



(21) 申請案號：103142782

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 08 日

(51) Int. Cl. :

*C08F297/00 (2006.01)**C08F212/14 (2006.01)**C08F216/12 (2006.01)**C08F220/10 (2006.01)**C08F218/00 (2006.01)**C08F228/00 (2006.01)**C08F238/00 (2006.01)**C08F236/00 (2006.01)**C08F210/00 (2006.01)**C08F216/36 (2006.01)**C08J7/04 (2006.01)**C08J5/00 (2006.01)**C08L53/00 (2006.01)**G03F7/00 (2006.01)*

(30) 優先權：2013/12/06

南韓

10-2013-0151865

2013/12/06

南韓

10-2013-0151866

2013/12/06

南韓

10-2013-0151867

2013/12/20

南韓

10-2013-0159994

2014/09/30

南韓

10-2014-0131964

(71) 申請人：L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)

南韓

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

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：20 共 83 頁

(54) 名稱

嵌段共聚物

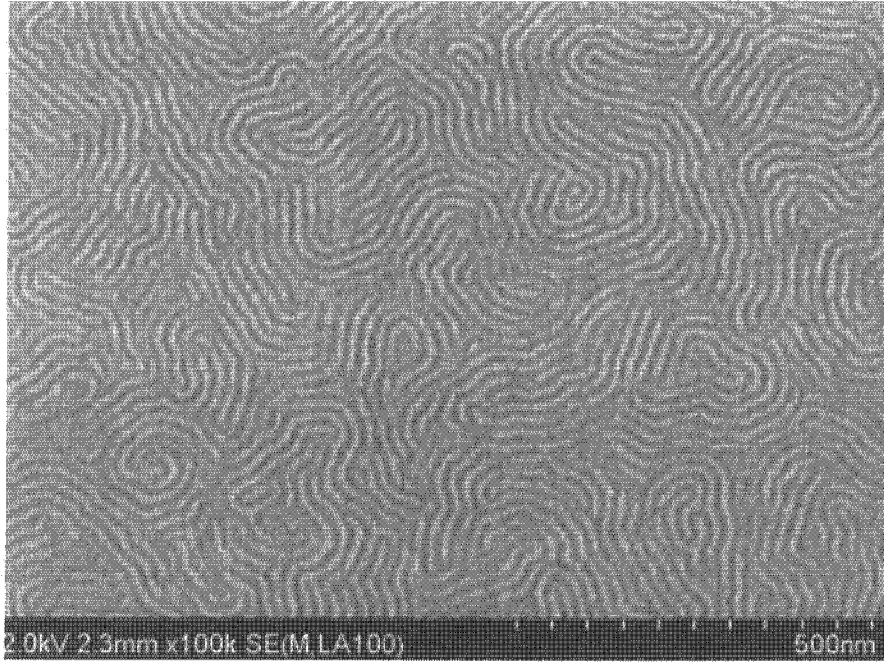
BLOCK COPOLYMER

(57) 摘要

本發明提供嵌段共聚物及其應用。該嵌段共聚物具有極佳的自組裝性質及相分離，且在必要時可對其自由施予各種必需的功能。

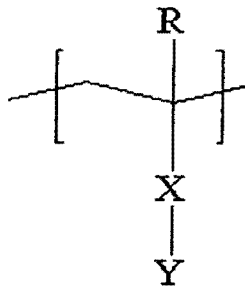
The present application provides the block copolymers and their application. The block copolymer has an excellent self assembling property and phase separation and various required functions can be freely applied thereto as necessary.

圖 4



式 4

[式 4]



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 (中文/英文)

嵌段共聚物

Block copolymer

【技術領域】

[0001] 本發明關於嵌段共聚物。

【先前技術】

[0002] 嵌段共聚物具有分子結構，其中具有在化學上彼此不同的結構之聚合物子單元係以共價鍵連結。嵌段共聚物能夠經由相分離而形成週期性對準之結構，諸如球體、圓柱體或片層。由嵌段共聚物之自組裝所形成的結構之結構域大小可在寬廣的範圍內調整，且可製備各種形狀的結構。因此，該等可被利用於以微影術之圖案形成方法、各種磁性記錄媒體或新一代奈米裝置中，諸如金屬點、量子點或奈米線、高密度磁性儲存媒體、及類似者。

【發明內容】

技術目的

[0003] 本發明提供嵌段共聚物及其應用。

解決辦法

[0004] 如本文所使用之術語“烷基”可指具有 1 至 20，1 至 16，1 至 12，1 至 8，或 1 至 4 個碳原子之烷基，除非另有其他定義。烷基可具有線性、分枝或環狀結構，且可隨意地經至少一個取代基取代。

[0005] 如本文所使用之術語“烷氧基”可指具有 1 至 20，1 至 16，1 至 12，1 至 8，或 1 至 4 個碳原子之烷氧基，除非另有其他定義。烷氧基可具有線性、分枝或環狀結構，且可隨意地經至少一個取代基取代。

[0006] 如本文所使用之術語“烯基或炔基”可指具有 2 至 20，2 至 16，2 至 12，2 至 8，或 2 至 4 個碳原子之烯基或炔基，除非另有其他定義。烯基或炔基可具有線性、分枝或環狀結構，且可隨意地經至少一個取代基取代。

[0007] 如本文所使用之術語“伸烷基”可指具有 1 至 20，1 至 16，1 至 12，1 至 8，或 1 至 4 個碳原子之伸烷基，除非另有其他定義。伸烷基可具有線性、分枝或環狀結構，且可隨意地經至少一個取代基取代。

[0008] 如本文所使用之術語“伸烯基或伸炔基”可指具有 2 至 20，2 至 16，2 至 12，2 至 8，或 2 至 4 個碳原子之伸烯基或伸炔基，除非另有其他定義。伸烯基或伸炔基可具有線性、分枝或環狀結構，且可隨意地經至少一個取代基取代。

[0009] 如本文所使用之術語“芳基或伸芳基”可為自包括一個苯環結構或其中至少兩個苯環以共享一或兩個

碳原子或以隨意的連結基（linker）連結之結構的化合物，或化合物的衍生物所衍生之單價或二價結構，除非另有其他定義。芳基或伸芳基可為具有 6 至 30，6 至 25，6 至 21，6 至 18，或 6 至 13 個碳原子之芳基，除非另有其他定義。

[0010] 如本文所使用之術語“芳族結構”可指芳基或伸芳基。

[0011] 如本文所使用之術語“脂環狀結構”可指不為芳族環狀結構的環狀烴結構。脂環狀結構可為具有 3 至 30，3 至 25，3 至 21，3 至 18，或 3 至 13 個碳原子之結構，除非另有其他定義。

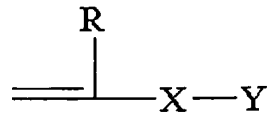
[0012] 如本文所使用之術語“單鍵”可指其中沒有原子於對應位置上之例子。例如，在其中“B”為以“A-B-C”表示的結構中之單鍵的例子意指在“B”位置上沒有原子，且因此以“A-C”表示的結構係由“A”直接連接至“C”而形成。

[0013] 可隨意地取代烷基、烯基、炔基、伸烷基、伸烯基、伸炔基、烷氧基、芳基、伸芳基、鏈、芳族結構及類似者的取代基可為羥基、鹵素原子、羧基、縮水甘油基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基、硫醇基、烷基、烯基、炔基、伸烷基、伸烯基、伸炔基、烷氧基或芳基，但不限於此。

[0014] 在一個實施態樣中，可提供如以下式 1 表示之單體，其具有新穎結構且能夠形成嵌段共聚物。

[0015]

[式 1]



[0016] 在式 1 中，R 氫或烷基，且 X 為單鍵、氧原子、硫原子、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、羰基、伸烷基、伸烯基、伸炔基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}_1-$ 或 $-\text{X}_1-\text{C}(=\text{O})-$ 。在上式中， X_1 可為氧原子、硫原子、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基，且 Y 可為包括與具有 8 或更多個形成鏈的原子之鏈連結的環狀結構之單價取代基。

[0017] 在另一實施態樣中，在式 1 中，X 可為單鍵、氧原子、羰基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 或 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ ；或 X 可為 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ ，但不受限於此。

[0018] 在式 1 中，單價取代基 Y 包括由至少 8 個形成鏈的原子所形成之鏈結構。

[0019] 如本文所使用之術語“形成鏈的原子”係指形成特定鏈之線性結構的原子。鏈可具有線性或分枝結構；然而，形成鏈的原子之數量僅以形成最長直鏈的原子之數量計算。因此，在其中形成鏈的原子為碳原子之例子中，未將其他原子計算為形成鏈的原子之數量，諸如連結至碳原子之氫原子及類似者。再者，在分枝鏈之例子中，形成鏈的原子之數量為形成最長鏈的原子之數量。例如，鏈為正戊基，所有形成鏈的原子為碳原子且其數量為 5。若鏈為 2-甲基戊基，則所有形成鏈的原子亦為碳原子且其



數量為 5。形成鏈的原子可為碳、氧、硫或氮及類似者，且適當的形成鏈的原子可為碳、氧或氮；或碳或氧。形成鏈的原子之數量可為 8 或更多，9 或更多，10 或更多，11 或更多，或 12 或更多。形成鏈的原子之數量可為 30 或更少，25 或更少，20 或更少，或 16 或更少。

[0020] 當式 1 化合物形成嵌段共聚物時，嵌段共聚物可由於鏈的存在而顯示極佳的自組裝性質。

[0021] 在一個實施態樣中，鏈可為線性烴鏈，諸如線性烷基。在此例子中，烷基可為具有 8 或更多，8 至 30，8 至 25，8 至 20，或 8 至 16 個碳原子之烷基。烷基中之至少一個碳原子可隨意地經氧原子取代，且烷基中之至少一個氫原子可隨意地經另一取代基取代。

[0022] 在式 1 中，Y 可包括環狀結構。鏈可連結至環狀結構。由化合物所形成的嵌段共聚物之自組裝性質可由於環狀結構而進一步改進。環狀結構可為芳族結構或脂環狀結構。

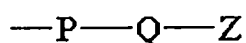
[0023] 鏈可直接連結至環狀結構或可經由連結基連結至環狀結構。氧原子、硫原子、 $-NR_1-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、羰基、伸烷基、伸烯基、伸炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$ 可經例證為連結基。在上式中， R_1 可為氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基，且 X_1 可為單鍵、氧原子、硫原子、 $-NR_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基，且在上式中， R_2 可為氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基。適當的連結基可為氧原子或氮原子。例如，鏈可經由氧原子

或氮原子連結至芳族結構。在此例子中，連結基可為氧原子或 $-NR_1-$ ，其中 R_1 可為氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基。

[0024] 在一個實施態樣中，式 1 之 Y 可以下式 2 表示。

[0025]

[式 2]



[0026] 在式 2 中，P 可為伸芳基，Q 可為單鍵、氧原子或 $-NR_3-$ ，其中 R_3 可為氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基，且 Z 可為具有至少 8 個形成鏈的原子之鏈。在其中式 1 之 Y 為式 2 之取代基的例子中，式 2 之 P 可直接連結至式 1 之 X。

[0027] 在式 2 中，適當的 P 可為具有 6 至 12 個碳原子之伸芳基，諸如伸苯基，但不限於此。

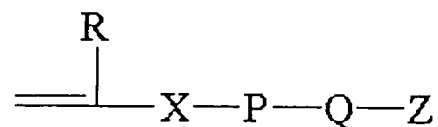
[0028] 在式 2 中，適當的 Q 可為氧原子或 $-NR_1-$ ，其中 R_1 可為氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基。

[0029] 其中 R 為氫原子或烷基；或氫原子或具有 1 至 4 個碳原子之烷基，X 為 $-C(=O)-O-$ ，且 Y 為式 2 之取代基，其中 P 為具有 6 至 12 個碳原子之伸芳基或伸苯基，Q 為氧原子，且 Z 為具有 8 或更多個形成鏈的原子之鏈的式 1 之單體可經例證為式 1 之單體適當的實施態樣。

[0030] 因此，下式 3 之單體可經例證為適當的實施態樣。

[0031]

[式3]



[0032] 在式 3 中，R 為氫原子或具有 1 至 4 個碳原子之烷基，X 為 -C(=O)-O-，P 為具有 6 至 12 個碳原子之伸芳基，Q 為氧原子，且 Z 為具有 8 或更多個形成鏈的原子之上述鏈。

[0033] 本發明的另一實施態樣關於一種用於製備嵌段共聚物之方法，其包含藉由將單體聚合來形成嵌段之步驟。

[0034] 用於製備嵌段共聚物之特定方法未受到特別的限制，只要其包含藉由使用上述單體來形成嵌段共聚物的至少一個嵌段之步驟。

[0035] 例如，嵌段共聚物可藉由使用單體之活性自由基聚合反應（LRP）來製備。例如，有以下方法：諸如陰離子聚合反應，其中嵌段共聚物係在無機酸鹽（諸如鹼金屬或鹼土金屬之鹽）的存在下使用有機稀土金屬錯合物或有機鹼金屬化合物作為聚合引發劑而合成；陰離子聚合反應，其中嵌段共聚物係在有機鋁化合物的存在下使用有機鹼金屬化合物作為聚合引發劑而合成；使用原子轉移自由基聚合劑作為聚合控制劑的原子轉移自由基聚合反應（ATRP）；以電子轉移再生之活化劑（ATGET）進行的 ATRP，其係在產生電子之有機或無機還原劑的存在下使

用原子轉移自由基聚合劑作為聚合控制劑進行聚合反應；以連續活化劑再生之引發劑（ICAR）進行的 ATRP；使用無機還原劑可逆式加成-開環鏈轉移劑之可逆式加成-開環鏈轉移（RAFT）聚合反應；及使用有機鉈化合物作為引發劑之方法，且可在上述方法之中選擇適當的方法。

[0036] 在一個實施態樣中，嵌段共聚物可藉由以下方法製備：包括將包含能夠在自由基引發劑及活性自由基聚合試劑的存在下形成嵌段之單體的材料以活性自由基聚合反應聚合。

[0037] 在嵌段共聚物的製備中，用於形成與由上述單體所形成之嵌段一起包括在嵌段共聚物中的其他嵌段之方法未受到特別的限制，且其他單體可藉由考慮到欲形成之嵌段種類而選擇適當的單體來形成。

[0038] 用於製備嵌段共聚物之方法可另外包括在非溶劑中沉澱出由上述方法所製造之聚合產物。

[0039] 自由基引發劑的種類可考慮到聚合效率而予以適當地選擇，沒有特別的限制，且可使用偶氮化合物，諸如偶氮雙異丁腈（AIBN）或 2,2'-偶氮雙-(2,4-二甲基戊腈)，或過氧化物化合物，諸如苯甲醯基過氧化物（BPO）或二-三級丁基過氧化物（DTBP）。

[0040] LRP 可在溶劑中進行，諸如二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯苯、二氯苯、苯、甲苯、丙酮、氯仿、四氫呋喃、二噁烷、乙二醇二甲醚（monoglyme）、二甘醇二甲醚、二甲基甲醯胺、二甲基亞砷或二甲基乙醯胺。

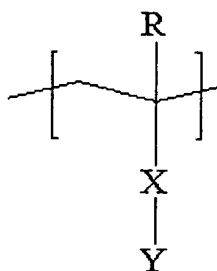
[0041] 可使用例如醇（諸如甲醇、乙醇、正丙醇或異丙醇）、二醇（諸如乙二醇）或醚化合物（諸如正己烷、環己烷、正庚烷或石油醚）作為非溶劑，但是沒有限制。

[0042] 本發明的又另一實施態樣關於包括使用單體所形成的嵌段（在下文可稱為第一嵌段）之嵌段共聚物。

[0043] 嵌段可以例如式 4 表示。

[0044]

[式 4]



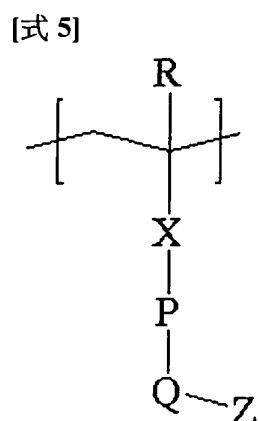
[0045] 在式 4 中，R、X 和 Y 可分別與關於式 1 之 R、X 和 Y 所述者相同。

[0046] 因此，在式 4 中，R 可為氫或具有 1 至 4 個碳原子之烷基，X 可為單鍵、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、羰基、伸烷基、伸烯基、伸炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$ ，其中 X_1 可為氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基，且 Y 可為包括與具有 8 或更多個形成鏈的原子之鏈連結的環狀結構之單價取代基。上文說明可以相同的方式應用為上述各取代基之特定類型。

[0047] 在一個實施態樣中，第一嵌段可為式 4 之嵌段，其中 R 為氫或烷基；或氫或具有 1 至 4 個碳原子之烷

基，X 為 $-C(=O)-O-$ ，且 Y 為以式 2 表示之取代基。此種嵌段可稱為 1A 嵌段，但不受限於此。此嵌段可以下式 5 表示。

[0048]

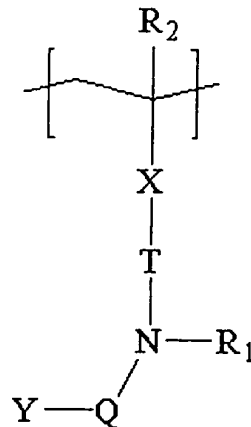


[0049] 在式 5 中，R 可為氫原子或具有 1 至 4 個碳原子之烷基，X 可為單鍵、氧原子、 $-C(=O)-O-$ 或 $-O-C(=O)-$ 、P 可為伸芳基，Q 可為氧原子或 $-NR_3-$ ，其中 R_3 可為氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基，Z 為具有 8 或更多個形成鏈的原子之鏈。在另一實施態樣中，式 5 之 Q 可為氧原子。

[0050] 在另一實施態樣中，第一嵌段可為以式 6 表示之嵌段。此種第一嵌段在本文可稱為 1B 嵌段。

[0051]

[式 6]



[0052] 在式 6 中， R_1 和 R_2 可各自獨立為氫或具有 1 至 4 個碳原子之烷基， X 可為單鍵、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、羰基、伸烷基、伸烯基、伸炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$ ，其中 X_1 可為單鍵、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基， T 可為單鍵或伸芳基， Q 可為單鍵或羰基，且 Y 可為具有至少 8 個形成鏈的原子之鏈。

[0053] 在式 6 之 1B 嵌段中， X 可為單鍵、氧原子、羰基、 $-C(=O)-O-$ 或 $-O-C(=O)-$ 。

[0054] 關於式 1 之上文說明可以相同的方式應用為 1B 嵌段中的鏈 Y 之特別的實施態樣。

[0055] 在另一實施態樣中，第一嵌段可為以式 4 至 6 中之至少一者表示之嵌段，其中具有 8 或更多個形成鏈的原子之鏈的至少一個形成鏈的原子之電負度為 3 或更大。在另一實施態樣中，形成鏈的原子之電負度可為 3.7 或更小。此種嵌段在本文可稱為 1C 嵌段。氮原子或氧原子可經例證為具有 3 或更大的電負度之原子，但不受限於此。

[0056] 與第一嵌段（諸如 1A、1B 或 1C 嵌段）一起包括在嵌段共聚物中之另一嵌段的種類（在下文可稱為第二嵌段）未受到特別的限制。

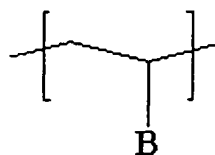
[0057] 例如，第二嵌段可為聚乙烯基吡咯啶酮嵌段、聚乳酸嵌段、聚乙烯基吡啶嵌段、聚苯乙烯嵌段（諸如聚苯乙烯嵌段或聚三甲基矽基苯乙烯）、聚環氧烷嵌段（諸如聚環氧乙烷嵌段）或聚烯烴嵌段（諸如聚乙烯嵌段或聚異戊二醇嵌段或聚丁二烯嵌段）。在本文所使用的此種嵌段可稱為 2A 嵌段。

[0058] 在一個實施態樣中，與第一嵌段（諸如 1A、1B 或 1C 嵌段）一起包括在嵌段共聚物中之第二嵌段可為包括芳族結構之嵌段，該芳族結構包含至少一個鹵素原子。

[0059] 此種第二嵌段可以例如下式 7 表示且可稱為 2B 嵌段。

[0060]

[式 7]



[0061] 在式 7 中，B 可為具有包括至少一個鹵素原子之芳族結構的單價取代基。

[0062] 此種第二嵌段可與上述第一嵌段有效地交互作用，使得嵌段共聚物可具有極佳的自組裝特徵。

[0063] 式 7 之芳族結構可為例如具有 6 至 18 或 6 至

12 個碳原子之芳族結構。

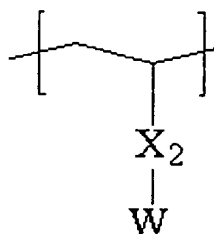
[0064] 再者，在式 7 中所包括的鹵素原子可為但不限於氟原子或氯原子，且適合為氟原子。

[0065] 在一個實施態樣中，式 7 之 B 可為具有 6 至 12 個碳原子之芳族結構的單價取代基，該芳族結構經 1 或更多，2 或更多，3 或更多，4 或更多，或 5 或更多個鹵素原子取代。鹵素原子之數量的上限未受到特別的限制，但是其可為 10 或更少，9 或更少，8 或更少，7 或更少，或 6 或更少個鹵素原子。

[0066] 例如，以式 7 表示之嵌段（其為 2B 嵌段）可以下式 8 表示。

[0067]

[式 8]

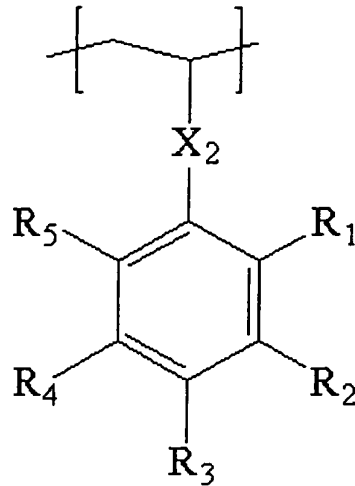


[0068] 在式 8 中，X₂ 可為單鍵、氧原子、硫原子、-S(=O)₂-、伸烷基、伸烯基、伸炔基、-C(=O)-X₁- 或 -X₁-C(=O)-，其中 X₁ 為單鍵、氧原子、硫原子、-S(=O)₂-、伸烷基、伸烯基或伸炔基，且 W 可為經至少一個鹵素原子取代之芳基。在上式中，W 可為經至少一個鹵素原子取代之芳基，例如具有 6 至 12 個碳原子且經 2 或更多，3 或更多，4 或更多，或 5 或更多個鹵素原子取代之芳基。

[0069] 2B 嵌段可以例如下式 9 表示。

[0070]

[式 9]



[0071] 在式 9 中， X_2 可為單鍵、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基、伸炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$ ，其中 X_1 為單鍵、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基，且 R_1 至 R_5 可各自獨立為氫、烷基、鹵烷基或鹵素原子。在 R_1 至 R_5 中所包括的鹵素原子之數量為 1 或更多。

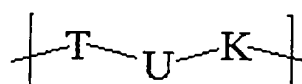
[0072] 在式 9 中，在另一實施態樣中， X_2 可為單鍵、氧原子、伸烷基、 $-C(=O)-O-$ 或 $-O-C(=O)-$ 。

[0073] 在式 9 中， R_1 至 R_5 可各自獨立為氫、烷基、鹵烷基或鹵素原子，及 R_1 至 R_5 可包括 1 或更多，2 或更多，3 或更多，4 或更多，或 5 或更多個鹵素原子，諸如氟原子。在 R_1 至 R_5 中所包括的鹵素原子（諸如氟原子）之數量可為例如 10 或更少，9 或更少，8 或更少，7 或更少，6 或更少。

[0074] 在一個實施態樣中，第二嵌段可為以式 10 表示之嵌段。在本文所使用的此種嵌段可稱為 2C 嵌段。

[0075]

〔式 10〕



[0076] 在式 10 中，T 和 K 可各自獨立為氧原子或單鍵，及 U 可為伸烷基。

[0077] 在一個實施態樣中，在 2C 嵌段中，式 10 之 U 可為具有 1 至 20，1 至 16，1 至 12，1 至 8，或 1 至 4 個碳原子之伸烷基。

[0078] 在另一實施態樣中，2C 嵌段可為式 10 之嵌段，其中式 10 之 T 和 K 中之一者為單鍵，而式 10 之 T 和 K 中之另一者為氧原子。在上述嵌段中，U 可為具有 1 至 20，1 至 16，1 至 12，1 至 8，或 1 至 4 個碳原子之伸烷基。

[0079] 在又另一實施態樣中，2C 嵌段可為式 10 之嵌段，其中式 10 之 T 和 K 中之二者為氧原子。在上述嵌段中，U 可為具有 1 至 20，1 至 16，1 至 12，1 至 8，或 1 至 4 個碳原子之伸烷基。

[0080] 在又另一實施態樣中，第二嵌段可為包括至少一個金屬原子或類金屬原子之嵌段。此種嵌段可稱為 2D 嵌段。當關於例如包括自組裝之嵌段共聚物的膜進行蝕刻方法時，此嵌段可改進蝕刻選擇性。

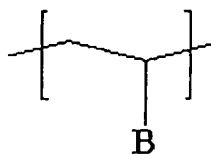
[0081] 在 2D 嵌段中的金屬原子或類金屬原子可為矽原子、鐵原子或硼原子，但是未受到特別的限制，只要其可由於與嵌段共聚物中的另一原子不同而展現適合的蝕刻選擇性。

[0082] 2D 嵌段可包括 1 或更多，2 或更多，3 或更多，4 或更多，或 5 或更多個與金屬或類金屬原子一起的鹵素原子，例如氟原子。2D 嵌段可包括 10 或更少，9 或更少，8 或更少，7 或更少，或 6 或更少個鹵素原子，諸如氟原子。

[0083] 2D 嵌段可以式 11 表示。

[0084]

[式 11]



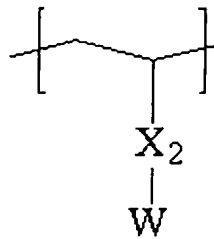
[0085] 在式 11 中，B 可為具有包括鹵素原子之芳族結構的單價取代基及具有金屬原子或類金屬原子之取代基。

[0086] 式 11 之芳族結構可為具有 6 至 12 個碳原子之芳族結構，例如芳基或伸芳基。

[0087] 式 11 之 2D 嵌段可以下式 12 表示。

[0088]

[式 12]



[0089] 在式 12 中， X_2 可為單鍵、氧原子、硫原子、 $-NR_1-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基、伸炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$ ，其中 R_1 為氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基，且 X_1 為單鍵、氧原子、硫原子、 $-NR_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基，且 W 可為包括至少一個鹵素原子及包括金屬原子或類金屬原子之取代基的芳基。

[0090] 在上式中， W 可為具有 6 至 12 個碳原子且包括至少一個鹵素原子及包括金屬原子或類金屬原子之取代基的芳基。

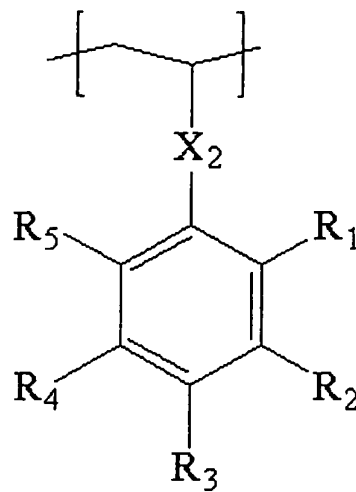
[0091] 芳基可包括至少 1 個或 1 至 3 個包括金屬原子或類金屬原子之取代基及 1 或更多，2 或更多，3 或更多，4 或更多，或 5 或更多個鹵素原子。

[0092] 其中可包括 10 或更少，9 或更少，8 或更少，7 或更少，或 6 或更少個鹵素原子。

[0093] 式 12 之 2D 嵌段可以下式 13 表示。

[0094]

[式 13]



[0095] 在式 13 中，X₂ 可為單鍵、氧原子、硫原子、-NR₁-、-S(=O)₂-、伸烷基、伸烯基、伸炔基、-C(=O)-X₁- 或 -X₁-C(=O)-，其中 R₁ 可為氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基，且 X₁ 可為單鍵、氧原子、硫原子、-NR₂-、-S(=O)₂-、伸烷基、伸烯基或伸炔基，R₁ 至 R₅ 可各自獨立為 氫、烷基、鹵烷基、鹵素原子或包括金屬或類金屬原子之取代基，其先決條件為 R₁ 至 R₅ 中之至少一者包括鹵素原子，且 R₁ 至 R₅ 中之至少一者為包括金屬或類金屬原子之取代基。

[0096] 在式 13 中，R₁ 至 R₅ 中之 1 或更多個，1 至 3 個或 1 至 2 個可為包括金屬或類金屬原子之取代基。

[0097] 在式 13 中，1 或更多，2 或更多，3 或更多，4 或更多，或 5 或更多個鹵素原子可包括在 R₁ 至 R₅ 中。在 R₁ 至 R₅ 中所包括的鹵素原子之數量可為 10 或更少，9 或更少，8 或更少，7 或更少，或 6 或更少。

[0098] 上述包括金屬或類金屬原子之取代基可為碳

硼烷基 (carboranyl group) 或倍半矽氧烷基 (諸如多面體寡聚合倍半矽氧烷基)、二茂鐵基或三烷基矽氧基。然而，該等未受到特別的限制，只要經選擇的該等包括至少一個金屬或類金屬原子，以便獲得蝕刻選擇性。

[0099] 在又另一實施態樣中，第二嵌段可為包括原子之嵌段，該原子為具有 3 或更大的電負度之原子且為非鹵素原子之原子 (在下文稱為非鹵素原子)。此種嵌段可稱為 2E 嵌段。在另一實施態樣中，在 2E 嵌段中的非鹵素原子之電負度可為 3.7 或更小。

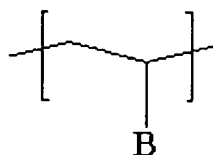
[0100] 在 2E 嵌段中的非鹵素原子可為但不限於氮原子或氧原子。

[0101] 2E 嵌段可包括具有 3 或更大的電負度之非鹵素原子與 1 或更多，2 或更多，3 或更多，4 或更多，或 5 或更多個鹵素原子，例如氟原子。在 2E 嵌段中的鹵素原子 (諸如氟原子) 之數量可包括 10 或更少，9 或更少，8 或更少，7 或更少，或 6 或更少。

[0102] 2E 嵌段可以式 14 表示。

[0103]

[式 14]



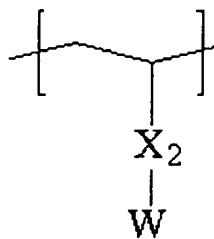
[0104] 在式 14 中，B 可為具有芳族結構之單價取代基，該芳族結構包括具有 3 或更大的電負度之非鹵素原子的取代基及包括鹵素原子。

[0105] 式 14 之芳族結構可為具有 6 至 12 個碳原子之芳族結構，例如芳基或伸芳基。

[0106] 在另一實施態樣中，式 14 之嵌段可以下式 15 表示。

[0107]

[式 15]



[0108] 在式 15 中， X_2 可為單鍵、氧原子、硫原子、 $-NR_1-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基、伸炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$ ，其中 R_1 可為氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基，且 X_1 可為單鍵、氧原子、硫原子、 $-NR_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基，且 W 可為包括取代基及至少一個鹵素原子之芳基，該取代基包括具有 3 或更大的電負度之非鹵素原子。

[0109] 在上式中， W 可為具有 6 至 12 個碳原子、包括取代基及包括至少一個鹵素原子的之芳基，該取代基包括具有 3 或更大的電負度之非鹵素原子。

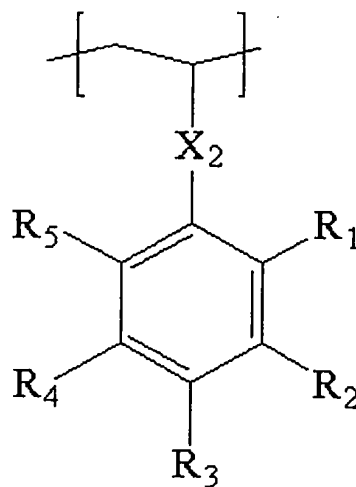
[0110] 此種芳基可包括至少 1 個或 1 至 3 個取代基，該取代基包括具有 3 或更大的電負度之非鹵素原子。另外，芳基可包括 1 或更多，2 或更多，3 或更多，4 或更多，或 5 或更多個鹵素原子。在上式中，芳基可包括

10 或更少，9 或更少，8 或更少，7 或更少，或 6 或更少個鹵素原子。

[0111] 在另一實施態樣中，式 15 之嵌段可以式 16 表示。

[0112]

[式 16]



[0113] 在式 16 中，X₂ 可為單鍵、氧原子、硫原子、-NR₁-、-S(=O)₂-、伸烷基、伸烯基、伸炔基、-C(=O)-X₁- 或 -X₁-C(=O)-，其中 R₁ 可為氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基，且 X₁ 可為單鍵、氧原子、硫原子、-NR₂-、-S(=O)₂-、伸烷基、伸烯基或伸炔基，且 R₁ 至 R₅ 可各自獨立為氫、烷基、鹵烷基、鹵素原子和包括具有 3 或更大的電負度之非鹵素原子的取代基。在上式中，R₁ 至 R₅ 中之至少一者為鹵素原子，且 R₁ 至 R₅ 中之至少一者為包括具有 3 或更大的電負度之非鹵素原子之取代基。

[0114] 在式 16 中，R₁ 至 R₅ 中之至少 1 個，1 至 3 個，或 1 至 2 個可為上述包括具有 3 或更大的電負度之非

鹵素原子的取代基。

[0115] 在式 16 中， R_1 至 R_5 可包括 1 或更多，2 或更多，3 或更多，4 或更多，或 5 或更多個鹵素原子。 R_1 至 R_5 可包括 10 或更少，9 或更少，8 或更少，7 或更少，或 6 或更少個鹵素原子。

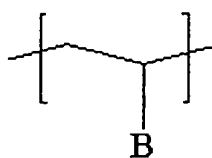
[0116] 上述包括具有 3 或更大的電負度之非鹵素原子的取代基可為但不限於羥基、烷氧基、羧基、醯胺基、環氧乙烷基、腈基、吡啶基或胺基。

[0117] 在另一實施態樣中，第二嵌段可包括具有雜環取代基之芳族結構。此種第二嵌段在本文可稱為 2F 嵌段。

[0118] 2F 嵌段可以式 17 表示。

[0119]

[式 17]



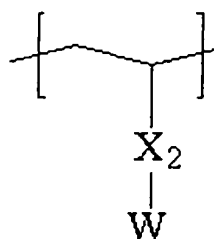
[0120] 在式 17 中，B 可為具有芳族結構之單價取代基，該芳族結構具有 6 至 12 個碳原子且經雜環取代基取代。

[0121] 若必要時，式 17 之芳族結構可包括至少一個鹵素原子。

[0122] 式 17 之嵌段可以式 18 表示。

[0123]

[式 18]

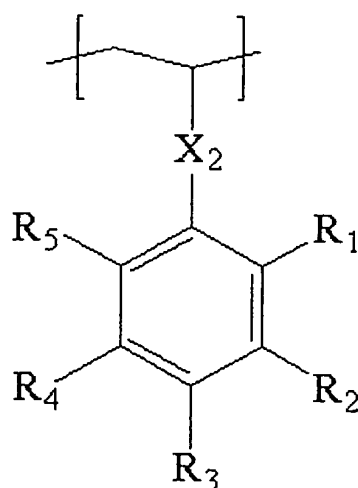


[0124] 在式 18 中， X_2 可為單鍵、氧原子、硫原子、 $-NR_1-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基、伸炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$ ，其中 R_1 可為氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基，且 X_1 可為單鍵、氧原子、硫原子、 $-NR_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基，且 W 可為具有 6 至 12 個碳原子及具有雜環取代基之芳基。

[0125] 式 18 之嵌段可以式 19 表示。

[0126]

[式 19]



[0127] 在式 19 中， X_2 可為單鍵、氧原子、硫原子、 $-NR_1-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基、伸炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$ ，其中 R_1 可為氫、烷基、烯基、炔基、烷氧

基或芳基，且 X_1 可為單鍵、氧原子、硫原子、 $-NR_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基，且 R_1 至 R_5 可各自獨立為氫、烷基、鹵烷基、鹵素原子或雜環取代基。在上式中， R_1 至 R_5 中之至少一者為雜環取代基。

[0128] 在式 19 中， R_1 至 R_5 中之至少一者（例如，1 至 3 個或 1 至 2 個）可為雜環取代基，而其他可為氫原子、烷基或鹵素原子；或氫原子或鹵素原子；或氫原子。

[0129] 上述雜環取代基可為但不限於自酞醯亞胺所衍生之取代基、自噻吩（thiopene）所衍生之取代基、自噻唑所衍生之取代基、自咪唑所衍生之取代基或自咪唑所衍生之取代基。

[0130] 本發明的嵌段共聚物可包括上述第一嵌段中之至少一者和上述第二嵌段中之至少一者。此種嵌段共聚物可包括 2 或 3 個嵌段，或 3 或更多個嵌段。在一個實施態樣中，嵌段共聚物可為包括第一嵌段中之任一者和第二嵌段中之任一者的二嵌段共聚物。

[0131] 此種嵌段共聚物基本上可顯示極佳的自組裝性質或相分離性質。再者，若為了使嵌段共聚物滿足下述參數中之至少一個參數而進行嵌段的選擇及組合，則可進一步改進自組裝性質或相分離性質。

[0132] 嵌段共聚物可經相分離，因為其包含二或多個彼此經由共價鍵連結之聚合物鏈。本發明的嵌段共聚物顯示極佳的相分離性質，若必要時可以微相分離形成奈米級結構。奈米級結構的形狀或大小可由嵌段共聚物的大小



(分子量及類似者)或嵌段的相對比率來控制。由相分離所形成的結構可包括球體、圓柱體、五角二十四面體 (gyroid)、片層和倒置結構，且形成上述結構之能力可稱為自組裝性質。在上述具有各種結構的各種嵌段共聚物之中，本發明者確認滿足下述參數中之至少一個參數的嵌段共聚物可顯示進一步改進之嵌段共聚物基本上具有的自組裝性質。嵌段共聚物可滿足下述參數中之一個參數或下述參數中之二或多個參數。尤其確認有可能藉由滿足適當的參數之嵌段共聚物而使嵌段共聚物顯示垂直對準性質。如本文所使用之術語“垂直對準性質”可指嵌段共聚物之對準性質且可指其中由嵌段共聚物所形成之奈米級結構係垂直對準基板的方向之例子。控制嵌段共聚物之自組裝結構相對於各種基板垂直或平行對準的技術為嵌段共聚物之實際應用的重大部分。嵌段共聚物層中的奈米級結構之對準按慣例係取決於形成嵌段共聚物的嵌段之中的何種嵌段暴露於表面或空氣。一般而言，因為許多基板為極性及空氣為非極性，所以具有比嵌段共聚物中的其他嵌段更高極性之嵌段在基板上濕潤及具有比嵌段共聚物中的其他嵌段更低極性之嵌段濕潤關於空氣之間的界面。因此，提出許多為了使嵌段共聚物之彼此具有不同性質的嵌段同時濕潤基板的技術，且最典型的方法係藉由製備中性表面來控制對準。然而，在一個實施態樣中，藉由控制下述參數可使嵌段共聚物相對於基板垂直對準，而不進行達成垂直對準之按慣例已知的處理，包括中性表面處理。再者，在另外

的實施態樣中，關於大面積的垂直對準可藉由熱退火而於短時間內達成。

[0133] 在一個實施態樣中，嵌段共聚物可在疏水性表面上形成以掠角入射小角度 X 射線散射 (grazing incidence small angle X ray scattering) (GISAXS) 顯示面內相位繞射圖案的層。嵌段共聚物可在親水性表面上形成以掠角入射小角度 X 射線散射 (GISAXS) 顯示面內相位繞射圖案的層。

[0134] 如本文所使用之術語“以掠角入射小角度 X 射線散射 (GISAXS) 顯示面內相位繞射圖案”可指其中當進行 GISAXS 分析時在 GISAXS 繞射圖案上觀察到垂直於 X 座標之峰的例子。此種峰可藉由嵌段共聚物之垂直對準性質來確定。因此，顯示面內相位繞射圖案的嵌段共聚物顯示垂直對準性質。在另一實施態樣中，可在 GISAXS 繞射圖案的 X 座標上觀察到二或更多個峰。在其中觀察到二或更多個峰的例子中，可以具有恆定的比率確認散射向量 (q 值) ，且可在上述例子中進一步改進相分離效率。

[0135] 如本文所使用之術語“垂直”為考慮到誤差之術語，且例如其可包括在 ± 10 度， ± 8 度， ± 6 度， ± 4 度，或 ± 2 度內的誤差。

[0136] 能夠形成在疏水性及親水性表面二者上顯示面內相位繞射圖案的層之嵌段共聚物可在未進行任何誘導垂直對準之處理的各種表面上顯示垂直對準性質。如本文所使用之術語“疏水性表面”可指純化水之濕潤角係在從



5 度至 20 度之範圍內的表面。疏水性表面的實例可包括以食人魚溶液 (piranha solution)、硫酸或氧電漿處理之聚矽氧 (silicone) 的表面，但不受限於此。如本文所使用之術語“親水性表面”可指純化水之濕潤角係在從 50 度至 70 度之範圍內的表面。親水性表面的實例可包括以氟化氫處理之聚矽氧、以六甲基二矽氮烷處理之聚矽氧或以氧電漿處理之聚二甲基矽氧烷的表面，但不受限於此。

[0137] 在本文件中，可根據溫度改變的性質（諸如濕潤角）係在室溫下測量，除非另有其他定義。如本文所使用之術語“室溫”可指未加熱及冷卻的其自然狀態之溫度，且可指在從約 10°C 至 30°C 之範圍內，或約 25°C 或約 23°C 之溫度。

[0138] 形成於疏水性或親水性表面上且在 GISAXS 上顯示面內相位繞射圖案的層可為進行熱退火的層。在一個實施態樣中，用於測量 GISAXS 的層係例如藉由以下方式製備：將藉由以嵌段共聚物於溶劑（例如，氟苯）中稀釋至約 0.7 重量%之濃度而製得的塗佈溶液塗佈於對應之疏水性或親水性表面上，以便使塗層具有約 25 奈米厚度及約 2.25 平方公分面積（寬度：1.5 公分，長度：1.5 公分），且接著對其進行熱退火。熱退火可藉由將層在 160°C 之溫度下維持約 1 小時來進行。GISAXS 可藉由以入射角在從 0.12 至 0.23 度之範圍內的 X 射線照射上述製備之層來測量。自層散射之繞射圖案可以習知的測量裝置（例如，2D marCCD）獲得。在本技術領域中已知自上述獲得

的繞射圖案確認面內相位繞射圖案存在的技術。

[0139] 在 GISAXS 中顯示上述峰之嵌段共聚物可顯示極佳的自組裝性質，且可根據目標有效地控制該性質。

[0140] 當進行 X 射線繞射 (XRD) 分析時，嵌段共聚物可顯示至少一個在特定的散射向量 (q 值) 範圍內的峰。

[0141] 在一個實施態樣中，當進行 XRD 時，嵌段共聚物可顯示至少一個在從 0.5 奈米^{-1} 至 10 奈米^{-1} 之散射向量 (q 值) 範圍內的峰。在其他的實施態樣中，在其中觀察到至少一個峰的散射向量 (q 值) 範圍可為從 0.7 奈米^{-1} 或更大， 0.9 奈米^{-1} 或更大， 1.1 奈米^{-1} 或更大， 1.3 奈米^{-1} 或更大，或 1.5 奈米^{-1} 或更大。在其他的實施態樣中，在其中觀察到至少一個峰的散射向量 (q 值) 範圍可為從 9 奈米^{-1} 或更小， 8 奈米^{-1} 或更小， 7 奈米^{-1} 或更小， 6 奈米^{-1} 或更小， 5 奈米^{-1} 或更小， 4 奈米^{-1} 或更小， 3.5 奈米^{-1} 或更小，或 3 奈米^{-1} 或更小。

[0142] 在上述散射向量 (q) 範圍內觀察到的峰之 FWHM (半峰全寬) 可為從 0.2 奈米^{-1} 至 0.9 奈米^{-1} 。在另一實施態樣中，FWHM 可為 0.25 奈米^{-1} 或更大， 0.3 奈米^{-1} 或更大，或 0.4 奈米^{-1} 或更大。在另一實施態樣中，FWHM 可為 0.85 奈米^{-1} 或更小， 0.8 奈米^{-1} 或更小，或 0.75 奈米^{-1} 或更小。

[0143] 如本文所使用之術語 "FWHM (半峰全寬)" 可指在顯示強度為最大強度的一半之位置上的峰之



寬度（在散射向量（ q ）之間的差距）。

[0144] 在 XRD 分析中，散射向量（ q ）及 FWHM 為關於下述 XRD 分析之結果的數值分析之值，其中使用最小平方技術。在上述方法中，關於 XRD 圖案中的峰輪廓之高斯擬合（Gaussian fitting）係在具有最低強度的 XRD 繞射圖案之位置成為基準線及將最低強度轉換成零之狀態下進行，且接著自高斯擬合的結果獲得散射向量（ q ）及 FWHM。高斯擬合之 R 平方為至少 0.9 或更大，0.92 或更大，0.94 或更大，或 0.96 或更大。已知自 XRD 分析獲得上述訊息之方法，且例如可使用數值分析程式，諸如 origin。

[0145] 顯示具有在上述散射向量（ q ）範圍內的上述 FWHM 之峰的嵌段共聚物可包括適合於自組裝的結晶部位。顯示具有在上述散射向量（ q ）範圍內的上述 FWHM 之峰的嵌段共聚物可顯示極佳的自組裝性質。

[0146] XRD 分析可藉由將 X-射線通過嵌段共聚物樣品且接著根據散射向量測量散射強度來進行。可進行關於沒有任何特定的預處理之嵌段共聚物的 XRD 分析，且例如該分析可藉由將嵌段共聚物在適當的條件下乾燥且接著以 X-射線通過來進行。可使用其垂直大小為 0.023 毫米及其水平大小為 0.3 毫米之 X 射線作為 X 射線。藉由使用測量裝置（例如，2D marCCD）獲得成為影像的自樣品散射之 2D 繞射圖案，且接著進行關於所獲得的繞射圖案之上述擬合，以便於獲得散射向量和 FWHM 及類似者。

[0147] 如下文所述，在其中嵌段共聚物的至少一個嵌段包括鏈之例子中，形成鏈的原子之數量（ n ）及自 XRD 分析所獲得的散射向量（ q ）可滿足以下的方程式 1。

[0148] [方程式 1]

$$[0149] \ 3 \text{ 奈米}^{-1} \sim 5 \text{ 奈米}^{-1} = nq / (2 \times \pi)$$

[0150] 在方程式 1 中，“ n ”為形成鏈的原子之數量，且“ q ”為 XRD 分析中觀察到的峰之散射向量之中最小的散射向量或觀察到具有最大面積的峰之散射向量。再者，在方程式 1 中的 π 為圓周對其直徑之比率。

[0151] 在以上方程式 1 中的散射向量及類似者為在與上述相同的 XRD 分析中所獲得的值。

[0152] 以方程式 1 之值取代的散射值可為在從 0.5 奈米⁻¹至 10 奈米⁻¹之範圍內的散射值。在另一實施態樣中，以方程式 1 之值取代的散射值可為 0.7 奈米⁻¹或更大，0.9 奈米⁻¹或更大，1.1 奈米⁻¹或更大，1.3 奈米⁻¹或更大，或 1.5 奈米⁻¹或更大。在另一實施態樣中，以方程式 1 之值取代的散射值可為 9 奈米⁻¹或更小，8 奈米⁻¹或更小，7 奈米⁻¹或更小，6 奈米⁻¹或更小，5 奈米⁻¹或更小，4 奈米⁻¹或更小，3.5 奈米⁻¹或更小，或 3 奈米⁻¹或更小。

[0153] 方程式 1 可表示在其中嵌段共聚物經自組裝且形成相分離之結構的狀態下在形成鏈的原子之數量與包括鏈的嵌段之間的時間隔（ D ）之間的關係。若包括鏈的嵌段共聚物之形成鏈的原子之數量滿足方程式 1，則改進以

鏈展現的可結晶性，且因此可大幅改進相分離性質及垂直對準性質。在另一實施態樣中，在方程式 1 中的 $nq/(2 \times \pi)$ 可為 4.5 奈米⁻¹ 或更小。在上式中，在包括鏈的嵌段之間的時間隔 (D, 單位：奈米) 可以數值公式 $D = 2 \times \pi/q$ 計算。在上式中，“D” 為嵌段之間的時間隔 (D, 單位：奈米)，及 π 和 q 係與方程式 1 中之定義相同。

[0154] 在本發明的一個實施態樣中，在第一和第二嵌段的表面能之間的差異絕對值可為 10 毫牛頓/公尺或更小，9 毫牛頓/公尺或更小，8 毫牛頓/公尺或更小，7.5 毫牛頓/公尺或更小，或 7 毫牛頓/公尺或更小。在表面能之間的差異絕對值可為 1.5 毫牛頓/公尺或更大，2 毫牛頓/公尺或更大，或 2.5 毫牛頓/公尺或更大。其中表面能之間的差異絕對值係在上述範圍內的第一和第二嵌段經由共價鍵連結之結構可由於適當的不相容性而以相分離實現有效的微相分離。在上文中，第一嵌段可為如上述之具有鏈的嵌段。

[0155] 表面能可使用液滴形狀分析儀 (由 KRUSS, Co. 所製造的 DSA100 產品) 測量。特定言之，表面能可以關於藉由以下方式所製得的層來測量：將藉由以欲測量之樣品 (嵌段共聚物或均聚物) 於氟苯中稀釋至約 2 重量 % 之固體含量而製得的塗佈溶液塗佈於基板上，以便使塗層具有 50 奈米厚度及 4 平方公分之塗佈面積 (寬度：2 公分，長度：2 公分)；將塗層在室溫下經約 1 小時乾燥；且接著在 160°C 進行約 1 小時的熱退火。在進行熱退

火之後，將已知表面張力的去離子水滴在層上且接著測量接觸角。將獲得去離子水的接觸角之上述方法重複 5 次，且計算所獲得的 5 個接觸角之平均值。同樣地，在進行熱退火之後，將已知表面張力的二碘甲烷滴在層上且接著測量接觸角。將獲得二碘甲烷的接觸角之上述方法重複 5 次，且計算所獲得的 5 個接觸角之平均值。在此之後，表面能可藉由使用以去離子水及二碘甲烷所獲得的接觸角平均值經由 Owens-Wendt-Rabel-Kaelble 方法取代關於溶劑的表面張力之值（Strom 值）而獲得。在嵌段共聚物中的各嵌段之表面能可藉由使用上述方法以相對於由形成對應嵌段之單體所製備的均聚物而獲得。

[0156] 在其中嵌段共聚物包含上述鏈之例子中，包含鏈的嵌段可具有比其他嵌段更大的表面能。例如，若第一嵌段包含鏈，則第一嵌段可具有比第二嵌段更大的表面能。在此例子中，第一嵌段的表面能可在從約 20 毫牛頓/公尺至約 40 毫牛頓/公尺之範圍內。在另一實施態樣中，第一嵌段的表面能可為約 22 毫牛頓/公尺或更大，約 24 毫牛頓/公尺或更大，約 26 毫牛頓/公尺或更大，或約 28 毫牛頓/公尺或更大。第一嵌段的表面能可為約 38 毫牛頓/公尺或更小，約 36 毫牛頓/公尺或更小，約 34 毫牛頓/公尺或更小，或約 32 毫牛頓/公尺或更小。包括上述第一嵌段且在嵌段的表面能之間顯示上述差異的此種嵌段共聚物可顯示極佳的自組裝性質。

[0157] 在嵌段共聚物中，在第一和第二嵌段的密度



之間的差異絕對值可為 0.25 克/立方公分或更大，0.3 克/立方公分或更大，0.35 克/立方公分或更大，0.4 克/立方公分或更大，或 0.45 克/立方公分或更大。在密度之間的差異絕對值可為 0.9 克/立方公分或更小，0.8 克/立方公分或更小，0.7 克/立方公分或更小，0.65 克/立方公分或更小，或 0.6 克/立方公分或更小。其中密度之間的差異絕對值係在上述範圍內的第一和第二嵌段經由共價鍵連結之結構可由於適當的不相容性而以相分離實現有效的微相分離。

[0158] 在嵌段共聚物中的各嵌段之密度可經由已知的浮力方法獲得。例如，其可藉由分析已知於空氣中的質量及密度之嵌段共聚物於溶劑中（諸如乙醇）的質量而獲得。

[0159] 在其中嵌段共聚物包含上述鏈之例子中，包含鏈的嵌段可具有比其他嵌段更低的密度。例如，若第一嵌段包含鏈，則第一嵌段可具有比第二嵌段更低的密度。在此例子中，第一嵌段的密度可在從約 0.9 克/立方公分至約 1.5 克/立方公分之範圍內。在另一實施態樣中，第一嵌段的密度可為約 0.95 克/立方公分或更大。第一嵌段的密度可為約 1.4 克/立方公分或更小，約 1.3 克/立方公分或更小，約 1.2 克/立方公分或更小，約 1.1 克/立方公分或更小，或約 1.05 克/立方公分或更小。包括上述第一嵌段且在嵌段的密度之間顯示上述差異的此種嵌段共聚物可顯示極佳的自組裝性質。表面能及密度係在室溫下測量。

[0160] 嵌段共聚物可包括體積分率從 0.4 至 0.8 之嵌段及體積分率從 0.2 至 0.6 之嵌段。在其中嵌段共聚物包含鏈之例子中，具有鏈的嵌段可具有從 0.4 至 0.8 之體積分率。例如，第一嵌段包含鏈，第一嵌段可具有從 0.4 至 0.8 之體積分率及第二嵌段可具有從 0.2 至 0.6 之體積分率。第一和第二嵌段之體積分率總和可為 1。各具有上述體積分率之各嵌段的嵌段共聚物可顯示極佳的自組裝性質。嵌段共聚物的各嵌段之體積分率可使用各嵌段之密度及以凝膠滲透層析術（GPC）所獲得的分子量獲得。

[0161] 嵌段共聚物可具有例如從約 3,000 至 300,000 之範圍內的數量平均分子量（ M_n ）。如本文所使用之術語“數量平均分子量”可指以 GPC（凝膠滲透層析術）所測量之相對於標準聚苯乙烯的轉換值。如本文所使用之術語“分子量”可指數量平均分子量，除非另有其他定義。在另一實施態樣中，分子量（ M_n ）可為例如 3000 或更大，5000 或更大，7000 或更大，9000 或更大，11000 或更大，13000 或更大，或 15000 或更大。在另一實施態樣中，分子量（ M_n ）可為例如 250000 或更小，200000 或更小，180000 或更小，160000 或更小，140000 或更小，120000 或更小，100000 或更小，90000 或更小，80000 或更小，70000 或更小，60000 或更小，50000 或更小，40000 或更小，30000 或更小，或 25000 或更小。嵌段共聚物可具有在從 1.01 至 1.60 之範圍內的多分散度（ M_w/M_n ）。在另一實施態樣中，多分散度可為約 1.1 或



更大，約 1.2 或更大，約 1.3 或更大，或約 1.4 或更大。

[0162] 在上述範圍內，嵌段共聚物可展現適當的自組裝性質。嵌段共聚物之數量平均分子量及類似者可考慮到目標的自組裝結構而予以控制。

[0163] 若嵌段共聚物至少包括第一和第二嵌段，則在嵌段共聚物中的第一嵌段（例如，包括鏈的嵌段）之比率可在 10 莫耳%至 90 莫耳%之範圍內。

[0164] 本發明關於包括嵌段共聚物的聚合物層。聚合物層可被用於各種應用中。例如，其可被用於生物感測器、記錄媒體（諸如快閃記憶體）、磁性儲存媒體、或圖案形成方法、或電裝置或電子裝置、及類似者中。

[0165] 在一個實施態樣中，在聚合物層中的嵌段共聚物可藉由自組裝而形成週期結構，包括球體、圓柱體、五角二十四面體或片層。

[0166] 例如，在嵌段共聚物中的第一嵌段或第二嵌段或經由共價鍵連結至上述嵌段之其他嵌段的一個鏈段中，其他的鏈段可形成規律結構，諸如片層形式、圓柱體形式及類似形式。

[0167] 聚合物層可顯示上述面內相位繞射圖案，亦即垂直於 GISAXS 分析之 GISAXS 繞射圖案中的 X 座標之峰。在另外的實施態樣中，在 GISAXS 繞射圖案的 X 座標中可觀察到二或更多個峰。在其中觀察到二或更多個峰之例子中，可以具有恆定的比率確認散射向量（ q 值）。

[0168] 本發明亦關於使用嵌段共聚物形成聚合物層

之方法。該方法可包括在基板上形成包括自組裝狀態的嵌段共聚物之聚合物層。例如，該方法可包括藉由塗佈及類似方法於基板上形成嵌段共聚物或塗佈溶液（其中嵌段共聚物係於適合的溶劑中稀釋）之層，且若必要時接著使層老化或經熱處理。

[0169] 老化或熱處理可以建基於例如嵌段共聚物之相轉換溫度或玻璃轉換溫度來進行，且例如可在比玻璃轉換溫度或相轉換溫度高的溫度下進行。熱處理的時間未受到特別的限制，且熱處理可進行約 1 分鐘至 72 小時，但是若必要時可改變。另外，聚合物層之熱處理的溫度可為例如 100°C 至 250°C，但是可考慮到本文中所使用之嵌段共聚物而改變。

[0170] 所形成的層可在非極性溶劑及/或極性溶劑中於室溫下經約 1 分鐘至 72 小時老化。

[0171] 本發明亦關於圖案形成方法。該方法可包括自包含基板及形成於基板表面上且包括自組裝之嵌段共聚物的聚合物層之層合物選擇性地移除嵌段共聚物的第一或第二嵌段。該方法可為在上述基板上形成圖案之方法。例如，該方法可包括在基板上形成聚合物層、選擇性地移除在聚合物層中之嵌段共聚物的一個嵌段或二或更多個嵌段、且接著蝕刻基板。可藉由上述方法形成例如奈米級微圖案。再者，根據聚合物層中之嵌段共聚物的形狀，可以上述方法形成各種形狀的圖案，諸如奈米棒或奈米孔。為了形成圖案，若必要時可將嵌段共聚物與另一共聚物或均

聚物混合。可選擇應用於此方法的基板種類而沒有特別的限制，且例如可應用氧化矽及類似者。

[0172] 例如，根據該方法可形成具有高的長寬比之氧化矽奈米級圖案。例如，各種類型的圖案（諸如奈米棒或奈米孔圖案）可藉由以下方式形成：在氧化矽上形成聚合物層、選擇性地移除其中聚合物層中的嵌段共聚物經形成預定結構之狀態的嵌段共聚物之任何一個嵌段、且以各種方法蝕刻氧化矽，例如反應性離子蝕刻。另外，根據上述方法可形成具有高的長寬比之奈米圖案。

[0173] 例如，圖案可形成為數十奈米之等級，且此種圖案可應用於各種用途中，包括新一代訊息電子磁性記錄媒體。

[0174] 例如，其中具有約 3 至 40 奈米寬度之奈米結構（例如，奈米線）係以約 6 至 80 奈米之間隔配置的圖案可以上述方法形成。在另一實施態樣中，可達成其中具有約 3 至 40 奈米寬度（例如，直徑）之奈米孔係以約 6 至 80 奈米之間隔配置的結構。

[0175] 另外，可以此結構形成具有高的長寬比之奈米線或奈米孔。

[0176] 在此方法中，選擇性地移除嵌段共聚物的任何一個嵌段之方法未受到特別的限制，且可使用例如藉由將適合的電磁波（例如，紫外線）照射至聚合物層而移除相對軟的嵌段之方法。在此例子中，紫外線照射的條件可根據嵌段共聚物的嵌段類型來決定，且可以具有約 254 奈

米波長之紫外線照射 1 至 60 分鐘。

[0177] 另外，在以紫外線輻射之後，可將聚合物層以酸處理，以進一步移除由紫外線降解之鏈段。

[0178] 另外，使用選擇性地移除嵌段之聚合物層蝕刻基板可藉由使用 CF_4/Ar 離子之反應性離子蝕刻來進行，且在上述方法之後，可進一步進行以氧電漿處理而自基板移除聚合物層。

【圖式簡單說明】

[0179] 圖 1 至 15 為聚合物層之 SEM 或 AFM 影像，且顯示對聚合物層之 GISAXS 分析的結果。

[0180] 圖 16 至 20 顯示聚合物層之 GISAXS 的結果。

效應

[0181] 本發明可提供嵌段共聚物及其應用。嵌段共聚物具有極佳的自組裝性質及相分離，且在必要時可對其自由施予各種必需的功能。

【實施方式】

例示性實施態樣

[0182] 本發明將參考實施例及比較例而於下文詳細說明，但是本發明的範圍不受限於以下的實施例。

[0183]



1. NMR 分析

[0184] NMR 分析係在室溫下使用包括具有三重共振 5 毫米探針之 Varian Unity Inova (500 MHz) 光譜儀的 NMR 光譜儀來進行。欲分析之樣品係在其於 NMR 分析用之溶劑 (CDCl_3) 中稀釋至約 10 毫克/毫升之濃度後使用，且將化學位移 (δ) 以 ppm 表示。

[0185]

<縮寫>

[0186] br = 寬峰信號，s = 單峰，d = 雙重峰，dd = 二個雙重峰，t = 三重峰，dt = 二個三重峰，q = 四重峰，p = 五重峰，m = 多重峰

[0187]

2. GPC (凝膠滲透層析術)

[0188] 數量平均分子量及多分散度係以 GPC (凝膠滲透層析術) 測量。將實施例或比較例的欲測量之嵌段共聚物或巨引發劑放入 5 毫升小瓶中，且接著稀釋至約 1 毫克/毫升之濃度。接著將用於校準之標準樣品及欲分析之樣品以針筒過濾器 (孔徑：0.45 微米) 過濾且接著分析。使用來自 Agilent technologies, Co.之 ChemStation 作為分析程式。數量平均分子量 (M_n) 及重量平均分子量 (M_w) 係藉由比較樣品的溶析時間與校準曲線而獲得，且接著自彼等之比率 (M_w/M_n) 獲得多分散度 (PDI) 。GPC 之測量條件係如下。

[0189]

<GPC 測量條件>

[0190] 裝置：來自 Agilent technologies, Co.的 1200 系列

[0191] 管柱：使用來自 Polymer laboratories, Co.的 PLgel mixed B 中之二者

[0192] 溶劑：THF

[0193] 管柱溫度：35°C

[0194] 樣品濃度：1 毫克/毫升，200L 注射液

[0195] 標準樣品：聚苯乙烯（Mp：3900000，723000，316500，52200，31400，7200，3940，485）

[0196]

製備例 1

[0197] 下式 A 之化合物（DPM-C12）係由以下方法合成。將氫醌（10.0 克，94.2 毫莫耳）及 1-溴十二烷（23.5 克，94.2 毫莫耳）添加至 250 毫升燒瓶中且溶解在 100 毫升乙腈中，將過量碳酸鉀添加至其中且接著將混合物在 75°C 下於氮氣下反應約 48 小時。在反應之後，移除用於反應之剩餘的碳酸鉀及乙腈。添加二氯甲烷（DCM）與水之混合溶劑來進行整理，且收集分離之有機層及經由 $MgSO_4$ 脫水。接著使用 DCM 經由管柱層析術獲得具有約 37%產率之白色固體中間物。

[0198]

<中間物的 NMR 分析結果>

[0199] 1H -NMR（ $CDCl_3$ ）： δ 6.77（dd，4H）； δ 4.45



(s, 1H) ; δ 3.89 (t, 2H) ; δ 1.75 (p, 2H) ; δ 1.43 (p, 2H) ; δ 1.33-1.26 (m, 16H) ; δ 0.88 (t, 3H)

[0200] 將合成之中間物 (9.8 克, 35.2 毫莫耳)、甲基丙烯酸 (6.0 克, 69.7 毫莫耳)、二環己基碳二醯亞胺 (DCC; 10.8 克, 52.3 毫莫耳) 及對-二甲基胺基吡啶 (DMPA; 1.7 克, 13.9 毫莫耳) 放入燒瓶中, 添加 120 毫升二氯甲烷, 且在室溫下於氮氣下進行 24 小時反應。在反應完成之後, 經由過濾器移除在反應中所產生之尿素鹽, 且亦移除剩餘的二氯甲烷。使用己烷及 DCM (二氯甲烷) 作為移動相經由管柱層析術移除雜質, 且將獲得的產物在甲醇與水之混合溶劑 (以 1:1 之重量比混合) 中再結晶, 由此獲得具有 63% 產率之白色固體產物 (DPM-C12) (7.7 克, 22.2 毫莫耳)。

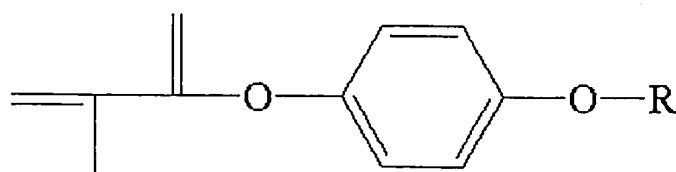
[0201]

<關於 DPM-C12 之 NMR 分析結果>

[0202] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 7.02 (dd, 2H) ; δ 6.89 (dd, 2H) ; δ 6.32 (dt, 1H) ; δ 5.73 (dt, 1H) ; δ 3.94 (t, 2H) ; δ 2.05 (dd, 3H) ; δ 1.76 (p, 2H) ; δ 1.43 (p, 2H) ; 1.34-1.27 (m, 16H) ; δ 0.88 (t, 3H)

[0203]

[式A]



[0204] 在上式中，R 為具有 12 個碳原子之線性烷基。

[0205]

製備例 2

[0206] 下式 B 之化合物 (DPM-C8) 係根據製備例 1 之方法合成，除了使用 1-溴辛烷代替 1-溴十二烷以外。關於上述化合物之 NMR 分析結果係如下。

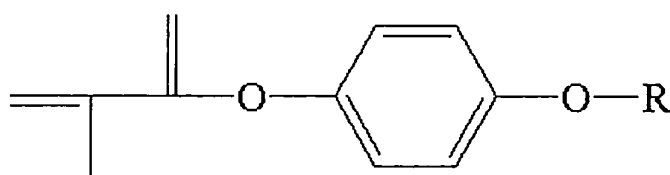
[0207]

<關於 DPM-C8 之 NMR 分析結果>

[0208] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta 7.02$ (dd, 2H) ; $\delta 6.89$ (dd, 2H) ; $\delta 6.32$ (dt, 1H) ; $\delta 5.73$ (dt, 1H) ; $\delta 3.94$ (t, 2H) ; $\delta 2.05$ (dd, 3H) ; $\delta 1.76$ (p, 2H) ; $\delta 1.45$ (p, 2H) ; 1.33-1.29 (m, 8H) ; $\delta 0.89$ (t, 3H)

[0209]

[式 B]



[0210] 在上式中，R 為具有 8 個碳原子之線性烷基。

[0211]

製備例 3

[0212] 下式 C 之化合物 (DPM-C10) 係根據製備例 1 之方法合成，除了使用 1-溴癸烷代替 1-溴十二烷以外。

關於上述化合物之 NMR 分析結果係如下。

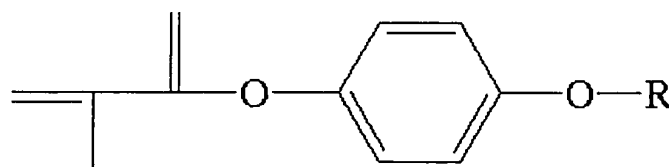
[0213]

<關於 DPM-C10 之 NMR 分析結果>

[0214] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta 7.02$ (dd, 2H) ; $\delta 6.89$ (dd, 2H) ; $\delta 6.33$ (dt, 1H) ; $\delta 5.72$ (dt, 1H) ; $\delta 3.94$ (t, 2H) ; $\delta 2.06$ (dd, 3H) ; $\delta 1.77$ (p, 2H) ; $\delta 1.45$ (p, 2H) ; 1.34-1.28 (m, 12H) ; $\delta 0.89$ (t, 3H)

[0215]

[式 C]



[0216] 在上式中，R 為具有 10 個碳原子之線性烷基。

[0217]

製備例 4

[0218] 下式 D 之化合物 (DPM-C14) 係根據製備例 1 之方法合成，除了使用 1-溴十四烷代替 1-溴十二烷以外。關於上述化合物之 NMR 分析結果係如下。

[0219]

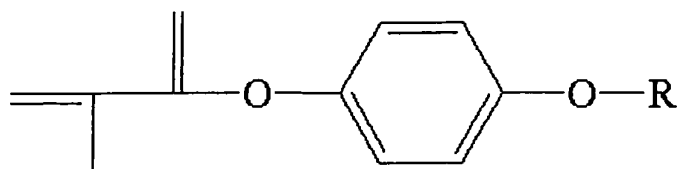
<關於 DPM-C14 之 NMR 分析結果>

[0220] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta 7.02$ (dd, 2H) ; $\delta 6.89$ (dd, 2H) ; $\delta 6.33$ (dt, 1H) ; $\delta 5.73$ (dt, 1H) ; $\delta 3.94$ (t, 2H) ; $\delta 2.05$ (dd, 3H) ; $\delta 1.77$ (p, 2H) ; $\delta 1.45$ (p, 5

2H) ; 1.36-1.27 (m, 20H) ; δ 0.88 (t, 3H.)

[0221]

[式 D]



[0222] 在上式中，R 為具有 14 個碳原子之線性烷基。

[0223]

製備例 5

[0224] 下式 E 之化合物 (DPM-C16) 係根據製備例 1 之方法合成，除了使用 1-溴十六烷代替 1-溴十二烷以外。關於上述化合物之 NMR 分析結果係如下。

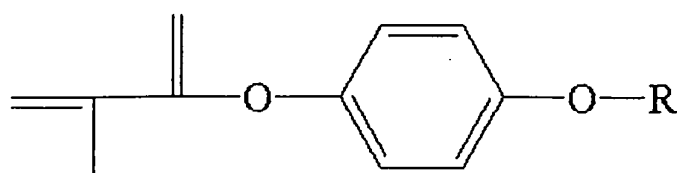
[0225]

<關於 DPM-C16 之 NMR 分析結果>

[0226] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 7.01 (dd, 2H) ; δ 6.88 (dd, 2H) ; δ 6.32 (dt, 1H) ; δ 5.73 (dt, 1H) ; δ 3.94 (t, 2H) ; δ 2.05 (dd, 3H) ; δ 1.77 (p, 2H) ; δ 1.45 (p, 2H) ; 1.36-1.26 (m, 24H) ; δ 0.89 (t, 3H)

[0227]

[式 E]



[0228] 在上式中，R 為具有 16 個碳原子之線性烷基。

[0229]

製備例 6

[0230] 下式 F 之化合物 (DPM-N2) 係由以下方法合成。將 Pd/C (鈀在碳上) (1.13 克, 1.06 毫莫耳) 及 200 毫升 2-丙醇添加至 500 毫升燒瓶中, 且接著添加溶解在 20 毫升水中的甲酸銨, 且接著在室溫下進行 1 分鐘反應以活化 Pd/C。接著將 4-胺基酚 (1.15 克, 10.6 毫莫耳) 及月桂酸酐 (1.95 克, 10.6 毫莫耳) 添加至其中, 且將混合物在室溫下於氮氣下以攪拌進行 1 分鐘反應混合。在反應之後, 移除 Pd/C 及移除用於反應的 2-丙醇, 且接著將混合物以水及二氯甲烷萃取, 以便移除未反應之產物。收集有機層及經由 MgSO₄ 脫水。將粗製產物以管柱層析術 (移動相: 己烷/乙酸乙酯) 純化, 且由此獲得無色固體中間物 (1.98 克, 7.1 毫莫耳) (產率: 67 重量%)。

[0231]

<中間物之 NMR 分析結果>

[0232] ¹H-NMR (DMSO-d) : δ6.69 (dd, 2H) ; δ6.53 (dd, 2H) ; δ3.05 (t, 2H) ; δ1.59 (p, 2H) ; δ1.40-1.26 (m, 16H) ; δ0.88 (t, 3H)

[0233] 將合成之中間物 (1.98 克, 7.1 毫莫耳)、甲基丙烯酸 (0.92 克, 10.7 毫莫耳)、二環己基碳二醯亞胺 (DCC; 2.21 克, 10.7 毫莫耳) 及對-二甲基胺基吡啶

(DMPA ; 0.35 克 , 2.8 毫莫耳) 放入燒瓶中 , 添加 100 毫升二氯甲烷 , 且在室溫下於氮氣下進行 24 小時反應 。 在反應完成之後 , 經由過濾器移除在反應期間所產生之尿素鹽 , 且亦移除剩餘的二氯甲烷 。 使用己烷及 DCM (二氯甲烷) 作為移動相經由管柱層析術移除雜質 , 且將獲得的產物在甲醇與水之混合溶劑 (甲醇 : 水 = 3 : 1 (重量比)) 中再結晶 , 由此獲得具有 79% 產率之白色固體產物 (DPM-N2) (1.94 克 , 5.6 毫莫耳) 。

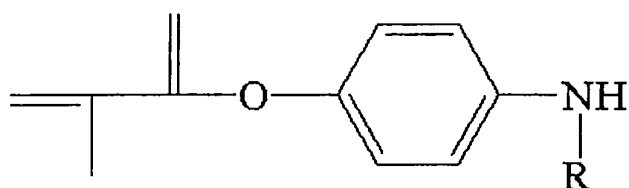
[0234]

<關於 DPM-N2 之 NMR 分析結果>

[0235] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta 6.92$ (dd, 2H) ; $\delta 6.58$ (dd, 2H) ; $\delta 6.31$ (dt, 1H) ; $\delta 5.70$ (dt, 1H) ; $\delta 3.60$ (s, 1H) ; $\delta 3.08$ (t, 2H) ; $\delta 2.05$ (dd, 3H) ; $\delta 1.61$ (p, 2H) ; $\delta 1.30-1.27$ (m, 16H) ; $\delta 0.88$ (t, 3H)

[0236]

[式 F]



[0237] 在上式中 , R 為具有 12 個碳原子之線性烷基。

[0238]

製備例 7

[0239] 下式 G 之化合物 (DPM-C4) 係根據製備例 1



之方法合成，除了使用 1-溴丁烷代替 1-溴十二烷以外。關於上述化合物之 NMR 分析結果係如下。

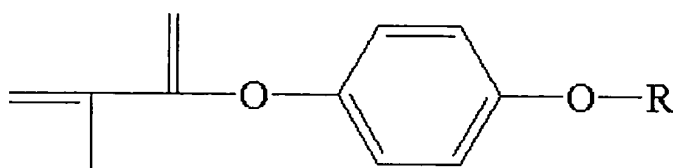
[0240]

<關於 DMP-C4 之 NMR 分析結果>

[0241] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta 7.02$ (dd, 2H) ; $\delta 6.89$ (dd, 2H) ; $\delta 6.33$ (dt, 1H) ; $\delta 5.73$ (dt, 1H) ; $\delta 3.95$ (t, 2H) ; $\delta 2.06$ (dd, 3H) ; $\delta 1.76$ (p, 2H) ; $\delta 1.49$ (p, 2H) ; $\delta 0.98$ (t, 3H)

[0242]

[式 G]



[0243] 在上式中，R 為具有 4 個碳原子之線性烷基。

[0244]

實施例 1

[0245] 將製備例 1 的 2.0 克化合物 (DPM-C12)、64 毫克 RAFT (可逆式加成-斷裂鏈轉移) 試劑 (二硫苯甲酸氰基異丙酯)、23 毫克 AIBN (偶氮雙異丁腈) 及 5.34 毫升苯添加至 10 毫升燒瓶中且接著在室溫下攪拌 30 分鐘，且接著在 70°C 進行 4 小時的 RAFT (可逆式加成斷裂鏈轉移) 聚合反應。在聚合之後，將反應之溶液在作為萃取溶劑的 250 毫升甲醇中沉澱，真空過濾且乾燥，以便獲得粉

紅色巨引發劑。巨引發劑的產率為約 86%，且其數量平均分子量 (M_n) 及多分散度 (M_w/M_n) 分別為 9,000 及 1.16。

[0246] 將 0.3 克巨引發劑、2.7174 克五氟苯乙烯及 1.306 毫升苯添加至 10 毫升 Schlenk 燒瓶中且接著在室溫下攪拌 30 分鐘，且接著在 115°C 下進行 4 小時的 RAFT (可逆式加成斷裂鏈轉移) 聚合反應。在聚合之後，將反應之溶液在作為萃取溶劑的 250 毫升甲醇中沉澱，真空過濾且乾燥，以便獲得淺粉紅色嵌段共聚物。嵌段共聚物的產率為約 18%，且其數量平均分子量 (M_n) 及多分散度 (M_w/M_n) 分別為 16,300 及 1.13。嵌段共聚物包括自製備例 1 的化合物 (DPM-C12) 所衍生之第一嵌段和自五氟苯乙烯所衍生之第二嵌段。

[0247]

實施例 2

[0248] 嵌段共聚物係與實施例 1 相同的方法製備，除了使用藉由使用製備例 2 的化合物 (DPM-C8) 代替製備例 1 的化合物 (DPM-C12) 所製備之巨引發劑及五氟苯乙烯以外。嵌段共聚物包括自製備例 2 的化合物 (DPM-C8) 所衍生之第一嵌段和自五氟苯乙烯所衍生之第二嵌段。

[0249]

實施例 3

[0250] 嵌段共聚物係與實施例 1 相同的方法製備，



除了使用藉由使用製備例 3 的化合物 (DPM-C10) 代替製備例 1 的化合物 (DPM-C12) 所製備之巨引發劑及五氟苯乙烯以外。嵌段共聚物包括自製備例 3 的化合物 (DPM-C10) 所衍生之第一嵌段和自五氟苯乙烯所衍生之第二嵌段。

[0251]

實施例 4

[0252] 嵌段共聚物係與實施例 1 相同的方法製備，除了使用藉由使用製備例 4 的化合物 (DPM-C14) 代替製備例 1 的化合物 (DPM-C12) 所製備之巨引發劑及五氟苯乙烯以外。嵌段共聚物包括自製備例 4 的化合物 (DPM-C14) 所衍生之第一嵌段和自五氟苯乙烯所衍生之第二嵌段。

[0253]

實施例 5

[0254] 嵌段共聚物係與實施例 1 相同的方法製備，除了使用藉由使用製備例 5 的化合物 (DPM-C16) 代替製備例 1 的化合物 (DPM-C12) 所製備之巨引發劑及五氟苯乙烯以外。嵌段共聚物包括自製備例 5 的化合物 (DPM-C16) 所衍生之第一嵌段和自五氟苯乙烯所衍生之第二嵌段。

[0255]

實施例 6

[0256]

單體之合成

[0257] 3-羥基-1,2,4,5-四氟苯乙烯係根據以下的方法合成。將五氟苯乙烯（25 克，129 毫莫耳）添加至 400 毫升三級丁醇與氫氧化鉀（37.5 克，161 毫莫耳）之混合溶液中；且接著接受 2 小時的回流反應。在反應之後，將產物冷卻至室溫，添加 1200 毫升且將用於反應之剩餘的丁醇揮發。將加成物以二乙醚（300 毫升）萃取 3 次，將水層以 10 重量%之氫氯酸溶液酸化，直到其 pH 變成 3 為止，且由此沉澱出標的產物。將沉澱之產物以二乙醚（300 毫升）萃取 3 次且收集有機層。將有機層以 $MgSO_4$ 脫水且移除溶劑。將粗製產物以使用己烷及 DCM（二氯甲烷）作為移動相之管柱層析術純化，且由此獲得無色液體 3-羥基-1,2,4,5-四氟苯乙烯（11.4 克）。其 NMR 分析結果係如下。

[0258]

<NMR 分析結果>

[0259] 1H -NMR (DMSO-d) : δ 11.7 (s, 1H) ; δ 6.60 (dd, 1H) ; δ 5.89 (d, 1H) ; δ 5.62 (d, 1H)

[0260]

嵌段共聚物之合成

[0261] 將 AIBN（偶氮雙異丁腈）、RAFT（可逆式加成斷裂鏈轉移）試劑（三硫碳酸 2-氰基-2-丙基十二烷酯）及製備例 1 的化合物（DPM-C12）以 50 : 1 : 0.2 之重量比（DPM-C12 : RAFT 試劑 : AIBN）溶解在苯中（濃



度：70 重量%)，且接著藉由將混合物在 70°C 下於氮氣下反應 4 小時以製備巨引發劑（數量平均分子量：14000，多分散度：1.2）。接著將合成之巨引發劑、3-羥基-1,2,4,5-四氟苯乙烯（TFS-OH）及 AIBN（偶氮雙異丁腈）以 1：200：0.5 之重量比（巨引發劑：TFS-OH：AIBN）溶解在苯中（濃度：30 重量%），且接著藉由將混合物在 70°C 下於氮氣下反應 6 小時以製備嵌段共聚物（數量平均分子量：35000，多分散度：1.2）。嵌段共聚物包括自製備例 1 的化合物所衍生之第一嵌段和自 3-羥基-1,2,4,5-四氟苯乙烯所衍生之第二嵌段。

[0262]

實施例 7

[0263]

單體之合成

[0264] 下式 H 之化合物係根據以下的方法合成。將酞醯亞胺（10.0 克，54 毫莫耳）及氯甲基苯乙烯（8.2 克，54 毫莫耳）添加至 50 毫升 DMF（二甲基甲醯胺）中且接著在 55°C 下於氮氣下反應 18 小時。在反應之後，將 100 毫升乙酸乙酯及 100 毫升蒸餾水添加至反應產物中，且接著收集有機層及接著以食鹽水溶液清洗。將收集之有機層以 $MgSO_4$ 處理，且由此移除水及接著最終移除溶劑，且接著以戊烷再結晶，以便獲得白色固體標的化合物（11.1 克）。其 NMR 分析結果係如下。

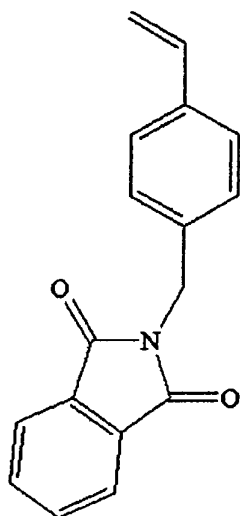
[0265]

<NMR 分析結果>

[0266] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta 7.84$ (dd, 2H) ; $\delta 7.70$ (dd, 2H) ; $\delta 7.40-7.34$ (m, 4H) ; $\delta 6.67$ (dd, 1H) ; $\delta 5.71$ (d, 1H) ; $\delta 5.22$ (d, 1H) ; $\delta 4.83$ (s, 2H)

[0267]

[式 H]



[0268]

嵌段共聚物之合成

[0269] 將 AIBN (偶氮雙異丁腈)、RAFT (可逆式加成斷裂鏈轉移) 試劑 (三硫碳酸 2-氰基-2-丙基十二烷酯) 及製備例 1 的化合物 (DPM-C12) 以 50 : 1 : 0.2 之重量比 (DPM-C12 : RAFT 試劑 : AIBN) 溶解在苯中 (濃度 : 70 重量%) , 且接著藉由將混合物在 70°C 下於氮氣下反應 4 小時以製備巨引發劑 (數量平均分子量 : 14000 , 多分散度 : 1.2) 。接著將合成之巨引發劑、式 H 之化合物 (TFS-PhIM) 及 AIBN (偶氮雙異丁腈) 以 1 : 200 : 0.5 之重量比 (巨引發劑 : TFS-PhIM : AIBN) 溶解

在苯中（濃度：30 重量%），且接著藉由將混合物在 70 °C 下於氮氣下反應 6 小時以製備嵌段共聚物（數量平均分子量：35000，多分散度：1.2）。嵌段共聚物包括自製備例 1 的化合物所衍生之第一嵌段和自式 H 化合物所衍生之第二嵌段。

[0270]

實施例 8

[0271] 將製備例 1 的 0.8662 克化合物（DPM-C12）、0.5 克巨引發劑（Macro-PEO）（聚（乙二醇）-4-氰基-4-（苯基硫羰基（carbonothioyl）硫基）戊酸酯，重量平均分子量（Mw）：10,000，Sigma Aldrich）（其兩個末端部位連結 RAFT（可逆式加成-斷裂鏈轉移）試劑）、4.1 毫克 AIBN（偶氮雙異丁腈）及 3.9 毫升苯甲醚添加至 10 毫升燒瓶（Schlenk 燒瓶）中，且接著在室溫下於氮氣下攪拌 30 分鐘，且接著在 70°C 之聚矽氧油容器中進行 12 小時的 RAFT（可逆式加成-斷裂鏈轉移）聚合反應。在聚合之後，將反應之溶液在作為萃取溶劑的 250 毫升甲醇中沉澱，接著接受真空過濾且乾燥，獲得淺粉紅色嵌段共聚物（產率：30.5%，數量平均分子量（Mn）：34300，多分散度（Mw/Mn）：1.60）。嵌段共聚物包括自製備例 1 的化合物所衍生之第一嵌段和聚環氧乙烷之第二嵌段。

[0272]

實施例 9

[0273] 將製備例 1 的 2.0 克化合物 (DPM-C12)、25.5 毫克 RAFT (可逆式加成-斷裂鏈轉移) 試劑 (二硫苯甲酸氰基異丙酯)、9.4 毫克 AIBN (偶氮雙異丁腈) 及 5.34 毫升苯添加至 10 毫升燒瓶 (Schlenk 燒瓶) 中且在室溫下於氮氣下攪拌 30 分鐘, 且接著在 70°C 之聚矽氧油容器中進行 4 小時的 RAFT (可逆式加成-斷裂鏈轉移) 聚合反應。在聚合之後, 將反應之溶液在作為萃取溶劑的 250 毫升甲醇中沉澱, 接著接受真空過濾且乾燥, 獲得兩個末端部位連結至 RAFT (可逆式加成-斷裂鏈轉移) 試劑之粉紅色巨引發劑。巨引發劑之產率、數量平均分子量 (Mn) 及多分散度 (Mw/Mn) 分別為 81.6 重量%、15400 及 1.16。將 1.177 克苯乙烯、0.3 克巨引發劑及 0.449 毫升苯添加至 10 毫升燒瓶 (Schlenk 燒瓶) 中且在室溫下於氮氣下攪拌 30 分鐘, 且接著在 115°C 之聚矽氧油容器中進行 4 小時的 RAFT (可逆式加成-斷裂鏈轉移) 聚合反應。在聚合之後, 將反應之溶液在作為萃取溶劑的 250 毫升甲醇中沉澱, 接著接受真空過濾且乾燥, 以製備淺粉紅色新穎嵌段共聚物。嵌段共聚物之產率、數量平均分子量 (Mn) 及多分散度 (Mw/Mn) 分別為 39.3 重量%、31800 及 1.25。嵌段共聚物包括自製備例 1 的化合物所衍生之第一嵌段和聚苯乙烯之第二嵌段。

[0274]

實施例 10

[0275] 將實施例 9 中所製備之 0.33 克巨引發劑、

1.889 克 4-三甲基矽基苯乙烯、2.3 毫克 AIBN (偶氮雙異丁腈) 及 6.484 毫升苯添加至 10 毫升燒瓶 (Schlenk 燒瓶) 中, 且接著在室溫下於氮氣下攪拌 30 分鐘, 且接著在 70°C 之聚矽氧油容器中進行 24 小時的 RAFT (可逆式加成-斷裂鏈轉移) 聚合反應。在聚合之後, 將反應之溶液在作為萃取溶劑的 250 毫升甲醇中沉澱, 接著接受真空過濾且乾燥, 以製備淺粉紅色新穎嵌段共聚物。嵌段共聚物之產率、數量平均分子量 (Mn) 及多分散度 (Mw/Mn) 分別為 44.2 重量%、29600 及 1.35。嵌段共聚物包括自製備例 1 的化合物所衍生之第一嵌段和聚 (4-三甲基矽基苯乙烯) 之第二嵌段。

[0276]

實施例 11

[0277]

單體之合成

[0278] 下式 I 之化合物係根據以下的方法合成。將五氟苯乙烯 (25 克, 129 毫莫耳) 添加至 400 毫升三級丁醇與氫氧化鉀 (37.5 克, 161 毫莫耳) 之混合溶液中; 且接著接受 2 小時的回流反應。在反應之後, 將產物冷卻至室溫, 添加 1200 毫升水且將用於反應之剩餘的丁醇揮發。將加成物以二乙醚 (300 毫升) 萃取 3 次, 將水層以 10 重量%之氫氯酸溶液酸化, 直到其 pH 變成 3 為止, 且由此沉澱出標的產物。將沉澱之產物以二乙醚 (300 毫升) 萃取 3 次且收集有機層。將有機層以 $MgSO_4$ 脫水且

移除溶劑。將粗製產物以使用己烷及 DCM (二氯甲烷) 作為移動相的管柱層析術純化，且由此獲得無色液體中間物 (3-羥基-1,2,4,5-四氟苯乙烯) (11.4 克)。其 NMR 分析結果係如下。

[0279]

<NMR 分析結果>

[0280] $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d) : δ 11.7 (s, 1H) ; δ 6.60 (dd, 1H) ; δ 5.89 (d, 1H) ; δ 5.62 (d, 1H)

[0281] 將中間物 (11.4 克, 59 毫莫耳) 溶解在 DCM (二氯甲烷) (250 毫升) 中，且接著將咪唑 (8.0 克, 118 毫莫耳)、DMPA (對-二甲基胺基吡啶) (0.29 克, 2.4 毫莫耳) 及三級丁基氯二甲基矽烷 (17.8 克, 118 毫莫耳) 添加至其中。將混合物在室溫下以攪拌反應 24 小時且藉由添加 100 毫升食鹽水終止反應，且接著以 DCM 進行額外的萃取。將收集的 DCM 有機層以 MgSO_4 脫水且移除溶劑，以便獲得粗製產物。在使用己烷及 DCM 作為移動相的管柱層析術純化之後，獲得無色液體標的產物 (10.5 克)。標的產物之 NMR 結果係如下。

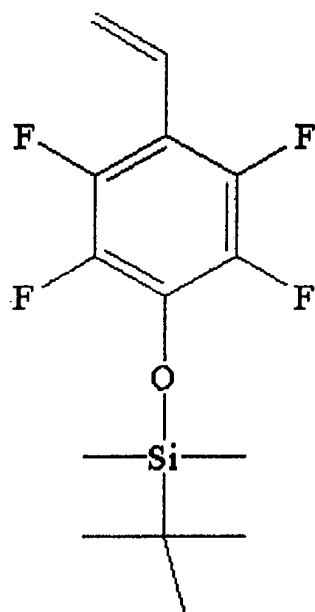
[0282]

<NMR 分析結果>

[0283] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 6.62 (dd, 1H) ; δ 6.01 (d, 1H) ; δ 5.59 (d, 1H) ; δ 1.02 (t, 9H) , δ 0.23 (t, 6H)

[0284]

[式 I]



[0285]

嵌段共聚物之合成

[0286] 將 AIBN (偶氮雙異丁腈)、RAFT (可逆式加成斷裂鏈轉移) 試劑 (三硫碳酸 2-氰基-2-丙基十二烷酯) 及製備例 1 的化合物 (DPM-C12) 以 50 : 1 : 0.2 之重量比 (DPM-C12 : RAFT 試劑 : AIBN) 溶解在苯中 (濃度 : 70 重量%) , 且接著藉由將混合物在 70°C 下於氮氣下反應 4 小時以製備巨引發劑 (數量平均分子量 : 14000 , 多分散度 : 1.2) 。接著將合成之巨引發劑、式 I 化合物 (TFS-S) 及 AIBN (偶氮雙異丁腈) 以 1 : 200 : 0.5 之重量比 (巨引發劑 : TFS-S : AIBN) 溶解在苯中 (濃度 : 30 重量%) , 且接著藉由將混合物在 70°C 下於氮氣下反應 6 小時以製備嵌段共聚物 (數量平均分子量 : 35000 , 多分散度 : 1.2) 。嵌段共聚物包括自製備例 1 的

化合物所衍生之第一嵌段和自式 I 化合物所衍生之第二嵌段。

[0287]

實施例 12

[0288] 將 AIBN (偶氮雙異丁腈)、RAFT (可逆式加成斷裂鏈轉移) 試劑 (三硫碳酸 2-氰基-2-丙基十二烷酯) 及製備例 6 的化合物 (DPM-N1) 以 26 : 1 : 0.5 之重量比 (DPM-C12 : RAFT 試劑 : AIBN) 溶解在苯中 (濃度 : 70 重量%) , 且接著藉由將混合物在 70°C 下於氮氣下反應 4 小時以製備巨引發劑 (數量平均分子量 : 9700 , 多分散度 : 1.2) 。接著將合成之巨引發劑、五氟苯乙烯 (PFS) 及 AIBN (偶氮雙異丁腈) 以 1 : 600 : 0.5 之重量比 (巨引發劑 : PFS : AIBN) 溶解在苯中 (濃度 : 30 重量%) , 且接著藉由將混合物在 115°C 下於氮氣下反應 6 小時以製備嵌段共聚物 (數量平均分子量 : 17300 , 多分散度 : 1.2) 。嵌段共聚物包括自製備例 6 的化合物所衍生之第一嵌段和自五氟苯乙烯所衍生之第二嵌段。

[0289]

實施例 13

[0290] 嵌段共聚物係與實施例 1 相同的方法製備 , 除了使用藉由使用製備例 7 的化合物 (DPM-C4) 代替製備例 1 的化合物 (DPM-C12) 所製備之巨引發劑及五氟苯乙烯以外。嵌段共聚物包括自製備例 7 的化合物 (DPM-C4) 所衍生之第一嵌段和自五氟苯乙烯所衍生之第二嵌

段。

[0291]

比較例 1

[0292] 嵌段共聚物係與實施例 1 相同的方法製備，除了使用藉由使用甲基丙烯酸 4-甲氧基苯酯代替製備例 1 的化合物（DPM-C12）所製備之巨引發劑及五氟苯乙烯以外。嵌段共聚物包括自甲基丙烯酸 4-甲氧基苯酯所衍生之第一嵌段和自五氟苯乙烯所衍生之第二嵌段。

[0293]

比較例 2

[0294] 嵌段共聚物係與實施例 1 相同的方法製備，除了使用藉由使用甲基丙烯酸十二烷酯代替製備例 1 的化合物（DPM-C12）所製備之巨引發劑及五氟苯乙烯以外。嵌段共聚物包括自甲基丙烯酸十二烷酯所衍生之第一嵌段和自五氟苯乙烯所衍生之第二嵌段。

[0295]

試驗例 1

[0296] 自組裝之聚合物層係藉由使用實施例 1 至 13 及比較例 1 和 2 之嵌段共聚物而製得且觀察結果。特定言之，將各嵌段共聚物溶解於溶劑中至 1.0 重量%之濃度且接著以 3000 rpm 之速度經 60 秒旋塗於矽晶圓上。接著以溶劑退火或熱退火進行自組裝。所使用之溶劑及老化方法陳述於以下表 1 中。接著使各聚合物層接受 SEM（掃描電子顯微鏡）或 AFM（原子力顯微術）分析以評估自組裝

性質。圖 1 至 13 分別為實施例 1 至 13 的結果，且圖 14 和 15 分別為比較例 1 和 2 的結果。

[0297]

表 1

| | 塗佈溶液 | | 退火 | |
|--|-----------------|----------|------|-------------|
| | 所使用之溶劑 | 嵌段共聚物之濃度 | 退火方法 | 退火條件 |
| 實施例 1 | 甲苯 | 1.0 重量% | 熱退火 | 160°C, 1 小時 |
| 實施例 2 | 甲苯 | 1.0 重量% | 熱退火 | 160°C, 1 小時 |
| 實施例 3 | 甲苯 | 1.0 重量% | 熱退火 | 160°C, 1 小時 |
| 實施例 4 | 甲苯 | 1.0 重量% | 熱退火 | 160°C, 1 小時 |
| 實施例 5 | 甲苯 | 1.0 重量% | 熱退火 | 160°C, 1 小時 |
| 實施例 6 | 甲苯 | 1.0 重量% | 溶劑退火 | 2 小時 |
| 實施例 7 | 二噁咁 (Dioxin) | 1.0 重量% | 溶劑退火 | 1 小時 |
| 實施例 8 | 甲苯 | 1.0 重量% | 溶劑退火 | 2 小時 |
| 實施例 9 | 甲苯 | 1.0 重量% | 熱退火 | 160°C, 1 小時 |
| 實施例 10 | 甲苯 | 1.0 重量% | 溶劑退火 | 2 小時 |
| 實施例 11 | 甲苯 | 1.0 重量% | 熱退火 | 160°C, 1 小時 |
| 實施例 12 | 甲苯 | 1.0 重量% | 熱退火 | 200°C, 1 小時 |
| 實施例 13 | 甲苯 | 1.0 重量% | 熱退火 | 160°C, 1 小時 |
| 比較例 1 | 甲苯 | 1.0 重量% | 熱退火 | 160°C, 1 小時 |
| 比較例 2 | 甲苯 | 1.0 重量% | 熱退火 | 160°C, 1 小時 |
| 在實施例 6 的溶劑退火中所使用之溶劑：THF（四氫呋喃）與水之混合溶劑（THF：水=4：6（重量比）） 在實施例 7 的溶劑退火中所使用之溶劑：氯仿 在實施例 8 的溶劑退火中所使用之溶劑：THF（四氫呋喃）與水之混合溶劑（THF：水=4：6（重量比）） 在實施例 10 的溶劑退火中所使用之溶劑：環己烷 | | | | |

[0298]

試驗例 2

[0299] 從試驗例 1 可確認在實施例中的嵌段共聚物基本上具有極佳的自組裝性質。在實施例之中，評估關於

實施例 1 中所製備之嵌段共聚物的 GISAXS (掠角入射小角度 X 射線散射) 性質。上述性質係在 Pohang Light Source 的 3C 光束路徑中評估。聚合物層係藉由以下方式形成：將藉由以實施例 1 的嵌段共聚物溶解於氟苯中以便使固體含量為 0.7 重量%而製得的塗佈溶液旋塗於具有親水性或疏水性表面的基板上，以便使塗層具有 5 奈米厚度之層 (塗佈面積：寬度 = 1.5 公分，長度 = 1.5 公分)，且使該層在室溫下經約 1 小時乾燥，且接著使該層接受在約 160°C 下經約 1 小時的熱退火。將形成之聚合物層以 X 射線照射，以便使人射角為從約 0.12 度至 0.23 度，其對應於層的臨界角與基板的臨界角之間的角度，且接著藉由使用 2D marCCD 獲得自層散射之 X 射線繞射圖案。在此時，選擇從層至檢測器之距離以便於從約 2 公尺至 3 公尺之範圍內有效地觀察在層中的自組裝圖案。使用在室溫下具有關於純化水約 5 度之濕潤角的基板作為具有親水性表面之基板，且使用在室溫下具有關於純化水約 60 度之濕潤角的基板作為具有疏水性表面之基板。圖 16 為根據上述方法有關在室溫下具有關於純化水約 5 度之濕潤角的表面之 GISAXS (掠角入射小角度 X 射線散射) 分析的結果。圖 17 為根據上述方法有關在室溫下具有關於純化水約 60 度之濕潤角的表面 (作為疏水性表面) 之 GISAXS (掠角入射小角度 X 射線散射) 分析的結果。可從圖確認在任何例子中確認面內相位繞射圖案，且實施例 1 的嵌段共聚物具有垂直對準性質。

[0300] 再者，具有不同的體積分率之嵌段共聚物係根據與實施例 1 相同的方法製備，除了控制單體及巨引發劑之莫耳比以外。

[0301] 體積分率係如下。

[0302]

表 2

| | 第一嵌段的體積分率 | 第二嵌段的體積分率 |
|------|-----------|-----------|
| 樣品 1 | 0.7 | 0.3 |
| 樣品 2 | 0.59 | 0.41 |
| 樣品 3 | 0.48 | 0.52 |

[0303] 嵌段共聚物的各嵌段之體積分率係建基於以 GPC（凝膠滲透層析術）所測量的分子量及在室溫下的密度來計算。在上述中，密度係以浮力方法測量，尤其藉由已知於空氣中的質量及密度之嵌段共聚物於溶劑（諸如乙醇）中的質量來計算，且根據上述方法進行 GPC。關於各樣品之 GISAXS 分析的結果例證於圖 18 至 20 中。圖 18 至 20 分別為關於樣品 1 至 3 的結果，且可從圖確認觀察到以 GISAXS 的面內相位繞射圖案，且從此可預測具有垂直對準性質。

[0304]

試驗例 3

[0305] 可從試驗例 1 確認實施例中的嵌段共聚物基本上具有極佳的自組裝性質。在實施例之中，表面能及密度係關於比較例 1 及實施例 1 至 5 和 13 來評估，其中觀察到相稱的結果。

[0306] 表面能係使用液滴形狀分析儀（來自 KRUSS, Co.的 DSA 100 產品）測量。表面能係關於藉由以下方式所形成之聚合物層來評估：將藉由以欲評估之材料溶解於氟苯中以便使固體含量為 2 重量%而製得的塗佈溶液旋塗於矽晶圓上，以便使塗層具有 50 奈米厚度（塗佈面積：寬度= 2 公分，長度= 2 公分），且使該層在室溫下經約 1 小時乾燥，且接著使該層接受在約 160°C 下經約 1 小時的熱退火。表面能係自藉由分別以 5 次滴下兩種已知表面張力的液體：去離子水（ H_2O ）及二碘甲烷所測量之平均值所計算的平均值來計算。在以下表中，各嵌段之表面能係關於由形成對應嵌段之單體所形成的均聚物根據上述方法所測量之表面能。

[0307] 測量密度之方法與上述者相同。

[0308] 將測量結果陳述於以下表中。

[0309]

表 3

| | | 實施例 | | | | | | 比較例 |
|---|----|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 13 | 1 |
| 第一 嵌段 | SE | 30.83 | 31.46 | 27.38 | 26.924 | 27.79 | 37.37 | 48.95 |
| | De | 1 | 1.04 | 1.02 | 0.99 | 1.00 | 1.11 | 1.19 |
| | VF | 0.66 | 0.57 | 0.60 | 0.61 | 0.61 | 0.73 | 0.69 |
| 第二 嵌段 | SE | 24.4 | 24.4 | 24.4 | 24.4 | 24.4 | 24.4 | 24.4 |
| | De | 1.57 | 1.57 | 1.57 | 1.57 | 1.57 | 1.57 | 1.57 |
| | VF | 0.34 | 0.43 | 0.40 | 0.39 | 0.39 | 0.27 | 0.31 |
| SE 之差異 | | 6.43 | 7.06 | 2.98 | 2.524 | 3.39 | 12.98 | 24.55 |
| De 之差異 | | 0.57 | 0.53 | 0.55 | 0.58 | 0.57 | 0.46 | 0.38 |
| SE：表面能（單位：毫牛頓/公尺） De：密度（單位：克/立方公分） VF：體積分率 SE 之差異：在第一和第二嵌段的表面能之間的差異絕對值 De 之差異：在第一和第二嵌段的密度之間的差異絕對值 形成鏈的原子：在第一嵌段中之形成鏈的原子之數量 間隔：在自組裝之嵌段共聚物中的第一嵌段之間間隔（單位：奈米） n/D：在第一嵌段中之形成鏈的原子之數量/在自組裝之嵌段共聚物中的第一嵌段之間間隔 參考：聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物（第一嵌段：聚苯乙烯嵌段，第二嵌段：聚甲基丙烯酸甲酯嵌段） | | | | | | | | |

[0310] 可從上表確認在其中確認適當的自組裝性質之例子中（實施例 1 至 5）有特殊的傾向。特定言之，在實施例 1 至 5 的嵌段共聚物中，在第一和第二嵌段的表面能之間的差異絕對值係在從 2.5 毫牛頓/公尺至 7 毫牛頓/公尺之範圍內；然而，實施例 13 及比較例 1 顯示在表面能之間的差異絕對值未落在上述範圍內。再者，第一嵌段顯示比第二嵌段更高的表面能，且範圍係從 20 毫牛頓/公尺至 35 毫牛頓/公尺。再者，在實施例 1 至 5 的嵌段共聚物之第一和第二嵌段的密度之間的差異絕對值為 0.3 克/立

方公分或更大。

[0311]

試驗例 4

[0312] 關於其中觀察到相稱的結果之比較例 1 及實施例 1 至 5 和 13 的 XRD 分析結果例證於以下表 4 中。

[0313]

表 4

| | 實施例 | | | | | | 比較例 |
|---------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 13 | 2 |
| 散射向量 (q 值) (單位: 奈米 ⁻¹) | 1.96 | 2.41 | 2.15 | 1.83 | 1.72 | 4.42 | 3.18 |
| FWHM (單位: 奈米 ⁻¹) | 0.57 | 0.72 | 0.63 | 0.45 | 0.53 | 0.97 | 1.06 |

[0314] XRD 圖案係藉由將 X 射線通過在浦項光源 (Pohang Light Source) 的 3C 光束路徑中的樣品而根據散射向量 (q) 測量散射強度來評估。在將樣品放入測量 XRD 的槽中之後, 使用未進行以純化移除雜質之任何特定的預處理之嵌段共聚物所獲得的粉末作為樣品。在 XRD 圖案分析期間, 使用垂直大小為 0.023 毫米及水平大小為 0.3 毫米之 X 射線作為 X 射線, 且使用測量裝置 (例如, 2D marCCD) 作為檢測器。獲得成為影像的自樣品散射之 2D 繞射圖案, 所獲得的繞射圖案係藉由使用山萘酸銀校準成散射向量 (q), 且接著循環平均, 且接著根據散射向量 (q) 標繪為散射強度。峰的位置及 FWHM 係藉由根據散射向量 (q) 標繪散射強度及峰擬合而獲得。可從上述結果確認顯示極佳的自組裝性質之嵌段共聚物與其

中未確認自組裝性質之比較例相比而顯示特定的 XRD 圖案。特定言之，其峰為在從 0.5 奈米^{-1} 至 10 奈米^{-1} 之散射向量範圍內觀察到 FWHM 在從 0.2 奈米^{-1} 至 1.5 奈米^{-1} 之範圍內的峰；然而，未於實施例 13 及比較例 1 中觀察到此等峰。

發明摘要

※申請案號：103142782

※申請日：103年12月08日

※IPC分類：

C08F297/00(2006.01)
C08F212/14(2006.01)
C08F216/12(2006.01)
C08F220/10(2006.01)
C08F218/00(2006.01)
C08F228/00(2006.01)
C08F238/00(2006.01)
C08F236/00(2006.01)
C08F210/00(2006.01)
C08F216/36(2006.01)
C08J7/04(2006.01)
C08J5/00(2006.01)
C08L53/00(2006.01)
G03F7/00(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

嵌段共聚物

Block copolymer

【中文】

本發明提供嵌段共聚物及其應用。該嵌段共聚物具有極佳的自組裝性質及相分離，且在必要時可對其自由施予各種必需的功能。

【英文】

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

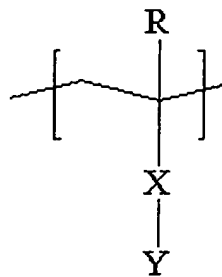
【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(4)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：式 4

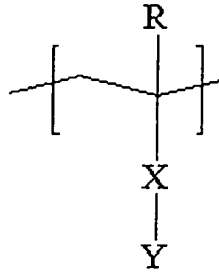
[式 4]



申請專利範圍

1. 一種嵌段共聚物，其包含以下式 4 表示之嵌段：

[式 4]



其中 R 為氫或烷基，X 為單鍵、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、羰基、伸烷基、伸烯基、伸炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$ ，其中 X_1 為氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基，且 Y 為包含與具有至少 3 個形成鏈的原子之直鏈連結的芳族結構之單價取代基或包含與具有 8 或更多個形成鏈的原子之鏈連結的脂環狀結構之單價取代基。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中 R 為氫或具有 1 至 4 個碳原子之烷基。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中 X 為單鍵、氧原子、 $-C(=O)-O-$ 或 $-O-C(=O)-$ 。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中 X 為 $-C(=O)-O-$ 。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中與該芳族或脂環狀結構連結的該鏈包含 8 至 20 個形成鏈的原子。

6. 根據申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中該 s

形成鏈的原子為碳、氧或氮。

7. 根據申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中該鏈為烴鏈。

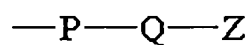
8. 根據申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中該鏈係直接連結至該芳族結構或該脂環狀結構，或該鏈係經由連結基 (linker) 連結至該芳族結構或該脂環狀結構。

9. 根據申請專利範圍第 8 項之嵌段共聚物，其中該連結基為氧原子、硫原子、 $-\text{NR}_3-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、伸烷基、伸烯基或伸炔基，其中 R_3 為氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基。

10. 根據申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中該芳族結構包含 6 至 12 個碳原子，且該脂環狀結構包含 3 至 12 個碳原子。

11. 根據申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，Y 係以下式 2 表示：

[式 2]



其中 P 為伸芳基或環伸烷基，Q 為單鍵、氧原子或 $-\text{NR}_3-$ ，其中 R_3 為氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基，且 Z 在其中 P 為伸芳基的例子中為該具有 3 或更多個形成鏈的原子之鏈，或在其中 P 為環伸烷基的例子中為該具有 8 或更多個形成鏈的原子之鏈。

12. 根據申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中當進行 X 射線繞射分析時，其展現在從 0.5 奈米^{-1} 至



10 奈米⁻¹之 q 值範圍內的半峰全寬 (full width at half maximum) 在從 0.2 奈米⁻¹至 1.5 奈米⁻¹之範圍內的峰。

13. 根據申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中該鏈之形成鏈的原子之數量 (n) 相對於呈自組裝狀態的該嵌段之間的距離 (D ，單位：奈米) 之比率 (n/D) 為從 2.5 奈米⁻¹至 5 奈米⁻¹。

14. 根據申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中該以式 4 表示之嵌段的體積分率係在從 0.4 至 0.8 之範圍內。

15. 根據申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其進一步包含第二嵌段，該以式 4 表示之嵌段與該第二嵌段的表面能之間的差異絕對值係在從 2.5 毫牛頓/公尺至 7 毫牛頓/公尺之範圍內。

16. 根據申請專利範圍第 15 項之嵌段共聚物，其中該以式 4 表示之嵌段具有比該第二嵌段更高的表面能。

17. 根據申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中該以式 4 表示之嵌段的表面能係在從 20 毫牛頓/公尺至 35 毫牛頓/公尺之範圍內。

18. 根據申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其進一步包含第二嵌段，該以式 4 表示之嵌段與該第二嵌段的密度之間的差異絕對值為 0.3 克/立方公分或更大。

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

20. 一種用於形成聚合物層之方法，其包含形成包含

申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物的自組裝產物之聚合物層。

21. 一種圖案形成方法，其包含自一包含基板及形成於該基板上且包含申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物的自組裝產物之聚合物層的層合物選擇性移除該嵌段共聚物之該以式 4 表示之嵌段或不同於該以式 4 表示之嵌段的嵌段。

