



(21) 申請案號：103142805

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 08 日

(51) Int. Cl. :

*C08F297/00 (2006.01)**H01L21/312 (2006.01)**H01L21/3105(2006.01)*

(30) 優先權：	2013/12/06	南韓	10-2013-0151865
	2013/12/06	南韓	10-2013-0151866
	2013/12/06	南韓	10-2013-0151867
	2013/12/20	南韓	10-2013-0159994
	2014/09/30	南韓	10-2014-0131964

(71) 申請人：L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)
南韓

(72) 發明人：李濟權 LEE, JE GWON (KR)；金廷根 KIM, JUNG KEUN (KR)；朴魯振 PARK, NO JIN (KR)；尹聖琇 YOON, SUNG SOO (KR)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：20 共 79 頁

(54) 名稱

嵌段共聚物

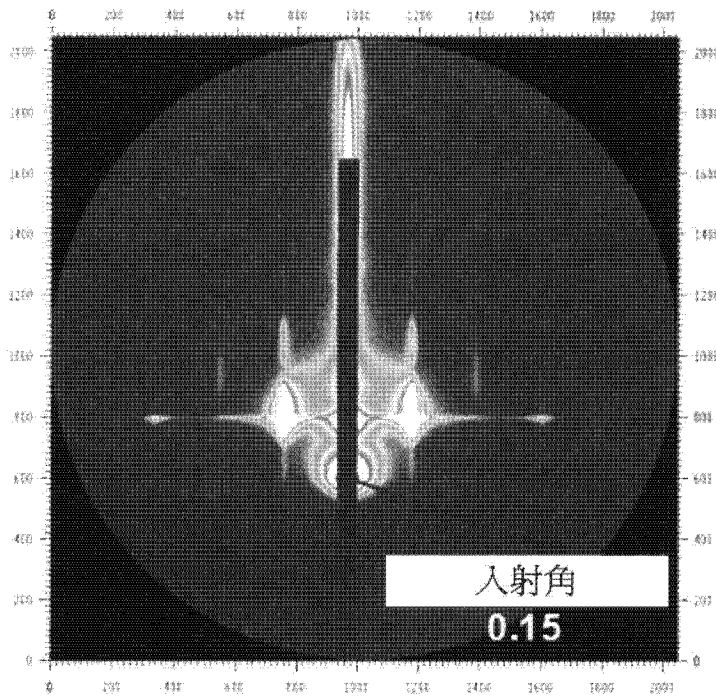
BLOCK COPOLYMER

(57) 摘要

本申請案提供嵌段共聚物和其應用。該嵌段共聚物具有極佳的自組裝性質和相分離，且需要時，各種所需功能可自由地施加至彼。

The present application provides the block copolymers and their application. The block copolymer has an excellent self assembling property and phase separation and various required functions can be freely applied thereto as necessary.

圖 17



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

嵌段共聚物

Block copolymer

【技術領域】

[0001] 本申請案係關於一種嵌段共聚物。

【先前技術】

[0002] 嵌段共聚物具有化學結構彼此不同的聚合物次單元藉共價鍵彼此連接之分子結構。嵌段共聚物能夠經由相分離而形成週期性排列的結構，如球、圓筒或層物(lamella)。藉嵌段共聚物之自組裝而形成之結構的區域(domain)尺寸可於寬範圍調整，並可製成各種結構形狀。因此，彼等可用於藉微影術而形成圖案的方法、各種磁性記錄媒體或新一代奈米裝置(如金屬點、量子點或奈米線)、高密度磁性儲存媒體等。

【發明內容】

技術目的

[0003] 本申請案提供嵌段共聚物和其應用。

技術手段

[0004] 如本文中所使用，術語“烷基”，除非另有定義，係可指具有 1 至 20、1 至 16、1 至 12、1 至 8、或 1 至 4 個碳原子之烷基。烷基可具有直鏈、支鏈、或環狀結構，且可隨意經至少一取代基取代。

[0005] 如本文中所使用，術語“烷氧基”，除非另有定義，係可指具有 1 至 20、1 至 16、1 至 12、1 至 8、或 1 至 4 個碳原子之烷氧基。烷氧基可具有直鏈、支鏈、或環狀結構，且可隨意經至少一取代基取代。

[0006] 如本文中所使用，術語“烯基或炔基”，除非另有定義，係可指具有 2 至 20、2 至 16、2 至 12、2 至 8、或 2 至 4 個碳原子之烯基或炔基。烯基或炔基可具有直鏈、支鏈、或環狀結構，且可隨意經至少一取代基取代。

[0007] 如本文中所使用，術語“伸烷基”，除非另有定義，係可指具有 1 至 20、1 至 16、1 至 12、1 至 8、或 1 至 4 個碳原子之伸烷基。伸烷基可具有直鏈、支鏈、或環狀結構，且可隨意經至少一取代基取代。

[0008] 如本文中所使用，術語“伸烯基或伸炔基”，除非另有定義，係可指具有 2 至 20、2 至 16、2 至 12、2 至 8、或 2 至 4 個碳原子之伸烯基或伸炔基。伸烯基或伸炔基可具有直鏈、支鏈、或環狀結構，且可隨意經至少一取代基取代。

[0009] 如本文中所使用，除非另有定義，術語“芳基或伸芳基”可為自包括一個苯環結構的化合物、或包括其

中至少兩個苯環以共享的一或二個碳原子或藉隨意的連接物連接之結構的化合物，或此化合物之衍生物，所衍生的單價或二價取代基。術語芳基或伸芳基，除非另有定義，可為具有 6 至 30、6 至 25、6 至 21、6 至 18、或 6 至 13 個碳原子之芳基。

[0010] 如本文中所未使用，術語“芳族結構”可指該芳基或伸芳基基團。

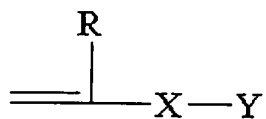
[0011] 如本文中所未使用，術語“脂環族結構”除非另有定義，可指非芳族環狀結構之環烴結構。脂環族結構，除非另有定義，可為具有 3 至 30、3 至 25、3 至 21、3 至 18、或 3 至 13 個碳原子之結構。

[0012] 文中所用“單鍵”可指在相應位置沒有原子的情況。例如，“A-B-C”所示結構中的“B”是單鍵的情況，意謂“B”位置沒有原子並因而藉“A”直接連接至“C”而形成“A-C”所示結構。

[0013] 可任意地取代烷基、烯基、炔基、伸烷基、伸烯基、伸炔基、烷氧基、芳基、伸芳基、鏈、芳族結構等之取代基可為羥基、鹵原子、羧基、環氧丙基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基、硫基、烷基、烯基、炔基、伸烷基、伸烯基、伸炔基、烷氧基或芳基，但不限於此。

[0014] 一個實施態樣中，提供具有新穎結構且能夠形成嵌段共聚物之以下的式 1 所示單體。

[0015] [式 1]



[0016] 式 1 中，R 是氫或烷基，X 是單鍵、氧原子、硫原子、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、羰基、伸烷基、伸烯基、伸炔基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}_1-$ 或 $-\text{X}_1-\text{C}(=\text{O})-$ 。其中， X_1 可為氧原子、硫原子、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基，而 Y 可為包括具 8 或更多個成鏈原子的鏈連接之環狀結構的單價取代基。

[0017] 另一實施態樣中，式 1 中，X 可為單鍵、氧原子、羰基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 或 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ ；或 X 可為 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ ，但不限於此。

[0018] 式 1 中，單價取代基 Y 包括由至少 8 個成鏈原子形成的鏈結構。

[0019] 文中所用“成鏈原子”是指形成某鏈的直鏈結構之原子。此鏈可具有直鏈或支鏈結構；但是，成鏈原子的數目僅以形成最長直鏈的原子數計算。因此，其他原子如，在成鏈原子是碳原子的情況中，連接至碳原子的氫原子等等並未計入成鏈原子數。此外，在支鏈的情況中，成鏈原子數是形成最長鏈的原子數。例如，鏈為正戊基，所有的成鏈原子是碳原子且其數目為 5。若鏈是 2-甲基戊基，所有的成鏈原子亦為碳原子且其數目是 5。成鏈原子可為碳、氧、硫或氮等且適當的成鏈原子可為碳、氧或氮；或碳或氧。成鏈原子的數目可為 8 或更高、9 或更

高、10 或更高、11 或更高、或 12 或更高。成鏈原子數可為 30 或更低、25 或更低、20 或更低、或 16 或更低。

[0020] 當式 1 化合物形成嵌段共聚物時，因為鏈的存在，嵌段共聚物可展現極佳的自組裝性（self-assembly property）。

[0021] 在一個實施態樣中，鏈可為直鏈烴鏈，如直鏈烷基。此情況中，烷基可為具 8 或更多、8 至 30、8 至 25、8 至 20、或 8 至 16 個碳原子的烷基。烷基的至少一個碳原子可任意地經氧原子取代，且烷基的至少一個氫原子可任意地經另一取代基取代。

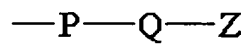
[0022] 式 1 中，Y 可包括環狀結構。鏈可連接至環狀結構。由化合物形成之嵌段共聚物的自組裝性可因為環狀結構而獲進一步改良。環狀結構可為芳族結構或脂環族結構。

[0023] 鏈可直接連接至環狀結構或可經由連接物連接至環狀結構。作為連接物的例子可為，氧原子、硫原子、 $-NR_1-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、羰基、伸烷基、伸烯基、伸炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$ 。其中， R_1 可為氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基且 X_1 可為單鍵、氧原子、硫原子、 $-NR_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基，其中， R_2 可為氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基。適當的連接物可為氧原子或氮原子。例如，鏈可經由氧原子或氮原子連接至芳族結構。此情況中，此連接物可為氧原子或 $-NR_1-$ ，其中， R_1 可為氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基或

芳基。

[0024] 一個實施態樣中，式 1 的 Y 可為由以下的式 2 表示。

[0025] [式 2]



[0026] 式 2 中，P 可為伸芳基，Q 可為單鍵、氧原子或 $\text{-NR}_3\text{-}$ ，其中， R_3 可為氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基，而 Z 可為具至少 8 個成鏈原子的鏈。在式 1 的 Y 是式 2 的取代基的情況中，式 2 的 P 可直接連接至式 1 的 X。

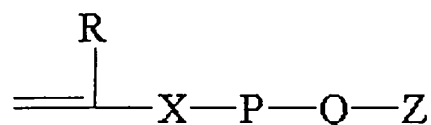
[0027] 式 2 中，適當的 P 可為具 6 至 12 個碳原子的伸芳基，諸如伸苯基，但不限於此。

[0028] 式 2 中，適當的 Q 可為氧原子或 $\text{-NR}_1\text{-}$ ，其中， R_1 可為氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基。

[0029] 作為式 1 之單體之適當的實施態樣，可例示者為，式 1 單體中的 R 為氫原子或烷基；或氫原子或具 1 至 4 個碳原子的烷基，X 為 -C(=O)-O- 且 Y 為式 2 的取代基，其中，P 是具 6 至 12 個碳原子的伸芳基或伸苯基，Q 是氧原子且 Z 是具 8 或更多個成鏈原子的鏈。

[0030] 因此，作為適當的實施態樣，可例如以下的式 3 之單體。

[0031] [式 3]



[0032] 式 3 中，R 是氫原子或具 1 至 4 個碳原子的烷基，X 是 $-C(=O)-O-$ ，P 是具 6 至 12 個碳原子的伸芳基，Q 是氧原子，Z 是前述具 8 或更多個成鏈原子的鏈。

[0033] 本申請案的另一實施態樣係關於製造嵌段共聚物之方法，其包含藉單體之聚合而形成嵌段之步驟。

[0034] 未特別限制製造嵌段共聚物之具體方法，只要其包含藉由使用前述單體以形成嵌段共聚物的至少一嵌段的步驟即可。

[0035] 例如，可藉活自由基聚合反應（LRP）使用單體製造嵌段共聚物。例如，方法為如陰離子聚合反應，其中，在無機酸鹽（如鹼金屬鹽或鹼土金屬鹽）存在下，合成嵌段共聚物，此使用有機稀土金屬錯合物或有機鹼金屬化合物作為聚合反應引發劑；陰離子聚合反應，其中，在有機鋁化合物存在下，合成嵌段共聚物，此使用有機鹼金屬化合物作為聚合反應引發劑；原子轉移自由基聚合反應（ATRP），此使用原子轉移自由基聚合劑作為聚合反應控制劑；電子轉移再生活化劑（ATGET）之 ATRP，在產生電子有機或無機還原劑存在進行聚合反應下，使用原子轉移自由基聚合反應劑作為聚合反應控制劑；引發劑持續再生活化劑（ICAR）之 ATRP；可逆加成-開環鏈轉移（RAFT）聚合反應，其使用無機還原劑可逆加成-開環鏈轉移劑；及使用有機碲化合物作為引發劑之方法，適當的方法可選自以上方法。

[0036] 一個實施態樣中，製造嵌段共聚物的方法可

包括在自由基引發劑和活自由基聚合反應劑存在下，藉活自由基聚合反應，將包含能夠形成嵌段的單體之材料加以聚合。

[0037] 在嵌段共聚物之製造中，未特別限制用於形成嵌段共聚物中所含括之其他嵌段的方法及藉以上單體形成之嵌段，此其他嵌段可藉由考量待形成的嵌段種類以選擇適當的單體而形成。

[0038] 製造嵌段共聚物之方法可進一步包括令藉前述方法製得的聚合產物沉澱於非溶劑中（non-solvent）。

[0039] 可考量聚合效能而適當地選擇自由基引發劑的種類，並無特別限制，且可以使用偶氮化合物（如偶氮雙異丁腈（AIBN）或 2,2'-偶基雙-（2,4-二甲基戊腈））、或過氧化物化合物（如苝醯基過氧化物（BPO）或二-三級丁基過氧化物（DTBP））

[0040] LRP 可在溶劑（如二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯苯、二氯苯、苯、甲苯、丙酮、氯仿、四氫呋喃、二噁烷、單甘醇二甲醚（monoglyme）、二甘醇二甲醚（diglyme）、二甲基甲醯胺、二甲亞砷或二甲基乙醯胺）中進行。

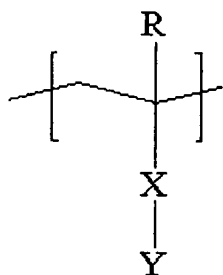
[0041] 作為非溶劑，例如，可以無限制地使用醇（如甲醇、乙醇、正丙醇或異丙醇）、二醇（如乙二醇）、或醚化合物（如正己烷、環己烷、正庚烷或石油醚）。

[0042] 本申請案的另一實施態樣係關於包括藉由使

用單體而形成的嵌段（下文中，可稱為第一嵌段）之嵌段共聚物。

[0043] 此嵌段可由例如式 4 所示。

[0044] [式 4]

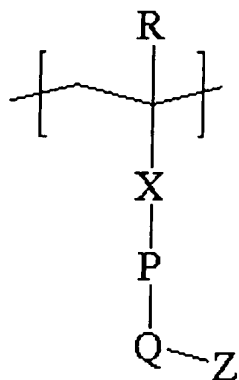


[0045] 式 4 中，R、X 和 Y 可與前述關於式 1 的 R、X 和 Y 所述者相同。

[0046] 因此，式 4 中，R 可為氫或具 1 至 4 個碳原子的烷基，X 可為單鍵、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、羰基、伸烷基、伸烯基、伸炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$ ，其中， X_1 可為氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基，而 Y 可為單價取代基，其包含具有 8 或更多個成鍵原子的鏈連接之環狀結構。至於以上各取代基的具體種類，之前的描述可以相同方式施用。

[0047] 在一個實施態樣中，第一嵌段可為式 4 的嵌段，其中，R 是氫或烷基；或氫或具 1 至 4 個碳原子的烷基，X 是 $-C(=O)-O-$ ，Y 是式 2 所示的取代基。可將此嵌段稱為 1A 嵌段，但不限於此。此嵌段可由以下的式 5 表示。

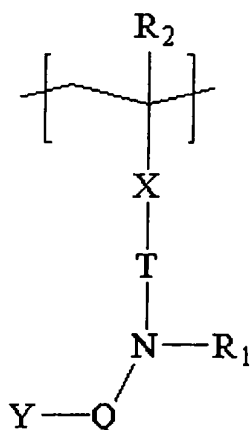
[0048] [式 5]



[0049] 式 5 中，R 可為氫原子或具 1 至 4 個碳原子的烷基，X 可為單鍵、氧原子、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 或 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ ，P 可為伸芳基，Q 可為氧原子或 $-\text{NR}_3-$ ，其中， R_3 可為氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基，Z 是具 8 或更多成鍵原子的鏈。另一實施態樣中，式 5 的 Q 可為氧原子。

[0050] 另一實施態樣中，第一嵌段可為藉式 6 所示的嵌段。文中可將此第一嵌段稱為 1B 嵌段。

[0051] [式 6]



[0052] 式 6 中， R_1 和 R_2 可以各自獨立地為氫或具 1 至 4 個碳原子的烷基，X 可為單鍵、氧原子、硫原子、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、羰基、伸烷基、伸烯基、伸炔基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}_1-$ 或 $-\text{X}_1-\text{C}(=\text{O})-$ ，其中， X_1 可為單鍵、氧原子、硫原子、

-S(=O)₂-、伸烷基、伸烯基或伸炔基，T 可為單鍵或伸芳基，Q 可為單鍵或羰基且 Y 可為具有至少 8 個成鏈原子的鏈。

[0053] 式 6 的 1B 嵌段中，X 可為單鍵、氧原子、羰基、-C(=O)-O-或-O-C(=O)-。

[0054] 作為 1B 嵌段中之鏈 Y 的特別實施態樣，以上關於式 1 之描述可以類似方式施用至彼。

[0055] 另一實施態樣中，第一嵌段可為藉式 4 至 6 中之至少一者所示的嵌段，其中，具 8 或更多個成鏈原子之鏈的至少一個成鏈原子的陰電性是 3 或更高。另一實施態樣中，成鏈原子的陰電性可為 3.7 或更低。此處，可將此嵌段稱為 1C 嵌段。陰電性為 3 或更高的原子的例子可為氮原子或氧原子，但不限於此。

[0056] 未特別限制與第一嵌段（如 1A、1B 或 1C 嵌段）一併包括於嵌段共聚物中之另一嵌段（下文中可稱為第二嵌段）的類型。

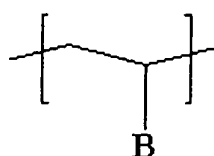
[0057] 例如，第二嵌段可為聚乙烯吡咯啉酮嵌段、聚乳酸嵌段、聚乙烯吡啶嵌段、聚苯乙烯嵌段（如聚苯乙烯嵌段或聚三甲基矽基苯乙烯）、聚環氧烷（polyalkyleneoxid）嵌段（如聚環氧乙烷嵌段）或聚烯烴嵌段（如聚乙烯嵌段或聚異戊二烯嵌段或聚丁二烯嵌段）。可將此處所用嵌段稱為 2A 嵌段。

[0058] 在一個實施態樣中，與第一嵌段（如 1A、1B 或 1C 嵌段）一起包括於嵌段共聚物中之第二嵌段可為包

括包含至少一個鹵原子的芳族結構之嵌段。

[0059] 此第二嵌段可以例如由以下的式 7 表示且可稱為 2B 嵌段。

[0060] [式 7]



[0061] 式 7 中，B 可為具有包括至少一個鹵原子的芳族結構之單價取代基。

[0062] 此第二嵌段可以有效地與前述第一嵌段作用，使得嵌段共聚物具有極佳的自組裝特性。

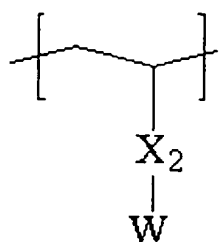
[0063] 式 7 的芳族結構可為例如具 6 至 18 或 6 至 12 個碳原子的芳族結構。

[0064] 此外，式 7 中所包括的鹵原子可為，但不限於，氟原子或氯原子，且適當地為氟原子。

[0065] 一個實施態樣中，式 7 的 B 可為具有具 6 至 12 個碳原子之芳族結構的單價取代基，其經 1 或更多、2 或更多、3 或更多、4 或更多、或 5 或更多個鹵原子取代。未特別限制鹵原子數的上限，但可為 10 或更少、9 或更少、8 或更少、7 或更少、或 6 或更少個鹵原子。

[0066] 例如，式 7 所示的嵌段，其為 2B 嵌段，可由以下的式 8 表示。

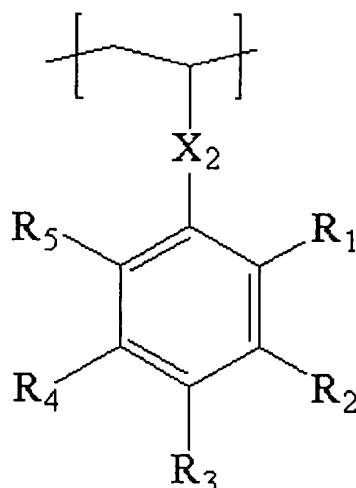
[0067] [式 8]



[0068] 式 8 中， X_2 可為單鍵、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基、伸炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$ ，其中， X_1 是單鍵、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基，而 W 可為經至少一個鹵原子取代的芳基。以上， W 可為芳基，其經至少一個鹵原子取代，例如，具 6 至 12 個碳原子且經 2 或更多、3 或更多、4 或更多、或 5 或更多個鹵原子取代的芳基。

[0069] 2B 嵌段可以例如由以下的式 9 表示。

[0070] [式 9]



[0071] 式 9 中， X_2 可為單鍵、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基、伸炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$ ，其中， X_1 是單鍵、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基，而 R_1 至 R_5 可以各自獨立地為

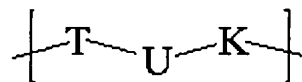
氫、烷基、鹵烷基或鹵原子。R₁ 至 R₅ 中所含括的鹵原子數為 1 或更多。

[0072] 式 9 中，另一實施態樣中，X₂ 可為單鍵、氧原子、伸烷基、-C(=O)-O-或 -O-C(=O)-。

[0073] 式 9 中，R₁ 至 R₅ 可以各自獨立地為氫、烷基、鹵烷基或鹵原子，且 R₁ 至 R₅ 可包括 1 或更多、2 或更多、3 或更多、4 或更多、或 5 或更多個鹵原子，如氟原子。R₁ 至 R₅ 所包括的鹵原子（如氟原子）數可為，例如，10 或更少、9 或更少、8 或更少、7 或更少、6 或更少。

[0074] 一個實施態樣中，第二嵌段可為式 10 所示的嵌段。可將此處所用的此嵌段稱為 2C 嵌段。

[0075] [式 10]



[0076] 式 10 中，T 和 K 可以各自獨立地為氧原子或單鍵，U 可為伸烷基。

[0077] 在一個實施態樣中，於 2C 嵌段中，式 10 的 U 可為具 1 至 20、1 至 16、1 至 12、1 至 8 或 1 至 4 個碳原子的伸烷基。

[0078] 另一實施態樣中，2C 嵌段可為式 10 的嵌段，其中，式 10 的 T 和 K 中之一者為單鍵，式 10 的 T 和 K 中之另一者是氧原子。以上嵌段中，U 可為具 1 至 20、1 至 16、1 至 12、1 至 8 或 1 至 4 個碳原子的伸烷基。

[0079] 又另一實施態樣中，2C 嵌段可為式 10 的嵌段，式 10 中的 T 和 K 二者是氧原子。以上嵌段中，U 可為具 1 至 20、1 至 16、1 至 12、1 至 8 或 1 至 4 個碳原子的伸烷基。

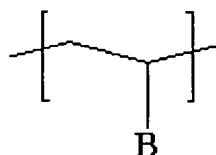
[0080] 又另一實施態樣中，第二嵌段可為包括至少一個金屬原子或類金屬 (metalloid) 原子的嵌段。可將此嵌段稱為 2D 嵌段。當以例如，包括自組裝的嵌段共聚物之膜進行蝕刻製程時，此嵌段可改良蝕刻選擇性。

[0081] 2D 嵌段中的金屬原子或類金屬原子可為矽原子、鐵原子或硼原子，但無特別限制，只要其可因為與嵌段共聚物中之另一原子的差異而展現適當的蝕刻選擇性即可。

[0082] 2D 嵌段可包括 1 或更多、2 或更多、3 或更多、4 或更多、或 5 或更多個鹵原子，例如，氟原子，及金屬或類金屬原子。2D 嵌段可包括 10 或更少、9 或更少、8 或更少、7 或更少、或 6 或更少個鹵原子，如氟原子。

[0083] 2D 嵌段可藉式 11 表示。

[0084] [式 11]



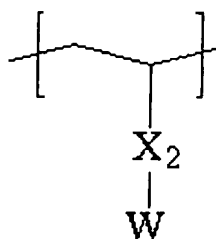
[0085] 式 11 中，B 可為單價取代基，其具有包括鹵原子和具有金屬原子或類金屬原子的取代基之芳族結構。

[0086] 式 11 的芳族結構可為具 6 至 12 個碳原子的

芳族結構，例如，芳基或伸芳基。

[0087] 式 11 的 2D 嵌段可由以下的式 12 表示。

[0088] [式 12]



[0089] 式 12 中， X_2 可為單鍵、氧原子、硫原子、 $-NR_1-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基、伸炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$ ，其中， R_1 是氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基， X_1 是單鍵、氧原子、硫原子、 $-NR_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基，而 W 可為包括至少一個鹵原子和包括金屬原子或類金屬原子之取代基的芳基。

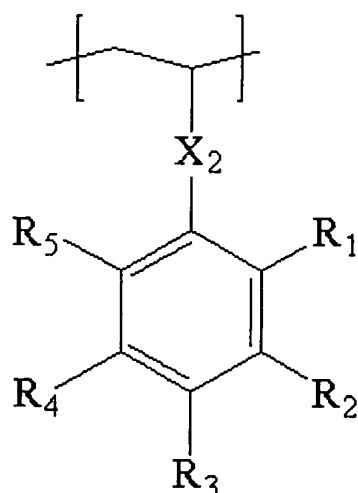
[0090] 其中， W 可為具 6 至 12 個碳原子並包括至少一個鹵原子和包含金屬原子或類金屬原子之取代基的芳基。

[0091] 芳基可包括至少一或 1 至 3 個包含金屬原子或類金屬原子的取代基，和 1 或更多、2 或更多、3 或更多、4 或更多、或 5 或更多個鹵原子。

[0092] 其中可包括 10 或更少，9 或更少，8 或更少，7 或更少，或 6 或更少個鹵原子。

[0093] 式 12 的 2D 嵌段可由以下的式 13 表示。

[0094] [式 13]



[0095] 式 13 中， X_2 可為單鍵、氧原子、硫原子、 $-NR_1-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基、伸炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$ ，其中， R_1 可為氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基，而 X_1 可為單鍵、氧原子、硫原子、 $-NR_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基， R_1 至 R_5 可以各自獨立地為氫、烷基、鹵烷基、鹵原子或包括金屬或類金屬原子的取代基，前提為 R_1 至 R_5 中之至少一者包括氫原子，且 R_1 至 R_5 中之至少一者係包括金屬或類金屬原子之取代基。

[0096] 式 13 中， R_1 至 R_5 中之 1 或更多、1 至 3 或 1 至 2 者可為包括金屬或類金屬原子的取代基。

[0097] 式 13 中， R_1 至 R_5 中，可含括 1 或更多、2 或更多、3 或更多、4 或更多、或 5 或更多個鹵原子。 R_1 至 R_5 中所含括的鹵原子數可為 10 或更少、9 或更少、8 或更少、7 或更少、或 6 或更少。

[0098] 前述包括金屬或類金屬原子的取代基可為碳硼烷基 (carboranyl group) 或矽倍半氧烷基

(silsesquioxanyl group) (如多面體寡聚矽倍半氧烷) 、二茂鐵基或三烷基矽氧基。但是，無特別限制，只要其係選擇以藉由含括至少一金屬或類金屬原子而能夠得到蝕刻選擇性即可。

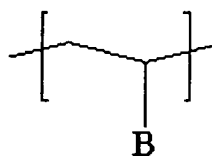
[0099] 又另一實施態樣中，第二嵌段可為包括陰電性為 3 或更高且非鹵原子之原子（後文中稱為非鹵系原子）的嵌段。可將此嵌段稱為 2E 嵌段。另一實施態樣中，2E 嵌段中之非鹵系原子的陰電性可為 3.7 或更低。

[0100] 2E 嵌段中之非鹵系原子可為，但不限於，氮原子或氧原子。

[0101] 除了陰電性為 3 或更高的非鹵系原子以外，2E 嵌段可包括 1 或更多、2 或更多、3 或更多、4 或更多、或 5 或更多個鹵原子，例如，氟原子。2E 嵌段中的鹵原子（如氟原子）數可包括 10 或更少，9 或更少，8 或更少，7 或更少，或 6 或更少。

[0102] 2E 嵌段可由式 14 所示者表示。

[0103] [式 14]

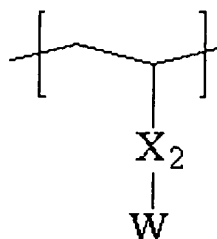


[0104] 式 14 中，B 可為具有包括含括陰電性為 3 或更高的非鹵系原子之取代基並包括鹵原子之芳族結構的單價取代基。

[0105] 式 14 的芳族結構可為具 6 至 12 個碳原子的芳族結構，例如，芳基或伸芳基。

[0106] 另一實施態樣中，式 14 的嵌段可由以下的式 15 表示。

[0107] [式 15]



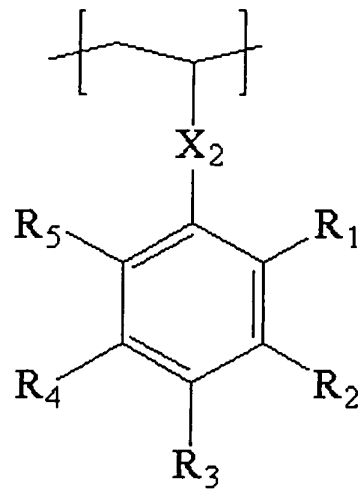
[0108] 式 15 中， X_2 可為單鍵、氧原子、硫原子、 $-NR_1-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基、伸炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$ ，其中 R_1 可為氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基， X_1 可為單鍵、氧原子、硫原子、 $-NR_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基，而 W 可為芳基，其包括含括陰電性為 3 或更高的非鹵系原子之取代基和至少一個鹵原子。

[0109] 其中， W 可為具 6 至 12 個碳原子的芳基，其包括含括陰電性為 3 或更高的非鹵系原子之取代基並包括至少一個鹵原子。

[0110] 此芳基可包括至少一個或 1 至 3 個含括具有 3 或更高的陰電性之非鹵系原子之取代基。此外，此芳基可包括 1 或更多、2 或更多、3 或更多、4 或更多、或 5 或更多個鹵原子。其中，芳基可包括 10 或更少、9 或更少、8 或更少、7 或更少、或 6 或更少個鹵原子。

[0111] 另一實施態樣中，式 15 的嵌段可由式 16 表示。

[0112] [式 16]



[0113] 式 16 中， X_2 可為單鍵、氧原子、硫原子、 $-NR_1-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基、伸炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$ ，其中 R_1 可為氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基， X_1 可為單鍵、氧原子、硫原子、 $-NR_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基，而 R_1 至 R_5 可以各自獨立地為氫、烷基、鹵烷基、鹵原子和含括陰電性為 3 或更高的非鹵系原子之取代基。其中， R_1 至 R_5 中之至少一者是鹵原子，且 R_1 至 R_5 中之至少一者是含括陰電性為 3 或更高的非鹵系原子之取代基。

[0114] 式 16 中， R_1 至 R_5 中之至少一者、1 至 3、或 1 至 2 者可為前述之含括陰電性為 3 或更高的非鹵系原子之取代基。

[0115] 式 16 中， R_1 至 R_5 可包括 1 或更多、2 或更多、3 或更多、4 或更多、或 5 或更多個鹵原子。 R_1 至 R_5 可包括 10 或更少、9 或更少、8 或更少、7 或更少、或 6 或更少個鹵原子。

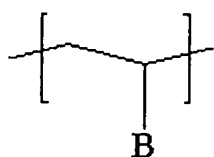
[0116] 前述之含括陰電性為 3 或更高的非鹵系原子

之取代基可為，但不限於，羥基、烷氧基、羧基、醯胺基、伸乙氧基、腈基、吡啶基或胺基。

[0117] 另一實施態樣中，第二嵌段可包括具有雜環狀取代基的芳族結構。文中可將此第二嵌段稱為 2F 嵌段。

[0118] 2F 嵌段可由式 17 表示。

[0119] [式 17]

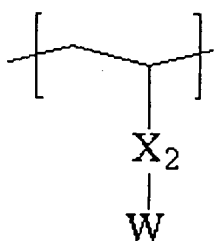


[0120] 式 17 中，B 可為具有具 6 至 12 個碳原子且經雜環取代基取代之芳族結構的單價取代基。

[0121] 需要時，式 17 的芳族結構可包括至少一個鹵原子。

[0122] 式 17 的嵌段可由式 18 表示。

[0123] [式 18]

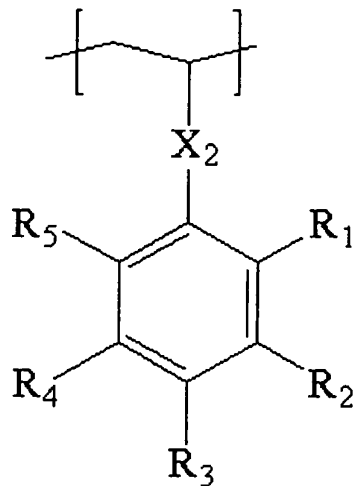


[0124] 式 18 中， X_2 可為單鍵、氧原子、硫原子、 $-NR_1-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基、伸炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$ ，其中 R_1 可為氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基， X_1 可為單鍵、氧原子、硫原子、 $-NR_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基，而 W 可為具有 6 至

12 個碳原子並具有雜環取代基的芳基。

[0125] 式 18 的嵌段可由式 19 表示。

[0126] [式 19]



[0127] 式 19 中， X_2 可為單鍵、氧原子、硫原子、 $-NR_1-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基、伸炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$ ，其中， R_1 可為氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基， X_1 可為單鍵、氧原子、硫原子、 $-NR_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基，而 R_1 至 R_5 可以各自獨立地為氫、烷基、鹵烷基、鹵原子或雜環取代基。其中， R_1 至 R_5 中之至少一者是雜環取代基。

[0128] 式 19 中， R_1 至 R_5 中之至少一者，例如，1 至 3 或 1 至 2 者可為雜環取代基，其他者可為氫原子、烷基或鹵原子；或氫原子或鹵原子；或氫原子。

[0129] 上述雜環取代基可為，但不限於，自酞醯亞胺衍生的取代基、自噻吩衍生的取代基、自噻唑衍生的取代基、自咪唑衍生的取代基或自咪唑衍生的取代基。

[0130] 本申請案之嵌段共聚物可包括至少一上述第一嵌段和至少一上述第二嵌段。此嵌段共聚物可包括 2 或

3 個嵌段，或 3 或更多個嵌段。在一個實施態樣中，嵌段共聚物可為包括第一嵌段之任一者和第二嵌段之任一者的二嵌段共聚物。

[0131] 此嵌段共聚物基本上可展現極佳的自組裝性或相分離性質。此外，若進行嵌段之選擇和組合，以使得嵌段共聚物符合以下描述的至少一個參數，則可進一步改良自組裝性或相分離性質。

[0132] 由於嵌段共聚物包含經由共價鍵彼此連接的二或更多個聚合物鏈，所以其可相分離。本申請案之嵌段共聚物展現極佳的相分離性質，需要時，可藉微相分離形成奈米尺寸結構。奈米尺寸結構的形狀或尺寸可藉嵌段共聚物的尺寸（分子量等）或嵌段的相對比例而控制。藉相分離形成的結構可包括球、圓柱、螺旋二十四面體、和層合物及相反結構（reversed structure），形成前述結構的能力可稱為自組裝性。本案發明人已證實，在具有各種結構的以上各種嵌段共聚物中，符合下述中之至少一個參數之嵌段共聚物可展現出進一步改良嵌段共聚物基本上具有的自組裝性。此嵌段共聚物符合以下描述中之一個參數或以下描述中之二或更多個參數。特定言之，證實可以藉由使嵌段共聚物滿足適當參數，使得嵌段共聚物展現直立排列性質。文中所用“直立排列性質”是指嵌段共聚物的排列性質且可以是指藉嵌段共聚物形成之奈米尺寸結構以垂直於基材的方向排列。嵌段共聚物的自組裝結構之排列为控制直立或平行於各種基材的技術係嵌段共聚物之實際應用

的一大重點。習慣地，在嵌段共聚物的層中之奈米尺寸結構之排列取決於形成嵌段共聚物的嵌段中之暴於表面或空氣中的嵌段為何。通常，由於許多基材具極性且空氣為非極性，所以極性大於嵌段共聚物中之其他嵌段的嵌段系潤濕（wet）於基材上且極性小於嵌段共聚物中之其他嵌段的嵌段系潤濕於介於空氣的界面。因此，提出許多技術以使得嵌段共聚物中之彼此性質不同的嵌段同時潤濕基材，且最常用的方法係藉由製造中性表面以控制排列性。但是，一個實施態樣中，藉由控制以下參數，嵌段共聚物可垂直於基材地排列，未使用用以達到直立排列的慣用處理，包括中性表面處理。此外，另外的實施態樣中，藉熱退火，以大面積在短時間內完成直立排列。

[0133] 在一個實施態樣中，嵌段共聚物可形成層，其展現掠角入射小角度 X 射線散射（GISAXS）的面內相繞射圖案於疏水性表面。此嵌段共聚物可形成層，其展現掠角入射小角度 X 射線散射（GISAXS）的面內相繞射圖案在親水性表面上。

[0134] 如本文中所使用，術語“展現掠角入射小角度 X 射線散射（GISAXS）的面內相繞射圖案”可指當進行 GISAXS 分析時，在 GISAXS 繞射圖案中觀察到垂直於 X 座標的峰之情況。藉嵌段共聚物的直立排列性質可證實此峰。因此，展現面內（in-plane）相繞射圖案之嵌段共聚物，顯示直立排列性質。在進一步的實施態樣中，在 GISAXS 繞射圖案的 X 座標可觀察到二或更多個峰。在觀

察到二或更多個峰的情況中，證實散射向量（ q 值）具有固定的比，且在以上的情況中，可進一步改良相分離效率。

[0135] 如本文中所使用，術語“垂直”是考量誤差的詞彙，例如，其可包括 ± 10 度， ± 8 度， ± 6 度， ± 4 度或 ± 2 度內的誤差。

[0136] 能夠在疏水性和親水性表面二者上形成展現面內相繞射圖案之層的嵌段共聚物可在未進行任何誘發直立排列之處理之各種表面上展現直立排列性質。如本文中所使用，術語“疏水性表面”可指純水的潤濕角為 5 度至 20 度之範圍的表面。疏水性表面的實例可包括經鋸脂鯉（piranha）溶液、硫酸、或氧電漿處理的聚矽氧表面，但不限於此。如本文中所使用，術語“親水性表面”可指純水的潤濕角為 50 度至 70 度之範圍的表面。親水性表面的實例可包括經氟化氫處理的聚矽氧表面、經六甲基二矽氮烷處理的聚矽氧或經氧電漿處理的聚二甲基矽氧烷，但不限於此。

[0137] 除非另外定義，否則在此文件中，會隨溫度而改變之性質（如潤濕角）係於室溫測量。文中所用“室溫”是指在未加熱和冷卻之自然狀態下的溫度且可以是指約 10°C 至 30°C 、或約 25°C 至約 23°C 範圍內的溫度。

[0138] 形成於疏水性或親水性表面上並在 GISAXS 上展現面內相繞射圖案的層可為經熱退火的層。一個實施態樣中，用於測定 GISAXS 的層是，例如，藉由將使嵌段

共聚物在溶劑（例如，氟苯）中稀釋至約 0.7 重量%的濃度而製得的塗覆液塗覆在對應的疏水或親水表面上而使得塗層具有約 25 nm 的厚度和約 2.25 cm² 的面積（寬：1.5 cm，長：1.5 cm）及之後進行熱退火處理而製備。此熱退火可藉由使得層於 160°C 的溫度維持約 1 小時而進行。GISAXS 可藉由以 X 射線照射以上製得的層，使得其入射角在 0.12 至 0.23 度範圍內而測量。藉慣用的測定裝置（例如，2D marCCD），可得到自層散射的繞射圖案。由以上得到的繞射圖案確認面內相繞射圖案之存在的技術係此領域已知的。

[0139] 在 GISAXS 中出現以上峰之嵌段共聚物可展現極佳的自組裝性並可根據目的而有效地控制此性質。

[0140] 進行 X 射線繞射（XRD）分析時，此嵌段共聚物在散射向量（ q 值）的某些範圍內，會出現至少一個峰。

[0141] 一個實施態樣中，進行 XRD 時，嵌段共聚物在散射向量（ q 值）的 0.5 nm⁻¹ 至 10 nm⁻¹ 範圍內，出現至少一個峰。其他實施態樣中，觀察到至少一個峰的散射向量（ q 值）範圍可由 0.7 nm⁻¹ 或更高、0.9 nm⁻¹ 或更高、1.1 nm⁻¹ 或更高、1.3 nm⁻¹ 或更高、或 1.5 nm⁻¹ 或更高。其他實施態樣中，觀察到至少一個峰的散射向量（ q 值）範圍可由 9 nm⁻¹ 或更低、8 nm⁻¹ 或更低、7 nm⁻¹ 或更低、6 nm⁻¹ 或更低、5 nm⁻¹ 或更低、4 nm⁻¹ 或更低、3.5 nm⁻¹ 或更低、或 3 nm⁻¹ 或更低。



[0142] 在以上散射向量 (q) 範圍所觀察到的峰的 FWHM (半高寬) 可由 0.2 nm^{-1} 至 0.9 nm^{-1} 。另一實施態樣中，FWHM 可為 0.25 nm^{-1} 或更高、 0.3 nm^{-1} 或更高、或 0.4 nm^{-1} 或更高。在另一實施態樣中，此 FWHM 可為 0.85 nm^{-1} 或更低、 0.8 nm^{-1} 或更低、或 0.75 nm^{-1} 或更低。

[0143] 文中所用的“FWHM (半高寬)”是指在強度為最大強度的一半的位置，峰之寬度 (散射向量 (q 's) 間的差)。

[0144] XRD 分析中，散射向量 (q) 和 FWHM 是關於以下所述之 XRD 分析結果的數值分析其中，使用最小平方技術的值。以上方法中，關於 XRD 圖案中的峰輪廓 (profile)，在以 XRD 繞射圖案具有最低強度的位置作為基線並將最低強度換算為 0 的狀態下，進行高斯擬合，之後自高斯擬合結果得到散射向量 (q) 和 FWHM。高斯擬合的 R 平方是至少 0.9 或更高、0.92 或更高、0.94 或更高、或 0.96 或更高。自 XRD 分析得到以上資訊之方法是已知的，且，例如，可以使用數值分析程式 (如 origin)。

[0145] 在以上散射向量 (q 's) 範圍出現以上 FWHM 的峰之嵌段共聚物可包括適用於自組裝的結晶部分。在以上散射向量 (q 's) 範圍出現以上 FWHM 的峰之嵌段共聚物可展現極佳的自組裝性。

[0146] XRD 分析可藉由令 X-射線通過嵌段共聚物樣品之後根據散射向量測定散射強度而進行。可就未經任何

特定前處理的嵌段共聚物進行 XRD 分析，且，例如，可藉由使嵌段共聚物在適當條件下乾燥之後令 X 射線通過彼而進行 XRD 分析。作為 X 射線者可使用垂直尺寸為 0.023 mm 和水平尺寸為 0.3 mm 的 X 射線。藉由使用測定裝置（例如，2D marCCD），得到自樣品散射的 2D 繞射圖案之影像，之後對所得的繞射圖案進行以上擬合，以得到散射向量和 FWHM 等。

[0147] 如以下所描述者，在嵌段共聚物的至少一個嵌段包括鏈的情況中，成鏈原子之數目（ n ）和獲自 XRD 分析的散射向量（ q ）符合以下的方程式 1。

[0148] [方程式 1]

$$[0149] \quad 3 \text{ nm}^{-1} \sim 5 \text{ nm}^{-1} = nq/(2\pi)$$

[0150] 式 1 中，“ n ”是成鏈原子之數目，“ q ”是在 XRD 分析中觀察到峰處之散射向量中之最小散射向量或觀察到具有最大面積的峰處之散射向量。此外，方程式 1 中的 π 是圓周對其直徑的比。

[0151] 以上方程式 1 中的散射向量等等係在如上述之相同 XRD 分析中獲得的值。

[0152] 代入方程式 1 的值的散射值可為在 0.5 nm^{-1} 至 10 nm^{-1} 之範圍的散射值。在另一實施態樣中，代入方程式 1 的值的散射值可為 0.7 nm^{-1} 或更高、 0.9 nm^{-1} 或更高、 1.1 nm^{-1} 或更高、 1.3 nm^{-1} 或更高、或 1.5 nm^{-1} 或更高。在另一實施態樣中，代入方程式 1 的值的散射值可為 9 nm^{-1} 或更低、 8 nm^{-1} 或更低、 7 nm^{-1} 或更低、 6 nm^{-1} 或

更低、 5 nm^{-1} 或更低、 4 nm^{-1} 或更低、 3.5 nm^{-1} 或更低、或 3 nm^{-1} 或更低。

[0153] 方程式 1 可代表在嵌段共聚物為自組裝並形成相分離結構的情況中，成鏈原子數和包含該鏈之嵌段間間距（ D ）之間的關係。若包含鏈的嵌段共聚物的成鏈原子數符合方程式 1，則因該鏈展現的可結晶性獲改良，並因此，相分離性質和直立排列性質可獲大幅改良。另一實施態樣中，方程式 1 中的 $nq/(2 \times \pi)$ 可為 4.5 nm^{-1} 或更低。其中，包含鏈之嵌段間間距（ D ，單位： nm ）可藉算式 $D = 2 \times \pi / q$ 計算。其中，“ D ”是嵌段間間距（ D ，單位： nm ），而 π 和 q 如方程式 1 中所定義。

[0154] 本申請案的一個實施態樣中，第一和第二嵌段的表面能間之差的絕對值可為 10 mN/m 或更低， 9 mN/m 或更低， 8 mN/m 或更低， 7.5 mN/m 或更低，或 7 mN/m 或更低。表面能間之差的絕對值可為 1.5 mN/m 或更高， 2 mN/m 或更高，或 2.5 mN/m 或更高。第一和第二嵌段嵌段間的表面能間之差的絕對值在以上範圍內經由共價鍵連接之結構，可以藉由因適當非相容性之相分離而實現有效的微相分離。其中，第一嵌段可為具有以上所述的鏈之嵌段。

[0155] 可藉由使用液滴形狀分析儀（ DSA100 產品， KRUSS, Co. 生產）測定表面能。特定言之，可對藉由將待測定的樣品（嵌段共聚物或均聚物）在氟苯中稀釋至固體含量為約 2 重量%而製得的塗覆液塗覆於基材上以使得塗

覆層具有 50 nm 的厚度和 4 cm² 的塗覆面積（寬：2cm，長：2cm）；塗層於室溫乾燥約 1 小時；之後於 160°C 熱退火約 1 小時而製得之層，進行表面能測定。層經熱退火之後，滴上已知其表面張力的去離子水並於之後測定接觸角。以上用以得到去離子水之接觸角的方法重覆 5 次，計算 5 次所得接觸角的平均值。同樣地，在已經熱退火處理的層上，滴上已知其表面張力的二碘甲烷並於之後測定接觸角。以上用以得到二碘甲烷之接觸角的方法重覆 5 次，計算 5 次所得接觸角的平均值。之後，透過 Owens-Wendt-Rabel-Kaelble 方法，使用去離子水和二碘甲苯的接觸角所得的平均值，以藉由代入關於溶劑之表面張力的值（Strom 值）而得到表面能。藉由使用上述方法，就以形成相應嵌段之單體製得的均聚物，可得到嵌段共聚物中之各嵌段的表面能。

[0156] 在嵌段共聚物包含上述鏈的情況中，包含該鏈的嵌段所具有的表面能大於其他嵌段。例如，若第一嵌段包含該鏈，則第一嵌段所具有的表面能大於第二嵌段。此情況中，第一嵌段的表面能在約 20 mN/m 至約 40 mN/m 範圍內。另一實施態樣中，第一嵌段的表面能可為約 22 mN/m 或更高，約 24 mN/m 或更高，約 26 mN/m 或更高，或約 28 mN/m 或更高。第一嵌段的表面能可為約 38 mN/m 或更低，約 36 mN/m 或更低，約 34 mN/m 或更低，或約 32 mN/m 或更低。包括以上第一嵌段並展現以上的嵌段表面能間之差之此嵌段共聚物可展現極佳的自組

裝性。

[0157] 嵌段共聚物中，第一和第二嵌段的密度間之差的絕對值可為 0.25 g/cm^3 或更高， 0.3 g/cm^3 或更高， 0.35 g/cm^3 或更高， 0.4 g/cm^3 或更高，或 0.45 g/cm^3 或更高。密度間的差的絕對值可為 0.9 g/cm^3 或更低， 0.8 g/cm^3 或更低， 0.7 g/cm^3 或更低， 0.65 g/cm^3 或更低，或 0.6 g/cm^3 或更低。第一和第二嵌段嵌段的密度間的差的絕對值在以上範圍內經由共價鍵連接且之結構，可以藉由因適當非相容性之相分離而實現有效的微相分離。

[0158] 嵌段共聚物中之各嵌段的密度可由已知的浮力法得知。例如，可藉由分析嵌段共聚物在溶劑（如乙醇，已知其於空氣中的質量和密度）中的質量而得到。

[0159] 在嵌段共聚物包含上述鏈的情況中，包含該鏈的嵌段之密度低於其他嵌段。例如，若第一嵌段包含該鏈，則第一嵌段的密度低於第二嵌段。此情況中，第一嵌段的密度可在由約 0.9 g/cm^3 至約 1.5 g/cm^3 之範圍內。另一實施態樣中，第一嵌段的密度可為約 0.95 g/cm^3 或更高。第一嵌段的密度可為約 1.4 g/cm^3 或更低，約 1.3 g/cm^3 或更低，約 1.2 g/cm^3 或更低，約 1.1 g/cm^3 或更低，或約 1.05 g/cm^3 或更低。包括以上第一嵌段並展現上述嵌段的密度間的差之此嵌段共聚物可展現極佳的自組裝性。表面能和密度係於室溫測定。

[0160] 嵌段共聚物可包括體積分率由 0.4 至 0.8 的嵌段和體積分率由 0.2 至 0.6 的嵌段。在嵌段共聚物包含該

鏈的情況中，具有該鏈之嵌段可具有 0.4 至 0.8 的體積分率。例如，第一嵌段包含該鏈，第一嵌段可具有 0.4 至 0.8 的體積分率而第二嵌段可具有 0.2 至 0.6 的體積分率。第一和第二嵌段的體積分率的和是 1。包括於以上體積分率的各嵌段之嵌段共聚物可展現極佳的自組裝性。嵌段共聚物的各嵌段之體積分率可藉由使用各嵌段的密度和藉凝膠滲透層析法（GPC）得到的分子量得到。

[0161] 嵌段共聚物可具有，例如，約 3,000 至 300,000 範圍內的數量平均分子量（ M_n ）。文中所用“數量平均分子量”是指藉 GPC（凝膠滲透層析法）測定，相對於聚苯乙烯標準品之換算值。除非另外指出，否則文中所用“分子量”是指數量平均分子量。另一實施態樣中，分子量（ M_n ）可為，例如，3000 或更高，5000 或更高，7000 或更高，9000 或更高，11000 或更高，13000 或更高，或 15000 或更高。另一實施態樣中，此分子量（ M_n ）可為，例如，250000 或更低，200000 或更低，180000 或更低，160000 或更低，140000 或更低，120000 或更低，100000 或更低，90000 或更低，80000 或更低，70000 或更低，60000 或更低，50000 或更低，40000 或更低，30000 或更低，或 25000 或更低。嵌段共聚物可具有在 1.01 至 1.60 之範圍內的多分散性（ M_w/M_n ）。另一實施態樣中，多分散性可為約 1.1 或更高，約 1.2 或更高，約 1.3 或更高，或約 1.4 或更高。

[0162] 在以上範圍中，嵌段共聚物可展現適當的自



組裝性。可考量目標的自組裝結構以控制嵌段共聚物的數量平均分子量等。

[0163] 若嵌段共聚物至少包括第一和第二嵌段，則嵌段共聚物中之第一嵌段（例如，包含該鏈的嵌段）之比例可在 10 莫耳%至 90 莫耳%範圍內。

[0164] 本申請案係關於包括嵌段共聚物之聚合物層。此聚合物層可用於各種應用。例如，其可用於生物感測器、記錄媒體（如快閃記憶體）、磁性儲存媒體或圖案形成方法或電力裝置或電子裝置等。

[0165] 一個實施態樣中，聚合物層中之嵌段共聚物可藉自組裝而形成週期性結構，包括球、圓筒、螺旋二十四面體、或層物。

[0166] 例如，在嵌段共聚物中，第一嵌段或第二嵌段或其他嵌段經由共價鍵連接至以上嵌段的一個鏈段、其他鏈段中可形成規則結構，如層合形式、圓筒形式等。

[0167] 聚合物層可展現上述面內相繞射圖案，即，垂直於 GISAXS 分析的 GISAXS 繞射圖案中之 X 座標的峰。在進一步的實施態樣中，在 GISAXS 繞射圖案的 X 座標可觀察到二或更多個峰。觀察到二或更多個峰的情況中，可證實散射向量（ q 值）具有固定的比。

[0168] 本申請案亦係關於使用嵌段共聚物形成聚合物層之方法。此方法包括在基材上形成包括自組裝狀態之嵌段共聚物之聚合物層。例如，此方法包括藉塗覆等在基材形成嵌段共聚物或塗覆液（其中，嵌段共聚物係於適當

溶劑中稀釋)之層，需要時，之後老化或熱處理該層。

[0169] 老化或熱處理可基於例如嵌段共聚物的相轉變溫度或玻璃轉變溫度進行，例如，可於高於玻璃轉變溫度或相轉變溫度的溫度進行。未特別限制熱處理的時間，且熱處理可進行約 1 分鐘至 72 小時，但可因需要而改變。此外，聚合物層的熱處理溫度可為例如 100°C 至 250°C，但可考量此處所用之嵌段共聚物而改變。

[0170] 形成的層可在非極性溶劑和/或極性溶劑中於室溫老化約 1 分鐘至 72 小時。

[0171] 本申請案亦係關於形成圖案的方法。該方法包含從包括基材和形成於基材表面上並包含自組裝的嵌段共聚物之聚合物層之層合物選擇性地移除嵌段共聚物中的第一或第二嵌段。此方法可為在以上基材上形成圖案之方法。例如，此方法可包括在基材上形成聚合物層，選擇性地移除嵌段共聚物（其係於聚合物層中）中的一個嵌段或二或更多個嵌段；及之後蝕刻此基材。藉以上方法，例如，可形成奈米尺寸的微圖案。此外，根據聚合物層中之嵌段共聚物的形狀，可藉以上方法形成各種形狀的圖案（如奈米棍或奈米孔）。需要時，為形成圖案，嵌段共聚物可與另一共聚物或均聚物混合。可以無特別限制地選擇使用於此方法之基材的種類，例如，可使用氧化矽等。

[0172] 例如，根據此方法，可形成具有高縱橫比之氧化矽的奈米尺寸圖案。例如，藉由在氧化矽上形成聚合物層、在聚合物層中的嵌段共聚物以預定結構形成的狀態

下選擇性地移除嵌段共聚物的任一嵌段、且以各種方法（例如，反應性離子蝕刻）蝕刻氧化矽，可形成各種類型的圖案（如奈米棍（nanorod）或奈米孔圖案）。此外，根據以上方法，可形成具有高縱橫比的奈米圖案。

[0173] 例如，形成的圖案尺寸可為數十奈米，且此圖案可用於各種用途，包括下一代資訊電子磁性記錄媒體。

[0174] 例如，藉上述方法，可形成以約 6 至 80 nm 的間距設置之具有約 3 至 40 nm 寬度之奈米結構（例如，奈米線）的圖案。另一實施態樣中，可得到其中具有例如約 3 至 40 nm 之直徑之寬度的奈米孔以約 6 至 80 nm 間距設置的結構。

[0175] 此外，此結構中，可形成具有高縱橫比的奈米線或奈米孔。

[0176] 此方法中，未特別限制選擇性地移除嵌段共聚物中之任何嵌段的方法，例如，可以使用藉照射適當的電磁波（例如，紫外射線）於聚合物層以移除相對軟嵌段之方法。此情況中，用於紫外照射的條件可以根據嵌段共聚物的嵌段類型而決定，具有約 254 nm 的波長之紫外射線可照射 1 至 60 分鐘。

[0177] 此外，紫外射線照射之後，聚合物層經酸處理以進一步移除被紫外射線破壞的鏈段。

[0178] 此外，對使用聚合物層（自彼選擇性地移除嵌段）之基材進行蝕刻處理，此可藉由使用 CF_4/Ar 離子

的反應性離子蝕刻進行，且在以上程序之後，可進一步藉氧電漿處理而自基材移除聚合物層。

功效

[0179] 本申請案提供嵌段共聚物和其應用。該嵌段共聚物具有極佳的自組裝性和相分離，且需要時，各種要求的功能可自由地賦予至彼。

【圖式簡單說明】

[0180] 圖 1 至 20 是聚合物層的 SEM 或 AFM 影像並出示於聚合物層的 GISAXS 分析的結果。

【實施方式】

[0181] 之後，雖然本申請案將參照實施例及比較例來詳述，但本申請案之範圍不限於該下列實施例。

[0182]

1. NMR 分析

[0183] 藉由使用包括具有三重共振 5 mm 探頭的 Varian Unity Inova (500 MHz) 光譜儀之 NMR 光譜儀，於室溫進行 NMR 分析。待分析的樣品係在於用於 NMR 分析的溶劑 (CDCl_3) 中稀釋至約 10 mg/ml 的濃度後使用，化學位移 (δ) 以 ppm 表示。

[0184]

<縮寫>

[0185] br=寬訊號，s=單峰，d=二重峰，dd=雙二重峰，t=三重峰，dt=雙三重峰，q=四重峰，p=五重峰，m=多重峰

[0186]

2. GPC (凝膠滲透層析)

[0187] 藉 GPC (凝膠穿透層析) 測定數量平均分子量和多分散性。在 5 mL 小瓶中，實施例或比較例之待測定的嵌段共聚物或巨分子引發劑稀釋至約 1 mg/mL 的濃度。之後，用於校正的標準品和待分析的樣品以注射濾器 (孔尺寸：0.45 μm) 過濾並於之後分析。得自 Agilent technologies, Co. 的 ChemStation 作為分析程式。藉由比較樣品的沖提時間和校正曲線，得到數量平均分子量 (M_n) 和重量平均分子量 (M_w)，之後自其比 (M_w/M_n) 得到多分散性 (PDI)。GPC 的測定條件如下。

[0188]

<GPC 測定條件>

[0189] 裝置：Agilent technologies, Co. 的 1200 系列

[0190] 管柱：使用 Polymer laboratories, Co., 的 PLgel mixed B 中之二者

[0191] 溶劑：THF

[0192] 管柱溫度：35°C

[0193] 樣品濃度：1 mg/mL，注射 200L

[0194] 標準樣品：聚苯乙烯 (M_p : 3900000, 723000

， 316500 ， 52200 ， 31400 ， 7200 ， 3940 ， 485)

[0195]

製備例 1

[0196] 藉以下方法合成以下式 A 化合物 (DPM-C12) 。 在 250 mL 瓶中，添加氫醌 (10.0g ， 94.2 mmole) 和 1-溴十二烷 (23.5g ， 94.2 mmole) 並溶於 100 mL 乙腈中，過量的碳酸鉀加至其中，此混合物於 75°C 在氮下反應約 48 小時。反應之後，移除剩餘的碳酸鉀和反應所用的乙腈。添加二氯甲烷 (DCM) 和水之混合溶劑進行處理，收集分離的有機層並經由 $MgSO_4$ 脫水。之後，使用 DCM，經由管柱層析術，得到白色固態中間產物，產率約 37%。

[0197]

<中間產物的 NMR 分析結果>

[0198] 1H -NMR ($CDCl_3$) : δ 6.77 (dd, 4H) ; δ 4.45 (s, 1H) ; δ 3.89 (t, 2H) ; δ 1.75 (p, 2H) ; δ 1.43 (p, 2H) ; δ 1.33-1.26 (m, 16H) ; δ 0.88 (t, 3H)

[0199] 合成的中間產物 (9.8g ， 35.2 mmole) 、甲基丙烯酸 (6.0g ， 69.7 mmole) 、二環己碳二亞胺 (DCC ; 10.8g ， 52.3 mmole) 和對-二甲胺基吡啶 (DMPA ; 1.7g ， 13.9 mmole) 置於瓶中，添加 120 ml 二氯甲烷，於室溫在氮下反應 24 小時。反應完全之後，藉濾器移除反應中製得的脲鹽，亦移除剩餘的二氯甲烷。使用己烷和 DCM (二氯甲烷) 作為流動相通過管柱層析術移除雜質，所得



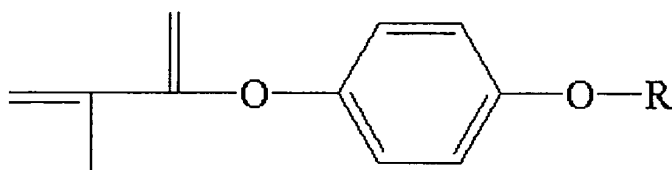
產物在甲醇和水的混合溶劑（以 1:1 重量比混合）中再結晶，藉此得到白色固體產物（DPM-C12）（7.7g，22.2 mmole），產率為 63%。

[0200]

<DPM-C12 的 NMR 分析結果>

[0201] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta 7.02$ (dd, 2H) ; $\delta 6.89$ (dd, 2H) ; $\delta 6.32$ (dt, 1H) ; $\delta 5.73$ (dt, 1H) ; $\delta 3.94$ (t, 2H) ; $\delta 2.05$ (dd, 3H) ; $\delta 1.76$ (p, 2H) ; $\delta 1.43$ (p, 2H) ; 1.34-1.27 (m, 16H) ; $\delta 0.88$ (t, 3H)

[0202] [式 A]



[0203] 其中，R 是具 12 個碳原子的直鏈烷基。

[0204]

製備例 2

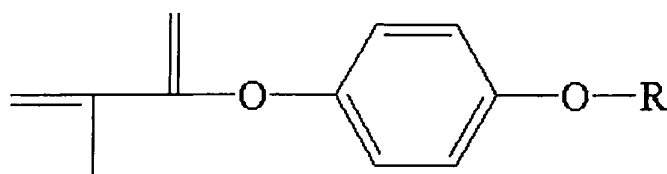
[0205] 根據製備例 1 之方法合成以下式 B 的化合物（DPM-C8），但使用 1-溴辛烷代替 1-溴十二烷。關於以上化合物的 NMR 分析結果如下。

[0206]

<DPM-C8 的 NMR 分析結果>

[0207] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta 7.02$ (dd, 2H) ; $\delta 6.89$ (dd, 2H) ; $\delta 6.32$ (dt, 1H) ; $\delta 5.73$ (dt, 1H) ; $\delta 3.94$ (t, 2H) ; $\delta 2.05$ (dd, 3H) ; $\delta 1.76$ (p, 2H) ; $\delta 1.45$ (p, 2H) ; 1.33-1.29 (m, 8H) ; $\delta 0.89$ (t, 3H)

[0208] [式 B]



[0209] 其中，R 是具 8 個碳原子的直鏈烷基。

[0210]

製備例 3

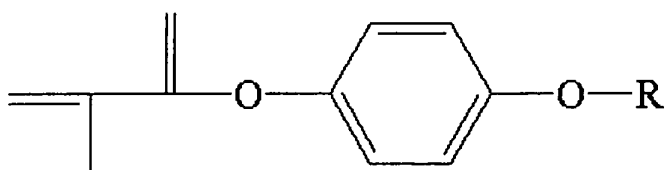
[0211] 根據製備例 1 之方法合成以下式 C 的化合物 (DPM-C10)，但使用 1-溴癸烷代替 1-溴十二烷。關於以上化合物的 NMR 分析結果如下。

[0212]

<DPM-C10 的 NMR 分析結果>

[0213] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta 7.02$ (dd, 2H) ; $\delta 6.89$ (dd, 2H) ; $\delta 6.33$ (dt, 1H) ; $\delta 5.72$ (dt, 1H) ; $\delta 3.94$ (t, 2H) ; $\delta 2.06$ (dd, 3H) ; $\delta 1.77$ (p, 2H) ; $\delta 1.45$ (p, 2H) ; 1.34-1.28 (m, 12H) ; $\delta 0.89$ (t, 3H)

[0214] [式 C]



[0215] 其中，R 是具 10 個碳原子的直鏈烷基。

[0216]

製備例 4

[0217] 根據製備例 1 之方法合成以下式 D 的化合物 (DPM-C14)，但使用 1-溴十四烷代替 1-溴十二烷。關

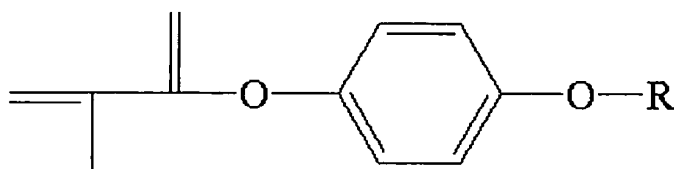
於以上化合物的 NMR 分析結果如下。

[0218]

<DPM-C14 的 NMR 分析結果>

[0219] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta 7.02$ (dd, 2H) ; $\delta 6.89$ (dd, 2H) ; $\delta 6.33$ (dt, 1H) ; $\delta 5.73$ (dt, 1H) ; $\delta 3.94$ (t, 2H) ; $\delta 2.05$ (dd, 3H) ; $\delta 1.77$ (p, 2H) ; $\delta 1.45$ (p, 2H) ; 1.36-1.27 (m, 20H) ; $\delta 0.88$ (t, 3H)

[0220] [式 D]



[0221] 其中，R 是具 14 個碳原子的直鏈烷基。

[0222]

製備例 5

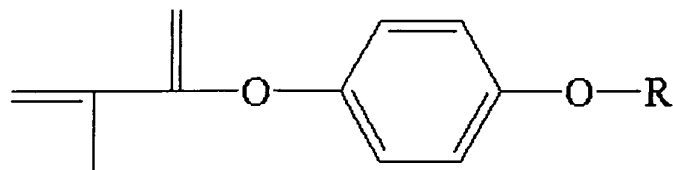
[0223] 根據製備例 1 之方法合成以下式 E 的化合物 (DPM-C16)，但使用 1-溴十六烷代替 1-溴十二烷。關於以上化合物的 NMR 分析結果如下。

[0224]

<DPM-C16 的 NMR 分析結果>

[0225] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta 7.01$ (dd, 2H) ; $\delta 6.88$ (dd, 2H) ; $\delta 6.32$ (dt, 1H) ; $\delta 5.73$ (dt, 1H) ; $\delta 3.94$ (t, 2H) ; $\delta 2.05$ (dd, 3H) ; $\delta 1.77$ (p, 2H) ; $\delta 1.45$ (p, 2H) ; 1.36-1.26 (m, 24H) ; $\delta 0.89$ (t, 3H)

[0226] [式 E]



[0227] 其中，R 是具 16 個碳原子的直鏈烷基。

[0228]

製備例 6

[0229] 藉以下方法合成以下式 F 的化合物 (DPM-N2)。在 500 mL 瓶中，添加 Pd/C (披鈀碳 (palladium on carbon)) (1.13g, 1.06 mmole) 和 200 mL 2-丙醇，之後添加溶於 20 mL 水中的甲酸銨，之後藉由在室溫反應 1 分鐘而活化 Pd/C。之後，4-胺基酚 (1.15g, 10.6 mmole) 和月桂醛 (1.95g, 10.6 mmole) 加至其中，藉由在氮下攪拌此混合物，而於室溫反應 1 分鐘。反應之後，移除 Pd/C 並移除用於反應的 2-丙醇，之後以水和二氯甲烷萃取此混合物，以移除未反應的產物。收集有機層並以 MgSO₄ 脫水。粗產物藉管柱層析術 (流動相：己烷/乙酸乙酯) 純化，藉此得到無色的固態中間產物 (1.98g, 7.1 mmole) (產率：67 重量%)。

[0230]

<中間產物的 NMR 分析結果>

[0231] ¹H-NMR (DMSO-d) : δ6.69 (dd, 2H) ; δ6.53 (dd, 2H) ; δ3.05 (t, 2H) ; δ1.59 (p, 2H) ; δ1.40-1.26 (m, 16H) ; δ0.88 (t, 3H)

[0232] 合成的中間產物 (1.98g, 7.1 mmole)、甲基

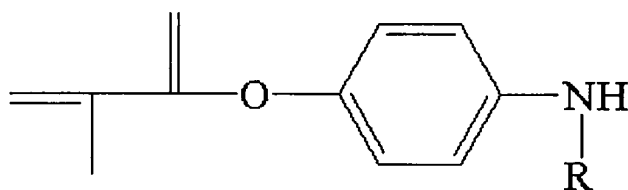
丙烯酸 (0.92g, 10.7 mmole)、二環己碳二亞胺 (DCC; 2.21g, 10.7 mmole) 和對 - 二甲胺基吡啶 (DMPA; 0.35g, 2.8 mmole) 置於瓶中, 添加 100 ml 二氯甲烷, 於室溫在氮下反應 24 小時。反應完全之後, 藉濾器移除反應期間製得的脲鹽, 亦移除剩餘的二氯甲烷。使用己烷和 DCM (二氯甲烷) 作為流動相通過管柱層析術移除雜質, 所得產物在甲醇和水的混合溶劑 (甲醇: 水=3:1 (重量比)) 中再結晶, 藉此得到白色固體產物 (DPM-N2) (1.94g, 5.6 mmole), 產率為 79%。

[0233]

<DPM-N2 的 NMR 分析結果>

[0234] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta 6.92$ (dd, 2H); $\delta 6.58$ (dd, 2H); $\delta 6.31$ (dt, 1H); $\delta 5.70$ (dt, 1H); $\delta 3.60$ (s, 1H); $\delta 3.08$ (t, 2H); $\delta 2.05$ (dd, 3H); $\delta 1.61$ (p, 2H); $\delta 1.30-1.27$ (m, 16H); $\delta 0.88$ (t, 3H)

[0235] [式 F]



[0236] 其中, R 是具 12 個碳原子的直鏈烷基。

[0237]

製備例 7

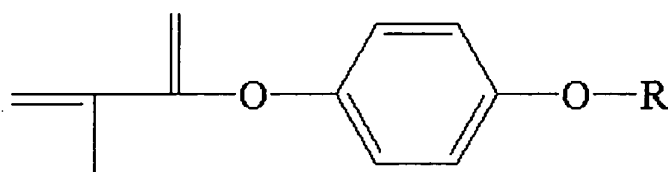
[0238] 根據製備例 1 之方法, 合成以下式 G 的化合物 (DPM-C4), 但使用 1-溴丁烷代替 1-溴十二烷。關於以上化合物的 NMR 分析結果如下。

[0239]

<DPM-C4 的 NMR 分析結果>

[0240] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta 7.02$ (dd, 2H) ; $\delta 6.89$ (dd, 2H) ; $\delta 6.33$ (dt, 1H) ; $\delta 5.73$ (dt, 1H) ; $\delta 3.95$ (t, 2H) ; $\delta 2.06$ (dd, 3H) ; $\delta 1.76$ (p, 2H) ; $\delta 1.49$ (p, 2H) ; $\delta 0.98$ (t, 3H)

[0241] [式 G]



[0242] 其中，R 是具 4 個碳原子的直鏈烷基。

[0243]

實施例 1

[0244] 2.0 g 製備例 1 的化合物 (DPM-C12) 、 64 mg RAFT (可逆加成裂片鏈轉移) 試劑 (二硫苯甲酸氰基異丙酯) 、 23 mg AIBN (偶氮雙異丁腈) 和 5.34 mL 苯加至 10 mL 瓶中，之後於室溫攪拌 30 分鐘，之後於 70°C 進行 4 小時的 RAFT (可逆加成裂片鏈轉移) 聚合反應。聚合反應之後，反應的溶液在 250 mL 甲醇 (其為萃取溶劑) 中沉澱，經真空過濾並乾燥，以得到粉紅色的巨分子引發劑。此巨分子引發劑的產率約 86%，其數量平均分子量 (M_n) 和多分散性 (M_w/M_n) 分別是 9,000 和 1.16。

[0245] 0.3g 巨分子引發劑、2.7174g 五氟苯乙烯和 1.306 mL 苯加至 10 mL Schlenk 瓶，之後於室溫攪拌 30 分鐘，之後於 115°C 進行為時 4 小時的 RAFT (可逆加成

裂片鏈轉移) 聚合反應。聚合反應之後，反應的溶液在 250 mL 甲醇(其為萃取溶劑)中沉澱，經真空過濾並乾燥，以得到淡粉紅色的嵌段共聚物。此嵌段共聚物的產率約 18%，其數量平均分子量(M_n)和多分散性(M_w/M_n)分別是 16,300 和 1.13。此嵌段共聚物包括自製備例 1 的化合物(DPM-C12)衍生的第一嵌段和自五氟苯乙烯衍生的第二嵌段。

[0246]

實施例 2

[0247] 藉如實施例 1 中之相同的方法製備嵌段共聚物，但使用以製備例 2 的化合物(DPM-C8)代替製備例 1 的化合物(DPM-C12)製得的巨分子引發劑並使用五氟苯乙烯。此嵌段共聚物包括自製備例 2 的化合物(DPM-C8)衍生的第一嵌段和自五氟苯乙烯衍生的第二嵌段。

[0248]

實施例 3

[0249] 藉如實施例 1 中之相同的方法製備嵌段共聚物，但使用以製備例 3 的化合物(DPM-C10)代替製備例 1 的化合物(DPM-C12)製得的巨分子引發劑並使用五氟苯乙烯。此嵌段共聚物包括自製備例 3 的化合物(DPM-C10)衍生的第一嵌段和自五氟苯乙烯衍生的第二嵌段。

[0250]

實施例 4

[0251] 藉如實施例 1 中之相同的方法製備嵌段共聚

物，但使用以製備例 4 的化合物 (DPM-C14) 代替製備例 1 的化合物 (DPM-C12) 製得的巨分子引發劑並使用五氟苯乙烯。此嵌段共聚物包括自製備例 4 的化合物 (DPM-C14) 衍生的第一嵌段和自五氟苯乙烯衍生的第二嵌段。

[0252]

實施例 5

[0253] 藉如實施例 1 中之相同的方法製備嵌段共聚物，但使用以製備例 5 的化合物 (DPM-C16) 代替製備例 1 的化合物 (DPM-C12) 製得的巨分子引發劑並使用五氟苯乙烯。此嵌段共聚物包括自製備例 5 的化合物 (DPM-C16) 衍生的第一嵌段和自五氟苯乙烯衍生的第二嵌段。

[0254]

實施例 6

[0255]

單體之合成

[0256] 根據以下方法合成 3-羥基-1,2,4,5-四氟苯乙烯。五氟苯乙烯 (25g, 129 mmole) 加至 400 mL 三級丁醇和氫氧化鉀 (37.5g, 161 mmole) 的混合溶液中；之後進行 2 小時的回流反應。反應之後，產物冷卻至室溫，添加 1200 mL 水，剩餘之反應所用的丁醇係被揮發。加成物以二乙醚 (300 mL) 萃取三次，含水相以 10 重量%氫氯酸溶液酸化直到其 pH 變成 3，藉此沉澱出標的產物。沉澱的產物以二乙醚 (300 mL) 萃取三次並收集有機層。有機層藉 $MgSO_4$ 脫水並移除溶劑。粗產物在管柱層析法中

藉由使用己烷和 DCM (二氯甲烷) 作為流動相而純化，並藉此得到無色的液態 3-羥基-1,2,4,5-四氟苯乙烯 (11.4g)。其 NMR 分析結果如下。

[0257]

<NMR 分析結果>

[0258] $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d) : δ 11.7 (s, 1H) ; δ 6.60 (dd, 1H) ; δ 5.89 (d, 1H) ; δ 5.62 (d, 1H)

[0259]

嵌段共聚物之合成

[0260] 在苯中，AIBN (偶氮雙異丁腈)、RAFT (可逆加成裂片鏈轉移) 劑 (2-氰基-2-丙基十二基三硫碳酸酯) 和製備例 1 的化合物 (DPM-C12) 以 50:1:0.2 (DPM-C12:RAFT 試劑:AIBN) 的重量比溶解 (濃度: 70 重量%)，之後，藉由使此混合物於氮下於 70°C 反應 4 小時而製得巨分子引發劑 (數量平均分子量: 14000，多分散性: 1.2)。之後，在苯中，合成的巨分子引發劑、3-羥基-1,2,4,5-四氟苯乙烯 (TFS-OH) 和 AIBN (偶氮雙異丁腈) 以 1:200:0.5 (巨分子引發劑:TFS-OH:AIBN) 的重量比溶解 (濃度: 30 重量%)，藉由令此混合物在氮下於 70°C 反應 6 小時，製得嵌段共聚物 (數量平均分子量: 35000，多分散性: 1.2)。此嵌段共聚物包括自製備例 1 的化合物衍生的第一嵌段和自 3-羥基-1,2,4,5-四氟苯乙烯衍生的第二嵌段。

[0261]

實施例 7

[0262]

單體之合成

[0263] 根據以下方法合成以下的式 H 化合物。酞醯亞胺 (10.0g, 54 mmole) 及 氯甲基苯乙烯 (8.2g, 54 mmole) 加至 50 mL 的 DMF (二甲基甲醯胺), 並接著在 55°C 於氮下反應 18 小時。反應後, 將 100 mL 的乙酸乙酯及 100mL 的蒸餾水加至該反應產物, 並接著收集有機層, 並接著以鹽水溶液洗滌。將收集之有機層以 $MgSO_4$ 處理, 藉此將水移除, 並接著最後將溶劑移除, 並接著以戊烷再結晶, 以獲得白色固體標的化合物 (11.1g)。其 NMR 分析結果如下。

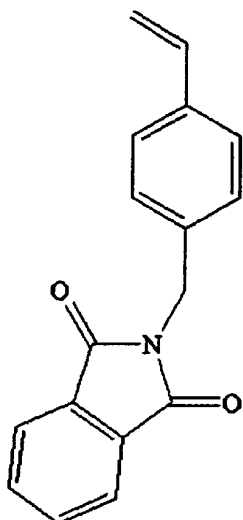
[0264]

<NMR 分析結果>

[0265] 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 7.84 (dd, 2H); δ 7.70 (dd, 2H); δ 7.40-7.34 (m, 4H); δ 6.67 (dd, 1H); δ 5.71 (d, 1H); δ 5.22 (d, 1H); δ 4.83 (s, 2H)



[0266] [式 H]



[0267]

嵌段共聚物之合成

[0268] 在苯中，AIBN（偶氮雙異丁腈）、RAFT（可逆加成裂片鏈轉移）劑（2-氰基-2-丙基十二基三硫碳酸酯）和製備例 1 的化合物（DPM-C12）以 50:1:0.2（DPM-C12:RAFT 試劑:AIBN）的重量比溶解（濃度：70 重量%），之後，藉由使此混合物於氮下於 70°C 反應 4 小時而製得巨分子引發劑（數量平均分子量：14000，多分散性：1.2）。之後，在苯中，合成的巨分子引發劑、式 H 的化合物（TFS-PhIM）和 AIBN（偶氮雙異丁腈）以 1:200:0.5（巨分子引發劑:TFS-PhIM:AIBN）的重量比溶解（濃度：30 重量%），之後藉由令此混合物在氮下於 70°C 反應 6 小時，製得嵌段共聚物（數量平均分子量：35000，多分散性：1.2）。此嵌段共聚物包括自製備例 1 的化合物衍生的第一嵌段和自式 H 化合物衍生的第二嵌段。

[0269]

實施例 8

[0270] 0.8662 g 的製備例 1 的化合物 (DPM-C12)、0.5g 巨分子引發劑 (Macro-PEO) (聚(乙二醇)-4-氰基-4-(苯基胼硫羰基硫基)戊酸酯 (poly(ethylene glycol)-4-cyano-4-(phenylcarbonothioylthio)pentanoate), 重量平均分子量: 10,000, sigma aldrich) (兩者末端部分連接 RAFT (可逆加成裂片鏈轉移) 試劑)、4.1 mg AIBN (偶氮雙異丁腈) 和 3.9 mL 苯甲醚加至 10 mL 的 Schlenk 瓶中, 並接著在氮下於室溫攪拌 30 分鐘, 之後於聚矽氧油容器 (70°C) 中進行 12 小時的 RAFT (可逆加成裂片鏈轉移) 聚合反應。聚合反應之後, 反應的溶液在 250 mL 甲醇 (其為萃取溶劑) 中沉澱, 經真空過濾並乾燥, 以合成淡粉紅色的新穎嵌段共聚物 (數量平均分子量 (Mn): 34300, 多分散性 (Mw/Mn): 1.60)。此嵌段共聚物包括自製備例 1 的化合物衍生的第一嵌段和聚(環氧乙烷)嵌段的第二嵌段。

[0271]

實施例 9

[0272] 2.0 g 製備例 1 的化合物 (DPM-C12)、25.5 mg RAFT (可逆加成裂片鏈轉移) 試劑 (二硫苯甲酸氰基異丙酯)、9.4 mg AIBN (偶氮雙異丁腈) 和 5.34 mL 苯加至 10 mL 舒倫克瓶中, 於室溫攪拌 30 分鐘, 且之後於聚矽氧油容器 (silicone oil container) 中 (70°C) 進行 4



小時的 RAFT (可逆加成裂片鏈轉移) 聚合反應。聚合反應之後，反應的溶液在 250 mL 甲醇 (其為萃取溶劑) 中沉澱，經真空過濾並乾燥，以合成粉紅色巨分子引發劑，其兩末端部分連接至 RAFT (可逆加成裂片鏈轉移) 試劑。產率、數量平均分子量 (M_n) 和多分散性 (M_w/M_n) 分別是 81.6 重量%、15400 和 1.16。1.177 g 的苯乙烯、0.3 g 的上述巨分子引發劑及 0.449 mL 的苯加至 10 mL 的 Schlenk 瓶中，並接著於室溫攪拌 30 分鐘，且之後於聚矽氧油容器 (silicone oil container) 中 (115 °C) 進行 4 小時的 RAFT (可逆加成裂片鏈轉移) 聚合反應。聚合反應之後，反應的溶液在 250 mL 甲醇 (其為萃取溶劑) 中沉澱，經真空過濾並乾燥，以合成淡粉紅色的新穎嵌段共聚物。產率、數量平均分子量 (M_n) 和多分散性 (M_w/M_n) 分別是 39.3 重量%、31800 和 1.25。此嵌段共聚物包括自製備例 1 的化合物衍生的第一嵌段和聚苯乙烯嵌段 (第二嵌段)。

[0273]

實施例 10

[0274] 0.33 g 的於實施例 9 中所合成之巨分子引發劑、1.889 g 的 4-三甲基矽基苯乙烯、2.3 mg AIBN (偶氮雙異丁腈) 和 6.484 mL 苯加至 10 mL 的 Schlenk 瓶中，並接著在氮下於室溫攪拌 30 分鐘，且之後於聚矽氧油容器 (silicone oil container) 中 (70 °C) 進行 24 小時的 RAFT (可逆加成裂片鏈轉移) 聚合反應。聚合反應之

後，反應的溶液在 250 mL 甲醇（其為萃取溶劑）中沉澱，經真空過濾並乾燥，以合成淡粉紅色的新穎嵌段共聚物。嵌段共聚物的產率、數量平均分子量（ M_n ）和多分散性（ M_w/M_n ）分別是 44.2 重量%、29600 和 1.35。此嵌段共聚物包括自製備例 1 的化合物衍生的第一嵌段和聚（4-三甲基矽基苯乙烯）嵌段（第二嵌段）。

[0275]

實施例 11

[0276]

單體之合成

[0277] 根據以下方法合成以下的式 I 化合物。五氟苯乙烯（25g，129 mmole）加至 400 mL 三級丁醇和氫氧化鉀（37.5g，161 mmole）的混合溶液中；之後進行 2 小時的回流反應。反應之後，產物冷卻至室溫，添加 1200 mL 水，剩餘之反應所用的丁醇係被揮發。加成物以二乙醚（300 mL）萃取三次，含水相以 10 重量%氫氯酸溶液酸化直到其 pH 變成 3，藉此沉澱出標的產物。沉澱的產物以二乙醚（300 mL）萃取三次並收集有機層。有機層藉 $MgSO_4$ 脫水並移除溶劑。粗產物在管柱層析法中藉由使用己烷和 DCM（二氯甲烷）作為流動相而純化，並藉此得到無色的液態中間產物（3-羥基-1,2,4,5-四氟苯乙烯）（11.4g）。其 NMR 分析結果如下。

[0278]

<NMR 分析結果>

[0279] $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) : δ 11.7 (s, 1H) ; δ 6.60 (dd, 1H) ; δ 5.89 (d, 1H) ; δ 5.62 (d, 1H)

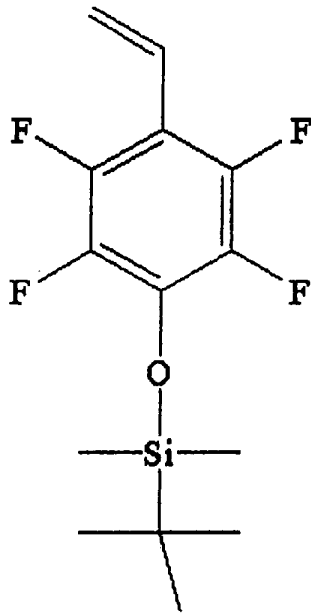
[0280]中間產物 (11.4g, 59 mmole) 溶於 DCM (二氯甲烷) (250 mL) 中，之後將咪唑 (8.0g, 118 mmole)、DMPA (對-二甲胺基吡啶) (0.29g, 2.4 mmole) 和三級丁基氯二甲基矽烷 (17.8g, 118 mmole) 加至其中。藉攪拌而使此混合物於室溫反應 24 小時，藉添加 100 mL 鹽水而中止反應，之後藉 DCM 進行另外的萃取。收集的 DCM 有機層藉 MgSO_4 脫水並移除溶劑，以得到粗產物。在管柱層析法中藉使用己烷和 DCM 作為流動相加以純化之後，得到無色的液態標的產物 (10.5g)。標的產物的 NMR 結果如下。

[0281]

<NMR 分析結果>

[0282] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 6.62 (dd, 1H) ; δ 6.01 (d, 1H) ; δ 5.59 (d, 1H) ; δ 1.02 (t, 9H) , δ 0.23 (t, 6H)

[0283] [式 I]



[0284]

嵌段共聚物之合成

[0285] 在苯中，AIBN（偶氮雙異丁腈）、RAFT（可逆加成裂片鏈轉移）劑（2-氰基-2-丙基十二基三硫碳酸酯）和製備例 1 的化合物（DPM-C12）以 50:1:0.2（DPM-C12:RAFT 試劑:AIBN）的重量比溶解（濃度：70 重量%），之後，藉由使此混合物於氮下於 70°C 反應 4 小時而製得巨分子引發劑（數量平均分子量：14000，多分散性：1.2）。之後，在苯中，合成的巨分子引發劑、式 I 的化合物（TFS-S）和 AIBN（偶氮雙異丁腈）以 1:200:0.5（巨分子引發劑:TFS-S:AIBN）的重量比溶解（濃度：30 重量%），之後藉由令此混合物在氮下於 70°C 反應 6 小時，製得嵌段共聚物（數量平均分子量：35000，多分散性：1.2）。此嵌段共聚物包括自製備例 1 的化合物衍生的第一嵌段和自式 I 化合物衍生的第二嵌段。

[0286]

實施例 12

[0287] 在苯中，AIBN（偶氮雙異丁腈）、RAFT（可逆加成裂片鏈轉移）試劑（2-氰基-2-丙基十二基三硫碳酸酯）和製備例 6 的化合物（DPM-N1）以 26:1:0.5（DPM-C12:RAFT 試劑:AIBN）的重量比溶解（濃度：70 重量%），之後，藉由使得此混合物於氮下於 70°C 反應 4 小時而製得巨分子引發劑（數量平均分子量：9700，多分散性：1.2）。之後，在苯中，合成的巨分子引發劑、五氟苯乙烯（PFS）和 AIBN（偶氮雙異丁腈）以 1:600:0.5（巨分子引發劑:PFS:AIBN）的重量比溶解（濃度：30 重量%），之後藉由令此混合物在氮下於 115°C 反應 6 小時，製得嵌段共聚物（數量平均分子量：17300，多分散性：1.2）。此嵌段共聚物包括自製備例 6 的化合物衍生的第一嵌段和自五氟苯乙烯衍生的第二嵌段。

[0288]

比較例 1

[0289] 藉如實施例 1 中之相同的方法製備嵌段共聚物，但使用以製備例 7 的化合物（DPM-C4）代替製備例 1 的化合物（DPM-C12）製得的巨分子引發劑並使用五氟苯乙烯。此嵌段共聚物包括自製備例 7 的化合物（DPM-C4）衍生的第一嵌段和自五氟苯乙烯衍生的第二嵌段。

[0290]

比較例 2

[0291] 藉與實施例 1 相同的方法製得嵌段共聚物，但使用以甲基丙烯酸 4-甲氧基苯酯代替製備例 1 的化合物 (DPM-C12) 所製得之巨分子引發劑並使用五氟苯乙烯。此嵌段共聚物包括自甲基丙烯酸 4-甲氧基苯酯衍生的第一嵌段和自五氟苯乙烯衍生的第二嵌段。

[0292]

比較例 3

[0293] 藉與實施例 1 相同的方法製得嵌段共聚物，但使用以甲基丙烯酸十二酯代替製備例 1 的化合物 (DPM-C12) 所製得之巨分子引發劑並使用五氟苯乙烯。此嵌段共聚物包括自甲基丙烯酸十二酯衍生的第一嵌段和自五氟苯乙烯衍生的第二嵌段。

[0294]

試驗例 1

[0295] 藉使用實施例 1 至 12 和比較例 1 至 3 之嵌段共聚物製得自組裝聚合物層並觀察其結果。具言之，各嵌段共聚物溶於溶劑中至 1.0 重量%的濃度，之後以 3000 rpm 的速度以 60 秒鐘旋轉塗覆於矽晶圓上。之後，藉溶劑退火或熱退火進行自組裝。所用溶劑和老化方法示於以下的表 1。之後，藉由使各聚合物層進行 SEM (掃描式電子顯微鏡) 或 AFM (原子力顯微鏡) 分析，以評估自組裝性。圖 1 至 12 分別為實施例 1 至 12 的結果，而圖 13 至 15 分別是比較例 1 至 3 的結果。

[0296] 表 1

	塗覆溶液		退火	
	所使用之溶劑	嵌段共聚物之濃度	退火方法	退火條件
實施例 1	甲苯	1.0 重量%	熱退火	160°C, 1 小時
實施例 2	甲苯	1.0 重量%	熱退火	160°C, 1 小時
實施例 3	甲苯	1.0 重量%	熱退火	160°C, 1 小時
實施例 4	甲苯	1.0 重量%	熱退火	160°C, 1 小時
實施例 5	甲苯	1.0 重量%	熱退火	160°C, 1 小時
實施例 6	甲苯	1.0 重量%	溶劑退火	2 小時
實施例 7	戴奧辛(Dioxin)	1.0 重量%	溶劑退火	1 小時
實施例 8	甲苯	1.0 重量%	溶劑退火	2 小時
實施例 9	甲苯	1.0 重量%	熱退火	160°C, 1 小時
實施例 10	甲苯	1.0 重量%	溶劑退火	2 小時
實施例 11	甲苯	1.0 重量%	熱退火	160°C, 1 小時
實施例 12	甲苯	1.0 重量%	熱退火	200°C, 1 小時
比較例 1	甲苯	1.0 重量%	熱退火	160°C, 1 小時
比較例 2	甲苯	1.0 重量%	熱退火	160°C, 1 小時
比較例 3	甲苯	1.0 重量%	熱退火	160°C, 1 小時
實施例 6 的溶劑退火所用溶劑:THF(四氫呋喃)和水的混合溶劑(THF:水=4:6(重量比)) 實施例 7 的溶劑退火所用溶劑:氯仿 實施例 8 的溶劑退火所用溶劑:THF(四氫呋喃)和水的混合溶劑(THF:水=4:6(重量比)) 實施例 10 的溶劑退火所用溶劑:環己烷				

[0297]

試驗例 2

[0298] 自試驗例 1 可證實實施例中之嵌段共聚物基本上具有極佳的自組裝性。實施例中，以實施例 1 製造的嵌段共聚物，評估 GISAXS (掠角入射小角度 X 射線散射) 性質。以上性質係在 Pohang Light Source 的 3C beam

line 中評估。聚合物層係藉由將塗覆液（將實施例 1 的嵌段共聚物溶於氟苯中，使得固體含量為 0.7 重量%）旋轉塗覆於具有親水或疏水表面的基材上，以使得塗層具有 5 nm 的厚度（塗覆區域：寬=1.5 cm，長=1.5 cm）並使其於室溫乾燥約 1 小時並使其之後於約 160°C 接受約 1 小時的熱退火處理而形成。所形成的聚合物層以 X 射線照射，使得入射角由約 0.12 度至 0.23 度，此對應於介於層的臨界角和基材的臨界角之間的角度，之後藉由使用 2D marCCD，得到自層散射的 X 射線繞射圖案。此時，選擇層至偵測器之間的距離，以使得層中的自組裝圖案可以在約 2 m 至 3 m 的範圍內有效地被觀察到。作為具有親水表面的基材，使用對於純水在室溫之潤濕角為約 5 度的基材，且，作為具有疏水表面的基材，使用對於純水在室溫之潤濕角為約 60 度的基材。圖 16 係根據以上方法，對於純水在室溫之潤濕角約 5 度的表面之 GISAXS（掠角入射小角度 X 射線散射）分析的結果。圖 17 係根據以上方法，對於純水在室溫之潤濕角為約 60 度的表面之 GISAXS（掠角入射小角度 X 射線散射）分析的結果。由圖可證實任何情況中有面內相繞射圖案，且實施例 1 之嵌段共聚物具有直立排列性質。

[0299] 此外，根據與實施例 1 相同的方法，製得具有不同體積分率的嵌段共聚物，但單體和巨分子引發劑的莫耳比係經控制。

[0300] 體積分率如下。

[0301] 表 2

	第一嵌段的體積分率	第二嵌段的體積分率
樣品 1	0.7	0.3
樣品 2	0.59	0.41
樣品 3	0.48	0.52

[0302] 基於藉 GPC（凝膠滲透層析）測得的分子量及於室溫的密度，計算嵌段共聚物之各嵌段的體積分率。其中，密度係藉浮力法測定，具言之，係藉在溶劑（乙醇）（其質量和在空氣中的密度為已知者）的質量計算，及且 GPC 係根據前述方法進行。各樣品的 GISAXS 分析之結果示於圖 18 至 20。圖 18 至 20 分別係樣品 1 至 3 的結果，且由圖可證實在 GISAXS 觀察到面內相繞射圖案，且因而可預測具有直立排列性質。

[0303]

試驗例 3

[0304] 自試驗例 1 可證實實施例中之嵌段共聚物基本上具有極佳的自組裝性。實施例中，評估比較例 1 和 2 及實施例 1 至 5（自彼觀察到適當的結果）的表面能和密度。

[0305] 表面能係藉由使用液滴形狀分析儀（DSA 100，KRUSS, Co.的產品）測定。表面能係以聚合物層評估，該聚合物層係藉由將塗覆液（將待評估的材料溶於氟苯中，使得固體含量為 2 重量%而製得）旋轉塗覆於矽晶圓上以使得塗層具有 50 nm 的厚度（塗覆區域：寬=2

cm，長=2 cm) 並之後使其於室溫乾燥約 1 小時並使其於約 160°C 接受約 1 小時的熱退火處理而形成。表面能可自平均值計算，此平均值係由以去離子水 (H₂O) 和二碘甲烷 (已知此兩種液體的表面張力) 分別滴落 5 次而測得的平均值所算得。以下的表中，各嵌段的表面能係就根據以上方法而以形成相應嵌段之單體所形成的均聚物測得的表面能。

[0306] 測定密度的方法與前述者相同。

[0307] 測得的值示於以下的表。

[0308] 表 3

		實施例					比較例	
		1	2	3	4	5	1	2
第一嵌段	SE	30.83	31.46	27.38	26.924	27.79	37.37	48.95
	De	1	1.04	1.02	0.99	1.00	1.11	1.19
	VF	0.66	0.57	0.60	0.61	0.61	0.73	0.69
第二嵌段	SE	24.4	24.4	24.4	24.4	24.4	24.4	24.4
	De	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57
	VF	0.34	0.43	0.40	0.39	0.39	0.27	0.31
SE 差		6.43	7.06	2.98	2.524	3.39	12.98	24.55
De 差		0.57	0.53	0.55	0.58	0.57	0.46	0.38

SE:表面能(單位:mN/m)
De:密度(單位:g/cm³)
VF:體積分率
SE 差:第一和第二嵌段的表面能間的差的絕對值
De 差:第一和第二嵌段的密度間的差的絕對值
成鏈原子:第一嵌段中的成鏈原子數
間距:自組裝嵌段共聚物中之第一嵌段之間間距(單位:nm)
n/D:第一嵌段中的成鏈原子數/自組裝嵌段共聚物中之第一嵌段之間間距
Ref:聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物(第一嵌段:聚苯乙烯嵌段,第二嵌段:聚甲基丙烯酸甲酯嵌段)

[0309] 由以上的表，可證實在確認適當自組裝性的情況（實施例 1 至 5）中，有特定的趨勢。特定言之，在實施例 1 至 5 的嵌段共聚物中，第一和第二嵌段的表面能間的差的絕對值在 2.5 mN/m 至 7 mN/m 的範圍內；但是，比較例的表面能間的差的絕對值不在以上範圍內。此外，第一嵌段的表面能比第二嵌段高，且在 20 mN/m 至 35 mN/m 的範圍內。此外，實施例 7 至 11 之嵌段共聚物之第一和第二嵌段的密度間的差的絕對值為 0.3 g/cm³ 或更高。

[0310]

試驗例 4

[0311]

比較例 1 和 2 及已觀察到適當結果之實施例 1 至 5 的 XRD 分析結果示於以下的表 4。

[0312] 表 4

	實施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
散射向量(q 值)(單位:nm ⁻¹)	1.96	2.41	2.15	1.83	1.72	4.42	3.18
FWHM(單位:nm ⁻¹)	0.57	0.72	0.63	0.45	0.53	0.97	1.06

[0313] 藉由使得 X 射線通過在 Pohang Light Source 的 3C beam line 中的樣品，根據散射向量 (q)，藉由測定散射強度，評估 XRD 圖案。自未經任何特定的用以自彼移除雜質之純化之前處理的嵌段共聚物所得的粉末係在將其置於用於 XRD 測定的槽中後用以作為樣品。在 XRD

圖案分析期間內，所用 X 射線是直立尺寸為 0.023 mm 且水平尺寸為 0.3 mm 的 X 射線，所用偵測器是測定裝置（例如，2D marCCD）。得到自樣品散射的 2D 繞射圖案，其為影像，藉由使用山箭酸銀（silver behenate），將所得繞射圖案校正成散射向量（ q ），之後根據散射向量（ q ）繪成散射強度。藉由根據散射向量（ q ）和峰擬合，繪出散射強度，得到峰的位置和 FWHM。由以上結果，可證實，相較於未確認自組裝性之比較例，展現極佳自組裝性之嵌段共聚物出現特定 XRD 圖案。特定言之，在散射向量 q 在 0.5 nm^{-1} 至 10 nm^{-1} 的範圍內，觀察到 FWHM 在 0.2 nm^{-1} 至 1.5 nm^{-1} 範圍內的峰；但是，比較例中未觀察到這樣的峰。

發明摘要

※申請案號：103142805

※申請日：103年12月08日

※IPC分類：C08F 297/00 (2006.01)

H01L 21/312 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

H01L 21/3105 (2006.01)

嵌段共聚物

Block copolymer

【中文】

本申請案提供嵌段共聚物和其應用。該嵌段共聚物具有極佳的自組裝性質和相分離，且需要時，各種所需功能可自由地施加至彼。

【英文】

The present application provides the block copolymers and their application. The block copolymer has an excellent self assembling property and phase separation and various required functions can be freely applied thereto as necessary.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(17)圖。

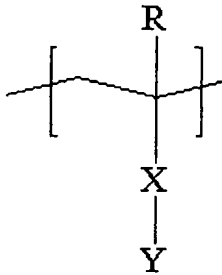
【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

申請專利範圍

1. 一種嵌段共聚物，其包含由式 4 所示之嵌段：

[式 4]



其中，R 是氫或具有 1 至 4 個碳原子的烷基，X 是單鍵、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、羰基、伸烷基、伸烯基、伸炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$ ，其中 X_1 是氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基，而 Y 是單價取代基，其包含具有 8 或更多個成鏈原子的鏈連接之環狀結構。

2. 如請求項 1 之嵌段共聚物，其中該 X 係單鍵、氧原子、 $-C(=O)-O-$ 或 $-O-C(=O)-$ 。

3. 如請求項 1 之嵌段共聚物，其中該 X 係 $-C(=O)-O-$ 。

4. 如請求項 1 之嵌段共聚物，其中該鏈包含 8 至 20 個成鏈原子。

5. 如請求項 1 之嵌段共聚物，其中該成鏈原子係碳、氧、氮或硫。

6. 如請求項 1 之嵌段共聚物，其中該成鏈原子係碳或氧。

7. 如請求項 1 之嵌段共聚物，其中該鏈係直鏈烴鏈。

8. 如請求項 1 之嵌段共聚物，其中該環狀結構係芳族

線繞射分析時，其在 0.5 nm^{-1} 至 10 nm^{-1} 的 q 值範圍內，展現半高寬在 0.2 nm^{-1} 至 1.5 nm^{-1} 之範圍的峰。

14.如請求項 1 或 12 之嵌段共聚物，其中其形成層，該層於對於純化水之潤濕角在 5 度至 20 度的範圍內之表面上，展現掠角入射小角度 X 射線散射繞射圖案中垂直於 X 座標之峰。

15.如請求項 1 或 12 之嵌段共聚物，其中其形成層，該層於對於純化水之潤濕角在 50 度至 70 度的範圍內之表面上，展現掠角入射小角度 X 射線散射繞射圖案中垂直於 X 座標之峰。

16.如請求項 1 或 12 之嵌段共聚物，其中鏈內的成鏈原子之數目符合方程式 1：

[方程式 1]

$$3 \text{ nm}^{-1} \sim 5 \text{ nm}^{-1} = nq/(2 \times \pi)$$

其中 n 是成鏈原子之數目， q 是在 X 射線繞射分析中觀察到峰處之散射向量中之最小散射向量或在 X 射線繞射分析中觀察到具有最大面積的峰處之散射向量。

17.如請求項 1 或 12 之嵌段共聚物，其中該式 4 或 5 所示之嵌段的體積分率在 0.4 至 0.8 的範圍內。

18.如請求項 1 或 12 之嵌段共聚物，其中其進一步包含第二嵌段，且其中該式 4 或 5 所示之嵌段及該第二嵌段的表面能 (surface energy) 之間的差之絕對值在 2.5 mN/m 至 7 mN/m 的範圍內。

19.如請求項 1 或 12 之嵌段共聚物，其中該式 4 或 5

所示之嵌段的表面能在 20 mN/m 至 35 mN/m 的範圍內。

20. 如請求項 1 或 12 之嵌段共聚物，其中其進一步包含第二嵌段，且其中該式 4 或 5 所示之嵌段及該第二嵌段的密度之間的差之絕對值為 0.3 g/cm^3 或更高。

21. 一種聚合物層，其包含如請求項 1 或 12 之嵌段共聚物的自組裝產物。

22. 如請求項 21 之聚合物層，其展現掠角入射小角度 X 射線散射繞射圖案中垂直於 X 座標之峰。

23. 一種用於形成聚合物層之方法，其包含形成包含如請求項 1 或 12 之嵌段共聚物的自組裝產物之聚合物層。

24. 一種形成圖案之方法，其包含從包含基材和形成於基材上且包含如請求項 1 或 12 之嵌段共聚物的自組裝產物之聚合物層的層合物 (laminates) 選擇性地移除嵌段共聚物中的該式 4 或 5 所示之嵌段或該式 4 或 5 所示之嵌段以外的嵌段。

