(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104231514 B
(45)授权公告日 2017.05.17

(21)申请号 201410288684.X

(22)申请日 2014.06.24

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104231514 A

(43)申请公布日 2014.12.24

(30)优先权数据
13/924,891 2013.06.24 US
14/297,095 2014.06.05 US

(73)专利权人 陶氏环球技术有限公司
地址 美国密执安州
专利权人 罗门哈斯电子材料有限公司

(72)发明人 R·夏尔马 P·D·胡斯塔德
P·特雷福纳斯三世 D·王
李明琦 J·J·张

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 江磊

(51)Int.Cl.
C08L 53/00(2006.01)
C08L 33/12(2006.01)
C08L 33/14(2006.01)

(56)对比文件
US 4929510 A,1990.05.29,
US 4929510 A,1990.05.29,

审查员 张爱欣

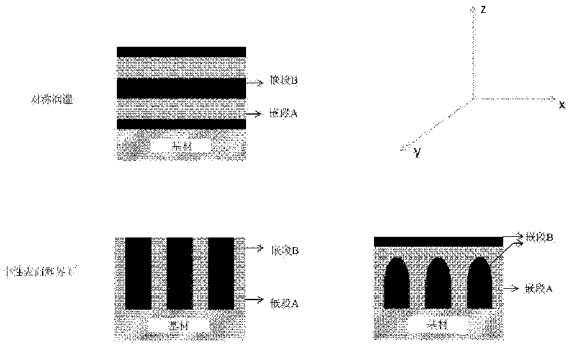
权利要求书2页 说明书18页 附图6页

(54)发明名称

中性层聚合物、其制备方法以及包含该聚合物的制品

(57)摘要

本发明公开了一种嵌段共聚物，该嵌段共聚物包含第一段和第二段，所述第一段和第二段互相共价结合，而且在化学上互不相同；其中所述第一段具有第一表面自由能，所述第二段具有第二表面自由能；以及附加共聚物；所述附加共聚物包含表面自由能降低的部分，所述表面自由能降低的部分的表面自由能小于第一段和第二段的表面自由能；所述附加共聚物还包含一种或多种与嵌段共聚物有亲合性的部分；所述表面自由能降低的部分在化学上不同于所述第一段和第二段；所述附加共聚物不能与水混溶；所述附加共聚物未与所述嵌段共聚物共价结合。



CN 104231514 B

1.一种组合物,其包含:

嵌段共聚物,其包含第一段和第二段,所述第一段和第二段互相共价结合,并且在化学上互不相同;所述第一段具有第一表面自由能,所述第二段具有第二表面自由能;

附加共聚物;所述附加共聚物包含表面自由能降低的部分,所述表面自由能降低的部分的表面自由能小于第一段和第二段的表面自由能;所述附加共聚物还包含一种或多种与所述嵌段共聚物有亲合性的部分;所述表面自由能降低的部分在化学上不同于所述第一段和第二段;所述附加共聚物不能与水混溶;所述附加共聚物未与所述嵌段共聚物共价结合;所述附加共聚物可以进行设置以在所述嵌段共聚物的表面上形成中性层,以促进在所述嵌段共聚物中形成垂直于所述基材的表面的区域,所述基材的表面是指其上设置所述组合物的基材的表面,所述表面自由能降低的部分与以下的段共价结合:与所述嵌段共聚物的第一段化学上相同或者化学上相容的段;或者与所述嵌段共聚物的第二段化学上相同或者化学上相容的段;以及

溶剂。

2.如权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述表面自由能降低部分包含氟原子、硅原子、未取代的或者取代的C_1-C_{12}烃基,或者它们的组合。

3.如权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述溶剂是包含附加溶剂和主溶剂的混合物,所述附加溶剂的含量小于所述主溶剂,所述附加溶剂的蒸发速率小于所述主溶剂。

4.如权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述附加共聚物包含第一附加共聚物和第二附加共聚物,所述第一附加共聚物未与所述第二附加共聚物共价结合;所述第一附加共聚物包含第一表面自由能降低的部分,所述第二附加共聚物包含第二表面自由能降低的部分;所述第一表面自由能降低的部分和所述第二表面自由能降低的部分彼此是相同的或者不同的。

5.如权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述附加共聚物的至少一个部分在化学上与所述嵌段共聚物的第一段或第二段是相同的。

6.如权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述附加共聚物是嵌段共聚物或接枝共聚物。

7.如权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述嵌段共聚物包含聚硅氧烷和聚苯乙烯,所述附加共聚物包含聚(甲基丙烯酸甲酯-无规-甲基丙烯酸三氟乙酯)。

8.如权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述嵌段共聚物包含聚苯乙烯和聚(2-乙烯基吡啶),所述附加共聚物包含聚(甲基丙烯酸-1,1,1,3,3,3-六氟异丙酯)-嵌段-聚(甲基丙烯酸甲酯)。

9.一种制备自组装结构的方法,其包括:

在基材上设置组合物,所述组合物包含:

嵌段共聚物,其包含第一段和第二段,所述第一段和第二段互相共价结合,并且在化学上互不相同;所述第一段具有第一表面自由能,所述第二段具有第二表面自由能;

附加共聚物;所述附加共聚物包含表面自由能降低的部分,所述表面自由能降低的部分的表面自由能小于第一段和第二段的表面自由能;所述附加共聚物还包含一种或多种与所述嵌段共聚物有亲合性的部分;所述表面自由能降低的部分在化学上不同于所述第一段和第二段;所述附加共聚物不能与水混溶;所述附加共聚物未与所述嵌段共聚物共价结合;

所述附加共聚物可以进行设置以在所述嵌段共聚物的表面上形成中性层，以促进在所述嵌段共聚物中形成垂直于所述基材的表面的区域，所述基材的表面是指其上设置所述组合物的基材的表面，所述表面自由能降低的部分与以下的段共价结合：与所述嵌段共聚物的第一段化学上相同或者化学上相容的段；或者与所述嵌段共聚物的第二段化学上相同或者化学上相容的段；以及

溶剂。

10.如权利要求9所述的制备自组装结构的方法，其特征在于，该方法还包括对所述组合物进行退火。

11.如权利要求9所述的制备自组装结构的方法，其特征在于，所述方法还包括除去所述中性层以暴露下方的嵌段共聚物，并且选择性地除去所述嵌段共聚物的一些部分，以形成图案化的抗蚀剂层。

中性层聚合物、其制备方法以及包含该聚合物的制品

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请是2013年6月24日提交的美国申请第13/924,891的部分的后续，该申请全部内容参考结合入本文中。

技术领域

[0003] 本发明涉及用于自组装结构的中性层聚合物，其制备方法以及包含该聚合物的制品。具体地，本发明涉及在嵌段共聚物上制备的嵌入的中性层，该中性层促进垂直于基材的区域(domain)的制备。

[0004] 嵌段共聚物形成自组装的纳米结构以减少系统的自由能。纳米结构是具有小于100纳米的平均最大宽度或厚度的那些结构。该自组装产生周期性结构作为自由能减少的结果。这种周期性结构可以是微型区域的形式，例如薄片或圆柱体。由于这些结构，嵌段共聚物的薄膜提供了纳米级的空间化学对比度，因此它们已经被用作用于产生周期性纳米级结构的替代性低成本纳米图案化材料。虽然这些嵌段共聚物膜可以提供纳米级的对比度，然而通常很难制备在小于20纳米的尺度下展现出周期性的共聚物膜。不过，现代电子装置通常采用具有小于20纳米的周期性的结构，并且因此希望制备可以易于展现出具有小于20纳米的平均最大宽度或厚度的结构，同时展现出小于20纳米的周期性的共聚物。

[0005] 已经做了许多尝试来开发具有小于20纳米的平均最大宽度或厚度，同时展现出小于20纳米的周期性的共聚物。下面的讨论详述了一些已经做出的以实现这个目标的尝试。

[0006] 图1(A)和1(B)显示了设置在基材上的薄片形成嵌段共聚物的示例。该嵌段共聚物包括互相反应性结合并且彼此不互溶的嵌段A和嵌段B。该薄片可以对齐它们的微型区域以平行于基材表面(图1(A))或垂直于基材表面(图1(B))，所述薄片设置在所述基材表面上。嵌段A和/或嵌段B对于基材表面的亲和性决定了基材表面上的形态。同样，嵌段A和/或嵌段B对于空气的亲和性决定了空气-嵌段共聚物界面处的形态。将空气-嵌段共聚物的界面称作自由表面。该薄片也可将它们的微型区域对齐，从而与所述基材既平行又垂直(图1(C))。在图1(C)中，嵌段A的薄片与平行于基材表面的平面相互垂直，同时该薄片在接触空气的上部表面与基材平行。

[0007] 垂直取向的薄片提供纳米级线条图案，而平行取向的薄片没有产生纳米级表面图案。在薄片形成与基材平面平行的情况下，一个薄片相在基材的表面上形成第一层(在基材的x-y平面上)，并且另一个薄片相在第一层上形成覆盖的平行层，使得当沿着垂直(z)轴观察膜时，没有形成微型区域的横向图案和横向的化学对比度。当薄片垂直于表面形成时，垂直取向的薄片提供了纳米级的线条图案。因此，为了形成有用的图案，需要在嵌段共聚物薄膜中控制自组装微型区域的取向。

[0008] 参考图1(C)，为了将垂直薄片暴露于空气界面，将最上面的层(被鉴定为B嵌段的一层)蚀刻，以将A和B微型区域暴露于自由表面。在自由表面处同时存在的A嵌段和B嵌段的微型区域(均垂直于基材)提供了可用于纳米图案化(即用于半导体开发的模板和抗蚀剂(例如光致抗蚀剂)的开发)的纳米级线条图案。简而言之，当自由表面的相互作用不平衡

时，形成具有最低表面能的嵌段的表层。

[0009] 外部取向因素通常用于促进嵌段共聚物微型区域的取向。没有外部取向控制的情况下，嵌段共聚物的薄膜趋向于自组成具有不希望的形态的随机取向的纳米结构，由于特征的无规性质其对纳米图案化几乎没有用处。可通过用外部取向偏置方法引导自组装过程从而获得嵌段共聚物微型区域的取向。该偏置方法的例子包括机械流动场、电场、温度梯度的使用，通过使用表面改性层(在该层上设置了该嵌段共聚物)或通过向该共聚物中添加表面活性剂。通常用于这些引导的自组装的特定形式的共聚物是聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物或聚苯乙烯-聚(2-乙烯基吡啶)嵌段共聚物。

[0010] 图2详细描述了一种采用表面改性层(在该层上设置了嵌段共聚物)来制备具有控制的微型区域尺寸、周期性和取向性的膜的方法。在图2中表示的该方法，之前已经在P.Mansky,Y.Liu,E.Huang,T.P.Russell,C.Hawker的《科学(Science)》275(1997)，1458中详述。如图1所示，图2的嵌段共聚物含有嵌段A和嵌段B。图2中的基材涂覆了附着在表面上的表面改性层。表面改性层通过交联形成或与基材的表面反应性结合(共价结合、离子结合或氢键键合)。在结合之前或结合过程中去除任何其他过量的材料。随后，在基材的表面改性层上涂覆该嵌段共聚物。

[0011] 表面改性剂也可以是可用于控制自由表面相互作用的外部取向因素。当浇铸一种含有聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的嵌段共聚物时，将油酸用作表面活性剂。当将该共聚物浇铸在非中性基材上时，发现垂直形态在一厚度范围上持续。在基材上浇铸后的该嵌段共聚物任选地进行热退火(在任选的溶剂存在下)，从而使得非混溶的聚合物嵌段A和B相分离。随后可通过合适的方法(如浸渍在溶剂/显影剂中)或通过反应性离子蚀刻进一步对该退火的膜进行显影，所述反应性离子蚀刻优选除去一种聚合物嵌段而不溶解另一种聚合物嵌段从而显示与该共聚物中的一种嵌段的配置相称的图案。

[0012] 虽然这些外部取向的特定方法可制备嵌段共聚物，但这些方法中的一些很昂贵(如反应性离子蚀刻)而其他那些(如采用表面活性剂)会留下残余物从而使得它们的使用不切实际。

发明内容

[0013] 本发明公开了一种嵌段共聚物，该嵌段共聚物包含第一段和第二段，所述第一段和第二段互相共价结合，而且在化学上互不相同；其中所述第一段具有第一表面自由能，所述第二段具有第二表面自由能；以及附加共聚物；所述附加共聚物包含表面自由能降低的部分，所述表面自由能降低的部分的表面自由能小于第一段和第二段的表面自由能；所述附加共聚物还包含一种或多种与嵌段共聚物有亲合性的部分；所述表面自由能降低的部分在化学上不同于所述第一段和第二段；所述附加共聚物不能与水混溶；所述附加共聚物未与所述嵌段共聚物共价结合；所述附加共聚物可以进行设置从而在所述嵌段共聚物的表面上形成中性层，促进在所述嵌段共聚物中形成垂直于基材表面的区域，所述基材表面是指所述组合物设置在其上的基材表面。

[0014] 本发明还公开了一种方法，该方法包括将一种组合物设置在一种基材上，所述组合物包含：一种嵌段共聚物，该嵌段共聚物包含第一段和第二段，所述第一段和第二段互相共价结合，而且在化学上互不相同；其中所述第一段具有第一表面自由能，所述第二段具有

第二表面自由能;以及附加共聚物;所述附加共聚物包含表面自由能降低的部分,所述表面自由能降低的部分的表面自由能小于第一段和第二段的表面自由能;所述附加共聚物还包含一种或多种与嵌段共聚物有亲合性的部分;所述表面自由能降低的部分在化学上不同于所述第一段和第二段;所述附加共聚物不能与水混溶;所述附加共聚物未与所述嵌段共聚物共价结合;所述附加共聚物可以进行设置从而在所述嵌段共聚物的表面上形成中性层,促进在所述嵌段共聚物中形成垂直于基材表面的区域,所述基材表面是指所述组合物设置在其上的基材表面。

附图说明

[0015] 图1(A)显示了在基材上设置的形成微型区域的嵌段共聚物的例子,其中所述微型区域是平行于该基材表面的;

[0016] 图1(B)显示了在基材上设置的形成微型区域的嵌段共聚物的另一个例子,其中所述微型区域是垂直于该基材表面的;

[0017] 图1(C)显示了在基材上设置的形成微型区域的嵌段共聚物的又一个例子,其中所述微型区域是垂直且平行于该基材表面的;

[0018] 图2详细描述了一种采用表面改性层(在该层上设置了嵌段共聚物)来制备具有控制的微型区域尺寸、周期性和取向性的膜的方法;

[0019] 图3(A)显示了一种具有接枝在主链上并只在一个方向延伸的支链的梳型结构的共聚物;

[0020] 图3(B)显示了一种具有接枝在主链上并从主链在所有方向上径向延伸的支链的瓶刷型(bottle brush)结构的共聚物;

[0021] 图4显示了可用作表面能降低的部分的各种分子;

[0022] 图5是由与嵌段共聚物混合的附加共聚物形成的中性层的图;以及

[0023] 图6显示了中性层的形成,以及嵌段共聚物中垂直嵌段的形成;

[0024] 图7显示了显微照片,其中观察到岛/孔形貌,表明PS-b-P2VP以平行于基材的方式对齐;

[0025] 图8是显微照片,显示了指纹图案形貌,其中的特征是包括嵌入了包含PHFiPMA-b-PMMA的中性层的PS-b-P2VP薄膜的垂直取向的薄片状嵌段聚合物;

[0026] 图9是显微照片,显示了具有包含PHFiPMA-b-PMMA的嵌入中性膜的PS-b-P2VP薄膜的引导的自组装。图中显示了薄片状的嵌段共聚物形貌,薄片沿着垂直于基材的方向取向。

[0027] 发明详述

[0028] 本发明公开了一种组合物,该组合物包含嵌段共聚物和附加共聚物,所述附加共聚物包含聚合的表面自由能降低部分和包含在所述嵌段共聚物中的至少一种聚合物实体,或者包含未包含在所述嵌段共聚物中、但是与所述嵌段共聚物中的实体相容的聚合物实体。当在基材或任选的设置在基材上的中性层(下文称作“表面改性”层)上设置所述组合物时,所述聚合物表面自由能减少的部分允许在空气-嵌段共聚物间的界面(下文称作“自由表面”)处形成第一中性层。所述附加共聚物可包含单一共聚物或可包括共聚物的掺混物,所述掺混物中的每种共聚物都包含表面能降低的部分。在共聚物的掺混物中,每种独立的共聚物中所述表面自由能降低的部分可以是相同或不同的(即每种共聚物可具有不同的表

面能降低的部分)。所述附加共聚物也可以看作是嵌入的中性层,这是因为其紧密地分散在所述组合物中,只有在施加于基材之后发生相分离,在空气-嵌段共聚物界面处形成中性层,这是因为其促进了垂直于基材表面的区域的形成。另外,通过所述表面自由能降低部分使得可以在高于嵌段共聚物玻璃化转变温度的温度下对组合物进行热退火,这是因为所述表面自由能降低的部分将所述中性层固定在所述嵌段共聚物的顶上,防止所述中性层继续与所述嵌段共聚物紧密混合。

[0029] "聚合物表面自由能减少的部分"和"至少一种聚合物实体"都是聚合物或聚合物的一部分,因此使用前缀"聚合物"。该附加共聚物也可理解为是嵌入的中性层,从而在基材上浇铸组合物之后发生相分离,以在自由表面上形成实际的中性层,同时允许将嵌段共聚物的各个微型区域相对于基材垂直取向,从而用它们可以用来形成纳米结构以最终用于形成抗蚀剂(例如光致抗蚀剂)或对半导体进行图案化的模板。表面自由能减少的部分含有硅原子、氟原子、取代或未取代的C_{1-12}烃基,或它们的组合。

[0030] 在另一个实施方式中,所述组合物含有包含第一聚合物段(下文称为第一段)和第二聚合物段(下文称为第二段)的嵌段共聚物,所述第一段和第二段相互共价结合并且彼此在化学上不同。该第一段具有第一表面自由能,第二段具有第二表面自由能。该组合物还包含附加共聚物,该共聚物包含表面能降低的部分。表面自由能降低的部分与第一表面自由能和第二表面自由能相比具有较低的表面自由能。如上文所述,所述附加共聚物还包含一种或多种对嵌段共聚物有亲合性的部分;所述附加共聚物不能与水混溶。所述附加共聚物未与所述嵌段共聚物共价结合,可进行设置,在嵌段共聚物的表面上形成中性层,其促进嵌段共聚物中垂直于基材表面的区域的形成,所述基材表面是指所述组合物设置在其上的基材表面。

[0031] 本发明还公开了一种方法,该方法包括将组合物设置在基材上,或者设置在置于所述基材上的任选的中性层上,所述组合物包含嵌段共聚物以及附加共聚物,所述附加共聚物包含聚合物表面自由能降低的部分以及至少一种聚合物实体,所述至少一种聚合物实体包含在所述嵌段共聚物中,或者与包含在所述嵌段共聚物中的一种聚合物实体在化学上是相容的。该方法还包括在从室温到最高至该嵌段共聚物的玻璃化转变温度(此时嵌段共聚物中所有聚合物是无定形的)或到最高至嵌段共聚物的最高熔点温度(此时嵌段共聚物中至少一种聚合物是半结晶的)之间的温度下,对该组合物退火。

[0032] 该方法还包括在高于该嵌段共聚物的最高玻璃化转变温度(此时嵌段共聚物中所有聚合物是无定形的)或在高于该嵌段共聚物的最高熔点温度(此时该嵌段共聚物中至少一种聚合物是半结晶的)但低于该嵌段共聚物的有序-无序转变温度的温度下,对该组合物退火。

[0033] 所述退火操作可以在自由表面处形成中性层,以及在基材上形成垂直的微型区域。所述中性层是通过聚合物表面自由能降低部分中的至少一部分从所述嵌段共聚物离析出来到嵌段共聚物的表面上而形成的。随后可处理该中性层以将基材上嵌段共聚物的垂直微型区域暴露。

[0034] 该嵌段共聚物可含有两段或更多段聚合物段-第一段和第二段彼此在化学上不相似且互相共价结合,当该第一段和第二段被设置在基材上时相分离成微型区域。该第一段和/或第二段可含有或不含有表面能降低的部分。换句话说,表面自由能降低的部分具有与

所述第一段或所述第二聚合物不同的化学组成。在示例性的实施方式中，所述嵌段共聚物不含有表面自由能降低的部分。

[0035] 微型区域需要具有的平均宽度小于或等于100纳米，具体小于或等于70纳米，具体小于或等于50纳米，更具体小于或等于20纳米。在示例性实施方式中，微型区域需要的平均宽度小于20纳米。平行于基材表面(即以平行于上述图1(A)中的y轴和z轴的方向测量)测量该宽度。还需要平均区域间周期小于或等于100纳米，具体小于或等于70纳米，具体小于或等于50纳米，更具体小于或等于20纳米。在示例性实施方式中，需要的微型区域的平均区域间周期小于20纳米。

[0036] 如上所述，将嵌段共聚物设置在基材或表面改性层上以形成垂直于基材表面的微型区域。通过选择嵌段共聚物(其表面能与表面改性层的表面能差别尽量小)，可小心控制区域尺寸、区域几何形状和区域间距离。需要选择嵌段共聚物，其每段嵌段的数均分子量能使得嵌段共聚物膜形成薄片或圆柱形区域，该区域相对于其上设置了该嵌段共聚物的基材表面垂直取向。

[0037] 嵌段共聚物是由两种或更多种不同单体合成的聚合物，具有两种或更多种化学上不同但又彼此共价结合的聚合链段。二嵌段共聚物是衍生自两种不同单体(例如A和B)的一类特定嵌段共聚物，且其结构包括共价地结合到B残基聚合嵌段(如B段)的A残基聚合嵌段(如A段)(例如，AAAAA-BBBBB)。嵌段共聚物可含有二嵌段共聚物、三嵌段共聚物、星状嵌段共聚物、无规共聚物、交替嵌段共聚物、多嵌段共聚物、梯度嵌段共聚物或它们的组合。

[0038] 就嵌段共聚物或交替的嵌段而言，本文中所用的术语“段”包括聚合物段或聚合物嵌段。聚合物段或嵌段可包含少量重复单元(如1,2,3,4,…..最多至20)，只要其与其他聚合物段共聚形成分子量大于或等于约2000克/摩尔的共聚物。

[0039] 该段通常可以是任何合适的形成区域的段，该段与其他化学上不相似的段可连接。“化学上不相似”意味着两段具有不同的化学结构。不同的结构可以是化学上不同(即具有不同的分子)或光学上不同(即手性分子的左旋手性与右旋手性对映异构体)或同位素不同。段可衍生自不同的可聚合的单体，其中该段可包括聚烯烃，其包括聚二烯；聚醚，其包括聚(环氧烷)，如聚(环氧乙烷)、聚(环氧丙烷)、聚(环氧丁烷)；聚((甲基)丙烯酸酯)；聚苯乙烯；聚酯；聚有机硅氧烷或聚有机锗烷(polyorganogermanes))。

[0040] 在一个实施方式中，嵌段共聚物的段包括以下物质作为单体：C_{2-30}烯烃单体；衍生自C_{1-30}醇的(甲基)丙烯酸酯单体；含有无机物的单体，其包括那些基于铁、硅、锗、锡、铝、钛的单体；或含有至少一种上述单体的组合。用于该段中的示例性的单体可包括：C_{2-30}烯烃单体，如乙烯、丙烯、1-丁烯、1,3-丁二烯、异戊烯、乙酸乙烯酯、二氢吡喃、降冰片烯、马来酸酐、苯乙烯、4-羟基苯乙烯、4-乙酰氧基苯乙烯、4-甲基苯乙烯或α-甲基苯乙烯；可包括(甲基)丙烯酸酯单体，如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯或(甲基)丙烯酸羟乙酯。可使用两种或更多种这些单体的组合。

[0041] 示例性的段是均聚物，其可包括采用以下物质制备的段：苯乙烯(即聚苯乙烯嵌段)、(甲基)丙烯酸酯均聚物段如聚(甲基丙烯酸甲酯)、2-乙烯基吡啶(即聚(2-乙烯基吡啶)嵌段)、或二烷基硅氧烷(即聚(二甲基硅氧烷)段)；示例性的无规段包括例如无规共聚

的苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的段(如聚(苯乙烯-共-甲基丙烯酸甲酯));示例性的交替共聚物嵌段可包括苯乙烯和马来酸酐的段,已知由于在大多数情况下马来酸酐不能形成均聚物,因此苯乙烯和马来酸酐的段用以形成苯乙烯-马来酸酐二重重复结构(如聚(苯乙烯-交替-马来酸酐))。可以理解,这样的段是示例性的,但是应该认为本发明不限于这些段。

[0042] 考虑采用的示例性的嵌段共聚物包括二嵌段或三嵌段共聚物,如聚(苯乙烯-b-乙烯基吡啶)、聚(苯乙烯-b-丁二烯)、聚(苯乙烯-b-异戊烯)、聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸甲酯)、聚(苯乙烯-b-烯基芳烃)、聚(异戊烯-b-环氧乙烷)、聚(苯乙烯-b-(乙烯-丙烯))、聚(环氧乙烷-b-己内酯)、聚(丁二烯-b-环氧乙烷)、聚(苯乙烯-b-(甲基)丙烯酸叔丁基酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-b-甲基丙烯酸叔丁酯)、聚(环氧乙烷-b-环氧丙烷)、聚(苯乙烯-b-四氢呋喃)、聚(苯乙烯-b-异戊烯-b-环氧乙烷)、聚(苯乙烯-b-二甲基硅氧烷)、聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸三甲基甲硅烷基甲基酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-b-二甲基硅氧烷)、聚(甲基丙烯酸甲酯-b-甲基丙烯酸三甲基甲硅烷基甲基酯)等,或含有至少一种上述嵌段共聚物的组合。

[0043] 以组合物的总重量为基准计,组合物中存在的嵌段共聚物的量为25-95重量%固体。在优选的实施方式中,以组合物的总重量为基准计,组合物中存在的嵌段共聚物的量为50-90重量%固体。

[0044] 表面改性层是任选的层,其使用取决于基材的特性。如果基材具有适合于在嵌段共聚物中促进形成垂直区域的特性,那么可以不需要表面改性层。另一方面,如果该基材不具有良好的促进形成垂直微型区域的特性,那么可能需要采用表面改性层。所述表面改性层的特征在于在表面改性层和各个含有嵌段共聚物的嵌段的聚合物之间具有相似的表面张力。在一个实施方式中,所述表面改性层包括含有两种或更多种均聚物重复单元的无规共聚物,所述两种或更多种均聚物重复单元的表面能之差为0.01-10毫牛顿每米(mN/m),具体为0.03-3mN/m,更具体为0.04-1.5mN/m。例如,聚苯乙烯-b-聚甲基丙烯酸甲酯的中性层通常包括苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯单元,各个嵌段之间仅有0.04mN/m的表面能差异。

[0045] 在一个实施方式中,需要在膜的顶部和底部都使用中性层,使得中性层与A嵌段和B嵌段之间具有平衡的表面张力。当表面张力是相等的时候得到良好的结果。可以用很多材料实现此种结果。在一个实施方式中,可以使用两种单体的无规共聚物实现此种结果,例如将P(S-r-MMA)用于包含PS-PMMA的嵌段共聚物。在另一个实施方式中,可以使用不同单体的无规共聚物形成中性层,其中各种材料的表面能高于和低于独立的聚合物段的表面能,或者还可以使用均聚物,该均聚物正巧近似地处于两个链段的表面能之间。

[0046] 在无规共聚物中,每个重复单元在化学上和/或结构上与其他重复单元是不同的。该无规共聚物含有表面能为35-50毫牛顿每米(mN/m)的第一均聚重复单元和表面能为15-30mN/m的第二重复单元。无规共聚物的总表面能为15-40mN/m。用欧文-温特(Owens Wendt)方法通过水(18欧姆的去离子水)和二碘甲烷(CH_2I_2)和二甘醇的接触角来计算表面能,所述接触角用固着液滴方法(Sessile Drop method)在接触角测角仪上测量。

[0047] 在一个实施方式中,表面改性层包含无规共聚物,当该无规共聚物被设置在基材上时可被交联。该无规共聚物含有至少两个重复单元,至少其中一个重复单元含有反应性取代基,所述取代基可在无规共聚物被设置在基材上后用于交联该无规共聚物。随后,以该方法交联的表面改性层以垫状膜的形式置于基材的表面上。

[0048] 在另一个实施方式中，该表面改性层包含含有能与设置在基材表面上的官能团反应以在基材上形成刷状结构的反应性端基的无规共聚物。随后，以该方法在基材上设置的表面改性层以刷状形式置于基材的表面上。

[0049] 在另一个实施方式中，该表面改性层包含含有至少一个沿主链的反应性取代基以及能与设置在基材表面上的官能团反应以在基材上形成刷状结构的反应性端基的无规共聚物。因此，根据反应的动力学，同时含有这两种反应性官能团的共聚物可形成垫状或刷状。例如，如果端基先与基材反应随后取代基再反应，那么相比于垫状，表面改性膜的结构预计更倾向于刷状结构。不过，如果先发生交联反应，随后表面基团再反应，那么表面膜会具有更多垫状特性以及更少的刷状特性。反应条件、反应物、分散反应物的溶剂、基材的化学性质以及无规共聚物的结构和化学性质都可以进行调控，以调节在表面改性膜和嵌段共聚物中所需的表面性质的类型。

[0050] 所述附加共聚物(其用于生产嵌入的中性层)包括聚合物表面自由能降低的部分和至少一种同样包含在嵌段共聚物中或与至少一种嵌段共聚物中含有的聚合物实体相容的聚合物实体。所述附加共聚物与所述嵌段共聚物不是共价结合的。之所以将所述附加共聚物称为嵌入的中性层，是因为该附加共聚物能够从嵌段共聚物发生相分离，在所述嵌段共聚物的表面上形成实际的中性层。当该中性层被设置在基材上时，该中性层也允许嵌段共聚物的段形成微型区域(其垂直于基材)。该中性层还允许在高于嵌段共聚物的玻璃化转变温度下将该嵌段共聚物退火，表面自由能降低的部分将其固定在顶表面，并使其与嵌段共聚物层的相互混合最小化。

[0051] 所述聚合物表面自由能降低的部分(下文称为“表面自由能降低的部分”)通常包含硅原子、氟原子，或者氟原子和硅原子的组合。所述表面自由能降低的部分促进了嵌入的中性层从嵌段共聚物离析出来。该表面自由能降低的部分可与包含在嵌段共聚物中的至少一个部分共价结合。例如，如果嵌段共聚物含有两段-第一段A和第二段B，那么除了表面能降低的部分外，附加共聚物可含有一种或多种反应形成段A的单体部分、一种或多种反应形成段B的单体部分，或一种或多种反应形成段A的单体部分与一种或多种反应形成段B的单体部分的组合。在上文中详细列举了可用于形成附加共聚物的段的单体的例子如上文在嵌段共聚物中详细列出的(如C_{2-30}烯烃单体、衍生自C_{1-30}醇的(甲基)丙烯酸酯单体等)。

[0052] 对于含有两段-段A和段B的嵌段共聚物，其中段A含有示例性的单元A的重复单元，段B含有示例性的单元B的重复单元，除表面自由能降低的部分X外，附加共聚物可含有一种或多种单元A、一种或多种单元B或同时包含单元A和单元B。在另一个实施方式中，除表面自由能降低的部分X外，附加共聚物可含有一种或多种单元A’，一种或多种单元B’或同时包含单元A’和B’，从而A’和B’分别与A和B完全或部分混溶。在一个实施方式中，A可以在化学上与A’类似或不同，B可以在化学上与B’类似或不同。

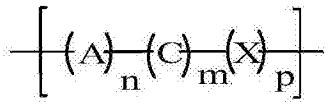
[0053] 以下示例性的结构可用于形成附加共聚物，其最终从嵌段共聚物中相分离以形成中性层。假设嵌段共聚物含有两段A和B。在一个实施方式中，附加共聚物是无规共聚物，或含有重复单元A、B或X并具有通式(1)的结构的嵌段共聚物

[0054] $$\left[(A)_n(B)_m(X)_p\right] \qquad (1)$$

[0055] 其中单元A和B与嵌段共聚物中的单元A和B相似，X是表面能降低的部分，n为0-50，

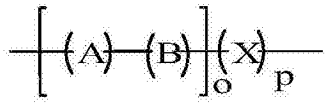
具体为1-45，m为0-50，具体为1-45，p为1-50，具体为5-40，其中n、m和p是各自独立的，n和m不同时为0。因此，表面自由能降低的部分X可以是单一单元或多个单元。换句话说，其可以是反应的单体单元，低聚体单元(具有2-10个重复单元)或聚合物单元(具有大于10个重复单元)。当通式(1)的附加共聚物是无规共聚物时，A、B和X的位置可以随机交换。在一个实施方式中，以附加共聚物的摩尔总数为基准计，A的存在量为0-50摩尔%，具体为1-40摩尔%，以附加共聚物的摩尔总数为基准计，B的存在量为0-50摩尔%，具体为1-40摩尔%，以附加共聚物的摩尔总数为基准计，X的存在量为1-50摩尔%，具体为2-40摩尔%。

[0056] 在一个实施方式中，附加共聚物是无规共聚物或含有重复单元A、C或X并具有通式(2)的结构的嵌段共聚物

[0057]  (2)

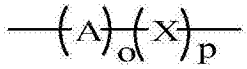
[0058] 其中C是可选单元，其可以与单元A或B结合以实现附加共聚物的中性；n、m和p如上述通式(1)中所述。在本文中，单元C表示的段称为第五嵌段聚合物。在附加共聚物中A和X的摩尔含量如上所详述，而C的摩尔含量与上述B的摩尔含量相似。

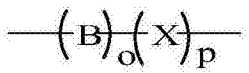
[0059] 在另一个实施方式中，该附加共聚物可包含含有单元A和B的嵌段以及X的嵌段的嵌段共聚物，如通式(3)的结构所示。

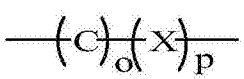
[0060]  (3)

[0061] 其中安排单元A和B相互交替并形成第一嵌段，而表面自由能降低的部分X形成第二嵌段；其中o的值为1-50，p的值为1-50；o和p各自独立。以附加共聚物的摩尔总数为基准计，A、B和X的摩尔含量如上所述。

[0062] 在另一个实施方式中，该附加共聚物可含有A和X的共聚物以及B和X的共聚物的混合物，如通式(4)和(5)所示，或A和X的共聚物以及C和X的共聚物的混合物，如下述通式(4)和(6)所示。

[0063]  (4)

[0064]  (5)，和

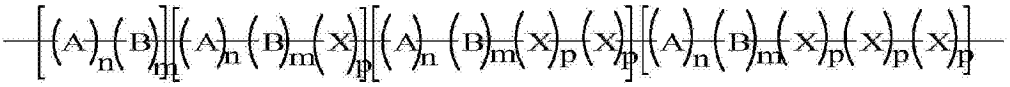
[0065]  (6)

[0066] 其中A、B和C如上所述，o的值为1-50，p的值为1-50，o和p各自独立。A和X的共聚物、B和X的共聚物以及C和X的共聚物可以是交替共聚物、二嵌段共聚物或无规共聚物。在式(4)，(5)和(6)中，式(4)的结构称为附加共聚物，式(5)的结构称为第二共聚物，式(6)的结构称为第三共聚物。换句话说，在式(5)的第二共聚物中，表面自由能降低的部分与满足以下条件的单元(A或B)共价结合：所述单元(A或B)没有与附加共聚物中的表面自由能降低的部分共价结合。

[0067] A和X的共聚物与B和X的共聚物使用的重量比可为1:99-99:1，具体为10:90-90:10，更具体为30:7-70:30。A和X的共聚物与B和X的共聚物示例性的重量比为50:50。A和X的共聚物与C和X的共聚物使用的重量比可为1:99-99:1，具体为10:90-90:10，更具体为30:7-

70:30。A和X的共聚物与C和X的共聚物示例性的重量比为50:50。

[0068] 在一个实施方式中，附加共聚物可以是梯度聚合的聚合物或梯度聚合的聚合物的掺混物。梯度聚合的聚合物是指从共聚物链的一头到另一头，一种组分(如A,B或C)的百分数相对于另一种组分(如X)的百分数增加。在一个实施方式中，梯度聚合的链可以是A、B和X的梯度无规聚合物，从共聚物链的一头到另一头，X含量增加，如通式(7)所示：

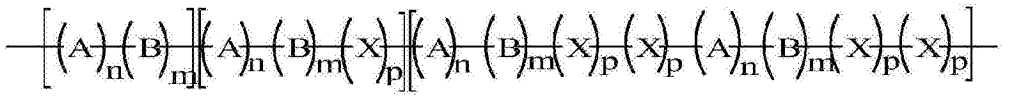
[0069]  (7)

[0070] 如上所述，其中A、B和X作为单体单元，n、m和p各自的值可为1-50且可以是相同或不同的或各自独立的。在一个实施方式中，在通式(7)中，每一段的n＝m。换句话说，如果在第一段中n＝m＝1，那么从共聚物链一头到另一头，接下来的每段，n和m都是相同的。从共聚物链的一头到另一头，随后的每段的值同样保持相同。通式(7)的梯度聚合的聚合物可以是无规共聚物。通式(7)中A、B和X的摩尔比与上述通式(1)的结构中所述的一致。

[0071] 在另一个实施方式中，从共聚物链一头到另一头，n、m和p在每段中可以是各自独立的，但在每个随后的段中是一致的。换句话说，例如，如果每段中n＝1，m＝4，p＝3，那么从共聚物链一头到另一头，对于每个随后的段，这些参数都是如此。

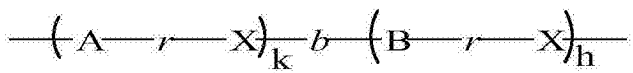
[0072] 在另一个实施方式中，通式(7)中的单元A或单元B可以用单元C替代，其中C如上文所定义。

[0073] 在另一个实施方式中，附加共聚物可以是A和B以及增加的X的嵌段共聚物，其中从共聚物链的一头到另一头，X增加，如通式(8)所示

[0074]  (8)

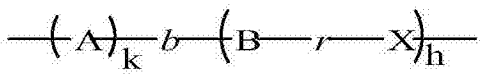
[0075] 如上所述，其中A、B和X作为单体单元，n、m和p各自的值可为1-50且可以是相同或不同的或各自独立的。在一个实施方式中，在通式(7)中，每一段的n＝m。换句话说，如果在第一段中n＝m＝1，那么从共聚物链一头到另一头，接下来的每段，n和m都是相同的。从共聚物链的一头到另一头，随后的每段的值同样保持相同。在另一个实施方式中，从共聚物链一头到另一头，n、m和p在每段中可以是各自独立的，但在每个随后的段中是一致的。换句话说，例如，如果每段中n＝1，m＝4，p＝3，那么从共聚物链一头到另一头，对于每个随后的段，这些参数都是如此。通式(8)中A、B和X的摩尔比与上述通式(1)的结构中所述的一致。在通式(8)中，单元A或单元(B)可被C替代。

[0076] 在另一个实施方式中，附加共聚物可以是嵌段共聚物，该嵌段中以无规的方式掺入了X，如通式(9)所示

[0077]  (9)

[0078] 其中通式(9)中，A、B和X具有上文详述的意义，“r”表示A和X在第一段中无规共聚。第一段有k个重复单元。所述第一段与含有B和X的第二段共聚，该第二段也是无规共聚的。第二段有h个重复单元。在一个实施方式中，k和h可以是相同或不同的，可为1-50。通式(9)中的字母“b”表示该第一段和该第二段以嵌段共聚物形式存在。通式(9)中A、B和X的摩尔比与上述通式(1)的结构中所述的一致。通式(9)中的单元A或单元B可被单元C替代。

[0079] 在另一个实施方式中，嵌段共聚物包含A的重复单元，其与含有B和X且无规共聚的

段共聚。

(10)

[0080] 其中A,b,B,r,k,h和X具有上文所述的含义。通式(7)中A、B和X的摩尔比与上述通式(1)的结构中所述的一致。

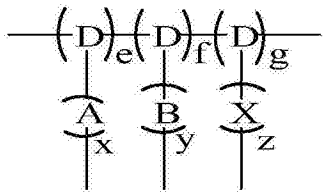
[0081] 通式(10)中的单元A或单元B可被单元C替代。应注意,如果需要可将通式(1)至(10)的附加共聚物配置成星状嵌段结构。

[0082] 在另一个实施方式中,所述附加共聚物(其促进了中性层的形成)可以是接枝聚合物。例如,该附加共聚物可具有梳型结构或可包含瓶刷型共聚物。梳型结构是指包含大致相同数量的重复单元的大量支链接枝在共聚物主链上,如图3(A)所示。如图3(A)中所示,接枝在主链上的支链只沿着一个方向从主链上伸出。在瓶刷型共聚物中,聚合物主链的一部分具有接枝在其上的支链,该支链在所有方向上沿径向伸出。这显示于图3(B)中。

[0083] 梳型聚合物和“瓶刷型”聚合物的区别之一是支链的密度。通常,梳型共聚物接枝较少,因此共聚物主链可以仍然是无规卷绕。瓶刷型共聚物中,支链密度很高,主链太过拥挤以至于主链不能卷绕,因此主链是完全伸展的。

[0084] 该附加共聚物可包含如通式(11)、(12)和(13)所示的结构,每个结构可以是梳型结构或瓶刷型结构。

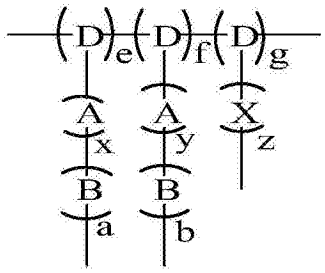
[0085] 在通式(11)中,D的重复单元形成了附加共聚物主链,而A、B和X的重复单元接枝在主链上。包含A、B和X的接枝被称为侧链,其接枝在附加共聚物的主链上,如通式(11)的结构所示。

[0086] 

(11)

[0087] 其中,D的重复单元形成了主链,而A、B和X的重复单元接枝在主链上。A、B和X如上文所定义。重复单元的数量e、f和g可以相同或彼此不同,而重复单元的数量x、y和z也可以相同或彼此不同。在示例性的实施方式中,每个e、f和g可以为1-50,具体为5-40,而每个x、y和z可以为1-50,具体为5-40。通式(11)的附加共聚物可以是嵌段共聚物或无规共聚物。

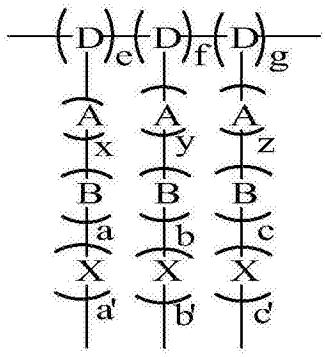
[0088] 在另一个实施方式中,接枝到附加共聚物主链上的侧链其自身可以是嵌段共聚物,如通式(12)的结构所示

[0089] 

(12)

[0090] 其中D,A,B,X,e,f,g,x,y和z如上文所述。在通式(12)中,可以看到一些接枝是嵌段共聚物而其他一些不是。重复单元的数量“a”和“b”可以相同或彼此不同,可独立地为1-50,具体为5-40。重复单元的数量a和b也可以与x和y相同或不同。通式(12)的附加共聚物可以是嵌段共聚物或无规共聚物。

[0091] 在另一实施方式中，接枝在附加共聚物主链上的侧链可各自包含具有重复单元A、B和X的嵌段共聚物，如通式(13)的结构所示

[0092] 

(13)

[0093] 其中D,A,B,X,e,f,g,x,y和z如上文所述。在通式(13)中，可以看到一些接枝是嵌段共聚物而其他一些不是。重复单元的数量“a”、“b”和“c”可以相同或彼此不同，可独立地为1-50，具体为5-40。重复单元的数量“a’”、“b’”和“c’”可以相同或彼此不同，可独立地为1-50，具体为5-40。重复单元的数量a、b和c与x、y和z也可以相同或不同。重复单元的数量a’、b’和c’与x、y和z也可以相同或不同。通式(13)的附加共聚物可以是嵌段共聚物或无规共聚物。可采用通式(11)，(12)和/或(13)的附加共聚物的掺混物。

[0094] 应注意，在上述任何通式(1)至(13)中，单元A可以被化学上不同于单元A但能够与单元A完全或部分混溶的单元A’替代。以相似的方法，单元B可以被化学上不同于单元A但能够与单元A完全或部分混溶的单元B’替代。在本文中，A’和B’分别称作第三聚合物和第四嵌段聚合物。

[0095] 在一个实施方式中，第三聚合物A’可与第一段A相同或不同，而第四嵌段聚合物B’可与第二段B相同或不同。

[0096] 表面自由能降低的部分可以是含有氟原子、硅原子、未取代或取代的C_1-C_{12}烃基或它们的组合的分子。

[0097] 表面自由能降低的部分可以是单独的单元(即已反应的单体单元)、低聚体单元(即具有2－10个重复单元)或聚合物单元(具有大于10个重复单元)并且含有反应性官能团。反应性官能团促进了上述通式(1)至(13)中所列的重复单元A、B、C或D的反应。这些反应性官能团的例子是烯基(如乙烯基)、炔基、环氧基、苄基、苯基、羟基、羧酸酯/盐基、巯基、卤素官能团等。

[0098] 示例性的表面能降低的部分如图4所示。

[0099] 以组合物的总重量为基准计，组合物中存在的附加共聚物的量为1-20重量％。在优选的实施方式中，以组合物的总重量为基准计，组合物中存在的附加共聚物的量为2-10重量％。在示例性的实施方式中，以组合物的固体总重量为基准计，组合物中存在的附加共聚物的量为1-20重量％。

[0100] 在一个实施方式中，在制备附加共聚物的方法中，将反应物和合适的催化剂以及溶剂加入到反应容器中。所述溶剂可以是极性溶剂、非极性溶剂或它们的组合。能够用来配制和浇铸所述组合物的溶剂是任何能够溶解或分散所述组合物的组分的溶剂。更具体来说，适合用来配制所述组合物的溶剂包括一种或多种醇，例如正丁醇和亚烷基二醇，例如丙二醇。可以使用非极性溶剂，例如脂族烃、芳族烃、以及烷基醚，例如十二烷、异辛烷和异戊

基醚。示例性的溶剂可包括1-甲氧基-2-丙醇、乙酸1-甲氧基-2-丙酯、乳酸乙酯、苯甲醚、环己酮、2-庚酮、二丙酮醇、甲苯、三氟甲苯或含有至少一种上述物质的组合。较佳的是，可以使用不同溶剂的混合物，例如两种、三种或更多种溶剂的混合物实现所述附加共聚物与所述组合物中其他的聚合物的有效相分离。所述溶剂或溶剂的混合物还可以有效地降低制剂的粘度，可以减小分配体积。

[0101] 在示例性的方面，可在本发明的组合物中采用双溶剂体系。该溶剂体系可包括例如主溶剂和附加溶剂。在另一示例性方面，采用三溶剂体系，其包括例如主溶剂、附加溶剂和稀释溶剂。可采用一种或多种添加的主溶剂、稀释溶剂、附加溶剂和/或其他溶剂。

[0102] 所述主溶剂相对于顶涂层组合物的非溶剂组分而言具有优异的溶解特性。所需的主溶剂的沸点取决于溶剂体系中的其他组分，该沸点通常低于附加溶剂的沸点(蒸发速率比附加溶剂高)，沸点为120-140℃，例如通常约为130℃。合适的主溶剂包括例如C4-C8正醇，例如正丁醇、异丁醇、2-甲基-1-丁醇、异戊醇、2,3-二甲基-1-丁醇、4-甲基-2-戊醇、异己醇和异庚醇、它们的异构体和它们的混合物。以溶剂体系为基准计，该主溶剂存在的量为30-97重量%。

[0103] 附加溶剂的存在是为了促进组合物中附加共聚物和其他树脂的相分离。此外，附加溶剂较低的蒸发速率可降低涂覆过程中的末端干燥效应(tip drying effect)。通常，附加溶剂与溶剂体系中的其他组分相比具有较高的沸点(较低的蒸发速率)。附加溶剂所需的蒸发速率取决于溶剂体系的其他组分。合适的附加溶剂包括例如羟烷基醚，如那些具有以下通式的物质：

[0104] R_1-O-R_2-O-R_3-OH

[0105] 其中R_1是任选的取代的C1-C2烷基，R_2和R_3独立地选自任选的取代的C2-C4烷基，这样的羟烷基醚的混合物包括异构体混合物。以溶剂体系为基准计，附加溶剂通常存在的量为3-15重量%。

[0106] 稀释溶剂(如果存在)可降低粘度并在较低的分配体积下改善涂覆覆盖。该稀释溶剂相对于主溶剂而言，对该组合物中的非溶剂组分通常是较差的溶剂。稀释溶剂所需的沸点取决于溶剂体系的其他组分，该稀释溶剂的沸点通常高于主溶剂的沸点(蒸发速率比主溶剂低)。合适的稀释溶剂包括例如烷烃如C8-C12正烷烃，如正辛烷、正癸烷和十二烷，它们的异构体和它们的异构体的混合物；和/或烷基醚，例如那些通式为R_1-O-R_2的物质，其中R_1和R_2独立地选自C_2-C_8烷基、C_2-C_6烷基和C_2-C_4烷基。烷基醚基团可以是直链的或支化的，对称或不对称的。以溶剂体系为基准计，该稀释溶剂(如果存在)通常存在的量为10-70重量%。

[0107] 将反应容器中的反应物置于温度和压力的合适条件下。反应过程中也可搅拌该反应物。该反应可在惰性气体的保护下进行以防止不需要的反应物氧化。当反应进行到合适的程度时，可向反应容器中加入猝灭剂以阻止进一步反应。随后从反应容器中将产物与所有未反应的反应物一起提取并纯化。纯化可通过过滤、倾滗、离心、蒸馏、结晶或这些工艺的组合进行。

[0108] 在一个实施方式中，在一种制备具有纳米结构的涂层的方式中，将所述嵌段共聚物和附加共聚物与合适的溶剂掺混在一起，掺混起来。该混合可以使用各种混合器和掺混器进行，其中采用剪切力、拉伸力、压缩力、超声能、电磁能、热能或含有至少一种前述力或

能量形式的组合。该混合在加工设备中进行，其中通过单螺杆、多螺杆、啮合同向旋转或反向旋转螺杆、非啮合同向旋转或反向旋转螺杆、往复螺杆、带销螺杆、带销桶、辊、柱塞、螺旋转子或包含至少一种上述装置的组合施加前述的力和能的形式。

[0109] 包括前述力的混合可在机器中进行，例如单螺杆或多螺杆挤出机、Buss捏和机、亨舍尔(Henschel)混合器、螺旋振子(helicones)、Ross混合器、班伯里(Banbury)混合器、碾研机、成型机如注塑机、真空成型机、吹塑机等，或包含至少一种上述设备的组合。

[0110] 混合后，将该组合物设置在基材上。该基材可包含或不包含在其上设置的表面改性层。可以将所述组合物以厚度为5-1000纳米的涂层的形式施加在基材上。该涂层通过以下方法形成，包括旋转浇铸、浸涂、喷漆，或通过手术刀施涂。

[0111] 图5和6显示了嵌入的中性层促进在嵌段共聚物中形成垂直区域的机理。在图5中，将该组合物直接设置在基材上以接触基材，而在图6中在基材表面上设置了表面改性层。该组合物在表面上铺展开，并可经受退火以去除溶剂并在嵌段共聚物(BCP)中促进区域形成。在退火的过程中，附加共聚物中存在的表面自由能降低的部分促进自由表面处中性层的形成。该中性层提供合适的表面能特性，以在嵌段共聚物中促进区域(即微型区域或纳米区域)形成；其中该区域垂直于基材。所述中性层包含所述附加共聚物。

[0112] 随后，可处理在嵌段共聚物表面上的中性层以将该中性层去除。可以通过反应性离子蚀刻、用溶剂溶解、通过化学平面化化学去除或机械磨损来去除该中性层。其区域垂直于基材取向的嵌段共聚物随后可以被处理形成模板或抗蚀剂，用于半导体芯片制造，或其他电子制品的制造。

[0113] 通过以下非限制性实施例来阐述本文所述的组合物和方法。

实施例

[0114] 这些实施例证明了存在于组合物中的附加共聚物的组分间的表面张力可导致在嵌段共聚物的表面上形成中性表面层。如上文详细描述，将所述附加共聚物加入所述嵌段共聚物中形成所述组合物。当将以下实施例详细描述的附加共聚物加入所述嵌段共聚物中的时候，该附加共聚物使得可以形成垂直于基材表面的段(即组合物中嵌段聚合物的段)，所述基材的表面是指其上设置有所述嵌段的表面。所述附加共聚物从所述嵌段共聚物相分离，在所述嵌段共聚物的表面上形成中性层。

[0115] 需要在膜的顶部和底部都形成中性层，从而使得中性层与嵌段共聚物的嵌段之间具有平衡的表面张力。在此实施例中，如果嵌段共聚物含有A和B的均聚物，那么测量嵌段A和B与中性层之间的表面张力。当该材料本身与嵌段A和B之间的表面张力差基本相等时，认为该材料是中性的。

[0116] 下述表1显示了嵌段共聚物和可用在组合物中以促进垂直于基材表面的嵌段形成的附加共聚物。

[0117] 在表1中，首先对嵌段共聚物的组成进行假设。例如，对于样品#1，假设嵌段共聚物的嵌段中的一个是聚苯乙烯(PS)，第二个嵌段是聚二甲基硅氧烷(PDMS)。可以通过首先使用PS和PDMS的极性力和分散力计算PS和第三聚合物以及PDMS和第三聚合物之间的表面张力，发现第三聚合物在其自身、PS和PDMS之间具有平衡的表面张力，其中通过下式(I)定义两种聚合物(i和j)之间的表面张力(γ)，其中$\sigma_{i,总}$是总表面能并且σ_d和σ_p分别是分散组分

和极性组分，在式(I)中：

[0118] $$\gamma_{i,j} = \sigma_{i,总} + \sigma_{j,总} - 4\frac{\sigma_{i,p}\sigma_{j,p}}{\sigma_{i,p}+\sigma_{j,p}} - 4\frac{\sigma_{i,d}\sigma_{j,d}}{\sigma_{i,d}+\sigma_{j,d}} \quad (I),$$

[0119] 当定义为$|\gamma_x\gamma_y|$的第三聚合物与PS之间的表面张力以及第三聚合物与PDMS之间的表面张力的差等于0时，即如果其不可等于0时被最小化，该材料可以被认为是中性的。通过调节该值直至表面张力中的差值等于0来计算第三聚合物的理想表面能。这就是表1中的“最优”值。

[0120] 在相似的方式中，使用式(I)和已知的表面能，可以发现聚合物具有与嵌段共聚物的组分聚合物相应的相似表面张力。下述表1中列出的是一些用于PS-PDMS，PMMA-PDMS和PS-P2VP二嵌段的潜在材料。在第一组数字中，计算了提供表面张力中的最小差异$|\gamma_x-\gamma_y|$的表面能的值，因此代表具有表面张力中的最小差异的“最优”第三聚合物。在这之后，发现具有符合这些最优情况的表面能的聚合物材料。例如，聚(甲基丙烯酸正己酯)(PHMA)与聚苯乙烯之间的表面张力和聚(甲基丙烯酸正己酯)与聚二甲基硅氧烷之间的表面张力非常相似。因此，PHMA能够同时有效地用作表面改性层以及作为附加共聚物中对嵌段共聚物具有亲合性的组分。该附加共聚物还包括具有比PS或PDMS更低的表面自由能的表面自由能降低的部分，例如基于聚(甲基丙烯酸十七氟辛酯)的聚合物段，其$\sigma i_{,总}$=15.3mN/m。有用的附加共聚物是具有PHMA和聚(甲基丙烯酸十七氟辛酯)嵌段的嵌段共聚物。

[0121] 聚(甲基丙烯酸正丁酯)(PBMA)在其自身与聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)以及聚二甲基硅氧烷之间的表面张力提供最小差异。因此，PBMA作为表面改性层是有效的，具有PBMA和聚(甲基丙烯酸十七氟辛酯)嵌段的嵌段共聚物是有效的附加共聚物，用于促进垂直于基材表面(该基材表面上设置了该材料)的PS和PDMS嵌段的形成。

[0122] 相似的，聚(甲基丙烯酸5和6-[3,3,3-三氟-2-羟基-2-(三氟-甲基)丙基]二环-[2.2.1]庚-2-基酯)(PMABTHBNB)在其自身和聚苯乙烯以及聚(2-乙烯基吡啶)之间的表面张力提供了最小差异。因此，PMABTHBNB可以作为有效的表面改性层，以及附加共聚物中对嵌段共聚物具有亲合性的组分。用于PS-嵌段-P2VP的附加共聚物包括带有PMABTHBNB嵌段的嵌段共聚物，如PMABTHBNB-嵌段-PHMA、PMABTHBNB-嵌段-聚(甲基丙烯酸十七氟辛酯)和PMABTHBNB-嵌段-PDMS。

[0123]

表 1

样品编号	聚合物 i	$\sigma_{总}$ (mN/M)	σ_d (MN/m)	σ_p (mN/m)	聚合物 j	$\sigma_{总}$ (mN/m)	σ_d (mN/m)	σ_p (mN/M)	$\gamma_{i,j}$ (mN/M)	$\lvert\gamma_x-\gamma_y\rvert$ (mN/m)
#1	PDMS	19.8	19	0.8	最优	31.4	28.4	3.0	3.1	0.0
	PS	42.5	41.3	1.2	最优	31.4	28.4	3.0	3.1	
	PDMS	19.8	19	0.8	PHMA	30	27	3.0	2.7	1.1
	PS	42.5	41.3	1,2	PHMA	30.0	27.0	3.0	3.8	
#2	PDMS	19.8	19	0.8	最优	31.9	28.0	3.9	3.8	0.0
	PMMA	41.1	29.6	11.5	最优	31.9	28.0	3.9	3.8	
	PDMS	19.8	19	0.8	PBMA	31.2	26.2	5.0	4.2	1.4
	PMMA	41.1	29.6	11.5	PBMA	31.2	26.2	5.0	2.8	
#3	PS	42.5	41.3	1.2	最优	29.0	24.6	4.4	6.1	0.0
	P2VP	50.3	39.6	10.7	最优	29.0	24.6	4.4	6.1	
	PS	42.5	41.3	1.2	PMABTHBNB*	29.3	24.3	5.0	6.7	1.0
	P2VP	50.3	39.6	10.7	PMABTHBNB*	29.3	24.3	5.0	5.7	

*聚(甲基丙烯酸 5 和 6-[3,3,3-三氟-2-羟基-2-(三氟-甲基)丙基]二环-[2.2.1]庚-2-基酯)

[0124] 从表1中可看到,通过平衡中性层和嵌段共聚物各个嵌段之间的表面能,可选择嵌段共聚物的各个嵌段用于产生垂直于基材表面的区域,所述基材表面上浇铸了该嵌段。

[0125] 实施例2

[0126] 该实施例用来证明在薄片状嵌段共聚物顶上施涂自发离析嵌入中性层可以控制嵌段共聚物的取向。在该实施例中,第一嵌段共聚物是聚苯乙烯-嵌段-聚(2-乙烯基吡啶)

PS-嵌段-P2VP。第二共聚物是聚(甲基丙烯酸-1,1,1,3,3,3-六氟异丙基酯)-嵌段-聚(甲基丙烯酸甲酯)(PHFiPMA-b-PMMA)。在下文中将会详细描述,将PHFiPMA-b-PMMA作为少量添加剂加入PS-b-P2VP制剂中。将所述制剂涂覆在基材上,所述基材上包含羟基封端的聚(苯乙烯-无规共聚-(2-乙烯基吡啶)(P(S-r-P2VP)-OH)刷状物作为表面改性层,其中在旋涂的过程中,PHFiPMA-b-PMMA迁移到膜的顶部作为嵌入的中性顶部涂层。实验的细节将在下文中提供并讨论。

[0127] 除非另外说明,所有材料均购自奥德里奇公司(Aldrich),其可未经处理直接使用或如下文所述纯化后使用。将苯乙烯通过活化的中性氧化铝。使得2-乙烯基吡啶(2VP),甲基丙烯酸-1,1,1,3,3,3-六氟异丙基酯(HFiPMA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)通过活化的碱性氧化铝。溶剂未经处理直接使用。用于聚合反应的单体和溶剂也同样通过用干燥氩气吹扫或3个连续的冷冻-抽吸-融化循环来脱氧。具有50重量%P2VP、Mn=50kg/mol、Mw/Mn=1.1的形成薄片的PS-嵌段-P2VP嵌段共聚物购自聚合物原料公司(Polymer Source)(目录号:P18220-S2VP);该PS-嵌段-P2VP的特征在于通过SEM测定的节距L_0为28nm。聚(甲基丙烯酸1,1,1,3,3,3-六氟异丙基酯)(PHFiPMA)和聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)报道的玻璃化转变温度(T_g)为56℃和105℃(http://www.safcglobal.com)。

[0128] PMMA大分子-RAFT(可逆加成裂解链转移)剂的合成

[0129] 将2.52克MMA(0.026摩尔),1.09g25%的2-苯基丙烷-2-基苯并二硫代羧酸酯(phenylpropan-2-yl benzodithioate)(1.008毫摩)的PGMEA溶液和0.046克V601(0.202毫摩)加入反应烧瓶中。试剂通过三个连续的冷冻-泵抽-解冻循环脱氧。用氮气将该溶液鼓泡15分钟,随后将该溶液置于预热的70℃的油浴中20小时。反应之后,将系统温度降至室温。用丙酮稀释该反应混合物并由甲醇沉淀,在烘箱中在60℃干燥过夜(Mw=6.45k,Mn=5.29k,PDI=1.32)。

[0130] PHFiPMA-b-PMMA的合成

[0131] 在反应烧瓶中,将0.88克(0.0089摩尔)PMMA大分子-RAFT材料溶解在3.5g PGMEA中,然后与2.62克HFiPMA(0.0106摩尔)和0.005克V601(0.022毫摩)混合。用氮气将该溶液鼓泡15分钟,随后将该溶液置于预热的70℃的油浴中20小时。用THF稀释该反应混合物并由甲醇沉淀,在烘箱中在60℃干燥过夜。通过^{13}C NMR测定该材料含有56重量%的HFiPMA和44重量%的PMMA,通过GPC测定其Mn=8.5kg/mol且Mw/Mn=1.31。

[0132] P(S-r-P2VP)-OH的合成

[0133] 将苯乙烯(11.95克,0.115摩尔),2-乙烯基吡啶(8.05克,0.077摩尔),和(4-(1-((叔丁基(2-甲基-1-苯基丙基)氨基)氧基)乙基)苯基)甲醇(1.95克,2.0毫摩溶于PGMEA中的36.5重量%的原液)加入装有磁力搅拌子的反应烧瓶中。试剂通过三个连续的冷冻-泵抽-解冻循环脱氧。用氮气将该溶液鼓泡15分钟,随后将该溶液置于预热的120℃的油浴中进行16小时的预熟化,然后冷却至室温。用THF稀释该反应混合物并由庚烷沉淀,在烘箱中在60℃干燥过夜。得到了羟基封端的聚(苯乙烯-无规共聚-聚(2-乙烯基吡啶)(P(S-r-P2VP)-OH),其中包含56重量%的2VP,Mn=10.8千克/摩尔,并且Mw/Mn=1.23。

[0134] 具有P(S-r-P2VP)-OH刷状物的基材的制备

[0135] 通过在1500rpm的转速下,使用P(S-r-P2VP)-OH在丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)中的0.8重量%的溶液进行旋涂,从而在晶片上涂覆了P(S-r-P2VP)-OH无规共聚物的刷状物。

在烘箱中，在氮气气氛下，将该晶片在250℃下退火5分钟。将晶片冷却至室温，用过量的PGMEA冲洗。

[0136] 比较例1：纯的薄片状PS-b-P2VP的热退火

[0137] 通过旋涂P(S-r-P2VP)-OH在PGMEA中的1.2重量％(固体)的溶液，对包含本身具有的氧化物的硅晶片进行处理。涂覆的膜在150℃下烘烤1分钟，在氮气气氛下，在250℃退火5分钟。然后所述基材在PGMEA中浸泡1分钟，在3,000rpm的转速下旋转干燥1分钟，在150℃烘烤1分钟。将薄片状PS-b-P2VP(聚合物原料公司(Polymer Source)，P18220-S2VP)溶解在比例为95/5的丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)和γ-丁内酯(GBL)的助溶剂中，形成1.5重量％的溶液(制剂1)。将制剂1旋转浇铸在用P(S-r-P2VP)-OH刷状物处理的基材上。膜涂覆的厚度为32nm(厚度约1L_0)，其中L_0＝28nm是PS-嵌段-P2VP的区域间距。在N_2气氛下，在250℃下将结合的膜退火5分钟。制得的膜用SEM进行检测(见图7)。观察到岛/孔形貌，这证明PS-b-P2VP以平行于基材的方式对齐，这与预测的由于PS-b-P2VP的各PS和P2VP嵌段的表面能差异带来的形貌是一致的。

[0138] 实施例3：具有嵌入的中性层的PS-b-P2VP薄膜(PHFiPMA-b-PMMA)

[0139] 通过旋涂P(S-r-P2VP)-OH在PGMEA中的1.2重量％(固体)的溶液，对包含本身具有的氧化物的硅晶片进行处理。涂覆的膜在150℃下烘烤1分钟，在氮气气氛下，在250℃退火5分钟。然后所述基材在PGMEA中浸泡1分钟，在3,000rpm的转速下旋转干燥1分钟，在150℃烘烤1分钟。将薄片状PS-b-P2VP(聚合物原料公司(Polymer Source)，P18220-S2VP)和PHFiPMA-b-PMMA(相对于PS-b-P2VP的加载量20重量％)溶解在比例为95/5的丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)和γ-丁内酯(GBL)的助溶剂中，形成1.5重量％的溶液(制剂2)。将制剂2旋转浇铸在用P(S-r-P2VP)-OH刷状物处理的基材上。膜的涂覆厚度为38纳米(根据弯曲比预测的厚度为：PHFiPMA-b-PMMA是7纳米，PS-b-P2VP的厚度约为1L_0，其中L_0＝28纳米，是PS-b-P2VP的区域间距(节距))。在N_2气氛下，在250℃下将结合的膜退火5分钟。该退火温度高于PS-P2VP的Tg，同时高于嵌入的中性层材料中具有最高Tg的组分的Tg(105℃)。在退火之后，SEM显微照片(见图8)显示了垂直取向的薄片状嵌段共聚物的特征指纹图案。这证明嵌入的中性层有效地控制了膜叠层顶部的取向，使得在强烈的热退火条件下，PS-b-P2VP区域实现垂直取向。

[0140] 实施例4：具有嵌入的中性层的PS-b-P2VP薄膜(PHFiPMA-b-PMMA)的引导的自组装

[0141] 通过在具有分离的聚苯乙烯条的化学外延生长模板上使用P(S-r-P2VP)-OH在PGMEA中的1.2重量％(固体)的溶液进行旋涂，制备了化学图案化的基材，所述模板上的聚苯乙烯条具有84纳米的节距和14纳米的CD，是根据Liu等人在大分子(Macromolecules)，44(7)，1876-1885，2011中描述的方法制备的。化学图案化的基材在150℃下烘烤1分钟，在氮气气氛下，在250℃退火5分钟。然后所述基材在PGMEA中浸泡1分钟，在3,000rpm的转速下旋转干燥1分钟，在150℃烘烤1分钟。将薄片状PS-b-P2VP(聚合物原料公司(Polymer Source)，P18220-S2VP)和PHFiPMA-b-PMMA(相对于PS-b-P2VP的加载量20重量％)溶解在比例为95/5的丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)和γ-丁内酯(GBL)的助溶剂中，形成1.5重量％的溶液(制剂2)。将制剂2旋转浇铸在用P(S-r-P2VP)-OH刷状物处理的基材上。膜的涂覆厚度为38纳米(根据弯曲比预测的厚度为：PHFiPMA-b-PMMA是7纳米，PS-b-P2VP的厚度约为1L_0，其中L_0＝28纳米，是PS-b-P2VP的区域间距(节距))。在N_2气氛下，在250℃下将结合的膜退火

5分钟。制得的膜用SEM进行检测(见图9)。再次观察到包括垂直于基材取向的薄片的薄片状嵌段共聚物形貌,但是这一次不是无规的指纹型形貌,而是显示出薄片与下方的化学图案对齐。这证明所述嵌入的中性层工艺可以用于使用热退火条件,采用化学预成图案进行引导的自组装。

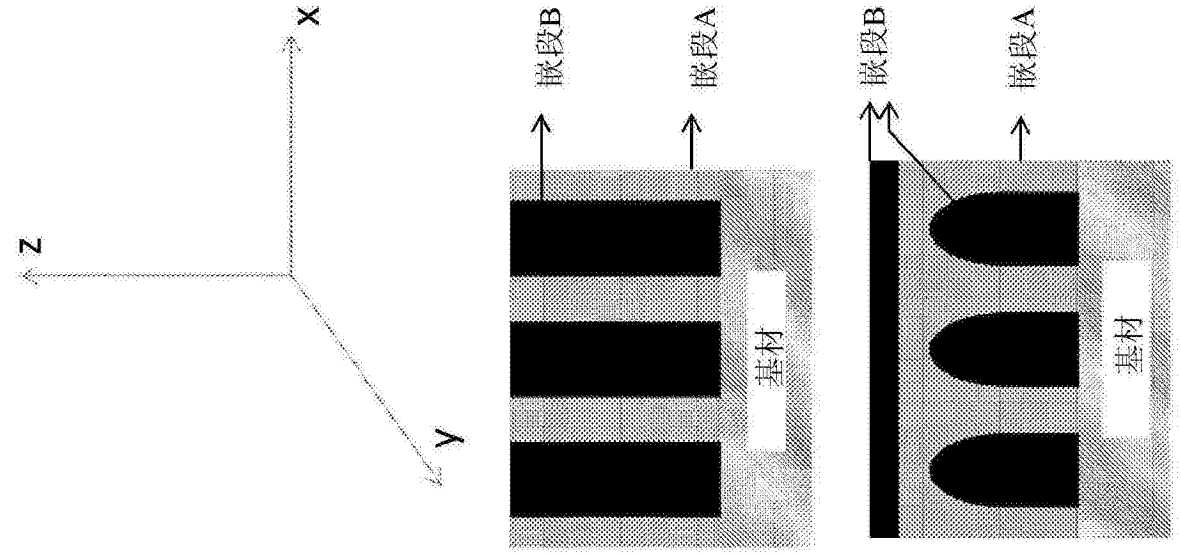
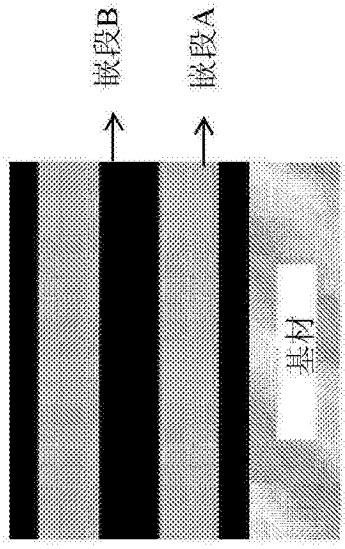


图1C



中性表面和界面

图1B

对称润湿

图1A

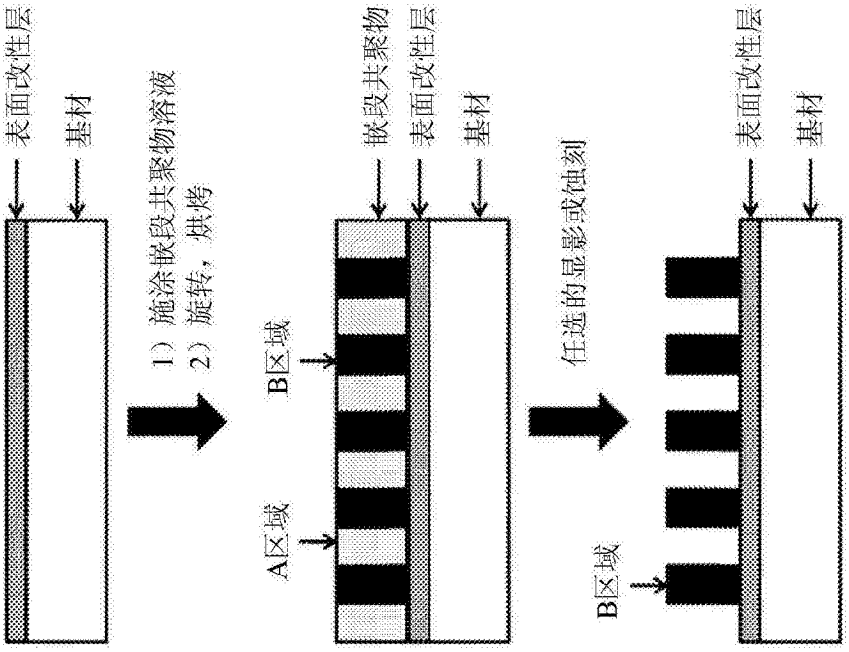

表面改性层
基材
1）施涂嵌段共聚物溶液
2）旋转，烘烤
嵌段共聚物
表面改性层
基材
B区域
A区域
任选的显影或蚀刻
表面改性层
基材
B区域

图2

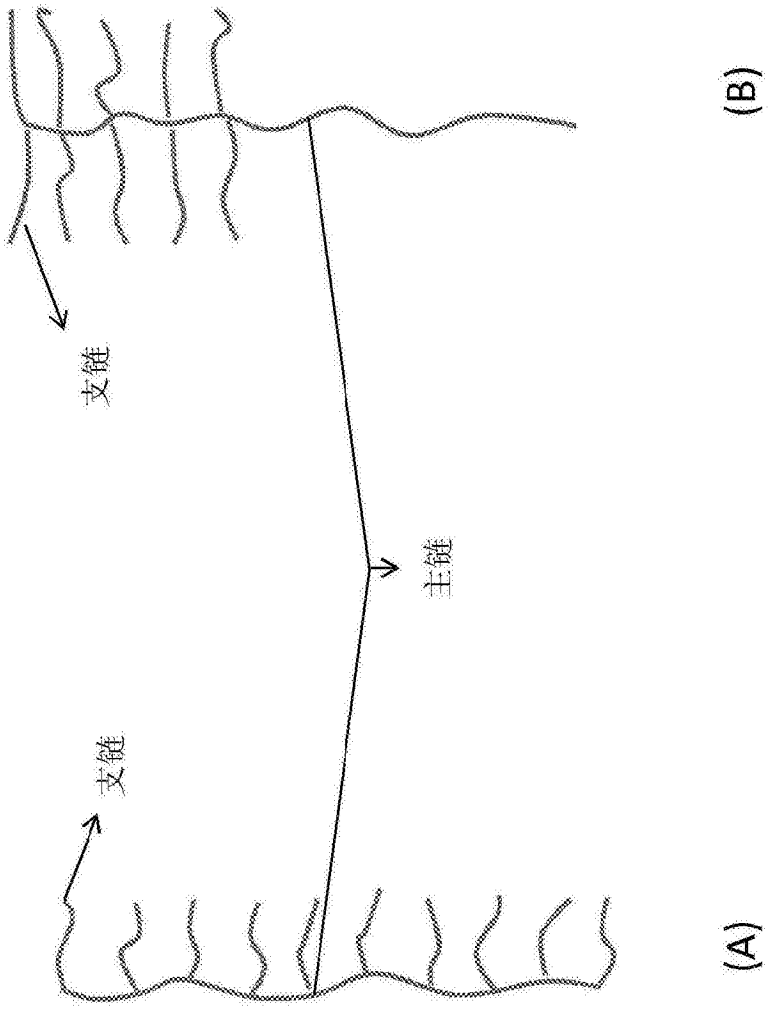


图3

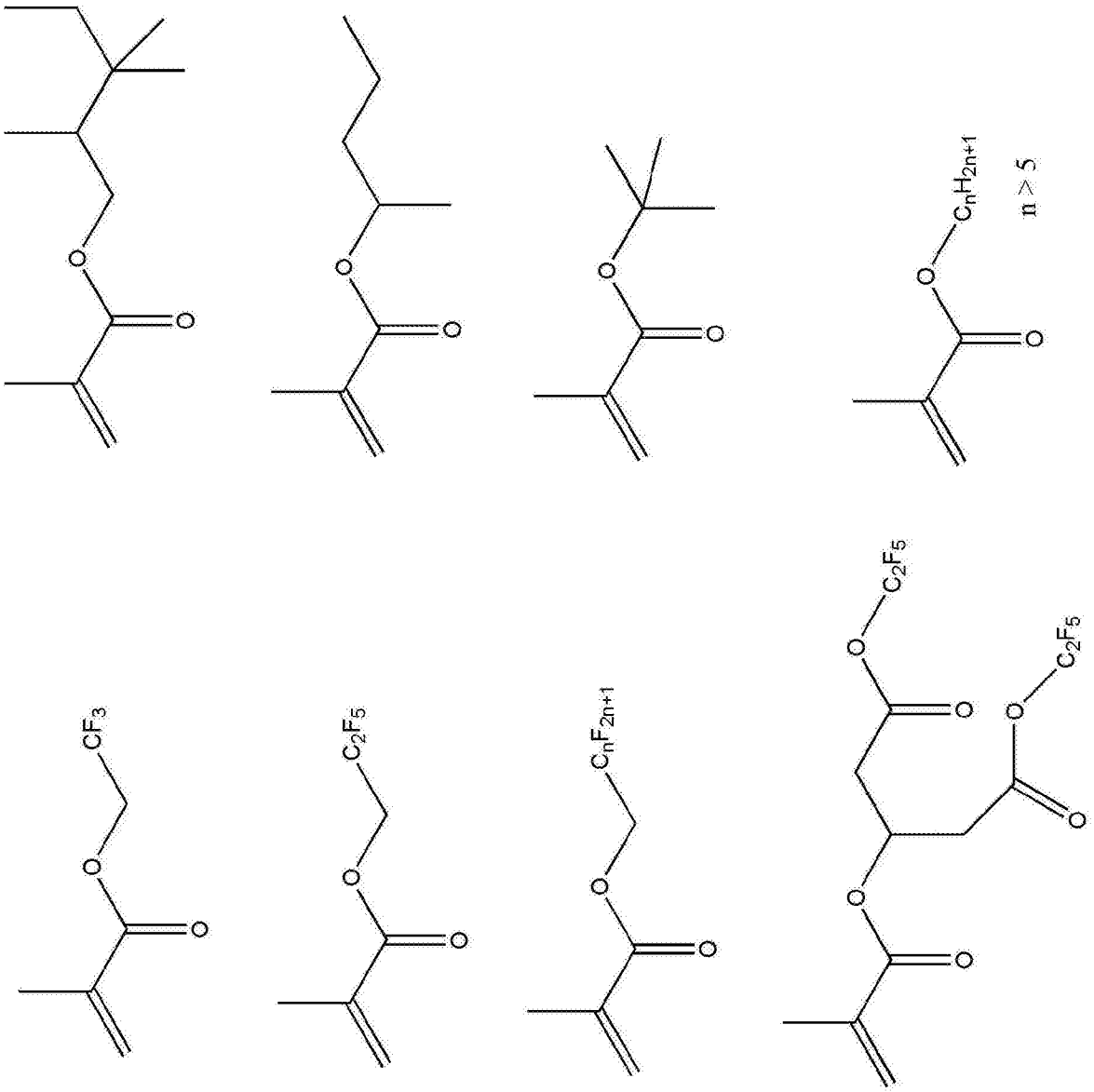


图4

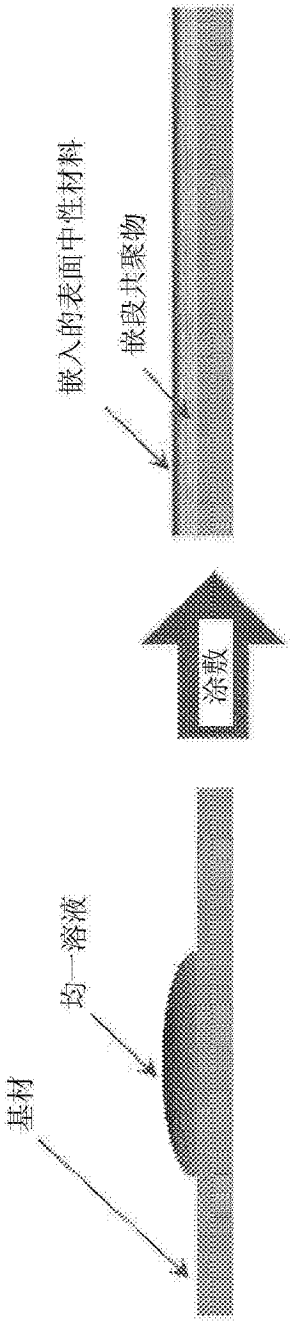

基材
均一溶液
涂敷
嵌入的表面中性材料
嵌段共聚物

图5

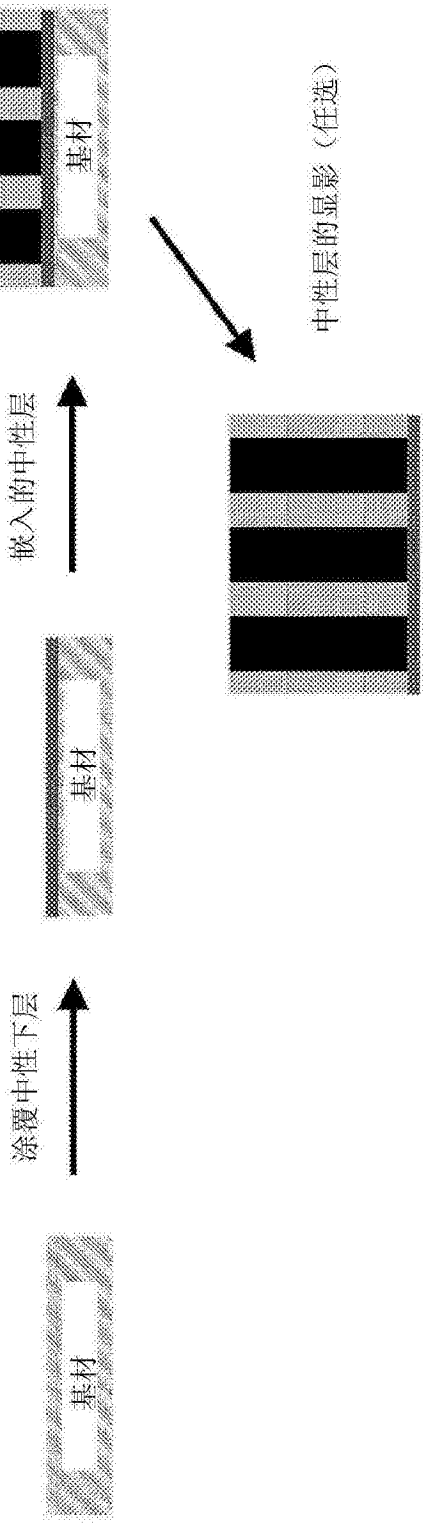

基材
涂覆中性下层
基材
施涂BCP和
嵌入的中性层
中性层的显影（任选）

图6

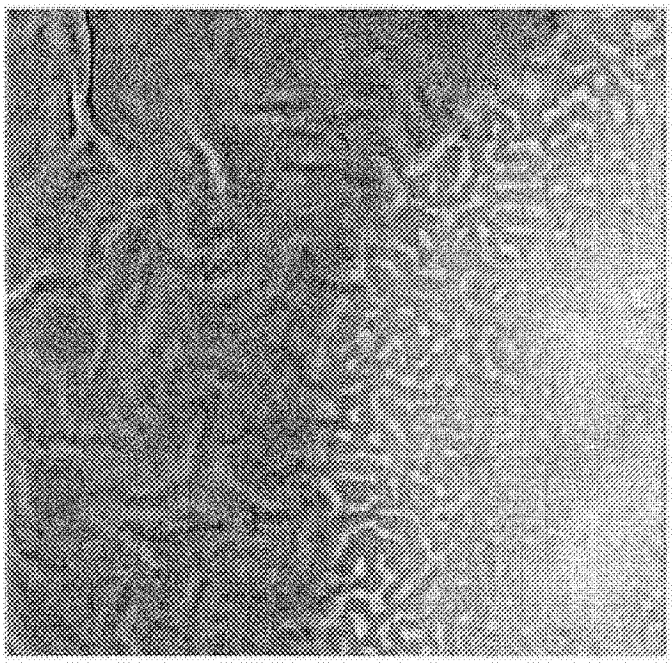


图7

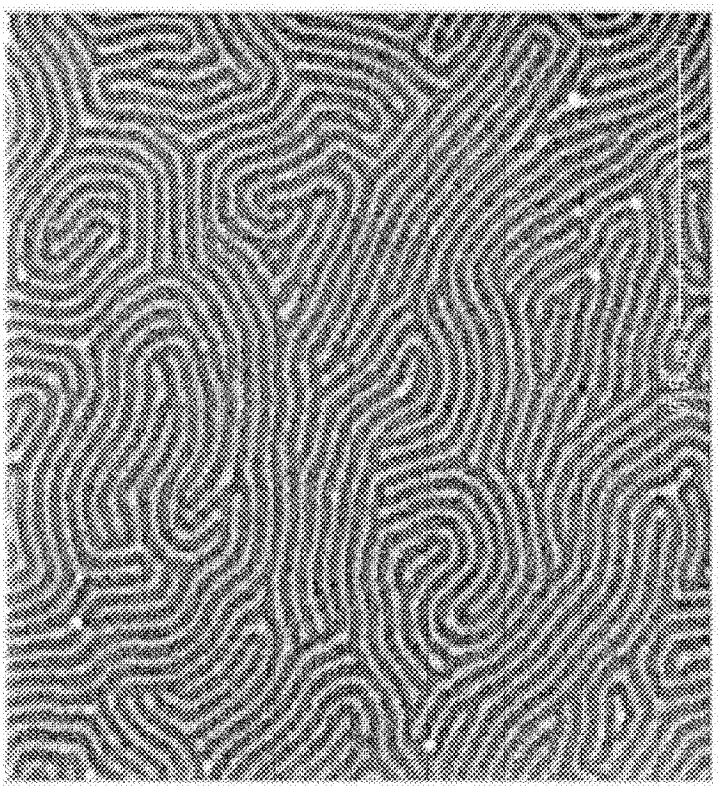


图8

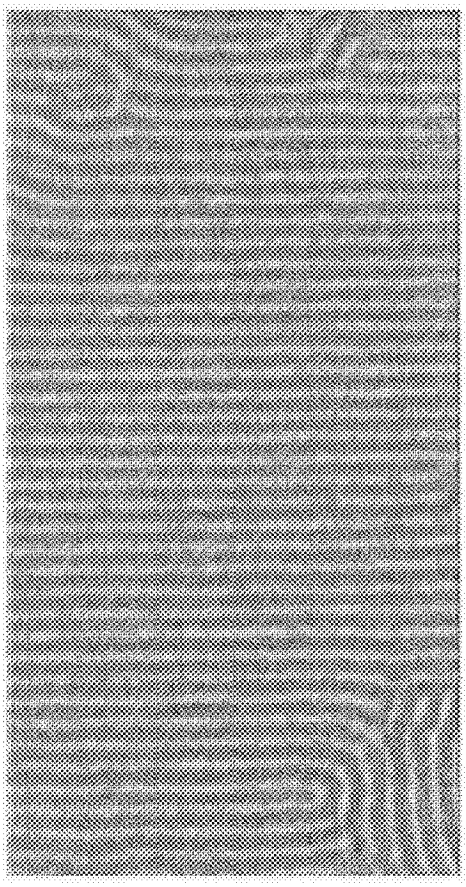


图9