

УДК 541.64:539.2

МОРФОЛОГИЯ УЛЬТРАТОНКИХ СЛОЕВ ПОЛИБЛОЧНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА И ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФОНОКСИДА, НАНЕСЕННЫХ НА ТВЕРДУЮ ПОДЛОЖКУ¹

© 2004 г. И. А. Волегова*, А. И. Бузин**, Ю. К. Годовский*

*Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”
105064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

**Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 04.09.20003 г.
Принята в печать 01.12.2003 г.

Методом сканирующей силовой микроскопии изучены кристаллическая морфология и наноструктура ультратонких (10–200 нм) слоев полиблочных блок-сополимеров ПЭО (кристаллизующийся компонент) и полиариленсульфоноксида (аморфный компонент), нанесенных на Si-подложку окунанием (диппингом) в разбавленные растворы блок-сополимеров в хлороформе. Содержание кристаллизующегося компонента 52–89 мас. %. Основными параметрами, определяющими структуру полученных тонких пленок блок-сополимеров, являются содержание кристаллизующегося компонента и скорость подъема подложки. От этих параметров зависит протекание таких процессов, как микрофазные (аморфно-аморфное и аморфно-кристаллическое) расслоения, а также деветинг, идущие в полимерных слоях одновременно с испарением растворителя при подъеме подложки из раствора. Кроме того, в формировании структуры тонких пленок блок-сополимеров с содержанием кристаллизующегося компонента ниже 75 мас. %, в которых при подъеме подложки из раствора, по-видимому, наблюдается аморфно-аморфное расслоение, существенную роль играет степень преимущественного взаимодействия подложки с одним из блоков, в результате чего происходит образование двуслоевой морфологии.

ВВЕДЕНИЕ

Ультратонкие слои (УТС) полимеров, в том числе и блок-сополимеров, на твердых плоских подложках привлекают внимание многих исследователей в связи с возможностью их использования в различных нанотехнологиях [1, 2]. Наличие ковалентной связи между полимерными блоками, входящими в состав блок-сополимеров и характеризующимися различным химическим строением и взаимной нерастворимостью, является причиной микрофазного расслоения, при котором размеры микрофаз в зависимости от состава блок-сополимеров находятся на уровне от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров

[3]. Исследования последних лет [4–7] посвященные в основном УТС блок-сополимеров дублоного (AB) и триблочного (ABA или ABC) строения, показывают, что избирательный характер взаимодействия поверхности подложки с различными блоками оказывает значительное влияние на формирование морфологии УТС блок-сополимеров, включая размеры микродоменов, их расположение и ориентацию.

Компоненты, входящие в состав блок-сополимеров, как правило, являются аморфными полимерами. Когда один из компонентов блок-сополимеров способен кристаллизоваться, дополнительно возникает вопрос о влиянии таких пространственных ограничений на его степень кристалличности и кристаллическую морфологию. Известно [8–12], что кристаллизация полимеров в УТС существенно отличается от их поведения в обычном блочном состоянии из-за взаи-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 02-03-32199 и 03-03-32665).

E-mail: volegova@cc.nifhi.ac.ru (Волегова Ирина Алексеевна).

модействия полимера с твердой подложкой. В связи с этим предполагается, что лимитирующими факторами при кристаллизации полимера в УТС на твердых подложках могут оказаться процесс формирования зародышей кристаллизации и транспорта аморфной части полимера к поверхности растущего кристаллического образования.

Имеются основания ожидать, что обнаруженные особенности формирования кристаллической морфологии иnanoструктуры УТС кристаллических полимеров на твердой подложке будут проявляться в большей степени для кристаллизующегося блока в УТС блок-сополимеров, особенно, полиблочных блок-сополимеров ($[AB]_n$). В макромолекуле таких блок-сополимеров общее число блоков А и В составляет от нескольких единиц до нескольких десятков, и каждый блок химически связан с двух сторон с блоками другой химической природы.

Среди ограниченного числа методов, доступных для исследования полимерных УТС, в последнее время особенно плодотворным становится метод сканирующей силовой микроскопии

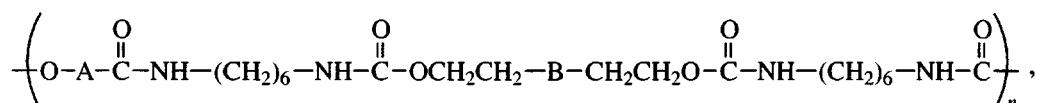
(ССМ), позволяющий идентифицировать морфологию и nanoструктуру поверхностей гетерогенных полимеров в реальном пространстве [9–13].

Цель настоящей работы – исследование методом ССМ структуры УТС полиблочных блок-сополимеров ПЭО (кристаллизующий компонент) и полиариленсульфоноксида (ПАСО) (аморфный компонент), нанесенных на Si-подложку методом окунания в разбавленные растворы. При этом основное внимание уделялось выявлению особенностей исходной кристаллической морфологии и nanoструктуры таких слоев, связанных со специфическим микрофазным расслоением при их формировании методом окунания.

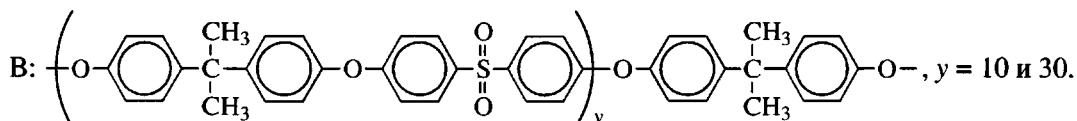
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Блок-сополимеры и образцы

Методика синтеза исследованных полиблочных блок-сополимеров на основе ПЭО (А), ПАСО (В) и 1,6-гексаметилендиизоцианата (в качестве удлинятеля цепи) описаны в работе [14]. Общая структурная формула блок-сополимеров имеет вид



где А: $\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_x$, $x = 340$ и 910 ;



Число блоков n в макромолекуле блок-сополимеров составляет 6–10.

ПЭО – гибкоцепной полимер со степенью полимеризации $x = 340$ ($M = 15.0 \times 10^3$) и $x = 910$ ($M = 40.0 \times 10^3$) характеризуется высокой степенью кристалличности (~90%), температура стеклования T_c и температура плавления $T_{\text{пп}}$ которого составляют -70 и 70°C соответственно [15]. ПАСО – жесткоцепной аморфный полимер, T_c которого составляет 175°C для степени поликонденсации $y = 10$ ($M = 4.7 \times 10^3$) и 180°C для $y = 30$ ($M = 13.5 \times 10^3$) [14].

Состав и некоторые характеристики исследованных блок-сополимеров ПЭО–ПАСО приведе-

ны в таблице. Такие блок-сополимеры, содержание ПЭО в которых выше 50 мас. %, в обычном блочном состоянии [14] – сложные микрофазные системы, характеризующиеся частичной совместимостью блоков и кристаллизацией ПЭО. Выше $T_{\text{пп}}$ ПЭО в зависимости от состава блок-сополимера образуются однофазные растворы с T_c , несколько превышающей T_c чистого ПЭО, или происходит аморфно-аморфное расслоение. В случае расслоения существуют две аморфные фазы, состав и соотношение которых зависит от ММ блоков, однако T_c фазы, обедненной ПЭО, близка к T_c ПАСО, а T_c фазы, обогащенной ПЭО, незначительно отличается от T_c ПЭО. При охлаждении ниже $T_{\text{пп}}$ ПЭО во всех исследованных блок-

Состав и некоторые характеристики исследованных ПЭО–ПАСО блок-сополимеров

Блок-сополимер	Значение x для ПЭО-блока ($M \times 10^{-3}$)	Значение y для ПАСО-блока ($M \times 10^{-3}$)	Содержание ПЭО, мас. %	$\eta_{\text{пр}}^*, \text{м}^3/\text{кг}$
I	340(15.0)	30(13.5)	52	1.05
II	910(40.0)	30(13.5)	72	2.28
III	340(15.0)	10(4.7)	76	1.22
IV	910(40.0)	10(4.7)	89	1.60

* Для 0.5%-ного раствора в хлороформе при 25°C.

сополимерах происходит кристаллизация ПЭО с образованием в зависимости от состава блок-сополимера сферолитной или мелкокристаллической структуры.

Образцы исследования представляли собой УТС указанных в таблице составов блок-сополимеров, нанесенных на Si-подложку окуранием в 0.1%-ный раствор в хлороформе при комнатной температуре. Подъем подложек из раствора осуществляли со скоростью 0.1 и 1 мм/мин с целью выявить влияние этой величины на толщину и морфологию УТС блок-сополимеров. После подъема образцы выдерживали для сушки при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение нескольких суток.

Методика ССМ

Структуру УТС блок-сополимеров на Si-подложке изучали методом ССМ в режиме полуконтактной моды с использованием сканирующего зондового микроскопа "Solver P47-SPM-MTD"

(NT-MDT, Зеленоград, Россия), оснащенного вертикальным пьезосканером с вертикальным позиционированием и максимальной площадью сканирования 55×55 мкм. Сущность полуконтактного режима заключается в том, что Si-зонд (кантилевер длиной ~120, шириной ~35 и толщиной ~2 мкм с острым наконечником, радиус кончика которого ~10 нм) раскачивается генератором механических колебаний на его резонансной частоте, которая в нашем случае составляла 150–200 кГц. При этом амплитуда колебаний иглы кантилевера 20–30 нм. При приближении иглы к поверхности исследуемого образца амплитуда ее колебаний ограничивается при соударении с поверхностью образца. По этому ограничению осуществляется обратная связь. Контакт иглы с поверхностью образца поддерживали минимальным, а степень ограничения амплитуды не превышала 0.7–0.8, что позволяло исследовать полимерный слой, не разрушая его структуру. Топографическое и фазовое изображения поверхности образца записывали одновременно. Предварительно характеризовали степень шероховатости исходной Si-подложки (до нанесения полимерной пленки), которая не превышала 0.5 нм. ССМ-эксперименты проводили при комнатной температуре.

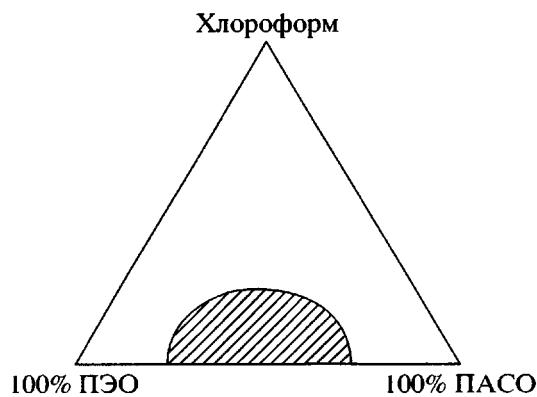


Рис. 1. Схематическая фазовая диаграмма растворов исследованных блок-сополимеров ПЭО–ПАСО в хлороформе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена схематически фазовая диаграмма растворов блок-сополимеров ПЭО–ПАСО в хлороформе по аналогии с фазовой диаграммой трехкомпонентной системы – растворов смеси двух полимеров, которые частично совместимы в отсутствие растворителя, но каждый полимер в отдельности растворим в этом растворителе [16]. Верхний угол треугольника фазовой диаграммы на рис. 1 соответствует чистому

растворителю, а нижняя сторона треугольника – блок-сополимерам, состав которых изменяется от 100% ПАСО (правый угол) до 100% ПЭО (левый угол).

Заштрихованная область на диаграмме относится к блок-сополимерам, их гелям и концентрированным растворам в хлороформе, которые расслаиваются на две аморфные фазы, одна из которых обогащена, а другая обеднена кристаллизующимся компонентом (ПЭО). Выше заштрихованной области располагаются однородные растворы с более низкой концентрацией, в том числе и 0.1%-ные растворы, в которые окунали Si-подложки при нанесении на них тонких слоев блок-сополимеров.

По мере испарения растворителя, сопровождающего подъем Si-подложки из раствора блок-сополимеров в хлороформе, образуются тонкие гелеобразные полимерные пленки на поверхности подложки. Если состав блок-сополимера располагается в заштрихованной области диаграммы, то в пленках происходит аморфно-аморфное расслоение. Известно, что на поверхности пластины монокристаллического кремния в результате окисления кислородом воздуха формируется монослой оксида кремния, благодаря которому возможна адсорбция молекул воды. Средство ПЭО к воде и отсутствие последнего у ПАСО приводят к образованию двуслоевой морфологии тонких пленок блок-сополимеров. Нижний слой, расположенный непосредственно на подложке, обогащен ПЭО, а фаза, обогащенная ПАСО, выталкивается на поверхность нижнего слоя в виде отдельных доменов. Дальнейшее испарение растворителя сопровождается кристаллизацией нижнего слоя и застекловыванием верхних доменов, поскольку, как указывалось ранее, T_c фазы, обогащенной ПАСО, выше комнатной температуры.

Такая двуслоевая морфология обнаружена методом ССМ для УТС исследованных блок-сополимеров I и II с содержанием ПЭО менее 75 мас. %. На рис. 2а представлено топографическое изображение поверхности тонкой пленки блок-сополимера II, нанесенной на Si-подложку окунанием в 0.1%-ный раствор блок-сополимера в хлороформе с последующим подъемом со скоростью 1 мм/мин. Светло-окрашенные домены, обогащенные ПАСО, равномерно распределены

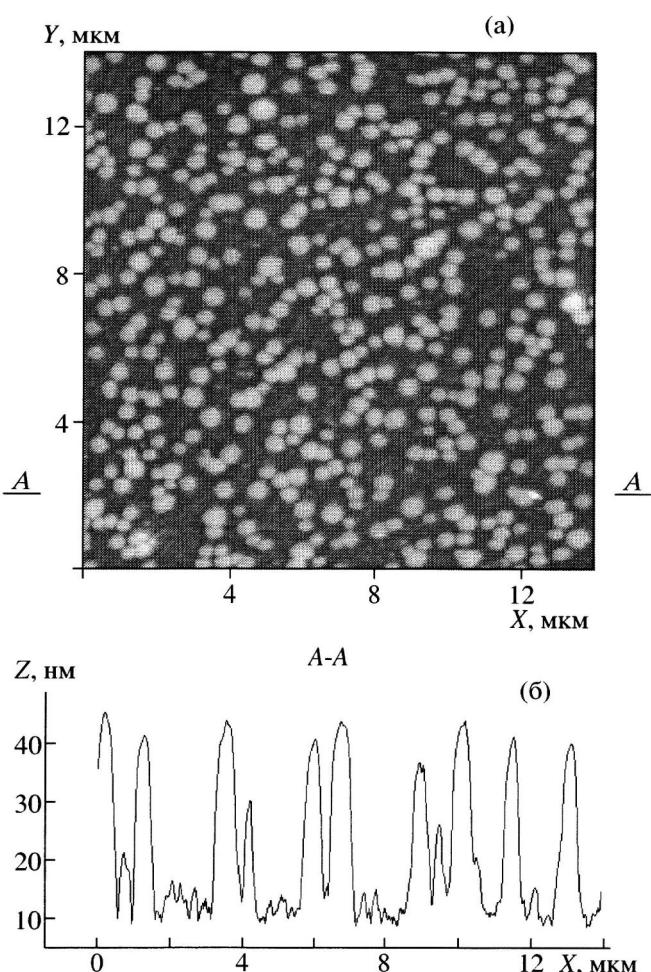


Рис. 2. Топографическое изображение (высота) размером 14×14 мкм поверхности слоя блок-сополимера II, нанесенного на Si-подложку окунанием в 0.1%-ный раствор блок-сополимера в хлороформе с последующим подъемом со скоростью 1 мм/мин (а) и профиль сечения A-A (б). Здесь и далее X, Y и Z – пространственные координаты точек, принадлежащих сканируемой поверхности. Контраст соответствует изменению высоты 0–50 нм.

по поверхности нижнего слоя ПЭО со средним расстоянием между доменами ~ 1.5 мкм. Профиль сечения A-A приведен на рис. 2б и позволяет определить размеры этих доменов. В то время как их диаметр изменяется в диапазоне 400–700 нм, высота достаточно постоянна и составляет ~ 30 нм. На рис. 3 представлены топографическое (а) и фазовое (б) изображения областей меньшего размера поверхности этой пленки, на которых отчетливо видна кристаллическая структура ПЭО в нижнем слое. Кристаллические ламели ПЭО размером $\sim 100 \times 100$ нм и высотой ~ 20 нм лежат до-

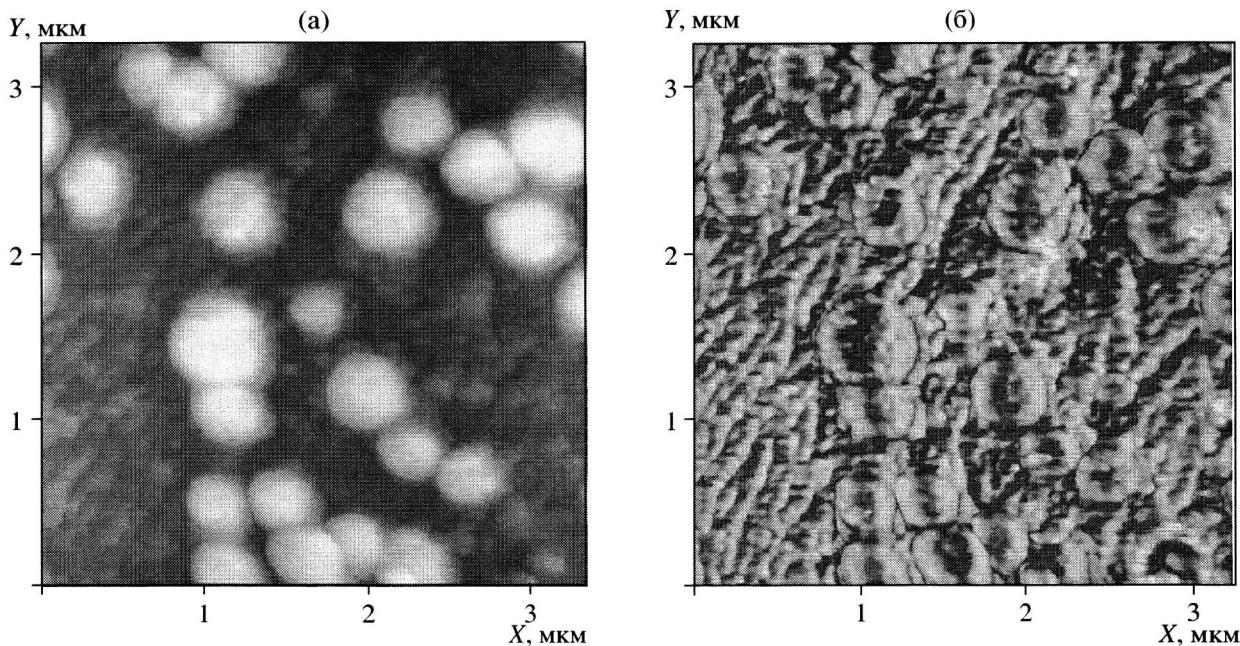


Рис. 3. Топографическое (а) и фазовое (б) изображения размером 3×3 мкм поверхности слоя блок-сополимера II, нанесенного на Si-подложку окуранием в 0.1%-ный раствор блок-сополимера в хлороформе с последующим подъемом со скоростью 1 мм/мин. Контраст соответствует изменению высоты 0–40 нм.

статочно плоско на подложке вплотную друг к другу, образуя параллельные ряды, длина которых достигает нескольких микрон.

На рис. 4а приведены топографическое изображение поверхности тонкой пленки блок-сополимера I, нанесенной на Si-подложку окуранием в 0.1%-ный раствор блок-сополимера в хлороформе с последующим подъемом со скоростью 1 мм/мин, а на рис. 4б – профиль сечения A-A. Снижение содержания ПЭО с 72 до 52 мас. % приводит к резкому увеличению диаметра аморфных доменов до 1–1.5 мкм, расположенных на закристаллизованном нижнем слое блок-сополимера I. Однако их высота остается практически без изменения (~30 нм) по сравнению с УТС блок-сополимера II. Схематически двуслоевая морфология УТС исследованных блок-сополимеров представлена на рис. 5. Непосредственно на Si-подложке расположены кристаллиты ПЭО, образуя непрерывный нижний слой толщиной 20–30 нм. Верхние аморфные домены ~30 нм включают в себя макромолекулами ПАСО со средней длиной ~70 нм (при степени поликонденсации $u = 30$) и незакристаллизованные части макромолекул ПЭО.

Иная морфология наблюдается для УТС исследованных блок-сополимеров с содержанием

ПЭО более 75 мас. %, нанесенных на Si-подложку окуранием в 0.1%-ный раствор блок-сополимеров в хлороформе с последующим подъемом с такой же скоростью (1 мм/мин). По-видимому, состав блок-сополимеров III и IV располагается вне заштрихованной области диаграммы (рис. 1), т.е. их тонкие пленки (~30 нм), образующиеся на поверхности Si-подложки при подъеме из раствора, остаются однородными гелями, находящимися в расстеклованном состоянии при комнатной температуре. В результате этого в полимерных пленках создаются условия для протекания таких процессов, как кристаллизация и деветтинг. Последний процесс состоит в образовании в полимерном слое большого числа дырок, диаметр которых со временем резко увеличивается. Некоторые из дырок объединяются в более крупные, что приводит к нарушению сплошности слоя. На рис. 6 представлено типичное топографическое изображение поверхности Si-подложки после ее подъема из 0.1%-ного раствора блок-сополимеров III и IV со скоростью 1 мм/мин. Нарушение сплошности тонких пленок этих блок-сополимеров свидетельствует том, что при такой скорости подъема процесс деветтинга превалирует над кристаллизацией ПЭО.

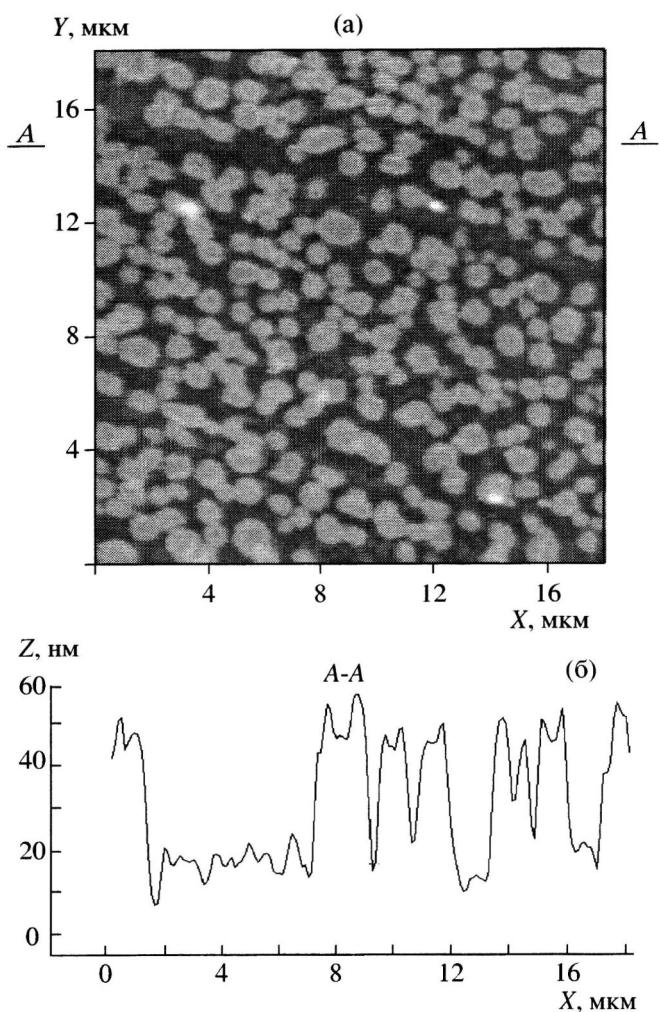


Рис. 4. Топографическое изображение (высота) размером $18 \times 18 \text{ мкм}$ поверхности слоя блок-сополимера I, нанесенного на Si-подложку окуранием в 0.1%-ный раствор блок-сополимера в хлороформе с последующим подъемом со скоростью 1 мм/мин (а) и профиль сечения A-A (б). Контраст соответствует изменению высоты 0–50 нм.

С уменьшением скорости подъема Si-подложки из раствора до 0.1 мм/мин, по-видимому, снижается скорость деветтинга в парах растворителя, в результате чего при медленном подъеме подложки успевает пройти кристаллизация ПЭО. На рис. 7 представлено типичное топографическое изображение поверхности тонких пленок блок-сополимеров III и IV, нанесенных на Si-подложку методом диппинга при скорости подъема 0.1 мм/мин. Крупные двумерные сферолитные образования ПЭО размером более сотни микрометров образуют сплошную полимерную пленку.

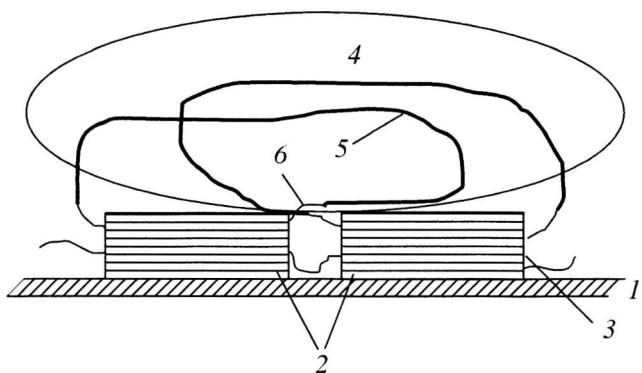


Рис. 5. Схематическое изображение двуслоевой морфологии УТС блок-сополимеров ПЭО и ПАСО. Непосредственно на Si-подложке (1) расположены кристаллиты ПЭО (2), торцевая поверхность которых (3) перпендикулярна, а плоскость складывания макромолекул параллельна поверхности подложки. Верхние аморфные домены (4) образуют макромолекулы ПАСО (5), химически связанные по обоим концам с макромолекулами ПЭО, и незакристаллизованные части макромолекул ПЭО (6).

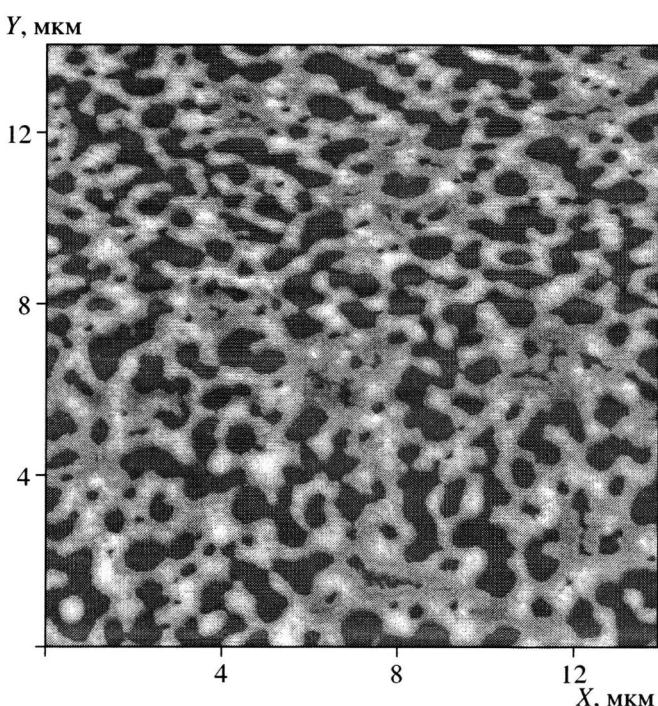


Рис. 6. Топографическое изображение (высота) размером $14 \times 14 \text{ мкм}$ поверхности слоя блок-сополимера IV, нанесенного на Si-подложку окуранием в 0.1%-ный раствор блок-сополимера в хлороформе с последующим подъемом со скоростью 1 мм/мин. Контраст соответствует изменению высоты 0–40 нм.

На ее поверхности видны следы деветтинга, однако они не проникают на всю глубину сферолитов. Следует отметить, что толщина получаемых УТС

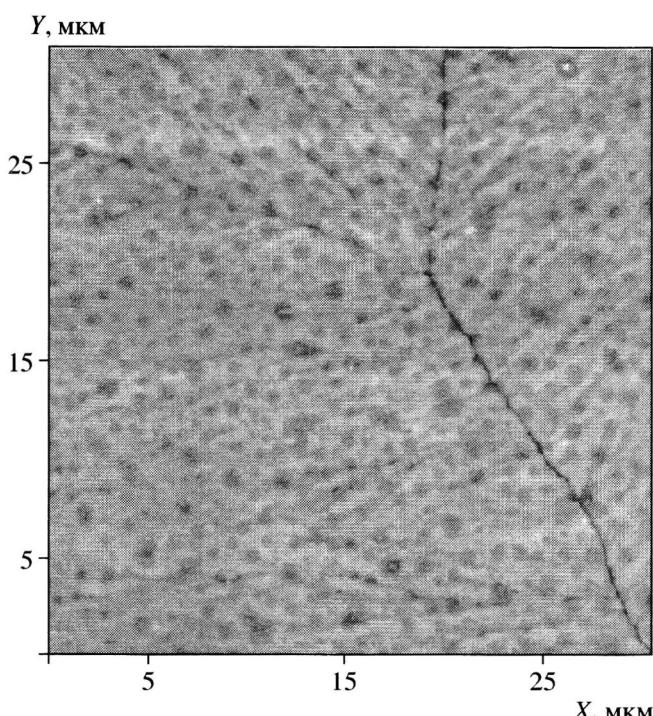


Рис. 7. Топографическое изображение (высота) размером 30×30 мкм поверхности слоя блок-сополимера IV, нанесенного на Si-подложку окупнанием в 0.1%-ный раствор блок-сополимера в хлороформе с последующим подъемом со скоростью 0.1 мм/мин. Контраст соответствует изменению высоты 0–100 нм.

блок-сополимеров при медленном подъеме подложки возрастает до 150–200 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Морфология УТС исследованных блок-сополимеров ПЭО–ПАСО, нанесенных на Si-подложку методом диппинга, определяется такими процессами, как аморфно-аморфное и аморфно-кристаллическое расслоение, а также деветтинг, которые протекают в гелеобразных полимерных слоях одновременно с испарением растворителя при подъеме Si-подложки из раствора.

Для блок-сополимеров с высоким содержанием ПЭО аморфно-аморфное расслоение не происходит, и в однородных гелях, находящихся в расстеклованном состоянии при комнатной температуре, конкурируют аморфно-кристаллическое расслоение и деветтинг. При быстрой скорости подъема превалирует деветтинг, в результате чего нарушается сплошность пленок таких блок-

сополимеров. При медленном подъеме подложки скорость деветтинга резко снижается и ПЭО успевает закристаллизоваться.

Для блок-сополимеров с меньшим содержанием ПЭО наблюдается аморфно-аморфное расслоение с образованием двух фаз, одна из которых обогащена, а другая обеднена кристаллизующимся компонентом. В этом случае существенную роль в формировании морфологии тонких пленок блок-сополимеров играет степень преимущественного взаимодействия Si-подложки с одним из блоков. Сродство ПЭО к воде, молекулы которой адсорбируются на поверхности Si-подложки, и отсутствие сродства к воде у ПАСО приводят к образованию двуслоевой морфологии тонких пленок блок-сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Swalen J.D., Allara D.I., Andrade J.D., Chandross E.A., Garoff S., Israelashvili J., McCarthy T.J., Murray R., Pease R.F., Rabolt J.F., Wynne K.J., Yu H. // Langmuir. 1987. V. 3. № 6. P. 932.
2. Ulman A. An Introduction to Ultrathin Organic Films. From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly. San Diego: Acad. Press, 1991.
3. Ношей А., Мак-Грам Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980.
4. Liu Y., Zhao W., Zheng X., King A., Singh A., Rafailovich M.N., Sokolov J. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 14. P. 4000.
5. Walton D.G., Kellogg G.J. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 21. P. 6225.
6. Spatz J.P., Moller M., Noeske M., Behm R.J., Pietrala M. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 14. P. 3874.
7. Sheiko S.S. // Adv. Polym. Sci. 2000. V. 151. P. 61.
8. Chang Y.C., Frank C.M. // Langmuir. 1996. V. 12. № 12. P. 5824.
9. Godovsky Yu.K., Papkov V.S., Magonov S.N. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 4. P. 976.
10. Годовский Ю.К., Магонов С.Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 1035.
11. Hobbs J.K., Humphris A.D.L., Miles M.L. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 20. P. 5508.
12. Schonherr H., Frank C.W. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 4. P. 1199.

13. Magonov S.N. // Encyclopedia of Analytical Chemistry / Ed. by Meyers R.A. New York: Wiley, 2000. P. 7432.
14. Годовский Ю.К., Волегова И.А., Аксенов А.И., Сторожук И.П., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1998.
15. Годовский Ю.К., Слонимский Г.Л., Гарбар Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 813.
16. Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981. Т. 1.

Morphology of Ultrathin Layers of Polyblock Poly(ethylene oxide)–Poly(arylene sulfoxide) Block Copolymers Deposited on a Solid Substrate

I. A. Volegova*, A. I. Buzin**, and Yu. K. Godovsky*

*Federal State Unitary Enterprise, Karpov Institute of Physical Chemistry,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow 105064 Russia

**Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

Abstract—The crystal morphology and nanostructure of ultrathin (10–200 nm) layers of polyblock PEO (crystallizable component) and poly(arylene sulfoxide) (amorphous component) block copolymers deposited on a Si substrate by dipping in dilute solutions of these block copolymers in chloroform were studied by atomic force microscopy. The content of the crystallizable component varied from 52 to 89 wt %. The content of the crystallizable component and the rate of the substrate lift were shown to be the basic parameters determining the architecture of the as-prepared thin films of block copolymers. These parameters affect such processes as microphase (amorphous–amorphous and amorphous–crystalline) separation and dewetting that occur in polymer layers concurrently with evaporation of the solvent after substrate lift from a solution. Moreover, the level of preferential interaction of the substrate with one of the blocks plays an important role in the structure formation of thin films of block copolymers containing less than 75 wt % of the crystallizable component, in which the amorphous–amorphous phase separation takes place upon the substrate lift from a solution; as a result, the bilayer morphology evolves.