

文章编号: 1007-4627(2014)04-0528-05

^{32}S 离子辐照 PET 薄膜制备亚微米孔径核孔膜研究

张璐¹, 吴振东², 肖德涛¹, 梁海英², 鞠薇², 陈东风², 傅元勇²

(1. 南华大学, 湖南 衡阳 421001;

2. 中国原子能科学研究院, 北京 102413)

摘要: 使用中国原子能科学研究院 HI-13 串列加速器产生的 ^{32}S 离子轰击 BOPET 薄膜, 薄膜在空气中陈化 3 个月后在专用装置中使用 NaOH 溶液蚀刻制备核孔膜, 研究 NaOH 溶液浓度、蚀刻温度对微孔孔形的影响。在不同温度和蚀刻液浓度条件下, 蚀刻出微孔孔径为 0.2 至 0.93 μm 的亚微米核孔膜, 计算其微孔锥角, 得出微孔锥角随着蚀刻温度、蚀刻液浓度和微孔孔径的变化趋势。研究表明, 采用低浓度、高温度的 NaOH 溶液蚀刻有利于减小微孔锥角, 有利于制备较小孔径的核孔膜。如选用 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液浓度, 在蚀刻温度为 90 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下蚀刻, 此时蚀刻时间小于 2 h, 既可以得到高质量微孔膜也有利于提高生产效率。

关键词: 核孔膜; 锥角; ^{32}S 离子; PET 膜

中图分类号: TQ320

文献标志码: A

DOI: 10.11804/NuclPhysRev.31.04.528

1 引言

核孔膜是通过重离子轰击塑料薄膜, 然后经过化学蚀刻而制成的一种带微孔的薄膜。早在 1967 年, Price^[1] 成功制备核孔膜并获得美国专利。亚微米孔径核孔膜在电子超纯水制备、酿造行业中酵母菌除去^[2], 纳米孔径的 PET 微孔膜在电子器件^[3]、生物工程包括 DNA 分析和蛋白质传感器等领域^[4-5] 具有广泛的应用前景。

目前, 辐照过程主要在加速器上完成。质量较大的离子(比如 ^{79}Br , ^{197}Au) 穿过薄膜时, 相比那些质量较小的离子(如 ^{32}S), 膜的径迹蚀刻速率与体蚀刻速率之比较大, 容易生产出孔形为圆柱形的核孔膜, 锥角不明显, 但同时对于加速器的要求更高, 需要加速器提供更高的能量。反之, 用质量较小的离子(如 ^{32}S) 辐照 PET 薄膜, 薄膜径迹蚀刻速率较小, 径迹蚀刻速率与体蚀刻速率之比较小, 容易生产出微孔孔形为倒双锥形的核孔膜。考虑到加速器提供 ^{32}S 离子比较容易, 如果使用 ^{32}S 离子辐照 PET 薄膜生产出质量较好的亚微米核孔膜就能为生产提供便利、节约成本。

微孔孔径是表征核孔膜特性的参数, 不同孔径大

小的核孔膜作用不同。亚微米孔径核孔膜, 孔径小, 通常要求锥角较小, 以减少应用中孔通道发生的形变。所以在制备亚微米孔径核孔膜时, 需要控制蚀刻条件, 即蚀刻液浓度、蚀刻时间和蚀刻温度, 制备出所需孔径的核孔膜同时, 控制孔形, 减小锥角, 以提高核孔膜的质量。因此, 需要研究蚀刻温度、蚀刻液浓度如何影响孔形以确定具体适合生产的蚀刻条件。

本工作控制蚀刻条件, 对 ^{32}S 离子辐照 PET 薄膜进行蚀刻处理, 蚀刻出亚微米核孔膜。用液氮冷冻核孔膜, 制得薄膜横断面, 用于扫描电子显微镜观测孔截面, 再依据实际孔截面照片建立孔锥角计算模型, 研究生产亚微米核孔膜的蚀刻条件, 不同蚀刻温度和蚀刻液浓度对孔形的影响以及孔形随孔径、蚀刻液浓度、蚀刻温度的变化趋势, 依据大量实验分析得出适合生产的蚀刻条件, 为它投入生产提供指导。

2 实验

辐照实验在中国原子能科学研究院 HI-13 串列加速器上进行, 使用加速器提供的能量为 140 MeV 的 ^{32}S 离子穿过 12.5 μm 厚的 Kapton 窗后轰击厚度为 15 μm 的 BOPET 薄膜。将辐照后的薄膜暴露在空

收稿日期: 2013-12-25; 修改日期: 2014-01-10

作者简介: 张璐(1989-), 女, 山东潍坊人, 硕士研究生, 从事核技术研究; E-mail: zhanglu8379696@126.com。

<http://www.npr.ac.cn>

气中陈化3个月,之后将其放入专用蚀刻装置中使用NaOH溶液进行蚀刻处理。蚀刻装置外壁加有较厚的保温层,蚀刻液温度采用高精度温控仪(日本岛通,准确度0.1%)自动监控,同时使用国家二级标准水银温度计(准确度0.1%)监测。实验过程中,蚀刻液温度波动幅度不超过 $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$,温度读数以水银温度计为准。

为了研究NaOH溶液浓度、蚀刻温度对孔形的影响,在NaOH溶液、蚀刻温度范围内选择适当蚀刻条件对 ^{32}S 离子辐照的PET膜进行化学蚀刻处理,具体蚀刻条件见表1。蚀刻后的膜样品首先经过低浓度草酸溶液清洗、水洗、真空干燥箱中烘干。然后对膜表面做镀银处理,以提高样品的导电性能,最后用扫描电子显微镜(JSM-6360)观测微孔孔径和孔形。

表1 蚀刻条件

蚀刻温度/ $^\circ\text{C}$	NaOH溶液浓度/(mol/L)			
60	2	3	4	5
65	2	3	4	5
70	2	3	4	5
75	1	2	3	4
80	1	2	3	4
85	1	2	3	4
90	0.5			

使用液氮将蚀刻后的微孔膜冷冻,制得薄膜横断面,用于扫描电子显微镜观测核孔膜孔截面形状。如图1(a)所示,孔呈倒双锥形。核孔膜表面照片如图1(b)所示,亮白圆圈为锥角外沿,黑色圆为空腔中最狭窄的位置。按照实际电镜图片建立孔锥角截面与孔表面模型分别如图2所示,则锥角可由如下公式得出:

$$\theta = \arctan\left(\frac{D-d}{L}\right) \quad (1)$$

式中: θ 为孔壁与膜表面垂直方向的夹角,单位: $^\circ$; D 为孔腔体在膜表面的直径,单位: μm ; d 为孔腔体中最狭窄处的直径,单位: μm ; L 为蚀刻后膜的厚度,单位: μm 。使用电镜观测程序分别测量孔腔体在膜表面的直径 D 和孔墙体中最狭窄处的直径 d ,用测厚仪测量膜厚度 L ,再由公式(1)求出微孔锥角。

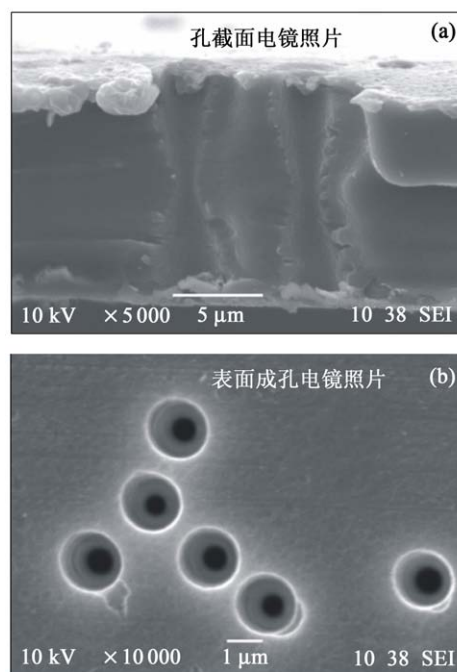


图1 孔截面和表面成孔电镜照片

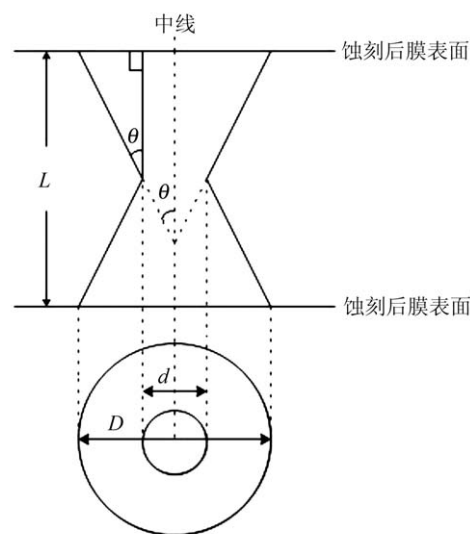


图2 孔截面与孔表面模型

3 实验结果与讨论

蚀刻条件不变时,核孔膜的孔径随着蚀刻时间的增加而增加,但是由于存在径迹晕,孔径 $1\ \mu\text{m}$ 以下径迹蚀刻速率会随着孔径的增加而变化^[9],而微孔锥角由体蚀刻速率与径迹蚀刻速率之比决定($\theta = 2\arctan(V_b/V_t)$)^[8],所以随着孔径增加,微孔锥角也会发生变化。当孔径超过 $1\ \mu\text{m}$ 之后,随着孔径的继续增加,潜径迹部分逐渐被蚀刻完,直到孔

的生长依赖于体蚀刻,这一阶段孔锥角又逐渐减小。由于使用 ^{32}S 离子辐照的PET膜蚀刻,锥角较为明显,故可以观察到锥角的明显变化;而使用质量数较大的重离子 ^{79}Br , ^{197}Au 等辐照的PET膜蚀刻出的孔形接近圆柱,不容易观察到锥角的变化。孔锥角随平均孔径的变化趋势如图3所示。分析两条曲线可知,刚开始锥角随孔径的增加而增加,并且锥角的增长速率随孔径增大逐渐加快,随后逐渐减小。

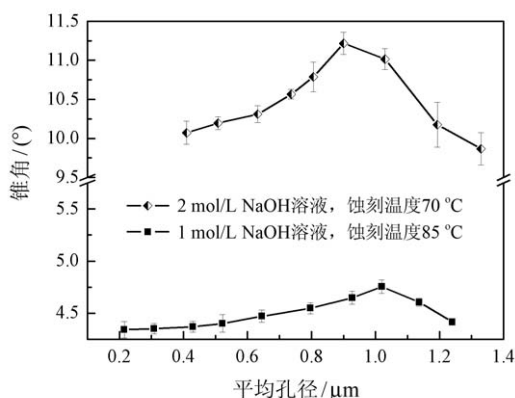


图 3 锥角随平均孔径的变化

蚀刻温度为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,平均孔径为 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 的孔锥角随浓度的变化如图4所示。平均锥角在NaOH溶液浓度为 2 mol/L 时为最小值,为 10.6° ;在NaOH溶液浓度为 5 mol/L 时为最大值,为 14.0° 。分析图4可知,在蚀刻温度和孔径不变的情况下,锥角随蚀刻液浓度增加而增加。从图4可看出,选择较小浓度的蚀刻液有利于得到孔形接近圆柱形的孔。

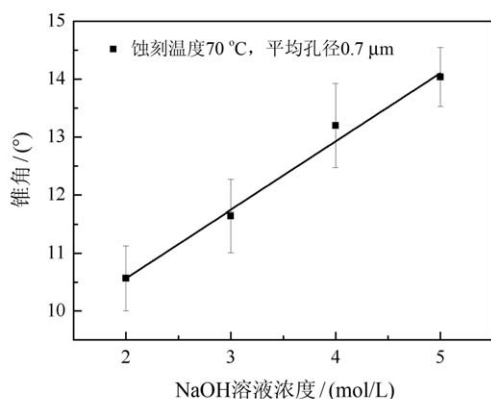


图 4 锥角随浓度的变化

根据有效碰撞理论,升高温度,分子获得能量,原来不是活化分子的分子,可能变为活化分子,因而单位体积的活化分子数(或活化分子百分数)增大,有效碰撞频率增大,反应速率增大,故蚀刻温度的增加

会使径迹蚀刻速率和体蚀刻速率都增加。微孔锥角随蚀刻温度的变化趋势如图5所示。NaOH溶液浓度为 2 mol/L ,蚀刻温度不同,平均孔径为 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 时,平均锥角在温度为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时最大,为 10.7° ;平均锥角在温度为 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时最小,为 4.6° 。NaOH溶液浓度为 3 mol/L ,蚀刻温度不同,平均孔径 $0.63\text{ }\mu\text{m}$ 时,平均锥角在温度为 60° 时为最大值 19.2° ;平均锥角在温度为 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时为最小值 7.4° 。

由图5两条曲线分析可知,在NaOH溶液浓度和孔径不变的情况下,锥角随着温度的增加而减小,说明采用较高的蚀刻温度有利于得到孔形接近圆柱形的孔。

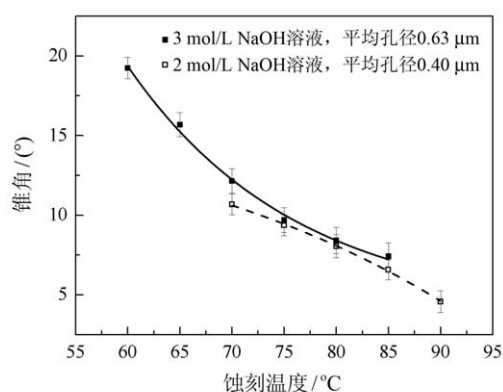


图 5 锥角随蚀刻温度的变化

另外,紫外线敏化可以增加径迹蚀刻速率与体蚀刻速率之比,减小锥角^[8];紫外线敏化3 h前后,用 2 mol/L 的NaOH溶液在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下蚀刻得到的微孔电镜图片如图6所示。图中黑色的实心圆为孔,白色亮圈为镀银处理后观察到的锥角延伸至表面的外缘,黑色的孔与白色亮圈之间的灰色部分为锥角的孔外壁。图6(a)反应的样品膜厚度为 $12.5\text{ }\mu\text{m}$,平均孔锥角为 10.8° ,图6(b)反应的样品膜厚度为 $14.1\text{ }\mu\text{m}$,平均孔锥角为 1.8° ,图6反应的样品平均孔径分别为 $0.42\text{ }\mu\text{m}$ 和 $0.39\text{ }\mu\text{m}$ 。对比可知,经过紫外线敏化后的薄膜蚀刻后的孔腔体在膜表面的直径较小,明显小于没有敏化过的薄膜。实验说明,紫外线敏化能有效减小微孔锥角。生产时,需蚀刻的膜量大,紫外线照射需要专门的设备,增加生产成本;照射薄膜反面所需时间较长,降低生产效率;另外,紫外线照射造成了核径迹内的化学断键^[8],使膜的机械强度下降,降低薄膜的品质;同时,紫外线敏化相同时间对不同批次生产的PET薄膜效果不能保证一致,故这种方法相较而言不适合用于生产。

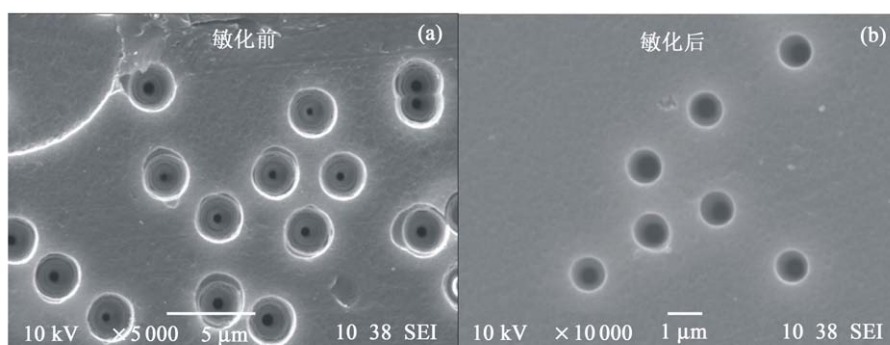


图6 敏化前后核孔膜电镜照片对比

蚀刻后核孔膜的孔形与蚀刻条件以及辐照条件有关。辐照过程中,使用质量较小的 ^{32}S 离子辐照PET薄膜,蚀刻后,孔呈倒双锥形。故而要根据蚀刻条件对孔形的影响,选取合适的蚀刻条件。由以上实验结果可知,由于锥角随着NaOH溶液浓度增加逐渐增大,随着蚀刻温度的升高逐渐减小,所以选择低NaOH溶液浓度、高蚀刻温度的蚀刻条件可以得到较小锥角的孔,并且低浓度、高温度的蚀刻条件有助于制备较小孔径的核孔膜^[9]。紫外线敏化能有效减小微孔锥角,但该方法并不适合用于生产。

生产时,如果孔生长速度过快加上控制时间的设备精度不够,将不易于控制核孔膜的孔径大小。例如,在NaOH溶液浓度5 mol/L,蚀刻温度65 °C条件下,从通孔至孔径为0.9 μm的时间约为5 min,蚀刻能得到的最小孔径约为0.5 μm。生产出来的核孔膜质量接近的情况下,蚀刻时间过长会导致生产效率较低,应考虑被时间较短的蚀刻条件取代。造成锥角较大的蚀刻条件可以被能生产出较小孔锥角的蚀刻条件所取代。选择蚀刻条件为NaOH溶液浓度0.5 mol/L,蚀刻温度90 °C,蚀刻时间约81 min,可制备出孔径约为0.2 μm,锥角为4.1°的核孔膜;选择蚀刻条件为NaOH溶液浓度1 mol/L,蚀刻温度90 °C,蚀刻时间约40 min,可制备出孔径约为0.3 μm,锥角为4.5°的核孔膜。

4 结论

本工作在不同温度和蚀刻液浓度条件下,蚀刻出微孔孔径为0.2至0.93 μm的亚微米核孔膜,得到了孔锥角随着蚀刻温度、蚀刻液浓度和孔径的变化趋势和适合生产亚微米孔径核孔膜的蚀刻条件。锥角随着

温度的增加而逐渐减小,随浓度的增加而逐渐增加。选择低NaOH溶液浓度、高蚀刻温度的蚀刻条件易于制备较小锥角和较小孔径的核孔膜。紫外线敏化能减小微孔锥角,但并不适合用于生产。要制备锥角和孔径都较小的核孔膜时,应选择NaOH溶液浓度为0.5 mol/L,蚀刻温度90 °C作为蚀刻条件,此时蚀刻时间不超过2 h;要求蚀刻时间较短,同时锥角较小,则应选择NaOH溶液浓度为1 mol/L,蚀刻温度90 °C作为蚀刻条件,此时蚀刻时间不超过1 h。

参考文献:

- [1] PRIEC P B, WALKER R M. Molecular sieves and methods for producing same. US, 3303085[P], 1967-02-07.
- [2] GUO Hongying, HUANG Zhengde. Nuclear Techniques, 2002, **25**(7): 559.
(郭洪英, 黄正德. 核技术, 2002, **25**(7): 559.)
- [3] FINK D, ALEGAONKARP S, PETROVA V, *et al.* Radiation Measurements, 2003, **36**(1-6): 605.
- [4] ZHANG Weiming, WANG Yugang, XUE Jianming, *et al.* Nuclear Physics Review, 2006, **23**(1): 35.
(张伟明, 王宇钢, 薛建明, 等. 原子核物理评论, 2006, **23**(1): 35.)
- [5] SPOHRR. Radiation Measurements, 2008, **43**(1): S560.
- [6] IZA P, FARENZENA L S, JALOWY T, *et al.* Nuclear Instrument Methods B, 2006, **245**(1), 61.
- [7] NEUMANN R, ENSINGER W. Characterization and application of ion track-etched nanopores. B. Schiedt, Dissertation submitted to the combined faculties for the natural sciences and for mathematics[C]. 2007: 1.
- [8] VILENSKY A I, ZAGORSKI D L, KABANOV V Ya, *et al.* Radiation Measurements, 2003, **36**(1-6): 131.
- [9] PENG Liangqiang, WANG Shicheng, JU Xin, *et al.* High Energy Physics and Nuclear Physics, 2001, **25**(4): 359.

Study on Submicro Track Etched Membrane Fabrication Using ^{32}S Irradiated PET

ZHANG Lu^{1,1)}, WU Zhendong², XIAO Detao¹, LIANG Haiying², JÜ Wei²,
CHEN Dongfeng², FU Yuanyong²

(1. *University of South China, Hengyang 421001, Hunan, China;*

2. *China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China*)

Abstract: The PET membranes are irradiated by ^{32}S ions. The ^{32}S ions were produced by the HI-13 tandem accelerator in China Institute of Atomic Energy. The membranes used for the experiment have been aged in air for three months. The PET membranes are etched in the particular device. Sodium hydroxide solution is used as etchant. The effects of different concentration of sodium hydroxide solution and etching temperature on the pore shape have been studied. The pores have a diameter of $0.2 \sim 0.93 \mu\text{m}$ respectively in different membranes and the taper angle have been calculated. The pore diameter, etchant concentration and etching temperature respectively as a function of the taper angle under different etching conditions are displayed. The experiment result showed that low concentrations of sodium hydroxide solution with high temperature make the pore taper angle and pore size relatively smaller and the pore more close to a cylinder which enables us to conclude the proper etching condition for producing. Meanwhile, Pore taper angle was relatively minimal on 0.5 mol/L sodium hydroxide solution, at 90 °C with etching time in 2 hours.

Key words: track etched membrane; taper angle; ^{32}S ion; PET membrane

Received date: 25 Dec. 2013; **Revised date:** 10 Jan. 2014

1) E-mail: zhanglu8379696@126.com.

<http://www.npr.ac.cn>