

一种新颖的微胶囊阵列制备方法研究

李 斌 叶向东* 郭宇轩 周嘉玮

(西安建筑科技大学机电工程学院,陕西省纳米材料与技术重点实验室,西安 710055)

摘 要 介绍了一种简单、新颖的微胶囊阵列制备方法。首先,通过光刻技术,在光敏聚酰亚胺光刻胶表面形成阵列化 2D 结构的圆形凹槽,以此作为微胶囊的模板,然后利用旋涂的方法,在微胶囊模板上进行 SiO_2 纳米粒子自组装, SiO_2 纳米粒子选择性的进入模板表面的凹槽之中,再将配制好的 PMMA 材料旋涂在微胶囊模板表面,经过加热烘干,最终形成微胶囊阵列。这种微胶囊阵列可用于以图形化、阵列化微胶囊为先决条件的限制材料,尤其在高输出、多用途的传感器领域具有潜在的应用前景。

关键词 微胶囊,阵列,凹槽,旋涂,自组装

A novel and facile assemble method of arrayed microcapsule

Li Bin Ye Xiangdong Guo Yuxuan Zhou Jiawei

(School of Mechanical and Electrical Engineering,Xi'an University of Architecture and Technology,Shanxi Key Laboratory of Nano-Materials and Technology,Xi'an 710055)

Abstract A simple and novel method for the preparation of microcapsule arrays was presented.First,through the photolithography technique,2D structure of arrayed circular grooves was formed on the surface of photosensitive polyimide photoresist as a template for microcapsules.Then,the silica nanoparticles were self-assembled on the microcapsule template by spin coating.The silica nanoparticles were selected into the groove on the template.And then the prepared PMMA material was spin coated on the template surface.After heating drying the arrayed microcapsules ultimately formed.Such microcapsule arrays can be used in the presence of graphical,arrayed microcapsules as a prerequisite for pace-confined materials.Especially in the field of high output and multi-purpose sensor has a potential application prospects.

Key words microcapsule,array,groove,spin coating,assemble

近年来,随着微胶囊技术的发展,微胶囊已经在医学运输、食品安全、日用化妆品、传感器等诸多领域得到了广泛的应用^[1-5]。由于微胶囊化带来的巨大优势,越来越多的研究者将目光聚焦到微胶囊制备技术上。

目前微胶囊制备方法多种多样,涉及到物理、胶体化学、高分子化学和材料科学等学科领域,有些甚至还需要结合专业领域知识。如 Donath 等^[6]介绍了通过静电吸附法制备微胶囊,利用胶体模板粒子在高聚合物电解质溶液里,通过表面吸附带有相对电荷的电解质作为包覆材料,随后剔除胶体核制备微胶囊;Postma 等^[7]受蚌唾液形成珍珠的原理启发,利用多巴胺(PDA)溶液的粘附特性,以 SiO_2 纳米粒子作为核,将其放入多巴胺溶液形成多层聚合

物外壳制备微胶囊;Shi 等^[8]利用碳酸钙与 3 种不同的聚合物结合,通过使用多巴胺对其表面进行粘附,获得 3 种不同聚合物外壳的微胶囊;Wang 等^[9]提出用蛋白质与碳酸钙形成球状共聚物,在表面包覆含有邻苯二酚的藻酸盐(AlgDA),接着将其放入乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液,碳酸钙溶解产生的二氧化碳将蛋白质分子移动到 AlgDA 包覆层上形成微胶囊等。

本研究提出一种新颖且简单易行的微胶囊阵列制备方法。利用光刻技术,在光敏聚酰亚胺(PI)表面形成具有 2D 结构的圆形凹槽阵列。以此作为微胶囊阵列的模板,以 SiO_2 纳米粒子作封装,通过纳米粒子在微胶囊模板上自组装,使纳米粒子选择性地在旋涂进入圆形凹槽内。再用聚甲基丙烯酸甲脂

基金项目:国家自然科学基金项目(51475353);陕西省教育厅重点实验室科学研究计划项目(16JS057)

作者简介:李斌(1991-),男,硕士,研究生,从事阻变式存储器的压印工艺研究。

联系人:叶向东(1970-),男,副教授,研究方向为基于聚合物模板的变种压印。

(PMMA)对微胶囊模板进行表面封装,最终获得了阵列化的微胶囊。

1 实验部分

1.1 微胶囊阵列模板的制备

采用光刻工艺制备微胶囊阵列模板。首先,取一定量的六甲基二硅胺烷(国药化学试剂有限公司)作为粘附剂,用匀胶机(KW-4A,中科微电子研究所)在 4000r/min 下将其旋涂在干净的 SiO_2 片上,然后在 180℃ 的加热板上加热 2min,接着取适量的 PI 光刻胶(SX AR-P 5000/82.7, Allresist Corp, 德国),用匀胶机在转速为 4000r/min 下将其旋涂在涂覆粘附剂的 SiO_2 片上,然后在 95℃ 的加热板上烘干 2min。得到 PI 光刻胶的厚度约为 0.8 μm 。随后在光刻机(ABM/6/350/NUV/DCCD/M, 加拿大)上进行曝光,放入显影液(AR300-26:DI- H_2O = 1:1)中显影一定的时间(具体实验参数看讨论部分)。最终在 PI 光刻胶表面获得尺寸约为 5 μm 的具有 2D 结构的圆形凹槽阵列。以此作为微胶囊阵列的模板。

1.2 SiO_2 纳米粒子的制备

用修正的 Stöber 方法^[10]制备直径 200 μm 的 SiO_2 纳米粒子。第一步,在洁净的容器里加入 50mL 的无水乙醇,再快速加入 8mL 浓氨水,在磁力搅拌机上搅拌 30min;第二步,取一定量的正硅酸乙酯(TEOS)加入上述溶液中,充分反应 8h,形成白色乳状悬浊液,即获得所需粒径大小的硅球;第三步,将初步合成好的硅球溶液倒入离心管中,在离心机上离心 10min,倒掉上清液,重新加入一定量无水乙醇清洗离心;第四步,重复第三步两次,然后将离心管底部烘干,得到白色的 SiO_2 纳米球粉末。

1.3 自组装

通过旋涂法将 SiO_2 纳米粒子自组装在微胶囊阵列模板上。量取 0.18g SiO_2 纳米粒子粉末,加入到 4mL 无水乙醇中,进行超声分散 30min,获得浓度为 4.41% 的 SiO_2 纳米粒子溶液。然后分别用滴管取出 0.5mL 纳米粒子溶液,用无水乙醇分别进行 0、2、4、6 倍稀释,最终得到不同稀释比的 SiO_2 溶液。由于较高的转速有利于 SiO_2 纳米粒子进行分散,用匀胶机在 3000、5000r/min 的转速下进行旋涂。最后,获得 SiO_2 纳米粒子在微胶囊阵列模板自组装结果。通过扫描电镜(SEM, JSM-6390A, 日本)对其表面进行观察检测。

1.4 微胶囊封装

用 PMMA 对微胶囊进行封装。取一定量的氨水倒入洁净的容器中,称取一定量的 PMMA(相对分子质量 350000, Alorich Corp 美国)颗粒,快速加入容器中磁力搅拌 30min,获得 3% 的 PMMA 溶液。然后用匀胶机将溶液旋涂在模板表面,放到 95℃ 的加热板上加热 5min。最终得到封装着 SiO_2 纳米粒子的微胶囊阵列。

2 结果与讨论

2.1 曝光、显影时间对 2D 阵列圆槽结构的影响

聚酰亚胺(PI)是一类具有优良的热稳定性、化学稳定性、电绝缘性和机械强度的高性能材料^[11-13]。但聚酰亚胺不具有感光性能,将其用作微电子膜器件时,必须配合其他感光材料一起使用,从而使得整个光刻工艺变得极其复杂。光敏聚酰亚胺光刻胶的研发,大大简化了微加工图形化工艺,而其良好的工艺性能和耐热性,在微电子工业的光刻加工中可以得到性能良好的聚酰亚胺图形膜^[14]。一般而言,光敏聚酰亚胺光刻胶通过光刻工艺,可用于制备不同图形化结构的掩膜层,便于对基底材料的进一步刻蚀^[15]。在光刻工艺过程中一个偶然的发现,通过对曝光、显影时间的控制,可以在光敏聚酰亚胺光刻胶表面获得 2D 阵列的圆形凹槽结构,如图 1 所示。

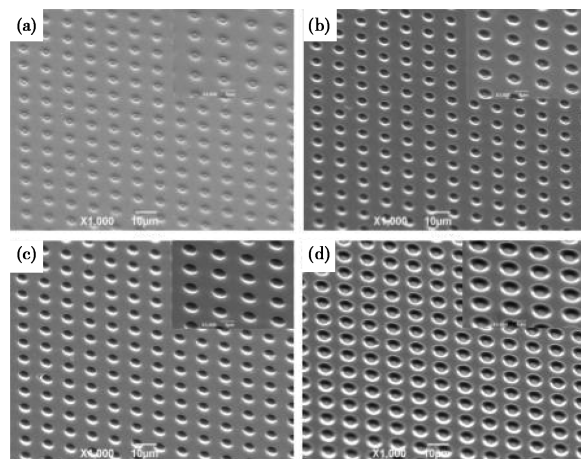


图 1 不同曝光、显影参数下光敏聚酰亚胺光刻胶光刻结果 SEM 图

[曝光时间、显影时间分别为:(a)5s、10s;(b)5s、16s;
(c)15s、10s;(d)15s、16s]

光刻胶表面结构的变化主要体现在圆槽结构的顶端、侧壁和低端。为了便于对圆形凹槽结构侧壁进行观察,使样品倾斜 50°。由图 1(a)和图 1(b)可见,在保持曝光时间恒定情况下,通过调整不同的显影时间,聚酰亚胺光刻胶表面结构变化明显。图 1

(a)曝光时间为 5s,显影时间为 10s 可以看到圆槽顶端表面极其模糊,圆槽结构在光刻胶表面,只有一个浅浅的痕迹,隐约看到圆槽结构低端,有一定的突起。当保持曝光时间不变,显影时间增加 6s,如图 1(b),圆槽结构相对清晰。侧壁加深,圆槽低端明显突起。从圆槽的直径尺寸看,图 1(a)和图 1(b)没有明显变化,约为 $1\sim 2\mu\text{m}$ 。上述结果说明曝光时间不够,需延长曝光时间。

将曝光时间增加 10s,显影时间为 10s 时。如图 1(c),圆槽结构表征轮廓相对清晰,圆槽类似倒锥形,侧面表现为斜面,低端类似点状。保持曝光时间不变,显影时间增加 6s,如图 1(d),圆槽结构侧壁倾斜度减小,呈倒圆台结构,低端面和上端面尺寸不一。观察图 1(a)和图 1(c)发现,当显影时间不变,调整曝光时间,圆槽结构有明显的差异,图 1(c)相比于图 1(a),圆槽低端没有了突起结构,说明曝光是影响低端突起的主要原因。聚酰亚胺光刻胶是由光交联物构成,当光刻曝光量不足时,光交联不充分,显影时胶膜溶胀,在结构低端形成中心突起。从图 1(c)和图 1(d)对比可知,当曝光参数相同,显影时间不同时,显影液对光刻胶的作用是从中间向两侧逐步溶解。而圆槽结构直径相对变化不明显,约为 $3\sim 4\mu\text{m}$,圆槽呈倒圆台结构。结果表明,在 15s 的曝光时间下,不能获得所需的圆槽结构,因此曝光时间仍需延长。

当曝光参数提高到 25s 时,光刻效果有明显区别。显影时间在 16s 时,光刻胶在显影液中过显,导致图形完全失去无法展示,从而把显影时间压缩在 16s 以内。如图 2(a)所示,当保持曝光参数不变的

情况下,显影时间过短,图形结构表面相当模糊,轮廓不清晰。这表明,当曝光时间适当,显影时间过短,会严重影响光刻效果。当显影参数提高到 10s 时,显影结果呈 2D 阵列的圆形凹槽,其结构低端面与上端面尺寸相一致,轮廓清晰可见。由图 1(d)和图 2(b)可知,合适的曝光参数能使图形结构上端面和下端面保持垂直。当显影时间增加到 14s 时,从图 2(c)可以看出,通过对样品水平观察,结构中心区域已经开始破裂。说明曝光时间 25s,显影时间 10s 是相对较好的参数,满足尺寸为 $5\mu\text{m}$ 的 2D 阵列圆形凹槽结构,即图 2(a)。以这个圆形凹槽结构作为模板进行封装。

2.2 纳米粒子自组装效果分析

纳米粒子的自组装过程主要是由于溶液在高速旋涂过程中迅速挥发,产生朝向模板方向的毛细辅助力,促使溶液中的纳米粒子自组装进凹槽结构的模板之中^[16]。对比胶体粒子, SiO_2 纳米粒子具有较高的质量密度、良好的化学特性和热稳定性^[17]。

利用传统的旋涂方法,将 200nm 的 SiO_2 纳米粒子自组装在直径 $5\mu\text{m}$ 的 2D 阵列圆形凹槽模板上。通过旋涂沉积进行直接自组装是一个相对复杂的非平衡过程^[18]。从实验的角度来说,影响自组装图形化的因素有很多,如旋涂转速、溶液浓度、粒子直径和毛细辅助力等。本研究分别讨论 SiO_2 纳米粒子溶液浓度和旋涂转速对自组装图形化过程的影响。

正如 Xia 等^[17]所言,较高浓度的 SiO_2 纳米粒子溶液,将会在光刻图形化的硅片表面上无差别的沉积厚厚的一层 SiO_2 纳米粒子。与此相反,较低浓度的 SiO_2 溶液在图形化的硅片表面沉积稀疏的一层纳米粒子。因此,分别对两种不同转速下,不同浓度 SiO_2 纳米粒子溶液进行对比分析。

通过修正的 Stöber 方法^[10]制备了 4.41% 的 SiO_2 纳米粒子悬浮液。然后分别用吸管吸取 0.5mL 的悬浮液,用酒精对其进行 0、2、4、6 倍的稀释。最终获得 4 种不同配比的 SiO_2 纳米粒子溶液。在转速为 3000r/min 和 5000r/min 下进行旋涂,通过使用 SEM 分别从整体效果、凹槽内部、凹槽顶端进行观察分析,如图(3)和图(4)所示。

在转速为 3000r/min 的条件下,从图 3(a)—图 3(d)能明显看到不同稀释比下,SEM 图像表征有明显变化,模板表面的 SiO_2 纳米粒子从稠密分布逐渐变得稀疏。图 3(a)未经稀释(溶液浓度为 4.41%)的 SEM 图像整体模糊,表面可见许多 SiO_2 纳米粒

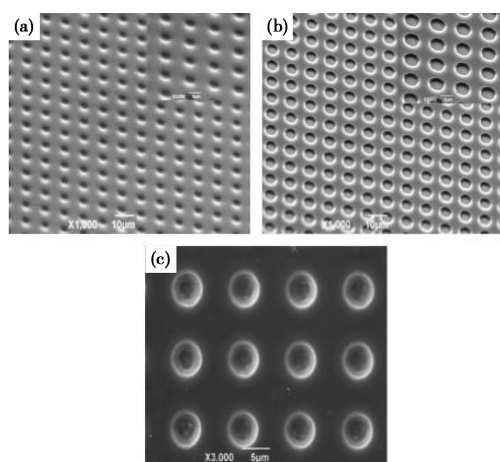


图 2 曝光参数为 25s 时的光敏聚酰亚胺光刻胶光刻效果 SEM 图

[(a)显影参数 3s;(b)显影参数 10s;(c)显影参数为 14s。

(a)、(b)样片倾斜 50° ;(c)样片水平]

子团聚的大颗白色粒子,在模板表面几乎无差别的进行沉积,圆形凹槽内部和圆槽顶端面几乎被填平。当 SiO_2 溶液稀释 2 倍,SEM 图像表征有了一定的变化,模板表面团聚颗粒变小变少,有了区别化的沉积,从图 3(b)能看到凹槽内部 SiO_2 纳米粒子较多,凹槽顶端 SiO_2 的数目减少。当溶液进一步稀释 4 倍时。如图 3(c),模板表面只有零星几个 SiO_2 的团聚颗粒,凹槽内部几近填满,而凹槽顶端只有较少的 SiO_2 纳米粒子。对比图 3(a)、图 3(b)和图 3(c),当旋涂转速不变的情况下,相对于较高的纳米粒子浓度,较低的纳米粒子浓度更有利于在图形化的模板表面差别化的沉积。当 SiO_2 溶液稀释到 6 倍时,对凹槽表面进行特写放大,如图 3(d),可以看到模板表面的纳米粒子几乎没有区别化的沉积,凹槽内部和凹槽顶端面都有稀疏可见的纳米粒子。这说明在相同的转速下,纳米溶液浓度不能无限减小,当浓度小到一定程度,模板表面仅有少数的纳米粒子沉积,可认为无差别化沉积。

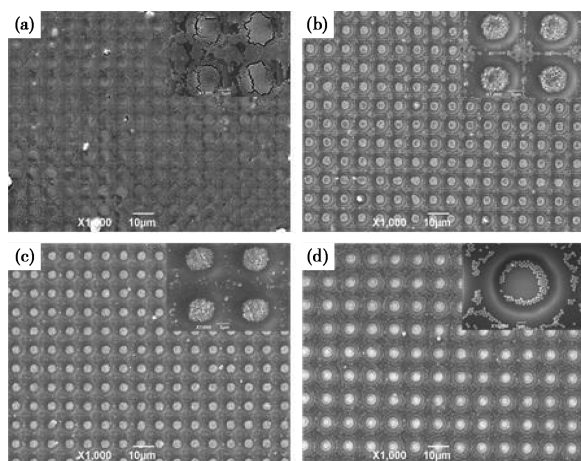


图 3 转速 3000r/min 下不同稀释比的纳米粒子溶液旋涂效果 SEM 图
[(a)未稀释;(b)2 倍稀释;(c)4 倍稀释;(d)6 倍稀释]

对于转速不变,不同稀释倍数获得了自组装对较好的参数,如图 3(c)。考虑是否可以通过提高转速,使低稀释倍数的 SiO_2 溶液获得较好的自组装效果。首先舍去 6 倍稀释条件,因其在 3000r/min 下模板表面仅有少量纳米粒子沉积,提高转速后自组装效果将更差。当 SiO_2 纳米粒子的稀释比固定不变,提高旋涂转速到 5000r/min。如图 4 所示,模板表面沉积的 SiO_2 纳米粒子相比于图 3 有明显的变化。图 4(a)表面沉积的纳米粒子略有减少,模板表面自组装虽有一定图形化区别,但并不明显,表面和凹槽顶端均有大量的纳米粒子。稀释 2 倍时,对

比图 3(b),模板表面凹槽内部与凹槽顶端的纳米粒子自组装有较大区别,但凹槽端面仍有一定量的纳米粒子。这说明转速的提高可以促进 SiO_2 纳米粒子的自组装过程。当稀释倍数达到 4 倍时,如图 4(c),凹槽内部的纳米粒子减少而凹槽外部反而有所增加。这表明当转速提高时,已经自组装进凹槽的纳米粒子随着转速提高又会重新分散到模板凹槽端面。

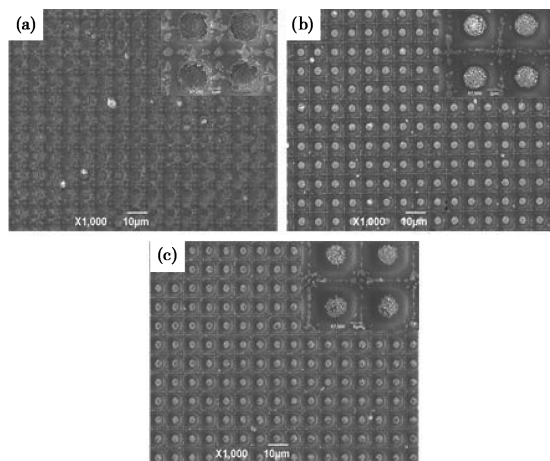


图 4 转速为 5000r/min 下不同稀释比纳米粒子溶液的旋涂效果 SEM 图
[(a)未稀释;(b)2 倍稀释;(c)4 倍稀释]

综合以上分析发现,稀释比为 4 倍、转速 3000r/min 条件下,自组装效果较好。

2.3 PMMA 表面封装效果分析

PMMA 是一种可作为壁材的良好材料,其具有较高的机械强度、无毒、无害、无腐蚀性、成膜性好、单体来源丰富等显著优点,也是一种性质优良的环保型材料^[19]。本研究选用 PMMA 为壁材,采用旋涂法,用 PMMA 包封在聚酰亚胺模板上自组装的 SiO_2 纳米粒子制备出微胶囊阵列。为了便于检测,采用较高的转速形成 PMMA 薄膜,利用少量的丙酮溶液对 PMMA 表面进行溶解,通过 SEM 对微胶囊阵列样品形貌进行观察。

图 5 为 PMMA 材料封装的微胶囊阵列合成效果检测示意图。图 5(a)和图 5(b)分别对应图 2(b)和图 3(c),在上文已有详细论述。图 5(c)以 PMMA 为壁材对自组装 SiO_2 纳米粒子的模板进行封装。从表面上看,PMMA 材料具有较好的成膜效果,在模板表面形成一层均匀的薄膜。为了对内部形貌进行测定,用滴管取少量的丙酮溶液滴在 PMMA 薄膜表面,如图 5(d),发现在其表面出现有规则白色裂缝,而这些裂缝都出现在底部具有凹槽结构的四周。对裂缝进行观察,从图 5(e)可以看

出,在旋涂 PMMA 的过程中,PMMA 先对凹槽结构内部进行填充,然后在凹槽顶端形成薄膜,这说明凹槽区域与凹槽之外的区域薄膜厚度不同。从封装效果上来看,PMMA 材料对模板表面微胶囊阵列有较好的封装效果。

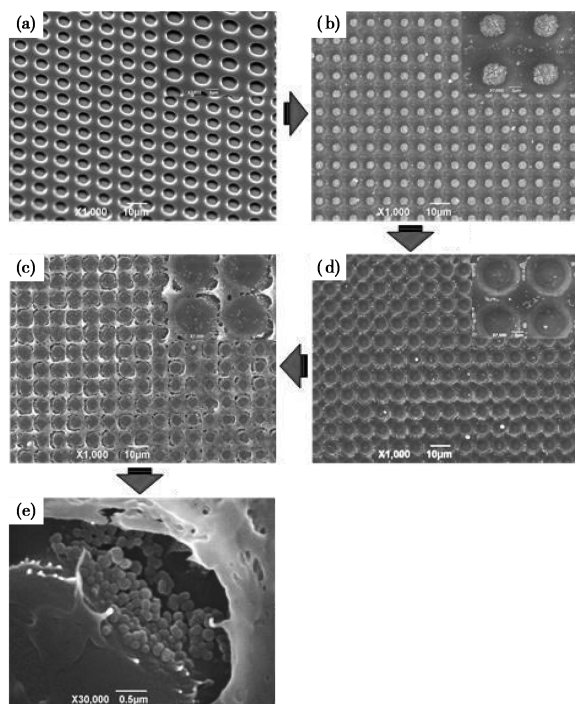


图5 用 PMMA 材料封装的微胶囊阵列合成效果检测示意图

[(a)PMMA 表面压印凹槽的最好结果;(b)在压印好的凹槽表面自组装最好图;(c)在自组装好的表面 PMMA 封装图;(d)对 PMMA 封装层丙酮溶液检测图;(e)封装检测效果图]

3 结论

通过光刻技术,在 PI 光刻胶表面形成了 2D 圆形凹槽结构阵列。以此作为模板,用旋涂法将 SiO_2 纳米粒子自组装,然后用 PMMA 作为壁材,实现微胶囊阵列的封装。实验结果表明在曝光参数为 25s,显影参数为 10s 的情况下,满足尺寸为 $5\mu\text{m}$ 的 2D 阵列圆形凹槽结构。

通过使用两种常用的旋涂参数,对不同稀释比的 SiO_2 溶液在模板上的自组装效果进行分析。发现在 4 倍稀释比、3000r/min 的转速下 SiO_2 纳米粒子的自组装效果较好。并且对 PMMA 材料作为壁材的效果使用丙酮溶液进行检测,发现封装效果较为满意。

参考文献

[1] Martins I M, Barreiro M F, Coelho M, et al. Microencapsula-

tion of essential oils with biodegradable polymeric carriers for cosmetic applications[J]. Chem Eng J, 2014, 245: 191-200.

[2] Cock L J, Koker S, Geest B G, et al. Polymeric multilayer capsules in drug delivery[J]. Angew Chem Int Ed, 2010, 49(39): 6954-6973.

[3] Zou Qiang, Liu Xiaoming, Zhao Jianxin, et al. Microencapsulation of bifidobacterium bifidum F-35 in whey protein-based microcapsules by transglutaminase-induced gelation[J]. Journal of Food Science, 2012, 5(77): M270-M276.

[4] Chan C P, Haeussler M, Tang B Z, et al. Biologically driven assembly of polyelectrolyte microcapsule patterns to fabricate microreactor arrays[J]. Methods, 2004, 295: 111.

[5] Vriezema D M, Comellas A M, Elemans J, et al. Self-assembled nanoreactors[J]. Rev, 2005, 105: 1445-1490.

[6] Donath E, Sukhorukov G B, Caruso F, et al. Novel hollow polymer shells by colloid-template assembly of polyelectrolytes[J]. Angew Chem Int Ed, 1998, 37: 2201-2205.

[7] Postma, Yan Y, Wang Yajun, et al. Self-Polymerization of dopamine as a versatile and robust technique to prepare polymer capsules[J]. Chem Mater, 2009, 21: 3042-3044.

[8] Shi Jiafu, Yang Chen, Zhang Shaohua, et al. Polydopamine microcapsules with different wall structures prepared by a template-mediated method for enzyme immobilization[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013(5): 9991-9997.

[9] Wang X, Shi J, Jiang Z, et al. Preparation of ultrathin, robust protein microcapsules through template-mediated interfacial reaction between Amine and Catechol groups[J]. Biomacromolecules, 2013, 14: 3861.

[10] Stöber W, Fink A, Bohn E, et al. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1968, 26(1): 62-69.

[11] Sasaki T, Moriuchi H, Yano S, et al. High thermal stable thermoplastic-thermosetting polyimide film by use of asymmetric dianhydride(α -BPDA)[J]. Polymer, 2005, 46: 6968.

[12] Kulkarni M, Kothawade S, Arabale G, et al. Synthesis and characterization of polyimides and co-polyimides having pendant benzoic acid moiety[J]. Polymer, 2005, 46: 3369.

[13] Majita S, Kudo H, Nishikubo T J, et al. Polym Sci, Part A: synthesis of alkaline-developable, photosensitive hyperbranched polyimides through the reaction of carboxylic acid dianhydrides and trisamines[J]. Polym Chem, 2004, 42: 3697.

[14] 白宗武, 张秋红, 黄小力. 光敏聚酰亚胺光刻胶及光刻工艺的研究[J]. 感光科学与光化学, 1995(11): 4-13.

[15] Liang Yan, Dong Guifang, Hu Yuanchuan, et al. Fabrication of pentacene thin-film transistors with patterned polyimide photoresist as gate dielectrics and research of their degradation[J]. Chin Phys Lett, 2004, 11(21): 2278.

[16] Kim S, Sohn B. Template-assisted self-assembly of diblock copolymer micelles for non-hexagonal arrays of Au nanoparticles[J]. RSC Adv, 2016, (47): 41331-41339.

[17] Xia Deying, Biswas A, Dong Li, et al. Directed self-assembly of silica nanoparticles nanometer-scale patterned surfaces using spin-coating[J]. Adv Mater, 2004, (8): 1427-1432.

[18] Wang D, Mohwald H. Rapid fabrication of binary colloidal crystals by Stepwise spin-coating[J]. Adv Mater, 2004, 16: 244-247.

[19] 宋晓秋, 曹龙迪, 叶琳. 聚甲基丙烯酸甲酯包覆十二醇微胶囊的制备及表征[J]. 复合材料学报, 2017, 34(1): 191-197.

收稿日期: 2017-03-16

修稿日期: 2017-05-05