

TiO₂ 微图纹结构的制作*

刘建平, 何平笙**

(中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

摘要: 用软刻蚀技术中具有代表性的方法——微模塑法和转移微模塑法, 在普通光学玻璃表面成功制备出 TiO₂ 微阵列结构. 首先, 以钛酸四丁酯为前驱物, 通过溶胶-凝胶法合成出 TiO₂ 溶胶, 然后用表面带有微图纹的有机硅橡胶 PDMS 作为弹性印章分别对所制得的 TiO₂ 溶胶进行微模塑及转移微模塑加工. 在 70℃ 下溶胶凝胶, 进而让凝胶材料在 550℃ 下焙烧 2 h 得到 TiO₂ 微结构. 用光学显微镜对所得到的微结构进行了显微观察, 显微照片显示, 微模塑法和转移微模塑法在制备材料微结构方面复制精细度和重复率都比较令人满意. 同时, 还初步探讨了影响最终图纹复制效果的凝胶温度、外加压力及模板等因素.

关键词: 软刻蚀; 微模塑; 转移微模塑; 二氧化钛

中图分类号: O631 文献标识码: A

Fabrication of TiO₂ Microstructure*

Liu Jianping, He Pingsheng**

(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract The representative soft lithographic techniques are used, which are micromolding and microtransfer molding methods to fabricate the micro array patterned titanium dioxide on glass substrates. Firstly titanium dioxide sol was synthesized by sol-gel method using tetrabutyl titanate as the precursor, then the pre-patterned poly(dimethylsiloxane) elastomeric stamp was used to mold the TiO₂ sol on glass substrate by micromolding and microtransfer molding methods, micro patterned TiO₂ sol was gelled at 70℃ with 0.5 N pressure applied on the PDMS stamp, further heat treatment of TiO₂ gel by annealing at 550℃ for 2 h produced the TiO₂ microstructure. The TiO₂ microstructure was observed by the optical microscope and the optical micrographs demonstrated the satisfactory yield and fidelity of pattern transfer by micromolding method and microtransfer method. The effect of gel temperature, the pressure applied on the PDMS stamp and the silicone mold on the fidelity and yield of TiO₂ microstructure are discussed.

Key words Soft lithography, Micromolding, Microtransfer molding, Titanium dioxide

1 引言

近年来, 大量微细加工的研究都是围绕着软刻蚀 (Soft lithography) 来展开的, 并由此把软刻蚀方法拓展为包括微模塑 (Replica Molding)、转移微模塑 (Microtransfer Molding)、微接触印刷 (Microcontact Printing)、毛细微模塑 (Micromolding in Capillaries)、

溶剂辅助微模塑 (Solvent-assisted Micromolding) 等多种技术^[1-4]. 另一方面, 二氧化钛 (TiO₂) 是近年来研究得比较多的一种功能材料, 在 TiO₂ 薄膜或粉体的制备及与之相关的光催化性能的研究开发上已有很多工作^[5,6], 但未见 TiO₂ 微图纹结构的制作. 而且 TiO₂ 在改变基材浸润性方面有特殊的功能^[7], 它可以把超亲油的表面变为超亲水的表面^[8]. 这样

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20174038).

** Corresponding author, E-mail: hpsm@ustc.edu.cn Received 17 February 2003; in final form 30 April 2003.

在微反应器的研究中可以用它来制备亲水亲油相间的阵列微反应器^[9]. 这里, 关键是如何得到 TiO_2 在基片上的微结构. 我们用软刻蚀技术中具有代表性的方法——微模塑法和转移微模塑法在普通光学玻璃表面制备 TiO_2 微结构.

2 实 验

2.1 试剂与仪器

有机硅橡胶(PDMS)为美国 Dow Corning 公司产的双组份 Sylgard 184; 钛酸四丁酯($\text{Ti}(\text{OBu})_4$), 无水乙醇、浓盐酸、乙二醇胺均为国产分析纯试剂.

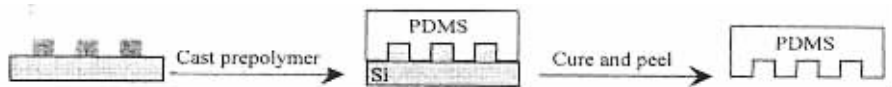


图 1 PDMS 弹性印章制作示意图

Fig. 1 Schematic procedure describing the preparation of PDMS stamp

2.3 溶胶的制备

以钛酸四丁酯为前驱物制备 TiO_2 溶胶, 其中钛酸四丁酯、无水乙醇、盐酸、蒸馏水的比例为 1:9:0.25:1. 先把 2/3 的无水乙醇与钛酸四丁酯充分混合, 加入几滴乙二醇胺作缓释剂, 混合 30 min; 小心缓慢滴加剩余 1/3 无水乙醇和盐酸及蒸馏水组成的溶液, 剧烈搅拌. 滴加完毕, 继续在 50℃ 水解 3 h, 得到黄色透明溶胶, 密封存放待用.

2.4 基片的清洗

普通的光学显微镜载玻片用由磷酸钠、碳酸钠、氢氧化钠和普通洗涤剂配制而成的脱脂剂进行脱脂处理, 然后用蒸馏水洗净, 再用由浓硫酸与双氧水按 7:3 比例混合的洗液浸泡一段时间, 蒸馏水洗净, 存于蒸馏水中待用.

2.5 微模塑法制备 TiO_2 微结构

在玻璃基片上滴上一滴 TiO_2 溶胶, 将 PDMS 弹性印章带有微图纹的一面轻轻压在 TiO_2 溶胶上, 排除两者之间的空气, 在印章上施加 0.5 N 左右的外力, 70℃ 下凝胶(图 2a). 凝胶过程完成后, 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 TiO_2 凝胶微结构.

2.6 转移微模塑法制备 TiO_2 微图纹结构

在 PDMS 印章带有微图纹的表面滴上 TiO_2 溶胶, 用另一块洁净的硅橡胶刮除印章表面多余的 TiO_2 溶胶, 小心把印章翻转过来, 轻压在玻璃基片表面, 保持印章与玻璃表面的完全紧密接触, 在印章

带有微图纹的硅片模板由清华大学微电子研究所刻制. TiO_2 微结构用带 CCD 摄像装置的光学显微镜(GALEM/CTV, 南京江南光电股份集团生产)观察和照像.

2.2 弹性印章的制备

按 10:1 的比例充分混合 Sylgard 184 的预聚物与固化剂, 减压抽真空除气泡后, 把混合物浇铸在模板的图纹上, 烘箱中 60℃ 下固化 3 h, 固化完全后, 小心地把 PDMS 从模板上剥离下来, 得到表面复制有精细图纹的弹性印章(图 1).

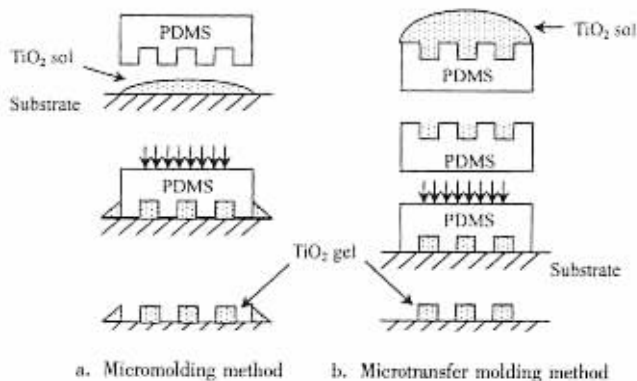


图 2 TiO_2 微图纹结构的制备示意图

Fig. 2 Schematic outline of the molding method used to fabricate TiO_2 microstructures

上面加上约 0.5 N 的压力, 于 70℃ 下让溶胶凝胶(图 2b). 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 TiO_2 微结构.

3 结果与讨论

3.1 模塑法的工艺特点

图 3 A、C 是微模塑法制备出的 TiO_2 凝胶圆点状与方格状显微镜照片. 由图可见, 微图纹复制的产率与精度都比较高. 当我们把凝胶在 550℃ 焙烧 2 h 后(图 3 B、D), 得到的 TiO_2 微结构没见明显的收缩, 而收缩现象在溶胶-凝胶法制备材料的过程中极易出现. 此外, 这里每个 TiO_2 微图纹是相互分隔的独立结构, 也使得开裂得以避免. 转移微模塑制备的

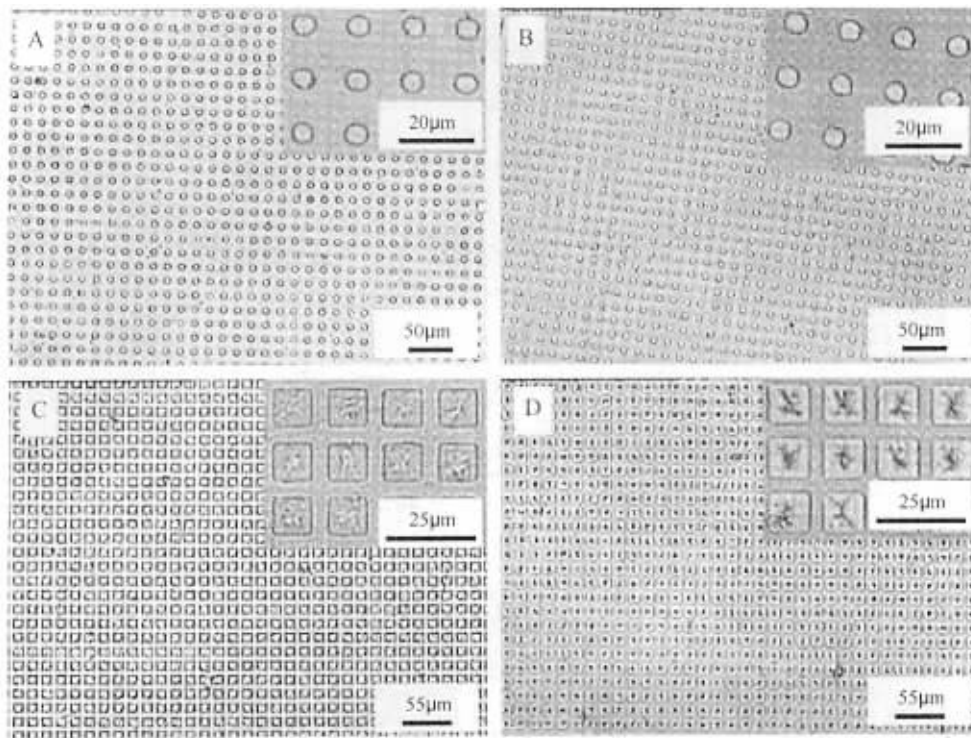


图3 微模塑法制备的 TiO₂ 微结构的光学显微镜照片

- A. 焙烧前 TiO₂ 凝胶圆点状图纹照片 ; B. 550°C 下焙烧 2 h 后 TiO₂ 圆点状微结构 ;
 C. 焙烧前 TiO₂ 凝胶方块状微图纹照片 ; D. 550°C 下焙烧 2 h 后 TiO₂ 方块状微结构.

Fig.3 Microscope images of TiO₂ microstructure fabricated by micromolding method

- A. images of TiO₂ gel dot patterns before annealing ; B. images of TiO₂ dot microstructure after treatment at 550°C for 2 h ;
 C. images of TiO₂ gel square patterns before annealing ; D. images of TiO₂ square microstructure after treatment at 550°C for 2 h.

微图纹也是一样(图4),这两种方法都得到了很高精度的 TiO₂ 微图纹结构.

当然,我们更看重于模塑法在制备分离微区方面的潜在应用.最近的研究结果表明,TiO₂膜能够改变基片表面的浸润性^[7,8],基于这一点,我们可以利用与上述图纹相反的微结构,即方块或圆点区域是由 TiO₂膜围起来,这样必然在表面形成一个由不同浸润区形成的微结构.当具有这样微结构的基片浸埋到与基片浸润性质相近的反应溶液中并拉出,就会在方块或圆点上带上反应液,从而组成一个阵列状的微型反应器.这样的反应器在微量反应和微聚合反应研究中有很大的应用前景.

3.2 温度对 TiO₂ 微结构精细度的影响

这里的温度包括模塑时的温度与凝胶焙烧温度.溶胶-凝胶法中采用了大量有机溶剂制备无机物,而模塑技术中的关键材料——弹性印章也是有机硅橡胶,所以在印章压制溶胶成型过程中会产生弹性印章的溶胀,使印章的复制精度变坏.为此,我

们提高了凝胶过程的温度,由室温升高到 70°C,试验结果表明,尽管温度升高,弹性印章仍有溶胀,但升温对凝胶速度的提高比弹性印章溶胀速度提高得更多.当然,最好还是在整个过程中不用有机溶剂.譬如,在我们制备 SiO₂ 的微图纹结构过程中,就采用了一种无溶剂溶胶-凝胶法来避免这个溶胀问题,有关结果将另做报道.

为除去凝胶后残存的有机小分子与水,样品在马弗炉中 550°C 焙烧 2 h.从上面显微镜照片已经知道,焙烧前后,图纹的尺寸没有明显的改变,这对复制精度来说是非常重要的.

3.3 影响 TiO₂ 微结构精细度的其他因素

软刻蚀技术中影响最终产品微结构精度首先要取决于模板的图纹精细度,因为最终的图纹来自于弹性印章,而弹性印章又是从模板中浇铸剥离而得,我们所使用的模板由 X 射线刻制,图纹的精度由其决定.

另外,在模塑时印章上的压力也对图纹的精度

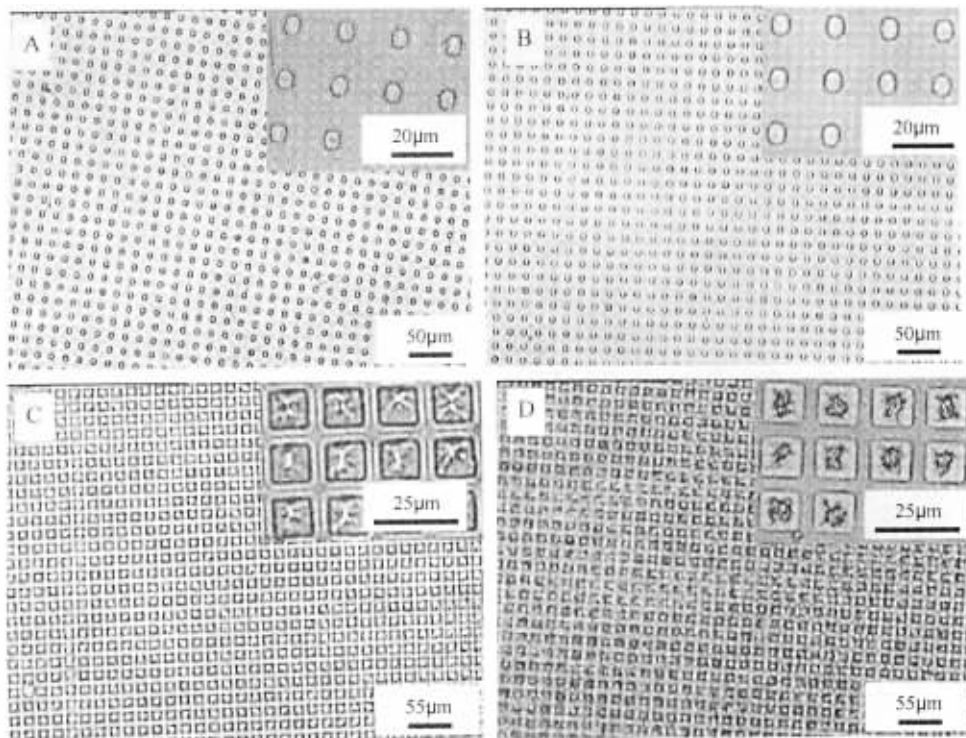


图 4 转移微模塑法制备的 TiO_2 微图纹结构的光学显微镜照片

- A. 焙烧前 TiO_2 凝胶圆点状微图纹照片; B. 550°C 下焙烧 2 h 后 TiO_2 圆点状微图纹结构;
C. 焙烧前 TiO_2 凝胶方块状微图纹照片; D. 550°C 下焙烧 2 h 后 TiO_2 方块状微图纹结构.

Fig. 4 Microscope images of TiO_2 microstructure fabricated by microtransfer molding method

- A. Images of TiO_2 gel dot patterns before annealing; B. Images of TiO_2 dot microstructure after treatment at 550°C for 2 h;
C. Images of TiO_2 gel square patterns before annealing; D. Images of TiO_2 square microstructure after treatment at 550°C for 2 h.

有很大的影响. 如果不施加压力或压力施加的太小, 印章容易移动, 也就无法复制图纹或图纹复制不准确, 而施加太大的压力, 会发生塌陷, 也就是使印章发生变形, 图纹也就没有复制的意义了. 试验结果表明, 约 0.5 N 的压力能很好的保持复制稳定性.

4 结论

本工作首先采用溶胶-凝胶法合成出 TiO_2 溶胶, 并利用微模塑与转移微模塑技术在普通的光学玻璃基片表面成功制作出 TiO_2 微结构, 而且凝胶微图纹在焙烧前后的尺寸并没有发生明显的改变.

参考文献

[1] Xia Younan, Rogers John A, Paul Kateri E, *et al.* *Chem. Rev.*, 1999, **99**:1823

[2] Xia Younan, Whitesides George M. *Angew. Chem Int. Ed.*, 1998, **37**:550
[3] Pan Lijia (潘力佳), He Pingsheng (何平笙). *Microfabrication Technology* (微细加工技术), 2000, **2**:1
[4] Pan Lijia (潘力佳), He Pingsheng (何平笙). *Chemistry* (化学通报), 2000, **63**:12
[5] Vorotilov K A, Orlova E V, Petrovsky V I. *Thin Solid Films.*, 1992, **207**:180
[6] Machida M, Norimoto K, Watanabe T, *et al.* *J. Mater. Sci.*, 1999, **34**:2569
[7] Wang Rong, Hashimoto Kazuhito, Fujishima Akira, *et al.* *Nature*, 1997, **388**:431
[8] Tadanaga Kiyoharu, Morinaga Junichi, Minami Tsutomu. *J. Sol-gel Sci. & Tech.*, 2000, **19**:211
[9] Liu Jianping (刘建平), Liu Li (刘莉), He Pingsheng (何平笙). *Chemistry* (化学通报), 2002, **65**:758