



(21) 申请号 201810943217.4

(22) 申请日 2018.08.17

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110835394 A

(43) 申请公布日 2020.02.25

(73) 专利权人 复旦大学
地址 200433 上海市杨浦区邯郸路220号

(72) 发明人 邓海 李雪苗

(74) 专利代理机构 上海一平知识产权代理有限公司 31266
专利代理师 陆凤 徐迅

(51) Int. Cl.
C08F 293/00 (2006.01)

(56) 对比文件

TW 201529689 A, 2015.08.01

US 2007026282 A1, 2007.02.01

JP 2010202723 A, 2010.09.16

CN 107686542 A, 2018.02.13

Lauri Valtola等. Tailored surface properties of semi-fluorinated block copolymers by electrospinning.《Polymer》.2009,第50卷第3103-3110页.

审查员 陈雄

权利要求书2页 说明书20页 附图9页

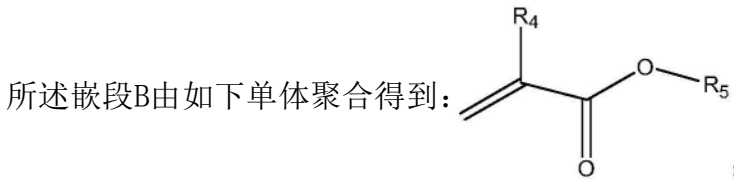
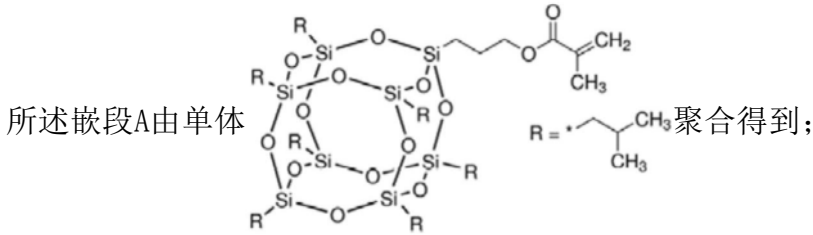
(54) 发明名称

一类高度有序的嵌段高分子材料及其制备和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种嵌段高分子材料及其制备和应用。具体地,本发明公开了一种嵌段共聚物,包含所述嵌段共聚物的所述嵌段高分子材料具有很高的刻蚀对比度,即其中某一嵌段具有抗刻蚀性能,使其规则的图案结构可以在刻蚀后更好地转移到硅片基底上。

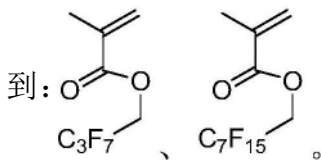
1. 一种嵌段共聚物,其特征在于,所述嵌段共聚物包含嵌段A和嵌段B,其中,



其中,R₄选自下组:氢、C1-C6烷基;

R₅选自下组:取代的C3-C30烷基;所述取代指被5-20个F取代。

2. 如权利要求1所述的嵌段共聚物,其特征在于,所述嵌段B由选自下组的单体聚合得



3. 如权利要求1所述的嵌段共聚物,其特征在于,R₅为取代的C4烷基或取代的C8烷基。

4. 如权利要求1所述的嵌段共聚物,其特征在于,所述嵌段共聚物具有(A)_m-(B)_n两嵌段结构或(B)_{n1}-(A)_m-(B)_{n2}三嵌段结构。

5. 如权利要求4所述的嵌段共聚物,其特征在于,所述嵌段共聚物具有选自下组的特征:

1) m/n=0.2-5;

2) m/(n1+n2)=0.2-5。

6. 如权利要求1所述的嵌段共聚物,其特征在于,所述嵌段共聚物具有选自下组的一个或多个特征:

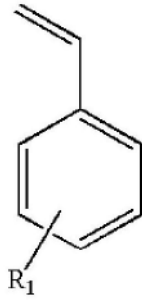
1) 所述嵌段共聚物的多分散性PDI≤2;

2) 当嵌段A不是由R₁为氢的

聚合得到时,所述嵌段共聚物的数均分子量为

1000-120000;

3) 当嵌段A不是由 R_1 为氢的



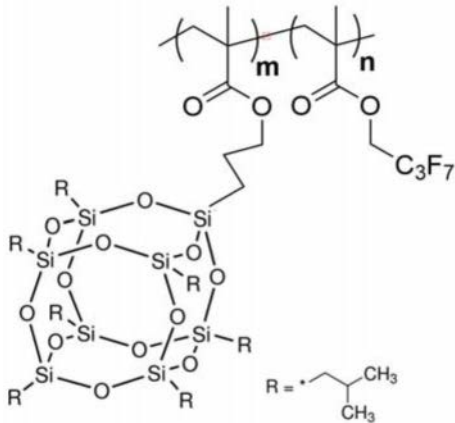
聚合得到时,所述嵌段共聚物相分离和自组装所

需退火温度 $\leq 100^\circ\text{C}$;和/或

所述嵌段共聚物相分离和自组装所需退火时间 $\leq 10\text{min}$;

4) 所述嵌段共聚物自组装所得产物的组装间距 $\leq 30\text{nm}$ 。

7. 如权利要求1所述的嵌段共聚物,其特征在于,所述嵌段共聚物为



8. 一种嵌段高分子材料,其特征在于,所述嵌段高分子材料包含权利要求1所述嵌段共聚物或由权利要求1所述嵌段共聚物制成。

9. 一种权利要求1所述嵌段共聚物的用途,其特征在于,用于制备选自下组的物质: DSA 导向自组装材料、纳米催化剂、功能化纳米电子器件、便携式精密储存材料、生物医用纳米器件。

10. 一种权利要求1所述的嵌段共聚物的制备方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

- 1) 提供嵌段A的单体和嵌段B的单体,其中,所述嵌段A的单体和所述嵌段B的单体如权利要求1中所述;
- 2) 聚合嵌段A的单体得到嵌段A;
- 3) 在嵌段A存在下,聚合嵌段B的单体,得到权利要求1所述的嵌段共聚物。

一类高度有序的嵌段高分子材料及其制备和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及材料领域,具体地涉及一类高抗刻蚀性能、高度有序的嵌段高分子材料及其制备和应用,所述高分子材料具有优异的刻蚀性能(如高的刻蚀对比度、高的分辨率等)。

背景技术

[0002] 纳米材料和纳米器件的研发是21世纪材料领域的一大热点,如何快速简捷地得到稳定精细的纳米结构是科研工作者以及工业生产商所追求的共同目标。尤其是在半导体领域,精确地控制纳米结构的尺寸以及形貌,并获得尺寸缺陷较小的微观结构变得尤为重要。这类材料在下一代的半导体、显示、存储、传感器以及药物缓释等纳米电子器件中有着广泛的应用前景。同时纳米材料也具备着信息储存量大、工作速率快、结构精密可控、便于携带等优势。

[0003] 光刻技术是微图形加工中应用最为广泛的一种技术,也是半导体行业的基石。但是因为光散射效应和加工工艺的限制,目前的光刻技术很难突破10nm 尺度。利用嵌段共聚物的微相分离是制备高度有序纳米结构的一种简便高效的方法。

[0004] 但是,现有的嵌段共聚物材料自组装(如PS-b-PMMA)通常需要较高的退火温度(160℃以上)以及较长的退火时间(10小时),这种耗时耗能的工艺难以符合现代工业生产的需要。并且PS-b-PMMA类材料,在晶圆上自组装后的材料具有一些缺陷,这阻碍了其在实际生产中的应用。

[0005] 此外,传统材料由于其两嵌段均为有机构成,因此其刻蚀对比度较差,图案转移困难。

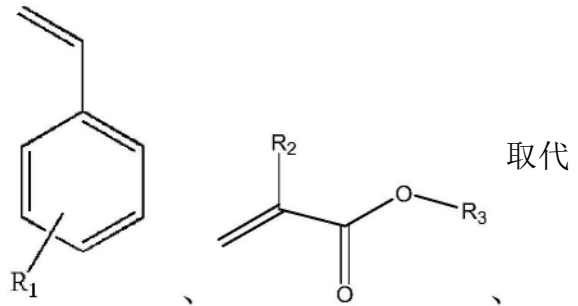
[0006] 综上所述,本领域急需开发一种在低温甚至室温条件下就能够在短时间内实现快速自组装、具有潜在的自修复性能且其组分间的刻蚀对比度较好以利于图案转移的高度有序嵌段共聚物材料,以降低自组装的缺陷率。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种在低温甚至室温条件下就能够在短时间内实现快速自组装、具有潜在的自修复性能且其组分间的刻蚀对比度较好以利于图案转移的高度有序嵌段共聚物材料,以降低自组装的缺陷率。

[0008] 在本发明的第一方面,提供了一种嵌段共聚物,所述嵌段共聚物包含嵌段A 和嵌段B,其中,

[0009] 所述嵌段A由选自下组的单体聚合得到：



或未取代的C3-C6烯基、或其组合；

[0010] 其中， R_1 选自下组：无、取代或未取代的含1-5个Si的硅烷基、取代或未取代的含1-5个Ge的锗烷基、取代或未取代的含1-5个Sn的锡烷基、取代或未取代的C1-C10的烷基、取代或未取代的C1-C6的烷氧基、取代或未取代的C3-C6的环烷基、取代或未取代的C3-C6的环烷基氧基、取代或未取代的C6-C10的芳基、取代或未取代的含1-3个选自N、O、S的C6-C10的杂芳基、羟基、卤素；其中，所述取代指被选自下组的一个或多个取代基取代：C1-C6烷基、含1-5个Si的硅烷基、C1-C6烷氧基取代的含1-5个Si的硅烷基、含1-5个Si的硅烷基氧基、含1-5个Si的硅烷基氧基取代的含1-5个Si的硅烷基氧基、C1-C6烷氧基、羟基；

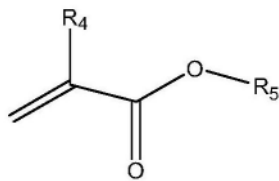
[0011] R_1 的个数为0、1、2、3、4或5个；

[0012] R_2 选自下组：无、取代或未取代的C1-C6烷基、取代或未取代的C1-C6烷氧基、羟基、卤素；所述取代指被选自下组的一个或多个取代基取代：卤素、羟基；

[0013] R_3 选自下组：取代的C1-C10烷基、取代或未取代的C3-C6环烷基、取代或未取代的C6-C10芳基、取代或未取代的含1-3个选自N、O、S的C6-C10的杂芳基、取代或未取代的含1-5个Si的硅烷基、取代或未取代的含1-5个Ge的锗烷基、取代或未取代的含1-5个Sn的锡烷基；所述取代指被选自下组的一个或多个取代基取代：C1-C6烷基、含1-5个Si的硅烷基、C1-C6烷基取代的含1-5个Si的硅烷基、C1-C6烷基取代的含1-5个Si的硅烷基氧基、含1-5个Si的硅烷基氧基取代的含1-5个Si的硅烷基、C1-C6烷氧基取代的含1-5个Si的硅烷基、含1-5个Si的硅烷基氧基、C1-C6烷基取代的含4-10个Si的笼状硅氧烷基；

[0014] 在“取代或未取代的C3-C6烯基”中，所述取代指被选自下组的一个或多个取代基取代：含1-5个Si的硅烷基氧基、含1-5个Si的硅烷基、C1-C6烷基取代的含1-5个Si的硅烷基、C1-C6烷氧基取代的含1-5个Si的硅烷基、C6-C10芳基取代的含1-5个Si的硅烷基；

[0015] 所述嵌段B由如下单体聚合得到：



[0016] 其中， R_4 选自下组：无、取代或未取代的C1-C6烷基、取代或未取代的C1-C6烷氧基、羟基、卤素；所述取代指被选自下组的一个或多个取代基取代：卤素、羟基；

[0017] R_5 选自下组：取代的苄基、取代的C3-C30烷基；所述取代指被1-3个羟基和/或5-20个F取代；

[0018] 条件是:当嵌段A由R₁为无的  聚合得到时,R₅为取代的苄基。

[0019] 在另一优选例中,所述卤素选自下组:F、Cl、Br、I。

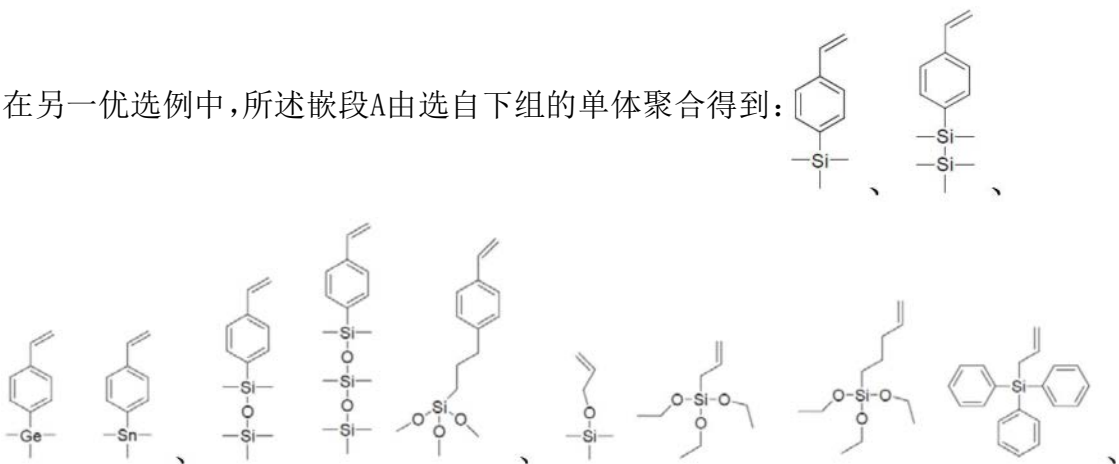
[0020] 在另一优选例中,所述嵌段共聚物中卤素的质量百分含量为1-65wt%,较佳地3-50wt%,更佳地5-40wt%,最佳地10-35wt%。

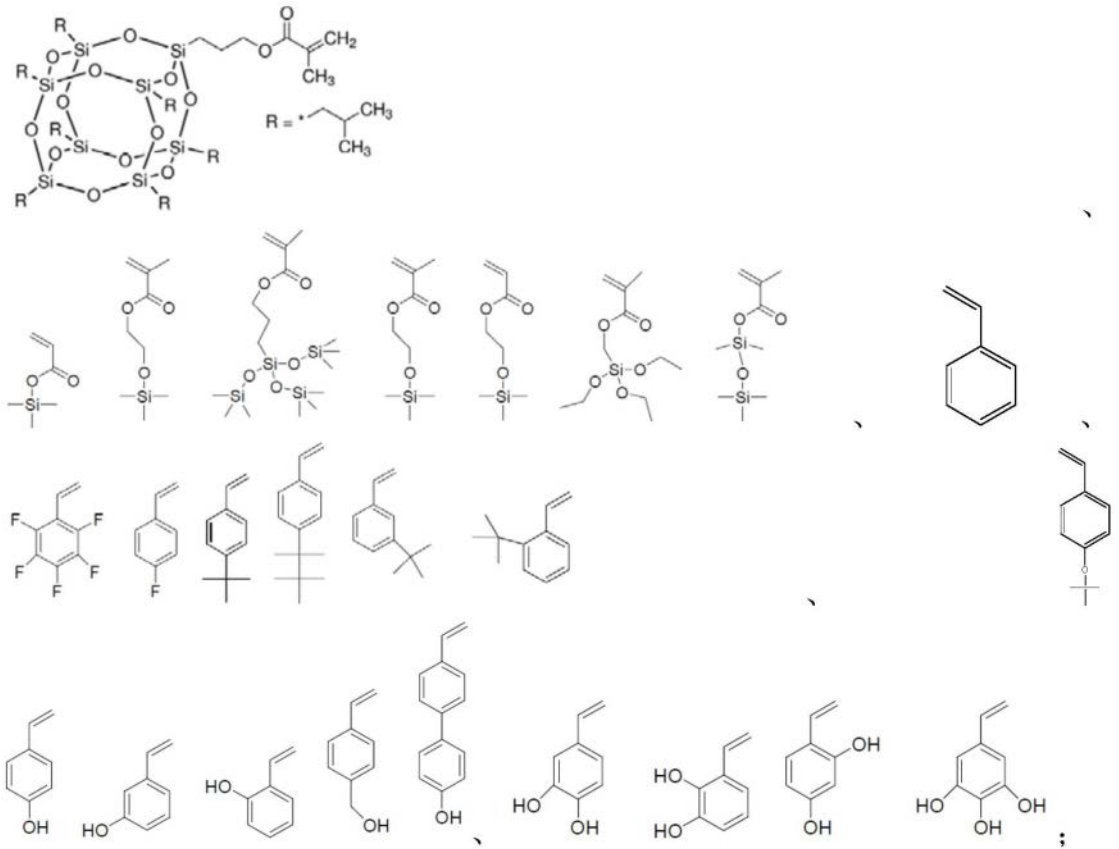
[0021] 在另一优选例中,所述嵌段共聚物中嵌段A的质量含量为30-90wt%,较佳地 50-70wt%,更佳地55-65wt%。

[0022] 在另一优选例中,所述嵌段共聚物中嵌段B的质量含量为10-70wt%,较佳地 30-50wt%,更佳地35-45wt%。

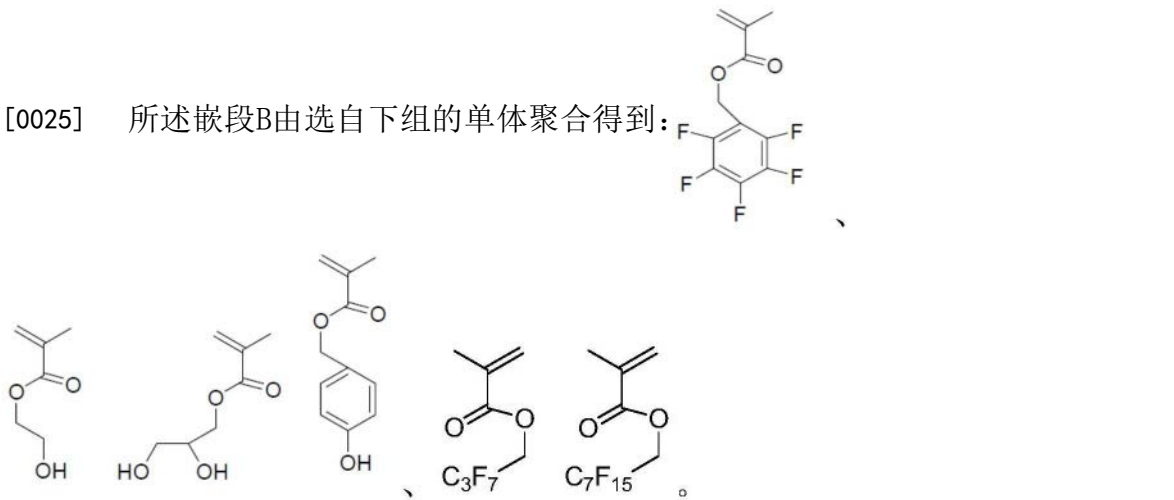
[0023] 在另一优选例中,R₅为取代的C4-C30烷基,较佳地取代的C6-C30烷基,更佳地取代的C8-C30烷基,最佳地取代的C12-C30烷基。

[0024] 在另一优选例中,所述嵌段A由选自下组的单体聚合得到:

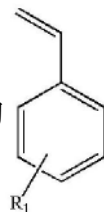




[0025] 所述嵌段B由选自下组的单体聚合得到：



[0026] 在另一优选例中,当嵌段A由R₁为无的



聚合得到时,所述嵌段共聚物的分子量为2000-30000,较佳地3000-25000,更佳地8000-25000,更佳地 10000-25000,最佳地13000-23000。

[0027] 在另一优选例中,所述嵌段共聚物具有(A)_m-(B)_n两嵌段结构或(B)_{n1}-(A)_m-(B)_{n2}三嵌段结构。

[0028] 在另一优选例中,所述嵌段共聚物具有选自下组的特征：

[0029] 1) $m/n=0.2-5$, 较佳地 $0.7-4.6$;

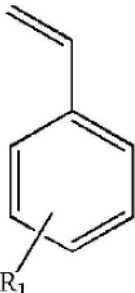
[0030] 2) $m/(n1+n2) = 0.2-5$, 较佳地 $0.7-4.6$ 。

[0031] 在另一优选例中, 所述嵌段共聚物具有选自下组的一个或多个特征:

[0032] 1) 所述嵌段共聚物的多分散性 $PDI \leq 2$, 较佳地 ≤ 1.5 , 更佳地 ≤ 1.35 , 最佳地 ≤ 1.25 ;

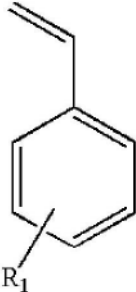
[0033] 2) 当嵌段A不是由 R_1 为无的  聚合得到时, 所述嵌段共聚物的数均分子量

为 $1000-120000$, 较佳地 $2000-11500$;

[0034] 3) 当嵌段A不是由 R_1 为无的  聚合得到时, 所述嵌段共聚物相分离和自组

装所需退火温度 $\leq 100^\circ\text{C}$, 较佳地 $\leq 90^\circ\text{C}$; 和/或

[0035] 所述嵌段共聚物相分离和自组装所需退火时间 $\leq 10\text{min}$, 较佳地 $\leq 6\text{min}$;

[0036] 4) 当嵌段A是由 R_1 为无的  聚合得到时, 所述嵌段共聚物相分离和自组

装所需退火温度 $\leq 180^\circ\text{C}$, 较佳地 $\leq 170^\circ\text{C}$; 和/或

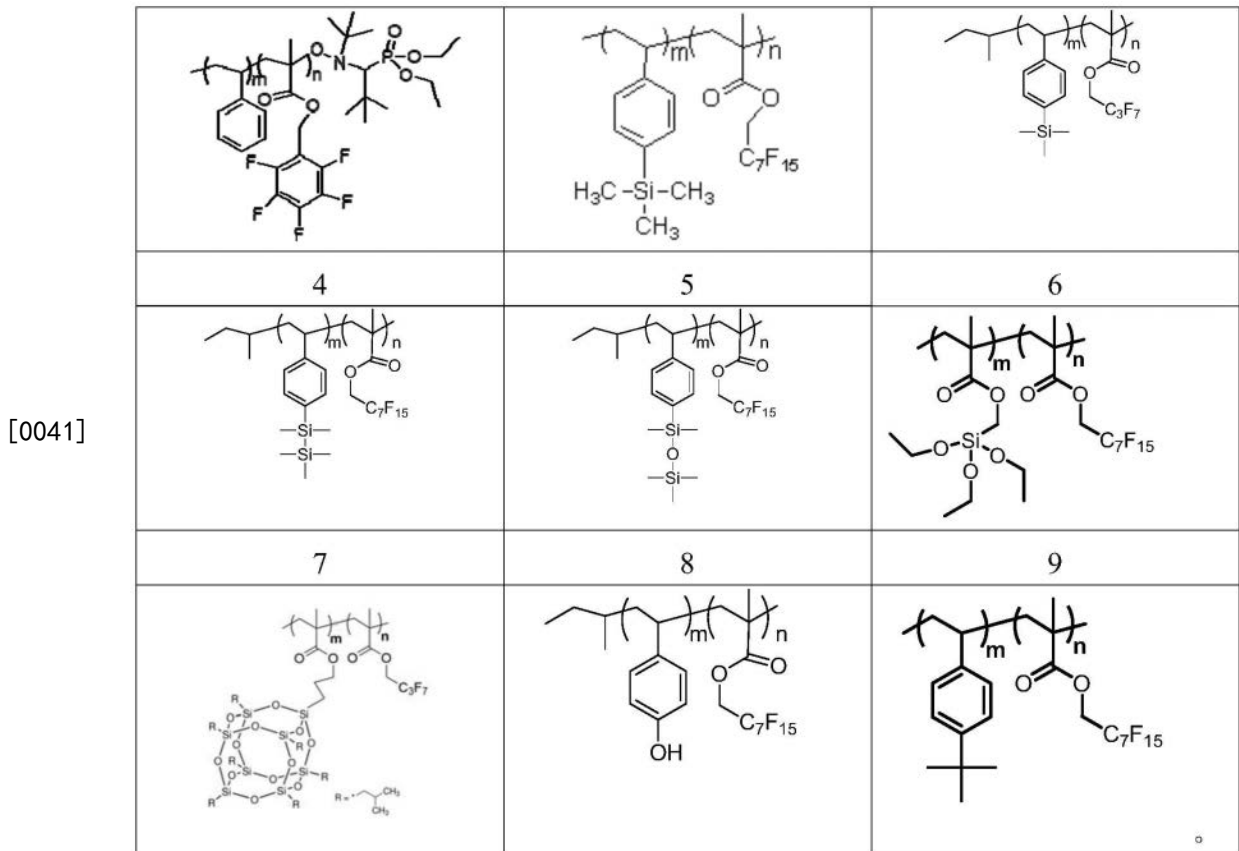
[0037] 所述嵌段共聚物相分离和自组装所需退火时间 $\leq 12\text{h}$;

[0038] 5) 所述嵌段共聚物自组装所得产物的组装间距 (full-pitch) $\leq 30\text{nm}$, 较佳地 $\leq 20\text{nm}$, 更佳地 $\leq 15\text{nm}$, 最佳地 $\leq 10\text{nm}$ 。

[0039] 在另一优选例中, 所述嵌段共聚物选自下组:

[0040]

1	2	3
---	---	---



[0042] 本发明的第二方面,提供了一种嵌段高分子材料,所述嵌段高分子材料包含本发明第一方面所述嵌段共聚物或由本发明第一方面所述嵌段共聚物制成。

[0043] 在另一优选例中,所述嵌段高分子材料选自下组:DSA导向自组装材料、纳米催化剂、功能化纳米电子器件、便携式精密储存材料、生物医用纳米器件。

[0044] 本发明的第三方面,提供了一种本发明第一方面所述嵌段共聚物的用途,用于制备选自下组的物质:DSA导向自组装材料、纳米催化剂、功能化纳米电子器件、便携式精密储存材料、生物医用纳米器件。

[0045] 本发明的第四方面,提供了一种本发明第一方面所述的嵌段共聚物的制备方法,所述方法包括如下步骤:

[0046] 1) 提供嵌段A的单体和嵌段B的单体,其中,

[0047] 所述嵌段A的单体和所述嵌段B的单体如本发明第一方面中所述;

[0048] 2) 聚合嵌段A的单体得到嵌段A;

[0049] 3) 在嵌段A存在下,聚合嵌段B的单体,得到本发明第一方面所述的嵌段共聚物。

[0050] 应理解,在本发明范围内中,本发明的上述各技术特征和在下文(如实施例)中具体描述的各技术特征之间都可以互相组合,从而构成新的或优选的技术方案。限于篇幅,在此不再一一累述。

附图说明

[0051] 图1为PS-b-PPFBMA-4的核磁共振¹H谱图。

[0052] 图2为嵌段共聚物PS-b-PPFBMA (1-4) 经过热淬火(温度160°C,时间10h) 后的自组装产物的SAXS图。

- [0053] 图3为嵌段共聚物PTMSS-b-PPDFMA-1的¹H-NMR谱图。
- [0054] 图4为嵌段共聚物PTMSS-b-PPDFMA-1的DSC图。
- [0055] 图5为嵌段共聚物PTMSS-b-PPDFMA-1在低温(80℃)短时间(5min)淬火后得到的SAXS图。
- [0056] 图6为嵌段共聚物PTMSS-b-PHFBMA-1的¹H-NMR谱图。
- [0057] 图7为嵌段共聚物PTMSS-b-PHFBMA-1在低温(80℃)短时间(5min)淬火后得到的SAXS图。
- [0058] 图8为嵌段共聚物PPMDS-b-PPDFMA-1的DSC图。
- [0059] 图9为嵌段共聚物PPMDS-b-PPDFMA-1在低温(80℃)短时间(5min)淬火后得到的SAXS图。
- [0060] 图10为PVPPMDS-b-PPDFMA-1在低温(80℃)短时间(5min)淬火后得到的SAXS图。
- [0061] 图11为嵌段共聚物PMDA-b-PPDFMA-1的GPC图。
- [0062] 图12为PMDA-b-PPDFMA-1在低温(80℃)短时间(5min)淬火后得到的SAXS图。
- [0063] 图13为嵌段共聚物PHSQ-b-PHFBMA的GPC图。
- [0064] 图14为嵌段共聚物PHSQ-b-PHFBMA自组装之后的SAXS图。
- [0065] 图15为嵌段共聚物PtBOS-b-PPDFMA的¹H-NMR谱图。
- [0066] 图16为水解后的含羟基嵌段共聚物PHS-b-PPDFMA的¹H-NMR谱图。
- [0067] 图17为嵌段共聚物PtBOS-b-PPDFMA自组装之后的SAXS图。
- [0068] 图18为用于SAXS和/或TEM测试的样品的制备示意图。
- [0069] 图19为实施例2中嵌段共聚物在硅模板中进行退火后的导向自组装的SEM图案。
- [0070] 图20为实施例3中嵌段共聚物在硅模板中进行退火后的导向的SEM图案自组装图案。

具体实施方式

[0071] 本发明人经过长期而深入的研究制备得到一种嵌段高分子材料,在所述嵌段高分子材料中,引入硅和/或其他无机元素可以提高刻蚀的选择性,引入羟基可以进一步增加其中一段的亲水性从而使得相分离尺寸更小且分辨率更高,并且羟基也可以作为功能化位点和/或交联位点。本发明的嵌段高分子材料组装缺陷度大大降低,为后期选择性刻蚀以及实际应用打下良好基础,可显著推进纳米电子器件的推广应用。在此基础上,发明人完成了本发明。

[0072] 术语

[0073] 如本文所用,术语“嵌段共聚物”和“嵌段聚合物”可互换使用。

[0074] 嵌段共聚物

[0075] 嵌段共聚物(Block Copolymer)又称镶嵌共聚物,是通过将两种或两种以上具有不同化学结构和性质的聚合物链段连在一起制备得到的一种特殊聚合物。它可以将多种聚合物的优良性质结合在一起,得到性能比较优越的功能聚合物材料。

[0076] 在本发明中,所述嵌段共聚物在室温条件下有一定的自修复性能,其中的一个嵌段(可为任一嵌段)可以在组装结构中自由流动,因此在一定程度上使组装的边缘结构更平滑,并且大大降低组装的缺陷。

[0077] 在本发明中,嵌段聚合物外侧的  和 均为聚合反应过程中所产生

的结构,其存在与否均不会对嵌段共聚物的相分离、组装结构和性能等产生影响。

[0078] 在本发明中,所述嵌段共聚物的相分离自组装是在低温淬火过程中进行的。

[0079] 与现有技术相比,本发明具有以下主要优点:

[0080] (1) 所述高分子材料可在较低的退火温度(如80℃)和较短的退火时间(300s,优选60s)条件下实现优异的相分离和快速的自组装性能;

[0081] (2) 所述嵌段高分子材料,在其快速组装过程中,具有一定程度的自修复性能,其中一段高分子可以在室温下自由流动,使其组装缺陷度大大降低,以适应实际生产应用;

[0082] (3) 所述嵌段高分子材料,可以通过两种嵌段不同组分比构建层状结构或者六角相结构;

[0083] (4) 所述嵌段高分子材料的制备方法简单、安全且成本低,可制得具有较小PDI的嵌段共聚物。

[0084] (5) 所述嵌段高分子材料,通过硅以及其他无机元素的引入,可以提高刻蚀的选择性;

[0085] (6) 所述嵌段高分子材料,通过羟基的引入,可以进一步增加其中一段的亲水性,使得其相分离尺寸更小,分辨率更高。此外,羟基也可以作为功能化位点和/或交联位点。

[0086] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件或按照制造厂商所建议的条件。除非另外说明,否则百分比和份数按重量计算。

[0087] 除非另行定义,文中所使用的所有专业与科学用语与本领域熟练人员所熟悉的意义相同。此外,任何与所记载内容相似或均等的方法及材料皆可应用于本发明方法中。文中所述的较佳实施方法与材料仅作示范之用。

[0088] 通用测试方法

[0089] 核磁共振谱图 (¹H-NMR)

[0090] 本发明使用400MHz傅里叶变换核磁共振波谱仪(AVANCE III)测定材料的具体结构,采用氘代氯仿、氘代四氢呋喃作为溶剂,通过对结构式中氢原子的特征出峰位置的峰积分,确定材料的结构、组分比例、聚合物分子量等信息。

[0091] 凝胶渗透色谱仪 (GPC)

[0092] 在本发明中,数均分子量(Mn)和多分散性PDI可以通过凝胶色谱法测试(四氢呋喃相),使用通用校正方法校正即可,且以苯乙烯为校正基准。

[0093] 差示扫描量热仪 (DSC)

[0094] 本发明使用差示扫描量热法Q2000(DSC)测定材料的玻璃化转变温度(T_g)。升温程序为-60℃至160℃每分钟升温10度,随后同样速率降温至-60℃记为第一个循环,主要作用是消除样品的热历史,第二个循环升温程序仍为-60℃至160℃每分钟升温二十度。本申请DSC图中记录的均是第二个循环测得的结果。

[0095] 小角x射线散射 (SAXS)

[0096] 本发明使用小角X射线散射(SAXS)测试聚合物材料组装的结构和尺寸,通过最高

峰和次级峰的相应出峰位置以及比例计算其组装尺寸和微观形貌。所测试的样品为低温淬火后的聚合物粉末或薄膜。

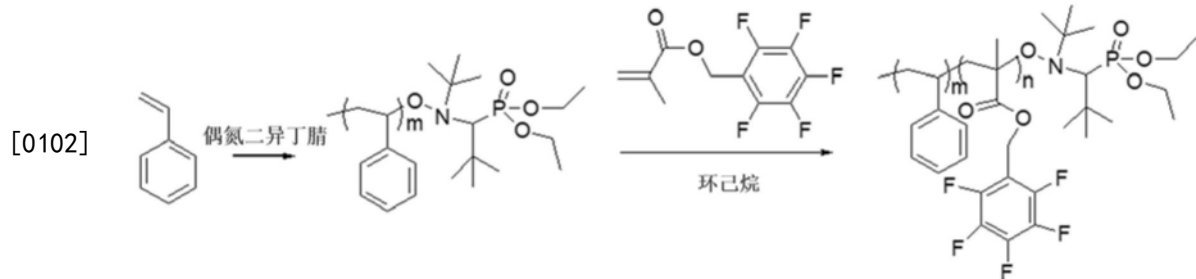
[0097] 扫描电子显微镜 (FESEM)

[0098] 本发明使用扫描电子显微镜观察嵌段聚合物旋涂于硅片之上的聚合物组装形貌，测试过程中加速电压为3kv，采用Inlens探头进行数据采集。

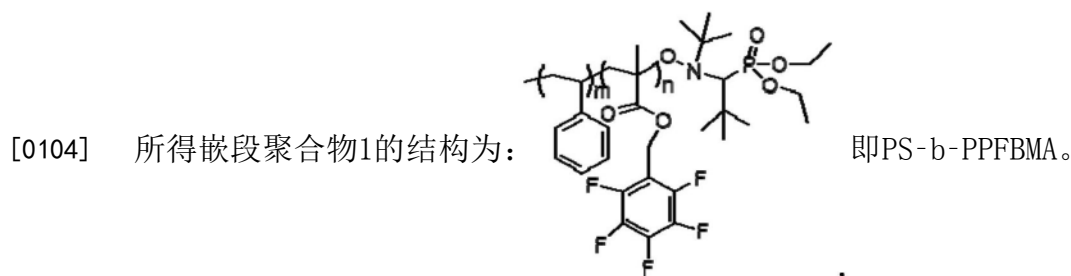
[0099] 刻蚀性能检测

[0100] 本发明使用反应离子刻蚀和膜厚仪来测试嵌段聚合物中两组分的抗刻蚀性能。例如嵌段共聚物由A和B两组分单体聚合而成，在测试刻蚀对比度时，需要先合成A单体均聚物以及B单体的均聚物，随后将其分别配置成均聚物溶液旋涂在硅片基底上。采用膜厚仪测量其刻蚀前的原始膜厚（测量三次取平均值），随后对A和B两种均聚物的薄膜用反应离子刻蚀（采用 CF_4 , O_2 , CHF_3 , SF_6 , Ar , H_2 , CO_2 , N_2 等单一或多种气体混合），功率10W-500W，气体流速2-100sccm。刻蚀时间分别取5s, 10s, 15s, 20s, 30s, 45s, 60s……，并采用膜厚仪对不同刻蚀时间后的均聚物膜厚进行测量（三次取平均值）。对于A与B两种不同的均聚物薄膜，在相同刻蚀条件下膜厚减小的多少差异，做出其抗刻蚀对比度的计算和定义。

[0101] 实施例1卤素取代的苄基甲基丙烯酸酯类嵌段聚合物的合成和组装（嵌段聚合物1）



[0103] 其中，苯乙烯部分以氮-叔丁基-1-二乙基磷酸-2,2-二甲基丙基硝基氧 (D EPN) 为氮氧自由基，偶氮二异丁腈（为单体摩尔量的0.01-0.02倍）引发苯乙烯的聚合反应（苯乙烯单体1.5-3ml），随后第二段含氟苄基取代的甲基丙烯酸酯单体（1.5-2ml）被加入到体系中，聚合反应在120℃下反应24h。反应粗产物用甲醇清洗数次后，在真空干燥箱中进行干燥，得到嵌段聚合物1。



[0105] 在嵌段聚合物PS-b-PPFBMA-1~4中，两种单体采用了不同的投料比。

[0106] 所得PS-b-PPFBMA-4的核磁谱图为： ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ): 7.25- 6.27 (5H; Ar-H), 5.26-4.78 (2H; OCH_2) .

[0107] 图1为PS-b-PPFBMA-4的核磁共振 ^1H 谱图。

[0108] 从图1可以看出，嵌段PS和嵌段PPFBMA的特征H峰均与所示结构相对应，并且其积分面积也与两嵌段单体的投料比一致。

[0109] 经过GPC等分析,四种嵌段共聚物的数均分子量以及分子量分布等列举在表1中。

[0110] 如图18所示,为确认聚合物组装形成的相分离组装结构和尺寸,将干燥好的聚合物PS-b-PPFBMA-1-4溶解在四氢呋喃或甲苯中,随后滴涂在硅片上,在热板(如80℃)上加热,特定时间(如5min)后取下,用冷板(如0℃)冷却(如5 min)。所得的样品(如厚度为30-50微米的块状固体薄膜或粉末)用于后期测量 SAXS。

[0111] 表1 PS-b-PPFBMA类嵌段共聚物的表征数据

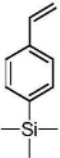
	聚合物名称	数均分子量 [kg mol ⁻¹]	m/n	分子量分布 (即PDI)	组装尺寸 (形貌, SAXS结果)
[0112]	PS-b-PPFBMA-1	5100	11.0	1.14	无序
	PS-b-PPFBMA-2	4900	6.0	1.12	无序
	PS-b-PPFBMA-3	5200	3.4	1.15	无序
	PS-b-PPFBMA-4	17000	1.7	1.31	28 nm (六角相)

[0113] 图2为嵌段共聚物PS-b-PPFBMA (1-4) 经过热淬火(温度160℃,时间10h) 后的自组装产物的SAXS图。

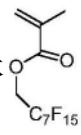
[0114] 从图2可以看出:PS-b-PPFBMA-1~3由于相分离驱动力不够未能形成有序的组装结构,而PS-b-PPFBMA-4自组装达到了28nm full-pitch,其组装结构为六角相。

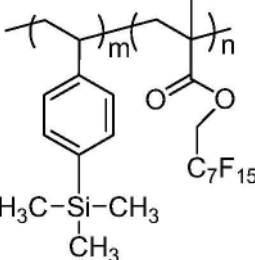
[0115] 相关的刻蚀对比度测量,在CF₄等离子体刻蚀(此处以刻蚀气体CF₄为例,气体流量为30sccm,功率为30W)下的两组分均聚物膜厚变化具有明显差异,其中,而PS聚苯乙烯(原始膜厚为200nm)在1min的刻蚀后膜厚则减少了45nm,PPFBMA(原始膜厚为250nm)在1min的刻蚀后膜厚减少了80nm。可见,苯乙烯组分相较于含氟丙烯酸酯组分的抗刻蚀性较强。

[0116] 实施例2PTMSS-b-PPDFMA类嵌段聚合物的合成和组装(嵌段聚合物2)

[0117] 将2~3mL硅烷基取代苯乙烯  和30~35mL四氢呋喃用二丁基镁溶液(1M, (

溶剂为正己烷)在40℃下处理0.5h,转移至反应瓶中。将反应瓶恢复至室温,搅拌均匀,然后置于-80℃的冷浴中,冷却15min。加入0.5~0.65 mL sec-BuLi(1.3M,溶剂为正己烷),保

持-80℃反应15min。将干燥好的含氟甲基丙烯酸酯类单体  (1.5~2.5ml)的温度降至-60℃,滴入反应体系,保持-80℃反应40min。产物在乙醇中沉淀,得到白色固体3.5~4.5g。

[0118] 所得嵌段聚合物2的结构为  。

[0119] 图3为嵌段共聚物PTMSS-b-PPDFMA-1的¹H-NMR谱图。

[0120] 从图3可以看出：嵌段PTMSS和嵌段PPDFMA的特征H峰均与所示结构相对应，并且其积分面积也与两嵌段单体的投料比一致。

[0121] 经过GPC分析，嵌段共聚物PTMSS-b-PPDFMA-1的数均分子量为5800，PDI为1.13。

[0122] 图4为嵌段共聚物PTMSS-b-PPDFMA-1的DSC图。

[0123] 从图4可以看出：其在第二个加热循环中，玻璃化转变温度分别为60℃和 98℃。

[0124] 为确认聚合物组装形成的相分离组装结构和尺寸，将干燥好的聚合物 PTMSS-b-PPDFMA-1~5溶解在四氢呋喃或甲苯中，随后滴涂在硅片上，在热板上加热，特定时间后取下，用冷板冷却。所得的样品用于后期测量SAXS。

[0125] 图5为嵌段共聚物PTMSS-b-PPDFMA-1在低温(80℃)短时间(5min)淬火后得到的SAXS图。

[0126] 从图5可以看出：其组装后得到full-pitch为12nm的结构，即half-pitch 为6nm。

[0127] 当我们对两种组分的投料比进行改进之后，可以得到嵌段聚合物 PTMSS-b-PPDFMA-2~5。表征方法与上述PTMSS-b-PPDFMA-1类似，表征结果如下表2所示。

[0128] 表2

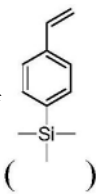
	聚合物名称	数均分子量 [kg mol ⁻¹]	m/n	分子量分布 (PDI)	组装尺寸 (形貌)
	PTMSS-b-PPDFMA-1	5800	3.7	1.13	12.0 nm 层状
[0129]	PTMSS-b-PPDFMA -2	4500	2.6	1.15	10.3 nm 层状
	PTMSS-b-PPDFMA -3	3800	1.4	1.14	9.5 nm 六角柱状
	PTMSS-b-PPDFMA -4	6200	4.2	1.16	13.3 nm 层状
	PTMSS-b-PPDFMA -5	6800	4.5	1.15	14.3 nm 层状

[0130]

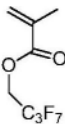
[0131] 由于含有无机Si原子的组分相较于纯有机的组分，在干法刻蚀中具有较强的耐刻蚀性能，因此PTMSS组分与PPDFMA组分之间的刻蚀对比度由于Si原子的引入大大增强(相较于不加Si的聚苯乙烯和PPDFMA形成的聚合物的刻蚀对比度)。

[0132] 具体地，在氧气等离子体刻蚀(此处以刻蚀气体氧气为例，气体流量为 50sccm，功率为30W)下的两组分均聚物膜厚变化具有明显差异，其中，PTMSS 均聚物薄膜(原始膜厚为250nm)在1min的刻蚀后膜厚减少了10nm，而PS聚苯乙烯(原始膜厚为230nm)在1min的刻蚀后膜厚则减少了65nm，PPDFMA(原始膜厚为260nm)在1min的刻蚀后膜厚减少了90nm。可见，Si的引入显著增加了刻蚀对比度。

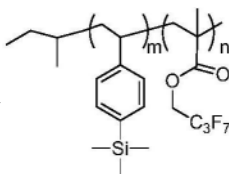
[0133] 实施例3PTMSS-b-PHFBMA类嵌段聚合物的合成和组装(嵌段聚合物3)

[0134] 将2~3mL硅烷基取代苯乙烯  和30~35mL四氢呋喃用二丁基镁溶液 (1M, 溶

剂为正己烷) 在35℃下处理0.5h, 转移至反应瓶中。将反应瓶恢复至室温, 搅拌均匀, 然后置于-80℃的冷浴中, 冷却15min。加入0.5~0.6mL sec-BuLi (1.3M, 溶剂为正己烷), 保持-80

℃反应15min。将干燥好的含氟甲基丙烯酸酯单体  (1.5~2.5ml) 的温度降至-60℃,

滴入反应体系, 保持-80℃反应40min。产物在乙醇中沉淀, 得到白色固体3.5~4.5g。

[0135] 所得嵌段聚合物3的结构为 

[0136] 图6为嵌段共聚物PTMSS-b-PHFBMA-1的¹H-NMR谱图。

[0137] 从图6可以看出: 嵌段PTMSS和嵌段PHFBMA的特征H峰均与所示结构相对应, 并且其积分面积也与两嵌段单体的投料比一致。

[0138] 经过GPC分析, 嵌段共聚物PTMSS-b-PHFBMA-1的数均分子量为5400, PDI 为1.14。

[0139] 为确认聚合物组装形成的相分离组装结构和尺寸, 将干燥好的聚合物 PTMSS-b-PHFBMA-1~4溶解在四氢呋喃或甲苯中, 随后滴涂在硅片上, 在热板上加热, 特定时间后取下, 用冷板冷却。所得的样品用于后期测量SAXS。

[0140] 图7为嵌段共聚物PTMSS-b-PHFBMA-1在低温 (80℃) 短时间 (5min) 淬火后得到的SAXS图。

[0141] 从图7可以看出: 嵌段共聚物PTMSS-b-PHFBMA-1组装后得到full-pitch 为12.4nm 的结构, 即half-pitch为6.2nm。

[0142] 当我们对两种组分的投料摩尔比进行改进之后, 可以得到嵌段聚合物 PTMSS-b-PHFBMA-2~4。表征方法与上述PTMSS-b-PHFBMA-1类似, 表征结果如下表3所示。

[0143] 表3

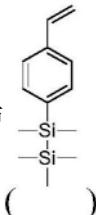
聚合物名称	数均分子量 [kg mol ⁻¹]	m/n	分子量分 布 (PDI)	组装尺寸 (形貌)
PTMSS-b-PHFBMA-1	5400	2.5	1.14	12.4 nm 层状
[0144] PTMSS-b-PHFBMA-2	4700	2.2	1.15	11.2 nm 层状
PTMSS-b-PHFBMA-3	4200	1.9	1.14	10.0 nm 层状
PTMSS-b-PHFBMA-4	6000	3.2	1.16	13.8 nm 层状

[0145] 由于含有无机Si原子的组分相较于纯有机的组分, 在干法刻蚀中具有较强的耐刻

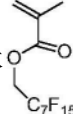
蚀性能,因此PTMSS组分与PHFBMA组分之间的刻蚀对比度由于Si原子的引入大大增强(相较于不加Si的聚苯乙烯组分和PHFBMA组分之间的刻蚀对比度)。

[0146] 具体地,在氧气等离子体刻蚀(此处以刻蚀气体氧气为例,气体流量为 50sccm,功率为30W)下的两组分均聚物膜厚变化具有明显差异,其中,PTMSS 均聚物薄膜(原始膜厚为250nm)在1min的刻蚀后膜厚减少了10nm,而PS聚苯乙烯(原始膜厚为230nm)在1min的刻蚀后膜厚则减少了65nm,PHFBMA(原始膜厚为200nm)在1min的刻蚀后膜厚减少了100nm。可见,Si的引入显著增加了刻蚀对比度。

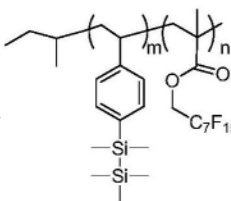
[0147] 实施例4PPMDS-b-PPDFMA类嵌段聚合物的合成和组装(嵌段聚合物4)

[0148] 将2~3mL硅烷基取代苯乙烯  和30~35mL四氢呋喃用二丁基镁溶液(1M,溶

剂为正己烷)在35℃下处理0.5h,转移至反应瓶中。将反应瓶恢复至室温,搅拌均匀,然后置于-80℃的冷浴中,冷却15min。加入0.5~0.6mL sec-BuLi(1.3M,溶剂为正己烷),保持-80

℃反应15min。将干燥好的含氟甲基丙烯酸酯单体  (1.5~2.5ml)的温度降至-60℃,

滴入反应体系,保持-80℃反应40min。产物在乙醇中沉淀,得到白色固体3.5~4.5g。

[0149] 所得嵌段聚合物4的结构为 

[0150] 经过GPC分析,嵌段共聚物PPMDS-b-PPDFMA-1的数均分子量为4200,PDI为 1.15。

[0151] 图8为嵌段共聚物PPMDS-b-PPDFMA-1的DSC图。

[0152] 从图8可以看出:嵌段共聚物PPMDS-b-PPDFMA-1在第二个加热循环中,玻璃化转变温度分别为59℃和95℃。

[0153] 为确认聚合物组装形成的相分离组装结构和尺寸,将干燥好的聚合物 PPMDS-b-PPDFMA-1~3溶解在四氢呋喃或甲苯中,随后滴涂在硅片上,在热板(如 80℃)上加热,特定时间(如5min)后取下,用冷板(如0℃)冷却(如5min)。所得的样品(如厚度为30-50微米的块状固体薄膜或粉末)用于后期测量SAXS。

[0154] 图9为嵌段共聚物PPMDS-b-PPDFMA-1在低温(80℃)短时间(5min)淬火后得到的SAXS图。

[0155] 从图9可以看出:嵌段共聚物PPMDS-b-PPDFMA-1组装后得到full-pitch 为10.6nm的结构,即half-pitch为5.3nm。

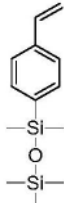
[0156] 当我们将两种组分的投料摩尔比进行改进之后,可以得到嵌段聚合物 PPMDS-b-PPDFMA-2~3。表征方法与上述PPMDS-b-PPDFMA-1类似,表征结果如下表4所示。

[0157] 表4

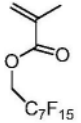
聚合物名称	数均分子量 [kg mol ⁻¹]	m/n	分子量分布 (PDI)	组装尺寸 (形貌)
[0158] PPMDS-b-PPDFMA -1	4200	1.3	1.15	10.6 nm 层状
PPMDS-b-PPDFMA -2	4800	1.8	1.14	11.5 nm 层状
PPMDS-b-PPDFMA -3	6400	2.5	1.16	13.9 nm 层状

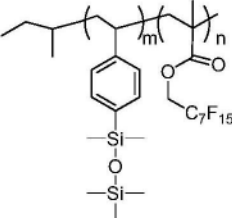
[0159] 由于含有无机Si原子的组分相较于纯有机的组分,在干法刻蚀中具有较强的耐刻蚀性能,相较于实施例2中的PTMSS,本实施例中的单体PPMDS含有两个Si,大大增强了其刻蚀对比度。在氧气等离子体刻蚀(气体流量为50sccm,功率为30W)下的两组分均聚物膜厚变化具有明显差异,PTMSS(原始膜厚为260 nm)在1min的刻蚀后膜厚减少了10nm,PPMDS(原始膜厚为280nm)在1min的刻蚀后膜厚减少了7nm,而PS聚苯乙烯(原始膜厚为230nm)在1min的刻蚀后膜厚则减少了65nm,PPDFMA(原始膜厚为260nm)在1min的刻蚀后膜厚减少了90nm。可见,多个Si的引入相较于单个Si,增加了其均聚物的抗刻蚀性能,即增加了其与含氟丙烯酸酯聚合物之间的刻蚀对比度。

[0160] 实施例5PVPPMDS-b-PPDFMA类嵌段聚合物的合成和组装(嵌段聚合物5)

[0161] 将2~3mL硅氧烷基取代苯乙烯  和30~35mL四氢呋喃用二丁基镁溶液 ()

(1M,溶剂为正己烷)在35℃下处理0.5h,转移至反应瓶中。将反应瓶恢复至室温,搅拌均匀,然后置于-85℃的冷浴中,冷却15min。加入0.5~0.6mL sec-BuLi (1.3 M,溶剂为正己烷),

保持-85℃反应15min。将干燥好的含氟甲基丙烯酸酯单体  (1.5~2ml)的温度降至-50℃,滴入反应体系,保持-85℃反应40min。产物在乙醇中沉淀,得到白色固体3.5~4g。

[0162] 所得嵌段聚合物5的结构为 

[0163] 经过GPC分析,嵌段共聚物PVPPMDS-b-PPDFMA-1的数均分子量为6300,PDI 为1.14。

[0164] 为确认聚合物组装形成的相分离组装结构和尺寸,将干燥好的聚合物 PVPPMDS-b-PPDFMA-1溶解在四氢呋喃或甲苯中,随后滴涂在硅片上,在热板(如80℃)上加热,特定时间(如5min)后取下,用冷板(如0℃)冷却(如5min)。所得的样品(如厚度为30-50微米的块

状固体薄膜或粉末)用于后期测量SAXS。

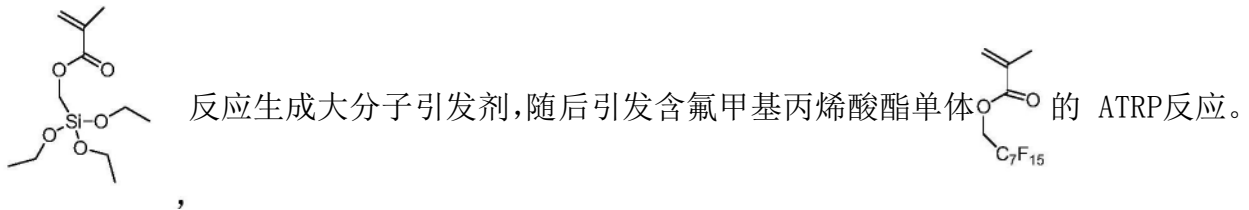
[0165] 图10为PVPPMDS-b-PPDFMA-1在低温(80℃)短时间(5min)淬火后得到的 SAXS图。

[0166] 从图10可以看出:PVPPMDS-b-PPDFMA-1组装后得到full-pitch为14.5nm 的层状结构,即half-pitch为7.3nm。

[0167] 刻蚀性能测试,在氧气等离子体刻蚀(此处以刻蚀气体氧气为例,气体流量为50sccm,功率为30W)下的两组分均聚物膜厚变化具有明显差异,其中, PVPPMDS均聚物薄膜(原始膜厚为200nm)在1min的刻蚀后膜厚减少了18nm,而PPDFMA(原始膜厚为260nm)在1min的刻蚀后膜厚减少了90nm。可见,Si的引入显著增加了刻蚀对比度。

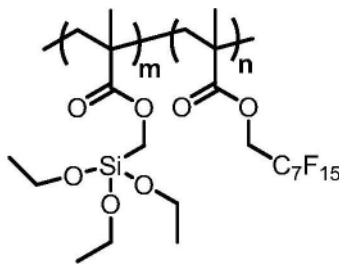
[0168] 实施例6PMDA-b-PPDFMA类嵌段聚合物的合成和组装(嵌段聚合物6)

[0169] 该聚合物的合成采用ATRP聚合方法,以MBriB/EtBriB或tBBrP引发第一个嵌段



反应中两种单体投料比为3:1~2:1。

[0170] 所得嵌段聚合物6的结构为:



[0171] 图11为嵌段共聚物PMDA-b-PPDFMA-1的GPC图。

[0172] 从图11可知:PMDA-b-PPDFMA-1的数均分子量为5700,PDI为1.22。

[0173] 为确认聚合物组装形成的相分离组装结构和尺寸,将干燥好的聚合物 PMMDA-b-PPDFMA-1溶解在四氢呋喃或甲苯中,随后滴涂在硅片上,在热板(如80℃)上加热,特定时间(如5min)后取下,用冷板(如0℃)冷却(如5min)。所得的样品(如厚度为30-50微米的块状固体薄膜或粉末)用于后期测量SAXS。

[0174] 图12为PMDA-b-PPDFMA-1在低温(80℃)短时间(5min)淬火后得到的 SAXS图。

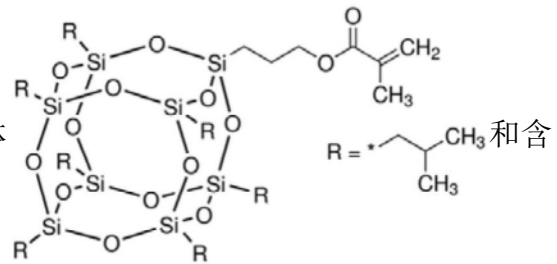
[0175] 从图12可以看出:PMDA-b-PPDFMA-1组装后得到full-pitch为14.2nm 的层状结构,即half-pitch为7.1nm。

[0176] 刻蚀性能测试,在氧气等离子体刻蚀(此处以刻蚀气体氧气为例,气体流量为50sccm,功率为30W)下的两组分均聚物膜厚变化具有明显差异,其中, PMMDA均聚物薄膜(原始膜厚为270nm)在1min的刻蚀后膜厚减少了35nm,而 PPDFMA(原始膜厚为260nm)在1min的刻蚀后膜厚减少了90nm。可见,Si的引入显著增加了刻蚀对比度。

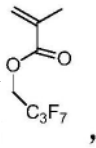
[0177] 实施例7PHSQ-b-PHFBMA类嵌段聚合物的合成和组装(嵌段聚合物7)

[0178] 该类嵌段聚合物的合成采用ATRP聚合方法,具体实施方法同实施例6,采用的两种

单体分别为笼状硅氧烷取代的甲基丙烯酸酯单体

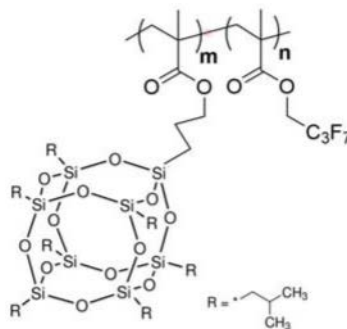


氟丙烯酸酯单体



单体预先进行干燥和除阻聚剂处理,反应在75℃聚合16小时。

[0179] 所得嵌段聚合物7的结构为:



[0180] 图13为嵌段共聚物PHSQ-b-PHFBMA的GPC图。

[0181] 从图13可知:嵌段共聚物PHSQ-b-PHFBMA的数均分子量为6500,PDI为1.17。

[0182] 为确认聚合物组装形成的相分离组装结构和尺寸,将干燥好的聚合物 PHSQ-b-PHFBMA溶解在四氢呋喃或甲苯中,随后滴涂在硅片上,在热板上加热,特定时间后取下,用冷板冷却。所得的样品用于后期测量SAXS。

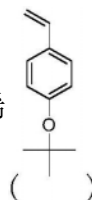
[0183] 图14为嵌段共聚物PHSQ-b-PHFBMA自组装之后的SAXS图。

[0184] 从图14可知:嵌段共聚物PHSQ-b-PHFBMA的组装尺寸full-pitch为16.9nm,即half-pitch为8.5nm。

[0185] 刻蚀性能测试,在氧气等离子体刻蚀(此处以刻蚀气体氧气为例,气体流量为50sccm,功率为30W)下的两组分均聚物膜厚变化具有明显差异,其中,PHSQ 均聚物薄膜(原始膜厚为170nm)在1min的刻蚀后膜厚减少了10nm,而 PPDFMA(原始膜厚为200nm)在1min的刻蚀后膜厚减少了100nm。可见,Si的引入显著增加了刻蚀对比度。

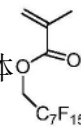
[0186] 实施例8 PHSQ-b-PPDFMA类嵌段聚合物的合成和组装(嵌段聚合物8)

[0187] 将2~3mL叔丁氧基取代的苯乙烯

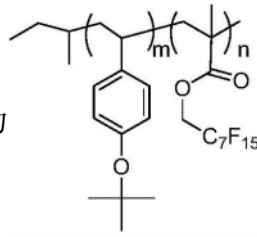


和30~35mL四氢呋喃用二丁基镁溶液

(1M,溶剂为正己烷)在40℃下处理0.5h,转移至反应瓶中。将反应瓶恢复至室温,搅拌均匀,然后置于-80℃的冷浴中,冷却15min。加入0.5~0.6mL sec-BuLi(1.3M,溶剂为正己烷),保

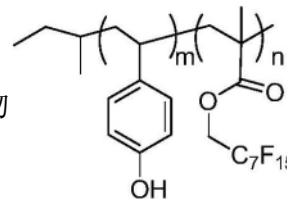
持-80℃反应15min。将干燥好的含氟甲基丙烯酸酯类单体  (1.5~2.5ml) 的温度降至-60℃,滴入反应体系,保持-80℃反应40min。产物在乙醇中沉淀,得到白色固体3.7~4.6g。

[0188] 所得嵌段聚合物8的结构式为



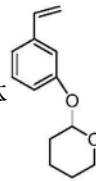
(PtBOS-b-PPDFMA), 随后用三氟乙酸

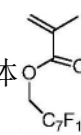
对聚合物中的叔丁氧基水解得到含羟基的嵌段共聚物

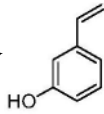


(PHS-b-PPDFMA)。

[0189] 此外,对于间位的羟基也可以采用单体



与含氟丙烯酸酯类单体  随后

用三氟乙酸将第一嵌段水解后形成含  的嵌段聚合物。

[0190] 图15为嵌段共聚物PtBOS-b-PPDFMA的¹H-NMR谱图。

[0191] 图16为水解后的含羟基嵌段共聚物PHS-b-PPDFMA的¹H-NMR谱图。

[0192] 经过GPC分析,嵌段共聚物PtBOS-b-PPDFMA的数均分子量为11000,PDI为1.10。嵌段共聚物PHS-b-PPDFMA的数均分子量为10000,PDI为1.10。

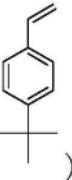
[0193] 为确认聚合物组装形成的相分离组装结构和尺寸,将干燥好的聚合物 PtBOS-b-PPDFMA溶解在四氢呋喃或甲苯中,随后滴涂在硅片上,在热板上加热,特定时间后取下,用冷板冷却。所得的样品用于后期测量SAXS。

[0194] 图17为嵌段共聚物PtBOS-b-PPDFMA自组装之后的SAXS图。

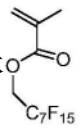
[0195] 从图17可知:嵌段共聚物PtBOS-b-PPDFMA的组装尺寸full-pitch为18.5nm,即half-pitch为9.3nm。

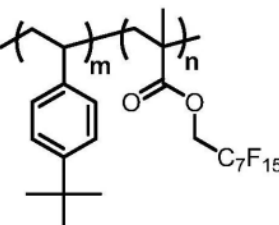
[0196] 刻蚀性能测试,在氧气等离子体刻蚀(此处以刻蚀气体氧气为例,气体流量为50sccm,功率为30W)下的两组分均聚物膜厚变化具有明显差异,其中,PtBOS 均聚物薄膜(原始膜厚为180nm)在1min的刻蚀后膜厚减少了45nm,而 PPDFMA(原始膜厚为260nm)在1min的刻蚀后膜厚减少了90nm。

[0197] 实施例9PtBS-b-PPDFMA类嵌段聚合物的合成和组装(嵌段聚合物9)

[0198] 将2~3mL叔丁基取代的苯乙烯  和30~35mL四氢呋喃用二丁基镁溶液 (1M,

溶剂为正己烷) 在40℃下处理0.5h, 转移至反应瓶中。将反应瓶恢复至室温, 搅拌均匀, 然后置于-80℃的冷浴中, 冷却15min。加入0.5~0.6mL sec-BuLi (1.3M, 溶剂为正己烷), 保持-

80℃反应15min。将干燥好的含氟甲基丙烯酸酯类单体  (1.5~2ml) 的温度降至-60℃, 滴入反应体系, 保持-80℃反应40min。产物在乙醇中沉淀, 得到白色固体3.5~4.5g。

[0199] 所得嵌段聚合物9的结构为: 

[0200] 相关检测结果见表5。

[0201] 刻蚀性能测试, 在氧气等离子体刻蚀 (此处以刻蚀气体氧气为例, 气体流量为50sccm, 功率为30W) 下的两组分均聚物膜厚变化具有明显差异, 其中, PtBS 均聚物薄膜 (原始膜厚为280nm) 在1min的刻蚀后膜厚减少了40nm, 而 PPDFMA (原始膜厚为260nm) 在1min的刻蚀后膜厚减少了90nm。

[0202] 图19为实施例2中嵌段共聚物在硅模板中进行退火后的导向自组装的SEM 图案。

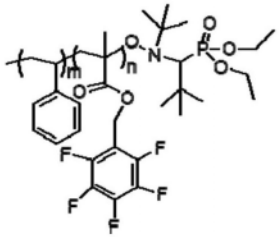
[0203] 从图19可知: 嵌段聚合物在不同尺寸的模板中可以得到相应的组装线条, 并在相应的图案上对两组分进行选择刻蚀, 便可得到条纹图案。

[0204] 图20为实施例3中嵌段共聚物在硅模板中进行退火后的导向的SEM图案自组装图案。

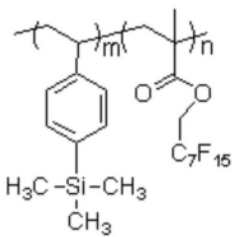
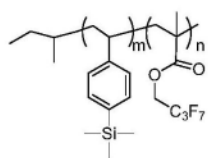
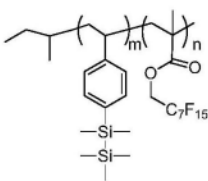
[0205] 从图20可知: 嵌段聚合物在模板中经历不同时间的热退火得到的相应的组装线条, 随后在相应的图案上对两组分进行选择刻蚀, 便可得到条纹图案。

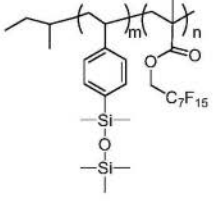
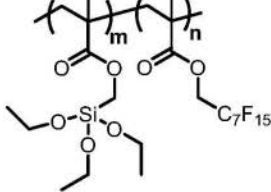
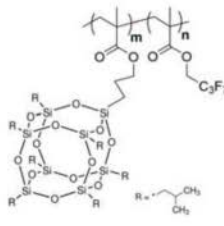
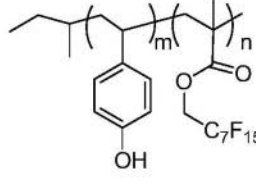
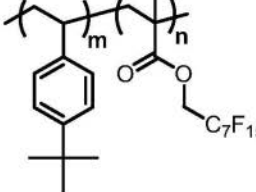
[0206] 方便起见, 实施例1-9所得嵌段共聚物的相关参数汇总如下:

[0207] 表5

实施例	嵌段聚合物	m/n	PDI	数均分子量 [kg mol ⁻¹]	相分离和自 组装所需退 火温度和退 火时间	自组装 间距 (SAXS 结果) /nm
[0208] 1		1.7	1.31	17000	160 °C 10 h	28nm(六角相)

[0209]

2		3.7	1.13	5800	80 °C 5 min	12.0 nm 层状
		2.6	1.15	4500		10.3 nm 层状
		1.4	1.14	3800		9.5 nm 六角柱状
		4.2	1.16	6200		13.3 nm 层状
		4.5	1.15	6800		14.3 nm 层状
3		2.5	1.14	5400	80 °C 5 min	12.4 nm 层状
		2.2	1.15	4700		11.2 nm 层状
		1.9	1.14	4200		10.0 nm 层状
		3.2	1.16	6000		13.8 nm 层状
4		1.3	1.15	4200	80 °C 5 min	10.6 nm 层状
		1.8	1.14	4800		11.5 nm 层状
		2.5	1.16	6400		13.9 nm 层状

5		1.4	1.14	6300	80 °C 5 min	14.5 nm 层状
6		2.1	1.22	5700	80 °C 5 min	14.2 nm 层状
7		0.8	1.17	6500	80 °C 5 min	16.9 nm 层状
[0210]	8	3.2	1.10	11000	80 °C 1 min	18.5 nm 层状
			1.10	10000		18.1 nm 层状
9			1.14	6800	80 °C 1 min	11.2 nm 层状

[0211] 在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考,就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解,在阅读了本发明的上述讲授内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

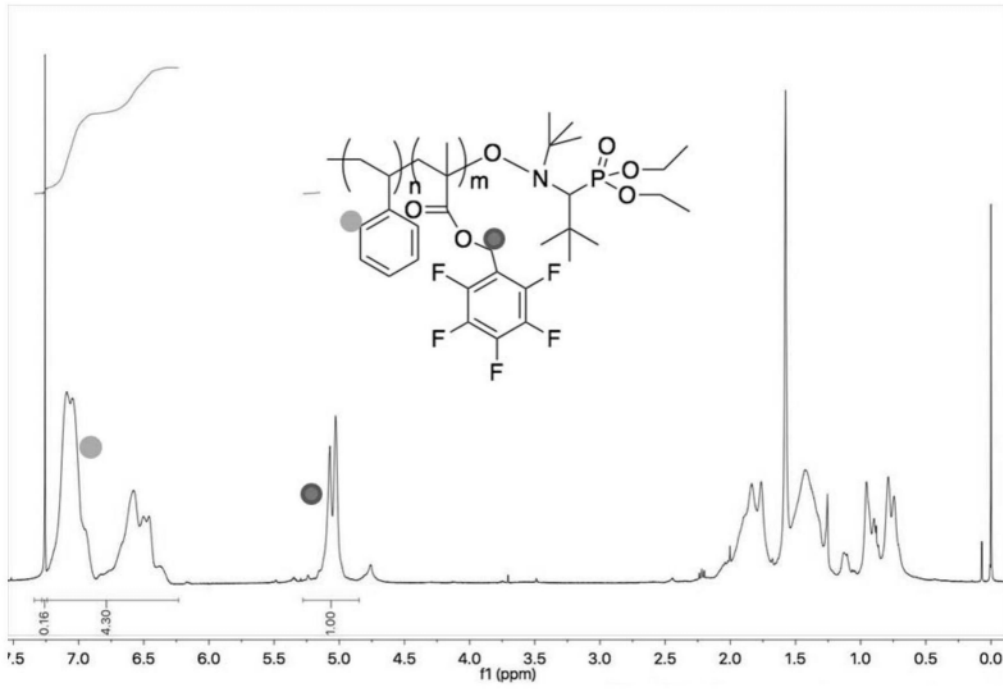


图1

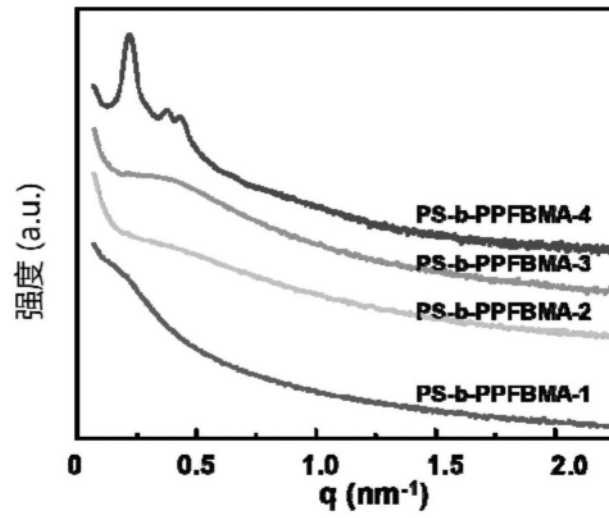


图2

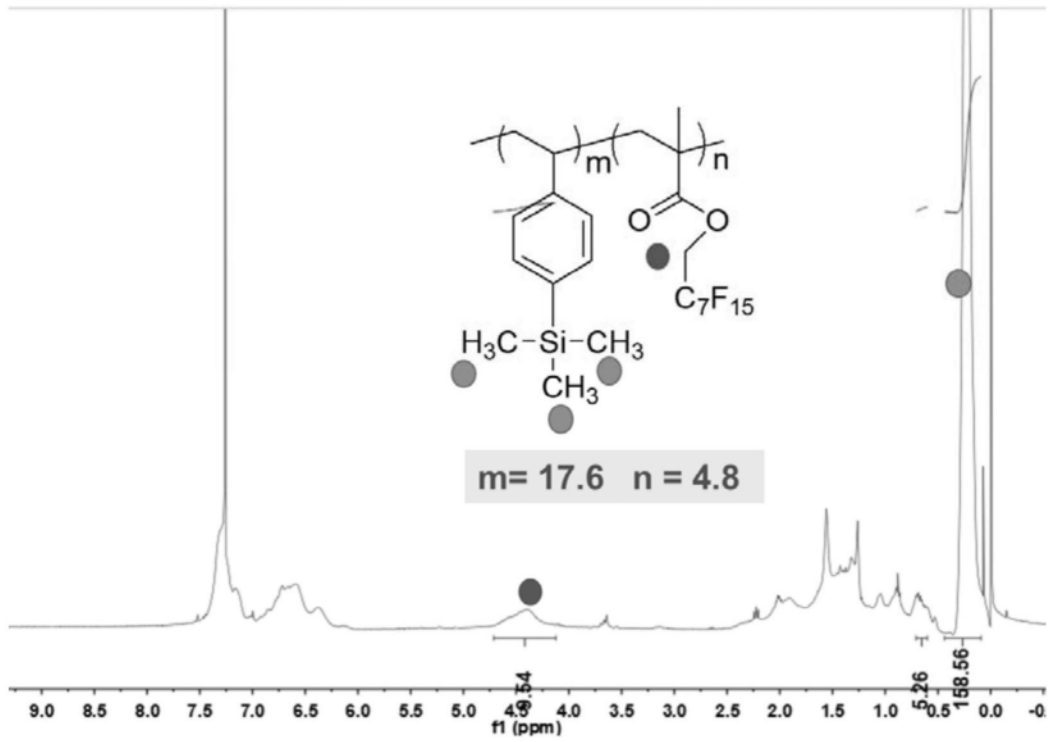


图3

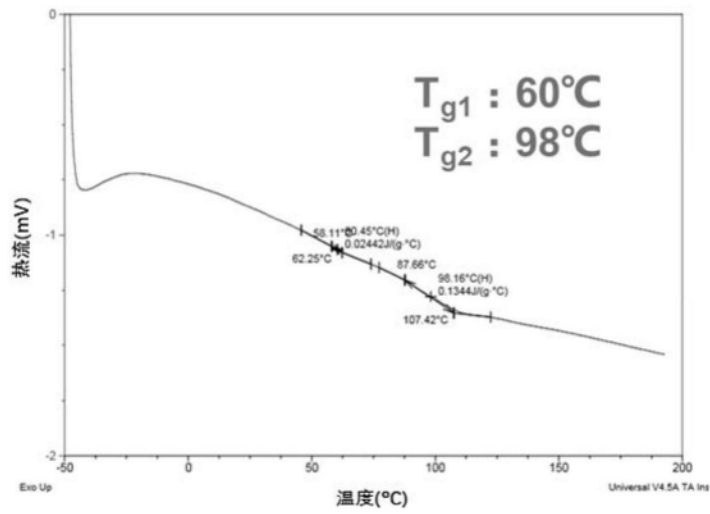


图4

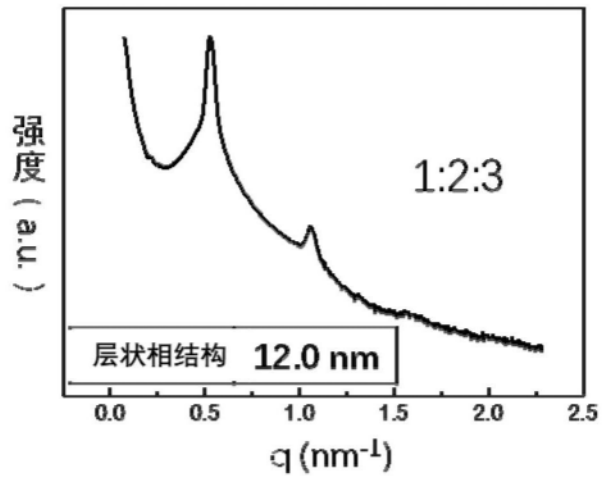


图5

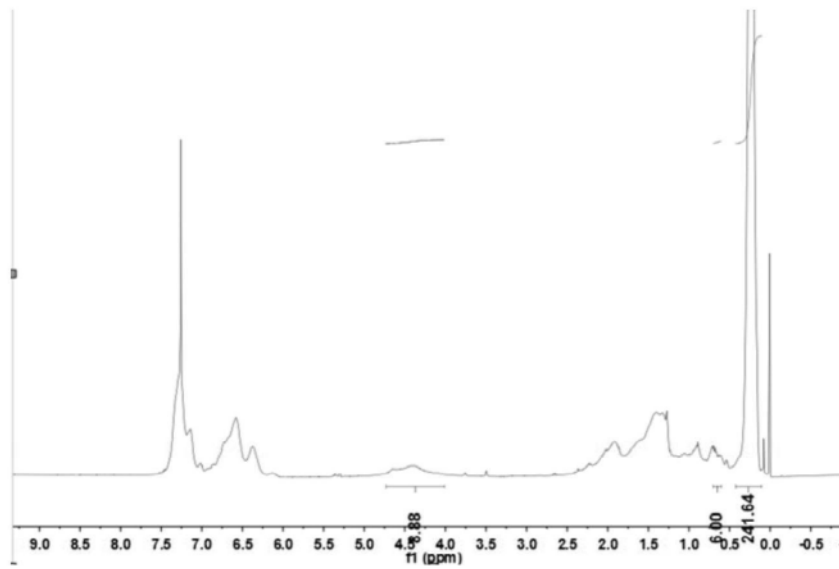


图6

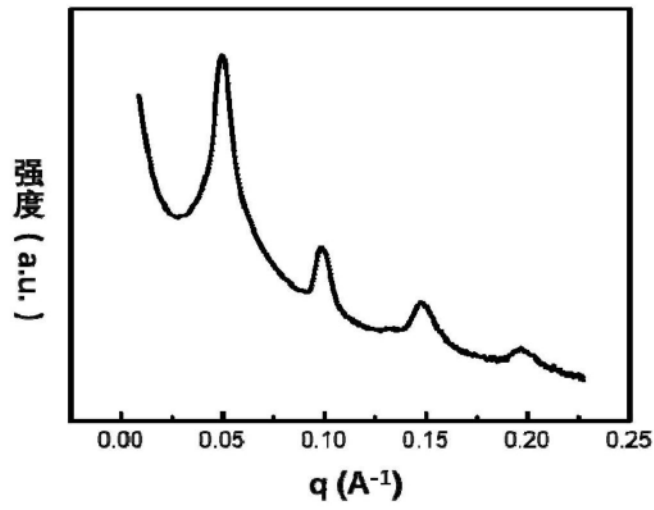


图7

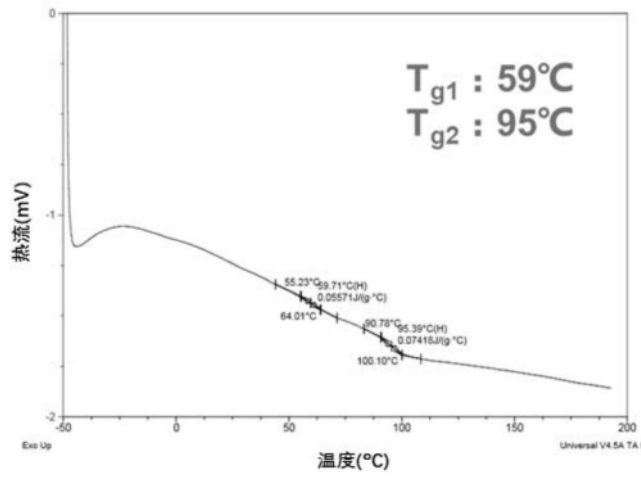


图8

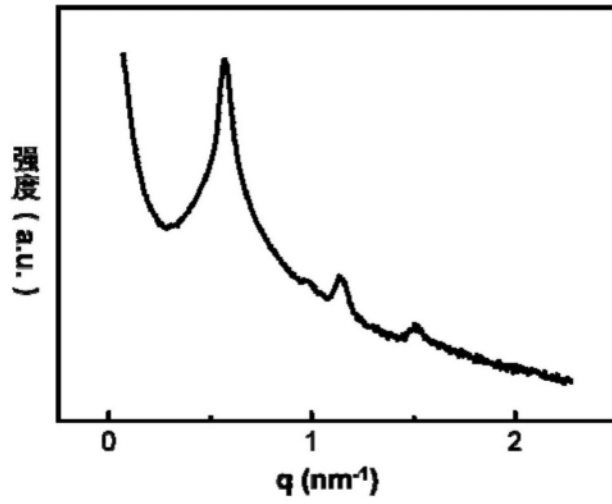


图9

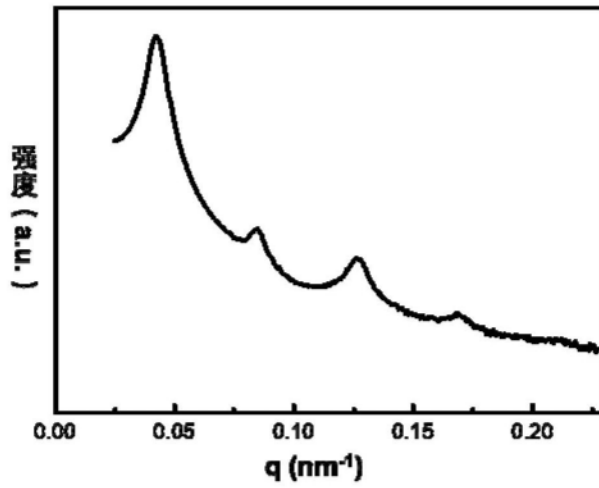


图10

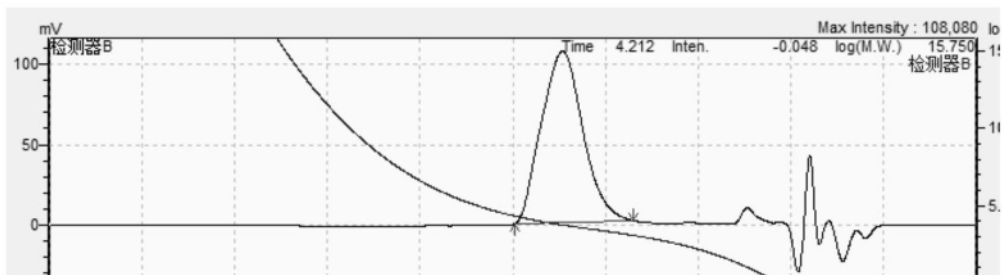


图11

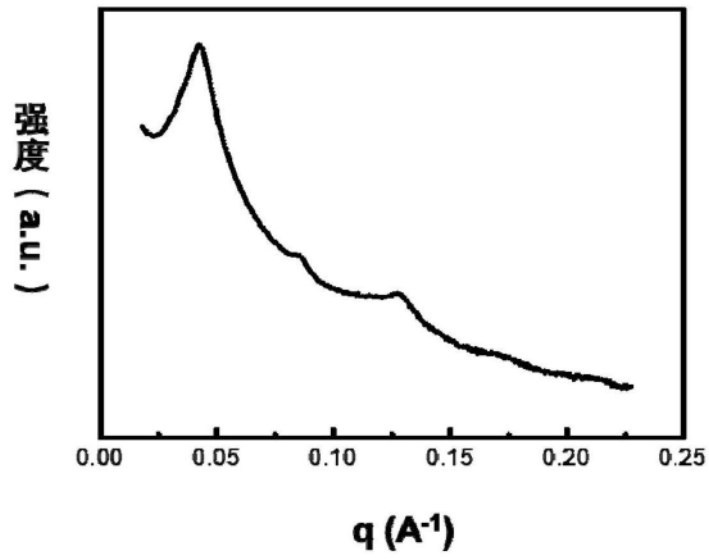


图12

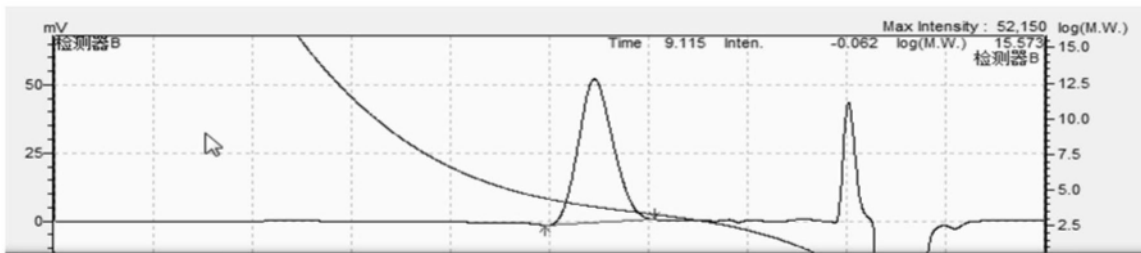


图13

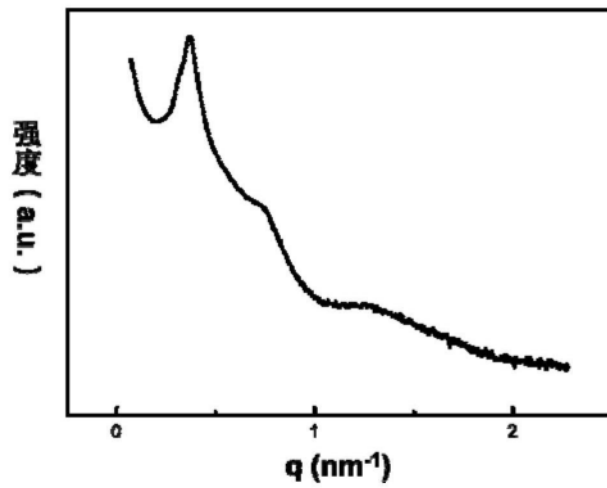


图14

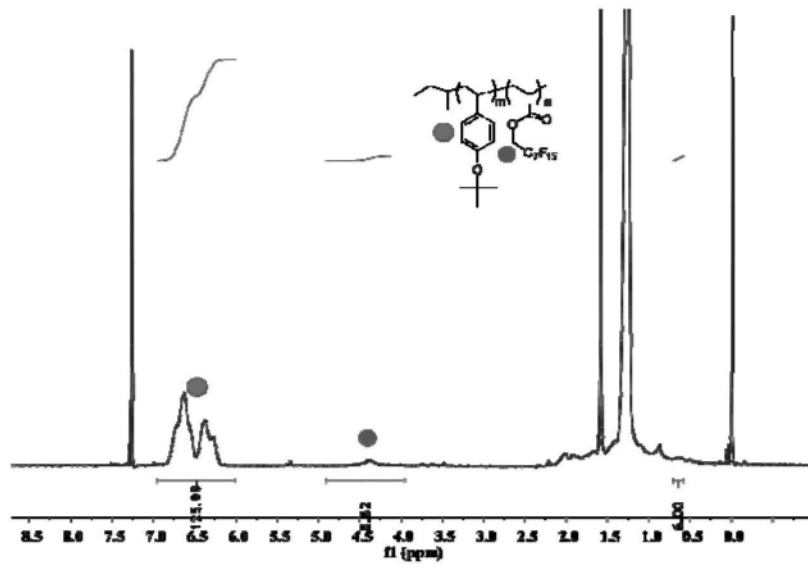


图15

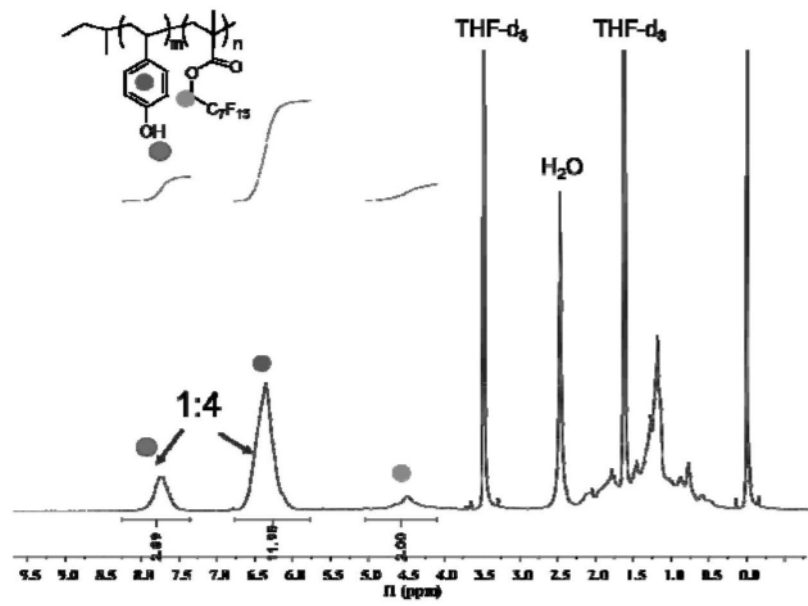


图16

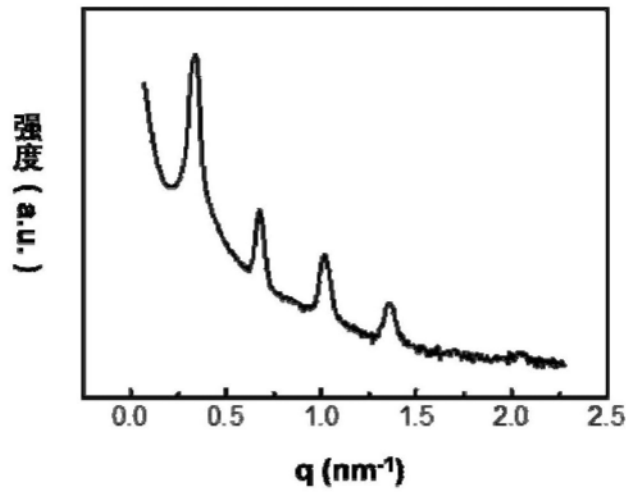


图17

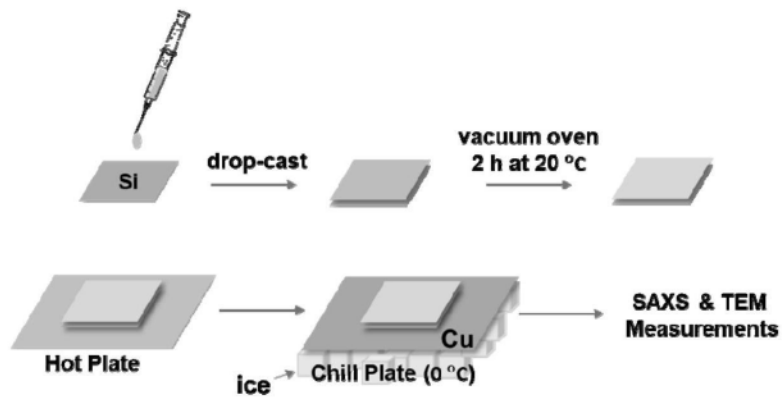


图18

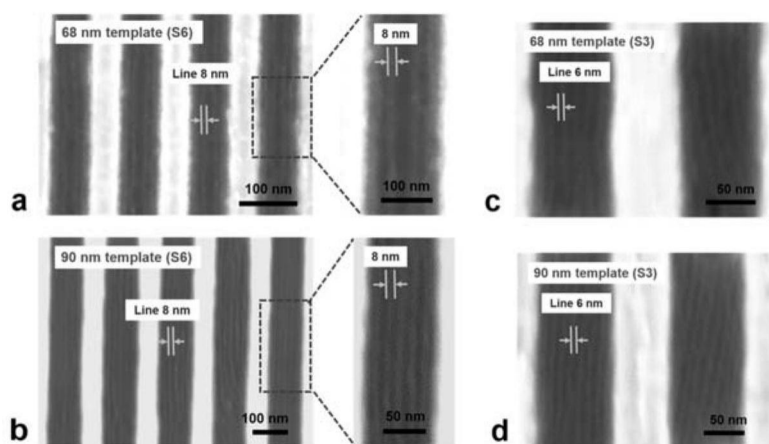


图19

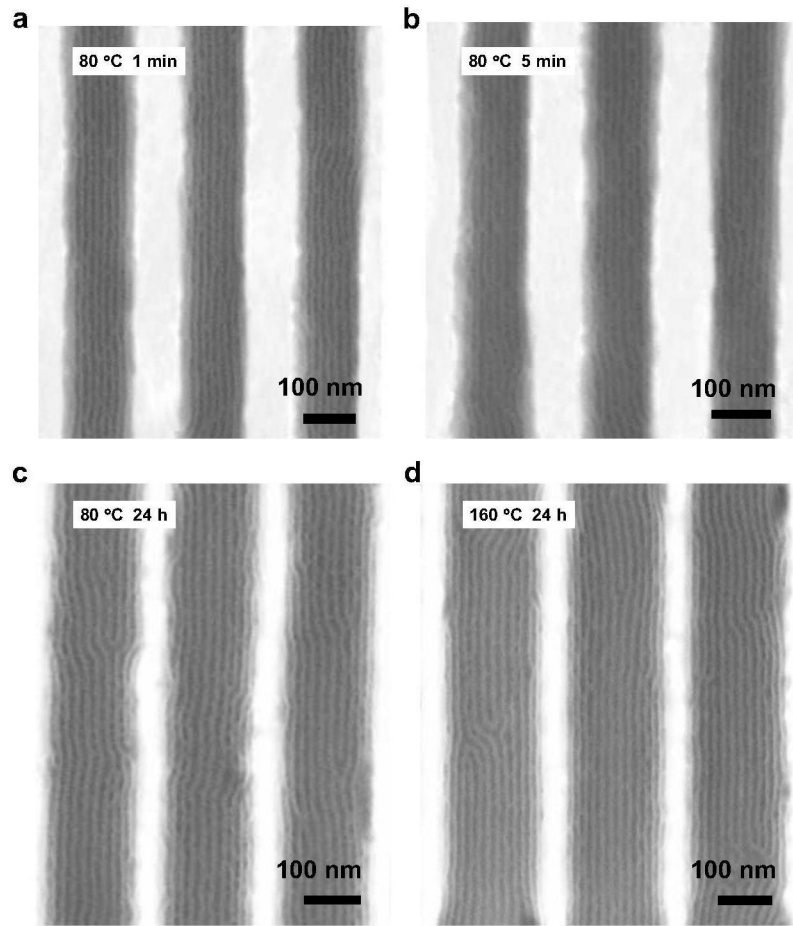


图20