

УДК 541.64:539.2

МОРФОЛОГИЯ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА¹

© 2007 г. И. А. Волегова*, А. И. Бузин**

*Федеральное государственное унитарное предприятие

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

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

Поступила в редакцию 28.09.2006 г.

Принята в печать 07.02.2007 г.

Методом сканирующей силовой микроскопии изучена структура ультратонких (15–200 нм) пленок двух типов полимерных смесей на основе ПЭО (криSTALLизующийся компонент): ПЭО–полиариленсульфоноксид (аморфный компонент) и ПЭО–ПБ (аморфный компонент). Содержание ПЭО в обеих смесях составляло 76 мас. %. Ультратонкие смесевые пленки сформированы на Si-подложке методом погружения подложки в разбавленные растворы полимерных смесей в хлороформе при комнатной температуре. Скорость подъема подложки при этом варьировали от 0.1 до 1 мм/мин. При формировании ультратонких пленок указанных смесей при подъеме подложки на стадии гелеобразования происходит аморфно-аморфное расслоение. Процессы кристаллизации ПЭО и деветинг в образующихся двухфазных смесевых гелях зависят от скорости подъема подложки, а также от жесткости макромолекул аморфного компонента. Кроме того, существенную роль в формировании структуры ультратонких пленок обеих полимерных смесей играет преимущественное взаимодействие подложки с одним из компонентов.

ВВЕДЕНИЕ

Ультратонкие слои полимерных систем, в том числе блок-сополимеров и смесей полимеров, на твердой подложке привлекают внимание исследователей в связи с возможностью их использования в различных нанотехнологиях [1, 2]. Разное химическое строение и, как следствие, взаимная нерастворимость компонентов полимерных систем являются причиной фазовых расслоений, которые в условиях жестких геометрических ограничений для ультратонких пленок, формирующихся на твердых подложках, протекают весьма специфически [3–15]. Избирательность взаимодействия поверхности подложки с одним из компонентов, а также наличие ковалентной связи между полимерными блоками, входящими в состав блок-сополимеров, оказывают значительное влияние на формирование морфологии ультра-

тонких полимерных пленок, включая размеры микродоменов, их расположение и ориентацию [3–10]. Если один из компонентов способен кристаллизоваться, то дополнительно возникает вопрос о влиянии таких пространственных ограничений на его степень кристалличности и морфологию [11–15].

Среди ограниченного числа методов, доступных для исследования полимерных ультратонких слоев, в последнее время особенно плодотворным становится метод сканирующей силовой микроскопии (**ССМ**), позволяющий идентифицировать морфологию иnanoструктуру поверхностей гетерогенных полимеров в реальном пространстве [16–20].

Ранее с помощью ССМ [21] была изучена структура ультратонких пленок полиблочных блок-сополимеров ПЭО и полиариленсульфоноксида (**ПАСО**) с содержанием ПЭО 52–89 мас. %, нанесенных на Si-подложку погружением в разбавленные растворы блок-сополимеров в хлороформе при комнатной температуре. Скорость подъема подложки при этом варьировали от 0.1 до

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-33158 и 06-03-32683).

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

1 мм/мин. Было установлено, что структура полученных ультратонких пленок определяется в основном содержанием кристаллизующегося компонента, концентрацией растворов и скоростью подъема подложки. От этих факторов зависит протекание микрофазного (аморфно-аморфного и аморфно-кристаллического) расслоения, а также деветинг в гелеобразных полимерных слоях, происходящие одновременно с испарением растворителя при подъеме подложки из раствора.

Процесс деветинга состоит в появлении в слое полимера большого числа дырок. При этом полимер отторгается с поверхности подложки с образованием "буртика" вдоль периметра дырок. Их диаметр со временем при подходящих условиях резко увеличивается, что сопровождается объединением дырок и нарушением сплошности полимерной пленки.

При подъеме Si-подложки из разбавленных растворов блок-сополимеров с высоким содержанием ПЭО (76 и 89 мас. %) аморфно-аморфное расслоение на стадии гелеобразования не происходит. В результате кристаллизация ПЭО и деветинг протекают в однородных полимерных гелях, находящихся при комнатной температуре в высокоэластичном состоянии. Соотношение скоростей указанных процессов, которое зависит от условий подъема подложки, определяет структуру и сплошность получаемых однородных кристаллических пленок.

Цель настоящей работы – исследование методом ССМ структуры ультратонких пленок смесей полимеров на основе ПЭО (содержание ПЭО 76 мас. %) двух типов. Пленки наносили на Si-подложку методом погружения. В одной из этих сме-

сей второй компонент – ПАСО (аморфный жесткоцепной полимер), а в другой – ПБ (аморфный гибкоцепной полимер). Отсутствие ковалентной связи между компонентами позволяет предположить, что при подъеме подложки из раствора полимерных смесей на стадии образования гелей происходит аморфно-аморфное расслоение в отличие от блок-сополимера ПЭО–ПАСО с содержанием ПЭО 76 мас. %. В результате процессы кристаллизации ПЭО и деветинга протекают в условиях двуфазного состояния гелей, что может привести к принципиальным различиям структуры ультратонких смесевых пленок ПЭО–ПАСО и ПЭО–ПБ по сравнению с ультратонкими пленками блок-сополимера ПЭО–ПАСО. Кроме того, полученная информация позволит выяснить влияние жесткости макромолекул аморфного компонента на формирование смесевых пленок на основе ПЭО.

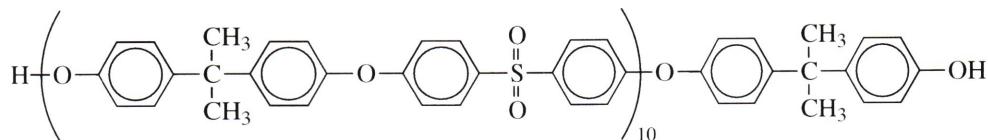
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Смеси полимеров и образцы

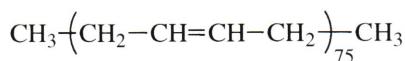
ПЭО – гибкоцепной полимер со степенью полимеризации $n = 340$ ($M = 15 \times 10^3$) характеризуется высокой степенью кристалличности (~90%), температура стеклования T_c и температура плавления $T_{\text{пл}}$ которого составляют –70 и 70°C соответственно [22].



ПАСО – жесткоцепной аморфный полимер с $T_c = 180^\circ\text{C}$ при степени полимеризации $n = 10$ ($M = 4.7 \times 10^3$) [23].



ПБ – гибкоцепной аморфный полимер, T_c которого составляет –75°C при степени полимеризации $n = 75$ ($M = 4.1 \times 10^3$) [24].



Образцы для исследования представляли собой ультратонкие пленки смесей полимеров двух типов: ПЭО–ПАСО и ПЭО–ПБ. Содержание ПЭО 76 мас. %. Смеси наносили на Si-подложку погружением в 0.1%-ный раствор в хлороформе при комнатной температуре. Подъем подложек

из раствора осуществляли со скоростью 0.1, 0.6 и 1 мм/мин с целью выявить влияние этого фактора на толщину и морфологию ультратонких смесевых пленок.

Для сравнения использовали ультратонкие пленки полиблочного блок-сополимера ПЭО–ПАСО с содержанием ПЭО 76 мас. %. ММ блоков ПЭО и ПАСО та же, что и для ПЭО и ПАСО в смесях. Формирование пленок блок-сополимера на Si-подложке в работе [21] проводили погружением в 0.1%-ный раствор блок-сополимера в хлороформе при скорости подъема подложки 0.1 и 1 мм/мин. Интервал изменения скорости подъема подложки такой же, что и при формировании ультратонких смесевых пленок ПЭО–ПАСО и ПЭО–ПБ.

Методика ССМ

Структуру ультратонких полимерных пленок на Si-подложке изучали методом ССМ в режиме полуконтактной моды с использованием сканирующего зондового микроскопа “Solver” P47-SPM-MTD (NT-MDT, Зеленоград), 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 ~10 нм) раскачивался генератором механических колебаний на его резонансной частоте 150–200 кГц. 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-эксперименты проводили при комнатной температуре.

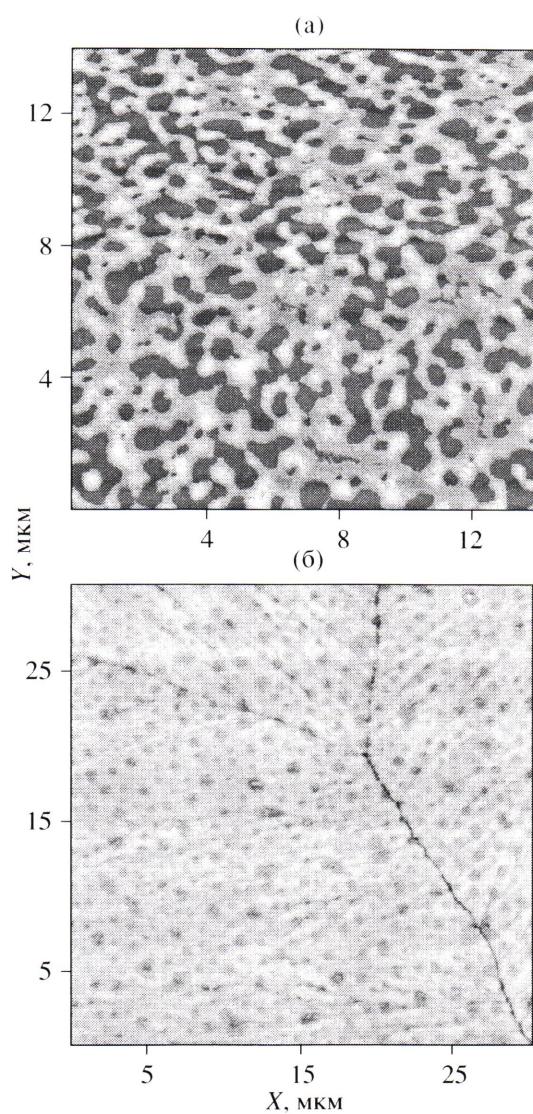
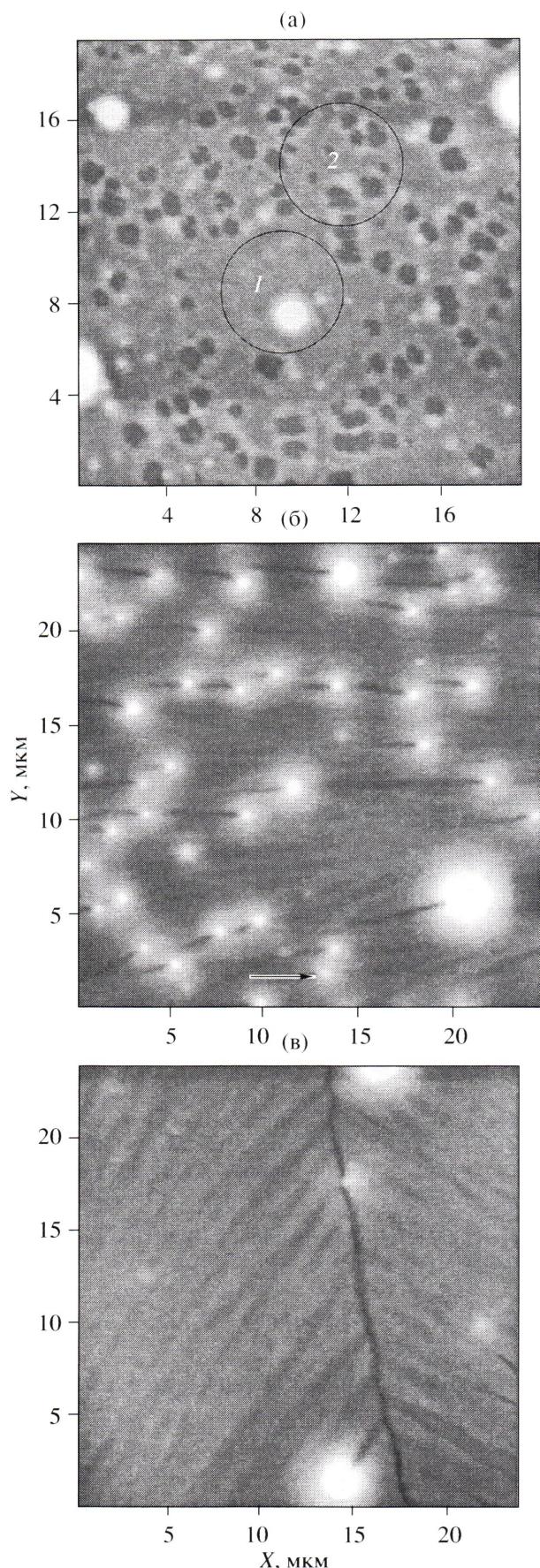


Рис. 1. Топографические изображения (высота) поверхности пленок блок-сополимера ПЭО–ПАСО, нанесенных на Si-подложку погружением в 0.1%-ный раствор блок-сополимера в хлороформе с последующим подъемом со скоростью 1 (а) и 0.1 мм/мин (б). X и Y – пространственные координаты точек, принадлежащих сканируемой поверхности. Размер изображений 14×14 (а) и 30×30 мкм (б). Контраст соответствует общему изменению высоты 0–40 (а) и 0–100 нм (б).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены топографические изображения поверхности ультратонких пленок блок-сополимера ПЭО–ПАСО, нанесенных на Si-подложку методом погружения при разных скоростях подъема подложки. При нанесении пленок этого блок-сополимера в исследованном интервале скоростей подъема подложки на ста-



дии гелеобразования аморфно-аморфное расслоение не происходит [21]. При комнатной температуре однородные гелеобразные пленки блок-сополимера находятся в высокоэластическом состоянии, поскольку их T_c при таком высоком содержании ПЭО (76 мас. %) близка к T_c ПЭО (-70°C). В результате создаются условия для про текания деветинга, конкуренция которого с кри сталлизацией ПЭО определяет структуру и сплошность получаемых однородных кристаллических пленок.

При быстром подъеме подложки (1 мм/мин) превалирует деветинг, поэтому получаемая пленка толщиной ~ 15 нм представляет собой однородный закристаллизованный слой блок-сополимера с множеством сквозных дырочек деветинга (рис. 1а). Высота “буттика” вдоль периметра дырок достигает 20 нм. При медленном подъеме подложки скорость деветинга снижается, поэто му при скорости подъема подложки 0.1 мм/мин образуется сплошная полимерная пленка толщиной ~ 200 нм, в которой наблюдаются крупные двумерные сферолитные образования ПЭО раз мером более сотни микрометров (рис. 1б). На их поверхности видны следы деветинга, однако они не проникают на всю глубину сферолитов. Меж ду соседними сферолитами пролегает граница глубиной 50–80 нм.

На рис. 2 приведены топографические изображения поверхности ультратонких пленок смеси полимеров ПЭО–ПАСО, нанесенных на Si-подложку методом погружения при разных скоро стях подъема подложки. На всех топографич еских изображениях поверхности смесевых пленок ПЭО–ПАСО имеются конусообразные домены ПАСО, которые характеризуются сильно разли чающимися размерами (диаметром у основания и высотой) и хаотически располагаются по поверхности закристаллизованного слоя ПЭО. Это свидетельствует о том, что в отличие от блок-сополимера ПЭО–ПАСО при формировании смесевых пленок ПЭО–ПАСО происходит аморфно-аморфное расслоение гелей с образованием двух

Рис. 2. Топографические изображения поверхности смесевых пленок ПЭО–ПАСО, нанесенных на Si-подложку погружением в 0.1%-ный раствор смеси полимеров в хлороформе с последующим подъемом со скоростью 1 (а), 0.6 (б) и 0.1 мм/мин (в). Размер изображений 18 × 18 (а), 24 × 24 (б) и 23 × 23 мкм (в). Контраст соответствует общему изменению высоты 0–200 (а), 0–220 (б) и 0–250 нм (в).

фаз, одна из которых обеднена, а другая обогащена кристаллизующимся компонентом. Известно, что на поверхности пластины монокристаллического кремния в результате окисления кислородом воздуха образуется монослой оксида кремния, благодаря которому возможна адсорбция молекул воды. Средство ПЭО к воде и его отсутствие у ПАСО приводят к тому, что фаза, обогащенная ПЭО, тяготеет к подложке, а фаза, обогащенная ПАСО, образует отдельные домены, которые из-за высокого значения T_c аморфного жесткоцепного полимера ПАСО (180°C) характеризуются высокой вязкостью. По-видимому, структура двухфазных смесевых гелей ПЭО–ПАСО, а следовательно, протекание деветинга, зависит от скорости подъема подложки. В связи с этим смесевые пленки ПЭО–ПАСО, полученные при разных скоростях подъема подложки, сильно отличаются по толщине, структуре и сплошности.

В смесевой пленке ПЭО–ПАСО, полученной при быстром подъеме подложки (1 мм/мин) (рис. 2а), можно выделить две типичные зоны. Зона 1, обогащенная аморфным компонентом, представляет собой сплошной кристаллический слой ПЭО толщиной ~15 нм, в центре которого находится крупный конусообразный домен ПАСО. Его диаметр у основания составляет 4–5 мкм, а высота достигает 150 нм. Менее крупные аморфные домены хаотично располагаются по всей площади пленки (как в зонах 1, так и в зонах 2). Для зоны 2, обедненной ПАСО, характерно отсутствие крупного аморфного домена, а также нарушение сплошности ее кристаллического слоя ПЭО толщиной ~15 нм сквозными дырочками деветинга.

В смесевой пленке ПЭО–ПАСО, полученной при скорости подъема подложки 0.6 мм/мин, отсутствуют дырочки деветинга (рис. 2б), а также в ней возрастает толщина кристаллического слоя ПЭО до ~60 нм. На топографическом изображении поверхности этой смесевой пленки за аморфными доменами ПАСО, выступающими из кри-

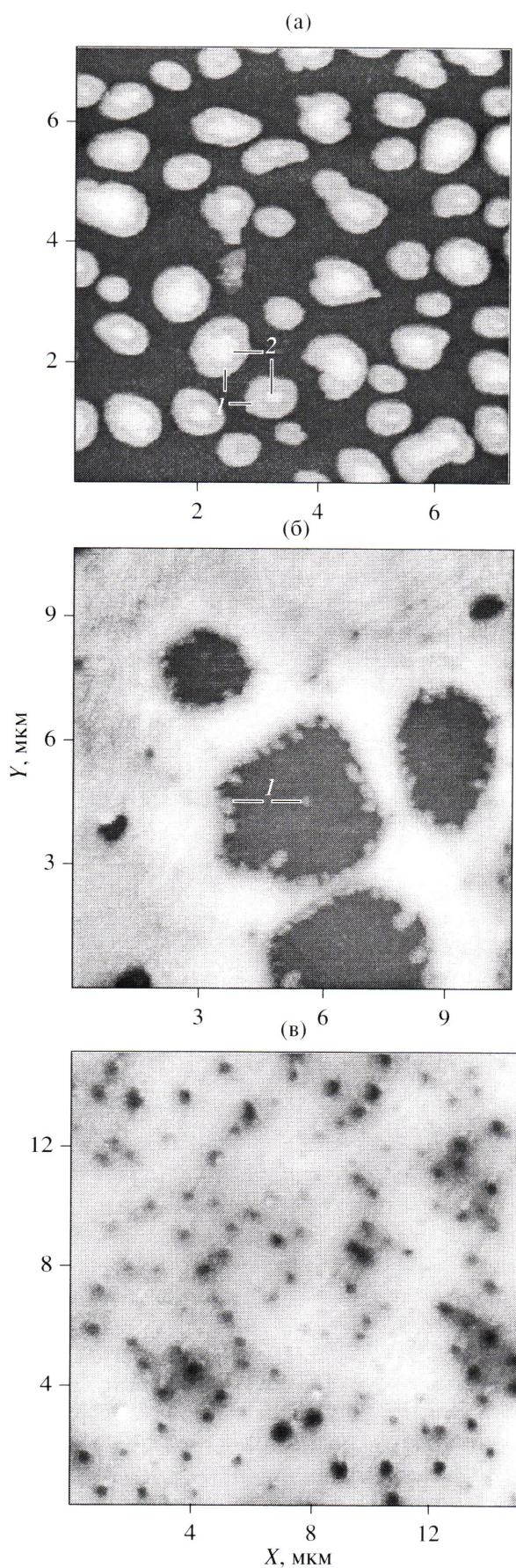


Рис. 3. Топографические изображения поверхности смесевых пленок ПЭО–ПБ, нанесенных на Si-подложку погружением в 0.1%-ный раствор смеси полимеров в хлороформе с последующим подъемом со скоростью 1 (а), 0.6 (б) и 0.1 мм/мин (в). Размер изображения 8 × 8 (а), 11 × 11 (б) и 15 × 15 мкм (в). Контраст соответствует общему изменению высоты 0–15 (а), 0–80 (б) и 0–150 нм (в).

сталлического слоя ПЭО на высоту 30–150 нм, отчетливо наблюдаются удлиненные углубления, направление которых совпадает с направлением подъема подложки (указано на рис. 2б стрелочкой). Данный факт свидетельствует о том, что кристаллизация ПЭО в гелеобразной полимерной пленке происходит в условиях, когда аморфные домены уже сформированы и находятся в застеклованном состоянии. В результате создаются препятствия на пути продвижения кристаллического фронта ПЭО.

При скорости подъема подложки 0.1 мм/мин формируется смесевая пленка ПЭО–ПАСО толщиной ~200 нм (рис. 2в), в которой крупные двумерные сферолитные образования ПЭО размером более сотни микрометров образуют сплошной закристаллизованный слой, как и в пленке блок-сополимера ПЭО–ПАСО, полученной при такой же скорости подъема подложки. Отличие заключается лишь в том, что в смесевой пленке ПЭО–ПАСО на поверхности закристаллизованного слоя ПЭО образуются аморфные домены ПАСО высотой 30–150 нм и отсутствуют дырочки деветинга.

Иная ситуация наблюдается в смесевых пленках ПЭО–ПБ, топографические изображения поверхности которых приведены на рис. 3. При формировании пленок на основе смеси ПЭО–ПБ, как и на основе смеси ПЭО–ПАСО, на стадии гелеобразования происходит аморфно-аморфное расслоение. Однако низкая T_c ПБ (-75°C) приводит к тому, что вязкость образующейся при этом фазы, обогащенной ПБ, оказывается столь же низкой, как и вязкость фазы, обогащенной ПЭО. Такая особенность двухфазных смесевых гелей ПЭО–ПБ резко повышает скорость протекания в них деветинга.

При быстром подъеме подложки (1 мм/мин) (рис. 3а) образуются отдельно расположенные капли смеси ПЭО–ПБ диаметром ~1 мкм и высотой ~15 нм. Таким образом, из-за более высокой скорости деветинга ситуация здесь иная, чем в пленках с нарушенной сплошностью блок-сополимера ПЭО–ПАСО (рис. 1а) и смеси ПЭО–ПАСО (рис. 2а), полученных при той же скорости подъема подложки. Каждая капля смеси ПЭО–ПБ имеет двуслоевое строение. Можно предположить, что из-за сродства с молекулами воды, адсорбированными на окисленной поверхности Si-подложки, непосредственно на ней располагается слой ПЭО толщиной ~10 нм, за которым сле-

дует слой ПБ толщиной ~5 нм. На рис. 3а эти слои обозначены цифрами 1 и 2 соответственно.

При снижении скорости подъема подложки до 0.6 мм/мин образуется закристаллизованная смесевая пленка ПЭО–ПБ толщиной ~60 нм, сплошность которой нарушена сквозными дырочками деветинга (рис. 3б). Внутри дырочек деветинга, а также по их внутреннему диаметру отчетливо наблюдаются отдельные капли ПБ, обозначенные цифрой 1. Лишь при снижении скорости подъема подложки до 0.1 мм/мин образуется сплошная закристаллизованная смесевая пленка ПЭО–ПБ толщиной ~200 нм, на поверхности которой наблюдается множество несквозных дырочек деветинга (рис. 3в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение методом ССМ структуры ультратонких пленок смесей ПЭО–ПАСО и ПЭО–ПБ и блок-сополимера ПЭО–ПАСО с содержанием ПЭО 76 мас. %, нанесенных на Si-подложку методом погружения, позволило установить, что из-за отсутствия ковалентной связи между компонентами в обоих типах смесей при подъеме подложки на стадии гелеобразования происходит аморфно-аморфное расслоение, отсутствующее в блок-сополимере. Одна из образующихся аморфных гелеобразных фаз обеднена, а другая обогащена аморфным компонентом. Вязкость последней фазы зависит от жесткости макромолекул аморфного компонента. Из-за низкого значения T_c аморфного гибкоцепного полимера ПБ вязкость фазы, обогащенной ПБ, оказывается такой же низкой, как и вязкость фазы, обогащенной ПЭО. Такая особенность двухфазных смесевых гелей ПЭО–ПБ резко повышает скорость протекания деветинга.

Вязкость фазы, обогащенной жесткоцепным ПАСО, высока, и система близка к стеклованию, что является препятствием для протекания деветинга. В результате сплошные пленки без следов деветинга толщиной ~60 нм и более удается получать методом погружения лишь для смеси ПЭО–ПАСО. В этом случае существенную роль в формировании морфологии тонких пленок смеси ПЭО–ПАСО играет преимущественное взаимодействие подложки с одним из блоков. Непосредственно на подложке располагаются кристаллические ламели ПЭО, а фаза, обогащенная ПАСО, выталкивается на поверхность и образует отдельные домены.

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. № 13. P. 3874.
6. Sheiko S.S. // Adv. Polym. Sci. 2000. V. 151. P. 61.
7. Anastasiadis S.H., Russell T.P., Satija S.K., Majkzak C.F. // J. Phys. Chem. 1990. V. 92. № 20. P. 5677.
8. Huang E., Russell T.P., Harisson C., Chaikin P.M., Register R.A., Hawker C.J., Mays J. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 22. P. 7641.
9. Wang Q., Nealey P.F., de Pablo J.J. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 5. P. 1731.
10. Toomey R., Mays J., Tirrel M. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 4. P. 905.
11. Xiang H., Lin Ya., Russel T.P. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 19. P. 5358.
12. Xu T., Zvelindovsky A.V., Sevink G.J.A., Gang O., Zhu Yu., Gido S.P., Russell T.P. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 22. P. 6980.
13. Wang M., Braun H., Meyer E. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 2. P. 437.
14. Wang P., Koberstein J. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 20. P. 5674.
15. Jones R.L., Indrakanti A., Briber R.M., Muller M., Kumar S.K. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 21. P. 6676.
16. Godovsky Yu.K., Papkov V.S., Magonov S.N. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 4. P. 976.
17. Годовский Ю.К., Магонов С.Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 1035.
18. Hobbs J.K., Humphris A.D.L., Miles M.L. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 20. P. 5508.
19. Schonherr H., Bailey L.E., Frank C.W. // Langmuir. 2002. V. 18. № 2. P. 490.
20. Magonov S.N. // Encyclopedia of Analytical Chemistry / Ed. by Meyers R.A. New York: Wiley, 2000. P. 7432.
21. Волегова И.А., Бузин А.И., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 6. С. 980.
22. Годовский Ю.К., Слонимский Г.Л., Гарбар Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 813.
23. Годовский Ю.К., Волегова И.А., Аксенов А.И., Сторожук И.П., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1998.
24. Могилевич М.М., Туроц Б.С., Морозов Ю.Л., Уставицков Б.Ф. Жидкие углеводородные каучуки. М.: Химия, 1983.

Morphology of Ultrathin Polymer Films Based on Poly(ethylene oxide) Blends

I. A. Volegova^a and A. I. Buzin^b

^a Federal State Unitary Enterprise, Karpov Research Institute of Physical Chemistry,
ul. Vorontsovskaya 10, Moscow 105064 Russia

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

e-mail: volegova@cc.nifhi.ac.ru

Abstract—The structure of ultrathin (15–200 nm) films of two types prepared from polymer blends based on PEO (the crystallizable component), namely, PEO–poly(arylene sulfone oxide) (the amorphous component) and PEO–PB (the amorphous component), has been studied by atomic force microscopy. The content of PEO in both blends is 76 wt %. Ultrathin blend films have been applied on a Si substrate via substrate dipping into dilute solutions of polymer blends in chloroform at room temperature. The rate of the substrate lift has been varied from 0.1 to 1 mm/min. The amorphous–amorphous separation takes place during formation of ultrathin films of the above blends in the course of the substrate lift at the stage of gelation. The crystallization of PEO and dewetting in the resulting two-phase blend gels depend on the rate of the substrate lift and the rigidity of macromolecules of the amorphous component. Moreover, the predominant interaction of the substrate with one of the components plays a significant role in structure formation of ultrathin films of both polymer blends.