溶剂去除速度对于溶剂退火薄膜相形貌的影响*

常同鑫[1,2] 赵海峰[2,3] 黄海瑛[1,2**] 何天白[1,2**]

([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]中国科学院大学 北京 100049)

([3]中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 发光学及应用国家重点实验室 长春 130022)

摘 要 以聚苯乙烯-聚 4-乙烯基吡啶(PS-*b*-P4VP)嵌段共聚物作为研究对象,采用 DMF 作为退火溶剂,以原子力显微镜(AFM)和透射电子显微镜(TEM)为表征手段,研究了溶剂退火后期溶胀薄膜中溶剂的去除速度对于薄膜相形貌的影响,发现通过改变溶剂去除速度可以有效的调控薄膜中的形貌. 当薄膜厚度为 35 nm 时,DMF 的快速挥发会导致薄膜中形成以 PS 为分散相的反转柱状相结构,当降低溶剂的挥发速度时,薄膜中形成了以 PS 为分散相的环状形貌,当进一步减缓挥发速度时,薄膜中将形成台阶状的片层结构;然而当薄膜厚度为 55 nm 时,溶剂退火后期薄膜中形成的是以 P4VP 为分散相的正常柱状相结构,在相同溶剂去除速度条件下薄膜相形貌变化较小.

关键词 嵌段共聚物,溶剂退火,溶剂去除速度,相形貌,环状形貌

嵌段共聚物薄膜能够自组装形成在纳米尺度形貌可调的有序结构(5 ~ 100 nm),相比于"自上而下"(bottom-up)的纳米图案化手段,如电子束刻蚀(E-beam lithography),DPN(dip-pen nanolithography)方法,极紫外刻蚀(extreme ultraviolet lithography)等方法,通过嵌段共聚物自组装能够更加简便快速低成本的在大面积范围内形成纳米图案化结构,在纳米图案化领域具有其不可替代的优势和作用. 此外,这种聚合物的纳米图案化结构还能够进一步的转化为无机半导体[1,2]、金属[3,4]、磁性材料[5,6]和生物大分子[7,8]等的阵列结构,可以广泛应用于很多领域,如纳米模板[1,9]、多孔膜材料[10,11]、超高容量可逆存储器[5,6]、生物检测和微电子器件等,因而受到了科研工作者广泛的关注.

由于高分子的长链性质,高分子薄膜中存在大量的分子链间和链内缠结,体系的黏度很大,分子的运动和扩散能力受到限制,需要较长的松弛时间,才能达到平衡态,因此相比于小分子,高分子体系的行为表现出来了显著的动力学依赖性. 同时,对于嵌段共聚物薄膜自组装来说,体系在经历由无序到有序的过程中,分子链会运动并重新排列以达到平衡态,因此组装的动力学过程也将影响着高分子链所达到的状态,进而影响着薄膜中的最终相形貌,所以理解嵌段共聚物薄膜自组装过程中的动力学效应是实现共聚物薄膜实际应用的重要前提. 目前主要的共聚物薄膜成膜方法分为浇铸成膜和旋涂成膜. 在浇铸成膜过程中,薄膜的初始状态是共聚物的稀溶液,通过控制浇铸溶剂和溶剂合适的挥发速度可以得到有序的微相分离结构. 溶剂挥发速度对于浇铸成膜薄膜形貌的影响,人们已经做了大量的研究. Kim 等人发现浇铸溶剂甲苯的挥发速度会影响聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯(SBS)三嵌段共聚物柱状相的取向,快速挥发时,得到垂直柱状相,挥发速度较慢时,得到平躺柱[12];Cussler 课题组在浇铸聚苯乙烯-聚丙交酯(PS-*b*-PLA)共聚物薄膜时,也发现了相似的结果,他们认为这是因为溶剂的挥发速度会影响薄膜中相结构的生长过程进而影响柱的取向,当溶剂快速挥发时,薄膜厚度方向由表面到内部相分离的驱动力减缓速度慢于高分子链运动能力的减缓速度,会形成垂直柱,当溶剂慢速挥发时,相分离的驱动力减缓速度快于高分子链运动能力的减缓速度,易于形成平躺柱[13]. 我们课题组以往的研究发现,当使用择优亲和少数组分的溶剂浇铸成膜时,溶剂快速挥发时,易于形成含量少的组分为连续相的反转相结构,溶剂慢速挥发时,易于形成热力学较稳定的正常相的结

* 2015-06-08 收稿,2015-07-22 修稿;国家自然科学基金(基金号 21474108)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail: hyhuang@ciac.ac.cn; tbhe@ciac.ac.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2016.15131

构[14~17]，Huang 等认为溶剂挥发速度越快，成膜所经历时间越短，成膜后记忆于固体薄膜中的结构则接近初始的稀溶液体系的结构，相反，慢速挥发形成的薄膜中记忆的是较高浓度溶液体系的状态[15].

在实际应用中，由于咖啡环效应等，浇铸成膜通常难以得到平整的薄膜，这种膜厚的不均匀还会进一步导致薄膜中相结构的不统一，进而影响薄膜的实际应用，相比之下，旋涂成膜过程中在强离心力的作用下，溶剂会被快速甩出能够得到平整的薄膜，然而快速的溶剂去除将薄膜冻结在一种无序的状态，通常需要辅以退火来制备有序的相形貌. 溶剂退火是一种常用的对薄膜进行退火的方法[18]，即用溶剂蒸汽来溶胀共聚物薄膜以赋予高分子链一定的运动能力，近几年来，人们通过设计出多种不同的退火装置以提供不同的溶剂蒸汽环境对共聚物薄膜进行退火处理[19~21]，虽然不同的退火装置对前期薄膜溶胀过程所起到的作用基本相同，但是会带来后期溶剂挥发过程的差异，同时溶剂退火后期溶剂去除速度对于高分子链的冻结过程是有影响的，目前关于这方面的研究仍然较少，只有 Epps 课题组报道了溶剂退火后期溶剂去除速度会引起薄膜中柱状相取向的变化[22]. 另一方面，我们认为浇铸成膜过程中，溶剂挥发速度对于相形貌的影响，很难对于溶剂退火后期溶剂挥发速度的影响加以指导，因为二者的初始状态不同，浇铸成膜的初始状态为聚合物的稀溶液，溶液中分子处于一种完全无序的状态，而在溶剂退火的后期溶剂挥发阶段，薄膜处于一种溶胀状态，由于薄膜中高分子链之间缠结的限制，通常溶剂退火过程中薄膜的溶胀程度是有限的，此时溶胀薄膜中已经形成了一定的相结构[23,24]. 考虑到实际应用中更多使用旋涂成膜并辅以溶剂退火的手段得到有序的相形貌，因此研究在溶剂退火过程中，后期溶剂挥发速度对于薄膜形貌的影响是非常必要的.

本文中，我们以聚苯乙烯-聚-4-乙烯基吡啶(PS-*b*-P4VP)在 DMF 中的退火行为为研究对象，系统性的调节了退火后期 DMF 的挥发速度，研究了溶剂去除速度对于薄膜相形貌的影响，并对相形貌的形成原因进行了分析.

1　实验部分

1.1　实验样品

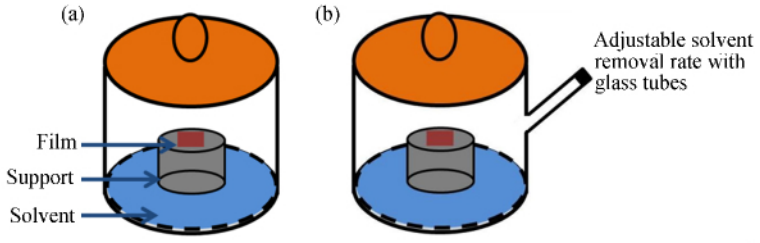
PS-*b*-P4VP 嵌段共聚物(M_n = 4.8 × 10^4 ~ 2.03 × 10^4 Da，W_{P4VP} = 29.7%，PDI = 1.13)购自 Polymer Source 公司，未经纯化直接使用. *N*，*N*-二甲基甲酰胺(DMF)(分析纯，北京化工厂)，使用前用氢化钙干燥. 氯仿(分析纯，北京化工厂)，1，4-二碘代丁烷(DIB)(Sigma-Aldrich 公司)，均直接使用未经处理.

1.2　样品准备

将 PS-*b*-P4VP 溶于氯仿中，配置成 5 mg/mL 的溶液，静置 24 h 后使用. 将硅片切成 1 cm × 1 cm 的小片，并在食人鱼洗液(*V*(98 wt% 浓硫酸)/*V*(30 wt% 双氧水) = 7∶3)中 120 ℃下清洗 30 min，之后用丙酮、乙醇、水依次超声 15 min，用氮气吹干备用.

1.3　退火处理

取 30 μL 共聚物溶液滴在硅片上，在一定转速下(1000 r/min：55 nm，3500 r/min：35 nm)旋涂甩干成膜. 将薄膜置于退火装置中(如示意图 1(a)所示)，加入一定量的退火溶剂 DMF 后密闭装置，在 60 ℃的恒温条件下退火 2 h 后，迅速取出样品. 为了系统性的调节溶胀薄膜后期溶剂的挥发速度，我们设计了带有不同直径支管的退火装置(如示意图 1(b)所示)，在退火之前将玻璃管的另一端密封以保证退火过程中饱和的退火溶剂蒸汽压，然后加入一定量 DMF 在同样60 ℃条件下恒温退火 2 h，此时薄膜处于溶胀状态(呈蓝



Scheme 1　Schematic diagrams of the different setups used for solvent annealing: (a) a sealed vessel and (b) a sealed vessel with glass tube to control deswelling rates

色),我们将连接的玻璃管打开,在内外 DMF 蒸汽浓度差的驱动下,退火装置内的 DMF 会向外扩散,达到去除薄膜中溶剂的目的,在溶剂挥发完全后,取出干燥的薄膜样品(呈灰色). 本实验中溶剂的去除速度是由装置上不同直径的玻璃管控制的,我们认为支管直径的不同影响着溶剂蒸汽的扩散面积,进而影响溶剂去除速度. 我们这里设定装置 B 的玻璃支管直径为 44, 34,24,14,4,2 mm 时,对应的溶剂挥发速度为 R_a,R_b,R_c,R_d,R_e,R_f.

1.4 样品表征

薄膜的厚度用 UVISELER 椭偏仪进行测试,薄膜的表面形貌通过 SPA-300HV 型原子力显微镜(AFM)在轻敲模式下进行表征,薄膜的内部两相结构通过 JEOL JEM 1011 透射电子显微镜(TEM)来表征,为了增加两相在 TEM 图像中的对比度,将退火后薄膜置于 50 ℃条件下 DIB 的蒸汽中进行处理 2 h,DIB 能够选择性的和 P4VP 作用,增加 P4VP 相区的衬度[25],因此在 TEM 图像中,白色区域对应着 PS 相区,黑色区域对应着 P4VP 相区. 之后使用 90 ℃的饱和氢氧化钾溶液将共聚物薄膜从硅片表面剥离,并捞在铜网表面待测.

2 结果与讨论

2.1 退火时间的影响

溶剂退火的整个过程可以大体划分为两个阶段,第一个阶段是薄膜的溶胀并进行自组装的过程,第二个阶段是溶胀薄膜中溶剂去除,高分子链被冻结的过程. 由于初始薄膜中高分子被冻结在一种无序的状态,只有经历一定时间的退火才能组装形成有序的相结构,因此我们首先研究了在快速去除退火溶剂条件下,退火时间对于 PS-*b*-P4VP 共聚物薄膜相形貌的影响. 图 1 是 35 nm 的薄膜在 DMF 蒸汽中退火不同时间的相形貌,当退火时间为 30 min 时(图 1(a),1(e)),由于退火时间较短,薄膜没有达到足够的溶胀程度,尚未形成有序的相形貌,得到的是以含量少的组分 P4VP 球状相为主夹杂短柱的正常相结构; 当退火时间为 1 h 时(图 1(b),1(f)),薄膜中部分区域形成了有序的 P4VP 柱状相结构; 当进一步延长退火时间至 2 h(图 1(c),1(g))时,薄膜中会形成较大面积有序的柱状相(图 1(h)),同时在薄膜的部分区域能够观察到白色的球状相(如图 1(g)中黑色箭头所指),在相应的 TEM 图中,黑色区域为 P4VP 相区,白色区域为 PS 相区,薄膜中形成的是以含量多的组分 PS 为分散相的反转的柱状相结构,柱的周期为(54 ± 2) nm; 当延长退火时间至 5 h(图 1(d))时,得到的相结构和退火 2 h 时得到的相形貌相同,薄膜形貌基本不再发生变化,图 1(h)的傅里叶变换(fast Fourier transform, FFT)表明了在快速挥发条件下能够得到大面有序的平躺柱状相结构. 我们认为反转结构的生成与 DMF 溶剂的性质相关,DMF 虽然是 PS 和 P4VP 的良溶

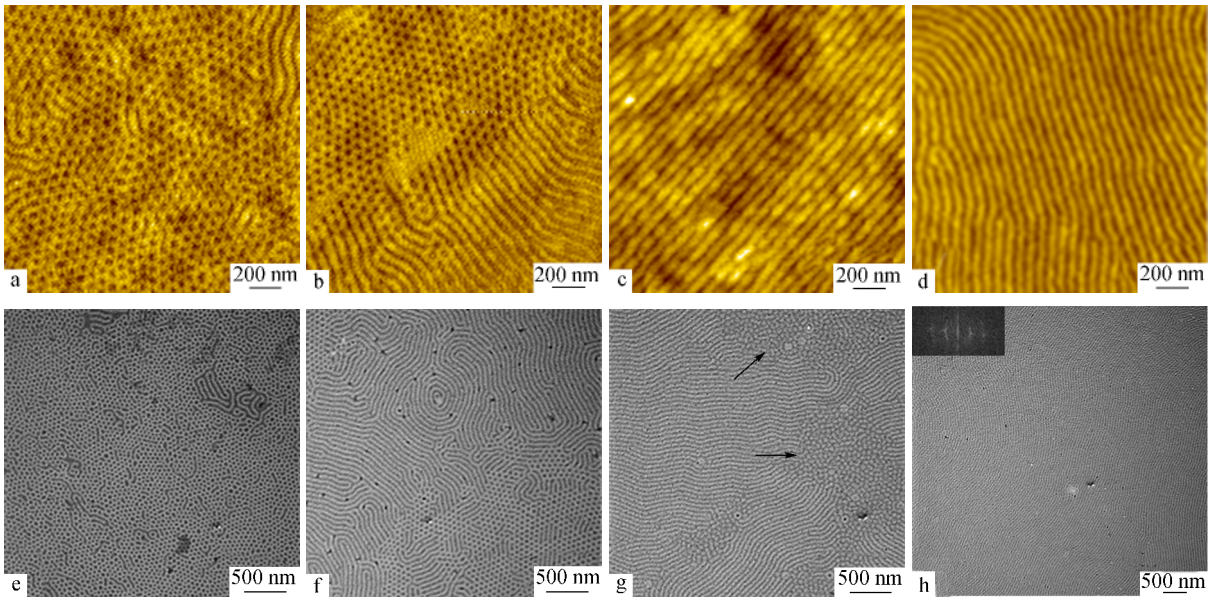


Fig. 1 Representative AFM (a – d) and TEM (e – h) images of PS-*b*-P4VP thin film with film thickness of 35 nm after annealing in DMF vapor at 60 ℃ for 0.5 h (a, e), 1 h (b, f), 2 h (c, g,h) and 5 h (d) (The inset of Fig. 1(h) shows the FFT pattern of the image.)

剂,但是择优亲和 P4VP,使得 P4VP 的溶胀程度比 PS 更大,当退火时间足够长时,含量少的组分 P4VP 的有效体积分数增加,此时当溶剂快速挥发掉时,去溶剂化使得高分子链快速失去运动能力,薄膜保留了此时溶胀薄膜中的相形貌,即溶胀薄膜中形成了以 PS 为分散相的反转柱状相结构. 而在退火时间较短时,由于 DMF 的弱挥发性,薄膜尚未达到足够的溶胀程度,溶剂化效应还不足以引起薄膜相结构的反转,因此只能形成正常相的结构.

以上结果表明随着退火时间的变化,体系经历了从正常相到反转相结构的系列转变,而这种形貌的变化只与退火时间,也就是薄膜溶胀程度有关. 由于薄膜经退火 2 h 后,薄膜形貌基本不再发生变化,因此在下节研究溶剂去除速度对于薄膜相形貌的影响时,将薄膜在 DMF 中退火的时间固定在 2 h,然后在此基础上控制溶胀薄膜中 DMF 的挥发速度.

2.2　溶剂挥发速度的影响

为了研究溶剂退火第二阶段中溶剂去除速度对于薄膜相形貌的影响,在退火装置 A 的基础上进行了改进,在密闭的退火装置上连接了不同直径的玻璃管(示意图 1(b)),对应不同的溶剂去除速度. 在退火第一阶段将玻璃管密封以保证体系的饱和蒸汽压,将薄膜在 60 ℃条件下 DMF 的饱和蒸汽压中退火 2 h,随后将封口打开以调节退火后期溶剂的去除速度(R_a ~ R_f). 图 2 给出了 DMF 蒸汽退火 2 h 后,溶胀薄膜在不同溶剂去除速度下的相结构,随着溶剂去除速度的逐渐变慢,薄膜中的相形貌确实发生了明显的改变. 当溶剂快速去除时(R_a),薄膜中形成的是以 PS 为分散相的柱状相,这与前面利用装置 A,退火2 h后溶胀薄膜快速去除溶剂的结果一致; 当溶剂去除速度降为 R_b时,薄膜中小部分区域开始出现类似环状的形貌(图 2(b)); 当进一步降低 DMF 的去除速度至 R_c时,薄膜大部分区域都呈现环状形貌,只保留了少量的弯曲短柱; DMF 去除速度进一步降低时(去除速度为 R_d、R_e、R_f时),纳米薄膜的不稳定性会导致去润湿的发生,如图 2(d) ~2(f); 在 DMF 的去除速度为 R_d时,在去润湿形成的岛状结构上形成的是以环状形貌为主的相结构,岛的边缘由于膜厚的过渡而形成了柱状相的结构,岛下是一层平坦的共聚物分子刷; 在 DMF 的去除速度为 R_e时,在岛上形成的相结构是由环状形貌,少量短柱,以及无序的片层结构组成; 而在 DMF 挥发速度极慢时(R_f),岛上的柱状结构会完全消失并形成均一的片层结构,同样的在片层的周围会形成柱状相结构. 总之我们的实验结果证实了在退火后期,溶胀薄膜的溶剂去除速度确实决定了薄膜最终的相形貌,不仅如此通过调控溶剂的去除速度,我们还得到了规整排列的环状结构(图 2(c)),而这种环状结构在前面研究随时

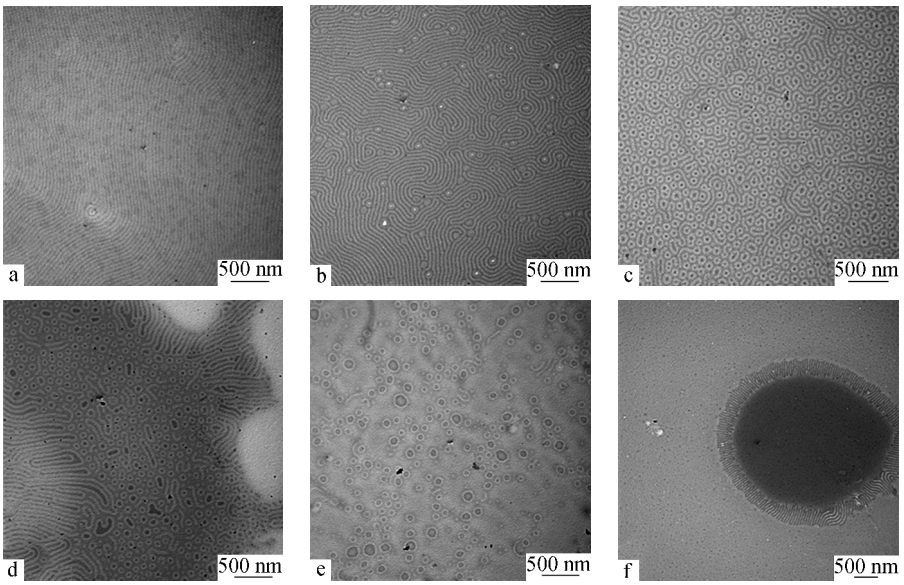


Fig. 2　Representative TEM images of PS-*b*-P4VP thin films with film thickness of 35 nm after annealing in DMF vapor at 60 ℃ for 2 h followed by different solvent removal rates: R_a(a), R_b(b), R_c(c), R_d(d), R_e(e) and R_f(f)

间变化的退火过程时是没有出现的(图 1),因此应该是由溶剂的去除速度诱导形成的一种相结构.

进一步分析环状结构的形成过程,我们发现当挥发速度为 R_b 时,薄膜中同时存在一些正在环化的弯曲柱(图 3(a) 中黑色箭头),完整独立的环状结构(图 3(a) 中白色箭头) 以及一些末端连接环的柱(图 3(a) 中黑色虚线箭头),经测量,PS 柱的周期为(54 ± 1) nm,PS 柱的直径为(40 ± 1) nm,PS 环的直径为(40 ± 2) nm,PS 柱的直径和 PS 环的环径相同,推测环可能是由柱弯曲而形成的,当去溶剂速度为 R_c 时,我们在大面积形成环状结构的薄膜中也发现了一些末端弯曲的柱,和末端连接环的柱(图 3(b) 中黑色箭头),这进一步证实了我们的推论,环状结构很可能是由柱弯曲融合形成的. 我们认为在溶剂退火后期,随着溶剂的挥发 DMF 在薄膜中体积分数将减小,使得由于溶剂择优亲和 P4VP 而引起的体积反转效应将被削弱,同时由于溶剂的挥发速度较慢,使得薄膜中高分子链仍然具有一定的运动能力和足够的时间进行调整,原本在良溶剂中呈现伸展状态的 P4VP 分子链随着溶剂的挥发会收缩聚集,伴随着 P4VP 相区的体积收缩,这种连续相的体积收缩引起薄膜中柱的弯曲和成环. 我们认为在此过程中薄膜中环的形成和 Gong 等在浇铸成膜过程中发现的环状形貌的形成机理不同,Gong 等认为在浇铸成膜过程中环的形成是由于薄膜中球状相结构在溶剂挥发带来的剪切场中融合而成[16]. 而这里随着 DMF 挥发速度进一步减缓时,分子链有更加充分的时间调节运动,使得收缩效应更加明显,导致薄膜中大部分区域出现环状形貌. 当 DMF 挥发速度进一步减缓时(R_e),在表面能最低的驱动下(γ_{PS} = 45.5 mJ/m^2,γ_{P4VP} = 50.0 mJ/m^2)[24],薄膜中的 PS 会被 DMF 牵引到薄膜的表面,导致薄膜中柱状相结构的破坏,并形成片层结构(图2(e)),当挥发速度非常缓慢的时候(R_f),会完全形成片层结构,没有残留的柱状相(图 2(f)). 图 4 给出了这类岛状结构的原子力图,进一步证明了在岛状结构上的平坦结构应为片层结构,岛和基底的高度差为(28 ± 1) nm,和柱状相周期(54 ± 1) nm的一半接近,此时形成的岛是由半个周期的嵌段共聚物片层组成的.

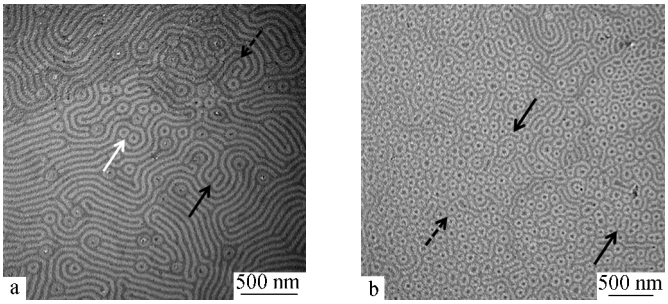


Fig. 3 TEM images of nanorings formed at R_b and R_c

The black arrows illuminate the formation of ring shaped morphology.

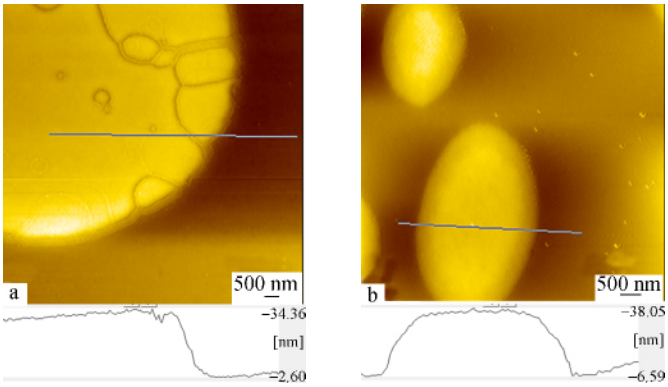


Fig. 4 AFM height images and corresponding cross section profile of PS-*b*-P4VP thin films with film thickness of 35 nm after annealing in DMF at 60 ℃ for 2 h followed by different solvent removal rates: R_e(a) and R_f(b)

2.3　膜厚的影响

在溶剂退火过程中,膜厚也会对薄膜中的相形貌产生影响[27],因此我们还同时研究了不同厚度的薄膜在溶剂退火后期溶剂去除速度对于相形貌的影响. 图 5 展示了当初始薄膜厚度增加到 55 nm 时,在 DMF 蒸汽退火 2 h 后,溶胀薄膜在不同溶剂去除速度下的相结构,在溶剂快速去除的条件下,我们发现薄膜中并没有形成以 PS 为分散相的反转相结构,而是形成了 P4VP 为分散相的球和短柱混合的相形貌(图 5(a)). 这是由于当膜厚增加时,薄膜的平衡溶胀程度会降低,那么由于溶剂效应引起的体积增加效应就会被削弱,薄膜中只能形成正常的相结构. 即使当我们降低薄膜中溶剂的去除速度时,薄膜中的相形貌也并没有大的改变,仍然是 P4VP 为分散相的球和短柱的混合结构(图 5(b)),上述结果表明当薄膜厚度增加时,溶剂的去除速度对溶胀薄膜最终的形貌几乎没有影响,这可能是由于对于较厚的薄膜来说,在相同的退火条件下,薄膜的溶胀程度较低,溶剂择优亲和 P4VP 而引起的体积反转效应被削弱,因而当我们改变 DMF 的挥发速度时,薄膜中相形貌变化不明显.

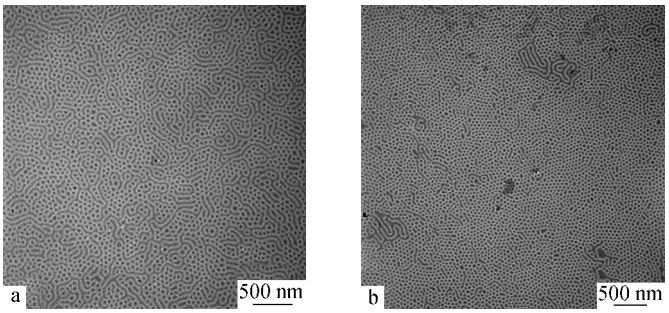


Fig. 5　TEM images of PS-*b*-P4VP thin films with film thickness of 55 nm after annealing in DMF at 60 ℃ for 2 h and followed by different solvent removal rates: (a) R_a and (b) R_c

3　结论

溶剂退火后期溶剂去除速度会对薄膜相形貌产生影响,在相同的退火条件下,只改变溶胀薄膜后期溶剂的去除速度可以显著的改变薄膜中的相形貌,薄膜中的相行为表现出了显著的动力学依赖性. 在 DMF 蒸汽环境中对 PS-*b*-P4VP 薄膜进行退火 2 h 后,在较快的溶剂去除速度下,迅速的去溶剂化使得高分子链快速失去运动能力,薄膜中保留了溶胀状态下的相形貌,形成了反转的柱状相结构,当我们降低溶剂的去除速度时,相当于赋予了薄膜中高分子链更长的调整时间来适应溶剂场的变化,择优亲和溶剂的挥发会导致连续相体积的收缩,并进一步引起柱的弯曲连接,进而得到了大面积环状相结构,这种通过常规退火手段难以得到的环状相形貌强烈依赖于溶剂的去除速度和薄膜厚度,当溶剂去除速度很缓慢时,在表面能最小的驱动下,薄膜中会形成平躺片层的结构. 从热力学角度来看,当溶剂挥发时溶剂化效应会被削弱,高分子链原本所处的平衡状态被破坏,导致高分子链重新排布以适应新的溶剂场,从动力学角度来看,溶剂挥发的速度快慢将决定高分子链运动和调整时间的长短,最终导致了在不同溶剂去除速度下,薄膜中呈现了迥异的相形貌. 通过对溶剂退火过程中薄膜中相形貌形成动力学过程影响的研究,可以加深我们对于高分子体系自组装本质的认识,而且通过对组装动力学过程的调控,可以得到更加丰富的嵌段共聚物薄膜非平衡态相形貌.

REFERENCES

1　Ghoshal T, Senthamaraikannan R, Shaw M T, Holmes J D, Morris M A. Nanoscale, 2012, 4: 7743 ~ 7750
2　Kim S Y, Gwyther J, Manners I, Chaikin P M, Register R A. Adv Mater, 2014, 26: 791 ~ 795
3　Chai J, Buriak J M. Acs Nano, 2008, 2: 489 ~ 501
4　Liu Z, Huang H, He T. Small, 2013, 9: 505 ~ 10
5　Ghoshal T, Maity T, Godsell J F, Roy S, Morris M A. Adv Mater, 2012, 24: 2390 ~ 2397

6 Kim Y,Kim Y,Han H,Jesse S,Hyun S,Lee W,Kalinin S V,Kim J K. J Mater Chem C,2013,1:5299 ~ 5302
7 Huang J H,Grater S V,Corbellinl F,Rinck S,Bock E,Kemkemer R,Kessler H,Ding J D,Spatz J P. Nano Lett,2009,9:1111 ~ 1116
8 Matsusaki M,Omichi M,Kadowaki K,Kim B H,Kim S O,Maruyama I,Akashi M. Chem Commun,2010,46:1911 ~ 1913
9 Park S,Lee D H,Xu J,Kim B,Hong S W,Jeong U,Xu T,Russell T P. Science,2009,323:1030 ~ 1033
10 Radjabian M,Abetz V. Adv Mater,2014,27:352 ~ 355
11 Peinemann K V,Abetz V,Simon P F W. Nat Mater,2007,6:992 ~ 996
12 Kim G,Libera M. Macromolecules,1998,31:2569 ~ 2577
13 Phillip W A,Hillmyer M A,Cussler E L. Macromolecules,2010,43:7763 ~ 7770
14 Huang H Y,Hu Z J,Chen Y Z,Zhang F J,Gong Y M,He T B,Wu C. Macromolecules,2004,37:6523 ~ 6530
15 Huang H Y,Zhang F J,Hu Z J,Du B Y,He T B,Lee F K,Wang Y J,Tsui O K C. Macromolecules,2003,36:4084 ~ 4092
16 Gong Y M,Hu Z J,Chen Y Z,Huang H Y,He T B. Langmuir,2005,21:11870 ~ 11877
17 Gong Yumei(宫玉梅),He Tianbai(何天白). Polym Bull(高分子通报),2009,(5):1 ~ 12
18 Sinturel C,Vayer M,Morris M,Hillmyer M A. Macromolecules,2013,46:5399 ~ 5415
19 Paik M Y,Bosworth J K,Smilges D M,Schwartz E L,Andre X,Ober C K. Macromolecules,2010,43:4253 ~ 4260
20 Jin C,Murphy J N,Harris K D,Buriak J M. Acs Nano,2014,8:3979 ~ 3991
21 Kim J M,Kim Y,Park W I,Hur Y H,Jeong J W,Sim D M,Baek K M,Lee J H,Kim M J,Jung Y S. Adv Funct Mater,2014,25:306 ~ 315
22 Albert J N L,Young W S,Lewis R L,Bogart T D,Smith J R,Epps T H. Acs Nano,2012,6:459 ~ 466
23 Gu X,Gunkel I,Hexemer A,Gu W,Russell T P. Adv Mater,2014,26:273 ~ 281
24 Baruth A,Seo M,Lin C H,Walster K,Shankar A,Hillmyer M A,Leighton C. ACS Appl Mater Interfaces,2014,6:13770 ~ 13781
25 Ishizu K. Prog Polym Sci,1998,23:1383 ~ 1408
26 Sohn B H,Seo B W,Yoo S I,Zin W C. Langmuir,2002,18:10505 ~ 10508
27 Knoll A,Horvat A,Lyakhova K,Krausch G,Sevink G,Zvelindovsky A,Magerle R. Phys Rev Lett,2002,89:035501-1 ~ 4

Effect of Solvent Removal Rate on the Morphology of Solvent Vapor Annealed Block Copolymer Thin Films

Tong-xin Chang[1,2], Hai-feng Zhao[2,3], Hai-ying Huang[1,2*], Tian-bai He[1,2*]

([1] *State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun* 130022)

([2] *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049)

([3] *Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun* 130022)

Abstract The influence of solvent removal rate on the morphology of DMF annealed cylinder-forming poly-(styrene-block-4-vinylpyridine) (PS-*b*-P4VP) thin films with different thickness is investigated by atomic force microscopy (AFM) and transmission electron microscopy (TEM). It is found that the final film morphology can be effectively modulated by controlling the solvent removal rate of the swollen film. When the film thickness was 35 nm, under fast solvent removal rate, long range ordered inverted parallel PS cylinders were obtained, as solvent removal rate decreased, the ring-shaped PS nanostructure formed in the whole film, and finally slow solvent removal rate resulted in terrace lamella morphology. Such morphological transformation is mainly due to kinetic effect and preferential affinity of annealing solvent for the minority block, which brings remarkable solvation effect. The unique ring-shaped morphology is caused by the shrinkage of the continuous P4VP phase and bending of the PS cylinders. While when the film thickness was 55 nm, only P4VP cylinder morphology was obtained under the same annealing condition and solvent removal rate. We consider that the low swollen rate will reduce solvation effect when the film is thick, in the mean time the effect of solvent removal rate on the final morphology is weakened.

Keywords Block copolymer, Solvent annealing, Solvent removal rate, Phase morphology, Ring morphology

* Corresponding authors: Hai-ying Huang, E-mail: hyhuang@ciac.ac.cn
Tian-bai He, E-mail: tbhe@ciac.ac.cn