



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105980495 B

(45)授权公告日 2018.12.25

(21)申请号 201580008266.3

(22)申请日 2015.02.06

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105980495 A

(43)申请公布日 2016.09.28

(30)优先权数据

FR1451062 2014.02.11 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.08.11

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2015/050285 2015.02.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/121568 FR 2015.08.20

(73)专利权人 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

(51)Int.Cl.

G09D 153/00(2006.01)

B82Y 30/00(2006.01)

G03F 7/00(2006.01)

(56)对比文件

TW 200906709 A, 2009.02.16,

CN 101978469 A, 2011.02.16,

US 2013274380 A1, 2013.10.17,

US 2003059547 A1, 2003.03.27,

US 2011014420 A2, 2011.01.20,

Shengxiang Ji等.Preparation of

Neutral Wetting Brushes for Block

Copolymer.《Advanced Material》.2008,第20卷

(第16期),第3054-3060页.

审查员 安祥飞

权利要求书2页 说明书12页 附图2页

(54)发明名称

控制基底表面能的方法

(57)摘要

本发明涉及控制基底的表面能以可获得随后沉积在所述表面上的嵌段共聚物膜的纳米畴的特定取向的方法,所述方法特征在于,其包括下列步骤:制备聚合物的共混物,聚合物各自包括至少一个容许将其接枝到所述基底的表面或在所述基底的表面上进行交联的官能团,将由此制备的共混物沉积到所述基底的表面上,实施如下处理:其导致所述共混物的各聚合物接枝到所述基底的表面或者在所述基底的表面上进行交联。

1. 控制基底的表面能以使得能获得随后沉积到所述表面上的嵌段共聚物膜的纳米畴的特定取向的方法, 所述方法特征在于, 其包括以下步骤:

- 制备共聚物的共混物, 共聚物各自包括至少一个容许将其接枝到在所述基底的表面上或者在所述基底的表面上进行交联的官能团,
- 将由此制备的所述共混物沉积到所述基底的表面上,
- 实施导致所述共混物的各共聚物接枝到所述基底的表面或在所述基底的表面上进行交联的处理。

2. 根据权利要求1的方法, 其中在小于280℃的温度下以小于或等于10分钟的时间实施导致接枝或交联的处理。

3. 根据权利要求1和2之一的方法, 其特征在於, 通过以下处理的至少一种实施使所述共混物的各共聚物接枝或交联的步骤: 热处理、有机或无机氧化/还原处理、电化学处理、光化学处理、通过剪切的处理或者使用电离射线的处理。

4. 根据权利要求1或2的方法, 其特征在於, 所述共混物中共聚物的数量 n 是这样的, 其满足 $1 < n \leq 5$ 。

5. 根据权利要求4的方法, 其特征在於, n 满足 $2 \leq n \leq 3$ 。

6. 根据权利要求1或2的方法, 其特征在於, 所述共混物的构成共聚物为统计共聚物和/或梯度共聚物和/或嵌段共聚物和/或交替共聚物。

7. 根据权利要求1或2的方法, 其特征在於, 各共聚物在所述共混物中的比例为最终共混物的0.5重量%-99.5重量%。

8. 根据权利要求1或2的方法, 其特征在於, 所述共混物的各共聚物包括变数 x 的共聚单体, 其中 x 取整数值。

9. 根据权利要求8的方法, 其特征在於, $x \leq 7$ 。

10. 根据权利要求8的方法, 其特征在於, $2 \leq x \leq 5$ 。

11. 根据权利要求1或2的方法, 其特征在於, 所述共混物的各共聚物的各构成共聚单体的以单体单元计的相对比例为1%-99%, 相对于其共聚所使用的共聚单体。

12. 根据权利要求1或2的方法, 其特征在於, 共混物的各聚合物的数均分子量为500-250 000g/mol。

13. 根据权利要求12的方法, 其特征在於, 共混物的各聚合物的数均分子量为1000-150 000g/mol。

14. 根据权利要求1或2的方法, 其特征在於, 共混物的各聚合物的多分散性指数小于3。

15. 根据权利要求14的方法, 其特征在於, 共混物的各聚合物的多分散性指数小于2。

16. 根据权利要求1或2的方法, 其特征在於, 当共混物包括嵌段共聚物时, 各嵌段共聚物的共聚单体中的至少一个携带使得能将所述共聚物接枝到所述基底的表面或者在所述基底的表面上进行交联的化学官能团。

17. 根据权利要求1或2的方法, 其特征在於, 共聚物的共混物能另外包括一种或多种均聚物, 所述均聚物包括使得能将所述均聚物接枝到所述基底的表面或者使所述均聚物在所述基底的表面上进行交联的至少一个官能团。

18. 根据权利要求1或2的方法, 其特征在於, 所述基底选自以下基底之一: 无机基底、金属性基底或有机基底。

19. 根据权利要求18的方法, 其特征在于, 当所述基底是无机的时, 它选自由呈现天然或热氧化物层的硅或锗、或者铝、铜、镍、铁或钨氧化物构成的基底。

20. 根据权利要求18的方法, 其特征在于, 当基底是金属性的时, 它选自由金或金属氮化物构成的基底。

21. 根据权利要求18的方法, 其特征在于, 当基底是有机的时, 它选自由如下构成的基底: 并四苯、蒽、聚噻吩、PEDOT (聚(3,4-亚乙基二氧噻吩))、PSS (聚(苯乙烯磺酸)钠)、PEDOT:PSS、富勒烯、聚芴、聚对苯二甲酸乙二醇酯、交联的聚合物、石墨烯或抗反射的有机聚合物。

22. 意图用于实现根据权利要求1-21之一的控制基底的表面能的方法的组合物, 其特征在于, 所述组合物包括共聚物的共混物, 共聚物各自包括至少一个容许将其接枝到基底的表面或在基底的表面上进行交联的官能团, 使得所述组合物一旦接枝到在所述基底的表面或在所述基底的表面上进行交联, 就中和所述基底的表面能并且使得能使随后沉积到所述表面上的嵌段共聚物的纳米畴特定取向。

23. 用于将嵌段共聚物纳米结构化的方法, 其特征在于, 它包括根据权利要求1-21之一的控制基底的表面能的方法的步骤, 然后将嵌段共聚物的溶液沉积到通过控制基底的表面能的方法预处理的基底的表面上的步骤, 和通过产生沿着特定方向取向的纳米结构化图案使得能将所述嵌段共聚物纳米结构化的退火步骤。

24. 根据权利要求1-21之一的控制基底的表面能的方法在光刻应用中的用途。

控制基底表面能的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制备基底的表面的领域,以使得可使随后沉积在该表面上的嵌段共聚物膜纳米结构化(nanostructuring)和控制图案的产生和其在嵌段共聚物膜中的取向(orientation)。

[0002] 更具体地,本发明涉及控制基底的表面能的方法。另外,本发明涉及用于实现该方法的组合物和用于使嵌段共聚物纳米结构化的方法。

现有技术

[0003] 纳米技术的发展已经使得可持续地使微电子领域和尤其是微机械系统(MEMs)的产品微型化。今天,常规的光刻(lithography,平版印刷)技术不再能够满足关于微型化的这些持续需求,因为他们无法制造具有小于60nm尺寸的结构。

[0004] 因此,必须修改(改进)光刻技术和创造可产生具有高分辨率的越来越小的图案的蚀刻胶(抗蚀涂层,etching resists)。使用嵌段共聚物可通过嵌段之间的相分离使该共聚物的构成嵌段的排布(布置)结构化,从而形成小于50nm尺度的纳米畴(纳米域,nanodomain)。作为这种自纳米结构化能力的结果,现在嵌段共聚物在电子或光电领域中的应用是众所周知的。

[0005] 然而,意图用于形成纳米光刻胶的嵌段共聚物必须呈现以垂直于基底表面取向的纳米畴,以随后能够选择性移除嵌段共聚物的嵌段之一并且创造具有残留嵌段的多孔膜。随后,由此在多孔膜中创造的图案可通过蚀刻转印到下面的基底。然而,在不对取向进行控制的情况下,纳米畴倾向于无规地自身排布。特别地,当嵌段共聚物的嵌段之一对将它沉积于其上的表面呈现优先的亲合力时,那么纳米畴具有使自身以平行于所述表面取向的趋势。这是期望的结构化,即产生垂直于基底表面的畴(其图案可为圆柱的、层状的、螺旋的或球形的),例如需要制备所述基底以达到控制其表面能的目的。

[0006] 在所知晓的可能性中,将统计共聚物(统计结构共聚物,statistical copolymer)沉积至基底,所述统计共聚物的单体可与在期望沉积的嵌段共聚物中使用的那些单体全部或部分相同。另外,如果期望防止例如统计共聚物的扩散,优选的是通过使用合适的官能将共聚物接枝和/或交联至所述表面。术语“接枝”理解成表示在基底和共聚物之间形成键例如共价键。术语“交联”理解成表示是在共聚物链之间存在若干键。

[0007] Mansky等人在Science的第275卷第1458-1460页(1997年3月7日)中已经表明,在链端处通过羟基官能化的甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯共聚物(PMMA-r-PS)的统计共聚物,可使该共聚物在呈现(显露,exhibit)天然氧化物层(Si/天然SiO₂)的硅基底的表面处良好地接枝。另外,在Langmuir 2006的第22卷第7855-7860页中,已经表明,可有利地通过引入不只是在链端处而且实际上在统计共聚物内无规分布的若干个羟基官能团改善统计共聚物向基底表面的接枝和特别地接枝速率。在该情况下,共聚物和基底表面之间的共价键是借助在聚合物链内分布的羟基官能团的接枝创造的。因而,统计共聚物的接枝使得可抑制嵌段共聚物的嵌段之一对表面的优先亲合力并且防止获得以平行于基底表面的优选取向的

纳米畴。这些文献也描述了,为了能够获得当将其沉积在该表面上时相对于嵌段共聚物而言被称为“中性的”的表面,为了促进所述纳米畴以垂直于基底表面取向,必须控制统计共聚物的组成和特别地共聚单体的比率。这是因为能够获得以垂直于所述表面取向的纳米畴且不产生缺陷的表面能与接枝统计共聚物的组成(其在共聚单体的比率方面受到限制)相关。实际上,尽管在其整个合成中可改变统计共聚物的组成,但是另一方面证明了在结束时合成的共聚物中非常难以绝对再现在聚合反应开始之前严格控制的所加入的各共聚单体的相同重量比率,以及初始选定的重量。此外,共聚物(可为统计共聚物或梯度共聚物)的合成取决于共聚单体的化学性质,结果是有时不可能合成具有给定的共聚单体体系(system)的共聚物。

[0008] 用于使嵌段共聚物的纳米畴表面上取向的另一方法在于将可交联的统计共聚物沉积在基底表面上。D.Y.Ryu等人在Science的第308卷第236-239页(2005年4月8日)已经证明,在基底的表面上使用可交联的统计共聚物可获得相对厚的膜(从数纳米至几十纳米,实际上甚至数百纳米)且例如可在将统计共聚物自身难以接枝到其上的基底(例如有机基底)上获得。然而,在使用可交联的共聚物的情况下,当期望中和(消除……的影响,neutralize)给定形貌的表面时局限性出现。所述统计共聚物在其进行交联之前的沉积将完全覆盖给定形貌的表面,使其不再能够原样使用,所述交联防止所覆盖的不期望表面的部分的任何移除,致使该表面是“不一致的(not in accordance)”。当使用非交联的共聚物时,可例如通过使用合适的溶剂洗涤表面而将统计共聚物在其未接枝时从表面移除。随后,在移除额外的共聚物之后,使初始表面的形貌再现,其在该情况下的表面是“一致的(in accordance)”。

[0009] 另外,S.Ji等人在Adv.Mater.在2008的第20卷第3054-3060页已经描述用于中和基底表面的另一方法,所述方法为将低分子量的二嵌段共聚物和其两种相应的低分子量均聚物的三元共混物沉积在基底表面上,各均聚物包括可接枝到基底表面上的化学官能团。嵌段共聚物在三元共混物中的存在可使所述两种均聚物的共混物在将它们接枝到基底表面上之前均匀化,且因而防止了共混物中的均聚物的宏观的(肉眼可见的,microscopic)相分离,其随后导致表面非均匀官能化。在各成分上具有合适比例的共混物相对于随后沉积到该表面上的嵌段共聚物可中和所述表面。

[0010] 然而,并非总是容易地直接发现均聚物的正确比例以获得中性表面。此外,如果共混物中不存在足够嵌段共聚物或如果共聚物不具有正确的分子量,宏观的相分离发生。所以,发现三元共混物的各构成的正确比例是繁琐的。

[0011] 在将嵌段共聚物结构化的背景下用于控制基底的表面能的另一技术是连续地接枝均聚物。这种由G.Liu等人在J.Vac.Sci.Technol.,B27第3038-3042页(2009)和由M.-S.She等人在ACS Nano的第7卷No.3第2000-2011页(2013)所描述的方法为,将具有羟基官能团的第一均聚物接枝到基底、且然后将具有羟基官能团的第二均聚物接枝到所述第一接枝层,各均聚物是基于沉积到第二接枝层上的自组装嵌段共聚物构成单体之一的。基底的表面能通过调节接枝均聚物的比率而控制。该接枝均聚物的比率控制具体地通过改变接枝所需的热处理的持续时间和温度以及还有均聚物的分子量而实施。

[0012] 然而,证明了,作为所要实施的为数众多的步骤和所要控制的众多实验参数的结果,实施所述方法是繁琐的。

[0013] S.Ji等人在Macromolecules的第43卷第6919-6922页(2010);E.Han等人在ACS Nano的第6卷No.2第1823-1829页(2012)和W.Gu等人在ACS Nano的第6卷No.11第10250-10257页(2012)也描述另一技术,其为将在其末端的一个或另一个处包括可接枝的化学官能团的低分子量的嵌段共聚物接枝到基底,所述嵌段共聚物的嵌段在化学性质方面与意图用于在该接枝层上进行沉积和自组装的嵌段共聚物的嵌段相同。接枝到表面上的嵌段共聚物因其摩尔质量过小而没有呈现相分离,结果可在基底表面上获得化学均匀层。

[0014] 然而,如果接枝嵌段共聚物的聚合度和/或相分离参数控制不当且变得过高,则表面中和因嵌段之间存在相分离而不那么有效。此外,为了实现嵌段共聚物层的良好接枝,所述化学官能团必须使得可接枝所述嵌段共聚物以将其位于对表面呈现更大亲和力的嵌段中。

[0015] H.S.Suh等人在Macromolecules的第43卷第461-466页(2010)已经报告了使用有机硅酸盐以中和基底的表面能。关于这点,将通过有机化合物官能化的硅酸盐的溶胶-凝胶沉积到基底上并且然后进行交联,直到获得这样的沉积层:其相对于随后在该沉积层上组装的嵌段共聚物是中性的。用于获得具有交联的溶胶-凝胶的中性表面的条件取决于交联时间和交联温度,以及取决于用于使硅酸盐官能化的有机化合物的类型。

[0016] 然而,证明了,该方法受限于制造“不一致”表面,并且作为所要控制的实验参数众多的结果,实施该方法是繁琐的。

[0017] 最后,J.N.L.Albert等人在ACS Nano的第3卷No.12第3977-3986页(2009)和J.Xu等人在Adv.Mater.的第22第2268-2272页(2010)描述的另一个技术是基于形成由有机小分子获得的自组装单层(也称为SAM)的。自组装单层SAM通常通过如下方式获得:气相沉积诸如例如在已经进行紫外/臭氧(UVO)处理的硅基底上的官能化的氯硅烷层,或者还有将基底浸于包含分子的溶液、例如基于硫醇的溶液以中和金表面、或例如基于膦酸酯的溶液以中和氧化物层。通常,作为自组装单层SAM的基础的分子具有其性质接近于随后沉积到该单层上的嵌段共聚物的嵌段的化学性质的化学基团,以防止嵌段共聚物的嵌段之一对表面的优先亲和力。该方法的一个替代形式为将自组装单层SAM沉积到基底上,所述单层对给定的嵌段共聚物的嵌段之一呈现亲和力,然后例如通过UV处理或局部氧化直接改性所述SAM单层以使其相对于嵌段共聚物是中性的,或者由在未改性的区域和改性的区域之间形成化学对比,其将使得能随后引导所述嵌段共聚物的取向。

[0018] 然而,该方法的实施是复杂的,且该方法具有若干缺点。其需要发现化学官能团/性质合适的表面对。因此,该方法仅可对有限组的表面性质起作用。此外,由于也可形成多层,SAM单层的品质难以控制。方法需要通常在工业规模上过长的时间,典型地数小时。最后,不存在发现能中和所述基底的小分子的化学性质的规则,而且在小分子混合物的情况下,SAM的组成不是必须遵从(按照)溶液的组成。

[0019] 以上所述的各种途径使得可控制在预处理表面上的嵌段共聚物的取向。另一方面,这些解决方案通常仍然过于繁琐并且实施复杂、昂贵和/或需要过长的处理时间而无法与工业应用相容。

[0020] 文献US2003/05947涉及抛光的清漆组合物,其包括具有羟基官能团的丙烯酸类聚合物。这样的组合物不能预期被用在实现控制基底的表面能的方法,并且它不包括各自包含至少一种接枝或交联官能团的共聚物的共混物。描述于该文献中的组合物不可能中和基

底的表面能或使随后沉积到表面上的嵌段共聚物的纳米畴沿特定方向取向。

[0021] 最普遍的且貌似是最不复杂的解决方案在于将特定组成的统计共聚物接枝到基底表面上,该解决方案使得能有效地控制基底表面能。然而,合成在共聚单体的比率方面具有限制性组成且具有明确限定的重量的统计或梯度共聚物的再现性的困难限制使用这样的共聚物以容易和迅速中和基底表面能的优点。

[0022] 因而,申请人公司对该问题感兴趣并且已经寻找到用于克服与统计共聚物的组成和重量有关的实验误差和偏差、同时限制增加成本必要合成的数目,以制造使得能有效地控制将组合物沉积于其上的基底表面能的特定组合物。

[0023] 技术问题

[0024] 因而,本发明的目的是克服现有技术的至少一个缺点。本发明的目标具体在于提供简单的、便宜的和工业上可实现的替代方案以能够通过组合物的接枝和/或交联对给定基底表面能施加精确控制,同时尽可能地使该组合物的合成数目最少。

发明内容

[0025] 为此,发明的主题是控制基底表面能以使得能获得随后沉积到所述表面上的嵌段共聚物膜的纳米畴的特定取向的方法,所述方法特征在于其包括以下步骤(阶段, stage):

[0026] -制备共聚物的共混物,共聚物各自包括至少一个容许其接枝到所述基

[0027] 底的表面或者在所述基底表面上进行交联的官能团,

[0028] -将由此制备的所述共混物沉积到所述基底表面上,

[0029] -实施导致所述共混物的各共聚物接枝到所述表面或者在所述表面上

[0030] 进行交联的处理。

[0031] 因此,根据本发明的方法使得能通过以所选择的比例共混已知组成的聚合物而精确和简单地控制共混物中共聚单体的比率。共聚单体的含量由此被简单地控制并且避免任何实验误差。此外,该方法也使得能共混各自包含彼此不能直接聚合的共聚单体的聚合物,且因此不受共聚单体的化学性质的影响。

[0032] 共混物的各聚合物的构成共聚单体可至少部分地不同于分别存在于随后沉积到表面上的嵌段共聚物的各嵌段中的那些以使其纳米结构化。

[0033] 本发明另外涉及意图实现控制以上所述表面能的方法的组合物,其特征在于它包括共聚物的共混物,各共聚物包括至少一个容许将其接枝到基底表面上或在基底表面上进行交联的官能团,使得所述组合物一旦接枝到所述基底表面上或在所述基底表面上进行交联就中和所述基底表面能并且使得能够使随后沉积到所述表面上的嵌段共聚物的纳米畴特定取向。

[0034] 本发明的另一主题是使嵌段共聚物纳米结构化的方法,其特征在于,其包括用于控制以上所述的基底表面能的方法的步骤,然后将嵌段共聚物的溶液沉积到所述预处理的基底表面上的步骤和使得能够通过产生沿特定方向取向的纳米结构化的图案而使所述嵌段共聚物纳米结构化的退火步骤。

[0035] 最后,本发明涉及如上所述的控制基底表面能的方法在光刻应用中的用途。

[0036] 本发明的其它区别性特征和优点将在参照附图阅读作为示例性且非限制性的实

施例作出的描述时将变得明显,所述附图描绘了:

- [0037] • 图1:可使用的聚合装置的实例的图,
- [0038] • 图2:使用扫描电子显微镜获取的在通过具有组成的共聚物官能化的表面上自组装的嵌段共聚物的样品的照片。

具体实施方式

[0040] 术语“聚合物”理解成表示(统计、梯度、嵌段或交替类型的)共聚物或均聚物。

[0041] 如所使用的术语“单体”涉及可经历聚合的分子。

[0042] 如所使用的术语“聚合”涉及将单体或单体的混合物转化为聚合物的过程。

[0043] 术语“共聚物”理解成表示使若干种不同单体单元在一起的聚合物。

[0044] 术语“统计共聚物”理解为表示其中单体单元沿着链的分布遵循统计法则例如伯努利(零阶马可夫(zero-order Markov))或者一阶或二阶马可夫型的共聚物。当重复单元沿着所述链无规分布时,所述聚合物已经通过伯努利方法而形成并且被称作无规共聚物。甚至当在共聚物合成期间已经占优势的统计方法尚未知晓时也通常使用术语“无规共聚物”,。

[0045] 术语“梯度共聚物”理解成表示其中单体单元的分布逐渐沿着链变化的共聚物。

[0046] 术语“交替共聚物”理解成表示包括至少两种沿着链交替分布的单体实体的共聚物。

[0047] 术语“嵌段共聚物”理解成表示包括各独立聚合物实体的一种或多种不间断序列的聚合物,所述聚合物序列在化学上是彼此不同的并且经由化学键(共价、离子、氢或配位)彼此键合。这些聚合物序列还称为聚合物嵌段。这些嵌段具有相分离参数,使得如果各嵌段的聚合度大于临界值,它们彼此不混溶并且分离成纳米畴。应该注意的是,当这样的嵌段共聚物用作在本发明上下文中制造的任何共混物中的成分以使给定基底官能化时,它将包括直接插入一个或多个嵌段的链段中或者可替代地在一个或多个末端处的一个或多个能将所述共聚物接枝到基底上的化学官能团。

[0048] 术语“均聚物”理解为表示仅由一种给定的单聚实体组成的聚合物。应该注意,当将这样的均聚物用作在本发明上下文中制造的任何共混物中的成分以将给定基底官能化时,它将包括在单体的链中或在其末端之一处的一个或多个能接枝到给定基底的化学官能团。

[0049] 术语“混溶性”理解表示两种或更多种化合物的完全共混在一起以形成均匀相的能力。当共混物的玻璃化转变温度(T_g)之和绝对小于所述化合物孤立取得的 T_g 值之和时,可测定共混物的混溶性质。

[0050] 本发明的原理在于制造这样的组合物:其能够使得可控制基底的表面能以能够使嵌段共聚物纳米结构化并且更具体地产生沿垂直于基底的表面取向的图案(圆柱体、层状物(lamellae)等)。

[0051] 为此,组合物包括其中各聚合物包括至少一个官能团的聚合物的共混物,所述官能团使得可将其接枝到在基底的表面上或者在基底的表面上进行交联。例如接枝官能团(例如羟基官能团)或者例如交联官能团(例如环氧官能团)存在于共混物的各构成聚合物的链末端处或者链中。

[0052] 共混物中的构成聚合物在性质上可相同或不同。因此,共混物可包括统计和/或梯度和/或嵌段和/或交替的共聚物和/或均聚物。必要条件是共混物的各共聚物和/或各均聚物,无论其性质如何,都包括至少一个使得可将其接枝到基底表面或在基底表面上进行交联的官能团。

[0053] 共混物的各构成聚合物具有已知的组成且基于一种或多种这样的共聚单体:其可与作为意图将其沉积且自组装于表面上的嵌段共聚物基础的共聚单体全部或者部分不同。更具体地,当共混物包括均聚物时,作为均聚物基础的单体将与共混物的其它共聚物的构成共聚单体和待纳米结构化的嵌段共聚物的构成共聚单体之一相同。因而,在共混物中使用的各共聚物可具有变数“x”的共聚单体,x取整数,优选地 $x \leq 7$ 和更优选地 $2 \leq x \leq 5$ 。共混物的各共聚物的各构成共聚单体的以单体单元计的相对比例有利地为1%-99%,相对于其共聚的共聚单体。

[0054] 共混物的各聚合物的通过尺寸排阻色谱法 (SEC) 或凝胶渗透色谱法 (GPC) 测量的数均分子量优选地为500-250 000g/mol,且更优选地为1000-150 000g/mol。

[0055] 共混物的各聚合物的作为重均分子量比数均分子量的比率的多分散性本身优选地小于3,且还更优选地小于2(包括极限值)。

[0056] 共混物中聚合物的数量“n”优选地满足 $1 < n \leq 5$,且更优选地 $2 \leq n \leq 3$ 。

[0057] 用于制造共混物的各聚合物在最终共混物中的比例可在0.5重量%-99.5重量%变化。

[0058] 这样的聚合物共混物使得可在聚合物的数量最少的情况下容易地制造宽范围的能改变基底表面能的组合物。另外,该共混物使得可非常精确且容易地调节共混物的各构成聚合物的相对比例。该共混物的另一优点在于如下事实:可共混所具有的其共聚单体的全部或部分不同于作为意图沉积且自组装于表面上的嵌段共聚物基础的共聚单体的聚合物,从而借助存在于混合物中的不同共聚单体和其在不同聚合物中的相对比例调节表面能。此外,使得可将聚合物接枝到基底的化学官能团、以及还有其数量和其在聚合物链中的位置彼此不同。然后,聚合物的朝向表面暴露的不同链末端使得它们自身也可调节表面能。

[0059] 应该注意,共混呈现部分不同的共聚单体的聚合物的可能性使得可设想在不进行共混的情况下非常难以(实际上甚至不可能)实施的表面官能化。这是因为,众所周知的是,化学性质不相容的某些单体(例如共聚单体A和共聚单体B)无法以统计或梯度或交替共聚物的形式共聚在一起,因而防止基底的“中和”以使由该单体(A和B)构成的嵌段共聚物取向。然后,将这些单体分别地与另一种适当选择的共聚单体(分别为C和D)以统计(A-统计-C;B-统计-D)或梯度或交替共聚物的形式共聚且然后共混由此获得的共聚物以改变基底表面能的事实然后将使得可获得相对于嵌段共聚物(A-嵌段-B)是“中性的”的表面。

[0060] 在该情况下,与不能共聚在一起各共聚单体(分别为A和B)共聚的其它共聚单体(分别为C和D)可为相同或不同,但是将必须是彼此混溶的。

[0061] 如果与不能共聚在一起各共聚单体(分别为A和B)共聚的其它共聚单体(分别为C和D)携带使得可将各嵌段共聚物接枝到待中和的表面或者或在待中和的表面上进行交联的化学官能团,可设想到使用嵌段共聚物(A-嵌段-C;B-嵌段-D)的共混物的所述相同方法。

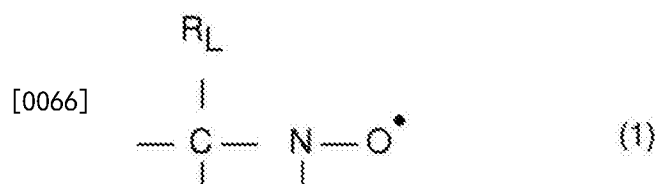
[0062] 必须以适当选择比例制造所述共混物以获得表面的中和。为此,可使用使得可知晓共聚单体的比率和给定基底表面能之间关系的图,以溴改共混物中具有已知组成的各

聚合物的比例。

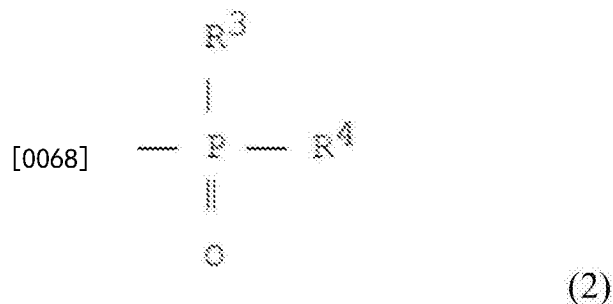
[0063] 关于用于共混物的聚合物的合成,它们可例如通过任何合适的聚合技术(例如阴离子聚合、阳离子聚合、受控或不受控的自由基聚合或开环聚合)而合成。在该情况下,各聚合物的一种或多种不同构成共聚单体将选自与所选择的聚合技术相应的单体的常用列表。

[0064] 当经由作为在本发明中使用的优选途径的受控自由基途径实施聚合方法时,可使用任何受控自由基聚合技术,不论是NMP(“氮氧自由基(氮氧化物)调控聚合”)、RAFT(“可逆加成和断裂转移”)、ATRP(“原子转移自由基聚合”)、INIFERTER(“引发剂-转移-终止”)、RITP(“反向碘转移聚合”)还是ITP(“碘转移聚合”)。优选地,通过NMP实施借助受控自由基途径进行聚合的方法。

[0065] 更具体地,由从稳定的自由基(1)衍生的烷氧基胺所获得的氮氧自由基是优选的。



[0067] 其中基团 R_L 呈现大于15.0342g/mol的摩尔质量。基团 R_L 可为卤素原子,例如氯、溴或碘;饱和的或不饱和的且线性的、支化的或环状的烃基,例如烷基或苯基;或酯- COOR 基团或者烷氧基- OR 基团、或磷酸酯- $\text{PO}(\text{OR})_2$ 基团,条件是其呈现大于15.0342的摩尔质量。单价基团 R_L 被认为是在相对于氮氧自由基的氮原子的 β 位上。式(1)中的碳原子和氮原子的剩余价可连接至多种基团,例如氢原子或烃基团,例如包括1-10个碳原子烷基、芳基或芳烷基。不排除将式(1)中的碳原子和氮原子经由二价基团彼此连接,从而形成环。然而,优选地,式(1)中的碳原子和氮原子的剩余价连接至单价基团。优选地,基团 R_L 呈现大于30g/mol的摩尔质量。基团 R_L 可例如具有40-450g/mol的摩尔质量。举例来说,基团 R_L 可为包括磷酰基,所述基团 R_L 可由下式表示:



[0069] 其中 R^3 和 R^4 (其可以是相同或不同的)可选自烷基、环烷基、烷氧基、芳氧基、芳基、芳烷氧基、全氟烷基或芳烷基并且可包括1-20个碳原子。 R^3 和/或 R^4 还可为卤素原子,例如氯或溴或氟或碘原子。基团 R_L 还可包括至少一个芳环,例如对于苯基或萘基,后者可例如由包括1-4个碳原子的烷基所取代。

[0070] 更具体地,衍生自以下的稳定基团的烷氧基胺是优选的:

[0071] -N-叔丁基-1-苯基-2-甲基丙基氮氧自由基,

[0072] -N-叔丁基-1-(2-萘基)-2-甲基丙基氮氧自由基,

[0073] -N-叔丁基-1-二乙基磷酰基-2,2-二甲基丙基氮氧自由基,

[0074] -N-叔丁基-1-二苄基磷酰基-2,2-二甲基丙基氮氧自由基,

- [0075] -N-苯基-1-二乙基膦酰基-2,2-二甲基丙基氮氧自由基,
- [0076] -N-苯基-1-二乙基膦酰基-1-甲基乙基氮氧自由基,
- [0077] -N-(1-苯基-2-甲基丙基)-1-二乙基膦酰基-1-甲基乙基氮氧自由基,
- [0078] -4-氧代-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧,
- [0079] -2,4,6-三-(叔丁基)苯氧基。
- [0080] 优选地,将使用衍生自N-(叔丁基)-1-二乙基膦酰基-2,2-二甲基丙基氮氧自由基的烷氧基胺。
- [0081] 通过自由基途径合成的聚合物的构成共聚单体将选自例如下列单体:乙烯基类、亚乙烯基类、二烯类、烯炔类、烯丙基类、(甲基)丙烯酸类或环状单体。这些单体更特别选自:乙烯基芳族单体,例如苯乙烯或取代的苯乙烯,特别地 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-羟乙基酯,丙烯酸醚烷基酯,例如丙烯酸2-甲氧基乙酯,丙烯酸烷氧基聚亚烷基二醇酯或丙烯酸芳氧基聚亚烷基二醇酯,例如丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、丙烯酸乙氧基聚乙二醇酯、丙烯酸甲氧基聚丙二醇酯、丙烯酸甲氧基聚乙二醇-聚丙二醇酯或它们的混合物,丙烯酸氨基烷基酯,例如丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯(ADAME),氟化丙烯酸酯,甲硅烷基化的丙烯酸酯,含磷的丙烯酸酯,例如亚烷基二醇丙烯酸酯磷酸酯,丙烯酸缩水甘油酯或丙烯酸二环戊烯基氧乙基酯;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(MMA)、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-羟乙基酯或甲基丙烯酸2-羟丙基酯,甲基丙烯酸醚烷基酯,例如甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯,甲基丙烯酸烷氧基聚亚烷基二醇酯或甲基丙烯酸芳氧基聚亚烷基二醇酯,例如甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、甲基丙烯酸乙氧基聚乙二醇酯、甲基丙烯酸甲氧基聚丙二醇酯、甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇-聚丙二醇酯或它们的混合物,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),氟化甲基丙烯酸酯,例如甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙基酯,甲硅烷基化的甲基丙烯酸酯,例如3-甲基丙烯酰基氧丙基三甲基硅烷,含磷的甲基丙烯酸酯,例如亚烷基二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯,甲基丙烯酸羟乙基咪唑啉酮酯,甲基丙烯酸羟乙基亚乙基脲酯或甲基丙烯酸2-(2-氧代-咪唑烷基)乙基酯,丙烯腈,丙烯酰胺或取代的丙烯酰胺,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,甲基丙烯酸二环戊烯基氧乙基酯,衣康酸、马来酸或它的盐,马来酸酐,马来酸或半马来酸烷基或烷氧基聚亚烷基二醇或芳氧基聚亚烷基二醇酯,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)乙烯基醚或聚(乙二醇)二乙烯基醚;烯炔类单体,其中可提及乙烯、丁烯、1,1-二苯基乙烯、己烯和1-辛烯;二烯类单体(包括丁二烯或异戊二烯);以及氟烯炔类单体和亚乙烯基类单体(其中可提及偏二氟乙烯),如果合适,对其进行保护以与聚合方法相容。
- [0082] 当通过阴离子途径实施聚合方法时,可考虑任何阴离子聚合机理,无论是配位的阴离子聚合或开环阴离子聚合。

[0083] 优选地,将在非极性溶剂(和优选地二甲苯)中使用阴离子聚合方法,如专利EP 0 749 987中描述的,并且其涉及微型混合器。

[0084] 当通过阳离子或阴离子途径或者通过开环合成所述聚合物时,聚合物的一种或多种构成共聚单体将例如选自下列单体:乙烯基类、亚乙烯基类、二烯类、烯烃类、烯丙基类、(甲基)丙烯酸类或环状单体。这些单体更特别选自:乙烯基芳族单体,例如苯乙烯或取代的苯乙烯,特别地 α -甲基苯乙烯,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,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,丙烯酸醚烷基酯,例如丙烯酸2-甲氧基乙基酯,丙烯酸烷氧基聚亚烷基二醇酯或丙烯酸芳氧基聚亚烷基二醇酯,例如丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、丙烯酸乙氧基聚乙二醇酯、丙烯酸甲氧基聚丙二醇酯、丙烯酸甲氧基聚乙二醇-聚丙二醇酯或它们的混合物,丙烯酸氨基烷基酯,例如丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯(ADAME),氟化丙烯酸酯,甲硅烷基化的丙烯酸酯,含磷的丙烯酸酯,例如亚烷基二醇丙烯酸酯磷酸酯,丙烯酸缩水甘油酯或丙烯酸二环戊烯基氧乙基酯,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(MMA)、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-乙氧基乙酯,甲基丙烯酸烷氧基聚亚烷基二醇酯或甲基丙烯酸芳氧基聚亚烷基二醇酯,例如甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、甲基丙烯酸乙氧基聚乙二醇酯、甲基丙烯酸甲氧基聚丙二醇酯、甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇-聚丙二醇酯或它们的混合物,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),氟化甲基丙烯酸酯,例如甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙基酯,甲硅烷基化的甲基丙烯酸酯,例如3-甲基丙烯酰基氧丙基三甲基硅烷,含磷的甲基丙烯酸酯,例如亚烷基二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯,甲基丙烯酸羟乙基咪唑啉酮酯,甲基丙烯酸羟乙基亚乙基脲酯或甲基丙烯酸2-(2-氧代-咪唑烷基)乙基酯,丙烯腈,丙烯酰胺或取代的丙烯酰胺,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,甲基丙烯酸二环戊烯基氧乙基酯,衣康酸,马来酸或其盐,马来酸酐,马来酸或半马来酸烷基或烷氧基聚亚烷基二醇或芳氧基聚亚烷基二醇酯,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)乙烯基醚或聚(乙二醇)二乙烯基醚;烯烃类单体,其中可提及乙烯、丁烯、1,1-二苯基乙烯、己烯和1-辛烯;二烯类单体,包括丁二烯或异戊二烯;以及氟烯烃类单体和亚乙烯基类单体,其中可提及偏二氟乙烯;环状单体,其中可提及内酯类,例如 ϵ -己内酯、丙交酯、乙交酯;环状碳酸酯例如碳酸三亚甲基酯;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1,3-二氧戊烷;磷腈例如六氯环三磷腈,N-羧酸酐,环氧化物,环硅氧烷,包含磷的环状酯,例如环磷烷或环磷烷,噁唑啉,如果合适对其进行保护以与聚合方法相容,或球形甲基丙烯酸酯,例如甲基丙烯酸异冰片基酯,卤代甲基丙烯酸异冰片基酯,卤代甲基丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸萘基酯,其为单独的或以至少两种上述单体的混合物。

[0085] 优选地,聚合物共混物将为均匀的,即其不应该呈现在共混物的共聚物之间的宏观相分离。为此,共混物的构成聚合物将必须呈现良好的混溶性。

[0086] 关于使用本发明的聚合物的共混物控制基底的表面能的方法,其可适用于任何基

底,即可适用于无机、金属性或有机性质的基底。

[0087] 在有利的基底中,可提到例如由呈现天然氧化物或热氧化物层的硅或锗或者铝、铜、镍、铁或钨氧化物构成的无机基底;由金或金属氮化物例如氮化钛构成的金属性基底;或由如下组成的有机基底:并四苯、蒽、聚噻吩、PEDOT(聚(3,4-亚乙基二氧噻吩))、PSS(聚(苯乙烯磺酸)钠)、PEDOT:PSS、富勒烯、聚芴、聚对苯二甲酸乙二醇酯、以一般方式交联的聚合物(例如聚酰亚胺)、石墨烯、BARC(底部抗反射涂层)抗反射的有机聚合物或光刻中使用的任何其它抗反射层。应该注意,有机基底将必须包括使得可锚定待接枝到其表面的化学官能团。

[0088] 本发明的方法更特别地在于:按适当选择的比例制备已知组成的聚合物的共混物以使得可中和基底的表面,和然后例如根据本领域技术人员已知的技术诸如例如旋涂、刮刀、刀系统(knife system)或缝模系统(slot die system)技术将所述共混物沉积到基底的表面上。随后,,对由此以膜的形式沉积到基底的表面上的共混物进行处理以达到使得能将所述共混物的聚合物接枝到表面和/或在表面上进行交联的目的。根据所述聚合物和它们所包括的化学官能团,该处理可以不同方式实施。因而,使得能将所述共混物的各聚合物接枝到基底表面或在基底表面上进行交联的处理可选自下列处理的至少一种:热处理(也称作退火)、有机或无机氧化/还原处理、电化学处理、光化学处理,通过剪切的处理或使用电离射线的处理。该处理在小于280℃、优选地小于250℃的温度下以小于或等于10分钟和优选地小于或等于2分钟的时间实施。

[0089] 例如在溶剂例如丙二醇单甲醚醋酸酯(PGMEA)中的洗涤使得可随后移除过量的未接枝的或非交联的聚合物链。然后,例如在氮气流下干燥所述基底。

[0090] ,由此固定(附着)到基底表面的聚合物的共混物使得可控制其相对于随后沉积的嵌段共聚物的表面能,从而获得相对于所述表面特定取向的嵌段共聚物的纳米畴。根据本发明的优选的非限制性形式,沉积到通过本发明的方法处理的表面上的嵌段共聚物优选地为二嵌段共聚物。所述嵌段共聚物通过任何以上所述的本领域技术人员已知的技术进行沉积,并且然后进行热处理以实现其纳米结构化,从而得到以垂直于所述表面取向的纳米畴。

[0091] 下列实施例在没有隐含任何限制的情况下对本发明的范围进行说明。

[0092] 实施例:

[0093] 统计共聚物的合成

[0094] 第1步骤:由商品烷氧基胺BlocBuilder[®] MA(引发剂1)制备羟基官能化的烷氧基胺(引发剂):

[0095] 将以下引入用氮气吹扫过的1L圆底烧瓶中:

[0096] -226.17g的BlocBuilder[®] MA(1当量)

[0097] -68.9g的丙烯酸2-羟乙基酯(1当量)

[0098] -548g的异丙醇。

[0099] 将反应混合物在回流下加热(80℃)4小时,并且然后在真空下将异丙醇蒸发。获得了297g的以非常粘稠的黄油形式的羟基官能化的烷氧基胺(引发剂)。

[0100] 第2步骤:聚苯乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯共聚物的制备

[0101] 将甲苯和还有苯乙烯(S)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)以及引发剂引入至装备有机械搅拌器和护套的不锈钢反应器中。在下表1中描述了不同单体苯乙烯(S)和甲基丙烯酸甲酯

(MMA) 之间的重量比率。甲苯的以重量计的加入量相对于反应介质设为30%。将反应混合物搅拌且通过在室温下用氮气鼓泡30分钟进行脱气。

[0102] 然后将反应介质的温度调至150℃。时间 $t=0$ 在环境温度下触发。在整个聚合中将所述温度保持在115℃下直到达到约70%的单体转化率。以定期的间隔取样以通过重力分析法(固体含量的测量)测定聚合的动力学。

[0103] 当达到70%的转化率时,将反应介质冷却至60℃并且在真空下将溶剂和残余单体蒸发。蒸发后,将甲基乙基酮以使得制备约25重量%的聚合物溶液加入到所述反应介质中。

[0104] 然后将该聚合物溶液逐滴引入至含非溶剂(庚烷)的烧杯中,以致使聚合物沉淀。溶剂对非溶剂(甲乙酮/庚烷)的质量比为约1/10。在过滤和干燥后,回收沉淀的以白色粉末形式的共聚物。

[0105] PS-嵌段-PMMA二嵌段共聚物的合成

[0106] 所使用的聚合装置图解地示于图1中。在容器C1中制备大分子引发剂体系溶液,且在容器C2中制备单体溶液。将来自容器C2的流送至交换器E以使其达到初始聚合温度。随后,将两个流送至混合器M(在该实施例中为如专利申请EP 0 749 987中所述的微型混合器),并且然后送至聚合反应器R(其为普通的管式反应器)。在容器C3中接收产物并且随后将其转移至容器C4中以使产物沉淀于其中。

[0107] 在容器C1中制备如EP 0 749 987和EP 0 524 054中描述的包含 9.8×10^{-2} mol的聚(苯乙烯基) $\text{CH}_2\text{C}(\text{Ph})_2\text{Li}$ 的具有1/6的摩尔比的聚(苯乙烯基) $\text{CH}_2\text{C}(\text{Ph})_2\text{Li}/\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OLi}$ 大分子引发剂体系的在45℃的二甲苯中的21.1重量%的溶液。

[0108] 将二甲苯中的通过分子筛的MMA的9重量%的溶液以-15℃存储于容器C2中。

[0109] 最终共聚物的目标含量为16.6重量%。将容器C1冷却至-20℃并且将大分子引发剂体系的溶液流调节至60kg/h。将来自容器C2的MMA溶液流送至交换器中以将在其中将温度降低到-20℃并且将MMA溶液流调节至34.8kg/h。随后,将所述两种流在静态混合器中混合并且然后在容器C3中回收,其中通过添加甲醇溶液使共聚物失活并且然后在每体积反应混合物包含7体积甲醇的容器C4中沉淀。

[0110] 在分离和然后干燥之后,所述嵌段共聚物的特性如下:

[0111] $M_n = 56.8 \text{ kg/mol}$

[0112] $M_w/M_n = 1.10$

[0113] PS/PMMA重量比=68.0/32.0

[0114] 所述测量通过使用聚苯乙烯标准物的SEC以双重检测(折射和UV)实施,UV检测使得可计算PS的比例。如果未使用如本实施例中制备的嵌段共聚物,也可使用其它来源的其它嵌段共聚物实施发明,条件是它们呈现相同的分子量、多分散性和PS/PMMA重量比特性。

[0115] 在以下实施例中,使用的统计共聚物和嵌段共聚物是基于聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯(分别缩写为PS-统计-PMMA和PS-嵌段-PMMA)。

[0116] 首先,将沿着晶向[1,0,0]取向的硅表面切成 $3 \times 3 \text{ cm}$ 的块。将在丙二醇单甲醚醋酸酯(PGMEA)中以2重量%含量的统计共聚物或共聚物的共混物的溶液通过本领域技术人员已知的任何技术(旋涂、刮刀、滴铸(drop casting)等)沉积到表面上并且然后将溶液蒸发,从而在基底上留下干燥的共聚物膜。在该实施例中进行对比的统计共聚物或共聚物的共混物的不同溶液整理于下表I。然后,将基底在230℃下退火10分钟,以将所述共聚物链接枝到

表面,且然后将基底在纯PGMEA中洗涤,以除去过量的未接枝聚合物的链。将以1-1.5重量%的含量在PGMEA中溶解的嵌段共聚物的溶液随后沉积在刚官能化的表面上和然后将其蒸发,从而获得具有期望厚度的干燥的嵌段共聚物膜。然后,将基底在230℃下退火5分钟,从而促进表面上的嵌段共聚物的自组织。在通过扫描电子显微镜成像期间,随后将由由此组织的表面在乙酸中浸泡几分钟并且然后用去离子水进行洗涤,从而提高嵌段共聚物的两种嵌段之间的对比。

[0117] 图2表示具有35-50nm厚度的自组装的嵌段共聚物膜的若干样品的用扫描电子显微镜 (SEM) 获取的照片,所述嵌段共聚物膜沉积于由下表I的共聚物或共聚物的共混物的不同溶液官能化的硅表面上。

[0118]

聚合物	合成	最终产物特性		
	引发剂相对于单体的重量%	%苯乙烯	%甲基丙烯酸甲酯	Mn (kg/mol)
PS-统计-PMMA1	3.37	58	42	14.0
PS-统计-PMMA2	3.36	69	31	13.7
PS-统计-PMMA3	3.35	85	15	13.7
共混物(PS-统计-PMMA1 + PS-统计-PMMA3)	/	70	30	/

[0119] 表I

[0120] 图2显示如下的不同膜厚度的PS-嵌段-PMMA圆柱形嵌段共聚物 (PS基体中的PMMA圆柱体) 的组装:其是以约32nm的周期在用具有不同组成的三种纯的统计共聚物 (PS-统计-PMMA1、PS-统计-PMMA2和PS-统计-PMMA3) 官能化的表面上以及还用PS-统计-PMMA1和PS-统计-PMMA3的统计共聚物的共混物 (其最终成对应于PS-统计-PMMA2统计共聚物的组成)。具有35nm厚度的膜的SEM照片显示,如果期望使嵌段共聚物的圆柱体正确地取向,则最终必须控制接枝的统计共聚物的组成。这是因为,当分别使用PS-统计-PMMA1和PS-统计-PMMA3的统计共聚物时,观察到圆柱的平行或实际上平行/垂直混合的取向,然而当将PS-统计-PMMA2共聚物接枝到表面时获得了垂直取向。还发现的是,对于相同膜厚度获得了垂直取向,其中使用具有最终目标组成的PS-统计-PMMA1和PS-统计-PMMA3的统计共聚物的简单共混物使所述表面官能化,因而表明本发明的有效性。还表明在当使用纯的PS-统计-PMMA2统计共聚物和当使用PS-统计-PMMA1和PS-统计-PMMA3的共混物时二种情况下,PS-统计-PMMA1和PS-统计-PMMA3的共混物呈现与PS-统计-PMMA2共聚物相同的性质,因为在相当和更大的膜厚度的情况下获得垂直取向的嵌段共聚物的圆柱体。

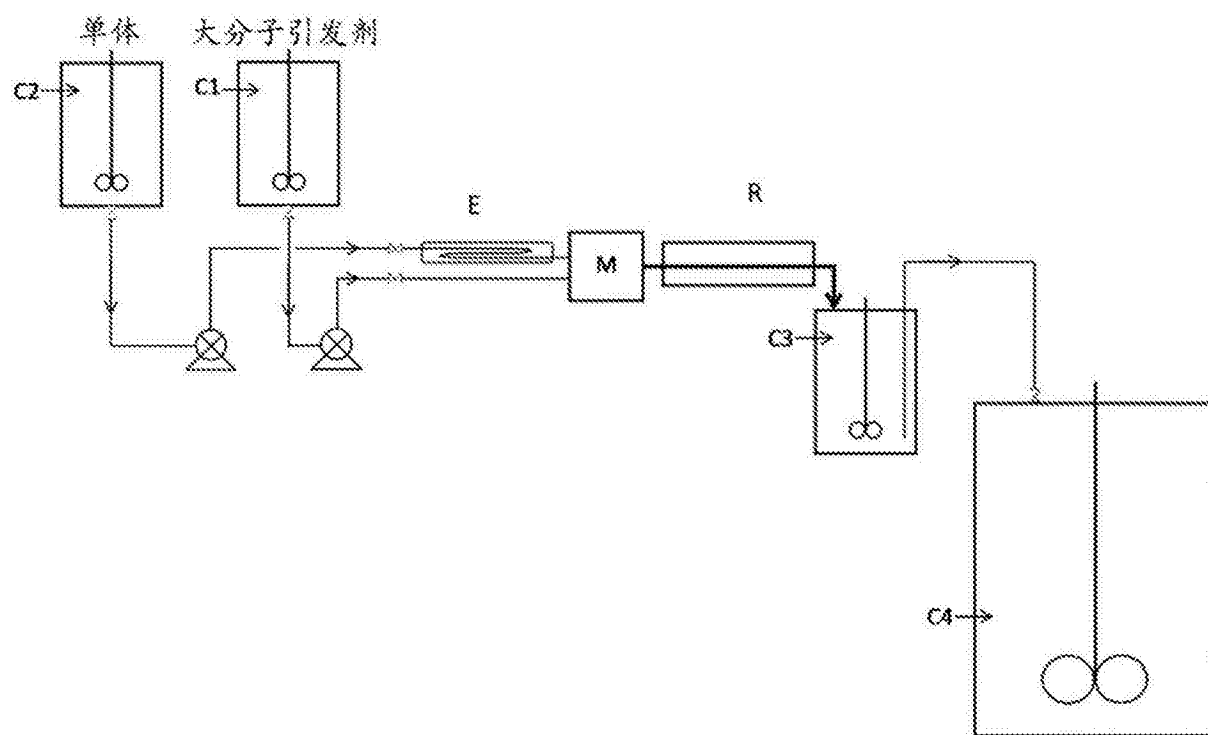


图1

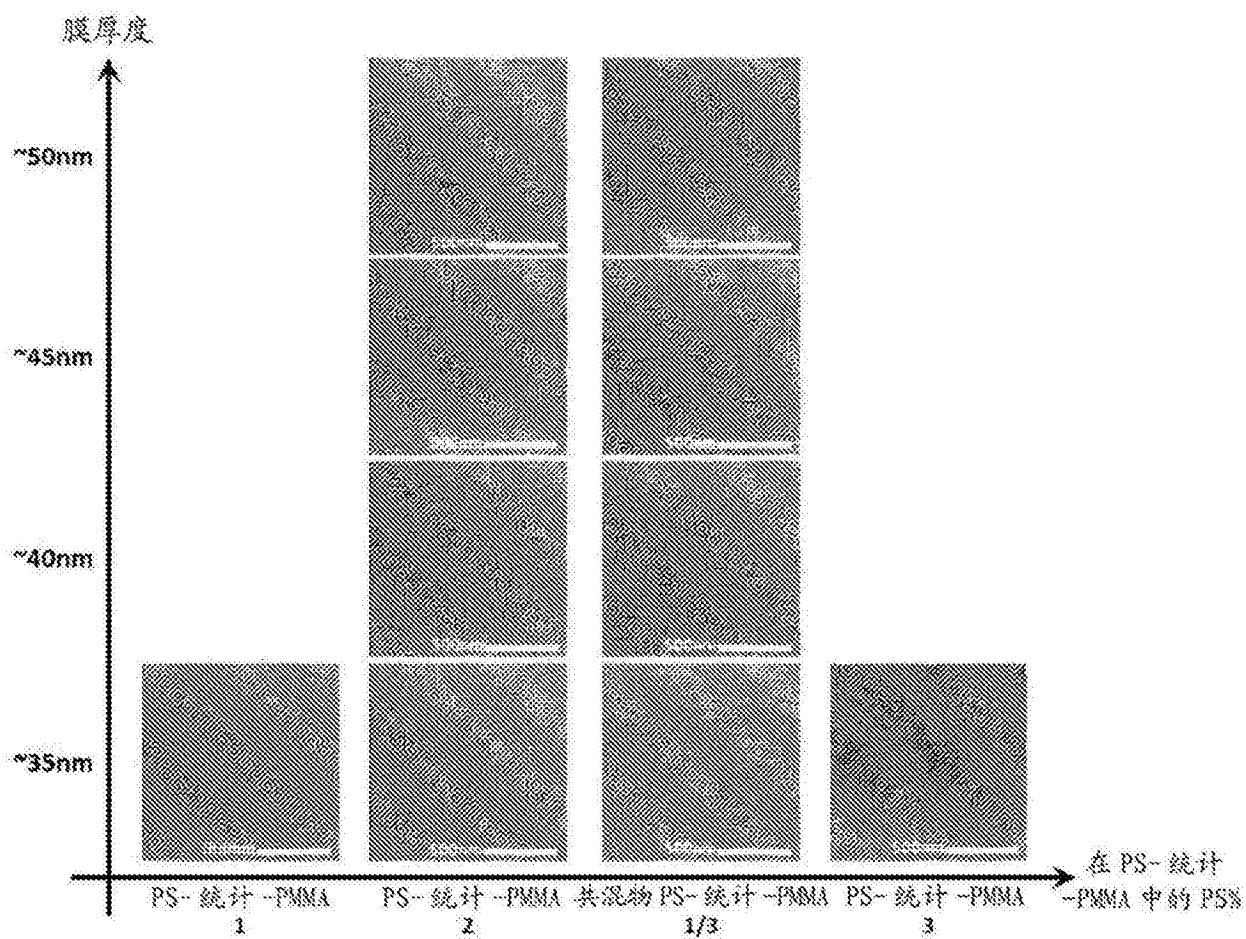


图2