

doi: 10.3788/gzxb20164508.0831002

柔性 PMMA 反蛋白石结构薄膜的制备及表征

邓立儿, 巩蕾, 刘王云

(西安工业大学 光电工程学院, 西安 710072)

摘要:以粒径为 270 nm 的 SiO_2 微球胶体晶体作为模板,向其中填充过量单体 MMA,热聚合后形成 SiO_2/PMMA 复合结构光子晶体,将此光子晶体浸泡入浓度为 20% 的 HF 溶液中,刻蚀半小时后得到脱离 ITO 玻璃基板的柔性 PMMA 反蛋白石结构薄膜.该薄膜为周期有序的三维多孔结构,孔径大小均一,约为 210 nm,外观蓝紫色与测试得到的带隙位置相对应.分析其微观形貌可知,对模板的过量填充产生了一层附着于胶体晶体上表面的 PMMA 致密层,致密层与其下层 PMMA 反蛋白石结构骨架在热聚合过程中由于体积收缩产生一定的应力差,使反结构薄膜自发从原基板脱离,从而获得柔性反蛋白石结构光子晶体.该薄膜可用于柔性光子晶体器件的制备.

关键词:玻璃与非晶无机非金属材料;人工晶体;衬底转移;聚甲基丙烯酸甲酯;反蛋白石结构;柔性;光子带隙

中图分类号:TB321

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2016)08-0831002-4

Preparation and Characterization of Flexible PMMA Inverse Opal Film

DENG Li-er, GONG Lei, LIU Wang-yun

(School of Optoelectronic Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

Abstract: SiO_2 colloidal crystals with silicon spheres diameter of 270 nm were used as templates and MMA was filled in the gap of silica spheres. SiO_2/PMMA photonic crystal with a overlayer of PMMA was obtained by polymerization reaction. SiO_2/PMMA was immersed in a 20 wt% HF aqueous solution. After etching half an hour, the flexible PMMA film with inverse opal structure peeled off from the TIO glass substrates. The thin film is a kind of periodic and ordered three-dimensional porous structure with uniform pore size of 210 nm, the color of the film is bluish violet which is relative to the position of the band gap. By analysing of the microstructure, the course of the formation of flexible film was studied. In the stage of polymerization, the bulk shrinkage was more in the overlayer than in the interstitial spaces, due mostly to the mechanical resistance provided by the close-packed spheres. Stress difference between the surface and under surface made the inverse film falled off from the ITO glass. This kind of film can be used for the preparation of flexible photoelectronic devices.

Key words: Glass and amorphous inorganic non metallic materials; Artificial crystal; Substrate transfer PMMA; Inverse opal; Flexible; Photonic band gap

OCIS Codes: 310.3840; 310.6188; 160.5298; 160.5293; 160.5470

0 引言

自 1987 年 Yablonovitch 和 John^[1-2] 提出光子晶体的概念以来,研究者们对不同类光子晶体的光学特性及制备方法进行了大量研究^[3].在各种制备方法中,三维胶体晶体结构因其制备方便且成本低廉得到更多的关注^[4-5],但其能够获得完美周期排列的材料种类有限,难以得到产生完全光子带隙所需的高折射率比值.

为了解决这个问题,以胶体晶体为模板,研究者们开发出具有周期大孔结构的反蛋白石型光子晶体^[6-7],这种结构在折射率比大于 2.8、填充率约 20% 时可产生红外及可见光波段的完全光子带隙,而且填充材料的选择范围非常广.向反蛋白石型光子晶体中填充某些功能材料(如半导体、磁性、铁电、液晶),将其与光子晶体的带隙特性相结合,能够产生很多新现象,可制备各种光电子器件^[8-9].

基金项目:国家自然科学基金(No. 61308071)和陕西省教育厅专项科研计划项目(No. 15JK1336)资助

第一作者:邓立儿(1983-),女,讲师,博士,主要研究方向为基于光子晶体的光电子器件制备及特性. Email:284072453@qq.com

收稿日期:2016-02-25;录用日期:2016-04-20

<http://www.photon.ac.cn>

目前,将胶体晶体及其反结构用于光显示方面是一个重要的研究方向,利用填充物的电响应,在不同外加电压时胶体晶体的颜色会产生变化^[10-12].已有的报道中通过将胶体晶体生长在玻璃等刚性基板上制成平板显示器件.如果能将胶体晶体制备成柔性薄膜,则有望实现柔性显示器件的制备.2006年,Ozin小组首次制备得到了长度为数毫米,宽度为 $8.5\ \mu\text{m}$,厚度为 $3.8\ \mu\text{m}$ 的柔性的、脱离衬底可自立的条状反蛋白石结构,可以像线轴似地卷起数十圈,可用于弯曲光波导以及光耦合器件的制备^[13].

本文利用自组装生长得到的 SiO_2 胶体晶体作为模板,将其浸泡于甲基丙烯酸甲酯(Methyl Methacrylate, MMA)溶液中进行过量填充,热聚合得到 SiO_2/PMMA 的复合结构,将此复合结构样品放入氢氟酸(HF)溶液中刻蚀得到柔性的甲基丙烯酸甲酯(Polymethyl Methacrylate, PMMA)反蛋白石结构薄膜.讨论了MMA填充液数量对柔性薄膜的影响,分析了薄膜可以从玻璃基板上剥离下来的原因,研究了样品形貌及光子带隙特性.

1 实验

1.1 实验试剂

实验所用的单分散 SiO_2 胶体颗粒购自中国石油大学,其粒径为 $270\ \text{nm}$,粒径偏差小于 2.5% ,密度为 $1.92\ \text{g}/\text{cm}^3$,折射率为 1.45 ,实验前需超声分散 $30\ \text{min}$;单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)购自Alfa公司,需用常规方法减压蒸馏 $2\sim 3$ 次提纯后再密封低温保存^[14];氢氟酸(HF,分析纯)需稀释后使用;实验用水均为蒸馏水;实验用TIO玻璃基板载玻片首先用双氧水/浓硫酸混合溶液浸泡 $24\ \text{h}$,然后依次用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗 $30\ \text{min}$,晾干后备用.

1.2 SiO_2/PMMA 复合结构的制备

将自组制备^[15]得到的 SiO_2 胶体晶体模板(SiO_2 微球粒径为 $270\ \text{nm}$,衬底为ITO玻璃)切割成 $1\ \text{cm}\times 1\ \text{cm}$ 的方形小块水平放至称量瓶底部铺设的滤纸上.吸取一定量提纯后的MMA溶液加入称量瓶后盖上瓶盖,并用封口胶将瓶子与瓶盖之间的缝隙粘合,如图1.然后将称量瓶放入温度设置为 $80\ ^\circ\text{C}$ 的电热恒温培养

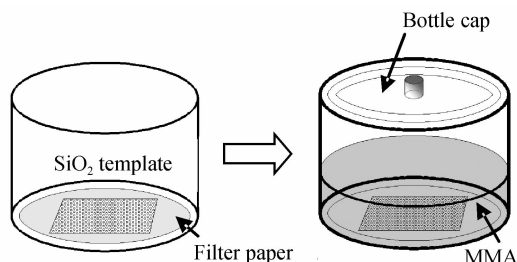


图1 单体MMA的填充过程

Fig. 1 Filling process of monomer MMA

箱中,热聚合 $48\ \text{h}$ 后液态的MMA转变为固态的PMMA,完成对 SiO_2 胶体晶体模板的填充,生成 SiO_2/PMMA 复合结构.

1.3 柔性PMMA反蛋白石结构薄膜的制备

将制备得到的 SiO_2/PMMA 复合结构放入浓度为 20% 的HF溶液中对 SiO_2 胶体晶体模板进行刻蚀, $1\ \text{h}$ 后一层薄膜从ITO基板脱离,漂浮在HF液面上.将其取出清洗干燥后得到厘米尺度蓝紫色的透明薄膜,此薄膜即为PMMA反蛋白石结构.

1.4 样品的性能及表征

样品的介观结构和形貌通过Hitachi公司的S4800冷场发射扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)进行表征.透射光谱通过吸收光谱仪(Shimadzu UV-3101PC)进行测试,光学照片由Leica公司生产的徕卡DMRX偏光显微镜拍摄.

2 结果与讨论

2.1 柔性PMMA反蛋白石结构薄膜形貌及光谱特性

制备的PMMA反蛋白石结构薄膜外观上呈蓝紫色,随着观察角度的不同,颜色深浅有所变化.将其平放在桌面上,会发现薄膜边缘有些翘起,顺着翘起的方向,就可以将它像纸一样任意卷曲成或大或小的圆筒状而不破裂.图2所示为将PMMA反蛋白石结构薄膜卷成数圈放手散开后的光学照片,可以看到其结构依然完好,展平后轻微拉伸两端也不会产生破裂,说明其柔韧性很好,也具有一定的力学强度.

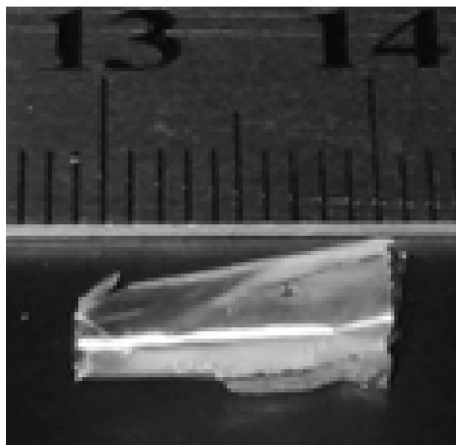
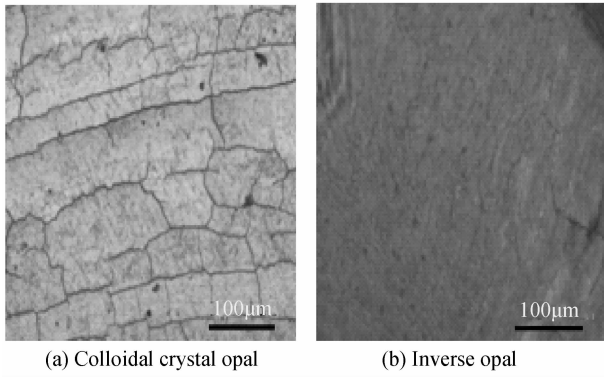


图2 柔性可卷曲聚合物薄膜的光学照片

Fig. 2 Optical picture of a free-standing and curling macroporous polymers film

图3为显微镜拍摄到的 SiO_2 胶体晶体模板以及PMMA反结构薄膜的反射光学照片,图3(a)中的裂纹是在模板制备干燥过程中产生的^[16],这种裂纹在图3(b)的反结构中趋于消失,得到的PMMA反蛋白石结构薄膜具有很好的均匀性和连续性.模板及反结构的颜色与其带隙位置相对应,如图4,其反射峰分别位于 $586\ \text{nm}$ 、 $473\ \text{nm}$.



(a) Colloidal crystal opal (b) Inverse opal

图 3 显微镜拍摄得到的反射光学照片
Fig. 3 Reflection images taken by microscope

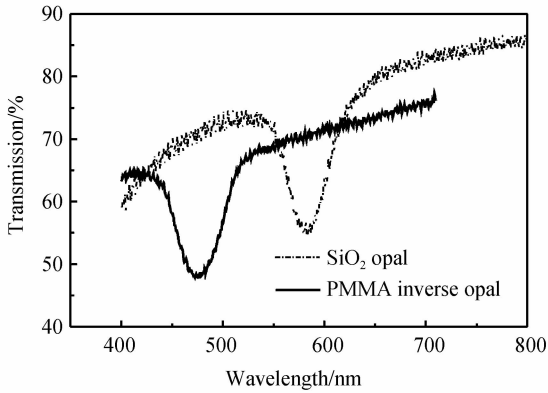
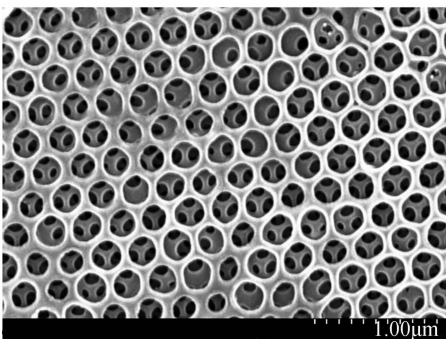
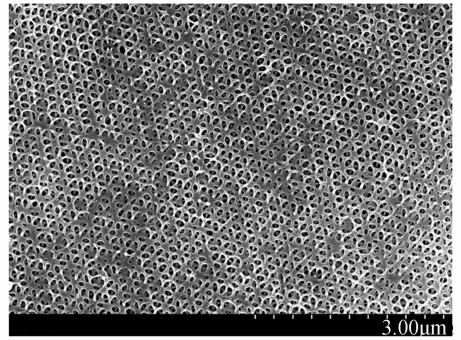


图 4 SiO₂ 胶体晶体模板与 PMMA 反蛋白石结构的透射光谱
Fig. 4 The transmission spectra of SiO₂ opal and PMMA inverse opal

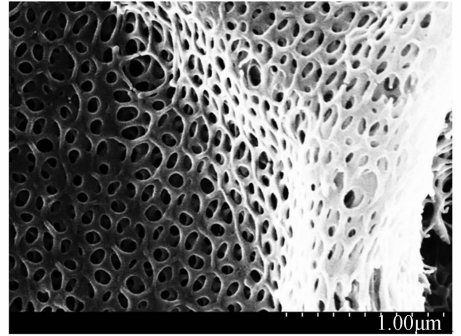
图 5 为 PMMA 反蛋白石结构在不同放大倍数下的扫描电镜照片,从高倍照片图 5(a)中可以看出 SiO₂ 胶体模板的去除产生了一种周期有序的三维多孔结构,孔径大小均一,约为 210 nm。空气球之间通过聚合物形成的骨架相互连接,形成一个三维有序六方堆积结构,骨架厚度约为 60 nm。低倍照片图 5(b)中显示的反结构看起来有些杂乱,这是因为在最上层的每一个空气球中,不只会看到第二层的三个空气球形成的黑色孔洞,还可以看到构成第三层空气球的 PMMA 骨架。要观察到这种现象需要整个反结构高度有序,每个空气球的大小、空气球间骨架粗细的一致性非常好,否则仅可观察到两层结构,如图 5(a)。图 5(c)给出对薄膜略加压力时的电镜照片,可以看出各空气球在力



(a) High magnification SEM sample of PMMA inverse opal



(b) Low magnification SEM sample of PMMA inverse opal



(c) SEM sample of PMMA inverse opal film under pressure

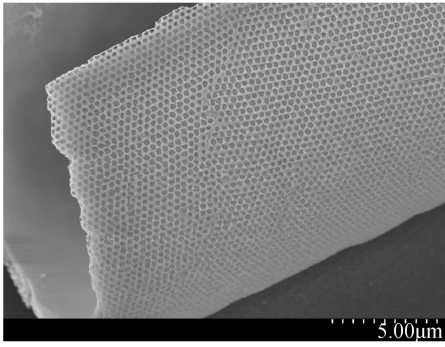
图 5 PMMA 反蛋白石结构的电镜照片
Fig. 5 SEM images of the PMMA inverse opal

的作用下被挤压或者拉伸,但却不会破裂,这从微观结构证明了 PMMA 大孔有机薄膜的柔韧性较好,可用于柔性光电子器件的制备。

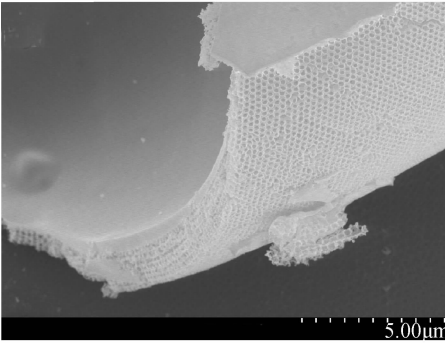
2.2 PMMA 反结构薄膜从 ITO 衬底脱离的原因分析

在对 SiO₂ 胶体模板的刻蚀去除过程中,原本附着在 ITO 衬底上的反结构薄膜从基板脱离,漂浮在 HF 液面上,且可看到薄膜边缘微微翘起。图 6 是反蛋白石薄膜翘起边缘的扫描电镜照片,图中薄膜下方多孔面是原本接触 TIO 衬底的反蛋白石结构底层,反结构上方是一定厚度的 PMMA 致密层,正是这一致密层导致了结构的自发弯曲。在模板的填充过程中,需加入过量的单体 MMA 液体,这些 MMA 单体在填充硅球缝隙时,还会有多余的液体覆盖在 SiO₂ 胶体模板表面。加热过程中,单体 MMA 热聚合成 PMMA,聚合过程中会带来体积收缩, MMA 单体的密度为 940 kg/m³, PMMA 的密度为 1 190 kg/m³,因此覆盖在 SiO₂ 胶体模板表面的 PMMA 致密层的收缩量为 21%。填充后,在胶体晶体内部形成 SiO₂/MMA 的复合结构, SiO₂ 微球的半径为 270 nm,可计算出这种复合结构中 MMA 单体的填充比为 48%,由此可得聚合后 SiO₂/PMMA 复合结构的体积收缩量近似为 10%。分析得知:热聚合过程中,覆盖在胶体表面的 PMMA 以及填充进入光子晶体内部构成网格结构骨架的 PMMA 中都存在收缩,但是由于表面 PMMA 层为致密结构,所以相对于内部骨架,其收缩量要大一倍,这种大小不同的收缩量使得上下两层之间产生了一个应力差,从而将下层结

构整体向上拉起。



(a) Flexible PMMA inverse opal film



(b) PMMA overlayer

图6 反蛋白石结构边缘翘起的扫面电镜照片

Fig. 6 SEM images of the inverse opal with rolled edge

如图6(a), PMMA反蛋白石结构薄膜底面的有序度非常好, 几乎不存在塌陷和裂纹, 结构非常完美。6(b)给出的是薄膜侧面的电镜照片, 从中可看到反蛋白石结构上方PMMA薄层的厚度大约为 $1\ \mu\text{m}$, 这层PMMA膜不能太厚, 否则会失去其柔性, 变成类似玻璃的硬层, 不可以再弯曲。

从以上分析可知, 柔性PMMA反蛋白石结构薄膜的获取实际上是进行了反结构的衬底转移, 通过模板填充过程中的过量填充, 将光子晶体结构从ITO基板转移到柔性的PMMA基板。这不仅是一种柔性光子晶体的制备方法, 也是对光子晶体衬底转移方法的一种新尝试。

3 结论

以 SiO_2 微球胶体晶体为模板, 制备得到了厘米尺度的柔性反蛋白石结构薄膜, 薄膜具有很好的柔韧性以及一定的力学强度。对薄膜的光学特性及微观形貌进行了测试, 反结构三维高度有序, 孔径约为 $210\ \text{nm}$, 骨架宽度约为 $60\ \text{nm}$ 。分析得到PMMA反结构薄膜从TIO玻璃基板脱离是由模板填充过程中过量填充形成的附着于反结构上表面的PMMA致密层导致的, 此致密层做为PMMA大孔结构的柔性模板, 获得柔性反蛋白石结构光子晶体。可以推测, 向PMMA反蛋白石结

构的孔隙中二次填充具有溶胀和收缩特性的材料, 可实现柔性光子纸的制备。研究结果可用于柔性光子晶体显示器件的制备, 也为光子晶体的衬底转移提供了一种新的途径。

参考文献

- [1] YABLONOVITCH E. Inhibited spontaneous emission in solid-states physics and electronic[J]. *Physical Review Letters*, 1987, **58**(20): 2059-2061.
- [2] JOHN S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices[J]. *Physical Review Letters*, 1987, **58**(23): 2486-2489.
- [3] MA Li-na, JIANG Lan, ZHANG Xiao-hui, *et al.* Fabrication and properties of polyethylene glycol/titania one-dimensional photonic crystals[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, **36**(3): 355-360.
马丽娜, 姜岚, 张晓辉, 等. 聚乙二醇/二氧化钛一维光子晶体的制备及其性质研究[J]. *发光学报*, 2015, **36**(3): 355-360.
- [4] BOGOMOLOV V N, GAPONENKO S V, GERMANKENKO I N, *et al.* Photonic band gap phenomenon and properties of artificial opals[J]. *Physical Review E*, 1997, **55**(6): 7619-7625.
- [5] XU X L, FRIEDMAN G, HUMFELD K D. Synthesis and utilization of monodisperse superparamagnetic colloidal particles for magnetically controllable photonic crystals[J]. *Chemistry of Materials*, 2002, **14**(3): 1249-1256.
- [6] KING J S, GRAUGNARD E, SUMMERS C J. TiO_2 inverse opals fabricated using low-temperature atomic layer deposition[J]. *Advanced Materials*, 2005, **17**(8): 1010-1013.
- [7] SAWANGPHRUK M, FOORDJ S. Fabrication of TiO_2 and Ag wires and arrays using opal polystyrene crystal templates[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2009, **27**: 1484-1488.
- [8] YI Dong, XIAO Yin, WANG Shi-rong. Heat-resistant polyimide electrical conductive composites [J]. *Functional Materials*, 2014, **3**(45): 03115-03120.
伊东, 肖殷, 王世荣. 聚苯乙烯微球模板法制备反蛋白石型光子晶体水凝胶薄膜[J]. *功能材料*, 2014, **3**(45): 03115-03120.
- [9] LI Xia, GUO Wen-hua, LU Zhi-juan. Cylindrical macroporous silica inverse opal structures coassembled by sol-gel assembly method[J]. *Acta Physica Sinica*, 2014, **63**(2): 024205(1-6).
李侠, 郭文华, 吕志娟. 溶胶凝胶法制备圆柱形大孔二氧化钛反蛋白石结构晶体[J]. *物理学报*, 2014, **63**(2): 024205(1-6).
- [10] ZHANG Hui-jie, WANG Shi-rong, XIAO Yin, *et al.* Electrically responsive photonic crystals[J]. *Progress in Chemistry*, 2014, **26**(10): 1690-1700.
张慧捷, 王世荣, 肖殷, 等. 电场相应光子晶体[J]. *化学进展*, 2014, **26**(10): 1690-1700.
- [11] DING T, SMOUKOV K S, BAUMBERG J J. Stamping colloidal photonic crystals: a facile way towards complex pixel colour patterns for sensing and displays [J]. *Nanoscale*, 2015, **7**(1): 1857-1863.
- [12] LIU L J, SIVA K K, LIAP T S, *et al.* Electrochromic photonic crystal displays with versatile color tunability[J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, **13**(11): 1163-1165.
- [13] VEKRISSE, OZIN G A, KITAEV V. Curling colloidal photonic crystals[J]. *Advanced Materials*, 2006, **18**(18): 2481-2485.
- [14] KOIKE Y, MATSUOKA S, BAIR H E, *et al.* Origin of excess light scattering in poly(methyl methacrylate) glasses [J]. *Macromolecules*, 1992, **25**: 4807-4815.
- [15] MIGUEZ H, MESEGNER F, LO'PEZ C, *et al.* Evidence of FCC crystallization of SiO_2 nanospheres [J]. *Langmuir*, 2003, **13**(23): 6009-6011.
- [16] JOANNOPOULOS J D. Self-assembly lights up[J]. *Nature*, 2001, **414**(6861): 257-258.