



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107075052 A

(43)申请公布日 2017.08.18

(21)申请号 201580060099.7

(22)申请日 2015.09.30

(30)优先权数据

- 10-2014-0131964 2014.09.30 KR
- 10-2014-0175411 2014.12.08 KR
- 10-2014-0175414 2014.12.08 KR
- 10-2014-0175410 2014.12.08 KR
- 10-2014-0175415 2014.12.08 KR
- 10-2014-0175412 2014.12.08 KR
- 10-2014-0175413 2014.12.08 KR
- 10-2014-0175407 2014.12.08 KR
- 10-2014-0175406 2014.12.08 KR
- 10-2014-0175400 2014.12.08 KR
- 10-2014-0175401 2014.12.08 KR
- 10-2014-0175402 2014.12.08 KR
- 10-2015-0079491 2015.06.04 KR

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2015/010332 2015.09.30

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/053009 KO 2016.04.07

(71)申请人 株式会社LG化学

地址 韩国首尔

(72)发明人 李政圭 吴诚浚 姜妍朱 金廷根 宋仁永 尹圣琇

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 顾晋伟 赵丹

(51)Int.Cl.

C08F 293/00(2006.01)

G03F 7/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.05.04

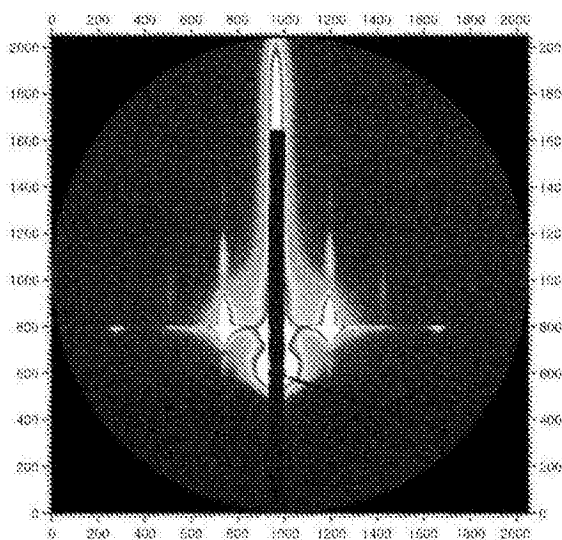
权利要求书4页 说明书24页 附图19页

(54)发明名称

嵌段共聚物

(57)摘要

本申请涉及嵌段共聚物及其用途。本申请可提供这样的嵌段共聚物及其用途：具有优异 self-assembly 特性或相分离特性，并因此可用于多种应用。



1. 一种嵌段共聚物, 包含第一嵌段和化学结构不同于所述第一嵌段的第二嵌段, 其中所述嵌段共聚物能够在室温下纯化水的润湿角为50度至70度的表面上形成在掠入射小角X射线散射中显示出面内相位衍射图案的层, 并且其中所述嵌段共聚物能够在室温下纯化水的润湿角为5度至20度的表面上形成在掠入射小角X射线散射中显示出面内相位衍射图案的层。

2. 一种嵌段共聚物, 包含第一嵌段和化学结构不同于所述第一嵌段的第二嵌段, 其中所述第一嵌段在差示扫描量热 (DSC) 分析中显示出 -80°C 至 200°C 范围内的熔融转变峰或各向同性转变峰。

3. 一种嵌段共聚物, 包含第一嵌段和化学结构不同于所述第一嵌段的第二嵌段, 其中所述第一嵌段在XRD分析中显示出在 0.5nm^{-1} 至 10nm^{-1} 的散射矢量 (q) 范围内的半峰全宽 (FWHM) 在 0.2nm^{-1} 至 0.9nm^{-1} 范围内的峰。

4. 一种嵌段共聚物, 包含第一嵌段和化学结构不同于所述第一嵌段的第二嵌段, 其中所述第一嵌段包含侧链, 并且其中所述侧链的成链原子的数目 (n) 和通过在所述第一嵌段上进行的XRD分析评估的散射矢量 (q) 满足以下方程式2:

[方程式2]

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

在方程式2中, n 为所述侧链的成链原子的数目; q 为在包含所述侧链的嵌段上进行的X射线衍射分析中显示出峰的最小散射矢量 (q), 或显示出具有最大峰面积的峰的散射矢量 (q)。

5. 一种嵌段共聚物, 包含第一嵌段和化学结构不同于所述第一嵌段的第二嵌段, 其中所述第一嵌段与所述第二嵌段之间的表面能之差的绝对值为 10mN/m 或更小。

6. 一种嵌段共聚物, 包含第一嵌段和化学结构不同于所述第一嵌段的第二嵌段, 其中所述第一嵌段与所述第二嵌段之间的密度之差的绝对值为 0.25g/cm^3 或更大。

7. 一种嵌段共聚物, 包含第一嵌段和化学结构不同于所述第一嵌段的第二嵌段, 其中由以下式A确定的 X 为1.25或更大:

[式A]

$$X = 1 + (D \times M) / (K \times L)$$

在式A中, D 为所述第二嵌段的密度 (D_2) 相对于所述第一嵌段的密度 (D_1) 之比 (D_2/D_1), M 为所述第一嵌段的摩尔质量 (M_1) 相对于所述第二嵌段的摩尔质量 (M_2) 之比 (M_1/M_2), K 为 $^1\text{H-NMR}$ 中因所述第二嵌段而显示出的峰的面积 (A_2) 相对于 $^1\text{H-NMR}$ 中因所述第一嵌段而显示出的峰的面积 (A_1) 之比 (A_2/A_1), 并且 L 为1摩尔所述第一嵌段的重复单元中氢原子的摩尔数 (H_1) 相对于1摩尔所述第二嵌段的重复单元中氢原子的摩尔数 (H_2) 之比 (H_1/H_2)。

8. 一种嵌段共聚物, 包含第一嵌段和化学结构不同于所述第一嵌段的第二嵌段, 其中所述第一嵌段显示出掠入射广角X射线散射 (GIWAXS) 谱图的 12nm^{-1} 至 16nm^{-1} 范围内的散射矢量的衍射图案的 -90 度至 -70 度方位角处的峰和 70 度至 90 度方位角处的峰, 所述峰的半峰全宽为 5 度至 70 度, 并且其中所述方位角是在面外衍射方向上的衍射图案的角为 0 度时的方位角。

9. 根据权利要求2所述的嵌段共聚物, 其中所述嵌段共聚物显示出所述熔融转变峰和所述各向同性转变峰二者, 并且其中显示出所述各向同性转变峰的温度 (T_i) 与显示出所述

熔融转变峰的温度 (T_m) 之差 ($T_i - T_m$) 为 5°C 至 70°C 。

10. 根据权利要求2所述的嵌段共聚物, 其中所述嵌段共聚物显示出所述熔融转变峰和所述各向同性转变峰二者, 并且其中所述熔融转变峰的面积 (M) 相对于所述各向同性转变峰的面积 (I) 之比 (M/I) 为 0.1 至 500 。

11. 根据权利要求2所述的嵌段共聚物, 其中所述第一嵌段显示出 -10°C 至 55°C 范围内的所述熔融转变峰。

12. 根据权利要求2所述的嵌段共聚物, 其中所述第一嵌段包含满足方程式1的侧链:

[方程式1]

$$10^\circ\text{C} \leq T_m - 12.25^\circ\text{C} \times n + 149.5^\circ\text{C} \leq 10^\circ\text{C}$$

其中, T_m 为所述熔融转变峰的温度, 并且 n 为所述侧链的成链原子的数目。

13. 根据权利要求2所述的嵌段共聚物, 其在下式A中的 X 为 1.25 或更大:

[式A]

$$X = 1 + (D \times M) / (K \times L)$$

其中 D 为所述第二嵌段的密度 (D_2) 相对于所述第一嵌段的密度 (D_1) 之比 (D_2/D_1), M 为所述第一嵌段的摩尔质量 (M_1) 相对于所述第二嵌段的摩尔质量 (M_2) 之比 (M_1/M_2), K 为 $^1\text{H-NMR}$ 中因所述第二嵌段而显示出的峰的面积 (A_2) 相对于 $^1\text{H-NMR}$ 中因所述第一嵌段而显示出的峰的面积 (A_1) 之比 (A_2/A_1), 并且 L 为1摩尔所述第一嵌段的重复单元中氢原子的摩尔数 (H_1) 相对于1摩尔所述第二嵌段的重复单元中氢原子的摩尔数 (H_2) 之比 (H_1/H_2)。

14. 根据权利要求1至8中任一项所述的嵌段共聚物, 其中所述第一嵌段或所述第二嵌段包含芳香族结构。

15. 根据权利要求1至8中任一项所述的嵌段共聚物, 其中所述第一嵌段和所述第二嵌段包含芳香族结构。

16. 根据权利要求1至8中任一项所述的嵌段共聚物, 其中所述第一嵌段包含不具有卤原子的芳香族结构, 并且所述第二嵌段包含具有卤原子的芳香族结构。

17. 根据权利要求1至8中任一项所述的嵌段共聚物, 其中所述第一嵌段或所述第二嵌段包含成链原子的数目为8或更多的侧链。

18. 根据权利要求1至8中任一项所述的嵌段共聚物, 其中所述第一嵌段或所述第二嵌段包含卤原子。

19. 根据权利要求1至8中任一项所述的嵌段共聚物, 其中所述第一嵌段包含成链原子的数目为8或更多的侧链, 并且所述第二嵌段包含卤原子。

20. 根据权利要求1至8中任一项所述的嵌段共聚物, 其中所述第一嵌段或所述第二嵌段包含与成链原子的数目为8或更多的侧链相连的芳香族结构。

21. 根据权利要求20所述的嵌段共聚物, 其中所述侧链经由氧原子或氮原子而与所述芳香族结构相连。

22. 根据权利要求1至8中任一项所述的嵌段共聚物, 其中所述第一嵌段或所述第二嵌段包含取代有卤原子的芳香族结构。

23. 根据权利要求1至8中任一项所述的嵌段共聚物, 其中所述第一嵌段包含与成链原子的数目为8或更多的侧链相连的芳香族结构, 并且所述第二嵌段包含取代有卤原子的芳香族结构。

24. 根据权利要求1至8中任一项所述的嵌段共聚物,其中所述第一嵌段包含成链原子的数目为8或更多的侧链。

25. 根据权利要求24所述的嵌段共聚物,其中所述第一嵌段包含环结构,并且所述侧链与所述环结构相连。

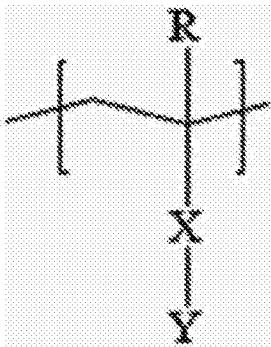
26. 根据权利要求25所述的嵌段共聚物,其中所述环结构不含卤原子。

27. 根据权利要求24所述的嵌段共聚物,其中所述第二嵌段包含至少3个卤原子。

28. 根据权利要求27所述的嵌段共聚物,其中所述第二嵌段包含环结构,并且所述环结构取代有所述卤原子。

29. 根据权利要求1至8中任一项所述的嵌段共聚物,其中所述第一嵌段包含由以下式1表示的单元:

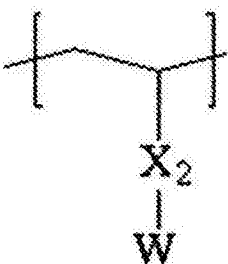
[式1]



在式1中,R为氢或具有1至4个碳原子的烷基,X为单键、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、羰基、亚烷基、亚烯基、亚炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$,其中 X_1 为氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、亚烷基、亚烯基或亚炔基,并且Y为包含环结构的一价取代基,所述环结构与成链原子的数目为8或更多的侧链相连。

30. 根据权利要求1至8中任一项所述的嵌段共聚物,其中所述第二嵌段包含由以下式3表示的单元:

[式3]



在式3中, X_2 为单键、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、亚烷基、亚烯基、亚炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$,其中 X_1 为单键、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、亚烷基、亚烯基或亚炔基,并且W为包含至少一个卤原子的芳基。

31. 一种包含根据权利要求1至8中任一项所述的嵌段共聚物的聚合物层,其中所述嵌段共聚物是自组装的。

32. 一种用于制备聚合物层的方法,包括在基底上形成包含根据权利要求1至8中任一项所述的嵌段共聚物的聚合物层,其中所述嵌段共聚物是自组装的。

33. 一种图案形成方法,包括从基底上的包含根据权利要求1至8中任一项所述的嵌段

共聚物的聚合物层中选择性除去所述第一嵌段或所述第二嵌段,其中所述嵌段共聚物是自组装的。

嵌段共聚物

技术领域

[0001] 本申请要求2014年9月30日提交的韩国专利申请第2014-0131964号、2015年6月4日提交的第2015-0079491号、2014年12月8日提交的第2014-0175411号、2014年12月8日提交的第2014-0175414号、2014年12月8日提交的第2014-0175410号、2014年12月8日提交的第2014-0175415号、2014年12月8日提交的第2014-0175412号、2014年12月8日提交的第2014-0175413号、2014年12月8日提交的第2014-0175407号、2014年12月8日提交的第2014-0175406号、2014年12月8日提交的第2014-0175400号、2014年12月8日提交的第2014-0175401号、和2014年12月8日提交的第2014-0175402号的优先权和权益,其公开内容通过全文引用并入本文。

[0002] 本申请涉及嵌段共聚物及其用途。

背景技术

[0003] 嵌段共聚物具有这样的分子结构:其中具有不同化学结构的聚合物嵌段通过共价键连接。嵌段共聚物可通过相分离形成周期性排列的结构,例如球体、圆柱体或层。通过嵌段共聚物的自组装所形成的结构的域尺寸可在宽的范围进行控制,并且各种形状的结构是可能的,并因此嵌段共聚物可以用于例如通过光刻的图案形成,或者用于磁记录介质或各种下一代纳米装置例如高密度磁记录介质、纳米线线路制备、量子点或金属点。

发明内容

[0004] 技术目的

[0005] 本申请提供了嵌段共聚物、聚合物层、聚合物层的制备方法以及图案形成方法等。

[0006] 技术方案

[0007] 说明性嵌段共聚物可包含第一嵌段和不同于第一嵌段的第二嵌段。嵌段共聚物的各个嵌段可以只使用一种类型的单体,或者两种或更多种类型的单体形成。嵌段共聚物可为只包含一个第一嵌段和一个第二嵌段的二嵌段共聚物。或者,嵌段共聚物可为包含第一嵌段和第二嵌段中的每一个,并且另外包含第一嵌段和第二嵌段中的任一个或全部,或者另外包含除第一嵌段和第二嵌段以外的第三嵌段的三嵌段共聚物。

[0008] 由于嵌段共聚物包含通过共价键连接的两个或更多个聚合物链,因此相分离出现,并因而形成自组装结构。本发明人确定:当嵌段共聚物满足下文中将描述的任一个或两个或更多个条件时,垂直取向的自组装结构还可在未进行上述中性处理的沟槽基底表面上形成。因此,本申请的另一个方面提供了满足下文中将描述的条件中至少一者的嵌段共聚物。纳米尺度结构的形状或尺寸可通过控制嵌段共聚物的尺寸(例如,分子量)或嵌段间的相对比例来控制。以下条件是并列的,并因此一个条件不优先于另一个条件。嵌段共聚物可满足选自以下条件的任一者或两者或更多者。已示出嵌段共聚物可通过满足以下条件中的任一者而具有垂直取向。本文中所使用的术语“垂直取向”是指嵌段共聚物的取向,并且可指由嵌段共聚物形成的纳米结构的取向,所述取向与基底方向垂直。例如,垂直取向可指嵌

段共聚物由第一嵌段形成的区域与由第二嵌段形成的区域之间的界面与基底表面垂直。本文中所使用的术语“垂直”是允许误差的表达,其包含例如 $\pm 10^\circ$ 、 $\pm 8^\circ$ 、 $\pm 6^\circ$ 、 $\pm 4^\circ$ 或 $\pm 2^\circ$ 以内的误差。

[0009] 控制其中嵌段共聚物在各种类型的基底上水平或垂直自组装的结构取向的技术是嵌段共聚物实际应用的非常大的部分。照惯例,嵌段共聚物的纳米结构在膜上的取向由哪种嵌段暴露于表面或空气中来决定。通常,由于多数基底是极性的而空气是非极性的,因此在嵌段共聚物的嵌段中,具有较高极性的嵌段在基底上被润湿,而具有较低极性的嵌段在所述嵌段与空气间的界面处被润湿。因此,为了在基底上同时润湿嵌段共聚物的具有不同特性的嵌段,提出了多种技术,而最典型的技术为通过中性表面的制备来控制取向。

[0010] 本发明人已确定:通过使嵌段共聚物满足如下文所述的条件中的一者或两者或更多者或全部,即使在未进行已知用于实现垂直取向或垂直排列的任何常规处理(包括中性刷层)的基底上,也可以实现垂直取向或垂直排列。

[0011] 例如,根据本申请的一个方面的嵌段共聚物可相对于未进行特定预处理的亲水性表面和疏水性表面二者形成垂直取向。

[0012] 此外,在本申请的另一个方面中,可通过热退火在短时间内以大面积诱导上述垂直取向。

[0013] 本申请中的说明性嵌段共聚物包含第一嵌段和化学结构不同于所述第一嵌段的第二嵌段,并且所述嵌段共聚物能够在室温下纯化水的润湿角为 50° 至 70° 的表面上形成显示出掠入射小角X射线散射的面内相位衍射图案的层,并且所述嵌段共聚物能够在室温下纯化水的润湿角为 5° 至 20° 的表面上形成显示出掠入射小角X射线散射的面内相位衍射图案的层(条件1)。

[0014] 本申请中的说明性嵌段共聚物包含第一嵌段和化学结构不同于所述第一嵌段的第二嵌段,并且所述嵌段共聚物或所述第一嵌段可显示出掠入射广角X射线散射(GIWAXS)谱图的 12nm^{-1} 至 16nm^{-1} 范围内的散射矢量的衍射图案的 -90° 至 -70° 方位角处的峰和 70° 至 90° 方位角处的峰(条件2)。

[0015] 本申请中使用的说明性嵌段共聚物包含第一嵌段和化学结构不同于所述第一嵌段的第二嵌段,并且所述嵌段共聚物或所述第一嵌段可通过差示扫描量热(DSC)分析显示出 -80°C 至 200°C 范围内的熔融转变峰或各向同性转变峰(条件3)。

[0016] 本申请中使用的说明性嵌段共聚物包含第一嵌段和化学结构不同于所述第一嵌段的第二嵌段,并且所述嵌段共聚物或所述第一嵌段可通过XRD分析显示出在 0.5nm^{-1} 至 10nm^{-1} 的散射矢量(q)范围内的半峰全宽(FWHM)在 0.2nm^{-1} 至 0.9nm^{-1} 范围内峰(条件4)。

[0017] 本申请中使用的说明性嵌段共聚物包含第一嵌段和化学结构不同于所述第一嵌段的第二嵌段。所述第一嵌段包含侧链,并且所述侧链的成链原子的数目(n)和通过在所述第一嵌段上进行的XRD分析评估的散射矢量(q)可满足以下方程式2(条件5)。

[0018] [方程式2]

$$[0019] \quad 3\text{nm}^{-1} \text{ 至 } 5\text{nm}^{-1} = nq / (2 \times \pi)$$

[0020] 在方程式2中,n为侧链的成链原子的数目;q为在包含所述侧链的嵌段上进行的X射线衍射分析中显示出峰的最小散射矢量(q),或显示出具有最大峰面积的峰的散射矢量(q)。

[0021] 本申请中使用的说明性嵌段共聚物包含第一嵌段和化学结构不同于所述第一嵌段的第二嵌段,并且所述第一嵌段与所述第二嵌段之间的表面能之差的绝对值可为10mN/m或更小(条件6)。

[0022] 本申请中使用的说明性嵌段共聚物包含第一嵌段和化学结构不同于所述第一嵌段的第二嵌段,并且所述第一嵌段与所述第二嵌段之间的密度之差的绝对值可为0.25g/cm³或更大(条件7)。

[0023] 本申请中使用的说明性嵌段共聚物可包含第一嵌段和化学结构不同于所述第一嵌段的第二嵌段,并且由以下式A确定的X可为1.25或更大(条件8)。这样的嵌段共聚物可形成所谓的层状结构。

[0024] [式A]

$$[0025] \quad X = 1 + (D \times M) / (K \times L)$$

[0026] 在式A中,D为第二嵌段的密度(D2)相对于第一嵌段的密度(D1)之比(D2/D1),M为第一嵌段的摩尔质量(M1)相对于第二嵌段的摩尔质量(M2)之比(M1/M2),K为¹H-NMR中因第二嵌段而显示出的峰的面积(A2)相对于¹H-NMR中因第一嵌段而显示出的峰的面积(A1)之比(A2/A1),并且L为1摩尔第一嵌段的重复单元中氢原子的摩尔数(H1)相对于1摩尔第二嵌段的重复单元中氢原子的摩尔数(H2)之比(H1/H2)。

[0027] 在嵌段共聚物中,第一嵌段可为包含将在下文中描述的侧链的嵌段。

[0028] 下文中,将详细描述以下条件。

[0029] A. 条件1

[0030] 嵌段共聚物可在亲水性表面和疏水性表面二者上形成显示出掠入射小角X射线散射(GISAXS)的面内衍射图案的层。术语“显示出掠入射小角X射线散射的面内衍射图案”可指在GISAXS分析中观察到垂直于X坐标的峰的情况。这样的峰可通过嵌段共聚物的垂直取向来确定。因此,显示出面内衍射图案的嵌段共聚物具有垂直取向特性。在另外的实施方案中,可在GISAXS衍射图案的X坐标处确定至少两个峰。在观察到多个峰的情况下,可观察到其散射矢量(q值)具有恒定比的峰。在上述情况下,可进一步提高嵌段共聚物的相分离效率。

[0031] 能够在亲水性表面和疏水性表面二者上形成显示出面内衍射图案的层的嵌段共聚物可在未进行用于诱导垂直取向的其他处理的各种表面上具有垂直取向特性。本文中所使用的术语“亲水性表面”可指纯化水的润湿角为5度至20度的表面。亲水性表面的实例可包括经氧等离子体、硫酸或食人鱼溶液处理的硅表面,但不限于此。本文中所使用的术语“疏水性表面”可指纯化水的润湿角为50度至70度的表面。疏水性表面的实例可包括经氧等离子体处理的PDMS(聚(二甲基硅氧烷))表面、经HMDS(六甲基二硅氮烷)处理的硅表面、或经氟化氢(HF)处理的硅表面,但不限于此。

[0032] 在本申请中,除非另外特别限定,否则可通过温度改变的物理特性(例如,润湿角或密度)为在室温下测量的值。术语“室温”是未经升高或降低的自然温度,例如,约10℃至30℃,特别地,约25℃或23℃。

[0033] 在疏水性或亲水性表面上形成并且显示出GISAXS的面内相位衍射图案的层可为已经经历热退火的层。用于GISAXS分析的层可通过包括以下的方法来形成:将通过在溶剂(例如,氟苯)中稀释嵌段共聚物以使其浓度为0.7重量%而制备的涂覆溶液涂覆在相应的

疏水性或亲水性表面上,以具有约25nm的涂覆厚度和 2.25cm^2 的涂覆面积(宽度:1.5cm,长度:1.5cm),然后使涂层经历热退火。所述热退火可通过将所述层在约 160°C 下保持1小时来进行。GISAXS可通过用入射角为 0.12° 至 0.23° 的X射线照射所述层来进行。从所述层散射的衍射图案可通过常规分析装置(例如,2D marCCD)获得。用于从衍射图案确定面内衍射图案的方法在本领域内是已知的。

[0034] 在GISAXS中显示出如上所述的峰的嵌段共聚物可显示出优异的自组装特性,并且这样的特性可根据目的自由控制。

[0035] B. 条件2

[0036] 本申请的嵌段共聚物的一种嵌段可显示出GIWAXS谱图的 12nm^{-1} 至 16nm^{-1} 范围内的散射矢量的衍射图案的 -90° 至 -70° 方位角和 70° 至 90° 方位角二者处的峰。显示出所述峰的嵌段可为包含将在下文中描述的侧链的嵌段。在本说明书中,包含侧链的嵌段可为第一嵌段。本文中,方位角是上方(面外衍射的方向)衍射图案的角为 0° 时的方位角,其沿顺时针方向测量。换言之,沿顺时针方向测量的角由正数表示,而沿逆时针方向测量的角由负数表示。在每个方位角处观察到的FWHM可在 5° 至 70° 的范围内。在另一个实施方案中,FWHM可为 7° 或更大、 9° 或更大、 11° 或更大、 13° 或更大、 15° 或更大、 17° 或更大、 19° 或更大、 21° 或更大、 25° 或更大、 30° 或更大、 35° 或更大、 40° 或更大、或者 45° 或更大。在另一个实施方案中,FWHM可为 65° 或更小、或者 60° 或更小。获得GIWAXS谱图的方法没有特别限制,并且可通过以下描述实施例的方法来获得。获得的谱图的衍射图案峰的轮廓可通过高斯拟合来拟合,并由此,可获得FWHM。在这种情况下,当获得高斯拟合结果的一半时,可将FWHM定义为由高斯拟合结果的一半获得的结果的值的2倍。在高斯拟合中,R平方为约0.26至0.95。即,可在上述范围内的任一个R平方处观察到上述FWHM。获得上述信息的方法是本领域内已知的,并且例如,可应用数值分析程序例如Origin。

[0037] GIWAXS可在只使用构成待检嵌段的单体所制备的聚合物上检测。满足条件2的嵌段可为包含不含卤原子的芳香族结构的嵌段,或者包含侧链的嵌段。在GIWAXS中显示出上述方位角处的上述峰的嵌段可具有方向性的排列,并且可与其他嵌段一起显示出优异的相分离或自组装特性或垂直取向特性。

[0038] C. 条件3

[0039] 本申请的嵌段共聚物或嵌段共聚物的任一种嵌段可通过DSC分析显示出 -80°C 至 200°C 范围内的熔融转变峰或各向同性转变峰。当嵌段共聚物的任一种嵌段在DSC分析中表现出上述行为,并且包含这样的嵌段的嵌段共聚物同时满足条件2和3时,通过DSC分析表现出上述行为的嵌段可为显示出条件2中所述GIWAXS中的峰的嵌段,即,显示出在GIWAXS谱图的 12nm^{-1} 至 16nm^{-1} 范围内的散射矢量的衍射图案的所有 -90° 至 -70° 方位角和 70° 至 90° 方位角处的峰的嵌段,例如第一嵌段。嵌段共聚物或嵌段共聚物的任一种嵌段可显示出熔融转变峰或各向同性转变峰中的任一者或二者。这样的嵌段共聚物可为整体显示出适合自组装的结晶相和/或液晶相的共聚物,或者显示出这样的结晶相和/或液晶相的共聚物。

[0040] 表现出上述DSC行为的嵌段共聚物或嵌段共聚物的任一种嵌段可另外满足条件3中的以下条件。

[0041] 例如,当同时显示出各向同性转变峰和熔融转变峰时,显示出各向同性转变峰的温度(T_i)与显示出熔融转变峰的温度(T_m)之差($T_i - T_m$)可为 5°C 至 70°C 。在另一个实施方案

中,差(Ti-Tm)可为10°C或更大、15°C或更大、20°C或更大、25°C或更大、30°C或更大、35°C或更大、40°C或更大、45°C或更大、50°C或更大、55°C或更大、或者60°C或更大。各向同性转变峰的温度(Ti)与熔融转变峰的温度(Tm)之差(Ti-Tm)在上述范围内的嵌段共聚物或包含这样的嵌段的嵌段共聚物可具有优异的相分离或自组装特性。

[0042] 在另一个实施方案中,当同时显示出各向同性转变峰和熔融转变峰时,各向同性转变峰的面积(I)与熔融转变峰的面积(M)之比(M/I)可为0.1至500。具有根据DSC分析的各向同性转变峰的面积(I)与熔融转变峰的面积(M)之比(M/I)的嵌段共聚物或包含这样的嵌段的嵌段共聚物可保持优异的相分离或自组装特性。在另一个实施方案中,比(M/I)可为0.5或更大、1或更大、1.5或更大、2或更大、2.5或更大、或者3或更大。此外,在另一个实施方案中,所述比(M/I)可为450或更小、400或更小、350或更小、300或更小、250或更小、200或更小、150或更小、100或更小、90或更小、或者85或更小。

[0043] 进行DSC分析的方法是本领域已知的,并且在本文中,所述分析可通过这样的已知方法进行。

[0044] 显示出熔融转变峰的温度(Tm)的范围可为-10°C至55°C。在另一个实施方案中,所述温度(Tm)可为50°C或更低、45°C或更低、40°C或更低、35°C或更低、30°C或更低、25°C或更低、20°C或更低、15°C或更低、10°C或更低、5°C或更低、0°C或更低。

[0045] 嵌段共聚物可包含具有如下文中将描述的侧链的嵌段。在这种情况下,嵌段共聚物可满足以下方程式1。

[0046] [方程式1]

$$[0047] \quad 10^{\circ}\text{C} \leq T_m - 12.25^{\circ}\text{C} \times n + 149.5^{\circ}\text{C} \leq 10^{\circ}\text{C}$$

[0048] 在方程式1中,Tm可为嵌段共聚物或具有侧链的嵌段的熔融转变峰的温度,并且n为所述侧链的成链原子的数目。

[0049] 本文中的术语“侧链”意指与聚合物的主链相连的链,并且术语“成链原子”意指形成直链结构的链的原子和形成侧链的原子。侧链可为直链或支化的,但是成链原子的数目只可算作构成最长直链的原子的数目,不包含与成链原子键合的别的原子(例如,当成链原子为碳原子时,与碳原子键合的氢原子)。例如,在支化的链的情况下,成链原子的数目可算作构成最长链的成链原子的数目。例如,当侧链为正戊基时,所有成链原子均为碳,其数目为5,并且即使当侧链为2-甲基戊基时,所有成链原子均为碳,其数目仍为5。作为成链原子,可使用碳、氧、硫或氮,并且合适的成链原子可为碳、氧或氮,或者碳或氧。成链原子的数目可为8或更多、9或更多、10或更多、11或更多、或者12或更多。成链原子的数目还可为30或更少、25或更少、20或更少、或者16或更少。

[0050] 满足上述方程式的嵌段共聚物可具有优异的相分离或自组装特性。

[0051] 在另一个实施方案中,在方程式1中, $T_m - 12.25^{\circ}\text{C} \times n + 149.5^{\circ}\text{C}$ 可为约-8°C至8°C、约-6°C至6°C、或约-5°C至5°C。

[0052] D. 条件4

[0053] 本申请的嵌段共聚物可包含在X射线衍射分析(XRD分析)中显示出预定散射矢量(q)范围内的至少一个峰的嵌段。当嵌段共聚物满足条件4以及条件2和/或3时,满足条件2和/或3的嵌段可为满足条件4的嵌段。满足条件4的嵌段可为第一嵌段。

[0054] 例如,嵌段共聚物的任一嵌段可在XRD分析中显示出 0.5nm^{-1} 至 10nm^{-1} 的散射矢量

(q) 内的至少一个峰。在另一个实施方案中,通过峰显示的散射矢量(q)可为 0.7nm^{-1} 或更大、 0.9nm^{-1} 或更大、 1.1nm^{-1} 或更大、 1.3nm^{-1} 或更大、或者 1.5nm^{-1} 或更大。在另一个实施方案中,通过峰显示的散射矢量(q)可为 9nm^{-1} 或更小、 8nm^{-1} 或更小、 7nm^{-1} 或更小、 6nm^{-1} 或更小、 5nm^{-1} 或更小、 4nm^{-1} 或更小、 3.5nm^{-1} 或更小、或者 3nm^{-1} 或更小。在散射矢量(q)的范围内检测到的FWHM可为 0.2nm^{-1} 至 0.9nm^{-1} 。在另一个实施方案中,FWHM可为 0.25nm^{-1} 、 0.3nm^{-1} 、 0.4nm^{-1} 或更大。在另一个实施方案中,FWHM可为 0.85nm^{-1} 、 0.8nm^{-1} 、 0.75nm^{-1} 或更小。

[0055] 在条件4中,术语“半峰全宽(FWHM)”可指显示出最大峰强度的1/2的位置处峰的宽度(散射矢量(q)差)。

[0056] XRD分析中的散射矢量(q)和FWHM是通过使用最小二乘法对经由以下XRD分析获得的结果应用数值分析而获得的值。在上述方法中,可将XRD衍射图案中显示出最小强度的部分设为基线以使其强度为0,XRD图案峰的轮廓通过高斯拟合来拟合,并且散射矢量和FWHM可由拟合结果获得。在高斯拟合中,R平方为至少0.9或更大、0.92或更大、0.94或更大、或者0.96或更大。由XRD分析获得这样的信息的方法是本领域已知的,并且例如,可应用数值分析程序例如Origin。

[0057] 显示出散射矢量(q)范围内的FWHM的嵌段可包含适合自组装的结晶部分。包含在上述散射矢量(q)范围内鉴定的嵌段的嵌段共聚物可具有优异的自组装特性。

[0058] XRD分析可如下进行:在用X射线照射样品后,测量根据散射矢量的散射强度。XRD分析可使用通过使嵌段共聚物的任一嵌段,例如仅构成第一嵌段的单体聚合而制备的聚合物来进行。XRD分析可在这样的聚合物上进行而没有特殊预处理,并且例如,通过在合适的条件下干燥后用X射线照射进行。作为X射线,可使用垂直尺寸为 0.023mm 并且水平尺寸为 0.3mm 的X射线。通过使用测量装置(例如,2D marCCD)散射样品可获得2D衍射图案的图像,并且获得的衍射图案可通过上述方法拟合,从而获得散射矢量和FWHM。

[0059] E. 条件5

[0060] 本申请的嵌段共聚物可包含具有将在下文中描述的侧链的嵌段作为第一嵌段,并且所述侧链的成链原子的数目(n)可满足通过如条件3所示进行的XRD分析获得的散射矢量(q)和以下方程式2。

[0061] [方程式2]

$$[0062] \quad 3\text{nm}^{-1}\text{至}5\text{nm}^{-1} = nq / (2 \times \pi)$$

[0063] 在方程式2中,n为成链原子的数目;并且q为在包含侧链的嵌段上进行的XRD分析中显示出峰的最小散射矢量(q),或显示出具有最大峰面积的峰的散射矢量(q)。此外,在方程式2中, π 为圆周率。

[0064] 引入方程式2的散射矢量是通过在XRD分析方法中描述的相同方法获得的值。

[0065] 引入方程式2的散射矢量(q)可为例如 0.5nm^{-1} 至 10nm^{-1} 。在另一个实施方案中,引入方程式2的散射矢量(q)可为 0.7nm^{-1} 或更大、 0.9nm^{-1} 或更大、 1.1nm^{-1} 或更大、 1.3nm^{-1} 或更大、 1.5nm^{-1} 或更大。在另一个实施方案中,引入方程式2的散射矢量(q)可为 9nm^{-1} 或更小、 8nm^{-1} 或更小、 7nm^{-1} 或更小、 6nm^{-1} 或更小、 5nm^{-1} 或更小、 4nm^{-1} 或更小、 3.5nm^{-1} 或更小、 3nm^{-1} 或更小。

[0066] 方程式2示出当膜由只由嵌段共聚物具有侧链的嵌段所构成的聚合物形成时,包含侧链的聚合物主链间的距离(D)与成链原子的数目之间的关系,并且当具有侧链的聚合

物的侧链的成链原子的数目满足方程式2时,侧链的结晶度增加,并因此可高度增强嵌段共聚物的相分离特性或垂直取向。在另一个实施方案中,根据方程式2的 $nq/(2 \times \pi)$ 可为 4.5nm^{-1} 或更小。此处,具有侧链的聚合物的主链间的距离(D,单位:nm)可通过方程式 $D=2 \times \pi/q$ 来计算,其中D为距离(D,单位:nm),并且 π 和q在方程式2中限定。

[0067] F. 条件6

[0068] 本申请的嵌段共聚物的第一嵌段与第二嵌段之间的表面能之差的绝对值可为 10mN/m 、 9mN/m 、 8mN/m 、 7.5mN/m 、 7mN/m 或更小。表面能之差的绝对值可为 1.5mN/m 、 2mN/m 、 2.5mN/m 或更大。其中具有上述范围的表面能之差的绝对值的第一嵌段和第二嵌段通过共价键相连的结构可通过由适当的不相容性引起的相分离来引导有效的微相分离。此处,第一嵌段可为例如具有将在下文中描述的侧链的嵌段,或者具有不含卤原子的芳香族结构的嵌段。

[0069] 表面能可使用液滴形状分析仪(DSA100, KRUSS)测量。特别地,表面能可在如下制备的膜上测量:将通过用氟苯稀释用于测量表面能的目标样品(嵌段共聚物或均聚物)而制备的浓度为固含量为约2重量%的涂覆溶液涂覆在基底上,以具有约 50nm 的厚度和 4cm^2 的涂覆面积(宽度:2cm,长度:2cm),在室温下将基底干燥约1小时,并且在 160°C 下对经干燥的基底热退火约1小时。将通过将表面张力已知的去离子水滴在经热退火的膜上来测量接触角的过程重复5次,由此获得所获得的五个接触角的平均值,并且将以上述相同方式通过滴表面张力已知的二碘甲烷而获得接触角的过程重复5次,由此获得所获得五个接触角的平均值。之后,可使用获得的去离子水和二碘甲烷的接触角的平均值通过Owens-Wendt-Rabel-Kaelble法代替溶剂的表面张力值(Strom值)而获得表面能。嵌段共聚物各个嵌段的表面能的值可根据只使用形成所述嵌段的单体制备的均聚物来计算。

[0070] 当嵌段共聚物包含上述侧链时,具有所述侧链的嵌段可具有高于其他嵌段的表面能。例如,当嵌段共聚物的第一嵌段包含侧链时,第一嵌段可具有高于第二嵌段的表面能。在这种情况下,第一嵌段的表面能可为约 20mN/m 至 40mN/m 。第一嵌段的表面能可为 22mN/m 、 24mN/m 、 26mN/m 、 28mN/m 或更大。第一嵌段的表面能可为 38mN/m 、 36mN/m 、 34mN/m 、 32mN/m 或更小。包含第一嵌段并且具有上述与第二嵌段的表面能之差的嵌段共聚物可具有优异的自组装特性。

[0071] G. 条件7

[0072] 嵌段共聚物中第一嵌段与第二嵌段之间的密度之差的绝对值可为 0.25g/cm^3 或更大、 0.3g/cm^3 或更大、 0.35g/cm^3 或更大、 0.4g/cm^3 或更大、或者 0.45g/cm^3 或更大。所述密度差的绝对值可为 0.9g/cm^3 或更小、 0.8g/cm^3 或更小、 0.7g/cm^3 或更小、 0.65g/cm^3 或更小、或者 0.6g/cm^3 或更小。其中具有上述范围的密度差的绝对值的第一嵌段和第二嵌段通过共价键相连的结构可通过由适当的不相容性引起的相分离来引导有效的微相分离。

[0073] 嵌段共聚物各嵌段的密度可使用已知的浮力法测量,并且例如,可通过分析具有已知的空气中质量和密度的溶剂(例如,乙醇)中嵌段共聚物的质量来测量密度。

[0074] 当包含上述侧链时,具有所述侧链的嵌段可具有低于其他嵌段的密度。例如,当嵌段共聚物的第一嵌段包含侧链时,第一嵌段可具有低于第二嵌段的密度。在这种情况下,第一嵌段的密度可为约 0.9g/cm^3 至 1.5g/cm^3 。第一嵌段的密度可为 0.95g/cm^3 或更大。第一嵌段的密度可为 1.4g/cm^3 或更小、 1.3g/cm^3 或更小、 1.2g/cm^3 或更小、 1.1g/cm^3 或更小、或者

1.05g/cm³或更小。包含第一嵌段并且具有与第二嵌段的密度差的嵌段共聚物可具有优异自组装特性。

[0075] H. 条件8

[0076] 本申请的嵌段共聚物可具有由式A确定的1.25或更大的X值。具有由式A确定的1.25的X值的嵌段共聚物可为只包含第一嵌段和第二嵌段的二嵌段共聚物。

[0077] [式A]

[0078] $X = 1 + (D \times M) / (K \times L)$

[0079] 在式A中,D为第二嵌段的密度(D2)相对于第一嵌段的密度(D1)之比(D2/D1),M为第一嵌段的摩尔质量(M1)相对于第二嵌段的摩尔质量(M2)之比(M1/M2),K为¹H-NMR中因第二嵌段而显示出的峰的面积(A2)相对于¹H-NMR中因第一嵌段而显示出的峰的面积(A1)之比(A2/A1),并且L为1摩尔第一嵌段的重复单元中氢原子的摩尔数(H1)相对于1摩尔第二嵌段的重复单元中氢原子的摩尔数(H2)之比(H1/H2)。

[0080] 用于检测¹H-NMR以用于获得式A中的K值的方法没有特别限制,并且可根据常规过程进行。说明性检测方法将在以下实施例中描述。由NMR分析的结果计算峰的面积的方法是本领域已知的。例如,在因第一嵌段而产生的峰不与因第二嵌段而产生的峰重叠的情况下,其可由对应峰的面积获得;而在因第一嵌段而产生的峰与因第二嵌段而产生的峰重叠的情况下,所述比可通过考虑重叠区域获得。能够通过转换¹H-NMR谱获得峰的面积的各种分析程序是本领域已知的,并且例如,峰的面积可通过使用MestReC程序来计算。

[0081] 用于获得式A中的D值的嵌段共聚物各嵌段的密度可使用已知的浮力法来测量,并且例如,可通过分析具有已知的空气中质量和密度的溶剂(例如,乙醇)中嵌段共聚物的质量来测量密度。各嵌段的密度可通过浮力法相对于仅由形成相应嵌段的单体制备的均聚物而获得。

[0082] 式A中使用的M值为如上所述嵌段共聚物嵌段的重复单元的摩尔质量之比。摩尔质量可通过常规方法获得。例如,M值可通过使用形成嵌段共聚物的各嵌段的各单体的摩尔质量之比来获得。在嵌段包含至少两种单体的情况下,用于计算M值的摩尔质量可为以最大摩尔数包含在嵌段中的单体的摩尔质量。

[0083] 式A中的L值为嵌段共聚物中嵌段的1摩尔重复单元中氢原子的数目之比。所述比可根据各重复单元的化学结构获得。例如,其可由形成嵌段共聚物中各嵌段的单体的化学结构中氢原子的数目获得,或者由¹H NMR的结果获得。在嵌段包含至少两种单体的情况下,用于计算L值的数可为以最大摩尔数包含在嵌段中的单体的摩尔质量。

[0084] 式A中的X为表示嵌段共聚物中第一嵌段与第二嵌段的比例的值。通常,嵌段共聚物中嵌段的比例根据由GPC等获得的分子量来确定;然而已经确定,上述常规方法不能反映嵌段间的实际比例,并因此不可能获得如所设计的嵌段共聚物。例如,如下所述,在通过使用嵌段共聚物的一个嵌段作为大分子引发剂来合成所述嵌段共聚物的情况下,根据大分子引发剂和单体的反应性,存在无法合成如所设计的包含每种嵌段的嵌段共聚物的情况;然而上述不可通过GPC准确地确定。

[0085] 在一个实施方案中,根据式A的X可为约1.3或更大、约1.35或更大、约1.4或更大、约1.45或更大、约1.5或更大、约1.6或更大、或者约1.65或更大。在另一个实施方案中,根据式A的X可为约10或更小、约9.5或更小、约9或更小、约8.5或更小、约7.5或更小、或者约7或

更小。

[0086] 在另一个实施方案中,根据式A的X可为约2.5至6.7、约2.5至5、或约2.8至5。这样的嵌段共聚物可形成所谓的圆柱体结构或者圆柱体具有优势的自组装结构。在另一个实施方案中,根据式A的X可为约1.65至2.5、约1.8至2.5、或约1.8至2.3。这样的嵌段共聚物可形成所谓的层状结构或者层状结构具有优势的自组装结构。

[0087] 例如,在以下情况下具有上述X值的嵌段共聚物能够有效地形成垂直取向的结构:第一嵌段为包含不含卤原子的芳香族结构的嵌段,加之第二嵌段为包含经卤原子取代的芳香族结构的嵌段;或者第一嵌段为包含侧链的嵌段,加之第二嵌段为包含卤原子的嵌段。

[0088] 如上所述,嵌段共聚物可满足选自条件1至8中的任一者或两者或更多者。

[0089] 例如,嵌段共聚物可为满足条件1、2、3、4、5、6、7或8的嵌段共聚物。

[0090] 作为另一个条件,嵌段共聚物的数均分子量 (M_n) 可为例如3000至300000。术语“数均分子量”是通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测量的相对于标准物聚苯乙烯的转换值,并且除非另外特别定义,否则本文中的术语“分子量”意指数均分子量 (M_n)。在另一个实施方案中,分子量 (M_n) 可为例如3000或更大、5000或更大、7000或更大、9000或更大、11000或更大、13000或更大、或者15000或更大。在另一个实施方案中,分子量 (M_n) 可为约250000或更小、200000或更小、180000或更小、160000或更小、140000或更小、120000或更小、100000或更小、90000或更小、80000或更小、70000或更小、60000或更小、50000或更小、40000或更小、30000或更小、或者25000或更小。嵌段共聚物的多分散性 (M_w/M_n) 可为1.01至1.60。在另一个实施方案中,多分散性可为约1.1或更大、1.2或更大、1.3或更大、或者1.4或更大。

[0091] 在该范围内,嵌段共聚物可具有适当的自组装特性。嵌段共聚物的数均分子量可通过考虑期望的自组装结构来控制。

[0092] 上述条件可通过例如控制嵌段共聚物的结构来满足。例如,满足上述条件中的一者或更多者的嵌段共聚物中的第一嵌段和第二嵌段中至少一者或全部可至少包含芳香族结构。第一嵌段和第二嵌段全部可包含芳香族结构,并且在这种情况下,包含在第一嵌段和第二嵌段中的芳香族结构可彼此相同或不同。此外,将在下文中描述的满足上述条件中的一者或更多者的嵌段共聚物中的第一嵌段和第二嵌段中至少一者可包含上述侧链、或至少一个卤原子,并且所述侧链和所述卤原子可被芳香族结构取代。本申请的嵌段共聚物可包含两种或更多种嵌段。

[0093] 如上所述,嵌段共聚物的第一嵌段和/或第二嵌段可包含芳香族结构。这样的芳香族结构可包含在第一嵌段和第二嵌段中的仅一者中或者二者中。当两种嵌段均包含芳香族结构时,所述嵌段的芳香族结构可彼此相同或不同。

[0094] 本文中的术语“芳香族结构”是指芳香族化合物的结构,并且术语“芳基”可指衍生自芳香族化合物的一价基团,并且“亚芳基”可指衍生自芳香族化合物的二价基团。本文中,除非另外特别定义,否则芳香族化合物是这样的化合物:其具有苯环,或者通过共用一个或两个碳原子而相连或用任意的连接体相连的两个或更多个苯环,或者其衍生物。因此,芳基,即,衍生自芳香族化合物的一价基团可指其中通过释放芳香族化合物的一个氢原子而形成的自由基形成共价键的取代基;而亚芳基,即,衍生自芳香族化合物的二价基团可指其中通过释放芳香族化合物的两个氢原子而形成的自由基形成共价键的取代基。芳基或亚芳基可为例如具有6至30、6至25、6至21、6至18、或6至13个碳原子的芳基或亚芳基。作为芳基

或亚芳基,还可使用衍生自苯、萘、偶氮苯、蒽、菲、并四苯、芘、或苯并芘的一价或二价基团。本文中的术语“芳香族结构”可作为与芳基或亚芳基相同的含义使用。

[0095] 芳香族结构可为包含在嵌段主链中的结构,或者连接至嵌段主链作为侧链的结构。上述条件可通过适当控制可包含在各嵌段中的芳香族结构来进行调整。

[0096] 在一个实施方案中,满足所述条件中至少一者的嵌段共聚物可包含含有侧链的第一嵌段和不同于所述第一嵌段的第二嵌段。本文中,侧链可为将在下文中描述的具有8或更多个成链原子的侧链。第一嵌段可为满足条件2、3、4和5中任一者、两者或更多者、或全部的嵌段。

[0097] 第一嵌段可包含环结构,并且环结构可取代有侧链。环结构可为上述芳香族结构、芳基或亚芳基、或者脂环族环结构。这样的环结构可为不具有卤原子的环结构。

[0098] 除非另外特别限定,否则本文中使用的“脂环族环结构”是指环状烃结构,而不是芳香族环结构。脂环族环结构可以以一价或二价基团的形式包含在嵌段共聚物中。除非另外特别限定,否则脂环族环结构可为例如具有3至30、3至25、3至21、3至18、或3至13个碳原子的脂环族环结构。

[0099] 与第一嵌段一起包含的第二嵌段是化学上不同于第一嵌段的嵌段。第二嵌段可为例如包含卤原子,例如氯原子或氟原子的嵌段。第二嵌段可包含1或更多个、2或更多个、3或更多个、4或更多个、或者5或更多个卤原子。卤原子的数目可为例如30或更少、25或更少、20或更少、15或更少、10或更少、9或更少、8或更少、7或更少、6或更少、或者5或更少。第二嵌段可包含环结构,并且这样的环结构中可取代有卤原子。环结构可为上述芳香族结构、芳基或亚芳基。

[0100] 本文中使用的术语“侧链”意指与聚合物的主链相连的链,并且术语“成链原子”意指作为形成侧链的原子的形成直链结构的链的原子。侧链可为直链或支化的,但是成链原子的数目可以仅作为构成最长直链的原子的数目计算,不包含与成链原子键合的其他原子(例如,当成链原子为碳原子时,与碳原子键合的氢原子)。例如,在支化的链的情况下,成链原子的数目可作为构成最长链的成链原子的数目计算。例如,当侧链为正戊基时,所有成链原子均为碳,其数目为5,并且即使当侧链为2-甲基戊基时,所有成链原子均为碳,其数目仍为5。作为成链原子,可使用碳、氧、硫或氮,并且合适的成链原子可为碳、氧或氮,或者碳或氧。成链原子的数目可为8或更多、9或更多、10或更多、11或更多、或者12或更多。成链原子的数目还可为30或更少、25或更少、20或更少、或者16或更少。

[0101] 为了控制上述条件,可使具有8或更多个成链原子的链连接至嵌段共聚物的第一嵌段的侧链。本文中的术语“链”和“侧链”可指相同主题。

[0102] 如上所述,侧链可为具有8或更多个、9或更多个、10或更多个、11或更多个、或者12或更多个成链原子的链。成链原子的数目还可为30或更少、25或更少、20或更少、或者16或更少。成链原子可为碳原子、氧原子、氮原子或硫原子,并且优选地,碳或氧。

[0103] 作为侧链,可使用烃链,例如烷基、烯基或炔基。烃链的碳原子中至少一个可被硫原子、氧原子或氮原子取代。

[0104] 当侧链与环结构(例如,芳香族结构)相连时,所述链可直接连接至环结构,或者通过连接体连接至环结构。作为连接体,可使用氧原子、硫原子、 $-NR_1-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、羰基、亚烷基、亚烯基、亚炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$ 。本文中, R_1 为氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基

或芳基, X_1 为单键、氧原子、硫原子、 $-NR_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、亚烷基、亚烯基或亚炔基, 并且此处, R_2 可为氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基。作为合适的连接体, 可使用氧原子。侧链可以例如通过氧原子或氮原子连接至环结构例如芳香族结构。

[0105] 当上述环结构, 例如芳香族结构作为侧链连接至嵌段的主链时, 芳香族结构也可直接连接或可通过连接体连接至所述主链。在这种情况下, 作为连接体, 可使用氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、羰基、亚烷基、亚烯基、亚炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$, 并且在这种情况下, X_1 为单键、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、亚烷基、亚烯基或亚炔基。作为连接芳香族结构与主链的合适连接体, 可使用 $-C(=O)-O-$ 或 $-O-C(=O)-$, 但本申请不限于此。

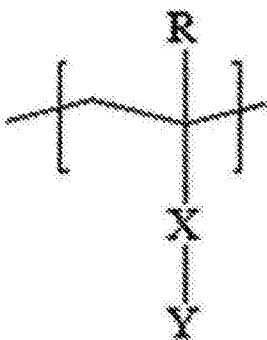
[0106] 在另一个实施方案中, 包含在嵌段共聚物的第一嵌段和/或第二嵌段中的芳香族结构可包含1或更多个、2或更多个、3或更多个、4或更多个、或者5或更多个卤原子。卤原子的数目可为例如30或更少、25或更少、20或更少、15或更少、或者10或更少。作为卤原子, 可使用氟或氯, 并且优选使用氟原子。如上所述, 具有包含卤原子的芳香族结构的嵌段可通过与其他嵌段的适当相互作用而有效地实现相分离结构。

[0107] 作为包含卤原子的芳香族结构, 可使用具有6至30、6至25、6至21、6至18、或6至13个碳原子的芳香族结构, 但本申请不限于此。

[0108] 在嵌段共聚物中, 第一嵌段和第二嵌段全部包含芳香族结构, 以实现适当的相分离结构, 第一嵌段可包含不含卤原子的芳香族结构, 并且第二嵌段可包含含有卤原子的芳香族结构。此外, 上述侧链可直接连接或通过包括氧或氮的连接体连接至第一嵌段的芳香族结构。

[0109] 当嵌段共聚物包含具有侧链的嵌段时, 所述嵌段可为例如包含由式1表示的单元的嵌段。所述嵌段可为包含以下式1的单元作为主要组分的嵌段。本文中的表达“包含单元作为主要组分的嵌段”可指嵌段包含基于重量60%或更多、70%或更多、80%或更多、90%或更多、或者95%或更多的单元, 或者60摩尔%或更多、70摩尔%或更多、80摩尔%或更多、90摩尔%或更多、或者95摩尔%或更多的单元。

[0110] [式1]



[0111]

[0112] 在式1中, R 为氢或烷基, X 为单键、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、羰基、亚烷基、亚烯基、亚炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$, 并且在这种情况下, X_1 为氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、亚烷基、亚烯基或亚炔基, 并且 Y 为包含与具有成链原子的侧链相连的环结构的一价取代基。

[0113] 本文中使用的术语“单键”可指相应部分中不存在单独原子的情况。例如, 当式1中的 X 为单键时, 可形成 Y 与聚合物链直接键合的结构。

[0114] 除非另外特别限定, 否则本文中使用的术语“烷基”可指具有1至20、1至16、1至12、

1至8、或1至4个碳原子的烷基。烷基可为直链、支化或环状烷基，并且可任选地被一个或更多个取代基取代。然而，在侧链为烷基的情况下，烷基可具有8或更多个、9或更多个、10或更多个、11或更多个、或者12或更多个碳原子，并且碳原子数可为30或更少、25或更少、20或更少、或者16或更少。

[0115] 除非另外特别限定，否则本文中使用的术语“烯基”或“炔基”可指具有2至20、2至16、2至12、2至8、或2至4个碳原子的烯基或炔基。烯基或炔基可为直链、支化或环状烯基或炔基，并且可任选地被一个或更多个取代基取代。然而，在侧链为烯基或炔基的情况下，烯基或炔基可具有8或更多个、9或更多个、10或更多个、11或更多个、或者12或更多个碳原子，并且碳原子数可为30或更少、25或更少、20或更少、或者16或更少。

[0116] 除非另外特别限定，否则本文中的术语“亚烷基”可为具有1至20、1至16、1至12、1至8、或1至4个碳原子的亚烷基。亚烷基可为直链、支化或环状亚烷基，并且可任选地被一个或更多个取代基取代。

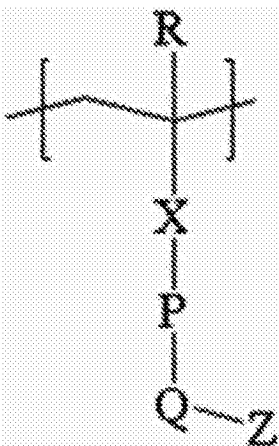
[0117] 除非另外特别限定，否则本文中的术语“亚烯基或亚炔基”可指具有2至20、2至16、2至12、2至8、或2至4个碳原子的亚烯基或亚炔基。亚烯基或亚炔基可为直链、支化或环状亚烯基或亚炔基，并且可任选地被一个或更多个取代基取代。

[0118] 在一个实施方案中，式1中的X可为-C(=O)O-或-OC(=O)-。

[0119] 式1中的Y为包含链的取代基，其可为包含例如具有6至18或6至12个碳原子的芳香族结构的取代基。在上文中，所述链可为具有8或更多个、9或更多个、10或更多个、11或更多个、或者12或更多个碳原子的烷基。烷基可包含30或更少、25或更少、20或更少、或者16或更少个碳原子。如上所述，所述链可直接连接至芳香族结构或经由连接体连接至芳香族结构。

[0120] 在另一个实施方案中，第一嵌段可为由以下式2表示的单元。

[0121] [式2]



[0122]

[0123] 在式2中，R可为氢原子或具有1至4个碳原子的烷基，X可为-C(=O)O-，P可为具有6至12个碳原子的亚芳基，Q可为氧原子，Z为具有8或更多个成链原子的链。

[0124] 在式2的另一个实施方案中，P可为亚苯基。此外，Z可为具有9至20、9至18、或9至16个碳原子的直链烷基。在P为亚苯基的情况下，Q可连接至亚苯基的对位。烷基、亚芳基、亚苯基和链可任选地被至少一个取代基取代。

[0125] 在嵌段共聚物包含含有芳香族结构(含有卤原子)的嵌段，例如作为第二嵌段的情况下，嵌段可为由以下式3表示的嵌段。嵌段可包含式3的单元作为主要组分。

[0126] [式3]



[0127]



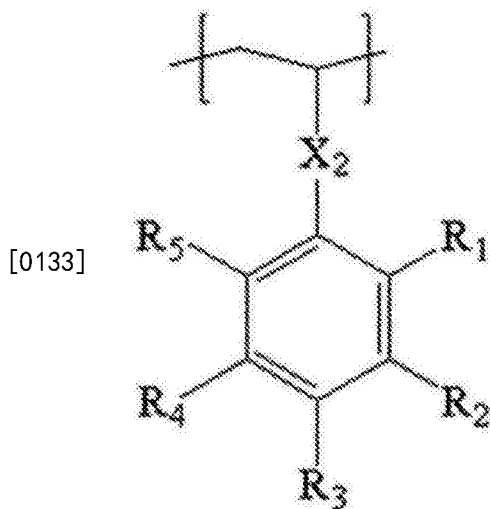
[0128] 在式3中, X₂可为单键、氧原子、硫原子、-S(=O)₂-、亚烷基、亚烯基、亚炔基、-C(=O)-X₁-或-X₁-C(=O)-, 其中X₁为单键、氧原子、硫原子、-S(=O)₂-、亚烷基、亚烯基或亚炔基, 并且W可为包含至少一个卤原子的芳基。

[0129] 在式3的另一个实施方案中, X₂可为单键或亚烷基。

[0130] 在式3中, W的芳基可为具有6至12个碳原子的芳基或苯基。芳基或苯基可包含1或更多个、2或更多个、3或更多个、4或更多个、或者5或更多个卤原子。卤原子的数目可为30或更少、25或更少、20或更少、15或更少、或者10或更少。作为卤原子, 可使用氟原子。

[0131] 在另一个实施方案中, 式3的嵌段可由以下式4表示。

[0132] [式4]



[0134] 在式4中, X₂与式3中限定的相同, 并且R₁至R₅可各自独立地为氢、烷基、卤代烷基或卤原子。包含在R₁至R₅中的卤原子的数目为1或更多。

[0135] 在式4中, R₁至R₅可各自独立地为氢、具有1至4个碳原子的烷基、或具有1至4个碳原子的卤代烷基、或卤原子, 并且卤原子可为氟或氯。

[0136] 在式4中, R₁至R₅可包含1或更多个、2或更多个、3或更多个、4或更多个、5或更多个、或者6或更多个卤原子。卤原子的数目上限没有特别限制, 并且R₁至R₅中卤原子的数目可为例如12或更少、8或更少、或者7或更少。

[0137] 嵌段共聚物可只包含上述两种嵌段, 或者可包含上述两种嵌段中的一种或两种以及其他嵌段。

[0138] 在一个实施方案中, 嵌段共聚物的两种嵌段例如第一嵌段和第二嵌段中的一种嵌段可为可交联嵌段。通过使一种嵌段可交联, 可改善蚀刻选择性。为了使嵌段可交联, 可使所述嵌段中并入可交联取代基。作为可并入嵌段的可交联取代基, 可举例的是可通过紫外

线或加热交联的官能团,例如包含不饱和双键的官能团或包含硫的官能团;包含叠氮基的官能团,例如、叠氮基烷基羰基氧基、缩水甘油基叠氮基或羟基苯基叠氮基;苯甲酰基苯氧基;烯氧基羰基;(甲基)丙烯酰基;或烯氧基烷基,但不限于此。

[0139] 可交联基团可如上述并入嵌段的单元,或者作为独立单元并入嵌段。

[0140] 制备上述嵌段共聚物的具体方法没有特别限制。例如,嵌段共聚物可使用单体通过活性自由基聚合(LRP)法来制备。例如,可使用以下方法:用于合成嵌段共聚物的阴离子聚合,在无机酸盐(例如,碱金属或碱土金属的盐)的存在下使用有机稀土金属络合物作为聚合引发剂或者使用有机碱金属化合物作为聚合引发剂;原子转移自由基聚合(ATRP),使用原子转移自由基聚合剂作为聚合控制剂;通过电子转移再生活化剂(ARGET)原子转移自由基聚合(ATRP),在产生电子的有机或无机还原剂的存在下使用原子转移自由基聚合剂作为聚合控制剂进行聚合;用于连续活化剂再生的引发剂(ICAR)原子转移自由基聚合(ATRP);使用无机还原剂RAFT试剂的可逆加成断裂链转移(RAFT);或者使用有机碲化合物作为引发剂的方法,并且可从上述方法中选择合适的方法。

[0141] 例如,嵌段共聚物可通过包括以下的方法来制备:在自由基引发剂和活性自由基聚合试剂的存在下通过活性自由基聚合使包含能够形成嵌段的单体的反应物聚合。制备嵌段共聚物的过程还可包括例如,使通过上述过程产生的聚合产物在非溶剂中沉淀。

[0142] 自由基引发剂的类型没有特别限制,并因此自由基引发剂可通过考虑聚合效率来适当选择。例如,作为自由基引发剂,可使用偶氮化合物,例如偶氮二异丁腈(AIBN)或2,2'-偶氮双-(2,4-二甲基戊腈);或过氧化物,例如过氧化苯甲酰(BPO)或二叔丁基过氧化物(DTBP)。

[0143] 活性自由基聚合可在以下溶剂中进行,例如:二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯苯、二氯苯、苯、甲苯、丙酮、氯仿、四氢呋喃、二噁烷、单甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷或二甲基乙酰胺。

[0144] 作为非溶剂,可使用例如醇,如甲醇、乙醇、正丙醇或异丙醇;二醇,如乙二醇;或醚,如正己烷、环己烷、正庚烷或石油醚,但本申请不限于此。

[0145] 本申请涉及包含嵌段共聚物的聚合物层。所述聚合物层可用于多种应用。例如,其可用于生物传感器、记录介质(例如,闪存、磁存储介质)、或图案形成方法、或者电装置或电子装置,等等。

[0146] 在一个实施方案中,聚合物层中的嵌段共聚物可通过自组装形成周期性结构,包括球体、圆柱体、螺旋体或层。例如,在嵌段共聚物中第一嵌段或第二嵌段或通过共价键与上述嵌段连接的其他嵌段中的一个链段中,其他链段可形成规则结构,例如层状、圆柱状等。并且上述结构可垂直排列。

[0147] 聚合物层可显示出上述面内相位衍射图案,即,在GISAXS分析的GISAXS衍射图案中垂直于X坐标的峰。在另一个实施方案中,可在GISAXS衍射图案的X坐标中观察到两个或更多个峰。在观察到两个或更多个峰的情况下,散射矢量(q值)可由具有恒定比来确定。

[0148] 本申请还涉及用于通过使用嵌段共聚物形成聚合物层的方法。所述方法可包括在基底上形成自组装状态下的包含嵌段共聚物的聚合物层。例如,所述方法可包括通过涂覆嵌段共聚物或包含嵌段共聚物的涂覆溶液,然后使其熟化而形成层。所述熟化可为热退火或溶剂退火。

[0149] 热退火可根据例如嵌段共聚物的相转变温度或玻璃化转变温度进行,并且例如,可在高于玻璃化转变温度或相转变温度的温度下进行。热处理的时间没有特别限制,并且热处理可进行约1分钟至72小时,但是如有必要可改变。此外,聚合物层的热处理的温度可为例如100℃至250℃,但是可考虑本文中所使用的嵌段共聚物进行改变。

[0150] 溶剂退火可于室温下在非极性溶剂和/或极性溶剂中进行约1分钟至72小时。

[0151] 本申请还涉及图案形成方法。所述方法可包括从包含基底和在所述基底的表面上形成并且包含自组装嵌段共聚物的聚合物层的层合体中选择性除去所述嵌段共聚物的第一嵌段或第二嵌段。所述方法可为用于在上述基底上形成图案的方法。例如,所述方法可包括在所述基底上形成聚合物层,选择性除去聚合物层中的嵌段共聚物的一种嵌段或两种或更多种嵌段;然后蚀刻所述基底。通过上述方法,例如,可形成纳米尺度的微图案。此外,根据聚合物层中嵌段共聚物的形状,可通过上述方法形成各种形状的图案,例如纳米棒或纳米孔。如有必要,为了形成图案,可将嵌段共聚物与另一种共聚物或均聚物混合。应用于该方法的基底的种类可以没有特别限制地选择,并且例如,可使用氧化硅等。

[0152] 例如,根据所述方法,可形成具有高纵横比的氧化硅的纳米尺度图案。例如,可如下形成各种类型的图案,例如纳米棒或纳米孔:在氧化硅上形成聚合物层,选择性除去其中嵌段共聚物在聚合物层中以预定结构形成的状态下的嵌段共聚物的任一种嵌段,并且以各种方法(例如,反应性离子蚀刻)蚀刻氧化硅。此外,根据上述方法,可形成具有高纵横比的纳米图案。

[0153] 例如,图案可形成为数十纳米的尺寸,并且这样的图案可应用于多种用途,包括下一代信息电子磁记录介质。

[0154] 例如,可通过上述方法形成这样的图案:其中宽度为约10nm至40nm的纳米结构(例如,纳米线)以约20nm至80nm的间隔布置。在另一个实施方案中,可实现其中宽度例如直径为约3nm至40nm的纳米孔以约6nm至80nm的间隔布置的结构。

[0155] 此外,在该结构中,纳米线或纳米孔可形成为具有高纵横比。

[0156] 在该方法中,选择性除去嵌段共聚物的任一种嵌段的方法没有特别限制,并且例如,可使用通过将合适的电磁波(例如,紫外线)照射至聚合物层来除去相对软的嵌段的方法。在这种情况下,用于紫外线辐射的条件可根据嵌段共聚物的嵌段的类型来确定,并且可将波长为约254nm的紫外线照射1分钟至60分钟。

[0157] 此外,接着紫外辐射,可用酸处理聚合物层以进一步除去被紫外线降解的链段。

[0158] 此外,使用从其中选择性除去嵌段的聚合物层蚀刻基底可使用CF₄/Ar离子通过反应性离子蚀刻来进行,并且接着上述过程,还可通过氧等离子体处理进行从基底除去聚合物层。

[0159] 技术效果

[0160] 本申请可提供嵌段共聚物及其用途,所述嵌段共聚物具有优异的自组装特性或相分离特性,并因此可用于多种应用。

附图说明

[0161] 图1和2为GISAXS衍射图案的图。

[0162] 图3至10示出聚合物层的SEM图像。

- [0163] 图11至15为示出GIWAXS结果的图。
- [0164] 图16示出在其间计算式A中的K值的说明性过程。
- [0165] 图17至19为GISAXS衍射图案。

具体实施方式

[0166] 下文中,将参照根据本申请的实施例进一步详细的描述本申请,但本申请的范围不限于以下实施例。

[0167] 1. NMR分析

[0168] NMR分析使用包括具有三重共振5mm探针的Varian Unity Inova (500MHz) 波谱仪的NMR波谱仪在室温下进行。用溶剂(CDCl_3) 稀释用于分析的对象以在约10mg/ml的浓度下测量NMR,并且以ppm表示化学位移。

[0169] <缩写>

[0170] br=宽信号,s=单峰,d=双重峰,dd=两个双重峰,t=三重峰,dt=两个三重峰,q=四重峰,p=五重峰,m=多重峰。

[0171] 2. 凝胶渗透色谱法(GPC)

[0172] 通过GPC测量数均分子量(M_n)和分子量分布。将用于分析的对象例如实施例或比较例的嵌段共聚物或大分子引发剂放入5ml小瓶,并用四氢呋喃(THF) 稀释以具有约1mg/mL的浓度。之后,在通过注射器过滤器(孔尺寸:0.45 μm)后测量用于校准的标准物样品和用于分析的样品。作为分析程序,使用由Agilent technologies生产的ChemStation,并且将用于样品的洗脱时间与校准曲线进行比较,从而获得重均分子量(M_w)和数均分子量(M_n),并且使用比(M_w/M_n)计算多分散指数(PDI)。用于测量GPC的条件如下。

[0173] <用于测量GPC的条件>

[0174] 装置:由Agilent technologies生产的1200系列

[0175] 柱:由Polymer laboratories生产的两个PLgel mixed B

[0176] 溶剂:THF

[0177] 柱温度:35 $^{\circ}\text{C}$

[0178] 样品浓度:1mg/mL,200L注射

[0179] 标准物样品:聚苯乙烯(M_p :3900000、723000、316500、52200、31400、7200、3940、485)

[0180] 3. GISAXS (掠入射小角X射线散射)

[0181] GISAXS分析用Pohang Light Source的3C光束线进行。通过将待评估的嵌段共聚物溶解在氟苯中以使固含量为0.7重量%来制备涂覆溶液,将涂覆溶液旋涂在基底上以具有约5nm的厚度。将涂覆面积控制为约2.25 cm^2 (涂覆面积:宽度=1.5cm,长度=1.5cm)。将涂层在室温下干燥约1小时,然后使其在约160 $^{\circ}\text{C}$ 下经历热退火约1小时以实现相分离结构。因而,形成其中实现相分离结构的层。用X射线照射形成的层以使入射角为约0.12度至0.23度,所述入射角对应于所述层的临界角与基底的临界角之间的角,然后通过使用2D marCCD获得从所述层散射的X射线衍射图案。此时,选择从所述层至检测器的距离以使在约2m至3m的范围内有效地观察到所述层中的自组装图案。作为基底,使用具有亲水性表面的基底(经食人鱼溶液处理并且在室温下对于纯化水的润湿角为约5度的硅氧烷基底)和具有疏水性

表面的基底(经HMDS(六甲基二硅氮烷)处理并且在室温下对于纯化水的润湿角为约60度的硅氧烷基底)。

[0182] 4. 用于XRD分析的方法

[0183] XRD分析如下进行:通过使用Pohang光源4C光束线用X射线照射样品,根据散射矢量(q)测量散射强度。作为样品,如下获得粉末型嵌段共聚物:对合成的未经特殊预处理的嵌段共聚物进行纯化,并且在真空烘箱中将所述嵌段共聚物干燥约1天,并将其放入用于XRD测量的单元中。在XRD图案分析中,使用垂直尺寸为0.023mm且水平尺寸为0.3mm的X射线,并且使用2D marCCD作为检测器。通过散射获得的2D衍射图案为获得的图像。通过使用最小二乘法的数值分析法分析获得的衍射图案,从而获得诸如散射矢量和FWHM的信息。对于所述分析,应用origin程序,将XRD衍射图案中显示出最小强度的部分设为基线以使其强度为0,通过高斯拟合来拟合XRD图案峰的轮廓,并且由拟合结果获得散射矢量和FWHM。在高斯拟合中,将R平方设为至少0.96或更大。

[0184] 5. 表面能的测量

[0185] 使用液滴形状分析仪(DSA100, KRUSS)测量表面能。通过用氟苯以约2重量%的固含量浓度稀释用于检测的材料(聚合物)来制备涂覆溶液,并且通过旋涂将制备的涂覆溶液涂敷在硅晶片上以具有约50nm的厚度和4cm²的涂覆面积(宽度:2cm,长度:2cm)。将涂层在室温下干燥约1小时,然后在约160℃下热退火约1小时。将具有已知表面张力的去离子水滴在进行热退火的膜上,并且通过重复测量接触角五次获得五个接触角的平均值。同样,将具有已知表面张力的二碘甲烷滴在进行热退火的膜上,并且通过重复测量接触角五次获得五个接触角的平均值。如下获得表面能:使用获得的去离子水和二碘甲烷的接触角的平均值通过Owens-Wendt-Rabel-Kaelble法代替对于溶剂的表面张力的Strom值。通过将上述方法应用于只使用用于形成所述嵌段的单体而制备的均聚物,获得嵌段共聚物的各个嵌段的表面能的值。

[0186] 6. GIWAXS(掠入射广角X射线散射)

[0187] 用Pohang Light Source的3C光束线进行GIWAXS分析。通过将待评估的共聚物溶解在甲苯中以使固含量为1重量%来制备涂覆溶液,将涂覆溶液旋涂在基底上以具有约30nm的厚度。将涂覆面积控制为约2.25cm²(涂覆面积:宽度=1.5cm,长度=1.5cm)。将涂层在室温下干燥约1小时,然后使其在约160℃下经历热退火约1小时以形成层。用X射线照射形成的层以使入射角为约0.12度至0.23度,所述入射角对应于所述层的临界角与基底的临界角之间的角,然后通过使用2D marCCD获得从所述层散射的X射线衍射图案。此时,选择从所述层至检测器的距离以使在约0.1m至0.5m的范围内有效地观察到所述层中的结晶或液晶结构。作为基底,使用经食人鱼溶液处理并且在室温下对于纯化水的润湿角为约5度的硅氧烷基底。

[0188] 标绘GIWAXS中12nm⁻¹至16nm⁻¹的衍射图案中-90度至90度的方位角(当将上方(面外衍射图案)设为0度时的方位角)处的散射强度,并且通过高斯拟合从所述图获得半峰全宽(FWHM)。在高斯拟合期间只观察到峰的一半的情况下,将所获得的FWHM两倍的值指定为FWHM。

[0189] 7. DSC分析

[0190] 通过使用PerkinElmer DSC800装置进行DSC分析。DSC分析如下进行:通过使用所

述装置在氮气氛下以10℃/分钟的加热速率将待分析的样品从25℃加热至200℃,然后以-10℃/分钟的冷却速率将其从200℃冷却至-80℃,然后以10℃/分钟的加热速率将其从-80℃加热至200℃而获得吸热曲线。通过分析获得的吸热曲线,获得观察到熔融转变峰的温度(熔融转变温度, T_m)并计算所述峰的面积。选择对应于峰顶的温度。通过用各峰的面积除以样品的质量获得各峰的每单位面积的质量,并且上述计算可通过DSC装置中提供的程序进行。

[0191] 8.式A中的X的测量

[0192] 式A中使用的变量D、M、K和L可如下获得。

[0193] D值可如下获得:将待测样品(仅由形成第一嵌段的单体制备的均聚物或仅由形成第二嵌段的单体制备的均聚物)放入空气中的质量和密度已知的溶剂(乙醇)中,然后可通过其质量获得各嵌段的密度,并计算其比例。

[0194] 此外,M值可由形成嵌段共聚物各嵌段的单体的摩尔质量之比获得。例如,在实施例中的各嵌段共聚物的情况下,由于如下所述制备例1中形成第一嵌段的单体的摩尔质量为346.5g/mol,并且形成第二嵌段的五氟苯乙烯的摩尔质量为194.1g/mol,并因此可由其比计算M为约1.79。

[0195] 此外,L可由形成嵌段共聚物的各嵌段的单体的氢原子的摩尔数获得。例如,在实施例中的各嵌段共聚物的情况下,由于如下所述制备例1中形成第一嵌段的单体的氢原子的摩尔数为34,并且形成第二嵌段的五氟苯乙烯中氢原子的摩尔数为3,并因此可由其比计算L为约11.3。

[0196] 最后,如上所述,K可根据由NMR法获得的谱图的面积来计算。在由嵌段共聚物的一种嵌段产生的峰不与由所述嵌段共聚物的其他嵌段产生的峰重叠的情况下,可简单地获得由各嵌段产生的各峰的面积,并且可由其比获得K。

[0197] 然而,在由嵌段共聚物的一种嵌段产生的峰与由所述嵌段共聚物的其他嵌段产生的峰重叠的情况下,应考虑上述内容来计算K。例如,图14为用于以下实施例和比较例中并且包含衍生自制备例1中的化学式A的化合物的单元和衍生自五氟苯乙烯的单元的嵌段共聚物的说明性NMR谱。由“e”和“d”表示的部分为衍生自第二嵌段的峰,即,衍生自五氟苯乙烯的单元,并且由“a”、“b”、“c”、“f”、“g”、“h”、“i”和“j”表示的其他部分为源自衍生自制备例1中的化学式A的化合物的单元的峰。如可由所述附图确定,由“e”和“g”表示的峰与由“d”和“f”表示的峰重叠,并且在这种情况下,应考虑到重叠部分而获得K。

[0198] 用于考虑到重叠部分而获得K的方法是已知的,并且例如,其可通过使用NMR分析程序例如MestReC来获得。

[0199] 制备例1.单体(A)的合成

[0200] 通过以下方法合成式A的化合物(DPM-C12)。将氢醌(10.0g,94.2mmol)和1-溴十二烷(23.5g,94.2mmol)放入250mL烧瓶中,溶解于100mL乙腈中,用过量的碳酸钾处理以使其在氮气条件下于75℃下反应约48小时。在反应后,过滤以除去剩余碳酸钾,并且也除去反应中使用的乙腈。此处,添加二氯甲烷(DCM)和水的混合溶剂以进行后处理,并且用MgSO₄对经分离的有机层脱水。因而,使用DCM通过柱色谱法以约37%的收率获得白色固体产物(4-十二烷氧基苯酚;9.8g,35.2mmol)。

[0201] <NMR分析结果>

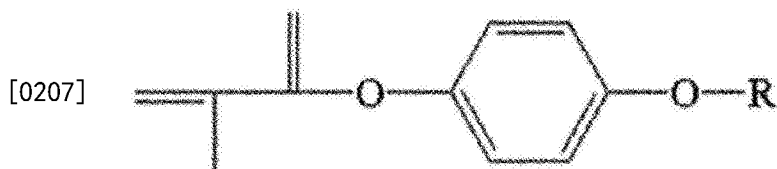
[0202] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : d6.77 (dd, 4H) ; d4.45 (s, 1H) ; d3.89 (t, 2H) ; d1.75 (p, 2H) ; d1.43 (p, 2H) ; d1.33-1.26 (m, 16H) ; d0.88 (t, 3H) .

[0203] 将合成的4-十二烷氧基苯酚 (9.8g, 35.2mmol)、甲基丙烯酸 (6.0g, 69.7mmol)、二环己基碳二亚胺 (DCC; 10.8g, 52.3mmol) 和对二甲氨基吡啶 (DMAP; 1.7g, 13.9mmol) 放入烧瓶中, 并用120mL二氯甲烷处理以使其在氮气下于室温下反应24小时。在反应完成后, 使用过滤器除去反应中产生的盐 (尿素盐), 并且也除去剩余的二氯甲烷。使用己烷和二氯甲烷 (DCM) 作为移动相通过柱色谱法除去残余物, 然后使其产物在甲醇和水的混合溶剂 (1:1 混合物) 中重结晶, 从而获得收率为63%的白色固体产物 (7.7g, 22.2mmol)。

[0204] <NMR分析结果>

[0205] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : d7.02 (dd, 2H) ; d6.89 (dd, 2H) ; d6.32 (dt, 1H) ; d5.73 (dt, 1H) ; d3.94 (t, 2H) ; d2.05 (dd, 3H) ; d1.76 (p, 2H) ; d1.43 (p, 2H) ; 1.34-1.27 (m, 16H) ; d0.88 (t, 3H) .

[0206] [式A]



[0208] 在式A中, R为具有12个碳原子的直链烷基。

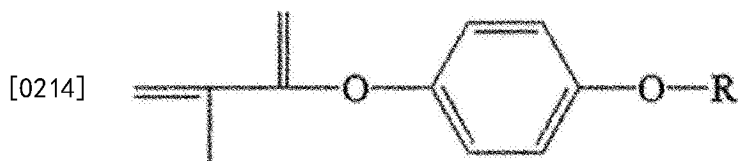
[0209] 制备例2. 单体 (G) 的合成

[0210] 通过根据制备例1的方法合成式G的化合物, 不同之处在于: 使用1-溴丁烷代替1-溴十二烷。对该化合物的NMR分析结果示出如下。

[0211] <NMR分析结果>

[0212] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : d7.02 (dd, 2H) ; d6.89 (dd, 2H) ; d6.33 (dt, 1H) ; d5.73 (dt, 1H) ; d3.95 (t, 2H) ; d2.06 (dd, 3H) ; d1.76 (p, 2H) ; d1.49 (p, 2H) ; d0.98 (t, 3H) .

[0213] [式G]



[0215] 在式G中, R为具有4个碳原子的直链烷基。

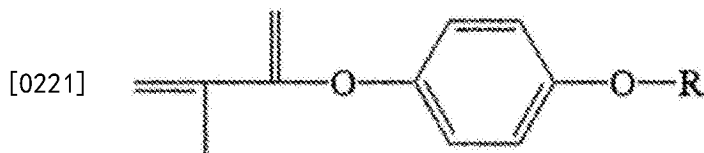
[0216] 制备例3. 单体 (C) 的合成

[0217] 通过根据制备例1的方法合成式C的化合物, 不同之处在于: 使用1-溴癸烷代替1-溴十二烷。对该化合物的NMR分析结果示出如下。

[0218] <NMR分析结果>

[0219] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : d7.02 (dd, 2H) ; d6.89 (dd, 2H) ; d6.33 (dt, 1H) ; d5.72 (dt, 1H) ; d3.94 (t, 2H) ; d2.06 (dd, 3H) ; d1.77 (p, 2H) ; d1.45 (p, 2H) ; 1.34-1.28 (m, 12H) ; d0.89 (t, 3H) .

[0220] [式C]



[0222] 在式C中,R为具有10个碳原子的线性烷基。

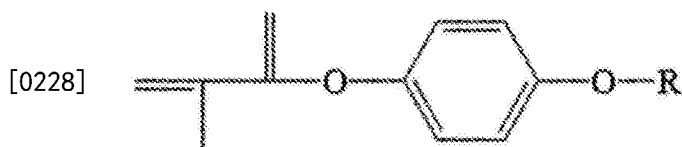
[0223] 制备例4. 单体(D)的合成

[0224] 通过根据制备例1的方法合成式D的化合物,不同之处在于:使用1-溴十四烷代替1-溴十二烷。对该化合物的NMR分析结果示出如下。

[0225] <NMR分析结果>

[0226] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): d7.02 (dd, 2H); d6.89 (dd, 2H); d6.33 (dt, 1H); d5.73 (dt, 1H); d3.94 (t, 2H); d2.05 (dd, 3H); d1.77 (p, 2H); d1.45 (p, 2H); 1.36-1.27 (m, 20H); d0.88 (t, 3H.)

[0227] [式D]



[0229] 在式D中,R为具有14个碳原子的线性烷基。

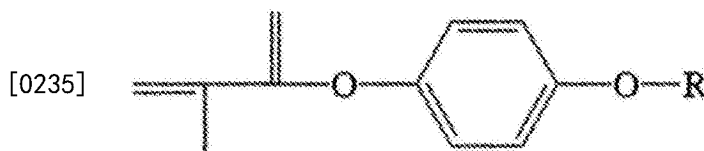
[0230] 制备例5. 单体(E)的合成

[0231] 通过根据制备例1的方法合成式E的化合物,不同之处在于:使用1-溴十六烷代替1-溴十二烷。对该化合物的NMR分析结果示出如下。

[0232] <NMR分析结果>

[0233] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): d7.01 (dd, 2H); d6.88 (dd, 2H); d6.32 (dt, 1H); d5.73 (dt, 1H); d3.94 (t, 2H); d2.05 (dd, 3H); d1.77 (p, 2H); d1.45 (p, 2H); 1.36-1.26 (m, 24H); d0.89 (t, 3H)

[0234] [式E]



[0236] 在式E中,R为具有16个碳原子的线性烷基。

[0237] GIWAXS和DSC分析的结果

[0238] 对于通过使用制备例1至5中的单体制备的5种均聚物进行GIWAXS和DSC分析的结果在下表1中示出。通过与以下实施例和比较例中所述用于制备大分子引发剂的方法相同的方法制备均聚物。此外,对于各均聚物的GIWAXS分析的结果在图11至15中示出。图11至15分别示出通过制备例1至5中的单体制备的均聚物的GIWAXS结果。

[0239] 图11中高斯拟合的R平方为约0.264,图14中高斯拟合的R平方为约0.676,并且图15中高斯拟合的R平方为约0.932。

[0240] [表1]

[0241]

| | 制备例 | | | | |
|--------------|------|----|----|------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Tg | - | 33 | - | - | - |
| Tm | -3 | - | - | 23 | 46 |
| Ti | 15 | - | 44 | 60 | 60 |
| M/I | 3.67 | - | - | 5.75 | 71.86 |
| FWHM1 | 48 | - | - | 13 | 23 |
| FWHM2 | 58 | - | - | 12 | 26 |
| 成链原子 | 12 | 4 | 10 | 14 | 16 |

Tg: 玻璃化转变温度 (°C)
Tm: 熔融转变温度 (°C)
Ti: 各向同性转变温度 (°C)
M/I: 熔融转变峰的面积 (M) 相对于各向同性转变峰的面积 (I) 之比
FWHM1: 在-90度至-70度的方位角处的半峰全宽 (单位: 度)
FWHM2: 在70度至90度的方位角处的半峰全宽 (单位: 度)
成链原子: 第一嵌段中成链原子的数目 (=各制备例中的化学式的“R”中的碳原子数)

[0242] 实施例1.

[0243] 将1.785g制备例1的单体(A)、38mg可逆加成断裂链转移(RAFT)试剂、氰基异丙基二硫代苯甲酸酯、14mg自由基引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)、和4.765ml苯放入10mL Schlenk烧瓶中,并且在氮气氛下于室温下搅拌30分钟以使RAFT聚合反应在70°C下进行4小时。在聚合后,使反应溶液在250ml作为萃取溶剂的甲醇中沉淀,并对其通过减压过滤进行干燥,由此制备粉色大分子引发剂。大分子引发剂的收率为约83.1重量%,并且所述大分子引发剂的数均分子量(Mn)和分子量分布(Mw/Mn)分别为11400和1.15。将0.3086g大分子引发剂、1.839g五氟苯乙烯单体、和0.701ml苯放入10mL Schlenk烧瓶中,并且在氮气氛下于室温下搅拌30分钟以使RAFT聚合反应在115°C下进行4小时。在聚合后,使反应溶液在250ml作为萃取溶剂的甲醇中沉淀,并对其通过减压过滤进行干燥,由此制备浅粉色嵌段共聚物。嵌段共聚物的收率为约27.1重量%,并且所述嵌段共聚物的数均分子量(Mn)和分子量分布(Mw/Mn)分别为18900和1.19。所述嵌段共聚物包含衍生自制备例1的单体(A)的第一嵌段和衍生自五氟苯乙烯单体的第二嵌段。通过如上文所述的方法对作为亲水性表面的表面(在室温下润湿角为5度)进行的GISAXS测量的结果在图1中示出;并且通过如上文所述的方法对作为疏水性表面的表面(在室温下润湿角为60度)进行的GISAXS测量的结果在图2中示出。从图1和2中可以确定,可在任何情况下观察到面内相位衍射图案。

[0244] 实施例2.

[0245] 通过根据实施例1的方法使用大分子引发剂和五氟苯乙烯作为单体制备嵌段共聚物,不同之处在于:使用制备例3的单体(C)代替制备例1的单体(A)。所述嵌段共聚物包含衍生自制备例3的单体(C)的第一嵌段和衍生自五氟苯乙烯单体的第二嵌段。通过与实施例1中相同的方法进行GISAXS分析,并且在亲水性表面和疏水性表面二者上均确定面内相位衍射图案。

[0246] 实施例3.

[0247] 通过根据实施例1的方法使用大分子引发剂和五氟苯乙烯作为单体制备嵌段共聚物,不同之处在于:使用制备例4的单体(D)代替制备例1的单体(A)。所述嵌段共聚物包含衍生自制备例4的单体(D)的第一嵌段和衍生自五氟苯乙烯单体的第二嵌段。通过与实施例1中相同的方法进行GISAXS分析,并且在亲水性表面和疏水性表面二者上均确定面内相位衍射图案。

[0248] 实施例4.

[0249] 通过根据实施例1的方法使用大分子引发剂和五氟苯乙烯作为单体制备嵌段共聚物,不同之处在于:使用制备例5的单体(E)代替制备例1的单体(A)。所述嵌段共聚物包含衍生自制备例4的单体(E)的第一嵌段和衍生自五氟苯乙烯单体的第二嵌段。通过与实施例1中相同的方法进行GISAXS分析,并且在亲水性表面和疏水性表面二者上均确定面内相位衍射图案。

[0250] 比较例1.

[0251] 通过根据实施例1的方法使用大分子引发剂和五氟苯乙烯作为单体制备嵌段共聚物,不同之处在于:使用制备例2的单体(G)代替制备例1的单体(A)。所述嵌段共聚物包含衍生自制备例2的单体(G)的第一嵌段和衍生自五氟苯乙烯单体的第二嵌段。通过与实施例1中相同的方法进行GISAXS分析;然而,面内相位衍射图案未在亲水性表面和疏水性表面上确定。

[0252] 比较例2.

[0253] 通过根据实施例1的方法使用大分子引发剂和五氟苯乙烯作为单体制备嵌段共聚物,不同之处在于:使用甲基丙烯酸4-甲氧基苯酯代替制备例1的单体(A)。所述嵌段共聚物包含衍生自甲基丙烯酸4-甲氧基苯酯的第一嵌段和衍生自五氟苯乙烯单体的第二嵌段。通过与实施例1中相同的方法进行GISAXS分析;然而,面内相位衍射图案未在亲水性表面和疏水性表面上确定。

[0254] 比较例3.

[0255] 通过根据实施例1的方法使用大分子引发剂和五氟苯乙烯作为单体制备嵌段共聚物,不同之处在于:使用甲基丙烯酸十二烷基酯代替制备例1的单体(A)。所述嵌段共聚物包含衍生自甲基丙烯酸十二烷基酯的第一嵌段和衍生自五氟苯乙烯单体的第二嵌段。通过与实施例1中相同的方法进行GISAXS分析;然而,面内相位衍射图案未在亲水性表面和疏水性表面上确定。

[0256] 将对于上述制备例中制备的大分子引发剂和嵌段共聚物的GPC结果进行汇总并列于表2中。

[0257] [表2]

[0258]

| | | 实施例 | | | | 比较例 | | |
|-----|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 |
| MI | Mn | 11400 | 8500 | 8700 | 9400 | 9000 | 7800 | 8000 |
| | PDI | 1.15 | 1.14 | 1.18 | 1.15 | 1.17 | 1.13 | 1.16 |
| BCP | Mn | 18900 | 17100 | 17400 | 18900 | 18800 | 18700 | 16700 |
| | PDI | 1.19 | 1.17 | 1.18 | 1.17 | 1.20 | 1.16 | 1.20 |

MI: 大分子引发剂
BCP: 嵌段共聚物
Mn: 数均分子量
PDI: 多分散指数

[0259] 评估各嵌段共聚物特性的结果在下表3中示出。

[0260] [表3]

[0261]

| | | 实施例 | | | | 比较例 | | | Ref |
|------|----|-------|-------|--------|-------|-------|-------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | |
| 第一嵌段 | SE | 30.83 | 27.38 | 26.924 | 27.79 | 37.37 | 48.95 | 19.1 | 38.3 |
| | De | 1 | 1.02 | 0.99 | 1.00 | 1.11 | 1.19 | 0.93 | 1.05 |
| 第二嵌段 | SE | 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 | 1.18 |
| SE 差 | | 6.43 | 2.98 | 2.524 | 3.39 | 12.98 | 24.55 | 5.3 | 3.5 |
| De 差 | | 0.57 | 0.55 | 0.58 | 0.57 | 0.46 | 0.38 | 0.64 | 0.13 |
| 成链原子 | | 12 | 10 | 14 | 16 | 4 | 1 | 12 | - |
| n/D | | 3.75 | 3.45 | 4.24 | 4.44 | 2.82 | 1.98 | - | - |

SE: 表面能 (单位: mN/m)
De: 密度 (g/cm³)
SE 差: 第一嵌段和第二嵌段的表面能之差的绝对值
De 差: 第一嵌段和第二嵌段的密度差的绝对值
n/D: 通过方程式 2 ($nq/(2 \times \pi)$) (n 为侧链的成链原子的数目, q 为在 0.5 nm⁻¹ 至 10 nm⁻¹ 的散射矢量范围内显示出具有最大峰面积的峰的散射矢量 (q) 计算的值
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)

[0262] 分析用于通过上述方法制备各嵌段共聚物的大分子引发剂的XRD图案的结果汇总并列于表4中。在比较例3的情况下,在0.5nm⁻¹至10nm⁻¹的散射矢量范围内未观察到峰。

[0263] [表4]

[0264]

| | 实施例 | | | | 比较例 | | |
|------------------------------|------|------|------|------|------|------|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 |
| q 峰值 (单位: nm ⁻¹) | 1.96 | 2.15 | 1.83 | 1.72 | 4.42 | 3.18 | - |
| FWHM (单位: nm ⁻¹) | 0.57 | 0.63 | 0.45 | 0.53 | 0.97 | 1.06 | - |

[0265] 实验例1. 自组装特性的评估

[0266] 实验例1. 自组装特性的评估

[0267] 将如下制备的涂覆溶液旋涂在硅晶片上(涂覆面积:宽度×长度=1.5cm×1.5cm)以具有约5nm的厚度;将实施例或比较例的嵌段共聚物在氟苯中稀释以具有0.7重量%的固含量,将经涂覆的涂覆溶液在室温下干燥约1小时,然后使其在160℃下经历热退火约1小时以形成自组装层。对各个形成的层进行SEM(扫描电子显微镜)分析。图3至6为由实施例1至4的嵌段共聚物形成的层的SEM图像。如从所述图中所确定的,在嵌段共聚物的情况下,有效地形成以线形自组装的聚合物层。然而,在比较例的情况下,未实现适当的相分离。例如,图7为比较例3的SEM结果,并且可以确定未实现有效的相分离。

[0268] 实验例2. 自组装特性的评估

[0269] 通过使用实施例1中的嵌段共聚物,通过与实施例1中相同的方法形成聚合物层。聚合物层在经食人鱼溶液处理并且在室温下润湿角为5度的硅基底上;在室温下润湿角为45度的氧化硅基底上;或者在经HMDS(六甲基二硅氮烷)处理并且在室温下润湿角为60度的硅基底上形成。图8至10为在润湿角分别为5度、45度和60度的表面上形成的聚合物层的SEM图像。由其可以确定,不论基底的表面性质如何,嵌段共聚物都可形成有效的相分离结构。

[0270] 实验例3.

[0271] 通过与实施例1中相同的方法制备嵌段共聚物(BCP1至BCP4),不同之处在于:可通过控制大分子引发剂与单体的摩尔比而如下改变式A中的X值。

[0272] [表5]

[0273]

| | 式A中的X | D | M | K | L |
|------|-------|------|------|------|------|
| BCP1 | 2.18 | 1.57 | 1.79 | 0.21 | 11.3 |
| BCP2 | 1.85 | 1.57 | 1.79 | 0.29 | 11.3 |
| BCP3 | 1.75 | 1.57 | 1.79 | 0.33 | 11.3 |
| BCP4 | 1.26 | 1.57 | 1.79 | 0.95 | 11.3 |

D: 第二嵌段的密度(D2)相对于第一嵌段的密度(D1)之比(D2/D1)
M: 制备例1的形成第一嵌段的化学式A的单体的摩尔质量(346.5 g/mol, M1)相对于形成第二嵌段的五氟苯乙烯的摩尔质量(194.1 g/mol, M2)之比(M1/M2)
K: ¹H-NMR中因第二嵌段而显示出的峰的面积(A2)相对于¹H-NMR中因第一嵌段而显示出的峰的面积(A1)之比(A2/A1)
L: 制备例1的形成第一嵌段的化学式A的单体中氢原子的摩尔数(34, H1)相对于形成第二嵌段的五氟苯乙烯中氢原子的摩尔数(3, H2)之比(H1/H2)

[0274] 将如下制备的涂覆溶液旋涂在硅晶片上(涂覆面积:宽度×长度=1.5cm×1.5cm)以具有约5nm的厚度;将上述嵌段共聚物各自稀释在氟苯中以具有0.7重量%的固含量,将经涂覆的涂覆溶液在室温下干燥约1小时,然后使其在160℃下经历热退火约1小时以形成聚合物层。对所形成的层进行GISAXS分析,并且结果示出于附图中。图19至21为BCP1、BCP2和BCP3的结果。由附图可以确定,嵌段共聚物可在GISAXS中显示出面内衍射图案,然而,在BCP4的情况下,不能确定清楚的结果。

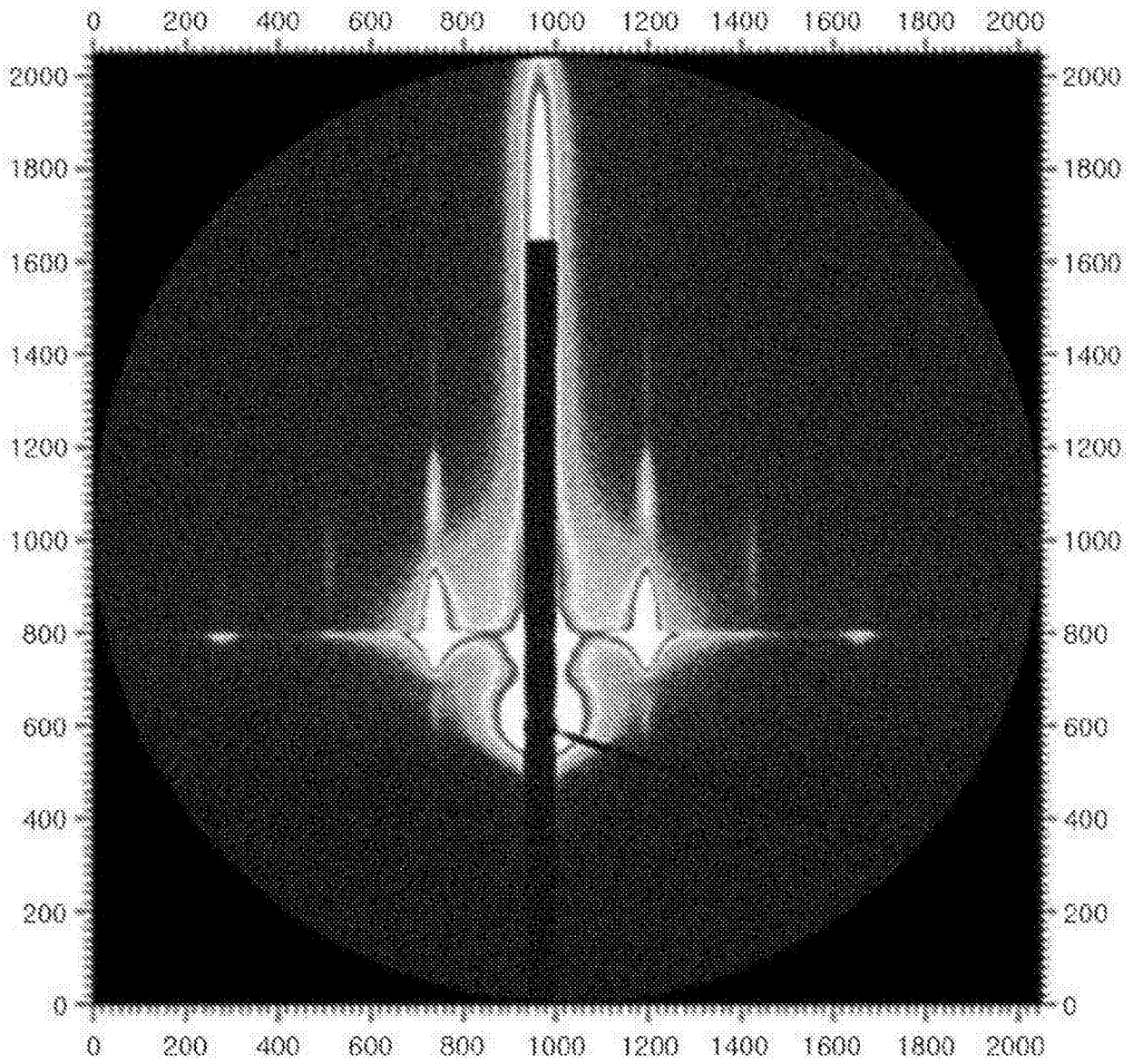


图1

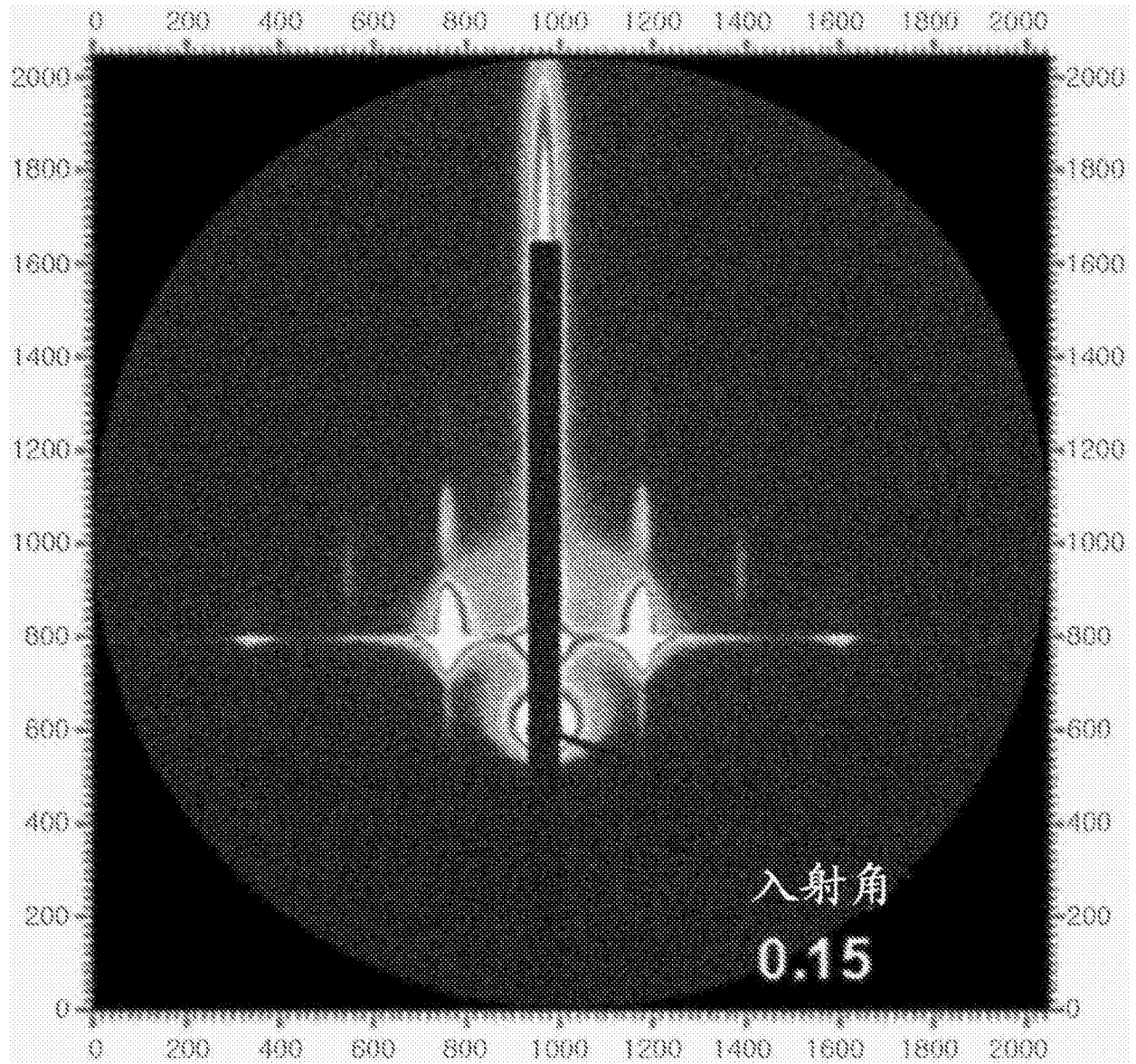


图2

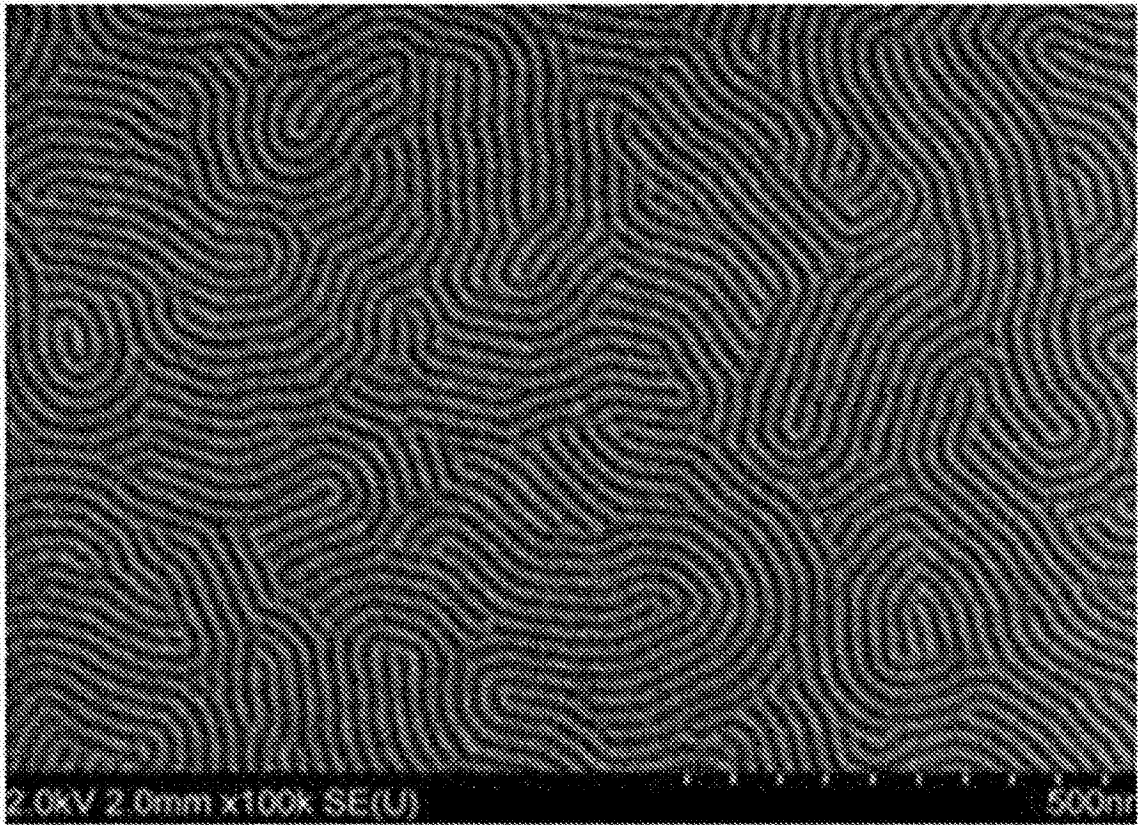


图3

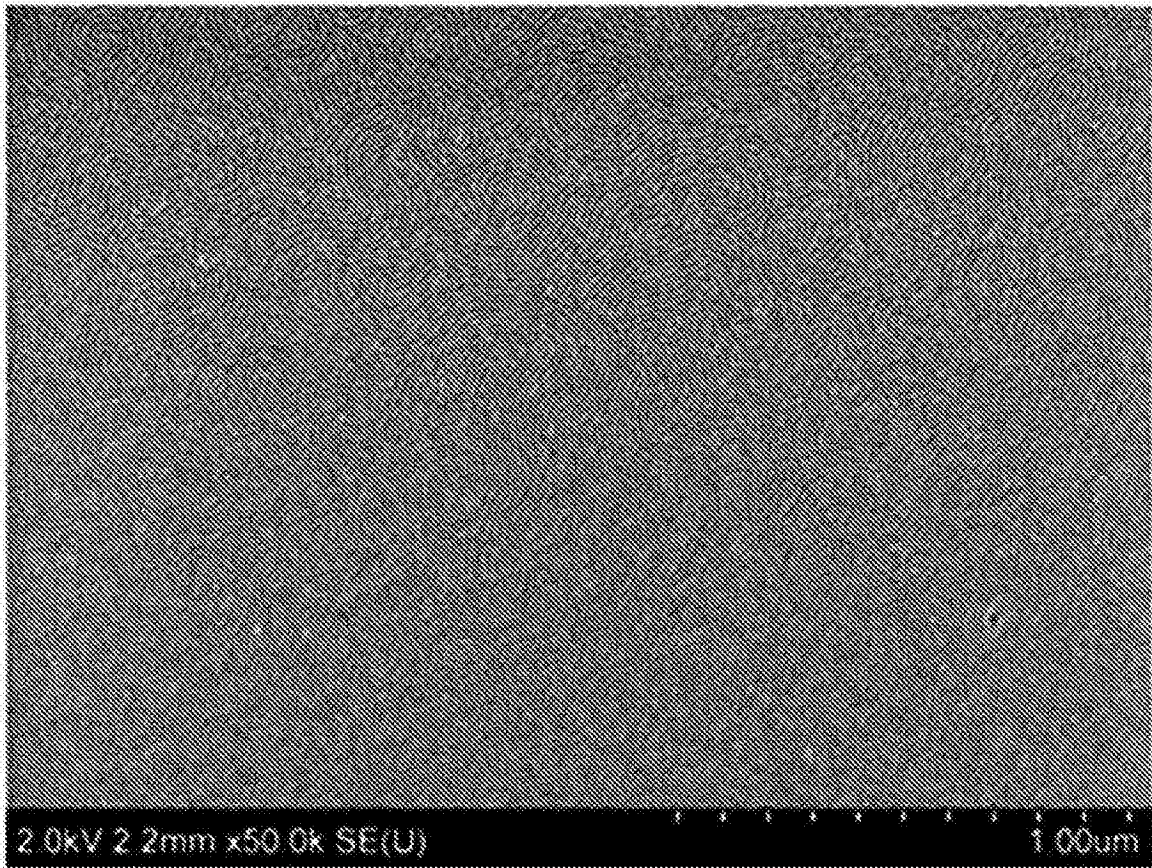


图4

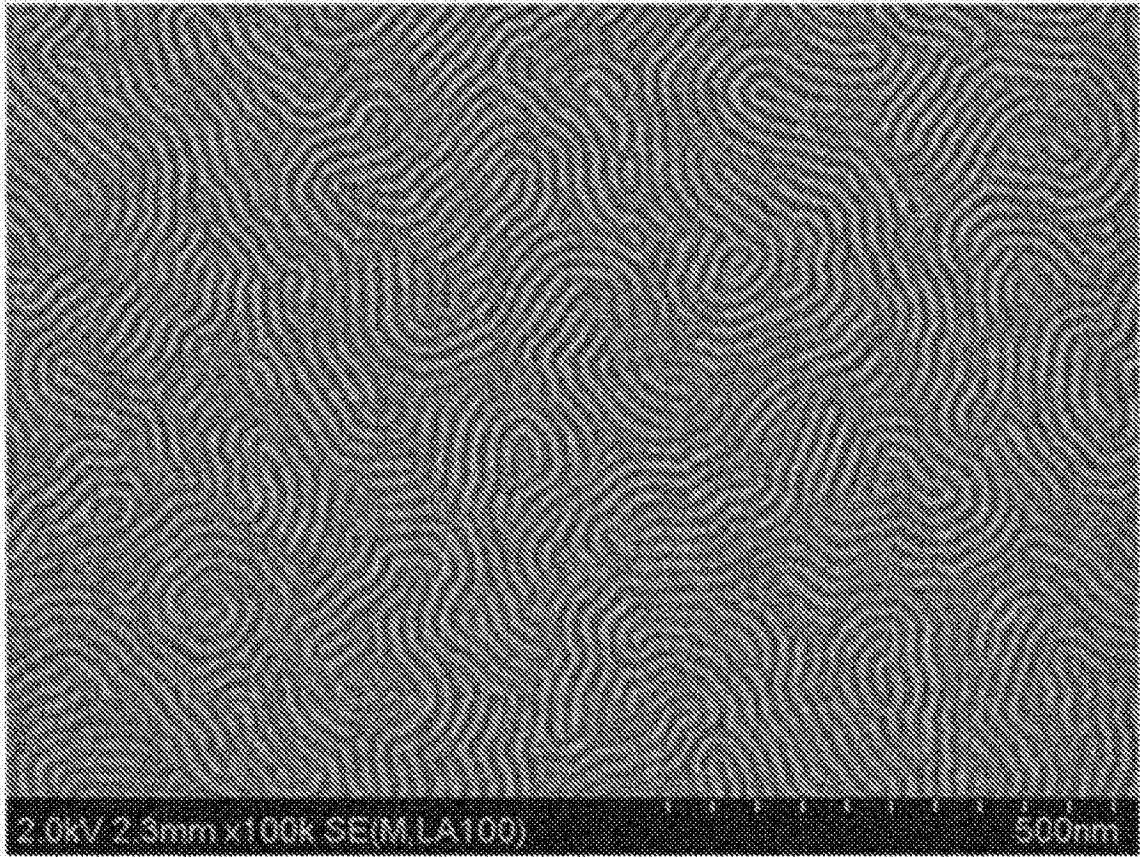


图5

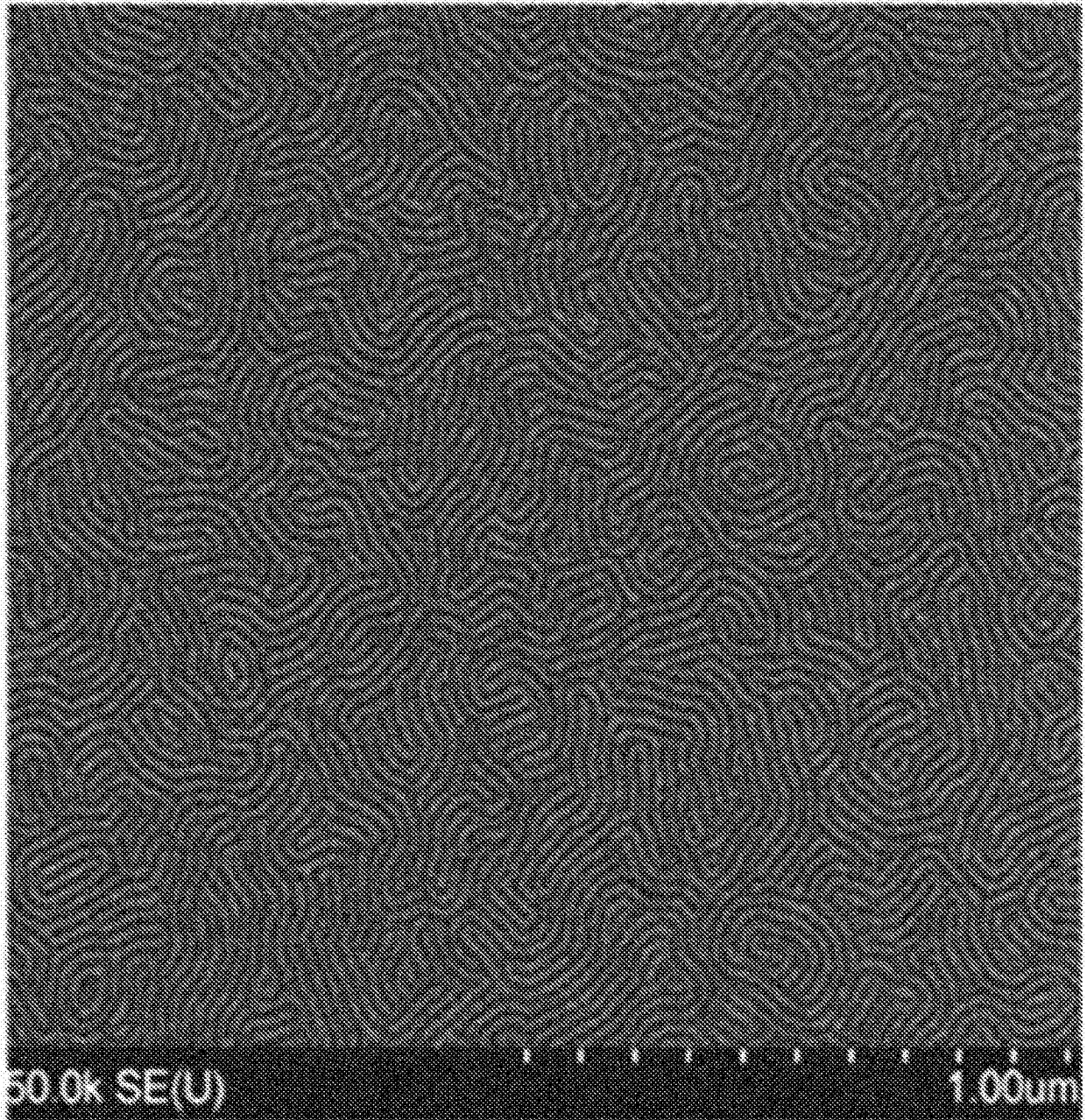


图6

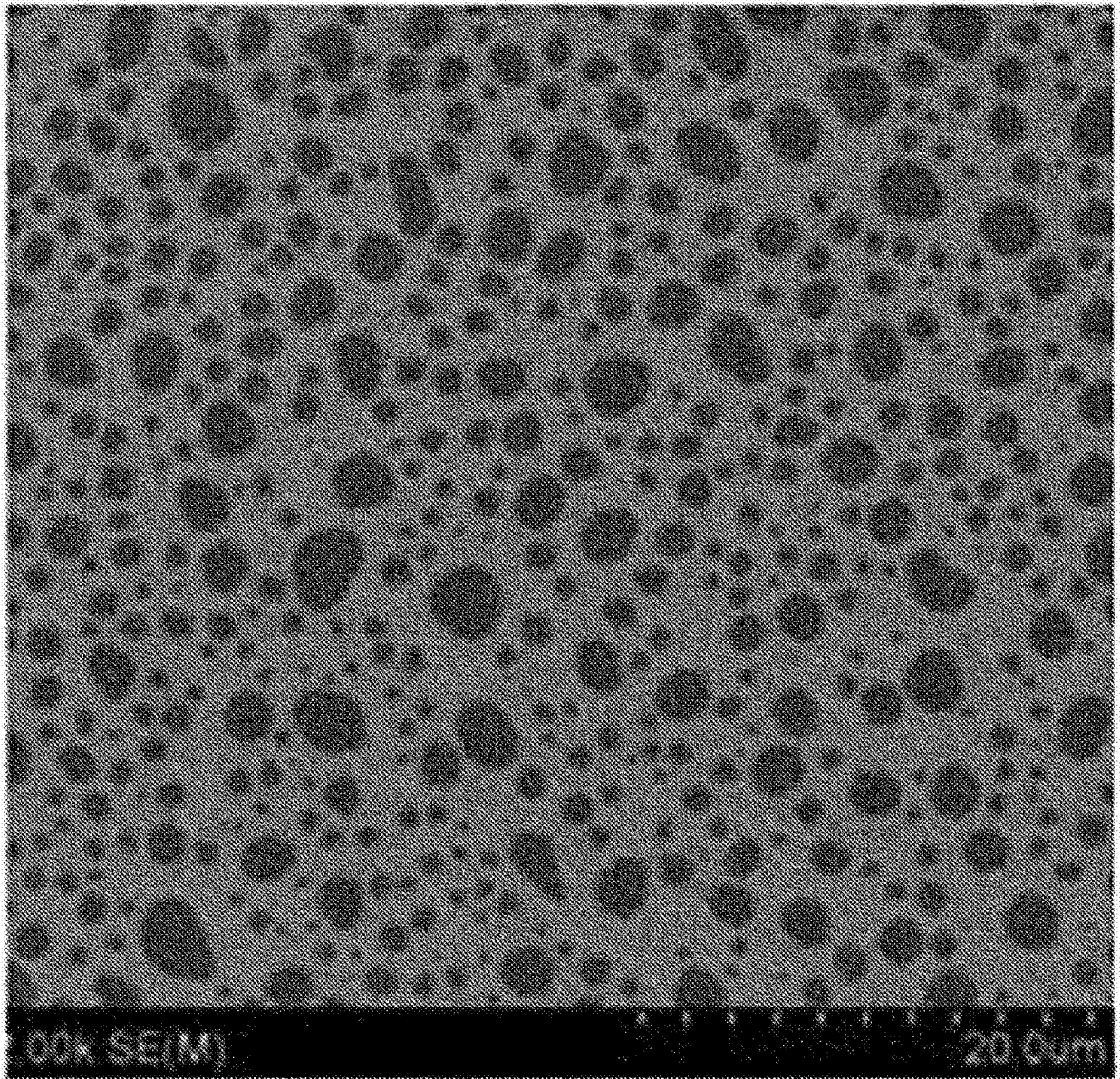


图7

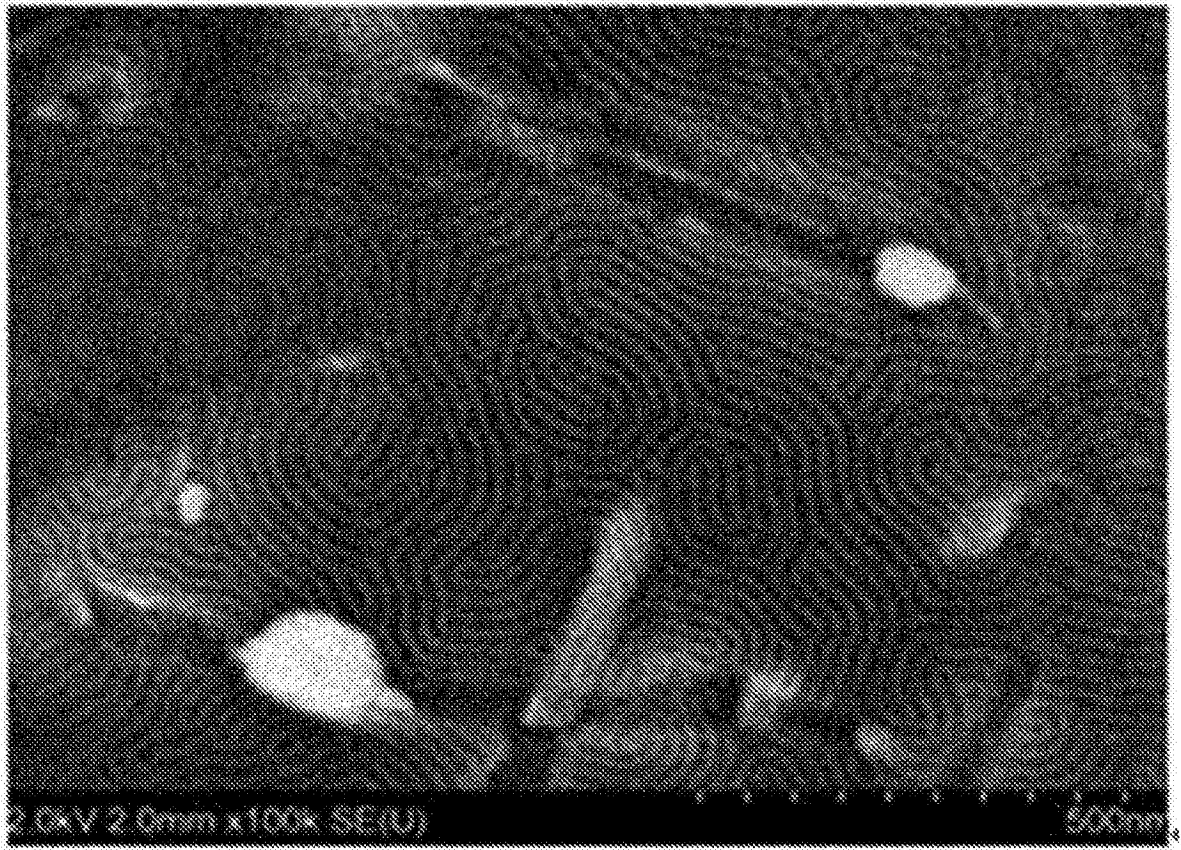


图8

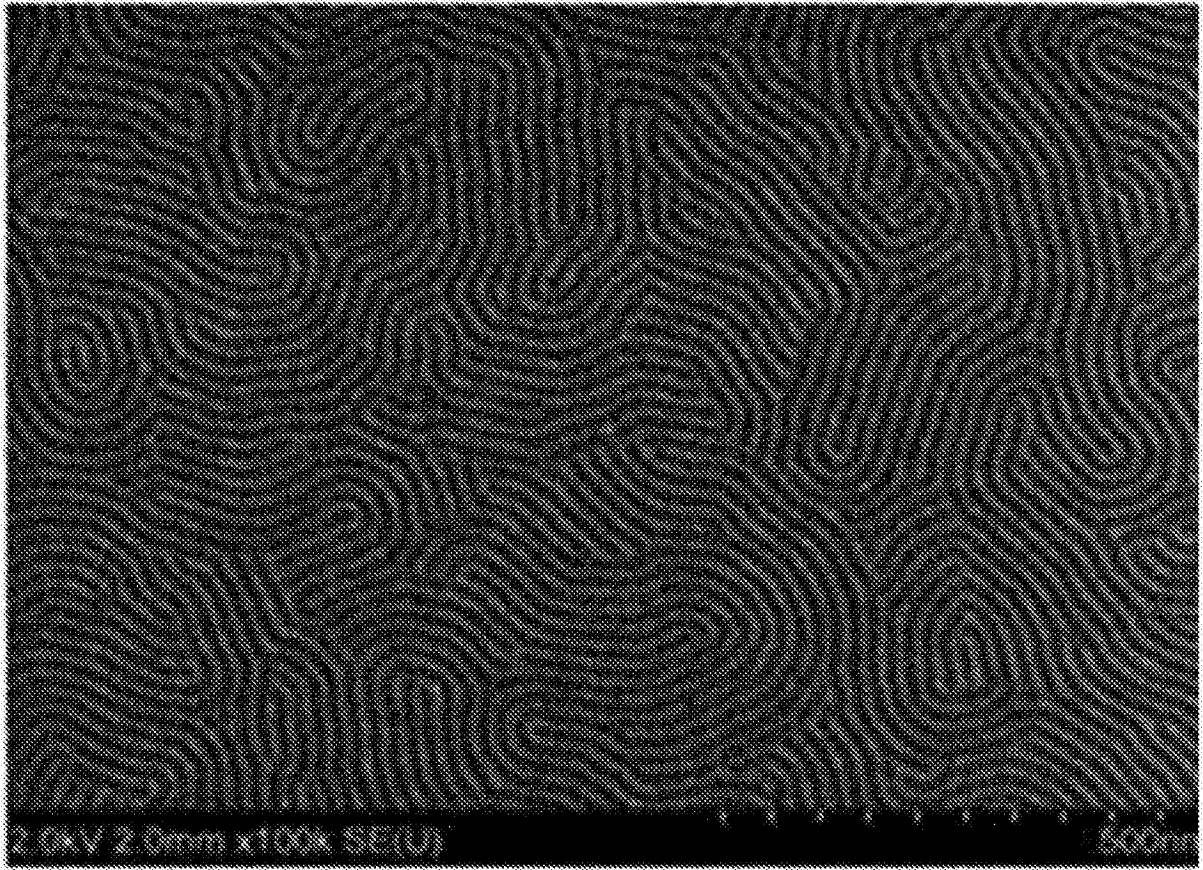


图9

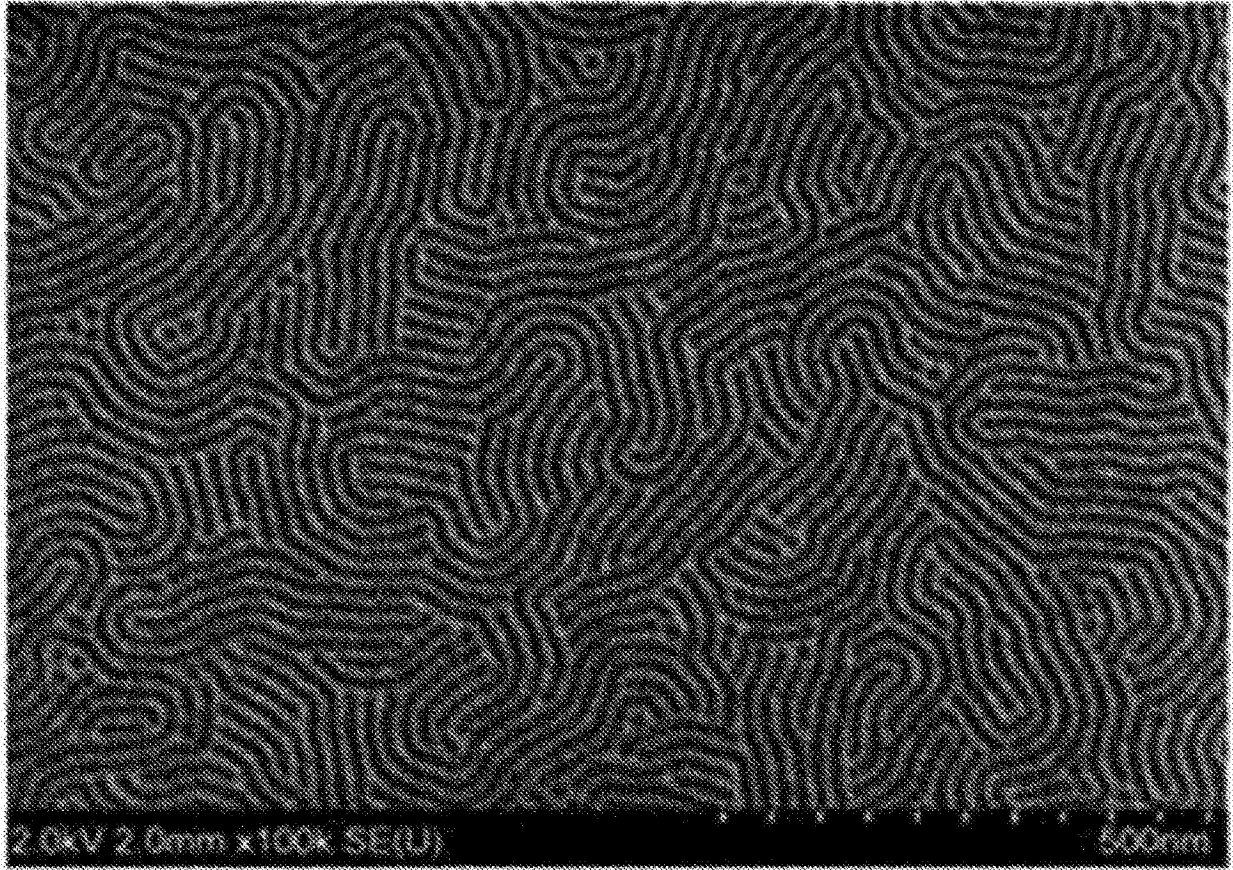


图10

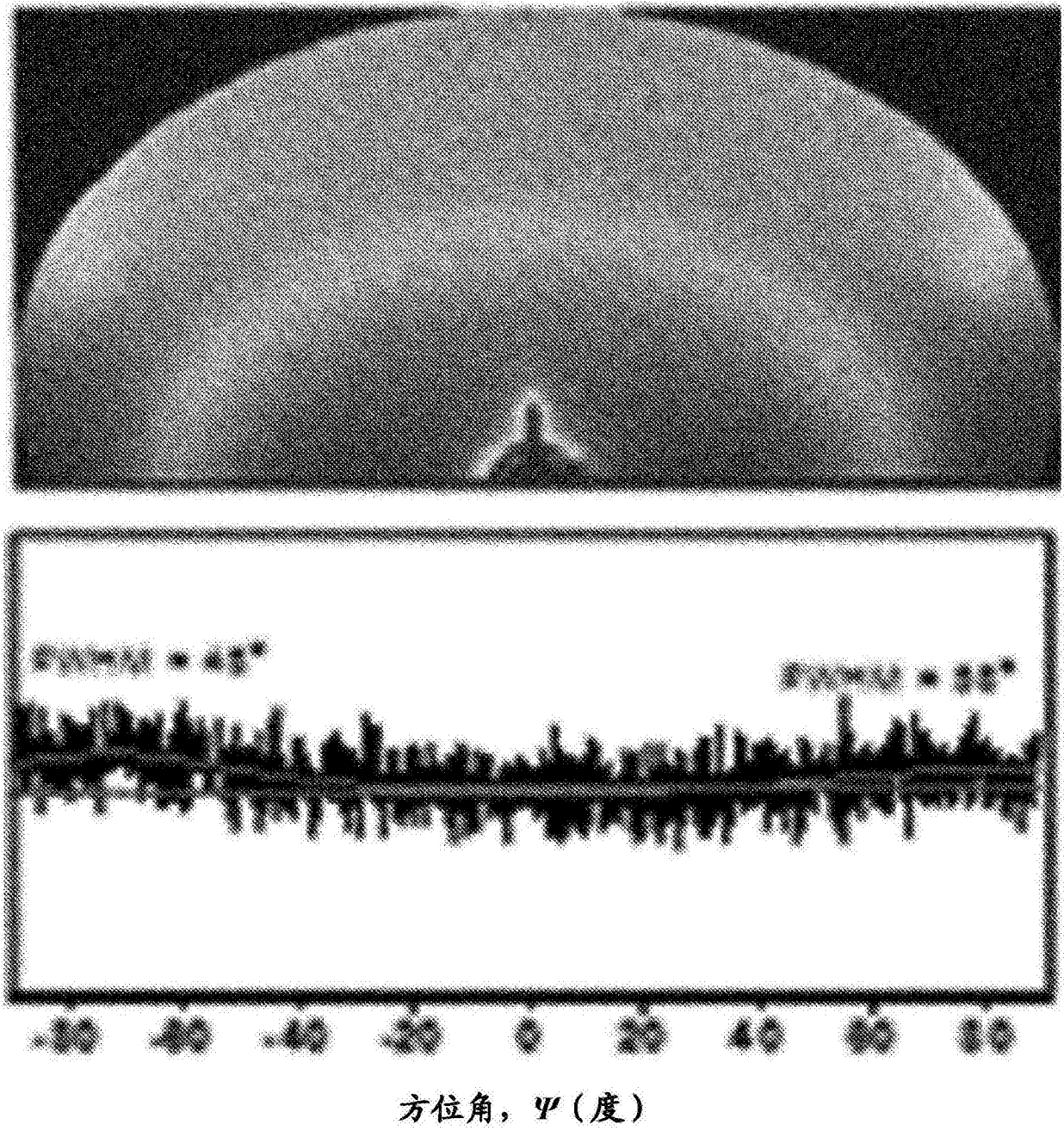


图11

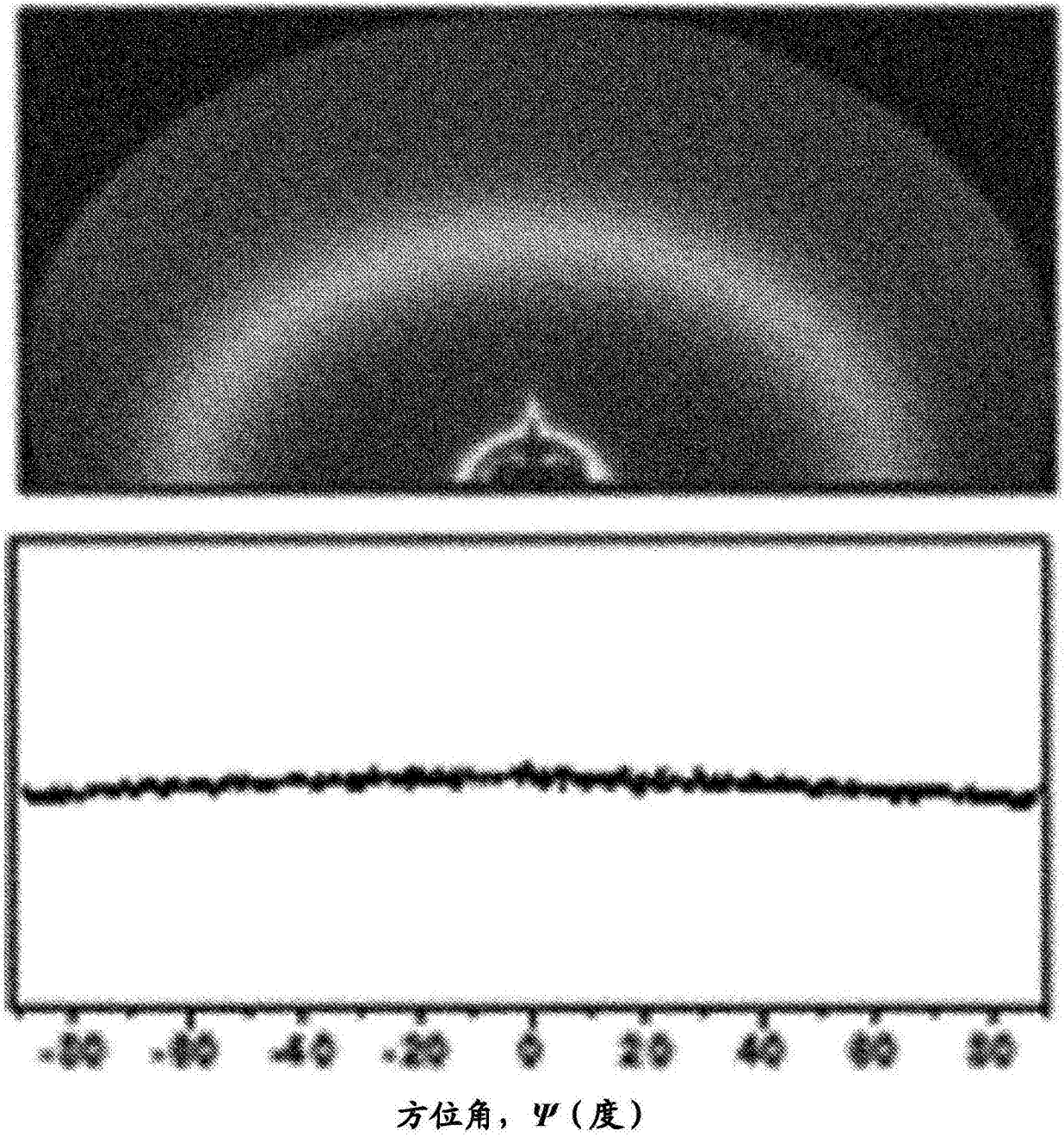


图12

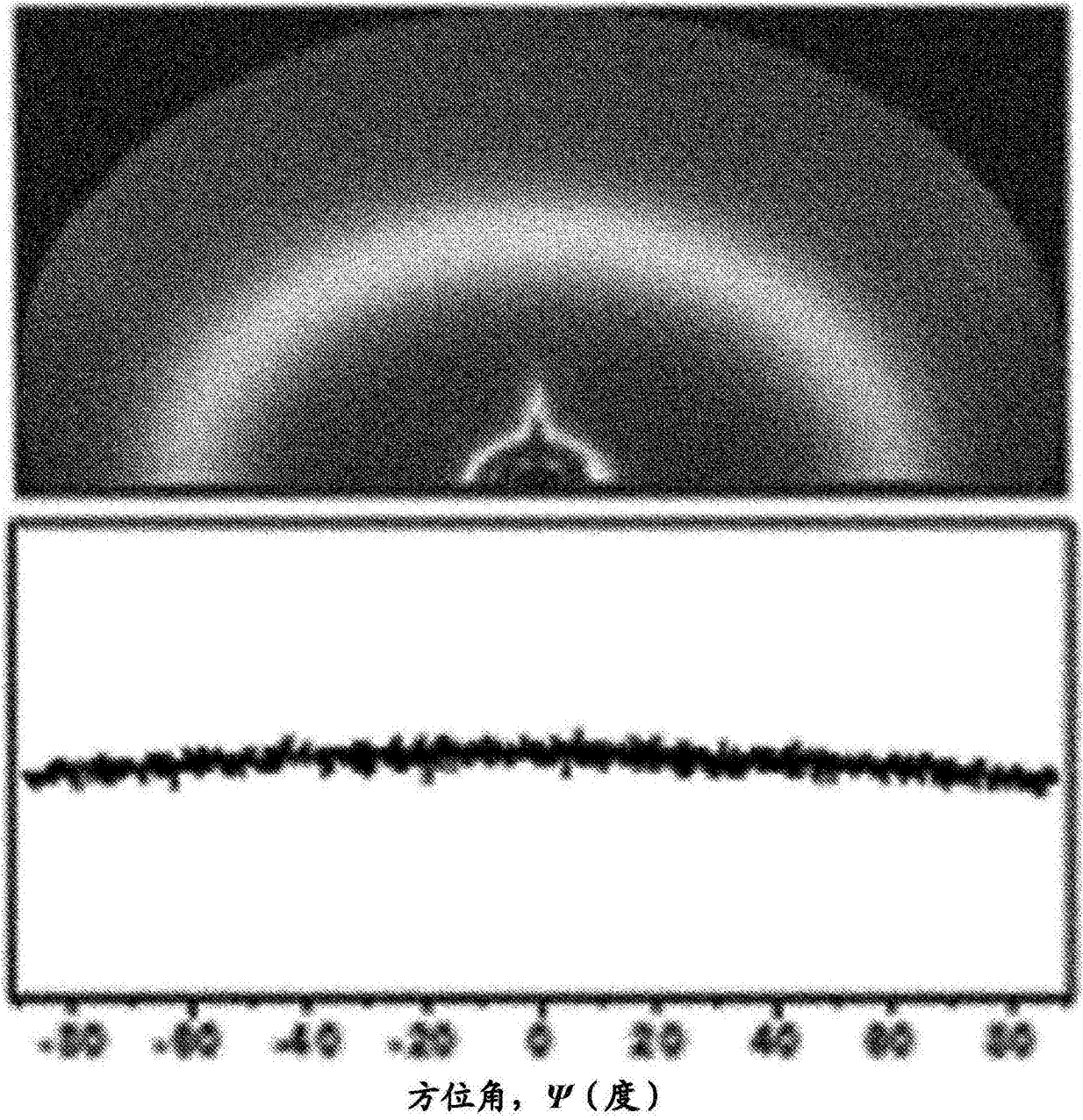


图13

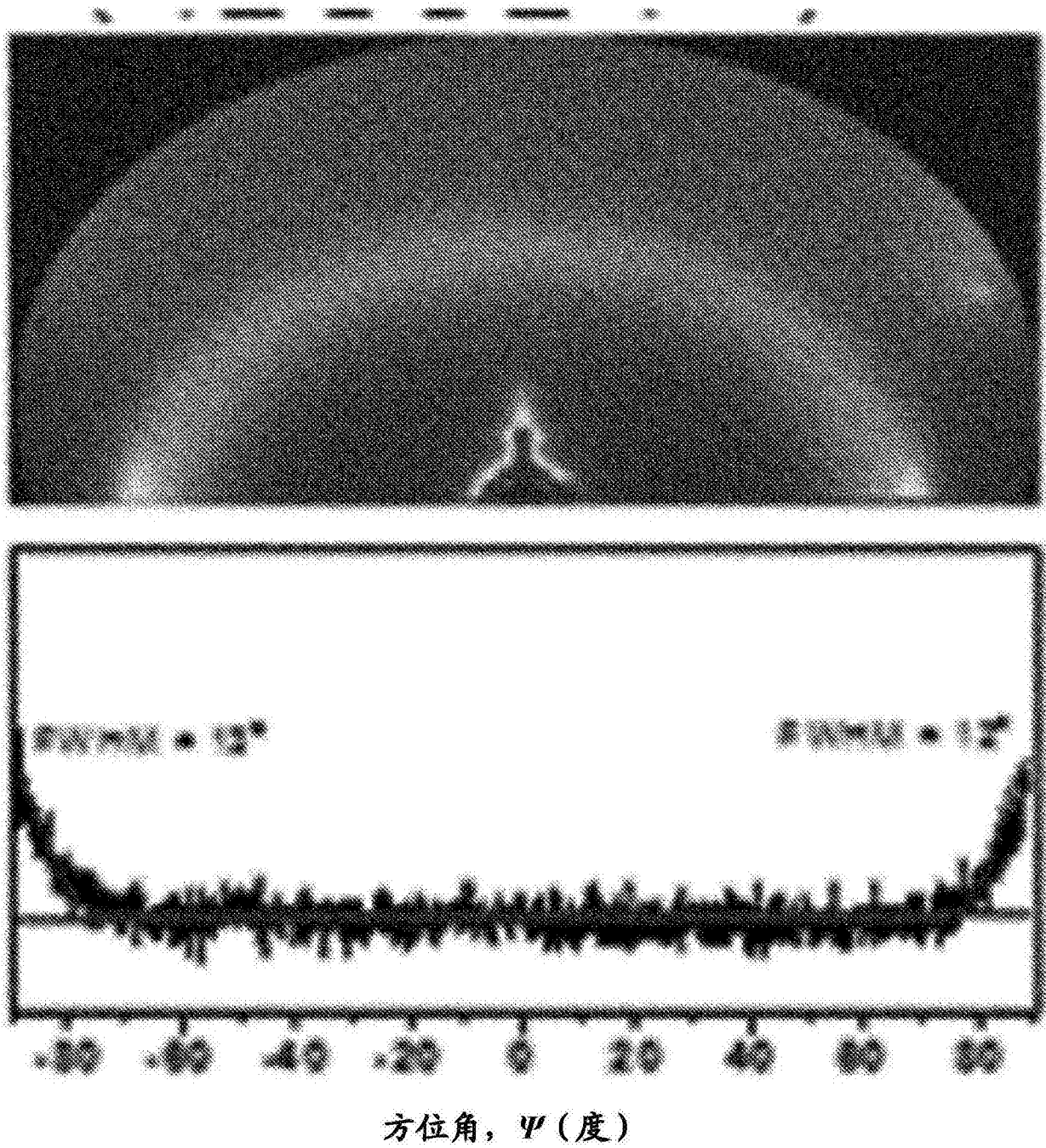


图14

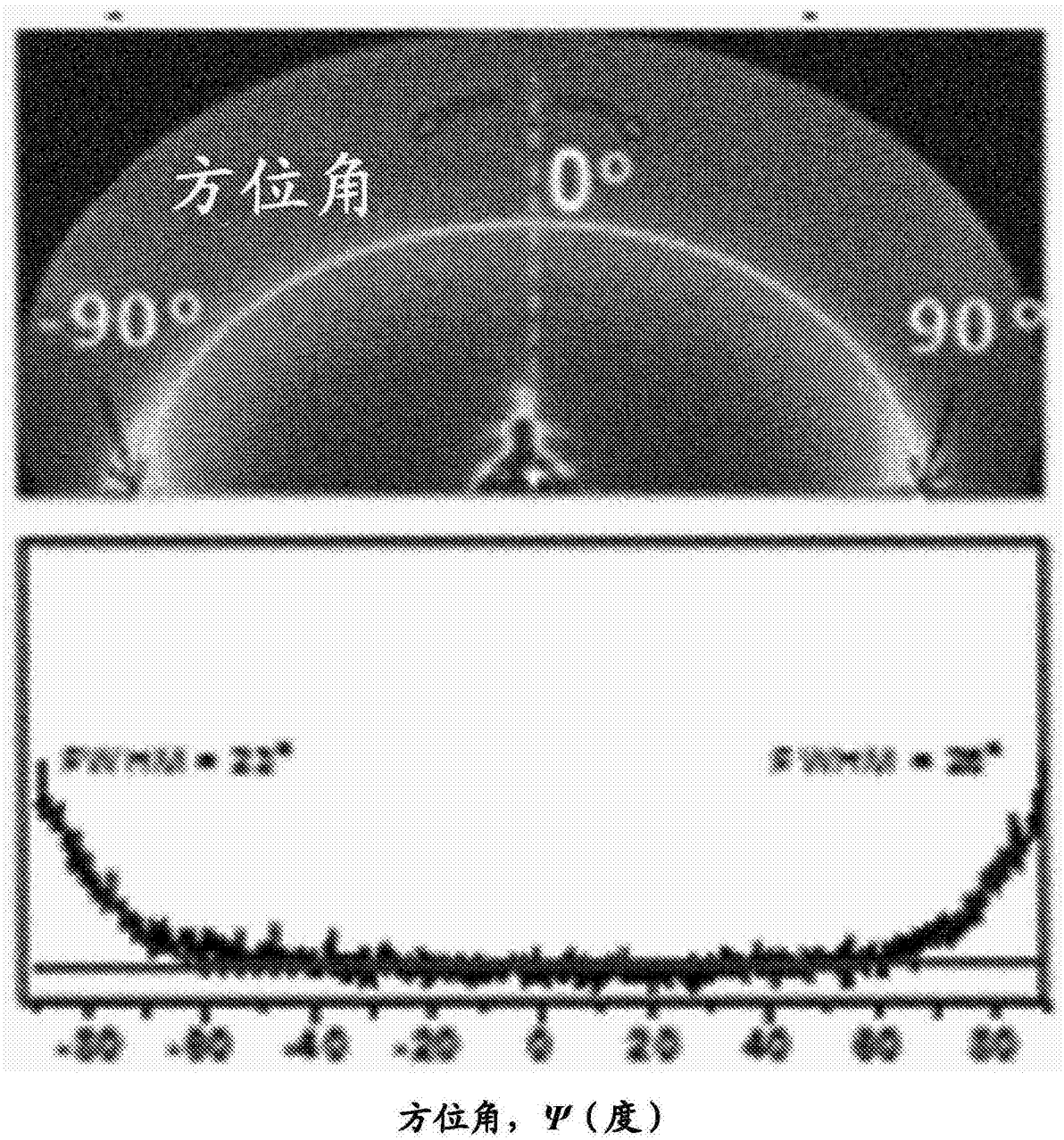


图15

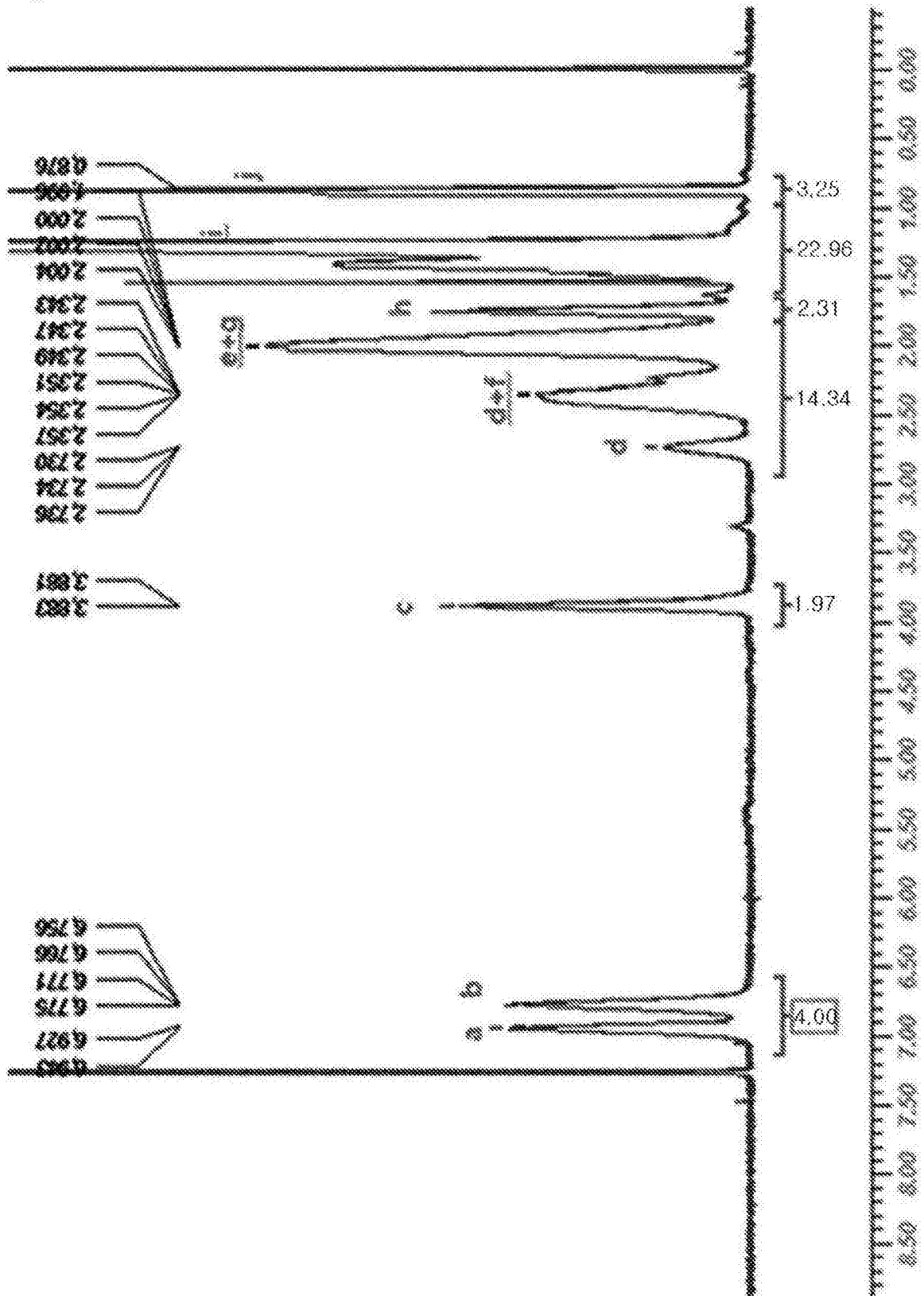


图16

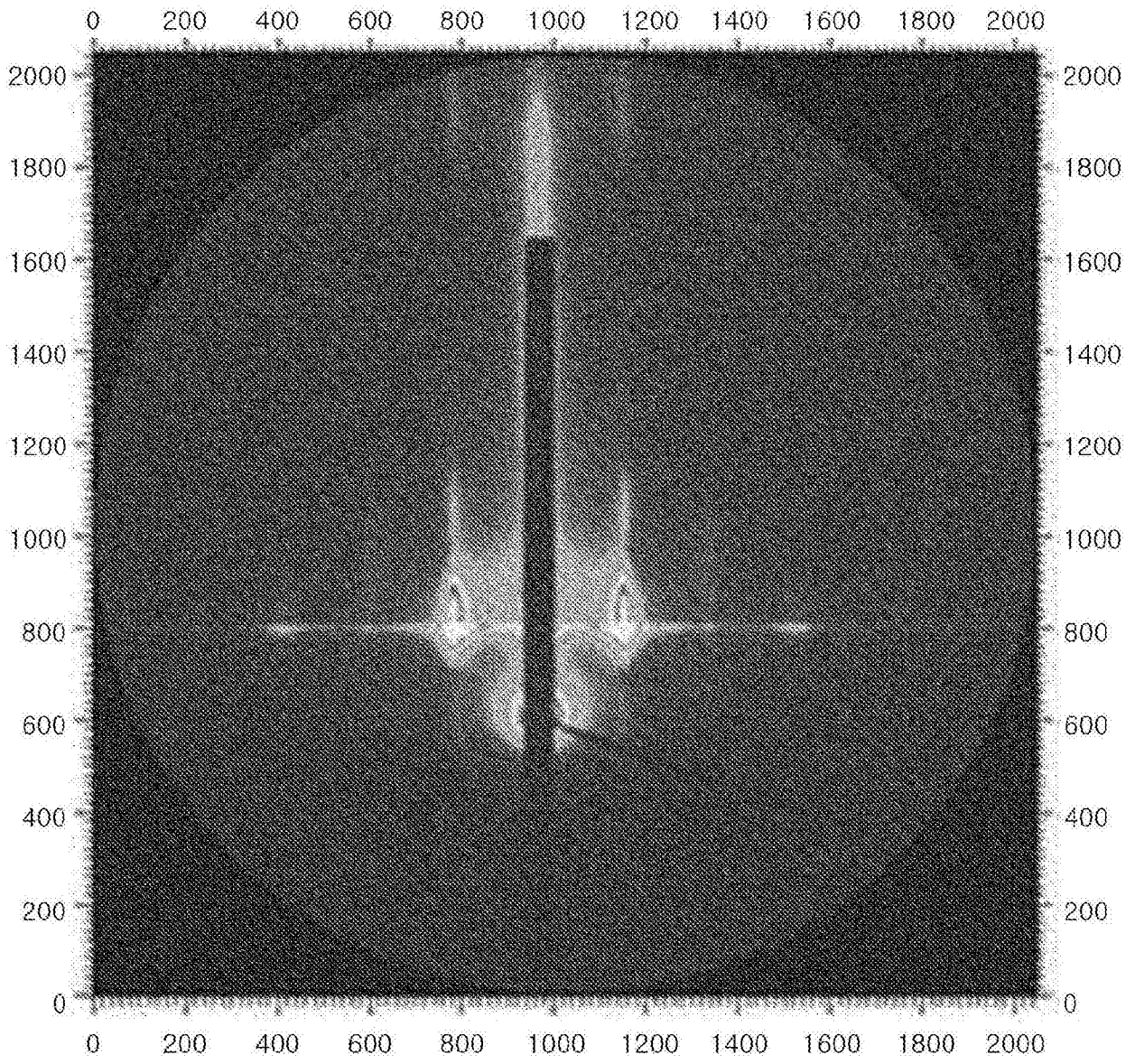


图17

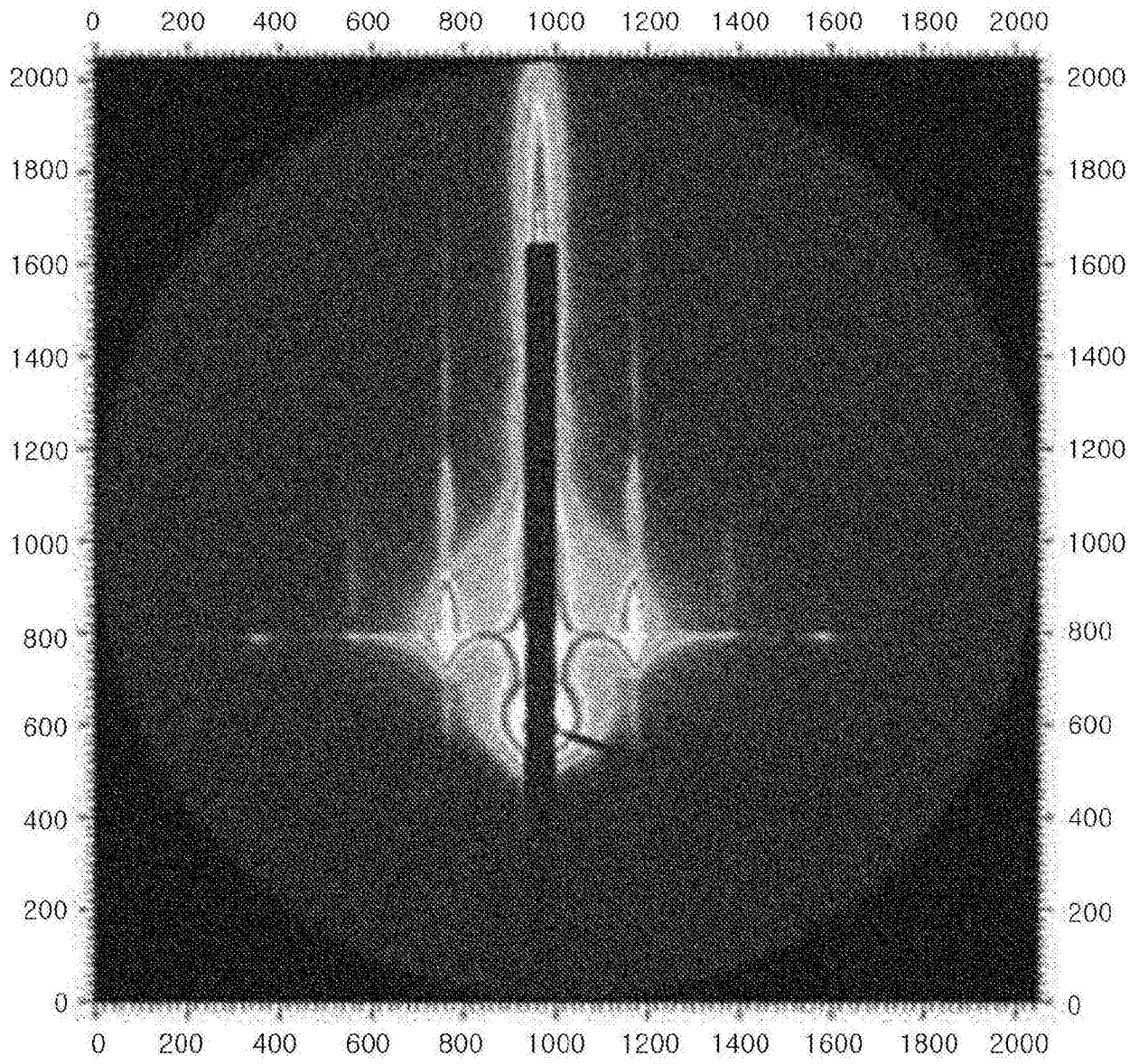


图18

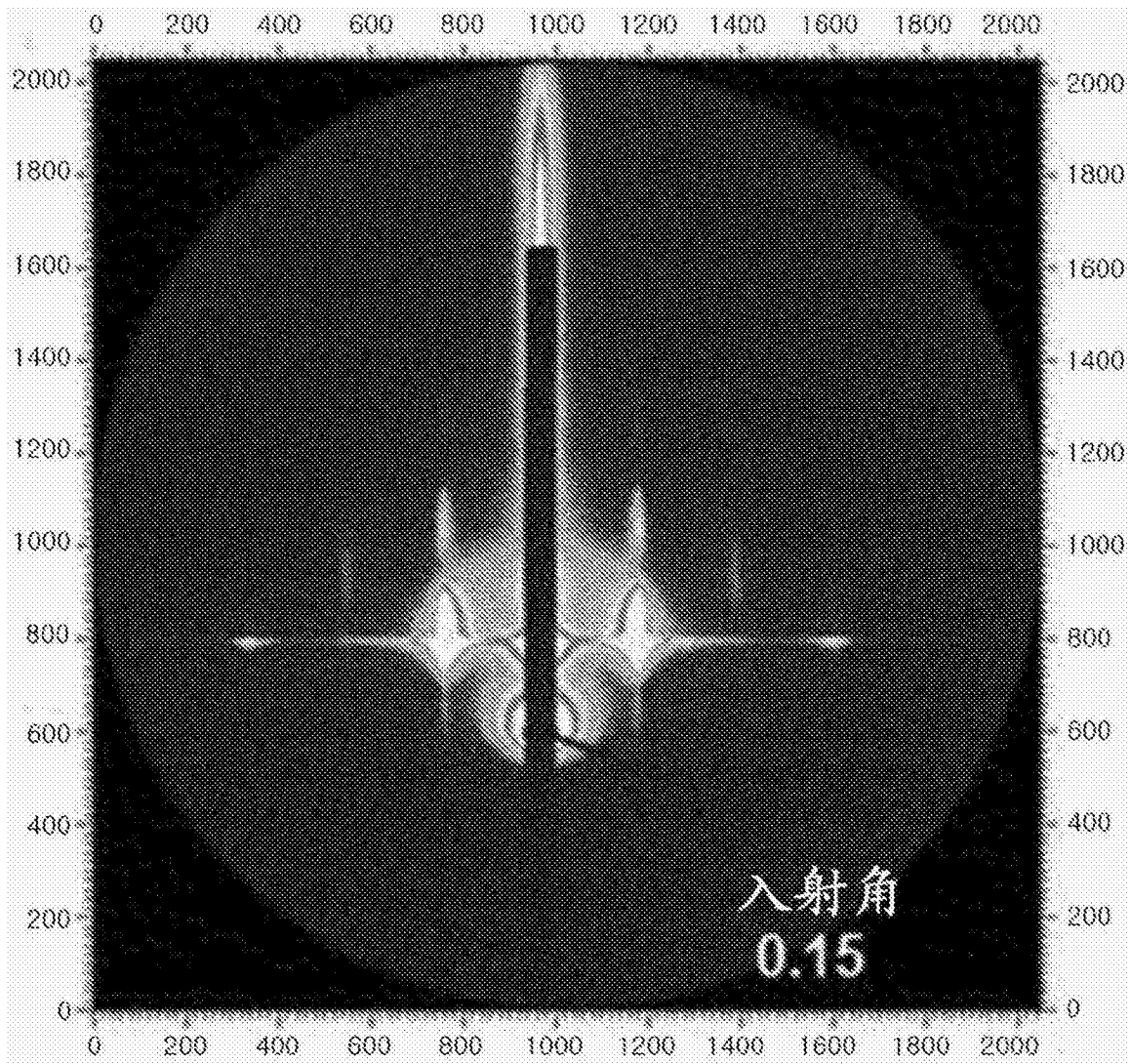


图19