



(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 I591086 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 11 日

(21) 申請案號：104132150

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 30 日

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

C08F212/14 (2006.01)

G03F7/00 (2006.01)

| | | | |
|-----------|------------|----|-----------------|
| (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 | 10-2015-0079491 |

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

(72) 發明人：李政圭 LEE, JEONG KYU (KR)；吳誠濬 OH, SUNG JOON (KR)；姜妍朱 KANG, YEON JOO (KR)；金廷根 KIM, JUNG KEUN (KR)；宋仁永 SONG, IN YOUNG (KR)；尹聖琇 YOON, SUNG SOO (KR)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

GB 2420348A

WO 93/01227A

審查人員：傅俊中

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：19 共 72 頁

(54) 名稱

嵌段共聚物

BLOCK COPOLYMER

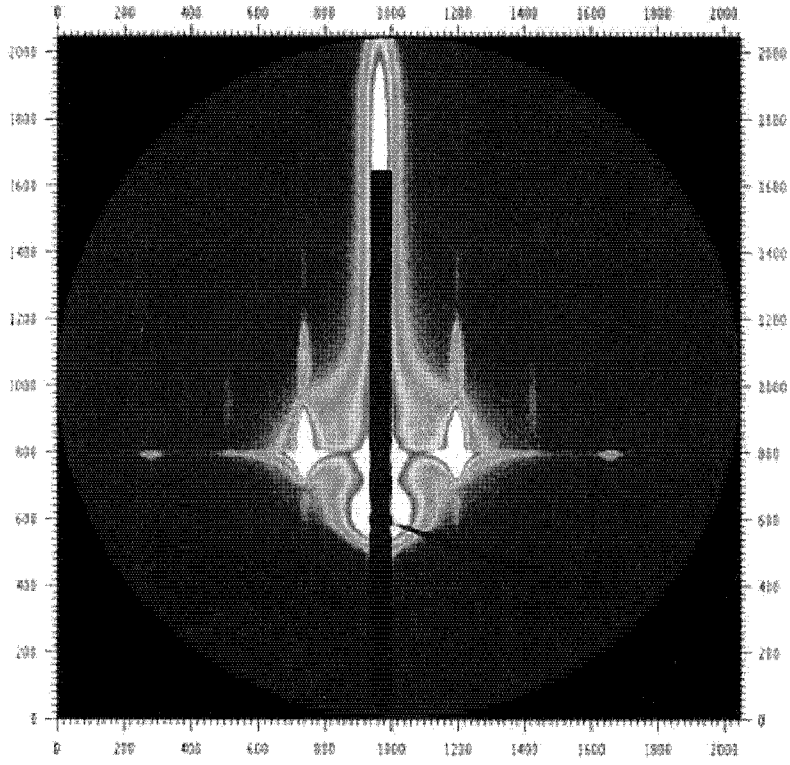
(57) 摘要

本申請案係關於一種嵌段共聚物及其用途。本申請案可提供具有優異自組裝性質或相分離性質之嵌段共聚物，且因此可用於各種應用，以及該嵌段共聚物之用途。

The present application relates to a block copolymer and its use. The present application can provides a block copolymer that has an excellent self assembling property or phase separation property and therefore can be used in various applications and its use.

指定代表圖：

圖 1



發明摘要

※申請案號：104132150

※申請日：104年09月30日

※IPC分類：
C08F 297/00 (2006.01)
C08F 212/14 (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

嵌段共聚物

Block Copolymer

【中文】

本申請案係關於一種嵌段共聚物及其用途。本申請案可提供具有優異自組裝性質或相分離性質之嵌段共聚物，且因此可用於各種應用，以及該嵌段共聚物之用途。

【英文】

The present application relates to a block copolymer and its use. The present application can provides a block copolymer that has an excellent self assembling property or phase separation property and therefore can be used in various applications and its use.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

嵌段共聚物

Block Copolymer

【技術領域】

本申請案係關於一種嵌段共聚物及其用途。

【先前技術】

嵌段共聚物具有藉由共價鍵所連接之不同化學結構的聚合物嵌段之分子結構。該嵌段共聚物可透過相分離形成周期性排列的例如球、圓柱或層狀(lamella)之結構。藉由嵌段共聚物自組裝(self assembly)所形成的結構域之尺寸可予以控制成不同範圍，且可有各種結構形狀，而因此嵌段共聚物可例如用於藉由微影術之圖案形成，或磁記錄媒體(magnetic recording media)或各種次世代奈米裝置(next generation nano device)(諸如高密度磁記錄媒體)、奈米線製備、量子點或金屬點(metal dot)。

【發明內容】

目的

本申請案提供嵌段共聚物、聚合物層、製備聚合物層之方法及圖案形成方法等等。

技術手段

例示性嵌段共聚物可包括第一嵌段及不同於該第一嵌段之第二嵌段。該嵌段共聚物之各嵌段可僅使用一種類型之單體、或二或更多種類型之單體。該嵌段共聚物可係僅包括一種第一嵌段及一種第二嵌段的二嵌段共聚物。或者，該嵌段共聚物可係三嵌段共聚物，其包括第一嵌段及第二嵌段之每一者，及另外的該第一及第二嵌段中之任一者或全部，或另外的不同於該第一及第二嵌段之第三嵌段。

由於該嵌段共聚物包括二或更多個藉由共價鍵所連接之聚合物鏈，所以相分離會發生，且由此自組裝結構係形成。本案發明人證實：當嵌段共聚物符合將於下文所述之條件中的任一或二或更多者時，垂直定向之自組裝結構可經形成於未進行上述中性處理(neutral treatment)的溝槽基材(trench substrate)之表面上。因此，本申請案之另一態樣提供符合將於下文說明之條件中至少一者的嵌段共聚物。奈米級結構的形狀或尺寸可藉嵌段共聚物的尺寸(例如分子量)或嵌段之間的相對比例而控制。該下列條件係平行，且因此某一條件並不優先於另一條件。該嵌段共聚物可符合選自下列條件中之任一者、或二或更多者。經顯示：該嵌段共聚物透過符合下列條件中之任一者，可具有垂直定向(vertical orientation)。本文中所使用之用語“垂直定向(vertical orientation)”係指嵌段共聚物之定向，且

可係指藉由該嵌段共聚物所形成的奈米結構之定向，其係垂直於基材方向。舉例而言，該垂直定向可意指由該嵌段共聚物之第一嵌段所形成的結構域與由該嵌段共聚物之該第二嵌段所形成的結構域之間的界面係垂直於基材之表面。如本文中所使用，用語“垂直”是允許誤差的詞彙，其包括例如 ± 10 度、 ± 8 度、 ± 6 度、 ± 4 度或 ± 2 度內的誤差。

嵌段共聚物係水平或垂直自組裝於各種類型基材上的結構之技術控制定向係嵌段共聚物實際應用的極大部分。習知上，奈米結構於嵌段共聚物膜上之定向係由何種嵌段曝露至表面或於空氣中而決定。通常，由於許多基材係極性且空氣係非極性，所以在嵌段共聚物的嵌段中，具有較高極性之嵌段係經潤濕(wet)於基材上，且具有較低極性之嵌段係經潤濕於介於該嵌段及空氣之間的界面。因此，為同時在基材上潤濕具有不同特性之嵌段共聚物之嵌段，有建議各種技術，且最典型技術係透過製造中性表面的定向之控制。

本案發明人已證實：藉由使嵌段共聚物符合如下述條件之一者或二或更多者或全部，將可實現垂直定向或垂直對準，即使未於基材上進行任何已知用於實現垂直定向或對準之習知處理(包括中性刷層(neutral brush layer))者亦然。

舉例而言，根據本申請案的一個態樣之嵌段共聚物可形成相對於未進行特別處理之親水性及疏水性表面兩者之垂直定向。

又，在本申請案之另一態樣中，上述之垂直定向可於短時間內於大面積中透過熱退火(thermal annealing)而誘發。

本申請案中之一例示性嵌段共聚物包括第一嵌段及具有與該第一嵌段不同化學結構之第二嵌段，且該嵌段共聚物係能夠形成一層，其掠角入射小角度 X 光散射(Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering)在室溫下於該層的表面純化水之潤濕角係 50 度至 70 度展現面內相位(in-plane phase)繞射圖案，以及該嵌段共聚物係能夠形成一層，其掠角入射小角度 X 光散射在室溫下於該層的表面純化水之潤濕角係 5 度至 20 度展現面內相位繞射圖案(條件 1)。

本申請案中之一例示性嵌段共聚物包括第一嵌段及具有與該第一嵌段不同化學結構之第二嵌段，且該嵌段共聚物或該第一嵌段在掠角入射廣角度 X 光散射(grazing incident wide angle X ray scattering)(GIWAXS)光譜的 12 nm^{-1} 至 16 nm^{-1} 之範圍中的散射向量之繞射圖案可在 -90 至 -70 度內的方位角顯示波峰，以及 70 至 90 度內的方位角顯示波峰(條件 2)。

用於本申請案中之一例示性嵌段共聚物包括第一嵌段及具有與該第一嵌段不同化學結構之第二嵌段，且該嵌段共聚物或該第一嵌段可透過微差掃描熱量法(DSC)分析而顯示在 -80 至 200°C 的範圍內之熔化轉移波峰或各相同性轉移波峰(條件 3)。

用於本申請案中之一例示性嵌段共聚物包括第一嵌段及具有與該第一嵌段不同化學結構之第二嵌段，且該嵌段共聚物或該第一嵌段可透過 XRD 分析而顯示在 0.5 至 10 nm^{-1} 之散射向量(q)的範圍內具有 0.2 至 0.9 nm^{-1} 之範圍的半高寬(FWHM)之波峰(條件 4)。

用於本申請案中之一例示性嵌段共聚物包括第一嵌段及具有與該第一嵌段不同化學結構之第二嵌段。該第一嵌段包括側鏈，且該側鏈之成鏈原子數(n)及藉由對該第一嵌段所進行之 XRD 分析而估計之散射向量(q)可符合下列方程式 2(條件 5)。

[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 係該側鏈之成鏈原子數， q 係在包括該側鏈的嵌段上所進行的 X 射線繞射分析中顯示波峰之最小散射向量(q)，或顯示具有最大波峰面積的波峰之散射向量(q)。

用於本申請案中之一例示性嵌段共聚物包括第一嵌段及具有與該第一嵌段不同化學結構之第二嵌段，且第一嵌段與第二嵌段之間的表面能差值之絕對值可係 10 mN/m 或更低(條件 6)。

用於本申請案中之一例示性嵌段共聚物包括第一嵌段及具有與該第一嵌段不同化學結構之第二嵌段，且第一與第二嵌段之間的密度差值之絕對值可係 0.25 g/cm^3 或更高(條件 7)。

用於本申請案中之一例示性嵌段共聚物可包括第一嵌段及具有與該第一嵌段不同化學結構之第二嵌段，且由下列式 A 所判定之 X 可係 1.25 或更高(條件 8)。此嵌段共聚物可形成所謂的層狀結構。

[式 A]

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

在式 A 中，D 係該第二嵌段的密度(D2)相對於該第一嵌段的密度(D1)之比(D2/D1)，該 M 係該第一嵌段的莫耳質量(M1)相對於該第二嵌段的莫耳質量(M2)之比(M1/M2)，K 係 $^1\text{H-NMR}$ 中由於該第二嵌段所展現之波峰的面積(A2)相對於 $^1\text{H-NMR}$ 中由於該第一嵌段所展現之波峰的面積(A1)之比(A2/A1)，而 L 係在 1 莫耳的該第一嵌段的重複單元中之氫原子的莫耳數(molar number)(H1)相對於在 1 莫耳的該第二嵌段的重複單元中之氫原子的莫耳數(H2)之比(H1/H2)。

在該嵌段共聚物中，該第一嵌段可係包括側鏈之嵌段，其將於下文說明。

之後，將詳細說明下列條件。

A. 條件 1

該嵌段共聚物可形成層，其展現掠角入射小角度 X 射線散射(GISAXS)的面內繞射圖案(in plane diffraction pattern)在親水性表面及在疏水性表面兩者上。用語“展現掠角入射小角度 X 射線散射的面內繞射圖案”可係指在

GISAXS 分析中觀察到垂直於 X 軸的波峰之情況。此波峰可藉由嵌段共聚物之垂直定向而確認。因此，展現該面內繞射圖案之嵌段共聚物具有垂直定向性質。在另外的實施態樣中，在 GISAXS 繞射圖案的 X 座標可確認至少二個峰。在觀察到多個峰的情況中，可觀察到彼等散射向量(q 值)具有恆定比之波峰。在上述情況中，嵌段共聚物之相分離效率可予進一步改善。

能夠在疏水性和親水性表面二者上形成展現面內繞射圖案之層的嵌段共聚物，在各種已進行其他處理以誘發垂直定向之表面上可具有垂直定向性質。如本文中所使用，用語“親水性表面”可指純化水的潤濕角為 5 度至 20 度的表面。親水性表面的實例可包括經氧電漿、硫酸、或鋸脂鯉(piranha)溶液處理的矽表面，但不限於此。如本文中所使用，用語“疏水性表面”可指純化水的潤濕角為 50 度至 70 度的表面。疏水性表面的實例可包括經氧電漿處理之 PDMS(聚(二甲基矽氧烷)表面、經 HMDS(六甲基二矽氮烷)處理之矽表面或經氟化氫(HF)處理之矽表面，但不限於此。

本申請案中，除非有特別定義，否則可藉由溫度改變之物理性質(諸如潤濕角或密度)係於室溫下所測量之值。用語“室溫(room temperature)”係自然溫度，其不會上升或下降，例如約 10 至 30°C，特定言之，約 25 或 23°C。

形成於疏水性或親水性表面上並在 GISAXS 上展現面內相位繞射圖案的層可為經予熱退火的層。用於 GISAXS

分析的層可藉由包括塗布塗覆溶液(藉由稀釋嵌段共聚物於溶劑中(例如氟苯)以具有 0.7 重量%的濃度而製備)於親水性表面上以具有約 25 nm 之塗覆厚度及 2.25 cm² 之塗覆面積(寬：1.5 cm，長：1.5 cm)、且接著將該經塗覆之層予以熱退火之方法而形成。熱退火可藉由維持該層在 160 °C 的溫度下約一小時而進行。GISAXS 可藉由以具有 0.12 至 0.23 度之入射角的 X 射線照射該層來進行。藉習知的分析裝置(例如，2D marCCD)，可得到自該層散射的繞射圖案。由繞射圖案確認面內繞射圖案的方法係此領域已知者。

在 GISAXS 中展現如上述之波峰的嵌段共聚物可顯示優異自組裝性質且此性質可根據目的而自由地控制。

B. 條件 2

本申請案之嵌段共聚物之一個嵌段在 GIWAXS 光譜的 12 nm⁻¹ 至 16 nm⁻¹ 之範圍中的散射向量之繞射圖案可在 -90 至 -70 度內的方位角以及 70 至 90 度內的方位角兩者顯示波峰。顯示該波峰之嵌段可係包括側鏈之嵌段，其將於下文說明。在本說明書中，包括該側鏈之嵌段可係第一嵌段。在此，方位角係當繞射圖案往上方向(出平面繞射之方向)之角度為 0 度時之方位角，其係以順時針方向來測量。易言之，以順時針方向測得之角度以正數呈現，而以逆時針方向測得之角度以負數呈現。在各方位角所觀察之 FWHM 可在 5 至 70 度之範圍中。在另一實施態樣中，

FWHM 可為 7 度或更高、9 度或更高、11 度或更高、13 度或更高、15 度或更高、17 度或更高、19 度或更高、21 度或更高、25 度或更高、30 度或更高、35 度或更高、40 度或更高、或 45 度或更高。在另一實施態樣中，FWHM 可為 65 度或更低或 60 度或更低。獲得 GIWAXS 光譜之方法未特別受限，且可藉由下列描述實施例之方法而獲得。所獲得之光譜的繞射圖案波峰之輪廓可透過高斯擬合 (Gauss fitting) 而擬合，且由此可獲得 FWHM。在此情況中，當獲得半數的高斯擬合結果時，FWHM 可界定為獲自該半數的高斯擬合結果的値之兩倍。在高斯擬合中，R 平方為在約 0.26 至 0.95 的範圍中。即，上述之 FWHM 係在任一於上述範圍中之 R 平方下來觀察。獲得上述之資訊之方法是本技術領域中已知，且，例如，可應用諸如 Origin 之數值分析程式。

GIWAXS 可於僅使用構成所欲偵測之嵌段的單體所製備的聚合物上來偵測。符合條件 2 之嵌段可為包括不含鹵素原子的芳族結構之嵌段或包括側鏈之嵌段。在 GIWAXS 中於上述方位角展現上述波峰之嵌段，可以定向本質 (directional nature) 而排列對準，且可顯示優異相分離或與另一嵌段之自組裝性質或垂直定向性質。

C. 條件 3

本申請案之嵌段共聚物或該嵌段共聚物之任一嵌段可透過 DSC 分析顯示在 -80 至 200°C 的範圍中之熔化轉移波

峰或各相同性轉移波峰。當該嵌段共聚物之任一嵌段在 DSC 分析中顯示上述之行為、且包括此嵌段之嵌段共聚物同時符合條件 2 及 3 時，則透過 DSC 分析顯示上述行為之嵌段可為在條件 2 中所描述之 GIWAXS 的顯示波峰之嵌段，即，在 GIWAXS 光譜的 12 至 16 nm^{-1} 範圍中的散射向量之繞射圖案可在方位角在 -90 至 -70 度範圍中且方位角在 70 至 90 度範圍中均顯示波峰。該嵌段共聚物或該嵌段共聚物之任一嵌段可顯示熔化轉移波峰及各相同性轉移波峰的任一者或兩者。此嵌段共聚物可為整體顯示晶相 (crystal phase) 和/或液晶相之共聚物，其適用於自組裝，或顯示此晶相及/或液晶相。

顯示上述 DSC 行為之嵌段共聚物或該嵌段共聚物之任一嵌段可另外符合下列條件 3 中之條件。

例如，當同時顯示各相同性轉移波峰及熔化轉移波峰時，介於顯示各相同性轉移波峰之溫度 (T_i) 與顯示熔化轉移波峰之溫度 (T_m) 之間的差異 ($T_i - T_m$) 可在 5 至 70°C 之範圍。在另一實施態樣中，差異 ($T_i - T_m$) 可為 10°C 或更高、 15°C 或更高、 20°C 或更高、 25°C 或更高、 30°C 或更高、 35°C 或更高、 40°C 或更高、 45°C 或更高、 50°C 或更高、 55°C 或更高或 60°C 或更高。該嵌段共聚物或包括此種具有在上述範圍的各相同性轉移波峰之溫度 (T_i) 與熔化轉移波峰之溫度 (T_m) 之間的差異 ($T_i - T_m$) 之嵌段的嵌段共聚物可具有優異相分離或自組裝特性。

在另一實施態樣中，當同時顯示該各相同性轉移波峰

及該熔化轉移波峰兩者時，該各相同性轉移波峰的面積(I)與該熔化轉移波峰的面積(M)之比(M/I)可在 0.1 至 500 的範圍。根據 DSC 分析具有各相同性轉移波峰之面積(I)與熔化轉移波峰之面積(M)的比(M/I)之嵌段共聚物或包括此種嵌段之嵌段共聚物可維持優異相分離或自組裝特性。另一實施態樣中，比(M/I)可為 0.5 或更高、1 更高、1.5 更高、2 更高、2.5 更高、或 3 更高。又，在另一實施態樣中，比(M/I)可為 450 或更低、400 或更低、350 或更低、300 或更低、250 或更低、200 或更低、150 或更低、100 或更低、90 或更低、或 85 或更低。

進行 DSC 分析之方法在本技術中已知，且在本申請案中，該分析可藉由此種已知方法進行。

顯示熔化轉移波峰之溫度(T_m)的範圍可在 -10°C 至 55°C 之範圍。在另一實施態樣中，溫度(T_m)可為 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。

該嵌段共聚物可包括將於下述之具有側鏈的嵌段。在此情況中，該嵌段共聚物可符合下列方程式 1。

[方程式 1]

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

在方程式 1 中，T_m 可為該嵌段共聚物或具有側鏈之嵌段的熔化轉移波峰之溫度，且 n 係該側鏈之成鏈原子數。

符合上述方程式之嵌段共聚物可具有優異相分離或自組裝特性。

在另一實施態樣中，在方程式 1 中， $T_m - 12.25^\circ\text{C} \times n + 149.5^\circ\text{C}$ 可為約 -8 至 8°C 、約 -6 至 6°C 或約 -5 至 5°C 。

D. 條件 4

本申請案之嵌段共聚物可包括在 X 射線繞射分析 (XRD 分析) 中於預定散射向量 (q) 之範圍內顯示出至少一個波峰的嵌段。當該嵌段共聚物符合條件 4 以及條件 2 及 / 或 3 時，該符合條件 2 及 / 或 3 之嵌段可為符合條件 4 之嵌段。符合條件 4 之嵌段可為第一嵌段。

例如，該嵌段共聚物之任一嵌段可在 XRD 分析中於 0.5 至 10 nm^{-1} 之散射向量 (q) 內顯示出至少一個波峰。在另一實施態樣中，顯示該波峰之散射向量 (q) 可為 0.7 nm^{-1} 或更高、 0.9 nm^{-1} 或更高、 1.1 nm^{-1} 或更高、 1.3 nm^{-1} 或更高、或 1.5 nm^{-1} 或更高。在另一實施態樣中，顯示該波峰之散射向量 (q) 可為 9 nm^{-1} 或更低、 8 nm^{-1} 或更低、 7 nm^{-1} 或更低、 6 nm^{-1} 或更低、 5 nm^{-1} 或更低、 4 nm^{-1} 或更低、 3.5 nm^{-1} 或更低、或 3 nm^{-1} 或更低。在該散射向量 (q) 範圍中所偵測到的 FWHM 可在 0.2 至 0.9 nm^{-1} 之範圍。在另一實施態樣中，FWHM 可為 0.25 、 0.3 、 0.4 nm^{-1} 或更高。在另一實施態樣中，FWHM 可為 0.85 、 0.8 、 0.75 nm^{-1} 或更低。

在條件 4 中，用語 "半高寬 (full width at half

maximum)(FWHM)"可指在波峰顯示最大尖峰強度的 1/2 位置之寬度(散射向量(q)的差異)。

XRD 分析中之散射向量(q)及 FWHM 係藉由應用數值分析方法，並對以下 XRD 分析所獲得的結果使用最小平方方法所獲得之值。在上述方法中，顯示 XRD 繞射圖案中之最小強度的部分可設為基線以使強度為 0，XRD 圖案波峰之輪廓係藉由高斯擬合而擬合，且散射向量及 FWHM 可從經擬合結果獲得。在高斯擬合中，R 平方為至少 0.9 或更高、0.92 或更高、0.94 或更高或 0.96 或更高。自 XRD 分析獲得此資訊之方法是本技術領域中已知，且，例如，可應用諸如 Origin 之數值分析程式。

在散射向量(q)範圍中顯示出 FWHM 的嵌段可包括適於自組裝的結晶部分。包括在上述散射向量(q)範圍中所辨識之嵌段的嵌段共聚物可具有優異自組裝特性。

XRD 分析可藉由在以 X 射線照射樣本之後，根據散射向量測量散射強度來進行。XRD 分析可使用藉由聚合該嵌段共聚物之任一嵌段(例如，僅構成第一嵌段之單體)所製備的聚合物來進行。XRD 分析可在無特定預處理的聚合物上，且例如，藉由在適當條件下乾燥之後以 X 射線照射該聚合物來進行。作為 X 射線，可應用垂直尺寸為 0.023 mm 且水平尺寸為 0.3 mm 之 X 射線。2D 繞射圖案之影像可藉由使用測量裝置(例如，2D marCCD)散射樣本而獲得，且所獲得之繞射圖案可藉由上述方法而擬合，從而獲得散射向量及 FWHM。

E. 條件 5

本申請案之嵌段共聚物可包括將於下述之具有側鏈的嵌段作為第一嵌段，且該側鏈之成鏈原子數(n)可符合如條件 3 中所顯示之進行的 XRD 分析所獲得的散射向量(q)及下列方程式 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 係成鏈原子數，且 q 係在包括該側鏈的嵌段上所進行的 X 射線繞射分析中顯示波峰之最小散射向量(q)，或顯示具有最大波峰面積的波峰之散射向量(q)。又，在方程式 2 中， π 係圓周率。

導入方程式 2 之散射向量係以在 XRD 分析方法中所述的相同方法獲得之值。

導入方程式 2 之散射向量(q)可在例如 0.5 至 10 nm^{-1} 之範圍。在另一實施態樣中，導入方程式 2 之散射向量(q)可為 0.7 nm^{-1} 或更高、 0.9 nm^{-1} 或更高、 1.1 nm^{-1} 或更高、 1.3 nm^{-1} 或更高、 1.5 nm^{-1} 或更高。在另一實施態樣中，導入方程式 2 之散射向量(q)可為 9 nm^{-1} 或更低、 8 nm^{-1} 或更低、 7 nm^{-1} 或更低、 6 nm^{-1} 或更低、 5 nm^{-1} 或更低、 4 nm^{-1} 或更低、 3.5 nm^{-1} 或更低、 3 nm^{-1} 或更低。

方程式 2 顯示當膜係由僅構成該嵌段共聚物之具有側鏈的嵌段之聚合物形成時，介於包括該側鏈之聚合物主鏈之間的距離(D)與成鏈原子數之間的關係，且當該具有側

鏈之聚合物的側鏈之成鏈原子數符合方程式 2 時，該側鏈之結晶度提高，且由此該嵌段共聚物之相分離特性或垂直定向可大大地增強。在另一實施態樣中，根據方程式 2 之 $nq/(2\times\pi)$ 可為 4.5 nm^{-1} 或更低。在此，介於具有側鏈之聚合物的主鏈之間的距離 (D ，單位：nm) 可藉由方程式 $D=2\times\pi/q$ 計算，其中 D 為該距離 (D ，單位：nm)，且 π 及 q 係於方程式 2 中界定。

F. 條件 6

本申請案之嵌段共聚物的第一嵌段與第二嵌段之間之表面能差異之絕對值可為 10、9、8、7.5、7 mN/m 或更低。表面能差異之絕對值可為 1.5、2、2.5 mN/m 或更高。具有上述範圍的表面能差異之絕對值之第一嵌段及第二嵌段係藉由共價鍵鍵聯的結構可藉由適當不相容性所造成的相分離而直接有效微相分離。在此，該第一嵌段可例如為如上述具有側鏈的嵌段，或具有無鹵素原子之芳族結構的嵌段。

表面能可使用滴形分析儀 (drop-shape analyzer) (DSA100, KRUSS) 測量。特別是，表面能可在藉由將以氟苯稀釋用於測量表面能之目標樣本 (嵌段共聚物或均聚物) 成約 2 重量%之固體含量的濃度所製備的塗覆溶液施加至基材上成具有約 50 nm 之厚度及 4 cm^2 之塗覆面積 (寬度：2 cm，長度：2 cm)，在室溫下乾燥該基材約 1 小時，且在 160°C 下熱退火該經乾燥之基板約 1 小時所製備的膜上

測量。重複藉由將表面張力已知之去離子水滴在該經熱退火之膜上來測量接觸角的程序五次，從而獲得所得五個接觸角的平均值，且以如上述相同方式重複藉由滴落表面張力已知之二碘甲烷而獲得接觸角的程序五次，從而獲得所獲得五個接觸角的平均值。然後，表面能可藉由以 Owens-Wendt-Rabel-Kaelble 法，使用去離子水及二碘甲烷所獲得的接觸角之平均值取代溶劑之表面張力值(Strom 值)，從而獲得表面能來獲得。該嵌段共聚物各嵌段的表面能可在僅使用形成該嵌段的單體所製備之均聚物上計算。

當該嵌段共聚物包括上述之側鏈時，具有該側鏈之嵌段可具有較其他嵌段為高的表面能。例如，當該嵌段共聚物之第一嵌段包含側鏈時，該第一嵌段可具有高於該第二嵌段的表面能。此情況中，第一嵌段的表面能可在約 20 至 40 mN/m 之範圍。該第一嵌段的表面能可為 22、24、26、28 mN/m 或更高。該第一嵌段的表面能可為 38、36、34、32 mN/m 或更低。包括該第一嵌段且與第二嵌段具有如上述之不同表面能之嵌段共聚物可具有優異自組裝特性。

G. 條件 7

嵌段共聚物中，第一嵌段和第二嵌段間的密度差的絕對值可為 0.25 g/cm³ 或更高，0.3 g/cm³ 或更高，0.35 g/cm³ 或更高，0.4 g/cm³ 或更高，或 0.45 g/cm³ 或更高。密度差的絕對值可為 0.9 g/cm³ 或更低，0.8 g/cm³ 或更

低， 0.7 g/cm^3 或更低， 0.65 g/cm^3 或更低，或 0.6 g/cm^3 或更低。具有上述密度差絕對值範圍之第一嵌段和第二嵌段藉由共價鍵連接之結構，可以藉由因適當非相容性之相分離而直接有效微相分離。

該嵌段共聚物之各嵌段的密度可使用已知浮力方法而測量，且例如，密度可藉由分析在空氣中的質量及密度已知的溶劑(諸如乙醇)中之嵌段共聚物的質量而測量。

當包括上述之側鏈時，具有該側鏈之嵌段可具有較其他嵌段為低的密度。例如，當該嵌段共聚物之第一嵌段包含該側鏈時，則該第一嵌段的密度低於第二嵌段。此情況中，第一嵌段的密度可在約 0.9 至 1.5 g/cm^3 之範圍。該第一嵌段的密度可為 0.95 g/cm^3 或更高。該第一嵌段之密度可為 1.4 g/cm^3 或更低、 1.3 g/cm^3 或更低、 1.2 g/cm^3 或更低、 1.1 g/cm^3 或更低、或 1.05 g/cm^3 或更低。包括該第一嵌段且與第二嵌段具有密度差之嵌段共聚物可具有優異自組裝特性。

H. 條件 8

本申請案之嵌段共聚物可具有藉由式 A 所判定之 X 值為 1.25 或更高。具有藉由式 A 所判定之 X 值為 1.25 之嵌段共聚物可為僅包括該第一及該第二嵌段的二嵌段共聚物。

[式 A]

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

在式 A 中，D 係該第二嵌段的密度(D2)相對於該第一嵌段的密度(D1)之比(D2/D1)，該 M 係該第一嵌段的莫耳質量(M1)相對於該第二嵌段的莫耳質量(M2)之比(M1/M2)，K 係 $^1\text{H-NMR}$ 中由於該第二嵌段所展現之波峰的面積(A2)相對於 $^1\text{H-NMR}$ 中由於該第一嵌段所展現之波峰的面積(A1)之比(A2/A1)，而 L 係在 1 莫耳的該第一嵌段的重複單元中之氫原子的莫耳數(molar number)(H1)相對於在 1 莫耳的該第二嵌段的重複單元中之氫原子的莫耳數(H2)之比(H1/H2)。

偵測 $^1\text{H-NMR}$ 以獲得式 A 中之 K 值的方法未特別受限，且可根據習知程序進行。例示性偵測方法將於下列實施例中說明。自 NMR 分析之結果計算波峰面積的方法為本技術領域已知的。舉例而言，在來自第一嵌段之波峰未與來自該第二嵌段之波峰重疊的情況中，可自對應波峰之面積而獲得，在波峰重疊的情況中，可藉由考量重疊區域而獲得比值。能夠藉由轉換 $^1\text{H-NMR}$ 譜而獲得波峰面積的各種分析程式，為本技術領域中已知者，例如，波峰的面積可使用 MestReC 程式而計算。

該嵌段共聚物之各嵌段的密度，其係用於獲得式 A 中的 D 值，可使用已知浮力法而測量，且例如，密度可藉由分析在空氣中的質量及密度已知的溶劑(諸如乙醇)中之嵌段共聚物的質量而測量。各嵌段之密度可例如以浮力法，針對僅由形成對應嵌段之單體所製備的均聚物而獲得。

應用於式 A 中之 M 值係如上述之嵌段共聚物的嵌段

之重複單元的莫耳質量之比。莫耳質量可藉由習知方法而獲得。舉例而言，M 值可藉由使用各個形成該嵌段共聚物之各嵌段的單體之莫耳質量的比值而獲得。在該嵌段包括至少二種單體的情況中，用於計算 M 值的莫耳質量可為嵌段中包括於最大莫耳數的單體之莫耳質量。

式 A 中之 L 值係 1 莫耳該嵌段共聚物中嵌段的重複單元之氫原子數比值。該比例可基於各重複單元之化學結構而獲得。舉例而言，其可獲自形成嵌段共聚物中各嵌段的單體的化學結構中的氫原子數，或獲自 ^1H NMR 結果。在該嵌段包括至少二種單體的情況中，用於計算 L 值的數可為嵌段中包括於最大莫耳數的單體之莫耳質量。

式 A 中之 X 係代表該嵌段共聚物中的第一及第二嵌段之比的值。習知上，嵌段共聚物中的嵌段之比，係基於獲自 GPC 等等之分子量而確認；然而，已證實上述習知方法無法反映嵌段之間真實比例，且因此不可能如設計般地獲得嵌段共聚物。舉例而言，在嵌段共聚物係藉由使用該嵌段共聚物的一個嵌段作為巨分子引發劑(如上述)而合成的情況中，根據該巨分子引發劑及單體之反應性，有包括如設計之各嵌段之嵌段共聚物未合成之情況；然而，上述者無法正確地藉由 GPC 而確認。

在一個實施態樣中，根據式 A 之 X 可為約 1.3 或更高、約 1.35 或更高、約 1.4 或更高、約 1.45 或更高、約 1.5 或更高、約 1.6 或更高、或約 1.65 或更高。在另一個實施態樣中，根據式 A 之 X 可為約 10 或更低、約 9.5 或

更低、約 9 或更低、約 8.5 或更低、約 7.5 或更低、或約 7 或更低。

在另一實施態樣中，根據式 A 之 X 可為約 2.5 至 6.7、約 2.5 至 5 或約 2.8 至 5。此嵌段共聚物可形成所謂的圓柱結構或其中圓柱為優勢者之經自組裝之結構。在另一實施態樣中，根據式 A 之 X 可為約 1.65 至 2.5、約 1.8 至 2.5 或約 1.8 至 2.3。此嵌段共聚物可形成所謂的層狀結構或其中層狀為優勢者之經自組裝之結構。

舉例而言，在第一嵌段係包括不具有鹵素原子之芳族結構的嵌段、且該第二嵌段係包括經鹵素原子取代之芳族結構的嵌段之情況中，或第一嵌段係包括側鏈之嵌段、且該第二嵌段係包括鹵素原子之嵌段之情況中，該具有上述 X 值之嵌段共聚物能夠有效形成垂直定向結構。

如上所述，該嵌段共聚物可符合選自下列條件 1 至 8 之任一者、或二或更多者。

舉例而言，該嵌段共聚物可為符合條件 1、2、3、4、5、6、7 或 8 之嵌段共聚物。

作為另一條件，嵌段共聚物之數目平均分子量(Mn)可例如在 3,000 至 300,000 之範圍。用語"數目平均分子量(number average molecular weight)"係相對於由凝膠滲透層析術(GPC)所測量之標準聚苯乙烯的轉換值，且除非另外特別指出，否則本文中所使用之用語"分子量"是指數目平均分子量(Mn)。在另一實施態樣中，分子量(Mn)可為例如 3000 或更高、5000 或更高、7000 或更高、9000 或更

高、11000 或更高、13000 或更高、或 15000 或更高。在又另一實施態樣中，分子量(M_n)可為約 250000 或更低、200000 或更低、180000 或更低、160000 或更低、140000 或更低、120000 或更低、100000 或更低、90000 或更低、80000 或更低、70000 或更低、60000 或更低、50000 或更低、40000 或更低、30000 或更低，或 25000 或更低。嵌段共聚物可具有在 1.01 至 1.60 之範圍的多分散性(M_w/M_n)。在另一實施態樣中，多分散性可為約 1.1 或更高、1.2 或更高、1.3 或更高、或 1.4 或更高。

在此範圍中，嵌段共聚物可具有適合的自組裝特性。可藉由考量所欲之自組裝結構以控制嵌段共聚物的數目平均分子量。

上述之條件可例如藉由控制嵌段共聚物的結構而符合。舉例而言，符合上述之條件的一或多者的該嵌段共聚物中的第一及第二嵌段的至少一者或全部，可至少包括芳族結構。所有該第一嵌段及第二嵌段均可包括芳族結構，且在該情況下，包括在該第一嵌段及第二嵌段中的芳族結構可相同或彼此不同。又，符合上述條件的一或多者之該嵌段共聚物之第一嵌段及第二嵌段中至少一者可包括上述側鏈，或至少一個鹵素原子(將於下文說明)，且該側鏈及該鹵素原子可被該芳族結構取代。本申請案之嵌段共聚物可包括二或更多個嵌段。

如上述，該嵌段共聚物之第一及/或第二嵌段可包括芳族結構。此種芳族結構可僅包括於第一及第二嵌段中之

一者或二者中。當二者嵌段包括芳族結構時，該等嵌段之芳族結構可相同或彼此不同。

本文所使用之用語"芳族結構(aromatic structure)"係指芳族化合物之結構，而用語"芳基(aryl group)"可指從該芳族化合物所衍生的單價殘基，而"伸芳基(arylene group)"可指從該芳族化合物所衍生的雙價殘基。在此，除非特別另外界定，否則該芳族化合物係具有苯環之化合物、或藉由共用一或二個碳原子或以隨意的連接子而鍵聯的二或更多個苯環之化合物、或其衍生物。因此，芳基(即，從該芳族化合物衍生之單價殘基)可指藉由釋放該芳族化合物的一個氫原子所形成之自由基形成共價鍵之取代基，而伸芳基(即，從該芳族化合物衍生之雙價殘基)可指藉由釋放該芳族化合物的兩個氫原子所形成之自由基形成共價鍵的取代基。該芳基或伸芳基可例如為具有 6 至 30、6 至 25、6 至 21、6 至 18、或 6 至 13 個碳原子之芳基或伸芳基。作為該芳基或伸芳基，亦可使用從苯、萘、偶氮苯、蔥、菲、四萘、芘或苯并芘衍生之單價或雙價殘基。本文所使用之用語"芳族結構(aromatic structure)"可以與該芳基或伸芳基相同之意義使用。

該芳族結構可為包括在嵌段主鏈中之結構，或與該嵌段主鏈連接作為側鏈之結構。上述條件可藉由適當控制可包括在各嵌段中之芳族結構而調整。

在一實施態樣中，符合至少一個該等條件之嵌段共聚物可包括包含側鏈之第一嵌段及不同於該第一嵌段之第二

嵌段。在此，該側鏈可為將具有 8 或更多個成鏈原子的側鏈，其將於下文說明。該第一嵌段可為符合條件 2、3、4 及 5 中任一、二或更多者或全部的嵌段。

該第一嵌段可包括環結構，且該側鏈在該環結構中可經取代。該環結構可為上述芳族結構、芳基或伸芳基、或脂環結構。此種環結構可為不具鹵素原子之環結構。

除非特別另外界定，否則本文所使用之"脂環結構 (alicyclic ring structure)"係指環烴結構，而非芳環結構。該脂環結構可以單價或雙價殘基形式包括在該嵌段共聚物中。除非特別另外界定，否則該脂環結構可為例如具有 3 至 30、3 至 25、3 至 21、3 至 18、或 3 至 13 個碳原子之脂環結構。

與該第一嵌段一起包括之第二嵌段為化學性質與該第一嵌段不同的嵌段。該第二嵌段可為例如包括鹵素原子(例如氯原子或氟原子)之嵌段。該第二嵌段可包括 1 或更多、2 或更多、3 或更多、4 或更多、或 5 或更多個鹵素原子。鹵素原子之數目可例如為 30 或更低、25 或更低、20 或更低、15 或更低、10 或更低、9 或更低、8 或更低、7 或更低、6 或更低、5 或更少。該第二嵌段可包括環結構，且此環結構可經鹵素原子取代。該環結構可為上述芳族結構、芳基或伸芳基。

本文所使用之用語"側鏈(side chain)"意指與聚合物之主鏈連接的鏈，而用語"成鏈原子(chain-forming atom)"意指當原子形成側鏈時形成該鏈之直鏈結構的原子。該側鏈

可為直鏈或支鏈，但成鏈原子數可僅以構成最長直鏈的原子之數目計算，不包括結合至該成鏈原子的其他原子(例如，當成鏈原子為碳原子時，結合至該碳原子的氫原子)。例如，在支鏈情況中，成鏈原子數可以構成最長鏈之成鏈原子的數目計算。例如，當該側鏈為正戊基時，所有成鏈原子為碳，其數目為 5，甚至當側鏈為 2-甲基戊基時，所有成鏈原子為碳，其數目為 5。作為成鏈原子，可使用碳、氧、硫或氮，及適用之成鏈原子可為碳、氧或氮，或者碳或氧。成鏈原子數可為 8 或更高、9 或更高、10 或更高、11 或更高、或 12 或更高。成鏈原子數亦可為 30 或更低、25 或更低、20 或更低、或 16 或更低。

為了控制上述條件，具有 8 或更多個成鏈原子之鏈可連接至該嵌段共聚物的第一嵌段之側鏈。本文所使用之用語"鏈"及"側鏈"可指相同對象。

如上述，該側鏈可為具有 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。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。成鏈原子可為碳、氧、氮或硫原子，及較佳係碳或氧。

作為側鏈，可使用烴鏈，諸如烷基、烯基或炔基。該烴鏈之碳原子的至少一者可經硫原子、氧原子或氮原子取代。

當該側鏈連接至環結構(諸如芳族結構)時，該鏈可直接連接至該環結構，或利用連接子連接。作為連接子，可

使用氧原子、硫原子、 $-NR_1-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、羰基、伸烷基、伸烯基、伸炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$ 。此處， R_1 為氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基， X_1 為單鍵、氧原子、硫原子、 $-NR_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基，且在此， R_2 可為氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基。作為適用連接子，可使用氧原子。該側鏈可例如利用氧原子或氮原子連接至諸如芳族結構之環結構。

當上述環結構(諸如芳族結構)係連接至該嵌段之主鏈作為側鏈時，該芳族結構亦可直接連接至該主鏈或可利用連接子連接至該主鏈。在此情況下，作為連接子，可使用氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、羰基、伸烷基、伸烯基、伸炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$ ，及在此情況下， X_1 為單鍵、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基。作為將芳族結構連接至主鏈之適用連接子，可使用 $-C(=O)-O-$ 或 $-O-C(=O)-$ ，但本申請案不局限於此。

在另一實施態樣中，包括於該嵌段共聚物之第一和/或第二嵌段的芳族結構可包括 1 或更多、2 或更多、3 或更多、4 或更多、或 5 或更多個鹵素原子。鹵素原子數可例如為 30 或更低、25 或更低、20 或更低、15 或更低、或 10 或更低。作為鹵素原子，可使用氟或氯，且以氟原子為佳。如上述，具有該包括鹵素原子之芳族結構的嵌段可經由與其他嵌段適當交互作用而有效率實現相分離結構。

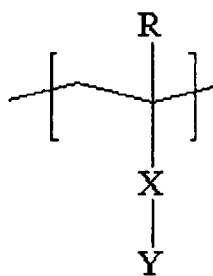
作為包括鹵素原子之芳族結構，可使用具有 6 至

30、6 至 25、6 至 21、6 至 18、或 6 至 13 個碳原子之芳族結構，但本申請案不局限於此。

在該嵌段共聚物中，第一及第二嵌段均包括芳族結構，以實現適合之相分離結構，該第一嵌段可包括不包含鹵素原子的芳族結構，而該第二嵌段可包括含有鹵素原子之芳族結構。又，上述側鏈可直接連接或利用包括氧或氮之連接子連接至該第一嵌段的芳族結構。

當該嵌段共聚物包括具有側鏈之嵌段時，該嵌段可例如為包括以式 1 表示之單元的嵌段。該嵌段可為包括下列式 1 之單元作為主要組成的嵌段。本文所使用之表達用語"包括一單元作為主要組分之嵌段"可意指該嵌段包括 60 重量%或更多、70 重量%或更多、80 重量%或更多、90 重量%或更多、或 95 重量%或更多，或 60 mol%或更多、70 mol%或更多、80 mol%或更多、90 mol%或更多、或 95 mol%或更多之該單元。

[式 1]



在式中，R 係氫或烷基，X 係單鍵、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 $-X_1-C(=O)-$ ，且在此情況中， X_1 係氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基，且 Y 係單價取

代基，其包含經連接具有成鏈原子的側鏈之環結構。

本文所使用之用語"單鍵(single bond)"可指分離原子不存在於對應部分的情況。舉例而言，當式 1 中的 X 係單鍵時，其中 Y 直接鍵結至聚合物鏈的結構可形成。

除非特別另外界定，否則本文所使用之用語"烷基(alkyl group)"可指具有 1 至 20、1 至 16、1 至 12、1 至 8、或 1 至 4 個碳原子之烷基。該烷基可為直鏈、支鏈或環狀烷基，及可隨意地經一或多個取代基取代。然而，在側鏈係烷基的情況中，烷基可具有 8 或更多個、9 或更多個、10 或更多個、11 或更多個、或 12 或更多個碳原子，且碳原子數可為 30 或更低、25 或更低、20 或更低、或 16 或更低。

如本文中所使用，用語"烯基"或"炔基"，除非另有定義，係可指具有 2 至 20、2 至 16、2 至 12、2 至 8、或 2 至 4 個碳原子之烯基或炔基。該烯基或炔基可為直鏈、支鏈、或環狀烯基或炔基，且可隨意經一或多個取代基取代。然而，在側鏈係烯基或炔基的情況中，烯基或炔基可具有 8 或更多個、9 或更多個、10 或更多個、11 或更多個、或 12 或更多個碳原子，且碳原子數可為 30 或更低、25 或更低、20 或更低、或 16 或更低。

本文中所使用之用語"伸烷基"，除非另有特別定義，係可為具有 1 至 20、1 至 16、1 至 12、1 至 8、或 1 至 4 個碳原子之伸烷基。該伸烷基可為直鏈、支鏈、或環狀伸烷基，且可隨意經一或多個取代基取代。

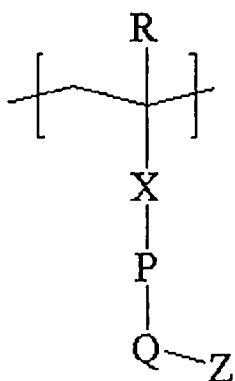
如本文中所使用，用語"伸烯基或伸炔基"，除非另有定義，係可指具有 2 至 20、2 至 16、2 至 12、2 至 8、或 2 至 4 個碳原子之伸烯基或伸炔基。該伸烯基或伸炔基可為直鏈、支鏈、或環狀伸烯基或伸炔基，且可隨意經一或多個取代基取代。

在一個實施態樣中，式 1 的 X 可為 $-C(=O)O-$ 或 $-OC(=O)-$ 。

式 1 中的 Y 係包括該鏈之取代基，可為包括例如具有 6 至 18 或 6 至 12 個碳原子的芳族結構之取代基。在上文中，鏈可為具有 8 或更多、9 或更多、10 或更多、11 或更多、或 12 或更多個碳原子之烷基。該烷基可包括 30 或更少、25 或更少、20 或更少、或 16 或更少個碳原子。該鏈可直接連接至該芳族結構或經由如上述之連接子連接至該芳族結構。

在另一實施態樣中，第一嵌段可為下列式 2 所示之單元。

[式 2]



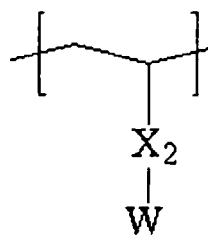
式 2 中，R 可為氫原子或具有 1 至 4 個碳原子的烷基，X 可為 $-C(=O)-O-$ ，P 可為具有 6 至 12 個碳原子的伸

芳基，Q 可為氧原子，Z 是具有 8 或更多個成鍵原子的鏈。

在式 2 之另一實施態樣中，P 可為伸苯基。又，Z 可為具有 9 至 20、9 至 18 或 9 至 16 個碳原子之直鏈烷基。在 P 為伸苯基的情況中，Q 可經連接至伸苯基的對位。烷基、伸芳基、伸苯基及該鏈可隨意經至少一取代基取代。

在該嵌段共聚物包括含有具鹵素原子的芳族結構之嵌段的情況中，例如作為該第二嵌段者，該嵌段可為下列式 3 所示之嵌段。該嵌段可包括式 3 之單元作為主要組分。

[式 3]



在式 3 中，X₂ 可為單鍵、氧原子、硫原子、-S(=O)₂-、伸烷基、伸烯基、伸炔基、-C(=O)-X₁-或-X₁-C(=O)-，其中 X₁ 係單鍵、氧原子、硫原子、-S(=O)₂-、伸烷基、伸烯基或伸炔基，而 W 可係包括至少一個鹵素原子之芳基。

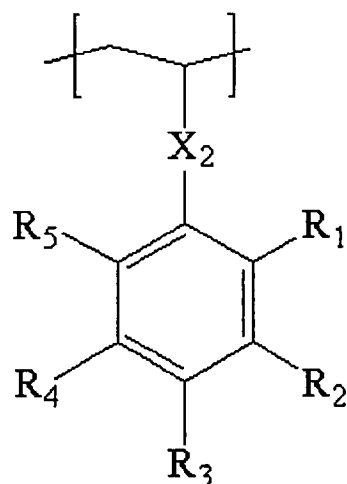
在式 3 的另一實施態樣中，X₂ 可為單鍵或伸烷基。

在式 3 中，W 的芳基可為具有 6 至 12 個碳原子之芳基或苯基。該芳基或苯基可包括 1 或更多、2 或更多、3 或更多、4 或更多、或 5 或更多個鹵原子。鹵素原子數可為 30 或更低、25 或更低、20 或更低、15 或更低或 10 或

更低。作為鹵素原子，可使用氟原子。

在另一實施態樣中，式 3 的嵌段由下列式 4 所示。

[式 4]



式 4 中，X₂ 與式 3 中所定義者相同，且 R₁ 至 R₅ 可各自獨立地為氫、烷基、鹵烷基或鹵素原子。R₁ 至 R₅ 中所含括的鹵素原子數為 1 或更多。

式 4 中，R₁ 至 R₅ 可各自獨立地為氫、具有 1 至 4 個碳原子之烷基或具有 1 至 4 個碳原子之鹵烷基或鹵素原子，且鹵素原子可為氟或氯。

式 4 中，R₁ 至 R₅ 可包括 1 或更多、2 或更多、3 或更多、4 或更多、5 或更多、或 6 或更多個鹵素原子。鹵素原子數的上限未特別受限，且 R₁ 至 R₅ 中的鹵素原子數可例如為 12 或更少、8 或更少、或 7 或更少。

該嵌段共聚物可僅包括上述二種嵌段或可包括上述二種嵌段一者或兩者與另一嵌段。

在一個實施態樣中，二個嵌段中的一個嵌段，例如嵌段共聚物之第一及該第二嵌段，可為可交聯嵌段。藉由使

一個嵌段為可交聯者，可改善蝕刻選擇性。為了使該嵌段為可交聯者，可將可交聯取代基可併入該嵌段。作為可併入該嵌段之可交聯取代基，可藉由紫外線或熱而被交聯之官能基(諸如包括不飽和雙鍵之官能基或包括硫之官能基、包括疊氮(azide)之官能基(諸如疊氮烷羰基氧基(azidealkylcarbonyl oxy group)、疊氮環氧丙烷(glycidyl azide)或疊氮羥基苯(hydroxyphenyl azide)、苯甲醯基苯氧基(benzoylphenoxy group)、烯氧羰基(alkenyloxycarbonyl)、(甲基)丙烯醯基或烯氧烷基(alkenyloxyalkyl group)))之官能基可為說明，但不限於此。

可交聯基團可如上述併入嵌段之單元或併入嵌段作為個別之單元。

製備上述之嵌段共聚物之特定方法未特別受限。例如，可藉活性自由基聚合(living radical polymerization)(LRP)使用單體製造嵌段共聚物。舉例而言，可使用以有機稀土金屬錯合物作為聚合引發劑或以有機鹼金屬化合物作為聚合引發劑、在無機酸鹽(諸如鹼金屬或鹼土族金屬鹽類)的存在下，合成嵌段共聚物之陰離子聚合；使用原子轉移自由基聚合劑(atom transfer radical polymerizer)(ATRP)作為聚合控制劑(polymerization control agent)之原子轉移自由基聚合(ATRP)；電子轉移再生活化劑(ARGET)原子轉移自由基聚合(ATRP)，其使用原子轉移自由基聚合物作為聚合控制劑、在產生電子的有機或無機還原劑的存在下，進行聚合；供持續活化劑再生之引發劑(ICAR)原子

轉移自由基聚合(ATRP)；使用無機還原劑 RAFT 劑之可逆加成-斷裂鏈轉移(RAFT)；或使用有機碲化合物作為引發劑之方法，且適合者可選自上述之方法。

例如，該嵌段共聚物可藉由包括經由活性自由基聚合於自由基引發劑及活性自由基聚合試劑存在下聚合包括能形成該嵌段之單體的反應物的方法而製備。製備嵌段共聚物之方法可進一步包括例如在非溶劑中沉澱經由上述程序所製造的聚合產物。

自由基引發劑之種類未特別受限，且因此自由基引發劑可藉由考慮聚合效率而予以適當選擇。例如，作為自由基引發劑，可使用偶氮化合物，諸如偶氮化合物(如偶氮雙異丁腈(AIBN)或 2,2'-偶氮雙-(2,4-二甲基戊腈))、或過氧化物(如苝醯基過氧化物(BPO)或二-三級丁基過氧化物(DTBP))。

活性自由基聚合可在溶劑中進行，該溶劑係諸如二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯苯、二氯苯、苯、甲苯、丙酮、氯仿、四氫呋喃、二噁啉、單乙二醇二甲醚(monoglyme)、二甘二甲醚(diglyme)、二甲基甲醯胺、二甲亞砷或二甲基乙醯胺。

作為非溶劑，例如，可使用醇(如甲醇、乙醇、正丙醇或異丙醇)、二醇(如乙二醇)、或醚(如正己烷、環己烷、正庚烷或石油醚)，惟本申請案不限於此。

本申請案係關於包括嵌段共聚物之聚合物層。此聚合物層可用於各種應用。例如，其可用於生物感測器、記錄

媒體(如快閃記憶體)、磁性儲存媒體或圖案形成方法或電力裝置或電子裝置等。

在一個實施態樣中，聚合物層中之嵌段共聚物可藉自組裝而形成周期性結構，包括球、圓筒、螺旋二十四面體(gyroid)、或層狀。例如，在嵌段共聚物中，第一嵌段或第二嵌段或經由共價鍵連接至上述嵌段的其他嵌段之一個鏈段，其他鏈段可形成規則結構，如層狀形式、圓筒形式等等。且，上述結構可垂直排列。

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

本申請案亦係關於使用嵌段共聚物形成聚合物層之方法。此方法包括在基材上形成包括自組裝狀態之嵌段共聚物之聚合物層。例如，該方法可包括藉由塗覆該嵌段共聚物或包括該嵌段共聚物之塗覆溶液並接著將其老化來形成層。老化可為熱退火或溶劑退火。

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

溶劑退火可在非極性溶劑和/或極性溶劑中於室溫進行約 1 分鐘至 72 小時。

本申請案亦係關於形成圖案的方法。該方法可包含從包括基材和形成於基材表面上並包含自組裝的嵌段共聚物之聚合物層之層合物選擇性地移除嵌段共聚物中的第一或第二嵌段。此方法可為在上述基材上形成圖案之方法。例如，此方法可包括在基材上形成聚合物層；選擇性地移除嵌段共聚物(其係於聚合物層中)中的一個嵌段或二或更多個嵌段；並接著蝕刻此基材。藉上述方法，例如，可形成奈米尺度的微圖案。此外，根據聚合物層中之嵌段共聚物的形狀，可藉上述方法形成各種形狀的圖案(如奈米棍(nano-rod)或奈米孔)。需要時，為形成圖案，嵌段共聚物可與另一共聚物或均聚物混合。應用於此方法之基材種類可無特別限制地選擇，例如，可應用氧化矽等。

例如，根據此方法，可形成具有高縱橫比之氧化矽的奈米級圖案。例如，藉由在氧化矽上形成聚合物層、在聚合物層中的嵌段共聚物以預定結構形成的狀態下選擇性地移除嵌段共聚物的任一嵌段、且以各種方法(例如，反應性離子蝕刻)蝕刻氧化矽，可形成各種類型的圖案(如奈米棍(nanorod)或奈米孔圖案)。此外，根據上述方法，可形成具有高縱橫比的奈米圖案。

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

例如，藉上述方法，可形成以約 20 至 80 nm 的間距

設置之具有約 10 至 40 nm 寬度之奈米結構(例如，奈米線)的圖案。另一實施態樣中，可實施其中具有例如約 3 至 40 nm 之直徑之寬度的奈米孔以約 6 至 80 nm 間距設置的結構。

此外，此結構中，可形成具有高縱橫比的奈米線或奈米孔。

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

此外，紫外射線照射之後，聚合物層經酸處理以進一步移除被紫外射線破壞的鏈段。

此外，對使用聚合物層(自彼選擇性地移除嵌段)之基材進行蝕刻處理，此可藉由使用 CF_4/Ar 離子的反應性離子蝕刻進行，且在以上程序之後，可進一步藉氧電漿處理而自基材移除聚合物層。

效果

本申請案可提供具有優異自組裝性質或相分離性質之嵌段共聚物，且因此可用於各種應用，以及該嵌段共聚物之用途。

【圖式簡單說明】

圖 1 及 2 係 GISAXS 繞射圖案之圖式。

圖 3 至 10 顯示聚合物層之 SEM 影像。

圖 11 至 15 係顯示 GIWAXS 結果之圖式。

圖 16 顯示計算式 A 中的 K 值的繪示程序。

圖 17 至 19 係 GISAXS 繞射圖案之圖式。

【實施方式】**實施態樣之詳述**

之後，雖然本申請案將參照實施例及比較例來進一步詳述，但本申請案之範圍不限於該下列實施例。

1. NMR 分析

使用包括具有三重共振 5 mm 探頭的 Varian Unity Inova (500 MHz)光譜儀之 NMR 光譜儀，於室溫進行 NMR 分析。分析對象以測量 NMR 用溶劑(CDCl_3)稀釋至約 10 mg/ml 之濃度，且化學移差以 ppm 表示。

<縮寫>

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

2. 凝膠滲透層析術(GPC)

數量平均分子量(M_n)和分子量的分布以 GPC 測量。

將諸如嵌段共聚物或實施例或比較例的巨分子引發劑之分析對象置於 5 mL 小瓶中，以四氫呋喃(THF)稀釋以具有約 1 mg/mL 的濃度。之後，用於校正的標準樣本和待分析的樣本於通過注射濾器(孔尺寸：0.45 μm)並測量。作為分析程式，使用由 Agilent technologies 所製造之 ChemStation，且樣本沖提時間與校準曲線比較，藉此獲得重量平均分子量(Mw)及數目平均分子量(Mn)，且使用(Mw/Mn)比以計算多分散性指數(PDI)。測量 GPC 之條件如下。

< 測量 GPC 之條件 >

裝置：1200 系列，由 Agilent technologies 製造

管柱：Two PLgel mixed B，由 Polymer laboratories 製造

溶劑：THF

管柱溫度：35 $^{\circ}\text{C}$

樣本濃度：1 mg/mL，注射 200L

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

3. GISAXS(掠角入射小角度 X 射線散射)

GISAXS 分析係在 Pohang Light Source 的 3C 束線中進行。藉由溶解待評估嵌段共聚物於氟苯中達 0.7 重量%之固體含量而製備塗覆溶液，該塗覆溶液旋轉塗覆在基材上以具有約 5 nm 之厚度。塗覆面積經控制為約 2.25 cm^2 (經塗覆面積：寬度=1.5 cm，長度=1.5 cm)。該塗覆層在室溫下乾燥約 1 小時，並接著在約 160 $^{\circ}\text{C}$ 予以熱退火約 1

小時，以實現相分離結構。因此，形成實現相分離結構的層。所形成的層以 X 射線照射，使得入射角由約 0.12 度至 0.23 度，此對應於介於層的臨界角和基材的臨界角之間的角度，之後藉由使用 2D marCCD，得到自層散射的 X 射線繞射圖案。此時，選擇層至偵測器之間的距離，以使得層中的自組裝圖案可以在約 2 m 至 3 m 的範圍內有效地被觀察到。作為基材，使用具有親水性表面之基材(以鋸脂鯉(piranha)溶液處理之聚矽氧基材，相對於純化水在室溫下具有約 5 度潤濕角)，或具有疏水性表面之基材(以 HMDS (六甲基二矽氮烷)處理之聚矽氧基材，相對於純化水在室溫下具有約 60 度潤濕角)。

4. XRD 分析之方法

XRD 分析可藉由在以 X 射線照射樣本之後，使用 Pohang 光源 4C 束線，根據散射向量(q)測量散射強度來進行。作為樣本，藉由純化經合成之嵌段共聚物而未特定預處理且真空烘箱中乾燥嵌段共聚物約一日而獲得粉末型嵌段共聚物，且置入 XRD 測定槽中。在 XRD 圖案分析中，使用具有垂直尺寸 0.023 mm 且水平尺寸 0.3 mm 之 X 射線，且使用 2D marCCD 作為偵測器。藉由散射所獲得之 2D 繞射圖案係影像。諸如散射向量及 FWHM 之資訊係藉由使用最小平方方法的數值分析方法分析所獲得之繞射圖案而獲得。針對該分析，應用 origin 程式，部分顯示 XRD 繞射圖案中最小強度設為強度為 0 的基線，XRD 圖案波

峰之輪廓藉由高斯擬合來擬合，且該散射向量及 FWHM 係獲自該擬合結果。在高斯擬合中，R 平方設定為至少 0.96 或更高。

5. 表面能之測量

表面能係使用滴形分析儀測量(DSA100, KRUSS)。塗覆溶液係藉由以氟苯將用於偵測的材料(聚合物)稀釋成固體含量濃度約 2 重量%所製備，且藉由旋塗將所製備之塗覆溶液施用至矽晶圓上成具有約 50 nm 之厚度及 4 cm² 之塗覆面積(寬度：2 cm，長度：2 cm)。該塗覆層係在室溫下乾燥 1 小時，並接著在約 160°C 熱退火約 1 小時。將具有已知表面張力之去離子水滴在該經歷熱退火之膜上，藉由重複接觸角之測量五次而獲得五個接觸角的平均值。同樣地，將具有已知表面張力之二碘甲烷滴在該進行熱退火之膜上，藉由重複接觸角之測量五次而獲得五個接觸角的平均值。表面能係透過 Owens-Wendt-Rabel-Kaelble 法，使用去離子水及二碘甲烷所獲得的接觸角之平均值，取代溶劑之表面張力的 Strom 值而獲得。該嵌段共聚物之各嵌段的表面能值係藉由將上述方法應用於僅使用形成該嵌段之單體所製備的均聚物而獲得。

6. GIWAXS(掠角入射廣角度 X 光散射)

GIWAXS 分析係在 Pohang Light Source 的 3C 束線中進行。藉由溶解待評估共聚物於甲苯中達 1 重量%之固體

含量而製備塗覆溶液，該塗覆溶液旋轉塗覆在基材上以具有約 30 nm 之厚度。塗覆面積經控制為約 2.25 cm² (經塗覆面積：寬度=1.5 cm，長度=1.5 cm)。該塗覆層在室溫下乾燥約 1 小時，並接著在約 160°C 予以熱退火約 1 小時，以形成層。所形成的聚合物層以 X 射線照射，使得入射角由約 0.12 度至 0.23 度，此對應於介於層的臨界角和基材的臨界角之間的角度，之後藉由使用 2D marCCD，得到自該層所散射的 X 射線繞射圖案。此時，選擇層至偵測器之間的距離，以使得層中的結晶或液晶結構可以在約 0.1 m 至 0.5 m 的範圍內有效地被觀察到。作為基材，使用以鋸脂鯉(piranha)溶液處理且相對於純化水在室溫下具有約 5 度潤濕角之聚矽氧基材。

繪製在 GIWAXS 中 12 nm⁻¹ 至 16 nm⁻¹ 的繞射圖案於 -90 度至 90 度之方位角(當往上方向(出平面繞射圖案)之設定為 0 度之方位角)的散射強度，且自該圖經由高斯擬合獲得半高寬(FWHM)。在高斯擬合期間僅觀察半數波峰的情況中，將獲得的 FWHM 的兩倍之值表示為 FWHM。

7. DSC 分析

藉由使用 PerkinElmer DSC800 裝置進行 DSC 分析。在氮氣氛下，藉由使用該裝置，以每分鐘 10°C 的加熱速度將待分析樣本自 25°C 加熱至 200°C 獲得吸熱曲線而進行，接著在每分鐘 -10°C 的冷卻速度自 200°C 冷卻至 -80°C，並接著以每分鐘 10°C 的加熱速度自 -80°C 加熱至 200

°C。藉由分析所獲得之吸熱曲線，獲得觀察到熔化轉移波峰的溫度(熔化轉移溫度， T_m)，並計算波峰面積。選擇對應波峰頂點之溫度。藉由將樣本質量除以各波峰面積，獲得各波峰單位面積質量，且上述計算可藉由 DSC 裝置中所提供之程式來進行。

8. 式 A 中的 X 之測量

應用於式 A 中的變數 D、M、K 及 L 可如下而獲得。

D 值可藉由將待測樣本(僅由形成第一嵌段之單體所製備之均聚物，或僅由形成該第二嵌段之單體所製備之均聚物)置入在空氣中質量及密度已知的溶劑(乙醇)，並接著各嵌段之密度可經由各嵌段質量並計算它們的比而獲得。

進一步，M 值可自形成嵌段共聚物的嵌段之單體的莫耳質量之比值而獲得。舉例而言，實施例中之各嵌段共聚物的情況中，由於形成該第一嵌段的製備例 1 單體的莫耳質量如下述係 346.5 g/mol，且形成該第二嵌段之五氟苯乙烯的莫耳質量係 194.1 g/mol，由此 M 從它們之比可經計算為約 1.79。

進一步，L 可自形成嵌段共聚物之各嵌段的單體的氫原子之莫耳數而獲得。舉例而言，實施例中之各嵌段共聚物的情況中，由於形成第一嵌段的製備例 1 中單體的氫原子之莫耳數如下述係 34，且形成該第二嵌段之五氟苯乙烯的氫原子之莫耳數係 3，由此 L 從它們之比可經計算為約 11.3。

最後，K 可自獲自如上述之 NMR 方法的光譜之面積而計算。在來自嵌段共聚物的一嵌段之波峰未與來自嵌段共聚物的另一嵌段之波峰重疊的情況中，來自各嵌段的各波峰之面積可簡易地獲得，且 K 可自它們的比獲得。

然而，在來自嵌段共聚物的一嵌段之波峰與來自嵌段共聚物的另一嵌段之波峰重疊的情況中，K 應考量上述來計算。舉例而言，圖 14 係嵌段共聚物之例示性 NMR 譜，其應用於下列實施例及比較例，包括源自製備例 1 中化學式 A 化合物之單元及源自五氟苯乙炔之單元。“e”及“d”所示之部分為源自該第二嵌段之波峰，即，源自五氟苯乙炔之單元，且“a”、“b”、“c”、“f”、“g”、“h”、“i”及“j”所示之其他部分係源自製備例 1 中化學式 A 化合物的單元之波峰。如圖式中所證實，“e”及“d”所示之波峰與“d”及“f”所示之波峰重疊，且在此例中，K 應考量重疊部分而獲得。

考量重疊部分獲得 K 之方法係已知，且例如可藉由使用 NMR 分析程式(諸如 MestReC)而獲得。

製備例 1. 單體(A)的合成

式 A 化合物(DPM-C12)以下列方法而合成。在 250 mL 瓶中，置入氫醌(10.0 g, 94.2 mmole)和 1-溴十二烷(23.5 g, 94.2 mmole)並溶於 100 mL 乙腈中，以過量的碳酸鉀處理，使反應於 75°C 在氮條件下歷時約 48 小時。反應之後，過濾移除剩餘的碳酸鉀，而用於反應中的乙腈亦移除。在此，添加二氯甲烷(DCM)和水之混合溶劑進行處

第 104132150 號

民國 105 年 11 月 28 日修正

理，收集分離的有機層並以 MgSO_4 脫水。因此，使用 DCM，經由管柱層析術，得到白色固態產物(4-十二基氧基酚(4-dodecyloxyphenol)；9.8 g, 35.2 mmol)，產率約 37%。

<NMR 分析結果>

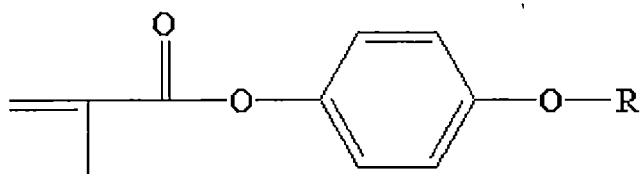
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 6.77(dd, 4H); δ 4.45(s, 1H); δ 3.89(t, 2H); δ 1.75(p, 2H); δ 1.43(p, 2H); δ 1.33-1.26(m, 16H); δ 0.88(t, 3H)。

合成的 4-十二基氧基酚(4-dodecyloxyphenol)(9.8 g, 35.2 mmole)、甲基丙烯酸(6.0 g, 69.7 mmole)、二環己碳二亞胺(DCC; 10.8 g, 52.3 mmole)和對-二甲胺基吡啶(DMPA; 1.7 g, 13.9 mmole)置於瓶中，以 120 ml 二氯甲烷處理，以使反應於室溫在氮下歷時 24 小時。反應完全之後，使用濾器移除反應中製得的鹽(脲鹽)，亦移除剩餘的二氯甲烷。使用己烷和二氯甲烷(DCM)作為流動相通過管柱層析術移除殘渣，並接著將所得產物在甲醇和水的混合溶劑(以 1:1 混合)中再結晶，藉此得到白色固體產物(7.7 g, 22.2 mmole)，產率為 63%。

<NMR 分析結果>

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 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)。

[式 A]



在式 A 中，R 是具有 12 個碳原子的直鏈烷基。

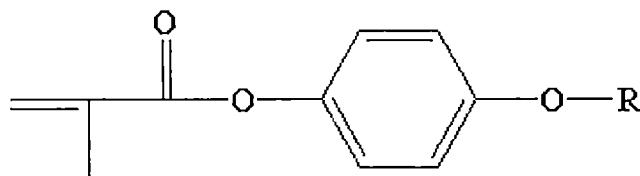
製備例 2. 單體(G)之合成

藉由製備例 1 之方法，合成式 G 化合物，但使用 1-溴丁烷代替 1-溴十二烷。該化合物之 NMR 分析結果示於下方。

<NMR 分析結果>

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

[式 G]



在式 G 中，R 是具有 8 個碳原子的直鏈烷基。

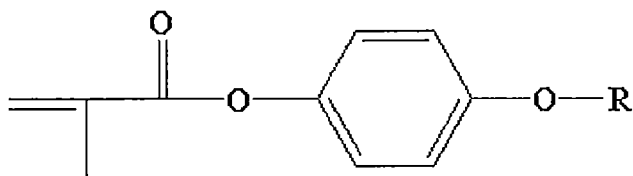
製備例 3. 單體(C)之合成

藉由製備例 1 之方法，合成式 C 化合物，但使用 1-溴癸烷代替 1-溴十二烷。該化合物之 NMR 分析結果示於下方。

<NMR 分析結果>

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

[式 C]



在式 C 中，R 是具有 10 個碳原子的直鏈烷基。

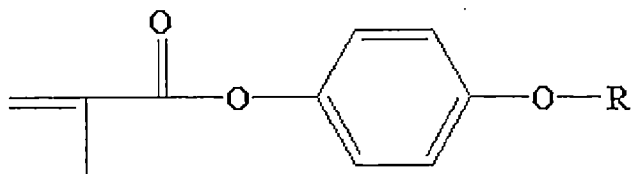
製備例 4. 單體(D)之合成

藉由製備例 1 之方法，合成式 D 化合物，但使用 1-溴十四烷代替 1-溴十二烷。該化合物之 NMR 分析結果示於下方。

<NMR 分析結果>

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

[式 D]



在式 D 中，R 是具有 14 個碳原子的直鏈烷基。

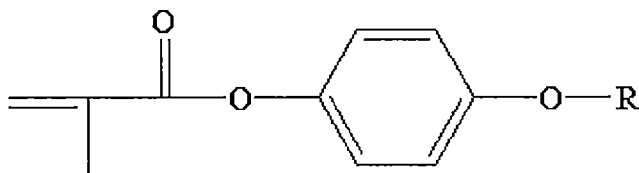
製備例 5. 單體(E)之合成

藉由製備例 1 之方法，合成式 E 化合物，但使用 1-溴十六烷代替 1-溴十二烷。該化合物之 NMR 分析結果示於下方。

<NMR 分析結果>

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

[式 E]



在式 E 中，R 是具有 16 個碳原子的直鏈烷基。

GIWAXS 及 DSC 分析之結果

針對藉由使用製備例 1 至 5 中之單體而製備的 5 種均聚物所進行的 GIWAXS 及 DSC 分析之結果係說明於下列表 1 中。該均聚物係以與下列實施例及比較例中所述之製備巨分子引發劑相同的方法而製備。進一步，針對各個均聚物的 GISAXS 分析之結果示於圖 11 至 15。圖 11 至 15 顯示分別由製備例 1 至 5 中之單體所製備的均聚物之

GIWAXS 結果。

圖 11 中之高斯擬合的 R 平方係約 0.264，圖 14 中之高斯擬合的 R 平方係約 0.676，而圖 15 中之高斯擬合的 R 平方係約 0.932。

[表1]

| | 製備例 | | | | |
|-------|------|----|----|------|-------|
| | 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 |
| 成鏈原子 | 12 | 4 | 10 | 14 | 16 |

Tg：玻璃轉移溫度(°C)
 Tm：熔化轉移溫度(°C)
 Ti：各向同性轉移溫度(°C)
 M/I：熔化轉移波峰的面積(M)相對於各向同性轉移波波峰的面積(I)之比
 FWHM1：在-90至-70度的方位角之半高寬(單位：度)
 FWHM2：在70至90度的方位角之半高寬(單位：度)
 成鏈原子：第一嵌段中的成鏈原子數(= 在各製備例中的化學式的“R”之碳原子數)

實施例 1.

1.785 g 製備例 1 的單體(A)、38 mg 的可逆加成裂片鏈轉移 (RAFT) 試劑 (二硫苯甲酸氰基異丙酯 (cyanoisopropyl dithiobenzoate))、14 mg 的自由基引發劑偶氮雙異丁腈 (AIBN)、和 4.765 mL 的苯置入 10 mL 的 Schlenk 瓶中，在氮氣氛下於室溫攪拌 30 分鐘，以使於 70°C 進行 4 小時的 RAFT 聚合反應。聚合反應之後，反應溶液在 250 mL 甲醇(其為萃取溶劑)中沉澱，經減壓過濾乾燥，由此製備粉紅色的巨分子引發劑。此巨分子引發劑

的產率約 83.1 重量%，該巨分子引發劑的數目平均分子量 (Mn) 和分子量分布 (Mw/Mn) 分別是 11,400 和 1.15。0.3086 g 的巨分子引發劑、1.839 g 的五氟苯乙烯單體和 0.701 mL 的苯置入 10 mL 的 Schlenk 瓶中，在氮氣氛下於室溫攪拌 30 分鐘，以使於 115°C 進行 4 小時的 RAFT 聚合反應。聚合反應之後，反應溶液在 250 mL 甲醇(其為萃取溶劑)中沉澱，經減壓過濾乾燥，由此製備淡粉紅色的嵌段共聚物。此嵌段共聚物的產率約 27.1 重量%，該嵌段共聚物的數目平均分子量 (Mn) 和分子量分布 (Mw/Mn) 分別是 18,900 和 1.19。此嵌段共聚物包括自製備例 1 的單體 (A) 衍生的第一嵌段和自五氟苯乙烯單體衍生的第二嵌段。就表面(親水性表面，其藉由如上述之方法在室溫下的潤濕角係 5 度)所進行的 GISAXS 測量之結果示於圖 1，且就表面(疏水性表面，其藉由如上述之方法在室溫下的潤濕角係 60 度)所進行的 GISAXS 測量之結果示於圖 2。從圖 1 及 2，可證實面內相位繞射圖案可於任何情況中被觀察到。

實施例 2.

藉由如實施例 1 之方法，使用巨分子引發劑及五氟苯乙烯作為單體而製備嵌段共聚物，惟使用製備例 3 的單體 (C) 代替製備例 1 的單體 (A)。此嵌段共聚物包括自製備例 3 的單體 (C) 衍生的第一嵌段和自五氟苯乙烯單體衍生的第二嵌段。GISAXS 分析藉由與實施例 1 相同之方法進行，

且在親水性及疏水性表面兩者上確認面內相位繞射圖案。

實施例 3.

藉由如實施例 1 之方法，使用巨分子引發劑及五氟苯乙烯作為單體而製備嵌段共聚物，惟使用製備例 4 的單體 (D) 代替製備例 1 的單體 (A)。此嵌段共聚物包括自製備例 4 的單體 (D) 衍生的第一嵌段和自五氟苯乙烯單體衍生的第二嵌段。GISAXS 分析藉由與實施例 1 相同之方法進行，且在親水性及疏水性表面兩者上確認面內相位繞射圖案。

實施例 4.

藉由如實施例 1 之方法，使用巨分子引發劑及五氟苯乙烯作為單體而製備嵌段共聚物，惟使用製備例 5 的單體 (E) 代替製備例 1 的單體 (A)。此嵌段共聚物包括自製備例 4 的單體 (E) 衍生的第一嵌段和自五氟苯乙烯單體衍生的第二嵌段。GISAXS 分析藉由與實施例 1 相同之方法進行，且在親水性及疏水性表面兩者上確認面內相位繞射圖案。

比較例 1.

藉由如實施例 1 之方法，使用巨分子引發劑及五氟苯乙烯作為單體而製備嵌段共聚物，惟使用製備例 2 的單體 (G) 代替製備例 1 的單體 (A)。此嵌段共聚物包括自製備例 2 的單體 (G) 衍生的第一嵌段和自五氟苯乙烯單體衍生的第二嵌段。GISAXS 分析藉由與實施例 1 相同之方法進行；

然而，未在親水性及疏水性表面上確認面內相位繞射圖案。

比較例 2.

藉由如實施例 1 之方法，使用巨分子引發劑及五氟苯乙烯作為單體而製備嵌段共聚物，惟使用甲基丙烯酸 4-甲氧基苯酯代替製備例 1 的單體(A)。此嵌段共聚物包括自甲基丙烯酸 4-甲氧基苯酯衍生的第一嵌段和自五氟苯乙烯單體衍生的第二嵌段。GISAXS 分析藉由與實施例 1 相同之方法進行；然而，未在親水性及疏水性表面上確認面內相位繞射圖案。

比較例 3.

藉由如實施例 1 之方法，使用巨分子引發劑及五氟苯乙烯作為單體而製備嵌段共聚物，惟使用甲基丙烯酸十二酯代替製備例 1 的單體(A)。此嵌段共聚物包括自甲基丙烯酸十二酯衍生的第一嵌段和自五氟苯乙烯單體衍生的第二嵌段。GISAXS 分析藉由與實施例 1 相同之方法進行；然而，未在親水性及疏水性表面上確認面內相位繞射圖案。

巨分子引發劑及在上述製備例中所製備之嵌段共聚物的 GPC 結果係總結並列於表 2 中。

[表 2]

| | | 實施例 | | | | 比較例 | | |
|-----|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 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：巨分子引發劑
BCP：嵌段共聚物
Mn：數目平均分子量
PDI：多分散性指數

各嵌段共聚物的評估性質之結果係說明於下列表 3 中。

[表3]

| | | 實施例 | | | | 比較例 | | | Ref |
|------|----|-------|-------|------------|-------|-------|-------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | |
| 第一嵌段 | SE | 30.83 | 27.38 | 26.92 4 | 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 |
| 成鍵原子 | | 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(單位：mN/m)
De：密度(g/cm³)
SE差：第一和第二嵌段的表面能間的差之絕對值
De差：第一和第二嵌段的密度間的差之絕對值
n/D：方程式 $2(nq/(2 \times \pi))$ 所計算之值(n係該側鏈之成鍵原子數，q係顯示在散射向量範圍 0.5 nm^{-1} 至 10 nm^{-1} 內，具有最大波峰面積的波峰之散射向量(q)。
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)

供分析用於以上述之方法來製備各嵌段共聚物的巨分子引發劑之 XRD 圖案的结果係總結並列於表 4 中。比較例 3 的情況中，在散射向量範圍 0.5 nm^{-1} 至 10 nm^{-1} 內未觀察到波峰。

[表 2]

| | 實施例 | | | | 比較例 | | |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|---|
| | 1 | 2 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| q波峰值(單位： nm^{-1}) | 1.96 | 2.15 | 1.83 | 1.72 | 4.42 | 3.18 | - |
| FWHM(單位： nm^{-1}) | 0.57 | 0.63 | 0.45 | 0.53 | 0.97 | 1.06 | - |

實驗例 1. 自組裝性質之評估

藉由將實施例或比較例的嵌段共聚物稀釋於氟苯以具有 0.7 重量%的固體含量而製備之塗覆溶液係經旋轉塗覆於矽晶圓上(塗覆面積：寬 \times 長=1.5cm \times 1.5cm)以具有約 5 nm 之厚度，該經塗覆之塗覆溶液於室溫下乾燥約一小時，並接著在 160 $^{\circ}\text{C}$ 予以熱退火約一小時以形成經自組裝層。對各個經形成之層進行 SEM(掃描電子顯微鏡)分析。圖 3 至 6 係由實施例 1 至 3 的嵌段共聚物所形成的層之 SEM 影像。如圖所證實，在該嵌段共聚物的情況中，自組裝成線形之聚合物層係有效地形成。然而，在比較例的情況中，適當的相分離未實現。舉例而言，圖 7 係比較例 3 之 SEM 結果，且其可證實適當的相分離未實現。

實驗例 2. 自組裝性質之評估

藉由使用實施例 1 之嵌段共聚物，以與實驗例 1 中相同之方法形成聚合物層。聚合物層形成在以鋸脂鯉(piranha)溶液處理且在室溫下潤濕角 5 度之矽基材上；在室溫下潤濕角 45 度之氧化矽基材上；或以 HMDS (六甲基二矽氮烷)處理且在室溫下潤濕角 60 度之矽基材上。圖 8 至 10 係形成在潤濕角分別為 5 度、45 度及 60 度的表面

上之聚合物層之 SEM 影像。從這些圖式，可確認：不論基材表面性質，該嵌段共聚物可形成有效相分離。

實驗例 3.

嵌段共聚物 (BCP1 至 BCP4) 係藉由與實施例 1 中相同之方法而製備，惟式 A 中的 X 值可藉由控制巨分子引發劑及單體之莫耳比而如下列來改變。

[表 5]

| | 式 A 中之 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 |

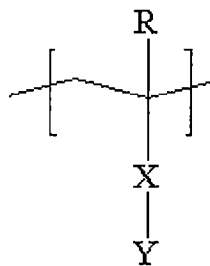
D：第二嵌段的密度(D2)相對於第一嵌段的密度(D1)之比(D2/D1)
M：係形成第一嵌段的製備例 1 的化學式 A 之單體的莫耳質量(346.5 g/mol, M1)相對於形成第二嵌段的五氟苯乙烯之莫耳質量(194.1 g/mol, M2)之比(M1/M2)
K：¹H-NMR 中由於該第二嵌段所展現之波峰的面積(A2)相對於 ¹H-NMR 中由於該第一嵌段所展現之波峰的面積(A1)之比(A2/A1)
L：形成第一嵌段的製備例 1 的化學式 A 之單體中氫原子的莫耳數(molar number)(34, H1)相對於形成該第二嵌段的五氟苯乙烯中之氫原子的莫耳數(3, H2)之比(H1/H2)。

藉由稀釋各個上述嵌段共聚物於氟苯中以具有 0.7 重量%的固體含量而製備之塗覆溶液，旋轉塗覆在矽晶圓上(塗覆面積：寬×長=1.5cm×1.5cm)，以具有約 5 nm 之厚度，該經塗覆的塗覆溶液在室溫下乾燥約一小時，並接著在 160°C 予以熱退火一小時，以形成聚合物層。對所形成之層進行 GISAXS 分析，且結果示於圖式中。圖 18 至 20 係 BCP1、BCP2 及 BCP3 之結果。從圖式中，可確認該嵌段共聚物可在 GISAXS 上展現面內繞射圖案，然而，在 BCP4 的情況中，明確結果無法確認。

申請專利範圍

1. 一種嵌段共聚物，其包含第一嵌段及不同於該第一嵌段之第二嵌段，其中該第一嵌段在 DSC(微差掃描熱量法)中於 -80°C 至 200°C 範圍內展現熔化轉移波峰(melting transition peak)或各相同性轉移波峰(isotropic transition peak)，且其中該第一嵌段包含由下列式 1 所示之單元：

[式 1]



其中，R 係氫或具有 1 至 4 個碳原子的烷基，X 係單鍵、氧原子、硫原子、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、羰基、伸烷基、伸烯基、伸炔基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}_1-$ 或 $-\text{X}_1-\text{C}(=\text{O})-$ ，其中 X_1 係氧原子、硫原子、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基，而 Y 係單價取代基，其包含經連接至具有 8 或更多個成鍵原子的側鏈之環狀結構。

2. 如請求項 1 之嵌段共聚物，其中該嵌段共聚物展現該熔化轉移波峰及該各相同性轉移波峰兩者，且其中顯示該各相同性轉移波峰的溫度(T_i)與顯示該熔化轉移波峰的溫度(T_m)之間的差($T_i - T_m$)係 5°C 至 70°C 。

3. 如請求項 1 之嵌段共聚物，其中該嵌段共聚物展現該熔化轉移波峰及該各相同性轉移波峰兩者，且其中該熔化轉移波峰的面積(M)相對於該各相同性轉移波峰的面

積(I)之比(M/I)係 0.1 至 500。

4. 如請求項 1 之嵌段共聚物，其中該第一嵌段於 -10°C 至 55°C 範圍內展現該熔化轉移波峰。

5. 如請求項 1 之嵌段共聚物，其中該具有 8 或更多個成鏈原子的側鏈符合下列方程式 1：

[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 係熔化轉移波峰之溫度且 n 係該側鏈之成鏈原子數。

6. 如請求項 1 之嵌段共聚物，下列式 A 中的 X 係 1.25 或更高：

[式 A]

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

其中 D 係該第二嵌段的密度(D_2)相對於該第一嵌段的密度(D_1)之比(D_2/D_1)， M 係該第一嵌段的莫耳質量(M_1)相對於該第二嵌段的莫耳質量(M_2)之比(M_1/M_2)， K 係 $^1\text{H-NMR}$ 中由該第二嵌段所展現之波峰的面積(A_2)相對於 $^1\text{H-NMR}$ 中由該第一嵌段所展現之波峰的面積(A_1)之比(A_2/A_1)，且 L 係在 1 莫耳的該第一嵌段的重複單元中之氫原子的莫耳數(molar number)(H_1)相對於在 1 莫耳的該第二嵌段的重複單元中之氫原子的莫耳數(H_2)之比(H_1/H_2)。

7. 如請求項 1 之嵌段共聚物，其中該第一或第二嵌段包含芳族結構。

第 104132150 號

民國 105 年 11 月 28 日修正

8. 如請求項 1 之嵌段共聚物，其中該第一嵌段及該第二嵌段包含芳族結構。

9. 如請求項 1 之嵌段共聚物，其中該第一嵌段包含不具有鹵素原子之芳族結構且該第二嵌段包含具有鹵素原子之芳族結構。

10. 如請求項 1 之嵌段共聚物，其中該第一或第二嵌段包含鹵素原子。

11. 如請求項 1 之嵌段共聚物，其中該第一或第二嵌段包含經鹵素原子取代之芳族結構。

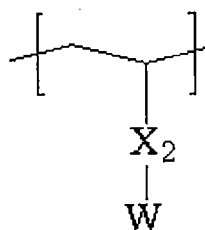
12. 如請求項 1 之嵌段共聚物，其中該第一嵌段包含經連接至成鏈原子數係 8 或更高的該側鏈之芳族結構，且該第二嵌段包含經鹵素原子取代之芳族結構。

13. 如請求項 1 之嵌段共聚物，其中該第二嵌段包含至少 3 個鹵素原子。

14. 如請求項 13 之嵌段共聚物，其中該第二嵌段包含環狀結構且該環狀結構係經鹵素原子取代。

15. 如請求項 1 之嵌段共聚物，其中該第二嵌段包含由下列式 3 所示之單元：

[式 3]



其中，X₂ 係單鍵、氧原子、硫原子、-S(=O)₂-、伸烷

基、伸烯基、伸炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$ ，其中 X_1 係單鍵、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基，而 W 係包括至少一個鹵素原子之芳基。

16. 一種聚合物層，其包括如請求項 1 之嵌段共聚物，其中該嵌段共聚物係經自組裝。

17. 一種用於製備聚合物層之方法，其包括形成聚合物層於基材上，該聚合物層包括如請求項 1 之嵌段共聚物，其中該嵌段共聚物係經自組裝。

18. 一種圖案形成方法，其包括選擇性地自基材上之聚合物層去除第一或第二嵌段，該聚合物層包括如請求項 1 之嵌段共聚物，其中該嵌段共聚物係經自組裝。