

用软刻蚀方法制备 PbS 纳米晶复合聚丙烯酸微图形^{*}

吴晓松, 潘力佳, 邹 纲, 刘建平, 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: 利用软刻蚀方法制备了包裹有硫化铅纳米颗粒的聚丙烯酸微图形. 首先通过毛细微模塑法制备了丙烯酸铅的微条纹, 并使之在 γ 射线引发下固态聚合, 最后用硫化钠溶液处理聚合物微条纹, 将铅离子转化为包埋在聚合物体系中的硫化铅颗粒, 得到了包裹有硫化铅纳米颗粒的高清晰度的聚丙烯酸微图形. 利用 X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱仪 (XPS)、透射电镜 (TEM) 对其结构和性质进行了表征. 结果表明包埋在聚合物体系中的 PbS 颗粒直径小于 20 nm.

关键词: 硫化铅; 聚丙烯酸; 毛细微模塑; 纳米复合材料

中图分类号: O631 文献标识码: A

Preparation of PbS/poly(acrylic acid)

Nanocrystal Micropatterns by Soft Lithography^{*}

Wu Xiaosong, Pan Lijia, Zou Gang, Liu Jianping, He Pingsheng^{**}

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

Abstracts PbS microstructures have several applications such as Pb^{2+} ion-selective sensors and IR detector. The method to prepare PbS nano crystal embed in poly(acrylic acid) (PAA) microstructures produced by means of soft lithography and solid state polymerization by γ -ray irradiation was described. PbS micropatterns were prepared by Micromolding in Capillaries (MIMIC) with aqueous solution of acrylic acid lead monomer, and then solid state polymerized by γ -ray irradiation. Finally, the sample was treated with aqueous solution of Na_2S to convert the Pb^{2+} to PbS in the matrix. High-resolution microstructures of PAA, which have PbS nanocrystals embedded in them, could be produced successfully in this way. The final products were characterized by TEM, XRD, and XPS. TEM image indicated that the PbS particles embedded in PAA had a diameter of smaller than 20 nm. X-ray powder diffraction method was also used to characterize the PbS/PAA nanocomposite film. The XPS analysis showed the element Pb has been converted to PbS nanoparticles in the composite films.

Keywords PbS, Poly(acrylic acid), Micromolding in capillaries, Nanocomposite

1 引 言

目前, 微制造技术在传统的微电子和光学之外还在其他领域有了较多的进展和应用, 利用现代微

制造技术(光、机、电)、纳米技术、仿生学原理、新材料等高新技术发展新型科学仪器已成为主流, 如微型化学分析系统、生物芯片、芯片实验室 (lab on chip) 等^[1]. “软刻蚀 (Soft Lithography)” 是近年来

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20174038).

^{**} Corresponding author, E-mail: hpsm@ustc.edu.cn Received 18 March 2003; in final form 7 May 2003.

发展起来的一种新型的微制造技术^[2-5],与传统的光刻蚀技术相比,成本低廉,可大面积重复制作,并有可能突破由于光干涉效应造成的 100 nm 尺寸极限瓶颈,从而可以非常方便地精确复制出尺寸从几十微米到几十纳米的精细图纹,它适用于多种材料,如聚合物^[6]、陶瓷材料^[7]、玻璃^[8]等微米和亚微米结构的制作,极有实用价值.软刻蚀中的一项重要技术是毛细微模塑,基于液体在毛细通道的端口处会通过毛细作用自发填入微通道的原理,将待成型液体物料引入毛细微通道中,材料固化、交联或结晶后,便在基片上留下材料的微图形(图 1)^[9-11].

作为一种半导体材料,硫化铅(PbS)最早的应用是做红外探测器^[12],它的 Bohr 半径(18 nm)较大^[13],在理论研究上引起了研究者的兴趣. PbS 纳米颗粒具有极好的三阶非线性光学性能,并可用作光学器件如光开关等^[14]. PbS 微粒的非线性特性是相同粒径砷化镓的 30 倍,是硫化镉的 1000 多倍^[15,16]. PbS 的实际应用有铅离子的离子选择传感器^[17]、红外探测器^[18]. 制备由 PbS 材料构成的微结构对于红外传感器和红外成像装置有应用意义. 我们通过毛细微模塑及 γ 射线引发固态聚合制备 PbS 微结构的方法,得到了高清晰度的 PbS 纳米晶体复合聚丙烯酸微图形.

2 实 验

2.1 药品和溶液配制

毛细微模塑的关键技术是弹性印章的制作. 本实验用聚二甲基硅氧烷(PDMS)硅橡胶做弹性印章,购自 Dow-Corning(Sylgard 184). 微图形模板由清华大学微电子研究所光刻站刻制. 将 Sylgard 184 及其固化剂按 10 :1(质量比)配比准确称量并混合均匀,真空脱除其中的气泡,然后将其均匀浇在已刻有图形的模板上,75℃ 固化 2 h 后,轻轻剥下硅橡胶,此时,硅橡胶弹性印章表面上就精确复制了光刻模板上的图形.

Pb(NO₃)₂ 由上海金山化工厂提供, NaOH 和丙烯酸购自上海化学试剂公司, Na₂S 购自上海宣治化工厂. 所有试剂均为分析纯.

为方便显微镜观察,实验中使用盖玻片为基片. 用铬酸洗液浸泡 6 h,然后用蒸馏水反复冲洗干净,保存在蒸馏水中待用.

丙烯酸铅制备:将 0.02 mol Pb(NO₃)₂ 水溶液与 0.04 mol NaOH 溶液混合,滤出白色的 Pb(OH)₂ 沉淀,使其溶于 0.04 mol 丙烯酸和 30 mL

水中. 化学反应所得到的产物是丙烯酸铅水溶液,没有副产物. 所得的丙烯酸铅溶液直接用于毛细微模塑.

2.2 毛细微模塑

切去弹性印模垂直于微条纹方向的多余部分,露出微条纹的两端口,再将它与玻璃基片紧密接触构成微通道(图 1). 在微通道的一端滴加丙烯酸铅的溶液,溶液即在毛细力的作用下自发进入和充满微通道,室温干燥 24 h 后,再在 75℃ 热处理 2 h,轻轻取下印章,即在基片上留下丙烯酸铅的微图形.

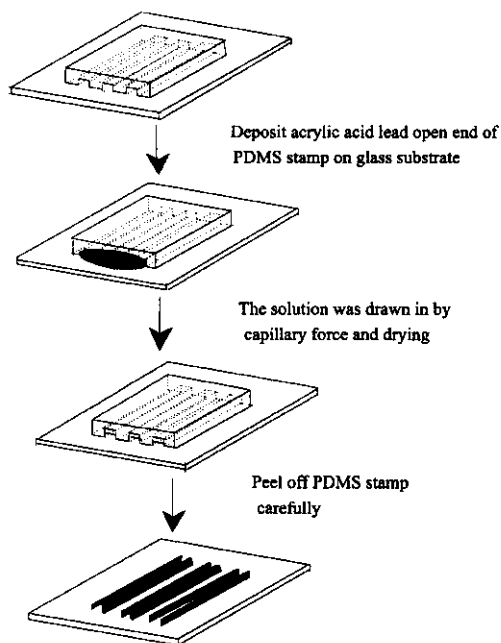


图 1 毛细微模塑示意图

Fig. 1 Illustration for preparation of acrylic acid lead micropatterns

所得微图形在氮气保护下于 2.22×10^{15} Bq ⁶⁰Co γ 射线场中引发聚合,剂量率为 50 Gy/min,辐射总剂量为 72 kGy. 接着将基片浸入 Na₂S 水溶液中,可以观察到含有聚丙烯酸铅的图纹迅速变黑. 完全变黑后取出基片,用蒸馏水洗净,用洗耳球吹干后用光学显微镜观察.

2.3 表 征

使用 RIGAKU D/max- γ A X 射线记录仪(CuK α),管流 50 mA,管压 40 kV; JEM-100SX 透射电镜,加速电压 100 kV; VG ESCALAB MK-II 型 X 射线光电子能谱仪, Mg K α 激发源($h\nu = 1253.6$ eV),能量分析器的透过能为 20 eV.

3 结果与讨论

3.1 毛细微模塑

选择聚丙烯酸 PbS 纳米颗粒的载体,是因为丙

烯酸容易和 Pb^{2+} 形成配体,而且丙烯酸铅作为单体可以进行下一步的聚合,得到聚丙烯酸铅的微图形,由于是固态聚合,图形的体积收缩不大.图 2 是用 Na_2S 水溶液处理后最终的微图形.我们制备出的微图形线宽为 $12\ \mu m$,在面积为 $1.2 \times 1.2\ cm^2$ 的区域

中微图形均匀一致,在显微镜下观察没有缺陷和断裂.聚合后的丙烯酸铅为无定形态,与结晶材料相比可以归类为一种软物质,它可以在之后的化学反应中保持它的形态,并促成 PbS 纳米晶体的形成.

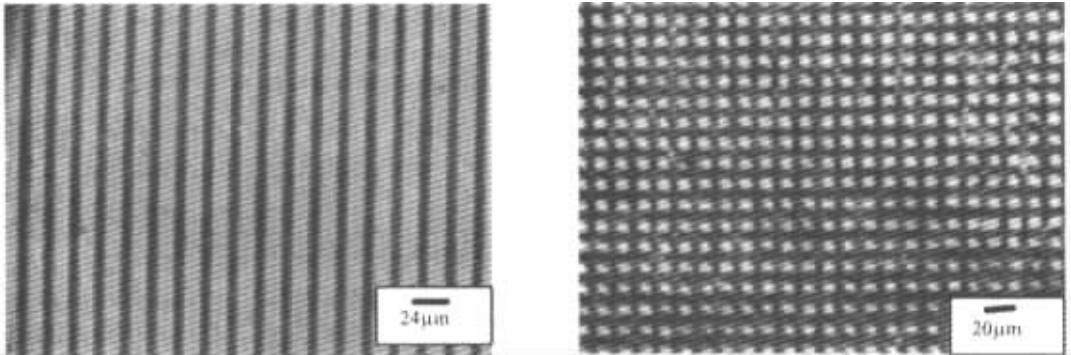


图 2 用 Na_2S 溶液处理过后得到的包裹有 PbS 的聚丙烯酸微图形

Fig. 2 PbS embed in PAA micropatterns produced by treatment of the fore mentioned micropatterns with Na_2S aqueous solution

图 3 分别是丙烯酸铅(A)、聚丙烯酸铅(B)和 PbS 复合聚丙烯酸(C)的 X 射线衍射谱.从图 3 可以确认,丙烯酸铅既有结晶相也有无定形相,结晶相无序,以多晶形式存在.在 ^{60}Co γ 射线照射(聚合)丙烯酸铅后,结晶峰消失,体系呈无定形态,证实丙烯酸铅确已聚合.最后制得的 PbS 复合聚丙烯酸膜的衍射谱表明, PbS 纳米颗粒分散在聚合物体系中. $2\theta = 26.2^\circ$ 、 30.2° 、 43.2° 、 50.8° 处的衍射峰分别对应于 PbS 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面.由谢乐公式 $L_{hkl} = k\lambda / B\cos\theta$, (k 取值为 1, $\lambda =$

$0.15418\ nm$, B 是衍射峰的半峰宽)估算 PbS 晶体的大小约为 $7\ nm$.聚丙烯酸铅在与 Na_2S 反应后,转化为聚丙烯酸和复合在其中的 PbS 晶体.曲线 C 的无定形衍射背景轮廓与曲线 B 类似,应该归因于聚丙烯酸的结果.

图 4 是 PbS/聚丙烯酸膜表面的 TEM 照片.由图可见,大部分 PbS 颗粒的直径小于 $20\ nm$,在聚合物中的分散基本上是均匀的.这个 $20\ nm$ 粒径与 X 射线衍射的结果($7\ nm$)并不矛盾,因为,TEM 测量的是 PbS 颗粒聚集态的大小,而 XRD 主要表征的是 PbS 晶格的参数.

X 射线光电子能谱(XPS)可以得到表面元素组成和化学组成方面的信息,还能给出元素及其化学态分布.在 PbS/聚丙烯酸膜中,XPS 分析结果得到

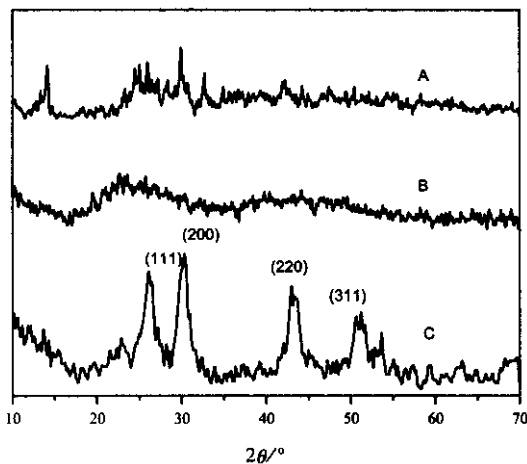


图 3 丙烯酸铅(A)、聚丙烯酸铅(B)和 PbS 复合聚丙烯酸(C)的 X 射线衍射谱

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of acrylic acid lead (A), poly (acrylic acid) lead (B) and PbS embed in poly (acrylic acid) (C)

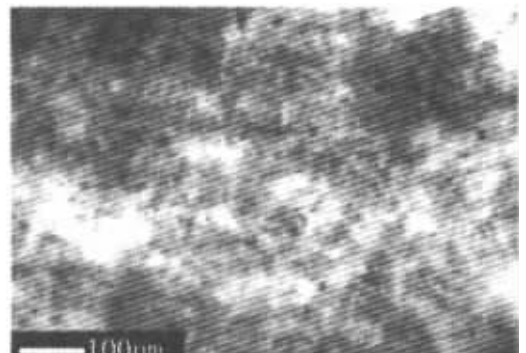


图 4 PbS 复合聚丙烯酸膜的表面 TEM 照片

Fig. 4 TEM image of the PbS embed in poly (acrylic acid) nanocomposite film

S与Pb元素比为1.375, S元素比例高于Pb. 说明在PbS/聚丙烯酸膜中, Pb已完全转化PbS颗粒, 形成富硫型的PbS纳米颗粒.

图5为PbS/聚丙烯酸膜中S2p XPS谱的精细结构, 比较复杂, 最强的峰中心位置在160.8 eV, 与PbS颗粒XPS标准谱的结果(160.5 eV)很接近. 但在163 eV以上地方还有若干个小峰, 说明S元素还以其他形式存在于PbS/聚丙烯酸膜中. 这与元素分析结果一致. 图6为Pb4f XPS谱的精细结构. 谱为双峰, 低结合能处的峰对应Pb4f_{7/2}, 高结合能处的峰对应Pb4f_{5/2}. Pb 4f_{7/2}峰中心位置位于137.6 eV, 与文献中的PbS颗粒XPS谱的结果(137.4 eV)极为接近. 而且, 再没有观察到其他任何杂峰, 说明在PbS/聚丙烯酸膜中, Pb已完全转化PbS纳米颗粒.

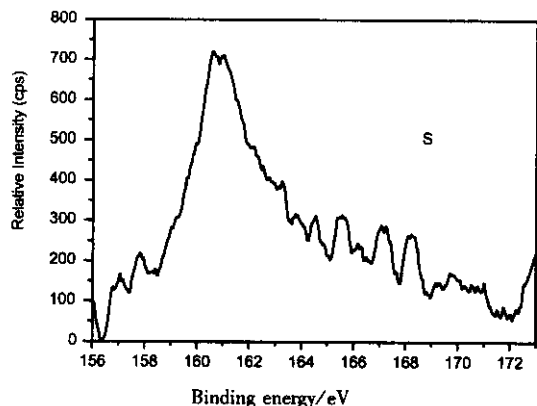


图5 PbS/聚丙烯酸膜中S的XPS分析结果

Fig. 5 XPS spectrum analysis of the PbS embed in poly(acrylic acid) nanocomposite film

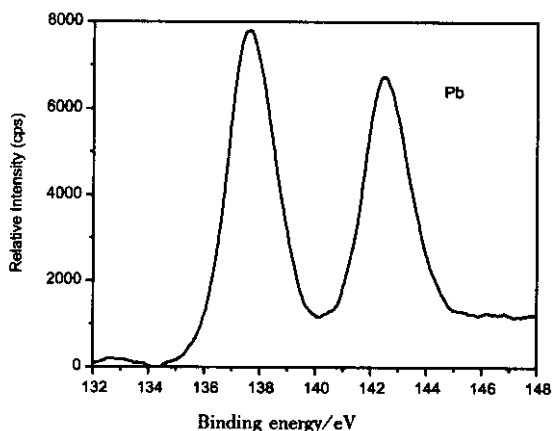


图6 PbS/聚丙烯酸膜中Pb的XPS分析结果

Fig. 6 XPS spectrum analysis of the PbS embed in poly(acrylic acid) nanocomposite film

4 结论

报道了一种通过软刻蚀制备PbS复合的聚合物微图形的方法. 首先制备了丙烯酸铅的微条纹, 并使之聚合, 最后将铅离子转化为包埋在聚合物体系中的PbS颗粒, 直径小于20 nm. 这种方法制得的由PbS纳米颗粒复合的微图形在红外探测器和光学设备方面有潜在的应用.

参 考 文 献

- [1] Chen Zichen (陈子辰), Yang Renzhong (杨任仲). *Mechanical and Electrical Engineering (机电工程)*, 2001, (5): 1
- [2] Xia Y N, Kim E, *et al. Science*, 1996, **273**: 347
- [3] Pan Lijia (潘力佳), He Pingsheng (何平笙). *Chemistry (化学通报)*, 2000, (12): 12
- [4] Pan Lijia (潘力佳), He Pingsheng (何平笙). *Technology of Microfabrication (微细加工技术)*, 2000, (2): 1
- [5] Xia Y N, Rogers J A, Paul K E, *et al. Chem. Rev.*, 1999, **99**: 1823
- [6] Xia Y N, Kim E, Whitesides G M. *Chem. Mater.*, 1996, **8**: 1558
- [7] Yang H, Deschatelets P, Brittain S T, *et al. Adv. Mater.*, 2001, **13**: 54
- [8] Marzolin C, Smith S P, Prentiss M, *et al. Adv. Mater.*, 1998, **10**: 571
- [9] Kim E, Xia YN, Whitesides G M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**: 5722
- [10] Kim E, Whitesides G M. *J. Phys. Chem.*, 1997, **101**: 855
- [11] Yang P D, Deng T, Zhao D Y, *et al. Science*, 1998, **282**: 2244
- [12] Bose J C. *U. S. Patent*, 1904, **755**: 840
- [13] Wang Y, Herron N. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**: 525
- [14] Kane R S, Cohen R E, Silbey R J. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**: 7928
- [15] Banyai L, Hu Y Z, Lindberg M, *et al. Phys. Rev. B*, 1988, **38**: 8142
- [16] Olshavasky M A, Goldstein A N, Alivisatos A P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**: 9438
- [17] Hirata H, Higashiyama K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1971, **44**: 2420
- [18] Gadenne P, Yagil Y, Deutscher G. *J. Appl. Phys.*, 1989, **66**: 3019