



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0168376
(43) 공개일자 2023년12월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 220/28 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)
C08F 2/48 (2006.01) C08F 220/36 (2006.01)
C08F 220/38 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 220/286 (2020.02)
C08F 2/38 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0068759
(22) 출원일자 2022년06월07일
심사청구일자 2022년06월07일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
김명웅
인천광역시 연수구 신송로82번길 6, 409동 701호
(송도동, 송도풍림아이원4단지아파트)
최승연
경기도 부천시 오정로 253, 207동 202호(오정동, 오정휴먼시아)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양성보

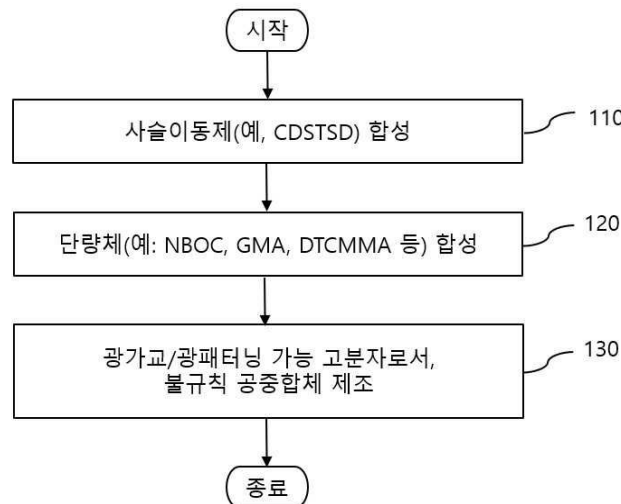
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 다양한 기판에 코팅이 가능한 광가교/광패터닝 가능 고분자 및 그 응용

(57) 요약

본 개시는 다양한 기판에 코팅이 가능한 광가교/광패터닝 가능 고분자 및 그 응용에 관한 것이다. 본 개시에 따르면, 광가교 및 광패터닝 가능 고분자는, 극성 용매 용해성을 위한 제 1 단량체, 및 자외선에 감응하여 반응성 기능기를 방출하는 제 2 단량체 또는 반응성 기능기와 반응 가능한 제 3 단량체 중 적어도 하나로 이루어진다. 본 개시의 다양한 실시예들에 따르면, 제1 단량체는 PEGMEMA 단량체이고, 제 2 단량체는 NBOC 단량체이며, 제 3 단량체는 DTC 단량체 또는 GMA 단량체 중 적어도 하나를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 2/48 (2013.01)
C08F 220/365 (2022.08)
C08F 220/38 (2022.08)
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/20 (2013.01)
C08F 2438/03 (2013.01)

정장욱

미국 엘에이 70803-4505 배턴루지 167 이비 도란빌
 당

(72) 발명자

고윤희

경기도 시흥시 중심상가로 77, 109동 801호(
 정왕동, 요진아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415178256
과제번호	20012622
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품산업미래성장동력-디스플레이혁신공정플랫폼구축
연구과제명	리소그래피(Lithography) 공정에 의한 OLED 화소 형성 기술 개발(3차년도)
기 여 율	1/2
과제수행기관명	인하대학교 산학협력단
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415172019
과제번호	20010321
부처명	준정부기관
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발-소재부품패키지형
연구과제명	7nm 노드급 반도체 제조를 위한 EUV 노광 공정용 감광 박막 소재 개발(3차년도)
기 여 율	1/2
과제수행기관명	(주)경인양행
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

광가교 및 광패터닝 가능 고분자에 있어서,

극성 용매 용해성을 위한 제 1 단량체; 및

자외선에 감응하여 반응성 기능기를 방출하는 제 2 단량체 또는 상기 반응성 기능기와 반응 가능한 제 3 단량체 중 적어도 하나

로 이루어지는,

광가교 및 광패터닝 가능 고분자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제1 단량체는 PEGMEMA 단량체이고,

상기 제 2 단량체는 NBOC 단량체이며,

상기 제 3 단량체는 DTC 단량체 또는 GMA 단량체 중 적어도 하나를 포함하는,

광가교 및 광패터닝 가능 고분자.

청구항 3

광가교 및 광패터닝 가능 고분자의 제조 방법에 있어서,

극성 용매 용해성을 위한 제 1 단량체, 및 자외선에 감응하여 반응성 기능기를 방출하는 제 2 단량체 또는 상기 반응성 기능기와 반응 가능한 제 3 단량체 중 적어도 하나를 준비하는 단계; 및

상기 제 1 단량체, 및 상기 제2 단량체 또는 상기 제 3 단량체 중 적어도 하나를 이용하여, 광가교 및 패터닝 가능 고분자로서 불규칙 공중합체를 합성하는 단계

를 포함하는,

광가교 및 광패터닝 가능 고분자의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 제1 단량체는 PEGMEMA 단량체이고,

상기 제 2 단량체는 NBOC 단량체이며,

상기 제 3 단량체는 DTC 단량체 또는 GMA 단량체 중 적어도 하나를 포함하는,

광가교 및 광패터닝 가능 고분자의 제조 방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서,
 상기 불규칙 공중합체를 합성하는 단계는,
 사슬이동제를 이용하여 RAFT 중합법을 통해, 상기 불규칙 공중합체를 합성하는 단계
 를 포함하는,
 광가교 및 광패터닝 가능 고분자의 제조 방법.

청구항 6

광가교 및 광패터닝 가능 고분자를 갖는 구조체의 제조 방법에 있어서,
 광가교 및 광패터닝 가능 고분자를 준비하는 단계;
 상기 광가교 및 광패터닝 가능 고분자를 용매와 혼합하여, 고분자 용액을 제조하는 단계; 및
 상기 고분자 용액을 기판 상에 도포하고 자외선을 조사하여, 상기 기판 상에 고분자 박막을 형성하는 단계
 를 포함하는,
 광가교 및 광패터닝 가능 고분자를 갖는 구조체의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,
 상기 광가교 및 광패터닝 가능 고분자를 준비하는 단계는,
 극성 용매 용해성을 위한 제 1 단량체, 및 자외선에 감응하여 반응성 기능기를 방출하는 제 2 단량체 또는 상기
 반응성 기능기와 반응 가능한 제 3 단량체 중 적어도 하나를 준비하는 단계; 및
 상기 제 1 단량체, 및 상기 제2 단량체 또는 상기 제 3 단량체 중 적어도 하나를 이용하여, 광가교 및 패터닝
 가능 고분자로서 불규칙 공중합체를 합성하는 단계
 를 포함하는,
 광가교 및 광패터닝 가능 고분자를 갖는 구조체의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,
 상기 제1 단량체는 PEGMEMA 단량체이고,
 상기 제 2 단량체는 NBOC 단량체이며,
 상기 제 3 단량체는 DTC 단량체 또는 GMA 단량체 중 적어도 하나를 포함하는,
 광가교 및 광패터닝 가능 고분자를 갖는 구조체의 제조 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,
 상기 고분자 박막에 남은 상기 반응성 기능기를 통해, 상기 고분자 박막의 표면에 단백질을 고정하는 단계
 를 더 포함하는,

광가교 및 광패터닝 가능 고분자를 갖는 구조체의 제조 방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 기판은,

무기 소재 또는 유기 소재 중 적어도 하나로 이루어지는,

광가교 및 광패터닝 가능 고분자를 갖는 구조체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는 일반적으로 다양한 기판에 코팅이 가능한 광가교/광패터닝 가능 고분자 및 그 응용에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 광가교 및 광패터닝 가능 고분자 및 그의 제조 방법과 그를 갖는 구조체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 차세대 IT 기기로서 주목받고 있는 플렉서블 디스플레이의 경우 기판부터 구성 소재들까지 모두 유연 소재를 사용하여 움직임에 맞게 유연하게 사용될 수 있어야 한다. 따라서 이러한 기술적 요구사항에 맞는 플렉서블 디스플레이 소자에 적용될 기판으로 고분자 기판이 적절한 후보가 되었다. 다른 분야의 고분자 기판을 이용하는 기술로는 세포-표면 상호 작용 기술이 있다. 이는 단백질과 같은 생체 재료의 선택적 고정을 기반으로 하는 중요한 생체 분석 도구로 부상했다. 특히 2차원 세포 배양의 경우, 세포와 물질간의 상호작용을 위해서 적절한 표면을 선택하는 것이 중요하다. 분자 수준에서 설계된 합성한 코팅 표면은 세포 거동에 대한 분자 수준의 상호 작용에 대한 통찰력을 제공할 수 있다. 이러한 표면 코팅 시스템은 화학적 설계를 통해 기판의 생체 적합성과 표면의 반응성을 제어하는 데 유용하다. 이러한 예시에서 사용되는 고분자 기판은 투명하며 유연한 특성을 가지기 때문에 좋은 광 투과성과 굴곡성을 가지고 저렴한 가격과 공정 상 용이함을 가지기 때문에 다양한 분야에서 사용되어지고 있다. 그러나 고분자 기판 표면에 상기 여러 응용 분야에 필수적인 표면 상 기능을 부여하기 위하여 진행되는 화학적/열적 공정에 고분자 기판은 쉽게 손상된다는 단점이 있다.

[0003] 광가교 기술은 앞서 설명한 열 처리에 대한 고분자 기판의 문제점을 극복하기 위한 방법으로 사용되어질 수 있다. 열을 가하지 않고 오직 빛을 조사하는 방법으로 고분자 박막을 형성할 수 있을 뿐 아니라, 포토리소그래피와 비슷한 방식으로 실리콘 기판과 같은 특정 기판이 아니더라도 패턴을 얻고자 하는 기판에 고분자 박막을 형성한 뒤 마스크를 씌워 빛을 조사하게 되면 동일한 원리로 패턴을 생성할 수 있다. 또한 사용되는 고분자에 따라 가지고 있는 화학적 기능기들이 다르기 때문에 표면의 특성을 조절해 다양한 분야에 응용할 수 있는 기반 소재 플랫폼이 될 수 있다. 예를 들어, 표면 단백질 패턴은 원하는 영역에서 세포의 거동을 조절함으로써 단백질의 독립성과 동적 변화를 구현할 수 있다. 또한 세포 시트 수확을 통해 세포 시트 공학 기술에 응용될 수 있다. 이러한 기능성 표면을 구현할 수 있는 소재가 더 나아가 후기능화(post-functionalization)가 가능하다면 먼저 표면에 붙은 고분자의 기능기를 이용하여 표면의 특성을 조절하고 특정 화학적 기능기를 도입할 수 있다. 이는 일반적인 블렌딩 시스템이 갖는 낮은 컴포넌트 간 혼합성에 기인하는 상 분리 등의 문제점을 해결할 수 있는 방식이며, 간단하고 적용하기 쉽다는 장점을 가지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 개시는, 앞서 설명한 고분자 기판 상에 기능성을 부여하기 위한 방법론들의 여러 문제점을 한 번에 극복할 수 있는 고분자 박막을 제공한다.

[0005] 본 개시는, 다양한 기판에 코팅이 가능한 광가교/광패터닝 가능 고분자 및 그 응용을 제공한다.

[0006] 본 개시는, 광가교 및 광패터닝 가능 고분자 및 그의 제조 방법과 그를 갖는 구조체의 제조 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 개시에 따른 광가교 및 광패터닝 가능 고분자는, 극성 용매 용해성을 위한 제 1 단량체, 및 자외선에 감응하여 반응성 기능기를 방출하는 제 2 단량체 또는 상기 반응성 기능기와 반응 가능한 제 3 단량체 중 적어도 하나로 이루어진다.

[0008] 본 개시에 따른 광가교 및 광패터닝 가능 고분자의 제조 방법은, 극성 용매 용해성을 위한 제 1 단량체, 및 자외선에 감응하여 반응성 기능기를 방출하는 제 2 단량체 또는 상기 반응성 기능기와 반응 가능한 제 3 단량체 중 적어도 하나를 준비하는 단계, 및 상기 제 1 단량체, 및 상기 제 2 단량체 또는 상기 제 3 단량체 중 적어도 하나를 이용하여, 광가교 및 패터닝 가능 고분자로서 불규칙 공중합체를 합성하는 단계를 포함한다.

[0009] 본 개시에 따른 광가교 및 광패터닝 가능 고분자를 갖는 구조체의 제조 방법은, 광가교 및 광패터닝 가능 고분자를 준비하는 단계, 상기 광가교 및 광패터닝 가능 고분자를 용매와 혼합하여, 고분자 용액을 제조하는 단계, 및 상기 고분자 용액을 기판 상에 도포하고 자외선을 조사하여, 상기 기판 상에 고분자 박막을 형성하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

[0010] 본 개시에 따르면, 고분자의 경화 후 개질 방법(post crosslinking modification)을 통한 기능성 표면 제작 및 경화 기능성 물질 배합 방법이 모두 가능한 고분자 시스템 구현이 가능하다.

[0011] 본 개시에 따르면, 열이 필요없이 자외선만으로 고분자의 경화가 가능하며, 물, 알코올과 같은 극성 용매로 공정이 가능하여, 실리콘, 유리와 같은 무기 소재 기반 기판 뿐만 아니라 유기 소재 기판에도 적용이 가능한 고분자 시스템 구현이 가능하다.

[0012] 본 개시에 따르면, 단백질 기능화가 가능하여 세포 증식/분화/거동 분석에 응용이 가능한 고분자 시스템 구현이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 개시에 따른 광가교/광패터닝 가능 고분자의 제조 방법을 도시하는 도면이다.

도 2는 도 1의 RAFT 중합을 위한 사슬이동제의 합성을 설명하기 위한 도면이다.

도 3은 도 1의 불규칙 공중합체를 위한 단량체 합성을 설명하기 위한 도면이다.

도 4는 도 1의 RAFT 중합을 위한 불규칙 공중합체의 합성을 설명하기 위한 도면이다.

도 5는 본 개시에 따른 광가교/광패터닝 가능 고분자가 기판에 코팅된 구조체를 제조하는 방법을 도시하는 도면이다.

도 6은 도 5의 고분자 박막 형성을 설명하기 위한 도면이다.

도 7은 본 개시에 따른 광가교/광패터닝 가능 고분자의 응용에 대한 일 실시예를 설명하기 위한 도면이다.

도 8 및 9는 본 개시에 따른 광가교/광패터닝 가능 고분자의 응용에 대한 다른 실시예를 설명하기 위한 도면이다.

도 10, 도 11 및 도 12는 도 4의 RAFT 중합 반응을 통한 불규칙 공중합체의 합성에 대한 분석 결과를 설명하기 위한 도면들이다.

도 13 내지 도 17은 도 4와 같이 합성된 불규칙 공중합체를 이용한 고분자 박막의 패터닝 테스트 결과를 설명하기 위한 도면들이다.

도 18 내지 도 24는 본 개시에 따른 고분자로부터 제작되는 기능성 표면에 대한 분석 결과를 설명하기 위한 도면들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 개시의 다양한 실시예들이 첨부된 도면을 참조하여 설명된다.

[0016] 본 개시에서는 앞서 설명한 고분자 기관 상에 기능성을 부여하기 위한 방법론들의 여러 문제점을 한 번에 극복할 수 있는 고분자 박막을 개발하였다. 일반적인 표면 공정 시 사용되는 유기 용매는 고분자 기관을 손상시키기 때문에 고분자 기관에 영향을 끼치지 않는 물과 알코올과 같은 극성 용매에 녹을 수 있는 고분자를 설계하여 합성했다. 해당 고분자는 극성 용매에 친화적인 폴리(에틸렌 글리콜) 기반 메타크릴레이트, 자외선 조사에 의하여 탈보호화하여 반응성 기능기를 형성하는 메타크릴레이트, 해당 반응성 기능기와 온화한 조건에서 쉽게 반응할 수 있는 반응기를 지닌 메타크릴레이트로 구성되었다. 합성한 고분자로 제작한 박막은 플라스틱, 유리, 실리콘 등의 다양한 기관 상에 쉽게 박막 형성이 가능하였고, 자외선 조사에 의해 상온에서 쉽게 가교되었으며, 고분자의 조성을 조절하여 경화 후 남은 반응성 기능기를 이용하여 단백질의 표면 도입이 가능하였다. 더 나아가 세포가 표면과 상호작용할 수 있도록 반응성 어류 피부 젤라틴을 혼합하여 안정한 박막을 제작할 수 있었으며, 극성을 갖는 합성 고분자와 복잡한 천연 고분자가 혼합되어 이루어진 안정한 박막 형성이 가능함을 보였다. 또한 모든 소재들은 포토리소그래피를 통한 패턴 형성이 가능하였으며, 실제 근육 세포 배양이 가능한 생체 적합성을 지닌 것을 확인하였다.

[0017] 이 때, 본 개시의 고분자의 특성을 분석하기 위해, 다음과 같이 사용 재료가 준비되었다. 폴리(에틸렌 글리콜) 메타아크릴레이트(PEGMEA, average M_n 300; Sigma Aldrich)는 구입 후 알루미늄 컬럼을 통과시켜 사용하였다. Lithium phenyl-2,4,6-trimethyl-benzoylphosphinate (LAP, > 95%), 소 혈청 알부민(Bovine Serum Albumin, BSA, > 95%), 글리시딜 메타크릴레이트(glycidyl methacrylate, 97%)는 Sigma Aldrich에서 구입하여 정제없이 사용하였다. 2-니트로벤질 알코올(2-nitrobenzyl alcohol, 97%), 4-디메틸아미노피리딘(99%), 포타슘 터트-부톡사이드(potassium tert-butoxide, 97%)는 Alfa Aesar에서 구입하여 정제없이 사용하였다. 2-아이소시아나토에틸 메타크릴레이트(2-isocyanatoethyl methacrylate, > 98.0%), 디부틸주석 디라우레이트(dibutyltin dilaurate, DBTL, > 95.0%), 브롬화 리튬(Lithium Bromide, > 99.0%), 플루오레세인(fluorescein)은 TCI chemical에서 구입하여 정제없이 사용하였다. 헵테인(> 98.0%), 황산소듐(Na_2SO_4 , > 99.0%), 아세트산 에틸(99.5%), 헥세인(> 95.0%), 아세토니트릴(> 99.5%), 디메틸 설폭사이드(dimethyl sulfoxide, 99.5%)은 대정화학에서 구입하여 정제없이 사용하였다. 인산완충생리식염수(Phosphate buffered saline, PBS), 디클로로메탄(99.5%), 다이에틸 에터(99.0%), 에탄올(94.5%)는 삼전화학에서 구입하여 정제없이 사용하였다. 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF; 99.9%), 1-도데칸티올(1-dodecanethiol, > 98.0%), 이황화탄소(CS_2 , 99.9%), 1,4-다이옥세인(99.8%), 티오황산 소듐(Sodium thiosulfate pentahydrate, > 99.5%), 4,4'-azobis(4-cyanopentanoic acid) (> 98.0%)는 Sigma Aldrich에서 구입하여 정제없이 사용하였다. 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴)(AIBN; JUNSEI)은 사용 전 메탄올을 이용하여 재결정하였다.

[0018] 그리고, 본 개시의 고분자와 관련된 구조 및 특성이 다음과 같이 분석되었다. 양성자 핵자기 공명(1H NMR) 스펙트럼은 JEOL JNM-ECZ400S 400MHz 분광기를 사용하여 $CDCl_3$, $DMSO-d_6$ 용매에서 측정하였다. 크기 배제 크로마토그래피(SEC)를 이용한 분자량 측정은 Thermo Scientific Ultimate 3000 시스템을 이용하여 수행하였다. $35^\circ C$ 에서 THF 용리액을 1 mL/min 유속으로 흘리면서 크로마토그램을 얻었다. 분자량 정보는 수평균 분자량이 1.2 kg/mol에서 1,390 kg/mol 범위 내 10개의 좁은 분산도를 갖는 표준 폴리스티렌(PS) 시료를 이용하여 얻은 검정곡선을 이용하여 얻었다. 용액 코팅은 Dong Ah & Trade Corp사의 ACE-200 Series 스펀코터를 이용하여 수행하였고, 포토마스크는 NEPCO사에서 주문 제작하여 사용하였으며 Spectrolinker사의 XL-1000 UV Crosslinker를 사용하여 고분자 박막의 경화를 진행했다. 형성된 패턴의 모양은 OLYMPUS사의 BX53M 광학 현미경을 이용하여 확인하였고, LSM 510 META공초점 레이저 현미경(Confocal Laser Scanning Microscope)의 488nm Ar laser를 사용하여 FITC로 형광표지를 한 박막 시료를 분석하였다. 제조된 박막의 두께는 SE MG-1000, Nano-View Co. Ltd($350\text{ nm} < \lambda < 840\text{ nm}$)의 엘립소미터를 사용하여 측정하였다. 박막의 표면 분석은 Thermo Scientific KAlpha의 X선 광전자 분광법(XPS)을 사용하여 연구되었다.

[0020] 도 1은 본 개시에 따른 광가교/광패터닝 가능 고분자의 제조 방법을 도시하는 도면이다.

[0021] 도 1을 참조하면, 110 단계에서, RAFT 중합을 위한 사슬이동제(Chain Transfer Agent)가 합성된다. 이에 대해, 도 2를 참조하여, 보다 상세하게 설명한다. 도 2는 도 1의 RAFT 중합을 위한 사슬이동제의 합성을 설명하기 위

한 도면이다.

- [0022] 먼저, 도 2의 (a)에 도시된 바와 같이, BDSTD(Bis(dodecylsulfanylthiocarbonyl)disulfide)의 합성이 이루어진다. 구체적으로, 둥근바닥 플라스크에 포타슘 터트-부톡사이드(potassium tert-butoxide, 10.00g, 89.12 mmol)를 첨가한 후 테트라히드로푸란(91 mL)으로 용해시킨 뒤 헵테인(364 mL)을 첨가한 후 질소 버블링을 30분간 진행한다. 0 °C에서 1-도데칸사이올(21.35 mL, 89.12 mmol)을 천천히 첨가하고 1시간 동안 교반한다. 이황화탄소(5.385 mL, 89.12 mmol)를 천천히 첨가한 뒤 5시간 동안 교반한다. 아이오딘(I₂, 12.16 g, 47.90 mmol)을 첨가하고 상온에서 하루동안 더 교반한다. 반응물을 물과 티오황산 소듐 포화 수용액으로 남아있는 아이오딘과 불순물을 추출해 제거한 후, 물로 한 번 더 추출한다. 유기층을 황산나트륨으로 수분을 제거한 뒤, 고체가 될 때까지 진공 농축기로 용매를 제거하여 노란색 고체(BDSTD)를 획득한다.
- [0023] 다음으로, 도 2의 (b)에 도시된 바와 같이, CDSTSD(4-cyano-4-[(dodecylsulfanylthiocarbonyl)sulfanyl]pentanoic acid)의 합성이 이루어진다. 구체적으로, 얻어낸 BDSTD(24.25 g, 44.05 mmol)과 4,4'-azobis(4-cyanopentanoic acid) (20.73 g, 73.95 mmol)을 아세트산 에틸(334 mL)에 용해한 후, 75 °C에서 교반하면서 24시간 동안 환류(reflux)하였다. 반응 종결 후, 물로 3회 추출하여 얻은 유기층을 황산 소듐으로 수분을 제거한 뒤, 진공 농축기로 용매를 완전히 제거한다. 헵테인으로 재결정하여 얻은 고체를 헥산으로 2회 더 재결정하여 최종 생성물인 노란색 고체(CDSTSD)를 획득한다.
- [0024] 다시 도 1을 참조하면, 120 단계에서, 불규칙 공중합체를 위한 단량체가 합성된다. 이에 대해, 도 3을 참조하여, 보다 상세하게 설명한다. 도 3은 도 1의 불규칙 공중합체를 위한 단량체 합성을 설명하기 위한 도면이다.
- [0025] 도 3의 (a)에 도시된 바와 같이, NBOC(2-(((2-nitrobenzyl)oxy)carbonyl)amino)ethyl methacrylate) 단량체가 합성된다. 구체적으로, 2-니트로벤질 알코올(1.63 g, 10.61 mmol)을 테트라히드로푸란(40 mL)에 용해시킨 뒤 디부틸주석 디라우레이트 촉매(0.13 g, 0.21 mmol)와 2-아이소시아나토에틸 메타크릴레이트(1.65 g, 10.62 mmol)를 용해시켜 상온에서 하루동안 교반하였다. 얇은 막 크로마토 그래피를 통해 반응물과 생성물의 반응 진척도를 확인한 뒤 진공 농축기를 이용하여 용매인 테트라히드로푸란을 제거한다. 아세토니트릴과 헥세인 용매로 추출을 진행하여 생성물에 남아 있는 디부틸주석 디라우레이트 촉매를 제거하고 아세트산 에틸/헥세인 2/8 (v/v) 용액을 이용하여 컬럼 크로마토그래피를 진행한 후 얻어낸 용액의 용매를 진공 농축기로 제거하여 생성물을 획득한다.
- [0026] 또한, 도 3의 (b)에 도시된 바와 같이, DTCMMA(cyclic dithiocarbonate methylene methacrylate)가 합성된다. 구체적으로, 알루미늄아 킬럼을 통과시킨 글리시딜 메타크릴레이트(10 g, 0.07 mol)와 브롬화 리튬(6.11 g, 0.07 mol)을 테트라히드로푸란(100 mL)에 첨가한 뒤 이황화탄소(5.89 g, 0.08 mol)를 천천히 첨가한 후 40 °C에서 하루동안 교반한다. 진공 농축기를 이용하여 테트라히드로푸란을 증발시키고 증류수와 디클로로메탄으로 불순물이 제거된 생성물을 추출한다. 황산소듐으로 유기층의 물을 제거한 후 진공 농축기로 용매를 제거하여 생성물을 획득한다.
- [0027] 다시 도 1를 참조하면, 130 단계에서, RAFT 중합을 위한 랜덤 공중합체, 즉, 불규칙 공중합체가 합성된다. 이에 대해, 도 4를 참조하여, 보다 상세하게 설명한다. 도 4는 도 1의 RAFT 중합을 위한 불규칙 공중합체의 합성을 설명하기 위한 도면이다. 여기서, 도 4의 (a), (b) 및 (c)는 불규칙 공중합체 합성을 위한 소재의 구조를 나타내고, 도 4의 (d) 및 (e)는 합성 경로를 나타낸다.
- [0028] 도 4의 (a), (b) 및 (c)를 참조하면, 자외선을 이용한 광경화 및 자외선 리소그래피 적용이 가능한 불규칙 공중합체 합성을 위한 단량체로 극성 양성자 용매와 용이한 상호작용을 하는 PEGMEMA와 빛에 감응하여 탈보호화 반응이 일어나면서 1차 아민을 형성하는 NBOC, 형성된 1차 아민과 반응하여 경화가 진행될 수 있는 GMA와 DTC 단량체를 사용한다. RAFT 중합을 위한 사슬이동제(chain transfer agent)로 다양한 단량체 중합에 적용 가능한 CDSTSP를 사용하며, 개시제로는 AIBN(CDSTSP 몰수의 0.5배), 용매로는 1,4-dioxane(용매를 제외한 전체 물질의 50 wt%)을 이용한다.
- [0029] 이에 기반하여, 도 4의 (d)에 도시된 바와 같이, 이성분계 공중합체, 즉, poly(PEGMEMA-*r*-GMA)(MG), poly(PEGMEMA-*r*-NBOC)(MN), poly(PEGMEMA-*r*-DTC)(MD)가 합성된다. 구체적으로, 각각의 불규칙 공중합체는 PEGMEMA와 GMA, 또는 NBOC, 또는 DTC 단량체를 사슬이동제, 개시제, 용매와 혼합하여 이성분계 용액을 제조한다. 이 때, f_{PEGMEMA} 와 f_{GMA} (또는 f_{NBOC} 이거나 f_{DTC})는 각각 0.80, 0.20이었다. 용액 제조 후 세 차례의 얼림-

진공-녹임(freeze-pump-thaw) 공정으로 용해되어 있는 기체를 제거한다. MG, MN 불규칙 공중합체의 합성의 경우 70 °C에서 4시간, MD 불규칙 공중합체의 합성의 경우 70 °C에서 1.5시간 동안 교반시킨다. 반응을 종결시키고, 테트라히드로푸란을 첨가하여 묶힌 용액을 다이에틸 에터에 한 방울씩 첨가하여 얻어낸 침전물을 필터하여 진공 오븐에 건조한다.

[0030] 한편, 도 4의 (e)에 도시된 바와 같이, 일성분계 불규칙 공중합체, 즉, poly(PEGMEMA-*r*-GMA-*r*-NBOC)(MGN), poly(PEGMEMA-*r*-DTC-*r*-NBOC)(MDN)가 합성된다. 구체적으로, MGN과 MDN은 각각 PEGMEMA와 NBOC, GMA 또는 DTCMMA 단량체를 사슬이동제, 개시제, 용매와 혼합하여 용액을 제조한다. 이 때, 단량체 조성은 f_{PEGMEMA} 와 f_{NBOC} , f_{GMA} (또는 f_{DTC})가 각각 0.80, 0.10, 0.10이다. 단량체 용액 제조 후 세 차례의 얼림-진공-녹임(freeze-pump-thaw) 공정으로 용해되어 있는 기체를 제거한다. MGN 합성의 경우에는 70 °C에서 4시간 동안 교반시켰고 MDN 중합의 경우에는 70 °C에서 1.5시간 동안 교반시킨다. 반응을 종결시키고, 테트라히드로푸란을 첨가하여 묶힌 용액을 다이에틸 에터에 한 방울씩 첨가하여 얻어낸 침전물을 필터하여 진공 오븐에 건조한다.

[0031] 이와 같이, 본 개시에 따른 광가교/광패터닝 가능 고분자가 제조된다. 그리고, 이러한 고분자는 광가교/광패터닝을 통해 기판 상에 코팅된다.

[0032] 도 5는 본 개시에 따른 광가교/광패터닝 가능 고분자가 기판에 코팅된 구조체를 제조하는 방법을 도시하는 도면이다.

[0033] 도 5를 참조하면, 510 단계에서, 광가교/광패터닝 가능 고분자가 준비된다. 이 때, 광가교/광패터닝 가능 고분자는 도 1 내지 도 4를 참조하여 상술된 바와 같이 제조된다.

[0034] 다음으로, 520 단계에서, 광경화 및 자외선 리소그래피 가능 고분자 박막을 위한 고분자 용액이 제조된다. 구체적으로, MD 와 MN, 혹은 MG와 MN의 DTCMMA : NBOC, 혹은 GMA : NBOC의 mol 비율이 1:1, 1:2, 2:1가 되도록 하여 에탄올을 용매로 2.5 wt% 용액을 제조한다. MGN과 MDN의 경우에는 각각 2.5 wt% 에탄올 용액을 제조한다.

[0035] 다음으로, 530 단계에서, 고분자 용액을 이용하여, 광가교/광패터닝을 통해 기판 상에 고분자 박막이 형성된다. 이에 대해, 도 6을 참조하여, 보다 상세하게 설명한다. 도 6은 도 5의 고분자 박막 형성을 설명하기 위한 도면이다.

[0036] 도 6을 참조하면, 실리콘 기판을 아세톤, IPA, 톨루엔 순서로 충분히 세척하여 사용한다. 세척 후 남은 세척 용매는 Ar 기체로 제거한다. 제조한 용액을 기판 위에 스핀코팅한 후 마스크를 사용하거나 사용하지 않고 254 nm의 자외선을 0.5 J/cm² 조사한다. 상온에서 10분 동안 두었다가 증류수로 5분 동안 현상한다. 기판에 남아 있는 용매는 Ar 기체로 제거한다.

[0037] 이와 같이, 본 개시에 따른 광가교/광패터닝 가능 고분자가 기판에 코팅된다. 그리고, 이러한 고분자는 다음과 같이 응용 가능하다.

[0038] 일 실시예에 따르면, PS 기판 위에 코팅되는 고분자 박막에 단백질이 고정된다. 이에 대해, 도 7을 참조하여, 보다 상세하게 설명한다. 도 7은 본 개시에 따른 광가교/광패터닝 가능 고분자의 응용에 대한 일 실시예를 설명하기 위한 도면이다.

[0039] 도 7을 참조하면, 제조한 고분자 용액을 IPA를 처리한 PS 기판 위에 4000 rpm 조건에서 스핀코팅하여 고분자 박막을 형성한다. 코팅된 고분자 박막 위에 20 μm 사각형 패턴 마스크를 놓은 후 0.5 J/cm² 광량의 254 nm의 자외선을 조사한다. 노광 후 상온에서 5분 동안 두었다가 물로 5분 동안 현상한 후 Ar 기체로 기판에 남아있는 물을 제거한다. 고분자 패턴이 형성된 PS 기판을 BSA/PBS 완충용액(BSA 5 mg / 증류수 9 mL + PBS 1 mL)에 침지하여 1시간 동안 반응시킨 후 꺼내어 물에 1분 동안 침지한다. Ar 기체로 PS 기판에 남아있는 물을 제거한 뒤 FITC 용액(FITC 0.5 mg/ DMSO 0.2 mL + PBS 10 mL)에 넣어 1시간동안 반응시킨 후 물에 1분 동안 침지, 꺼내어 남아 있는 물을 Ar 기체로 제거한다.

[0040] 다른 실시예에 따르면, 기능성 단백질이 고정된 고분자 박막 및 패턴이 제작된다. 이에 대해, 도 8 및 9를 참조하여, 보다 상세하게 설명한다. 도 8 및 9는 본 개시에 따른 광가교/광패터닝 가능 고분자의 응용에 대한 다른 실시예를 설명하기 위한 도면이다. 여기서, 도 8은 고분자 용액 제조를 위한 소재의 구조를 나타내고, 도 9의 (a)는 MG, MN, 메타크릴레이트가 도입된 어류 피부 젤라틴(fGelMA) 박막의 FITC 라벨링 과정을 나타내며, 도 9의 (b)는 MD, MN, fGelMA 박막의 FITC 라벨링 과정을 나타낸다.

- [0041] 도 8에 도시된 바와 같은 용액을 제조하기 위해, MG(혹은 MD)와 MN을 각각의 고분자 사슬에 붙어 있는 GMA와 NBOC 기능기의 수가 1 : 1의 물비가 되도록 하여 일정량을 계량한다. fGelMA를 계량한 고분자 전체의 무게 대비 10 wt%, 25 wt%, 50 wt%, 75 wt%, 100 wt%가 되도록 계량하여 첨가한다. LAP는 fGelMA 무게 대비 5 wt%가 되도록 계량하여 첨가한다. MG(혹은 MD)/MN의 농도가 2.5 wt%가 되도록 에탄올 또는 물을 계량하여 첨가, 용액을 제조한다.
- [0042] 도 9를 참조하면, 실리콘 기판과 유리 기판의 경우 아세톤, IPA, 톨루엔 순서로 충분히 세척하여 사용한다. PS 기판의 경우 IPA로 기판을 세척하였다. 세척 후 남은 세척 용매는 Ar 기체로 제거한다. 제조한 용액을 기판 위에 스핀코팅한 후 마스크를 사용하거나 사용하지 않고 254 nm의 자외선을 0.5 J/cm^2 조사하였다. 상온에서 10분 동안 두었다가 증류수로 30초 동안 현상한다. 기판에 남아 있는 용매는 Ar 기체로 제거한 뒤 FITC 용액(FITC 0.5 mg / DMSO 0.2 mL + PBS 10 mL)에 넣어 1시간동안 반응시킨 후 물에 30초 동안 침지, 꺼내어 남아있는 물을 Ar 기체로 제거한다.
- [0044] 본 개시에 따른 고분자와 관련된 구조 및 특성에 대해 분석하였으며, 이는 다음과 같다.
- [0045] 도 10, 도 11 및 도 12는 도 4의 RAFT 중합 반응을 통한 불규칙 공중합체의 합성에 대한 분석 결과를 설명하기 위한 도면들이다.
- [0046] 도 4의 (d)의 반응으로 진행된 각각의 불규칙 공중합체를 DMSO- d_6 에 녹여 ^1H NMR로 분석하였다. 도 10에서, (a)는 MG, (b)는 MD에 대한 것이며, (c)는 MN의 ^1H NMR 스펙트럼과 SEC 크로마토그램을 나타낸다. 도 10에서 확인할 수 있듯이, 모든 공중합체들의 NMR 스펙트럼에서 3.2 ppm 부근에서 PEGMEMA의 CH_3 의 양성자 3개의 시그널을 확인하였다. 도 10의 (a)에서 GMA 에폭시 고리의 CH_2 는 2.6 ppm과 2.8 ppm 부근 사이에서 확인할 수 있었으며, 도 10의 (b)에서 DTCMA의 CH_2 는 3.6 ppm 부근에서 확인하였다. 도 10의 (c)에서 NBOC의 urethane 결합의 N이 갖는 양성자 1개를 8.1 ppm 부근에서 확인함으로써 불규칙 공중합체들이 RAFT 중합을 통하여 성공적으로 합성되었음을 확인하였다.
- [0047] 도 4의 (e)의 반응으로 진행된 불규칙 공중합체도 마찬가지로 DMSO- d_6 에 녹여 ^1H NMR 스펙트럼을 분석하였다. 도 11에서, (a)는 MDN, (b)는 MGN의 ^1H NMR 스펙트럼과 SEC 크로마토그램을 나타낸다. MG, MD, MN과 마찬가지로, 도 11에서 확인할 수 있듯이, 3.2 ppm 부근에서 PEGMEMA의 CH_3 의 양성자 3개의 시그널을 확인하였다. 도 11의 (a)에서 DTC의 CH_2 피크는 3.6 ppm 부근에서 확인되었고 NBOC의 urethane 결합의 N이 갖는 양성자 1개는 8.1 ppm 부근에서 확인되었다. MGN의 수평균 분자량은 17 kg/mol , 분산도는 1.26으로 RAFT 중합이 성공적으로 수행되었음을 확인하였다. 도 11의 (b)에서 GMA 에폭시 고리의 CH_2 는 2.6 ppm과 2.8 ppm 부근 사이에서 확인하였고 NBOC의 urethane 결합의 N이 갖는 양성자 1개의 시그널은 8.1 ppm 부근에서 확인되었다. 수평균 분자량은 18 kg/mol , 분산도는 1.20으로 성공적으로 세가지 구성 요소를 모두 한 사슬에 갖는 불규칙 공중합체가 합성되었음을 확인하였다.
- [0048] 도 12는 ^1H NMR 스펙트럼을 통한 분석 결과를 나타낸다. ^1H NMR 스펙트럼에서 각각의 단량체들의 피크가 겹쳐지지 않은 부분, 즉 도 12의 (a)에서 3.2 ppm 부근에서 확인되는 PEGMEMA의 에틸렌 글라이콜 CH_3 의 양성자 3개를 기준으로 하여 GMA 에폭시 고리의 CH_2 피크와 NBOC 아민기의 양성자 피크를 적분해 나온 값을 이용하여 합성한 불규칙 공중합체의 조성을 계산하였다. 도 12의 (b)의 경우 DTC를 포함한 고분자의 스펙트럼이며, 3.2 ppm 부근에서 확인되는 PEGMEMA의 에틸렌 글라이콜 CH_3 의 양성자 3개를 기준으로 하여 DTC의 CH_2 피크와 NBOC 아민기의 양성자 피크를 적분해 나온 값으로 조성을 결정하였다. 결과 조성은 하기 [표 1]에 정리하였다. RAFT 중합법을 통해 합성한 5종류의 랜덤 코폴리머는 ^1H -NMR 스펙트럼과 SEC 크로마토그램을 통해 모두 성공적으로 합성되었음을 확인하였다. 도 12의 계산 방법을 통해 계산한 중합체의 단량체 분율이 목표로 했던 분율과 같음을 확인하였다. SEC 측정 결과로 얻어낸 수평균 분자량은 10.0 kg/mol ~ 20.0 kg/mol 사이의 값을 가지며 분산도 (polydispersity index, PDI)는 단봉우리 형태의 그래프 개형으로 1.5 미만의 값을 가지는 것을 확인하였다.

표 1

Sample	M_n (g/mol)	PDI	$F_{PEGMEMA}$	F_{NBOC}	$F_{GMA/DTC}$
MG	19,700	1.26	0.685	-	0.315
MD	15,300	1.38	0.840	-	0.160
MN	16,500	1.27	0.826	0.174	-
MGN	18,600	1.20	0.748	0.145	0.107
MDN	17,100	1.37	0.831	0.091	0.078

[0051] 도 13 내지 도 17은 도 4와 같이 합성된 불규칙 공중합체를 이용한 고분자 박막의 패터닝 테스트 결과를 설명하기 위한 도면들이다.

[0052] 도 13 및 도 14는 광 조사에 따른 고분자 박막의 경화 거동을 설명하기 위한 도면들이다.

[0053] 고분자 박막의 광경화 거동을 이해하기 위한 실험을 진행하였다. 합성한 MG와 MN의 GMA와 NBOC 단량체의 몰비가 1:1, 1:2, 2:1이 되도록 하여 샘플링한 뒤 에탄올에 용해하여 2.5 wt% 용액을 제조하였다. 마찬가지로 합성한 MD와 MN의 DTC와 NBOC 단량체의 몰비가 1:1, 1:2, 2:1이 되도록 하여 샘플링한 뒤 에탄올 용매에 용해하여 2.5 wt% 용액을 제조하였다. MGN과 MDN의 경우 각각 에탄올 용매에 녹여 2.5 wt% 용액을 제조하였다. 실리콘 웨이퍼에 상기 용액을 4000 rpm에서 30초 동안 스핀코팅한 샘플에 254 nm 자외선의 광량을 다르게 하여 상기한 고분자 박막들에 조사하여 현상 후 박막 두께를 측정하였다. 이 때, 노광량이 모든 반응기를 활성화시키기에 부족하다면 경화가 완전히 진행되지 않은 고분자들이 현상 공정에서 용해된다. 도 13은 조사한 광량에 따른 MD : MN, MG : MN, MGN 혹은 MDN으로 제작한 고분자 박막의 현상 후 두께 변화를 나타낸다. 도 13에서 확인할 수 있듯이 모든 고분자 박막들은 약 100 mJ/cm²의 광량부터 경화가 진행되기 시작하며, 약 250-300 mJ/cm²의 광량에서 경화의 진행이 거의 종료됨을 확인할 수 있었다.

[0054] 광 조사시, NBOC의 나이트로벤질기가 탈보호되면서 아민기가 형성되고, 아민기는 GMA 또는 DTCMMA의 고리 그룹과 반응하여 고분자 가교가 진행된다. 고분자 박막 내 나이트로벤질기의 탈보호화 반응을 확인하기 위하여 각각의 고분자 박막을 제조해 광 조사 전과 후의 표면 분석을 진행하였다. GMA또는 DTCMMA와 NBOC가 1:2의 몰비가 되도록 하여 에탄올 용매에 용해해 2.5 wt% 고분자 용액을 제조하였다. 도 14는 노광전, 후 (a) MG:MN (b) MD:MN 고분자 박막에 대한 엑스선 광전자 분광 이미지이다. 도 14에서 확인할 수 있듯이 MG:MN, MD:MN 모두 노광 전 나이트로벤질기에 있는 나이트로기가 노광 후에 사라지는 것을 확인할 수 있었다.

[0055] 도 15 내지 도 17은 고분자 박막의 포토 패턴 형성 확인 실험 결과를 설명하기 위한 도면들이다.

[0056] 합성한 MG와 MN의 GMA와 NBOC 단량체의 몰비가 1:1, 1:2, 2:1이 되도록 하여 샘플링한 뒤 에탄올에 용해하여 2.5 wt% 용액을 제조하였다. 마찬가지로 합성한 MD와 MN의 DTC와 NBOC 단량체의 몰비가 1:1, 1:2, 2:1이 되도록 하여 샘플링한 뒤 에탄올 용매에 용해하여 2.5 wt% 용액을 제조하였다. MGN과 MDN의 경우 각각 에탄올 용매에 녹여 2.5 wt% 용액을 제조하였다. 실리콘 웨이퍼에 상기 용액을 4000 rpm에서 30초 동안 스핀코팅한 샘플에 포토마스크를 통과시킨 0.5 J/cm²의 광량의 254 nm 자외선을 조사한 뒤 증류수를 이용하여 5분동안 현상하였다. 노광 영역은 경화가 진행되어 현상액에 용해되지 않고 비노광 영역은 용해되었음을 확인하였다. 도 15는 다양한 비율의 MG와 MN의 선 및 사각형 패턴의 형성을 보여주는 광학 현미경 이미지이고, 도 16은 다양한 비율의 MD와 MN의 선 및 사각형 패턴의 형성을 보여주는 광학 현미경 이미지이다. 이 때, 도 15와 도 16의 (a), (c) 및 (e)는 18 μ m의 라인 패턴 이미지이고, 도 15와 도 16의 (b), (d) 및 (f)는 20 μ m의 사각형 패턴 이미지이다. 합성한 불규칙 공중합체들의 비율이 달라도 성공적으로 경화된 포토 패턴을 형성할 수 있음을 확인하였다. 한편, 도 17은 MGN과 MDN의 선과 사각형 포토 패턴의 형성을 보여주는 광학 현미경 이미지이다. 도 17의 (a) 및 (c)는 MGN과 MDN으로 형성한 18 μ m의 선 패턴 이미지이고 도 17의 (b) 및 (d)는 20 μ m의 사각형 패턴 이미지이다. 합성한 단일 구성요소의 불규칙 공중합체도 성공적으로 포토 패턴이 형성되는 것을 확인하였다.

[0057] 도 18 내지 도 24는 본 개시에 따른 고분자로부터 제작되는 기능성 표면에 대한 분석 결과를 설명하기 위한 도면들이다.

[0058] 도 18은 도 7의 PS 기관 표면 단백질 패턴 형성에 대한 분석 결과를 설명하기 위한 도면이다.

- [0059] 제조한 에탄올 기반 용액은 PS 등의 플라스틱 기판을 손상하지 않을 것으로 기대되기 때문에 상기 패터닝 공정을 PS 기판 위에서 진행한 후 해당 패턴 위에 모델 단백질을 고정하는 실험을 진행하였다. MD와 MN의 DTC와 NBOC의 물비가 2:1이 되도록 하여 제작한 용액으로 실리콘 기판과 PS 기판 위에 코팅한 샘플들을 제조하였다. NBOC가 탈보호되어 생성되는 아민이 DTC와 반응한 후 남아있는 DTC는 BSA의 1차 아민과 DTC 고리 열림 반응이 진행되어 결과적으로 BSA는 기판 표면에 고정될 수 있다. 도 18은 MD/MN (2:1)로 실리콘 기판에 제작한 사각형 패턴 이미지와 PS 기판 위에 제작한 패턴 상 단백질 고정을 보여주는 공초점 레이저 이미지이다. 실리콘 기판 위에 형성된 패턴은 도 18의 (a)에서 확인할 수 있다. PS 기판 위에 형성한 포토 패턴의 경우 일반적인 광학 현미경으로 패턴을 관찰하기가 어렵기 때문에, 단백질을 고정하여 해당 단백질을 FITC로 라벨링 후 공초점 현미경으로 해당 염료 분자의 형광을 확인하였다. BSA를 용해시킨 PBS 완충용액에 사각형 패턴이 형성되어 있는 PS 기판을 침지하여 상온에서 1시간 동안 반응시킨 샘플을 다시 FITC 라벨링을 수행하여 공초점 레이저 현미경을 통해 관찰한 결과 FITC 형광 물질이 사각형 패턴 구역 내에 고정되어 있는 것을 확인하였다(도 18의 (b)).
- [0060] 도 19 내지 도 21은 도 9의 fGelMA가 포함된 복합재료 박막 제작에 대한 분석 결과를 설명하기 위한 도면들이다.
- [0061] 조직공학 분야에서 특정 세포의 분화/증식을 위하여 사용할 수 있는 표면을 형성하기 위하여 세포와 상호작용이 원활한 단백질인 어류 껍질 젤라틴(fish skin gelatin, fGel)를 포함한 고분자 박막 형성 실험을 수행하였다. 자외선 조사에 의하여 GMA, DTC, NBOC 기반 고분자와 반응할 수 있는 기능기를 제공하기 위하여 fGel에 GMA를 반응하여 합성한 메타크릴레이트가 포함된 fGel (fGelMA)를 이용하였다. 메타크릴레이트의 비닐기는 합성한 고분자와 함께 가교 반응에 참여하게 된다. MG/MN의 경우 노광시 fGelMA의 비닐기끼리 결합하게 되면서 NBOC와 GMA가 연결된 사슬과 물리적 상호작용을 통해 고분자 박막이 형성된다. MD/MN의 경우 노광시 형성된 NBOC의 아민기가 DTC 링을 개환한 후 반응성을 가진 티올기가 형성된다. 결과적으로 티올기는 메타크릴레이트의 비닐기와 LAP에서 생성된 라디칼에 기반한 티올-엔 반응으로 화학적으로 결합하여 고분자 박막이 형성된다. ¹H NMR 스펙트럼을 정량분석하여 계산한 fGelMA의 fGel의 라이신 양에 대한 메타크릴레이트 치환율은 93.7 mol%이었다.
- [0062] fGelMA의 양에 따라 고분자 박막이 형성되지 않는 문제가 관찰되어 이를 해결하기 위하여 용매의 종류와 조성을 변화시키는 실험을 진행하였다. MG/MN 고분자의 경우 증류수만 이용하여 2.5 wt% 농도의 고분자 용액을 제조하였다. MD/MN 고분자의 경우 에탄올과 증류수를 질량비 1.5:1로 혼합한 용매를 이용하여 고분자의 농도가 2.5 wt%인 용액을 제조하였다. 각각의 고분자 용액에 LAP를 혼합하여 제작한 용액으로 박막을 형성한 후 254 nm 자외선 0.5 J/cm²를 조사하여 패턴 형성을 진행한 결과, 도 19와 도 20에서 볼 수 있듯이 fGelMA가 포함되어 있는 박막 또한 성공적으로 자외선 리소그래피를 이용한 패턴 형성이 가능함을 확인하였다.
- [0063] 도 19는 MG/MN (1:1) 고분자 대비 다양한 비율의 fGelMA에 대한 광학 현미경 이미지이며, 여기서, (a)는 선 패턴의 광학 현미경 이미지이고, (b)는 사각 패턴의 광학 현미경 이미지이다. 도 20은 MD/MN (1:1) 고분자 대비 다양한 비율의 fGelMA에 대한 광학 현미경 이미지이며, (a)는 선 패턴의 광학 현미경 이미지이고, (b)는 사각 패턴의 광학 현미경 이미지이다. 구체적으로, 도 19의 (a)는 MG/MN 고분자에 대하여 10-100 wt%의 fGelMA를 혼합하여 제작한 박막의 경화 후 형성한 18 μ m의 선 패턴 이미지이고 도 19의 (b)는 20 μ m의 사각형 패턴 이미지이다. 도 20의 (a)는 MD/MN 고분자 대비 10-100 wt%의 fGelMA를 혼합하여 제작한 박막의 경화 후 형성한 18 μ m의 선 패턴 이미지이고 도 20의 (b)는 20 μ m의 사각형 패턴 이미지이다. fGelMA의 양에 따라 용매의 종류와 조성을 다르게 하여야 균일한 박막 및 패턴을 형성할 수 있음을 확인하였다. 이 고분자 시스템은 또한 PS 기판에도 적용이 가능하였다. 도 21은 PS 기판 상에 형성한 고분자 박막을 FITC 라벨링 후 얻은 공초점 레이저 현미경 이미지이며, (a)는 MG/MN/fGelMA 박막에 대한 것이고, (b) MD/MN/fGelMA 박막에 대한 것이다. 상기한 공정으로 박막을 제작한 후 FITC 형광 물질을 라벨링하여 관찰한 결과, 도 21에서 확인할 수 있듯이 MD/MN과 MG/MN 모두 fGelMA가 혼합되어도 PS 상에서 균일한 박막을 형성할 수 있음을 확인하였다. 결과적으로 유리 기판과 PS 기판에서 모두 다양한 비율로 혼합된 fGelMA/불규칙 공중합체 시스템으로 단백질 고정이 가능함을 확인할 수 있었다.
- [0064] 도 22 내지 도 24는 도 9의 fGelMA가 포함된 복합재료 박막 제작과 관련하여, 다양한 비율의 fGelMA에 대한 기판 두께 측정 및 조성 확인 결과를 설명하기 위한 도면들이다.
- [0065] fGelMA 단백질이 고분자 박막 제조에 끼치는 영향을 확인하고자 고분자 필름의 표면 분석을 진행하였다. 먼저, fGelMA의 비율이 증가함에 따라 변하는 박막의 두께를 측정한 결과를 도 22에 도시하였다. 도 22는 경화 후 제작된 고분자 박막의 현상 전, 후 두께 변화를 나타내며, 여기서, (a)는 MG/MN/fGelMA 박막에 대한 것이고, (b)는 MD/MN/fGelMA 박막에 대한 것이다. 도 22의 (a)에서 볼 수 있듯이 MG/MN/fGelMA 고분자 박막의 경우 fGelMA

의 비율이 10 wt%, 50 wt%, 100 wt%로 증가함에 따라 필름의 두께 또한 현상 전 39.8 nm, 55.5 nm, 82.2 nm, 현상 후 35.1 nm, 42.2 nm, 52.3 nm로 증가함을 확인할 수 있다. 도 22의 (b)에서 볼 수 있듯이 MD/MN/fGelMA 고분자 박막의 경우 fGelMA의 비율이 10 wt%, 50 wt%, 100 wt%로 증가함에 따라 필름의 두께 또한 현상 전 116.3 nm, 155.8 nm, 205.1 nm 현상 후 79.0 nm, 100.6 nm, 120.8 nm로 증가함을 확인할 수 있다. 이때 현상 전, 후 두께가 감소하는 것을 확인할 수 있는데 경화반응이 진행되지 않고 남아있는 고분자 및 fGelMA가 용해되는 것을 확인할 수 있다.

[0066] fGelMA의 메타크릴레이트가 가교 반응에 어떤 영향을 미치는지 확인하기 위하여 fGel의 라이신 양에 대한 치환율이 16.0 mol%인 fGelMA를 이용하여 가교 반응을 진행, 기존의 fGelMA와 경화 거동을 도 23에서 비교하였다. 도 23은 fGelMA의 methacrylate 비율에 따른 고분자 박막의 현상 전, 후 두께 변화를 나타내며, 여기서, (a)는 MG/MN/fGelMA 박막에 대한 것이고, (b)는 MD/MN/fGelMA 박막에 대한 것이다. 그 결과 MG/MN과 MD/MN 모두 메타크릴레이트의 양이 적은 fGelMA가 혼합되었을 때 가교 반응이 매우 미진하여 광 조사 후 박막 대부분이 현상액에 씻겨나가는 것을 확인하였다. 이는 가교 반응에 메타크릴레이트가 중요한 역할을 하는 것을 입증하는 결과이다.

[0067] 도 24는 유리(GS), 폴리스티렌(PS) 기판 상에 코팅한 MG/MN (1/1) fGelMA (50 wt%), MD/MN (1/1) fGelMA (50 wt%)로 박막을 이용하여 1일 간 배양한 세포의 형광 현미경 사진이다. 상기한 조성의 박막 중 MG/MN (1/1) fGelMA (50 wt%)과 MD/MN (1/1) fGelMA (50 wt%)을 이용하여 제작한 용액으로 유리 기판과 폴리스티렌 기판 상에 형성한 박막들을 이용하여 쥐에서 유래한 근육세포 (C2C12 myoblast) 1일 간 배양하였다. 그 후에 근육세포의 표현형의 관찰을 위하여 4% 파라포름알데히드(paraformaldehyde)로 근육세포들을 고정시킨 후 팔로이딘(phalloidin)을 이용하여 중합형 액틴(F-actin)에 대한 형광염색 관찰을 시행하였다(도 24). 이용한 박막들은 충분한 생체적합성을 보였으며, 세포들이 충분히 펼쳐져 박막 표면에 부착하고 배양되고 있었음을 확인하였다. 이는 세포와 상호작용할 수 있는 어류 젤라틴이 잘 노출되어 있어 표면 활성을 갖는 안정한 박막을 형성하였음을 확증하며, 세포 분화/증식/배양 등의 의공학 분야 응용이 가능함을 시사하였다.

[0069] 본 개시에 따른 광가교 및 광패터닝 가능 고분자는, 극성 용매 용해성을 위한 제 1 단량체, 및 자외선에 감응하여 반응성 기능기를 방출하는 제 2 단량체 또는 반응성 기능기와 반응 가능한 제 3 단량체 중 적어도 하나로 이루어진다.

[0070] 본 개시에 따르면, 제1 단량체는 PEGMEMA 단량체이고, 제 2 단량체는 NBOC 단량체이며, 제 3 단량체는 DTC 단량체 또는 GMA 단량체 중 적어도 하나를 포함한다.

[0071] 본 개시에 따른 광가교 및 광패터닝 가능 고분자의 제조 방법은, 극성 용매 용해성을 위한 제 1 단량체, 및 자외선에 감응하여 반응성 기능기를 방출하는 제 2 단량체 또는 반응성 기능기와 반응 가능한 제 3 단량체 중 적어도 하나를 준비하는 단계, 및 제 1 단량체, 및 제2 단량체 또는 제 3 단량체 중 적어도 하나를 이용하여, 광가교 및 패터닝 가능 고분자로서 불규칙 공중합체를 합성하는 단계를 포함한다.

[0072] 본 개시에 따르면, 제1 단량체는 PEGMEMA 단량체이고, 제 2 단량체는 NBOC 단량체이며, 제 3 단량체는 DTC 단량체 또는 GMA 단량체 중 적어도 하나를 포함한다.

[0073] 본 개시에 따르면, 불규칙 공중합체를 합성하는 단계는, 사슬이동제를 이용하여 RAFT 중합법을 통해, 불규칙 공중합체를 합성하는 단계를 포함한다.

[0074] 본 개시에 따른 광가교 및 광패터닝 가능 고분자를 갖는 구조체의 제조 방법은, 광가교 및 광패터닝 가능 고분자를 준비하는 단계, 광가교 및 광패터닝 가능 고분자를 용매와 혼합하여, 고분자 용액을 제조하는 단계, 및 고분자 용액을 기판 상에 도포하고 자외선을 조사하여, 기판 상에 고분자 박막을 형성하는 단계를 포함한다.

[0075] 본 개시에 따르면, 광가교 및 광패터닝 가능 고분자를 준비하는 단계는, 극성 용매 용해성을 위한 제 1 단량체, 및 자외선에 감응하여 반응성 기능기를 방출하는 제 2 단량체 또는 반응성 기능기와 반응 가능한 제 3 단량체 중 적어도 하나를 준비하는 단계, 및 제 1 단량체, 및 제2 단량체 또는 제 3 단량체 중 적어도 하나를 이용하여, 광가교 및 패터닝 가능 고분자로서 불규칙 공중합체를 합성하는 단계를 포함한다.

[0076] 본 개시에 따르면, 제1 단량체는 PEGMEMA 단량체이고, 제 2 단량체는 NBOC 단량체이며, 제 3 단량체는 DTC 단량체 또는 GMA 단량체 중 적어도 하나를 포함한다.

[0077] 본 개시에 따르면, 광가교 및 광패터닝 가능 고분자를 갖는 구조체의 제조 방법은, 고분자 박막에 남은 반응성

기능기를 통해, 고분자 박막의 표면에 단백질을 고정하는 단계를 더 포함한다.

[0078] 본 개시에 따르면, 기관은, 무기 소재 또는 유기 소재 중 적어도 하나로 이루어진다.

[0080] 요컨대, 본 개시에서는 플라스틱을 포함한 다양한 기관에 코팅하여 광경화가 가능한 극성 용매 기반 조성물을 위한 고분자 구조를 설계, 이를 구현하여 실리콘, 유리, PS 기관위에 성공적으로 광경화 방식으로 고분자 박막을 형성하였다. 극성 용매 용해성을 위하여 PEGMEMA 단량체를 도입하였으며, 자외선에 감응하여 반응성 기능기를 방출하는 NBOC, 해당 기능기와 반응할 수 있는 DTC 혹은 GMA로 구성된 총 다섯 가지 종류의 불규칙 공중합체 (MG, MN, MD, MGN, MDN)를 RAFT 중합법을 통해 성공적으로 합성하였다. 이 불규칙 공중합체를 여러 조성으로 이성분계 혹은 단일성분계 고분자 박막으로 형성하여 다양한 표면 화학 기능기를 가질 수 있도록 하였다. 광경화가 가능하기 때문에 실리콘 및 PS 기관 위에 선 패턴과 사각형 패턴 형성이 가능하였다. 더 나아가 PS 기관에 형성한 고분자 패턴에 패터닝 후 화학적 개질법으로 복잡한 기능성 고분자인 BSA를 표면 반응을 통해 고정할 수 있었다. 더 나아가, 특정 세포 분화/증식에 사용할 수 있는 표면을 제작하기 위하여 다양한 비율의 fGelMA 단백질을 포함한 안정한 불규칙 공중합체 박막을 성공적으로 제작하였다.

[0081] 본 개시에 따르면, 고분자의 경화 후 개질 방법(post crosslinking modification)을 통한 기능성 표면 제작 및 경화 기능성 물질 배합 방법이 모두 가능한 고분자 시스템 구현이 가능하다.

[0082] 본 개시에 따르면, 열이 필요없이 자외선만으로 고분자의 경화가 가능하며, 물, 알코올과 같은 극성 용매로 공정이 가능하며, 실리콘, 유리와 같은 무기 소재 기반 기관뿐만 아니라 유기 소재 기관에도 적용이 가능한 고분자 시스템 구현이 가능하다.

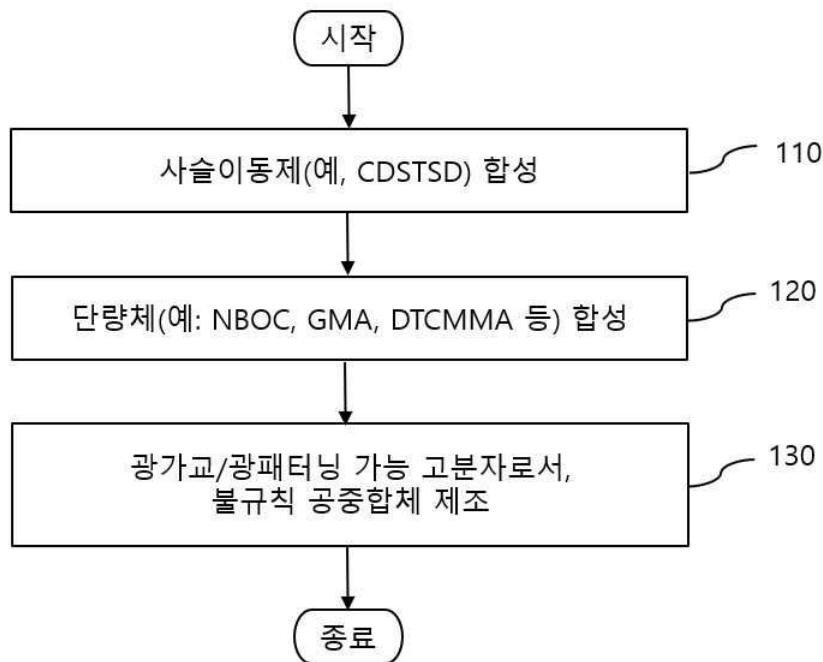
[0083] 본 개시에 따르면, 단백질 기능화가 가능하여 세포 증식/분화/거동 분석에 응용이 가능한 고분자 시스템 구현이 가능하다.

[0085] 본 문서의 다양한 실시예들 및 이에 사용된 용어들은 본 문서에 기재된 기술을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 해당 실시 예의 다양한 변경, 균등물, 및/또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 도면의 설명과 관련하여, 유사한 구성 요소에 대해서는 유사한 참조 부호가 사용될 수 있다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함할 수 있다. 본 문서에서, "A 또는 B", "A 및/또는 B 중 적어도 하나", "A, B 또는 C" 또는 "A, B 및/또는 C 중 적어도 하나" 등의 표현은 함께 나열된 항목들의 모든 가능한 조합을 포함할 수 있다. "제 1", "제 2", "첫째" 또는 "둘째" 등의 표현들은 해당 구성 요소들을, 순서 또는 중요도에 상관없이 수식할 수 있고, 한 구성 요소를 다른 구성 요소와 구분하기 위해 사용될 뿐 해당 구성 요소들을 한정하지 않는다. 어떤(예: 제 1) 구성 요소가 다른(예: 제 2) 구성 요소에 "(기능적으로 또는 통신적으로) 연결되어" 있다거나 "접속되어" 있다고 언급된 때에는, 상기 어떤 구성 요소가 상기 다른 구성 요소에 직접적으로 연결되거나, 다른 구성 요소(예: 제 3 구성 요소)를 통하여 연결될 수 있다.

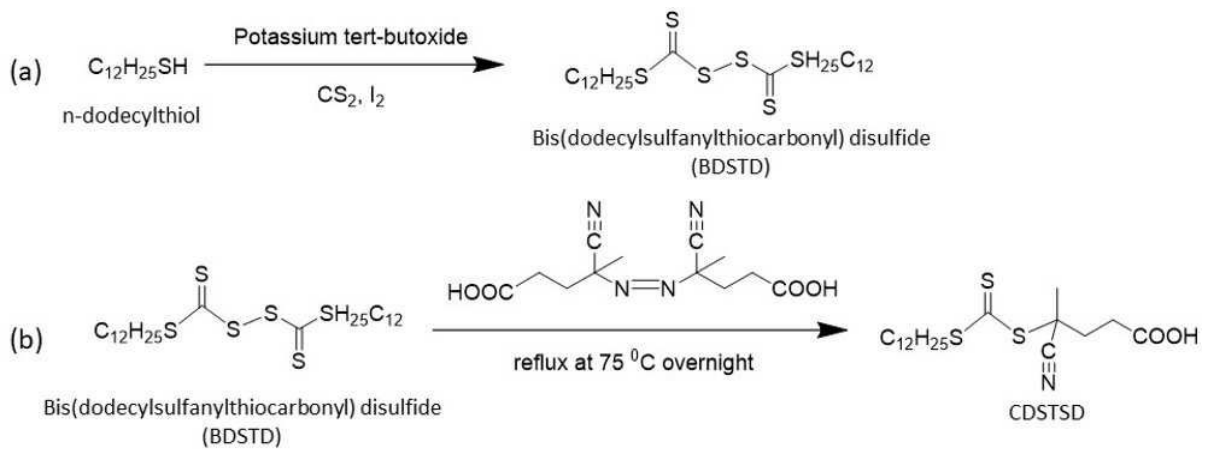
[0086] 다양한 실시예들에 따르면, 기술한 구성 요소들의 각각의 구성 요소는 단수 또는 복수의 개체를 포함할 수 있다. 다양한 실시예들에 따르면, 기술한 해당 구성 요소들 중 하나 이상의 구성 요소들 또는 단계들이 생략되거나, 또는 하나 이상의 다른 구성 요소들 또는 단계들이 추가될 수 있다. 대체적으로 또는 추가적으로, 복수의 구성 요소들은 하나의 구성 요소로 통합될 수 있다. 이런 경우, 통합된 구성 요소는 복수의 구성 요소들 각각의 구성 요소의 하나 이상의 기능들을 통합 이전에 복수의 구성 요소들 중 해당 구성 요소에 의해 수행되는 것과 동일 또는 유사하게 수행할 수 있다.

도면

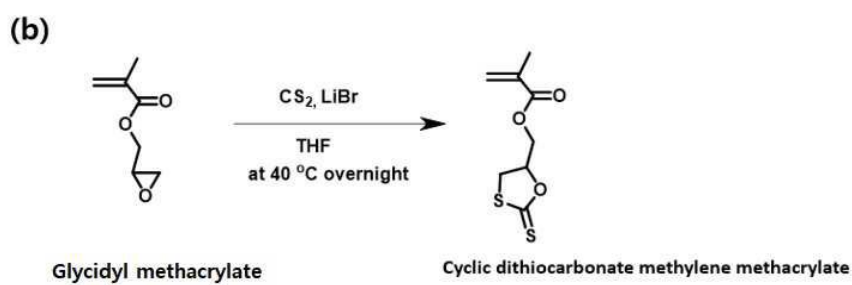
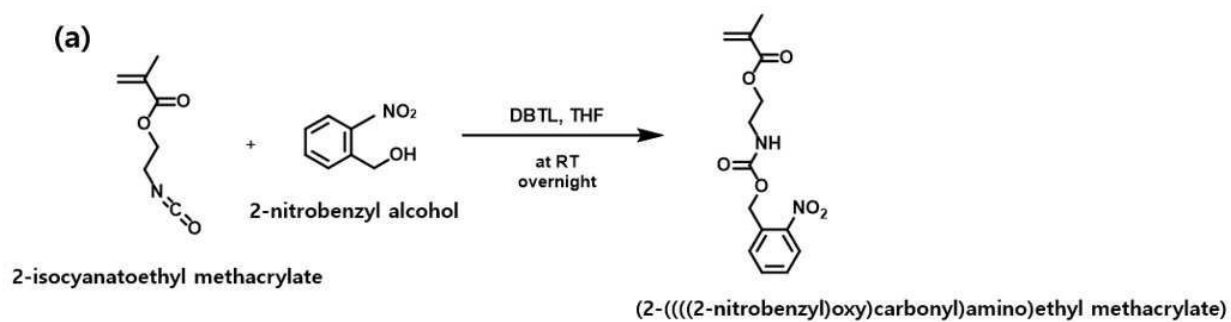
도면1



도면2

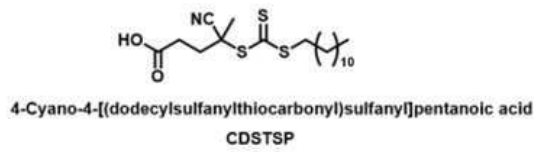


도면3

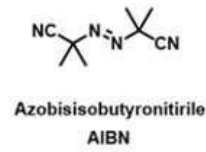


도면4

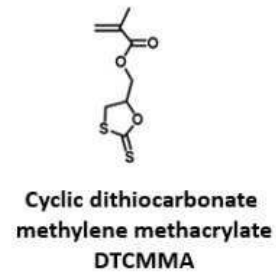
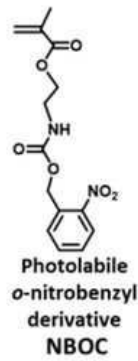
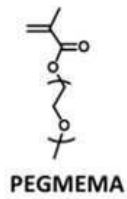
(a)



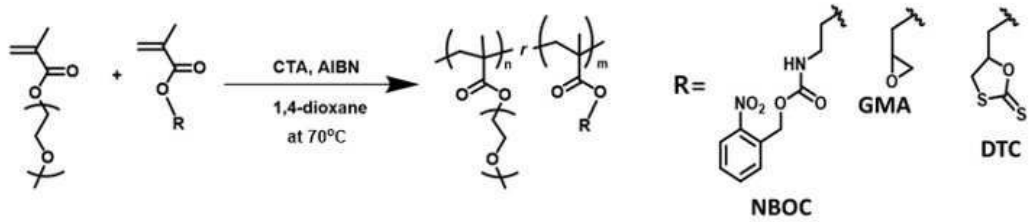
(b)



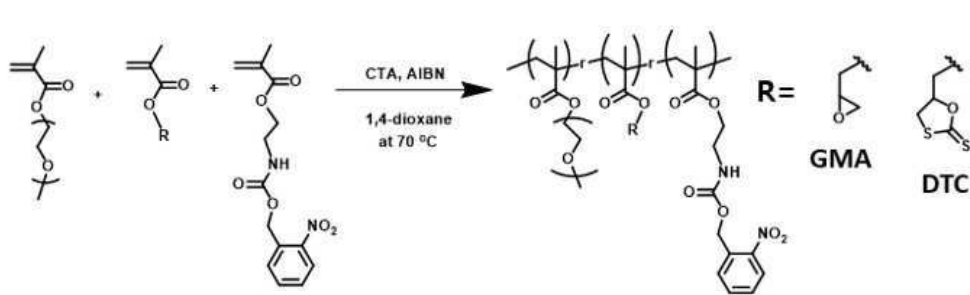
(c)



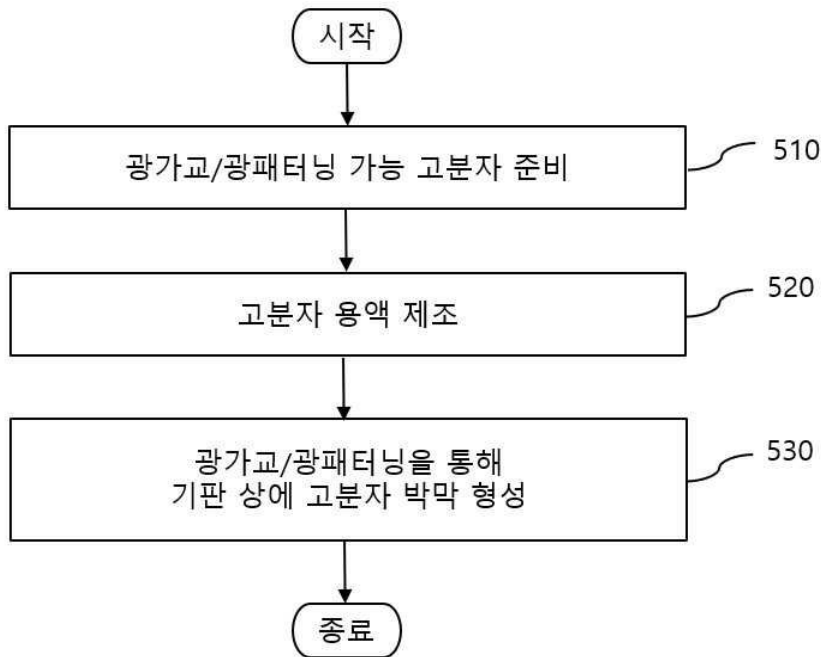
(d)



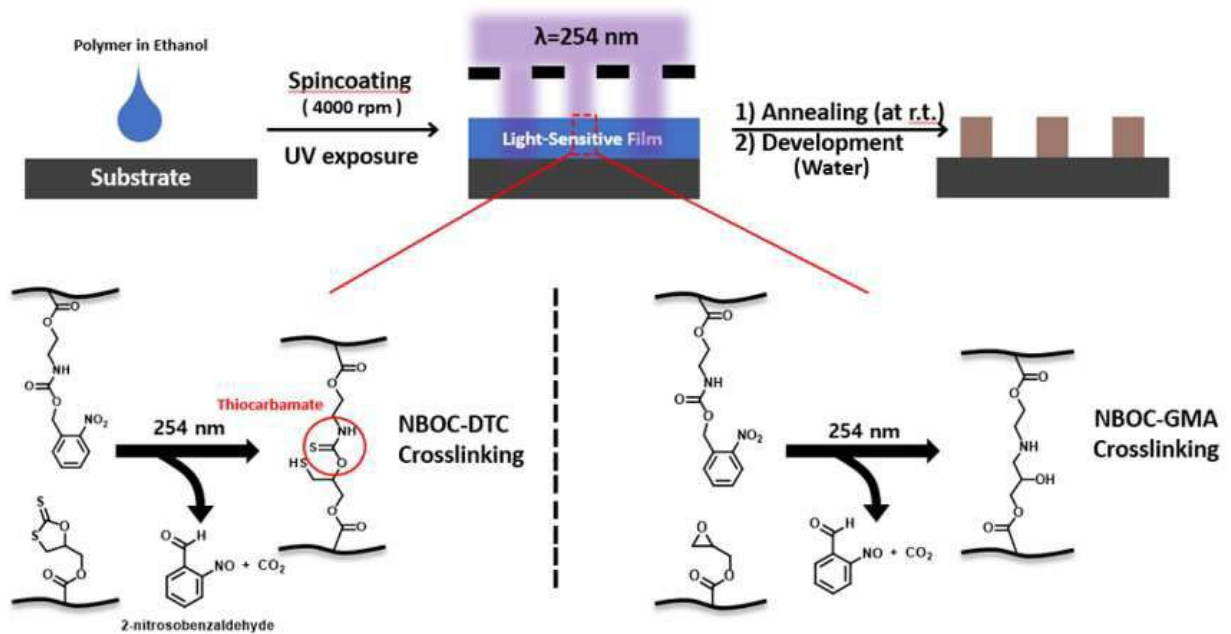
(e)



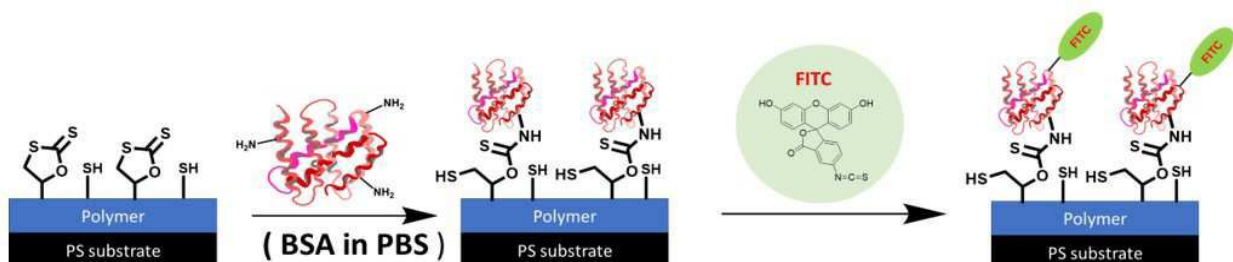
도면5



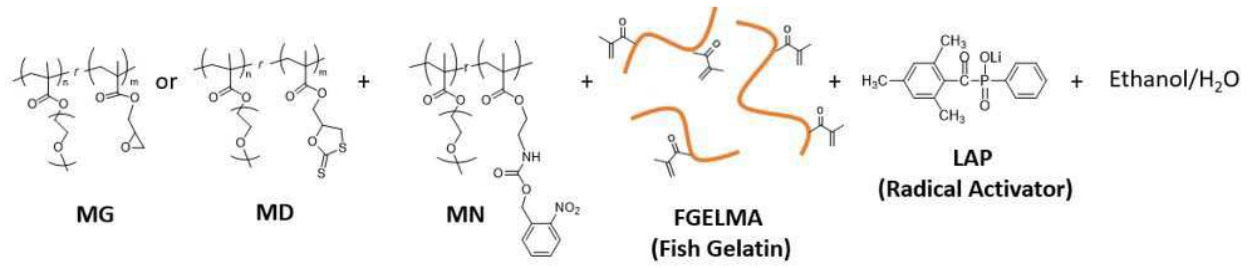
도면6



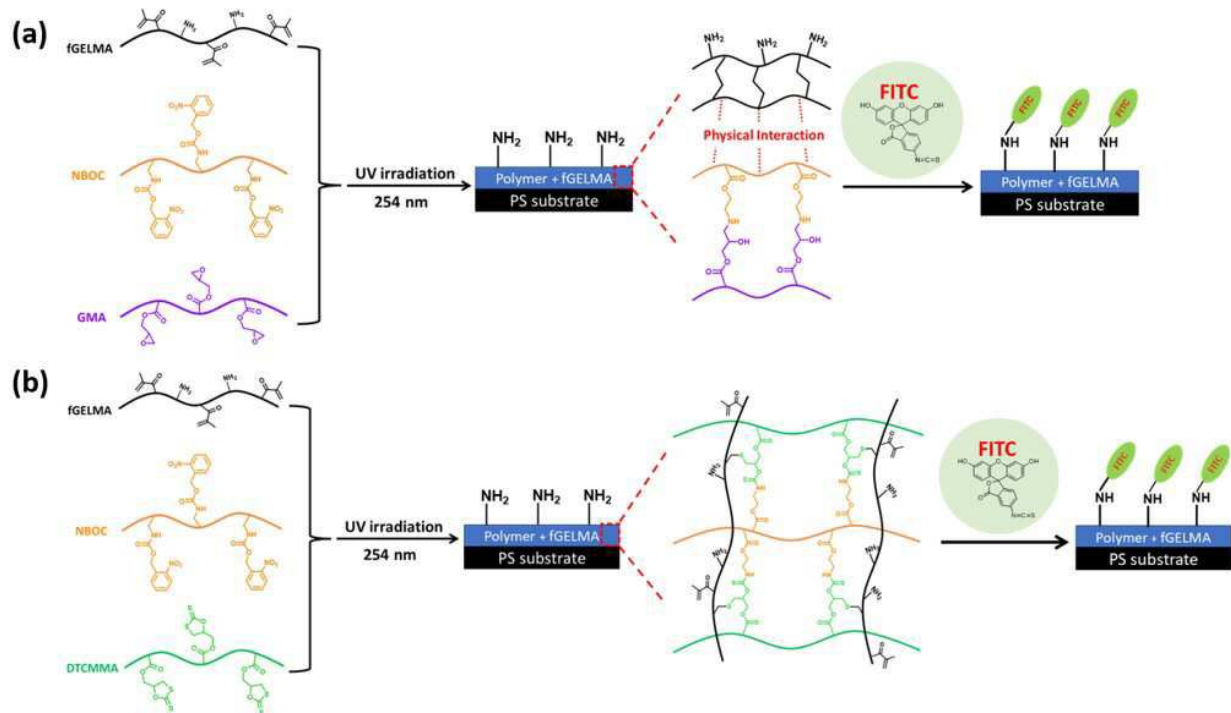
도면7



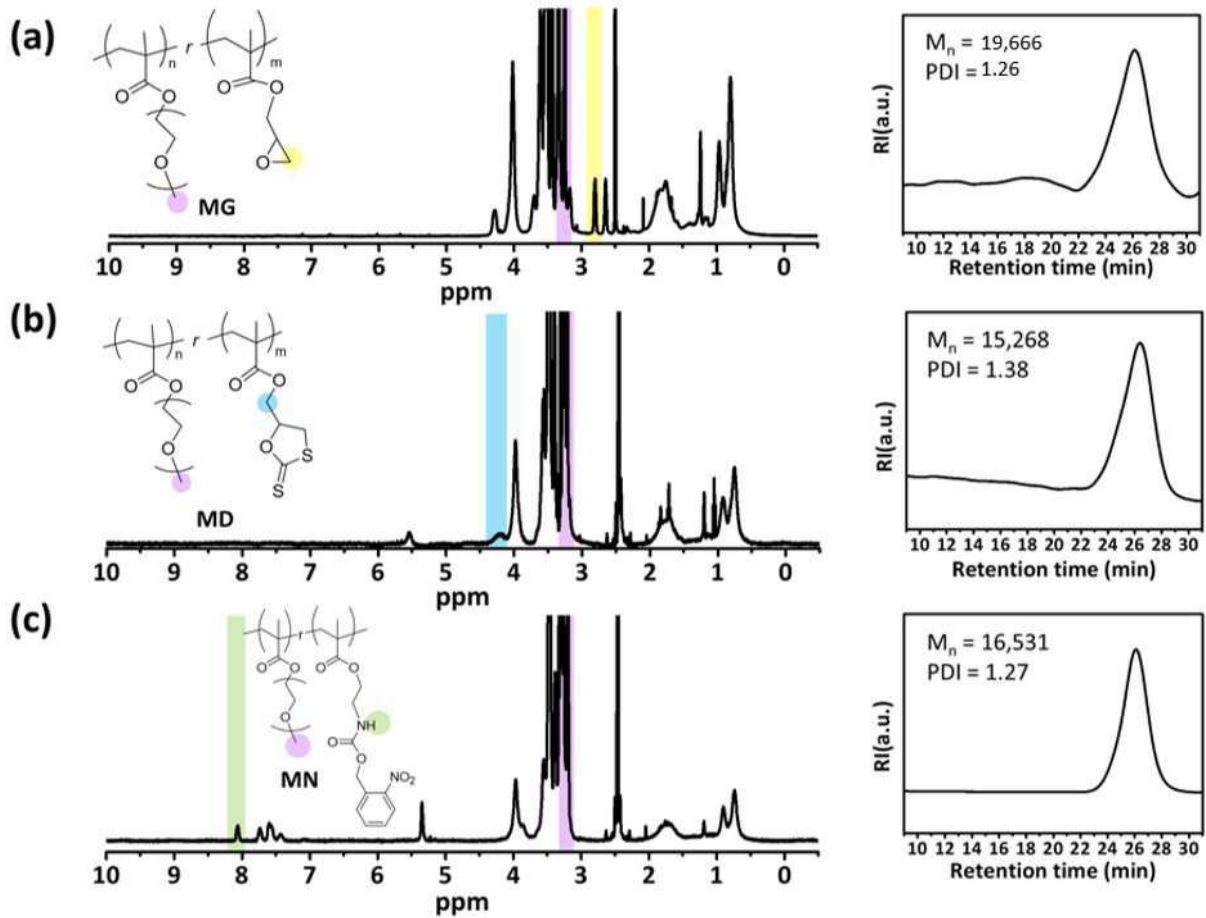
도면8



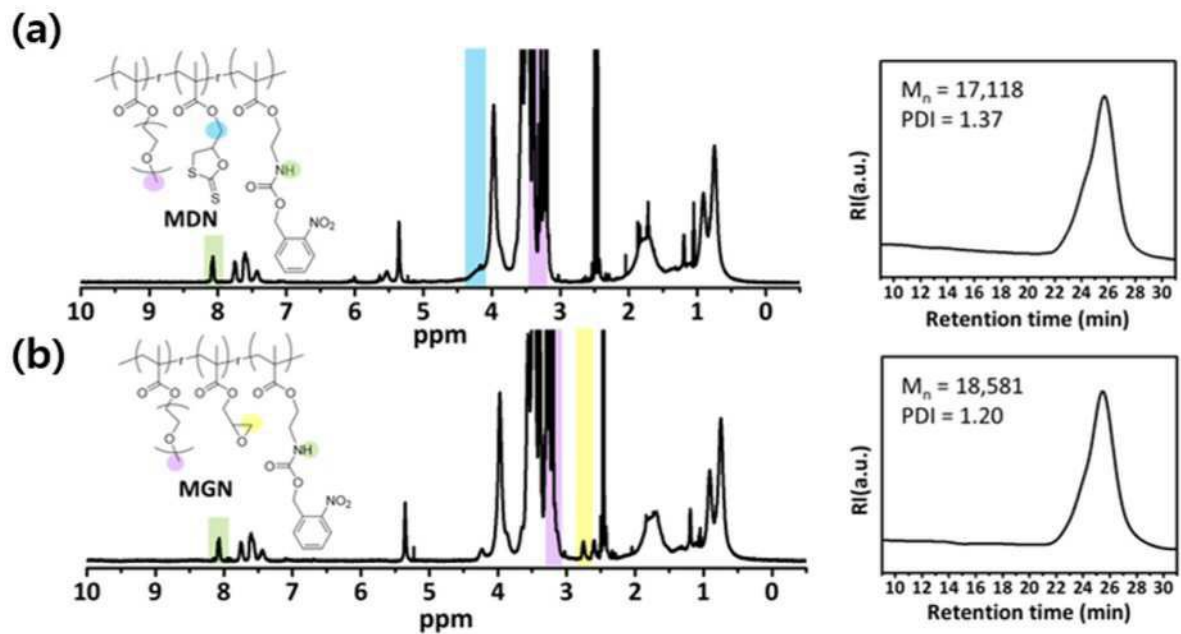
도면9



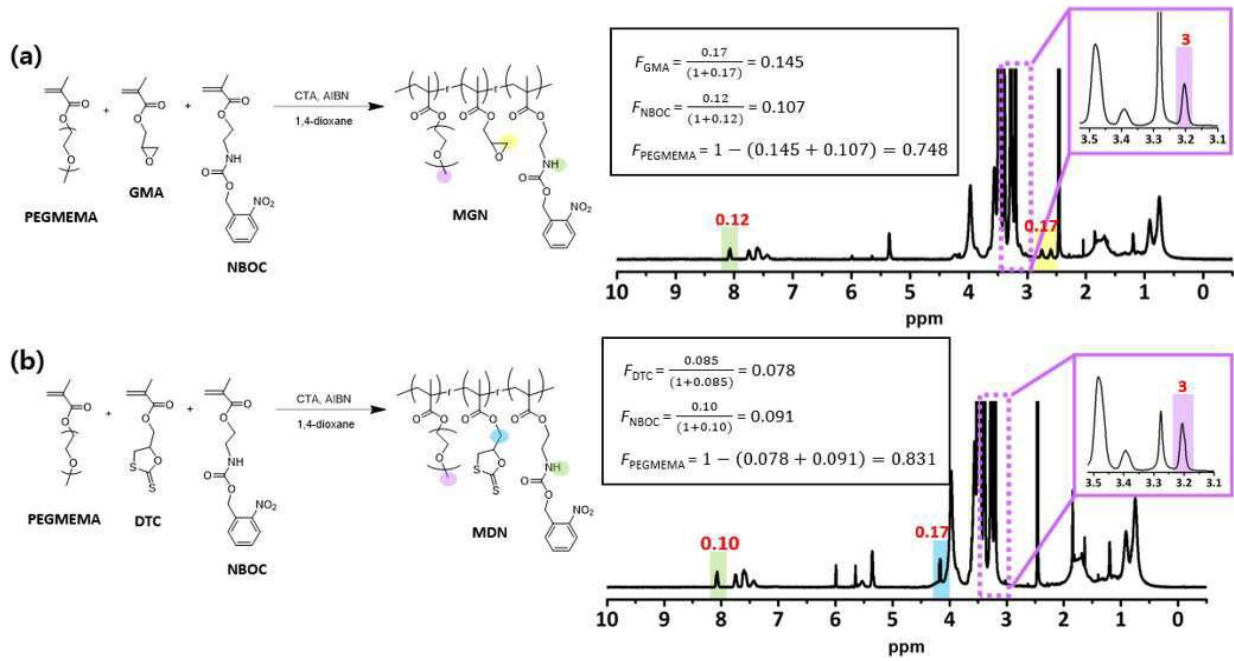
도면10



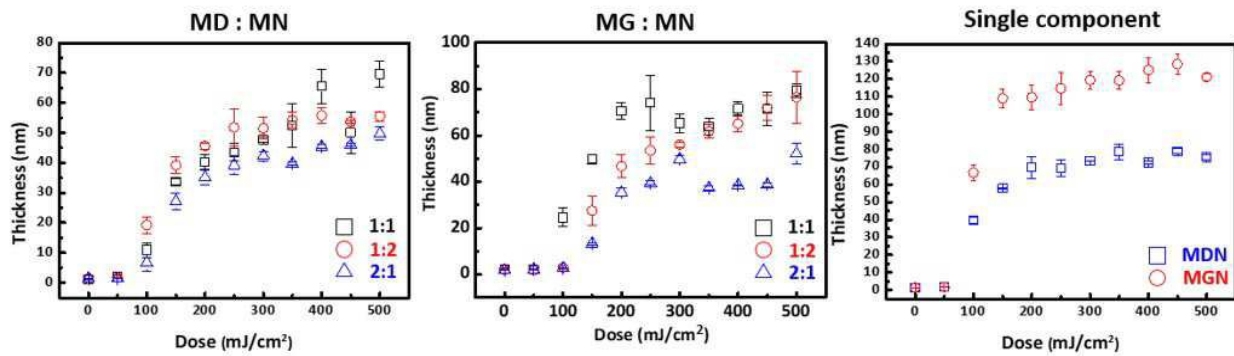
도면11



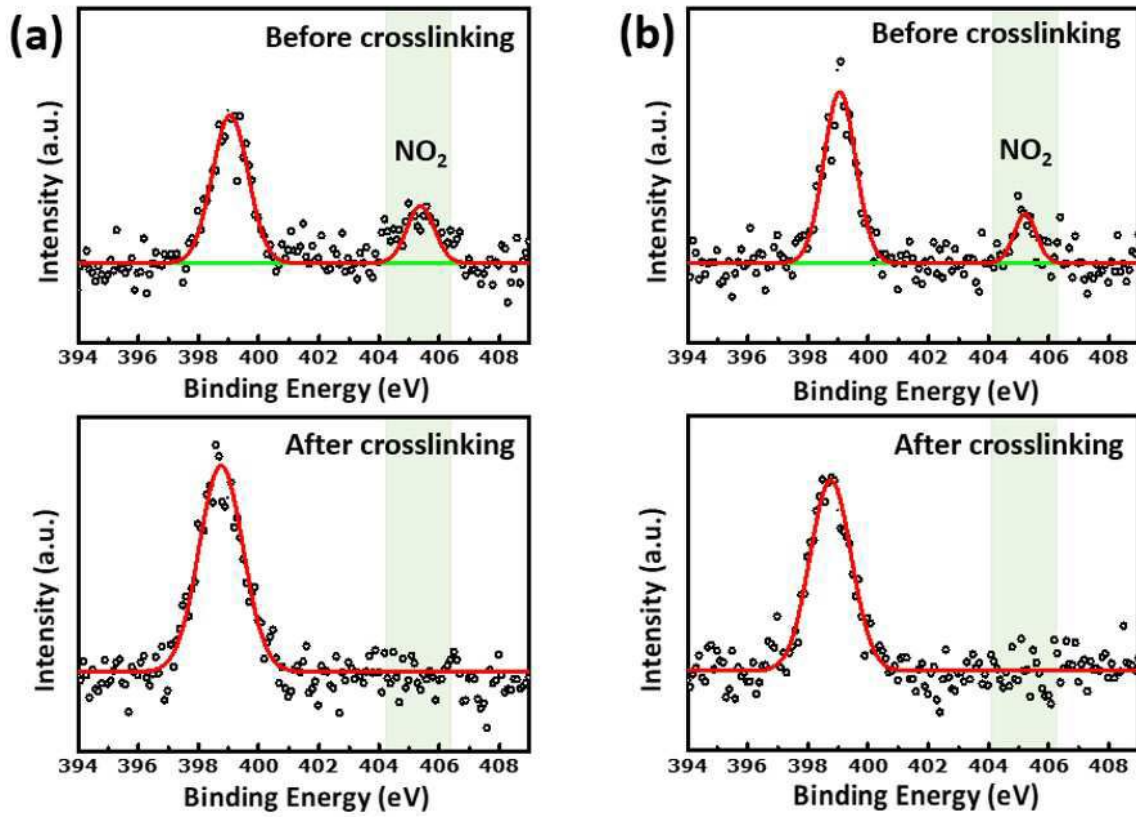
도면12



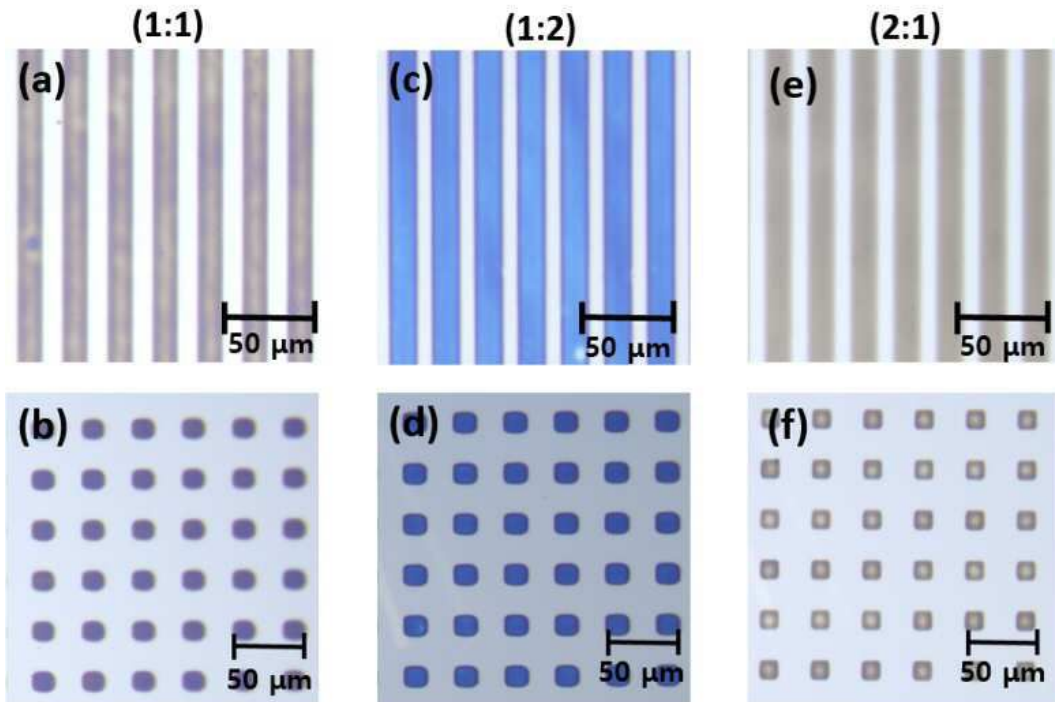
도면13



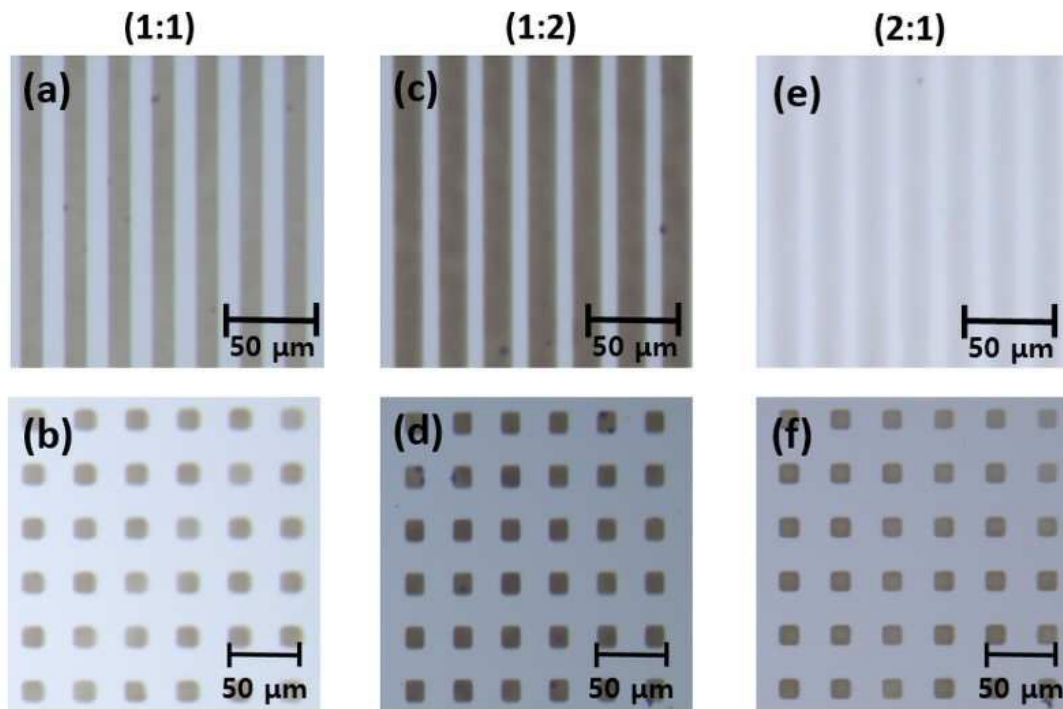
도면14



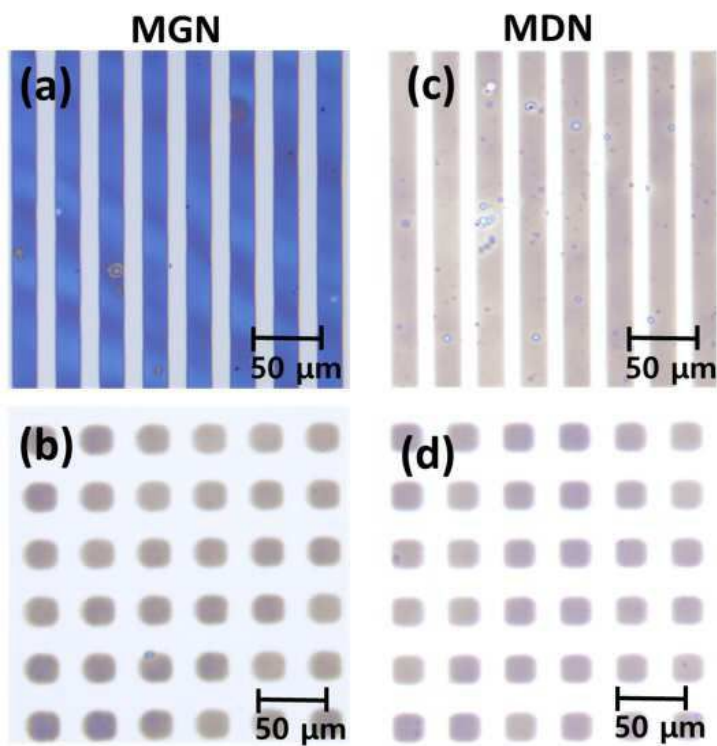
도면15



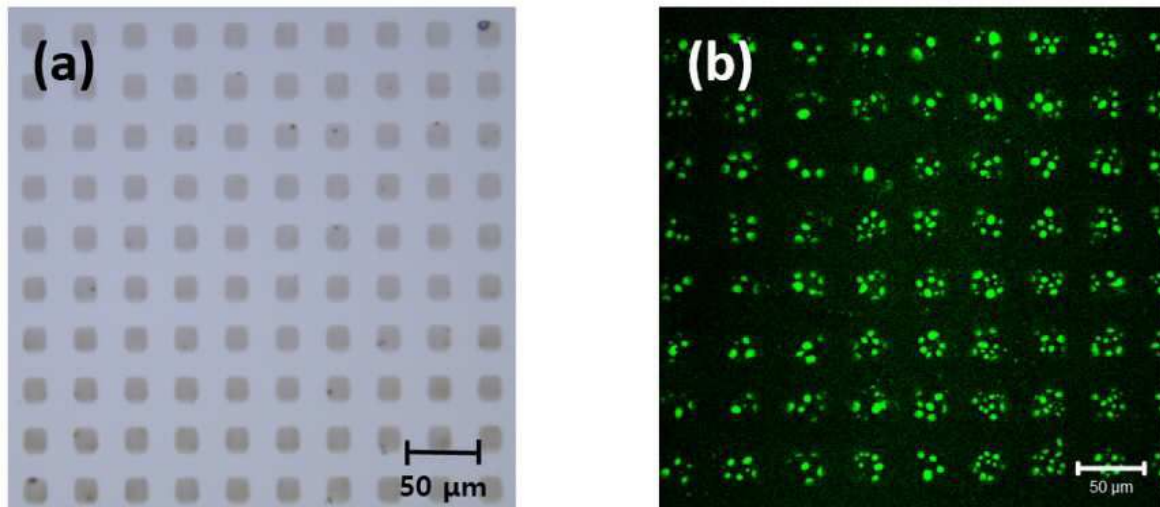
도면16



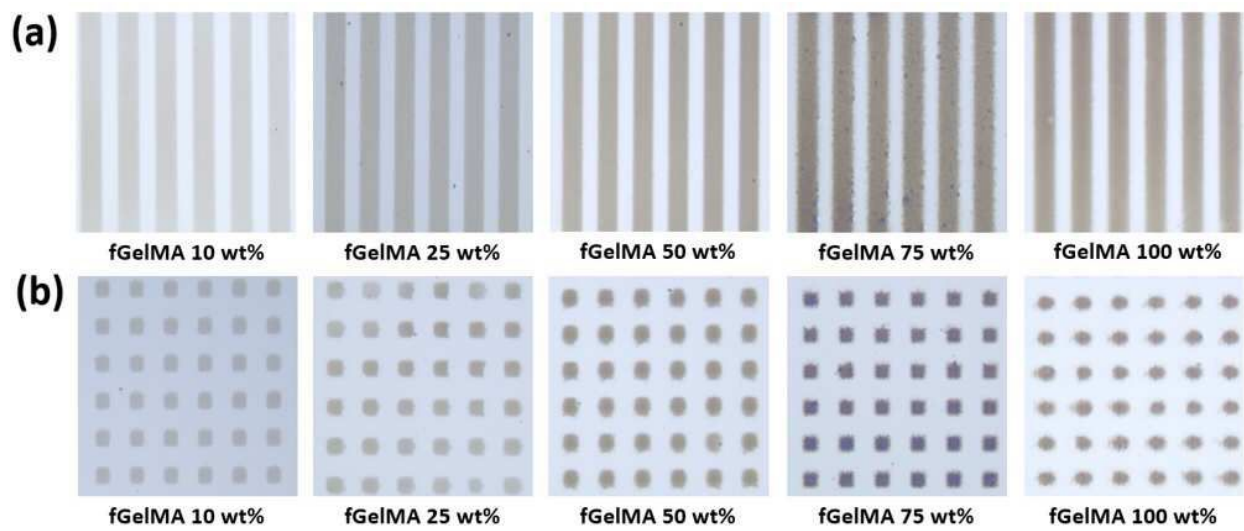
도면17



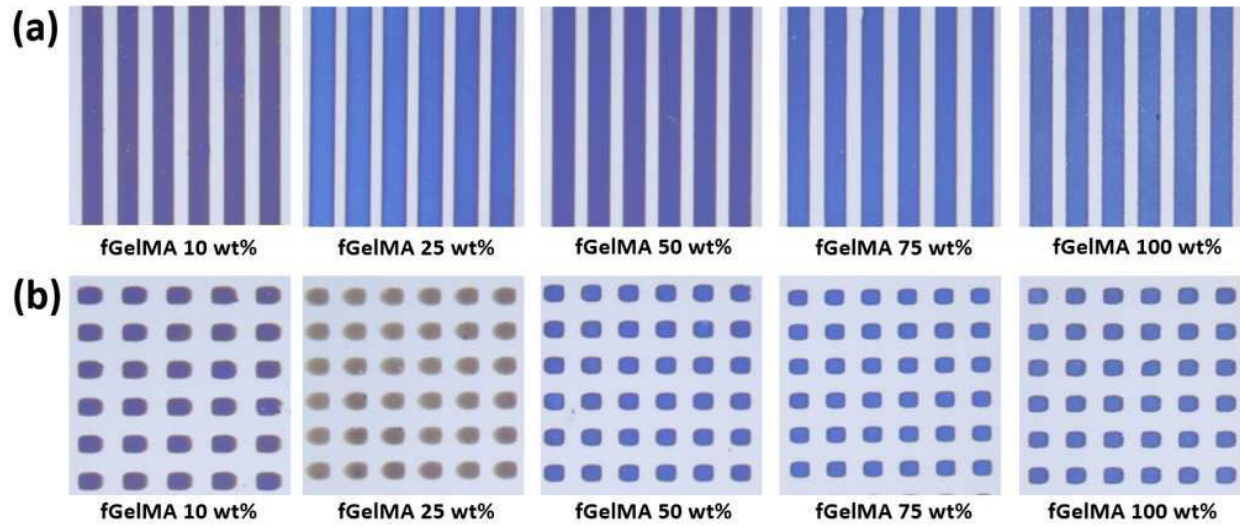
도면18



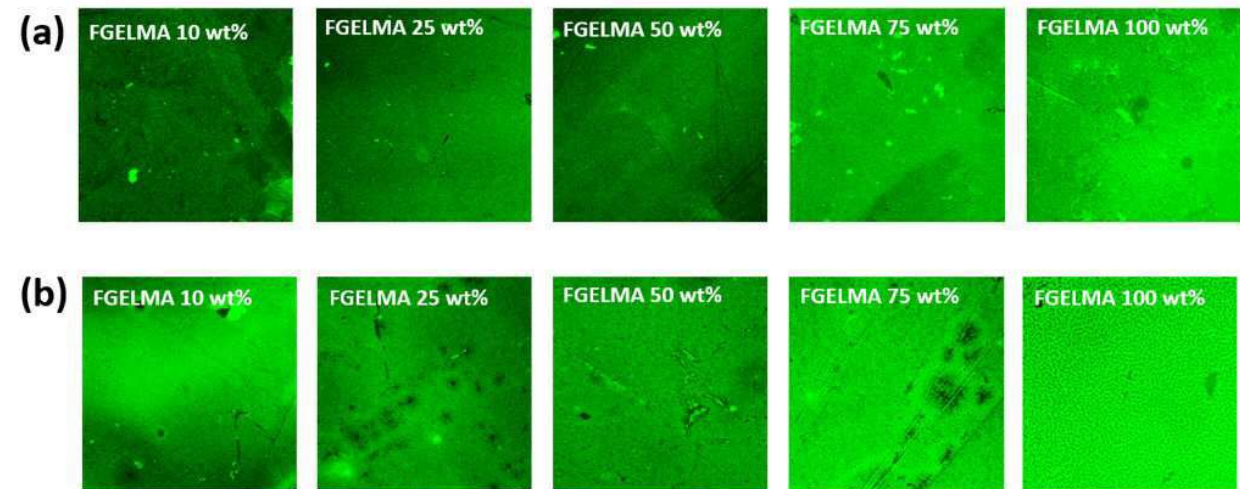
도면19



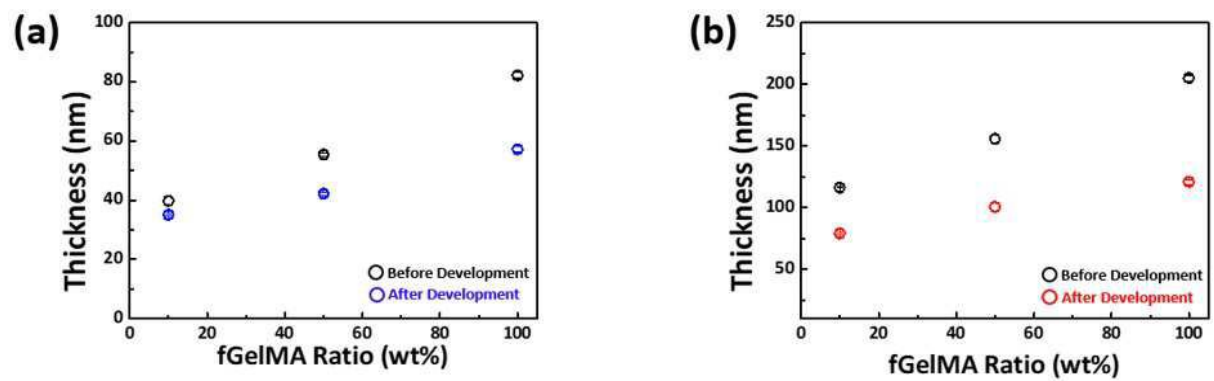
도면20



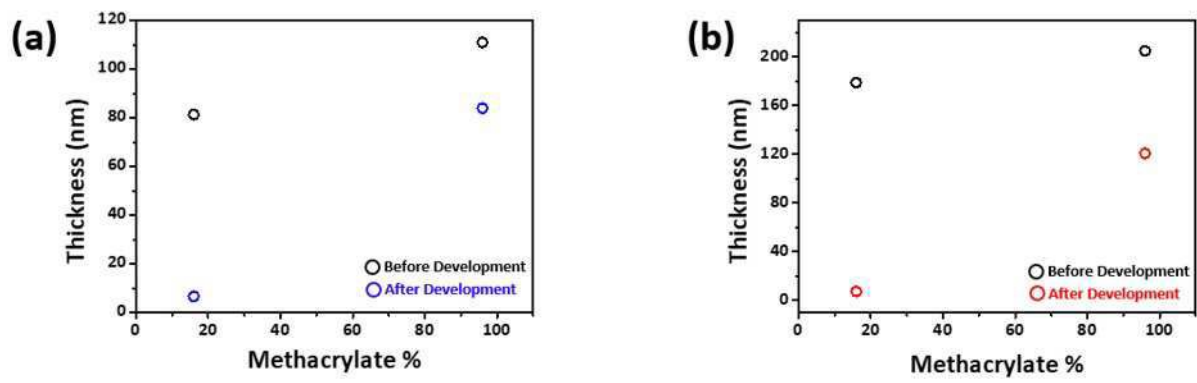
도면21



도면22



도면23



도면24

