

氟硅嵌段共聚物自组装创制亚 5 nm 特征微域

郑立新¹, 肖龙强^{1,2*}, 侯琳熙^{1*}

(1. 福州大学 化工学院, 福建 福州 350108; 2. 清源创新实验室, 福建 泉州 362801)

摘要: 通过阴离子聚合 (LAP) 与端基修饰合成了聚三氟丙基甲基硅氧烷链转移剂 (PMTFPS-CTA), 结合可逆加成-断裂链转移 (RAFT) 分别与侧链含苄基 (BzMA)、萘甲基 (1NpMMA) 和蒽甲基 (AnMMA) 的甲基丙烯酸酯单体聚合, 得到了无机/有机杂化嵌段共聚物 PMTFPS-*b*-PBzMA、PMTFPS-*b*-P1NpMMA 和 PMTFPS-*b*-PAnMMA。通过 ¹H NMR 和 FTIR 表征确定了嵌段共聚物的结构。采用 GPC、DSC、TGA、小角 X 射线散射 (SAXS) 对其性能进行了测试。结果表明, 制得的嵌段共聚物具有较窄的相对分子量分布 ($D < 1.5$)。3 种嵌段共聚物的玻璃化转变温度 (50、79、154 °C) 与失重 3% 时的温度 (即初始热分解温度, 275、255、253 °C) 均适配热退火工艺条件。PMTFPS-*b*-PBzMA 系列材料在 80~110 °C 退火后即可形成层状相, 最小特征尺寸为 4.9 nm, 且域间距 (d) 与聚合度 (N) 标度关系满足 $d \propto N^{0.62}$, 证实了该嵌段共聚物具有强微相分离特性; 此外, PMTFPS 的高硅含量赋予材料内在刻蚀对比度, 为导向自组装光刻提供了兼具分辨率与刻蚀性能的新材料。

关键词: 嵌段共聚物; 聚三氟丙基甲基硅氧烷; 聚甲基丙烯酸苄基酯; 自组装; 亚 5 nm; 电子化学品

中图分类号: TQ630 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2026) 03-0603-08

Self-assembly of fluorosilicone block copolymers for fabricating of sub-5 nm feature-sized microdomains

ZHENG Lixin¹, XIAO Longqiang^{1,2*}, HOU Linxi^{1*}

(1. School of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, Fujian, China; 2. Qingyuan Innovation Laboratory, Quanzhou 362801, Fujian, China)

Abstract: Block copolymers PMTFPS-*b*-PBzMA, PMTFPS-*b*-P1NpMMA, and PMTFPS-*b*-PAnMMA were prepared from reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of methacrylate monomers bearing benzyl (BzMA), naphthylmethyl (1NpMMA), and anthracenylmethyl (AnMMA) side chains, respectively, with poly(trifluoropropylmethylsiloxane) chain transfer agent (PMTFPS-CTA), which was synthesized *via* living anionic polymerization (LAP) followed by end-group modification. The structures of the block copolymers were confirmed by ¹H NMR and FTIR, while their properties were analyzed by GPC, DSC, TGA and small angle X-ray scattering (SAXS). The results indicated that the block polymers showed narrow relative molecular mass distribution ($D < 1.5$). The glass transition temperatures (50, 79, 154 °C) and initial thermal decomposition temperatures (275, 255, 253 °C) were compatible with thermal annealing conditions. The PMTFPS-*b*-PBzMA formed lamellar phases after annealing at 80~110 °C, achieving a minimum feature size of 4.9 nm. The scaling relationship of domain spacing (d) and degree of polymerization (N) ($d \propto N^{0.62}$) confirmed strong microphase separation of the block copolymer. Additionally, the high silicon content of PMTFPS provided intrinsic etching contrast to the material, offering a novel material for directed self-assembly lithography with combined resolution and etching performance.

Key words: block copolymers; poly(trifluoropropylmethylsiloxane); poly(benzyl methacrylate); self-

收稿日期: 2025-03-13; 定用日期: 2025-03-31; DOI: 10.13550/j.jxhg.20250167

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U21A20313); 福建省自然科学基金项目 (2023J01265)

作者简介: 郑立新 (1996—), 男, 硕士生, E-mail: 1250602547@qq.com。联系人: 肖龙强 (1988—), 男, 副教授, E-mail: xiaolq@fzu.edu.cn; 侯琳熙 (1977—), 男, 教授, E-mail: lxhou@fzu.edu.cn。

assembly; sub-5 nm; electronic chemicals

随着半导体制造迈入亚 10 nm 节点, 传统光刻技术面临物理极限与图形密度需求的矛盾^[1]。作为升级方案, 极紫外光刻 (EUVL) 虽可实现 8 nm 分辨率, 但其高昂的成本与真空环境制约了产业化发展。而基于嵌段共聚物 (BCP) 的导向自组装 (DSA) 技术无需复杂的光学系统, 可通过分子自组装机制, 在引导模板上实现亚 10 nm 特征尺寸 (即分辨率)^[2-3]。此外, DSA 还可与现有的光刻技术相结合, 进一步提高工艺分辨率、降低图形缺陷, 并改善关键结构的特征尺寸均匀性^[4-6]。

近年来, 含氟嵌段共聚物因其高 χ 值 (量化嵌段间热力学不相容性的参数) 和优异的快速自组装性能, 在 DSA 光刻领域备受关注, 成为实现亚 10 nm 特征尺寸的热门材料。例如: WANG 等^[7]采用图形外延法, 引导聚[2-(全氟丁基)甲基丙烯酸乙酯]-*b*-聚(2-乙炔基吡啶)自组装, 形成平行于衬底的 8 nm 特征纳米线结构, 实现了高分辨率与密度倍增^[7]。文献[8-10]报道了在含氟甲基丙烯酸酯类 BCP 的开发中取得的系列进展, 其设计的侧链液晶含氟的 BCP 在 110 °C 下热退火 1 min 即可形成 3.9 nm 特征层状结构, 展现出亚 4 nm 图案化潜力^[11]。以聚苯乙烯-*b*-聚甲基丙烯酸缩水甘油酯或聚苯乙烯-*b*-[聚甲基丙烯酸缩水甘油酯-*r*-聚甲基丙烯酸甲酯]为母版的“硫醇-环氧”点击反应体系, 通过含氟硫醇精确调控分子结构来平衡表面能差异, 经简单热退火便可获得垂直取向的高分辨率纳米图案^[12-15]。

然而, 含氟 BCP 在图案转移过程中面临刻蚀对比度不足的问题, 现有改进策略存在一定的局限性。例如: 顺序渗透合成 (SIS) 虽可提升刻蚀对比度^[9,16-17], 但工艺复杂度高, 且金属残留易引发器件漏电。与含硅元素嵌段共价相连, 可使含氟 BCP 获得内在的刻蚀对比度。HUR 等^[18]制备了氟化改性聚二甲基硅氧烷-*b*-聚异戊二烯, 其可形成 16.6 nm 特征图案, 其中聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 嵌段具有高耐蚀刻性, 但由于该嵌段与氟化嵌段间的化学性质差异较小, 难以实现高分辨率。

针对上述问题, 提升刻蚀性能往往以牺牲特征尺寸或增加工艺复杂度为代价, 本研究提出氟硅同嵌段设计策略, 构建了含氟硅嵌段共聚物体系。以聚三氟丙基甲基硅氧烷 (PMTFPS) 为核心功能嵌段, 其硅氧主链提供固有耐蚀刻性, 三氟丙基侧链则通过高疏水、疏油性增强与互补嵌段的不相容性。由于氟硅油低玻璃化转变温度 (T_g) 所导致的加工限制, 在互补嵌段中引入含芳香环的聚甲基丙烯酸

酯类嵌段 [如聚甲基丙烯酸苄基酯 (PBzMA)、聚甲基丙烯酸(1-萘基)甲酯 (P1NpMMA) 和聚甲基丙烯酸-9-蒎甲酯 (PAnMMA)] 来改善成膜性能, 同时芳香环间的 π - π 堆积作用为自组装提供了新的驱动力^[19]。活性阴离子聚合是合成氟硅氧烷嵌段的最主要方法, 但受限末端硅醇阴离子碱性不足, 难以引发甲基丙烯酸酯单体的可控聚合^[20]。因此, 本研究采取端基功能化策略, 基于阴离子聚合 (LAP) 产物, 通过硅氢加成和酯化反应, 在 PMTFPS 链端引入二硫代酯基团, 结合可逆加成-断裂链转移 (RAFT) 聚合法实现聚甲基丙烯酸酯类嵌段的可控延伸。通过 ¹H NMR、FTIR 及 GPC 表征聚合物结构和相对分子质量 (简称分子量) 分布; 利用 DSC 和 TGA 分析其热学性质; 在热诱导本体自组装过程中, 研究芳香环类型 (苄基、萘甲基及蒎甲基) 对氟硅嵌段共聚物相分离行为的影响, 并探索具有亚 5 nm 特征尺寸的自组装结构。为开发具有内在刻蚀对比度的高分辨率 DSA 光刻材料提供新方案。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1,3,5-三甲基-1,3,5-三(3,3,3-三氟丙基)环三硅氧烷 (F3, 质量分数 98%)、铂(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷 (Karstedt, 铂质量分数约 2% 的二甲苯溶液)、4-二甲氨基吡啶对甲苯磺酸盐 (DPTS, 质量分数 98%), 上海阿达玛斯试剂有限公司; 正丁基锂 (*n*-BuLi, 浓度 2.2 mol/L 的 *n*-BuLi/正己烷溶液), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 二甲基氯硅烷 (DMCS, 质量分数 95%)、3-丁烯-1-醇 (质量分数 98%)、二环己基碳二亚胺 (DCC, 质量分数 99%)、2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN, 质量分数 98%)、甲基丙烯酸苄基酯 (BzMA, 质量分数 98%), 上海麦克林生化科技股份有限公司; 四氢呋喃 (THF)、二氯甲烷 (DCM)、正己烷 (HEX), AR, 天津市致远化学试剂有限公司; 甲苯, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。F3 经氯化钙加热减压蒸馏 2 次; THF 中加入钠和二苯甲酮, 在氮气保护下加热回流至溶液显深蓝色, 随后常压蒸馏收集备用; AIBN 使用前用甲醇重结晶; BzMA 使用前经碱性氧化铝柱去除阻聚剂; 其余试剂直接使用。4-氟基-4-(苄基硫代甲酰基)戊酸 (CPADB) 参考文献[21]合成; 甲基丙烯酸(1-萘基)甲酯 (1NpMMA) 和甲基丙烯酸-9-蒎甲酯 (AnMMA) 参考文献[22]合成。

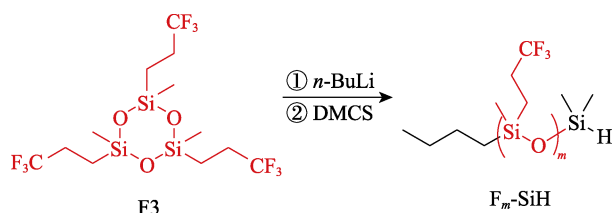
ALPHA II 型紧凑智能型傅里叶变换红外光谱仪、AVANCE NEO 600 型全数字化核磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司; Nexera GPC 凝胶渗透色谱系统, 日本 Shimadzu 公司; Setsys Evolution 型同步热分析仪, 法国 Setram 公司; DSC 214 型全自动差示扫描量热仪, 德国 Netzsch 公司; SAXSpoint 5.0 型小角 X 射线散射仪, 奥地利 Anton Paar 公司。

1.2 实验方法

为简化表述, 下文统一用字母代替缩写命名: 含氟聚硅氧烷 PMTFPS (以字母 F 表示) 均聚物, 根据其端基差异, 分别标记为: 硅氢端基 ($F_m\text{-SiH}$)、羟基端基 ($F_m\text{-OH}$) 及含二硫代酯链转移剂端基 ($F_m\text{-CTA}$)。其中, m 表示 PMTFPS 链段的聚合度 [由 PMTFPS-SiH 的 $^1\text{HNMR}$ 中硅甲基质子峰面积 (S_1) 与主链中硅原子邻位的亚甲基质子峰面积 (S_2) 计算而得, 即 $m=(2S_1/3S_2)-2$]; 嵌段共聚物则记为 $F_m\text{-}b\text{-}B_n$ (B 代表 PBzMA 嵌段)、 $F_m\text{-}b\text{-}N_n$ (N 代表 PINpMMA 嵌段) 及 $F_m\text{-}b\text{-}A_n$ (A 代表 PAnMMA 嵌段), 下标 n 代表聚甲基丙烯酸酯类嵌段的聚合度 [由嵌段共聚物的 $^1\text{HNMR}$ 中硅甲基质子峰面积 (S_3) 与相应芳香基甲基酯中的亚甲基质子峰面积 (S_4) 计算而得, 即 $n=(3m+6)\times S_4/S_3$], b 表示嵌段结构。

1.2.1 $F_m\text{-SiH}$ 的合成

其合成路线如下所示:

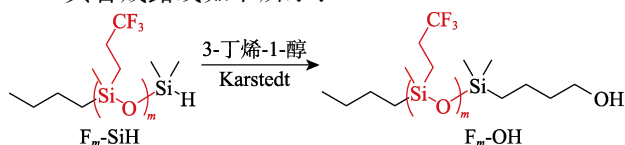


以 $F_{28.55}\text{-SiH}$ 的合成为例: 在高纯氮气保护下, 将 32.5 g (69.4 mmol) 单体 F3 与 12 mL 无水 THF 加入到 250 mL 的 Schlenk 烧瓶 (内置磁力搅拌子) 中, 经 3 次冷冻-抽真空-解冻循环脱氧后, 体系降至 0 °C 并恒温搅拌 5 min。随后, 注入 3.5 mL (7.7 mmol) $n\text{-BuLi}$, 维持 0 °C 下反应 2.5 h。反应结束后, 加入 1.1 mL (9.9 mmol) DMCS 淬灭体系, 立即生成白色 LiCl 沉淀, 在室温下持续搅拌 12 h。通过过滤除去 LiCl 沉淀, 所得粗产物依次经 100 mL 去离子水洗涤 2 次、50 mL 冷甲醇洗涤 3 次, 旋转蒸发除去残留溶剂, 得到 30.1 g 无色透明油状聚合物 $F_{28.55}\text{-SiH}$, 收率为 90.1%。 $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz), δ : 4.76~4.66 (s, 1H, SiH), 2.12~1.95 (t, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$),

1.38~1.23 [m, 4H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$], 0.92~0.86 [t, 3H, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$], 0.82~0.68 (t, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$), 0.61~0.55 [t, 2H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$], 0.23~0.06 (m, 3H, SiCH_3)。FTIR (ATR, ν/cm^{-1}): 2965/2909 (CH_3 , CH_2), 2129 (Si—H), 1261/798 (Si— CH_3), 1206 (CF_3), 1062/1009 (Si—O—Si)。

1.2.2 $F_m\text{-OH}$ 的合成

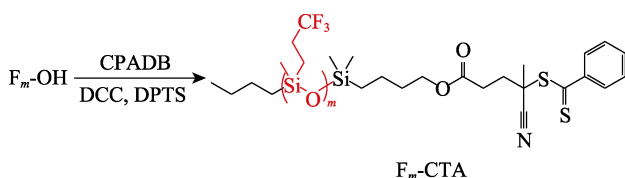
其合成路线如下所示:



以 $F_{28.55}\text{-OH}$ 的合成为例: 在高纯氮气保护下, 向 150 mL 圆底烧瓶 (内置磁力搅拌子) 中依次加入 27.5 g (6.0 mmol) $F_{28.55}\text{-SiH}$ 、无水 THF (18 mL)、3-丁烯-1-醇 (0.78 mL, 9.1 mmol) 及 Karstedt (120 μL , 每毫摩尔 SiH 键使用 20 μL 催化剂), 搅拌并升温至 60 °C, 反应 15 h。反应结束后, 将粗产物冷却至室温, 加入 100~200 目活性炭 (1 g), 搅拌吸附 1 h, 经 200~300 目中性氧化铝短柱 (THF 为流动相) 过滤。滤液浓缩后, 以 50 mL 冷甲醇洗涤 3 次, 旋转蒸发除去残留溶剂后, 得到 26.3 g 无色油状产物 $F_{28.55}\text{-OH}$, 收率为 94.2%。 $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz), δ : 3.68~3.61 (t, 2H, CH_2OH), 2.12~1.95 (t, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$), 1.66~1.55 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 1.44~1.22 [m, 6H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$], 0.92~0.86 [t, 3H, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$], 0.82~0.68 (t, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$), 0.61~0.55 [t, 4H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{OH}$], 0.23~0.06 (m, 3H, SiCH_3)。FTIR (ATR, ν/cm^{-1}): 2965/2909 (CH_3 , CH_2), 1261/798 (Si— CH_3), 1206 (CF_3), 1062/1009 (Si—O—Si)。

1.2.3 $F_m\text{-CTA}$ 的合成

其合成路线如下所示:

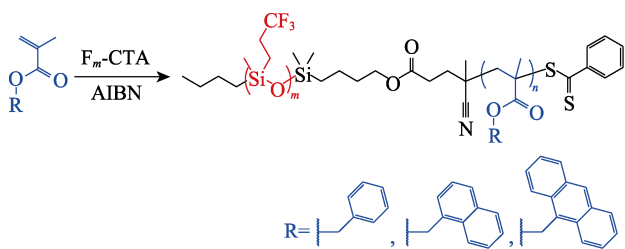


以 $F_{28.55}\text{-CTA}$ 的合成为例: 在高纯氮气保护下, 向 150 mL 圆底烧瓶 (内置磁力搅拌子) 中依次加入 $F_{28.55}\text{-OH}$ (23.3 g, 5.0 mmol)、CPADB (2.1 g, 7.5 mmol)、DCC (2.59 g, 12.6 mmol)、DCM (25 mL) 及 DPTS (0.30 g, 1.0 mmol), 于室温 (25 °C) 搅拌反应 15 h。反应结束后, 粗产物用慢速滤纸过滤, 滤渣用 DCM 洗涤, 合并滤液并浓缩, 向浓缩液中加入 50 mL 冷甲醇洗涤 3 次, 粗产物经 200~300 目

硅胶柱层析纯化,洗脱剂梯度为 $V(\text{DCM}) : V(\text{HEX}) = 1 : 3$ 逐步调整至 $V(\text{DCM}) : V(\text{HEX}) = 1 : 1$, 收集红色目标组分, 经减压干燥后得到 20.6 g 红色油状产物 $F_{28.55}\text{-CTA}$, 收率为 83.7%。 $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz), δ : 7.94~7.84 (m, 2H, ArH), 7.60~7.53 (m, 1H, ArH), 7.42~7.36 (m, 2H, ArH), 4.13~4.08 (t, 2H, CH_2OOC), 2.72~2.36 [m, 4H, $\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_2$], 2.12~1.95 (t, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$), 1.95~1.89 (s, 3H, CH_3CCN), 1.71~1.61 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}$), 1.44~1.22 [m, 6H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OOC}$], 0.92~0.86 (t, 3H, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0.82~0.68 (t, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$), 0.61~0.55 [t, 4H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{OOC}$], 0.23~0.06 (m, 3H, SiCH_3)。FTIR (ATR, ν/cm^{-1}): 2965/2909 (CH_3 , CH_2), 1735 ($\text{C}=\text{O}$), 1261/798 ($\text{Si}-\text{CH}_3$), 1206 (CF_3), 1062/1009 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$)。

1.2.4 BCP 的合成

其合成路线如下所示:



以 $F_{28.55}\text{-}b\text{-}B_{30.33}$ 的合成为例: 向 25 mL Schlenk 反应管 (内置磁力搅拌子) 中依次加入 $F_{28.55}\text{-CTA}$ (0.4 g, 0.081 mmol)、AIBN (6.7 mg, 0.041 mmol)、BzMA (0.42 mL, 2.48 mmol) 及甲苯 (0.8 mL)。体系经 3 次液氮冷冻-氮气置换循环脱氧后, 升温至 70 °C, 聚合反应 6 h。反应结束后, 将反应管浸入冰水中骤冷终止聚合, 粗产物用少量 THF 稀释, 并将稀释液逐滴滴入过量冷甲醇中沉淀, 通过离心分离 (8000 r/min, 3 min) 后收集固体, 重复上述沉淀-离心操作 3 次。所得固体经真空烘箱 (40 °C) 干燥 24 h, 得到目标嵌段共聚物 $F_{28.55}\text{-}b\text{-}B_{30.33}$ (0.75 g, 收率为 89.6%)。 $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz), δ : 7.37~7.14 (m, 5H, PhH), 5.06~4.80 (s, 2H, COOCH_2Ph), 0.23~0.06 (m, 3H, SiCH_3)。

按照上述步骤, 更换为 1NpMMA 单体制得 $\text{PMTFPS}_m\text{-}b\text{-}P1\text{NpMMA}_n$ 。 $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz), δ : 8.03~7.10 (m, 7H, NpH), 5.44~5.16 (s, 2H, COOCH_2Np), 0.23~0.06 (m, 3H, SiCH_3)。同样地, 更换为 AnMMA 单体制得 $\text{PMTFPS}_m\text{-}b\text{-}P\text{AnMMA}_n$, $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz), δ : 8.44~6.72 (m, 9H, AnH), 6.09~5.09 (s, 2H, COOCH_2An), 0.23~0.06 (m, 3H, SiCH_3)。

1.3 结构表征与性能测试

FTIR 测试: 采用金刚石衰减全反射 (ATR) 附件对样品进行 FTIR 测试, 扫描次数为 32 次, 波数为 4000~500 cm^{-1} 。 $^1\text{HNMR}$ 测试: 超导磁场强度为 14.1 T, 工作频率 600 MHz, 所有样品均以氘代氯仿 (CDCl_3) 为溶剂, 室温测试。GPC 测试: 配有 RID-20A 示差折光检测器、CTO-20A 恒温箱、DGU-20A₃ 脱气机、LC-20AD 输液单元、SIL-20A 自动进样器和 3 根色谱柱 (GPC-805、GPC-803 及 ShimNex CS C18 G), 由 5 个窄分散聚甲基丙烯酸甲酯标准品构建校准曲线, 在 40 °C 下以 1 mL/min THF 为洗脱剂, 测试前使用 0.22 μm 有机滤膜对样品溶液进行过滤。TGA 测试: 在 20 mL/min 氮气气氛下, 升温速率为 10 °C/min, 收集 30~630 °C 的热重数据。DSC 测试: 在 20 mL/min 氮气气氛下, 以 10 °C/min 的加热和冷却速率进行 2 个升降温过程, 测试温度 0~190 °C, T_g 由第 2 次升温测试数据确定。SAXS 测试: 配备 Primux 100 微焦斑 X 射线源 ($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.154$ nm, 光源工作功率为 50 W), 双 Ge 晶体狭缝无散射准直系统, EIGER 2R 1M 探测器, 样品至探测器的距离通过山萘酸银标准品进行精确校准, 室温检测。SAXS 样品制备: 以 THF 为溶剂, 将聚合物配成质量分数为 5% 的 THF 溶液, 均匀地浇铸于 1 cm×1 cm 的抛光硅片基底上, 在室温下缓慢干燥 48 h, 随后转移至真空烘箱中, 于 80~200 °C 下退火 24 h, 用液氮急冻后收集样品。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

鉴于所制备均聚物的 FTIR 谱图特征基本一致, 以 $F_{28.55}\text{-CTA}$ 为例进行说明。图 1 为 $F_{28.55}\text{-SiH}$ 、 $F_{28.55}\text{-OH}$ 及 $F_{28.55}\text{-CTA}$ 的 FTIR 谱图。

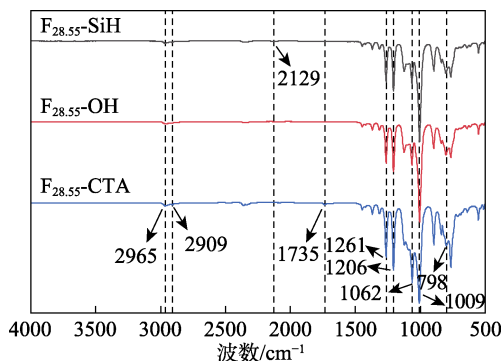


图 1 $F_{28.55}\text{-SiH}$ 、 $F_{28.55}\text{-OH}$ 及 $F_{28.55}\text{-CTA}$ 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of $F_{28.55}\text{-SiH}$, $F_{28.55}\text{-OH}$ and $F_{28.55}\text{-CTA}$

由图 1 可见, $F_{28.55}\text{-SiH}$ 的 FTIR 谱图中, 2129 cm^{-1} 处峰对应于 $\text{Si}-\text{H}$ 键的伸缩振动, 由于硅氢键数

量占比小, 故特征峰不明显, 1261 和 798 cm^{-1} 处峰分别归属为 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 的弯曲振动和摇摆振动, 1206 cm^{-1} 处峰源自三氟丙基侧链中 $\text{C}-\text{F}$ 键的伸缩振动, 1062 与 1009 cm^{-1} 处的宽峰为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 主链的不对称伸缩振动, 2965 和 2909 cm^{-1} 处峰则对应于主链及侧链中 $\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动。上述结果初步支持硅氢封端聚三氟丙基甲基硅氧烷的合成。 $\text{F}_{28.55}\text{-OH}$ 的 FTIR 谱图中, 2129 cm^{-1} 处 $\text{Si}-\text{H}$ 的特征峰完全消失, 表明硅氢加成反应已完成, 同时保留三氟丙基及硅氧烷主链的特征吸收峰, 说明反应过程中聚合物的主链及侧链结构未发生明显降解。 $\text{F}_{28.55}\text{-CTA}$ 的 FTIR 谱图中, 1735 cm^{-1} 处新增特征峰归属于酯基中 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动, 表明二硫代酯链转移剂基团通过酯化反应被成功引入, 而原有特征峰 ($\text{C}-\text{H}$ 、 $\text{C}-\text{F}$ 及 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) 仍清晰可见, 进一步证明修饰过程中未破坏聚合物主链及侧链结构的完整性。综上, FTIR 定性结果初步表明, 通过硅氢加成及酯化反应制备了大分子链转移剂, 为后续可控自由基聚合提供了功能化先驱体。

2.2 ^1H NMR 分析

图 2a~c 分别为 $\text{F}_{28.55}\text{-SiH}$ 、 $\text{F}_{28.55}\text{-OH}$ 、 $\text{F}_{28.55}\text{-CTA}$ 的 ^1H NMR 谱图。 $\text{F}_{28.55}\text{-SiH}$ 的谱图 (图 2a) 中三氟丙基质子、硅甲基质子及正丁基质子信号峰均清晰可见, $\delta\ 4.76\sim 4.66$ 处为硅氢峰, 表明封端反应完成, 其与 $\delta\ 0.61\sim 0.55$ 处对应于主链中硅原子邻位的亚甲基质子峰的峰面积之比为 $0.98:2$ (理论比为 $1:2$), 表明封端效率达 98% 。

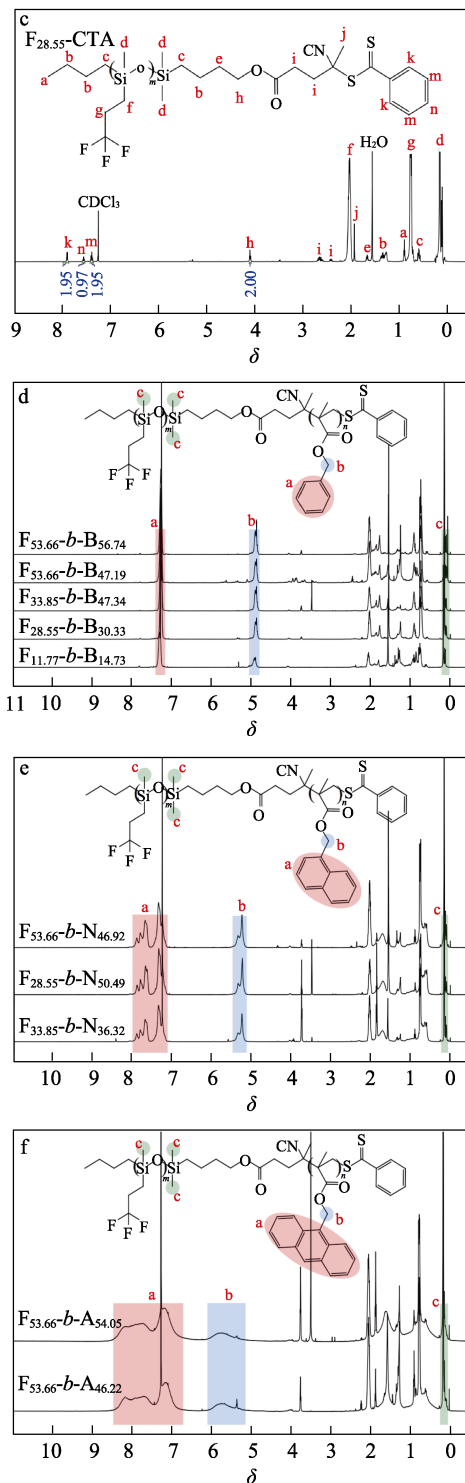
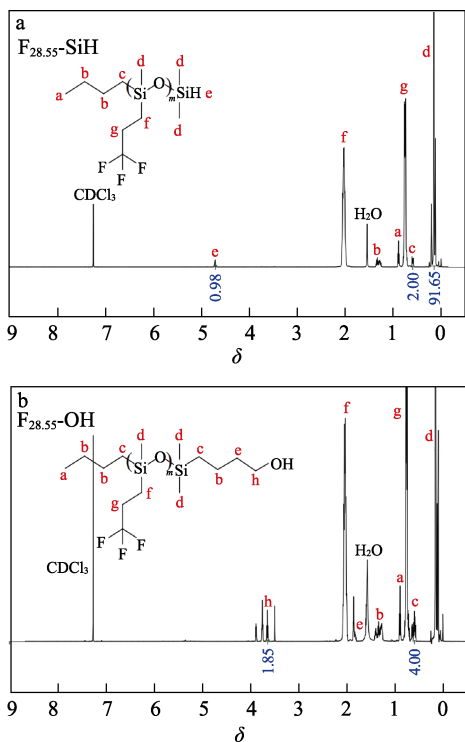


图 2 $\text{F}_{28.55}\text{-SiH}$ (a)、 $\text{F}_{28.55}\text{-OH}$ (b)、 $\text{F}_{28.55}\text{-CTA}$ (c)、 $\text{F}_m\text{-b-B}_n$ (d)、 $\text{F}_m\text{-b-N}_n$ (e) 和 $\text{F}_m\text{-b-A}_n$ (f) 的 ^1H NMR 谱图
Fig. 2 ^1H NMR spectra of $\text{F}_{28.55}\text{-SiH}$ (a), $\text{F}_{28.55}\text{-OH}$ (b) and $\text{F}_{28.55}\text{-CTA}$ (c), $\text{F}_m\text{-b-B}_n$ (d), $\text{F}_m\text{-b-N}_n$ (e) and $\text{F}_m\text{-b-A}_n$ (f)

$\text{F}_{28.55}\text{-OH}$ 的谱图 (图 2b) 中, $\delta\ 4.76\sim 4.66$ 处硅氢峰完全消失, $\delta\ 3.68\sim 3.61$ 处新出现羟基邻位亚甲基的质子峰, 其与主链中硅原子邻位的亚甲基质子峰的峰面积比为 $1.85:4$ (理论比为 $2:4$), 证实硅氢加成定量反应。 $\text{F}_{28.55}\text{-CTA}$ 的谱图 (图 2c) 中羟

基邻位亚甲基质子峰移至 δ 4.13~4.08 处, 且 δ 7.94~7.36 处新出现苯环质子峰, 其中 δ 7.94~7.36 与 δ 4.13~4.08 处峰面积之比为 0.97 : 2 (理论比为 1 : 2), 表明成功引入链转移剂官能团。氟硅氧烷主链特征峰稳定, 表明结构未受损。以上数据证实了大分子链转移剂成功合成。均聚物聚合度数据汇总于表 1。

嵌段共聚物 F_m-b-B_n 、 F_m-b-N_n 和 F_m-b-A_n 的 ^1H NMR 谱图如图 2d~f 所示。图 2d 中, δ 7.37~7.14 和 δ 5.06~4.80 处峰分别对应苯环质子及其相邻亚甲基质子; 通过 δ 5.06~4.80 处亚甲基质子与 δ 0.23~0.06 处硅甲基质子的峰面积之比可计算出 PBzMA 的聚合度。

表 1 均聚物的表征数据
Table 1 Characterization data of homopolymers

样品	DP ₁ ^①	M _n ^② /10 ³	D ^③	样品	DP ₁ ^①	M _n ^② /10 ³	D ^③
F _{11.77} -SiH	11.77	2.00	1.10	F _{33.85} -SiH	33.85	5.45	1.11
F _{11.77} -OH	11.77	2.08	1.11	F _{33.85} -OH	33.85	5.53	1.13
F _{11.77} -CTA	11.77	2.34	1.08	F _{33.85} -CTA	33.85	5.79	1.06
F _{28.55} -SiH	28.55	4.63	1.13	F _{53.66} -SiH	53.66	8.55	1.20
F _{28.55} -OH	28.55	4.70	1.12	F _{53.66} -OH	53.66	8.62	1.13
F _{28.55} -CTA	28.55	4.96	1.08	F _{53.66} -CTA	53.66	8.88	1.11

①由 ^1H NMR 测定 PMTFPS 嵌段的聚合度; ②由 ^1H NMR 测定的聚合度计算出均聚物的数均相对分子量 (简称分子量); ③由 GPC 测定的聚合分散性指数。下同。

类似地, 图 2e、f 中芳香环萘和蒽中的质子峰及其相邻亚甲基质子峰均很明显, 表明成功合成

了目标嵌段共聚物。嵌段共聚物聚合度数据汇总于表 2。

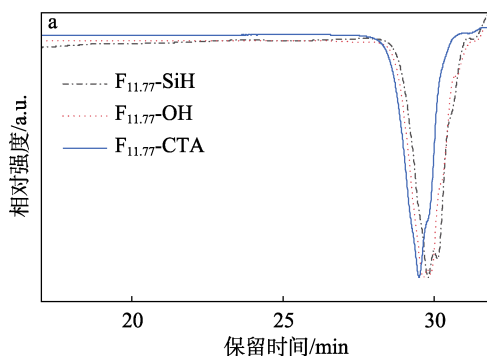
表 2 嵌段共聚物的分子结构与形貌数据
Table 2 Molecular and morphological characterization data of block copolymers

样品	DP ₁	DP ₂ ^①	M _n /10 ³	D	f _{PMTFPS} ^②	N ^③	d ^④ /nm	形貌
F _{11.77} -b-B _{14.73}	11.77	14.73	4.88	1.08	0.43	51.2	9.7	层状相
F _{28.55} -b-B _{30.33}	28.55	30.33	10.25	1.22	0.47	112.8	20.3	层状相
F _{33.85} -b-B _{47.34}	33.85	47.34	14.08	1.16	0.40	157.6	—	混合相
F _{53.66} -b-B _{47.19}	53.66	47.19	17.14	1.19	0.52	191.4	27.3	层状相
F _{53.66} -b-B _{56.74}	53.66	56.74	18.83	1.18	0.47	211.5	28.6	层状相
F _{33.85} -b-N _{36.32}	33.85	36.32	13.96	1.20	0.40	162.6	—	无序
F _{28.55} -b-N _{50.49}	28.55	50.49	16.33	1.29	0.29	194.3	—	无序
F _{53.66} -b-N _{46.92}	53.66	46.92	19.45	1.43	0.46	227.2	33.1	层状相
F _{53.66} -b-A _{46.22}	53.66	46.22	21.6	1.48	0.41	247.3	—	无序
F _{53.66} -b-A _{54.05}	53.66	54.05	23.76	1.46	0.37	273.6	—	无序

①由 ^1H NMR 测定的聚甲基丙烯酸酯类嵌段聚合度; ②基于密度 $\rho(\text{F})=1.28 \text{ g/cm}^3$ 、 $\rho(\text{B})=1.18 \text{ g/cm}^3$ 、 $\rho(\text{N})=1.11 \text{ g/cm}^3$ 及 $\rho(\text{A})=1.16 \text{ g/cm}^3$ 计算出 PMTFPS 嵌段的体积分数; ③基于 0.118 nm^3 参考体积计算的总聚合度; ④域间距 (d) 是根据公式 $d=2\pi/q^*$ 计算, 其中 q^* 为一级峰的最高峰强所对应的横坐标值; 无明确相结构样品不存在 d 值, 用 “—” 表示。

2.3 GPC 分析

均聚物和嵌段聚合物的 GPC 谱图见图 3。由于 PMTFPS 均聚物的折光率低于流动相 THF, 故 GPC 流出曲线 (图 3a~d) 均呈现为负峰 (倒置的峰)。以 F_{28.55}-SiH (图 3b) 为例进行说明, 其 GPC 曲线显示单峰窄分布 ($D=1.13$, 表 1), 表明单体 F3 的阴离子聚合过程具有良好的可控性。经端基功能化后, F_{28.55}-OH 和 F_{28.55}-CTA 的分散度略降至 1.12 和 1.08 (表 1), 是纯化过程进一步去除低分子量聚合物所致。



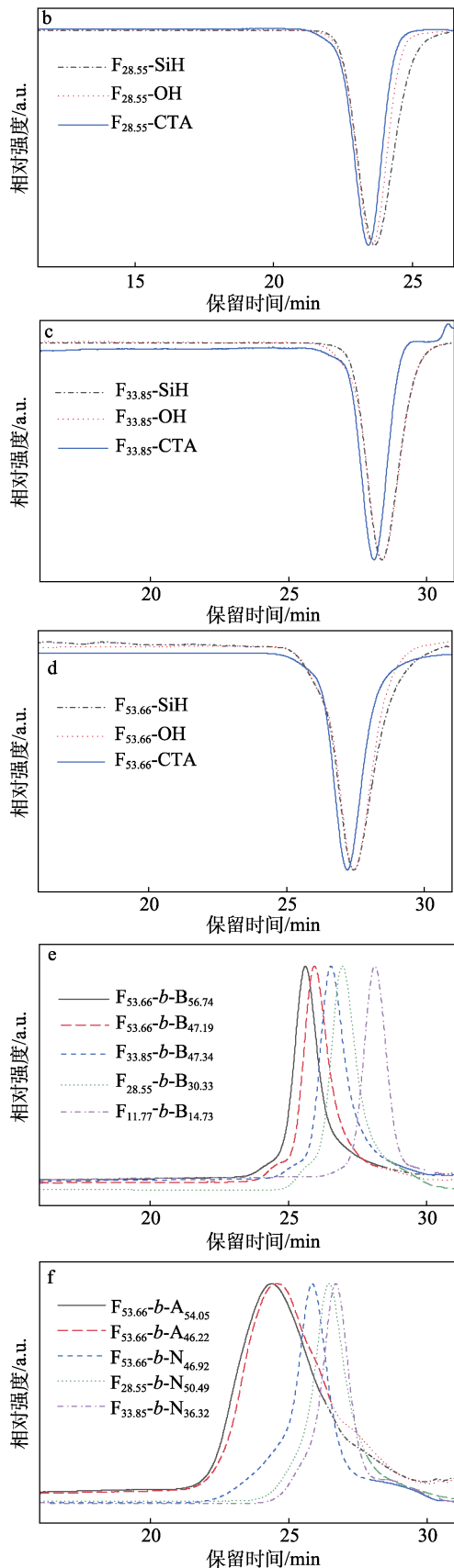


图 3 $F_{11.77}$ -SiH/OH/CTA (a)、 $F_{28.55}$ -SiH/OH/CTA (b)、 $F_{33.85}$ -SiH/OH/CTA (c)、 $F_{53.66}$ -SiH/OH/CTA (d)、 F_m - b - B_n (e) 和 F_m - b - A_n/N_n (f) 的 GPC 曲线
 Fig. 3 GPC curves of $F_{11.77}$ -SiH/OH/CTA (a), $F_{28.55}$ -SiH/OH/CTA (b), $F_{33.85}$ -SiH/OH/CTA (c), $F_{53.66}$ -SiH/OH/CTA (d), F_m - b - B_n (e) and F_m - b - A_n/N_n (f)

嵌段聚合物的 GPC 曲线 (图 3e、f) 显示为正峰信号, 保留时间显著左移, 说明形成了嵌段共聚物而不是简单的两种均聚物混合。随着侧链刚性结构空间位阻的增大, BCP 的分散性也逐渐增大 (表 2)。

2.4 TGA 分析

由于分子量差异对嵌段共聚物热学性质的影响较小, 因此选取单一代表性样品进行热学性质表征, 并用于指导退火温度的设定。图 4 为嵌段共聚物 $F_{28.55}$ - b - $B_{30.33}$ 、 $F_{33.85}$ - b - $N_{36.32}$ 和 $F_{53.66}$ - b - $A_{46.22}$ 的 TGA 曲线。这 3 种嵌段共聚物的初始热分解温度 (以失重 3% 时的温度为基准, $T_{d3\%}$) 分别为 275、255 和 253 °C, 高于导向自组装光刻技术的常用热退火温度区间 (<250 °C), 表明其热稳定性可充分满足 DSA 工艺的加工需求。

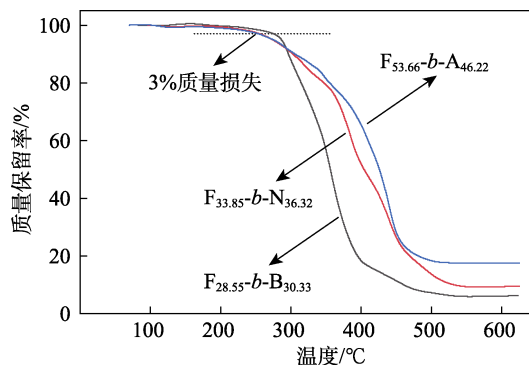


图 4 $F_{28.55}$ - b - $B_{30.33}$ 、 $F_{33.85}$ - b - $N_{36.32}$ 和 $F_{53.66}$ - b - $A_{46.22}$ 的 TGA 曲线
 Fig. 4 TGA curves of $F_{28.55}$ - b - $B_{30.33}$, $F_{33.85}$ - b - $N_{36.32}$ and $F_{53.66}$ - b - $A_{46.22}$

2.5 DSC 分析

图 5 为嵌段共聚物 $F_{28.55}$ - b - $B_{30.33}$ 、 $F_{33.85}$ - b - $N_{36.32}$ 和 $F_{53.66}$ - b - $A_{46.22}$ 的 DSC 曲线。由于 PMTFPS 嵌段的 T_g 低于检测范围 (<0 °C), 因此聚焦于聚甲基丙烯酸酯类嵌段的 T_g 测定以指导退火温度。

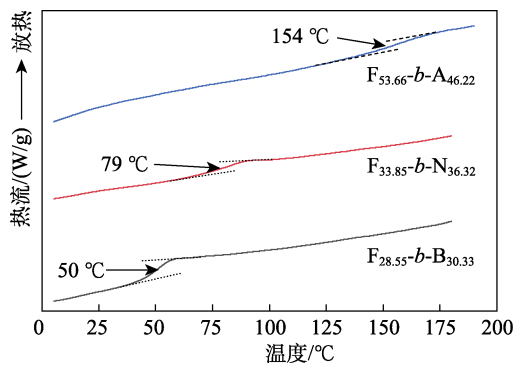


图 5 $F_{28.55}$ - b - $B_{30.33}$ 、 $F_{33.85}$ - b - $N_{36.32}$ 和 $F_{53.66}$ - b - $A_{46.22}$ 的 DSC 曲线
 Fig. 5 DSC curves of $F_{28.55}$ - b - $B_{30.33}$, $F_{33.85}$ - b - $N_{36.32}$ and $F_{53.66}$ - b - $A_{46.22}$

结果显示, PBzMA、P1NpMMA 和 PAnMMA 嵌

段的 T_g 依次为 50、79 和 154 °C，呈递增趋势，此差异主要归因于侧链结构的空位阻增大。显然，芳香类嵌段的引入显著提升了材料的 T_g ，使 PMTFPS（液态特性）转变为具有明确热塑性的固态材料，从而赋予其可控的成膜性与热退火加工性。

2.6 SAXS 分析

根据 TGA 和 DSC 结果，对不同的 BCP 设定差异化退火温度： F_m-b-B_n （除 $F_{11.77-b-B_{14.73}}$ 为 80 °C 外，其余均为 110 °C）、 F_m-b-N_n （140 °C）及 F_m-b-A_n （200 °C）。

图 6 为退火后嵌段共聚物的 SAXS 结果，其中苾基系列 BCP 具有优异的自组装性能。如 $F_{11.77-b-B_{14.73}}$ 的一级峰 ($q^*=0.65 \text{ nm}^{-1}$) 与二级峰的峰位比（从低级至高级峰，每级峰的最高峰强所对应 q 值的比值）为 1 : 2，属于层状相结构，对应域间距为 9.7 nm（表 2），特征尺寸为 $d/2=4.9 \text{ nm}$ [较传统 PS-*b*-PMMA（11 nm）^[23] 缩小 55%]；更高分子量的样品（ $F_{28.55-b-B_{30.33}}$ 、 $F_{53.66-b-B_{47.19}}$ 及 $F_{53.66-b-B_{56.74}}$ ）也同样形成高度有序的层状结构 [域间距分别为 20.3、27.3 及 28.6 nm（表 2）]，但 $F_{33.85-b-B_{47.34}}$ 则显示混合相特征（峰位比 $2^{0.5} : 3^{0.5} : 8^{0.5}$ ），推测为层状相与双金刚石相共存。相比之下，萘甲基系列 BCP 中仅有高分子量的样品（ $F_{53.66-b-N_{46.92}}$ ）出现弱层状相峰（ $d=33.1 \text{ nm}$ ），而蒽甲基系列全衍射峰。苾基、萘甲基和蒽甲基系列 BCP 的自组装性能递减，这或许是由于多环芳烃空位阻效应的增大，削弱了嵌段间不相容性，而高 T_g 所导致的动力学壁垒也阻碍了自组装过程。相关数据汇总于表 2 中。

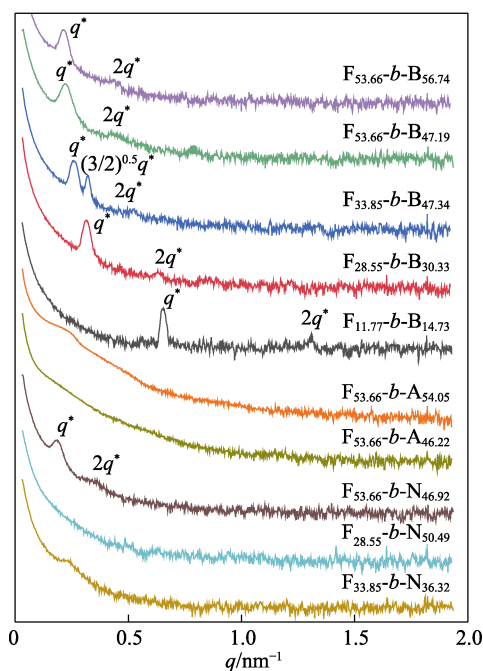


图 6 嵌段共聚物的 SAXS 曲线
Fig. 6 SAXS curves of block copolymers

基于 Flory-Huggins 相分离理论，在体积分数相近的强偏析嵌段共聚物体系中，微相分离的 d 与聚合度 (N) 的 2/3 次方成正比。为验证苾基嵌段共聚物（PMTFPS-*b*-PBzMA）的偏析性质，对表 2 中的 d 与 N 进行幂律拟合，结果见图 7。

图 7 结果显示， $d \propto N^{0.62}$ ($R^2=0.98675$)，拟合指数为 0.61936，约为 0.62，与理论值 0.667 接近，表明该体系具有强微相分离倾向。这一特性与其自组装形成的高分辨率层状相结构（最小特征尺寸 4.9 nm）直接关联。

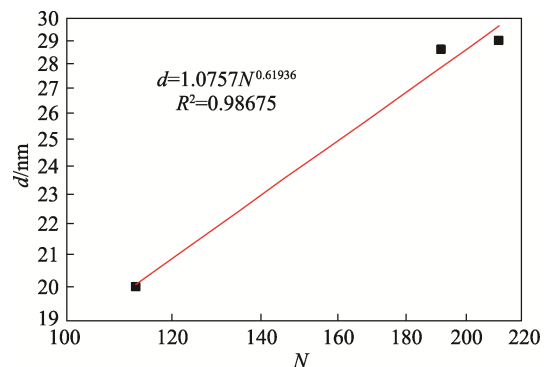


图 7 d 与 N 的拟合曲线
Fig. 7 Fitting curve of d and N

3 结论

(1) 基于氟硅同嵌段设计，成功开发了 PMTFPS-*b*-PBzMA、PMTFPS-*b*-P1NpMMA、PMTFPS-*b*-PAnMMA 系列嵌段共聚物。其中，苾基类 BCP 展现出最优自组装性能，在 80~110 °C 退火即可形成高度有序的层状相 ($d=9.7\sim 28.6 \text{ nm}$)，其拟合指数为 0.62，与 Flory-Huggins 理论预测 (0.667) 接近，证实嵌段间强相分离倾向。而萘甲基与蒽甲基类 BCP 因空位阻及高 T_g 限制，自组装能力显著下降。

(2) PMTFPS-*b*-PBzMA 的最小特征尺寸为 4.9 nm，且其氟硅嵌段具备高抗蚀刻性，无需依赖 SIS 等复杂工艺。这一特性规避了现有含氟体系刻蚀性能与分辨率的矛盾，在 DSA 领域具有重要应用价值。

(3) 尽管 PMTFPS 的低表面能特性有助于提高嵌段间的不相容性，但也导致薄膜自组装中取向控制困难（易平行于衬底），后续需用中性衬底和顶涂层对垂直取向进行深入研究。

参考文献：

- [1] BATES C M, MAHER M J, JANES D W, *et al.* Block copolymer lithography[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(1): 2-12.
- [2] RASAPPA S, SCHULTE L, NDONI S, *et al.* Directed self-assembly of a high- χ block copolymer for the fabrication of optical nanoresonators[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(38): 18306-18314.