



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105980342 B

(45)授权公告日 2019.02.15

(21)申请号 201480072804.0

(22)申请日 2014.12.08

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105980342 A

(43)申请公布日 2016.09.28

(30)优先权数据

10-2013-0151866 2013.12.06 KR

10-2013-0151865 2013.12.06 KR

10-2013-0151867 2013.12.06 KR

10-2013-0159994 2013.12.20 KR

10-2014-0131964 2014.09.30 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.07.08

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2014/012023 2014.12.08

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/084120 KO 2015.06.11

(73)专利权人 株式会社LG化学

地址 韩国首尔

(72)发明人 金廷根 李济权 朴鲁振 尹圣琇

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 顾晋伟 郑毅

(51)Int.Cl.

C07C 43/215(2006.01)

C08F 297/00(2006.01)

C08F 212/08(2006.01)

(56)对比文件

JP 特开平1-260360 A,1989.10.17,

JP 特开2005-148205 A,2005.06.09,

US 3976672 A,1976.08.24,

WO 2012/144735 A2,2012.10.26,

审查员 吴燕

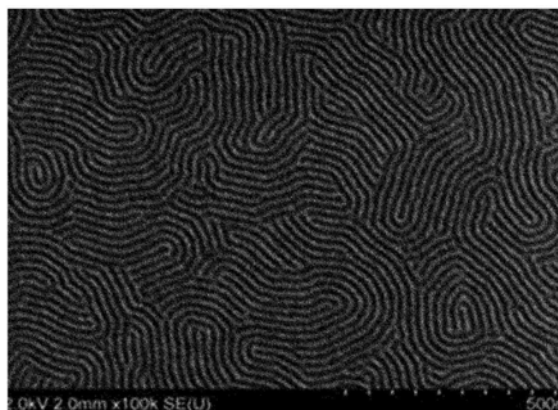
权利要求书1页 说明书29页 附图13页

(54)发明名称

单体和嵌段共聚物

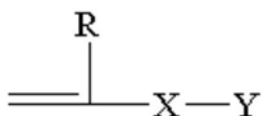
(57)摘要

本发明涉及单体、用于制备嵌段共聚物的方法、嵌段共聚物及其用途。本发明的单体可形成嵌段共聚物,所述嵌段共聚物具有优异的自组装特性和相分离特性且必要时任选地向其提供多种所需的功能。



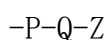
1. 一种制备嵌段共聚物的方法,包括由式1表示的单体制备所述嵌段共聚物,其中所述嵌段共聚物包含由式1表示的单体形成的第一嵌段,以及包含含有至少一个卤原子的芳族结构的第二嵌段:

[式1]



在式1中R是氢或烷基,X是-C(=O)-X₁-或-X₁-C(=O)-,其中X₁是氧原子或硫原子,并且Y是由下式2表示的一价取代基:

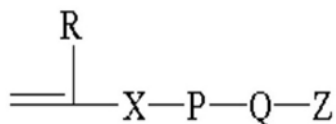
[式2]



在式2中P是具有6至13个碳原子的亚芳基,Q是单键、氧原子或-NR₃-,其中R₃是氢或烷基,以及Z为具有8个或更多个成链原子的链。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述R是氢或具有1至4个碳原子的烷基。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述X是-C(=O)-O-或-O-C(=O)-。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述X是-C(=O)-O-。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述链包含8至20个成链原子。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述成链原子是碳、氧、氮或硫。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述成链原子是碳或氧。
8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述链为线性烃链。
9. 根据权利要求1所述的方法,所述单体由式3表示:

[式3]



在式3中R是氢或具有1至4个碳原子的烷基,X是-C(=O)-O-,P是具有6至12个碳原子的亚芳基,Q是氧原子,以及Z是具有8个或更多个成链原子的链。

单体和嵌段共聚物

技术领域

[0001] 本发明涉及单体和使用所述单体制备嵌段共聚物的方法。

背景技术

[0002] 嵌段共聚物具有这样的分子结构：其中具有化学上彼此不同结构的聚合物亚单元通过共价键连接。嵌段共聚物能够通过相分离形成周期性排列的结构，例如球形、柱形或层状。通过嵌段共聚物的自组装而形成的结构的区域尺寸可在宽的范围调节，并可制备多种形状的结构。因此，其可用于通过光刻的图案形成方法、多种磁记录介质或新一代纳米装置（例如金属点、量子点或纳米线）、高密度磁储存介质等。

发明内容

[0003] 技术目的

[0004] 本发明的一个目的是提供单体及使用其制备嵌段共聚物的方法。本发明的主要目的可以是提供能够形成嵌段共聚物的新单体，所述嵌段共聚物具有形成自组装结构或相分离结构的能力且其多种功能可通过另外的可控性得到改善。

[0005] 技术方案

[0006] 除非另有定义，否则如本文中使用的术语“烷基”可指具有1至20个、1至16个、1至12个、1至8个、或1至4个碳原子的烷基。烷基可具有线性、支化或环状结构，并且可任选地被至少一个取代基取代。

[0007] 除非另有定义，否则如本文中使用的术语“烷氧基”可指具有1至20个、1至16个、1至12个、1至8个、或1至4个碳原子的烷氧基。烷氧基可具有线性、支化或环状结构，并且可任选地被至少一个取代基取代。

[0008] 除非另有定义，否则如本文中使用的术语“烯基或炔基”可指具有2至20个、2至16个、2至12个、2至8个、或2至4个碳原子的烯基或炔基。烯基或炔基可具有线性、支化或环状结构，并且可任选地被至少一个取代基取代。

[0009] 除非另有定义，否则如本文中使用的术语“亚烷基”可指具有1至20个、1至16个、1至12个、1至8个、或1至4个碳原子的亚烷基。亚烷基可具有线性、支化或环状结构，并且可任选地被至少一个取代基取代。

[0010] 除非另有定义，否则如本文中使用的术语“亚烯基或亚炔基”可指具有2至20个、2至16个、2至12个、2至8个、或2至4个碳原子的亚烯基或亚炔基。亚烯基或亚炔基可具有线性、支化或环状结构，并且可任选地被至少一个取代基取代。

[0011] 除非另有定义，否则如本文中使用的术语“芳基或亚芳基”可为衍生自以下的一价或二价取代基：包含一个苯环结构或者其中至少两个苯环以共享一个或两个碳原子或通过任意的连接基团连接的结构化合物，或此化合物的衍生物。除非另有定义，否则芳基或亚芳基可为具有6至30个、6至25个、6至21个、6至18个、或6至13个碳原子的芳基。

[0012] 如本文中使用的术语“芳族结构”可指芳基或亚芳基。

[0013] 除非另有定义,否则如本文中使用的术语“脂环族结构”可指不为芳族环状结构的环状烃结构。除非另有定义,否则脂环族结构可为具有3至30个、3至25个、3至21个、3至18个、或3至13个碳原子的结构。

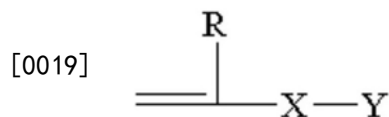
[0014] 如本文中使用的术语“单键”可指其中在相应位置没有原子的情况。例如,其中在由“A-B-C”表示的结构中“B”是单键的情况意指在“B”位置没有原子,并因此由“A-C”表示的结构通过“A”直接与“C”连接而形成。

[0015] 可任选地取代烷基、烯基、炔基、亚烷基、亚烯基、亚炔基、烷氧基、芳基、亚芳基、链、芳族结构等的取代基可为羟基、卤原子、羧基、缩水甘油基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、硫醇基、烷基、烯基、炔基、亚烷基、亚烯基、亚炔基、烷氧基或芳基,但不限于此。

[0016] 在一个实施方案中,可提供具有新结构且能够形成嵌段共聚物的如由下式1表示的单体。

[0017] 用于形成嵌段共聚物的单体由下式1表示:

[0018] [式1]



[0020] 在式1中,R是氢或烷基,并且X是单键、氧原子、硫原子、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、羰基、亚烷基、亚烯基、亚炔基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}_1-$ 或 $-\text{X}_1-\text{C}(=\text{O})-$ 。在上述中, X_1 可以是氧原子、硫原子、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、亚烷基、亚烯基或亚炔基,并且Y可以是包含与具有8或更多个成链原子的链连接的环状结构的一价取代基。

[0021] 在另一个实施方案中,在式1中,X可以是单键、氧原子、羰基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 或 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$;或者X可以是 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$,但不限于此。

[0022] 在式1中,一价取代基Y包含由至少8个成链原子形成的链结构。

[0023] 如本文中使用的术语“成链原子”是指形成某一链的线性结构的原子。所述链可具有线性或支化结构;然而,成链原子的数目仅以形成最长直链的原子的数目计算。因此,在其中成链原子是碳原子的情况下,其他原子(例如与碳原子连接的氢原子等)不计入成链原子的数目。此外,在支链的情况下,成链原子的数目是形成最长链的原子的数目。例如,链为正戊基,所有的成链原子是碳原子且其数目为5。如果链是2-甲基戊基,所有的成链原子也为碳原子且其数目为5。成链原子可以是碳、氧、硫或氮等,并且合适的成链原子可以是碳、氧或氮;或者碳或氧。成链原子的数目可为8或更多、9或更多、10或更多、11或更多、或者12或更多。成链原子数可为30或更少、25或更少、20或更少、或者16或更少。

[0024] 当式1的化合物形成嵌段共聚物时,由于链的存在,嵌段共聚物可显示出优异的自组装特性。

[0025] 在一个实施方案中,链可为线性烃链,如线性烷基。在这种情况下,所述烷基可为具有8个或更多个、8至30个、8至25个、8至20个、或8至16个碳原子的烷基。烷基的至少一个碳原子可任选地被氧原子取代,并且烷基的至少一个氢原子可任选地被另外的取代基取代。

[0026] 在式1中,Y可以包含环状结构。链可与所述环状结构连接。由化合物形成的嵌段共

聚物的自组装特性可由于环状结构得到进一步改善。环状结构可为芳族结构或脂环族结构。

[0027] 链可直接与环状结构连接或可通过连接基团与环状结构连接。作为连接基团,可例举如下:氧原子、硫原子、 $-NR_1-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、羰基、亚烷基、亚烯基、亚炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$ 。在上述中, R_1 可以是氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基,并且 X_1 可以是单键、氧原子、硫原子、 $-NR_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、亚烷基、亚烯基或亚炔基,并且在上述中, R_2 可以是氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基。合适的连接基团可以是氧原子或氮原子。例如,链可通过氧原子或氮原子与芳族结构连接。在这种情况下,所述连接基团可以是氧原子或 $-NR_1-$,其中 R_1 可以是氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基。

[0028] 在一个实施方案中,式1的Y可由下式2表示。

[0029] [式2]

[0030] $-P-Q-Z$

[0031] 在式2中,P可以是亚芳基,Q可以是单键、氧原子或 $-NR_3-$,其中 R_3 可以是氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基,并且Z可以是具有至少8个成链原子的链。在其中式1的Y是式2的取代基的情况下,式2的P可直接与式1的X连接。

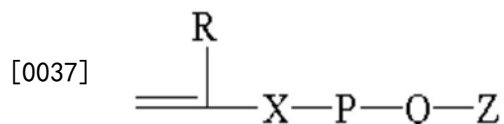
[0032] 在式2中,合适的P可以是具有6至12个碳原子的亚芳基,例如亚苯基,但不限于此。

[0033] 在式2中,合适的Q可以是氧原子或 $-NR_1-$,其中 R_1 可以是氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基。

[0034] 作为式1的单体的合适的实施方案,可例举如下式1的单体:其中R是氢原子或烷基;或者氢原子或具有1至4个碳原子的烷基,X是 $-C(=O)-O-$ 且Y是式2的取代基,其中P是具有6至12个碳原子的亚芳基或亚苯基,Q是氧原子且Z是具有8个或更多个成链原子的链。

[0035] 因此,作为合适的实施方案,可例举下式3的单体。

[0036] [式3]



[0038] 在式3中,R是氢原子或具有1至4个碳原子的烷基,X是 $-C(=O)-O-$,P是具有6至12个碳原子的亚芳基,Q是氧原子,并且Z是上述具有8个或更多个成链原子的链。

[0039] 本申请的另一个实施方案涉及用于制备嵌段共聚物的方法,包括通过使单体聚合形成嵌段的步骤。

[0040] 用于制备嵌段共聚物的具体方法没有特别限制,只要其包括通过使用上述单体形成嵌段共聚物的至少一个嵌段的步骤即可。

[0041] 例如,可使用单体通过活性自由基聚合反应(LRP)制备嵌段共聚物。例如,存在以下方法:例如阴离子聚合反应,其中在无机酸盐(如碱金属盐或碱土金属盐)的存在下,通过使用有机稀土金属配合物或有机碱金属化合物作为聚合引发剂合成嵌段共聚物;阴离子聚合反应,其中在有机铝化合物的存在下,通过使用有机碱金属化合物作为聚合引发剂合成嵌段共聚物;使用原子转移自由基聚合剂作为聚合控制剂的原子转移自由基聚合反应(ATRP);电子转移再生活化剂(ATGET)的原子转移自由基聚合反应ATRP,使用原子转移自由基聚合剂作为聚合控制剂,在产生电子的有机或无机还原剂的存在下进行聚合反应;引发

剂持续再生活化剂(ICAR)的原子转移自由基聚合反应ATRP;使用无机还原剂作为可逆加成-开环链转移剂的可逆加成-开环链转移(RAFT)聚合反应;以及使用有机碲化合物作为引发剂的方法,合适的方法可选自上述方法。

[0042] 在一个实施方案中,嵌段共聚物可通过包括如下的方法制备:在自由基引发剂和活性自由基聚合试剂的存在下,通过活性自由基聚合反应使包含能够形成嵌段的单体的材料聚合。

[0043] 在嵌段共聚物的制备中,用于形成与由上述单体形成的嵌段一起包含在嵌段共聚物中的其他嵌段的方法没有特别限制,并且其他嵌段可考虑到待形成的嵌段种类通过选择合适的单体来形成。

[0044] 用于制备嵌段共聚物的方法还可包括使通过上述方法产生的聚合产物在非溶剂中沉淀。

[0045] 考虑到聚合效率可适当地选择自由基引发剂的种类而没有特别限制,并且可使用偶氮化合物(如偶氮二异丁腈(AIBN)或2,2'-偶氮双-(2,4-二甲基戊腈))或过氧化物化合物(如过氧化苯甲酰(BPO)或二叔丁基过氧化物(DTBP))。

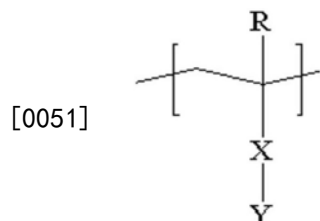
[0046] LRP可在溶剂例如二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯苯、二氯苯、苯、甲苯、丙酮、氯仿、四氢呋喃、二氧六环、单甘醇二甲醚(monoglyme)、二甘醇二甲醚、二甲基甲酰胺、二甲亚砜或二甲基乙酰胺中进行。

[0047] 作为非溶剂,例如,可以使用醇(如甲醇、乙醇、正丙醇或异丙醇)、二醇(如乙二醇)、或醚化合物(如正己烷、环己烷、正庚烷或石油醚)而没有限制。

[0048] 本申请的另一个实施方案涉及包含通过使用单体形成的嵌段(在下文中,可称为第一嵌段)的嵌段共聚物。

[0049] 嵌段可由例如式4表示。

[0050] [式4]

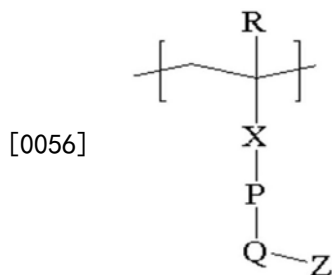


[0052] 在式4中,R、X和Y可分别与式1的R、X和Y描述的相同。

[0053] 因此,在式4中,R可以是氢或具有1至4个碳原子的烷基,X可以是单键、氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、羰基、亚烷基、亚烯基、亚炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$,其中 X_1 可以是氧原子、硫原子、 $-S(=O)_2-$ 、亚烷基、亚烯基或亚炔基,并且Y可以是包含与具有8个或更多个成链原子的链连接的环状结构的一价取代基。上述描述可以同样方式应用于上述每种取代基的具体类型。

[0054] 在一个实施方案中,第一嵌段可为式4的嵌段,其中R是氢或烷基;或者氢或具有1至4个碳原子的烷基,X是 $-C(=O)-O-$,并且Y是由式2表示的取代基。这样的嵌段可称为1A嵌段,但不限于此。这种嵌段可由下式5表示。

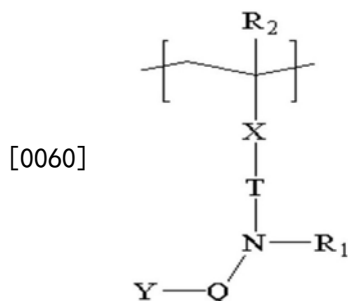
[0055] [式5]



[0057] 在式5中,R可以是氢原子或具有1至4个碳原子的烷基,X可以是单键、氧原子、-C(=O)-O-或-O-C(=O)-,P可以是亚芳基,Q可以是氧原子或-NR₃-,其中R₃可以是氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基,Z是具有8个或更多个成链原子的链。在另一个实施方案中,式5的Q可以是氧原子。

[0058] 在另一个实施方案中,第一嵌段可为由式6表示的嵌段。本文中可将这样的第一嵌段称为1B嵌段。

[0059] [式6]



[0061] 在式6中,R₁和R₂可各自独立地为氢或具有1至4个碳原子的烷基,X可以是单键、氧原子、硫原子、-S(=O)₂-、羰基、亚烷基、亚烯基、亚炔基、-C(=O)-X₁-或-X₁-C(=O)-,其中X₁可以是单键、氧原子、硫原子、-S(=O)₂-、亚烷基、亚烯基或亚炔基,T可以是单键或亚芳基,Q可以是单键或羰基,并且Y可以是具有至少8个成链原子的链。

[0062] 在式6的1B嵌段中,X可以是单键、氧原子、羰基、-C(=O)-O-或-O-C(=O)-。

[0063] 上述关于式1的描述可以类似方式应用于1B嵌段中的链Y的特定实施方案。

[0064] 在另一个实施方案中,第一嵌段可为由式4至6中的至少一个表示的嵌段,其中具有8个或更多个成链原子的链的至少一个成链原子的电负性为3或更高。在另一个实施方案中,成链原子的电负性可为3.7或更低。在本文中,可将这样的嵌段称为1C嵌段。作为电负性为3或更高的原子,可例举氮原子或氧原子,但不限于此。

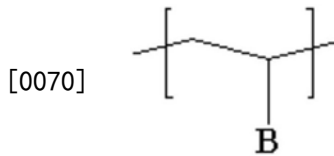
[0065] 与第一嵌段(如1A、1B或1C嵌段)一起包含在嵌段共聚物中的另一种嵌段(在下文中,可称为第二嵌段)的类型没有特别限制。

[0066] 例如,第二嵌段可为聚乙烯吡咯烷酮嵌段、聚乳酸嵌段、聚乙烯吡啶嵌段、聚苯乙烯嵌段(如聚苯乙烯嵌段或聚三甲基甲硅烷基苯乙烯)、聚环氧烷嵌段(如聚环氧乙烷嵌段)或聚烯烃嵌段(如聚乙烯嵌段或聚异戊二烯嵌段或聚丁二烯嵌段)。可将本文中使用的这样的嵌段称为2A嵌段。

[0067] 在一个实施方案中,与第一嵌段(如1A、1B或1C嵌段)一起包含在嵌段共聚物中的第二嵌段可为包含含有至少一个卤原子的芳族结构的嵌段。

[0068] 这样的第二嵌段可例如由下式7表示并且可称为2B嵌段。

[0069] [式7]



[0071] 在式7中,B可为具有包含至少一个卤原子的芳族结构的一价取代基。

[0072] 这样的第二嵌段可以有效地与上述第一嵌段相互作用,使得嵌段共聚物可具有优异的自组装特性。

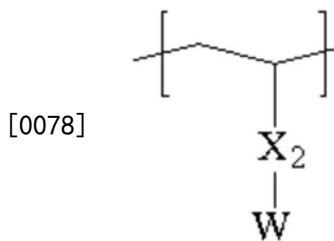
[0073] 式7的芳族结构可为例如具有6至18个、或6至12个碳原子的芳族结构。

[0074] 此外,式7中包含的卤原子可为但不限于氟原子或氯原子,并且适当地为氟原子。

[0075] 在一个实施方案中,式7的B可为具有含有6至12个碳原子的芳族结构的一价取代基,其被1个或更多个、2个或更多个、3个或更多个、4个或更多个、或者5个或更多个卤原子取代。卤原子数的上限没有特别限制,但可为10个或更少个、9个或更少个、8个或更少个、7个或更少个、或者6个或更少个卤原子。

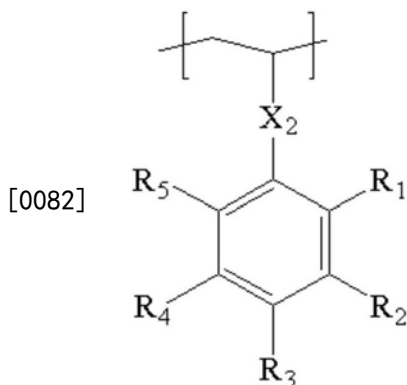
[0076] 例如,由式7表示的嵌段(其为2B嵌段)可由下式8表示。

[0077] [式8]

[0079] 在式8中,X₂可以是单键、氧原子、硫原子、-S(=O)₂-、亚烷基、亚烯基、亚炔基、-C(=O)-X₁-或-X₁-C(=O)-,其中X₁是单键、氧原子、硫原子、-S(=O)₂-、亚烷基、亚烯基或亚炔基,并且W可以是被至少一个卤原子取代的芳基。在上述中,W可以是被至少一个卤原子取代的芳基,例如,具有6至12个碳原子且被2个或更多个、3个或更多个、4个或更多个、或5个或更多个卤原子取代的芳基。

[0080] 2B嵌段可以例如由下式9表示。

[0081] [式9]

[0083] 在式9中,X₂可以是单键、氧原子、硫原子、-S(=O)₂-、亚烷基、亚烯基、亚炔基、-C(=O)-X₁-或-X₁-C(=O)-,其中X₁是单键、氧原子、硫原子、-S(=O)₂-、亚烷基、亚烯基或亚炔基,并且R₁至R₅可各自独立地为氢、烷基、卤代烷基或卤原子。R₁至R₅中包含的卤原子的数

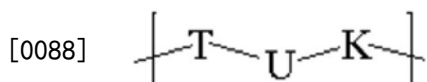
目为1或更多。

[0084] 在式9中,在另一个实施方案中, X_2 可以是单键、氧原子、亚烷基、 $-C(=O)-O-$ 或 $-O-C(=O)-$ 。

[0085] 在式9中, R_1 至 R_5 可各自独立地为氢、烷基、卤代烷基或卤原子,并且 R_1 至 R_5 可包含1个或更多个、2个或更多个、3个或更多个、4个或更多个、或者5个或更多个卤原子,例如氟原子。 R_1 至 R_5 中包含的卤原子(如氟原子)数可为例如10或更少、9或更少、8或更少、7或更少、6或更少。

[0086] 在一个实施方案中,第二嵌段可为由式10表示的嵌段。可将本文中使用的这样的嵌段称为2C嵌段。

[0087] [式10]



[0089] 在式10中,T和K可各自独立地为氧原子或单键,并且U可以是亚烷基。

[0090] 在一个实施方案中,在2C嵌段中,式10的U可以是具有1至20个、1至16个、1至12个、1至8个、或1至4个碳原子的亚烷基。

[0091] 在另一个实施方案中,2C嵌段可为式10的嵌段,其中式10的T和K中的一个为单键,而式10的T和K中的另一个为氧原子。在上述嵌段中,U可以是具有1至20个、1至16个、1至12个、1至8个、或1至4个碳原子的亚烷基。

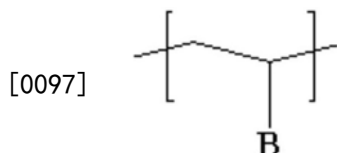
[0092] 在又一个实施方案中,2C嵌段可为式10的嵌段,其中式10的T和K均为氧原子。在上述嵌段中,U可以是具有1至20个、1至16个、1至12个、1至8个、或1至4个碳原子的亚烷基。

[0093] 在又一个实施方案中,第二嵌段可为包含至少一个金属原子或类金属原子的嵌段。可将这样的嵌段称为2D嵌段。当对例如包含自组装嵌段共聚物的膜进行蚀刻处理时,这种嵌段可提高蚀刻选择性。

[0094] 2D嵌段中的金属原子或类金属原子可以是硅原子、铁原子或硼原子,但没有特别限制,只要其可由于与嵌段共聚物中的另一种原子的差异而显示出合适的蚀刻选择性即可。2D嵌段可包含金属或类金属原子以及1个或更多个、2个或更多个、3个或更多个、4个或更多个、或者5个或更多个卤原子,例如,氟原子。2D嵌段可包含10个或更少个、9个或更少个、8个或更少个、7个或更少个、或6个或更少个卤原子(如氟原子)。

[0095] 2D嵌段可由式11表示。

[0096] [式11]

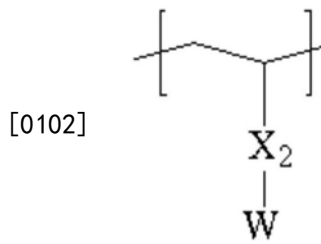


[0098] 在式11中,B可为具有芳族结构的一价取代基,所述芳族结构包含卤原子和具有金属原子或类金属原子的取代基。

[0099] 式11的芳族结构可为具有6至12个碳原子的芳族结构,例如,芳基或亚芳基。

[0100] 式11的2D嵌段可由下式12表示。

[0101] [式12]



[0103] 在式12中, X_2 可以是单键、氧原子、硫原子、 $-NR_1-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、亚烷基、亚烯基、亚炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$, 其中 R_1 是氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基, 并且 X_1 是单键、氧原子、硫原子、 $-NR_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、亚烷基、亚烯基或亚炔基, 并且 W 可以是包含至少一个卤原子和包含金属原子或类金属原子的取代基的芳基。

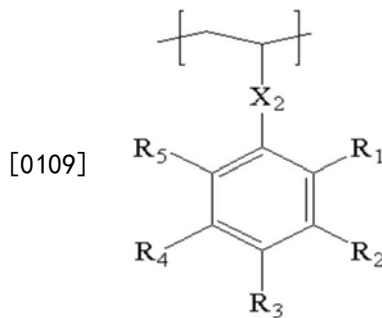
[0104] 在上述中, W 可以是具有6至12个碳原子并包含至少一个卤原子和含有金属原子或类金属原子的取代基的芳基。

[0105] 芳基可包含至少1个或1至3个含有金属原子或类金属原子的取代基, 和1个或更多个、2个或更多个、3个或更多个、4个或更多个、或5个或更多个卤原子。

[0106] 其中可包含10个或更少个、9个或更少个、8个或更少个、7个或更少个、或6个或更少个卤原子。

[0107] 式12的2D嵌段可由下式13表示。

[0108] [式13]



[0110] 在式13中, X_2 可以是单键、氧原子、硫原子、 $-NR_1-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、亚烷基、亚烯基、亚炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$, 其中 R_1 可以是氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基, 并且 X_1 可以是单键、氧原子、硫原子、 $-NR_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、亚烷基、亚烯基或亚炔基, R_1 至 R_5 可各自独立地为氢、烷基、卤代烷基、卤原子或包含金属或类金属原子的取代基, 前提条件是 R_1 至 R_5 中的至少一个包含卤原子, 并且 R_1 至 R_5 中的至少一个为包含金属或类金属原子的取代基。

[0111] 在式13中, R_1 至 R_5 中的1个或更多个、1至3个、或1至2个可为包含金属或类金属原子的取代基。

[0112] 在式13中, 在 R_1 至 R_5 中, 可包含1个或更多个、2个或更多个、3个或更多个、4个或更多个、或5个或更多个卤原子。 R_1 至 R_5 中包含的卤原子的数目可为10或更少、9或更少、8或更少、7或更少、或6或更少。

[0113] 上述包含金属或类金属原子的取代基可为碳硼烷基(carboranyl group)或倍半硅氧烷基(silsesquioxanyl group)(如多面体低聚倍半硅氧烷基)、二茂铁基或三烷基甲硅烷氧基。然而, 其没有特别限制, 只要选择其以便通过包含至少一个金属或类金属原子获得蚀刻选择性即可。

[0114] 在又一个实施方案中, 第二嵌段可为包含电负性为3或更高且不是卤原子的原子

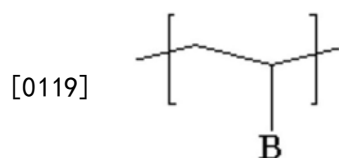
(在下文中,称为非卤素原子)的嵌段。可将这样的嵌段称为2E嵌段。在另一个实施方案中,2E嵌段中的非卤素原子的电负性可为3.7或更低。

[0115] 2E嵌段中的非卤素原子可以是但不限于氮原子或氧原子。

[0116] 2E嵌段可包含电负性为3或更高的非卤素原子以及1个或多个、2个或多个、3个或多个、4个或多个、或5个或多个卤原子,例如,氟原子。2E嵌段中的卤原子(如氟原子)的数目可为10或更少、9或更少、8或更少、7或更少、或6或更少。

[0117] 2E嵌段可由式14表示。

[0118] [式14]

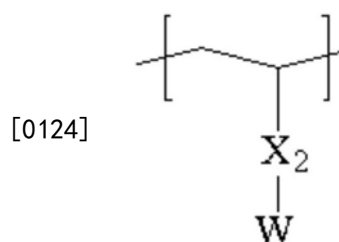


[0120] 在式14中,B可为具有芳族结构的一价取代基,所述芳族结构包含含有电负性为3或更高的非卤素原子的取代基并包含卤原子。

[0121] 式14的芳族结构可为具有6至12个碳原子的芳族结构,例如,芳基或亚芳基。

[0122] 在另一个实施方案中,式14的嵌段可由下式15表示。

[0123] [式15]



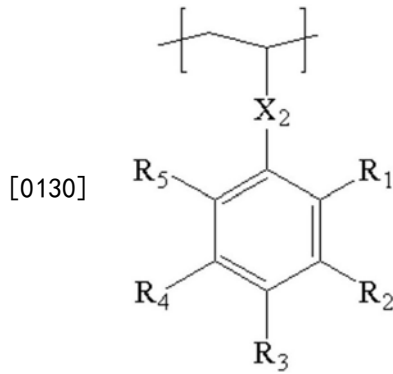
[0125] 在式15中,X₂可以是单键、氧原子、硫原子、-NR₁-、-S(=O)₂-、亚烷基、亚烯基、亚炔基、-C(=O)-X₁-或-X₁-C(=O)-,其中R₁可以是氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基,并且X₁可以是单键、氧原子、硫原子、-NR₂-、-S(=O)₂-、亚烷基、亚烯基或亚炔基,并且W可以是芳基,其包含含有电负性为3或更高的非卤素原子的取代基和至少一个卤原子。

[0126] 在上述中,W可以是具有6至12个碳原子、包含含有电负性为3或更高的非卤素原子的取代基并包含至少一个卤原子的芳基。

[0127] 这样的芳基可包含至少1个、或1至3个含有电负性为3或更高的非卤素原子的取代基。此外,所述芳基可包含1个或多个、2个或多个、3个或多个、4个或多个、或5个或多个卤原子。在上述中,所述芳基可包含10个或更少个、9个或更少个、8个或更少个、7个或更少个、或6个或更少个卤原子。

[0128] 在另一个实施方案中,式15的嵌段可由式16表示。

[0129] [式16]



[0131] 在式16中, X₂可以是单键、氧原子、硫原子、-NR₁-、-S(=O)₂-、亚烷基、亚烯基、亚炔基、-C(=O)-X₁-或-X₁-C(=O)-, 其中R₁可以是氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基, 并且X₁可以是单键、氧原子、硫原子、-NR₂-、-S(=O)₂-、亚烷基、亚烯基或亚炔基, 并且R₁至R₅可各自独立地为氢、烷基、卤代烷基、卤原子和包含电负性为3或更高的非卤素原子的取代基。在上述中, R₁至R₅中的至少一个为卤原子, 并且R₁至R₅中的至少一个为包含电负性为3或更高的非卤素原子的取代基。

[0132] 在式16中, R₁至R₅中的至少1个、1至3个、或1至2个可为上述包含电负性为3或更高的非卤素原子的取代基。

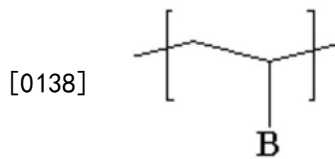
[0133] 在式16中, R₁至R₅可包含1个或更多个、2个或更多个、3个或更多个、4个或更多个、或5个或更多个卤原子。R₁至R₅可包含10个或更少个、9个或更少个、8个或更少个、7个或更少个、或6个或更少个卤原子。

[0134] 上述包含电负性为3或更高的非卤素原子的取代基可以是但不限于羟基、烷氧基、羧基、酰胺基、环氧乙烷基、腈基、吡啶基或氨基。

[0135] 在另一个实施方案中, 第二嵌段可包含具有杂环取代基的芳族结构。在本文中可将这样的第二嵌段称为2F嵌段。

[0136] 2F嵌段可由式17表示。

[0137] [式17]

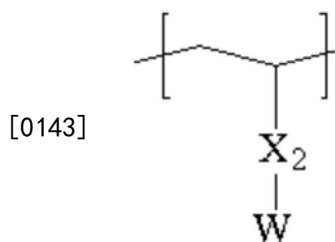


[0139] 在式17中, B可为具有芳族结构的一价取代基, 所述芳族结构具有6至12个碳原子且被杂环取代基取代。

[0140] 如果必要的话, 式17的芳族结构可包含至少一个卤原子。

[0141] 式17的嵌段可由式18表示。

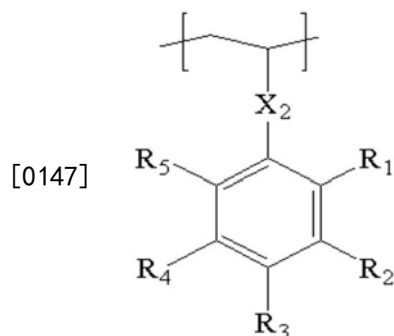
[0142] [式18]



[0144] 在式18中, X_2 可以是单键、氧原子、硫原子、 $-NR_1-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、亚烷基、亚烯基、亚炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$, 其中 R_1 可以是氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基, 并且 X_1 可以是单键、氧原子、硫原子、 $-NR_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、亚烷基、亚烯基或亚炔基, 并且 W 可以是具有6至12个碳原子且具有杂环取代基的芳基。

[0145] 式18的嵌段可由式19表示。

[0146] [式19]



[0148] 在式19中, X_2 可以是单键、氧原子、硫原子、 $-NR_1-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、亚烷基、亚烯基、亚炔基、 $-C(=O)-X_1-$ 或 $-X_1-C(=O)-$, 其中 R_1 可以是氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基, 并且 X_1 可以是单键、氧原子、硫原子、 $-NR_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、亚烷基、亚烯基或亚炔基, 并且 R_1 至 R_5 可各自独立地为氢、烷基、卤代烷基、卤原子或杂环取代基。在上述中, R_1 至 R_5 中的至少一个为杂环取代基。

[0149] 在式19中, R_1 至 R_5 中的至少一个(例如, 1至3个、或1至2个)可为杂环取代基, 并且其他的可为氢原子、烷基或卤原子;或氢原子或卤原子;或氢原子。

[0150] 上述杂环取代基可为但不限于衍生自邻苯二甲酰亚胺的取代基、衍生自噁吩的取代基、衍生自噁唑的取代基、衍生自咪唑的取代基或衍生自咪唑的取代基。

[0151] 本申请的嵌段共聚物可包含上述第一嵌段中的至少一种和上述第二嵌段中的至少一种。这样的嵌段共聚物可包含2种或3种嵌段, 或3种或更多种嵌段。在一个实施方案中, 嵌段共聚物可为包含第一嵌段中的任一种和第二嵌段中的任一种的二嵌段共聚物。

[0152] 这样的嵌段共聚物基本上可显示出优异的自组装特性或相分离特性。此外, 如果进行嵌段的选择和组合以使得嵌段共聚物满足下述参数中的至少一个参数, 则可进一步改善自组装特性或相分离特性。

[0153] 由于嵌段共聚物包含通过共价键彼此连接的两个或更多个聚合物链, 所以所述嵌段共聚物可相分离。本申请的嵌段共聚物显示出优异的相分离特性, 如果必要的话, 可通过微相分离形成纳米尺寸结构。纳米尺寸结构的形状或尺寸可通过嵌段共聚物的尺寸(分子量等)或嵌段的相对比例来控制。通过相分离形成的结构可包括球形、柱形、螺旋形、层状和反向结构, 并且形成上述结构的能力可称为自组装特性。本发明人已证实, 在上述具有多种结构的多种嵌段共聚物中, 满足下述参数中的至少一个参数的嵌段共聚物可显示出进一步改善的嵌段共聚物基本上具有的自组装特性。嵌段共聚物可满足下述参数中的一个参数或下述参数中的两个或更多个参数。特别地, 证实了通过满足合适参数的嵌段共聚物能够使得嵌段共聚物显示出垂直排列特性。如本文中使用的术语“垂直排列特性”可指嵌段共聚物的排列特性, 并且可指其中由嵌段共聚物形成的纳米尺寸结构垂直于基底方向排列的情况。控制嵌段共聚物的自组装结构相对于多种基底垂直或平行排列的技术是嵌段共聚物的

实际应用的重要部分。通常,嵌段共聚物层中的纳米尺寸结构的排列取决于在形成嵌段共聚物的嵌段中何种嵌段暴露于表面或空气。通常,由于很多基底为极性的而空气为非极性的,所以极性大于嵌段共聚物中的其他嵌段的嵌段润湿基底,而极性小于嵌段共聚物中的其他嵌段的嵌段对于空气之间的界面进行润湿。因此,为了使嵌段共聚物的具有彼此不同的性质的嵌段同时润湿基底,提出了许多技术,并且最典型的方法是通过制备中性表面来控制排列。然而,在一个实施方案中,通过控制以下参数,嵌段共聚物可相对于基底垂直排列,对所述基底未进行用于实现垂直排列的常规已知处理,包括中性表面处理。此外,在另外的实施方案中,可通过热退火在短时间内对于大的面积实现垂直排列。

[0154] 在一个实施方案中,嵌段共聚物可在疏水性表面上形成显示掠入射小角度X射线散射(GISAXS)的面内相衍射图案的层。嵌段共聚物可在亲水性表面上形成显示掠入射小角度X射线散射(GISAXS)的面内相衍射图案的层。

[0155] 如本文中使用的术语“显示掠入射小角度X射线散射(GISAXS)的面内相衍射图案”可指其中当进行GISAXS分析时,在GISAXS衍射图案中观察到垂直于X坐标的峰的情况。这样的峰可通过嵌段共聚物的垂直排列特性证实。因此,显示面内相衍射图案的嵌段共聚物表现出垂直排列特性。在另一个实施方案中,可在GISAXS衍射图案的X坐标中观察到两个或更多个峰。在其中观察到两个或更多个峰的情况下,可证实散射矢量(q值)具有恒定比例,并且在上述情况下,可进一步提高相分离效率。

[0156] 如本文中使用的术语“垂直”是考虑到误差的术语,并且例如,其可包括 ± 10 度、 ± 8 度、 ± 6 度、 ± 4 度或 ± 2 度以内的误差。

[0157] 能够在疏水性和亲水性表面两者上形成显示面内相衍射图案的层的嵌段共聚物可在未进行用于诱导垂直排列的任何处理的多种表面上显示出垂直排列特性。如本文中使用的术语“疏水性表面”可指纯水的润湿角为5度至20度的表面。疏水性表面的实例可包括用食人鱼溶液、硫酸、或氧等离子体处理的硅表面,但不限于此。如本文中使用的术语“亲水性表面”可指纯水的润湿角为50度至70度的表面。亲水性表面的实例可包括用氟化氢处理的硅表面、用六甲基二硅氮烷处理的硅表面或用氧等离子体处理的聚二甲基硅氧烷表面,但不限于此。

[0158] 在本文中,除非另有定义,否则可随着温度而变化的特性(如润湿角)在室温下测量。如本文中使用的术语“室温”可指在未加热和冷却的自然状态下的温度,并且可指在约 10°C 至 30°C 范围内、或约 25°C 、或约 23°C 的温度。

[0159] 在疏水性或亲水性表面上形成且在GISAXS上显示面内相衍射图案的层可为进行了热退火的层。在一个实施方案中,例如,用于测量GISAXS的层通过如下步骤制备:将涂覆溶液(其通过将嵌段共聚物在溶剂(例如,氟苯)中稀释至约0.7重量%的浓度制备)涂覆在相应的疏水性或亲水性表面上以使得涂层的厚度为约25nm且面积为约 2.25cm^2 (宽:1.5cm,长:1.5cm),并且然后对其进行热退火。热退火可通过使层在 160°C 的温度保持约1小时来进行。GISAXS可通过以下步骤测量:用X射线照射上述制备的层,使得其入射角在 0.12 度至 0.23 度的范围内。可通过常规测量装置(例如,2D marCCD)获得由所述层散射的衍射图案。由上述获得的衍射图案证实存在面内相衍射图案的技术在本领域中是已知的。

[0160] 在GISAXS中显示上述峰的嵌段共聚物可表现出优异的自组装特性并且此特性可根据目的有效地控制。

[0161] 当进行X射线衍射(XRD)分析时,嵌段共聚物可在散射矢量(q值)的一定范围内显示出至少一个峰。

[0162] 在一个实施方案中,当进行XRD时,嵌段共聚物可在散射矢量(q值)的 0.5nm^{-1} 至 10nm^{-1} 范围内显示出至少一个峰。在另一个实施方案中,其中观察到至少一个峰的散射矢量(q值)范围可为 0.7nm^{-1} 或更大、 0.9nm^{-1} 或更大、 1.1nm^{-1} 或更大、 1.3nm^{-1} 或更大、或 1.5nm^{-1} 或更大。在另一个实施方案中,其中观察到至少一个峰的散射矢量(q值)范围可为 9nm^{-1} 或更小、 8nm^{-1} 或更小、 7nm^{-1} 或更小、 6nm^{-1} 或更小、 5nm^{-1} 或更小、 4nm^{-1} 或更小、 3.5nm^{-1} 或更小、或 3nm^{-1} 或更小。

[0163] 在上述散射矢量(q)范围内观察到的峰的FWHM(full width at half maximum,半高全宽)可为 0.2nm^{-1} 至 0.9nm^{-1} 。在另一个实施方案中,FWHM可为 0.25nm^{-1} 或更大、 0.3nm^{-1} 或更大、或 0.4nm^{-1} 或更大。在另一个实施方案中,FWHM可为 0.85nm^{-1} 或更小、 0.8nm^{-1} 或更小、或 0.75nm^{-1} 或更小。

[0164] 如本文中使用的术语“FWHM(半高全宽)”可指在显示出最大强度的一半强度的位置处的峰宽度(散射矢量(q)之差)。

[0165] 在XRD分析中,散射矢量(q)和FWHM是通过下述XRD分析结果进行数值分析(其中使用最小二乘法)的值。在上述方法中,在XRD衍射图谱具有最低强度的位置成为基线并将最低强度转换成0的状态下,对XRD图谱中的峰轮廓进行高斯拟合,并且然后由高斯拟合结果获得散射矢量(q)和FWHM。高斯拟合的R平方为至少0.9或更大、0.92或更大、0.94或更大、或0.96或更大。由XRD分析获得上述信息的方法是已知的,并且,例如,可以使用数值分析程序(如origin)。

[0166] 在上述散射矢量(q)范围内显示出具有上述FWHM的峰的嵌段共聚物可包含适合于自组装的结晶部分。在上述散射矢量(q)范围内显示出具有上述FWHM的峰的嵌段共聚物可表现出优异的自组装特性。

[0167] XRD分析可通过以下步骤进行:使X射线通过嵌段共聚物样品,并且然后根据散射矢量测量散射强度。可对未经任何特定预处理的嵌段共聚物进行XRD分析,并且,例如,可通过使嵌段共聚物在适当的条件下干燥,然后使X射线通过其来进行XRD分析。作为X射线,可使用垂直尺寸为 0.023mm 且水平尺寸为 0.3mm 的X射线。通过使用测量装置(例如,2D marCCD),获得了作为图像的由样品散射的2D衍射图案,并且然后对获得的衍射图案进行上述拟合以获得散射矢量和FWHM等。

[0168] 如下所述,在其中嵌段共聚物的至少一个嵌段包含链的情况下,成链原子的数目(n)和由XRD分析获得的散射矢量(q)可满足以下等式1。

[0169] [等式1]

$$[0170] \quad 3\text{nm}^{-1} \sim 5\text{nm}^{-1} = nq / (2 \times \pi)$$

[0171] 在等式1中,“n”是成链原子的数目,“q”是在XRD分析中在该处观察到峰的散射矢量中的最小散射矢量或在该处观察到具有最大面积的峰的散射矢量。此外,等式1中的 π 是圆的周长与其直径之比。

[0172] 上述等式1中的散射矢量等是在如上所述的相同XRD分析中获得的值。

[0173] 代入等式1的散射值(q)可为 0.5nm^{-1} 至 10nm^{-1} 范围内的散射值。在另一个实施方案中,代入等式1的散射值(q)可为 0.7nm^{-1} 或更大、 0.9nm^{-1} 或更大、 1.1nm^{-1} 或更大、 1.3nm^{-1} 或更

大、或 1.5nm^{-1} 或更大。在另一个实施方案中,代入等式1的散射值(q)可为 9nm^{-1} 或更小、 8nm^{-1} 或更小、 7nm^{-1} 或更小、 6nm^{-1} 或更小、 5nm^{-1} 或更小、 4nm^{-1} 或更小、 3.5nm^{-1} 或更小、或 3nm^{-1} 或更小。

[0174] 等式1可代表在其中嵌段共聚物自组装且形成相分离结构的状态下成链原子的数目与包含所述链的嵌段之间的间距(D)之间的关系。如果包含链的嵌段共聚物的成链原子的数目满足等式1,则由所述链表现出的可结晶性得到改善,并因此,相分离特性和垂直排列特性可大大改善。在另一个实施方案中,等式1中的 $nq/(2 \times \pi)$ 可为 4.5nm^{-1} 或更小。在上述情况中,包含链的嵌段之间的间距(D ,单位:nm)可通过数值公式 $D=2 \times \pi/q$ 计算。在上述情况中,“ D ”是嵌段之间的间距(D ,单位:nm),并且 π 和 q 与等式1中定义的相同。

[0175] 在本申请的一个实施方案中,第一和第二嵌段的表面能之差的绝对值可为 10mN/m 或更小、 9mN/m 或更小、 8mN/m 或更小、 7.5mN/m 或更小、或 7mN/m 或更小。表面能之差的绝对值可为 1.5mN/m 或更大、 2mN/m 或更大、或 2.5mN/m 或更大。其中第一和第二嵌段(其表面能之差的绝对值在上述范围内)通过共价键连接的结构可通过由于合适的不相容性的相分离而实现有效的微相分离。在上述情况中,第一嵌段可为具有如上所述的链的嵌段。

[0176] 表面能可通过使用液滴形状分析仪(KRUSS, Co. 制造的DSA100产品)测量。具体地,可对通过以下步骤制备的层进行表面能测量:将涂覆溶液(通过将待测量的样品(嵌段共聚物或均聚物)在氟苯中稀释至固体含量为约2重量%制备)涂覆在基底上以使得涂层的厚度为 50nm 且涂覆面积为 4cm^2 (宽: 2cm ,长: 2cm);将涂层在室温下干燥约1小时;并且然后在 160°C 下进行热退火约1小时。在进行热退火之后的层上,滴加表面张力已知的去离子水,并且然后测量接触角。将上述用于获得去离子水的接触角的过程重复5次,并计算5次所得接触角的平均值。同样地,在进行热退火之后的层上,滴加表面张力已知的二碘甲烷,并且然后测量接触角。将上述用于获得二碘甲烷的接触角的过程重复5次,并计算5次所得接触角的平均值。之后,表面能可通过以下步骤获得:通过Owens-Wendt-Rabel-Kaelble方法,使用所获得的去离子水和二碘甲烷的接触角的平均值替代溶剂的表面张力的值(Strom值)。通过使用上述方法可获得嵌段共聚物中各嵌段的表面能(对于由形成相应嵌段的单体制备的均聚物)。

[0177] 在其中嵌段共聚物包含上述链的情况下,包含所述链的嵌段可具有较其他嵌段更大的表面能。例如,如果第一嵌段包含所述链,则第一嵌段可具有较第二嵌段更大的表面能。在这种情况下,第一嵌段的表面能可在约 20mN/m 至约 40mN/m 的范围内。在另一个实施方案中,第一嵌段的表面能可为约 22mN/m 或更高、约 24mN/m 或更高、约 26mN/m 或更高、或约 28mN/m 或更高。第一嵌段的表面能可为约 38mN/m 或更低、约 36mN/m 或更低、约 34mN/m 或更低、或约 32mN/m 或更低。包含上述第一嵌段且显示出上述的嵌段表面能之差的这样的嵌段共聚物可表现出优异的自组装特性。

[0178] 在嵌段共聚物中,第一和第二嵌段的密度之差的绝对值可为 0.25g/cm^3 或更大、 0.3g/cm^3 或更大、 0.35g/cm^3 或更大、 0.4g/cm^3 或更大、或 0.45g/cm^3 或更大。密度之差的绝对值可为 0.9g/cm^3 或更小、 0.8g/cm^3 或更小、 0.7g/cm^3 或更小、 0.65g/cm^3 或更小、或 0.6g/cm^3 或更小。其中第一和第二嵌段(其密度之差的绝对值在上述范围内)通过共价键连接的结构可通过由于合适的不相容性的相分离而实现有效的微相分离。

[0179] 嵌段共聚物中各嵌段的密度可通过已知的浮力法获得。例如,密度可通过分析嵌

段共聚物在溶剂(如乙醇,其在空气中的质量和密度是已知的)中的质量而获得。

[0180] 在其中嵌段共聚物包含上述链的情况下,包含所述链的嵌段可具有较其他嵌段更低的密度。例如,如果第一嵌段包含所述链,则第一嵌段可具有较第二嵌段更低的密度。在这种情况下,第一嵌段的密度可在约 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内。在另一个实施方案中,第一嵌段的密度可为约 $0.95\text{g}/\text{cm}^3$ 或更大。第一嵌段的密度可为约 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 或更小、约 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 或更小、约 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 或更小、约 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 或更小、或约 $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 或更小。包含上述第一嵌段且显示出上述的嵌段密度之差的这样的嵌段共聚物可显示出优异的自组装特性。表面能和密度在室温下测量。

[0181] 嵌段共聚物可包含体积分数为0.4至0.8的嵌段和体积分数为0.2至0.6的嵌段。在其中嵌段共聚物包含所述链的情况下,具有所述链的嵌段的体积分数可为0.4至0.8。例如,第一嵌段包含所述链,第一嵌段的体积分数可为0.4至0.8,而第二嵌段的体积分数可为0.2至0.6。第一和第二嵌段的体积分数之和可为1。包含上述体积分数的各嵌段的嵌段共聚物可显示出优异的自组装特性。嵌段共聚物的各嵌段的体积分数可通过使用各嵌段的密度和通过凝胶渗透色谱法(GPC)获得的分子量获得。

[0182] 嵌段共聚物的数均分子量(M_n)可在例如约3,000至300,000的范围内。如本文中使用的术语“数均分子量”可指通过GPC(凝胶渗透色谱法)测量的相对于标准聚苯乙烯的转换值。除非另有定义,否则如本文中使用的术语“分子量”可指数均分子量。在另一个实施方案中,分子量(M_n)可为例如3000或更高、5000或更高、7000或更高、9000或更高、11000或更高、13000或更高、或15000或更高。在另一个实施方案中,分子量(M_n)可为例如250000或更低、200000或更低、180000或更低、160000或更低、140000或更低、120000或更低、100000或更低、90000或更低、80000或更低、70000或更低、60000或更低、50000或更低、40000或更低、30000或更低、或25000或更低。嵌段共聚物的多分散性(M_w/M_n)可在1.01至1.60的范围内。在另一个实施方案中,多分散性可为约1.1或更高、约1.2或更高、约1.3或更高、或约1.4或更高。

[0183] 在上述范围内,嵌段共聚物可显示出合适的自组装特性。考虑到目标自组装结构,可控制嵌段共聚物的数均分子量等。

[0184] 如果嵌段共聚物至少包含第一和第二嵌段,则嵌段共聚物中的第一嵌段(例如,包含所述链的嵌段)的占比可在10摩尔%至90摩尔%的范围内。

[0185] 本申请涉及包含嵌段共聚物的聚合物层。所述聚合物层可用于多种应用。例如,其可用于生物传感器、记录介质(如闪存)、磁存储介质或图案形成方法或电气器件或电子器件等。

[0186] 在一个实施方案中,聚合物层中的嵌段共聚物可通过自组装形成周期性结构,包括球形、柱形、螺旋形或层状。

[0187] 例如,在嵌段共聚物中的第一嵌段或第二嵌段或者通过共价键与上述嵌段连接的其他嵌段的一个链段中,其他链段可形成规则结构,如层状形式、柱形形式等。

[0188] 聚合物层可显示上述面内相衍射图案,即,在GISAXS分析的GISAXS衍射图案中垂直于X坐标的峰。在另一个实施方案中,在GISAXS衍射图案的X坐标中可观察到两个或更多个峰。在其中观察到两个或更多个峰的情况下,可证实散射矢量(q 值)具有恒定比例。

[0189] 本申请还涉及通过使用嵌段共聚物形成聚合物层的方法。所述方法可包括在基底

上以自组装状态形成包含嵌段共聚物的聚合物层。例如,所述方法可包括通过涂覆等在基底上形成嵌段共聚物或涂覆溶液(其中,嵌段共聚物在适当的溶剂中稀释)的层,并且如果必要的话,然后老化或热处理所述层。

[0190] 老化或热处理可基于例如嵌段共聚物的相转变温度或玻璃化转变温度进行,并且例如,可在高于所述玻璃化转变温度或相转变温度的温度下进行。热处理的时间没有特别限制,并且热处理可进行约1分钟至72小时,但是如果必要的话可以改变。此外,聚合物层的热处理温度可为例如100°C至250°C,但是考虑本文中使用的嵌段共聚物可改变。

[0191] 形成的层可在非极性溶剂和/或极性溶剂中于室温下老化约1分钟至72小时。

[0192] 本申请还涉及图案形成方法。所述方法可包括从层合体上选择性地移除嵌段共聚物的第一或第二嵌段,所述层合体包含基底和在基底表面上形成且包含自组装嵌段共聚物的聚合物层。所述方法可为用于在上述基底上形成图案的方法。例如,所述方法可包括在基底上形成聚合物层,选择性地移除聚合物层中嵌段共聚物的一种嵌段或两种或更多种嵌段;然后蚀刻所述基底。通过上述方法,例如,可形成纳米尺寸的微图案。此外,根据聚合物层中嵌段共聚物的形状,可通过上述方法形成多种形状的图案(如纳米棒或纳米孔)。如果必要的话,为了形成图案,可将嵌段共聚物与另外的共聚物或均聚物混合。可选择应用于此方法的基底的种类而没有特别限制,例如,可使用氧化硅等。

[0193] 例如,根据所述方法,可形成具有高长纵比的氧化硅纳米尺寸图案。例如,通过在氧化硅上形成聚合物层,在其中聚合物层中的嵌段共聚物以预定结构形成的状态下选择性地移除嵌段共聚物的任一种嵌段,并且以多种方法(例如,反应性离子蚀刻)蚀刻氧化硅,可形成多种类型的图案(如纳米棒或纳米孔图案)。此外,根据上述方法,可形成具有高长纵比的纳米图案。

[0194] 例如,可形成尺寸为数十纳米的图案,并且这样的图案可用于多种用途,包括新一代信息电子磁记录介质。

[0195] 例如,可通过上述方法形成其中宽度为约3nm至40nm的纳米结构(例如,纳米线)以约6nm至80nm的间距设置的图案。在另一个实施方案中,可实现其中宽度例如直径为约3nm至40nm的纳米孔以约6nm至80nm的间距设置的结构。

[0196] 此外,在此结构中,可形成具有高长纵比的纳米线或纳米孔。

[0197] 在此方法中,选择性地移除嵌段共聚物的任一种嵌段的方法没有特别限制,并且例如,可以使用通过对聚合物层照射合适的电磁波(例如,紫外线)以移除相对软的嵌段的方法。在这种情况下,紫外照射的条件可根据嵌段共聚物的嵌段的类型确定,并且波长为约254nm的紫外线可照射1分钟至60分钟。

[0198] 此外,紫外照射之后,可用酸处理聚合物层以进一步移除被紫外线降解的链段。

[0199] 此外,使用聚合物层(从其中选择性地移除嵌段)的基底的蚀刻可通过使用CF₄/Ar离子的反应性离子蚀刻并且随后通过上述方法进行,并且可进一步通过氧等离子体处理从基底上移除聚合物层。

[0200] 效果

[0201] 本发明可提供单体、用于制备嵌段共聚物的方法、嵌段共聚物及其应用。所述单体可形成具有优异的自组装特性和相分离且必要时可自由地对其施加多种所需功能的嵌段共聚物。

附图说明

[0202] 图1至15为聚合物层的SEM或AFM图像。

[0203] 图16至20示出了在聚合物层上的GISAXS分析结果。

具体实施方式

[0204] 在下文中,将参照实施例和比较例对本申请进行详细说明,但本申请的范围不限于以下实施例。

[0205] 1.NMR分析

[0206] 通过使用包括具有三重共振5mm探针的Varian Unity Inova (500MHz) 波谱仪的NMR波谱仪,在室温下进行NMR分析。将待分析的样品在用于NMR分析的溶剂(CDC1₃)中稀释至约10mg/ml的浓度后使用,并且化学位移(δ)以ppm表示。

[0207] <缩写>

[0208] br=宽信号,s=单峰,d=二重峰,dd=双二重峰,t=三重峰,dt=双三重峰,q=四重峰,p=五重峰,m=多重峰。

[0209] 2.GPC(凝胶渗透色谱)

[0210] 数均分子量和多分散性通过GPC(凝胶渗透色谱)测量。在5mL小瓶中,放入实施例或比较例的待测量的嵌段共聚物或大分子引发剂,然后稀释至约1mg/mL的浓度。然后,将用于校正的标准样品和待分析的样品通过注射器过滤器(孔径:0.45 μ m)过滤并且然后进行分析。使用来自Agilent technologies,Co.的ChemStation作为分析程序。通过将样品的洗脱时间与校正曲线进行比较获得了数均分子量(Mn)和重均分子量(Mw),并且然后由其比(Mw/Mn)获得了多分散性(PDI)。GPC的测量条件如下。

[0211] <GPC测量条件>

[0212] 装置:来自Agilent technologies,Co.的1200系列

[0213] 柱:使用两根来自Polymer laboratories,Co.,的PLgel mixed B

[0214] 溶剂:THF

[0215] 柱温:35°C

[0216] 样品浓度:1mg/mL,注射200L

[0217] 标准样品:聚苯乙烯(Mp:3900000、723000、316500、52200、31400、7200、3940、485)

[0218] 实施例1

[0219] 通过以下方法合成下式A的化合物(DPM-C12)。向250mL烧瓶中添加氢醌(10.0g, 94.2毫摩尔)和1-溴十二烷(23.5g, 94.2毫摩尔)并使其溶解在100mL乙腈中,向其中添加过量的碳酸钾,并且然后使混合物在氮气下于75°C下反应约48小时。反应之后,除去反应所用的剩余碳酸钾和乙腈。通过添加二氯甲烷(DCM)和水的混合溶剂进行后处理,并且收集分离的有机层并经MgSO₄脱水。随后,使用DCM通过柱色谱法获得了产率为约37%的白色固态中间体。

[0220] <中间体的NMR分析结果>

[0221] ¹H-NMR(CDC1₃): δ 6.77(dd,4H); δ 4.45(s,1H); δ 3.89(t,2H); δ 1.75(p,2H); δ 1.43(p,2H); δ 1.33-1.26(m,16H); δ 0.88(t,3H)。

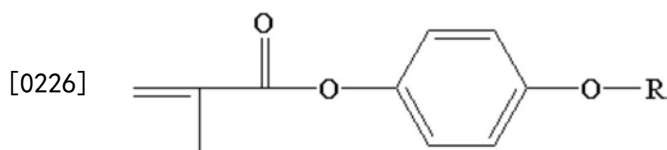
[0222] 将合成的中间体(9.8g,35.2毫摩尔)、甲基丙烯酸(6.0g,69.7毫摩尔)、二环己基

碳二亚胺 (DCC; 10.8g, 52.3毫摩尔) 和对二甲氨基吡啶 (DMPA; 1.7g, 13.9毫摩尔) 置于烧瓶中, 添加120ml二氯甲烷, 并使反应在氮气下于室温下进行24小时。反应完成之后, 通过过滤器除去反应中产生的脬盐, 并且还除去剩余的二氯甲烷。使用己烷和DCM(二氯甲烷) 作为流动相通过柱色谱法除去杂质, 并使获得的产物在甲醇和水的混合溶剂(以1:1重量比混合) 中重结晶, 从而获得了产率为63%的白色固态产物 (DPM-C12) (7.7g, 22.2毫摩尔)。

[0223] <对于DPM-C12的NMR分析结果>

[0224] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): d7.02 (dd, 2H); d6.89 (dd, 2H); d6.32 (dt, 1H); d5.73 (dt, 1H); d3.94 (t, 2H); d2.05 (dd, 3H); d1.76 (p, 2H); d1.43 (p, 2H); 1.34-1.27 (m, 16H); d0.88 (t, 3H) .

[0225] [式A]



[0227] 在式A中, R是具有12个碳原子的直链烷基。

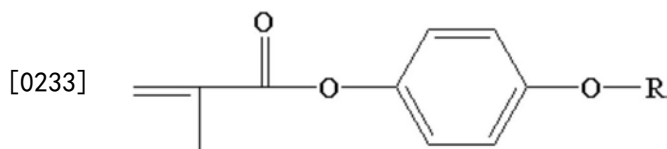
[0228] 实施例2

[0229] 根据实施例1的方法合成下式B的化合物 (DPM-C8), 不同之处在于使用1-溴辛烷代替1-溴十二烷。对于上述化合物的NMR分析结果如下。

[0230] <对于DPM-C8的NMR分析结果>

[0231] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): d7.02 (dd, 2H); d6.89 (dd, 2H); d6.32 (dt, 1H); d5.73 (dt, 1H); d3.94 (t, 2H); d2.05 (dd, 3H); d1.76 (p, 2H); d1.45 (p, 2H); 1.33-1.29 (m, 8H); d0.89 (t, 3H) .

[0232] [式B]



[0234] 在式B中, R是具有8个碳原子的直链烷基。

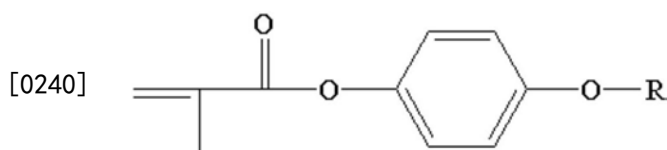
[0235] 实施例3

[0236] 根据实施例1的方法合成下式C的化合物 (DPM-C10), 不同之处在于使用1-溴癸烷代替1-溴十二烷。对于上述化合物的NMR分析结果如下。

[0237] <对于DPM-C10的NMR分析结果>

[0238] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): d7.02 (dd, 2H); d6.89 (dd, 2H); d6.33 (dt, 1H); d5.72 (dt, 1H); d3.94 (t, 2H); d2.06 (dd, 3H); d1.77 (p, 2H); d1.45 (p, 2H); 1.34-1.28 (m, 12H); d0.89 (t, 3H) .

[0239] [式C]



[0241] 在式C中, R是具有10个碳原子的直链烷基。

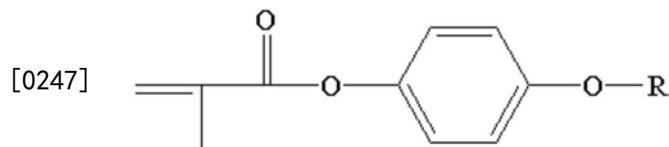
[0242] 实施例4

[0243] 根据实施例1的方法合成下式D的化合物(DPM-C14),不同之处在于使用1-溴十四烷代替1-溴十二烷。对于上述化合物的NMR分析结果如下。

[0244] <对于DPM-C14的NMR分析结果>

[0245] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): d7.02 (dd, 2H); d6.89 (dd, 2H); d6.33 (dt, 1H); d5.73 (dt, 1H); d3.94 (t, 2H); d2.05 (dd, 3H); d1.77 (p, 2H); d1.45 (p, 2H); 1.36-1.27 (m, 20H); d0.88 (t, 3H.)

[0246] [式D]



[0248] 在式D中,R是具有14个碳原子的直链烷基。

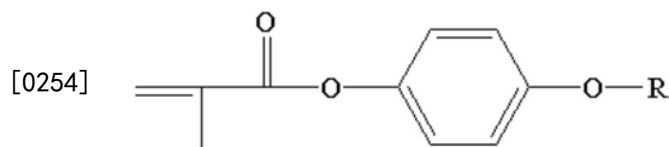
[0249] 实施例5

[0250] 根据实施例1的方法合成下式E的化合物(DPM-C16),不同之处在于使用1-溴十六烷代替1-溴十二烷。对于上述化合物的NMR分析结果如下。

[0251] <对于DPM-C16的NMR分析结果>

[0252] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): d7.01 (dd, 2H); d6.88 (dd, 2H); d6.32 (dt, 1H); d5.73 (dt, 1H); d3.94 (t, 2H); d2.05 (dd, 3H); d1.77 (p, 2H); d1.45 (p, 2H); 1.36-1.26 (m, 24H); d0.89 (t, 3H)

[0253] [式E]



[0255] 在式E中,R是具有16个碳原子的直链烷基。

[0256] 实施例6

[0257] 通过以下方法合成下式F的化合物(DPM-N2)。向500mL烧瓶中添加Pd/C(钯碳)(1.13g,1.06毫摩尔)和200mL 2-丙醇,然后添加溶解在20mL水中的甲酸铵,并且然后通过室温下进行反应1分钟来活化Pd/C。然后,向其中添加4-氨基苯酚(1.15g,10.6毫摩尔)和月桂醛(1.95g,10.6毫摩尔),并通过将混合物在氮气下搅拌使其于室温下反应1分钟。反应之后,除去Pd/C并除去反应所用的2-丙醇,并且然后通过水和二氯甲烷萃取混合物以除去未反应的产物。收集有机层并经 MgSO_4 脱水。将粗产物通过柱色谱法(流动相:己烷/乙酸乙酯)纯化,从而获得了无色固态中间体(1.98g,7.1毫摩尔)(产率:67重量%)。

[0258] <中间体的NMR分析结果>

[0259] $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d): d6.69 (dd, 2H); d6.53 (dd, 2H); d3.05 (t, 2H); d1.59 (p, 2H); d1.40-1.26 (m, 16H); d0.88 (t, 3H) .

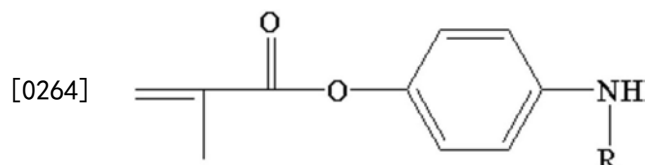
[0260] 将合成的中间体(1.98g,7.1毫摩尔)、甲基丙烯酸(0.92g,10.7毫摩尔)、二环己基碳二亚胺(DCC;2.21g,10.7毫摩尔)和对二甲氨基吡啶(DMPA;0.35g,2.8毫摩尔)置于烧瓶中,添加100ml二氯甲烷,并使反应在氮气下于室温下进行24小时。反应完成之后,通过过滤器除去反应期间产生的脲盐,并且还除去剩余的二氯甲烷。使用己烷和DCM(二氯甲烷)作为流动相通过柱色谱法除去杂质,并使获得的产物在甲醇和水的混合溶剂(甲醇:水=3:1(重

量比))中重结晶,从而获得产率为79%的白色固态产物(DPM-N2)(1.94g,5.6毫摩尔)。

[0261] <对于DPM-N2的NMR合析结果>

[0262] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): d6.92 (dd, 2H); d6.58 (dd, 2H); d6.31 (dt, 1H); d5.70 (dt, 1H); d3.60 (s, 1H); d3.08 (t, 2H); d2.05 (dd, 3H); d1.61 (p, 2H); d1.30-1.27 (m, 16H); d0.88 (t, 3H) .

[0263] [式F]



[0265] 在式F中,R是具有12个碳原子的直链烷基。

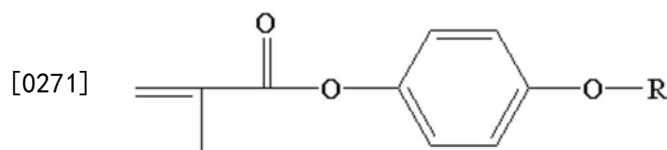
[0266] 比较例1

[0267] 根据实施例1的方法合成下式G的化合物(DPM-C4),不同之处在于使用1-溴丁烷代替1-溴十二烷。对于上述化合物的NMR分析结果如下。

[0268] <对于DPM-C4的NMR分析结果>

[0269] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): d7.02 (dd, 2H); d6.89 (dd, 2H); d6.33 (dt, 1H); d5.73 (dt, 1H); d3.95 (t, 2H); d2.06 (dd, 3H); d1.76 (p, 2H); d1.49 (p, 2H); d0.98 (t, 3H) .

[0270] [式G]



[0272] 在式G中,R是具有4个碳原子的直链烷基。

[0273] 实施例7

[0274] 将2.0g实施例1的化合物(DPM-C12)、64mg RAFT(可逆加成断裂链转移)试剂(二硫代苯甲酸氧基异丙酯)、23mg AIBN(偶氮二异丁腈)和5.34mL苯添加到10mL烧瓶中,然后在室温下搅拌30分钟,并且然后在70℃下进行RAFT(可逆加成断裂链转移)聚合反应4小时。聚合反应之后,使反应溶液在250mL甲醇(其为萃取溶剂)中沉淀,经真空过滤并干燥以获得粉红色大分子引发剂。所述大分子引发剂的产率为约82.6%,并且其数均分子量(Mn)和分散性(Mw/Mn)分别为9,000和1.16。

[0275] 将0.3g所述大分子引发剂、2.7174g五氟苯乙烯和1.306mL苯添加到10mL Schlenk烧瓶中,然后在室温下搅拌30分钟,并且然后在115℃下进行RAFT(可逆加成断裂链转移)聚合反应4小时。聚合反应之后,使反应溶液在250mL甲醇(其为萃取溶剂)中沉淀,经真空过滤并干燥以获得浅粉红色嵌段共聚物。所述嵌段共聚物的产率为约18%,并且其数均分子量(Mn)和分散性(Mw/Mn)分别为16,300和1.13。所述嵌段共聚物包含衍生自实施例1的化合物(DPM-C12)的第一嵌段和衍生自五氟苯乙烯的第二嵌段。

[0276] 实施例8

[0277] 通过如实施例7中相同的方法制备嵌段共聚物,不同之处在于使用五氟苯乙烯和通过使用实施例2的化合物(DPM-C8)代替实施例1的化合物(DPM-C12)制备的大分子引发剂。所述嵌段共聚物包含衍生自实施例2的化合物(DPM-C8)的第一嵌段和衍生自五氟苯乙

烯的第二嵌段。

[0278] 实施例9

[0279] 通过如实施例7中相同的方法制备嵌段共聚物,不同之处在于使用五氟苯乙烯和通过使用实施例3的化合物(DPM-C10)代替实施例1的化合物(DPM-C12)制备的大分子引发剂。所述嵌段共聚物包含衍生自实施例3的化合物(DPM-C10)的第一嵌段和衍生自五氟苯乙烯的第二嵌段。

[0280] 实施例10

[0281] 通过如实施例7中相同的方法制备嵌段共聚物,不同之处在于使用五氟苯乙烯和通过使用实施例4的化合物(DPM-C14)代替实施例1的化合物(DPM-C12)制备的大分子引发剂。所述嵌段共聚物包含衍生自实施例4的化合物(DPM-C14)的第一嵌段和衍生自五氟苯乙烯的第二嵌段。

[0282] 实施例11

[0283] 通过如实施例7中相同的方法制备嵌段共聚物,不同之处在于使用五氟苯乙烯和通过使用实施例5的化合物(DPM-C16)代替实施例1的化合物(DPM-C12)制备的大分子引发剂。所述嵌段共聚物包含衍生自实施例5的化合物(DPM-C16)的第一嵌段和衍生自五氟苯乙烯的第二嵌段。

[0284] 实施例12

[0285] 单体的合成

[0286] 根据以下方法合成3-羟基-1,2,4,5-四氟苯乙烯。将五氟苯乙烯(25g,129毫摩尔)添加到400mL叔丁醇和氢氧化钾(37.5g,161毫摩尔)的混合溶液中;然后经过2小时的回流反应。使反应之后的产物冷却至室温,添加1200mL水,并使反应所用的剩余丁醇挥发。将化合物用乙醚(300mL)萃取三次,将水层用10重量%的盐酸溶液酸化直至其pH变成3,并由此沉淀出目标产物。将沉淀的产物用乙醚(300mL)萃取三次并收集有机层。将有机层经MgSO₄脱水并除去溶剂。通过使用己烷和DCM(二氯甲烷)作为流动相,将粗产物在柱色谱中纯化,并由此获得无色液态3-羟基-1,2,4,5-四氟苯乙烯(11.4g)。其NMR分析结果如下。

[0287] <NMR分析结果>

[0288] ¹H-NMR (DMSO-d) : δ11.7 (s, 1H) ; δ6.60 (dd, 1H) ; δ5.89 (d, 1H) ; δ5.62 (d, 1H)

[0289] 嵌段共聚物的合成

[0290] 将AIBN(偶氮二异丁腈)、RAFT(可逆加成断裂链转移)试剂(2-氰基-2-丙基十二烷基三硫代碳酸酯)和实施例1的化合物(DPM-C12)以50:1:0.2(DPM-C12:RAFT试剂:AIBN)的重量比溶解在苯(浓度:70重量%)中,并且然后通过使混合物在氮气下于70°C下反应4小时来制备大分子引发剂(数均分子量:14000,多分散性:1.2)。然后,将合成的大分子引发剂、3-羟基-1,2,4,5-四氟苯乙烯(TFS-OH)和AIBN(偶氮二异丁腈)以1:200:0.5(大分子引发剂:TFS-OH:AIBN)的重量比溶解在苯(浓度:30重量%)中,并且然后通过使混合物在氮气下于70°C下反应6小时来制备嵌段共聚物(数均分子量:35000,多分散性:1.2)。所述嵌段共聚物包含衍生自实施例1的化合物的第一嵌段和衍生自3-羟基-1,2,4,5-四氟苯乙烯的第二嵌段。

[0291] 实施例13

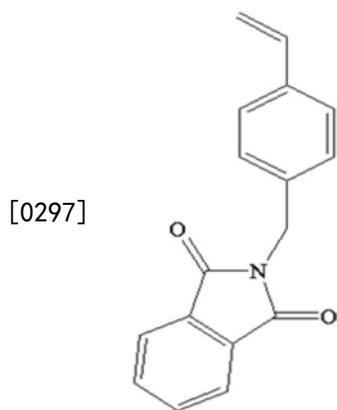
[0292] 单体的合成

[0293] 根据以下方法合成下式H的化合物。将邻苯二甲酰亚胺(10.0g, 54毫摩尔)和氯甲基苯乙烯(8.2g, 54毫摩尔)添加到50mL DMF(二甲基甲酰胺)中,并且然后在氮气下于55℃下反应18小时。反应之后,将100mL乙酸乙酯和100mL蒸馏水添加到反应产物中,然后收集有机层,并且然后用盐水溶液洗涤。将收集的有机层用MgSO₄处理并由此除去水,然后最后除去溶剂,并且然后通过戊烷重结晶以获得白色固态目标化合物(11.1g)。其NMR分析结果如下。

[0294] <NMR分析结果>

[0295] ¹H-NMR (CDCl₃): δ7.84 (dd, 2H); δ7.70 (dd, 2H); δ7.40-7.34 (m, 4H); δ6.67 (dd, 1H); δ5.71 (d, 1H); δ5.22 (d, 1H); δ4.83 (s, 2H)

[0296] [式H]



[0298] 嵌段共聚物的合成

[0299] 将AIBN(偶氮二异丁腈)、RAFT(可逆加成断裂链转移)试剂(2-氰基-2-丙基十二烷基三硫代碳酸酯)和实施例1的化合物(DPM-C12)以50:1:0.2(DPM-C12:RAFT试剂:AIBN)的重量比溶解在苯(浓度:70重量%)中,并且然后通过使混合物在氮气下于70℃下反应4小时来制备大分子引发剂(数均分子量:14000,多分散性:1.2)。然后,将合成的大分子引发剂、式H的化合物(TFS-PhIM)和AIBN(偶氮二异丁腈)以1:200:0.5(大分子引发剂:TFS-PhIM:AIBN)的重量比溶解在苯(浓度:30重量%)中,然后通过使混合物在氮气下于70℃下反应6小时来制备嵌段共聚物(数均分子量:35000,多分散性:1.2)。所述嵌段共聚物包含衍生自实施例1的化合物的第一嵌段和衍生自式H的化合物的第二嵌段。

[0300] 实施例14

[0301] 将0.8662g实施例1的化合物(DPM-C12)、0.5g大分子引发剂(Macro-PEO)(聚(乙二醇)-4-氰基-4-(苯基硫代甲酰硫基)戊酸酯,重均分子量:10,000,sigma aldrich)(其末端部分均与RAFT(可逆加成断裂链转移)试剂连接)、4.1mg AIBN(偶氮二异丁腈)和3.9mL苯甲醚添加到10mLSchlenk烧瓶中,然后在氮气下于室温下搅拌30分钟,并且然后在硅油容器(70℃)中进行RAFT(可逆加成断裂链转移)聚合反应12小时。聚合反应之后,使反应溶液在250mL甲醇(其为萃取溶剂)中沉淀,经真空过滤并干燥以合成浅粉色的新嵌段共聚物(数均分子量(Mn):34300,多分散性(Mw/Mn):1.60)。所述嵌段共聚物包含衍生自实施例1的化合物的第一嵌段和聚(环氧乙烷)嵌段的第二嵌段。

[0302] 实施例15

[0303] 将2.0g实施例1的化合物(DPM-C12)、25.5mg RAFT(可逆加成断裂链转移)试剂(二

硫代苯甲酸氰基异丙酯)、9.4mg AIBN(偶氮二异丁腈)和5.34mL苯添加到10mL Schlenk烧瓶中,并在室温下搅拌30分钟,并且然后在硅油容器(70°C)中进行RAFT(可逆加成断裂链转移)聚合反应4小时。聚合反应之后,使反应溶液在250mL甲醇(其为萃取溶剂)中沉淀,经真空过滤并干燥以合成末端部分均与RAFT(可逆加成断裂链转移)试剂连接的粉红色大分子引发剂。产率、数均分子量(Mn)和多分散性(Mw/Mn)分别为81.6重量%、15400和1.16。将1.177g苯乙烯、0.3g上述大分子引发剂和0.449mL苯添加到10mL Schlenk烧瓶中,并在室温下搅拌30分钟,并且然后在硅油容器(115°C)中进行RAFT(可逆加成断裂链转移)聚合反应4小时。聚合反应之后,使反应溶液在250mL甲醇(其为萃取溶剂)中沉淀,经真空过滤并干燥以合成浅粉色的新嵌段共聚物。产率、数均分子量(Mn)和多分散性(Mw/Mn)分别为39.3重量%、31800和1.25。所述嵌段共聚物包含衍生自实施例1的化合物的第一嵌段和聚苯乙烯嵌段(第二嵌段)。

[0304] 实施例16

[0305] 将0.33g实施例15中合成的大分子引发剂、1.889g 4-三甲基甲硅烷基苯乙烯、2.3mg AIBN(偶氮二异丁腈)和6.484mL苯添加到10mL Schlenk烧瓶中,然后在氮气下于室温下搅拌30分钟,并且然后在硅油容器(70°C)中进行RAFT(可逆加成断裂链转移)聚合反应24小时。聚合反应之后,使反应溶液在250mL甲醇(其为萃取溶剂)中沉淀,经真空过滤并干燥以合成浅粉色的新嵌段共聚物。所述嵌段共聚物的产率、数均分子量(Mn)和多分散性(Mw/Mn)分别为44.2重量%、29600和1.35。所述嵌段共聚物包含衍生自实施例1的化合物的第一嵌段和聚(4-三甲基甲硅烷基苯乙烯)嵌段(第二嵌段)。

[0306] 实施例17

[0307] 单体的合成

[0308] 根据以下方法合成下式I的化合物。将五氟苯乙烯(25g,129毫摩尔)添加到400mL叔丁醇和氢氧化钾(37.5g,161毫摩尔)的混合溶液中;然后经过2小时的回流反应。使反应后的产物冷却至室温,添加1200mL水,并使反应所用的剩余丁醇挥发。将加合物用乙醚(300mL)萃取三次,将水层用10重量%的盐酸溶液酸化直至其pH变成3,并由此沉淀出目标产物。将沉淀的产物用乙醚(300mL)萃取三次并收集有机层。将有机层经MgSO₄脱水并除去溶剂。通过使用己烷和DCM(二氯甲烷)作为流动相,将粗产物在柱色谱中纯化,并由此获得无色液态中间体(3-羟基-1,2,4,5-四氟苯乙烯)(11.4g)•其NMR分析结果如下。

[0309] <NMR分析结果>

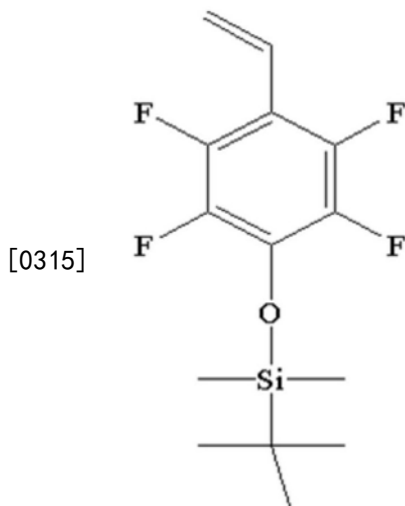
[0310] ¹H-NMR(DMSO-d) :δ11.7(s,1H);δ6.60(dd,1H);δ5.89(d,1H);δ5.62(d,1H)

[0311] 将所述中间体(11.4g,59毫摩尔)溶解在DCM(二氯甲烷)(250mL)中,然后向其中添加咪唑(8.0g,118毫摩尔)、DMPA(对二甲氨基吡啶)(0.29g,2.4毫摩尔)和叔丁基氯二甲硅烷(17.8g,118毫摩尔)。通过将混合物在室温下搅拌24小时使其反应,并通过添加100mL盐水使反应终止,并且然后通过DCM进行另外的萃取。将收集的DCM的有机层经MgSO₄脱水并除去溶剂以获得粗产物。通过使用己烷和DCM作为流动相在柱色谱中纯化之后,获得无色液态目标产物(10.5g)。所述目标产物的NMR结果如下。

[0312] <NMR分析结果>

[0313] ¹H-NMR(CDCl₃) :δ6.62(dd,1H);δ6.01(d,1H);δ5.59(d,1H);δ1.02(t,9H),δ0.23(t,6H)

[0314] [式I]



[0316] 嵌段共聚物的合成

[0317] 将AIBN(偶氮二异丁腈)、RAFT(可逆加成断裂链转移)试剂(2-氰基-2-丙基十二烷基三硫代碳酸酯)和实施例1的化合物(DPM-C12)以50:1:0.2(DPM-C12:RAFT试剂:AIBN)的重量比溶解在苯(浓度:70重量%)中,并且然后通过使混合物在氮气下于70℃下反应4小时来制备大分子引发剂(数均分子量:14000,多分散性:1.2)。然后,将合成的大分子引发剂、式I的化合物(TFS-S)和AIBN(偶氮二异丁腈)以1:200:0.5(大分子引发剂:TFS-S:AIBN)的重量比溶解在苯(浓度:30重量%)中,并且然后通过使混合物在氮气下于70℃下反应6小时来制备嵌段共聚物(数均分子量:35000,多分散性:1.2)。所述嵌段共聚物包含衍生自实施例1的化合物的第一嵌段和衍生自式I的化合物的第二嵌段。

[0318] 实施例18

[0319] 将AIBN(偶氮二异丁腈)、RAFT(可逆加成断裂链转移)试剂(2-氰基-2-丙基十二烷基三硫代碳酸酯)和实施例6的化合物(DPM-N1)以26:1:0.5(DPM-C12:RAFT试剂:AIBN)的重量比溶解在苯(浓度:70重量%)中,并且然后通过使混合物在氮气下于70℃下反应4小时来制备大分子引发剂(数均分子量:9700,多分散性:1.2)。然后,将合成的大分子引发剂、五氟苯乙烯(PFS)和AIBN(偶氮二异丁腈)以1:600:0.5(大分子引发剂:PFS:AIBN)的重量比溶解在苯(浓度:30重量%)中,并且然后通过使混合物在氮气下于115℃下反应6小时来制备嵌段共聚物(数均分子量:17300,多分散性:1.2)。

[0320] 所述嵌段共聚物包含衍生自实施例6的化合物的第一嵌段和衍生自五氟苯乙烯的第二嵌段。

[0321] 比较例2

[0322] 通过如实施例7中相同的方法制备嵌段共聚物,不同之处在于使用五氟苯乙烯和通过使用比较例1的化合物(DPM-C4)代替实施例1的化合物(DPM-C12)制备的大分子引发剂。所述嵌段共聚物包含衍生自比较例1的化合物(DPM-C4)的第一嵌段和衍生自五氟苯乙烯的第二嵌段。

[0323] 比较例3

[0324] 通过如实施例7中相同的方法制备嵌段共聚物,不同之处在于使用五氟苯乙烯和通过使用甲基丙烯酸4-甲氧基苯酯代替实施例1的化合物(DPM-C12)制备的大分子引发剂。

所述嵌段共聚物包含衍生自甲基丙烯酸4-甲氧基苯酯的第一嵌段和衍生自五氟苯乙烯的第二嵌段。

[0325] 比较例4

[0326] 通过如实施例7中相同的方法制备嵌段共聚物,不同之处在于使用五氟苯乙烯和通过使用甲基丙烯酸十二烷酯代替实施例1的化合物(DPM-C12)制备的大分子引发剂。所述嵌段共聚物包含衍生自甲基丙烯酸十二烷酯的第一嵌段和衍生自五氟苯乙烯的第二嵌段。

[0327] 测试例1

[0328] 通过使用实施例7至18和比较例2至4的嵌段共聚物制备自组装聚合物层并观察结果。具体地,将各嵌段共聚物溶解在溶剂中至1.0重量%的浓度,然后将其以3000rpm的速度在硅晶片上旋涂60秒。然后,通过溶剂退火或热退火进行自组装。所使用的溶剂和老化方法示于下表1。然后,通过对各聚合物层进行SEM(扫描电子显微镜)或AFM(原子力显微镜)分析来评估自组装性。图1至12分别为实施例7至18的结果,而图13至15分别为比较例2至4的结果。

[0329] 表1

[0330]

	涂覆溶液		退火	
	所使用的溶剂	嵌段共聚物的浓度	退火方法	退火条件
实施例 7	甲苯	1.0 重量%	热退火	160℃, 1 小时
实施例 8	甲苯	1.0 重量%	热退火	160℃, 1 小时
实施例 9	甲苯	1.0 重量%	热退火	160℃, 1 小时
实施例 10	甲苯	1.0 重量%	热退火	160℃, 1 小时
实施例 11	甲苯	1.0 重量%	热退火	160℃, 1 小时
实施例 12	甲苯	1.0 重量%	溶剂退火	2 小时
实施例 13	二噁英	1.0 重量%	溶剂退火	1 小时
实施例 14	甲苯	1.0 重量%	溶剂退火	2 小时
实施例 15	甲苯	1.0 重量%	热退火	160℃, 1 小时
实施例 16	甲苯	1.0 重量%	溶剂退火	2 小时
实施例 17	甲苯	1.0 重量%	热退火	160℃, 1 小时
实施例 18	甲苯	1.0 重量%	热退火	200℃, 1 小时
比较例 2	甲苯	1.0 重量%	热退火	160℃, 1 小时
比较例 3	甲苯	1.0 重量%	热退火	160℃, 1 小时
比较例 4	甲苯	1.0 重量%	热退火	160℃, 1 小时
用于实施例 12 的溶剂退火的溶剂: THF (四氢呋喃) 与水的混合溶剂 (THF:水=4:6 (重量比)) 用于实施例 13 的溶剂退火的溶剂: 氯仿 用于实施例 14 的溶剂退火的溶剂: THF (四氢呋喃) 与水的混合溶剂 (THF:水=4:6 (重量比)) 用于实施例 16 的溶剂退火的溶剂: 环己烷				

[0331] 测试例2

[0332] 由测试例1可证实,实施例中的嵌段共聚物基本上具有优异的自组装特性。在实施例中,评估实施例7中制备的嵌段共聚物的GISAXS(掠入射小角度X射线散射)特性。上述特性在Pohang Light Source的3C光束线中评估。聚合物层通过以下步骤形成:将涂覆溶液(其通过将实施例7的嵌段共聚物溶解在氟苯中以使得固体含量为0.7重量%制备)旋涂在具有亲水性或疏水性表面的基底上以使得涂层的厚度为5nm(涂覆面积:宽=1.5cm,长=1.5cm),并将其在室温下干燥约1小时,并且然后使其在约160℃下经受热退火约1小时。用X射线照射形成的聚合物层以使得入射角为约0.12度至0.23度,这对应于所述层的临界角和基底的临界角之间的角度,并且然后通过使用2D marCCD获得由所述层散射的X射线衍射图案。此时,选择层与检测器之间的距离,以使得在约2m至3m的范围内有效地观察层中的自组装图案。作为具有亲水性表面的基底,使用在室温下相对于纯水的润湿角为约5度的基底,

并且,作为具有疏水性表面的基底,使用在室温下相对于纯水的润湿角为约60度的基底。图16是根据上述方法在室温下相对于纯水的润湿角为约5度的表面的GISAXS(掠入射小角度X射线散射)分析结果。图17是根据上述方法在室温下相对于纯水的润湿角为约60度的表面(作为疏水性表面)的GISAXS(掠入射小角度X射线散射)分析结果。由图可证实,在任何情况下证实了面内相衍射图案,并且实施例7的嵌段共聚物具有垂直排列特性。

[0333] 此外,根据如实施例7中相同的方法制备具有不同体积分数的嵌段共聚物,不同之处在于控制单体和大分子引发剂的摩尔比。

[0334] 体积分数如下。

[0335] 表2

[0336]

	第一嵌段的体积分数	第二嵌段的体积分数
样品1	0.7	0.3
样品2	0.59	0.41
样品3	0.48	0.52

[0337] 基于通过GPC(凝胶渗透色谱)测量的分子量和在室温下的密度计算嵌段共聚物的各嵌段的体积分数。在上文中,密度通过浮力法测量,具体地,通过在溶剂(乙醇)(其在空气中的质量和密度是已知的)中的质量计算,并且GPC根据上述方法进行。对于每个样品的GISAXS分析结果示于图18至20。图18至20分别为样品1至3的结果,并且由图可证实,在GISAXS中观察到面内相衍射图案,并由此可预测具有垂直排列特性。

[0338] 测试例3

[0339] 由测试例1可证实,实施例中的嵌段共聚物基本上具有优异的自组装特性。在实施例中,评估其中观察到合适结果的比较例2和3及实施例7至11的表面能和密度。

[0340] 表面能通过使用液滴形状分析仪(来自KRUSS,Co.的DSA 100产品)测量。对通过以下步骤形成的聚合物层的表面能进行评估:将涂覆溶液(其通过将待评估的材料溶解在氟苯中以使得固体含量为2重量%制备)旋涂在硅晶片上以使得涂层的厚度为50nm(涂覆面积:宽=2cm,长=2cm),并将其在室温下干燥约1小时,并且然后使其在约160°C下经受热退火约1小时。表面能由平均值计算,所述平均值由通过分别滴加去离子水(H₂O)和二碘甲烷(这两者是表面张力已知的液体)5次测量的平均值计算。在下表中,各嵌段的表面能为根据上述方法对于由形成相应嵌段的单体形成的均聚物测量的表面能。

[0341] 用于测量密度的方法与上述相同。

[0342] 测量结果示于下表。

[0343] 表3

[0344]

		实施例					比较例	
		8	9	10	11	12	2	3
第一嵌段	SE	30.83	31.46	27.38	26.924	27.79	37.37	48.95
	De	1	1.04	1.02	0.99	1.00	1.11	1.19
	VF	0.66	0.57	0.60	0.61	0.61	0.73	0.69
第二嵌段	SE	24.4	24.4	24.4	24.4	24.4	24.4	24.4
	De	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57
	VF	0.34	0.43	0.40	0.39	0.39	0.27	0.31
SE 差		6.43	7.06	2.98	2.524	3.39	12.98	24.55
De 差		0.57	0.53	0.55	0.58	0.57	0.46	0.38
SE: 表面能 (单位: mN/m) De: 密度 (单位: g/cm ³) SE 之差: 第一和第二嵌段的表面能之差的绝对值 De 之差: 第一和第二嵌段的密度之差的绝对值								

[0345] 由上表可证实,在其中证实合适的自组装特性的情况(实施例7至11)下存在特定趋势。具体地,在实施例7至11的嵌段共聚物中,第一和第二嵌段的表面能之差的绝对值在2.5mN/m至7mN/m的范围内;然而,比较例显示出未落在上述范围内的表面能之差的绝对值。此外,第一嵌段显示出较第二嵌段更高的表面能,并且范围为20mN/m至35mN/m。此外,实施例7至11的嵌段共聚物的第一和第二嵌段的密度之差的绝对值为0.3g/cm³或更大。

[0346] 测试例4

[0347] 其中观察到合适结果的比较例2和3及实施例7至11的XRD分析结果示于下表4。

[0348] 表4

[0349]

	实施例					比较例	
	8	9	10	11	12	2	3
散射矢量 (q 值) (单位: nm ⁻¹)	1.96	2.41	2.15	1.83	1.72	4.42	3.18
FWHM (单位: nm ⁻¹)	0.57	0.72	0.63	0.45	0.53	0.97	1.06

[0350] 通过使X射线通过Pohang Light Source的3C光束线中的样品,根据散射矢量(q)通过测量散射强度评估XRD图谱。作为样品,在将粉末置于用于XRD测量的槽中之后使用,所述粉末由未通过纯化进行任何特定预处理以从其中除去杂质的嵌段共聚物获得。在XRD图谱分析期间,作为X射线,使用垂直尺寸为0.023mm且水平尺寸为0.3mm的X射线,并且作为检测器,使用测量装置(例如,2D marCCD)。得到作为图像的由样品散射的2D衍射图案,通过使

用山萸酸银,将获得的衍射图案校准为散射矢量(q),然后进行圆平均,并且然后绘制成根据散射矢量(q)的散射强度。通过绘制根据散射矢量(q)的散射强度和峰拟合获得峰的位置和FWHM。由上述结果可证实,与未证实自组装特性的比较例相比,显示出优异的自组装特性的嵌段共聚物表现出特定的XRD图谱。具体地,在 0.5nm^{-1} 至 10nm^{-1} 的散射矢量范围内,观察到FWHM在 0.2nm^{-1} 至 1.5nm^{-1} 范围内的峰;然而,在比较例中未观察到这样的峰。

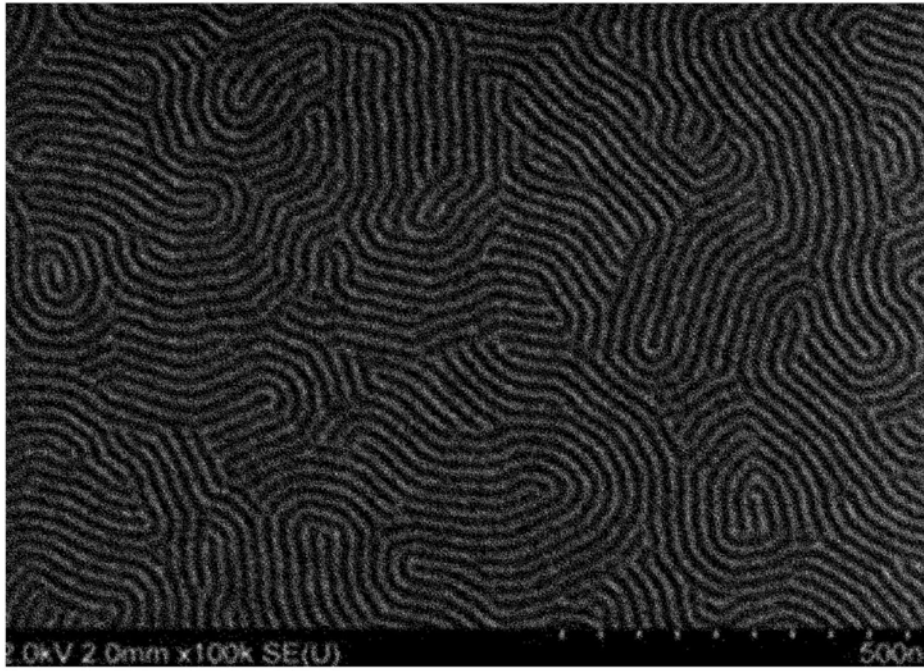


图1

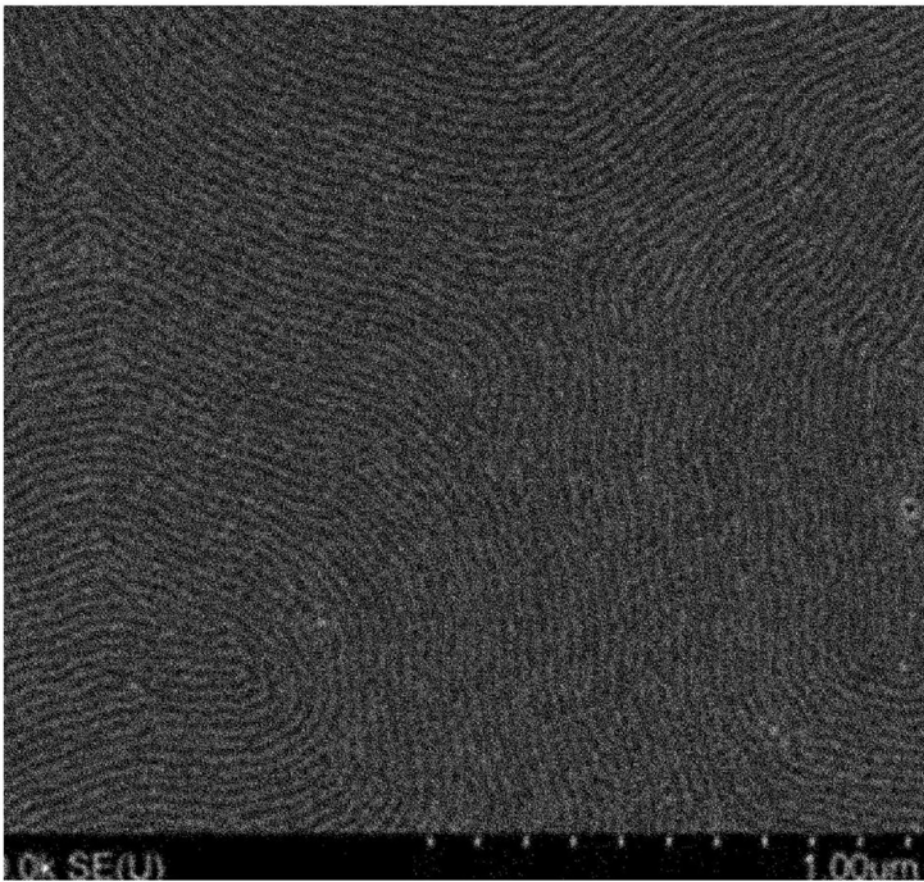


图2

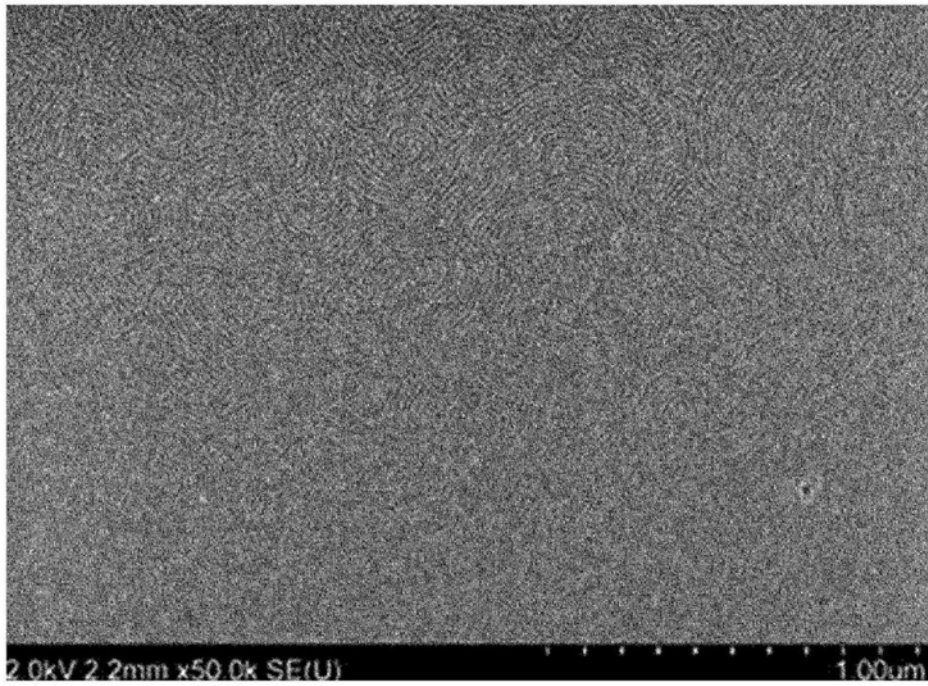


图3

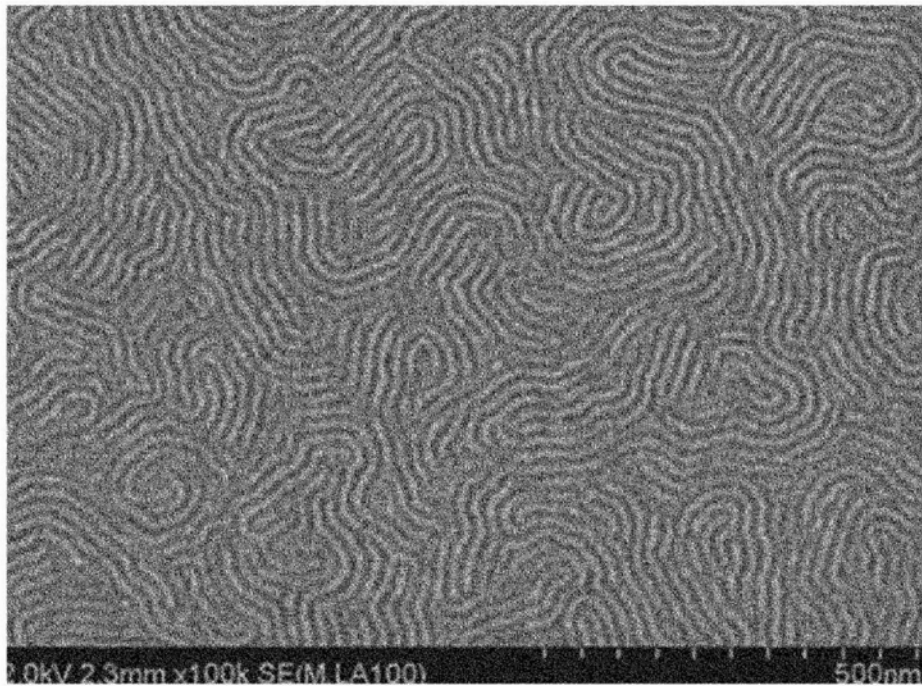


图4

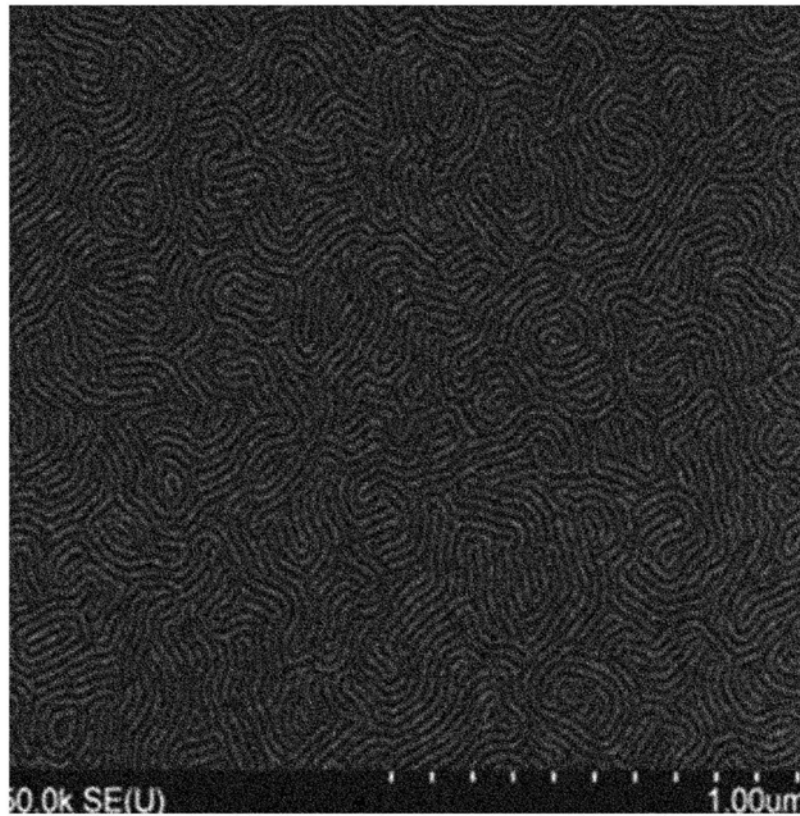


图5

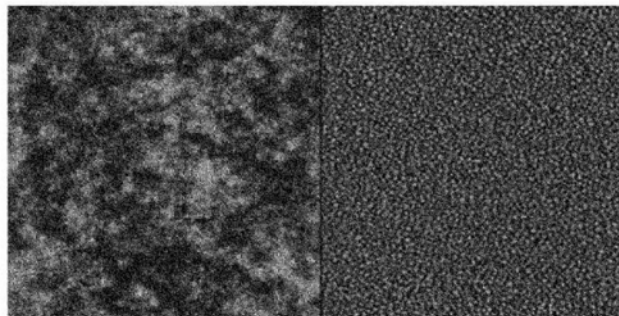


图6

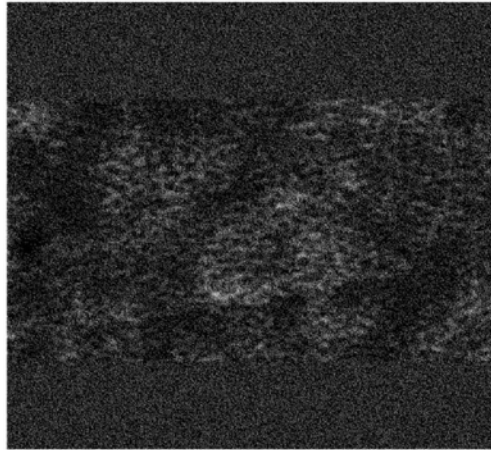


图7

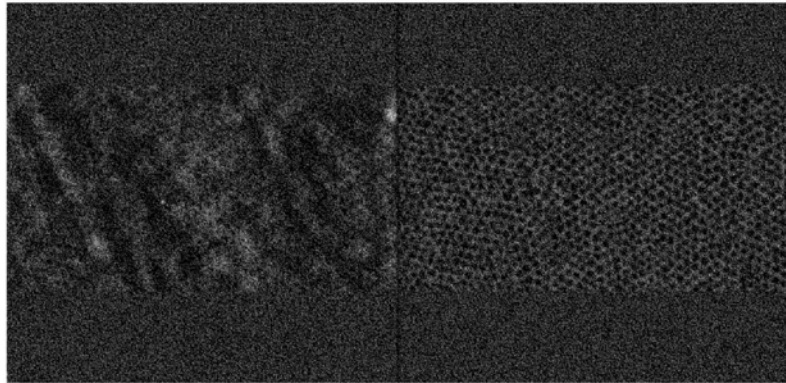


图8

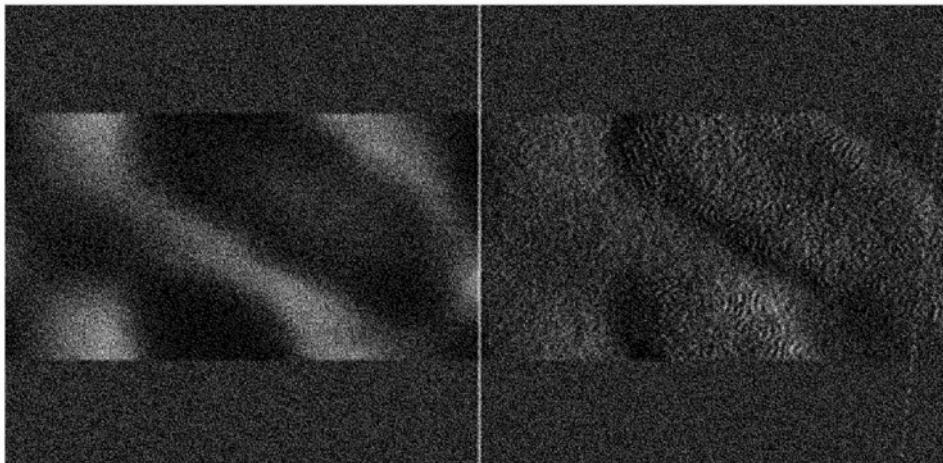


图9

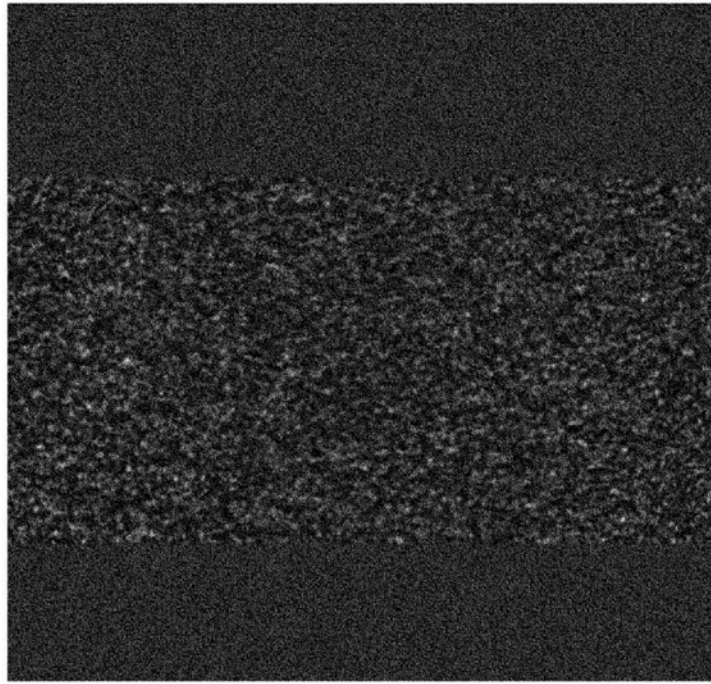


图10

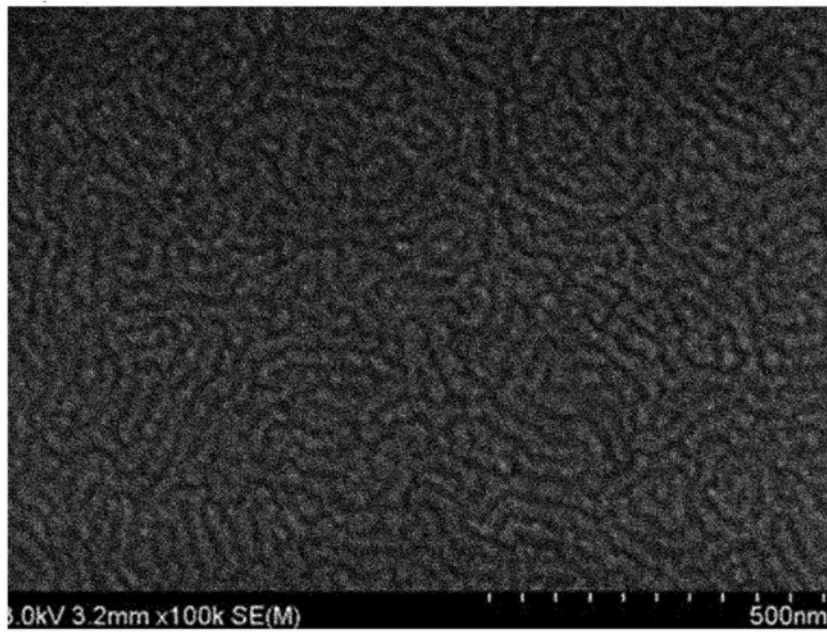


图11

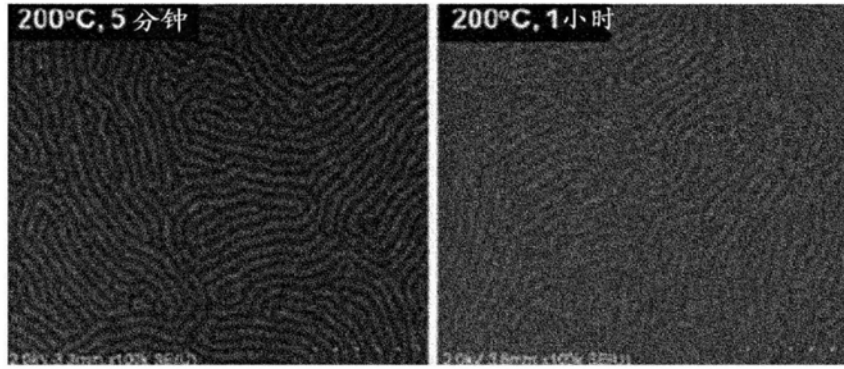


图12

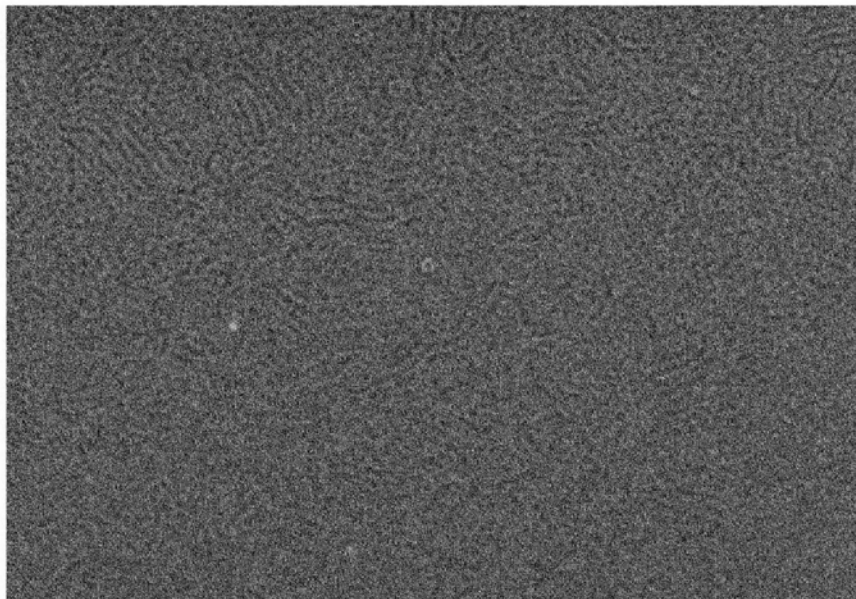


图13

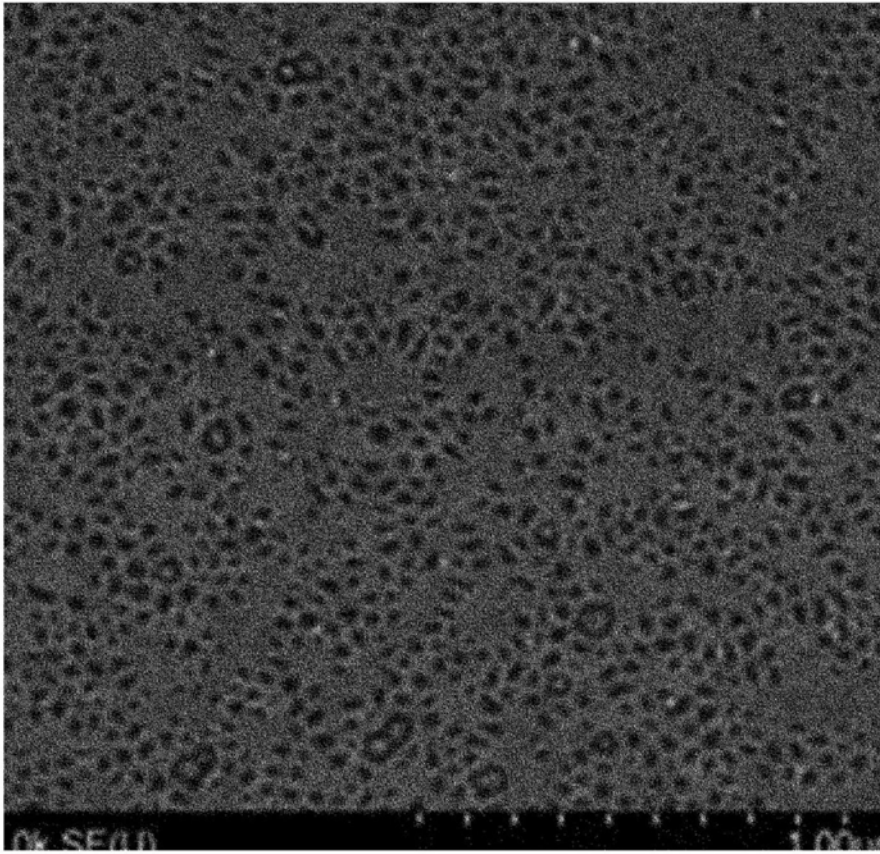


图14

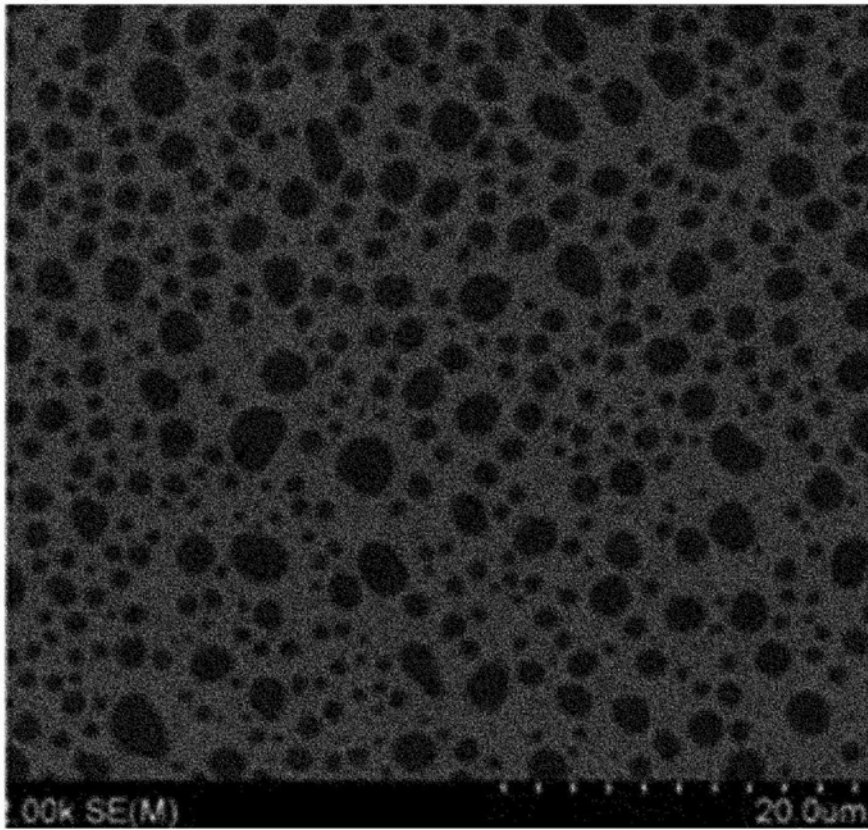


图15

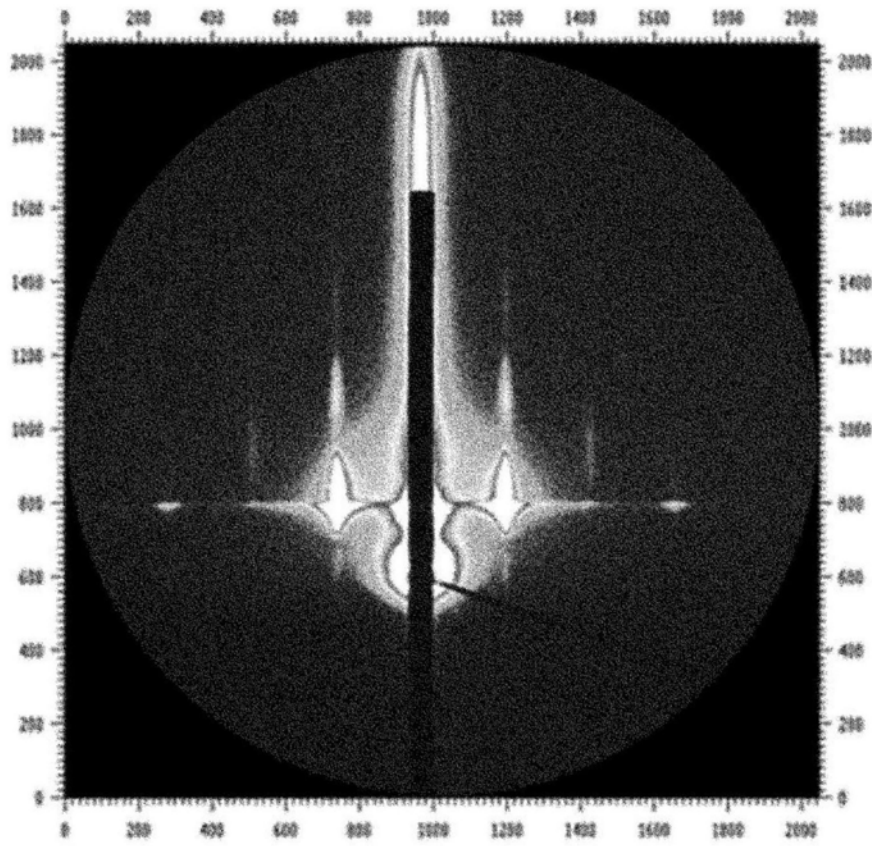


图16

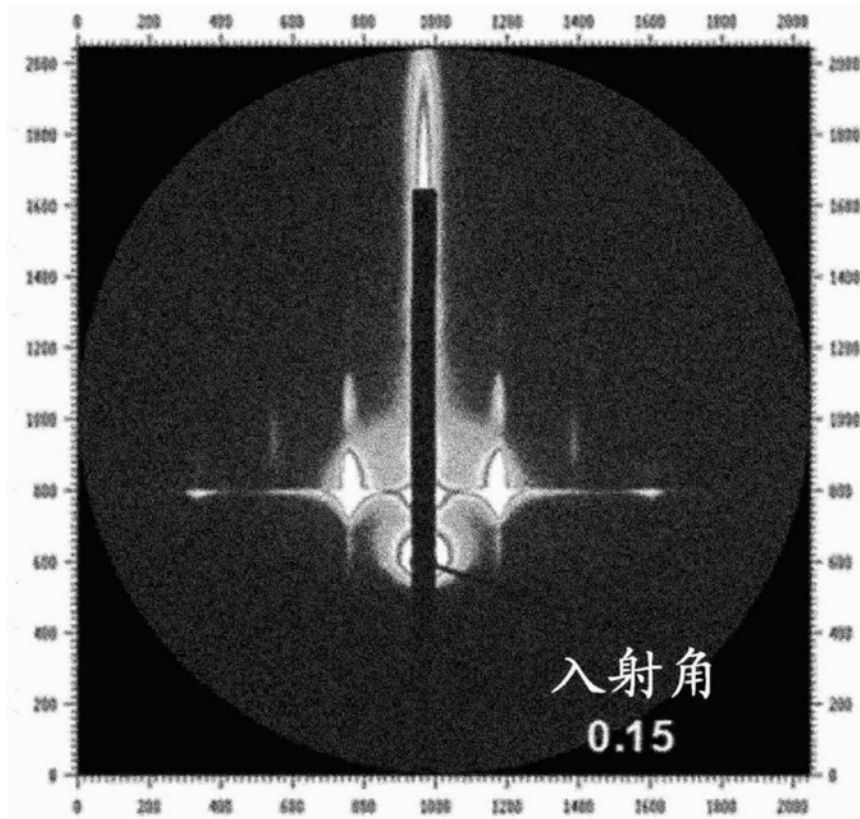


图17

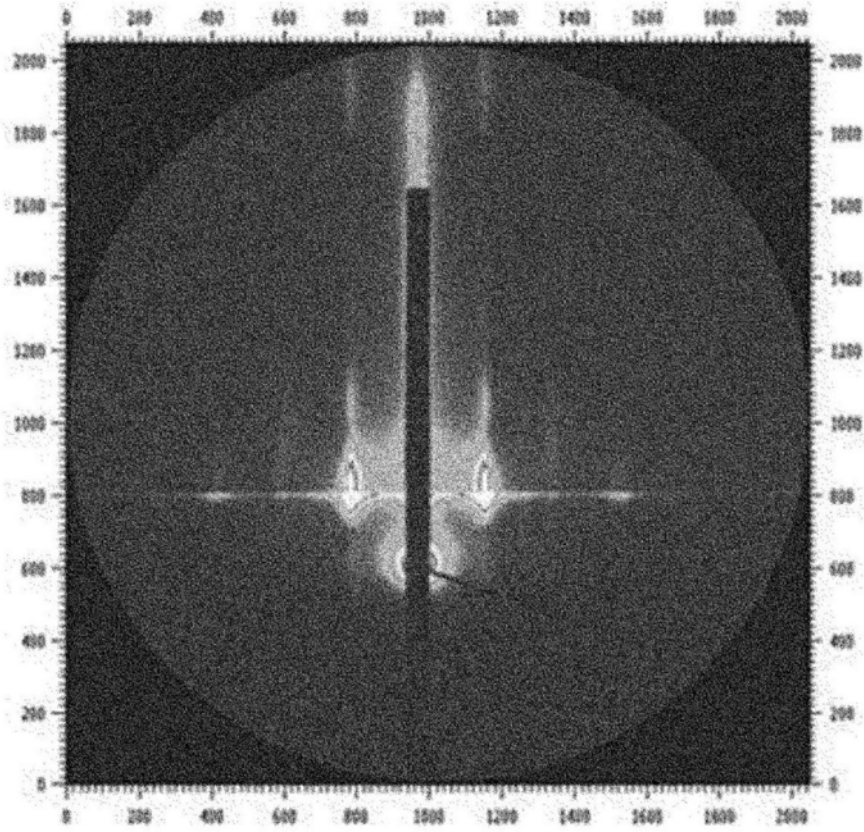


图18

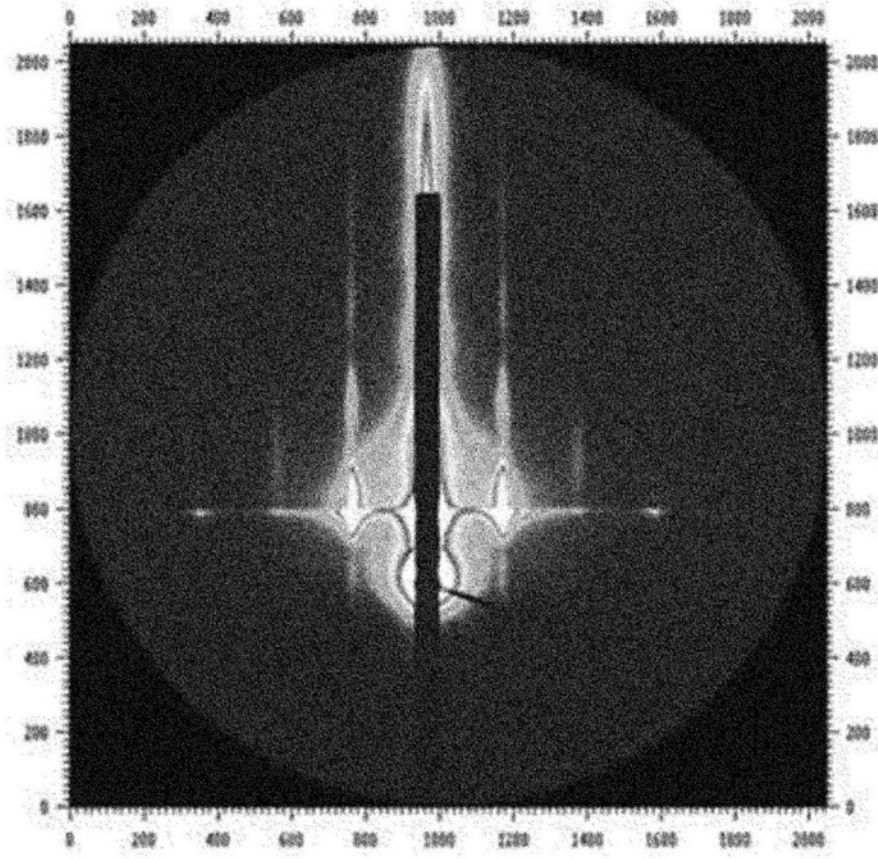


图19

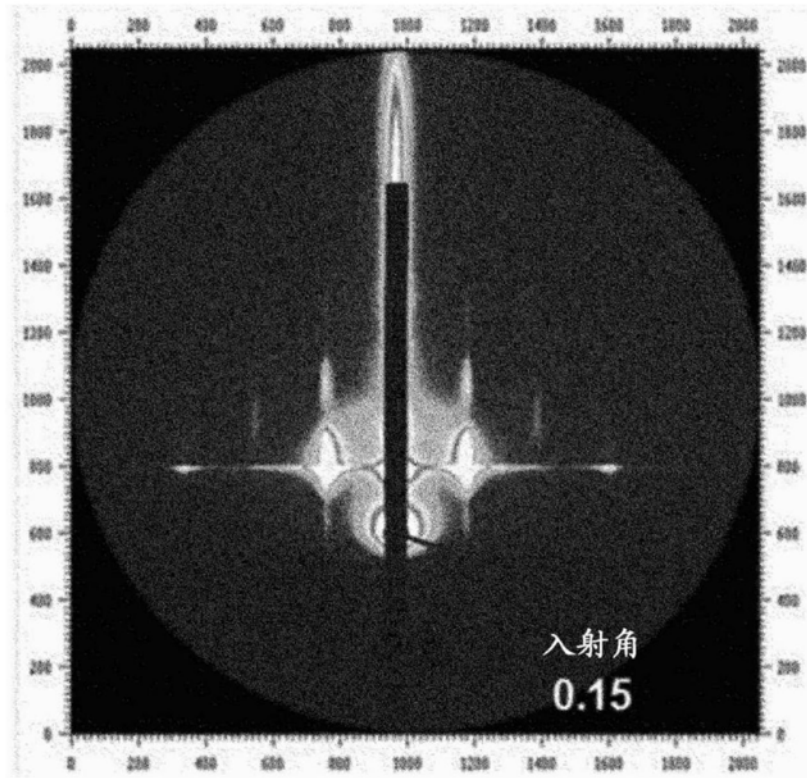


图20