



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105829239 A

(43)申请公布日 2016.08.03

(21)申请号 201480068975.6

(22)申请日 2014.12.15

(30)优先权数据

FR1362735 2013.12.17 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.06.17

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2014/053329 2014.12.15

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/092241 FR 2015.06.25

(71)申请人 阿科玛法国公司

地址 法国科隆布

(72)发明人 C.纳瓦罗 C.尼科利特

X.希瓦利埃

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉 詹承斌

(51)Int.Cl.

B82Y 30/00(2006.01)

C08F 293/00(2006.01)

C09D 153/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书13页 附图1页

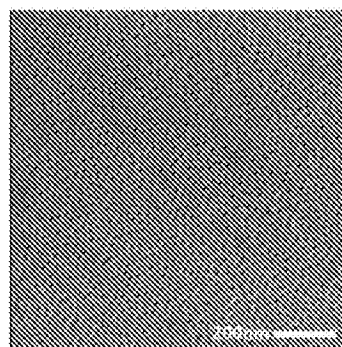
(54)发明名称

用于对使用基于苯乙烯和基于甲基丙烯酸甲酯的未经结构化的嵌段共聚物的嵌段共聚物膜进行纳米结构化的工艺、以及经纳米结构化的嵌段共聚物膜

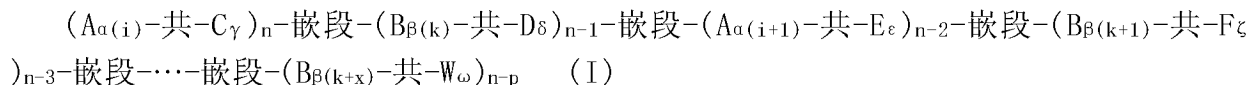
(57)摘要

本发明涉及嵌段共聚物膜,其在预定温度下以纳米畴纳米结构化,所述嵌段共聚物膜由在所述预定温度下未经结构化的基础嵌段共聚物获得,而且,所述基础嵌段共聚物的至少一个嵌段包含苯乙烯且其至少另一嵌段包含甲基丙烯酸甲酯。该嵌段共聚物膜的特征在于其具有以下改性化学式: $(A_{\alpha(i)}-共-C_{\gamma})_{n-嵌段}-(B_{\beta(k)}-共-D_{\delta})_{n-1-嵌段}-(A_{\alpha(i+1)}-共-E_{\epsilon})_{n-2-嵌段}-(B_{\beta(k+1)}-共-F_{\zeta})_{n-3-嵌段} \cdots -嵌段-(B_{\beta(k+x)}-共-W_{\omega})_{n-p}$, 其中: "n"代表所述嵌段共聚物的嵌段的数目, "A"代表苯乙烯和 "B"代表甲基丙烯酸甲酯、或者反过来, "C"、"D"、"E"、"F"、...、"W"分别代表引入到所述嵌段共聚物的各嵌段中的共聚单体或共聚单体混合物,引入到基于苯乙烯的嵌段中的共聚单体或共聚单体混合物不同于引入到基于甲基

丙烯酸甲酯的嵌段中的共聚单体或共聚单体混合物,指数 α_i 和 β_k 代表所述嵌段共聚物的各嵌段中所存在的苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯单体单元的数目、且均是彼此独立的,指数 γ 、 δ 、 ϵ 、 ζ ...和 ω 代表给定嵌段中的共聚单体单元的数目、且均是彼此独立的,指数 α_i 、 β_k 、 γ 、 δ 、 ϵ 、 ζ 和 ω 均大于或等于1。



1. 嵌段共聚物膜,其在确定的温度下纳米结构化成纳米畴,所述嵌段共聚物膜由在所述确定的温度下未经结构化且具有至少一个包含苯乙烯的嵌段和至少另一包含甲基丙烯酸甲酯的嵌段的基础嵌段共聚物获得,所述嵌段共聚物膜的特征在于其具有以下改性化学式:



其中:

“n”代表所述嵌段共聚物的嵌段的数目;

“A”代表苯乙烯和“B”代表甲基丙烯酸甲酯、或者颠倒过来;

“C”、“D”、“E”、“F”、…、“W”分别代表引入到所述嵌段共聚物的各嵌段中的共聚单体或共聚单体混合物,引入到苯乙烯嵌段中的共聚单体或共聚单体混合物不同于引入到甲基丙烯酸甲酯嵌段中的共聚单体或共聚单体混合物;

下标 αi 和 βk 代表所述嵌段共聚物的各嵌段中所包含的苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯单体单元的数目、且均是彼此独立的;

下标 γ 、 δ 、 ε 、 ζ 、…、和 ω 代表在给定嵌段中的共聚单体单元的数目、且均是彼此独立的;

下标 αi 、 βk 、 γ 、 δ 、 ε 、 ζ 、…、和 ω 均大于或等于1。

2. 根据权利要求1的嵌段共聚物膜,特征在于,引入到各嵌段中的所述共聚单体或共聚单体混合物均是在化学和/或结构上彼此不同的。

3. 根据权利要求1-2之一的嵌段共聚物膜,特征在于,所述嵌段的数目n优选使得 $n \leq 7$ 、且更优选 $2 \leq n \leq 3$ 。

4. 根据权利要求1-3之一的嵌段共聚物膜,特征在于,下标 αi 、 βk 、 γ 、 δ 、 ε 、 ζ 、…、和 ω 进一步地为小于或等于5000。

5. 根据权利要求1-4之一的嵌段共聚物膜,特征在于,引入到各嵌段中的各共聚单体或共聚单体混合物在单体单元中的相对比例为1~99%、优选5~49%,相对于与其共聚的共聚单体。

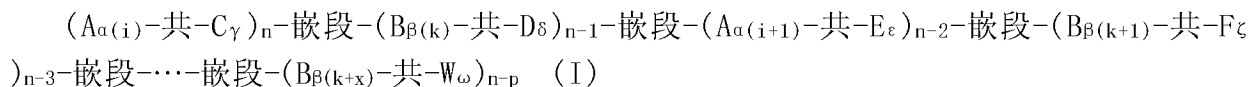
6. 根据权利要求1-5之一的嵌段共聚物膜,特征在于,各嵌段的分子量为500~200000,而且,分散指数小于或等于2且优选为1.02~1.70。

7. 根据权利要求1-6之一的嵌段共聚物膜,特征在于,各嵌段相对于所述嵌段共聚物的总体积的体积分数为5~95%且优选为15~85%。

8. 根据权利要求1-7之一的嵌段共聚物膜,特征在于,各共聚物嵌段的共聚单体具有统计学或梯度类型的排列。

9. 用于使嵌段共聚物膜纳米结构化成纳米畴的方法,其中,所述嵌段共聚物膜来自在确定的温度下未经结构化且具有至少一个包含苯乙烯的嵌段和至少另一包含甲基丙烯酸甲酯的嵌段的基础嵌段共聚物,所述方法的特征在于其包括以下步骤:

-通过在所述基础嵌段共聚物的各嵌段中引入至少一种共聚单体以合成所述嵌段共聚物,所述嵌段共聚物因而满足以下改性式(I):



其中:

“n”代表所述嵌段共聚物的嵌段的数目，

“A”代表苯乙烯和“B”代表甲基丙烯酸甲酯、或者颠倒过来；

“C”、“D”、“E”、“F”、…、“W”分别代表引入到所述嵌段共聚物的各嵌段中的共聚单体或共聚单体混合物，引入到苯乙烯嵌段中的共聚单体或共聚单体混合物不同于引入到甲基丙烯酸甲酯嵌段中的共聚单体或共聚单体混合物，

下标 α_i 和 β_k 代表所述嵌段共聚物的各嵌段中所包含的苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯单体单元的数目、且均是彼此独立的，

下标 γ 、 δ 、 ϵ 、 ζ 、…、和 ω 代表在给定嵌段中的共聚单体单元的数目且均是彼此独立的，

下标 α_i 、 β_k 、 γ 、 δ 、 ϵ 、 ζ 、…、和 ω 均大于或等于1，

-将所述嵌段共聚物的溶液以膜的形式施用至表面上，

-将溶剂从所述溶液蒸发并在所述确定的温度下退火。

10. 根据权利要求9的方法，特征在于，合成是通过受控自由基聚合实施的。

11. 根据权利要求9的方法，特征在于，合成是通过阴离子聚合实施的。

12. 根据权利要求11的方法，特征在于，待合成的共聚物嵌段的增长性物质与所引入的共聚单体或共聚单体混合物之间的pKa差值小于或等于12且优选小于或等于10。

13. 根据权利要求9-12之一的方法，特征在于，所述退火步骤允许沉积于所述表面上的嵌段共聚物膜的纳米结构化并且是在293°K~673°K的温度T下进行的。

14. 根据权利要求9-13之一的方法，特征在于，所述允许嵌段共聚物膜纳米结构化的退火步骤是在溶剂气氛中或者经由热路线或这两种方法的组合进行的。

15. 根据权利要求9-14之一的方法，特征在于，在所述退火步骤的时候，所述共聚物嵌段以5分钟或更短、优选2分钟或更短的动力学自组织成纳米畴。

16. 根据权利要求9-15之一的方法，特征在于，将引入到各共聚物嵌段中的共聚单体或共聚单体混合物以在单体单元中的1%~99%、且优选5%~49%的相对比例引入，相对于与其共聚以形成共聚物嵌段的共聚单体。

17. 纳米光刻掩模，其由根据权利要求1-8之一的嵌段共聚物膜获得，其根据权利要求9-16之一的方法沉积于待蚀刻的表面上，所述共聚物膜包含垂直于所述待蚀刻的表面取向的纳米畴。

用于对使用基于苯乙烯和基于甲基丙烯酸甲酯的未经结构化的嵌段共聚物的嵌段共聚物膜进行纳米结构化的工艺、以及经纳米结构化的嵌段共聚物膜

技术领域

[0001] 本发明涉及具有以特定方向取向的纳米畴的经纳米结构化的嵌段共聚物领域。

[0002] 更具体地说,本发明涉及具有高的相偏析(phase segregation)和约几纳米的小尺寸纳米畴的苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物膜。本发明进一步涉及用于对来自在确定的温度下未经结构化的基础嵌段共聚物的嵌段共聚物膜进行纳米结构化的工艺。

背景技术

[0003] 纳米技术的发展已经允许微电子且特别是微机电系统(MEMS)领域中的产品的持续小型化。目前,由于常规光刻技术不允许生产小于60nm的结构体,因此,它们不再能够满足该持续的需求。

[0004] 因此,必须调整光刻技术并制造允许以高分辨率产生甚至更小图案的蚀刻掩模。使用嵌段共聚物,可通过嵌段之间的相偏析从而形成尺度小于50nm的纳米畴来使共聚物的构成嵌段的排列结构化。由于该自纳米结构化的能力,嵌段共聚物在电子或光电子领域中的使用现已是公知的。

[0005] 在所研究的用以实施纳米光刻的掩模中,嵌段共聚物特别是聚苯乙烯-嵌段-聚(甲基丙烯酸甲酯)(下文中称为PS-嵌段-PMMA)的膜似乎提供了非常有希望的解决方案,因为它们允许制造具有良好分辨率的图案。为了能够使用所述嵌段共聚物膜作为蚀刻掩模,共聚物的嵌段必须被选择性地移除以制造残留嵌段的多孔膜,随后,其图案可通过蚀刻至下伏层而进行转印。对于PS-嵌段-PMMA膜,通常选择性地移除PMMA(聚(甲基丙烯酸甲酯))以制造残留的PS掩模(聚苯乙烯)。

[0006] 为了制造所述掩模,必须使纳米畴垂直于下伏层的表面取向。所述畴的结构化要求特别的条件例如下伏层的表面的制备,以及嵌段共聚物的组成。

[0007] 嵌段之间的比率提供了对于纳米畴的形状(薄带、圆柱形、球形等形式的排列)的控制,而且,各嵌段的分子量提供了对于嵌段的尺寸和间距(即嵌段共聚物的周期)的控制。另一个非常重要的系数是相偏析系数,也称为Flory-Huggins相互作用参数且以“ χ ”表示。采用该参数,可控制纳米畴的尺寸。更具体地说,其定义了嵌段共聚物的嵌段分离成纳米畴的倾向。聚合度 N 与Flory-Huggins参数 χ 的乘积 χN 给出了对于两嵌段的相容性以及它们是否能够分离的指示。举例来说,如果乘积 χN 大于10.49,则严格对称组成的二嵌段共聚物分离成微米畴。如果该乘积 χN 小于10.49,则嵌段混合在一起且在观察温度下未观察到相分离。

[0008] 由于对于小型化的持续需求,寻求提高该相分离程度以产生这样的纳米光刻掩模:其允许获得非常高的分辨率(典型地小于20nm、且优选小于10nm),同时保持嵌段共聚物的一些基本性质(例如高的玻璃化转变温度 T_g)、嵌段共聚物的良好耐温性、或者当嵌段共聚物是PS-嵌段-PMMA时的在UV处理下的PMMA解聚等。

[0009] 在Macromolecules(2008,41,9948)中,Y.Zhao等估算了PS-嵌段-PMMA嵌段共聚物的Flory-Huggins参数。Flory-Huggins参数 x 遵从以下等式: $x=a+b/T$,其中, a 和 b 的值是取决于共聚物嵌段类型的特定常数,和 T 是施加于嵌段共聚物以允许其自组织化(即获得畴的相分离)、畴的取向和缺陷数减少的热处理的温度。更具体地说,数值 a 和 b 分别代表熵和焓的贡献。因此,对于PS-嵌段-PMMA嵌段共聚物,相偏析系数遵从以下等式: $x=0.0282+4.46/T$ 。结果,即使该嵌段共聚物允许产生略小于10nm的畴尺寸,由于其Flory-Huggins相互作用参数 x 的数值低,不允许在畴尺寸方面的进一步的大大降低。

[0010] 因此,对于具有非常高的分辨率的结构体的制造,该Flory-Huggins相互作用参数的低的数值限制了PS和PMMA的嵌段共聚物的优点。

[0011] 为了绕过该问题,M.D.Rodwogin等(ACS Nano,2010,4,725)说明可改变嵌段共聚物的嵌段的化学性质以获得Flory-Huggins参数 x 的非常大的提高并由此获得所需的具有非常高分辨率的形态,即纳米畴的尺寸小于10nm。特别是对于PLA-嵌段-PDMS-嵌段-PLA(聚(乳酸)-嵌段-聚(二甲基硅氧烷)-嵌段-聚(乳酸))三嵌段共聚物,这些结果得到证实。

[0012] H.Takahashi等(Macromolecules,2012,45,6253)研究了Flory-Huggins相互作用参数 x 对于共聚物的组装动力学和共聚物中的缺陷减少的影响。具体地说,他们说明,当该参数 x 变得太高时,通常观察到组装动力学和相偏析动力学的显著减慢,还导致在畴组织化的时候的缺陷减少动力学的减慢。

[0013] 当考虑到包含化学性质上均彼此不同的多个嵌段的嵌段共聚物的组织化动力学时,还出现了由S.Ji等(ACS Nano,2012,6,5440)所报道的进一步的问题。聚合物链之间的扩散动力学以及因此在自组装结构内的组织化和缺陷减少动力学取决于各不同嵌段之间的偏析参数(segregation parameter) x 。此外,由于共聚物的多嵌段性质,这些动力学还发生减慢,这是因为该聚合物链相比于包含较少嵌段的嵌段共聚物具有较低的自组织(self-organise)自由度。

[0014] 专利US8304493和US8450418描述了具有高相互作用参数 x 的基础嵌段共聚物的改性工艺、以及经改性的嵌段共聚物。对这些嵌段共聚物进行改性以降低Flory-Huggins相互作用参数 x 的值,以使所述嵌段共聚物能够以更快的动力学自组装成小尺寸的纳米畴。更具体地说,这些文献试图降低PS-嵌段-PDMS嵌段共聚物(聚苯乙烯-嵌段-聚(二甲基硅氧烷))的Flory-Huggins参数 x ,所述PS-嵌段-PDMS嵌段共聚物具有平行于其所沉积的表面取向的纳米畴。但是,这些文献中所描述的嵌段共聚物的组装动力学仍然非常缓慢,因为它们可持续几个小时、典型地最高达4小时。

[0015] 文献W02013/019679描述了对基础嵌段共聚物的至少一个嵌段进行改性的可能性。嵌段共聚物的至少一个嵌段的改性影响了纳米畴的表面能和界面能并且涉及嵌段共聚物中的纳米畴的形态和取向的改进。该文献仍然没有提及经改性的嵌段共聚物的组织化动力学且没有试图改进相互作用参数 x 的值以允许在给定的温度下对未经结构化的嵌段共聚物进行纳米结构化。

[0016] 由于PS-嵌段-PMMA嵌段共聚物已经允许获得接近于10nm的尺寸,因此,申请人寻找到了这样的方案,所述方案对该类型的嵌段共聚物进行改性以使其自己纳米结构化成较小尺寸的纳米畴并同时保持其非常快的组织化动力学。

[0017] 更具体地说,本申请人寻找到了这样的方案,所述方案经由使在给定温度下未经

结构化的所述嵌段共聚物的 xN 值小于10来对其进行改性,从而提高了Flory-Huggins参数 x 并且获得了使纳米畴结构化但不损害共聚物嵌段的组织化动力学(其必须迅速,即,约几分钟)的途径。

[0018] 技术问题

[0019] 因此,本发明的目标是克服现有技术的至少一个缺点。具体地说,本发明着手于提出用于使嵌段共聚物膜纳米结构化成尺寸小于10nm的纳米畴的工艺,所述嵌段共聚物膜起始于在确定的(规定的, predetermined)温度下未经结构化且具有至少一个包含苯乙烯的嵌段和至少另一包含甲基丙烯酸甲酯的嵌段的基础嵌段共聚物。为此目的,对所述嵌段共聚物进行改性以使 xN 乘积大于或等于7、优选大于或等于10,从而允许纳米畴之间的良好相偏析并且获得约1纳米的分辨率。所述纳米结构化工工艺必须还允许以约几分钟的组织化动力学对嵌段共聚物进行非常快速的组织化。优选地,为了获得约几分钟的组织化动力学, xN 乘积必须小于或等于500、且优选小于或等于200。本发明还着手于提出在确定的温度下纳米结构化成尺寸小于10nm的纳米畴的嵌段共聚物膜,所述嵌段共聚物膜得自于在所述确定的温度下未经结构化且具有至少一个包含苯乙烯的嵌段和至少另一包含甲基丙烯酸甲酯的嵌段的基础嵌段共聚物,所述共聚物被改性以使得其以快速的嵌段组织化动力学而自己纳米结构化成纳米畴。

发明内容

[0020] 已经令人惊讶地发现,在确定的温度下纳米结构化成纳米畴的嵌段共聚物膜,所述嵌段共聚物膜得自于在所述确定的温度下未经结构化且具有至少一个包含苯乙烯的嵌段和至少另一包含甲基丙烯酸甲酯的嵌段的基础嵌段共聚物,所述嵌段共聚物膜的特征在于其具有以下改性化学式:

[0021] $(A_{\alpha(i)}-\text{共}-C_{\gamma})_n-\text{嵌段}-(B_{\beta(k)}-\text{共}-D_{\delta})_{n-1}-\text{嵌段}-(A_{\alpha(i+1)}-\text{共}-E_{\epsilon})_{n-2}-\text{嵌段}-(B_{\beta(k+1)}-\text{共}-F_{\zeta})_{n-3}-\text{嵌段}\cdots-\text{嵌段}-(B_{\beta(k+x)}-\text{共}-W_{\omega})_{n-p}$ (I)

[0022] 其中:

[0023] “n”代表所述嵌段共聚物的嵌段的数目;

[0024] “A”代表苯乙烯和“B”代表甲基丙烯酸甲酯、或者颠倒过来;

[0025] “C”、“D”、“E”、“F”、“W”分别代表引入到所述嵌段共聚物的各嵌段中的共聚单体或共聚单体混合物,引入到基于苯乙烯的嵌段中的共聚单体或共聚单体混合物不同于引入到基于甲基丙烯酸甲酯的嵌段中的共聚单体或共聚单体混合物;

[0026] 下标 αi 和 βk 代表所述嵌段共聚物的各嵌段中所包含的苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯单体单元的数目、且均是彼此独立的;

[0027] 下标 γ 、 δ 、 ϵ 、 $\zeta\cdots$ 和 ω 代表给定嵌段中的共聚单体单元的数目、且均是彼此独立的;

[0028] 下标 αi 、 βk 、 γ 、 δ 、 ϵ 、 $\zeta\cdots$ 和 ω 均大于或等于1,

[0029] 允许获得在所需范围内的 xN 值且允许获得小尺寸、典型地小于10nm的纳米畴,同时保持适合的且与基础PS-嵌段-PMMA嵌段共聚物(即未经改性的)的组织化动力学相同数量级的组织化和缺陷减少动力学,典型地为约几分钟至几十分钟。

[0030] 本发明进一步涉及用于使嵌段共聚物膜纳米结构化成纳米畴的工艺,所述嵌段共

聚物膜起始于在确定的温度下未经结构化且具有至少一个包含苯乙烯的嵌段和至少另一包含甲基丙烯酸甲酯的嵌段的基础嵌段共聚物,所述工艺的特征在于其包括以下步骤:

[0031] -通过在所述基础嵌段共聚物的各嵌段中引入至少一种共聚单体以合成所述嵌段共聚物,所述嵌段共聚物因而满足以下改性式(I):

[0032] $(A_{\alpha(i)}-共-C_{\gamma})_n-嵌段-(B_{\beta(k)}-共-D_{\delta})_{n-1}-嵌段-(A_{\alpha(i+1)}-共-E_{\epsilon})_{n-2}-嵌段-(B_{\beta(k+1)}-共-F_{\zeta})_{n-3}-嵌段-\cdots-嵌段-(B_{\beta(k+x)}-共-W_{\omega})_{n-p}$ (I)

[0033] 其中:

[0034] “n”代表所述嵌段共聚物的嵌段的数目;

[0035] “A”代表苯乙烯和“B”代表甲基丙烯酸甲酯、或者颠倒过来;

[0036] “C”、“D”、“E”、“F”、“…”、“W”分别代表引入到所述嵌段共聚物的各嵌段中的共聚单体或共聚单体混合物,引入到基于苯乙烯的嵌段中的共聚单体或共聚单体混合物不同于引入到基于甲基丙烯酸甲酯的嵌段中的共聚单体或共聚单体混合物;

[0037] 下标 αi 和 βk 代表所述嵌段共聚物的各嵌段中所包含的苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯单体单元的数目、且均是彼此独立的;

[0038] 下标 γ 、 δ 、 ϵ 、 ζ 、…和 ω 代表在给定嵌段中的共聚单体单元的数目且均是彼此独立的;

[0039] 下标 αi 、 βk 、 γ 、 δ 、 ϵ 、 ζ 、…和 ω 均大于或等于1;

[0040] -将所述嵌段共聚物的溶液以膜的形式施用至表面上;

[0041] -将所述溶液的溶剂蒸发并在所述确定的温度下退火。

[0042] 最后,本发明涉及纳米光刻掩模,其得自于前面所述的所述嵌段共聚物的膜,所述纳米光刻掩模按照前面所述的工艺沉积于待蚀刻的表面上,所述共聚物膜包含垂直于所述待蚀刻的表面取向的纳米畴。

[0043] 参考附图,阅读作为示例性的非限制性实例而给出的描述,本发明的其它特别的方面和优点将变得明晰,所述附图说明了:

[0044] ●图1,能够使用的聚合装置的实例的示意图;

[0045] ●图2,根据本发明改性并纳米结构化的PS-嵌段-PMMA嵌段共聚物膜的样品在扫描电子显微镜下获取的照片。

具体实施方式

[0046] 所用的术语“单体”是指能够经历聚合的分子。

[0047] 所用的术语“聚合”是指将单体或单体混合物转变成聚合物的工艺。

[0048] “共聚物嵌段”或“嵌段”意指若干类型的若干单体单元集合在一起的共聚物。

[0049] “嵌段共聚物”意指包含至少两个如前所定义的共聚物嵌段的聚合物,所述两个共聚物嵌段彼此不同且具有使得它们不溶混且分离成纳米畴的相偏析参数。

[0050] 前面所用的术语“溶混性”意味着两种化合物充分地混合在一起以形成均相的能力。

[0051] 本发明的原理是通过在每个嵌段的聚合反应期间引入共聚单体,对基础PS-嵌段-PMMA嵌段共聚物的化学骨架进行改性、同时保持各嵌段中的苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯重复单元。各嵌段中的共聚单体的该引入允许随着骨架改性的尺寸(magnitude)来逐渐调节基

于PS和PMMA的嵌段共聚物的Flory-Huggins相互作用参数 x 。因此,借助于所述改性,其变得有可能提高 xN 乘积以使其大于10,从而允许将嵌段共聚物纳米结构化为尺寸小于10nm、且优选1纳米至几纳米的纳米畴,同时保持约1分钟至几分钟的非常快速的组织化动力学。

[0052] 为此目的,所述嵌段共聚物满足以下化学式:

[0053] $(A_{\alpha(i)}-共-C_{\gamma})_n$ -嵌段- $(B_{\beta(k)}-共-D_{\delta})_{n-1}$ -嵌段- $(A_{\alpha(i+1)}-共-E_{\epsilon})_{n-2}$ -嵌段- $(B_{\beta(k+1)}-共-F_{\zeta})_{n-3}$ -嵌段- $\cdots$ -嵌段- $(B_{\beta(k+x)}-共-W_{\omega})_{n-p}$ (I)

[0054] 其中:

[0055] “n”代表所述嵌段共聚物的嵌段的数目;

[0056] “A”代表苯乙烯和“B”代表甲基丙烯酸甲酯、或者颠倒过来;

[0057] “C”、“D”、“E”、“F” $\cdots$ “W”是引入到嵌段共聚物的各嵌段中的相应共聚单体。引入到苯乙烯嵌段中的共聚单体或共聚单体混合物不同于引入到甲基丙烯酸甲酯嵌段中的共聚单体或共聚单体混合物。

[0058] 下标 αi 和 βk 代表所述嵌段共聚物的各嵌段中所包含的苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯单体单元的数目且均是彼此独立的。类似地,下标 γ 、 δ 、 ϵ 、 ζ $\cdots$ 和 ω 代表在给定嵌段中的共聚单体单元的数目且也均是彼此独立的。

[0059] 此外,代表嵌段中的每种单体的单元数目的式(I)所有下标均必须同时满足以下关系式: $\alpha(i) \geq 1$ 、 $\alpha(i+1) \geq 1$ 、 $\cdots$ 、 $\alpha(i+x) \geq 1$ 、 $\beta(k) \geq 1$ 、 $\beta(k+1) \geq 1$ 、 $\cdots$ 、 $\beta(k+x) \geq 1$ 、 $\gamma \geq 1$ 、 $\delta \geq 1$ 、 $\epsilon \geq 1$ 、 $\zeta \geq 1$ 、 $\cdots$ 和 $\omega \geq 1$ 。所有这些下标大于或等于1的这一事实意味着嵌段共聚物的相偏析参数 x 的调节能够得到尽可能精细的调整。优选地,这些下标均小于或等于5000。

[0060] 所述嵌段共聚物中的嵌段的数目优选小于或等于7、进一步优选 $2 \leq n \leq 3$ 。

[0061] 考虑到当聚合物的参数 x 太高时所产生的问题(尤其导致组织化和缺陷减少动力学减缓),满足前述式(I)的经改性的嵌段共聚物的 xN 乘积必须足够高以获得最佳的相偏析和尺寸小于10nm的纳米畴,但不能太高,以免导致组织化或缺陷减少动力学的问题。在 xN 乘积中, N 代表嵌段共聚物的总聚合度($N = \sum \alpha i + \sum \beta k + \gamma + \delta + \epsilon + \zeta + \cdots + \omega$)。因此,为了获得嵌段共聚物的快速组织化和小于10nm的纳米畴尺寸, xN 乘积必须优选位于以下数值范围内: $7 \leq xN \leq 500$,且更优选 $10 \leq xN \leq 200$ 。由于相互作用参数 $x = (a+b/T)$ (其中“a”和“b”分别代表熵或焓的贡献且 T 为温度(以开氏温度计))的物理定义,该用于记录所述嵌段共聚物的量必须优选满足关系式 $10 \leq N(a+b/T) \leq 200$ 。 T 代表嵌段共聚物的组织化温度,即,导致不同嵌段之间的相分离、所获得的纳米畴取向以及缺陷数目减少的退火温度。优选地,该温度 T 位于 $293^\circ\text{K} \leq T \leq 673^\circ\text{K}$ 的温度范围内。

[0062] 在本发明中,即使所述嵌段共聚物的嵌段数目不受限制,但尤其考虑三或二嵌段共聚物且优选二嵌段共聚物的合成。对于包含奇数个嵌段的共聚物,位于嵌段共聚物末端的两个嵌段中的任一个可包含苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯。

[0063] 所述具有其通过在各嵌段中引入共聚单体而改性的化学骨架的基于PS和PMMA的嵌段共聚物允许产生约1纳米至几纳米的小尺寸图案、保持与基础嵌段共聚物的化学有关的性质(即,高的玻璃化转变温度 T_g 、良好的耐温性以及含PMMA的嵌段在UV下的解聚等)并同时能够给经改性的嵌段共聚物增加新的性质(例如所获得的掩模对于转印至基材中的较佳耐受性、一种或多种嵌段对于给定辐射的经改善的灵敏性、发光性能或电子/空穴传输性能等)。

[0064] 因此,所述嵌段共聚物包含至少一个由苯乙烯单体和一种或多种不同于苯乙烯的其它共聚单体形成的共聚物嵌段,以及至少另一个由甲基丙烯酸甲酯MMA单体和一种或多种不同于甲基丙烯酸甲酯的其它共聚单体形成的共聚物嵌段。各嵌段的共聚单体可具有统计学或梯度形式的排列。

[0065] 嵌段共聚物的合成可为顺序合成。在该情况下,无论聚合是自由基的、阳离子的还是阴离子的,首先采用第一单体混合物来合成第一嵌段,然后,在第二阶段处,引入另一嵌段的单体。采用自由基聚合,可通过伴随地分批或连续地引入所有单体来获得嵌段共聚物,条件是要注意各单体之间的足够高的竞聚率。

[0066] 在满足式(I)的经改性的嵌段共聚物中,不同的共聚物嵌段的排序可采取:线型结构,例如经由顺序实施的合成;或者星型结构,例如当使用多官能引发剂实施合成时。还可想到通过使不同的预先合成的嵌段经由反应性末端接枝在一起来获得该经改性的嵌段共聚物。

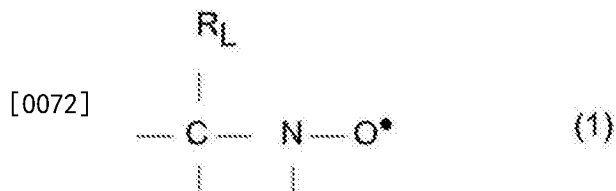
[0067] 各嵌段的共聚反应可采用通常的技术(即,受控的自由基聚合、阴离子聚合或者经由开环的聚合等)进行。此外,可想到采用给定技术进行给定共聚物嵌段的共聚,同时,采用其它技术进行另一共聚物嵌段的共聚。当共聚物嵌段无法采用相同的聚合技术进行聚合时,可以想到两种情况。在第一种情况中,合成第一官能化嵌段,所述第一官能化嵌段在引发剂的作用下可引发第二嵌段的聚合。在第二种情况中,采用合适的聚合技术来单独地合成各官能化嵌段,然后,位于它们的链末端处的官能团彼此反应,从而将所述嵌段连接在一起。

[0068] 符号“C”、“D”、“E”、“F”…“W”可各自代表纯的化学实体(entity)(即,每个嵌段所共聚的单个化合物),或者可代表在给定嵌段中的一组共聚单体。在该情况中,共聚物嵌段,例如(A_{a(i)}-共-C_γ)_n,定义了苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯作为与“C”共聚的实体“A”,其中“C”为单个共聚单体或一组任意数量的共聚单体。

[0069] 共聚单体可选自通常的共聚单体列表,以使所得的嵌段共聚物的xN位于所期望的范围内。可使用计算图表来确定组成与xN之间的关系,从而改变各嵌段中所引入的共聚单体的组成和含量。

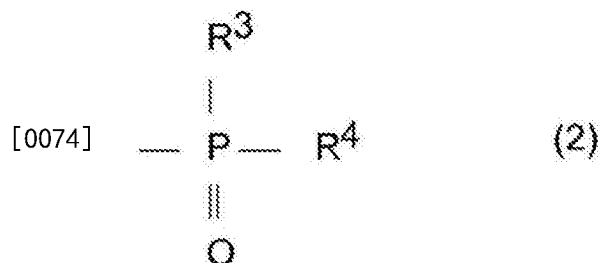
[0070] 当经由受控自由基路线来进行聚合工艺时,可采用任何受控自由基聚合技术,无论其为NMP(氮氧自由基调控聚合)、RAFT(可逆加成-断裂链转移)、ATRP(原子转移自由基聚合)、INIFERTER(引发-转移-终止法)、RITP(反向碘转移聚合)、ITP(碘转移聚合)。优选地,采用NMP来实施所述经由受控自由基路线的聚合工艺。

[0071] 更具体地说,优选氮氧化物,其来自从稳定自由基(1)衍生的烷氧基胺。



[0073] 其中,基团R_L具有大于15.0342g/摩尔的摩尔质量。基团R_L可为:卤素原子,例如氯、溴或碘;饱和或不饱和的环状、支链或直链的烃基,例如烷基或苯基;或者酯基-COOR;或者烷氧基-OR;或者磷酸根基团-PO(OR)₂,条件是其具有大于15.0342的摩尔质量。单价基团R_L据称位于相对于氮氧化物基团的氮原子的β位。式(1)中的碳原子和氮原子的余价

(remaining valence)可连接至各种基团,例如氢原子、烃基(例如具有1-10个碳原子的烷基、芳基或芳基-烷基)。不排除的是,式(1)中的碳原子和氮原子经由二价基团连接在一起以形成环。然而,优选地,式(1)的碳原子和氮原子的余价连接至单价基团。优选地,基团R_L具有大于30g/摩尔的摩尔质量。基团R_L可例如具有40~450g/摩尔的摩尔质量。作为实例,基团R_L可为含磷酰基的基团,所述基团R_L能够由下式表示:



[0075] 其中R³和R⁴相同或不同且可选自烷基、环烷基、烷氧基、芳氧基、芳基、芳烷氧基、全氟烷基、芳烷基,而且,可具有1~20个碳原子。R³和/或R⁴也可作为卤素原子,例如氯、溴、氟或碘原子。基团R_L还可包含至少一个芳环,如苯基或萘基,可例如被具有1~4个碳原子的烷基取代。

[0076] 更具体地说,优选由以下稳定基团衍生的烷氧基胺:

[0077] -N-叔丁基-1-苯基-2-甲基丙基氮氧化物,

[0078] -N-叔丁基-1-(2-萘基)-2-甲基丙基氮氧化物,

[0079] -N-叔丁基-1-二乙基膦酰基-2,2-二甲基丙基氮氧化物,

[0080] -N-叔丁基-1-二苄基膦酰基-2,2-二甲基丙基氮氧化物,

[0081] -N-苯基-1-二乙基膦酰基-2,2-二甲基丙基氮氧化物,

[0082] -N-苯基-1-二乙基膦酰基-1-甲基乙基氮氧化物,

[0083] -N-(1-苯基-2-甲基丙基)-1-二乙基膦酰基-1-甲基乙基氮氧化物,

[0084] -4-氧-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧基,

[0085] -2,4,6-三-叔丁基苯氧基。

[0086] 优选地,使用由N-叔丁基-1-二乙基膦酰基-2,2-二甲基-丙基氮氧化物衍生的烷氧基胺。

[0087] 有利地,引入到苯乙烯嵌段中的共聚单体不同于引入到基于甲基丙烯酸甲酯的另一嵌段中的共聚单体。

[0088] 分别包含苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物嵌段中的每一个的构成共聚单体选自以下单体:乙烯基单体、亚乙烯基单体、二烯单体、烯炔单体、烯丙基单体、(甲基)丙烯酸类单体或环状单体。这些单体更具体地选自:乙烯基芳族单体,例如苯乙烯或经取代的苯乙烯,特别是α-甲基苯乙烯;丙烯酸类单体,例如丙烯酸或其盐;丙烯酸烷基酯、丙烯酸环烷基酯或丙烯酸芳基酯,例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙基己基酯或丙烯酸苯基酯;丙烯酸羟烷基酯,例如丙烯酸2-羟乙酯;丙烯酸醚烷基酯,例如丙烯酸2-甲氧基乙基酯;烷氧基-或芳氧基-聚亚烷基二醇丙烯酸酯,例如甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇丙烯酸酯、甲氧基-聚乙二醇-聚丙二醇丙烯酸酯、或者它们的混合物;丙烯酸氨基烷基酯,例如丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯(ADAME);经氟化的丙烯酸酯;经甲硅烷基化的丙烯酸酯;经磷酸根化的丙烯酸酯,例如亚烷基二醇丙烯酸磷酸

酯;丙烯酸缩水甘油酯;丙烯酸双环戊烯氧基乙基酯;甲基丙烯酸类单体,例如甲基丙烯酸或其盐;甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸环烷基酯、甲基丙烯酸烯基酯或甲基丙烯酸芳基酯,例如甲基丙烯酸甲酯(MAM)、甲基丙烯酸月桂基酯、甲基丙烯酸环己基酯、甲基丙烯酸烯丙基酯、甲基丙烯酸苯基酯或甲基丙烯酸萘基酯;甲基丙烯酸羟烷基酯,例如甲基丙烯酸2-羟乙酯或甲基丙烯酸2-羟丙基酯;甲基丙烯酸醚烷基酯,例如甲基丙烯酸2-乙氧基乙基酯;烷氧基-或芳氧基-聚亚烷基二醇甲基丙烯酸酯,例如甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇甲基丙烯酸酯、甲氧基-聚乙二醇-聚丙二醇甲基丙烯酸酯、或者它们的混合物;甲基丙烯酸氨基烷基酯,例如甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯(MADAME);经氟化的甲基丙烯酸酯,例如甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙基酯;经甲硅烷基化的甲基丙烯酸酯,例如3-甲基丙烯酰基丙基三甲基硅烷;经磷酸根化的甲基丙烯酸酯,例如亚烷基二醇磷酸根甲基丙烯酸酯;羟基-乙基咪唑烷酮甲基丙烯酸酯;羟基-乙基亚乙基脲甲基丙烯酸酯;甲基丙烯酸2-(2-氧-1-咪唑烷基)乙基酯;丙烯腈;丙烯酰胺或者经取代的丙烯酰胺;4-丙烯酰基吗啉;N-羟甲基丙烯酰胺;甲基丙烯酰胺或者经取代的甲基丙烯酰胺;N-羟甲基甲基丙烯酰胺;甲基丙烯酰氨基-丙基三甲基氯化铵(MAPTAC);甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸双环戊烯氧基乙基酯;衣康酸、马来酸或者它们的盐;马来酸酐;烷基或烷氧基-或芳氧基-聚亚烷基二醇的马来酸酯或半马来酸酯;乙烯基吡啶;乙烯基吡咯烷酮;(烷氧基)聚(亚烷基二醇)乙烯基醚或二乙烯基醚,例如甲氧基聚(乙二醇)乙烯基醚、聚(乙二醇)二乙烯基醚;烯属单体(其中可列举乙烯、丁烯、1,1-二苯基乙烯、己烯和1-辛烯);二烯单体,包括丁二烯、异戊二烯;以及经氟化的烯炔单体和亚乙烯基单体(其中可提及偏氟乙烯)或者它们的混合物;环状单体,其中可列举内酯,例如 ϵ -己内酯、丙交酯、乙交酯;环状碳酸酯,例如环丙烷碳酸酯;硅氧烷,例如八甲基环四硅氧烷;环状醚,例如三噁烷;环状酰胺,例如 ϵ -己内酰胺;环状缩醛,例如1,3-二氧戊环;磷腈,例如六氯环三磷腈;N-羧基酸酐;环状磷酸酯,例如环状磷烷(cyclophosphorinan)、环状磷烷(cyclophospholan);噁唑啉,任选地被保护以用于与聚合工艺相适合。

[0089] 采用受控自由基聚合,聚合反应器中的停留时间影响最终嵌段共聚物的Flory-Huggins参数 x 的数值。由于待引入到共聚物嵌段中的共聚单体的不同的反应性,它们并非全部同时结合到链中。因此,取决于停留时间,共聚物嵌段中的不同共聚单体的相对比例不同且因此最终嵌段共聚物的参数 x 的数值也发生变化。通常,采用自由基聚合,寻求获得约50~70%的转化率。因此,对应于这些转化率来确定在聚合反应器中的最大停留时间。例如,为了获得50~70%的转化率,调整待聚合的共聚单体的起始比率。为此目的,可使用计算图表以允许确定:首先,待聚合的共聚单体的起始比率与转化率之间的关系;以及,其次,嵌段共聚物的组成与 xN 之间的关系。

[0090] 当经由阴离子路线(在本发明中,其是优选使用的路线)来进行聚合工艺时,可考虑任何阴离子聚合机理,无论其是配位阴离子聚合还是经由开环的阴离子聚合。

[0091] 在本发明中,优选采用在非极性溶剂、且优选甲苯中的阴离子聚合工艺,例如专利EP0749987中所描述的那样,使用微型混合器。通常,引入到各共聚物嵌段中的共聚单体的 pK_a 必须使得其接近于增长性物质的 pK_a 。更具体地说,增长性物质与所引入的共聚单体之间的 pK_a 差值必须小于或等于12、优选小于或等于10且进一步优选小于或等于5。

[0092] 苯乙烯共聚物嵌段的构成共聚单体选自以下单体:乙烯基单体、亚乙烯基单体、二

烯单体、烯烃单体、烯丙基单体、(甲基)丙烯酸类单体或环状单体。这些单体更具体地选自：乙烯基芳族单体，例如苯乙烯或经取代的苯乙烯，特别是 α -甲基苯乙烯、经甲硅烷基化的苯乙烯；丙烯酸类单体，例如丙烯酸烷基酯、丙烯酸环烷基酯或丙烯酸芳基酯，如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙基己基酯或丙烯酸苯基酯；丙烯酸醚烷基酯，例如丙烯酸2-甲氧基乙基酯；烷氧基-或芳氧基-聚亚烷基二醇丙烯酸酯，例如甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇丙烯酸酯、甲氧基-聚乙二醇-聚丙二醇丙烯酸酯、或者它们的混合物；丙烯酸氨基烷基酯，例如丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯(ADAME)；经氟化的丙烯酸酯；经甲硅烷基化的丙烯酸酯；经磷酸根化的丙烯酸酯，例如亚烷基二醇丙烯酸磷酸酯；丙烯酸缩水甘油酯；丙烯酸双环戊烯氧基乙基酯；甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸环烷基酯、甲基丙烯酸烯基酯或甲基丙烯酸芳基酯，例如甲基丙烯酸甲酯(MAM)、甲基丙烯酸月桂基酯、甲基丙烯酸环己基酯、甲基丙烯酸烯丙基酯、甲基丙烯酸苯基酯或甲基丙烯酸萘基酯；甲基丙烯酸醚烷基酯，例如甲基丙烯酸2-乙氧基乙基酯；烷氧基-或芳氧基-聚亚烷基二醇甲基丙烯酸酯，例如甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇甲基丙烯酸酯、甲氧基-聚乙二醇-聚丙二醇甲基丙烯酸酯、或者它们的混合物；甲基丙烯酸氨基烷基酯，例如甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯(MADAME)；经氟化的甲基丙烯酸酯，例如甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙基酯；经甲硅烷基化的甲基丙烯酸酯，例如3-甲基丙烯酰基丙基三甲基硅烷；经磷酸根化的甲基丙烯酸酯，例如亚烷基二醇磷酸根甲基丙烯酸酯；羧基-乙基咪唑烷酮甲基丙烯酸酯；羧基-乙基亚乙基脲甲基丙烯酸酯；甲基丙烯酸2-(2-氧-1-咪唑烷基)乙酯；丙烯腈；丙烯酰胺或者经取代的丙烯酰胺；4-丙烯酰基吗啉；N-羟甲基丙烯酰胺；甲基丙烯酰胺或者经取代的甲基丙烯酰胺；N-羟甲基甲基丙烯酰胺；甲基丙烯酰氨基-丙基三甲基氯化铵(MAPTAC)；甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸双环戊烯氧基乙基酯；衣康酸、马来酸或者它们的盐；马来酸酐；烷基或烷氧基-或芳氧基-聚亚烷基二醇的马来酸酯或半马来酸酯；乙烯基吡啶；乙烯基吡咯烷酮；(烷氧基)聚(亚烷基二醇)乙烯基醚或二乙烯基醚，例如甲氧基聚(乙二醇)乙烯基醚、聚(乙二醇)二乙烯基醚；烯属单体(其中可列举乙烯、丁烯、1,1-二苯基乙烯、己烯和1-辛烯)；二烯单体，包括丁二烯、异戊二烯；以及经氟化的烯烃单体和亚乙烯基单体(其中可提及偏氟乙烯)；环状单体，那些列举内酯，例如 ϵ -己内酯、丙交酯、乙交酯；环状碳酸酯，例如环丙烷碳酸酯；硅氧烷，例如八甲基环四硅氧烷；环状醚，例如三恶烷；环状酰胺，例如 ϵ -己内酰胺；环状缩醛，例如1,3-二氧戊环；磷腈，例如六氯环三磷腈；N-羧基酸酐；环状磷酸酯，例如环状磷酸、环状磷酸酯；咪唑啉，任选地被保护以用于与聚合工艺相适合；球状甲基丙烯酸酯，例如甲基丙烯酸异冰片基酯、卤化的甲基丙烯酸异冰片基酯、卤化的甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸萘基酯，单独的或者以前述单体中至少两种的混合物的形式。

[0093] 甲基丙烯酸甲酯共聚物嵌段的构成共聚单体选自前述单体，对于苯乙烯嵌段，排除苯乙烯嵌段和甲基丙烯酸甲酯嵌段使用相同共聚单体的可能性。

[0094] 分别包含苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的各共聚物嵌段中的各共聚单体或共聚单体混合物在单体单元中的相对比例于是为1%~99%、且优选5%~49%(包括端点)，相对于各嵌段(分别是苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯)的共聚单体。

[0095] 此外，引入到各嵌段中的共聚单体“C”、“D”、“E”、“F”...“W”均可在化学和/或结构上不同。这意味着，引入到苯乙烯共聚物嵌段中的共聚单体“E”例如可与引入到另一甲基丙

烯酸甲酯共聚物嵌段中的共聚单体“F”在化学上相同、同时在结构上与其不同(即具有不同的空间排列)。例如,这可为在一个嵌段中具有异构体形式且在另一嵌段中具有其它异构体形式的单体。因此,嵌段共聚物可包含,例如,在苯乙烯共聚物嵌段中的顺式-1,4聚丁二烯以及在甲基丙烯酸甲酯共聚物嵌段中的反式-1,4聚丁二烯。在另一实例中,单体可为手性单体且以对映异构体的形式包含在一个共聚物嵌段中和以其它对映异构体的形式包含在另一共聚物嵌段中。最后,加入到不同共聚物嵌段中的单体可导致在不同共聚物嵌段中获得不同的立构规整度。

[0096] 嵌段共聚物的所有下标 α_i 均是彼此独立的,对于所有的 β_k 也是如此。这意味着,每个嵌段可包含任意数量的苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯单体。

[0097] 类似地,下标 γ 、 δ 、 ϵ 、 ζ ...和 ω 代表在给定嵌段中的共聚单体单元或共聚单体组的数目且也均是彼此独立的。结果是,例如,对于共聚物嵌段“(A $_{\alpha(i)}$ -共-C $_{\gamma}$) $_n$ ”, $\alpha_i + \gamma$ 之和因此等于嵌段共聚物的该嵌段的聚合度。

[0098] 嵌段中所引入的共聚单体单元的数目越大,随后,x相比于具有纯嵌段的PS-嵌段-PMMA的x的改善越多,这是因为,在该情况下,其越来越接近于仅由共聚单体形成的嵌段共聚物的x。

[0099] 各共聚物嵌段相对于所述嵌段共聚物的总体积的体积分数可单独地变化,优选为5~95%、且更优选为15~85%。

[0100] 以下述方式测定所述嵌段共聚物的各嵌段的体积分数。在其中至少一个嵌段包含若干种共聚单体的嵌段共聚物内,可经由质子NMR测定整个共聚物内的各单体的摩尔分数,从而使用各单体单元的摩尔质量计算质量分数。为了获得各嵌段的质量分数,则增加嵌段的构成共聚单体的质量分数是充分的。然后,可由各嵌段的质量分数以及形成嵌段的聚合物的密度确定各嵌段的体积分数。但是,不是总能获得具有共聚单体的聚合物的密度。在该情况下,从嵌段的质量分数和嵌段中的具有主要质量的化合物的密度确定嵌段的体积分数。

[0101] 以P(S-共-DPE)-嵌段-PMMA为例。通过对苯乙烯的芳族质子和甲基丙烯酸甲酯的-OCH₃官能团的质子进行积分,经由质子NMR可确定整个共聚物中的各单体的摩尔分数。使用各单体单元的摩尔质量(例如,对于苯乙烯向上四舍五入至104g/mol和对于甲基丙烯酸甲酯向上四舍五入至100g/mol),则可计算各嵌段的质量分数。因此,在该实例中,共聚物包含60重量%的苯乙烯单体单元、10重量%的DPE单体单元和30重量%的MMA单体单元。然后,提高苯乙烯和DPE的重量百分数以确定第一嵌段的重量百分数。因此,在该实例中,嵌段共聚物包含70重量%的第一嵌段P(S-共-DPE)和30重量%的第二嵌段PMMA。为了确定第一嵌段的体积分数,将PS(嵌段中的主要质量化合物)的密度当作P(S-共-DPE)的密度。PS和PMMA的密度是已知的且例如在Polymer Handbook(第4版)中给出(PS为1.05和PMMA为1.19)。

[0102] 此外,各共聚物嵌段的分子量M优选为500~200000(包括端点),且多分散指数PDI优选小于或等于2,且进一步优选地,其为1.02~1.7(包括端点)。

[0103] 采用阴离子聚合,极性和温度是可影响单体反应性的参数。因此,必须控制这些参数以达到100%的单体转化率并获得最初引入的各单体的相对比例,从而控制参数x的值。

[0104] 因此,根据待引入的共聚单体以及嵌段共聚物所需的最终x值来选择和确定溶剂的温度和极性。

[0105] 所述嵌段共聚物的嵌段具有经由引入共聚单体而化学改性的结构,所述嵌段共聚物可用于多种应用工艺,例如光刻以形成光刻掩模,特别地,用于例如膜的生产、表面的官能化和涂布、油墨和复合物的制造、表面的纳米结构化、晶体管、二极管、或有机存储器件的制造。

[0106] 本发明还涉及将嵌段共聚物膜纳米结构化成尺寸小于10nm的纳米畴的工艺,所述嵌段共聚物膜来自PS-PMMA的在给定温度下未经结构化的基础嵌段共聚物。所述工艺提供了对于该具有改性化学结构的嵌段共聚物的共聚物嵌段之间的相偏析(xN)的控制。对于该工艺,在已经合成了嵌段共聚物之后,将其以溶液的形式施用至表面以形成膜。然后,蒸发所述溶液的溶剂并使膜经历热处理。该热处理或退火使得嵌段共聚物能够正确地自组织,即,特别是获得纳米畴之间的相分离、所述畴的取向以及缺陷数目的减少。优选地,该热处理的温度T使得 $293^{\circ}\text{K} \leq T \leq 673^{\circ}\text{K}$ 。对于给定的总聚合度,所获得的嵌段共聚物膜具有有序结构,然而,对于相同的聚合度,未经化学改性的PS-嵌段-PMMA膜不具有任何有序结构。

[0107] 有利地,所述具有大于10的xN值的改性嵌段共聚物允许以与基础嵌段共聚物(PS-嵌段-PMMA)的组织化动力学(即约几分钟的动力学)相同数量级的组织化动力学进行自身纳米结构化。优选地,所述组织化动力学为5分钟或更短、且进一步优选2分钟或更短。

[0108] 本发明进一步涉及纳米光刻掩模,其由所述改性嵌段共聚物获得,其根据所述纳米结构化工艺沉积于待蚀刻的表面上。所述沉积于表面上的膜包含垂直于所述待蚀刻的表面取向的纳米畴。

[0109] 然而,对于光刻,为了控制表面能,所期望的结构化(例如生成垂直于表面的纳米畴)要求制备其上沉积共聚物溶液的表面。在已知的可能性中,统计学共聚物沉积在这样的表面上,其单体可全部或部分地与待沉积的嵌段共聚物中所用的那些单体相同。Mansky等的开拓性论文(Science,第275卷第1458-1460页,1997)给出了该技术的良好描述,现在,该技术是本领域技术人员所公知的。

[0110] 在优选的表面中,可提及由硅形成的表面,所述硅具有天然氧化物层或热氧化物层,锗、铂、钨、金、钛氮化物、石墨烯、BARC(底部抗反射涂层)或者光刻中所用的任何其它抗反射层。

[0111] 一旦制备所述表面,则沉积根据本发明改性的嵌段共聚物的溶液,并使用本领域技术人员已知的技术蒸发溶剂,所述技术例如称为“旋涂”、“刮刀”、“刀片系统”、“狭缝型模头系统”的那些以及可用的任何其它技术(例如干式沉积,即,没有在先的溶解)。

[0112] 在此之后进行热处理,所述热处理使得嵌段共聚物能够正确地自组织,即,特别是获得纳米畴之间的相分离、所述畴的取向、缺陷数目的减少。优选地,该热处理的温度T使得 $293^{\circ}\text{K} \leq T \leq 673^{\circ}\text{K}$,且组织化动力学为5分钟或更短、优选2分钟或更短。该允许嵌段共聚物膜纳米结构化的退火步骤可如下实施:在溶剂气氛中;或者经由热路线;或者这两种方法的组合。

[0113] 因此,满足式(I)的改性嵌段共聚物允许获得这样的嵌段组装,所述嵌段组装垂直于其上沉积所述改性嵌段共聚物的表面,其中,主要的相偏析允许伴随着快速的组织化动力学获得约1纳米至几纳米的小尺寸纳米畴。因此,所述嵌段共聚物提供了对于光刻工艺的良好控制,所述光刻工艺具有高分辨率且匹配当前关于组件尺寸的要求。

[0114] 以下实施例给出了本发明范围的非限制性说明:

[0115] 实施例1:聚(苯乙烯-共-1,1-二苯基亚乙基)-嵌段-聚(甲基丙烯酸甲酯-共-甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙基酯)(P(S-共-DPE)-嵌段-P(MMA-共-MADAME))二嵌段共聚物的合成:

[0116] 在图1中示意性地说明了所用的聚合装置。在容器(capacitor)C1中制备大分子引发体系(macro-initiating system)的溶液,并且,在容器C2中制备单体的溶液。将容器C2的流送至交换器E以达到初始聚合温度。然后,将两个流均送至混合器M,然后送至作为常规管式反应器的聚合反应器R,在该实施例中,所述混合器M是如专利申请EP0749987、EP0749987和EP0524054中所述的静态混合器(statistical mixer)。产物收集于容器C3中,并然后输送至容器C4,用于在其中进行沉降。

[0117] 在容器C1中,在45℃下制备在甲苯中的27.5重量%的P(S-共-DPE)嵌段溶液,使得其为允许第二嵌段P(MMA-共-MADAME)的后续引发的大分子引发体系。对于该制备,在惰性的氮气气氛下,加入甲苯溶液、133mL的1.5M的在己烷中的仲-丁基锂,向其中加入4kg的重量比为90:10的苯乙烯/1,1-二苯基乙烯混合物。在45℃下聚合时间2小时后,将容器C1的温度降低至-20℃并加入甲氧基乙醇锂溶液和72.1g的在甲苯中的1,1-二苯基乙烯以获得聚(苯乙烯基-共-1,1-二苯基乙基) $\text{CH}_2\text{C}(\text{Ph})_2\text{Li}$ 和 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OLi}$ 之间的1:6的摩尔比。所述甲苯溶液为23.2重量%。这给出了大分子引发体系 $[\text{聚(苯乙烯基-共-1,1-二苯基乙基)}\text{CH}_2\text{C}(\text{Ph})_2\text{Li}]/[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OLi}]_6$ 。在专利申请EP0749987和EP0524054中也描述了这些合成。

[0118] 在容器C2中,在-15℃下,储存着预先通过氧化铝分子筛的由MMA/MADAME(以重量计70:30)组成的在甲苯中的6.2重量%的溶液。

[0119] 将所述大分子引发体系的流设定为60kg/小时。将容器C2中的MMA/MADAME溶液的流送至交换器以用于将其温度降低至-20℃并将MMA/MADAME溶液的流设定为56kg/小时。然后,使这两个流在静态混合器中混合并收集于容器C3中,在所述容器C3中,通过加入甲醇溶液来使共聚物失活。

[0120] 通过测量固含量而测得的转化率大于99%。

[0121] 然后,在搅拌下,将容器C3的内容物逐滴沉淀在含庚烷的容器C4中。容器C3的内容物与容器C4的内容物之间的体积比为1:7。当容器C3中的溶液的加入完成时,停止搅拌并沉降出共聚物。然后,其通过除去上清液和过滤来收取。

[0122] 在干燥后,共聚物的特性如下:

[0123] $M_n = 29.1\text{kg/mol}$

[0124] $M_w/M_n = 1.2$

[0125] P(S-共-DPE)/P(MMA-共-MADAME)重量比=69.8:30.2

[0126] 实施例2:用于使经改性的PS-嵌段-PMMA嵌段共聚物膜纳米结构化的工艺:

[0127] 将硅基板人工切割成3x3cm的片块,并使用常规处理(Piranha溶液、氧等离子体等)清洗所述片块。通过旋涂或者采用技术人员已知的任何其它沉积技术,将预先以2重量%的比例溶解于丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)中的PS-无规-PMMA统计学共聚物沉积在所述待官能化的基板上,以便形成约60~80nm厚的聚合物膜。然后,使所述基材在230℃下退火5~10分钟以使聚合物链接枝于表面上。

[0128] 然后,使所述基板在PGMEA中充分漂洗以除去过量的未发生接枝的聚合物链,并且,将该经官能化的基板在氮气流中干燥。

[0129] 将如前面那样合成且如前所述的经改性的PS-嵌段-PMMA嵌段聚合物以1~2重量%的比例(取决于预期的膜厚)溶解在PGMEA中并通过旋涂沉积于表面上以形成所需厚度的膜。例如,当使用旋涂技术以2000rpm沉积于表面上时,1.5重量%的溶液能够得到厚度约45~50nm的嵌段共聚物膜。使所形成的膜在160℃下退火5分钟以允许嵌段纳米结构化成纳米畴。

[0130] 在该实施例中,注意到,使用硅基板。显然,可在无任何主要改变的情况下将该方法变换成专利申请号FR2974094中所描述的用于电子学的任何其它感兴趣的基板。

[0131] 图2中所示出的在扫描电子显微镜法下获得的照片说明了根据刚才所描述的工艺纳米结构化的嵌段共聚物膜。该嵌段共聚物膜包含周期为20~21nm的圆筒形嵌段,其中,所述圆柱垂直于基板取向。所述周期代表相应地被甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯嵌段分开的两个苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯嵌段之间的最小距离。因此,所获得的嵌段共聚物膜以5分钟或更短的时间快速地进行纳米结构化成尺寸小于10nm的纳米畴。

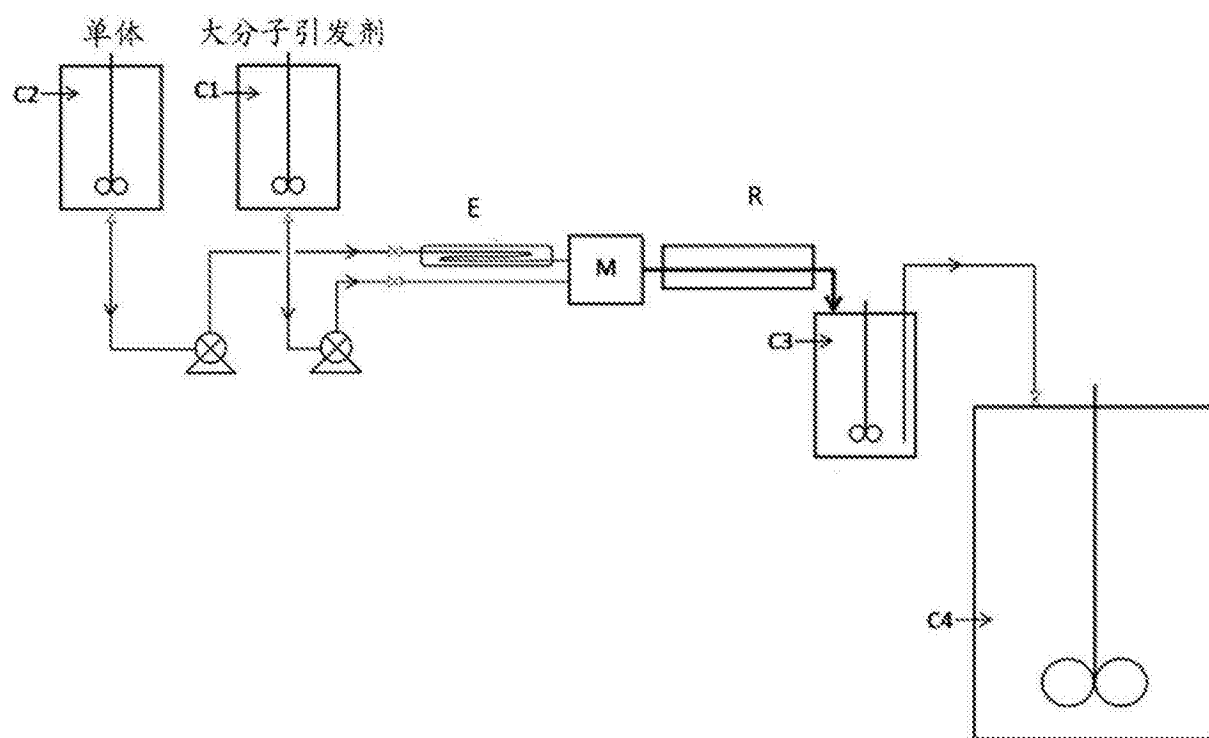


图1

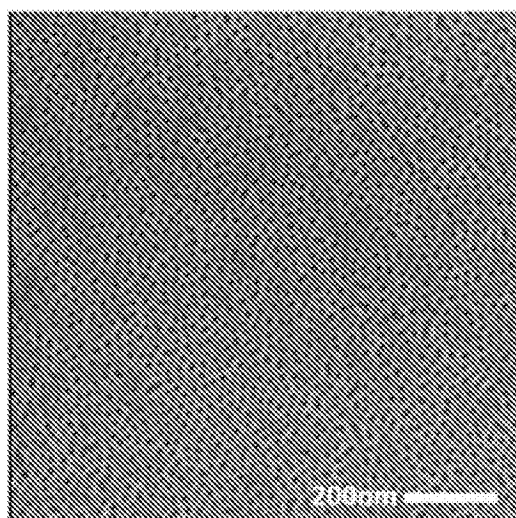


图2