

纳米孔径重离子微孔膜的制备

刘庆云^{1,2}, 周剑良¹, 刘永辉², 吴振东²

(1. 南华大学 核科学技术学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 中国原子能科学研究院 核物理研究所, 北京 102413)

摘要:应用中国原子能科学研究院 HI-13 串列加速器产生的重离子³²S 和⁷⁹Br 轰击聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜, 再对薄膜进行化学蚀刻处理使由重离子辐照损伤产生的潜径迹形成微孔, 制备出孔径为 100~900 nm 的重离子微孔膜。为增加径迹蚀刻速率与体蚀刻速率之比, 化学蚀刻前采用紫外光辐照薄膜。蚀刻过程中采用电导蚀刻法监测膜孔径生长过程。对³²S 和⁷⁹Br 辐照制备的重离子微孔膜进行了比较。⁷⁹Br 离子辐照制备的微孔膜与³²S 离子辐照制备的微孔膜相比, 孔型圆整, 锥角更小; 在制备纳米微孔膜方面⁷⁹Br 离子优于³²S 离子。

关键词:重离子; 纳米微孔膜; 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 电导蚀刻法

中图分类号: TL99

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2012)03-0341-05

Fabrication of Nanoporous Heavy-Ion Track-Etched Membranes

LIU Qing-yun^{1,2}, ZHOU Jian-liang¹, LIU Yong-hui², WU Zhen-dong²

(1. School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang 421001, China;

2. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-118, Beijing 102413, China)

Abstract: Polyethylene terephthalate membranes were irradiated by ³²S and ⁷⁹Br ions produced by HI-13 tandem accelerator in CIAE. The polymer chains were damaged by the irradiation, and latent tracks were created along the track of the ions. Nanoporous membranes with diameters between 100 and 900 nm were obtained by chemical etching the membranes. To increase the ratio of the velocities of the track etching to the body etching, the membranes were illuminated by ultraviolet light before chemical etching. The conductance measurement was applied to monitor the growing of the pores. The cone angle of pores in membranes irradiated by ⁷⁹Br is smaller than that by ³²S. The pores in the membrane irradiated by ⁷⁹Br are also more round and uniform in size than that by ³²S. ⁷⁹Br ions are better than ³²S ions in making nanoporous membranes.

Key words: heavy-ion; nanoporous membrane; polyethylene terephthalate; conductance measurement

重离子微孔膜是高分子薄膜经加速器重离子束流辐照后再经化学蚀刻处理制备出的一种

优质微孔膜, 是核径迹蚀刻微孔膜的一种。它是一种筛孔型过滤材料, 其微孔近似圆柱形且

孔型圆整、孔径均匀,微孔尺寸和密度可按需求严格控制。与核孔膜相比,其微孔均匀性和方向性更好,且无放射性^[1]。重离子微孔膜可应用于生物、医学、制药、食品、精细化工、微电子、防伪等诸多领域。其中,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)重离子微孔膜是目前被广泛应用的一种重离子微孔膜。近年来纳米材料因具有新奇的理化特性而倍受关注^[2],纳米孔径微孔膜可作为模板制备纳米线,是电化学沉积法制备纳米线的常用模板之一。还可将其制成智能化的超滤膜、纳滤膜等^[3]。

纳米孔径重离子微孔膜的制备过程较微米孔径重离子微孔膜的制备方法复杂且要求更高。重离子轰击高分子薄膜时在薄膜中形成约10 nm的柱状潜径迹,需经适当预处理、严格控制的化学蚀刻过程、精细的后处理方可制备出纳米孔径重离子微孔膜^[3]。在制备纳米孔径膜方面,目前使用的是¹⁹⁷Au(11.4 MeV/u)^[4-6]、²⁰⁸Pb(11.4 MeV/u)^[6]、²³⁸U(11.1 MeV/u)^[4-5]、⁸⁴Kr(2.5 MeV/u)^[3]以及¹²⁹Xe(1.0 MeV/u)^[3]等较重离子。而³²S离子用于制备 μm 量级微孔膜已很成熟^[7],但³²S、⁷⁹Br离子能否制备出纳米孔径膜以及⁷⁹Br离子与³²S离子相比是否具有优势并未见文献报道,因此本文对此进行探讨。

1 实验

1.1 辐照

对高分子薄膜进行辐照时,需选用适当的重离子以产生贯穿薄膜的潜径迹。重离子辐照损伤形成的潜径迹由两部分组成:靠近径迹中心的由低能电离电子产生的径迹芯;处于外围的由高能次级电子产生的径迹晕。径迹形成的

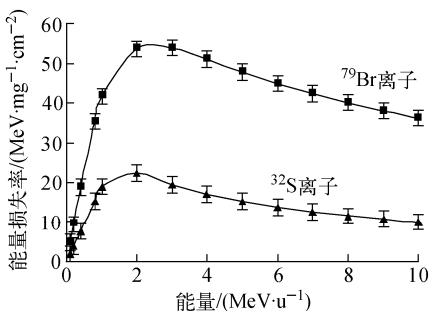


图2 离子³²S和⁷⁹Br在PET中的能量损失率与离子能量的关系

Fig. 2 Energy loss rate of ³²S and ⁷⁹Br in PET as a function of energy

必要条件是入射离子的能量损失率要超过某一阈值^[8],即大于该材料的临界能量损失率。根据文献^[9],PET材料的临界能损阈为 $9.5 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。离子在薄膜中的能量损失率越大越有利于形成较粗的潜径迹,也越有利于在化学蚀刻时快速形成直径较小的微孔。通常,较重离子的能量损失率较大,即用较重的离子辐照有利于制作孔径小的微孔膜。

为了确定所用离子的能量,辐照实验前使用LISE++程序计算了离子³²S和⁷⁹Br在PET薄膜中的射程和能损,图1为³²S、⁷⁹Br离子在PET材料中的射程随能量的变化关系,图2为³²S和⁷⁹Br在PET膜中的能量损失率与离子能量的关系。能量大小相同时,愈重的离子在物质中的能量损失率愈大;重离子质量相同时,入射离子有一最大能损。在最大能损后,随着照射重离子能量的提高,能损下降。由图1和2可知,60 MeV的能量即可穿透厚度大于 $15 \mu\text{m}$ 的PET薄膜,并有较大的能损率,可以用来研究制备纳米孔膜。

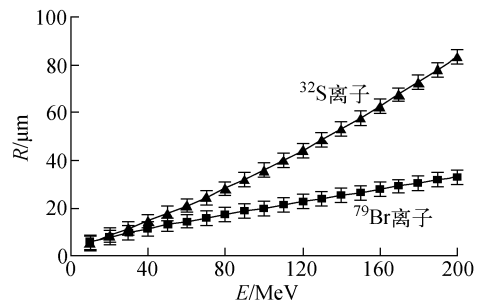
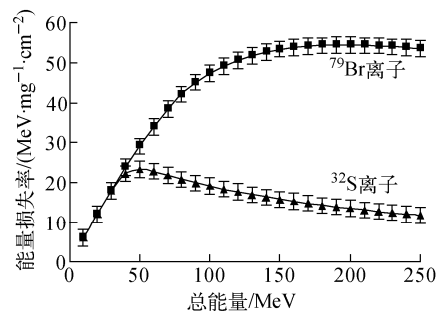


图1 ³²S、⁷⁹Br离子在PET中的射程与能量的关系

Fig. 1 Range of ³²S and ⁷⁹Br in PET vs. energy



辐照在中国原子能科学研究院 HI-13 串列加速器的 L70° 管道上进行,束流穿过 1 层 12 μm 厚的 Kapton 薄膜^[7] 窗口进入低真空靶室入射在 PET 薄膜上。辐照条件列于表 1,其中窗后能量是束流穿过 Kapton 薄膜后的剩余能量。

表 1 PET 膜的辐照条件

Table 1 Radiation parameters of PET films

| 膜厚度/ μm | 离 子 | 窗前能量/ MeV | 窗后能量/ MeV | 辐照注量/ cm^{-2} |
|-----------------------|------------------|--------------|--------------|---------------------------|
| 12 | ³² S | 140 | 113 | 1.0×10^8 |
| 12 | ⁷⁹ Br | 160 | 70 | 2.5×10^4 |
| 20 | ³² S | 170 | 145 | 1.5×10^5 |

1.2 陈化及紫外线敏化

经辐照的薄膜样品在沿着潜径迹方向上的蚀刻速率称为径迹蚀刻速率 v_t ,用膜厚度 l 和径迹蚀刻导通时间 t 来表示,即 $v_t = l/2t$ 。薄膜自身也有一蚀刻速率,称为基体蚀刻速率,用 v_b 表示。两个蚀刻速率的共同作用使得膜成孔并变薄^[3]。对于纳米孔膜,要求 v_t/v_b 越大越好,对于潜径迹的 PET 薄膜,在氧环境中,用紫外光照射(敏化)后,在蚀刻时可提高辐照损伤处的化学反应,增加 v_t ,而对薄膜 v_b 影响小得多,可使 v_t/v_b 提高 3~10 倍^[10],紫外光照射(敏化)可促进自然陈化效应,缩短陈化时间。实验中探寻了达到饱和需要的敏化时间,使之足够氧化。蚀刻前用标示波长为 320 nm、功率为 15 W 的紫外光灯对膜的两面进行垂直照射,膜距灯管的距离为 20 cm,膜两面的照射时间分别为 1、2、3、4、5、6 h。

1.3 蚀刻

蚀刻液选择 NaOH 溶液,根据蚀刻过程的机理,在相同温度下,蚀刻速率随蚀刻液浓度的增加而增大;在相同浓度下,随蚀刻液温度升高而增大^[11]。为监测薄膜的蚀刻过程,采用电导蚀刻法^[12](图 3)。蚀刻装置置于恒温水浴槽中,用待蚀刻膜将蚀刻液分隔为电绝缘的两部分,用智能型数字万用表 VICTOR 98A(深圳胜利)通过电池将插入蚀刻液中的两个电极连接起来,监测穿过膜的电导(或电流)随时间的变化,由此获知蚀刻微孔随时间的生长过程。

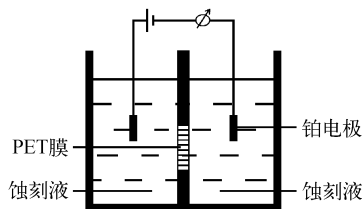


图 3 电导蚀刻装置

Fig. 3 Cell used for etching

1.4 测量

用扫描电子显微镜(SEM)对实验中制备的重离子微孔膜进行观测,以得到微孔孔径及孔型等信息。观测前,对待测样品进行仔细清洗,并对样品表面进行镀金处理(镀金厚度仅几 nm),提高样品的导电能力,以利于得到好的观测结果。观测时,在不同的放大倍数下对膜的两面均进行观测。

2 结果

2.1 敏化效应

经重离子辐照的 PET 薄膜在室温下放置,使其陈化 1 年,对其两面各敏化 3 h 的径迹蚀刻速率是不经敏化的 1.45 倍,说明还未足够陈化,而紫外线照射能加速其陈化。辐照后未经陈化的 20 μm 膜,两面各敏化 5 h 后蚀刻速率达到饱和,其径迹蚀刻速率是未经敏化膜的 6.4 倍。

2.2 蚀刻条件的确定

图 4 示出 60 $^{\circ}\text{C}$ 、7 mol/L NaOH 溶液,直流电压 2 V 条件下,电导蚀刻过程中电流随时间的变化。开始电流基本上是 0;约 10 min 时,出现电流但较小,说明此时孔开始导通但数目少;随着蚀刻的进行,电流急剧上升,此时导通孔的数目增多,

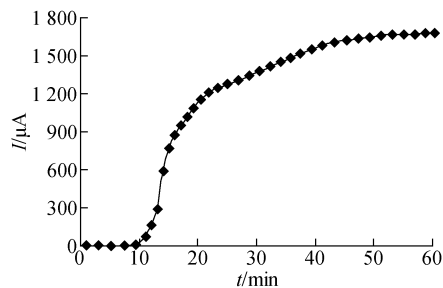


图 4 电导蚀刻法中电流随时间的变化

Fig. 4 Current variation during chemical etching in conductance measurement

该时刻为膜的破孔时刻 t , 由此即可得出 v_t 。在曲线上升的不同时间取出膜, 则可得到不同孔径的纳米孔膜或微米孔膜。

通过控制化学蚀刻条件, 得到了 100 ~ 900 nm 的重离子微孔膜。图 5 示出 NaOH 溶液浓度为 5.7 mol/L、温度为 64 °C, ^{32}S 离子和 ^{79}Br 离子辐照的 12 μm 厚 PET 膜蚀刻出的孔径随时间的变化关系。随蚀刻时间的增长, 孔径增大; 相同蚀刻条件下, ^{79}Br 离子辐照的薄膜形成的微孔孔径大于 ^{32}S 离子辐照的薄膜。

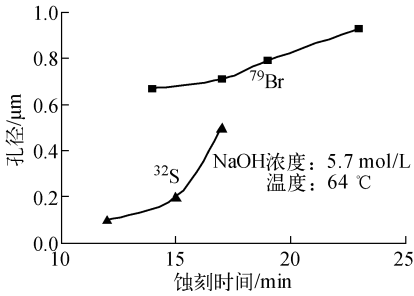


图 5 经 ^{32}S 和 ^{79}Br 离子辐照的薄膜孔径与蚀刻时间的关系

Fig. 5 Diameters of membrane irradiated by ^{32}S and ^{79}Br as a function of etching time

2.3 不同离子对薄膜孔径与形状的影响

由于 ^{79}Br 离子较 ^{32}S 离子在薄膜中的能量损失率大, 所以相同蚀刻条件下经 ^{79}Br 离子辐照的薄膜所形成微孔的孔径较 ^{32}S 离子辐照的

大, 即孔径随能量损失率的增大而增大。孔的最后形状是由径迹蚀刻速率与体蚀刻速率之比所决定的, 蚀刻过程如图 6 所示, 成孔的开角 φ 由 v_t/v_b 决定, v_t/v_b 越大, 孔型越接近于圆柱形^[13]。对膜进行单面蚀刻时, 会形成锥状的孔型; 当 v_t/v_b 较小时, 对膜进行双面蚀刻, 会形成双圆锥的孔型。

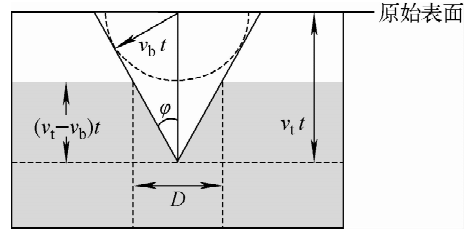


图 6 膜蚀刻过程原理示意图
Fig. 6 Scheme of etched ion track

图 7 为 ^{32}S 、 ^{79}Br 离子成孔对照。扫描电镜观察时对同一孔进行两面观察, 因此推断图 7a~c 呈双圆锥的孔型。照片中间黑色圆为通孔, 周围稍亮的白环是锥角在电镜下的显示; 同样孔径下 ^{32}S 辐照的膜成孔的锥角较大, 而 ^{79}Br 辐照的膜孔型圆整, 锥角不明显, 原因是 ^{79}Br 离子较 ^{32}S 离子在薄膜中的能量损失率大, 形成的潜径迹也较粗, 利于蚀刻时形成直径较小的孔, 即 ^{79}Br 辐照膜的 v_t 大, 从而 v_t/v_b 也大, 因此锥角就小。 ^{32}S 辐照的孔如果密度大则会成连孔,

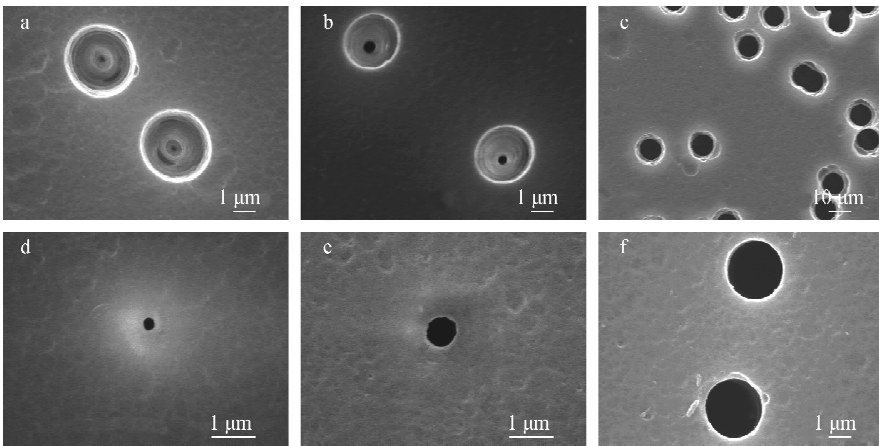


图 7 ^{32}S 、 ^{79}Br 辐照成孔对照

Fig. 7 Pictures contrast of films respectively irradiated by ^{32}S and ^{79}Br

a, b, c—— ^{32}S 辐照成孔电镜照片; d, e, f—— ^{79}Br 辐照成孔电镜照片

孔径: a——150 nm; b——300~350 nm; c——8.5 μm ; d——150 nm; e——600 nm; f——2.5 μm

影响膜质量,而⁷⁹Br 相同条件下密度可大些。

3 结论

利用³²S 和⁷⁹Br 离子辐照 PET 薄膜制备了 100~900 nm 的微孔膜,并对微孔膜进行了比较,经⁷⁹Br 离子辐照制备的微孔膜其孔型基本为圆柱形直孔,而经³²S 离子辐照制备的微孔膜的微孔则有锥角,因此,⁷⁹Br 离子在制备微孔膜方面优于³²S 离子。为了获得高质量的、更小孔径的重离子微孔膜,应选用更重的、能量稍大的离子,更薄的 PET 膜, v_i/v_b 大的其他薄膜,如 PC 膜或 PEN 膜等。

参考文献:

[1] 朱润生. 固体核径迹探测器的原理和应用[M]. 北京:科学出版社,1987:1-20.

[2] WANG Z L. Characterizing the structure and properties of individual wire-like nanoentities[J]. *Advanced Materials*, 2000, 12 (17): 1 295-1 298.

[3] 彭良强,王世成,巨新,等. 纳米孔径核孔膜的制备研究[J]. *高能物理与核物理*, 2001, 25(4): 359-364.

PENG Liangqiang, WANG Shicheng, JU Xin, et al. Fabrication of nanoporous nuclear track membranes[J]. *High Energy Physics and Nuclear Physics*, 2001, 25(4): 359-364(in Chinese).

[4] APELP Y, BLONSKAYA I V, CORNELIUS T W, et al. Influence of temperature during irradiation on the structure of latent track in polycarbonate[J]. *Radiation Measurements*, 2009, 44 (9-10): 759-762.

[5] CHTANKO N, TOIMIL-MOLARES M E, CORNELIUS T W, et al. Ion-track based single-channel templates for single-nanowire contacting [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2005, 236(1-4): 103-108.

[6] MOLARESM E T, BRÖTZ J, BUSCHMANN V, et al. Etching heavy ion tracks in polycarbonate as template for copper nanowires[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2001, 185(1-4): 192-197.

[7] 张灿哲,侯德义,张桂莲,等. HI-13 串列加速器重离子扫描辐照装置[J]. *原子能科学技术*,

1997,31(5):390-394.

ZHANG Canzhe, HOU Deyi, ZHANG Guilian, et al. An irradiation system with heavy ions scanning at HI-13 tandem accelerator[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 1997, 31(5): 390-394(in Chinese).

- [8] 侯明东,刘杰,张庆祥. 电子能损的潜径迹形成机制及理论模型的新进展[J]. *核技术*, 2002, 25 (7):481-486.
- HOU Mingdong, LIU Jie, ZHANG Qingxiang. Latent track formation and theoretical model in the electronic stopping power regime[J]. *Nuclear Techniques*, 2002, 25(7): 481-486(in Chinese).
- [9] 孙友梅,李长林,刘刚,等. 高能 Ar 离子辐照聚酯薄膜潜径迹蚀刻[J]. *核技术*, 1998, 21(1):27-30.
- SUN Youmei, LI Changlin, LIU Gang, et al. The latent track etching of PET films irradiated by ⁴⁰Ar ions[J]. *Nuclear Techniques*, 1998, 21 (1): 27-30(in Chinese).
- [10] 朱天成,赵崇德,刘从贵,等. 核微孔滤膜的制备及应用[J]. *膜科学与技术*, 1998, 18(2):65-68.
- ZHU Tiancheng, ZHAO Chongde, LIU Conggui, et al. Preparation of the nuclear track membranes and their applications[J]. *Membrane Science and Technology*, 1998, 18 (2): 65-68 (in Chinese).
- [11] 张泉荣,王守忠,严玉顺. 聚酯膜在 NaOH 溶液中的蚀刻速率[J]. *核技术*, 1988, 11(9):13-14.
- ZHANG Quanrong, WANG Shouzhong, YAN Yushun. The etching rate of PET film in NaOH solution[J]. *Nuclear Techniques*, 1988, 11(9): 13-14(in Chinese).
- [12] 段敬来,刘杰,朱智勇,等. 电导法研究紫外光预辐照对核孔膜径迹蚀刻的影响[J]. *核技术*, 2005, 28(9):684-687.
- DUAN Jinglai, LIU Jie, ZHU Zhiyong, et al. Effects of UV light illumination on track etching in polycarbonate[J]. *Nuclear Techniques*, 2005, 28(9): 684-687(in Chinese).
- [13] SCHIEDT B. Characterization and application of ion track-etched nanopores[D]. Germany: Combined Faculties for the Natural Sciences and Mathematics of the Ruperto-Carola University of Heidelberg, 2007.