

文章编号: 1000-324X(2005)01-0193-06

用光刻、软刻和氧化硅球晶体模板制备表面微结构

徐 键, 夏海平, 张约品, 章践立, 王金浩

(宁波大学信息科学与工程学院, 宁波 315211)

摘 要: 表面微结构的制备对获得超疏水性表面和改善生物医学材料性能具有重要意义. 为了制备微米、亚微米和纳米级表面微结构, 本文采用光刻 (photo-lithography) 和软刻技术 (soft lithography) 制备了微米尺寸长方体或圆柱体的阵列, 压印出变形长方体 (塔状) 或圆柱体 (圆盘状) 阵列的微结构表面; 采用单分散氧化硅球自集聚紧密堆积而成的胶体晶体为模板, 制备了亚微米 / 纳米尺寸网状微结构的表面. 用光学和扫描电子显微镜表征了所获得的表面微结构.

关 键 词: 微结构; 光刻; 软刻; 氧化硅球

中图分类号: TB383, O484 **文献标识码:** A

1 引言

材料表面润湿性能不只取决于材料的组成, 而且取决于材料表面的微结构. 要获得超疏水性的表面, 在使用疏水性材料的同时, 还需把光滑的表面制备成凹凸微结构或多孔表面^[1~4]. 作为另一重要应用, 是在生物医学材料表面制备凹凸微结构 (尺寸在 10nm~100 μ m 之间), 即对生物材料 (金属、陶瓷、聚合物材料) 进行表面改性, 以利于蛋白质和细胞的植入而增强材料功能^[5], 使生物材料适合生物系统环境的要求, 并更好地与生物组织相接合.

迄今为止, 人们已发展出多种技术可在表面上制备微米尺寸, 亚微米和纳米尺寸的微结构. 广泛应用于电子器件制造的光刻工艺 (photo-lithography) 可在平直表面上制备微米或亚微米尺寸的图案^[6], 这种工艺需要有昂贵的紫外光刻机或电子束光刻机, 且必须在超净室中工作. 近几年来, 软刻工艺 (soft-lithography) 引起了人们的注意^[7], 该工艺采用聚二甲基硅烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 等弹性体复制出微图案模板 (通常用光刻工艺制得) 的负版, 通过该弹性体图章压印而把模板上的微结构图案转移到材料表面上, 因此, 该工艺不需要一直使用光刻设备和超净室, 成本低, 速度快, 且可压印在非平直的表面上. Seekamp 等人^[8]采用这种方法印制有机玻璃 (PMMA) 和聚苯乙烯 (PS) 低折射率的光波导器件. 但是压印氧化硅基溶胶-凝胶来制备微结构表面的研究才刚起步, 特别是在生物材料表面改性方面.

由于光刻工艺在线宽分辨率上的限制且设备昂贵, 人们正在研究其它的技术来制备亚微米和纳米尺寸的微结构, 如采用纳米颗粒, 纳米线等作为模板^[9,10]. 近几年来人们发现把

收稿日期: 2003-12-04, 收到修改稿日期: 2004-03-08

基金项目: 浙江省教育厅资助课题 (2004231); 宁波大学人才基金 (2004014); 宁波市博士基金 (2004A610022)

作者简介: 徐 键 (1965-), 男, 博士, 讲师. E-mail: xujian@nbu.edu.cn.

单分散的氧化硅球紧密堆积成为面心立方晶体结构作为模板,用材料来填充晶体中球与球之间的间隙,除去模板后可得到以球形孔洞为单元的面心立方晶体结构,即三维有序排列的多孔材料^[11,12],这种模板方法也可用来制备纳米多孔表面^[13,14],我们实验室也尝试了用这种方法来制备表面的微结构.然而,制备上的多样性,导致了不同的结果.

本文探讨采用光刻、软刻技术和用单分散的氧化硅球晶体 (silica colloidal crystals) 为模板来制备微米、亚微米和纳米尺寸的表面微结构,并用光学和扫描电子显微镜来观察所制备的微结构表面形貌.

2 实验

(1) 采用光刻工艺制备表面微结构:为了制备厚膜 ($> 5\mu\text{m}$),采用 SU8-50 光刻胶或用其显影液 (developer) 稀释至 25%~90% 的溶液,使用旋转涂布 (spin-coating) 在硅片或玻璃基片上镀膜,旋转速度为 2000~3000r/min,持续时间为 30~60s. 在 95°C 下加热 20min 并冷却至室温后,使用安上带有微米尺寸方形或圆形小窗口罩板 (mask) 的 Carl-Zeiss 光刻机,对光刻胶薄膜进行曝光,曝光时间为 25~60s,曝光后在约 110°C 下热处理 60min,再用显影液冲洗,去掉未感光的部分,然后在 $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ 下热处理使材料稳定. 这样,就在基片上制备出微米尺寸的正或长方体,圆柱体阵列的微结构.

(2) 采用软刻工艺制备表面微结构:使用上述光刻所获得的样品作为模板,把与交联剂 (Sylgard 184) 均匀混合并澄清的 PDMS 液体倒在模子上,澄清后在 $80\sim 110^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中加热 1~4h,冷却至室温后小心地把模子从 PDMS 硅橡胶上剥离开,便获得了有微结构图案负版的 PDMS 图章. 再用图章压印在硅片或玻璃基片上的氧化硅溶胶-凝胶,放置在 38°C 的烘箱中干燥后取出小心剥离图章,即在基片上制备出氧化硅溶胶-凝胶微结构薄膜,这些样品在高温下 (500°C , 2h) 进一步烧结,获得氧化硅玻璃微结构表面.

(3) 采用氧化硅球胶体晶体为模板制备表面微结构:采用 Stober 方法^[15]合成了单分散的氧化硅球 (直径 $\sim 333\text{nm}$),把由超声波分散后的氧化硅球-水或乙醇胶体溶液倒入干净的塑料盒或烧杯中,直接蒸发溶剂引导氧化硅球自集聚 (self-assembly) 并形成紧密堆积结构,即获得模板-氧化硅球胶体晶体,把胶体晶体放在基板上,再滴加一小滴聚苯乙烯 (PS)-甲苯溶液在胶体晶体的边缘,由于毛细管现象,PS 溶液会渗入胶体晶体中球与球之间的空隙中,然后放入 38°C 的烘箱中干燥 4h 以上,再在马弗炉中 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 下热处理 2h,取出并用氢氟酸 (10%~15%HF) 腐蚀掉氧化硅球,用大量的去离子水冲洗,干燥后便可获得亚微米/纳米尺寸微结构的表面. 表面材料为聚苯乙烯.

对以上所制备的样品,采用光学显微镜和扫描电子显微镜 (Jeol JSM 840 型扫描电镜,工作电压为 5kV) 观察所制备的表面微结构形貌.

3 结果和讨论

光刻工艺是传统的微结构制备手段,先用感光胶在材料表面光刻微结构图案,用进行离子刻蚀或者湿化学腐蚀来获得表面微结构;此外,也可采用感光胶 (厚膜) 或者含有感光剂的溶胶-凝胶^[16]或聚合物材料光刻出微结构,如图 1 所示,这是采用 85%SU8-50 在玻璃基片上光刻出的 $40\mu\text{m}\times 40\mu\text{m}\times \sim 20\mu\text{m}$ 长方体的阵列. 图 2(a)、3(a) 为光刻出的长方体

($12\mu\text{m}\times 12\mu\text{m}\times \sim 25\mu\text{m}$, 90%SU8) 阵列或圆板 ($30\mu\text{m}\times 30\mu\text{m}\times \sim 8\mu\text{m}$, 50%SU8) 阵列的微结构模板的 SEM 照片. 这些表面微结构都可用于蛋白质或细胞的植入^[5]. 制备纳米尺寸这样的结构须采用电子束或极紫外光刻等.

在光刻工艺中, 如果采用刻蚀工艺或采用光敏感的 SiO_2 有机-无机复合溶胶-凝胶材料是可以制备 SiO_2 微结构薄膜的, 但光刻只能在平直面上进行, 并需要一些昂贵的设备. 软刻工艺则可避免以上问题. 图 2(b) 和图 3(b) 为 PDMS 图章在玻璃基片上压印 SiO_2 溶胶, 干燥并烧结而获得的 SiO_2 溶胶-凝胶玻璃的变形长方体阵列或圆板阵列的微结构 SEM 照片. 制备 PDMS 图章的模板结构如图 2(a)、3(a) 所示. 由于 SiO_2 溶胶转变成 SiO_2 干凝胶和玻璃在干燥和热处理后体积上有较大的收缩, 因此压印出的 SiO_2 溶胶-凝胶玻璃成为相对长方体来讲严重变形了的塔状体 (如图 2(b) 所示) 和相对圆板来讲也严重变形了的圆盘状体.

因此, 在使用软刻技术时, 为了要使制备出的微结构, 具有较好的保真度和重复性, 被压印的材料在整个工艺过程中体积收缩应当很小, 此外, 压印时压力不均匀也会导致材料变形. 针对具体的应用情况, 可选择聚合物、有机-无机复合材料或半干的凝胶等变形小的材料. 这种制备方法不只是可应用于生物医学材料的表面改性, 在提高制备的保真性和重复性的前提下并可应用于制备光电子器件.

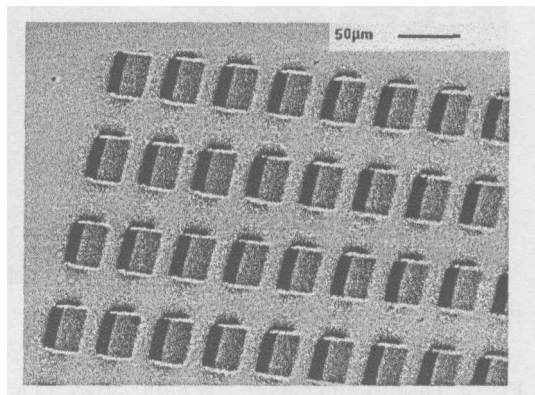


图 1 光刻工艺制备的玻璃基片上的方块 ($40\mu\text{m}\times 40\mu\text{m}\times \sim 20\mu\text{m}$) 阵列的 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of square plate ($40\mu\text{m}\times 40\mu\text{m}\times \sim 20\mu\text{m}$) array on a glass substrate, by UV photo-lithography

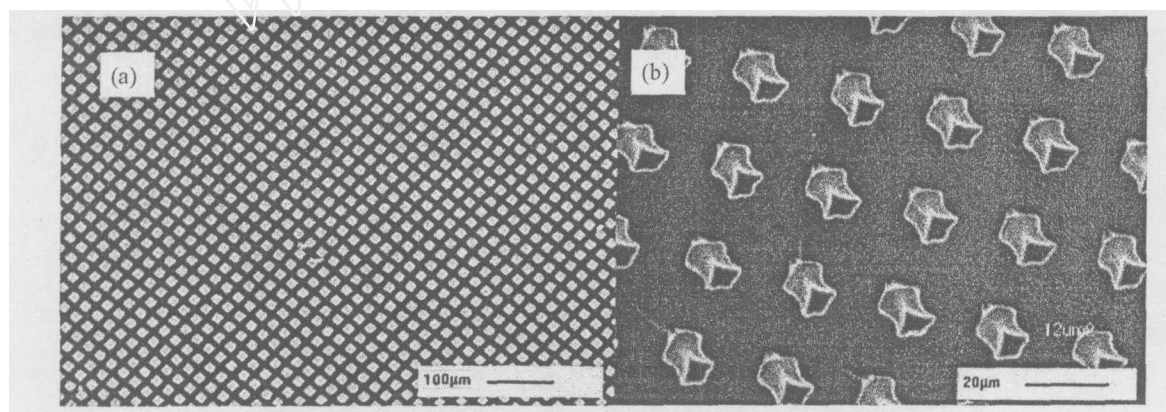


图 2 光刻工艺制备的长方体 ($12\mu\text{m}\times 12\mu\text{m}\times \sim 25\mu\text{m}$) 阵列 (a) 和软刻工艺制备的变形长方体的塔状氧化硅溶胶-凝胶阵列 (b)

Fig. 2 Square rod ($12\mu\text{m}\times 12\mu\text{m}\times \sim 25\mu\text{m}$) array on a silicon wafer by photo-lithography (a) and silica sol-gel square rod array on a glass substrate by soft-lithography (b)

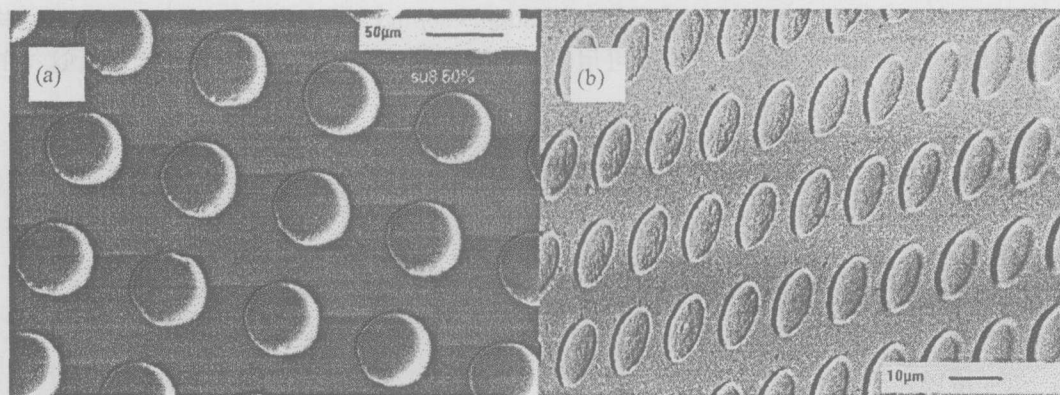


图 3 光刻工艺制备的圆板 ($30\mu\text{m}\times30\mu\text{m}\times\sim8\mu\text{m}$) 阵列 (a) 和软刻工艺制备的圆盘状氧化硅溶胶 - 凝胶阵列 (b)

Fig. 3 Disk ($30\mu\text{m}\times30\mu\text{m}\times\sim8\mu\text{m}$) array on a silicon wafer by photo-lithography (a) and disk array on a glass substrate by soft-lithography (b)

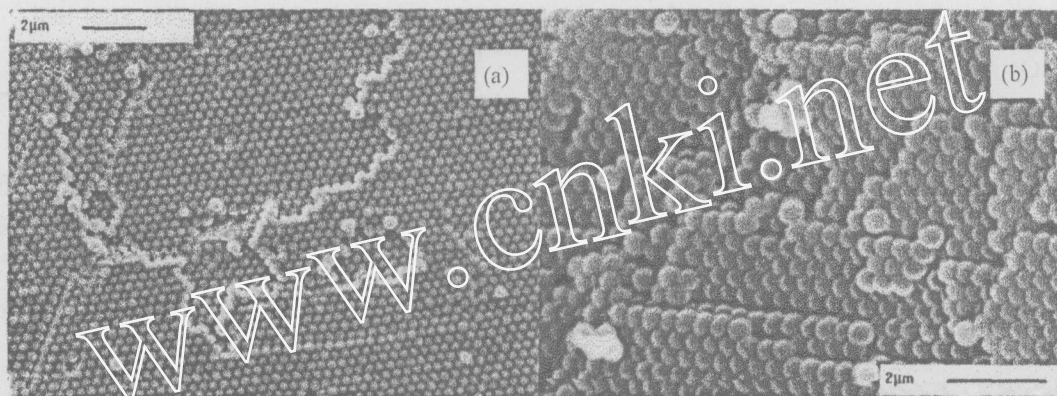


图 4 SiO_2 球胶体晶体的表面 (a) 和断面 (b) 的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of surface (a) and cross-section (b) of a silica colloidal crystal by self-assembly

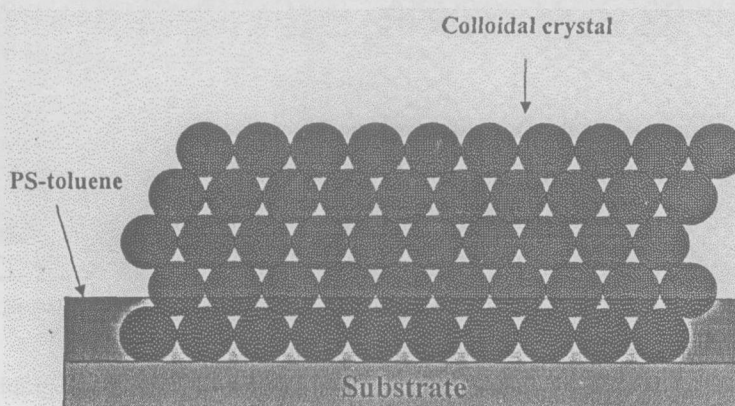


图 5 利用毛细管作用使聚苯乙烯 - 甲苯溶液渗入 SiO_2 胶体晶体中球与球之间空隙的示意图

Fig. 5 Schematic diagram of infiltration of PS-toluene solution into the gaps in the colloidal crystal by capillary force

由于光刻设备的分辨率限制和高成本, 我们尝试以 SiO_2 球为模板来制备亚微米 / 纳米尺寸孔隙的表面. 图 4 为 SiO_2 球 (直径 $\sim 333\text{nm}$) 自聚集紧密堆积而成的胶体晶体表面 a 和断面部分 b 的 SEM 照片. 以目前的技术, 可以合成制备单分散的, 直径从纳米到微米尺寸的 SiO_2 球或聚苯乙烯 (PS) 球, 通过自聚集过程把 SiO_2 球或 PS 球堆积成大面积的胶体晶体^[4]. 图 4(b) 显示了 SiO_2 胶体晶体是由氧化硅球紧密堆积而成的, 其晶体结构是六方紧密堆积结构 (h.c.p. 结构) 或是面心立方紧密堆积结构 (f.c.c. 结构), 但不论哪种结构, 其表面都是六方紧密堆积图案. 虽然大面积的胶体晶体常常有裂纹, 但生物材料表面的改性并不要求微结构非常的规整. 图 5 为以 SiO_2 胶体晶体为模板, 利用毛细管现象把聚苯乙烯-甲苯粘性溶液渗入胶体晶体毛细孔隙中的示意图.

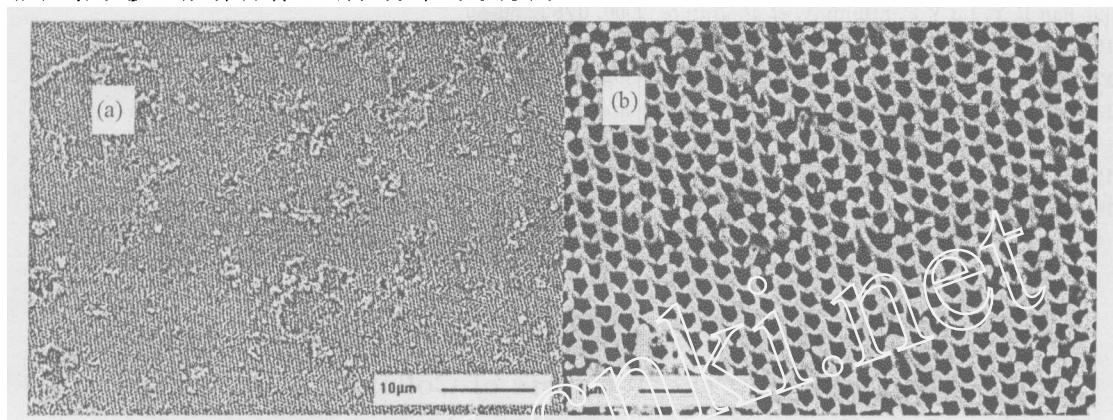


图 6 聚苯乙烯亚微米 / 纳米尺寸有序多孔表面的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of PS submicron/nano-scale ordered porous surfaces

图 6 为以 SiO_2 胶体晶体为模板制备出的有序多孔表面的 SEM 照片, 图 6(b) 是图 6(a) 中一小部分的放大. 从图 6(b) 可以看到, 所获得的表面是一个有序孔洞网状结构, 孔洞大小约 340nm , 与作为模板的 SiO_2 球径基本相同. 该表面还带有约 120nm 大小触头的手指状的突出物 (PS). 在这种表面中孔洞和手指状突出物 (PS) 的大小, 可通过采用不同直径的 SiO_2 球或者 PS 球来调控, 同时可通过改变球堆积的层数来调节多孔膜的厚度, 并可采用自集聚或其它方法使单分散的胶体球在非平直表面上紧密堆积, 形成胶体晶体膜来作为模板, 通过渗入有机聚合物或者无机溶胶-凝胶材料, 从而把以上网状的亚微米 / 纳米结构制备在生物材料的表面上以供蛋白质和细胞的植入. 因此, 该方法可以提供一个廉价的途径来对生物医学材料进行表面改性. 要评估以上所有微结构表面与蛋白质、细胞之间的作用还需要用石英晶体微天平, 振动光谱等手段进行研究.

4 结论

使用光刻、软刻工艺和氧化硅胶体晶体为模板进行表面微结构的制备. 使用 SU8-50 光刻胶, 用光刻工艺在玻璃基片上制备了微米尺寸的长方体、圆柱体阵列; 使用软刻工艺压印出变形的氧化硅溶胶-凝胶长方体和圆柱体, 即为变形的塔状体和圆盘状体阵列; 使用氧化硅球自集聚紧密堆积的胶体晶体模板制备出带有约 120nm 大小手指状突出物的有序多孔 (孔径约 333nm) 阵列的表面. 这些制备方法对生物医学材料表面改性提供了途径.

参考文献

- [1] Lenz P. *Adv. Mater.*, 1999, **11** (18): 1531-1534.
- [2] Law B M. *Progress in Surface Sci.*, 2001, **66**: 159-216.
- [3] Nakajima A, Abe K, Hashimoto K, *et al.* *Thin Solid Films*, 2000, **376**: 140-143.
- [4] Xia Y N, Qin D, Yin Y. *Current Opinion in Colloid & Interface Sci.*, 2001, **6**: 54-64.
- [5] Kasemo B, Gold J. *Adv. in Dental Res.*, 1999, **13**: 7-20.
- [6] Gold J, Nilsson B, Kasemo B. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1995, **13**: 2638.
- [7] Xia Y N, Whitesides G M. *An. Rev. Mater. Sci.*, 1998, **28**: 153-184.
- [8] Seekamp J, Zankovych S, Helfer A H, *et al.* *Nanotechnology*, 2002, **13**: 581-586.
- [9] Fan H Y, Lu Y F, Stump A, *et al.* *Nature*, 2000, **6782**: 56-60.
- [10] Wood M A, Riehle M, Wilkinson C D W, *Nanotechnology*, 2002, **13**: 605-609.
- [12] Stein A, Schroden R C. *Current Opinion in Solid State & Mater. Sci.*, 2001, **5**: 553-564.
- [13] Schroden R C, Al-Daous M, Stein A. *Chem. Mater.*, 2001, **13** (9): 2945-2950.
- [14] Gu Z Z, Kubo S, Fujishima A, *et al.* *Appl. Phys. A*, 2002, **74** (1): 127-129.
- [15] Chen X, Chen Z, Fu N, *et al.* *Adv. Mater.*, 2003, **15**: 1413-1417.
- [16] McComb D W, Treble B M, Smith C J, *et al.* *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**: 142-148.
- [17] Xu J, Aubonnet S, Barry H F, *et al.* *Mater. Lett.*, 2003, **57**: 4276-4281.

Micro/Nano-structured Surfaces Prepared by Photolithography, Soft-lithography and the Template of Colloidal Silica Spheres

XU Jian, XIA Hai-Ping, ZHANG Yue-Pin, ZHANG Jian-Li, WANG Jin-Hao

(Laboratory of Opto-Electronic Materials, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: The preparation of the micro/nano-structured surfaces is important for wetting study of material surfaces and application of biomaterials, in order to obtain super-hydrophobicity or meet well the requirement of the biological environments. In the present work, preparation of micron and sub-micron/nano-scale structured surfaces was studied. Micro-scale square or round structures on the surfaces were prepared by photo-lithography; the distorted square or round structures such as tower-shape and disc-shape structures were imprinted by soft-lithography; the sub-micron/nano-scale net structured surfaces were prepared by using self-assembled silica colloidal crystals as the template and infiltration of polystyrene-toluene solution in the crystals. The surface features of the samples were investigated by optical and scanning electron microscopy (SEM).

Key words surface; micro/nano-structure; photo-lithography; soft-lithography; silica sphere; template