



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I596127 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 21 日

(21) 申請案號：103142794

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 08 日

(51) Int. Cl. : C08F297/00 (2006.01)

C08F212/06 (2006.01)

C08F212/14 (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：金廷根 KIM, JUNG KEUN (KR)；李政圭 LEE, JEONG KYU (KR)；李濟權 LEE, JE GWON (KR)；李美宿 LEE, MI SOOK (KR)；朴魯振 PARK, NO JIN (KR)；具世真 KU, SE JIN (KR)；崔銀英 CHOI, EUN YOUNG (KR)；尹聖琇 YOON, SUNG SOO (KR)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

JP 2002-145973A

審查人員：林佳慧

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：14 共 53 頁

(54) 名稱

嵌段共聚物

BLOCK COPOLYMER

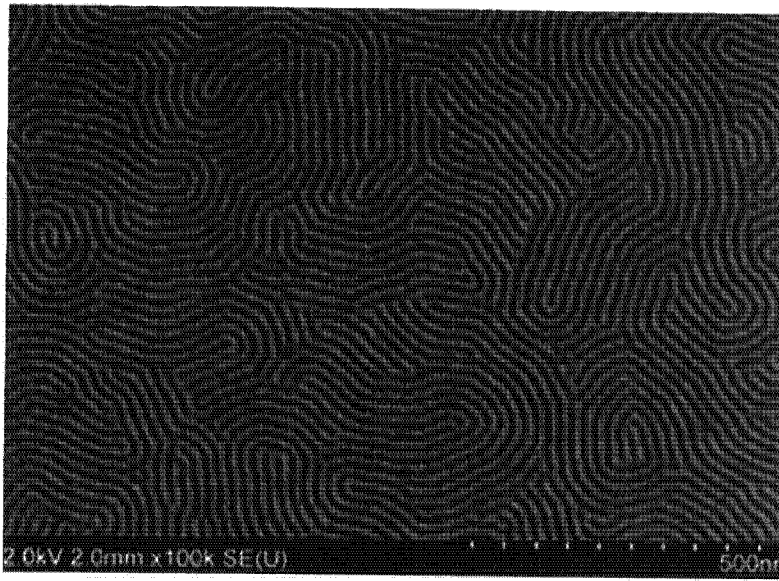
(57) 摘要

本發明提供嵌段共聚物和其應用。本申請案可提供嵌段共聚物，其具有極佳的自組裝和相分離性並因此能夠有效地用於各種應用。本申請案亦可提供該嵌段共聚物之應用。

The present application provides the block copolymers and their application. The present application may provide the block copolymers that have excellent self assembling and phase separation properties and therefore that can be effectively used in various applications. The present application may also provide applications of the block copolymers.

指定代表圖：

圖 1



發明摘要

※申請案號：103142794

C08F 297/00 (2006.01)

※申請日：103年12月08日

※IPC分類：C08F 212/06 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

C08F 212/14 (2006.01)

嵌段共聚物

H01L 21/312 (2006.01)

Block copolymer

H01L 21/3105 (2006.01)

【中文】

本發明提供嵌段共聚物和其應用。本申請案可提供嵌段共聚物，其具有極佳的自組裝和相分離性並因此能夠有效地用於各種應用。本申請案亦可提供該嵌段共聚物之應用。

【英文】

The present application provides the block copolymers and their application. The present application may provide the block copolymers that have excellent self assembling and phase separation properties and therefore that can be effectively used in various applications. The present application may also provide applications of the block copolymers.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)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

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] 本申請案係關於嵌段共聚物和其應用。

【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鏈接之分子結構。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、圓筒或積層。藉嵌段共聚物之自組裝而形成之結構的區域尺寸可調整於寬範圍內，並可製成各種結構形狀。因此，彼等可用於藉蝕刻而形成圖案的方法、各種磁性記錄介質或新一代奈米裝置(如金屬點、量子點或奈米線)、高密度磁性儲存介質等。

【發明內容】

所欲解決技術問題

[0003] 本申請案提供嵌段共聚物、包含嵌段共聚物之聚合物層、形成聚合物層之方法及形成圖案之方法。

解決問題之技術手段

[0004] 本嵌段共聚物包含第一嵌段和不同於第一嵌段的第二嵌段。第一或第二嵌段可包括以下所描述的側鏈。下文中，在第一和第二嵌段中的一個嵌段包括側鏈的情況中，將包括側鏈的嵌段稱為第一嵌段。此嵌段共聚物可為僅包括以上第一和第二嵌段的二嵌段共聚物或可為除了第一和第二嵌段以外尚包括額外嵌段之嵌段共聚物。

[0005] 由於嵌段共聚物包含經由共價鍵彼此鏈接的二或更多個聚合物鏈，所以其可以相分離。本申請案中，由於嵌段共聚物滿足以下描述的至少一個參數，所以可以非常有效地發生相分離，並因此而可藉微相分離而形成奈米尺寸結構。根據本申請案，藉由控制尺寸(如分子量或嵌段之間的相對比)，可以自由地調整奈米結構的尺寸或形狀。藉以上者，嵌段共聚物可以自由地形成各種尺寸的相分離結構，如球、圓柱、螺旋二十四面體、和積層物及相反結構等。本發明者發現，若嵌段共聚物滿足以下描述的至少一個參數，則可大幅改善上述的自組裝性和相分離性。已證實，藉由使得嵌段共聚物滿足適當參數，可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板的方向排列。控制待垂直或平行於各種基板之嵌段共聚物的自組裝結構之排列的技術係嵌段共聚物之實際應用的一大重點。習慣用，在嵌段共聚物的層中之奈米尺寸結構之排列方向取決於形成嵌段共

聚物的嵌段中之暴於表面或空氣中的嵌段。通常，由於許多基板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潤濕基板且極性小於嵌段共聚物中之其他嵌段的嵌段潤濕介於空氣之間的界面。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朝向基板，且最常用的方法係藉由製造中性表面以控制排列性。但是，一個具體實施例中，藉由控制以下參數，嵌段共聚物可垂直於基板地排列，未進行用以達到直立排列的一般已知處理，包括中性表面處理。例如，根據本申請案的一個具體實施例之嵌段共聚物在未經任何前處理的疏水表面和親水表面二者上展現直立排列性質。此外，另外的具體實施例中，藉熱回溫，以大面積在短時間內實現直立排列。

[0006] 根據本申請案之嵌段共聚物在 XRD(X 射線繞射)分析中展現特定趨勢。

[0007] 即，如以下描述者，在嵌段共聚物的至少一個嵌段包括側鏈的情況中，成鏈原子數目(n)和在 XRD 分析得到的散射向量(q)滿足以下的等式 1。

[0008] [等式 1]

$$[0009] 3 \text{ 奈米}^{-1} \sim 5 \text{ 奈米}^{-1} = nq / (2 \times \pi)$$

[0010] 式 1 中，“ n ”是成鏈原子數目，“ q ”是在 XRD 分析中觀察到的峰處之散射向量中之最小散射向量或觀察到之具有最大面積的峰處之散射向量。此外，等式 1 中的 π 是圓周對其直徑的比。

[0011] 文中所用“成鏈原子”是指形成鏈接至嵌段共聚物的側鏈之原子和形成側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，鏈接至碳原子等的氫原子未計入成鏈原子數目。此外，在支鏈的情況中，成鏈原子數目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。成鏈原子數目可為 30 或更低，25 或更低，20 或更低，或 16 或更低。

[0012] 用於證實等式 1 中的 XRD 分析可藉由令 X-射線通過嵌段共聚物樣品及之後根據散射向量測定散射強度的方式進行。可對未經任何特定前處理的嵌段共聚物進行 XRD 分析，且，例如，可藉由使得嵌段共聚物在適當條件下乾燥及之後令 X 射線通過彼的方式進行 XRD 分析。作為 X 射線者可為直立尺寸為 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，以得到繞射向量和 FWHM 等。

[0013] 繞射圖案之擬合可藉 XRD 分析結果的數值分析進行，其中使用最小平方技巧。以上方法中，關於

XRD 圖案中的峰輪廓，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轉變為 0，在此狀態下，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。已經知道自 XRD 分析得到以上資訊之方法，且，例如，可以使用數值分析程式 (如 origin)。

[0014] 以等式 1 的值代入的散射值可為在 0.5 奈米^{-1} 至 10 奈米^{-1} 之範圍的散射值。另一具體實施例中，以等式 1 的值代入的散射值可為在 0.5 奈米^{-1} 至 10 奈米^{-1} 之範圍的散射值。另一具體實施例中，以等式 1 的值代入的散射值可為在 0.7 奈米^{-1} 或更高， 0.9 奈米^{-1} 或更高， 1.1 奈米^{-1} 或更高， 1.3 奈米^{-1} 或更高，或 1.5 奈米^{-1} 或更高。另一具體實施例中，以等式 1 的值代入的散射值可為 9 奈米^{-1} 或更低， 8 奈米^{-1} 或更低， 7 奈米^{-1} 或更低， 6 奈米^{-1} 或更低， 5 奈米^{-1} 或更低， 4 奈米^{-1} 或更低， 3.5 奈米^{-1} 或更低，或 3 奈米^{-1} 或更低。

[0015] 等式 1 可代表在嵌段共聚物自組裝並形成相分離結構的情況中，成鏈原子數目和包括該鏈之嵌段間的距離 (D) 之間的關係。若包括鏈的嵌段共聚物的成鏈原子數目符合等式 1，則藉鏈展現的結晶性獲改良，並因此，相分離性質和直立排列性質可獲大幅改良。另一具體實施例中，等式 1 中的 $nq/(2 \times \pi)$ 可為 4.5 奈米^{-1} 或更低。其中，包括鏈之嵌段間的距離 (D ，單位，奈米) 可藉算式，

$D=2 \times \pi/q$ 計算。其中，“D”是嵌段間的距離(D，單位：奈米)，而 π 和 q 如等式 1 中之定義。

[0016] 以上參數可藉，例如，控制嵌段共聚物的結構而實現。

[0017] 例如，滿足以上參數之嵌段共聚物的第一嵌段或第二嵌段中包括側鏈。下文中，為便於解釋，將包含側鏈的嵌段稱為第一嵌段。

[0018] 另一具體實施例中，滿足以上參數之嵌段共聚物的第一嵌段和第二嵌段的一或二者至少包括芳族結構。第一嵌段和第二嵌段二者可包括芳族結構且，此情況中，第一嵌段的芳族結構可以與第二嵌段的芳族結構相同或不同。此外，滿足此文件中所描述之參數之嵌段共聚物的第一和第二嵌段中之至少一個嵌段可包括側鏈或至少一個以下描述的鹵素原子，且此側鏈或至少一個鹵素原子可經芳族結構取代。此嵌段共聚物可包括二或更多個嵌段。

[0019] 如所述者，嵌段共聚物的第一嵌段和/或第二嵌段可包括芳族結構。此芳族結構可含括於第一嵌段和第二嵌段中之一或二者中。在兩個嵌段皆包括芳族結構的情況中，第一嵌段中的芳族結構可以與第二嵌段中的芳族結構相同或不同。

[0020] 文中所用“芳族結構”是指芳基或伸芳基，且可以是指自包括一個苯環結構的化合物衍生的單價或二價取代基，或至少兩個苯環以共享的一或兩個碳原子或藉任意的鏈接劑鏈接之結構，或此化合物之衍生物。除非另外

界定，否則芳基或伸芳基可為具 6 至 30，6 至 25，6 至 21，6 至 18，或 6 至 13 個碳原子的芳基。芳基或伸芳基的例子可為自苯、萘、偶氮苯、蔥、菲、稠四苯、芘、苯并芘等衍生的單價或二價取代基。

[0021] 芳族結構可為嵌段的主鏈所包括的結構或可為鏈接至嵌段的主鏈作為側鏈的結構。例如，可含括於各嵌段中之芳族結構之適當的調整可用以控制參數。

[0022] 例如，欲控制參數，具 8 或更多個成鏈原子的鏈可作為側鏈鏈接至嵌段共聚物的第一嵌段。此文件中，“側鏈”和“鏈”可代表相同的標的。在第一嵌段包括芳族結構的情況中，鏈可鏈接至芳族結構。

[0023] 側鏈可為鏈接至聚合物主鏈的鏈。如所述者，側鏈可為包括 8 或更多，9 或更多，10 或更多，11 或更多，或 12 或更多個成鏈原子的鏈。成鏈原子數目可為 30 或更少，25 或更少，20 或更少，或 16 或更少。成鏈原子可為碳、氧、氮或硫，或適當地為碳或氧。

[0024] 側鏈可為烴鏈，如烷基、烯基或炔基。烴鏈的至少一個碳原子可經硫原子、氧原子或氮原子取代。

[0025] 側鏈鏈接至芳族結構的情況中，鏈可直接鏈接至芳族結構或可經由鏈接劑鏈接至芳族結構。鏈接劑可為氧原子、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 是氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基，其中 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_2 可為氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基。適當的鏈接劑可為氧原子。側鏈可經由，例如，氧原子或氮，鏈接至芳族結構。

[0026] 在芳族結構鏈接至嵌段的主鏈作為側鏈的情況中，芳族結構亦可直接鏈接至主鏈或可經由鏈接劑鏈接至主鏈。此鏈接劑的例子可為氧原子、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 可為單鍵、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基。將芳族結構鏈接至主鏈之適當的鏈接劑可為 $-C(=O)-O-$ 或 $-O-C(=O)-$ ，但不限於此。

[0027] 另一具體實施例中，嵌段共聚物之第一嵌段和/或第二嵌段的芳族結構可包括 1 或更多，2 或更多，3 或更多，4 或更多，或 5 或更多個鹵素原子。鹵素原子數可為 30 或更少，25 或更少，20 或更少，15 或更少，或 10 或更少。鹵素原子可為氟或氯；且可使用氟。含括包含鹵素原子的芳族結構之嵌段可以藉與其他嵌段之適當的交互作用而有效地形成相分離結構。

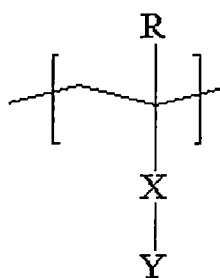
[0028] 包括鹵素原子的芳族結構的例子可為具 6 至 30，6 至 25，6 至 21，6 至 18，或 6 至 13 個碳原子的芳族結構，但不限於此。

[0029] 為實現適當的相分離，在第一和第二嵌段二者包括芳族結構的情況中，第一嵌段可包括未含括鹵素原子的芳族結構而第二嵌段可包括含括鹵素原子的芳族結構。此外，第一嵌段的芳族結構可包括直接或經由包括氧

或氮原子的鏈接劑鏈接至側鏈的第一嵌段。

[0030] 在嵌段共聚物包括具有側鏈的嵌段的情況中，嵌段可為例如，式 1 所示的嵌段。

[0031] [式 1]



[0032] 式 1 中，R 是氫或具 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鏈接之環狀結構。

[0033] 文中所用“單鍵”是指沒有原子位於相關位置的情況。例如，若式 1 中的 X 是單鍵，則可實現 Y 直接鏈接至聚合物鏈的結構。

[0034] 除非另外界定，否則文中所用“烷基”是指具 1 至 20，1 至 16，1 至 12，1 至 8，或 1 至 4 個碳原子的直鏈、支鏈或環狀烷基，此烷基可任意地經至少一個取代基取代。側鏈是烷基的情況中，此烷基可包括 8 或更多，9 或更多，10 或更多，11 或更多，或 12 或更多個碳原子，且烷基中的碳原子數可為 30 或更少，25 或更少，20 或更少，或 16 或更少。

[0035] 除非另外界定，否則文中所用“烯基或炔基”是指具 2 至 20，2 至 16，2 至 12，2 至 8，或 2 至 4 個碳原子的直鏈、支鏈或環狀烯基或炔基，此烯基或炔基可任意地經至少一個取代基取代。側鏈是烯基或炔基的情況中，此烯基或炔基可包括 8 或更多，9 或更多，10 或更多，11 或更多，或 12 或更多個碳原子，且烯基或炔基中的碳原子數可為 30 或更少，25 或更少，20 或更少，或 16 或更少。

[0036] 除非另外界定，否則文中所用“伸烷基”是指具 1 至 20，1 至 16，1 至 12，1 至 8，或 1 至 4 個碳原子的伸烷基。伸烷基可具有直鏈、支鏈或環狀結構，且可任意地經至少一個取代基取代。

[0037] 除非另外界定，否則文中所用“伸烯基或伸炔基”是指具 2 至 20，2 至 16，2 至 12，2 至 8，或 2 至 4 個碳原子的伸烯基或伸炔基。伸烯基或伸炔基可具有直鏈、支鏈或環狀結構，且可任意地經至少一個取代基取代。

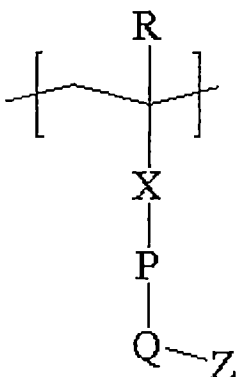
[0038] 另一具體實施例中，式 1 中的 X 可為 $-C(=O)O-$ 或 $-OC(=O)-$ 。

[0039] 式 1 中的 Y 是包括鏈之取代基，其可為包括，例如，具 6 至 18 或 6 至 12 個碳原子的芳族結構之取代基。其中，鏈可為具 8 或更多，9 或更多，10 或更多，11 或更多，或 12 或更多個碳原子的烷基。烷基可包括 30 或更少，25 或更少，20 或更少，或 16 或更少個碳原子。

此鏈可直接鏈接至芳族結構或經由前述鏈接劑鏈接至芳族結構。

[0040] 另一具體實施例中，第一嵌段可以藉以下的式 2 表示。

[0041] [式 2]

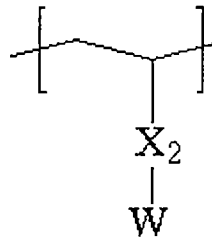


[0042] 式 2 中，R 可為氫原子或具 1 至 4 個碳原子的烷基，X 可為 $-C(=O)-O-$ ，P 可為具 6 至 12 個碳原子的伸芳基，Q 可為氧原子，Z 是具 8 或更多個成鏈原子的鏈。

[0043] 式 2 的另一具體實施例中，P 可為伸苯基。此外，Z 可為具 9 至 20，9 至 18 或 9 至 16 個碳原子的直鏈烷基。P 是伸苯基的情況中，Q 可鏈接至伸苯基的對位。—烷基、伸芳基、伸苯基和此鏈可經至少一個取代基任意取代。

[0044] 在嵌段共聚物包含含鹵素原子之芳族結構的嵌段的情況中，此嵌段可為以下式 3 表示的嵌段。

[0045] [式 3]



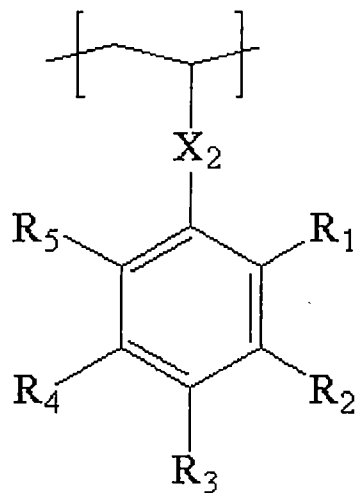
[0046] 式 3 中，X₂ 可為單鍵、氧原子、硫原子、-S(=O)₂-、伸烷基、伸烯基、伸炔基、-C(=O)-X₁-或 -X₁-C(=O)-，其中，X₁ 是單鍵、氧原子、硫原子、-S(=O)₂-、伸烷基、伸烯基或伸炔基，而 W 可為包括至少一個鹵素原子的芳基。

[0047] 式 3 的另一具體實施例中，X₂ 可為單鍵或伸烷基。

[0048] 式 3 中，W 的芳基可為具 6 至 12 個碳原子的芳基或苯基。此芳基或苯基可包括 1 或更多，2 或更多，3 或更多，4 或更多，或 5 或更多個鹵素原子。鹵素原子數可為 30 或更少，25 或更少，20 或更少，15 或更少，或 10 或更少。可以使用氟原子作為鹵素原子。

[0049] 另一具體實施例中，式 3 的嵌段可藉以下的式 4 表示。

[0050] [式 4]



[0051] 式 4 中，X₂ 與式 3 中之定義相同，而 R₁ 至 R₅ 可以各自獨立地為氫、烷基、鹵烷基或鹵素原子。R₁ 至 R₅ 中所含括的鹵素原子數為 1 或更多。

[0052] 式 4 中，R₁ 至 R₅ 可以各自獨立地為氫、具 1 至 4 個碳原子的烷基或具 1 至 4 個碳原子的鹵烷基或鹵素原子，此鹵素原子可為氟或氯。

[0053] 式 4 中，R₁ 至 R₅ 可包括 1 或更多，2 或更多，3 或更多，4 或更多，5 或更多，或 6 或更多個鹵素原子。未特別限制鹵素原子數的上限，R₁ 至 R₅ 中的鹵素原子數目可為，例如，12 或更少，8 或更少，或 7 或更少。

[0054] 此嵌段共聚物可以僅包括前述兩種嵌段或可包括前述兩種嵌段之一或二者及另一嵌段。

[0055] 未特別限制製造嵌段共聚物之方法。例如，嵌段共聚物可藉存活的自由基聚合反應(LRP)製造。例如，方法如陰離子聚合反應，其中，在無機酸鹽(如鹼金屬或鹼土金屬鹽)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；藉電子轉移(ATGET) ATRP 產生的活化劑進行聚合反應，此在生成電子的有機或無機還原劑存在下，使用原子轉移自由基聚合反應劑作為聚合反應控制劑；用於連續活化劑再生(ICAR)ATRP 之引發劑；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；及使用有機鉈化合物作為引發劑之方法，適當的方法可選自以上方法。

[0056] 一個具體實施例中，製造嵌段共聚物的方法可包括在自由基引發劑和存活的聚合反應劑存在下，藉存活的自由基聚合反應，將包含能夠形成嵌段的單體之材料加以聚合。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。

[0057] 可以考慮聚合效能，無特別限制地適當地選擇自由基引發劑的種類，且可以使用偶氮化合物(如偶氮基雙異丁腈(AIBN)或 2,2'-偶氮基雙-(2,4-二甲基戊腈))或過氧化物化合物(如苜醯基過氧化物(BPO)或二-三級丁基過氧化物(DTBP))。

[0058] 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、甘二甲醚(monoglyme)、二甘二甲醚(diglyme)、二甲

基甲醯胺、二甲亞砷或二甲基乙醯胺)中進行。

[0059] 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)。

[0060] 前述嵌段共聚物可展現極佳的相分離性和自組裝性且其直立排列性質亦極佳。本發明者已證實，若嵌段共聚物進一步滿足以下描述的參數中之至少一者，則可進一步改良以上性質。

[0061] 例如，嵌段共聚物可以在疏水表面上形成層，該層出現掠入射小角度 X 射線散射(GISAXS)的面內相繞射圖案(in-plane phase diffraction pattern)。此嵌段共聚物可在親水表面上形成層，該層出現掠入射小角度 X 射線散射(GISAXS)的面內相繞射圖案。

[0062] 文中所謂“出現掠入射小角度 X 射線散射(GISAXS)的面內相繞射圖案”是指進行 GISAXS 分析時，在 GISAXS 繞射圖案中觀察到垂直於 X 座標的峰。藉嵌段共聚物的直立排列性質可證實此峰。因此，嵌段共聚物出現面內相繞射圖案，顯示直立排列性質。此外，若以規則間隔觀察到以上的峰，則可進一步改良相分離效能。

[0063] 文中所用“直立”是考慮誤差的詞彙，例如，其可包括 ± 10 度， ± 8 度， ± 6 度， ± 4 度或 ± 2 度的誤差。

[0064] 能夠形成在疏水和親水表面二者上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處理之各種表面上展現直立排列性質。文中所用“疏水

表面”是指純水的潤濕角度由 5 度至 20 度範圍的表面。疏水表面的例子可包括經鋸脂鯉(piranha)溶液、硫酸、或氧電漿處理的聚矽氧表面，但不在此限。文中所用“親水表面”是指純水的潤濕角度由 50 度至 70 度範圍的表面。親水表面的例子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，但不在此限。

[0065] 除非另外聲明，否則在此文件中，性質(如潤濕角度)會隨著在室溫測得的溫度而改變。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。

[0066] 形成於疏水或親水表面上並在 GISAXS 上顯示面內相繞射圖案的層可為經熱回溫的層。一個具體實施例中，用於測定 GISAXS 的層是，例如，藉由將使得嵌段共聚物在溶劑(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 奈米的厚度和約 2.25cm²的面積(寬：1.5cm，長：1.5cm)及之後進行熱回溫處理而製得者。此熱回溫可藉由使得層於 160°C 的溫度維持約 1 小時的方式進行。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 度範圍內而進行。藉慣用的測定裝置(例如，2D marCCD)，可自層的繞射得到繞射圖案。此領域已經知道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。

[0067] 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。

[0068] 另一具體實施例中，進行 XRD(X 射線繞射)分析時，此嵌段共聚物在散射向量(q 值)的預定範圍內，會出現至少一個峰。

[0069] 例如，在 XRD 分析中，嵌段共聚物在散射向量(q 值)的 0.5 奈米^{-1} 至 10 奈米^{-1} 範圍內，出現至少一個峰。其他具體實施例中，觀察到至少一個峰的散射向量(q 值)範圍可由 0.7 奈米^{-1} 或更高， 0.9 奈米^{-1} 或更高， 1.1 奈米^{-1} 或更高， 1.3 奈米^{-1} 或更高，或 1.5 奈米^{-1} 或更高。其他具體實施例中，觀察到至少一個峰的散射向量(q 值)範圍可由 9 奈米^{-1} 或更低， 8 奈米^{-1} 或更低， 7 奈米^{-1} 或更低， 6 奈米^{-1} 或更低， 5 奈米^{-1} 或更低， 4 奈米^{-1} 或更低， 3.5 奈米^{-1} 或更低，或 3 奈米^{-1} 或更低。

[0070] 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 奈米^{-1} 。另一具體實施例中，FWHM 可為 0.25 奈米^{-1} 或更高， 0.3 奈米^{-1} 或更高，或 0.4 奈米^{-1} 或更高。此 FWHM 可為，在另一具體實施例中， 0.85 奈米^{-1} 或更低， 0.8 奈米^{-1} 或更低，或 0.75 奈米^{-1} 或更低。

[0071] 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)間的差)。測定 FWHM 之方法如前述者。

[0072] 在以上散射向量(q)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)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。

[0073] 進行 XRD 分析之方法證實以上參數如前述者。

[0074] 本申請案的一個具體實施例中，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。嵌段間的表面能間之差的絕對值在以上範圍內之第一和第二嵌段經由共價鍵鏈接之結構可以因為適當的非配伍性，藉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。

[0075] 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，可測定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約 2 重量%而製得的塗覆液塗覆於基板上，以使得塗覆層具有 50 奈米的厚度和 4cm^2 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 熱回溫約 1 小時而製得之層的表面能。層經熱回溫之後，滴上已知其表面張力的去離子水並於之後測定接觸角度。以上用以得到去離子水之接觸角度的方法重覆 5 次，計算 5 次所得接觸角度的平均值。順便在已經熱回溫處理的層上，

在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度。以上用以得到二碘甲烷之接觸角度的方法重覆 5 次，計算 5 次所得接觸角度的平均值。之後，經由 Owens-Wendt-Rabel-Kaelble 方法，使用去離子水和二碘甲苯的接觸角度所得的平均值，藉由代入關於溶劑之表面張力的值 (Strom 值) 可得到表面能。藉由使用上述方法，以藉形成對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。

[0076] 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。另一具體實施例中，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嵌段之以上的表面能間的以上差之此嵌段共聚物可展現極佳的自組裝性。

[0077] 嵌段共聚物中，第一和第二嵌段的密度間的差的絕對值可為 0.25 g/cm³ 或更高，0.3 g/cm³ 或更高，0.35 g/cm³ 或更高，0.4 g/cm³ 或更高，或 0.45 g/cm³ 或更高。密度間的差的絕對值可為 0.9 g/cm³ 或更低，0.8 g/cm³ 或更低，0.7 g/cm³ 或更低，0.65 g/cm³ 或更低，或

0.6 g/cm³ 或更低。嵌段間的密度間之差的絕對值在以上範圍內之第一和第二嵌段經由共價鍵鏈接之結構可以因為適當的非配伍性，藉相分離而實現有效的微相分離。

[0078] 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，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)中的質量可得到。

[0079] 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/cm³ 至約 1.5 g/cm³ 之範圍內。另一具體實施例中，第一嵌段的密度可為約 0.95 g/cm³ 或更高。第一嵌段的密度可為約 1.4 g/cm³ 或更低，約 1.3 g/cm³ 或更低，約 1.2 g/cm³ 或更低，約 1.1 g/cm³ 或更低，或約 1.05 g/cm³ 或更低。包括以上第一嵌段並展現嵌段的密度間的以上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。

[0080] 此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，第一嵌段具有 0.4 至 0.8 的體積分率而第二嵌段具有 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。包括具以上體積分率的各嵌段之嵌段共聚物展現極佳的自身組裝性。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穿

透層析法(GPC)得到的分子量得到。

[0081] 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(Mn)。文中所用“數量平均分子量”是指藉 GPC(凝膠穿透層析法)測定，相對於聚苯乙烯標準品之轉化值。除非另外指出，否則文中所用“分子量”是指數量平均分子量。另一具體實施例中，分子量(Mn)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。另一具體實施例中，此分子量(Mn)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(Mw/Mn)。另一具體實施例中，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。

[0082] 在以上範圍中，嵌段共聚物展現適當的自組裝性。可以考慮標的自組裝結構，控制嵌段共聚物的數量平均分子量等。

[0083] 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，包括該鏈的嵌段)之比可在 10 莫耳%至 90 莫耳%範圍內。

[0084] 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，其可用於生物感知器、記錄介質(如快閃記憶體)、磁性記憶介質或圖案形成方法或電力裝置或電子裝置等。

[0085] 一個具體實施例中，聚合物層中之嵌段共聚物可藉自組裝物製成周期性結構，包括球、圓筒、螺旋二十四面體、或積層物。例如，在嵌段共聚物中經由共價鍵鏈接至以上嵌段之第一嵌段或第二嵌段或其他嵌段的一個鏈段中，其他鏈段可形成規則結構，如積層形式、圓筒形式等。以上結構可直立排列。

[0086] 聚合物層可展現面內相繞射圖案，即，垂直於 GISAXS 分析的 GISAXS 繞射圖案中之 X 座標的峰。進一步的具體實施例中，在 GISAXS 繞射圖案的 X 座標中觀察到二或更多個峰。觀察到二或更多個峰的情況中，證實散射向量(q 值)具有恆定的比。

[0087] 本申請案亦係關於使用嵌段共聚物形成聚合物層之方法。此方法包括在基板上形成包括自組裝狀態之嵌段共聚物之聚合物層。例如，此方法包括形成嵌段共聚物層或藉塗覆之類將塗覆液(其中，嵌段共聚物稀釋於適當溶劑上)塗覆於基板上，和需要時，之後老化或熱處理該層。

[0088] 此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，且例如，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 ，但可考慮此處所用嵌段共聚物而改變。

[0089] 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。

[0090] 本申請案亦係關於形成圖案的方法。該方法包括從包括基板和形成於基板上並包含自組裝的嵌段共聚物之聚合物層之積層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板上形成圖案之方法。例如，此方法可包括在基板上形成聚合物層，選擇性地移除嵌段共聚物(其為聚合物層)中的一個嵌段或二或更多個嵌段；及之後蝕刻此基板。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施用於此方法之基板的種類，且，例如，可施用氧化矽等。

[0091] 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，並以各種方法(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。

[0092] 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記錄介質。

[0093] 例如，藉上述方法，可形成以約 6 至 80 奈米的間隔放置之具有約 3 至 40 奈米的寬度之奈米結構圖案(例如，奈米線)。另一具體實施例中，可得到例如，約 3 至 40 奈米直徑以約 6 至 80 奈米間隔排列的奈米孔結構。

[0094] 此外，此結構中，可形成具有高縱橫比的奈米線或奈米孔。

[0095] 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，超紫外射線)於聚合物層以移除相對軟嵌段之方法。此情況中，用於超紫外射線的條件可以根據嵌段共聚物的嵌段類型而決定，且具有約 254 奈米的波長之超紫外射線可照射 1 至 60 分鐘。

[0096] 此外，超紫外射線照射之後，聚合物層經酸處理以進一步移除被超紫外射線破壞的鏈段。

[0097] 此外，對使用自彼選擇性地移除嵌段之聚合物層之基板進行蝕刻處理，此可藉由使用 CF_4/Ar 離子藉反應性離子蝕刻進行，且在以上方法之後，可進一步藉氧電漿處理而自基板移除聚合物層。

【圖式簡單說明】

[0098] 圖 1 至 6 出示聚合物層的 SEM 影像。

[0099] 圖 7 和 8 出示 GISAXS 繞射圖案。

[0100] 圖 9 至 11 出示聚合物層的 SEM 影像。

[0101] 圖 12 至 14 出示 GISXAS 繞射圖案。

發明對照先前技術之功效

[0102] 本申請案可提供嵌段共聚物，其具有極佳的自組裝和相分離性並因此能夠有效地用於各種應用。本申請案亦可提供該嵌段共聚物之應用。

【實施方式】

[0103] 下文中，將參考實例和比較例，詳細描述本申請案，但本申請案之範圍未限於以下實例。

[0104] 1. NMR 分析

[0105] 藉由使用包括具有三重共振 5mm 探頭的 Varian Unity Inova (500 MHz) 光譜儀之 NMR 光譜儀，於室溫進行 NMR 分析。待分析的樣品稀釋於用於 NMR 分析的溶劑 (CDCl_3) 中至約 10 mg/ml 的濃度之後，進行分析，化學位移 (δ) 以 ppm 表示。

[0106] <縮寫>

[0107] br=寬訊號，s=單峰，d=二重峰，dd=兩個二重峰，t=三重峰，dt=兩個三重峰，q=四重峰，p=五重峰，m=多重峰

[0108] 2. GPC(凝膠穿透層析)

[0109] 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，實例或比較例之待測定的嵌段共聚物或巨引發劑稀釋至約 1 mg/mL 的濃度。之後，用

於校正的標準樣品和待分析的樣品以注射濾器(孔尺寸：0.45 微米)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(Mn)和重量平均分子量(Mw)，之後自其比(Mw/Mn)得到多分散性(PDI)。GPC 的測定條件如下。

[0110] <GPC 測定條件>

[0111] 裝置：Agilent technologies, Co.的 1200 系列

[0112] 管柱：使用 Polymer laboratories, Co.，的 PLgel mixed B 中之二者

[0113] 溶劑：THF

[0114] 管柱溫度：35°C

[0115] 樣品濃度：1 mg/mL，注射 200L

[0116] 標準樣品：聚苯乙烯(Mp：3900000，723000，316500，52200，31400，7200，3940，485)

[0117] 3. GISAXS(掠入射小角度 X 射線散射)

[0118] 在 Pohang Light Source 的 3C beam line 中進行 GISAXS 分析。將待評估的嵌段共聚物溶於氟苯中，使得固體含量為 0.7 重量%，製得塗覆液，塗覆液旋轉塗覆於基板上，以具有約 5 奈米的厚度。塗覆面積控制為約 2.25 cm² (塗覆區域：寬=1.5 cm，長=1.5 cm)。塗層於室溫乾燥約 1 小時並使其之後於約 160°C 接受約 1 小時的熱回溫處理以實現相分離結構。因此，形成相分離結構的層。所形成的層以 X 射線照射，使得入射光由約 0.12 度

至 0.23 度，此對應於介於層的臨界角度和基板的臨界角度之間的角度，之後藉由使用 2D marCCD，自層得到散射的 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。作為基板者可為具有親水表面的基板(矽基板，其經鋸脂鯉溶液處理，與純水在室溫之潤濕角度約 5 度)或有疏水表面的基板(矽基板，其經 HMDS(六甲基二矽氮烷)處理，與純水在室溫之潤濕角度約 60 度)。

[0119] 4. XRD 分析

[0120] 藉由使得 X 射線通過在 Pohang Light Source 的 4C beam line 中的樣品，依據散射向量(q)測量散射強度而鑑定 XRD 圖案。使用未經任何特定前處理的嵌段共聚物得到的粉末經純化以自彼移除雜質而得的粉末作為樣品，其置於用於測定 XRD 的槽中。XRD 圖案分析期間內，作為 X 射線的是直立尺寸為 0.023 mm 和水平尺寸為 0.3 mm 的 X 射線，使用測量裝置(例如，2D marCCD)作為偵測器。自樣品散射的 2D 繞射圖案為影像。藉數值分析，使用最小平方技巧，藉分析所得繞射圖案，得到資訊(如散射向量和 FWHM)。此分析藉 origin 程式進行。XRD 繞射圖案具有最低強度的位置作為基線並將最低強度轉變為 0，之後對 XRD 圖案中的峰的輪廓進行高斯擬合，之後自高斯擬合得到散射向量(q)和 FWHM。高斯擬合的 R 平方設定為 0.96 或更高。

[0121] 5. 表面能之測定

[0122] 藉由使用液滴形狀分析儀(DSA100 產品，KRUSS, Co.生產)測定表面能。評估藉將塗覆液(藉由將待評估的材料溶於氟苯中，使得固體含量 2 重量%)旋轉塗覆於矽晶圓上，以使得塗覆層具有 50nm 的厚度(塗覆區域：寬=2cm，長=2cm)；塗層於室溫乾燥約 1 小時；之後於 160°C 熱回溫約 1 小時而形成的聚合物層之表面能。在熱回溫之後，將已知其表面張力的去離子水滴在層上，之後得到接觸角度，重覆 5 次，計算所得 5 次接觸角度的平均值。在層熱回溫之後，滴上已知其表面張力的二碘甲烷，之後得到接觸角度，重覆 5 次，計算所得 5 次接觸角度的平均值。藉 Owens-Wendt-Rabel-Kaelble 方法，藉由使用去離子水和二碘甲苯的接觸角度所得的平均值，及藉由代入關於溶劑之表面張力的值(Strom 值)，可得到表面能。藉由使用上述方法，藉形成對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。

[0123] 6. 體積分率之測定

[0124] 基於藉 GPC(凝膠穿透層析法)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，特定言之，藉待於溶劑(乙醇，已知其質量和密度)中測定之溶劑的質量計算。

[0125] 製備例 1. 單體(A)之合成

[0126] 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-溴癸烷(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%。

[0127] <中間產物的 NMR 分析結果>

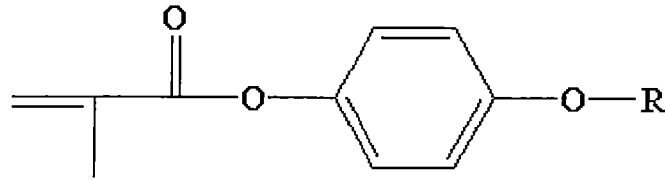
[0128] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta 6.77(\text{dd}, 4\text{H})$; $\delta 4.45(\text{s}, 1\text{H})$; $\delta 3.89(\text{t}, 2\text{H})$; $\delta 1.75(\text{p}, 2\text{H})$; $\delta 1.43(\text{p}, 2\text{H})$; $\delta 1.33-1.26(\text{m}, 16\text{H})$; $\delta 0.88(\text{t}, 3\text{H})$

[0129] 合成的中間產物(9.8 g, 35.2 mmole)、甲基丙烯酸(6.0 g, 69.7 mmole)、二環己基碳二亞胺(DCC; 10.8 g, 52.3 mmole)和對-二甲胺基吡啶(DMPA; 1.7 g, 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)(7.7 g, 22.2 mmole)，產率為 63%。

[0130] <NMR 分析結果>

[0131] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta 7.02(\text{dd}, 2\text{H})$; $\delta 6.89(\text{dd}, 2\text{H})$; $\delta 6.32(\text{dt}, 1\text{H})$; $\delta 5.73(\text{dt}, 1\text{H})$; $\delta 3.94(\text{t}, 2\text{H})$; $\delta 2.05(\text{dd}, 3\text{H})$; $\delta 1.76(\text{p}, 2\text{H})$; $\delta 1.43(\text{p}, 2\text{H})$; $\delta 1.34-1.27(\text{m}, 16\text{H})$; $\delta 0.88(\text{t}, 3\text{H})$

[0132] [式 A]



[0133] 其中，R 是具 12 個碳原子的直鏈烷基。

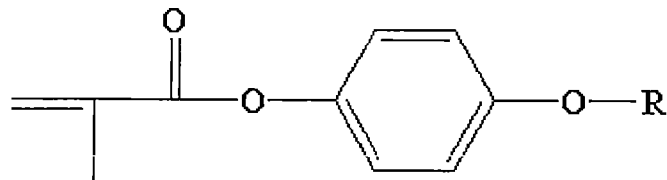
[0134] 製備例 2. 單體(G)之合成

[0135] 根據製備例 1 之方法合成以下式 G 的化合物，但使用 1-溴丁烷代替 1-溴十二碳烷。關於以上化合物的 NMR 分析結果如下。

[0136] <DPM-C4 的 NMR 分析結果>

[0137] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta 7.02(\text{dd}, 2\text{H})$; $\delta 6.89(\text{dd}, 2\text{H})$; $\delta 6.33(\text{dt}, 1\text{H})$; $\delta 5.73(\text{dt}, 1\text{H})$; $\delta 3.95(\text{t}, 2\text{H})$; $\delta 2.06(\text{dd}, 3\text{H})$; $\delta 1.76(\text{p}, 2\text{H})$; $\delta 1.49(\text{p}, 2\text{H})$; $\delta 0.98(\text{t}, 3\text{H})$

[0138] [式 G]



[0139] 其中，R 是具 4 個碳原子的直鏈烷基。

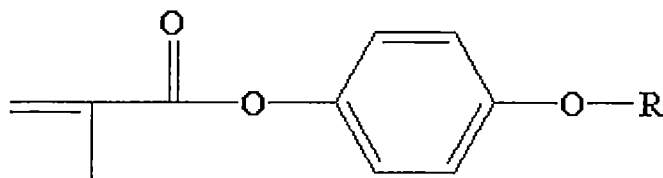
[0140] 製備例 3. 單體(B)之合成

[0141] 根據製備例 1 之方法合成以下式 B 的化合物，但使用 1-溴辛烷代替 1-溴十二碳烷。關於以上化合物的 NMR 分析結果如下。

[0142] <DPM-C8 的 NMR 分析結果>

[0143] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta 7.02(\text{dd}, 2\text{H})$; $\delta 6.89(\text{dd}, 2\text{H})$; $\delta 6.32(\text{dt}, 1\text{H})$; $\delta 5.73(\text{dt}, 1\text{H})$; $\delta 3.94(\text{t}, 2\text{H})$; $\delta 2.05(\text{dd}, 3\text{H})$; $\delta 1.76(\text{p}, 2\text{H})$; $\delta 1.45(\text{p}, 2\text{H})$; $\delta 1.33-1.29(\text{m}, 8\text{H})$; $\delta 0.98(\text{t}, 3\text{H})$

[0144] [式 B]



[0145] 其中，R 是具 8 個碳原子的直鏈烷基。

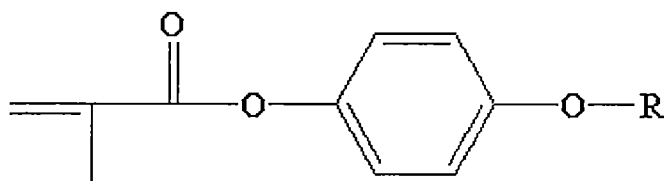
[0146] 製備例 4. 單體(C)之合成

[0147] 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-溴十二碳烷。關於以上化合物的 NMR 分析結果如下。

[0148] <DPM-C10 的 NMR 分析結果>

[0149] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta 7.02(\text{dd}, 2\text{H})$; $\delta 6.89(\text{dd}, 2\text{H})$; $\delta 6.33(\text{dt}, 1\text{H})$; $\delta 5.72(\text{dt}, 1\text{H})$; $\delta 3.94(\text{t}, 2\text{H})$; $\delta 2.06(\text{dd}, 3\text{H})$; $\delta 1.77(\text{p}, 2\text{H})$; $\delta 1.45(\text{p}, 2\text{H})$; $\delta 1.34-1.28(\text{m}, 12\text{H})$; $\delta 0.89(\text{t}, 3\text{H})$

[0150] [式 C]



[0151] 其中，R 是具 10 個碳原子的直鏈烷基。

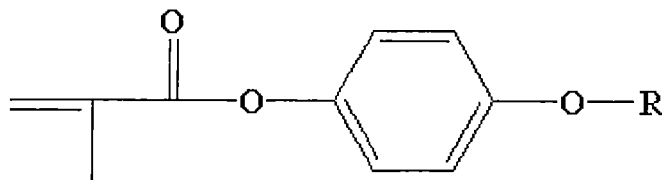
[0152] 製備例 5. 單體(D)之合成

[0153] 根據製備例 1 之方法合成以下式 D 的化合物，但使用 1-溴十四碳烷代替 1-溴十二碳烷。關於以上化合物的 NMR 分析結果如下。

[0154] <DPM-C14 的 NMR 分析結果>

[0155] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta 7.02(\text{dd}, 2\text{H})$; $\delta 6.89(\text{dd}, 2\text{H})$; $\delta 6.33(\text{dt}, 1\text{H})$; $\delta 5.73(\text{dt}, 1\text{H})$; $\delta 3.94(\text{t}, 2\text{H})$; $\delta 2.05(\text{dd}, 3\text{H})$; $\delta 1.77(\text{p}, 2\text{H})$; $\delta 1.45(\text{p}, 2\text{H})$; $\delta 1.36-1.27(\text{m}, 20\text{H})$; $\delta 0.88(\text{t}, 3\text{H})$

[0156] [式 D]



[0157] 其中，R 是具 14 個碳原子的直鏈烷基。

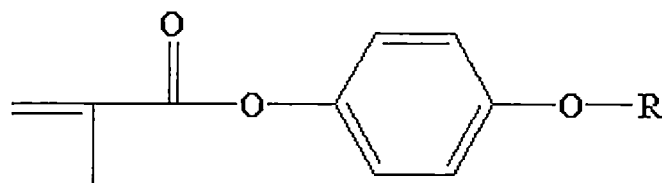
[0158] 製備例 6. 單體(E)之合成

[0159] 根據製備例 1 之方法合成以下式 E 的化合物，但使用 1-溴十六碳烷代替 1-溴十二碳烷。關於以上化合物的 NMR 分析結果如下。

[0160] <DPM-C16 的 NMR 分析結果>

[0161] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta 7.01(\text{dd}, 2\text{H})$; $\delta 6.88(\text{dd}, 2\text{H})$; $\delta 6.32(\text{dt}, 1\text{H})$; $\delta 5.73(\text{dt}, 1\text{H})$; $\delta 3.94(\text{t}, 2\text{H})$; $\delta 2.05(\text{dd}, 3\text{H})$; $\delta 1.77(\text{p}, 2\text{H})$; $\delta 1.45(\text{p}, 2\text{H})$; $\delta 1.36-1.26(\text{m}, 24\text{H})$; $\delta 0.89(\text{t}, 3\text{H})$

[0162] [式 E]



[0163] 其中，R 是具 16 個碳原子的直鏈烷基。

[0164] 實例 1

[0165] 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(二巰苯甲酸氰基異丙酯)、23 mg AIBN(偶氮基雙異丁腈)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，以得到粉紅色的巨引發劑。此巨引發劑的產率約 86%，其數量平均分子量(Mn)和多分散性(Mw/Mn)分別是 9,000 和 1.16。

[0166] 0.3 g 巨引發劑、2.7174 g 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(Mn)和多分散性(Mw/Mn)分別是 16,300 和 1.13。此嵌段共聚物包括自製備例 1 的單體(A)衍生的第一嵌段和自五氟苯乙烯衍生的第二嵌段。

[0167] 實例 2

[0168] 藉如實例 1 中之相同的方法製備嵌段共聚物，但藉使用製備例 3 的單體(B)製得的巨引發劑代替製備例 3 的單體(A)並使用五氟苯乙烯。此嵌段共聚物包括自製備例 1 的單體(B)衍生的第一嵌段和自五氟苯乙烯衍生的第二嵌段。

[0169] 實例 3

[0170] 藉如實例 1 中之相同的方法製備嵌段共聚物，但藉使用製備例 4 的單體(C)製得的巨引發劑代替製備例 1 的單體(A)並使用五氟苯乙烯。此嵌段共聚物包括自製備例 4 的單體(C)衍生的第一嵌段和自五氟苯乙烯衍生的第二嵌段。

[0171] 實例 4

[0172] 藉如實例 1 中之相同的方法製備嵌段共聚物，但藉使用製備例 5 的單體(D)製得的巨引發劑代替製備例 1 的單體(A)並使用五氟苯乙烯。此嵌段共聚物包括自製備例 5 的單體(D)衍生的第一嵌段和自五氟苯乙烯衍生的第二嵌段。

[0173] 實例 5

[0174] 藉如實例 1 中之相同的方法製備嵌段共聚物，但藉使用製備例 6 的單體(E)製得的巨引發劑代替製備例 1 的單體(A)並使用五氟苯乙烯。此嵌段共聚物包括自製備例 6 的單體(E)衍生的第一嵌段和自五氟苯乙烯衍生的第二嵌段。

[0175] 比較例 1

[0176] 藉與實例 1 相同的方法製得嵌段共聚物，但使用製備例 2 的單體(G)代替製備例 1 的單體(A)並使用五氟苯乙烯。此嵌段共聚物包括自製備例 2 的單體(G)衍生的第一嵌段和自五氟苯乙烯衍生的第二嵌段。

[0177] 比較例 2

[0178] 藉與實例 1 相同的方法製得嵌段共聚物，但使用甲基丙烯酸 4-甲氧基苯酯代替製備例 1 的單體(A)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。

[0179] 比較例 3

[0180] 藉與實例 1 相同的方法製得嵌段共聚物，但使用甲基丙烯酸十二碳烷酯代替製備例 1 的單體(A)並使用五氟苯乙烯。此嵌段共聚物包括自甲基丙烯酸十二碳烷酯衍生的第一嵌段和自五氟苯乙烯衍生的第二嵌段。

[0181] 關於巨引發劑和實例之嵌段共聚物的 GPC 結果示於表 1。

[0182] 表 1

		實例					比較例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
MI	Mn	9000	9300	8500	8700	9400	9000	7800	8000
	PDI	1.16	1.15	1.17	1.16	1.13	1.16	1.17	1.19
BCP	Mn	16300	19900	17100	17400	18900	18800	18700	16700
	PDI	1.13	1.20	1.19	1.17	1.17	1.22	1.25	1.18

MI: 巨引發劑
BCP: 嵌段共聚物
Mn: 數值平均分子量
PDI: 多分散性

[0183] 試驗例 1. XRD 分析

[0184] 根據以上方法，嵌段共聚物的 XRD 分析結果示於以下的表 2(比較例 3 的情況中，在 0.5 奈米^{-1} 至 10 奈米^{-1} 的散射向量範圍內未觀察到峰)。

[0185] 表 2

	實例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
成鍵原子	12	8	10	14	16	4	1	12
n/D	3.75	3.08	3.45	4.24	4.44	2.82	1.98	-
q值(單位： 奈米^{-1})	1.96	2.41	2.15	1.83	1.72	4.42	3.18	-
FWHM(單位： 奈米^{-1})	0.57	0.72	0.63	0.45	0.53	0.97	1.06	-
q值：散射向量 成鍵原子數目：第一嵌段中的成鍵原子數目 n/D：藉式 $nq/(2 \times \pi)$ 計算的值(n：成鍵原子數目， q是散射向量，其在 0.5 奈米^{-1} 至 10 奈米^{-1} 範圍內， 在以上的散射向量範圍內觀察到具有最大面積的峰								

[0186] 試驗例 2：自組裝性測定

[0187] 藉由將實例或比較例之嵌段共聚物溶於氟苯中而製得之固體含量約 0.7 重量%的塗覆液旋轉塗覆在矽晶圓上，使得塗覆厚度為 5 奈米(塗覆面積：寬 \times 長=1.5 cm \times 1.5 cm)，並於室溫乾燥 1 小時，之後於約 160°C 熱回溫 1 小時而得到自組裝的聚合物層。之後，得到所形成的聚合物層的 SEM(掃描式電子顯微鏡)影像。圖 1 至 5 分別是實例 1 至 5 的結果。如圖所證實者，在實例的嵌段共聚物的情況中，有效地形成具有線圖案之自組裝的聚合物層。但是，比較例未實現適當的相分離。例如，圖 6 是比較例 3 的 SEM 結果，且證實未實現有效的相分離。

[0188] 試驗例 2：GISAXS 繞射圖案確認

[0189] 圖 7 出示實例 1 之嵌段共聚物之與純水於室

溫的接觸角度約 5 度之親水表面的 GISAXS(掠入射小角度 X 射線散射)分析的結果，圖 8 出示實例 1 之嵌段共聚物之與純水於室溫的接觸角度約 60 度之疏水表面的 GISAXS(掠入射小角度 X 射線散射)分析的結果。由圖 7 和 8，可證實任何情況中觀察到面內相繞射圖案。其中，可證實嵌段共聚物可於各種基板展現直立排列性質。

[0190] 此外，藉由使用實例 1 的嵌段共聚物，藉以上描述之相同的方法形成聚合物層。分別在矽基板(經鋸脂鯉溶液處理之與純水於室溫的接觸角度 5 度)、氧化矽基板(與純水於室溫的接觸角度 45 度)和經 HMDS(六甲基二矽氮烷)處理的聚矽氧基板(與純水於室溫的接觸角度 60 度)上形成聚合物層。圖 9 至 11 係聚合物層分別在具有 5 度、45 度和 60 度的接觸角度之表面上的 SEM 影像。由圖，可證實嵌段共聚物與基板的表面性質無關地形成相分離結構。

[0191] 試驗例 3. 嵌段共聚物的性質之測定

[0192] 前述方法測定之各嵌段共聚物的評估結果示於以下的表。

[0193] 表 3

		實例					比較例			對照例
		1	2	3	4	5	1	2	3	
第一嵌段	SE	30.83	31.46	27.38	26.924	27.79	37.37	48.95	19.1	38.3
	De	1	1.04	1.02	0.99	1.00	1.11	1.19	0.93	1.05
	VF	0.66	0.57	0.60	0.61	0.61	0.73	0.69	0.76	-
第二嵌段	SE	24.4	24.4	24.4	24.4	24.4	24.4	24.4	24.4	41.8
	De	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.18
	VF	0.34	0.43	0.40	0.39	0.39	0.27	0.31	0.24	-
SE差		6.43	7.06	2.98	2.524	3.39	12.98	24.55	5.3	3.5
De差		0.57	0.53	0.55	0.58	0.57	0.46	0.38	0.64	0.13
SE: 表面能(單位: mN/m) De: 密度(單位: g/cm ³) 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 對照例: 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)										

[0194] 試驗例 4.

[0195] 此外, 根據與實例 1 中相同的方法, 製備具有不同的體積分率之嵌段共聚物, 但單體和巨引發劑的莫耳比經控制。

[0196] 體積分率如下。

[0197] 表 4

	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

[0198] 基於藉 GPC(凝膠穿透層析)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, 特定言之, 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，及根據上述方法進行的 GPC 計算而得。

[0199] 藉由將使得各樣的嵌段共聚物在氟苯中溶解至固體含量約 0.7 重量%而製得的塗覆液旋轉塗覆於矽晶圓上，使得塗層具有 5 奈米的塗覆厚度(塗覆區域：寬=1.5cm，長=1.5cm)及之後於室溫乾燥 1 小時及之後於約 160°C 接受熱回溫處理 1 小時而製得聚合物層。之後，進行 GISAXS，其結果示於圖。圖 12 至 14 分別是樣品 1 至 3 的結果，且其可證實觀察到面內相繞射圖案且嵌段共聚物具有直立排列性質。

申請專利範圍

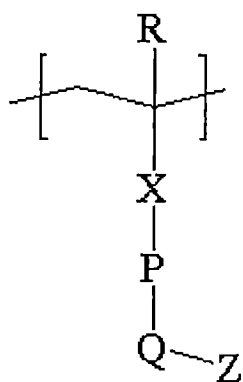
1. 一種嵌段共聚物，其包含具有側鏈的第一嵌段和不同於該第一嵌段且側鏈之成鏈的原子數(n)滿足以下等式 1 之第二嵌段，其中該第一嵌段係以下式 2 表示，而該第二嵌段係以下式 4 表示：

[等式 1]

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

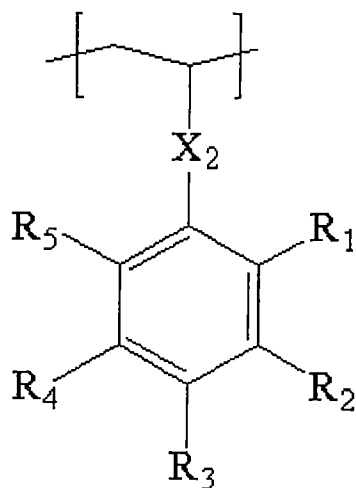
其中“n”是成鏈原子數目，“q”是在 X 射線繞射分析中觀察到的峰處之散射向量中之最小散射向量或觀察到之具有最大面積的峰處之散射向量，及其中該等式 1 中的 π 是圓周對其直徑的比：

[式 2]



其中，R 為氫原子或具有 1 至 4 個碳原子之烷基，X 為 $-C(=O)-O-$ ，P 為具有 6 至 12 個碳原子之伸芳基，Q 為氧原子，Z 為具有鏈形成原子之鏈，其中該鏈形成原子為碳、氧、硫或氮，及其中該鏈形成原子之數目為 8 至 20；

〔式 4〕



其中， X_2 為單鍵或具有 1 至 20 個碳原子之伸烷基，且 R_1 至 R_5 可各自獨立地為氫、具有 1 至 20 個碳原子之烷基、具有 1 至 20 個碳原子之鹵烷基或鹵素原子，及其中 R_1 至 R_5 中所包括之鹵素原子的數目為 1 或更多。

2.如申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中等式 1 中之散射向量係由 1 奈米⁻¹ 至 3 奈米⁻¹。

3.如申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中該第一嵌段的體積分率是 0.4 至 0.8，該第二嵌段的體積分率是 0.2 至 0.6，且該第一和該第二嵌段的體積分率和是 1。

4.如申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中其數量平均分子量係由 3,000 至 300,000。

5.如申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中其多分散性(Mw/Mn)係由 1.01 至 1.60。

6.一種聚合物層，其包含如申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物的自組裝產物。

7.如申請專利範圍第 6 項之聚合物層，其中其在掠入射小角度 X 射線散射中展現面內相繞射圖案。

8.一種形成聚合物層之方法，其包含形成包含如申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物的自組裝產物之聚合物層。

9.一種形成圖案之方法，其包含選擇性地自包含基板和形成於基板上並包含如申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物的自組裝產物之聚合物層之積層物移除該嵌段共聚物中的第一嵌段或第二嵌段。