

静电场诱导光刻技术实现曲面光栅结构的制备^①

李和福 赵楠 田存伟 冯振豹 于会山 王文军

(聊城大学 物理科学与信息工程学院、山东省光通信科学与技术重点实验室, 山东 聊城 252059)

摘要 利用软光刻技术在凸面基底上制备了光栅结构. 以此凸面基底上制备的光栅结构作为模板, 利用静电场诱导光刻技术实现了凹面基底上光栅结构的制备. 光栅模板结构的高度为 $5.3\ \mu\text{m}$, 线宽是 $6.25\ \mu\text{m}$, 高宽比达到 $0.85:1$. 诱导成形光栅结构的高度为 $42\ \mu\text{m}$, 线宽是 $13.35\ \mu\text{m}$, 高宽比高于 $3:1$. 结果表明借助静电场诱导光刻技术可以在曲面基底上利用小高宽比的微结构模板制备出大高宽比的微结构.

关键词 软光刻技术; 静电场诱导光刻技术; 光栅结构; 大高宽比; 曲面基底

中图分类号 O439

文献标识码 A

0 引言

随着纳米技术的发展以及对电子器件、光学器件、生物芯片等微小型化的要求不断提高的背景下, 纳米加工技术越来越多地引起人们的关注. 静电场诱导光刻技术^[1]作为一种非常有前景的绿色纳米加工技术, 因其具有设备简单、加工成本低、分辨率高、可精准设计和可控加工、一步成型等优点, 已经在高密度存储器件、超疏水材料、超精细纳米结构、拉曼基底等领域得到了广泛应用^[2-5].

静电场诱导光刻技术利用微结构化模板产生的空间调制电场实现对聚合物薄膜流变成形的定向驱动, 通过聚合物薄膜的受限生长实现对微结构模板的精确复制, 从而制备出规则有序的周期性微纳米结构. 在微纳米结构的制备过程中, 聚合物不与模板接触, 从而避免了接触式图案化技术存在的留膜问题, 也减小了脱模过程中对模板微结构以及诱导成形微结构的损伤. 当前对静电场诱导光刻技术的研究主要集中在平面基底上^[6-12], 利用结构化模板在聚合物薄膜表面成功制备出具有高保真度的成形结构. 另外, 为了实时地观察液膜的动态演化过程, 仿真模拟^[13-18]很好地实现了对空间调制电场作用下液膜演化的动态追踪. 然而目前对曲面基底上的研究很少^[19], 极大地限制了其在曲面基底上的推广应用.

为此, 本文开展了在曲面基底上利用静电场诱导光刻技术制备微结构的研究工作. 首先利用传统的软光刻技术^[20, 21]在曲面基底上制备了均匀有序的光栅结构. 然后以该结构作为模板, 利用静电场诱导光刻技术实现了曲面基底上大高宽比光栅结构的制备.

1 曲面基底上电场诱导微结构成形原理

聚合物薄膜在曲面基底上的失稳机制与其在平面基底上的失稳机制有很大的不同. 在平面基底上, 电场力需要克服液膜表面张力的影响, 而在聚合物薄膜表面形成柱状结构、空洞结构、或者周期性微纳米结构. 然而, 对于曲面基底上的液膜, 除了电场力会引起液膜的失稳外, 基底曲率同样起不稳定性作用. 即使没有外电场, 当径向曲率力能够完全克服起稳定性作用的平面曲率力时, 也能够液膜表面自发形成液柱状结构. 值得关注的是, 在外电场的作用下, 静电场诱导光刻技术可以便捷调控微纳米结构的形貌, 正如液

① 收稿日期: 2018-04-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(61775089); 山东省自然科学基金项目(ZR2016FQ05); 山东省重点实验室产业联盟基金(SDKL2016038); 聊城大学博士启动基金项目(318051542)资助

通讯作者: 李和福, 男, 汉族, 博士, 讲师, 研究方向: 有机电子学, E-mail: lihefu_2009@163.com.

膜在平面基底上的情况.

1.1 曲面基底上静电压强

在曲面基底上,气液界面处的静电场力是聚合物薄膜失稳的主要驱动力.且该力沿界面法向方向指向空气一侧.图1所示为曲面基底上静电场诱导微结构成形示意图.在圆柱基底和同心外壳电极上施加恒定电压 ψ , R 表示圆柱基底的曲率半径, h_0 为初始时刻液膜的厚度, d 表示上下极板的间距.假定电场是无旋场,且空气/液膜界面处没有自由电荷.此外电磁效应的特征时间尺度远远小于流动时间特征尺度.因此曲面基底上电场的控制方程可以表示为^[22]

$$\nabla \cdot E_i = 0, \quad (1)$$

$$\nabla \times E_i = 0, \quad (2)$$

其中 $i=1$ 表示液膜, $i=2$ 表示空气.

将空间电场写成势函数 ψ_i 的形式

$$E_i = -\nabla \psi_i. \quad (3)$$

进而可以得到空间电场的拉普拉斯方程

$$\nabla^2 \psi_i = 0. \quad (4)$$

为了求得空间电势的大小,需要根据以下边界条件:(1)在圆柱基底和液膜分界面处($r=R$): $\psi_1 = 0$;(2)在空气和外壳电极分界面处($r=R+d$): $\psi_2 = \psi$;(3)电场 E 的法向分量和切向分量在空气/液膜界面处($r=R+h$)分别为

$$\epsilon_0 E_2 \cdot n = \epsilon_0 \epsilon E_1 \cdot n, \quad (5)$$

$$E_1 \cdot t = E_2 \cdot t, \quad (6)$$

这里 ϵ_0 是真空中介电常数, ϵ 是液膜的介电常数, n 和 t 分别是气液界面处表面的单位法向分量和切向分量.薄膜表面平整时,电势的控制方程为

$$(1/r)d[r(\psi_1^0)]/dr = 0, \quad (7)$$

其解为

$$\psi_1^0 = A_{1i} \ln(r) + A_{2i}. \quad (8)$$

常量 A_{1i} 和 A_{2i} 可利用如下边界条件求解:(1)在基底和液膜界面($r=R$): $\psi_1^0 = 0$;(2)在气液界面处($r=R+h_0$): $\psi_1^0 = \psi_2^0$ 和 $\epsilon(\partial\psi_1^0/\partial r) = \partial\psi_2^0/\partial r$;(3)在气体和上极板的界面处($r=d$): $\psi_2^0 = \psi$.在边界条件的帮助下求解电势方程(7),可以得到基本态的电势为

$$\psi_1^0 = \frac{\psi(\ln[r/R_0] + \epsilon \ln[R_0/d])}{(\ln[R/R_0] + \epsilon \ln[R_0/d])}, \quad (9)$$

$$\psi_2^0 = \frac{\psi \epsilon \ln[r/d]}{\ln[R/R_0] + (\epsilon \ln[R_0/d])}, \quad (10)$$

这里 R_0 是薄膜处于稳定时,圆柱曲率半径和膜厚之和为 $R+h_0$.

当液膜表面存在扰动时,电场的控制方程和边界条件通过利用正则模式分析进行线性化处理

$$\psi_i = \psi_i^0 + \tilde{\psi} e^{\omega t + ikz}, \quad (11)$$

这里 $\tilde{\psi}$ 是扰动电势, ω 和 k 分别是线性增长率系数以及扰动的波数.

因此,可以得到静电场在气液界面处产生的静电压强

$$\pi = -\frac{\epsilon_0}{2} \left[\epsilon \left(\frac{\partial \psi_1}{\partial r} \right)^2 - \left(\frac{\partial \psi_2}{\partial r} \right)^2 \right]. \quad (12)$$

1.2 曲面基底上液膜动力学分析

位于圆柱基底表面的聚合物薄膜,假设其为不可压缩的、牛顿型的理想电介质.因厚度很薄,在流体动力学方程中可将惯性项忽略.在润滑近似条件下,液膜沿着轴向 z 和径向 r 的动量方程可以分别表示为

$$-\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\mu}{r} \left[\frac{\partial(r(\partial v_z / \partial r))}{\partial r} \right] = 0, \quad (13)$$

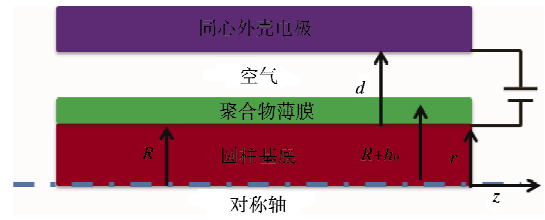


图1 曲面基底上静电场诱导微结构成形示意图

$$-\frac{\partial P}{\partial r} = 0, \quad (14)$$

其中 P 表示液膜中的压强, μ 和 v_z 分别代表聚合物的动力粘度和速度的 z 分量.

气液界面处的动力学边界条件为

$$\frac{\partial h}{\partial t} + v_z \frac{\partial h}{\partial z} = v_r, \quad (15)$$

其中 h 表示液膜的厚度, t 和 v_r 分别代表时间和速度的 r 分量.

可以得到气液界面随时间的演化方程

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{P_z}{\mu} \left(\frac{5R_c^3}{18} - \frac{R_c R^2}{2} - \frac{R_c^3}{3} \ln \left[\frac{R_c}{R} \right] \right) \right] + \frac{P_{zz}}{4\mu} \left(-\frac{13R_c^3}{36} + R_c R^2 + \frac{R^4}{4R_c} + \frac{R_c^3}{3} + \frac{R_c^3}{3} \ln \left[\frac{R_c}{R} \right] \right) = 0, \quad (16)$$

这里 $R_c = R + h$, 其中 h 是扰动后聚合物薄膜的厚度, R 是圆柱的半径. P_z 和 P_{zz} 分别是压强 P 对坐标 z 的一阶偏导数和二阶偏导数. 压强 P 可以通过法向应力平衡条件得到

$$\begin{aligned} P &= P_0 + P_{Lap} + P_d + P_{dis} \\ &= P_0 - \gamma \left(\frac{\partial^2 h}{\partial z^2} - \frac{1}{R_c} \right) + \frac{\epsilon_0 \epsilon (\epsilon - 1) U^2}{2(R_c)^2 (\ln[R_c/R] + \epsilon \ln[d/R_c])^2} + \frac{A}{6\pi h^3} + \frac{3B}{(d - R_c)^4}, \end{aligned} \quad (17)$$

其中 P_0 表示大气压强, P_{Lap} 表示拉普拉斯压强, P_d 表示静电压强, P_{dis} 表示分离压, γ 表示表面张力系数, ϵ_0 和 ϵ 分别表示真空的介电常数和薄膜的介电常数. U 表示电压. A 和 B 分别代表哈梅克常数和伯恩排斥系数. 曲面基底上静电场诱导过程中, 由于结构化电极产生的空间调制电场, 薄膜表面的静电场力分布不均匀, 产生的压强梯度使得流体向模板凸起下方流动, 进而使得液膜局部的厚度增加.

因此, 忽略大气压强和范德瓦尔斯作用力, 当起不稳定性作用的静电场力和径向曲率力强于起稳定性作用的平面曲率表面张力时, 聚合物薄膜在曲面基底上会形成不同形貌的图案. 这为曲面基底上微纳米结构的制备开辟了新的路径. 在线性稳定性分析和非线性模拟的帮助下, Kishore V A 等人揭示了液膜失稳的临界条件, 同时在圆柱表面得到了脊状结构或者液珠等不同形貌特征^[22]. 研究表明, 通过优化电压大小、圆柱半径、以及薄膜厚度能够得到形貌尺寸从几百纳米到几十微米变化的微纳米结构. 这些理论结果表明可以应用静电场诱导光刻技术在曲面基底制备微图案.

2 工艺步骤及结果分析

2.1 平面基底上光栅结构的制备

首先对平面玻璃基底依次用丙酮、乙醇、去离子水进行超声处理, 每次处理时间为 15 min. 将清洗好的玻璃基底用氮气吹干, 然后放置在数字精密热板上使其温度达到 90℃, 加热半小时, 以彻底去除基底表面上残留的水分子或者有机溶剂. 随后将干燥后的玻璃基底放置在台式匀胶机上, 然后滴加适量的光刻胶 AZ9260, 转速依次设置为 500 转 10 s, 1 000 转 40 s, 500 转 10 s, 利用旋转产生的离心力, 使光刻胶旋涂均匀.

将涂胶后的玻璃基底放置在数字精密热板上, 使温度达到 90℃, 保温半小时使胶膜内的溶剂挥发, 以增加胶膜与基底的黏附性. 将烘焙好的基底放置在紫外曝光机上, 曝光能量为 80-100 mJ/cm², 曝光时间为 30 s. 将曝光后的基底放进氢氧化钠显影液里, 显影时间为 10 s, 将感光部分溶解后获得光栅图形. 显影后立即用去离子水冲洗玻璃基底, 随后用氮气吹干. 最后, 将显影后的基底放在加热板上, 100℃ 后烘半小时, 完成平面基底上硬模板的制备.

2.2 利用软光刻技术在曲面基底上制备光栅模板结构

转移微模塑技术是软光刻技术的一种, 利用带有图案化的弹性软模板实现微结构的转移, 具有简便、效率高、成本低、以及分辨率高等优点. 通常选用聚二甲基硅氧烷 [poly(dimethylsiloxane), PDMS] 作为制作弹性模板的材料. 其最大的技术优势在于可以在复杂的表面上制备微结构, 而且不受光衍射造成的加工极限的影响. 本文中, 静电场诱导光刻技术所用的微结构模板就是利用转移微模塑技术得到的. 其具体的工艺流程和参数如下所述.

首先将室温下为液体的 PDMS 预聚物与固化剂(质量比为 10 : 1)混合, 机械搅拌均匀后静置在空气中, 待气泡完全逸出后, 将其倾倒在带有光栅图案的平面基底硬模板上. 然后 100℃ 加热 1 h, 使其充分交联固化. 将固化后的 PDMS 从硬模板上剥离, 就得到了与硬模板结构互补的 PDMS 弹性模板.

将光刻胶 S1813 浇铸在 PDMS 弹性模板的表面,多余的用 PDMS 薄片刮去.然后将带有光刻胶 S1813 的弹性软模板紧密地贴和平凸柱面镜的表面,再用胶带将 PDMS 模板固定.放在加热板上,100℃ 加热 10 min.然后将 PDMS 弹性模板轻轻地剥落,便可在曲面基底上留下与硬模板相同的光栅图案.

图 2 所示为利用转移微模塑的技术在平凸柱面镜的表面制备的曲面光栅结构的表面形貌.图 2(a)为基底左侧的光栅结构,其周期为 10.58 μm ,条纹宽度为 2.06 μm ,占空比达到 19%;图 2(b)为基底中部的测量结果,光栅的周期为 9.55 μm ,条纹宽度为 2.58 μm ,占空比达到 27%;图 2(c)为基底右侧的测量结果,光栅的周期为 10.32 μm ,条纹宽度为 2.32 μm ,占空比达到 22%.通过对比图 2 中不同位置光栅结构的形貌,结果表明,利用软光刻技术可以实现曲面光栅的制备,且所制备光栅具有良好的均匀性.

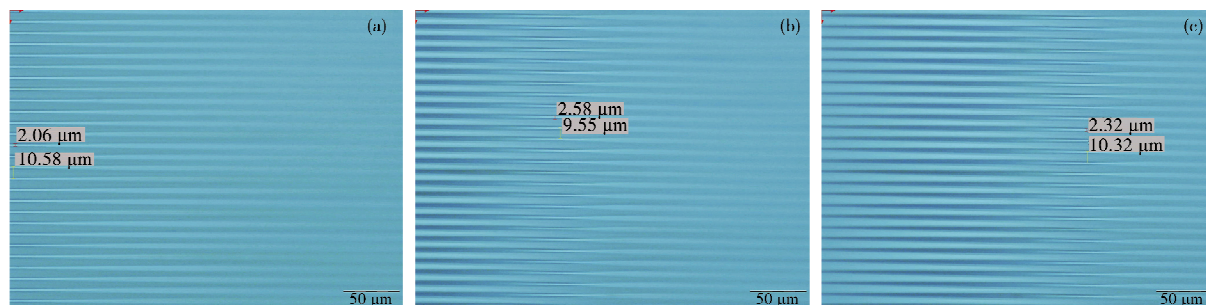


图 2 利用软光刻技术在曲面基底(a)左侧,(b)中部和(c)右侧制备的光栅结构的光学显微镜图

2.3 利用静电场诱导光刻技术制备光栅结构

利用静电场诱导光刻技术实现微结构的制备,为了保证空间调制电场的有效性,实验中借助曲率半径相匹配的平凸和平凹柱面镜做为曲面基底.二者的曲率半径分别为 46.512 mm 和 46.572 mm,曲率半径之差为 60 μm .因此利用厚度为 60 μm 的 KEPTON 聚酰亚胺胶带隔离,这样可以保证两个曲面之间相互平行.其具体的工艺流程和参数如下所述.

在制备有光栅微结构的平凸柱面镜上,沉积 300 nm 厚的金属铬膜,就得到了曲面基底上的微结构模板.利用提拉法在与平凸柱面镜相匹配的平凹柱面镜(表面沉积厚度 100 nm 的铬膜)的表面制备 SU8 光刻胶薄膜.然后将有光栅微结构的平凸柱面镜放置在带有固化处理的光刻胶 SU8 薄膜的平凹柱面镜上,二者之间用 KEPTON 聚酰亚胺支撑,保证两个曲面相对位置的平行性.静电场诱导过程中,需要将实验装置放置在 135℃ 的环境中 14 min,同时两个极板之间电压保持 125 V.最后将微结构模板移除,在平凹柱面镜的表面进而实现光栅结构的制备.

图 3 显示的是利用转移微模塑的方法在平凸柱面镜表面制备的小高宽比光栅条纹的结构形貌.图 3(a)是通过光学显微镜观察得到的结果,由于是曲面基底,所以出现边缘模糊的现象.图 3(b)是通过激光共聚焦显微镜测量得到的三维结构形貌.结果表明光栅结构的周期是 20 μm ,线宽 6.25 μm ,高度 5.3 μm ,高宽比大约 0.85 : 1.

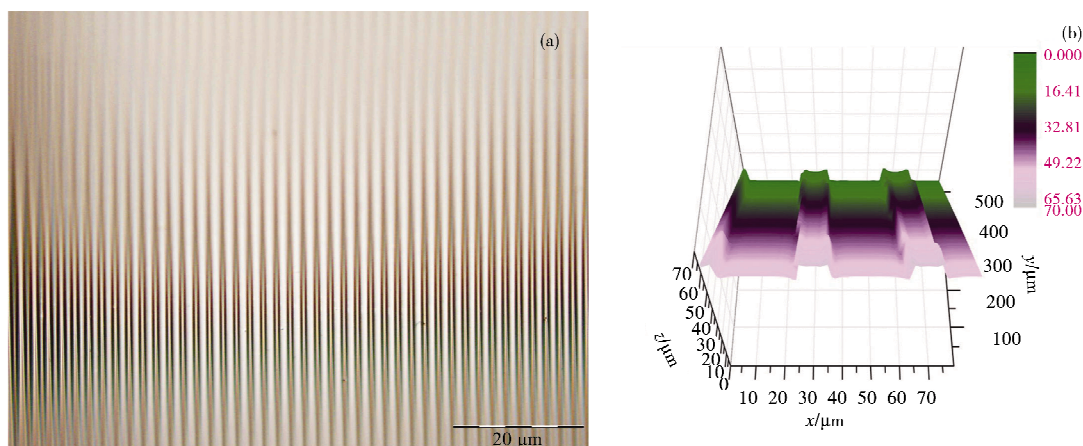


图 3 软光刻技术在平凸基底上制备的小高宽比光栅结构模板

静电场诱导微结构成形过程中,初始时刻,液体薄膜厚度是均匀的.在空间调制电场的作用下,液膜

首先是在光栅条纹凸起的下方垂直向上生长. 随着聚合物薄膜逐渐靠近上方的微结构模板, 电场则会对局部生长的液膜突起产生更大的静电力, 使得液膜继续向上生长. 直至液膜接近或者碰触到微结构模板, 就会被阻止继续生长. 然后自然冷却到室温, 再断开电压. 最后将两个极板分开, 就完成了微结构的制备过程.

图 4 所示为利用静电场诱导光刻技术在凹面基底上制备的大高宽比的光栅结构. 通过提拉法在凹面基底上制备的 SU8 光刻胶的膜厚是 $24\ \mu\text{m}$, 实验中所加的电压大小为 $125\ \text{V}$. 图 4(a) 是通过光学显微镜观察得到的结果, 发现经过电场诱导聚合物的流变过程, 可以在凹面基底上形成均匀有序的光栅结构. 微结构的三维形貌可通过激光共聚焦显微镜测量得到. 如图 4(b) 所示, 光栅微结构的高度为 $42\ \mu\text{m}$, 线宽是 $13.35\ \mu\text{m}$, 高宽比高于 $3:1$. 研究表明, 虽然微结构模板的高宽比为 $0.85:1$, 而通过静电场诱导光刻技术, 可以得到大高宽比的微结构.

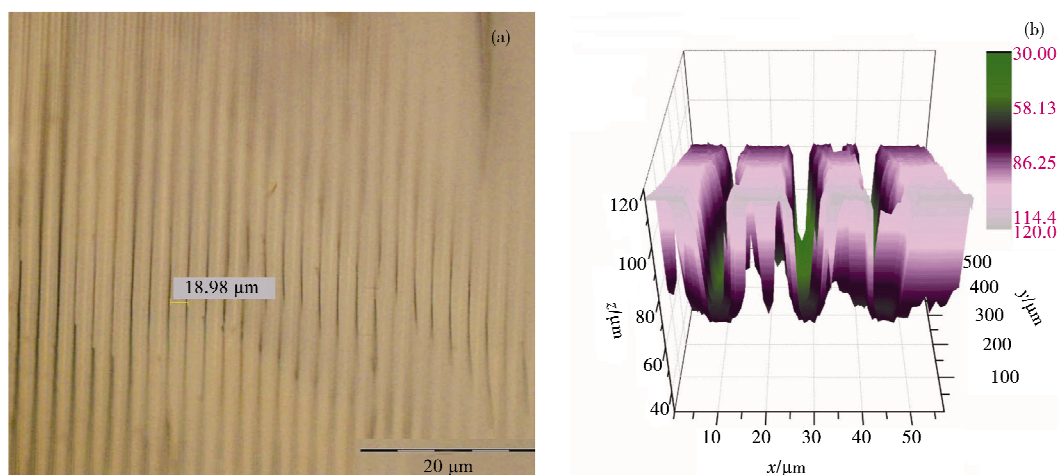


图 4 静电场诱导光刻技术在平凹柱面镜上制备的大高宽比光栅结构

3 结论

本文将静电场诱导光刻技术应用于曲面基底上微结构的制备. 在曲面基底上利用空间调制电场实现了大高宽比光栅结构的制备. 该结果对曲面基底上利用静电场诱导光刻技术实现纳米结构的精确复制具有很好的指导意义.

参 考 文 献

- [1] Schaffer E, Albrecht T T, Russell T P, et al. Electrically induced structure formation and pattern transfer[J]. Nature, 2000, 403: 874-877.
- [2] Rickard J J, Farrer I, Oppenheimer P G. Tunable nanopatterning of conductive polymers via electrohydrodynamic lithography[J]. ACS Nano, 2016, 10(3):3865-3870.
- [3] Busa C, Rickard J J, Chun E, et al. Tunable superapolar lotus-to-rose hierarchical nanosurfaces via vertical carbon nanotubes driven electrohydrodynamic lithography[J]. Nanoscale, 2017, 9:1625-1636.
- [4] Lee S, Jung S, Jang A R, et al. An innovative scheme for sub-50 nm patterning via electrohydrodynamic lithography[J]. Nanoscale, 2017, 9:11881-11887.
- [5] Mahajan S, Hutter T, Steiner U, et al. Tunable microstructured surface-enhanced raman scattering substrates via electrohydrodynamic lithography[J]. J Phys Chem Lett, 2013, 4:4153-4159.
- [6] Wang C H, Shao J Y, Tian H M, et al. Step-controllable electric-field-assisted nanoimprint lithography for uneven large-area substrates[J]. ACS Nano, 2016, 10:4354-4363.
- [7] Ding Y J, Zhu C, Liu J P, et al. Flexible small-channel thin-film transistors by electrohydrodynamic lithography[J]. Nanoscale, 2017, 9:19050-19057.
- [8] Li Q, Peer A, Cho I H, et al. Replica molding-based nanopatterning of tribocharge on elastomer with application to electrohydrodynamic nanolithography[J]. Nat Commun, 2018, 9(974):1-9.
- [9] Lee S, Jung S H, Kang D J, et al. Fabrication of a nano-scale pattern with various functional materials using electrohydrodynamic lithography and functionalization[J]. RSC Adv, 2016, 6:5944-5948.

- [10] Oppenheimer P G, Steiner U. Rapid electrohydrodynamic lithography using low-viscosity polymers[J]. *Small*, 2010, 6(11):1248-1254.
- [11] Li X M, Ding Y C, Shao J Y, et al. Fabrication of microlens arrays with well-controlled curvature by liquid trapping and electrohydrodynamic deformation in microholes[J]. *Adv Mater*, 2012, 24:165-169.
- [12] Wu N, Pease L F, Russel W R. Toward large-scale alignment of electrohydrodynamic patterning of thin polymer films[J]. *Adv Funct Mater*, 2006, 16:1992-1999.
- [13] Li H F, Yu W X, Zhang L T, et al. Simulation and modelling of sub-30 nm polymeric channels fabricated by electrostatic induced lithography[J]. *RSC Adv*, 2013, 3:11839-11845.
- [14] Reddy P D, Bandyopadhyay D, Sharma A. Electric-field-induced instabilities in thin liquid trilayers confined between patterned electrodes[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116:22847-22858.
- [15] Mondal K, Kumar P, Bandyopadhyay D. Electric field induced instabilities of thin leaky bilayers: Pathways to unique morphologies and miniaturization[J]. *J Chem Phys*, 2013, 138:024705.
- [16] Lu W, Kim D. Thin-film structures induced by electrostatic field and substrate kinetic constraint[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88:153116.
- [17] Wu N, Russel W B. Micro- and nano-patterns created via electrohydrodynamic instabilities[J]. *Nano Today*, 2009, 4:180-192.
- [18] Verma R, Sharma A, Kargupta K, et al. Electric field induced instability and pattern formation in thin liquid films[J]. *Langmuir*, 2005, 21(8):3710-3721.
- [19] Li H F, Yu W X, Wang T S, et al. Numerical study of the faithful replication of micro/nanostructures on curved surfaces by the electrohydrodynamic instability process[J]. *Electrophoresis*, 2017, 38:525-532.
- [20] Xia Y N, McClelland J J, Gupta R, et al. Replica molding using polymeric materials; a practical step toward nonomanufacturing[J]. *Adv Mater*, 1997, 9(2):147-149.
- [21] Kim E, Xia Y N, Whitesides G M. Polymer microstructures formed by moulding in capillaries[J]. *Nature*, 1995, 376:581-584.
- [22] Kishore V A, Bandyopadhyay D. Electric field induced patterning of thin coating on fiber surfaces[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116:6215-6221.

Fabrication of Curved Grating Structures Using Electrostatic Induced Lithography

LI He-fu ZHAO Nan TIAN Cun-wei FENG Zhen-bao
YU Hui-shan WANG Wen-jun

(School of Physics Science and Information Technology, Shandong Key Laboratory of Optical Communication Science and Technology, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract The grating structures was prepared on convex substrate by soft lithography. The grating structure on the convex surface substrate was then used as a template. We fabricated the grating structure on a concave surface using electrostatic induced lithography. The height of the mold grating structure was $5.3 \mu\text{m}$, the stripe width was $6.25 \mu\text{m}$, and the aspect ratio was $0.85 : 1$. The height of the induced grating structure was $42 \mu\text{m}$, the stripe width was $13.35 \mu\text{m}$, and the aspect ratio was larger than $3 : 1$. The results demonstrated that high aspect ratio microstructures can be obtained on curved surfaces by using electrostatic induced lithography utilizing a master with a much lower aspect ratio.

Key words soft lithography; electrostatic induced lithography; grating structure; high aspect ratio; curved substrate