



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0096301
(43) 공개일자 2018년08월29일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>G03F 7/075</i> (2006.01) <i>G03F 7/038</i> (2006.01)
 <i>G03F 7/20</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>G03F 7/0757</i> (2013.01)
 <i>G03F 7/0382</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-0022839
 (22) 출원일자 2017년02월21일
 심사청구일자 2017년02월21일</p> | <p>(71) 출원인
 울산과학기술원
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
 장지현
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 김광현
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(74) 대리인
 제일특허법인(유)</p> |
|---|---|

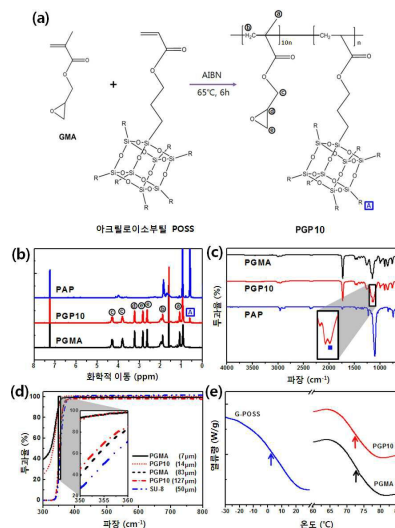
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **초후막 3D 나노구조체를 위한 POSS 기반의 고투명성 포토레지스트**

(57) 요약

본 발명은 폴리헥사말 올리고머 실세스퀴옥산(POSS) 기반의 고투명성 포토레지스트 및 이를 이용한 초후막 3D 나노구조체에 관한 것으로서, 상기 포토레지스트는 (a) 에폭시기를 함유하는 아크릴 단위, 및 (b) POSS기를 함유하는 아크릴 단위를 반복단위로서 갖는 공중합체를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
G03F 7/20 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 에폭시기를 함유하는 아크릴 단위, 및 (b) 폴리헤드랄 올리고머 실세스퀴옥산(POSS)기를 함유하는 아크릴 단위를 반복단위로서 갖는 공중합체를 포함하는, 포토레지스트.

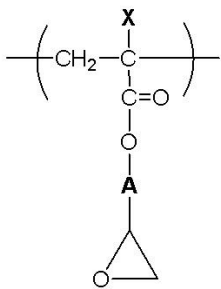
청구항 2

제 1 항에 있어서,

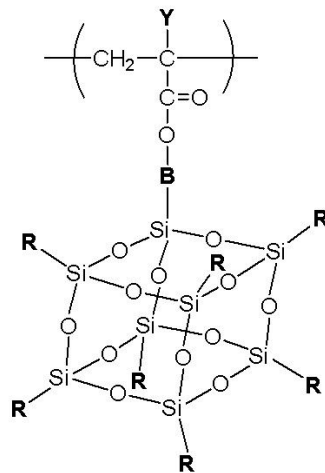
상기 단위 (a)가 아래 화학식 1a로 표시되고,

상기 단위 (b)가 아래 화학식 2a로 표시되는, 포토레지스트:

[화학식 1a]



[화학식 2a]



상기 화학식 1a에서, X는 수소 또는 C₁₋₆알킬이고, A는 C₁₋₁₀알킬렌이며;

상기 화학식 2a에서, Y는 수소 또는 C₁₋₆알킬이고, B는 C₁₋₁₀알킬렌이며, R은 각각 독립적으로 수소, C₁₋₆알킬, C₁₋₆알콕시, 또는 페닐이다.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 화학식 1a에서 X는 메틸이고, A는 메틸렌이며,

상기 화학식 2a에서 Y는 수소이고, B는 프로필렌이며, R은 이소부틸인, 포토레지스트.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 공중합체가, 상기 단위 (a) 및 단위 (b)의 총 몰을 기준으로, 상기 단위 (b)를 1~10 몰%로 갖는, 포토레지스트.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 공중합체가 100,000~300,000 g/mol의 중량평균분자량을 갖고,
상기 포토레지스트가 65~85℃의 유리전이온도를 갖는, 포토레지스트.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 포토레지스트가 30℃부터 795℃까지 가열 시에,
초기 대비 5%의 중량이 손실되는 온도가 250~350℃이고,
최종 잔여 중량이 초기 대비 1~10%인, 포토레지스트.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
상기 포토레지스트가 네거티브형 포토레지스트인, 포토레지스트.

청구항 8

제 2 항에 있어서,
상기 화학식 1a에서 X는 메틸이고, A는 메틸렌이며,
상기 화학식 2a에서 Y는 수소이고, B는 프로필렌이고, R은 이소부틸이며,
상기 공중합체가 상기 단위 (a) 및 단위 (b)의 총 몰을 기준으로, 상기 단위 (b)를 2~5 몰%로 갖고,
100,000~200,000 g/mol의 중량평균분자량을 가지며,
상기 포토레지스트가 65~75℃의 유리전이온도를 갖고, 30℃부터 795℃까지 가열 시에, 초기 대비 5%의 중량이 손실되는 온도가 280~330℃이고 최종 잔여 중량이 초기 대비 2~7%인, 네거티브형 포토레지스트인, 포토레지스트.

청구항 9

에폭시기를 함유하는 아크릴 화합물, 및 POSS기를 함유하는 아크릴 화합물을 혼합하고 공중합 반응시키는 것을 포함하는, 포토레지스트의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,
상기 에폭시기를 함유하는 아크릴 화합물이 글리시딜메타크릴레이트이고,
상기 POSS기를 함유하는 아크릴 화합물이 아크릴로이소부틸 POSS인, 포토레지스트의 제조방법.

청구항 11

제 1 항의 포토레지스트를 경화 및 패턴화하여 얻은 3D 나노구조체.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 3D 나노구조체가 100~200 μm 의 두께를 갖는, 3D 나노구조체.

청구항 13

(1) 에폭시기를 함유하는 아크릴 화합물, 및 POSS기를 함유하는 아크릴 화합물을 혼합하고 공중합하여 포토레지스트를 제조하는 단계;

(2) 상기 포토레지스트를 기재 상에 코팅하고 경화시켜 경화막을 얻는 단계; 및

(3) 상기 경화막을 패턴화하는 단계를 포함하는, 3D 나노구조체의 제조방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 경화막이 상기 패턴화 이전 및 이후에 하기 수학적 식 1로 계산되는 수축률 20% 이하를 만족하는 두께를 갖는, 3D 나노구조체의 제조방법:

[수학적 식 1]

$$\text{수축률(\%)} = \left(1 - \frac{\text{패턴화 이후 경화막의 두께}}{\text{패턴화 이전 경화막의 두께}} \right) \times 100$$

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 패턴화가 간섭 리소그래피(interference lithography)를 포함하는 방식으로 수행되는, 3D 나노구조체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 POSS 기반의 고투명성 포토레지스트 및 이를 이용한 초후막 3D 나노구조체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수백 나노미터 수준의 정밀성을 갖는 3차원(3D) 구조체는 다양한 분야에의 활용성으로 주목받고 있으며, 예를 들어 광자/음자 결정(photonic/phononic crystals), 에너지 장치, 데이터 저장장치, 센서, 미세유체공학(microfluidics), 생체구조물(bio-scaffolds) 등의 분야에서 각광받고 있다. 이들 분야에 활용되기 위해, 자가조립(self-assembly), 층상 미세가공법(layer-by-layer micro-fabrication), 광 리소그래피(photo-lithography) 및 나노전사 리소그래피(nanoimprint lithography) 등의 다양한 방법을 통해 3D-나노패턴 구조체를 제조하는 것이 시도되고 있다. 특히, 레이저 빔의 간섭을 활용하는 간섭 리소그래피는 대면적 무결점의 3D-

나노구조체를 정밀한 형상으로 제조하는데 매우 유용하다.

[0003] 시판되는 SU-8은 가장 일반적이고 널리 사용되는 네거티브형 포토레지스트로서 두꺼운 3D-네트워크를 제조하는데 사용되어 왔으며, 상대적으로 낮은 광 흡수율에 의한 높은 정밀성과 열 안정성, 우수한 내화학성 및 내전성을 갖는 3D-네트워크의 제조가 가능하였다. 그러나, SU-8의 UV 흡수율이 높고, 용매처리 또는 열처리에 의해 제거가 어려우며, 부피 수축률이 크기 때문에, 100 μ m가 넘는 두께의 3D-나노구조체를 정밀하게 제조하는데 한계가 있었다. 특히, SU-8은 투명성이 낮아 UV 광이 고흡수성의 두꺼운 포토레지스트를 통과하기 어려운데, 이는 고해상도의 초후막(ultrathick) 나노패턴의 제조에 있어 최대의 걸림돌이었다. 또한 이는 네거티브형으로 패턴화된 나노구조체에서 포토레지스트 필름의 바닥면과 가까운 활성물질들의 가교 밀도를 낮추어 종종 박리를 일으키는 한계 있다.

[0004] 최근 정밀성과 기계적 강도를 갖는 높은 종횡비의 나노구조체를 제조하기 위해서 새로운 포토레지스트가 도입되고 있다. Hayek는 SU-8보다 흡수율을 낮춘 고투명성 에폭시계 포토레지스트인 폴리(글리시딜메타크릴레이트)(PGMA)를 개발하고, 다중빔 간섭 리소그래피를 통해 약 4 μ m의 두께의 광자 결정을 제조하였다(Journal of Materials Chemistry, 2008, 18, pp.3316-3318 참조).

[0005] 또 다른 유무기 하이브리머(hybrimer) 포토레지스트인 폴리헤드랄 올리고머 실세스퀴옥산(polyhedral oligomeric silsesquioxanes, POSS)은 매우 높은 투명성을 갖고 실리콘 함유기를 실리카로 변환시켜 용이하게 제거 가능한 장점이 있다. 최근 소성 또는 산소 플라즈마 에칭에 의해 POSS 나노구조체에서 실리카 골격을 용이하게 제거하는 기술이 시도되고 있다. 그러나, 상자(cage)형 분자 구조를 내포하는 POSS는 유리전이온도(T_g)가 낮아서 리소그래피 공정에 활용하기 어려운 점이 있다. 구체적으로, POSS 기반의 포토레지스트는 유동성으로 인해, 리소그래피 공정에 의해 정밀한 구조체를 형성하거나 포토레지스트층에 마스크 등을 접촉시키는 리소그래피 방식을 적용하기 어려웠다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) Journal of Materials Chemistry, 2008, 18, pp.3316-3318.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 고품질의 3차원(3D) 구조체를 두께 100 μ m가 넘는 초후막으로 형성할 경우, 기계적 특성 뿐만 아니라, 나노 수준의 단위 셀로 인해 상호연결된 네트워크 구조로 충분한 광밴드갭(photonic band gap)을 확보할 수 있는 넓은 표면적과 같은 다양한 이점들을 극대화할 수 있다.

[0008] 따라서, 본 발명의 목적은 종래에 알려진 포토레지스트를 개량하여 초후막 3D 나노구조체의 제조에 적합한 POSS 기반의 새로운 포토레지스트를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 POSS 기반의 포토레지스트의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 POSS 기반의 포토레지스트로부터 패턴화된 3D 나노구조체를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 POSS 기반의 포토레지스트를 이용하여 3D 나노구조체를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적에 따라, 본 발명은 (a) 에폭시기를 함유하는 아크릴 단위, 및 (b) 폴리헤드랄 올리고머 실세스퀴옥산(POSS)기를 함유하는 아크릴 단위를 반복단위로서 갖는 공중합체를 포함하는, 포토레지스트를 제공한다.

[0013] 상기 다른 목적에 따라, 본 발명은 에폭시기를 함유하는 아크릴 화합물, 및 POSS기를 함유하는 아크릴 화합물을 혼합하고 공중합 반응시키는 것을 포함하는, 포토레지스트의 제조방법을 제공한다.

[0014] 상기 또 다른 목적에 따라, 본 발명은 상기 포토레지스트를 경화 및 패턴화하여 얻은 3D 나노구조체를

제공한다.

[0015] 상기 또 다른 목적에 따라, 본 발명은 (1) 에폭시기를 함유하는 아크릴 화합물, 및 POSS기를 함유하는 아크릴 화합물을 혼합하고 공중합하여 포토레지스트를 제조하는 단계; (2) 상기 포토레지스트를 기재 상에 코팅하고 경화시켜 경화막을 얻는 단계; 및 (3) 상기 경화막을 패터닝하는 단계를 포함하는, 3D 나노구조체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명의 포토레지스트는 POSS 그룹을 갖는 새로운 에폭시-관능성의 포토레지스트 재료로서, 종래보다 투명성, 광활성 및 기계적 강도 면에서 개선되어, 간섭 리소그래피 등을 통해 100 μ m 이상의 두께를 갖는 초후막 나노구조체로 가공될 수 있다.

[0017] 이에 따라 제조된 3D 나노구조체는 매우 두꺼우면서도 균일한 대면적을 가지고 기계적 특성도 우수하므로, 다방면의 분야에 매우 유용하게 활용될 수 있다

도면의 간단한 설명

[0018] 이하 첨부된 아래의 도면을 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

이하의 도면의 간단한 설명에 기재된 약어들의 의미는 구체적인 실시예에서 정의한 바와 같다.

도 1의 (a)는 실시예에 따른 PGP10 (R=이소부틸기)을 합성하는 공중합 반응식이고, (b) 내지 (e)는 각각 ¹H-NMR, FT-IR, UV-Vis 분광법, 및 시차주사열량법(DSC)을 통해 PGP의 다양한 특성을 PGMA, PAP 및 SU-8와 비교한 결과이다.

도 2의 (a) 및 (b)는 각각 초후막 PGP 패턴의 상면 및 측면을 주사전자현미경으로 관찰한 이미지이고, 삽입 이미지는 확대 이미지이다.

도 3은 합성된 PGP의 분자량 변화를 DSC를 통해 관찰한 그래프이다.

도 4는 합성된 PGP의 열적 특성을 비교한 열중량 분석 결과이다.

도 5의 (a) 및 (c)는 각각 패터닝되기 이전 및 이후의 PGMA의 접촉각을 나타낸 사진이고, (b) 및 (d)는 각각 패터닝되기 이전 및 이후의 PGP10의 접촉각을 나타낸 사진이다.

도 6은 약 155 μ m 두께를 갖는 사각 패턴 나노구조체의 SEM 이미지이다.

도 7은 약 75 μ m 두께의 광 간섭 패턴 나노구조체의 측면 SEM 이미지이다.

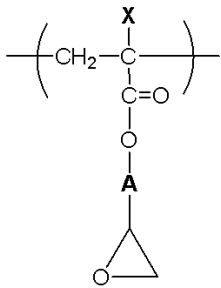
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명의 하나의 양태에 따르면, (a) 에폭시기를 함유하는 아크릴 단위, 및 (b) 폴리헤드랄 올리고머 실세스퀴옥산(POSS)기를 함유하는 아크릴 단위를 반복단위로서 갖는 공중합체를 포함하는, 포토레지스트가 제공된다.

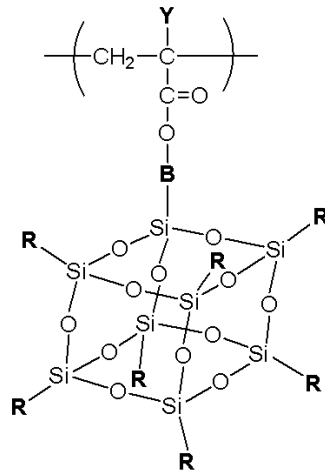
[0020] 본 명세서에서 고분자에 반복단위로서 포함되는 "A 단위"라 함은, 고분자의 주쇄 또는 분지쇄를 구성하는 반복 단위 중 A 화합물로부터 유래된 단위를 의미하며, 예를 들어, A 화합물이 중합 반응에 참여하여 구조나 결합이 일부 변형되어 고분자의 사슬을 구성하는 A 단위가 될 수 있다.

[0021] 일례로서, 상기 단위 (a)는 아래 화학식 1a로 표시되고, 상기 단위 (b)는 아래 화학식 2a로 표시될 수 있다:

[화학식 1a]



[화학식 2a]



[0022]

[0023] 상기 화학식 1a에서, X는 수소 또는 C₁₋₆알킬이고, A는 C₁₋₁₀알킬렌이며; 상기 화학식 2a에서, Y는 수소 또는 C₁₋₆알킬이고, B는 C₁₋₁₀알킬렌이며, R은 각각 독립적으로 수소, C₁₋₆알킬, C₁₋₆알콕시, 또는 페닐이다.

[0024] 구체적인 일례로서, 상기 화학식 1a에서, X는 메틸이고, A는 메틸렌이며; 상기 화학식 2a에서, Y는 수소이고, B는 프로필렌이며, R은 이소부틸일 수 있다.

[0025] 상기 공중합체는, 상기 단위 (a) 및 단위 (b)의 총 몰을 기준으로, 상기 단위 (b)를 1~15 몰%의 함량으로 가질 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 공중합체는, 상기 단위 (a) 및 단위 (b)의 총 몰을 기준으로, 상기 단위 (b)를 1~10 몰%, 1~7 몰%, 2~7 몰%, 2~5 몰%의 함량으로 가질 수 있다. 상기 범위 내일 때, 포토레지스트의 열적 특성, 투명성, 광활성 및 기계적 강도 면에서 모두 향상시키는데 보다 유리할 수 있다.

[0026] 상기 공중합체는 100,000~300,000 g/mol의 중량평균분자량을 가질 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 공중합체는 100,000~200,000 g/mol, 130,000~180,000 g/mol, 또는 140,000~170,000 g/mol의 중량평균분자량을 가질 수 있다.

[0027] 상기 포토레지스트는 열적 특성, 투명성, 광활성 및 기계적 강도 면에서 개선되었다.

[0028] 상기 포토레지스트는 바람직하게는 상온에서 고상이며, 상대적으로 높은 유리전이온도를 갖는다.

[0029] 예를 들어, 상기 포토레지스트는 50℃ 이상, 60℃ 이상, 65℃ 이상, 또는 70℃ 이상의 유리전이온도(Tg)를 가질 수 있다. 또는 상기 포토레지스트는 50~100℃, 60~90℃, 또는 65~85℃의 유리전이온도를 가질 수 있다.

[0030] 일례로서, 상기 공중합체가 100,000~300,000 g/mol의 중량평균분자량을 갖고, 상기 포토레지스트가 65~85℃의 유리전이온도를 가질 수 있다.

[0031] 또한, 상기 포토레지스트는 30℃부터 795℃까지 가열 시에, 초기 대비 5%의 중량이 손실되는 온도가 250~350℃이고, 최종 잔여 중량(795℃에서의 잔여 중량)이 초기 대비 1~10%일 수 있다. 또는, 상기 포토레지스트는 30℃부터 795℃까지 가열 시에, 초기 대비 5%의 중량이 손실되는 온도가 280~330℃이고, 최종 잔여 중량이 초기 대비 2~7%일 수 있다. 또는, 상기 포토레지스트는 30℃부터 795℃까지 가열 시에, 초기 대비 5%의 중량이 손실되는 온도가 280~330℃이고, 최종 잔여 중량이 초기 대비 3~5%일 수 있다.

[0032] 또한, 상기 포토레지스트는 자외선-가시광선(UV-Vis) 파장 영역에서 매우 낮은 광흡수율을 가져 투명할 수 있다. 예를 들어, 상기 포토레지스트는 100~150μm 두께의 경화막으로 형성 시에 가시광선 파장 영역(예: 400~700nm)에서 90% 이상, 또는 95% 이상의 투과율을 가질 수 있다.

[0033] 또한, 상기 포토레지스트는 경화 이후 패터닝 시에 매우 낮은 부피 수축률을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 포토레지스트는 경화에 의해 얻어진 경화막의 패터닝 이전과 이후의 막 두께를 이용하여 하기 수축식 1에 따라 계산된 수축률이 20% 이하일 수 있고, 보다 바람직하게는 15% 이하일 수 있다.

[0034] [수학식 1]

$$\text{수축률(\%)} = \left(1 - \frac{\text{패턴화 이후 경화막의 두께}}{\text{패턴화 이전 경화막의 두께}} \right) \times 100$$

[0035]

[0036] 또한, 상기 포토레지스트는 네거티브형 포토레지스트일 수 있다.

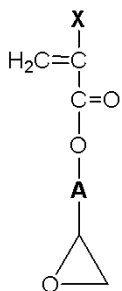
[0037] 바람직한 일례에 따르면, 상기 화학식 1a에서 X는 메틸이고, A는 메틸렌이며; 상기 화학식 2a에서 Y는 수소이고, B는 프로필렌이고, R은 이소부틸이며; 상기 공중합체가 상기 단위 (a) 및 단위 (b)의 총 몰을 기준으로, 상기 단위 (b)를 2~5 몰%로 갖고, 100,000~200,000 g/mol의 중량평균분자량을 가지며; 상기 포토레지스트가 65~75℃의 유리전이온도를 갖고, 30℃부터 795℃까지 가열 시에, 초기 대비 5%의 중량이 손실되는 온도가 280~330℃이고 최종 잔여 중량이 초기 대비 2~7%인, 네거티브형 포토레지스트일 수 있다.

[0038] 이와 같이 본 발명의 포토레지스트는 POSS기를 가짐으로써 UV-Vis 파장에서 매우 낮은 광흡수를 및 용이한 제거성을 나타내고, 또한 에폭시기를 가짐으로써 고상에서 상대적으로 높은 유리전이온도, 낮은 부피 수축률, 및 높은 기계적 특성을 나타낼 수 있으며 이는 초후막 패턴 구조체를 제조하는데 사용되었던 종래의 SU-8, POSS 및 PGMA 등의 포토레지스트들의 문제점을 개선하면서 현저히 향상된 것이다.

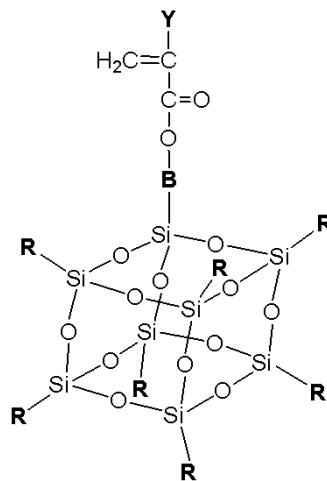
[0039] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 에폭시기를 함유하는 아크릴 화합물, 및 POSS기를 함유하는 아크릴 화합물을 혼합하고 공중합 반응시키는 것을 포함하는, 포토레지스트의 제조방법이 제공된다.

[0040] 일례로서, 상기 에폭시기를 함유하는 아크릴 화합물은 아래 화학식 1b로 표시되고, 상기 POSS기를 함유하는 아크릴 화합물은 아래 화학식 2b로 표시될 수 있다:

[화학식 1b]



[화학식 2b]



[0041]

[0042] 상기 화학식 1b에서, X는 수소 또는 C₁₋₆알킬이고, A는 C₁₋₁₀알킬렌이며; 상기 화학식 2b에서, Y는 수소 또는 C₁₋₆알킬이고, B는 C₁₋₁₀알킬렌이며, R은 각각 독립적으로 수소, C₁₋₆알킬, C₁₋₆알콕시, 또는 페닐이다.

[0043] 구체적인 일례로서, 상기 에폭시기를 함유하는 아크릴 화합물이 글리시딜메타크릴레이트이고, 상기 POSS기를 함유하는 아크릴 화합물이 아크릴로이소부틸 POSS일 수 있다.

[0044] 상기 에폭시기를 함유하는 아크릴 화합물 및 POSS기를 함유하는 아크릴 화합물의 혼합 몰비는 1:1 내지 30:1의 범위일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 에폭시기를 함유하는 아크릴 화합물 및 POSS기를 함유하는 아크릴 화합물의 혼합 몰비는 5:1 내지 20:1의 범위, 6:1 내지 15:1의 범위, 또는 8:1 내지 12:1의 범위일 수 있다. 상기 범위 내일 때, 공중합체의 열적 특성, 투명성, 광활성 및 기계적 강도 면에서 모두 향상시키는데 보다 유리할 수 있다.

[0045] 상기 POSS기를 함유하는 아크릴 화합물은 POSS 그룹의 큰 부피로 인해 공중합의 반응성이 낮을 수 있다. 이에 따라, 상기 POSS기를 함유하는 아크릴 화합물은 목적하는 최종 공중합체 내의 공중합 몰%의 2배 내지 4배의 수

준, 또는 2.5배 내지 3.5배의 수준으로 혼합하는 것이 바람직하다.

- [0046] 상기 공중합 반응은 통상적인 절차로 수행될 수 있고, 예를 들어 용매 중에 모노머를 용해하여 혼합하고 개시제를 첨가한 후 자유 라디칼 중합 반응으로 수행될 수 있다.
- [0047] 상기 용매는 테트라하이드로퓨란(THF), 헥산(hexane), 클로로포름(chloroform), 또는 이들의 혼합 용매일 수 있고, 이때 상기 용매는 상기 에폭시기를 함유하는 아크릴 화합물의 2배 내지 10배 중량, 또는 3배 내지 7배 중량의 양으로 사용될 수 있다.
- [0048] 상기 개시제는 아조비스이소부티로나이트릴(AIBN), 벤조일퍼옥사이드(benzoyl peroxide), 라우로일퍼옥사이드(lauroyl peroxide), 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 한편, 상기 공중합 반응 시에 에폭시기를 개환시킬 수 있는 촉매 등을 사용하지 않는 것이 바람직하다.
- [0049] 상기 공중합 반응 온도는 40℃ 이상, 50℃ 이상, 또는 60℃ 이상일 수 있으며, 예를 들어 40~80℃의 온도, 50~80℃의 온도, 또는 60~70℃의 온도로 수행될 수 있다. 한편, 공중합 반응이 고온(예: 90℃ 이상)에서 수행될 경우 에폭시기의 개환 반응이 일어날 수 있어서 바람직하지 않다.
- [0050] 바람직하게는, 상기 공중합 반응 시에 상기 에폭시기를 함유하는 아크릴 화합물은 에폭시기의 개환 반응을 거치지 않으므로, 최종 공중합체의 반복단위가 에폭시기를 가질 수 있다. 상기 공중합체는 에폭시기를 가짐으로써, POSS 기반의 포토레지스트가 가질 수 있는 문제점을 해결할 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 포토레지스트는 종래보다 유리전이온도가 상승하여 정밀한 패턴 가공이 가능하고 리소그래피 등에 적용이 유리하며, 높은 기계적 강도와 낮은 부피 수축률을 가질 수 있고, 경화시에 휘발성 물질의 발생을 최소화할 수 있다. 다만, 에폭시기의 함량이 과도할 경우 투과도와 용해도가 저하될 수 있으므로 적절히 제한하는 것이 좋다.
- [0051] 특히, 상기 공중합 반응은 1단계 반응으로 수행될 수 있다. 즉, 상기 공중합 반응은 공중합 모노머를 별도로 처리하는 공정이나 순차적인 반응 공정 등이 필요하지 않고, 공중합 모노머를 용매 중에서 바로 공중합시키는 것으로 수행될 수 있다.
- [0052] 공중합 반응 이후에 알콜계 용매 등을 이용하여 고분자를 침전하고 여과 및 세척을 거쳐 고상의 포토레지스트 분말을 얻을 수 있다.
- [0053] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 상기 포토레지스트를 경화 및 패턴화하여 얻은 3D 나노구조체가 제공된다.
- [0054] 바람직하게는, 상기 3D 나노구조체는 두께 100 μm 이상을 가질 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 3D 나노구조체는 두께 150 μm 이상을 가질 수 있다. 구체적인 일례로서, 상기 3D 나노구조체는 100~1000 μm 범위, 100~500 μm 범위, 150~300 μm 범위, 100~200 μm 범위, 또는 150~200 μm 범위의 두께를 가질 수 있다.
- [0055] 상기 3D 나노구조체는 다양한 패턴을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 3D 나노구조체는 사각(square) 패턴, 원기둥(cylinder) 패턴, 라인(line) 패턴, 홀로그래픽(holographic) 패턴 등을 가질 수 있다.
- [0056] 또한, 상기 3D 나노구조체는 높은 종횡비(aspect ratio)로 형성된 패턴을 가질 수 있다(도 2의 (b) 참조). 예를 들어, 상기 3D 나노구조체에 형성된 패턴(예를 들어 단위 패턴)의 종횡비는 60~150의 범위, 또는 80~130의 범위일 수 있다.
- [0057] 또한, 상기 3D 나노구조체는 높은 종횡비에도 정밀한 형상의 패턴을 가질 수 있으며, 이는 원료 포토레지스트의 우수한 열적 특성, 투명성, 광활성 및 기계적 강도에 기인한 것이다.
- [0058] 또한, 상기 3D 나노구조체는 70° 이상, 80° 이상, 또는 90° 이상의 높은 접촉각을 가질 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 3D 나노구조체는 70~130°, 80~120°, 또는 90~110°의 접촉각을 가질 수 있다.
- [0059] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, (1) 에폭시기를 함유하는 아크릴 화합물, 및 POSS기를 함유하는 아크릴 화합물을 혼합하고 공중합하여 포토레지스트를 제조하는 단계; (2) 상기 포토레지스트를 기재 상에 코팅하고 경화시켜 경화막을 얻는 단계; 및 (3) 상기 경화막을 패턴화하는 단계를 포함하는, 3D 나노구조체의 제조방법이 제공된다.
- [0060] 상기 3D 나노구조체의 제조방법에서, 상기 단계 (1)은 앞서 설명한 포토레지스트의 제조방법과 동일한 절차 및

조건으로 수행될 수 있다.

- [0061] 상기 단계 (2)에서, 상기 포토레지스트를 용매 중에 용해하고 기재 상에 코팅할 수 있다. 이 때의 용매는 사이클로펜타논, 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 또는 이들의 혼합 용매를 사용할 수 있으며, 10~50 중량%의 고형분 농도로 용해할 수 있다. 코팅 공정은 스핀 코팅, 드롭캐스트(dropcast) 코팅 등으로 수행할 수 있다.
- [0062] 상기 단계 (2)에서, 상기 경화는 열경화될 수 있으며, 예를 들어 50~100℃의 범위, 또는 60~90℃의 범위의 온도에서 1~60분, 또는 1~30분간 수행될 수 있다.
- [0063] 상기 단계 (3)에서, 상기 패터닝 공정은 레이저 등을 이용한 광 리소그래피로 수행될 수 있으며, 예를 들어 상기 패터닝은 간섭 리소그래피(interference lithography)를 포함하는 방식으로 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 패터닝 공정은 2광선 간섭 리소그래피(two-beam interference lithography) 또는 4광선 간섭 리소그래피(four-beam interference lithography)로 수행될 수 있으며, 또는 근접장 나노패터닝(proximity field nanopatterning)으로 수행될 수 있다.
- [0064] 또한, 상기 경화막은 패터닝 이전 및 이후에 상기 수학식 1로 계산되는 수축률 20% 이하를 만족하는 두께를 가질 수 있다. 보다 바람직하게는 상기 수축률은 15% 이하일 수 있다. 또한, 상기 수축률은 1~20%, 또는 5~15%의 범위일 수 있다.
- [0065] 이와 같이 제조된 3D 나노구조체는 매우 두꺼우면서도 균일한 대면적을 가지고 기계적 특성도 우수하므로 전자 기계 시스템 및 미세 유체공학 분야에서 견고한 플랫폼으로 활용될 수 있다. 또한, 본 발명의 3D 초후막 나노구조체들은 빅데이터 저장장치, 에너지 장치, 센서 및 휴대용 장치와 차량의 외장재와 같은 다양한 산업 분야에서 매우 유용하게 활용될 수 있다.
- [0066] 이하 본 발명을 실시예에 의해 보다 구체적으로 설명한다.
- [0067] 단 이하의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들 실시예로 제한되는 것은 아니다.
- [0068] 이하의 실시예에서 사용된 약어들의 의미는 아래와 같다:
- [0069] - GMA: glycidyl methacrylate
- [0070] - AIBN: azobisisobutyronitrile
- [0071] - THF: tetrahydrofuran
- [0072] - POSS: polyhedral oligomeric silsesquioxane
- [0073] - A1-POSS: acryloisobutyl POSS
- [0074] - PGP: GMA와 A1-POSS의 공중합체, 즉 poly(glycidyl methacrylate-co-acryloisobutyl POSS)
- [0075] - PGP5: GMA와 A1-POSS의 공중합체(공중합 몰비 5:1)
- [0076] - PGP10: GMA와 A1-POSS의 공중합체(공중합 몰비 10:1)
- [0077] - PGP20: GMA와 A1-POSS의 공중합체(공중합 몰비 20:1)
- [0078] - PAP: poly(acryloisobutyl POSS)
- [0079] - PGMA: poly(glycidyl methacrylate)
- [0080] - SEM: scanning electron microscopy
- [0081] - FT-IR: Fourier-transform infrared spectroscopy
- [0082] - NMR: nuclear magnetic resonance spectroscopy
- [0083] - GPC: gel permeation chromatography

[0084] - DSC: differential scanning calorimetry

[0085] - TGA: thermo-gravimetric analysis

[0086] 이하의 실시예에서 사용한 재료 및 기기는 다음과 같다.

[0087] - GMA를 Alfa Aesar Chemical사로부터 구입하여 정제없이 사용하였다.

[0088] - A1-POSS를 Hybrid Plastics사로부터 구입하였다.

[0089] - AIBN을 삼전화학사로부터 구매하여 메탄올로 재결정한 뒤 사용하였다.

[0090] - 증류된 THF를 합성 반응의 용매로 사용하였다.

[0091] - SEM: FEI Nano 230 and Hitach High-Technologies S-4800

[0092] - FT-IR: Varian 670/620

[0093] - NMR: Agilent 400-MR DD2

[0094] - GPC: Wyatt miniDAWN TREOS

[0095] - UV-Vis 분광기: Agilent Cary 5000

[0096] 실시예 1-1: POSS 기반의 공중합체 포토레지스트 제조

[0097] 증류된 THF에 모노머로서 GMA 및 A1-POSS를 용해시키고, 개시제로서 AIBN을 가하였다. 이때 GMA와 A1-POSS의 몰비를 5:1로 사용하였고(즉 원료 모노머 중 A1-POSS 약 16.67 몰%), 상기 THF는 GMA의 5배 중량으로 사용되었다. 수득한 용액을 통상적인 중합 절차에 따라 진공으로 밀봉된 앰플 내에서 65℃로 6시간 동안 가열하여 중합하였다. 이후 이소프로필알콜을 이용하여 고분자를 침전시켰으며, 침전을 수 회 반복하여 미반응 모노머를 완전히 제거하였다. 침전된 고분자를 여과하고, 용매를 씻어낸 뒤, 진공 하에서 밤새 건조하였다. 그 결과 백색 분말의 공중합체(PGP5)로 이루어진 포토레지스트를 얻었다.

[0098] 실시예 1-2: POSS 기반의 공중합체 포토레지스트 제조

[0099] 상기 실시예 1-1과 동일한 절차를 반복하되, GMA와 A1-POSS의 몰비를 10:1로 사용하여(즉 원료 모노머 중 A1-POSS 약 9.09 몰%), 백색 분말의 공중합체(PGP10)로 이루어진 포토레지스트를 얻었다.

[0100] 실시예 1-3: POSS 기반의 공중합체 포토레지스트 제조

[0101] 상기 실시예 1-1과 동일한 절차를 반복하되, GMA와 A1-POSS의 몰비를 20:1로 사용하여(즉 원료 모노머 중 A1-POSS 약 4.76 몰%), 백색 분말의 공중합체(PGP20)로 이루어진 포토레지스트를 얻었다.

[0102] 비교예 1-1: PGMA 포토레지스트의 제조

[0103] 상기 실시예 1-1과 동일한 절차를 반복하되, 모노머로서 GMA 만을 사용하여, 단일 중합체(PGMA)로 이루어진 포토레지스트를 얻었다.

[0104] 비교예 1-2: PAP 포토레지스트의 제조

[0105] 상기 실시예 1-1과 동일한 절차를 반복하되, 모노머로서 A1-POSS 만을 사용하여, 단일 중합체(PAP)로 이루어진 포토레지스트를 얻었다.

[0106] **실시예 2: 3D 나노구조체의 제조**

[0107] 기재로서 SiO₂/Si 웨이퍼를 아세톤, 이소프로필알콜, 증류수 및 에탄올로 순차적으로 세척하고, 최종적으로 질소로 퍼징하였다. 앞서 실시예 1-2에서 제조한 고분자(PGP10)를 30중량% 농도로 사이클로펜타논에 용해시켰다. 수득한 용액을 15 x 15 mm로 재단된 기재 상에 750 rpm의 속도로 스핀 코팅하였다. 수득한 결과물을 75℃에서 5분간 예비경화시키고, Nd:YVO₄ 레이저를 Q-스위치 모드로 조사하여 간섭 리소그래피(interference lithography)에 의해 패터닝하였다. 그 결과, 1.8 μ m 피치 사이즈로 원기둥 형상을 갖는 수직 홀을 갖는 두께 104 μ m의 나노구조체를 얻었다.

[0108] **비교예 2: 3D 나노구조체의 제조**

[0109] 앞서 비교예 1-1에서 제조한 PGMA를 이용하여 상기 실시예 2와 동일한 절차로 코팅, 경화 및 패터닝하여, 3D 나노구조체를 제조하였다.

[0110] **실험예 1: 구조 분석**

[0111] 도 1의 (b) 및 (c)에 앞서 합성한 다양한 포토레지스트들의 NMR 및 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다.

[0112] 이 중 도 1 (b)의 PGP10의 피크들에 대해 도 1 (a)의 구조식에 표시하였다.

[0113] 도 1 (c)의 FT-IR 피크에서 보듯이, 900 cm⁻¹ 근방에서 GMA의 에폭시 그룹의 전형적인 흡수 밴드가 나타났고, 1170 cm⁻¹에서 짧은 Si-O 사슬의 흡수 피크(도 1 (c)에서 사각형으로 표시된 피크)가 나타났으며, 이로 인해 PGP10 내의 POSS 분자 구조를 확인할 수 있었다. 1728 cm⁻¹ 주파수에서 나타난 강한 진동 밴드는 에스터 카보닐 그룹의 C=O 신축에 의한 것이고, 2900 cm⁻¹에서의 피크는 중합체의 주쇄로부터 발생한 C-H 진동에 의한 것이다.

[0114] **실험예 2: 광투과율 평가**

[0115] 도 1 (d)는 다양한 포토레지스트들을 이용하여 다양한 두께의 경화막을 얻은 후 투과 스펙트럼을 측정한 결과이다.

[0116] 127 μ m 두께의 PGP 필름은 83 μ m 두께의 PGMA 및 50 μ m 두께의 SU-8 필름에 비하여 355 nm 파장에 대한 투과율이 높았고, 상기 투과율은 노출광의 파장에 따라 변화하였다.

[0117] **실험예 2: 분자량 평가**

[0118] 하기 표 1은 A1-POSS의 첨가량을 다양하게 변화시켜 PGP를 중합시킨 후, GPC 및 H-NMR을 통해 분석한 결과이다. PGP 내의 A1-POSS의 비율은 H-NMR 데이터 중 A1-POSS 및 GMA에 각각 기인한 0.6 ppm (도 1 (b)에서 사각형으로 표시한 피크) 및 3.2 ppm (도 1 (b)에서 원으로 표시한 피크들 중 하나) 피크의 강도를 이용하여 계산되었다.

표 1

[0119]

구분	원료 비율 (A1-POSS 몰%)	공중합비율 (A1-POSS 몰%)	개시제 (몰%)	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	중합도 (DP)	다분산지수 (PDI)
PGMA	0	0	0.05	143k	68k	479	2.1
PGP20	4.76	1.56	0.1	110k	55k	356	2.0
PGP10	9.09	3.03	0.1	157k	73k	440	2.2
PGP5	16.67	5.56	0.1	136k	61k	328	2.2
PAP	100	100	0.1	4,791	4,315	5	1.1

[0120]

[0121] 상기 표 1에서 보듯이, 원료 모노머 중의 A1-POSS 비율을 증가시킴에 따라 최종 공중합체 중의 A1-POSS 몰 비율

이 증가하였기 때문에, GMA와 POSS의 몰 비율을 조절함으로써 원하는 구성의 공중합체를 합성할 수 있음을 알 수 있다.

[0122] 또한, A1-POSS가 GMA에 비해 분자량이 월등히 크기 때문에, A1-POSS의 비율이 증가할수록 일반적으로 공중합체의 분자량이 커지는 경향을 보였다. 다만, PGP5의 경우 PGP10보다 원료 모노머 중의 A1-POSS의 함량이 크에도 분자량이 감소하였는데, 이는 부피가 큰 A1-POSS의 경우 입체장애로 인해 과량 공급될 경우 반응 자체에 영향을 주기 때문인 것으로 추측된다.

[0123] 또한, A1-POSS의 입체장애로 인해 공중합의 반응성이 낮기 때문에, 최종 공중합체 중의 A1-POSS의 공중합 비율은 원료로서 공급된 모노머 양의 약 1/3 수준이었다.

[0124] 실험예 3: 열적 특성

[0125] 또한 다양한 POSS 함량에 따른 열적 특성을 DSC 및 TGA에 의해 평가하였다. 도 1 (e)에서 보듯이, 에폭시기로 관능화된 POSS(G-POSS)를 사용한 액상의 포토레지스트의 낮은 Tg 값(약 2℃)과 비교하여, PGP 및 PGMA의 Tg (각 72.2℃ 및 72.8℃)가 높았으며 실온에서 고상임을 알 수 있었다. 고상의 포토레지스트는 특히 다양한 리소그래피 방법에 활용될 수 있고 대면적의 정밀한 패턴 가공에 적합하다.

[0126] 도 3은 합성된 PGP의 분자량 변화를 DSC를 통해 관찰한 그래프이다. PGMA, PGP20, PGP10 및 PGP5의 Tg는 각각 72.8℃, 68.5℃, 72.2℃ 및 70.9℃으로 측정되었다. DSC 결과에서 보듯이, 분자량 및 PGP 내의 POSS 함량에 의해 Tg 값이 변동하는 경향을 볼 수 있다. 이를 볼 때, POSS 함량을 조절함으로써 Tg 값을 제어할 수 있음을 알 수 있다.

[0127] 한편, PGMA 및 PGP10을 비교할 때, PGP10의 분자량이 PGMA보다 컸으나, PGMA의 Tg는 PGP10보다 약간 높았다. 이는 PGP10 내의 이소부틸 POSS 그룹이 GMA 분자의 쌍극자-쌍극자 상호작용을 비활성화하는 희석제로서 작용하여 Tg를 낮추기 때문인 것으로 보인다.

[0128] 합성된 PGP의 TGA 분석을 질소 기체 분위기 하의 30~795℃의 온도에서 수행하였다. 도 4에서 보듯이, 795℃에서 잔여 중량은 유기 화합물을 제외한 Si 및 SiO₂의 양을 의미하며 POSS의 비율에 따라 증가하였다. 구체적으로, PGP20, PGP10 및 PGP5에서 잔여 중량이 1.14%, 2.97% 및 3.66%로 각각 나타났고, 5% 중량 손실 온도는 295.0℃, 295.6℃, 308.1℃ 및 310.1℃로 각각 나타났다. 이와 같이 PGP의 열적 안정성이 250℃를 초과하였으며, 이는 일반적인 나노구조체의 제조공정 온도보다 높은 수준이다.

[0129] 즉 POSS 함량이 증가함에 따라 합성된 PGP 고분자의 열적 안정성이 향상됨을 알 수 있었다.

[0130] 실험예 4: 3D 나노구조체의 평가

[0131] 상기 실시예 2의 방법에 따라, 두께 104μm의 초후막 나노구조체를 간섭 리소그래피(interference lithography)에 의해 제조하였다.

[0132] 도 2는 1.8μm 피치 사이즈의 규칙적 패턴을 갖는 나노구조체의 상면 이미지(a) 및 초후막 나노패턴 구조체의 단면 이미지(b)이고, 삽입 이미지는 고배율 확대 이미지이다. 어두운 부분은 원기둥 형상을 갖는 수직 홀이다. 도 2에서 보듯이, 원기둥 모양의 구멍들이 사각형 격자를 이루며 나열되어 있는 사각(square) 패턴을 형성하고 있다.

[0133] 또한, 실시예 2와 같은 방식으로 약 155μm의 두께를 갖는 사각(square) 패턴 구조체를 제조하여 이의 단면 SEM 이미지를 도 6에 나타내었다.

[0134] 또한, 근접장 나노패턴화(proximity field nanopatterning) 방법에 의해 두께 약 75μm의 패턴 나노구조체를 제조하고 이의 단면 SEM 이미지를 도 7에 나타내었다. 도 7에서 보듯이, 작은 원기둥 형태의 구멍이 x축, y축 및 z축 모든 방향으로 3차원적으로 교차되며 홀로그래픽(holographic) 패턴을 형성하고 있다.

[0135] 이를 통해 다양한 패턴을 갖는 초후막 나노구조체를 리소그래피에 의해 제조할 수 있음을 확인하였다.

[0136] 실험예 5: 부피 수축률

[0137] 상기 실시예 2의 방법에 따라 패턴 나노구조체를 제조하면서, 패턴화 공정 이전과 이후의 경화막 단면에 대한 SEM 이미지를 통해 필름의 두께를 측정하고, 이를 이용하여 하기 수학적 식 1에 의거하여 부피 수축률을 계산하였다.

[0138] [수학적 식 1]

$$\text{수축률}(\%) = \left(1 - \frac{\text{패턴화 이후 경화막의 두께}}{\text{패턴화 이전 경화막의 두께}} \right) \times 100$$

[0139]

[0140] 그 결과, PGP의 경우에는 필름 내의 POSS의 존재로 인해 13.0%의 상대적으로 낮은 부피 수축률을 나타낸 반면, SU-8 및 PGMA의 경우에는 38.9% 및 9.23%로 각각 계산되었다.

[0141] 실험예 6: 접촉각 평가

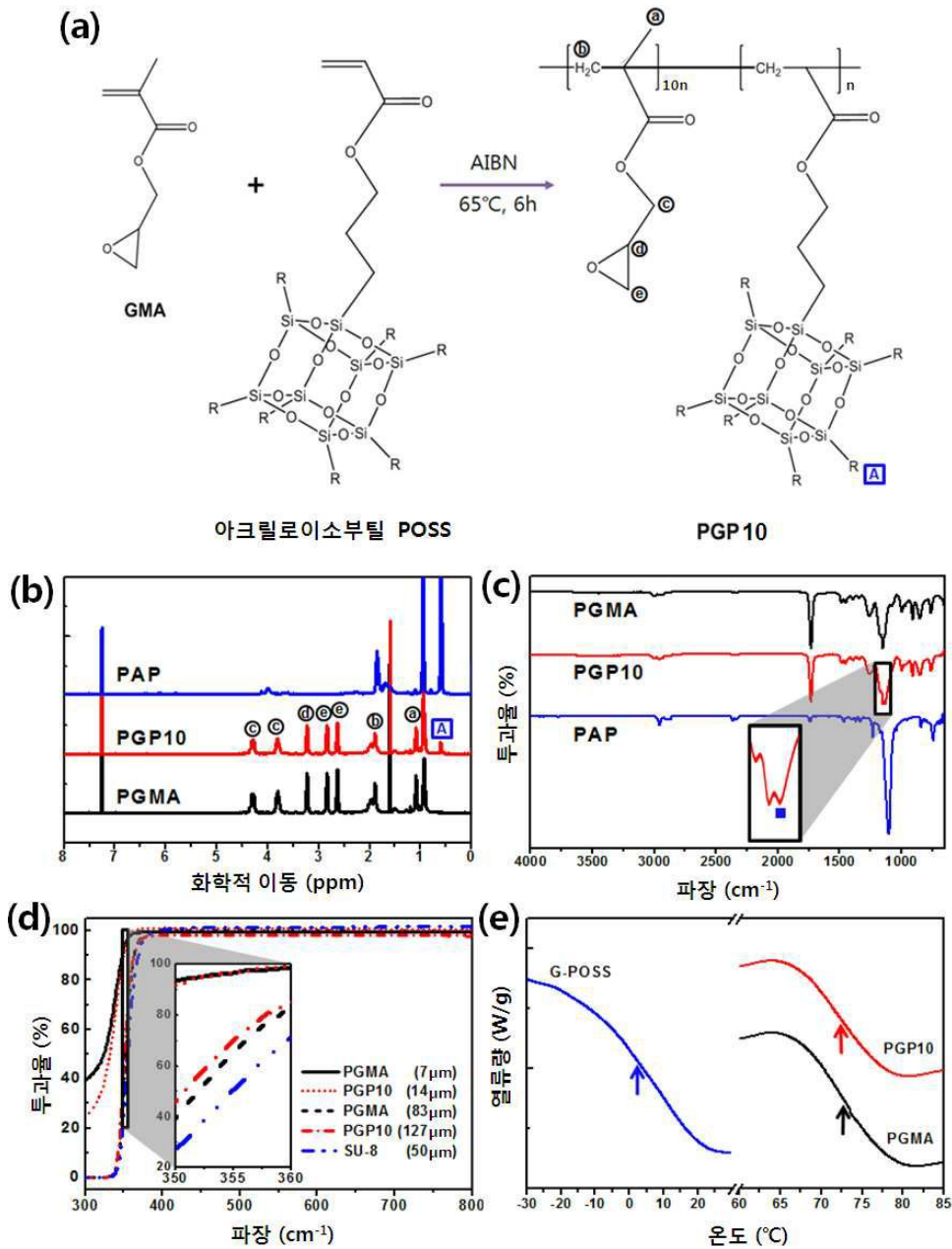
[0142] 패턴화 이전과 이후의 PGMA 및 PGP10 필름의 소수성을 접촉각 시험에 의해 확인하였다. 도 5에 PGMA(a: 패턴화 이전, c: 패턴화 이후) 및 PGP10(b: 패턴화 이전, d: 패턴화 이후) 필름의 접촉각 사진을 나타내었다. 도 5에서 보듯이, PGP10이 PGMA 필름보다 접촉각이 훨씬 컸고, 패턴화 이전보다 패턴화 이후에 접촉각이 더 컸다.

산업상 이용가능성

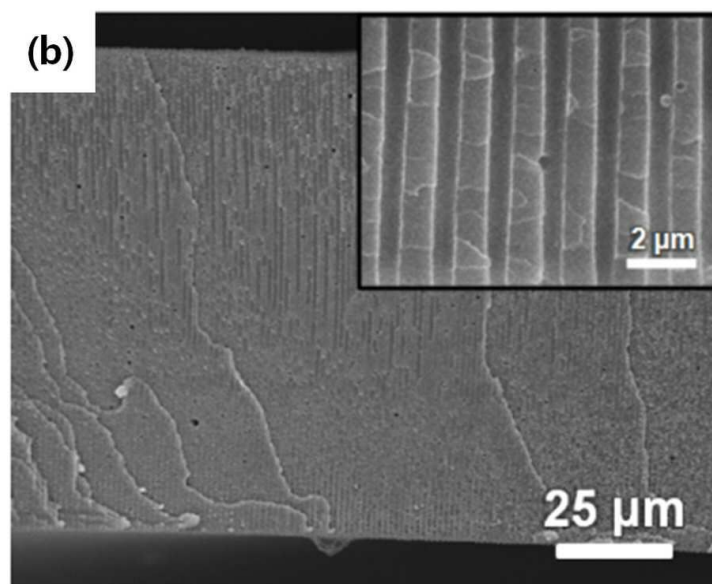
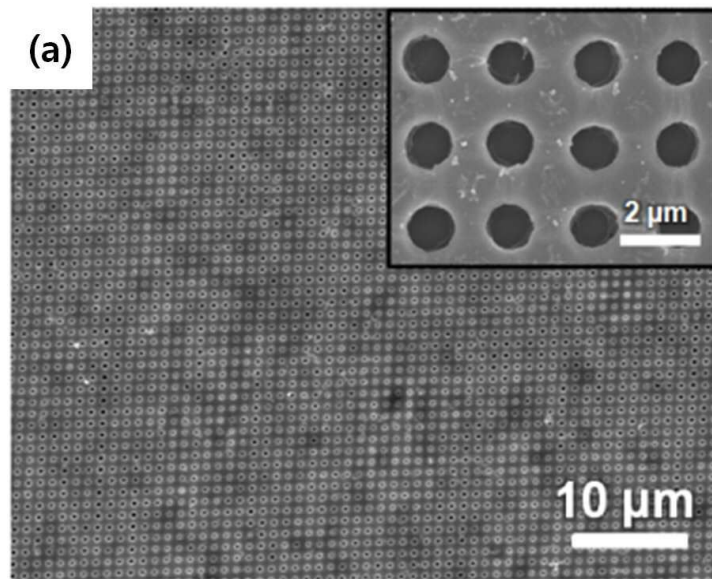
[0143] 본 발명의 포토레지스트는 초후막 3D 나노구조체로 제조되어, 미세전자기계 시스템, 미세유체공학, 빅데이터 시스템, 에너지 장치, 광발전 장치, 센서 및 휴대용 장치의 이상적인 플랫폼으로서 활용될 수 있다.

도면

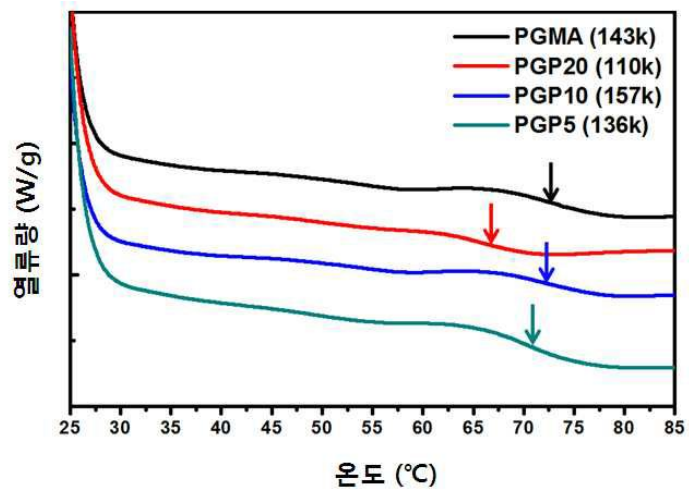
도면1



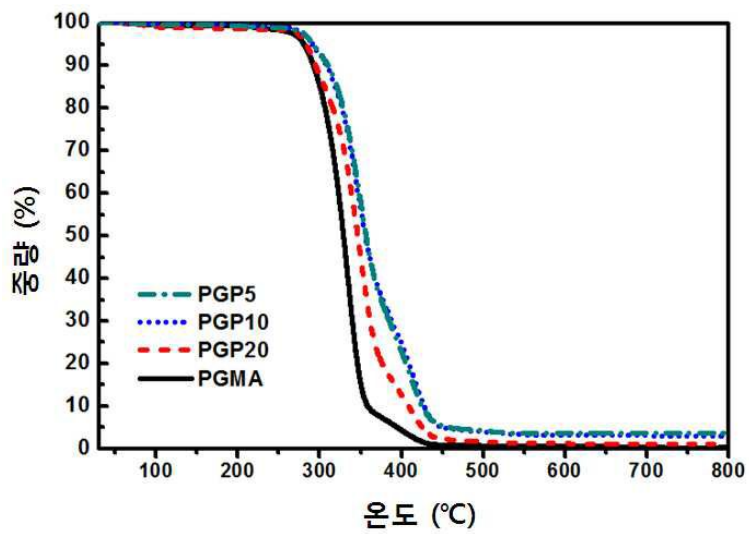
도면2



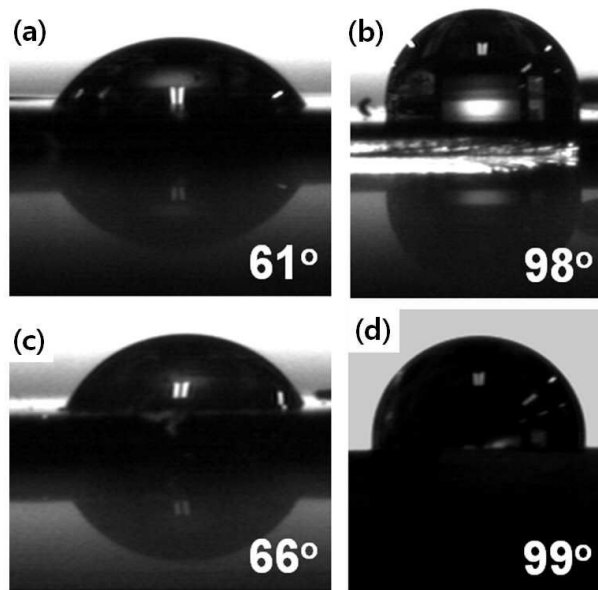
도면3



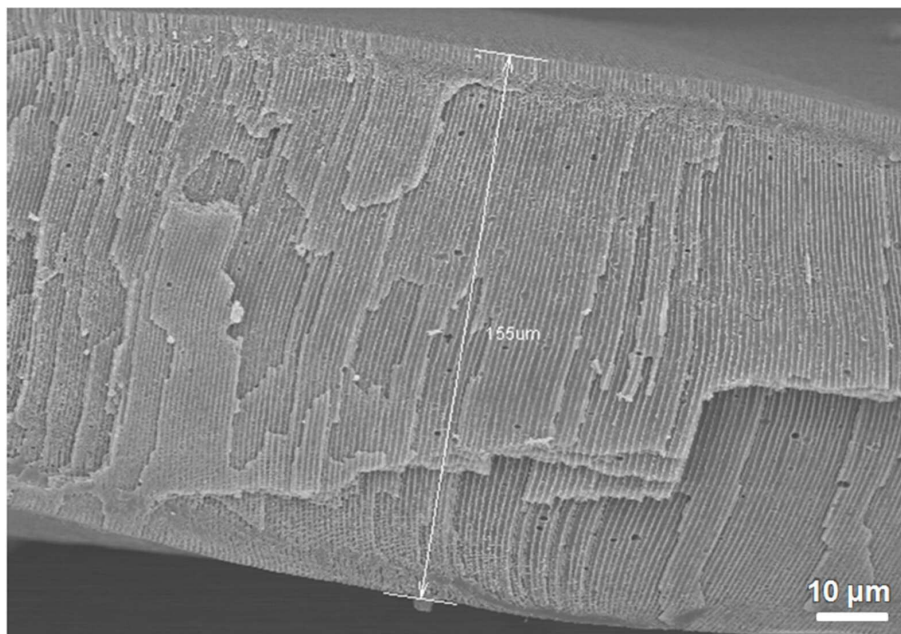
도면4



도면5



도면6



도면7

