



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0026635
(43) 공개일자 2023년02월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G03F 7/038 (2006.01) C08F 2/50 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01) C08F 220/38 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G03F 7/0382 (2013.01)
C08F 2/50 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0108446

(22) 출원일자 2021년08월18일

심사청구일자 2021년08월18일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

김명웅

인천광역시 연수구 신송로82번길 6, 409동 701호
(송도동, 송도풍림아이원4단지아파트)

안솔

인천광역시 미추홀구 매소홀로 68, 207동 305호(용현동, 용현2단지금호타운)

(74) 대리인

양성보

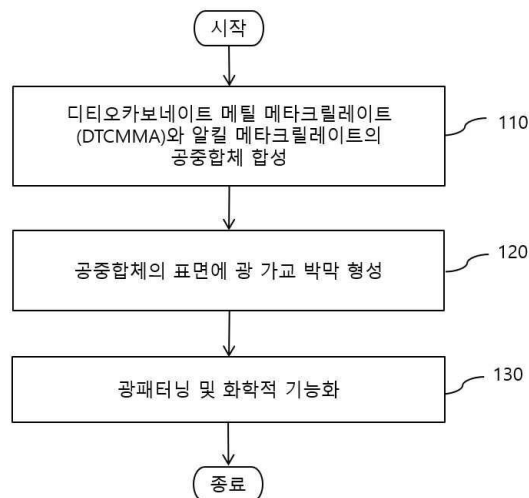
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 패터닝 후 기능화 가능 네거티브 포토레지스트 조성물 및 그의 제조 방법

(57) 요약

다양한 실시예들은 패터닝 후 기능화 가능 네거티브 포토레지스트 조성물 및 그의 제조 방법을 제공한다. 다양한 실시예들에 따르면, 네거티브 포토레지스트 조성물은 디티오카보네이트 메틸 메타크릴레이트(DTCMMA)를 포함하는 공중합체, 및 공중합체의 표면에 형성되고, 자외선에 의해 패터닝 및 기능화되는 광 가교 박막을 포함하도록 제조될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 220/18 (2022.08)

C08F 220/38 (2022.08)

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

패터닝 후 기능화 가능 네거티브 포토레지스트 조성물에 있어서,
디티오카보네이트 메틸 메타크릴레이트(DTCMMA)를 포함하는 공중합체; 및
상기 공중합체의 표면에 형성되고, 자외선에 의해 패터닝 및 기능화되는 광 가교 박막
을 포함하는,
네거티브 포토레지스트 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 공중합체는,
상기 디티오카보네이트 메틸 메타크릴레이트와 합성되는 알킬 메타크릴레이트를 더 포함하는,
네거티브 포토레지스트 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 광 가교 박막은,
o-니트로벤질기를 갖는,
네거티브 포토레지스트 조성물.

청구항 4

제 2 항에 있어서,
상기 알킬 메타크릴레이트는,
메틸 메타크릴레이트(MMA), 에틸 메타크릴레이트(EMA), n-부틸 메타크릴레이트(nBMA), 및 t-부틸 메타크릴레이트(tBMA)를 포함하는,
네거티브 포토레지스트 조성물

청구항 5

제 3 항에 있어서,
상기 광 가교 박막은,
상기 자외선에 의해 상기 o-니트로벤질기 아민으로 탈보호됨에 따라 화학적 기능기가 도입됨으로써,
기능화되는,

네거티브 포토레지스트 조성물.

청구항 6

패터닝 후 기능화 가능 네거티브 포토레지스트 조성물의 제조 방법에 있어서,

디티오카보네이트 메틸 메타크릴레이트(DTCMMA)를 포함하는 공중합체를 합성하는 단계;

상기 공중합체의 표면에 광 가교 박막을 형성하는 단계; 및

상기 광 가교 박막에 자외선을 조사하여, 상기 광 가교 박막을 패터닝하면서, 상기 광 가교 박막을 기능화하는 단계

를 포함하는,

네거티브 포토레지스트 조성물의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 공중합체를 합성하는 단계는,

상기 상기 디티오카보네이트 메틸 메타크릴레이트와 알킬 메타크릴레이트로부터 상기 공중합체를 합성하는 단계를 포함하는,

네거티브 포토레지스트 조성물의 제조 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 광 가교 박막은,

o-니트로벤질기를 갖는,

네거티브 포토레지스트 조성물의 제조 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 알킬 메타크릴레이트는,

메틸 메타크릴레이트(MMA), 에틸 메타크릴레이트(EMA), n-부틸 메타크릴레이트(nBMA), 및 t-부틸 메타크릴레이트(tBMA)를 포함하는,

네거티브 포토레지스트 조성물의 제조 방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 광 가교 박막은,

상기 자외선에 의해 상기 o-니트로벤질기 아민으로 탈보호됨에 따라 화학적 기능이 도입됨으로써,

기능화되는,

네거티브 포토레지스트 조성물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 다양한 실시예들은 패터닝 후 기능화 가능 네거티브 포토레지스트 조성물 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 표면에 원하는 기능을 부여하는 것은 대상 응용 분야에 대한 특정 표면 특성을 달성하기 위하여 중요한 역할을 한다. 이를 위한 효과적인 전략 중 하나는 원하는 기능을 미리 설정할 수 있는 안정적인 유기 박막을 표면에 코팅하는 것이다. 이러한 표면 코팅은 또한 다른 종류의 화학적 변형을 통해 광범위한 응용 분야로 잠재력을 확장할 수 있다. 예를 들어 표면의 젖음성 조절을 통한 블록 공중합체의 자기 조립 거동 조절, 유전막 표면 개질을 통한 유기 박막 트랜지스터의 성능 향상, 친수성 양쪽 이온성 고분자 브러시 접목을 통한 방오성 또는 항균성 표면 형성, 특정 서열의 올리고펩타이드를 표면 고분자 층에 고정하여 세포 접착력을 향상시키는 기술 등이 있다.

[0003] 타겟 표면에 고분자를 포함하는 유기 박막을 코팅하기 위하여 스프레이, 딥핑 또는 스핀 코팅하며, 다른 방식을 통한 추가적인 표면 엔지니어링에 다양한 전략이 사용되었다. 고에너지 빛 사용(예: X선, 자외선, 심자외선, 극자외선 등), 혹은 플라즈마 처리 등을 유기 박막의 특성, 예를 들어 표면의 젖음성과 같은 성질을 추가로 조정하기 위해 일반적으로 사용된다. 다른 예시로, 원자 전이 라디칼 중합(atom transfer radical polymerization, ATRP) 및 후속 성장을 위한 표면 개시제를 포함하는 매우 안정적인 표면 고분자 브러시 층을 형성한다. 이 고분자 브러시 구조를 제작하는 다른 방식으로 기능성 분자를 화학적 결합을 통해 표면에 고분자를 부착하는 것 또한 효과적인 표면 개질 접근 방식인 것으로 알려졌다.

[0004] 사용 가능한 표면 개질 방법 중 열이나 빛을 이용하여 코팅한 유기 박막을 가교시키는 방법은 빠르고 효율적인 방식으로 매우 안정적인 유기 박막을 제조하기 위한 도구로 널리 활용되어왔다. 특정 화학 반응에 의한 표면 유기 박막의 가교는 표면을 또한 다른 물리적 및 화학적 특성을 나타내는 새로운 화학적 기능을 도입할 수 있게 한다. 예를 들어, 극성 및 비극성 단량체의 조성이 조절되면서 ATRP 개시제를 포함한 단량체 및 가교 단량체로 이루어진 가교성 공중합체가 블록 공중합체 박막의 도메인 배향을 제어할 수 있고, 더 나아가 나노패턴 고분자 브러시를 성장시킬 수 있음을 보여주었다. 다른 예로는 화학적 패턴의 제작, 즉 특정 서열을 가진 올리고펩타이드를 포함한 화학적 패턴을 제작하여 세포의 표면 접착 및 동적 행동을 제어하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 다양한 실시예들은, 패터닝 후 기능화 가능 네거티브 포토레지스트 조성물 및 그의 제조 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0006] 다양한 실시예들에 따른 패터닝 후 기능화 가능 네거티브 포토레지스트 조성물은, 디티오카보네이트 메틸 메타크릴레이트(DTCMA)를 포함하는 공중합체, 및 상기 공중합체의 표면에 형성되고, 자외선에 의해 패터닝 및 기능화되는 광 가교 박막을 포함한다.

[0007] 다양한 실시예들에 따른 패터닝 후 기능화 가능 네거티브 포토레지스트 조성물의 제조 방법은, 디티오카보네이트 메틸 메타크릴레이트(DTCMA)를 포함하는 공중합체를 합성하는 단계, 상기 공중합체의 표면에 광 가교 박막을 형성하는 단계, 및 상기 광 가교 박막에 자외선을 조사하여, 상기 광 가교 박막을 패터닝하면서, 상기 광 가교 박막을 기능화하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

[0008] 다양한 실시예들에 따르면, 패터닝 후 기능화 가능 네거티브 포토레지스트 조성물이 구현된다. 즉, 다양한 표면 화학적 기능기를 정성적/정량적으로 제어할 수 있도록 더 높은 자유도에 대한 요구 사항을 충족하는 고분자 박

막으로서, 네거티브 포토레지스트 조성물이 구현된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 다양한 실시예들에 따른 네거티브 포토레지스트 조성물의 제조 방법을 도시하는 도면이다.

도 2, 도 3, 도 4, 도 5, 도 6, 도 7, 도 8, 도 9, 및 도 10은 다양한 실시예들에 따른 네거티브 포토레지스트 조성물의 제조 방법을 부가적으로 설명하기 위한 도면들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 문서의 다양한 실시예들이 첨부된 도면을 참조하여 설명된다.

표면 코팅의 이상적인 설계는 (i) 가교 안정화 후 다양한 화학적 반응에 대해 매우 안정적이어야 하고, (ii) 표면 기능기에 영향을 주지 않도록 하는 일련의 직교 반응성을 제공하여야 하며, (iii) 공간적으로 선택적인 기능기, 즉 패터닝이 가능하도록 하여야 한다.

본 개시에서는 다양한 표면 화학적 기능기를 정성적/정량적으로 제어할 수 있도록 더 높은 자유도에 대한 요구사항을 충족하는 고분자 박막을 구현하기 위해 고리형 디티오카보네이트 메틸 메타크릴레이트(DTCMMA)의 반응성 불규칙 공중합체와 알킬 메타크릴레이트, 그리고 다양한 종류의 자외선(자외선, 심자외선, 극자외선)에 의해 아민으로 탈보호될 수 있는 *o*-니트로벤질 우레탄 기를 갖는 다기능성 가교제(도 4 참조)를 갖는 포토패터닝이 가능한 네거티브 포토레지스트 조성물을 설계하였다. 가교제에서 자외선 조사에 의해 생성된 1차 아민은 불규칙 공중합체의 DTC 펜던트기와 쉽게 반응하여 박막을 가교한다. 미반응 DTC 고리 기능기의 농도는 가교제의 양을 조절함으로써 조절할 수 있다.

가교 후에 다음의 세 가지 원리로 추가적인 3개의 작용기들이 일련의 반응을 통해 가교된 코팅에 공유결합으로 기능화될 수 있음을 보여주었다. 첫째, 잔류 DTC 고리는 다른 1차 아민과의 추가 가교 후 개질에 활용될 수 있다. 둘째, DTC 개환 반응 자체는 알켄 및 기타 변형된 고리 시스템과 추가로 반응할 수 있는 티올 그룹을 생성한다. 셋째, 특정 알킬 메타크릴레이트 단량체는 표면에 제3의 반응기로 작용할 수 있는 카복실산과 같은 추가 반응기를 제공한다. 이 설계 지침에 따라 DTCMMA와 메틸 메타크릴레이트(MMA), 에틸 메타크릴레이트(EMA), *n*-부틸 메타크릴레이트(nBMA) 및 *t*-부틸 메타크릴레이트(tBMA)의 공중합체를 가역적 첨가-분해 연쇄 이동(RAFT) 중합법으로 합성하였다. 잘 제어된 공중합체 구조를 얻기 위해 DTCMMA와 알킬 메타크릴레이트의 공중합 반응속도론을 추가적으로 연구하였다.

P(DTCMMA-*r*-nBMA)/광가교제 및 P(DTCMMA-*r*-tBMA)/광가교제의 이성분계 조성물들의 안정적인 박막이 실온에서 자외선 조사를 이용하여 성공적으로 제작되어 DTC 개환의 효과를 확인하였다. 이 반응성 가교 코팅의 가교 후 유용성은 (i) 4-플루오로벤질 아민과의 DTC 고리 사이 반응, (ii) 알릴 브로마이드와 생성된 티올 사이 라디칼 티올-엔 클릭 반응 및 (iii) 4-요오도벤질 아민과 P(DTCMMA-*r*-tBMA)의 *t*-부틸기를 탈보호하여 생성된 카복실 산 사이의 카르복시 카르보디이미드(EDC) 커플링 반응을 통해 증명되었다. X선 광전자 분광법(XPS)은 표면 상 불소, 브롬 및 요오드를 추적하여 가교 후 개질 반응을 정량적으로 분석하기 위해 활용되었다. 마지막으로, 작은 형광단 분자와 소형형 알부민(BSA)을 형광단 라벨로 고정하기 위해 추가로 사용된 반응성 광패턴은 온화한 조건에서 복잡한 다기능 표면을 제작하기 위한 본 개시의 접근 방식의 적용 가능성을 보여주었다.

상기와 같은 본 개시의 네거티브 포토레지스트 조성물의 특성을 분석하기 위해, 다음과 같이 실험이 진행되었다.

먼저, 사용 재료가 준비되었다. 메틸메타크릴레이트(MMA, 대정화학, >99%), 에틸메타크릴레이트(EMA, TCI Chemicals, >98%), *n*-부틸메타크릴레이트(nBMA, Alfa Aesar, 99%), *tert*-부틸메타크릴레이트(tBMA, TCI Chemicals), >98%)는 중합 전에 중합 억제제를 제거하기 위해 중성 산화알루미늄 컬럼을 통과시켰다. 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴) (AIBN)은 Junsei Chemicals에서 구입했으며 사용 전에 메탄올에서 재결정하였다. 글리시딜 메타크릴레이트(GMA; 97%), 4-시아노-4-[(도데실설파닐티오카보닐)설파닐]펜탄산(CDTPA; 97%), 이황화탄소(CS₂; ≥99%), 4,4'-메틸렌비스(페닐 이소시아네이트) (98%), 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논(DMPA, 99%), 브롬화 알릴(99%), 소 혈청 알부민(BSA, ≥95%) 및 플루오레신 이소티오시아네이트 이성질체 I (FITC, >90%)은

Sigma-Aldrich Co. Ltd.에서 구입하였고, 2-Nitrobenzyl alcohol(97%)과 4-fluorobenzyl amine(>98%)은 Alfa Aesar에서 구입하였다. TAMRA 아민(5-이성질체) 및 인산염 완충 식염수(PBS; 10X 용액, pH 7.4 ± 0.1)는 각각 Lumiprobe 및 Fisher Bioreagents에서 공급받았다. 다른 모든 화학 물질은 TCI Chemicals에서 구입하였다. 디티오카보네이트 메틸렌 메타크릴레이트(DTCMMA)는 보고된 문헌의 절차로 합성하였다.

[0019] 다음으로, 알킬 메타크릴레이트와 DTCMMA의 공중합이 합성되었다. 4개의 메타크릴레이트(MMA, EMA, nBMA 또는 tBMA)와 DTCMMA의 공중합은 RAFT 중합으로 수행되었다(도 2 참조). 특정 알킬 메타크릴레이트 단량체(13.00 mmol), DTCMMA (5.50 mmol), AIBN (0.027 mmol), CDTA (0.05 mmol) 및 아니솔(2.5 g)을 자석 교반 막대가 있는 Schlenk 플라스크에 첨가한 다음 세 번의 동결-융해 주기를 이용하여 기체를 제거하였다. 공중합은 60 °C에서 수행되었다. 특정 시간 동안 공중합한 후 반응 용액을 실온으로 냉각시키고 공기에 노출시켰다. 생성된 용액을 소량 취하여 전환율을 측정하고, 나머지 용액을 메탄올에 첨가하여 침전시켰다. 생성된 노란색 고체를 진공여과하여 수집한 후 진공오븐에서 건조하였다.

[0020] 한편, 광가교제가 합성되었다. 4,4'-메틸렌비스(페닐 이소시아네이트)(8 mmol), 2-니트로벤질 알코올(16 mmol) 및 디부틸틴 디라우레이트(DBTDL; 0.15 mmol) 혼합물을 테트라히드로푸란(THF) 30 mL에 혼합 후 14시간 동안 실온에서 반응하였다. 반응 용액을 회전 증발기로 농축한 후 헥산에서 재결정하여 얻은 생성물을 진공 여과하여 수집한 후, 진공 오븐에서 건조하였다.

[0021] 다음으로, 포토레지스트 조성물 제조, 광가교 및 광패터닝이 진행되었다. 합성된 P(DTCMMA-r-nBMA) 또는 P(DTCMMA-r-tBMA) 및 광가교제를 사이클로펜타논에 용해시켰다. 공중합체의 농도는 2.5 wt%였으며, 광가교제의 양은 공중합체의 DTC 단위에 대한 광가교제의 몰비 0.10 내지 0.50으로 조절하였다. 실리콘 웨이퍼를 아세톤, 이소프로필 알코올 및 톨루엔으로 세척하고 질소 기체로 건조시켰다. 조성물을 실리콘 웨이퍼에 스핀 코팅한 후 특정 시간 동안 자외선($\lambda = 254$ nm)에 노출시켰다. 자외선 조사 후 30분 동안 상온에서 어닐링 후, 샘플을 5분 동안 사이클로펜타논에 침지한 뒤, 이어서 5분 동안 새로운 사이클로펜타논에 다시 침지하였다. 생성된 샘플을 질소 스트림으로 건조시켰다. 패터닝을 위해 박막 샘플에 포토마스크를 놓고 최적화된 선량의 자외선에 노출시켰다. 그 후 5분 동안 사이클로펜타논에서 현상하였다.

[0022] 다음으로, 가교 후 표면 기능화 반응이 진행되었다. P(DTCMMA-r-nBMA) 및 P(DTCMMA-r-tBMA)의 가교 박막을 표면 반응시켰다. 첫 번째 반응에서는 4-플루오로벤질 아민을 THF에 녹여 10 wt% 농도가 되도록 하였다. 가교된 박막을 실온에서 30분 동안 1 g의 4-플루오로벤질 아민 용액에 침지시켰다. 반응 후, 박막을 사이클로펜타논으로 세척하였다. 두 번째 반응에서는 알릴 브로마이드 (1.0 g)를 THF에 녹여 10 wt%로 만들고, DMPA 0.1 g을 첨가하였다. 그런 다음, 박막 샘플을 용액에 담그고 1시간 동안 자외선(365 nm)에 노출시켰다. 반응 후, 필름을 사이클로펜타논으로 세척하였다. P(DTCMMA-r-tBMA) 필름의 경우 상기 2번의 반응 뒤 t-부틸기의 탈보호에 의해 생성된 카르복실산을 이용한 반응을 진행하였다. 박막을 디클로로메탄(DCM) 중 10 wt% 트리플루오로아세트산(TFA) 용액에 침지한 후, 사이클로펜타논으로 세척하였다. 4-요오도벤질아민 0.30 g, 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보디이미드 0.40 g, n-히드록시숙시이미드 0.24 g을 DCM 12 mL에 녹인 용액에 샘플을 침지한 후 8시간 동안 반응시킨 박막을 사이클로펜타논으로 세척하였다. 형광 분자의 고정화를 위해 광패턴을 제작한 샘플을 TAMRA 아민(0.15 wt%)의 톨루엔 용액에 담그고 실온에서 1시간 동안 부드럽게 흔들어주었다. 그 다음, 샘플을 다량의 톨루엔으로 세척하였다. BSA 표면 반응을 위해 광패턴 샘플을 BSA의 0.5 mg/mL PBS 용액에 침지하여 실온에서 1시간 동안 부드럽게 흔들어준 후 샘플을 탈이온수로 세척하였다. BSA는 암실에서 1시간 동안 FITC 용액(FITC 5.0 mg, DMSO 0.2 mL, PBS 10 mL 혼합 용액)에 침지한 후 탈이온수로 세척하여 FITC로 표지하였다.

[0023] 이를 통해, 포토레지스트 조성물의 특성이 분석되었다. Thermo Scientific UltiMate 3000 크로마토그래피 시스템은 크기 배제 크로마토그래피(SEC) 분석에 사용되었다. THF는 35 °C에서 1 mL/min의 유속으로 eluent으로 사용되었다. 얻어진 크로마토그램을 표준 폴리스티렌 샘플(1.2-2700kg/mol)을 이용하여 보정, 분석하여 분자량 정보를 추출하였다. ^1H NMR 스펙트럼은 CDCl_3 또는 DMSO-d_6 에서 JEOL JNM-ECZ400S 400MHz 분광계를 사용하여 얻었다. 제작된 박막의 두께는 분광 엘립소미터(SE MG-1000, Nano-view Co. Ltd.)를 이용하여 측정하였다($350\text{nm} < \lambda < 840$ nm). Thermo Scientific K-Alpha를 사용하여 X선 광전자 분광법(XPS)으로 박막의 화학 구조 및 조성을 분석하였다. 공초점 레이저 스캐닝 현미경(CLSM) (LSM 510 META)을 사용하여 박막 및 미세 패턴에서 FITC($\lambda_{\text{excitation}} = 488$ nm) 및 TAMRA($\lambda_{\text{excitation}} = 543$ nm) 염료를 감지하였다.

- [0025] 다양한 실시예들에 따르면, 본 개시의 네거티브 포토레지스트 조성물은 다음과 같이 제조된다. 도 1은 다양한 실시예들에 따른 네거티브 포토레지스트 조성물의 제조 방법을 도시하는 도면이다. 도 2, 도 3, 도 4, 도 5, 도 6, 도 7, 도 8, 도 9, 및 도 10은 다양한 실시예들에 따른 네거티브 포토레지스트 조성물의 제조 방법을 부가적으로 설명하기 위한 도면들이다.
- [0026] 도 1을 참조하면, 먼저, 110 단계에서, 알킬 메타크릴레이트와 DTCMMA의 공중합이 합성되었다.
- [0027] 가장 먼저 자유 라디칼 중합에 의해 DTCMMA의 단독 중합을 수행하였다. 그러나, 단독 중합체는 적당한 범위의 분자량을 가져도 THF, 디클로로메탄, 아니솔, 톨루엔, 에틸 아세테이트 및 시클로헥타논과 같은 일반적인 용매에서 극도로 낮은 용해도를 보였다. 용해도 문제는 공단량체를 도입하여 해결할 수 있었다. 예를 들어, 자유 라디칼 중합에 의해 합성된 DTCMMA와 n-부틸 메타크릴레이트의 공중합체, 즉 P(DTCMMA-r-nBMA)는 일반적인 용매에 용해되지만 분산도는 잘 제어되지 않았다($f_{\text{DTCMMA}} = 0.3$ 에서 $\bar{D} > 2.7$). 따라서 적절한 분자량 분포를 갖는 DTCMMA의 가용성 공중합체에 접근하기 위해 아니솔에서 DTCMMA와 nBMA의 RAFT 공중합을 수행하였다. DTCMMA의 공급비(f_{DTCMMA})는 0.90에서 0.10까지 다양하게 조절하여 시도하였다. 그 결과, f_{DTCMMA} 가 0.30으로 제조된 공중합체는 THF, DMSO 및 사이클로헥타논과 같은 극성 용매에 용해되어 ^1H NMR 및 SEC 측정에 의한 조성 및 분자량 평가가 가능하다는 것을 발견하였다.
- [0028] 따라서 f_{DTCMMA} 를 0.30으로 고정하고, 도 2에 도시된 바와 같이 메틸 메타크릴레이트(MMA), 에틸 메타크릴레이트(EMA), t-부틸 메타크릴레이트(tBMA) 및 nBMA와 DTCMMA의 RAFT 공중합을 체계적으로 수행하였다. 일반적으로 RAFT 중합의 전과 반응 속도론은 $\ln([M]_0/[M]) = k_p^{\text{app}} t$ 의 유사 1차 속도식을 따른다. 여기서 $[M]$ 및 $[M]_0$ 은 시간 t 에서의 단량체 농도와 초기 단량체 농도, k_p^{app} 은 겉보기 전과 속도 상수이다. 도 3의 (a)는 네 가지의 메타크릴레이트를 사용한 공중합의 속도론 실험 결과를 보여주고 있다. 네 가지의 모든 공중합 결과는 유사 1차 반응을 따르는 것을 알 수 있다. 따라서 활성화된 사슬 말단의 농도는 공중합 시간 동안 정류 상태 조건을 따르는 것으로 해석할 수 있다. 해당 결과에서 결정된 4개의 공중합에 대한 관찰된 k_p^{app} 및 유도 시간(t_{id})이 하기 [표 1]에 정리되었다. 도 3의 (b)는 변환률의 함수로 합성된 공중합체의 수평균 분자량(M_n) 및 분산도($\bar{D}$)를 보여준다. 모든 공중합에서 M_n 은 전환률과 함께 선형으로 증가하며, 이는 RAFT 중합을 포함한 가역적 비활성화 라디칼 중합(RDRP)에서 일반적으로 관찰되는 거동이다. 그러나 흥미롭게도 $\bar{D}$ 는 전환률이 0.5보다 높을 때 2를 초과하여 빠르게 증가한다. 도 3의 (c)와 같이 다양한 변환률이 있는 4개의 공중합체의 SEC 결과는 $\bar{D}$ 가 3보다 클 때 단일 모드에서 다중 모드 모양으로 변경되며, 이는 DTCMMA와 nBMA의 자유 라디칼 공중합에서 이전에 보고된 것과 유사하다. 이러한 결과는 더 높은 전환율에서 사슬 전달 또는 개환과 같은 특정 부반응과 이황화 결합을 형성하기 위한 폴리머 사슬의 커플링 반응이 분산도 증가에 기여한다는 것을 의미한다. 본 개시에 따르면, P(DTCMMA-r-nBMA) 및 P(DTCMMA-r-tBMA) ($0.24 < f_{\text{DTCMMA}} < 0.30$, ^1H NMR로 측정)의 공중합체 샘플을 적절한 전환율에서 얻어내 공중합체 박막에서 추가로 기능화할 수 있는 잘 보존된 DTC 링을 보유할 수 있도록 하여야 함을 알 수 있다. 단량체 공급 조성과 실제 조성의 편차는 성장하는 사슬 말단에서 활성화된 DTCMMA의 반응성이 메타크릴레이트 단량체와 다를 수 있음을 시사한다. 반응비(reactivity ratio)에 대한 추가 연구는 f_{DTCMMA} 가 0.3보다 높을 때 초래되는 낮은 용해도로 인해 DTCMMA 공중합체의 실제 조성 측정이 제한되기 때문에 불가능하였다.

표 1

Comonomer	$k_p^{app} (h^{-1})$	$t_{id} (h)$
MMA	0.16 ± 0.02	2.31
EMA	0.20 ± 0.02	0.10
nBMA	0.55 ± 0.04	1.12
tBMA	0.20 ± 0.02	0.76

[0029]

[0030]

다음으로, 120 단계에서, 고리형 디티오카보네이트 함유 중합체에 광 가교 박막을 형성하였다.

[0031]

벤던트 고리형 디티오카보네이트는 실온에서도 1차 아민과 효율적으로 반응하며, 개환 반응 시 알코올이 아닌 티올이 선택적으로 형성된다. 이 반응을 이용하여 DTC 함유 공중합체를 광가교하기 위해서는, 도 4에 도시된 바와 같이, 노광 시 2개 이상의 1차 아민기를 제공할 수 있는 가교제가 필요하다. 따라서, 도 5에 도시된 바와 같이, 디이소시아네이트 화합물과 *o*-니트로벤질 알코올을 반응시켜 새로운 가교제, 즉 비스(2-니트로벤질)메틸렌 비스(1,4-페닐렌)디카바메이트를 설계, 합성하였다. 도 4에 도시된 바와 같이, 니트로벤질기는 자외선 노광에 의해 절단되어 두 개의 *p*-아닐린 기를 형성, 공중합체에서 DTC 고리를 여는 개환 반응을 일으켜 광가교를 유도한다. 광가교제의 합성은 성공적이었고, 생성물은 컬럼 정제 없이 그램 스케일로 쉽게 얻어졌다. 이 설계는 합성의 용이성, 어두운 일반 조건에서의 높은 안정성, 광개시제 또는 첨가제를 사용하지 않고 실온에서 손쉽게 탈보호를 시킬 수 있다는 장점이 있다.

[0032]

DTC와 가교제의 물비가 1 : 0.1 ~ 1 : 0.5인 광가교제와 공중합체를 포함하는 이성분계 조성물 용액을 제조한 후, 실리콘 기판에 스핀 코팅하여 박막을 제작하였다. 제작한 박막에 노광량을 달리하면서 자외선을 조사하였다. P(DTCMMA-r-nBMA) 및 P(DTCMMA-r-tBMA)(DTC : 가교제 = 1:0.5)의 가교 효율은 두 시스템에 대한 노광량의 함수로서 500 mJ/cm²에서 0.80보다 높아져 충분한 가교가 일어나기 위한 노광량을 측정할 수 있었다. 생성된 필름은 화학적 조성을 분석하기 위해 XPS 연구를 진행하였으며, 그 결과는 도 6과 같다. 자외선 노광 전 N(1s) 영역의 스펙트럼은 가교제의 우레탄 결합의 질소 원자에 의한 ~399.8 eV 위치의 큰 피크를 보였고 NO₂기의 질소 원자에 의하여 발생하는 ~406 eV 위치의 피크를 보였다. 노광 후 표면은 XPS 스펙트럼에서 406 eV 위치의 질소 피크의 현저한 감소를 나타내었으며, 이는 가교제에서 *o*-니트로벤질 그룹이 성공적으로 탈보호되었음을 나타낸다. 설계한 이성분계 박막에서 하나의 탈보호된 가교제는 2개의 1차 아민기를 방출하여 2개의 DTC 고리와 반응한다. 2개의 DTC 단위에는 4개의 황 원자가 있고 활성화된 가교제 분자에는 2개의 질소 원자가 있으므로 모든 아민 그룹이 화학량론적 양의 DTC 고리와 반응하면 N 원자 수 대 S 원자 수의 비율은 0.5이다. 이 경우 가교제 대 DTC 단위의 물비는 질소의 원자 퍼센트(N%) 대 황의 원자 퍼센트(S%)의 비율과 같으므로 XPS에서 N%/S%의 정량 분석 측정을 통해 가교 반응 수율에 접근할 수 있다. P(DTCMMA-r-nBMA) (DTC : 가교제 = 1 : 0.5; [N%/S%]_{theory} = 0.5) 및 P(DTCMMA-r-tBMA)(DTC : 가교제 = 1 : 0.5; [N%/S%]_{theory} = 0.5)는 각각 0.234 및 0.294였으며, 이는 각각 0.468 및 0.588의 반응 수율을 나타낸다. 이러한 결과는 가교 반응 동안 일정량의 DTC 단위가 여전히 손상되지 않은 상태로 남아 있음을 시사한다. 시스템에서 미반응 DTC 단위의 양을 늘리기 위해 P(DTCMMA-r-nBMA) (DTC : 가교제 = 1 : 0.25; [N%/S%]_{theory} = 0.25) 시스템을 확인하였다. 자외선 노광 후 박막은 효과적으로 가교 결합되었고, XPS 측정으로부터의 N%/S% 값은 0.175로 반응 수율 0.700에 해당하였다. 이러한 결과는 광가교시 DTC 및 티올기의 양이 DTC 단위에 대한 가교제의 화학량론을 통해 제어될 수 있음을 제안하고 있다.

[0033]

이 때, 다양한 표면 화학 기능기를 도입하기 위한 표면 개질이 진행되었다.

[0034]

표면 기능기를 부여하기 위해, 노광 후 아민의 양이 DTC 단위의 양보다 화학량론적으로 적도록 가교제의 양을 제어하였다. 이는 4-플루오로벤질 아민과 같은 1차 아민으로 가교 후 개질을 위해 미반응 DTC 단위를 남기는 것

이다. DTC의 개환 반 후 방출된 티올은 티올-엔 클릭 반응을 통해 알릴 브로마이드로 기능화될 수 있다. 또한, 도 7에 도시된 바와 같이, 산 탈보호성 메타크릴레이트 단위체, 즉 t-부틸기가 tBMA 단위에 존재하는 경우 제3의 표면 기능화 반응, 예를 들어 요오도벤질 아민과 같은 다른 아민 분자의 EDC 커플링이 가능할 것이다. 특히, 모든 반응은 일반 조건에서 수행할 수 있으며, 이는 가혹한 고온의 반응을 견딜 수 없는 여러 응용 분야에 유용하다. 도 8은 4-플루오로벤질 아민의 첫 번째 반응과 알릴 브로마이드와의 두 번째 티올-엔 클릭 반응 시 가교제 대 DTC의 비율이 0.25인 광가교된 P(DTCMMA-r-nBMA) 박막의 대표적인 XPS 스펙트럼이다. F(1s) 및 Br(3d) 피크는 첫 번째 및 두 번째 반응의 결과로 나타나 성공적으로 표면이 기능화되었음을 보여준다. 하기 [표 2]와 같이, XPS 스펙트럼을 정량적으로 분석하여 기능화율(DF) 또한 얻어 내었다. 1차 첨가 반응의 DF는 0.9보다 높아 100%에 가까운 수율을 보여 1차 아민과 DTC 고리의 높은 반응 효율을 입증하였다. 그러나, 2차 반응은 0.2 미만의 비교적 낮은 DF를 나타내었다. 이러한 낮은 효율은 부피가 큰 작용기, 즉 4-플루오로벤질 아민기 및 가교제의 입체 장애에 기인할 수 있을 것이다.

[0035] 두 번째 실험에서는, 도 7에 도시된 바와 같이, P(DTCMMA-r-tBMA)의 광가교 박막에 대해 3개의 순차적 반응을 수행했으며, 이를 XPS로 분석하여 각 단계 반응들을 평가하였으며, 그 결과는 도 9와 같다. 4-플루오로벤질 아민 및 알릴 브로마이드를 사용한 첫 번째 및 두 번째 기능화 단계에서 F(1s) 피크 및 Br(3d) 피크가 나타나 2개 이상의 화학적 표면 기능기를 부여하기 위해 가능성을 확인하였다. 이후 P(DTCMMA-r-tBMA)의 tBMA 단위체에서 t-부틸 기의 탈보호 반응을 수행하였다. C(1s) 영역의 XPS 스펙트럼에서 ~286.5 eV(C-O 결합의 C(1s) 신호)에서 솔더가 감소하고 ~289 eV(O=C-O 결합의 C(1s) 신호)에서 피크가 증가함을 확인하여 TFA 처리 후, t-부틸기의 제거를 확인하였다. 이 표면 카르복실산과 4-요오도벤질 아민의 후속 EDC 커플링 반응 후 I(3d) 신호가 관찰되었기 때문에 성공적으로 세번째 기능화 반응이 일어났음을 알 수 있으며, 최종 표면의 XPS 스펙트럼은 F(1s), Br(3d) 및 I(3d) 신호가 이를 뒷받침한다. 또한 추가적으로, 하기 [표 2]와 같이, 황, 불소, 브롬 및 요오드의 농도를 XPS 스펙트럼으로부터 정량적으로 분석하였다. P(DTCMMA-r-nBMA) 박막과 유사하게, 1차 첨가 반응 및 2차 티올-엔 반응은 각각 약 0.7 및 0.3의 합리적인 수율을 보였으며, 세 번째 EDC 커플링 반응은 0.100의 기능화도를 보였다. 이러한 결과는 여기에 사용된 반응의 순서가 다른 도입되었던 기능기에 영향을 주지 않는다는 것을 보여주고 있으며, 공중합체 시스템이 표면 반응에서 직교성, 즉 반응 시 기존 기능기에 영향을 주지 않는다는 것을 강력하게 제안하고 있다.

표 2

Copolymer	DTC : crosslinker	DF _{FA}	DF _{AB}	DF _{IA}
poly(DTCMMA-r-nBMA)	1 : 0.25	0.914	0.164	-
poly(DTCMMA-r-tBMA)	1 : 0.1	0.674	0.274	0.100

[0036]

[0037] 다음으로, 130 단계에서, 광패터닝 및 화학적 기능기 부여를 진행하였다.

[0038] 박막 제조를 위한 광가교 메커니즘을 통하여 포토마스크를 통과한 자외선에 박막을 노출시켜 광패턴을 형성할 수 있다. P(DTCMMA-r-nBMA) 및 가교제가 있는 P(DTCMMA-r-tBMA) 두 시스템을 모두 이용하여 네거티브 톤의 라인/스페이스(18 μm/18 μm) 및 정사각형(15 μm × 15 μm) 패턴을 제작하였다. 도 10의 (b) 및 (c)에 도시된 바와 같이, 포토레지스트 패터닝 공정을 통해 얻어낸 포토패턴은 너비와 모양이 왜곡 없이 사용된 포토마스크의 표준 패턴과 잘 일치하였다. 원칙적으로, 광패턴의 표면은 이전 섹션에서 설명한 화학적 경로를 통해 기능화할 수 있어야 한다. 예를 들어, 광패턴의 미반응 DTC 단위는 1차 아민과 반응할 수 있어야 한다. 이 가설을 확인하기 위해, 도 10의 (a)에 도시된 바와 같이, 반응이 일어나는 영역을 쉽게 시각화할 수 있도록 형광 분자를 광패턴에 기능화하였다. 형광 분자 기능화는 적색 형광단인 TAMRA 아민과 반응하지 않은 DTC 그룹의 선/공간 및 주기적인 정사각형 패턴의 반응으로 수행하였으며, 도 10의 (d) 및 (e)에 도시된 바와 같은 결과 형광 패턴은 공초점 형광 현미경으로 확인하였다. 또한, 이 표면 반응을 확장하여 단백질 분자가 기능화된 패턴을 제작할 수 있었다. 소 혈청 알부민(BSA)은 표면 DTC 그룹과 반응할 수 있는 라이신의 1차 아민을 통하여 효과적으로 표면에 도입되었으며, 도 10의 (f)에 도시된 바와 같이, 광패턴에 도입된 BSA에 후속적으로 표지된 FITC의 검출에 의해 확인되었다. 이 결과들은 특정 표면 기능으로 원하는 광패턴을 생성하기 위한 효율적인 제작 경로를 보여주고 있다.

- [0040] 본 개시에서는 다양한 화학적 기능기를 가진 표면을 생성하는 여러 효율적인 화학 반응으로 개질될 수 있는 광 패터닝 가능 고분자 플랫폼을 설명하였다. 기능화 가능한 표면의 핵심은 RAFT 중합을 통한 디티오카보네이트 고리 포함 단량체 및 알킬 메타크릴레이트를 포함하는 공중합체의 합성이다. 심도 깊은 반응속도론 연구에서 공중합은 전형적인 유사 1차 동역학을 따르고 있음을, 그리고 공중합의 부반응은 낮은 전환율에서 적당한 전환율까지 조절하여 억제될 수 있음을 보였다. 이러한 기초 연구를 기반으로 최적화된 조건에서 합성된 공중합체는 *o*-니트로벤질기로 보호된 광가교제를 추가하여, 자외선을 조사하여 광패턴 및 다표면기능기 도입 가교 박막을 성공적으로 제작할 수 있었다. 해당 이성분 가교 시스템을 통해 제어된 양의 반응성 관능기, 즉 미반응 DTC, DTC 개환 시 방출된 티올 및 공중합체의 공단량체에서 얻어낸 카르복실산을 사용하여 리소그래피 방식으로 제작한 네거티브 톤 광패턴 상에 서로 다른 분자로 효과적인 순차적 기능화를 수행할 수 있었다. 온화한 조건에서 간단하고 효율적인 화학 반응을 통해 직교성이 담보된 친핵성 첨가, 티올-엔 클릭 반응 및 EDC 커플링 반응에 걸쳐 있게 하여 다기능성 표면을 제작할 수 있는 화학적 경로를 개발하였다. 또한, 정량적 XPS 분석으로 반응 효율을 분석하여 완전한 직교 시스템을 추가로 확인했다. 제시된 재료 플랫폼은 구조적으로 복잡한 기능 분자와 생물학적 구조체, 즉 TAMRA 아민 형광단 및 BSA를 리소그래피로 정의한 원하는 영역에 도입할 수 있도록 하여 다양한 분야에 대한 적용 가능성의 확장을 보여주고 있다. 여기에 설명된 방법론은 원하는 구조 및 성질에 대해 매우 복잡한 반응성 및 기능적 표면 및 패턴을 생성하는 데 사용할 수 있는 층을 생성하기 위한 다양한 수단을 제공할 것이다.
- [0042] 다양한 실시예들에 따르면, 패터닝 후 기능화 가능 네거티브 포토레지스트 조성물이 구현된다. 즉, 다양한 표면 화학적 기능기를 정성적/정량적으로 제어할 수 있도록 더 높은 자유도에 대한 요구 사항을 충족하는 고분자 박막으로서, 네거티브 포토레지스트 조성물이 구현된다.
- [0043] 다양한 실시예들에 따르면, 패터닝 후 기능화 가능 네거티브 포토레지스트 조성물은, 디티오카보네이트 메틸 메타크릴레이트(DTCMMA)를 포함하는 공중합체, 및 공중합체의 표면에 형성되고, 자외선에 의해 패터닝 및 기능화되는 탈보호될 광 가교 박막을 포함할 수 있다.
- [0044] 다양한 실시예들에 따르면, 공중합체는, 디티오카보네이트 메틸 메타크릴레이트와 합성되는 알킬 메타크릴레이트를 더 포함할 수 있다.
- [0045] 다양한 실시예들에 따르면, 광 가교 박막은, *o*-니트로벤질기를 가질 수 있다.
- [0046] 다양한 실시예들에 따르면, 알킬 메타크릴레이트는, 메틸 메타크릴레이트(MMA), 에틸 메타크릴레이트(EMA), *n*-부틸 메타크릴레이트(nBMA), 및 *t*-부틸 메타크릴레이트(tBMA)를 포함할 수 있다.
- [0047] 다양한 실시예들에 따르면, 광 가교 박막은, 자외선에 의해 *o*-니트로벤질기 아민으로 탈보호됨에 따라 화학적 기능기가 도입됨으로써, 기능화될 수 있다.
- [0048] 다양한 실시예들에 따른 패터닝 후 기능화 가능 네거티브 포토레지스트 조성물의 제조 방법은, 디티오카보네이트 메틸 메타크릴레이트(DTCMMA)를 포함하는 공중합체를 합성하는 단계(110 단계), 공중합체의 표면에 광 가교 박막을 형성하는 단계(120 단계), 및 광 가교 박막에 자외선을 조사하여, 광 가교 박막을 패터닝하면서, 광 가교 박막을 기능화하는 단계(130 단계)를 포함할 수 있다.
- [0049] 다양한 실시예들에 따르면, 공중합체를 합성하는 단계(110 단계)는, 디티오카보네이트 메틸 메타크릴레이트와 알킬 메타크릴레이트로부터 공중합체를 합성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0050] 다양한 실시예들에 따르면, 광 가교 박막은, *o*-니트로벤질기를 가질 수 있다.
- [0051] 다양한 실시예들에 따르면, 알킬 메타크릴레이트는, 메틸 메타크릴레이트(MMA), 에틸 메타크릴레이트(EMA), *n*-부틸 메타크릴레이트(nBMA), 및 *t*-부틸 메타크릴레이트(tBMA)를 포함할 수 있다.
- [0052] 다양한 실시예들에 따르면, 광 가교 박막은, 자외선에 의해 *o*-니트로벤질기 아민으로 탈보호됨에 따라 화학적 기능기가 도입됨으로써, 기능화될 수 있다.
- [0054] 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 문

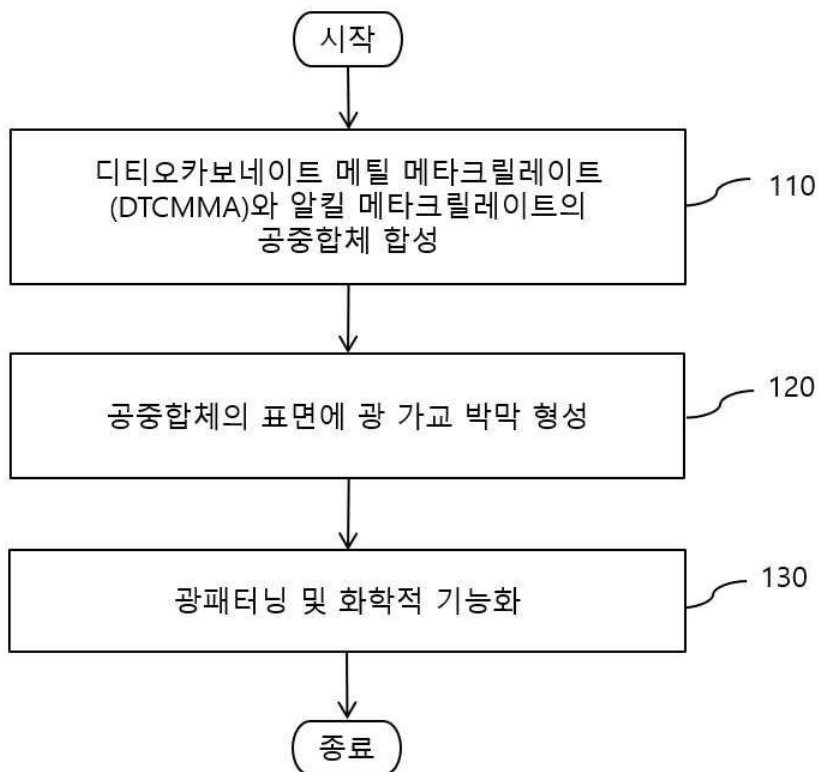
맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함할 수 있다. 본 문서에서, "A 또는 B", "A 및/또는 B 중 적어도 하나", "A, B 또는 C" 또는 "A, B 및/또는 C 중 적어도 하나" 등의 표현은 함께 나열된 항목들의 모든 가능한 조합을 포함할 수 있다. "제 1", "제 2", "첫째" 또는 "둘째" 등의 표현들은 해당 구성 요소들을, 순서 또는 중요도에 상관없이 수식할 수 있고, 한 구성 요소를 다른 구성 요소와 구분하기 위해 사용될 뿐 해당 구성 요소들을 한정하지 않는다. 어떤(예: 제 1) 구성 요소가 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.

[0055]

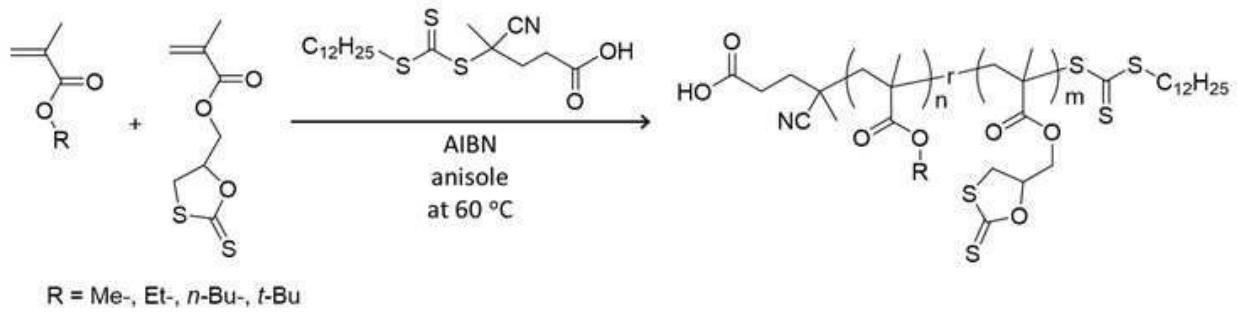
다양한 실시예들에 따르면, 기술한 구성 요소들의 각각의 구성 요소는 단수 또는 복수의 개체를 포함할 수 있다. 다양한 실시예들에 따르면, 전술한 해당 구성 요소들 중 하나 이상의 구성 요소들 또는 단계들이 생략되거나, 또는 하나 이상의 다른 구성 요소들 또는 단계들이 추가될 수 있다. 대체적으로 또는 추가적으로, 복수의 구성 요소들은 하나의 구성 요소로 통합될 수 있다. 이런 경우, 통합된 구성 요소는 복수의 구성 요소들 각각의 구성 요소의 하나 이상의 기능들을 통합 이전에 복수의 구성 요소들 중 해당 구성 요소에 의해 수행되는 것과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

도면

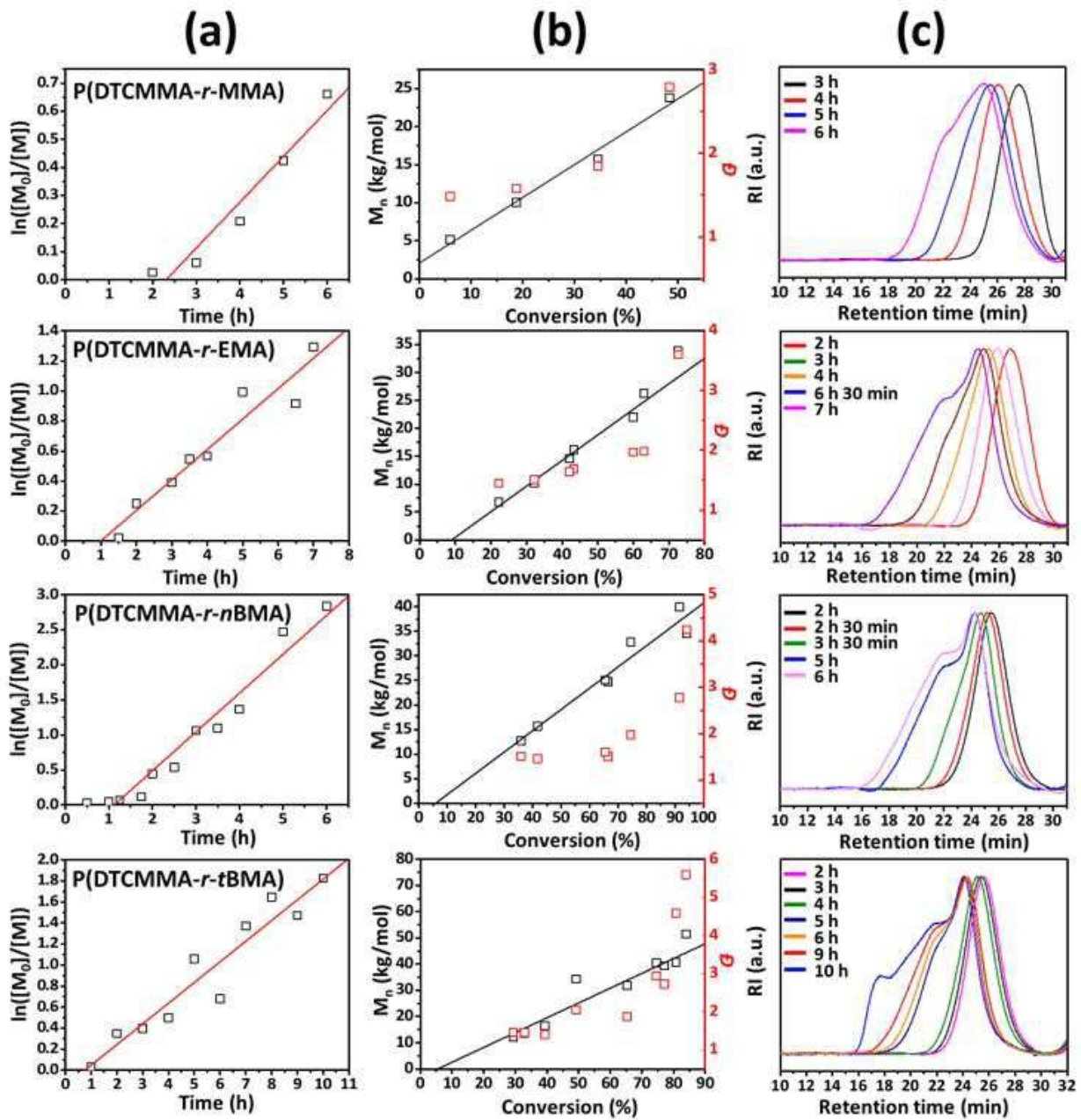
도면1



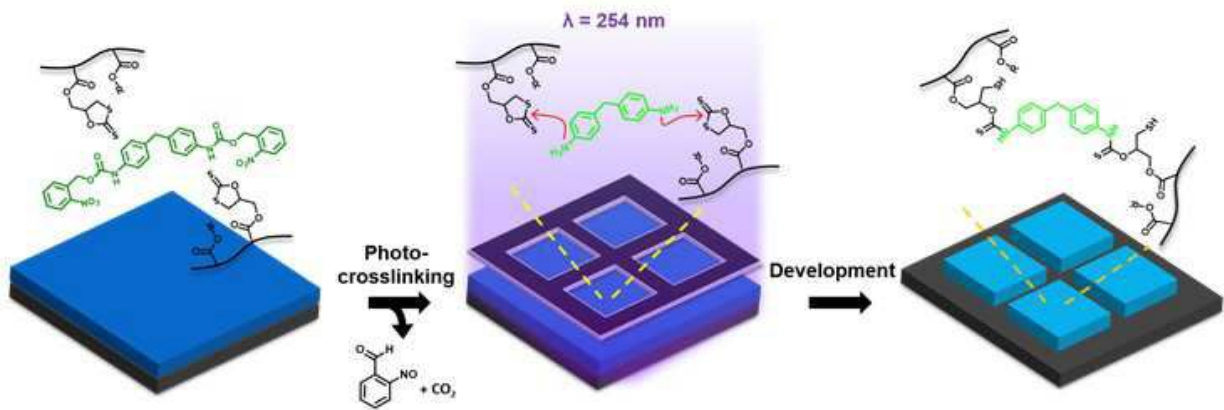
도면2



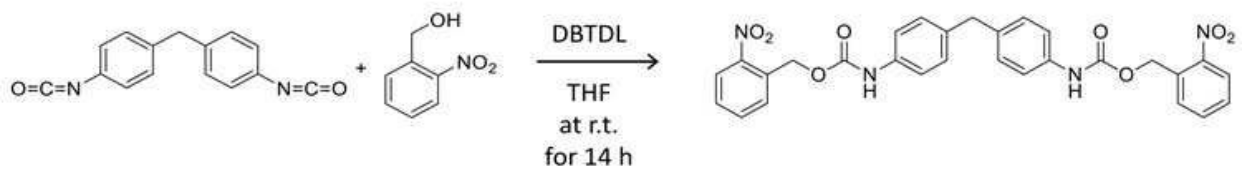
도면3



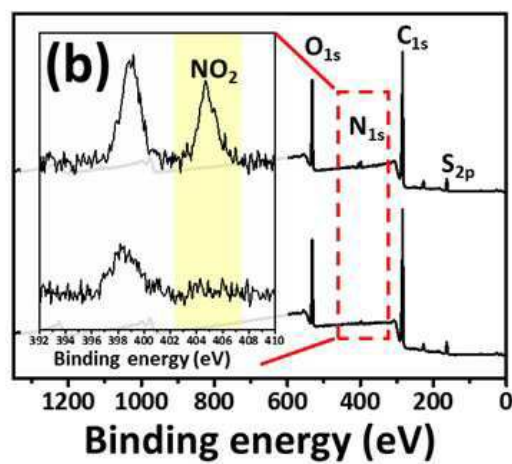
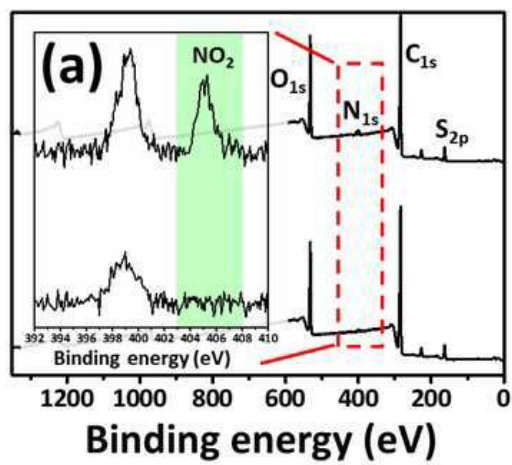
도면4



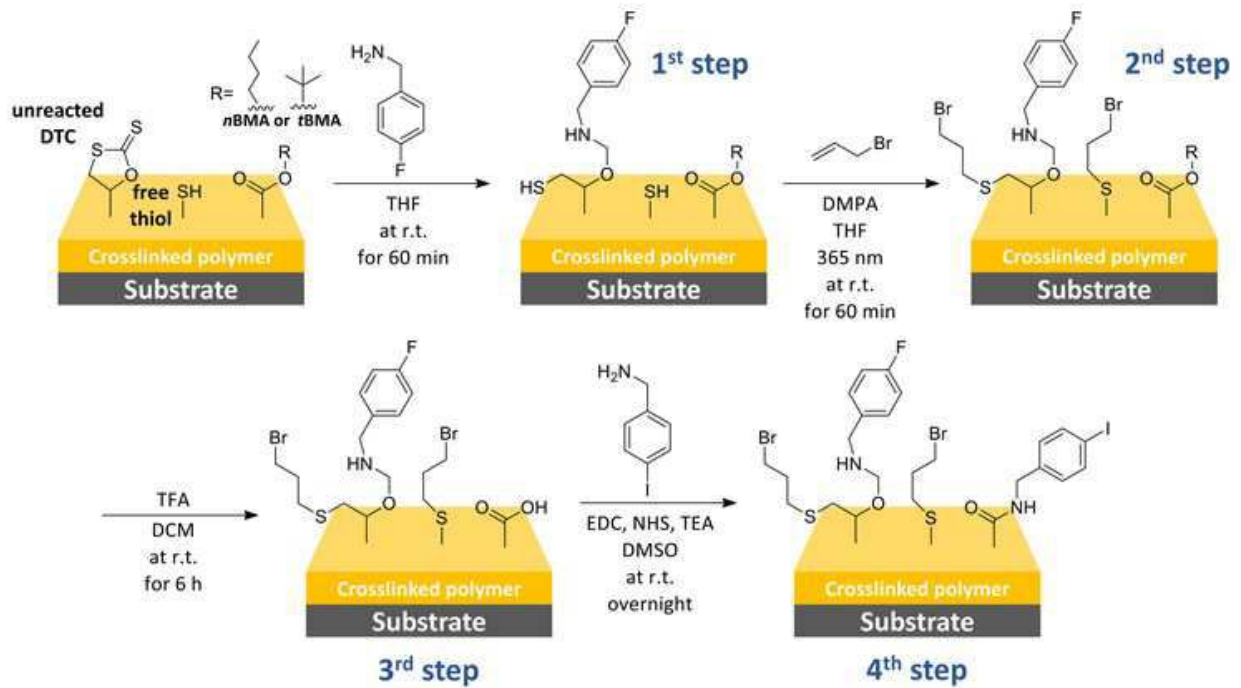
도면5



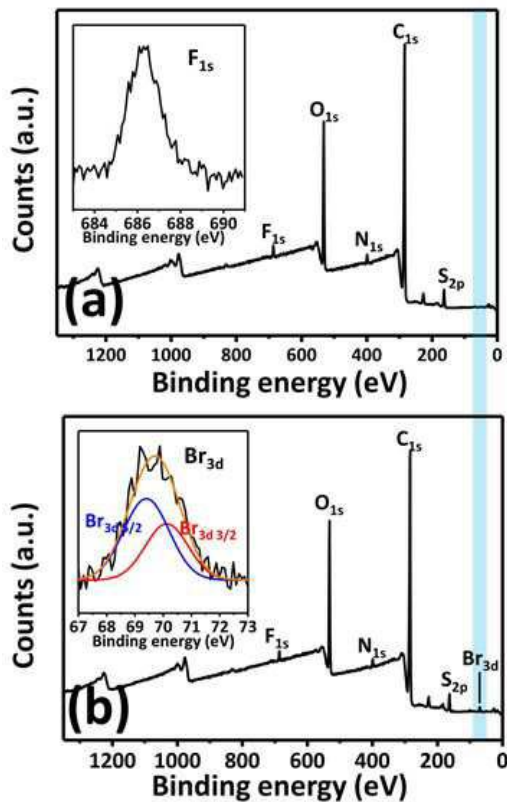
도면6



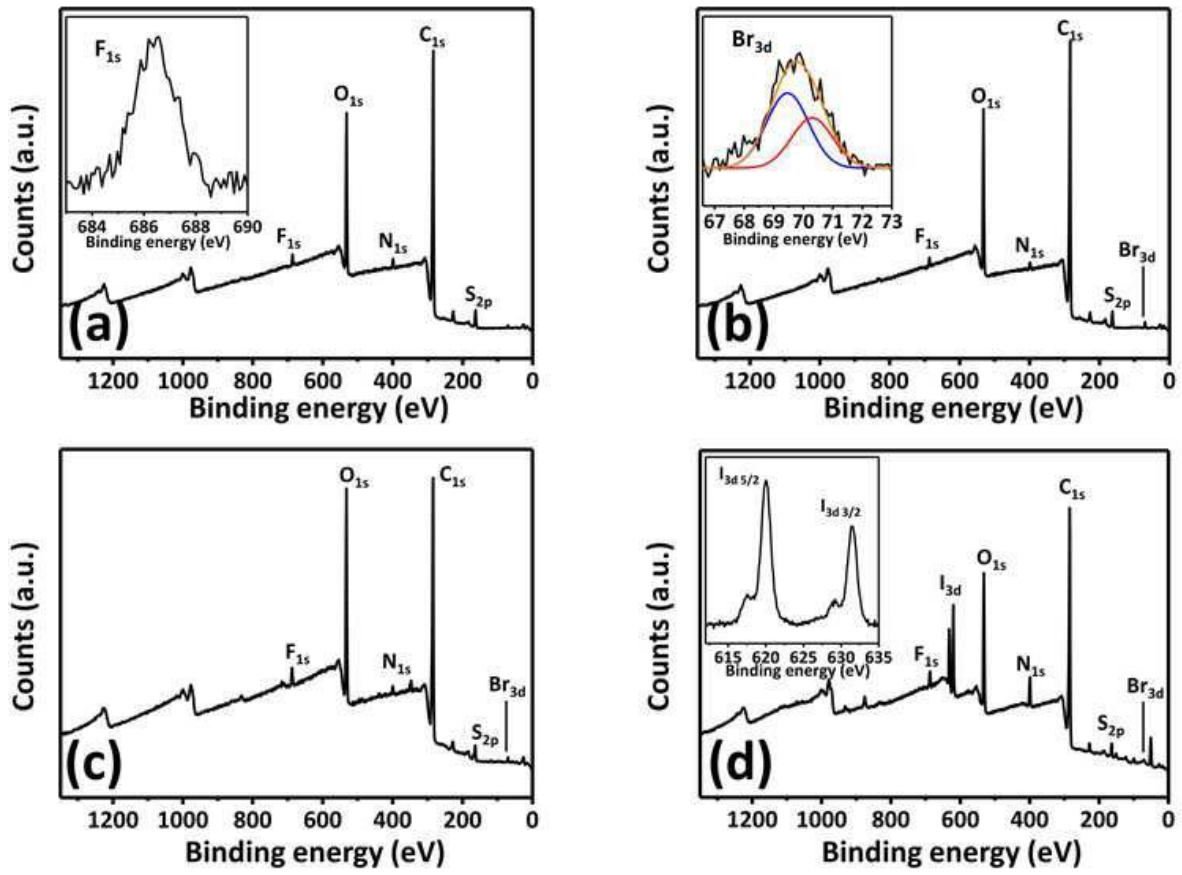
도면7



도면8



도면9



도면10

