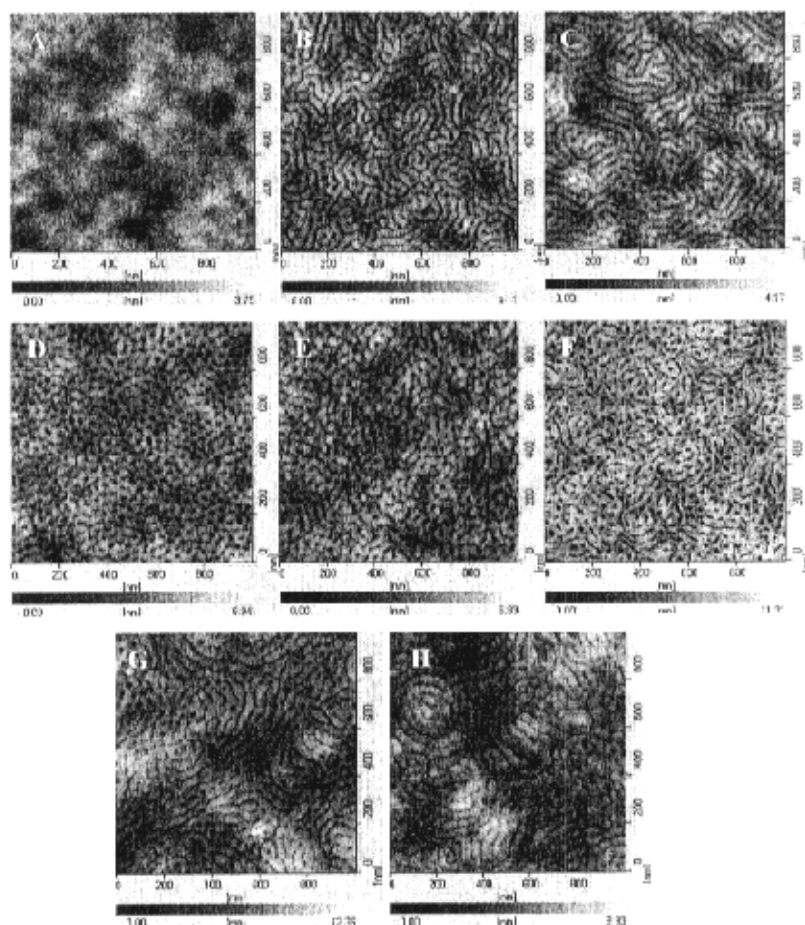


3.3.6c 78nm 的薄膜在甲醇蒸气下的形貌演变

图 3.12 所示的是 78nm PS(31900)-b-P4VP(13200)薄膜在甲醇蒸气下形貌随时间的变化情况。可以看到，随“退火”时间的增加，仍观察到了一系列的形貌转变。未处理样品的表面无特征形貌，处理 4h 时出现了条状结构和凹陷结构共存的杂化形貌，24h 时条状结构占主导地位，48h 时形貌为准六方排列的凹陷结构，60h 时仍为凹陷结构但这些结构变得无序了，72h 时出现了由凹陷结构相互连接而成的长的通道，84h、96h 时条状结构又占优势。144h 时形貌发展为伸展的条状结构，192h 时仍为伸展的条状结构。因此，可以认为，78 nm 的薄膜在甲醇蒸气下的平衡形貌为伸展的条状结构。



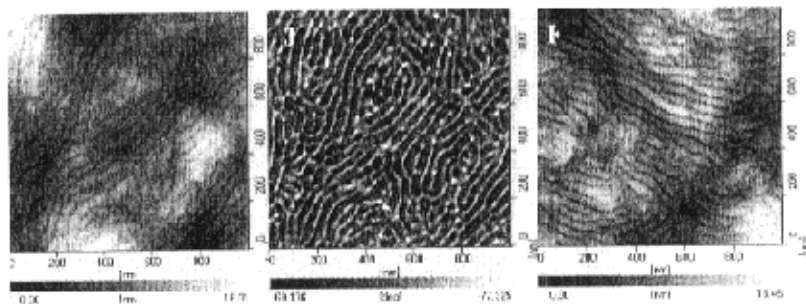


图 3.12 78nm PS(31900)-b-P4VP(13200)薄膜在甲醇蒸气中处理
不同时间后的 AFM 形貌图

(A) 0h (B) 4h (C) 24h (D) 48h (E) 60h (F) 72h (G) 84h (H) 96h
(I) 144h (J) 144h 相图 (K) 192h 扫描面积: $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$

总之，从图 3.10—3.12 中可以得到，对于 20nm 的薄膜，观察到的凹陷结构形貌不随处理时间的增加而变化，只是凹陷结构的大小随处理时间的增加而稍微有些改变。对于 35nm 的薄膜，随“退火”时间的增加，可观察到一系列的转变：无特征表面形貌，条状结构和凹陷结构共存的杂化形貌，条状结构，凹陷结构。而 78nm 的薄膜，形貌演变和 35nm 的薄膜相似，只是出现这几种形貌后随着在甲醇蒸气中处理时间的增加又观察到了条状结构。也就是说，随处理时间的增加，厚度不同，观察到形貌转变的多少也不同，厚度越小，观察到的形态转变也越少。而且，经过甲醇蒸气处理后，表面的亲水性增加，这从图 3.13 和表 3.3、3.4 中所示的光电子能谱(XPS)和接触角实验的结果可以看出。

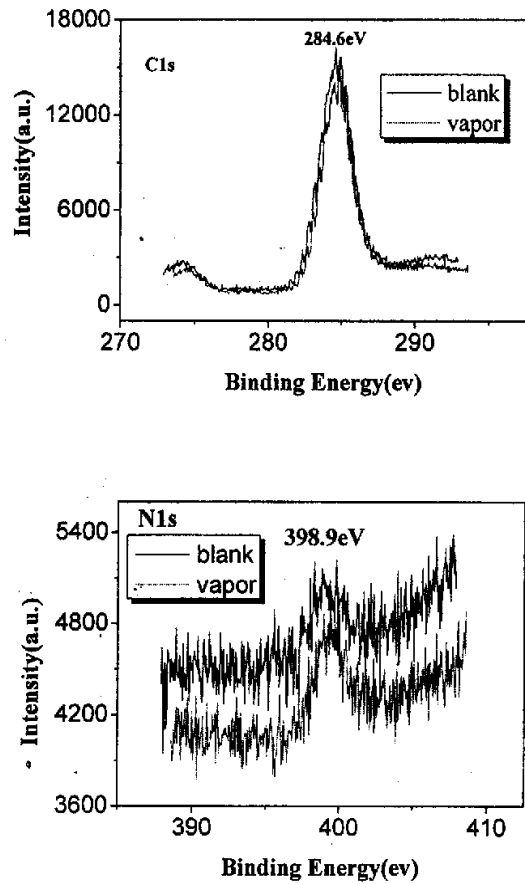


图 3.13 图 3.12 中(A)和(I)样品的 C1s 和 N1s 的 XPS 谱图

表 3.3 XPS 测得的图 3.12 中(A)和(I)样品的表面组成

Atomic concentration	C(%)	N(%)
Sample without treatment (图 3.12 (A))	98.53	1.47
After treatment in methanol vapor for 144h (图 3.12 (I))	97.43	2.57

表 3.4 图 3.12(A)和(I)样品表面的接触角(DSA)表征结果

Sample	Average contact angle (°)
Sample without treatment (图 3.12 (A))	89.8 ± 1.0
After treatment in methanol vapor for 144h (图 3.12 (I))	69.4 ± 1.5

图 3.13 和表 3.3 的结果表明, 薄膜在甲醇蒸气中处理 144h 后, 表面 C 原子的浓度减少而 N 原子的浓度增加。表 3.4 说明处理 144h 后的薄膜水的接触角小于未处理样品的。这些都说明了薄膜经甲醇蒸气处理后, 部分的 P4VP 迁移到了表面, 增加了表面的亲水性。

3.3.7 非对称性嵌段共聚物 PS-b-P4VP 薄膜在甲醇蒸气下形貌演变的可能机理

图 3.14 所示的是非对称 PS-b-P4VP 薄膜在甲醇蒸气下形貌演变可能机理的示意图。图 3.14(1)给出的是较薄的膜在甲醇蒸气下形貌演变的示意图。从前面的讨论中得知, 图 3.10 中 20nm PS(31900)-b-P4VP(13200)薄膜在甲醇蒸气中处理 4h, 8h, 12h, 24h, 48h, 108h 后观察到的都是无序排列的凹陷结构。图 3.14(1)a 是薄膜未处理时的形貌示意图, 未处理时薄膜表面无特征形貌。当薄膜暴露于甲醇蒸气中时由于甲醇对 P4VP 段的吸引使 P4VP 逐渐向表面迁移, 而甲醇对 PS 段的排斥则使 PS 段向基板的方向迁移。因此, 干燥后就形成了纳米孔结构(图 3.14(1)b)。而且, 由于膜很薄, 膜内部的 P4VP 在甲醇蒸气的作用下很快就迁移到了表面。所以, 随退火时间的增加, 只观察到了这一种表面形态。

图 3.14(2)给出的是较厚的膜在甲醇蒸气下形貌演变的示意图。从图 3.12 可以看到, 对于未处理的较厚的 PS(31900)-b-P4VP(13200)薄膜, 表面不平且无特征形貌, 但在薄膜内部却存在着无序排列的垂直与平行取向共存的 P4VP 条状结构(图 3.14(2)a)。并且, 垂直取向的条状结构对应无特征表面上低的部分而平行取向的条状结构对应无特征表面上高的部分。当薄膜置于甲醇蒸气中时, 由于 P4VP 相吸收的溶剂多于 PS 相, 干燥后 P4VP 相将会低于 PS 相, 这样原来为垂直

(3)

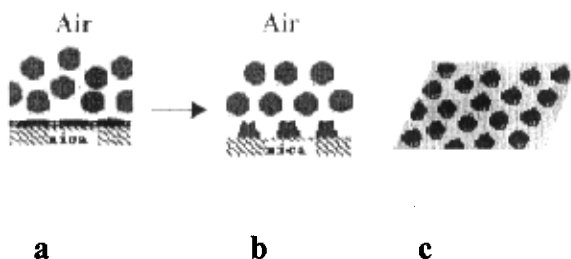


图 3.14 (1) 较薄(20nm)非对称性嵌段共聚物 PS(31900)-b-P4VP(13200)薄膜在甲醇蒸气下形貌演变可能机理横向断面示意图

(2) 较厚(35nm,78nm)非对称性嵌段共聚物 PS(31900)-b-P4VP(13200)薄膜在甲醇蒸气下形貌演变可能机理横向断面示意图。其中,箭头所指分别为 c 和 d 的平面示意图

(3) 18.6nm 非对称性嵌段共聚物 PS(40000)-b-P4VP(5600)薄膜在甲醇蒸气下形貌演变可能机理横向断面示意图。其中 c 为 b 的平面示意图

的选择性溶剂,则这一段和基板的相互作用力将减弱,也就是 γ_{BS} 将增大,这将有利于 B 段向空气表面迁移。在我们的实验中,随薄膜在甲醇蒸气中处理时间的增加, P4VP 有可能会逃离云母基板的束缚而逐渐向表面迁移,而且部分 PS 在甲醇的作用下也将会向基板慢慢移动。然而溶剂“退火”一段时间后薄膜可能仍处在非对称润湿并且非中性界面的条件下,这就有利于平行条状微区的形成。而且在溶剂氛围下,聚合物流动性增加,这也有利于本体平衡结构条状微区的形成。这两点使我们观察到了表面充满条状微区的形貌(图 3.11D, 图 3.12C 和图 3.14(2)b)。之后,随薄膜在甲醇蒸气中处理时间进一步的增加,有可能越来越多的 P4VP 逃离了云母基板的束缚而逐渐向表面迁移,而越来越多的 PS 在甲醇的作用下也向基板慢慢移动。可以想象在某一“退火”时间,恰好会使原来非对称润湿(PS 润湿空气表面, P4VP 润湿云母表面)变成了对称性的润湿(P4VP 既润湿空气又润湿云母表面),并且中性界面(基板和 PS, P4VP 间的相互作用相同即 γ_{AS} 和 γ_{BS} 相等)[49]也形成。而中性界面的形成则有利于垂直取向结构的形成(图 3.12(D), 图 3.14(2)c)。因为薄膜是暴露在 P4VP 的选择性溶剂甲醇蒸气中,因此

观察到的是六方有序的凹陷结构（由垂直的条状微区形成）。随处理时间的进一步增加，第二次条状微区形貌又充满了膜的表面，这从图 3.12(I), (J), (K)中可看到。长的“退火”时间使得越来越多的 P4VP 迁移到了空气表面，因此相邻的凹陷结构相互连通形成了条状通道(图 3.14(2)d)。P4VP 的迁移由光电子能谱和接触角实验得到了验证（图 3.13 和表 3.3, 3.4）。对于 35nm 厚的薄膜（图 3.11）没有观察到第二次条状微区的出现，我们认为是“退火”很长时间后，膜内部已没有太多的 P4VP 再向表面迁移。

图 3.14(3)给出的是 18.6 nm 本体为体心立方结构的 PS(40000)-b-P4VP (5600) 薄膜在甲醇蒸气下形貌演变的示意图。对于 PS(40000)-b-P4VP(5600)薄膜，在甲醇蒸气中处理时，只观察到了一种六方排列的凹陷结构形貌并且这种形貌不随“退火”时间的增加而改变(图 3.9)。我们认为这是由于这种嵌段共聚物中 P4VP 含量小造成的。在溶剂场甲醇蒸气下，内部无序排列的球状微区逐渐取向，形成了六方有序排列的球状微区。同时，在甲醇的作用下 P4VP 向表面而 PS 向基板迁移，这样干燥后就形成了这种六方排列的凹陷结构(图 3.9 和图 3.14(3))。

3.4 本章小结

本章主要用原子力显微镜(AFM)、光电子能谱(XPS)和接触角(DSA)等手段探索了各种因素对 PS-b-P4VP 薄膜形貌的影响。通过以上讨论，可初步得出以下结论：

- (1) 通过改变嵌段共聚物的组成观察到形貌由球状表面胶束向条状微区的转变。
- (2) 基板、溶剂和浓度对 PS-b-P4VP 薄膜形貌都有很大的影响。不同基板上的薄膜有序性有很大的差异。运用非选择性溶剂和选择性溶剂都能得到侧向排列六方有序的球状微区，两者的差异在于形成这种高度有序结构所用溶液的浓度和得到的这种高度有序的球状微区的组成不同。随着对称 PS-b-P4VP 氯仿溶液浓度的增加，观察到了从岛状形貌向条状形貌的转变。
- (3) Spatz 等曾预测，对称 PS-b-P2VP 氯仿溶液在疏水性基板上可产生亲水性的岛状结构。但在我们的实验中，用对称的 PS-b-P4VP 氯仿溶液，在疏水性基板石墨上只观察到了亲水性的条带状结构，我们认为两段和石墨间不同的相互作用

及其表面能的差值可能是出现这种结构的原因。

- (4) 当本体为柱状结构的 PS-*b*-P4VP 薄膜在甲醇蒸气中“退火”时, 随“退火”时间的增加, 观察到了形貌从无特征表面, 到凹陷结构和条带结构共存的杂化形貌, 条状微区, 六方排列的凹陷结构, 再到条状微区的转变。膜厚不同观察到转变的多少也不同, 膜越薄观察到的转变就越少。当膜很薄时, 只能观察到凹陷的结构形貌。而且, 经过甲醇蒸气处理后, 薄膜表面的亲水性增加。

当厚度为 18.6nm 本体为球状结构的 PS-*b*-P4VP 薄膜在甲醇蒸气中“退火”时, 只观察到了六方排列的凹陷结构, 并且这种结构不随处理时间的增加而改变。

参考文献

- [1] Bates FS, Fredrickson GH. Block copolymer thermodynamics: Theory and Experiment. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1990, 41:525-557.
- [2] Bates FS. Polymer-polymer phase-behavior. *Science* 1991, 251: 898-905.
- [3] Thurn-Albrecht T, Schotter J, Kastle GA, Emley N, Shibauchi T, Krusin-Elbaum L, Guarini K, Black CT, Tuominen M, Russell TP. Ultrahigh-Density Nanowire Arrays Grown in Self-Assembled Diblock Copolymer Templates. *Science* 2000, 290: 2126-2129.
- [4] Thurn-Albrecht T, Steiner R, DeRouchey J, Stafford CM, Huang E, Bal M, Tuominen M, Hawker CJ, Russell TP. Preparation and Optical Properties of Oligophenylenevinylene/Perhydrotriphenylene Inclusion Compounds. *Adv. Mater.* 2000, 12: 757-761.
- [5] Forster S. Amphiphilic block copolymers. *Ber. Bunsen-Ges.-Phys. Chem. Chem. Phys.* 1997, 101: 1671-1678.
- [6] Fogg DE, Radzilowski LH, Blanski R, Schrock RR, Thomas EL. Fabrication of Quantum Dot/Polymer Composites: Phosphine-Functionalized Block Copolymers as Passivating Hosts for Cadmium Selenide Nanoclusters. *Macromolecules* 1997, 30: 417-426.
- [7] Leclerc P, Parente V, Bredas JL, Francois B, Lazzaroni R. Organized Semi-

- conducting Nanostructures from Conjugated Block Copolymer Self-Assembly. Chem. Mater. 1998, 10: 4010-4014.
- [8] Li RR, Dapkus PD, Thompson ME, Jeong WG, Harrison C, Chaikin PM, Register RA, Adamson DH. Dense arrays of ordered GaAs nanostructures by selective area growth on substrates patterned by block copolymer lithography. Appl. Phys. Lett. 2000, 76: 1689-1691.
- [9] Urbas A, Fink Y, Thomas EL. One-Dimensionally Periodic Dielectric Reflectors from Self-Assembled Block Copolymer-Homopolymer Blends. Macromolecules 1999, 32: 4748-4750.
- [10] Urbas A, Sharp R, Fink Y, Thomas EL, Xenidou M, Fetters LJ. Tunable Block Copolymer/Homopolymer Photonic Crystals. Adv. Mater. 2000, 12: 812-814.
- [11] Fink Y, Urbas AM, Bawendi MG, Joannopoulos JD, Thomas EL. J. Lightwave Technol. 1999, 17: 1963.
- [12] Singhyi R, Kumar A, Lopez G.P, Stephanopoulos G.N, Wang DIC, Whitesides G.M, Ingber DE. Engineering cell-shape and function. Science 1994, 264: 696-698.
- [13] Meiners JC, Quintel-Ritzi A, Mlynek J, Elbs H, Krausch G. Adsorption of Block-Copolymer Micelles from a Selective Solvent. Macromolecules 1997, 30: 4945-4951.
- [14] Spatz JP, Roescher A, Moller M. Gold nanoparticles in micellar poly(styrene)-b-poly(ethylene oxide) films-size and interparticle distance control in monoparticulate films. Adv. Mater. 1996, 8: 337-340.
- [15] Spatz JP, Eibeck P, Mossmer S, Moller M, Herzog T, Ziemann P. Ultrathin Diblock Copolymer/Titanium Laminates - A Tool for Nanolithography. Adv. Mater. 1998, 10: 849-852.
- [16] Fukunaga K, Elbs H, Krausch G. Thin film phase separation on a nanoscopically patterned substrate. Langmuir 2000, 16: 3474-3477.
- [17] Krausch G. Surface induced self assembly in thin polymer films. Mater. Sci. Eng. 1995, R14: 1-94.
- [18] Zhu J, Eisenberg A, Lennox RB. Macromolecules 1992, 25: 6547-6555.

- Macromolecules 1992, 25: 6556-6562. Langmuir 1991, 7: 1579-1584.
- [19] 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.
- [20] Spatz JP, Sheiko S, Moller M. Substrate-induced lateral micro-phase separation of a diblock copolymer. Adv. Mater. 1996, 8: 513-517.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] Kramarenko EY, Potemkin II, Khokhlov AR, Winkler RG, Reineker P. Surface micellar nanopattern formation of adsorbed diblock copolymer systems. Macromolecules 1999, 32: 3495-3501.
- [24] 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.
- [25] Kim G, Libera M. Morphological Development in Solvent-Cast Polystyrene-Polybutadiene-Polystyrene (SBS) Triblock Copolymer Thin Films. Macromolecules 1998, 31: 2569-2577.
- [26] Fukunaga K, Elbs H, Magerle R, Krausch G. Large-Scale Alignment of ABC Block Copolymer Microdomains via Solvent Vapor Treatment. Macromolecules 2000, 33: 947-953.
- [27] Zhang Q, Tsui OKC, Du B, Zhang F, Tang T, He T. Observation of Inverted Phases in Poly(styrene-b-butadiene-b-styrene) Triblock Copolymer by Solvent-Induced Order-Disorder Phase Transition. Macromolecules 2000, 33: 9561-9567.
- [28] Fukunaga K, Hashimoto T, Elbs H, Krausch G. Self-Assembly of a Lamellar ABC Triblock Copolymer Thin Film. Macromolecules 2002, 35: 4406-4413.

- [29] Elbs H, Drummer C, Abetz V, Krausch, G. Thin Film Morphologies of ABC Triblock Copolymers Prepared from Solution. *Macromolecules* 2002, 35: 5570-5577.
- [30] Niu S, Saraf RF. Stability of Order in Solvent-Annealed Block Copolymer Thin Films. *Macromolecules* 2003, 36: 2428-2440.
- [31] Peng J, Xuan Y, Wang H, Yang Y, Li B, Han Y. Solvent-induced microphase separation in diblock copolymer thin films with reversibly switchable morphology. *J Chem. Physics*. 2004, 120: 11163-11170.
- [32] Huang H, Zhang F, Hu Z, Du B, He T, Lee FK, Wang Y, Tsui OKC. Study on the Origin of Inverted Phase in Drying Solution-Cast Block Copolymer Films. *Macromolecules* 2003, 36: 4084-4092.
- [33] Sheiko SS. Imaging of Polymers Using Scanning Force Microscopy: From Superstructures to Individual Molecules. *Advances in Polymer Science* 2000, 151:61-174.
- [34] Hamley IW. Developments in block copolymer science and technology. Edited by I.W. Hamley 2004 John Wiley&Sons, Ltd.
- [35] Zheng S, Zhao W, Rafailovich MH, Sokolov J, Schwarz SA, Lennox RB, Eisenberg A. *Bull. Am. Phys. Soc.* 1994, 39: 418.
- [36] Magonov SN, Yerina NA. High-Temperature Atomic Force Microscopy of Normal Alkane $C_{60}H_{122}$ Films on Graphite. *Langmuir* 2003, 19: 500-504.
- [37] Park SI, Quate CF. Tunneling microscopy of graphite in air. *Appl. Phys. Lett.* 1986, 48: 112-114.
- [38] Peters RD, Yang XM, Kim TK, Sohn BH, Nealey PF. Using Self-Assembled Monolayers Exposed to X-rays To Control the Wetting Behavior of Thin Films of Diblock Copolymers. *Langmuir* 2000, 16: 4625-4631.
- [39] Polushkin E, Alberda van Ekenstein GOR, Knaapila M, Ruokolainen J, Torkkeli M, Serimaa R, Bras W, Dolbnya I, Ikkala O, Brinke G. Intermediate Segregation Type Chain Length Dependence of the Long Period of Lamellar Microdomain Structures of Supramolecular Comb-Coil Diblocks. *Macromolecules* 2001, 34: 4917-4922.

- [40] Funaki Y, Kumano K, Nakao T, Jinnai H, Yoshida H, Kimishima K, Tsutsumi T, Hirokawa Y, Hashimoto T. Influence of casting solvents on microphase-separated structures of poly(2-vinylpyridine)-block-polyisoprene. *Polymer* 1999, 40: 7147-7156.
- [41] (1) Brandrup J, Immergut EH, Grulke EA. editors. *Polymer Handbook*. 4th. New York: Wiley.
- (2) Kuo SW, Lin CL, Chang FC. The study of hydrogen bonding and miscibility in poly(vinylpyridines) with phenolic resin. *Polymer* 2002, 43: 3943-3949.
- [42] Meiners JC, Ritzi A, Rafailovich MH, Sokolov J, Mlynek J, Krausch G. Two-dimensional micelle formation of polystyrene-poly(vinylpyridine) diblock copolymers on mica surfaces. *Appl. Phys.* 1995, A 61: 519-524.
- [43] Meiners JC, Elbs H, Ritzi A, Mlynek J, Krausch G. Chemically functionalized surfaces from ultrathin block-copolymer films. *J. Appl. Phys.* 1996, 80: 2224-2227.
- [44] Sohn BH, Seo BW, Yoo SI, Zin WC. Sluggish Development of Parallel Lamellae at the Strongly Interacting Interface in Thin Films of Symmetric Diblock Copolymers. *Langmuir* 2002, 18: 10505-10508.
- [45] Saraf RF, Niu S, Stumb E. Spontaneous planarization of nanoscale phase separated thin film. *Appl. Physic. Lett.* 2002, 80: 4425-4427.
- [46] Russell TP, Thurn-Albrecht T, Tuominen M, Huang E, Hawker CJ. Block copolymers as nanoscopic template. *Macromol. Symp.* 2000, 159: 77-88.
- [47] Kimura M, Misner MJ, Xu T, Kim SH, Russell TP. Long-Range Ordering of Diblock Copolymers Induced by Droplet Pinning. *Langmuir* 2003, 19: 9910-9913.
- [48] Muller-Buschbaum P, Cubitt R, Petry W. Nanostructured Diblock Copolymer Films: A Grazing Incidence Small-Angle Neutron Scattering Study. *Langmuir* 2003, 19: 7778-7782.
- [49] 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.

第四章 PS-*b*-P4VP/PS 共混物薄膜的表面形貌

4.1 前言

由于嵌段共聚物的性质和应用主要依赖于其结构,因此对嵌段共聚物形貌结构控制的研究一直备受人们的关注。对于A-*b*-B两嵌段共聚物,形貌结构可以通过选择重复单元、相对组成、聚合度和温度来控制。而两嵌段共聚物和一种均聚物(AB/A[1-8]或AB/C)共混或者和不同的嵌段共聚物((AB)_α/(AB)_β或AB/AC[9-17]共混则是控制形貌结构的另一种方法。

和纯的嵌段共聚物相比,两嵌段共聚物和均聚物混合物的形貌更复杂。这是因为在混合物体系存在着两种相分离:嵌段共聚物自身的微观相分离和嵌段共聚物与均聚物间的宏观相分离。混合物最后的形貌结构由这两种相分离间的竞争和相互作用来确定。

在过去的几十年中,关于嵌段共聚物均聚物混合物的本体相行为[18-22]、相图[23-25]、相转变[26]、和相平衡[27-28]已有较多研究。对二元均聚物嵌段共聚物共混物的胶束[29]和本体膜[30]的形貌也进行了探索。Inoue 等[31]运用电子显微镜还进一步研究了均聚物和嵌段共聚物间的相容性并建立了判断相容性的标准:对于二元 A 均聚物和 AB 嵌段共聚物混合物,(1)如果均聚物的分子量小于其对应的嵌段共聚物的分子量,均聚物能溶到其对应的微区中。(2)当均聚物的分子量接近其对应的嵌段共聚物的分子量时,均聚物能溶到其对应微区的中部。(3)如果均聚物的分子量大于其对应的嵌段共聚物的分子量,均聚物不能溶到嵌段共聚物对应的微区中,从而发生宏观相分离。

目前已经有很多工作其目的在于理解均聚物是怎样影响嵌段共聚物和均聚物混合物本体膜的微区尺寸和相行为,然而关于薄膜受限情况下的一些相行为却研究的很少,直到最近才有所报道。Green 等[18,32]研究了薄膜受限下膜厚和聚合物与基板间相互作用对嵌段共聚物和均聚物相容性的影响,同时发现在混合物薄膜中,有序-有序转变被抑制了。Jeong 等[33]发现,通过将均聚物与非对称性嵌段共聚物共混,可以得到多个尺度上的纳米结构。并且薄膜中均聚物和其对应的嵌段共聚物链段的相容性高于本体[34]。

虽然,关于各种各样的因素对混合物薄膜内部结构的影响已有很多研究。但

是,关于混合物组成与均聚物分子量对嵌段共聚物和均聚物混合物薄膜表面形貌影响的系统研究尚少见报道,本章着重对这一问题进行了讨论。

4.2 实验部分

4.2.1 实验材料

实验中所用嵌段共聚物的一些参数由表 4.1 给出,所用均聚物 PS(hPS)的参数列于表 4.2。嵌段共聚物为 Polymer Source Inc.产品,均聚物 PS(hPS)为 Aldrich Chem. Co.产品。PS 的体积分数为 hPS 和嵌段共聚物中 PS 体积分数之和,且定义为总的体积分数 ϕ_{PS} 。

4.2.2 薄膜制备和表征

各种组成的 PS(21400)-b-P4VP(20700)和 hPS13200 混合物溶解在氯仿中配成 0.15mg/mL 的溶液(膜厚~9.2nm)。组成均为 70/30 的 PS(21400)-b-P4VP(20700)与各种分子量 PS 及 PS(31900)-b-P4VP(13200)与各种分子量的 PS 混合物也都溶解在氯仿中配成 0.2mg/mL 的溶液(~10.7nm)。用旋涂仪将各种混合物溶液旋涂到新剥的云母或石墨上,旋涂后的薄膜在 40℃的真空烘箱中干燥 24 小时,然后在 150℃或 160℃真空中退火 24 小时。

膜厚由 AFM 或 D8 X 射线薄膜衍射仪来确定。用 AFM 测量膜厚时,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。

混合物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)原子力显微镜上测得的。采用敲击模式扫描图象。探针类型 SI-DF3,力常数为 2N/m,共振频率为 72kHz。

表 4.1 嵌段共聚物的特征参数

Sample	M_n (g/mol)	M_w/M_n
PS(21400)-b-P4VP(20700)	21400—20700	1.13
PS(31900)-b-P4VP(13200)	31900—13200	1.08

表 4.2 均聚物 PS 的特征参数

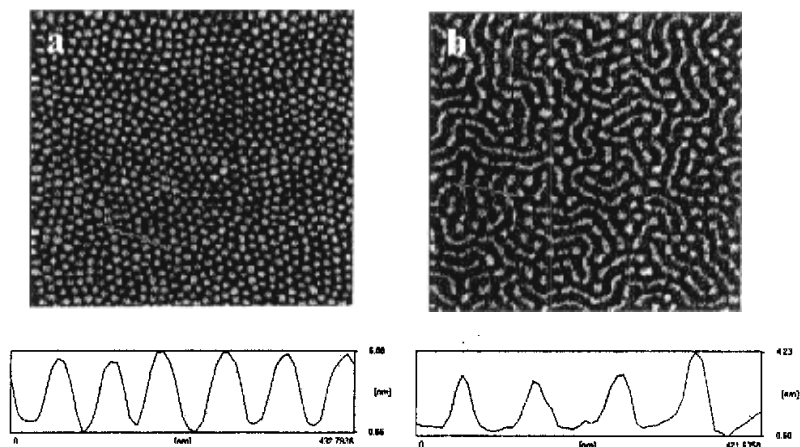
Abbreviation	M_w (g/mol)	M_w/M_n
PS3.7K	3680	1.08
PS13.2K	13200	1.06
PS19.3K	19300	1.07
PS44.0K	44000	1.07

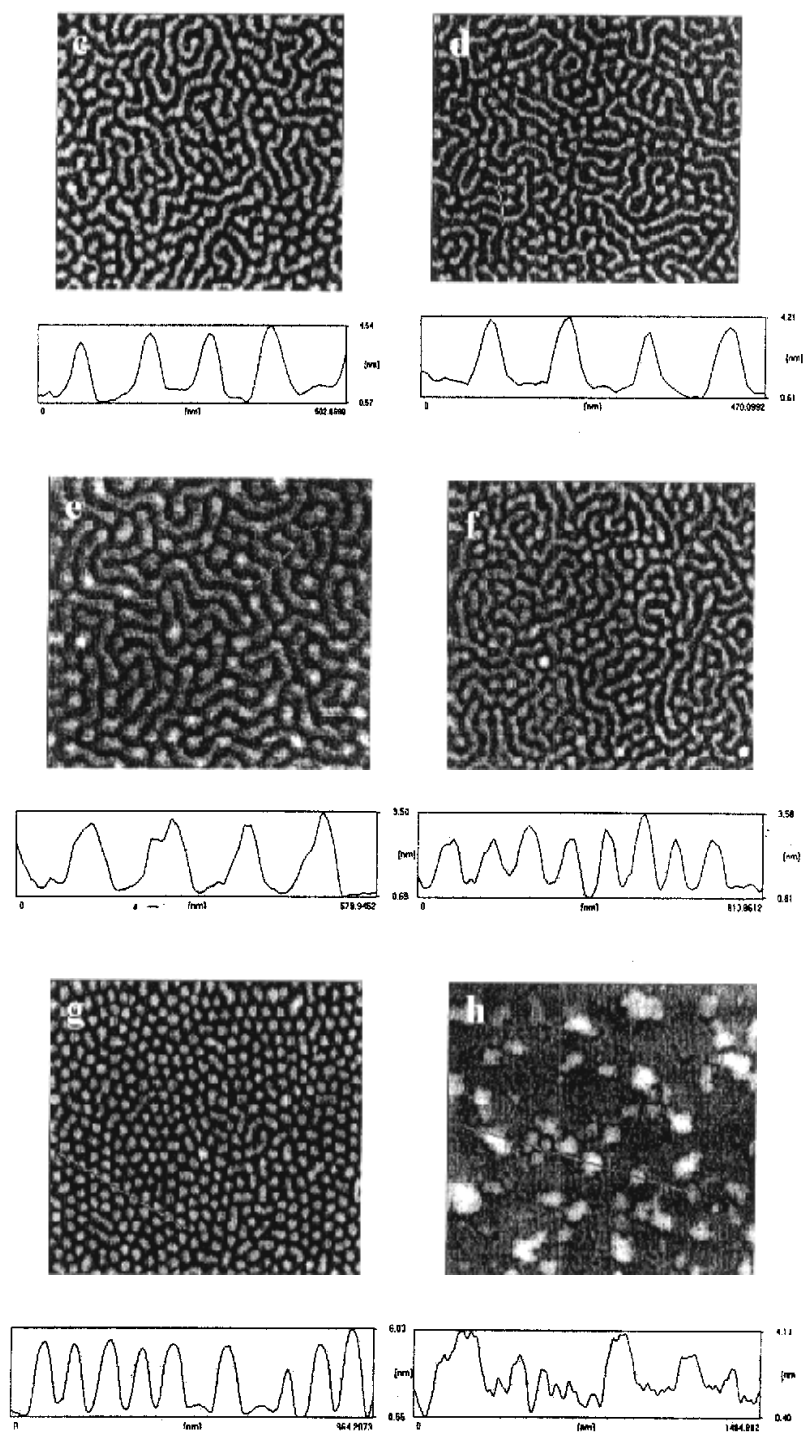
4.3 结果与讨论

4.3.1 组成对 PS(21400)-b-P4VP(20700)/hPS13200 混合物薄膜表面形貌的影响

4.3.1a 云母上不同组成混合物薄膜的表面形貌

图 4.1 所示的是各种组成 PS(21400)-b-P4VP(20700)/hPS 混合物薄膜的 AFM 形貌图。





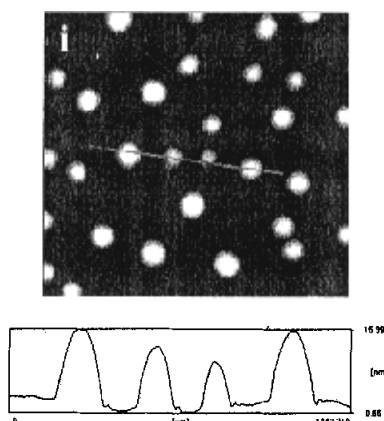


图 4.1 不同种组成的 PS(21400)-b-P4VP(20700)/hPS13200 混合物薄膜的 AFM 形貌图和沿画线方向的断面图。混合物中 PS 总的体积分数(ϕ_{PS})为 (a) 50% (b) 52.5% (c) 55% (d) 60% (e) 65% (f) 70% (g) 75% (h) 85% (i) 100%
基板为云母溶剂为氯仿，扫描面积： $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$

图 4.1a 所示的是 ϕ_{PS} 为 50% 时，也就是纯 PS(21400)-b-P4VP(20700) 薄膜的表面形貌，图中展现的是六方有序的 PS 球状微区。当 ϕ_{PS} 增加到 52.5% 时，其高度图由较多的条状结构和少许的球状微区组成。这说明少量 hPS 的加入就会使纯 PS(21400)-b-P4VP(20700) 薄膜的形貌由球状转变成了条状微区。这是因为由于所加 hPS 的分子量小于其对应的嵌段共聚物微区，因此加入的这些 hPS 将溶解到其对应的微区中。并且，溶解的 hPS 越多，条状结构就越多，这从图 4.1c 和 1d 中可以看到。随着加入的 hPS 的增加，当 ϕ_{PS} 为 65% (图 4.1e) 时，条带结构达到了极限。如果再增加 hPS，由于 strip-out 结构的不稳定性[35]，条带结构就会逐渐又断裂成球状结构。随所加入均聚物的进一步增加，许多大尺寸的微区将会出现在表面，过量的 hPS 从混合物中分离出来，发生宏观相分离。在我们的实验中，当 ϕ_{PS} 增加到 70% (图 4.1f) 时，球状结构开始出现。当 ϕ_{PS} 为 75% (图 4.1g) 时，条带结构向球状结构的转变已基本完成。也就是说，当条带结构达到极限后，如果再增加 hPS，球状微区将增加而条带结构将减少。当 ϕ_{PS} 为 85% (图 4.1h) 时观察到了明显的宏观相分离，大尺寸的 PS 微区($>100\text{nm}$)出现在了

表面。如果将此样品在甲苯中浸泡 5min, 分离出的 hPS 将会被溶解到甲苯中, 经甲苯处理后的表面形貌如图 4.2 所示。

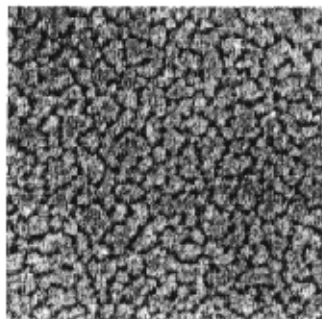


图 4.2 ϕ_{PS} 为 85% 的 PS(21400)-b-P4VP(20700)/hPS13200 混合物薄膜浸入甲苯 5min 后的 AFM 形貌图。扫描面积: $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$

这说明浸泡之前, 分离出的 hPS 形成了聚集, 然而这些聚集在刻蚀掉 hPS 后并没有影响到嵌段共聚物自身微相分离的形貌。

对以上各种组成的形貌图进行尺度分析, 当 ϕ_{PS} 为 52.5% 时, 条带结构的宽度和高度分别为 40~50 nm 和 2~3 nm。当 ϕ_{PS} 增加到 55% 时, 条带结构的宽度和高度也同时增加到 50~60 和 3~4 nm。当 ϕ_{PS} 为 60% 时, 条带结构的尺寸和 55% 时的相同。 ϕ_{PS} 增加到 65%, 条带结构的宽度增加到了最大值(70~90nm)。超过了这个组成(如 ϕ_{PS} 为 70%), 条带结构的数量减少并且球状结构出现。同时条带结构的宽度也减少(50~70nm), 但高度几乎不变。当 ϕ_{PS} 为 75% 时, 球状微区的高度和纯的 PS(21400)-b-P4VP(20700) 的相同, 但是前者的直径大于后者。当 ϕ_{PS} 为 85% 时, 分离出的微区的尺寸大于 100nm, 表现为明显的宏观相分离。纯 hPS 的形貌为无序的尺寸分布不均匀的球状微区(图 4.1i), 这是由于 PS 在云母上发生了去润湿。对于纯 PS(21400)-b-P4VP(20700), 所形成的球状微区呈六方有序排列并且尺寸分布均一。

对上述实验现象, 我们给出了一示意图来解释随 ϕ_{PS} 的增加形貌所出现的这一系列的变化。退火后, 纯 PS(21400)-b-P4VP(20700) 薄膜展现了有序排列的球状微区。当 hPS 加入到 PS(21400)-b-P4VP(20700) 中后, PS 的相对体积分数增加,

随着 ϕ_{PS} 的增加, 开始, 所加入的 hPS 能溶到相应的微区中并使微区发生溶胀。微区的溶胀使得相邻球状微区间的距离越来越小, 粘结发生, 同时球状向条带状结构的转变也发生。 ϕ_{PS} 进一步增加, 条带结构达到了最多, 同时条带结构的宽度和高度也达到了最大值。加入的 hPS 再增加, 由于 strip-out 不稳定性[35], 条带开始断裂并且一部分又形成了 PS 球状微区。进一步增加 hPS, 发生宏观相分离。从图 4.3a 到 3e 整个过程中, 随 ϕ_{PS} 的增加, P4VP 在混合物中的相对含量越来越少。然而通过 strip-out 不稳定性为什么没能发生相反转, 也就是说, 为什么没能使 P4VP 微区分散于 PS 基质中。原因可能是 P4VP 和云母间强的相互作用抑制了相反转现象的发生。图 4.3 中的示意图描述了随 hPS 在混合物薄膜中含量的增加形貌从条带结构到宏观相分离的转变过程。

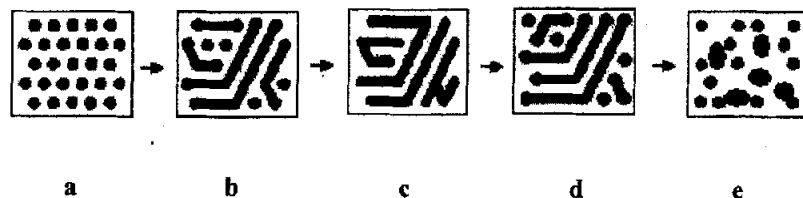
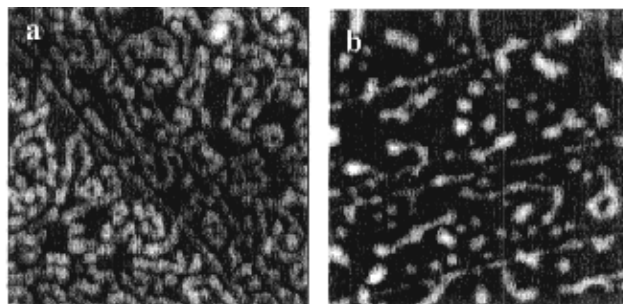


图 4.3 均聚物 hPS 的加入引起 PS(21400)-b-P4VP(20700)薄膜形貌发生一系列转变的示意图

4.3.1b 石墨上不同组成混合物薄膜的表面形貌

从 4.3.1 a 部分可知, 随 ϕ_{PS} 的增加, 混合物薄膜在云母上展现了一系列的形貌变化。在石墨上, 这些薄膜又会是什么样的形貌呢? 下面, 我们观察了混合物薄膜在石墨上形貌随组成的变化情况。



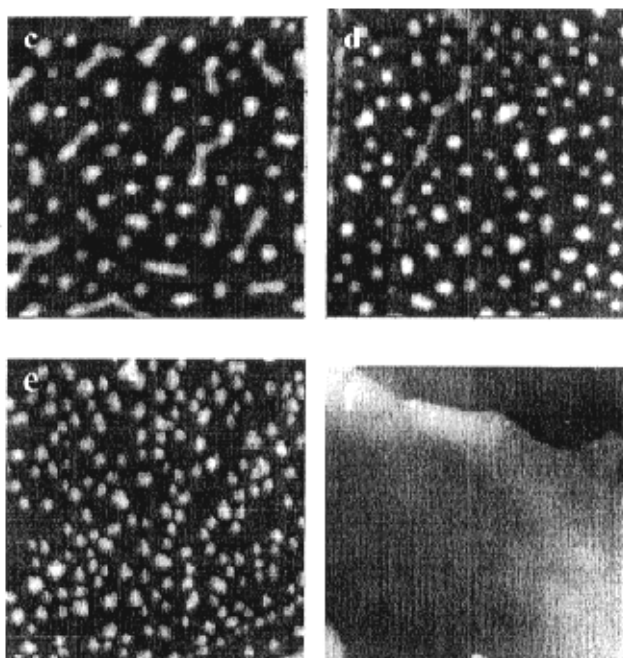


图 4.4 不同组成的 PS(21400)-b-P4VP(20700)/hPS13200 混合物薄膜在石墨上的 AFM 形貌图。混合物中的 ϕ_{PS} 分别为(a) 50% (b) 60% (c) 75% (d) 85% (e) 95% (f) 100% 扫描面积: $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$

图 4.4 所示的是 ϕ_{PS} 为 50%, 60%, 75%, 85%, 95% 和 100% 时的 PS(21400)-b-P4VP(20700)/hPS13200 混合物薄膜在石墨上退火后的表面形貌。从图中看到, 随 P4VP 在混合物中相对含量的减少, 形貌由条带结构逐渐向球状结构转变。当 P4VP 在混合物中的含量为零时 (也就是只有 PS 时), 非极性分子 PS 在疏水性基板石墨上表现为润湿 (图 4.4f)。总之, 在图 4.4 中, 随混合物中 ϕ_{PS} 的增加, 没有观察到明显的相分离, 只是微区的形状随组成的变化而改变。也就是说, 当石墨为基板时, 随 ϕ_{PS} 的增加, 薄膜的宏观相分离被抑制了。图 4.5 所示的是退火后的 PS(21400)-b-P4VP(20700)/hPS13200 混合物薄膜在石墨上的形貌示意图。



图 4.5 石墨上 PS(21400)-b-P4VP(20700)/hPS13200 混合物薄膜退火后的形貌示意图。其中，白色部分代表嵌段共聚物的 PS 段，圆圈代表加入的 hPS，黑色部分代表嵌段共聚物的 P4VP 段

当混和物溶液旋涂到疏水性基板石墨上时，PS 链段和 hPS 都将润湿此表面，而 P4VP 由于和基板与 PS 链段间的排斥将会凸出表面。但由于 $\gamma_{\text{P4VP}}(50.0\text{mJ/m}^2) > \gamma_{\text{PS}}(\gamma=45.5\text{mJ/m}^2)[36]$ ，P4VP 段和空气间的接触在能量上仍然是不利的。这样，少量的 hPS 就有可能覆盖在 P4VP 表面，理论分析上这种情况是合理的，然而我们还需从实验上对此加以验证。将退火后的 ϕ_{PS} 为 60% 和 85% 的样品在甲苯中浸泡 5min 后观察其形貌，结果如图 4.6 所示。和浸泡之前比较(图 4.4b 和 4.4d)，

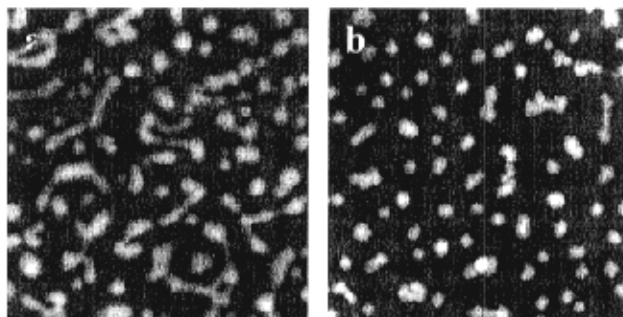


图 4.6 石墨上两种组成的 PS(21400)-b-P4VP(20700)/hPS13200 混合物薄膜在甲苯中浸泡 5min 后的 AFM 形貌图。混合物中 ϕ_{PS} 分别为(a) 60% (b) 85%

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

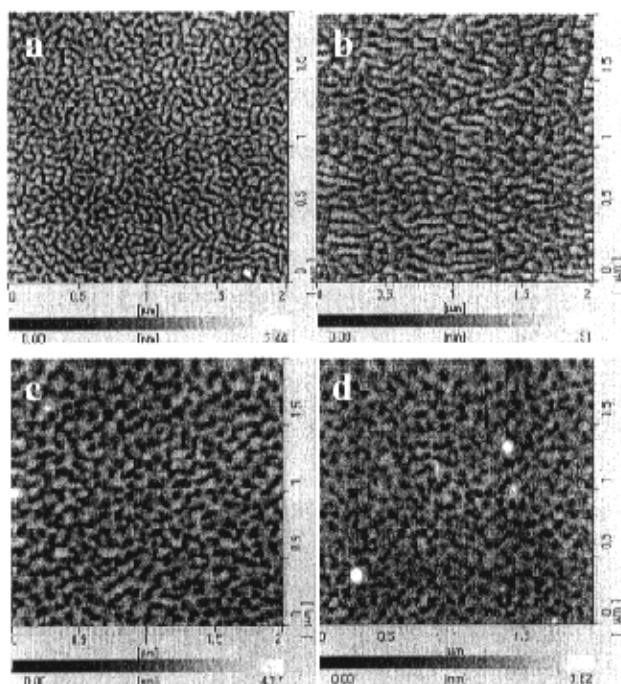
这两种组成的膜形貌几乎没有改变，只有部分微区在某种程度上发生了粘结和聚

集,这说明只有少部分 hPS 覆盖在了 P4VP 表面上,图 4.6b 聚集现象要比图 4.6a 明显。聚集现象的发生是由于甲苯溶解了 P4VP 表面上的 hPS,使 P4VP 暴露在了空气表面,这种情况在能量上是不利的,为了减少 P4VP 和空气的接触面积,较小的 P4VP 微区将聚集为大的 P4VP 微区。

总之,当云母为基板时,混合物薄膜随 ϕ_{PS} 增加时形貌的转变类似于纯的嵌段共聚物形貌随 PS 段体积分数增加时形貌的变化。对于纯的嵌段共聚物薄膜,随 PS 段体积分数的增加,可以依次观察到球状胶束,准一维条纹状结构,均匀的膜结构 [37]。然而,对于混合物薄膜,随 ϕ_{PS} 的增加,可以依次观察到球状微区,条状结构,第二次球状结构和宏观相分离结构。

4.3.2 hPS 分子量对组成为 70/30(w/w) PS-b-P4VP/hPS 混合物薄膜表面形貌的影响

4.3.2a hPS 分子量对组成为 70/30(w/w) PS(21400)-b-P4VP(20700)/hPS 混合物薄膜表面形貌的影响



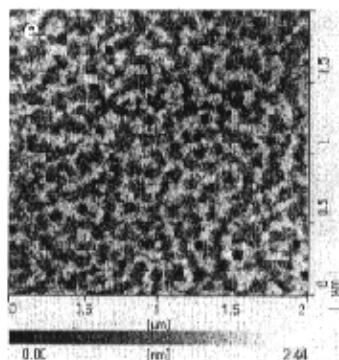
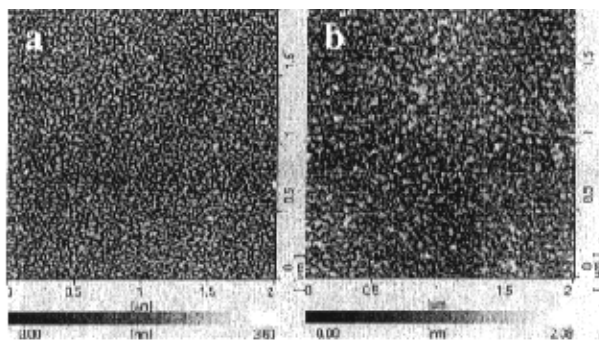


图 4.7 组成为 70/30($O_{PS}=0.65$), M_{hPS} 分别为 0, 3680, 13200, 19300, 44000 与各种分子量 hPS 混合物薄膜退火前的 AFM 形貌图。 M_{hPS} = (a) 0 (b) 3680 (c) 13200 (d) 19300 (e) 44000

从上图可以看到，退火前没有加入 hPS 时也就是纯嵌段共聚物薄膜的形貌为条状结构（图 4.7(a)）。加入分子量为 3680 的 PS 后，观察到的表面形貌仍为条状结构，只是条状微区的宽度要比没加 hPS 时宽一些（图 4.7(b)）。这可能是由于加入的 hPS 已溶到了嵌段共聚物相应的 PS 微区中，使得相应微区 PS 发生了溶胀因而宽度变宽。当加入分子量为 13200 和 19300 的 hPS 后，观察到的都是网状结构（图 4.7(c)和 4.7(d)）。根据文献，因为加入的 hPS 的分子量仍小于相应微区 PS 的分子量，所以加入的 hPS 仍能溶到相应的微区。但由于两者分子量相近，加入的 hPS 将会向微区中部聚集，因此图 4.7(c)和 4.7(d)微区的溶胀程度要比图 4.7(b)中的大。由于微区的溶胀程度大，相邻的微区就会粘结形成网络结构。加入的 hPS 分子量进一步增大到 44000 时，由于超过了相应微区的分子量，所以旋涂后薄膜就表现为宏观相分离的形貌（图 4.7(e)），这说明加入的 hPS 根本就溶到相应的微区中去。



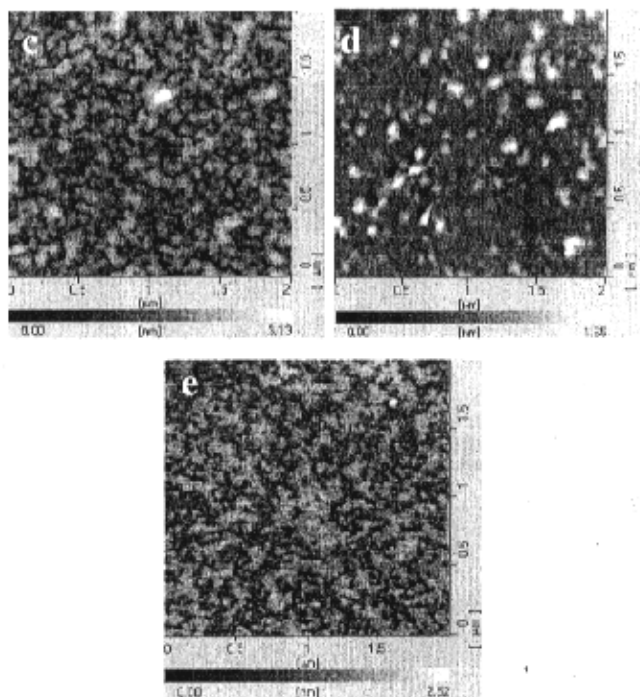


图 4.8 组成为 70/30($\phi_{PS}=0.65$)的 PS(21400)-b-P4VP(20700)与各种分子量 hPS 的混合物薄膜在 160℃下退火 24h 后的 AFM 形貌图。 M_{hPS} = (a) 0 (b) 3680 (c) 13200 (d) 19300 (e) 44000

图 4.7 中各个共混物薄膜在 160℃下退火 24h 后的形貌如图 4.8 所示。可以看到，纯嵌段共聚物样品退火后，微区尺寸变小。而所加 hPS 分子量为 3680 的样品退火后却表现为无特征形貌。所加 hPS 分子量为 13200, 19300 和 44000 的混合物薄膜，退火后其形貌表现为不同程度的宏观相分离，这说明退火有利于 hPS 向表面迁移。为了证实富集于表面的确实是 hPS，我们将宏观相分离的薄膜在甲苯中浸泡 5min，处理后样品的 AFM 形貌图展现的是微相分离形貌，与处理前形貌完全不同，这说明上面富集的确是分离出的 hPS。改变退火温度发现，退火温度对混合物薄膜最后形貌无明显影响。

4.3.2b hPS 分子量对组成为 70/30(w/w) PS(31900)-b-P4VP(13200)/hPS 混合物薄膜表面形貌的影响

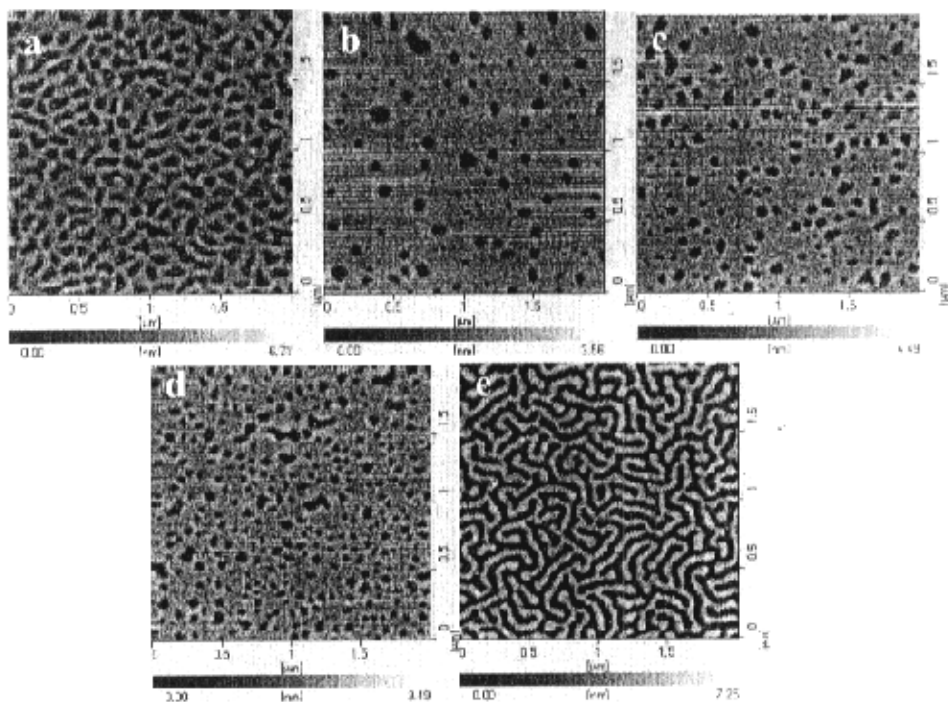


图 4.9 组成为 70/30($\phi_{PS}=0.65$)的 PS(31900)-b-P4VP(13200)与各种分子量 PS 的混合物薄膜退火前的 AFM 形貌图。 M_{hPS} = (a) 0 (b) 3680 (c) 13200 (d) 19300 (e) 44000

可以看到，退火前，纯嵌段共聚物样品为网状的形貌(图 4.9(a))。当所加 hPS 的分子量为 3680, 13200, 或 19300 时 (图 4.9(b)-(d))，薄膜都表现为稀疏洞的形貌。而当加入 hPS 的分子量为 44000 时，却观察到了排列有序的条状结构 (图 4.9(e))。这说明，与图 4.7 有所不同，当所加 hPS 的分子量比对应段的分子量小或稍大都能使其溶到相应的微区中去 (没有出现宏观相分离)，并且加入稍大分子量 (44000 时) 的 hPS 能使原嵌段共聚物形成更好的形貌，这可能是由于两者的分子量差不多构象也相似更容易相容的缘故。