



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110799589 B

(45) 授权公告日 2021.12.28

(21) 申请号 201880042317.8

(22) 申请日 2018.07.16

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110799589 A

(43) 申请公布日 2020.02.14

(30) 优先权数据
10-2017-0089867 2017.07.14 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.12.24

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2018/008017 2018.07.16

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/013601 KO 2019.01.17

(73) 专利权人 株式会社LG化学
地址 韩国首尔

(72) 发明人 崔银英 朴鲁振 李济权 许允衡
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 梁笑 吴娟

C08F 20/28 (2006.01)

C08L 33/06 (2006.01)

C08F 20/32 (2006.01)

C08F 20/34 (2006.01)

C08F 12/16 (2006.01)

C08L 25/18 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/16 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2014030652 A1, 2014.01.30

US 2014030652 A1, 2014.01.30

WO 2016195449 A1, 2016.12.08

CN 103797066 A, 2014.05.14

US 2014272673 A1, 2014.09.18

US 9458353 B1, 2016.10.04

US 2014227636 A1, 2014.08.14

CN 104231514 A, 2014.12.24

E.Han等.Photopatternable Imaging Layers for Controlling Block Copolymer Microdomain Orientation.《Advanced Materials》.2007,第4448-4452页.

审查员 江意

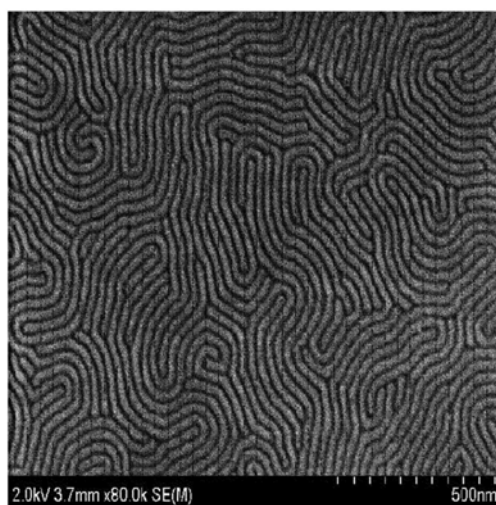
(51) Int.Cl.
C08L 33/14 (2006.01)

权利要求书3页 说明书16页 附图5页

(54) 发明名称
中性层组合物

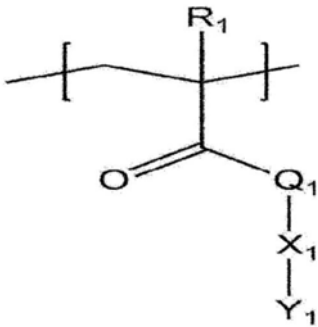
(57) 摘要

本申请涉及中性层组合物。本申请可以提供能够形成可以有效地控制各种嵌段共聚物的取向特性的中性层的中性层组合物。



1. 一种中性层组合物, 包含具有下式1的单元的无规共聚物:

[式1]



其中, R_1 为氢或具有1至4个碳原子的烷基, Q_1 为单键、 $-O-L_1-C(=O)-$ 或 $-O-L_1-$, 以及 X_1 为 $-N(R_2)-L_2-C(=O)-O-$, 其中 L_1 为具有1至4个碳原子的亚烷基, L_2 为具有1至4个碳原子的亚烷基, 以及 R_2 为氢或具有1至4个碳原子的烷基, 以及 Y_1 为具有8至20个碳原子的烃链。

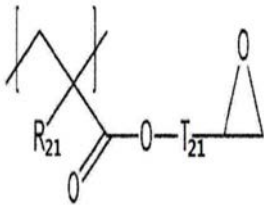
2. 根据权利要求1所述的中性层组合物, 其中 Q_1 为 $-O-L_1-C(=O)-$, 以及 L_1 为具有1至4个碳原子的亚烷基。

3. 根据权利要求1所述的中性层组合物, 其中 Y_1 为具有8至20个碳原子的烷基。

4. 根据权利要求1所述的中性层组合物, 其中所述无规共聚物中的式1的单元的体积分数在10%至65%的范围内。

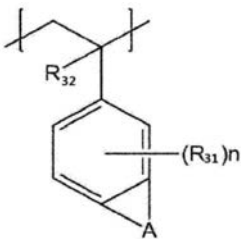
5. 根据权利要求1所述的中性层组合物, 其中所述无规共聚物还包含由式2至4中的任一者表示的单元:

[式2]



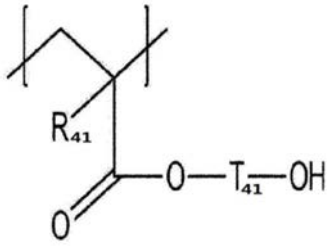
其中, R_{21} 为氢或烷基, 以及 T_{21} 为单键或者包含或不包含杂原子的二价烃基;

[式3]



其中, R_{32} 为氢或烷基, A 为亚烷基, R_{31} 为氢、卤素原子、烷基或卤代烷基, 以及 n 为1至3范围内的数;

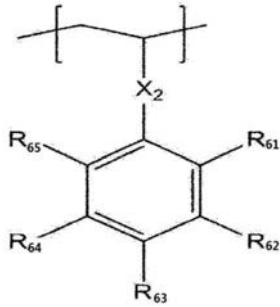
[式4]



其中, R_{41} 为氢或烷基, 以及 T_{41} 为包含或不包含杂原子的二价烃基。

6. 根据权利要求1所述的中性层组合物, 其中所述无规共聚物还包含下式6的单元:

[式6]



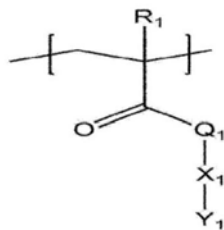
其中, X_2 为单键、氧原子或硫原子, 以及 R_{61} 至 R_{65} 各自独立地为氢、烷基、卤代烷基或卤素原子, 其中 R_{61} 至 R_{65} 中包含的卤素原子的数量为3或更多。

7. 根据权利要求6所述的中性层组合物, 其中所述无规共聚物中的式6的单元的体积分数在35%至90%的范围内。

8. 根据权利要求1所述的中性层组合物, 其中所述无规共聚物的数均分子量在2,000至500,000的范围内。

9. 一种中性层, 包含含有下式1的单元的无规共聚物:

[式1]



其中, R_1 为氢或具有1至4个碳原子的烷基, Q_1 为单键、 $-O-L_1-C(=O)-$ 或 $-O-L_1-$, 以及 X_1 为 $-N(R_2)-L_2-C(=O)-O-$, 其中 L_1 为具有1至4个碳原子的亚烷基, L_2 为具有1至4个碳原子的亚烷基, 以及 R_2 为氢或具有1至4个碳原子的烷基, 以及 Y_1 为具有8至20个碳原子的烃链。

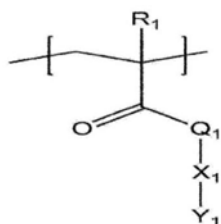
10. 一种用于形成中性层的方法, 包括以下步骤: 将根据权利要求1所述的中性层组合物涂覆在基底上; 以及固定所涂覆的中性层组合物的层。

11. 一种层合体, 包括根据权利要求9所述的中性层; 和聚合物膜, 所述聚合物膜形成在所述中性层的一个表面上并且包含具有第一嵌段和不同于所述第一嵌段的第二嵌段的嵌段共聚物。

12. 根据权利要求11所述的层合体, 其中所述嵌段共聚物形成球状、柱状、螺旋状或层状结构。

13. 根据权利要求11所述的层合体,其中所述嵌段共聚物的所述第一嵌段包含下式1的单元:

[式1]



其中, R_1 为氢或具有1至4个碳原子的烷基, Q_1 为单键、 $-O-L_1-C(=O)-$ 或 $-O-L_1-$, 以及 X_1 为 $-N(R_2)-L_2-C(=O)-O-$, 其中 L_1 为具有1至4个碳原子的亚烷基, L_2 为具有1至4个碳原子的亚烷基, 以及 R_2 为氢或具有1至4个碳原子的烷基, 以及 Y_1 为具有8至20个碳原子的烃链。

14. 一种用于制造层合体的方法,包括以下步骤:形成根据权利要求9所述的中性层和聚合物膜,所述聚合物膜形成在所述中性层的一个表面上并且包含呈自组装状态的具有第一嵌段和不同于所述第一嵌段的第二嵌段的嵌段共聚物。

15. 一种图案形成方法,包括选择性地除去根据权利要求11所述的层合体的所述聚合物膜中的所述嵌段共聚物的所述第一嵌段或所述第二嵌段的步骤。

中性层组合物

技术领域

[0001] 本申请要求基于于2017年7月14日提交的韩国专利申请第10-2017-0089867号的优先权权益,其公开内容通过引用整体并入本文。

[0002] 本申请涉及中性层组合物。

背景技术

[0003] 其中两个或更多个化学上不同的聚合物链通过共价键连接的嵌段共聚物可以被分离成规则的微相。这样的嵌段共聚物的精细相分离现象通常通过体积分数、分子量和成分之间的相互吸引系数(弗洛里-哈金斯(Flory-Huggins)相互作用参数)来解释。在由嵌段共聚物形成的微相中,存在多种结构,例如纳米级球状、柱状、螺旋状(gyroid)或层状。

[0004] 嵌段共聚物的实际应用中的一个重要问题是调节微相的取向。嵌段共聚物的取向特性可以包括其中纳米结构的取向平行于基底方向的水平取向和其中纳米结构的取向垂直于基底方向的垂直取向,其中垂直取向经常比水平取向更重要。

[0005] 纳米结构的取向可以通过选择性润湿嵌段共聚物中的嵌段来确定,其中许多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,具有较大极性的嵌段在基底上被润湿而具有较小极性的嵌段在与空气的界面处被润湿,因此引起水平取向。

发明内容

[0006] 技术问题

[0007] 本申请提供了中性层组合物。本申请的一个目的是提供能够有效地控制嵌段共聚物的取向特性例如垂直取向的中性层组合物。

[0008] 技术方案

[0009] 在本说明书中,除非另有说明,否则术语亚烷基可以意指具有1至20个碳原子、1至16个碳原子、1至12个碳原子、1至8个碳原子、或1至4个碳原子的亚烷基。亚烷基可以为线性、支化或环状的亚烷基并且可以任选地被一个或更多个取代基取代。

[0010] 在本说明书中,除非另有说明,否则术语一价或二价烃基可以意指衍生自由碳和氢组成的化合物或其衍生物的一价或二价残基。在此,作为由碳和氢组成的化合物,可以例示烷烃、烯烃、炔烃或芳族烃。

[0011] 除非另有说明,否则本文中的术语烷烃可以意指具有1至20个碳原子、1至16个碳原子、1至12个碳原子、1至8个碳原子或1至4个碳原子的烷烃。烷烃可以为线性、支化或环状的并且可以任选地被一个或更多个取代基取代。作为衍生自烷烃的一价残基,可以例示烷基,以及作为二价残基,可以例示亚烷基。

[0012] 除非另有说明,否则本文中的术语烯烃可以意指具有2至20个碳原子、2至16个碳原子、2至12个碳原子、2至8个碳原子、或2至4个碳原子的烯烃。烯烃可以为线性、支化或环状的并且可以任选地被一个或更多个取代基取代。衍生自烯烃的一价残基可以例示为烯基,以及二价残基可以例示为亚烯基。

[0013] 除非另有说明,否则本文中的术语炔烃可以意指具有2至20个碳原子、2至16个碳原子、2至12个碳原子、2至8个碳原子或2至4个碳原子的炔烃。炔烃可以为线性、支化或环状的并且可以任选地被一个或多个取代基取代。衍生自炔烃的一价残基可以例示为炔基,以及二价残基可以例示为亚炔基。

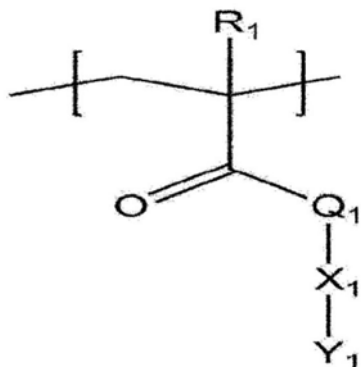
[0014] 此外,在本说明书中,衍生自芳族烃的一价残基可以称为芳基,以及二价残基可以称为亚芳基。除非另有说明,否则本文中的术语芳基或亚芳基可以意指衍生自包含一个苯环结构或者其中两个或更多个苯环在共用一个或两个碳原子的同时连接或者通过任何连接基团连接的结构化合物或其衍生物的一价或二价残基。除非另有说明,否则芳基或亚芳基可以为例如具有6至30个碳原子、6至25个碳原子、6至21个碳原子、6至18个碳原子或6至13个碳原子的芳基或亚芳基。

[0015] 在本申请中,作为可以任选地取代诸如烷烃、烯烃、炔烃、烷基、亚烷基、烯基、亚烯基、炔基、亚炔基、芳族烃、芳基或亚芳基的取代基或者其他取代基的取代基,可以例示羟基、卤素原子例如氟或氯、羧基、缩水甘油基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、硫醇基、烷基、烯基、炔基、亚烷基、亚烯基、亚炔基、烷氧基或芳基等,但不限于此。

[0016] 本申请涉及中性层组合物。术语中性层组合物可以意指用于形成中性层的组合物。在本申请中,术语中性层可以意指能够诱导嵌段共聚物的垂直取向的任何种类的层。术语嵌段共聚物的垂直取向的含义在本领域中是公知的,并且例如,其可以意指其中嵌段共聚物形成相分离结构并且形成相分离结构的嵌段的界面基本上垂直于基底形成的情况。

[0017] 中性层组合物可以包含无规共聚物。在一个实例中,无规共聚物可以包含下式1的单元。

[0018] [式1]



[0019]

[0020] 在式1中, R_1 为氢或具有1至4个碳原子的烷基, Q_1 为单键、 $-O-L_1-C(=O)-$ 或 $-O-L_1-$,以及 X_1 为 $-N(R_2)-L_2-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、氨基酯连接基团或脲连接基团。

[0021] 在上式的定义中, Q_1 的定义中的取代基的结构中的最左边的原子与式1中的羰基的碳原子相连接,最右边的原子与 X_1 相连接。例如,当 Q_1 为 $-O-L_1-C(=O)-$ 时,左边的氧原子与式1中的羰基的碳原子相连接,取代基的羰基的碳原子与 X_1 相连接。

[0022] 在上式的定义中, X_1 的定义中的取代基的结构中的最左边的原子与式1的 Q_1 相连接,最右边的原子与 Y_1 相连接。例如,当 X_1 为 $-N(R_2)-L_2-C(=O)-O-$ 时,左边的氮原子与式1中的 Q_1 相连接,取代基的最右边的氧原子与 Y_1 相连接。

[0023] 在此,术语单键可以意指其中相应部分中不存在单独的原子的情况。因此,当上式

1中的 Q_1 为单键时, Q_1 不存在并且 X_1 与碳原子直接键合。

[0024] 在此, L_1 可以为具有1至4个碳原子的亚烷基, L_2 可以为具有1至4个碳原子的亚烷基或具有2至4个碳原子的烷叉基, R_2 可以为氢或具有1至4个碳原子的烷基,以及 Y_1 可以为具有4个或更多个成链原子的链。

[0025] 在上式1的定义中,烷基、亚烷基或烷叉基可以为线性、支化或环状的,其还可以任选地包含一个或更多个取代基。

[0026] 在式1中, Q_1 的合适实例包括 $-O-L_1-C(=O)-$ 或 $-O-L_1-$ 。在以上情况下, L_1 可以为具有1至4个碳原子的亚烷基,或者亚甲基或亚乙基等,但不限于此。

[0027] 在式1中, X_1 的合适实例可以包括 $-N(R_2)-L_2-C(=O)-O-$ 。在此, L_2 可以为具有1至4个碳原子的亚烷基或具有2至4个碳原子的烷叉基,或者可以为亚甲基或亚乙基等,但不限于此。

[0028] 在式1中, Y_1 为具有4个或更多个成链原子的链,其中链可以为例如线性链。

[0029] 在一个实例中, Y_1 可以为具有8至20个碳原子的烃链。

[0030] 在一个实例中, Y_1 可以为具有8至20个碳原子的烷基。

[0031] 在本申请中,术语成链原子意指形成预定链的线性结构的原子。所述链可以为线性或支化的,但是成链原子的数量仅通过形成最长线性链的原子的数量来计算而不计算与成链原子键合的其他原子(例如,如果成链原子为碳原子,与碳原子键合的氢原子等)。另外,在支链的情况下,成链原子的数量可以计算为形成最长链的成链原子的数量。例如,当链为正戊基时,所有的成链原子都为碳,其中数量为5,即使链为2-甲基戊基,所有的成链原子也都为碳,其中数量为5。成链原子可以例示为碳、氧、硫或氮等,并且合适的成链原子可以为碳、氧或氮,或者可以为碳或氧。成链原子的数量可以为5或更大、6或更大、7或更大、8或更大、9或更大、10或更大、11或更大、或者12或更大。成链原子的数量也可以为30或更小、25或更小、20或更小、或者16或更小。

[0032] 在一个实例中,链可以为线性烃链并且可以例如为线性烷基、烯基或炔基。在这种情况下,烷基、烯基或炔基等可以为具有4个或更多个碳原子、5个或更多个碳原子、6个或更多个碳原子、7个或更多个碳原子、8个或更多个碳原子、8至30个碳原子、8至25个碳原子、8至20个碳原子或者8至16个碳原子的烷基、烯基或炔基等。烷基等的一个或更多个碳原子可以任选地经氧原子取代,并且烷基等的至少一个氢原子可以任选地经另一个取代基取代。

[0033] 包含式1的单元的无规共聚物可以适当地控制各种嵌段共聚物的取向特性并且可以有效地诱导例如各种嵌段共聚物的垂直取向。在一个特别合适的实例中,中性层组合物可以有效地形成能够诱导嵌段共聚物的垂直取向的中性层,所述嵌段共聚物包含例如含有上式1的单元或由所述单元组成的嵌段或者具有与其类似的结构单元的嵌段。

[0034] 无规共聚物中的式1的单元的比率没有特别限制,并且该比率可以例如根据应用于中性层的嵌段共聚物的种类来调整。在一个实例中,无规共聚物中的式1的单元的体积分数可以在约10%至65%的范围内。在另一个实例中,该体积分数可以为10%或更大、12%或更大、14%或更大、16%或更大、18%或更大、19%或更大、或者20%或更大,并且可以为65%或更小、63%或更小、61%或更小、59%或更小、58%或更小、57%或更小、56%或更小、或者55%或更小左右,但不限于此。

[0035] 在另一个实例中,上式1的单元的比率可以为约1重量%或更大、5重量%或更大、

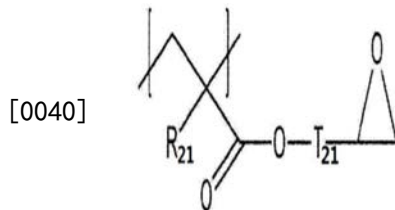
10重量%或更大、15重量%或更大、20重量%或更大、25重量%或更大、或者30重量%或更大,或者也可以为约90重量%或更小、85重量%或更小、80重量%或更小、75重量%或更小、70重量%或更小、65重量%或更小、60重量%或更小、55重量%或更小、50重量%或更小、45重量%或更小、40重量%或更小、或者35重量%或更小。

[0036] 在所述比率下,无规共聚物可以形成适当性能的中性层。

[0037] 无规共聚物可以包含另外的单元和式1的单元。作为另外的单元,例如,可以例示由式2至4中的任一者表示的单元中的任一者。

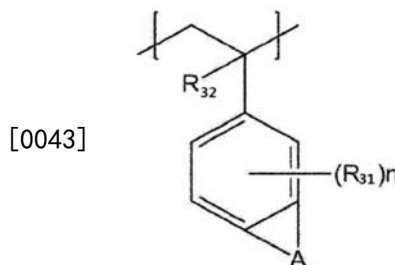
[0038] 在下文中,以上由式2至4中的任一者表示的单元可以称为第二单元。

[0039] [式2]



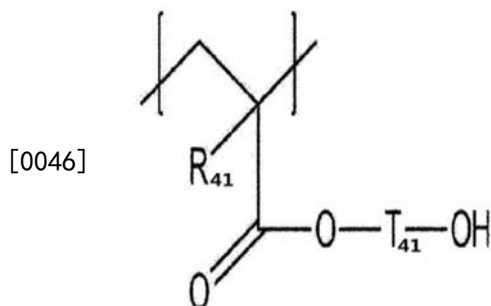
[0041] 在式2中, R_{21} 为氢或烷基,以及 T_{21} 为单键或者包含或不包含杂原子的二价烃基。

[0042] [式3]



[0044] 在式3中, R_{32} 为氢或烷基,A为亚烷基, R_{31} 可以为氢、卤素原子、烷基或卤代烷基,以及n为1至3范围内的数。

[0045] [式4]



[0047] 在式4中, R_{41} 为氢或烷基,以及 T_{41} 为包含或不包含杂原子的二价烃基。

[0048] 在另一个实例中,式2至4中的烷基可以为具有1至20个碳原子、1至16个碳原子、1至12个碳原子、1至8个碳原子或1至4个碳原子的烷基。这样的烷基可以为线性、支化或环状的并且可以任选地被上述取代基中的一者或更多者取代。

[0049] 式3中的卤代烷基为其中至少一个氢原子经卤素原子取代的烷基,其中烷基可以为具有1至20个碳原子、1至16个碳原子、1至12个碳原子、1至8个碳原子、或1至4个碳原子的烷基。这样的卤代烷基可以为线性、支化或环状的并且可以任选地被前述取代基中的一者

或更多者取代。在此,作为取代氢原子的卤素原子,还可以例示氟或氯等。

[0050] 在另一个实例中,式3中的A的亚烷基可以为具有1至20个碳原子、1至16个碳原子、1至12个碳原子、1至8个碳原子、或1至4个碳原子的亚烷基。这样的亚烷基可以为线性、支化或环状的并且可以任选地被前述取代基中的一者或更多者取代。

[0051] 式2至4中的二价烃基的基本定义如上所述。如果需要的话,式2至4的二价烃基还可以包含杂原子。在此,杂原子为对于碳的杂原子,并且例如,包括氧、氮或硫等。式2至4的二价烃基中可以包含1至4个或更少的这样的杂原子。

[0052] 能够形成式2至4的单元的单体的实例没有特别限制。例如,作为能够形成式2的单元的单体,可以例示(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等,作为能够形成式3的单元的单体,可以例示4-乙烯基苯并环丁烯等,作为能够形成式4的单元的单体,可以例示丙烯酸羟基甲酯、(甲基)丙烯酸羟基甲酯、丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、丙烯酸6-羟基己酯或(甲基)丙烯酸6-羟基己酯等,但不限于此。

[0053] 无规共聚物中的第二单元的比率没有特别限制,并且该比率可以例如根据应用于中性层的嵌段共聚物的种类来调整。在一个实例中,无规共聚物中的第二单元的比率可以为约1mol%至20mol%左右,但不限于此。在另一个实例中,该比率可以为18mol%或更小、16mol%或更小、14mol%或更小、12mol%或更小、10mol%或更小、8mol%或更小、6mol%或更小、或者4mol%或更小左右。

[0054] 在另一个实例中,相对于100重量份的式1的单元,第二单元可以以约0.01重量份至100重量份的范围包含在内。在另一个实例中,比率可以为约0.05重量份或更大、0.1重量份或更大、0.5重量份或更大、1重量份或更大、2重量份或更大、3重量份或更大、4重量份或更大、5重量份或更大、10重量份或更大、15重量份或更大、20重量份或更大、25重量份或更大、或者30重量份或更大,或者也可以为约90重量份或更小、80重量份或更小、70重量份或更小、60重量份或更小、50重量份或更小、40重量份或更小、30重量份或更小、20重量份或更小、10重量份或更小、9重量份或更小、8重量份或更小、7重量份或更小、或者6重量份或更小左右。

[0055] 上式2至4的单元为包含至少一个可交联单元的单元,其中这样的单元可以允许中性层有效地固定至基底。如果需要的话,式2至4的单元中的至少一者可以经另外的可交联官能团,例如,羟基、环氧基、异氰酸酯基、缩水甘油基、下式8的取代基、苯甲酰基苯氧基、烯氧基羰基、(甲基)丙烯酰基或烯氧基烷基等取代。

[0056] [式8]

[0057] $-X-Y-N_3$

[0058] 在式8中,Y为单键、亚烷基、亚烯基或亚炔基,以及X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。

[0059] 式8的官能团为其中在末端存在可交联的叠氮化物残基的取代基,并且这样的官能团可以交联。

[0060] 在另一个实例中,式8中的Y可以为具有1至20个碳原子、1至16个碳原子、1至12个

碳原子、1至8个碳原子、或1至4个碳原子的亚烷基。

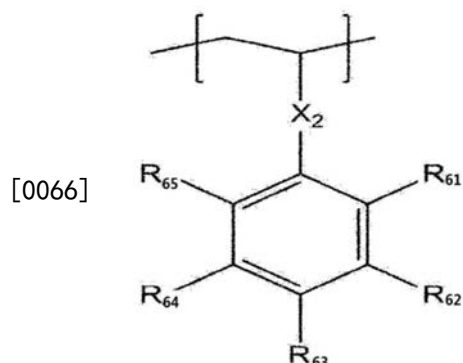
[0061] 另外,在另一个实例中,式8中的X可以为单键、氧原子、 $-C(=O)-O-$ 或 $-O-C(=O)-$,但不限于此。

[0062] 此外,如上的官能团例如如羟基等可以键合至具有式2至4的单元的无规共聚物的末端。羟基键合至末端的这样的无规共聚物可以通过使用RAFT(reversible addition fragmentation chain transfer,可逆加成断裂链转移)剂或ATRP(atom transfer radical polymerization,原子转移自由基聚合)引发剂等使羟基键合至末端的无规共聚物聚合来制备。

[0063] 无规共聚物可以包含另外的单元(在下文中,第三单元)以及式1的单元和以上第二单元。作为这样的第三单元,可以例示衍生自(甲基)丙烯酸酯化合物的聚合单元,所述(甲基)丙烯酸酯化合物例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯或(甲基)丙烯酸辛酯;衍生自乙烯基吡啶例如2-乙烯基吡啶或4-乙烯基吡啶的聚合单元;或者衍生自苯乙烯类单体例如苯乙烯、4-三甲基甲硅烷基苯乙烯、2,3,4,5,6-五氟苯乙烯、3,4,5-三氟苯乙烯、2,4,6-三氟苯乙烯或4-氟苯乙烯的聚合单元,但不限于此。

[0064] 在一个实例中,无规共聚物还可以包含由下式6表示的单元作为第三单元。

[0065] [式6]



[0067] 在式6中, X_2 为单键、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、亚烷基、亚烯基、亚炔基、 $-C(=O)-X_{61}-$ 或 $-X_{61}-C(=O)-$,其中 X_{61} 为单键、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、亚烷基、亚烯基或亚炔基,以及 R_{61} 至 R_{65} 各自独立地为氢、烷基、卤代烷基或卤素原子,其中 R_{61} 至 R_{65} 中包含的卤素原子的数量可以为3或更多,或者 R_{61} 至 R_{65} 中的至少3者或更多者可以为卤素原子。

[0068] 在此, R_{61} 至 R_{65} 中包含的卤素原子的数量或者 R_{61} 至 R_{65} 中为卤素原子的取代基的数量可以为4、5或6或更多,或者也可以为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。

[0069] 式6的合适实例可以为其中 X_2 为单键、氧原子或硫原子的情况,但不限于此。

[0070] 如果需要的话,式6的单元中的 R_{61} 至 R_{65} 中的任一者可以为上述可交联官能团,例如,上式8的官能团、苯甲酰基苯氧基、烯氧基羰基、(甲基)丙烯酰基或烯氧基烷基等,或者在以上 R_{61} 至 R_{65} 中的任一者中,烷基或卤代烷基也可以被可交联官能团取代。

[0071] 在此,衍生自某种单体的聚合单元可以意指其中如上所述的各单体聚合并形成成为无规共聚物的骨架结构。

[0072] 当无规共聚物中包含第三单元时,比率没有特别限制并且可以例如根据应用于中性层的嵌段共聚物的种类来调整。在一个实例中,无规共聚物中的第三单元的体积分数可以为约35%至90%左右,但不限于此。在另一个实例中,该比率可以为约37%或更大、39%或更大、41%或更大、42%或更大、43%或更大、44%或更大、或者45%或更大,并且也可以为90%或更小、88%或更小、86%或更小、84%或更小、82%或更小、81%或更小、或者80%或更小。

[0073] 在另一个实例中,相对于100重量份的上式1的单元,第三单元可以以约100重量份至1,000重量份的范围包含在内。在另一个实例中,比率可以为约150重量份或更大、或者200重量份或更大,或者也可以为约900重量份或更小、800重量份或更小、700重量份或更小、600重量份或更小、500重量份或更小、400重量份或更小、或者350重量份或更小左右。

[0074] 无规共聚物的数均分子量(Mn)可以在例如2,000至500,000的范围内。在另一个实例中,数均分子量可以为3,000或更大、4,000或更大、5,000或更大、6,000或更大、7,000或更大、8,000或更大、9,000或更大、10,000或更大、20,000或更大、30,000或更大、40,000或更大、50,000或更大、60,000或更大、70,000或更大、80,000或更大、90,000或更大、约100,000或更大、约150,000或更大、约200,000或更大、约250,000或更大、约300,000或更大、或者约350,000或更大左右。在另一个实例中,数均分子量可以为约400,000或更小、300,000或更小、200,000或更小、100,000或更小、90,000或更小、80,000或更小、70,000或更小、60,000或更小、50,000或更小、或者40,000或更小。在本说明书中,术语数均分子量为通过使用GPC(凝胶渗透色谱)测量的转换为标准聚苯乙烯的值,并且除非另有说明,否则术语分子量意指数均分子量。无规共聚物的分子量可以考虑到包含无规共聚物的中性层的物理特性等而调整。

[0075] 用于生产无规共聚物的方法没有特别限制。例如,无规共聚物可以通过应用自由基聚合或LRP(Living Radical Polymerization,活性自由基聚合)法等来制备。作为LRP法的实例,可以例示:阴离子聚合,其中使用有机稀土金属配合物或有机碱金属化合物作为引发剂在无机酸盐(例如碱金属或碱土金属盐)或有机铝化合物的存在下进行聚合;使用原子转移自由基聚合剂作为聚合引发剂的原子转移自由基聚合(ATRP);ARGET(Activators Regenerated by Electron Transfer,电子转移再生活化剂)原子转移自由基聚合(ATRP),其使用原子转移自由基聚合剂作为聚合引发剂,但是在产生电子的有机或无机还原剂下进行聚合;ICAR(Initiators for Continuous Activator Regeneration,引发剂持续再生活化剂)原子转移自由基聚合;通过使用无机还原剂和可逆加成-断裂链转移剂的可逆加成-断裂链转移(RAFT)的聚合方法;或者使用有机碲化合物作为引发剂的方法;等等,并且在以上方法中,可以采用合适的方法。

[0076] 可以用于聚合过程中的自由基引发剂的种类没有特别限制。例如,可以应用偶氮引发剂,例如AIBN(偶氮二异丁腈)或2,2'-偶氮双-(2,4-二甲基戊腈)、ABCN(1,1'-偶氮双(环己烷甲腈));或者过氧化物引发剂,例如BPO(过氧化苯甲酰)或DTBP(二-叔丁基过氧化物),并且例如,如使用苯乙烯类单体的热自引发的方法,也可以根据单体的类型应用不使用引发剂的聚合方法。

[0077] 聚合过程可以例如在合适的溶剂中进行,并且在这种情况下,作为可应用的溶剂,可以例示诸如以下的溶剂:二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯苯、二氯苯、苯、甲苯、苯甲醚、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,但不限于此。在形成无规共聚物之后,无规共聚物可以通过使用非溶剂沉淀来获得,其中作为可用的非溶剂,可以例示醇,例如甲醇、乙醇、正丙醇或异丙醇;二醇,例如乙二醇;醚溶剂,例如正己烷、环己烷、正庚烷或石油醚;等等,但不限于此。

[0078] 在聚合物合成的领域中,通过根据形成聚合物的单体进行聚合来生产聚合物的方法是已知的,并且在生产本申请的无规共聚物时可以应用任何以上方法。

[0079] 包含如上所述的无规共聚物的中性层组合物可以仅包含预定的无规共聚物,或者如果需要的话,除了所述无规共聚物之外,还可以包含其他组分。中性层组合物可以至少包含无规共聚物作为主要组分。本文中作为主要组分包含可以意指相应的组合物仅包含无规共聚物,或者包含50重量%或更多、55重量%或更多、60重量%或更多、65重量%或更多、70重量%或更多、75重量%或更多、80重量%或更多、85重量%或更多、或者90重量%或更多。在另一个实例中,比率可以为约100重量%或更少或者约99重量%或更少左右。此外,作为可以与无规共聚物一起包含的其他组分,例如,可以例示当无规共聚物包含上述可光交联或可热交联的官能团等时所需的热引发剂或光引发剂。

[0080] 另外,在此,当中性层组合物包含溶剂时,无规共聚物的重量比可以为基于除溶剂之外的组分的总重量的重量。

[0081] 本申请还涉及包含无规共聚物的中性层。在本申请中,术语中性层意指能够诱导如上所述的嵌段共聚物的垂直取向的层。

[0082] 中性层可以形成在合适的基底上。作为其上形成有中性层的基底,可以例示硅晶片、硅氧化物基底、硅氮化物基底、或交联PET(聚(对苯二甲酸乙二醇酯))膜等,但不限于此。

[0083] 可以使用上述中性层组合物,例如,包含上述式1的单元的无规共聚物形成中性层。例如,形成中性层的方法可以包括将中性层组合物涂覆在基底上并固定所涂覆的中性层组合物的层的步骤。在此,用于将中性层组合物涂覆在基底上的方法没有特别限制,并且例如,可以应用诸如棒涂、旋涂或逗号涂覆的方法,并且还可以应用通过辊对辊法的涂覆。

[0084] 用于固定中性层组合物的层的方法没有特别限制,并且例如,可以应用通过适当的方式在层与基底之间诱导共价键或者在层中诱导化学交联反应的方法等。例如,当通过热处理执行以上方法时,可以将热处理控制在约100°C至250°C或约100°C至200°C的范围内。另外,热处理所需的时间可以根据需要而变化,并且可以例如在约1分钟至72小时或约1分钟至24小时的范围内调整。可以考虑到中性层组合物中的无规共聚物的官能团的类型等将热处理的温度和时间调整至适当的水平。

[0085] 中性层的厚度可以为例如约2nm至100nm,在另一个实例中,其厚度可以为约2nm至50nm。在所述厚度范围内,可以具有这样的益处:可以保持中性层的表面均匀性,可以诱导嵌段共聚物的垂直取向,然后在蚀刻过程期间不会损害蚀刻选择性。

[0086] 本申请还涉及层合体,所述层合体包括:包含无规共聚物的中性层;和聚合物膜,所述聚合物膜形成在中性层的一个表面上并且包含具有第一嵌段和化学上与第一嵌段不同的第二嵌段的嵌段共聚物。

[0087] 本申请还涉及用于制造层合体的方法,包括以下步骤:形成中性层和聚合物膜,所述聚合物膜形成在中性层的一个表面上并且包含呈自组装状态的具有第一嵌段和不同于

第一嵌段的第二嵌段的嵌段共聚物。

[0088] 以上层合体中的聚合物膜可以用于各种应用中,并且例如,可以用于各种电子或电子元件,形成图案或记录介质例如磁存储介质和闪速存储器或生物传感器等的方法,或者制造分离膜的方法等中。

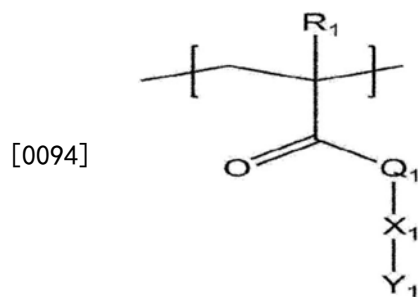
[0089] 在一个实例中,聚合物膜中的嵌段共聚物可以通过自组装体现为环状结构,包括球状、柱状、螺旋状或层状等。在以上结构的球状或层状体的情况下,嵌段共聚物可以处于垂直取向状态。

[0090] 例如,在嵌段共聚物中的第一嵌段或第二嵌段或者与其共价键合的其他嵌段的链段中,其他链段可以在形成规则结构例如片状或柱状的同时垂直取向。

[0091] 可以包含在上述层合体中的聚合物膜中的嵌段共聚物没有特别限制。

[0092] 例如,嵌段共聚物可以包含由下式1表示的单元作为第一嵌段。

[0093] [式1]



[0095] 在式1中, R_1 为氢或具有1至4个碳原子的烷基, Q_1 为单键、 $-O-L_1-C(=O)-$ 或 $-O-L_1-$,以及 X_1 为 $-N(R_2)-L_2-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、氨基连接基团或脲连接基团,其中 L_1 为具有1至4个碳原子的亚烷基, L_2 为具有1至4个碳原子的亚烷基或具有2至4个碳原子的烷叉基, R_2 为氢或具有1至4个碳原子的烷基,以及 Y_1 为具有4个或更多个成链原子的链。

[0096] 所述单元中的各取代基和链的具体细节可以与上述无规共聚物的式1的单元的那些相同。

[0097] 由于嵌段共聚物包含上式1的单元,因此在上述中性层上的自组装结构可以表现出优异的分相特性并且可以在形成规则结构例如片形或柱形的同时垂直取向。

[0098] 在嵌段共聚物中,与第一嵌段一起包含的第二嵌段的种类没有特别限制。例如,作为第二嵌段,可以例示聚乙烯吡咯烷酮嵌段;聚乳酸嵌段;聚乙烯吡啶嵌段;聚苯乙烯嵌段,例如聚苯乙烯或聚三甲基甲硅烷基苯乙烯;聚(全氟苯乙烯)嵌段,例如聚(2,3,4,5,6-五氟苯乙烯);聚(甲基)丙烯酸酯嵌段,例如聚(甲基丙烯酸甲酯);聚环氧烷嵌段,例如聚环氧乙烷;聚丁二烯嵌段;聚异戊二烯嵌段;或者聚烯烃嵌段,例如聚乙烯。

[0099] 作为第二嵌段,也可以使用包含如上所述的式2至4的单元和/或式6的单元的嵌段等。

[0100] 本申请的嵌段共聚物可以为包含如上所述的第一嵌段和第二嵌段的二嵌段共聚物,或者包含第一嵌段和第二嵌段中的至少一者或另外种类的第三嵌段中的两种或更多种的多嵌段共聚物。

[0101] 嵌段共聚物的数均分子量(Mn)可以例如在2,000至500,000的范围内。

[0102] 在另一个实例中,嵌段共聚物的数均分子量可以为约3,000、4,000或更大、5,000

或更大、6,000或更大、7,000或更大、8,000或更大、9,000或更大、10,000或更大、15,000或更大、20,000或更大、25,000或更大、30,000或更大、35,000或更大、或者40,000或更大,或者也可以为约450,000或更小、400,000或更小、350,000或更小、300,000或更小、250,000或更小、200,000或更小、150,000或更小、100,000或更小、90,000或更小、80,000或更小、70,000或更小、60,000或更小、50,000或更小、或者45,000或更小。

[0103] 嵌段共聚物的多分散性 (M_w/M_n) 可以在1.01至1.50的范围内。在另一个实例中,多分散性可以为约1.45或更小、约1.4或更小、约1.35或更小、约1.3或更小、或者约1.25或更小左右。

[0104] 在该范围内,嵌段共聚物可以表现出合适的自组装特性。嵌段共聚物的数均分子量等可以考虑到期望的自组装结构等而调整。

[0105] 当嵌段共聚物至少包含第一嵌段和第二嵌段时,嵌段共聚物中的第一嵌段例如包含如上所述的式1的单元的嵌段的比率可以在10mol%至90mol%的范围内。

[0106] 在另一个实例中,相对于100重量份的具有上式1的单元的第一嵌段,嵌段共聚物可以以约10重量份至10,000重量份的范围包含第二嵌段。在另一个实例中,第二嵌段的比率可以为20重量份或更大、30重量份或更大、40重量份或更大、50重量份或更大、60重量份或更大、70重量份或更大、80重量份或更大、90重量份或更大、100重量份或更大、150重量份或更大、200重量份或更大、250重量份或更大、300重量份或更大、350重量份或更大、或者400重量份或更大,或者可以为约9,000重量份或更小、8,000重量份或更小、7,000重量份或更小、6,000重量份或更小、5,000重量份或更小、4,000重量份或更小、3,000重量份或更小、2,000重量份或更小、1,000重量份或更小、900重量份或更小、800重量份或更小、700重量份或更小、600重量份或更小、或者500重量份或更小左右。

[0107] 本申请中用于生产嵌段共聚物的具体方法没有特别限制,只要其包括使用上述单体形成嵌段共聚物的至少一种嵌段的步骤即可。

[0108] 例如,嵌段共聚物可以使用上述单体通过LRP(活性自由基聚合)法来制备。例如,存在阴离子聚合,其中使用有机稀土金属配合物或有机碱金属化合物作为引发剂在无机酸盐(例如碱金属或碱土金属盐)或有机铝化合物的存在下进行聚合;使用原子转移自由基聚合剂作为聚合引发剂的原子转移自由基聚合法(ATRP);ARGET(电子转移再生活化剂)原子转移自由基聚合法(ATRP),其使用原子转移自由基聚合剂作为聚合引发剂,但是在产生电子的有机或无机还原剂下进行聚合;ICAR(引发剂持续再生活化剂)原子转移自由基聚合法;通过使用无机还原剂和可逆加成-断裂链转移剂的可逆加成-断裂链转移(RAFT)的聚合方法;或者使用有机碲化合物作为引发剂的方法;等等,并且在以上方法中,可以选择并应用合适的方法。

[0109] 例如,嵌段共聚物可以以这样的方式来制备:其包括通过活性自由基聚合法在自由基引发剂和活性自由基聚合试剂的存在下使包含能够形成嵌段的单体的反应物聚合。

[0110] 在生产嵌段共聚物时,用于形成与通过使用所述单体形成的嵌段一起包含在共聚物中的其他嵌段的方法没有特别限制,并且可以通过考虑到期望嵌段的种类选择合适的单体来形成其他嵌段。

[0111] 用于制备嵌段共聚物的方法还可以包括例如使通过以上方法生产的聚合产物在非溶剂中沉淀的步骤。

[0112] 自由基引发剂的种类没有特别限制,可以考虑到聚合效率适当地选择,并且例如,可以使用偶氮化合物,例如AIBN(偶氮二异丁腈)、ABCN(1,1'-偶氮双(环己烷甲腈))或2,2'-偶氮双-(2,4-二甲基戊腈);或者过氧化物系列,例如BOP(过氧化苯甲酰)或DTBP(二-叔丁基过氧化物)。

[0113] 活性自由基聚合方法可以在以下溶剂中进行,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。

[0114] 作为非溶剂,可以使用醇,例如甲醇、乙醇、正丙醇或异丙醇;二醇,例如乙二醇;醚系列,例如正己烷、环己烷、正庚烷或石油醚;等等,但不限于此。

[0115] 使用嵌段共聚物来形成如上聚合物膜的方法没有特别限制。例如,该方法可以包括在中性层上形成包含呈自组装状态的嵌段共聚物的聚合物膜。例如,该方法可以包括以下过程:通过施加等在中性层上形成嵌段共聚物或其中将嵌段共聚物在适当的溶剂中稀释的涂覆液体的层,并且如果需要的话对该层进行退火或热处理。

[0116] 退火或热处理可以例如基于嵌段共聚物的相变温度或玻璃化转变温度进行,并且例如,可以在高于玻璃化转变温度或相变温度的温度下进行。用于进行该热处理的时间没有特别限制,并且热处理可以在例如约1分钟至72小时的范围内进行,但是这可以根据需要改变。此外,聚合物薄膜的热处理温度可以为例如100°C至250°C左右,但这可以考虑到待使用的嵌段共聚物而改变。

[0117] 在另一个实例中,还可以使形成的层在非极性溶剂和/或极性溶剂中在室温下经历溶剂退火约1分钟至72小时。

[0118] 本申请还涉及图案形成方法。所述方法可以包括例如从层合体的聚合物膜中选择性地除去嵌段共聚物的第一嵌段或第二嵌段。所述方法可以为用于在基底上形成图案的方法。例如,所述方法可以包括在基底上形成包含嵌段共聚物的聚合物膜,选择性地除去膜中存在的嵌段共聚物的一个或更多个嵌段,然后蚀刻基底。以这种方式,可以形成例如纳米级精细图案。此外,根据聚合物膜中的嵌段共聚物的类型,可以通过以上方法形成各种类型的图案,例如纳米棒或纳米孔。如果需要的话,可以将嵌段共聚物与用于图案形成的其他共聚物或均聚物混合。待应用于该方法的基底的类型没有特别限制,基底可以根据需要选择,并且例如,可以应用硅氧化物等。

[0119] 例如,所述方法可以形成表现出高纵横比的硅氧化物的纳米级图案。例如,在硅氧化物上形成聚合物膜并且在其中聚合物膜中的嵌段共聚物形成预定结构的状态下选择性地除去嵌段共聚物的任一嵌段之后,可以以各种方式(例如,反应离子蚀刻等)蚀刻硅氧化物以呈现包括纳米棒或纳米孔图案的各种形状。此外,通过该方法可以呈现具有大纵横比的纳米图案。

[0120] 例如,图案可以在几十纳米的尺度上实现,并且这样的图案可以用于包括例如下一代信息电子磁记录介质等的各种应用中。

[0121] 在此,用于选择性地除去嵌段共聚物的任一嵌段的方法没有特别限制,并且例如,可以使用通过用适当的电磁波(例如,紫外线等)照射聚合物膜来除去相对软的嵌段的方法。在这种情况下,根据嵌段共聚物的嵌段的类型确定紫外线照射条件,并且例如,该方法可以例如通过用波长为约254nm的紫外线照射聚合物膜1分钟至60分钟来进行。

[0122] 此外,紫外线照射可以随后是用酸等处理聚合物膜以进一步除去被紫外线分解的链段的步骤。

[0123] 此外,使用掩模(其中选择性地除去了嵌段的聚合物膜)蚀刻基底的步骤没有特别限制,该步骤可以例如通过使用 CF_4/Ar 离子等的反应离子蚀刻步骤进行,并且在该过程之后,还可以进行通过氧等离子体处理等从基底上移除聚合物膜的步骤。

[0124] 有益效果

[0125] 本申请可以提供能够形成能够有效地控制各种嵌段共聚物的取向特性的中性层的中性层组合物。

附图说明

[0126] 图1是根据本申请的比较例的聚合物膜的SEM照片。

[0127] 图2至6分别是形成在本申请的实施例1至5的无规共聚物上的嵌段共聚物的自组装结构的SEM照片。

具体实施方式

[0128] 在下文中,将通过根据本申请的实施例和比较例更详细地描述本申请,但是本申请的范围不受以下实施例的限制。

[0129] 1.NMR测量

[0130] 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NMR分析。将分析物在用于测量NMR的溶剂($CDCl_3$)中稀释至约10mg/ml的浓度并使用,并且化学位移以ppm表示。

[0131] <应用缩写>

[0132] br=宽信号,s=单峰,d=双峰,dd=双二重峰,t=三重峰,dt=双三重峰,q=四重峰,p=五重峰,m=多重峰。

[0133] 2.GPC(凝胶渗透色谱)

[0134] 使用GPC(凝胶渗透色谱法)测量数均分子量(M_n)和分子量分布。将分析物(例如实施例或比较例的嵌段共聚物或大分子引发剂)引入5mL小瓶中并在THF(四氢呋喃)中稀释至约1mg/mL的浓度。然后,将校准标准样品和待分析的样品通过注射器过滤器(孔径:0.45 μ m)过滤,然后测量。作为分析程序,使用来自Agilent Technologies的ChemStation,并将样品的洗脱时间与校准曲线相比较以分别获得重均分子量(M_w)和数均分子量(M_n),并由比例(M_w/M_n)计算分子量分布(PDI)。GPC的测量条件如下。

[0135] <GPC测量条件>

[0136] 装置:来自Agilent Technologies的1200系列

[0137] 柱:使用来自Polymer laboratories的两根PLgel mixed B。

[0138] 溶剂:THF

[0139] 柱温:35 $^{\circ}$ C

[0140] 样品浓度:1mg/mL,200 μ L注射

[0141] 标准样品:聚苯乙烯(M_p :3900000、723000、316500、52200、31400、7200、3940、485)

[0142] 制备例1.化合物(A)的合成

[0143] 以以下方式合成下式A的化合物。将Boc-甘氨酸(10.0g, 57.1mmol)和1-十二烷醇(11.5g, 68.5mmol)放入烧瓶中并溶解在二氯甲烷(MC)(300mL)中, 随后顺序地添加DCC(N, N'-二环己基碳二亚胺)(14.4g, 68.5mmol)和DMAP(对二甲基氨基吡啶)(2.8g, 22.8mmol)。将混合物在室温下搅拌并使其反应过夜, 然后过滤以除去固体。收集剩余溶液并用EA(乙酸乙酯)/己烷溶液(EA:己烷=1:5)使其经历柱层析以获得无色液体中间体A1。

[0144] 将中间体A1放入烧瓶中, 溶解在1,4-二噁烷(120mL)中, 然后在冰浴中搅拌的同时向其中添加盐酸溶液(在1,4-二噁烷中4N, 60mL), 并使混合物在室温下反应过夜。向反应溶液中添加过量的MC, 将其过滤, 并将固体内容物用MC洗涤几次以获得白色固体中间体A2(13.0g, 46.5mmol), 将所述中间体A2在真空烘箱中干燥, 然后进行以下反应。

[0145] <NMR分析结果>

[0146] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 8.44 (s, 3H); δ 4.13 (t, 2H); δ 3.76 (s, 2H); δ 1.58 (tt, 2H); δ 1.30-1.23 (m, 18H); δ 0.88 (t, 3H)。

[0147] 将中间体A2(13.0g, 46.5mmol)放入烧瓶中, 添加MC(150mL)以使其分散, 并向其中添加氯乙酰氯(10.5g, 92.9mmol)。通过在冰浴中搅拌缓慢添加TEA(四乙铵)(14.1g, 139.4mmol)并使混合物在室温下反应过夜。在反应完成之后, 通过过滤器除去固体内容物, 并且收集剩余溶液并用EA/己烷(1:5)溶液使其经历柱层析, 并且将获得的固体用己烷洗涤以除去杂质, 从而获得白色固体中间体A3(11.1g, 34.7mmol)。

[0148] <NMR分析结果>

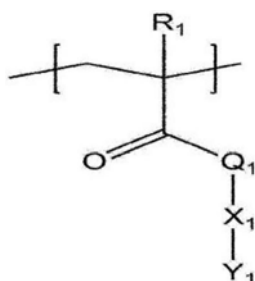
[0149] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.07 (s, 1H); δ 4.17 (t, 2H); δ 4.09 (s, 2H); δ 4.08 (d, 2H); δ 1.65 (tt, 2H); δ 1.40-1.26 (m, 18H); δ 0.88 (t, 3H)

[0150] 将中间体A3(11.1g, 34.7mmol)和甲基丙烯酸(12.0g, 138.8mmol)放入烧瓶中并在搅拌下溶解在二甲基甲酰胺(DMF)(200mL)中, 然后向其中添加碳酸钾(28.8g, 208.2mmol)和碘化钾(0.58g, 3.48mmol)。使混合物在80°C下反应2小时, 向其中倒入过量的水, 并用乙醚萃取。收集有机层, 经硫酸镁干燥, 并在除去溶剂之后进行柱层析以获得作为白色固相的下式A的化合物(11.8g, 31.9mmol)。

[0151] <NMR分析结果>

[0152] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 6.67 (s, 1H); δ 6.23 (s, 1H); δ 5.71 (s, 1H); δ 4.70 (s, 2H); δ 4.17 (t, 2H); δ 4.09 (d, 2H); δ 2.02 (s, 3H); δ 1.65 (tt, 2H); δ 1.34-1.26 (m, 18H); δ 0.88 (t, 3H)

[0153] [式A]



[0155] 在式A中, R₁为甲基, Q₁为-O-L₁-C(=O)-, 以及X₁为-N(R₂)-L₂-C(=O)-O-, 其中L₁和L₂为亚甲基, R₂为氢, 以及Y₁为十二烷基。

[0156] 制备例2. 嵌段共聚物(A)的合成

[0157] 将3g制备例1中的式A的化合物、3.3mg 1,1'-偶氮双(环己烷-1-甲腈)、33.3mg作为RAFT剂(可逆加成-断裂链转移剂)的CPCDB(2-氰基-2-丙基-4-氰基二硫代苯甲酸酯)(33.3mg)和12.1g苯甲醚放入烧瓶中,在氮气氛下在室温下搅拌1小时,然后在硅油容器中在95℃下进行RAFT聚合约1小时。在聚合之后,将反应溶液在400mL甲醇中沉淀两次,然后在减压下过滤并干燥以合成作为大分子引发剂的其中RAFT试剂键合至末端的上式A的化合物的聚合物(数均分子量 M_n :13,500,分子量分布PDI:1.17)。

[0158] 在烧瓶中将0.5g大分子引发剂、2.16g五氟苯乙烯和0.9mg 1,1'-偶氮双(环己烷-1-甲腈)溶解在2.66g三氟甲苯中,在氮气氛下在室温下搅拌1小时,然后在硅油容器中在95℃下进行RAFT聚合约20小时。在聚合之后,将反应溶液在400mL甲醇中沉淀两次,然后在减压下过滤以合成目标嵌段共聚物(数均分子量 M_n :40,300,分子量分布PDI:1.21)。

[0159] 制备例3.无规共聚物(B)的合成

[0160] 将0.52g制备例1中的式A的化合物、33mg AIBN(偶氮二异丁腈)、1.48g五氟苯乙烯、142mg GMA(甲基丙烯酸缩水甘油酯)和2.17g四氢呋喃放入烧瓶中,在氮气氛下在室温下搅拌1小时,然后在硅油容器中在60℃下进行自由基聚合(FRP)约12小时。在聚合之后,将反应溶液在400mL甲醇中沉淀两次,然后在减压下过滤并干燥以合成上式A的化合物的无规共聚物(数均分子量 M_n :37,400,分子量分布PDI:1.98)。

[0161] 制备例4.无规共聚物(C)的合成

[0162] 将0.68g制备例1中的式A的化合物、33mg AIBN(偶氮二异丁腈)、1.39g五氟苯乙烯、142mg GMA(甲基丙烯酸缩水甘油酯)和2.25g四氢呋喃放入烧瓶中,在氮气氛下在室温下搅拌1小时,然后在硅油容器中在60℃下进行自由基聚合(FRP)约12小时。在聚合之后,将反应溶液在400mL甲醇中沉淀两次,然后在减压下过滤并干燥以合成上式A的化合物的无规共聚物(数均分子量 M_n :35,700,分子量分布PDI:1.98)。

[0163] 制备例5.无规共聚物(D)的合成

[0164] 将1.70g制备例1中的式A的化合物、32mg AIBN(偶氮二异丁腈)、5.82g五氟苯乙烯、0.1g HEMA(甲基丙烯酸2-羟基甲酯)和7.52g四氢呋喃放入烧瓶中,在氮气氛下在室温下搅拌1小时,然后在硅油容器中在60℃下进行自由基聚合(FRP)约12小时。在聚合之后,将反应溶液在400mL甲醇中沉淀两次,然后在减压下过滤并干燥以合成上式A的化合物的无规共聚物(数均分子量 M_n :31,800,分子量分布PDI:1.91)。

[0165] 制备例6.化合物(B)的合成

[0166] 以与制备例1中相同的方式合成化合物(B),不同之处在于使用1-辛醇代替1-十二烷醇。以下示出了所述化合物的NMR分析结果。作为化合物(B),合成了这样的化合物:其中在制备例1的式A中, R_1 为甲基, Q_1 为 $-O-L_1-C(=O)-$,以及 X_1 为 $-N(R_2)-L_2-C(=O)-O-$,其中 L_1 和 L_2 为亚甲基, R_2 为氢,以及 Y_1 为辛基。

[0167] <NMR分析结果>

[0168] $^1H-NMR(CDCl_3)$: δ 6.67(s,1H); δ 6.24(s,1H); δ 5.71(s,1H); δ 4.70(s,2H); δ 4.17(t,2H); δ 4.09(d,2H), δ 2.02(s,3H), δ 1.65(tt,2H), δ 1.34-1.26(m,10H); δ 0.88(t,3H)

[0169] 制备例7.化合物(C)的合成

[0170] 以与制备例1中相同的方式合成化合物(C),不同之处在于使用1-十六烷醇代替1-十二烷醇。化合物(C)为这样的化合物:其中在制备例1的式A中, R_1 为甲基, Q_1 为 $-O-L_1-C(=$

O)-, 以及 X_1 为 $-N(R_2)-L_2-C(=O)-O-$, 其中 L_1 和 L_2 为亚甲基, R_2 为氢, 以及 Y_1 为十六烷基。以下示出了所述化合物的NMR分析结果。

[0171] <NMR分析结果>

[0172] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 6.67 (s, 1H); δ 6.24 (s, 1H); δ 5.71 (s, 1H); δ 4.70 (s, 2H); δ 4.17 (t, 2H); δ 4.09 (d, 2H), δ 2.02 (s, 3H), δ 1.65 (tt, 2H), δ 1.34-1.26 (m, 26H); δ 0.88 (t, 3H)

[0173] 制备例8. 无规共聚物(E)的合成

[0174] 将0.44g制备例6的化合物(B)、33mg AIBN(偶氮二异丁腈)、1.48g五氟苯乙烯、142mg GMA(甲基丙烯酸缩水甘油酯)和2.09g四氢呋喃放入烧瓶中, 在氮气氛下在室温下搅拌1小时, 然后在硅油容器中在 60°C 下进行自由基聚合(FRP)约12小时。

[0175] 在聚合之后, 将反应溶液在400mL甲醇中沉淀两次, 然后在减压下过滤并干燥以合成包含化合物(B)的单元的无规共聚物(E)(数均分子量(M_n): 33,700, 分子量分布(PDI): 1.92)。

[0176] 制备例9. 无规共聚物(F)的合成

[0177] 将0.60g制备例7的化合物(C)、33mg AIBN(偶氮二异丁腈)、1.48g五氟苯乙烯、142mg GMA(甲基丙烯酸缩水甘油酯)和2.25g四氢呋喃放入烧瓶中, 在氮气氛下在室温下搅拌1小时, 然后在硅油容器中在 60°C 下进行自由基聚合(FRP)约12小时。在聚合之后, 将反应溶液在400mL甲醇中沉淀两次, 然后在减压下过滤并干燥以合成无规共聚物(F)(数均分子量 M_n : 40,300, 分子量分布PDI: 2.02)。

[0178] 比较例1. 嵌段共聚物(A)的自组装

[0179] 使用制备例2的嵌段共聚物(A)形成自组装的聚合物膜并确定结果。具体地, 将共聚物以约1.0重量%的浓度溶解在氟苯中, 并将所制备的涂覆液体以3000rpm的速度旋涂在硅晶片上60秒, 然后在约 200°C 下进行热退火以形成包含自组装的嵌段共聚物的膜。图1为如上所述形成的聚合物膜的SEM图像。从图可以确定聚合物膜的取向没有适当地形成。

[0180] 实施例1. 引入无规共聚物(B)的中性层的嵌段共聚物(A)的自组装

[0181] 使用制备例3的无规共聚物(B)和制备例2的嵌段共聚物(A), 分别形成了交联的中性层和自组装的聚合物膜, 并且确定结果。具体地, 首先将制备例3的无规共聚物(B)以约0.5重量%的浓度溶解在氟苯中, 并且将所制备的涂覆液体以3000rpm的速度旋涂在硅晶片上60秒, 然后在约 200°C 下进行热交联以形成交联的中性层。将嵌段共聚物(A)以约1.0重量%的浓度溶解在氟苯中, 并且将所制备的涂覆溶液以3000rpm的速率旋涂在中性层上60秒, 然后在约 200°C 下进行热退火以形成包含自组装的嵌段共聚物的膜。图2为如上所述形成的聚合物膜的SEM图像。从图可以确定形成了合适的层状垂直取向结构。

[0182] 实施例2. 引入无规共聚物(C)的中性层的嵌段共聚物(A)的自组装

[0183] 使用制备例4的无规共聚物(C)和制备例2的嵌段共聚物(A), 分别形成了交联的中性层和自组装的聚合物膜, 并且确定结果。具体地, 首先将制备例4的无规共聚物(C)以约0.5重量%的浓度溶解在氟苯中, 并且将所制备的涂覆液体以3000rpm的速度旋涂在硅晶片上60秒, 然后在约 200°C 下进行热交联以形成交联的中性层。将嵌段共聚物(A)以约1.0重量%的浓度溶解在氟苯中, 并且将所制备的涂覆溶液以3000rpm的速率旋涂在中性层上60秒, 然后在约 200°C 下进行热退火以形成包含自组装的嵌段共聚物的膜。图3为如上所述形成的聚合物膜的SEM图像。从图可以确定形成了合适的层状垂直取向结构。

[0184] 实施例3. 引入无规共聚物(D)的中性层的嵌段共聚物(A)的自组装

[0185] 使用制备例5的无规共聚物(D)和制备例2的嵌段共聚物(A),分别形成了交联的中性层和自组装的聚合物膜,并且确定结果。具体地,首先将制备例5的无规共聚物(D)以约1.0重量%的浓度溶解在氟苯中,并且将所制备的涂覆液体以3000rpm的速度旋涂在硅晶片上60秒,然后在约200℃下进行热交联以形成交联的中性层。将嵌段共聚物(A)以约1.0重量%的浓度溶解在氟苯中,并且将所制备的涂覆溶液以3000rpm的速率旋涂在中性层上60秒,然后在约200℃下进行热退火以形成包含自组装的嵌段共聚物的膜。图4为如上所述形成的聚合物膜的SEM图像。从图可以确定形成了合适的层状垂直取向结构。

[0186] 实施例4. 引入无规共聚物(E)的中性层的嵌段共聚物(A)的自组装

[0187] 使用制备例8的无规共聚物(E)和制备例2的嵌段共聚物(A),分别形成了交联的中性层和自组装的聚合物膜,并且确定结果。具体地,首先将制备例8的无规共聚物(E)以约1.0重量%的浓度溶解在氟苯中,并且将所制备的涂覆液体以3000rpm的速度旋涂在硅晶片上60秒,然后在约200℃下进行热交联以形成交联的中性层。将嵌段共聚物(A)以约1.0重量%的浓度溶解在氟苯中,并且将所制备的涂覆溶液以3000rpm的速率旋涂在中性层上60秒,然后在约200℃下进行热退火以形成包含自组装的嵌段共聚物的膜。图5为如上所述形成的聚合物膜的SEM图像。从图可以确定形成了合适的层状垂直取向结构。

[0188] 实施例5. 引入无规共聚物(F)的中性层的嵌段共聚物(A)的自组装

[0189] 使用制备例9的无规共聚物(F)和制备例2的嵌段共聚物(A),分别形成了交联的中性层和自组装的聚合物膜,并且确定结果。具体地,首先将制备例9的无规共聚物(F)以约1.0重量%的浓度溶解在氟苯中,并且将所制备的涂覆液体以3000rpm的速度旋涂在硅晶片上60秒,然后在约200℃下进行热交联以形成交联的中性层。将嵌段共聚物(A)以约1.0重量%的浓度溶解在氟苯中,并且将所制备的涂覆溶液以3000rpm的速率旋涂在中性层上60秒,然后在约200℃下进行热退火以形成包含自组装的嵌段共聚物的膜。图6为如上所述形成的聚合物膜的SEM图像。从图可以确定形成了合适的层状垂直取向结构。

[0190] 参照图2至6,可以确定,在实施例1至5的情况下,由于包含无规共聚物的中性层组合物形成中性层,因此形成在包含无规共聚物的膜上的嵌段共聚物的自组装结构垂直取向。另一方面,参照图1,可以确定,在比较例的情况下,当在没有中性层处理的情况下在基底上形成包含嵌段共聚物的膜时,嵌段共聚物不表现出均匀的取向特性。

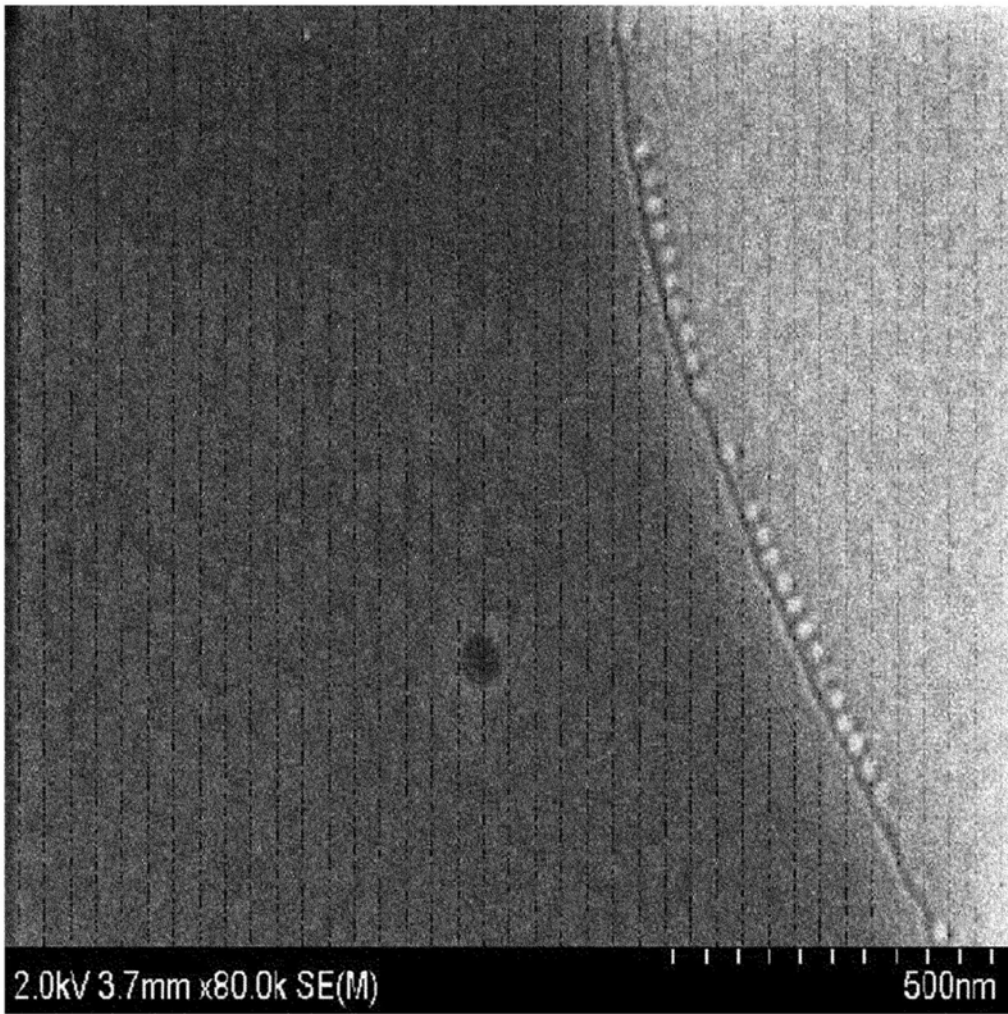


图1

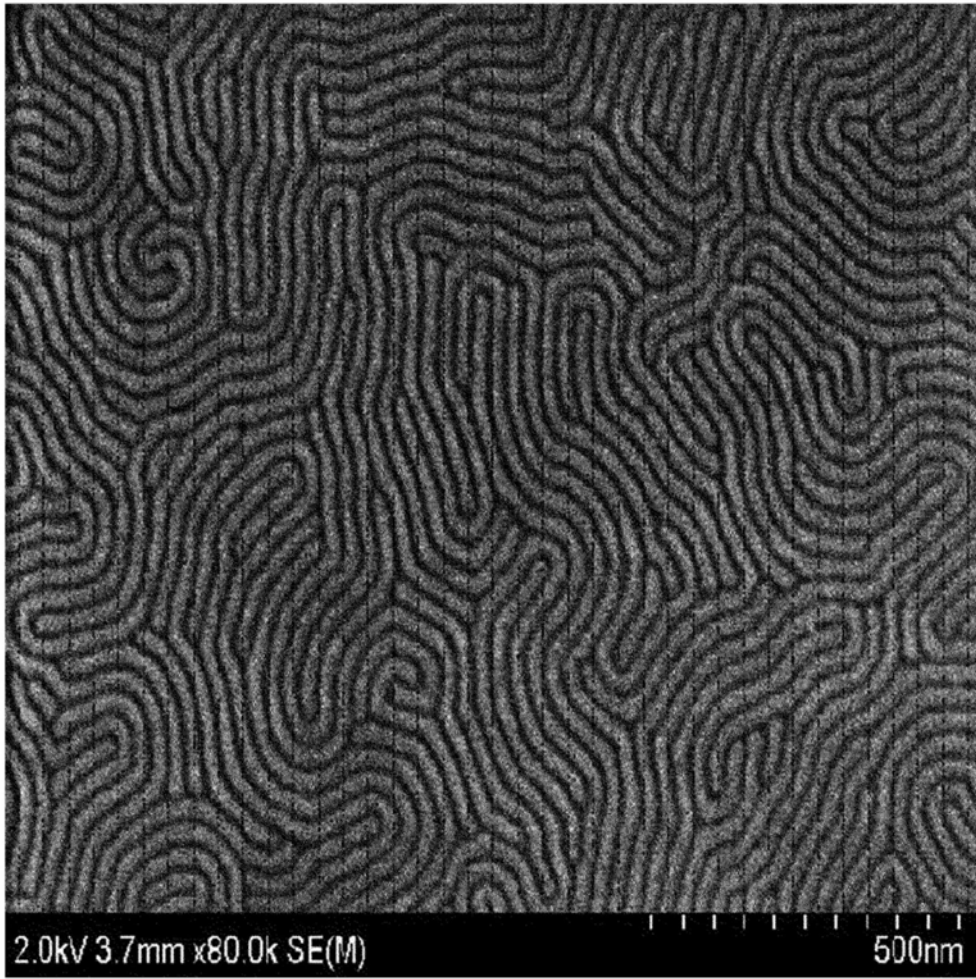


图2

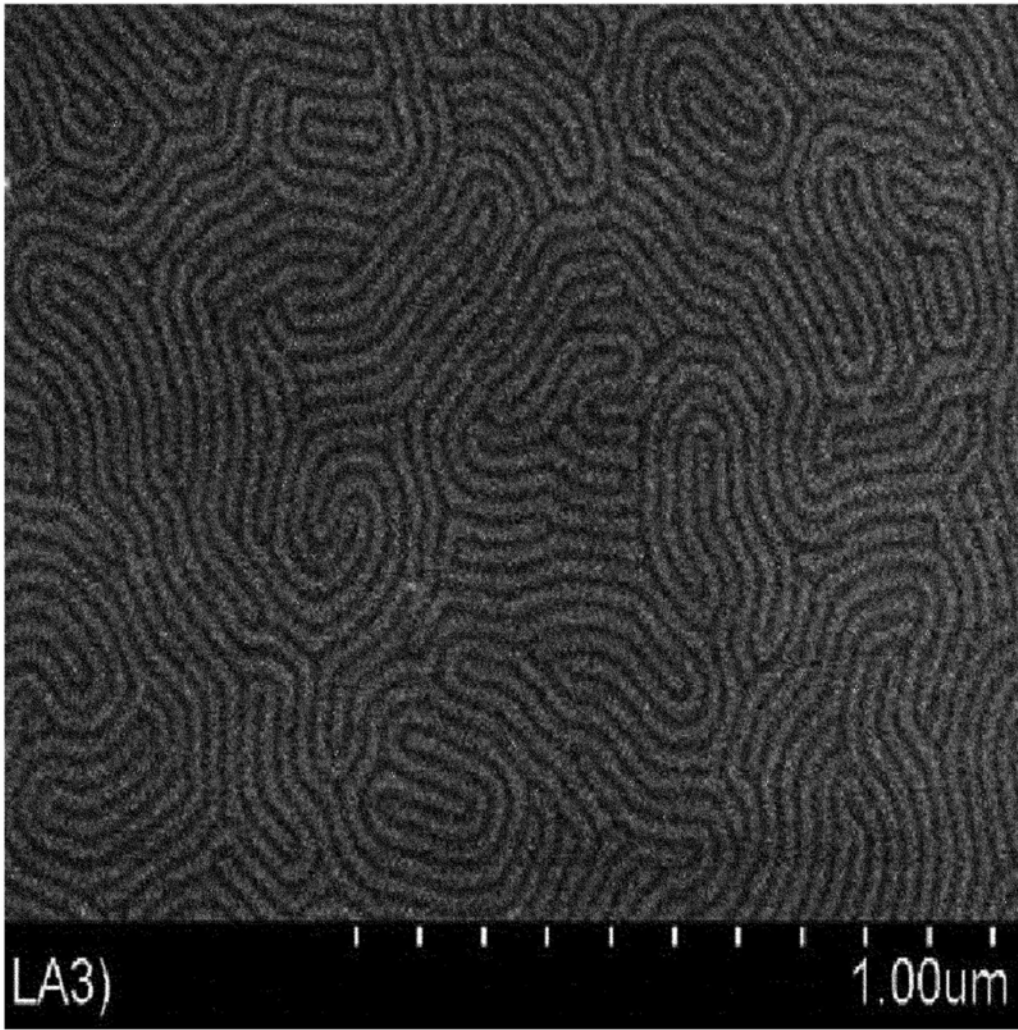


图3

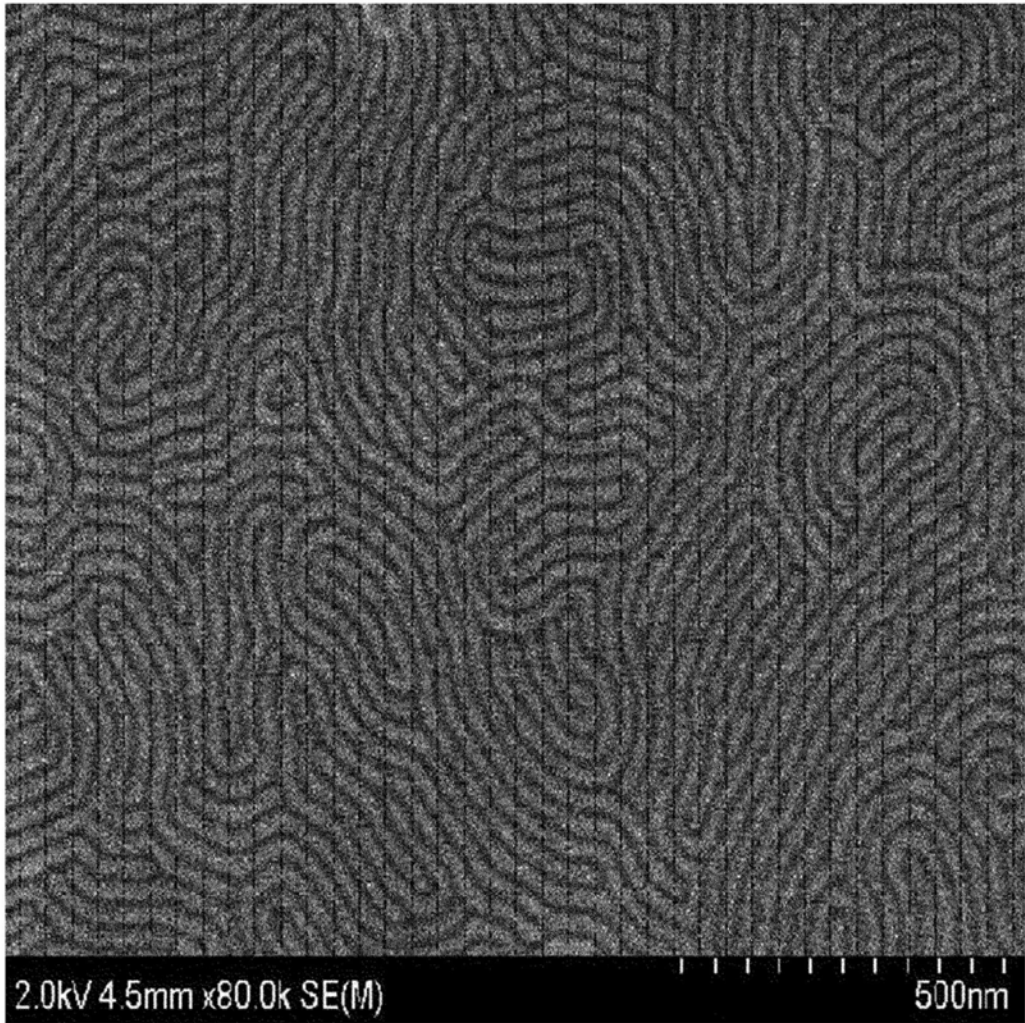


图4

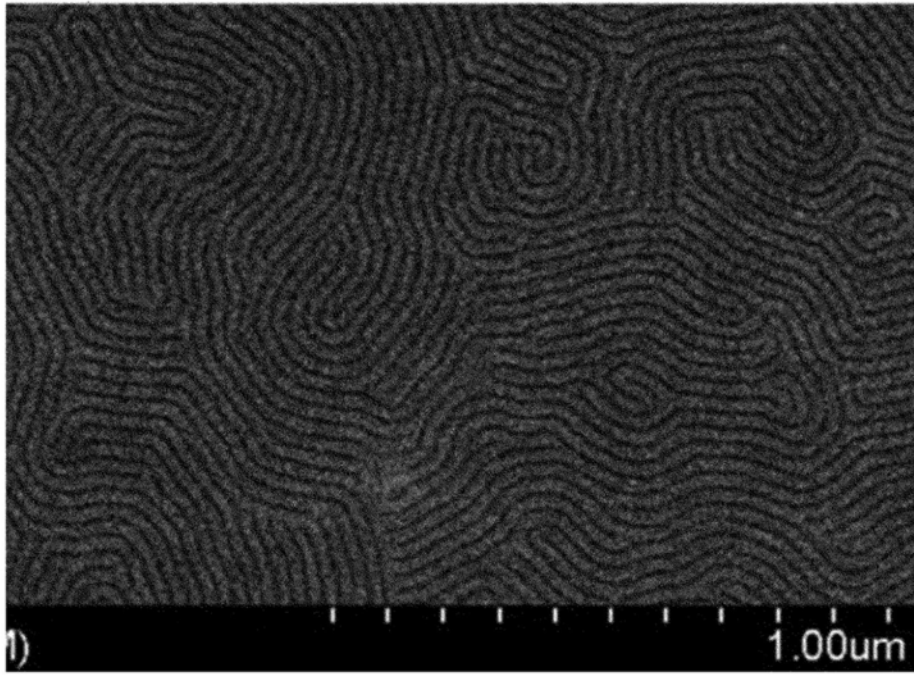


图5

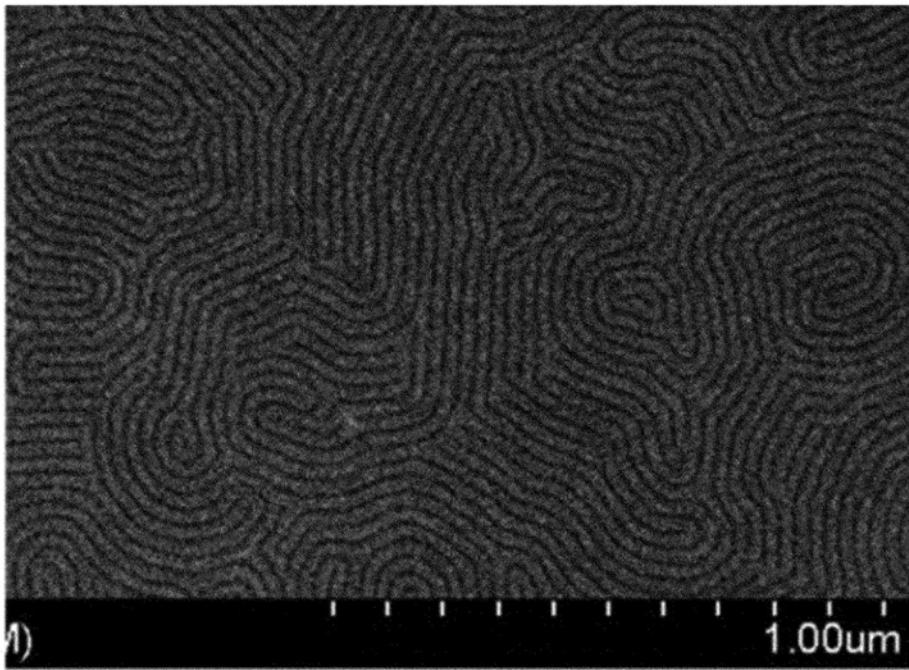


图6