



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 107075028 B

(45)授权公告日 2020.04.03

(21)申请号 201580059710.4

(22)申请日 2015.09.30

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107075028 A

(43)申请公布日 2017.08.18

(30)优先权数据
10-2014-0131964 2014.09.30 KR
10-2015-0079473 2015.06.04 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.05.03

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2015/010322 2015.09.30

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/053000 KO 2016.04.07

(73)专利权人 株式会社LG化学
地址 韩国首尔

(72)发明人 李美宿 金廷根 具世真 朴鲁振
李济权 崔银英 尹圣琇 柳亨周

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 顾晋伟 高世豪

(51)Int.Cl.
C08F 212/08(2006.01)
C08F 220/10(2006.01)
C08F 297/00(2006.01)
C08F 299/00(2006.01)
C08J 5/18(2006.01)
C08L 53/00(2006.01)
G03F 7/00(2006.01)

(56)对比文件
JP 4625901 B2,2011.02.02,
CN 101443371 A,2009.05.27,
US 5391626 A,1995.02.21,
JP 2012036078 A,2012.02.23,
Borkar S等.New Highly Fluorinated
Styrene-Based Materials with Low Surface
Energy Prepared by ATRP.《MACROMOLECULES》
.2004,第37卷(第3期),788-794.

审查员 韩晶

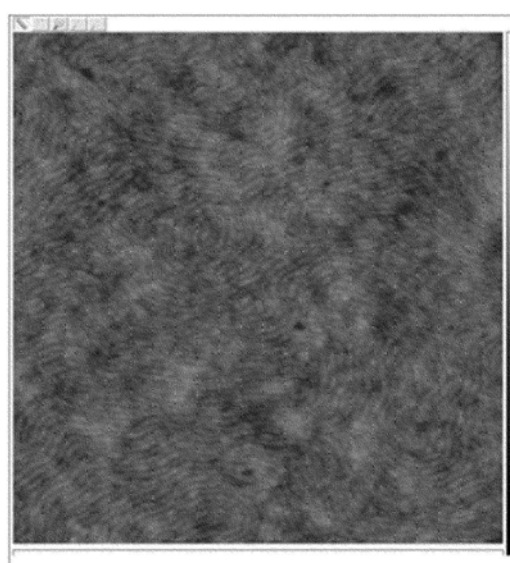
权利要求书1页 说明书14页 附图1页

(54)发明名称

嵌段共聚物

(57)摘要

本申请提供了嵌段共聚物及其用途。本申请的嵌段共聚物表现出优异的自组装特性或相分离特性,并且可以没有限制地提供多种所需功能。



1. 一种嵌段共聚物, 包含由1,2,4,5-四氟苯乙烯-3-新戊酸酯形成的第一嵌段和由五氟苯乙烯形成的第二嵌段。

2. 一种聚合物膜, 包含根据权利要求1所述的嵌段共聚物, 其中所述嵌段共聚物为自组装的。

3. 一种形成聚合物膜的方法, 所述方法包括:

在基底上形成包含根据权利要求1所述的嵌段共聚物的聚合物膜, 其中所述嵌段共聚物为自组装的。

4. 一种形成图案的方法, 所述方法包括:

从由基底和聚合物膜构成的层合体中选择性地移除根据权利要求1所述的嵌段共聚物的任一嵌段, 所述聚合物膜在所述基底上形成并包含所述嵌段共聚物, 其中所述嵌段共聚物为自组装的。

嵌段共聚物

技术领域

[0001] 本申请要求于2014年9月30日提交的韩国专利申请第2014-0131964号和于2015年6月4日提交的韩国专利申请第2015-0079473号的优先权和权益,其公开内容通过引用整体并入本文。

[0002] 本申请涉及嵌段共聚物及其用途。

背景技术

[0003] 嵌段共聚物具有其中各自具有不同化学结构的聚合物嵌段通过共价键彼此连接的分子结构。嵌段共聚物可通过相分离被构造成规则排列的结构,例如球体、柱体和层状物。由于嵌段共聚物的自组装现象而形成的结构具有其尺寸可在宽范围内调整的区域,并且其可以被构造成多种形式,这些形式可应用于生产多种新一代纳米装置、磁存储介质和图案(通过光刻等):具体来说,用于生产高密度磁记录介质、纳米线、量子点、金属点等。

发明内容

[0004] 发明目的

[0005] 本申请提供了嵌段共聚物及其用途。

[0006] 解决方案

[0007] 除非另外具体指出,否则本说明书中的术语“烷基”可以指具有1至20个碳、1至16个碳、1至12个碳、1至8个碳或1至4个碳的烷基。上述烷基可以是线型、支化型或环型,并且其可以任选地被一个或更多个取代基部分取代。

[0008] 除非另外具体指出,否则本说明书中的术语“烷氧基”可以指具有1至20个碳、1至16个碳、1至12个碳、1至8个碳或1至4个碳的烷氧基。上述烷氧基可以是线型、支化型或环型,并且其可以任选地被一个或更多个取代基部分取代。

[0009] 除非另外具体指出,否则本说明书中的术语“烯基”或“炔基”可以指具有2至20个碳、2至16个碳、2至12个碳、2至8个碳或2至4个碳的烯基或炔基。上述烯基或炔基可以是线型、支化型或环型,并且其可以任选地被一个或更多个取代基部分取代。

[0010] 除非另外具体指出,否则本说明书中的术语“亚烷基”可以指具有1至20个碳、1至16个碳、1至12个碳、1至8个碳或1至4个碳的亚烷基。上述亚烷基可以是线型、支化型或环型,并且其可以任选地被一个或更多个取代基部分取代。

[0011] 除非另外具体指出,否则本说明书中的术语“亚烯基”或“亚炔基”可以指具有2至20个碳、2至16个碳、2至12个碳、2至8个碳或2至4个碳的亚烯基或亚炔基。上述亚烯基或亚炔基可以是线型、支化型或环型,并且其可以任选地被一个或更多个取代基部分取代。

[0012] 除非另外具体指出,否则本说明书中的术语“芳基”或“亚芳基”可以指来源于具有苯环结构或其中两个或更多个苯环彼此连接(通过共用一个或两个碳原子或者通过任何连接基团)的结构的化合物或者来源于上述化合物的衍生物的一价或二价基团。除非另外具体指出,否则上述芳基或亚芳基可以指具有例如6至30个碳、6至25个碳、6至21个碳、6至18

个碳或6至13个碳的芳基。

[0013] 在本申请中,术语“芳族结构”可以指上述芳基或亚芳基。

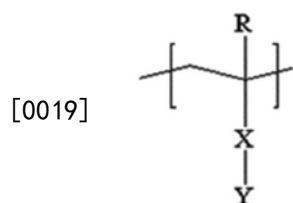
[0014] 在本说明书中,除非另外具体指出,否则术语“脂环族环结构”是指除芳族环结构以外的环型烃原子结构。除非另外具体指出,否则上述脂环族环结构可以指具有例如3至30个碳、3至25个碳、3至21个碳、3至18个碳或3至13个碳的脂环族环结构。

[0015] 在本申请中,术语“单键”可以指在相应区域中不存在特定原子的情况。例如,当B在由A-B-C表示的结构中表示单键时,可以认为在被标记为B的区域中不存在特定原子,导致A与C直接连接以形成由A-C表示的结构。

[0016] 在本申请中,可以任选地取代烷基、烯基、炔基、亚烷基、亚烯基、亚炔基、烷氧基、芳基、亚芳基、链、芳族结构等的一部分或多个部分的取代基的实例可以包括但不限于羟基、卤原子、羧基、缩水甘油基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、硫醇基、烷基、烯基、炔基、亚烷基、亚烯基、亚炔基、烷氧基、芳基等。

[0017] 本申请的嵌段共聚物可以包含含有由以下结构式1表示的结构单元的嵌段(在下文中可称为嵌段1)。嵌段1可以仅由由以下结构式1表示的结构单元组成或者除了上述由结构式1表示的结构单元之外还包含另外的结构单元。

[0018] [结构式1]



[0020] 在结构式1中,R表示氢原子或烷基;X表示单键、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、羰基、亚烷基、亚烯基、亚炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$,其中 X_1 表示氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、亚烷基、亚烯基或亚炔基;并且Y表示一价取代基,所述一价取代基包含连接有含有8个或更多个成链原子的线性链的环结构。

[0021] 在另一个实例中,结构式1的X可以表示单键、氧原子、羰基、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 或 $-C(=O)-O-$,但不限于此。

[0022] 由结构式1的Y表示的一价取代基包含由至少8个成链原子构成的链结构。

[0023] 在本申请中,术语“成链原子”是指形成预定链的线性结构的原子。该链可以是线型或支化型,但是成链原子的数目仅由形成最长直链的原子数目计数,而不考虑与上述成链原子键合的其他原子(例如,当成链原子是碳原子时,与该碳原子键合的氢原子等)。在支化型链的情况下,成链原子的数目可以由形成最长链的成链原子数目计数。例如,当链是正戊基时,所有的成链原子是碳且成链原子数目为5,当上述链是2-甲基戊基时,所有的成链原子是碳且成链原子数目为5。成链原子的实例可以包括碳、氧、硫和氮;合适的成链原子可以是碳、氧和氮中的任一种,或者碳和氧中的任一种。链中的成链原子的数目可以为8或更多、9或更多、10或更多、11或更多、或者12或更多。链中的成链原子的数目也可以为30或更少、25或更少、20或更少、或者16或更少。

[0024] 由结构式1表示的结构单元可以向其所属的上述嵌段共聚物提供优异的自组装特性。

[0025] 在一个实例中,上述链可以是线性烃链,例如线性烷基。在这种情况下,所述烷基可以是具有8或更多个碳、8至30个碳、8至25个碳、8至20个碳、或者8至16个碳的烷基。上述烷基中的一个或更多个碳原子可各自任选地被氧原子取代,并且烷基中的至少一个氢原子可各自任选地被另外的取代基取代。

[0026] 在结构式1中,Y可以包含环结构,并且上述链可以与所述环结构连接。这样的环结构可有助于进一步改善由其所属的单体制成的嵌段共聚物的自组装特性等。所述环结构可以是芳族结构或脂环族结构。

[0027] 上述链可直接或通过连接基团与上述环结构连接。连接基团的实例可以包括氧原子、硫原子、 $-\text{NR}_1-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、羰基、亚烷基、亚烯基、亚炔基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}_1-$ 和 $-\text{X}_1-\text{C}(=\text{O})-$,其中 R_1 可以表示氢原子、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基,并且 X_1 可以表示单键、氧原子、硫原子、 $-\text{NR}_2-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、亚烷基、亚烯基或亚炔基,其中 R_2 可以表示氢原子、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基。合适的连接基团的实例可包括氧原子和氮原子。上述链可以例如通过氧原子或氮原子与芳族结构连接。在这种情况下,上述连接基团可以是氧原子或 $-\text{NR}_1-$ (其中 R_1 表示氢原子、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基)。

[0028] 在一个实例中,结构式1的Y可以由以下结构式2表示。

[0029] [结构式2]

[0030] $-\text{P}-\text{Q}-\text{Z}$

[0031] 在结构式2中,P表示亚芳基;Q表示单键、氧原子或 $-\text{NR}_3-$,其中 R_3 表示氢原子、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基;并且Z表示上述含有8个或更多个成链原子的链。当结构式1的Y是由结构式2表示的取代基时,结构式2的P可以直接与结构式1的X连接。

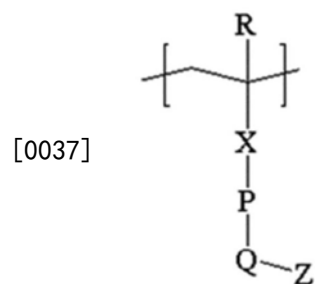
[0032] 结构式2的P的合适实例可以包括但不限于具有6至12个碳的亚芳基,例如,亚苯基。

[0033] 结构式2的Q的合适实例可以包括氧原子和 $-\text{NR}_1-$ (其中 R_1 表示氢原子、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基)。

[0034] 结构式1的结构单元的合适实例可以包括结构式1的结构单元,其中R表示氢原子或烷基(例如,具有1至4个碳的烷基),X表示 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$,并且Y由结构式2表示,其中P表示亚苯基或具有6至12个碳的亚芳基,Q表示氧原子,并且Z表示上述含有8个或更多个成链原子的链。

[0035] 因此,结构式1的合适的示例性结构单元可以包括由以下结构式3表示的结构单元。

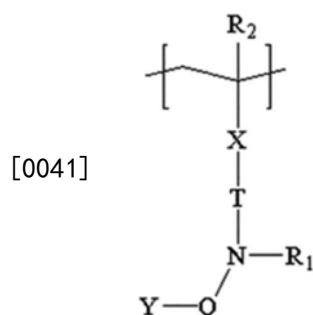
[0036] [结构式3]



[0038] 在结构式3中,R表示氢原子或具有1至4个碳原子的烷基,X表示 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$,P表示具有6至12个碳的亚芳基,Q表示氧原子,并且Z表示上述含有8个或更多个成链原子的链。

[0039] 在另一个实例中,嵌段1的结构单元(由结构式1表示)也可以由以下结构式4表示。

[0040] [结构式4]



[0042] 在结构式4中, R_1 和 R_2 各自独立地表示氢原子或具有1至4个碳的烷基; X 表示单键、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、羰基、亚烷基、亚烯基、亚炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$,其中 X_1 表示单键、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、亚烷基、亚烯基或亚炔基; T 表示单键或亚芳基; Q 表示单键或羰基;并且 Y 表示含有8个或更多个成链原子的链。

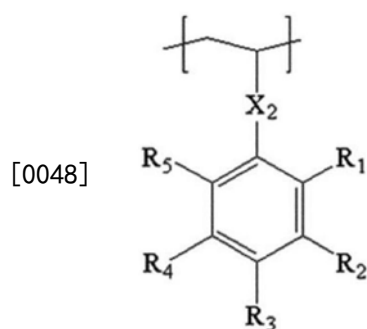
[0043] 在结构式4中, X 可以表示单键、氧原子、羰基、 $-C(=O)-O-$ 或 $-O-C(=O)-$ 。

[0044] 结构式4的 Y 的链的具体实例可以与结构式1所描述的类似。

[0045] 在另一个实例中,可在包含在嵌段1的任一结构单元(由结构式1、3和4表示)中的链(具有8个或更多个成链原子)的至少一个成链原子中观察到3或更高的电负性。在另一个实例中,上述原子的电负性可以为3.7或更低。电负性为3或更高的上述原子的实例可以包括但不限于氮原子和氧原子。

[0046] 与包含上述结构单元的嵌段1一起包含在嵌段共聚物中的嵌段2可以至少包含由以下结构式5表示的结构单元。

[0047] [结构式5]



[0049] 在结构式5中, X_2 表示单键、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、亚烷基、亚烯基、亚炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$,其中 X_1 表示单键、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、亚烷基、亚烯基或亚炔基;并且 R_1 至 R_5 各自独立地表示氢原子、烷基、卤代烷基、卤原子或由以下结构式6表示的取代基,其中标记为 R_1 至 R_5 的位置处包含的由结构式6表示的取代基的数目为1或更多。

[0050] [结构式6]



[0052] 在结构式6中, Y 表示烷基,并且 X_3 表示氧原子、羰基、 $-C(=O)-O-$ 或 $-O-C(=O)-$ 。

[0053] 嵌段2可以仅由结构式5表示的结构单元组成或者包含一个或更多个将在本说明书下文中描述的另外的结构单元。当嵌段2除了由结构式5表示的结构单元之外还包含一个

或更多个另外的结构单元时,每个结构单元可以在嵌段2中形成单独的子嵌段或者随机布置。

[0054] 如上所述,由结构式5表示的结构单元包含上述由结构式6表示的取代基中的至少一个。通过包含这样的取代基,嵌段共聚物可以更有效地形成自组装结构并且实现更精细的相分离结构,从而可以显著提高图案形成期间微图案形成的效率。

[0055] 可包含在由结构式5表示的结构单元中的取代基(由结构式6表示)的类型没有特别限制,只要满足上述结构式即可。上述取代基可以例举由结构式6表示的结构单元,其中 X_3 表示氧原子、羰基、 $-C(=O)-O-$ 或 $-O-C(=O)-$ 。

[0056] 此外,表示上述取代基的结构式6的Y可以是具有1至20个碳、1至16个碳、1至12个碳或1至8个碳的支化型烷基。

[0057] 由结构式5表示的结构单元可以包含1个或更多个由结构式6表示的取代基;例如,至少 R_3 可以表示上述由结构式6表示的取代基。

[0058] 除了上述由结构式6表示的取代基之外,由结构式5表示的结构单元还可以包含1个或更多个、2个或更多个、3个或更多个、4个或更多个、或者5个或更多个卤原子(例如,氟原子)。结构单元中包含的卤原子(例如,氟原子)的数目也可以为10或更少、9或更少、8或更少、7或更少、或者6或更少。

[0059] 在由结构式5表示的结构单元中, R_1 至 R_5 中的至少一个、1至3个或1至2个可以表示上述由结构式6表示的取代基。

[0060] 在由结构式5表示的结构单元中,标记为 R_1 至 R_5 的位置处可以包含1个或更多个、2个或更多个、3个或更多个、4个或更多个、或者5个或更多个卤原子。标记为 R_1 至 R_5 的位置处包含的卤原子的数目也可以为10或更少、9或更少、8或更少、7或更少、或者6或更少。

[0061] 当嵌段2除了由结构式5表示的结构单元之外还包含另外的结构单元时,可以将由结构式5表示的结构单元的比率调整至可以保持或改善嵌段共聚物的自组装特性的范围。例如,基于嵌段2中结构单元的总摩尔数,嵌段2中上述结构单元(由结构式5表示)的比率可以为约0.1摩尔%至5摩尔%、0.5摩尔%至5摩尔%、1摩尔%至5摩尔%、1.5摩尔%至5摩尔%、1.5摩尔%至4摩尔%或1.5摩尔%至3摩尔%。这样的比率可以根据嵌段共聚物中包含的结构单元或嵌段的类型进行调整。

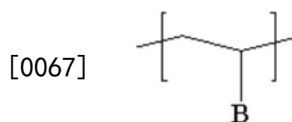
[0062] 除了由上述结构式5表示的结构单元之外,嵌段共聚物的嵌段2还可以包含另外的结构单元。在这种情况下,可以另外包含的结构单元的类型没有特别限制。

[0063] 例如,嵌段2可以另外包含聚乙烯吡咯烷酮结构单元、聚乳酸结构单元、聚(乙烯基吡啶)结构单元、聚苯乙烯结构单元如聚苯乙烯和聚(三甲基甲硅烷基苯乙烯)、聚环氧烷结构单元如聚环氧乙烷、聚丁二烯结构单元、聚异戊二烯结构单元、或者聚烯烃结构单元如聚乙烯。

[0064] 在一个实例中,除了由结构式5表示的结构单元之外,嵌段2还可以包含具有含有一个或更多个卤原子的芳族结构的结构单元。

[0065] 嵌段2的这样的第二结构单元可以是例如由以下结构式7表示的结构单元。

[0066] [结构式7]



[0068] 在结构式7中,B表示具有含有一个或更多个卤原子的芳族结构的一价取代基。

[0069] 包含诸如上述的结构单元的嵌段可以通过与其他嵌段如嵌段1具有优异的相互作用而向其所属的嵌段共聚物提供优异的自组装特性。

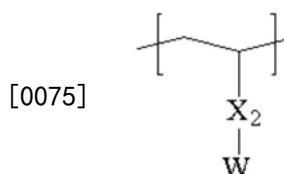
[0070] 在结构式7中,芳族结构可以是例如具有6至18个碳或6至12个碳的芳族结构。

[0071] 对于结构式7的卤原子,可以例举氟原子或氯原子并且优选地可以选择氟原子,但不限于此。

[0072] 在一个实例中,结构式7的B可以是具有芳族结构的一价取代基,所述芳族结构包含6至12个碳并且被1个或更多个、2个或更多个、3个或更多个、4个或更多个、或者5个或更多个卤原子部分取代。在上述描述中,卤原子的最大数目没有特别限制,并且可以存在例如10个或更少、9个或更少、8个或更少、7个或更少、或者6个或更少个卤原子。

[0073] 在这种情况下,上述结构单元(由结构式7表示)也可以由以下结构式8表示。

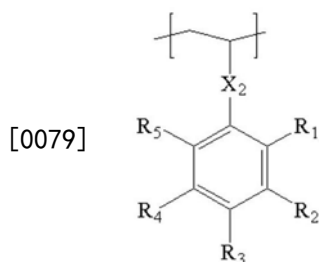
[0074] [结构式8]



[0076] 在结构式8中, X_2 表示单键、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、亚烷基、亚烯基、亚炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$,其中 X_1 表示单键、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、亚烷基、亚烯基或亚炔基;并且W表示具有至少一个卤原子的芳基。W可以是被至少一个卤原子部分取代的芳基;例如,其可以是具有6至12个碳且被2个或更多个、3个或更多个、4个或更多个、或者5个或更多个卤原子部分取代的芳基。

[0077] 在另一个实例中,上述结构单元(由结构式7表示)也可以由以下结构式9表示。

[0078] [结构式9]



[0080] 在结构式9中, X_2 表示单键、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、亚烷基、亚烯基、亚炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$,其中 X_1 表示单键、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、亚烷基、亚烯基或亚炔基;并且 R_1 至 R_5 各自独立地表示氢原子、烷基、卤代烷基或卤原子,其中标记为 R_1 至 R_5 的位置处包含的卤原子的数目为1或更多。

[0081] 在另一个实例中,结构式9的 X_2 可以表示单键、氧原子、亚烷基、 $-C(=O)-O-$ 或 $-O-C(=O)-$ 。

[0082] 在结构式9中, R_1 至 R_5 各自独立地表示氢原子、烷基、卤代烷基或卤原子,并且标记

为R₁至R₅的位置处可以包含1个或更多个、2个或更多个、3个或更多个、4个或更多个、或者5个或更多个卤原子(例如,氟原子)。标记为R₁至R₅的位置处包含的卤原子(例如,氟原子)的数目也可以为10或更少、9或更少、8或更少、7或更少、或者6或更少。

[0083] 当除了由结构式5表示的结构单元以外,嵌段2还包含上述具有含有一个或更多个卤原子的芳族结构的结构单元(例如,由结构式7至9中任一个表示的结构单元)时,上述结构单元(具有含有一个或更多个卤原子的芳族结构)的摩尔数(DH)与由结构式5表示的结构单元的摩尔数(D5)之比(DH/D5)可以为约35比65、约40比60、或约40比50。

[0084] 本申请的嵌段共聚物是由上述嵌段1和嵌段2各自的一种或更多种组成的嵌段共聚物。其可以是仅由上述两种类型的嵌段组成的二嵌段共聚物,或者其可以是三嵌段或多嵌段(具有超过三种类型的嵌段)共聚物,所述三嵌段或多嵌段共聚物包含2个或更多个嵌段1和第二嵌段2中的一种或两种或者除了嵌段1和嵌段2之外还包含另外类型的嵌段。

[0085] 诸如上述的嵌段共聚物可以固有地表现出优异的相分离或优异的自组装特性。通过适当地选择和组合嵌段并满足本说明书下文中将描述的一个或更多个参数,可以进一步改善相分离或自组装特性。

[0086] 嵌段共聚物包含通过共价键彼此连接的2个或更多个聚合物链,并因此发生相分离。本申请的嵌段共聚物表现出相分离特性,并且在需要时可以通过微相分离形成纳米尺寸结构。这样的纳米结构的形式和尺寸可以通过嵌段共聚物的尺寸(分子量等)或嵌段之间的相对比例来控制。可以通过相分离形成的结构的实例可以包括球体、柱体、螺旋二十四面体、层状物和倒置结构,并且嵌段共聚物形成这样的结构的能力可以被称为“自组装”。本发明人认识到,在本说明书上文描述的多种嵌段共聚物中,满足本说明书下文将描述的多个参数中至少一个的嵌段共聚物的嵌段共聚物固有具有的自组装特性得到显著改善。本申请的嵌段共聚物可以满足任一参数,或者其可以同时满足2个或更多个参数。特别地,认识到通过满足一个或更多个合适的参数可以使嵌段共聚物表现出垂直取向。在本申请中,术语“垂直取向”是指嵌段共聚物取向的方向并且可以指示由嵌段共聚物形成的纳米结构以垂直于基底的方向取向。用于控制嵌段共聚物的自组装结构在多种基底上呈水平或垂直的技术在嵌段共聚物的实际应用中占据着非常大的部分。纳米结构在嵌段共聚物膜中的取向通常由构成嵌段共聚物的嵌段中的何种嵌段暴露于表面或空气来决定。通常,大多数基底为极性的而空气为非极性的;因此,构成嵌段共聚物的嵌段中具有较高极性的嵌段被视为润湿基底,而具有较低极性的嵌段被视为润湿与空气的界面。因此,提出了多种技术以使得嵌段共聚物中各自具有不同特性的不同类型的嵌段能够同时润湿基底侧,其中最具代表性的是产生中性表面以控制取向。然而,在本申请的一个方面中,当适当地控制以下参数时,嵌段聚合物也可以在之前未通过本领域公知的实现垂直取向的任何方法(例如表面中和)处理的基底上垂直取向。另外,在本申请的另一个方面中,通过热退火可以在短时间内在大面积上导致如上所述的垂直取向。

[0087] 本申请的一个方面的嵌段共聚物可以形成在掠入射小角度X射线散射(Grazing-incidence small-angle X ray scattering, GISAXS)期间在疏水性表面上产生面内衍射图案的膜。上述嵌段共聚物可以形成在GISAXS期间在亲水性表面上产生面内衍射图案的膜。

[0088] 在本申请中,在GISAXS期间产生平面内衍射图案可以指在GISAXS分析期间在

GISAXS衍射图案中具有垂直于x分量的峰。这样的峰是由于嵌段共聚物的垂直取向而被观察到。因此,产生面内衍射图案的嵌段共聚物指示垂直取向。在另一个实例中,在GISAXS衍射图案的x分量上观察到的上述峰的数目可以为至少2,并且当存在多个峰时,峰的散射矢量(q值)可以被认为具有整数比,在这种情况下,可以进一步提高嵌段共聚物的相分离效率。

[0089] 在本申请中,术语“垂直”将误差考虑在内;例如,该术语的定义可以包括在 ± 10 度、 ± 8 度、 ± 6 度、 ± 4 度或 ± 2 度范围内的误差。

[0090] 能够形成在亲水性表面和疏水性表面两者上产生面内衍射图案的膜的嵌段共聚物可以在之前未通过引起垂直取向的任何特定方法处理的多种表面上呈现垂直取向。在本申请中,术语“亲水性表面”是指其对纯化水的润湿角为5度至20度的表面。亲水性表面的实例可以包括但不限于经氧等离子体、硫酸或食人鱼(piranha)溶液表面处理的硅表面。在本申请中,术语“疏水性表面”是指其对纯化水的室温润湿角为50度至70度的表面。疏水性表面的实例可以包括但不限于经氧等离子体表面处理的聚二甲基硅氧烷(PDMS)表面、经六甲基二硅氮烷(HMDS)表面处理的硅表面和经氟化氢(HF)表面处理的硅表面。

[0091] 除非另外具体指出,否则本申请中可随温度而变化的特性(例如,润湿角)是在室温下测量的数值。术语“室温”是指未经加热或冷却的其自然状态下的温度,并且可以指约 10°C 至 30°C 、约 25°C 或约 23°C 的温度。

[0092] 在亲水性或疏水性表面上形成且在GISAXS期间产生面内衍射图案的膜可以是经历过热退火的膜。用于GISAXS测量的膜可以例如通过如下形成:将溶液(其通过将上述嵌段共聚物以约0.7重量%的浓度溶解在溶剂(例如,氟苯)中而制备)以约25nm的厚度和 2.25cm^2 (宽:1.5cm,长:1.5cm)的涂覆面积施用在相应的亲水性或疏水性表面上并对涂覆层进行热退火。热退火可以例如通过使上述膜在约 160°C 的温度下保持约1小时来进行。GISAXS可以通过使X射线以约0.12至0.23度的入射角入射到以上述方式制备的膜上来测量。由所述膜散射的衍射图案可以通过本领域公知的测量装置(例如,2DmarCCD)获得。使用衍射图案来验证是否存在面内衍射图案的方法是本领域公知的。

[0093] 在GISAXS期间观察到具有上述峰的嵌段共聚物可以表现出优异的自组装特性,其也可以根据目的有效地控制。

[0094] 在X射线衍射(XRD)分析期间,本申请的嵌段共聚物可以在预定散射矢量q范围内显示出至少一个峰。

[0095] 例如,在XRD分析期间,上述嵌段共聚物可以在 0.5nm^{-1} 至 10nm^{-1} 的散射矢量q范围内具有至少一个峰。在另一个实例中,出现上述峰的散射矢量q可以为 0.7nm^{-1} 或更大、 0.9nm^{-1} 或更大、 1.1nm^{-1} 或更大、 1.3nm^{-1} 或更大、或者 1.5nm^{-1} 或更大。另外,在另一个实例中,出现上述峰的散射矢量q可以为 9nm^{-1} 或更小、 8nm^{-1} 或更小、 7nm^{-1} 或更小、 6nm^{-1} 或更小、 5nm^{-1} 或更小、 4nm^{-1} 或更小、 3.5nm^{-1} 或更小、或者 3nm^{-1} 或更小。

[0096] 在上述散射矢量q范围内观察到的峰的半高全宽(full width at half maximum, FWHM)可以在 0.2nm^{-1} 至 0.9nm^{-1} 的范围内。在另一个实例中,上述FWHM可以为 0.25nm^{-1} 或更大、 0.3nm^{-1} 或更大、或者 0.4nm^{-1} 或更大。另外,在另一个实例中,上述FWHM可以为 0.85nm^{-1} 或更小、 0.8nm^{-1} 或更小、或者 0.75nm^{-1} 或更小。

[0097] 在本申请中,术语“半高全宽”可以指最大峰在最大振幅的一半处的宽度(即,两个

极端散射矢量 q 值之间的差)。

[0098] XRD分析中的上述散射矢量 q 和FWHM是通过对XRD分析结果应用最小二乘回归的数值分析方法得到的数值。在上述方法中,将对应于XRD衍射图案中最小强度的部分设定为基线,并将最小强度设定为零,然后对上述XRD图案的峰轮廓进行高斯拟合,并由拟合结果得到上述散射矢量 q 和FWHM。当进行上述高斯拟合时, R 平方值为至少0.9或更大、0.92或更大、0.94或更大、或者0.96或更大。如上所述,由XRD分析获得信息的方法是本领域公知的;例如,可以使用诸如Origin的数值分析程序。

[0099] 在上述散射矢量 q 范围内产生具有上述FWHM值的峰的嵌段共聚物可以具有适合于自组装的结晶区。在上述散射矢量 q 范围内确定的嵌段共聚物可以表现出优异的自组装特性。

[0100] XRD分析可以通过发射X射线通过嵌段共聚物样品,然后测量相对于散射矢量的散射强度来进行。可以对嵌段共聚物进行XRD分析而不需要任何特定预处理;例如,其可以通过在合适的条件下干燥嵌段共聚物,然后发射X射线通过其来进行。可以使用垂直尺寸为0.023mm且水平尺寸为0.3mm的X射线。散射矢量和FWHM可以通过如下获得:通过使用测量装置(例如,2D marCCD)获得由样品散射的图像形式的2D衍射图案并对上述方法中获得的衍射图案进行拟合。

[0101] 当构成嵌段共聚物的至少一个嵌段包含上述链时,如本说明书下文中将描述的,所述链中的成链原子的数目 n 可以同时满足由上述XRD分析获得的散射矢量 q 、和以下方程式1。

[0102] [方程式1]

$$[0103] \quad 3\text{nm}^{-1} \text{至} 5\text{nm}^{-1} = nq / (2 \times \pi)$$

[0104] 在方程式1中, n 表示上述成链原子的数目,并且 q 表示在上述嵌段共聚物的XRD分析期间可检测到峰的最小散射矢量或观察到具有最大峰面积的峰的散射矢量。此外,在方程式1中, π 表示圆的周长与其直径之比。

[0105] 方程式1的 q 等是以与上述XRD分析方法的描述相同的方式获得的数值。

[0106] 方程式1的 q 可以是例如在 0.5nm^{-1} 至 10nm^{-1} 的范围内的散射矢量。在另一个实例中,方程式1的 q 可以是 0.7nm^{-1} 或更大、 0.9nm^{-1} 或更大、 1.1nm^{-1} 或更大、 1.3nm^{-1} 或更大、或者 1.5nm^{-1} 或更大。另外,在另一个实例中,方程式1的 q 可以是 9nm^{-1} 或更小、 8nm^{-1} 或更小、 7nm^{-1} 或更小、 6nm^{-1} 或更小、 5nm^{-1} 或更小、 4nm^{-1} 或更小、 3.5nm^{-1} 或更小、或者 3nm^{-1} 或更小。

[0107] 方程式1描述了当嵌段共聚物自组装以形成相分离结构时嵌段(其包含上述链)之间的距离 D 与成链原子的数目的关系。当包含上述链的嵌段共聚物中的成链原子的数目满足方程式1时,所述链的结晶度增加,从而可以显著改善相分离或垂直取向特性。在另一个实例中,方程式1中的 $nq / (2 \times \pi)$ 可以为 4.5nm^{-1} 或更小。在上述描述中,包含上述链的嵌段之间的距离(D ,以nm为单位)可以通过使用方程式 $D = 2 \times \pi / q$ 来计算,其中 D 表示嵌段之间的距离(D ,以nm为单位),并且 π 和 q 如方程式1中所定义。

[0108] 在本申请的一个方面中,嵌段共聚物中嵌段1的表面能与嵌段2的表面能之差的绝对值可以为 10mN/m 或更小、 9mN/m 或更小、 8mN/m 或更小、 7.5mN/m 或更小、或者 7mN/m 或更小。另外,上述表面能之差的绝对值可以为 1.5mN/m 、 2mN/m 、或者 2.5mN/m 或更大。其中表面能之差的绝对值在上述范围内的嵌段1和嵌段2通过共价键彼此连接的结构可由于因足够的

混溶性水平产生的相分离而引起微相分离。在上述描述中,嵌段1可以是例如包含上述链的上述嵌段。

[0109] 表面能可以通过使用液滴形状分析仪DSA100(由KRUSS GmbH制造)来测量。具体地,可以对通过如下制备的膜进行表面能测量:将涂覆溶液(其通过将待测量的对象样品(即,嵌段共聚物或均聚物)溶解在氟苯中至约2重量%的固体浓度来制备)以约50nm的厚度和4cm²(宽:2cm,长:2cm)的涂覆面积施用在基底上,在室温下干燥约1小时,然后在160℃下热退火约1小时。将通过在上述热退火膜上滴加其表面张力在本领域公知的去离子水来测量接触角的过程重复5次,并对5次接触角测量值取平均值。类似地,将通过在上述热退火膜上滴加其表面张力在本领域公知的二碘甲烷来测量接触角的过程重复5次,并对5次接触角测量值取平均值。随后,表面能可以如下获得:使用分别用去离子水和二碘甲烷测量的接触角的平均值,并将对应于溶剂表面张力的数值(Strom值)代入根据Owens-Wendt-Rabel-Kaelble方法的方程式。对应于嵌段共聚物中各嵌段的表面能的数值可以通过对仅由构成上述嵌段的单体构成的均聚物使用上述方法来获得。

[0110] 在嵌段共聚物包含上述链的情况下,包含所述链的嵌段与另一嵌段相比可以具有更高的表面能。例如,当嵌段共聚物的嵌段1包含上述链时,嵌段1的表面能可高于嵌段2的表面能。在这种情况下,嵌段1的表面能可以在约20mN/m至40mN/m的范围内。上述嵌段1的表面能可以为22mN/m或更高、24mN/m或更高、26mN/m或更高、或者28mN/m或更高。另外,上述嵌段1的表面能可以为38mN/m或更低、36mN/m或更低、34mN/m或更低、或者32mN/m或更低。包含上述嵌段1且嵌段1的表面能如上所述不同于嵌段2的表面能的嵌段共聚物可以表现出优异的自组装特性。

[0111] 在嵌段共聚物中,嵌段1与嵌段2的密度之差的绝对值可以为0.25g/cm³或更大、0.3g/cm³或更大、0.35g/cm³或更大、0.4g/cm³或更大、或者0.45g/cm³或更大。上述密度之差的绝对值可以为0.9g/cm³或更小、0.8g/cm³或更小、0.7g/cm³或更小、0.65g/cm³或更小、或者0.6g/cm³或更小。其中嵌段1和嵌段2具有在上述范围内的密度之差的绝对值并且通过共价键彼此连接的结构可由于因足够的混溶性水平产生的相分离而引起有效的微相分离。

[0112] 上述嵌段共聚物中各嵌段的密度可以通过使用本领域公知的浮力法测量;例如,可以通过分析嵌段共聚物在溶剂如乙醇(其在空气中的质量和密度是已知的)中的质量来测量密度。

[0113] 当嵌段共聚物包含上述链时,包含所述链的嵌段与其他嵌段相比可具有更低的密度。例如,当嵌段共聚物的嵌段1包含上述链时,嵌段1的密度可低于嵌段2的密度。在这种情况下,嵌段1的密度可以在约0.9g/cm³至1.5g/cm³的范围内。上述嵌段1的密度可以为0.95g/cm³或更大。上述嵌段1的密度可以为1.4g/cm³或更小、1.3g/cm³或更小、1.2g/cm³或更小、1.1g/cm³或更小、或者1.05g/cm³或更小。包含上述嵌段1且嵌段1的密度如上所述不同于嵌段2的密度的嵌段共聚物可以表现出优异的自组装特性。上述表面能和密度可以是在室温下测量的数值。

[0114] 嵌段共聚物可以包含体积分数为0.4至0.8的嵌段和体积分数为0.2至0.6的嵌段。在嵌段共聚物包含上述链的情况下,包含所述链的嵌段的体积分数可以在0.4至0.8的范围内。例如,当嵌段1包含所述链时,嵌段1的体积分数可以在0.4至0.8的范围内,而嵌段2的体积分数可以在0.2至0.6的范围内。嵌段1和嵌段2的体积分数之和可以等于1。包含上述体积

分数的各嵌段的嵌段共聚物可以表现出优异的自组装特性。嵌段共聚物中各嵌段的体积分数可以基于嵌段的密度和分子量(其通过凝胶渗透色谱(GPC)测量)获得。

[0115] 嵌段共聚物的数均分子量(M_n)可以例如在3,000至300,000的范围内。在本说明书中,术语“数均分子量”是指用GPC测量并基于标准聚苯乙烯校正的数值,并且除非另外具体指出,否则本说明书中的术语“分子量”是指数均分子量。在另一个实例中, M_n 可以为例如3000或更高、5000或更高、7000或更高、9000或更高、11000或更高、13000或更高、或者15000或更高。在又一个实例中, M_n 可以为约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、或者25000或更低。嵌段共聚物的多分散性(M_w/M_n)可以在1.01至1.60的范围内。在另一个实例中, M_w/M_n 可以为约1.1或更大、约1.2或更大、约1.3或更大、或者约1.4或更大。

[0116] 在这样的范围内,嵌段共聚物可以表现出足够的自组装特性。考虑到目的自组装结构等,可以调整嵌段共聚物的 M_n 等。

[0117] 在嵌段共聚物至少包含上述嵌段1和嵌段2的情况下,上述嵌段共聚物中嵌段1的比率(例如,包含上述链的嵌段的比率)可以在10摩尔%至90摩尔%的范围内。

[0118] 在本申请中,对制备诸如上述的嵌段共聚物的详细方法没有特别限制,只要该方法包括通过使用可以形成各上述结构单元的单体形成嵌段共聚物的至少一个嵌段即可。

[0119] 例如,嵌段共聚物可以以使用上述单体的活性自由基聚合反应(LRP)方法制备。该方法的实例包括:通过其中在碱金属和无机酸盐如碱土金属的存在下使用有机稀土金属配合物或有机碱金属化合物作为聚合引发剂的阴离子聚合来合成;通过其中在有机铝化合物的存在下使用有机碱金属化合物作为聚合引发剂的阴离子聚合方法来合成;其中使用ATRP剂作为聚合控制剂的原子转移自由基聚合(ATRP)方法;电子转移再生活化剂(ARGET)的ATRP方法,其中使用ATRP剂作为聚合控制剂但是聚合在产生电子的有机或无机还原剂的存在下发生;连续活化剂再生引发剂(ICAR)的ATRP方法;通过其中使用无机还原剂和RAFT剂的可逆加成-断裂链转移(RAFT)方法的聚合;以及使用有机碲化合物作为引发剂的方法,从其中可以选择合适的方法来使用。

[0120] 例如,上述嵌段共聚物可以通过在自由基引发剂和活性自由基聚合剂的存在下经由活性自由基聚合方法使反应物(包含能够形成上述嵌段的单体)聚合来制备。

[0121] 在嵌段共聚物的制备期间,形成待与由上述单体形成的嵌段一起包含在嵌段共聚物中的另外的嵌段的方法没有特别限制;可以考虑用于形成另外的嵌段的目的嵌段类型来适当地选择单体。

[0122] 制备嵌段共聚物的过程还可以包括例如使通过上述过程制备的聚合产物在非溶剂中沉淀。

[0123] 自由基引发剂的类型没有特别限制,并且可以考虑聚合效率而适当地选择自由基引发剂;例如,可以使用偶氮化合物如偶氮二异丁腈(AIBN)和2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈),或过氧化物系列如过氧化苯甲酰(BPO)和二叔丁基过氧化物(DTBP)。

[0124] 活性自由基聚合反应过程可以例如在诸如以下的溶剂中进行:二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯苯、二氯苯、苯、甲苯、丙酮、氯仿、四氢呋喃、二噁烷、单甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜和二甲基乙酰胺。

[0125] 非溶剂的实例包括但不限于醇(例如甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇)、二醇(例如乙二醇)、正己烷、环己烷、正庚烷、和醚(例如石油醚)。

[0126] 本申请还涉及包含上述嵌段共聚物的聚合物膜。所述聚合物膜可用于多种应用,例如,多种电子或电气装置、形成上述图案的方法、诸如闪存的磁存储记录介质、或者生物传感器。

[0127] 在一个实例中,上述嵌段共聚物可以通过在上述聚合物膜中的自组装而实现规则结构,例如球体、柱体、螺旋二十四面体或层状物。

[0128] 例如,嵌段1、嵌段2或(在与嵌段1和嵌段2中任一共价键合的另一嵌段的链段中的)链段可以在嵌段共聚物中形成规则结构,例如层状物形式或柱体形式。

[0129] 本申请中的上述聚合物膜在GISAXS分析期间可以具有面内衍射图案,其是垂直于GISAXS衍射图案的x分量的峰。在另一个实例中,沿上述GISAXS衍射图案的x分量观察到的峰的数目可以为至少2,并且当存在多个峰时,可以观察到峰的散射矢量q值为整数比。

[0130] 本申请还涉及通过使用上述嵌段共聚物形成聚合物膜的方法。所述方法可以包括以自组装状态在基底上形成包含上述嵌段共聚物的聚合物膜。例如,上述方法可以包括通过沉积等在基底上形成上述嵌段共聚物的层或者其中嵌段共聚物溶解在合适溶剂中的涂覆溶液的层,并且在需要时其还可以包括对上述层进行退火或热处理的过程。

[0131] 上述退火或热处理(热处理)可以例如基于嵌段共聚物的相转变温度或玻璃化转变温度进行,例如,其可以在等于或高于上述玻璃化转变温度或相转变温度的温度下进行。这样的热处理的持续时间没有特别限制并且可以例如为约1分钟至72小时,但是其在需要时可以发生改变。另外,聚合物薄膜的热处理温度可以为例如约100℃至250℃,其可以根据待使用的嵌段共聚物而发生改变。

[0132] 在另一个实例中,可以使如上所述形成的层在室温非极性溶剂和/或极性溶剂中溶剂退火约1分钟至72小时。

[0133] 本申请还涉及形成图案的方法。上述方法可以包括例如从由基底和聚合物膜构成的层合体中选择性地移除嵌段共聚物的嵌段1或嵌段2的过程,所述聚合物膜在基底上形成并且包含上述自组装嵌段共聚物。上述方法可以是在上述基底上形成图案的方法。例如,上述方法可以包括在基底上形成包含上述嵌段共聚物的聚合物膜,选择性地移除上述膜中存在的嵌段共聚物的任一个或更多个嵌段,随后蚀刻该基底。上述方法使得能够形成例如纳米尺寸的微图案。另外,根据聚合物膜中的嵌段共聚物的结构,通过上述方法可以形成多种图案,例如纳米棒和纳米孔。如果需要,可以将上述嵌段共聚物与另外的共聚物、均聚物等混合来形成图案。待应用于上述方法的基底的类型没有特别限制并且可以进行选择以适合应用;例如,可以使用氧化硅。

[0134] 例如,上述方法可以形成表现出高纵横比(aspect ratio)的氧化硅纳米尺寸图案。多种形式(例如,纳米棒和纳米孔)可以例如如下实现:在氧化硅上形成上述聚合物膜,选择性地移除其中嵌段共聚物构成预定结构的上述聚合物膜中的嵌段共聚物的任一嵌段,然后通过多种技术中的任一种(例如,通过反应性离子蚀刻)来蚀刻氧化硅。另外,上述方法能够实现具有高纵横比的纳米图案。

[0135] 例如,上述图案可以以数十纳米的尺寸实现,并且这样的图案可用于多种应用,包括例如用于新一代信息和电子设备的磁记录介质。

[0136] 例如,其中宽度为约3nm至40nm的纳米结构(例如,纳米线)间隔布置(例如,间隔6nm至80nm)的图案可通过上述方法形成。在另一个实例中,也可以实现其中宽度(例如,直径)为约3nm至40nm的纳米孔以约6nm至80nm的间隔布置的结构。

[0137] 此外,上述结构中的纳米线或纳米孔可被制成具有高纵横比。

[0138] 在上述方法中,选择性地移除嵌段共聚物的任一嵌段的方法没有特别限制;例如,可以使用通过用合适的电磁波如紫外线照射聚合物膜而移除相对软的嵌段的方法。在这种情况下,紫外线照射的条件由嵌段共聚物中嵌段的类型决定,例如,其可以包括波长为约254nm的紫外线照射1分钟至60分钟。

[0139] 此外,在紫外线照射之后,可以通过用酸等处理聚合物膜来进行另外移除先前被紫外线分解的链段的过程。

[0140] 此外,通过使用已选择性移除某些嵌段的聚合物膜作为掩模来蚀刻基底的过程没有特别限制;例如,上述蚀刻可以通过用CF₄/Ar离子等的反应性离子蚀刻来进行。在上述蚀刻之后可以进行通过氧等离子体处理等从基底上移除聚合物膜的过程。

[0141] 发明效果

[0142] 本申请可以提供嵌段共聚物及其用途。本申请的嵌段共聚物表现出优异的自组装特性或相分离特性,并且可以没有限制地提供多种所需功能。

附图说明

[0143] 图1示出了实施例1的聚合物膜的AFM结果。

具体实施方式

[0144] 下文中通过根据本申请的实施例更详细地描述本申请,但是本申请的范围不限于下文提出的实施例。

[0145] 实施例1

[0146] 单体的合成

[0147] 通过以下方法合成由以下结构式A表示的化合物(1,2,4,5-四氟苯乙烯-3-新戊酸酯):将五氟苯乙烯(25g,129mmol)添加到叔丁醇和氢氧化钾(37.5g,161mmol)的400mL混合溶液中,使其全部回流反应2小时;使反应物冷却至室温,然后添加1200mL水;通过使先前反应中使用的任何剩余丁醇挥发的过程用乙醚(300mL)萃取加合物3次;用10重量%的盐酸溶液将水溶液层酸化至pH为约3以使目标物质沉淀;通过用乙醚(300mL)再萃取3次来收集有机层,用MgSO₄脱水并除去溶剂以获得粗产物(3-羟基-1,2,4,5-四氟苯乙烯);通过使用己烷和二氯甲烷(DCM)作为流动相通过柱色谱纯化粗产物以获得无色液体的3-羟基-1,2,4,5-四氟苯乙烯(11.4g)。上述物质的NMR分析结果如下。

[0148] <NMR分析结果>

[0149] ¹H-NMR (DMSO-d) : δ11.7 (s, 1H) ; δ6.60 (dd, 1H) ; δ5.89 (d, 1H) ; δ5.62 (d, 1H)

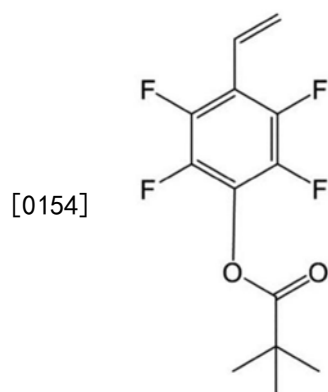
[0150] 将3-羟基-1,2,4,5-四氟苯乙烯(4.0g)溶解在DCM(200mL)中,向其中以所写顺序添加新戊酸(2.0g)、N,N'-二环己基碳二亚胺(DCC)(4.7g)和对二甲基氨基吡啶(DMAP)(1g);使物质反应24小时,过滤以除去脲副产物,除去溶剂,然后通过使用DCM/己烷溶液的柱色谱纯化以获得由以下结构式A表示的1,2,4,5-四氟苯乙烯-3-新戊酸酯的透明液体的

目标化合物 (5.1g)。上述化合物的NMR分析结果如下。

[0151] <NMR分析结果>

[0152] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 6.64 (dd, 1H) ; δ 6.07 (d, 1H) ; δ 5.68 (d, 1H) ; δ 1.38 (s, 9H) .

[0153] [结构式A]



[0155] 嵌段共聚物的合成

[0156] 为了通过使用所合成的单体来聚合嵌段共聚物,使用偶氮二异丁腈 (AIBN) 作为聚合引发剂,将其与可逆加成-断裂链转移 (RAFT) 剂 (2-氰基-2-丙基十二烷基三硫代碳酸酯) 和由结构式A表示的上述化合物以30:2:0.2 (由结构式A表示的化合物:RAFT剂:AIBN) 的重量比溶解在苯甲醚中 (固体浓度:30重量%)。使上述溶液在氮气气氛下于70℃下反应4小时以合成大分子引发剂 (数均分子量:6800,分子量分布:1.16),将该大分子引发剂与五氟苯乙烯和AIBN以1:490:10:0.5 (大分子引发剂:五氟苯乙烯:由结构式A表示的化合物:AIBN) 的重量比溶解在苯甲醚中 (固体浓度:70重量%)。使所制备的溶液在氮气气氛下于70℃下反应5小时以制备嵌段共聚物。所制备的嵌段共聚物的数均分子量和分子量分布分别为13800和1.15。

[0157] 测试例1

[0158] 通过使用实施例1中合成的嵌段共聚物形成自组装聚合物膜,并观察结果。将嵌段共聚物以0.7重量%的浓度溶解在溶剂中,然后以3000rpm的速度在硅晶片上旋涂约60秒以形成聚合物薄膜。使膜在160℃下热退火1小时以引起微相分离,并且结果提供在下图1中。

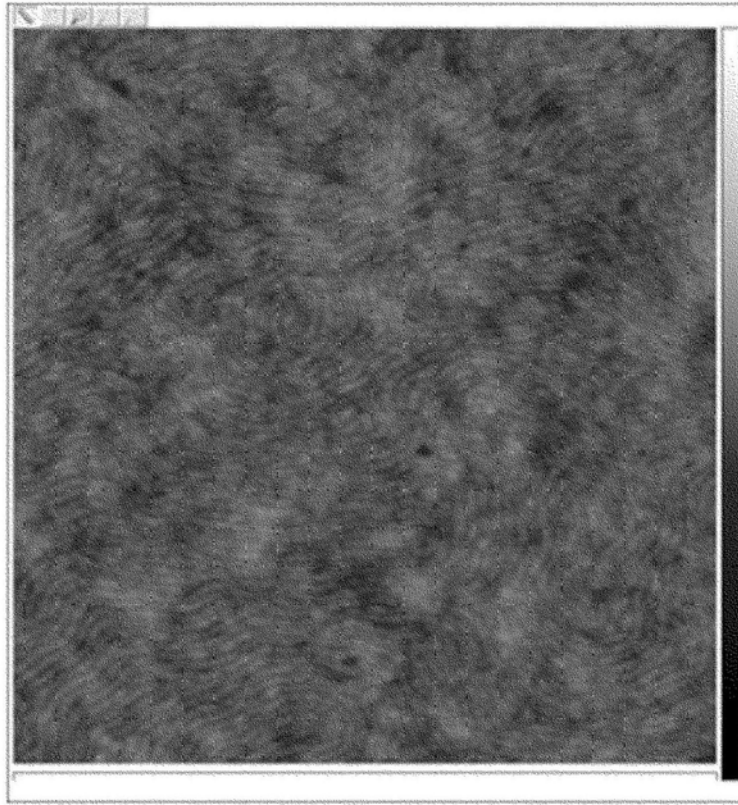


图1