

# 图案化 $\text{TiO}_2$ 薄膜的制备技术<sup>\*</sup>

梁 山<sup>1,2</sup> 陈 淼<sup>1\*,\*</sup>

( 1. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室 兰州 730000 ;  
2. 中国科学院研究生院 北京 100039 )

**摘 要** 按图案的生成方式可分为图案的直接生成、掩膜复制法和硬质模板复制法 3 大类。可以通过针尖写蚀法、电子书写蚀法、激光写蚀法、自组装法和光电化学法直接制备图案。掩膜复制法包括光刻胶法、自组装膜法和光敏凝胶膜法等,硬质模板法也称软刻蚀技术,分为复制微模塑、转移微模塑、毛细管微模塑、微接触印刷法、光-盖印印刷等技术。本文综述了图案化  $\text{TiO}_2$  薄膜的制备技术,对每类方法的优缺点作了评述,对今后图案化  $\text{TiO}_2$  薄膜制备的研究方向提出了一些建议。

**关键词** 图案化  $\text{TiO}_2$  膜 自组装 光刻胶 光敏膜 软刻蚀 微接触印刷

中图分类号:O614.41;TB383 文献标识码:A 文章编号:1005-281X(2008)11-1659-07

## Preparation of Patterned $\text{TiO}_2$ Thin Films

Liang Shan<sup>1,2</sup> Chen Miao<sup>1\*,\*</sup>

( 1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China )

**Abstract** This article provides an overview of various patterning methodologies of  $\text{TiO}_2$  films. It is organized into three major sections: generation of patterns, replication of a mask, and replication of a master. Generation of patterns is usually accomplished by serial techniques, including the writing process with a stylus, an electron beam or a laser beam, the self assembly process and the photoelectromchemistry process. The patterned features on a mask are mainly used to direct a flux of radiation or physical matter from a source onto a substrate. This method can be carried out with photoresists, self assembled monolayers, and photosensitive gel films of  $\text{TiO}_2$ . A master serves as the original for replication based on replica molding, transfer molding, molding in capillaries, microcontact printing and light stamping. The advantages and disadvantages of different methods are described, opinions for further studies on the preparation of patterned  $\text{TiO}_2$  films are also presented.

**Key words** patterned  $\text{TiO}_2$  films; self assembly; photoresist; photosensitive films; soft lithography; microcontact printing

## 1 引言

随着现代科学技术的发展,微米和纳米尺度表面的微加工或图案化已经引起了人们广泛关注。许

多现代技术发展的机会都来源于新型微观结构的成功构造或现有结构的小型化<sup>[1]</sup>。表面图案化技术在微电子行业、化学和生物物质微分析、生物芯片、微体积反应器、组合合成和微机电系统等领域的应用

收稿:2008 年 1 月,收修改稿:2008 年 2 月

\* 国家自然科学基金项目( No.20473106 ) 国家重点基础研究发展计划( 973 )项目( No.2007CB607605 )和国家自然科学基金创新研究群体科学基金项目( No.50421502 )资助

\* 通讯联系人 e-mail :miaochen99@yahoo.com

在迅速地增长<sup>[2-7]</sup>。TiO<sub>2</sub> 薄膜因在微电子器械、光催化、光降解和太阳能转化等方面的应用价值成为众多材料中的“明星”<sup>[8]</sup>。近十几年来,有关 TiO<sub>2</sub> 图案化薄膜制备的研究越来越多,它的发展是图案化技术进步的一个缩影。从 TiO<sub>2</sub> 图案化技术入手,我们可以对其他氧化物如 ZrO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、ZnO 等的图案化有一个更深刻的理解。

## 2 图案化 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备方法

按图案的生成方式<sup>[9]</sup>可以分成 3 大类 (1)直接制备法,该法不需要掩膜的辅助来制备预图案 (2)掩膜复制法,它是将掩膜上的图案复制到基底材料; (3)硬质模板复制法,把硬质基底上的图案转移到弹性印章表面,利用印章制备表面图案。

### 2.1 图案的直接生成

#### 2.1.1 针尖写蚀法

扫描探针技术在纳米技术领域有着不可替代的作用<sup>[10]</sup>。在针尖上施加一定的偏压,则针尖扫过的 Ti 基底便会因氧化而得到 TiO<sub>2</sub> 图案。Huh 等<sup>[11]</sup>利用 AFM 针尖诱导氧化得到了 18nm 的 TiO<sub>2</sub> 条纹。Rolandi 等<sup>[12]</sup>在 Ti 基底上组装枝状化合物作为保护层,利用 AFM 针尖刻划或施加电压加以氧化,再辅以湿化学刻蚀,可以分别获得正相或负相图案。

#### 2.1.2 电子束写蚀法

在真空系统中, -60℃ 至 -20℃ 低温下,电子束轰击 Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> 蒸气可使 C—O 键断裂,进而生成 TiO<sub>2</sub> 和碳氢化合物。未照区域钛源在随后的基底加热升温过程中便挥发掉了,最终得到了负相 TiO<sub>2</sub> 图案<sup>[13,14]</sup>。Wu 等<sup>[15]</sup>在基底上旋涂电子束胶,选择性曝光后往孔洞中填充 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 溶胶,由于溶胶中加入了嵌段共聚物,所得图案化 TiO<sub>2</sub> 膜还具有多孔结构。Kern 等<sup>[16,17]</sup>用电子束照射无定型的 TiO<sub>2</sub> 膜,通过调控电流密度和照射时间可以依次生成 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO、Ti,表明电子可以将高价的 Ti<sup>4+</sup> 还原,这与 Saifullah 等人的观点一致<sup>[18]</sup>,且温度低于 150℃ 时便生成锐钛矿相的 TiO<sub>2</sub>,氧的脱附使曝光区的体积减少,生成坑洞,利用该法可以制备不同化学计量比的 TiO<sub>2</sub> 图案。

#### 2.1.3 激光写蚀法

激光束可以发射某一特定波长的光线,单色性好,产生的能量高,可以在非常短的时间内获得局部高温。Gorbunov 等<sup>[19,20]</sup>以激光扫描显微镜在 Ti 基底上写蚀,通过局部激光诱导氧化得到了 TiO<sub>2</sub> 条

纹。利用等离子共振效应以低能激光束照射金颗粒,使颗粒表面温度升高以便引发气相钛源在颗粒表面沉积<sup>[21]</sup>。Watanabe 等<sup>[22]</sup>用扫描 Ar<sup>+</sup> 激光束照射浸于钛溶液的 Si 基底,激光束可引发局部水热反应形成含部分金红石相的 TiO<sub>2</sub>。Sakata 等<sup>[23]</sup>巧妙利用局部高温可使 TiO<sub>2</sub>-Au 复合膜消融的特点,激光扫描过的区域可诱导复合膜转移至贴紧的另一基底上。

将同一光源发出的光分成两个光束,当这两光束在空间经不同路径而重新聚合时,会发生干涉现象,在交叠区的不同地点呈现稳定的互相加强或减弱的图案。如果能把这种图案转移到感光层或 TiO<sub>2</sub> 的凝胶膜上,就可实现 TiO<sub>2</sub> 的图案化。Kim 等<sup>[24]</sup>用双光束干涉的 Ar<sup>+</sup> 激光束照射双酚 A 和分散黄 3 的光敏层的预图案,以层层交替法沉积 TiO<sub>2</sub>,再热解去掉光敏层,得到纳米级的条纹和阵列图案。考虑到 TiO<sub>2</sub> 膜对 780nm 激光是透过的,Passinger 等<sup>[25]</sup>在 TiO<sub>2</sub> 膜的不同深度处聚焦,通过控制飞秒脉冲光束的移动速率和曝光时间,得到了 TiO<sub>2</sub> 的 3D 图案(图 1b)。Segawa 等<sup>[26]</sup>以多光束飞秒激光脉冲照射 TiO<sub>2</sub> 凝胶膜,制备了柱状的 TiO<sub>2</sub> 阵列图案(图 1a)。

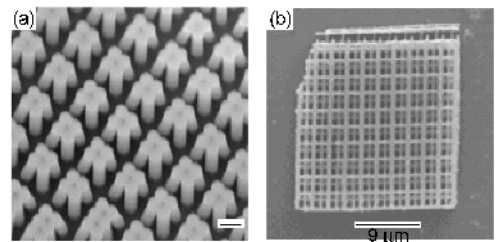


图 1 3D TiO<sub>2</sub> 薄膜的 SEM 图像 (a) 柱状<sup>[26]</sup> (b) 网格状<sup>[25]</sup>

Fig.1 SEM images of 3D TiO<sub>2</sub> films with profiles of pillar<sup>[26]</sup> (a) and gridding<sup>[25]</sup> (b)

#### 2.1.4 自组合法

聚苯乙烯微球(PS) SiO<sub>2</sub> 微球可以在基底表面形成有序阵列,从而可用作图案化的模板。荷负电的 PS 球可组装到荷正电的 Au 基底(或 TiO<sub>2</sub> 基底)表面,再涂上一薄层的 TiO<sub>2</sub>(或 Au)以填充 PS 微球的空隙,干燥后除去 PS 胶体颗粒,则得图案化的 TiO<sub>2</sub>(或 Au)薄膜<sup>[27,28]</sup>。如果将微球组装到表面后,再加以 Ar<sup>+</sup><sup>[29]</sup>或 Br<sup>+</sup><sup>[30]</sup>刻蚀,微球空隙部分的 TiO<sub>2</sub> 或被刻蚀掉或显影后可洗去,即可得到 TiO<sub>2</sub> 图案。

选择合适的表面活性剂加入到钛的溶胶中,由于表面活性剂的两亲性结构,可以与 TiO<sub>2</sub> 颗粒形成

纳米级有序阵列。这些表面活性剂分子多为嵌段共聚物,如聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷类<sup>[31]</sup>,聚环氧乙烷-*b*-聚乙烯丁烯共聚物<sup>[32]</sup>,他们在分散  $\text{TiO}_2$  颗粒的同时,还可在表面形成具有介孔结构的图案。甘礼华等<sup>[33]</sup>选用含 N 的阳离子 Gemini 表面活性剂修饰  $\text{TiO}_2$ ,得到了枝状图案。

### 2.1.5 光电化学法

Nakanishi 等<sup>[34]</sup>把金红石相的  $\text{TiO}_2$  单晶浸于稀硫酸电解质中,于 365nm 高压汞灯下照射,可以得到间隔为 300nm 条纹图案,这是  $\text{TiO}_2$  中的光生空穴迁移到表面引发光刻蚀的结果。

以上方法均不使用光掩膜,图案可以直接生成,且精度高、尺寸小。但是写蚀方法一般都需借助于大型的仪器来完成,如原子力显微镜、扫描激光显微镜和俄歇能谱仪等,因而造价昂贵,且耗时较长。自组合法则靠不同分子间的相互作用来形成有序结构,无需特殊仪器的辅助,因而是一种很有潜力的图案化方法。

### 2.2 掩膜复制法

大部分的光刻技术都可以归为这一类。他们的一个共同特点是都使用了具有周期性图案结构的掩膜。掩膜可以使能量束选择性地透过,利用曝光区与非曝光区溶解度上的差异,即可将掩膜上的图案转移到基底的表面上。

#### 2.2.1 光刻胶法

光刻胶又称光致抗蚀剂(photoresist),已成功应用于电子工业,由于电子工业的飞速发展,目前光刻胶已经成为一个热点研究领域。光刻胶有 3 大优点(1)光敏性,紫外光照能使光刻胶的溶解度发生变化(2)化学惰性,这可使其成为刻蚀和沉积等过程的保护层(3)可剥离性,可以用适当的有机溶剂或热处理等达到去胶的目的,而不影响所得图案的性质。Chauvy 等<sup>[35]</sup>在曝光显影后选择性阳极氧化,可以把裸露处的 Ti 层氧化成  $\text{TiO}_2$ ,去胶后置于硫酸-甲醇的电解质里抛光,使未氧化区的金属 Ti 溶解,便得到了  $\text{TiO}_2$  图案。Michel 等<sup>[36]</sup>在  $\text{TiO}_2$  膜上蒸镀 Al 薄层,涂敷光刻胶,待曝光后结合湿刻蚀和等离子刻蚀的方法制得了  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  相间的图案。Ozawa 等<sup>[37]</sup>结合液相沉积技术使  $\text{TiO}_2$  沉积在裸露的玻璃片表面,或在光刻胶预图案上旋涂钛溶胶,再用丙酮去胶,可一并把光刻胶表面的  $\text{TiO}_2$  除去<sup>[38]</sup>。为了使光刻胶剥离容易,可旋涂两层光刻胶,底层为剥离胶,上层为感光性的正胶<sup>[39]</sup>。Ralston 小组<sup>[40—42]</sup>分别

制备了  $\text{SiO}_2$  颗粒在  $\text{TiO}_2$  基底上和  $\text{TiO}_2$  颗粒在  $\text{SiO}_2$  基底上的图案,并考察了润湿性质。Zuruzi 等<sup>[43]</sup>着眼于制备无裂纹的纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜以应用于微系统,调控图案尺寸或加入双氧水可消除薄膜上的微裂纹。Kuo 等<sup>[44]</sup>将 PS 微球组装到光刻胶预图案的沟槽内,然后电沉积  $\text{TiO}_2$  颗粒于微球的间隙中,煅烧除掉多余的  $\text{TiO}_2$  颗粒和光刻胶,可得到反蛋白石结构  $\text{TiO}_2$  薄膜。Voicu 等<sup>[45]</sup>利用电动液体力学原理,将液体膜放在一电极上,把另一有光刻胶预图案电极放在液体膜上方,并预留一定空隙,两电极间施加 80V 电压后  $\text{TiO}_2$  的溶胶膜失稳,固化后便形成光刻胶的镜像图案。

光刻胶虽然具有光敏抗蚀的特点,但一般也具有毒性,在实际操作中需要旋涂、预烘、曝光、显影、坚膜和去胶等多步过程,况且显影或去胶不充分易带来污染。

#### 2.2.2 自组合法

自组合法在表面化学、生物矿化和摩擦润滑等界面科学领域有着重要应用。通过在基底表面修饰不同的自组合法,可以赋予表面所预期的性质。将自组合法修饰的基底置于紫外光下,曝光区高能的光束可以把自组合法分子弱的化学键打断,使得表面性质改变,而未照区仍保留着原自组合法的性质。

十八烷基三氯硅烷(OTS)是一种普遍使用的表面修饰剂,可在表面形成致密而有序的膜,甲基表面伸向外端。在基底上组装 OTS 后,紫外光照,C—O 键被打断,表面转变成亲水的羟基( $\text{Si—OH}$ )区域。在后续的  $\text{TiO}_2$  沉积过程中,羟基表面的  $\text{TiO}_2$  颗粒与基底有较强的作用,而沉积在甲基 OTS 表面的无化学键的作用,结合力较弱,可以超声除去。以图案的 OTS/OH 表面为模板,可采用气相沉积<sup>[46]</sup>、金属有机化学气相沉积<sup>[47]</sup>、原子层沉积<sup>[48]</sup>和液相水解法<sup>[49]</sup>等多种方法获得  $\text{TiO}_2$  图案。

Koumoto 小组在结合紫外光照和 SAMs 技术制备  $\text{TiO}_2$  图案化方面做了较为系统的工作。他们采用二氯二乙氧基钛<sup>[50,46,49]</sup>、氟钛酸铵溶液<sup>[51]</sup>、过氧钛酸溶液<sup>[52]</sup>为钛源,以外端为甲基、氟基<sup>[53]</sup>、氨基<sup>[50]</sup>、苯基<sup>[51]</sup>、甲基<sup>[54,55]</sup>、乙烯基<sup>[55]</sup>等多种 SAMs 修饰硅片或聚合物<sup>[55]</sup>基底,尝试了气相法<sup>[46]</sup>、液相流动沉积<sup>[53]</sup>、种子层法<sup>[56,57]</sup>和原位消除法<sup>[58]</sup>等多种沉积技术来制备图案。这些 SAMs 表面只有氨基有利于  $\text{TiO}_2$  颗粒的沉积且结合牢固,颗粒与基底之间的作用力主要是静电引力;其他的表面上少量沉积

颗粒因与基底作用力弱,均可超声除去。无定型的种子层上沉积  $\text{TiO}_2$  的速度快,且为锐钛矿型。他们还巧妙地利用胶体化学知识,引入表面活性剂分子十二烷基苯磺酸钠作为屏蔽分子,采用先沉积再剥离的策略,成功地制备出超选择性的图案<sup>[54]</sup>。

Collins 等<sup>[59]</sup>将末端为硫代乙酰基团的硅烷组装到表面,曝光后氧化处理获得带负电荷的磺酸基表面,带正电荷的  $\text{TiO}_2$  颗粒可靠静电引力沉积到磺酸基表面,从而获得图案。

与大部分报道中  $\text{TiO}_2$  在亲水表面沉积相反, Akamatsu 等<sup>[60]</sup>报道了  $\text{TiO}_2$  优先在 OTS 表面沉积的事实,而非羟基表面。因为在  $\text{pH} = 7.0$  的缓冲溶液中,  $\text{TiO}_2$  颗粒和玻璃基底均带负电荷,他们之间的排斥作用使沉积变得困难。我们的实验<sup>[61]</sup>同样表明  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  沉积在 OTS 表面,这是因为在强酸性溶液中,颗粒和基底表面因均带正电荷而互相排斥的缘故。Koumoto 小组的沉积一般是在  $\text{pH}$  值为 2—3 的溶液中进行,该条件下颗粒与羟基基底的静电作用力很小,亲水作用力使在羟基表面的沉积变得容易。可见,溶液的  $\text{pH}$  值对基底和颗粒表面的电位有较大的影响。

### 2.2.3 $\text{TiO}_2$ 光敏膜法

将稳定的钛溶胶提拉或是旋涂于基底上成膜,紫外光下曝光,由于强的紫外光能量可以破坏  $\text{Ti}^{4+}$  与溶液中特定分子的相互作用或是引发单体的聚合反应,使得该区域的溶解度下降,在显影过程中不能被洗去,而未照区可以用相应的溶剂洗掉,从而获得图案。光敏凝胶膜法不需要光刻胶、SAMs 的辅助,因而简单易行。

$\beta$ -二酮类物质能与中心金属原子形成螯合环从而达到稳定溶胶的目的。紫外光下该类物质因  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁吸收紫外光使螯合键断裂,失去螯合剂的  $\text{Ti}^{4+}$  马上水解生成沉淀。目前选用的该类物质有乙酰丙酮( $\text{AcAc}$ )<sup>[62,63]</sup>、苯甲酰丙酮<sup>[25,64,65]</sup>、苯甲酰酮苯胺<sup>[66]</sup>、羟基取代的芳香酮(1-(2-羟基苯基)-3-苯基-2-丙烯基-1-酮)<sup>[67]</sup>和二苯甲酰基甲烷<sup>[68]</sup>等。在乙酰丙酮稳定的钛溶胶加入结构导向剂聚苯乙烯-*b*-聚环氧乙烷,还可以获得具有多孔结构的  $\text{TiO}_2$  微条纹<sup>[62]</sup>。

若钛溶胶中加入聚合物单体,紫外光下该单体能够发生聚合,同样可以使曝光区的溶解度下降,将  $\text{TiO}_2$  颗粒包裹在聚合物骨架里。已尝试的单体分子有如 3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷<sup>[69]</sup>、乙

烯基三乙氧基硅烷<sup>[70]</sup>、乙烯吡咯烷酮<sup>[70]</sup>和甲基丙烯酸<sup>[68]</sup>等。

烷基醇胺也可以稳定钛的醇盐,加入二乙醇胺或三乙醇胺所得图案较好<sup>[71]</sup>。负电荷的钛酸盐可以和正电荷的氢氧化四甲基铵形成层状化合物,加入蔗糖溶液形成水溶性的溶胶,光照使烷基铵分解,生成不溶于水的钛酸盐,这样未照区可洗去,从而形成图案<sup>[72]</sup>。

### 2.2.4 其他

Zhang 等<sup>[73]</sup>直接在盖有掩膜的积底上溅射  $\text{TiO}_2$ ,移去掩膜后直接得到图案。我们小组<sup>[74]</sup>利用光电化学原理在光照的硅表面直接沉积  $\text{TiO}_2$  即得图案,方法非常简单。杨万泰小组<sup>[75]</sup>光照两聚合物基底间的钛溶液,  $\text{TiO}_2$  优先沉积在疏水区(负相图案)随着时间的延长,图案逐渐向正相图案转化。

### 2.3 模板复制法

Whitesides 课题组开发的软刻蚀技术是基于弹性印章的非光刻技术,该技术是微接触印刷、复制微模塑、毛细管微模塑和溶剂辅助微模塑等的总称。在刻蚀有特定图案的硅表面浇铸聚二甲基硅氧烷橡胶(PDMS)时,通过加热固化将其剥离,这样硬质模板硅片上的图案就可以转移到橡胶表面上,从而形成具有高弹性的印章。利用弹性印章可以方便地进行图形转移,因而备受人们关注。

#### 2.3.1 复制微模塑

何平笙小组<sup>[76]</sup>将 PDMS 弹性印章带有微图纹的一面轻轻压在  $\text{TiO}_2$  溶胶上并施加一定的外力,70℃ 下凝胶,小心剥离印章,在基片表面就形成了复制有印章表面图纹的  $\text{TiO}_2$  凝胶微结构。谢永军小组<sup>[77]</sup>把 PDMS 四周固定密封,之后往 PDMS 与基底间充气,则印章膨胀形成弧状曲面,保持该种状态浸入  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  溶胶中,加热固化成型,图案成功转移到曲面  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  玻璃。杨培东等<sup>[78,79]</sup>把结构导向剂两亲三嵌段共聚物加入到无机物的溶胶中,结合复制微模塑,制得了微米级条纹,条纹又由纳米级规则有序图案构成。

#### 2.3.2 转移微模塑

将  $\text{TiO}_2$  溶胶滴在带有微图纹的 PDMS 印章表面,刮除表面多余的溶胶,小心把印章翻转过来,轻压在玻璃基片表面,加热固化,凝胶后小心剥离印章,在基片表面就形成了复制有印章表面微图纹的  $\text{TiO}_2$  微结构<sup>[76]</sup>。

#### 2.3.3 毛细管微模塑

杨培东等<sup>[78,79]</sup>将两端相通的 PDMS 印章压在干净的硅基底上,滴一滴 PS 微球于印章开孔的一端,毛细力即可把液滴吸进孔道中,待有机溶剂蒸发后,再滴一滴无机溶胶使其填充到 PS 微球的间隙中,最后煅烧除去聚合物便得到具有大孔隙结构的图案。

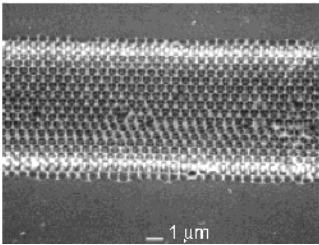


图 2 图案化多孔 TiO<sub>2</sub>膜的 SEM 照片<sup>[79]</sup>

Fig.2 SEM image of patterned macroporous titania, templated by 670nm polystyrene spheres<sup>[79]</sup>

2.3.4 微接触印刷

微接触印刷术是目前软刻蚀技术中使用最为广泛的方法。微接触印刷的过程是:将带有微图案的弹性印章蘸取一定的“墨水”(含 SAMs 分子的溶液)氮气吹干后压印在表面,保持一定的时间,接触部位的墨水便转移到基底上。

Bartz 等<sup>[80]</sup>在 Au 基底上先压印甲基烷基硫醇,再组装疏乙基-4-乙烯基苯乙醚,引发烯键聚合形成聚苯乙烯表面。TiO<sub>2</sub> 颗粒会同时沉积在两种 SAMs 表面上,但紫外光线可将醚键打断,使得该处的分子连同表面的 TiO<sub>2</sub> 可一同被有机溶剂去除,最后得到沉积在甲基表面的图案化薄膜。

Hammond 小组<sup>[81,82]</sup>在修饰过的基底表面压印聚合物“墨水”。该聚合物分子可以通过氢键与表面发生吸附使表面疏水,而未压印区为亲水。液相沉积法沉积 TiO<sub>2</sub> 时,TiO<sub>2</sub> 生长在亲水区。Sung-Suh 课题组结合微接触印刷和原子层沉积的方法在硅基底<sup>[83]</sup>和金基底<sup>[84]</sup>均制得了 TiO<sub>2</sub> 图案。

异丙醇<sup>[85]</sup>或聚合物<sup>[86]</sup>分散的 TiO<sub>2</sub> 颗粒可以直接作为“墨水”在表面压印获得图案。另外,当印章与基底接触时,墨水分子就会沿着印章凹陷部位的侧壁转移到基底表面,形成环状图案<sup>[87]</sup>(图 3)。

2.3.5 光-盖印印刷 (light stamping lithography)

将 PDMS 印章与洁净的基底接触,254nm 的紫外光从顶部照射,强紫外线的作用使得印章表面与基底键合,移去印章而一定厚度的具有图案结构 PDMS 留在了基底上,再采用原子层沉积 TiO<sub>2</sub> 于裸露的基底表面,最后刻蚀掉 PMDS 即得 TiO<sub>2</sub>

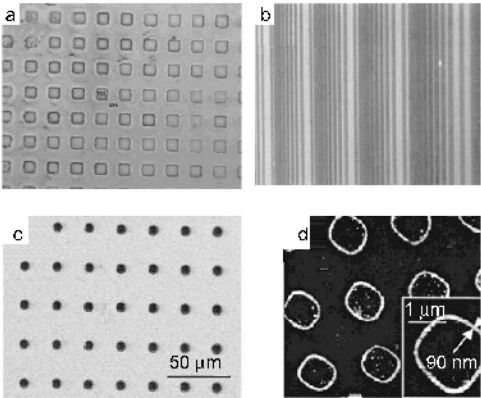


图 3 微接触印刷法制备的形貌为方格<sup>[85]</sup>、条纹<sup>[82]</sup>、圆点<sup>[86]</sup>、圆环<sup>[87]</sup>的图案化 TiO<sub>2</sub> 薄膜图片

Fig.3 Four images of patterned TiO<sub>2</sub> films with the shapes of gridding<sup>[85]</sup>, stripes<sup>[82]</sup>, dots<sup>[86]</sup> and circles<sup>[87]</sup> respectively

图案<sup>[88]</sup>。

通过硬质模板复制的弹性印章,可以重复多次使用,大大降低了成本,且可以在曲面上制备图案,弥补了光刻技术不足,将有更大的用武之地。

3 结束语

光刻技术仍是现在图案制备的主流技术,软刻蚀技术是其重要的补充,并在某些方面显示出其独有的特点;自组装和电化学等技术无需掩膜或印章的辅助,可直接制备图案,但发展时间短,需进一步探索。实验表明图案化的 TiO<sub>2</sub> 薄膜在光电池<sup>[81]</sup>、光催化<sup>[89]</sup>、微传感器<sup>[90]</sup>等领域有着较优异的性能,但离实际应用还有很大的距离。

寻找低成本、高效率和选择性好的图案化薄膜的制备方法一直是具有挑战性的课题。例如,3D 结构微电子器件的制作主要依靠层-层制备路线,但随着层数的增加成本成指数形式增长,所以开发廉价且能满足要求的方法尤为重要。几年来,我们实验室以廉价的无机钛盐为原料,将微接触印刷和光刻技术与表面组装技术相结合来制备 TiO<sub>2</sub> 图案,取得了一些有益的结果<sup>[74,91,61,92]</sup>。

随着学科交叉的不断深入,通过物理、化学、材料和电子等诸多领域科学家的共同努力,TiO<sub>2</sub> 薄膜的图案化手段也将会更加丰富。

参 考 文 献

[ 1 ] 沈家骢 (Shen J C), 超分子层状结构——组装与功能 (Structures of Layered Supramolecules :Assembling and Function ), 北京 :科学出版社 (Beijing : Science Press ), 2003. 199—202

- [ 2 ] Briceno G , Chang H Y , Sun X D , et al. Science , 1995 , 270 : 273—275
- [ 3 ] Clark R A , Hietpas P B , Ewing A G. Analytical Chemistry , 1997 , 69 : 259—263
- [ 4 ] Johnson T J , Ross D , Gaitan M , et al. Analytical Chemistry , 2001 , 73 : 3656—3661
- [ 5 ] Lee S S , Lin L Y , Wu M C. Applied Physics Letters , 1995 , 67 : 2135—2137
- [ 6 ] Pirrung M C. Angewandte Chemie International Edition , 2002 , 41 : 1277—1289
- [ 7 ] Song M I , Iwata K , Yamada M , et al. Analytical Chemistry , 1994 , 66 : 778—781
- [ 8 ] Chen X , Mao S S. Chemical Reviews , 2007 , 107 : 2891—2959
- [ 9 ] Geissler M , Xia Y N. Adv. Mater. , 2004 , 16 : 1249—1269
- [ 10 ] Xia Y N , Rogers J A , Paul K E , et al. Chem. Rev. , 1999 , 99 : 1823—1848
- [ 11 ] Huh C , Park S J. J. Vac. Sci. Technol. B , 2000 , 18 : 55—59
- [ 12 ] Rolandi M , Suez I , Dai H J , et al. Nano Lett. , 2004 , 4 : 889—893
- [ 13 ] Mitchell W J , Hu E L. Appl. Phys. Lett. , 1999 , 74 : 1916—1918
- [ 14 ] Mitchell W J , Hu E L. J. Vac. Sci. Technol. B , 1999 , 17 : 1622—1626
- [ 15 ] Wu C W , Aoki T , Kuwabara M. Nanotechnology , 2004 , 15 : 1886—1889
- [ 16 ] Kern P , Muller Y , Patscheider J , et al. J. Phys. Chem. B , 2006 , 110 : 23660—23668
- [ 17 ] Kern P , Widmer R , Gasser P , et al. J. Phys. Chem. C , 2007 , 111 : 13972—13980
- [ 18 ] Saifullah M S M , Subramanian K R V , Tapley E , et al. Nano Lett. , 2003 , 3 : 1587—1591
- [ 19 ] Gorbunov A A , Eichler H , Pompe W. Appl. Phys. Lett. , 1996 , 69 : 2816—2818
- [ 20 ] Gorbunov A A , Pompe W , Eichler H , et al. J. Am. Ceram. Soc. , 1997 , 80 : 1663—1667
- [ 21 ] Boyd D A , Greengard L , Brongersma M , et al. Nano Lett. , 2006 , 6 : 2592—2597
- [ 22 ] Watanabe T , Yoshimura M. Thin Solid Films , 2006 , 515 : 2696—2699
- [ 23 ] Sakata H , Chakraborty S , Yokoyama E , et al. Appl. Phys. Lett. , 2005 , 86 : art. no. 14104
- [ 24 ] Kim M , Kang B , Yang S Z , et al. Adv. Mater. , 2006 , 18 : 1622—1626
- [ 25 ] Passinger S , Saifullah M S M , Reinhardt C , et al. Adv. Mater. , 2007 , 19 : 1218—1221
- [ 26 ] Segawa H , Misawa H , Yano T , et al. Photon Processing in Microelectronics and Photonics V ( eds. Okada T , Arnold C , Meunier M , et al. ). San Jose : SPIE , 2006. 61060N
- [ 27 ] An X H , Meng G W , Wei Q , et al. J. Phys. Chem. B , 2006 , 110 : 222—226
- [ 28 ] Denis F A , Hanarp P , Sutherland D S , et al. Langmuir , 2004 , 20 : 9335—9339
- [ 29 ] Michel R , Reviakine I , Sutherland D , et al. Langmuir , 2002 , 18 : 8580—8586
- [ 30 ] Skupinski M , Sanz R , Jensen J. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. , Sect. B , 2007 , 257 : 777—781
- [ 31 ] Yang P D , Zhao D Y , Margolese D I , et al. Nature , 1998 , 396 : 152—155
- [ 32 ] Fisher A , Kuemmel M , Jarn M , et al. Small , 2006 , 2 : 569—574
- [ 33 ] Liu M X , Gan L H , Chen G , et al. Chinese Chem. Lett. , 2006 , 17 : 1085—1088
- [ 34 ] Nakanishi S , Tanaka T , Saji Y , et al. J. Phys. Chem. C , 2007 , 111 : 3934—3937
- [ 35 ] Chauvy P F , Madore C , Landolt D. Electrochem. Solid State Lett. , 1999 , 2 : 123—125
- [ 36 ] Michel R , Lussi J W , Csucs G , et al. Langmuir , 2002 , 18 : 3281—3287
- [ 37 ] Ozawa N , Yao T. Solid State Ionics , 2002 , 151 : 79—87
- [ 38 ] Ozawa N , Yabe H , Yao T. J. Am. Ceram. Soc. , 2003 , 86 : 1976—1978
- [ 39 ] Lee G J , Lee Y , Kim K R , et al. J. Korean Phys. Soc. , 2006 , 49 : S716—S720
- [ 40 ] Kanta A , Sedev R , Ralston J. Colloids Surf. A , 2007 , 292 : 1—7
- [ 41 ] Kanta A , Sedev R , Ralston J. Langmuir , 2005 , 21 : 5790—5794
- [ 42 ] Stevens N , Priest C I , Sedev R , et al. Langmuir , 2003 , 19 : 3272—3275
- [ 43 ] Zuruzi A S , MacDonald N C. Adv. Funct. Mater. , 2005 , 15 : 396—402
- [ 44 ] Kuo C Y , Lu S Y. J. Am. Ceram. Soc. , 2007 , 90 : 1956—1958
- [ 45 ] Voicu N E , Saifullah M S M , Subramanian K R V , et al. Soft Matter , 2007 , 3 : 554—557
- [ 46 ] Masuda Y , Seo W S , Koumoto K. Langmuir , 2001 , 17 : 4876—4880
- [ 47 ] Kang B C , Lee J H , Chae H Y , et al. J. Vac. Sci. Technol. B , 2003 , 21 : 1773—1776
- [ 48 ] Lee J P , Kim H K , Park C R , et al. J. Phys. Chem. B , 2003 , 107 : 8997—9002
- [ 49 ] Masuda Y , Sugiyama T , Lin H , et al. Thin Solid Films , 2001 , 382 : 153—157
- [ 50 ] Masuda Y , Jinbo Y , Yonezawa T , et al. Chem. Mater. , 2002 , 14 : 1236—1241
- [ 51 ] Koumoto K , Seo S , Sugiyama T , et al. Chem. Mater. , 1999 , 11 : 2305—2309
- [ 52 ] Gao Y F , Masuda Y , Koumoto K. Chem. Mater. , 2004 , 16 : 1062—1067
- [ 53 ] Masuda Y , Sugiyama T , Koumoto K. J. Mater. Chem. , 2002 , 12 : 2643—2647
- [ 54 ] Xiang J H , Masuda Y , Koumoto K. Adv. Mater. , 2004 , 16 : 1461—1464
- [ 55 ] Xiang J H , Zhu P X , Masuda Y , et al. Langmuir , 2004 , 20 : 3278—3283

[ 56 ] Masuda Y , Ieda S , Koumoto K. Langmuir , 2003 , 19 : 4415—4419

[ 57 ] Masuda Y , Seo W S , Koumoto K. Solid State Ionics , 2004 , 172 : 283—288

[ 58 ] Masuda Y , Saito N , Hoffmann R , et al. Sci. Technol. Adv. Mater. , 2003 , 4 : 461—467

[ 59 ] Collins R J , Shin H , DeGuire M R , et al. Appl. Phys. Lett. , 1996 , 69 : 860—862

[ 60 ] Akamatsu K , Kimura A , Matsubara H , et al. Langmuir 2005 , 21 : 8099—8102

[ 61 ] Liang S , Chen M , Xue Q , et al. J. Colloid Interface Sci. , 2007 , 311 : 194—202

[ 62 ] Park O H , Cheng J Y , Kim H S , et al. Appl. Phys. Lett. , 2007 , 90 : art. no. 33102

[ 63 ] Tohge N , Shinmou K , Minami I. J. Sol-Gel Sci. Technol. , 1994 , 2 : 581—582

[ 64 ] Tohge N , Shinmou K , Minami T. SPIE Sol-Gel Optics III , 1994 , 2288 : 589—598

[ 65 ] Tohge N , Zhao G , Chiba F. Thin Solid Films , 1999 , 351 : 85—90

[ 66 ] Imao T , Horiuchi T , Noma N , et al. J. Sol-Gel Sci. Technol. , 2006 , 39 : 119—122

[ 67 ] Imao T , Hazama D , Noma N , et al. J. Ceram. Soc. Jap. , 2006 , 114 : 238—240

[ 68 ] Segawa H , Adachi S , Arai Y , et al. J. Am. Ceram. Soc. , 2003 , 86 : 761—764

[ 69 ] Que W X , Hu X , Zhang Q Y. Chem. Phys. Lett. , 2003 , 369 : 354—360

[ 70 ] Segawa H , Tateishi K , Arai Y , et al. Thin Solid Films , 2004 , 466 : 48—53

[ 71 ] Kikuta K , Takagi K , Hirano S. J. Am. Ceram. Soc. , 1999 , 82 : 1569—1572

[ 72 ] Ohya T , Nakayama A , Ban T , et al. Bull. Chem. Soc. Jap. , 2003 , 76 : 429—435

[ 73 ] Zhang H , Lee Y Y , Leck K J , et al. Langmuir , 2007 , 23 : 4728—4731

[ 74 ] 管飞 ( Guan F ) , 陈森 ( Chen M ) , 张瑞 ( Zhang R )等. 高等学校化学报 ( Chem. J. Chin. Univ. ) , 2005 , 26 : 599—602

[ 75 ] Yang P , Yang M , Zou S L , et al. J. Am. Chem. Soc. , 2007 , 129 : 1541—1552

[ 76 ] 刘建平 ( Liu J P ) , 何平笙 ( He P S ). 化学物理学报 ( Chinese J. Chem. Phys. ) , 2004 , 17 : 215—218

[ 77 ] Zhao F , Xie Y , Xu S , et al. Tech. Phys. Lett. , 2006 , 32 : 232—237

[ 78 ] Yang P D , Deng T , Zhao D Y , et al. Science , 1998 , 282 : 2244—2246

[ 79 ] Yang P D , Rizvi A H , Messer B , et al. Adv. Mater. , 2001 , 13 : 427—431

[ 80 ] Bartz M , Terfort A , Knoll W , et al. Chem. Eur. J. , 2000 , 6 : 4149—4153

[ 81 ] Tokuhisa H , Hammond P T. Adv. Funct. Mater. , 2003 , 13 : 831—839

[ 82 ] Tokuhisa H , Hammond P T. Langmuir , 2004 , 20 : 1436—1441

[ 83 ] Park M H , Jang Y J , Sung-Suh H M , et al. Langmuir , 2004 , 20 : 2257—2260

[ 84 ] Seo E K , Lee J W , Sung-Suh H M , et al. Chem. Mater. , 2004 , 16 : 1878—1883

[ 85 ] Chen D , Gao Y F , Wang G , et al. J. Phys. Chem. C , 2007 , 111 : 13163—13169

[ 86 ] Wang M T , Braun H G , Meyer E. Chem. Mater. , 2002 , 14 : 4812—4818

[ 87 ] Cherniavskaya O , Adzic A , Knutson C , et al. Langmuir , 2002 , 18 : 7029—7034

[ 88 ] Park K S , Seo E K , Do Y R , et al. J. Am. Chem. Soc. , 2006 , 128 : 858—865

[ 89 ] Hattori A , Tokihisa Y , Tada H , et al. J. Sol-Gel Sci. Technol. , 2001 , 22 : 53—61

[ 90 ] Francioso L , Siciliano P. Nanotechnology , 2006 , 17 : 3761—3767

[ 91 ] Liang S , Chen M , Xue Q , et al. Thin Solid Films , 2008 , 516 : 3058—3061

[ 92 ] 张瑞 ( Zhang R ) , 陈森 ( Chen M ) , 薛群基 ( Xue Q J )等. 高等学校化学报 ( Chem. J. Chin. Univ. ) , 2005 , 26 : 939—941