

电子束辐照制备微孔阵列聚丙烯膜的研究

陈永康¹ 周瑞敏²

¹(上海市计量测试技术研究院 上海 201203)

²(上海大学射线应用研究所 上海 201800)

摘要 采用电子束辐照方法成功制备了微孔阵列聚丙烯(PP)膜,将微孔阵列掩膜覆盖在聚丙烯膜上,在电子束下进行辐照,然后将样品在蚀刻剂中进行蚀刻,即可得到微孔阵列聚丙烯膜,其孔径为200 μm。在研究中采用XRD、GPC、DSC等仪器分别测定了不同剂量辐照的PP样品的结晶度和分子量,分析了它们可能存在的内在联系及其对蚀刻工艺的影响,并对不同方法测得的结晶度结果进行了对比;探讨了蚀刻时间、蚀刻温度、蚀刻剂浓度等因素对蚀刻结果的影响;使用电子拉力机测定了不同电子束辐照剂量PP膜的力学性能;采用电子显微镜对制备的微孔阵列聚丙烯膜图案和孔径进行了相关表征。

关键词 电子束辐照, 聚丙烯膜, 蚀刻, 微孔阵列

中图分类号 TQ325.1¹⁴, O631.3¹⁴, O644.2, O743¹⁵

模板指含有高密度的纳米柱形孔洞、厚度为几十至几百微米厚的薄膜。目前高分子材料的模板主要是采用径迹蚀刻法,它由核裂变碎片或重离子加速器轰击高分子膜,在碎片或重离子的径迹处造成高分子链断裂,经化学试剂溶解径迹处的裂解分子,形成纳米孔道^[1-4]。通常径迹蚀刻制备的纳米孔呈圆柱形,孔径一般为10—200 nm(孔密度可达10⁹cm⁻²),孔道的规整性差,孔道之间有交错现象,并且孔道分布也是无序的,有的孔轴与膜表面夹角可达30°。核裂变碎片和重离子的体积很大(与电子相比)在高分子膜中的穿透深度很浅,孔道的长径比不可能做得很大。另外,径迹蚀刻高分子模板图案的离散性,使它不可能被用作制备纳米器件的材料。因而合成图案可以自由设定并可重复使用的微孔阵列高分子模板将会是今后的热点之一。目前国内还没有电子束辐照制备高分子微孔阵列模板的报道。本文研究了电子束辐照前后的聚丙烯(PP)膜性能变化,并通过蚀刻方法成功制备了微孔阵列PP膜。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

聚丙烯薄膜(10 μm,市售);重铬酸钾(K₂Cr₂O₇,分析纯)、硫酸(H₂SO₄,分析纯)及其他试剂(分析纯)。

1.2 蚀刻实验方法

用电子天平(*d* = 0.0001 g)准确称量重铬酸钾,加入已标定的硫酸溶液中,在实验温度下充分搅拌直至全部溶解。将不同剂量的电子束辐照过的聚丙烯薄膜样品进行预处理,包括酸洗、碱洗、水洗、干燥。然后用电子天平进行精确称量。放入超级恒温槽中,在不同蚀刻剂浓度和温度下进行蚀刻,蚀刻过程中不断搅拌并严格控制温度,使温度误差小于±1℃。蚀刻后进行酸洗、碱洗、水洗、干燥,然后用电子天平精确测量膜的失重,计算蚀刻速率。根据蚀刻过程的机理,聚丙烯薄膜基体蚀刻速率的计算公式^[1]为:

$$V_G = (W_0 - W_e) \times h_0 / 2W_0t \quad (1)$$

式中, *V_G* 为基体蚀刻速率, *W₀*、*W_e* 分别为蚀刻前后的基膜质量, *h₀* 为蚀刻前基膜厚度, *t* 为蚀刻时间。

1.3 仪器分析方法

将聚丙烯薄膜样品使用Rigaku Dmax γ_A型X射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD)测试,研究其结晶度的变化情况。使用(Agilent 1100 series)GPC测试薄膜样品的分子量,分析辐照剂量对分子量产生的影响, DSC200PC(NETZSCH)测定熔融峰的变化及

上海市科委纳米专项基金(05nm05046)资助

第一作者: 陈永康, 男, 1981年8月出生, 2007年3月于上海大学应用化学专业获工学硕士学位, 现为上海市计量测试技术研究院材料科学与质量检测中心助理工程师

收稿日期: 初稿 2007-05-21, 修回 2007-08-24

结晶度大小，与 XRD 测试的结果进行对比。采用电子拉力机测试 PP 膜在辐照前后的力学强度变化情况。采用电子显微镜对制备的微孔阵列聚丙烯膜图案和孔径进行了相关表征。

1.4 微孔阵列制备方法

通过蒙特卡罗方法来模拟计算^[5]，辐照模型如图 1 所示。图中 d_1 值为 15 cm， d_3 值为 10 μm ，电子束能量为 2 MeV。使用微孔阵列掩膜覆盖在聚丙烯膜的表面，用电子加速器进行辐照，电子束穿过掩膜的孔道辐射到聚丙烯膜，而在没有孔道的地方，电子束则被掩膜所屏蔽，到达聚丙烯膜表面的电子束能量为 0，或者极小，不至于引起聚丙烯性能的变化。经计算，在图示模型中，要使得电子束到达聚丙烯膜前完全被屏蔽，如果采用铁或铜质掩膜，则掩膜的厚度至少为 0.2 cm。

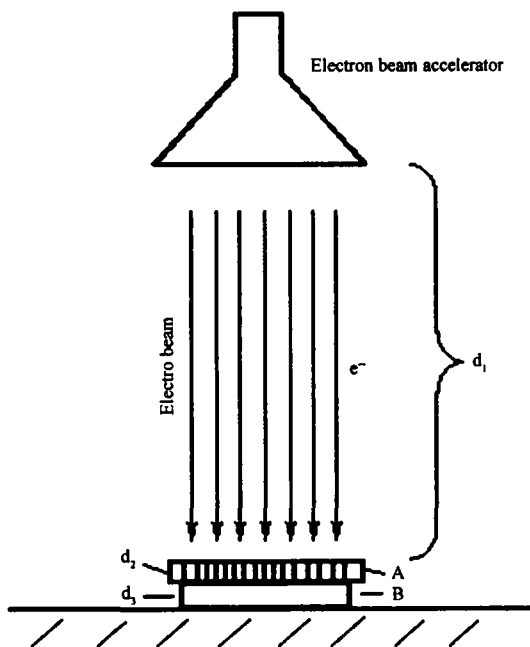


Fig.1 Model of irradiation experiment
A: The mask of micro-porous array; B: The polypropylene membrane; d_1 : The distance of EB transmit in air; d_2 : The thickness of the mask; d_3 : The thickness of PP membrane

根据上述计算方法，将微孔阵列掩膜覆盖在聚丙烯膜的表面，采用一定剂量的电子束进行辐照，然后将辐照后聚丙烯膜经处理后放入蚀刻剂中，以一定工艺条件进行蚀刻，即可得到微孔阵列聚丙烯膜。

2 结果与讨论

2.1 试样物相分析

不同辐照剂量的聚丙烯薄膜样品进行 X 射线衍射仪检测，运用计算机分峰程序计算出全部结晶锐衍射峰和非晶漫散射峰的积分强度(面积)，然后根据公式计算结晶度^[6]：

$$X_c = I_c / (I_c + I_a) \quad (2)$$

式中， X_c 表示 X 射线衍射法测出的结晶度， I_c 表示结晶锐衍射峰积分强度， I_a 为非晶漫散射积分强度。

由图 2 可以看出，辐照剂量不同的聚丙烯薄膜样品的衍射峰值没有很明显的变化。经计算各种样品的结晶度依次为 A: 54.65%、B: 43.95%、C: 37.79%、D: 41.90%，即随着辐照剂量的增大，样品的结晶度先变小然后又变大，由此可见，在一定剂量范围内，电子束辐照破坏了聚合物的内部结晶，致使其结晶度下降，同时由于辐照样在辐照过程中会产生一定的热量，辐照剂量很大时，被辐照过的样品的温度将会很高，致使结晶度又变大。

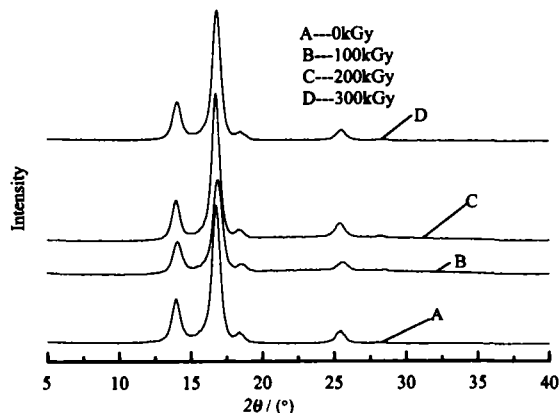
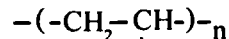


Fig.2 XRD spectra of polypropylene membrane

2.2 分子量测试

采用 GPC 测试经过不同剂量辐照的聚丙烯薄膜的分子量，结果见表 1。

通过 GPC 测试分子量，呈现随着辐照剂量的增大，PP 的分子量先变大后变小的现象。根据辐射化



学的基本原理，具有 $\begin{matrix} | \\ \text{x} \end{matrix}$ 类型结构的聚合物优先发生交联，但更多的情况是辐射交联和降解同时发生，只是视条件而异，某些具体条件下，何者优先发生而已。在较小的吸收剂量下，PP 材料是以辐射交联为主导的反应，但随着辐照剂量的增大，PP 材料辐射裂解反应占主导地位，所以 PP 的分子量相应减小。

Table 1 Molecular weight of Polypropylene at different irradiation doses

Molecular weight / g·mol ⁻¹	Dose / kGy			
	0	100	200	300
$M_w/10^4$	2.6446	3.1053	1.8835	1.5109
$M_n/10^4$	4.5190	7.4903	4.2364	2.9280
$M_z/10^4$	9.2624	27.470	10.789	6.7612

2.3 DSC 测试

用 DSC 对不同吸收剂量的聚丙烯薄膜进行热分析, 如图 3 所示。

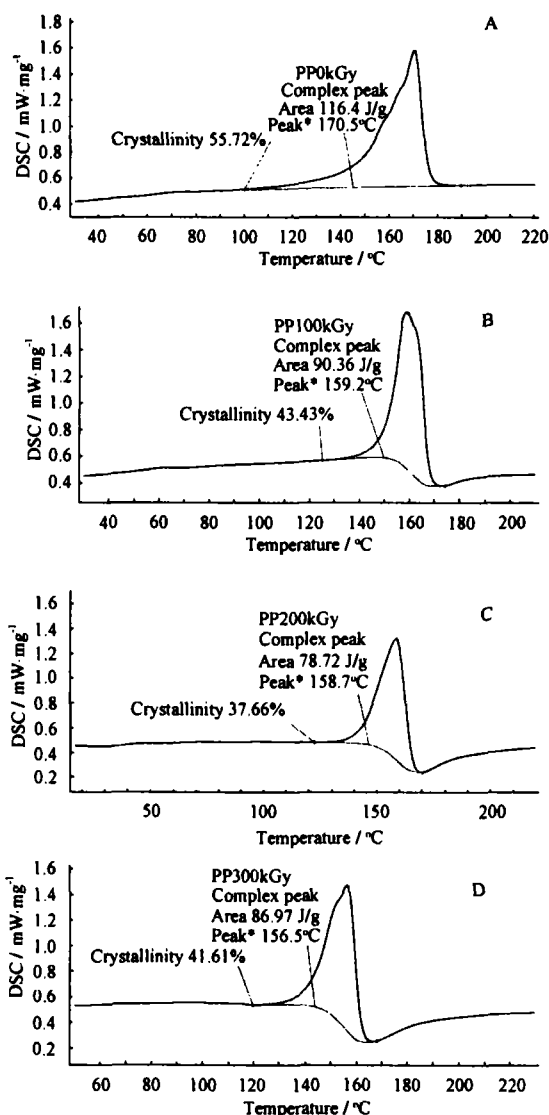


Fig.3 DSC curves of polypropylene at different irradiation doses (A: 0 kGy; B: 100 kGy; C: 200 kGy; D: 300 kGy)

由图 3 可见, 未辐照的 PP 的结晶度为 55.72%, 而辐照剂量为 100 kGy、200 kGy、300 kGy 的 PP 的结晶度分别为 43.43%、37.66%、41.61%。由此可见, 随着辐照剂量的增大, 结晶度变化呈现先变小

后变大的趋势, 与 XRD 测试的结果变化趋势基本吻合。在较低的剂量下, PP 材料中的结晶在电子束作用下遭到破坏, 导致了结晶度的下降。而在剂量过大时, 瞬间产生较高的热量, 使得聚丙烯的分子重排运动加剧, 而分子量的减小, 使得这种重排变得相对容易, 结果表现为晶胞变小, 而结晶度略有上升。另外随着剂量的增大, 聚丙烯的熔融峰值也相应减小, 可能与其结晶度、分子量的减小有一定的关联。

2.4 蚀刻工艺研究

2.4.1 基体蚀刻工艺研究 在不使用模板掩盖的情况下, 直接将聚丙烯膜放在电子束下以不同剂量进行辐照, 然后研究其蚀刻情况。

(1) 蚀刻速度与蚀刻时间的关系

将 PP 材料浸入到含 H_2SO_4 8.0 mol/L、 $K_2Cr_2O_7$ 0.2379 mol/L 的混合液中, 在 80°C 的条件下进行蚀刻, 测定不同时间内, 不同剂量的 PP 膜的蚀刻速率, 研究不同蚀刻时间对蚀刻速率的影响, 以确定 PP 膜在蚀刻液中合适的蚀刻时间。

由图 4 可见, 聚丙烯膜在蚀刻液中的蚀刻速率与蚀刻时间没有关系; 随着剂量的增大, 蚀刻速率相应增大, 且不同剂量的 PP 蚀刻速率差异明显。在较大剂量条件下, PP 发生裂解, 分子量变小, 辐照产生的气体使得 PP 材料内的分子内出现小气泡或者间隙变大, 再加上因裂解而导致的分子链的变小, 使得氧化蚀刻剂更容易渗透进去, 因而蚀刻速率增大。在 8.0 mol/L H_2SO_4 、0.2379 mol/L $K_2Cr_2O_7$

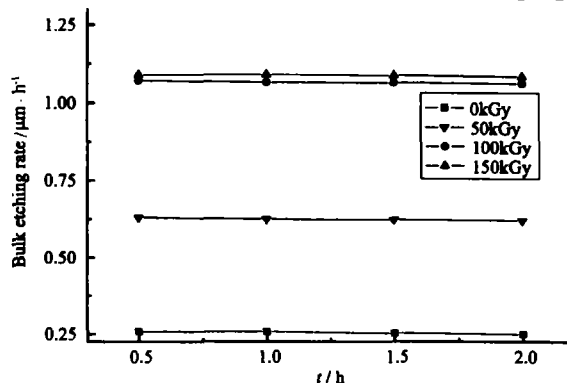


Fig.4 Effects of etching time on the bulk etching rate (H_2SO_4 : 8.0 mol/L, $K_2Cr_2O_7$: 0.2379 mol/L, 80°C)

的混合液中, 蚀刻温度为 80℃ 的条件下, 未辐照的 PP 的蚀刻速率为 0.2581 $\mu\text{m}/\text{h}$ 左右, 而辐照剂量为 150 kGy 的 PP 的蚀刻速率为 1.09 $\mu\text{m}/\text{h}$ 左右, 约相差 4.2 倍, 显示了较大的差异。另外可以看出, 在同样的蚀刻条件下, 较低的剂量下, 不同剂量的 PP 膜的蚀刻速率差异较大; 而在剂量较大的情况下, 不同剂量的 PP 膜的蚀刻速率差异不大。另外可以看出, 在上述蚀刻条件下, 100 kGy 和 150kGy 时 PP 的蚀刻速率基本相近, 从经济及产品力学性能的角度看, 可以使用 100 kGy 的剂量较为合适。

(2) 蚀刻速率与蚀刻温度的关系

将 PP 材料浸入到含 H_2SO_4 8.0 mol/L、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.2379 mol/L 的混合液中, 实验时间为 1h, 测定不同温度下, 不同剂量的 PP 膜的蚀刻速率, 研究不同温度对 PP 材料蚀刻速率的影响, 以确定 PP 膜在蚀刻液中合适的蚀刻温度。

由图 5 可知, 随着蚀刻温度的升高, 聚丙烯膜的蚀刻速率相应增大。而在同样的蚀刻条件下, 随着辐照剂量的增大, 蚀刻速率也相应增大, 且蚀刻速率差异明显。在较大剂量条件下, PP 发生裂解, 分子量变小、结晶度降低, 辐照产生的气体使得 PP 材料内的分子内出现小的气泡或者间隙变大, 再加上因裂解而导致的分子链的变小, 无定形区增大, 使得氧化蚀刻剂更容易渗透进去; 同时由于蚀刻温度的增大, 化学反应速率加快(由阿伦尼乌斯方程可知), 因而蚀刻速率增大。在 0.2379 mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、8.0 mol/L H_2SO_4 的混合液中, 温度为 90℃, 蚀刻时间为 1 h 的蚀刻条件下, 未辐照的 PP 的蚀刻速率为 0.9813 $\mu\text{m}/\text{h}$ 左右, 而剂量为 150 kGy 的 PP 的蚀刻速率为 3.6453 $\mu\text{m}/\text{h}$ 左右, 约相差 3.7 倍, 对基体的蚀刻较大; 蚀刻温度为 80℃ 的条件下, 未辐照的 PP 的蚀刻速率为 0.2581 $\mu\text{m}/\text{h}$ 左右, 而剂量为 150kGy 的 PP 的蚀刻速率为 1.09 $\mu\text{m}/\text{h}$ 左右, 约相差 4.2 倍, 从而选择差别大的蚀刻条件和工艺。

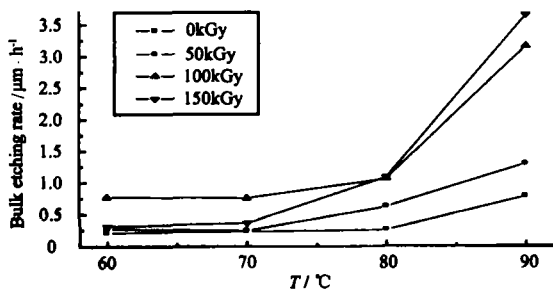


Fig.5 Effects of etching temperature on the bulk etching rate ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.2379 mol/L, H_2SO_4 8.0 mol/L, 1 h)

(3) 蚀刻速率与重铬酸钾浓度的关系

将 PP 材料浸入到 H_2SO_4 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的混合液中, H_2SO_4 浓度为 8.0 mol/L, 实验时间为 1 h, 温度为 80℃, 改变混合液中 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的浓度, 测定不同重铬酸钾浓度下, 不同剂量的 PP 膜的蚀刻速率。研究不同 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的浓度对 PP 材料蚀刻速率的影响, 来选择合适的重铬酸钾浓度。

由图 6 可知, 随着重铬酸钾浓度的增大, 聚丙烯膜的蚀刻速率相应增大, 在相同的蚀刻条件下, 随着剂量的增大, 蚀刻速率也相应增大。

(4) 蚀刻速率与硫酸浓度的关系

将 PP 材料浸入到 H_2SO_4 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的混合液中, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 浓度为 0.2379 mol/L, 实验时间为 1 h, 温度为 80℃, 改变混合液中 H_2SO_4 的浓度, 测定不同硫酸浓度下, 不同剂量的 PP 膜的蚀刻速率。研究不同硫酸浓度对 PP 材料蚀刻速率的影响, 以选择合适的硫酸浓度。

由图 7 可知, 随着硫酸浓度的增大, 聚丙烯膜的蚀刻速率相应增大, 但当硫酸浓度增大到一定数

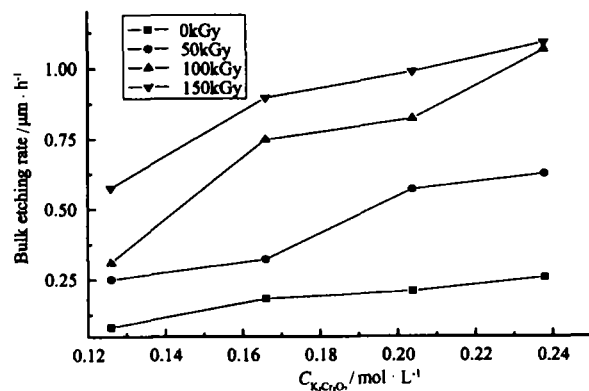


Fig.6 Effects of potassium dichromate concentration on the bulk etching rate (H_2SO_4 8.0 mol/L, 80℃, 1 h)

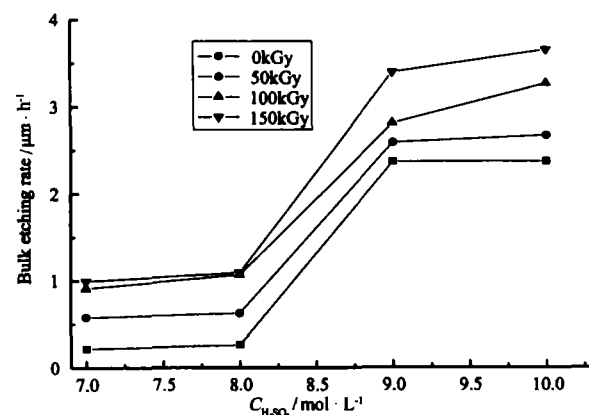


Fig.7 Effects of sulfuric acid concentration on the bulk etching rate ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.2379 mol/L, 1 h, 80℃)

值时,对于蚀刻速率的影响很小。因为当浓度达到饱和值时,在相同温度、单位时间内进入PP膜内的蚀刻剂的分子数是一定的,增加 H_2SO_4 的浓度,对于提高蚀刻速率没有任何意义。在相同蚀刻条件下,随着剂量的增大,蚀刻速率也相应增大。同样,也是在 $8.0\text{ mol/L } H_2SO_4$ 、 $0.2379\text{ mol/L } K_2Cr_2O_7$,蚀刻温度为 $80^\circ C$,时间为 1 h 的条件下,未辐照的PP和剂量为 150 kGy 的PP的蚀刻速率相差最大,约4.2倍;而在混合液中 H_2SO_4 为 10 mol/L 时, 150 kGy 的蚀刻速率为 $3.6412\text{ }\mu\text{m/h}$,但此时未辐照的PP膜的蚀刻速率为 $2.3611\text{ }\mu\text{m/h}$,差异很小。

2.4.2 掩膜法辐照的聚丙烯蚀刻 根据前述基体蚀刻工艺研究,可知在 $K_2Cr_2O_7\ 0.2379\text{ mol/L}$, $H_2SO_4\ 8.0\text{ mol/L}$, $80^\circ C$ 的条件下,经剂量为 150 kGy 和未经辐照膜获得的蚀刻速度相差较大,效果最好,相对比较适合掩膜法蚀刻。以孔径分别为 $200\text{ }\mu\text{m}$ 、 0.4 cm ,厚度为 0.2 cm 的微孔阵列铁质掩膜覆盖在聚丙烯膜上,在电子束下进行辐照,剂量为 150 kGy ,然后按上述条件进行蚀刻,制备出的样品如图8所示。

使用电子束辐照覆盖掩膜的PP膜,再通过氧化蚀刻的方法,成功制备了微孔阵列PP膜,如图8所示(A为照相机所拍摄,B为电子显微镜下观察)。A、B图中微孔阵列聚丙烯膜的孔径尺寸分别为 0.4 cm 、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 。

2.4.3 PP膜的力学性能 采用电子拉力机测试未辐照的PP膜在蚀刻前后的力学性能,同时研究不同剂量对于PP膜力学性能的影响。

由表2可知,未经辐照的PP膜在蚀刻前后的力学性能变化不是太大,这为采用掩膜法辐照来制备PP膜微孔阵列创造了可能。因为掩膜上没有孔的部位是能将电子束的能量完全屏蔽的,PP膜上

被辐照过的部分在蚀刻液中经一定时间后完全消失,而未辐照过的部分只发生轻微的蚀刻,且其力学性能的下落不太明显,这样才能保证制备的整张微孔阵列PP膜具备良好的力学性能。

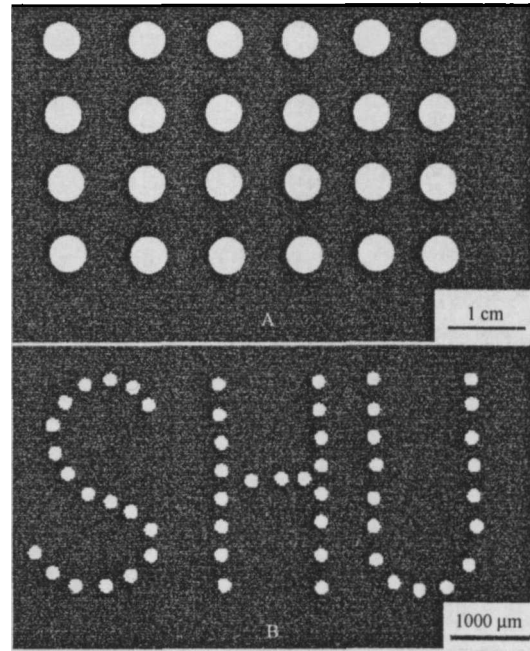


Fig.8 Image of micron-hole Array on polypropylene membranes

由表3可知,经不同剂量辐照的PP膜的力学性能发生了变化,随着剂量的增大,PP膜的力学性能的各项参数呈现先变大后变小的趋势。因为PP膜在较低剂量下,优先发生交联,而在较大剂量下,裂解起主导作用,分子链发生断裂,力学性能显著下降,该结果也与前面分子量测试的结果相吻合。

Table 2 The mechanical property of PP membranes

Mechanical property	Before etching	After etching
Maximum tensile strength /MPa	96.0	84.79
Elongation at break /%	7.28	5.78
Modulus of elasticity /MPa	3459.78	2825.93

Table 3 The mechanical property of the PP membranes at different irradiation dose

Mechanical property	Dose /kGy				
	0	50	100	200	300
Maximum tensile strength /MPa	96.0	97.2	78.95	72.12	67.25
Elongation at break /%	7.28	7.51	6.94	6.61	4.63
Modulus of elasticity /MPa	3459.78	3620.19	2046.51	1949.46	1657.1

3 结论

采用电子束辐照方法, 可以成功制备微孔阵列聚丙烯膜, 其孔径为 200 μm 。在一定范围内, 随着剂量的增加, 聚丙烯薄膜的分子量逐渐变小, 结晶度也相应减小。在相同条件下, 薄膜样品随着剂量的增大, 蚀刻速度相应变大。由于目前电子加速器和掩膜厚度的限制, 在本研究中制备的阵列高分子膜只做到微米级。由于孔径尺寸过大, 导致该微孔阵列的应用受到了限制。如果能够采用合适类型的电子加速器, 并甄选到厚度及性能都合适的纳米阵列掩膜的话, 通过上述方法来成功制备纳米阵列高分子膜具有一定的可行性。

参考文献

- 1 孙志国, 张泉荣, 何向明, 等. 核技术, 2002, 25(1): 36-40
SUN Zhiguo, ZHANG Quanrong, HE Xiangming, *et al.* Nucl Tech, 2002, 25(1): 36-40
- 2 彭良强, 王世成, 巨新, 等. 高能物理与核物理, 2001, 25(4): 359-364
PENG Liangqiang, WANG Shicheng, JU Xin, *et al.* High Energy Phys Nucl Phys, 2001, 25(4): 359-364
- 3 姚会军, 刘杰, 侯明东, 等. 原子核物理评论, 2006, 23(1): 55-58
YAO Huijun, LIU Jie, HOU Mingdong, *et al.* Nucl Phys Rev, 2006, 23(1): 55-58
- 4 Whitney T M, Jiang J S, Searson P C, *et al.* Science, 1993, 261(5126): 1316-1319
- 5 罗文芸, 王传珊, 黄伟. 上海大学学报(自然科学版), 1999, 5(3): 213-216
LUO Wenyun, WANG Chuanshan, HUANG Wei. J Shanghai Univ (Natural Science), 1999, 5(3): 213-216
- 6 周贵恩. 聚合物 X 射线衍射, 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1989. 183-184
ZHOU Guien. X-Ray diffraction of the polymers, HeFei: University of Science and technology of China Press, 1989. 183-184

Preparation of micron-hole array on polypropylene membranes by electro beam irradiation

CHEN Yongkang¹ ZHOU Ruimin²

¹(Shanghai Institute of Measurement and Testing Technology, Shanghai 201203, China)

²(Shanghai Applied Radiation Institute, Shanghai University, Shanghai 201800, China)

ABSTRACT In this paper, micro-porous array on polypropylene membranes were successfully prepared by electron-beam irradiation, before which the membrane were covered with mask and then etched with oxidation solution after which. The aperture of the prepared membranes was about 200 μm . GPC DSC XRD was used to measure the molecular weight, to characterize the thermal properties and the crystallinity of the irradiated crystal polymer respectively. The effect of etching time, temperature and the concentration of solvent on the etching rate also was investigated. The mechanical properties of irradiated and etched membranes at different irradiation doses were determined by use of electronic tensile testing machine and the pattern morphology as well as aperture of the prepared micro-porous array membranes were characterized by electron microscope.

KEYWORDS Electron-beam irradiation, Polypropylene (PP), Etching, Micro-porous array

CLC TQ325.1⁺⁴, O63.3⁺⁴, O644.2, O743⁺⁵¹