



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201534652 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：103142956

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 08 日

(51)Int. Cl. : C08L53/00 (2006.01) B82Y40/00 (2011.01)

(30)優先權：	2013/12/06	南韓	10-2013-0151865
	2013/12/06	南韓	10-2013-0151866
	2013/12/06	南韓	10-2013-0151867
	2013/12/20	南韓	10-2013-0159994
	2014/09/30	南韓	10-2014-0131964

(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：朴魯振 PARK, NO JIN (KR)；金廷根 KIM, JUNG KEUN (KR)；李濟權 LEE, JE GWON (KR)；尹聖琇 YOON, SUNG SOO (KR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：2 共 23 頁

(54)名稱

嵌段共聚物

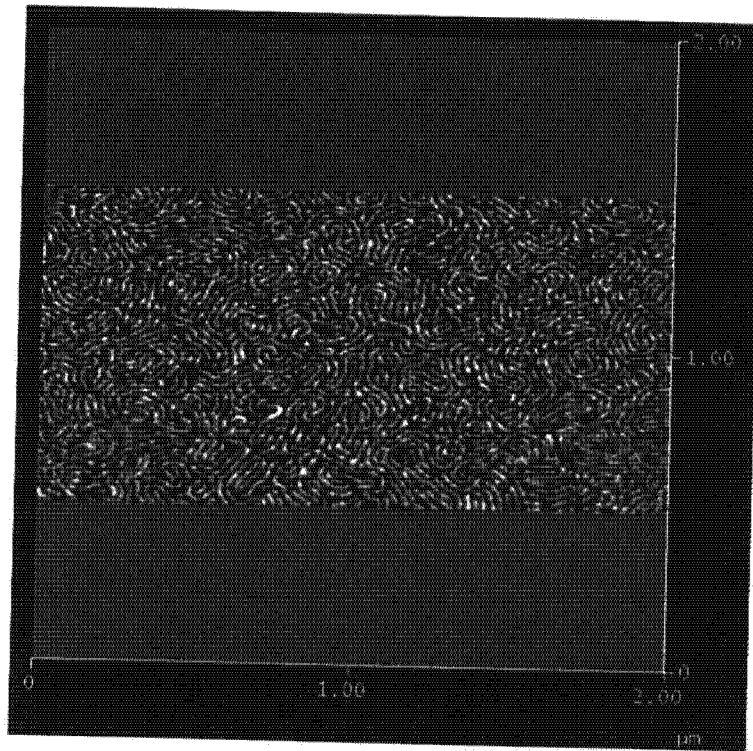
BLOCK COPOLYMER

(57)摘要

本申請案提供嵌段共聚物和其應用。該嵌段共聚物具有極佳的自組裝性和相分離，且必需時，可自由地施加各種要求的功能。

The present application provides the block copolymers and their application. The block copolymer has an excellent self assembling property and phase separation and various required functions can be freely applied thereto as necessary.

圖 1



發明摘要

※申請案號：103142956

※申請日：103 年 12 月 08 日

※IPC 分類：

C08L53/50 (2006.01)
B82Y43/50 (2011.01)

【發明名稱】(中文/英文)

嵌段共聚物

Block copolymer

【中文】

本申請案提供嵌段共聚物和其應用。該嵌段共聚物具有極佳的自組裝性和相分離，且必需時，可自由地施加各種要求的功能。

【英文】

The present application provides the block copolymers and their application.

The block copolymer has an excellent self assembling property and phase separation and various required functions can be freely applied thereto as necessary.

【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】

[0001] 本申請案係關於嵌段共聚物。

【先前技術】

[0002] 嵌段共聚物具有化學結構彼此不同的聚合物次單元藉共價鍵彼此連接之分子結構。嵌段共聚物能夠經由相分離而形成週期性排列的結構，如球、圓筒或積層。藉嵌段共聚物之自組裝而形成之結構的區域尺寸可調整於寬範圍內，並可製成各種結構形狀。因此，彼等可用於藉蝕刻而形成圖案的方法、各種磁性記錄介質或新一代奈米裝置（如金屬點、量子點或奈米線）、高密度磁性儲存介質等。

【發明內容】

所欲解決技術問題

[0003] 本申請案提供嵌段共聚物和其應用。

解決問題之技術手段

[0004] 除非另外界定，否則文中所用“烷基”是指具 1 至 20，1 至 16，1 至 12，1 至 8，或 1 至 4 個碳原子的烷基。烷基可具有直鏈、支鏈或環狀結構，且可任意地經至少一個取代基取代。

[0005] 除非另外界定，否則文中所用“烷氧基”是指具 1 至 20，1 至 16，1 至 12，1 至 8，或 1 至 4 個碳原子的烷基。烷氧基可具有直鏈、支鏈或環狀結構，且可任意地經至少一個取代基取代。

[0006] 除非另外界定，否則文中所用“烯基或炔基”是指具 2 至 20，2 至 16，2 至 12，2 至 8，或 2 至 4 個碳原子的烷基。烯基或炔基可具有直鏈、支鏈或環狀結構，且可任意地經至少一個取代基取代。

[0007] 除非另外界定，否則文中所用“伸烷基”是指具 1 至 20，1 至 16，1 至 12，1 至 8，或 1 至 4 個碳原子的伸烷基。伸烷基可具有直鏈、支鏈或環狀結構，且可任意地經至少一個取代基取代。

[0008] 除非另外界定，否則文中所用“伸烯基或伸炔基”是指具 2 至 20，2 至 16，2 至 12，2 至 8，或 2 至 4 個碳原子的伸烯基或伸炔基。伸烯基或伸炔基可具有直鏈、支鏈或環狀結構，且可任意地經至少一個取代基取代。

[0009] 除非另外界定，否則文中所用“芳基或伸芳基”是指自包括一個苯環結構的化合物，或包括其中至少兩個苯環以共享的一或兩個碳原子或藉任意的連接基連接

之結構的化合物，或此化合物之衍生物，衍生之單價或二價取代基。除非另外界定，否則芳基或伸芳基可為具 6 至 30，6 至 25，6 至 21，6 至 18，或 6 至 13 個碳原子的芳基。

[0010] 文中所用“芳族結構”是指芳基或伸芳基。

[0011] 除非另外界定，否則文中所用“脂環族結構”是指非芳環結構的環狀烴結構。除非另外界定，否則脂環族結構可為具 3 至 30，3 至 25，3 至 21，3 至 18，或 3 至 13 個碳原子的結構。

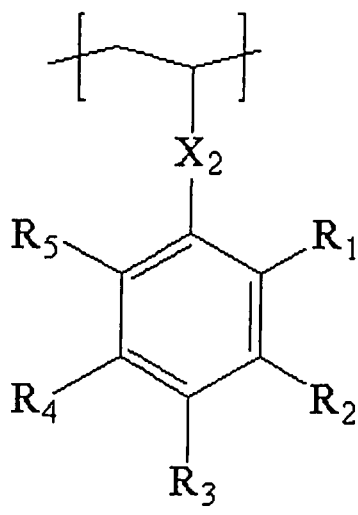
[0012] 文中所用“單鍵”是指在相關位置沒有原子的情況。例如，“A-B-C”所示結構中的“B”是單鍵的情況，意謂“B”位置沒有原子並因此而使得“A-C”所示結構係由“A”直接連接至“C”而形成。

[0013] 可任意地取代烷基、烯基、炔基、伸烷基、伸烯基、伸炔基、烷氧基、芳基、伸芳基、鏈、芳族結構等之取代基可為羥基、鹵原子、羧基、環氧丙基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基、巰基、烷基、烯基、炔基、伸烷基、伸烯基、伸炔基、烷氧基或芳基，但不限於此。

[0014] 本申請案之例示嵌段共聚物可包括下式 1 所示嵌段。

[0015]

[式1]



[0016] 式 1 中， X_2 是單鍵、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基、伸炔基， R_1 至 R_5 各自獨立地為氫、具 1 至 8 個碳原子的烷基、或具 9 或更多個成鏈原子的直鏈，且 R_1 至 R_5 中之至少一者係具 9 或更多個成鏈原子的直鏈。

[0017] 一個具體實施例中，式 1 的 X_2 可為單鍵或氧原子；或可為單鍵，但不限於此。

[0018] 式 1 中， R_1 至 R_5 可以各自獨立地為氫、具 1 至 8 個碳原子的烷基、或包含 9 或更多個成鏈原子的直鏈。 R_1 至 R_5 中之至少一者可為包含 9 或更多個成鏈原子的直鏈。

[0019] 一個具體實施例中， R_1 至 R_5 中， R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 可以各自獨立地為氫或具 1 至 8 個碳原子的烷基；或可各自獨立地為氫或具 1 至 4 個碳原子的烷基；或可為氫；而 R_3 可為具 9 或更多個成鏈原子的直鏈。

[0020] 文中所用“成鏈原子”是指形成某些鏈的直鏈



結構之原子。此鏈可具有直鏈或支鏈結構；但是，成鏈原子的數目僅以形成最長直鏈的原子數計算。因此，其他原子如，在成鏈原子是碳原子的情況中，連接至碳原子的氫原子等未計入成鏈原子數。此外，在支鏈的情況中，成鏈原子數是形成最長鏈的原子數。例如，鏈為正戊基，所有的成鏈原子是碳原子且其數目為 5。若鏈是 2-甲基戊基，所有的成鏈原子亦為碳原子且其數目是 5。成鏈原子可為碳、氧、硫或氮等且適當的成鏈原子可為碳、氧或氮；或碳或氧。成鏈原子的數目可為 8 或更高，9 或更高，10 或更高，11 或更高，或 12 或更高。成鏈原子數可為 30 或更低，25 或更低，20 或更低，或 16 或更低。

[0021] 式 1 的單元使得嵌段共聚物得以展現極佳的自組裝性。

[0022] 一個具體實施例中，該鏈可為直鏈烴原子，如直鏈烷基。此情況中，烷基可為包括 9 或更高，9 至 30，9 至 25，9 至 20 或 9 至 16 個碳原子的烷基。烷基的碳原子中之至少一個碳原子可任意地經氧原子取代；且烷基的至少一個氫原子可任意地經另一取代基取代。

[0023] 任意地，直鏈烴基可包括至少一個雜原子。此雜原子可為氧原子或氮原子。

[0024] 此鏈可為，例如，烷基、烷氧基或烷氧烷基。此情況中，烷基、烷氧基或烷氧烷基中之碳原子和氧原子的數目可為 9 或更高，9 至 30，9 至 25，9 至 20 或 9 至 16。

[0025] 未特別限制可與第一嵌段一起含括於嵌段共聚物中的另一嵌段（下文中可稱為“第二嵌段”）。

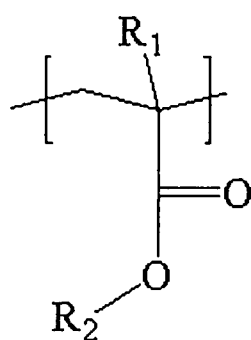
[0026] 例如，第二嵌段可為聚乙炔基吡咯烷酮嵌段、聚乳酸嵌段、聚乙炔基吡啶嵌段、聚苯乙烯嵌段（如聚苯乙烯嵌段或聚三甲基矽基苯乙烯）、聚伸烷化氧嵌段（如聚伸乙化氧嵌段）、或聚烯烴嵌段（如聚乙炔嵌段或聚異戊烯嵌段或聚丁二烯嵌段）。

[0027] 一個具體實施例中，此第二嵌段可藉下式 2 表示。

[0028] 此嵌段共聚物可進一步包含藉下式 2 表示的第二嵌段。

[0029]

[式2]



[0030] 式 2 中， R_1 可為氫或烷基而 R_2 可為烷基。

[0031] 一個具體實施例中，式 2 的 R_1 可為氫或具 1 至 4 個碳原子的烷基；或可為氫或甲基；或可為甲基。

[0032] 一個具體實施例中，式 2 的 R_2 可為包含 1 至 20，1 至 16，1 至 12，1 至 8 或 1 至 4 個碳原子的烷基。

[0033] 未特別限制製造嵌段共聚物之明確方法，只要其包含藉由使用能夠形成嵌段的單體以形成嵌段共聚物

的至少一個嵌段的步驟即可。

[0034] 例如，可藉活性自由基聚合反應（LPR）使用單體製造嵌段共聚物。例如，下列方法：陰離子聚合反應，其中，在無機酸鹽（如鹼金屬或鹼土金屬鹽）存在下，合成嵌段共聚物，此使用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；陰離子聚合反應，其中，在有機鋁化合物存在下，合成嵌段共聚物，此使用有機鹼金屬化合物作為聚合反應引發劑；原子轉移自由基聚合反應（ATRP），此使用原子轉移自由基聚合劑作為聚合反應控制劑；藉電子轉移（ATGET）ATRP 產生的活化劑進行聚合反應，此在生成電子的有機或無機還原劑存在下，使用原子轉移自由基聚合反應劑作為聚合反應控制劑；用於連續活化劑再生（ICAR）ATRP 之引發劑；可逆加成-開環鏈轉移（RAFT）聚合反應，其使用無機還原劑可逆加成-開環鏈轉移劑；及使用有機銻化合物作為引發劑之方法，而適當的方法可選自以上的方法。

[0035] 一個具體實施例中，製造嵌段共聚物的方法可包括在自由基引發劑和活性自由基聚合反應劑存在下，藉活性自由基聚合反應，將包含能夠形成嵌段的單體之材料加以聚合。

[0036] 在嵌段共聚物之製造中，未特別限制用於形成嵌段共聚物中所含括之其他嵌段及藉以上單體形成嵌段的方法，此其他嵌段可藉由考慮待形成的嵌段種類，選擇適當的單體而形成。

[0037] 製造嵌段共聚物之方法可進一步包括令藉前述方法製得的聚合產物沉澱於非溶劑中。

[0038] 可以考慮聚合效能，無特別限制地適當地選擇自由基引發劑的種類，且可以使用偶氮化合物（如偶氮基雙異丁腈（AIBN）或 2,2'-偶氮基雙-（2,4-二甲基戊腈））或過氧化物化合物（如苝醯基過氧化物（BPO）或二-三級丁基過氧化物（DTBP））。

[0039] LPR 可在例如下列溶劑中進行：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、二噁烷、乙醇二甲醚（monoglyme）、二乙二醇二甲醚（diglyme）、二甲基甲醯胺、二甲亞砷或二甲基乙醯胺。

[0040] 作為非溶劑，例如，可以無限制地使用醇化合物（如甲醇、乙醇、正丙醇或異丙醇）、二醇化合物（如乙二醇）、或醚化合物（如正己烷、環己烷、正庚烷或石油醚）。

[0041] 由於嵌段共聚物包含經由共價鍵彼此連接的二或更多個聚合物鏈，所以其可以相分離。本申請案之嵌段共聚物展現極佳的相分離性質，需要時，可藉微相分離形成奈米尺寸結構。奈米尺寸結構的形狀或尺寸可藉嵌段共聚物的尺寸（分子量等）或嵌段的相對比控制。藉相分離形成的結構可包括球、圓柱、螺旋二十四面體、和層合物及相反結構，並將形成前述結構的能力稱為自組裝性。

[0042] 此嵌段共聚物可具有，例如，在約 3,000 至

300,000 範圍內的數量平均分子量 (M_n)。文中所用“數量平均分子量”是指藉 GPC (凝膠穿透層析法) 測定, 相對於聚苯乙烯標準品之轉化值。除非另外指出, 否則文中所用“分子量”是指數量平均分子量。另一具體實施例中, 分子量 (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。另一具體實施例中, 此分子量 (M_n) 可為, 例如, 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。此嵌段共聚物可具有在 1.01 至 1.60 之範圍內的多分散性 (M_w/M_n)。另一具體實施例中, 多分散性可為約 1.1 或更高, 約 1.2 或更高, 約 1.3 或更高, 或約 1.4 或更高。

[0043] 在以上範圍中, 嵌段共聚物展現適當的自組裝性。可以考慮標的自組裝結構, 控制嵌段共聚物的數量平均分子量等。

[0044] 若嵌段共聚物至少包括第一和第二嵌段, 則第一嵌段 (例如, 嵌段共聚物中之包括該鏈的嵌段) 之比可在 10 莫耳%至 90 莫耳%範圍內。

[0045] 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, 其可用於生物感知器、記錄介質 (如快閃記憶體)、磁性記憶介質或圖案

形成方法或電力裝置或電子裝置等。

[0046] 一個具體實施例中，聚合物層中之嵌段共聚物可藉自組裝物製成周期性結構，包括球、圓筒、螺旋二十四面體、或層合物。

[0047] 例如，在嵌段共聚物中經由共價鍵連接至上述嵌段之第一嵌段或第二嵌段或其他嵌段的一個鏈段中，其他鏈段可形成規則結構，如層合形式、圓筒形式等。

[0048] 本申請案亦係關於使用嵌段共聚物形成聚合物層之方法。此方法包括在基板上形成包括自組裝狀態之嵌段共聚物之聚合物層。例如，此方法包括藉由塗覆等方法在基板上形成嵌段共聚物層或塗覆液的層（其中，嵌段共聚物稀釋於適當溶劑，和需要時，接著老化或熱處理該層。

[0049] 此老化或熱處理可基於，例如，嵌段共聚物的相轉變溫度或玻璃轉變溫度，進行，且例如，可於高於玻璃轉變溫度或相轉變溫度的溫度進行。未特別限制熱處理的時間，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 ，但可考慮此處所用嵌段共聚物而改變。

[0050] 形成的層可在非極性溶劑和／或極性溶劑中於室溫下老化約 1 分鐘至 72 小時。

[0051] 本申請案亦係關於形成圖案的方法。該方法包括從包括基板和形成於該基板上之包含自組裝的嵌段共聚物之聚合物層的層合物，選擇性地移除該嵌段共聚物中

的第一或第二嵌段。此方法可為在上述基板上形成圖案之方法。例如，此方法可包括在基板上形成聚合物層，選擇性地移除嵌段共聚物（其為聚合物層）中的一個嵌段或二或更多個嵌段；及之後蝕刻此基板。藉上述方法，例如，可形成奈米尺寸的微圖案。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。可以無特別限制地選擇施用於此方法之基板的種類，且，例如，可施用氧化矽等。

[0052] 例如，根據此方法，可形成具有高縱橫比之氧化矽的奈米尺寸圖案。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，並以各種方法（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。

[0053] 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記錄介質。

[0054] 例如，藉上述方法，可形成以約 6 至 80 奈米的間隔配置之具有約 3 至 40 的寬度之奈米結構圖案（例如，奈米線）。另一具體實施例中，可得到例如，約 3 至 40 奈米直徑以約 6 至 80 奈米間隔排列的奈米孔結構。

[0055] 此外，此結構中，可形成具有高縱橫比的奈米線或奈米孔。

[0056] 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，超紫外射線）於聚合物層以移除相對軟嵌段之方法。此情況中，用於超紫外射線的條件可以根據嵌段共聚物的嵌段類型而決定，且具有約 254 奈米的波長之超紫外射線可照射 1 至 60 分鐘。

[0057] 此外，超紫外射線照射之後，聚合物層可經酸處理以進一步移除被超紫外射線破壞的鏈段。

[0058] 此外，對使用自彼選擇性地移除嵌段之聚合物層之基板進行蝕刻處理，此可藉由使用 CF_4/Ar 離子藉反應性離子蝕刻進行，且在上述方法之後，可進一步藉氧電漿處理而自基板移除聚合物層。

發明對照先前技術之功效

[0059] 本申請案提供嵌段共聚物和其應用。該嵌段共聚物具有極佳的自組裝性和相分離，且必需時，可自由地施加各種要求的功能。

【圖式簡單說明】

[0060] 圖 1 出示藉 AFM 觀察實例 1 之共聚物之結構。

[0061] 圖 2 出示藉 AFM 觀察實例 2 之共聚物之結構。

【實施方式】

[0062] 下文中，將參考實例和比較例，詳細描述本申請案，但本申請案之範圍未限於以下實例。

[0063] 1. NMR 分析

[0064] 藉由使用包括具有三重共振 5mm 探頭的 Varian Unity Inova (500 MHz) 光譜儀之 NMR 光譜儀，於室溫進行 NMR 分析。待分析的樣品稀釋於用於 NMR 分析的溶劑 (CDCl_3) 中至約 10 mg/ml 的濃度之後，進行分析，化學位移 (δ) 以 ppm 表示。

[0065] <縮寫>

[0066] br=寬訊號，s=單峰，d=二重峰，dd=兩個二重峰，t=三重峰，dt=兩個三重峰，q=四重峰，p=五重峰，m=多重峰

[0067] 2. GPC (凝膠穿透層析)

[0068] 藉 GPC (凝膠穿透層析) 測定數量平均分子量和多分散性。

[0069] <GPC 測定條件>

[0070] 裝置：Agilent technologies, Co.的 1200 系列

[0071] 管柱：使用 Polymer laboratories, Co., 的 PLgel mixed B 中之二者

[0072] 溶劑：THF

[0073] 管柱溫度：35°C

[0074] 樣品濃度：1 mg/mL，注射 200L

[0075] 標準樣品：聚苯乙烯 (Mp: 3900000，

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

[0076] 實例或比較例之待測定的嵌段共聚物或巨分子引發劑置於 5 mL 小瓶中，之後稀釋至約 1 mg/mL 的濃度。之後，用於校正的標準樣品和待分析的樣品藉注射濾器（孔尺寸：0.45 微米）過濾並於之後分析。使用得自 Agilent technologies, Co., 的 ChemStation 作為分析程式。藉由比較樣品的沖提時間和校正曲線，得到數量平均分子量（ M_n ）和重量平均分子量（ M_w ），之後自其比值（ M_w/M_n ）得到多分散性（PDI）。

[0077] 製備例 1. 對-十二碳烷基苯乙烯（A）之合成

[0078] 對-十二碳烷基苯乙烯之合成如下。藉由將 4-溴苯乙烯（5.0 g, 27.3 mmole）和 Mg 屑（0.064 g, 27.31 mmole）置於 100 mL 瓶中；將其溶於已除水的 30 mL 四氫呋喃中；添加少量碘作為觸媒；之後在室溫於氮下攪拌約 6 小時以使其反應，製得格林納試劑。1-溴十二碳烷置於另一 100 mL 瓶中，之後，緩慢添加上述合成的格林納試劑於 0℃。之後，將四氯銅酸（II）二鋰溶液（8.2 mL, 0.92 mmole）加至其中，此瓶受熱至室溫且混合物藉攪拌 3 小時而反應。反應之後，移除四氫呋喃，標的化合物在管柱層析法中，使用己烷作為流動相而加以純化，並藉此得到透明的液態標的化合物（2.54 g, 9.32 mmole）。

[0079] <NMR 分析結果>

[0080] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 7.33(dd, 2H) ; δ 7.14(dd,

2H) ; δ 6.70(dd, 1H) ; δ 5.71(d, 1H) ; δ 5.18(d, 1H) ;
 δ 2.59(t, 2H) ; δ 1.60(p, 2H) ; δ 1.31-1.26(m, 18H) ; δ 0.89(t,
 3H)

[0081] 製備例 2. 對-十二碳烷氧基甲基苯乙烯 (B) 之合成

[0082] 對-十二碳烷氧基甲基苯乙烯 (B) 之合成如下。將 4-氯甲基苯乙烯 (22.1 g, 144.8 mmole) 和 1-十二碳醇 (30.0 g, 160.1 mmole) 溶於 300 mL 四氫呋喃中，之後冷卻至 0℃。將氫化鈉 (NaH) (7.7 g, 320.8 mmole) 加至其中；藉由攪拌 1 小時，使此混合物反應；此混合物加熱至 70℃ 並於之後反應 24 小時。反應之後，反應產物冷卻至室溫，藉由與小量水在冰水中反應而移除剩餘的氫化鈉，並藉過濾移除固體。移除作為反應溶劑的四氫呋喃；使用二氯甲烷/二度純化的水，藉分步萃取收集有機層，藉管柱層析法，使用己烷/二氯甲烷作為流動相，得到透明液態標的化合物 (23.9 g, 79.0 mmole)。

[0083] <NMR 分析結果>

[0084] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 7.39(dd, 2H) ; δ 7.30(dd, 2H) ; δ 6.71(dd, 1H) ; δ 5.74(d, 1H) ; δ 5.23(d, 1H) ;
 δ 4.49(s, 2H) ; δ 3.46(t, 2H) ; δ 1.61(p, 2H) ; δ 1.37-1.26(m, 16H) ; δ 0.89(t, 3H)

[0085] 實例 1

[0086] 藉由令甲基丙烯酸甲酯與 RAFT (可逆式加成-裂片鏈轉移劑) 試劑和作為熱引發劑的 AIBN (偶氮基

雙異丁腈) 反應, 合成巨分子引發劑 (數量平均分子量 (M_n) : 7000, 多分散性 (PDI) : 1.16)。合成的巨分子引發劑、製備例 1 中製備的化合物 (A) 和偶氮基雙異丁腈 (AIBN) 以重量比 1:70:0.5 (巨分子引發劑 : 化合物 (A) : AIBN) 溶於甲苯中 (溶劑 : 20 重量%), 之後在氮氣下於 80°C 反應 16 小時, 藉此製得嵌段共聚物。此嵌段共聚物的數量平均分子量為 19200, 且多分散性為 1.17。

[0087] 實例 2

[0088] 藉與實例 1 中所述之相同的方法合成巨分子引發劑 (數量平均分子量 (M_n) : 8400, 多分散性 (PDI) : 1.15), 及之後藉與實例 1 中所述之相同的方法製備嵌段共聚物, 但使用製備例 2 中的化合物 (B) 代替製備例 1 中的化合物 (A)。此嵌段共聚物的數量平均分子量為 21900, 且多分散性為 1.19。

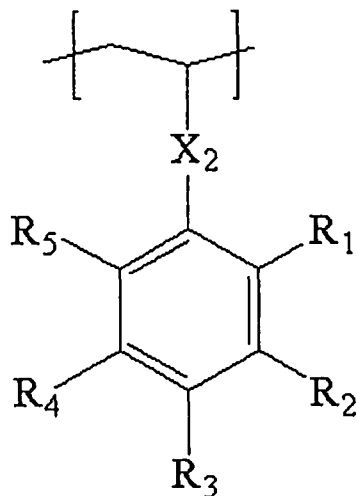
[0089] 試驗例 1

[0090] 使用旋轉塗覆機, 於 3000 rpm, 60 秒鐘, 將實例 1 或 2 的嵌段共聚物以約 1.0 重量%溶於甲苯中所製得的塗覆液塗覆於矽晶圓上, 形成聚合物層。此聚合物層於 160°C 進行 1 小時的熱處理, 藉此於其表面實現奈米結構。藉 AFM (原子力顯微鏡) 觀察所實現的奈米結構。圖 1 為實例 1 的結果而圖 2 為實例 2 的結果。

申請專利範圍

1. 一種嵌段共聚物，其包含下式 1 所示的第一嵌段：

[式1]



其中 X₂ 是單鍵、氧原子、硫原子、-S(=O)₂-、伸烷基、伸烯基、伸炔基，R₁ 至 R₅ 各自獨立地為氫、具 1 至 8 個碳原子的烷基或具 9 或更多個成鏈原子的直鏈，且 R₁ 至 R₅ 中之至少一者係具 9 或更多個成鏈原子的直鏈。

2. 如申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中 X₂ 是單鍵或氧原子。

3. 如申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中該直鏈包含 9 至 20 個成鏈原子。

4. 如申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中該成鏈原子係碳、氧、氮或硫。

5. 如申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中該成鏈原子是碳或氧。

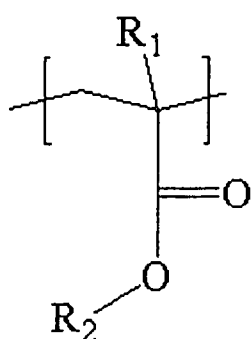
6. 如申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中該直鏈包含至少一個雜原子。

7. 如申請專利範圍第 6 項之嵌段共聚物，其中該雜原子是氧原子。

8. 如申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中該直鏈是烷基、烷氧基或烷氧烷基。

9. 如申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其進一步包含下式 2 所示的第二嵌段：

[式2]



其中 R_1 是氫或烷基且 R_2 是烷基。

10. 如申請專利範圍第 9 項之嵌段共聚物，其中式 2 的 R_1 是具 1 至 4 個碳原子的烷基。

11. 如申請專利範圍第 9 項之嵌段共聚物，其中式 2 的 R_2 是具 1 至 4 個碳原子的烷基。

12. 一種聚合物層，其包含如申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物的自組裝產物。

13. 一種形成聚合物層之方法，其包括形成包含如申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物的自組裝產物之聚合物層。

14. 一種形成圖案之方法，其包含從包括基板和形成於該基板上之包含如申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物的自組裝產物之聚合物層的層合物，選擇性地移除該嵌段共

聚物中的第一嵌段或不同於該第一嵌段的第二嵌段。

圖式

圖 1

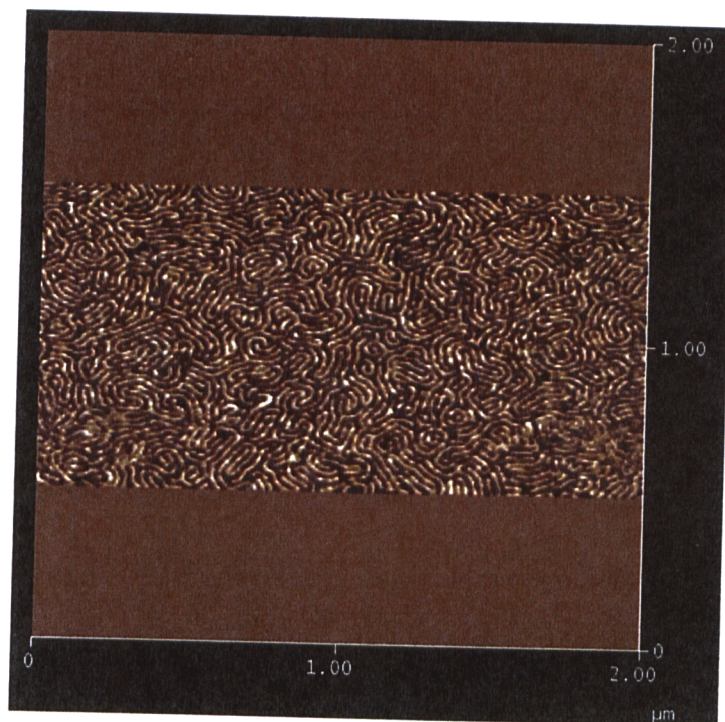


圖 2

