

PMMA/超支化聚(酯-酰胺)共混物薄膜中柱状相结构的形成*

李 尧 宗 骥 唐黎明 谢续明**

(清华大学化工系 材料学院先进材料科学教育部重点实验室 北京 100084)

摘 要 利用相差显微镜、三维形貌测量仪对聚甲基丙烯酸甲酯/超支化聚(酯-酰胺)(PMMA/HBP)共混物薄膜在玻璃基板作用下的相分离行为进行了研究. 结果表明, 不同组分比的共混物薄膜会呈现不同的相形态和相分离过程. 当薄膜厚度在 500nm 左右, HBP 为低组分时, 发现了一种特殊的分散相为圆柱状的相形态, 并对该相形态出现的条件进行了研究. 认为基板与组分之间的相互作用和薄膜厚度决定了圆柱状结构形成.

关键词 超支化聚合物, 薄膜, 相分离

高分子薄膜由于在超薄介电层、光抗蚀剂、光栅涂层、粘结剂等微电子和化学领域的广泛应用而受到越来越多研究者的关注. 与高分子共混物本体相比, 高分子共混物薄膜更容易受界面及表面作用的影响而发生相分离, 且其相分离动力学及热力学与本体有很大不同. Reich 等^[1]对高分子共混物薄膜相分离的相关研究表明, 聚合物-表面间特殊的相互作用显著影响了其相分离过程. Bruder 等^[2]研究了氘代聚苯乙烯/部分溴代聚苯乙烯(dPS/PBr₂S)共混物在不同基板上退火时的旋节相分离过程, 发现随基板的不同, 相分离过程有明显的变化. Krausch 等^[3]研究了不互容的聚苯乙烯(PS)/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)共溶剂溶液旋涂(spin-coating)制得的薄膜中的微区结构, 发现基板表面能及两组分在溶剂中的溶解性都会对薄膜形态及表面结构有强烈的影响. 本组前期研究表明基板界面使 PS/PMMA 共混物薄膜相逆转组成比发生了漂移^[4]; 而由于极性相对较大的 PMMA 对玻璃基板具有更好的润湿性, 所以在低组分比例下仍然可以发展成为连续相^[5].

Kim 于 1987 年申请了第一项关于超支化聚合物制备的专利^[6], 因为超支化聚合物与线型聚合物相比, 具有大量支化结构和链端官能团, 端基分布在球状大分子的表面, 比包埋在线型分子无规线团中的侧基更容易起化学反应, 因此, 超支化聚合物被认为具有高的端基反应活性. 目前超支化聚合物的研究主要集中于新聚合物的合成、自

组装单层膜及它们在改善相容性等方面的应用. Tsukurk 等^[7]研究了树枝状大分子 PAMAM 在 Si 基板上自组装单层膜及多层膜的表面形态. Zhang 等^[8]发现树枝状聚苯醚硫醇在金基板上形成了长程有序的条纹结构.

我们将超支化聚合物与线型聚合物共混制备得到共混物薄膜, 研究在基板作用及几何受限条件下受超支化聚合物的特性影响的相分离行为. 采用 HBP/PMMA 体系在玻璃基板上旋涂成膜, 研究在退火条件下的相分离行为, 分析了各种因素(基板作用, 退火条件及膜厚)对相形态的影响.

1 实验部分

1.1 原料

通过单体 *N*-(2-乙酰氧基乙基)-*N*-(1', 3'-二羧基苯甲酰基)胺的熔融缩聚合成端羧基超支化聚(酯-酰胺)(HBP), 数均分子量为 7300, $T_g = 108^\circ\text{C}$, $T_d = 396.3^\circ\text{C}$, 详细的制备方法见文献[9]; 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA), T111-B26, $M_w = 95920$, $M_w/M_n = 1.76$, 日本旭株式会社.

1.2 样品制备及相形态观察

将 HBP 和 PMMA 溶于共溶剂 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 溶液浓度为 5%, HBP/PMMA 的质量比从 1:9 依次变化到 9:1, 取一小滴溶液滴在玻璃基板上, 利用 KW-4A 型高速匀胶机旋涂成膜. 通过改变转速来控制薄膜厚度. 利用 OLYMPUS BH-2 型相差显微镜观察薄膜相形态, 将薄膜在 230°C

* 2004-02-02 收稿, 2004-03-18 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20174022)、重大研究计划“理论物理学及其交叉科学若干前沿问题”子课题(项目号 90103035)及重点基金(基金号 10334020)资助; ** 通讯联系人

下退火热处理,并于一定时间将其取出快速冷却,观察并拍照。

1.3 薄膜厚度的测定

将待测薄膜样品用刀片在薄膜中部划出一个平整的约2 mm宽的凹槽,采用STIL CHR150型彩色共聚焦三维形貌测量仪扫描,测定凹槽台阶的高度,即薄膜的厚度.在薄膜不同位置测量多次并取平均值。

2 结果与讨论

对PMMA/HBP = 1:9 ~ 9:1的共混物薄膜的退火过程进行研究,发现当PMMA/HBP = 9:1 ~ 7:3时,共混物薄膜均会出现一种特殊的相形态发展过程.下面选取PMMA/HBP = 8:2的情况为例进行论述。

如图1所示,当PMMA/HBP = 8:2时,旋涂成

膜后,体系已出现相分离,白色的HBP分散相颗粒均匀地分布于黑色的PMMA连续相中.将薄膜放入热台退火2 min后出现白色分散相密度相对较高的圆形核心,以此为核心,白色分散相颗粒聚集、生长;退火4 min后,白色核心迅速长大形成横截面为圆形的结构,经过测量,膜厚约为500 nm左右.比较其半径与膜厚,发现半径为膜厚50倍以上,因此推测该结构应为圆柱(圆片)状.圆柱内部颗粒密度明显大于外部,但圆柱内外白色分散相颗粒尺寸仍相当;退火10 min后,白色分散相聚集生长,圆柱直径及内部白相比比例均增大,且白色颗粒相互聚集成条状,白相亮度明显增大;退火25 min后,圆柱半径没有显著的增长,仅圆柱内白相比比例及亮度有轻微的变大.圆柱外,白相大部分粗化生长为条状的分散相;退火25 min以后,黑白两相生长均极其缓慢。

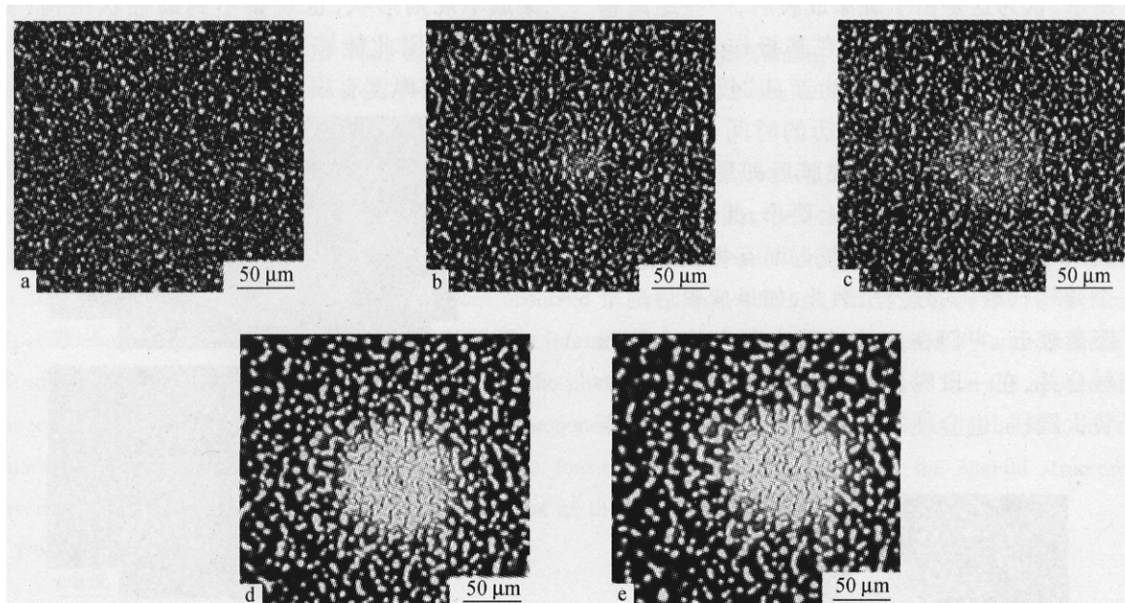


Fig. 1 Micrographs of the phase morphology of PMMA/HBP(8:2) blend film on glass substrate annealed at 230°C

The annealing time was: a) 0 min; b) 2 min; c) 4 min; d) 10 min; e) 25 min

由于HBP是一个带有多端羧基的球状分子,与极性的玻璃基板之间的作用力很强,因此靠近玻璃基板的HBP与基板产生作用后基本上会被限制在原位.在旋涂成膜的过程中,HBP均匀分布,分布在基板附近区域的HBP易被“固定”住,这些被“固定”住的HBP颗粒成为“核”,它们被限制在原位不能运动,而未被固定的HBP颗粒当温度在 T_g 以上时可以自由运动,如图2所示.在退火过程中,为了降低体系的界面能,HBP会聚集粗化,而“固定”住的核本身不能运动,所以其周围未

被固定的HBP颗粒为了降低总的能量只能向核聚集,但由于薄膜厚度方向上的限制,使其形成了所看到的半径远远大于膜厚的圆柱状结构.我们所制备的HBP分子本身极性端基分布不均匀,其分子内部带有多个苯环结构,多个HBP分子通过芳烃-芳烃相互作用^[10],可以聚集成一个更大的表面为极性端基的HBP颗粒,而其表面极性的一COOH端基是互相排斥的,当聚集体表面完全被极性端基覆盖时,它们不能再互相结合,所以圆柱并不是由均一的HBP相构成,而是主要由HBP形

成的白色条状结构组成,条状结构间为 PMMA 的富集相.

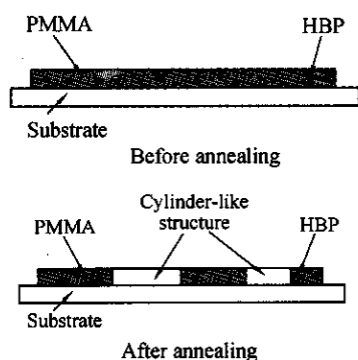


Fig. 2 Scheme of the formation of cylinder-like structure

通过显微镜观察同一张薄膜中的不同区域发现,圆柱状结构的半径从 $20\ \mu\text{m}$ 到 $200\ \mu\text{m}$ 不等,如图 3 所示.认为这是由于旋涂成膜后,一些距离基板较近的 HBP 颗粒,退火时在基板作用下,会向基板析出,被吸附固定而成为新的“核”,由这些“核”生长成圆柱状结构所经历的时间长短不同,因此,它们的半径相对于由成膜后即形成的“核”长成的圆柱状结构不同程度上要小.此外,我们也观察到两个圆柱状结构距离较近而互相接触发展成一个圆柱状结构的过程.因此,如果成膜后两个“核”距离较近,它们在生长过程中两个较小的圆柱接触合并,在一段时间内不断生长完善成一个半径较大圆柱,也会使得观测到的圆柱状结构半径不一.

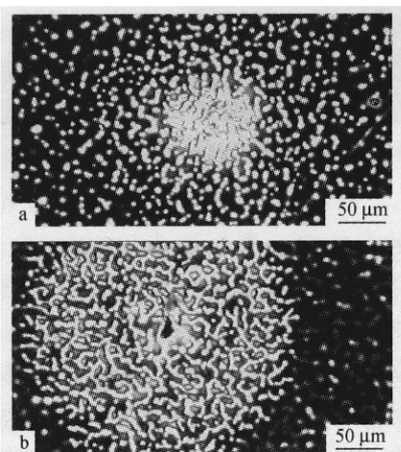


Fig. 3 Cylinder-like structure in different locations of one PMMA/HBP (8:2) blend film on glass substrate annealed at $230\ ^\circ\text{C}$

从图 1 可以看到圆柱状结构的形成过程可以分为两个阶段.在退火 10 min 之前为第一阶段,在

此阶段,旋涂成膜后核已经形成,退火后在短时间内圆柱的尺寸迅速长大,核周围的 HBP 基本上聚集到了核中心,这个过程主要由热力学驱动,该过程进行的很快,退火 4 min 时圆柱状结构已基本形成,半径比原来有所增大,高度上不断增加,在相差显微镜的图片上体现为圆柱状结构的亮度不断增加;在退火 10 min 之后为第二阶段,在此阶段,圆柱状结构的半径增长十分缓慢,高度上也没有明显变化,此阶段主要受动力学因素控制.

我们发现这种特殊结构只是在 HBP 含量较小的组分比下出现.HBP 含量增大,圆柱状结构演变成双连续结构.而对于一定组分比的薄膜,当薄膜厚度在一定的区间范围内时,才能观察到圆柱状结构.当薄膜厚度很小时,绝大部分 HBP 被吸附在基板上,相形态发展十分缓慢(如图 4a 所示);而当膜厚增大到一定程度时,过多的 HBP 聚集成不规则形状,也观察不到圆柱状结构(如图 4b 所示).因此能够预测圆柱状结构的出现与组分比、薄膜厚度有很大的关系.

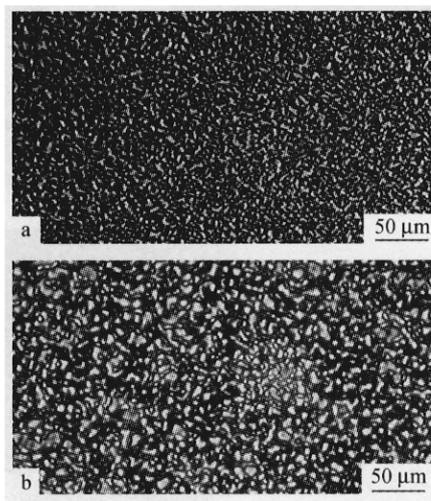


Fig. 4 Micrographs of the phase morphology of PMMA/HBP (8:2) blend film on glass substrate annealed at $230\ ^\circ\text{C}$ after 10 min

The film thickness of (a) is about 100 nm; the film thickness of (b) is about 800 nm.

膜厚在 500 nm 左右的 PMMA/HBP 共混物薄膜中会出现一种圆柱状的特殊相形态.玻璃基板与 HBP 之间极强的相互作用和 HBP 自身的特殊结构是这种结构形成的主要原因.即分布于基板表面上的 HBP 由于与基板的强相互作用而被固定、成核,以此为中心 HBP 聚集生长形成柱状相结构.对一定组分比的薄膜,此种结构只在一定的膜厚范围内出现.

REFERENCES

- 1 Reich S, Cohen Y. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1981, 19: 1255 ~ 1267
- 2 Bruder F, Brenn R. *Phys Rev Lett*, 1992, 69(4): 624 ~ 627
- 3 Walheim S, Boltau M, Mlynek J, Krausch G, Steiner U. *Macromolecules*, 1997, 30: 4995 ~ 5003
- 4 Fang Jian(方健), Kong Xiangming(孔祥明), Guo Baohua(郭宝华), Hu Ping(胡平), Xie Xuming(谢续明). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2001, 22(1): 151 ~ 153
- 5 Zong Qi(宗骥), Li Zhi(李治), Fang Jian(方健), Kong Xiangming(孔祥明), Xie Xuming(谢续明). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (2): 186 ~ 191
- 6 Kim Y H. US patent, C08g, 4857630. 1987-12-07
- 7 Tsukurk V V, Rinderspacher F, Bliznyuk V N. *Langmuir*, 1997, 13(8): 2171 ~ 2176
- 8 Zhang L, Huo F, Wang Z, Wu L, Zhang X, Hoppener S, Chi L, Fuchs H, Zhao J, Niu L, Dong S. *Langmuir*, 2000, 16: 3813 ~ 3817
- 9 Fu Zhiwei(付志伟), Tang Liming(唐黎明), Guo Baohua(郭宝华), Liu Deshan(刘德山). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (5): 754 ~ 756
- 10 Brunsveld L, Folmer B J B, Meijer E W, Sijbesma R P. *Chem Rev*, 2001, 101: 4071 ~ 4097

FORMATION OF CYLINDER-LIKE PHASE STRUCTURE IN PMMA/HYPERBRANCHED POLY(ESTER-AMIDE) BLEND THIN FILMS

LI Yao, ZONG Qi, TANG Liming, XIE Xuming

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Using phase contrast microscope, the evolution of the phase separation was investigated for poly(methyl methacrylate)(PMMA)/hyperbranched poly(ester-amide)(HBP) blend thin films on glass substrates. The films with different component ratios show different phase morphologies and phase separation processes. At a film thickness of about 500 nm, a cylinder-like dispersed phase was observed in the films with low HBP content. The conditions for the special morphology occurring were also studied. The interaction between the substrate and HBP and the thickness of blend films are essential factors for the formation of the phase morphology. It was also found that the appearance of the special cylinder-like morphology depends on the component ratio and the film thickness. Only the film thickness was between the upper critical film thickness and the lower critical film thickness can the special structure be observed. There was a transition in the critical thickness as the HBP weight percent varied.

Key words HBP, Thin film, Phase separation