

УДК 541.64:539.2

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ДВУСЛОЙНОЙ МОРФОЛОГИИ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК БЛОК-СОПОЛИМЕРА ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА И ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФОНОКСИДА МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ¹

© 2005 г. И. А. Волегова, А. Е. Череватенко, Ю. К. Годовский

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

Поступила в редакцию 17.11.2004 г.

Принята в печать 26.04.2005 г.

Ультратонкие (~20 нм) пленки блок-сополимера ПЭО (кристаллизующийся компонент) (содержание ПЭО 72 мас. %) и полиариленсульфоноксида (аморфный компонент) нанесены на Si-подложку центрифугированием разбавленных растворов. Методом сканирующей силовой микроскопии изучена их исходная структура, а также ее изменения при отжиге в области плавления ПЭО (45–65°C). Установлено, что исходная структура исследованных ультратонких пленок блок-сополимера является двуслойной. Непосредственно на подложке находятся кристаллиты ПЭО, а верхний слой состоит из отдельных плотно упакованных аморфных доменов полиариленсульфоноксида диаметром ~100 и высотой ~6 нм, образующих параллельные ряды в направлении действия центробежных сил. Отжиг в течение 1 ч при 60°C приводит к сегрегации исходных доменов в верхнем аморфном слое, в результате чего его сплошность нарушается и становится видным нижний закристаллизованный слой ПЭО. Анализ температурных изменений структуры исследованных полимерных пленок подтвердил предположение о двуслоистости их морфологии, позволил получить информацию об интервале плавления блока ПЭО, а также установить влияние плавления этого блока на кооперативную подвижность макромолекул блок-сополимера в целом.

ВВЕДЕНИЕ

Ультратонкие слои полимеров, в том числе и блок-сополимеров, на твердой подложке привлекают внимание 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, которое в условиях жестких геометрических ограничений ультратонких слоев протекает весьма специфически [3–6]. Избирательность взаимодействия поверхности подложки с одним из блоков оказывает значительное влияние на формирование морфологии ультра-

тонких слоев блок-сополимеров, включая размеры микродоменов, их расположение и ориентацию.

Среди ограниченного числа методов, доступных для исследования ультратонких полимерных слоев, в последнее время особенно плодотворным становится метод сканирующей силовой микроскопии (ССМ), позволяющий идентифицировать морфологию иnanoструктуру поверхностей гетерогенных полимеров в реальном пространстве [7–11].

Ранее с помощью ССМ нами была изучена структура ультратонких пленок полиблочных блок-сополимеров ПЭО и полиариленсульфоноксида (ПАСО) с содержанием ПЭО 52–89 мас. %, нанесенных на Si-подложку погружением (“дипингом”) в разбавленные растворы блок-сополимеров в хлороформе [12]. Установлено, что в формировании структуры ультратонких пленок блок-сополимеров ПЭО–ПАСО с со-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-33158).

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

длением ПЭО ниже 75 мас. %, существенную роль играют микрофазное расслоение, а также преимущественное взаимодействие Si-подложки с фазой, обогащенной кристаллизующимся компонентом. Из-за сродства ПЭО к воде, молекулы которой адсорбированы на поверхности Si-подложки, непосредственно на подложке располагаются кристаллиты ПЭО, а фаза, обогащенная ПАСО, выталкивается на поверхность и образует отдельные аморфные домены, размеры и среднее расстояние между которыми зависит от содержания ПЭО и скорости подъема подложки.

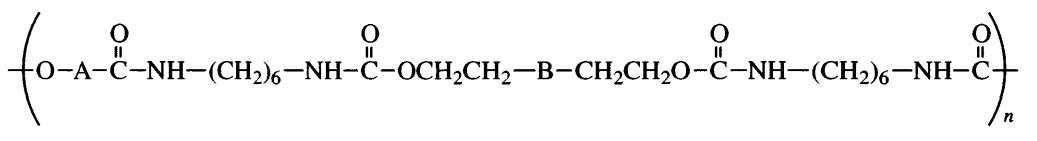
Цель настоящей работы – исследование методом ССМ двуслойной морфологии ультратонких пленок блок-сополимера ПЭО–ПАСО с содержанием ПЭО 72 мас. %, нанесенных на Si-подложку методом центрифугирования разбавленного раствора блок-сополимера в хлороформе. При формировании ультратонких пленок блок-сополимера таким методом растекание его раствора по поверхности Si-подложки под действием центробежных сил сопровождается быстрым испарением растворителя и ориентацией макромолекул в образующейся гелеобразной тонкой полимерной пленке в направлении действия центробежных сил. В связи с этим ожидается, что аморфно-аморфное и аморфно-кристаллическое расслоения, происходящие в таких условиях, при-

ведут к принципиальным отличиям в структуре ультратонких пленок блок-сополимера ПЭО–ПАСО, сформированных методом центрифугирования, по сравнению с ультратонкими пленками блок-сополимера такого же состава, но сформированных методом погружения. Кроме того, для выяснения степени структурной неравновестности полимерных пленок, сформированных методом центрифугирования, предполагается исследовать характер изменения их исходной морфологии при отжиге вблизи температуры плавления кристаллитов ПЭО. Полученная информация позволит не только выявить особенности двуслойной морфологии ультратонких пленок блок-сополимера ПЭО–ПАСО с содержанием ПЭО 72 мас. %, сформированного методом центрифугирования, но и оценить влияние плавления одного из блоков на кооперативную подвижность макромолекул блок-сополимера в целом.

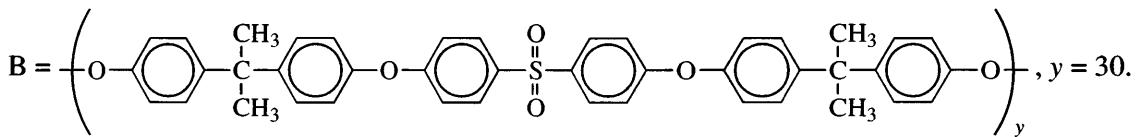
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Блок-сополимер и образцы

Методика синтеза исследованного полиблочного блок-сополимера на основе ПЭО (**A**), ПАСО (**B**) и 1,6-гексаметилендиизоцианата (в качестве удлинителя цепи) описана в работе [13]. Общая структурная формула блок-сополимера имеет вид



где $\text{A} = \left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_x$, $x = 910$;



Число блоков n в макромолекуле блок-сополимера составляет 6–8.

ПЭО – гибкоцепной полимер со степенью полимеризации $x = 910$ ($M = 4 \times 10^4$) характеризуется высокой степенью кристалличности (~90%), температура стеклования T_c и температура плавления $T_{\text{пл}}$, которого составляют -70 и 70°C соответственно [14].

ПАСО – жесткоцепной аморфный полимер, T_c которого составляет 180°C при степени поликонденсации $y = 30$ ($M = 1.35 \times 10^4$) [13].

Блок-сополимер ПЭО–ПАСО, содержание ПЭО в котором составляет 72 мас. %, в обычном блочном состоянии [13] – сложная микрофазная система, характеризующаяся частичной совмес-

тимостью блоков и кристаллизацией ПЭО. Выше $T_{\text{пл}}$ ПЭО существуют две аморфные фазы, одна из которых обеднена ПЭО и характеризуется T_c , близкой к T_c ПАСО. Другая фаза обогащена ПЭО, поэтому ее T_c незначительно отличается от T_c ПЭО. При охлаждении ниже $T_{\text{пл}}$ ПЭО в исследованном блок-сополимере происходит кристаллизация ПЭО с образованием в зависимости от условий охлаждения сферолитной или мелкокристаллической структуры.

Образец для исследования представлял собой ультратонкую пленку блок-сополимера ПЭО–ПАСО, нанесенную на Si-подложку центрифугированием (скорость вращения ~2000 об/мин) из 0.2%-ного раствора блок-сополимера в хлороформе. Измерения методом ССМ толщины получаемого полимерного слоя показали, что при такой концентрации раствора удается получить слой толщиной ~30 нм. Эта величина близка к толщине используемой для сравнения ультратонкой пленки блок-сополимера такого же состава, но нанесенной на Si-подложку погружением в 0.1%-ный раствор в хлороформе с последующим подъемом со скоростью 1 мм/мин [12]. После получения образец выдерживали для сушки при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение нескольких суток.

Методика ССМ

Структуру ультратонкой пленки блок-сополимера 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. Si-зонд (кантилевер длиной ~120, шириной ~35 и толщиной ~2 мкм с острым наконечником, радиус кончика которого ~10 нм) раскачивался генератором механических колебаний на его резонансной частоте 150–200 кГц. При этом амплитуда колебаний иглы кантилевера составляла 20–30 нм. При приближении иглы к поверхности изучаемого 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-исследования исходной структуры ультратонкой пленки блок-сополимера ПЭО–ПАСО и ее изменения после отжига в области плавления ПЭО проводили при комнатной температуре. Отжиг исходного образца начинали с температуры 45°C. После выдержки в течение 1 ч при этой температуре на нагревательном столике FP-82 “Mettler” образец быстро охлаждали до комнатной температуры, устанавливали в крепление пьезосканера ССМ и сканировали поверхность образца. Далее образец в течение 1 ч отжигали на нагревательном столике при температуре, на 5°C превышающей температуру предыдущего отжига, и вновь получали изображения поверхности образца. Таким пошаговым способом анализировали изменения структуры ультратонкой пленки блок-сополимера вплоть до плавления ПЭО (65°C).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены топографическое изображение поверхности ультратонкой пленки блок-сополимера ПЭО–ПАСО с содержанием ПЭО 72 мас. %, нанесенной на Si-подложку методом центрифугирования, а также профиль сечения A–A этого изображения. Топографическое и фазовое изображения поверхности исследованной полимерной пленки при большем увеличении показаны на рис. 2. Полученные в работе [12] результаты сканирования поверхности сравнительного образца – ультратонкой пленки блок-сополимера ПЭО–ПАСО такого же состава, но нанесенной на Si-подложку методом погружения, приведены на рис. 3 и 4. Визуализация (в трехмерном пространстве) и количественный анализ методом ССМ поверхностей исследованного и сравнительного образцов показывают, что их морфология сильно различается. Если поверхность ультратонкой пленки блок-сополимера, полученной методом центрифугирования, состоит из отдельных доменов диаметром ~100 и высотой ~6 нм, которые располагаются почти вплотную между собой, образуя параллельные ряды в на-

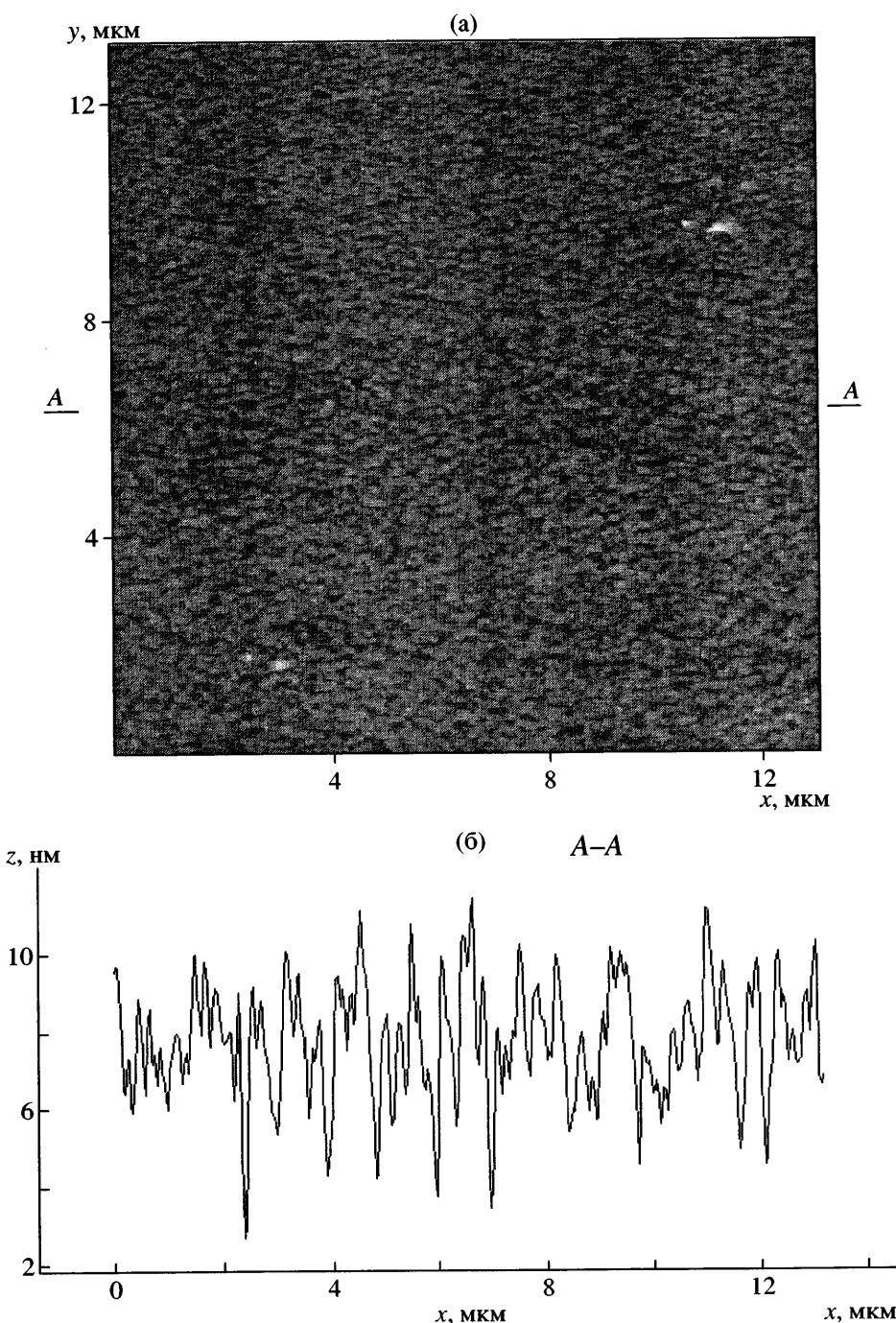


Рис. 1. Топографическое изображение (высота) размером 13×13 мкм поверхности ультратонкой пленки блок-сополимера ПЭО–ПАСО, нанесенной на Si-подложку центрифугированием 0.2%-ного раствора блок-сополимера в хлороформе (а), и профиль сечения А–А (б). Здесь и далее x , y и z – пространственные координаты точек, принадлежащих сканируемой поверхности.

правлении действия центробежных сил, то в структуре сравнительного образца отчетливо просматривается два слоя. В нижнем слое сравнительного образца располагаются кристаллические ламели ПЭО размером $\sim 100 \times 100$ нм и высотой ~ 20 нм, большинство из которых лежат почти

плоско на подложке, образуя параллельные ряды, длина которых достигает нескольких микрон. По поверхности нижнего кристаллического слоя ПЭО равномерно распределены домены, обогащенные аморфным компонентом ПАСО, со средним расстоянием между доменами ~ 1.5 мкм.

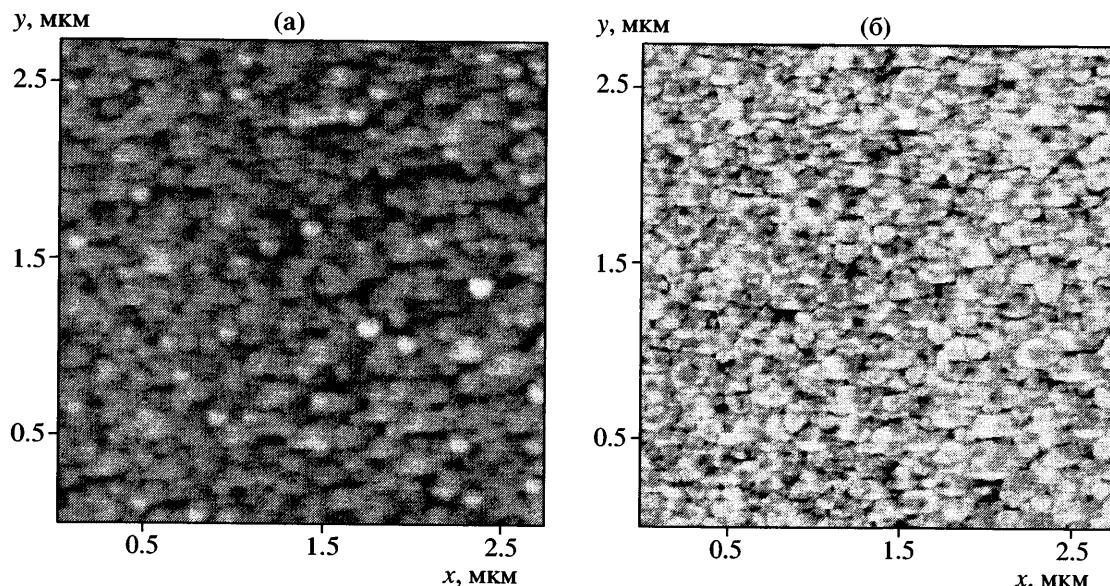


Рис. 2. Топографическое (а) и фазовое изображение (б) размером 3×3 мкм поверхности ультратонкой пленки блок-сополимера ПЭО–ПАСО, нанесенной на Si-подложку центрифугированием 0.2%-ного раствора блок-сополимера в хлороформе. Контраст соответствует изменению высоты 0–20 нм.

Диаметр аморфных доменов ПАСО изменяется в диапазоне 400–700 нм, а высота практически постоянна и составляет ~30 нм.

Двухслойная морфология сравнительного образца является результатом протекания аморфно-аморфного расслоения в тонких гелеобразных полимерных пленках, образующихся на поверхности Si-подложки при ее подъеме из раствора блок-сополимера в хлороформе [12]. Известно, что на поверхности пластины монокристаллического кремния в результате окисления кислородом воздуха формируется монослой оксида кремния, на котором возможна адсорбция молекул воды. Средство ПЭО к воде и отсутствие последнего у ПАСО приводят к тому, что 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 T_c фазы, обогащенной ПАСО, выше комнатной температуры.

Морфология исследованного образца методом центрифугирования формируется в результате растекания разбавленного раствора блок-сополимера в хлороформе по Si-поверхности подложки под действием центробежных сил, сопровождает-

ся быстрым испарением растворителя и ориентацией макромолекул в образующейся гелеобразной тонкой полимерной пленке в направлении действия центробежных сил. Происходящее в таких условиях аморфно-аморфное расслоение может привести к изменению формы и резкому уменьшению размеров и среднего расстояния между верхними аморфными доменами, обогащенными ПАСО. Таким образом, можно предположить, что образец, полученный методом центрифугирования, также имеет двухслойную морфологию: под относительно сплошным аморфным слоем ПАСО должны располагаться кристаллиты ПЭО.

Для подтверждения этого предположения был проведен анализ изменений морфологии ультратонкой пленки блок-сополимера, полученного методом центрифугирования, после отжига вблизи $T_{\text{пл}}$ ПЭО (45 – 65°C). Отжиг в этом температурном интервале сопровождается плавлением мелких и дефектных кристаллитов ПЭО и их рекристаллизацией с образованием более совершенных кристаллитов. Кроме того, появление молекулярной подвижности в нижнем слое может привести к структурным изменениям и в верхнем слое. На рис. 5 и 6 представлены результаты сканирования большого и малого размеров поверхности исследованного образца после отжига в течение 1 ч при разной температуре. На рис. 7 показаны профили сечения A–A топографических изобра-

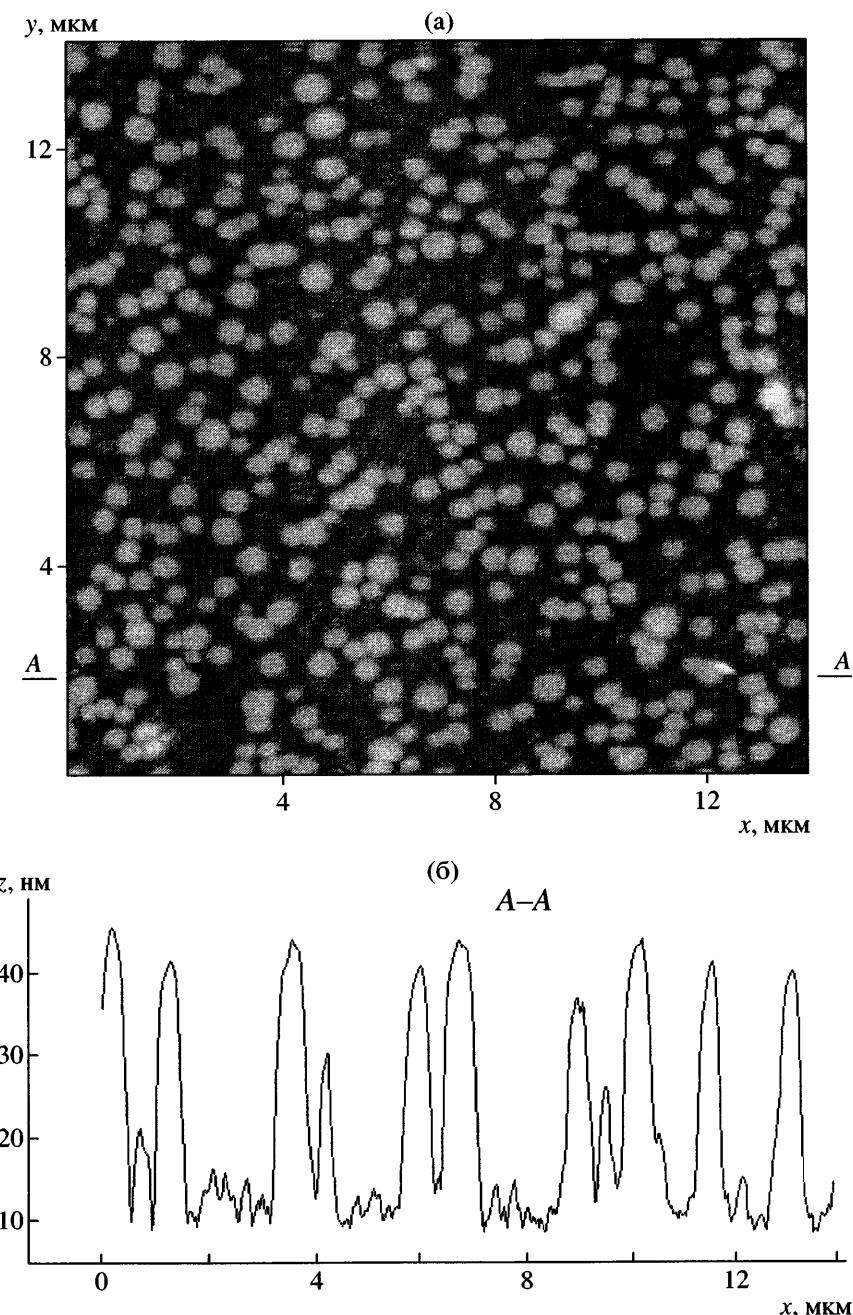


Рис. 3. Топографическое изображение (высота) размером 14×14 мкм поверхности ультратонкой пленки блок-сополимера ПЭО–ПАСО, нанесенной на Si-подложку окуранием в 0.1%-ный раствор блок-сополимера в хлороформе с последующим подъемом со скоростью 1 мм/мин, (а) и профиль сечения A–A (б).

жений поверхности отожженной ультратонкой пленки, представленных на рис. 6. Сравнительное рассмотрение изображений поверхности исследованного образца в исходном состоянии (рис. 1 и 2) и после отжига (рис. 5–7) показывает следующее.

Заметные изменения в топографическом изображении поверхности исходной ультратонкой пленки наблюдаются лишь после отжига при

50°C (рис. 5б). Хотя домены ПАСО еще образуют почти сплошной верхний слой, однако параллельная ориентация рядов уже не наблюдается. Кроме того, при большом увеличении (рис. 6в и 6г) видно, что после отжига при 50 и 55°C размеры доменов остались почти без изменений, но в центре каждого домена образуется воронка глубиной ~ 1 нм (рис. 7б). Таким образом, структурные из-

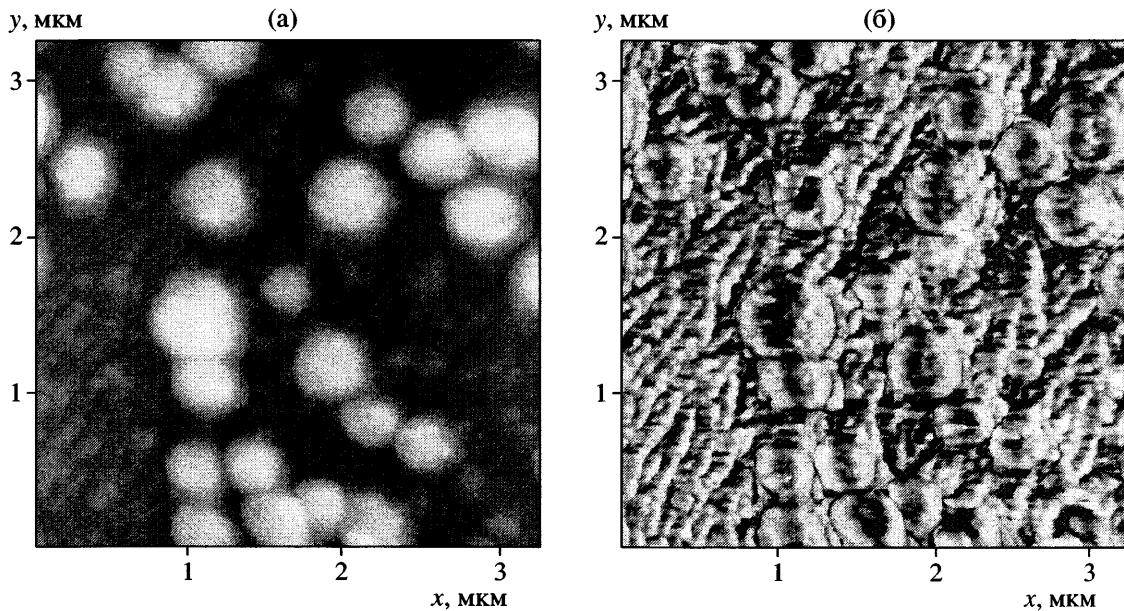


Рис. 4. Топографическое (а) и фазовое изображение (б) размером 3×3 мкм поверхности ультратонкой пленки блок-сополимера ПЭО–ПАСО, нанесенной на Si-подложку окунанием в 0.1%-ный раствор блок-сополимера в хлороформе с последующим подъемом со скоростью 1 мм/мин. Контраст соответствует изменению высоты 0–40 нм.

менения в верхнем слое начинаются с появления у доменов ПАСО воронкообразного профиля и нарушения параллельной ориентации их рядов.

Существенные изменения в морфологии исследованной ультратонкой пленки происходят после отжига при 60°C (рис. 5в и 7в). Объединение исходных доменов диаметром ~ 100 и высотой ~ 6 нм приводит к образованию более крупных доменов неправильной формы длиной 1–4 мкм, шириной 200–500 нм и высотой 10–50 нм и нарушению сплошности верхнего слоя. В результате этого при сканировании поверхности отожженного при 60°C образца при большом увеличении становится видимым нижний слой, в котором ориентация кристаллических ламелей ПЭО в направлении центробежных сил еще сохраняется (рис. 6д и 6е). Анализ показал, что размеры кристаллических ламелей ПЭО и толщина нижнего слоя, определяемая высотой ламелей, для исследованного и сравнительного образцов очень близки (см. выше).

После отжига при 65°C на топографическом (рис. 6ж) и фазовом (рис. 6з) изображениях малого размера поверхности исследованной ультратонкой пленки блок-сополимера исчезает кристаллическая морфология ПЭО, и на нижнем бес-

структурном слое появляются круглые дырочки, которые являются следствием “деветинга” расплавившейся части ПЭО с поверхности подложки. Профиль сечения А–А (рис. 7г) топографического изображения, приведенного на рис. 6ж, показывает, что глубина этих дырочек составляет 2–3 нм, т. е. процесс “деветинга” не прошел на всю толщину нижнего слоя. За время отжига при 65°C также претерпели изменения форма и размеры верхних аморфных доменов (рис. 5г). Домены высотой ~ 40 нм приобрели почти цилиндрическую форму с диаметром цилиндров ~ 500 нм.

Таким образом, исследования температурных изменений структуры ультратонкой пленки блок-сополимера, полученной методом центрифугирования, позволили подтвердить предположение о двуслойности ее морфологии, а также установить влияние плавления блока ПЭО на кооперативную молекулярную подвижность макромолекул блок-сополимера в целом. Кроме того, в процессе отжига исследованного образца блок-сополимера удалось получить некоторую информацию о значении $T_{\text{пл}}$ кристаллитов ПЭО, расположенных непосредственно на Si-подложке.

Резкое изменение в структуре верхнего слоя, проявляющееся лишь при 60°C , а также сохране-

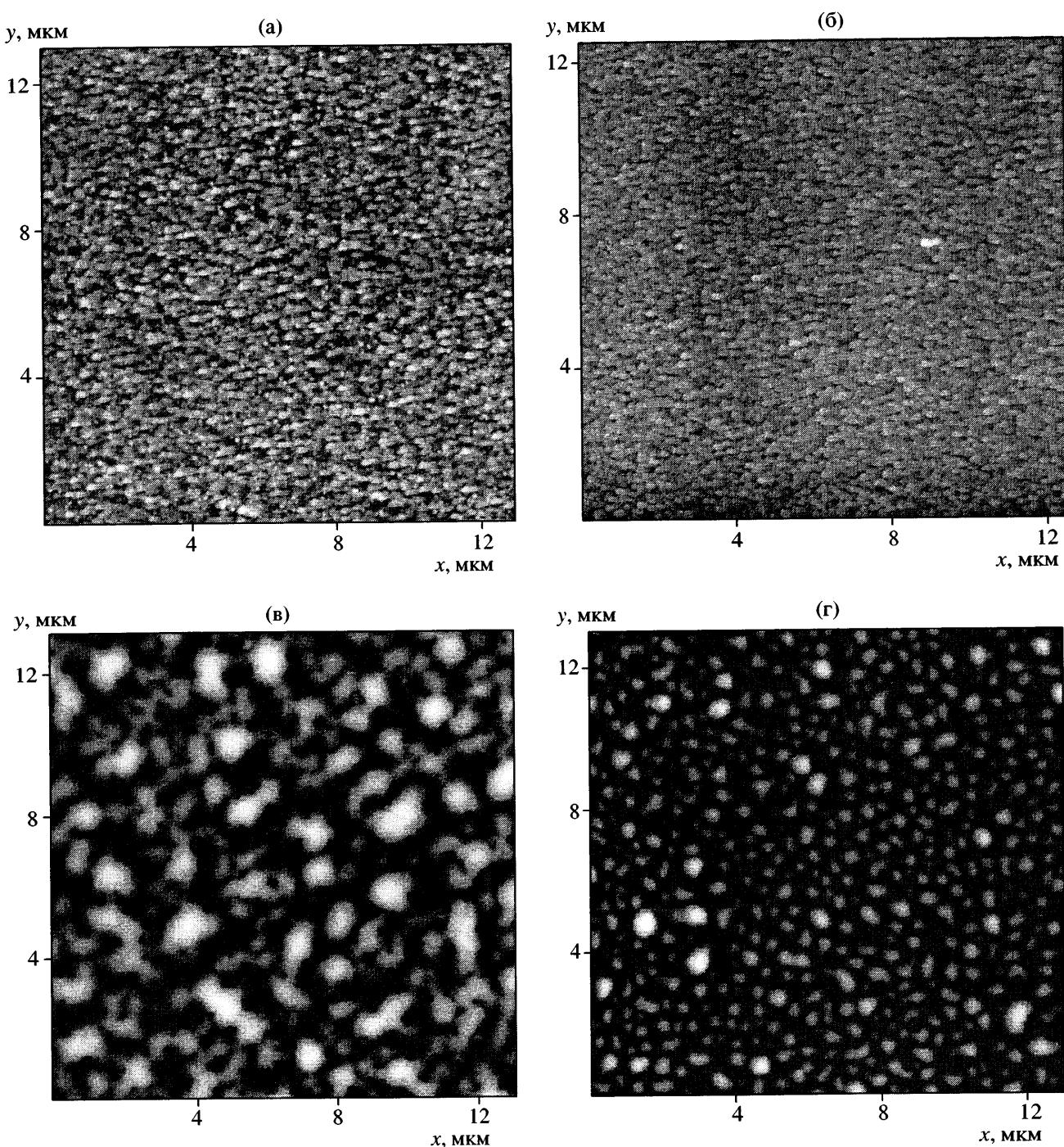


Рис. 5. Топографическое изображение (высота) размером 13×13 мкм поверхности ультратонкой пленки блок-сополимера ПЭО–ПАСО, нанесенной на Si-подложку центрифугированием 0.2%-ного раствора блок-сополимера в хлороформе, после отжига в течение 1 ч при 45 (а), 50 и 55(б), 60 (в) и 65°C (г).

ние при этом исходной ориентации кристаллических ламелей ПЭО в направлении центробежных сил позволяют считать температуру 60°C нижней границей интервала плавления ПЭО. За верхнюю границу интервала плавления ПЭО принимали температуру 65°C , отжиг при которой приводит к

исчезновению исходной кристаллической морфологии ПЭО на изображении поверхности исследованного образца и появлению дырочек “деветинга”. В работе [15], посвященной изучению методом ССМ изотермической кристаллизации и плавления чистого ПЭО в ультратонком слое на

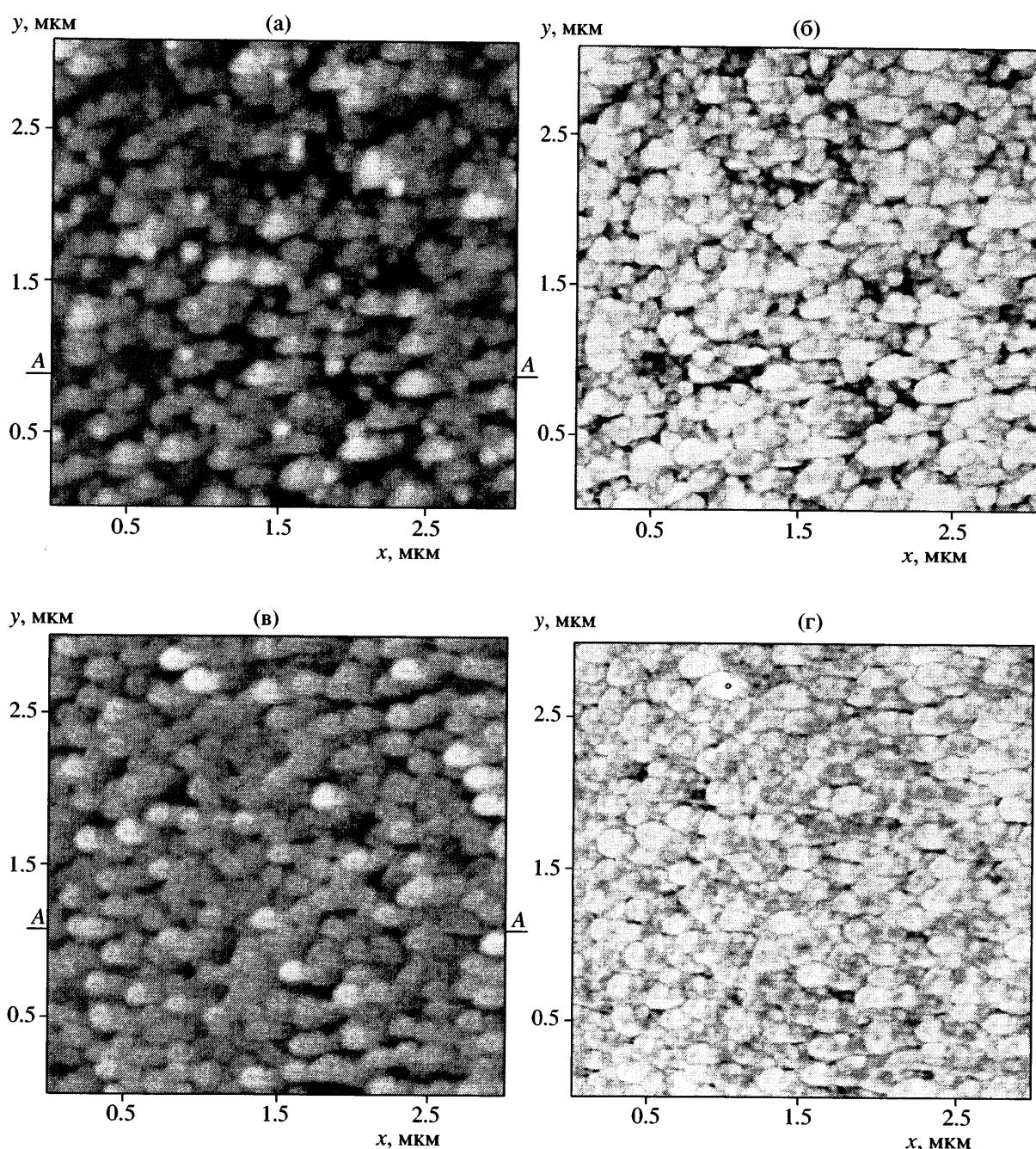


Рис. 6. Топографические (а, в, д, ж) и фазовые изображения (б, г, е, з) размером 3×3 мкм поверхности ультратонкой пленки блок-сополимера ПЭО-ПАСО, нанесенной на Si-подложку центрифугированием 0.2%-ного раствора блок-сополимера в хлороформе, после отжига в течение 1 ч при 45 (а, б), 50 и 55 (в, г), 60 (д, е) и 65°C (ж, з).

Si-подложке, получены интервалы плавления ПЭО в зависимости от молекулярной массы ПЭО, толщины слоя и температуры кристаллизации. Определенный нами интервал плавления ($60\text{--}65^\circ\text{C}$) для блока ПЭО с $M = 4 \times 10^4$, кристаллиты которого образуют нижний слой толщиной ~ 20 нм в ультратонкой пленке блок-сополимера

ПЭО-ПАСО, практически совпадает с интервалом плавления, полученным в работе [15] для чистого ПЭО с $M = 4.9 \times 10^4$, закристаллизованного в слое толщиной ~ 25 нм. По-видимому, кристаллизация блока ПЭО в нижнем слое ультратонкой пленки блок-сополимера, расположенному непосредственно на Si-подложке, протекает по тем же

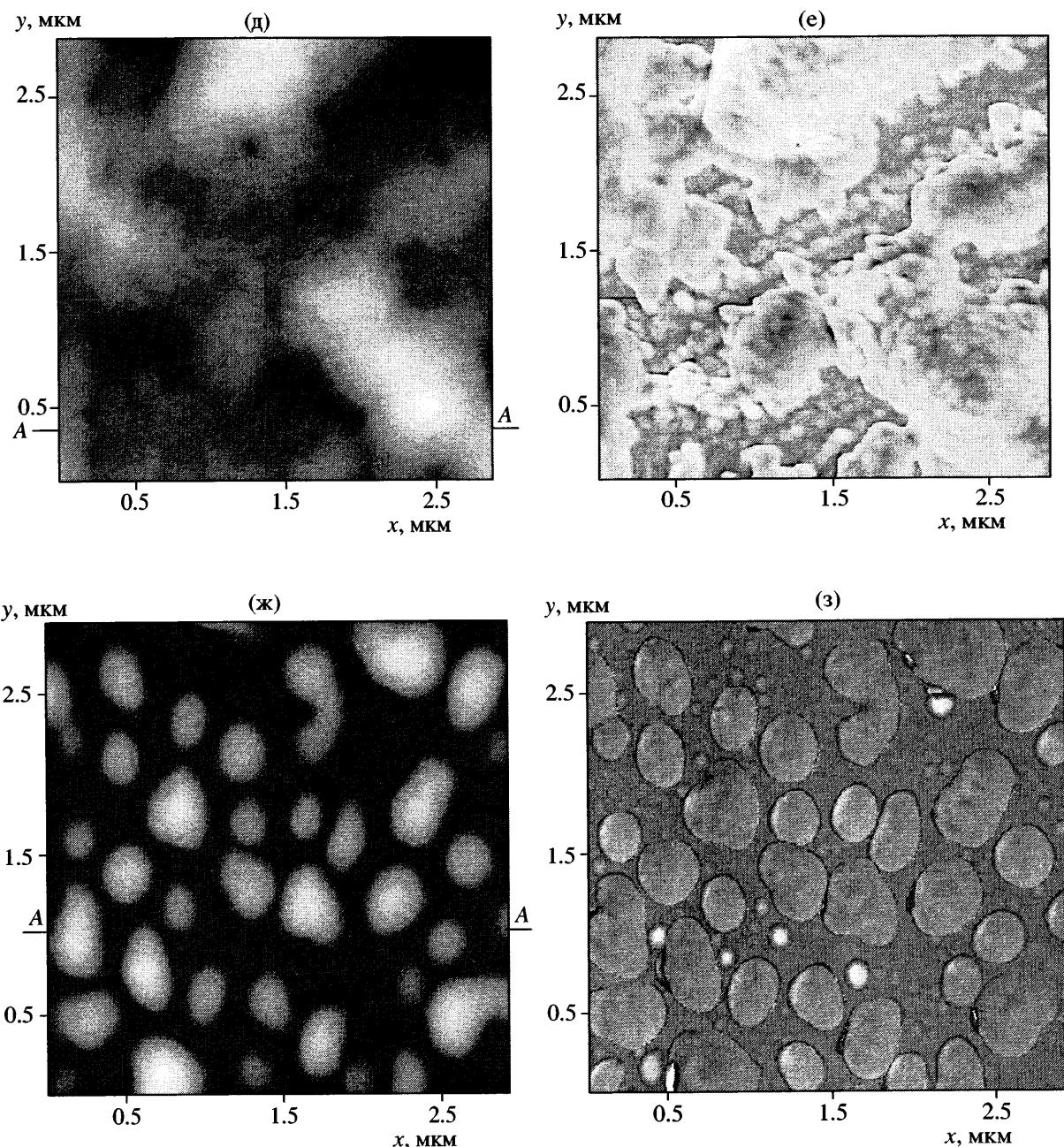


Рис. 6. Окончание.

закономерностям, что и кристаллизация чистого ПЭО в ультратонком слое на Si-подложке с образованием ламелярных кристаллитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение методом ССМ структуры ультратонкой пленки блок-сополимера ПЭО-ПАСО с содержанием ПЭО 72 мас. %, нанесенной на Si-подложку центрифугированием разбавленного

раствора, и ее сравнение со структурой образца блок-сополимера такого же состава, нанесенного на Si-подложку методом погружения, позволило установить, что для обоих образцов характерно наличие двуслойной морфологии. Непосредственно на подложке располагаются кристаллические ламели ПЭО, а фаза, обогащенная аморфным компонентом ПАСО, выталкивается на поверхность и образует отдельные домены. Различные условия получения образцов проявля-

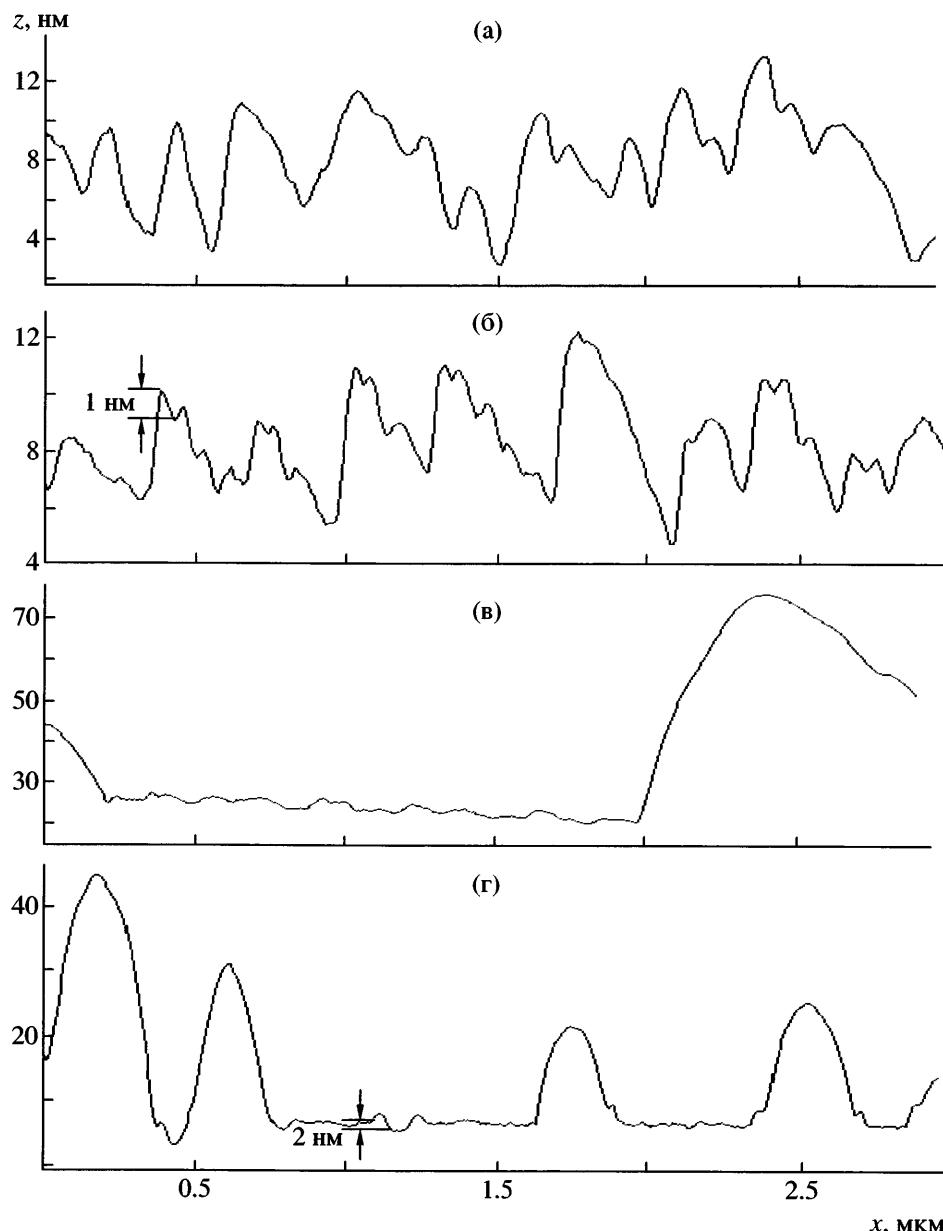


Рис. 7. Профили сечений A–A топографических изображений размером 3×3 мкм поверхности ультратонкой пленки блок-сополимера ПЭО–ПАСО, нанесенной на Si-подложку центрифугированием 0.2%-ный раствор блок-сополимера в хлороформе, после отжига в течение 1 ч при 45 (а), 50 и 55 (б), 60 (в) и 65°C (г).

ются при формировании верхнего слоя. В образце, полученном погружением, верхние аморфные домены ПАСО диаметром ~500 и высотой ~30 нм равномерно распределены по поверхности нижнего закристаллизованного слоя со средним расстоянием между доменами ~1.5 мкм. В образце, сформированном центрифугированием, эти домены диаметром ~100 и высотой ~6 нм расположаются почти вплотную, образуя параллельные ряды в направлении центробежных сил и повторяя ориентацию кристаллических ламелей ПЭО в нижнем слое.

Отжиг ультратонкой пленки блок-сополимера, нанесенной на Si-подложку центрифугированием, вблизи $T_{\text{пл}}$ ПЭО сопровождается плавлением мелких и дефектных кристаллитов ПЭО и их рекристаллизацией. Появление молекулярной подвижности в нижнем слое приводит к структурным изменениям в верхнем слое. Существенные изменения происходят после отжига в течение 1 ч при 60°C. При объединении исходных верхних доменов нарушается сплошность верхнего слоя с образованием более крупных доменов ПАСО неправильной формы длиной 1–4 мкм, шириной

200–500 нм и высотой 10–50 нм. В промежутке между ними становятся видимыми кристаллические ламели ПЭО размером $\sim 100 \times 100$ нм и высотой ~ 20 нм, ориентация которых в направлении центробежных сил еще сохраняется. После отжига в течение 1 ч при 65°C кристаллическая морфология ПЭО в нижнем слое исчезает. За время отжига при этой температуре также продолжают изменяться форма и размеры верхних аморфных доменов. Домены высотой ~ 40 нм приобретают почти цилиндрическую форму с диаметром цилиндров ~ 500 нм.

Таким образом, на основании данных, полученных при исследовании температурных изменений структуры ультратонкой пленки блок-сополимера, сформированной методом центрифугирования, подтверждено предположение о двухслойности ее морфологии, определен интервал плавления блока ПЭО, а также установлено влияние плавления этого блока на кооперативную подвижность макромолекул блок-сополимера в целом.

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. Liu Y., Zhao W., Zheng X., King A., Singh A., Rafailovich M.N., Sokolov J. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 14. P. 4000.
4. Walton D.G., Kellogg G.J. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 21. P. 6225.
5. Spatz J.P., Moller M., Noeske M., Behm R.J., Pietralla M. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 14. P. 3874.
6. Sheiko S.S. // Adv. Polym. Sci. 2000. V. 151. P. 61.
7. Godovsky Yu.K., Papkov V.S., Magonov S.N. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 4. P. 976.
8. Годовский Ю.К., Магонов С.Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 1035.
9. Hobbs J.K., Humphris A.D.L., Miles M.L. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 20. P. 5508.
10. Schonherr H., Bailey L.E., Frank C.W. // Langmuir. 2002. V. 18. № 2. P. 490.
11. Magonov S.N. // Encyclopedia of Analytical Chemistry / Ed. by Meyers R.A. New York: Wiley, 2000. P. 7432.
12. Волегова И.А., Бузин А.И., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 6. С. 980.
13. Годовский Ю.К., Волегова И.А., Аксенов А.И., Сторожук И.П., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1998.
14. Годовский Ю.К., Слонимский Г.Л., Гарбар Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 813.
15. Schonherr H., Frank C.W. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 4. P. 1199.

Visualization of Temperature-Induced Changes in Two-Layer Morphology of Ultrathin Films of a Poly(ethylene oxide)-block-Poly(arylene sulfone oxide) Block Copolymer by Atomic Force Microscopy

I. A. Volegova, A. E. Cherevatenko, and **Yu. K. Godovsky**

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

Abstract—Ultrathin (~ 20 nm) films of the PEO (the crystallizable component) (the content of PEO is 72 wt %) and poly(arylene sulfone oxide) (the amorphous component) block copolymer were deposited on a Si substrate by centrifugation of dilute solutions. With the use of atomic force microscopy, the initial structure of these solutions and its changes resulting from annealing in the region of PEO melting (45–65°C) were studied. The initial structure of the ultrathin films of the block copolymer under study was found to be two-layer. Crystallites of PEO occur directly on the substrate, and the upper layer is composed of separate densely packed amorphous domains of poly(arylene sulfone oxide) with a diameter of ~ 100 and a height of ~ 6 nm; the latter form parallel rows in centrifugal force direction. Annealing at 60°C over a period of 1 h is accompanied by segregation of the initial domains in the upper amorphous layer; as a result, its continuousness is disrupted and the bottom crystallized layer of PEO becomes visible. An analysis of temperature-induced changes in the structure of the polymer films in question confirmed their two-layer morphology, made it possible to estimate the interval of melting for the PEO block, and revealed the effect of melting of this block on the cooperative mobility of block copolymer macromolecules as a whole.