

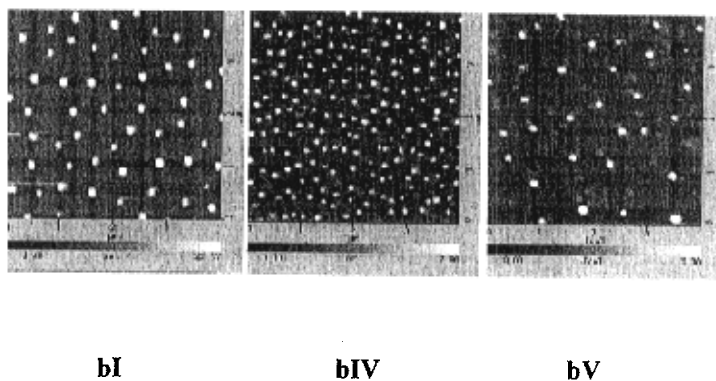


图 2.5 不同溶剂溶解 PS3.7K 在 a: Si b: mica 上所得薄膜的表面形貌

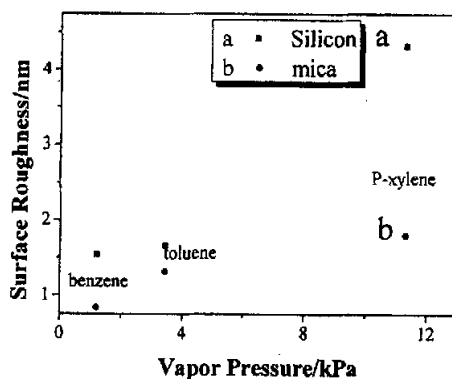
(1) I: benzene, II: toluene, III: p-xylene

(2) I: benzene, IV: ethyl acetate, V: MEK

扫描面积为: $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$, PS 溶液的浓度均为 0.01%(wt)

从图 2.5 中可以看到,所用的五种溶剂,在硅片和云母上得到的都是球状微区,只是在微区的大小和分布的稠密上有所差别。运用 AFM 分析软件,可以得到图 2.5 中各个图的 R_a , R_a 与所用溶剂的蒸汽压和偶极矩之间的关系分别如图 2.6(1)和 2.6(2)所示。

(1)



(2)

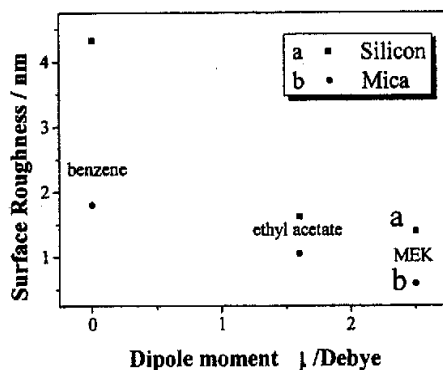


图 2.6 溶剂的(1) 蒸汽压 和 (2) 偶极矩对 Si 基底和 mica 基底上 PS3.7K 薄膜表面粗糙度(R_a)的影响

可以看到,无论在硅片还是云母上,对于具有相似偶极矩不同蒸汽压的三种溶剂苯、甲苯、和对-二甲苯, R_a 随蒸汽压的增加而增大(图 2.6(1))。而对于具有相似蒸汽压不同偶极矩的三种溶剂苯、乙酸乙酯、和甲乙酮(图 2.6(2)), R_a 随偶极矩的增大而减小。我们对所得结果解释如下:对用高蒸汽压的溶剂溶解的聚合物稀溶液,快的溶剂蒸发导致了能使膜的表面变粗糙的 Marangoni instabilities[19]的产生。当溶剂蒸发时,当膜的粘度增加到不再产生 Marangoni instabilities 时,膜的 R_a 也将不再变化。文献曾经报道,溶剂表面张力[16]与粘度[18]和 R_a 间无明显关系。因此, R_a 随溶剂蒸汽压的增加而增加。关于基板对 R_a 的影响,旋涂过程中由于溶剂与云母和硅片都发生相互作用,并且可能溶剂和云母间的作用大于溶剂和硅片间的,因此图 2.6 中云母上薄膜的 R_a 都小于硅片上的 R_a 。

2.3.4 基板对 PS 薄膜表面形貌的影响

云母是强极性亲水性基板,硅片是中等极性亲水性基板,而石墨是非极性疏水性表面。所以当非极性分子 PS 旋涂到这些基板上时,在云母和硅片上就会发生去润湿,而在石墨上发生润湿。PS 展现的这些润湿和去润湿行为是与分子链与基板间的相互作用密切相关的。PS 在这三种基板上的表面形貌如图 2.7 所示。

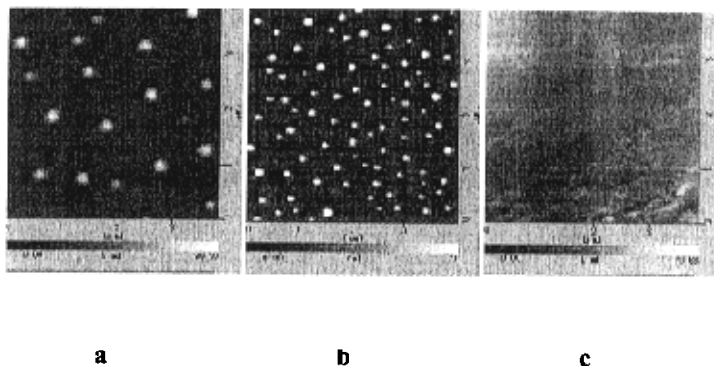


图 2.7 0.01wt % PS3.7K 甲苯溶液在不同基板上所成薄膜的原子力显微镜 (AFM)形貌图

a. silicon b. mica c. graphite, 扫描面积为: $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$

通过对图 2.7a 和 2.7b 的分析, 我们发现, 云母上微区的平均高度要小于硅片上的, 原因可能是由于云母和硅片具有不同的表面能造成的。

2.4 本章小结

本章用原子力显微镜(AFM)研究了分子量、退火、溶剂和基板对 PS 去润湿形貌和表面粗糙度的影响。通过以上讨论可得出下面的结论:

- (1) 在所用 PS 分子量范围内, 退火前, 随分子量的增加, 得到的 PS 微区的平均直径也增加, 而平均高度减小。退火后, 随分子量的增加, PS 微区的平均直径减小, 而平均高度增加。
- (2) 薄膜的表面粗糙度(R_a)和所用基板和溶剂有关。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; 而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 就越大。
- (3) 非极性分子 PS 在云母、硅片上发生去润湿, 而在石墨上发生润湿。

参考文献

- [1] Redon C, Brochard-Wyart F, Rondelez F. Dynamics of dewetting. *Phys. Rev. Lett.* 1991, 66: 715-718.
- [2] Reiter G. Dewetting of thin polymer films. *Phys. Rev. Lett.* 1992, 68: 75-78.
- [3] Reiter G. Unstable thin polymer film: Rupture and dewetting process. *Langmuir* 1993, 9: 1344-1351.
- [4] Sharma A, Reiter G. Instability of thin polymer films on coated substrates: Rupture, Dewetting, and Drop Formation. *J of colloid and interface science* 1996, 178: 383-399.
- [5] 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.
- [6] Adao MH, Fernandes AC, Saramago B, Cazabat AM. Influence of preparation method on the surface topography and wetting properties of polystyrene films. *Colloid and surfaces A* 1998, 132: 181-192.
- [7] Muller-Buschbaum P, Stamm M. Correlated roughness, long-range correlations, and dewetting of thin polymer films. *Macromolecules* 1998, 31: 3686-3692.
- [8] Seemann R, Herminghaus S, Jacobs K. Gaining control of pattern formation of dewetting liquid films. *J. Phys.: Condens. Matter* 2001, 13: 4925-4938.
- [9] 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.
- [10] Zhang LS, Manke CW, Ng KYS. Scanning tunneling microscopy of discontinuous polystyrene films adsorbed on graphite. *Macromolecules* 1995, 28: 7386-7393.
- [11] 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.
- [12] Sheiko SS. Imaging of Polymers Using Scanning Force Microscopy: From

- Superstructures to Individual Molecules. *Advances in Polymer Science* 2000, 151:61-174.
- [13] 殷敬华, 莫志深主编 现代高分子物理学 (下册)。科学出版社, 2001, 409—432.
- [14] Bornside D, Macosko CW, Scriven LE. *J Imaging Technol* 1987, 13: 122.
- [15] Ferry JD. In *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley, New York, 1980.
- [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] 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.
- [19] Gu J, Bullwinkel MD, Campbell GA. Solvent concentration measurement for spin coating. *J Appl Polym Sci* 1995, 57: 717-725.

第三章 嵌段共聚物薄膜的表面形貌

3.1 前言

依靠总的聚合度 N 、Flory-Huggins 相互作用参数 χ 和组成 f , 嵌段共聚物能够自组装形成层状、柱状、球状等各种长程有序的、特征尺寸在 10~100 nm 之间的结构[1-2], 它们在纳米制备方面有很广泛的应用前景。嵌段共聚物所形成的各种纳米尺寸的结构和形貌可以通过改变分子量和共聚物的组成来调控。嵌段共聚物薄膜在纳米管[3-4]制备、磁性贮存介质[3]、量子点排列[5-8]和光子晶体[9-11]方面已被广泛研究。具有侧向排列图案化的表面在许多技术运用上有着非常重要的作用, 比如, 可以作为聚合物混合物的增容剂、作为生物细胞生长的模板[12]。侧向微相分离发生的必要条件是薄膜的厚度要远小于一个本体周期[13], 侧向有序的表面不仅可用作平板印刷的模板[14-15], 还可以用作研究非均匀基板上润湿和去润湿现象的典型体系[16]。

和本体相比, 二维薄膜的表面形貌除了与嵌段共聚物的组成 f 与 χN (χ 为 Flory-Huggins 相互作用参数, N 为总的聚合度) 有关外, 它还受表面和界面的影响。Krausch [17]曾在他的一篇综述中总结了近年来一些关于表面引起嵌段共聚物有序的实验。其中 Zhu 等[18]研究发现, 当嵌段共聚物铺展到 L-B 膜槽的水面上时, 就会形成由表面压力引起的侧向有序的准二维的表面束。Li 等[19]则观察到, 当嵌段共聚物从选择性溶剂中吸附到固体基板上时, 可形成与上面类似的形貌。后来, Spatz 等[20-22]发现, 当嵌段共聚物从非选择性溶剂中吸附到云母表面上时, 也形成了类似于 Zhu, Li 得到的形貌。除了实验, 理论上对侧向非均匀表面的研究也取得了一些进展。Kramarenko [23]从理论上研究了吸附在固体基板上的嵌段共聚物所形成的表面胶束结构, 并提出一简单的模型来描述所形成的表面束纳米图案, 揭示了导致吸附的嵌段共聚物微相分离的主要物理因素, 并给出了嵌段共聚物薄膜随组成变化的相图, 评价了各种形态的自由能、稳定性及它们之间的相互转化[24]。

基于侧向微相分离结构在许多领域中的重要应用, 在本章中, 我们详细研究了组成、基板、溶剂对 PS-*b*-P4VP 薄膜有序结构的影响并对本体和薄膜形貌间的差异也进行了讨论。

近年来许多文献报道了利用外场如电场、剪切场、温度梯度、外延生长、通过化学方法图案化的基板、控制界面能等使嵌段共聚物薄膜形貌发生取向和侧向有序,从而达到作为纳米功能性材料的目的。溶剂蒸发也是外场的一种,将薄膜在各种溶剂蒸发条件下进行处理被认为是控制微结构的一种很好的方法[25-26]。关于溶剂蒸发,大部分工作的研究对象是三嵌段共聚物[25-30],而对对称的[31]和非对称[32]两嵌段共聚物研究的还较少。因此,对在溶剂蒸气下两嵌段共聚物所表现出的有趣的相行为仍值得进一步研究。在本章中,对非对称嵌段共聚物 PS-*b*-P4VP 薄膜在溶剂蒸气下形貌随时间的演变过程也进行了较为详细的研究。

3.2 实验部分

3.2.1 实验材料

嵌段共聚物 PS-*b*-P4VP 为 Polymer Source Inc.产品,样品的分子量及分布列于表 3.1 中。溶剂氯仿、甲苯、四氢呋喃、N-N 二甲基甲酰胺、甲醇均为分析纯,为北京化工厂产品,未经纯化而直接使用。高取向的石墨购于 Moscow, Russia。P<111>硅片为中国有色金属研究院产品。

表 3.1 PS-*b*-P4VP 的特征参数

Polymer	M_n	M_w/M_n
PS(21400)- <i>b</i> -P4VP(20700)	21400-20700	1.13
PS(31900)- <i>b</i> -P4VP(13200)	31900-13200	1.08
PS(40000)- <i>b</i> -P4VP(5600)	40000-5600	1.09

3.2.2 薄膜制备

1. 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。处理的硅片立刻用去离子水清洗数次后用氮气吹干备用。

利用 KW-4A 台式匀胶机(中国科学院微电子中心),将各种浓度的 PS-*b*-P4VP 溶液旋涂到新剥云母、石墨或干净的硅片上,可得到厚度在纳米尺度上的薄膜。旋涂速度为 4000rpm,旋涂时间为 30s。将旋涂后的薄膜放在 40℃真空烘箱中 24h

除去残余的有机溶剂，然后在 150℃ 真空下退火 24h。

2. 溶剂蒸气退火实验所用样品的制备：将 PS(40000)-b-P4VP(5600)溶于氯仿并分别形成 2mg/mL(膜厚~18.6nm), 0.2mg/mL(~10.7nm),和 0.05mg/mL(~6.0nm)的溶液；PS (31900)-b-P4VP(13200)溶于氯仿，分别形成 1(~20nm), 2(~35nm), 5mg/mL(~78nm)的溶液，并在云母上旋涂成膜。将薄膜置于干燥器中 4h，然后在室温下盛有 70mL 溶剂的密闭容器中放置不同的时间，经空气干燥后进行原子力显微镜表征。

膜的厚度通过 AFM 或 D8 X 射线薄膜衍射仪来测定。当用 AFM 测时，先用刀片在样品上划一刻痕，然后扫描，保留的聚合物膜和下面基板的相对高度即为薄膜的厚度。

3.2.3 薄膜表面形态及组成、润湿性表征

薄膜的表面形态是在日本精工株式会社(Seiko Instruments Industry, Co., Ltd)的 SPA300HV(带 SPI3800 控制器)原子力显微镜上观测得到的。采用敲击模式扫描图象，探针类型为 SI-DF3，其弹性常数和共振频率分别为 2N/m 和 71kHz。

薄膜的表面组成采用 X-射线光电子能谱(VG ESCALAB MK)测量。测量时使用 Mg K α X-射线源($h\nu=1253.6\text{ev}$)，电压和电流分别为 14kv 和 20 mA。仪器的真空度为 $1\times 10^{-7}\text{Pa}$ 。

用德国生产的 KRÜSS DSA10-MK2 在室温下进行接触角的测量，所用的测试液体为去离子水，每次所滴的液体体积为 1.5 μL

3.3 结果与讨论

3.3.1 PS-b-P4VP 超薄膜的侧向微相分离

图 3.1A 所示的是本体为片层结构的 PS-b-P4VP 嵌段共聚物形成薄膜时表现出的侧向有序的球状微区。图中亮点代表聚集在一起的 PS 链段，其高度分布比较均一。相邻微区间的平均距离（球中心与中心间距离）大约为 90 nm，球状微区的高度大约为 4nm。图 3.1B 所示的是本体为柱状结构的 PS-b-P4VP 嵌段共聚物薄膜的高度图，它表现为平行于基板的条状结构，条状结构的宽度和高度大约分别为 70nm 和 3 nm。图 3.1C 所示的是本体为球状结构的 PS-b-P4VP 薄膜的高

度图，也表现为平行于基板的条状结构。不过，图 3.1C 中条状结构的边缘比较粗糙，但条状结构的宽度(60~70nm)和高度(3~4nm)与图 3.1B 的相近。

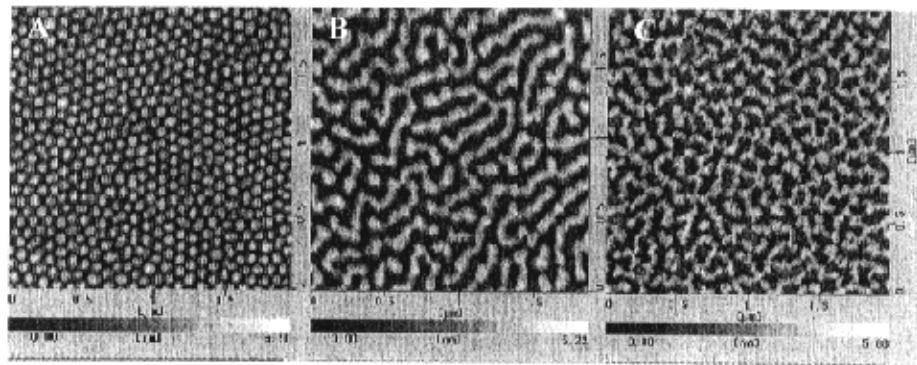


图 3.1 浓度为 0.05mg/mL (膜厚约为 6nm) 三种组成的 PS-b-P4VP 氯仿溶液在云母上所成薄膜退火后的 AFM 形貌图

A PS (21400)-b-P4VP (20700) B PS (31900)-b-P4VP (13200)
C PS (40000)-b-P4VP (5600) 扫描面积: 2 μ m $\times$ 2 μ m

从图 3.1 可以看到，嵌段共聚物的组成大大影响着薄膜的表面形貌。并且，微区的尺寸随 PS 链段长度的增加而增加(图 3.1A 微区的直径约为 60nm, 图 3.1B 和图 3.1C 中条状结构的宽度都约为 70nm)。Sheiko[33]认为对于膜厚小于一个本体周期的两嵌段共聚物薄膜，表面相互作用对薄膜的微相分离起着决定作用。对于强分离体系，当某一段与基板间有强烈的相互作用时，将会发生侧向微相分离。如图 3.2 所示：

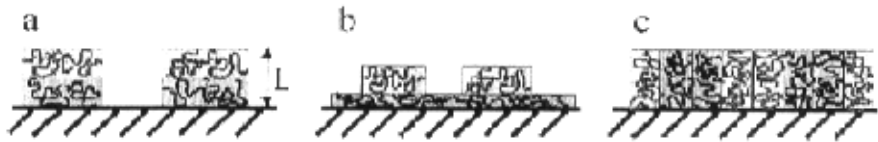


图 3.2 两嵌段共聚物超薄膜三种可能润湿形貌示意图

a 平行片层结构 b 表面胶束 c 垂直片层结构
L 为片层形貌的平衡周期

从图 3.2 中可以知道, 图 3.1A 中的球状微区对应图 3.2b 这种情形。当对称的 PS-*b*-P4VP 氯仿溶液旋涂到云母上时, 由于 P4VP 段和云母有强烈的相互作用, P4VP 段会润湿云母表面形成很薄的一层膜, 而 PS 段和 P4VP 段间的强排斥作用又使得 PS 去润湿 P4VP 薄膜层, 为了缩小与 P4VP 段和空气间的不利接触, PS 段就以这种表面束的形式存在。Hamley [34]曾提出本体为六方堆积柱状结构或体心立方球状结构的非对称嵌段共聚物在二维薄膜中形成条纹或圆形微区形貌。平行于基板的柱状结构可形成条纹状微区(图 3.1B), 垂直于基板的柱状结构或存在于表面上的球状结构则呈现出圆形微区。图 3.1C 所示的条纹结构可能与溶液浓度有关, 如果溶液浓度再减小, 就有可能得到圆形微区。

Potemkin 等[24]曾提出一模型来描述吸附在固体基板上的 A-*b*-B 两嵌段共聚物的表面形貌。设定 A 是被吸附的链段, B 是非吸附链段。当非吸附链段 B 的长度小于或相当于被吸附 A 的链段长度时, 表面上就会形成由于微相分离而产生的球状胶束。随着非吸附链段 B 的长度的增加, 球状胶束结构变得越来越不稳定, 并形成准一维的条纹结构。B 的长度进一步增加, 相邻的条纹相互粘结形成可完全覆盖下面表面的 B 层。也就是说, 随着 $N_a/N_b(N_{p4vp}/N_{ps})$ 值的减少, 可以依次观察到表面胶束到条纹结构再到一层均匀薄膜这些形貌。图 3.1A, B, C 中所用 PS-*b*-P4VP 的 N_{p4vp}/N_{ps} 值分别为 0.96, 0.41 和 0.14。由于实验中所用化学药品的限制, 随 N_{p4vp}/N_{ps} 值的减少, 只观察到了球状表面胶束向条纹结构的转变。

3.3.2 基板诱导的侧向微相分离

由上面的分析可知, 在图 3.1A 中, 云母上的球状微区是由 PS 段构成的, 由此很容易想到, 如果通过改变基板的性质能使球状微区由 P4VP 段构成, 这将是十分重要的。由于 P4VP 上的 N 具有化学活性, 每一个球状微区将代表在介观尺度上排列的单个化学反应器[35], 而这些微小的反应器可用作图案化中的“mask”。因此, 在这部分中以氯仿为溶剂, 通过改变基板来验证上面的想法。

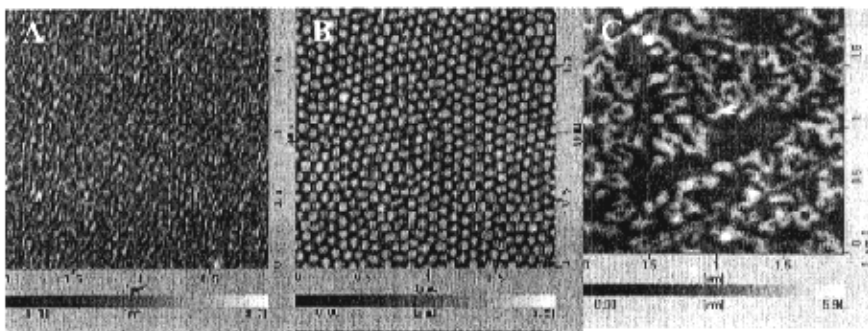


图 3.3 浓度为 0.05mg/mL PS(21400)-b-P4VP(20700) 氯仿溶液在不同基板上的薄膜退火后的 AFM 形貌图 (A) Si (B) mica (C) graphite

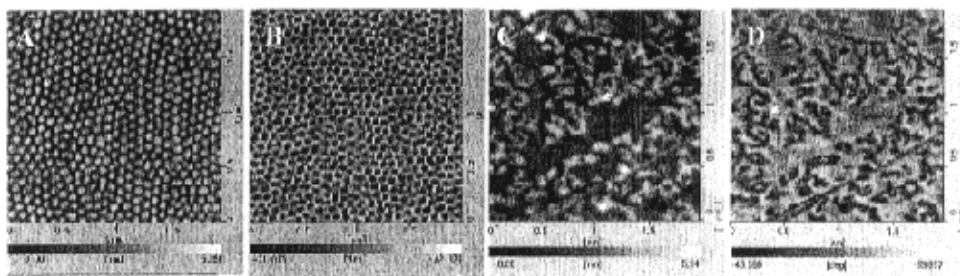
扫描面积为: $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$

从图 3.3 看到: 在云母上, 对称 PS-b-P4VP 薄膜展现的是排列高度有序的球状微区, 而在硅片上却没有特征形貌, 在石墨上形成的是条纹状的结构。运用三种基板, 我们得到了三种完全不同的形貌。原因是: 由于极性的云母和 P4VP 段间强的相互作用, 使得 P4VP 段强烈地润湿云母表面并形成一润湿层, 链的构象也会发生很大改变, 其构象熵的损失由 P4VP 与云母间的吸附能来补偿。但 PS 段则不能通过 PS 段与 P4VP 段间的接触来获得足够的能量去补偿 PS 链段拉伸所需的能量, 因此 PS 段将去润湿 P4VP 润湿层, 从而形成了高度有序的表面图案。与云母相比, 硅片与 P4VP 段的相互作用较弱些, 因此所得图案的有序性就差。我们知道, 云母和硅片都是极性基板, 因此极性 P4VP 段将润湿其表面, 石墨是非极性基板, 非极性 PS 段应该润湿其表面。那么究竟是不是这种情况呢? 下面就通过实验来加以验证。

由于从敲击模式的原子力显微镜中得到的相图对表面的力学性质、弹性和粘弹性模量很敏感, 因此可通过相图来辨别不同的相[33]。在文献[36]中也谈到, 基板上柔性大、较软的相在相图中表现为暗的区域。据此, 在图 3.4(1)B 中, 由于 P4VP($T_g=138^\circ\text{C}$)段比 PS($T_g=100^\circ\text{C}$)段硬, 因此相图中暗的部分是 PS 段, 亮的区域是 P4VP 段。但是, 当石墨为基板时, 利用相图来区分 PS, P4VP 相却不是一个很好的方法。因为, 对于云母来说, 云母和 P4VP 段间的强相互作用将会使

P4VP 段的 T_g 有所增加, PS 段的柔性变得相对更大些。因此, 可以肯定地说相图中暗的区域对应 PS 段。但是对于石墨却不是这种情形, 由于石墨具有层状结构, 每一层由碳原子所组成的六边形网络结构构成[37]。

(1)



(2)

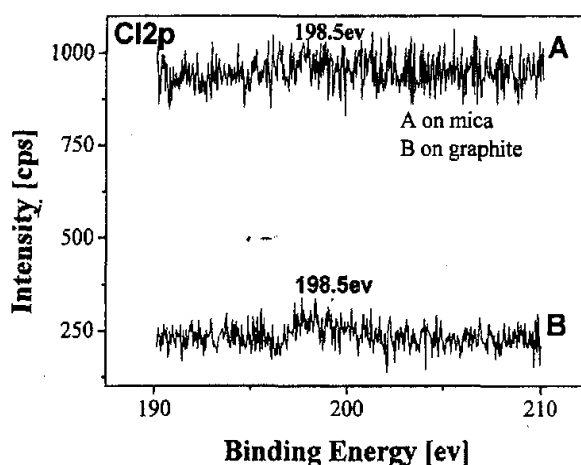


图 3.4 (1) 0.05mg/mL 对称 PS-b-P4VP 氯仿溶液在云母(mica)和石墨(graphite)上所成薄膜退火后的 AFM 高度图(A, C) 和 相图(B, D)。 其中图 A, B 中云母为基板, 图 C, D 中石墨为基板。 扫描面积为: $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$

(2) 云母和石墨上的对称PS-b-P4VP薄膜经0.1mol/L盐酸溶液处理后Cl (2p)峰的光电子能谱图(XPS)

这种六边形碳的网络结构与芳香环相似具有 π 共扼特征, 这样 PS 段的苯环与石墨表面有 π - π 相互作用, PS 段的 T_g 将有所增加, 但增加的数值是未知的。因此, 我们不知道究竟哪一段的柔性大。所以, 也就不能只简单的根据相图来辨别 PS, P4VP 相了。因此我们设计了另一个实验来区分这两相, 将涂有对称 PS-*b*-P4VP 薄膜的云母和石墨分别浸入到 0.1mol/L 稀盐酸溶液中 2min, 然后用去离子水冲洗干净, 干燥后进行光电子能谱(XPS)表征。从两种基板上薄膜所吸附氯离子多少的不同可判断在两种基板上究竟哪一相润湿基板而哪一相润湿空气表面。由于 P4VP 段和云母作用后, 它将不再被稀盐酸质子化, 所以氯离子的含量将会相对小些。但在石墨上, 如果是 PS 段润湿基板表面, 较多的 P4VP 段将会和空气接触从而被盐酸质子化, 吸附氯离子相对就多些, 氯离子的含量相对就高, 图 3.4 (2) 恰好证实了这一推断。这也说明, 在石墨上, PS 段润湿石墨表面, P4VP 段去润湿 PS 层 (也就是说, 图 3.4D 中暗的区域代表 P4VP)。在云母上, P4VP 段润湿云母表面而 PS 段去润湿 P4VP 层。Spatz 等[20]曾推测, 用非选择性溶剂氯仿能使 PS-*b*-P2VP 体系在疏水性基板上产生亲水性的岛状微区。据此, 对于现在的体系 PS-*b*-P4VP, 当石墨为基板时, 应该也能产生 P4VP 岛状微区。然而, 在我们的实验中, 只观察到了 P4VP 条状结构, 从图 3.4 中知道条状结构是由 P4VP 构成。那么为什么在石墨上得不到 P4VP 岛状微区呢? 原因可能是 PS 和 P4VP 都有 π 键共扼结构, 并且与石墨有不同程度的相互作用, PS 段与石墨的相互作用要大于 P4VP 段与石墨的相互作用。而且, PS 和 P4VP 间表面能的差值也可能是形成这种条状结构的另一个原因。

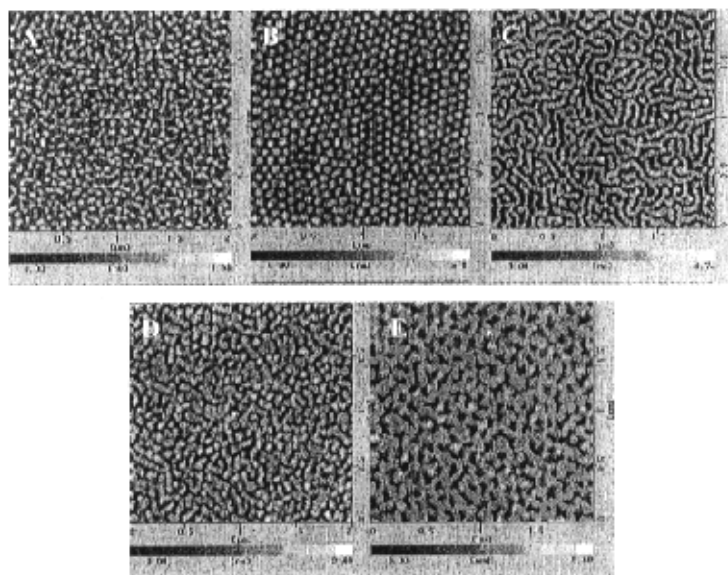
3.3.3 浓度对表面形貌的影响

随溶液浓度的增加, Li 等[19]观察到了 PS-*b*-P2VP 薄膜从球状向条状形貌的转变, 但是他们所用溶剂是选择性溶剂甲苯, 而现在的实验中所用溶剂氯仿对每段却是非选择性的。

图 3.5 (1)所示的是不同浓度的对称 PS-*b*-P4VP 薄膜的形貌图。可以看到, 微区的形貌强烈地依赖于溶液的浓度。在低浓度 0.03mg/mL 下出现的是由 PS 链段构成的球状和短条纹状结构, 呈无序分布。当浓度增加到 0.05mg/mL 时, 长程

准六方有序的 PS 球状微区形成， 球状微区的高度和直径分

(1)



(2)

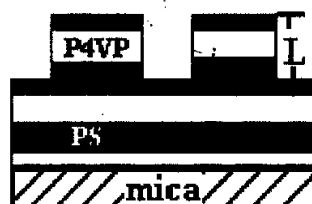


图 3.5 (1)不同浓度的对称 PS-b-P4VP 氯仿溶液在云母(mica)上所成薄膜退火后的 AFM 形貌图

A 0.03 B 0.05 C 0.1 D 0.3 E 0.7 mg/mL. 扫描范围: $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$

(2) 描述云母上对称 PS-b-P4VP 薄膜的 PS 链段而不是 P4VP 润湿空气表面的示意图。L 是对称 PS-b-P4VP 的本期周期

别为 3~4nm 和 60~70nm。浓度进一步增加,当达到 0.1mg/mL 时,发生了从球状向条带状结构的转变。当浓度为 0.3mg/mL 时,条状结构变成了短程有序的蠕虫

状结构。浓度增加到 0.7mg/mL 时, 条带结构间的联结更加明显。众所周知, 对于非受限的对称嵌段共聚物薄膜, 链段与空气和基板的相互作用使其易形成平行于基板表面的片层结构。而退火则能引起膜的有序并使膜厚依据片层周期 L_0 进行量子化。对于对称性润湿, 当退火后的膜厚 $h_{ord}=nL_0$ 时(n 为正整数), 将会得到平整的膜。对于两个界面吸引不同链段的非对称性润湿来说, 当 $h_{ord}=(n+1/2)L_0$ (n 为正整数), 才能得到平整的膜。当平均膜厚 $h=h_{ord}+\varepsilon$, ($0<\varepsilon<L_0$)且 ($0<\varepsilon<1/2L_0$) 时, 自由表面将出现岛状结构。而当 ε 满足 $1/2L_0<\varepsilon<L_0$ 时, 自由表面将出现洞穴结构, 并且, 岛的高度和洞的深度均为 L_0 [38]。据此, 我们想到能否通过控制膜厚来使 P4VP 段露出而富集于表面, 如果 P4VP 段能露在表面, 膜的表面将被功能化, 这为合成各种纳米材料提供了有利条件。在图 3.5(1)中, 低浓度溶液(0.03, 0.05, 0.1mg/mL) 的薄膜产生了侧向微相分离, 并且凸起部分是由 PS 段聚集形成的。只有当溶液浓度大于 0.3mg/mL (平均厚度约为 17nm) 时, 膜厚才可能大于一个本体周期 L_0 。0.7mg/mL 溶液形成的膜的厚度约为 36nm, 对称的 PS-b-P4VP 平均本体周期 L_0 为 34nm[39]。所以, 只有当所用溶液浓度为 0.7mg/mL 时, P4VP 段才有可能暴露在空气表面, 因为 $0<36-L_0<1/2L_0$ 。但是由于 $\gamma_{PS}<\gamma_{P4VP}$, 而且 P4VP 段和云母间有强烈的相互作用, 因此, 只能发生非对称性润湿。所以, 通过调节浓度来控制膜厚从而使 P4VP 段较多的暴露在空气表面的方法是不可行的。

3.3.4 溶剂对称 PS-b-P4VP 薄膜表面形貌的影响

溶剂对于高分子形貌有很大的影响, 主要是因为溶剂对不同组分溶解性的不同导致了干燥过程中选择性沉淀现象的发生。这一现象可用下面的公式也就是代表溶剂和聚合物相互作用的 Hansen's 溶解参数来解释[40]。

$$R_{i,j} = (4(\delta_{id} - \delta_{jd})^2 + (\delta_{ip} - \delta_{jp})^2 + (\delta_{ih} - \delta_{jh})^2)^{1/2}$$

$$\delta_H = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2} \quad (3.1)$$

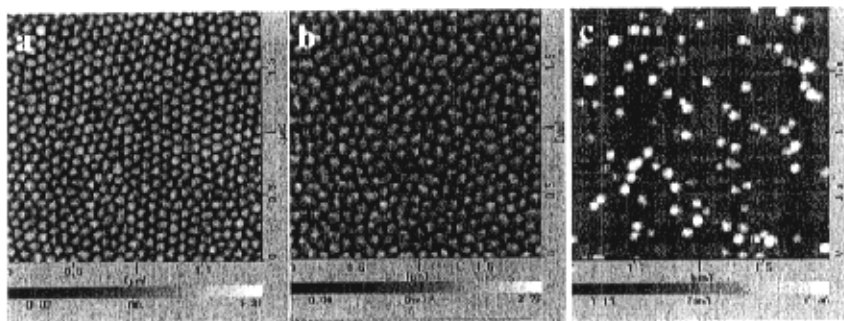
这个公式定量描述了聚合物和溶剂间的相互作用。式中, i 代表溶剂, j 代表聚合物。每一种聚合物和溶剂都由色散力(d), 极性(p), 和氢键(h)构成的 Hansen 参

数(δ_H)来表征。 $R_{i,j}$ 越小, 聚合物在这种溶剂中的溶解性就越好。因此, 如果想得到岛状的 P4VP 存在于 PS 连续相这种形貌, 就应该选择 PS 的良溶剂 ($(\delta_{H,PS}-\delta_{H,solvent})^2 < (\delta_{H,P4VP}-\delta_{H,solvent})^2$)。据此, 可通过选择适当的溶剂来得到想要的形貌结构。表 3.2 列出了文中所用到的 δ_d , δ_p , δ_h 和 δ_H 值[41]

表 3.2 实验所用聚合物和溶剂的溶度参数

solvents	$\delta_{\text{solvent}}(\text{MPa}^{1/2})$				$\delta_{\text{polymer}}(\text{MPa}^{1/2})$
	δ_d	δ_p	δ_h	δ_H	
Toluene	18.0	1.4	2.0	18.2	
THF	16.8	5.7	8.0	20.3	
Chloroform	17.8	3.1	5.7	19.0	
DMF	17.4	13.7	11.3	24.8	
PS					18.6
P4VP ⁴¹⁽²⁾					22.0

运用非选择性溶剂氯仿, 在云母上得到了 PS 岛状结构[22]。然而, 当用 PS 的选择性溶剂甲苯时, 由于在 PS-b-P4VP 的甲苯溶液中形成了 PS 为壳 P4VP 为核!



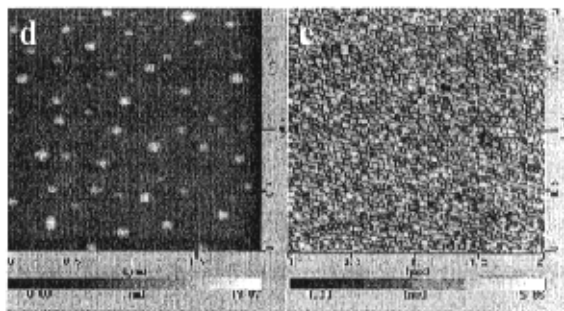


图 3.6 不同溶剂溶解的对称 PS-b-P4VP 在云母上所成薄膜的 AFM 高度图
(a) chloroform (b) THF (c) DMF (d) toluene (e) toluene, 其中(a) (b) (c) (d)
所用溶液的浓度为 0.05mg/mL, (e) 所用溶液的浓度为 3mg/mL

从图 3.6 中看到, 当用非选择性溶剂氯仿时, 形成了长程有序六方排列的球状微区。而用选择性溶剂 THF, DMF, 或甲苯时, 只能得到短程有序或无序的形貌。但是当这些溶液的浓度增大并超过各自的临界胶束浓度时, 就能得到类似于图 3.6a 所示的高度有序的结构。图 3.6e 所示的是 3mg/mL PS(21400)-b-P4VP(20700)甲苯溶液的高度图, 图中球状微区的直径和高度分别为 40~50 nm 和 6~7nm。而图 3.6a 中, 微区的直径和高度却分别为 60nm 和 4~5 nm。在 3mg/mL PS(31900)-b-P4VP(13200)的甲苯溶液中, 可形成核为 P4VP 壳为 PS 的胶束。当此胶束溶液旋涂到亲水性基板云母或疏水性基板涂有碳膜的云母上时, 在两种基板上都能形成侧向有序的球状微区, 如图 3.7 所示。

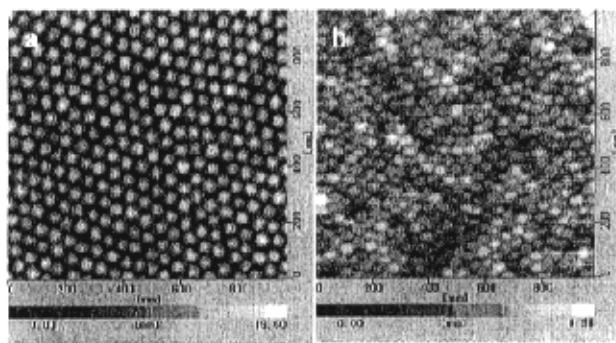


图 3.7 甲苯为溶剂时 PS(31900)-b-P4VP(13200)薄膜在 (a) 云母 (b) 涂有碳膜的
云母上的 AFM 形貌图, 溶液浓度为 3mg/mL

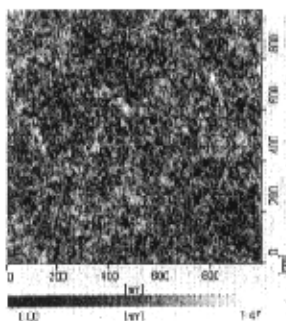
而且，两种基板上每个球状微区都是由 P4VP 链段构成，唯一不同的是微区的大小有些差异。云母上，球状微区的直径和高度分别为 40~50 nm 和 6~7nm，碳膜上的分别为 30~50nm 和 2~3nm，高度小于云母上的。Meiners 等[13, 42-43]曾观察到胶束是以不同的机理从溶液中吸附到极性和非极性基板上的。对于疏水性基板，胶束直接吸附到其表面上。而对于亲水性基板，自由的聚合物链首先在基板表面形成一层致密的“刷子”，然后胶束再吸附到这层“刷子”上面。因此，可以说机理的不同正是云母上球状微区的高度大于碳膜上的原因。虽然两者机理不同，但是在这两种情况下得到的侧向纳米结构却是相同的，这从图 3.7 可以看出。从图 3.7 还可得出，运用 PS 的选择性溶剂，在石墨上可以得到由 P4VP 链段构成的球形微区。

3.3.5 溶剂蒸气下非对称性嵌段共聚物 PS(40000)-b-P4VP(5600)薄膜表面形貌

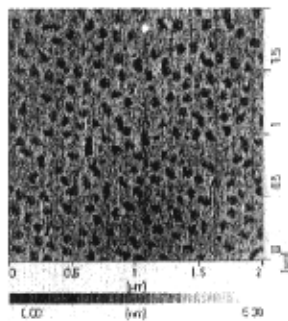
3.3.5.1 两种选择性溶剂蒸气下不同厚度 PS(40000)-b-P4VP(5600)薄膜的表面形貌

a. 甲苯蒸气下不同厚度 PS(40000)-b-P4VP(5600)薄膜的表面形貌

(1)



(2)



(3)

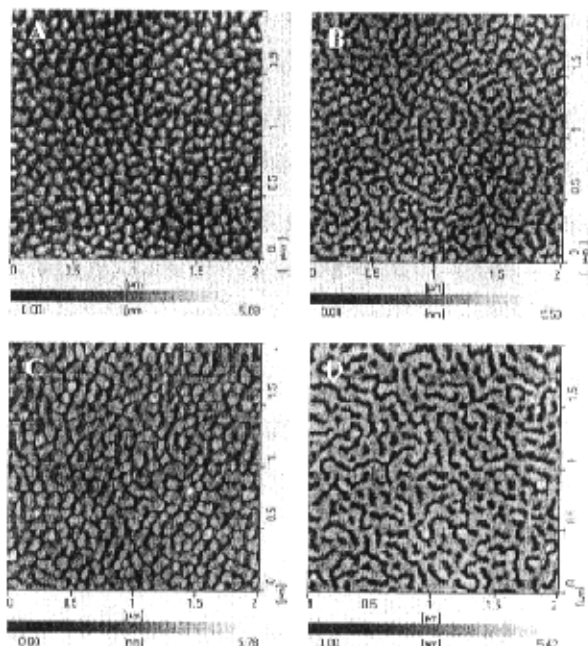


图 3.8 (1) 18.6nm 的 PS(40000)-b-P4VP(5600)薄膜在甲苯蒸气中
处理 12h 后的 AFM 形貌图

(2) 10.7nm 的 PS(40000)-b-P4VP(5600)薄膜在甲苯蒸气中
处理 12h 后的 AFM 形貌图

(3) 6.0nm 的 PS(40000)-b-P4VP(5600)薄膜在甲苯蒸气中处理
(a) 0h, (b) 4h, (c) 8h, (d)12h 后的 AFM 形貌图

对经甲苯蒸气处理不同时间(4h, 8h, 12h)的 PS(40000)-b-P4VP(5600)薄膜 (~18.6nm)形貌进行观察后发现, 在所观察的每个时间下, 薄膜展现的都是无特征形貌表面, 与未处理样品的形貌没有差别, 因此图 3.8(1)中只给出了处理 12h 后的 AFM 形貌图。对上述实验现象我们解释如下: 当薄膜在甲苯蒸气中“退火”时, 由于甲苯是 PS 的良溶剂, PS 段吸收的溶剂要远大于 P4VP 段, 因此 PS 段的柔性大于 P4VP 段, 并且 PS($\gamma=45.5\text{mJ/m}^2$)的表面能又小于 P4VP($\gamma=50.0\text{mJ/m}^2$)[44], 所以经甲苯蒸气处理后会有更多的 PS 富集于表面。而 P4VP 和甲苯之间的相互排斥也有利于 PS 在表面的富集。基于以上事实, 所以无论在

甲苯蒸气中“退火”多长时间，总是 PS 富集于表面，使得表面无特征形貌，只是表面局部有起伏变化。在经甲苯蒸气处理后的薄膜上，水的接触角要大于未处理样品上的，这也说明处理后有更多的 PS 富集于了表面。这种表面平坦化现象也可以理解作为一种界面行为，在用溶剂退火的容器内膜和溶剂与空气的混合物相接触，溶剂与空气混合物的表面张力要大于空气的表面张力。当膜从充满溶剂蒸气的容器内取出时，膜与空气间的界面张力大大增加，表面波动产生。而波动的减小则可以通过将“内部”的 PS 扩散到表面从而增加表面层的厚度来实现[45]。

对于 10.7nm 厚的薄膜，则不是上述情形(图 3.8(2))。处理前样品呈现无特征表面（没有给出图），在甲苯蒸气中处理不同时间 (4h,8h,12h)后, 出现的都是凹陷结构形貌，只是随“退火”时间的增加，凹陷结构逐渐增大，这里只给出了处理 12h 后的 AFM 形貌图。凹陷结构的出现可能是薄膜的表面在溶剂蒸气作用下局部起伏变化引起的。

从图 3.8(3)中看到：对于 6.0nm 厚的薄膜，处理前样品呈现短条纹结构。当暴露到甲苯蒸气中 4h 后，条带结构出现。8h 后，条带变宽，条带间的距离越来越小。12h 后条纹状的皱状结构出现。在甲苯蒸气下，高分子链的流动性增加，经过运动，短的条带就会相互连接形成较长的条带结构。

b. 甲醇蒸气下不同厚度的 PS(40000)-b-P4VP(5600)薄膜表面形貌

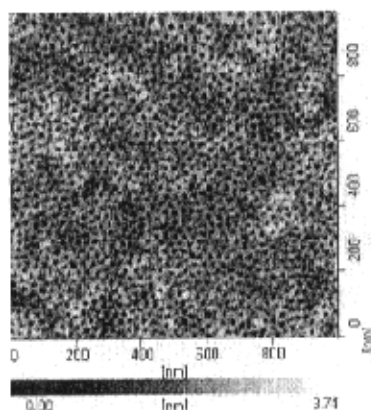


图 3.9 18.6nm 的 PS(40000)-b-P4VP(5600)薄膜在甲醇蒸气中处理 144h 后的 AFM 形貌图

甲醇是 P4VP 的选择性溶剂,当 PS-b-P4VP 薄膜在甲醇蒸气中处理时, P4VP 相吸收的甲醇将多于 PS 相。由于 PS 相的优先固化,干燥后 PS 相将高于 P4VP 相。

对于 18.6nm 的薄膜,在甲醇蒸气中处理不同的时间(4h, 8h, 12h, 24h, 48h, 72h, 144h)后,出现的都是六方排列的凹陷结构,因此,这里只给出了处理 144h 后的形貌,如图 3.9 所示。而对于 10.7nm 的薄膜,处理不同的时间(4h, 8h, 12h)后,呈现的仍都是凹陷结构,但这种结构排列无序(形貌与图 3.8(2)相似)。对于 6.0nm 的薄膜,由于膜很薄,在溶剂蒸气下分子链流动性增加易发生重组,这样使未处理样品中短的条状结构相互连接形成了长的条状结构(形貌与图 3.8(3)B 相似)。

从 3.3.5.1a 和 3.3.5.1b 两部分内容可以知道,对于 PS(40000)-b-P4VP(5600)嵌段共聚物薄膜,只有当在 P4VP 的选择性溶剂甲醇蒸气中处理并且膜要达到一定厚度(18.6nm)时才能得到六方有序的凹陷结构,并且这种结构不随处理时间的增加而改变。对于中等厚度的膜(10.7nm),观察到的是无序的凹陷结构。而对于较薄的膜(6.0nm),无论在甲苯还是甲醇蒸气中,观察到的都是条状结构。

由于非对称嵌段共聚物只有在小相的选择性溶剂蒸气中处理且薄膜需具有一定厚度(18.6nm)时才能得到有序的纳米微结构,因此下面将观察非对称 PS(31900)-b-P4VP(13200)薄膜(厚度>18.6 nm)在甲醇蒸气下形貌随“退火”时间的变化情况。

3.3.6 非对称嵌段共聚物 PS(31900)-b-P4VP(13200)薄膜在甲醇蒸气下的形貌发展

对于本体为六方堆积的柱状结构和本体为体心立方的球状相结构的嵌段共聚物来说,利用电场和表面相互作用都可以控制其微区的取向。利用表面相互作用来控制微区取向时,对于 A-b-B 两嵌段共聚物,两相间的界面能 γ_{AB} 与 Flory-Huggins 相互作用参数 χ_{AB} 成正比。而 σ_A (组分 A 的表面能), σ_B (组分 B 的表面能)和 Flory-Huggins 相互作用参数 χ_{AB} 是由嵌段共聚物的化学组成来确定的,它们是不变量。本体周期也是固定的,膜厚在实验时也已确定。这样可变量只有组分 A、B 与基板间的界面能 γ_{AS} 和 γ_{BS} 。其中, σ_A , σ_B 的相对大小表明哪种组分更容易聚集于空气表面,而 γ_{AS} , γ_{BS} 将说明哪种组分会聚集于基板表面, γ_{AB} 或 χ_{AB} 确定维持 A, B 界面所需的能量。所以,通过改变 γ_{AS} 和 γ_{BS} 这两

个量便可达到控制薄膜形貌的目的[46]。

3.3.6a 20nm 的薄膜在甲醇蒸气下的形貌演变

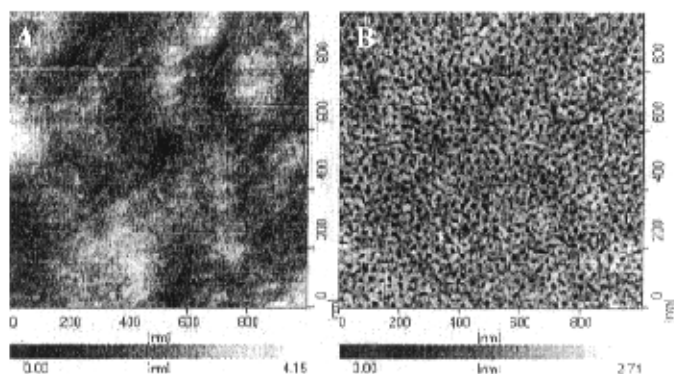


图 3.10 20nm PS(31900)-b-P4VP(13200)薄膜(A)未经甲醇蒸气处理(B)在甲醇蒸气中处理 108h 后的 AFM 形貌图

实验表明，20nm PS(31900)-b-P4VP(13200)薄膜未经甲醇蒸气处理时表面无特征形貌，而在甲醇蒸气中处理不同时间(4h, 8h, 12h, 24h, 48h, 108h)后观察到的都是无序排列的凹陷结构。图 3.10(B)中只给出了处理 108h 后的 AFM 形貌图。

3.3.6b 35nm 的薄膜在甲醇蒸气下的形貌演变

从图 3.11 可以看到，随“退火”时间的增加，表面形貌经历着一系列的转变。未“退火”薄膜无特征形貌，“退火”4h 时出现的是条状微区和凹陷结构共存的杂化形貌，8h 和 12h 时条状结构占统治地位，16h 时又出现了较多的凹陷结构，20h、24h、48h 和 72h 时凹陷结构占优势，但随退火时间增加，其形貌逐渐呈现局部有序，在 72h 时凹陷结构占优势并且局部为六方有序排列。“退火”时间进一步增加，达到 144h 时，仍主要为凹陷结构但变得无序。“退火”时间进一步增加，形貌仍以凹陷结构为主，可以认为此时的形貌即为此厚度的薄膜在甲醇蒸气下的平衡形貌。

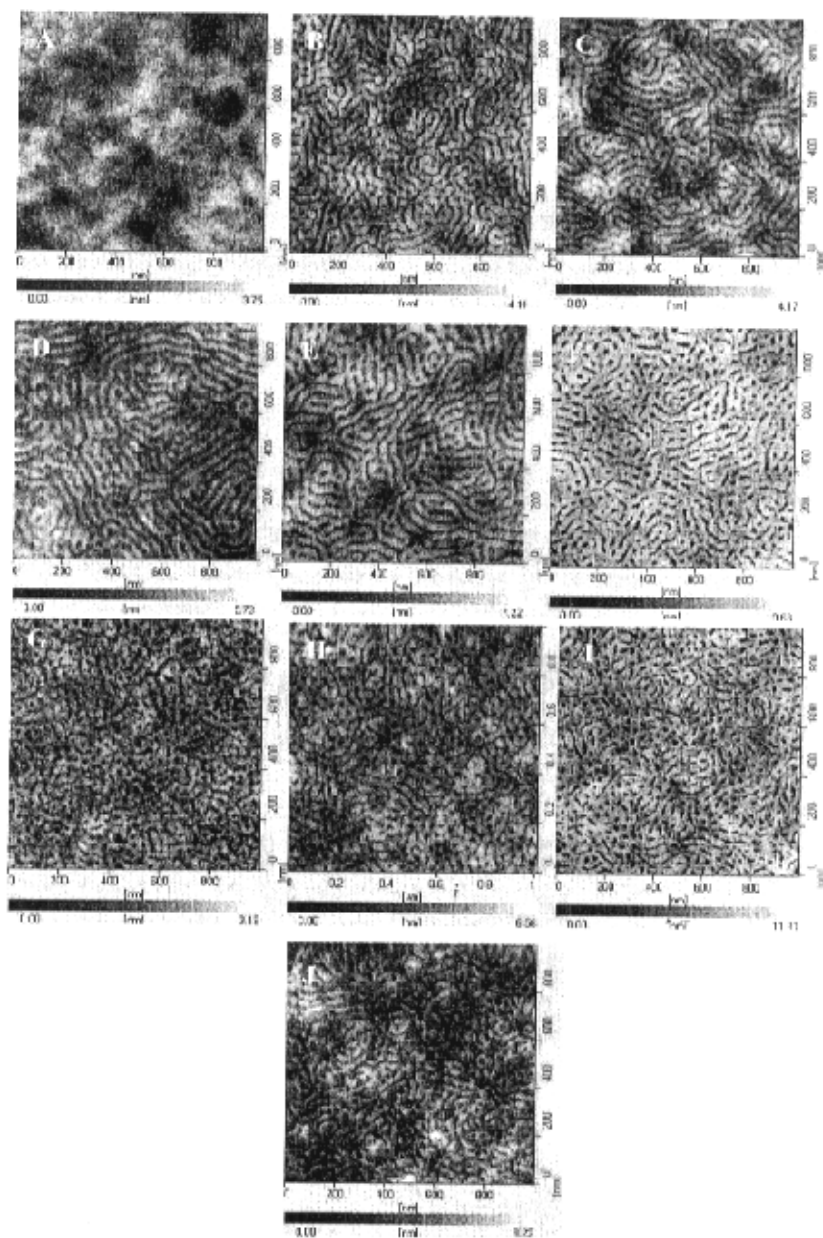


图 3.11 35nm PS(31900)-b-P4VP(13200)薄膜在甲醇蒸气中处理
不同时间后的 AFM 形貌图

(A) 0h (B) 4h (C) 8h (D) 12h (E) 16h (F) 20h (G) 27h (H) 48h

(I) 72h (J) 144h 扫描面积: $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$