

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20720081150577

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

静态呼吸图法构筑三维多孔结构与图案化
碳纳米管阵列

Fabrication of 3-Dimensional Microporous Structures
and Micropatterned Carbon Nanotube Arrays via
Static Breath Figure Methodology

钟雅文

指导教师姓名: 李 磊 教 授

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2011 年 5 月

论文答辩日期: 2011 年 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2011 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

图案化是当今微/纳米技术的一个重要研究课题,广泛应用于集成电路、信息存储设备、微型电气-机械系统、小型传感器、生物芯片等众多领域。其中,具有三维微纳米图案的功能材料,更是微型器件构筑中的核心组分。目前,在三维微图案化的两大工艺中,以刻蚀为核心的“自上而下”技术,可实现结构长程有序,图案多样,精度高,缺陷少,但涉及步骤繁多,设备成本高昂,生产效率较低;基于自组装的“自下而上”技术,成本低,加工方便,却易引入缺陷。这迫使人们不断开发新的工艺来突破传统技术的局限。呼吸图法(Breath Figure),一种在湿润气氛下铸膜,以在溶液表面冷凝并自组装排列的水滴为模板的新技术,为聚合物薄膜的图案化开辟了新的道路。通过改变铸膜条件,人们可以方便地对多孔膜的表面形貌和孔径进行动态调节。最近,我们发展了一种被命名为静态呼吸图法的新技术,采用静态饱和水蒸气而不是传统呼吸图法中以湿气流作为水滴来源的做法,成功实现了非极性线形聚合物和聚合物/无机前驱体混合体系的薄膜图案化,拓宽了可适用于呼吸图法的铸膜材料选择范围。在本文中,我们利用静态呼吸图技术,进一步借助非平面的基底和化学气相沉积法(CVD),分别制备了三维有序的聚合物多孔薄膜和图案化的碳纳米管阵列。

选用商品化的三嵌段聚合物聚苯乙烯-*b*-聚异戊二烯-*b*-聚苯乙烯(SIS)作为铸膜材料,利用聚合物在成膜过程中良好的粘流动性,在非平面基底如单晶糖上,实现了薄膜对凹凸不平的表面完美的包覆,并以自组装排列的水滴为模板,成功构筑了三维有序的 SIS 多孔薄膜。为了提高图案化薄膜的结构稳定性,我们采用一氯化硫(S_2Cl_2)气相交联法,将线形的聚合物分子链连接成类似硫化橡胶的网络状大分子结构。结果证明,溶解去除糖颗粒模板后,聚合物薄膜上多孔结构的耐热性可以达到 350 °C,比未交联的薄膜提高了近 300 K,在一系列 SIS 的良溶剂中,薄膜上的多孔结构也可以得到很好的保留。沿着薄膜的 Z 轴自上而下,通过分析相应区域的微观结构,证明了呼吸图过程中水滴从成核到生长最后自组装排列的三阶段理论。利用刻有浮雕图案的硅片为基底,构筑了多级有序的 SIS 多孔薄膜。采用羟基化的聚苯乙烯-*b*-聚丁二烯-*b*-聚苯乙烯(SBS-OH)为铸膜材

料, 实现了选择性吸附的-OH 活性基团对三维多孔薄膜孔壁的功能化修饰, 为进一步开展表面原子转移自由基聚合 (ATRP) 或蛋白质等生物大分子的定位接枝奠定了良好的基础。

碳纳米管 (carbon nanotubes, CNTs) 在电子器件领域的应用首先要求碳纳米管生长在具有特定电学性质的基底上, 并尽可能实现对其生长位置、生长方向以及阵列间的相互接触方式的控制。在本文中, 我们利用静态呼吸图法, 成功构筑了一组具有串行接口形貌的碳纳米管阵列。采用聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸 (PS-*b*-PAA) 和无机前驱体二茂铁 (Cp_2Fe) 的混合物作为铸膜材料, 制备二维有序杂化多孔膜, 经过紫外光交联和热分解, 得到预图案化的 Fe_2O_3 模板, 在随后的 CVD 法中, 碳纳米管在模板骨架上的催化生长, 使我们得到了呈蜂窝状图案的碳纳米管阵列。进一步选用交联后的杂化膜为模板, 由于 Pickering 乳液效应, 薄膜的孔壁修饰有大量的 Cp_2Fe 。随后的 CVD 过程中, 碳纳米管会选择性生长在孔壁中, 使我们得到了单束独立的碳纳米管阵列。我们希望这种简易的图案化方法, 可以进一步应用于图案化氮化硼纳米管阵列的制备。

关键词: 三维图案化 静态呼吸图 嵌段聚合物 多孔膜 碳纳米管阵列

Abstract

Patterning is of paramount importance in many areas of modern science and technology, with applications including the production of integrated circuits, information storage devices, miniaturized sensors, micro fluids devices, biochips, photonic bandgap crystals, microoptical components, and diffractive optical elements. The direct correlation between 3D structures and properties allows a range of new materials to be prepared with diverse applications. The methods for mass production of 3D micropatterned structures with controlled size, symmetry, and defects on a large scale basis can be categorized into self-assembly and lithography-based techniques. The lithography-based techniques often require multiple steps to create any single structure. The advantage, though, is that they are highly suitable to create structures with arbitrary complexity. In comparison, self-assembly approaches are simple, mass-producible, and least expensive. However, it is inevitable to introduce random defects. Breath figure (BF) process is a facilely and cheaply self-assembling strategy for the fabrication of large size patterns with an ordered 2D array of holes developed by François and coworkers, without the need for time-consuming and expensive lithography. Since condensed water droplets are utilized to work as templates, pore size and morphology of the films can be easily tailored and dynamically controlled by adjusting the casting conditions. In this dissertation, we employ static saturated water vapor as the source of water droplets instead of moist airflow, which is widely used in previous study. We define this kind of technique as static BF method. With the assistance of nonplanar substrates and chemical vapor deposition (CVD) method, we successfully present the static breath figure process for constructing 3-dimensionally conformal microporous films and a pair of patterned carbon nanotubes with the shape of serial port.

We employ a commercially available triblock polymer, polystyrene-*b*-polyisoprene-*b*-polystyrene, as casting material. The polymer can

cover the surface of nonplanar substrates with ordered porous morphology despite the sharp corners and irregular shapes, which was ascribed to the fluid-like character of the matrix. In the subsequent vulcanization, the micropatterned polymer films were effectively crosslinked and became self-supported even after removing the sacrificial templates. The 3D structures became resistant to a wide range of organic solvents and thermally stable up to 350 °C, an increase of more than 300 K as compared to the un-crosslinked films. The surface features on the 3D structures along the direction of the descending solvent level were investigated in detail by scanning electron microscopy. Furthermore, the versatility of this patterning method was also demonstrated by forming hierarchical micro-structures on bas-relief Si substrates with different patterns. Particularly, hydroxy groups were introduced into another commercially available triblock polymer, polystyrene-*b*-polybutadiene-*b*-polystyrene by hydroboration. The functionalized 3D micropatterns feasible for site-directed grafting were created by the hydroxyl-containing polymers.

Research on the synthesis of patterned carbon nanotubes (CNTs) with controllable location and orientation has attracted ever-increasing attention. As a valuable part in miniaturized devices, large-scale aligned CNTs with serial port configuration is highly desirable. Here, we reported that the synthesis of a pair of patterned carbon nanotubes with the shape of serial port by CVD starting from different breath figure templates, cross-linked polymer matrix and ferrous inorganic micropatterns. The growth mechanism of the isolated CNT bundles is attributed to the selectively interfacial aggregation of the ferrocene to the walls of the cavities, a so-called Pickering-emulsion effect, whereas the honeycomb-like skeleton of the dense CNT arrays develop from the catalytically functionalized hexagonal edges. This synthesis strategy exemplifies a new possibility for making use of CNTs to fabricate functional carbons with unique geometry or specific properties in a controllable way. We expect that the methodology can be also applied onto the fabrication of patterned boron nitride nanotubes (BNNTs).

Keywords: 3D micropatterning; Static Breath Figure; Block copolymer; Porous film; Carbon nanotube arrays

目 录

第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 三维微纳米图案的构筑	1
1.2.1 三维微图案化材料的发展概况.....	2
1.2.2 三维微纳米图案的制备方法.....	4
1.2.2.1 传统刻蚀技术在三维微纳米图案构筑中的应用	4
1.2.2.2 新型三维刻蚀技术的发展	5
1.2.2.3 自组装技术在构筑三维微图案中的应用	7
1.2.2.4 图案化碳纳米管阵列的构筑.....	11
1.3 呼吸图技术	12
1.3.1 呼吸图法构筑有序圆孔结构的机理.....	13
1.3.2 呼吸图技术的影响因素	15
1.3.2.1 环境湿度和溶液浓度的影响.....	15
1.3.2.2 溶剂的影响	16
1.3.2.3 聚合物分子结构的影响	16
1.3.2.4 基底的影响.....	17
1.3.3 成膜材料.....	18
1.3.3.1 聚合物材料.....	18
1.3.3.2 金属纳米材料.....	19
1.3.3.3 有机小分子材料.....	20
1.3.3.4 无机碳材料.....	20
1.4 本论文主要工作	21
参 考 文 献	24
第二章 实验方法与表征	36
2.1 试剂	36
2.2 仪器与表征	37
2.3 羟基化 SBS (SBS-OH) 的合成及表征	38

2.4 聚苯乙烯-<i>b</i>-聚丙烯酸嵌段聚合物 (PS-<i>b</i>-PAA) 的合成及表征	38
2.4.1 PtBA 的合成及其表征	38
2.4.2 PtBA- <i>b</i> -PS 的合成及其表征	39
2.4.3 PtBA- <i>b</i> -PS 水解为 PS- <i>b</i> -PAA	39
2.5 三维有序 SIS 多孔薄膜的构筑、硫化与性能测试	40
2.5.1 二维有序 SIS 多孔薄膜的构筑	40
2.5.2 三维有序 SIS 多孔薄膜的构筑	41
2.5.3 硫化交联三维有序 SIS 多孔薄膜	41
2.5.4 硫化后 SIS 薄膜的性能测试	41
2.6 图案化碳纳米管阵列的构筑	41
2.6.1 有机无机杂化多孔膜的制备	42
2.6.2 杂化多孔膜的交联	42
2.6.3 蜂窝状无机氧化物薄膜的制备	42
2.6.4 图案化碳纳米管阵列的制备	42
参 考 文 献	43
第三章 静态呼吸图法制备三维有序聚合物多孔薄膜	44
3.1 引言	44
3.2 静态呼吸图技术构筑二维有序 SIS 多孔薄膜	45
3.3 三维有序 SIS 多孔薄膜的构筑与硫化交联	47
3.3.1 静态呼吸图技术构筑三维有序 SIS 多孔薄膜	48
3.3.2 硫化交联三维有序 SIS 多孔薄膜	49
3.3.3 硫化反应的表征	53
3.3.4 硫化后三维多孔 SIS 薄膜的性能测试	55
3.4 借助其它模板构筑 SIS 三维多孔薄膜	56
3.5 三维多孔薄膜的功能化	60
3.6 本章总结	60
参 考 文 献	63
第四章 图案化碳纳米管阵列的制备	70
4.1 引言	70
4.2 Fe₂O₃ 模板的制备	73

4.2.1 蜂窝状 PS- <i>b</i> -PAA/Cp ₂ Fe 杂化多孔膜的制备	73
4.2.2 紫外交联 PS- <i>b</i> -PAA/Cp ₂ Fe 杂化多孔膜	74
4.2.3 煅烧制备蜂窝状 Fe ₂ O ₃ 模板	76
4.3 CVD 法原位生长碳纳米管阵列.....	78
4.4 模板法制备可控碳纳米管阵列图案	80
4.4.1 单束独立的碳纳米管图案	80
4.4.2 蜂窝状的碳纳米管图案	82
4.5 图案化氮化硼纳米管阵列的展望	84
4.6 本章总结	84
参 考 文 献.....	87
第五章 结论.....	93
附 录.....	95
致 谢.....	96

Table of Contents

Chapter I Introduction	1
1.1 Introduction	1
1.2 Construction of 3D micro/nanopatterns	1
1.2.1 Developments of 3D micro/nano-structured materials	2
1.2.2 Preparing processes of 3D micro/nanopatterns	4
1.2.2.1 Conventional lithography techniques	4
1.2.2.2 Novel 3D lithography methods	5
1.2.2.3 Self-assembling	7
1.2.2.4 Construction of micropatterned carbon nanotube arrays	11
1.3 Breath figure technique	12
1.3.1 Mechanism of breath figure process	13
1.3.2 Factors affecting film morphology and pore size	15
1.3.2.1 Relative humidity and solution concentrations	15
1.3.2.2 Solvents	16
1.3.2.3 Polymer structures	16
1.3.2.4 Substrates	17
1.3.3 Film-forming materials	18
1.3.3.1 Polymers	18
1.3.3.2 Colloidal nanocrystals	19
1.3.3.3 Small organic molecules	20
1.3.3.4 Inorganic carbon materials	20
1.4 Research contents of this thesis	21
References	24
Chapter II Experimental methods and Characterization	36
2.1 Materials	36
2.2 Apparatus and characterization	37
2.3 Hydroboration and characterization of SBS	38
2.4 Synthesis and characterization of PS-<i>b</i>-PAA	38
2.4.1 Synthesis and characterization of <i>Pt</i> BA	38
2.4.2 Synthesis and characterization of <i>Pt</i> BA- <i>b</i> -PS	39
2.4.3 Hydrolysis of <i>Pt</i> BA- <i>b</i> -PS to PS- <i>b</i> -PAA	39
2.5 Construction of robust 3-dimensionally micropatterned SIS films	39
2.5.1 Preparation of honeycomb films from SIS on flat surfaces	40
2.5.2 Preparation of 3D honeycomb films over nonplanar substrate	41
2.5.3 Cross-linking micropatterned polymer films via vulcanization	41

2.5.4 Thermal and solvent treatment	41
2.6 Construction of micropatterned carbon nanotube arrays	41
2.6.1 Preparation of honeycomb structured hybrid films	42
2.6.2 Photochemical crosslinking of micro-structured hybrid films	42
2.6.3 Pyrolyzing and preparation of honeycomb structured inorganic films	42
2.6.4 Preparation of carbon nanotube arrays	42
References	43
Chapter III Preparation of 3D highly ordered microporous polymer films by static breath figure method	44
3.1 Introduction	44
3.2 Construction of 2D micropatterned SIS films	45
3.3 Construction of 3D micropatterned SIS films and vulcanization	47
3.3.1 Construction of 3D micropatterned SIS films by static breath figure method	48
3.3.2 Cross-linking micropatterned polymer films via vulcanization	49
3.3.3 Characterization of cross-linking	53
3.3.4 Thermal and solvent treatment of cross-linked SIS microporous films	55
3.4 Construction of 3D micropatterned SIS films on other templates	56
3.5 Functionalization of 3D micropatterned polymer films	60
3.6 Conclusions	62
References	63
Chapter IV Preparation of micropatterned carbon nanotube arrays	70
4.1 Introduction	70
4.2 Preparation of honeycomb structured Fe₂O₃ films	73
4.2.1 Preparation of honeycomb structured PS- <i>b</i> -PAA/Cp ₂ Fe hybrid films	73
4.2.2 Photochemical crosslinking of PS- <i>b</i> -PAA/Cp ₂ Fe hybrid films	75
4.2.3 Pyrolyzing and preparation of honeycomb structured Fe ₂ O ₃ films	76
4.3 In-situ preparation of carbon nanotube arrays by CVD process	78
4.4 Patterned carbon nanotubes with adjustable arrays	80
4.4.1 Isolated carbon nanotube bundle arrays	80
4.4.2 Honeycomblike skeleton of the dense carbon nanotube arrays	82
4.5 Prospects of micropatterned boron nitride nanotube arrays preparation	84
4.6 Conclusions	86
References	87
Chapter V Conclusions	93
Appendix	95
Acknowledgement	96

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 引言

微图案化技术，是一种在二维（2D）平面或三维（3D）空间上制备微米或纳米、物理或化学性质不同的规则微结构制造技术，其最终目的是在基材表面或基材体相中制造可精确调控的 2D/3D 结构^[1-5]。微米或纳米尺度上的结构和性质的微加工或图案化对于现代科学和技术的发展有着重要的意义，许多现代技术发展都来源于新型微观结构的成功构造或现有结构的小型化，飞速发展的微电子行业就是一个典型的例子。同时，微图案化技术在其它领域中的应用正在迅速地增长。例如，化学和生物物质微分析^[6]、生物芯片^[7]、微体积反应器^[8]、组合合成^[9]、微光学元件^[10]、微机电系统^[11]和微液流系统^[12]等。微图案化技术也为小尺寸范围中所发生的物理、化学和生物现象的研究提供了机会，例如在纳米结构中的量子限域^[13]、图案化表面上晶体^[14]和细胞^[15]的生长、以及图案化表面上的润湿和去湿现象^[16]等。几十年来，微图案化技术一直是学术界和工业界研究的焦点领域。目前，借助扫描电子显微镜（SEM）和原子力显微镜（AFM）等先进仪器，人们不但可以在微米或纳米尺度上对固体的结构和性质进行表征，而且还可以通过各种物理、化学、甚至生物的图案化技术对固体微观结构和性质进行控制。随着信息时代的来临与生物医学技术的迅猛发展，人们对使用的材料提出了越来越高的要求，传统的制造工艺在面对愈加严苛的要求时，显得力不从心，如何开发新型的微图案化技术，让材料的微观结构变得更加精密、可控，性能更加稳定，价格更加低廉以及对环境更加环保，已经成为当前科研工作者亟需解决的问题。

1.2 三维微纳米图案的构筑

目前，实现微图案化的方法，根据不同的应用领域及特征尺寸的要求（如图 1-1 所示）主要有：光刻印^[17-19]、粒子束刻印^[20-22]、软刻印^[23-25]、纳米压印^[26-28]、蘸笔纳米光刻^[29-31]、自组装^[32-34]以及模板法^[35-37]等技术。无论是以刻蚀为核心的“top-down”技术，还是基于自组装的“bottom-up”技术，人们实现的一般是一

维结构在二维空间上的有序排列。伴随着微结构材料在微电子器件、光学器件、微反应器、微分析、微传感器以及生物技术等诸多领域的不断应用，人们对材料微观结构的复杂程度提出了更高的要求。具有三维微纳米图案的材料，因为可直接应用于微器件的制造，自诞生之日起，就备受科学家的推崇和青睐，随着微加工工艺的不断完善，人们可以越来越方便地实现微纳米结构尺寸和图案的调控。目前，具备三维微纳米图案的材料已经发展成为构筑微器件的核心材料。

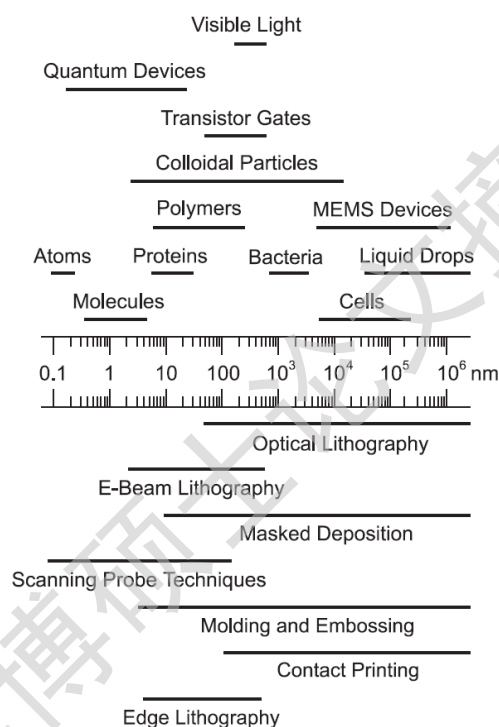


图 1-1 不同应用领域及特征尺寸的微图案化方法。

1.2.1 三维微图案化材料的发展概况

1987 年，Yablonovitch 在 *Physical Review Letters* 上提出了光子晶体的概念^[38]。光子晶体 (Photonic crystal) 由不同介电常数的介质材料在空间按一定的周期排列而成，与半导体具有电子能带和带隙一样，光子晶体也具有光子能带及光子带隙 (Photonic band gap, PBG)，当光的频率位于光子带隙范围内，它将不能在光子晶体中传播。因此，光子晶体也常称为光子带隙材料 (Photonic band gap materials)。制备光子晶体的材料除了要求具有较高的折射指数，最重要的就是如何在三维方向上呈现周期性重复的微纳米结构^[39]。三维微结构材料还可以应用于催化载体的制备：以聚苯乙烯 (PS) 微球或二氧化硅 (SiO₂) 微球组成的胶体晶体为模板，可以制备三维的多孔结构，也叫做反蛋白石结构，这种结构一般具

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库