

## 软受限条件下嵌段共聚物薄膜缺陷消除的理论研究\*

宋俊清 刘一新\*\* 张红东

(聚合物分子工程国家重点实验室 复旦大学高分子科学系 上海 200438)

**摘 要** 理解缺陷消除机理对于制备无缺陷的长程有序嵌段共聚物薄膜至关重要. 本文利用弦方法结合自洽平均场理论研究了接枝均聚物高分子刷在AB两嵌段共聚物垂直层薄膜的偶极位错缺陷消除中发挥的作用. 研究发现, 高分子刷的“浸润效应”和“重排效应”能够降低 $\chi_{AB}$ 的有效值, 增大跳跃扩散的扩散系数, 进而促进“桥连”结构的形成. 并且, 接枝高分子刷的基底表面的“硬度”越小, 以上2种效应越显著, 越能进一步降低缺陷消除过程中形成“桥连”结构这一关键步骤的能垒.

**关键词** 嵌段共聚物, 薄膜, 高分子刷, 缺陷消除, 弦方法, 自洽平均场理论方法

嵌段共聚物具有长链特征并且不同组分间存在化学排斥, 实验中可以通过调节高分子链的自由度, 包括高分子链的拓扑结构、聚合度、组分种类以及描述不同组分间排斥作用的Flory-Huggins相互作用参数( $\chi N$ )等, 来精确制备种类丰富的平衡态及亚稳态结构<sup>[1-3]</sup>. 这些结构的特征尺寸往往低于40 nm, 因此基于嵌段共聚物薄膜受限自组装的刻蚀技术成为集成电路行业中制备高分辨率图案的潜在替代方案<sup>[4-6]</sup>.

底层基板接枝高分子刷对于嵌段共聚物薄膜自组装具有重要意义. 一方面, 薄膜受限自组装可以通过调节薄膜表面性质控制微观结构的取向<sup>[7-9]</sup>. Mansky等<sup>[10]</sup>首先使用PS-*r*-PMMA高分子刷修饰基板, 调节无规共聚物的组分比例, 能够有效改变基板的界面能. 此后, 利用高分子刷修饰底层基板成为调控薄膜表面性质的一种重要手段<sup>[11, 12]</sup>. 另一方面, 许多研究者利用高分子刷在基板上制备化学图案以诱导嵌段共聚物自组装从而有效降低缺陷密度<sup>[13-16]</sup>.

目前的研究重点主要集中在长程有序无缺陷薄膜的制备, 因此如何理解退火过程中缺陷消除的机理至关重要<sup>[6]</sup>. 垂直层状相薄膜的面内位错缺

陷结构简单且在实验中大量出现, 其消除过程已成为研究的重点<sup>[17, 18]</sup>. 一般而言, 有序-无序相转变点(ODT)附近的缺陷结构与无缺陷结构的能量差仅仅在 $1 k_B T$ 左右, 因而被认为来源于热涨落对有序结构的破坏; 远离ODT时, 缺陷的能量(以无缺陷结构能量为基准)远远超出 $1 k_B T$ , 可以被看作是一种亚稳态结构<sup>[6]</sup>. 目前, 已经有大量的工作研究亚稳态缺陷的消除机理. 其中, 动态Monte Carlo<sup>[19, 20]</sup>和弦方法结合自洽平均场理论(SCFT)<sup>[21-23]</sup>是主要的理论研究工具. 研究结果显示, 涉及到嵌段共聚物链扩散的“桥连”机理在薄膜缺陷消除中发挥关键性作用<sup>[23]</sup>. 以垂直层状相薄膜中偶极位错的缺陷消除为例, 位错的半层和弯折层之间首先借助扩散较慢的高分子链跳跃扩散(hopping diffusion)形成“桥连”结构, 然后高分子链借助“桥连”结构(新形成了组分界面)进行速度较快的界面扩散(interface diffusion)最终实现缺陷的消除<sup>[24, 25]</sup>. “桥连”结构的额外界面能以及附近高分子链被拉伸而形成的额外熵弹性势能, 使其成为一个能量较高的过渡态. 弦方法计算得到的缺陷消除的最小能量路径(minimum free energy path, MEP)<sup>[21]</sup>能够准确描述这个状态, 并定义其相对

\* 2018-03-29收稿, 2018-04-24修稿; 上海市浦江人才计划(项目号 18PJ1401200)、国家自然科学基金(基金号 21004013)和国家重点基础研究发展计划(973计划, 项目号 2011CB605701)资助.

\*\* 通讯联系人, E-mail: lyx@fudan.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2018.18097

缺陷结构的能垒 $\Delta F_b$ . 缺陷消除的速度应正比于 $\exp(-\Delta F_b/k_B T)^{[21]}$ , 因此可通过降低 $\Delta F_b$ 来加速缺陷的消除.

早期的理论研究主要关注裸露基板或将经高分子刷修饰过的基板简单描述为硬基板. 例如, 强分凝理论(SST)将基板表面定义为一个厚度为零的硬壁<sup>[8, 9]</sup>; 研究中常用的“masking”方法则将受限基板表面定义为具有一定宽度的数学函数<sup>[26]</sup>. 然而以上模型均过于简单地将接枝高分子刷的作用局限在调节基板表面的界面能. 最近, Trombly等<sup>[27, 28]</sup>利用SCFT研究接枝共聚物高分子刷下的嵌段共聚物薄膜自组装时发现高分子刷和薄膜高分子之间存在显著的相互渗透(“浸润效应”)并且高分子刷根据薄膜结构发生组分重排(“重排效应”). 基于以上研究, 我们<sup>[29]</sup>将接枝高分子刷基板的作用分离为“硬度”(γ)和亲附性(δ) 2个变量, 进而建立了一个更为普适的软受限模型用以描述此类基板.

Hur等<sup>[30]</sup>在研究溶剂退火时发现渗入薄膜的溶剂能够显著降低薄膜高分子链不同链段之间的有效 $\chi N$ , 从而提高嵌段高分子链的扩散速度, 促进缺陷的消除. 类似地, Kim等<sup>[31]</sup>通过在薄膜中掺入中性短链实现“缺陷熔融”得到有序结构. 我们推测底层基板接枝高分子刷能够起到与溶剂分子和混合短链类似的作用, 即降低嵌段高分子链的有效 $\chi N$ , 提高扩散速度, 从而加速缺陷的消除. 本文使用弦方法结合SCFT方法系统研究了均聚物高分子刷修饰基板后AB两嵌段共聚物垂直层状相薄膜偶极位错缺陷(dislocation dipole)消除过程的MEP, 发现高分子刷能够显著降低甚至消除缺陷消除中形成过渡态的能垒, 进而加速缺陷的消除.

## 1 理论方法

### 1.1 自治平均场理论

$n_{AB}$ 条对称AB两嵌段高分子链受限于2块中性的平行基板. 其中底层基板经过 $n_C$ 条均聚物高分子刷C修饰. 2种高分子链的链长满足 $N_C = \epsilon N_{AB}$ , 并假定它们的链段具有相同的体积 $v_0 = \rho_0^{-1}$ . A、B、C 3种链段之间的Flory-Huggins相互作用参数定义为 $\chi_{AB}N = 30$ 、 $\chi_{AC}N$ 、 $\chi_{BC}N$ . 根据

我们之前提出的软受限模型<sup>[29]</sup>, 使用2个变量来描述接枝高分子刷基底的表面性质: (i)硬度:  $\gamma = \frac{1}{2}(\chi_{AC}N + \chi_{BC}N)$ ; (ii)亲附性:  $\delta = \frac{1}{2}|\chi_{AC}N - \chi_{BC}N|$ . 由于中性基板表面有利于得到垂直层薄膜, 因此我们将体系简化为 $\delta = 0$ . 体系自由能 $F$ 和SCFT迭代方程组由以下公式给出(详细推导请参考文献<sup>[29]</sup>).

自由能 $F$ :

$$F/CV = \frac{1}{V} \int [\chi_{AB}N\phi_A\phi_B + \chi_{AC}N\phi_A\phi_C + \chi_{BC}N\phi_B\phi_C - i\omega_A N\phi_A - i\omega_B N\phi_B - i\omega_C N\phi_C + \frac{i\xi N}{2}(\phi_A + \phi_B + \phi_C - 1)^2] d\mathbf{r} - \bar{\phi}_{AB} \ln Q_{AB}[i\omega_A, i\omega_B] - \frac{\sigma}{CV\epsilon} \int d\mathbf{r} \ln Q_C[r_\perp; i\omega_C] \quad (1)$$

SCFT迭代方程组:

$$\begin{aligned} i\omega_A N &= \chi_{AB}N\phi_B + \chi_{AC}N\phi_C + i\xi N(\phi_A + \phi_B + \phi_C - 1) \\ i\omega_B N &= \chi_{AB}N\phi_A + \chi_{BC}N\phi_C + i\xi N(\phi_A + \phi_B + \phi_C - 1) \\ i\omega_C N &= \chi_{AC}N\phi_A + \chi_{BC}N\phi_B + i\xi N(\phi_A + \phi_B + \phi_C - 1) \\ \phi_A &= \frac{\bar{\phi}_{AB}}{Q_{AB}} \int_0^{0.5} ds q_{AB}(r, s) q_{AB}(r, 1-s) \\ \phi_B &= \frac{\bar{\phi}_{AB}}{Q_{AB}} \int_{0.5}^1 ds q_{AB}(r, s) q_{AB}(r, 1-s) \\ \phi_C &= \frac{1}{\epsilon} \int_0^\epsilon ds q_C(r, s) q_C(r, \epsilon-s) \end{aligned} \quad (2)$$

式中 $CV$ 代表计算格子中高分子链的数量, 高分子刷接枝密度固定为 $\sigma N_C/\rho_0 = 3$ , 传播子 $q_i(r, s)$ ,  $i = A, B, C$ 代表高分子链第 $s$ 个链段位于位置 $\mathbf{r}$ 的概率. 计算传播子的Fokker-Planck方程通过ETDRK4算法<sup>[32]</sup>求解并定义可压缩系数为 $i\xi N = 100$ <sup>[33]</sup>. 计算格子横向的 $x$ 和 $y$ 方向使用傅里叶(Fourier spectral collocation)离散空间并利用周期性条件定义其边界; 薄膜法向方向( $z$ )则使用切比雪夫格点离散方法(Chebyshev collocation)离散空间以精确描述高分子刷并使用纽曼边界条件定义其对称边界<sup>[32]</sup>. 所有自由能计算的误差均控制在 $10^{-4} k_B T$ 以下.

### 1.2 弦方法

弦方法是鄂维南<sup>[34, 35]</sup>为计算复杂高维体系中

结构转变的最小能量路径而提出的一种准动力学方法. MEP通过一条弦( $\varphi$ )描述了2个亚稳态或稳态之间的转变路径. 这条弦需要满足条件

$$\nabla F^\perp \varphi = 0 \quad (3)$$

式中 $\nabla F^\perp$ 代表 $\nabla F$ 垂直于弦 $\varphi$ 的分量. 我们使用参数 $\alpha \in [0, 1]$ 描述 $\varphi$ , 并定义初始化弦为,

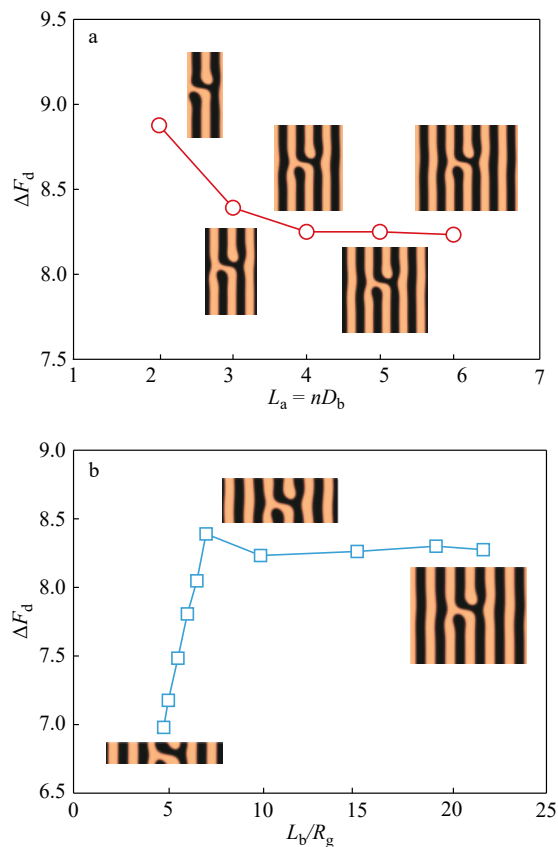
$$\varphi(\alpha) = \varphi(0) + \frac{i}{M} [\varphi(1) - \varphi(0)] \quad (4)$$

式中 $i = 0, 1, \dots, M$ 代表这条弦被离散成 $M + 1$ 个中间态(包括始末态). 弦的松弛采用两步迭代法: (i) SCFT进行一定次数的迭代为弦的收敛提供一个局部拉扯力; (ii)采用3次样条法对弦进行插值, 以使弦上各个中间态沿弦平均分布并防止其坍塌到弦两端.

## 2 结果与讨论

### 2.1 有限尺寸效应

在复杂的多缺陷体系中, 缺陷之间往往存在相互作用<sup>[36]</sup>. 例如, 柏氏矢量方向相反的一对位错之间存在吸引作用; 而柏氏矢量方向相同的一对位错之间则相互排斥并最终倾向于沿层排成一行<sup>[37]</sup>. 本文所研究的孤立缺陷体系中, 使用周期性边界条件描述计算格子边界引入了额外的缺陷间作用力, 即有限尺寸效应. 由于缺陷之间作用力随其间距增大而减小<sup>[20]</sup>, 因此可确定一个满足缺陷间相互作用足够小的最小计算格子尺寸. 参考Nagpal等<sup>[19]</sup>的做法, 我们使用缺陷结构相对无缺陷层的过剩自由能 $\Delta F_d$ 进行尺寸标定, 并利用两维AB嵌段共聚物体系在图1中分别标定了x和y 2个方向的最小尺寸. 在图1(a)中, 将y方向上的尺寸固定为 $L_b = 21.6R_g$ 并使x方向的尺寸 $L_a = nD_b$ 为本体层状相周期 $D_b$ 的整数倍. 可以发现缺陷的过剩自由能 $\Delta F_d$ 随着 $L_a$ 的增大而逐渐减小, 并在 $n = 4$ 后基本保持不变. 定义 $-\partial(\Delta F_d)/\partial L_a$ 代表垂直于层方向上2个并排偶极位错之间的相互作用力, 可以看出它们之间存在排斥作用并随着 $L_a$ 的增大而减小. 类似地, 在图1(b)中将x方向的尺寸固定为 $L_a = 6D_b$ 并改变y方向的尺寸, 可以看出 $\Delta F_d$ 随着 $L_b$ 的增大而线性增大, 并最终保持不变. 同样可定义 $-\partial(\Delta F_d)/\partial L_b$ 描述沿层方向上2个并列偶极位错之间的吸引作用, 该吸引作用力随着 $L_b$ 的增大而保持不变并在 $L_b = 10R_g$ 后降低至0. 需要指出的



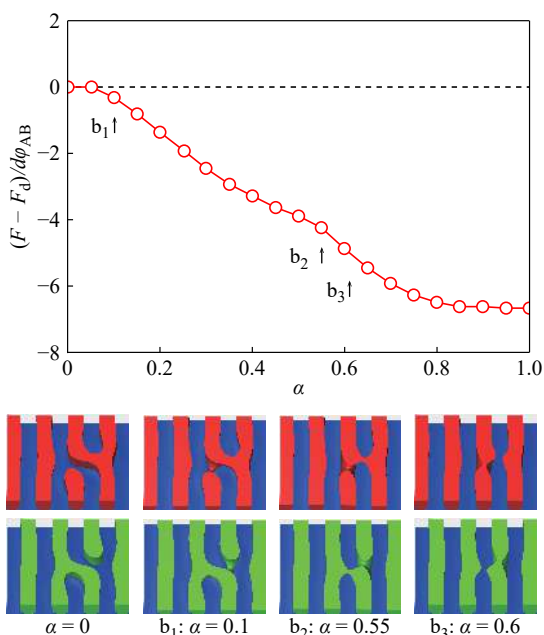
**Fig. 1** Free energy difference ( $\Delta F_d$ ) between a dislocation dipole and perfect lamellae as a function of physical size in  $x$  direction across the layers (a), and  $y$  direction along the layers (b). The simulations are conducted in a two-dimensional AB diblock copolymer system.

是此结果与Li等<sup>[20]</sup>计算的4个位错沿层方向的吸引作用类似. 至此, 我们可确定消除有限尺寸效应的最小计算格子的尺寸为 $4D_b \times 10R_g$ .

### 2.2 软受限薄膜偶极位错消除的MEP

垂直层状相薄膜中偶极位错的缺陷消除过程已经有了广泛的研究. 其中Takahashi等<sup>[22]</sup>在二维条件下使用弦方法计算得到了凹槽受限体系中偶极位错缺陷消除的最小能量路径, 研究结果显示半层结构首先与紧邻弯折层发生“桥连”, 对应MEP上能量最高的过渡态; 之后2个半层通过“桥连”结构对接, 对应MEP中的一个突起. 类似地, 我们研究了底层基板修饰硬度 $\gamma = 0$ 的高分子刷后薄膜偶极位错的缺陷消除过程, 其MEP如图2所示. 与Takahashi等的结果对比发现, 虽然2个MEP的拓扑形状十分相似, 但是存在以下差异: (i)高分子刷修饰基板后薄膜缺陷消除的MEP中未出现能垒. 根据缺陷消除速率正比于 $\exp(-\Delta F_b/k_B T)$ ,





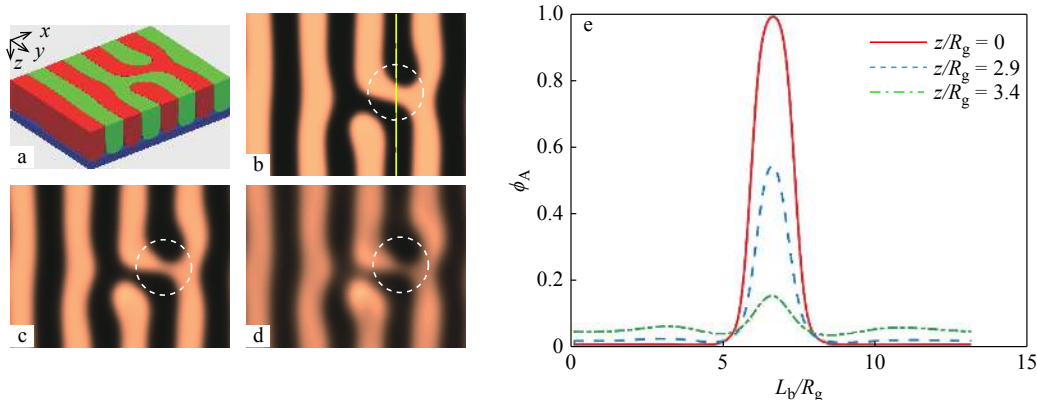
**Fig. 2** MEP for the transition between the defective ( $\alpha = 0$ ) and the perfect lamellae obtained using the string method associated with SCFT. No energy barrier is found along the MEP. Blue: the brush layer; red: A-rich domains; green: B-rich domains. The softness of the brush layer is  $\gamma = 0$  and the length of brush chain is  $\epsilon = 0.2$ .

可以推测软受限薄膜中的偶极位错非常容易被消除. 以往的研究主要通过基底的诱导条纹来降低  $\Delta F_b$  [21, 23], 我们的研究表明, 在基底接枝高分子刷能够起到相同的作用; (ii)“桥连”结构的形成模式不同. 早期弦方法的研究中“桥连”结构倾向于逐次出现 [19, 22, 23, 38], 原因是多个“桥连”结构同时形成会显著增大缺陷消除的能垒. 例如Takahashi等 [22]在研究向错缺陷的消除时发现, 采用多次形

成单个“桥连”结构的方式进行缺陷消除的过渡态能垒显著低于同时形成2个单个“桥连”的情形. 我们的软受限体系中缺陷消除的能垒为0, 导致在中间态  $\alpha = 0.1$ 时富含A组分的区域和富含B组分的区域同时形成“桥连”结构, 因而薄膜在基底表面直接形成无缺陷结构; (iii)“桥连”结构出现的位置不同. 在软受限薄膜中“桥连”结构更易出现在基底表面, 原因是在薄膜内部该结构的界面能更大 [23]. Li等 [21]发现基底上的诱导条纹的吸附作用使得薄膜在基底表面更易形成“桥连”结构. 而从降低能垒的角度看, 接枝高分子刷同样可以诱导薄膜在基底表面形成“桥连”结构从而促进缺陷消除.

### 2.3 软受限对缺陷消除影响的机理

这部分将阐述为什么由接枝高分子刷构成的软受限能够有效降低甚至消除产生“桥连”结构所需克服的能垒. 接枝高分子刷存在显著的“浸润效应”: 高分子刷和薄膜之间存在相互渗透, 进而降低薄膜中A/B区域之间的界面能 [27-29]. 我们之前的研究 [29]表明这种效应随着  $\gamma$  的减小而增强. 本文中高分子刷的引入使得薄膜结构在法向方向上失去了平移对称性. 这一点可在不同薄膜深度A组分的形貌图中看出(见图3). 薄膜上表面(图3(b))的缺陷结构与文献报道相同 [22]; 在薄膜内部, 由图3(c)白色虚线圆圈所标识的区域能够发现A组分(亮色)的Y字形分叉结构开始断裂; 而在图3(d)中此分叉结构几乎完全断裂. 图3(e)给出了虚线标识的不同薄膜深度的A组分浓度分布图, 从中可见越



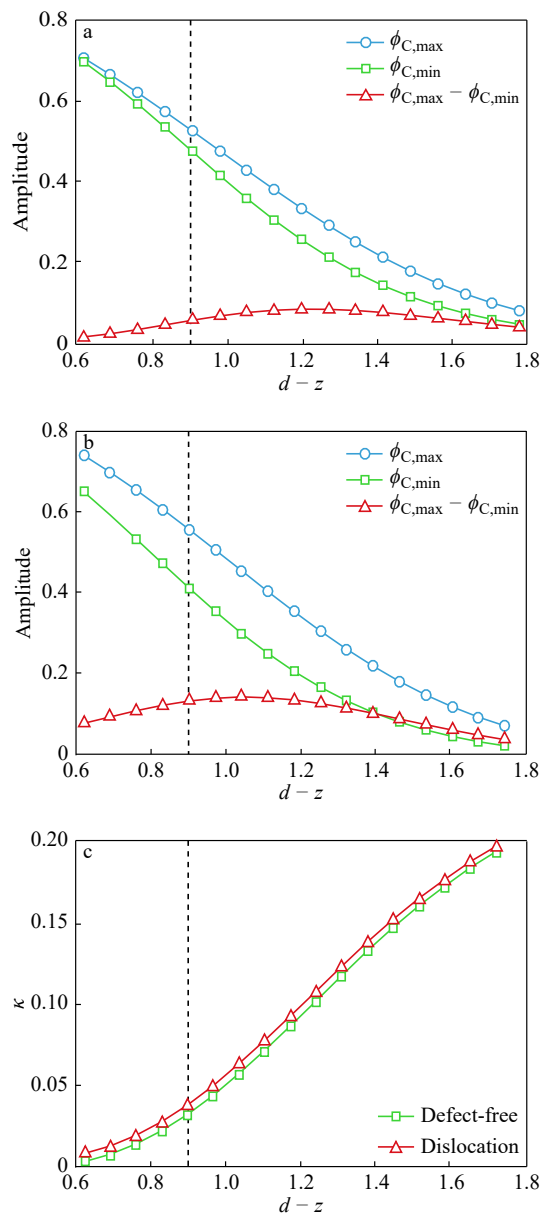
**Fig. 3** Density distribution of component A in Fig. 2 as a function of the film depth parameterized by  $z$ : (a) three-dimensional morphology of the thin film; two-dimensional morphology of component A at (b)  $z = 0R_g$ , (c)  $z = 2.9R_g$  and (d)  $z = 3.4R_g$ . (e): Density distribution of A component along the yellow dotted line with different film depths. The thickness of AB block copolymer film is  $\bar{\phi}_{AB}d = 3.51R_g$ .

接近基底表面, Y字结构分叉部位的A组分浓度就越低, 从接近1.0降低至不足0.2. 这种断裂来自于B组分(暗色)随着 $z$ 的增大逐渐形成“桥连”结构. 对比图3(d)和Takahashi等<sup>[22]</sup>MEP中的过渡态可以发现二者几乎完全一致. 这表明接枝高分子刷后薄膜基底表面的缺陷在消除前已经存在“桥连”结构, 因而缺陷消除过程中无需再形成, 从而使得MEP中的能垒也相应消失.

#### 2.4 高分子刷的响应性重排

上文已经提到, 接枝高分子刷会根据薄膜结构的不同聚集到A/B区域的界面处, 起到表面活性剂的作用从而降低体系的能量(“重排效应”). 这种“重排效应”将导致高分子刷浓度的聚集现象. 图4(a)和4(b)给出了不同 $xy$ 平面内的浓度涨落 $\phi_{C,\max} - \phi_{C,\min}$  ( $d - z = 0R_g$ 代表接枝表面), 其中 $\phi_{C,\max}$ 和 $\phi_{C,\min}$ 代表该 $xy$ 平面中高分子刷浓度的最大值和最小值. 显然, 我们能够借助高分子刷浓度的涨落衡量其发生重排的程度. 能够看出无缺陷层中高分子刷浓度最大涨落值0.08出现在 $d - z = 1.2R_g$ 平面(见图4(a)); 而偶极位错缺陷结构中高分子刷最大浓度涨落值0.15则出现在 $d - z = 1R_g$ (见图4(b)), 这充分说明高分子刷在偶极位错结构中的重排更为显著. 上文中的最大浓度涨落来自于高分子刷浓度随着远离基底而逐渐降低至0.

在此基础上可以使用变量 $\kappa = \frac{1}{A} \int \sqrt{[\phi(z) - 1]^2} dA$ 描述排除高分子刷浓度分布影响下的重排效应, 其中 $\phi(z) = \phi_C(z) / \bar{\phi}_C(z)$ 代表高分子刷浓度的相对值,  $A$ 代表 $xy$ 平面的面积. 在图4(c)中可以看出高分子刷越远离基底重排效应越显著. 由于高分子刷垂直于基底排列, 因此可以认为接近高分子刷自由末端的链段具有更强的重排能力. 需要指出的是, 高分子刷的“重排效应”导致高分子刷层形成了一个粗糙表面, 有研究发现单向粗糙基底叠加微弱组分选择性有利于得到无缺陷薄膜<sup>[39]</sup>, 我们的粗糙高分子刷层则存在两点不同: (i)高分子刷与薄膜间存在相互渗透因而表面柔软; (ii)粗糙的高分子刷表面会随着薄膜结构变化发生响应性调整. 空气表面同样是一种软受限因而可能并不平坦<sup>[40]</sup>, 进而影响薄膜结构以及缺陷消除, 我们的体系使用对称边界条件描述空气表面因而忽略了其不平整性. 此外, 图4中的黑色虚



**Fig. 4** Density amplitude  $\phi_{C,\max} - \phi_{C,\min}$  of grafted brush in  $xy$  plane as a function of film depth  $d - z$  from bottom substrate: (a) defect-free lamellae, (b) dislocation dipole, (c) rearrangement degree of brush  $\kappa = 1/A \int \sqrt{[\phi(z) - 1]^2} dA$  with  $\phi(z) = \phi_C(z) / \bar{\phi}_C(z)$

线代表不考虑“浸润效应”时高分子刷层的高度 $\bar{\phi}_C d = 0.9R_g$ , 从高分子刷浓度分布远远超过该值能够看出, 高分子刷和薄膜之间的相互渗透非常显著.

在图2中的缺陷消除研究中可以发现, 底层的接枝高分子刷浓度随着薄膜结构的演变发生响应性重排, 如图5所示. 在图5(a)三维结构图中(包含A和高分子刷的结构), 高分子刷恰好聚集在缺

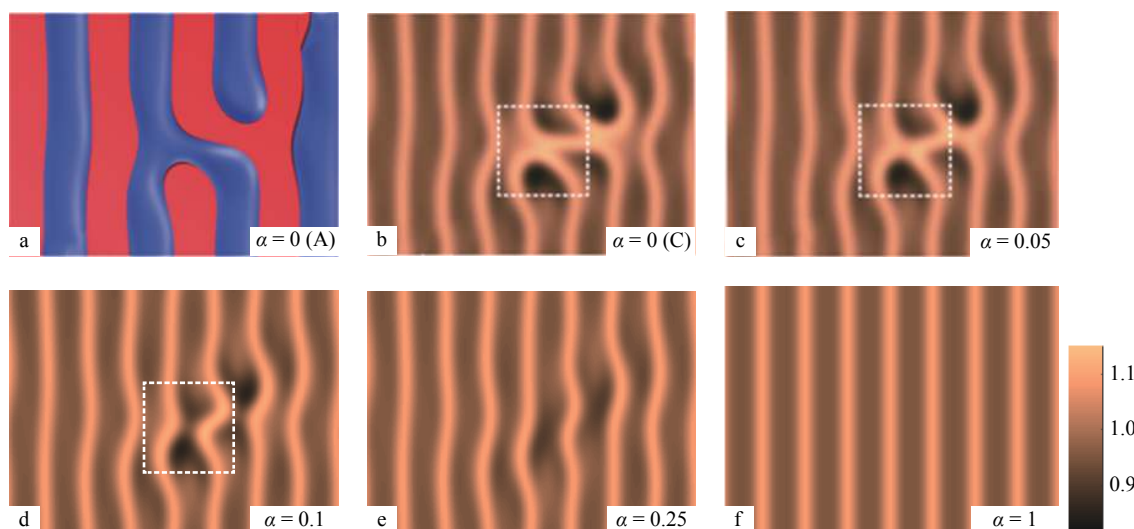


Fig. 5 Responsive density rearrangement of the grafted brush by morphology of  $\phi(z)$  with  $d - z = 1 R_g$  during the defect removal process in Fig. 2

陷结构的A/B区域界面, 其中高分子刷在 $d - z = 1R_g$ 平面的相对浓度 $\phi(z)$ 的分布由图5(b)给出. 随着缺陷结构的演变, 在 $\alpha = 0.05$ 时(图5(c))白色虚线框标注的不同高分子刷聚集区域开始融合, 反映了此处存在“桥连”结构, 其包含的A/B界面诱导高分子刷在此聚集; 在 $\alpha = 0.1$ 时(图5(d))融合分离, 回路型聚集区和弯折型聚集区转变为直线型聚集区, 说明薄膜底部已经由位错缺陷结构转变为无缺陷的垂直层, 但此时薄膜其他部分依然是位错结构. 需要补充的是, 我们已在前文明确指出 $\gamma = 0$ 高分子刷下的位错结构本身已经包含了“桥连”结构, 但是我们在图5(b)中观察到聚集区的融合并不明显. 原因是“桥连”结构中组分界面非常少. 根据Hur等<sup>[23]</sup>使用Monte Carlo计算, 过渡态中“桥连”结构的链段仅占局部高分子链的5%左右.

## 2.5 高分子刷性质的影响

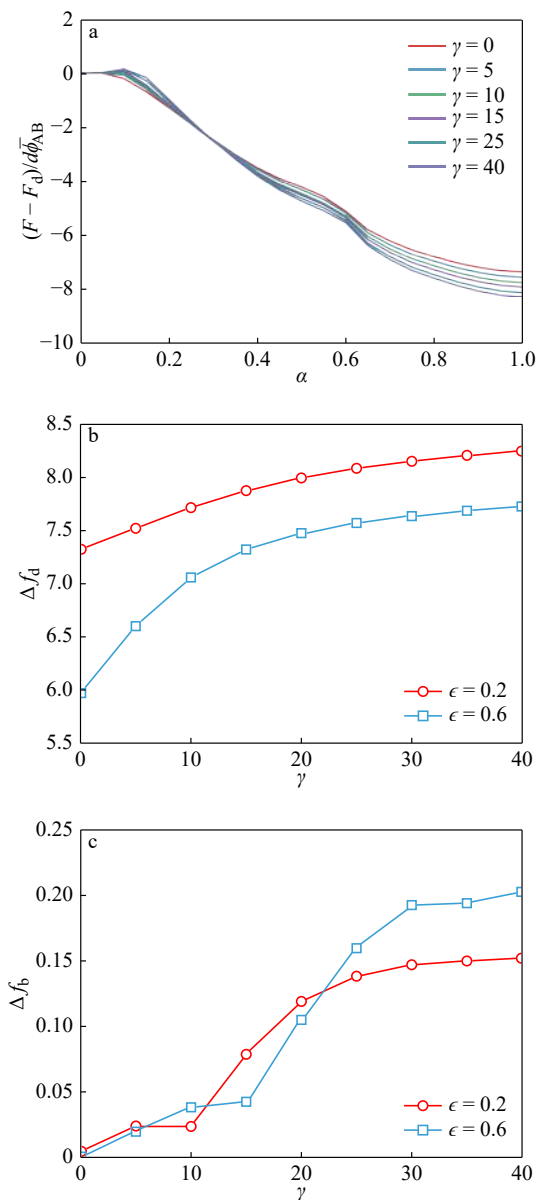
图2讨论了 $\gamma = 0$ 软受限条件下位错缺陷的消除, 然而如此柔软的高分子刷在实验中并不容易制备, 因此有必要探讨 $\gamma$ 对缺陷消除的影响. 图6给出了不同 $\gamma$ 条件下缺陷消除的MEP以及相应缺陷的单位薄膜厚度过剩自由能 $\Delta f_d$ 和单位薄膜厚度能垒 $\Delta f_b$ . 由图可见: (i)缺陷的能量 $\Delta f_d$ 随着 $\gamma$ 的减小而降低, 这种变化在链长更长的 $\epsilon = 0.6$ 高分子刷体系中更为明显. 由于缺陷密度与缺陷能量存在关系<sup>[21]</sup>:  $n_d \approx \exp(-\Delta f_d/k_B T)$ , 因此高分子刷能通过降低缺陷能量导致其出现密度增大;

(ii)形成“桥连”结构的能垒 $\Delta f_b$ 随着 $\gamma$ 的减小而降低, 尤其是在 $\gamma < 30$ 后 $\Delta f_b$ 的减小非常显著. 根据文献可知, 在 $\gamma$ 较大时高分子刷和薄膜之间的“浸润效应”比较微弱, 此时的软受限基底和硬受限基底类似; 而在 $\gamma$ 较小时“浸润效应”变得显著, 此时高分子刷层和薄膜之间的相互渗透程度增大. 根据上文所述, “浸润效应”对过渡态中的“桥连”结构的形成影响显著, 能够通过降低能垒(界面能减小)促进该结构的形成, 而“桥连”结构通过将链扩散系数较小的跳跃扩散模式转化为界面扩散模式来加速缺陷消除. 根据文献报道<sup>[41]</sup>, 跳跃扩散模式的扩散系数为 $D_{\perp} \sim D_0 \exp(-\chi_{AB} N)$ . Hur等<sup>[30]</sup>得到溶剂退火中 $\chi_{AB}$ 的有效值为 $\chi_{\text{eff}} = \phi_p^\alpha \chi_{AB}$ ,  $\phi_p$ 代表聚合物的体积分数. 在我们的体系中, 高分子刷能够起到和溶剂类似的“稀释”作用, 因此 $D_{\perp}$ 会显著增大, 从而加速“桥连”结构的形成. 并且 $\gamma$ 越小高分子刷的“浸润效应”越显著, 对 $\chi_{\text{eff}}$ 的影响也越大. 在 $\gamma = 0$ 的极限条件下缺陷本身便包含“桥连”结构. Li等<sup>[21]</sup>发现 $\Delta f_b$ 随着 $\chi_{AB} N$ 线性减小, 与我们借助高分子刷降低能垒的结论一致. 以往研究中通过提高退火温度<sup>[42]</sup>或溶剂退火降低 $\chi_{AB} N$ <sup>[30]</sup>进而消除缺陷, 我们发现接枝高分子刷具有相同的功能.

Takahashi等<sup>[22]</sup>曾根据能垒 $\Delta F_b$ 估算偶极位错缺陷消除所需的退火时间:

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta F_b/k_B T) \quad (5)$$

式中前置因子 $\tau_0 \approx \xi^2/D$ ,  $\xi \approx D_b$ 代表嵌段高分子



**Fig. 6** (a) MEP for the transition between a dislocation dipole and perfect lamellae on grafted brush with different  $\gamma$  (The online version is colorful.); (b) Corresponding free energy difference  $\Delta f_d = (F_d - F_p)/(d\phi_{AB})$ ; (c) Energy barrier of the transition state over defect  $\Delta f_b = (F_{tran} - F_d)/(d\phi_{AB})$

链的扩散距离约等于层状相周期;  $D$ 代表嵌段高分子链的扩散系数. 在退火温度为195 °C且数均分子量约为  $5.1 \times 10^4$  的PS-*b*-PMMA体系中  $D_b \approx 30 \text{ nm}^2/\text{s}$ <sup>[43]</sup>, 假定缺陷消除中嵌段高分子链服从界面扩散, 其扩散系数为  $D = D_{||} \approx D_0 \approx 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ <sup>[22]</sup>. 他们估算得到当  $\Delta F_b = 7 k_B T$  ( $\chi_{AB} N \approx 29$ ) 时缺陷消除所需的退火时间约为3 h. 然而, 以上估算存在两点不足: (i) 他们的“桥连”结构是与Li等<sup>[21]</sup>研究位错缺陷消除的“准二维机理”

类似的垂直于薄膜的面状结构, 事实上, 该结构仅出现在薄膜表面的点状连接<sup>[19, 21]</sup>, 因而能垒  $\Delta F_b$  严重偏高; (ii) 形成“桥连”结构的关键步骤是高分子链的跳跃扩散<sup>[23]</sup>, 其扩散系数  $D_{\perp}$  小于界面扩散的扩散系数  $D_{||}$ . Tong等<sup>[36]</sup>在薄膜位错的攀爬运动(climbing motion)和滑行运动(gliding motion)研究中发现嵌段高分子链扩散各向异性为  $D_{||}/D_{\perp} \approx 10$ , 于是  $D = D_{\perp} \approx 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ . 在此基础上, 我们尝试估算不同  $\gamma$  下软受限体系中偶极位错缺陷消除所需要的退火时间. 表1在图6(c)的基础上给出了链长  $\epsilon = 0.2$  高分子刷在不同  $\gamma$  条件下缺陷消除的能垒  $\Delta F_b (= F_{tran} - F_d)$ . 能够发现在  $\gamma = 30$  时能垒为  $\Delta F_b \approx 0.517 k_B T$ , 对应的退火时间为150.9 s; 随着  $\gamma$  的减小, 能垒  $\Delta F_b$  进一步降低,  $\gamma = 0$  时的退火时间下降至91.4 s.

**Table 1** Annealing time estimated from kinetic barriers at different softness parameters for PS-*b*-PMMA system

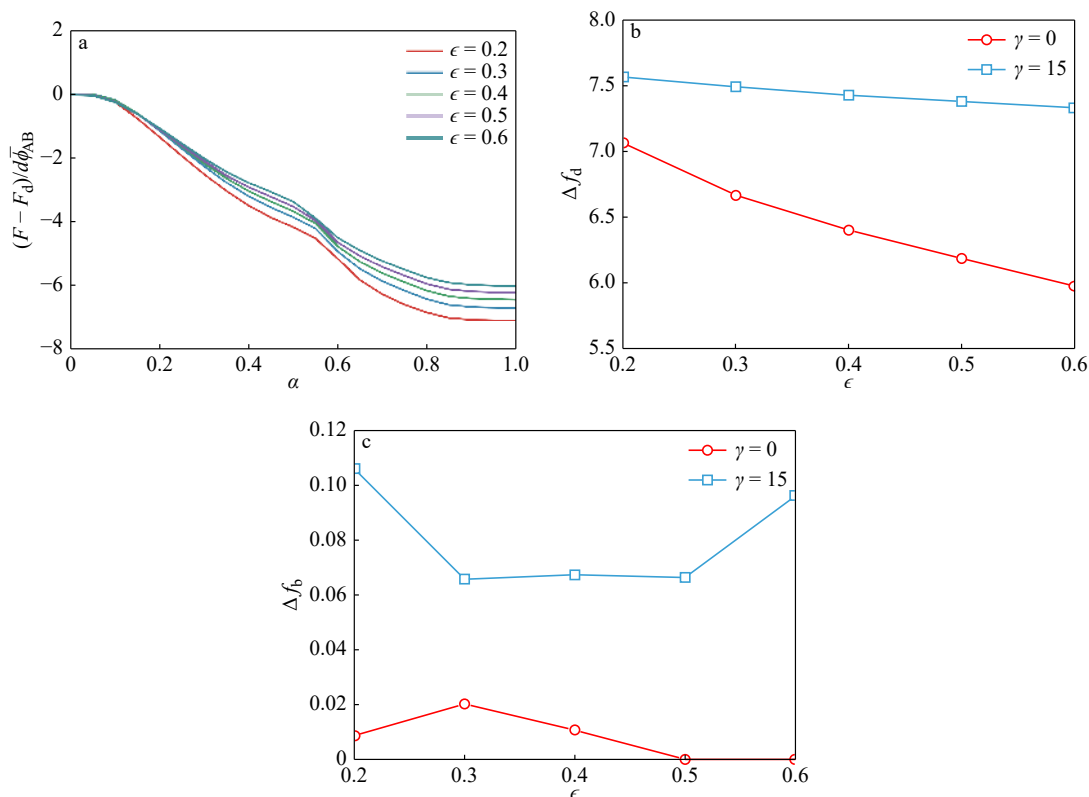
$\gamma$	0	5	15	20	30
Barrier $\Delta F_b (k_B T)$	0.016	0.084	0.277	0.418	0.517
Annealing time $\tau (s)$	91.4	97.8	118.7	136.7	150.9

除了关注高分子刷的硬度  $\gamma$ , 我们在图7中给出了高分子刷链长  $\epsilon$  对缺陷消除的影响. 结果显示, 缺陷的能量随着  $\epsilon$  的增大而降低, 原因是“浸润效应”增强; 然而  $\epsilon$  对缺陷消除能垒的影响较小. 当  $\gamma = 0$  时,  $\Delta f_b$  随着  $\epsilon$  的增大而微弱减小; 但当  $\gamma = 15$  时, 随着  $\epsilon$  增大  $\Delta f_b$  基本保持不变. 显然,  $\gamma$  越大, 高分子刷链长的作用就越弱, 这是由于随着  $\gamma$  增大, 高分子刷的“浸润效应”显著减弱.

### 3 结论

本文使用弦方法结合SCFT详细探讨了高分子刷对垂直层薄膜中偶极位错缺陷消除的影响. 在研究孤立偶极位错前需对计算格子的尺寸进行优化以消除有限尺寸效应. 研究发现垂直于层方向上并排的2个偶极位错存在与间隔距离成反比的排斥力; 沿层并列的2个偶极位错存在与间隔无关的吸引力并随着它们的互相远离突然消失. 高分子刷的“浸润效应”和“重排效应”可降低  $\chi_{AB}$  的有效值, 进而促进嵌段高分子链的跳跃扩散以及“桥连”结构的形成, 最终加速缺陷的消





**Fig. 7** (a) MEP for the transition between a dislocation dipole and perfect lamellae on grafted brush with different  $\epsilon$  (The online version is colorful.); (b) Corresponding free energy difference  $\Delta f_d$ ; (c) Energy barrier  $\Delta f_b$

除.  $\chi_{AB}$ 有效值的降低造成薄膜在靠近高分子刷方向上的相分离程度逐渐降低, 薄膜在厚度方向上失去平移对称性因而更容易在底表面形成能垒更小的“桥连”结构. 高分子刷层硬度 $\gamma$ 越小对薄膜结构的影响越大并且降低缺陷消除中过渡态的能垒

越显著. 在 $\gamma = 0$ 的软受限体系中, 缺陷本身在薄膜基底已包含“桥连”结构, 从而在缺陷消除过程中无需翻越能垒. 在缺陷消除过程中, 高分子刷会根据薄膜结构的变化而发生响应性重排, 这为我们了解缺陷的演化增加了一个新的视角.

## REFERENCES

- 1 Matsen M W, Bates F S. *Macromolecules*, 1996, 29(23): 7641 – 7644
- 2 Khandpur A K, Forster S, Bates F S, Hamley I W, Ryan A J, Bras W, Almdal K, Mortensen K. *Macromolecules*, 1995, 28(26): 8796 – 8806
- 3 Xie N, Liu M J, Deng H L, Li W H, Qiu F, Shi A C. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(8): 2974 – 2977
- 4 Park C, Yoon J, Thomas E L. *Polymer*, 2003, 44(22): 6725 – 6760
- 5 Ji S X, Wan L, Liu C C, Nealey P F. *Prog Polym Sci*, 2016, 54-55: 76 – 127
- 6 Li W H, Muller M. *Annu Rev Chem Biomol Eng*, 2015, 6: 187 – 216
- 7 Matsen M W. *J Chem Phys*, 1997, 106(18): 7781 – 7791
- 8 Turner M S. *Phys Rev Lett*, 1992, 69(12): 1788 – 1791
- 9 Walton D G, Kellogg G J, Mayes A M, Lambooy P, Russell T P. *Macromolecules*, 1994, 27(21): 6225 – 6228
- 10 Mansky P, Liu Y, Huang E, Russell T P, Hawker C J. *Science*, 1997, 275(5305): 1458 – 1460
- 11 Han E, Stuenkel O, La Y H, Nealey P F, Gopalan P. *Macromolecules*, 2008, 41(23): 9090 – 9097
- 12 Onses M S, Ramirez-Hernandez A, Hur S M, Sutanto E, Williamson L, Alleyne A G, Nealey P F, de Pablo J J, Rogers J A. *ACS Nano*, 2014, 8(7): 6606 – 6613
- 13 Ruiz R, Kang H M, Detcheverry F A, Dobisz E, Kercher D S, Albrecht T R, de Pablo J J, Nealey P F. *Science*, 2008,



- 321(5891): 936 – 939
- 14 Liu C C, Ramirez-Hernandez A, Han E, Craig G S W, Tada Y, Yoshida H, Kang H M, Ji S X, Gopalan P, de Pablo J J. *Macromolecules*, 2013, 46(4): 1415 – 1424
- 15 Stoykovich M P, Muller M, Kim S O, Solak H H, Edwards E W, de Pablo J J, Nealey P F. *Science*, 2005, 308(5727): 1442 – 1446
- 16 Bates C M, Maher M J, Janes D W, Ellison C J, Willson C G. *Macromolecules*, 2014, 47(1): 2 – 12
- 17 Hammond M R, Cochran E, Fredrickson G H, Kramer E J. *Macromolecules*, 2005, 38(15): 6575 – 6585
- 18 Mishra V, Fredrickson G H, Kramer E J. *ACS Nano*, 2012, 6(3): 2629 – 2641
- 19 Nagpal U, Muller M, Nealey P F, de Pablo J J. *ACS Macro Lett*, 2012, 1(3): 418 – 422
- 20 Li W H, Muller M. *Macromolecules*, 2016, 49(16): 6126 – 6138
- 21 Li W H, Nealey P F, de Pablo J J, Muller M. *Phys Rev Lett*, 2014, 113(16): 168301
- 22 Takahashi H, Laachi N, Delaney K T, Hur S M, Weinheimer C J, Shykind D, Fredrickson G H. *Macromolecules*, 2012, 45(15): 6253 – 6265
- 23 Hur S M, Thapar V, Ramirez-Hernandez A, Khaira G, Segal-Peretz T, Rincon-Delgadillo P A, Li W H, Muller M, Nealey P F, de Pablo J J. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, 112(46): 14144 – 14149
- 24 Yokoyama H. *Mater Sci Eng R-Rep*, 2006, 53(5-6): 199 – 248
- 25 Lodge T P, Dalvi M C. *Phys Rev Lett*, 1995, 75(4): 657 – 660
- 26 Meng D, Wang Q. *J Chem Phys*, 2007, 126(23): 234902
- 27 Trombly D M, Pryamitsyn V, Ganesan V. *Macromolecules*, 2011, 44(24): 9867 – 9881
- 28 Trombly D M, Pryamitsyn V, Ganesan V. *Phys Rev Lett*, 2011, 107(14): 148304
- 29 Song J Q, Liu Y X, Zhang H D. *J Chem Phys*, 2016, 145(21): 214902
- 30 Hur S M, Khaira G S, Ramirez-Hernandez A, Muller M, Nealey P F, de Pablo J J. *ACS Macro Lett*, 2015, 4(1): 11 – 15
- 31 Kim B H, Park S J, Jin H M, Kim J Y, Son S W, Kim M H, Koo C M, Shin J, Kim J U, Kim S O. *Nano Lett*, 2015, 15(2): 1190 – 1196
- 32 Liu Y X, Zhang H D. *J Chem Phys*, 2014, 140(22): 224101
- 33 Chantawansri T L, Hur S M, Garcia-Cervera C J, Cenicerros H D, Fredrickson G H. *J Chem Phys*, 2011, 134(24): 244905
- 34 E W N, Ren W Q, Vanden-Eijnden E. *J Chem Phys*, 2007, 126(16): 164103
- 35 E W N, Ren W Q, Vanden-Eijnden E. *Phys Rev B*, 2002, 66(5): 052301
- 36 Tong Q Q, Sibener S J. *Macromolecules*, 2013, 46(21): 8538 – 8544
- 37 Kim S O, Kim B H, Kim K, Koo C M, Stoykovich M P, Nealey P F, Solak H H. *Macromolecules*, 2006, 39(16): 5466 – 5470
- 38 Kim B, Laachi N, Delaney K T, Carilli M, Kramer E J, Fredrickson G H. *J Appl Polym Sci*, 2014, 131(24): 40790
- 39 Man X K, Zhou P, Tang J Z, Yan D D, Andelman D. *Macromolecules*, 2016, 49(21): 8241 – 8248
- 40 Man X K, Andelman D. *Phys Rev E*, 2012, 86(1): 010801
- 41 Cavicchi K A, Lodge T P. *Macromolecules*, 2004, 37(16): 6004 – 6012
- 42 Harrison C, Adamson D H, Cheng Z D, Sebastian J M, Sethuraman S, Huse D A, Register R A, Chaikin P M. *Science*, 2000, 290(5496): 1558 – 1560
- 43 Ruiz R, Sandstrom R L, Black C T. *Adv Mater*, 2007, 19(4): 587 – 591

## Theoretical Study on Defect Removal in Block Copolymer Thin Films under Soft Confinement

Jun-qing Song, Yi-xin Liu\*, Hong-dong Zhang

(State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science,  
Fudan University, Shanghai 200438)

**Abstract** Understanding the defect removal process is crucial for the fabrication of defect-free self-assembled

\*Corresponding author: Yi-xin Liu, E-mail: lyx@fudan.edu.cn

structures in block copolymer thin films. In this study, the removal of the dislocation dipole defect in thin films of perpendicular lamellar block copolymers on substrates modified by grafting polymers has been extensively studied. As revealed in previous studies, the “bridge” structure, which converts the slow hopping diffusion of block copolymer chains to fast interfacial diffusion, is a key factor to understand the mechanism of the defect removal process. Polymer grafting onto substrates is a widely accepted way to control domain orientation and fabricate surface pattern for directed self-assembly (DSA). However, the role of the grafted polymers on defect removal is unclear. In this study, the string method coupled with the self-consistent field theory (SCFT) is used to explore the influence of grafted polymers on the removal of a dislocation dipole in lamellar-forming thin films assembled by symmetric AB diblock copolymers. It is found that the “immersion effect” and the “rearrangement effect” introduced by the grafted polymers can facilitate the hopping diffusion of the block copolymer chains through reducing the effective  $\chi_{AB}$ , thus making the formation of the bridge structure easier. The decrease of the softness of the brush layer ( $\gamma$ ) will enhance these two effects and reduce the energy barrier of the transition state of the defect removal process. In the limit of  $\gamma = 0$ , the bridge structure is found to already exist in the dislocation dipole near the brush layer, leading to a diminishing energy barrier of the removal process. Using the symmetric PS-*b*-PMMA with a number-average molecular weight of  $\approx 5.1 \times 10^4$  at 195 °C as an example, we estimated the annealing time required to eliminate the dislocation dipole by assuming the diffusion coefficient of the hopping diffusion of block copolymers being  $D \approx 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ . The annealing time are estimated to be  $\tau = 91.4 \text{ s}$  and  $150.9 \text{ s}$  for extremely soft confinement ( $\gamma = 0$ ) and intermediate soft confinement ( $\gamma = 30$ ), respectively. During the defect removal process, the brush layer will redistribute its density along the normal and the lateral directions of the substrate in response to the structural evolution of the thin film due to the “rearrangement effect”. Thus, the morphology of the brush layer reflects the microstructure of the thin film near the bottom substrate.

**Keywords** Block copolymer, Thin film, Polymer brush, Defect removal, String method, Self-consistent field theory