



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0055531
(43) 공개일자 2023년04월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 220/28 (2006.01) C08F 2/00 (2006.01)
C08F 2/01 (2006.01) C08F 212/14 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01) C08F 222/40 (2006.01)
C08F 4/04 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 220/283 (2022.08)
C08F 2/001 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0139007
(22) 출원일자 2021년10월19일
심사청구일자 2021년10월19일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(유현동, 인하대학교)
(72) 발명자
김명웅
인천광역시 연수구 신송로82번길 6, 409동 701호
(송도동, 송도풍림아이원4단지아파트)
이진균
인천광역시 연수구 해돋이로84번길 30, 106동 102호(송도동, 송도금호어울림아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태백

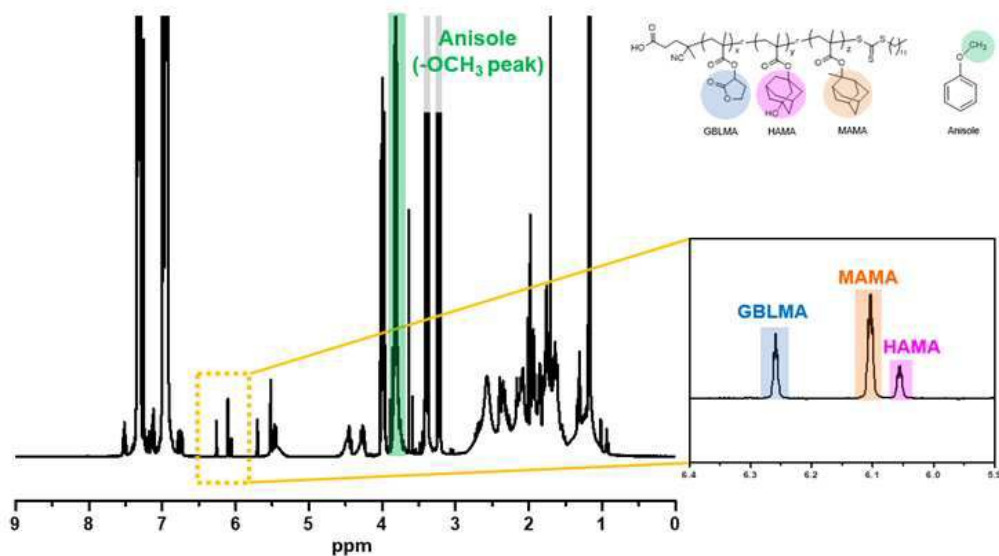
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 연속 흐름 반응 공정을 이용한 자외선 리소그래피용 포토레지스트 고분자 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 연속 흐름 반응 공정을 이용한 자외선 리소그래피용 포토레지스트 고분자를 제조하는 방법 및 이에 의해 제조된 리소그래피용 포토레지스트 고분자에 관한 것으로, 상기 리소그래피용 포토레지스트 고분자의 제조방법은 연속 반응기를 이용하여 연속 흐름 반응 공정을 통해 포토레지스트 고분자를 제조함으로써 배치 별 균일성 및 생산성을 향상시킬 수 있고, 포토레지스트 고분자 제조시에 조성비를 최적화 하여 우수한 고분자 전환율을 나타내고, 생산의 정밀도를 높여서 불량률을 최소화하여 높은 신뢰성을 나타낼 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C08F 2/01 (2013.01)
C08F 212/22 (2022.08)
C08F 220/1811 (2022.08)
C08F 220/281 (2022.08)
C08F 222/40 (2022.08)
C08F 4/04 (2013.01)
G03F 7/004 (2013.01)

(72) 발명자

여지영

경기도 광명시 사성로103번길 23, 101호(광명동, 청암아트빌)

우지훈

인천광역시 미추홀구 인주대로224번길 26, 303호(용현동)

최승연

경기도 부천시 오정로 253, 207동 202호(오정동, 오정휴먼시아)

권기영

인천광역시 미추홀구 인하로119번길 14, 304호(용현동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415172019
과제번호	20010321
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	국가연구개발사업
연구과제명	SECRET PROJECT
기 여 율	1/1
과제수행기관명	SECRET PROJECT
연구기간	2020.04.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

2종 이상의 고분자 단량체, 개시제, 사슬 이동제 및 용매를 혼합하여 반응용액을 제조하는 단계; 및
상기 반응용액을 흐름 반응기에 주입하고 흐름 반응기를 통과하면서 연속 흐름 반응을 통해 중합시키는 단계를 포함하고,

상기 고분자 단량체는 γ -부티로락토닐 메타크릴레이트(γ butyrolactonyl methacrylate, GBLMA), 히드록시아다만틸 메타크릴레이트(hydroxyadamantyl methacrylate, HAMA), 2-메틸아다만탄-2-일 메타크릴레이트(2-methyladamantan-2-yl methacrylate, MAMA), 아세톡시스타이렌(ACOST) 및 고불소화 말레이미드(PFM) 중 2종 이상을 포함하는, 리소그래피용 포토레지스트 고분자의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 흐름 반응기는 주입부, 반응부 및 방출부를 포함하고,

상기 중합시키는 단계는 상기 반응용액을 상기 주입부에 주입하고 상기 반응부를 거치면서 중합이 수행되는 것을 특징으로 하는 리소그래피용 포토레지스트 고분자의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 반응용액을 제조하는 단계는 고분자 단량체로 γ -부티로락토닐 메타크릴레이트(γ butyrolactonyl methacrylate, GBLMA), 히드록시아다만틸 메타크릴레이트(hydroxyadamantyl methacrylate, HAMA) 및 2-메틸아다만탄-2-일 메타크릴레이트(2-methyladamantan-2-yl methacrylate, MAMA)을 혼합하고,

상기 γ -부티로락토닐 메타크릴레이트(GBLMA):2-메틸아다만탄-2-일 메타크릴레이트(MAMA):히드록시아다만틸 메타크릴레이트(HAMA)은 전체 반응용액을 기준으로 1.3~3:0.6~1.5:1의 몰 비율로 혼합하는 것을 특징으로 하는 리소그래피용 포토레지스트 고분자의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 반응용액을 제조하는 단계는 고분자 단량체로 아세톡시스타이렌(ACOST) 및 2-메틸아다만탄-2-일 메타크릴레이트(2-methyladamantan-2-yl methacrylate, MAMA)을 혼합하고,

상기 아세톡시스타이렌(ACOST) 및 2-메틸아다만탄-2-일 메타크릴레이트(MAMA)은 전체 반응용액을 기준으로 0.5~1.5:1의 몰 비율로 혼합하는 것을 특징으로 하는 리소그래피용 포토레지스트 고분자의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 반응용액을 제조하는 단계는 고분자 단량체로 아세톡시스타이렌(ACOST) 및 고불소화 말레이미드(PFM)을 혼합하고,

상기 아세톡시스타이렌(ACOST) 및 고불소화 말레이미드(PFM)은 전체 반응용액을 기준으로 0.5~1.5:1의 몰 비율로 혼합하는 것을 특징으로 하는 리소그래피용 포토레지스트 고분자의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 개시제는 2,2 '-아조비스이소부티로니트릴(2,2'-azobisisobutyronitrile, AIBN) 및 4,4' -아조비스(4-시아노발레르산)(4,4'-Azobis(4-cyanovaleric acid), ACVA) 중 적어도 하나를 포함하는 리소그래피용 포토레지스트 고분자의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 용매는 테트라히드로퓨란(THF), 시클로헥산, 메틸에틸케톤, 벤젠, 톨루엔, 디옥산 및 디메틸포름아미드 중 적어도 어느 하나를 포함하고,

상기 용매는 전체 용액에서 30중량% 내지 65중량%의 비율로 혼합되는 것을 특징으로 하는 리소그래피용 포토레지스트 고분자의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 중합시키는 단계는 상기 반응용액이 상기 흐름 반응기에서 60 분 내지 180 분 동안 체류하는 것을 특징으로 하는 리소그래피용 포토레지스트 고분자의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 중합시키는 단계는 상기 반응용액을 0.1 내지 2 mL/hr의 유속으로 통과시키는 것을 특징으로 하는 리소그래피용 포토레지스트 고분자의 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 중합시키는 단계 이후에, 고분자 중합체를 개질시키는 단계를 추가로 포함하는 리소그래피용 포토레지스트 고분자의 제조방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 고분자 중합체를 개질시키는 단계는 고분자 몰수 대비 10~50배의 중합체 개질제를 혼합하는 것을 특징으로 하는 리소그래피용 포토레지스트 고분자의 제조방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 고분자 중합체를 개질시키는 단계는 고분자 중량 대비 20~100배의 용매를 혼합하는 것을 특징으로 하는 리소그래피용 포토레지스트 고분자의 제조방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 의해 제조된 리소그래피용 포토레지스트 고분자.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 고분자는 4000 내지 11000 g/mol의 중량 평균 분자량을 갖는 것을 특징으로 하는 리소그래피용 포토레지스트 고분자.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 연속 흐름 반응 공정을 이용한 자외선 리소그래피용 포토레지스트 고분자를 제조하는 방법 및 이에 의해 제조된 리소그래피용 포토레지스트 고분자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 대부분의 심자외선 및 극자외선 포토레지스트 고분자는 일반적으로 배치 반응기를 이용한 자유 라디칼 중합법을 통하여 합성한다. 배치 반응은 일반적인 반응기를 사용하는 전통적인 합성 방법으로 밀리그램에서 킬로그램 스케일의 합성에서 주로 사용된다. 이 방식은 열전달이 전체 반응 용액 내에서 균일하게 일어나지 않아 스케일이 커질수록 반응의 정밀한 제어가 어려워 스케일을 크게 하여 생산 공정에 적용 시 많은 최적화 실험을 필요로 한다. 이 뿐만 아니라 모든 배치의 반응 환경이 동일할 수가 없으므로 생성물의 구조 및 품질이 균일하지 않다는 한계점도 있다. 흐름 반응기는 이러한 열전달 문제와 배치-배치 불균일성을 개선하여 생산성 및 정밀성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 공정의 단순화를 가져다 줄 수 있는 공정이다. 전통적인 배치 반응기와 비교해 많은 장점을 가지고 있는 연속 흐름 반응은 최근 여러 고분자 소재를 합성하는데 많이 이용되고 있다.

[0003] 전통적인 배치 반응을 통한 고분자 중합은 자유 라디칼 중합법을 이용하여 왔다. 자유 라디칼 중합은 사슬 성장이 매우 빠르며 라디칼의 부반응을 제어할 수 없어 분자량 및 분자량 분산도를 제어하기 어렵다. 리소그래피를 이용한 패턴의 크기가 고분자 사슬이 갖는 크기와 비교될 수 있을 정도로 작아지면서 고분자 레진의 분자량과 분자량 분산도에 따른 영향 또한 무시할 수 없게 되었으며, 따라서 라디칼 중합에 기반한 조절 라디칼 중합법(controlled radical polymerization)을 이용한 합성이 주목받아 왔다. 이러한 조절 라디칼 중합에는 원자 전이 라디칼 중합(atom transfer radical polymerization, ATRP), 니트로사이드 매개 중합(nitroxide-mediated radical polymerization, NMP), 가역적 첨가-분열 연쇄이동(reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT) 중합이 고분자 사슬의 구조 파라미터를 정밀하게 제어하기 위한 유용한 도구로서 개발되어지고 있다. 특히 RAFT 중합은 ATRP와 NMP와 비교하여 반응 용액 내 수분과 산소가 소량 존재하여도 상대적으로 중합이 원활하게 진행되는 편이며, 메타크릴레이트, 스타이렌 계열 단량체 들을 포함한 넓은 범주의 비닐 단량체들의 중합이 원활하여 다양한 기능성 고분자의 합성에 폭넓게 이용되고 있다.

[0004] 화학 증폭형 레지스트(chemically amplified resist, CAR)는 포토리소그래피를 통하여 미세회로 구조를 기판 위에 제작하기 위하여 사용하는 물질이다. CAR를 사용하는 패턴링 공정은 노광에 의해 활성화된 산이 노광 후 가열(post-exposure baking, PEB)동안에 확산되면서 레지스트 레진을 탈보호화하는 반응의 촉매로 작용하는 복잡한 반응을 포함한다. 화학적 반응을 동반하는 확산-반응 과정을 제어하는 것은 매우 도전적이다. 박막 공간 상 반응 진척도와 반응 속도가 산의 농도와 확산에 영향을 받을 뿐만 아니라 산이 확산되는 과정은 고분자 레진의 조성 및 시퀀스에 의해 영향을 받을 수 있기 때문이다. 제작하려는 패턴의 크기가 작아질수록 박막 내의 복잡한 화학적 현상들의 영향이 증폭될 수밖에 없기 때문에 레지스트 레진의 조성, 구조, 분자량, 분자량 분포와 같은 구조 파라미터를 정밀하게, 그리고 균일하게 제어하는 것은 매우 중요하다. 더 나아가, 박막 내 화학적 반응을 효과적으로 제어하기 위하여 고분자 사슬의 미세 구조의 이해가 매우 중요하다. 고분자의 미세구조는 중합 시 개별 단량체들의 입체 구조와 반응성에 의해 결정되며, 이를 정량적으로 이해하기 위해서는 공중합 반응 속도론적 연구를 통하여 단량체 간 반응비 측정이 필수적이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1238580호 (2013.02.22. 등록)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 리소그래피용 포토레지스트 고분자를 제조하는 방법 및 이에 의해 제조된 리소그래피용 포토레지스트 고분자를 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 2종 이상의 고분자 단량체, 개시제, 사슬 이동제 및 용매를 혼합하여 반응용액을 제조하는 단계 및 상기 반응용액을 흐름 반응기에 주입하고 흐름 반응기를 통과하면서 연속 흐름 반응을 통해 중합시키는 단계를 포함한다.
- [0008] 상기 고분자 단량체는 γ -부티로락토닐 메타크릴레이트(γ butyrolactonyl methacrylate, GBLMA), 히드록시아다만틸 메타크릴레이트(hydroxyadamantyl methacrylate, HAMA), 2-메틸아다만탄-2-일 메타크릴레이트(2-methyladamantan-2-yl methacrylate, MAMA), 아세톡시스타이렌(ACOST) 및 고불소화 말레이미드() 중 2종 이상을 포함하고 리소그래피용 포토레지스트 고분자의 제조방법을 제공하나, 이에 국한되는 것은 아니다.
- [0009] 또한, 본 발명은 상기 서술한 리소그래피용 포토레지스트 고분자의 제조방법에 의해 제조된 리소그래피용 포토레지스트 고분자를 제공한다.

발명의 효과

- [0010] 본 발명에 따른 리소그래피용 포토레지스트 고분자의 제조방법은 연속 반응기를 이용하여 연속 흐름 반응 공정을 통해 포토레지스트 고분자를 제조함으로써 배치 별 균일성 및 생산성을 향상시킬 수 있고, 포토레지스트 고분자 제조시에 조성비를 최적화 하여 우수한 고분자 전환율을 나타내고, 생산의 정밀도를 높여서 불량률을 최소화하여 높은 신뢰성을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1은 본 발명에 따른 리소그래피용 포토레지스트 고분자를 제조하기 위한 흐름 반응기의 개략도 및 이미지이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 리소그래피용 포토레지스트 고분자의 제조방법에서 반응부를 통과한 GBLMA, MAMA, HAMA 공중합을 위한 반응 용액 및 이의 ^1H NMR 스펙트럼 결과 그래프이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 리소그래피용 포토레지스트 고분자의 제조방법에서 연속 반응기의 체류 시간에 따른 포토레지스트 고분자의 전환율(a), $\ln([M]_0/[M])$ (b), Mw 분자량(c), SEC 크로마토그램(d)을 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 리소그래피용 포토레지스트 고분자의 제조방법에서 단량체 반응비를 측정하기 위한 NLS 회귀 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 리소그래피용 포토레지스트 고분자의 제조방법에서 (a) ACOST-MAMA 공중합체의 ^1H -NMR 스펙트럼 (위: 흐름 반응 RAFT 중합 연속 중합으로 얻어낸 공중합체; 아래: 자유 라디칼 중합을 이용하여 얻어낸 공중합체), (b) 말단기 제거 전(위) 및 후(아래)의 ACOST-MAMA 공중합체의 ^1H -NMR 스펙트럼 결과 그래프이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 리소그래피용 포토레지스트 고분자의 제조방법에서 (a) RAFT 사슬 이동제 용액의 농도에 따른 UV/vis 스펙트럼, (b) 농도에 따른 306 nm 광에 대한 흡광도를 이용한 검정 곡선 그래프이다.
- 도 7은 본 발명에 따른 리소그래피용 포토레지스트 고분자의 제조방법에서 (a) 아세틸 그룹 피크 비교를 위한 탈아세틸화 반응 전과 후의 ^1H -NMR 스펙트럼(위: 탈아세틸화 전; ^1H -NMR용매 CDCl_3 , 아래: 탈아세틸화 후; ^1H -NMR용매 THF-d_8) (b) 탈아세틸화 반응 후의 ^1H NMR 스펙트럼 (c)(d)적외선 분광 스펙트럼(c, d; 위: 탈아세틸화 전, 아래: 탈아세틸화 후) 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.

- [0014] 본 발명은 2종 이상의 고분자 단량체, 개시제, 사슬 이동제 및 용매를 혼합하여 반응용액을 제조하는 단계; 및 상기 반응용액을 흐름 반응기에 주입하고 흐름 반응기를 통과하면서 연속 흐름 반응을 통해 중합시키는 단계를 포함하는 리소그래피용 포토레지스트 고분자의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 상기 리소그래피용 포토레지스트 고분자는 자외선 리소그래피용 포토레지스트 고분자일 수 있고, 구체적으로, 심자외선(deep UV) 및 극자외선(extreme UV) 리소그래피용 포토레지스트 고분자일 수 있다.
- [0016] 상기 고분자 단량체는 γ -부티로락토닐 메타크릴레이트(γ butyrolactonyl methacrylate, GBLMA), 히드록시아다만틸 메타크릴레이트(hydroxyadamantyl methacrylate, HAMA), 2-메틸아다만탄-2-일 메타크릴레이트(2-methyladamantan-2-yl methacrylate, MAMA), 아세톡시스타이렌(ACOST) 및 고불소화 말레이미드(PFM) 중 2종 이상을 포함할 수 있다.
- [0017] 구체적으로, 상기 반응용액을 제조하는 단계는 고분자 단량체로 γ -부티로락토닐 메타크릴레이트(γ butyrolactonyl methacrylate, GBLMA), 히드록시아다만틸 메타크릴레이트(hydroxyadamantyl methacrylate, HAMA) 및 2-메틸아다만탄-2-일 메타크릴레이트(2-methyladamantan-2-yl methacrylate, MAMA)을 혼합하고, 상기 GBLMA:MAMA:HAMA은 전체 반응용액을 기준으로 1.3~3:0.6~1.5:1 또는 1.5~2.5:0.7~1.5:1의 몰 비율로 혼합할 수 있다.
- [0018] 또한, 상기 반응용액을 제조하는 단계는 고분자 단량체로 아세톡시스타이렌(ACOST) 및 2-메틸아다만탄-2-일 메타크릴레이트(2-methyladamantan-2-yl methacrylate, MAMA)을 혼합하고, 상기 아세톡시스타이렌(ACOST) 및 2-메틸아다만탄-2-일 메타크릴레이트(MAMA)은 전체 반응용액을 기준으로 0.5~6.0:1, 0.5~3.0:1, 0.5~1.5:1 또는 1.0~1.5:1의 몰 비율로 혼합할 수 있다.
- [0019] 상기 반응용액을 제조하는 단계는 고분자 단량체로 아세톡시스타이렌(ACOST) 및 고불소화 말레이미드(PFM)을 혼합하고, 상기 아세톡시스타이렌(ACOST) 및 고불소화 말레이미드(PFM)은 전체 반응용액을 기준으로 0.5~1.5:1 또는 1.0~1.5:1의 몰 비율로 혼합할 수 있다.
- [0020] 상기와 같이 반응용액의 고분자 단량체의 조성비를 제어하여 우수한 고분자 전환율을 나타낼 수 있고, 고분자 중합체 생성의 정밀도를 높일 수 있다.
- [0021] 상기 반응용액을 제조하는 단계는 반응용액 내에 산소를 제거하는 단계를 더 포함하고, 상기 산소를 제거하는 단계는 제조된 반응용액을 얼림-진공-녹임(free-pump-thaw) 공정을 통해 수행할 수 있다.
- [0022] 상기 개시제는 2,2 ‘-아조비스이소부티로니트릴(2,2’-azobisisobutyronitrile, AIBN) 및 4,4’ -아조비스(4-시아노발레르산)(4,4’-Azobis(4-cyanovaleric acid), ACVA) 중 적어도 하나를 포함한다.
- [0023] 상기 중합시키는 단계에서, 상기 흐름 반응기는 주입부, 반응부 및 방출부를 포함하고, 상기 반응용액은 상기 주입부, 반응부 및 방출부를 순차적으로 통과하여 연속 흐름 반응을 통해 중합되어 고분자를 제조할 수 있다.
- [0024] 상기 용매는 테트라히드로퓨란(THF), 시클로헥산, 메틸에틸케톤, 벤젠, 톨루엔, 디옥산 및 디메틸포름아미드 중 적어도 어느 하나를 포함하고, 상기 용매는 전체 용액에서 30중량% 내지 65중량% 또는 40중량% 내지 60중량%의 비율로 혼합할 수 있다. 상기와 같은 비율로 용매를 첨가함으로써 연속 반응기 내에서 반응용액의 유동성을 향상시켜 불량률을 최소화시킬 수 있다.
- [0025] 상기 사슬 이동제는 4-시아노-4-[(도데실설퍼닐티오카보닐)설퍼닐]펜탄산(CDSTSP), 시아노메틸도데실트리티오카보네이트, 2-시아노-2-프로필벤조디티오에이트, 2-(도데실티오카보닐티오닐티오)-2-메틸프로피온산, 4-시아노-4-(페닐카보노티오닐티오)펜탄산, 4-(((2-카복시에틸)티오)카보노티오닐)티오)-4-시아노펜탄산, 및 2-시아노-2-프로필도데실 트라이카보네이트 중 적어도 하나를 포함한다.
- [0026] 상기 흐름 반응기는 상기 흐름 반응기는 도 1에 나타난 바와 같이 주입부, 반응부 및 방출부를 포함할 수 있다.
- [0027] 구체적으로, 상기 중합시키는 단계는 상기 반응용액을 상기 주입부에 주입하고, 주입된 반응용액이 반응부에서 중합이 수행되어 방출부로 배출될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 중합시키는 단계는 상기 반응용액이 상기 흐름 반응기에서 60분 내지 180 분, 90 분 내지 160 분 또는 100 분 내지 140 분 동안 체류하여 중합될 수 있다. 상기 반응용액의 체류시간은 유속 및 반응기의 튜브의 부피에 영향을 받을 수 있다.
- [0028] 상기 주입부는 주사기 및 주사기 펌프를 포함하고, 상기 주사기는 반응용액을 담을 수 있고, 상기 주사기 펌프는 압력을 가해 일정한 유속으로 반응용액을 이동시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 주사기 펌프는 0.1 내지 2

mL/hr 또는 0.5 내지 1.5 mL/hr의 유속으로 상기 반응용액을 통과시킬 수 있다.

- [0029] 상기 주입부의 주사기는 커넥터를 이용하여 약 2~4 ml의 튜브(반응부)와 연결되고, 상기 튜브는 PTFE 튜브일 수 있다.
- [0030] 상기 반응부는 튜브 및 중탕기를 포함하고, 상기 튜브는 반응용액이 이동하면서 반응할 수 있는 공간으로 고분자 중합반응이 진행되는 부분이고, 상기 튜브는 중탕기에 담겨서 일정한 온도로 유지되도록 할 수 있다. 상기 중탕기는 오일 중탕기일 수 있고, 중합반응이 용이하도록 95 ℃ 내지 110 ℃의 온도로 유지될 수 있다.
- [0031] 상기 방출부는 반응부의 튜브로부터 중합반응이 완료된 고분자(중합체)가 방출되는 곳으로, 방출되는 고분자를 담을 용기를 포함할 수 있다.
- [0032] 상기 중합시키는 단계를 거친 제조된 포토레지스트 고분자의 전환율은 50% 이상, 60% 이상, 70% 이상, 80% 이상 또는 90% 이상일 수 있다.
- [0033] 상기 중합시키는 단계 이후에, 고분자 중합체를 개질시키는 단계를 추가로 포함할 수 있고, 상기 고분자 중합체를 개질시키는 단계를 통해 고분자 말단에 존재하는 사슬 이동제의 기능기를 제거할 수 있다.
- [0034] 상기 고분자 중합체를 개질시키는 단계는 고분자 중합체와 일정 비율의 2,2 '-아조비스이소부티로니트릴 및 용매를 70~100℃의 온도에서 교반하면서 10~25시간 동안 환류시킨 후, 진공 농축기를 이용하여 용매를 제거한 후 과량의 메탄올을 첨가하여 생성된 고체를 필터한 후 20~50℃의 온도의 진공오븐에서 건조시켜 수행할 수 있다.
- [0035] 상기 고분자 중합체를 개질시키는 단계는 고분자 몰수 대비 10~50배, 15~30배 또는 20~25배의 중합체 개질제를 혼합할 수 있다. 구체적으로, 상기 중합체 개질제는 2,2 '-아조비스이소부티로니트릴(2,2'-azobisisobutyronitrile, AIBN), 2,2 '-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸 발레로니트릴) (2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethyl valeronitrile)), 2,2'-아조디2,4-디메틸-4-메톡시발레로니트릴 (2,2'-Azobis(2,4-dimethyl)valeronitrile), 2,2'-아조비스이소부틸산디메틸 (Dimethyl 2,2'-azobis(2-methylpropionate)), 2,2'-아조디-2-메틸부티로니트릴 (2,2'-Azobis(2-methylbutyronitrile)), 1,1'-아조비스-(시클로헥산-1-카르보니트릴)(1,1'-Azobis(cyclohexane-1-carbonitrile)), 과산화 벤조일 (Benzoyl peroxide), 2,2-비스(t-부틸퍼옥시)부탄 (2,2-Bis(tert-butylperoxy)butane), 1,1-디-(t-부틸퍼옥시)사이클로헥산 1,1-Di(tert-butylperoxy)cyclohexane, 2,5-디메틸-2,5-디-티-부틸퍼옥시헥산 (2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane), 2,5 디메틸-2,5디(t-부틸퍼옥시)헥산-3 (2,5-Di(tert-butylperoxy)-2,5-dimethyl-3-hexyne), 1,3-비스[(t-부틸퍼옥시)이소프로필]벤젠 (1,3-Bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzene), t-부틸 하이드로 퍼옥사이드 (tert-Butyl hydroperoxide), t-부틸 퍼옥시아세테이트 (tert-Butyl peracetate), t-디부틸퍼옥사이드 (tert-Butyl peroxide), t-부틸 퍼옥시벤조에이트 (tert-Butyl peroxybenzoate), 큐멘하이드로퍼옥사이드 (Cumene hydroperoxide), 사이클로헥사논 퍼옥사이드 (Cyclohexanone peroxide), 디큐밀 퍼옥사이드 (Dicumyl peroxide), 라우로일 퍼옥사이드 (Lauroyl peroxide) 중 적어도 한 종을 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 고분자 중합체를 개질시키는 단계는 고분자 중량 대비 20~100배, 20~60배 또는 25~55배의 용매를 혼합할 수 있고, 상기 용매는 테트라히드로퓨란(THF), 시클로헥산, 메틸에틸케톤, 벤젠, 톨루엔, 디옥산 및 디메틸포름아미드 중 적어도 어느 하나를 포함하고, 구체적으로 상기 용매는 테트라히드로퓨란(THF)일 수 있다.
- [0037] 상기 고분자 중합체를 개질시키는 단계는 고분자 말단에 존재하는 사슬 이동제의 기능기를 90% 이상 또는 95% 이상 제거할 수 있다.
- [0038] 또한, 상기 고분자 중합체를 개질시키는 단계는 탈아세틸화 반응을 추가로 수행할 수 있다. 상기 탈아세틸화 반응은 사슬 이동제의 기능기가 제거된 고분자 중합체와 일정 비율의 암모늄 히드록사이드 및 용매를 질소 분위기 하에서 20~25℃의 온도에서 교반하면서 10~25시간 동안 환류시킨 후, 진공 농축기를 이용하여 용매를 제거한 후 과량의 테트라히드로퓨란을 첨가하여 생성된 고체를 필터한 후 70~90℃의 온도의 진공오븐에서 건조시켜 수행할 수 있다. 이때, 상기 고분자 중합체는 아세톡시스타이렌이 포함된 공중합체일 수 있다.
- [0039] 상기 고분자 중합체를 개질시키는 단계는 고분자의 아세틸기 몰수 대비 50~100배 또는 70~95배의 암모늄 히드록사이드 수용액을 혼합할 수 있다.
- [0040] 상기 고분자 중합체를 개질시키는 단계는 고분자 중량 대비 5~50배 또는 5~20배의 용매를 혼합할 수 있고, 상기 용매는 메탄올 및 에탄올 중 적어도 어느 하나를 포함하고, 구체적으로 상기 용매는 메탄올일 수 있다.
- [0041] 또한, 본 발명은 상기 서술한 연속 반응기를 이용한 리소그래피용 포토레지스트 고분자의 제조방법에 의해 제조

된 리소그래피용 포토레지스트 고분자를 제공한다.

- [0042] 본 발명의 리소그래피용 포토레지스트 고분자는 4000 내지 11000 g/mol 또는 4000 내지 8500 g/mol의 중량 평균 분자량을 가질 수 있고, 3200 내지 8400 g/mol 또는 3200 내지 6500 g/mol의 수평균 분자량을 가질 수 있다.
- [0043] 또한, 상기 리소그래피용 포토레지스트 고분자는 1.0 내지 1.5, 또는 1.2 내지 1.35의 다분산성 지수(PDI)를 가질 수 있다.
- [0044] 구체적으로, 상기 리소그래피용 포토레지스트 고분자는 단량체로 γ -부티로락토닐 메타크릴레이트(γ -butyrolactonyl methacrylate, GBLMA), 히드록시아다만틸 메타크릴레이트(hydroxyadamantyl methacrylate, HAMA) 및 2-메틸아다만탄-2-일 메타크릴레이트(2-methyladamantan-2-yl methacrylate, MAMA)을 포함하고, 상기 GBLMA:MAMA:HAMA은 전체 고분자를 기준으로 1.3~3:0.6~1.5:1 또는 1.5~2.5:0.7~1.5:1의 몰 비율로 포함할 수 있다.
- [0045] 또한, 상기 리소그래피용 포토레지스트 고분자는 단량체로 아세톡시스타이렌(ACOST) 및 2-메틸아다만탄-2-일 메타크릴레이트(2-methyladamantan-2-yl methacrylate, MAMA)을 포함하고, 상기 아세톡시스타이렌(ACOST) 및 2-메틸아다만탄-2-일 메타크릴레이트(MAMA)은 전체 고분자를 기준으로 0.5~1.5:1 또는 1.0~1.5:1의 몰 비율로 포함할 수 있다.
- [0046] 상기 리소그래피용 포토레지스트 고분자는 단량체로 아세톡시스타이렌(ACOST) 및 고불소화 말레이미드(PFM)을 포함하고, 상기 아세톡시스타이렌(ACOST) 및 고불소화 말레이미드(PFM)은 전체 고분자를 기준으로 0.5~1.5:1 또는 1.0~1.5:1의 몰 비율로 포함할 수 있다.

- [0048] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0050] <실시예 1>

[0051] 1. 재료 준비

- [0052] 4-아세톡시스티렌(ACOST), 2-옥소테트라히드로푸란-3-일 메타크릴레이트(GBLMA), 3-히드록시-1-메타크릴로일옥시아다만탄(HAMA), 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트(MAMA)는 (주)경인양행에서 제공하였다. 4-시아노-4-[(도데실설파닐티오카보닐)설파닐]펜탄산(CDSTSP; 97%; Sigma Aldrich), 4,4'-Azobis(4-cyanovaleric acid)(ACVA; 98%; Sigma Aldrich), Ammonia Solution(28% in water; TCI), Tetrahydrofuran(THF; 99.9%; Sigma Aldrich), Propylene glycol monomethyl ether(PGME; 98%; 대정화금), 메탄올(99.5%; 삼전화학), 톨루엔(99.5%; 삼전화학), 아니솔(99%; ACROS ORGANICS)은 구입 후 정제 없이 사용하였다. 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴)(AIBN; JUNSEI)은 사용 전 메탄올을 이용하여 재결정하였다.

[0053] 2. 구조 및 특성 분석

- [0054] 양성자 핵자기 공명(¹H NMR) 스펙트럼은 Bruker Avance III 400MHz(Bruker, USA) 또는 JEOL JNM-ECZ400S 400MHz 분광기를 사용하여 CDCl₃ 용매 하에 측정하였다. 크기 배제 크로마토그래피(SEC)를 이용한 분자량 측정은 Thermo Scientific Ultimate 3000 시스템을 이용하여 수행하였다. 35 °C에서 THF 용리액을 1 mL/min 유속으로 흘리면서 크로마토그램을 얻었다. 분자량 정보는 수평균 분자량이 1.2 kg/mol에서 1390 kg/mol 범위 내 10개의 좁은 분산도를 갖는 표준 폴리스티렌(PS) 시료를 이용하여 얻은 검정곡선을 이용하여 얻었다. 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 분광법(IR Prestige-21, Shimadzu, Japan) 및 UV/vis 분광 광도계(Cytation3, Biotek)를 이용하여 레진의 화학 구조 및 조성 연구를 수행하였다.

[0055] 3. RAFT 중합을 위한 반응 용액 제조

- [0056] 십자외선 및 극자외선 리소그래피에 적용이 가능한 레지스트 공중합체 합성을 위한 단량체로 아세톡시스타이렌(ACOST), 세 종류의 메타크릴레이트(GBLMA, HAMA, MAMA), 고불소화 말레이미드 단량체를 사용하였으며, RAFT 중합을 위한 사슬 이동제(chain transfer agent)는 모든 단량체의 중합에 적용 가능한 CDSTSP를 사용하였으며, 개시제로는 AIBN 혹은 ACVA를 이용하였다. 중합에 영향을 미칠 수 있는 산소를 제거하기 위하여 용액 제조 후 세

차례의 얼림-진공-녹임(freeze-pump-thaw) 공정을 진행하였다.

4. 연속 흐름 반응 공정

흐름 반응기는 주입부(injection part), 반응부(reaction part), 방출부(emission part)의 세 개의 영역으로 구분하여 도 1과 같이 설계하였다. 기체를 미리 제거한 반응 용액을 담은 주사기를 주사기 펌프(syringe pump)에 설치한 후 커넥터를 이용하여 주사기와 PTFE 튜브와 연결하였다. 일정 길이의 PTFE 튜브를 온도가 조절되고 있는 오일 중탕에 담가 반응부를 설정하였다. 반응 용액은 1 mL/hr (= 0.016 mL/min)의 유속으로 주입하였다. 반응부를 통과하면서 중합이 일어나게 되며, 반응부를 모두 통과하여 방출부로 나온 용액은 NMR 분석을 통하여 전환율과 조성을 측정하는 데 사용하거나, 침전 용매에 섞어 고체상으로 얻어내 NMR 및 SEC 분석을 통하여 분자량 균일도와 조성 균일도를 계산하는데 사용되었다.

5. 중합 후 개질 공정

고분자 사슬의 말단기인 RAFT 사슬 이동제 역할을 수행하는 트리티오카보네이트 기능기를 제거하기 위하여 RAFT 중합으로 얻어낸 공중합체와 AIBN(고분자 몰수의 20배)을 테트라히드로퓨란(고분자 중량 대비 50배)에 녹인 후 80 °C에서 교반하면서 19시간동안 환류(reflux)시켰다. 진공 농축기를 이용하여 용매를 적당량 제거한 후 과량의 메탄올에 첨가하여 생성된 고체를 필터하여 30 °C의 진공오븐에서 건조하였다. 아세톡시스타이렌이 포함된 공중합체의 경우 탈아세틸 반응을 진행하여 레지스트용 레진을 얻어내었다. RAFT 사슬 이동제를 제거한 공중합체, 암모늄 히드록사이드 수용액(고분자 내 아세틸기 몰수의 90배), 메탄올(고분자 중량 대비 약 10배)을 반응 용기에 첨가한 후 질소 분위기, 실온에서 18 시간동안 교반하였다. 진공 농축기를 이용하여 용매를 제거한 후 테트라히드로퓨란을 첨가하여 물인 뒤 증류수에 첨가하여 고체를 형성하였다. 필터하여 얻은 고체를 80 °C의 진공에서 건조하였다.

<실험예 1> 흐름 반응기를 이용한 연속 중합 공정의 속도론 실험

흐름 반응기를 이용한 연속 중합 공정은 용액의 반응부 체류 시간, 반응 온도, 반응 용액의 농도, 용매의 종류 등의 인자의 변화에 따라 중합 전환율이 결정된다고 보고된 바 있다. 따라서 각 요소가 최종 생성물의 조성 및 구조에 어떤 영향을 미치는지 확인할 필요가 있다. 또한 반응기가 높은 조성 균일도를 갖는 생성물을 생산할 수 있는 정류 상태가 유지되는지에 대한 분석이 필요하다. 심자외선 및 극자외선 리소그래피에 사용이 가능한 레지스트용 공중합체로 GBLMA, HAMA와 MAMA의 공중합체와 ACOST와 MAMA의 공중합체, ACOST과 말레이미드 공중합체를 모델 공중합체로 설정하여 해당 단량체들의 RAFT 공중합 공정을 흐름 반응기를 이용하여 수행하였다.

(1) NMR 분석을 통한 전환율 측정

GBLMA, HAMA, MAMA 공중합 반응의 전환율은 ^1H NMR 분석을 통하여 측정하였다. 도 2에서 볼 수 있듯이, 공중합된 고분자에 기인하는 피크는 낮은 ppm 영역(1 ppm-3 ppm)에서 서로 구분 되지 않게 나오기 때문에 정확한 양을 알고 있는 아니솔을 내부 표준 물질로 첨가하여 6-6.5 ppm 구간에서 관찰할 수 있는 단량체의 vinyl기의 양성자에 기인하는 피크들과 아니솔에서 기인하는 피크의 적분값을 비교, 반응하지 않고 남아 있는 단량체의 양([M])을 계산하여 반응 전 단량체 양([M]₀)과의 비를 계산, 전환율(([M]₀ - [M])/[M]₀)을 측정하였다. 6-6.5 ppm 구간의 미반응물 단량체의 비닐기가 단량체의 종류에 따라 명확하게 구분이 되기 때문에 정량 분석이 가능한 것이다.

(2) GBLMA, MAMA, HAMA 공중합 반응 시 개시제 종류와 용매 양의 효과

GBLMA, MAMA, HAMA의 투입 조성을 $f_{\text{GBLMA}} : f_{\text{MAMA}} : f_{\text{HAMA}} = 0.40 : 0.30 : 0.30$ 로 고정한 후 용액의 농도와 개시제의 종류(AIBN, ACVA)를 다르게 하여 연속 중합 공정을 진행하였다. 중합 조건은 하기 표 1에 요약하였다. 용액 내 용매의 양이 적어지면 공중합체의 분자량이 증가하면서 용액의 점성도가 증가하여 튜브 내에서 흐름이 멈추는 현상을 관찰하였다. 개시제의 종류가 달라지면서 라디칼 형성이 빠른 개시제가 흐름 반응 중합이 빠르게 시작되기 때문에 상대적으로 높은 전환율을 보이게 된다. 따라서 AIBN보다 개시가 더 빠르게 진행되는 ACVA를 이용할 때 더욱 높은 전환율을 관찰할 수 있었다.

표 1

개시제	[M]/[CDSTSP]	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI (M_w/M_n)	체류 시간 (minute)	용액 내 용매 의 비율
AIBN	57.5	3,290	4,234	1.33	90 min	30%
	45	5,294	6,953	1.32	120 min	50%
ACVA	57.5	Flow stopped by high viscosity				30%
	45	6,207	7,759	1.25	120 min	50%

(3) 흐름 반응기를 이용한 GBLMA, MAMA, HAMA ($f_{\text{GBLMA}} : f_{\text{MAMA}} : f_{\text{HAMA}} = 0.40 : 0.30 : 0.30$) 공중합 반응 체류 시간 최적화

흐름 반응기는 튜브의 부피 및 유 속에 따라 반응물의 반응부 체류 시간을 쉽게 설정할 수 있다. 특히 일정 체류 시간 이상이 될 때 생성물의 구조 파라미터가 균일하게 유지되어야 상업적으로 유용하게 된다. 따라서 흐름 반응 초기 개시 반응 이후 만들어지는 생성물들의 구조 파라미터를 시간의 함수로 NMR 및 SEC 분석을 통하여 얻어 비교하여 균일한 생성물이 합성될 수 있는 최적의 체류 시간을 도출하여 균일한 생성물이 합성됨을 확인하였다. 체류 시간은 튜브의 부피와 유속에 의해 결정된다. 유속은 1 mL/h 로 고정하여 변수를 제한하고 튜브의 부피를 조절함으로써 반응부 체류 시간을 조절하였다. 튜브 부피를 3 mL로 설정함으로써 최대 반응 시간을 3시간으로 설정하고, 반응물의 체류 시간에 따른 전환율 추이를 5분 간격으로 관찰하여 정류 상태에 도달하는 최적의 체류 시간을 결정하였으며, 실험 조건은 표 2에 정리하였다.

표 2

[M]/[CDSTSP]	온도	체류 시간 (min)	개시제	M_n	M_w	PDI	분자량 균일도	조성 균일 도	용액 내 용매의 양
45	75 °C	180 (3 h)	ACVA	8,322	10,507	1.26	1.8 %	1.1 %	50 wt%

도 3a에서 확인할 수 있듯, 약 80분의 체류 시간 이후에 중합 반응 전환율이 0.9에 도달하였으며, 140분 이후부터 전환율이 일정하게 관찰되었다. 따라서 해당 고분자 중합 시, 최적화된 반응 시간을 설정이 가능하다. 최적화된 반응 시간 이후 흐름 반응기에서 출하되는 생성물은 항상 같은 조성비와 균일도를 갖고 있어야 한다. 따라서 체류 시간 140분 이후에 출하된 샘플들의 분자량과 조성을 분석하여, 생성물들의 조성 균일도 및 분자량 균일도를 측정하였다. 측정 결과 1.1 % 오차 수준의 조성 균일도와 1.8 % 오차 수준의 분자량 균일도를 얻어 품질이 매우 균일한 공중합체 연속 생산 공정이 가능함을 증명하였다(표 2). 1.3 미만의 분자량 분산도(도 3c), 그리고 유사 1차 반응임을 확인할 수 있는 속도론 거동(도 3b)은 흐름 반응 연속 공정에서 RAFT 중합이 정상적으로 작동하여 중합을 제어하고 있음을 의미한다. 공정 조건, 즉 RAFT 중합 사슬 이동체와 단량체의 양, 중합 온도, 용매의 양, 체류 시간 등의 여러 중합 조건을 달리 하여 고분자의 분자량을 제어할 수 있어(표 1) 흐름 반응기를 이용한 연속 공정의 유용함을 강조할 수 있다.

(4) 연속 공정을 이용한 반응비 측정 및 공중합체 조성 예측

레지스트용 공중합체를 단량체들은 각각의 역할이 있으며, 사슬 내 단량체의 양, 즉 조성에 따라 에칭 내성, 감도와 같은 리소그래피 성능 특성이 달라진다. 더 나아가 극히 미세한 패턴을 제작할 경우 사슬 내 단량체의 위치, 즉 시퀀스 파라미터 또한 리소그래피 성능에 영향을 주는 인자가 될 수 있다. 또한 이러한 시퀀스 파라미터를 정량적으로 표현하는 반응비를 알고 있으면 조성물의 조성을 단량체 투여량으로부터 예측할 수 있게 된다. 다양한 종류의 심자외선/극자외선 레지스트용 단량체 사이 반응비 측정을 위하여 흐름 반응기를 이용, 10% 근처의 전환율에서 생성된 생성물의 조성을 상기한 내부 표준 물질을 이용한 NMR 조성 분석 방법을 이용하여 측정하여 반응비를 결정하였다. 더 나아가, 레지스트용 레진 합성을 위하여 사용되는 특정 단량체들 간의 친화도 및 반응성에 관한 기초적인 정보를 얻을 수 있었다.

흐름 반응의 특징인 체류 시간을 조절, 매우 쉽고 정밀하게 낮은 전환율에서 공중합체의 조성을 측정할 수

있다. 흐름 반응 시 각 시간 별로 물질을 수득하기 용이하기 때문에 5분-10분 정도의 체류 시간동안 중합을 진행하여 목표 전환율을 달성하였다. 일반적인 193 nm 심자외선용 레지스트에 쓰이는 3가지 단량체, GBLMA, MAMA, HAMA 사이, 즉 GBLMA-MAMA, GALMA-HAMA, HAMA-MAMA 간의 반응비를 측정하기 위해 각 시스템의 RAFT 중합을 흐름 반응으로 수행, 단량체 투입비에 따른 조성을 구하였다. 극자외선용 레지스트에 사용 가능한 공중합체인 ACOST-MAMA 공중합체에 대한 반응비 또한 같은 방식으로 구하여 다양한 공중합 시스템에 대한 연속 중합 공정의 적용 가능성을 확인하였다. 단량체 투입비와 측정된 실제 조성을 Mayo-Lewis 식에 비선형 자승법(nonlinear least square)으로 회귀분석한 결과는 도 4와 표 3에 정리하였다. GBLMA, MAMA, HAMA 사이에서는 불규칙한 시퀀스를 보이는 것으로 나타났으며, ACOST와 MAMA는 불규칙한 시퀀스와 ACOST가 모여있는 형태의 블록키한 시퀀스가 섞인 형태를 나타내는 것으로 해석할 수 있다. 본 연구에서 개발한 방법이 유효하다는 것을 입증하기 위하여 교차 공중합체를 이루는 것으로 알려져 있는 스티렌 계열 단량체(ACOST)와 말레이미드 단량체의 공중합을 연속 흐름 방식으로 공중합하면서 반응비를 측정하였다. 그 결과는 하기 표 3에서 볼 수 있듯이 두 단량체의 반응비의 값이 0에 가깝게 나와 교차 공중합체를 이루는 것이 확인되어 개발된 방법의 유효성을 검증하였다.

표 3

단량체 A	단량체 B	r_A	r_B	$r_A r_B$
HAMA	MAMA	1.36 ± 0.13	0.45 ± 0.06	0.61 ± 0.14
GBLMA	MAMA	0.67 ± 0.09	0.21 ± 0.04	0.14 ± 0.04
GBLMA	HAMA	0.62 ± 0.02	0.48 ± 0.02	0.30 ± 0.02
ACOST	MAMA	0.57 ± 0.09	0.08 ± 0.03	0.050 ± 0.020
ACOST	maleimide	0.06 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.005 ± 0.001

심자외선 포토레지스트 레진으로 많이 사용되는 GBLMA-MAMA-HAMA 공중합체 합성 시 각 단량체 별 반응비를 이용하면 최종 생성물의 조성을 예측할 수 있다. 이를 위하여 투입한 단량체의 조성을 달리 하면서 흐름 반응을 통하여 RAFT 중합을 진행하였다. 투입 조성비와 결정된 반응비를 하기 식 1에 대입하여 조성비를 예측하고 실험치와 비교한 결과는 하기 표 4에 정리하였다.

[식 1]

$$F_1 = \frac{M_1}{M_2} * \frac{\left(M_1 + \frac{M_2}{r_{12}} + \frac{M_3}{r_{13}} \right)}{\frac{r_{21}}{r_{12}} \left(\frac{M_1}{r_{21}} + M_2 + \frac{M_3}{r_{23}} \right)}$$

$$= \frac{r_{12}r_{23}(r_{13}-1)f_1^2 + r_{23}(r_{13}-r_{12})f_1f_2 + r_{12}r_{23}f_1}{r_{13}(r_{23}-r_{12})f_1f_2 + r_{13}r_{21}(r_{23}-1)f_2^2 + r_{13}r_{21}f_2}$$

$$\frac{F_2}{F_3} = \frac{r_{23}r_{31}(r_{21}-1)f_2^2 + (r_{31}r_{21}-r_{23}r_{31})f_3f_2 + r_{31}r_{23}f_2}{r_{21}(r_{31}-r_{32})f_2f_3 + r_{21}r_{32}(r_{31}-1)f_3^2 + r_{21}r_{32}f_3}$$

$$F_1 + F_2 + F_3 = 1$$

표 4

전환율	실험치		예측치	오차
	$f_{GBLMA} : f_{HAMA} : f_{MAMA}$	$F_{GBLMA} : F_{HAMA} : F_{MAMA}$	$F_{GBLMA} : F_{HAMA} : F_{MAMA}$	
13.71	0.40 : 0.20 : 0.40	0.53 : 0.27 : 0.20	0.51 : 0.28 : 0.21	± 0.01
7.01	0.20 : 0.40 : 0.40	0.35 : 0.26 : 0.39	0.33 : 0.27 : 0.40	± 0.01
15.41	0.40 : 0.30 : 0.30	0.45 : 0.23 : 0.32	0.49 : 0.21 : 0.30	± 0.03
11.1	0.50 : 0.20 : 0.30	0.58 : 0.20 : 0.22	0.60 : 0.19 : 0.21	± 0.01
12.6	0.30 : 0.30 : 0.40	0.46 : 0.27 : 0.26	0.47 : 0.27 : 0.25	± 0.01

실험으로 얻은 공중합체의 조성은 반응비와 투입한 단량체 조성을 이용하여 예측한 조성 사이의 오차는 $\pm 1-3\%$ 로 나타나 흐름 반응 연속 공정을 이용하여 측정한 반응비가 유효함을 입증하였으며, 더 나아가 공중합체의 사

슬 내 단량체 시퀀스에 관한 정보를 얻어낼 수 있으며, 흐름 반응기를 이용한 연속 공정의 정밀한 중합 제어를 확인할 수 있었다.

[0085] <실험예 2> 중합 후 개질 반응을 통한 레지스트용 고분자 합성

[0086] (1) 말단 RAFT 사슬 이동제 기능기 제거

[0087] RAFT 중합을 통하여 얻어낸 고분자 사슬의 말단에는 트리티오카보네이트 기능기가 남아 있으며, 해당 기능기는 일반적으로 자외선과 약간의 가시광선 영역을 흡수하여 노란색을 나타낸다. 따라서 RAFT 중합법을 통하여 얻어낸 공중합체 레진을 자외선 리소그래피용 레지스트에 적용하기 위하여 해당 기능기를 제거하여야 박막 내 광산 발생제가 더욱 효율적으로 자외선에 의하여 활성화되어 산을 발생시킬 것이며, 더 나아가 포토레지스트의 감도의 손실을 막을 수 있다. 이를 위하여 연속 중합 공정에 의하여 합성한 ACOST-MAMA 공중합체($f_{ACOST} = 0.6$ 혹은 0.4)를 과량의 AIBN과 반응시켰다. 최적의 반응 조건을 찾기 위하여 (1) THF의 양을 고정(공중합체 질량 대비 25배)시키고 AIBN의 양(공중합체 사슬의 몰수 대비 20, 50, 80, 100배)을 달리 하면서, (2) AIBN의 양을 고정(공중합체 사슬 몰수 대비 20배)시키고 THF의 양(공중합체 질량 대비 10, 50, 100배)을 달리 하면서 말단기 제거 반응의 효율을 ^1H NMR 및 UV/vis 분광법을 이용하여 정량 분석하였고, 그 결과는 도 5 및 도 6에 나타났다. 이때, 도 6은 CTA의 몰농도를 다르게하여 측정한 것으로, 위에서 아래로 갈수록 CTA의 몰농도가 작은 샘플을 나타내고, 그래프 위에서부터 각각의 몰농도는 0.99 mol/L(파랑), 0.66 mol/L(빨강), 0.44 mol/L(초록), 0.33 mol/L, 0.29 mol/L, 0.20 mol/L, 0.11 mol/L, 0.036 mol/L, 0.012 mol/L, 0.004 mol/L이다.

[0088] 도 5에서 볼 수 있듯이 ^1H NMR 스펙트럼에서 말단기에서 기인하는 3-3.2 ppm의 피크와 1.3 ppm의 피크(해당 피크는 자유 라디칼 중합 시 나타나지 않음)가 AIBN 처리 후 사라짐을 확인하였다. 그러나 더욱 정량적으로 이를 분석하기 위하여 트리티오카보네이트 기능기의 자외선 흡광 거동을 이용하였다. 도 6a에서 확인할 수 있듯이 306 nm에서 정확한 농도를 알고 있는 RAFT 사슬 이동제 용액(CDSTSP/THF 용액)의 흡광도를 측정, 고분자 말단의 트리티오카보네이트의 농도 결정을 위한 검정 곡선을 얻었다.(도 6b) 말단기를 제거하기 전 고분자의 306 nm 광에 대한 흡광도와 제거 후 306 nm 광에 대한 흡광도를 측정, 이를 검정 곡선을 이용하여 농도로 환산 후 해당 값을 이용하여 제거율을 계산하였다. 상기한 다양한 반응 조건 하에서 얻은 생성물의 말단기 제거율을 표 5에 정리하였다. 그 결과 AIBN의 양이 고분자 몰수 대비 20배, THF의 양이 고분자 중량 대비 50배 조건에서 제거율이 가장 높은 것을 확인하였다.

표 5

[0089]

	제거 된 CTA 양 (%)
고분자 중량 대비 THF 양 (고분자 몰수 대비 AIBN 양: 20배)	
100 배	96.65
50 배	97.69
고분자 몰수 대비 AIBN 양 (고분자 중량 대비 THF 양: 25배)	
20 배	98.46
50 배	96.10
80 배	97.25
100 배	96.78
	제거 된 CTA 양 (%)
AIBN 20 배, THF 50 배 ($f_{ACOST} : f_{MAMA} = 0.60 : 0.40$)	98.68
AIBN 20 배, THF 50 배 ($f_{ACOST} : f_{MAMA} = 0.40 : 0.60$)	98.68

[0091] (2) 탈아세틸화 반응을 통한 레지스트용 공중합체 구조 달성

[0092]

KrF 레지스트와 EUV 레지스트에 사용될 수 있는 ACOST-MAMA 공중합체의 아세틸기를 제거하여 페놀기로 변환하는 반응은 포토레지스트의 접착성 확보와 감도 향상을 위하여 매우 중요하다. 페놀기를 갖는 단량체를 중합하는 것은 페놀기가 갖는 라디칼과의 높은 반응성 때문에 어려우며, 따라서 RAFT 중합을 위하여 페놀기가 아세틸기로 보호되어 있는 ACOST를 이용하게 된다. 흐름 반응기를 이용하여 중합한 공중합체의 아세틸기의 경우 일반적으로 약염기인 암모늄 히드록시드 수용액을 이용하여 탈보호화 반응을 진행하였다. 탈보호화 전후의 NMR 스펙트럼(도 7a와 7b)에서 알 수 있듯이 2.2~2.4 ppm에 나타나는 아세틸기에 기인하는 피크가 약염기 처리 후 제거되며, 7.7 ppm에서 페놀의 양성자에 기인하는 피크가 나타났음을 확인할 수 있다. 더 나아가, 적외선 분광 스펙트럼 측정 결과 반응 전에는 관찰할 수 없었던 $3200\sim3600\text{ cm}^{-1}$ 에서 나오는 OH 시그널을 반응 후에 관찰할 수 있었고, $1750\sim1770\text{ cm}^{-1}$ 에 나타나는 아세틸기의 C=O에 기인하는 피크가 사라지는 것을 관찰하였다. 이를 통하여 흐름 반응을 이용한 연속 공정으로 얻어낸 높은 정밀도 및 균일성을 지닌 공중합체가 실제 심자외선/극자외선 리소그래피용 포토레지스트의 레진으로 적용 가능한 구조를 갖도록 개질이 가능함을 보였다.

[0093]

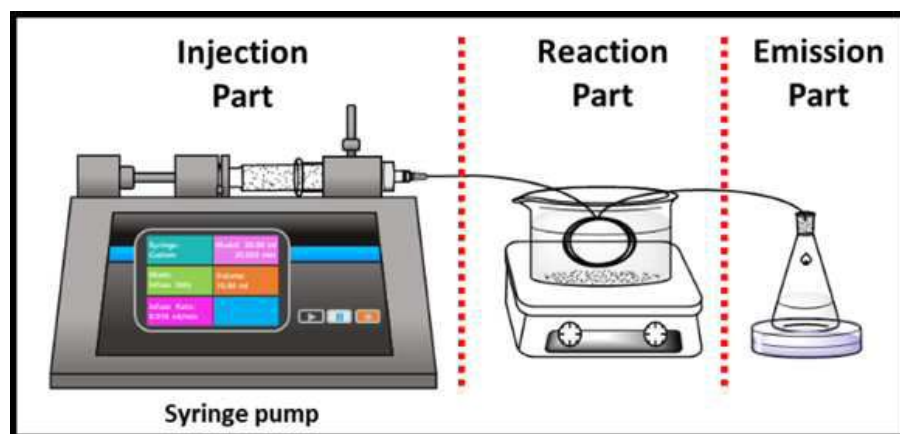
본 발명은 속도론 실험을 기반으로 하여 포토레지스트 고분자의 조성을 예측하고 이러한 결과를 바탕으로 흐름 반응기를 이용하여 원하는 조성을 갖는 심자외선 및 극자외선용 포토레지스트 고분자를 RAFT 공중합 방법으로 합성할 수 있음을 보였다. 최종적으로 합성된 공중합체를 실제 화학증폭형 레지스트에 적용하기 위한 필수 작업으로 공중합체 말단의 RAFT 기능기를 제거하고 탈아세틸화를 시키는 중합 후 개질 반응들이 성공적으로 적용될 수 있음을 확인함으로써, 연속 흐름 반응 공정은 포토레지스트용 고분자 레진을 높은 구조 및 조성의 균일도를 확보한 대량 생산에 적합한 차세대 생산 방식임을 확인하였다.

[0094]

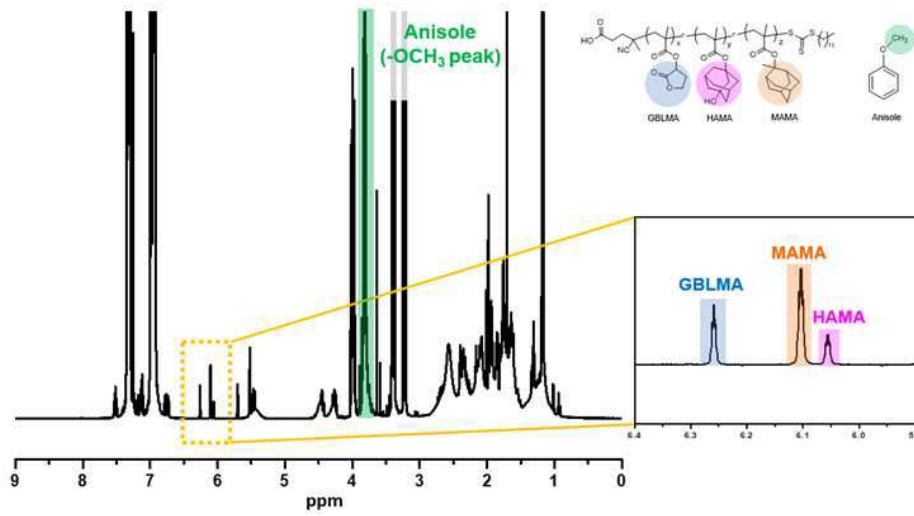
이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 즉, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다.

도면

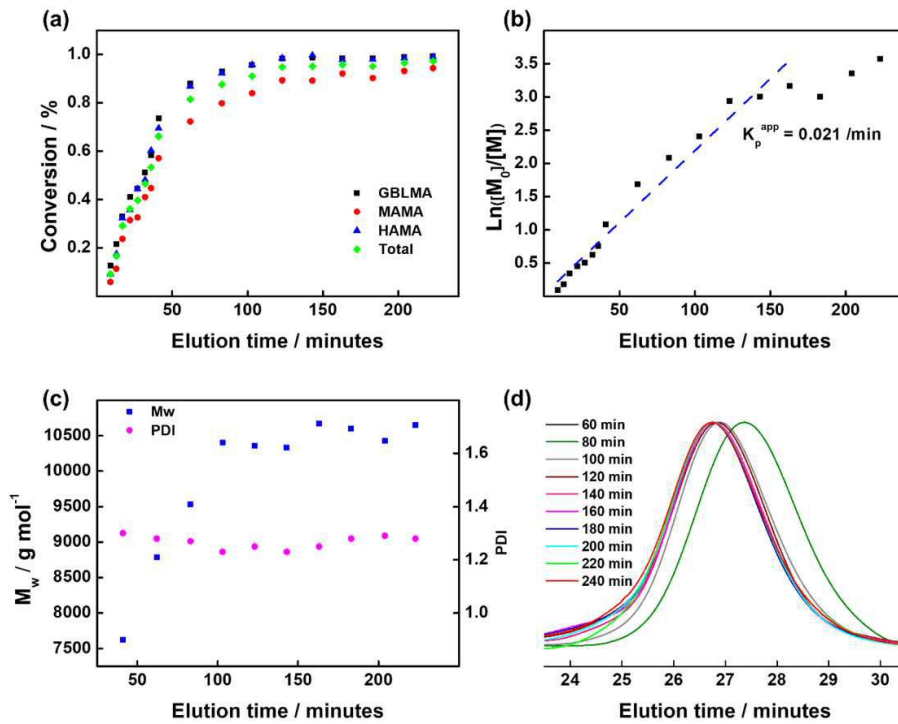
도면1



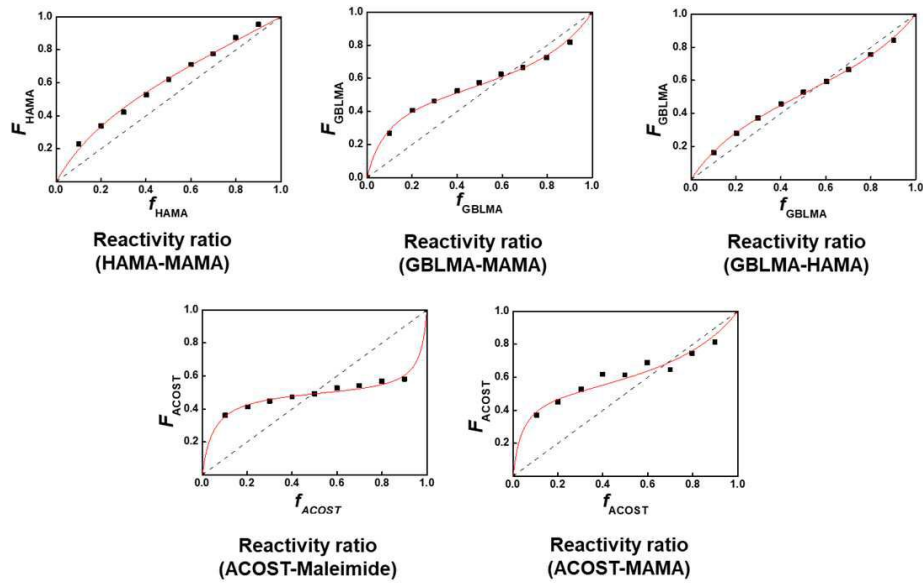
도면2



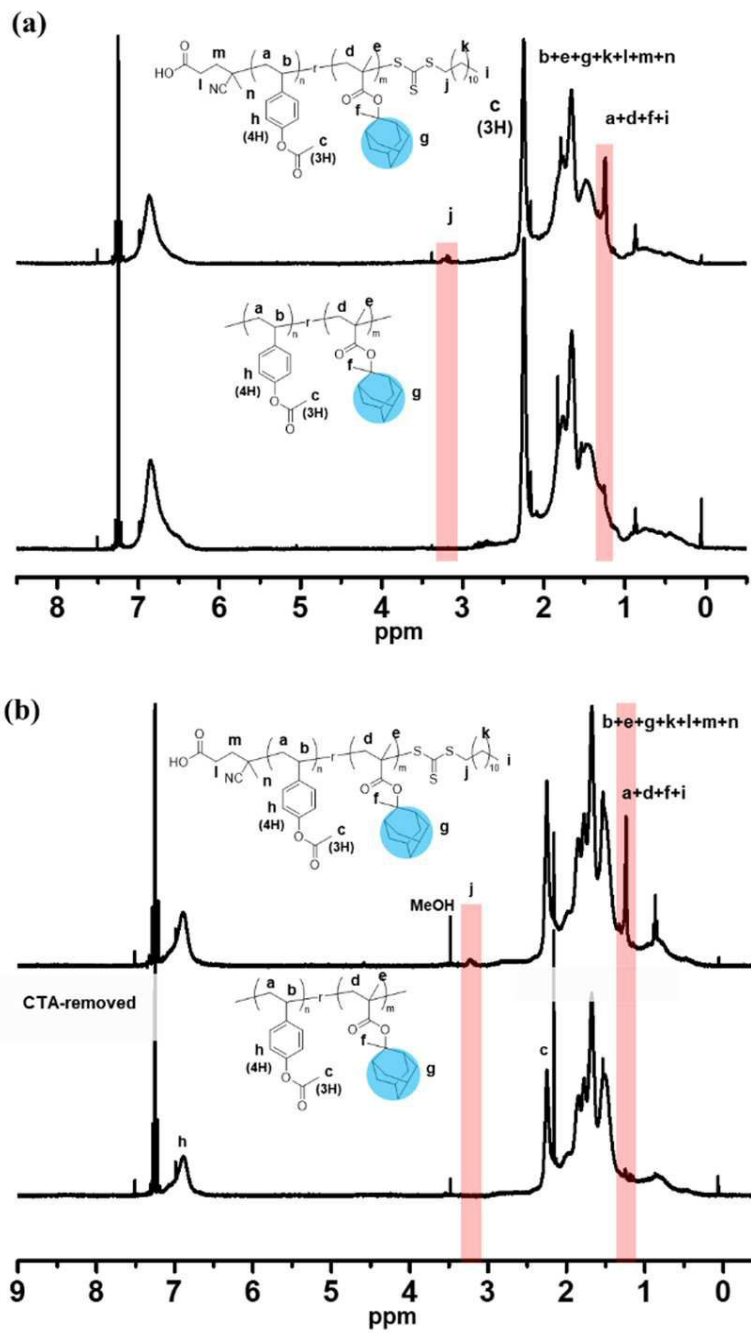
도면3



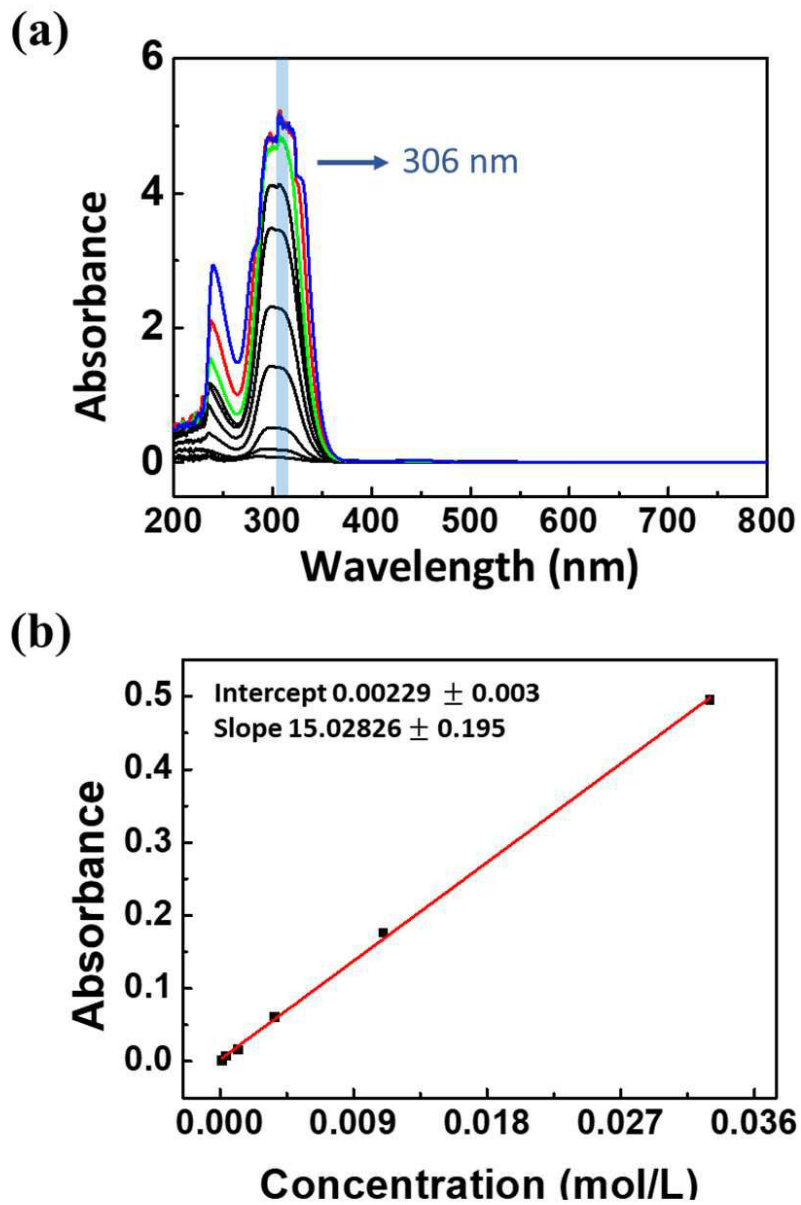
도면4



도면5



도면6



도면7

