

一种可控纳米柱阵列的研制^{*}

李 强 王凯歌[†] 党维军 惠 丹 任兆玉 白晋涛

(西北大学光子学与光子技术研究所, 西安 710069)

(2010 年 1 月 16 日收到; 2010 年 4 月 15 日收到修改稿)

在一次阳极氧化法制备多孔氧化铝(anodized aluminum oxide, AAO)的基础上,进行了二次、三次、四次氧化制备 AAO,并对多次氧化制备多孔 AAO 的电流变化曲线和模板表面的形貌特点等进行了比较分析.二次、三次、四次氧化制备的 AAO 纳米孔孔径依次增大、孔间距减小,而模板表面的纳米孔有序性分布没有明显变化.控制一次氧化 AAO 模板的除膜时间,~10 min 即可得到孔径规则、高度有序的 AAO 膜.最后,利用所制备的不同孔深和孔径的 AAO 为模板,通过热纳米压印复制技术制备了长度和直径等性质可控的 PMMA 纳米柱阵列.

关键词: 纳米柱阵列, 聚甲基丙烯酸甲酯, 多孔氧化铝模板, 多次氧化法

PACC: 8280, 0565

1. 引 言

近年来,随着自组装纳米结构体系研究的兴起,具有高度有序的纳米阵列结构(管、线、柱)物质,引起了材料科学家们的极大兴趣^[1-4].通过电、磁、光等外力实现对纳米阵列结构性能的控制,能够使其成为设计纳米超微型器件的基本单元^[5,6].目前,有序纳米结构材料已经在磁记录、光电组件、传感器、多相催化等许多领域得到应用.尺寸均一、结构可控、定向集成的纳米柱(棒/杆)阵列被认为是构成微纳通道^[7]、分离长链 DNA 分子^[8]、选择细胞^[9]和研制光子晶体^[10]等重要元件.

目前,制备纳米柱的方法主要有:纳米压印技术、(极)远紫外光刻、电子/离子束光刻等微纳加工手段,但是这些方法所需的设备昂贵、生产过程复杂.因此,开发成本低、操作简便、可批量生产的纳米图形的制备方法就具有重要的现实意义.多孔阳极氧化铝膜(AAO)具有非常规则的纳米孔洞阵列结构,AAO 膜的孔径大小均匀,排列有序,分布规则,孔径大约在 10—200 nm 之间可控,孔的密度约在 $10^9\text{--}10^{11}/\text{cm}^2$ 之间^[11].AAO 是纳米复制技术的重要模板之一^[12-15].以 AAO 膜为模板合成零维纳米材料、一维纳米材料(纳米线、纳米管)的研究,是国

内外近来相关领域的一个重要研究方法和热点^[16,17].

本文以 AAO 为模板,基于热纳米压印复制技术,制备聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)纳米柱阵列沟道、纳米线等一维纳米材料.PMMA 具有高透明性和高绝缘性等优点,是一种制备生物传感器的优良材料.

2. 实 验

2.1. 多孔氧化铝(AAO)模板的制备

配制 0.3 mol/L 的草酸电解液,铬酸、磷酸和硫酸(铬酸、硫酸、磷酸的质量比为 2:5:20)组成的抛光液和(6 wt% 磷酸 + 1.8 wt% 铬酸)的除膜液.取纯度为 99.99 wt% 的铝片,在 600 °C 下退火 3 h,退火的目的在于消除内部应力,增大晶格.然后经机械抛光,丙酮和乙醇除油,5 wt% 的 NaOH 溶液除氧化层,电化学抛光后于草酸电解液中在 50 V 电压下一次氧化 2.5 h,温度控制在 4—5 °C.将样品置于混合酸除膜液中 60 °C 下化学腐蚀 2.5,除去一次氧化膜,再用相同的条件进行二、三和四次氧化.将四次氧化法分别制备的 AAO 薄膜在室温、3 wt% H_3PO_4 溶液等条件下扩孔 2.5 h.将一次氧化后制备的

^{*} 国家自然科学基金(批准号:60771048),陕西省自然科学基金(批准号:SJ08F08,08JZ66),西北大学研究生创新项目(交叉学科类)(批准号:08YJC15)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: wangkg@nwu.edu.cn

AAO 膜进行除膜处理,除膜时间为 10 和 150 min,扫描电子显微镜 SEM 观察除膜后的表面形貌.

2.2. PMMA 纳米柱和纳米线的制备

以 AAO 为模板,制备聚合物(PMMA、PDMS)纳米柱阵列一般包括:聚合物的填充,前烘,快速冷却及聚合物与模板的分离四个步骤^[18].填充是指聚合物均匀涂抹于 AAO 模板的正面,聚合物均匀定向的流入纳米孔孔洞.前烘过程是将涂有 PMMA 的 AAO 模板置于干燥箱中加热到一定温度使 PMMA 溶液更加充分的进入纳米孔洞.快速冷却的目的是使 PMMA 快速固化成型、便于 PMMA 与 AAO 模板的分离,但快速冷却会造成 PMMA 不能完整复制 AAO 模板的表面形貌.聚合物与模板的分离是制备聚合物纳米柱的关键技术,决定着 PMMA 纳米柱沟道阵列的质量.目前主要有化学法和机械法两种分离方法,值得注意的是分离过程极易导致纳米柱的断裂.

具体制备过程可以简单描述为:首先,配制 15 wt% 的 PMMA 溶液;然后,将 PMMA 溶液以 5000 r/min 的转速涂抹在 AAO 模板的表面,在 150 ℃ 的条件下前烘 40 min,自然冷却到室温;最后,通过机械

和化学方法将固化后的 PMMA 薄膜与 AAO 模板分离.

选择 PMMA 作为制作纳米柱阵列的材料,基于该材料具有多方面的优点.例如,PMMA 是一种高度透明的无定形热塑性聚合物,透光率 90%—92%,并能透过紫外线光,约为 73.5%,拉伸强度 60—75 MPa,冲击强度 12—13 kJ/m,可定向拉伸,另外,绝缘性能也很好.PMMA 纳米柱阵列的上述优点决定它是制备生物传感器的优良材料,能够成为我们后续工作——实时观察分析 DNA 与蛋白质相互作用的有力工具.

3. 结果与讨论

图 1 是在不同氧化次数条件下制备的 AAO 模板的扫描电子显微镜(SEM)图.由图 1(a)可知:一次氧化制备的 AAO 纳米孔有序性差,各个小孔孔径不均匀、不规则.而在随后除去表面氧化膜的痕迹上所进行的两次、三次和四次氧化制备的 AAO,孔径大小均匀、纳米孔阵列分布短程有序.不同氧化次数下制备的氧化铝纳米孔的孔径大小和孔壁厚

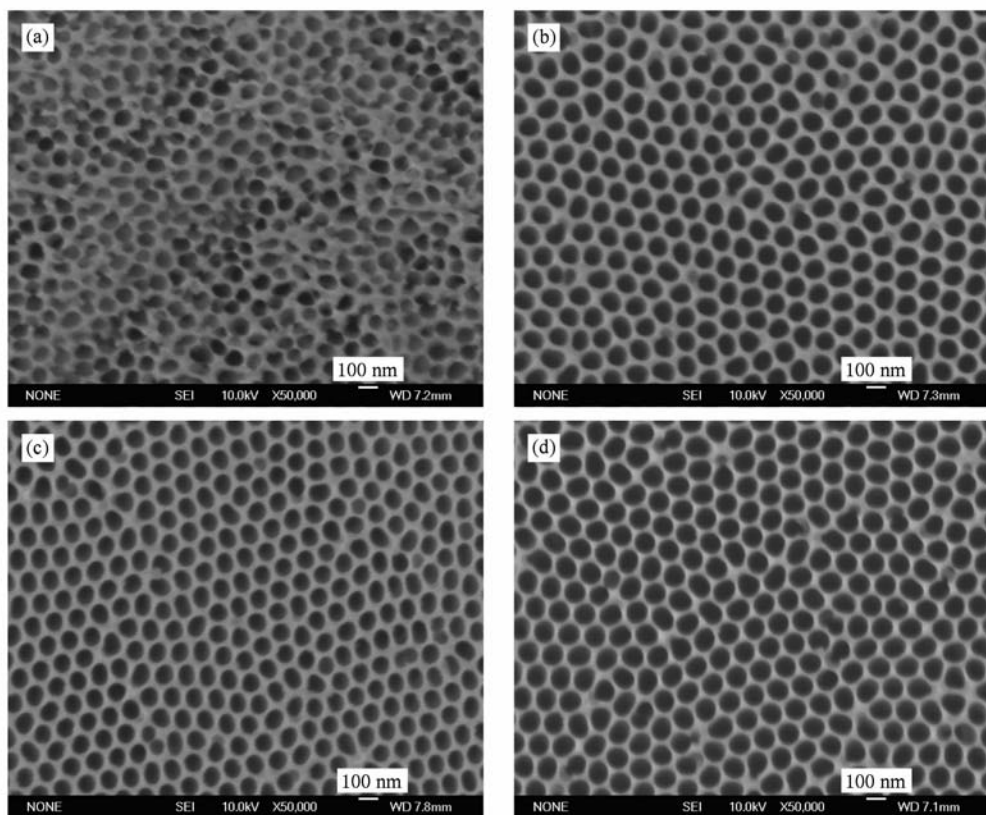


图1 AAO 表面的 SEM 形貌分析 (a)一次氧化 2.5 h,扩孔 2.5 h;(b)两次氧化 2.5 h,扩孔 2.5 h;(c)三次氧化 2.5 h,扩孔 2.5 h;(d)四次氧化 2.5 h,扩孔 2.5 h

度如表 1 所示. 图 1(b)所示 2 次阳极氧化 AAO 的纳米孔平均孔径约为 83 nm,图 1(c)所示 3 次阳极氧化的纳米孔平均孔径约为 86 nm,图 1(d)所示 4 次阳极氧化的纳米孔平均孔径约为 90 nm. 图 1 清楚可见:多次(2—4 次)阳极氧化制备的 AAO 表面形貌比一次氧化制备的模板表面形貌规整有序;而且,随着氧化次数的增加,纳米孔径增大、孔壁厚度减小.

表 1 不同氧化次数下制备的氧化铝纳米孔的孔径及其孔间距	一次	二次	三次	四次
	氧化	氧化	氧化	氧化
平均孔径/nm	—	83	86	90
纳米孔孔壁的平均厚度/nm	—	33	31	26
总和/nm	—	116	117	116

图 2 所示为不同次数的阳极氧化时,阳极氧化电流随时间的变化规律. 由图 2 可知:随着氧化次数的增加,相同时刻的电流会增大. 引起这一现象的主要原因是伴随氧化次数的增加,氧化材料金属铝样品逐渐减薄;实验所使用的电解液,随氧化次数和时间的增加,溶液的 pH 值改变、氧化能力逐渐减弱.

图 3 是一次氧化后阻挡层的背面形貌. 由图可见,阻挡层的背面形成了短程有序的半球状的结构. 与图 1(a)所示的一次氧化形成的正面形貌相比,多孔层底部的纳米孔孔径均匀、短程有序的;与图 1(b),(c),(d)所示二、三和四次氧化制备的 AAO 相比,纳米孔短程有序的范围大小、有序性分布等性质并没有明显的区别. 进一步比较图 3 所示

的 AAO 背面形貌和图 1(a)所示的一次氧化 AAO 模板的正面形貌,其不同的孔径大小、有序性分布等性质表明:阳极氧化铝一次氧化过程所形成的纳米孔应该不是垂直贯通的.

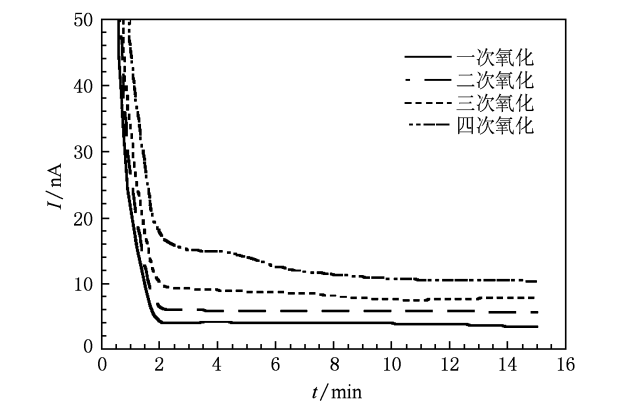


图 2 不同次数阳极氧化时,电流的变化规律

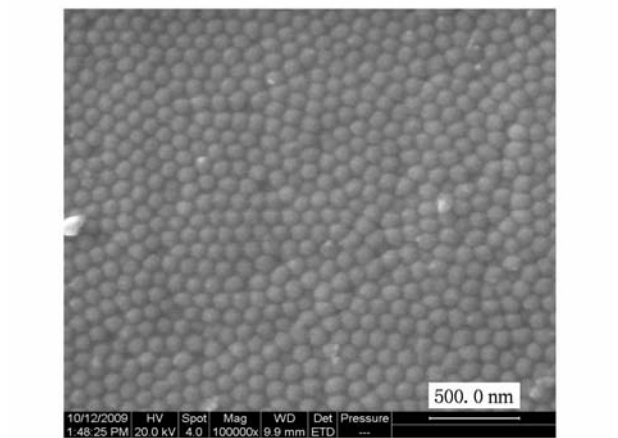


图 3 阻挡层的背面形貌

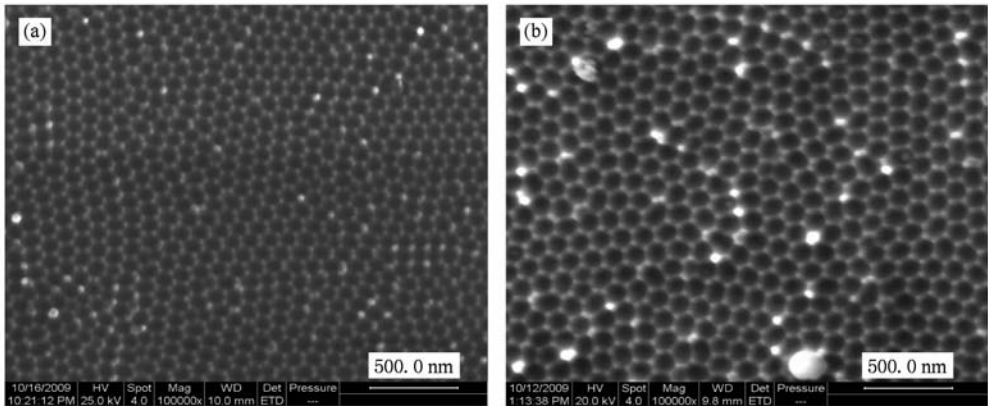


图 4 一次阳极氧化 2.5 h,除去顶部氧化铝膜的 SEM 形貌 (a)除膜 10 min 的形貌;(b)除膜 150 min 的形貌

图 4 是一次氧化制备的 AAO 模板分别经 10 min 和 150 min 除膜制备的不同孔深和孔径的 AAO

膜. 由图 4 可知,一次氧化并除去顶部氧化层的 AAO 模板,纳米孔有明显的梅花状孔壁结构;纳米

孔在整个样品表面有有序性分布;随除膜时间的增长,小孔的孔径增大.表2是不同除膜时间条件下制备 AAO 纳米孔的孔径及其孔壁厚度,与表1相比,纳米孔的孔径增大,孔壁厚度减小.实际上,除膜也是一种氧化过程.

表2 一次氧化、除膜时间不同制备的 AAO 膜

除膜时间/min	10	150
平均孔径/nm	93	95
纳米孔孔壁的平均厚度/nm	17	19
总和/nm	110	114

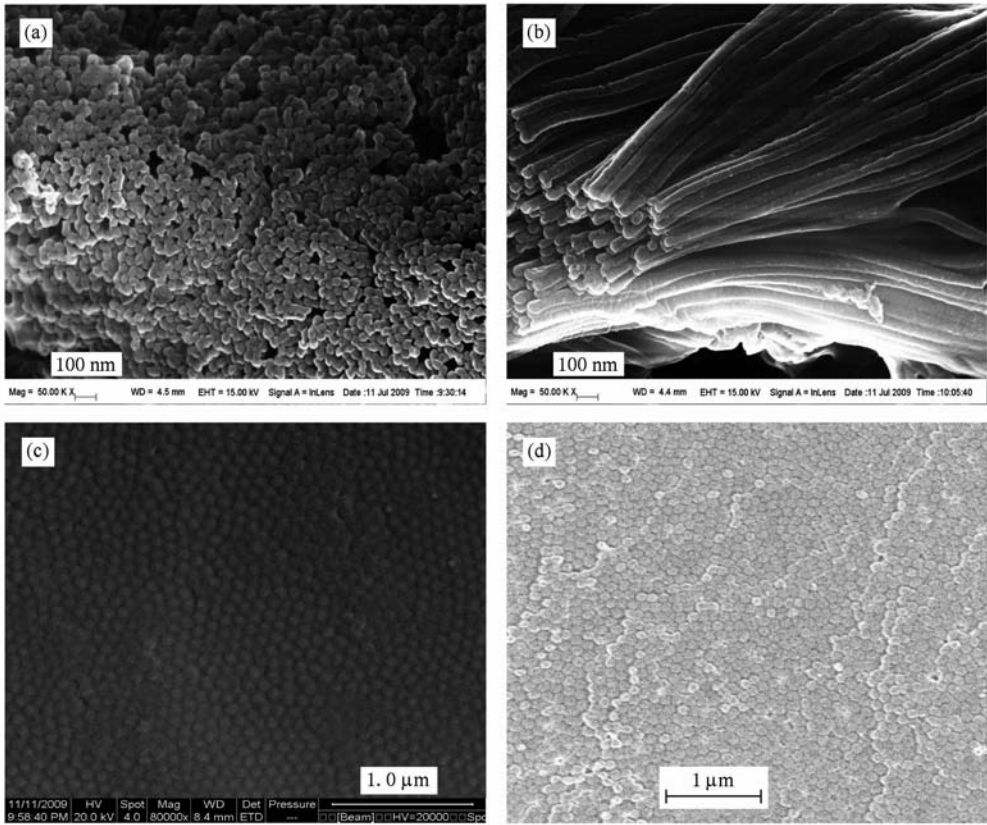


图5 (a),(b)为 PMMA 纳米线;(c)为 PMMA 纳米点;(d)为 PMMA 纳米柱阵列

表3 PMMA 纳米柱阵列的纳米柱直径及柱间隙

纳米柱平均柱径/nm	纳米柱平均柱间隙/nm	纳米柱总和/nm
85	27	112

控制除膜的时间和阳极电压等工作条件,一次阳极氧化法能够制备孔深和孔径不同的 AAO 模板.以此 AAO 为模板,能够制备不同长度和直径的 PMMA 纳米线、PMMA 纳米柱和 PMMA 纳米点.图5(a),(b)是利用一次阳极氧化 2.5 h、除膜 10 min 制备的 AAO 为模板,通过化学腐蚀的方法腐蚀掉 AAO 模板,得到的 PMMA 纳米线,由这种方法制备的 PMMA 纳米线容易发生团聚.PMMA 纳米线的长度约为 2 μm;直径约为 70 nm,与模板的孔径相同.图5(a)中 PMMA 纳米线的长度不同,这是由于快速冷却导致 PMMA 不能完全复制 AAO 模板的形貌.图5(c)是利用一次阳极氧化 2.5 h,除膜 150

min 制备的 AAO 为模板,通过热纳米压印复制技术制备的高度有序、大小均匀的 PMMA 纳米点.之所以称之为点.是因为 PMMA 的纵向尺寸远小于横向尺寸.图5(c)所用模板基本上被腐蚀掉了,剩余部分很少,孔很浅,由于孔深浅,PMMA 容易完整复制 AAO 模板的形貌.PMMA 纳米点的顶端不是平整的,而是类似于圆锥形结构,这正是 AAO 纳米孔底部碗形结构的反映和体现.

图5(d)与(a)和(b)用的模板是相同的,但是模板与 PMMA 分离的方法不同,图5(d)是通过机械力的方法将 PMMA 与 AAO 模板分离.这种分离方法制备的 PMMA 纳米线不易团聚,纳米线直立且分离分布.表3是图5(d)所示的纳米柱阵列的平均直径和间隔大小,纳米柱的直径约为 85 nm,小于所用模板的纳米孔的孔径 93 nm,有两方面的原因:1)由于在热纳米压印复制过程中,纳米孔中存有部分

空气, PMMA 不能填充整个纳米孔道. 2) 在 PMMA 与 AAO 模板分离过程中, 由于机械力的作用, PMMA 可能发生断裂、变形等情况.

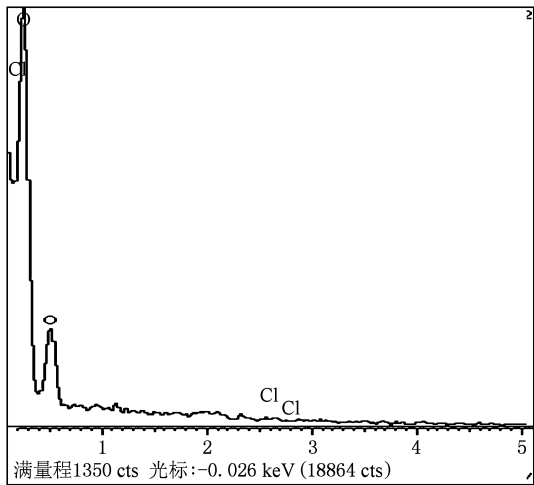


图 6 PMMA 纳米线的 EDX 分析

图 6 是 PMMA 纳米线的能量色散 X 射线荧光光谱 (EDX) 表征图, 由图可见, 纳米线的主要成分为碳和氧, 为聚合物, 表明 PMMA 与 AAO 已经完全分离.

由实验结果可知, 利用一次阳极氧化制备的 AAO 膜, 严格控制除膜时间, 就能够获得高度有序、

孔径大小均匀的纳米孔阵列, 减少制备 AAO 膜的时间. 进一步能够以此 AAO 为模板, 利用纳米热压印技术, 制备透明性高、绝缘性好、长度和直径可控的 PMMA 纳米柱阵列和 PMMA 纳米点. PMMA 纳米柱阵列与纳米孔和其它检测技术相结合, 能够用于研究生物单分子、药物分子的性质及其相互作用等.

4. 结 论

本文首先利用 1 次和多次 (2—4 次) 阳极氧化法制备 AAO 膜, 比较发现三、四次氧化制备的 AAO 膜与两次氧化法制备 AAO 膜相比, 除纳米孔孔径增大、孔间距减小外, 整个模板表面的有序性、规则性没有显著的变化. 然后, 通过有效控制一次阳极氧化制备的 AAO 膜的除膜时间, 获得了纳米孔孔径规则、高度有序的 AAO 膜, 这种方法大幅度减少了制备 AAO 膜的时间和简化了操作程序. 最后, 利用一次氧化除膜后的 AAO 为模板, 通过纳米热压印复制技术制备了绝缘的、透明的, 直径和长度可控的 PMMA 纳米柱阵列, 纳米柱直径约为 85 nm、柱间距约为 27 nm. 性质可控的 PMMA 纳米柱阵列, 能够应用于细胞、生物单分子、药物分子的性质及其相互作用等方面的研究.

[1] Wang Y H, Mou J M, Cai W L, Shi G 2001 *Acta Phys. Chim. Sin.* **17** 116

[2] Liu H W, Guo H M, Wang Y L, Shen C M 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 656 (in Chinese) [刘虹雯、郭海明、王业亮、申承民 2004 物理学报 **53** 656]

[3] Liu H W, Yang H Q, Gou H M, Wang Y L, Lin X, Pang S J, Gao H J 2002 *Naotechnology* **13** 729

[4] Bai A Q, Hu D, Ding W C, Sun S J, Hu W X, Xue C L, Fan Z C, Cheng B W, Yu Y D, Wang Q M 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4997 (in Chinese) [白安琪、胡 迪、丁武昌、苏少坚、胡炜玄、薛春来、樊中朝、成步安、俞育德、王启明 2009 物理学报 **58** 4997]

[5] Fan Z Y, Razavil H, Do J W, Moriwaki A, Ergen O, Chuch Y L, Paul W L, Joel W A, Ali J 2009 *Nature materials* **10** 1038

[6] Wu Z G, Zhang P J, Xu L, Li S K, Wang J, Li X D, Yan P X 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 438 (in Chinese) [吴志国、张鹏举、徐 亮、李拴魁、王 君、李旭东、闫鹏勋 2010 物理学报 **59** 656]

[7] Ou J, Perot B, Rothstein J P 2004 *Phys. Fluids* **16** 4635

[8] Kaji N, Tezuka Y, Takamura Y, Ueda M, Nishimoto T, Nakanishi H, Horiike Y, Baba Y 2004 *Anal. Chem.* **76** 15

[9] Kim P, Kim D H, Kim B, Choi S K, Lee S H, Khademhosseini A, Langer R, Suh K Y 2005 *Nanotechnology* **16** 2420

[10] Tada T, Poborchii V V, Kanayama T 2002 *Microelectron. Eng.* **63** 259

[11] Gao H, Mu C, Wang F, Xu D S, Wu K, Xie Y C 2003 *Appl. Phys. Lett.* **93** 5602

[12] Dong S K, LEE H U, Kim N H, Lee K H, Cho D W, Tai H K 2007 *Microelectronic Engineering* **84** 1532

[13] Masuda H, Yamada H, Satoh M, Asoh H 1997 *Appl. Phys. Lett.* **19** 71

[14] Masuda H, Fukuda K 1995 *Science* **268** 1466

[15] Yang P, An M Z, Su C N, Wang F P 2008 *Electrochimica Acta* **54** 763

[16] zhang L D, Mou J M 2001 *Nanomaterials and Nanostructure* (Beijing: Science Press) p421 (in Chinese) [张立德、牟季美 2001 纳米材料与纳米结构 (北京: 科学出版社) 第 421 页]

[17] Chen P L, Kuo C T, Tsai T G, Wu B W, Hsu C C, Pan F M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2796

[18] Yoo Y E, Kim T H, Choi D S, Hyun S M, Lee H J, Lee K H, Kim S K, Kim B H, Seo Y H, Lee H G, Lee J S 2009 *Current Applied Physics* **10** 1016

Synthesizing a kind of controllable nanopillar arrays^{*}

Li Qiang Wang Kai-Ge[†] Dang Wei-Jun Hui Dan Ren Zhao-Yu Bai Jin-Tao

(*Institute of Photonics and Photonic Technology, Northwest University, Xi'an 710069, China*)

(Received 16 January 2010; revised manuscript received 15 April 2010)

Abstract

On the basis of the first oxide prepared anodized aluminum oxide template (AAO), the second, third and fourth oxidation preparation are implemented in turn. Then, the surface morphology and current curve changes of the AAO template with multiple oxidation preparation were compared and analyzed systemically. The apertures of nanopore made by the second, third and fourth oxidation increase in order, the intervals between neighboring apertures reduce. However, the scale of ordered distribution of nanopores on the whole template surface does not change significantly. Then, carefully controlling the working conditions for the membrane-removed of the one-step oxidation AAO, the nanoporous with regular apertures and highly ordered was obtained after getting rid of the top oxidation layer about 10 minutes. Finally, based on those prepared AAO templates, integrated with the thermal nanoimprint lithography, we achieved the PMMA nano-pillar arrays with controllable lengths and diameters.

Keywords: nanopillar arrays, PMMA, anodized aluminum oxide, multi-step anodizations

PACC: 8280, 0565

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60771048), the Natural Science Foundation of Shaanxi (Grant Nos. SJ08F08, 08JZ66), the NWU Graduate Cross-discipline Funds (Grant No. 08YJC15).

[†] Corresponding author. E-mail: wangkg@nwu.edu.cn