



(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 I609029 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 21 日

(21) 申請案號：104132194

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 30 日

(51) Int. Cl. :	<i>C08F297/00 (2006.01)</i>	<i>C08F216/12 (2006.01)</i>
	<i>C08F212/14 (2006.01)</i>	<i>C08L53/00 (2006.01)</i>
	<i>C08J5/14 (2006.01)</i>	<i>C08J5/00 (2006.01)</i>
	<i>C08J7/00 (2006.01)</i>	<i>G03F7/00 (2006.01)</i>

(30) 優先權：2014/09/30	南韓	10-2014-0131964
2014/12/08	南韓	10-2014-0175400
2014/12/08	南韓	10-2014-0175401
2014/12/08	南韓	10-2014-0175402
2014/12/08	南韓	10-2014-0175406
2014/12/08	南韓	10-2014-0175407
2014/12/08	南韓	10-2014-0175410
2014/12/08	南韓	10-2014-0175411
2014/12/08	南韓	10-2014-0175412
2014/12/08	南韓	10-2014-0175413
2014/12/08	南韓	10-2014-0175414
2014/12/08	南韓	10-2014-0175415
2015/06/04	南韓	10-2015-0079486

(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：崔銀英 CHOI, EUN YOUNG (KR)；朴魯振 PARK, NO JIN (KR)；金廷根 KIM, JUNG KEUN (KR)；李濟權 LEE, JE GWON (KR)；具世真 KU, SE JIN (KR)；李美宿 LEE, MI SOOK (KR)；柳亨周 RYU, HYUNG JU (KR)；尹聖琇 YOON, SUNG SOO (KR)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

CN 1784772A

JP 2009-86354A

審查人員：梁雅閔

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：8 共 43 頁

(54) 名稱

嵌段共聚物

BLOCK COPOLYMER

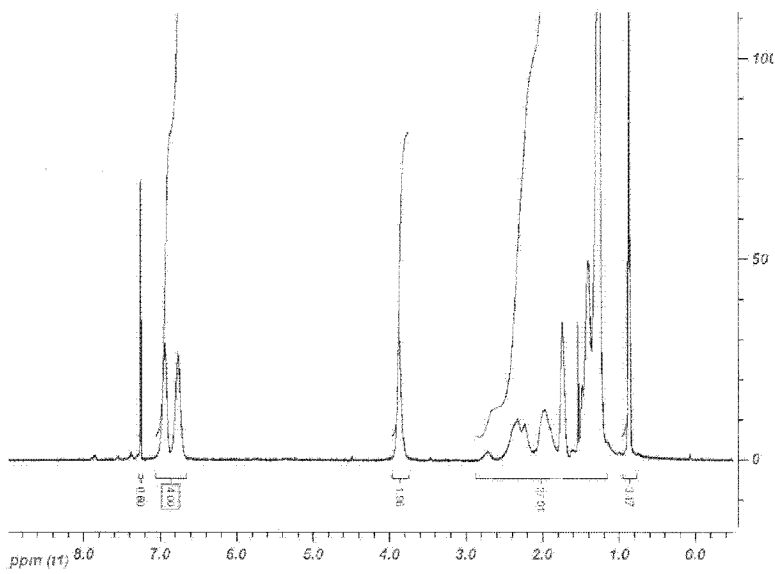
(57) 摘要

本申請案係關於嵌段共聚物和其用途。本申請案提出嵌段共聚物及其用途，該嵌段共聚物展現極佳的自組性質並因此而可有效地用於各種應用。

The present application relates to a block copolymer and uses thereof. The present application can provide a block copolymer-which exhibits an excellent self-assembling property and thus can be used effectively in a variety of applications-and uses thereof.

指定代表圖：

圖 1



發明專利說明書

(本申請書格式、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用途。

【先前技術】

[0002] 嵌段共聚物所具有的分子結構中，具有不同化學結構的聚合物嵌段各者藉共價鍵彼此連接。嵌段共聚物可經由相分離建構如球、圓柱和層狀結構。因為嵌段共聚物的自組現象的結果而形成的結構具有可調整尺寸的區段，且其可構成各種形式，這些形式可用於製造各種下一代的奈米裝置、磁性儲存介質、和圖案(藉蝕刻之類)：特定言之，製造高密度磁性記錄介質、奈米線、量子點、金屬點之類。

【發明內容】

[所欲解決技術問題]

[0003] 本申請案提供嵌段共聚物、聚合物膜、形成聚合物膜之方法、及形成圖案之方法。

[解決問題之技術手段]

[0004] 用於說明的嵌段共聚物可含有嵌段 1 和不同於嵌段 1 的嵌段 2。嵌段共聚物中的各嵌段可由僅一種類型的單體所構成，或者其可由二或更多種類型的單體所構成。嵌段共聚物可為二嵌段共聚物僅含各一種嵌段 1 和嵌段 2，或者其可為含有嵌段 1 和嵌段 2 中之一或二者或與其他類型的嵌段中之 2 或更多者之三嵌段或多嵌段(具有超過三種類型的嵌段)共聚物。

[0005] 嵌段共聚物含有 2 或更多個彼此藉一或多個共價鍵連接的聚合物鏈，並因此而發生相分離。本申請案之以下嵌段共聚物可經由微相分離而形成奈米規格結構。此奈米規格結構的形式或尺寸可經控制，例如，藉嵌段共聚物的尺寸(即，分子量之類)或嵌段之間的相對比。本發明者確認本申請案之以下嵌段共聚物可以高效率，特別是藉自組，形成圓柱形結構。

[0006] 例如，在本申請案之嵌段共聚物中，藉以下等式 1 計算的 X 可在 2.5 至 10 或 1.1 至 1.7 的範圍內。

[等式 1]

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

[0007] 在等式 1 中，D 代表該第二嵌段的密度(D2)與該第一嵌段的密度(D1)的比(D2/D1)；M 代表該第一嵌段的分子量(M1)與該第二嵌段的分子量(M2)的比(M1/M2)；K 代表在 ¹H-NMR 光譜中，基於該第二嵌段製造的峰的面積(A2)與基於該第一嵌段製造的峰的面積(A1)的比

[0014] 另一例子中，等式 1 的 X 可在 2.5 至 6.7，2.5 至 5，2.8 至 5，或 3.3 至 5 的範圍內。

[0015] 又另一例子中，等式 1 的 X 可為約 1.1 至 1.45，1.1 至 1.35，1.1 至 1.33，或 1.1 至 1.25。

[0016] 例如，如本說明書中下文將描述者，當嵌段 1 是具有無鹵原子的芳族結構的嵌段並與具有芳族結構且部分被一或多個鹵素原子所取代的嵌段 2 含於嵌段共聚物中的嵌段或具有側鏈並與含有一或多個鹵素原子的嵌段 2 含於嵌段共聚物中的嵌段時，範圍由 2.5 至 10 的 X 之嵌段共聚物可形成嵌段 2 具有圓柱形式且存在於由嵌段 1 所形成之區域內側之結構，而 X 範圍由 1.1 至 1.7 的嵌段共聚物可形成嵌段 1 具有圓柱形式並存在於由嵌段 2 所形成之區域內側之結構。

[0017] 本申請案中，“側鏈”是指連接至聚合物主鏈的鏈，“成鏈原子”是指形成嵌段共聚物以上側鏈的原子，即，形成側鏈之直鏈結構的原子。側鏈可為直鏈類型或支鏈類型，但成鏈原子數僅以形成最長直鏈的原子數計，鏈結至以上成鏈原子的其他原子(如，當成鏈原子係碳原子、氫原子之類，其鏈結至碳原子)不列入計算。例如，在支鏈型鏈的情況中，成鏈原子數為形成最長鏈之成鏈原子數。例如，側鏈是正戊基時，所有的成鏈原子是碳且成鏈原子數是 5，同樣地，當側鏈是 2-甲基戊基時，所有的成鏈原子是碳且成鏈原子數是 5。成鏈原子的例子可包括碳、氧、硫、和氮；適當的成鏈原子可為碳、氧和氮中之

任一者，或碳和氧中之任一者。在鏈中的成鏈原子數可為 8 或更多，9 或更多，10 或更多，11 或更多，或 12 或更多。鏈中的成鏈原子數亦可為 30 或更少，25 或更少，20 或更少，或 16 或更少。

[0018] 以上嵌段共聚物的數量平均分子量 (M_n) 可為，例如，在 3,000 至 300,000 的範圍內。本說明書中，除非特定指明，否則“數量平均分子量”是指以 GPC 測得並基於聚苯乙烯校正的值，且在本說明書中，“分子量”是指數量平均分子量。另一例子中， M_n 可為，例如，3000 或更高，5000 或更高，7000 或更高，9000 或更高，11000 或更高，13000 或更高，或 15000 或更高。又另一例子中， M_n 可為 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。嵌段共聚物的多分散性 (M_w/M_n) 可以在 1.01 至 1.60 的範圍內。另一例子中， M_w/M_n 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。

[0019] 在此範圍內，嵌段共聚物可展現足夠的自組性。可以考慮感興趣的自組結構等而調整嵌段共聚物的 M_n 及其它。

[0020] 可控制以上嵌段共聚物的結構以確保有足夠程度的自組或相分離性質。例如，滿足以上參數之一或多

者之嵌段共聚物中的嵌段 1 和嵌段 2 中之一或二者可包括至少一個芳族結構。嵌段 1 和嵌段 2 二者可各自包括芳族結構；此情況中，嵌段 1 或嵌段 2 中之任一者含括的芳族結構與其他類型的嵌段中之芳族結構相同或不同。此外，滿足以上參數之一或多者之嵌段共聚物中的嵌段 1 和嵌段 2 中之至少一者可含有前述側鏈或本說明書將於下文中描述的一或多個鹵原子，且側鏈和鹵原子可取代以上芳族結構的一或多部分。本申請案之嵌段共聚物可含有二或更多個嵌段。

[0021] 如前述者，以上嵌段共聚物的嵌段 1 和/或嵌段 2 可各自包括芳族結構。此芳族結構含括於嵌段 1 和嵌段 2 中之一或二者中。當兩種類型的嵌段各者含括於芳族結構中時，含括於一種類型的嵌段中之芳族結構可與另含括於其他類型的嵌段中者相同或不同。

[0022] 除非另外特定指明，否則本說明書中的“芳族結構”、“芳基”或“伸芳基”是指單價或二價部分，其係衍生自包括苯環、或二或更多個苯環彼此連接(藉共享一或兩個碳原子或藉任何鏈接劑)之化合物或以上化合物之衍生物的結構。以上芳基或伸芳基是指芳基，其具有，例如，6 至 30 個碳原子，6 至 25 個碳原子，6 至 21 個碳原子，6 至 18 個碳原子，或 6 至 13 個碳原子。芳基或伸芳基的例子亦可包括單價或二價部分，其衍生自苯、萘、偶氮苯、蔥、菲、稠四苯(tetracene)、芘(pyrene)、苯并芘之類。

[0023] 以上芳族結構可包括於嵌段的主鏈中或連接(以側鏈形式)至嵌段的主鏈。藉由控制各嵌段可包括的芳族結構，可控制前述參數。

[0024] 例如，可藉由使嵌段共聚物的嵌段 1 中包括具 8 或更多個成鏈原子的鏈作為連接至嵌段的側鏈而控制前述參數。本說明書，“鏈”和“側鏈”係共通標的。在嵌段 1 包括芳族結構的情況中，以上鏈可連接至芳族結構。

[0025] 如前述者，側鏈可為含有 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。側鏈中的成鏈原子數亦可為 30 或更少，25 或更少，20 或更少，或 16 或更少。成鏈原子各者可為碳、氧、氮和硫中之任一者，或其可適當地為碳和氧中之任一者。

[0026] 烴鏈(如烷基、烯基和炔基)可為側鏈的例子。以上烴鏈中的至少一個碳原子可經硫原子、氧原子、或氮原子各者取代。

[0027] 側鏈連接至芳族結構時，該鏈可直接或藉鏈接劑連接至芳族結構。鏈接劑的例子包括氧原子、硫原子、 $-NR_1-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、羰基、伸烷基、伸烯基、伸炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 和 $-X_1-C(=O)-$ ，其中 R_1 可代表氫原子、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基， X_1 可代表單鍵、氧原子、硫原子、 $-NR_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基，其中 R_2 可代表氫原子、烷基、烯基、炔基、烷氧基、或芳基。氧原子可為適當鏈接劑的例子。側鏈可連接至芳族結構，例如，藉氧原子或氮原子。

[0028] 芳族結構連接(以側鏈形式)至嵌段的主鏈時，以上芳族結構亦可直接或藉鏈接劑連接至主鏈。此情況中，鏈接劑的例子可包括氧原子、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 可代表單鍵、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、伸烯基或伸炔基。芳族結構連接至主鏈之適當鏈接劑的例子可包括，但不限於， $-C(=O)-O-$ 和 $-O-C(=O)-$ 。

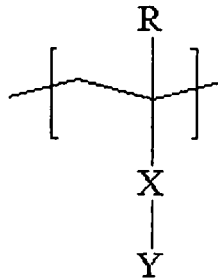
[0029] 另一實例中，含括於嵌段共聚物的嵌段 1 和/或嵌段 2 中之芳族結構可含有 1 或更多，2 或更多，3 或更多，4 或更多或 5 或更多個鹵原子。鹵原子數亦可為，例如，30 或更少，25 或更少，20 或更少，15 或更少，或 10 或更少。鹵原子的例子可包括氟和氯，且其可有利地使用氟。包括具一或多個鹵原子的芳族結構的此嵌段可以藉由與另一或其他嵌段之足夠的作用而有效率地實現相分離結構。

[0030] 含有一或多個鹵原子的例示芳族結構可為具 6 至 30 個碳原子，6 至 25 個碳原子，6 至 21 個碳原子，6 至 18 個碳原子或 6 至 13 個碳原子的芳族結構，但不限於此。

[0031] 嵌段共聚物的嵌段 1 和嵌段 2 二者包括芳族結構，以在結構中實現足夠程度的相分離時，嵌段 1 可設定為不含括鹵原子的芳族結構，而嵌段 2 設定為含括具一或多個鹵原子的芳族結構。此外，前述側鏈可直接或藉含氧或氮的鏈接劑連接至以上嵌段 1 的芳族結構。

[0032] 嵌段共聚物含有具側鏈的嵌段時，該嵌段可為，例如，以下結構式 1 所示的嵌段。

[結構式 1]

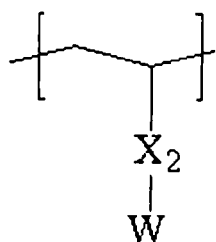


[0033] 在結構式 1 中，R 代表氫原子或具 1 至 4 個碳的烷基；X 代表單鍵、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、羰基、伸烷基、伸烯基、伸炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$ ，其中 X_1 代表氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基；和 Y 代表單價取代基，其包括含括 8 或更多個成鏈原子的鏈連接至彼的環結構。

[0034] 本申請案中，“單鍵”是指任何特別的原子不存在於對應區域中。例如，在結構式 1 中的 X 代表單鍵的情況中，可實現具有 Y 直接連接至聚合物鏈的結構。

[0035] 除非他處特定指明，否則本說明書中的“烷基”是指直鏈型、支鏈型或環型的烷基，其具 1 至 20 個碳原子，1 至 16 個碳原子，1 至 12 個碳原子，1 至 8 個碳原子或 1 至 4 個碳原子，其可經一或多個取代基任意地部分取代(但是，當前述側鏈是指烷基時，該烷基可含 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，此處烷基的碳原子數亦可為 30 或更少，25 或更少，20 或更少，或 16 或更少)。

[結構式 3]



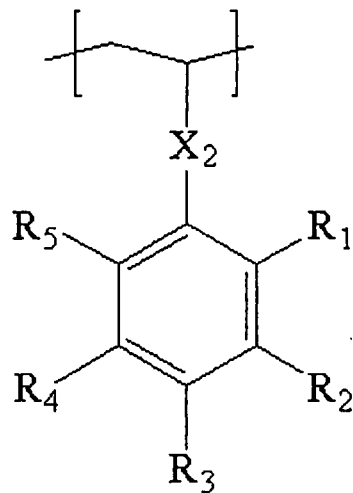
[0045] 在結構式 3 中， X_2 代表單鍵、氧原子、硫原子、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、伸烷基、伸烯基、伸炔基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}_1-$ 或 $-\text{X}_1-\text{C}(=\text{O})-$ ，其中 X_1 代表單鍵、氧原子、硫原子、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基；和 W 代表具有至少一個鹵原子的芳基。

[0046] 另一例子中，結構式 3 的 X_2 可代表單鍵或伸烷基。

[0047] 結構式 3 中， W 所代表的芳基可為具 6 至 12 個碳原子的芳基或苯基，其中芳基或苯基可含 1 或更多，2 或更多，3 或更多，4 或更多或 5 或更多個鹵原子。鹵原子數亦可為，例如，30 或更少，25 或更少，20 或更少，15 或更少，或 10 或更少。鹵原子的例子可為氟原子。

[0048] 另一例子中，結構式 3 所示嵌段亦可藉以下結構式 4 表示。

[結構式 4]



[0049] 結構式 4 中，X₂ 如結構式 2 中之定義，且 R₁ 至 R₅ 各者獨立地代表氫原子、烷基、鹵烷基或鹵原子，其中一或多個鹵原子含於標記為 R₁ 至 R₅ 的位置。

[0050] 結構式 4 中，R₁ 至 R₅ 各者獨立地代表氫原子、具 1 至 4 個碳原子的烷基、具 1 至 4 個碳原子的鹵烷基、或鹵素，其中鹵素可為氯或氟。

[0051] 結構式 4 中，R₁ 至 R₅ 中之 2 或更多，3 或更多，4 或更多，5 或更多者或 6 或更多者各自代表鹵素。對於以上鹵素的數目沒有特別的限制；其可為，例如，12 或更少，8 或更少，或 7 或更少。

[0052] 該嵌段共聚物可為含有以上兩種類型的嵌段中之一或二者，單獨或與其他類型的嵌段，之共聚物。

[0053] 對於製備嵌段共聚物之方法沒有特別的限制。嵌段共聚物可以，例如，藉活性自由基聚合反應 (LPR) 方法聚合，其例子包括藉陰離子聚合反應合成，其中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，此在鹼金屬和無機酸鹽 (如鹼土金屬) 存在下進

行；藉陰離子聚合法合成，其中有機鹼金屬化合物作為聚合反應引發劑，此在有機鋁化合物存在下進行；原子轉移自由基聚合反應(ATRP)方法，其中 ATRP 劑作為聚合反應控制劑；藉電子轉移再生的活化劑(ARGET)ATRP 方法，其中 ATRP 劑作為聚合反應控制劑，但聚合反應發生於有機或無機還原劑(其產生電子)存在時；用於連續活化劑再生(ICAR)ATRP 方法之引發劑；藉可逆性加成－裂鏈轉移(RAFT)之聚合反應，其中，使用無機還原劑和 RAFT 劑；及使用有機碲化合物作為引發劑之方法，其中，可以選用適當的方法。

[0054] 例如，前述嵌段共聚物可經由反應物(其包括能夠形成前述嵌段的單體)之聚合反應，藉由活性自由基聚合法，在自由基引發劑和活性自由基聚合反應劑存在下進行。此製備嵌段共聚物之程序可進一步包括，例如，將經由以上程序製得的聚合反應產物沉澱於非溶劑中。

[0055] 對於自由基引發劑的類型沒有特別的限制，且可以考慮聚合效能，適當地選擇自由基引發劑；例如，可以使用偶氮化合物(如偶氮基雙異丁腈(AIBN)和 2,2'-偶氮基雙-(2,4-二甲基戊腈))或過氧化物系列(如苝醯過氧化物(BPO)和二-三級丁基過氧化物(DTBP))。

[0056] 活性自由基聚合程序可以，例如，在溶劑(如二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯苯、二氯苯、苯、甲苯、乙酮、氯仿、四氫呋喃、二噁烷、單甘二甲醚(monoglyme)、二甘二甲醚(diglyme)、二甲基甲醯胺、二

甲亞砒、和二甲基乙醯胺)中進行。

[0057] 非溶劑的例子包括，但不限於，醇(如甲醇、乙醇、正丙醇、和異丙醇)、二醇(如乙二醇)、正己烷、環己烷、正庚烷、和醚(如石油醚)。

[0058] 本申請案亦係關於含有前述嵌段共聚物之聚合物膜。該聚合物膜可用於各種應用(例如，各種電子或電力設備)、用於形成前述圖案之程序、用於磁性儲存記錄介質(如快閃記憶體)或用於生物感知器。

[0059] 一個例子中，前述嵌段共聚物可經由在前述聚合物膜中之自組而實現規則結構，如圓柱形。例如，嵌段 1、嵌段 2 或(在共價鍵結至嵌段 1 和嵌段 2 中之任一者之其他嵌段的鏈段中)，鏈段在嵌段共聚物中形成規則結構，如圓柱形式。

[0060] 本申請案亦係關於藉由使用前述嵌段共聚物形成聚合物膜之方法。該方法可包括在基板上形成自組狀態之含有以上嵌段共聚物之聚合物膜。例如，以上方法包括澱積以上嵌段共聚物，或塗覆含有嵌段共聚物之溶液以形成層及之後對該層進行退火處理。以上退火程序可以是指熱退火程序或溶劑退火程序。

[0061] 以上熱退火可以，例如，基於嵌段共聚物的相轉變溫度或玻璃轉變溫度而進行；例如，可以在等於或大於以上玻璃轉變溫度或相轉變溫度的溫度進行。未特別限制此熱退火的期間且可為，例如，在約 1 分鐘至 72 小時的範圍內，雖可視須要地加以改變。此外，熱退火程序

期間內的熱處理溫度可為，例如，約 100°C 至 250°C，其可取決於所用嵌段共聚物而改變。

[0062] 以上溶劑退火程序可以在適當室溫非極性溶劑和/或溶劑中進行約 1 分鐘至 72 小時。

[0063] 本申請案亦係關於形成圖案之方法。以上方法可包括，例如，自基板和形成於基板上並含有以上自組的嵌段共聚物之聚合物膜所構成的積層物選擇性地移除嵌段共聚物的嵌段 1 或嵌段 2 之方法。以上方法可為在以上基板上形成圖案之方法。例如，以上方法可包括在基板上形成含有以上嵌段共聚物的聚合物膜，選擇性地移除存在於以上膜中之嵌段共聚物的任一或多個嵌段，及之後蝕刻此基板。以上方法有助於形成微細圖案，例如，奈米尺寸。此外，藉以上方法可形成多種圖案(如奈米條和奈米孔)，此取決於聚合物膜中的嵌段共聚物結構。必要時，以上嵌段共聚物可以與另一共聚物、均聚物之類混合以形成圖案。未特別限制施用於以上方法之基板的類型且可經選擇以適合此應用；例如，可使用氧化矽。

[0064] 例如，以上方法可形成展現高深寬比的氧化矽奈米尺寸圖案。可實現各種形式(如奈米條和奈米孔)，例如，藉由在氧化矽上形成以上的聚合物膜，選擇性地移除以上聚合物膜(其中，嵌段共聚物構成預定結構)中之嵌段共聚物的任一嵌段，及之後藉各種技巧(例如，藉反應性離子蝕刻)中之任一者蝕刻氧化矽。此外，以上方法有助於實現具有高深寬比的奈米圖案。

[0065] 例如，可以數十奈米尺寸實現以上圖案，且此圖案可用於各種應用包括，例如，用於下一代資訊和電子產品的磁性記錄介質。

[0066] 例如，可藉以上方法形成其寬度約 10 nm 至 40 nm 的奈米結構(如奈米線)間隔(如，間隔 20 nm 至 80 nm)放置的圖案。另一例子中，亦可實現以約 20 nm 至 80 nm 間隔放置的奈米孔(如直徑約 10 nm 至 40 nm)的結構。

[0067] 此外，以上結構中的奈米線或奈米孔可製成具有高深寬比。

[0068] 以上方法中，對於選擇性地移除嵌段共聚物之任一嵌段的方法沒有特別的限制；例如，可以使用藉由使得聚合膜以適當電磁波(如紫外射線)照射以移除相對軟嵌段之方法。此情況中，紫外射線照射條件由嵌段共聚物中的嵌段類型決定；例如，其可包括照射波長約 254 nm 的紫外射線 1 分鐘至 60 分鐘。

[0069] 紫外射線照射之後，可藉由以酸之類處理聚合物膜的方式，進行進一步移除已事先藉紫外射線瓦解之鏈段的程序。

[0070] 對於使用經選擇性地移除某些嵌段的聚合物膜作為遮罩，蝕刻基板之程序沒有特別的限制；例如，以上蝕刻可以經由以 CF_4/Ar 離子之類進行反應性離子蝕刻的方式進行。以上蝕刻之後可經由氧電漿處理之類進行自基板移除聚合物膜的程序。

【圖式簡單說明】

[0071] 圖 1 至 4 各者係實例或比較例之嵌段共聚物的 NMR 光譜。

[0072] 圖 5 至 7 各者係實例或比較例之嵌段共聚物之自組膜的 AFM 或 SEM 影像。

[0073] 圖 8 係說明用於計算等式 1 的 K 值之例示方法的圖。

[發明對照先前技術之功效]

[0074] 本申請案提出嵌段共聚物及其用途，該嵌段共聚物展現極佳的自組性質或相分離性質並因此而可有效地用於各種應用。

【實施方式】

[0075] 下文經藉由根據本申請案之實例更詳細地描述本申請案，但本申請案之範圍不限於下文提出的實例。

[0076] 1. NMR 測定

[0077] 使用 NMR 光譜儀(其包括 Varian Unity Inova (500 MHz)光譜儀和 5-mm 三重共振探頭)於室溫進行 NMR 分析。分析標的材料以用於 NMR 測定的溶劑(CDCl_3)稀釋至濃度約 10 mg/ml，化學位移以 ppm 表示。

<施用的縮寫>

br=寬訊號，s=單峰，d=雙峰，dd=雙雙峰，t=三峰，

dt=雙三峰，q=四峰，p=五峰，m=多峰。

[0078] 2. 凝膠穿透層析術(GPC)

[0079] 數量平均分子量(Mn)和分子量分佈係藉 GPC 測定。分析標的材料(如實例的巨引發劑或嵌段共聚物)置於 5-mL 瓶中並以四氫呋喃(THF)稀釋至約 1 mg/mL 濃度。之後，用於校正的標準試樣和待分析的試樣以針筒濾器(孔尺寸：0.45 μm)過濾，之後分析。使用 ChemStation (Agilent Technologies Inc.)作為分析程式，藉由比較試樣的沖提時間和校正曲線，得到重量平均分子量(Mw)和 Mn 各者，之後以計算分子量分佈(聚分散性指數，PDI)，其為比(Mw/Mn)。GPC 的測定條件如下：

<GPC 測定條件>

裝置：Agilent Technologies Inc.的 1200 Series。

管柱：兩個 Polymer Laboratories 的 PLgel MIXED-B

溶劑：THF

管柱溫度：35 $^{\circ}\text{C}$

樣品濃度：1 mg/mL，注射 200 L

標準試樣：聚苯乙烯 (Mp：3900000，723000，316500，52200，31400，7200，3940，485)

[0080] 3.藉等式 1 定出 X

[0081] 藉以下方式可得到等式 1 的各個變數 - D，M，K 和 L：

[0082] 首先，將待分析的試樣(即，僅以構成嵌段 1 的單體製得的均聚物或僅以構成嵌段 2 的單體製得的均聚

物)置於溶劑(即，乙醇，已知其於空氣中的質量和密度)，由試樣的質量得到各嵌段的密度，計算不同類型的試樣之質量比。

[0083] 亦可得到 M ，其為構成嵌段共聚物之嵌段的單體之分子量的比。例如，在實例之各嵌段共聚物的情況中，製備例 1 之單體(其為構成嵌段 1 的單體，將於之後述於本說明中)的分子量是 346.5 g/mol，構成嵌段 2 的五氟苯乙烯的分子量是 194.1 g/mol，且由此比，計算得知 M 值為約 1.79。

[0084] 此外，可得到 L ，其為構成嵌段共聚物之嵌段的單體中之氫原子數的比。例如，在實例之各嵌段共聚物的情況中，製備例 1 之單體(其為構成嵌段 1 的單體)的氫原子數是 34，構成嵌段 2 的五氟苯乙烯的氫原子數是 3，且由此比，計算得知 L 值為約 11.3。

[0085] 最後，由藉前述 NMR 分析法得到的光譜面積可計算 K 。此情況中，當峰(其中的各者得自嵌段共聚物中的各嵌段)未彼此重疊時，簡單地分析自各嵌段衍生的峰，以峰面積的比得到 K 。

[0086] 反之，當衍生自嵌段共聚物之不同嵌段的峰彼此至少部分重疊時，在得到 K 值時，應將重疊的部分列入考慮。例如，附圖 8 係嵌段共聚物的例示 NMR 光譜，該嵌段共聚物含有根據製備例 1 製備並施用於以下實例和比較例之衍生自結構式 A 所示化合物的結構單元，及衍生四五氟苯乙烯的結構單元。圖 8 中，標記為 e 的部分和標

記為 d 的部分是指來自嵌段 2(即，衍生自五氟苯乙烯的前述結構單元)的峰，餘者(a, b, c, f, g, h, i 和 j)係來自製備例 1 之化合物(結構式 A 所示者)衍生的結構單元的峰。由圖可看出，標記為 e 和 g 的峰和標記為 d 和 f 的峰彼此重疊；此情況中，得到 K 值時，應將峰之重疊列入考慮。

[0087] 此情況中，藉由將峰之重疊列入考慮而得到 K 值的方法為此技術習知者；例如，藉由使用 NMR 解讀程式(如 MestReC 程式)，可得到此值。

[0088] 製備例 1. 單體 A 之合成

[0089] 藉以下方法合成以下結構式 A 所示化合物(DPM-C12)：氫醌(10.0 g, 94.2 mmol)和 1-溴十二烷(23.5 g, 94.2 mmol)引至 250-mL 瓶中，溶於 100mL 乙腈中；之後，過量碳酸鉀加至以上溶液中並使其在氮氣下於約 75°C 反應約 48 小時；反應完全之後，反應產物經過濾以移除用於反應之殘留的碳酸鉀和乙腈；之後，添加二氯甲烷(DCM)和水的混合溶劑以處理此物質，收集分離的有機層並以 $MgSO_4$ 脫水；然後，此物質藉管柱層析術(CC)以 DCM 純化，以得到白色固態標的材料(即 4-(十二烷氧基)酚)，產率約 37%。

<NMR 分析結果>

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

分鐘，之後於 70°C 進行為時 4 小時的 RAFT 聚合反應。完成聚合反應之後，反應溶液沉澱於 250 mL 萃取溶劑(甲醇)中及之後在減低壓力下藉過濾而乾燥，製得粉紅色的巨引發劑。此巨引發劑的產率約 57.0 重量%，數量平均分子量(Mn)和分子量分佈(Mw/Mn)分別是 10,400 和 1.19。0.3 g 巨引發劑、3.3 g 五氟苯乙烯單體和 1.2 mL 苯引至 10-mL Schlenk 瓶中，在氮氣氛下於室溫攪拌 30 分鐘，之後於 115°C 進行為時 4 小時的 RAFT 聚合反應。完成聚合反應之後，反應溶液沉澱於 250 mL 萃取溶劑(甲醇)中及之後在減低壓力下藉過濾而乾燥，製得淡粉紅色的嵌段共聚物。此嵌段共聚物的產率約 18 重量%，Mn 和 Mw/Mn 分別是 17,800 和 1.14。以上的嵌段共聚物含有嵌段 1(其衍生自根據製備例 1 製得的單體 A)和嵌段 2(其衍生自前述五氟苯乙烯單體)。根據實例 2 製備之嵌段共聚物的 ¹H-NMR 分析結果示於圖 2。

[0097] 實例 3.

[0098] 5.0 g 製備例 1 的單體 A、456 mg 可逆性加成裂鏈轉移(RAFT)劑(氰基異丙基二巰基苯甲酸酯)、34 mg 自由基引發劑(偶氮基雙異丁腈，AIBN)和 12.8 mL 茴香醚引至 25-mL Schlenk 瓶中，在氮氣氛下於室溫攪拌 30 分鐘，之後於 70°C 進行為時 4 小時的 RAFT 聚合反應。完成聚合反應之後，反應溶液沉澱於 250 mL 萃取溶劑(甲醇)中及之後在減低壓力下藉過濾而乾燥，製得粉紅色的巨引發劑。此巨引發劑的產率約 60.0 重量%，數量平均分子量

(Mn)和分子量分佈(Mw/Mn)分別是 5,700 和 1.18。0.2 g 巨引發劑、3.4 g 五氟苯乙烯單體和 1.2 mL 茴香醚引至 10-mL Schlenk 瓶中，在氮氣氛下於室溫攪拌 30 分鐘，之後於 115°C 進行為時 15 小時的 RAFT 聚合反應。完成聚合反應之後，反應溶液沉澱於 250 mL 萃取溶劑(甲醇)中及之後在減低壓力下藉過濾而乾燥，製得淡粉紅色的嵌段共聚物。此嵌段共聚物的產率約 16 重量%，Mn 和 Mw/Mn 分別是 59,000 和 1.22。以上的嵌段共聚物含有嵌段 1(其衍生自根據製備例 1 製得的單體 A)和嵌段 2(其衍生自前述五氟苯乙烯單體)。根據實例 3 製備之嵌段共聚物的 ¹H-NMR 分析結果示於圖 3。

[0099] 比較例 1.

[0100] 5.0 g 製備例 1 的單體 A、106.5 mg 可逆性加成裂鏈轉移(RAFT)劑(氰基異丙基二巰基苯甲酸酯)、79 mg 自由基引發劑(偶氮基雙異丁腈，AIBN)和 11.9 mL 茴香醚引至 25-mL Schlenk 瓶中，在氮氣氛下於室溫攪拌 30 分鐘，之後於 70°C 進行為時 4 小時的 RAFT 聚合反應。完成聚合反應之後，反應溶液沉澱於 250 mL 萃取溶劑(甲醇)中及之後在減低壓力下藉過濾而乾燥，製得黃色的巨引發劑。此巨引發劑的產率約 52.0 重量%，數量平均分子量(Mn)和分子量分佈(Mw/Mn)分別是 9,100 和 1.20。0.5 g 巨引發劑、4.5 g 五氟苯乙烯單體和 1.7 mL 茴香醚引至 10-mL Schlenk 瓶中，在氮氣氛下於室溫攪拌 30 分鐘，之後於 115°C 進行為時 4 小時的 RAFT 聚合反應。完成聚合

反應之後，反應溶液沉澱於 250 mL 萃取溶劑(甲醇)中及之後在減低壓力下藉過濾而乾燥，製得淡黃色的嵌段共聚物。此嵌段共聚物的產率約 15 重量%， M_n 和 M_w/M_n 分別是 23,200 和 1.12。以上的嵌段共聚物含有嵌段 1(其衍生自根據製備例 1 製得的單體 A)和嵌段 2(其衍生自前述五氟苯乙烯單體)。根據比較例 1 製備之嵌段共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 分析結果示於圖 4。

[0101] 彙整根據實例和比較例製得的巨引發劑和嵌段共聚物各者的 GPC 測定結果並示於以下的表 1，彙整根據實例 1 至 3 和比較例 1 製得的嵌段共聚物各者的 X 值並示於以下的表 2。

[表 1]

		實例			比較例
		1	2	3	1
MI	Mn	10300	10400	5700	9100
	PDI	1.21	1.19	1.18	1.20
BCP	Mn	15600	17800	59000	23200
	PDI	1.15	1.14	1.22	1.12

MI：巨引發劑
 BCP：嵌段共聚物
 Mn：數量平均分子量
 PDI：分子量分佈

[表 2]

	實例 1	實例 2	實例 3	比較例 1
X 值	4	約 3.2	約 1.18	2
D	1.57	1.57	1.57	1.57
M	約 1.79	約 1.79	約 1.79	約 1.79
K	約 0.08	約 0.11	約 1.37	約 0.25
L	約 11.3	約 11.3	約 11.3	約 11.3
D: 嵌段 2 的密度(D2)對嵌段 1 的密度(D1)之比(D2/D1) M: 製備例 1 的單體 A(構成嵌段 1 之單體)的分子量(346.5g/mol, M1)對五氟苯乙烯(構成嵌段 2 之單體)的分子量(194.1g/mol, M2)之比(M1/M2) K: ¹ H-NMR 中, 嵌段 2 製造的峰面積(A2)對嵌段 1 製造的峰面積(A1)之比(A2/A1) L: 製備例 1 的單體 A(構成嵌段 1 之單體)中的氫原子數(34, H1)對五氟苯乙烯(構成嵌段 2 之單體)中的氫原子數(3, H2)之比(H1/H2)				

[0102] 試驗例 1. 自組性質之評估

[0103] 將實例或比較例的嵌段共聚物溶於氟苯中至固體濃度為 0.7 重量%，此製得塗覆液，將此塗覆液旋塗(塗覆面積：寬×長=1.5cm×1.5cm)在矽晶圓上至厚度約 5 nm，於室溫乾燥約 1 小時，之後於約 160°C 的溫度熱退火約 1 小時以形成自組膜。取得膜的掃描式電子顯微(SEM)影像。圖 5 係實例 1 的 AFM 影像，圖 6 係實例 2 的 SEM 影像。由影像可看出，使用實例的嵌段共聚物有效地形成具有圓柱形結構的聚合物膜，亦觀察到使用實例 3 得到具圓柱形結構的聚合物膜。反之，使用比較例 1 未構成足以形成圓柱形結構的相分離。圖 7 係比較例 1 的 SEM 結果，由此可證實其無法誘發有效的相分離而形成圓柱形結構。

發明摘要

※申請案號：104132194

※申請日：104年09月30日

【發明名稱】(中文/英文)

嵌段共聚物

Block copolymer

※IPC分類：

C08F 297/00 (2006.01)
C08F 216/12 (2006.01)
C08F 212/14 (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01)
C08J 5/14 (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01)
C08J 7/00 (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01)

【中文】

本申請案係關於嵌段共聚物和其用途。本申請案提出嵌段共聚物及其用途，該嵌段共聚物展現極佳的自組性質並因此而可有效地用於各種應用。

【英文】

The present application relates to a block copolymer and uses thereof. The present application can provide a block copolymer – which exhibits an excellent self-assembling property and thus can be used effectively in a variety of applications – and uses thereof.

【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

(A2/A1)；而 L 代表該第一嵌段中之 1 莫耳重複單元中的氫原子數(H1)與該第二嵌段中之 1 莫耳重複單元中的氫原子數(H2)的比(H1/H2)。

[0008] 對於進行 $^1\text{H-NMR}$ 以得到代入等式 1 中的 K 值的方法沒有特別的限制，可以使用此技術習知的任何方法。以上方法的一個例子述於本說明書中之以下的實例段落。自 NMR 結果計算峰面積的方法為此技術中習知者。例如，當藉由查看 NMR 結果，自嵌段 1 和嵌段 2 各者衍生的峰彼此未重疊時，可簡單地計算峰面積；反之，當峰彼此重疊時，計算峰的比時，將重疊部分列入考慮。此領域中有各種判讀程式用以經由解讀 $^1\text{H-NMR}$ 光譜而計算峰面積；例如，MestReC 程式可用於計算峰面積。

[0009] 嵌段共聚物之各嵌段的密度，其為得到代入等式 1 中的 D 值所須者，可藉由使用此技術習知的浮力方法測得。例如，藉由分析沒於溶劑(如乙醇，已知其在空氣中的質量和密度)之嵌段共聚物的質量可測得密度。嵌段的密度可以例如，藉由使均聚物(僅由構成以上嵌段之單體所構成者)進行浮力法而測得。

[0010] 如前述者，代入等式 1 中的 M 值對應於嵌段共聚物中之嵌段的重複單元的分子量之比。分子量可藉此技術習知的任何方法得到；例如，可由構成嵌段共聚物中之嵌段的單體的分子量的比得到 M 值。此情況中，當嵌段共聚物中的任一嵌段由二或更多種類型的單體所構成時，以上嵌段中之以上二或更多類型的單體中之最主要

(以莫耳數計)單體的分子量可代替用於計算 M 值所須的分子量值。

[0011] 如前述者，代入等式 1 中的 L 值對應於嵌段共聚物所含嵌段的 1 莫耳重複單元中之氫原子數的比。以上比亦可基於各重複單元的化學結構而得到：例如，自構成嵌段共聚物之各嵌段的單體之化學結構中的氫原子數或藉 $^1\text{H-NMR}$ 得到。亦在此情況中，當嵌段共聚物中之任一嵌段係由二或更多種類型的單體所構成時，在以上嵌段中之以上二或更多類型的單體中之最主要的單體(以莫耳數計)之分子量可代入計算 L 值所須之分子量的值。

[0012] 除非他處特定指出，否則可取決於本申請案中的溫度而改變的性質(如密度)係於室溫測得的數值。所謂“室溫”是指其未加熱或冷卻的常態溫度，且可以是指約 10°C 至 30°C ，約 25°C ，或約 23°C 的溫度。

[0013] 等式 1 的 X 係嵌段共聚物中之嵌段 1 和嵌段 2 之間的量比的數值。嵌段共聚物中之各嵌段的比通常係基於分子量(由凝膠穿透層析法(GPC)之類得到)測定。但是，本發明者發現，使用以上的一般方法時，未正確地反映嵌段之間的比，且因此，該方法無法如原始設計地實現嵌段共聚物。例如，在試圖藉由使用嵌段共聚物的任一嵌段作為巨引發劑合成時(此將在本說明書中述於下文中)，GPC 無法單獨驗證嵌段共聚物之合成(其各嵌段含量達到個別目標值)中的偶發失誤，其發生取決於巨引發劑和單體的反應性。

[0036] 除非他處特定指明，否則本說明書中的“烯基”或“炔基”是指直鏈型、支鏈型或環型烯基或炔基，其具 2 至 20 個碳原子，2 至 16 個碳原子，2 至 12 個碳原子，2 至 8 個碳原子或 2 至 4 個碳原子，其可經一或多個取代基任意地部分取代(但是，作為前述側鏈的烯基或炔基可含有 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，烯基或炔基的碳原子數亦可為 30 或更低，25 或更低，20 或更低，或 16 或更低)。

[0037] 除非他處特定指明，否則本說明書中的“伸烷基”是指直鏈型、支鏈型或環型伸烷基，其具 1 至 20 個碳原子，1 至 16 個碳原子，1 至 12 個碳原子，1 至 8 個碳原子或 1 至 4 個碳原子，其可經一或多個取代基任意地部分取代。

[0038] 除非他處特定指明，否則本說明書中的“伸烯基”或“伸炔基”是指直鏈型、支鏈型或環型伸烯基或伸炔基，其具 1 至 20 個碳原子，1 至 16 個碳原子，1 至 12 個碳原子，1 至 8 個碳原子或 1 至 4 個碳原子，其可經一或多個取代基任意地部分取代。

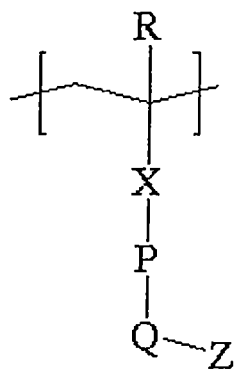
[0039] 另一例子中，結構式 1 中的 X 亦代表 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 或 $-\text{OC}(=\text{O})-$ 。

[0040] 結構式 1 中的 Y 代表含有前述鏈的取代基，其可為，例如，包括具 6 至 18 個碳原子或 6 至 12 個碳原子之芳族結構的取代基。上述鏈可為，例如，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

子的直鏈烷基。此烷基亦含有 30 或更少，25 或更少，20 或更少或 16 或更少個碳原子。上述鏈可直接或藉前述鏈接劑連接至芳族結構。

[0041] 另一例子中，嵌段 1 可藉以下結構式 2 表示。

[結構式 2]



[0042] 結構式 2 中，R 代表氫原子或具 1 至 4 個碳的烷基；X 代表 $-C(=O)-O-$ ，P 代表具 6 至 12 個碳原子的伸芳基，Q 代表氧原子，Z 代表具 8 或更多個成鏈原子的前述鏈。

[0043] 另一例子中，結構式 2 的 P 可代表伸苯基，且，在另一例子中，Z 代表具 9 至 20 個碳原子，9 至 18 個碳原子，或 9 至 16 個碳原子的直鏈烷基。P 代表伸苯基時，Q 可連接至以上伸苯基的對位。一或多個取代基任意地取代以上烷基、伸芳基、伸苯基和鏈。

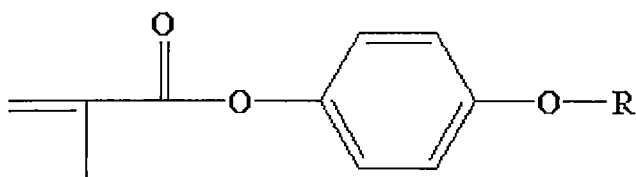
[0044] 當嵌段共聚物含有包括具一或多個鹵原子的芳族結構之嵌段時，該嵌段可為，例如，藉以下結構式 3 表示的嵌段。

[0090] 合成的 4-(十二烷氧基)酚 (9.8 g, 35.2 mmol)、甲基丙烯酸 (6.0 g, 69.7 mmol)、二環己基碳化二醯亞胺 (DCC) (10.8 g, 52.3 mmol) 和對-二甲基胺基吡啶 (DMAP) (1.7 g, 13.9 mmol) 引至瓶中，添加 120 mL 二氯甲烷，之後使其在氮氣氛下於室溫反應 24 小時；反應完全之後，反應產物經過濾以移除在反應期間內製造的脲鹽及剩餘的二氯甲烷；之後，藉管柱層析術 (CC) (其使用己烷和二氯甲烷 (DCM) 作為移動相) 移除物質中的雜質，所得產物在甲醇和水的混合溶劑 (以 1:1 的重量比混合) 中再結晶，以得到白色固態標的材料 (7.7 g, 22.2 mmol)，產率是 63%。

<NMR 分析結果>

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

[結構式 A]



[0091] 結構式 A 中，R 代表具 12 個碳原子的直鏈烷基。

[0092] 實例 1.

[0093] 5.0 g 製備例 1 的單體 A、165 mg 可逆性加成

裂鏈轉移(RAFT)劑(氰基異丙基二巰基苯甲酸酯)、79 mg 自由基引發劑(偶氮基雙異丁腈, AIBN)和 11.9 mL 茴香醚引至 25-mL Schlenk 瓶中, 在氮氣氛下於室溫攪拌 30 分鐘, 之後於 70°C 進行為時 4 小時的 RAFT 聚合反應。完成聚合反應之後, 反應溶液沉澱於 250 mL 萃取溶劑(甲醇)中及之後在減低壓力下藉過濾而乾燥, 製得粉紅色的巨引發劑。此巨引發劑的產率約 57.0 重量%, 數量平均分子量(Mn)和分子量分佈(Mw/Mn)分別是 10300 和 1.21。

[0094] 0.35 g 以上的巨引發劑、3.2 g 五氟苯乙烯(構成嵌段 2 的單體)和 1.2 mL 茴香醚引至 10-mL Schlenk 瓶中, 在氮氣氛下於室溫攪拌 30 分鐘, 之後於 115°C 進行為時 4 小時的 RAFT 聚合反應。完成聚合反應之後, 反應溶液沉澱於 250 mL 萃取溶劑(甲醇)中及之後在減低壓力下藉過濾而乾燥, 製得淡粉紅色的嵌段共聚物。此嵌段共聚物的產率約 13 重量%, Mn 和 Mw/Mn 分別是 15,600 和 1.15。以上的嵌段共聚物含有嵌段 1(其衍生自根據製備例 1 製得的單體 A)和嵌段 2(其衍生自前述五氟苯乙烯單體)。根據實例 1 製備之嵌段共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 分析結果示於圖 1。

[0095] 實例 2.

[0096] 5.0 g 製備例 1 的單體 A、106.5 mg 可逆性加成裂鏈轉移(RAFT)劑(氰基異丙基二巰基苯甲酸酯)、79 mg 自由基引發劑(偶氮基雙異丁腈, AIBN)和 11.9 mL 茴香醚引至 25-mL Schlenk 瓶中, 在氮氣氛下於室溫攪拌 30

申請專利範圍

1. 一種嵌段共聚物，其包含包括側鏈之第一嵌段和不同於該第一嵌段之第二嵌段，其中該第一嵌段包括藉以下結構式 1 表示的結構單元，其中該第二嵌段包括藉以下結構式 3 表示的結構單元以及其中以下等式 1 中的 X 的範圍由 2.5 至 10：

[等式 1]

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

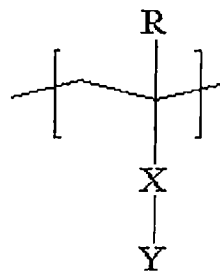
其中在等式 1 中，D 代表該第二嵌段的密度(D2)與該第一嵌段的密度(D1)的比(D2/D1)；

M 代表該第一嵌段的分子量(M1)與該第二嵌段的分子量(M2)的比(M1/M2)；

K 代表在 ¹H-NMR 光譜中，基於該第二嵌段製造的峰的面積(A2)與基於該第一嵌段製造的峰的面積(A1)的比(A2/A1)；而

L 代表該第一嵌段中之 1 莫耳重複單元中的氫原子數(H1)與該第二嵌段中之 1 莫耳重複單元中的氫原子數(H2)的比(H1/H2)：

[結構式 1]

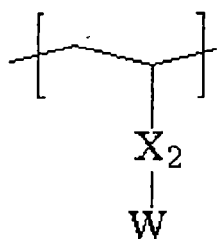


其中在結構式 1 中，R 代表氫原子或具 1 至 4 個碳的烷基；

X 代表氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$ ，其中 X_1 代表氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、具 1 至 4 個碳原子的伸烷基、具 2 至 4 個碳原子的伸烯基或具 2 至 4 個碳原子的伸炔基；和

Y 代表單價取代基，其包括該側鏈連接的環結構，且其中該側鏈含括 8 或更多個成鏈原子；

[結構式 3]



其中在結構式 3 中， X_2 代表單鍵、氧原子、硫原子、具 1 至 4 個碳原子的伸烷基、具 2 至 4 個碳原子的伸烯基或具 2 至 4 個碳原子的伸炔基；和

W 代表包括至少一個鹵原子的芳基。

2. 一種嵌段共聚物，其包含包括側鏈之第一嵌段和不同於該第一嵌段之第二嵌段，其中該第一嵌段包括藉以下結構式 1 表示的結構單元，其中該第二嵌段包括藉以下結構式 3 表示的結構單元以及其中以下等式 1 中的 X 的範圍由 1.1 至 1.7：

[等式 1]

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

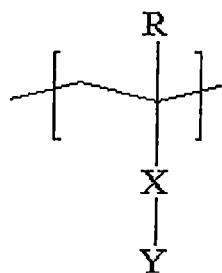
其中在等式 1 中，D 代表該第二嵌段的密度(D2)與該第一嵌段的密度(D1)的比(D2/D1)；

M 代表該第一嵌段的分子量(M1)與該第二嵌段的分子量(M2)的比(M1/M2)；

K 代表在 $^1\text{H-NMR}$ 光譜中，基於該第二嵌段製造的峰的面積(A2)與基於該第一嵌段製造的峰的面積(A1)的比(A2/A1)；而

L 代表該第一嵌段中之 1 莫耳重複單元中的氫原子數(H1)與該第二嵌段中之 1 莫耳重複單元中的氫原子數(H2)的比(H1/H2)：

[結構式 1]

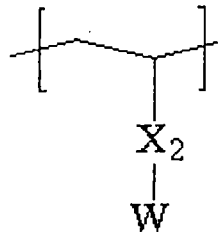


其中在結構式 1 中，R 代表氫原子或具 1 至 4 個碳的烷基；

X 代表氧原子、硫原子、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}_1-$ 或 $-\text{X}_1-\text{C}(=\text{O})-$ ，其中 X_1 代表氧原子、硫原子、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、具 1 至 4 個碳原子的伸烷基、具 2 至 4 個碳原子的伸烯基或具 2 至 4 個碳原子的伸炔基；和

Y 代表單價取代基，其包括該側鏈連接的環結構，且其中該側鏈含括 8 或更多個成鏈原子；

[結構式 3]



其中在結構式 3 中， X_2 代表單鍵、氧原子、硫原子、具 1 至 4 個碳原子的伸烷基、具 2 至 4 個碳原子的伸烯基或具 2 至 4 個碳原子的伸炔基；和

W 代表包括至少一個鹵原子的芳基。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之嵌段共聚物，其包含圓柱形結構。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之嵌段共聚物，其中該結構式 1 中的環結構為芳族結構。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之嵌段共聚物，其中該成鏈原子為碳、氧、硫、或氮。

6. 如申請專利範圍第 4 項之嵌段共聚物，其中該側鏈藉氧原子或氮原子連接至該結構式 1 中的該芳族結構。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之嵌段共聚物，

其中在結構式 1 中該 X 代表 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$ ，其中該 X_1 代表氧原子、硫原子、或 $-S(=O)_2-$ 。

8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之嵌段共聚物，其中：

在該結構式 3 中的該 X_2 代表單鍵、氧原子、或硫原子；和

其中 W 代表包括至少三個鹵原子的芳基。

9. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之嵌段共聚物，其具有範圍由 3,000 至 300,000 的數量平均分子量。

10. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之嵌段共聚物，其包含範圍由 1.01 至 1.60 的多分散性(M_w/M_n)。

11. 一種包含如申請專利範圍第 1 或 2 項之嵌段共聚物之聚合物膜，其中該嵌段共聚物經自組 (self-assembled)。

12. 一種形成聚合物膜之方法，其包含：

在基板上形成包括如申請專利範圍第 1 或 2 項之嵌段共聚物之聚合物膜，其中該嵌段共聚物經自組。

13. 一種形成圖案之方法，該方法包含：

自形成於基板上並包括如申請專利範圍第 1 或 2 項之嵌段共聚物之聚合物膜移除如申請專利範圍第 1 或 2 項之嵌段共聚物的該第一嵌段或第二嵌段，其中該嵌段共聚物經自組。