(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102757520 B
(45)授权公告日 2016.05.25

(21)申请号 201210135390.4
(22)申请日 2012.05.02
(30)优先权数据
10-2011-0040942 2011.04.29 KR
(73)专利权人 三星显示有限公司
地址 韩国京畿道
专利权人 西江大学校产学协力团
(72)发明人 康珉赫 李水美 郭恩爱 李文圭 文凤振 金硕皓 金周熙 周原兑
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
代理人 金拟粲
(51)Int.Cl.
C08F 212/08(2006.01)
C08F 220/14(2006.01)
C08F 8/12(2006.01)
B82Y 40/00(2011.01)

(56)对比文件
US 4786628 ,1988.11.22,
CN 101495676 A,2009.07.29,
P.Mansky et al.Controlling Polymer-Surface Interactions with Random Copolymer Brushes.《Science》.1997, 第275卷 p1458-1460.

审查员 周国营

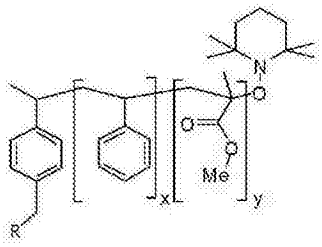
权利要求书4页 说明书17页 附图18页

(54)发明名称

用于形成中性面的无规共聚物及其制造和使用方法

(57)摘要

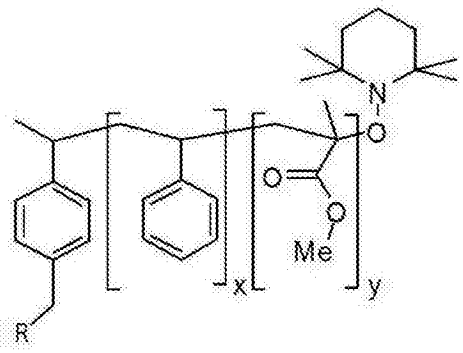
具有由下式1表示的结构的无规共聚物，其中R为膦酸基团，Me为甲基，x为苯乙烯单元的数量，和y为甲基丙烯酸甲酯单元的数量。式1。



CN 102757520 B

1.具有由式1表示的结构的无规共聚物：

式 1



其中R为膦酸基团，Me为甲基，x为苯乙烯单元的数量，和y为甲基丙烯酸甲酯单元的数量。

2.权利要求1的无规共聚物，其中所述无规共聚物具有5000-20000道尔顿的数均分子量。

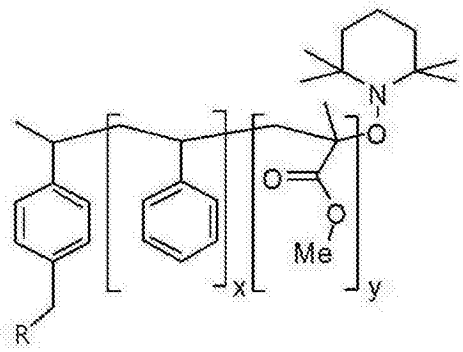
3.权利要求1的无规共聚物，其中所述无规共聚物具有5000-20000道尔顿的重均分子量。

4.权利要求1的无规共聚物，其中所述无规共聚物具有1.0-2.0的多分散指数。

5.权利要求1的无规共聚物，其中x和y以40:60至60:40的数量比存在。

6.制造具有由式1表示的结构的无规共聚物的方法，

式 1



其中R为膦酸基团，Me为甲基，x为苯乙烯单元的数量，和y为甲基丙烯酸甲酯单元的数量，

所述方法包括：

制造膦酸前体；

制造用于氮氧化物调控的自由基聚合的第一氮氧化物引发剂；

通过将所述膦酸前体与所述第一氮氧化物引发剂接触制造包括所述膦酸前体的产物的第二氮氧化物引发剂；

通过将所述第二氮氧化物引发剂、苯乙烯单元前体和甲基丙烯酸甲酯单元前体接触制造膦酸聚苯乙烯-聚(甲基丙烯酸甲酯)无规共聚物的前体；和

使所述膦酸聚苯乙烯-聚(甲基丙烯酸甲酯)无规共聚物的前体去保护以制造所述无规共聚物，

其中所述第一氮氧化物引发剂为1-[1-(4-氯甲基苯基)乙氧基]-2,2,6,6-四甲基-哌啶。

7.权利要求6的方法，其中所述第二氮氧化物引发剂通过使所述膦酸前体与所述第一氮氧化物引发剂反应而合成。

8.权利要求7的方法，其中所述膦酸前体为双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯。

9.权利要求8的方法，其中所述双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯为2-(三甲基甲硅烷基)乙醇和三氯化磷的反应产物。

10.权利要求6的方法，其中所述1-[1-(4-氯甲基苯基)乙氧基]-2,2,6,6-四甲基-哌啶为4-乙烯基苄基氯、2,2,6,6-四甲基哌啶基氧和过氧化二叔丁基的反应产物。

11.权利要求7的方法，其中所述第二氮氧化物引发剂为{4-[1-(2,2,6,6-四甲基-哌啶-1-基氧基)-乙基]-苄基}-膦酸双-(2-三甲基甲硅烷基乙基)酯。

12.权利要求11的方法，其中所述{4-[1-(2,2,6,6-四甲基-哌啶-1-基氧基)-乙基]-苄基}-膦酸双-(2-三甲基甲硅烷基乙基)酯为双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯和1-[1-(4-氯甲基苯基)乙氧基]-2,2,6,6-四甲基-哌啶的反应产物。

13.权利要求7的方法，其中所述膦酸聚苯乙烯-聚(甲基丙烯酸甲酯)无规共聚物的前体为双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯聚苯乙烯-聚(甲基丙烯酸甲酯)无规共聚物。

14.权利要求13的方法，其中所述双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯聚苯乙烯-聚(甲基丙烯酸甲酯)无规共聚物为{4-[1-(2,2,6,6-四甲基-哌啶-1-基氧基)-乙基]-苄基}-膦酸双-(2-三甲基甲硅烷基乙基)酯、苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的反应产物。

15.权利要求7的方法，其中所述去保护包括

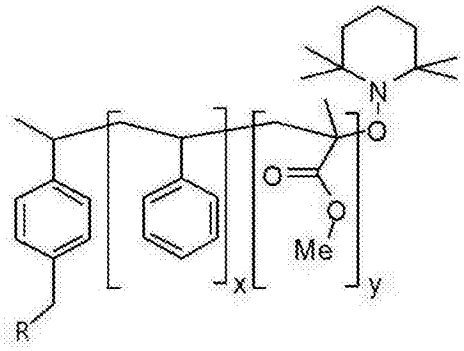
将所述双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯聚苯乙烯-聚(甲基丙烯酸甲酯)无规共聚物溶解在二氯甲烷中以制造所述膦酸聚苯乙烯-聚(甲基丙烯酸甲酯)无规共聚物。

16.制造纳米图案基底的方法，包括：

在基底上设置金属层；

在所述金属层上形成包括由式1表示的无规共聚物的中性层，

式 1



其中R为膦酸基团，Me为甲基，x为苯乙烯单元的数量，和y为甲基丙烯酸甲酯单元的数量；

在所述中性层上设置包括第一嵌段和第二嵌段的第一嵌段共聚物；

形成对应于包括所述第一嵌段的第一纳米块和包括所述第二嵌段的第二纳米块的第一纳米结构；和

将所述金属层以与所述第一纳米块或所述第二纳米块基本上相同的形状图案化。

17.权利要求16的方法，其中x和y以40:60至60:40的数量比存在。

18.权利要求16的方法，进一步包括：

在所述金属层上设置绝缘层；和

在所述中性层上形成分隔图案。

19.权利要求18的方法，其中所述第一纳米结构包括垂直薄片形状，且形成在所述分隔图案之间。

20.权利要求19的方法，进一步包括：

形成与通过包括蚀刻所述第一纳米块或所述第二纳米块的第一蚀刻过程形成的第一纳米块图案或第二纳米块图案基本上相同的第一中性层图案。

21.权利要求20的方法，进一步包括：

除去所述分隔图案和所述第一纳米结构；和

暴露所述第一中性层图案的表面以形成暴露的第一中性层图案和绝缘层。

22.权利要求21的方法，进一步包括：

在所述暴露的第一中性层图案和绝缘层上形成包括第三嵌段和第四嵌段的第二嵌段共聚物。

23.权利要求22的方法，进一步包括：

形成对应于包括所述第三嵌段的第三纳米块和包括所述第四嵌段的第四纳米块的第二纳米结构。

24.权利要求23的方法，其中所述第三嵌段形成在形成所述第一纳米块的至少一个的位置处。

25.权利要求24的方法，进一步包括：

形成与通过包括蚀刻所述第三纳米块或所述第四纳米块的第二蚀刻过程形成的第三纳米块图案或第四纳米块图案基本上相同的第二中性层图案。

26.权利要求25的方法，进一步包括：

在所述绝缘层上形成绝缘层图案，其具有与所述第二中性层图案基本上相同的图案。

27.权利要求26的方法，进一步包括：

在所述金属层上形成金属图案，其具有与所述绝缘层图案基本上相同的图案。

28.权利要求16的方法，其中所述无规共聚物具有5000-20000道尔顿的数均分子量。

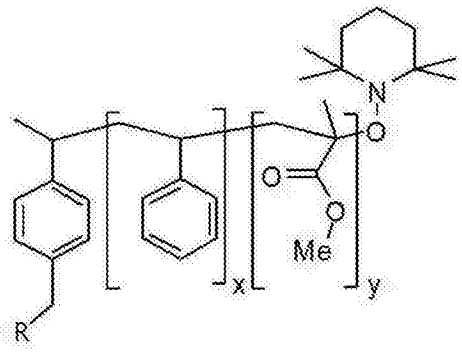
29.权利要求16的方法，其中所述无规共聚物具有5000-20000道尔顿的重均分子量。

30.权利要求16的方法，其中所述无规共聚物具有1.0-2.0的多分散指数。

31.形成包括无规共聚物的中性层的方法，所述方法包括：

将具有由式1表示的结构的无规共聚物溶解在溶剂中以形成溶液，

式 1



其中R为膦酸基团，Me为甲基，x为苯乙烯单元的数量，和y为甲基丙烯酸甲酯单元的数量；

将所述溶解的无规共聚物的溶液涂覆在基底上以形成涂层；和

将所述涂层退火以使所述涂层的表面呈中性以形成所述中性层。

32.权利要求31的方法，其中所述溶剂为选自如下的至少一种：丙二醇甲基醚乙酸酯、四氢呋喃、二氯甲烷、丙酮、甲苯、苯、二甲苯、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、苯甲醚及其组合。

33.权利要求32的方法，其中所述无规共聚物以1重量％的浓度溶解在丙二醇甲基醚乙酸酯中，基于所述溶液的总重量。

34.权利要求31的方法，其中所述退火在100℃或更高下进行。

35.权利要求34的方法，其中所述退火在160℃下进行。

36.权利要求35的方法，进一步包括：

用有机溶剂洗涤在所述退火过程中形成的无规共聚物的表面。

37.权利要求31的方法，其中所述无规共聚物具有5000-20000道尔顿的数均分子量。

38.权利要求31的方法，其中所述无规共聚物具有5000-20000道尔顿的重均分子量。

39.权利要求31的方法，其中所述无规共聚物具有1.0-2.0的多分散指数。

40.权利要求31的方法，其中x和y以40:60至60:40的数量比存在。

用于形成中性面的无规共聚物及其制造和使用方法

技术领域

[0001] 该公开内容涉及能够形成中性面(neutral surface)的无规共聚物、及其制造和使用方法。具体地，公开了能够稳定地附着到基底或颗粒且迅速地形成其上可稳定地布置嵌段共聚物的中性面的无规共聚物、及其制造方法。

背景技术

[0002] 由其末端彼此结合的两种或更多种不同的均聚物或单体构成的嵌段共聚物可自组装以形成具有数十纳米的尺寸的周期性结构。为了实现该自组装，所述嵌段共聚物需要驱动力。当用来自例如加温退火(热退火，thermal annealing)(例如在真空中或在惰性气体如氮气或氩气的气氛中)、红外退火、激光退火、或溶剂蒸气辅助的退火的技术的各种驱动力处理所述嵌段共聚物时，在所述嵌段共聚物的两种或更多种嵌段组分之间发生相分离，导致所述嵌段组分自组装成具有重复结构单元的规则图案。具体地，二嵌段共聚物可包括具有不同化学性质的两种单体A和B，其可以“A-b-B”表示。在二嵌段共聚物的情况下，当在所述共聚物中引起不同的嵌段组分A和B之间的相分离时，可形成包括重复结构单元的自组装的周期性图案如球、圆柱、薄片和垂直薄片(perpendicular lamellae)。可使用所述嵌段共聚物的自组装形成具有数十纳米的尺寸的超精细图案，和所述技术可应用于半导体器件和液晶显示面板，其都使用超精细图案化。

[0003] 对于形成超精细图案需要具有中性面的中性层，在其上嵌段共聚物可以大规模容易地自组装成垂直薄片或垂直圆柱。这样的中性层为对于任何嵌段、例如来自二嵌段共聚物A-b-B的嵌段A和B之一非优先润湿的层。中性层的表面对所述嵌段共聚物的其它嵌段组分具有基本上相同的表面亲和性。因此，这样的表面称作中性面或非优先面。

[0004] 目前可用的中性层退火约6小时-约24小时以形成所述中性层。用于形成这样的中性层的退火时间使期望的性质恶化，导致在中性层或纳米图案基底的制造中生产力(生产率)和加工性能的损失。因此，仍需要改善的无规共聚物以提供具有改善的性质的中性层。

发明内容

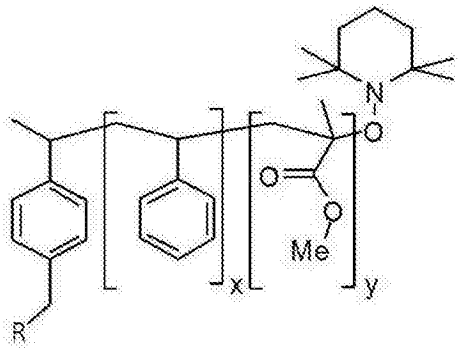
[0005] 公开了用于在下层(underlying layer)、基底或颗粒上迅速地形成中性层的无规共聚物、及其制造和使用方法。

[0006] 还公开了包括所述无规共聚物的中性层及其制造方法。

[0007] 还公开了包括所述无规共聚物的纳米图案基底及其制造方法。

[0008] 为了解决以上和其它问题，一方面提供具有由下式1表示的结构的无规共聚物，

[0009] 式1

[0010] 

[0011] 其中R为膦酸基团，Me为甲基，x为苯乙烯单元的数量，和y为甲基丙烯酸甲酯单元的数量。

[0012] 所述无规共聚物可具有约5000-约20000道尔顿的数均分子量(Mn)。

[0013] 所述无规共聚物可具有约5000-约20000道尔顿的重均分子量(Mw)。

[0014] 所述无规共聚物可具有约1.0-约2.0的多分散指数(PDI)。

[0015] 在所述无规共聚物中，x和y可以约40:约60至约60:约40的数量比存在。

[0016] 另一方面提供制造无规共聚物的方法，所述方法包括：制造膦酸前体，制造用于氮氧化物调控的(nitroxide-mediated)自由基聚合(NMRP)的第一氮氧化物引发剂，通过将所述膦酸前体与所述第一氮氧化物引发剂接触制造包括所述膦酸前体的产物的第二氮氧化物引发剂，通过将所述第二氮氧化物引发剂、苯乙烯单元前体和甲基丙烯酸甲酯单元前体接触制造膦酸聚苯乙烯(“PS”)-聚(甲基丙烯酸甲酯)(“PMMA”)无规共聚物的前体，和使所述膦酸聚苯乙烯-聚(甲基丙烯酸甲酯)无规共聚物的前体去保护以制造膦酸PS-PMMA无规共聚物。

[0017] 在所述方法中，所述第二氮氧化物引发剂可通过使所述膦酸前体与所述第一氮氧化物引发剂反应而合成。

[0018] 在所述方法中，所述膦酸前体可为双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯。

[0019] 在所述方法中，所述双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯可为2-(三甲基甲硅烷基)乙醇和三氯化磷(PCl_3)的反应产物。

[0020] 在所述方法中，所述第一氮氧化物引发剂可为1-[1-(4-氯甲基苯基)乙氧基]-2,2,6,6-四甲基-哌啶。

[0021] 在所述方法中，所述1-[1-(4-氯甲基苯基)乙氧基]-2,2,6,6-四甲基-哌啶可为4-乙烯基苄基氯、2,2,6,6-四甲基哌啶基氧(“TEMPO”)和过氧化二叔丁基的反应产物。

[0022] 在所述方法中，所述第二氮氧化物引发剂可为{4-[1-(2,2,6,6-四甲基-哌啶-1-基氧基)-乙基]-苄基}-膦酸双-(2-三甲基甲硅烷基乙基)酯。

[0023] 在所述方法中，所述{4-[1-(2,2,6,6-四甲基-哌啶-1-基氧基)-乙基]-苄基}-膦酸双-(2-三甲基甲硅烷基乙基)酯可为双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯和1-[1-(4-氯甲基苯基)乙氧基]-2,2,6,6-四甲基-哌啶的反应产物。

[0024] 在所述方法中，所述膦酸PS-PMMA无规共聚物的前体可为双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯PS-PMMA无规共聚物。

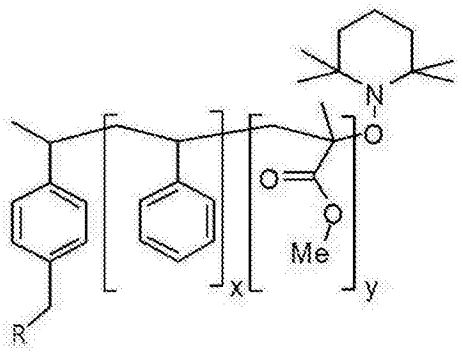
[0025] 在所述方法中，所述双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯PS-PMMA无规共聚物可为{4-[1-(2,2,6,6-四甲基-哌啶-1-基氧基)-乙基]-苄基}-膦酸双-(2-三甲基甲硅烷基乙

基)酯、苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的反应产物。

[0026] 所述方法可包括将所述双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯PS-PMMA无规共聚物溶解在二氯甲烷("DCM")中以制造所述膦酸PS-PMMA无规共聚物。

[0027] 再一方面提供制造纳米图案基底的方法,包括:在基底上设置金属层;在所述金属层上形成包括由式1表示的无规共聚物的中性层,

[0028] 式1

[0029] 

[0030] 其中R为膦酸基团,Me为甲基,x为苯乙烯单元的数量,和y为甲基丙烯酸甲酯单元的数量;在所述中性层上设置包括第一嵌段和第二嵌段的第一嵌段共聚物;形成对应于包括所述第一嵌段的第一纳米块(nanoblocks)和包括所述第二嵌段的第二纳米块的第一纳米结构;和将所述金属层以与所述第一纳米块或所述第二纳米块基本上相同的形状图案化。

[0031] 在所述方法中,x和y可以约40:约60至约60:约40的数量比存在。

[0032] 所述制造纳米图案基底的方法可进一步包括:在所述金属层上设置绝缘层;和在所述中性层上形成分隔图案。

[0033] 在所述制造纳米图案基底的方法中,所述第一纳米结构可包括垂直薄片形状,其可形成在所述分隔图案之间。

[0034] 所述制造纳米图案基底的方法可进一步包括:形成与通过包括蚀刻所述第一纳米块或所述第二纳米块的第一蚀刻过程形成的第一纳米块图案或第二纳米块图案基本上相同的第一中性层图案。

[0035] 所述制造纳米图案基底的方法可进一步包括:除去所述分隔图案和所述第一纳米结构;和暴露所述第一中性层图案的表面以形成暴露的第一中性层图案和绝缘层。

[0036] 所述制造纳米图案基底的方法可进一步包括:在所述暴露的第一中性层图案和所述绝缘层上形成包括第三嵌段和第四嵌段的第二嵌段共聚物。

[0037] 所述制造纳米图案基底的方法可进一步包括:形成对应于包括所述第三嵌段的第三纳米块和包括所述第四嵌段的第四纳米块的第二纳米结构。

[0038] 在所述制造纳米图案基底的方法中,所述第三嵌段可形成在形成所述第一纳米块的至少一个的位置处。

[0039] 所述制造纳米图案基底的方法可进一步包括:形成与通过包括蚀刻所述第三纳米块或所述第四纳米块的第二蚀刻过程形成的第三纳米块图案或第四纳米块图案基本上相同的第二中性层图案。

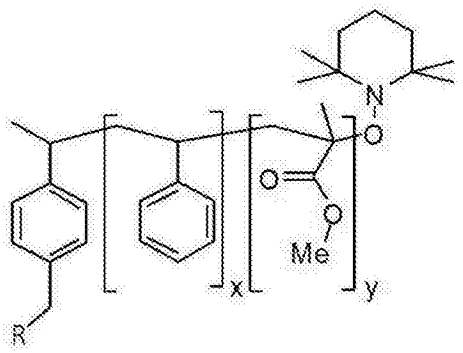
[0040] 所述制造纳米图案基底的方法可进一步包括:在所述绝缘层上形成绝缘层图案,

其具有与所述第二中性层图案基本上相同的图案。

[0041] 所述制造纳米图案基底的方法可进一步包括:在所述金属层上形成金属图案,其具有与所述绝缘层图案基本上相同的图案。

[0042] 又一方面提供形成包括无规共聚物的中性层的方法,所述方法包括:将具有由式1表示的结构的无规共聚物溶解在溶剂中以形成溶液,

[0043] 式1

[0044] 

[0045] 其中R为膦酸基团,Me为甲基,x为苯乙烯单元的数量,和y为甲基丙烯酸甲酯单元的数量;将所述溶解的无规共聚物的溶液涂覆在基底上以形成涂层;和将所述涂层退火以使所述涂层的表面呈中性以形成所述中性层。

[0046] 在所述形成包括具有由式1表示的结构的无规共聚物的中性层的方法中,所述溶剂可为选自如下的至少一种:丙二醇甲基醚乙酸酯("PMA")、四氢呋喃("THF")、二氯甲烷("CH_2Cl_2")、丙酮、甲苯、苯、二甲苯、二甲亚砜("DMSO")、二甲基甲酰胺("DMF")、苯甲醚及其混合物。

[0047] 在所述形成包括具有由式1表示的结构的无规共聚物的中性层的方法中,所述无规共聚物可以约1重量%的浓度溶解在PMA中,基于所述溶液的总重量。

[0048] 在所述形成包括具有由式1表示的结构的无规共聚物的中性层的方法中,所述退火步骤可在约100℃或更高下进行。

[0049] 在所述形成包括具有由式1表示的结构的无规共聚物的中性层的方法中,所述退火步骤可在约160℃下进行。

[0050] 所述形成包括具有由式1表示的结构的无规共聚物的中性层的方法可进一步包括用有机溶剂洗涤在所述退火步骤中形成的无规共聚物的表面。

附图说明

[0051] 通过参照附图详细描述其示例性实施方式,以上和其它特征、方面和优点对于本领域普通技术人员将变得更明晰,其中:

[0052] 图1是膦酸PS-PMMA无规共聚物的^{1}H核磁共振(^{1}H-NMR)谱,其中显示所述膦酸PS-PMMA无规共聚物的结构;

[0053] 图2是在方案1中合成的双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯(I)的^{1}H-NMR分析谱;

[0054] 图3是在方案2中合成的1-[1-(4-氯甲基苯基)乙氧基]-2,2,6,6-四甲基-哌啶(II)的^{1}H-NMR分析谱;

[0055] 图4是在方案3中合成的{4-[1-(2,2,6,6-四甲基-哌啶-1-基氧基)-乙基]-苄基}-膦酸双-(2-三甲基甲硅烷基乙基)酯(III)的^{1}H-NMR分析谱；

[0056] 图5是在方案4中合成的双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯PS-PMMA无规共聚物(IV)的^{1}H-NMR分析谱；

[0057] 图6显示在方案5中合成的膦酸PS-PMMA无规共聚物的凝胶渗透色谱法(“GPC”)分析的结果；

[0058] 图7显示通过薄层色谱法(“TLC”)分析在方案4和5中合成的化合物IV和化合物V的结果；

[0059] 图8A-8C显示由所述膦酸PS-PMMA无规共聚物形成的中性层的接触角和厚度；

[0060] 图9是当从顶部观看时在由所述膦酸PS-PMMA无规共聚物形成的中性层上形成的嵌段共聚物的顶视图照片；

[0061] 图10A是纳米图案基底的实施方式的透视图；

[0062] 图10B是沿图10A中的线10-10’所取的横截面图；和

[0063] 图11A-11L是说明制造如图10A和10B中所示的纳米图案基底的方法的实施方式的透视图。

具体实施方式

[0064] 下文中，进一步详细地公开示例性实施方式。但是，本公开内容不限于以下公开的实施方式，而是可以各种形式实施。描述以下实施方式以使本领域普通技术人员能够具体化和实践所公开的实施方式。

[0065] 尽管术语第一、第二等可用于描述各种元件，但这些元件不被这些术语限制。这些术语仅用来使一个元件区别于另一元件。例如，第一元件可称为第二元件，和类似地，第二元件可称为第一元件，而不背离示例性实施方式的范围。术语“和/或”包括相关所列项目的一个或多个的任意和全部组合。将理解，当一个元件称作“在”另一元件“上”时，其可直接在所述另一元件上或在其间可存在中间元件。相反，当一个元件被称为“直接在”另一元件“上”时，则不存在中间元件。

[0066] 将理解，当一个元件被称为与另一元件“连接”或“结合”时，其可直接与所述另一元件连接或结合，或者可存在中间元件。相反，当一个元件被称为“与”另一元件“直接连接”或“直接结合”时，则不存在中间元件。

[0067] 本文中使用的术语仅用于描述具体实施方式的目的，而非意图限制示例性实施方式。单数形式“一个(种)(a,an)”和“该”也意图包括复数形式，除非上下文清楚地另外指明。将进一步理解，术语“包含”和/或“包括”当用在本说明书中时表明存在所述特征、整体、步骤、操作、元件、组分和/或其集合，但是并不排除存在或增加一个或多个其它特征、整体、步骤、操作、元件、组分和/或其集合。

[0068] 以下将参照附图详细描述示例性实施方式。为帮助理解，在整个附图的描述中，相同的数字表示相同的元件，且将不重复相同元件的描述。

[0069] 为了便于描述，在本文中可使用空间相对术语如“在……之下”、“在……下面”、“下部”、“在……之上”、“上部”等来说明如图所示的一个元件或特征与另外的元件或特征的关系。将理解，除图中所示的方位以外，空间相对术语还意图包括在使用或操作中的装置

的不同方位。例如，如果翻转图中的装置，则被描述为“在”其它元件或特征“下面”或“之下”的元件将被定向在其它元件或特征“之上”。因此，示例性术语“在……下面”可包括在……之上和在……下面两种方位。装置可以其它方式定向(旋转90度或在其它方位上)，并且相应地解释本文中使用的空间相对描述词。

[0070] 除非另外定义，在本文中使用的所有术语(包括技术和科学术语)的含义与该公开内容所属领域的普通技术人员通常理解的含义相同。将进一步理解，术语，例如在常用词典中定义的那些，应解释为其含义与它们在相关领域和本公开内容的背景中的含义一致，并且除非在本文中清楚地如此定义，否则所述术语将不以理想化或过度形式的意义进行解释。

[0071] 本文中参照横截面图描述示例性实施方式，所述横截面图是理想化实施方式的示意图。因而，预期有由于例如制造技术和/或公差导致的图示的形状的变化。因此，本文中描述的实施方式不应解释为限于如本文中所图示的区域的具体形状，而是包括由例如制造引起的形状上的偏差。例如，图示或描述为平坦的区域可典型地具有粗糙和/或非线性特征。而且，所图示的尖锐的角可为圆形的。因此，在图中图示的区域在本质上是示意性的，且它们的形状不意图说明区域的精确形状且不意图限制本发明权利要求的范围。

[0072] 图1是膦酸聚苯乙烯(“PS”)-聚(甲基丙烯酸甲酯)(“PMMA”)无规共聚物的^{1}H核磁共振(^{1}H-NMR)谱，显示所述膦酸PS-PMMA无规共聚物的结构。所述膦酸PS-PMMA无规共聚物具有约5000-约20000道尔顿的数均分子量(Mn)、约5000-约20000道尔顿的重均分子量(Mw)、和约1.0-约2.0的多分散指数(“PDI”)，所述多分散指数由重均分子量(Mw)/数均分子量(Mn)的值表示。而且，由于所述膦酸PS-PMMA无规共聚物具有结合到其末端的膦酸，在基底或颗粒的表面、例如金属氧化物或氧化硅的表面上形成的所述膦酸PS-PMMA无规共聚物通过经由界面脱水反应迅速地形成共价键而迅速地形成中性层。

[0073] 由于结合到所述膦酸PS-PMMA无规共聚物的烷基膦酸具有结合到其末端的三个氧(O)原子且为酸性的，所述烷基膦酸作为三齿配体强烈地结合到所述金属氧化物或氧化硅的表面。另外，由于金属(M)-O-磷(P)的键和Si-O-磷(P)的键非常强且对于水解是相对稳定的，中性层具有优异的稳定性。所述膦酸PS-PMMA无规共聚物在约100℃-约200℃在真空或惰性气氛下结合到所述基底或颗粒，使得可使所述基底或颗粒的表面在约15分钟内呈中性。如图1中所示的所述膦酸PS-PMMA无规共聚物的^{1}H-NMR分析结果将随后参照以下方案5进一步详细地描述。

[0074] 以下，参照图1，进一步详细地描述所述膦酸PS-PMMA无规共聚物的结构。所述膦酸PS-PMMA无规共聚物的主链通过将若干(a number of)苯乙烯单元(“PS”)和若干甲基丙烯酸甲酯单元(“MMA”)相互无规地结合而形成。所述膦酸PS-PMMA无规共聚物的一端在第一苯环的1位处结合至所述第一苯环，且另一端结合至氮氧化物基团。膦酸结合至所述第一苯环的4位。由于与羟基相比，所述膦酸具有与所述基底或颗粒的表面的更高的反应性，所述膦酸可迅速结合至所述基底或颗粒。结合至所述无规共聚物的另一端的氮氧化物基团用作引发剂以通过氮氧化物调控的自由基聚合(“NMRP”)反应合成所述膦酸PS-PMMA无规共聚物，如随后参照方案4描述的。氮氧化物引发剂具有均匀地合成共聚物使得它们具有均匀的分子量的优点。即，氮氧化物引发剂可用于合成具有高的多分散指数(“PDI”)的共聚物。PDI表示聚合物的分子量分布得多么均匀，且因此，当PDI接近1时，聚合物的分子量均匀地分布。

[0075] 为了形成所述无规共聚物的主链，苯乙烯(S)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)以分别地约40:约60至约60:约40、特别地约45:约55至约55:约45、更特别地约50:约50的比例相互无规地结合。以这样的比例形成的所述膦酸PS-PMMA无规共聚物可令人满意地表面改性为中性状态。在实施方式中，S和MMA可以约56:约44的数量比相互结合。因此，如图1中所示的所述膦酸PS-PMMA无规共聚物用作中性层的材料以防止二嵌段共聚物的嵌段在所述无规共聚物上被优先地润湿。

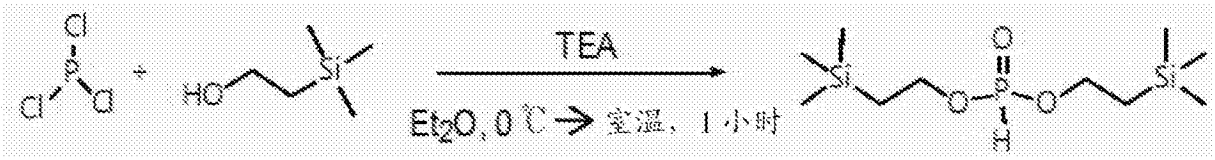
[0076] 以下，参照如随后进一步描述的图2-6和方案1-5进一步详细地描述制造如图1中所示的包括膦酸的无规共聚物的方法。

[0077] 第一合成方法

[0078] 首先，参照方案1和图2进一步详细地描述制造膦酸前体、例如双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯的方法和所述膦酸前体的结构。方案1设计为制造双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯。图2是在方案1中合成的双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯(I)的^{1}H-NMR谱。

[0079] 方案1

[0080]



[0081] 在0℃将2-(三甲基甲硅烷基)乙醇(2.00毫升(ml)，14.0毫摩尔(mmol))和无水三乙胺(“TEA”)(1.95ml，14.0mmol)溶解在二乙醚(Et_2O)(30ml)中以制造溶液I-1。将蒸馏的三氯化磷(PCl_3)(0.41ml，4.67mmol)缓慢添加到无水乙醚(Et_2O)(10ml)中以制造第二溶液I-2。在氮气气氛下在0℃将溶液I-1和I-2搅拌约2小时以制造未纯化的双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯溶液。以下，将进一步详细地描述纯化双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯的过程。当将双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯溶液加温到室温并过滤时，得到包括双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯的白色沉淀。将所述白色沉淀用醚和蒸馏水洗涤。将经洗涤的白色沉淀在蒸馏水(15ml)中在约35℃搅拌约1小时，与蒸馏水一起过滤，然后在硫酸镁上干燥。当使经干燥的白色沉淀在真空下凝固时，得到如方案1中所示的无色油(化合物I)(产量:1.34g，100%)。如图2中所示的化合物I为双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯。

[0082] 参照图2分析在方案1中合成的化合物I。图2显示化合物I的^{1}H-NMR谱。在所述^{1}H-NMR谱中，X轴表示某原子核的化学位移(以下称作“δ”，以百万分率(ppm)计)，且Y轴表示磁场强度。对于NMR分析，将化合物I溶解在溶剂如氘代氯仿($CDCl_3$)中。NMR波谱仪在400MHz运行。

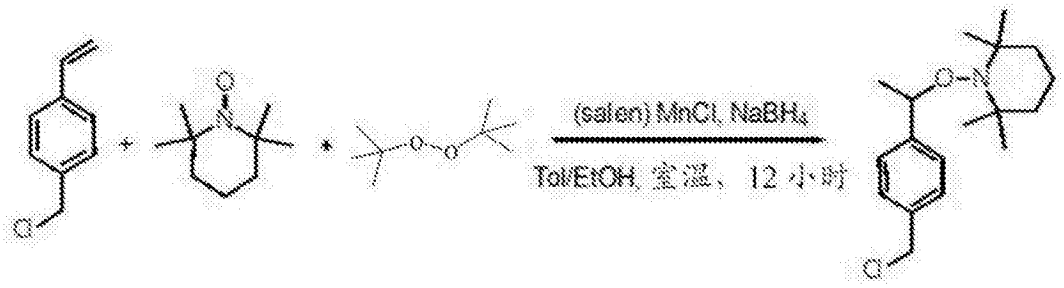
[0083] 如图2中所示，对于化合物I的NMR分析结果如下：^{1}H-NMR (400MHz，$CDCl_3$)：δ=0.05(s，18H，CH_3)，δ=1.11(t，J=8.8Hz，4H，$SiCH_2$)，δ=4.18(m，J_{HH}=10.4Hz，J_{HP}=8.4Hz，4H，OCH_2)，和δ=6.807(d，J_{HP}=688Hz，1H，O=PH)。这里，s表示单峰，t表示三重峰，d表示双重峰，dd表示双组双重峰(a doublet of a doublet)，和m表示多重峰。具体地，通过在4.18ppm处观察到的多重峰证实醇被酯代替，且氢(H)结合至磷(P)以提供在6.807ppm处观察到的双重峰。因此，NMR分析结果证实，在方案1中合成的化合物I为包含结合至膦酸酯的两端的甲硅烷基乙基

氧基团的双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯。

[0084] 第二合成方法

[0085] 以下，参照方案2和图3进一步详细地描述制造氮氧化物引发剂、例如1-[1-(4-氯甲基苯基)乙氧基]-2,2,6,6-四甲基-哌啶的方法和所述氮氧化物引发剂的结构。方案2设计为制造用于随后参照方案4描述的NMRP的氮氧化物引发剂1-[1-(4-氯甲基苯基)乙氧基]-2,2,6,6-四甲基-哌啶(II)。图3显示在方案2中合成的1-[1-(4-氯甲基苯基)乙氧基]-2,2,6,6-四甲基-哌啶(II)的^{1}H-NMR谱。

[0086] 方案2

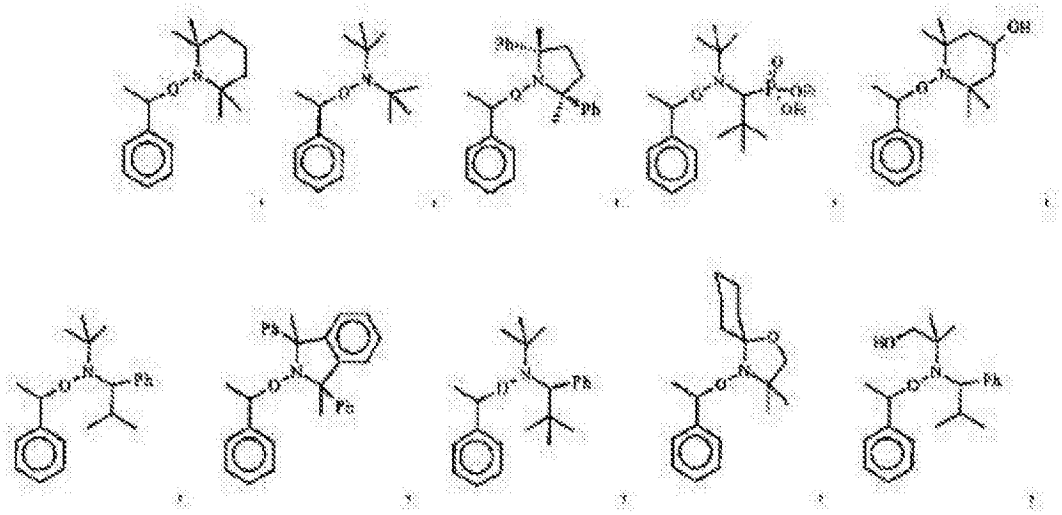
[0087] 

[0088] 将4-乙烯基苄基氯(2.15g,12.8mmol)和2,2,6,6-四甲基哌啶基氧(“TEMPO”)(2g,12.8mmol)溶解在甲苯(“Tol”)和乙醇(EtOH)的混合溶液中以制造溶液II-1。将[N,N'-双(3,5-二叔丁基亚水杨基)-1,2-环己烷二氨基合(diaminoato)]氯化锰(“(salen)MnCl”)(1.2g,1.92mmol)、过氧化二叔丁基(2.53ml,12.8mmol)和硼氢化钠(0.968g,25.6mmol)添加到溶液II-1，并在搅拌的同时在室温下混合约12小时，由此制造反应混合物II-2。之后，将有机溶剂从反应混合物II-2除去，该反应混合物II-2然后用二氯甲烷和10%盐酸(HCl)的混合溶液洗涤。然后，当将反应混合物II-2在无水硫酸镁($MgSO_4$)上干燥时，制造未纯化的1-[1-(4-氯甲基苯基)乙氧基]-2,2,6,6-四甲基-哌啶。

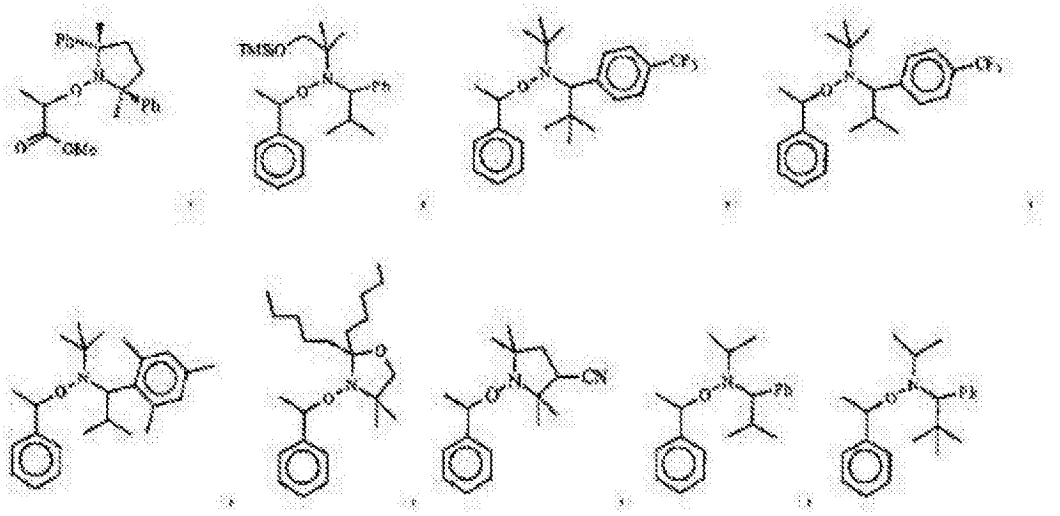
[0089] 将未纯化的1-[1-(4-氯甲基苯基)乙氧基]-2,2,6,6-四甲基-哌啶使用硅胶层析法(即急骤层析法)以二氯甲烷和己烷(混合比：约1:9)的溶液过滤，且用二氯甲烷和己烷(混合比：约1:2)的溶液纯化以得到白色固体(化合物II)(2.55g,64%)，其如图3中所示。化合物II为1-[1-(4-氯甲基苯基)乙氧基]-2,2,6,6-四甲基-哌啶。

[0090] 参照图3分析方案2中合成的化合物II。图3显示合成的化合物II的^{1}H-NMR谱。如图3中所示，合成的化合物II的NMR分析结果如下：^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ0.67,1.03,1.16,1.29(br s,12H,CH_3),1.47(d,J=6.4Hz,3H,CH_3CHO),4.59(s,2H,CH_2Cl),4.79(q,J=6.4Hz,1H,PhCH),和7.30-7.33(m,4H,ArH)。这里，q表示四重峰，和br s表示宽的单峰。具体地，通过在约0.67-1.29ppm处观察到的峰显示出氮氧化物基团在苯环的1位的苄型位点处取代。通过在约4.59ppm处观察到的单峰显示出亚甲基结合在苯环的4位和取代的氯位置之间。而且，通过在约4.79ppm处观察到的四重峰显示出-CH-结合在苯环的1位和取代的氮氧化物基团之间。因此，NMR分析结果显示，在方案2中合成的化合物II是具有与结合到苯环的1位的苄型位置结合的氮氧化物基团和结合到苯环的4位的苄型氯的1-[1-(4-氯甲基苯基)乙氧基]-2,2,6,6-四甲基-哌啶。

[0091] 氮氧化物引发剂可为选自上述化合物II和以下氮氧化物引发剂的至少一种。



[0092]

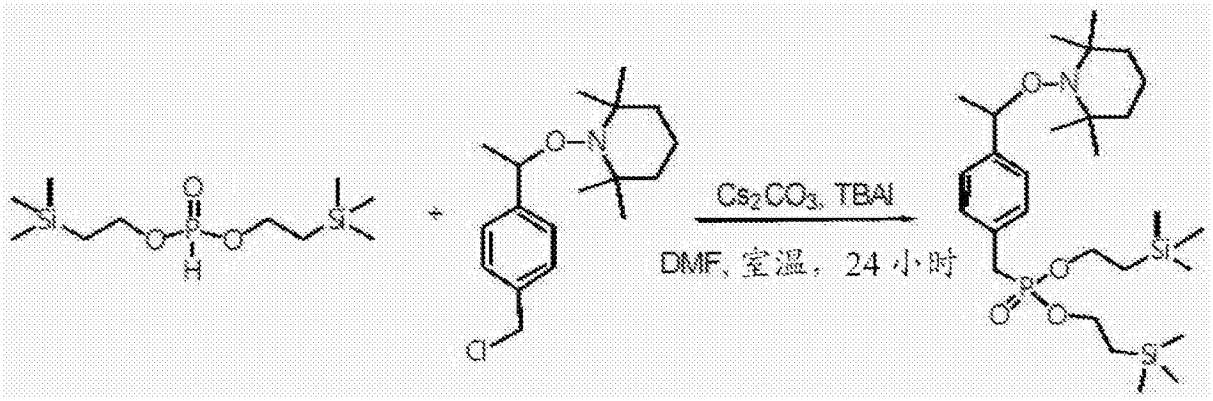


[0093] 第三合成方法

[0094] 以下，参照方案3和图4进一步详细地描述制造包括膦酸前体的第二氮氧化物引发剂、例如{4-[1-(2,2,6,6-四甲基-哌啶-1-基氧基)-乙基]-苄基}-膦酸双-(2-三甲基甲硅烷基乙基)酯(III)的方法和所述第二氮氧化物引发剂的结构。方案3设计为制造{4-[1-(2,2,6,6-四甲基-哌啶-1-基氧基)-乙基]-苄基}-膦酸双-(2-三甲基甲硅烷基乙基)酯。图4是在方案3中合成的{4-[1-(2,2,6,6-四甲基-哌啶-1-基氧基)-乙基]-苄基}-膦酸双-(2-三甲基甲硅烷基乙基)酯(III)的^{1}H-NMR谱。

[0095] 方案3

[0096]



[0097] 将化合物I即双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯(582mg,2.05mmol)溶解在二甲基甲酰胺(“DMF”)(25ml)中以制造溶液III-1。将碳酸铯(Cs_2CO_3)(2g,6.13mmol)和碘化四丁基铵(“TBAI”)(2.26g,6.13mmol)添加到溶液III-1,并在氮气气氛下在室温下搅拌约1小时以制造溶液III-2。在约1小时后,将化合物II即1-[1-(4-氯甲基苯基)乙氧基]-2,2,6,6-四甲基-哌啶(1.9g,6.13mmol)添加到溶液III-2,并搅拌约24小时以制造悬浮液III-3。将悬浮液III-3用乙酸乙酯(“EtOAc”)纯化,用蒸馏水洗涤,在无水硫酸镁上干燥,然后在真空下浓缩以得到未纯化的{4-[1-(2,2,6,6-四甲基-哌啶-1-基氧基)-乙基]-苄基}-膦酸双-(2-三甲基甲硅烷基乙基)酯。

[0098] 将未纯化的{4-[1-(2,2,6,6-四甲基-哌啶-1-基氧基)-乙基]-苄基}-膦酸双-(2-三甲基甲硅烷基乙基)酯使用硅胶层析法(即急骤层析法)以己烷和乙酸乙酯(混合比:约1:3)的溶液纯化,由此得到方案3中所示的黄色油(化合物III)(689mg,60%)。化合物III为{4-[1-(2,2,6,6-四甲基-哌啶-1-基氧基)-乙基]-苄基}-膦酸双-(2-三甲基甲硅烷基乙基)酯。

[0099] 参照图4分析方案3中合成的化合物III。图4显示合成的化合物III的^{1}H-NMR谱。如图4中所示,合成的化合物III的NMR分析结果如下:^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ0.04(s,18H,$Si(CH_3)_3$),0.66(br s,3H,CH_3),0.99(m,4H,$OCH_2CH_2Si(CH_3)_3$),1.02(br s,3H,CH_3),1.16(br s,3H,CH_3),1.27(m,2H,CH_2),1.28(br s,3H,CH_3),1.36(br,2H,CH_2),1.46(d,J=6.6Hz,3H,$NOCHCH_3$),1.47(br,2H,CH_2),3.13(d,JPH=21.2Hz,2H,$ArCH_2P$),4.03(dt,JHH=7.2Hz,JPH=16.8Hz,4H,$PO[OCH_2CH_2Si(CH_3)_2]_2$),4.76(q,J=6.6Hz,1H,PhCHON),7.25(br s,4H,ArH)。这里,dt表示双三重峰,且br表示宽峰。具体地,通过在约0.04ppm处观察到的单峰证实甲基结合到硅。通过在约4.03ppm处观察到的双三重峰证实苄型氢结合到膦酸酯。而且,通过在约4.76ppm处观察到的四重峰证实苄型氢结合到氮氧化物基团。因此,NMR分析结果显示,在方案3中合成的化合物III是具有结合到苯环的1位的氮氧化物基团和结合到苯环的4位的膦酸酯基团的{4-[1-(2,2,6,6-四甲基-哌啶-1-基氧基)-乙基]-苄基}-膦酸双-(2-三甲基甲硅烷基乙基)酯。氮氧化物基团在方案4中用作引发剂,其在以下进一步描述。

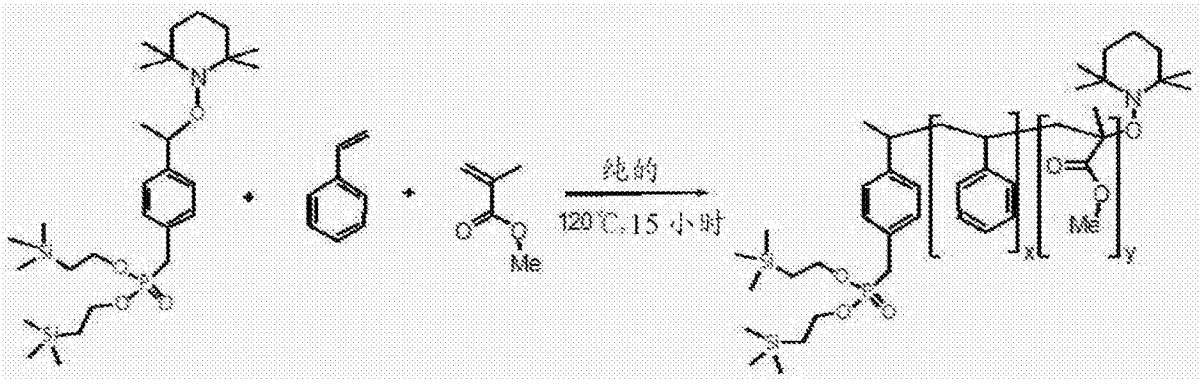
[0100] 第四合成方法

[0101] 以下,参照方案4和图5详细地描述制造在以下进一步描述的化合物V的前体、更具体地双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯PS-PMMA无规共聚物的方法和所述化合物V的前体的结构。在方案4中合成的化合物IV通过将在方案3中合成的化合物III聚合制造。方案4设计为制造双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯PS-PMMA无规共聚物。图5显示在方案4中

合成的双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯PS-PMMA无规共聚物(IV)的^{1}H-NMR谱。

[0102] 方案4

[0103]



[0104] 将方案3中合成的化合物III(662mg,1.2mmol)、苯乙烯(10.4g,99.5mmol)和甲基丙烯酸甲酯(7.5g,74.9mmol)置于Schlenk烧瓶中,并除去氧气以提供氮气气氛。除去氧气的过程可包括冷冻、排空和解冻循环。在除去Schlenk烧瓶中的氧气后,将Schlenk烧瓶加热至约120℃,并将Schlenk烧瓶中包含的材料搅拌约15小时,由此制造混合物IV-1。之后,将Schlenk烧瓶冷却至室温,并将混合物IV-1用四氢呋喃("THF")(30ml)稀释以制造溶液IV-2。

[0105] 将溶液IV-2滴到甲醇(200ml)中,并沉淀包括双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯PS-PMMA无规共聚物的聚合物。将所述聚合物过滤和真空干燥以得到如方案4中所示的白色粉末(化合物IV)(7.8g,72%,10000g/mol)。化合物IV为双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯PS-PMMA无规共聚物。通过凝胶渗透色谱法("GPC")分析确定化合物IV的分子量。

[0106] 参照图5分析方案4中合成的化合物IV。图5显示化合物IV的^{1}H-NMR谱。如图5中所示,化合物IV的NMR分析结果如下:^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ-0.15(br s,$Si(CH_3)_3$),0.5-3.5(m),4.15(br s,$OCH_2CH_2Si(CH_3)_3$),6.7-7.3(br m,ArH)。这里,br m表示宽的多重峰。具体地,通过在约-0.15ppm处观察到的宽的单峰证实甲基结合到硅。通过在约0.5-3.5ppm处观察到的多重峰证实PMMA的甲基的氢和主链(例如聚合物骨架)的氢结合到无规共聚物。而且,通过在约6.7-7.3ppm处观察到的宽的单峰证实无规共聚物中存在苯环。

[0107] 因此,NMR分析结果显示,在方案4中合成的化合物IV是双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯PS-PMMA无规共聚物。双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯PS-PMMA无规共聚物的主链通过将苯乙烯(S)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)相互无规地结合而形成。而且,双[2-(三甲基甲硅烷基)乙基]膦酸酯PS-PMMA无规共聚物具有结合到其一端的在苯环的4位的膦酸酯基团和结合到其另一端的氮氧化物基团。所述膦酸酯包括(三甲基甲硅烷基)乙基氧基团。在方案4中,S和MMA相互结合,使得S的数量(x)和MMA的数量(y)可为约56:约44的比例。x与y的比例可为在约40:约60至约60:约40、特别地约45:约55至约55:约45、更特别地约50:约50的范围内的比例。具有如上所述选择的x与y的比例的无规共聚物可令人满意地表面改性为中性状态。在实施方式中,x与y的比例为约56:约44。

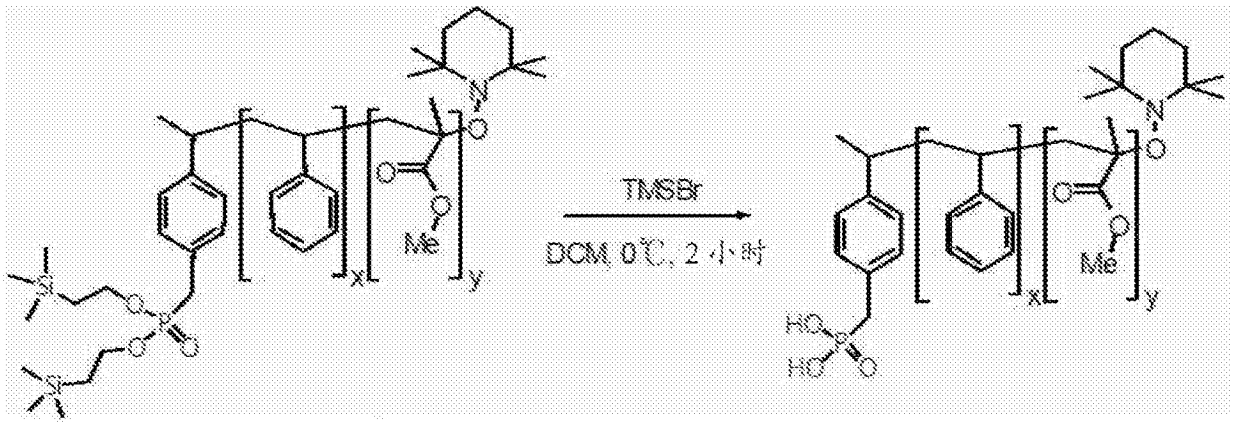
[0108] 第五合成方法

[0109] 以下,参照方案5及图1和6进一步详细地描述制造膦酸PS-PMMA无规共聚物的方法和所述无规共聚物的结构。方案5设计为制造膦酸PS-PMMA无规共聚物。图1是在方案5中合

成的膦酸PS-PMMA无规共聚物(V)的^{1}H-NMR光谱分析谱。

[0110] 方案5

[0111]



[0112] 将方案4中合成的化合物IV(0.5g,0.05mmol,Mn=10000g/mol)溶解在二氯甲烷(DCM)(2ml)中,然后在约0℃搅拌约5分钟以制造溶液V-1。将三甲基甲硅烷基溴("TMSBr")(0.08g,0.5mmol)缓慢添加到溶液V-1,并搅拌约2小时以制造混合物溶液V-2。将己烷(20ml)添加到混合物溶液V-2,并使聚合物沉淀。将经沉淀的聚合物通过过滤纯化,且真空干燥以得到方案5中所示的白色粉末(化合物V)(0.45g,90%)。化合物V为膦酸PS-PMMA无规共聚物。

[0113] 参照图1分析方案5中合成的化合物V。如图1中所示,化合物V的NMR分析结果如下:^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ0.5-3.5(m),6.7-7.3(br m,ArH)。具体地,通过在约0.5-3.5ppm处观察到的多重峰证实PMMA的甲基的氢和主链(例如聚合物骨架)的氢结合到无规共聚物。而且,通过在约6.7-7.3ppm处观察到的宽的单峰证实苯环结合至无规共聚物的主链。因此,NMR分析结果证实,在方案5中合成的化合物V是膦酸PS-PMMA无规共聚物。膦酸PS-PMMA无规共聚物具有以上参照图1描述的结构。

[0114] 图6显示在方案5中合成的膦酸PS-PMMA无规共聚物的凝胶渗透色谱法("GPC")分析结果。通过将2毫克(mg)膦酸PS-PMMA无规共聚物与1ml氯仿($CHCl_3$)溶剂混合得到的样品用于GPC分析(Sykam S1122型,Sykam GmbH)。GPC分析结果显示,合成的膦酸PS-PMMA无规共聚物具有约9427的数均分子量(Mn)、10311的重均分子量(Mw)和约1.09的多分散指数(PDI)。膦酸PS-PMMA无规共聚物可具有约5000-约20000道尔顿的数均分子量(Mn)、约5000-约20000道尔顿的重均分子量(Mw)、和约1.0-约2.0的多分散指数("PDI"),所述多分散指数通过Mw/Mn限定。因此,可看出,所述膦酸PS-PMMA无规共聚物为意义明确的(严格定义的,well-defined)无规共聚物。

[0115] 图7显示使用薄层色谱法("TLC")分析在方案4和5中合成的化合物IV和化合物V的结果。使用THF洗脱剂和磷钼酸染色溶液。TLC板使用硅胶(60 F254玻璃板,Merck)。参比聚合物(在图7中以"REF"表示)为羟基封端的PS-PMMA无规共聚物(HTPS-PMMA无规共聚物)。参比聚合物(REF)、化合物IV和化合物V的样品通过如下制造:将各2mg参比聚合物(REF)、化合物IV和化合物V与1ml $CHCl_3$溶剂混合。由图7中所示的结果,证实在方案5中合成的化合物V(在图7中以"V"表示)比化合物IV(在图7中以"IV"表示)和参比聚合物(HTPS-PMMA无规共聚物)更强烈地与二氧化硅相互作用。而且,可看出三甲基甲硅烷基乙基从化合物IV的膦酸酯

去保护以产生膦酸。参比聚合物、化合物IV和化合物V的保留系数(Rf)(其分别表示二氧化硅与参比聚合物、化合物IV和化合物V之间的相互作用)分别为约0.60-约0.90、约0.65-约0.90和约0.00-约0.50。这里,Rf值是指溶质行进的距离与洗脱剂行进的距离的比。

[0116] 以下,参照图8A-9进一步详细地描述形成包括如图1中所示的膦酸PS-PMMA无规共聚物的层例如中性层的方法和通过该方法形成的中性层的特性。图8A和8B是用光学显微镜拍摄的照片,显示当中性层形成并经历超声分析时在中性层和水之间的接触角。图8C是显示随着形成中性层的退火时间的中性层的厚度和接触角的变化的图。图9显示设置在中性层上的嵌段共聚物的顶部照片。

[0117] 除了使用膦酸PS-PMMA无规共聚物的方法的详细描述外,还制造和评价包括所述膦酸PS-PMMA无规共聚物的中性层,如以下进一步描述的。将具有图1中所示结构的膦酸PS-PMMA无规共聚物溶解在溶剂如丙二醇甲基醚乙酸酯("PMA")中至约1重量%以制备无规共聚物溶液。将所述无规共聚物溶液通过在约3000转/分("rpm")的旋涂涂覆在包括SiOx的基底上至约20纳米(nm)的厚度。将所述无规共聚物溶液的涂层在约160℃退火约5分钟以形成中性层。在退火后,将形成的中性层用有机溶剂洗涤,并用所述有机溶剂除去未结合到所述基底的无规共聚物。具有图1中所示结构的膦酸PS-PMMA无规共聚物可在约50℃或更高、例如约70℃-约350℃、特别地约100℃-约300℃下热处理以形成中性层。用于溶解所述膦酸PS-PMMA无规共聚物的溶剂可为选自如下的至少一种:丙二醇甲基醚乙酸酯("PMA")、四氢呋喃("THF")、二氯甲烷("CH_2Cl_2")、丙酮、甲苯、苯、二甲苯、二甲亚砜("DMSO")、二甲基甲酰胺("DMF")、苯甲醚及其组合。

[0118] 测量这样形成的中性层的接触角和厚度,如图8A-8C中所示。图8A是在形成中性层后立即拍摄的在中性层和水之间的接触角的照片。图8B是在将其上形成中性层的基底浸渍在甲苯溶液中并将所述基底声处理(超声处理,sonicate)约60分钟后拍摄的在中性层和水之间的接触角的照片。在声处理前,中性层的接触角为约74°。证实由所述膦酸PS-PMMA无规共聚物形成的中性层显示良好的中性性质。在声处理后,中性层的接触角为约74°。中性层的接触角在声处理之前/之后几乎不变化。由这些事实显示,中性层具有对下面的膜的良好粘附,且中性层的表面性质不变化。接触角表示两种材料之间的接触状态。如在一个实验中测量的,接触角(θ)为在中性层和水滴的界面间形成的角,其在水滴滴落到中性层的表面上后测量。图8C显示在形成中性层后在氮气气氛下在160℃随着退火时间流逝的中性层的接触角和厚度的变化。如图8C中所示,随着退火时间流逝,厚度和接触角几乎不变化。因此,随着退火时间增加,结合至基底的无规共聚物的含量增加,使得中性层具有增加的密度和显示优异的可靠性。在测量根据退火时间的中性层的厚度变化的试验中,将未用有机溶剂洗涤的中性层样品退火,和当根据退火时间测量中性层的厚度时,将中性层样品用有机溶剂洗涤。然后,测量中性层的厚度和密度。使用椭偏测量术测量中性层的厚度。为了评价中性层的中性性质,还在中性层上形成嵌段共聚物。所述嵌段共聚物为PS-嵌段-PMMA("PS-b-PMMA")。PS-b-PMMA的重均分子量(Mw)和多分散指数("PDI")分别为约10kg/mol和约1.10。PS和PMMA的摩尔分数比为约57:43。将所述嵌段共聚物在约250℃在真空或氮气气氛下热处理约2小时。之后,将所述嵌段共聚物相分离和排列。用原子力显微镜("AFM")拍摄经排列的嵌段共聚物的图像。如图9中所示,可看出在所述膦酸PS-PMMA无规共聚物的中性层上形成的嵌段共聚物具有良好排列的、垂直薄片形状。

[0119] 以下，参照图10-11L进一步详细地描述使用具有图1中所示结构的膦酸PS-PMMA无规共聚物制造具有纳米图案的纳米图案基底的方法和纳米图案基底。以下，进一步详细地描述具有非常少量的纳米图案的纳米图案基底及其制造方法。但是，所公开的构思可应用于具有更大数量的纳米图案的纳米图案基底。

[0120] 图10A为制造的纳米图案基底的透视图。图10B为沿图10A中的线10-10'所取的横截面图。以下，参照图10A和10B进一步详细地描述所述纳米图案基底。图10A中所示的纳米图案基底10包括作为金属图案的形成在基础基底110上的线格状(lattice)图案125。线格状图案125包括形成为在第一方向D1上延伸的第一线125a、以及在与第一方向D1垂直的方向(第二方向D2)上隔开且形成为在第一方向D1上延伸的第二线125b。线格状图案125在基础基底110上以一定的长度形成，且由以比光的波长小得多的频率布置的金属形成。第一线125a和第二线125b的宽度Wpa和Wpb可分别为约60nm或更小，且更优选在约25nm-约40nm的范围内。在相邻的第一和第二线125a和125b之间的间隙Spab可为约60nm或更小，且更优选在约25nm-约40nm的范围内。第一线125a和第二线125b的厚度Tp可在约50nm-约500nm的范围内，且更优选在约100nm-200nm的范围内。形成在第二区域A2和第一区域A1上的线格状图案125连续地形成。由于这样的线格状图案125以小于可见波长的间隙Spab设置，它们可用作能够使光偏振的偏振器。线格状图案125可包括金属，例如选自铝(Al)、银(Ag)和铂(Pt)的金属。由所述金属形成的线格状图案125可用作反射偏振器。因此，所述纳米图案基底可用作液晶显示装置的偏振片或反射液晶显示装置的反射偏振片以使光偏振。而且，所述纳米图案基底可包括形成在线格状图案125之上或之下的薄膜晶体管或滤色器。因此，具有偏振性质的纳米图案可与薄膜晶体管("TFT")或滤色器("CF")一起制造，由此降低显示装置的制造成本。

[0121] 以下，参照图11A-11L详细描述制造纳米图案基底10的方法。图11A-11L是说明制造如图10A和10B中所示的纳米图案基底10的方法的透视图。参照图11A，金属层120形成在由玻璃或塑料材料形成的基础基底110上。金属层120可包括选自铝(Al)、银(Ag)和铂(Pt)的至少一种金属。金属层120由铝(Al)形成至约110nm的厚度。金属层120可形成至约50nm-约500nm的厚度。绝缘层130形成在金属层120上。绝缘层130可包括氮化硅(SiNx)、氧化硅(SiOx)或有机绝缘膜。绝缘层130由氧化硅(SiOx)形成。

[0122] 参照图11B，进一步详细描述形成中性层140和光刻胶膜150的方法。首先，将无规共聚物施加到绝缘层130上。然后，使用热或UV射线使所述无规共聚物结合至绝缘层130以变为中性层140。所述无规共聚物为如图1中所示的膦酸PS-PMMA无规共聚物。由于参照图1-7详细描述了所述膦酸PS-PMMA无规共聚物，因此省略所述膦酸PS-PMMA无规共聚物的进一步详细的描述以避免描述的重复。使用旋涂将所述无规共聚物施加至约10nm-20nm的厚度。将所述无规共聚物在约160℃热处理约5分钟。经热处理的无规共聚物形成为具有约5nm厚度的中性层140。根据实施方式，由于包括膦酸的无规共聚物迅速形成为中性层140，制造中性层140所需的加工时间大大缩短。由于中性层140基本上不显示亲水或疏水性质，因此形成在中性层140上的嵌段共聚物的各嵌段可以具有垂直薄片形状的结构(即以沿着厚度方向垂直于其表面的结构)排列。根据另一实施方式，所述无规共聚物可施加至约5nm-约2μm的厚度。所述无规共聚物可在约100℃-约200℃在约20分钟内热处理。由于可使用热处理或UV射线除去未结合至绝缘层130的无规共聚物，因此所施加的无规共聚物的厚度可高于在

所述无规共聚物形成为中性层后的中性层的厚度。

[0123] 光刻胶膜150形成在中性层140上。光刻胶膜150可由当除去第一牺牲块(sacrificial blocks)B1或第二牺牲块B2时不被破坏或除去的材料形成。光刻胶膜150由SU8(Microchem,Corp.,MA,USA)形成。光刻胶膜150可形成至约500nm-约2μm的厚度。根据另一实施方式,光刻胶膜150可由选自如下的至少一种材料形成:基于酚醛清漆的树脂、聚乙烯基苯酚(“PVP”)、聚丙烯酸酯、降冰片烯聚合物、聚四氟乙烯(“PTFE”)、倍半硅氧烷聚合物、PMMA、三元共聚物、聚(1-丁烯砜)(“PBS”)、基于酚醛清漆的正性电子抗蚀剂(“NPR”)、聚(α-氯丙烯酸甲酯-共-甲基苯乙烯)、聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯-共-丙烯酸乙酯)、聚氯甲基苯乙烯(“PCMS”)、及其组合。而且,光刻胶膜150可由通常用于制造半导体或液晶显示装置的材料形成。根据另一实施方式,光刻胶膜150可由具有亲水或疏水性质的另外的材料形成。

[0124] 以下,参照图11C进一步详细描述光刻胶膜150的图案152。光刻胶膜150的图案152调整嵌段共聚物的方向性。随着光刻胶膜150的图案152的纵横比变得更高,嵌段共聚物的相关长度增加,这使得嵌段共聚物的布置容易。光刻胶膜150的图案152包括第一分隔152a和第二分隔152b。第一分隔152a和第二分隔152b形成在第一区域A1中。第一分隔152a和第二分隔152b在第一方向D1上延伸,并在第二方向D2上隔开一定距离设置。光刻胶膜150的图案152可具有约50nm-约2μm的宽度Wpr。第一分隔152a和第二分隔152b之间的距离可在约500nm-约3μm的范围内。第二区域A2是指其中除去光刻胶膜以暴露中性层140的区域。

[0125] 使用光刻法形成光刻胶膜150的图案152。即,使用掩模以用光照射光刻胶膜150,和沉积光刻胶膜以形成光刻胶膜150的图案152。光源为具有约365nm波长的I-线。根据另一实施方式,光源可为具有约436nm波长的G-线、具有约405nm波长的H-线、具有约248nm波长的KrF激光、具有约193nm波长的ArF激光、深紫外(“DUV”)光、X射线或使用约157nm波长的电子束、或具有约13.5nm波长的远紫外线。根据另一实施方式,光刻胶膜150的图案152可使用例如软刻蚀(soft lithography)、纳米压印刻蚀(“NIL”)或扫描探针刻蚀形成。

[0126] 参照图11D和11E,第一嵌段共聚物薄膜160由在第二区域A2上形成的第一嵌段共聚物形成。第一嵌段共聚物薄膜160包括分别在三个第二区域A2中形成的嵌段共聚物薄膜160a、160b和160c。第一嵌段共聚物薄膜160可形成至约50nm或更大的厚度。第一嵌段共聚物包括包含PS作为第一单体和PMMA作为第二单体的PS-b-PMMA。PS和PMMA的分子量之和为130000g/mol,且PS和PMMA的分子量比为约1:1。第一嵌段共聚物是指通过经由共价键将两种或更多种单体、例如第一单体和第二单体结合形成的聚合物。所述两种单体显示不同的物理性质和化学性质。与第二单体(图11E中的B2)相比,第一单体(图11E中的B1)具有相对亲水的性质,且与第一单体(图11E中的B1)相比,第二单体(图11E中的B2)具有相对疏水的性质。根据另一实施方式,第一嵌段共聚物可包括PS-嵌段-聚(环氧乙烷)(PS-b-PEO)、PS-嵌段-聚(乙烯基吡啶)(PS-b-PVP)、PS-嵌段-聚(乙烯-交替-丙烯)(PS-b-PEP)、或PS-嵌段-聚异戊二烯(PS-b-PI)。

[0127] 以下,参照图11E详细描述第一牺牲纳米结构。使第一嵌段共聚物薄膜160经历第一热处理过程。所述第一热处理过程在约250℃进行约2小时。通过所述第一热处理过程形成的第一嵌段共聚物薄膜160中包括的嵌段共聚物相分离以形成第一牺牲纳米结构。所述第一牺牲纳米结构具有垂直薄片形状,包括第一牺牲块B1和第二牺牲块B2。第一牺牲块B1

和第二牺牲块B2在第一方向D1上延伸，并设置为在第二方向D2上隔开。第一牺牲块B1各自设置在相邻的第二牺牲块B2之间。在实施方式中，第一牺牲块B1和第二牺牲块B2的宽度WB1和WB2各自为约30nm。由于具有疏水性质的PS结合至光刻胶膜150的图案152，因此第一牺牲块B1包括PMMA，且第二牺牲块B2包括PS。根据另一实施方式，所述第一热处理过程可在约100℃-约300℃进行约0.5小时-约60小时。根据另一实施方式，第一牺牲块B1和第二牺牲块B2可形成为具有约60nm或更小的宽度WB1和WB2。

[0128] 以下，参照图11F和11G进一步详细描述将所述第一牺牲纳米结构和中性层140图案化的方法。参照图11F，所述第一牺牲纳米结构中包括的第一牺牲块B1和布置在第一牺牲块B1之下的中性层140都被除去。因此，由第二牺牲块B2、中性层140、第一分隔152a和第二分隔152b形成图案。通过使用氧气的反应性离子蚀刻(“RIE”)顺序地除去构成所述第一牺牲纳米结构的第一牺牲块B1和布置在第一牺牲块B1之下的中性层140。根据另一实施方式，可独立地除去构成所述第一牺牲纳米结构的第一牺牲块B1和布置在第一牺牲块B1之下的中性层140。根据另一实施方式，使用湿式蚀刻选择性地除去包括PMMA的第一牺牲块B1。根据所述湿式蚀刻，当包括所述第一牺牲纳米结构的基础基底110浸渍在包括乙酸的溶液中并声处理时，可选择性地除去仅第一牺牲块B1。根据另一实施方式，可通过照射UV射线选择性地除去构成所述第一牺牲纳米结构的第一牺牲块B1。例如，可通过使用氧等离子体的选择性离子蚀刻、UV臭氧产生器或X射线来氧化中性层140。

[0129] 参照图11G，除去第二牺牲块B2和光刻胶膜150的图案152。然后使中性层140和绝缘层130暴露。在第一区域A1中形成的中性层140的图案宽度基本上类似于第一牺牲块B1的宽度。由从其除去中性层140的区域暴露绝缘层130。将包括第二牺牲块B2和光刻胶膜150的图案152的基础基底110浸渍在包括甲苯的溶液中并声处理，且除去第二牺牲块B2和光刻胶膜150的图案152。

[0130] 以下，参照图11H进一步详细描述形成第二牺牲纳米结构的方法。参照图11H，第二嵌段共聚物形成在绝缘层130和中性层140的整个表面上以形成包括第二嵌段共聚物的第二嵌段共聚物薄膜165。所述第二嵌段共聚物与所述第一嵌段共聚物基本上相同。

[0131] 参照图11I，形成第二牺牲纳米结构。参照图11H描述的第二嵌段共聚物薄膜165通过第二热处理过程相分离以形成所述第二牺牲纳米结构。所述第二牺牲纳米结构具有垂直薄片形状，包括第三牺牲块B1-1和第四牺牲块B2-1。所述第二牺牲纳米结构与所述第一牺牲纳米结构基本上相同。第三牺牲块B1-1和第四牺牲块B2-1在第一方向D1上延伸，并布置为在第二方向D2上隔开。第三牺牲块B1-1各自设置在相邻的第四牺牲块B2-1之间。第三牺牲块B1-1在形成第一纳米块B1的基本上相同的位置处形成，且第四牺牲块B2-1在形成第二纳米块B2的基本上相同的位置处形成。第三牺牲块B1-1的宽度与第一纳米块B1的宽度基本上相同，且第四牺牲块B2-1的宽度与第二纳米块B2的宽度基本上相同。由于PMMA结合至在第一区域A1的边缘中形成且具有亲水性质的绝缘层130，第三牺牲块B1-1包括PMMA，且由于PMMA的偶合(coupling)，第四牺牲块B2-1包括PS。由于在与第一区域A1的边缘相邻的第二区域A2的边缘处布置的嵌段共聚物的偶合，所述嵌段共聚物可相分离为朝向第一区域A1和第二区域A2的中心区域的第三牺牲块B1-1和第四牺牲块B2-1。所述第二热处理过程与所述第一热处理过程基本上相同。

[0132] 参照图11J，除去所述第二牺牲纳米结构的第三牺牲块B1-1和与第三牺牲块B1-1

重叠的中性层140，且第四牺牲块B2-1保持完整。可使用以上参照图11F描述的方法除去包括PMMA的第三牺牲块B1-1和布置在第三牺牲块B1-1的区域之下的中性层140。第四牺牲块B2-1和布置在第四牺牲块B2-1的区域之下的中性层140保持完整。因此，通过中性层140和PS膜在第二区域A2中也形成与在第一区域A1中形成的第一牺牲纳米结构相同的图案。在第二区域A2和第一区域A1中形成的牺牲纳米结构的图案可以连续的方式均匀地形成。

[0133] 参照图11K，进一步详细描述绝缘层130的图案。使用第二牺牲纳米结构的第四牺牲块B2-1作为掩模将绝缘层130图案化。由从其除去绝缘层130的区域暴露金属层120。其中绝缘层130保持完整的图案的宽度与第四牺牲块B2-1的基本上相同，且其中除去绝缘层130的图案的宽度与第三牺牲块B1-1的基本上相同。可使用基于氟的气体通过RIE同时除去第四牺牲块B2-1、中性层140和绝缘层130。

[0134] 参照图11L，使用绝缘层130的图案作为掩模将金属层120图案化。当除去在金属层120上形成的绝缘层130时，制造包括以格状形状的线图案化的金属图案的纳米图案基底，如图10A和10B中所示。由于以格状形状的线图案化的金属图案已参照图10A和10B进行描述，因此为了清楚，省略金属图案的进一步详细的描述。

[0135] 根据实施方式，由于包括膦酸的无规共聚物迅速形成中性层140，制造纳米图案基底所需的加工时间可缩短。根据另一实施方式，具有纳米尺寸的格状型线的纳米图案可容易地形成在大的基础基底上。

[0136] 包括膦酸且具有图1中所示的结构的无规共聚物在使颗粒或基底的表面呈中性方面是有用的。所述颗粒或基底可包括金属氧化物如二氧化钛、或非金属材料如二氧化硅。

[0137] 由于所述无规共聚物迅速地结合至基底或颗粒以形成中性层，因此所述无规共聚物可用于大大改善纳米图案基底的生产力和加工性能。

[0138] 由于包括具有多个羟基的膦酸的所述无规共聚物具有通过基底或颗粒和所述多个羟基的脱水反应形成的共价键，因此所述无规共聚物在减少形成中性层的加工时间方面可为有用的。

[0139] 而且，所述无规共聚物可用于通过迅速的过程在基底或颗粒上形成纳米图案基底，由此改善生产力和加工性能。以下，本领域技术人员将理解，所公开的实施方式的这些优点、特征和方面可由该说明书的详细描述得出。

[0140] 尽管已参照其一些示例性实施方式显示和描述了本发明，但是本领域技术人员将理解，在不脱离由所附权利要求限定的本发明的范围的情况下，在其中可进行形式和细节上的各种变化。

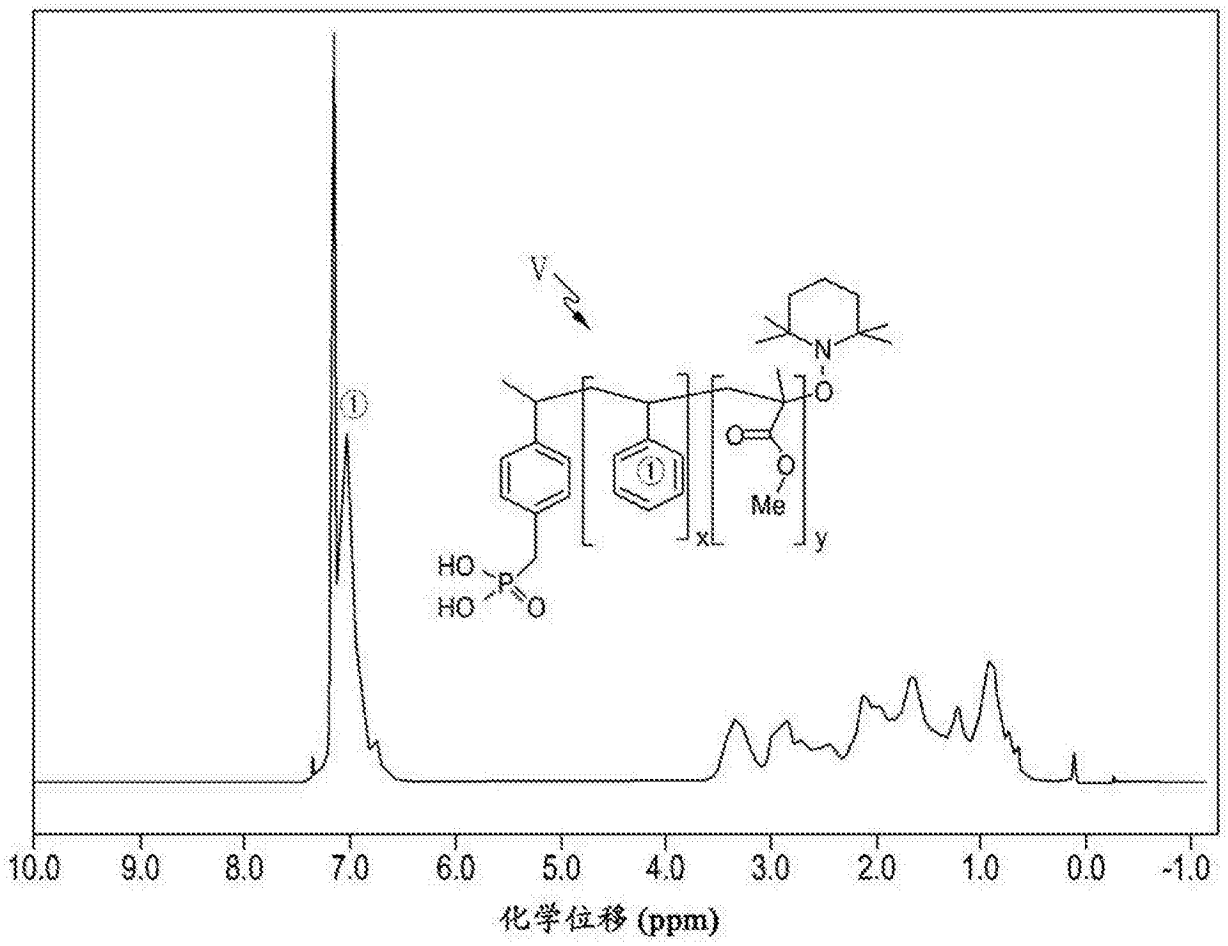


图1

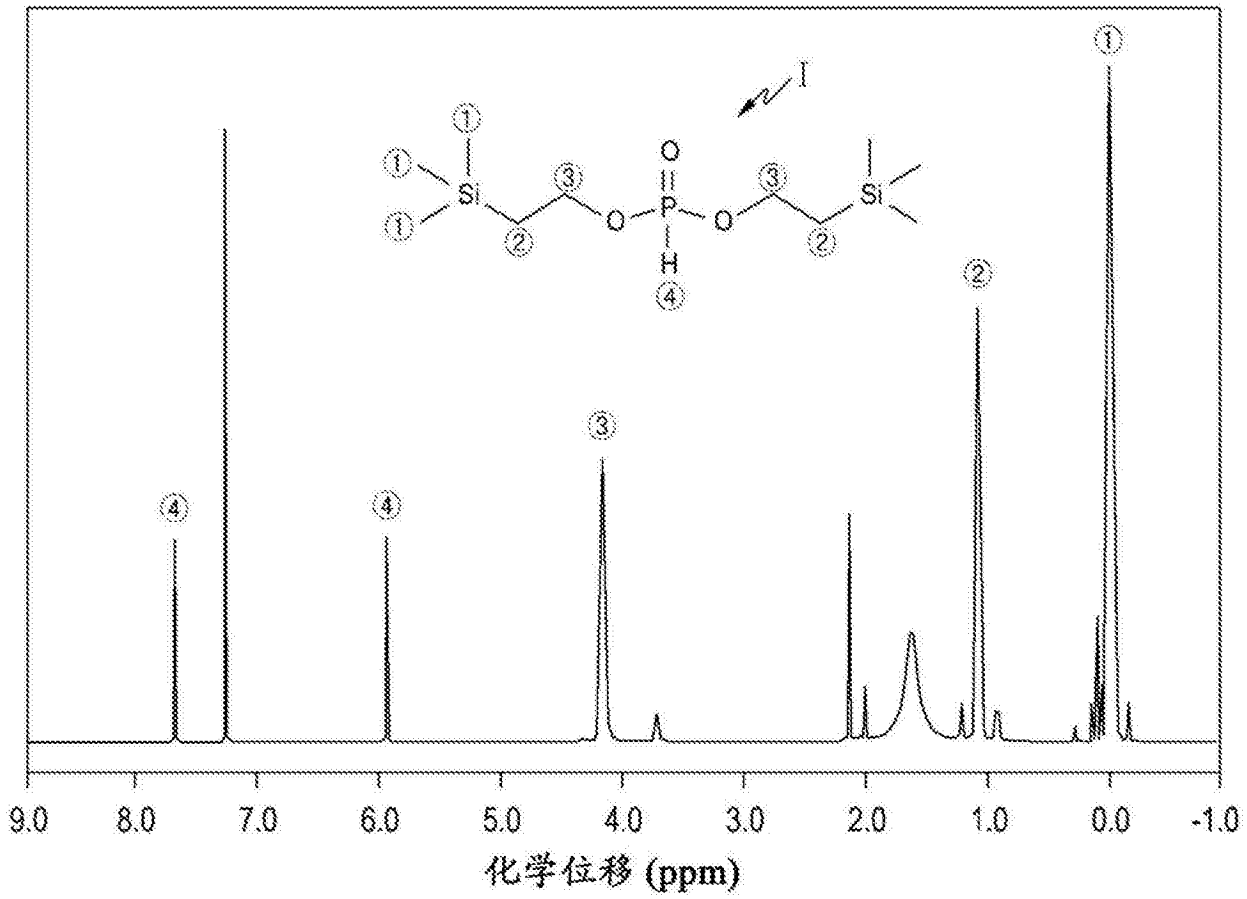


图2

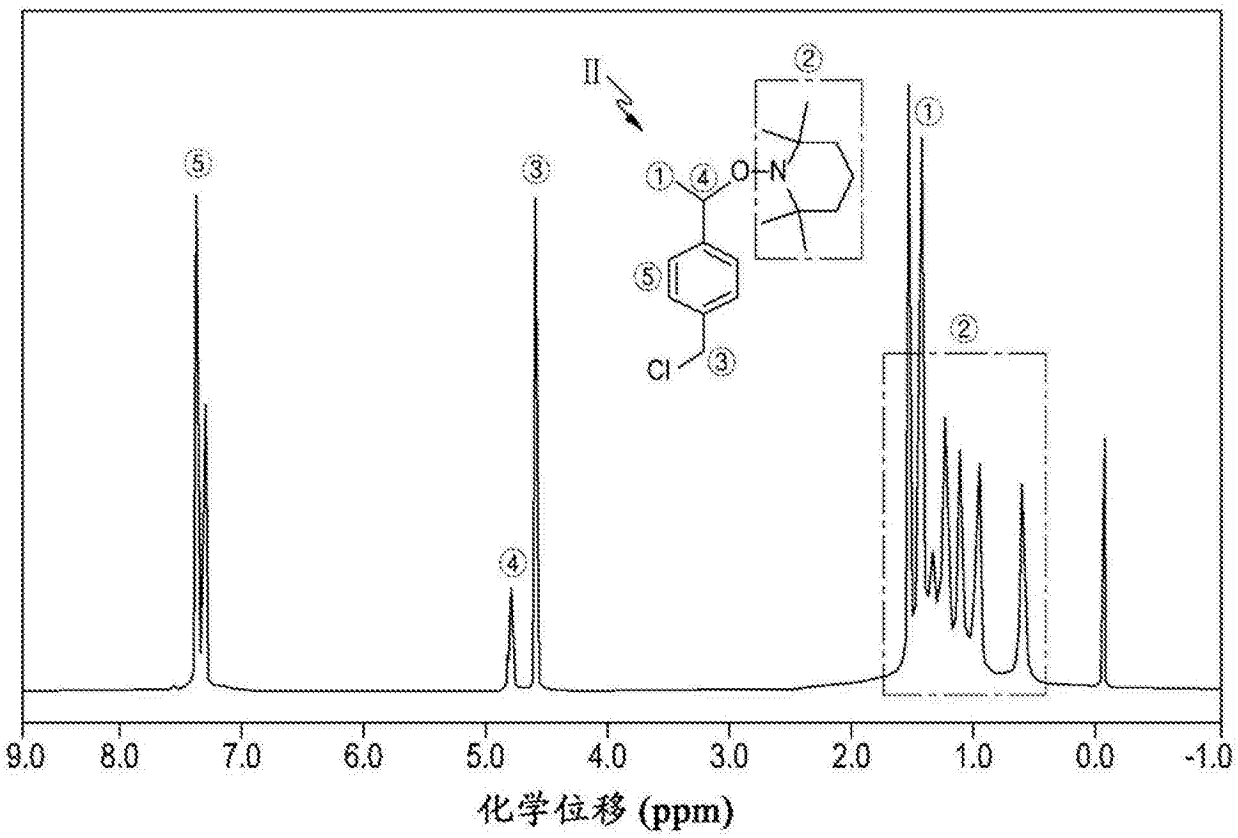


图3

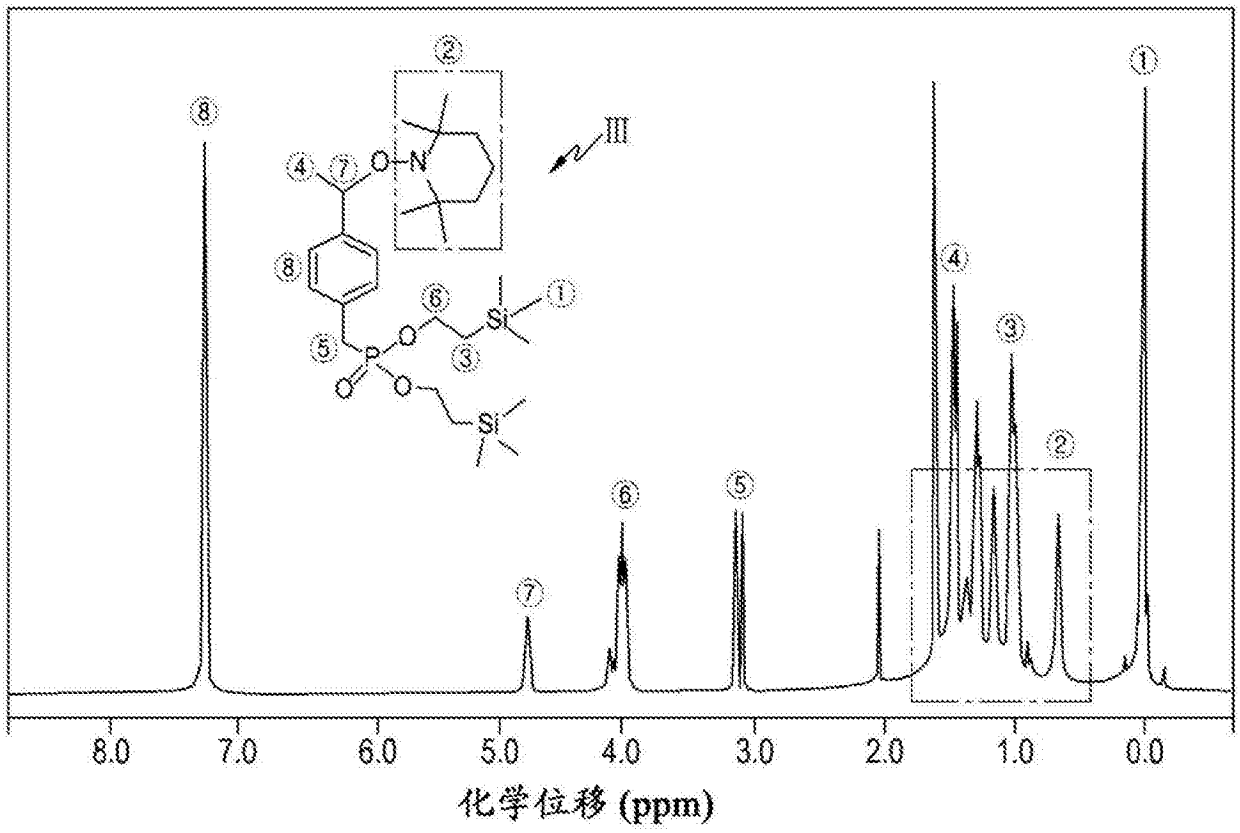

III
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
化学位移 (ppm)

图4

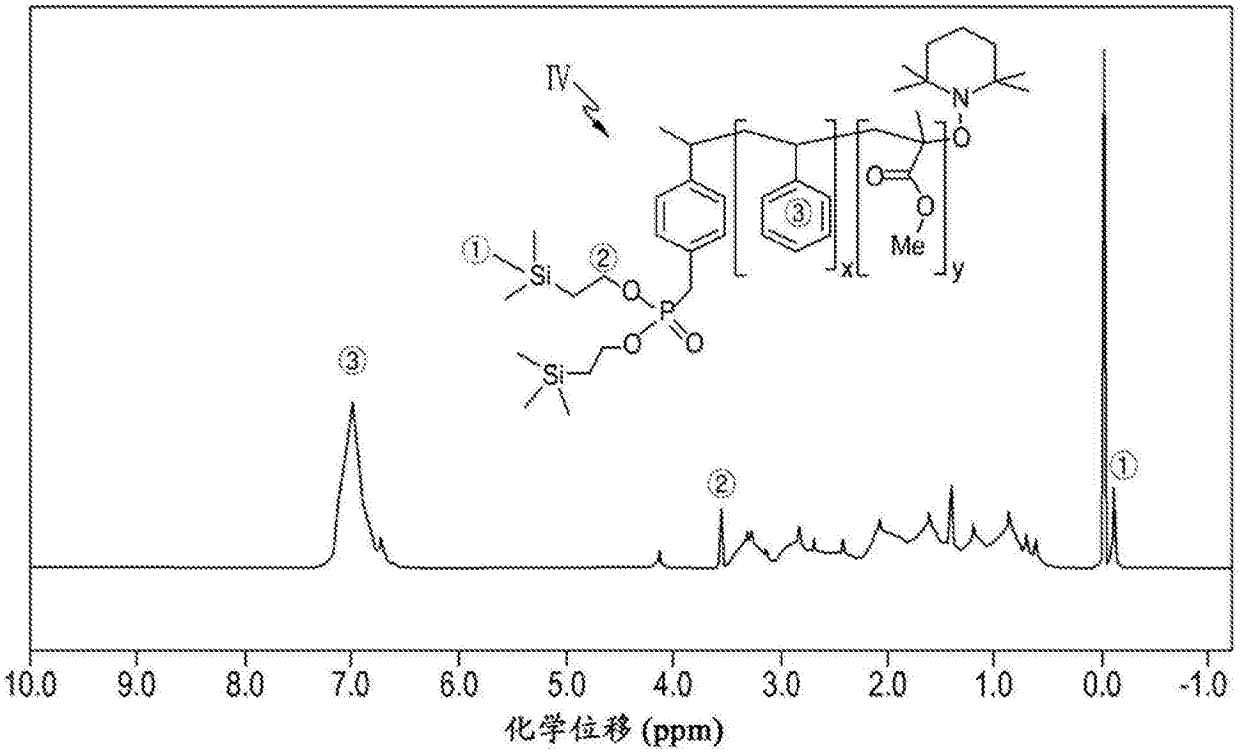

IV
Me
10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
-1.0
化学位移 (ppm)

图5

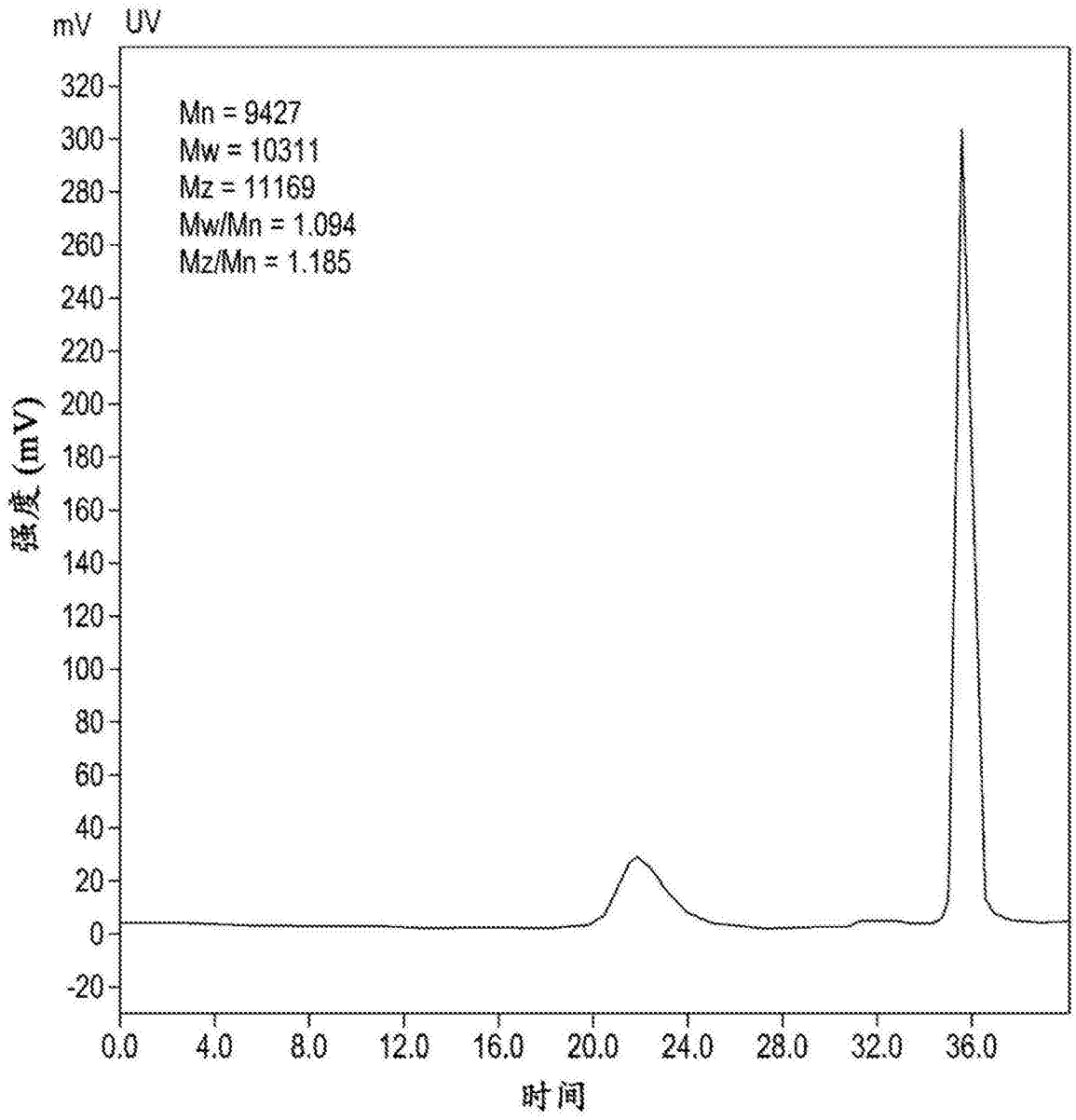

mV
UV
Mn = 9427
Mw = 10311
Mz = 11169
Mw/Mn = 1.094
Mz/Mn = 1.185
强度 (mV)
320
300
280
260
240
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
-20
0.0
4.0
8.0
12.0
16.0
20.0
24.0
28.0
32.0
36.0
时间

图6

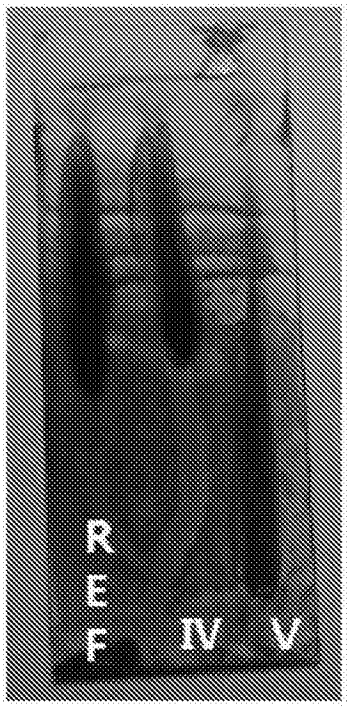


图7

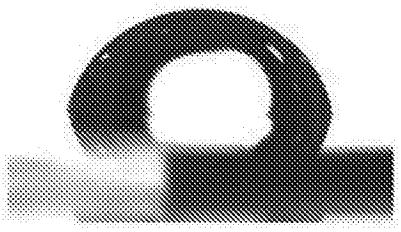


图8A

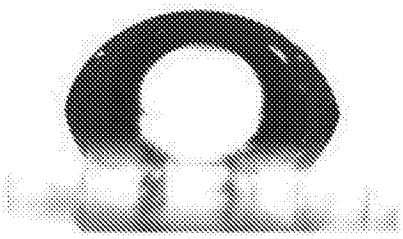


图8B

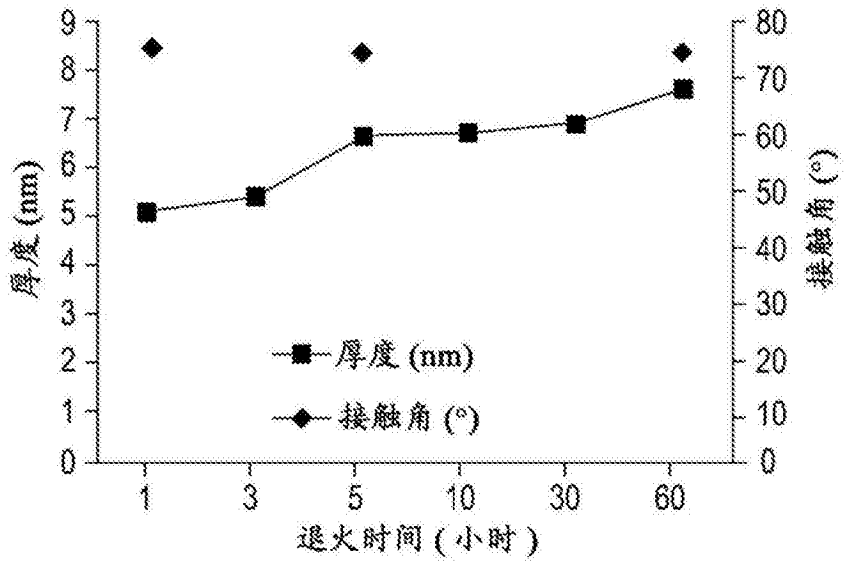


图8C

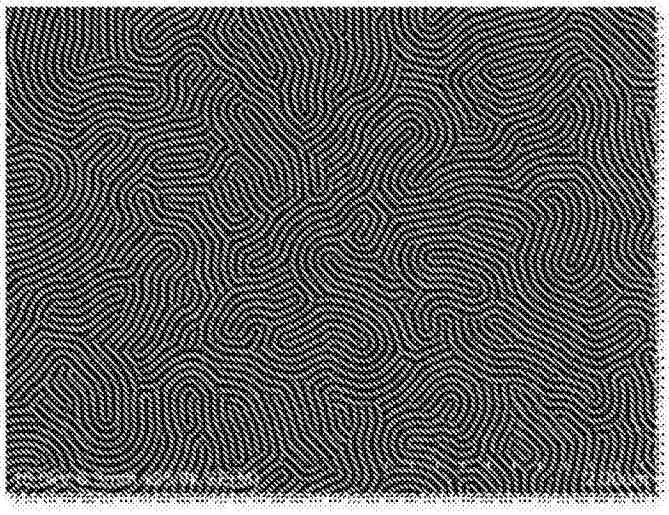


图9

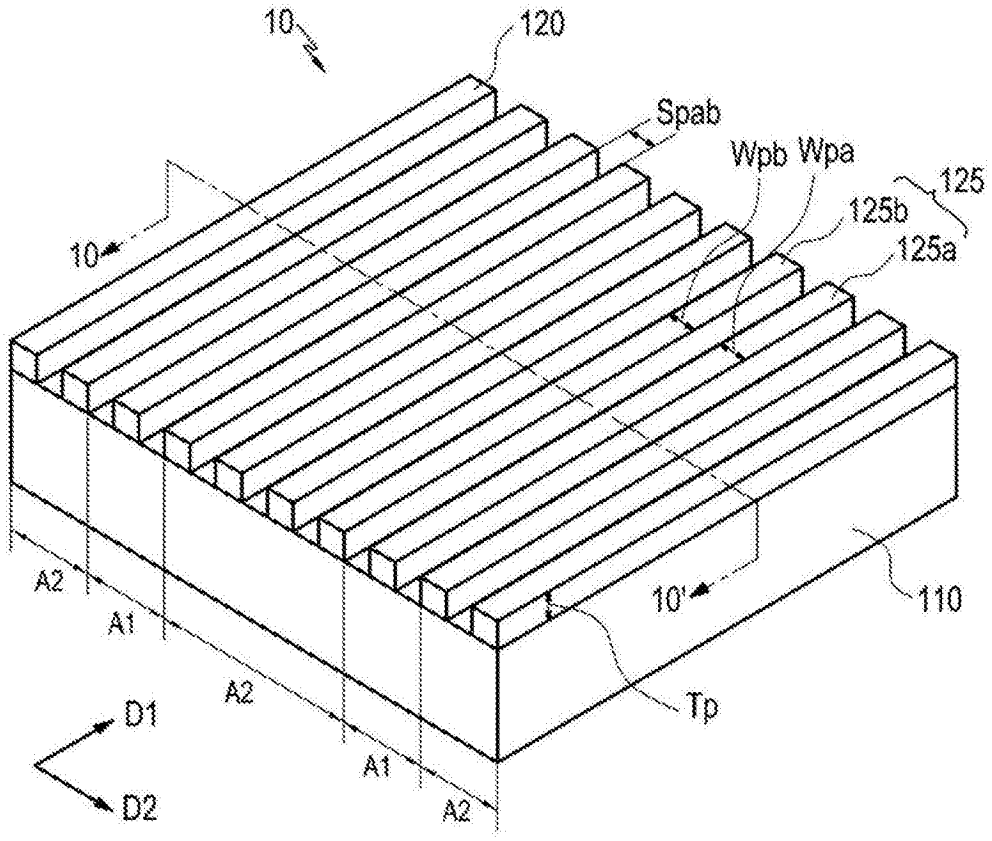


图10A

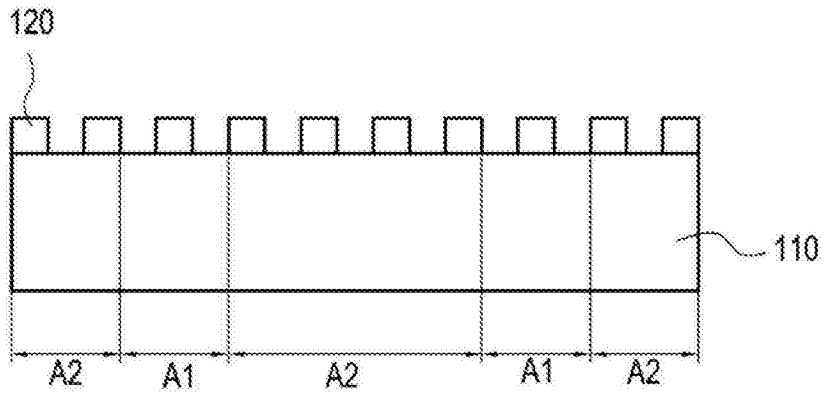


图10B

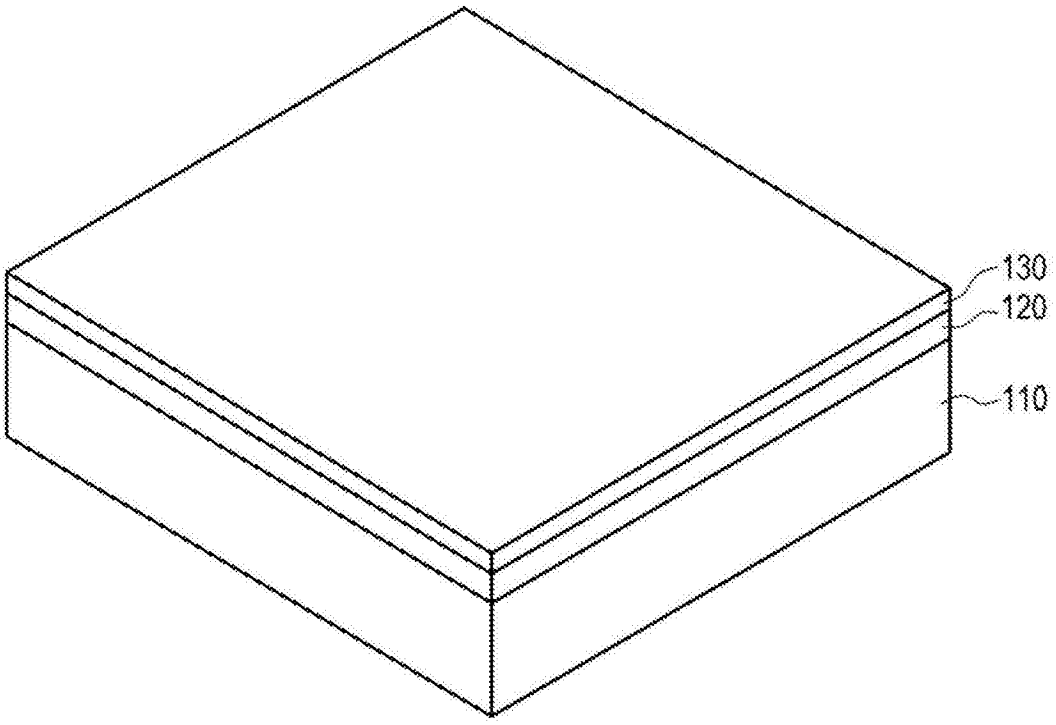


图11A

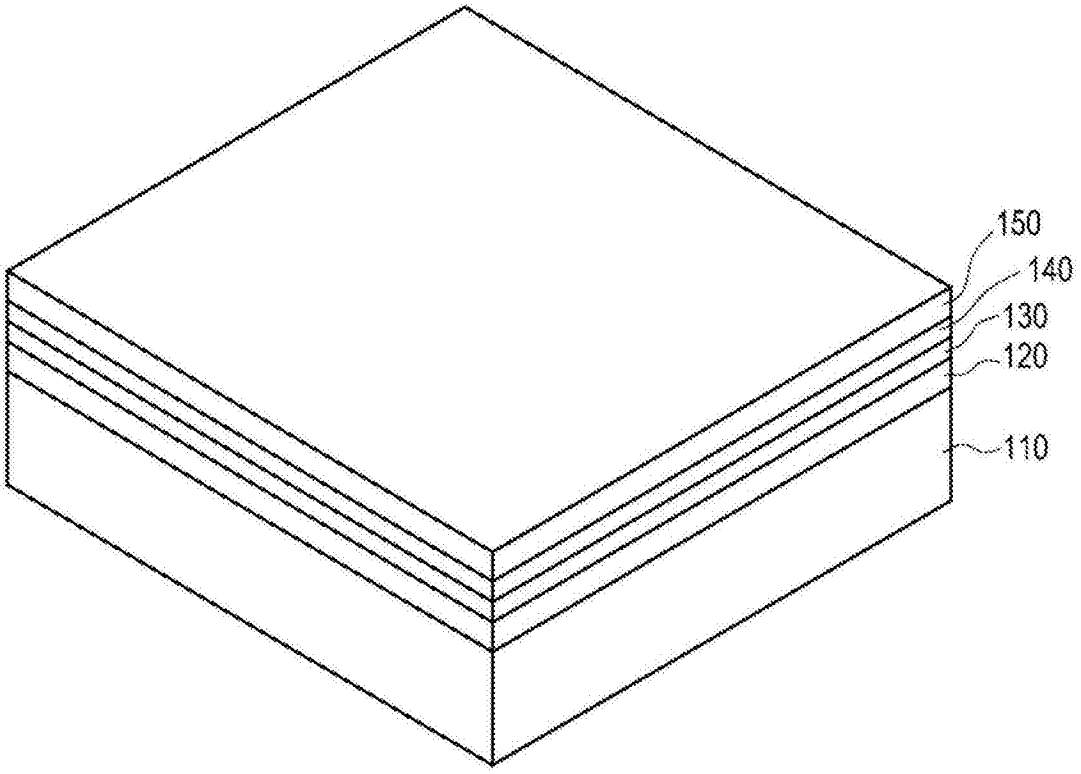


图11B

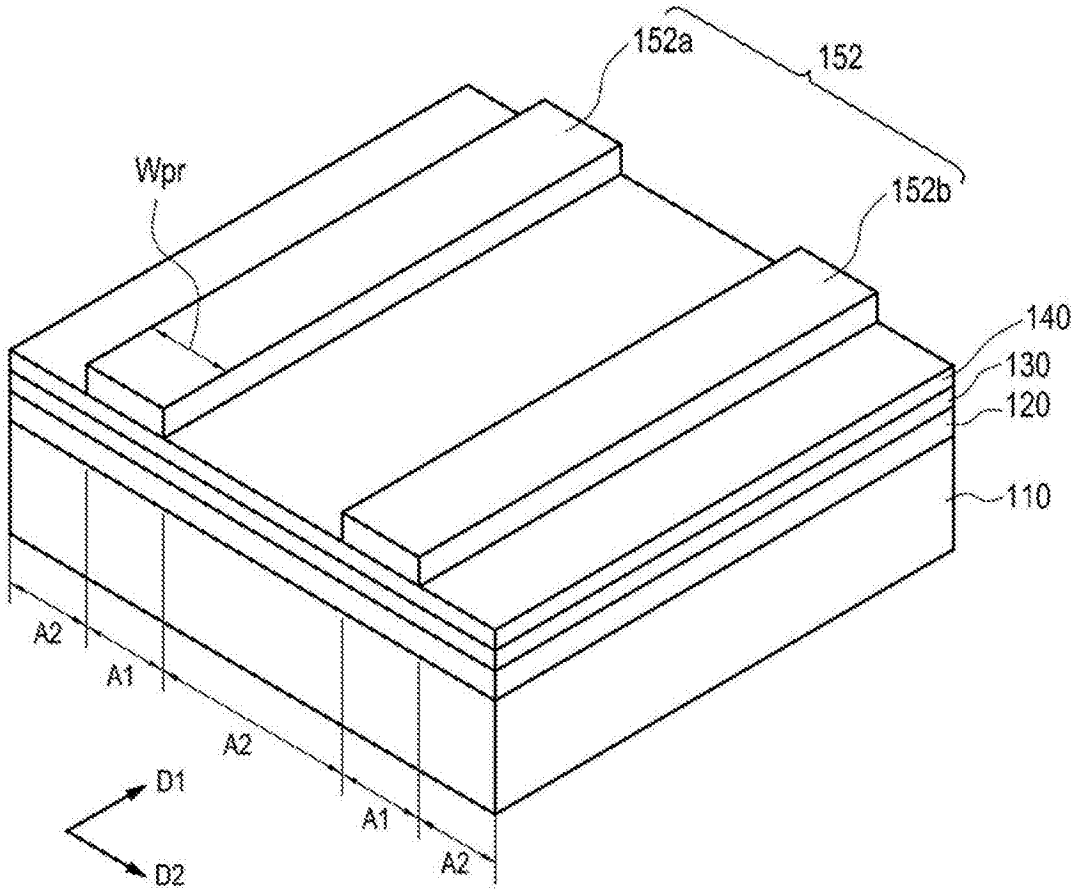


图11C

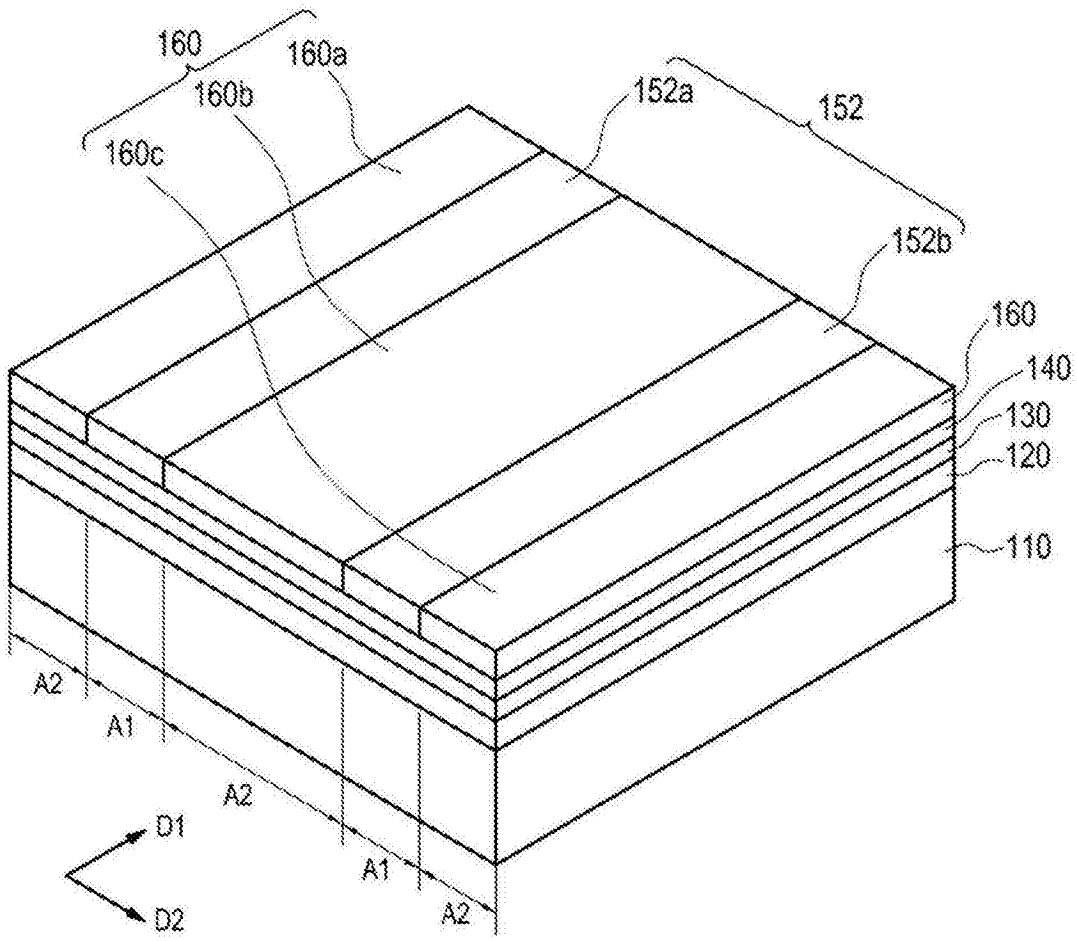

160
160a
160b
160c
152a
152
152b
160
140
130
120
110
A2
A1
A2
A1
A2
D1
D2

图11D

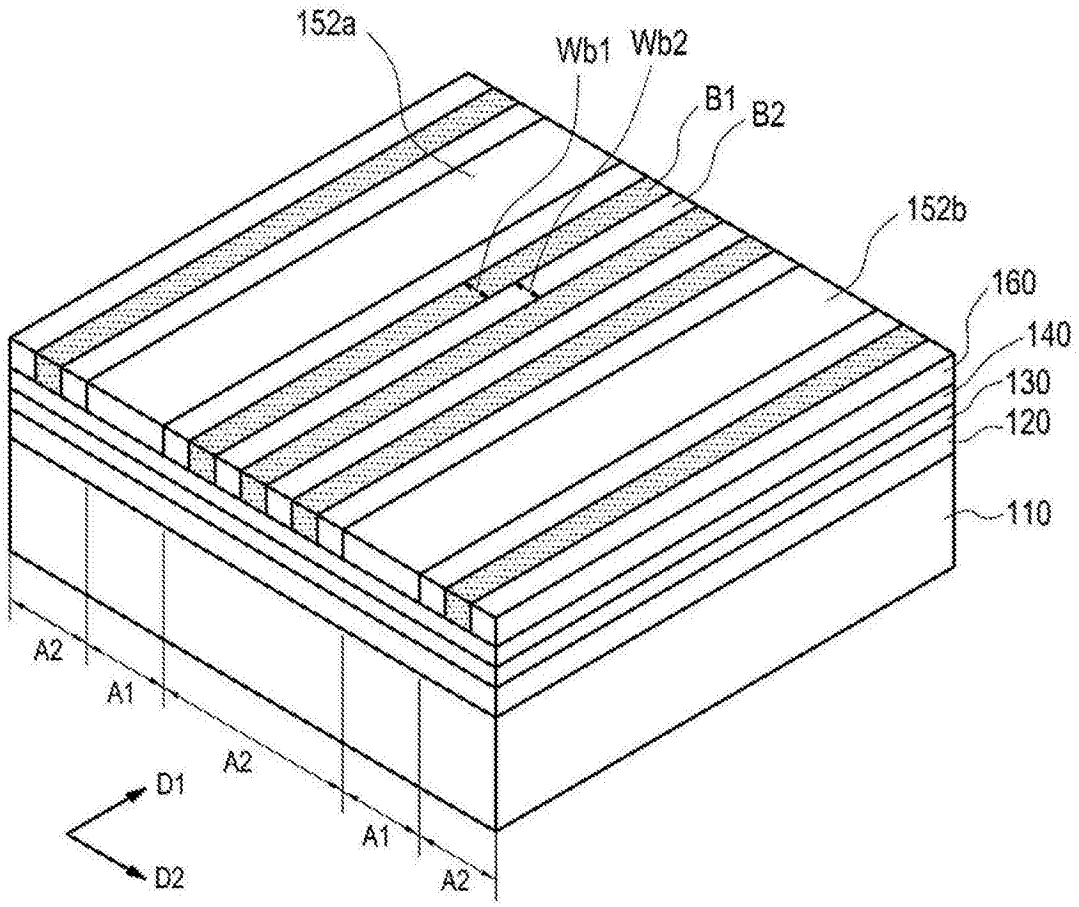


图11E

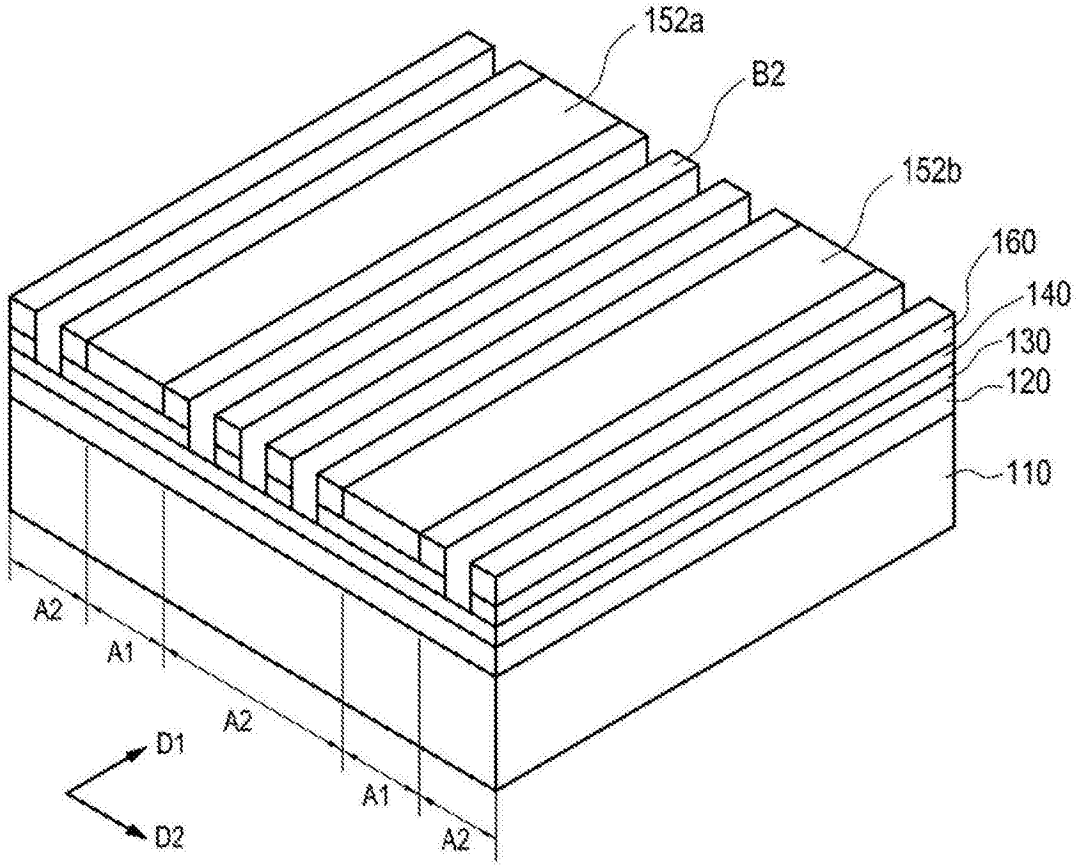


图11F

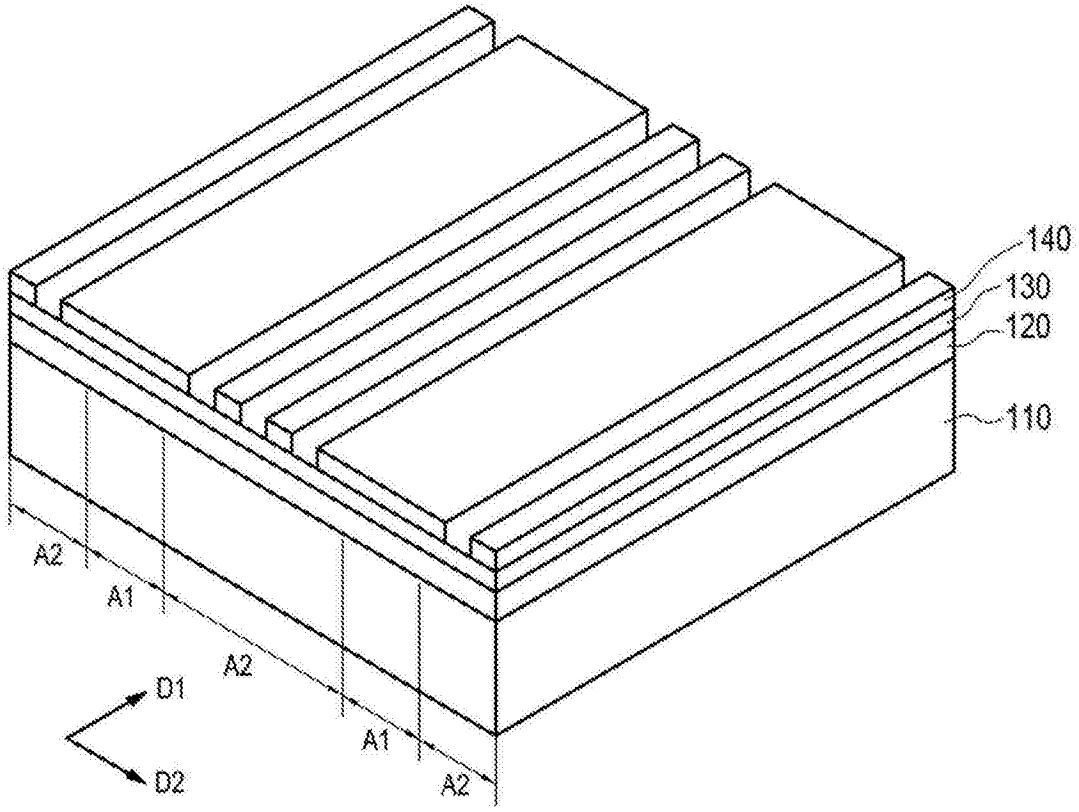


图11G

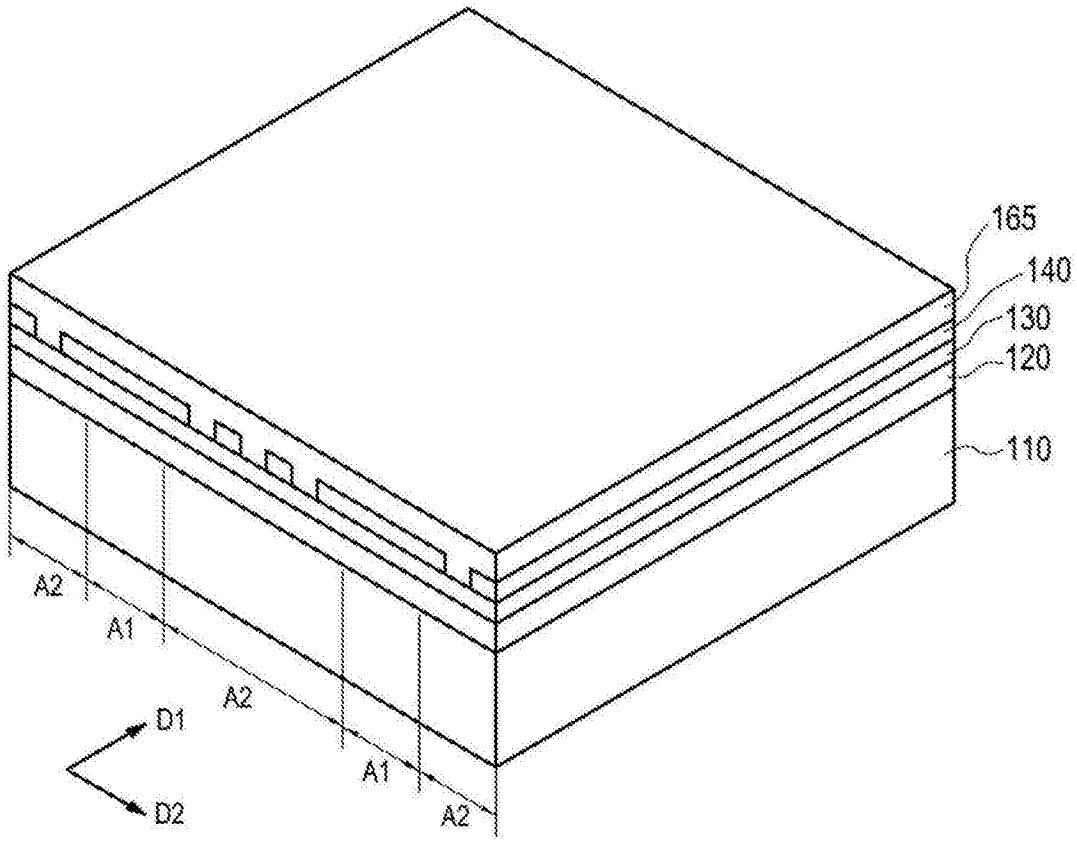


图11H

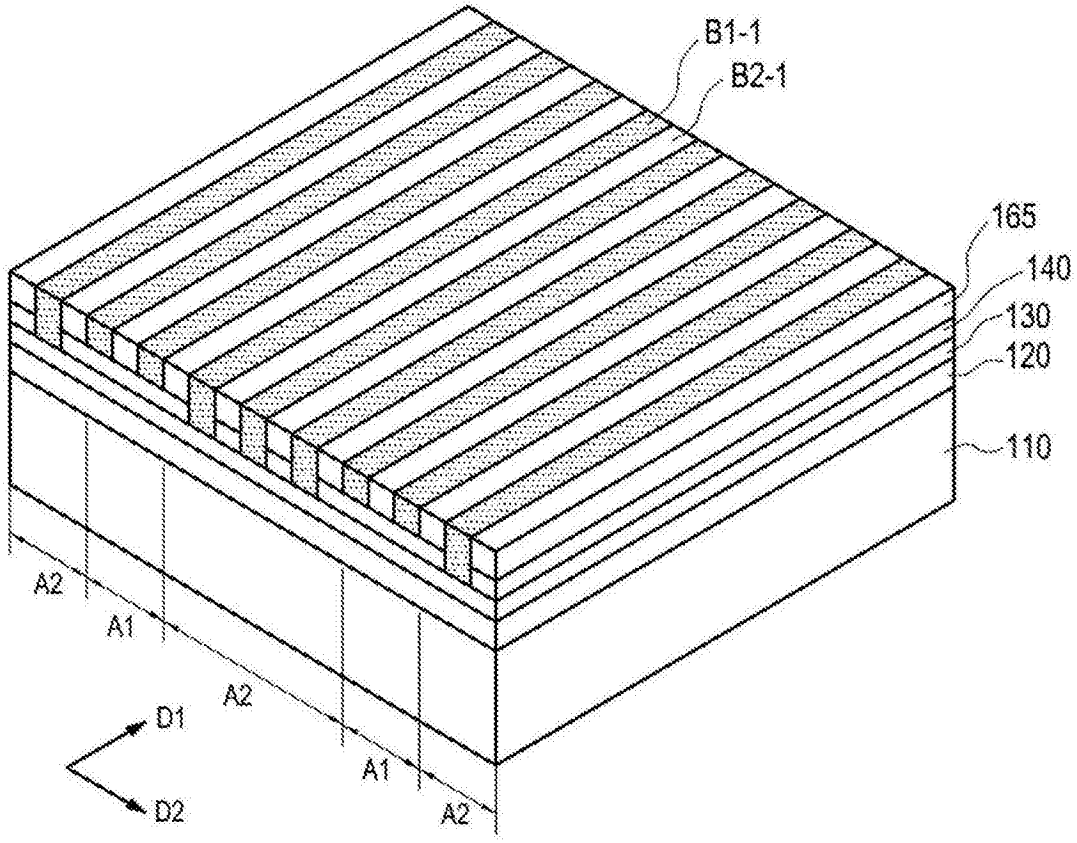


图11I

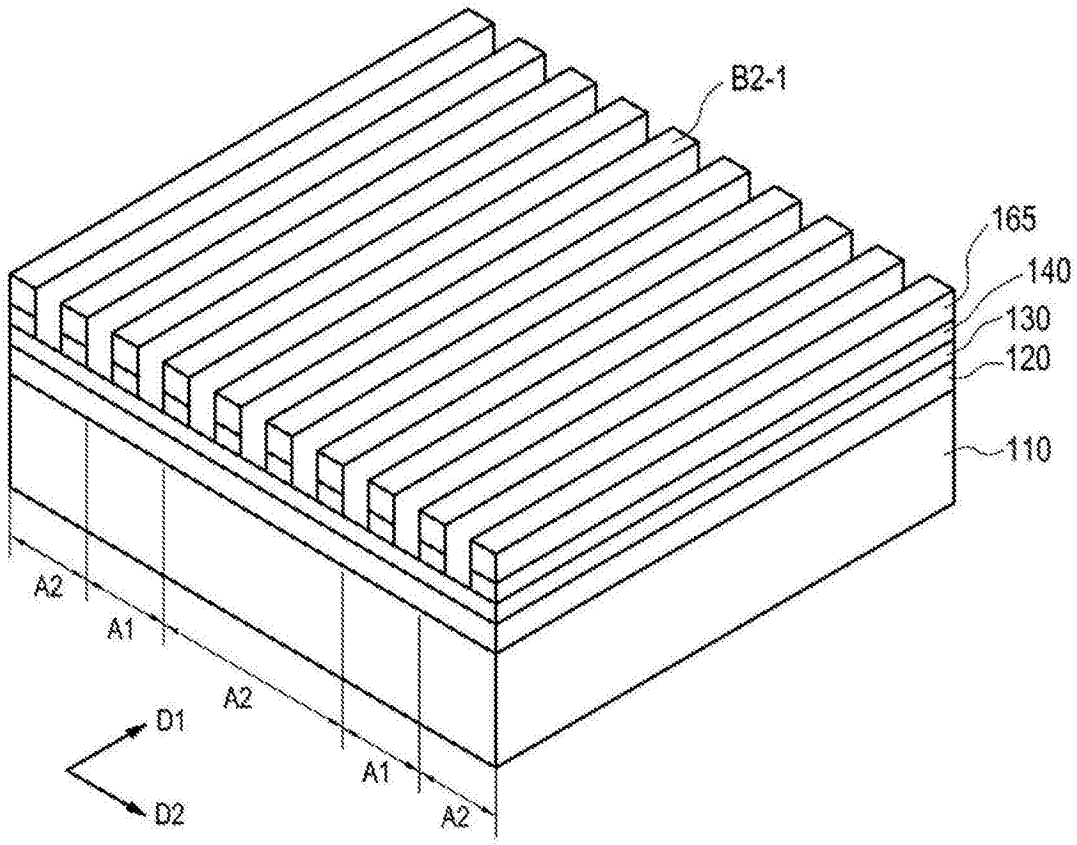


图11J

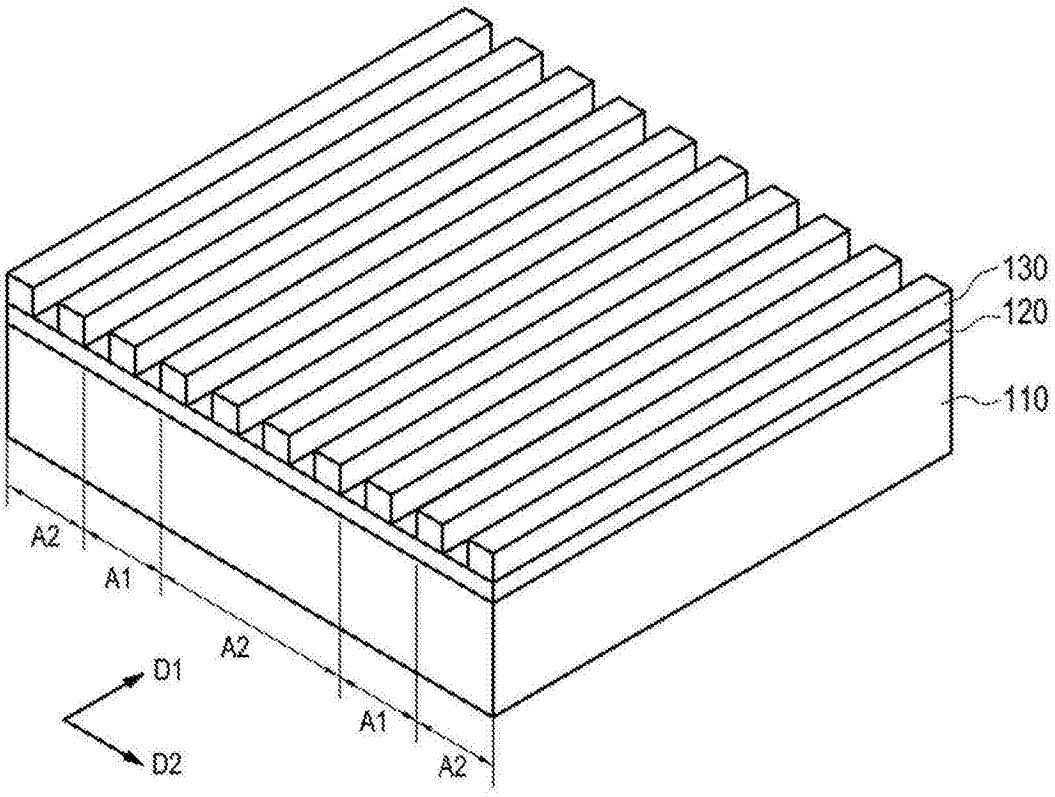


图11K

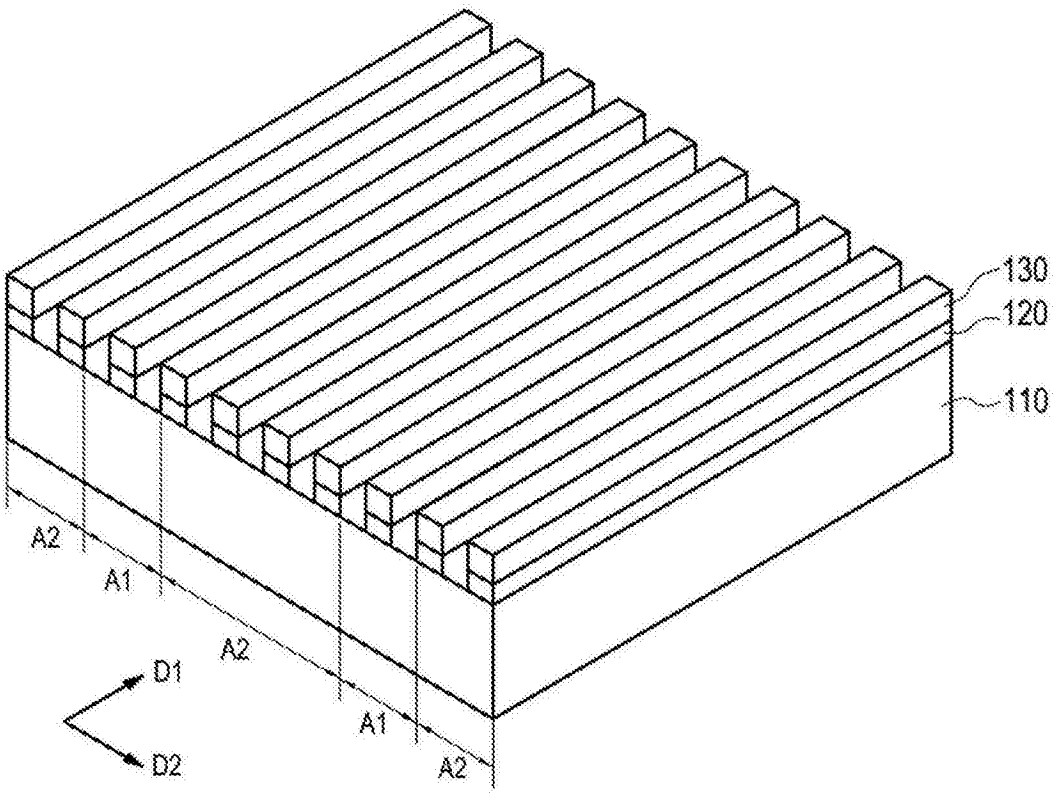


图11L