



(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 I745649 B

(45) 公告日：中華民國 110 (2021) 年 11 月 11 日

(21) 申請案號：108102713

(22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 01 月 24 日

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

C08J5/18 (2006.01)

(30) 優先權：2018/01/26 南韓

10-2018-0010050

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

南韓

(72) 發明人：朴魯振 PARK, NO JIN (KR) ; 金進坤 KIM, JIN KON (KR) ; 崔青龍 CHOI, CHUNG

RYONG (KR) ; 尹聖琇 YOON, SUNG SOO (KR)

(74) 代理人：林志剛

審查人員：吳俊逸

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：19 共 38 頁

(54) 名稱

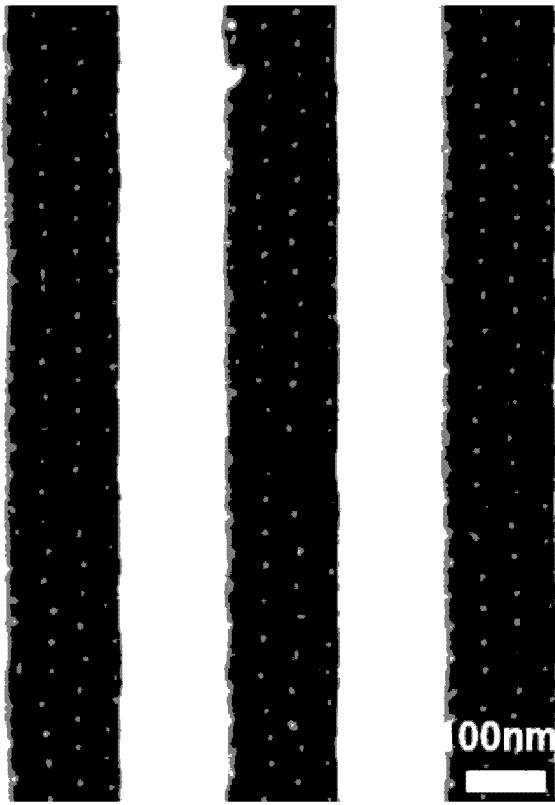
含有感光部分之嵌段共聚物

(57) 摘要

本申請案提出嵌段共聚物和其用途。本申請案之嵌段共聚物具有優良的自組裝性質或相分離特性且同時具有能夠改變一次形成的自組裝結構的特性，或提出一種能夠在聚合物膜中形成相分離結構圖案之嵌段共聚物。

The present application may provide a block copolymer and a use thereof. The present application may provide a block copolymer and a use thereof. The block copolymer of the present application may have excellent self-assembly properties or phase separation characteristics and simultaneously have characteristics capable of changing the self-assembly structure formed once, or provide a block copolymer capable of forming a pattern of phase separation structures in a polymer membrane.

指定代表圖：



【圖 18】



I745649

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

含有感光部分之嵌段共聚物

### 【英文發明名稱】

BLOCK COPOLYMER CONTAINING PHOTO-SENSITIVE MOIETY

### 【中文】

本申請案提出嵌段共聚物和其用途。本申請案之嵌段共聚物具有優良的自組裝性質或相分離特性且同時具有能夠改變一次形成的自組裝結構的特性，或提出一種能夠在聚合物膜中形成相分離結構圖案之嵌段共聚物。

### 【英文】

The present application may provide a block copolymer and a use thereof. The present application may provide a block copolymer and a use thereof. The block copolymer of the present application may have excellent self-assembly properties or phase separation characteristics and simultaneously have characteristics capable of changing the self-assembly structure formed once, or provide a block copolymer capable of forming a pattern of phase separation structures in a polymer membrane.

【指定代表圖】第( 18 )圖。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

# 【發明說明書】

## 【中文發明名稱】

含有感光部分之嵌段共聚物

## 【英文發明名稱】

BLOCK COPOLYMER CONTAINING PHOTO-SENSITIVE MOIETY

## 【技術領域】

【0001】本申請案主張2018年1月26日所提出韓國專利申請案第10-2018-0010050號之申請日的權利，茲將該案全文以引用方式納入本文中。

【0002】本申請案係關於含有感光部分之嵌段共聚物。

## 【先前技術】

【0003】嵌段共聚物具有一種其中具不同化學結構的聚合物嵌段經由共價鍵鏈接的分子結構。嵌段共聚物可藉相分離形成週期性排列的結構，如球狀、柱狀、螺旋體(gyroid)狀或層狀結構。藉嵌段共聚物的自組裝現象形成之結構的區域(domain)尺寸可經廣泛控制且可製造各種類型的結構，使得嵌段共聚物可施用至高密度磁性儲存介質、奈米線製造、各種新一代奈米裝置(如，量子點或金屬點或磁性記錄介質)、或藉微影法形成圖案等。

**【發明內容】**

所欲解決技術問題

**【0004】** 本申請案提供嵌段共聚物和其用途。

解決問題之技術手段

**【0005】** 本申請案係關於嵌段共聚物。本申請案中，術語嵌段共聚物是兩種彼此不同的聚合物鏈段藉共價鍵鏈接的形式之共聚物。

**【0006】** 本申請案中，兩種聚合物鏈段相同的事實是指對應以下三種情況中之任一者的情況。第一，(1)在聚合物鏈段的任二種之中，所含作為主要組份之單體單元的種類彼此相同，或(2)在兩種聚合物鏈段中所含之50%或更高、55%或更高、60%或更高、65%或更高、70%或更高、75%或更高、80%或更高、85%或更高或90%或更高的單體單元種類是共同的且各聚合物鏈段中之共同的單體單元的重量比偏差在30%之內、在25%之內、在20%之內、在20%之內、在15%之內、在10%之內或在5%之內，聚合物鏈段二者可經相同處理。此處，適當地，共同單體單元的比符合兩種聚合物鏈段模式。例如，若任何聚合物鏈段1具有A、B、C、D和F單體單元而另一聚合物鏈段2具有D、F、G和H單體單元，則聚合物鏈段1和2中的共同單體單元是D和F，此處，在聚合物鏈段1的位置中，因為共五種單體單元中的兩種是共同，所以共同比是40%(=100×2/5)，但在聚合物鏈段2的位置中，該比是50%(=100×2/5)。因此，此

情況中，因為只有在聚合物鏈段 2 中的共同比不低於 50%，所以兩聚合物鏈段可被視為不相同。另一方面，共同單元的重量比的偏差是大重量比減去小重量比之後除以小重量比所得數值的百分比。例如，以上情況中，若鏈段 1 中 D 單體單元的重量比基於鏈段 1 中的總單體單元的總重量比 100% 是約 40% 而鏈段 2 中 D 單體單元的重量比基於鏈段 2 中總單體單元的總重量比 100% 是約 30%，則重量比偏差可為約 33% ( $=100 \times (40-30)/30$ )。若共同單體單元在兩個鏈段中為二或更多種，為了要成為相同鏈段，當對所有的共同單體或對作為主要組份的單體單元符合重量比偏差在 30% 之內時，其可被視為共同單體。

【0007】另一實例中，即使任何兩個鏈段的溶解度參數偏差是在 30% 之內、在 25% 之內、在 20% 之內、在 20% 之內、在 15% 之內、在 10% 之內或在 5% 之內，此二個鏈段可被視為相同。如同重量比偏差的情況，該溶解度參數偏差是大的溶解度參數減去小的溶解度參數之後除以該小的溶解度參數所得數值的百分比。

【0008】藉以上標準被視為相同的各聚合物鏈段可為不同類型的聚合物(如，任一鏈段為嵌段共聚物形式而其他鏈段為隨機共聚物形式)，但其可以適當地地為相同的聚合物類型。

【0009】本申請案中，如果滿足三個標準中之任一者，則可視為相同。例如，即使溶解度參數偏差超過 30%，當共同單體的比是 50% 或更高且重量比偏差是 30%

或更低時，其可為相同鏈段，反之亦然。相反地，當皆不符合所有三個標準時，可以將它們視為不同的鏈段。

**【0010】** 此說明書中，標的物中含某些組份作為主要組份是指所包括的組份的重量比是55%或更高、60%或更高、65%或更高、70%或更高、75%或更高、80%或更高、85%或更高、或90%或更高的情況，且在此情況中，未特別限制該比的上限，其可為，例如，約100%。例如，組份A含於組份B中作為主要組份的事實是含於相關組份B中之組份A的重量基於組份B總重量的是在以上範圍內的情況。

**【0011】** 本申請案之嵌段共聚物至少包含第一聚合物鏈段、第二聚合物鏈段、和第三聚合物鏈段。這三個鏈段可為彼此相同或不同的鏈段，但不包括所有三個鏈段皆相同的情況。一個例子中，該嵌段共聚物具有星形結構，其中該三個聚合物鏈段共價鍵結至一個連接點同時共用該連接點。此種嵌段共聚物在此技術領域中亦稱為雜臂嵌段共聚物(miktoarm block copolymer)。本申請案之嵌段共聚物也可具有額外的聚合物鏈段，只要其包含至少該三個鏈段即可。一個例子中，本申請案之嵌段共聚物可具有3至10、3至8、3至6、3或4個鏈段。

**【0012】** 本嵌段共聚物中，該三個聚合物鏈段中的至少一個聚合物鏈段可藉所謂之可裂解的鏈接子鏈接至該連接點。本申請案中，該可裂解的鏈接子是指可藉外部作用(如，施熱或照光)裂解的鏈接子。此鏈接子眾所周知。

**【0013】** 本申請人已證實在如上之具有星狀結構的嵌段共聚物中，藉可裂解的鏈接子鏈接該等聚合物鏈段的至少一者可形成自組裝結構，且之後可改變相關的自組裝結構，此如以下所述者。例如，不受限於理論，相信在藉由施用包含三個鏈段的嵌段共聚物以形成自組裝結構之後，當該可裂解的鏈接子經由外部作用而裂解時，形成已裂解鏈段和殘留嵌段共聚物之混合物且藉由所形成的摻合物在相分離結構中分離的相的界面處的曲率改變，藉此改變相分離結構。

**【0014】** 特別地，本申請人發現藉由使該三個聚合物鏈段(即，第一至第三聚合物鏈段)中之至少任一者含有乙烯基吡啶單元，可得到一種在球狀結構和柱狀結構之間可有效率地進行切換的嵌段共聚物。特別地，具有以上結構的嵌段共聚物可為一種當所有的三個鏈段彼此鏈接時形成球狀結構，而當可裂解的鏈接子分離時實現柱狀結構的嵌段共聚物。該含有乙烯基吡啶單元的鏈段可包含該乙烯基吡啶單元作為主要組份。

**【0015】** 為了更有效地達到以上作用，該嵌段共聚物中的第一至第三聚合物鏈段中之任一者可以與其他兩個聚合物鏈段不同。一個例子中，該嵌段共聚物中的第一至第三聚合物鏈段中之二個聚合物鏈段可以彼此相同，而其他聚合物鏈段可以與此二個聚合物鏈段不同。此結構中，藉可裂解的鏈接子鏈接的鏈段可為彼此相同的兩個聚合物鏈段中之任一者。此情況中，在藉裂解形成的摻合物中之可

裂解的鏈接子與殘留嵌段共聚物的任一鏈段混合的同時實現相分離結構且與其他鏈段不互溶，可實現相分離結構的新結構。

**【0016】** 未特別限制在該嵌段共聚物中各鏈段的具體種類。例如，該第一至第三聚合物鏈段可以各選自由聚乙炔基吡咯烷酮鏈段、聚乳酸鏈段、聚乙炔基吡啶鏈段、聚苯乙烯鏈段(如，聚苯乙烯或聚三甲基矽基苯乙烯)、聚伸烷氧鏈段(如，聚伸乙氧)、聚丁二烯鏈段、聚異戊二烯鏈段、聚烯烴鏈段(如，聚乙炔)或聚((甲基)丙烯酸烷酯)鏈段(如，聚甲基丙烯酸甲酯)所組成群組，以符合以上條件。

**【0017】** 一個例子中，不同於該兩個聚合物鏈段之聚合物鏈段可為包括該乙炔基吡啶單元的聚合物鏈段。在此情況中，不同於該包括乙炔基吡啶單元的聚合物鏈段的該兩個聚合物鏈段可以各包含苯乙烯單元，且可含括此苯乙烯單元作為主要組份。

**【0018】** 本申請案中，未特別限制鏈接該聚合物鏈段之該可裂解的鏈接子的類型，且可施用已知的可裂解的鏈接子。例如，該鏈接子是光可裂解的鏈接子，其可為包括2-硝基苄基、香豆素基或芘基烷基的鏈接子等作為已知的鏈接子。此種鏈接子眾為周知，且也已經知道藉由施用此鏈接子來鏈接鏈段之方法。本申請案中，適當的鏈接子可無限制地選自這些已知的鏈接子並使用。

**【0019】** 該嵌段共聚物可具有在例如1000至1000000

的範圍內的數量平均分子量(Mn)。此說明書中，術語數量平均分子量是使用GPC(凝膠滲透層析)相關於聚苯乙烯標準品的轉化值，且除非另外指明，否則文中的術語分子量是指數量平均分子量。另一例子中，該分子量(Mn)可為，例如，5000或更高、10000或更高、50000或更高、100000或更高、300000或更高、400000或更高、或500000或更高。另一例子中，該分子量(Mn)可為900,000或更低、800,000或更低、或700,000或更低。該嵌段共聚物可具有在1.01至2的範圍內的多分散度(polydispersity, Mw/Mn)。另一例子中，該多分散度可為約1.05或更高、或約1.1或更高。另一例子中，該多分散度可為約1.5或更低。

【0020】在此範圍內，該嵌段共聚物可展現適當的自組裝性。可以考量所欲的自組裝結構等而調整嵌段共聚物的數量平均分子量等。

【0021】當該嵌段共聚物至少包含該第一至第三鏈段時，各鏈段在該嵌段共聚物中的比並無別限制，可以考量所欲自組裝性質而適當選擇。例如，如上述者，當該第一至第三鏈段中的任二者是相同鏈段而其他者是不同鏈段時，則該一個不同的鏈段在該嵌段共聚物中的比可以在10mol%至90mol%的範圍內。

【0022】未特別限制製造本申請案之嵌段共聚物之方法，且可施用已知方法。

【0023】例如，該嵌段共聚物可藉CLP(經控制的 / 活性聚合反應)方法使用形成各鏈段的單體製造。例如，可

為陰離子聚合反應(其中在如鹼金屬或鹼土金屬的無機酸鹽存在下，藉由使用有機稀土金屬錯合物作為聚合反應引發劑或者藉由使用有機鹼金屬化合物作為聚合反應引發劑而合成嵌段共聚物)、陰離子聚合法(其中，在有機鋁化合物存在下，藉由使用有機鹼金屬化合物作為聚合反應引發劑而合成嵌段共聚物)、原子轉移自由基聚合法(ATRP)(其使用原子轉移自由基聚合反應劑作為聚合反應引發劑)、ARGET(Activators Regenerated by Electron Transfer，藉電子轉移再生的活化劑)原子轉移自由基聚合法(ATRP)(其使用原子轉移自由基聚合反應劑作為聚合反應引發劑，但在產生電子的有機或無機還原劑下進行聚合反應)、ICAR(Initiators for Continuous Activator Regeneration)用於連續活化劑再生之引發劑)原子轉移自由基聚合法、藉可逆加成-斷裂鏈轉移(reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT)之聚合法(其使用無機還原劑和可逆加成-斷裂鏈轉移劑)或使用有機碲化合物作為引發劑之方法等，且可自這些方法選擇和施用適當的方法。

**【0024】** 此程序中，可以施用引發劑、鏈轉移劑或已施加保護基等的嵌段共聚物以形成星狀結構，也可以進行用以引入可裂解的鏈接子的已知程序。

**【0025】** 本申請案亦係關於包含該嵌段共聚物之聚合物膜。該聚合物膜可用於各種應用，且例如，可用於各種電力或電子元件、形成圖案之程序、記錄介質(如，磁性儲存介質和快閃記憶體)、或生物感知器等。

【0026】一個例子中，在聚合物膜中的該嵌段共聚物可經由自組裝實現週期性結構，包括球狀、柱狀、螺旋體狀和層狀結構等。

【0027】例如，該嵌段共聚物中的第一或第二鏈段或共價鍵結至彼的其他鏈段中的另一鏈段可形成規則的結構，如，層狀或柱狀。

【0028】一個例子中，在該嵌段共聚物中的相分離結構可為一種其中二或多個上述結構一起存在的結構。如上述者，此結構可以是在藉由施用本申請案之嵌段共聚物而立即形成自組裝結構之後，經由將可裂解的鏈接子加以裂解而形成。因此，此情況中，該第一至第三聚合物鏈段的一個鏈段可以已裂解的狀態與包含兩個其他鏈段的嵌段共聚物在聚合物膜中混合。

【0029】一個例子中，可以在該第一至第三鏈段皆在聚合物膜中連接的狀態或部分實現球狀結構，且可以在處於已裂解狀態的第一至第三聚合物鏈段之一與含有另外兩個鏈段的嵌段共聚物混合的狀態或部分實現柱狀結構。

【0030】此處，與含有另外兩個鏈段的嵌段共聚物混合之已處於裂解狀態的聚合物鏈段可為含有苯乙烯單元的鏈段。

【0031】本申請案亦係關於使用該嵌段共聚物形成聚合物膜之方法。該方法可包含在基材上形成包含自組裝狀態的嵌段共聚物之聚合物膜。例如，該方法可包含藉由施用之類，在基材上形成嵌段共聚物層或嵌段共聚物稀釋於

適當溶劑中之塗覆液層之程序，及，必要時，老化或熱處理該層。

**【0032】** 該老化或熱處理之進行可以基於，例如，該嵌段共聚物的相轉變溫度或玻璃轉變溫度，且可於，例如，高於相轉變溫度或玻璃轉變溫度的溫度進行。未特別限制進行熱處理的時間，且此處理可以在，例如，約1分鐘至72小時，的範圍內進行，但可視須要地改變該時間。該聚合物薄膜的熱處理溫度可為，例如，約100°C至250°C，但此可以考慮所用的嵌段共聚物而改變。

**【0033】** 另一例子中，形成的層亦可以在非極性溶劑和 / 或極性溶劑中於室溫進行溶劑老化約1分鐘至72小時。

**【0034】** 一個例子中，形成聚合物膜的方法含以下步驟：使用上述嵌段共聚物實現第一相分離結構；及將該已實現第一相分離結構之嵌段共聚物的可裂解鏈接子裂解，及如上述者，藉裂解步驟，在該聚合物膜中形成不同於該第一相分離結構的第二相分離結構。此情況中，對於裂解該可裂解的鏈接子的方法沒有特別的限制，可以考慮施用的鏈接子的種類而選擇適當的方法。

**【0035】** 一個例子中，該第一相分離結構可為球狀結構而該第二相分離結構可為柱狀結構。

**【0036】** 此裂解可以在整個聚合物膜中進行，或者亦可經由遮罩之類地僅在一部分進行。該第一和第二該相分離結構可以選自由球狀、柱狀、螺旋體狀和層狀結構所組

成群組中之任一者。

**【0037】** 本申請案亦係關圖案化方法。例如，該方法可包含自具有基材的積層選擇性地移除該嵌段共聚物的任一鏈段，且該聚合物膜形成於基材上並包含自組裝的嵌段共聚物的程序。該方法可為在該基材上形成圖案之方法。例如，該方法可包含將包含該嵌段共聚物的聚合物膜形成於基材上，選擇性地移除存在於該膜中的嵌段共聚物的一或更多個嵌段，及之後蝕刻該基材。以此方式，能夠形成，例如，奈米尺寸精細圖案。此外，經由上述方法，取決於該嵌段共聚物在該聚合物膜中的形狀，可形成各種類型的圖案(如，奈米條或奈米孔)。必要時，不同於該嵌段共聚物的共聚物或均聚物等可經混合用於圖案形成。對於施用於此方法的該基材的類型沒有特別的限制且可以視所須地選擇，且例如，可以施用氧化矽之類。

**【0038】** 例如，該方法可形成展現高縱橫比之氧化矽的奈米尺寸圖案。例如，在氧化矽上形成聚合物膜及選擇性地移除該嵌段共聚物(此處，該嵌段共聚物為聚合物膜)的任一嵌段之後，形成預定結構，可藉各種方式蝕刻該氧化矽，例如，反應性離子蝕刻之類，以實現包括奈米條或奈米孔等圖案的各種形狀。

**【0039】** 對於在以上方法中選擇性地移除該嵌段共聚物中的任一嵌段之方法沒有特別的限制，且例如，可以使用藉由以適當的電磁波(例如，紫外光之類)照射聚合物膜以移除相對軟的鏈段的方法。此情況中，根據該嵌段共聚

物的嵌段類型決定紫外光照射條件，且該方法可以，例如，藉具有約254 nm的波長的紫外光照射1分鐘至60分鐘的方式進行。

【0040】此外，照射紫外光之後，也可以進行以酸之類處理聚合物膜的步驟以進一步移除藉紫外光分解的鏈段。

【0041】此外，對於使用其嵌段經選擇性地移除的聚合物膜作為遮罩來蝕刻該基材的步驟沒有特別的限制，其可以例如使用CF<sub>4</sub>/Ar離子之類經由反應性離子蝕刻步驟進行且在此程序之後，亦可進行藉氧電漿處理之類自基材移除聚合物膜的步驟。

發明對照先前技術之功效

【0042】本申請案提供嵌段共聚物和其用途。本申請案之嵌段共聚物可具有優良的自組裝性或相分離特性且同時具有能夠在形成時立即改變自組裝結構的特性，或者提供能夠在聚合物膜中形成相分離結構的圖案之嵌段共聚物。

#### 【圖式簡單說明】

【0043】圖1至10是製備例中製造的化合物或聚合物的分析結果。

【0044】圖11是實例1中，聚合物(D)在紫外光照射之前和之後的GPC曲線。

【0045】圖12是實例2中，聚合物(D)在紫外光照射之前之樣品的TEM影像。

【0046】圖13是實例2中，聚合物(D)在紫外光照射之後之樣品的TEM影像，此處，上左方處的小影像是自垂直方向取得的TEM影像。

【0047】圖14是實例2中，聚合物(D)在紫外光照射之前之樣品的SAXS圖。

【0048】圖15是實例2中，聚合物(D)在紫外光照射之後之樣品的SAXS圖。

【0049】圖16是實例3中，聚合物(D)在紫外光照射之前，薄膜樣品的截面AFM影像。

【0050】圖17是實例3中，聚合物(D)在紫外光照射之後，薄膜樣品的截面AFM影像。

【0051】圖18是實例4中，薄膜樣品已轉移至金屬奈米粒子，聚合物(D)在紫外光照射之前的SEM影像。

【0052】圖19是實例4中，薄膜樣品已轉移至金屬奈米粒子，聚合物(D)在紫外光照射之後的SEM影像。

### 【實施方式】

【0053】下文中，將藉實例詳細描述本申請案，但本申請案之範圍不受限於以下實例。

#### 【0054】1. NMR測定

【0055】NMR分析係使用包括Varian Unity Inova(500 MHz)光譜儀和三重共振5 mm探頭之NMR光譜儀於室溫進

行。分析物以用於 NMR 測定的溶劑 ( $\text{CDCl}_3$ ) 稀釋至約 10 mg/ml 的濃度，且化學位移以 ppm 表示。

【0056】 <施用的縮寫>

【0057】 br=寬訊號，s=單峰，d=雙峰，dd=雙重雙峰，t=三峰，dt=雙重三峰，q=四峰，p=五峰，m=多峰。

【0058】 2. GPC(凝膠滲透層析)

【0059】 數量平均分子量 ( $M_n$ ) 和分子量分佈係使用 GPC(凝膠滲透層析術) 測定。分析物(如實例或比較例的嵌段共聚物或巨大的引發劑)置於 5 mL 瓶中並以 THF(四氫呋喃)稀釋至約 1 mg/mL 左右的濃度。之後，用於校正的標準樣品和待分析的樣品以針筒濾器(孔尺寸：0.45  $\mu\text{m}$ )過濾及之後測定。使用 ChemStation(得自 Agilent Technologies Inc.) 作為分析程式，藉由比較樣品的沖提時間和校正曲線以分別得到重量平均分子量 ( $M_w$ ) 和數量平均分子量 ( $M_n$ )，並藉其比 ( $M_w/M_n$ ) 計算分子量分佈 (PDI)。GPC 的測定條件如下。

【0060】 <GPC 測定條件>

【0061】 儀器：1200 系列，得自 Agilent Technologies

【0062】 管柱：使用兩個 PLgel mixed B，得自

Polymer Laboratories

【0063】 溶劑：THF

【0064】 管柱溫度：35°C

【0065】 樣品濃度：1 mg/mL，注射 200  $\mu\text{L}$

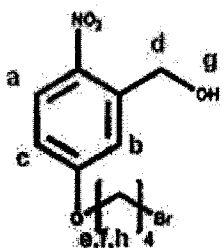
【0066】 標準樣品：聚苯乙烯 ( $M_p$ ：3900000，

723000, 316500, 52200, 31400, 7200, 3940, 485)

**【0067】製備例 1.**

**【0068】** 藉以下方式製備以下的式 1 化合物 (5-(4-溴丁氧基)-2-硝基苯基) 甲醇)。5 g (29.6 mmol) 的 5-羥基-1-硝基苯基醇溶於 200 mL 的乙腈中及之後將氫化鈉 (2.16 g, 90 mmol) 的含水溶液加至其中，同時於 0°C 攪拌。所得黃色沉澱物經過濾並溶於 DMF (150 mL) 中。在其完全溶解之後，二溴丁烷 (7.03 g, 32.56 mmol) 於室溫緩慢添加。反應 12 小時之後，倒入蒸餾水以中止反應且反應物以乙酸乙酯萃取。萃取物藉管柱層析法純化以得到以下的式 1 化合物。附圖 1 是該化合物的分析結果。

**【0069】[式 1]**



**【0070】**

**【0071】<NMR分析結果>**

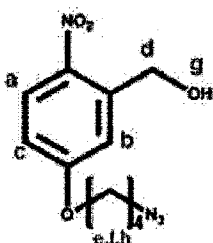
**【0072】**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): d 8.06 (d, 1H); d 7.12 (s, 1H); d 6.78 (d, 1H); d 4.88 (s, 2H); d 4.02 (t, 2H); d 3.32 (t, 2H); d 3.20 (s, 1H); d 1.98 (p, 2H); d 1.90 (p, 2H).

**【0073】製備例 2.**

**【0074】** 藉以下方式製備以下的式 2 化合物 (5-(4-疊氮基丁氧基)-2-硝基苯基) 甲醇)。製備例 1 中的式 1 化合物 (8.5 g, 27.9 mmol) 和疊氮化鈉 (2.36 g, 36.3 mmol) 溶於丙酮和蒸

餾水(6:1)的混合溶劑中，並在氮氣氛中於65°C迴流以得到標的產物。附圖2是該化合物的分析結果。

【0075】 [式2]



【0076】

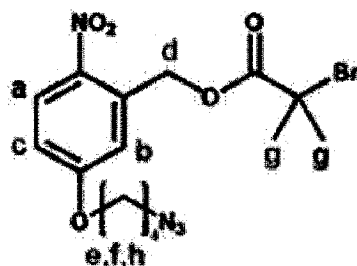
【0077】 <NMR分析結果>

【0078】  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): d8.06 (d, 1H); d7.12 (s, 1H); d6.78 (d, 1H); d5.52 (s, 2H); d4.02 (t, 2H); d3.32 (t, 2H); d3.20 (s, 1H); d1.98 (p, 2H); d1.90 (p, 2H).

【0079】 製備例3.

【0080】 藉以下方式製備以下的式3化合物(5-(4-疊氮基丁氧基)-2-硝基苯基2-溴-2-甲基丙酸酯)。製備例2中的式2化合物(7.19 g, 27.0 mmol) 溶於THF(四氫呋喃)中，並在氮氣氛下於40°C與三乙胺(3.24 g, 32.0 mmol)攪拌的同時添加2-溴-2-甲基丙醯溴(7.45 g, 32.4 mmol)。濾除反應中生成的鹽且殘餘物藉管柱層析純化得到以下的式3化合物。圖3是該化合物的分析結果。

【0081】 [式3]



【0082】

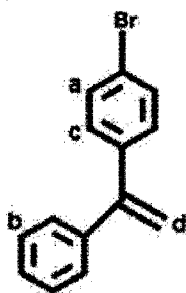
## 【0083】&lt;NMR分析結果&gt;

【0084】 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): d8.06 (d, 1H); d7.12 (s, 1H); d6.78 (d 1H); d5.52 (s, 2H); d4.02 (t, 2H); d3.32 (t, 2H); d1.99 (s, 6H); d1.98 (p, 2H); d1.90 (p, 2H).

## 【0085】製備例4.

【0086】藉以下方式製備以下的式4化合物(1-溴-4-(1-苯基乙烯基)苯)。甲基三苯基溴化磷(7.2 g, 20 mmol)和三級丁氧化鉀(2.3 g, 20 mmol)置於THF(四氫呋喃)(50 mL)中，緩慢添加已有對-溴二苯甲酮(3.4 g, 17 mmol)溶於其中的THF(四氫呋喃)(35 mL)同時於室溫攪拌，且該混合物反應3小時。反應之後，添加氯化銨飽和水溶液以中止反應且反應混合物以二乙醚萃取以得到式4化合物作為產物。圖4是該化合物的分析結果。

## 【0087】[式4]



## 【0088】

## 【0089】&lt;NMR分析結果&gt;

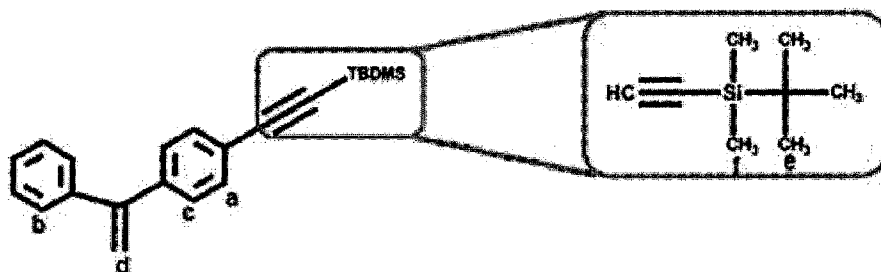
【0090】 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): d7.33 (d, 2H); d7.19 (d, 5H); d7.05 (d, 2H); d5.32 (d, 2H).

## 【0091】製備例5.

【0092】藉以下方式製備以下的式5化合物(三級丁基

二甲基((4-(1-苯基乙炔基)苯基)乙炔基)矽烷)。製備例4中的式4化合物(3.89 g, 15 mmol)完全溶於吡啶(50 mL)中，之後於其中添加三級丁基二甲基矽基乙炔(2.53 g, 18 mmol)。之後，反應於50°C進行24小時，接著過濾及以己烷萃取，及之後萃出物經管柱層析純化以得到式5化合物。圖5是該化合物的分析結果。

【0093】 [式5]



【0094】

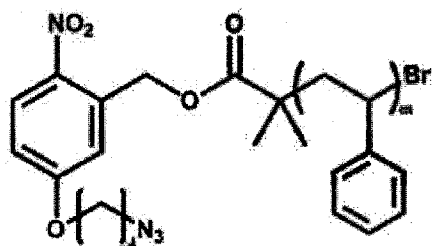
【0095】 <NMR分析結果>

【0096】  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): d7.33 (d, 2H); d7.19 (d, 5H); d7.05 (d, 2H); d5.32 (d, 2H); d1.03(s, 9H); d0.22(d, 6H).

【0097】 製備例6.

【0098】 合成以下式6的聚合物(A)。製備例3中的式3化合物(50 mg)作為引發劑，苯乙烯(6 mL)、溴化銅(I)(18 mg)和PMDETA(N,N,N',N'',N'''-五甲基二仲乙三胺，24  $\mu\text{L}$ )混合的反應液經凍融三次並在於90°C攪拌的同時在氮氣氛下聚合。該聚合物溶液通過氧化鋁管柱以移除觸媒並在甲醇中沉澱以得到聚合物(A)粉末。此聚合物(A)具有約12,000的數量平均分子量(Mn)和約1.18的分子量分佈(Mw/Mn)。圖6出示此聚合物(A)的測定結果。

【0099】 [式6]

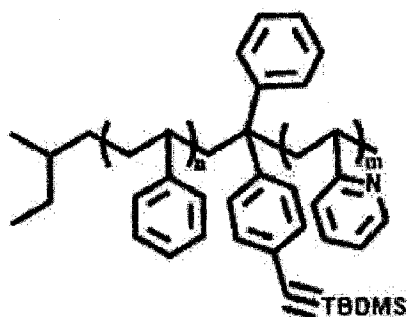


【0100】

【0101】 製備例 7.

【0102】 合成以下式 7 的聚合物 (B)。氯化鋰 (0.3 g) 和 THF (80 mL) 在氬氣氛中置於反應器中並於  $-78^{\circ}\text{C}$  攪拌使得它們充分溶解。之後，86  $\mu\text{L}$  的二級丁基鋰溶液以 1.2 M 的濃度添加並在其中添加經純化的苯乙烯 (3.0g)。充分攪拌約 1 小時之後，添加製備例 5 中的式 5 化合物。之後，添加 2-乙炔基吡啶 (2VP) (1.25g) 並攪拌約 1 小時左右，及之後使用 2-丙醇中止此反應以得到聚合物 (B)。此聚合物 (B) 具有約 45000 的數量平均分子量 ( $M_n$ ) 和約 1.20 的分子量分佈 ( $M_w/M_n$ )。此外，聚苯乙烯鏈段在聚合物 (B) 中的質量分率是約 72%。圖 7 出示此聚合物 (B) 的 GPC 測定結果。

【0103】 [式7]



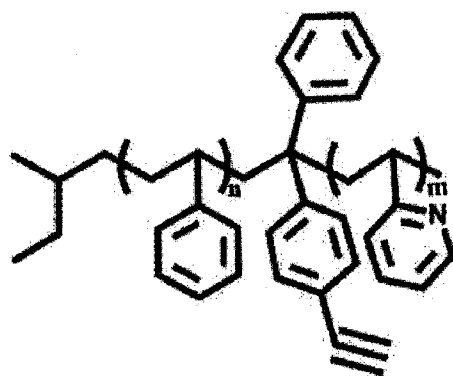
【0104】

【0105】 製備例 8.

【0106】 自以上式 7 的聚合物 (B) 移除作為保護基的

TBDMS以合成以下式8的聚合物(C)。製備例7的聚合物(B)完全溶於THF並以氮充分脫氣，並將10 mL四丁基氟化銨溶液(1.0M，在THF中)加至其中並於室溫攪拌12小時。反應之後，移除THF並將溶劑改為氯仿，且此反應物經由管柱層析法純化。如圖8中所示，證實 $d=0.2$ 的峰對應於在以上反應中消失之聚合物(B)中的保護基中所含的 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 。

【0107】[式8]



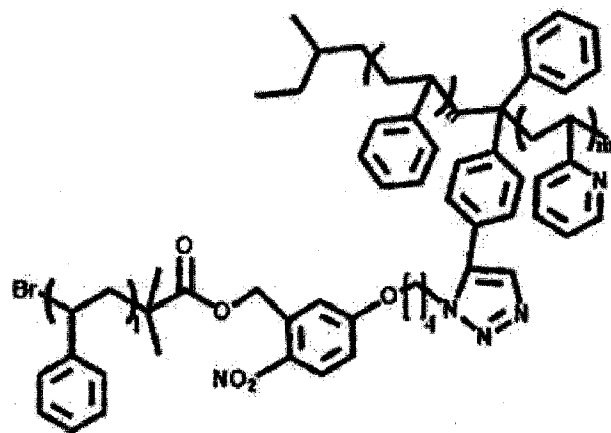
【0108】

【0109】製備例9.

【0110】聚合物(A)和聚合物(C)經偶合以合成具有三個聚合物鏈段臂的雜臂嵌段共聚物(聚合物(D))。0.1 g (1.2當量)的聚合物(A)和0.25 g (1.0當量)的聚合物(C)在5 mL的THF中充分溶解且接著以氮脫氣。在將PMDETA(N,N,N',N'',N'''-五甲基二伸乙三胺，24 mL)和溴化銅(I)(18 mg)依序置於反應器中之後，反應器經密封並於室溫攪拌2天，及之後經由純化移除剩餘的聚合物(A)以得到聚合物(D)。聚合物(D)具有約60000的數量平均分子量( $M_n$ )和約1.20的分子量分佈( $M_w/M_n$ )。此外，聚合物(D)中之聚苯乙烯鏈段的質量分率是約80%。圖9是聚合物(D)的GPC測定結果，

而圖 10 是比較反應之前和之後的 NMR 的結果。

【0111】 [式 9]



【0112】

【0113】 實例 1.

【0114】 10 mg 的聚合物 (D) 溶於 THF (5 mL)，塗覆在玻璃基材上，並以具有約 365 nm 的波長的紫外光照射。確認在紫外光照射 1 小時之後，聚合物 (D) 之光裂解的鏈接子分解並因此而使得聚合物完全分解成聚合物 (A) 的衍生物和聚合物 (C) 的衍生物。此外，作為藉 GPC 分析分解的聚合物的結果，確認對應於聚合物 (A) 的衍生物和聚合物 (C) 的衍生物的峰 (圖 11)。

【0115】 實例 2.

【0116】 10 mg 的聚合物 (D) 溶於 THF (5 mL) 並進行溶劑滴鑄以製備兩個樣品，此處一個樣品未以紫外光照射而另一樣品經具有約 365 nm 波長的紫外光照射。之後，此二個樣品各者於約 230 °C 退火 3 天左右並進行切片以製備 TEM (穿透式電子顯微鏡) 試樣，其中使用試樣確認 TEM，且這兩個樣品亦進行 SAXS (小角度 X-射線繞射) 分析。作

為確認的結果，在兩個樣品中之未照射紫外光的樣品中觀察到微相分離結構。測定的結果示於圖12至15。

**【0117】實例3.**

**【0118】** 聚合物(D)旋塗在矽基材上以製備具有約60nm的厚度的聚合物薄膜樣品。然後，樣品的一部分未以紫外光照射而另其他部分經具有約365nm的波長的紫外光照射。之後，樣品經退火或並藉AFM(原子力顯微鏡)觀察，且結果是，在未照射紫外光的部分確認球狀微相分離結構，而在照射紫外光的部分確認在基材水平取向上的柱狀微相分離結構。其測定結果示於圖16和17。

**【0119】實例4.**

**【0120】** 藉以下方式在矽晶圓基材上形成溝結構。藉已知澱積法，在基材上形成厚度約200nm的SiO<sub>2</sub>層。然後，BARC(底部抗反射塗層)塗覆於SiO<sub>2</sub>層至約60nm的厚度且RP(光阻劑)層(用於KrF，正性光阻層)再塗覆於其上至約400nm左右的厚度。然後，PR層藉KrF步進暴光法形成圖案。然後，使用圖案化的PR層作為遮罩，BARC層和SiO<sub>2</sub>層藉RIE(反應性離子蝕刻)法蝕刻，BARC層和PR層的殘留物經移除以形成台面結構。介於以此方式形成的台面結構之間的間隔(D)是約150nm，高度(H)是約50nm，而各個台面結構的寬度是約150nm。

**【0121】** 聚合物(D)旋塗於以上方式形成的基材的台面結構(溝結構)上以製備具有約60nm左右的厚度的聚合物膜樣品。然後，樣品的一部分未以紫外光照射而另其他部

分經具有約 365nm 左右的波長的紫外光照射，並接著退火。此具有兩個微相的薄膜浸在有金屬鹽 ( $\text{Na}_2\text{PtCl}_4$ ) 溶於其中的酸液 (HCl 溶液，1%) 中 3 小時。然後，藉  $\text{O}_2$  RIE 移除聚合物並同時還原此金屬鹽，會得到鉑奈米粒子和鉑奈米線的兩種奈米結構。其 SEM (掃描式電子顯微鏡) 結果示於圖 18 和 19。

## 【發明申請專利範圍】

### 【第1項】

一種嵌段共聚物，其包含第一聚合物鏈段、第二聚合物鏈段、和第三聚合物鏈段，

其中該嵌段共聚物具有星形結構，該三個聚合物鏈段共價鍵結至一個連接點同時共用該連接點，將該三個聚合物鏈段的至少一個聚合物鏈段連接至該連接點的鏈接子是可裂解的鏈接子，且該第一至第三聚合物鏈段中之至少一者包含乙烯基吡啶單元，

其中該第一至第三聚合物鏈段中的兩個聚合物鏈段彼此相同，另一聚合物鏈段不同於該兩個聚合物鏈段，且該不同於該兩個聚合物鏈段之聚合物鏈段包含乙烯基吡啶單元，且

其中該第一至第三聚合物鏈段中之彼此相同的兩個鏈段的任一者藉該可裂解的鏈接子鏈接至該連接點。

### 【第2項】

如請求項1之嵌段共聚物，其中在該第一至第三聚合物鏈段之彼此相同的鏈段中，建構單體單元的50%或更多彼此相同且在對應鏈段中之相同單體的差異在20重量%以內。

### 【第3項】

如請求項1之嵌段共聚物，其中在該第一至第三聚合物鏈段中之彼此相同的鏈段中，各聚合物鏈段中的溶解度參數的偏差在10%以內。

**【第4項】**

如請求項1之嵌段共聚物，其中該第一至第三聚合物鏈段中之任一者包含乙烯基吡啶單元且其他兩個鏈段包含苯乙烯單元。

**【第5項】**

如請求項1之嵌段共聚物，其中該可裂解的鏈接子包含2-硝基苄基、香豆素基或苊基烷基。

**【第6項】**

如請求項1之嵌段共聚物，其中數量平均分子量在1,000至1,000,000的範圍內。

**【第7項】**

如請求項1之嵌段共聚物，其中分子量分佈在1.01至2的範圍內。

**【第8項】**

一種聚合物膜，其包含呈自組裝狀態之如請求項1之嵌段共聚物。

**【第9項】**

如請求項8之聚合物膜，其中選自由球狀、柱狀、螺旋體(gyroid)狀和層狀結構所組成群組之二或更多個相分離結構同時存在。

**【第10項】**

如請求項8之聚合物膜，其中該嵌段共聚物中的該第一至第三聚合物鏈段中的一個鏈段以裂解狀態與該包含其他兩個鏈段的嵌段共聚物混合。

**【第 11 項】**

如請求項 10 之聚合物膜，其中該裂解狀態的聚合物鏈段包含苯乙烯單元。

**【第 12 項】**

一種在基材上形成包含請求項 1 之自組裝嵌段共聚物之聚合物膜之方法，其包含以下步驟：

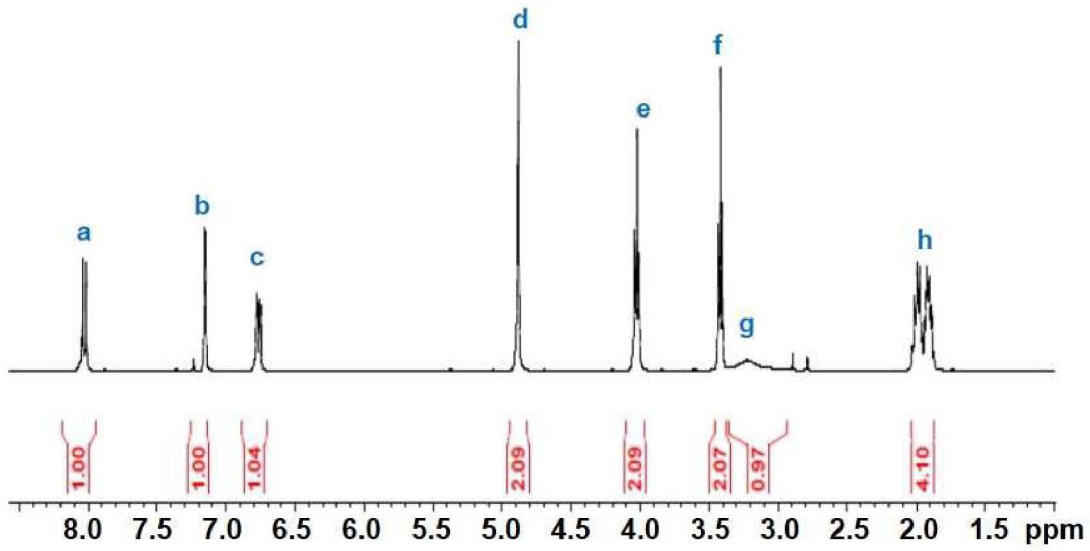
使用請求項 1 之嵌段共聚物實現第一相分離結構；及將該實現第一相分離結構之嵌段共聚物的可裂解鏈接子裂解，

其中在該裂解步驟之後，在該聚合物膜中形成不同於該第一相分離結構的第二相分離結構。

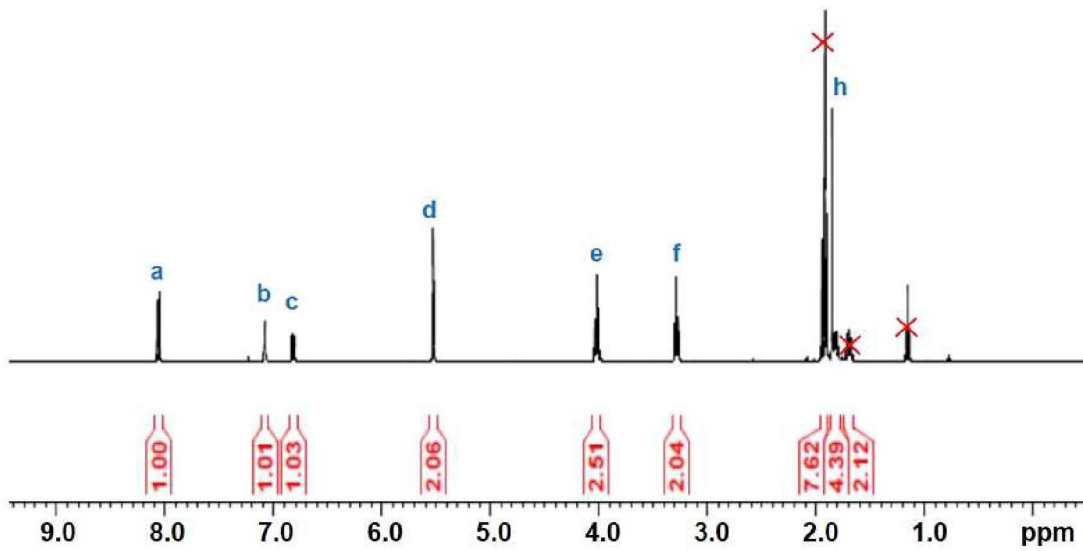
**【第 13 項】**

如請求項 12 之形成聚合物膜之方法，其中該第一相分離結構包含球狀結構而該第二相分離結構包含柱狀結構。

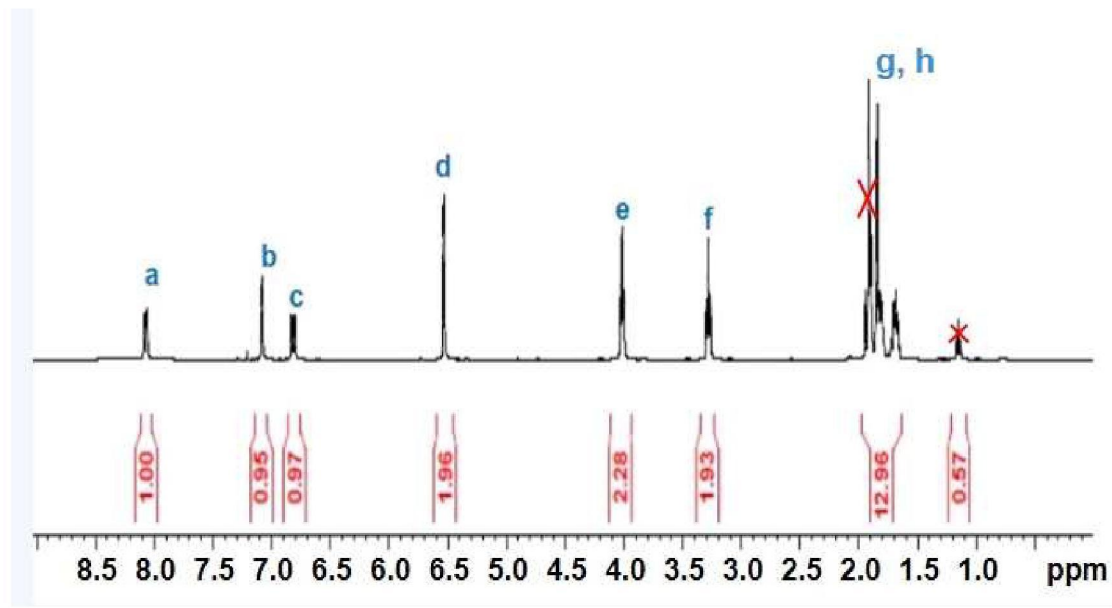
## 【發明圖式】



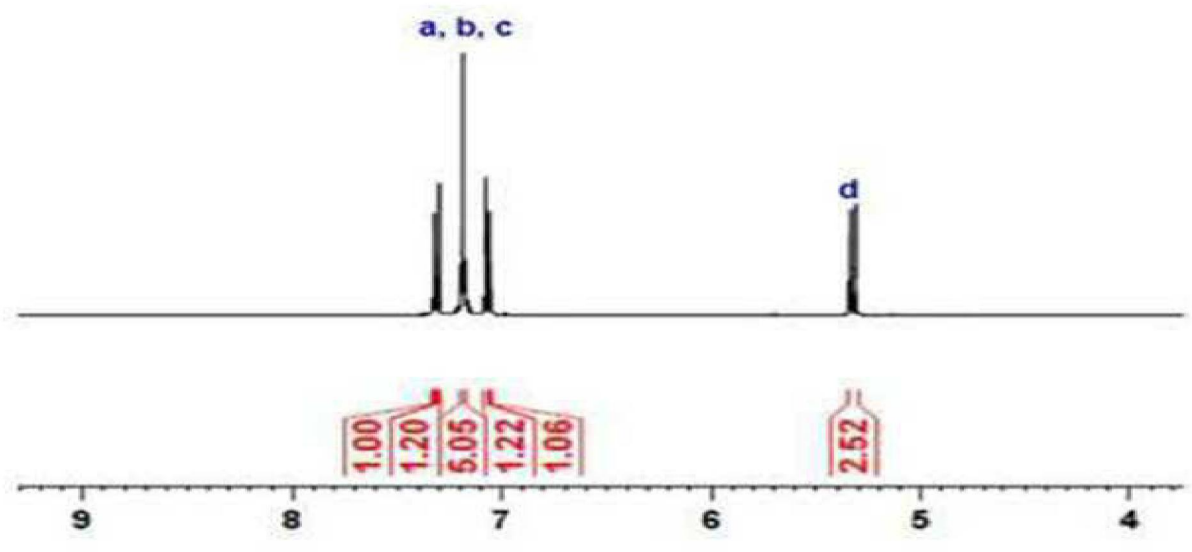
【圖 1】



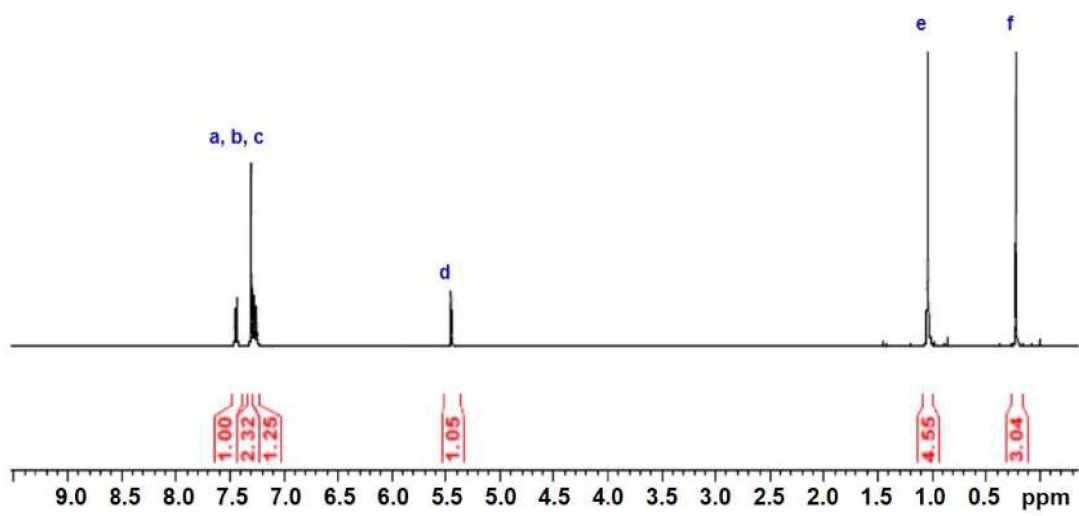
【圖 2】



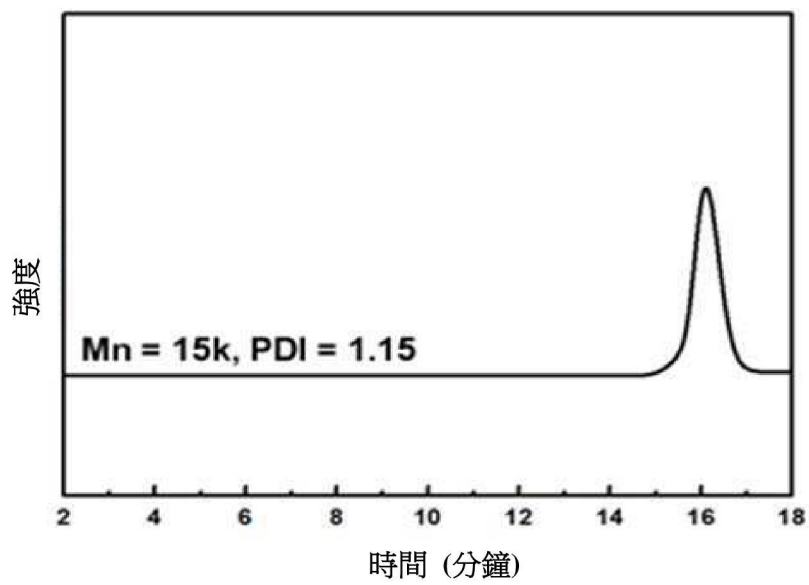
【圖 3】



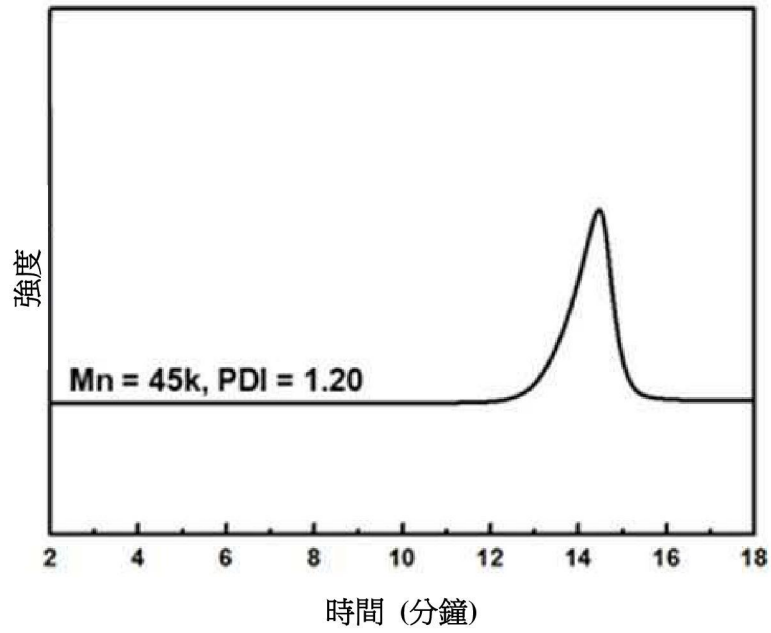
【圖 4】



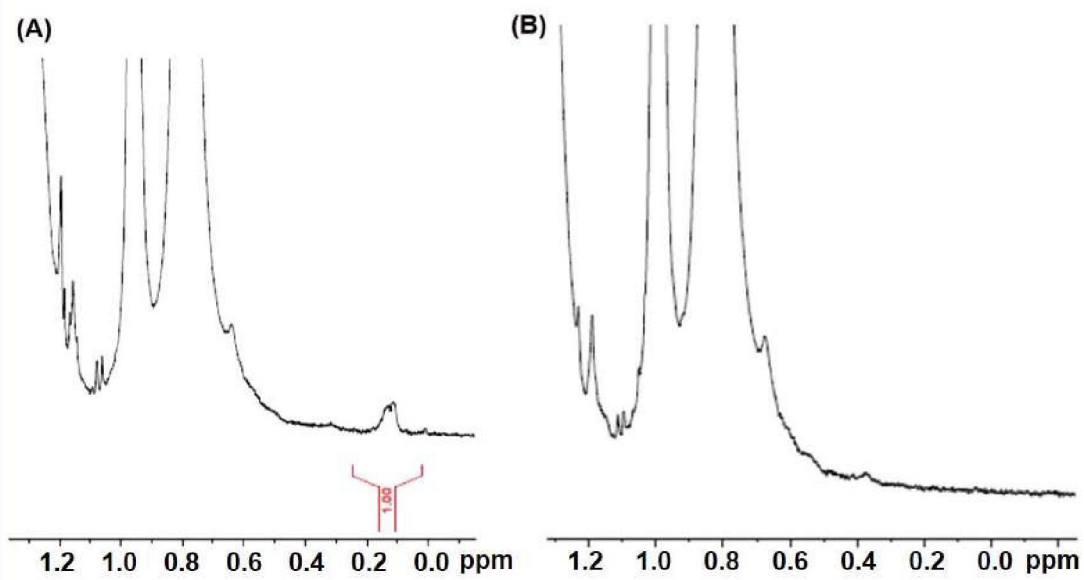
【圖 5】



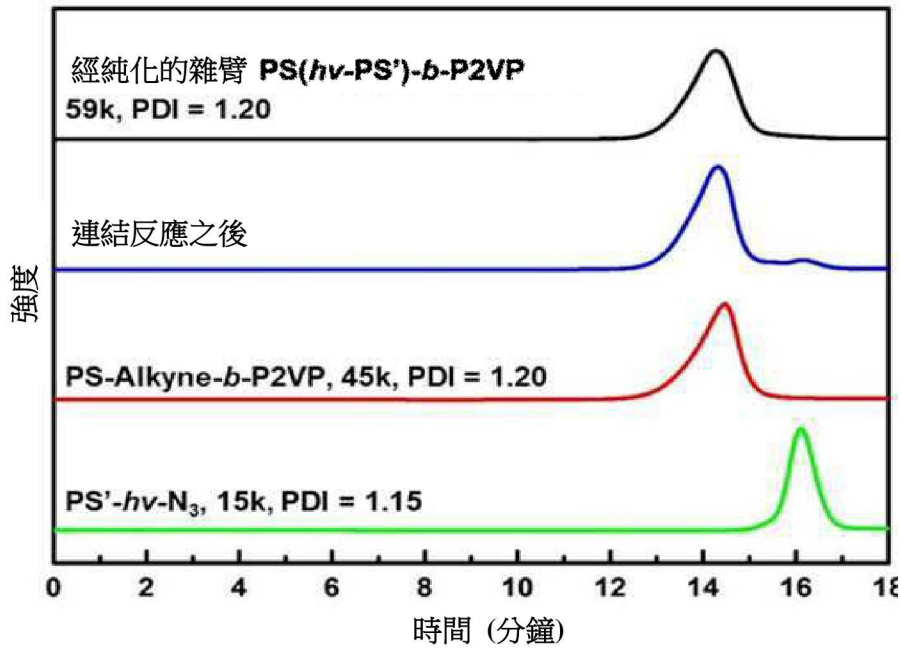
【圖 6】



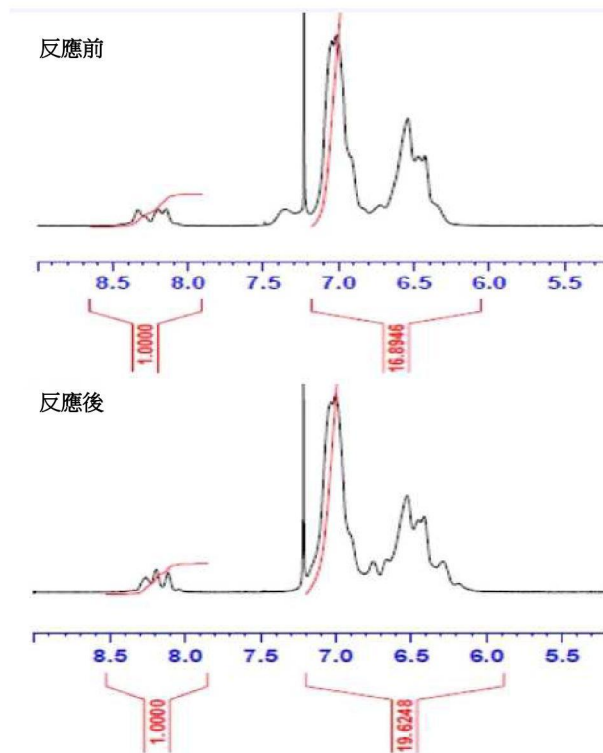
【圖 7】



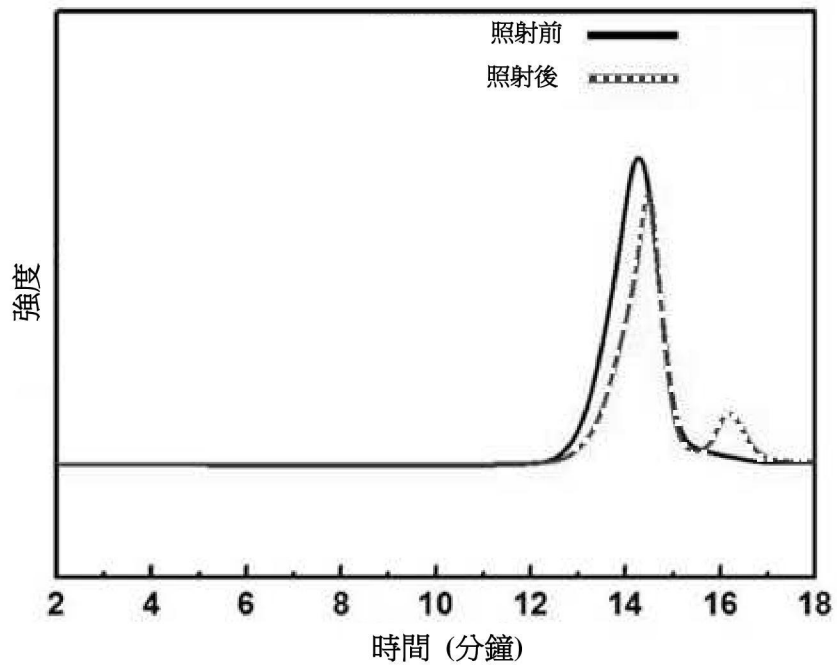
【圖 8】



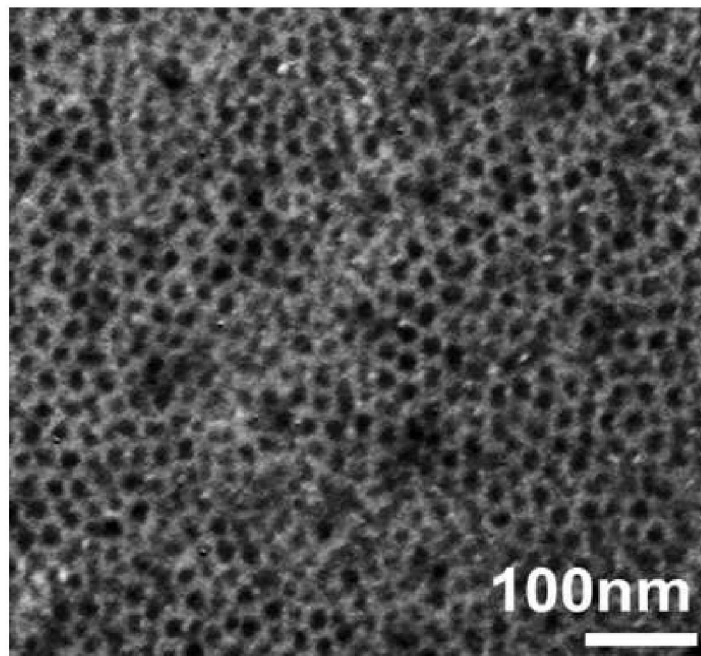
【圖 9】



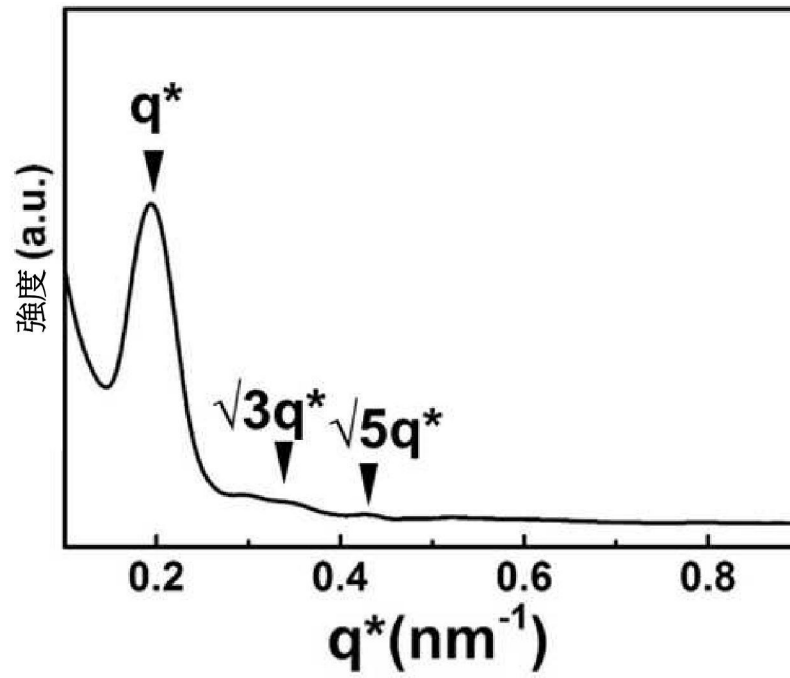
【圖 10】



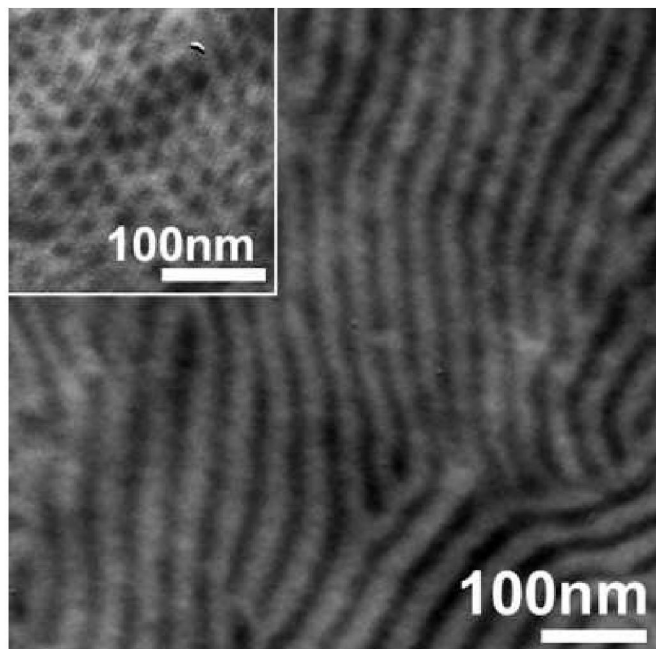
【圖 11】



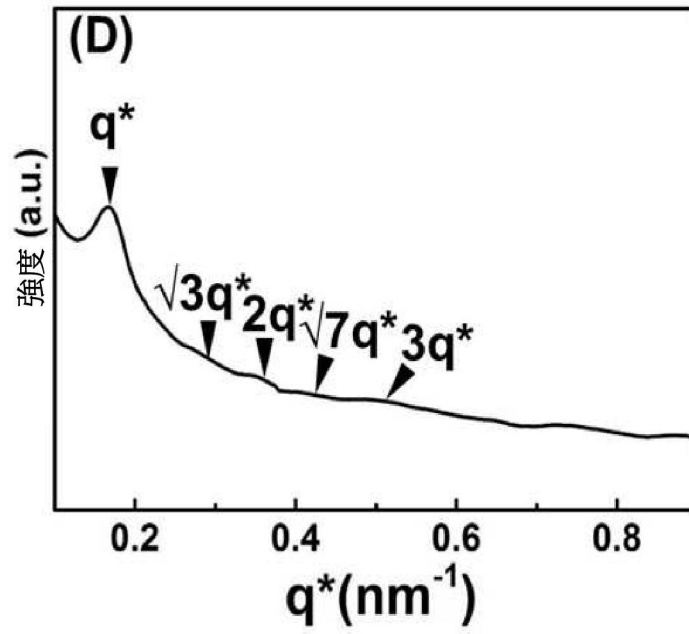
【圖 12】



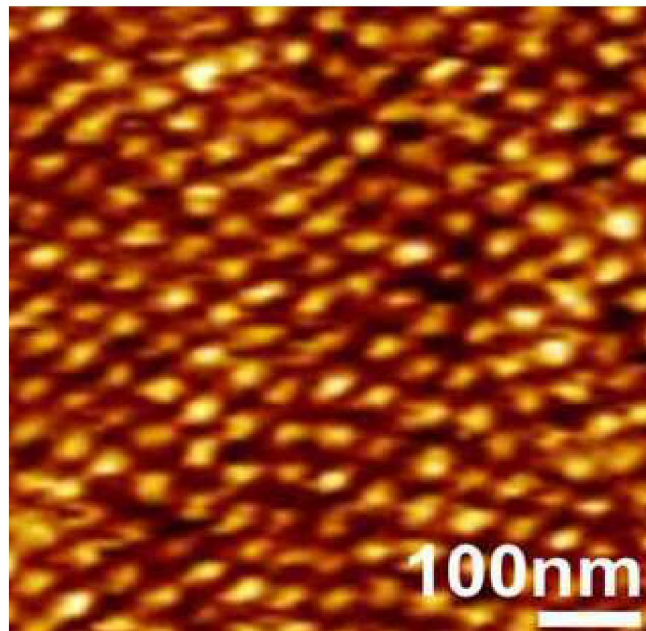
【圖 13】



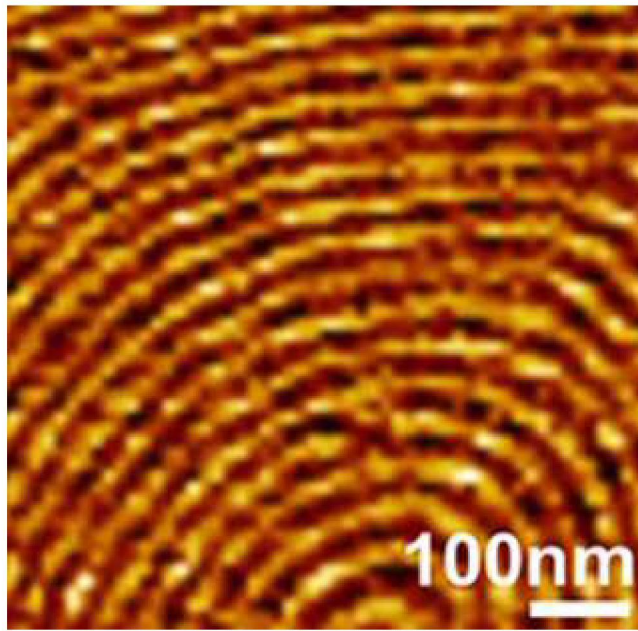
【圖 14】



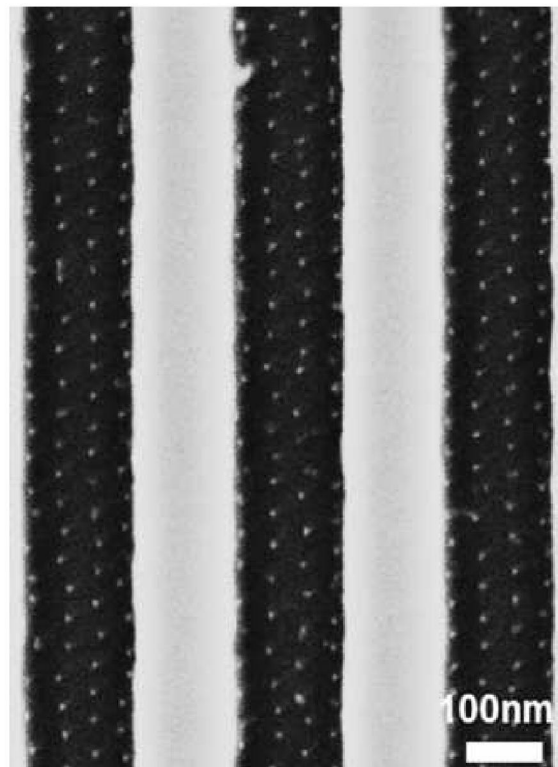
【圖 15】



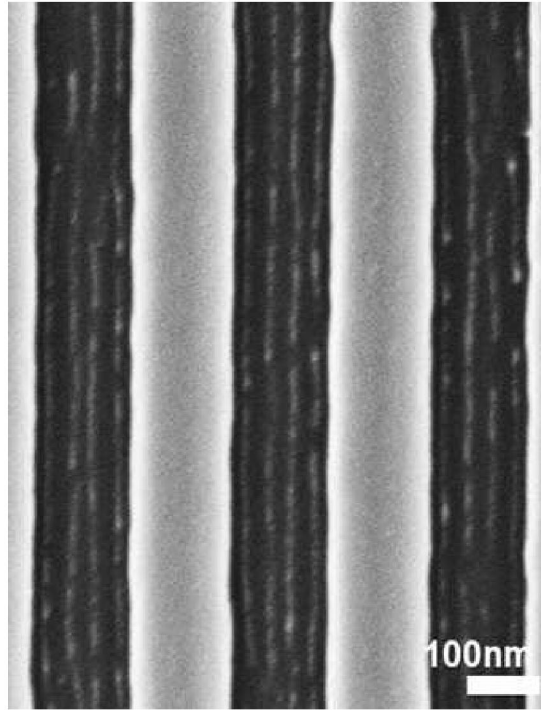
【圖 16】



【圖 17】



【圖 18】



【圖 19】