



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104254557 B

(45) 授权公告日 2016.06.29

(21) 申请号 201380013688.0

(22) 申请日 2013.02.07

(30) 优先权数据

61/597,329 2012.02.10 US

13/761,763 2013.02.07 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014.09.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/025160 2013.02.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/119820 EN 2013.08.15

(73) 专利权人 得克萨斯大学体系董事会

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 C·J·艾里森 C·G·威尔森

J·卡申 C·M·巴特斯

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 任宗华

(51) Int. Cl.

C08G 63/695(2006.01)

G03F 7/00(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101503497 A, 2009.08.12,

CN 101550229 A, 2009.10.07,

Yiwang Chen et al. "Thermotropic aromatic/lactide copolyesters with solubilizing side chains on aromatic rings". 《Polymer》. 2003, 第 44 卷第 5513-5520 页.

Chang-Hong Ho et al. "Synthesis and characterization of (AB)_n-type poly(L-lactide) - poly(dimethylsiloxane) multiblock copolymer and the effect of its macrodiol composition on urethane formation". 《European Polymer Journal》. 2009, 第 45 卷第 2455-2466 页.

Christopher M. Bates et al. "Polarity-Switching Top Coats Enable Orientation of Sub-10-nm Block Copolymer Domains". 《Science》. 2012, 第 338 卷第 775-779 页.

Julia D. Cushen et al. "Thin Film Self-Assembly of Poly(trimethylsilylstyrene-*b*-D, L-lactide with Sub-10nm Domains)". 《Macromolecules》. 2012, 第 45 卷第 8722-8728 页.

审查员 刘艳

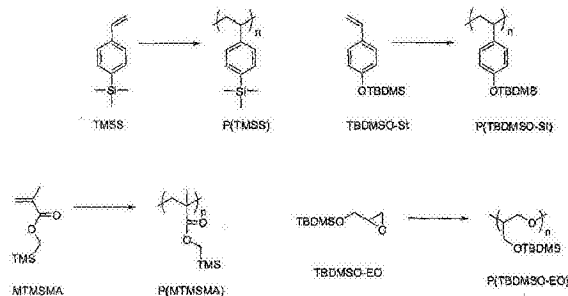
权利要求书2页 说明书12页 附图6页

(54) 发明名称

用于纳米平版印刷术的聚丙交酯 / 含硅嵌段共聚物

(57) 摘要

本发明包括以极低分子量自组装而形成极小特征的二嵌段共聚物体系。在一个实施方案中,在该嵌段共聚物内的一种聚合物含有硅,和另一聚合物是聚丙交酯。在一个实施方案中,通过阴离子和开环聚合反应的组合,合成该嵌段共聚物。在一个实施方案中,这一嵌段共聚物的目的是形成可在平版印刷构图中用作蚀刻掩模的纳米多孔材料。



1. 含硅和丙交酯的嵌段共聚物的合成方法,该方法包括:
 - a. 提供第一和第二单体,所述第一单体包括硅原子和所述第二单体是可以聚合的缺硅的丙交酯基单体;
 - b. 在使得形成所述第一单体的反应性聚合物的条件下,处理所述第一单体;
 - c. 在使得合成所述含硅嵌段共聚物的条件下,使所述第二单体与所述第一单体的所述反应性聚合物反应;和
 - d. 其中这两个嵌段的玻璃化转变温度高于室温。
2. 权利要求1的方法,其中所述嵌段中至少一个是可交联的。
3. 权利要求1的方法,其中提供第三单体和所述嵌段共聚物是三嵌段共聚物。
4. 权利要求1的方法,其中所述嵌段共聚物形成可在平版印刷构图工艺中用作蚀刻掩模的纳米结构化材料。
5. 权利要求4的方法,其中所述嵌段共聚物由至少一个丙交酯嵌段和至少一个具有至少10wt%硅的含硅聚合物或低聚物的嵌段组成。
6. 权利要求1的方法,其中所述反应性聚合物被封端。
7. 权利要求6的方法,其中所述反应性聚合物用官能团封端。
8. 权利要求7的方法,其中通过与环氧乙烷反应,所述反应性聚合物用羟基官能团封端。
9. 权利要求1的方法,进一步包括e)沉淀所述含硅嵌段共聚物。
10. 权利要求9的方法,其中所述含硅嵌段共聚物在甲醇中沉淀。
11. 权利要求1的方法,其中嵌段之一是聚三甲基甲硅烷基苯乙烯。
12. 权利要求1的方法,其中所述第一单体是三甲基甲硅烷基苯乙烯。
13. 权利要求1的方法,其中所述第一单体是含硅的甲基丙烯酸酯。
14. 权利要求13的方法,其中所述第一单体是甲基丙烯酰氧基甲基三甲基硅烷。
15. 权利要求1的方法,其中所述第二单体是丙交酯。
16. 权利要求1的方法,其中所述第二单体是DL-丙交酯。
17. 权利要求1的方法,进一步包括步骤e)用所述嵌段共聚物涂布基底,以便形成嵌段共聚物薄膜。
18. 权利要求17的方法,其中所述基底包括硅。
19. 权利要求18的方法,其中所述基底是硅晶片。
20. 权利要求17的方法,其中所述基底是石英。
21. 权利要求17的方法,其中所述基底是玻璃。
22. 权利要求17的方法,其中所述基底是塑料。
23. 权利要求17的方法,其中所述基底是透明基底。
24. 权利要求17的方法,其中所述基底是卷轴式基底。
25. 权利要求17的方法,其中所述基底在步骤e)之前用表面能在两个嵌段之间的基底表面能中和层预处理。
26. 权利要求25的方法,其中所述基底表面能中和层选自(a)高Tg聚合物,(b)交联的聚合物,(c)气相沉积的聚合物聚对二甲苯,(d)硅烷化试剂的小分子衍生物,和(e)通过将聚合物端连接到底基上形成的聚合物刷。

27. 权利要求17的方法,进一步包括步骤f)在使得在基底表面上形成纳米结构的条件下,处理所述薄膜,所述表面具有一平面。

28. 权利要求27的方法,其中所述处理包括退火。

29. 权利要求28的方法,其中所述退火是通过暴露于溶剂蒸气下进行。

30. 权利要求28的方法,其中所述退火是通过加热进行。

31. 权利要求27的方法,其中所述纳米结构选自薄片,垂直对准的圆柱体,水平对准的圆柱体,球体,螺旋体,网状结构,和阶层式纳米结构。

32. 权利要求27的方法,其中所述纳米结构包括球体结构。

33. 权利要求27的方法,其中所述纳米结构包括圆柱状结构,所述圆柱状结构相对于所述表面的平面基本上垂直对准。

34. 权利要求27的方法,其中所述处理包括将所述表面暴露于丙酮,THF,环己烷或其他汽化试剂或其组合的饱和气氛下。

35. 权利要求27的方法,其中所述表面在硅晶片上。

36. 权利要求27的方法,其中所述表面是玻璃。

37. 权利要求27的方法,其中所述表面是石英。

38. 权利要求17的方法,其中在步骤e)之前,所述基底没有用表面能中和层预处理。

39. 根据权利要求27的方法制造的薄膜。

40. 在表面上形成纳米结构的方法,该方法包括:

a. 提供含硅和丙交酯的嵌段共聚物和表面,其中所述这两个嵌段的玻璃化转变温度高于室温;

b. 在所述表面上旋涂所述嵌段共聚物,形成涂布的表面;和

c. 在使得在所述表面上形成纳米结构的条件下,处理所述涂布的表面。

41. 权利要求40的方法,其中所述纳米结构包括圆柱状结构,所述圆柱状结构相对于所述表面的平面基本上垂直对准。

42. 权利要求40的方法,其中所述处理包括将所述涂布的表面暴露于丙酮或THF的饱和气氛下。

43. 权利要求40的方法,其中所述表面在硅晶片上。

44. 权利要求40的方法,其中所述表面是玻璃。

45. 权利要求40的方法,其中所述表面是石英。

46. 权利要求40的方法,其中在步骤b)之前,所述表面没有用基底中和层预处理。

47. 权利要求40的方法,其中在步骤b)之前,所述表面用交联的聚合物预处理。

48. 根据权利要求40的方法制造的薄膜。

49. 权利要求40的方法,进一步包括步骤d)蚀刻含所述纳米结构的涂布的表面。

用于纳米平版印刷术的聚丙交酯/含硅嵌段共聚物

技术领域

[0001] 本发明包括以极低分子量自组装而形成极小特征的二嵌段共聚物体系。在一个实施方案中,在该嵌段共聚物内的一种聚合物含有硅,和另一聚合物是聚丙交酯。在一个实施方案中,通过阴离子和开环聚合反应的组合,合成该嵌段共聚物。在一个实施方案中,这一嵌段共聚物的目的是形成可在平版印刷构图中用作蚀刻掩模的纳米多孔材料。

背景技术

[0002] 使用常规的多晶粒介质改进硬盘驱动器的面密度目前受到超顺磁极限限制[1]。位元图案化的(bit patterned)介质可借助形成被非磁性材料隔开的分离的磁岛来绕过此限制。若可形成具有次-25nm特征的模板,则纳米压印的平版印刷术为一种产生位元图案化介质的吸引人的解决方案[2]。光学平版印刷术的分辨率极限和电子束平版印刷术因产出率缓慢导致的过高成本[3]迫使人们需要新的模板构图方法。二嵌段共聚物自组装成5-100nm数量级的界限分明的结构[4]可在长度规模上产生为生产位元图案化介质所要求的特征。这通过使用嵌段共聚物生产用于压印平版印刷术的模板来最有效地实现[5]。在可获得适当模板的情况下,可使用压印平版印刷术,有效地生产位元图案化的介质。在先研究的目标是产生六角堆积的圆柱形态的嵌段共聚物,其中硅选择性引入到一个嵌段内,达成抗蚀刻性[6]是通过后聚合的SiO₂生长[7],使用超临界CO₂[8]和含硅的二茂铁基单体[9]进行氧化硅沉积来实现的。需要一种形成具有次-100nm特征的压印模板的方法,其具有所需的可利用硅提供的良好的氧气蚀刻对比度蚀刻的纳米结构的结构对准。

发明内容

[0003] 本发明包括以极低分子量自组装而形成极小特征的二嵌段共聚物体系。在一个实施方案中,在该嵌段共聚物内的一种聚合物含有硅,和另一种聚合物是聚丙交酯。在一个实施方案中,通过阴离子和开环聚合反应的组合,合成该嵌段共聚物。在一个实施方案中,这一嵌段共聚物的目的是形成可在平版印刷构图中用作蚀刻掩模的纳米多孔材料。

[0004] 本发明涵盖含硅和丙交酯的组合物,合成方法和使用方法。更具体地,在一个实施方案中,本发明涉及由两种(或更多种)单体物种衍生的嵌段共聚物,其中至少一种包括硅和至少一种引入丙交酯。这种化合物具有许多用途,其中包括在半导体工业中的多种用途,包括制造用于纳米压印平版印刷术的模板和生物医疗应用。

[0005] 在一个实施方案中,本发明涉及含硅和丙交酯的嵌段共聚物的合成方法,该方法包括:a)提供第一和第二单体,所述第一单体包括硅原子和所述第二单体是可以聚合的缺硅的丙交酯基单体;b)在使得形成所述第二单体的反应性聚合物的条件下,处理所述第二单体;c)在使得合成所述含硅嵌段共聚物的条件下,使所述第一单体与所述第二单体的所述反应性聚合物反应;和d)其中这两个嵌段的玻璃化转变温度高于室温。在一个实施方案中,所述嵌段中的至少一个可交联。在一个实施方案中,提供第三单体和所述嵌段共聚物是三嵌段共聚物。在一个实施方案中,所述嵌段共聚物形成在平版印刷构图工艺中可用作蚀

刻掩模的纳米结构材料。在一个实施方案中,所述嵌段共聚物由丙交酯的至少一个嵌段和具有至少10wt%硅的含硅聚合物或低聚物的至少一个嵌段组成。在一个实施方案中,所述嵌段共聚物被封端。在一个实施方案中,所述嵌段共聚物用官能团封端。在一个实施方案中,通过与环氧乙烷反应,所述嵌段共聚物用羟基官能度封端。在一个实施方案中,该方法进一步包括e)在甲醇中沉淀所述含硅嵌段共聚物。在一个实施方案中,嵌段之一是聚三甲基甲硅烷基苯乙烯。在一个实施方案中,所述第一单体是三甲基甲硅烷基苯乙烯。在一个实施方案中,所述第一单体是含硅的甲基丙烯酸酯。在一个实施方案中,所述第一单体是甲基丙烯酰氧基甲基三甲基硅烷(MTMSMA)。在一个实施方案中,该方法进一步包括步骤f)用所述嵌段共聚物涂布基底,以便形成嵌段共聚物薄膜。在一个实施方案中,所述基底包括硅。在一个实施方案中,所述基底是硅晶片(wafer)。在一个实施方案中,所述基底是石英。在一个实施方案中,所述基底是玻璃。在一个实施方案中,所述基底是塑料。在一个实施方案中,所述塑料包括,但不限于,聚对苯二甲酸乙二酯(PET),Teflon(聚四氟乙烯或PTFE),等。在一个实施方案中,所述基底是透明基底。在一个实施方案中,所述基底用具有表面能在两个嵌段表面能之间的基底表面能中和层涂布。在一个实施方案中,所述基底表面能中和层选自(a)高Tg聚合物,(b)交联的聚合物,(c)气相沉积的聚合物,例如聚对二甲苯,(d)硅烷化试剂的小分子衍生物,和(e)通过将聚合物端连接到基底上形成的聚合物刷。在一个实施方案中,该方法进一步包括步骤g)在使得形成纳米结构的条件下,处理所述薄膜。在一个实施方案中,所述处理包括退火。在一个实施方案中,所述退火通过暴露于溶剂蒸汽下。在一个实施方案中,所述退火通过加热。在一个实施方案中,所述纳米结构选自薄片,圆柱,垂直对准的圆柱,水平对准的圆柱,球体,螺旋体,网状结构,和阶层式纳米结构。在一个实施方案中,所述纳米结构包括球体结构。在一个实施方案中,所述纳米结构包括圆柱状结构,所述圆柱状结构相对于所述表面的平面基本上垂直对准。在一个实施方案中,所述处理包括将所述涂布的表面暴露于丙酮,THF,环己烷或其他汽化试剂或其组合的饱和氛围下。在一个实施方案中,所述表面在硅晶片上。在一个实施方案中,所述表面是玻璃。在一个实施方案中,所述表面是石英。在一个实施方案中,在步骤f)之前,所述基底没有用表面能中和层预处理。在一个实施方案中,在步骤f)之前,所述基底用表面能中和层预处理。在一个实施方案中,提供第三单体和所述嵌段共聚物是三嵌段共聚物。在一个实施方案中,本发明涉及根据以上所述的方法制造的薄膜。

[0006] 在一个实施方案中,本发明涉及在表面上形成纳米结构的方法,该方法包括:a)提供含硅和丙交酯的嵌段共聚物,嵌段共聚物和表面;b)在所述表面上旋涂所述嵌段共聚物,形成涂布的表面;和c)使得在所述表面上形成纳米结构的条件下,处理所述涂布的表面。在一个实施方案中,所述纳米结构包括圆柱状结构,所述圆柱状结构相对于所述表面的平面基本上垂直对准。在一个实施方案中,所述处理包括将所述涂布的表面暴露于丙酮或THF的饱和氛围下。在一个实施方案中,所述表面在硅晶片上。在一个实施方案中,所述表面是玻璃。在一个实施方案中,所述表面是石英。在一个实施方案中,在步骤b)之前,所述表面没有用基底中和层预处理。在一个实施方案中,在步骤b)之前,所述表面用交联的聚合物预处理。在一个实施方案中,本发明涉及通过以上所述的方法制造的薄膜。在一个实施方案中,本发明进一步包括步骤d)蚀刻含所述纳米结构的涂布的表面。

附图说明

[0007] 为了更加全面理解本发明的特征和优点,现参考本发明的详细说明以及附图。

[0008] 图1示出了例举的含硅单体和聚合物的非限制性结构。

[0009] 图2示出了通过阴离子和开环聚合反应的组合,合成PTMSS-b-PLA。

[0010] 图3示出了聚丙交酯(PLA)均聚物的合成。

[0011] 图4示出了a)PTMSS₆-b-PLA_{4.1}和b)PTMSS₆-b-PLA_{7.1}的积分SAXS曲线,其中箭头表示主峰的位置和高阶散射峰的位置。下标值表示嵌段的分子量(kg/mol)。

[0012] 图5示出了a)浇铸和b)在120℃下,热退火样品2小时之后,PTMSS₆-b-PLA_{4.1}薄膜的AFM相位图。

[0013] 图6示出了在环己烷蒸汽下溶剂退火a)2小时,b)4小时,和c)23小时之后,PTMSS₆-b-PLA_{4.1}薄膜的AFM相位图。

[0014] 图7示出了a)浇铸和b)在环己烷蒸汽下溶剂退火4小时之后,PTMSS₆-b-PLA_{7.1}的AFM相位图。

[0015] 图8示出了a)在环己烷蒸汽下溶剂退火4小时之后和b)用氧气等离子体蚀刻a)中的样品之后,PTMSS₆-b-PLA_{4.1}的AFM高度图像。

[0016] 图9示出了a)在环己烷蒸汽下溶剂退火4小时之后和b)用氧气等离子体蚀刻a)中的样品之后,PTMSS₆-b-PLA_{4.1}的AFM相位图。

[0017] 表1示出了所研究的聚合物的性能。

[0018] 定义

[0019] 为了有助于理解本发明,以下定义了许多术语。本文中定义的术语具有与本发明相关的领域内的普通技术人员通常理解的含义。术语例如“一个”,“一种”和“该”(“a”,“an”,“the”)不打算是指仅仅单数实体(entity),而是包括为了阐述可用于具体实例的通用类别。本文中的术语用于描述本发明的具体实施方案,但它们的使用不限定本发明,除非在权利要求书中列出。

[0020] 另外,构成本发明化合物的原子拟包括这些原子的所有同位素形式。本文中所使用的同位素,包括具有相同的原子序数,但不同的质量数的那些原子。作为一般的实例且没有限制地,氢的同位素包括氕和氘,和碳的同位素包括¹³C和¹⁴C。类似地,认为本发明化合物中的一个或更多个碳原子可被硅原子取代。此外,认为本发明化合物中的一个或更多个氧原子可被硫或硒原子取代。

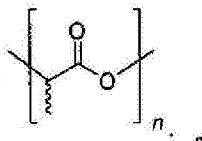
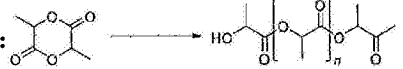
[0021] 确定嵌段共聚物是否自组装的重要因素是嵌段之一的相对体积分数,单体单元的相对不相容性(这通过Flory-Huggins相互作用参数(Greek Symbol χ)测量),和嵌段共聚物的聚合度。优选地,嵌段之一的体积分数是30-70,35-65,40-60,更优选50-50,和嵌段共聚物的聚合度(N)和Flory-Huggins相互作用参数优选大于10.5和更优选大于25。

[0022] 嵌段共聚物或其共混物可通过任何常规的方法交联。在一个实施方案中,以薄膜或涂层形式沉积嵌段共聚物或其共混物,然后使用UV光或电离辐射交联。视需要,可添加自由基引发剂或辐射助剂到嵌段共聚物或其共混物中,以辅助交联反应。然而,优选地,嵌段共聚物或其共混物包括交联剂,特别是当该嵌段共聚物或其共混物在成膜或涂料组合物中使用。优选地,选择交联剂和交联剂的浓度,使得交联反应的速度常数相对缓慢,从而得

到相对长的成膜或涂料组合物的货架期。当成膜组合物或涂料组合物用作印刷油墨或者使用喷墨印刷技术沉积时,这是尤其重要的。优选地,交联反应的速度常数使得交联速度慢于嵌段共聚物或其共混物的自组装速度。

[0023] 聚(乳酸)或聚丙交酯(PLA)是由可再生资源,例如玉米淀粉,木薯粉产物(根,木薯片或淀粉)或甘蔗衍生的热塑性脂族聚酯。可由植物生产聚丙交酯,且其强度和物理性能相对好于其他可生物降解树脂。因此,聚丙交酯快速地成为关注焦点作为替代由石油制造的已有塑料或纤维的材料。

[0024] 然而,聚丙交酯的生物降解性低于其他通常已知的可生物降解的塑料,例如聚羟基丁酸,聚己内酯或聚琥珀酸丁二酯。例如,在这些塑料内的可生物降解的塑料-降解细菌量用下述顺序表示:聚羟基丁酸 $\geq$ 聚己内酯 $>$ 聚琥珀酸丁二酯 $>$ 聚丙交酯。与另一通常已知的可生物降解的塑料,即脂族聚酯不同,聚丙交酯是通过 α -酯键形成的脂族聚酯。因此,聚丙交酯具有特定的性能。例如,它不被脂肪酶,酯酶或聚羟基丁酸降解酶降解。

[0025] 聚(乳酸)的骨架式:  它通常通过以下反应合成: 

这一反应使用了3,6-二甲基-1,4-二噁烷-2,5-二酮,也称为DL-丙交酯。

[0026] 本发明中所使用的聚丙交酯优选是聚-L-乳酸,和也可使用聚-D-乳酸。或者,可使用聚-L-乳酸和聚-D-乳酸的混合物或共聚物。进一步地,可使用在其内引入具有生物降解性的单元,例如 β -丙内酯, β -丁内酯,新戊内酯, γ -丁内酯, γ -甲基- γ -丁内酯, γ -乙基- γ -丁内酯,乙交酯,丙交酯, δ -戊内酯, β -甲基- δ -戊内酯, ϵ -己内酯,环氧乙烷或环氧丙烷的共聚物。另外,通常可商购的可生物降解的树脂,例如聚羟基丁酸,聚琥珀酸丁二酯,聚琥珀酸-己二酸丁二酯共聚物,聚己内酯,或聚酯碳酸酯可合适地共混到聚丙交酯内,为的是改进其物理性能。

[0027] 本文中所使用的玻璃化转变温度用缩写 T_g 表示,当玻璃化转变温度 T_g 上升到等温固化温度时,发生玻璃化,正如Gillham, J.K. (1986) [12] 中所述。

[0028] 本文中所使用的封端官能团是指添加至聚合物末端上的官能团。一些非限制性的封端官能团可包括羟基,胺,叠氨基,炔基,羧酸,卤化物基。

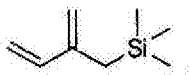
[0029] 本文中所使用的硅烷化试剂(也称为硅烷类或自组装的单层)是指具有甲氧基,乙氧基或卤化物官能度的有机硅化合物。一些非限制性实例包括甲基二氯硅烷,甲基二乙氧基硅烷,烯丙基(氯代)二甲基硅烷和(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷。

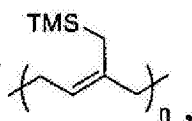
[0030] 本文中所使用的刷状聚合物是粘附在固体表面上的一组聚合物[13]。粘附在固体基底上的聚合物必须足够致密,使得聚合物聚集,接着迫使该聚合物从表面伸展开以避免重叠[14]。

[0031] 在电子器件领域中,卷轴式加工,也称为卷材加工,卷盘式加工或R2R,是在一卷挠性塑料或金属箔上形成电子器件的方法。在此用途之前的其他领域中,它可以是指施加涂层,印刷或进行其他工艺的任何方法,它以一卷挠性材料为开始且在加工之后再卷绕以形成输出卷筒。薄膜太阳能电池(TFSC),也称为薄膜光伏电池(TFPV)是通过在基底或基底表面上沉积光伏材料的一层或更多层薄层(薄膜)而制造的太阳能电池。可能的卷轴式基底包括,但不限于,金属化聚对苯二甲酸乙二酯,金属薄膜(钢),玻璃薄膜(例如Corning

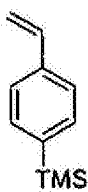
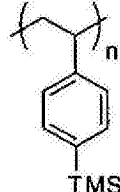
Gorilla Glass), 石墨烯涂布的薄膜, 聚萘二甲酸乙二醇酯(Dupont Teonex)和Kapton薄膜, 聚合物薄膜, 金属化的聚合物薄膜, 玻璃或硅, 碳化聚合物薄膜, 玻璃或硅。可能的聚合物薄膜包括聚对苯二甲酸乙二醇酯, 聚酰亚胺薄膜(kapton), 聚酯薄膜(mylar)等。

[0032] 本文中所使用的嵌段共聚物由两个或更多个聚合物链(嵌段)组成, 它们在化学上不同且共价连接到彼此上。正提出的嵌段共聚物的许多应用主要基于它们形成纳米级图案的能力。这些自组装的图案正被视为纳米平版印刷掩模以及进一步合成无机或有机结构的模板。利用化学或物理性能的对比引起对新材料的蚀刻速率差异或吸引力差异的优点使得这些应用成为可能。在例如燃料电池, 蓄电池, 数据储存和光电器件中的新应用通常依赖于该嵌段固有的性能。所有这些用途取决于在宏观距离上嵌段共聚物的规则自组装。

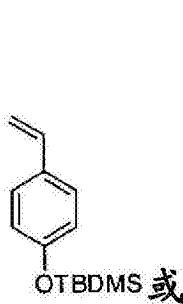
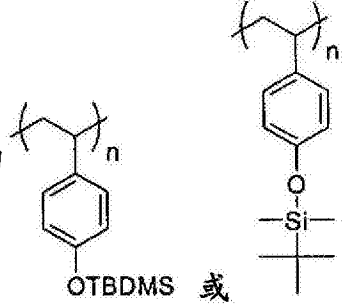
[0033] 三甲基_(2-亚甲基-丁-3-烯基)硅烷用下述结构表示: , 且其缩写为

(TMSI)和其聚合形式为 , 且缩写为P(TMSI)。

[0034] 三甲基(4-乙烯基苯基)硅烷是苯乙烯衍生物的另一实例且用下述结构表示:

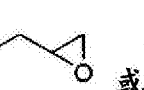
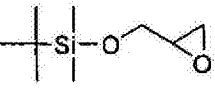
 和缩写为TMSS, 且其聚合形式为:  和缩写为P(TMSS)。

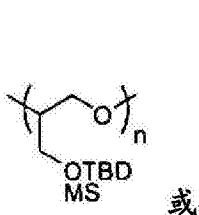
[0035] 叔丁基二甲基(4-乙烯基苯氧基)硅烷是苯乙烯衍生物的另一实例且用下述结构

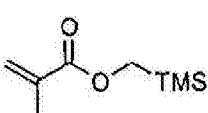
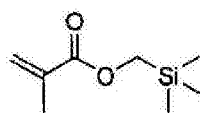
表示:  和缩写为TBDMSO-St, 且其聚合形式为 ,

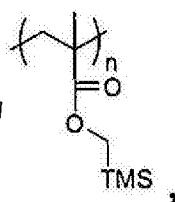
和缩写为P(TBDMSO-St)。

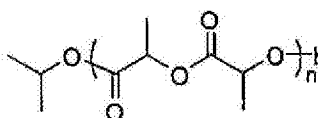
[0036] 叔丁基二甲基(环氧烷-2-基甲氧基)硅烷是含硅化合物的一个实例且用下述结构

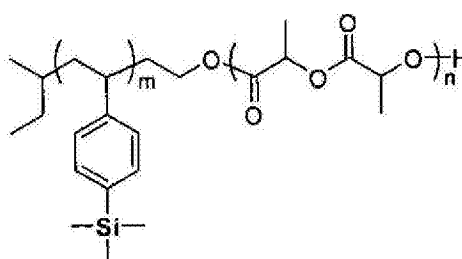
表示 TBDMSO  或 , 且缩写为TBDMSO-EO, 和其聚合形式为

 且缩写为P(TBDMSO-EO)。

[0037] 甲基丙烯酰氧基甲基三甲基硅烷用下述结构  或 

表示,且缩写为(MTMSMA),和其聚合形式为  且缩写为P(MTMSMA)。

[0038] 在一个实施方案中,  是PLA均聚物的一个实例。

[0039] 在一个实施方案中,  是聚(三甲基甲硅烷基苯乙

烯-b-丙交酯)(PTMSS-b-PLA)的一个实例。

[0040] 本发明还涵盖苯乙烯“衍生物”,其中基本的苯乙烯结构例如通过添加取代基到环上而被改性。也可使用图1所示任何化合物的衍生物。该衍生物可以是例如羟基衍生物或含卤素的衍生物。本文中所使用的“氢”是指-H;“羟基”是指-OH;“氧代”是指=O;“含卤素的”独立地是指-F,-Cl,-Br或-I。

[0041] 期望该嵌段共聚物用于在表面上形成“纳米结构”,或具有取向受控的“物理特征”。这些物理特征具有形状和厚度。例如,可通过嵌段共聚物中的组分,形成各种结构,例如垂直薄片,共平面圆柱和垂直圆柱,且可取决于薄膜的厚度,表面处理和嵌段的化学性能。在优选的实施方案中,所述圆柱状结构相对于第一薄膜的平面基本上垂直对准。纳米层面上的区域或域(即,“微域”或“纳米域”)内的结构取向可控制为大致均一,且也可控制这些结构的排列。例如,在一个实施方案中,纳米结构的域间距为小于或等于约50nm。本文中描述的方法可产生具有所需尺寸,形状,取向和周期性的结构。之后,在一个实施方案中,可蚀刻这些结构或者以其他方式进一步处理。

具体实施方式

[0042] 嵌段共聚物(BC)定义为两个或更多个共价连接在一起的化学不同的均聚物链[4]。BCs的特征在于它们可自组装成域尺寸为5-100nm的周期性结构,例如薄片,球体,双连续性螺旋体,和六角堆积的圆柱[11]。通过各嵌段的体积分数(Φ),总聚合度(N),和Flory-Huggins相互作用参数(χ)决定形貌,所有这些可以在合成上加以控制[11]。

[0043] 对于纳米制造应用,例如微电子,太阳能电池和薄膜来说,与基底表面垂直对准的具有圆柱状或薄片状域的薄膜最引人关注[12,13]。许多研究者研究了BC薄膜行为[14-16],和最新的综述[12]已经强调薄膜厚度和界面相互作用在决定BC取向中的重要性。一种诱导圆柱状或薄片状域垂直于基底取向的方法为利用表面改性剂处理基底,使得表面具有

的界面能在每一个嵌段的界面能之间。这类基底表面被称为“中性”，因为每一嵌段用于与基底建立接触的焓损失大致相等[14]。若没有合适地满足这一条件，则圆柱或薄片一般将与基底平行放置，其中嵌段最偏向润湿基底的表面[17]。

[0044] 本发明包括以极低分子量自组装而形成极小特征的二嵌段共聚物体系。在一个实施方案中，在该嵌段共聚物内的一种聚合物含有硅，在这一情况下，为聚三甲基甲硅烷基苯乙烯，和另一聚合物是聚丙交酯。在一个实施方案中，通过阴离子和开环聚合反应的组合，合成该嵌段共聚物。在一个实施方案中，这些嵌段共聚物可用于形成可在平版印刷构图中用作蚀刻掩模的纳米多孔材料。

[0045] 在纳米级平版印刷构图中所使用的嵌段共聚物典型地仅仅由合成聚合物组成。尽管在本发明中，在该嵌段共聚物内的两种聚合物是合成的，但制造聚丙交酯所使用的单体，丙交酯衍生于天然存在的材料，乳酸。也有一些例外，针对平版印刷构图研究用的聚合物典型地没有提供含金属的嵌段和因此很少具有蚀刻选择性。本发明中描述的聚合物因氧气蚀刻中含硅嵌段的缓慢蚀刻和聚丙交酯嵌段的快速蚀刻导致具有耐蚀刻性。

[0046] 一种克服常规的平版印刷技术的特征尺寸限制的潜在方案牵涉使用自组装的嵌段共聚物构图纳米级特征。嵌段共聚物的平版印刷术可绕过常规技术中存在的物理和成本限制。具有高相互作用参数的聚合物可形成的特征比照相平版印刷术可实现的小得多且可使用不如电子束平版印刷术时间密集的工艺进行。

[0047] 本发明优于在平版印刷构图中常用的目前的嵌段共聚物体系的优点主要是因为本发明允许形成已知嵌段共聚物体系可实现的一些最小特征。在半导体应用中，对于较大的存储来说，小的特征与较高的特征密度相关。由于聚合物因嵌段之间的化学不相容性高而具有高的相互作用参数，因此实现了这些小的特征。因为嵌段之间具有良好的蚀刻对比度(用于该应用的大部分聚合物不具有)，因此该体系对于纳米平版构图来说也是理想的。当使用氧气蚀刻工艺时，聚丙交酯嵌段快速蚀刻，而含硅嵌段缓慢地蚀刻。与聚苯乙烯-*b*-聚二甲基硅氧烷(显示出良好蚀刻对比度的嵌段共聚物)相比，两个嵌段具有高的玻璃化转变温度，这使得它们在室温下可以是固体。

[0048] 有许多参考文献可用于理解本发明: Formation of a Device Using Block Copolymer Lithography(美国专利申请20090305173/2009年12月10日)[18]; "One-dimensional arrays of block copolymer cylinders and applications thereof(US8,101,261/2012年1月24日)[19]; Vayer, M. 等人, (2010) Perpendicular orientation of cylindrical domains upon solvent annealing thin films of polystyrene-*b*-polylactide, Thin Solid Films 518(14), 3710-3715. [20]; Zalusky, A.S. 等人, (2002) Ordered Nanoporous Polymers from Polystyrene-Polylactide Block Copolymers, J. Am. Chem. Soc. 124(43), 12761-12773. [21]; Wang, Y. 和 Hillmyer, M.A. (2000) Synthesis of Polybutadiene-Polylactide Diblock Copolymers Using Aluminum Alkoxide Macroinitiators. Kinetics and Mechanism, Macromolecules 33(20), 7395-7403. [22]; Jung, Y.S. 和 Ross, C.A. (2007) Orientation-Controlled Self-Assembled Nanolithography Using a Polystyrene-Polydimethylsiloxane Block Copolymer, Nano Lett. 7(7), 2046-2050. [23]; Ku, S.J. 等人, (2011) Nanoporous hard etch masks using silicon-containing block copolymer thin films, Polymer 52(1), 86-90. [24]。

[0049] 期望含硅共聚物用于在表面上形成“纳米结构”，或具有取向受控的“物理特征”。这些物理特征具有形状和厚度。例如，可通过嵌段共聚物中的组分，形成各种结构，例如垂直薄片，共平面圆柱和垂直圆柱，且可取决于薄膜的厚度，表面处理和嵌段的化学性能。在优选的实施方案中，所述圆柱状结构相对于第一薄膜的平面基本上垂直对准。纳米层面上的区域或域（即，“微域”或“纳米域”）内的结构取向可控制为大致均一，且也可控制这些结构的排列。例如，在一个实施方案中，纳米结构的域间距为小于或等于约50nm。在另一优选的实施方案中，所述纳米结构的形状为球形或球体。本文中描述的方法可产生具有所需尺寸，形状，取向和周期性的结构。之后，在一个实施方案中，可蚀刻这些结构或者以其他方式进一步处理。

[0050] 优点/特殊的特征

[0051] 本发明相对于现有技术提供优势。1)可实现小的嵌段共聚物特征尺寸(高的相互作用参数值)；2)好的蚀刻对比度(在氧气蚀刻中，聚丙交酯快速蚀刻，而含硅嵌段缓慢地蚀刻)；3)简单的合成工艺，4)两个嵌段具有高的玻璃化转变温度(在室温下固体)；5)共聚物嵌段之间的良好溶剂选择性；和6)聚丙交酯材料来自于天然衍生的单体。

[0052] 期望该嵌段共聚物用于在表面上形成“纳米结构”，或具有取向受控的“物理特征”。这些物理特征具有形状和厚度。例如，可通过嵌段共聚物中的组分，形成各种结构，例如垂直薄片，共平面圆柱和垂直圆柱，且可取决于薄膜的厚度，表面处理和嵌段的化学性能。在优选的实施方案中，所述圆柱状结构相对于第一薄膜的平面基本上垂直对准。纳米层面上的区域或域（即，“微域”或“纳米域”）内的结构取向可控制为大致均一，且也可控制这些结构的排列。例如，在一个实施方案中，纳米结构的域间距为小于或等于约50nm。在优选的实施方案中，通过沉积聚合物面涂层并在退火工艺中对准，控制所述圆柱状结构。本文中描述的方法可产生具有所需尺寸，形状，取向和周期性的结构。之后，在一个实施方案中，可蚀刻这些结构或者以其他方式进一步处理。

[0053] 应用

[0054] 在纳米级平版印刷构图中，聚丙交酯/含硅嵌段共聚物具有克服特征-尺寸限制的潜在应用。嵌段共聚物的构图与目前的半导体加工的相容性使得用嵌段共聚物纳米级平版印刷成为解决这一问题的潜在可行的方案。

[0055] 合成PTMSS-b-PLA

[0056] 通过阴离子和开环聚合的组合，合成PTMSS-b-PLA嵌段共聚物。通过明确确立的针对羟基官能化聚苯乙烯的方法，合成PTMSSOH且与三乙基铝反应，形成烷醇铝大分子引发剂，接着使丙交酯开环。先前使用这一方法合成了聚(苯乙烯-b-丙交酯)(PS-b-PLA)。基于在丙交酯开环上进行的先前的动力学研究，选择在这一研究中所使用的反应条件。图2示出了这一聚合物的反应机理。在表1中报道了在这一研究中合成的聚合物的性能。

[0057] 为了确定在这一研究中合成的聚合物的形貌和特征尺寸，在大体积样品上进行小角x-射线散射(SAXS)实验。通过高阶峰值与初始峰值的接近度(q^*)来确定聚合物的形貌。通过 q^* 的位置来定义域间间距且以 $d = 2\pi/q^*$ 计算。在图4中示出了在这一研究中所研究的聚合物的SAXS分布曲线。

[0058] PTMSS-b-PLA的薄膜取向

[0059] 为了检查PTMSS-b-PLA嵌段共聚物的薄膜自组装行为，在硅晶片上用原生氧化物

层旋涂聚合物薄膜。浇铸的聚合物薄膜通过图5a中所示的AFM相位图像表示。在120°C(高于嵌段共聚物中两个嵌段的玻璃化转变温度的温度)下热退火样品2小时之后,圆柱状域与基底平行取向,如图5b中所示。

[0060] 使用溶剂退火技术实现圆柱状域的垂直取向。在环己烷蒸汽下溶剂退火样品多次。图6a示出了在2小时退火之后平行的嵌段共聚物取向。图6b和图6c示出了样品分别退火4和23小时之后的垂直取向。

[0061] 还使用溶剂退火技术,实现薄片成形样品的垂直取向。图7a示出了在薄膜浇铸中的薄片成形样品,和图7b示出了在环己烷蒸汽下溶剂退火4小时之后相同的样品。指纹图案表明与基底垂直对准的薄片样品。

[0062] PLA移除和蚀刻对比度

[0063] 在通过溶剂退火对准嵌段共聚物薄膜之后,研究该材料的蚀刻特征。使用氧气蚀刻,移除有机(PLA)域,同时留下含硅域。图8示出了在溶剂退火之后,但在蚀刻之前和接着在蚀刻之后,圆柱成形样品的AFM高度图像。在蚀刻之前的图像中,圆形PLA域较亮,和因此从样品中高高地突出。在蚀刻之后,圆形PLA域看上去较暗,这意味着它们低于PTMSS域。这表明在蚀刻期间PLA域移除。

[0064] 蚀刻之后,圆柱成形PTMSS-b-PLA的AFM相位图像经历类似的转换变为高度图像。相位图像表示嵌段共聚物域的模量且在蚀刻之后经历类似转换,如图9所示。

[0065] 在蚀刻之前交联嵌段共聚物增加材料强度,以确保自组装的纳米结构在蚀刻之后保留其形状。若纳米结构在结构上不结实,则在蚀刻工艺期间移除材料可损坏纳米结构。在嵌段共聚物内交联可使得纳米结构变得更加结实。仅仅当嵌段共聚物的域之一对于干法蚀刻具有高抗性时,在聚合物结构内引入交联官能团才是有用的。通过引入大于10wt%元素硅到嵌段之一内,这相当容易实现。在一个实施方案中,这一含硅嵌段共聚物描述于标题为“Silicon-Containing嵌段共聚物,Methods for Synthesis and Use”的专利申请US61315235/2010年3月18日[25]和2011年3月17日提交的PCTUS11/28867[26]中,在此通过参考引入。形成难熔氧化物的其他元素可以以类似的方式发挥作用。不打算将本发明限制到具体的含硅单体或共聚物上。在图1中示出了例举的单体。

[0066] 因此,已公开了用于纳米平版印刷术的聚丙交酯/含硅嵌段共聚物的具体组合物与方法。然而,对于本领域技术人员来说,显而易见的是除了已经描述的以外,许多更多变型是可能的,且没有脱离本文中本发明的概念。因此,本发明的主题不是限制性的,除了公开内容的精神以外。而且,在解释公开内容时,所有术语应当以与本文内容一致的最宽可能的方式解释。特别地,术语“包括”和“含”应当解释为是指非穷举方式的元素,组分或步骤,从而表明可以存在或者使用所提到的元素,组分或步骤,或者与没有明确地提到的其他元素,组分或步骤组合。

[0067] 本文中提到的所有出版物在此通过参考引入,以公开并描述与所引用的出版物有关的方法和/或材料。在本申请的申请日之前,提供本文讨论的出版物,为的是仅仅披露其公开内容。本文中任何内容不应当被解释为承认本发明无权使这种出版物先于在先发明。进一步地,所提供的公开日可以不同于实际公开日,这可能需要独立地证实。

[0068] 实验

[0069] 材料

[0070] 除非另有说明,所有试剂按原样使用。环己烷通过流经活性氧化铝柱和通过承载的铜催化剂而纯化。三甲基甲硅烷基苯乙烯(TMSS)如前面报道的合成且在二丁基镁上蒸馏两次。环氧乙烷在丁基氯化镁上蒸馏两次。D,L丙交酯(Alfa Aesar)从乙酸乙酯中重结晶而纯化,在真空中干燥,并在干燥箱中储存。甲苯和异丙醇在氢化钙上蒸馏一次并储存在干燥箱中。用于溶剂退火的环己烷按原样使用。

[0071] 实施例1

[0072] 合成羟基封端的聚(三甲基甲硅烷基苯乙烯)(PTMSSOH)

[0073] 如前面所报道的,在Ar氛围下,借助标准Schlenk技术,通过阴离子聚合合成PTMSSOH。在Ar氛围下,将适量仲丁基锂逐滴加入到纯化的环己烷中,并在40°C下搅拌10分钟。添加数滴TMSS,进行品种聚合,并允许反应进行15分钟。在这一时间之后,逐滴添加剩余的TMSS。使该溶液反应过夜。通过添加纯化的环氧乙烷并允许反应过夜,从而用羟基官能度封端该聚合物。在这一时间之后,添加脱气的甲醇,猝灭活性阴离子。在甲醇中沉淀该聚合物并真空干燥。

[0074] 实施例2

[0075] 合成聚(三甲基甲硅烷基苯乙烯-b-丙交酯)(PTMSS-b-PLA)

[0076] 在干燥箱中,使用干燥甲苯,进行丙交酯聚合。相对于每mol PTMSSOH,将1mol三乙基铝(AlEt_3)溶液(1.1M)逐滴添加到在甲苯中的PTMSSOH内,形成烷醇铝大分子引发剂。在搅拌这一溶液2小时之后,添加D,L丙交酯。将烧瓶封盖,从干燥箱中取出,浸入90°C油浴内,并搅拌6小时。在这一时间之后,用1mL 1N HCl猝灭该反应,并在50:50甲醇:水混合物中沉淀。过滤该聚合物并真空干燥。通过GPC,测定该嵌段共聚物的PDI,并通过 ^1H NMR,测定PLA嵌段的分子量。

[0077] 在图2中图示了该反应。

[0078] 实施例3

[0079] 合成聚丙交酯(PLA)均聚物

[0080] 使用与PTMSS-b-PLA相同的工序,合成PLA均聚物,然而,干燥的异丙醇用作引发剂替代PTMSSOH大分子引发剂,如图3所示。

[0081] 参考文献

[0082] 1. Ross, C. A. (2001) Patterned Magnetic Recording Media, Annu. Rev. Mater. Res. 31(1), 203-238.

[0083] 2. Yang, X. 等人, (2008) Toward 1Tdot/in.² nanoimprint lithography for magnetic bit-patterned media: Opportunities and challenges J Vac. Sci. Technol. 26(6), 2604-2610.

[0084] 3. Ruiz, R. 等人, (2008) Density Multiplication and Improved Lithography by Directed Block Copolymer Assembly, Science 321(5891), 936-939.

[0085] 4. Bates, F. S. 和 Fredrickson, G. H. (1990) Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment, Annu. Rev. Phys. Chem. 41, 525-557.

[0086] 5. Li, M. 和 Ober, C. K. (2006) Block copolymer patterns and templates, Mater. Today 9(9), 30-39.

[0087] 6. Colburn, M. 等人, (2000) Step and flash imprint lithography for sub-

100-nm patterning, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. 3997, 453-457。

[0088] 7. Kim, H.-C. 等人, (2001) A Route to Nanoscopic SiO₂ Posts via Block Copolymer Templates, Adv. Mater. 13(11), 795-797。

[0089] 8. Nagarajan, S. 等人, (2008) An Efficient Route to Mesoporous Silica Films with Perpendicular Nanochannels, Adv. Mater. 20(2), 246-251。

[0090] 9. Lammertink, R. G. H. 等人, (2000) Nanostructured Thin Films of Organic-Organometallic Block Copolymers: One-Step Lithography with Poly(ferrocenylsilanes) by Reactive Ion Etching, Adv. Mater. 12(2), 98-103。

[0091] 10. Gillham, J. K. (1986) Formation and Properties of Thermosetting and High T_g Polymeric Materials, Polym. Eng. Sci. 26(20), 1429-1433。

[0092] 11. Bates, F. S. 和 Fredrickson, G. H. (1999) Block Copolymers—Designer Soft Materials, Phys. Today 52(2), 32-38。

[0093] 12. Kim, H.-C., Park, S.-M., 和 Hinsberg, W. D. (2009) Block Copolymer Based Nanostructures: Materials, Processes, and Applications to Electronics, Chemical Reviews 110(1), 146-177。

[0094] 13. Park, M. 等人, (1997) Block Copolymer Lithography: Periodic Arrays of 1011 Holes in 1 Square Centimeter, Science 276(5317), 1401-1404。

[0095] 14. Han, E. 等人, (2009) Perpendicular Orientation of Domains in Cylinder-Forming Block Copolymer Thick Films by Controlled Interfacial Interactions, Macromolecules 42(13), 4896-4901。

[0096] 15. Ryu, D. Y. 等人, (2007) Surface Modification with Cross-Linked Random Copolymers: Minimum Effective Thickness, Macromolecules 40(12), 4296-4300。

[0097] 16. Walton, D. G. 等人, (1994) A Free Energy Model for Confined Diblock Copolymers, Macromolecules 27(21), 6225-6228。

[0098] 17. Bates, C. M. 等人, (2011) Polymeric Cross-Linked Surface Treatments for Controlling Block Copolymer Orientation in Thin Films, Langmuir 27(5), 2000-2006。

[0099] 18. Xiao, S. 和 Yang, X. "Formation of a Device Using Block Copolymer Lithography," 美国专利申请 20090305173, 申请 12/135387, 2008 年 6 月 9 日提交 (2009 年 12 月 10 日公布)。

[0100] 19. Millward, D. B. 和 Stuenkel, K. "One-dimensional arrays of block copolymer cylinders and applications thereof," 美国专利 8,101,261, 申请 12/030562, 2008 年 2 月 13 日提交 (2012 年 1 月 24 日公布)。

[0101] 20. Vayer, M. 等人, (2010) Perpendicular orientation of cylindrical domains upon solvent annealing thin films of polystyrene-b-poly lactide, Thin Solid Films 518(14), 3710-3715。

[0102] 21. Zalusky, A. S. 等人, (2002) Ordered Nanoporous Polymers from Polystyrene-Poly lactide Block Copolymers, J. Am. Chem. Soc. 124(43), 12761-12773。

[0103] 22. Wang, Y. 和 Hillmyer, M. A. (2000) Synthesis of Polybutadiene-Poly lactide

Diblock Copolymers Using Aluminum Alkoxide Macroinitiators.Kinetics and Mechanism,Macromolecules33(20),7395-7403。

[0104] 23.Jung,Y.S.和Ross,C.A.(2007)Orientation-Controlled Self-Assembled Nanolithography Using a Polystyrene-Polydimethylsiloxane Block Copolymer,Nano Lett.7(7),2046-2050。

[0105] 24.Ku,S.J.等人,(2011)Nanoporous hard etch masks using silicon-containing block copolymer thin films,Polymer52(1),86-90。

[0106] 25.Willson,C.G.等人,"Silicon-Containing Block Co-Polymers,Methods for Synthesis and Use,"美国专利申请61/315,235,2010年3月18日提交。

[0107] 26.Willson,C.G.等人,"Silicon-Containing Block Co-Polymers,Methods for Synthesis and Use,"美国专利申请PCT US11/28867,2011年3月17日提交。

[0108] 表1

[0109]

样品	M _n PTMSSOH	PDI PTMSSOH	M _n PLA	PDI PTMSS-PLA	PLA 体 积%	形 貌 (SAXS)	d (nm)
PTMSS ₆ -b-PLA _{4.1}	6000	1.13	4100	1.09	36.1	圆柱状	12.1
PTMSS ₆ -b-PLA _{7.1}	6000	1.13	7100	1.07	49.5	薄片	15.3

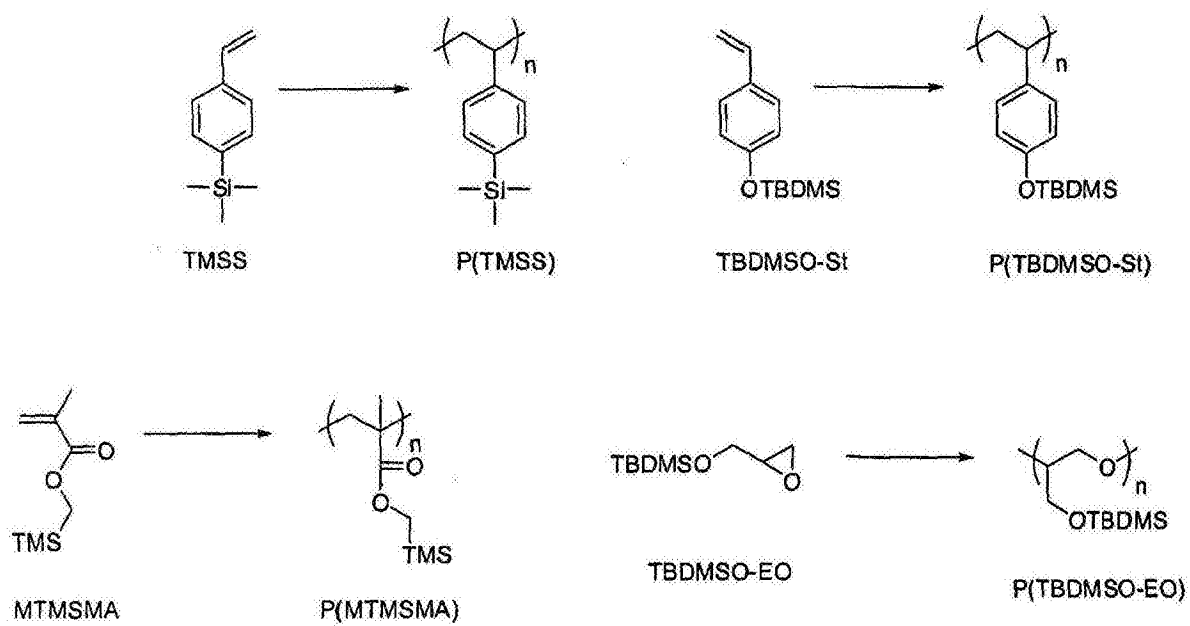


图1

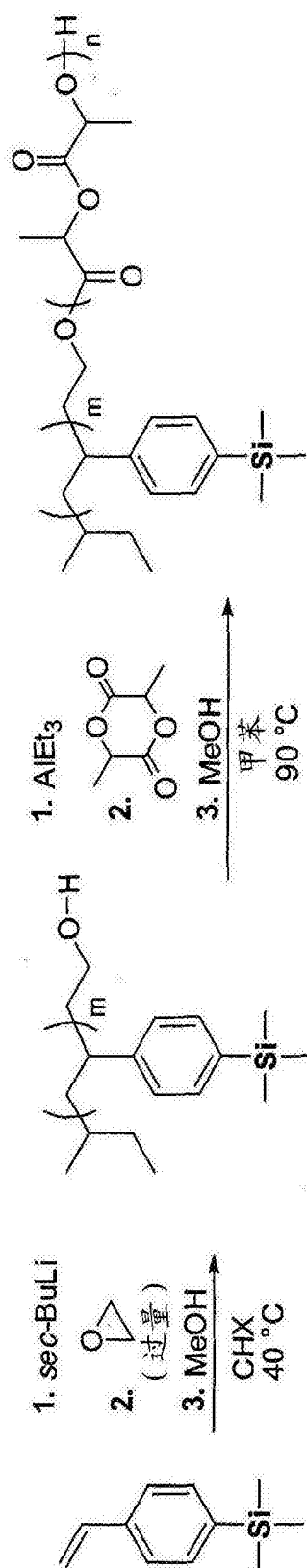


图2

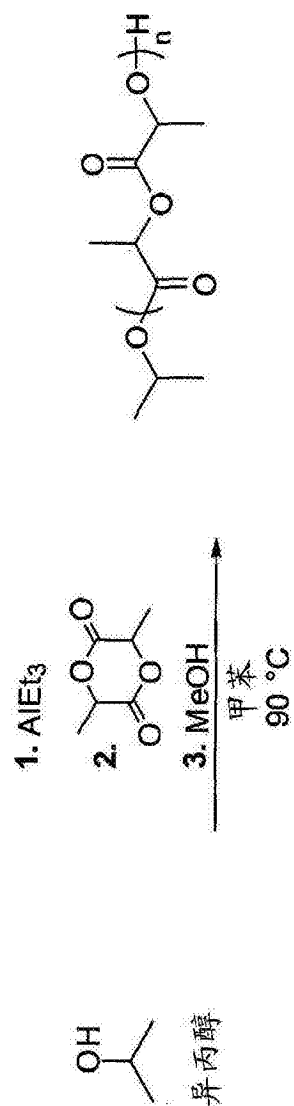


图3

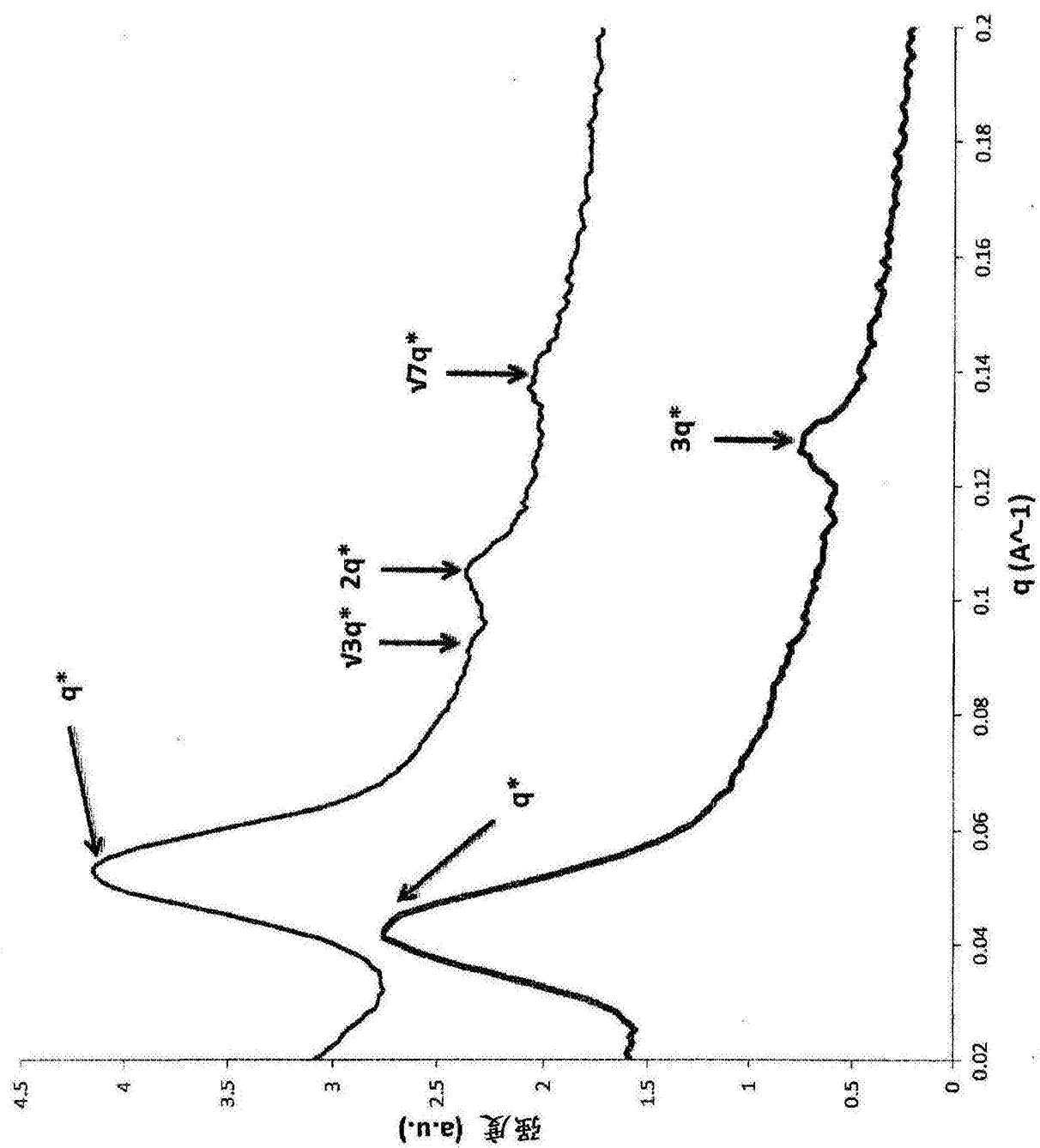


图4

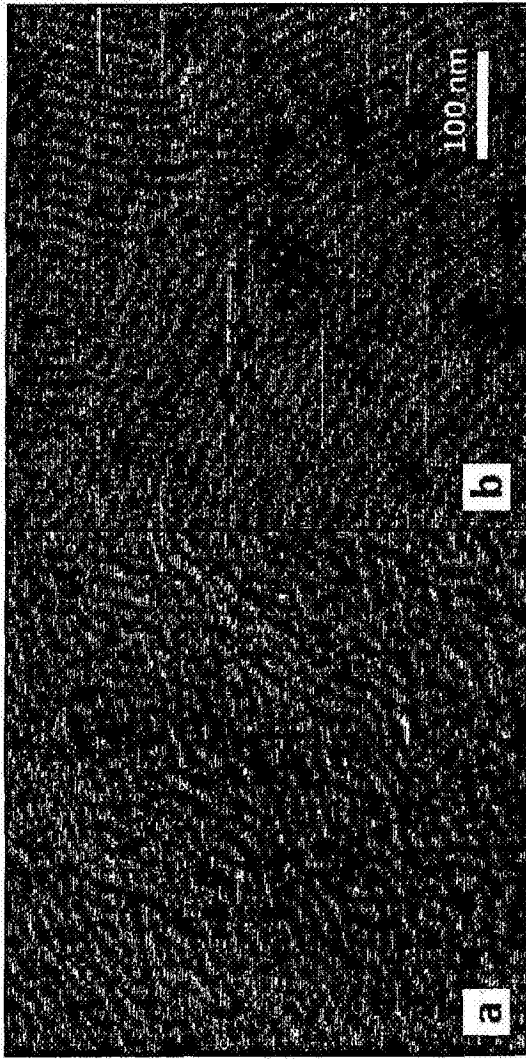


图5

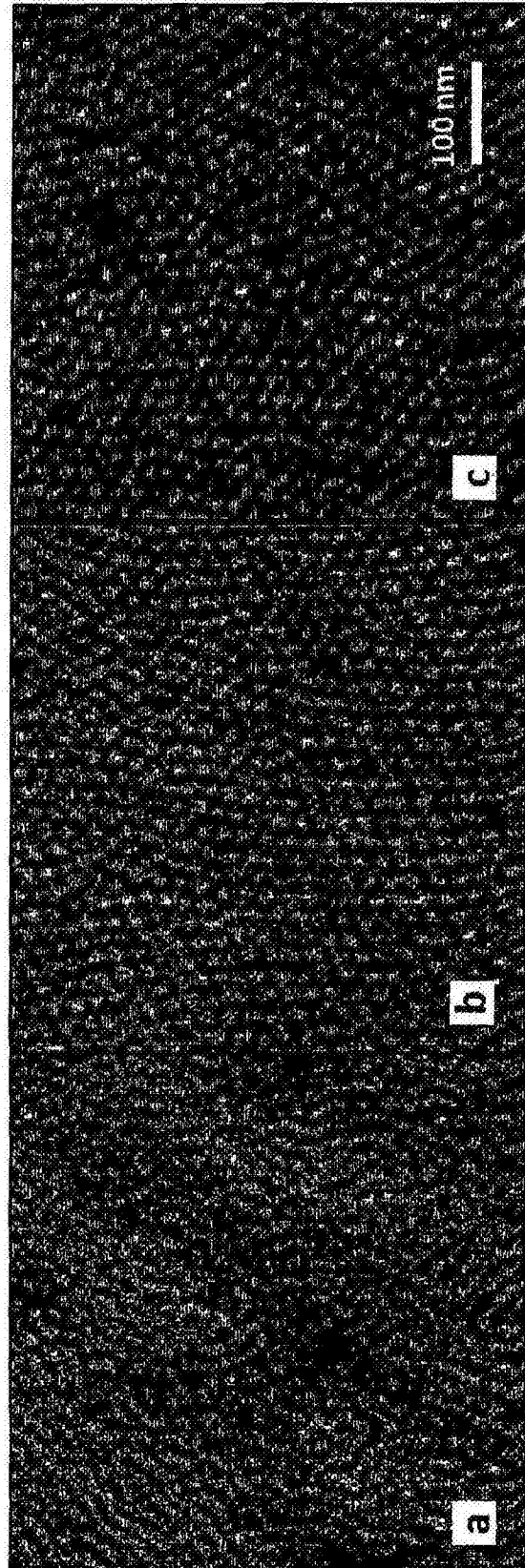


图6

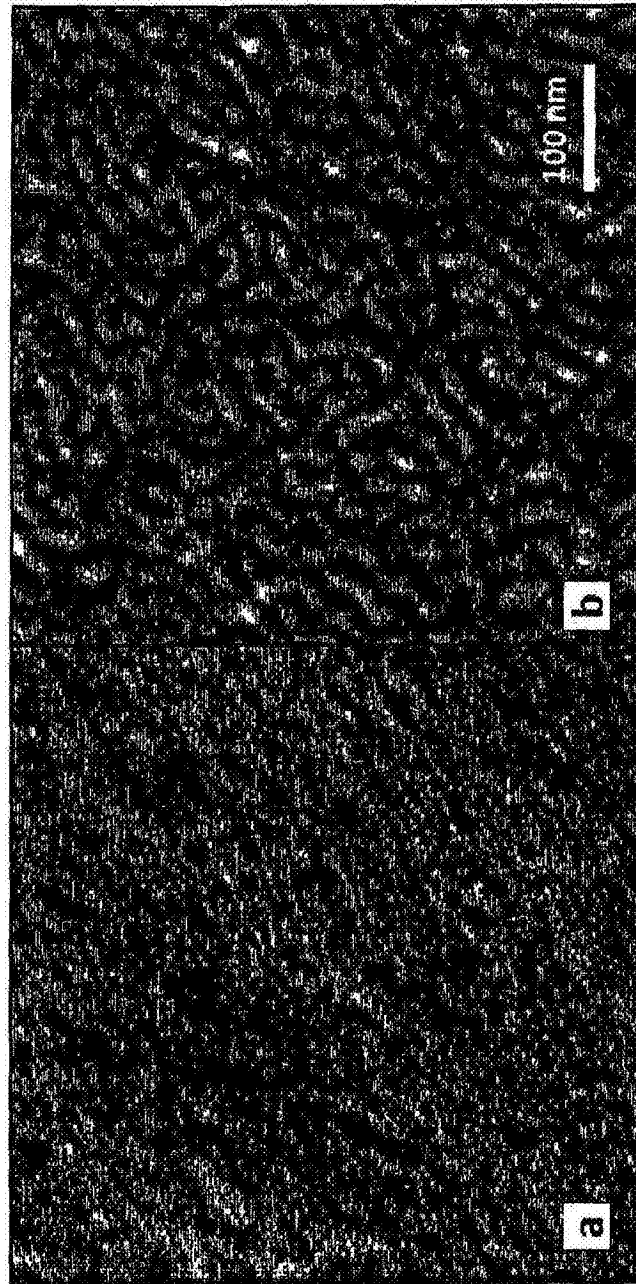


图7

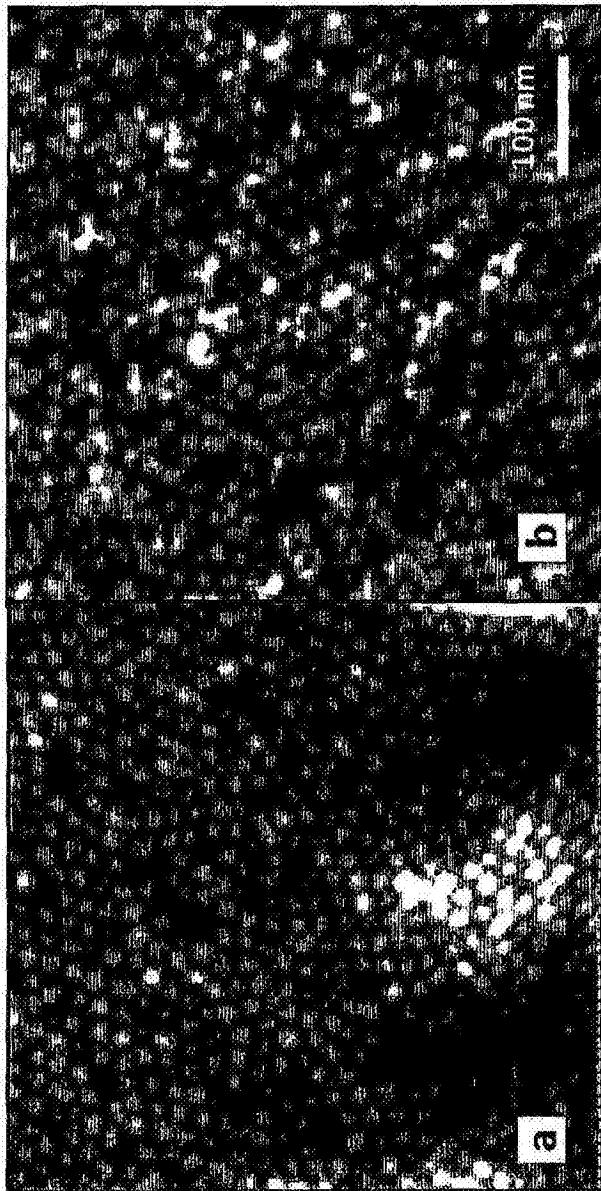


图8

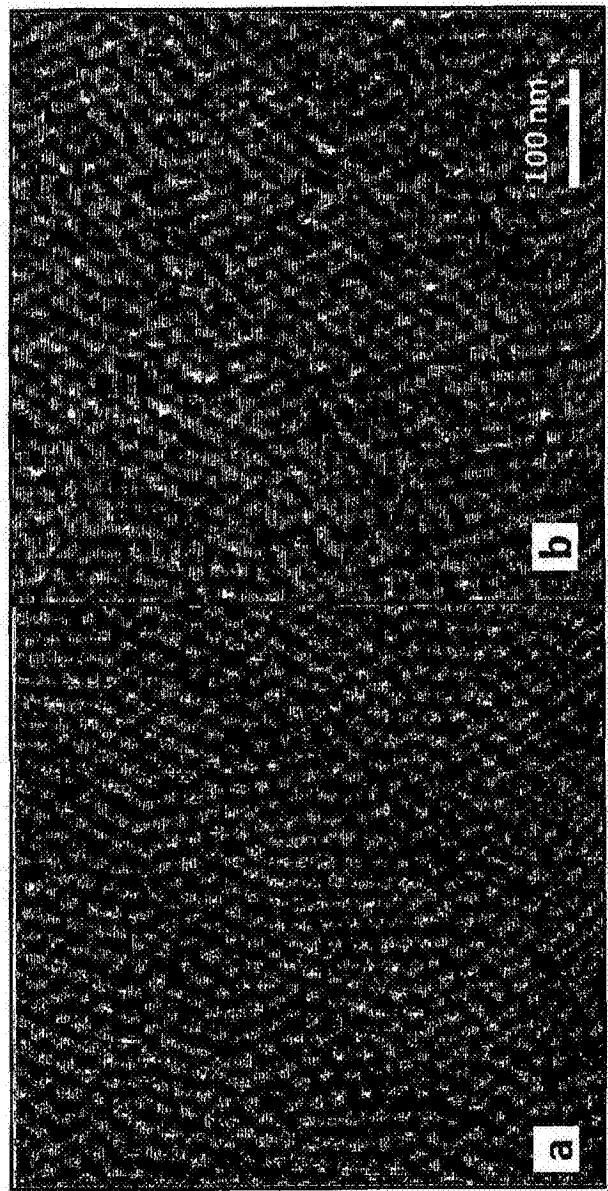


图9