



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202302684 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：111115216

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 04 月 21 日

(51)Int. Cl.：

*C08F293/00 (2006.01)**C08L53/00 (2006.01)**C09D153/00 (2006.01)**B05D3/04 (2006.01)**G03F7/00 (2006.01)**H01L21/027 (2006.01)*

(30)優先權：2021/04/23 美國

63/178,612

(71)申請人：德商馬克專利公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72)發明人：拉赫曼 穆罕默德 S RAHMAN, MD S. (US)；巴卡朗 杜拉 BASKARAN,

DURAIRAJ (IN)；李晉 LI, JIN (CN)；包巴德 薩欽 BOBADE, SACHIN (IN)；鄭

恩靜 JEONG, EUNJEONG (US)；李鐘 LI, ZHONG (CN)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：140 項 圖式數：8 共 105 頁

(54)名稱

用於定向自組裝應用之具有強化動力的可容許多間距之嵌段共聚物

(57)摘要

本發明係關於具有結構(1)或(6)之兩個不同嵌段共聚物家族，其均具有範圍介於 1 至約 1.09 之多分散性。在結構(1)中，A 為極性嵌段共聚物片段，其由 2-亞甲基烷酸烷基酯衍生之重複單元、內酯衍生之重複單元、環氧乙烷衍生之重複單元、氧呔或環狀碳酸酯衍生之重複單元構成；L 為直接價鍵或衍生自 1,1-二芳基乙烯之鍵聯部分；B 片段為由苯乙烯類重複單元構成之非極性嵌段共聚物片段，E 為所選擇之端基；且其中該嵌段共聚物在如所概述之各個位置處多繫栓有寡聚可撓性繫栓基團。在結構(6)中，A₁ 為極性嵌段共聚物片段，其具有約 50°C 至約 100°C 之 T_g；由 2-亞甲基烷酸烷基酯衍生之重複單元、內酯衍生之重複單元、環氧乙烷衍生之重複單元、氧呔或環狀碳酸酯衍生之重複單元構成；B₁ 為具有約 50°C 至約 100°C 之 T_g 的苯乙烯類嵌段共聚物片段，B₂ 為具有範圍介於約 -5°C 至約 -50°C 之 T_g 的嵌段共聚物片段。本發明亦係關於包含該具有結構(1)之嵌段共聚物或該具有結構(6)之嵌段共聚物的組合物及使用此等組合物之方法。

E-A-L-B-L-A-E (1) E₁-A₁-L₁-B₂-B₁-B₂-L₁-A₁-E₁(6)

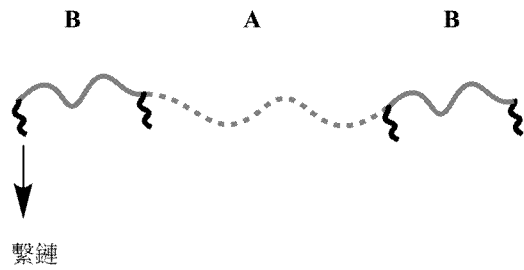
The present invention relates to two different block copolymer families having structures (1) or (6) which both have a polydispersity ranging from 1 to about 1.09. In structure (1), A is a polar block copolymer segment comprised of either alkyl 2-methylenealkanoate derived repeating units, lactone derived repeat units, oxirane derived repeat units, oxetane or cyclic carbonate derived repeat units; L is either a direct valence bond or a linking moiety derived from a 1,1-diarylethene; B segment is a non-polar block copolymer segment comprised of styrenic repeat unit, E are end groups selected; and wherein said block copolymer is multi-tethered with oligo flexible tethered groups at various positions as outlined. In structure (6), A₁ is a polar block copolymer segment which has T_g of about 50°C and to about 100°C; comprised of alkyl 2-methylenealkanoate derived repeating units, lactone derived repeat units, oxirane derived repeat units, oxetane or cyclic carbonate derived repeat units; B₁ is a styrenic block copolymer segment, which has a T

g from about 50°C and to about 100°C, B₂ is a block copolymer segment with a T_g ranging from about -5°C to about -50°C, The present invention also pertains to compositions comprising either the block copolymer having structures (1) or the block copolymer having structure (6) and to methods of using these compositions.

E-A-L-B-L-A-E (1) E₁-A₁-L₁-B₂-B₁-B₂-L₁-A₁-E₁(6)

指定代表圖：

在ABA架構之界面及邊緣處單繫栓可撓性繫鏈的結構(1)家族中之嵌段共聚物架構



【圖1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於定向自組裝應用之具有強化動力的可容許多間距之嵌段共聚物

【英文發明名稱】

MULTI-PITCH TOLERABLE BLOCK COPOLYMERS WITH
ENHANCED KINETICS FOR DIRECTED SELF-ASSEMBLY
APPLICATIONS

【中文】

本發明係關於具有結構(1)或(6)之兩個不同嵌段共聚物家族，其均具有範圍介於1至約1.09之多分散性。在結構(1)中，A為極性嵌段共聚物片段，其由2-亞甲基烷酸烷基酯衍生之重複單元、內酯衍生之重複單元、環氧乙烷衍生之重複單元、氧呔或環狀碳酸酯衍生之重複單元構成；L為直接價鍵或衍生自1,1-二芳基乙烯之鍵聯部分；B片段為由苯乙烯類重複單元構成之非極性嵌段共聚物片段，E為所選擇之端基；且其中該嵌段共聚物在如所概述之各個位置處多繫栓有寡聚可撓性繫栓基團。在結構(6)中，A₁為極性嵌段共聚物片段，其具有約50°C至約100°C之T_g；由2-亞甲基烷酸烷基酯衍生之重複單元、內酯衍生之重複單元、環氧乙烷衍生之重複單元、氧呔或環狀碳酸酯衍生之重複單元構成；B₁為具有約50°C至約100°C之T_g的苯乙烯類嵌段共聚物片段，B₂為具有範圍介於約-5°C至約-50°C之T_g的嵌段共聚物片段。本發明亦係關於包含該具有結構(1)之嵌段共聚物或該具有結構(6)之嵌段共聚物的組合物及使用此等組合物之方法。

E-A-L-B-L-A-E (1) E₁-A₁-L₁-B₂-B₁-B₂-L₁-A₁-E₁ (6)

【英文】

The present invention relates to two different block copolymer families having structures (1) or (6) which both have a polydispersity ranging from 1 to about 1.09. In structure (1), A is a polar block copolymer segment comprised of either alkyl 2-methylenealkanoate derived repeating units, lactone derived repeat units, oxirane derived repeat units, oxetane or cyclic carbonate derived repeat units; L is either a direct valence bond or a linking moiety derived from a 1,1-diarylethene; B segment is a non-polar block copolymer segment comprised of styrenic repeat unit, E are end groups selected; and wherein said block copolymer is multi-tethered with oligo flexible tethered groups at various positions as outlined. In structure (6), A₁ is a polar block copolymer segment which has T_g of about 50°C and to about 100°C; comprised of alkyl 2-methylenealkanoate derived repeating units, lactone derived repeat units, oxirane derived repeat units, oxetane or cyclic carbonate derived repeat units; B₁ is a styrenic block copolymer segment, which has a T_g from about 50°C and to about 100°C, B₂ is a block copolymer segment with a T_g ranging from about -5°C to about -50°C, The present invention also pertains to compositions comprising either the block copolymer having structures (1) or the block copolymer having structure (6) and to methods of using these compositions.



【指定代表圖】

圖 1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於定向自組裝應用之具有強化動力的可容許多間距之嵌段共聚物

【英文發明名稱】

MULTI-PITCH TOLERABLE BLOCK COPOLYMERS WITH
ENHANCED KINETICS FOR DIRECTED SELF-ASSEMBLY
APPLICATIONS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於分別具有通用結構(1)及(6)之兩個不同嵌段共聚物家族，及包含來自此等兩個家族中之一者的嵌段共聚物之兩種組合物，且係關於使用嵌段共聚物組合物對準自組裝嵌段共聚物(BCP)之微結構域以形成自組裝幾何形狀的新穎方法，該等幾何形狀適用於形成接觸孔或線與間隙(lines and spaces)之陣列。此等組合物及方法適用於製造電子裝置。

【先前技術】

【0002】 嵌段共聚物之自組裝為適用於產生用於製造微電子裝置之愈來愈小的圖案化特徵之方法，其中可達成約奈米級之特徵的臨界尺寸(CD)。自組裝方法合乎擴展微影技術用於使諸如接觸孔或柱陣列之特徵重複的解決能力之需要。在習知微影方法中，紫外(UV)輻射可用於經由遮罩曝露於塗佈在基板或分層基板上之光阻層上。正型或負型光阻劑為適用的，且此等亦可含有耐火元素(例如，矽)以能夠利用習知積體電路(IC)電漿處理來乾式顯影。在正型光阻劑中，傳輸透過遮罩之UV輻射引起光阻劑中之光化學反應，使得藉由顯影劑溶液或藉由習知IC電漿處理來移除

曝露區域。相反，在負型光阻劑中，傳輸透過遮罩之UV輻射使曝露於輻射之區域變得藉由顯影劑溶液或藉由習知IC電漿處理不太可移除。積體電路構件(諸如閘極、通孔或互連件)接著蝕刻至基板或分層基板中，且移除剩餘光阻劑。當使用習知微影曝露方法時，積體電路構件之構件尺寸為有限的。歸因於與像差、聚焦、鄰近效應、可實現之最小曝露波長及可實現之最大數值孔徑有關的侷限性，利用輻射曝露難以實現進一步減小圖案尺寸。對於大型積體之需要已使得裝置中之電路尺寸及構件持續縮小。在過去，構件之最終解析度取決於用於曝露光阻劑之光之波長，其具有自身侷限性。採用基板上之經圖案化區域的定向(亦稱為導向)自組裝技術(諸如使用嵌段共聚物成像之石墨磊晶及化學磊晶)係用於提高解析度同時減少CD變化之高度理想的技術。此等技術可用於增強習知UV微影技術或在採用EUV、電子束、深UV或浸潤微影之方法中能夠實現甚至更高解析度及CD控制。定向自組裝嵌段共聚物包含耐蝕刻共聚單元之嵌段及高度可蝕刻共聚單元之嵌段，當該等嵌段在基板上塗佈、對準及蝕刻時，其產生具有極高密度圖案之區域。

【0003】 對於分別在圖案化或非圖案化基板區域上之嵌段共聚物膜之定向(導向)或非導向自組裝，此嵌段聚合物層之自組裝製程通常發生在上覆於中性層之此膜的退火期間。半導體基板上方之此中性層可為未經圖案化之中性層，或在化學磊晶或石墨磊晶中，此中性層可分別含有石墨磊晶或化學磊晶導引特徵(經由上文所述之UV微影技術形成)。在嵌段共聚物膜之退火期間，底層中性層引導嵌段共聚物域之奈米-相分離。一個實例為形成相分離之域，其為與底層中性層表面垂直之薄片或圓柱體。此等奈米-相分離嵌段共聚物域形成預圖案(例如線與間隙L/S)，該預圖案可經

由蝕刻製程(例如電漿蝕刻)傳遞至基板中。在石墨磊晶中或在化學磊晶中，此等導引特徵可指示圖案矯正(pattern rectification)及圖案倍增(pattern multiplication)兩者。在未經圖案化之中性層之情況下，此產生例如L/S或CH之重複陣列。舉例而言，在諸如聚(苯乙烯-*b*-甲基丙烯酸甲酯) (P(S-*b*-MMA))之習知嵌段共聚物中，其中兩個嵌段在BCP-空氣界面具有類似表面能，此可藉由在聚合物-基板界面接枝或交聯之非較佳或中性材料層上塗佈嵌段共聚物且使其熱退火來達成。

【0004】 在石墨磊晶定向自組裝方法中，嵌段共聚物圍繞利用習知微影(紫外、深UV、電子束、極UV (EUV)曝露光源)預圖案化之基板自組織以形成重複構形特徵，諸如線/間隙(L/S)或接觸孔(CH)圖案。在L/S定向自組裝陣列之一實例中，嵌段共聚物可形成自對準層狀區域，該層狀區域可在經預圖案化線之間的溝槽中形成不同間距之平行線-間隙圖案，因此藉由將構形線之間的溝槽中之間隙細分成更精細圖案來提高圖案解析度。舉例而言，能夠微相分離且包含對電漿蝕刻具有抗性之富含碳(諸如苯乙烯或含有一些其他元素，如Si、Ge、Ti)之嵌段及高度可電漿蝕刻或可移除之嵌段的二嵌段共聚物或三嵌段共聚物可提供高解析度圖案定義。高度可蝕刻嵌段之實例可包含富含氧且不含耐火元素，且能夠形成高度可蝕刻之嵌段的單體，諸如甲基丙烯酸甲酯。用於限定自組裝圖案之蝕刻製程之電漿蝕刻氣體通常為在用於製造積體電路(IC)的方法中所使用之彼等氣體。以此方式，可在典型IC基板中產生除可藉由習知微影技術限定之圖案之外的極精細圖案，因此實現圖案倍增。類似地，諸如接觸孔之構件可藉由使用石墨磊晶來製得更密集，其中適合之嵌段共聚物圍繞由習知微影限定之接觸孔或柱陣列而藉由定向自組裝來自身排列，因此形成更密集陣

列之可蝕刻域及耐蝕刻域的區域，該等區域在蝕刻時產生更密集陣列之接觸孔。因此，石墨磊晶具有提供圖案矯正及圖案倍增兩者的潛力。

【0005】 在化學磊晶或釘紮化學磊晶中，嵌段共聚物之自組裝形成於其導引特徵為不同化學親和力之區域的表面上，該表面不具有或無表明定向自組裝製程之顯著構形(亦稱為非導引構形)。舉例而言，基板之表面可利用習知微影(UV、深UV、電子束、EUV)來圖案化以在線與間隙(L/S)圖案中產生不同化學親和力之表面，其中表面化學性質已由輻射改性之曝露區域與未曝露區域交替且未展示化學變化。此等區域不存在構形差異，但存在表面化學差異或釘紮至嵌段共聚物片段之定向自組裝。特定言之，其嵌段片段含有耐蝕刻重複單元(諸如苯乙烯重複單元)及快速蝕刻重複單元(諸如甲基丙烯酸甲酯重複單元)之嵌段共聚物之定向自組裝將允許將耐蝕刻嵌段片段及高度可蝕刻嵌段片段精確置放於圖案上方。此技術允許在電漿或濕式蝕刻處理之後精確置放此等嵌段共聚物及將圖案後續圖案轉印至基板中。化學磊晶之優勢在於，其可藉由化學差異中之變化來精細調諧以幫助改良線-邊緣粗糙度及CD控制，因此允許圖案矯正。其他類型之圖案，諸如重複接觸孔(CH)陣列亦可使用化學磊晶來圖案矯正。

【0006】 此等中性層為基板或經處理基板之表面上之層，其對用於定向自組裝中之嵌段共聚物的嵌段片段中之任一者不具有親和力。在嵌段共聚物之定向自組裝之石墨磊晶方法中，使用中性層，因為其允許用於定向自組裝之嵌段聚合物片段的正確置放或定向，此使得將耐蝕刻嵌段聚合物片段及高度可蝕刻嵌段聚合物片段相對於基板來正確置放。舉例而言，在含有已由習知輻射微影限定之線與間隙特徵的表面中，中性層允許嵌段片段定向以使得嵌段片段定向垂直於基板之表面，視嵌段共聚物中嵌段片

段之長度而定，如與由習知微影限定之線之間的長度相關，該定向對於圖案矯正及圖案倍增兩者而言為理想的。若基板與嵌段片段中之一者相互作用過於強烈，則其將使得該片段平坦地位於該基板之表面上來最大化片段與基板之間的接觸表面；此表面將干擾可用於基於經由習知微影產生之構件來實現圖案矯正或圖案倍增之所需垂直對準。調整所選較小區域或釘紮基板來使得其與嵌段共聚物之一個嵌段強烈地相互作用，且使表面之其餘部分塗佈有中性層可適用於迫使嵌段共聚物之域以期望方向對準，且此為用於圖案倍增之釘紮化學磊晶或石墨磊晶之基礎。

【0007】 儘管使用聚苯乙烯-*b*-聚甲基丙烯酸甲酯(PS-*b*-PMMA)之自組裝廣泛用作微影中之下一代圖案化材料，但若膜厚度超過50 nm，則利用奈米-相分離組裝製程產生對準良好之域陣列，此隨可觀量缺陷之形成而發生。此等缺陷在接觸孔及線/間隙倍增製程中為顯著的，且需要顯著減少以在採用定向自組裝之任何商業可行的IC製造中改良裝置產率。待解決之一個問題為標準二嵌段共聚物不能用於定向自組裝以影響多間距圖案之圖案倍增。待解決之另一問題為嵌段共聚物之無缺陷組裝製程需要較高熱能及更長的退火時間。此困難限制具有較大域間距之嵌段共聚物之定向自組裝的應用且限制標準AB二嵌段共聚物及標準三嵌段共聚物之使用。對於通常具有雙倍標準二嵌段共聚物之分子量且可經歷多間距定向自組裝的標準三嵌段共聚物，此製造值得的多間距應用DSA之能力受到影響無缺陷多間距定向自組裝所需的較長退火時間阻礙。舉例而言，具有 L_0 50 nm之PMMA-*b*-PS-*b*-PMMA (ABA)之三嵌段共聚物已展示產生50 nm至80 nm之多間距DSA，其對於設計可撓性之IC行業極其重要(Ji等人ACS NANO,第6卷，第6期，第5440-5448頁之第5543頁上之圖3)。此類型之

ABA三嵌段共聚物可以彎曲角45度、90度及135度產生無缺陷DSA (Ji等人ACS NANO,第6卷,第6期,第5440-5448頁之第5445頁上之圖6)。然而,待解決之問題為由於較高 M_w 以及中間PS嵌段之迴路部分及橋接形成之改變,此類型之ABA三嵌段共聚物的組裝動力比AB型二嵌段共聚物更慢3倍。其需要約36小時之退火以得到在多間距上無缺陷的DSA,此對於工業製造不可行。因此,研發可提供更快動力且可在習知底層中定向用於DSA之新穎三嵌段共聚物極其重要。

【發明內容】

【0008】 嵌段共聚物之無缺陷組裝製程需要較高熱能及較長時間。此困難限制具有較大域間距之嵌段共聚物之定向自組裝的應用及使二嵌段共聚物之分子量加倍以用於微影圖案化中之多間距應用的三嵌段共聚物之使用。本發明係關於兩個動力強化之嵌段ABA三嵌段共聚物家族之合成。

【0009】 第一ABA嵌段共聚物家族係關於具有如本文所描述之通用結構(1)的具有繫栓基團之本發明ABA三嵌段共聚物,其中A為可蝕刻極性嵌段片段且B為非極性耐蝕刻嵌段片段。如本文所描述之結構(1)涵蓋以下如圖1至圖3中所示之通用ABA架構。作為非限制性實例,衍生自以下單體苯乙烯、經取代之苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、經取代之甲基丙烯酸酯、二苯乙烯及經取代之二苯乙烯的新穎單繫栓及多繫栓ABA三嵌段共聚物在適當條件下使用活性陰離子聚合合成。稱為繫栓化學組態之取代基方法需要繫栓(亦稱為連接)繫鏈,其為可具有不同子側鏈碳及其他雜原子之寡聚極性或寡聚非極性繫栓碳鏈。繫鏈位於嵌段鏈片段之界面處,或如圖1至圖4中之任一者中所說明。

【0010】 圖1示意性地展示在ABA架構之界面及邊緣處單繫栓有寡聚可撓性繫鏈之結構(1)家族中的嵌段共聚物ABA架構。

【0011】 圖2：在共聚片段中多繫栓有攜帶重複單元之寡聚可撓性繫鏈，且在ABA架構之界面及邊緣處多繫栓有a)在A及B嵌段兩者上之繫鏈、b)僅在B嵌段上之繫鏈、c)僅在A嵌段上之繫鏈、d)在界面及邊緣處之短繫鏈、e)在界面及邊緣處之長繫鏈的結構(1)家族中之嵌段共聚物ABA架構。

【0012】 圖3：多繫栓有具有在ABA架構之中間嵌段之中心處共聚的寡聚可撓性繫鏈之重複單元之結構(1)家族中的嵌段共聚物ABA架構。

【0013】 圖4：在ABA架構之接合處併入低 T_g 嵌段片段之結構(6)中的嵌段共聚物ABA架構，其含有非極性B、極性嵌段A或衍生自利用非極性或極性嵌段上之取代繫栓的單體之此等任一特殊重複單元的混合物。

【0014】 第二家族具有在特殊單體上含有取代基之通用結構(6)，該等取代基以使得其可經由在高頻率翻轉下吸收熱能，降低整體玻璃轉移溫度，迅速改變不更改嵌段共聚物之表面能的 χ 參數且顯著改變與由苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯重複單元組成之習知底層刷狀共聚物的相容性而賦予嵌段共聚物動力強化的方式選擇。

【0015】 更重要地，本發明描述以特定順序合成嵌段共聚物，諸如具有極性或非極性性質之單繫栓及多繫栓部分的PMMA-b-PS-b-PMMA，如圖1至圖3中所示。此類結構之實例為具有展現窄分子量分佈($PDI < 1.1$)之目標分子量的 $P(M1-co-M2)-b-P(S1-co-S2)-b-P(M1-co-M2)$ 、 $PMMA-b-P(S1-co-S2)-b-PMMA$ 、 $P(M1-co-M2)-b-PS-b-P(M1-co-M2)$ 、 $P(AlkylMA)-b-PMMA-b-P(Alkyl-S)-b-PS-b-P(Alkyl-S)-b-PMMA-b-$

P(Alkyl MA)、PMMA-*b*-PS-*b*-P(Alkyl S)-*b*-PS-*b*-PMMA及PMMA-*b*-PI-*b*-PS-*b*-PI-*b*-PMMA，其中S1及M1分別為苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯單體單元。且S2及M2分別為經取代之苯乙烯及經取代之甲基丙烯酸甲酯，其中取代基為非極性烷基或極性環氧乙烷或含有側接基團之二甲基矽氧基。此等共聚物在雙向引發劑之存在下使用活性陰離子聚合製得。該等共聚物用於自組裝以視極性嵌段與非極性嵌段之體積組成而定，在二嵌段或三嵌段共聚物內產生相容嵌段之週期性域為圓柱體及薄層形態。本發明亦係關於將此等共聚物用作動力強化之嵌段共聚物以用於更快且更容易的自組裝製程以涵蓋寬範圍之間距，從而形成線與間隙或接觸孔組裝件以應用於在適當製程條件下用於微影模板產生之定向自組裝中。

【0016】 本發明之另一態樣為一種使用上文所述之組合物的方法，其用於自組裝製程中，隨後將自組裝圖案圖案轉印至基板中。

【0017】 本發明之再一態樣為如上文所描述之具有嵌段A-*b*)及嵌段B-*b*)之新穎寡聚二嵌段共聚物b-2)。

【0018】 聚苯乙烯-*b*-聚甲基丙烯酸甲酯(PS-*b*-PMMA)嵌段共聚物之定向自組裝(DSA)廣泛用作下一代微影圖案化。二嵌段共聚物之微相分離用於微影中之特徵尺寸控制。廣泛使用之二嵌段共聚物(諸如PS-*b*-PMMA)可產生具有適合底層或預圖案之薄膜形態的單層及單向特徵尺寸以供DSA應用。然而，若吾人想要來自單一二嵌段共聚物調配物之多間距特徵尺寸，則當前用於延長間距之PS-*b*-PMMA嵌段共聚物為不可能的。此係因為具有 L_0 50 nm之PMMA-*b*-PS-*b*-PMMA (ABA)之三嵌段共聚物已展示產生50 nm至80 nm之多間距DSA，其對於設計可撓性之IC行業極其重要(Ji等人ACS NANO, 第6卷, 第6期, 第5440-5448頁之第5543頁上之圖

3)。此類型之ABA三嵌段共聚物可以彎曲角45度、90度及135度產生無缺陷DSA (Ji等人ACS NANO, 第6卷, 第6期, 第5440-5448頁之第5445頁上之圖6)。然而，待解決之問題為由於較高 M_w 以及中間PS嵌段之迴路部分及橋接形成之改變，此類型之ABA三嵌段共聚物的組裝動力比AB型二嵌段共聚物更慢3倍。其需要約36小時之退火以得到在多間距上無缺陷的DSA，此對於工業製造不可行。因此，研發可提供更快動力且可在習知底層中定向用於DSA之新穎三嵌段共聚物極其重要。

【0019】 在本文中，吾等揭示吾等使用傳統及特殊單體作為共聚單體且具有長度分別為18或6個原子之長繫鏈或短繫鏈的一系列新穎改性ABA三嵌段共聚物之研發，其非極性或極性位於界面處及該等嵌段之末端處用於藉由降低整體玻璃轉移溫度獲得更佳遷移率及更快動力。吾等亦研發在聚苯乙烯(PS)嵌段或聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA)嵌段或PS及PMMA嵌段兩者中具有低 T_g 共聚單體的一系列多繫栓共聚ABA。一些實例為具有展現窄分子量分佈($PDI < 1.1$)之目標分子量的 $P(M1-co-M2)-b-P(S1-co-S2)-b-P(M1-co-M2)$ 、 $PMMA-b-P(S1-co-S2)-b-PMMA$ 、 $P(M1-co-M2)-b-PS-b-P(M1-co-M2)$ 、 $P(AlkylMA)-b-PMMA-b-P(Alkyl-S)-b-PS-b-P(Alkyl S)-b-PMMA-b-P(Alkyl MA)$ 、 $PMMA-b-PS-b-P(Alkyl S)-b-PS-b-PMMA$ 及 $PMMA-b-PI-b-PS-b-PI-b-PMMA$ ，其中S1及M1分別為苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯單體單元。且S2及M2分別為經取代之苯乙烯及經取代之甲基丙烯酸甲酯，其中取代基為非極性烷基或極性環氧乙烷或含有側接基團之二甲基矽氧基。

【0020】 在 SiO_x 上之中性底層刷狀基板上測試新研發的全部ABA之指紋形態。為評估新穎三嵌段共聚物，吾等亦研發厚膜指紋網路缺陷分析

方法，其中吾等在 2 及 $3 \times L_0$ 處塗佈此等嵌段共聚物且部分乾式蝕刻(使用氧電漿)以鑑別及計數膜主體中之網路缺陷。將此結果與常規非繫栓ABA嵌段共聚物進行比較，該等共聚物因在界面及邊緣處藉由單繫栓、多繫栓ABA嵌段共聚物改性或與少於20%之經特殊取代之單體共聚展示出較少缺陷及更快動力，以便不顯著影響新嵌段共聚物之 χ 參數。由於合成經由活性陰離子共聚實現，所描述之三嵌段ABA共聚物展現窄分子量分佈($M_w/M_n < 1.1$)且對適用於PS-*b*-PMMA DSA之普通底層起作用。

【0021】 本發明之一個態樣為一種具有結構(1)之嵌段共聚物，其中A片段為極性嵌段共聚物片段，其由2-亞甲基烷酸烷基酯衍生之重複單元、內酯衍生之重複單元、環氧乙烷衍生之重複單元、氧呔(oxetane)衍生之重複單元或環狀碳酸酯衍生之重複單元構成；L為直接價鍵或衍生自1,1-二芳基乙烯之鍵聯部分；B片段為由苯乙烯類重複單元構成之非極性嵌段共聚物片段，E為選自以下之端基：H、烷基、羰基烷基(-C=O-烷基)、羰氧基烷基(-C=O-O-烷基)及2-芳基丙烯酸烷基酯衍生之端基(-CH₂-CH(芳基)(C(=O))-O-烷基)。

E-A-L-B-L-A-E (1)。

【0022】 另外，結構(1)之嵌段共聚物多繫栓有選自寡聚直鏈伸烷基繫栓基團、寡聚醚繫栓基團及寡聚二烷基矽氧烷繫栓基團之寡聚可撓性繫栓基團。

【0023】 另外，此等寡聚可撓性繫栓基團係在選自結構(1)之嵌段共聚物中之以下位置之位置處多繫栓：

該等寡聚可撓性繫栓基團僅存在於片段A上，且沿著此片段隨機地位於其重複單元中之一些上或存在於其重複單元中之每一者上，

該等寡聚可撓性繫栓基團僅存在於片段B上，且沿著此片段隨機地位於其重複單元中之一些上或存在於其重複單元中之每一者上，

該等寡聚可撓性繫栓基團存在於片段A及片段B兩者上，且沿著此等片段隨機地位於其重複單元中之僅一些上或存在於其重複單元中之每一者上，

當該等寡聚可撓性繫栓基團為烷基或2-芳基丙烯酸烷基酯衍生之端基(-CH₂-CH(芳基)(C(=O))-O-烷基)時，該等寡聚可撓性繫栓基團存在於兩個E端基上，

當L為衍生自1,1-二芳基乙烯之鍵聯部分時，該等寡聚可撓性繫栓基團存在於兩個L上，

該等寡聚可撓性繫栓基團存在於該B片段之中心；且

該等寡聚可撓性繫栓基團存在於A片段、B片段、L（當L為該鍵聯部分時）及端基E中之至少一者上。

【0024】 另外，結構(1)之嵌段共聚物具有範圍介於1至約1.09之多分散性。

【0025】 本發明之另一態樣為一種結構(6)之嵌段共聚物，其中A₁為極性嵌段共聚物片段，其具有約50°C至約100°C之T_g，由2-亞甲基烷酸烷基酯衍生之重複單元、內酯衍生之重複單元、環氧乙烷衍生之重複單元、氧呔衍生之重複單元或環狀碳酸酯衍生之重複單元構成；且B₁為苯乙烯類嵌段共聚物片段，其具有約50°C至約100°C之T_g。此外，在此實施例中，B₂為具有範圍介於約-5°C至約-50°C之T_g的嵌段共聚物片段，其包含衍生自選自由烯屬烴(alkene)、二烯烴及三烯烴組成之群的烯烴(olefin)或衍生自選自此群之至少兩種不同烯烴之混合物的重複單元。另外，在此實施例

【0030】 圖2：在共聚片段中多繫栓寡聚可撓性繫鏈，且在ABA架構之界面及邊緣處多繫栓a)在A及B嵌段上之繫鏈、b)僅在B嵌段上之繫鏈、c)僅在A嵌段上之繫鏈、d)界面及邊緣處之短繫鏈、e)界面及邊緣處之長繫鏈的結構(1)家族中之嵌段共聚物ABA架構。

【0031】 圖3：多繫栓在ABA架構之中間嵌段之中心處共聚的寡聚可撓性繫鏈之結構(1)家族中的嵌段共聚物ABA架構。

【0032】 圖4：在ABA架構之接合處併入低 T_g 嵌段片段之結構(6)中的嵌段共聚物ABA架構。

【0033】 圖5：1FOV SEM影像，製程條件：底層聚合物1：250°C/1小時(N_2)；EBR 2 min，旋轉乾燥，110°C/1 min，FT=140 nm。蝕刻條件： O_2 (50 sccm)： N_2 (50 sccm)，持續30秒，功率=50 W，RIE = 100，使用Trion蝕刻器。使用Hitachi軟體量測缺陷計數。A)常規非繫栓ABA展示101個總缺陷，且B)單繫栓ABA展示60個具有改良之晶粒大小的缺陷。

【0034】 圖6：多繫栓C8S與PS嵌段之共聚的動力強化。1FOV SEM影像，製程條件：底層聚合物1：250°C/1小時(N_2)；EBR 2 min，旋轉乾燥，110°C/1 min，FT=140 nm。蝕刻條件： O_2 (50 sccm)： N_2 (50 sccm)，持續30秒，功率=50 W，RIE = 100，使用Trion蝕刻器。

【0035】 圖7：具有PS嵌段中共聚之低 T_g 辛基苯乙烯及PMMA嵌段中共聚之甲基丙烯酸己酯的ABA之動力強化。1 FOV SEM影像，製程條件：V：250°C/1小時(N_2)；EBR 2 min，旋轉乾燥，110°C/1 min，FT=140 nm。蝕刻條件： O_2 (50 sccm)： N_2 (50 sccm)，持續30秒，功率=50 W，RIE = 100，使用Trion蝕刻器。

【0036】 圖8：在PS-PMMA之接合處具有異戊二烯之ABA的動力強化。1 FOV SEM影像，製程條件：V：250°C/1小時(N₂)；EBR 2 min，旋轉乾燥，110°C/1 min，FT=50 nm。與常規ABA相比，L₀較高且晶粒大小好得多。

【實施方式】

【0037】 應理解，前述一般描述及以下詳細描述兩者均為說明性及解釋性的，且並不限制如所主張之主題。在本申請案中，除非另外特定陳述，否則單數之使用包括複數，字語「一(a/an)」意謂「至少一個(種)」，且「或」之使用意謂「及/或」。此外，術語「包括(including)」以及諸如「包括(includes)」及「包括(included)」之其他形式的使用不受限制。此外，除非另外特定陳述，否則諸如「元件」或「組件」之術語涵蓋包含一個單元之元件及組件以及包含多於一個單元的元件或組件兩者。如本文中所使用，除非另外指示，否則連接詞「及」意欲為包括性的且連接詞「或」並不意欲為排他性的。舉例而言，片語「或者」意欲為排他性的。如本文中所使用，術語「及/或」係指前述元件之任何組合，包括使用單個元件。

【0038】 術語「繫栓」係指將寡聚可撓性基團(亦稱為寡聚繫鏈)連接至如本文所定義的具有結構(1)之本發明嵌段共聚物之不同部分。

【0039】 L₀為組裝嵌段共聚物之天然間距，其傾向於與共聚物之大小成比例。

【0040】 術語C-1至C-4烷基體現甲基及C-2至C-4直鏈烷基及C-3至C-4分支鏈烷基部分，例如如下：甲基(-CH₃)、乙基(-CH₂-CH₃)、正丙基(-CH₂-CH₂-CH₃)、異丙基(-CH(CH₃)₂)、正丁基(-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)、

三級丁基(-C(CH₃)₃)、異丁基(CH₂-CH(CH₃)₂)、2-丁基(-CH(CH₃)CH₂-CH₃)。類似地，術語C-1至C-8烷基體現甲基C-2至C-8直鏈、C-3至C-8分支鏈烷基、C-4至C-8環烷基(例如環戊基、環己基等)或C-5至C-8伸烷基環烷基(例如-CH₂-環己基、CH₂-CH₂-環戊基等)。

【0041】 術語C-2至C-5伸烷基體現C-2至C-5直鏈伸烷基部分(例如伸乙基、伸丙基等)及C-3至C-5分支鏈伸烷基部分(例如-CH(CH₃)-、-CH(CH₃)-CH₂-等)。

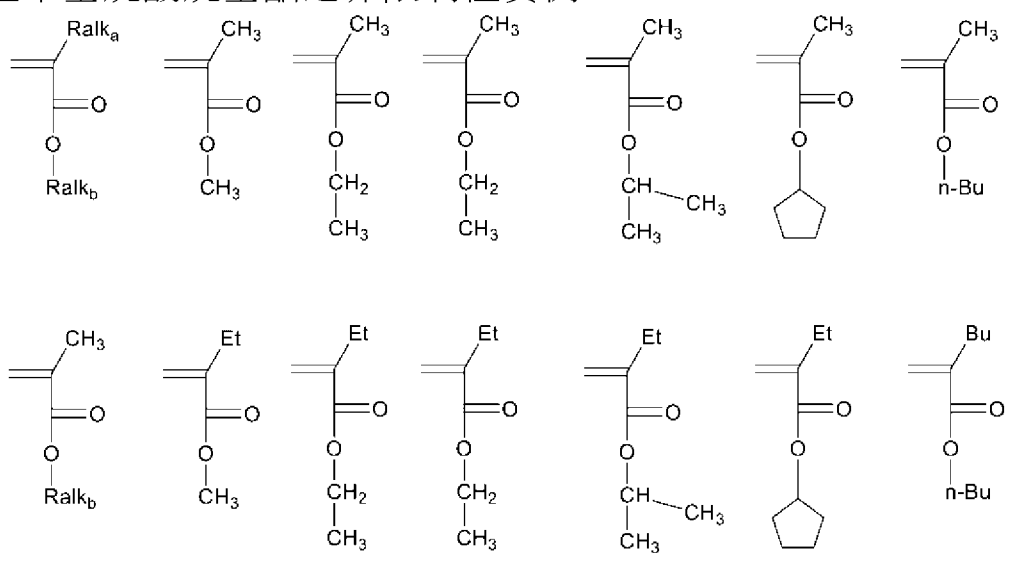
【0042】 適用作本文所描述之本發明組合物中之組分的苯乙烯類及2-亞甲基烷酸烷基酯衍生之重複單元部分之二嵌段及三嵌段共聚物可藉由多種方法製得，該等方法諸如陰離子聚合、原子轉移自由基聚合(ATRP)、可逆加成-分片操作鏈轉移(Reversible addition-fragmentation chain transfer；RAFT)聚合、活性自由基聚合及其類似者(Macromolecules 2019, 52, 2987–2994；Macromol. Rapid Commun. 2018, 39, 1800479；A. Deiter Shluter等人, Synthesis of Polymers, 2014, 第1卷, 第315頁；Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2014, 第7卷, 第625頁)。

【0043】 無規共聚物聚(苯乙烯-共-甲基丙烯酸甲酯)縮寫為「P(S-co-MMA)」，且此物質之寡聚形式縮寫為寡聚(S-co-MMA)。類似地，嵌段共聚物聚(苯乙烯-嵌段-甲基丙烯酸甲酯)縮寫為P(S-b-MMA)，而此物質之寡聚物縮寫為寡聚(S-b-MMA)。寡聚物寡聚(苯乙烯-共-對辛基苯乙烯)-嵌段-(甲基丙烯酸甲酯-共-二(乙二醇)甲醚甲基丙烯酸酯)使用同一縮寫來表示無規嵌段共聚物元素，具體而言寡聚(S-co-p-OS)-b-P(MMA-co-DEGMEMMA)，其中S=苯乙烯，p-OS=對辛基苯乙烯，MMA=甲基丙烯酸

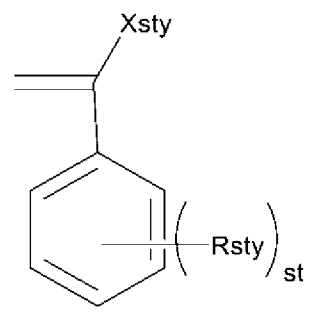
酯，DEGMEME=二(乙二醇)甲醚甲基丙烯酸酯，表示此嵌段共聚物中之重複單元，其兩個嵌段為無規共聚物。

【0044】 FOV為本申請案中之SEM圖之自上而下掃描電子顯微圖(SEM)之視野的縮寫。「L/S」為線與間隙微影特徵之縮寫。

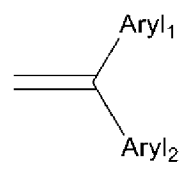
【0045】 術語2-亞甲基烷酸烷基酯(烷基-O-(C=O)-C(烷基)=CH₂)係指2-亞甲基烷酸之烷基酯，其中該2-亞甲基烷酸可併入至多11個碳原子，且2-亞甲基烷酸烷基酯之該烷基可併入至多8個碳原子，選自甲基、直鏈烷基、分支鏈烷基及環狀烷基。以下結構提供此類2-亞甲基烷酸烷基酯之通用結構，其中Ralk_a及Ralk_b獨立地選自C-1至C-8烷基且展示屬於此範疇內之2-亞甲基烷酸烷基酯之非限制性實例。



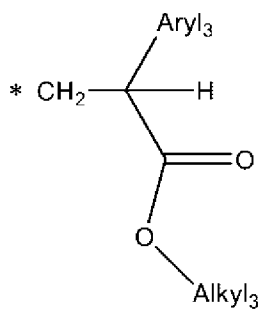
【0046】 除非另有指示，否則如本文中所使用，術語苯乙烯類涵蓋衍生自苯乙烯衍生物之重複單元，通常例如衍生自具有以下結構之苯乙烯衍生物之重複單元，其中Xsty部分為H或C-1至C-4烷基且Rsty部分為H、C-1至C-5烷基、鹵化物、C-1至C-5烷氧基或寡聚可撓性繫栓基團，st為Rsty取代基之數目且為1或2。



【0047】 除非另有指示，否則如本文中所使用，術語1,1-二芳基乙烯涵蓋衍生自在1號位處具有兩個取代基之乙烯的部分，該等取代基為如下所示之芳基部分，其中Aryl₁及Aryl₂為選自苯基之芳基取代基或經取代之苯基，且若取代基以Aryl₁及Aryl₂中之任一者或二者存在，則此等取代基獨立地選自C-1至C-5烷基、鹵化物、C-1至C-5烷氧基及寡聚可撓性繫栓基團。



【0048】 除非另有指示，否則用通用結構(-CH₂-CH(芳基)(C(=O))-O-烷基)描述之術語「2-芳基丙烯酸烷基酯衍生之端基」更詳細地定義於下文通用結構中，其中*指示嵌段共聚物鏈之末端的連接點；Aryl₃為選自苯基之芳基取代基或經取代之苯基，且在取代基以任一者存在的情況下，其中此取代基獨立地選自C-1至C-5烷基、鹵化物、C-1至C-5烷氧基及寡聚可撓性繫栓基團，且另外其中alkyl₃為未經取代之烷基、C-1至C-5烷基或經寡聚可撓性繫栓基團取代之C-1至C-5烷基。關於一說明性實例，此端基結構可藉由2-芳基丙烯酸烷基酯在CH₂烯系部分處與聚合物鏈之末端的活性陰離子反應，形成CH⁻陰離子，接著藉由質子化封端來衍生。



【0049】 本文所使用之章節標題出於組織目的且不應理解為限制所描述之主題。本申請案中所引用之所有文獻或文獻之部分(包括但不限於專利、專利申請案、文章、書籍及論文)在此明確地以全文引用之方式併入本文中用於任何目的。在併入參考文獻及類似材料中之一或多者以與本申請案中術語之定義矛盾的方式定義術語的情況下，以本申請案為準。

【0050】 除非另外指示，否則「烷基」係指可為直鏈、分支鏈(例如，甲基、乙基、丙基、異丙基、三級丁基及其類似者)或環狀(例如，環己基、環丙基、環戊基及其類似者)或多環狀(例如，降冰片烷基、金剛烷基及其類似者)之烴基。此等烷基部分可如下文所描述經取代或未經取代。術語「烷基」係指此類具有C-1至C-8碳之部分。應理解，出於結構性原因，直鏈烷基以C-1開始，而分支鏈烷基及直鏈以C-3開始且多環狀烷基以C-5開始。此外，應進一步理解，除非另外指示，否則衍生自下文所描述之烷基(諸如烷氧基及全氟烷基)的部分具有相同碳數範圍。若將烷基之長度指定為不同於上文所描述，則上文所述之烷基定義相對於其涵蓋如上文所描述之所有類型的烷基部分仍成立，且關於給定類型之烷基之最小碳數的結構考量仍適用。

【0051】 烷氧基(Alkyloxy) (亦稱為烷氧基(Alkoxy))係指經由氧基(-O-)部分連接之烷基(例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、1,2-異丙氧基、環戊氧基、環己氧基及其類似者)。此等烷氧基部分可如下文所描

述經取代或未經取代。

【0052】 鹵基或鹵化物係指藉由一個鍵連接至有機部分的鹵素，F、Cl、Br或I。

【0053】 如本文所使用，術語內酯涵蓋單內酯(例如己內酯)及雙內酯(例，丙交酯)兩者。

【0054】 鹵烷基係指諸如上文所定義之直鏈、環狀或分支鏈飽和烷基，其中若存在多於一個鹵基部分，則氫中之至少一者已由選自F、Cl、Br、I或其混合物之群的鹵基置換。氟烷基為此等部分之特定子組。

【0055】 全氟烷基係指如上文所定義之直鏈、環狀或分支鏈飽和烷基，其中氫已經氟完全置換(例如，三氟甲基、全氟乙基、全氟異丙基、全氟環己基及其類似者)。

【0056】 如描繪本文所描述之本發明聚合物或化合物之不同實施例中所使用，術語寡聚可撓性繫栓基團係指包括寡聚直鏈伸烷基繫栓基團、寡聚醚繫栓基團及寡聚二烷基矽氧烷繫栓基團的部分之分組。

【0057】 本文所描述之本發明聚合物或化合物之不同實施例中的術語寡聚直鏈伸烷基繫栓基團在最廣泛實施例中係指具有以下通用結構之基團： $-X1-(CH_2)_a-CH_3$ ，其中a為6至18，且X1係選自直接價鍵、直鏈C-1至C-4伸烷基間隔基、 $-O-$ 、 $-CH_2-O-$ 、 $-O-(C=O)-$ 、 $-C=O-O-$ 、 $C=O$ 、 $-CH_2-O-(C=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 。

在一個實施例中，X1為直接價鍵。在另一實施例中，X1為直鏈C-1至C-4伸烷基間隔基。在另一實施例中，X1為 $-O-$ 。在再一實施例中，其為 $-CH_2-O$ ；在再一實施例中，X1為 $-O-(C=O)-$ 。在另一實施例中，X1為 $-C=O-O-$ 。在另一實施例中，X1為羰基($C=O$)。在另一實施例中，X1為-

$\text{CH}_2\text{-O-(C=O)-}$ 。在另一實施例中， X1 為 -S- 。在另一實施例中， X1 為 $\text{-SO}_2\text{-}$ 。在另一實施例中， X1 為 -SO- 。此等基團之更特定類型為 $\text{-O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 或 $\text{-CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ ，其中 a 為6至19。在更特定實施例中， $\text{-O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 或 $\text{-CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 之 a 等於7至19。在再一更具選擇性之實施例中， $\text{O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 或 $\text{-CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 之 a 等於7至10。在再一更具選擇性之實施例中， $\text{O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 或 $\text{-CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 之 a 等於8至9。在再一更具選擇性之實施例中， $\text{O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 或 $\text{-CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 之 a 等於8。在其他更特定實施例中， $\text{-O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 或 $\text{-CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 之 a 等於7至14。在再一更具選擇性之實施例中， $\text{O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 或 $\text{-CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 之 a 等於7至13。在再一更具選擇性之實施例中， $\text{O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 或 $\text{-CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 之 a 等於8至13。在再一更具選擇性之實施例中， $\text{O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 或 $\text{-CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 之 a 等於13。在其他更特定實施例中， $\text{-O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 或 $\text{-CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 之 a 等於7至19。在再一更具選擇性之實施例中， $\text{O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 或 $\text{-CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 之 a 等於8至19。在再一更具選擇性之實施例中， $\text{O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 或 $\text{-CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 之 a 等於9至19。在再一更具選擇性之實施例中， $\text{O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 或 $\text{-CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 之 a 等於10至19。在再一更具選擇性之實施例中， $\text{O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 或 $\text{-CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 之 a 等於11至19。在再一更具選擇性之實施例中， $\text{O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 或 $\text{-CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 之 a 等於12至19。在再一更具選擇性之實施例中， $\text{O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 或 $\text{-CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 之 a 等於13至19。在再一更具選擇性之實施例中， $\text{O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 或 $\text{-CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 之 a 等於14至19。在再一更具選擇性之實施例中， $\text{O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 或 $\text{-CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_a\text{-CH}_3$ 之 a 等於15至19。在再一更具選擇性之實施例中， $\text{O-(CH}_2\text{)}_a\text{-}$

CH₃或-CH₂-O-(CH₂)_a-CH₃之a等於16至19。在再一更具選擇性之實施例中，O-(CH₂)_a-CH₃或-CH₂-O-(CH₂)_a-CH₃之a等於17至19。在再一更具選擇性之實施例中，O-(CH₂)_a-CH₃或-CH₂-O-(CH₂)_a-CH₃之a等於18至19。在再一更具選擇性之實施例中，O-(CH₂)_a-CH₃或-CH₂-O-(CH₂)_a-CH₃之a等於18。此等直鏈伸烷基繫栓基團可未經取代或經形成分支點之C-1至C-8烷基取代。

【0058】 本文所描述之本發明聚合物或化合物之不同實施例中的術語寡聚醚繫栓基團係指具有以下通用結構之物質： $-O-[(CH_2)_e-O]_{e2}-(CH_2)_{e3}-H$ 、 $-(CH_2)_{e4}-O-(CH_2)_e-O-(CH_2)_{e2}-(CH_2)_{e3}-H$ ，其中獨立地e為2至8，e2為2至8，e3為1至8且e4為1至8。在一個特定實施例中，其為 $-O-(CH_2-CH_2-O)_{e2}-(CH_2)_{e3}-H$ ；在此實施例之一更特定態樣中，其為 $O-(CH_2-CH_2-O)_{e2}-(CH_3)$ ；在此實施例之一更特定態樣中，其為 $-CH_2-O-(CH_2-CH_2-O)_4-CH_3$ ；在又一更特定實施例中，其為 $O-(CH_2-CH_2-O)_4-CH_3$ 。在另一更特定實施例中，其為 $-CH_2-O-(CH_2-CH_2-O)_{e2}-(CH_2)_{e3}-H$ 。在另一更特定實施例中，其為 $-CH_2-O-(CH_2-CH_2-O)_{e2}-CH_3$ ，在此實施例之另一更特定態樣中，其為 $CH_2-O-(CH_2-CH_2-O)_4-CH_3$ ，在此實施例之另一更特定態樣中，其為 $CH_2-O-(CH_2-CH_2-O)_2-CH_3$ 。此等寡聚醚繫栓基團可未經取代或經形成分支點之C-1至C-8烷基取代。

【0059】 本文所描述之本發明聚合物或化合物之不同實施例中存在的術語寡聚二烷基矽氧烷繫栓基團係指具有以下通用結構之基團： $-X_2-[Si(alkyl)_2-O]_s-Si(alkyl)_3$ ，其中s為6至18且alkyl部分為C-1至C-8烷基，且X2為直接價鍵或C-1至C-8直鏈伸烷基間隔基或-O-。在此實施例之一更特定態樣中，其為 $-O-[Si(alkyl)_2-O]_s-Si(alkyl)_3$ ，在此實施例之一更特定

態樣中，其為 $-\text{O}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_s-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 。在此實施例之另一更特定態樣中，其為 $-\text{CH}_2-\text{O}-[\text{Si}(\text{alkyl})_2-\text{O}]_s-\text{Si}(\text{alkyl})_3$ ，在此實施例之一更特定態樣中，其為 $-\text{CH}_2-\text{O}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_s-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 。

【0060】 本發明之一個態樣為一種具有結構(1)之嵌段共聚物，其中A片段為極性嵌段共聚物片段，其由2-亞甲基烷酸烷基酯衍生之重複單元、內酯衍生之重複單元、環氧乙烷衍生之重複單元、氧呔衍生之重複單元或環狀碳酸酯衍生之重複單元構成；L為直接價鍵或衍生自1,1-二芳基乙烯之鍵聯部分；B片段為由苯乙烯類重複單元構成之非極性嵌段共聚物片段，E為選自以下之端基：H、烷基、羰基烷基($-\text{C}=\text{O}-\text{烷基}$)、羰氧基烷基($-\text{C}=\text{O}-\text{O}-\text{烷基}$)及2-芳基丙烯酸烷基酯衍生之端基($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{芳基})(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{烷基}$)。

E-A-L-B-L-A-E (1)。

【0061】 另外，結構(1)之嵌段共聚物多繫栓有選自寡聚直鏈伸烷基繫栓基團、寡聚醚繫栓基團及寡聚二烷基矽氧烷繫栓基團之寡聚可撓性繫栓基團。

【0062】 另外，此等寡聚可撓性繫栓基團係在選自結構(1)之嵌段共聚物中之以下位置之位置處多繫栓：

該等寡聚可撓性繫栓基團僅存在於片段A上，且沿著此片段隨機地位於其重複單元中之一些上或存在於其重複單元中之每一者上。

該等寡聚可撓性繫栓基團僅存在於片段B上，且沿著此片段隨機地位於其重複單元中之一些上或存在於其重複單元中之每一者上。

該等寡聚可撓性繫栓基團存在於片段A及片段B兩者上，且沿著此等片段隨機地位於其重複單元中之僅一些上或存在於其重複單元中之每一者

上。

當該等寡聚可撓性繫栓基團為烷基或2-芳基丙烯酸烷基酯衍生之端基(-CH₂-CH(芳基)(C(=O))-O-烷基)時，該等寡聚可撓性繫栓基團存在於兩個E端基上。

當L為衍生自1,1-二芳基乙烯之鍵聯部分時，該等寡聚可撓性繫栓基團存在於兩個L上。

該等寡聚可撓性繫栓基團存在於該B片段之中心。

該等寡聚可撓性繫栓基團存在於A片段、B片段、L（當L為該鍵聯部分時）及端基E中之至少一者上。

【0063】 另外，該嵌段共聚物具有範圍介於1至約1.09之多分散性。在此實施例之另一態樣中，其範圍介於1至約1.08；在又一實施例中，其範圍介於1至約1.07；在再一實施例中，其範圍介於1至約1.06，在再一實施例中，其範圍介於1至約1.05；在再一實施例中，其範圍介於1至約1.03；在再一實施例中，其範圍介於1至約1.02；在再一實施例中，其範圍介於1至約1.01；且在一個實施例中，其具有1之多分散性。

【0064】 在本文所描述之結構(1)之嵌段共聚物的另一態樣中，該極性嵌段共聚物片段A由衍生自內酯之重複單元構成。在此實施例之一個態樣中，該內酯為單內酯，諸如己內酯及其類似者。在此實施例之另一態樣中，該內酯為雙內酯，諸如丙交酯及其類似者。

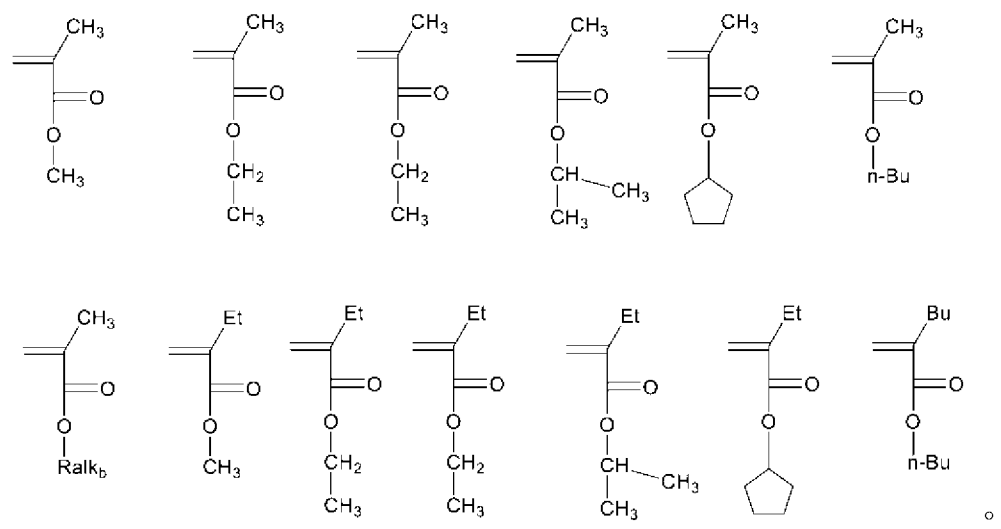
【0065】 在本文所描述之結構(1)之嵌段共聚物的另一態樣中，該極性嵌段共聚物片段A由衍生自環氧乙烷之重複單元構成。在此實施例之一個態樣中，該等重複單元衍生自氧呔。在此實施例之另一態樣中，該等重複單元衍生自經取代之氧呔。在此實施例之另一態樣中，其衍生自經烷基

取代之氧咀。

【0066】 在本文所描述之結構(1)之嵌段共聚物的另一態樣中，該極性嵌段共聚物片段A由衍生自環氧乙烷之重複單元構成。在此實施例之一個態樣中，該重複單元衍生自環氧乙烷。在另一態樣中，其衍生自經取代之環氧乙烷。在此實施例之又一態樣中，其衍生自經烷基取代之環氧乙烷。在此實施例之一個態樣中，其衍生自2-甲基環氧乙烷。

【0067】 在本文所描述之結構(1)之嵌段共聚物的另一態樣中，該極性嵌段共聚物片段A由衍生自環狀碳酸酯之重複單元構成。在此實施例之一個態樣中，其衍生自1,3-二氧戊環-2-酮。在此實施例之另一態樣中，其衍生自經取代之1,3-二氧戊環-2-酮。在此實施例之又一態樣中，其衍生自2-烷基-二氧戊環-2-酮。在此實施例之再一態樣中，其衍生自2-甲基-二氧戊環-2-酮。

【0068】 在本文所描述之結構(1)之嵌段共聚物的另一態樣中，該極性嵌段共聚物片段A由2-亞甲基烷酸烷基酯衍生之重複單元構成。在此實施例之一個態樣中，該2-亞甲基烷酸烷基酯係選自具有以下結構中之任一者的2-亞甲基烷酸烷基酯：



【0069】 在本文所描述之結構(1)之嵌段共聚物的另一態樣中，該極

性嵌段共聚物片段A之 M_w 在約20,000與約200,000之間，且該非極性苯乙烯類嵌段共聚物片段B之 M_w 在20,000與約200,000之間。在此實施例之另一態樣中，該極性嵌段共聚物片段A之 M_w 在約30,000與約170,000之間，且該非極性苯乙烯類嵌段共聚物片段B之 M_w 在40,000與約160,000之間。在此實施例之另一態樣中，該極性嵌段共聚物片段A之 M_w 在約30,000與約167,000之間，且該非極性苯乙烯類嵌段共聚物片段B之 M_w 在40,000與約150,000之間。

【0070】 在本文所描述之結構(1)之嵌段共聚物的另一態樣中，該極性嵌段共聚物片段A之 M_n 在約20,000與約200,000之間，且該非極性苯乙烯類嵌段共聚物片段B之 M_n 在20,000與約200,000之間。在此實施例之另一態樣中，該極性嵌段共聚物片段A之 M_n 在約25,000與約170,000之間，且該非極性苯乙烯類嵌段共聚物片段B之 M_n 在30,000與約160,000之間。在此實施例之另一態樣中，該極性嵌段共聚物片段A之 M_n 在約28,000與約155,000之間，且該非極性苯乙烯類嵌段共聚物片段B之 M_n 在40,000與約135,000之間。

【0071】 在本文所描述之結構(1)之嵌段共聚物的另一態樣中，L為直接價鍵。在另一態樣中，L為衍生自1,1-二芳基乙烯之鍵聯部分。

【0072】 在本文所描述之結構(1)之嵌段共聚物的另一態樣中，E為H或烷基。在此實施例之另一態樣中，其為H。在此實施例之另一態樣中，其為烷基。

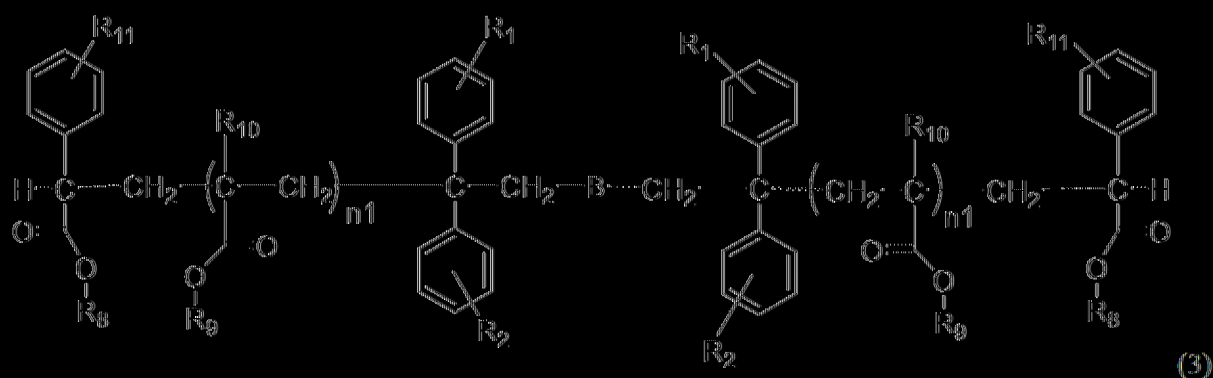
【0073】 在本文所描述之結構(1)之嵌段共聚物的另一態樣中，E為衍生自烷基-2-芳基丙烯酸酯之端基。

【0074】 在本文所描述之結構(1)之嵌段共聚物的另一態樣中，E為

之另一態樣中，基團 R_1 及 R_2 個別地選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物、C-1至C-5烷氧基。在此實施例之另一態樣中， R_1 及 R_2 個別地選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物、C-1至C-5烷氧基。在此實施例之又一態樣中， R_8 係選自該等寡聚可撓性繫栓基團， R_1 及 R_2 個別地選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物、C-1至C-5烷氧基。在此實施例之再一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚直鏈伸烷基繫栓基團。在此實施例之又一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚醚繫栓基團。在此實施例之再一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚二烷基矽氧烷繫栓基團。

【0077】在結構(3)之嵌段共聚物之另一態樣中， R_9 及 R_8 個別地選自該等寡聚可撓性繫栓基團， R_1 及 R_2 個別地選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物及C-1至C-5烷氧基。在此實施例之另一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚直鏈伸烷基繫栓基團。在此實施例之又一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚醚繫栓基團。在此實施例之再一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚二烷基矽氧烷繫栓基團。

【0078】在結構(3)之嵌段共聚物之另一態樣中， R_1 、 R_2 及 R_8 個別地選自該等寡聚可撓性繫栓基團。在此實施例之另一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚直鏈伸烷基繫栓基團。在此實施例之又一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚醚繫栓基團。在此實施例之再一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚二烷基矽氧烷繫栓基團。在此實施例之又一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團若存在於芳環上，則處於對位或間位，在此實施例之另一態樣中，其存在於間位，在又一實施例中，其存在於對位。



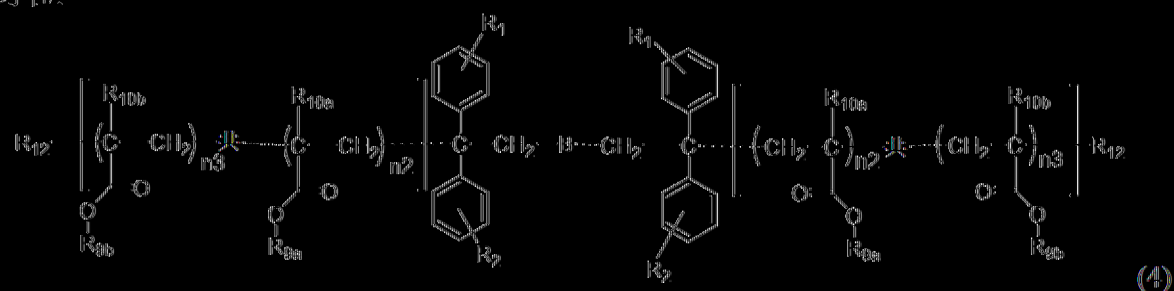
〔0079〕 在本文所描述之結構(1)之嵌段共聚物的另一態樣中，其具有結構(4)，其中 R_1 及 R_2 個別地選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物、C-1至C-5烷氧基及該等寡聚可撓性繫栓基團， R_{9a} 及 R_{9b} 個別地選自C-1至C-5烷基及該等寡聚可撓性繫栓基團， R_{10a} 及 R_{10b} 個別地選自H或C-1至C-5烷基， R_{12} 為H或C-1至C-5烷基，且另外其中 R_1 、 R_2 、 R_{9a} 及 R_{9b} 中之至少一者係選自該等寡聚可撓性繫栓基團，且 n_2 及 n_3 為重複單元之數目。在此實施例之另一態樣中， R_{9b} 係選自該寡聚可撓性繫栓基團， R_{9a} 為C-1至C-5烷基， R_1 及 R_2 個別地選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物及C-1至C-5烷氧基。在此實施例之另一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚直鏈仲烷基繫栓基團。在此實施例之又一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚醚繫栓基團。在此實施例之再一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚二烷基矽氧烷繫栓基團。

〔0080〕 在本文所描述之結構(4)之嵌段共聚物的另一實施例中， R_{9a} 及 R_{9b} 個別地選自C-1至C-5烷基， R_1 及 R_2 個別地選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物及C-1至C-5烷氧基，且該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚醚繫栓基團，其中另外， R_1 及 R_2 中之至少一者係選自該寡聚可撓性繫栓基團。在此實施例之另一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚直鏈仲烷基繫栓基團。在此實施例之又一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚醚繫栓基團。在此實施例之再一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚二烷基矽氧烷繫栓基團。

第 28 頁(發明說明書)

烷繫栓基團。在此實施例之另一態樣中，該等寡聚二烷基砒氧烷繫栓基團當存在於芳環上時存在於對位或間位。

[(0081)] 在本文所描述之結構(4)之嵌段共聚物的另一實施例中， R_{9a} 及 R_{9b} 個別地選自該寡聚可撓性繫栓基團，且 R_1 及 R_2 個別地選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物及C-1至C-5烷氧基。在此實施例之另一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚直鏈仲烷基繫栓基團。在此實施例之又一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚醚繫栓基團。在此實施例之再一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚二烷基砒氧烷繫栓基團。在此實施例之又一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團若存在於芳環上，則處於對位或間位，在此實施例之另一態樣中，其存在於間位，在又一實施例中，其存在於對位。



[(0082)] 在本文所描述之結構(1)之嵌段共聚物的另一態樣中，其具有結構(5)，其中 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及 R_7 個別地選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物、C-1至C-5烷氧基及該等寡聚可撓性繫栓基團，且 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及 R_7 中之至少一者係選自該等寡聚可撓性繫栓基團，除非結構(5)中之部分B-A-B含有至少一個該寡聚可撓性繫栓基團，B為直接價鍵或衍生自1,1-二芳基乙烯之鍵聯部分，A片段為該極性嵌段共聚物片段，其由2-亞甲基烷酸烷基酯衍生之重複單元、內酯衍生之重複單元、環氧乙烷衍生之重複單元、氧呔衍生之重複單元或環狀碳酸酯衍生之重複單元構成；B為選自以下之該等端基：H、烷基、羧基烷基(-C(=O)-烷基)、羧氧基烷基(-

選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物及C-1至C-5烷氧基。在此實施例之另一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚直鏈伸烷基繫栓基團。在此實施例之又一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚醚繫栓基團。在此實施例之再一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚二烷基矽氧烷繫栓基團。在此實施例之又一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團若存在於芳環上，則處於對位或間位，在此實施例之另一態樣中，其存在於間位，在又一實施例中，其存在於對位。

【0085】 在結構(5)之嵌段共聚物之另一態樣中，其中E-A-L具有本文所描述之結構(3a)， R_9 及 R_8 個別地選自該等寡聚可撓性繫栓基團， R_1 及 R_2 個別地選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物及C-1至C-5烷氧基。在此實施例之另一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚直鏈伸烷基繫栓基團。在此實施例之又一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚醚繫栓基團。在此實施例之再一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚二烷基矽氧烷繫栓基團。在此實施例之又一態樣中， R_1 、 R_2 及 R_8 個別地選自該等寡聚可撓性繫栓基團。在此實施例之再一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚直鏈伸烷基繫栓基團。在此實施例之又一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚醚繫栓基團。在此實施例之再一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚二烷基矽氧烷繫栓基團。在此實施例之又一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團若存在於芳環上，則處於對位或間位，在此實施例之另一態樣中，其存在於間位，在又一實施例中，其存在於對位。

【0086】 在結構(5)之嵌段共聚物之另一態樣中，其中E-A-L具有本文所描述之結構(3a)， R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及 R_7 個別地選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物及C-1至C-5烷氧基。在此實施例之又一態樣中，該 R_3 、 R_4 、

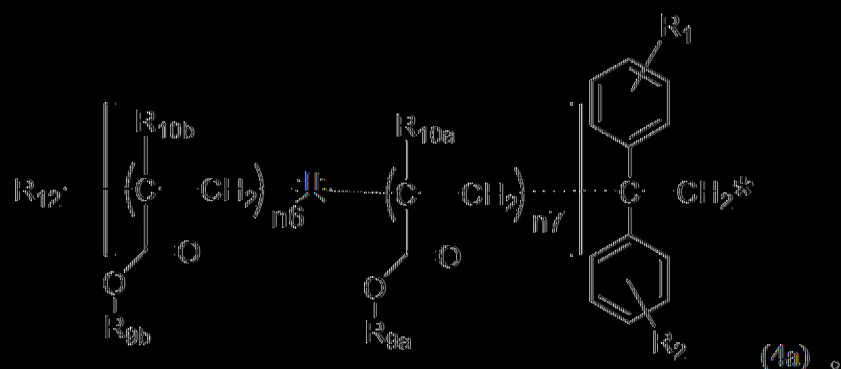
在於對位。

【0088】 在結構(5)之嵌段共聚物之另一態樣中，其中E-A-L具有結構(4a)， R_{9a} 及 R_{9b} 個別地選自C-1至C-5烷基， R_1 及 R_2 個別地選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物及C-1至C-5烷氧基，且該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚醚繫栓基團，其中另外， R_1 及 R_2 中之至少一者係選自該寡聚可撓性繫栓基團。在此實施例之另一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚直鏈伸烷基繫栓基團。在此實施例之再一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚醚繫栓基團。在此實施例之又一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚二烷基矽氧烷繫栓基團。在此實施例之又一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團若存在於芳環上，則處於對位或間位，在此實施例之另一態樣中，其存在於間位，在又一實施例中，其存在於對位。

【0089】 在結構(5)之嵌段共聚物之另一態樣中，其中E-A-L具有結構(4a)， R_{9a} 及 R_{9b} 個別地選自該寡聚可撓性繫栓基團， R_1 及 R_2 個別地選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物、C-1至C-5烷氧基。在此實施例之又一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚直鏈伸烷基繫栓基團。在此實施例之再一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚醚繫栓基團。在此實施例之又一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚二烷基矽氧烷繫栓基團。在此實施例之又一態樣中，該寡聚可撓性繫栓基團若存在於芳環上，則處於對位或間位，在此實施例之另一態樣中，其存在於間位，在又一實施例中，其存在於對位。

【0090】 在結構(5)之嵌段共聚物之另一態樣中，其中E-A-L具有本文所描述之結構(4a)， R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及 R_7 個別地選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物及C-1至C-5烷氧基。在此實施例之又一態樣中， R_3 、 R_4 、

R_5 、 R_6 及 R_7 個別地處於對位或間位，在此實施例之另一態樣中，其存在於間位，在又一實施例中，其存在於對位。



[(0091)] 本發明之另一態樣為一種結構(6)之嵌段共聚物，其中 A_1 為極性嵌段共聚物片段，其具有約 50°C 至約 100°C 之 T_g ，由2-亞甲基烷酸烷基酯衍生之重複單元、內酯衍生之重複單元、環氧乙烷衍生之重複單元、羧唑衍生之重複單元或環狀碳酸酯衍生之重複單元構成；且 B_1 為苯乙烯類嵌段共聚物片段，其具有約 50°C 至約 100°C 之 T_g 。另外，在此實施例中， B_2 為具有範圍介於約 -5°C 至約 50°C 之 T_g 的嵌段共聚物片段，其包含衍生自選自由烯烴、二烯烴及三烯烴組成之群的烯烴或衍生自選自此群之至少兩種不同烯烴之混合物的重複單元。另外，在此實施例中， L_1 為直接價鍵或衍生自1,1-二芳基乙烯之鍵聯部分，且 B_1 為選自以下之端基：H、烷基、羧基烷基($-\text{C}(=\text{O})-\text{烷基}$)、羧氧基烷基($-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{烷基}$)及2-芳基丙烷酸烷基酯衍生之端基($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{芳基})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{烷基}$)。另外，該結構(6)之嵌段共聚物具有範圍介於1至約1.09之多分散性。



[(0092)] 在結構(6)之嵌段共聚物之另一態樣中， B_2 中之重複單元衍生自烯烴。在又一態樣中，該 B_2 衍生自二烯烴。在另一態樣中，衍生自二烯烴之 B_2 為共軛二烯。

烴之混合物的重複單元構成。

【0098】 在本文所描述之結構(6)之嵌段共聚物的另一態樣中，該B₂進一步包含苯乙烯類重複單元。

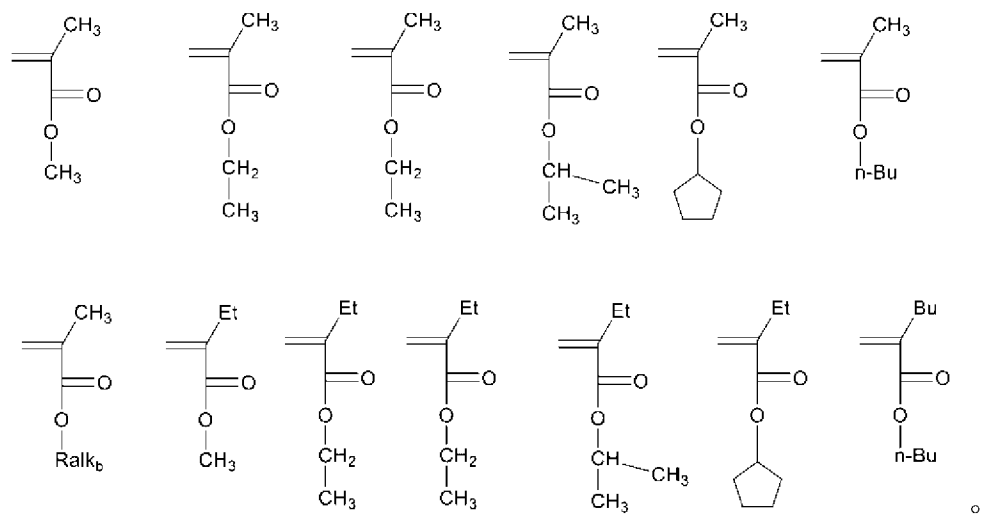
【0099】 在本文所描述之結構(6)之嵌段共聚物的另一態樣中，該極性嵌段共聚物片段A₁由衍生自內酯之重複單元構成。在此實施例之一個態樣中，該內酯為單內酯，諸如己內酯及其類似者。在此實施例之另一態樣中，該內酯為雙內酯，諸如丙交酯及其類似者。

【0100】 在本文所描述之結構(6)之嵌段共聚物的另一態樣中，該極性嵌段共聚物片段A₁由衍生自氧呔之重複單元構成。在此實施例之一個態樣中，該等重複單元衍生自氧呔。在此實施例之另一態樣中，該等重複單元衍生自經取代之氧呔。在此實施例之另一態樣中，其衍生自經烷基取代之氧呔。

【0101】 在本文所描述之結構(6)之嵌段共聚物的另一態樣中，該極性嵌段共聚物片段A₁由衍生自環氧乙烷之重複單元構成。在此實施例之一個態樣中，該重複單元衍生自環氧乙烷。在另一態樣中，其衍生自經取代之環氧乙烷。在此實施例之又一態樣中，其衍生自經烷基取代之環氧乙烷。在此實施例之一個態樣中，其衍生自2-甲基環氧乙烷。

【0102】 在本文所描述之結構(6)之嵌段共聚物的另一態樣中，該極性嵌段共聚物片段A₁由衍生自環狀碳酸酯之重複單元構成。在此實施例之一個態樣中，其衍生自1,3-二氧戊環-2-酮。在此實施例之另一態樣中，其衍生自經取代之1,3-二氧戊環-2-酮。在此實施例之又一態樣中，其衍生自2-烷基-二氧戊環-2-酮。在此實施例之再一態樣中，其衍生自2-甲基-二氧戊環-2-酮。

【0103】 在本文所描述之結構(6)之嵌段共聚物的另一態樣中，該極性嵌段共聚物片段A₁由2-亞甲基烷酸烷基酯衍生之重複單元構成。在此實施例之一個態樣中，該2-亞甲基烷酸烷基酯係選自具有以下結構中之任一者的2-亞甲基烷酸烷基酯：



【0104】 在本文所描述之結構(6)之嵌段共聚物的另一態樣中，該極性嵌段共聚物片段A₁由甲基丙烯酸甲酯衍生之重複單元構成。

【0105】 在本文所描述之結構(6)之嵌段共聚物的另一態樣中，該極性嵌段共聚物片段A₁由環氧乙烷衍生之重複單元構成。

【0106】 在本文所描述之結構(6)之嵌段共聚物的另一態樣中，該極性嵌段共聚物片段A₁由碳酸酯衍生之重複單元構成。

【0107】 在本文所描述之結構(6)之嵌段共聚物的另一態樣中，該極性嵌段共聚物片段A₁之M_w在20,000與約200,000之間，且該非極性嵌段共聚物片段之M_w在20,000與約200,000之間。在本文所描述之結構(6)之嵌段共聚物的另一態樣中，該極性嵌段共聚物片段A₁之M_w在約20,000與約200,000之間，且該非極性苯乙烯類嵌段共聚物片段B之M_w在20,000與約200,000之間。在此實施例之另一態樣中，該極性嵌段共聚物片段A₁之M_w在約30,000與約170,000之間，且該非極性苯乙烯類嵌段共聚物片段B之

M_w 在40,000與約160,000之間。在此實施例之另一態樣中，該極性嵌段共聚物片段A₁之 M_w 在約30,000與約167,000之間，且該非極性苯乙烯類嵌段共聚物片段B之 M_w 在40,000與約150,000之間。

【0108】 在本文所描述之結構(6)之嵌段共聚物的另一態樣中，該極性嵌段共聚物片段A₁之 M_n 在約20,000與約200,000之間，且該非極性苯乙烯類嵌段共聚物片段B之 M_n 在20,000與約200,000之間。在此實施例之另一態樣中，該極性嵌段共聚物片段A₁之 M_n 在約25,000與約170,000之間，且該非極性苯乙烯類嵌段共聚物片段B之 M_n 在30,000與約160,000之間。在此實施例之另一態樣中，該極性嵌段共聚物片段A₁之 M_n 在約28,000與約155,000之間，且該非極性苯乙烯類嵌段共聚物片段B之 M_n 在40,000與約135,000之間。

【0109】 在本文所描述之結構(6)之嵌段共聚物的另一態樣中，L₁為直接價鍵。

【0110】 在本文所描述之結構(6)之嵌段共聚物的另一態樣中，L₁為衍生自1,1-二芳基乙烯之鍵聯基團。

【0111】 在本文所描述之結構(6)之嵌段共聚物的另一態樣中，E₁為H或烷基。

【0112】 在本文所描述之結構(6)之嵌段共聚物的另一態樣中，E₁為衍生自烷基-2-芳基丙烯酸酯之基團。

【0113】 在本文所描述之結構(6)之嵌段共聚物的另一態樣中，E₁為羰基烷基(-C=O-烷基)或羰氧基烷基(-C=O-O-烷基)。

【0114】 在本文所描述之結構(6)之嵌段共聚物的另一態樣中，其更具體而言具有結構(7)，該結構包含在任一末端處連接至部分-B₂-A₁-E₁之

【0118】 在本文所描述之具有更特定結構(7)的結構(6)之嵌段共聚物之另一態樣中，該極性嵌段共聚物片段 A_1 由衍生自內酯之重複單元構成。

【0119】 在如本文所描述之具有更特定結構(7)的結構(6)之嵌段共聚物之另一態樣中，該極性嵌段共聚物片段 A_1 由2-亞甲基烷酸烷基酯衍生之重複單元構成。

【0120】 在如本文所描述之具有更特定結構(7)的結構(6)之嵌段共聚物之另一態樣中， E_1 為H。

【0121】 本發明之另一態樣為一種調配物，其包含本文所描述之本發明嵌段共聚物的不同實施例中之任一者及旋轉澆鑄溶劑。此包括結構(1)及結構(6)之兩個不同嵌段共聚物家族之不同實施例中所體現的嵌段共聚物家族，且亦包括如本文所描述之此等兩個嵌段共聚物家族的不同實施例。此等包括結構(1)之嵌段共聚物。

【0122】 在本發明組合物之另一態樣中，其包含至少兩種不同嵌段共聚物，該等嵌段共聚物屬於由結構(1)體現之嵌段共聚物家族及本文所描述之此嵌段共聚物之不同實施例。

【0123】 在本發明組合物之另一態樣中，其包含至少兩種不同嵌段共聚物，該等嵌段共聚物屬於由結構(6)體現之嵌段共聚物家族及如本文所描述之此嵌段共聚物之不同實施例。

【0124】 在本發明組合物之另一態樣中，其包含至少兩種不同嵌段共聚物，該等嵌段共聚物中之至少一者屬於由結構(1)或結構(6)體現之嵌段共聚物家族，及其如本文所描述之不同實施例。

【0125】 在本發明組合物之另一態樣中，其包含至少一種嵌段共聚

物，該嵌段共聚物屬於在其如本文所描述之不同實施例中之任一者中由結構(1)體現的嵌段共聚物家族，且進一步包含另一類型之嵌段共聚物。在此實施例之一個態樣中，此嵌段共聚物將為苯乙烯類重複單元及2-亞甲基烷酸烷基酯衍生之重複單元之二嵌段或三嵌段共聚物。在此實施例之一個態樣中，該嵌段共聚物將為苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯之二嵌段共聚物。

【0126】 在本發明組合物之另一態樣中，其包含至少一種嵌段共聚物，該嵌段共聚物屬於在其如本文所描述之不同實施例中之任一者中由結構(6)體現的嵌段共聚物家族，且進一步包含另一類型之嵌段共聚物。在此實施例之一個態樣中，此嵌段共聚物將為苯乙烯類重複單元及2-亞甲基烷酸烷基酯衍生之重複單元之二嵌段或三嵌段共聚物。在此實施例之一個態樣中，該嵌段共聚物將為苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯之二嵌段共聚物。

【0127】 在本發明組合物之另一態樣中，其包含至少一種嵌段共聚物，該嵌段共聚物屬於在其如本文所描述之不同實施例中之任一者中由結構(1)體現的嵌段共聚物家族，且進一步包含均聚物。在此實施例之一個態樣中，該均聚物為2-亞甲基烷酸烷基酯之均聚物。在此實施例之一個態樣中，該均聚物為甲基丙烯酸甲酯之均聚物。

【0128】 在本發明組合物之另一態樣中，其包含至少一種嵌段共聚物，該嵌段共聚物屬於在其如本文所描述之不同實施例中之任一者中由結構(6)體現的嵌段共聚物家族，且進一步包含均聚物。在此實施例之一個態樣中，該均聚物為2-亞甲基烷酸烷基酯之均聚物。在此實施例之一個態樣中，該均聚物為甲基丙烯酸甲酯之均聚物。

【0129】 在本文所描述之本發明組合物中，在一個實施例中，旋轉澆鑄溶劑係選自有機旋轉澆鑄溶劑，其為用於溶解上文所述之本發明組合

物之適合溶劑，包括：二醇醚衍生物，諸如乙基乙二醇乙醚(ethyl cellosolve)、甲基乙二醇乙醚(methyl cellosolve)、丙二醇單甲醚(PGME)、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二丙二醇二甲醚、丙二醇正丙基醚或二乙二醇二甲醚；二醇醚酯衍生物，諸如乙基乙二醇乙酸乙醚(ethyl cellosolve acetate)、甲基乙二醇乙酸乙醚(methyl cellosolve acetate)或丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)；羧酸酯，諸如乙酸乙酯、乙酸正丁酯及乙酸戊酯；二鹼性酸之羧酸酯，諸如草酸二乙酯(diethyloxylate)及丙二酸二乙酯；二醇之二羧酸酯，諸如乙二醇二乙酸酯及丙二醇二乙酸酯；及羥基羧酸酯，諸如乳酸甲酯、乳酸乙酯(EL)、羥乙酸乙酯及乙基-3-羥基丙酸酯；酮酯，諸如丙酮酸甲酯或丙酮酸乙酯；烷氧基羧酸酯，諸如3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯或甲基乙氧基丙酸酯；酮衍生物，諸如甲基乙基酮、乙醯丙酮、環戊酮、環己酮或2-庚酮；酮醚衍生物，諸如二丙酮醇甲醚；酮醇衍生物，諸如丙酮醇或二丙酮醇；縮酮或縮醛，如1,3二氧雜環戊烷及二乙氧基丙烷；內酯，諸如丁內酯；醯胺衍生物，諸如二甲基乙醯胺或二甲基甲醯胺、苯甲醚，及其混合物。

【0130】 另外，上文所述之本發明組合物可進一步包含選自由以下組成之群的添加劑：界面活性劑、含無機聚合物；添加劑，包括小分子、含無機分子、界面活性劑、光酸產生劑、熱酸產生劑、淬滅劑、硬化劑、交聯劑、擴鏈劑及其類似者；及包含前述中之至少一者的組合，其中額外組分及/或添加劑中之一或多者與嵌段共聚物共組裝以形成嵌段共聚物組裝。

【0131】 本發明之另一態樣為一種使用週期性為 L_0 之嵌段共聚物的

層使第一及第二嵌段共聚物域豎直定向於未經圖案化之基板上方的方法，其包含以下步驟：

a) 在該未經圖案化之基板上使用如本文所描述之本發明組合物形成嵌段共聚物之塗層；及

b) 使該嵌段共聚物之該層退火以產生非零正整數數目的豎直定向於該未經圖案化之基板上之第一及第二嵌段共聚物域。

【0132】 本發明之另一態樣為一種使用由週期性為 L_0 的嵌段共聚物構成之塗層使第一及第二嵌段共聚物域豎直定向於第一經圖案化之基板上且使該等域與圖案對準的方法，其中該基板上之該圖案之構形高度為至少0.7倍 L_0 ，該方法包含以下步驟：

a1) 在該第一構形基板上使用如本文所描述之本發明組合物形成該組合物的塗層，其中該嵌段共聚物之該塗層之平均厚度的厚度小於該第一構形基板之該構形的高度，其中該嵌段共聚物層側向受限於該構形；及

b1) 使該嵌段共聚物層退火以產生第一及第二嵌段共聚物域，該等域豎直定向於該第一經圖案化之基板上且受限於凹入區域內。

【0133】 本發明之另一態樣為一種使週期性為 L_0 之第一及第二嵌段共聚物域豎直定向於第二經圖案化之基板上且使該等域與該圖案對準的方法，該第二經圖案化之基板的構形圖案具有大於0.7倍 L_0 之構形高度及間距 $P1$ ，其中該間距 $P1$ 為非零正整數乘以 L_0 ，該方法包含以下步驟：

a2) 在該第二經圖案化之基板上使用如本文所描述之本發明組合物形成嵌段共聚物之塗層，其中該嵌段共聚物之該塗層的厚度大於該第二經圖案化之基板之該構形的高度；及

b2) 使該嵌段共聚物層退火以產生非零正整數數目的豎直定向於該

【0137】 在結構(C1)之化合物之另一實施例中， R_{1b} 或 R_{2b} 中僅一者以及 R_{1c} 及 R_{2c} 中僅一者為寡聚可撓性繫栓基團。

【0138】 在上文所描述之結構(C1)之化合物的另一實施例中， R_{1b} 或 R_{2b} 中僅一者或 R_{1c} 及 R_{2c} 中僅一者為寡聚可撓性繫栓基團。

【0139】 在上文所描述之結構(C1)之化合物的另一實施例中，僅 R_{1b} 為寡聚可撓性繫栓基團。

【0140】 在上文所描述之結構(C1)之化合物的另一實施例中，僅 R_{2b} 為寡聚可撓性繫栓基團。

【0141】 在上文所描述之結構(C1)之化合物的另一實施例中，僅 R_{1b} 及 R_{1c} 為寡聚可撓性繫栓基團。

【0142】 在上文所描述之結構(C1)之化合物的另一實施例中，僅 R_{2b} 及 R_{2c} 為寡聚可撓性繫栓基團。

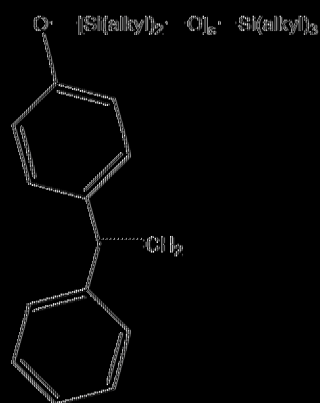
【0143】 在上文所描述之結構(C1)之化合物的另一實施例中， R_{3b} 、 R_{3c} 、 R_{4b} 、 R_{4c} 、 R_{5b} 及 R_{5c} 均為H。

【0144】 在上文所描述之結構(C1)之化合物的另一實施例中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚直鏈伸烷基繫栓基團。

【0145】 在上文所描述之結構(C1)之化合物的另一實施例中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚醚繫栓基團。

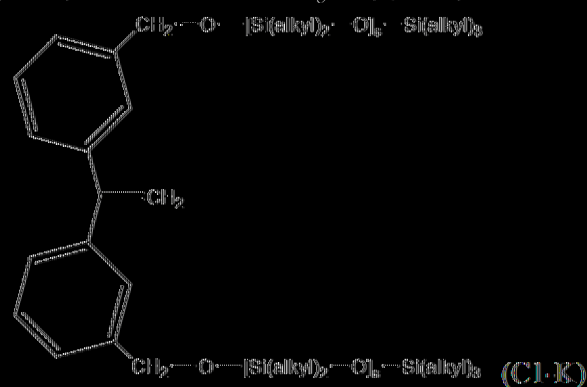
【0146】 在上文所描述之結構(C1)之化合物的另一實施例中，該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚二烷基矽氧烷繫栓基團。

【0147】 在上文所描述之結構(C1)之化合物的另一實施例中，其具有結構(C1-A)，其中a為7至19。



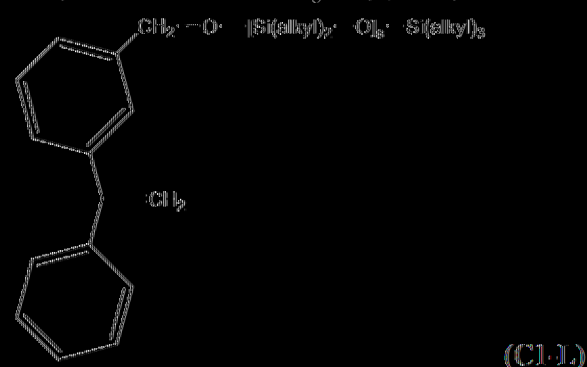
(C1-J)

[0157] 在上文所描述之結構(C1)之化合物的另一實施例中，其具有結構(C1-K)，其中s為6至18，且alkyl部分為C-1至C-8烷基。



(C1-K)

[0158] 在上文所描述之結構(C1)之化合物的另一實施例中，其具有結構(C1-L)，其中s為6至18，且alkyl部分為C-1至C-8烷基。



(C1-L)

實例

化學物質

[0159] 除非另外指示，否則所有化學物質均購自Sigma Aldrich (3050 Spruce St., St. Louis, MO 63103)。用於陰離子聚合之化學物質如文獻中所描述純化(例如David Uhrig及Jimmy Mays及Journal of Polymer
第 50 頁(發明說明書)

Science的「Techniques in High-Vacuum Anionic Polymerization」: Part A: Polymer Chemistry, 第43卷, 6179-6222(2005))。

【0160】 丙烯酸苯酯衍生物藉由在鹼性條件下丙烯醯氯與對應羥基化合物之酯化來合成，且DPE衍生物藉由在鹼性條件下DPE-(m)-CH₂Br (1-(溴甲基)-3-(1-苯基乙烯基)苯)與對應羥基化合物之烷氧基化來合成。

【0161】 所有合成實驗均在N₂氛圍下進行。微影實驗如本文中所描述進行。用凝膠滲透層析儀量測共聚物之分子量。凝膠滲透層析儀配備有100 Å、500 Å、10³ Å、10⁵ Å及10⁶ Å μ-ultrastyrigel管柱。

【0162】 使用TEL Clean ACT8塗佈顯影系統(track)進行微影實驗。SEM圖像係使用應用材料NanoSEM_3D掃描電子顯微鏡拍攝，圖像係以1 FOV放大率或2 FOV放大率(視野(FOV) = 5 μm)展示。

【0163】 使用標準各向同性氧氣蝕刻條件對甲基丙烯酸甲酯及苯乙烯之自組裝膜嵌段共聚物進行蝕刻實驗。

【0164】 除非另外指示，否則分子量量測(亦稱為M_n多分散性)藉由配備有100 Å、500 Å、10³ Å、10⁵ Å及10⁶ Å μ-ultrastyrigel管柱之凝膠滲透層析儀(PSS Inc. Germaby)使用THF溶劑作為溶離劑來進行。聚苯乙烯聚合物標準物用於校準。

【0165】 玻璃轉移溫度之DSC量測係在氮氣下，以10°C/min之加熱速率使用TA儀器DSC Q1000進行。在第一次加熱掃描中自0°C至300°C量測玻璃轉移溫度(T_g)。考慮吸熱轉移之中點。

【0166】 ¹H NMR光譜係使用Bruker Advanced III 400 MHz光譜儀記錄。

【0167】 用凝膠滲透層析儀量測共聚物之分子量。除非另外指示，

否則化學物質均獲自Sigma-Aldrich Corporation (St. Louis, Missouri)。

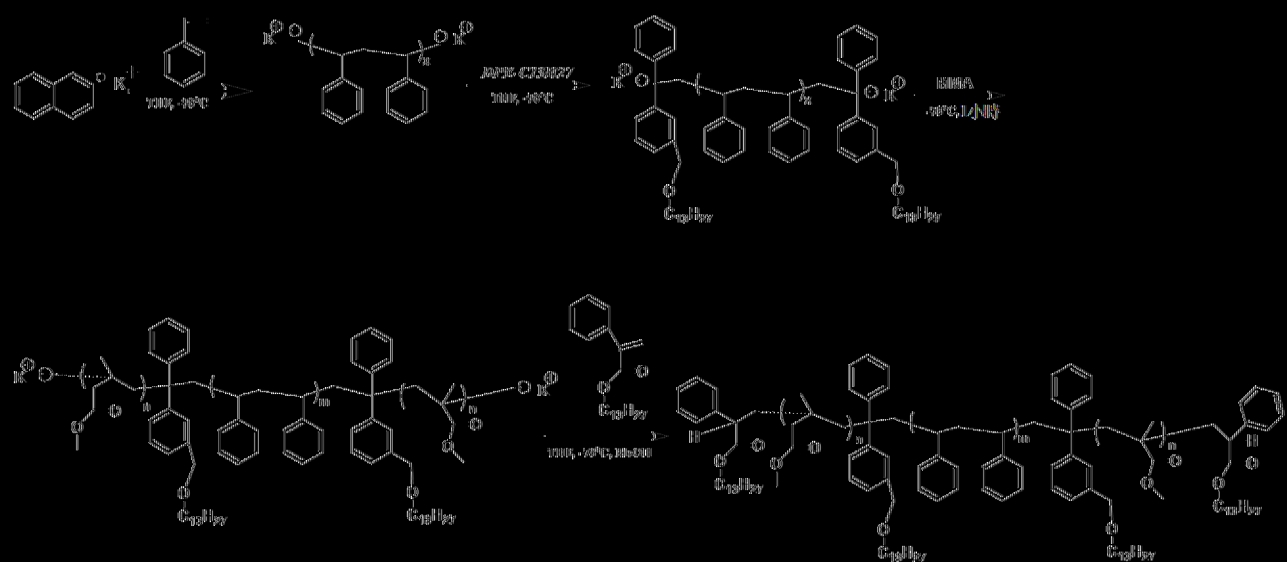
比較實例1：PMMA-b-PS-b-PMMA嵌段共聚物之合成：

【0168】 將苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯以及1,1'-二苯乙烯(DPE)單體在脫水劑之存在下蒸餾至經校準安瓿中且在N₂下儲存。液體經由安瓿或在N₂下使用不鏽鋼套管轉移至反應器中。向配備有用於連接安瓿之側臂、磁性攪拌棒、氮氣/真空三通隔膜配接器的無水1 L圓底反應器中添加700 mL無水四氫呋喃。使用乾冰-丙酮浴將反應器之溫度降低至-78℃。接著，在滴定雜質之後，將2.4 mL (0.154 M溶液)之蔡鉀作為引發劑添加至反應器中。接著在快速攪拌下將15 g (0.144莫耳)苯乙烯自安瓿添加至反應器中。反應溶液變為黃橙色且攪拌反應物超過30分鐘。隨後，經由安瓿將0.12 g (0.0007莫耳)之1,1'-二苯乙烯(DPE)添加至反應器中。反應混合物之橙色變為暗磚紅色，表明苯乙烯基鉀活性中心轉化為苯乙烯-DPE碳陰離子。抽取少量(2 mL)之反應混合物用於PS-DPE嵌段分子量分析。接著經由安瓿添加甲基丙烯酸甲酯(15 g，0.15莫耳)。在50 min之後，用1 mL脫氣甲醇終止反應。嵌段共聚物藉由在含有10%水之過量異丙醇(聚合物溶液之5倍)中沈澱，過濾且在真空下在70℃下乾燥12 h來回收，得到28 g之PMMA-b-PS-b-PMMA (94%產率)。配備有100 Å、500 Å、10³ Å、10⁵ Å及10⁶ Å μ-ultrastyrigel管柱之凝膠滲透層析儀顯示第1 PS-DPE嵌段之M_n (GPC) = 87,000 g/mol且M_w/M_n = 1.03 (相對於PS校準標準物)。獲自GPC之三嵌段共聚物分子量為M_{n,PMMA-b-PS-b-PMMA} = 150,000 g/mol及M_w/M_n = 1.07。

實例2：此系統證實具有C13非極性繫栓部分之單繫栓ABA的合成(流程1)

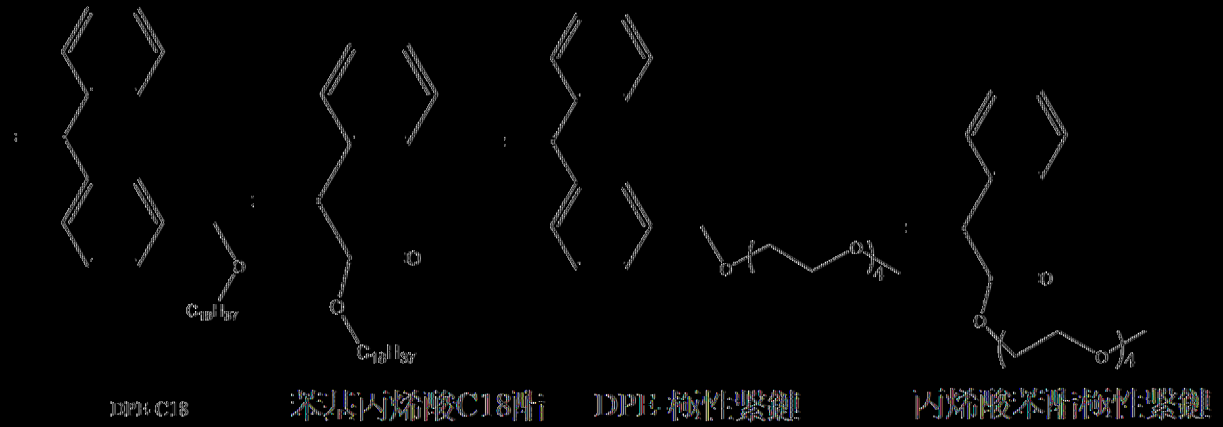
【0169】 將苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯單體在脫水劑之存在下蒸餾至

經校準安瓿中且在 N_2 下儲存。液體經由安瓿或在 N_2 下使用不鏽鋼套管轉移至反應器中。向配備有用於連接安瓿之側臂、磁性攪拌棒、氮氣/真空三通隔膜配接器的無水1 L圓底反應器中添加700 mL無水四氫呋喃。使用乾冰-丙酮浴將反應器之溫度降低至 -78°C 。接著，在滴定雜質之後，將3 mL (0.119 M溶液)之蔡鉀作為引發劑添加至反應器中。接著在快速攪拌下將15 g (0.144莫耳)苯乙烯自安瓿添加至反應器中。反應溶液變為黃橙色且攪拌反應物超過30分鐘。隨後，經由安瓿將0.17 g (0.00042莫耳)之1,1'-二苯乙炔- $C_{13}H_{25}$ (DPE- $C_{13}H_{25}$) (C_{13} 非極性繫栓部分)添加至反應器中。反應混合物之橙色變為暗磚紅色，表明苯乙烯基鉀活性中心轉化為苯乙烯-DPE碳陰離子。抽取少量(2 mL)之反應混合物用於PS-DPE嵌段分子量分析。接著經由安瓿添加甲基丙烯酸甲酯(15 g，0.15莫耳)。繼續反應50分鐘以完成MMA之聚合。在50分鐘之後，添加0.25 g (0.00075莫耳)丙烯酸苯酯 $C_{13}H_{25}$ 。接著用1 mL脫氣甲醇終止反應混合物。嵌段共聚物藉由在含有10%水之過量異丙醇(聚合物溶液之5倍)中沈澱，過濾且在真空下在 70°C 下乾燥12 h來回收，得到28 g之PMMA-b-PS-b-PMMA (94%產率)。配備有 $100\text{ \AA}$ 、 $500\text{ \AA}$ 、 $10^3\text{ \AA}$ 、 $10^5\text{ \AA}$ 及 $10^6\text{ \AA}$ μ -ultrastyrigel管柱之凝膠滲透層析儀顯示第1 PS-DPE嵌段之 M_n (GPC) = 83,000 g/mol且 $M_w/M_n = 1.04$ (相對於PS校準標準物)。獲自GPC之二嵌段共聚物分子量為 $M_{n,PMMA-b-PS-b-PMMA} = 168,000\text{ g/mol}$ 及 $M_w/M_n = 1.02$ 。



流程1：合成具有非極性繫栓部分之ABA

實例3及實例4以與實例2相同之方式製備，不同之處在於1-((十八烷氧基)甲基)-3-(1-苯基乙烯基)苯(DIPE-C18)及2-苯基丙烯酸十八烷基酯(苯基丙烯酸C18酯) (C18非極性繫栓部分用於實例3，且DIPE-極性繫鏈及丙烯酸苯酯極性繫鏈用於實例4)，其結構如下：



實例5：合成IPMMA-b-IPDEGMA-b-PS-b-IPDEGMA-b-IPMMA嵌段共聚物(流程2)：

[0170] 將苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯以及1,1'-二苯乙烯(DIPE)單體在脫水劑之存在下蒸餾至經校準安瓿中且在N₂下儲存。液體經由安瓿或在N₂下使用不鏽鋼套管轉移至反應器中。向配備有用於連接安瓿之側臂、磁性攪拌棒、氮氣/真空三通隔膜連接器的無水1 L圓底反應器中添加1700 mL

流程2

【0171】 **實例6及實例10**：使用如實例5中所描述之類似程序合成。唯一差異在於，在**實例6**中，合成為替代使用DEGMA之所使用辛基苯乙烯，且對於**實例10**，使用異戊二烯替代DEGMA。

實例7：合成具有PS嵌段之中心處多繫栓的低 T_g 辛基苯乙烯之PMMA-b-PS-b-PC8S-b-PS-b-PMMA：

【0172】 將苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯單體在脫水劑之存在下蒸餾至經校準安瓿中且在 N_2 下儲存。液體經由安瓿或在 N_2 下使用不鏽鋼套管轉移至反應器中。向配備有用於連接安瓿之側臂、磁性攪拌棒、氮氣/真空三通隔膜配接器的無水1 L圓底反應器中添加700 mL無水四氫呋喃。使用乾冰-丙酮浴將反應器之溫度降低至 -78°C 。接著，在滴定雜質之後，將2.4 mL (0.154 M溶液)之蔡鉀作為引發劑添加至反應器中。接著在快速攪拌下將3.45 g (0.016莫耳)正辛基苯乙烯自安瓿添加至反應器中。反應混合物變為橙紅色且繼續反應10分鐘。此後，將15 g (0.144莫耳)苯乙烯自安瓿添加至反應器中。反應溶液變為黃橙色且攪拌反應物超過30分鐘。隨後，經由安瓿將0.12 g (0.00066莫耳)之1,1'-二苯乙烯添加至反應器中。反應混合物之橙色變為暗磚紅色，表明苯乙烯基鉀活性中心轉化為苯乙烯-DPE碳陰離子。抽取少量(2 mL)之反應混合物用於PS-DPE嵌段分子量分析。接著經由安瓿添加甲基丙烯酸甲酯(15 g，0.15莫耳)。繼續反應50分鐘以完成MMA之聚合。接著用1 mL脫氣甲醇終止反應混合物。嵌段共聚物藉由在含有10%水之過量異丙醇(聚合物溶液之5倍)中沈澱，過濾且在真空下在 70°C 下乾燥12 h來回收，得到28 g之PMMA-b-PS-b-PC8S-b-PS-b-PMMA (94%產率)。配備有100 Å、500 Å、 10^3 Å、 10^5 Å及 10^6 Å μ -

ultrastyrigel管柱之凝膠滲透層析儀顯示第1 PS-DPE嵌段之 M_n (GPC) = 122,000 g/mol且 $M_w/M_n = 1.03$ (相對於PS校準標準物)。獲自GPC之二嵌段共聚物分子量為 $M_{n,PMMA-b-PS-b-PC8S-b-PS-b-PMMA} = 244,000$ g/mol及 $M_w/M_n = 1.04$ 。

實例8：合成具有PS嵌段中共聚之低 T_g 辛基苯乙烯(PC8S)的PMMA-b-P(S-co-C8S)-b-PMMA：

【0173】 將苯乙烯、辛基苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯單體在脫水劑之存在下蒸餾至經校準安瓿中且在 N_2 下儲存。液體經由安瓿或在 N_2 下使用不鏽鋼套管轉移至反應器中。向配備有用於連接安瓿之側臂、磁性攪拌棒、氮氣/真空三通隔膜配接器的無水1 L圓底反應器中添加700 mL無水四氫呋喃。使用乾冰-丙酮浴將反應器之溫度降低至 -78°C 。接著，在滴定雜質之後，將2.7 mL (0.154 M溶液)之蔡鉀作為引發劑添加至反應器中。接著，在快速攪拌下將3.45 g (0.016莫耳)正辛基苯乙烯及15 g (0.144莫耳)苯乙烯之混合物自安瓿添加至反應器中。反應混合物變為橙紅色且繼續反應30分鐘。隨後，經由安瓿將0.12 g (0.00066莫耳)之1,1'-二苯乙烯添加至反應器中。反應混合物之橙色變為暗磚紅色，表明苯乙烯基鉀活性中心轉化為苯乙烯-DPE碳陰離子。抽取少量(2 mL)之反應混合物用於PS-DPE嵌段分子量分析。接著經由安瓿添加甲基丙烯酸甲酯(15 g，0.15莫耳)。繼續反應50分鐘以完成MMA之聚合。接著用1 mL脫氣甲醇終止反應混合物。嵌段共聚物藉由在含有10%水之過量異丙醇(聚合物溶液之5倍)中沈澱，過濾且在真空下在 70°C 下乾燥12 h來回收，得到33 g之PMMA-b-P(S-co-C8S)-b-PMMA (94%產率)。配備有100 Å、500 Å、 10^3 Å、 10^5 Å及 10^6 Å μ -ultrastyrigel管柱之凝膠滲透層析儀顯示第1 PS-DPE嵌段之 M_n

(GPC) = 78,000 g/mol 且 $M_w/M_n = 1.03$ (相對於PS校準標準物)。獲自GPC之二嵌段共聚物分子量為 $M_{n, PMMA-b-P(S-co-C8S)-b-PS-b-PMMA} = 138,000$ g/mol 及 $M_w/M_n = 1.03$ 。

實例9：此系統證實合成具有PS嵌段中共聚之低 T_g 辛基苯乙烯及PMMA嵌段中共聚之甲基丙烯酸己酯的 **P(MMA-co-C6MA)-b-P(S-co-C8S)-b-P(MMA-co-C6MA)**：

【0174】 將苯乙烯、辛基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯及甲基丙烯酸己酯單體在脫水劑之存在下蒸餾至經校準安瓿中且在 N_2 下儲存。液體經由安瓿或在 N_2 下使用不鏽鋼套管轉移至反應器中。向配備有用於連接安瓿之側臂、磁性攪拌棒、氮氣/真空三通隔膜配接器的無水1 L圓底反應器中添加700 mL無水四氫呋喃。使用乾冰-丙酮浴將反應器之溫度降低至 -78°C 。接著，在滴定雜質之後，將2.7 mL (0.154 M溶液)之蔡鉀作為引發劑添加至反應器中。接著，在快速攪拌下將3.45 g (0.016莫耳)正辛基苯乙烯及15 g (0.144莫耳)苯乙烯之混合物自安瓿添加至反應器中。反應混合物變為橙紅色且繼續反應30分鐘。隨後，經由安瓿將0.12 g (0.00066莫耳)之1,1'-二苯乙烯添加至反應器中。反應混合物之橙色變為暗磚紅色，表明苯乙烯基鉀活性中心轉化為苯乙烯-DPE碳陰離子。抽取少量(2 mL)之反應混合物用於P(S-co-C8S)-DPE嵌段分子量分析。接著，經由安瓿添加甲基丙烯酸甲酯(15 g，0.15莫耳)及甲基丙烯酸己酯(2.89 g，0.017莫耳)之混合物。繼續反應50分鐘以完成MMA與C6MA之聚合。接著用1 mL脫氣甲醇終止反應混合物。嵌段共聚物藉由在含有10%水之過量異丙醇(聚合物溶液之5倍)中沈澱，過濾且在真空下在 70°C 下乾燥12 h來回收，得到40 g之P(MMA-co-C6MA)-b-P(S-co-C8S)-b-P(MMA-co-C6MA) (94%產率)。配

備有100 Å、500 Å、10³ Å、10⁵ Å及10⁶ Å μ-ultrastyrigel管柱之凝膠滲透層析儀顯示第1 P(S-co-C8S)-DPE嵌段之M_n (GPC) = 87,000 g/mol且M_w/M_n = 1.04 (相對於PS校準標準物)。獲自GPC之二嵌段共聚物分子量為M_n, P(MMA-co-C6MA)-b-P(S-co-C8S)-b-PS-b-P(MMA-co-C6MA) = 154,000 g/mol及M_w/M_n = 1.07。圖7展示具有PS嵌段中共聚之低T_g辛基苯乙烯及PMMA嵌段中共聚之甲基丙烯酸己酯的此ABA三元共聚物之動力強化。1 FOV SEM影像，製程條件：V：250°C /1小時(N₂)；EBR 2 min，旋轉乾燥，110°C /1 min，FT=140 nm。

比較實例2：無規x形可交聯共聚物(底層聚合物1)之合成：

用AIBN合成之苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯及4-乙基基苯并環丁烯的共聚物

【0175】 設置配備有冷凝器、溫度控制器、加熱套及機械攪拌器之2000 ml燒瓶。將87.0公克(0.84莫耳)苯乙烯、139.8公克(1.40莫耳)甲基丙烯酸甲酯(MMA)、72.4公克(0.56莫耳) 4-乙基基苯并環丁烯(VBCB)及1.83公克(0.011莫耳)偶氮二異丁腈(AIBN)引發劑及600公克苯甲醚添加至燒瓶中。機械攪拌器打開且設置在約120 rpm。反應溶液接著藉由使氮氣在室溫下劇烈鼓泡通過溶液約30分鐘來脫氣。在脫氣30分鐘之後，打開加熱套，且將溫度控制器設定為70°C，且將經攪拌反應混合物在此溫度下維持20小時。此後，關閉加熱套，且使反應溶液冷卻至約40°C。接著將反應混合物倒入12 L異丙醇中，在添加期間在機械攪拌下攪拌。在此添加期間，沈澱出聚合物。藉由過濾收集所沈澱聚合物。將所收集聚合物在真空烘箱中在40°C下乾燥。獲得約170公克聚合物。將此經乾燥聚合物溶解於600公克THF中且接著經由0.2 μm耐綸濾紙過濾。經過濾溶液隨後再次沈澱至12 L甲醇之攪拌溶液中，如前所述在真空下在40°C下收集且乾燥所

沈澱聚合物。以此方式，在乾燥之後獲得150公克(50%產率)聚合物。聚合物具有約38k之 M_w 及1.5之多分散性(PDI)。

處理實例1：嵌段共聚物(BCP)比較實例1與實例2之自組裝(表1)

【0176】 將比較實例1及實例2之聚合物個別地溶解於PGMEA中以各自個別地形成3.2 wt%溶液。此等溶液使用0.02 μm PTFE過濾器個別地過濾。接著將經過濾之底層聚合物1之0.33 wt%溶液以1500 rpm塗佈於 SiO_x 晶圓上，且接著在空氣中在250°C下焙烤2 min以產生塗佈有底層聚合物1之交聯中性層(FT 8 nm)的 SiO_x 晶圓。接著將具有此中性層之塗佈水之晶圓個別地塗佈有0.02 μm PTFE過濾的苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯之標準ABA三嵌段共聚物(PMMA-b-PS-b-PMMA) (比較實例1)或具有C13非極性繫栓部分之單繫栓ABA (實例2)的3.2 wt% PGMEA溶液。此等膜以1,500 rpm旋塗且隨後在110°C下軟焙烤1 min，接著在250°C下在 N_2 下退火1小時。圖5展示在電漿蝕刻之後，比較實例1 (圖5 A)及實例2 (圖5 B)之膜之自組裝圖案的比較。此等蝕刻條件如下： O_2 (50 sccm)： N_2 (50 sccm)，持續30秒，功率=50 W，RIE = 100，使用Trion蝕刻器。量測缺陷計數。使用Hitachi軟體計數缺陷。此等圖式顯示，常規非繫栓ABA (圖5 A)顯示101個總缺陷，而單繫栓ABA顯示60個具有改良之晶粒大小及更快動力的改良缺陷(圖5 B)。

處理實例2：嵌段共聚物(BCP)比較實例1與實例4之自組裝(表1)

【0177】 將實例4之聚合物溶解於PGMEA中以形成3.2 wt%溶液。此溶液使用0.02 μm PTFE過濾器過濾且接著以1500 rpm塗佈於塗佈底層聚合物1之 SiO_x 晶圓上(如處理實例1中所描述)，且因此形成實例4之聚合物之塗層。將實例4之聚合物之此塗層在250°C下加熱1小時。此物質形成

自組裝圖案，其中形成垂直於基板之奈米相隔離層狀陣列，其含有衍生自甲基丙烯酸甲酯之可蝕刻嵌段。此微相隔離陣列為適合用於蝕刻圖案轉印至具有線與間隙陣列之基板中的微相隔離陣列。預期實例4之具有極性繫栓部分之ABA顯示比在常規非繫栓ABA三元共聚物(圖5 A) (比較實例1)之情況下所觀測較少數目的網路缺陷及更佳的晶粒大小。

處理實例3：基於實例8之嵌段共聚物(BCP)之自組裝(表1)

【0178】 將實例8之聚合物(多繫栓C8S與PS嵌段之共聚)溶解於PGMEA中以形成3.2 wt%溶液。此溶液使用0.02 μm PTFE過濾器過濾且接著以1500 rpm塗佈於塗佈底層聚合物1之 SiO_x 晶圓上(如處理實例1中所描述)，且晶圓隨後在250°C下焙烤1小時。圖6展示此物質形成自組裝圖案，其中形成垂直於基板之奈米相隔離層狀陣列，其含有衍生自甲基丙烯酸甲酯之可蝕刻嵌段。此微相隔離陣列為適合用於蝕刻圖案轉印至具有線與間隙陣列之基板中的微相隔離陣列。此外，鑒於實例8具有比在相同條件下處理之標準ABA三嵌段共聚物更快的動力及更佳的組裝特性及晶粒大小，此物質之膜顯示與比較實例1之自組裝膜相比更少數目之網路缺陷以及好得多的晶粒大小。圖6展示在如下蝕刻及處理後獲得之圖案的1 FOV SEM影像：在250°C/1小時(N_2)下退火；EBR 2 min，旋轉乾燥，110°C/1 min，FT=140 nm；及蝕刻 O_2 (50 sccm)： N_2 (50 sccm)，持續30秒，功率=50 W，RIE = 100，使用Trion蝕刻器。以1 FOV SEM影像量測缺陷計數。圖6與在相同處理條件下用標準ABA共聚物(圖5 A)所獲得之比較展示，與常規非繫栓ABA嵌段共聚物相比，除更快動力以外，此新穎多繫栓聚合物亦展示改良之晶粒大小。

處理實例4：基於實例9之嵌段共聚物(BCP)之自組裝(表1)

【0179】 將實例9之聚合物(PS及PMMA嵌段兩者之多繫栓共聚)溶解於PGMEA中以形成3.2 wt%溶液。此溶液使用0.02 μm PTFE過濾器過濾且接著以1500 rpm塗佈於塗佈**底層聚合物1**之 SiO_x 晶圓上(如處理實例1中所描述)，且晶圓隨後在250°C下焙烤1小時。圖7展示此物質形成自組裝圖案，其中形成垂直於基板之奈米相隔離層狀陣列，其含有衍生自甲基丙烯酸甲酯之可蝕刻嵌段。此微相隔離陣列為適合用於蝕刻圖案轉印至具有線與間隙陣列之基板中的微相隔離陣列。此外，此物質之膜顯示與比較實例1之自組裝膜相比更少數目之網路缺陷以及好得多的晶粒大小，指示實例9之聚合物具有比標準ABA三嵌段共聚物更快的動力及更佳的組裝特性。圖7展示實例9之膜之自組裝中觀測到的動力強化，該膜為具有PS嵌段中共聚之低 T_g 辛基苯乙烯及PMMA嵌段中共聚之甲基丙烯酸己酯的ABA。1 FOV SEM影像，製程條件：V：250°C/1小時(N_2)；EBR 2 min，旋轉乾燥，110°C/1 min，FT=140 nm。具體而言，圖7展示在如下蝕刻及處理後獲得之圖案的1 FOV SEM影像：在250°C/1小時(N_2)下退火；EBR 2 min，旋轉乾燥，110°C/1 min，FT=140 nm；及蝕刻 O_2 (50 sccm)： N_2 (50 sccm)，持續30秒，功率=50 W，RIE = 100，使用Trion蝕刻器。以1 FOV SEM影像量測缺陷計數。圖7與在相同處理條件下用標準ABA共聚物(圖5 A)所獲得之比較展示，與常規非繫栓ABA嵌段共聚物相比，除更快動力以外，此新穎聚合物亦展示改良之晶粒大小。

處理實例5：基於實例10之嵌段共聚物(BCP)之自組裝(表1)

【0180】 將實例10之聚合物溶解於PGMEA中以形成3.2 wt%溶液。此溶液使用0.02 μm PTFE過濾器過濾且接著以1500 rpm塗佈於塗佈**底層聚合物1**之 SiO_x 晶圓上(如處理實例1中所描述)，且晶圓隨後在250°C下焙

烤1小時。圖8展示聚合物實例10形成自組裝圖案，其中形成垂直於基板之奈米相隔離層狀陣列，其含有衍生自甲基丙烯酸甲酯之可蝕刻嵌段。此微相隔離陣列為適合用於蝕刻圖案轉印至具有線與間隙陣列之基板中的微相隔離陣列。此外，此物質之膜顯示與比較實例1之自組裝膜相比更少數目之網路缺陷以及好得多的晶粒大小，指示實例10之聚合物具有比標準ABA三嵌段共聚物更快的動力及更佳的組裝特性。圖7：展示實例10之膜之自組裝中觀測到的動力強化，該膜為在PS-PMMA之接合處具有異戊二烯之ABA。具體而言，圖8展示在如下處理之後獲得之圖案的1 FOV SEM影像：在250°C/1小時(N₂)下退火；EBR 2 min，旋轉乾燥，110°C/1 min，FT=140 nm。圖8與在相同處理條件下用標準ABA共聚物所獲得之比較展示，與常規非繫栓ABA嵌段共聚物相比，除更快動力以外，此新穎聚合物亦展示改良之晶粒大小。

【0181】

表1：三嵌段共聚物合成及表徵資料

樣品ID	M _n (非極性嵌段)*	M _n * BCP's	PDI* (M _w /M _n)	Lo*
比較實例1 (非繫栓ABA)	85K	150K	1.07	45.5 nm
實例2 (單繫栓C13非極性繫鏈)	83K	168K	1.02	43 nm
實例3 (單繫栓C18非極性繫鏈)	111K	219K	1.03	51.4 nm
實例4 (單繫栓O5極性繫鏈)	91K	244K	1.02	47.7 nm
實例5 (PS-PMMA之接合處之多繫栓O3)	83.7K	148K	1.09	46.7 nm
實例6 (PS-PMMA之接合處之多繫栓C8S)	74K	223K	1.01	45.9 nm
實例7 (PS嵌段之中心處之多繫栓C8S)	122K	248K	1.03	50 nm
實例8 (多繫栓C8S與PS嵌段之共聚)	79K	138K	1.03	43.7 nm
實例9 (PS及PMMA嵌段兩者之多繫栓共聚)	87K	154K	1.07	48.4 nm
實例10 (PS-PMMA之接合處之異戊二烯)	49K	78K	1.16	49 nm

藉由GPC量測 M_n 及PDI。C8S (多繫栓有辛基苯乙烯單元；辛基繫鏈基團)；O3、O5，寡聚二乙二醇單甲醚繫鏈基團中之氧的數目。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種具有結構(1)之嵌段共聚物，其中

A片段為極性嵌段共聚物片段，其由2-亞甲基烷酸烷基酯衍生之重複單元、內酯衍生之重複單元、環氧乙烷衍生之重複單元、氧呔(oxetane)衍生之重複單元或環狀碳酸酯衍生之重複單元構成；

L為直接價鍵或衍生自1,1-二芳基乙烯之鍵聯部分；

B片段為由苯乙烯類重複單元構成之非極性嵌段共聚物片段，

E為選自以下之端基：H、烷基、羰基烷基(-C=O-烷基)、羰氧基烷基(-C=O-O-烷基)及2-芳基丙烯酸烷基酯衍生之端基(-CH₂-CH(芳基)(C(=O))-O-烷基)；且另外

該結構(1)之嵌段共聚物多繫栓有寡聚可撓性繫栓基團，該等寡聚可撓性繫栓基團係選自寡聚直鏈伸烷基繫栓基團、寡聚醚繫栓基團及寡聚二烷基矽氧烷繫栓基團，且此等寡聚可撓性繫栓基團係在選自該結構(1)之嵌段共聚物中的以下位置之位置處多繫栓：

該等寡聚可撓性繫栓基團僅存在於片段A上，且沿著此片段隨機地位於其重複單元中之一些上或存在於其重複單元中之每一者上，

該等寡聚可撓性繫栓基團僅存在於片段B上，且沿著此片段隨機地位於其重複單元中之一些上或存在於其重複單元中之每一者上，

該等寡聚可撓性繫栓基團存在於片段A及片段B兩者上，且沿著此等片段隨機地位於其重複單元中之僅一些上或存在於其重複單元中之每一者上，

當該等寡聚可撓性繫栓基團為烷基或2-芳基丙烯酸烷基酯衍生之端

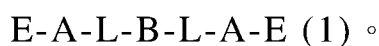
基(-CH₂-CH(芳基)(C(=O))-O-烷基)時，該等寡聚可撓性繫栓基團存在於兩個E端基上，

當L為衍生自1,1-二芳基乙烯之鍵聯部分時，該等寡聚可撓性繫栓基團存在於兩個L上，

該等寡聚可撓性繫栓基團存在於該B片段之中心；且

該等寡聚可撓性繫栓基團存在於A片段、B片段、L（當L為該鍵聯部分時）及端基E中之至少一者上，且另外其中，

該嵌段共聚物具有範圍介於1至約1.09之多分散性：



【請求項2】

如請求項1之嵌段共聚物，其中該極性嵌段共聚物片段A由衍生自內酯之重複單元構成。

【請求項3】

如請求項1之嵌段共聚物，其中該極性嵌段共聚物片段A由衍生自2-亞甲基烷酸烷基酯之重複單元構成。

【請求項4】

如請求項1至3中任一項之嵌段共聚物，其中該極性嵌段共聚物片段A之M_w在約20,000與約200,000之間，且該非極性苯乙烯類嵌段共聚物片段B之M_w在20,000與約200,000之間。

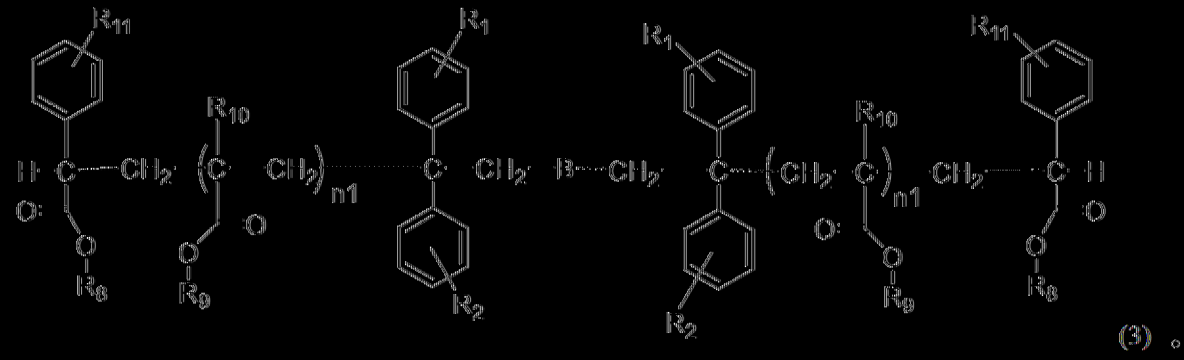
【請求項5】

如請求項1或4之嵌段共聚物，其中L為直接價鍵。

【請求項6】

如請求項1至4中任一項之嵌段共聚物，其中L為衍生自1,1-二芳基乙

R_{11} 為 H、C-1 至 C-5 烷基、鹵化物或 C-1 至 C-5 烷氧基；其中另外， R_1 、 R_2 、 R_8 及 R_9 中之至少一者係選自該等寡聚可撓性繫栓基團，且 $n1$ 為重複單元之數目；



[(請求項12)]

如請求項11之嵌段共聚物，其中 R_8 係選自該等寡聚可撓性繫栓基團， R_1 及 R_2 個別地選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物、C-1至C-5烷氧基。

[(請求項13)]

如請求項11或12之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚直鏈仲烷基繫栓基團。

[(請求項14)]

如請求項11或12之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚醚繫栓基團。

[(請求項15)]

如請求項11或12之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚二烷基砵氧烷繫栓基團。

[(請求項16)]

如請求項11之嵌段共聚物，其中 R_9 及 R_8 個別地選自該等寡聚可撓性繫栓基團， R_1 及 R_2 個別地選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物及C-1至C-5烷氧基。

【請求項17】

如請求項11或16之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚直鏈伸烷基繫栓基團。

【請求項18】

如請求項11或16之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚醚繫栓基團。

【請求項19】

如請求項11或16之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚二烷基矽氧烷繫栓基團。

【請求項20】

如請求項11之嵌段共聚物，其中 R_1 、 R_2 及 R_8 個別地選自該等寡聚可撓性繫栓基團。

【請求項21】

如請求項11或20之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚直鏈伸烷基繫栓基團。

【請求項22】

如請求項11或20之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚醚繫栓基團。

【請求項23】

如請求項11或20之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚二烷基矽氧烷繫栓基團。

【請求項24】

如請求項1或2之嵌段共聚物，其具有結構(4)，其中

R₁及R₂個別地選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物、C-1至C-5烷氧基及該等寡聚可撓性繫栓基團，

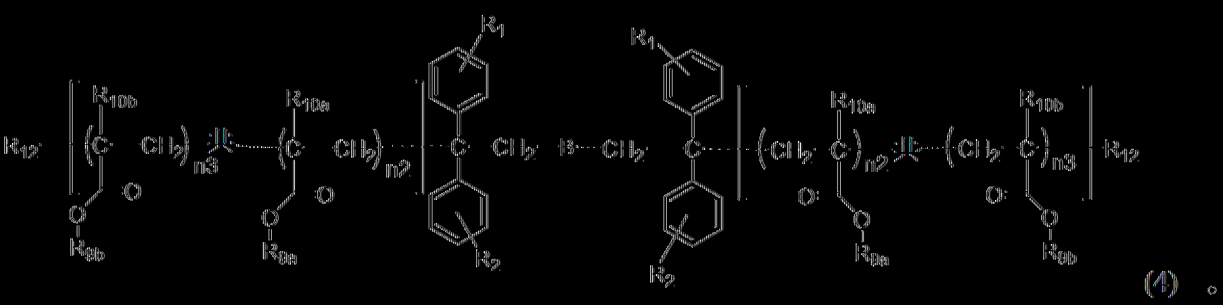
R_{9a}及R_{9b}個別地選自C-1至C-5烷基及該等寡聚可撓性繫栓基團，

R_{10a}及R_{10b}個別地選自H或C-1至C-5烷基，

R₁₂為H或C-1至C-5烷基，其中另外

R₁、R₂、R_{9a}及R_{9b}中之至少一者係選自該等寡聚可撓性繫栓基團，

且n2及n3為重複單元之數目；



[(請求項25)]

如請求項24之嵌段共聚物，其中

R_{9b}係選自該寡聚可撓性繫栓基團，

R_{9a}為C-1至C-5烷基，

R₁及R₂個別地選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物及C-1至C-5烷氧基。

[(請求項26)]

如請求項24或25之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚直鏈仲烷基繫栓基團。

[(請求項27)]

如請求項24或25之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚醚繫栓基團。

[(請求項28)]

如請求項24或25之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚二烷基矽氧烷繫栓基團。

【請求項29】

如請求項24之嵌段共聚物，其中 R_{9a} 及 R_{9b} 個別地選自C-1至C-5烷基，

R_1 及 R_2 個別地選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物及C-1至C-5烷氧基，且該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚醚繫栓基團，其中另外， R_1 及 R_2 中之至少一者係選自該寡聚可撓性繫栓基團。

【請求項30】

如請求項24或29之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚直鏈伸烷基繫栓基團。

【請求項31】

如請求項24或29之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚醚繫栓基團。

【請求項32】

如請求項24或29之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚二烷基矽氧烷繫栓基團。

【請求項33】

如請求項24之嵌段共聚物，其中 R_{9a} 及 R_{9b} 個別地選自該寡聚可撓性繫栓基團，

R_1 及 R_2 個別地選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物及C-1至C-5烷氧基。

【請求項34】

如請求項24或33之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚

【請求項38】

如請求項37之嵌段共聚物，其中L為直接價鍵。

【請求項39】

如請求項37之嵌段共聚物，其中L為衍生自1,1-二芳基乙烯之鍵聯部分。

【請求項40】

如請求項37之嵌段共聚物，其中L為衍生自1,1-二苯乙烯衍生物之鍵聯部分。

【請求項41】

如請求項37至40中任一項之嵌段共聚物，其中R₅、R₆係選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物、C-1至C-5烷氧基。

【請求項42】

如請求項37至40中任一項之嵌段共聚物，其中R₅、R₆係選自該等寡聚可撓性繫栓基團。

【請求項43】

如請求項37至40中任一項之嵌段共聚物，其中R₃、R₄及R₇係選自該寡聚可撓性繫栓基團。

【請求項44】

如請求項37至40中任一項之嵌段共聚物，其中R₃、R₄、R₅、R₆及R₇選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物及C-1至C-5烷氧基。

【請求項45】

如請求項37至43中任一項之嵌段共聚物，其中在結構(5)中，E-A-L具有結構(3a)，其中

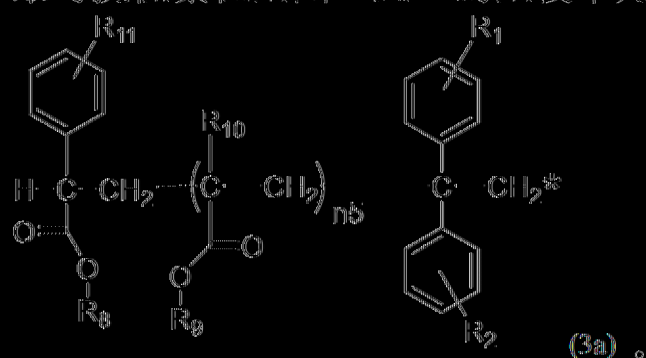
*表示該B-A-L部分與B之連接點，

R_1 及 R_2 個別地選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物、C-1至C-5烷氧基及該等寡聚可撓性繫栓基團，

R_8 及 R_9 個別地選自C-1至C-5烷基及該等寡聚可撓性繫栓基團，

R_{10} 為H或C-1至C-5烷基，

R_{11} 為H、C-1至C-5烷基、鹵化物或C-1至C-5烷氧基；其中另外， R_1 、 R_2 、 R_8 及 R_9 中之至少一者係選自該等寡聚可撓性繫栓基團，除非該B具有至少一個該寡聚可撓性繫栓基團，且n5為重複單元之數目；



[請求項46]

如請求項45之嵌段共聚物，其中 R_8 係選自該等寡聚可撓性繫栓基團， R_1 及 R_2 個別地選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物及C-1至C-5烷氧基。

[請求項47]

如請求項45或46之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚直鏈仲烷基繫栓基團。

[請求項48]

如請求項45或46之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚醚繫栓基團。

[請求項49]

如請求項45或46之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚

二烷基矽氧烷繫栓基團。

【請求項50】

如請求項45之嵌段共聚物，其中 R_9 及 R_8 個別地選自該等寡聚可撓性繫栓基團， R_1 及 R_2 個別地選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物及C-1至C-5烷氧基。

【請求項51】

如請求項45或50之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚直鏈伸烷基繫栓基團。

【請求項52】

如請求項45或50之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚醚繫栓基團。

【請求項53】

如請求項45或50之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚二烷基矽氧烷繫栓基團。

【請求項54】

如請求項45之嵌段共聚物，其中 R_1 、 R_2 及 R_8 個別地選自該等寡聚可撓性繫栓基團。

【請求項55】

如請求項45或54之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚直鏈伸烷基繫栓基團。

【請求項56】

如請求項45或54之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚醚繫栓基團。

[(請求項57)]

如請求項45或54之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚二烷基砵氧烷繫栓基團。

[(請求項58)]

如請求項45至57中任一項之嵌段共聚物，其中在該B中， R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及 R_7 個別地選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物及C-1至C-5烷氧基。

[(請求項59)]

如請求項37至43中任一項之嵌段共聚物，其中在結構(5)中，B-A-L具有結構(4a)，其中*表示該B-A-L部分與B之連接點，

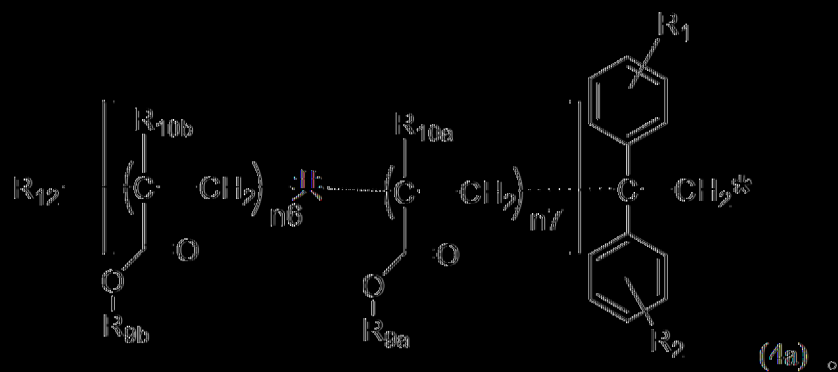
R_1 及 R_2 個別地選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物、C-1至C-5烷氧基及該等寡聚可撓性繫栓基團，

R_{9a} 及 R_{9b} 個別地選自C-1至C-5烷基及該等寡聚可撓性繫栓基團，

R_{10a} 及 R_{10b} 個別地選自H或C-1至C-5烷基，

R_{12} 為H或C-1至C-5烷基，其中另外

R_1 、 R_2 、 R_{9a} 及 R_{9b} 中之至少一者係選自該等寡聚可撓性繫栓基團，除非該B具有至少一個該寡聚可撓性繫栓基團，其中 n_6 及 n_7 為重複單元之數目；



[(請求項60)]

如請求項59之嵌段共聚物，其中

R_{9b} 係選自該寡聚可撓性繫栓基團，

R_{9a} 為C-1至C-5烷基，

R_1 及 R_2 個別地選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物及C-1至C-5烷氧基。

【請求項61】

如請求項59或60之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚直鏈伸烷基繫栓基團。

【請求項62】

如請求項59或60之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚醚繫栓基團。

【請求項63】

如請求項59或60之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚二烷基矽氧烷繫栓基團。

【請求項64】

如請求項59之嵌段共聚物，其中 R_{9a} 及 R_{9b} 個別地選自C-1至C-5烷基，

R_1 及 R_2 個別地選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物及C-1至C-5烷氧基，且該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚醚繫栓基團，其中另外， R_1 及 R_2 中之至少一者係選自該寡聚可撓性繫栓基團。

【請求項65】

如請求項59或64之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚直鏈伸烷基繫栓基團。

【請求項66】

如請求項59或64之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚醚繫栓基團。

【請求項67】

如請求項59或64之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚二烷基矽氧烷繫栓基團。

【請求項68】

如請求項59之嵌段共聚物，其中 R_{9a} 及 R_{9b} 個別地選自該寡聚可撓性繫栓基團，

R_1 及 R_2 個別地選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物及C-1至C-5烷氧基。

【請求項69】

如請求項59或68之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚直鏈伸烷基繫栓基團。

【請求項70】

如請求項59或68之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚醚繫栓基團。

【請求項71】

如請求項59或68之嵌段共聚物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚二烷基矽氧烷繫栓基團。

【請求項72】

如請求項59至68中任一項之嵌段共聚物，其中 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及 R_7 係選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物及C-1至C-5烷氧基。

【請求項73】

如請求項59至71中任一項之嵌段共聚物，其中在該B中， R_3 、 R_4 、

R_5 、 R_6 及 R_7 個別地選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物及C-1至C-5烷氧基。

【請求項74】

一種具有結構(6)之嵌段共聚物，其中

A_1 為極性嵌段共聚物片段，其具有約 50°C 至約 100°C 之 T_g ，由2-亞甲基烷酸烷基酯衍生之重複單元、內酯衍生之重複單元、環氧乙烷衍生之重複單元、氧呔衍生之重複單元或環狀碳酸酯衍生之重複單元構成；

B_1 為苯乙烯類嵌段共聚物片段，其具有約 50°C 至約 100°C 之 T_g ；

B_2 為具有範圍介於約 -5°C 至約 -50°C 之 T_g 的嵌段共聚物片段，其包含衍生自選自由烯屬烴(alkene)、二烯烴及三烯烴組成之群的烯烴(olefin)或衍生自選自此群之至少兩種不同烯烴之混合物的重複單元；

L_1 為直接價鍵或衍生自1,1-二芳基乙烯之鍵聯部分；其中

E_1 為選自以下之端基：H、烷基、羰基烷基($-\text{C}=\text{O}$ -烷基)、羰氧基烷基($-\text{C}=\text{O}-\text{O}$ -烷基)及2-芳基丙烯酸烷基酯衍生之端基($-\text{CH}_2-\text{CH}$ (芳基)($\text{C}=\text{O}$))-O-烷基)，且另外其中

該嵌段共聚物具有範圍介於1至約1.09之多分散性；



【請求項75】

如請求項74之嵌段共聚物，其中該 B_2 具有衍生自烯屬烴之重複單元。

【請求項76】

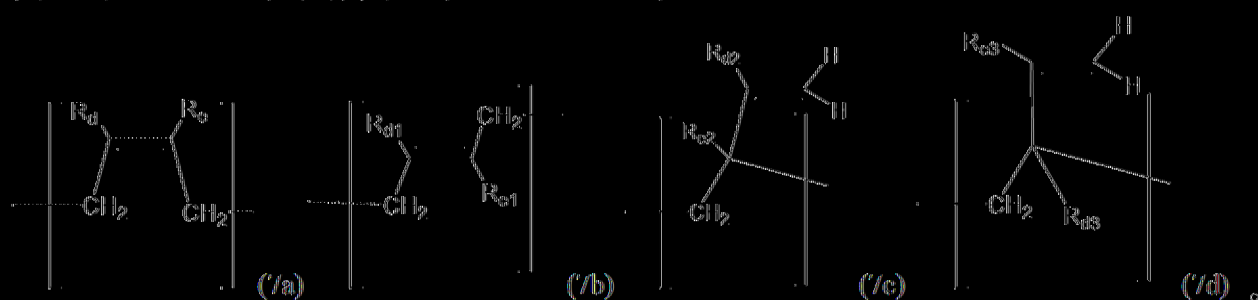
如請求項74之嵌段共聚物，其中該 B_2 具有衍生自二烯烴之重複單元。

【請求項77】

如請求項74或76之嵌段共聚物，其中該B₂由二烯烴為共軛二烯。

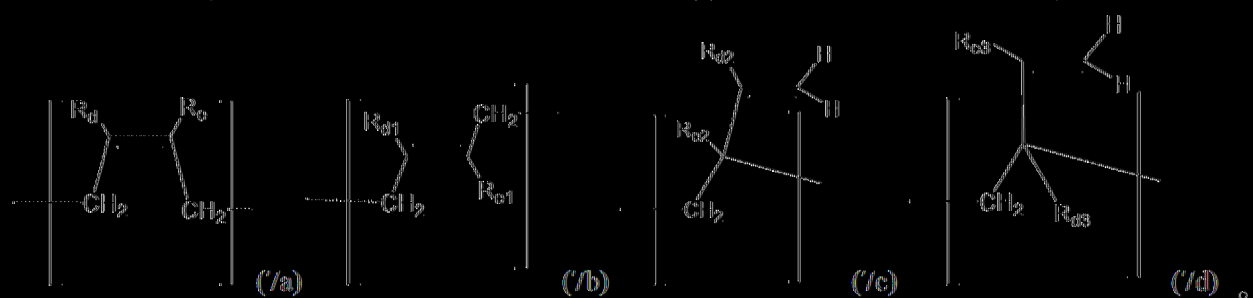
[(請求項78)]

如請求項74、76及77中任一項之嵌段共聚物，其中該B₂由衍生自二烯烴之具有結構(7a)、(7b)、(7c)及(7d)之至少兩個不同烯系重複單元的混合物構成；其中R_d、R_{d1}、R_{d2}、R_{d3}、R_e、R_{e1}、R_{e2}及R_{e3}個別地選自H及C-1至C-8烷基組成之群，且另外其中該嵌段共聚物中之此等烯系重複單元的總mol%範圍介於約3 mol%至約50 mol%；



[(請求項79)]

如請求項78之嵌段共聚物，其中R_d、R_{d1}、R_{d2}及R_{d3}相同且係選自H或C-1至C-8烷基，且R_e、R_{e1}、R_{e2}及R_{e3}係選自H或C-1至C-8烷基，



[(請求項80)]

如請求項之74嵌段共聚物，其中該B₂由衍生自以下之重複單元構成：乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、異戊二烯、3-亞甲基戊-1-烯、3-亞甲基己-1-烯、3,4-二亞甲基己烷、2-甲基-3-亞甲基戊-1-烯、1,3-丁二烯、亞乙基降冰片烯(cethylidene norbornene) (2-亞乙基-5-降冰片烯)、二環戊二烯、乙烯基降冰片烯(2-乙烯基雙環[2.2.1]庚-2-烯)或第16頁(發明申請專利範圍)

氯丁二烯(2-氯丁-1,3-二烯)，或此等基團中之至少兩者之混合物。

【請求項81】

如請求項74或76之嵌段共聚物，其中該二烯烴為非共軛二烯。

【請求項82】

如請求項74之嵌段共聚物，其中該B₂衍生自三烯烴。

【請求項83】

如請求項74之嵌段共聚物，其中B₂具有針對選自由烯屬烴、二烯烴及三烯烴組成之群的至少2種不同烯烴之混合物衍生之重複單元。

【請求項84】

如請求項74至80中任一項之嵌段共聚物，其中該B₂進一步包含苯乙烯類重複單元。

【請求項85】

如請求項74至85中任一項之嵌段共聚物，其中該極性嵌段共聚物片段A₁由衍生自內酯之重複單元構成。

【請求項86】

如請求項74至85中任一項之嵌段共聚物，其中該極性嵌段共聚物片段A₁由2-亞甲基烷酸烷基酯衍生之重複單元構成。

【請求項87】

如請求項74至85中任一項之嵌段共聚物，其中該極性嵌段共聚物片段A₁之M_w在約20,000與約200,000之間，且該非極性苯乙烯類嵌段共聚物片段之M_w在20,000與約200,000之間。

【請求項88】

如請求項74至85中任一項之嵌段共聚物，其中L₁為直接價鍵。

[請求項89]

如請求項74至85中任一項之嵌段共聚物，其中B₁為衍生自1,1-二芳基乙烯之鍵聯基團。

[請求項90]

如請求項74至89中任一項之嵌段共聚物，其中B₁為H或烷基。

[請求項91]

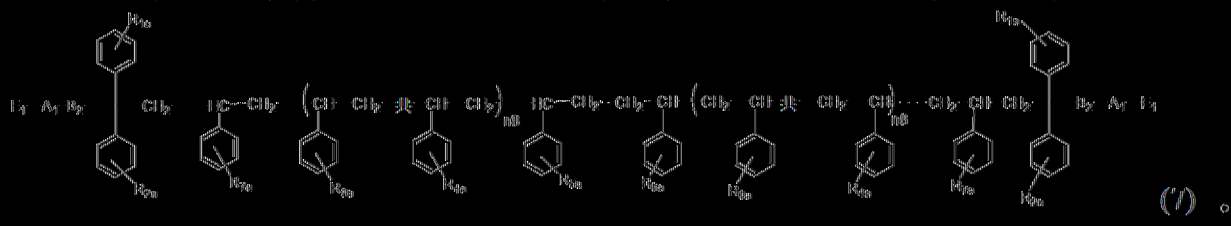
如請求項74至89中任一項之嵌段共聚物，其中B₁為衍生自烷基-2-芳基丙烯酸酯之基團。

[請求項92]

如請求項74至89中任一項之嵌段共聚物，其中B₁為羧基烷基(-C(=O)-烷基)或羧氧基烷基(-C(=O)-O-烷基)。

[請求項93]

如請求項74至87及89至91中任一項之嵌段共聚物，其具有結構(I)，該結構包含在任一末端處連接至部分-BB₂-A₁-BB₁之中心非極性苯乙烯類嵌段共聚物片段，其中R_{1a}、R_{2a}、R_{3a}、R_{4a}、R_{5a}、R_{6a}及R_{7a}個別地選自H、C-1至C-5烷基、鹵化物、C-1至C-5烷氧基，n8為重複單元之數目；



[請求項94]

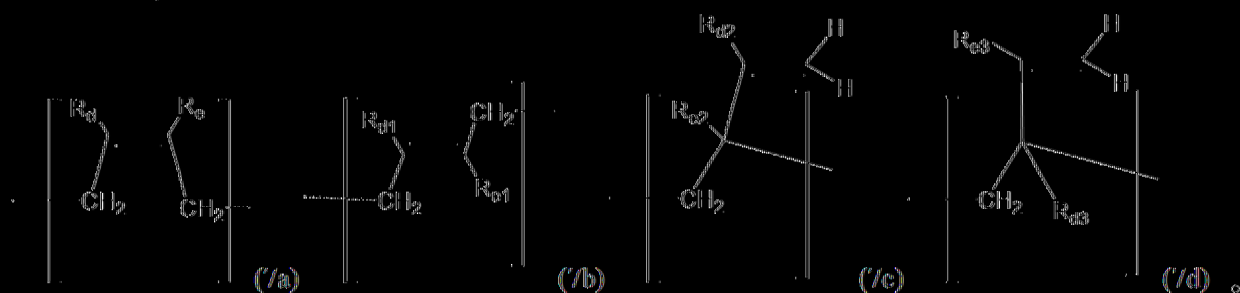
如請求項93之嵌段共聚物，其中R_{1a}、R_{2a}、R_{3a}、R_{4a}、R_{5a}、R_{6a}及R_{7a}為H。

[請求項95]

如請求項93或94之嵌段共聚物，其中該BB₂由具有結構(7a)、(7b)、

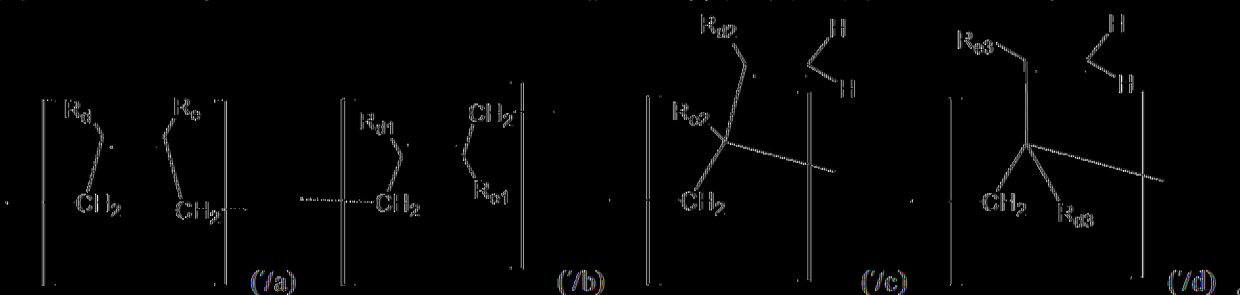
第 18 頁(發明申請專利範圍)

(1c)及(1d)之至少兩個不同烯系重複單元之混合物構成；其中 R_d 、 R_{d1} 、 R_{d2} 、 R_{d3} 、 R_e 、 R_{e1} 、 R_{e2} 及 R_{e3} 個別地選自由H及C-1至C-8烷基組成之群，且另外其中該嵌段共聚物中之此等烯系重複單元之總mol%範圍介於約3 mol%至約50 mol%；



〔請求項96〕

如請求項95之嵌段共聚物，其中 R_d 、 R_{d1} 、 R_{d2} 及 R_{d3} 相同且係選自由H或C-1至C-8烷基，且 R_e 、 R_{e1} 、 R_{e2} 及 R_{e3} 係選自由H或C-1至C-8烷基，



〔請求項97〕

如請求項93至96中任一項之嵌段共聚物，其中該 B_2 為其重複單元衍生自異戊二烯或丁二烯之嵌段共聚物片段。

〔請求項98〕

如請求項93至97中任一項之嵌段共聚物，其中該極性嵌段共聚物片段 A_1 之Mw在約20,000與約200,000之間，且中心非極性苯乙烯類嵌段共聚物片段 B_1 之Mw在20,000與約200,000之間。

〔請求項99〕

如請求項93至98中任一項之嵌段共聚物，其中該極性嵌段共聚物片

段A₁由衍生自內酯之重複單元構成。

【請求項100】

如請求項93至98中任一項之嵌段共聚物，其中該極性嵌段共聚物片段A₁由衍生自2-亞甲基烷酸烷基酯之重複單元構成。

【請求項101】

如請求項93至100中任一項之嵌段共聚物，其中E₁為H。

【請求項102】

一種組合物，其包含至少一種如請求項1至73中任一項之嵌段共聚物及旋轉澆鑄溶劑。

【請求項103】

如請求項102之組合物，其進一步包含另一種嵌段共聚物。

【請求項104】

如請求項102之組合物，其進一步包含均聚物。

【請求項105】

一種使用週期性為L₀之嵌段共聚物的層使第一及第二嵌段共聚物域豎直定向於未經圖案化之基板上方的方法，其包含以下步驟：

a) 在該未經圖案化之基板上由如請求項102至104中任一項之組合物形成嵌段共聚物之塗層；及

b) 使該嵌段共聚物之該層退火以產生非零正整數數目的豎直定向於該未經圖案化之基板上之第一及第二嵌段共聚物域。

【請求項106】

一種使用由週期性為L₀的嵌段共聚物構成之塗層使第一及第二嵌段共聚物域豎直定向於第一經圖案化之基板上方且使該等域與圖案對準的方

法，其中該基板上之該圖案之構形高度為至少0.7倍 L_0 ，該方法包含以下步驟：

a1) 在該第一構形基板上形成如請求項102至104中任一項之組合物的塗層，其中該嵌段共聚物之該塗層之平均厚度的厚度小於該第一構形基板之該構形的高度，其中該嵌段共聚物層側向受限於該構形；及

b1) 使該嵌段共聚物層退火以產生第一及第二嵌段共聚物域，該等域豎直定向於該第一經圖案化之基板上且受限於凹入區域內。

【請求項107】

一種使週期性為 L_0 之第一及第二嵌段共聚物域豎直定向於第二經圖案化之基板上方且使該等域與該圖案對準的方法，該第二經圖案化之基板的構形圖案具有大於0.7倍 L_0 之構形高度及間距 $P1$ ，其中該間距 $P1$ 為非零正整數乘以 L_0 ，該方法包含以下步驟：

a2) 在該第二經圖案化之基板上用如請求項102至104中任一項之組合物形成嵌段共聚物之塗層，其中該嵌段共聚物之該塗層的厚度大於該第二經圖案化之基板之該構形的高度；及

b2) 使該嵌段共聚物層退火以產生非零正整數數目的豎直定向於該第二經圖案化之基板上之第一及第二嵌段共聚物域，且使其與該第二經圖案化之基板對準，其中豎直定向之域之總和等於或大於該構形圖案之該間距 $P1$ 。

【請求項108】

一種使第一及第二嵌段共聚物域豎直定向於具有具間距 $P2$ 之表面化學預圖案之基板上方且使該等域對準的方法，其中該間距 $P2$ 為非零正整數乘以 L_0 ，該方法包含以下步驟：

a) 在具有表面化學預圖案之該基板上用如請求項102至104中任一項之組合物形成嵌段共聚物之塗層；及

b) 使該嵌段共聚物層退火以產生與具有具間距P2之表面化學預圖案之該基板對準的豎直定向之第一及第二嵌段共聚物域。

【請求項109】

一種組合物，其包含如請求項74至101中任一項之嵌段共聚物及溶劑。

【請求項110】

如請求項109之組合物，其進一步包含另一種嵌段共聚物。

【請求項111】

如請求項109之組合物，其進一步包含均聚物。

【請求項112】

一種使用週期性為 L_0 之嵌段共聚物的層使第一及第二嵌段共聚物域豎直定向於未經圖案化之基板上方的方法，其包含以下步驟：

a) 在該未經圖案化之基板上由如請求項109至111中任一項之組合物形成嵌段共聚物之塗層；及

b) 使該嵌段共聚物之該層退火以產生非零正整數數目的豎直定向於該未經圖案化之基板上之第一及第二嵌段共聚物域。

【請求項113】

一種使用由週期性為 L_0 的嵌段共聚物構成之塗層使第一及第二嵌段共聚物域豎直定向於第一經圖案化之基板上方且使該等域與圖案對準的方法，其中該基板上之該圖案之構形高度為至少0.7倍 L_0 ，該方法包含以下步驟：

a1) 在該第一構形基板上形成如請求項109至111中任一項之組合物的塗層，其中該嵌段共聚物之該塗層之平均厚度的厚度小於該第一構形基板之該構形的高度，其中該嵌段共聚物層側向受限於該構形；及

b1) 使該嵌段共聚物層退火以產生第一及第二嵌段共聚物域，該等域豎直定向於該第一經圖案化之基板上且受限於凹入區域內。

【請求項114】

一種使週期性為 L_0 之第一及第二嵌段共聚物域豎直定向於第二經圖案化之基板上方且使該等域與該圖案對準的方法，該第二經圖案化之基板的構形圖案具有大於0.7倍 L_0 之構形高度及間距 $P1$ ，其中該間距 $P1$ 為非零正整數乘以 L_0 ，該方法包含以下步驟：

a2) 在該第二經圖案化之基板上用如請求項109至111中任一項之組合物形成嵌段共聚物之塗層，其中該嵌段共聚物之該塗層的厚度大於該第二經圖案化之基板之該構形的高度；及

b2) 使該嵌段共聚物層退火以產生非零正整數數目的豎直定向於該第二經圖案化之基板上之第一及第二嵌段共聚物域，且使其與該第二經圖案化之基板對準，其中豎直定向之域之總和等於或大於該構形圖案之該間距 $P1$ 。

【請求項115】

一種使第一及第二嵌段共聚物域豎直定向於具有具間距 $P2$ 之表面化學預圖案之基板上方且使該等域對準的方法，其中該間距 $P2$ 為非零正整數乘以 L_0 ，該方法包含以下步驟：

a) 在具有表面化學預圖案之該基板上用如請求項109至111中任一項之組合物形成嵌段共聚物之塗層；及

【請求項120】

如請求項116、117及119中任一項之化合物，其中僅 R_{1b} 為寡聚可撓性繫栓基團。

【請求項121】

如請求項116、117及119中任一項之化合物，其中僅 R_{2b} 為寡聚可撓性繫栓基團。

【請求項122】

如請求項116、117及118中任一項之化合物，其中僅 R_{1b} 及 R_{1c} 為寡聚可撓性繫栓基團。

【請求項123】

如請求項116、117及118中任一項之化合物，其中僅 R_{2b} 及 R_{2c} 為寡聚可撓性繫栓基團。

【請求項124】

如請求項116至123中任一項之化合物，其中 R_{3b} 、 R_{3c} 、 R_{4b} 、 R_{4c} 、 R_{5b} 及 R_{5c} 為H。

【請求項125】

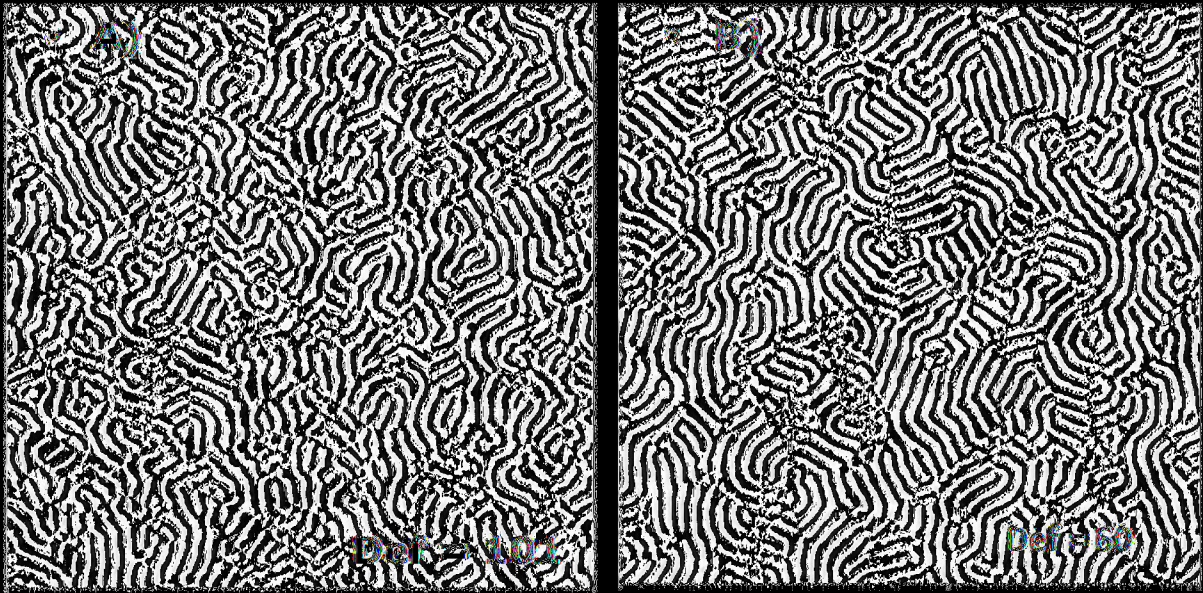
如請求項116至124中任一項之化合物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚直鏈伸烷基繫栓基團。

【請求項126】

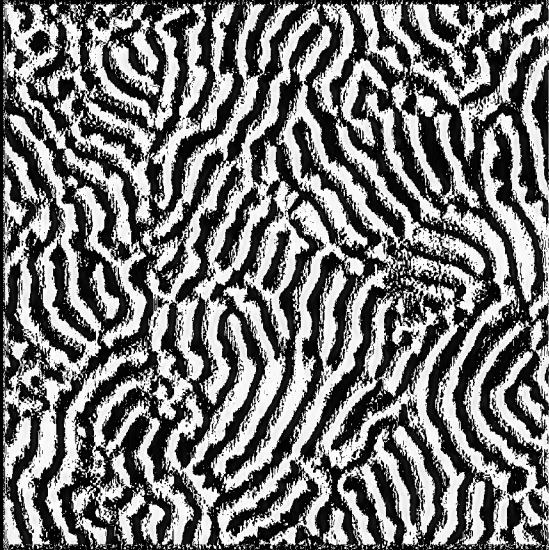
如請求項116至124中任一項之化合物，其中該寡聚可撓性繫栓基團為寡聚醚繫栓基團。

【請求項127】

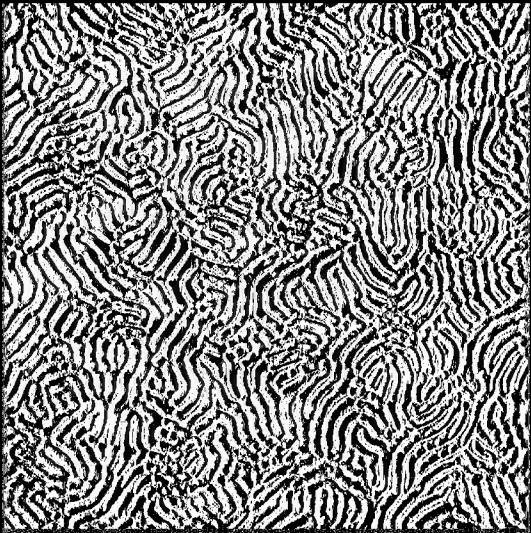
如請求項116至124中任一項之化合物，其中該寡聚可撓性繫栓基團



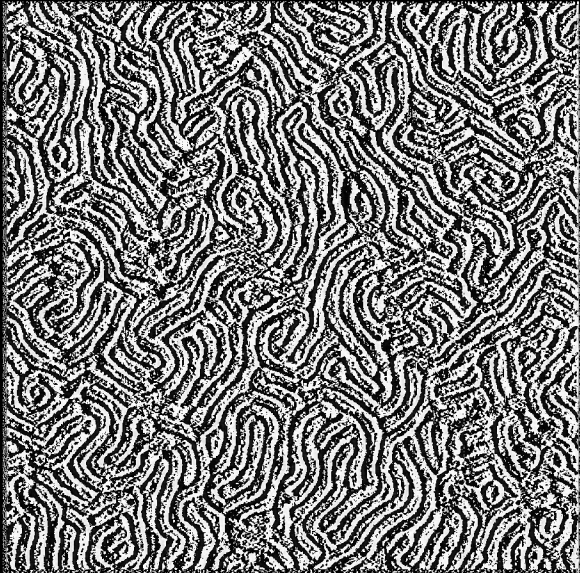
[(15)]



[(F)6]



[(圖7)]



(圖8)