

文章编号: 1007 - 4252 (2008) 01 - 0107 - 04

用于组装纳米粒子密集排列点阵的嵌段聚合物 自组织图案模板的可控制备

杨玲, 张佳兰, 陈燕萍, 丁奎, 谢波, 周丰, 王广厚, 韩民

(南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 材料科学与工程系, 南京 210093)

摘要: 利用溶剂引导的无序 - 有序相转变的方法制备了形貌可控的自组织嵌段聚合物薄膜, 并对影响形貌的条件进行了讨论。通过控制一系列由大变小的溶剂蒸发速率, 获得了形貌依次为无序多孔、有序多孔、有序多孔和面内柱状混合结构、及面内柱状等一组自组织图案, 并以之为模板引导气相沉积团簇自组装, 制备了“密集排列”的纳米粒子有序点阵。

关键词: 嵌段聚合物模板; 自组织; 密集排列纳米粒子点阵

中图分类号: O469 **文献标识码:** A

Controllable preparation of block copolymer films with self - organized patterns for the template of closely - spaced nanoparticle array formation

YANG Ling, ZHANG Jia-lan, CHEN Yan-ping, DING Kui, XIE Bo, ZHOU Feng,
WANG Guang-hou, HAN Min

(National Laboratory of Solid State Microstructures, Department of Materials Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Block copolymer thin films with controllable self - organized patterns were prepared by solvent - induced order - disorder transition method. The rate of solvent evaporating from thin solution - cast block copolymer films was controlled and used to manipulate the orientation of copolymer assemblies. With the decreasing of the solvent evaporation rate, the surface morphologies of the block copolymer films changed from disordered spherical pits to hexagonal spherical pits, hybrid morphology of spherical pits and in - plane cylinders, and finally to in - plane cylinders. A closely - spaced nanoparticle array was fabricated with depositing gas - phase silver nanoclusters onto the as - prepared block copolymer template.

Key words: block copolymer template; self - organization; closely - spaced nanoparticle array

收稿日期: 2007 - 07 - 20; 修订日期: 2007 - 09 - 22

基金项目: 国家自然科学基金项目 (60478012, 10674063, 10674056); 863 计划 (2006AA03Z316).

作者简介: 杨玲 (1984 -), 女, 江苏扬州, 硕士研究生, 纳米结构材料制备与性质研究.

通讯作者: 韩民 (E - mail: sjharm@nju.edu.cn).

0 引言

“密集排列 耦合纳米粒子阵列,其分立纳米粒子点阵中相邻纳米粒子表面的间距通常在几到几十纳米,可使电子在一定偏压作用下产生共振隧穿,或者由光场产生粒子间表面等离激元共振近场耦合效应,在纳米光、电传感器件的设计中具有重要的应用。上述效应都是对纳米粒子间距高度敏感的,其强度会随着间距增大急剧衰减,因此制备出面间距或称耦合距离能够在纳米尺度范围内精细调控的纳米粒子阵列是非常关键的。

近年来,人们越来越多地关注于利用自组装过程以及预制的纳米结构为模板合成纳米粒子阵列,它提供了简单、低成本的纳米结构制作工艺。目前,已发展了多种方法制备纳米粒子密集堆积的有序阵列^[1,2]。但是,在获得粒子间距与粒子排布构型在较大范围内可设计与调控的稳定纳米粒子有序阵列方面,至今仍缺乏广泛适用的自组装制备方法。嵌段聚合物各嵌段分子间由于相互排斥同时又通过化学键相互关联,会产生介观尺度下的微相分离,从而自组织形成形貌丰富的有序图案^[3],并且组成这些图案的单元尺度通常在十几到几十纳米,因此,可以利用嵌段聚合物自组织形成的纳米结构图案作为模板,引导沉积到模板表面并在模板表面定向运动的尺寸可控纳米粒子,获得具有特定间距与排布构型的纳米粒子“密集排列 有序阵列的可控制备^[4]。该方法的关键之一,是实现嵌段聚合物模板形貌的控制。目前已发展了多种控制嵌段聚合物纳米尺度有序图案的方法,例如利用溶剂蒸发^[5]、外界电场^[6]、或者机械应变^[7]等,都可以实现嵌段聚合物的有序-无序相转变。通过控制溶剂蒸发速率以获得嵌段聚合物的自组织形貌^[8,9]是一种比较简单有效的方法。本文研究了溶剂引导的嵌段聚合物无序-有序相转变中蒸发速率对自组织图案结构形貌的控制作用,制备了一组可控形貌的嵌段聚合物模板,并以此模板引导气相沉积金属纳米粒子得到“密集排列 耦合纳米粒子阵列。

1 实验

实验采用聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯(SBS, Aldrich)三嵌段聚合物,其平均分子量为140k Da,其中聚苯乙烯(PS)含量为30%。将一定量SBS溶解在甲苯中,形成重量百分比为1wt%的最终溶液;

取20 μ l溶液以2500rpm的速率旋涂于清洁的石英玻璃片上,形成纳米级平整度的液膜;旋涂有SBS溶液的石英玻璃片随后被放置在密闭的玻璃容器中,使液膜中的甲苯蒸发,易挥发的甲苯对聚苯乙烯和聚丁二烯都是非常好的非选择性良性溶剂。为抑制石英片上甲苯蒸发过快,在玻璃容器内加入了适量甲苯,这也为进一步控制溶剂的蒸发速率创造了条件。为了获得可控的溶剂蒸发速率,在密闭玻璃容器上设置了不同截面积的泻流通道,以辅助调制石英玻璃片上液膜中甲苯的蒸发速率。泻流通道的截面积越大,甲苯蒸发速率就越快。最终根据特定截面积的泻流通道获得特定的自组织图案嵌段聚合物薄膜。实验中保持恒定的蒸发温度(25 \pm 2),经足够长时间(~60小时)的蒸发后,从密封容器中取出石英片。利用原子力显微镜(AFM 本原 CSPM4000)对所形成的嵌段聚合物薄膜的形貌进行表征。

通过低能团簇束流沉积方法^[10]在SBS嵌段聚合物模板上沉积了银纳米粒子,所获得的纳米粒子点阵也通过AFM进行表征。

2 结果与讨论

图1是Tapping-mode AFM表征的在不同溶剂蒸发条件下制备的SBS嵌段聚合物薄膜形貌,从图中很明显地看出溶剂的蒸发条件对形貌的影响。图1(a)是甲苯溶剂蒸发较快时得到的SBS孔状形貌,此时泻流通道截面积 S 为0.54mm²。由于PB相比PS相软,在AFM的形貌图中,PS呈暗色,而PB呈亮色^[11,12],所以图1(a)中是PS柱垂直在PB基体上的垂直柱状形貌,又称孔状形貌。可以看出SBS已经有明显的微相分离,但是仍缺少长程有序性。这是由于SBS有序-无序相变是与SBS的浓度有关的,越大SBS形貌越趋于有序态。在溶剂甲苯不断蒸发的过程中,SBS需要不断地重组以达到新的平衡态,浓度也会逐渐变大。当在较快的速率下蒸发甲苯,通常SBS没有足够时间进行重组以达到下一阶段的平衡状态,以致冻结在SBS浓度较小的无序态。如果进一步减小甲苯蒸发速率,则可能冻结在SBS浓度较大的有序态^[4,9]。依此,减小泻流通道截面积为0.45mm²,甲苯蒸发速率变慢,获得的SBS形貌如图1(b)所示。在此蒸发速率下,SBS有足够时间重组,PS孔呈二维规则的六角点阵排列,表现出明显的长程有序性,孔径在20nm

左右。图 2(a)给出其孔间距的分析图,最可几孔间距出现在 45nm 处。因此,在泻流通道面积为 0.45 mm^2 的条件下得到孔径为 20nm,孔间距为 45nm 的 PS 孔有序阵列。图 1(d)是甲苯蒸发速率更慢的条件下得到的 SBS 形貌,此时泻流通道截面积为 0.18 mm^2 ,PS 柱轴向不再垂直于衬底所在的平面,而是平行于衬底平面,PS 柱躺在 PB 基体内,形成面内柱状形貌。图 2(b)是 PS 面内柱宽分布图,可以看出 PS 柱宽在 36nm 左右。嵌段聚合物微相的尺度 D 是受浓度影响的,越大尺度 D 越大^[13],所以此时面内柱宽要比 PS 孔径大。当泻流通道为 0.27 mm^2 时,出现了面内柱状和有序孔状的混合结构,如图 1(c)所示,此时甲苯溶剂的蒸发速率介于图 1(b)和 (d)之间,过渡结构的存在说明面内柱状是由有序孔状进一步重组而成。虽然甲苯是 PS 和 PB 两嵌段的非选择性良溶剂,但对于 PS 和 PB 溶解性还是存在细微差别的,甲苯更亲和于 PB,它在 PB 相里的扩散能力更强。当甲苯溶剂蒸发速率较大时,SBS 形貌趋向于形成孔状,孔状通道较短,液膜内甲苯易于快速蒸发;而当甲苯溶剂蒸发较慢时,平面柱状通道比较迂回,便于甲苯缓慢蒸发。因此,

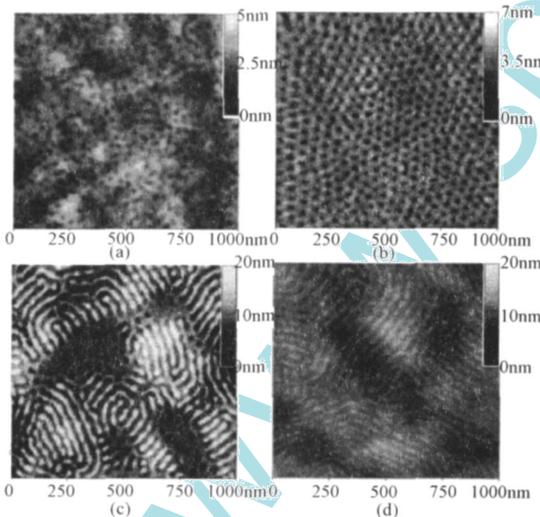


Fig 1 Tapping mode AFM images of SBS: a SBS disordered spherical pits; b hexagonal spherical pits; c hybrid morphology spherical pits and in - plane cylinders; d in - plane cylinders The solvent evaporation rate decreased from a to d

图 1 利用 Tapping - mode AFM 表征的 SBS 形貌图: a SBS 无序孔状形貌; b SBS 有序孔状形貌; c SBS 面内柱状和孔状混合形貌; d SBS 面内柱状形貌,其中溶剂蒸发速率按 a, b, c, d 依次减小

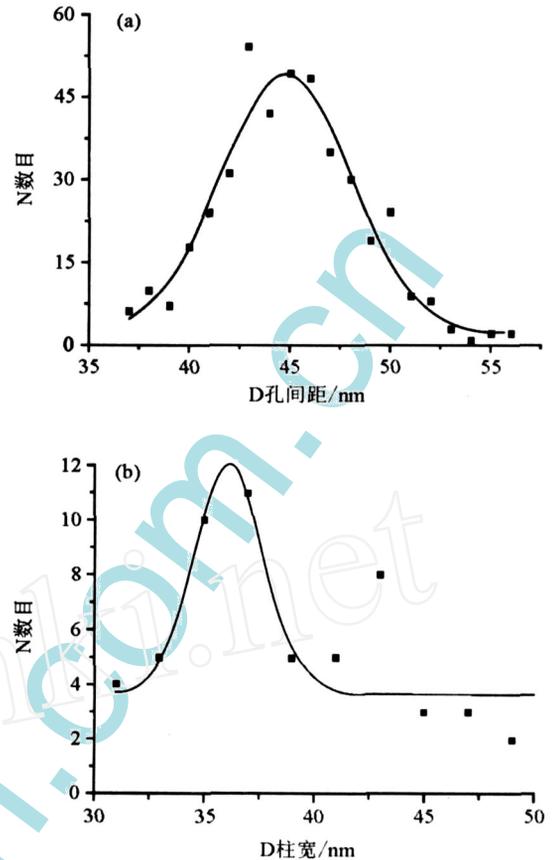


Fig 2 Size distribution of the components of SBS self - organized pattern (a) distance between ordered spherical pits; (b) width of in - plane cylinders

图 2 SBS 自组织形貌中结构单元的尺度分布图 (a) 有序孔状形貌中孔间距分布; (b) 面内柱状形貌中柱宽分布图 1 可以很明显地说明溶剂的蒸发速率对形貌的影响:随着溶剂蒸发速率的逐渐变小,SBS 的形貌由无序趋向于有序,由孔状形貌转变为面内柱状。

我们尝试用嵌段聚合物自装结构的特定图案作为模板引导气相沉积纳米粒子形成密集排列点阵。具体地,通过磁控等离子体气相聚集法团簇源^[10]形成银纳米粒子,通过由一系列喷嘴和小孔分隔的差分真空系统使纳米粒子形成准直的定向束流,并在高真空 (10^{-7} Torr) 下沉积到嵌段聚合物模板表面。控制沉积量使模板表面的纳米粒子覆盖率不大于一个单层。图 3 给出了有序孔状结构 SBS 薄膜沉积银纳米粒子前后的 AFM 表面形貌图。由图 3(a)、(b) 对照,可以很明显地看到图 3(a) 中呈两维规则的六角点阵排列的 PS 孔在图 3(b) 中已经颗粒所填充 (作为示意,在图中用小黑圈标出了一组纳米粒子。图 3(a) 中的暗孔在图 3(b) 中呈亮点)。可以看出图 3

(b)中纳米颗粒的构型与图 3(a)中 PS孔的构型吻合得很好,在大范围内纳米颗粒都呈现有序排列的点阵结构。上述结果表明,SBS自组装模板可有效地用于引导金属纳米粒子密集排列阵列的形成。

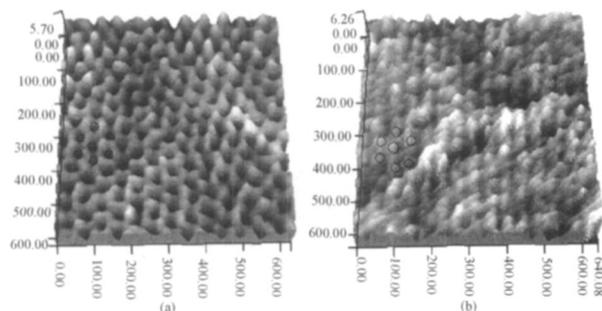


Fig 3 AFM images of SBS template surface before (a) and after (b) gas phase nanoparticle deposition. Closely - spaced nanoparticle array can be obviously observed from (b)

图 3 气相沉积银纳米粒子前 (a)后 (b)的 SBS模板的 AFM 形貌图。在 (b)中清楚地显示了密集排列的银纳米粒子点阵

3 结论

利用溶剂引导的有序 - 无序相变法,通过控制甲苯溶剂的蒸发速率得到了 SBS三嵌段聚合物薄膜的多种形貌,它们随着溶剂蒸发速率的逐渐减小,依次呈现为无序孔状、有序孔状、有序孔状和面内柱状混合结构及面内柱状。构成这些形貌图案的单元的尺度都在几十纳米。本文提供了一种获得构型、尺度可调的 SBS嵌段聚合物自组织图案模板可控制的简单有效方案。以有序孔状形貌的 SBS薄膜作为模板,通过低能团簇束流沉积银团簇,在模板表面得到了大范围连续分布的纳米粒子密集排列点阵,表明这种模板可有效地用于纳米粒子点阵的可控组装。

参考文献:

[1] Kiely C J, Fink J, Brust M, *et al* Spontaneous ordering of bimodal ensembles of nanoscopic gold clusters [J]. *Nature*, 1998, **396** (6710): 444 - 446

[2] Stephen Y Chou, Mark S Wei, Peter R Krauss, *et al* Fischer Single - domain magnetic pillar array of 35 nm diameter and 65 Gbits/in² density for ultrahigh density quantum magnetic storage [J]. *J Appl Phys*, **76** (10): 6673 - 6675.

[3] Krausch G, Magerle R. Nanostructured Thin Films via Self Assembly of Block Copolymers [J]. *Adv Mater*, 2002, **14** (21): 1579 - 1583.

[4] Zhongtao Shi, Min Han, Fengqi Song, *et al* Hierarchical self - assembly of silver nanocluster arrays on triblock copolymer templates [J]. *J Phys Chem B*, 2006, **110** (37): 18154 - 18157.

[5] Juan Peng, Yu Xuan, Hanfu Wang, *et al* Solvent - induced microphase separation in diblock copolymer thin films with reversibly switchable morphology [J]. *J Chem Phys*, 2004, **120** (23): 11163 - 11170.

[6] Morkved T L, Lu M, Urbas A M, *et al* Local Control of Microdomain Orientation in Diblock Copolymer Thin Films with Electric Fields [J]. *Science*, 1996, **273** (5277): 931 - 933.

[7] Marcelo A Villar, Daniel R Rueda, Fernando Ania, *et al* Thomas Study of oriented block copolymers films obtained by roll - casting [J]. *Polymer*, 2002, **43** (19): 5139 - 5145.

[8] Kim G, Libera M. Morphological Development in Solvent - Cast Polystyrene - Polybutadiene - Polystyrene (SBS) [J]. *Macromolecules*, 1998, **31** (8): 2569 - 2577.

[9] Qingling Zhang, Ophelia K C Tsui, Binyang Du, *et al* Observation of Inverted Phases in Poly(styrene - b - butadiene - b - styrene) [J]. *Macromolecules*, 2000, **33** (26): 9561 - 9567.

[10] 罗浩俊,陈征,许长辉,等. 基于团簇束流沉积的纳米结构制备: 设备与机理 [J]. *中国材料科技与设备*, 2005, 2(4): 25 - 29.

[11] Leclère Ph, Lazzaroni R, Bre das J L. Microdomain Morphology Analysis of Block Copolymers by Atomic Force Microscopy with Phase Detection Imaging [J]. *Langmuir*, 1996, **12**: 4317 - 4320.

[12] Van Dijk M A, Van den Berg, R. Ordering Phenomena in Thin Block Copolymer Films Studied Using Atomic Force Microscopy [J]. *Macromolecules*, 1995, **28** (20): 6773 - 6778.

[13] Takeji Hashimoto, Mitsuhiro Shibayama, Hiromichi Kawai Ordered structure in block polymer solutions 4. Scaling rules on size of fluctuations with block molecular weight, concentration, and temperature in segregation and homogeneous regimes [J]. *Macromolecules*, 1983, **16** (7): 1093 - 1101.