

纳米孔径核孔膜的制备研究*

彭良强¹ 王世成¹ 巨新¹ P. Yu. Apel²
吉田勝³ 前川康成³

1(中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

2(Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, Joint Institute for Nuclear Research, 141980 Dubna,
Russian Federation)

3(日本原子力研究所高崎研究所 群馬县高崎市岩鼻町 1233 日本 370 1292)

摘要 高能硫、氟、氙离子轰击聚酯(PET)和聚碳酸酯(PC)膜后,对样品进行陈化和紫外线照射敏化.用电导法着重研究蚀刻条件对样品的归一化径迹蚀刻速率(灵敏度)的影响,结果表明优化条件下灵敏度较通用条件下提高约 2 倍,PET 的灵敏度可达 1000,PC 的灵敏度可达 2000,可以用于制备纳米孔径核孔膜.核孔膜中填充的铜纳米线的电镜照片显示出纳米线最小直径为 20nm.用电导法计算纳米孔的孔径,该值与纳米线直径的电镜测量值在孔径大于 30nm 时符合良好.

关键词 核孔膜 纳米技术 电导法

1 引言

高能重离子穿透塑料薄膜时在塑料中形成直径约 10nm 的柱状损伤区,经过适当的化学蚀刻后形成孔洞,这就是核孔膜.核孔膜在医学、环境、半导体工业等领域作为过滤膜早已获得应用^[1],随着纳米科技的发展,利用纳米孔径核孔膜(纳孔膜)制备智能化的超滤、纳滤膜^[2-4]及利用它作为模板制备纳米线^[5,6]获得人们高度重视.利用纳孔膜的柱孔尺寸均匀可调的特性可以进行依据分子尺寸的有效分离^[3],对膜孔内壁进行修饰后更具有选择性分离功能^[4].在纳孔膜中填充金属、半导体、高聚物等,可获得嵌埋于孔中平行排列的纳米线阵列,被称为模板法,既简单又有效^[5,6].纳孔膜中制备的磁性材料纳米线显示了巨磁阻效应,纳米线构成的隧道结室温下显示出周期性电导振荡,导电高聚物纳米线显示出电导率的极大增强……从而使得模板法制备纳米线的研究工作方兴未艾.我们曾用国外商品核孔膜制备铜纳米线,并观察到纳米线表面等离子体共振吸收所产生的光学吸收峰^[7].

2000-03-14 收稿

* 中国科学院九五重点项目和核分析开放实验室基金资助

一般人们采用的商品核孔膜是在反应堆中辐照的,由于裂变碎片在能量和方向上存在分布,所得膜孔的均匀性和方向性不佳,这对由此制备的纳米线的性质研究产生不良影响.对于加速器中辐射的膜,由于重离子束流高度平行、能量均匀可控,膜孔均匀性和方向性良好.影响核孔膜制备的因素除入射离子种类、能量及材料外,还有环境因素和蚀刻条件等,由于影响因素众多、控制复杂,直到现在人们还在努力探讨中.我们在选择重离子能量后着重探讨了蚀刻条件的影响,并在优化蚀刻条件下获得纳米孔径核孔膜,本文对此进行报道.

2 原理

在恒定径迹蚀刻速率 V_t 和体蚀刻速率 V_g 的假定下,核孔的形状为锥顶相向的双圆锥,径迹的蚀刻过程表现为双圆锥的半径不断增大,当核孔刚好导通时(即两圆锥顶相遇时)有关系式^[1]

$$H = 2V_t \cdot t_b, \quad (1)$$

$$D = 2V_g \cdot t_b, \quad (2)$$

$$\frac{H}{D} = \frac{V_t}{V_g}, \quad (3)$$

式中 H 为膜的厚度, D 为导通时的表面孔径, t_b 为导通时间. 例如取蚀刻时间为二倍于导通时间使孔形接近柱状,膜厚 $10\mu\text{m}$ 时要达到 20nm 的孔径,归一化蚀刻速率 V_t/V_g 至少大于 1000,因此要制备纳米孔径核孔膜,关键在于必须获得足够大的 V_t/V_g .

根据基于限定能量损失的 TRIM88 程序^[8] 计算不同离子以不同能量入射到 PET 和 PC 膜时膜中的能量损失率与离子能量的关系,结果示于图 1. 根据经验公式^[9] 计算的 PET 和 PC 中 V_t/V_g 与能量损失率的关系示于图 2. 为获得纳米孔径核孔膜,必须使 V_t/V_g 大于 1000,由图 1 和图 2,要求有足够能量损失率,这只有离子足够重(离子能量适当)时才有可能,这就要求加速器能提供足够的能量.

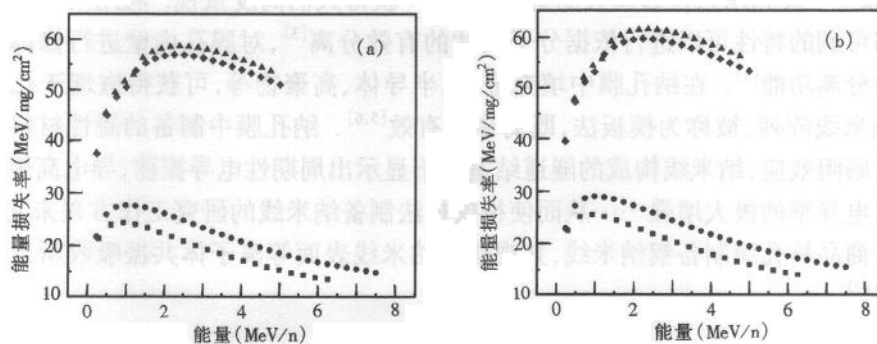


图1 不同离子在 PET 和 PC 膜中的能量损失率与离子能量的关系

(a) 在 PC 中; (b) 在 PET 中.

■硫离子, ●氦离子, ◆溴离子, ▲氩离子.

在 V_i/V_g 足够大时核孔的形状可近似看作圆柱孔, t 时刻柱孔的有效半径 $r(t)$ 与在线测量的膜电导 $C(t)$ 有关系式^[10]

$$r(t) = \sqrt{\frac{H \cdot C(t)}{k \cdot n \cdot \pi}}, \quad (4)$$

式中 k 为蚀刻溶液的电导率, n 为孔密度(辐照剂量), H 为膜的厚度. 由曲线 $r(t)$ 对时间的微分可以计算出体蚀刻速率 V_g , 由曲线 $r(t)$ 中直线段的延长线与时间轴的交点确定导通时间 t_b , 由公式(1)可以计算出径迹蚀刻速率 V_i . 因此, 通过蚀刻过程中对电导的在线测量, 可以获得参数 V_g , V_i 的值.

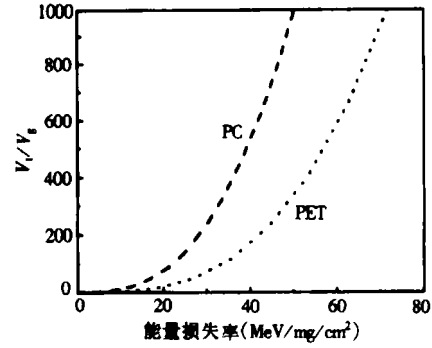


图2 PET和PC中 V_i/V_g 与能量损失率的关系

3 实验

塑料膜的辐照条件见表1. 硫离子辐照是在中国原子能研究院北京串列加速器上进行的, 氦离子、氙离子的辐照是在俄罗斯的杜布纳联合核研究所的U-400回旋加速器上进行的. 样品在空气中室温放置1—3年后使用. 为了增加样品的灵敏度, 对辐照后的样品进行紫外线照射, 采用滤波片将波长控制在300—400nm.

表1 塑料膜的辐照条件

塑料膜	厚度(μm)	离子	能量(MeV/n)	剂量(cm^2)
聚酯(PET)	20	^{32}S	4.0	10^7
	10	^{84}Kr	2.5	2.8×10^8
聚碳酸酯(PC)	8	^{129}Xe	1.0	2×10^9

样品蚀刻条件见表2. 蚀刻在聚四氟乙烯电导槽^[11]中进行, 电导仪(712型, 瑞士Metrohm公司)测量范围为 $1\mu\text{S}$ —100mS. 在自制电镀槽内酸性硫酸铜电镀液中制备铜纳米线^[7]. 二氯甲烷溶解聚碳酸酯或强碱腐蚀聚酯后, 将纳米线收集到电镀铜网上进行透

表2 PET和PC样品在不同离子轰击和蚀刻条件下得到的 V_i/V_g

	0.5N	1.0N	1.7N	3.4N	6.8N
PET(硫离子)					
73℃	16.6	14	15	12	6
PET(氦离子)					
40℃		50℃	60℃	70℃	80℃
1N	285	575	320		
0.2N				1068	460
PC(氙离子)					
60℃			70℃		80℃
0.2N	1250		2554		1322
0.1N			890		1628

射电镜(JEM-2000FXII型, JEOL公司)观察.

4 结果与讨论

影响塑料蚀刻特性的因素除入射离子种类、能量及材料外, 还有环境因素和蚀刻条件^[1], 环境因素包括温度、紫外辐照、存放时间等. 实验表明过高的温度使径迹退火甚至消失, V_i/V_g 随存放时间的延长而增加直至约 2—3 月后达到饱和, 因此本实验中的样品在室温下放置 1—3 年以达到足够陈化. 紫外辐照对径迹影响较大^[1], 本实验一开始采用大功率(800W)高压汞灯, 结果紫外线功率大、短波长成分多引起辐照损伤, 后改用 30W 低压汞灯, 汞灯距样品 10cm, 实验结果如图 3 所示, 可见 V_i/V_g 随辐照时间的延长而增加直至饱和.

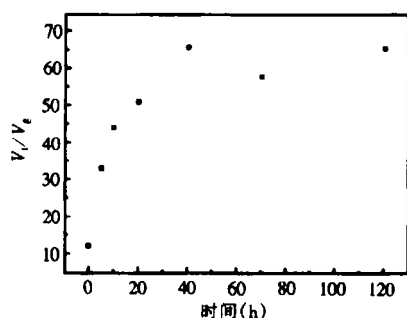


图 3 V_i/V_g 与紫外辐照时间的关系
硫离子轰击 PET 膜后, 3.4N NaOH 中于 73°C 下蚀刻.

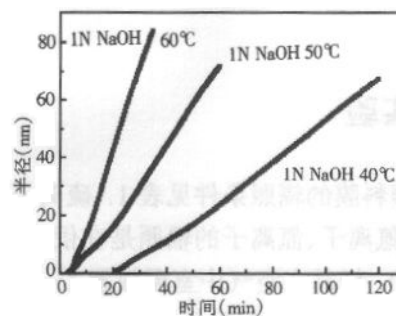


图 4 由样品的电导测量曲线得到的有效孔径与时间的关系

图 4 为几个样品的电导测量曲线得到的 $r(t)$. 表 2 为样品经上述处理后在不同蚀刻条件下得到的 V_i/V_g , 这里电导法计算出的 V_g 与由扫描电镜测量孔径得到的 V_g 在实验误差范围(20%)内相一致. 由表 2 可见, 大致说来, 温度高、浓度低, 效果好, 这是由于随着孔中蚀刻剂的消耗和蚀刻产物的生成, 扩散不足以消除其影响, 导致形成浓差梯度从而影响 V_i/V_g , 而浓度低、温度高有利于减小浓差梯度. 由表 2 确定 0.2N, 70°C 为 PET 和 PC 的最佳蚀刻条件, 根据公式(3)的计算, 对于 PET 可以得到孔径为 20nm 的核孔膜, 对于 PC 可以得到孔径为 10nm 的核孔膜. 制备纳孔膜时人们常用制备普通核孔膜的蚀刻条件 1N, 50°C^[10], 这里可见优化条件下的 V_i/V_g 是该条件下的约 2 倍, 这在 V_i/V_g 已经很大的条件下是很难得的.

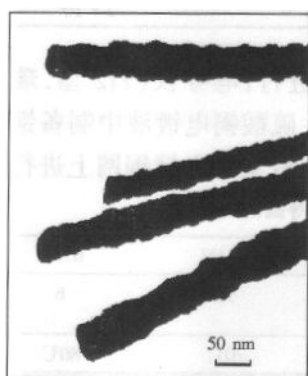


图 5 PC 膜中生长的直径为 50nm 的铜纳米线的透射电镜照片

为了测量很小的孔径, 在孔中电镀铜, 溶膜后用透射电镜测量复制品铜的尺寸. 图 5 为一个样品的透射电镜照片, 可见其直径为 50nm, 由图可见铜复制品为均匀的柱状结构, 形状和均匀性明显好于商品核孔膜中的铜纳米线^[7,9]. 此外小到孔径 30nm 时, 测量结果与根据公式(4)计算的结

果一致,表明基于柱状孔近似的电导法的计算准确度较高.实验结果表明当孔径小于30nm时柱状孔近似已不再适用,因此用柱状孔近似得到的蚀刻过程需修改^[9].我们已经提出一种方法,由电导测量曲线计算蚀刻过程中的孔形变化,结果已另文发表^[12].由于铜纳米线受强碱溶液的侵蚀,PET溶膜后的铜纳米线状似梭子,不能反映膜孔的原貌,应当改进复制方法(例如以金代铜)或溶解方法(如邻氯苯酚或重量比为1:1的苯酚四氯乙烷的混合溶剂).

中国原子能研究院的李涛、张宝亭工程师帮助进行了样品的辐照,高能物理研究所任国孝老师提供了TRIM88程序,中国原子能研究院朱天成研究员、高能物理研究所崔浣华、朱润生研究员给予了有益的讨论.

参考文献(References)

- 1 ZHU Run-Sheng. Solid State Nuclear Track Detector Principle and Application, Beijing: Science Press, 1987. 1—20 (in Chinese)
(朱润生. 固体核径迹探测器的原理和应用. 北京:科学出版社, 1987. 1—20)
- 2 Yoshida M, Nagaoka N, Asano M et al. Nucl. Instr. and Meth., 1997, **B122**:39
- 3 Nishizawa M, Menon V P, Martin C R. Science, 1995, **268**:700
- 4 Jirage K B, Hulteen J C, Martin C R. Science, 1997, **278**:655
- 5 Whitney T M, Jiang J S et al. Science, 1993, **261**:1316
- 6 Martin C R. Science, 1994, **266**:1961
- 7 PENG Liang-Qiang, JU Xin, WANG Shi-Cheng et al. Chinese Physics Letters, 1999, **16**:126
- 8 Benton E V, Naval U S. Radiological Defense Laboratory, 1968, TR-68-14
- 9 Enge W. Radiation Measurements, 1995, **25**:11
- 10 Ferain E, Legras R. Nucl. Instr. and Meth, 1993, **B84**:331
- 11 Apel P Yu et al. Nucl. Instr. and Meth., 1998, **B146**:468
- 12 PENG Liang-Qiang, Apel P Yu et al. Nucl. Instr. and Meth. 2000, **B168**:527

Fabrication of Nanoporous Nuclear Track Membranes*

PENG Liang-Qiang¹ WANG Shi-Cheng¹ JU Xin¹ P. Yu. Apel²

Masaru Yoshida³ Yasunari Maekawa³

1(*Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100080, China*)

2(*Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, Joint Institute for Nuclear Research, 141980 Dubna, Russian Federation*)

3(*Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute, 1233 Watanuki, Takasaki, Gunma 370-1292, Japan*)

Abstract Polyethylene terephthalate (PET) and polycarbonate (PC) films were irradiated by S, Kr and Xe ions and were illuminated with ultraviolet light. The normalized track etch rate for PET and PC films etched in different condition was measured by conductometric experiments. It is shown that normalized track etch rate can be over 1000 for PET films, 2000 for PC films under optimized condition. TEM photographs of copper nanowires electroplated into nanoporous nuclear track membranes show that the narrowest wire diameter of copper nanowires is 20nm and that the pore diameter calculated by conductometric experiments is in agreement with the wire diameter measured by TEM when the pore diameter is over 30nm.

Key words nuclear track membranes, nano-technology, conductometric measurement

Received 14 March 2000

* Supported by 9.5 Key Project of The Chinese Academy of Sciences and the Open Laboratory of Nuclear Analysis Technique of The Chinese Academy of Sciences