

高分子薄膜表征技术

曾娴 杨朝晖 张晓华

Characterization tools for polymer thin films

Zeng Xian Yang Zhao-Hui Zhang Xiao-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 176801 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.176801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.176801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I17>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

用于 1053 nm 高功率脉冲激光的有序介孔减反射膜

Ordered mesoporous antireflective films for 1053 nm high power pulse laser

物理学报.2012, 61(20): 206802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.206802>

射频功率对辉光聚合物薄膜结构与光学性质的影响

Influence of radio frequency power on the structure and optical properties of glow discharge polymer films

物理学报.2012, 61(10): 106804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.106804>

点缺陷对表面生长动力学标度行为的影响

The effects of point-defects on the dynamic scaling of growing surfaces

物理学报.2012, 61(8): 086801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.086801>

镶嵌正方晶格上 Gauss 模型的相图

The phase diagram of the Gauss model on a decorated square lattice

物理学报.2012, 61(8): 086802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.086802>

专题: 软物质研究进展

高分子薄膜表征技术*

曾娴¹⁾ 杨朝晖^{1)2)†} 张晓华^{1)2)‡}

1) (苏州大学, 软凝聚态物理及交叉研究中心, 苏州 215006)

2) (苏州大学, 物理与光电·能源学部, 苏州 215006)

(2016年5月20日收到; 2016年7月6日收到修改稿)

随着纳米技术在微电子、生物医药、能源等领域的快速发展, 如何在纳米尺度构筑性能稳定、性质均一的多功能纳米器件已成为纳米科技领域最具有挑战性的前沿技术之一. 具有广泛应用前景的高分子薄膜的制备、性质以及应用研究一直以来都受到学术界与工业界的高度关注对高分子薄膜的内部结构、表面形貌、机械性能、电化学性能等的检测一直是高分子领域的主要研究热点之一. 本文综述了高分子薄膜的测试方法, 包括原子力显微镜、电子显微镜、X 光散射、中子散射、椭圆偏振光等表征技术.

关键词: 高分子薄膜, 纳米, 表征技术

PACS: 68.35.bm, 68.35.Ct, 68.35.Rh

DOI: 10.7498/aps.65.176801

1 引言

高分子薄膜一般是指以高分子聚合物为原材料, 通过浇筑、拉伸、浸渍、旋涂或者沉积等手段制备获得的薄膜材料, 可广泛应用于水处理、电子显示 (有机发光器件)、分离提纯、表面涂层、黏结剂、微电子保护封装、机械润滑等领域.

为了提高器件的性能及使用效率, 功能材料通常需要进一步小型化甚至微型化. 因此高分子薄膜的厚度也从最初的微米级别逐渐缩小到纳米级别. 对于高分子材料而言, 当薄膜厚度处于几纳米至几百纳米范围时被统称作高分子薄膜材料. 研究表明, 当高分子薄膜材料的尺寸达到纳米尺度时, 会表现出与本体高分子材料截然不同的特性^[1,2]. 尤其是当高分子薄膜的厚度达到与该分子的尺寸 (2—50 nm) 相当时, 高分子薄膜的很多物理性质比如玻璃化转变温度、链段迁移率以及薄膜机械性能等都会发生很大的改变^[3-10]. 目前, 研究受限环境下高分子薄膜的物理特性已经引起了众多科研人员的兴趣. 而如何测量纳米尺度下高分子薄膜的物

理特性也成为高分子薄膜领域的研究热点之一.

传统的线型非晶相高分子材料, 主要存在三种不同的物理状态: 玻璃态, 高弹态和黏流态. 坚硬的工程塑料常温时处于玻璃态, 其链段运动能力弱, 具有很高的机械强度与模量; 弹性橡胶室温时则处于高弹态, 此时链段运动能力增强, 具有记忆形变的特性; 而当温度高于熔融温度时, 高分子链段运动能力最强, 高分子呈黏流态, 具有与液体一样的流动特性. 决定高分子链段运动能力的强弱除了高分子本身的性质外, 温度以及其他外场 (如电场、剪切场等) 也是影响其运动能力的重要因素^[11,12].

本体高分子材料的物理性质主要包括高分子形态、机械性能、溶液流变性质、结晶、以及扩散运动特性等. 对于高分子薄膜而言, 研究受限环境下高分子链段的运动特性是目前高分子物理领域的重要课题之一. 众所周知, 玻璃化转变温度是衡量高分子链段运动能力的重要动力学参数之一. 高分子发生玻璃化转变时, 高分子材料的众多物理性质, 如热膨胀系数、热容、力学性质等都会发生明显

* 国家自然科学基金 (批准号: 21274103, 21204059) 和 2013 年江苏省“创新团队计划”资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yangzhaohui@suda.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: zhangxiaohua@suda.edu.cn

的改变,而这些性质的变化将会直接影响高分子材料的加工性能与应用.

对于本体高分子材料,人们可以通过测量发生玻璃化转变时物理参数的变化来获得高分子材料的玻璃化转变温度.例如膨胀计法,通过直接观察聚合物体积或比容随温度的变化来测量玻璃化转变温度.测量折光指数、扩散系数、导热系数以及电离辐射透射率等与体积变化有关的物理量;或者利用差热分析(DTA)和差示扫描量热(DSC)法测量聚合物的热容随温度的变化;也可以利用静态或动态力学测定方法测量聚合物的动态模量和力学损耗随温度的变化;此外还可以利用电磁性质变化的方法,如通过测量聚合物的导电性和介电性在玻璃化转变时发生突变来获得玻璃化转变温度;核磁共振(NMR)也是研究高分子运动的一个重要手段,通过测量高分子中质子的NMR谱线随温度的变化,可以反映玻璃化转变的过程.实验中玻璃化转变温度往往不是一个固定的值,会随测定方法和条件的不同而有所差别.

很多传统的测量本体高分子材料玻璃化转变温度及其相关动力学参数的方法并不适用于高分子薄膜体系,这主要是因为高分子薄膜的厚度小,通常在几纳米至几十纳米范围内,高分子物质的量很少(常在纳克级别),受到常规仪器灵敏度的限制,测量本体高分子材料物理性能的方法很难准确测量高分子薄膜的物理性能.因此就需要新的更加灵敏的测量手段来检测薄膜内超微量高分子的性质.

随着表面分析技术和显微分析技术的发展,包括原子力显微镜、椭圆偏振光、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、掠入射小角X光散射、掠入射广角X光散射、小角中子散射、中子反射、共振软X射线散射、固体核磁共振、近边X射线吸收光谱、扫描透射X射线显微镜、动态二次离子质谱分析等手段正在逐步应用到高分子薄膜体系中,每种方法都有其特色和适用范围.以下我们主要介绍几种表征高分子薄膜性质的方法,并针对X射线技术、中子技术以及扫描探针显微镜技术等分别进行介绍.

2 表征测试方法

2.1 X射线分析技术

X-射线照射到薄膜表面,通过收集透射、散射或反射光的信号来探测诸如薄膜厚度、密度、表面

平整度以及界面粗糙度等信息.入射的X光强度越高,所获得的有用信号越强,因此常常使用大功率的同步辐射光源.目前,中国上海已经建成的同步辐射光源(Shanghai Synchrotron Radiation Facility, SSRF)可以同时提供多条大功率X光通道,并建立了相应的实验工作站.国外比较著名的同步辐射光源还包括美国纽约布鲁克海文国家实验室(Brookhaven National Laboratory, NSLS)、美国阿贡国家实验室(Argonne National Laboratory),美国国家标准技术研究院(NIST)、欧洲同步辐射光源(ESRF)以及日本大型同步辐射中心等.这些机构在生物大分子多维结构分析、先进材料结构精确表征、高分子聚合物晶体生长机理、相变、复杂表面性质分析等科学前沿领域做出了重要的贡献.

目前用于表征高分子薄膜特性的X-射线分析技术包括以下几种.

2.1.1 掠入射小角X光散射(grazing incidence small-angle X-ray scattering, GISAXS)

GISAXS可以用来测量聚合物薄膜表面结构的信息,比如结构尺寸、形状、分布、周期和取向等. GISAXS兼具了小角X射线散射(small-angle X-ray scattering, SAXS)检测尺度和掠入射X射线衍射(grazing incidence X-ray diffraction, GIXD)对检测样品表面敏感的特性. Mark, Hendricks和Warren在研究纤维素和胶体粉末时发现了小角X射线的散射现象.由于聚合物样品对X射线有吸收,为了获得比较好的信号强度,所需的聚合物样品量较大,聚合物薄膜样品无法获得较强的信号,而最近发展的GISAXS解决了用SAXS技术表征聚合物薄膜结构的难题. X射线掠入射到样品表面,入射光路中的样品量远大于X射线垂直入射时(SAXS)入射光路中样品的量,从而大大提高了X射线的散射强度.这种方式测量时其入射角很小,几乎与样品表面平行(掠入射角),入射X射线穿透样品的深度随着入射角的增加而增加,如图1所示.

GISAXS技术是一种较新的表征聚合物薄膜结构的方法,通过调节小角X射线散射掠入射角的方法,可以采集到薄膜厚度方向上的结构信息,可获得3D复杂纳米结构的信息及其形成的动力学参数,此技术因为无需更换样品,非常适合“原位”观察和研究^[13].掠角X射线小角散射技术不仅可以表征薄膜样品结构,还可用于研究聚合物薄膜

样品的相转变. GISAXS是针对薄膜样品的SAXS, 由于衬底对X射线的多次反射, 多次散射效应使GISAXS的数据解析变得复杂. GISAXS给出的是入射光路中所有散射体的统计结果, 相对于其他表

征聚合物薄膜样品纳米尺度结构的分析手段, 如SEM, TEM, AFM而言, GISAXS具有结果统计性好、测试快速、无损分析、制样简单、适用范围广等优点.

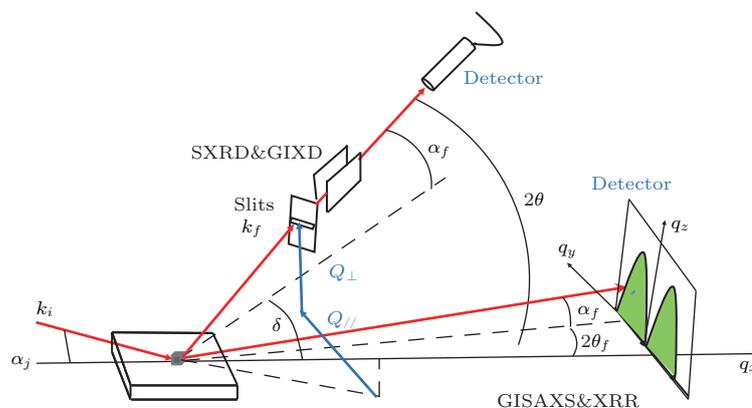


图1 掠入射X-光散射的光路示意图

Fig. 1. Schematic representation of grazing incidence X-ray scattering.

近年来, 人们利用GISAXS技术对聚合物薄膜体系进行了大量的研究工作. Matyjaszewski等^[14]利用GISAXS技术分析了二嵌段共聚物PBA-b-PAN薄膜在厚度为1 μm到100 nm范围内表面形貌的变化, 得到了两个不同相区的周期性变化规律. Müller-Buschbaum等^[15]也采用GISAXS技术研究了高分子聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 薄膜在去湿 (dewet) 过程中形成纳米孔道的动力学过程. GISAXS技术除了用于揭示高分子薄膜有序结构以外^[16], 还可以用来表征高分子薄膜的相转变过程^[17]以及去湿润行为.

我们利用掠角X-ray小角散射技术研究了嵌段共聚物薄膜样品的表面结构相转变, 并且对共聚物纳米结构形成的动力学过程进行了详细深入的研究, 解决了原位研究纳米结构形成动力学这一难题. 同时对复杂的GISAXS数据进行了分析, 新分析方法的建立大大拓宽了这种新表征技术的应用范围和可靠性. 我们课题组研究了热处理方式对聚苯乙烯-嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯 (PS-b-PMMA) 自组装结构的影响, 研究结果表明低温热处理有利于垂直柱状自组装结构的形成 (图2), 在 $Q_y = \pm 0.23 \text{ nm}^{-1}$ 处的散射峰来自于垂直柱状的PMMA相形成的周期性结构, Q_y 为垂直于入射光方向上的散射强度. 我们还利用改变GISAXS掠入射角的方法, 获得了薄膜厚度方向上的结构信息, 如图3所示, 随着掠入射角的增加, $Q_y = \pm 0.23 \text{ nm}^{-1}$ 处的峰强度逐渐增加, 而

$Q_y = \pm 0.26 \text{ nm}^{-1}$ 处的峰强度逐渐减弱, 两个峰强度的比值也随着掠入射角的增强而降低, 结果表明周期为24 nm的类似球状的结构只存在于薄膜表面, 而周期为27 nm的柱状结构存在于薄膜的内部. Park等用GISAXS研究了聚苯乙烯-嵌段-聚异戊二烯高分子薄膜在受热时的相转变过程. Müller-Buschbaum等^[18]则考察了不同厚度的高分子薄膜体系在受热或溶剂蒸汽处理时的去湿润行为, 详细地研究了高分子薄膜体系的稳定性.

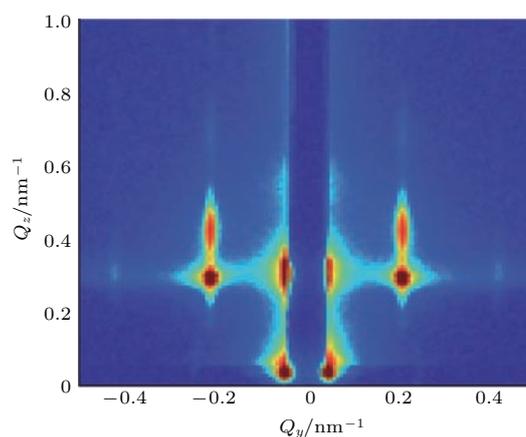


图2 嵌段共聚物PS-b-PMMA薄膜的GISAXS图案^[16], 热处理温度为160 °C, 时间为6 h, 薄膜厚度为90 nm

Fig. 2. Grazing-incidence small-angle X-ray scattering (GISAXS) detector images for PS-b-PMMA block copolymer film after annealing at 165 °C for 6 h with the thickness of ca. 90 nm. Reprinted with permission from Ref. [16], copyright 2014 Royal Society of Chemistry.

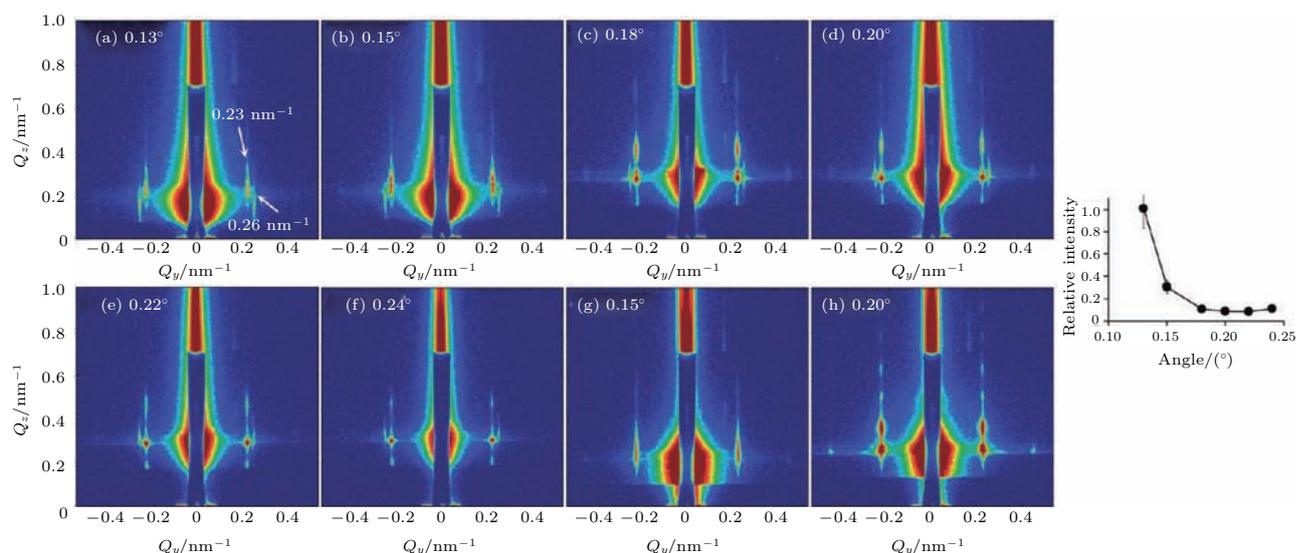


图3 嵌段共聚物PS-b-PMMA薄膜的GISAXS图案^[13] (a)–(f) 热处理温度为180 °C, 时间为15 h, 薄膜厚度为86 nm样品的GISAXS图; (I) $Q_y = 0.26 \text{ nm}^{-1}$ 和 $Q_y = 0.23 \text{ nm}^{-1}$ 处峰强比值与掠入射角的关系曲线; (g), (h) 具有平行排列柱状自组装结构的PS-b-PMMA薄膜的GISAXS图案
 Fig. 3. Grazing-incidence small-angle X-ray scattering (GISAXS) detector images for cylinder-forming block-copolymer thin films: (a)–(f) for a film with $h_f = 86 \text{ nm}$ annealed at $180 \text{ }^\circ\text{C}$ for 15 h; the intensity ratio of peaks at $Q_y = 0.26 \text{ nm}^{-1}$ and $Q_y = 0.23 \text{ nm}^{-1}$ at different grazing-incidence angles is shown in (I); (g), (h) show a thin film with conventional parallel-cylinder morphology for comparison purposes. The weak peaks at $Q_y = 0.26 \text{ nm}^{-1}$ in (a)–(f) demonstrate the formation of a distinct surface morphology. Reprinted with permission from Ref. [13], copyright 2010 American Chemical Society.

2.1.2 掠入射广角X光散射 (grazing incidence wide-angle X-ray scattering, GIWAXS)

GIWAXS与GISAXS的原理类似,不同的是GIWAXS的2D检测器收集的是大散射角处的信号,检测尺度小于GISAXS. GIWAXS可以用于研究聚合物薄膜样品的分子主链和侧链的排列、有序结构的取向分布; GIWAXS也可用于原位观察聚合物薄膜结构转变的动力学过程,例如可用于研究聚合物薄膜样品在干燥、热处理、溶剂处理、剪切等过程对聚合物主链和侧链排列的影响^[19,20]. GIWAXS与GISAXS的联用技术解决了同步实时检测聚合物薄膜样品微观链结构和有序周期结构的难题,为研究聚合物链排列与薄膜有序周期结构的关系提供了实验手段. 近年来GIWAXS技术广泛地应用于有机薄膜太阳能电池的结构分析. Kim等^[21]利用GIWAXS技术研究了聚噻吩薄膜器件在退火过程中表面形貌的变化过程,揭示了纳米尺寸相分离形貌与器件光电转化性能及其稳定性之间关系,他们的研究工作对于设计与制备高性能有机太阳能电池器件具有重要的指导意义. Verduzco

等^[22]利用GIWAXS/GISAXS联用技术研究了共轭聚合物晶体中链的排列方式(图4)以及共轭嵌段共聚物微相分离后形成的纳米结构(图5).

2.1.3 X-射线反射 (X-ray reflectivity, XRR)

X-射线反射技术主要用于探测薄膜厚度、密度、表面平整度以及界面粗糙度等信息. Reiter^[23]借助X-射线反射技术跟踪聚苯乙烯薄膜受热时形成的孔洞尺寸的变化,观察到了薄膜独特的动力学行为^[24],他们发现高分子薄膜在低于其本体玻璃化转变温度时仍然可以观察到“去湿润”现象,同时薄膜的“去湿润”速度要快于厚膜,这说明在薄膜中高分子链段的运动速率更快. 这部分工作成为研究高分子薄膜独特动力学行为里程碑式的工作之一. 此外Decher等^[25]还借助X-射线反射技术研究了金属纳米颗粒/高分子共混体系的有序超晶格结构,揭示了组分与结构和界面性质的内在联系. 随着商业化小型X-光源的发展, X-射线反射已经成为常规的高分子薄膜的分析技术之一,被广泛应用于表征薄膜厚度、密度、表面平整度以及界面粗糙度等.

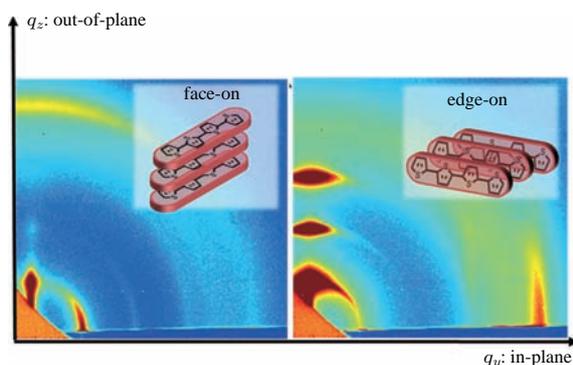


图4 取向不同的P3HT晶体的2D GIWAXS图 [22]

Fig. 4. Schematics for face-on and edge-on orientation of P3HT crystallites and corresponding 2D GIWAXS. Reprinted with permission from Ref. [22], copyright 2015 American Chemical Society.

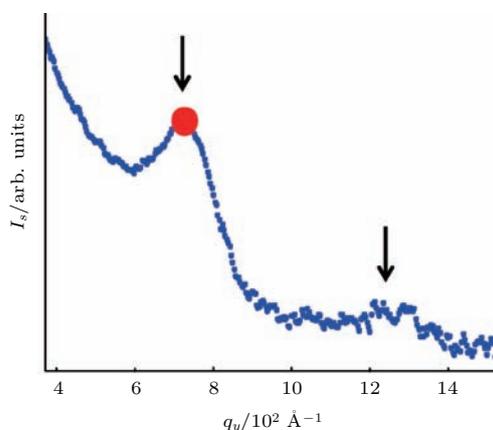


图5 共轭嵌段共聚物的GISAXS图 [22]

Fig. 5. GISAXS analysis of conjugated block copolymer films. Reprinted with permission from Ref. [22], copyright 2015 American Chemical Society.

2.1.4 共振软X射线散射 (resonant(elastic) soft X-ray scattering, R-SoXS)

R-SoXS是X射线吸收谱(X-ray absorption spectroscopy, XAS)和X射线散射联合运用的技术,软X射线照射到样品表面,激发样品中特定元素的内层电子,导致内层电子向高能级跃迁,当高能级的电子跃迁回基态时,发射出与入射X射线能量相同的光子,这一共振过程大大增强了散射单元的散射截面,X射线散射可以给出空间周期性结构信息,而X射线吸收可以给出散射单元的电子结构.与SAXS技术类似,R-SoXS是一种透射散射技术,即X射线穿透整个样品,可以给出样品平面方向上的结构信息.聚合物的电子衬度较低,一般的TEM和SAXS很难分辨出原子序数接近的元素,而R-SoXS通过激发特定元素产生共振来增强散射单元的散射截面,大大提高了检测灵敏度,另外,软

X射线对样品的穿透能力弱,最多可以穿透100个原子层,非常适合研究聚合物薄膜样品的结构.由于软X射线与聚合物薄膜中特定的元素产生共振,增强散射单元的散射截面,因此,R-SoXS是一种非常灵敏的检测特定散射单元有序结构的表征技术,在检测微量元素有序结构方面表现出独特的优势.由于软X射线会被空气吸收,因此R-SoXS需要在高真空环境下检测样品.Swaraj等[26]利用该技术研究了有机太阳能器件中异质结的性质,获得了聚芴共混薄膜中不同组分的形貌与分布信息[24].此外Ma等[27]也利用R-SoXS研究了有机太阳能电池中高分子异质结的分子取向特性,研究结果表明给体与受体材料分子的有序排列是获得高光电转化效率的关键.R-SoXS技术广泛应用于分析电子衬度较低的、使用传统的TEM或SAXS技术难以分辨的高分子薄膜体系.

2.1.5 近边X射线的吸收光谱 (near-edge X-ray absorption fine structure, NEXAFS)

NEXAFS是一种X射线吸收光谱技术,X射线照射到样品激发特定元素的内层电子,使内层电子接近光致游离状态.由于元素的特定结合能与内层电子结合能、分子结合能以及空电子态结构有关,因此,NEXAFS可以对特定元素以及所处的结合环境和极化状态进行检测,可以用于检测聚合物薄膜体系中界面处分子的取向、高分子链段构象、共轭聚合物的分子取向、样品表面的化学组成[28]等.Lai等[29]利用NEXAFS研究了聚苯胺/石墨烯复合超级电容器的表面与界面化学性质,发现了影响超级电容材料电化学性质的主要因素.Gurau等[30]利用该技术研究了具有光电转化性能的高分子聚噻吩薄膜中分子有序排列的行为以及影响其排列的各种因素,对于进一步提高器件的光电转化效率具有一定的指导意义.

2.1.6 扫描透射X射线显微镜 (scanning transmission X-ray microscopy, STXM)

STXM是一种NEXAFS的补充技术,是X射线的透射技术,结合了X射线光谱技术和成像技术,采用聚焦的X射线对样品进行逐点扫描,经过样品的X射线强度按照扫描位置逐点记录下来,样品在X射线下的曝光时间短,大大减少了X射线对样品的损伤,STXM是最近发展起来的可用于研

究聚合物薄膜的重要技术之一. Meier 等^[18]利用 STXM 检测导电聚合物薄膜中残余的极微量溶剂, 获得了常规手段很难获得的重要信息, 研究结果对进一步提高导电聚合物薄膜的稳定性以及光电性能具有一定的意义. 此外 Morin 等^[31]利用该技术分析了高分子共混体系的界面性质与组成分布.

2.2 中子分析技术

中子分析技术的原理与 X-射线光谱技术基本一致, 不同的是中子分析技术中采用的光源是低能量的中子流. 而中子能量低的特性, 使其在研究聚合物薄膜结构和性能方面表现出了不可替代的优势. 传统的 X-射线能量很高, 对于暴露于 X-射线中的有机高分子样品损害很大, 在长时间照射或高温环境下很容易引起高分子链的断裂与降解, 因此不适合长时间和高温试验的要求. 与高能量的 X 射线相比, 中子流的能量往往较低, 聚合物薄膜样品可以长时间暴露在中子束中, 并可收集不同时间段的中子散射信号.

残余溶剂是产生聚合物薄膜内应力的主要原因之一, 中子分析技术是检测聚合物薄膜微量残余溶剂的有力工具. 我们利用聚合物薄膜内应力及残余溶剂实现了对嵌段共聚物自组装结构的调控, 为开发检测微弱应力的新技术提供了方向. 微弱应力及残余溶剂对材料性能的影响一直是物理学、化学和材料科学领域最具有挑战性的前沿课题之一, 对其研究有助于进一步提高材料的综合性能, 具有重要的研究意义. 我们的研究发现, 嵌段共聚物自组装结构的取向方向对微弱内膨胀应力具有非常敏感的反应, 该研究的两个重要发现为: 1) 受限环境下, 薄膜厚度的微小波动会诱导嵌段共聚物自组装结构取向的周期性转变, 在内膨胀应力以及模板的受限作用下, 聚合物薄膜厚度方向上形成了正弦波状的规则性周期结构, 这种薄膜厚度的微小起伏是水平和垂直取向自组装结构交替形成的主要原因, 这些研究结果有助于进一步加深对高分子链自组装的微观机理和物理本质的理解, 利用微弱内应力作用下薄膜表面形貌的变化规律, 可以定量检测聚合物薄膜体系的微弱内膨胀应力, 为开发和研制微弱应力传感器提供了新的思路 and 方向; 2) 非受限环境下, 微量残留溶剂是薄膜产生内应力的主要原因, 导致自组装纳米结构由水平向垂直取向转变, 我们精确测量了聚合物薄膜中微量残余溶剂的含量, 掌握了聚合物薄膜表面结构形态的变化规律,

绘制了嵌段共聚物薄膜表面纳米结构的相图, 为微电子领域新产品的研制和开发提供了重要的指导.

我们用柱状嵌段共聚物自组装结构取向的转变规律研究了高分子链微观位置的变化, 通过调控自组装结构的取向实现了三维复杂纳米结构的制备. 利用残留溶剂对聚合物表面张力的影响以及外场对自组装行为的控制, 实现了对三维复杂纳米图案的动态设计和调控, 大大简化了制备复杂纳米器件的步骤. 并且, 可以把自组装结构取向的规律性转变为检测薄膜样品中微量残留溶剂的探针, 为开发和研制检测微量残留溶剂的新型仪器提供了新思路.

2.2.1 小角中子散射 (small-angle neutron scattering, SANS)

中子不带电、穿透力强、能量低、可鉴别同位素、对低原子序数的轻元素灵敏、具有磁矩等优点. 小角中子散射与小角 X 射线散射原理相同, 可检测的尺度范围也基本相同, 可探测几个到几百纳米尺度的结构信息, 可以从原子和分子尺度上研究聚合物薄膜的结构和动力学性质. SANS 在研究聚合物薄膜微结构方面有着独特的不可替代的优势, 随着长波长中子的使用和冷中子源的建立, 小角中子散射技术已成为研究聚合物薄膜十分重要的手段之一. 当中子束照射到样品上时, 样品中不同散射单元的散射截面不同, 从而产生散射, 散射截面是用来描述散射单元散射能力的物理量, 是中子波与核子相互作用的强度. X 射线与样品的电子相互作用时, 其散射强度与原子序数成正比, 原子序数小的元素散射强度低, 对原子序数接近的元素分辨能力低, 而 X 射线与原子序数大的元素的相互作用太强, 导致 X 射线的穿透能力降低. 中子与散射单元相互作用时, 其散射截面并不随原子序数的增加而有规律地增大, 中子对样品的同位素成分非常敏感, 可以通过中子散射准确地分辨出轻元素和原子序数相邻的元素. 中子能量低的特性, 使其逐渐成为高分子薄膜领域中不可缺少的实验技术之一, 可以用于研究聚合物薄膜中纳米尺寸结构的大小、形状、分布及取向.

近年来, 随着小角中子技术的不断发展, 出现了一系列表征高分子薄膜纳米结构的小角中子技术. 超小角中子散射技术 (ultra-small-angle neutron scattering, USANS)、极小角中子散射技术 (very-small-angle neutron scattering, VSANS)

和旋转中子小角散射技术 (rotational small angle neutron scattering, RSANS) 被相继运用到高分子薄膜体系中. USANS 和 VSANS 技术进一步降低了小角中子散射的检测角度, 扩大了小角中子散射仪可检测的散射单元尺度的范围, 尤其是最近发展的 VSANS 技术, 不仅降低了小角中子散射技术可检测的散射角度, 还采用了在不同散射角度收集信号的方法, 增加了小角中子散射技术的检测范围, 同时运用两个检测器收集来自不同角度的散射中子, 实现了不同尺寸信息的同步采集, 这种改进使小角中子散射技术可检测的结构尺寸范围大大增加. RSANS 是一种新颖的小角中子散射技术, 通过改变样品和入射中子束间角度的方法, 实现对样品不同截面的扫描, 重组不同截面的扫描图可以获得高分子薄膜的纳米结构的 3D 散射图, 这种逐层扫描技术可以研究高分子薄膜复杂 3D 纳米结构的尺寸、形状以及取向, 还可以对结构形成动力学过程进行深入的研究^[32,33]. 该技术用于对三维纳米结构信息的原位采集和定量分析, 对理解高分子链自组装的微观机理和物理本质起着至关重要的作用.

我们运用这种新技术, 表征了嵌段共聚物自组装三维纳米结构的尺寸、形状以及取向, 同时对结构形成的动力学进行了深入的研究. 这种新型散射技术克服了传统的用 TEM 技术表征纳米结构的弊端, 不需要复杂的制样过程, 检测体积大, 能够给出统计结果, 数据可靠性强, 并且可以原位跟踪结构形成的动力学过程. 我们还利用中子反射技术和 RSANS 研究了残留溶剂和应力对纳米结构取向的影响. 转角中子小角散射和中子反射技术的联合运用是研究聚合物薄膜结构及其形成的动力学过程的有力工具.

我们课题组利用旋转中子小角散射技术研究了厚度为 141 nm 的氘代 PS-b-PMMA (dPS-b-PMMA) 薄膜的自组装结构 (图 6 所示), 在 $Q_x = 0.19 \text{ nm}^{-1}$ 出现的微弱散射峰来自于垂直柱状结构, Q_x 为垂直于旋转轴方向上的散射强度, 而在 $Q_x = 0.16 \text{ nm}^{-1}$ 处的两个强散射峰来自于平行状的柱状结构. 通过拟合, 还可以定量计算出不同取向自组装结构所占的比例. RSANS 这种散射技术克服了传统表征纳米结构的 TEM 技术的弊端, 制样简单, 检测体积大, 结果统计性好, 并且可以原位跟踪结构演变过程, 从而详细研究结构形成的动力学过程.

由于中子的穿透能力强, 可以把控制温度、湿度、压力、磁场强度等装置安装在 neutron 光路中, 研究外加场或者特殊环境下高分子薄膜的结构和性能, 还可以将压力、湿度、温度等外场推延到极端情况, 探索极端条件下高分子薄膜表现出的物理现象. Schmidt-Rohr 等^[34] 利用 SNAS 技术定量分析了 Nafion 质子交换膜中平行排列的柱状水纳米通道的结构, 对于理解质子交换膜中水分子与离子的传输规律, 设计并提高其性能具有重要的指导意义. Russell 研究组^[35] 将 SNAS 技术用于分析高分子薄膜中的链段空间构象, 发现聚苯乙烯分子链与薄膜表面平行, 同时分子链的尺寸与本体状态下类似, 他们的研究工作对理解高分子薄膜的相行为具有重要意义. 此外 Muller-Buschbaum 等^[36] 还开发了掠入射小角中子散射技术 (GISANS), 研究了嵌段共聚物薄膜的相分离行为及纳米微结构.

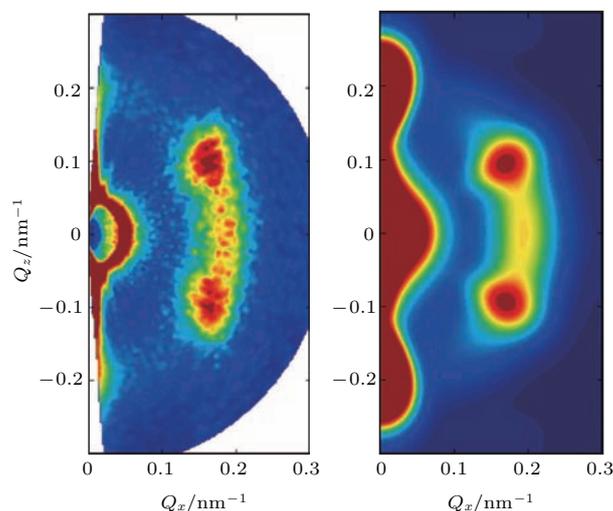


图 6 dPS-b-PMMA 薄膜的旋转中子小角散射 (左图) 和相应的拟合图 (右图)^[32], 热处理温度为 147 °C, 处理时间为 15 h

Fig. 6. Rotational small-angle neutron scattering (SANS) data (left) and corresponding fit to the data (right) of a 141 nm flow coated and annealed dPS-b-PMMA film. The casting solvent (toluene) is not deuterated in these measurements and the film has been subject to a long thermal annealing process (15 h) at 147 °C. Reprinted with permission from Ref. [32], copyright 2008 American Chemical Society.

2.2.2 中子反射技术 (neutron reflectivity, NR)

中子反射技术是用于研究聚合物薄膜 (1—500 nm) 表面或者界面微观结构和性质的有力手段之一, 可用于研究薄膜表面和界面粗糙度、薄膜样品的残余溶剂量、薄膜样品不同深度处的

组分、3D 复杂纳米结构取向等. 利用已建立起来的中子反射数据拟合模型可以定量研究聚合物薄膜结构和性能. 我们课题组利用 NR 技术研究了 dPS-b-PMMA 薄膜厚度方向上的组成分布 (图 7), 结果显示, 在薄膜表面的自组装的柱状结构垂直于基板排列, 而这层垂直排列的柱状结构下面是平行排列的柱状结构. 中子反射技术不仅可探索聚合物薄膜的静态微观结构, 还可用于研究纳米结构转变的动力学机理. 因此, 中子反射技术在聚合物薄膜领域发挥着 X 射线无法取代的作用, 成为研究聚合物薄膜的重要手段之一. Kanaya [2] 和 Inoue 等 [7] 利用中子反射技术系统地研究了沉积在二氧化硅基底表面的聚苯乙烯薄膜玻璃化转变温度随薄膜厚度变化的规律. Tanaka 等 [37] 利用该技术分析了聚合物自支撑膜的内部结构, 该结构类似生物细胞膜的内部结构; 并系统地研究了与细胞膜相关的多种性能. Parnell 等 [38] 则利用中子反射技术研究了有机太阳能电池器件内薄膜界面处组分的组成与空间分布, 对于进一步提高太阳能电池的性能具有重要的指导意义.

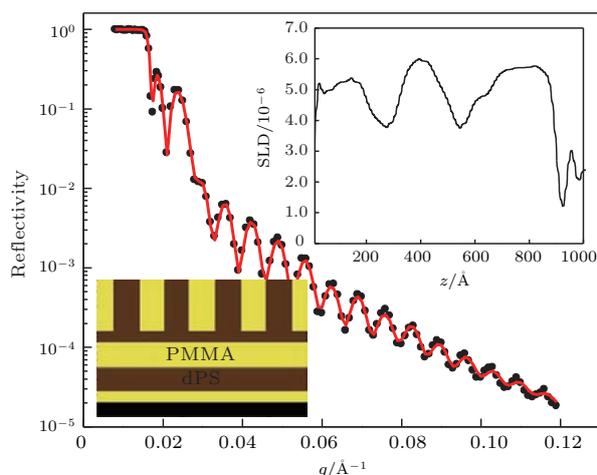


图 7 分子量为 $M_n = 77.5$ kg/mol 的 dPS-b-PMMA 的 NR 图 [33]

Fig. 7. Neutron reflectivity measurements on $M_n = 77.5$ kg/mol dPS-b-PMMA films. Reprinted with permission from Ref. [33], copyright 2015 Royal Society of Chemistry.

2.3 扫描探针显微镜技术 (scanning-probe microscopy)

扫描探针显微镜技术是用来分析与观测微观尺度样品的重要手段, 主要包括原子力显微镜和扫描隧道显微镜等. 其中原子力显微镜的发明实现了对非导体材料进行类似扫描探针式的检测. 与

扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM) 不同的是, 原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 并非利用电子隧穿效应, 而是利用原子之间的接触、原子键合、范德瓦耳斯力或卡西米尔效应等来检测样品的表面特性 (图 8). AFM 采用一个微悬臂来检测微弱力, 对微弱力极敏感的微悬臂一端固定, 另一端有一尖细针尖. 扫描样品时, 针尖与样品表面轻轻接触, 由于针尖尖端原子与样品表面原子间存在极微弱的排斥力, 扫描时针尖和样品表面的排斥力保持恒定, 固定在微悬臂上的针尖随着样品的表面起伏在垂直于样品表面的方向上运动, 一束激光照射在微悬臂的末端, 其反射光的位置会随着悬臂摆动而产生偏移量, 记录反射激光光斑位置的检测器将偏移量转换成电信号, 这样测得了各扫描点处针尖的位置变化, 具有原子级的分辨率. 尖细探针固定在微悬臂上, 微悬臂可以放大探针与受测样品原子之间的作用力, 实现了对微小作用力的检测. AFM 不仅可以检测聚合物表面起伏变化, 还可以分辨出模量不同的微区结构, 可以用来检测聚合物薄膜样品表面纳米尺寸结构信息及表面粗糙度. 相对于电子显微镜, 原子力显微镜具有许多优点, 不同于电子显微镜一次成像只能提供 2D 图像, AFM 通过一次扫描可获得实空间的 3D 表面图; AFM 制样简单, 无需对样品进行特殊处理, 如镀碳膜等; 电子显微镜需要在高真空条件下操作, 而 AFM 对操作环境要求低, 在常压和液体环境下都可以进行扫描, 还可以把控制温度的热台安装在 AFM 扫描台上, 研究外加热场对聚合物薄膜结构及其性能的影响; 此外 AFM 还可以通过测量悬臂的弯曲程度来检测针尖与样品间作用力的大小.

目前商业化的原子力显微镜主要有接触模式 (contact mode), 非接触模式 (non-contact mode) 和敲击模式 (tapping mode) 这 3 种操作模式.

接触模式是 AFM 最直接的成像模式之一. 在整个扫描成像过程中, 探针针尖与样品表面始终保持紧密接触, 由于针尖和样品间的排斥力的存在, 悬臂施加在针尖上的力较大 (10^{-10} — 10^{-6} N), 可能会损坏样品, 对外力敏感的聚合物薄膜样品不宜选用接触模式来扫描样品. 非接触模式下, 悬臂和样品表面保持一定距离 (5—10 nm), 样品与针尖间的相互作用来自于范德瓦耳斯力, 其大小为 10^{-12} N, 不会破坏样品, 针尖不会被污染, 这种扫描模式适合于研究模量低的聚合物薄膜样品, 而这

种操作模式对环境要求相对较高, 在湿度较高的条件下扫描样品时, 样品表面积聚的水膜会在样品与针尖间形成细小毛细桥, 使针尖与样品表面吸附在一起, 增加了尖端与样品表面间的压力. 敲击模式介于接触模式和非接触模式之间, 悬臂在样品表面上方以一定频率振荡, 针尖周期性地短暂地敲击样品表面, 这种模式大大减小了针尖接触样品时所产生的侧向力, 成为检测聚合物薄膜最常用的模式.

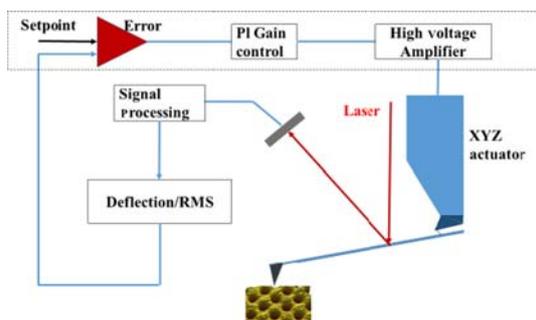


图8 原子力显微镜原理示意图

Fig. 8. Schematic representation of atomic force microscope.

除了检测聚合物薄膜样品表面形貌外, AFM还可以检测侧向力和探针-样品间距离的关系曲线. 侧向力显微镜 (lateral force microscopy, LFM) 是在原子力显微镜基础上发展起来的新技术之一, 其工作原理与接触模式原子力显微镜类似, 微悬臂扫描时, 针尖与样品表面的相互作用会导致悬臂摆动 (垂直与水平方向), 激光探测器用来探测垂直方向的偏移量, 给出聚合物薄膜样品表面的形貌信息, 聚合物薄膜样品的表面材料特性的不同, 摩擦系数也不同, 水平方向上探测到的信号会发生变化, 导致微悬臂左右扭曲的程度也不同, 微悬臂的扭转弯曲程度随表面摩擦力的增加而增加, 探测器根据激光束在四个象限中的强度差来检测微悬臂的扭转

弯曲程度, 实现了对侧向力的检测. 在微悬臂接近和离开样品表面的过程中, 微悬臂和样品间会产生相对移动, 在这个过程中固定在微悬臂的探针也随着接近和脱离样品表面, 测量并记录此过程中探针所感受的力, 获得力曲线. 这一技术可以用来测量探针尖和聚合物薄膜样品表面间相互作用力, 利用力-距离的关系曲线可以研究聚合物薄膜的玻璃化转变、吸附分子层厚度、选定微区的化学和机械性质, 例如模量、黏附力、弹力等, 采用特定分子或基团修饰的探针, 还可以检测特定分子间的力或键的强度, 例如分子间的胶体力、疏水力、长程引力等. Kajiyama 课题组^[39]和 Haugstad 等^[40]用摩擦力显微镜 (FFM) 或 LFM 研究高分子薄膜的 Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) 关系, 发现高分子薄膜的 VTF 关系对温度的依赖性较本体体系弱, 高分子薄膜的自由表面活化能较本体低. Tsui 等^[41]利用 AFM 黏附力测定法研究了高分子薄膜表面的动态力学过程, 获得高分子表面的 VTF 关系及其具有时间依赖性的弹性模量 (time-dependent elastic modulus).

除了以上分析方法以外, 我们课题组^[9]还利用 AFM 精确测量高分子薄膜表面起伏的程度, 跟踪纪录了高分子薄膜在受热条件下的表面波动过程, 如图 9 所示, 利用表面张力波理论 (surface capillary wave) 推衍得到了高分子薄膜的链段运动的动力学重要参数 (黏度), 系统地研究了高分子薄膜黏度与薄膜厚度、温度以及分子量的关系, 证明了长期以来在学术界具有争议的“层状模型理论”, 研究了表面自由层的性质. 该方法简单易行, 重现性好, 已被成功推广应用到更多的复杂体系, 如高分子/纳米颗粒复合薄膜体系, 多层高分子薄膜体系等.

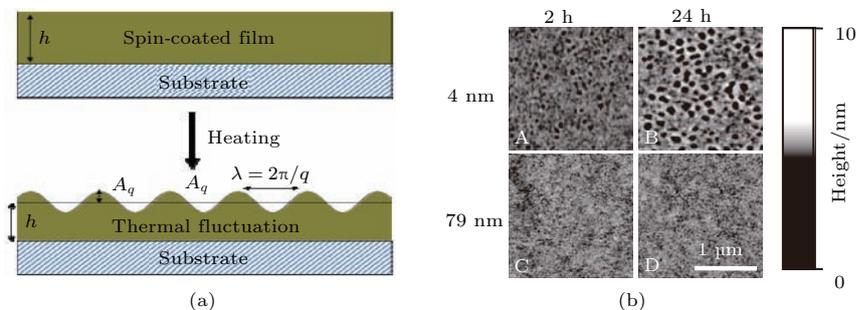


图9 (a) 聚苯乙烯薄膜的表面形貌热演化示意图; (b) 与 (a) 对应的原子力显微镜照片 (引自文献^[9])

Fig. 9. (a) The thermal evolution diagram of the surface morphology of polystyrene ultrathin film; (b) the corresponding atomic force microscope images in Fig. 9(a). Reprinted with permission from Ref. [9], copyright 2010 American Association for the Advancement of Science.

应力是诱导高分子薄膜不稳定的主要因素之一. 当应力大于维持高分子薄膜稳定的临界应力时, 高分子薄膜表面会形成具有特定波长和振幅的褶皱图案 (wrinkle), 研究内应力作用下高分子薄膜的不稳定性, 建立微观结构和动力学的关联, 可以进一步加深对薄膜不稳定性的微观机理和物理本质的理解, 实现对高分子薄膜不稳定性的调控. 为了达到这一目的, 我们研究了高分子薄膜表面形貌在内应力作用下的响应. 我们通过实验手段研究了内应力作用下高分子薄膜不稳定的动力学过程, 应力作用下高分子薄膜不稳定过程分成三个阶段, 即早期、中期和晚期, 具有聚合物共混物体系的旋节相分离的演化特征, 我们称之为旋节起皱现象 (spinodal wrinkling). 在第一个阶段, 即旋节不稳定过程的早期, 薄膜进入不稳定状态, 表面出现的不稳定结构的尺度很小, 在这一阶段波长基本不变, 振幅随时间增加. 随着热处理时间的延长, 薄膜内膨胀应力逐渐释放, 薄膜不稳定过程进入第二阶段, 即旋节不稳定过程的中期, 薄膜不稳定结构的波长增加较快. 在第三阶段, 即旋节不稳定过程的晚期, 此时, 薄膜表面不稳定结构的波长增加缓慢, 而正弦波的振幅基本保持不变. 这部分工作阐明内应力作用下薄膜不稳定图案的物理特征及演变规律, 揭示高分子薄膜不稳定导致的丰富现象的物理本质, 对研究应力作用下高分子链的物理行为具有重要的指导意义. 并且, 我们把这部分实验结果与现有的模拟结果做了定量比较, 实验观察和模拟结果符合得很好.

共混改性是实现高分子材料功能化和开发新材料的重要途径. 由于高分子链运动的复杂性和多样性, 高分子共混体系的液-液相分离会影响高分子的结晶行为, 而高分子结晶性能直接影响高分子材料的力学性能, 因此, 对共混体系高分子结晶行为的研究具有十分重要的应用价值. 我们利用 AFM 研究了聚烯烃共混物液-液相分离与结晶动力学相互作用, 研究中发现, 当液-液相分离和结晶这两种有序化过程同时发生时, 由自发旋节相分离诱导的密度涨落会极大地改变结晶动力学以及晶体形貌. 相分离时, 高分子链在向各自平衡组分运动的过程中会产生链段的定向和排列, 这种链段的定向和排列可以作为晶核形成的前期结构, 降低成核自由能, 加速晶核的形成, 这是一种新的聚合物结晶机理 (液-液相分离诱导结晶机理). 在我们随后展开的研究工作中发现, 这一结晶理论不仅适用

于本体体系, 还可以解释聚合物薄膜超薄膜体系的一些异常结晶现象以及剪切场下高分子的结晶行为, 为结晶理论和模拟提供了重要的实验证据.

2.4 其他高分子薄膜表征技术

2.4.1 椭圆偏振光技术 (ellipsometry)

椭圆偏振光技术是一种功能强大的光学技术, 通常用来测量薄膜的厚度和介电性质 (复数折射率或介电常数). 该技术通过测量光在反射或穿透样品时, 光学偏振性质的改变来测量薄膜的性质, 主要用于测量纳米级单层或多层膜的膜厚, 具有非破坏性和非接触的优点. Keddie 等^[3]利用椭圆偏振光系统地研究了高分子薄膜膜厚随温度的变化, 获得了高分子薄膜样品的玻璃化转变温度随薄膜厚度的变化规律. Keddie 等^[3]的研究结果表明, 高分子薄膜与其本体的玻璃化转变温度 (T_g) 相差较大. 在硅片表面上的聚苯乙烯 (PS) 薄膜, 当其厚度小于 50 nm 时, 其 T_g 与本体的 T_g (100 °C) 开始发生偏离, 当膜厚降低至只有 20 nm 时, 其 T_g 的偏离可达到 20 °C. 基底与薄膜之间的相互作用力会明显影响高分子链段的运动能力. 具有吸引作用力的基底可以使沉积在上面的高分子薄膜的玻璃化转变温度升高, 而具有排斥作用的基底则会显著降低高分子薄膜的玻璃化转变温度. Fryer 等^[42,43]利用椭圆偏振光技术研究了高分子薄膜玻璃化转变温度与界面能和薄膜厚度的关系, Kawana 等^[44]则研究了支撑膜的玻璃化转变特性. 目前椭圆偏振光技术已经成为测量高分子薄膜厚度, 热扩散系数以及玻璃化转变温度最常用的手段之一.

2.4.2 布里渊光散射 (Brillouin light scattering measurements, BLS)

布里渊散射是光波与声波在光纤中传播时相互作用而产生的散射, 通常利用受激布里渊散射研究材料的声学特性和弹性力学特性. Forrest 等^[4]用布里渊光散射的方法测量无支撑的聚苯乙烯薄膜的玻璃化转变温度, 实验结果表明无支撑的聚苯乙烯薄膜玻璃化转变温度要远低于聚苯乙烯的本体材料以及有支撑聚苯乙烯薄膜, 进一步阐述了基底对高分子薄膜链段运动的影响. Mattsson 等^[44]利用 BLS 技术定量研究了超薄高分子自站立膜的玻璃化转变过程, 探明了薄膜厚度、高分子分子量以及热历史对高分子薄膜玻璃化转变的影

响. Cheng^[45]和Hartschuh等^[46]还利用BLS技术研究了高分子薄膜的弹性性能和力学模量等.

2.4.3 介电松弛谱 (dielectric relaxation spectroscopy)

介电松弛又名介电弛豫,是电介质材料在外电场作用(或移去)后,从瞬时建立的极化状态达到新的极化平衡态的过程. Fukao等^[5]和Kwak等^[48]采用了介电松弛谱来研究聚合物薄膜的动力学行为,提出了高分子薄膜“层状”结构模型的假设. Anastasiadis等^[49]利用介电谱研究了局限于2 nm空间内的高分子薄膜的链段动力学行为,结果表明间隔层可以有效限制高分子链的 α -松弛. Rajendran等^[50]则利用介电松弛谱研究了增塑剂小分子对聚合物链段松弛的影响. Tress等^[51]也借助宽频介电松弛谱探讨了不同分子量聚合物薄膜的玻璃化转变行为.

2.4.4 变温荧光光谱 (temperature-dependent fluorescence spectroscopy, TDFS)

变温荧光光谱通过记录荧光光谱随温度的变化,了解在升降温过程中物质发生的转变和运动. Ellison和Torkelson^[6]利用TDFS方法研究了高分子薄膜不同深度处的玻璃化转变温度.用荧光探针在薄膜厚度方向上做标记,可以测量位于高分子薄膜不同厚度处的物质迁移和输运特性,测得了高分子薄膜不同厚度处的玻璃化转变温度. Flier等^[52]采用高温单分子荧光光谱技术分析了高分子薄膜中小分子荧光探针的热运动特性,并以此为基础分析了高分子薄膜不同厚度区域链段密度以及链段运动能力.此外,Kwak等^[48]还研究了不同温度下聚合物薄膜的荧光热传感行为.

2.4.5 差示扫描量热技术 (differential scanning calorimetry, DSC)

DSC是在程序控制温度下测量目标物质和参比物的功率差与温度关系的一种技术.它主要记录样品吸热或放热的速率,可测定多种热力学和动力学参数,例如比热容、反应热、转变热、相图、反应速率、结晶速率、高聚物结晶度、样品纯度等.差示扫描量热技术最初被广泛应用于测量本体高分子材料的玻璃化转变温度,但很难精确检测到高分子薄膜体系的微量热量变化.随着纳米量热技术的发展,最近科学家开发出了超灵敏的

DSC技术. Yung等^[53]采用逐步扫描(step-scan) DSC技术,成功测量了聚苯乙烯薄膜的绝对热容和玻璃化转变温度. Efremov等^[54]则使用超灵敏DSC (ultrasensitive differential scanning calorimetry) 直接测量了厚度在1—400 nm范围内的聚合物薄膜的玻璃化转变温度. Madkour等^[55]采用比热谱 (specific heat spectroscopy) 技术,测量了不同厚度的聚乙烯基吡啶薄膜的玻璃化转变温度,发现当薄膜厚度减小到7 nm以下时,由于表面自由层的存在,玻璃化温度对薄膜厚度有很强的依赖性.此外,Glor等^[56]还详细地研究了DSC升降速率对高分子薄膜玻璃化转变温度的影响,结果表明实验条件会影响对玻璃化温度的测量.

2.4.6 电子显微镜技术

2.4.6.1 透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM)

以电子束为光源的透射电子显微镜突破了光学显微镜分辨率的极限,可以观察到光学显微镜下无法看到的尺寸小于200 nm的精细结构,甚至可以观察原子结构,其分辨力可达0.1—0.2 nm,放大倍数为几万至几十万倍,目前高性能的TEM的放大倍数可以达到80—100万倍.

透射电镜有两种常用的成像模式:明场成像和暗场成像.入射电子在样品原子库仑场的作用下发生弹性散射和非弹性散射,散射截面(scattering cross-section)随着原子序数增加而增大.对于明场成像,样品上原子序数大、厚度大的地方对电子的散射角大,通过的电子较少,所成像的亮度较暗;当电子射到原子序数小、厚度薄的地方时,所成像的亮度高.因此TEM的明场成像衬度来自样品的质量、密度和厚度差.由于电子易散射及被物体吸收,故穿透力低,制备的样品要薄(通常为50—100 nm),TEM是一种很好的观察高分子薄膜实空间结构的技术^[57].我们课题组采用TEM技术研究了纳米粒子对嵌段共聚物微相分离结构的影响(图10),结果显示直径为9 nm的柱状结构的取向沿着纳米粒子的径向方向交替改变.

对于具有周期结构的样品,电子束之间会发生相干而产生衍射,弹性散射是电子衍射的基础,衍射电子束所成的像为暗场像.用TEM不仅可以观察到聚合物薄膜实空间的精细结构,还可以给出具有周期结构样品的倒易空间的电子衍射图谱.

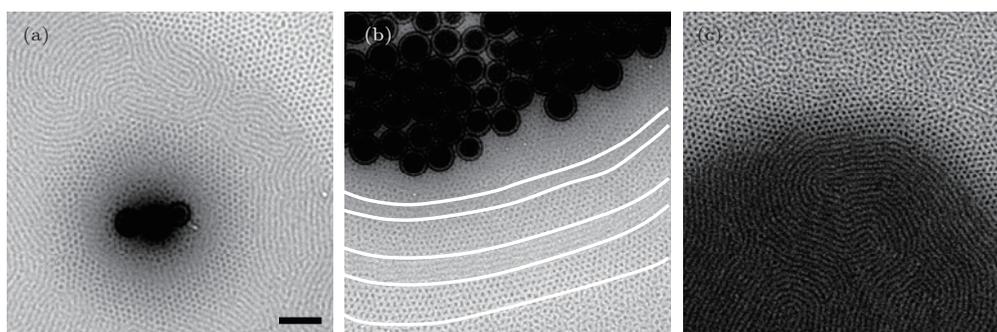


图10 在164 °C下热处理22 h后的 PS-b-PMMA TEM图, 其中的纳米粒子的直径为150 nm (图中标尺为200 nm)^[57]
 Fig. 10. TEM images of PS-b-PMMA block copolymer films with 150 nm silica particles after annealing at 164 °C for 22 h. The scale bar in (a) corresponds to 200 nm and also applies to (b) and (c). Reprinted with permission from Ref. [57], copyright 2009 American Chemical Society.

非弹性散射使入射电子散射的方向和能量发生改变, 导致TEM分辨率降低, 而能量过滤式透射电子显微镜 (energy-filtered transmission electron microscopy, EFTEM) 可以解决由于非弹性散射导致的分辨率降低的问题, EFTEM通过光栅器 (slit) 把非弹性散射滤掉, 只允许特定的用于成像的散射电子通过, 此技术大大提高了TEM的分辨率. 还可以通过调节光栅器, 把弹性散射和大部分非弹性散射滤掉, 只允许损失特定能量的非弹性散射电子通过, 此方法可以对聚合物薄膜样品进行元素分析.

高分辨TEM (high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM or HREM) 是一种可以观察到原子尺寸的代表技术, 其分辨率可以达到0.05 nm, 是在原子尺度上研究聚合物薄膜材料性能的强有力工具. 前面介绍的几种TEM技术主要用于观察聚合物薄膜2D平面结构, 无法对复杂3D纳米结构进行表征. 而透射电镜TEM的断层扫描技术 (transmission electron microtomography, TEMT), 通过改变样品和入射电子间角度的方法, 实现对样品不同截面的扫描, 通过重组不同截面的扫描图可以获得聚合物薄膜的3D结构图像^[58-60]. Brinkmann和Rannou^[61]借助HRTEM技术研究了聚噻吩薄膜中高分子链段堆积结构与分子量的依赖关系. Salammal等^[62]用HRTEM研究了退火对聚噻吩薄膜微观结构的影响.

2.4.6.2 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM)

SEM利用聚焦的高能电子束扫描样品表面, 电子束与样品表面原子相互作用, 激发出物理信息, 通过对这些物理信息的接收、放大和成像, 实

现对样品表面微观形貌的观察. SEM观察尺度介于透射电镜和光学显微镜之间, 放大倍数为10—50万倍, 其分辨率可以达到1 nm. 用于SEM成像的物理信息主要是二次电子或者背散射电子, 影响二次电子像衬度的因素有表面凹凸引起的形貌衬度、原子序数差别引起的成分衬度以及电位差引起的电压衬度, 由于二次电子对原子序数的变化不敏感, 均匀性材料的电位差别不大, 因此二次电子像衬度主要来自于表面凹凸引起的形貌衬度; 影响背散射电子像衬度的主要因素有形貌衬度和成分衬度. Drummy等^[63]利用低电压扫描电镜技术研究了高分子薄膜的表面形貌. Royall等^[64]采用低真空条件下的环境扫描电镜技术 (environmental scanning electron microscopy) 研究了高分子溶液干燥成膜的过程.

2.4.7 固体核磁共振 (solid-state nuclear magnetic resonance, SSNMR)

NMR属于吸收光谱, 研究强磁场中原子核对射频辐射的吸收, NMR是测定有机化合物结构的有力工具之一, 核磁共振通过与其他仪器联合检测, 已鉴定了十几万种化合物. 固体核磁共振的研究对象是固态样品, 固体核磁共振技术分为静态与魔角旋转两类, 前者分辨率低, 后者通过样品管在与主核场 B_0 呈54.7°方向快速旋转, 达到与液体中分子快速运动类似的效果, 有效地将各种各向异性作用平均化, 即平均化偶极-偶极相互作用和化学位移各向异性等, 提高分辨率, 获得高分辨的固体核磁谱图. SSNMR可以用于测量聚合物薄膜体系中纳米尺度聚集体的大小、纳米尺度相分离微区的分相动力学、微孔形成过程等. Marjanski等^[65]利用固态核磁共振技术分析了自组装高分子薄膜的

微相结构, Fukushima 等^[66]利用该技术研究了有机太阳能电池中高分子薄膜的相分离行为.

3 结论与展望

具有广泛应用前景的高分子纳米级薄膜的制备、性能调控与应用研究一直以来都受到学术界与工业界的高度关注. 关于高分子薄膜的性质表征是高分子物理领域最为重要和活跃的课题之一. 未来人们仍将努力探索在微小的纳米尺度下高分子链段运动以及物质运输的规律, 寻找高分子薄膜玻璃化转变的影响因素, 深入探讨高分子薄膜链段运动及玻璃化转变的本质. 为了实现这些目标, 一方面需要在已有的分析表征手段上加以整合和改进, 尝试使用多种分析手段全面系统地考察高分子薄膜的性质, 另一方面需要从仪器的设计制造方面加以探索, 进一步提升仪器的灵敏度, 扩展仪器的应用范围, 建立并扩展已有的基于同步辐射光源的检测系统, 开发高灵敏、多功能的热分析仪以及其他表面分析技术.

关于高分子薄膜的性质表征, 以及链段运动特性的研究工作还将是高分子物理领域最为重要的课题之一. 人们仍将努力探索在微小的纳米尺度下高分子链段运动以及物质运输的规律, 寻找高分子薄膜玻璃化转变的影响因素, 深入探讨高分子薄膜链段运动及玻璃化转变的本质, 并以此为指导精确调控高分子薄膜纳米器件的性能. 为了实现这一目标, 一方面需要在已有的分析表征手段上加以整合和改进, 尝试使用多种分析手段全面系统地考察高分子薄膜的性质, 另一方面需要从仪器的设计制造方面加以探索, 进一步提升仪器的灵敏度, 扩展仪器的应用范围, 如建立并扩展已有的基于同步辐射光源的检测系统, 开发高灵敏、多功能的热分析仪以及其他表面分析技术. 同时还需要不断地建立和完善理论和实验模型, 结合必要的计算机模拟分析, 并综合已有的仪器实验测试结果, 全方位深入地探讨高分子薄膜体系中存在的几个本质性的难题.

参考文献

- [1] Alcoutlabi M, McKenna G B 2005 *J. Phys.: Condens. Matter* **17** 461
- [2] Kanaya T 2013 *Glass Transition, Dynamics and Heterogeneity of Polymer Thin Films Advances in Polymer Science* (Berlin: Springer) pp29–63
- [3] Keddie J L, Jones R A L, Cory R A 1994 *Euro. Phys. Lett.* **27** 59
- [4] Forrest J A, Dalnoki-Veress K, Stevens J R, Dutcher J R 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 2002
- [5] Fukao K, Miyamoto Y 2000 *Phys. Rev. E* **61** 1743
- [6] Ellison C J, Torkelson J M 2003 *Nat. Mater.* **2** 695
- [7] Inoue R, Kanaya T, Nishida K, Tsukushi I, Shibata K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 056102
- [8] Koh Y P, McKenna G B, Simon S L 2006 *Polym. Phys.* **44** 3518
- [9] Yang Z H, Fujii Y, Lee F K, Lam C H, Tsui O K C 2010 *Science* **328** 1676
- [10] Napolitano S 2015 *Non-equilibrium Phenomena in Confined Soft Matter* (Switzerland: Springer) pp25–46
- [11] Jiang H, Dou N N, Fan G Q, Yang Z H, Zhang X H 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 124903
- [12] Shi H F, Jiang H, Fan G Q, Yang Z H, Zhang X H 2015 *RSC Adv.* **5** 60015
- [13] Zhang X H, Yager K G, Fredin N J, Ro H W, Jones R L, Karim A, Douglas J F 2010 *ACS Nano* **4** 3653
- [14] Tang C, Tracz A, Kruk M, Zhang R, Smilgies D M, Matyjaszewski K, Kowalewski T 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 6918
- [15] Müller-Buschbaum P, Bauer E, Maurer E, Schlogl K, Roth S V, Gehrke R 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 083114
- [16] Zhang X, Yager K G, Douglas J F, Karim A 2014 *Soft Matter* **10** 3656
- [17] Park S, Kwon K, Cho D, Lee B, Ree M, Chang T 2003 *Macromolecules* **36** 4662
- [18] Meier R, Schindler M, Müller-Buschbaum P, Watts B 2011 *Phys. Rev. B* **84** 174205
- [19] DeLongchamp D M, Kline R J, Fischer D A, Richter L J, Toney M F 2011 *Adv. Mater.* **23** 319
- [20] Rogers J T, Schmidt K, Toney M F, Bazan G C, Kramer E 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 2884
- [21] Kim B J, Miyamoto Y, Ma B, Frechet J M J 2009 *Adv. Func. Mater.* **19** 2273
- [22] Smith K A, Lin Y H, Mok J W, Yager K G, Strzalka J, Nie W, Mohite A D, Verduzco R 2015 *Macromolecules* **48** 8346
- [23] Reiter G 1994 *Macromolecules* **27** 3046
- [24] Reiter G 1993 *Europhys. Lett.* **26** 579
- [25] Schmitt J, Decher G, Dressick W J, Brandow S L, Geer R E, Shashidhar R, Calver J M 1997 *Adv. Mater.* **9** 61
- [26] Swaraj S, Wang C, Yan HP, Watts B, Jan L N, McNeill C R, Ade H 2010 *Nano Lett.* **10** 2863
- [27] Ma W, Tumbleston J R, Wang M, Gann E, Huang F, Ade H 2013 *Adv. Energy Mater.* **3** 864
- [28] Tong M H, Cho S, Rogers J T, Schmidt K, Hsu B B Y, Moses D, Coffin R C, Kramer E J, Bazan G C, Heeger A J 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 3959
- [29] Lai L F, Yang H P, Wang L, Teh B K, Zhong J Q, Chou H, Chen L W, Chen W, Shen Z X, Ruoff R S 2012 *ACS Nano* **6** 5941

- [30] Gurau M C, Delongchamp D M, Vogel B M, Lin E K, Fischer D A, Sambasivan S, Richter L J 2007 *Langmuir* **2** 834
- [31] Morin C, Ikeura-Sekiguchi H, Tyliczszak T, Cornelius R, Brash J L, Hitchcock A P, Scholl A, Nolting F, Appel G, Winesett 2001 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **121** 203
- [32] Zhang X H, Berry B C, Yager K G, Kim S, Jones R L, Satija S, Pickel D L, Douglas J F, Karim A 2008 *ACS Nano* **2** 2331
- [33] Zhang X H, Douglas J F, Satija S, Karim A 2015 *RSC Adv.* **5** 32307
- [34] Schmidt-Rohr K, Chen Q 2008 *Nat. Mater.* **7** 75
- [35] Jones R L, Kumar S K, Ho D L, Briber R M, Russell T P 1999 *Nature* **400** 146
- [36] Muller-Buschbaum P, Gutmann J S, Cubitt R, Petry W 2004 *Phys. B* **350** 207
- [37] Tanaka M, Sackmann E 2005 *Nature* **437** 656
- [38] Parnell A J, Dunbar A D F, Pearson A J, Staniec P A, Dennison A J C, Hamamatsu H, Skoda M W A, Lidzey D G, Jones R A L 2010 *Adv. Mater.* **22** 2444
- [39] Kajiyama T, Tanaka K, Satomi N, Takahara A 1998 *Macromolecules* **31** 5150
- [40] Hammerschmidt J A, Gladfelter W L, Haugstad G 1999 *Macromolecules* **32** 3360
- [41] Tsui O K C, Wang X P, Ho J Y L, Ng T K, Xiao X 2000 *Macromolecules* **33** 4198
- [42] Fryer D S, Peters R D, Kim E J, Tomaszewski J E, de Pablo J J, Nealey P F, White C C, Wu W L 2001 *Macromolecules* **34** 5627
- [43] Fryer D S, Nealey P F, de Pablo J J 2000 *Macromolecules* **33** 6439
- [44] Kawana S, Jones R A L 2001 *Phys. Rev. E* **63** 021501
- [45] Mattsson J, Forrest J A, Borjesson L 2000 *Phys. Rev. E* **62** 5187
- [46] Cheng W, Sainidou R, Burgardt P, Stefanou N, Kiyanova A, Efremov M, Fytas G, Nealey P F 2007 *Macromolecules* **40** 7283
- [47] Hartschuh R, Ding Y, Roh J H, Kisliuk A, Sokolov A P, Soles C L, Jones R L, Hu T J, Wu W L, Mahorowala A P 2004 *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **42** 1106
- [48] Kwak G, Fukao S, Fujiki M, Sakaguchi T, Masuda T 2006 *Chem. Mater.* **18** 2081
- [49] Anastasiadis S H, Karatasos K, Vlachos G, Manias E, Giannelis E P 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 915
- [50] Rajendran S, Sivakumar M, Subadevi R 2004 *Mater. Lett.* **58** 641
- [51] Tress M, Erber M, Mapesa E U, Huth H, Muller J, Sergei A, Schick C, Eichhorn K J, Volt B, Kremer F 2010 *Macromolecules* **43** 9937
- [52] Flier B M, Baier M C, Huber J, Mullen K, Mecking S, Zumbusch A, Woll D 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 480
- [53] Yung P K, Mckenna G B, Simon S L 2006 *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **44** 3518
- [54] Efremov M Y, Olson E A, Zhang M, Zhang Z, Allen L H 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 085703
- [55] Madkour S, Yin H, Fullbrandt M, Schonhals A 2015 *Soft Matter* **11** 7942
- [56] Glor E C, Composto R J, Fakhraai Z 2015 *Macromolecules* **48** 6682
- [57] Zhang X, Lacerda S H, Yager K G, Berry B C, Douglas J F, Jones R L, Karim A 2009 *ACS Nano* **3** 2115
- [58] Jinnai H, Kajihara T, Watashiba H, Nishikawa Y, Spon-tak R J 2001 *Phys. Rev. E* **64** 010803
- [59] Park H W, Jung J, Chang T, Matsunaga K, Jinnai H 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 46
- [60] Niihara K, Sugimori H, Matsuwaki U, Hirato F, Morita H, Doi M, Masunaga H, Sasaki S, Jinnai H 2008 *Macromolecules* **41** 9318
- [61] Brinkmann M, Rannou P 2009 *Macromolecules* **42** 1125
- [62] Salammal S T, Mikayelyan E, Grigorian S, Pietsch U, Koenen N, Scherf U 2012 *Macromolecules* **45** 5575
- [63] Drummy L F, Yang J, Martin D C 2004 *Ultramicroscopy* **99** 247
- [64] Donald A M, He C B, Royall C P, Sferrazza M, Stelmashenko N A, Thiel B L 2000 *Colloids Surf. A* **174** 37
- [65] Marjanski M, Srinivasarao M, Mirau P A 1998 *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **12** 113
- [66] Fukushima T, Kimura H, Shimahara Y, Kaji H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 223301

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

Characterization tools for polymer thin films*

Zeng Xian¹⁾ Yang Zhao-Hui^{1)2)†} Zhang Xiao-Hua^{1)2)‡}1) (*Center for Soft Condensed Matter Physics and Interdisciplinary Research, Suzhou University, Suzhou 215006, China*)2) (*College of Physics, Optoelectronics and Energy, Soochow University, Suzhou 215006, China*)

(Received 20 May 2016; revised manuscript received 6 July 2016)

Abstract

The nanotechnology has emerged as an effective tool to fabricate next-generation microelectronics, biologically responsive materials, and structured membranes. The self-assembly of nanoscale phases has extensively been studied in thin films because of their potential applications in sub-100 nm structures. The control of the ordering of nanoscale patterns is critical for various technological applications. A variety of approaches such as topographical and chemical patterning have resulted in an enhancement in long-range orders of nanoscale patterns. The macroscopically large areas of nanoscale domains with single-crystal order in polymer thin films can be utilized to fabricate portable ultra-high density data storages, advanced sensors and ultra-light electronic devices. However, as pattern size decreases below 100 nm, there appear many new challenges such as the cost of patterning and the precise control of the line edge roughness and line width roughness. Precisely controlling nanostructure shapes and placements in material is a continuing challenge. Measurement platform to provide accurate and detailed information about nanostructure orientations and placements is a key to this challenge. In this review, we examine the recent progress of characterization tools in polymer thin films. We highlight our efforts to control surface pattern formations of polymer thin films and our use of statistically-useful scattering techniques and real-space imaging tools to quantify the order of nanoscale patterns. In some technological applications of biological membranes, such as chemical separations, drug delivery and sensors, the orientation distribution of nanostructures is often more important. The real-space imaging methods of characterizing the orientation distribution of nanostructures, such as cross-sectional electron microscopy measurements and depth profiling by alternating etch and surface imaging steps are readily performed on thin polymer films over large areas. However, these real-space imaging techniques are destructive measures of nanostructures in polymer thin films. Also it is challenging to in-situ measure the evolution of orientation of nanoscale patterns during processing by using these destructive real-space imaging techniques. Rotational small-angle neutron scattering and grazing-incidence small-angle X-ray scattering are effective and non-destructive measurement tools to measure the evolution of orientation distribution of nanoscale patterns during processing. In this rotational small angle neutron scattering method, the sample is rotated in the neutron beam. By accumulating the scattering density at each sample rotation angle, the three-dimensional Fourier space of the internal ordering in the nanostructured film can be mapped. By using this relatively new rotational small angle neutron scattering method and established models for nanoscale patterns, the full three-dimensional orientation distribution of nanoscale patterns can be obtained.

Keywords: polymer thin film, nanoscale, characterization**PACS:** 68.35.bm, 68.35.Ct, 68.35.Rh**DOI:** 10.7498/aps.65.176801

* Project supported by the the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21274103, 21204059) and the Jiangsu Scientific and Technological Innovation Team (2013).

† Corresponding author. E-mail: yangzhaohui@suda.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: zhangxiaohua@suda.edu.cn