

H型(PS)₂PEG(PS)₂嵌段共聚物 在旋涂过程中的结晶行为

潘瑛瑛^{1,2}, 张吉东¹, 石彤非¹, 安立佳¹

(1. 中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022;
2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 采用原子力显微镜和 X 射线衍射等手段研究了 H 型(PS)₂PEG(PS)₂嵌段共聚物在不同溶剂和不同浓度的溶液中旋涂所得薄膜的形貌, 并与聚乙二醇(PEG)均聚物进行了比较. 虽然(PS)₂PEG(PS)₂中 PS 的链长很短, 但对形貌有很大影响, PS 链段的存在改变了聚合物在基底上的稳定性, 使用四氢呋喃为溶剂, 当溶液浓度较小时, 在旋涂过程中发生去润湿, 然后再发生结晶, 膜厚较大时去润湿被抑止, 所得形貌与 PEG 均聚物类似. 以甲苯为溶剂时, 由于 PEG 和 PS 与溶剂的相互作用不同, 共聚物在溶液中形成胶束, 从而改变了聚合物的结晶形貌.

关键词 嵌段共聚物; 结晶; 旋涂; H 型

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2010)04-0815-06

嵌段共聚物薄膜在受限条件下的自组装行为具有广泛的技术应用, 近年来备受关注, 其薄膜形态结构受膜厚、基底和温度等诸多因素的影响^[1-3], 而含半结晶性嵌段的嵌段共聚物与完全由非晶嵌段组成的共聚物相比, 有着更为复杂的结晶行为, 因此深入探讨含有半结晶性嵌段的共聚物的结晶行为, 有助于调控这一类高分子的自组装, 为此, 近年来, 含有半结晶性嵌段共聚物的结晶行为成为研究热点^[4].

随着合成技术的发展, 聚合物的结构变得丰富多样, 非线性聚合物受到越来越多的关注^[5,6], 人们发现链的拓扑结构会影响嵌段共聚物的组装行为, 而拓扑结构对结晶行为的影响研究较少^[7]. 我们初步探讨了 H 型(PS)₂PEG(PS)₂嵌段共聚物的本体结晶行为. 但在薄膜受限条件下 H 型嵌段共聚物的结晶行为依然不清楚. 制备薄膜的方法也同样影响结晶行为及其组装结构, 因此探讨薄膜形成过程中的结晶行为有助于薄膜结构的调控.

薄膜的制备方法主要有组装法(如 LB 膜和静电组装等)、静态溶剂移除法(如滴膜和打印等)和动态溶剂移除法(如旋涂等). 旋涂方法由于具有制备大面积高分子薄膜及膜厚跨度可以从几个纳米到微米且均匀可控及表面粗糙度低等优点而被广泛应用^[8]. 在整个旋涂过程中, 旋涂速度、溶剂的挥发性和起始聚合物的浓度(也就是溶液的黏度)都可能影响所得薄膜的结构. 因此, 研究含有结晶性嵌段的共聚物在薄膜制备过程中的结晶行为有重要意义.

本文研究了不同浓度、不同溶剂的(PS)₂PEG(PS)₂溶液和聚乙二醇(PEG)溶液旋涂后薄膜的形貌, 探讨了溶剂挥发速度和溶液浓度对 PEG 嵌段结晶行为的影响. 所选(PS)₂PEG(PS)₂嵌段共聚物中 PS 嵌段的长度很短, 与 PEG 的不相容性小(χ_N 小), 因此在实验过程中没有观察到微相分离现象.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

参照文献^[9,10]的方法合成(PS)₂PEG(PS)₂, 样品(PS₇)₂PEG₂₂₇(PS₇)₂的下标表示聚合度, 其数

收稿日期: 2009-07-03.

基金项目: 国家自然科学基金创新研究群体科学基金(批准号: 50621302)资助.

联系人简介: 石彤非, 男, 博士, 副研究员, 主要从事高分子相行为及相转变的研究. E-mail: tfshi@ciac.jl.cn

均分子量为 12912(通过核磁谱图计算),多分散系数为 1.11(GPC 测定);使用的 PEG 数均分子量为 10000. 四氢呋喃和甲苯为北京化工厂产品. 单晶硅片为北京有研半导体材料股份公司硅分厂产品.

KW-4A 型台式匀胶机,中国科学院微电子中心研究部;SPA-300HV 原子力显微镜,日本 Seiko Instruments 公司,使用硅悬臂(弹性常数为 2 N/m,共振频率约为 70 kHz,日本 Olympus)扫描探针,轻敲模式(Tapping-mode);D8 Discover 型 X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司,为了避免基底的影响采用掠入射 X 射线衍射模式,入射角为 0.2° . DAWN EOS 动态光散射仪(美国怀雅特公司),He-Ne 激光器,散射角为 90° .

1.2 实验过程

将 $(PS)_2PEG(PS)_2$ 溶于四氢呋喃(THF)或甲苯中配成质量分数分别为 0.1%, 0.2% 和 0.5% 的溶液,放置 48 h;将 PEG 溶于四氢呋喃或甲苯配制成相应浓度的溶液,将溶液在 60°C 水浴中放置 30 min,使 PEG 完全溶解后^[11]自然冷却,随即进行旋涂. 将硅片切割成 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的方形小片,置于 98% (质量分数)浓硫酸和 30% (质量分数)双氧水(按体积比 2:1 配成)的清洗液中,在 80°C 下煮 30 min,用去离子水彻底淋洗后,用高纯氮气吹干,备用. 旋涂时,将硅片置于台式匀胶机上,在其上面滴滴溶液,旋涂速度为 3000 r/min,时间为 30 s,然后将样品放入真空烘箱内,在室温真空下保持 12 h 以上,除去残留的溶剂,进行各种测试.

2 结果与讨论

2.1 PEG 均聚物溶液旋涂薄膜的形貌

PEG 均聚物旋涂薄膜的形貌如图 1 所示. PEG 溶液在氧化硅基底上的旋涂薄膜没有发生去润湿,只发生结晶. 随着溶液浓度的增加,所得薄膜趋于完整,PEG 结晶形貌出现树枝晶 \rightarrow 枝蔓晶 \rightarrow 二维球晶的变化,这种变化规律与文献[12]报道类似. 对比相同浓度的四氢呋喃和甲苯溶液所得薄膜的形貌可见:结晶形貌相似,但尺寸不同,对于相似的结晶形态,由四氢呋喃溶液得到的晶体比甲苯溶液得到的晶体致密.

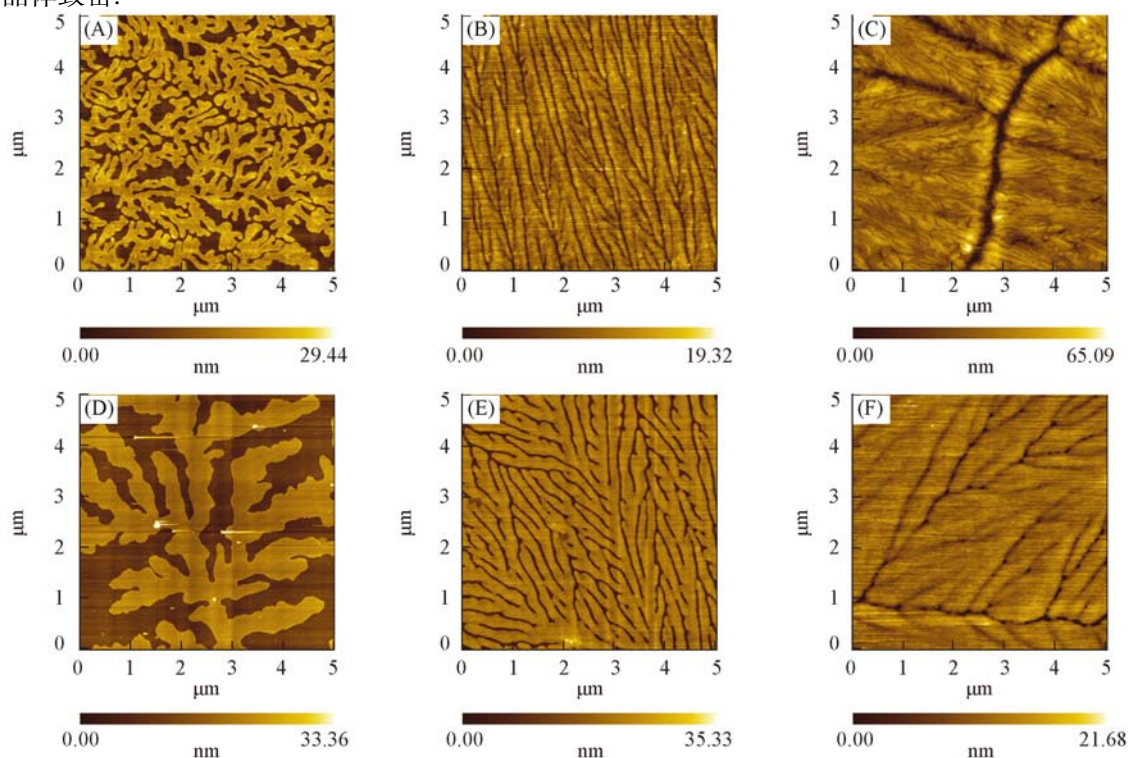


Fig. 1 AFM height images of PEG homopolymer spin coated onto the silicon wafers from different solutions

Mass fraction of PEG homopolymer and solvent: (A) 0.1%, THF; (B) 0.25%, THF; (C) 0.5%, THF;

(D) 0.1%, toluene; (E) 0.25%, toluene; (F) 0.5%, toluene.

2.2 H型嵌段共聚物在四氢呋喃溶液中所得薄膜的形貌

图2为不同浓度的(PS)₇PEG₂₂₇(PS)₇四氢呋喃溶液中在氧化硅基底上旋涂后的形貌,由图2可见,当溶液浓度较小(0.1%和0.25%)时,无法在基底上形成完整的薄膜.通过原子力显微镜自带的软件对薄膜的高度图进行剖面分析,结果表明,0.1%的溶液旋涂得到的薄膜形貌为形状不规则且边缘呈锯齿状的树枝晶包围着“液滴”,树枝晶的平均高度为30 nm,“液滴”的高度为70~80 nm;0.25%的溶液旋涂形成的薄膜类似去润湿双连续结构,在分子连续相之间也存在树枝晶;而0.5%的溶液旋涂后可以形成完整的薄膜,其形貌可以看成是二维的球晶,球晶从晶核向外径向生长,球晶之间相互碰撞形成边界.可见,随着溶液浓度的增加,逐渐得到完整的薄膜.根据文献[13]报道,对半结晶性聚合物HDPE来说,连续的旋涂薄膜的膜厚下限为15 nm.

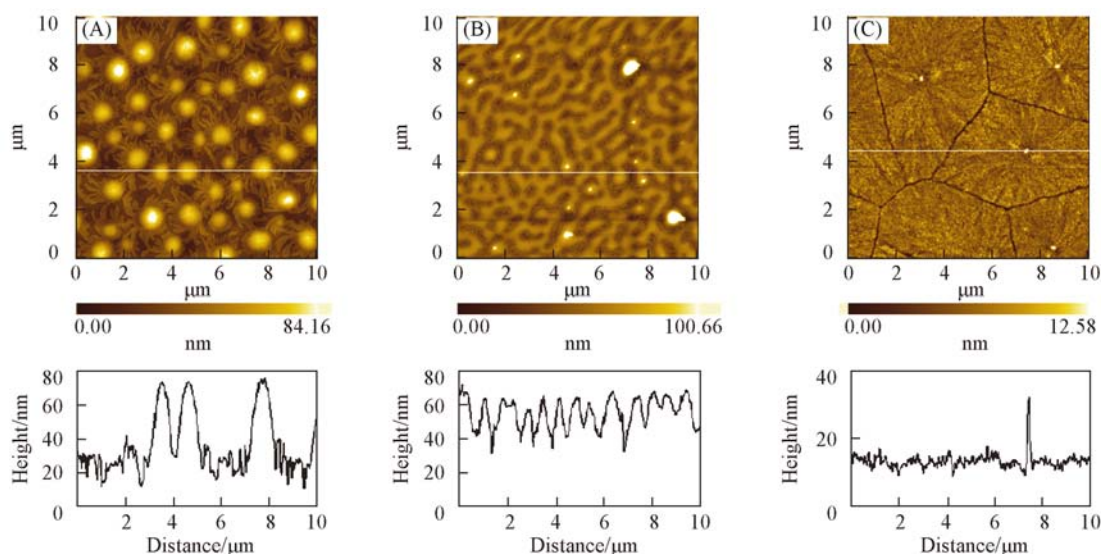


Fig. 2 AFM height images of different concentration H-shaped (PS)₇PEG(PS)₇ copolymer spin coated onto the silicon wafers from THF solutions

Mass fraction of (PS)₇PEG(PS)₇ copolymer: (A) 0.1%; (B) 0.25%; (C) 0.5%.

The below ones are cross-sectional line scans.

对薄膜样品进行掠入射X射线衍射实验(图3),0.5%的溶液得到的样品结晶较好,在19.2°处有较强的衍射峰,对应PEG的(120)晶面,在15.1°和23.4°处有弱的衍射峰,分别对应于PEG的(110)和(014)晶面,在22.0°处有很弱的衍射峰,归属于PEG的(102)晶面,说明片晶的优势生长方向是(120)晶面.随着溶液浓度的减小,所得薄膜的衍射峰的数量和强度都减小.溶液浓度较大时,形成二维球晶,其中分子链的取向度较小,片晶可以朝多个方向生长,因此,衍射结果中对应的结晶峰有多个;当样品的厚度很小时,基底的受限作用强烈,分子链几乎都沿着平行于基底方向生长,所得到的衍射峰数量很少.衍射峰的强度与膜厚和结晶度都有关.3种薄膜样品的晶体均以(120)晶面为优势生长方向.

虽然样品(PS)₇PEG₂₂₇(PS)₇中PS嵌段很短,但PS嵌段的存在改变了样品与基底的作用,在膜厚较小的情况下,(PS)₇PEG₂₂₇(PS)₇薄膜在氧化硅基底上发生去润湿.可认为图2(A)的形貌是由于先去润湿再结晶而形成的.图2(B)类似于图2(A),由于膜厚较大,去润湿不完全,形成双连续结构,在此基础上再结晶.这种推测通过一个实验得到证明.在准备好的硅片的一角贴上一块胶带,

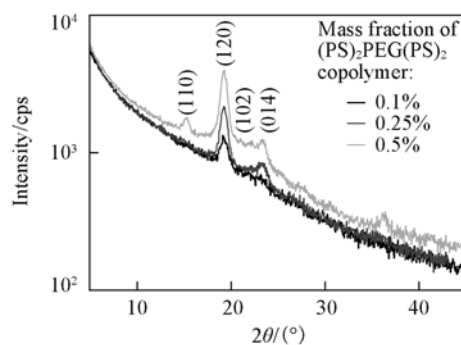


Fig. 3 X-ray diffraction results of different mass fraction H-shaped (PS)₇PEG(PS)₇ copolymer spin coated onto the silicon wafers from THF solutions

旋涂时对溶液起一个阻挡的作用,使得从硅片中心到胶带这个方向上形成一个膜厚的梯度,结果示于图4. 随着膜厚的增加,去润湿形成“岛”到双连续结构. 在四氢呋喃为溶剂的情况下,去润湿快于结晶发生,由于在非常薄的薄膜中形成晶核是很困难的^[14],去润湿形成的“液滴”恰好增加了局部的膜厚,因此在其中可以发生结晶,高分子在基底上并不是完全去润湿,形成“液滴”后基底上仍有非常薄的一层高分子层,“液滴”结晶后带动周围薄的高分子层发生结晶,形成这种类似于花朵的图案^[15],当溶剂挥发到一定程度时,高分子链的运动被“冻结”,膜的形貌被固定. 当膜厚足够大时(0.5%的情形),去润湿被抑止,只发生结晶,球晶是聚乙二醇结晶的典型形貌,由于膜厚限制,球晶在平行于基底的方向上生长,不同球晶的生长前沿相遇形成球晶的边界.

2.3 H型嵌段共聚物在甲苯溶液中所得薄膜的形貌

以甲苯为溶剂时,所得薄膜的形貌发生很大的变化. 图5为质量分数分别是0.1%, 0.25%和0.5%的共聚物甲苯溶液旋涂后得到薄膜的形貌. 当溶液质量分数为0.1%时,无法得到完整的薄膜,在 edge-on 晶体的周围生长 flat-on 晶体. 晶体呈树枝状,且分散成独立的部分,耗散区域面积较大. 由文献[14]可知,膜厚较小时,首先生成 edge-on 晶体,尺寸比较小,在其周围生长 flat-on 晶体. 此外,去润湿的发生有一个膜厚的下限,可以认为,0.1%的共聚物甲苯溶液所得到的薄膜的平均厚度低于这个下限. 溶液质量分数为0.25%时所得到的薄膜形貌分为两个“阶梯”,第一“阶梯”为高度30 nm左右的“包”,数量多;第二“阶梯”的高度为20 nm左右,不连续. 溶液质量分数为0.5%时,得到的薄膜中有较大的方形聚集体,这种聚集体的结构为:中间是 PEG 片晶,上下和周围是 PS 链和未结晶的 PEG 链,形成“三明治”结构. 晶核高于周围片晶,片晶和周围聚合物高度接近,在片晶周围和非片晶区域有聚合物的耗散区,在原子力高度图上表现为深色区域. 从图6的X射线薄膜衍射实验结果可

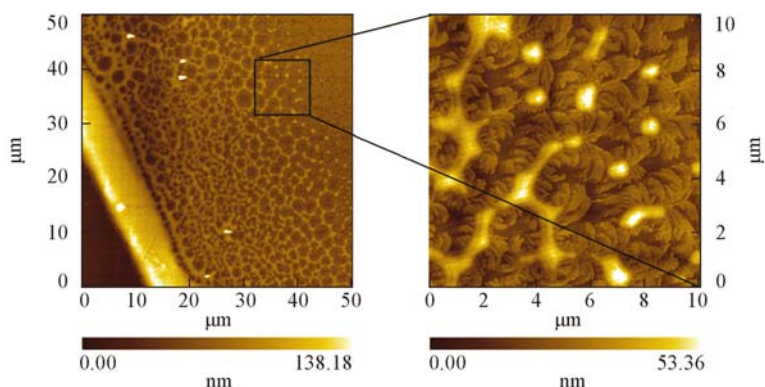


Fig. 4 AFM height images of $(PS)_2PEG(PS)_2$ copolymer film spin coated onto a silicon wafer from 0.1% THF solution

The bottom left corner of the silicon wafer was covered by adhesive tape.

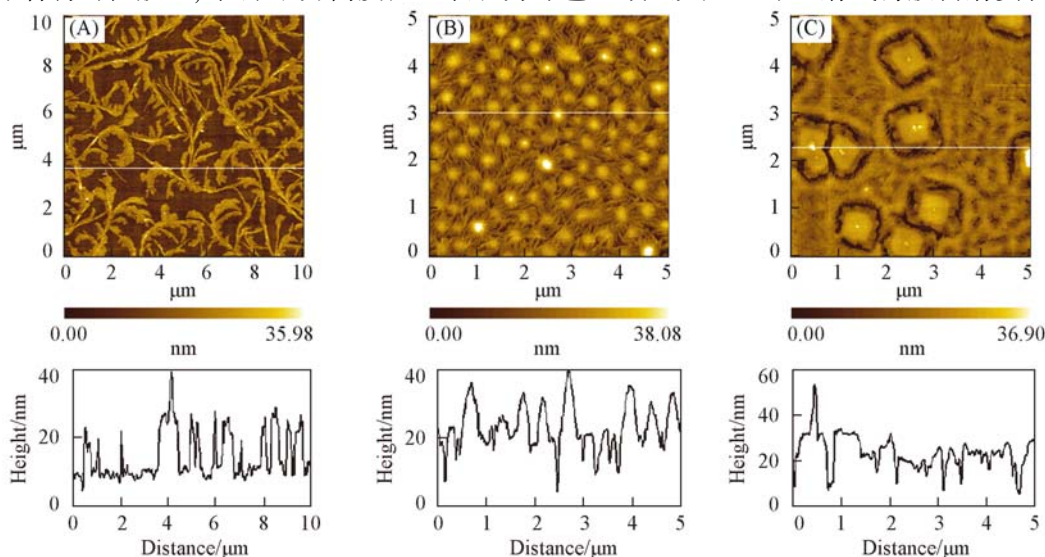


Fig. 5 AFM height images of H-shaped $(PS)_2PEG(PS)_2$ copolymer spin coated onto the silicon wafers from toluene solutions

Mass fraction of $(PS)_2PEG(PS)_2$ copolymer: (A) 0.1%; (B) 0.25%; (C) 0.5%.

The below ones are cross-sectional line scans.

见,对比相同浓度的四氢呋喃和甲苯溶液旋涂所得到薄膜,后者在衍射峰数量和强度上都小于前者.

由文献[8]可知,旋涂速度对膜厚的影响比起始溶液浓度的影响小得多.当旋涂速度小于2000 r/min时,转速的作用变大.对于挥发速度不同的溶剂,挥发速度较慢的溶液保持在低黏度状态的时间比较长,可以认为被甩去的溶液较多,因此最终得到的薄膜较薄^[8].当使用相同浓度的四氢呋喃和甲苯溶液旋涂时,由于甲苯的沸点较高(甲苯的沸点为110℃,四氢呋喃的沸点为66℃),挥发速度较慢,因此得到的薄膜较薄,对比图2和图5,可以认为图5(B)的图案是图2(A)和(B)之间的过渡.

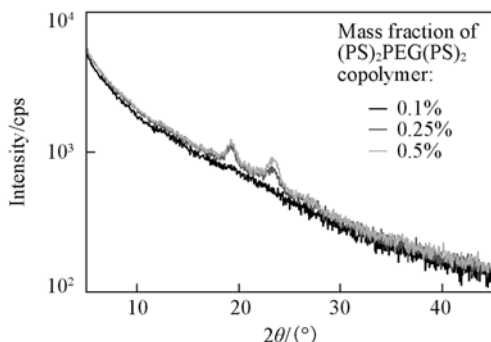


Fig. 6 X-ray diffraction results of H-shaped (PS)₂PEG(PS)₂ copolymer spin coated on to the silicon wafers from toluene solutions

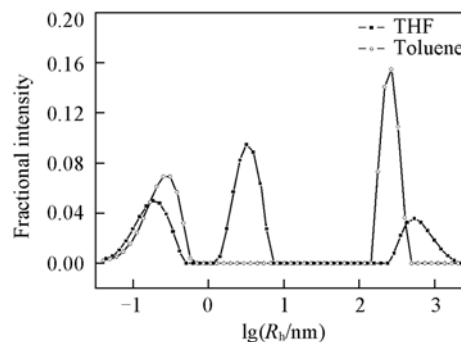


Fig. 7 Dynamic light scattering results of THF and toluene solution of 0.1% (PS)₂PEG(PS)₂ copolymer

四氢呋喃是PEG和PS的良溶剂,对两者的选择性接近;而通常认为甲苯是PS的良溶剂,PEG的不良溶剂,因此,PS-PEG嵌段共聚物在甲苯中倾向于形成以PEG为核的胶束.对质量分数为0.1%的两种溶液进行动态光散射实验,结果如图7所示.使用甲苯为溶剂时,在 $R_h = 200 \sim 400$ nm范围内有聚集体存在,符合胶束的尺寸, R_h 尺寸在10 nm以下的为单链.PEG嵌段在胶束核中的富集为成核提供了可能性,可以认为,在0.1%的共聚物的甲苯溶液旋涂的过程中,随着溶剂的挥发,成核首先从胶束核开始,然后树枝晶才能生长.而对于0.5%的共聚物的甲苯溶液,其中聚合物的量比较多,可能形成尺寸较大的胶束,在溶剂挥发的过程中,形成较大的方形片晶.

3 结 论

本文研究了H型(PS₇)₂PEG₂₂₇(PS₇)₂嵌段共聚物溶液旋涂时形成的形貌与所用溶剂及溶液浓度的关系,并与聚乙二醇(PEG)均聚物进行了比较.当溶液浓度很小时,旋涂得到的薄膜不完整,随着溶液浓度的增加,薄膜覆盖的面积逐渐增大.PS嵌段的存在改变了聚合物和基底的相互作用.使用0.1%的四氢呋喃溶液旋涂时,嵌段共聚物薄膜在基底上先发生去润湿形成“岛”,从“岛”开始发生结晶,并带动周围剩余的聚合物结晶;溶液质量分数为0.25%时,去润湿形成双连续结构,然后发生结晶;溶液质量分数为0.5%时,得到完整的薄膜,为二维球晶.使用甲苯为溶剂时,由于甲苯对PS的亲水性,聚合物在溶液中形成以PEG为核的胶束,所得到的薄膜形貌也受到胶束存在的影响.当溶液质量分数为0.1%时,生成edge-on和flat-on晶体混合的树枝晶;随着溶液浓度的增加,晶体覆盖的面积增大,当溶液质量分数为0.5%时,出现较大的方形片晶.

参 考 文 献

- [1] Lin Z. Q., Kim D. H., Wu X. D., *et al.*. Adv. Mater. [J], 2002, **14**(19): 1373—1376
- [2] Huang W. H., Luo C. X., Zhang J. L., *et al.*. J. Chem. Phys. [J], 2007, **126**(10): 104901
- [3] Kim S. H., Misner M. J., Xu T., *et al.*. Adv. Mater. [J], 2004, **16**(3): 226—231
- [4] WU Tong(吴桐), HE Yong(何勇) WEI Jia(韦嘉), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2006, **27**(11): 2193—2197
- [5] WANG Kang-Cheng(王康成), HUANG Wei(黄卫), ZHOU Yong-Feng(周永丰), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2007, **28**(7): 1365—1370
- [6] Hadjichristidis N., Pitsikalis M., Iatrou H.. Adv. Polym. Sci. [J], 2005, **189**: 1—124

- [7] Boschetti-De-Fierro A. , Lorenzo A. T. , Müller A. J. , *et al.* . Macromol. Chem. Phys. [J] , 2008 , **209** (5) : 476—487
- [8] Mellbring O. , Oiseth S. K. , Krozer A. , *et al.* . Macromolecules [J] , 2001 , **34** (21) : 7496—7503
- [9] Li Y. G. , Shi P. J. , Pan C. Y. . Macromolecules [J] , 2004 , **37** (14) : 5190—5195
- [10] Yu X. F. , Zhang G. , Shi T. F. , *et al.* . Polymer [J] , 2007 , **48** (9) : 2489—2495
- [11] Boils D. , Hair M. L. . J. Colloid Interface Sci. [J] , 1993 , **157** (1) : 19—23
- [12] Massa M. V. , Dalnoki-Veress K. , Forrest J. A. . European Physical Journal E [J] , 2003 , **11** (2) : 191—198
- [13] Bartczak Z. , Argon A. S. , Cohen R. E. , *et al.* . Polymer [J] , 1999 , **40** (9) : 2367—2380
- [14] Chan C. M. , Li L. . Adv. Polym. Sci. [J] , 2005 , **188** : 1—41
- [15] Zhang F. J. , Baralia G. , Boborodea A. , *et al.* . Langmuir [J] , 2005 , **21** (16) : 7427—7432

Crystallization of H-Shaped (PS)₂PEG(PS)₂ Block Copolymer During Spin Coating

PAN Ying-Ying^{1,2} , ZHANG Ji-Dong¹ , SHI Tong-Fei^{1*} , AN Li-Jia¹

(1. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract The morphologies of H-shaped (PS₇)₂PEG₂₂₇(PS₇)₂ block copolymer films spin coated onto silicon wafers from different solutions were investigated by means of atomic force microscopy (AFM) and grazing incidence X-ray diffraction. We further compared the crystallization of H-shaped block copolymer with that of poly(ethylene oxide) (PEG) homopolymer. The presence of PS block changed the interaction of polymer and substrate. When solvent was tetrahydrofuran, the copolymer dewetted and crystallized after spin coating when the concentration of solution was 0.1% and 0.25%. As the concentration increased to 0.5%, dewetting was suppressed and two-dimensional spherulites appeared. If toluene was used as solvent, micelles were formed in the solution due to the differences between solubility of PEG and PS block, which changed the final film morphologies. Dendritic crystals containing edge-on and flat-on crystals appeared from the 0.1% solution. More compact crystals appeared while the concentration increased, and large square lamellae was observed after spin-coating of 0.5% solution.

Keywords Block copolymer; Crystallization; Spin coating; H-shape

(Ed. : W, Z)