

Анализ структуры пленок блок-сополимеров методом атомно-силовой микроскопии

Е. А. Меньшиков^а, А. В. Большакова, И. В. Яминский

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики полимеров и кристаллов. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.
E-mail: ^а emenshikov@gmail.com*

Исследована структура тонких пленок полистирол–полиметилакрилат–полистирол (СМАС) три-блок-сополимера. Разработаны универсальные алгоритмы анализа изображений тонких пленок блок-сополимеров, полученных методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

PACS: 68.35.bm.

Ключевые слова: блок-сополимеры, тонкие пленки, атомно-силовая микроскопия (АСМ).

Статья поступила 18.04.2008, подписана в печать 16.05.2008.

Введение

В настоящее время изучению процессов микрофазового расслоения в тонких пленках блок-сополимеров, уделяется пристальное внимание, поскольку использование пленок блок-сополимеров предоставляет широкие возможности для создания наноматериалов.

Блок-сополимеры состоят из двух или более полимерных цепей (блоков) разного химического состава, соединенных ковалентной связью. Особый интерес представляют случаи, когда составные блоки проявляют сильную несовместимость друг с другом: взаимодействие между звеньями различных блоков невыгодно по сравнению с взаимодействием одноименных звеньев. Несовместимость приводит к тому, что в системе происходит микрофазовое расслоение — блоки сегрегируют, образуя индивидуальные фазы, в расположении которых имеется определенный порядок.

Микрофазовое расслоение в пленках дает широкие возможности для создания наномембран. Подвергая пленки сополимеров физической или химической обработке, возможно удаление одной из фаз с образованием мембран, содержащих сферические или цилиндрические поры [1, 2]. Заполнение цилиндрических пор ферромагнитным материалом позволяет получить магнитные носители информации ультравысокой плотности, а также нанопровода [3, 4]. Заполнение мембран на основе блок-сополимеров проводящими полимерами, такими как полианилин [5, 6], полипиррол [7] или политиофен [8], позволяет создавать электропроводящие композиционные материалы. Введение в мембраны специфических антигенов дает возможность использовать их в качестве биосенсоров [9]. В порах внутри пленок блок-сополимеров можно осуществлять синтез наночастиц [10].

Для получения наноматериалов с заданными свойствами необходимо знать статистические значения параметров получаемых пленок: толщины, периода ламеллярной структуры, размера доменов. Имеющиеся в настоящее время методики обработки изображений [11, 12] атомно-силовой микроскопии (АСМ) не позволяют производить обработку большого числа измерений для получения статистических характеристик исследуемых материалов. Более того, значения параметров микрофазового расслоения, получаемые различными методами расчета, сильно расходятся. Таким образом, возникает необходимость создания универсальных алгоритмов анализа структуры пленок блок-сополимеров.

Методика эксперимента

В работе исследовались пленки триблок-сополимера полистирол–полиметилакрилат–полистирол.

Для получения макромолекул использовался метод псевдоживой радикальной полимеризации. Использовались две серии образцов $M_n = 75000$, [ПС] : [ПМА] = 1 : 2, и $M_n = 30000$, [ПС] : [ПМА] = 1 : 1. Значение полидисперсности $1.4 \div 1.5$.

Тонкие пленки были изготовлены из 1%-ного раствора полимера в хлороформе методом прямой адсорбции на свежеосколотой слюде. Испарение растворителя производилось в насыщенных парах хлороформа для получения равновесных конформаций микрофазового расслоения.

Атомно-силовая микроскопия производилась на Наноскопе-3а (Digital Instruments, Санта-Барбара, США). Данные АСМ обрабатывались с помощью программного обеспечения «Фемтоскан Онлайн» (Центр перспективных технологий, Москва) [13].

Атомно-силовой микроскоп может работать в нескольких режимах сканирования. Наиболее распространенными из них являются контактный и полуконтактный (резонансный). В контактном режиме «мягкие материалы» могут увлекаться сканирующим острием, поверхность таких материалов может модифицироваться зондом во время сканирования, в результате чего получить их изображение не удастся. В полуконтактном режиме силовое воздействие иглы на образец существенно меньше, чем в контактном. Это позволяет получать устойчивые изображения.

Для выявления оптимального режима исследования проверяли, изменяет ли морфологию пленок процесс сканирования в контактном и резонансном режимах. Для этого проводили сканирование на области образца размером 5×5 мкм, а затем на области большего размера, включающей ранее исследованную область. В контактном режиме сканирования морфология пленок менялась. На рис. 1, а, б показано характерное «размазывание» области первичного сканирования. В полуконтактном режиме изменения морфологии не наблюдалось (рис. 1, в, г), поэтому все дальнейшие исследования проводились с его использованием.

В резонансном режиме сканирования АСМ зонд под действием вынуждающей силы колеблется на резонансной частоте с заданной амплитудой A_0 (начальная амплитуда). При приближении зонда к исследуемой поверхности амплитуда колебаний уменьшается.

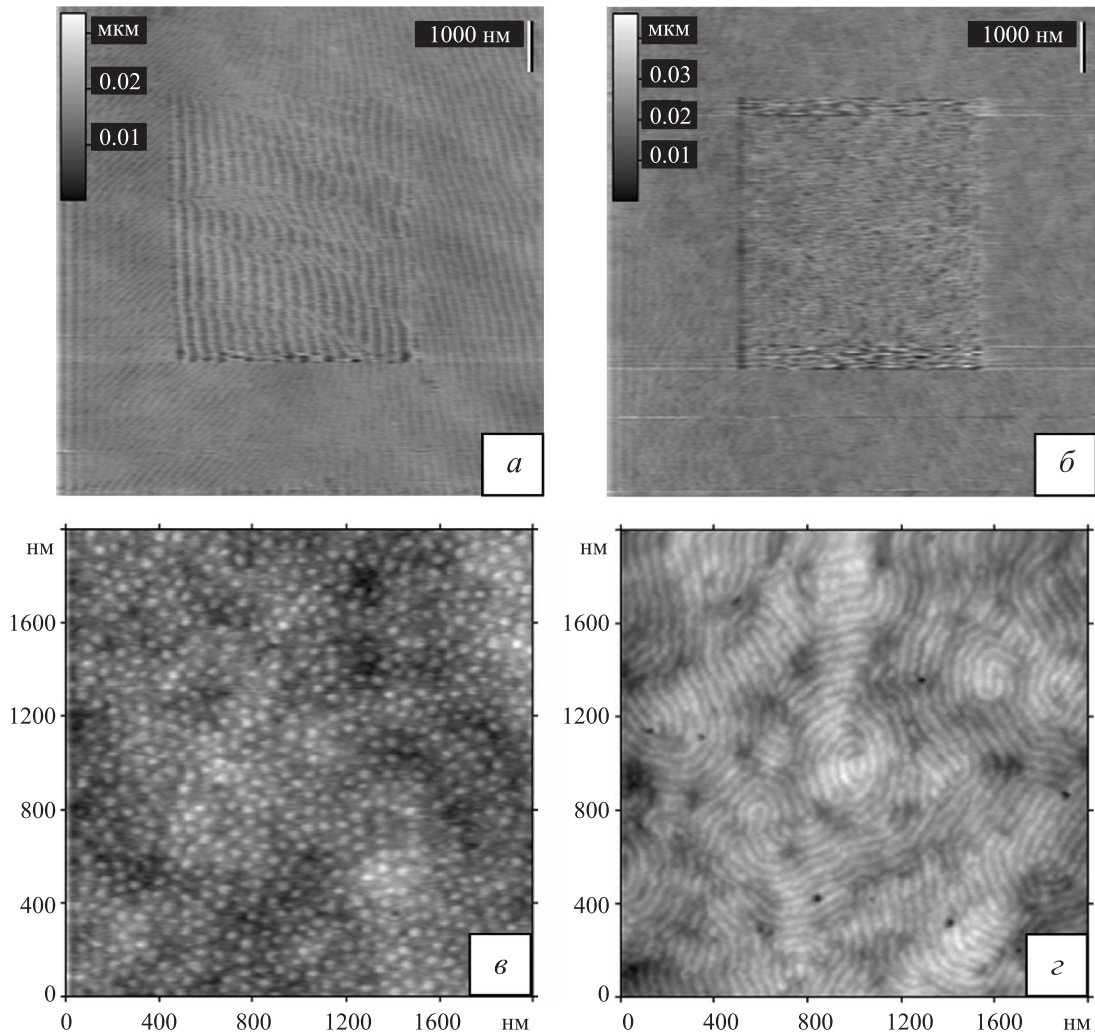


Рис. 1. АСМ-изображения пленок СМАС при [ПС] : [ПМА] = 1 : 2 (слева) и [ПС] : [ПМА] = 1 : 1 (справа); а, б — изменение морфологии при контактном режиме сканирования, в, г — изображения доменной и ламеллярной структур МФР в пленках СМАС, полученные в полуконтактном режиме сканирования

При перемещении зонда вдоль поверхности в процессе сканирования система обратной связи удерживает амплитуду колебаний зонда на заданной величине A (рабочая амплитуда), т.е. траектория зонда повторяет рельеф исследуемой поверхности. Чем меньше отношение $S = A/A_0$, тем больше сила воздействия зонда на исследуемый образец. В работе [14] показано, что рельеф пленок блок-сополимеров, получаемый на АСМ-изображениях, обусловлен различными деформациями фаз при одинаковом силовом воздействии иглы на пленки в процессе сканирования. В связи с этим была введена величина контраста фаз ΔH , равная разности деформаций различных фаз при одинаковом силовом воздействии иглы. Для выявления параметров сканирования, при которых контраст максимален, проведено сканирование поверхности образца в резонансном режиме АСМ с различными значениями параметра сканирования S . На рис. 2 показаны полученные зависимости контраста от силового воздействия. При увеличении силового воздействия контраст растет и в области $S = 0.70 \pm 0.05$ достигает максимального значения. Дальнейшее увеличение силового воздействия приводит к уменьшению контраста. Для образцов с относительными концентрациями звеньев [ПС] : [ПМА] = 1 : 2 обнаружен эффект размытия структуры микрофазового расслоения при длительном

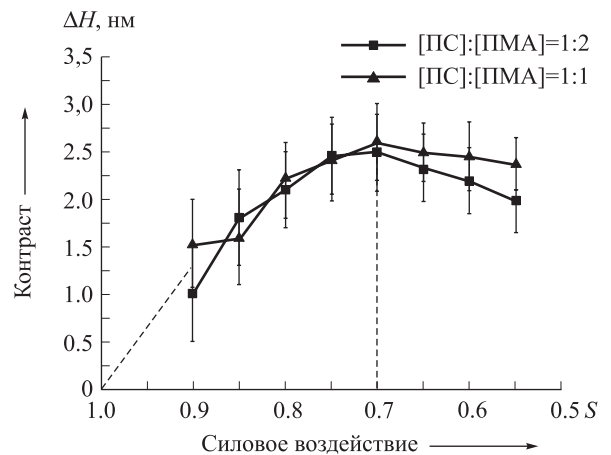


Рис. 2. Зависимость контраста фаз ΔH от силового воздействия кантилевера на поверхность пленок СМАС в процессе сканирования при [ПС] : [ПМА] = 1 : 2 и [ПС] : [ПМА] = 1 : 1

сканировании в резонансном режиме с параметром $S = 0.65 \pm 0.05$. При сканировании пленок с относительными концентрациями звеньев [ПС] : [ПМА] = 1 : 1

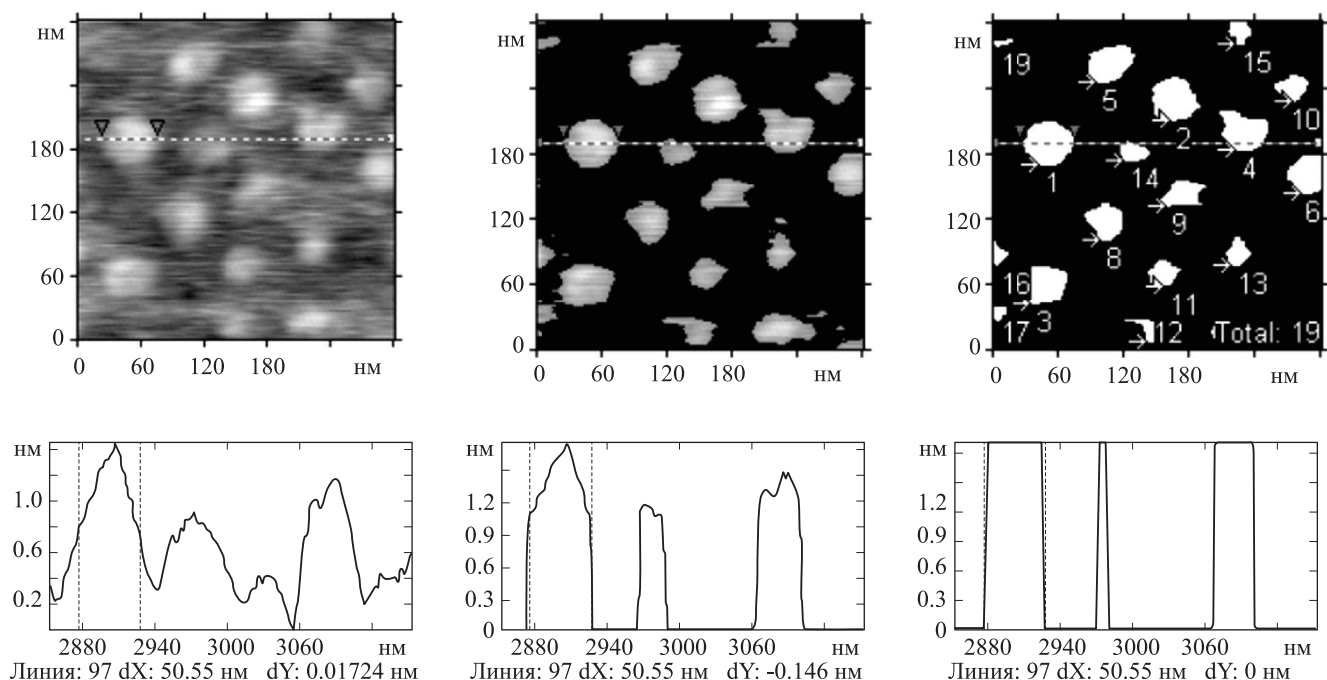


Рис. 3. Стадии разделения АСМ-изображения доменной структуры пленок СМАС при $[PC] : [PMA] = 1 : 2$ на области различных фаз. Изменение топографической карты (вверху) и поперечного сечения (внизу) при последовательных заменах областей выше и ниже выбранного уровня разделения фаз на минимум и максимум высоты соответственно

размытия структуры при $S = 0.65 \pm 0.05$ не происходило. Таким образом, в качестве оптимального параметра сканирования был выбран параметр $S = 0.70 \pm 0.05$.

Результаты и их обсуждение

Получены АСМ-изображения морфологии тонких пленок СМАС. В пленках $[PC] : [PMA] = 1 : 2$ наблюдается доменная структура микрофазового расслоения (рис. 1, в). В пленках $[PC] : [PMA] = 1 : 1$ наблюдается ламеллярная структура (рис. 1, г).

Для получения статистических характеристик изучаемых пленок необходимо было разработать универсальные алгоритмы анализа доменной и ламеллярной структур пленок блок-сополимеров, основанные на обработке большого числа измерений. Рассмотрим анализ каждой из структур микрофазового расслоения отдельно.

Анализ доменной структуры

При анализе доменной структуры важной характеристикой является средний статический размер доменов. Поскольку контраст обусловлен различными деформациями фаз, то было предложено использовать разделение фаз по высоте. Выбирали уровень, относительно которого все области ниже данного уровня считались «мягкой» фазой полиметилакрилата и заменялись нулем высоты, а все области выше — соответственно твердой фазой полистирола и заменяли максимальным уровнем высоты (рис. 3). Однако наличие неровности поверхности пленки (макрорельеф) наряду с картиной МФР не позволяло выбрать единый уровень для разделения фаз. Для устранения макрорельефа использовали обработку фурье-спектра АСМ-изображений. Гармоники низкой частоты, соответствующие макрорельефу, обнуляли, а высокой, образующие картину МФР, оставляли без изменений.

Затем, используя программное обеспечение «Фемтоскан Онлайн», получали массив площадей доменов. В предположении сферической симметрии доменов рассчитывали диаметры доменов. По построенной гистограмме размеров доменов и статистической кривой нормального распределения рассчитывали средний размер доменов и его дисперсию (рис. 4). Средний размер доменов для СМАС ($[PC] : [PMA] = 1 : 2$) составил $d = 25 \pm 10$ нм.

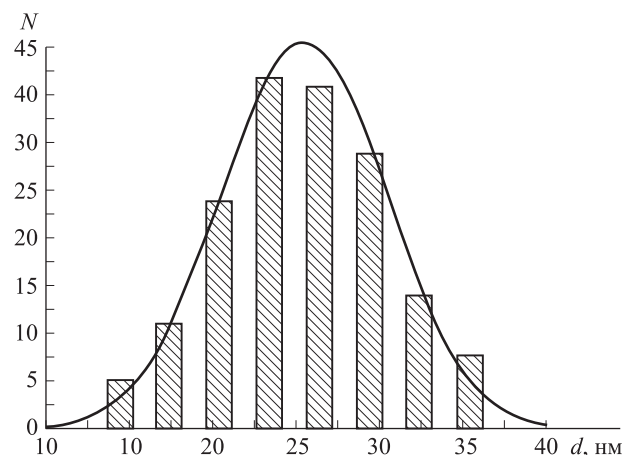


Рис. 4. Гистограмма размеров доменов СМАС при $[PC] : [PMA] = 1 : 2$. Средний размер доменов $d = 25 \pm 10$ нм

Анализ ламеллярной структуры

Важными параметрами ламеллярной структуры являются ее период, направление ориентации ламелей и степень их упорядоченности.

Поперечное сечение АСМ-изображения ламеллярной структуры представляет собой периодическую кривую. Рассмотрение фурье-образа позволяет выделить гармоники низкой частоты, образующие макрорельеф, и гармонику, образующую ламеллярную структуру. Измеряя частоту последней, можно получить период ламеллярной структуры. Часто ламеллярная структура пленок блок-сополимеров не сохраняет свою ориентацию на масштабах, больших нескольких периодов ламеллярной структуры, что затрудняет проведение поперечного сечения для большого числа ламеллей.

Изучение двумерного фурье-образа АСМ-изображений позволяет избежать трудностей с выбором направления сечения перпендикулярного направлению ламеллей, а также получить информацию не только о периоде ламеллярной структуры, но и об ее ориентации.

В случае идеально строгой ориентации направления ламеллей вдоль выделенного направления гармоники, образующие картину микрофазового разделения, на Фурье-изображении будут образовывать две точки. На реальных АСМ-изображениях отклонения ламеллей от выделенного направления ориентации порождают дуги на Фурье-изображении (рис. 5).

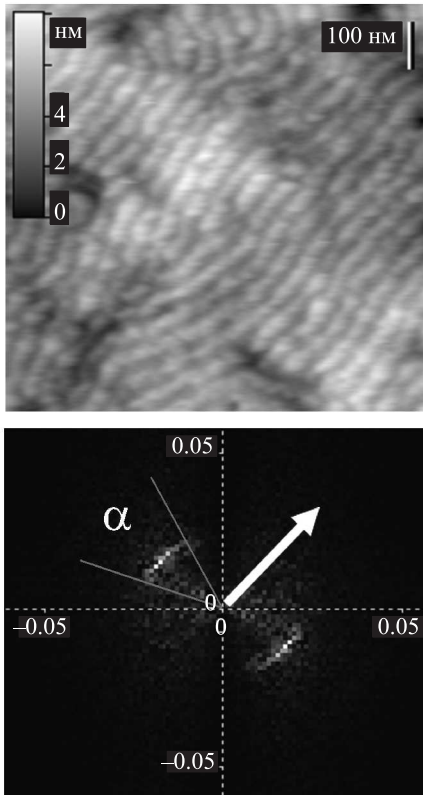


Рис. 5. АСМ-изображение ламеллярной структуры СМАС при [ПС] : [ПМА] = 1 : 1 и его фурье-образ (внизу). Белая стрелка на фурье-образе указывает главное направление ориентации ламеллей, α — величина угла, ограничивающего дуги, образованные гармониками ламеллярной структуры

Анализ двумерного фурье-образа получаемых изображений позволяет наиболее полно численно охарактеризовать ламеллярную структуру МФР. Радиус дуг определяет период ламеллярной структуры $D = 45 \pm 5$ нм. Ось симметрии, относительно которой расположены ду-

ги, определяет главное направление ориентации ламеллей (рис. 5). Также для численной характеристики степени ориентации ламеллей может быть введена величина $L = D\pi/\alpha$ — упорядоченность, где α — угол, ограничивающий дуги на фурье-образе. В идеальном случае строгой ориентации ламеллей $\alpha \rightarrow 0$, $L \rightarrow \infty$. На больших масштабах в реальных пленках ламеллярная структура теряет выделенное направление, и дуги на фурье-образе получаемого изображения переходят в окружности (рис. 6а). В этом случае упорядоченность L равна периоду ламеллярной структуры D ($\alpha \rightarrow \pi$, $L \rightarrow D$).

Особенности резонансного режима сканирования

В результате АСМ-исследования поверхности в резонансном режиме сканирования помимо топографии поверхности $Z(X, Y)$ можно получать карты сдвига фазы $\Phi_{\Delta\phi}(X, Y)$ и отклонения амплитуды $A_{\Delta A}(X, Y)$ колебаний зонда.

Карта $\Phi_{\Delta\phi}(X, Y)$ отображает сдвиг фаз между вынужденными колебаниями зонда и вынуждающей силой, под действием которой зонд совершает колебания. При отсутствии контакта с образцом зонд колеблется в резонансе, сдвиг фаз составляет $\pi/2$. При контакте зонда с образцом система выходит из резонанса, дополнительные упругие силы (отталкивания зонда и образца) уменьшают амплитуду колебаний и дают вклад в сдвиг фаз. Таким образом, $\Phi_{\Delta\phi}(X, Y)$ отображает баланс вязко-упругих свойств поверхности. Отклонения амплитуды $A_{\Delta A}(X, Y)$ отображают изменения реальной амплитуды колебаний зонда от рабочей амплитуды колебаний, поддерживаемой системой обратной связи. Одним из факторов, обуславливающих эти отклонения, являются деформации образца при силовом воздействии зонда в процессе сканирования. Чем больше деформации образца, тем больше отклонения от рабочей амплитуды. Таким образом, карты сдвига фазы $\Phi_{\Delta\phi}(X, Y)$ и отклонения амплитуды $A_{\Delta A}(X, Y)$ колебаний зонда могут отображать структуру микрофазового расслоения вследствие различных вязко-упругих свойств фаз.

Анализ $\Phi_{\Delta\phi}(X, Y)$ может быть полезен в случае, когда обе фазы имеют большие модули упругости, их деформации малы и разделение области изображения топографии по высоте оказывается проблематичным. Анализ $A_{\Delta A}(X, Y)$ может быть полезен, когда модули упругости фаз малы и сильно отличаются друг от друга по величине.

Задача выбора уровня раздела фаз при анализе доменной структуры на картах сдвига фазы $\Phi_{\Delta\phi}(X, Y)$ и отклонения амплитуды $A_{\Delta A}(X, Y)$ колебаний зонда упрощается ввиду отсутствия влияния макрорельефа исследуемой поверхности образца на эти изображения. Также ввиду отсутствия влияния макрорельефа фурье-образы $\Phi_{\Delta\phi}(X, Y)$ и $A_{\Delta A}(X, Y)$ имеют больший контраст, что упрощает анализ ламеллярной структуры (рис. 6, в, г).

Разработанные алгоритмы были применены к картам сдвига фазы $\Phi_{\Delta\phi}(X, Y)$ и отклонения амплитуды $A_{\Delta A}(X, Y)$ исследуемых образцов. Результаты совпали с результатами, полученными путем обработки топографических изображений.

Определение толщины пленок

Для определения толщины пленок использовали совмещенные АСМ-исследования в контактном и резонансном режимах сканирования. Контактный режим сканирования с большими силами сканирования использовался

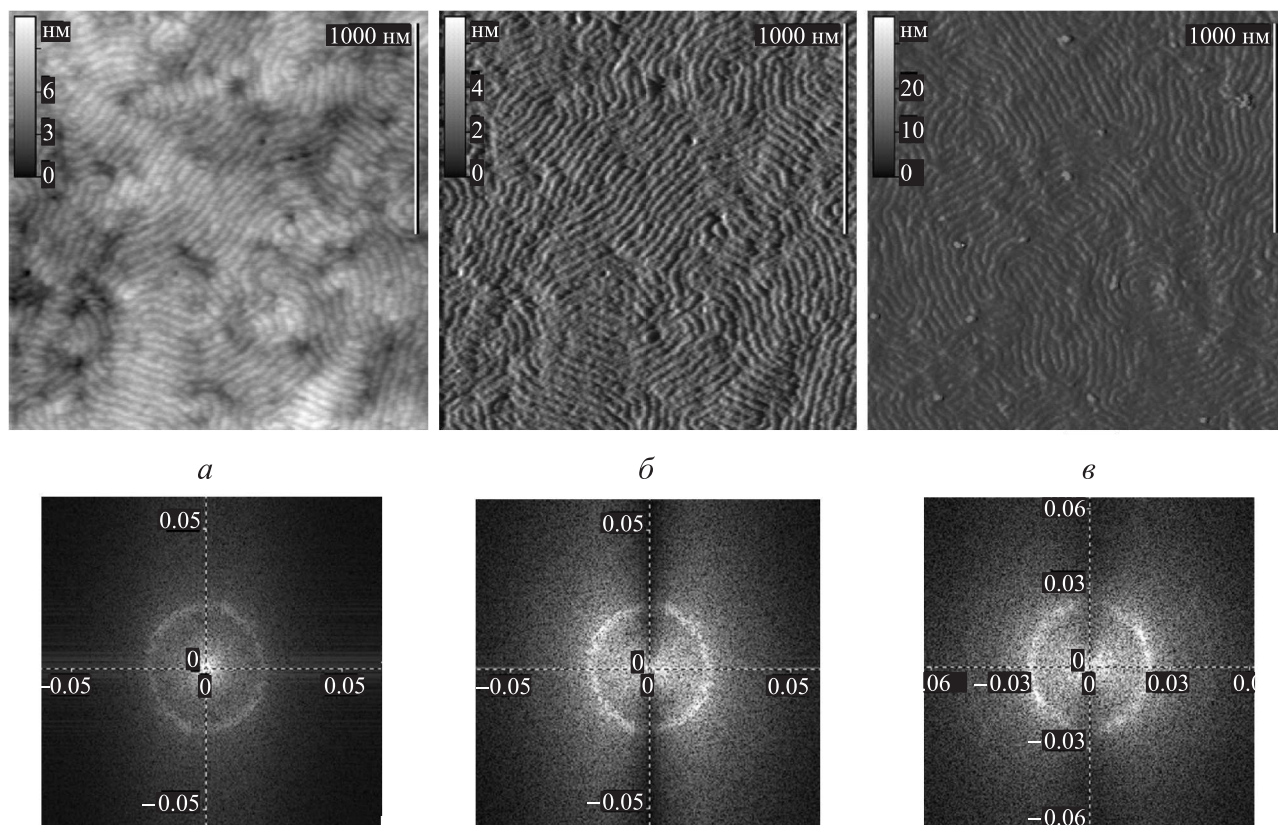


Рис. 6. АСМ-изображение топографии (а), карты отклонения амплитуды (б) и сдвига фазы (в) ламеллярной структуры СМАС при [ПС] : [ПМА] = 1 : 1 и их фурье-образы (внизу)

для удаления пленок блок-сополимера с поверхности слюды в области сканирования. Область удаления пленок составляла 1×1 мкм. Далее производили сканирование области образца 5×5 мкм, включающей область предыдущего сканирования в контактном режиме. Перепад высот между поверхностью пленки и очищенной поверхностью слюды позволил оценить толщину пленки. Для пленок с различными относительными концентрациями полистирола величины толщины оказались равны $H = 50 \pm 20$ нм.

Заключение

Описанные в настоящей работе алгоритмы позволяют получать статистические характеристики исследуемых материалов посредством обработки больших выборок, что дает возможность описывать общие свойства исследуемых материалов. Кроме того, алгоритмы анализа АСМ-изображений пленок блок-сополимеров, представленные в настоящей работе, являются универсальными и могут быть применены для обработки изображений в автоматическом режиме при помощи программного обеспечения, что позволит сильно сократить время получения статистических характеристик исследуемых материалов. С помощью описанных алгоритмов определены средний размер доменов полистирола ([ПС] : [ПМА] = 1 : 2), а также период ламеллярной структуры ([ПС] : [ПМА] = 1 : 1) в пленках триблок-сополимера полистирола-полиметилакрилата-полистирола.

Авторы выражают благодарность М.Ю. Заремскому за приготовление образцов СМАС.

Список литературы

1. Hayakawa T., Yokoyama H. // *Langmuir*. 2005. **21**. P. 10288.
2. Ho R-M., Tseng W-H., Fan H-W., Chiang Y-W. // *Polymer*. 2005. **46**. P. 9362.
3. Bal M., Ursache A., Tuominen M. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. **81**. P. 3479.
4. Darling S.B., Bader S.D. // *J. Mater. Chem.* 2005. **15**. P. 4189.
5. Сайфулина С.А., Ярышева Л.М. // *ВМС. Сер. А*. 1996. **38**, № 7. С. 1172.
6. Neoh K.G., Tay B.K. // *Polymer*. 2000. **41**. P. 9.
7. Singh S. // *Journal of Hazardous Materials*. 2007. **144**. P. 15.
8. Ballav N., Biswas M. // *Materials Science and Engineering*. 2006. **129**. P. 270.
9. Arora K., Prabhakar N. // *Biosensors and Bioelectronics*. 2007. **23**. P. 613.
10. Cohen R. // *Curr. Opin. Solid State Mater Sci.* 1999. **4**. P. 587.
11. Kuriyama K., Shimizu S., Eguchi K. // *Macromolecules*. 2003. **36**. P. 4976.
12. Leclere Ph., Lazzaroni R., Bredas J.L. // *Langmuir*. 1996. **12**. P. 4317.
13. www.nanoscopy.org
14. Knoll A., Magerle R., Krausch G. // *Macromolecules*. 2001. **34**. P. 4159.

Analysis of block-copolymer films structure by atomic force microscopy**E. A. Men'shikov, A. V. Bol'shakova, I. V. Yaminskii***Department of Polymer and Crystal Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.**E-mail: ^aemenshikov@gmail.com.*

The structures of thin films of the polystyrene–polymethylacrylate–polystyrene (SMAS) triblock copolymer were studied. An universal algorithm for analysis of the AFM images of thin block-copolymer films was developed.

PACS: 68.35.bm.

Keywords: block-copolymer, thin films, atomic-force microscopy (AFM).*Received 18 April 2008.*English version: *Moscow University Physics Bulletin* 2(2009).*Сведения об авторах*

1. Меньшиков Евгений Александрович — аспирант; тел.: 939-10-09, e-mail: emenshikov@gmail.com.
2. Большакова Анастасия Владимировна — к. ф.-м. н., ст. научн. сотр.; тел.: 939-10-09, e-mail: bolshakova@genebee.msu.ru.
3. Яминский Игорь Владимирович — д. ф.-м. н., профессор; тел.: 939-10-09, e-mail: yaminsky@nanoscopy.org.