

· 研究论文 ·

## 单一分子量含氟嵌段共聚物的本体及薄膜自组装研究

吴海兵<sup>1†</sup> 蒋胜喜<sup>1†</sup> 谭睿<sup>1\*</sup> 刘雨欣<sup>1</sup> 董学会<sup>2\*</sup> 张正彪<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup>苏州大学材料与化学化工学部 苏州 215123)

(<sup>2</sup>华南理工大学前沿软物质学院 广州 510640)

**摘要** 嵌段共聚物导向自组装作为一种自下而上的图案化工艺,受到工业界和学术界的广泛关注.然而,导向自组装中缺陷率与分子参数之间的关系研究尚不清晰.本文工作基于模块化合成策略,利用迭代指数增长法并结合巯基-双键的点击反应成功制备了高 $\chi$ 低 $N$ 的单一分子量含氟聚酯嵌段共聚物( $oLA_n$ -FPOSS).单一分子量特征可以排除多分散性对自组装行为的影响.本体自组装研究表明聚酯嵌段和含氟嵌段具有强相分离驱动力,可以形成特征尺寸小于10 nm的六方柱状相结构(HEX).在薄膜自组装中,嵌段共聚物经过简单的热退火可以在硅片表面形成平行基底排布的柱状纳米图案.此外,通过对比研究不同链长单一分子量嵌段共聚物的薄膜组装行为,发现随着嵌段共聚物链长的增长薄膜组装图形缺陷率明显下降,初步揭示了薄膜自组装过程中缺陷形成对嵌段共聚物链长的依赖性.

**关键词** 单一分子量高分子, 导向自组装, 含氟嵌段共聚物, 本体及薄膜自组装, 光刻

**引用:** 吴海兵, 蒋胜喜, 谭睿, 刘雨欣, 董学会, 张正彪. 单一分子量含氟嵌段共聚物的本体及薄膜自组装研究. 高分子学报, 2024, 55(2), 142-152

**Citation:** Wu, H. B.; Jiang, S. X.; Tan, R.; Liu, Y. X.; Dong, X. H.; Zhang, Z. B. Investigation of bulk and thin-film self-assembly using discrete fluorine-containing block copolymers. *Acta Polymerica Sinica*, 2024, 55(2), 142-152

随着光刻技术的不断发展,芯片技术节点沿着“摩尔定律”由最初的微米级不断发展至纳米级,极大地推动了电子设备的微型化及高性能化.目前,极紫外光刻技术(EUV)是下一代先进制程芯片加工的主要技术方案,但高昂的设备成本和较低的加工通量使其在短时间内难以完全取代193 nm浸没式光刻技术<sup>[1]</sup>.此外,受光学衍射极限的限制和制造成本的制约<sup>[2]</sup>,传统的光学光刻技术在先进制程芯片的加工中面临诸多挑战.“自下而上”的嵌段共聚物导向自组装技术受到广泛关注,低成本、高通量的优异特点使其成为

一种极具潜力的图案化工艺<sup>[3,4]</sup>.

聚苯乙烯-*b*-聚甲基丙烯酸甲酯(polystyrene-*b*-polymethyl methacrylate, PS-*b*-PMMA)是导向自组装中研究最为广泛的嵌段共聚物体系.由于PS嵌段和PMMA嵌段具有相近的表面能,PS-*b*-PMMA经过简单的热退火就可以自发形成垂直于衬底排布的纳米图案.然而,由于PS嵌段和PMMA嵌段间 $\chi$ 值较低,最小只能形成22 nm左右的纳米图案<sup>[5-7]</sup>.根据强相分离理论<sup>[8]</sup>,周期长度 $d(L_0)$ 正比于 $N^{2/3}\chi^{1/6}$ .在保证最低相分离驱动力前提下( $\chi N > 10.5$ ),高 $\chi$ 低 $N$ 有利于提高图形分辨

特约论文; 2023-07-28 收稿, 2023-11-06 录用, 2023-12-27 网络出版; 国家自然科学基金(基金号 21925107)和中国博士后科学基金(基金号 第71批, 2022M712306)资助项目.

\* 通信联系人, E-mail: ruitan@suda.edu.cn; xdong@scut.edu.cn; zhangzhengbiao@suda.edu.cn

† 共同第一作者.

本文附有电子支持材料, 与正文一并刊登在本刊网站 <http://www.gfzxb.org>

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2023.23200

率. 为了获得更高的图形分辨率, 一系列高 $\chi$ 值嵌段共聚物<sup>[9, 10]</sup>, 如含硅嵌段共聚物<sup>[11]</sup>、含羟基嵌段共聚物<sup>[12, 13]</sup>及含氟嵌段共聚物<sup>[14-23]</sup>等被合成并应用到导向自组装中, 实现了10 nm以下的高分辨纳米图案的构筑. 其中, 由于氟原子的特殊电子结构, 含氟嵌段共聚物呈现更高的相分离驱动力( $\chi$ 值)<sup>[14-23]</sup>. 例如: Hillmyer等发现二氟亚甲基单元的引入会显著提高聚苯乙烯-*b*-聚异戊二烯体系的 $\chi$ 值<sup>[24-26]</sup>. Ober等发现聚苯乙烯-*b*-聚(2,2,2-三氟乙基甲基丙烯酸甲酯)嵌段共聚物比PS-*b*-PMMA呈现更高的 $\chi$ 值<sup>[26]</sup>. 此外, 含氟化合物的低内聚能赋予了嵌段共聚物快速组装的特性<sup>[26]</sup>. Deng等报道了一系列基于聚(全氟甲基丙烯酸辛酯)的嵌段共聚物, 不仅具有高相分离驱动力, 还可以在1 min内形成垂直于基底排列的层状相结构<sup>[27-29]</sup>.

另一方面, 缺陷率(defectivity)是影响图形分辨率的重要参数( $<1/100 \text{ cm}^2$ )<sup>[25]</sup>. 根据理论计算, 缺陷结构具有较高的自由能( $\sim 100k_B T$ ), 说明缺陷结构并非由热力学平衡态的涨落造成, 而是图案形成过程中的动力学亚稳态<sup>[24, 30]</sup>. 缺陷结构形成和消除与嵌段共聚物的相分离驱动力( $\chi N$ )相关. Li等通过自洽场理论计算模拟了缺陷湮灭的动力学过程, 发现在一定的 $\chi N$ 值范围内( $\chi N \sim 18$ )缺陷结构既不易形成同时又可以被快速消除<sup>[31]</sup>. Hur等进一步研究发现缺陷结构的自由能( $\Delta F_d$ )和缺陷结构湮灭过程的最高能垒( $\Delta F_b$ )与 $\chi N$ 值呈单调正相关<sup>[29]</sup>. 随着 $\chi N$ 值的增大, 缺陷结构自由能( $\Delta F_d$ )的增大使得缺陷结构不易形成, 然而缺陷结构湮灭过程的自由能垒( $\Delta F_b$ )也会同时随之变大, 造成缺陷结构在动力学上消除困难<sup>[29]</sup>. 虽然通过理论计算对缺陷结构的动力学过程有了较为深入的理解<sup>[27, 28, 32, 33]</sup>, 但除了相分离驱动力( $\chi N$ )之外, 缺陷形成与分子结构参数(如分子量、分子量分布等)之间关系仍然缺少清晰定量的实验研究<sup>[34]</sup>.

近年来, 研究发现嵌段共聚物自组装行为对链长变化极为敏感, 微小的分子量涨落变化会带来显著不同组装行为<sup>[35]</sup>. 传统高 $\chi$ 嵌段共聚物一般由活性聚合方法制备(如阴离子聚合、活性自由基聚合等). 然而, 活性聚合本质上具有统计聚合特征, 这就使得嵌段共聚物的组成和分子量等分子参数具有固有的多分散性. 这种多分散性干扰了对嵌段共聚物自组装行为的准确理解. 与传

统多分散嵌段共聚物相比, 具有明确组成和精确链长的单一分子量嵌段共聚物能够排除结构、组成、分子量及其分布等分子参数不均一性的干扰, 可以为分子结构参数与本体和薄膜自组装行为关系研究提供精确平台<sup>[36-41]</sup>. Meijer等报道了单一分子量聚乳酸-*b*-聚二甲基硅氧烷的合成, 该体系可形成小于10 nm的层状或柱状相<sup>[42]</sup>. Dong等基于单一分子量嵌段共聚物详细研究了分子量分布、拓扑结构等分子参数对相结构演化的影响, 并可以在一个重复单元的精度上实现对相结构的精准调控<sup>[43-46]</sup>.

本文工作基于模块化合成策略, 利用迭代指数增长法制备了高 $\chi$ 低 $N$ 的单一分子量含氟聚酯嵌段共聚物, 并研究了其本体和薄膜自组装行为, 实现了小于10 nm的层状和柱状纳米图案的构筑. 通过对比研究不同链长嵌段共聚物的薄膜自组装行为, 初步揭示了链长对缺陷形成的影响. 此外, 单一分子量嵌段共聚物可以排除结构、分子量及其分布等分子参数不均一性对相行为的影响, 为分子参数变化对形貌尺寸、界面、缺陷的影响提供精确定量研究平台.

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

DL-丙交酯(DL-lactide, 98%)、咪唑(99%)、*N,N'*-二环己基碳二亚胺(DCC, 99%)和1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸硫醇(97%)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 三氟化硼乙醚( $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 98%)购于上海麦克林生化科技有限公司; 苯甲醇(BnOH, 99%)、叔丁基二甲基氯硅烷(TBDMSCl, 98%)购于上海阿达玛斯试剂有限公司; D(+)-10-樟脑磺酸(CSA, 99%)购于上海安耐吉化学有限公司; 碳负载钯催化剂(Pd/C, 10 wt%, dry)购于西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司; 安息香二甲醚(DMPA)购于梯希爱(上海)化成工业发展有限公司, 上述试剂均未经过进一步纯化直接使用.

甲苯(toluene)、二氯甲烷(DCM)、乙酸乙酯(EA)、石油醚(PE)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、三氯甲烷( $\text{CHCl}_3$ )、三氟甲苯(TFT)等溶剂均未经过进一步纯化直接使用.

### 1.2 单一分子量聚乳酸的合成

#### 1.2.1 *o*LA<sub>2</sub>-OH的合成

在500 mL圆底烧瓶中, 称取DL-丙交酯

(60.0 g, 416.29 mmol)和BnOH (54.0 g, 499.54 mmol), 溶于150 mL 甲苯中, 随后加入CSA (4.83 g, 20.81 mmol), 80 °C下反应12 h, 薄层色谱法(thin layer chromatography, TLC)监测反应进程. TLC显示反应完全后, 饱和NaHCO<sub>3</sub>洗涤(1×50 mL)淬灭, 去离子水洗涤(3×300 mL), 合并有机层并用无水硫酸钠干燥, 过滤旋干溶剂. 粗品通过硅胶柱层析纯化(石油醚/乙酸乙酯), 得到 $oLA_2$ -OH纯品, 为淡黄色油状物(58.0 g, 产率55%). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 7.44~7.28 (m, 5H), 5.30~5.10 (m, 3H), 4.34 (q,  $J=6.9$  Hz, 1H), 1.54 (d,  $J=7.1$  Hz, 3H), 1.44 (d,  $J=7.0$  Hz, 3H).

### 1.2.2 $oLA_2$ 的合成

在500 mL圆底烧瓶中, 称取 $oLA_2$ -OH (38.0 g, 150.79 mmol), 溶于200 mL无水DMF, 随后加入咪唑 (30.8 g, 452.38 mmol), 并冷却至0 °C. 然后将TBDMSCl (45.5 g, 301.58 mmol)/无水DMF (80 mL)溶液缓慢滴加至圆底烧瓶中, 滴加完毕后体系恢复室温下反应12 h, TLC监测反应进程. TLC显示反应完全后, 先用饱和NaHCO<sub>3</sub>洗涤(1×50 mL), 再用去离子水洗涤(3×300 mL), 合并有机层并用无水硫酸钠干燥, 过滤旋干溶剂. 粗品通过硅胶柱层析纯化(石油醚/乙酸乙酯), 得到 $oLA_2$ 纯品, 为淡黄色油状物(43.0 g, 产率78%). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 7.43~7.31 (m, 5H), 5.24~5.09 (m, 3H), 4.38 (q,  $J=6.7$  Hz, 1H), 1.52 (d,  $J=7.1$  Hz, 3H), 1.41 (d,  $J=6.8$  Hz, 3H), 0.90 (s, 9H), 0.09 (d,  $J=7.5$  Hz, 6H).

### 1.2.3 $oLA_n$ -OH的合成

以 $oLA_8$ -OH合成为例说明. 在250 mL圆底烧瓶中, 称取 $oLA_8$  (19.00 g, 23.78 mmol), 溶于二氯甲烷中, 冷却至0 °C, 逐滴滴加三氟化硼乙醚溶液(16.9 g, 118.91 mmol), 滴加完毕后体系恢复至室温反应9 h, TLC监测反应进程. TLC显示反应完全后, 向体系中加入饱和NaHCO<sub>3</sub>溶液直至无明显气泡产生, 用去离子水(3×300 mL)洗涤有机相, 合并有机相并用无水硫酸钠干燥, 过滤旋干溶剂. 粗品通过硅胶柱层析纯化(石油醚/乙酸乙酯), 得 $oLA_8$ -OH纯品, 为透明油状物(15.3 g, 产率94%). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 7.44~7.28 (m, 5H), 5.35~5.05 (m, 9H), 4.35 (q,  $J=6.9$  Hz, 1H), 1.72~1.40 (m, 24H).

### 1.2.4 $oLA_n$ -COOH的合成

以 $oLA_8$ -COOH合成为例说明. 在500 mL圆底烧瓶中, 加入 $oLA_8$  (17.00 g, 21.28 mmol), 溶于250 mL乙酸乙酯中, 随后加入Pd/C (10 wt% on carbon, 113 mg, 1.06 mmol), 在氢气氛围下反应12 h, TLC监测反应进程. TLC显示反应完全后, 硅藻土过滤除去Pd/C, 旋干溶剂, 得 $oLA_8$ -COOH纯品, 为淡黄色油状物(14.5 g, 产率96%). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 5.19 (dq,  $J=11.9$ , 5.7, 4.8 Hz, 7H), 4.40 (q,  $J=6.7$  Hz, 1H), 1.70~1.36 (m, 24H), 0.90 (s, 9H), 0.10 (d,  $J=7.6$  Hz, 6H).

### 1.2.5 $oLA_n$ 的合成

以 $oLA_{16}$ 合成为例说明. 在500 mL圆底烧瓶中, 称取 $oLA_8$ -COOH (14.0 g, 19.76 mmol)和 $oLA_8$ -OH (12.3 g, 17.96 mmol), 溶于200 mL二氯甲烷中, 随后加入DPTS (1.06 g, 3.59 mmol), 冷却至0 °C后, 将DCC (5.55 g, 26.94 mmol)/DCM (100 mL)溶液缓慢滴加至反应体系中, 然后恢复至室温继续反应9 h, TLC监测反应进程. TLC显示反应完全后, 过滤旋干. 粗品通过硅胶柱层析纯化(石油醚/乙酸乙酯), 得 $oLA_{16}$ 纯品, 为黏稠无色透明液体(21.6 g, 产率87%). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 7.34 (dd,  $J=3.9$ , 2.6 Hz, 5H), 5.18 (dtd,  $J=17.3$ , 9.7, 8.4, 5.4 Hz, 17H), 4.39 (q,  $J=6.8$  Hz, 1H), 1.72~1.31 (m, 48H), 0.90 (s, 9H), 0.09 (d,  $J=7.7$  Hz, 6H).

### 1.3 单一分子量含氟嵌段共聚物前体( $oLA_n$ -VPOSS)的合成

以 $oLA_{16}$ -VPOSS的合成为例, 在100 mL圆底烧瓶中, 称取 $oLA_{16}$ -COOH (500.0 mg, 0.39 mmol)和VPOSS-OH (253.8 mg, 0.35 mmol), 溶于20 mL二氯甲烷中, 随后加入DPTS (29.4 mg, 0.10 mmol). 冷却至0 °C后, 将DCC (109.2 mg, 0.53 mmol)/DCM (10 mL)溶液滴加至反应体系中, 然后恢复至室温继续反应3 h, TLC监测反应进程. TLC显示反应完全后, 过滤旋干. 粗品通过硅胶柱层析纯化(石油醚/乙酸乙酯), 得到 $oLA_{16}$ -VPOSS纯品, 为白色固体粉末(562.0 mg, 产率81%). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 6.51~5.73 (m, 21H), 5.44~4.94 (m, 15H), 4.39 (q,  $J=6.8$  Hz, 1H), 4.29~4.06 (m, 2H), 2.89~2.45 (m, 4H), 2.09~1.81 (m, 2H), 1.75~1.44 (m, 48H), 1.19~0.99 (m, 2H), 0.90 (s, 9H), 0.09 (d,  $J=7.6$  Hz, 6H).

## 1.4 单一分子量含氟嵌段共聚物( $oLA_n$ -FPOSS)的合成

以 $oLA_{16}$ -FPOSS的合成为例, 在5 mL样品瓶中, 称取 $oLA_{16}$ -b-VPOSS (100.0 mg, 0.05 mmol)和DMPA (5 mg 0.037 mmol), 加入720  $\mu$ L混合溶剂( $CHCl_3$ :TFT = 1:3,  $V:V$ ), 然后加入1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸硫醇(216.0 mg, 0.45 mmol), 搅拌均匀充分溶解. 在波长为365 nm的紫外下光照反应30 min, TLC监测反应进程. TLC显示反应完全后, 旋干溶剂. 粗品通过硅胶柱层析纯化(石油醚/乙酸乙酯), 得到 $oLA_{16}$ -FPOSS纯品, 为白色固体粉末(214 mg, 产率80%).  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 5.40~4.97 (m, 15H), 4.39 (q,  $J=6.7$  Hz, 1H), 4.23 (q,  $J=6.1$  Hz, 2H), 2.85~2.51 (m, 32H), 2.49~2.14 (m, 14H), 1.91 (t,  $J=6.8$  Hz, 2H), 1.56 (td,  $J=7.1, 2.5$  Hz, 48H), 1.05 (td,  $J=9.2, 4.8$  Hz, 16H), 0.94~0.70 (m, 9H), 0.19~0.04 (m, 6H).

## 1.5 测试与表征

核磁共振氢谱( $^1H$ -NMR)在室温条件下使用Bruker核磁共振仪(300 MHz)测得. 以四甲基硅烷(TMS)作为内标, 溶剂为 $CDCl_3$ , 化学位移以 $\delta=7.26$ 为参考.

分子量及其分布使用TOSOH HLC-8320体积排除色谱仪(SEC)测试得到. 仪器由2根TSKgel Super 20 Mutipore HZ-N (4.6 mm  $\times$  150 mm, 3  $\mu$ m孔径)串联柱组成. 该仪器的分子量分离范围为 $500\sim 1.9\times 10^5$  g/mol. 测试时以四氢呋喃(THF)作为流动相, 测试温度为40  $^{\circ}C$ , 流速为0.35 mL/min, 以窄分子量分布的聚苯乙烯(PS)为标样对聚合物的分子量进行校正.

基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-ToF MS)由UltrafleXtreme MALDI ToF质谱仪(Bruker Daltonics, Germany)在室温条件下测试得到. 该设备配备有1 kHz智能光束II激光器. 每次测试前以PMMA为标样进行分子量校准. 测试时以反式-2-(3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基-2-丙烯)丙二腈(DCTB, Sigma-Aldrich, >98%)为基质,  $CHCl_3$ 为溶剂, 基质浓度为20 mg/mL. 以三氟乙酸钠阳离子盐作为辅助盐, 无水乙醇为溶剂配成10 mg/mL. 基质和辅助盐溶液按体积比10/1配制, 样品用 $CHCl_3$ 溶剂配成10 mg/mL.

采用TA公司的Discovery 250型示差扫描量热仪(DSC)测试样品在非等温结晶和等温结晶条

件下的DSC曲线. DSC样品的质量为4.0~5.0 mg, 在50 mL/min氮气气氛下进行测试. 样品以10  $^{\circ}C/min$ 的速度加热至150  $^{\circ}C$ , 恒温2 min消除热历史, 再以5  $^{\circ}C/min$ 速度降温至-70  $^{\circ}C$ 恒温2 min; 以5  $^{\circ}C/min$ 速度再次升温至150  $^{\circ}C$ , 分别记录降温曲线以及二次升温曲线以获得样品的结晶温度 $T_c$ 和熔点 $T_m$ 等参数.

小角X射线衍射(small-angle X-ray scattering, SAXS)实验在上海同步辐射(SSRF)BL16B1线站实施. 入射光子能量为10 keV, X射线波长为0.124 nm, 光通量为 $1\times 10^{11}$  phs/s, 光斑尺寸约为0.45 nm  $\times$  0.5 nm. 散射信号由2-D Pilatus探测器收集. 以山嵛酸银为标样进行校正. 样品均先加热至150  $^{\circ}C$ , 然后降温至80  $^{\circ}C$ 下等温5 min后快速冷却至室温测试.

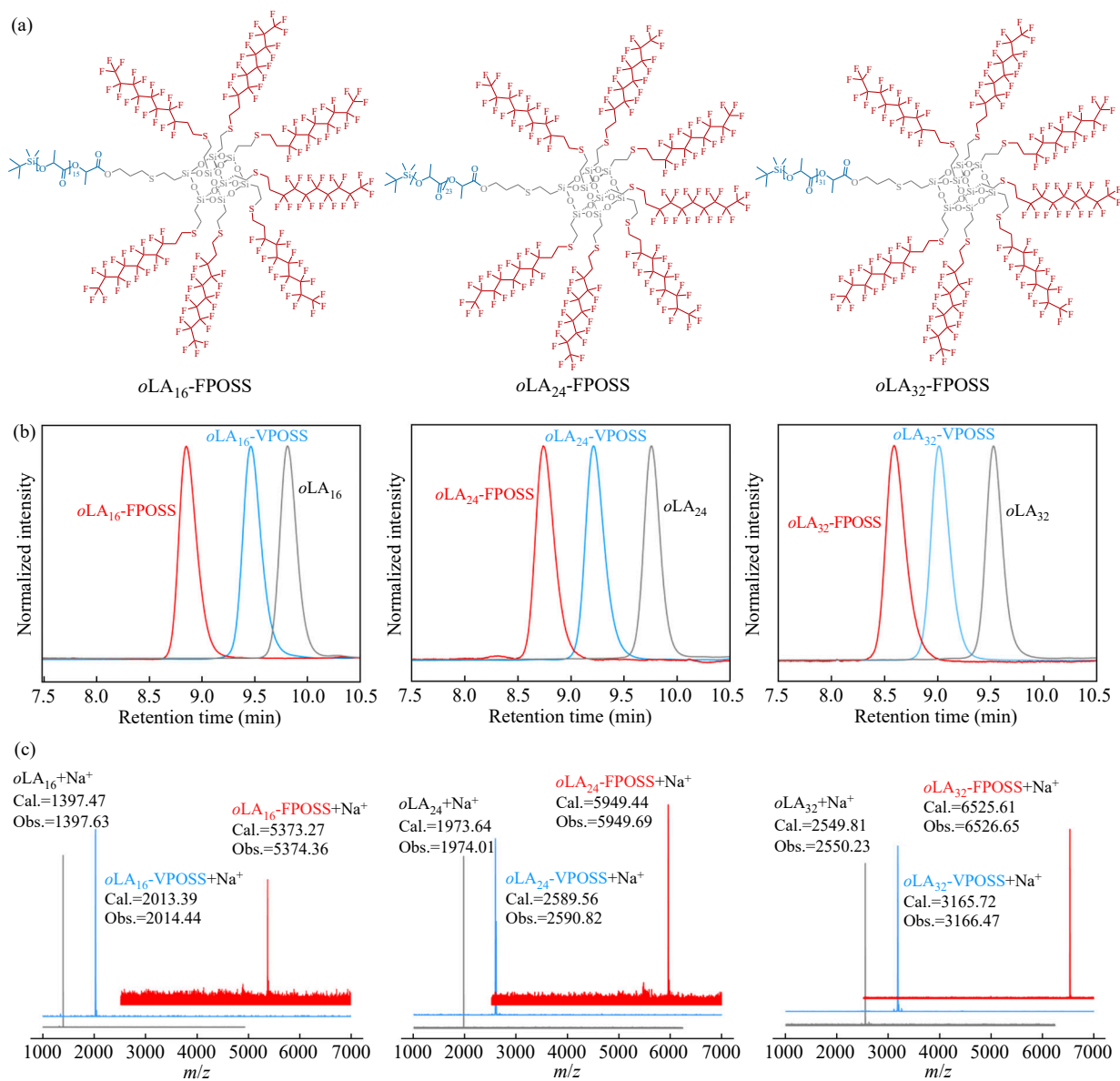
样品的图案采用布鲁克公司生产的型号为Dimension Icon的原子力显微镜(AFM)进行拍摄, 使用软件NanoScope Analysis 1.7进行AFM图像的处理. 薄膜制备通过将食人鱼溶液处理后的硅片放在旋转涂膜仪上, 用移液枪吸取配制好的溶液滴于硅片表面直至铺满(4~5滴), 以4000 r/min的速度旋转涂膜120 s, 旋涂后放入真空干燥箱并在一定温度下热退火.

## 2 结果与讨论

### 2.1 单一分子量 $oLA_n$ -FPOSS的合成与表征

单一分子量含氟嵌段共聚物的合成是采用模块化合成策略并结合迭代指数增长法和高效偶联反应而实现(图1). 借助苄基脱除反应和硅基脱除反应的正交性, 并结合高效的酯化反应, 我们合成了一系列链长精确的单一分子量聚乳酸模块( $oLA_n$ ) (电子支持信息图S1), 通过 $^1H$ -NMR、SEC以及MALDI-ToF MS验证了其结构正确性和单一分子量特性(电子支持信息图S2). 脱保护和偶联反应的专一性及高效性保证了单一分子量聚乳酸模块的克级以上规模制备. 利用Pd/C氢化反应, 选择性脱去苄基保护基, 得到了羧基功能化的单一分子量聚乳酸模块( $oLA_n$ -COOH,  $n=16, 24, 32$ ). 在DCC/DPTS催化下, 将羧基功能化的聚乳酸模块与单羟基功能化的乙烯基笼状倍半硅氧烷(VPOSS-OH)进行酯化偶联, 高效构筑了单一分子量聚乳酸-b-乙烯基笼状倍半硅氧烷嵌段共聚物前体( $oLA_n$ -VPOSS) (收率>90%). 在365 nm





**Fig. 2** Chemical structures (a), SEC profiles (b) and MALDI-ToF MS (c) of the discrete fluorine-containing block copolymers.

**Table 1** Molecular and structural characterization of discrete block copolymers.

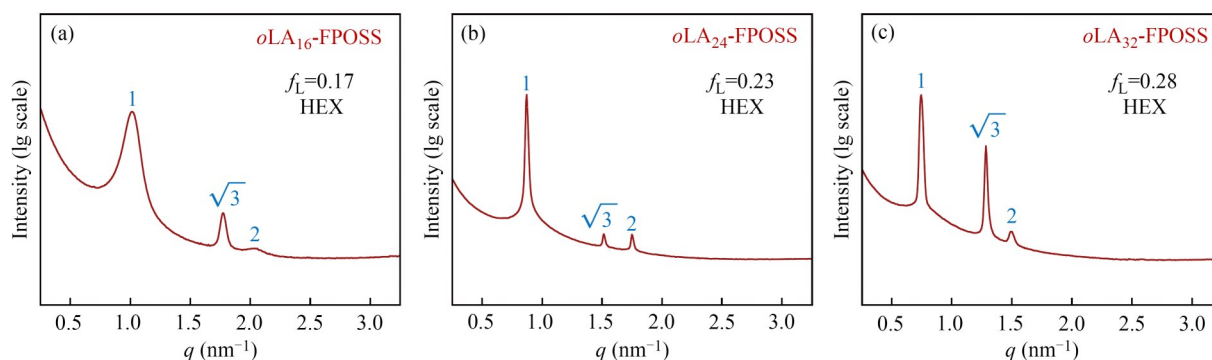
Sample	MW <sup>a</sup> (Da)	MW <sub>L</sub> <sup>b</sup> (Da)	$f_L$ <sup>c</sup>	Phase <sup>d</sup>	$T_{ODT}$ <sup>e</sup> (°C)	$a^f$ (nm)
$oLA_{16}$ -FPOSS	5350.28	1283.43	0.17	HEX	50	7.2
$oLA_{24}$ -FPOSS	5926.45	1859.60	0.23	HEX	80	8.4
$oLA_{32}$ -FPOSS	6502.62	2435.77	0.28	HEX	130	9.3

<sup>a</sup> Overall exact molecular weight. <sup>b</sup> Exact molecular weight of  $oLA$  block. <sup>c</sup> Volume fraction of  $oLA$  block. <sup>d</sup> Phase structure, determined by SAXS. <sup>e</sup> Order-to-disorder transition temperature (°C), determined by *in situ* SAXS. <sup>f</sup> Inter-column distance of hexagonally packed cylinder (HEX).

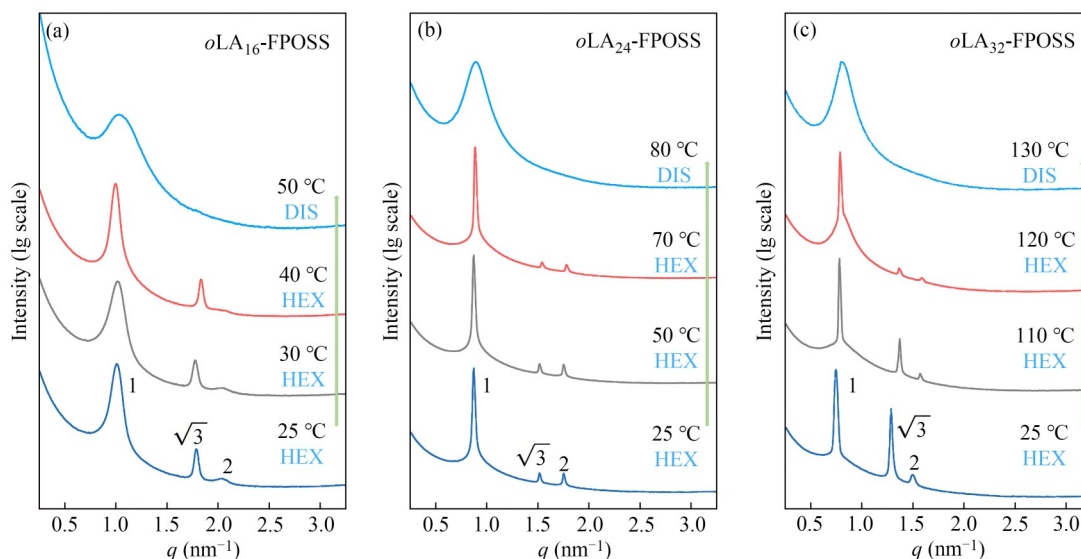
两相界面也更加清晰. 衍射峰比例(1: $\sqrt{3}$ :2)和体积分数( $oLA_{24}$ -FPOSS,  $f_L=0.23$ ;  $oLA_{32}$ -FPOSS,

$f_L=0.28$ )说明2个样品仍然保持以 $oLA$ 相为柱呈六方堆积分布在FPOSS相中的柱状相纳米结构(图3(b)). 根据一级衍射峰的位置计算出样品 $oLA_{24}$ -FPOSS和 $oLA_{32}$ -FPOSS的柱间距分别为8.4和9.3 nm. 以上数据说明 $oLA$ 嵌段和FPOSS嵌段具有强相分离驱动力, 且由于分子链间无缠结和含氟嵌段低的内聚能, 经过简单的热处理嵌段共聚物就可自发自组装形成特征尺寸小于10 nm的柱状相结构.

采用原位变温小角X射线散射(*in situ* SAXS)对单一分子量含氟嵌段共聚物的相结构稳定性进行表征. 样品 $oLA_{16}$ -FPOSS的变温SAXS如图4(a)所示. 随着升温至50 °C时, 一级衍射峰的变宽和



**Fig. 3** SAXS profiles of the discrete fluorine-containing block copolymers: (a)  $oLA_{16}$ -FPOSS, (b)  $oLA_{24}$ -FPOSS, (c)  $oLA_{32}$ -FPOSS.



**Fig. 4** *In situ* temperature-dependant SAXS profiles of the discrete block copolymers: (a)  $oLA_{16}$ -FPOSS, (b)  $oLA_{24}$ -FPOSS, (c)  $oLA_{32}$ -FPOSS.

高级衍射峰的出现说明样品  $oLA_{16}$ -FPOSS 在该温度下发生有序-无序相转变. 随着  $oLA$  嵌段链长的增大, 样品  $oLA_{24}$ -FPOSS 和  $oLA_{32}$ -FPOSS 分别在 80 和 130 °C 发生有序-无序相转变, 相结构稳定性明显增强. 此外, 对于所有样品而言, 在升温过程中, 仅观察到有序-无序相转变过程, 并未观察到不同相结构之间的转变, 这一结果与 DSC 测试结果一致.

### 2.3 单一分子量 $oLA_n$ -FPOSS 薄膜组装

在系统研究单一分子量含氟嵌段共聚物的本体自组装行为基础之上, 采用 AFM 对其薄膜自组装进行表征. 选择 5 种不同溶剂(三氯甲烷、四氢呋喃、甲苯、三氟甲苯、四氯乙烷), 将  $oLA_{32}$ -FPOSS (柱间距  $a=9.3$  nm) 以 0.5 wt% 浓度在硅片上旋涂制备薄膜(4000 r/min), 并采用椭偏仪测量薄膜厚度约为 15 nm ( $\sim 1.5 a$ ). 由于含氟嵌段的低表

面能, 嵌段共聚物在取向时的熵减使得薄膜在热处理时会出现不规则变形(distortion), 如大小不一的孔洞(hole)/凸起(island)等. 从 AFM 高度图可以看出, 以四氢呋喃为旋涂溶剂时, dewetting 现象不明显(电子支持信息图 S5). 另外, 还可以发现所有旋涂薄膜都可以观察到不规则的柱状图案(电子支持信息图 S5), 其中以四氢呋喃或三氟甲苯为旋涂溶剂时形貌更加清晰(电子支持信息图 S5). 以上数据说明旋涂溶剂对嵌段共聚物的薄膜自组装行为具有显著影响. 接下来, 以四氢呋喃/三氟甲苯( $V/V=1/1$ )混合溶液溶解样品后旋涂制备薄膜(0.5 wt%), 并在真空中热退火 1 h ( $oLA_{16}$ -FPOSS, 30 °C;  $oLA_{24}$ -FPOSS, 60 °C;  $oLA_{32}$ -FPOSS, 110 °C), 对比研究热退火前后组装形貌的变化. 真空热退火后 3 种样品的 AFM 高度图均呈现清晰的指纹状条形图案, 柱状相由垂直排布

过渡到平行排布在硅基底上(图5).  $oLA_{16}$ -FPOSS ( $a=7.2$  nm,  $f_L=0.17$ ) 处于柱状相区边缘, 热稳定性较差, AFM高度图中发现大量缺陷(T-junction, dislocation, disclination)的存在(图5(a)). 随着  $oLA$  嵌段的体积分数增大, 缺陷密度明显降低.  $oLA_{24}$ -

FPOSS ( $a=8.4$  nm,  $f_L=0.23$ )仅存在少量的缺陷(dislocation) (图5(b)), 而  $oLA_{32}$ -FPOSS ( $a=9.3$  nm,  $f_L=0.28$ )未发现明显缺陷(图5(c)), 说明嵌段共聚物的链长对缺陷形成有明显影响.

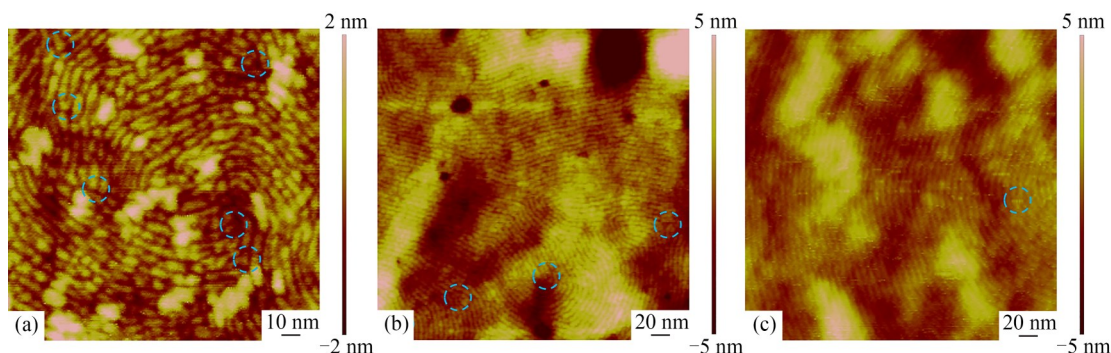


Fig. 5 AFM height images of the discrete block copolymers films: (a)  $oLA_{16}$ -FPOSS, (b)  $oLA_{24}$ -FPOSS, (c)  $oLA_{32}$ -FPOSS.

随着链长增长, 嵌段共聚物的相分离驱动力( $\chi N$ )逐渐增大, 相结构稳定性增加. 同时, 缺陷结构的形成和消除变得困难. 一方面, 随着  $oLA_n$  嵌段聚合度的增大, 相分离驱动力  $\chi N$  逐渐变大, 相结构稳定性增强, 缺陷结构的形成变得困难. 当  $n=16$  时, 相分离驱动力  $\chi N$  较低, 相结构稳定性差( $T_{ODT}=50$  °C), 缺陷容易形成; 当  $n=32$  时, 相结构变得更加稳定( $T_{ODT}=130$  °C), 缺陷更加不易形成, 说明缺陷形成与  $\chi N$  呈正相关. 这一实验结果与理论计算相符合. 另一方面, 根据理论计算, 随着  $\chi N$  的增大, 缺陷形成后的消除所需自由能也会逐渐增大. 然而, 由于样品  $oLA_{32}$ -FPOSS 中并未观察到明显缺陷结构,  $\chi N$  与缺陷消除之间的定量关系认识尚不深刻. 基于单一分子量的精确链长和结构, 以上结果初步定量揭示了嵌段共聚物链长对薄膜自组装中缺陷形成的影响, 但

对链长对缺陷形成和消除机理的影响有待深入研究.

### 3 结论

基于模块化合成策略, 利用迭代指数增长法并结合“巯基-双键”点击反应制备了不同链长的单一分子量含氟聚酯嵌段共聚物, 系统研究了其本体及薄膜自组装行为. 在本体自组装研究中发现聚酯嵌段和含氟嵌段具有强相分离驱动力, 可以形成小于 10 nm 的六方柱状相结构(HEX). 在薄膜自组装中, 经过简单的真空热退火, 嵌段共聚物自组装形成平行于基底排列的柱状相图案. 此外, 通过对比研究不同链长单一分子量嵌段共聚物薄膜组装行为, 我们发现嵌段共聚物的链长对薄膜自组装过程中的缺陷形成具有显著影响.

### REFERENCES

- 1 Wagner, C.; Harned, N. Lithography gets extreme. *Nat. Photonics*, **2010**, 4(1), 24–26.
- 2 Pan, D. Z. Directed self-assembly for advanced chips. *Nat. Electron.*, **2018**, 1(10), 530–531.
- 3 Huang, X. H.; Xiong, S. S. Advanced lithography: directed self-assembly. *Chin. J. Appl. Chem.*, **2021**, 38, 1029.
- 4 Somervell, M.; Kitano, T. Driving DSA into volume manufacturing. *Proc. SPIE*, **2015**, 942594250Q.
- 5 Wan, L.; Ruiz, R.; Gao, H.; Patel, K. C.; Albrecht, T. R.; Yin, J.; Kim, J.; Cao, Y.; Lin, G. Y. The limits of lamellae-forming PS-*b*-PMMA block copolymers for lithography. *ACS Nano*, **2015**, 9(7), 7506–7514.
- 6 Zhao, Y. E.; Sivaniah, E.; Hashimoto, T. SAXS analysis of the order-disorder transition and the interaction parameter of polystyrene-*block*-poly(methyl methacrylate). *Macromolecules*, **2008**, 41(24), 9948–9951.
- 7 Russell, T. P.; Hjelm, R. P. Jr; Seeger, P. A. Temperature dependence of the interaction parameter of polystyrene and poly(methyl methacrylate). *Macromolecules*, **1990**, 23(3), 890–893.

- 8 Matsen, M. W.; Bates, F. S. Unifying weak- and strong-segregation block copolymer theories. *Macromolecules*, **1996**, 29(4), 1091–1098.
- 9 Chen, Y.; Xiong, S. S. Directed self-assembly of block copolymers for sub-10 nm fabrication. *Int. J. Extrem. Manuf.*, **2020**, 2(3), 032006.
- 10 Cummins, C.; Pino, G.; Mantione, D.; Fleury, G. Engineering block copolymer materials for patterning ultra-low dimensions. *Mol. Syst. Des. Eng.*, **2020**, 5(10), 1642–1657.
- 11 Lo, T. Y.; Krishnan, M. R.; Lu, K. Y.; Ho, R. M. Silicon-containing block copolymers for lithographic applications. *Prog. Polym. Sci.*, **2018**, 77, 19–68.
- 12 Pino, G.; Cummins, C.; Mantione, D.; Demazy, N.; Alvarez-Fernandez, A.; Guldin, S.; Fleury, G.; Hadziioannou, G.; Cloutet, E.; Brochon, C. Design and morphological investigation of high- $\chi$  catechol-containing styrenic block copolymers. *Macromolecules*, **2022**, 55(15), 6341–6350.
- 13 Mishra, A. K.; Lee, J.; Kang, S.; Kim, E.; Choi, C.; Kim, J. K. Gallol-based block copolymer with a high flory-huggins interaction parameter for next-generation lithography. *Macromolecules*, **2022**, 55(24), 10797–10803.
- 14 Jo, S.; Jeon, S.; Kim, H.; Ryu, C. Y.; Lee, S.; Ryu, D. Y. Balanced interfacial interactions for fluoroacrylic block copolymer films and fast electric field directed assembly. *Chem. Mater.*, **2020**, 32(22), 9633–9641.
- 15 Li, X. M.; Li, J.; Wang, C. X.; Liu, Y. Y.; Deng, H. Fast self-assembly of polystyrene-*b*-poly(fluoro methacrylate) into sub-5 nm microdomains for nanopatterning applications. *J. Mater. Chem. C*, **2019**, 7(9), 2535–2540.
- 16 Jo, S.; Jeon, S.; Jun, T.; Park, C.; Ryu, D. Y. Fluorine-containing styrenic block copolymers toward high  $\chi$  and perpendicular lamellae in thin films. *Macromolecules*, **2018**, 51(18), 7152–7159.
- 17 Nakatani, R.; Takano, H.; Chandra, A.; Yoshimura, Y.; Wang, L.; Suzuki, Y.; Tanaka, Y.; Maeda, R.; Kihara, N.; Minegishi, S.; Miyagi, K.; Kasahara, Y.; Sato, H.; Seino, Y.; Azuma, T.; Yokoyama, H.; Ober, C. K.; Hayakawa, T. Perpendicular orientation control without interfacial treatment of RAFT-synthesized high- $\chi$  block copolymer thin films with sub-10 nm features prepared *via* thermal annealing. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(37), 31266–31278.
- 18 Li, X. M.; Deng, H. Poly(2-vinylpyridine)-*b*-poly(fluorinated methacrylate) block copolymers forming 5 nm domains containing metallocene. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2020**, 2(8), 3601–3611.
- 19 Cummins, C.; Mantione, D.; Cruciani, F.; Pino, G.; Demazy, N.; Shi, Y. L.; Portale, G.; Hadziioannou, G.; Fleury, G. Rapid self-assembly and sequential infiltration synthesis of high  $\chi$  fluorine-containing block copolymers. *Macromolecules*, **2020**, 53(15), 6246–6254.
- 20 Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P. Synthesis and self-assembly of fluorinated block copolymers. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **2002**, 40(1), 1–8.
- 21 Zhu, S. X.; Edmonds, W. F.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P. Synthesis and self-assembly of highly incompatible polybutadiene-poly(hexafluoropropylene oxide) diblock copolymers. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **2005**, 43(24), 3685–3694.
- 22 Wang, C. X.; Li, X. M.; Deng, H. Synthesis of a fluoromethacrylate hydroxystyrene block copolymer capable of rapidly forming sub-5 nm domains at low temperatures. *ACS Macro Lett.*, **2019**, 8(4), 368–373.
- 23 Ren, Y.; Lodge, T. P.; Hillmyer, M. A. Synthesis, characterization, and interaction strengths of difluorocarbene-modified polystyrene-polyisoprene block copolymers. *Macromolecules*, **2000**, 33(3), 866–876.
- 24 Takahashi, H.; Laachi, N.; Delaney, K. T.; Hur, S. M.; Weinheimer, C. J.; Shykind, D.; Fredrickson, G. H. Defectivity in laterally confined lamella-forming diblock copolymers: thermodynamic and kinetic aspects. *Macromolecules*, **2012**, 45(15), 6253–6265.
- 25 Herr, D. J. C. Directed block copolymer self-assembly for nanoelectronics fabrication. *J. Mater. Res.*, **2011**, 26(2), 122–139.
- 26 Maeda, R.; Hayakawa, T.; Ober, C. K. Dual mode patterning of fluorine-containing block copolymers through combined top-down and bottom-up lithography. *Chem. Mater.*, **2012**, 24(8), 1454–1461.
- 27 Hu, T. Y.; Ren, Y. Z.; Li, W. H. Annihilation kinetics of an interacting 5/7-dislocation pair in the hexagonal cylinders of AB diblock copolymer. *Macromolecules*, **2022**, 55(17), 7583–7593.
- 28 Hu, T. Y.; Ren, Y. Z.; Li, W. H. Impact of molecular asymmetry of block copolymers on the stability of defects in aligned lamellae. *Macromolecules*, **2021**, 54(17), 8024–8032.
- 29 Hur, S. M.; Thapar, V.; Ramirez-Hernández, A.; Khaira, G.; Segal-Peretz, T.; Rincon-Delgadillo, P. A.; Li, W. H.; Müller, M.; Nealey, P. F.; de Pablo, J. J. Molecular pathways for defect annihilation in directed self-assembly. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2015**, 112(46), 14144–14149.
- 30 Nagpal, U.; Müller, M.; Nealey, P. F.; de Pablo, J. J. Free energy of defects in ordered assemblies of block copolymer domains. *ACS Macro Lett.*, **2012**, 1(3), 418–422.

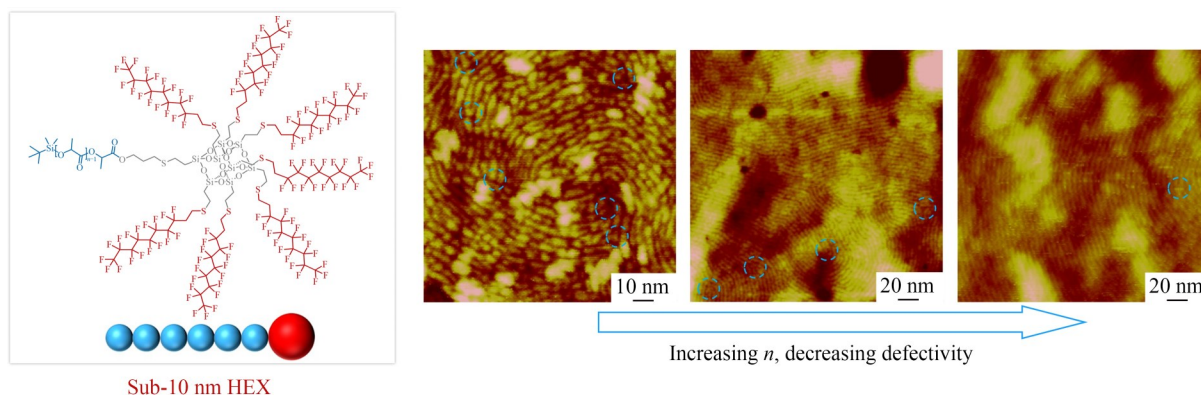
- 31 Li, W. H.; Nealey, P. F.; de Pablo, J. J.; Müller, M. Defect removal in the course of directed self-assembly is facilitated in the vicinity of the order-disorder transition. *Phys. Rev. Lett.*, **2014**, 113(16), 168301.
- 32 Hu, T. Y.; Ren, Y. Z.; Zhang, L. S.; Li, W. H. Impact of architecture of symmetric block copolymers on the stability of a dislocation defect. *Macromolecules*, **2021**, 54(2), 773–782.
- 33 Li, J. J.; Rincon-Delgadillo, P. A.; Suh, H. S.; Mannaert, G.; Nealey, P. F. Understanding kinetics of defect annihilation in chemoeptaxy-directed self-assembly. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(21), 25357–25364.
- 34 Bates, C. M.; Maher, M. J.; Janes, D. W.; Ellison, C. J.; Willson, C. G. Block copolymer lithography. *Macromolecules*, **2014**, 47(1), 2–12.
- 35 Lynd, N. A.; Meuler, A. J.; Hillmyer, M. A. Polydispersity and block copolymer self-assembly. *Prog. Polym. Sci.*, **2008**, 33(9), 875–893.
- 36 Duan, S. H.; Yang, X. J.; Yang, Z.; Liu, Y. X.; Shi, Q. N.; Yang, Z. L.; Wu, H. B.; Han, Y. E.; Wang, Y. Q.; Shen, H.; Huang, Z. H.; Dong, X. H.; Zhang, Z. B. A versatile synthetic platform for discrete oligo- and polyesters based on optimized protective groups via iterative exponential growth. *Macromolecules*, **2021**, 54(23), 10830–10837.
- 37 Huang, Z. H.; Shi, Q. N.; Guo, J.; Meng, F. Y.; Zhang, Y. J.; Lu, Y. T.; Qian, Z. F.; Li, X. P.; Zhou, N. C.; Zhang, Z. B.; Zhu, X. L. Binary tree-inspired digital dendrimer. *Nat. Commun.*, **2019**, 10, 1918.
- 38 Huang, Z. H.; Zhao, J. F.; Wang, Z. M.; Meng, F. Y.; Ding, K. S.; Pan, X. Q.; Zhou, N. C.; Li, X. P.; Zhang, Z. B.; Zhu, X. L. Combining orthogonal chain-end deprotections and thiol-maleimide Michael coupling: engineering discrete oligomers by an iterative growth strategy. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56(44), 13612–13617.
- 39 Shi, Q. N.; Miao, T. F.; Lu, J. Q.; Hu, L. H.; Huang, X. M.; Wang, Z.; Piao, M. H.; Huang, Z. H.; Zhang, Z. B. Cascaded encryption/decryption using digital polymer toward high-level information security. *Giant*, **2023**, 15, 100172.
- 40 Shi, Q. N.; Miao, T. F.; Liu, Y. X.; Hu, L. H.; Yang, H.; Shen, H.; Piao, M. H.; Huang, Z. H.; Zhang, Z. B. Fabrication and decryption of a microarray of digital dithiosuccinimide oligomers. *Macromol. Rapid Commun.*, **2022**, 43(9), 2200029.
- 41 Chen, Y. D.; Huang, Z. H.; Zhang, Z. B. Recent advances in the synthesis of discrete oligomers and polymers: chemistry, strategy and technology. *Sci. China Chem.*, **2022**, 65(6), 1007–1009.
- 42 van Genabeek, B.; de Waal, B. F. M.; Gosens, M. M. J.; Pitet, L. M.; Palmans, A. R. A.; Meijer, E. W. Synthesis and self-assembly of discrete dimethylsiloxane-lactic acid diblock co-oligomers: the dononacontamer and its shorter homologues. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(12), 4210–4218.
- 43 Sun, Y. X.; Tan, R.; Ma, Z. A.; Gan, Z. H.; Li, G.; Zhou, D. D.; Shao, Y.; Zhang, W. B.; Zhang, R.; Dong, X. H. Discrete block copolymers with diverse architectures: resolving complex spherical phases with one monomer resolution. *ACS Cent. Sci.*, **2020**, 6(8), 1386–1393.
- 44 Ma, Z. A.; Zhou, D. D.; Xu, M. A.; Gan, Z. H.; Zheng, T. Y.; Wang, S. A.; Tan, R.; Dong, X. H. Discrete linear-branched block copolymer with broken architectural symmetry. *Macromolecules*, **2023**, 56(3), 833–840.
- 45 Gan, Z. H.; Zhou, D. D.; Ma, Z. A.; Xu, M. A.; Xu, Z. Q.; He, J. W.; Zhou, J. J.; Dong, X. H. Local chain feature mandated self-assembly of block copolymers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145(1), 487–497.
- 46 Zhou, D. D.; Xu, M. A.; Ma, Z. A.; Gan, Z. H.; Tan, R.; Wang, S. A.; Zhang, Z. B.; Dong, X. H. Precisely encoding geometric features into discrete linear polymer chains for robust structural engineering. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(44), 18744–18754.
- 47 Mabry, J.; Vij, A.; Iacono, S.; Viers, B. Fluorinated polyhedral oligomeric silsesquioxanes (F-POSS). *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47(22), 4137–4140.

## Research Article

## Investigation of Bulk and Thin-film Self-assembly Using Discrete Fluorine-containing Block Copolymers

Hai-bing Wu<sup>1</sup>, Sheng-xi Jiang<sup>1</sup>, Rui Tan<sup>1\*</sup>, Yu-xin Liu<sup>1</sup>, Xue-hui Dong<sup>2\*</sup>, Zheng-biao Zhang<sup>1\*</sup>  
(<sup>1</sup>College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123)  
(<sup>2</sup>South China Advanced Institute for Soft Matter Science and Technology, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

**Abstract** Directed self-assembly of block copolymers has aroused tremendous interest from academy and industry as a bottom-up patterning process to fabricate versatile nanostructures. However, the underlying principles between molecular parameters and defectivities in directed self-assembly are still unambiguous due to the limitations of traditional polydisperse polymer models. Discrete polymer with defined molecular structure and uniform chain length are ideal candidates to reveal the fundamental principles. In this study, based on the modular synthesis strategy, discrete fluorine-containing polyester block copolymers (*o*LA<sub>*n*</sub>-FPOSS) with high  $\chi$ -low *N* were firstly prepared by iterative exponential growth in combination with the thiol-ene click reaction. Owing to the discrete feature, the influence of polydisperse molecular parameters including composition, molecular weight and distribution on self-assembly behaviors can be completely excluded. Consequently, the impacts of molecular structures on the evolution of phase segregation can be quantitatively revealed. Due to the strong segregation strength, hexagonally packed cylindrical nanostructures (HEX) less than 10 nm can be formed in bulk and the phase stability increases with the chain length of *o*LA block. In thin-film self-assembly, parallelly oriented cylindrical nanopatterns on Si substrate were clearly identified after brief annealing under vacuum. In addition, through comparative studies of thin-film self-assembly behaviors of discrete block copolymers with different chain lengths, the nanopattern defectivity decreased significantly with the increase of *o*LA block chain length, which initially revealed the dependence of defect formation on block copolymer chain length in thin-film self-assembly.



**Keywords** Discrete polymer, Directed self-assembly, Fluorine-containing block copolymer, Bulk and thin film self-assembly, Lithography

\* Corresponding authors: Rui Tan, E-mail: ruitan@suda.edu.cn

Xue-hui Dong, E-mail: xdong@scut.edu.cn

Zheng-biao Zhang, E-mail: zhangzhengbiao@suda.edu.cn