

中国科学院长春应用化学研究所

博士学位论文

聚合物薄膜的表面形态结构及相关纳米材料制备

姓名：赵军钊

申请学位级别：博士

专业：高分子化学与物理

指导教师：姜炳政;安立佳

20041201

摘 要

题目： 聚合物薄膜的表面形态结构及相关纳米材料制备

作者： 赵军钗 （高分子化学与物理专业）

导师： 姜炳政 研究员

安立佳 研究员

蒋世春 博士

本工作主要从实验上探索了基板、溶液浓度、溶剂性质、组成对均聚物、嵌段共聚物以及嵌段共聚物与均聚物共混薄膜表面形态结构的影响。在此基础上，又以嵌段共聚物薄膜为模板，制备了多种纳米粒子。

用原子力显微镜(AFM)研究了超稀 PS 溶液在固体基板上的表面形貌、表面粗糙度及其润湿性质。研究发现：在所用 PS 分子量范围内 (1) 随分子量的增加，退火前 PS 微区的平均直径增加，而平均高度减小。退火后 PS 微区的平均直径减小，而平均高度增加。(2) 首次观察到：薄膜的表面粗糙度 (R_a) 除了与溶剂的蒸汽压及所用基板有关外，还和溶剂的偶极矩有关。无论在 Si 片还是 mica 上，当所用溶剂具有相近的偶极矩不同的蒸汽压时，蒸汽压越小，表面 R_a 也越小；当所用溶剂具有相近的蒸汽压不同的偶极矩时，偶极矩越大，表面 R_a 就越小。对所用的每一种溶剂，Si 片上薄膜的 R_a 均大于 mica 上薄膜的 R_a ，这可能是由 Si 片表面的粗糙度大于 mica 表面的粗糙度引起的。

以 PS-b-P4VP 嵌段共聚物为研究对象，探索了共聚物组成、基板、溶液浓度和溶剂对薄膜表面形貌的影响，并对非对称 PS-b-P4VP 薄膜在甲醇蒸气下表面形貌随时间的演变过程进行了观察。首次观察到：本体为柱状结构的 PS-b-P4VP 薄膜，随着在甲醇蒸气中处理时间的增加，形貌从无特征表面、凹陷结构和条带共存的杂化形貌、条状微区、六方排列的凹陷结构、再到条状微区的转变。不同膜厚其形貌转变程度亦不同，膜越厚观察到的形貌转变就越多。而对于厚度约为 18.6nm 本体为球状结构的 PS-b-P4VP 薄膜，当在甲醇蒸气中退火时，只观察到

了六方排列的凹陷结构并且这种结构不随退火时间的增加而改变。

通过对不同组成 PS-b-P4VP/hPS 混合物薄膜在云母和石墨上表面形貌的研究,首次观察到:在云母基板上随混合物中 ϕ_{PS} 的增加,表面形貌经历着由六方有序的球状微区向条状结构再向球状微区最后到宏观相分离结构的转变;而在石墨基板上,随 ϕ_{PS} 的增加,表面形貌逐渐由条带结构向球状结构转变,未观察到明显的宏观相分离。

以 PS-b-P4VP 胶束薄膜为模板合成了 Ag-Pd 及 ZnO 纳米结构,并对不同表面活性剂包裹的 CdSe 在 PS-b-P4VP 薄膜中的选择性分布进行了探索。

以 PS-b-P4VP 胶束薄膜为研究对象研究了溶剂蒸气及酸溶液对其表面形貌的影响。实验结果表明,除了甲醇蒸气,用一元酸处理薄膜也能得到纳米孔结构。

关键词: 聚合物薄膜; 表面形貌; 纳米结构。

Abstract

Title: Surface morphology of polymer thin films and the related nano-structured preparation

Author: Junchai Zhao (Major: Polymer Chemistry and Physics)

Directed by: Prof. Bingzheng Jiang

Prof. Lijia An

Dr. Shichun Jiang

In this work, effects of substrate, solution concentration, solvent, and composition on the surface morphology of homo polymer, diblock copolymer and blends of diblock copolymer/homo polymer were investigated experimentally. Nano-structured preparation based on diblock copolymer thin films was also studied.

Surface morphology, surface roughness (R_a) and wettability of PS ultradilute solution on solid substrates were investigated by means of AFM. It was found that within the measured molecular weights of PS, (1) with increasing molecular weights, before annealing, the average diameter of PS domains increased and height decreased. But after annealing, the average diameter of PS domains decreased while height increased. (2) It was first found that besides the vapor pressure of the solvent and the used substrates, surface roughness (R_a) is also related to the dipole moment of the solvent. No matter on Si or on the mica, when the used solvents have similar dipole moment but different vapor pressure, the R_a decreased with the decreasing of vapor pressure. But when the used solvents have similar vapor pressure but different dipole moment, the R_a decreased with the increasing of dipole moment. The R_a of the films on Si is larger than that on mica with different used solvents, which can be due to the larger surface roughness of Si itself than that of mica.

PS-b-P4VP was chosen as a model system. Effects of copolymer composition, substrate, solution concentration and solvent on the surface morphology of this block copolymer film were investigated. Moreover, time development of the surface morphology of thin asymmetric PS-b-P4VP films under methanol vapor was also studied. It was first found that for PS-b-P4VP with cylindrical bulk morphology, as

“annealing” time progressed, the surface morphology underwent transitions from a featureless morphology to a hybrid structure of cylinders and spherical pits, to cylinders, to nanoscale depressions, back to cylinders again. The transitions observed were determined by the film thickness. The thicker the film is, the more transitions would be observed. For PS-*b*-P4VP (film thickness ~18.6nm) with spherical bulk morphology, it displayed nanoscale depressions with the “annealing” time increasing.

Surface morphologies of different compositions of PS-*b*-P4VP/PS blend film on mica and graphite were also investigated. It was first observed that on mica with ϕ_{PS} increasing, transitions of surface morphology from hexagonally packed spherical domains, to cylindrical structures, back to spheres again, and to structures of macrophase separation were observed in turn. But on graphite, with ϕ_{PS} increasing transitions from cylinders to spheres appeared, and evident macrophase separation was suppressed.

Using PS-*b*-P4VP diblock copolymer as templates, we synthesized the Ag-Pd, and ZnO nanostructures. And the selective distribution of CdSe capped by different surfactants in PS-*b*-P4VP diblock copolymer film was also investigated.

Effects of solvent vapor and acid solutions on the morphology of PS-*b*-P4VP micellar films were studied. It was found that in addition to methanol vapor, the nanoscale depressions can also be obtained when using unitary acids.

Keywords: polymer thin films; surface morphology; nanostructures.

本论文的研究工作得到国家自然科学基金委员会(20074037, 50027001, 50303017, 50373044, 50390090, 59825113), 科技部(G1999064800, 2003CB615600, 2002CCAD4000) 和科学院(KJCX2-SW-H07)的资助。

第一章 文献综述

聚合物薄膜在许多技术领域中的应用越来越广泛，并发挥着重要作用，如：电子装置中的超薄介电层、光学防反射涂层、无润湿表面、润滑剂、粘接剂和生物相容性表面等。对于由两个或多个不相容链段构成的嵌段共聚物，链段间化学键的相连使其只能在纳米尺度上发生相分离。依靠分子量和组成，嵌段共聚物可形成球状、柱状、片层结构或更复杂的结构，其特征尺寸在 10~100nm 之间[1]。在适当的条件下，薄膜可展现出高度有序的化学功能性表面，这在纳米技术领域有非常重要的意义。如：可作为纳米反应器，用于制备光子晶体[2-3]、高密度存储介质、金属、半导体、超强磁性的纳米结构材料[4]等。由于在科学中的重要意义和技术上广阔的应用前景，嵌段共聚物受到了越来越广泛的关注。

文献对嵌段共聚物的本体结构形貌已进行了深入细致的研究，近年来开展了对基板支撑的薄膜形貌的研究[5]。一般来说，薄膜的形貌主要依赖于三个因素：膜厚，表面能和界面能，以及表征不相容程度的 Flory-Huggins 相互作用参数 χ 。由于嵌段共聚物薄膜中相邻微区的相互联系，边界表面的影响可以传递很远，不仅仅是表面附近区域，甚至可以影响整个膜。从各个方面来看，研究嵌段共聚物薄膜的表面形态结构及其影响因素显得尤为重要。

1.1 均聚物聚苯乙烯薄膜的研究进展

1.1.1 润湿和去润湿

文献中大部分以均聚物聚苯乙烯(PS)为研究对象来研究润湿和去润湿现象。Reiter 通过研究发现，当硅基底上的 PS 薄膜（厚度<100nm）在其玻璃化转变温度以上退火时，就会发生去润湿现象。并且在退火过程中，观察到了三个不同的阶段：首先，光滑的膜由于产生圆形的洞而破裂。接着，洞增长并且产生边缘，这些边缘逐渐连接形成蜂窝状的结构。最后，由于 Rayleigh instability 边缘破裂形成液滴[6-8]。为什么当聚合物薄膜在其玻璃化温度以上退火时会发生去润湿现象呢？薄膜的稳定性可以用铺展系数 S 来衡量，

$$S = \gamma_s - (\gamma_c + \gamma_{cs}) \quad (1.1)$$

其中， γ_s 是基板的表面自由能， γ_c 是薄膜的表面自由能， γ_{cs} 是薄膜和基板间的界面能。如果 S 为正值，则薄膜润湿基板；如果 S 为负值，则薄膜去润湿基板。除了表面能和界面能，薄膜的厚度对去润湿也有很大影响。对于较厚的膜（厚度 $>$ 微米），由于重力膜呈稳定或亚稳定态。而对于较薄的膜，分子间力占优势。代表 van der Waals 力的分解压可以通过调整膜厚来缩小自由能，而代表表面张力的 Laplace 压力则可使膜保持平坦。如果分解压大于 Laplace 压力，则膜不稳定，表现为去润湿。反之，当分解压小于 Laplace 压力时，膜稳定，表现为润湿。

关于去润湿过程中膜破裂的机理有三种[9]：旋节分解、粒子成核、以及分层成核。其中第一种旋节分解是膜破裂的主要方式，当周围环境有杂质存在时，粒子成核变得明显。近来，Seemann 等[10]用原子力显微镜原位观察了 spinodal 去润湿现象，详细描述了 Si 片上 3.9nm 的 PS(2K) 薄膜退火时整个结构的进化过程。

Muller-Buschbaum 等[11]用 X 射线散射和中子散射研究了受限聚合物薄膜的去润湿。他们发现，当膜厚小于 $1/3R_g$ (R_g 为分子的无扰回转半径) 时，都会发生去润湿，并与样品的处理方法无关。但是，对于没有受限的薄膜，去润湿却和样品的处理方法有关，当其在玻璃化转变温度(T_g)以上退火时，没有发生去润湿，但用甲苯蒸气处理时，却发生了去润湿。

1.1.2 表面形貌

对于固体基板上的 PS 形态，文献[12-14]报道了分子量、溶液浓度、和所用溶剂的影响。Stange 等[12]利用扫描隧道显微镜 (STM) 和原子力显微镜 (AFM) 研究了 Si 片上 PS 的形态。在低的溶液浓度下(0.0005 wt%)，观察到孤立的聚合物分子，并且其表观尺寸随分子量的增加而增大。当浓度大于 0.05 wt% 时，形成了连续的膜。在中等浓度的溶液中，聚合物分子聚集，形成二维 Voronoi tessellation-like 网络结构 (图 1.1)，并给出了解释这种结构的机理。

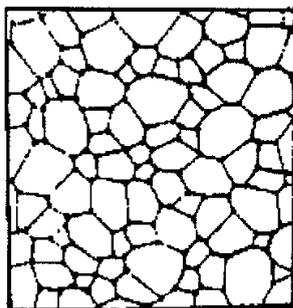


图1.1 Voronoi tessellation-like 网络结构图案：旋涂 0.025 wt %PS甲苯溶液所得膜的 STM 图像

关于不连续的 PS 薄膜，文献也有报道。Zhang 等[13]利用扫描隧道显微镜 (STM) 研究了吸附在石墨上的不连续 PS 薄膜。所吸附 PS 的大小可通过 STM 图像来估计，在低表面覆盖率的情况下，形貌为薄而平坦的约由 3~50 个 PS 分子组成的微岛。通过观察 PS 分子量对微岛尺寸的影响，认为得到的最小结构是单个的聚合物分子，这些单个分子的结构呈拉长的非对称形状，这与统计理论所预测的一致。

使用不同溶剂溶解 PS 旋涂制得的薄膜具有面内结构，并且表现出了不同的去润湿行为。当所用溶剂为环己烷时，旋涂后薄膜所呈现出的径向结构反映了旋涂过程中聚合物的流动情况，如图 1.2 所示。同样，运用高蒸发速率的溶剂 THF，旋涂的 PS 薄膜表面也是非均一的。不同溶剂和溶剂与基板间不同的接触角决定着最后所产生的薄膜形貌，同时也决定了不同的去润湿行为和由此产生的去润湿结构[14]。

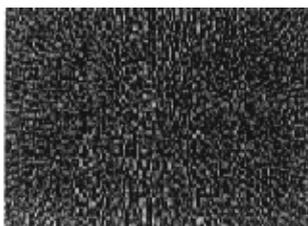
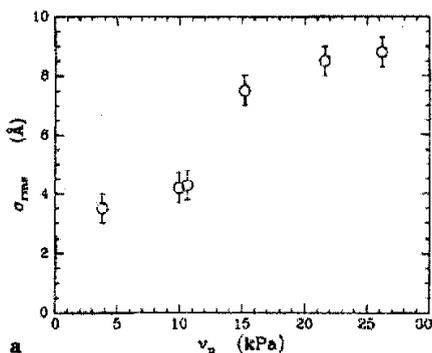


图 1.2 PS(28k)的环己烷溶液旋涂所得薄膜的光学显微镜图像

Muller-Buschbaum 等[15]研究了多种溶剂参数,如:粘度、表面张力、蒸汽压等对聚合物薄膜表面形貌结构的影响。表面形貌由表面粗糙度、膜的质量和粗糙度相关性共同决定。粗糙度(R_a)[16]是关于平均膜厚的绝对偏差的平均值,而且平均膜厚是与呈 Gaussian 分布粗糙度的均方根 RMS 值成比例的。它的定义如下式所示[17]:

$$R_a = \frac{1}{S_0} \iint |Z(X,Y) - Z_0| dXdY \quad (1.2)$$

其中, $Z(X,Y)$ 是被测点的高度值, Z_0 是测定面积内的平均高度, S_0 是测定面积的投影值。研究表明:表面粗糙度可以通过改变溶剂的蒸发速率来控制。蒸发速率快的薄膜没有足够的时间来填平和愈合由于溶剂的快速蒸发所引起 Marangoni instabilities[18]而产生的表面粗糙度。对于蒸发速率慢的溶剂,没有看到 Marangoni 流动。因此,膜表面是光滑的,表面粗糙度很小。文献上[15]已报道了各种溶剂参数和表面粗糙度之间的关系:表面粗糙度随溶剂蒸汽压的增加而增加。和蒸汽压相比,溶剂的粘度对表面粗糙度并没有起到太大的影响(如图 1.3)。同样,溶剂的表面张力对粗糙度也没有明显的影响。用旋涂的方法制备薄膜时,所用溶剂对薄膜的形貌有很大的影响。蒸汽压低和高的溶剂适用于制备较平滑的聚合物表面,而中等蒸汽压的溶剂却可产生特殊的表面结构,使聚合物表面的粗糙度和不均匀性大大增加。高挥发性的溶剂制备的薄膜要比低挥发性溶剂制备的薄膜的粗糙度大。薄膜的粗糙度不仅与所用溶剂有关,而且和所用基板也有关系,表面粗糙度小的基板产生的薄膜比较光滑平坦。应用混合溶剂能抑制某单一溶剂的缺点,可制备较平滑的薄膜[15]。



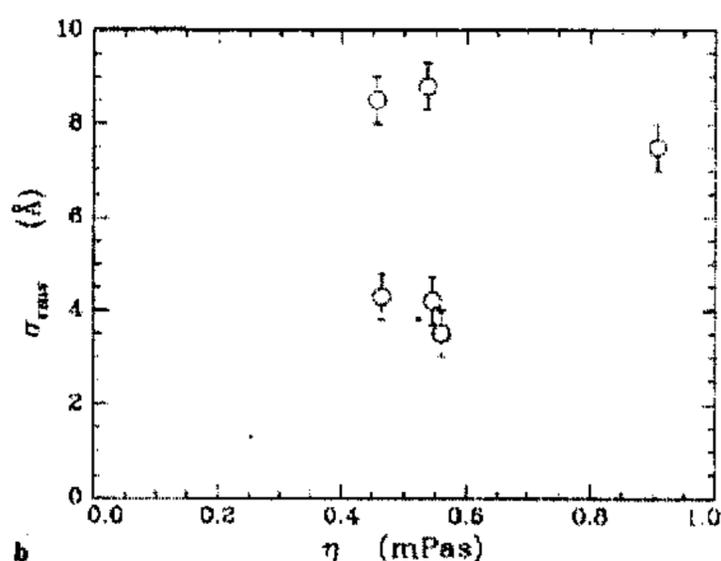


图 1.3 表面粗糙度 σ_{rms} 与 (a) 溶剂蒸汽压 V_p (b) 粘度 η 间的关系图

制备方法对 PS 薄膜的表面形貌和润湿性质是否有影响呢？固体表面的润湿性可以用 Yong 理论来表征，这个理论假定固体表面理想。然而，实际表面都不均匀且粗糙。特别在研究聚合物表面时，所用测试液体的接触角对表面形貌很灵敏，而表面形貌又强烈地依赖于薄膜制备中的一些过程参数（如：基板类型、溶液浓度、溶剂类型以及热处理等）。基板的化学性质影响 PS 薄膜的形貌，同时薄膜的润湿性也会发生变化。在低表面能的基板上，水与基板的接触角变小，从而润湿性增加。高沸点的溶剂有利于均匀薄膜的形成，热处理使 PS 薄膜发生去润湿，并且薄膜的不均匀性也增加[19]。

1.2 嵌段共聚物薄膜的研究进展

1.2.1 嵌段共聚物的化学结构[1]

嵌段共聚物的构筑单元(building block)

现代化学合成方法能使我们得到不同结构单元构筑的嵌段共聚物。通过调节不相容段的数目及分子链的序列（线性分子或支化分子），可以得到如下所示的 $(A-B)_n$ 型嵌段共聚物：（图 1.4）

$n=1$ 两嵌段共聚物

$n=2$ 三嵌段共聚物

$n=4$ 星型嵌段共聚物

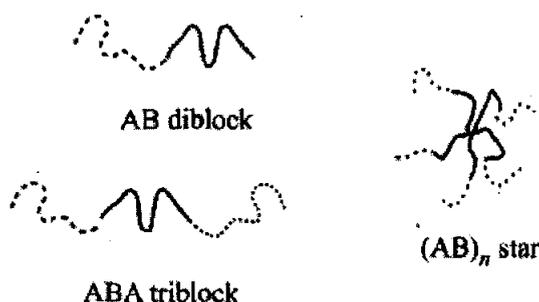


图1.4 嵌段共聚物的结构

上图所示的分子结构只是(A-B)_n型嵌段共聚物中多种分子结构的典型代表，而其它复杂的形貌都可以通过对建立在这些基本分子结构上的理论来解释。

合成两嵌段和三嵌段共聚物的首选方法是阴离子活性聚合，这种方法可以制备窄分子量分布的样品。1956年，Szwarc等[20]首次成功地用阴离子聚合的方法合成了嵌段共聚物。工业上用作合成橡胶的聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯(SBS)就是通过这种方法得到的。后来的缩聚反应，配位聚合(Ziegler-Natta为引发剂)等虽使嵌段共聚物的数量和种类都有所增加，然而阴离子聚合却是制备结构明确、单分散性嵌段共聚物的有效方法。

1.2.2 嵌段共聚物相分离的物理基础[1]

两嵌段共聚物是由两种不相容的长链分子通过化学键相连形成的，化学键的存在使得两段只能在纳米尺度上发生相分离称之为微相分离。微相分离的产生是由于组成嵌段共聚物的不同高分子链段在热力学上的不相容所致。以A-b-B两嵌段共聚物为例，不相容高分子间的混合熵非常小，并且分子量越大，混合熵就越小。因此，混合焓在相分离过程中占主导地位，即使A、B两段在化学组成或结构上有很小的差异就足够对混合自由能产生很大的影响，使A、B两相的混合在热力学上不利，从而导致微相分离的产生。混合自由能通常可以用相互作用参数 χ_{AB} 来描述；对于A-b-B两嵌段共聚物，其本体相行为由三个可控因素来确定：总的聚合度N，A组分的体积分数f，以及A、B段间的Flory-Huggins相互作用参数 χ 。其中N, f可以通过在合成中控制引发剂与单体的量及两单体的投料比来

调控。而 χ 的改变可以通过选择不同的聚合物对来实现。在有序—无序转变温度 (ODT) 以下, 对于 A-b-B 两嵌段共聚物, 改变 f , 微相分离的形貌也会改变。在平衡状态下, 紧密堆积的单分散两嵌段共聚物将以最小自由能的构象存在, 增加两段的 Flory-Huggins 相互作用参数 χ (通过降低温度来实现) 有利于减少 A、B 两段之间的接触。如果聚合度 N 足够大, A、B 两段之间接触的减少还可以通过局部组分的有序来实现, 而局部组分的有序是通过平动熵和构型熵的减小实现的。如果大大的减少 A、B 段的 Flory-Huggins 相互作用参数 χ 或者聚合度 N , 体系的熵就会占统治地位, 这样就会使得体系在组成上呈现无序相态。熵对体系自由能的贡献用 N^{-1} 来衡量, 而焓是由 A、B 段的 Flory-Huggins 相互作用参数 χ 来体现的。因此 N 和 χ 的乘积 χN 就可以表示嵌段共聚物的相态。对于对称的两嵌段共聚物 ($f=0.5$), 当 $\chi N \sim 10$ 时, 发生有序—无序转变。

根据不相容程度 χN 的大小, 可以把嵌段共聚物所处的状态分为两类: 弱分离体系(weak segregation limit, WSL), 即 χN 接近于 ODT 温度下的 $(\chi N)_{ODT}$ (对于 $f=0.5$ 的两嵌段共聚物为 10.5) 和强分离体系(strong segregation limit, SSL)。当 $\chi N \leq 10$ 时, 共聚物熔体呈无序态, A、B 两段之间的相互作用足够弱以至于单个高分子链的统计是无扰的, 也就是高斯链。随着 χN 值的增加, 焓和熵之间出现了一微弱的平衡, 无序到有序的相转变发生。这些表明: 在此转变附近, A、B 两段之间的相互作用足够弱, 单个高分子链处于无扰状态, 微区周期与 $N^{1/2}$ 成比例, 有序组成的分布呈正弦波状。我们称这样的体系为弱分离体系(weak segregation limit, WSL)。当前的有序—无序转变(order-disorder transition)理论是在弱分离体系这个假定下建立起来的。第二个极限体系是强分离体系(strong segregation limit, SSL), 它对应的情况是当 $\chi N \gg 10$ 时。这个体系具有很好的窄的界面宽度, 界面宽度为 $a\chi^{-1/2}$, 界面很明显, 几乎是纯组分的 A 微区和 B 微区。A、B 两段接触产生的相互作用能位于这些界面地区, 通过减小这些界面面积可缩小整个体系的自由能。但是, 减小界面面积必须在非压缩性及伸展链构型熵减小的条件下进行, 这些相反的作用力使链的构型受到干扰, 并且使微区的周期 D 与 N , χ , 和特征链段长度 a 之间的关系为 $D \sim aN^{2/3}\chi^{1/6}$ 。

在 ODT 温度以下, 对称性($f=0.5$)嵌段共聚物形成 A, B 交替的片层(LAM)排列。当两段的体积分数变得不匹配时, 曲面的形成在能量上有利。对于弱相分

离区，随着 $f-0.5$ 绝对值的增加，可以依次得到双连续的螺旋相(Gyroid)，六方堆积(HEX)的柱状相和体心立方(BCC)的球状相，这些相的平均界面曲率依次增大。在强的相分离区 SSL，对于聚苯乙烯(PS)-聚异戊二烯(PI)两嵌段共聚物， $f_{PS}<0.17$ 时，为 BCC； $0.17<f_{PS}<0.28$ 时，为 HEX； $0.28<f_{PS}<0.34$ 时，为 Gyroid 相； $0.34<f_{PS}<0.62$ 时，为 LAM； $0.62<f_{PS}<0.66$ 时，为 Gyroid 相； $0.66<f_{PS}<0.77$ 时，为 HEX； $f_{PS}>0.77$ 时，为 BCC。

通过对一系列 PS-*b*-PI 嵌段共聚物的研究，Foerster[21]和 Khandpur 等[22]绘出了该共聚物的相图(图 1.5) (实线为实验结果，虚线是实验结果的外推)，它可以帮助我们了解在不同组分及温度下嵌段共聚物存在的微观结构。

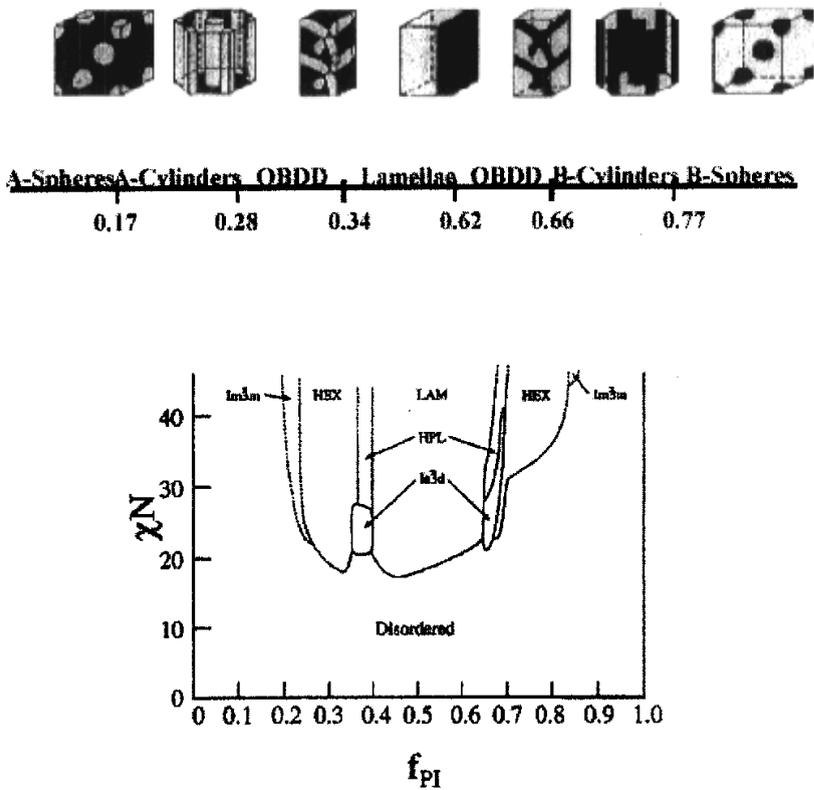


图 1.5 PS-PI 嵌段共聚物熔体在有序-无序(ODT)转变附近的相图

嵌段共聚物的微观结构可以由小角 X 射线光散射(small angle X-ray scattering, SAXS)，小角中子散射(small angle neutral scattering, SANS)，及透射电镜

(Transmission electron microscopy, TEM)联合确定。流变实验可以给出有序—无序转变温度,但却不能明确指出有序相的类型。

1.2.3 嵌段共聚物的本体相行为 [23]

1.2.3.1 实验研究

(1) 经典相结构

片层结构(Lamellar Phase)

片层结构是嵌段共聚物中最简单的有序结构,对于 $f_{PS}=0.6$ 的 PS-PI 两嵌段共聚物[22],其小角 X 射线散射花样为各向同性的 Debye-Scherrer 环,出现的峰位为 1: 2: 3: 4。从中计算出的片层结构的长周期为 $d=2\pi/q^*$, 每个片层结构的厚度可以通过片层结构的长周期和其对应的体积分数的乘积来得到。

六方堆积的柱状相(Hexagonally ordered cylinder)

Keller 等[24]对 PS-PB-PS 三嵌段共聚物($f_{PS}=0.24$) 的相行为进行了研究,发现其相结构为柱状的 PS, SAXS 的特征峰位出现在 $1: \sqrt{3}: \sqrt{7}: \sqrt{9}$ 处。

体心立方的球状相(Body Centered Cubic Spheres, BCC)

这种结构沿 [100] 方向的投影为四方对称性,沿 [111] 方向则为六方对称性。SAXS 的特征峰位出现在 $1: \sqrt{2}: \sqrt{3}: \sqrt{4}: \sqrt{5}$ [25]。

(2) 新发现的复杂相

近年来,人们观察到了嵌段共聚物新相结构,比如双连续的螺旋结构(gyroid)和带孔的层状结构(perforated lamellar phase)。双连续的螺旋结构被证明是热力学上稳定的相结构,而带孔的层状结构则是片层结构到双连续螺旋结构相转变过程的亚稳态[26]。

1.2.3.2 理论研究

(1) 强分离体系:

自洽场理论

(2) 弱分离体系:

平均场理论[27]

组分涨落理论[28]

白洽场理论[29]

1.2.4 嵌段共聚物薄膜

近来，对薄膜图案化的极大兴趣促使人们去寻找各种各样的新方法来控制嵌段共聚物薄膜的微结构。和本体相比，嵌段共聚物薄膜又涉及另外两个可控参数：膜厚及两种表面相互作用（聚合物和空气，聚合物和基板）。利用这两个参数能产生多种微结构。嵌段共聚物薄膜的形态主要由以下两个因素决定，界面相互作用和薄膜厚度与嵌段共聚物本体周期的匹配性。另外，也可通过溶剂与链段间的作用以及结构形成过程中的动力学来得到非平衡但却很有序的微结构。同时，图案化的基板也能诱发薄膜的有序性。下面逐一加以介绍。

1.2.4.1 表面诱导的侧向微相分离

Krausch[30]总结了近年来关于表面诱导嵌段共聚物有序的实验。其中 Zhu 等[31-33]人发现，在表面压的作用下，嵌段共聚物在 Langmuir-Blodgett 槽中的水面上形成了准二维侧向有序的排列。Li 等[34]报道了嵌段共聚物从选择性溶剂中吸附到固体表面上时也能形成类似的形貌(图 1.6)。

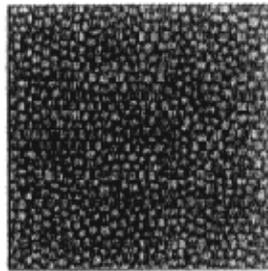


图1.6 浓度为 3mg/mL PS(800)-b-PVP(870)甲苯溶液在Si片上形成的纳米图案。

图像大小：2×2μm

近来，Spatz 等[35-37]发现，当嵌段共聚物从其非选择性溶剂中吸附到云母表面上时，也可形成类似于 Zhu、Li 观察到的形貌(图 1.7)。

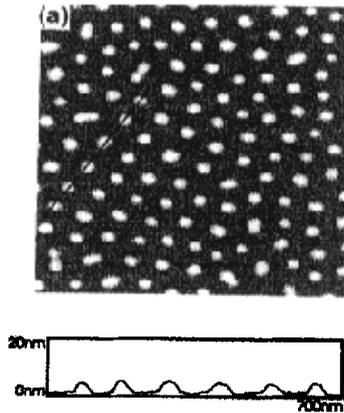


图1.7 侧向微相分离的PS(300)-*b*-P2VP(300)嵌段共聚物薄膜的原子力显微镜图像及图(a)中直线所经微区的剖面图。图像大小： $1 \times 1 \mu\text{m}$

对于 PS-*b*-P2VP 强分离体系，人们不仅从实验上研究了它的侧向不均一表面结构，而且理论上[38]对其形貌的研究也取得了一定的进展。Kramarenko 等建立了一个简单的模型[38]（图 1.8）来揭示导致吸附在固体表面上的嵌段

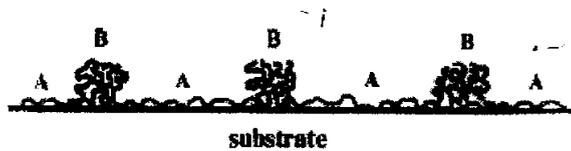


图 1.8 吸附在固体表面上的 A-*b*-B 两嵌段共聚物形成的纳米结构示意图

共聚物发生微相分离的物理因素。在这个模型中，他们认为只有当非吸附段 B 的链段长度小于或与吸附段 A 的长度相当时，才能形成球状胶束。当非吸附段 B 的长度增加时，球状胶束的结构变得不稳定，准一维的平衡于基板的条状结构出现。随非吸附段 B 的链段长度进一步增加，相邻的条带结构开始相互接触，最后在表面的最上层形成了由非吸附段 B 构成的一层均匀的膜层。也就是说，随着 N_a/N_b 值（ N_a 和 N_b 分别为 A 段、B 段总的聚合度）的减小，可依次观察到球状胶束，

条状结构，均匀的膜层这一系列的形貌转变(图 1.9) [39]。

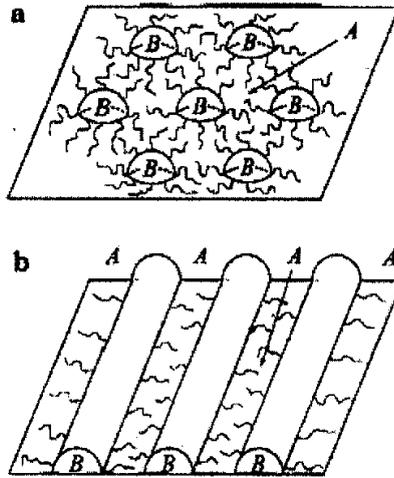


图 1.9 A-B 两嵌段共聚物吸附到固体表面上时形成的 (a)表面胶束 (b)表面条带结构的示意图

1.2.4.2 溶剂对表面形貌的影响

(1) 溶剂的蒸发速率对嵌段共聚物薄膜形貌的调控[40-41]。

溶剂的蒸发速率是确定表面结构的关键因素。Kim 和 Libera 说明在中等蒸发速率下，对于100 nm 的PS/PB/PS 嵌段共聚物薄膜，可形成垂直排列的PS 微区。快蒸发速率导致了非长程有序微相分离的结构。慢蒸发速率导致了垂直于表面和面内柱状PS结构的共存。在不同的蒸发速率下，可以得到各种各样的亚稳态形貌。在中等蒸发速率下，沿垂直于膜表面的方向，溶剂的浓度梯度最大，这就形成了沿垂直于膜表面方向的柱状PS微区。在溶剂挥发过程中，由于沿垂直于膜表面方向浓度梯度的存在，使得嵌段共聚物PS-b-PEO也形成了垂直取向的柱状结构[42]。

将PS-b-P2VP-PBMA 薄膜样品从充满饱和蒸气的容器中取出并与60℃的热盘接触时，出现了垂直取向的片层结构，溶剂干燥过程中的拉力场是产生这种结构的驱动力。由于这种驱动力沿单轴方向，因此使得结构的侧向有序不是很好[41]。用有机溶剂如甲醇或丙酮先预湿润硅基底，然后再旋涂上PS-b-PMMA，可以产

生具有柱状微区特殊排列的环形结构[43]。柱状的PMMA微区在环内径向排列,而这些环是在旋涂过程中产生的。

虽然这些方法得到了一些有趣的结果,但是要定量的控制和理解这些微结构的形成需要精确控制温度、蒸汽压、溶剂挥发速率等。而且由于垂直取向的片层和柱状结构沿单轴驱动力方向上的退化,使得利用这些方法不能得到很好的侧向有序结构。但是当使用能产生沿双轴方向的驱动力的能结晶的溶剂时,就能克服这个缺点[44]。

(2) 制样所用溶剂对表面形貌的影响

在旋涂成膜过程中,随着溶剂的蒸发,聚合物的浓度越来越大,当达到某一临界浓度时,体系开始相分离形成微区。而溶剂在每个微区分布的不同,使微区间聚合物链溶胀的程度也不同,进而影响每个微区的有效体积分数。中性溶剂会均等的分布于每个微区,使每个微区的溶胀程度都相同,而溶剂对某段轻微的选择性则会导致这一段的优先溶胀[45]。溶剂对聚合物链的亲合力可以用溶度参数 δ 来表示,它是内聚能密度的均方根,反映了分子间吸引力的大小,决定着制样过程中产生的各种各样的形貌。

1.2.4.3 溶液浓度及薄膜厚度引起的表面形貌改变

表面形貌强烈地依赖于溶液的浓度。Li等[34]发现,对于PS-b-PVP的甲苯溶液,随浓度的增加,形貌逐渐由球形向条状结构转变。在低浓度下,聚合物链吸附形成大的单个胶束并且呈短程有序排列。随着浓度不断的增加,这些胶束也逐渐生长,在较高的浓度下,形成了长程准六方有序结构。浓度再增加,这些表面胶束变得小而密集。但是,PS和PVP间不利的接触却限制了两者的界面面积并且决定了球状表面束的最小尺寸及胶束之间的距离[46]。浓度进一步增加,胶束粘结形成条带,且条带间的最小间距与球形胶束间的相等。一旦球状向条带状结构的转变完成,再增加浓度,在第一层的上面就会产生由球状胶束构成的第二个无序层。这些胶束尺寸和形貌的连续改变是由溶液浓度所决定的。

对于嵌段共聚物薄膜人们已做了很多工作[47-50],尤其是对称嵌段共聚物。对于对称的嵌段共聚物,当膜加热到两段的玻璃化转变温度以上时,由于某段与基板的优先相互作用以及两段不同的表面能,使其形成了平行于基板的层状结构。在对称润湿的情况下(某段既润湿基板又润湿空气表面),只有当退火后的

膜厚 $h_{ord} = nL_0$ (n 是整数, L_0 为对称嵌段共聚物的本体周期)时, 才能观察到平坦的表面。而在非对称润湿的情况下(一段润湿基板另一段润湿空气表面), 只有当 $h_{ord}=(n+1/2)L_0$ 时, 才能观察到平坦的表面。假定起始的膜厚为 h , 并定义 $h=h_{ord}+\epsilon$, 当 $0<\epsilon<1/2L_0$ 时, 退火后自由表面上出现岛状微区, 而当 $1/2L_0<\epsilon<L_0$ 时, 退火后自由表面上将会出现洞穴结构。并且, 岛状微区的高度和洞穴结构的深度均为一个周期 L_0 。

当膜厚小于一个本体周期 L_0 时, 将会出现较复杂的相行为, 片层形貌的混乱是由薄膜厚度对聚合物分子的受限引起的。这时, 薄膜的形貌会是什么样呢? Russell 等[51]用中子反射研究了对称的PS-b-PMMA薄膜, 他们发现, 当膜厚小于 $3/2 L_0$ 时, 聚合物薄膜总是微相分离的。当膜厚接近 $1/4 L_0$ 、 $1/2 L_0$ 和 $3/4 L_0$ 时, 观察到的是单层膜的形貌, PS 润湿空气表面, 而PMMA润湿硅基板表面。对应的聚合物链的构象分别是压缩的、无扰的和伸展的链。对于膜厚为 L_0 的情况, 单层膜上面覆盖着一层由PS和PMMA构成的混合层膜。关于这方面的研究, Morkved 等[52]也做了一些工作。嵌段共聚物膜厚对其形貌的影响在理论上首先由Walton[53], Kikuchi 和 Binder[54]进行了这方面的研究。后来, Matsen[55], Pickett, Balazs[56], Tang, Witten [57] 又做了进一步的完善。在实验上, 一些研究小组研究了没有支撑物的[58], 受限两个硬基板间的[59-60], 基板支撑的[52, 61-62]薄膜的形貌随厚度的变化。总之, 这些研究揭示了: 1 微区的取向或者形貌随膜厚的变化而变化。尤其当膜厚小于一个本体周期或者膜受限两个硬基板间时, 将会出现垂直于基板的微区取向。2 表面能和界面能大大的影响微区的取向。

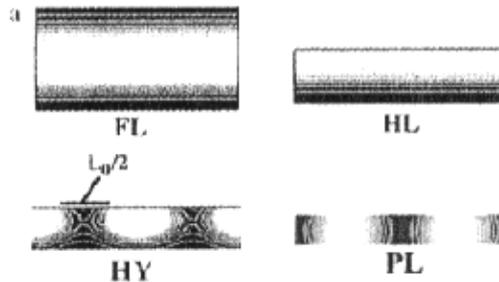


图1.10 自洽场理论计算出的薄膜随厚度减小而出现的四种形貌

上图展现了自洽场理论计算出的薄膜形貌随厚度的变化情况[63]。可以看到, 这些形貌分为两类: 一类平行于表面。当膜厚接近一个本体周期时, 形成完整的平行于基板的片层形貌(FL)。而当膜厚接近半个本体周期时, 则形成半个平行于基板的片层结构(HL)。另一类垂直于表面, 这种形貌也有两种类型, 一种是杂化结构形貌(HY), 另一种是垂直片层形貌(PL)。

1.2.4.4 基板对嵌段共聚物表面形貌的调控[64]

(1) 化学改性的基板对嵌段共聚物表面形貌的调控。

软平板印刷术的发展使得在微米尺度上利用自组装的方法制备化学改性的基板变得十分容易[65-66]。Heier[67-68]发现, 形成片层结构的嵌段共聚物局部的微区取向强烈地依赖于基板的局部化学性质。对于PS/PVP体系, PVP段对基板极性部分强的润湿性使这些区域能够产生平行和垂直片层共存的结构。这些化学改性的基板不仅能影响微区的取向, 还能影响薄膜的表面形貌。在基板化学性质不同的地方上的薄膜其表面形貌也不同, 在需要消耗能量低的区域首先形成岛状微区。

Huang等[69]运用表面活性的无规共聚物使基板表面中性化, 从而得到了垂直于基板表面的片层结构。近来发现, 对于对称两嵌段共聚物, 基板的粗糙度也能引起垂直于基板表面的片层结构的形成[70]。如果满足下面三个条件, 就能得到垂直的片层结构, (1)基板足够粗糙 (2)共聚物和基板间的界面能($\delta_{\text{substrate}}$)足够小但不为零 (3)两段与空气表面的相互作用相等。

Chakrabarti等[71]发现在化学改性的基板上, 嵌段共聚物的形貌与片层本体周期和基板图案周期的匹配有很大关系。通过调节二者的匹配性, 可以得到各种取向的微区。Pereira等[72]模拟了当片层的本体周期大于基板图案周期时的形貌, 发现, 基板图案引起了不等距的片层结构, 产生了相反的两层, 也就是AB, AB两层而不是一般的ABBA。近来, Tsori等[73-74]用平均场理论计算了图案化基板上或受限于两个表面间的对称嵌段共聚物薄膜的平衡形貌。他们发现, 周期性、图案化的表面导致了片层相的倾斜以此来满足与表面周期相匹配的条件。

(2) 形貌图案化的基板对嵌段共聚物微区结构的调控

形貌图案化的基板是指在化学改性基板的基础上, 基板上图案的高度也变化[75-76]。关于通过这种方法来控制微区结构的内容, 这里就不做详细介绍了。

1.3 嵌段共聚物及均聚物共混物薄膜

嵌段共聚物的性质强烈地依赖于它们的形貌结构，因此，控制形貌一直是人们关注的热点。对于处于强分离体系的两嵌段共聚物，可通过改变某一段的体积分数来改变形貌。而将嵌段共聚物与均聚物混合(AB/A[77-79]或AB/C)，或嵌段共聚物与另一种嵌段共聚物的混合((AB)_α/(AB)_β 或 AB/AC[80-82])则是控制形貌的另一种方法。与纯的两嵌段共聚物相比，嵌段共聚物与均聚物混合物的形貌相对来说较复杂，因为在两者的混合物体系中，存在着两种相分离：嵌段共聚物和均聚物间的宏观相分离及嵌段共聚物自身的微相分离。因此混合物最后的形貌是两种相分离作用和竞争的结果。

在AB/hA混合物中，存在着三种可能的极限结构：(1)完全相分离($M_{hA} > M_A$) (2)局部相容($M_{hA} \approx M_A$) (3)完全相容($M_{hA} < M_A$)。示意图如下[78]：

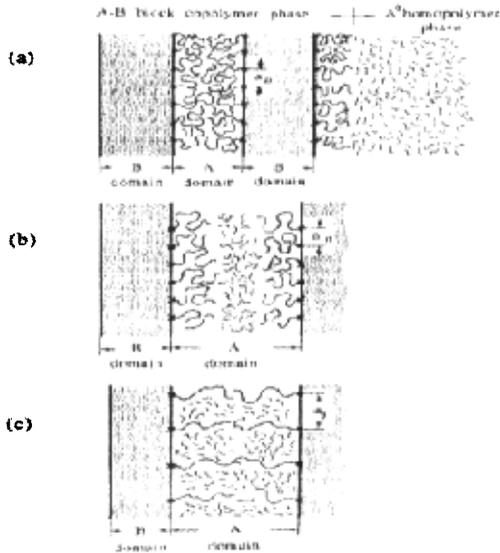


图1.11 存在于A-b-B/hA共混物中的三种可能的极限结构示意图 (a) 完全相分离 (b) 局部相容 (c) 完全相容

1.3.1 均聚物hA的分子量对A-b-B/hA型混合物有序结构的影响

对于PS-b-PI/hPS体系,当hPS体积分数一定时,微区间的距离D随均聚物hPS分子量 M_{homo} 的增加而增加。随着 M_{homo} 的增加,同时还观察到形貌由柱状向片层转变。这些结果表明,虽然hPS和PS-b-PI中PS的化学结构相同,但是hPS和受限在微区中的PS链仍然是不相容的。并且, M_{homo} 越大,二者的相容性就越差。结果,高分子量的hPS使PS微区对它们的溶胀变得很不均一,导致hPS向PS微区的中部聚集。构象熵的减小对hPS和PS微区的相容性起着主导作用[83]。

Winey等发现,当hPS溶到PS-b-PI中时,PS层的厚度增加而PI的厚度减少,然而总的片层厚度(PS和PI层的厚度之和)明显大于纯组分PS-b-PI的。当PS-b-PI与低分子量低浓度的hPS混合时,得到的片层厚度却小于纯组分PS-b-PI的。相对于纯组分的PS-b-PI,PS-b-PI/hPS体系中PI段的链更伸展,这从PI层厚度的减少和相邻两个连接点间面积的增加可以推知。而混合物中高分子量hPS和PS段相容性的减弱可使PS层的侧向膨胀减小,从而导致了膨胀的非对称性[78]。也就是说,PS层的轴向膨胀和侧向膨胀不等。

1.3.2 均聚物hA对A-b-B嵌段共聚物形貌的影响

对于A-b-B/hA体系,混合物的形貌由混合物总的组成、嵌段共聚物的类型、均聚物和嵌段共聚物相应段的分子量之比共同决定。例如:如果满足(1)混合物的组成为线性或星型聚合物。(2)所用两嵌段共聚物必须是层状或柱状结构。(3)所用均聚物的分子量应接近或小于A-b-B中每一链段的分子量。满足这些条件,就能得到双连续双金刚石(OBDD)形貌[84]。

Jeong等[85]研究发现,将均聚物PMMA加入到柱状结构的PS-b-PMMA中后,可以方便地控制柱状微区的尺寸并能保持原来柱状微区的空间有序性。选择性的移去均聚物PMMA,可以得到一种尺寸的孔结构,而全部移掉均聚物PMMA和PS-b-PMMA中的PMMA,又可以得到另一种尺寸的孔。因此,均聚物PMMA的加入使柱状的PS-b-PMMA经过某种处理后能够得到两种尺寸的纳米孔结构。

之后，他们又发现[86]，形成的这些孔在热力学上不稳定。当膜在PS和PMMA的玻璃化转变温度以上退火时，孔结构消失，随之观察到的是岛状或洞穴结构。而且当膜在室温下放置几个月时，孔结构也会消失。如果先将PS段交联，然后再移去均聚物PMMA，退火，这样就得到了热稳定性好的纳米孔结构。

Jeong等[87]还研究了混合物PS-*b*-PMMA/PMMA和PS-*b*-PMMA/PEO在本体和薄膜中的相行为。他们发现，在均聚物PMMA分子量一定的情况下，薄膜中均聚物PMMA与PS-*b*-PMMA中的PMMA段的相容性要比本体中的相容性好。而且薄膜中均聚物PMMA链要比在本体中更接近于PMMA微区的中部，这使得片层距离D增加的更多。D值在均聚物PMMA含量低时增加很快，随着均聚物PMMA含量的增加，D值将达到一饱和值。而且，D值也随着均聚物PMMA分子量的增加而增加，最后达到某一饱和值。在PS-*b*-PMMA/PEO体系中，D值的变化类似于PS-*b*-PMMA/PMMA体系，只是D值达到饱和时所用均聚物PEO的分子量要小于均聚物PMMA。这是因为均聚物PEO与PS链段间强的排斥力使PEO更接近PMMA微区的中部。

1.4 以嵌段共聚物为模板合成纳米材料

在材料科学中，纳米结构材料越来越备受人们的关注。纳米结构的特征尺寸介于1~100nm之间，这个范围内的结构称为亚微观结构。平板印刷和刻蚀加工技术的发展，促使固态物理和电子学正朝着研究纳米尺度结构的方向发展，如：1-GB的芯片是由特征尺寸为 200 nm 的结构构成的。由于涂层强的紫外吸收使得平板印刷技术不能制备小于100 nm 的结构，由此人们想到有可能利用微相分离的嵌段共聚物来制备小于100 nm 的结构。

由于纳米团簇具有催化、磁性、光学性能、非线性光学、半导体和其它一些性质，这使越来越多的人从事于这方面的研究。纳米团簇一般是指小尺寸的金属单体、金属氧化物或半导体材料，人们感兴趣的是直径介于1~50nm之间的纳米粒子。因为在这个尺寸范围内，量子尺寸效应和大的比表面积使这些材料展现出了介于本体和原子之间的性质[88]。但是，由于纳米粒子尺寸小，表面能高，因此需用聚合物来稳定以防止其聚集，而嵌段共聚物就能很好地做到这一点。

在嵌段共聚物中合成金属纳米团簇可通过以下四种途径[89]：(1)将嵌段共聚物薄膜暴露到金属蒸气中，这样金属原子就能在活性高的链段上选择性吸附[90]。(2)将嵌段共聚物薄膜浸入到金属盐溶液中，金属离子和活性高的链段配位，再进一步还原就会得到金属纳米团簇[91-92]。到目前为止，这是在微相分离的嵌段共聚物中合成纳米团簇最常用的方法。(3)将纳米晶用表面活性剂分子处理成具有和嵌段共聚物某一段相似的化学组成，这样一旦表面活性剂分子接枝到纳米晶的表面，它们将扩散到相容性的嵌段共聚物微区中[93]。(4)将嵌段共聚物和有机金属预聚体均匀的混合，然后原位相分离和自组装金属团簇和聚合物微区。

在上面提到的第二种途径中，嵌段共聚物本身首先自组装形成微相分离的结构，然后再暴露到金属组分中。对于本体和较薄的薄膜，扩散速率和厚度的不同使制备出的纳米团簇的尺寸和分散度也不一样。而且，如果反应温度在聚合物的玻璃化转变温度以下，纳米团簇的生长就会严重受阻。因此，纳米团簇的增长有可能是由扩散来控制的，后来的退火实验证实了这一点，退火后，纳米团簇的尺寸明显增加[94]。

在微相分离的嵌段共聚物中原位合成纳米团簇有以下几种方法[88]：

- (1) 运用具有有机金属段的嵌段共聚物[95-96]
- (2) 纳米反应器方法[91, 97-98]，其示意图如下所示：

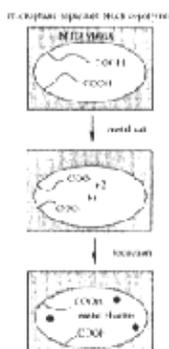


图1.12 常用的纳米反应器合成方法示意图

(3) 改进的纳米反应器方法[99-100]，其示意图如下所示：

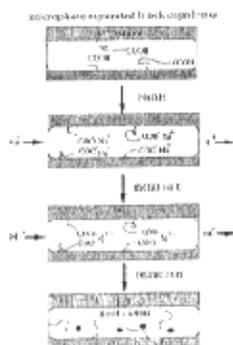


图1.13 改进的纳米反应器合成方法示意图

最近, Tadd 等[89]研究了Co纳米团簇在对称的PS-b-PMMA本体膜中的空间分布情况。TEM结果表明: Co纳米团簇主要聚集在PMMA微区中, 而在PS微区中没有发现Co。Abes 等[101]通过热分解含有Co有机金属段的PS-b-P2VP本体膜来原位合成具有铁磁性的纳米粒子Co, 并且发现Co能选择性的在P2VP微区中增长。

经表面活性剂改性过的TiO₂纳米粒子依据表面活性剂疏水和亲水的性质可以选择性的分布在对称PS-b-PMMA不同的微区中[102], TiO₂-TMAC分布于PS微区, TiO₂-TMS分布于PMMA微区。而TiO₂在微区中的分散方式却与表面活性剂和TiO₂之间键的类型有关。如果两者之间形成的化学键比较弱, 这样在膜形成过程中由于溶剂的挥发就会使TiO₂纳米粒子重组并聚集。如果两者之间的化学键作用很强, 溶剂的挥发就不会导致TiO₂的重组和聚集, TiO₂就能很好的分散在PS-b-PMMA中。TiO₂/PS-b-PMMA的发光性能由TiO₂纳米粒子在PS-b-PMMA中的位置所决定。图1.14 所示的是不同表面活性剂包裹的TiO₂纳米粒子在PS-b-PMMA中分布的TEM照片。

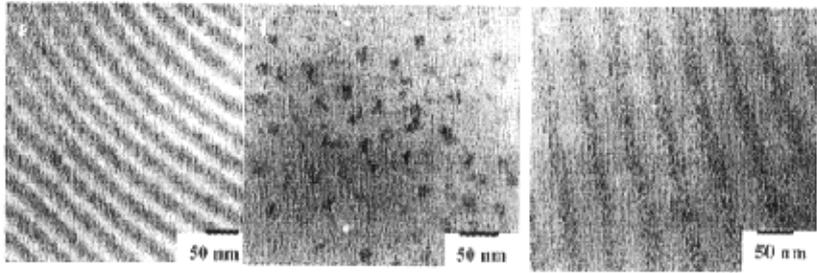


图1.14 (a) PS-b-PMMA, (b) TiO₂-TMAC/PS-b-PMMA, (c) TiO₂-TMS/PS-b-PMMA 的TEM照片

纳米粒子在嵌段共聚物中的选择性分布还可以引起嵌段共聚物形貌的改变(图1.15)。Yeh等[103]发现,用巯基乙醇包裹的CdS能选择性的分散到非对称性PS-b-PEO的PEO微区中。由于CdS阻碍了PEO的结晶并缩小了PEO相的表面能,这使PEO微区由原来六方堆积的柱状结构转变成了体心立方或简单立方的球状结构。CdS与PEO相的结合使CdS的发光也受到了轻微的影响。

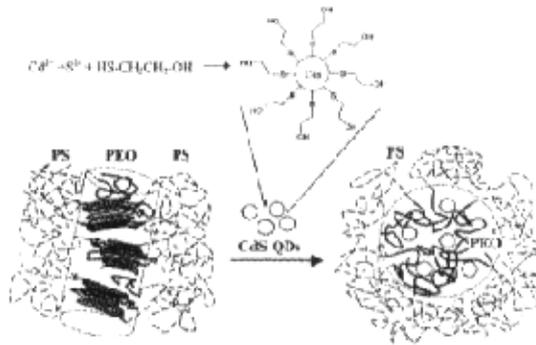


图1.15 CdS纳米粒子在PS-b-PEO中选择性分布所引起的PS-b-PEO形貌转变示意图

除了能将一种纳米粒子组装到某一嵌段共聚物薄膜中外，在这种嵌段共聚物薄膜中还可以组装两种纳米粒子。Sohn等[104]通过物理和化学作用在PS-b-P4VP薄膜中组装了两种纳米粒子十二烷基硫醇(DT)包裹的Au和Fe₂O₃(图1.16)。十二烷基硫醇包裹的Au由于和PS微区间的物理吸附而位于PS微区，而Fe⁺³和P4VP中N原子的配位使得Fe⁺³存在于P4VP微区中。这样，将多种纳米粒子组装到同一嵌段共聚物薄膜中某些特定位置上，为充分利用这几种粒子独特的性质提供了可能。

图1.16 以PS(21400)-b-P4VP(20700)为模板制备的被Au纳米粒子所包围的γ-Fe₂O₃纳米粒子的TEM照片

1.5 本论文的研究思路

除了传统的应用如涂层外，聚合物薄膜还可以充当发光二极管，光电二极管和薄膜晶体管中的材料组分。不同的应用领域，对薄膜的结构和表面形态有不同的要求。与聚合物本体相比，聚合物薄膜又有两个新的参数需要调控，即薄膜的厚度及表面场。如何通过改变各种条件来调控其形貌，是人们一直追求的目标。

关于嵌段共聚物薄膜，文献上对对称嵌段共聚物薄膜已研究了很多，而关于非对称嵌段共聚物薄膜的工作做的还较少。因此，我们从组成、基板和溶剂等方面对嵌段共聚物进行了较详细的研究。

我们知道，将嵌段共聚物与其它嵌段共聚物或均聚物共混可以改变原嵌段共聚物的形貌。对于A-b-B/hA体系的本体结构形貌已进行了大量的研究，而二维

薄膜的形貌却研究的较少。因此,从这一点出发,我们研究了各种组成的A-b-B/hA薄膜在云母和石墨上的表面形貌。

关于以嵌段共聚物为模板合成纳米结构的研究,人们已做了大量的工作。但大多数都是在含有有机金属单元的嵌段共聚物或普通嵌段共聚物的本体膜中来合成。只有少数文献报道以单层膜为模板合成了Ag[100]和Au[105]纳米结构。因此,以单层膜为模板来合成高度有序的纳米结构仍值得研究。

本工作将从以下几个方面开展:第一,以均聚物PS为研究对象,运用AFM研究手段,研究了分子量、溶剂对超稀PS溶液在固体基板上表面形态结构的影响,探明了他们间的内在关系。第二,利用各种参数(浓度、基板、溶剂)来控制嵌段共聚物薄膜的形貌,并通过嵌段共聚物与其对应的均聚物共混来得到一些形貌,为这些薄膜应用于各个领域做准备。第三,以嵌段共聚物为模板制备金属和半导体纳米粒子。

参考文献:

- [1] Bates FS, Fredrickson GH. Block copolymer thermodynamics: Theory and Experiment. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1990, 41: 525-557.
- [2] Urbas A, Fink Y, Thomas EL. One-dimensionally periodic dielectric reflectors from self-assembled block copolymer-homopolymer blends. *Macromolecules* 1999, 32: 4748-4750.
- [3] Edrington AC, Urbas AM, DeRege P, Chen CX, Swager TM, Hadjichristidis N, Xenidou M, Fetters LJ, Joannopoulos JD, Fink Y, Thomas EL. Polymer-based photonic crystals. *Adv. Mater.* 2001, 13: 421-425.
- [4] Meiners JC, Elbs H, Ritzi A, Miynek J, Krausch G. Chemically functionalized surfaces from ultrathin block-copolymer films. *J. Appl. Phys.* 1996, 80: 2224-2227.
- [5] Henke CS, Thomas EL, Fetters LJ. The effect of surface constraints on the ordering of block copolymer domains. *J. Mater. Sci.* 1988, 23: 1685-1694.
- [6] Reiter G. Unstable thin polymer films: Rupture and dewetting processes. *Langmuir* 1993, 9: 1344-1351.
- [7] Reiter G. Dewetting of thin polymer films. *Phys. Rev. Lett.* 1992, 68: 75-78.

- [8] Sharma A, Reiter G. Instability of thin polymer films on coated substrates: Rupture, dewetting, and drop formation. *J. of Colloid Interface Sci.* 1996, 178: 383-399.
- [9] Stange, TG., Evans, DF, Hendrickson, WA. Nucleation and growth of defects leading to dewetting of thin polymer films. *Langmuir* 1997, 13: 4459-4465.
- [10] Seemann R, Herminghaus S, Jacobs K. Gaining control of pattern formation of dewetting liquid films. *J. Phys.: Condens. Matter* 2001, 13: 4925-4938.
- [11] Muller-Buschbaum P, Gutmann JS, Stamm M. Dewetting of confined polymer films: an X-ray and neutron scattering study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999, 1: 3857-3863.
- [12] Stange TG, Mathew R, Evans DF, Hendrickson WA. Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy characterization of polystyrene spin-coated onto silicon surfaces. *Langmuir* 1992, 8: 920-926.
- [13] Zhang LS, Manke CW, Ng KYS. Scanning tunneling microscopy of discontinuous polystyrene films adsorbed on graphite. *Macromolecules* 1995, 28: 7386-7393.
- [14] Muller-Buschbaum P, Stamm M. Correlated roughness, long-range correlations, and dewetting of thin polymer films. *Macromolecules* 1998, 31: 3686-3692.
- [15] Müller-Buschbaum P, Gutmann JS, Wolkenhauer M, Kraus J, Stamm M, Smilgies D, Petry W. Solvent-induced surface morphology of thin polymer films. *Macromolecules* 2001, 34: 1369-1375.
- [16] Strawhecker KE, Kumar SK, Douglas JF, Karim A. The critical role of solvent evaporation on the roughness of spin-cast polymer films. *Macromolecules* 2001, 34: 4669-4672.
- [17] SPA300HV scanning probe microscope operation manual; Seiko Instruments Inc.: Japan, 2000.
- [18] Scriven LE, Sternling CV. The marangoni effects. *Nature* 1960, 187: 186-188.
- [19] Adao MH, Fernandes AC, Saramago B, Cazabat AM. Influence of preparation method on the surface topography and wetting properties of polystyrene films. *Colloids and Surface A: Phys. Eng. Aspects* 1998, 132: 181-192.
- [20] Szwarc M., Levy M., Milkovich R. Polymerization initiated by electron transfer

- to monomer. A new method of formation of block polymers. *J Am. Chem. Soc.* 1956, 78: 2656-2657.
- [21] Foerster S, Khandpur AK, Zhao J, Bates FS, Hamley IW, Ryan AJ, Bras W. Complex phase behavior of polyisoprene-polystyrene diblock copolymers near the order-disorder transition. *Macromolecules* 1994, 27: 6922-6935.
- [22] Khandpur AK, Foerster S, Bates FS, Hamley IW, Ryan AJ, Bras W, Almdal K, Mortensen K. Polyisoprene-polystyrene diblock copolymer phase diagram near the order-disorder transition. *Macromolecules* 1995, 28:8796-8806.
- [23] Hamley IW. *The physics of block copolymer*, New York: Oxford University Press, 1998, 24.
- [24] Keller A, Pedemonte E, Willmouth FM. Macro-lattice form segregated amorphous phase of a three block copolymer. *Nature* 1970, 225:538-539.
- [25] Pochan DJ, Gido SP, Pispas S, Mays JW, Ryan AJ, Fairclough JPA, Hamley IW, Terrill NJ. Morphologies of microphase-separated A_2B simple graft copolymers. *Macromolecules* 1996, 29: 5091-5098.
- [26] Hajduk DA, Takenouchi H, Hillmyer MA, Bates FS, Vigild ME, Almdal K. Stability of perforated layer (PL) phase in diblock copolymer melts. *Macromolecules* 1997, 30: 3788-3795.
- [27] Leibler L. Theory of microphase separation in block copolymer. *Macromolecules* 1980, 13: 1602-1617.
- [28] Fredrickson GH, Helfand E. Fluctuation effects in the theory of microphase separation in block copolymers. *J Chem. Phys.* 1987, 87: 697-705.
- [29] Matsen MW, Bates FS. Unifying weak- and strong-segregation block copolymer theory. *Macromolecules* 1996, 29: 1091-1098.
- [30] Krausch, G. Surface induced self assembly in thin polymer films. *Mater. Sci. Eng.* 1995, R14:1-94.
- [31] Zhu J, Eisenberg A, Lennox RB. Interfacial behavior of block polyelectrolytes. 5. Effect of varying block lengths on the properties of surface micelles. *Macromolecules* 1992, 25: 6547-6555.
- [32] Zhu J, Eisenberg A, Lennox RB. Interfacial behavior of block polyelectrolytes. 6.

- Properties of surface micelles as a function of R and X in P(S260-b-VP240/RX). *Macromolecules* 1992, 25: 6556-6562.
- [33] Zhu J, Lennox RB, Eisenberg A. Interfacial behavior of block polyelectrolytes. 2. Aggregation numbers of surface micelles. *Langmuir* 1991, 7: 1579-1584.
- [34] Li Z, Zhao W, Rafailovich MH, Sokolov J, Khougaz K, Lennox B, Eisenberg A, Krausch G. Self-ordering of diblock copolymers from solution. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118: 10892-10893.
- [35] Spatz JP, Sheiko S, Moller M. Substrate-induced lateral micro-phase separation of a diblock copolymer. *Adv. Mater.* 1996, 8: 513-517.
- [36] Spatz JP, Moller M, Noeske M, Behm RJ, Pietralla M. Nanomosaic Surfaces by Lateral Phase Separation of a Diblock Copolymer. *Macromolecules* 1997, 30: 3874-3880.
- [37] Spatz JP, Eibeck P, Mössmer S, Möller M, Kramarenko EY, Khalatur PG, Potemkin II, Khokhlov AR, Winkler RG, Reineker P. Order-disorder transition in surface-induced nanopattern of diblock copolymer films. *Macromolecules* 2000, 33: 150-157.
- [38] Kramarenko EY, Potemkin II, Khokhlov AR, Winkler RG, Reineker P. Surface Micellar Nanopattern Formation of Adsorbed Diblock Copolymer Systems. *Macromolecules* 1999, 32: 3495-3501.
- [39] Potemkin II, Kramarenko EY, Khokhlov AR, Winkler RG, Reineker P, Eibeck P, Spatz JP, Moller M. Nanopattern of Diblock Copolymers Selectively Adsorbed on a Plane Surface. *Langmuir* 1999, 15: 7290-7298.
- [40] Kim G, Libera M. Morphological Development in Solvent-Cast Polystyrene-Polybutadiene-Polystyrene (SBS) Triblock Copolymer Thin Films. *Macromolecules* 1998, 31: 2569-2577.
- [41] Fukunaga K, Elbs H, Maerle R, Krausch G. Large-Scale Alignment of ABC Block Copolymer Microdomains via Solvent Vapor Treatment. *Macromolecules* 2000, 33: 947-953.
- [42] Lin Z, Kim DH, Wu X, Boosahda L, Stone D, LaRose L, Russell TP. A Rapid Route to Arrays of Nanostructures in Thin Films. *Adv Mater* 2002, 14: 1373-

- 1376.
- [43] Hahn J, Sibener SJ. Cylinder Alignment in Annular Structures of Microphase-Separated Polystyrene-*b*-Poly(methyl methacrylate). *Langmuir* 2000, 16: 4766-4769.
- [44] Park C, De Rosa C, Thomas EL. Large Area Orientation of Block Copolymer Microdomains in Thin Films via Directional Crystallization of a Solvent. *Macromolecules* 2001, 34: 2602-2606.
- [45] Lodge TP, Hamersky MW, Hanley KJ, Huang CI. Solvent distribution in weakly-ordered block copolymer solutions. *Macromolecules* 1997, 30: 6139-6149.
- [46] Shull KR. Interfacial phase transitions in block copolymer/homopolymer blends. *Macromolecules* 1993, 26: 2346-2360.
- [47] Coulon G, Daillant J, Collin B, Benattar JJ, Gallot Y. Time evolution of the free surface of ultrathin copolymer films. *Macromolecules* 1993, 26: 1582-1589.
- [48] Mansky P, Russell TP. Free Structure Confinement of Diblock Copolymer Multilayers. *Macromolecules* 1995, 28: 8092-8095.
- [49] Fasolka MJ, Banerjee P, Mayes AM, Pickett G, Balazs AC. Morphology of Ultrathin Supported Diblock Copolymer Films: Theory and Experiment. *Macromolecules* 2000, 33: 5702-5712.
- [50] Fasolka MJ, Mayes AM. Block copolymer thin films: Physics and applications. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2001, 31: 323-355.
- [51] Russell TP, Menelle A, Anashiadis SH, Satija SK, Majkrzak CF. Unconventional morphologies of symmetric, diblock copolymers due to film thickness constraints. *Macromolecules* 1991, 24: 6263-6269.
- [52] Morkved TL, Jaeger HM. Thickness-induced morphology changes in lamellar diblock copolymer ultrathin films. *Europhys. Lett.* 1997, 40: 643-648.
- [53] Walton DG, Kellogg GJ, Mayes AM, Lambooy P, Russell TP. A Free Energy Model for Confined Diblock Copolymers. *Macromolecules*, 1994, 27: 6225-6228.
- [54] Kikuchi M, Binder K. Microphase separation in thin films of the symmetric

- diblock-copolymer melt. *J Chem. Phys.* 1994, 101: 3367-3377.
- [55] Matsen MW. Thin films of block copolymer. *J Chem. Phys.* 1997, 106: 7781-7791.
- [56] Pickett GT, Balazs AC. Equilibrium Orientation of Confined Diblock Copolymer Films. *Macromolecules* 1997, 30: 3097-3103.
- [57] Tang WH, Witten TA. Quenched Degrees of Freedom in Symmetric Diblock Copolymer Thin Films. *Macromolecules* 1998, 31: 3130-3135.
- [58] Radzilowski LH, Carvalho BL, Thomas EL. Structure of minimum thickness and terraced free-standing films of block copolymers. *J. Polym. Sci., Part B; Polym. Phys.* 1996, 34: 3081-3093.
- [59] Lambooy P, Russell TP, Kellogg GJ, Mayes AM, Gallagher PD, Satija SK. Observed frustration in confined block copolymers. *Phys. Rev. Lett.* 1994, 72: 2899-2902.
- [60] Koneripalli N, Singh N, Levicky R, Bates FS, Gallagher PD, Satija SK. Confined Block Copolymer Thin Films. *Macromolecules* 1995, 28: 2897-2904.
- [61] Giessler KH, Rauch F, Stamm M. *Europhys. Lett.* 1994, 27: 605.
- [62] Stocker W. Lamellar Orientation at the Surface of Thin Block Copolymer Films. *Macromolecules* 1998, 31: 5536-5538.
- [63] Fasolka MJ, Banerjee P, Mayes AM, Pickett G, Balazs AC. Morphology of Ultrathin Supported Diblock Copolymer Films: Theory and Experiment. *Macromolecules* 2000, 33: 5702-5712.
- [64] Park C, Yoon J, Thomas EL. Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns. *Polymer* 2003, 44: 6725-6760.
- [65] Kumar A, Whitesides GM. Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol "ink" followed by chemical etching. *Appl Phys Lett* 1993, 63: 2002-2004.
- [66] Xia Y, Whitesides GM. Soft lithography. *Annu Rev Mater Sci* 1998, 28:153-184.
- [67] Heier J, Kramer EJ, Walheim S, Krausch G. Thin Diblock Copolymer Films on Chemically Heterogeneous Surfaces. *Macromolecules* 1997, 30:6610-6614.

- [68] Heier J, Genzer J, Kramer EJ, Bates FS, Krausch G. Transfer of a chemical substrate pattern into an island-forming diblock copolymer film. *J Chem Phys* 1999, 111:111101-111110.
- [69] Huang E, Russell TP, Harrison C, Chaikin PM, Register RA, Hawker CJ, Mays J. Using Surface Active Random Copolymers To Control the Domain Orientation in Diblock Copolymer Thin Films. *Macromolecules* 1998, 31: 7641-7650.
- [70] Sivaniah E, Hayashi Y, Iino M, Hashimoto, Fukunaga K. Observation of Perpendicular Orientation in Symmetric Diblock Copolymer Thin Films on Rough Substrates. *Macromolecules* 2003, 36: 5894-5896.
- [71] Chakrabarti A, Chen H. Block copolymer films on patterned surfaces. *J Polym Sci Polym Phys* 1998, 36:3127-3136.
- [72] Pereira GG, Williams DRM. Diblock Copolymer Thin Films on Heterogeneous Striped Surfaces: Commensurate, Incommensurate and Inverted Lamellae. *Phys Rev Lett* 1998, 80: 2849-2852.
- [73] Tsori Y, Andelman D. Surface induced ordering in thin film diblock copolymers: Tilted lamellar phases. *J Chem Phys* 2001, 115: 1970-1978.
- [74] Tsori Y, Andelman D. *Interface Sci* 2003, 11: 259.
- [75] Fasolka MJ, Harris DJ, Mayes AM, Yoon M, Mochrie SGJ. Observed Substrate Topography-Mediated Lateral Patterning of Diblock Copolymer Films. *Phys Rev Lett* 1997, 79:3018-3021.
- [76] Li Z, Qu S, Rafailovich MH, Sokolov J, Tolan M, Turner MS, Wang J, Schwarz SA, Lorenz H, Kotthaus JP. Confinement of Block Copolymers on Patterned Surfaces. *Macromolecules* 1997, 30: 8410-8419.
- [77] Tanaka H, Hasegawa H, Hashimoto T. Ordered structure in mixtures of a block copolymer and homopolymers. 1. Solubilization of low molecular weight homopolymers. *Macromolecules* 1991, 24: 240-251.
- [78] Winey KI, Thomas EL, Fetters LJ. Swelling of lamellar diblock copolymer by homopolymer: influences of homopolymer concentration and molecular weight.

- Macromolecules 1991, 24: 6182-6188.
- [79] Winey KI, Thomas EL, Fetters LJ. Ordered morphologies in binary blends of diblock copolymer and homopolymer and characterization of their intermaterial dividing surfaces. *J. Chem. Phys.* 1991, 95: 9367-9375.
- [80] Vilesov AD, Floudas G, Pakula T, Melenevskaya EYu, Birshstein TM, Lyatskaya YuV. Lamellar structure formation in the mixture of two cylinder-forming block copolymers. *Macromol. Chem. Phys.* 1994, 195: 2317-2326.
- [81] Zhao J, Majumdar B, Schulz MF, Bates FS, Almdal K, Mortensen K, Hajduk DA, Gruner SM. Phase Behavior of Pure Diblocks and Binary Diblock Blends of Poly(ethylene)-Poly(ethylene). *Macromolecules* 1996, 29: 1204-1215.
- [82] Spontak RJ, Fung JC, Braunfeld MB, Sedat JW, Agard DA, Kane L, Smith SD, Satkowski MM, Ashraf A, Hajduk DA, Gruner SM. Phase Behavior of Ordered Diblock Copolymer Blends: Effect of Compositional Heterogeneity. *Macromolecules* 1996, 29: 4494-4507.
- [83] Hashimoto T, Tanaka H, and Hasegawa H. Ordered structure in mixtures of a block copolymer and homopolymers. 2. Effects of molecular weights of homopolymers. *Macromolecules* 1990, 23: 4378-4386.
- [84] Winey KI, Thomas EL, and Fetters LJ. The ordered bicontinuous double-diamond morphology in diblock copolymer/homopolymer blends. *Macromolecules* 1992, 25: 422-428.
- [85] Jeong U, Kim HC, Rodriguez RL, Tsai IY, Stafford CM, Kim JK, Hawker CJ, and Russell TP. Asymmetric Block Copolymers with Homopolymers: Routes to Multiple Length Scale Nanostructures. *Adv. Mater.* 2002, 14: 274-276.
- [86] Jeong U, Ryu DY, Kim JK, Kim DH, Wu X, Russell TP. Precise Control of Nanopore Size in Thin Film Using Mixtures of Asymmetric Block Copolymer and Homopolymer. *Macromolecules* 2003, 36: 10126-10129.
- [87] Jeong U, Ryu DY, Kho DH, Lee DH, Kim JK, Russell TP. Phase Behavior of Mixtures of Block Copolymer and Homopolymers in Thin Films and Bulk. *Macromolecules* 2003, 36: 3626-3634.
- [88] Ciebien JF, Clay RT, Sohn BH, Cohen RE. Brief review of metal nanoclusters in

- block copolymer films. *New J. Chem.* 1998, 685-691.
- [89] Tadd EH, Bradley J, Tannenbaum R. Spatial distribution of cobalt nanoclusters in block copolymers. *Langmuir* 2002, 18: 2378.
- [90] Morkved TL, Wiltzius P, Jaeger HM, Grier DG, Witten TA. Mesoscopic self-assembly of gold islands on diblock-copolymer films. *Appl. Phys. Lett.* 1994, 64: 422-424.
- [91] Clay RT, Cohen RE. Synthesis of metal nanoclusters within microphase-separated diblock copolymers: a 'universal' approach. *Supramol. Sci.* 1995, 2: 183-191.
- [92] Kane RS, Cohen RE, Silbey R. Synthesis of PbS Nanoclusters within Block Copolymer Nanoreactors. *Chem. Mater.* 1996, 8: 1919-1924.
- [93] Fink Y, Urbas AM, Bawendi MG, Joannopolous JD, Thomas EL. *J. Lightwave Technol.* 1999, 17: 1963.
- [94] Moller M. Inorganic nanoclusters in organic glasses-novel materials for electro-optical applications. *Synthetic Metals* 1991, 41-43: 1159-1162.
- [95] Chan YNC, Schrock RR, Cohen RE. Synthesis of silver and gold nanoclusters within microphase-separated diblock copolymers. *Chem. Mater.* 1992, 4: 24-27.
- [96] Sohn BH, Cohen, RE. Silver nanoclusters formation within microphase-separated block copolymers. *Acta Polymer* 1996, 47: 340-343.
- [97] Yue J, Cohen RE. Nanoreactors for inorganic cluster synthesis. *Supramol. Sci.* 1994, 1: 117-122.
- [98] Sohn BH, Seo BH. Fabrication of the Multilayered Nanostructure of Alternating Polymers and Gold Nanoparticles with Thin Films of Self-Assembling Diblock Copolymers. *Chem. Mater.* 2001, 13: 1752-1757.
- [99] Clay RT, Cohen RE. Synthesis of metal nanoclusters within microphase-separated diblock copolymers: sodium carboxylate vs carboxylic acid functionalization. *Supramol. Sci.* 1998, 5: 41-48.
- [100] Boontongkong Y, Cohen RE, Cavitated Block Copolymer Micellar Thin Films: Lateral Arrays of Open Nanoreactors. *Macromolecules* 2002, 35: 3647-3652.
- [101] Abes JI, Cohen RE, Ross CA. Selective Growth of Cobalt Nanoclusters in

- Domains of Block Copolymer Films. *Chem. Mater.* 2003, 15: 1125-1131.
- [102] Weng CC, Wei KH. Selective Distribution of Surface-Modified TiO₂ Nanoparticles in Polystyrene-*b*-poly (Methyl Methacrylate) Diblock Copolymer. *Chem. Mater.* 2003, 15: 2936-2941.
- [103] Yeh SW, Wei KH, Sun YS, Jeng US, Liang KS, Morphological Transformation of PS-*b*-PEO Diblock Copolymer by Selectively Dispersed Colloidal CdS Quantum Dots. *Macromolecules* 2003, 36: 7903-7907.
- [104] Sohn BH, Choi JM, Yoo SI, Yun SH, Zin WC, Jung JC, Kanehara M, Hirata T, Teranish T. Directed Self-Assembly of Two Kinds of Nanoparticles Utilizing Monolayer Films of Diblock Copolymer Micelles. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125: 6368-6369.
- [105] Spatz JP, Mossmer S, Hartmann C, Moller M, Herzog T, Krieger M, Boyen HG, and Ziemann P. Ordered Deposition of Inorganic Clusters from Micellar Block Copolymer Films. *Langmuir* 2000, 16: 407-415.

第二章 PS 超薄膜的表面形态

2.1 前言

对聚苯乙烯(PS)薄膜润湿和去润湿的大量研究使人们对去润湿的过程和机理有了很深刻的认识。很早以前,对较厚薄膜去润湿动力学就有所报道[1]。这些较厚的薄膜处于亚稳态,它们的去润湿是通过成核机理进行的。Reiter[2]对厚度小于 100 nm 薄膜的去润湿进行了研究,发现这个厚度下的薄膜不稳定,当加热到其玻璃化温度以上时,发生去润湿。此时的去润湿是通过 spinodal decomposition 方式进行的,并且此过程具有三个明显的阶段:(1)平坦光滑的薄膜由于圆柱形孔洞的形成而破裂。(2)洞进一步增长进而长出边缘,最后相互连接形成多边形的“cellular”结构。(3)不稳定的边缘转化为液滴。后来,Reiter[3]又对以 spinodal decomposition 方式进行的去润湿过程进行了更详细的研究,发现洞的增长速率依赖于体系的接触角而与时间无关,并将实验结果与理论预测做了比较[4]。关于受限薄膜的去润湿也有文献报道[5]。最近,聚苯乙烯的表面形貌、润湿和去润湿的性质[6-7]及去润湿图案的控制[8]等引起了人们很大兴趣。

除了润湿和去润湿,对于连续和不连续聚苯乙烯薄膜形貌的研究[9-11]也有所报道。我们知道,在固-液界面上的聚合物性质和行为对于某些技术领域(比如,薄膜、涂层、润滑剂、胶体分散、粘结剂和复合材料等领域)是非常重要的。因此,阐明这些聚合物的结构对于理解它们在界面上的行为是非常必要的。而对在界面上的聚合物小尺度结构的兴趣又促使人们在实验上去描绘沉积在固体表面上的聚合物分子的形状,在理论上讨论这些聚合物的结构。

为了进一步了解极稀溶液中的聚苯乙烯分子在固体表面上的形态,在本章中我们着重研究了分子量、所用溶剂、退火和基板对其形态的影响,表面粗糙度的影响也进行了一些讨论。

2.2 实验部分

2.2.1 实验材料

抛光的硅片为中国有色金属研究院产品。聚苯乙烯 PS-1 至 PS-7 为 Aldrich

公司产品，样品的分子量及其分布列于表 2.1 中。甲苯、苯、对二甲苯、乙酸乙酯和甲乙酮（均为分析纯），浓硫酸和过氧化氢(30%)等试剂为北京化工厂产品，未经纯化而直接使用。

表 2.1 PS 的特征参数

Abbreviation	PS3.7K	PS13.2K	PS19.3K	PS44.0K	PS114.2K	PS223.2K	PS393.0K
M_w (g/mol)	3680	13200	19300	44000	114200	223200	393400
M_w/M_n	1.08	1.06	1.07	1.07	1.12	1.11	1.16

2.2.2 薄膜制备

将抛光的硅片在 110℃的浓硫酸与过氧化氢(30%)组成的混合液(70/30, v/v)中处理 1 小时。处理后的硅片立刻用去离子水清洗数次后用氮气吹干备用。配制浓度均为 0.01wt% 的各种分子量的聚苯乙烯溶液。

利用 KW-4A 台式匀胶机（中国科学院微电子中心），将各种聚苯乙烯溶液旋涂到清洗干净的硅片上，旋涂速度为 4000 rpm，旋涂时间为 30s。旋涂后的薄膜置于 40℃的真空烘箱中 24h 以除去残余的有机溶剂，制得的薄膜平均厚度约为 6nm。然后将薄膜在 150℃下退火 24h，观测其形态变化。

2.2.3 薄膜表面形貌的表征

2.2.3.1 原子力显微镜(AFM)的工作原理(图 2.1)与操作模式[12-13]

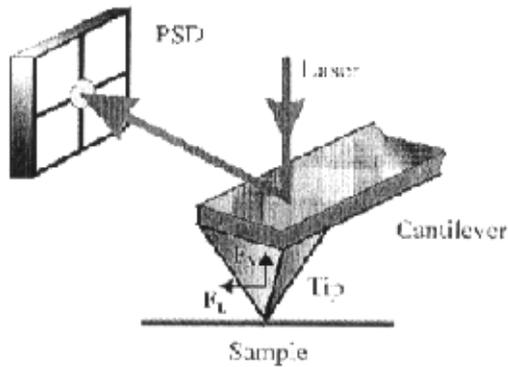


图 2.1 原子力显微镜工作原理示意图

原子力显微镜的工作原理是基于试样与探针间的相互作用力。当针尖接近样品时，针尖受到力的作用使悬臂发生偏转或振幅改变。悬臂的这种变化经检测系统检测后转变成电信号传递给反馈系统和成像系统，记录扫描过程中一系列探针变化就可以获得样品表面信息图像。检测系统由探针和光检测器组成，探针是 AFM 检测系统的关键部分。而 AFM 对样品扫描的精确控制是靠扫描器来实现的。电子线路和计算机系统共同完成 AFM 反馈控制。

原子力显微镜有四种基本成像模式：接触式、非接触式、敲击式、升降式。在接触式 AFM 中，探针与样品表面进行“软接触”。非接触式 AFM 中，探针以特定的频率在样品表面附近振动。探针和样品表面距离在几纳米到数十纳米之间。敲击式 AFM 与非接触式 AFM 比较相似，但它比非接触式 AFM 有更近的样品与针尖距离。升降成像模式通过检测共振频率和振幅的变化来获得样品信息，AFM 家族中的一些技术需要除去形貌特征而得到特殊信息。如在磁力显微镜中，首先获得高度信息，然后把探针抬到设定的高度，再沿形貌图路线扫描样品，从而得到除去高度影响的磁力分布。

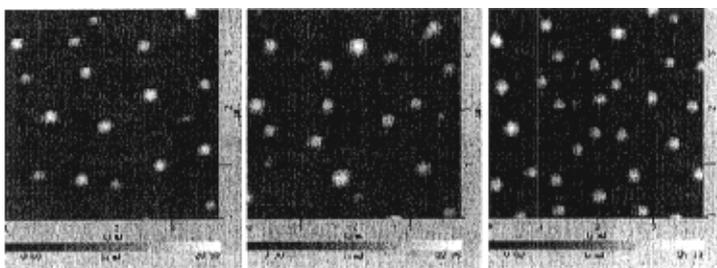
2.2.3.2 薄膜表征

本实验中薄膜的表面形貌是在日本精工株式会社(Seiko Instruments Industry, Co., Ltd)的 SPA300HV(带 SPI3800 控制器)原子力显微镜上测得的。采用接触模式扫描图像，探针的悬臂是由 Si_3N_4 制造的，所用探针的类型为 SN-AF01，其力常数为 0.02N/m。

2.3 结果与讨论

2.3.1 分子量对 PS 薄膜去润湿形貌的影响

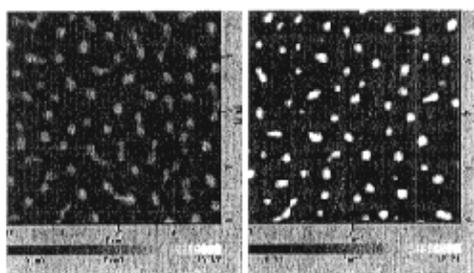
a



a I

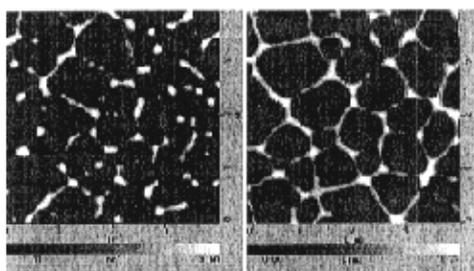
a II

a III



a IV

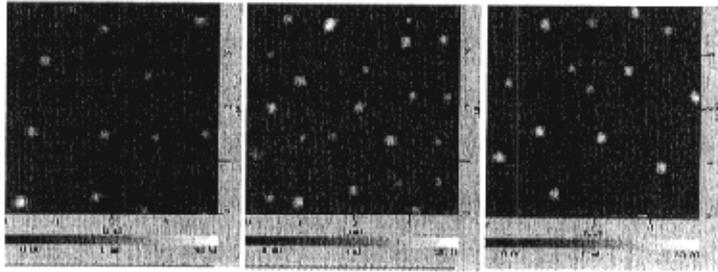
a V



a VI

a VII

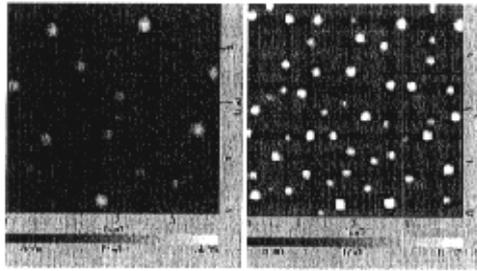
b



bI

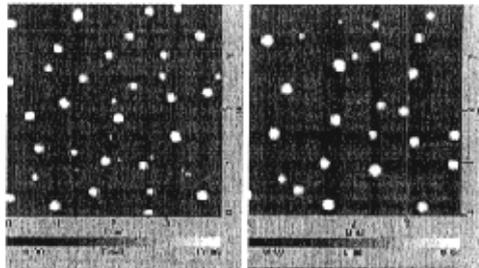
bII

bIII



bIV

bV



bVI

bVII

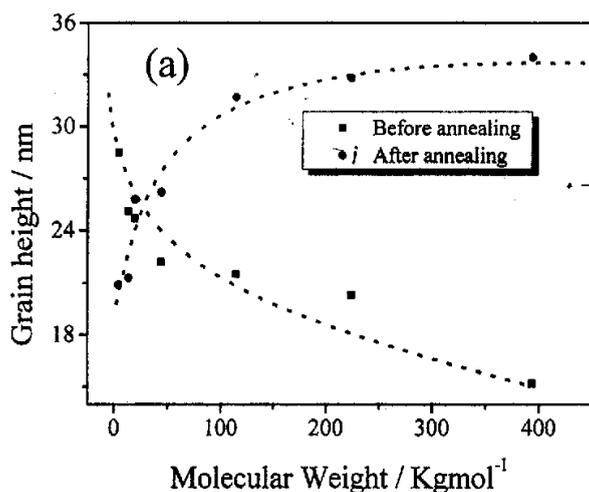
图 2.2 PS 分子量对硅基底上 PS 薄膜 a: 退火前 b:退火后去润湿形貌的影响

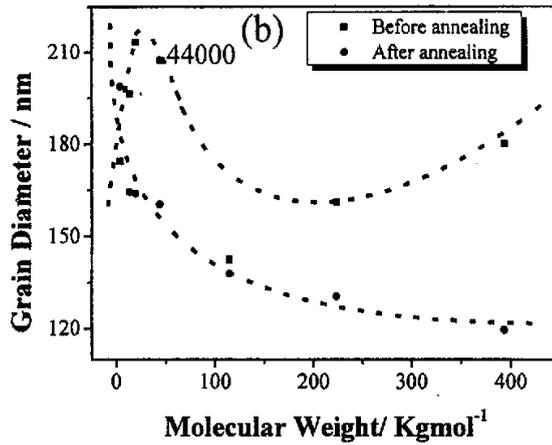
I: PS3.7K, II: PS13.2K, III: PS19.3K, IV: PS44.0K, V: PS114.2K,

VI: 232.2K, VII: PS393.4K

图 2.2 所示的是不同分子量的 PS 薄膜退火前后的 AFM 形貌图。可以看到，当薄膜很薄时，即使未经将薄膜加热到其玻璃化温度以上 150℃ 进行退火，在旋涂之后也发生了去润湿。图 2.2a 所示的是极稀的 PS 甲苯溶液旋涂到硅片上后的表面形貌，可以看到旋涂之后薄膜就已经发生了去润湿。分析形貌随 PS 分子量的变化情况，可以看到，随着 PS 分子量增加，首先出现的是单个的 PS 微区，然后单个的 PS 微区聚集成大的聚合物串，最后形成 Voronoi-like 的网络状的结构 [9]。图 2.2b 是各种分子量的 PS 薄膜退火后的表面形貌。可以看到，退火后，形貌均为独立的 PS 微区，未退火时的 Voronoi-like 网络状的结构经过退火后，也变成了独立的聚合物微区分布于表面。图 2.2 展现的这些岛状结构具有不同的高度、直径和连续性。用原子力表面分析软件，可以得到这些微区的平均高度和直径（每个微区的高度采用的是硅表面和最高点的差值）。所得结果如图 2.3 所示：

(1)





(2)

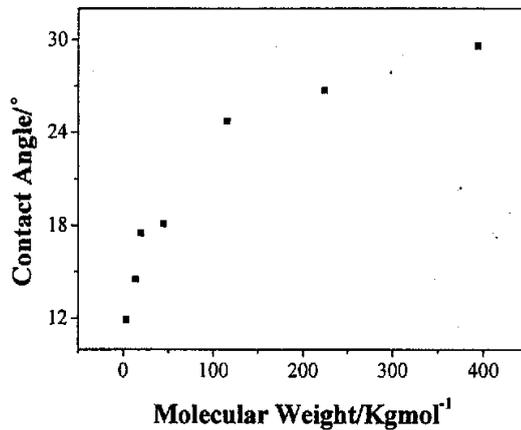


图 2.3 (1) PS 分子量和退火前后 PS 微区 a: 高度和 b: 直径的关系图

(2) PS 分子量和退火后的 PS 微区接触角间的关系图

从图 2.3(1)看到, 退火之前, 随着 PS 分子量的增加, 微区的平均高度逐渐减小, 而当分子量小于 44000 时(实验中所用 PS 分子量为 44000 时开始出现分子聚集)微区的平均直径逐渐增加(分子聚集和网络结构由于无法准确计算其直径, 所以不参与直径的比较)。为了解释这个现象, 首先我们应了解一下旋涂过程。Bornside 等[14]认为旋涂分为四个步骤: i)将过量的溶液滴到基板上。ii)开

始旋转，溶液覆盖在基板表面。iii) 移走过量的溶液。iv) 溶剂蒸发形成膜。在前三个阶段，膜厚由向心力来决定，最后一个阶段，我们就必须考虑逐渐增加的溶液粘度、蒸发速率等对膜厚的影响了。旋涂过程中，溶剂挥发的很快，大部分溶剂在旋涂的过程中就已挥发掉，这使得旋涂后聚合物链处于一种非平衡态。当溶剂蒸发时，PS 链通过收缩来使整个体系处于能量最小的状态。对于分子量大于 PS 缠结分子量($M_e=18100$)[15]的膜，分子链收缩的速度要比小于 M_e 的慢。因此，当溶剂挥发完时，就有可能是高分子量 PS 的分子链还没来得及收缩完全就被冻结了，而低分子量 PS 则由于分子链间无缠结作用因而能很快的收缩而不被冻结。从而得到了上述结果。由此，我们想到，如果让分子链有足够的时间来收缩，能不能出现这样的情况：也就是，随 PS 分子量的增加，微区的高度也将增加，而直径将减小。接下来的退火实验证实了我们的推测是正确的(图 2.2b 和图 2.3(1))。图 2.3(1) 说明了退火后微区高度和直径随分子量的变化情况。图 2.3(1)b 中退火前，微区平均直径从 174.5nm (PS3.7K) 增加到 213.4nm (PS19.3K)。退火后，微区平均直径从 198.8nm (PS3.7K) 减少到 119.7nm (PS393.4K)。总之，随分子量的增加，退火前微区平均高度减少而平均直径增加。退火后，微区平均高度增加而平均直径减少。

从 AFM 表面分析中，我们还可以得到 PS 微区的接触角。接触角在一定程度上可以反映 PS 在 Si 基板上的润湿性。图 2.3(2)说明了退火后随 PS 分子量的增加，PS 微区的接触角逐渐增大，PS 在 Si 基板上润湿的程度越来越高。

2.3.2 分子量对 PS 薄膜表面粗糙度(R_a)的影响

R_a 是被测点的厚度关于平均膜厚绝对偏差的平均值，而且平均膜厚与呈 Gaussian 分布粗糙度的均方根 RMS 值是成比例的[16]，它的定义如下式[17]所示：

$$R_a = \frac{1}{S_0} \iint |Z(X,Y) - Z_0| dXdY \quad (2.1)$$

其中， $Z(X,Y)$ 是被测点的高度值， Z_0 是测定面积内的平均高度， S_0 是测定面积的投影值。运用 AFM 分析软件，我们可以得到 $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ 面积的 R_a (图 2.4)。

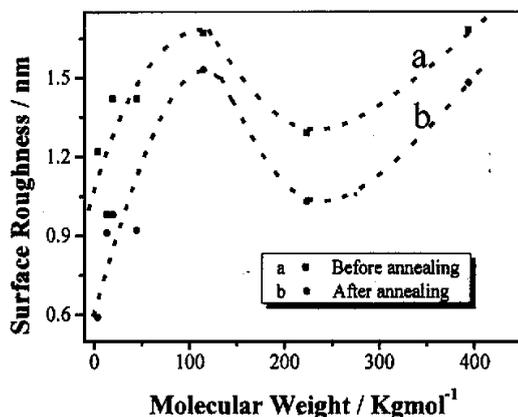


图 2.4 (a) 退火前 和 (b) 退火后硅基底上 PS 薄膜的表面粗糙度(R_a) 和 PS 分子量间的关系图

从图 2.4 中可以看到, R_a 和分子量, 也可以说 R_a 与粘度间没有直接的关系 [18], 只是退火使 R_a 有所减小。

2.3.3 溶剂对 PS 薄膜去润湿形貌和表面粗糙度 (R_a) 的影响

由公式(2.1)可以得到测定面积内薄膜的 R_a 。

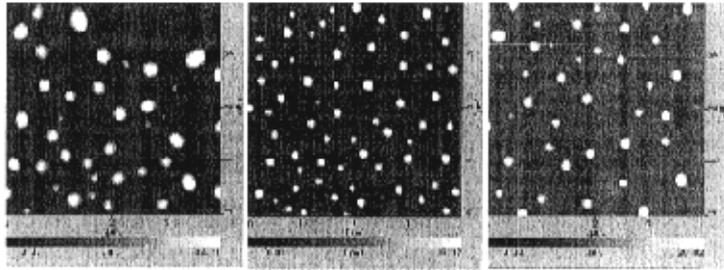
实验所用溶剂的溶度参数、偶极矩、粘度、表面张力和蒸汽压列于表 2.2 中,

表 2.2 实验所用溶剂的特征参数

Solvent	Solubility parameter δ (cal/cm^3) ^{1/2}	Dipole moment μ (Debye)	Viscosity η (cps) 20°C	Surface tension γ (dyn/cm) 25°C	Vapor pressure (kPa)
toluene	8.9	0.43	0.552(25°C)	28.53 (20°C)	3.42
benzene	9.2	0.00	0.649	28.18	11.30
ethyl acetate	9.1	1.88	0.449	23.75 (20°C)	12.10
p-xylene	8.8	0.00	0.648	27.76	1.20
MEK	9.3	2.50	0.423(15°C)	23.97	10.40

图 2.5 所示的是用不同溶剂制得的 PS3.7K 薄膜在 Si 片和 mica 上的 AFM 高度图。

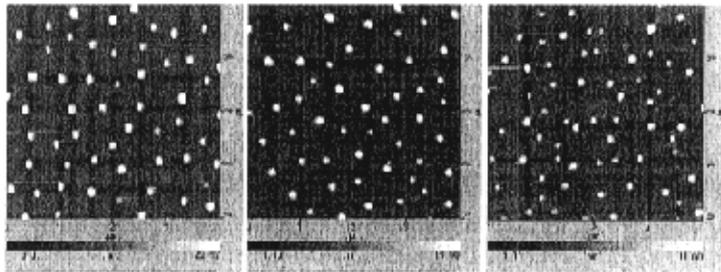
(1)



aI

aII

aIII

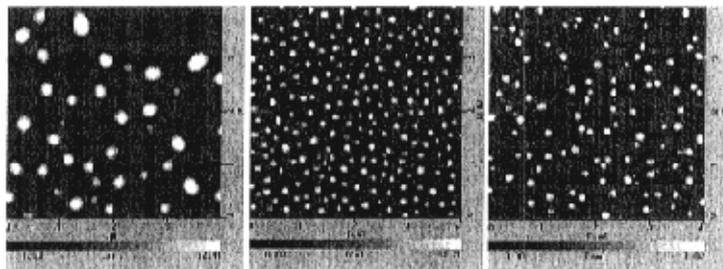


bI

bII

bIII

(2)



aI

aIV

aV