

塊狀共聚物薄膜:自聚合的新材料

陳宣毅

中央大學物理系及複雜系統中心

email: hschen@phy.ncu.edu.tw

摘要

塊狀共聚物薄膜(block copolymer thin films)為探討自聚合(self-assembly)系統中的邊界效應(boundary effects)的理想系統,同時也是工業上極具應用價值的新材料。本文簡介實驗及理論在塊狀共聚物薄膜研究上的進展。

塊狀共聚物(block copolymer)是由不同化學性質的單元(monomer)組成之區塊(block,為鏈狀)以化學鍵串接而成。由於不同性質的區塊分離時具有較低自由能,而同一塊狀共聚物上相鄰區塊又為化學鍵串接著,因此巨觀的相分離無法發生;取而代之的是 5-100nm 尺度下的微結構(micro-phase separation)^[1]。這樣的自聚合特性使塊狀共聚物極具應用價值。常見的應用包括了膠帶、界面活性劑等^[2]。其中塊狀共聚物薄膜被應用在奈米尺度的微蝕刻平台(nanolithographic templates)上^[3,4,5],成為令人矚目的新材料。

以最簡單的線性 AB 塊狀共聚物為例, A 與 B 區塊間的不相容性是由 Flory-Huggins 參數 χ_{AB} 來描述,這個參數告訴我們 AB 單元(monomer)相鄰與 AA, BB 相鄰的情形之能量差(以 kT 為單位)。如果單鏈的 AB 塊狀共聚物共有 N 個單元,其中 Nf_A 個屬於 A 區塊,則整個系統的微形態可由 $\chi_{AB}N$ 及 f_A 來描述:在足夠強的 $\chi_{AB}N$ 下(當 f_A 為 1/2 時, $\chi_{AB}N$ 需大於 10.5),微結構可以自聚合的方式形成。當 f_A

約為 1/2 時,圖一(a)的層狀結構(lamellar phase)為最穩定的形態,隨著 f_A 的減少,較小的 A 區域(domain)則在較大的 B 區域間形成圓柱狀(cylindrical phase, 具有二維 hexagonal 對稱性,如圖一(b))及球狀

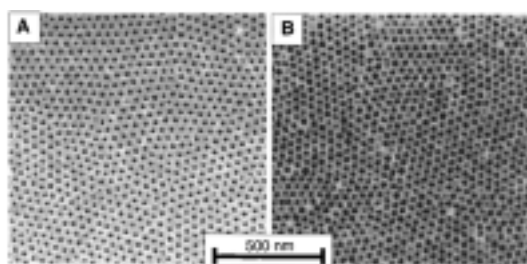


圖一：(a)線性 AB 塊狀共聚物的層狀結構；(b)圓柱狀結構。

(spherical phase)的微結構^[6]。值得注意的是,在層狀與圓柱狀結構間,另存在著穩定的 gyroid phase 及可在實驗室中保持數週的暫穩態(metastable state)的 perforated lamellar phase, 兩者皆為所謂的 bicontinuous phase。如果我們將三種不同之區塊 A、B、C 串聯,形成 B 區塊居中的線性 ABC 塊狀共聚物,則其所形成的微結構需由 f_A 、 f_B 、 χ_{AB} 、 χ_{BC} 、及 χ_{AC} 來描述,而微結構的種類也較線性 AB 塊狀

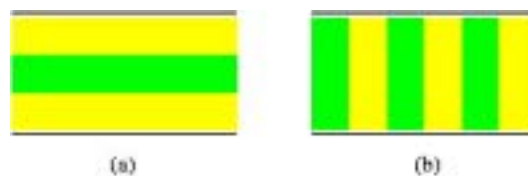
共聚物豐富許多^[1,2,6]。

塊狀共聚物薄膜的實驗研究大多集中於線性 AB 塊狀共聚物的薄膜。由普林斯頓大學 Chaikin 所領導的研究首先成功的在實驗室中以 polystyrene-polybutadiene 與 polystyrene-polyisoprene 兩種 AB 塊狀共聚物薄膜，在一平方公分大小的面積製造出約 10^{11} 個奈米尺度的點矩(如圖二)。隨後有許多這類的實驗，旨在理解塊狀共聚物在薄膜中自聚合的機制，並尋求其在工業上應用的可能性。例如在 2000 年的一篇文章中^[5]，Thurn-Albrecht 等人所報告的實驗便敘述了利用 AB 塊狀共聚物薄膜圓柱狀結構所製造的高密度奈米線(nanowire)。在這個實驗中，Thurn-Albrecht 等人在薄膜上下的平台加上電場，使微結構中的圓柱與薄膜表面相垂直，除去圓柱後，再以 electrodeposition 的方法在圓柱空間中生長奈米線，最後得到的是以 hexagonal 對稱排列的奈米線陣列。這類利用自聚性系統製成的材料可以很容易地製造大量具備特殊對稱性的奈米級結構，具有低成本、易於控制的優點。另一方面，這些系統也成為物理學家們探討邊界效應與 finite size 效應的理想對象。



圖二：(a)利用線性 AB 塊狀共聚物薄膜製成的以六角形排列的圓孔。(b)線性 AB 塊狀共聚物薄膜的圓孔轉錄於 silicon nitride 上。(取自文獻^[4]。

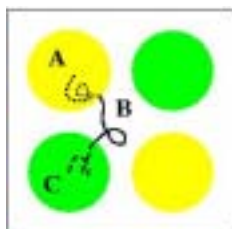
在理論方面，早期的塊狀共聚物薄膜研究以 AB 層狀結構為主，重點在利用微調薄膜厚度與薄膜上下平台的化學性質，來達到控制層狀結構排列方向的目的^[7]。最簡單的強分離理論(strong segregation theory)計算顯示:如果薄膜厚度不是層狀結構週期的整數倍(或整數加 1/2 倍)，則與薄膜平行的層狀結構受到伸長(dilation)或壓縮(compression)形變。在不考慮薄膜上下平台與塊狀共聚物交互作用的情形下，這樣的結構成為不穩定結構，而與上下平台相垂直的層狀結構為穩定的結構(見圖三)。這預測了在實驗上往往需要調整薄膜上下平台的化學性質，才能得到平行於平台的層狀結構。另一方面，Thurn-Albrecht 等人^[5]的實驗也說明了研究圓柱狀結構薄膜的重要性:我們是不是也可以從理論的角度找出控制圓柱在薄膜中排列的方法呢?



圖三：AB 塊狀共聚物薄膜的層狀結構(a)：與平台平行，(b)與平台垂直。

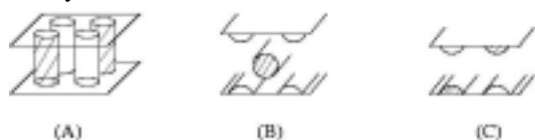
讓我們來考慮一種與 AB 圓柱狀結構相似但略為複雜的塊狀共聚物:線性 ABC 塊狀共聚物的圓柱狀結構，其中圓柱由 A、C 區塊組成，B 區塊填滿圓柱間的空隙。如圖四，由於 A、B、C 區塊間的連結所造成的幾何上的限制，這類圓柱狀結構無法形成具有 hexagonal 對稱的排列。線性 ABC 塊狀共聚物的 A 與 C 圓柱必須以四邊形來排列(這與反鐵

磁系統在二維 hexagonal 晶格上有 frustration 現象，在方形晶格則無此現象的原因相似)。



圖四：線性 ABC 塊狀共聚物的圓柱狀結構，圓柱的排列有 tetragonal 對稱。

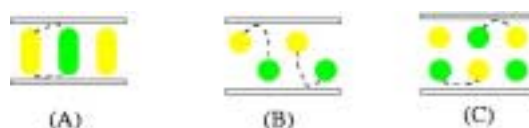
這類塊狀共聚物薄膜可以被應用來做出具有與 AB 系統不同對稱性的微結構。更進一步來看，我們也許可以在此系統發現不同於 AB 圓柱狀結構薄膜的控制圓柱排列的機制。利用 self-consistent field theory^[8]，我們以數值方法求得了在各種薄膜厚度



圖五：線性 ABC 塊狀共聚物薄膜在共聚物與薄膜交互作用可忽略情形下的圓柱狀結構。其中(B)結構中每一平台只與一種圓柱相接觸，而(C)結構中每一平台皆與 A、C 兩種圓柱相交。A、C 圓柱與平台相接觸時有較低自由能，因此(B)與(C)結構較(A)結構穩定。

與邊界條件下的穩定結構^[9]。在薄膜兩面平台與塊狀共聚物交互作用可忽略的情形之下(如圖五)，我們發現 A 與 C 圓柱較易於朝平行平台的方向排列，這是由於塊狀共聚物在薄膜與平台交界區的密度較低的因素:由於 A 與 B、B 與 C 的界面也具有較低密度

(如此可降低界面的自由能),因此這些界面出現在薄膜與其上下平台的交界區時,有較低的自由能,使得 A 與 C 圓柱易於向與平台平行的方向排列。但如果我們選擇只與 B 相接觸的平台(這代表平台的組成分子與 A、C 單元相近的情形能量很高), self-consistent field 的數值計算顯示,由於 A、B、C 區塊間的連結所造成的幾何上的限制,以及薄膜厚度與 A、C 圓柱的距離通常不相容的關係,與平台相垂直的 A 與 C 圓柱成為較穩定的結構(見圖六);當然,由於邊界條件的限制,A 與 C 圓柱的兩端並不與平台相接觸,而是形成 spherical end-caps。這告訴我們,利用塊狀共聚物的幾何結構(architecture),特殊的薄膜微結構可由平台性質的選擇而達成。塊狀共聚物薄膜的平衡態形態因其特殊的自聚性質及應用價值,引起了人們的興趣。既然我們可以隨心所欲地準備各種不同的塊狀共聚物,則其薄膜的形態也可有無限的可能。未來這類系統形態的研究,將是結合實驗與計算的整合努力;而新的研究除了物理的洞察外,想像力在尋找新的具應用價值的形態的過程裏也同樣種要。最後,除了平衡態



圖六：線性 ABC 塊狀共聚物薄膜，平台只與 B 區域相接觸。虛線代表與平台相接觸的 B 區塊的路徑。由圖可見(B)結構的 B 區塊有較高的彈性自由能，故較不穩定。詳細的 self-consistent field 數值計算則顯示，(A)結構在大部分的參數範圍內為最穩定的結構。這是因為對結構(C)而言，通常薄膜厚度與 A、C 圓柱的並不相容，這使得結構(C)

的圓柱受到了 dilation 或 compression。

的研究之外，不要忘記塊狀共聚物薄膜同時也是研究低維度形態生成(pattern formation)動力學的理想系統，實驗上以 AB 塊狀共聚物薄膜的單層與平台平行的圓柱結構為對象的形態生成動力學研究^[10]就是很好的例子。這個也是由 Chaikin 所領導的實驗指出了 pairwise disclination annihilation 在這類二維條狀形態(striped patterns)的生成所扮演的重要角色。這個方向的研究，仍只在起步階段而已，還有待我們去發掘！

參考文獻

- [1] F.S. Bates and G.H. Fredrickson, *Phys. Today* **52**, 32 (1999).
- [2] 黃慶怡, 物理雙月刊 23 卷第 4 期, 494 頁, 2001 年 8 月。
- [3] C. De Rosa, C. Park, E.L. Thomas *et al.*, *Nature (London)* **405**, 433 (2000).
- [4] M. Park, C. Harrison, P.M. Chaikin, R.A. Register, and D.H. Adamson, *Science* **276**, 1401 (1997).
- [5] T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, *et al.*, *Science* **290**, 2126 (2000).
- [6] 黃慶怡教授於參考文獻[2]中，對 AB 及 ABC 塊狀共聚物的微形態有詳細的說明。有興趣的讀者也可參考[1]。
- [7] M.S. Turner, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1788 (1992), M. Matsen, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **3**, 40 (1998).
- [8] F. Drolet and G.H. Fredrickson, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4317 (1999).
- [9] Hsuan-Yi Chen and G.H. Fredrickson, *J. Chem. Phys.* **116**, 1137 (2002).
- [10] C. Harrison, *et al.*, *Science* **290** 1558 (2000).