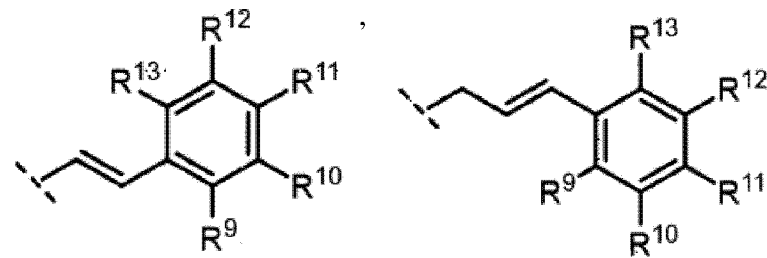
이며,



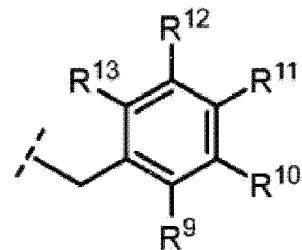
R^a 내지 R^d 는 CH_3 , CF_3 , OH,



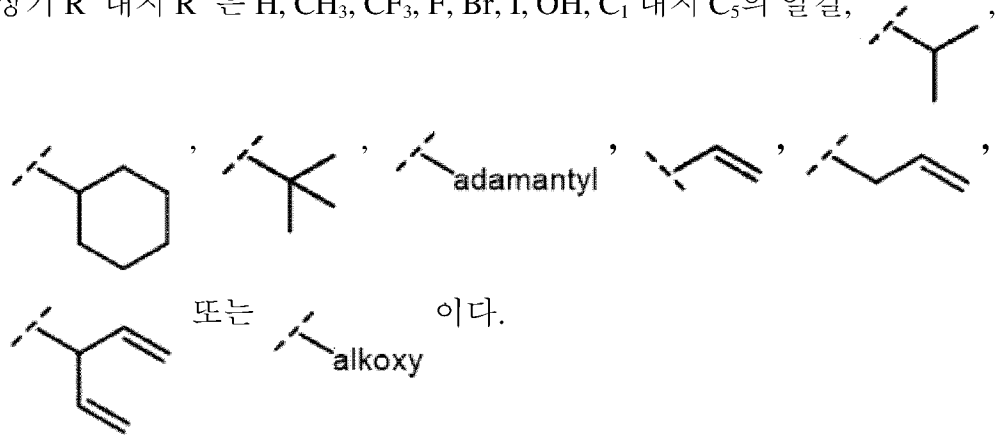
또는



이고,

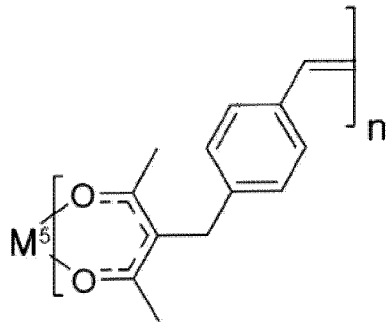


상기 R⁹ 내지 R¹³은 H, CH₃, CF₃, F, Br, I, OH, C₁ 내지 C₅의 알킬,



[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 포토레지스트 조성물은 하기 화학식 5로 표시되는 포토레지스트 조성물.

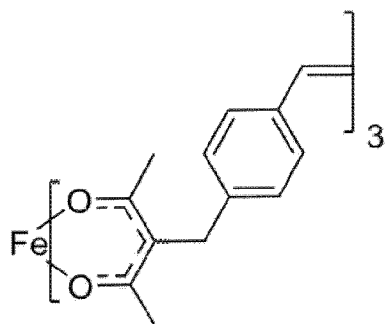
[화학식 5]



상기 식에서 M⁵는 Ag, Au, Cu, Sn, Al, Ni, Zn, Fe, Cr, Bi, Ti, Mn, Hf 또는 Zr 인 전이금속이고,
n은 1 내지 4이다.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 포토레지스트 조성물은 하기 화학식 6으로 표시되는 포토레지스트 조성물.

[화학식 6]



[청구항 8] 제1항에 있어서,

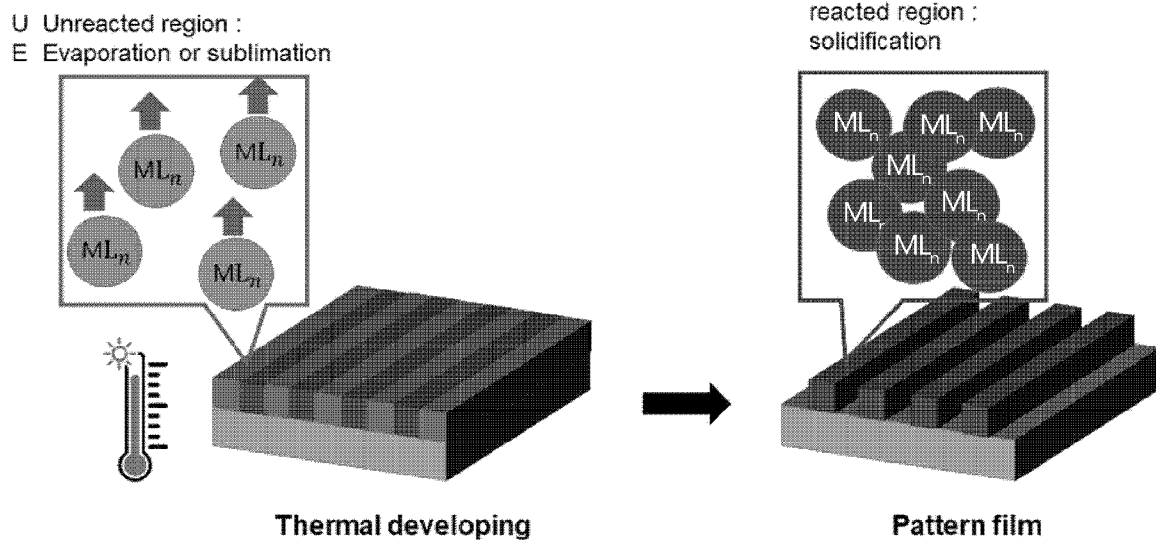
- 상기 포토레지스트 조성물은 활성광선이 극자외선(extreme ultraviolet, EUV) 또는 심자외선(deep ultraviolet, DUV)인, 포토레지스트 조성물.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 포토레지스트 조성물은 열중량분석 상 500 °C에서 80 % 이상의 중량 손실을 일으키는 승화성 물질인, 포토레지스트 조성물.
- [청구항 10] 기관 상에 전이금속 및 상기 전이금속과 결합된 아세틸아세톤을 포함하는 포토레지스트 조성물을 도포하여 포토레지스트 조성물층을 형성하는 단계;
상기 포토레지스트 조성물층 상에 포토마스크를 배치하고 활성 광선인 극자외선(EUV) 또는 심자외선(DUV)을 조사하여 노광하는 단계; 및
상기 노광된 포토레지스트 조성물층을 건식 현상하여 패턴을 형성하는 단계;를 포함하는, 리소그래피 방법.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 노광된 포토레지스트 조성물층은 10^{-3} atm의 압력 하에 150 °C 내지 350 °C의 고온에서 승화하여 건식 현상되는, 리소그래피 방법.
- [청구항 12] 제10항에 있어서,
상기 노광된 포토레지스트 조성물층은 10^{-6} atm의 압력 하에서 30 °C 내지 80 °C의 고온에서 승화하여 건식 현상되는, 리소그래피 방법.
- [청구항 13] 제10항에 있어서,
상기 노광된 포토레지스트 조성물층은 Cl_2 , Br_2 , H_2 , HBr , HCl , BCl_3 , CH_xCl_y , CH_4 , BBr_3 , 및 CH_xBr_y 로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 반응성 가스, He , Ne , Ar , Xe 및 N_2 로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 불활성 가스 및 상기 반응성 가스와 불활성 가스의 혼합가스에 의해 건식 현상되는, 리소그래피 방법.
- [청구항 14] 촉매 및 염기를 포함하는 용매에 아세틸아세톤 및 클로로메틸스티렌을 용해하여 혼합하여 제1 혼합액을 제조하는 단계;
상기 제1 혼합액으로부터 아세틸아세톤 리간드를 수득하는 단계;
상기 아세틸아세톤 리간드 및 전이금속 수화물을 혼합하여 제2 혼합액을 제조하는 단계;
상기 제2 혼합액을 정제하여 전이금속 및 아세틸아세톤 리간드가 결합된 화합물을 수득하는 단계;를 포함하는, 포토레지스트 조성물의 제조방법.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 촉매는 요오드화 칼륨(KI), 요오드화 구리(KCu), 요오드화 루비듐(KRb), 요오드화 소듐(NaI), 브롬화칼륨(KBr), 브롬화 소듐(NaBr) 및 브롬화 루비듐(RbBr)으로 군에서 선택되는 하나 이상의 촉매인, 포토레지스트 조성물의 제조방법.
- [청구항 16] 제14항에 있어서,

상기 염기는 아세트산 칼륨(KOAc), 아세트산 나트륨(NaOAc), 탄산칼륨(K_2CO_3), 탄산수소칼륨, 제3인산(K_3PO_4), 수산화나트륨(NaOH) 및 수산화칼륨(KOH)로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 염기인, 포토레지스트 조성물의 제조방법.

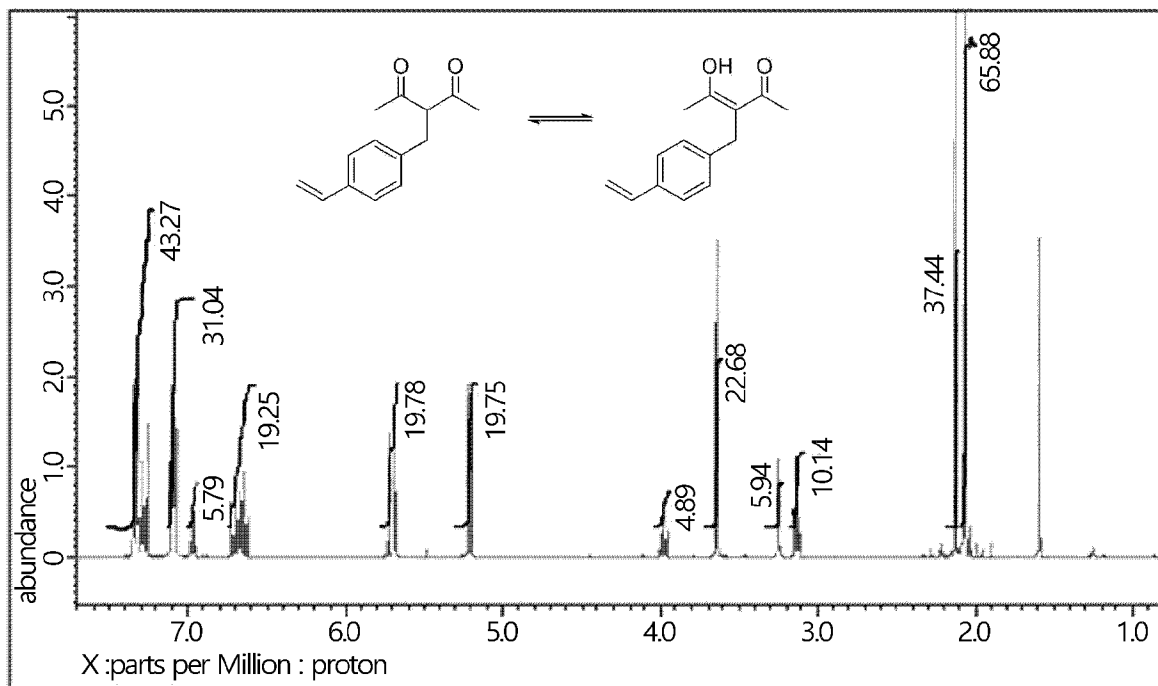
[청구항 17] 제14항에 있어서,
상기 전이금속 수화물은 Ag, Au, Cu, Sn, Al, Ni, Zn, Fe, Cr, Bi, Ti, Mn, Hf 또는 Zr의 수화물인, 포토레지스트 조성물의 제조방법.

[청구항 18] 제14항에 있어서,
상기 제1 혼합액으로부터 아세틸아세톤 리간드를 수득하는 단계는 크로마토그래피법으로 상기 제1 혼합액을 분리하는 수득하는, 포토레지스트 조성물의 제조방법.

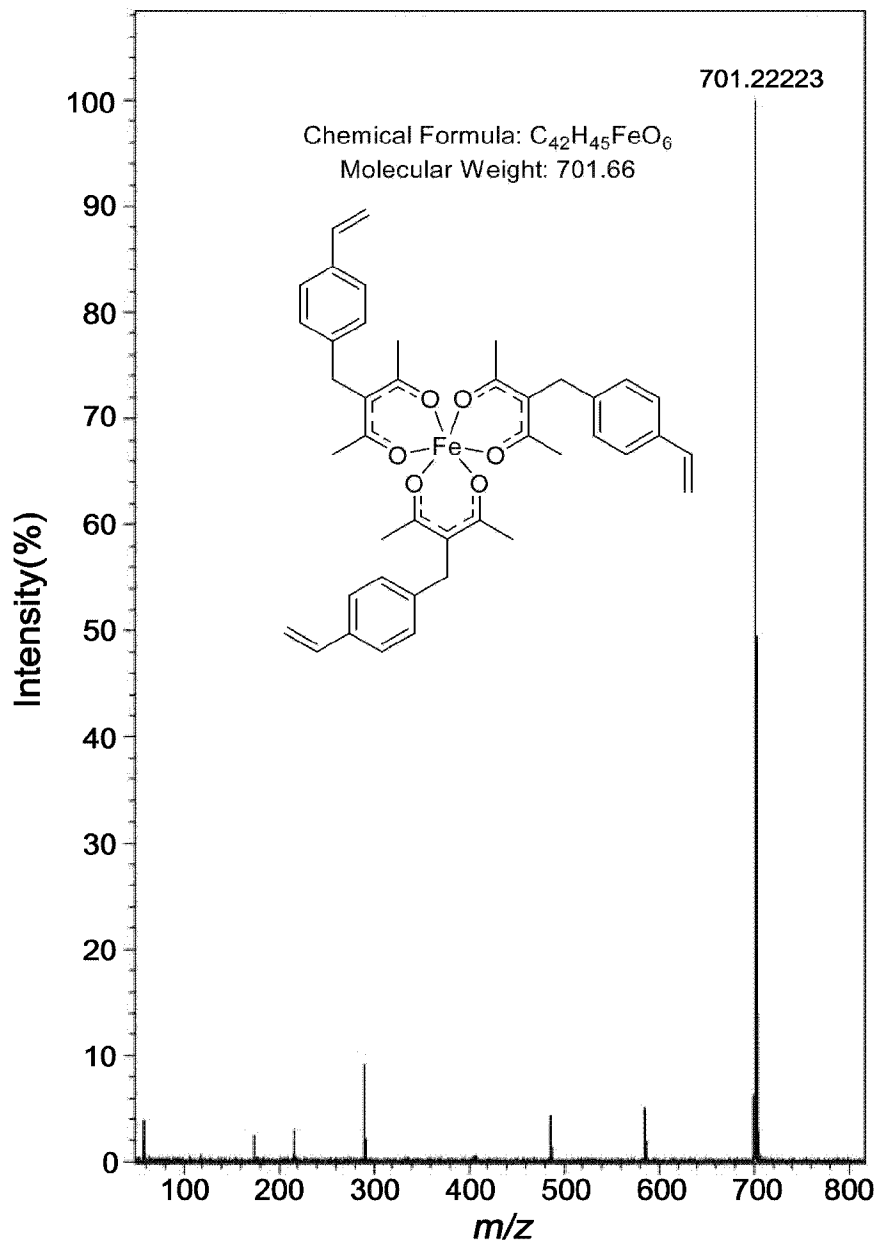
[도1]



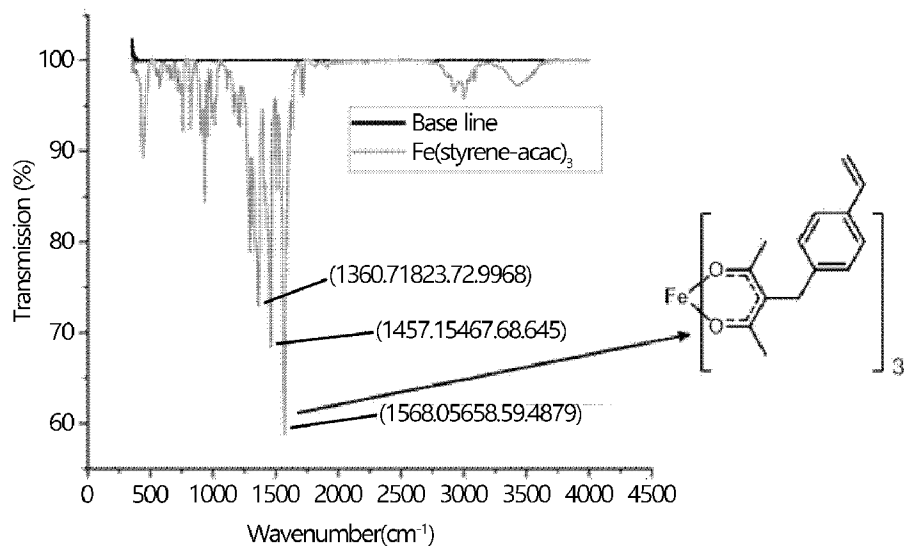
[도2]



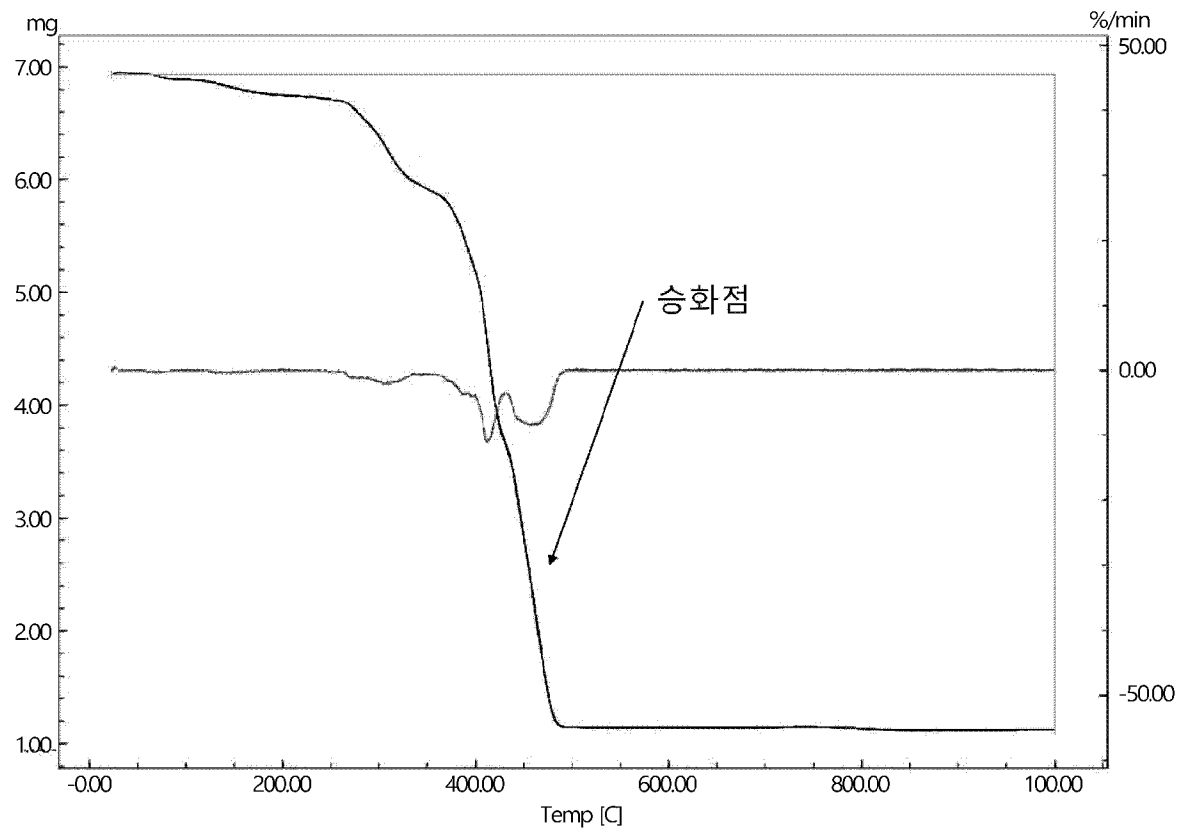
[도3]



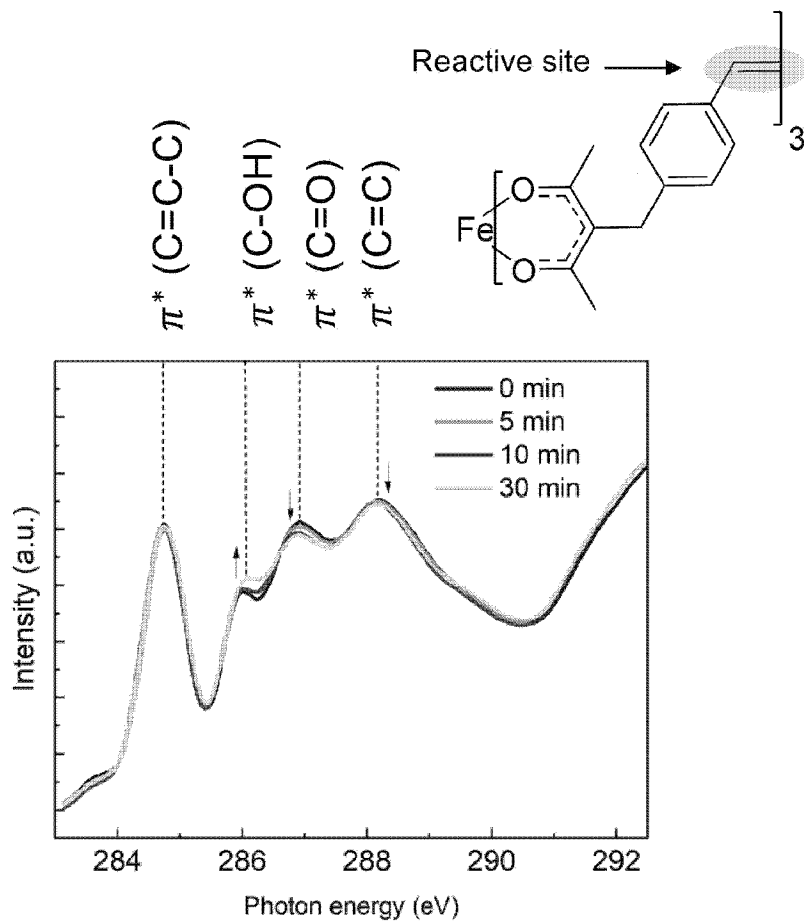
[도4]



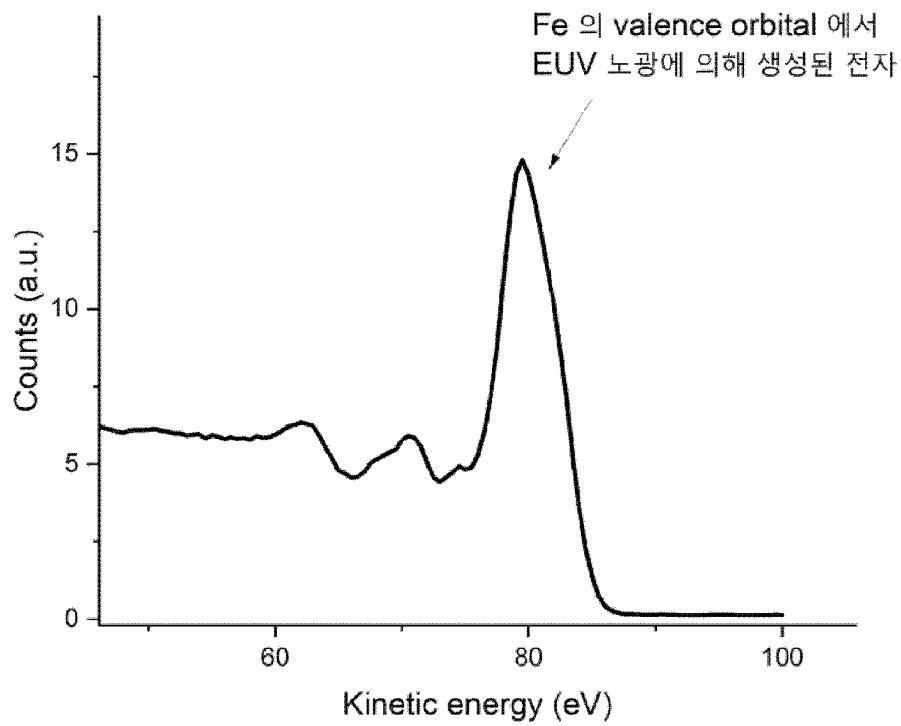
[도5]



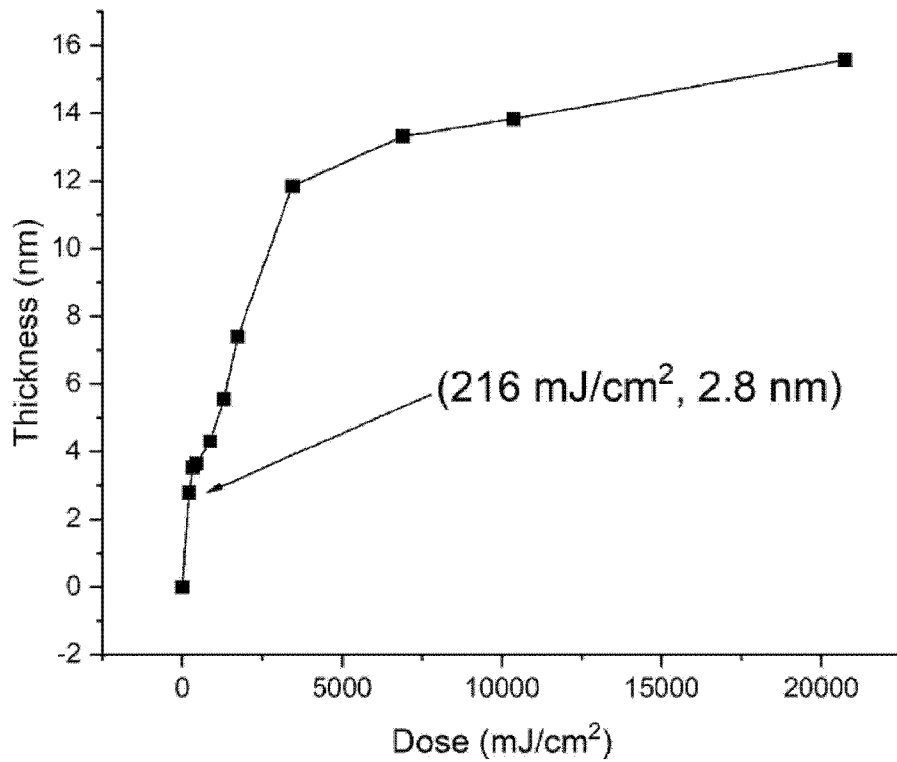
[도6]



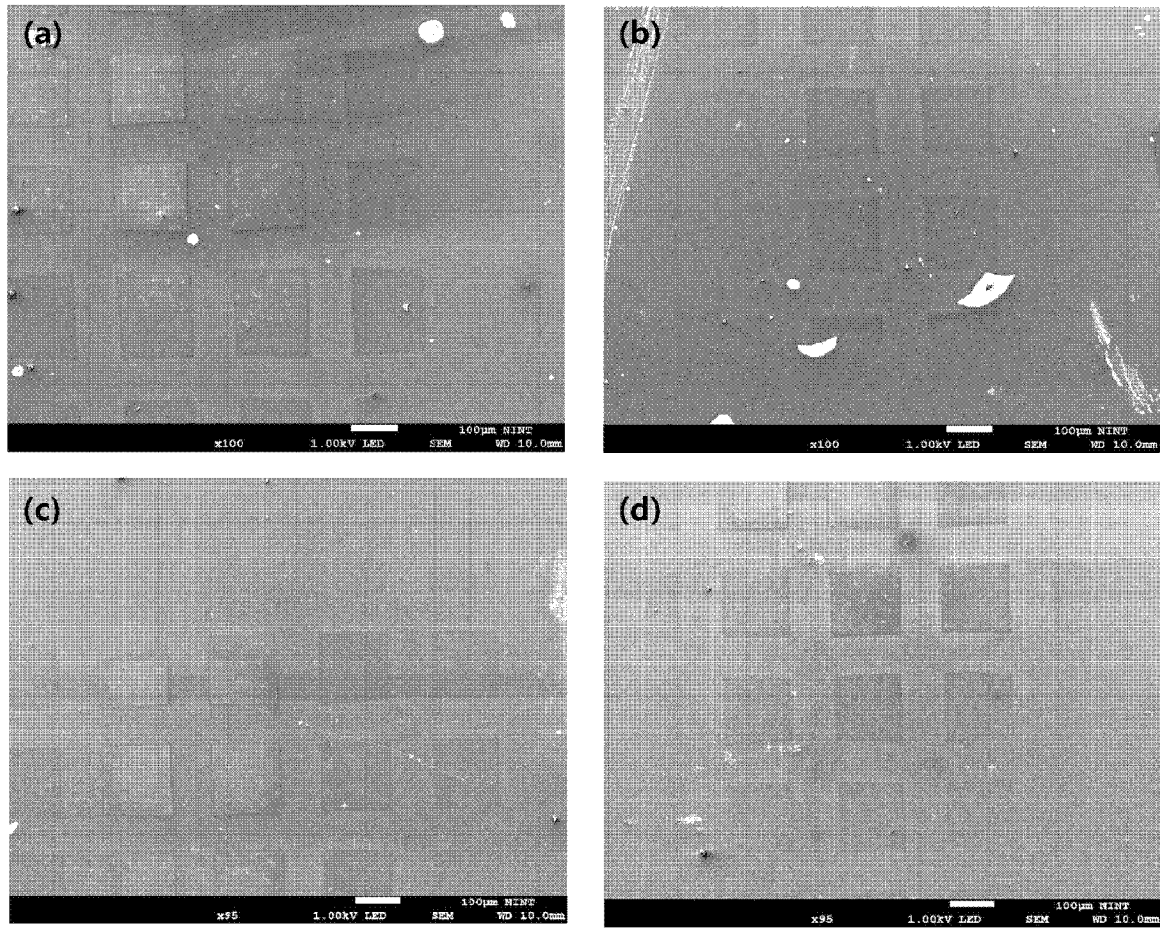
[도7]



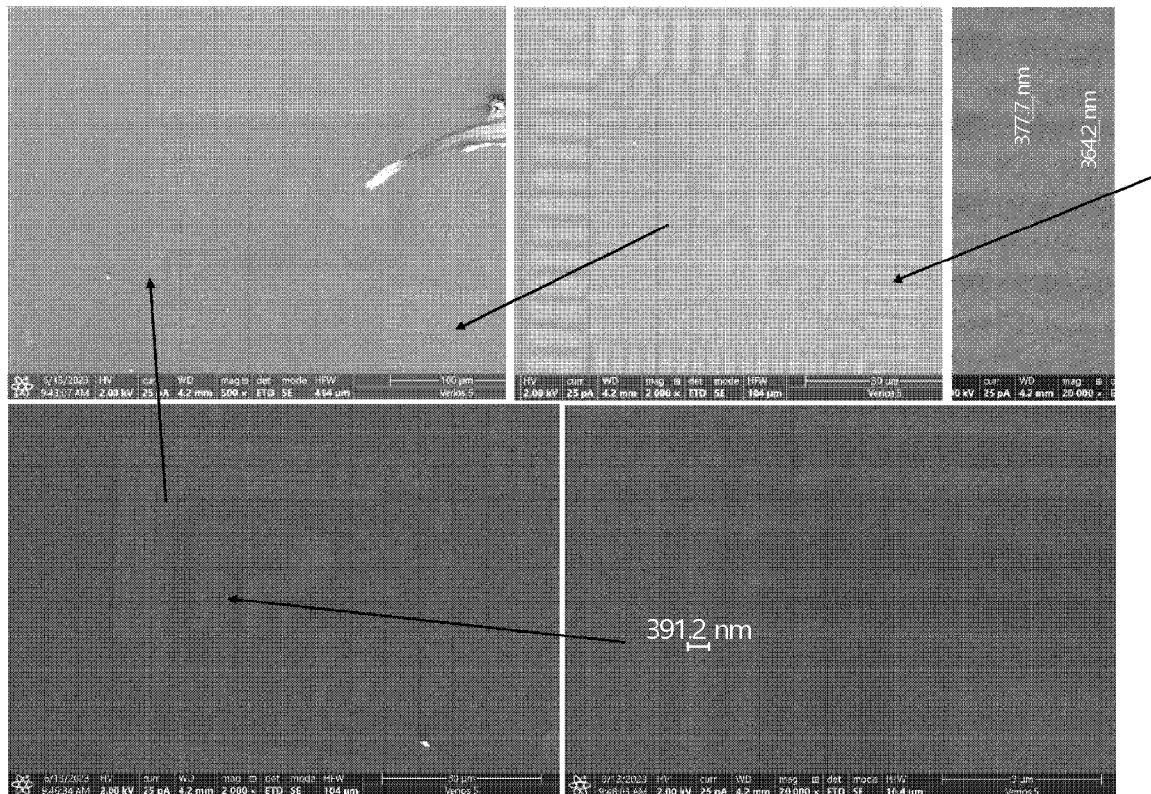
[도8]



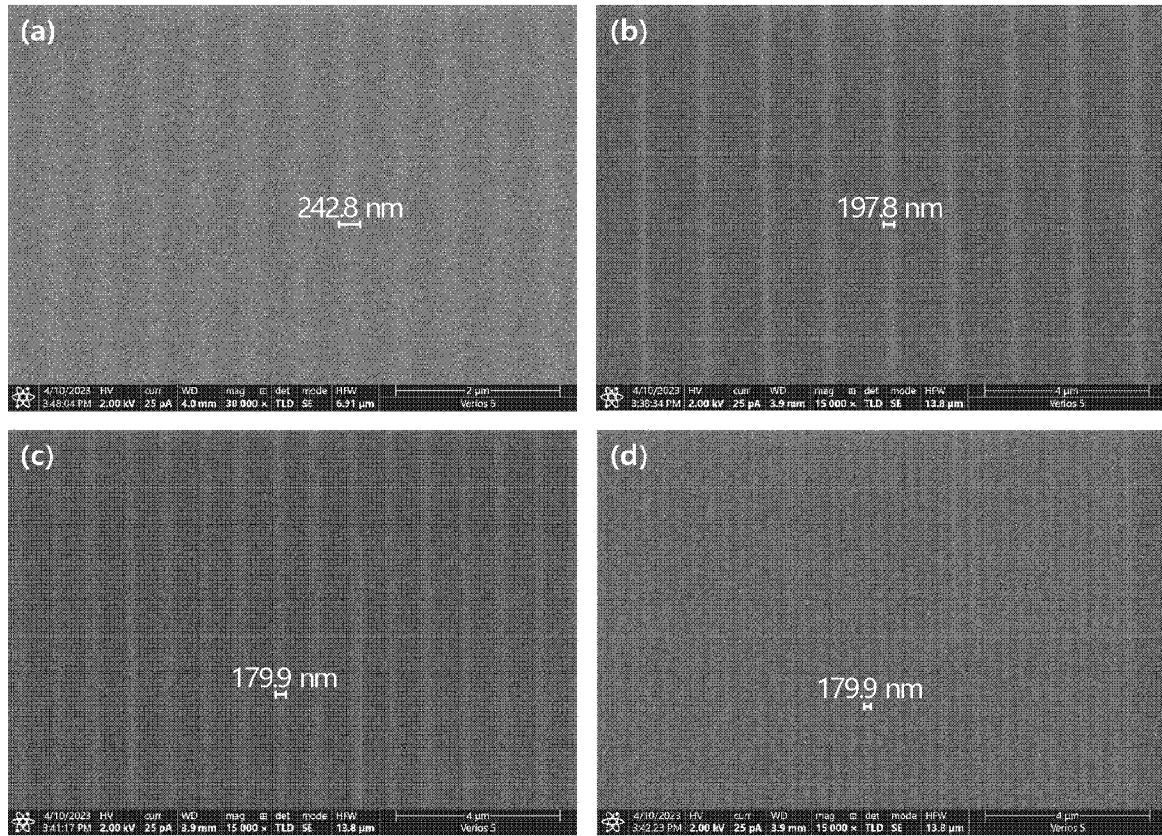
[도9]



[도10]



[도11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/095772

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**G03F 7/004**(2006.01)i; **G03F 7/20**(2006.01)i; **H01L 21/311**(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); G03F 7/095(2006.01); G03F 7/16(2006.01); G03F 7/36(2006.01); G03F 7/38(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), STN (Registry, Caplus) & keywords: 전이금속(transition metal), 아세틸아세톤(acetylacetone), 건식 현상(dry development), 포토레지스트 조성물(photoresist composition)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2023-0051770 A (LAM RESEARCH CORPORATION) 18 April 2023 (2023-04-18) See claims 1, 2, 10 and 15-18; and paragraphs [0007]-[0009], [0117], [0155]-[0157], [0169]-[0175], [0230], [0241], [0323], [0328] and [0353].	1-5,8-13
A		6,7,14-18
A	CN 102295713 A (PETROCHINA CO., LTD.) 28 December 2011. See entire document.	1-18
A	KR 10-2023-0051769 A (LAM RESEARCH CORPORATION) 18 April 2023 (2023-04-18)	1-18
A	KR 10-2022-0137082 A (LAM RESEARCH CORPORATION) 11 October 2022 (2022-10-11) See entire document.	1-18
A	WO 2022-125388 A1 (LAM RESEARCH CORPORATION) 16 June 2022 (2022-06-16) See entire document.	1-18



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

28 August 2024

Date of mailing of the international search report

30 August 2024

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/095772

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2023-0051770	A	18 April 2023	CN	116171403	A	26 May 2023
				JP	2023-535894	A	22 August 2023
				US	2023-0266664	A1	24 August 2023
				WO	2022-016127	A1	20 January 2022

CN	102295713	A	28 December 2011	CN	102295713	B	13 February 2013

KR	10-2023-0051769	A	18 April 2023	CN	116134381	A	16 May 2023
				JP	2023-534961	A	15 August 2023
				US	2023-0288798	A1	14 September 2023
				WO	2022-016124	A1	20 January 2022

KR	10-2022-0137082	A	11 October 2022	CN	115398347	A	25 November 2022
				EP	4100793	A1	14 December 2022
				EP	4100793	A4	13 March 2024
				JP	2023-513134	A	30 March 2023
				US	2023-0031955	A1	02 February 2023
				WO	2021-158433	A1	12 August 2021

WO	2022-125388	A1	16 June 2022	JP	2023-551893	A	13 December 2023
				KR	10-2023-0113400	A	28 July 2023
				US	2023-0416606	A1	28 December 2023

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; H01L 21/311(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

G03F 7/004(2006.01); G03F 7/095(2006.01); G03F 7/16(2006.01); G03F 7/36(2006.01); G03F 7/38(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), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 전이금속(transition metal), 아세틸아세톤(acetylacetone), 건식 현상(dry development), 포토레지스트 조성물(photoresist composition)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2023-0051770 A (램 리써치 코퍼레이션) 2023.04.18 청구항 1, 2, 10, 15-18; 단락 [0007]-[0009], [0117], [0155]-[0157], [0169]-[0175], [0230], [0241], [0323], [0328], [0353]	1-5,8-13
A		6,7,14-18
A	CN 102295713 A (PETROCHINA CO., LTD.) 2011.12.28 전체 문헌	1-18
A	KR 10-2023-0051769 A (램 리써치 코퍼레이션) 2023.04.18	1-18
A	KR 10-2022-0137082 A (램 리써치 코퍼레이션) 2022.10.11 전체 문헌	1-18
A	WO 2022-125388 A1 (LAM RESEARCH CORPORATION) 2022.06.16 전체 문헌	1-18



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

2024년08월28일(28.08.2024)

국제조사보고서 발송일

2024년08월30일(30.08.2024)

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 10-2023-0051770 A	2023/04/18	CN 116171403 A	2023/05/26
		JP 2023-535894 A	2023/08/22
		US 2023-0266664 A1	2023/08/24
		WO 2022-016127 A1	2022/01/20
CN 102295713 A	2011/12/28	CN 102295713 B	2013/02/13
KR 10-2023-0051769 A	2023/04/18	CN 116134381 A	2023/05/16
		JP 2023-534961 A	2023/08/15
		US 2023-0288798 A1	2023/09/14
		WO 2022-016124 A1	2022/01/20
KR 10-2022-0137082 A	2022/10/11	CN 115398347 A	2022/11/25
		EP 4100793 A1	2022/12/14
		EP 4100793 A4	2024/03/13
		JP 2023-513134 A	2023/03/30
		US 2023-0031955 A1	2023/02/02
		WO 2021-158433 A1	2021/08/12
WO 2022-125388 A1	2022/06/16	JP 2023-551893 A	2023/12/13
		KR 10-2023-0113400 A	2023/07/28
		US 2023-0416606 A1	2023/12/28