

毛细微模塑法制作聚合物微球的有序结构*

吴晓松, 金邦坤, 何平笙**

(中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

摘要: 用毛细微模塑法在玻璃基片上组装了聚苯乙烯微球紧密的有序阵列. 扫描电镜观察了组装后的微球排列. 结果表明, 在毛细通道的出口端, 聚苯乙烯的微球堆积得紧密有序. 毛细通道的尺寸, 环境温度和聚合物微球乳液的浓度是毛细微模塑法的主要影响因素.

关键词: 毛细微模塑; 聚合物纳米微球; 有序结构

中图分类号: O631 文献标识码: A

“Micromolding in Capillaries” for Making Ordered Polymer Beads Crystal Array*

Wu Xiaosong, Jin Bangkun, He Pingsheng**

(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstracts An effective procedure was demonstrated to crystallize spherical micro-beads into ordered arrays by means of “micromolding in capillaries (MIMIC)” in soft lithography. Patterned microstructures of polystyrene micro-beads were formed by molding in enclosed continuous channels formed by the conformal contact between a solid support and an elastomeric mold whose surface had been patterned with a relief structure having micrometer-scale dimensions. A water suspension of PS micro-beads filled these channels by capillary action and was allowed to solidify. The mold was then removed. The results show that the polystyrene micro-beads can be assembled in this way, and the order and tight two-dimensional and Quasi-three dimensional crystals array can be obtained at the exit end of capillaries. The weight concentration of the polymer latex, the dimension of the noncircular capillaries and the environmental temperature are three main factors to govern the ordering of polymer micro-beads.

Key words Micromolding in capillary, Polymer beads, Ordered crystals array

1 引言

人们很早就发现单分散的聚苯乙烯微球在水中会自发排列成面心立方、体心立方的有序结构, 并把它称为胶态晶体^[1]. 胶态晶体的晶格尺寸在亚微米量级, 微球的结晶阵列在光学器件、高密信息存储、微电子学等的潜在应用不断被发现, 甚至可以作为蛋白质结晶和各种多孔材料的模板, 有望成为制备

近红外和可见光波段的二维或三维光子晶体的实用方法. 实现微球二维自组装有许多方法, 如利用颗粒间的相互作用来在气/液界面实现粒子间的规整排列, 通过控制 Si 胶粒(直径 1 μm)在液面的沉浮, 由其表面强烈的静电吸引作用而自发在液面上排列成二维阵列^[2]. 对胶体颗粒进行适当的修饰, 还可用 LB 膜技术来实现这种排列^[3,4]. Dushkin 在玻璃基片上通过毛细压力的方法组装了直径为 144 nm 的

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20174038). ** Corresponding author. E-mail:

hpsm@ustc.edu.cn Received 11 December 2002; in final form 7 May 2003.

聚苯乙烯微球的二维有序排列^[5],并讨论了膜的形成机理.软刻蚀(Soft Lithography)是近年发展起来的一种成本低廉、操作简单新型微制造技术^[6,7].其中的毛细微模塑(micromolding in capillaries, MIM-IC)是用毛细力将待成型物液料引入毛细微通道中,并固定成型(图 1)^[8,9].它步骤简单、适用对象多、可制造无机、有机、生物材料等多种材料的微米

和亚微米准三维结构,极具实用价值.本工作则利用软刻蚀中的毛细微模塑技术,微球在由弹性印章和基片组成的微通道内自组装和排列,得到纳米微球的二维及准三维有序排列,实现二维、准三维微图形材料精确可靠的复制,方便地控制有序排列图形的大小.

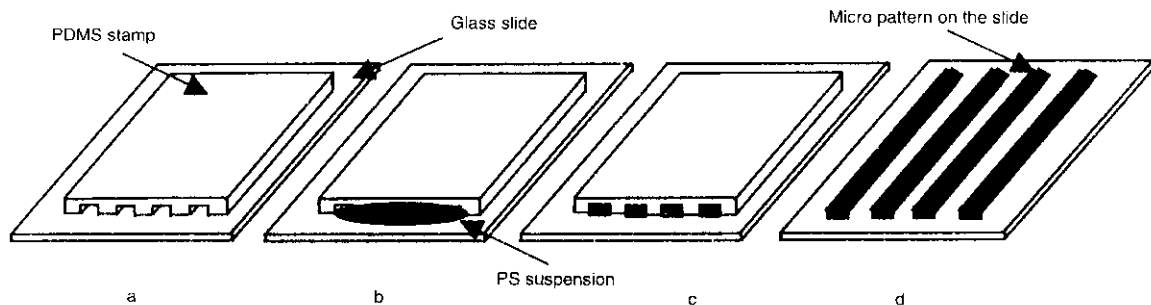


图 1 PS 微球的毛细微模塑示意图

a. 硅橡胶形成的微通道, b. 在一端滴加微球溶液, c. 微型球溶液贯穿微通道, d. 微球微阵列.

Fig. 1 Schematic of the procedures used in MIMIC

a. Microchannels formed between PDMS stamp and substrate, b. Drop solution of PS beads at one open end of the microchannels, c. Solution of PS beads filled the microchannels, d. Micro-arrays of PS beads.

2 实验

2.1 原料

实验用弹性印章材料为硅橡胶—聚二甲基硅氧烷(PDMS),四川晨光化工研究院的模具胶 SDM-801 或 Dow Corning 的 Sylgard 184,分 A、B 两个组分.所用基片为普通显微镜的载玻片.用来浇铸弹性印章的带有不同微图纹的硅片模板由清华大学微电子研究所光刻制备.单分散聚苯乙烯微球水乳液,购自美国 Polyscience 公司,质量分数为 2.5%.稀释使用.有关的参数一并列于表 1.

微条纹和微图案的观察及拍摄是在带 CCD 摄像装置的光学显微镜(GALEM/CTV,南京江南光电股份集团生产)上进行的.PS 聚合物微球有序排列用 X-650 型扫描电子显微镜(SEM)观察.

2.2 弹性印章的制作

将 A、B 两组分按规定配比准确称量,混合均匀,抽真空以脱除其中的气泡,然后将其均匀浇注在刻有图纹的光刻模板上,60℃ 固化 2 h 或在室温下固化 24 h.轻轻剥下硅橡胶,此时硅橡胶上已精确复制了光刻模板上的图纹.为方便脱模,可预先在光刻模板上涂一薄层十八烷基三氯硅烷(OTS).

2.3 用毛细微模塑法制造聚苯乙烯微球有序排列切去弹性印章上垂直于微条纹方向的端头部

表 1 实验所用的模板形状和尺寸和 PS 微球尺寸

Table 1 Dimension of PDMS mold and PS microspheres

	PDMS		PS
	Width/ μm	Depth/ μm	
Line shape	2	1.5	356 \pm 5%
	5	1.5	528 \pm 3%
	6	2	
	12	4	
	15	6	
Gridding	5	2	
Honeycomb	5	2	
Snow	3	2	

分,使微条纹在两端各有一个开口.将弹性印章上有微条纹的那面与玻璃基片紧密接触,微条纹就与玻璃基片表面构成了一个微通道.在微通道的一端滴加约 4~5 μL 的聚苯乙烯微球乳液,室温下静置 3 h 左右.待乳液中的水蒸发后,轻轻揭下印章,即得在基片上的微图案.用于毛细微模塑的基片可以是玻片或硅片、云母片等.为方便光学显微镜观察,我们

使用了盖玻片.先用乙醇溶液洗去玻片表面的有机物,再用 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ (7:3,体积比)混合液在 80°C 下浸泡 2 h,后用蒸馏水冲洗干净.这样清洗的基片具有很好的亲水性.

3 结果与讨论

3.1 弹性印章和微模塑

微模塑的核心技术是图形转移元件——弹性印章.制作印章的(PDMS)有机硅橡胶可以选用四川晨光化工研究院的模具胶 SDM-801,动态扭振法对它作配方(PDMS 的 A 组分和固化剂 B 组分的配比)和固化条件(最佳固化温度和固化时间)的优化,结果表明在模具胶 SDM-801 的组分配比为 A:B = 100:3, 60°C 下固化 2 h 即可达到制备弹性印章的要求^[10],也可采用美国 DOW Corning 公司的硅橡胶 Sylgard 184,按产品说明书的固化条件制备弹性印章.图 2 为用 Sylgard 184 胶制得的弹性印章表面的 SEM 照片.

用上述方法制得的弹性印章带微图案的表面与玻璃盖玻片组成的微细通道作聚苯乙烯微球乳液的微模塑.作为例子,图 3 分别为粒径为 528 nm 的聚苯乙烯微球在不同模板(正方格子和六角蜂窝格子)的毛细微模塑照片,图中黑色条纹中充满了紧密排列的聚苯乙烯微球.

实验观察表明,约有 70%~90% 的毛细通道可以被聚苯乙烯微球贯穿填满.在被贯穿填满的微通道中显示出聚苯乙烯微球紧密堆积的有序“晶格”(图 4),其它区域则呈半有序和无序的状态.一般是,在毛细通道的出口处,微球堆积紧密,而在入口处则显得松散无序,中间的区域则是“半晶”的形态,这是由于液体在毛细管中之所以流动是因为在液柱的外面部分与里面部分存在压力差,当液体慢慢进入毛细微通道内部时,这种压力差逐渐减少.微球在通道的入口处来不及组装,而在出口处则因为没有向前的压力差微球不断堆积.

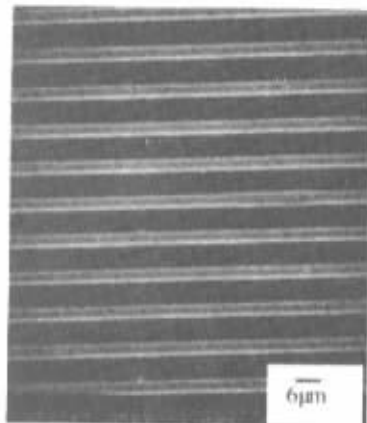


图 2 硅橡胶 Sylgard 184 胶制得的弹性印章表面的 SEM 照片
Fig. 2 Scanning electron micrographs (SEM) of PDMS mold surface

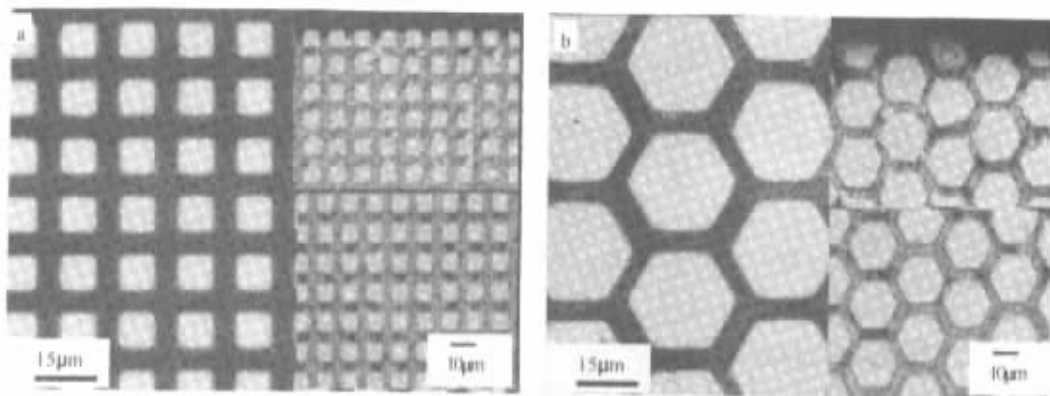


图 3 通道的出口处、中部、入口处照片(线宽 $5\ \mu\text{m}$, 深度 $1.5\ \mu\text{m}$)
a. 网格通道中 528 nm 微球的毛细微模塑 b. 六角蜂窝通道中 356 nm PS 微球毛细微模塑.
Fig. 3 SEM of the entrance, middle and exit end section of patterned arrays of PS microspheres
a. In gridding shape capillary ($5 \times 1.5\ \mu\text{m}$, 528 nm).
b. In honeycomb shape capillary ($5 \times 1.5\ \mu\text{m}$, 528 nm).

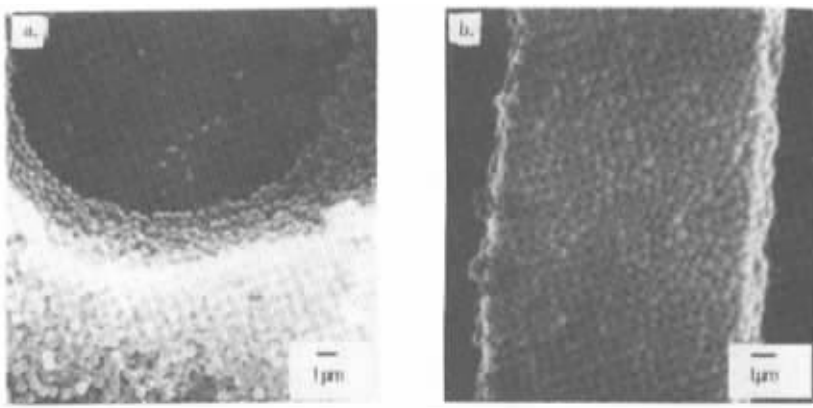


图 4 a. 528 nm PS 微球在线宽 15 μm, 深度 6 μm 的通道出口处的形貌；
b. 528 nm PS 微球在线宽 12 μm, 深度 4 μm 的通道中堆积, 密排面平行于基片.

Fig. 4 a. SEM of the exit end of patterned arrays of PS microspheres (mean diameter 528 nm) in a rectangular capillary (15 × 6 μm) ;
b. Quasi- crystallization of PS microspheres (mean diameter 528 nm) in a rectangular capillary (12 × 4 μm) , the close packing layer is parallel to the substrate.

3.2 影响有序排列的因素

维持弹性印章(带微图案的面)与玻璃盖玻片两者表面的相互紧密接触是微模塑实验成败的关键. 这要求在基片表面上盖合弹性印章时, 尽量在界面间避免夹有气泡. 尽管 PDMS 不是气密性的, 还是要将 PDMS 印章两端切去, 使毛细管两端暴露于空气来保证有连续的液流.

毛细微模塑过程中液体进入毛细微通道的快慢以及进入的深度都与液体的表面张力和粘度等性质密切相关. 毛细填充速率由液体的表面张力 γ 和液体的粘度 η , 毛细管的半径 R 以及毛细通道填充部分长度 z 所决定, 其定量关系^[11,12]为:

$$\frac{dz}{dt} = \frac{R\gamma_{LV}\cos\theta}{4\eta z}$$

$$= \frac{R(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{4\eta z}$$

其中, γ_{LV} 、 γ_{SV} 、 γ_{SL} 分别为气/液、气/固以及固/液界面的表面自由能. 由此可见, 毛细填充速率与毛细通道的半径以及接触角的余弦成正比, 与液体的粘度和填充部分长度成反比. 因此如果液体的表面自由能足够低, $\cos\theta^{\text{PDMS}}$ 较大, 液体就可以很好地填充毛细管. 液体的表面自由能越低, 粘度越小, 液体进入毛细通道的速度就越快, 进入毛细通道的长度也越长.

由于水分的蒸发速度取决于环境的温度, 环境的温度对微球的堆积也有很大的影响. 温度较低, 水分蒸发慢, 乳液流动也慢, 有利于微球的排列, 但是

如果温度太低, 乳液还没有流到聚集点就容易被玻璃盖玻片上的缺陷等牵制住, 而不能形成较多的规整排列. 温度过高, 水分蒸发过快, 微球来不及组成晶格, 乳液已失去流动性了. 实验表明, 20 ~ 30℃ 的室温, 60% ~ 80% 的湿度是我们体系微模塑适合的条件. 同理, 乳液的浓度对微球的自组装也有很大的影响. 乳液浓度较低, 水分蒸发需要的时间长, 对于微球的排列有促进作用; 浓度过高, 水分很快蒸发, 微球组装必然不会很完善. 实验证明, 聚苯乙烯水乳液浓度在 1.2% ~ 1.5% 最为合适.

3.3 有序排列的形成机理

在基片上, 通过毛细作用力组装微球有序排列的过程大致可分为两个阶段^[13]. 第一为成核阶段, 成核过程归因于微球间横向的毛细引力. 在毛细通道的出口, 微球间的吸引力和水的挥发相结合引起微球的堆积, 并聚集在成核点准备排列生长(图 5). 第二为生长阶段, 液体不断流向成核点补充挥发的

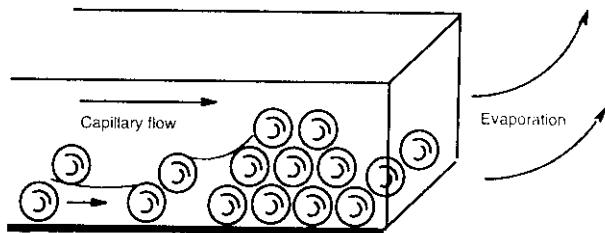


图 5 微球在毛细通道中自组装的示意图
Fig. 5 Schematic of the mechanism of three-dimensional assembly of PS microspheres in MIMIC

水,使有序的晶格不断生长,而液体与晶格之间的层流促进了成长过程.

在乳液流向通道出口处时,是优先沿通道的左

右边沿与基片相接的拐角处流动,有部分区域通道的中央没有排列的小球,而边缘则排列非常规整(图 6b).

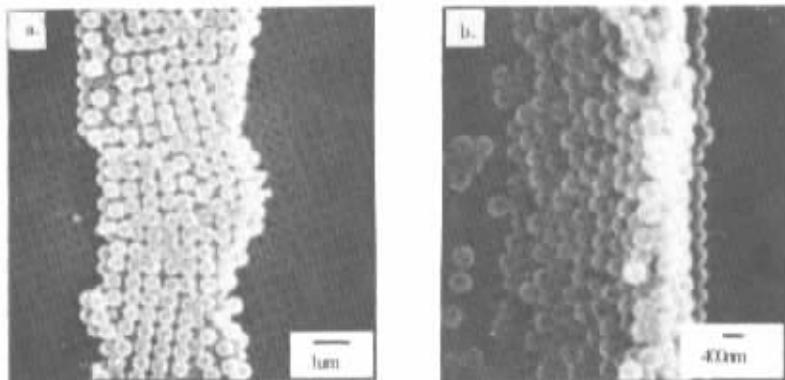


图 6 a. 528 nm PS 微球在线宽 $5 \mu\text{m}$ 、深度 $1.5 \mu\text{m}$ 的通道中自组装成四方堆积晶体的照片;

b. 356 nm PS 微球在线宽 $6 \mu\text{m}$ 、深度 $2 \mu\text{m}$ 的通道的左边缘堆积,密排面平行于基片.

Fig. 6 a. SEM of the cubic packing of PS microspheres (mean diameter 528 nm) in a rectangular capillary ($5 \times 1.5 \mu\text{m}$);

b. Crystallization of PS microspheres (mean diameter 356 nm) in the left edge of a rectangular capillary ($6 \times 2 \mu\text{m}$), the close packing layer is parallel to the substrate.

弹性印章上毛细通道尺寸大小直接影响微球自组装成规整晶格的能力,实验中发现,相对于一定尺寸的微球,只有一定宽度和深度的毛细通道最适合微球的自组装,如 528nm 的 PS 微球的适合通道的范围在宽度 $4 \sim 7 \mu\text{m}$ 、深度在 $1 \sim 2.5 \mu\text{m}$. 在更细的通道中没有观察到有序的排列,即使有也不具有实际的价值. 在更宽的通道中,PS 微球只形成了近似晶体的有序排列(图 4).

毛细微模塑技术可以制作多种材料的微细结构,是一种具有应用价值的微制造技术. 用于聚合物纳米微球的自组装,则形成了一种分级组装,由模板确定下来的微型结构是一级微制造,聚苯乙烯微球的自组装则是更微小一级的微制造.

参 考 文 献

[1] Pieranski P. *Contemp. Phys.*, 1983, **24** :25
 [2] Kondo M, Shinozaki K, Bergstorm L, Mizutani N. *Langmuir*, 1995, **11** :394
 [3] Collier C P, Saykally R J, Shiang J J, et al. *Science*, 1997, **277** :1978

[4] Fulda K U, Tieke B. *Adv. Mater.*, 1994, **6** :288
 [5] Dushkin C D, Yoshimua H, Nagayama K. *Chem Phys Lett*, 1993, **204** :455
 [6] Pan Lijia (潘力佳), He Pingsheng (何平笙). *Chem. Bull.* (化学通报), 2000, (12) :12
 [7] Pan Lijia (潘力佳), Jin Bangkun (金邦坤), He Pingsheng (何平笙), Chen Lei (陈磊). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16** :326
 [8] Xia Y, Rogers J A, Paul K E, Whitesides G M. *Chem. Rev.*, 1999, **99** :1823
 [9] Kim E, Xia Y, Whitesides G M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118** :5722
 [10] Jin Bangkun (金邦坤), Wu Xiaosong (吴晓松), Chen Dazhu (陈大柱), He Pingsheng (何平笙). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2003, **24** :1142
 [11] Kim E, Xia Y, Whitesides G M. *Nature*, 1995, **376** :581
 [12] Myers D. *Surfaces, Interfaces and Colloids*, VCH Publishers, New York, 1991. 87
 [13] Kim E, Xia Y, Whitesides G. *Adv. Mater.*, 1996, **8** :245