



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107245133 B

(45)授权公告日 2020.04.17

(21)申请号 201710412631.8

(22)申请日 2017.06.05

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107245133 A

(43)申请公布日 2017.10.13

(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 李杰

(74)专利代理机构 上海一平知识产权代理有限公司 31266
代理人 马思敏 王正君

- (51) Int. Cl.
- C08F 293/00(2006.01)
 - C08F 212/08(2006.01)
 - C08F 220/22(2006.01)
 - C08L 53/00(2006.01)
 - C07C 69/653(2006.01)
 - C07C 69/54(2006.01)
 - B82Y 30/00(2011.01)

(56)对比文件

CN 101833253 A, 2010.09.15, 说明书实施例1, 说明书表1.

CN 101899270 A, 2010.12.01, 说明书实施

例1, 说明书表1.

CN 103665726 A, 2014.03.26, 说明书实施例2, 说明书第[0017]段, 第[0056]-[0058]段, 第[0060]-[0063]段, 第[0124]-[0126]段, 说明书表1.

KR 20140027807 A, 2014.03.07, 全文.

TW 201326292 A, 2013.07.01, 全文.

CN 101458461 A, 2009.06.17, 全文.

CN 101013662 A, 2007.08.08, 全文.

Dustin W. Janes, 等. Light-Activated replication of Block Copolymer Fingerprint Patterns. 《Macromolecules》. 2013, 第46卷(第11期), 第4510-4519页.

Zhu Shenmin, 等. Synthesis of poly(styrene-b-methyl methacrylate) block copolymer by ATRP catalyzed by FeCl₂/iminodiacetic acid. Zhu Shenmin. 《合成橡胶工业》. 2000, 第23卷(第4期), 第243页左栏第2-3段, 右栏第1段.

Jennifer Y, 等. Manipulating morphology and orientation in thermally responsive block copolymer thin films. 《Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics》. 2012, 第50卷(第4期), 第263-271页.

审查员 岳青

权利要求书2页 说明书18页 附图15页

(54)发明名称

一种低淬火温度快速组装的小尺寸嵌段高分子材料及其制备和应用

(57)摘要

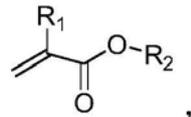
本发明涉及一种低淬火温度快速组装的小尺寸嵌段高分子材料及其制备和应用。具体地, 本发明公开了一种嵌段共聚物, 所述嵌段共聚物的玻璃化转变温度<120℃。本发明还公开了所述嵌段共聚物的制备方法和应用。所述嵌段共聚物可在较低的退火温度(如80℃)和较短的退火时间(如30s)下实现优异的相分离和快速的图案化, 经过刻蚀得到分辨率极高(如5nm half-

pitch)的光刻图案, 从而为摩尔定律的进一步延伸提供了一种崭新的光刻手段, 实现10nm以下、甚至5nm(half-pitch)的半导体光刻。

CN 107245133 B

1. 一种嵌段共聚物,其特征在于,所述嵌段共聚物的玻璃化转变温度 $<90^{\circ}\text{C}$;
且所述嵌段共聚物包含嵌段A和嵌段B,其中,

所述嵌段A由选自下组的单体聚合得到:烯基和 R_3 取代的 C_6 - C_{10} 芳基化合物、烯基和 R_3 取代的含0-4个选自N、O、S和P的杂原子的 C_6 - C_{10} 杂芳基化合物,其中 R_3 选自下组:无、卤素、取代或未取代的 C_1 - C_6 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_6 烷氧基;

所述嵌段B由如下单体聚合得到: 其中, R_1 选自下组:H、卤素、取代或未取

代的 C_1 - C_6 的烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基, R_2 为取代的 C_4 - C_{30} 烷基;所述取代指被选自下组的一个或多个取代基取代:氟;

所述嵌段共聚物的多分散性 $\text{PDI} \leq 1.25$;

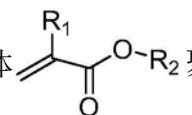
所述嵌段共聚物的数均分子量为 $1000-20000$;和

所述嵌段A和所述嵌段B的摩尔比为 $5-60:5-25$ 。

2. 如权利要求1所述的嵌段共聚物,其特征在于,在 R_2 中,所述取代基对H的取代率为 $50-95\%$ 。

3. 如权利要求1所述的嵌段共聚物,其特征在于, R_2 为取代的 C_6 - C_{30} 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A由选自下组的单体聚合而成:苯乙烯、乙烯基吡啶;和/或

所述嵌段B由单体 聚合而成,其中, R_1 选自下组:H、 C_1 - C_6 烷基, R_2 为F原子取

代的 C_4 - C_{30} 烷基,在所述F原子取代的 C_4 - C_{30} 烷基中,所述取代基F原子的个数为 $5-60$ 个。

5. 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 $\text{PDI} \leq 1.20$;

2) 所述嵌段共聚物的数均分子量为 $3500-20000$;

3) 所述嵌段共聚物相分离和自组装所需退火温度 $\leq 100^{\circ}\text{C}$;

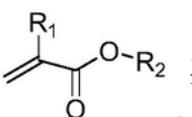
4) 所述嵌段共聚物相分离和自组装所需退火时间 $\leq 1\text{min}$;

5) 所述嵌段共聚物自组装所得产物的组装间距 $\leq 100\text{nm}$ 。

6. 如权利要求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) 提供一均聚物和改性的单体,其中,

所述均聚物由选自下组的单体聚合而成:烯基和 R_3 取代的 C_6 - C_{10} 芳基化合物、烯基和 R_3 取代的含0-4个选自N、O、S和P的杂原子的 C_6 - C_{10} 杂芳基化合物,其中 R_3 选自下组:无、卤素、取代或未取代的 C_1 - C_6 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_6 烷氧基;

所述改性的单体选自下组: 其中, R_1 选自下组H、卤素、取代或未取代的 C_1 -

C_6 的烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基, R_2 选自下组:取代的 C_4 - C_{30} 烷基;所述取代指被选自下组的一个或多个取代基取代:氟;

2) 混合所述均聚物和所述改性的单体,反应得到权利要求1所述嵌段共聚物。

7. 一种复合材料,其特征在于,所述复合材料包含权利要求1所述嵌段共聚物或由权利要求1所述嵌段共聚物制成。

8. 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。

一种低淬火温度快速组装的小尺寸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,具体地涉及一种低淬火温度快速组装的小尺寸嵌段高分子材料及其制备和应用。

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(6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] 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且具有潜在的自修复性能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

[0006] 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且高度有序的嵌段共聚物材料,由此提供了一种得到极高分辨率的崭新的光刻手段。

[0007] 本发明的第一方面,提供了一种嵌段共聚物,所述嵌段共聚物的玻璃化转变温度 $<120^{\circ}\text{C}$ 。

[0008] 在另一优选例中,所述嵌段共聚物的玻璃化转变温度 $<90^{\circ}\text{C}$,较佳地 $<70^{\circ}\text{C}$,更佳地 $<50^{\circ}\text{C}$,更佳地 $<40^{\circ}\text{C}$,最佳地 $<35^{\circ}\text{C}$ 。

[0009] 在另一优选例中,所述嵌段共聚物包含嵌段A和嵌段B,其中,所述嵌段A由选自下组的单体聚合得到:烯基和 R_3 取代的C6-C10芳基化合物、烯基和 R_3 取代的含0-4个选自N、O、S和P的杂原子的C6-C10杂芳基化合物,其中 R_3 选自下组:无、卤素、取代或未取代的C1-C6烷基、取代或未取代的C1-C6烷氧基;所述嵌段B由如下单体聚合得到:

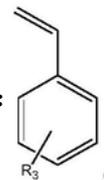
烯基和 R_1 取代的C6-C10芳基化合物、烯基和 R_3 取代的含0-4个选自N、O、S和P的杂原子的C6-C10杂芳基化合物,其中 R_3 选自下组:无、卤素、取代或未取代的C1-C6烷基、取代或未取代的C1-C6烷氧基;所述嵌段B由如下单体聚合得到:

$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{COOR}_2$$

其中, R_1

选自下组：H、卤素、取代或未取代的C1-C6的烷基、取代或未取代的C1-C6的烷氧基、取代或未取代的C6-C10芳基，R₂选自下组：取代或未取代的C1-C30烷基、取代或未取代的C3-C30环烷基；所述取代指被选自下组的一个或多个取代基取代：卤素。

[0010] 在另一优选例中，所述烯基和R₃取代的C6-C10芳基化合物具有如下结构：



[0011] 在另一优选例中，所述烯基和R₃取代的含0-4个选自N、O、S和P的杂原子的C6-C10

杂芳基化合物具有选自下组的结构： 优选为

[0012] 在另一优选例中，所述卤素选自下组：F、Cl、Br、I，优选为F。

[0013] 在另一优选例中，当R₂为取代的C1-C30烷基时，在R₂中，所述取代基对H的取代率为10-95%，较佳地25-85%，更佳地50-80%。

[0014] 在另一优选例中，R₂为取代的C4-C30烷基，较佳地C6-C30烷基，较佳地C8-C30烷基，较佳地C10-C30烷基，更佳地C12-C30烷基。

[0015] 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10-30wt%。

[0016] 在另一优选例中，所述嵌段A和所述嵌段B的摩尔比为1-500:1-500，较佳地3-100:3-100，更佳地5-60:5-25。

[0017] 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%。

[0018] 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%。

[0019] 在另一优选例中，所述嵌段共聚物具有选自下组的结构：A-B两嵌段结构、A-B-A三嵌段结构、B-A-B三嵌段结构。

[0020] 在另一优选例中，所述嵌段A由选自下组的单体聚合而成：苯乙烯、乙烯基吡啶；和/或

[0021] 所述嵌段B由单体 聚合而成，其中，R₁选自下组：H、C1-C6烷基，R₂为未

取代或F原子取代的C1-C30烷基，在所述F原子取代的C1-C30烷基中，所述取代基F原子的个数为1-60个。

[0022] 在另一优选例中，在所述F原子取代的C1-C30烷基中，所述取代基F原子的个数为3-40个，较佳地5-25个。

[0023] 在另一优选例中，聚合形成所述嵌段A的单体的个数为1-500，较佳地3-100，更佳地5-60。

[0024] 在另一优选例中，聚合形成所述嵌段B的单体的个数为1-500，较佳地3-100，更佳地5-25。

[0025] 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:

[0026] 1) 所述嵌段共聚物的多分散性 $PDI \leq 1.30$, 较佳地 ≤ 1.25 , 更佳地 ≤ 1.20 ;

[0027] 2) 所述嵌段共聚物的数均分子量为 $1000-200000$, 较佳地 $5000-100000$, 更佳地 $8000-60000$;

[0028] 3) 所述嵌段共聚物相分离和自组装所需退火温度 $\leq 200^\circ\text{C}$, 较佳地 $\leq 160^\circ\text{C}$, 更佳地 $\leq 120^\circ\text{C}$, 更佳地 $\leq 100^\circ\text{C}$, 最佳地 $\leq 90^\circ\text{C}$;

[0029] 4) 所述嵌段共聚物相分离和自组装所需退火时间 $\leq 24\text{h}$, 较佳地 $\leq 5\text{h}$, 更佳地 $\leq 1\text{h}$, 更佳地 $\leq 15\text{min}$, 更佳地 $\leq 5\text{min}$, 最佳地 $\leq 1\text{min}$;

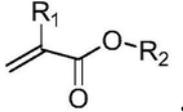
[0030] 5) 所述嵌段共聚物自组装所得产物的组装间距 $\leq 100\text{nm}$, 较佳地 $\leq 50\text{nm}$, 更佳地 $\leq 25\text{nm}$, 更佳地 $\leq 20\text{nm}$, 更佳地 $\leq 15\text{nm}$, 最佳地 $\leq 10\text{nm}$ (即 $\text{half-pitch} \leq 5\text{nm}$)。

[0031] 在另一优选例中,所述嵌段共聚物的数均分子量 ≤ 20000 , 较佳地 ≤ 19000 , 较佳地 ≤ 18000 , 较佳地 ≤ 17000 , 较佳地 ≤ 16000 , 较佳地 ≤ 15000 , 较佳地 ≤ 14000 , 较佳地 ≤ 13000 , 较佳地 ≤ 12000 , 较佳地 ≤ 11000 , 更佳地 ≤ 10000 。

[0032] 本发明的第二方面,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:

[0033] 1) 提供一均聚物和改性的单体,其中,

[0034] 所述均聚物由选自下组的单体聚合而成:烯基和 R_3 取代的 C_6-C_{10} 芳基化合物、烯基和 R_3 取代的含0-4个选自N、O、S和P的杂原子的 C_6-C_{10} 杂芳基化合物,其中 R_3 选自下组:无、卤素、取代或未取代的 C_1-C_6 烷基、取代或未取代的 C_1-C_6 烷氧基;

[0035] 所述改性的单体选自下组:  其中, R_1 选自下组H、卤素、取代或未取代

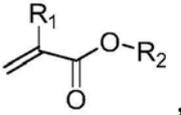
的 C_1-C_6 的烷基、取代或未取代的 C_1-C_6 的烷氧基、取代或未取代的 C_6-C_{10} 芳基, R_2 选自下组:取代或未取代的 C_1-C_{30} 烷基、取代或未取代的 C_3-C_{30} 环烷基;所述取代指被选自下组的一个或多个取代基取代:卤素;

[0036] 2) 混合所述均聚物和所述改性的单体,反应得到本发明第一方面所述嵌段共聚物。

[0037] 在另一优选例中,所述均聚物的数均分子量为 $2000-10000$, 较佳地 $4000-8000$, 更佳地 $5000-7000$ 。

[0038] 在另一优选例中,步骤2)中,所述均聚物和所述改性的单体按照以下摩尔比进行反应: $1-500:1-500$, 较佳地 $3-100:3-100$, 更佳地 $5-60:5-25$ 。

[0039] 本发明的第三方面,提供了一种改性的单体,所述改性的单体选自下组:

 其中, R_1 选自下组H、卤素、取代或未取代的 C_1-C_6 的烷基、取代或未取代的 C_1-

C_6 的烷氧基、取代或未取代的 C_6-C_{10} 芳基, R_2 选自下组:取代或未取代的 C_1-C_{30} 烷基、取代或未取代的 C_3-C_{30} 环烷基;所述取代指被选自下组的一个或多个取代基取代:卤素。

[0040] 在另一优选例中,以所述改性的单体聚合所得均聚物的玻璃化转变温度 $\leq 60^\circ\text{C}$, 较佳地 $\leq 50^\circ\text{C}$, 更佳地 $\leq 45^\circ\text{C}$ 。

[0041] 本发明的第四方面,提供了一种复合材料,所述复合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。

[0042] 本发明的第五方面,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。

[0043] 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

[0044] 图1为嵌段共聚物PS-PPDFMA-3-21的¹H-NMR谱图。

[0045] 图2为嵌段共聚物PS-PFMBA-0831的¹H-NMR谱图。

[0046] 图3为嵌段共聚物PS-PFMAA-3-58的¹H-NMR谱图。

[0047] 图4为嵌段共聚物PS-PDLMA-1101的¹H-NMR谱图。

[0048] 图5为嵌段共聚物PS-PPDFMA(样品2-7)经过低温(如80℃)短时间(如60s)热淬火后的自组装产物的SAXS图。

[0049] 图6为A类嵌段共聚物PS-PPDFMA(样品1)经过低温(如80℃)短时间(如60s)热淬火后的自组装产物的SAXS图。

[0050] 图7为A类嵌段共聚物PS-PPDFMA(样品10)经过低温(如80℃)短时间(如60s)热淬火后的自组装产物的SAXS图。

[0051] 图8为B类嵌段共聚物PS-PFMBA-0831经过低温(如80℃)短时间(如60s)热淬火后的自组装产物的SAXS图。

[0052] 图9为B类嵌段共聚物PS-PFMBA-0824经过低温(如80℃)短时间(如60s)热淬火后的自组装产物的SAXS图。

[0053] 图10为C类嵌段共聚物PS-PFMAA-3-58经过低温(如80℃)短时间(如60s)热淬火后的自组装产物的SAXS图。

[0054] 图11为A类嵌段共聚物PS-PPDFMA的DSC图,(a)为PS-PPDFMA-3-47,(b)为PS-PPDFMA-3-46,(c)为PS-PPDFMA-3-21。

[0055] 图12为均聚物PPDFMA的DSC图。

[0056] 图13为B类嵌段共聚物PS-PFMBA-0821的DSC图。

[0057] 图14为C类嵌段共聚物PS-PDLMA-1101的DSC图。

[0058] 图15为嵌段共聚物PS-PPDFMA-3-21的TEM图。

[0059] 图16仍为嵌段共聚物PS-PPDFMA-3-21的TEM图。

[0060] 图17为图16中指定区域的TEM衍射图。

[0061] 图18和图19为嵌段共聚物PS-PPDFMA-3-46的TEM图。

[0062] 图20为嵌段共聚物PS-PPDFMA-3-47的TEM图。

[0063] 图21为嵌段共聚物PS-PFMBA-0824的TEM图。

[0064] 图22为嵌段共聚物PS-PFMAA-3-58的TEM图。

[0065] 图23为嵌段共聚物P2VP-PPFMA-3-57的¹H-NMR谱图。

[0066] 图24为E类嵌段共聚物P2VP-PPFMA-3-57经过低温(如160℃)短时间(如60s)热淬火后的自组装产物的SAXS图。

[0067] 图25为E类嵌段共聚物P2VP-PPFMA-3-67经过低温(如160℃)短时间(如60s)热淬火后的自组装产物的SAXS图。

[0068] 图26为E类嵌段共聚物P2VP-PPFMA-3-61经过低温(如160℃)短时间(如60s)热淬火后的自组装产物的SAXS图。

[0069] 图27为E类嵌段共聚物P2VP-PPFMA-3-68经过低温(如160℃)短时间(如60s)热淬火后的自组装产物的TEM图。

具体实施方式

[0070] 本发明人经过长期而深入的研究制备得到一种改性的PS-PMMA类嵌段高分子材料,所述嵌段高分子材料可在较低的退火温度(如80℃)和较短的退火时间(如30s)下实现优异的相分离和快速的自组装性能,并且自组装所得产品具有极低的缺陷率和极小的尺寸(如full pitch \leq 10nm, half pitch \leq 5nm),因而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。

[0071] 术语

[0072] 在本发明中,术语“改性PS-PMMA类低T_g高分子材料”、“改性PS-PMMA类低T_g嵌段高分子材料”、“改性高分子材料”、“低T_g高分子材料”、“嵌段高分子材料”或者“嵌段共聚物”可互换使用。

[0073] 嵌段共聚物

[0074] 玻璃化转变温度(T_g)涉及高分子动力学和热力学前沿问题。具体地,玻璃化转变是非晶态高分子材料固有的性质,是高分子运动形式转变的宏观体现,它直接影响到材料的使用性能和工艺性能。根据高分子的运动力形式不同,绝大多数聚合物材料通常可处于以下四种物理状态(或称力学状态):玻璃态、粘弹态、高弹态(橡胶态)和粘流态。而玻璃化转变则是高弹态和玻璃态之间的转变,从分子结构上讲,玻璃化转变温度是高聚物无定形部分从冻结状态到解冻状态的一种松弛现象。在玻璃化转变温度以下,高聚物处于玻璃态,分子链和链段都不能运动,只是构成分子的原子(或基团)在其平衡位置作振动;而在玻璃化转变温度时分子链虽不能移动,但是链段开始运动,表现出高弹性质,温度再升高,就使整个分子链运动而表现出粘流性质。

[0075] 基于此,本发明提供了一种嵌段共聚物,所述嵌段共聚物的玻璃化转变温度 $<120^{\circ}\text{C}$ 。

[0076] 在另一优选例中,所述嵌段共聚物的玻璃化转变温度 $<90^{\circ}\text{C}$,较佳地 $<70^{\circ}\text{C}$,更佳地 $<50^{\circ}\text{C}$,更佳地 $<40^{\circ}\text{C}$,最佳地 $<35^{\circ}\text{C}$ 。

[0077] 典型地,所述嵌段共聚物包含嵌段A和嵌段B,其中,所述嵌段A由选自下组的单体聚合得到:烯基和R₃取代的C₆-C₁₀芳基化合物、烯基和R₃取代的含0-4个选自N、O、S和P的杂原子的C₆-C₁₀杂芳基化合物,其中R₃选自下组:无、卤素、取代或未取代的C₁-C₆烷基、取代

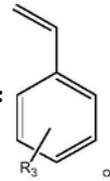
或未取代的C₁-C₆烷氧基;所述嵌段B由如下单体聚合得到:

$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{COOR}_2$$

其中,R₁选自下

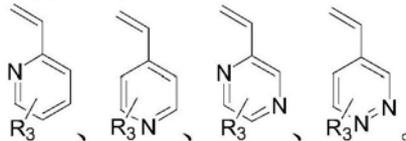
组:H、卤素、取代或未取代的C1-C6的烷基、取代或未取代的C1-C6的烷氧基、取代或未取代的C6-C10芳基, R_2 选自下组:取代或未取代的C1-C30烷基、取代或未取代的C3-C30环烷基;所述取代指被选自下组的一个或多个取代基取代:卤素。

[0078] 在另一优选例中,所述烯基和 R_3 取代的C6-C10芳基化合物具有如下结构:



[0079] 在另一优选例中,所述烯基和 R_3 取代的含0-4个选自N、O、S和P的杂原子的C6-C10

杂芳基化合物具有选自下组的结构:



[0080] 在另一优选例中,所述卤素选自下组:F、Cl、Br、I。

[0081] 在另一优选例中,当 R_2 为取代的C1-C30烷基时,在 R_2 中,所述取代基对H的取代率为10-95%,较佳地25-85%,更佳地50-80%。

[0082] 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10-30wt%。

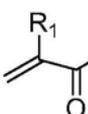
[0083] 在本发明中,所述嵌段A和所述嵌段B的摩尔比为1-500:1-500,较佳地3-100:3-100,更佳地5-60:5-25。

[0084] 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%。

[0085] 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%。

[0086] 在本发明中,所述嵌段共聚物具有选自包括(但并不限于)下组的结构:A-B两嵌段结构、A-B-A三嵌段结构、B-A-B三嵌段结构。

[0087] 优选地,所述嵌段A由选自下组的单体聚合而成:苯乙烯、乙烯基吡啶;和/或

[0088] 所述嵌段B由单体  聚合而成,其中, R_1 选自下组:H、C1-C6烷基, R_2 为未

取代或F原子取代的C1-C30烷基,在所述F原子取代的C1-C30烷基中,所述取代基F原子的个数为1-60个。

[0089] 在另一优选例中,在所述F原子取代的C1-C30烷基中,所述取代基F原子的个数为3-40个,较佳地5-25个。

[0090] 在另一优选例中,聚合形成所述嵌段A的单体的个数为1-500,较佳地3-100,更佳地5-60。

[0091] 在另一优选例中,聚合形成所述嵌段B的单体的个数为1-500,较佳地3-100,更佳地5-25。

[0092] 优选地,所述嵌段共聚物具有选自下组的一个或多个特征:

[0093] 1) 所述嵌段共聚物的多分散性 $PDI \leq 1.30$,较佳地 ≤ 1.25 ,更佳地 ≤ 1.20 ;

[0094] 2) 所述嵌段共聚物的数均分子量为1000-200000,较佳地5000-100000,更佳地

8000—60000;

[0095] 3) 所述嵌段共聚物相分离和自组装所需退火温度 $\leq 200^{\circ}\text{C}$, 较佳地 $\leq 160^{\circ}\text{C}$, 更佳地 $\leq 120^{\circ}\text{C}$, 更佳地 $\leq 100^{\circ}\text{C}$, 最佳地 $\leq 90^{\circ}\text{C}$;

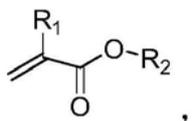
[0096] 4) 所述嵌段共聚物相分离和自组装所需退火时间 $\leq 24\text{h}$, 较佳地 $\leq 5\text{h}$, 更佳地 $\leq 1\text{h}$, 更佳地 $\leq 15\text{min}$, 更佳地 $\leq 5\text{min}$, 最佳地 $\leq 1\text{min}$;

[0097] 5) 所述嵌段共聚物自组装所得产物的组装间距 $\leq 100\text{nm}$, 较佳地 $\leq 50\text{nm}$, 更佳地 $\leq 25\text{nm}$, 更佳地 $\leq 20\text{nm}$, 更佳地 $\leq 15\text{nm}$, 最佳地 $\leq 10\text{nm}$ (即half-pitch $\leq 5\text{nm}$)。

[0098] 应理解, 本发明所述嵌段共聚物具有较低的玻璃化转变温度, 其中一个嵌段在室温下能够呈现高弹态, 因此在无需加热(室温) 或者低温(如 80°C) 短暂热退火(如 30s) 的情况下便能自组装成高度有序的结构。

[0099] 此外, 本发明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。

[0100] 此外, 本发明还提供了一种改性的单体, 所述改性的单体具有如下结构:



其中, R_1 选自下组: H、卤素、取代或未取代的 C1-C6 的烷基、取代或未取代的 C1-C6 的烷氧基、取代或未取代的 C6-C10 芳基, R_2 选自下组: 取代或未取代的 C1-C30 烷基、取代或未取代的 C3-C30 环烷基; 所述取代指被选自下组的一个或多个取代基取代: 卤素。

[0101] 在另一优选例中, 以所述改性的单体聚合所得均聚物的玻璃化转变温度 $\leq 60^{\circ}\text{C}$, 较佳地 $\leq 50^{\circ}\text{C}$, 更佳地 $\leq 45^{\circ}\text{C}$ 。

[0102] 此外, 应理解, 在本发明中, 与 具有相同

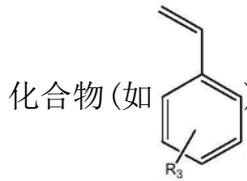
的含义, 故可互换使用。例如, 与 具有相同的含

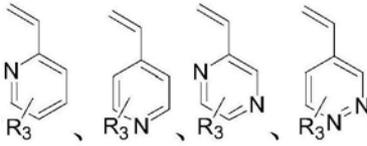
义, 故可互换使用。应理解, 在上文结构中, 左侧结构 为仲丁基锂引发反应后的引发端, 两嵌段中的 1,1-二苯基乙烯起到了稳定阴离子的作用, 不会对嵌段共聚物的相分离和组装结构产生影响。

[0103] 应理解, 在本发明中, 组成所述嵌段共聚物的嵌段 B 中的 R_2 的碳链长度以及其中取代基的性质对于所述嵌段共聚物的性能具有重要的影响。具体地, 随着 R_2 的碳链长度逐渐增长, 所述嵌段共聚物退火相分离所能获得的尺寸将逐渐减小, 进而使得光刻时可获得分辨率极高 (如 full-pitch $\leq 15\text{nm}$, 较佳地 $\leq 12\text{nm}$, 较佳地 $\leq 10\text{nm}$, 更佳地 $\leq 8\text{nm}$) 的光刻图案。

[0104] 还应理解, 在本发明中, 组成所述嵌段共聚物的嵌段 A 的结构对于所述嵌段共聚物

的性能也具有重要的影响。具体地,相比于组成嵌段A的单体为烯基和R₃取代的C₆-C₁₀芳基



P的杂原子的C₆-C₁₀杂芳基化合物(如  等)的嵌段共聚物具有更

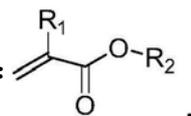
优的相分离性能,其相分离所能获得的尺寸更小,因而光刻时可得到分辨率极高(如full-pitch ≤ 15nm, 较佳地 ≤ 12nm, 较佳地 ≤ 10nm, 更佳地 ≤ 8nm)的光刻图案。

[0105] 制备方法

[0106] 本发明还提供了一种所述的嵌段共聚物的制备方法,所述方法包括如下步骤:

[0107] 1) 提供一均聚物和改性的单体,其中,

[0108] 所述均聚物由选自下组的单体聚合而成:烯基和R₃取代的C₆-C₁₀芳基化合物、烯基和R₃取代的含0-4个选自N、O、S和P的杂原子的C₆-C₁₀杂芳基化合物,其中R₃选自下组:无、卤素、取代或未取代的C₁-C₆烷基、取代或未取代的C₁-C₆烷氧基;

[0109] 所述改性的单体选自下组:  其中,R₁选自下组H、卤素、取代或未取代

的C₁-C₆的烷基、取代或未取代的C₁-C₆的烷氧基、取代或未取代的C₆-C₁₀芳基,R₂选自下组:取代或未取代的C₁-C₃₀烷基、取代或未取代的C₃-C₃₀环烷基;所述取代指被选自下组的一个或多个取代基取代:卤素;

[0110] 2) 混合所述均聚物和所述改性的单体,反应得到所述嵌段共聚物。

[0111] 在另一优选例中,所述均聚物的数均分子量为2000-10000,较佳地4000-8000,更佳地5000-7000。

[0112] 在另一优选例中,步骤2)中,所述均聚物和所述改性的单体按照以下摩尔比进行反应:1-500:1-500,较佳地3-100:3-100,更佳地5-60:5-25。

[0113] 应用

[0114] 本发明还提供了一种复合材料,所述复合材料包含所述嵌段共聚物或由所述嵌段共聚物制成。

[0115] 本发明还提供了一种所述嵌段共聚物的用途,用于制备包括(但并不限于)下组的物质:DSA导向自组材料、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。

[0116] 与现有技术相比,本发明具有以下主要优点:

[0117] (1) 所述改性PS-PMMA类低淬火温度快速组装的高分子材料可在较低的退火温度(如80℃)和较短的退火时间(如30s)条件下实现优异的相分离和快速的自组装性能;

[0118] (2) 所述改性PS-PMMA类嵌段高分子材料在室温下也能实现一定程度的微观相分离;

[0119] (3) 所述改性PS-PMMA类嵌段高分子材料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运动,使其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;

[0120] (4) 所述改性PS-PMMA类低淬火温度快速组装的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;

[0121] (5) 所述改性PS-PMMA类低淬火温度快速组装的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;

[0122] (6) 含所述嵌段共聚物的光刻胶光刻可获得half-pitch \leq 5nm的光刻尺寸。

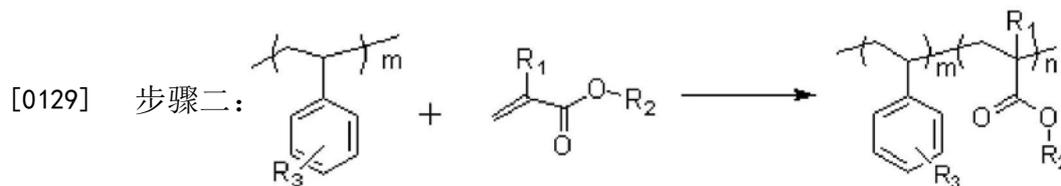
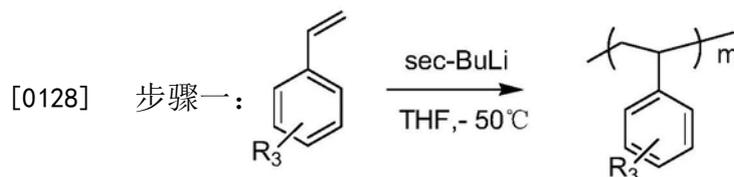
[0123] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件或按照制造厂商所建议的条件。除非另外说明,否则百分比和份数按重量计算。

[0124] 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。

[0125] 原料前处理

[0126] 将四氢呋喃、环己烷先用氢化钙干燥过夜,常压蒸馏,反应之前用二丁基镁(1M,溶剂为正己烷)处理,蒸至反应瓶中备用。将苯乙烯、改性的低淬火温度的甲基丙烯酸酯类单体先用5%NaOH洗涤两次,然后依次进行水洗、饱和食盐水洗和硫酸镁干燥。接着用氢化钙干燥过夜,反应之前用三异丁基铝(1M,溶剂为正己烷)处理,蒸至反应瓶中备用。

[0127] 合成步骤示意如下(以阴离子聚合为例):



[0130] 通用测试方法

[0131] $^1\text{H-NMR}$

[0132] 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。

[0133] GPC

[0134] 在本发明中,数均分子量和多分散性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。

[0135] SAXS

[0136] 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。

[0137] DSC

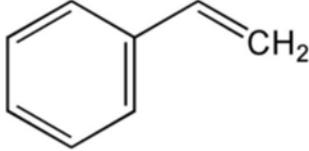
[0138] 本发明使用差示扫描量热法Q2000 (DSC) 测定材料的玻璃化转变温度(Tg)。升温程序为-60℃至160℃每分钟升温二十度,随后同样速率降温至-60℃记为第一个循环,主要作用是消除样品的热历史,第二个循环升温程序仍为-60℃至160℃每分钟升温二十度。本申请DSC图中记录的均是第二个循环测得的结果。

[0139] TEM

[0140] 本发明使用透射电子显微镜Tecnai G²20twin (TEM) 测定材料的微观结构具体表象,所测试的样品为低温淬火后的聚合物粉末或薄膜。其中图像深色部分代表材料中电子密度大的嵌段A,浅色部分代表材料中电子密度小的嵌段B。透射电子显微镜图像与X射线小角散射图像所得到的组装结构以及尺寸(full pitch≤10nm, half pitch≤5nm)相互对应。并有衍射图相对应,呈现出长程有序的组装结构。

[0141] 关于低淬火温度和时间的说明:将所述嵌段高分子配置成溶液,滴加在硅片上,待溶剂挥发干后,将其置于预热的热台上(热台温度为60-150℃,优选为80℃或100℃),一定时间(如10-500s,优选为30s、1min、5min、1h)后将其置于冰上,迅速降温淬火。随后将组装好的聚合物粉末或薄膜刮下,测试SAXS和TEM。

[0142] 实施例1A类嵌段共聚物PS-PPDFMA-3-21 (R₁=CH₃, R₂=C₁₂H₁₀F₁₅, R₃=无)的制备

[0143] 将3mL苯乙烯(PS, )和30mL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-40℃的冷浴中,冷却15min。加入0.5mLsec-BuLi (1M,溶剂为正己烷),保持-40℃反应15min。将干燥好的改性的低温淬火的甲基丙烯酸酯类单体A (1.6g)的温度降至-30℃,滴入含苯乙烯的反应体系,保持-40℃反应30min。产物在乙醇中沉淀,得到白色固体3.5g。

[0144] 图1为嵌段共聚物PS-PPDFMA-3-21的¹H-NMR谱图。

[0145] 从图1可以看出:嵌段PS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。

[0146] 经过GPC分析,嵌段共聚物PS-PPDFMA-3-21的数均分子量为16800,PDI为1.13。

[0147] 图15为嵌段共聚物PS-PPDFMA-3-21的TEM图。

[0148] 从图15可以看出:图中深浅不同的线条分别代表组装后的两种组分在微观结构中的分布,深色与浅色相间形成层状结构,两者的加和即为上文所提及过的full-pitch。如图15所示,在50nm的坐标尺内有四个左右的重复单元,经计算重复单元尺寸(即full-pitch)约为13.8nm,即单组份蚀刻后可达到7nm左右的条纹,并且PS-PPDFMA-3-21在SAXS图中计算得到的层间距为14.9nm,与TEM数据吻合。

[0149] 图16仍为嵌段共聚物PS-PPDFMA-3-21的TEM图,其尺寸大小与结构均与图15相对应。

[0150] 图17为图16中指定区域的TEM衍射图,表明其在一个方向上呈现长程有序排列。

[0151] 实施例2A类嵌段共聚物PS-PPDFMA-3-46 ($R_1=CH_3, R_2=C_{12}H_{10}F_{15}, R_3=无$)的制备

[0152] 将2mL苯乙烯和30mL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-50℃的冷浴中,冷却15min。加入0.5mLsec-BuLi(1M,溶剂为正己烷),保持-50℃反应15min。将干燥好的改性的甲基丙烯酸酯类单体A(1.6g)的温度降至-30℃,滴入含苯乙烯的反应体系,保持-50℃反应30min。产物在乙醇中沉淀,得到白色固体2.6g,产率90%。

[0153] 嵌段共聚物PS-PPDFMA-3-46的 ^1H-NMR 谱图与图1类似。

[0154] 嵌段共聚物PS-PPDFMA-3-46的GPC结果与PS-PPDFMA-3-21的GPC结果类似,其数均分子量为12500,PDI为1.10,。

[0155] 图18和图19为嵌段共聚物PS-PPDFMA-3-46的TEM图。

[0156] 从图18可知:在20nm的坐标尺内有3个左右的重复单元,经计算重复单元尺寸(即full-pitch)约为8.6nm,即单组份蚀刻后可达到4nm左右的条纹,并且PS-PPDFMA-3-46在SAXS图中计算得到的层间距为10.3nm,与TEM数据吻合。

[0157] 图19与图18所说明内容基本一致。

[0158] 实施例3A类嵌段共聚物PS-PPDFMA-3-47 ($R_1=CH_3, R_2=C_{12}H_{10}F_{15}, R_3=无$)的制备

[0159] 将1.5mL苯乙烯和30mL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-50℃的冷浴中,冷却15min。加入0.5mLsec-BuLi(1M,溶剂为正己烷),溶液迅速变为橙红色,保持-50℃反应15min。将干燥好的改性的甲基丙烯酸酯类单体A(1.6g)的温度降至-30℃,滴入含苯乙烯的反应体系,保持-50℃反应30min。产物在乙醇中沉淀,得到白色固体2.2g。

[0160] 嵌段共聚物PS-PPDFMA-3-47的 ^1H-NMR 谱图与图1类似。

[0161] 经过GPC分析,嵌段共聚物PS-PPDFMA-3-47的数均分子量为11300,PDI为1.09。

[0162] 图5为嵌段共聚物PS-PPDFMA(样品2-7)经过低温(如80℃)短时间(如60s)热淬火后的自组装产物的SAXS图。具体地,图5中各样品参数如下表1所示:

[0163] 表1

[0164]

实施例	样品	m:n	组装层间距(full-pitch)
3	1	0.8	8.7nm
2	2	1.7	10.3nm
	3	2.6	11.8nm
	4	2.7	12.3nm
	5	3.3	12.8nm
	6	4.1	14.8nm
1	7	4.3	14.9nm
	10	6.5	15.7nm

[0165] 其中,样品3、4、5、6和10的制备同实施例1,区别在于其中苯乙烯的用量依次为2.3、2.5、2.6、2.9和3.5ml。

[0166] SAXS图的分析说明如下:根据左边最高峰一级散射峰所对应的横坐标q值,采用公式 $d=2\pi/q$ 可以得到组装间距,即d值,即full-pitch;后面多级峰可以用于判断组装的形貌结构,如果比例为1:2:3:4……,则表明组装结构为层状结构;如果比例为1: $\sqrt{3}$:2: $\sqrt{7}$ ……

则说明组装结构为六角相结构。

[0167] 结合图5可知:样品2-7在较短时间的低淬火温度下均得到了长程有序的层状结构,峰型尖锐,次级峰出峰明显,依据其最高峰的出峰位置所对应的横坐标可以计算出其相应的full-pitch,这表明A类嵌段高分子材料在低温下可以快速完成自组装,并根据分子量和组分比的不同得到不同的尺寸。

[0168] 图6为A类嵌段共聚物PS-PPDFMA(样品1)经过低温(如80°C)短时间(如60s)热淬火后的自组装产物的SAXS图。

[0169] 图7为A类嵌段共聚物PS-PPDFMA(样品10)经过低温(如80°C)短时间(如60s)热淬火后的自组装产物的SAXS图。

[0170] 结合图6和图7可知:样品1和样品10均呈现六角相的柱状结构。

[0171] 图20为嵌段共聚物PS-PPDFMA-3-47的TEM图。

[0172] 从图20可知:在50nm的坐标尺内有8个左右的重复单元,经计算重复单元尺寸(即full-pitch)约为6.5nm,即单组份蚀刻后可达到3nm左右的条纹,并且PS-PPDFMA-3-47在SAXS图中计算得到的层间距为8.7nm,与TEM数据吻合。

[0173] 图11为A类嵌段共聚物PS-PPDFMA的DSC图,(a)为PS-PPDFMA-3-47,(b)为PS-PPDFMA-3-46,(c)为PS-PPDFMA-3-21。

[0174] 从图11可以看出:A类嵌段共聚物PS-PPDFMA的玻璃化转变温度分别为66°C,75°C和86°C。

[0175] 相比于传统PS-PMMA嵌段共聚物材料(玻璃化转变温度100°C-110°C),其分子链的运动需要较低的能量和温度,这也一定程度上能够解释其在较低温度下能够快速组装的机理。

[0176] 此外,为了便于分析讨论,申请人进一步制备了由甲基丙烯酸酯类单体A($R_1=H, R_2=C_{12}H_{10}F_{15}$)聚合所得均聚物PPDFMA,具体制备过程如下:

[0177] 将纯化后的甲基丙烯酸酯类单体A,溶于重蒸过的乙腈溶剂,加入1/100摩尔当量的AIBN作为引发剂,将体系升温至65°C搅拌12h,随后将其在乙醇中沉淀,得到高分子均聚物PPDFMA。

[0178] 图12为均聚物PPDFMA的DSC图。

[0179] 从图12可以看出:均聚物PPDFMA的 T_g 约为43°C,即说明改性的该嵌段是导致本发明嵌段高分子材料在低淬火温度下实现快速组装的至关重要的因素。

[0180] 实施例4 B类嵌段共聚物PS-PFMBA-0831($R_1=CH_3, R_2=C_4H_2F_7, R_3=无$)的制备

[0181] 将2.5mL苯乙烯和30mL四氢呋喃用二丁基镁溶液(1M,溶剂为正己烷)在40°C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-50°C的冷浴中,冷却15min。加入0.5mLsec-BuLi(1M,溶剂为正己烷),溶液迅速变为橙红色,保持-50°C反应15min。将干燥好的改性的低淬火温度甲基丙烯酸酯类单体B(2mL)的温度降至-30°C,滴入含苯乙烯的反应体系,保持-50°C反应30min。产物在乙醇中沉淀,得到白色固体4g。

[0182] 图2为嵌段共聚物PS-PFMBA-0831的 ^1H-NMR 谱图。

[0183] 从图2可以看出:嵌段PS和嵌段PFMBA的特征H峰均与所示结构相对应,并且其积分面积也与两组分单体的投料比一致。

[0184] 经过GPC分析,嵌段共聚物PS-PFMBA-0831的数均分子量为12500,PDI为1.15。

[0185] 图8为B类嵌段共聚物PS-PFMBA-0831经过低温(如80℃)短时间(如60s)热淬火后的自组装产物的SAXS图。

[0186] 实施例5 B类嵌段共聚物PS-PFMBA-0824 ($R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{C}_4\text{H}_2\text{F}_7, R_3 = \text{无}$)的制备

[0187] 将2mL苯乙烯和30mL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-50℃的冷浴中,冷却15min。加入0.4mL sec-BuLi (1M,溶剂为正己烷),保持-50℃反应15min。将干燥好的低淬火温度的甲基丙烯酸酯类单体B(2mL)的温度降至-30℃,滴入含苯乙烯的反应体系,保持-50℃反应30min。产物在乙醇中沉淀,得到白色固体3.6g。

[0188] 嵌段共聚物PS-PFMBA-0824的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图与图2类似。

[0189] 经过GPC分析,嵌段共聚物PS-PFMBA-0824的数均分子量为16200,PDI为1.13。

[0190] 图9为B类嵌段共聚物PS-PFMBA-0824经过低温(如80℃)短时间(如60s)热淬火后的自组装产物的SAXS图。

[0191] 结合图8和图9可知:PS-PFMBA-0831和PS-PFMBA-0824的组装结构为层状结构,并且full-pitch分别为17.7nm和21.0nm。

[0192] 图21为嵌段共聚物PS-PFMBA-0824的TEM图,经计算其尺寸约为20.3nm,与SAXS数据结果相对应。

[0193] 实施例6 B类嵌段共聚物PS-PFMBA-0821 ($R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{C}_4\text{H}_2\text{F}_7, R_3 = \text{无}$)的制备

[0194] 将3mL苯乙烯和30mL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-30℃的冷浴中,冷却15min。加入0.5mLsec-BuLi (1M,溶剂为正己烷),保持-50℃反应15min。将干燥好的低淬火温度的甲基丙烯酸酯类单体B(2.6mL)的温度降至-50℃,滴入含苯乙烯的反应体系,保持-50℃反应30min。产物在乙醇中沉淀,得到白色固体4.8g。

[0195] 嵌段共聚物PS-PFMBA-0821的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图与图2类似。

[0196] 经过GPC分析,嵌段共聚物PS-PFMBA-0821的数均分子量为19600,PDI为1.14。

[0197] 图13为B类嵌段共聚物PS-PFMBA-0821的DSC图。

[0198] 从图13可以看出:B类嵌段共聚物PS-PFMBA-0821的玻璃化转变温度为58℃和88℃,这也为嵌段高分子在较低温度下快速淬火组装提供了有效条件。

[0199] 实施例7 C类嵌段共聚物PS-PFMAA-3-58 ($R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{C}_{10}\text{H}_9\text{F}_{12}, R_3 = \text{无}$)的制备

[0200] 将2ml苯乙烯和30mL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-50℃的冷浴中,冷却15min。加入0.5ml sec-BuLi (1M,溶剂为正己烷),保持-50℃反应15min。将干燥好的改性的甲基丙烯酸酯类单体C(2mL)的温度降至-30℃,滴入含苯乙烯的反应体系,保持-50℃反应30min。产物在乙醇中沉淀,得到白色固体2.8g。

[0201] 图3为嵌段共聚物PS-PFMAA-3-58的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。

[0202] 从图3可以看出:嵌段PS和嵌段PFMAA的特征H峰均与所示结构相对应,并且其积分面积也与两组分单体的投料比一致。

[0203] 经GPC分析,嵌段共聚物PS-PFMAA-3-58的数均分子量为11400,PDI为1.17。

[0204] 图10为C类嵌段共聚物PS-PFMAA-3-58经过低温(如80℃)短时间(如60s)热淬火后的自组装产物的SAXS图。通过图10可看出其仍能在低温下进行快速组装,呈现长程有序的

层状结构。

[0205] 图22为嵌段共聚物PS-PFMAA-3-58的TEM图,经计算其尺寸(full-pitch)约为11.5nm,与SAXS数据结果相对应。

[0206] 实施例8 D类嵌段共聚物PS-PDLMA-1101 ($R_1=CH_3, R_2=C_{10}H_{21}, R_3=无$)的制备

[0207] 将2.5mL苯乙烯和30mL四氢呋喃用二丁基镁溶液(1M,溶剂为正己烷)在40°C下处理0.5h,闪蒸至反应瓶中。将反应瓶恢复至室温,搅拌均匀,然后置于-50°C的冷浴中,冷却15min。加入0.4mL sec-BuLi(1M,溶剂为正己烷),溶液迅速变为橙红色,保持-50°C反应15min。将2.5mL干燥好的改性的甲基丙烯酸酯类单体D的温度降至-30°C,滴入含苯乙烯的反应体系,保持-50°C反应30min。产物在乙醇中沉淀,得到白色固体3.6g。

[0208] 图4为嵌段共聚物PS-PDLMA-1101的¹H-NMR谱图。

[0209] 从图4可以看出:嵌段PS和嵌段PDLMA的特征H峰均与所示结构相对应,并且其积分面积也与两组分单体的投料比一致。

[0210] 经过GPC分析,嵌段共聚物PS-PDLMA-1101的数均分子量为18300,PDI为1.19。

[0211] 图14为C类嵌段共聚物PS-PDLMA-1101的DSC图。

[0212] 从图14可以看出:PS-PDLMA-1101的T_g为30°C,为其在较低淬火温度下快速组装提供了有利条件。

[0213] 实施例9 D类嵌段共聚物PS-PDLMA-1103 ($R_1=CH_3, R_2=C_{10}H_{21}, R_3=无$)的制备

[0214] 将2.5mL苯乙烯和30mL四氢呋喃用二丁基镁溶液(1M,溶剂为正己烷)在40°C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-50°C的冷浴中,冷却15min。加入0.4mL sec-BuLi(1M,溶剂为正己烷),溶液迅速变为橙红色,保持-50°C反应15min。将2mL干燥好的改性的甲基丙烯酸酯类单体D的温度降至-30°C,滴入含苯乙烯的反应体系,保持-50°C反应30min。产物在乙醇中沉淀,得到白色固体3.3g。

[0215] 嵌段共聚物PS-PDLMA-1103的¹H-NMR谱图与图4类似。

[0216] 经过GPC分析,嵌段共聚物PS-PDLMA-1103的数均分子量为14400,PDI为1.16。

[0217] 实施例9' D类嵌段共聚物PS-PDLMA-1103' ($R_1=H, R_2=C_{10}H_{21}, R_3=无$)的制备

[0218] 同实施例9,区别在于:用改性的甲基丙烯酸酯类单体D'替换改性的甲基丙烯酸酯类单体D。

[0219] 实施例9'所得R₁为H的嵌段共聚物的性能与实施例9所得R₁为CH₃的嵌段共聚物的性能类似,并且,实施例9所得R₁为CH₃的嵌段共聚物的性能更优。

[0220] 实施例10 E类嵌段共聚物PS-PPFMA-1 ($R_1=CH_3, R_2=C_8H_2F_{15}, R_3=无$)的制备

[0221] 将2.5mL苯乙烯和25mL四氢呋喃用二丁基镁溶液(1M,溶剂为正己烷)在40°C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-50°C的冷浴中,冷却15min。加入0.5mLsec-BuLi(1M,溶剂为正己烷),保持-50°C反应15min。将干燥好的改性的甲基丙烯酸酯类单体E(1.8g)的温度降至-30°C,滴入含苯乙烯的反应体系,保持-50°C反应30min。产物在乙醇中沉淀,得到白色固体3.3g,产率90%。

[0222] 经过GPC分析,嵌段共聚物PS-PPFMA-1的数均分子量为5500,PDI为1.14,

[0223] E类嵌段共聚物PS-PPFMA-1经过低温(如80°C)短时间(如60s)热淬火后的自组装产物的SAXS结果显示,其组装尺寸(full-pitch)为12.5nm。

[0224] 实施例11 E类嵌段共聚物PS-PPFMA-2 ($R_1=CH_3, R_2=C_8H_2F_{15}, R_3=无$)的制备

[0225] 将2mL苯乙烯和25mL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-50℃的冷浴中,冷却15min。加入0.5mLsec-BuLi(1M,溶剂为正己烷),保持-50℃反应15min。将干燥好的改性的甲基丙烯酸酯类单体E(1.8g)的温度降至-30℃,滴入含苯乙烯的反应体系,保持-50℃反应30min。产物在乙醇中沉淀,得到白色固体3.0g,产率90%。

[0226] 经过GPC分析,嵌段共聚物PS-PPFMA-2的数均分子量为3900,PDI为1.14,E类嵌段共聚物PS-PPFMA-2经过低温(如80℃)短时间(如60s)热淬火后的自组装产物的SAXS结果显示,其组装尺寸(full-pitch)为10.4nm。

[0227] 实施例12 E类嵌段共聚物PS-PPFMA-3($R_1=CH_3, R_2=C_8H_{15}, R_3=无$)的制备

[0228] 将1.6mL苯乙烯和25mL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-50℃的冷浴中,冷却15min。加入0.5mLsec-BuLi(1M,溶剂为正己烷),保持-50℃反应15min。将干燥好的改性的甲基丙烯酸酯类单体E(1.8g)的温度降至-30℃,滴入含苯乙烯的反应体系,保持-50℃反应30min。产物在乙醇中沉淀,得到白色固体2.5g,产率90%。

[0229] 经过GPC分析,嵌段共聚物PS-PPFMA-3的数均分子量为3500,PDI为1.13

[0230] E类嵌段共聚物PS-PPFMA-3经过低温(如80℃)短时间(如60s)热淬火后的自组装产物的SAXS结果显示,其组装尺寸(full-pitch)为8.8nm。

[0231] 实施例13 F类嵌段共聚物P2VP-PPFMA-3-57($R_1=CH_3, R_2=C_8H_{15}, R_3=无$)的制备

[0232] 将3ml二乙烯基吡啶和35mL四氢呋喃用三异丁基铝溶液(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-50℃的冷浴中,冷却15min。加入0.5mL sec-BuLi(1M,溶剂为正己烷),溶液迅速变为橙红色,保持-50℃反应15min。将2.2mL干燥好的改性的甲基丙烯酸酯类单体F的温度降至-30℃,滴入含二乙烯基吡啶的反应体系,保持-50℃反应30min。产物在乙醇中沉淀,得到白色固体4.3g。

[0233] 图23为嵌段共聚物P2VP-PPFMA-3-57的¹H-NMR谱图。

[0234] 从图23可以看出:嵌段P2VP和嵌段PPFMA的特征H峰均与所示结构相对应,并且其积分面积也与两组分单体的投料比一致。

[0235] 经过GPC分析,嵌段共聚物P2VP-PPFMA-3-57的数均分子量为7800,PDI为1.14。

[0236] 图24为E类嵌段共聚物P2VP-PPFMA-3-57经过低温(如160℃)短时间(如60s)热淬火后的自组装产物的SAXS图。

[0237] 从图24可看出:嵌段共聚物P2VP-PPFMA-3-57仍能在低温下进行快速组装,呈现长程有序的六角柱状结构,其组装尺寸为10.9nm。

[0238] 实施例14 F类嵌段共聚物P2VP-PPFMA-3-67($R_1=CH_3, R_2=C_8H_{15}, R_3=无$)的制备

[0239] 将1.5ml二乙烯基吡啶和35mL四氢呋喃用三异丁基铝溶液(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-50℃的冷浴中,冷却15min。加入0.5mL sec-BuLi(1M,溶剂为正己烷),溶液迅速变为橙红色,保持-50℃反应15min。将1.6mL干燥好的改性的甲基丙烯酸酯类单体F的温度降至-30℃,滴入含二乙烯基吡啶的反应体系,保持-50℃反应30min。产物在乙醇中沉淀,得到白色固体2.6g。

[0240] 嵌段共聚物P2VP-PPFMA-3-67的¹H-NMR谱图与图23类似。

[0241] 经过GPC分析,嵌段共聚物P2VP-PPFMA-3-67的数均分子量为8200,PDI为1.15。

[0242] 图25为E类嵌段共聚物P2VP-PPFMA-3-67经过低温(如160℃)短时间(如60s)热淬火后的自组装产物的SAXS图。

[0243] 从图25可看出:嵌段共聚物P2VP-PPFMA-3-67仍能在低温下进行快速组装,呈现长程有序的六角柱状结构,其组装尺寸为11.4nm。

[0244] 实施例15 F类嵌段共聚物P2VP-PPFMA-3-61 ($R_1=CH_3, R_2=C_8H_{15}, R_3=无$)的制备

[0245] 将2.2ml二乙烯基吡啶和35ml四氢呋喃用三异丁基铝溶液(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-50℃的冷浴中,冷却15min。加入0.5mL sec-BuLi (1M,溶剂为正己烷),溶液迅速变为橙红色,保持-50℃反应15min。将1.6mL干燥好的改性的甲基丙烯酸酯类单体F的温度降至-30℃,滴入含二乙烯基吡啶的反应体系,保持-50℃反应30min。产物在乙醇中沉淀,得到白色固体3.0g。

[0246] 嵌段共聚物P2VP-PPFMA-3-61的 ^1H-NMR 谱图与图23类似。

[0247] 经过GPC分析,嵌段共聚物P2VP-PPFMA-3-61的数均分子量为6900,PDI为1.16。

[0248] 图26为E类嵌段共聚物P2VP-PPFMA-3-61经过低温(如160℃)短时间(如60s)热淬火后的自组装产物的SAXS图。

[0249] 从图26可看出:嵌段共聚物P2VP-PPFMA-3-61仍能在低温下进行快速组装,呈现长程有序的层状结构,其组装尺寸为9.9nm。

[0250] 实施例16 F类嵌段共聚物P2VP-PPFMA-3-68 ($R_1=CH_3, R_2=C_8H_{15}, R_3=无$)的制备

[0251] 将1.6ml二乙烯基吡啶和35ml四氢呋喃用三异丁基铝溶液(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-50℃的冷浴中,冷却15min。加入0.5mL sec-BuLi (1M,溶剂为正己烷),溶液迅速变为橙红色,保持-50℃反应15min。将1.5mL干燥好的改性的甲基丙烯酸酯类单体F的温度降至-30℃,滴入含二乙烯基吡啶的反应体系,保持-50℃反应30min。产物在乙醇中沉淀,得到白色固体2.5g。

[0252] 嵌段共聚物P2VP-PPFMA-3-68的 ^1H-NMR 谱图与图23类似。

[0253] 经过GPC分析,嵌段共聚物P2VP-PPFMA-3-68的数均分子量为5600,PDI为1.17。

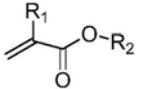
[0254] SAXS结果显示该聚合物的组装尺寸为9.4nm。

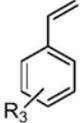
[0255] 图27为E类嵌段共聚物P2VP-PPFMA-3-68经过低温(如160℃)短时间(如60s)热淬火后的自组装产物的TEM图。

[0256] 从图27可看出:嵌段共聚物P2VP-PPFMA-3-68仍能在低温下进行快速组装,呈现长程有序的层状结构,其组装尺寸为7.7nm。

[0257] 方便起见,实施例1-12所得嵌段共聚物的相关参数汇总如下:

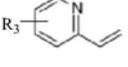
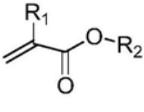
[0258] 表2

实施例	玻璃化转变温度	嵌段A的单体	嵌段B的单体 	m:n	PDI	数均分子量	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	自组装间距(TEM结果)/nm
[0259]									

									
1	86°C	R ₃ =无	R ₁ =CH ₃ R ₂ =C ₁₂ H ₁₀ F ₁₅	4.3	1.13	16800	80°C 60s	14.9	13.8
2	75°C	R ₃ =无	R ₁ =CH ₃ R ₂ =C ₁₂ H ₁₀ F ₁₅	1.7	1.10	12500	80°C 60s	10.3	8.6
3	66°C	R ₃ =无	R ₁ =CH ₃ R ₂ =C ₁₂ H ₁₀ F ₁₅	0.8	1.09	11300	80°C 60s	8.7	6.5
4		R ₃ =无	R ₁ =CH ₃ R ₂ =C ₄ H ₂ F ₇		1.15	12500	100°C 60s	17.7	
5		R ₃ =无	R ₁ =CH ₃ R ₂ =C ₄ H ₂ F ₇	3.2	1.13	16200	100°C 60s	21.0	20.3
6	58°C, 88°C	R ₃ =无	R ₁ =CH ₃ R ₂ =C ₄ H ₂ F ₇		1.14	19600	100°C 60s	21.4	
7		R ₃ =无	R ₁ =CH ₃ R ₂ =C ₁₀ H ₉ F ₁₂		1.17	11400	80°C 60s	16.5	
8	30°C	R ₃ =无	R ₁ =CH ₃ R ₂ =C ₁₀ H ₂₁	2.2	1.19	18300	100°C 300s	11.3	
9		R ₃ =无	R ₁ =CH ₃ R ₂ =C ₁₀ H ₂₁	1.6	1.16	14400	100°C 300s	10.8	
10		R ₃ =无	R ₁ =CH ₃ , R ₂ =C ₈ H ₂ F ₁₅	2.8	1.14	5500	80°C 60s	12.5	
11		R ₃ =无	R ₁ =CH ₃ , R ₂ =C ₈ H ₂ F ₁₅	1.6	1.14	3900	80°C 60s	10.4	
12		R ₃ =无	R ₁ =CH ₃ , R ₂ =C ₈ H ₂ F ₁₅	0.9	1.13	3500	80°C 60s	8.8	

[0261] 实施例13-16所得嵌段共聚物的相关参数汇总如下：

[0262] 表3

实施例	玻璃化转变温度	嵌段A的单体 	嵌段B的单体 	m:n	PDI	数均分子量	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	自组装间距 (TEM结果)/nm
13		R ₃ =无	R ₁ =CH ₃ , R ₂ =C ₈ H ₂ F ₁₅	8.2	1.14	7800	160°C 60s	10.9	
14		R ₃ =无	R ₁ =CH ₃ , R ₂ =C ₈ H ₂ F ₁₅	2.5	1.15	8200	160°C 60s	11.4	
15		R ₃ =无	R ₁ =CH ₃ , R ₂ =C ₈ H ₂ F ₁₅	3.7	1.16	6900	160°C 60s	9.9	
16		R ₃ =无	R ₁ =CH ₃ , R ₂ =C ₈ H ₂ F ₁₅	1.5	1.17	5600	160°C 60s	9.4	7.7

[0265] 综上所述可知：在所述嵌段高分子材料中，当其嵌段B中碳链逐渐增长，且分子结构中具有一定含量的氟或其他杂原子时，其相分离所能达到的最小尺寸将不断减小。通过对其分子量以及两个嵌段的比例的精确调节和控制，可以达到10纳米以下的组装间距 (full-pitch)，其half-pitch也可以达到5nm及以下。

[0266] 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。

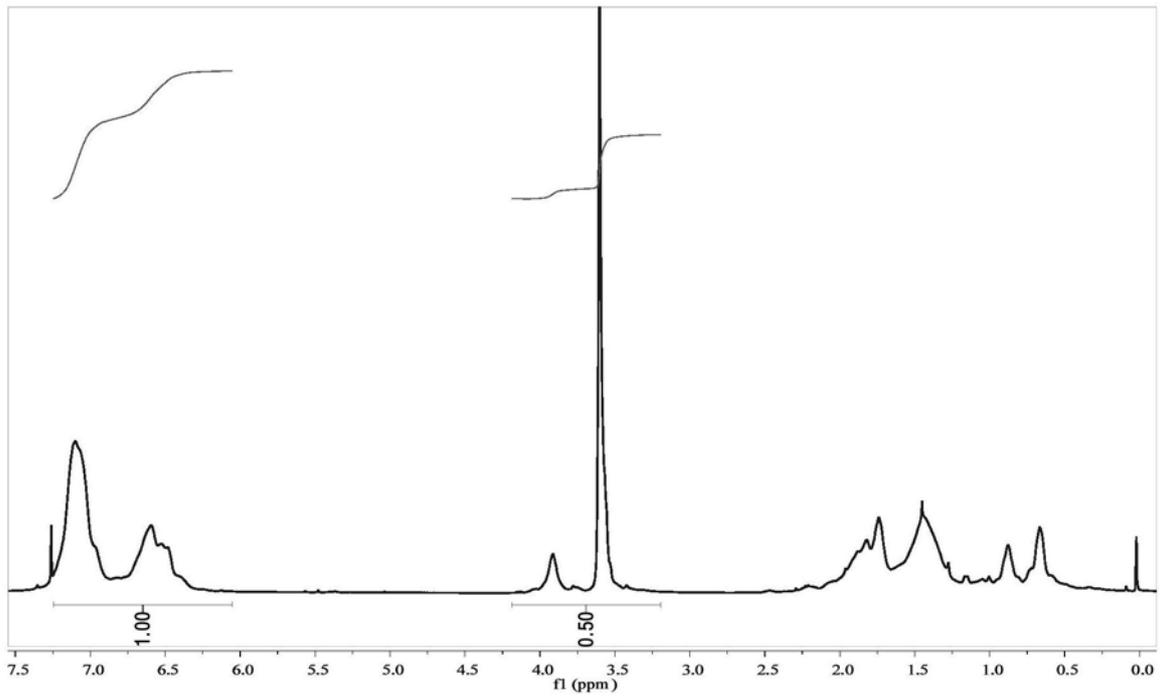


图1

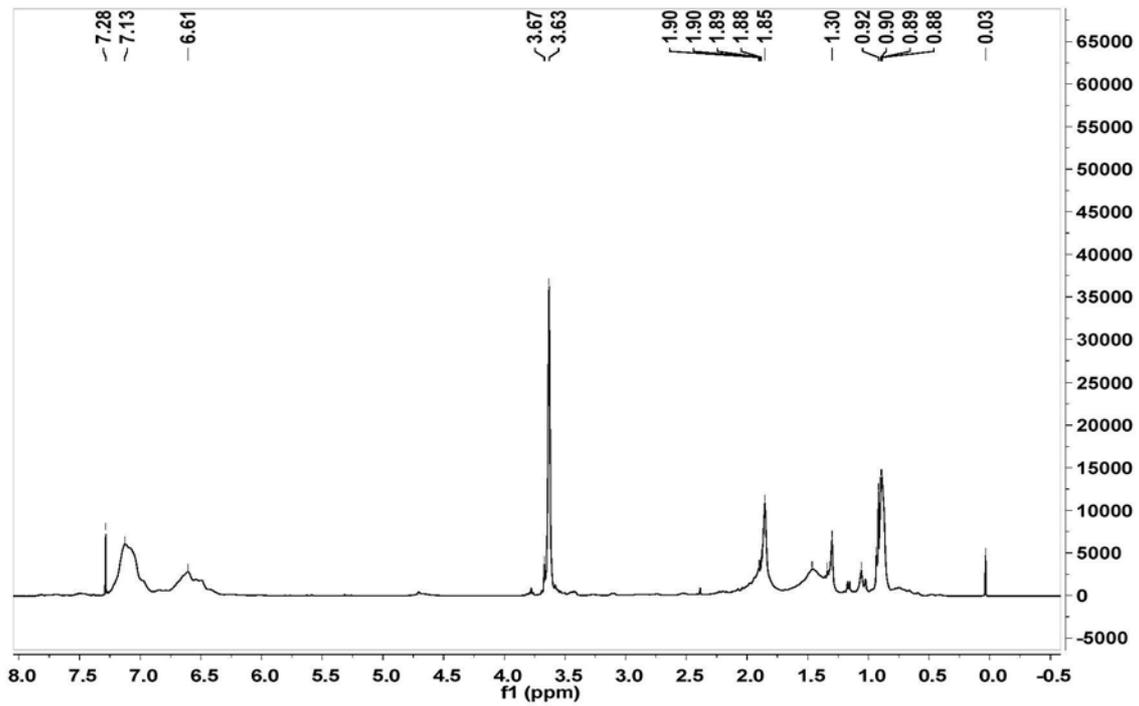


图2

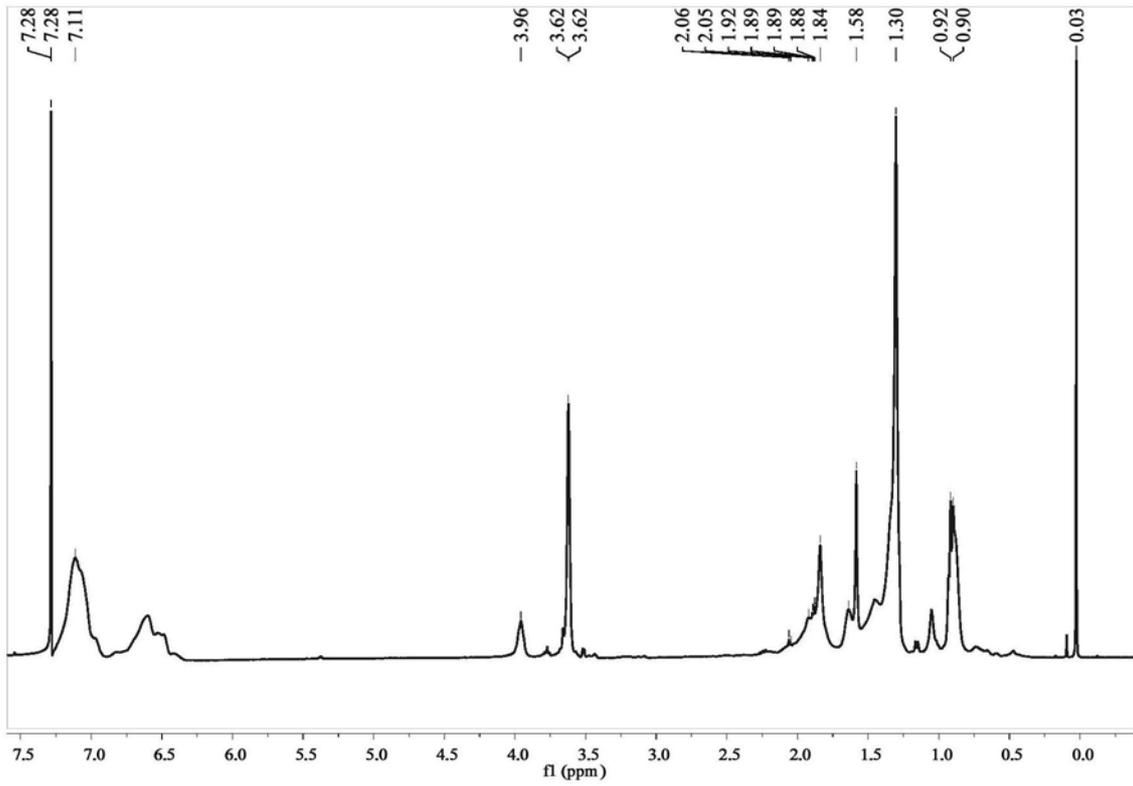


图3

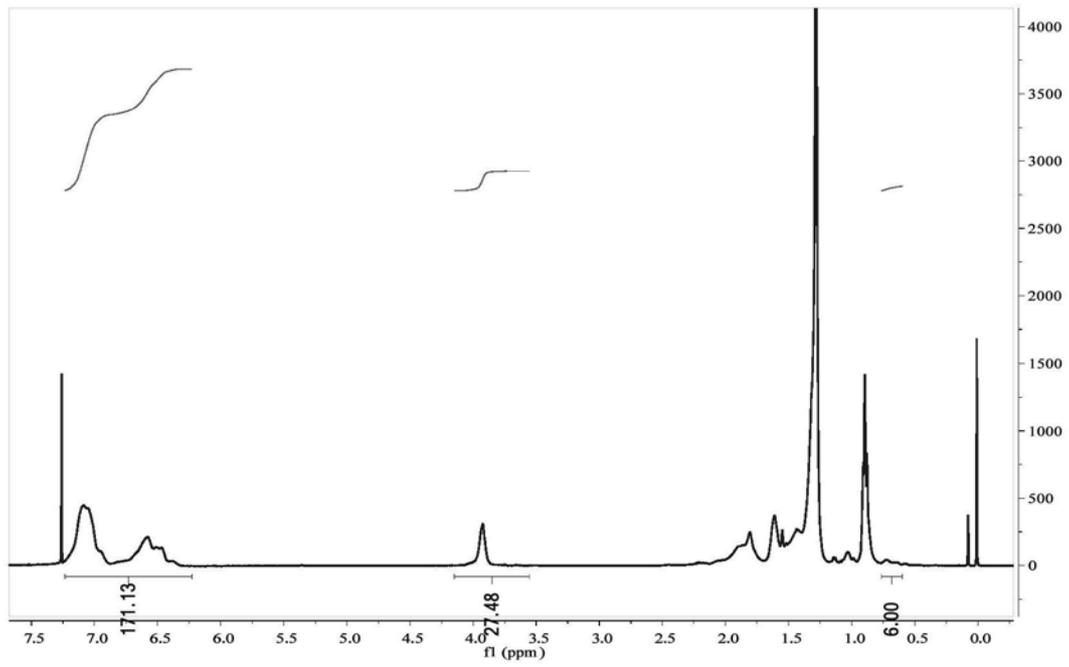


图4

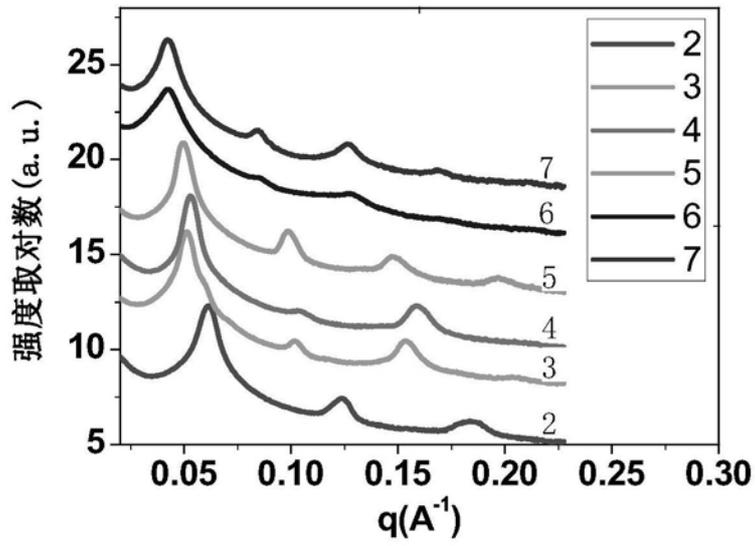


图5

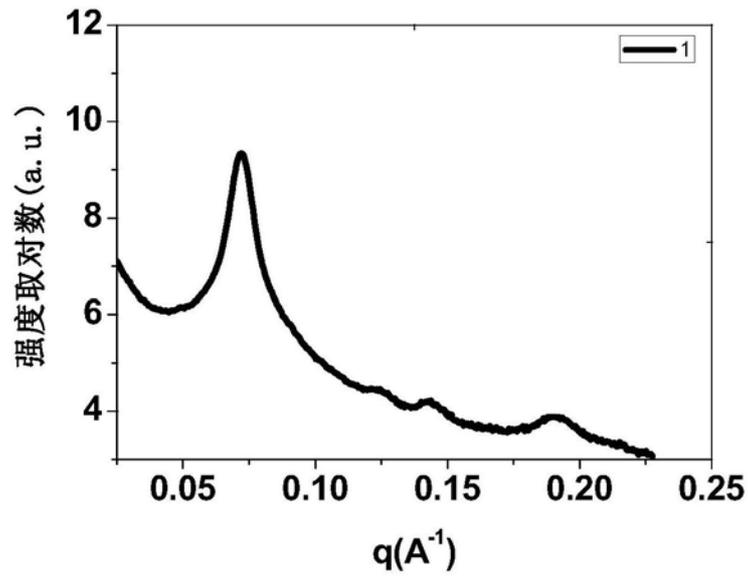


图6

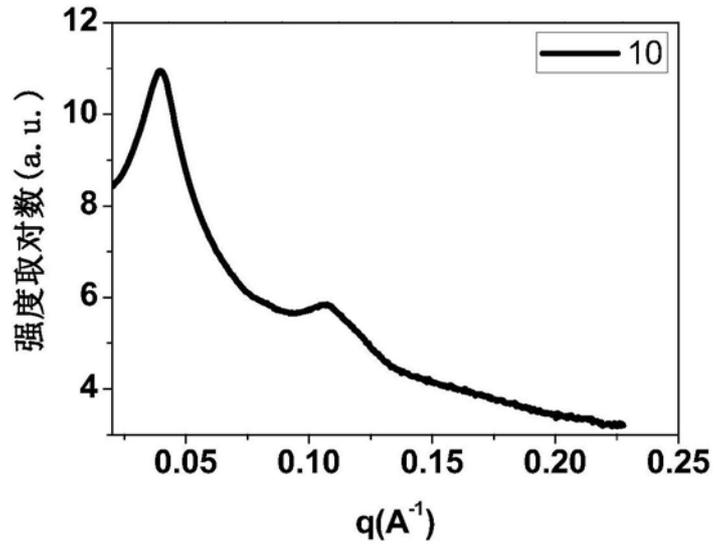


图7

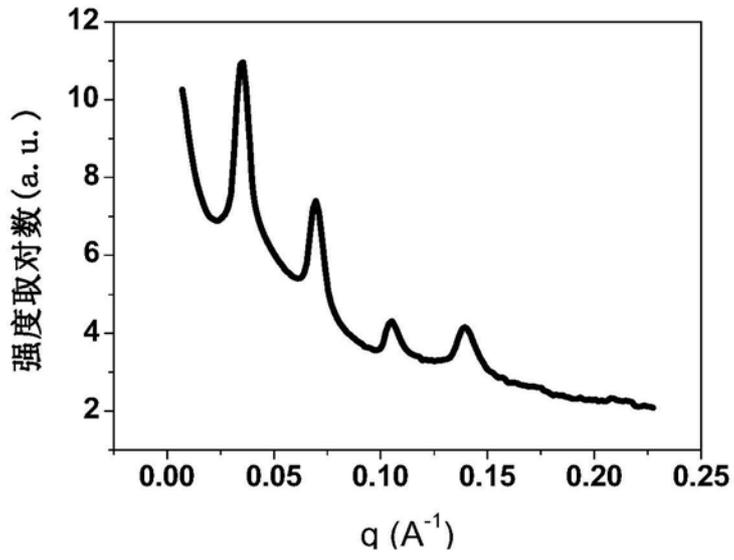


图8

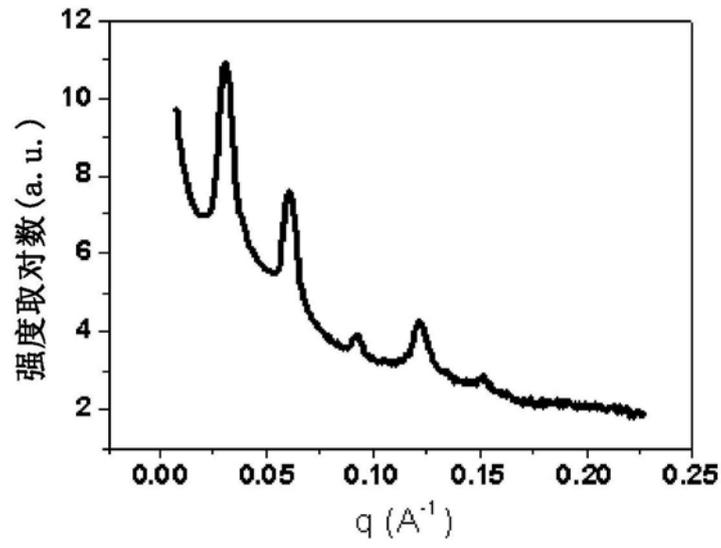


图9

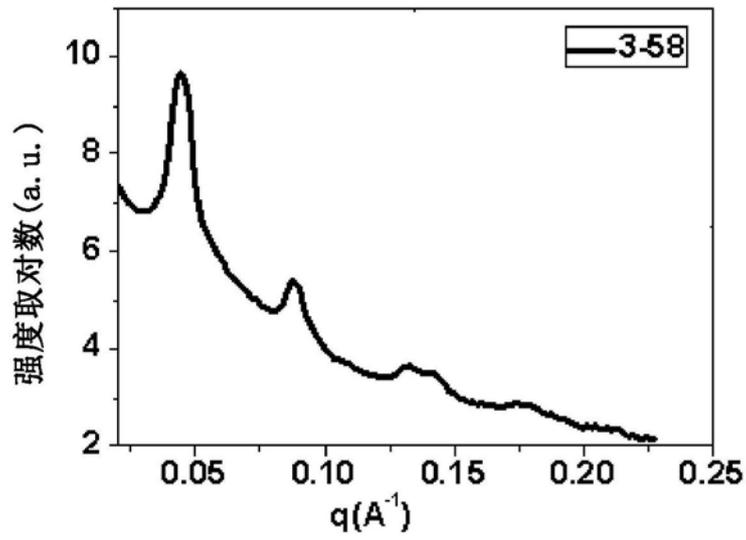


图10

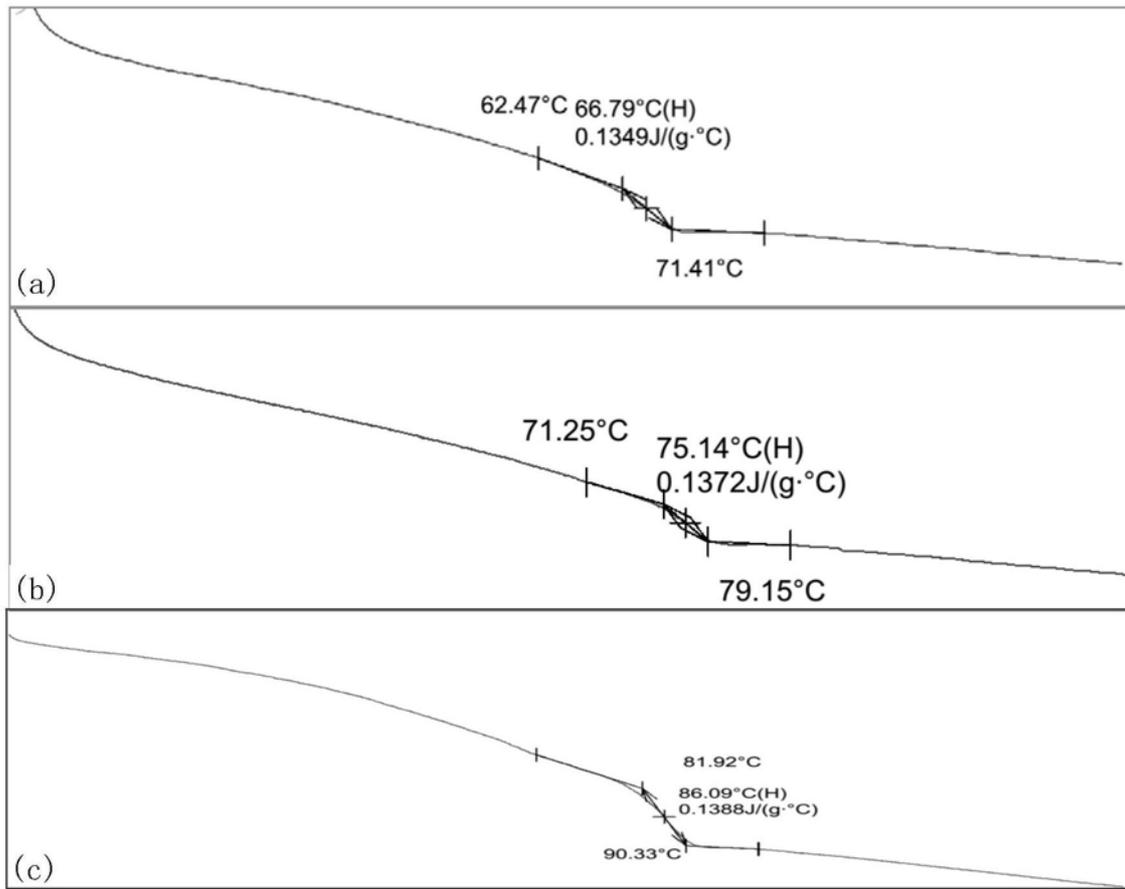


图11

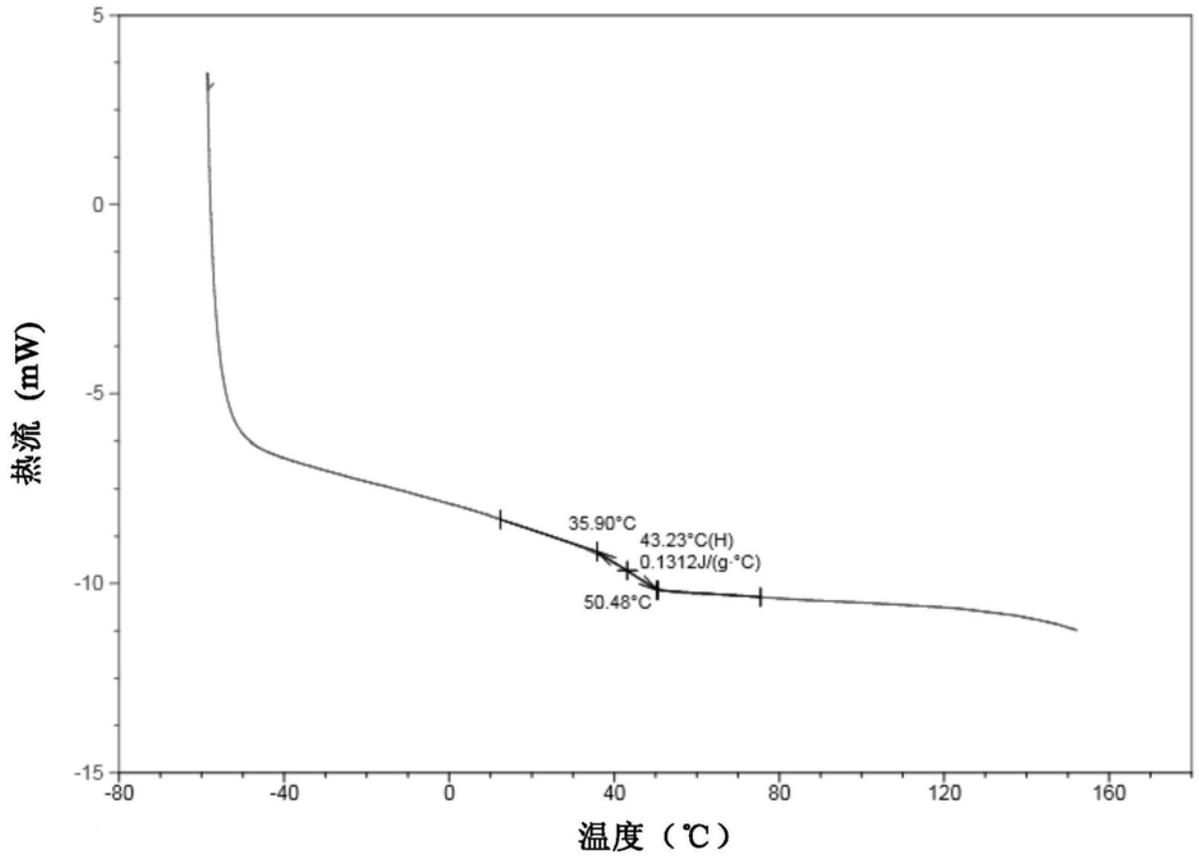


图12

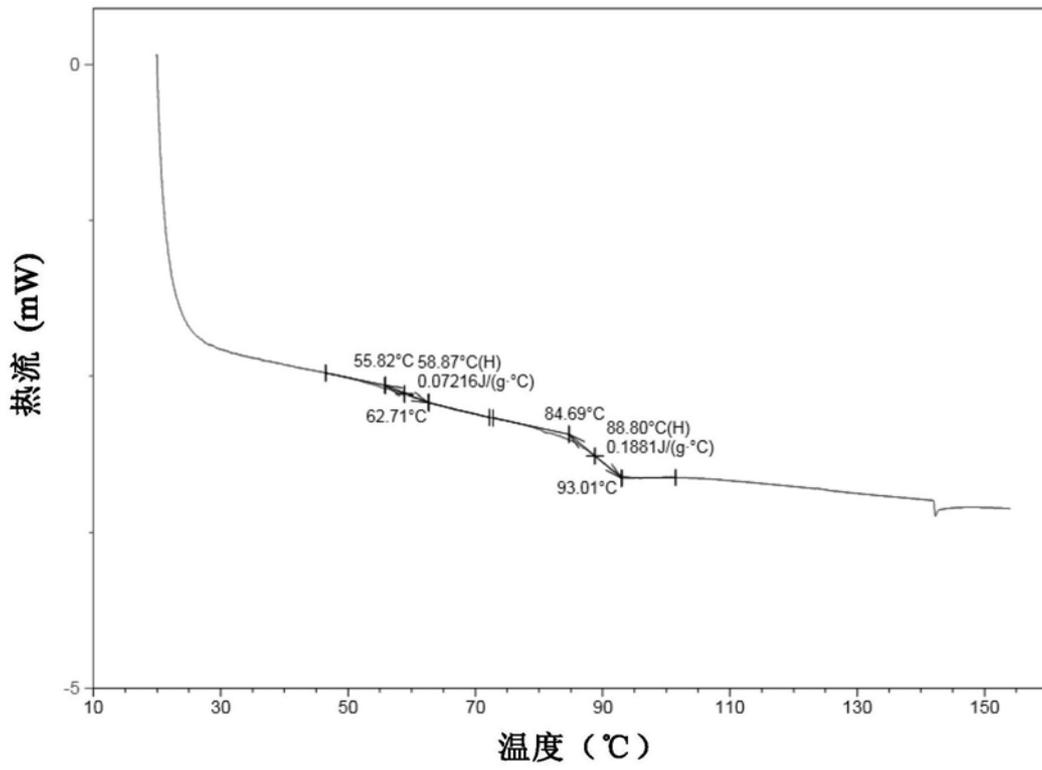


图13

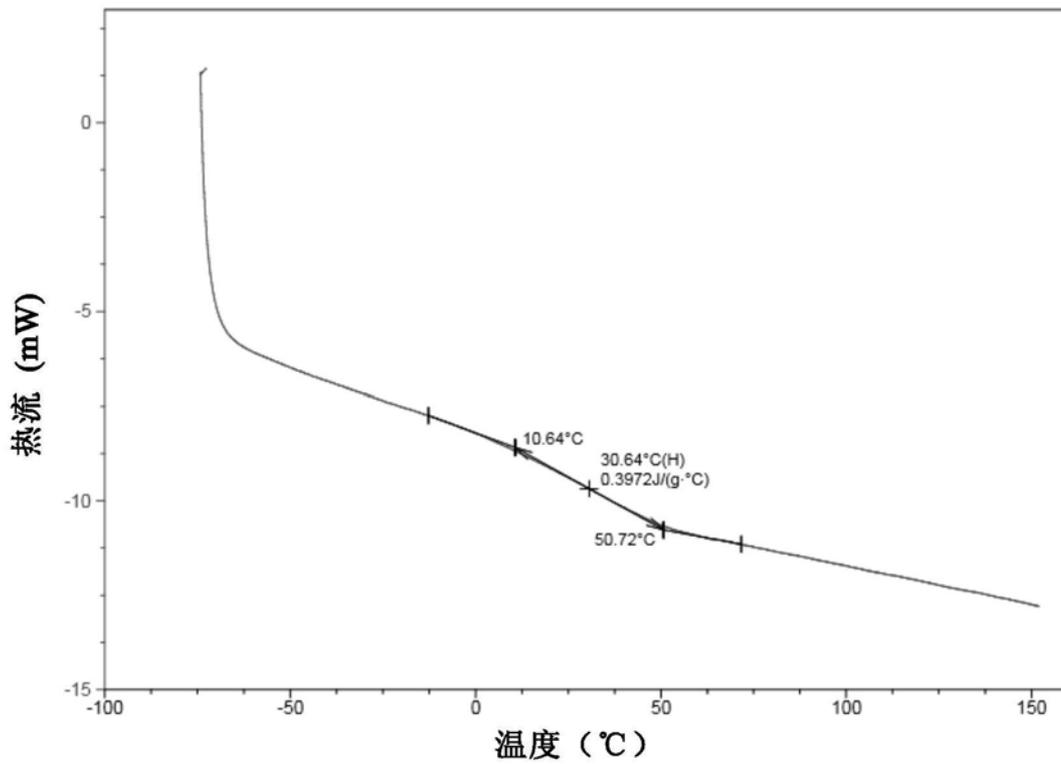


图14

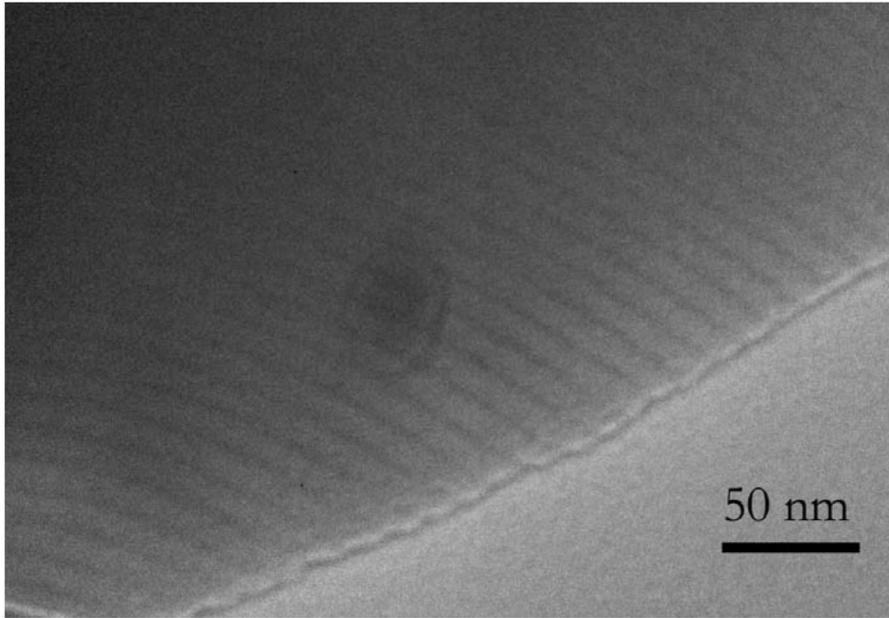


图15

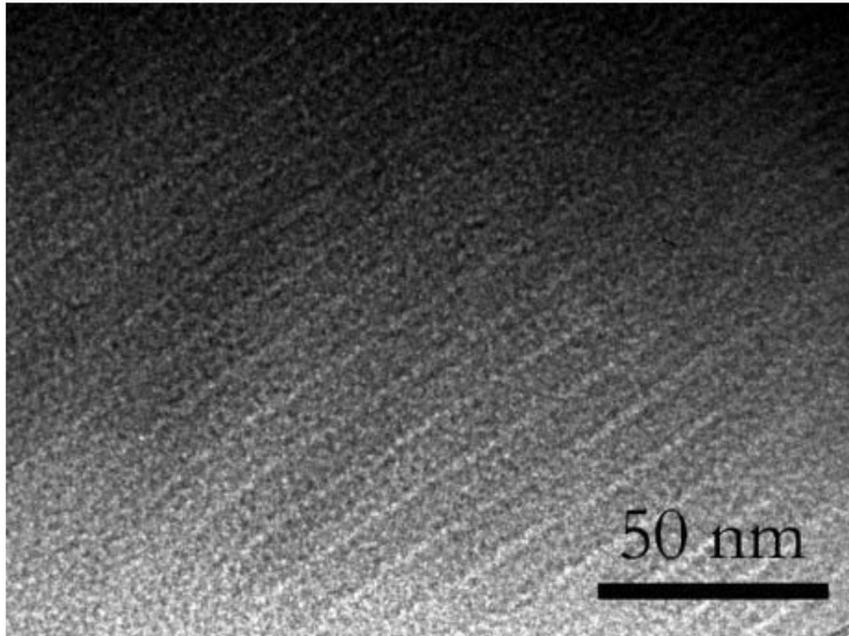


图16

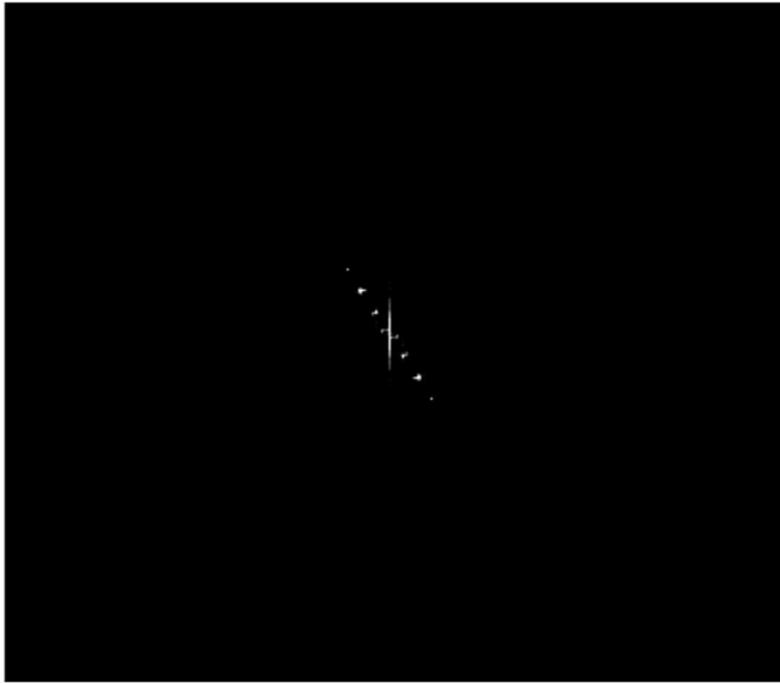


图17

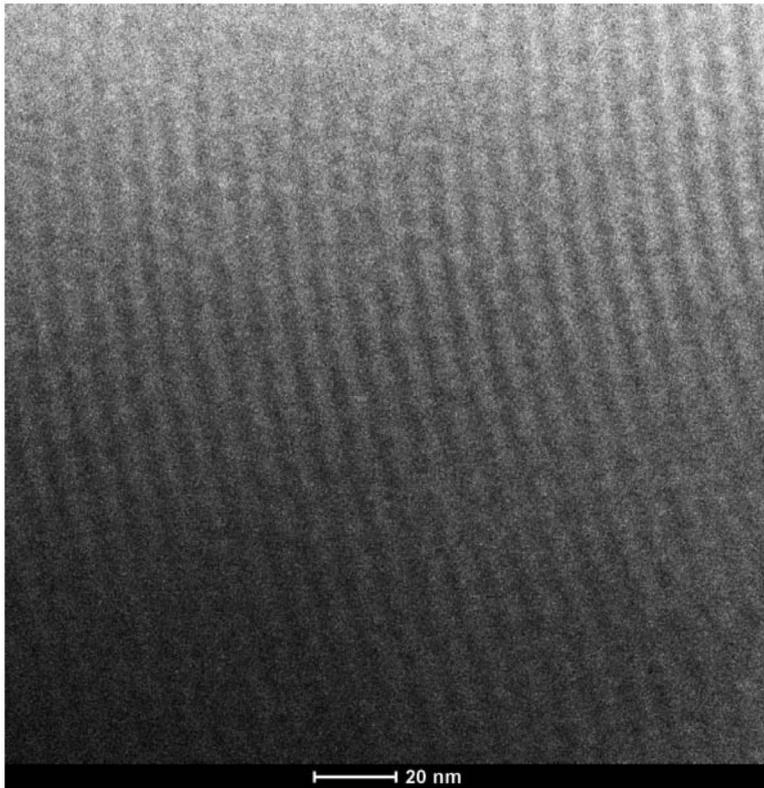


图18

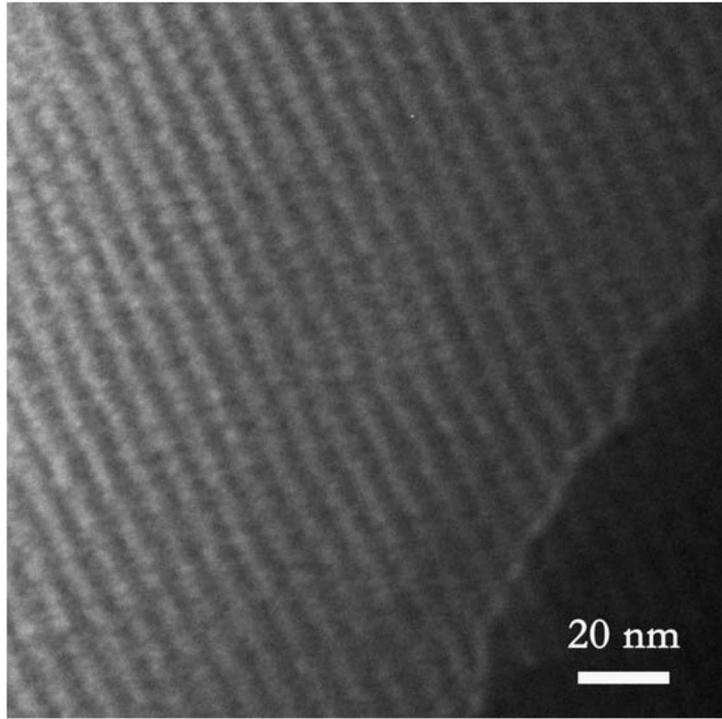


图19

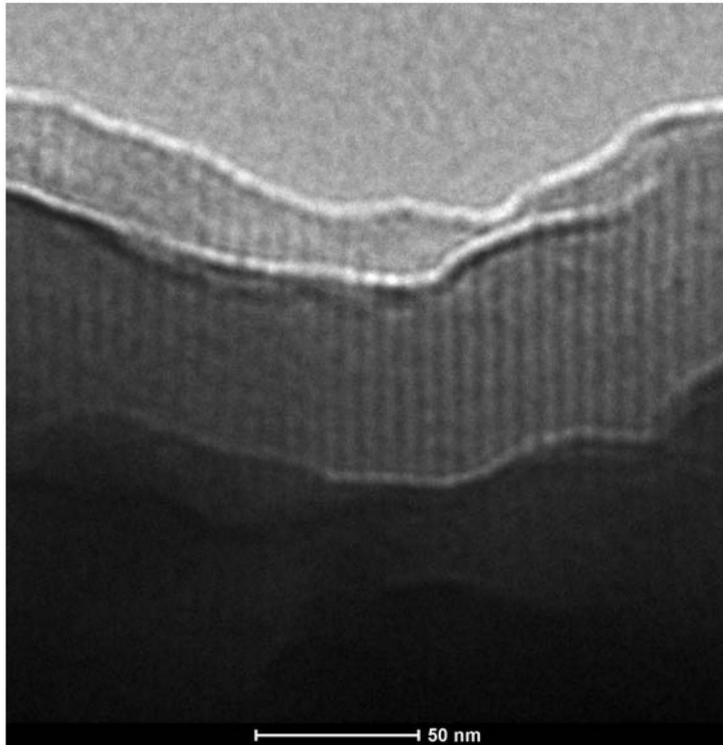


图20

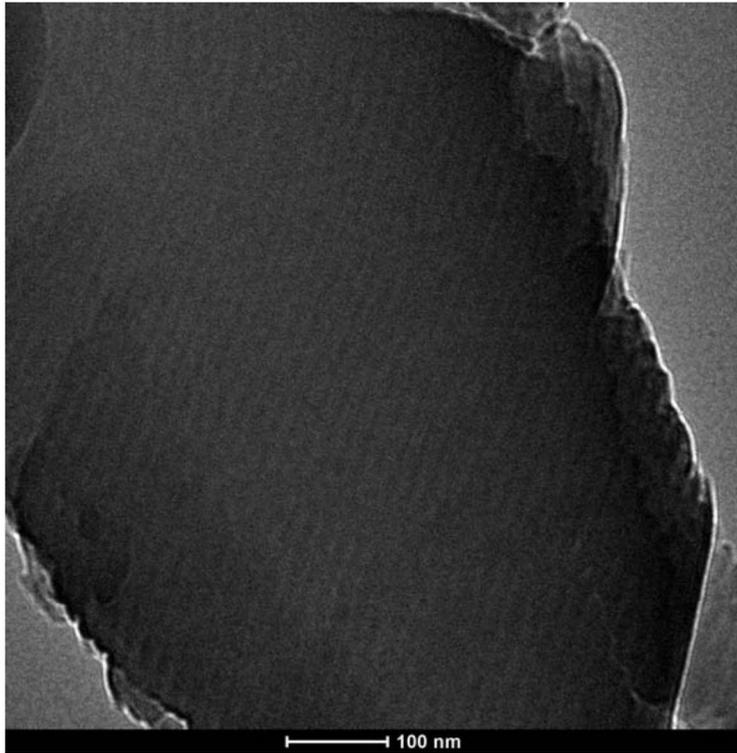


图21

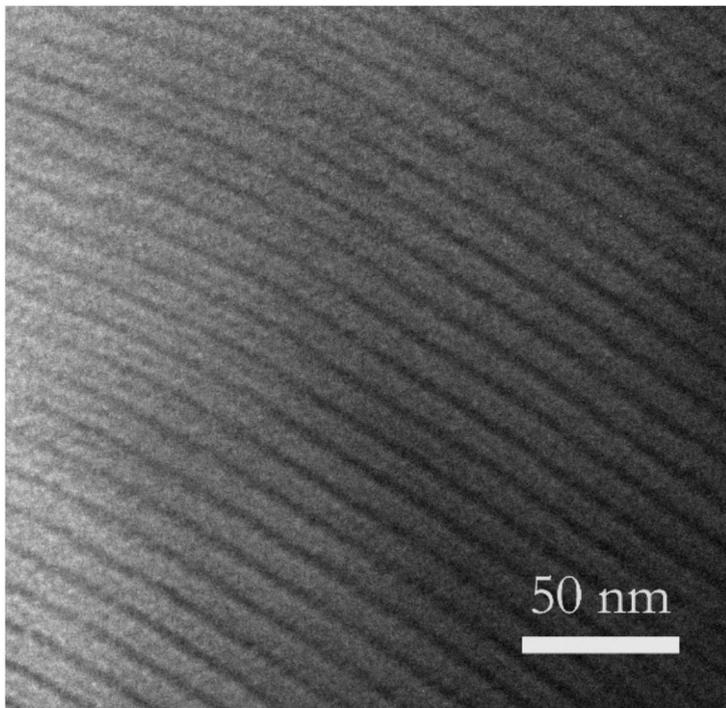


图22

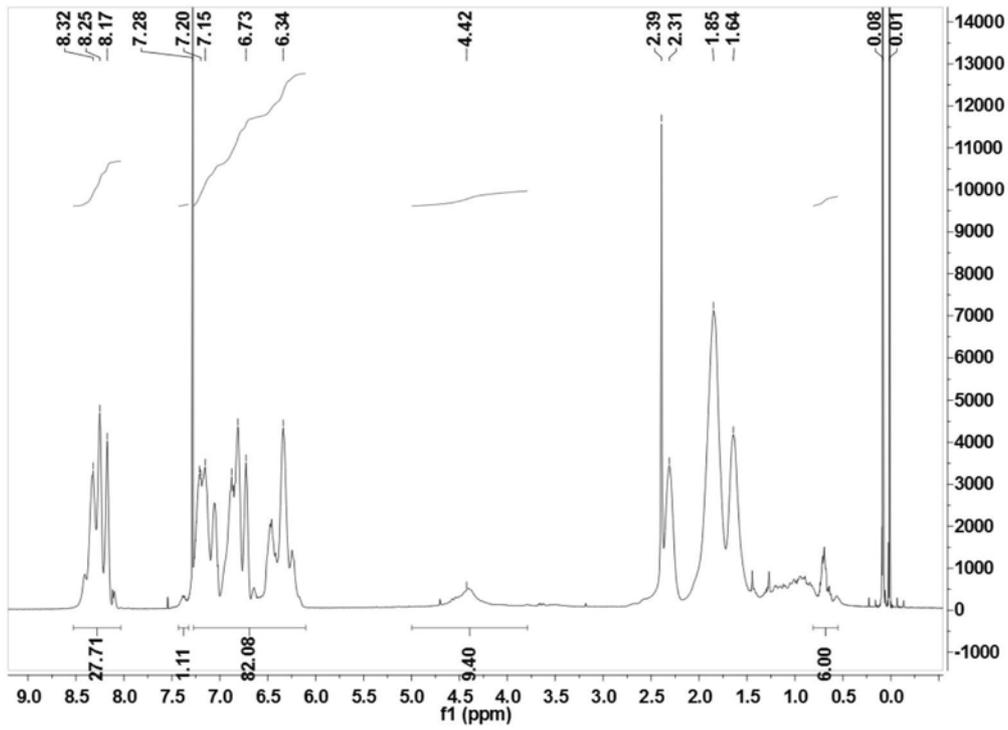


图23

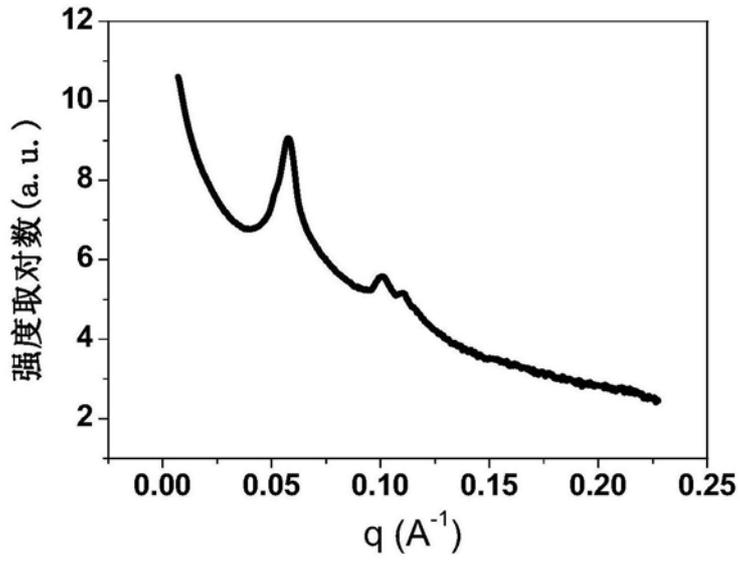


图24

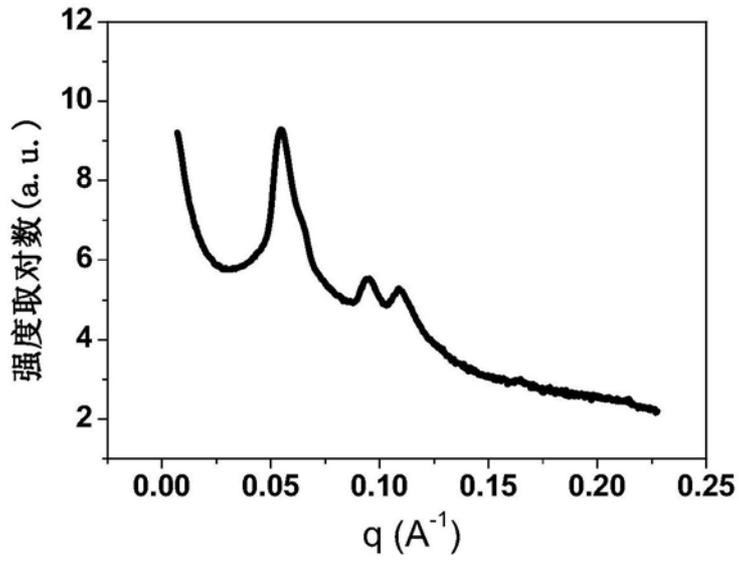


图25

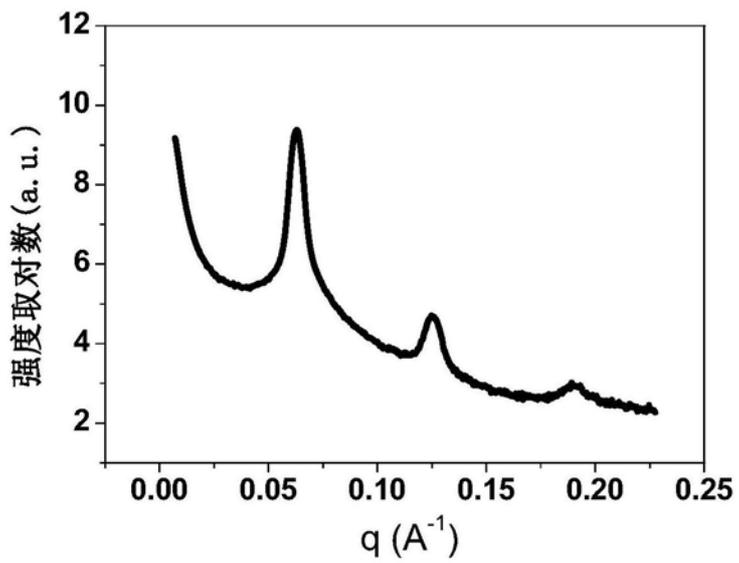


图26

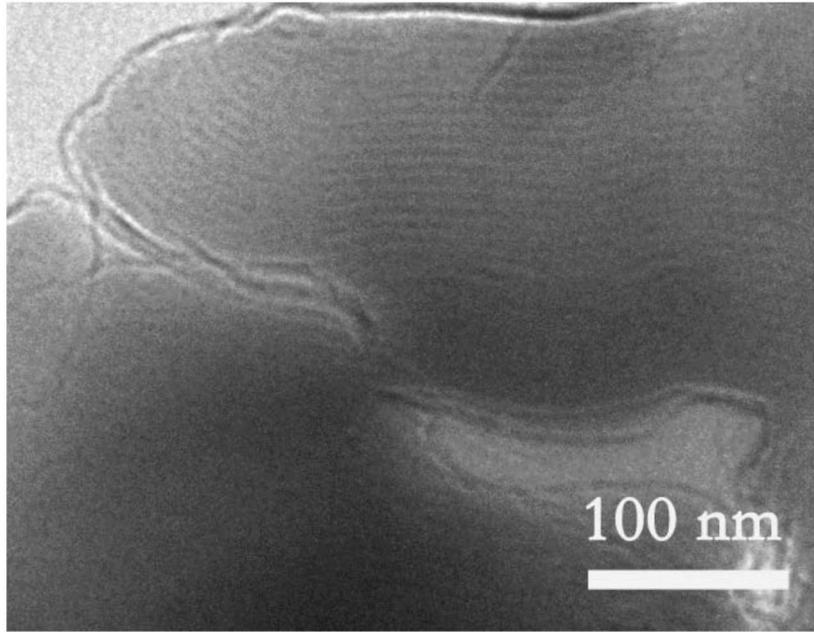


图27