

TiO₂ 颗粒在羟基表面的沉积行为及图案化

梁 山^{*1} 孙冬兰¹ 薛群基²

(¹ 天津科技大学理学院, 天津 300457)

(² 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)

摘要: 比较了 3 种具有羟基表面 SiO₂ 层的差异: 紫外光照 SAMs 形成的羟基表面, 紫外光照射前、照射后的羟基表面; 用光照前后表面的差异, 结合化学浴沉积技术在单晶硅基底上制得了 TiO₂ 微图案薄膜。系统考察了光源、硅片表面性质的变化、溶液等方面对图案生成的影响。实验表明 TiO₂ 沉积在未照区, 电子和空穴动力学上的差异造成光照区表面正电荷增多, 抑制了 TiO₂ 的沉积。该方法不需要光刻胶和自组装膜作为辅助模板, 具有简单廉价的特点。

关键词: 图案化; 光照; 电子; 空穴; 迁移率

中图分类号: O614.41¹; O649.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)01-0135-06

Deposition Behavior and Patterning of TiO₂ Particles on Hydroxyl Surfaces

LIANG Shan^{*1} SUN Dong-Lan¹ XUE Qun-Ji²

(¹ College of Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

(² State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Three kinds of hydroxyl surfaces on SiO₂ layer are compared. The hydroxyl surfaces are formed by exposing the SAMs or the bare Si under UV light, and treating the bare Si surfaces only in piranha solution but not under UV light. Patterned TiO₂ thin films were fabricated on the Si substrates with the methods of UV irradiation and chemical bath deposition. The reasons for patterns formation were discussed in the view of the UV light, modifications of Si wafer and the aqueous solution. It was found that TiO₂ particles deposited onto the unirradiated regions. Different trapping/detrapping dynamics of the electrons and holes cause the holes to accumulate at SiO₂ surface in the irradiated regions, and restrain the deposition of TiO₂. The photoresist or self-assembled monolayers is needless in the process of patterning, so it is a simple and low-cost method.

Key words: patterned; irradiation; electron; hole; mobility

0 引 言

图案化氧化物陶瓷薄膜的研究已成为微电子、光学等诸多领域的重要课题^[1-2], 其中图案化 TiO₂ 薄膜材料因其在光催化^[3]、太阳能电池^[4]、气体传感^[5]、光学波导元件^[6]、细胞吸附^[7]、润湿性调控^[8]等方向的潜在应用而备受关注。自组装单层膜(SAMs)可以赋

予表面不同的官能团, 从而表现出对无机颗粒沉积速率的差异^[9]; 结合 SAMs 的微接触印刷术和紫外光照方法可以首先获得预图案, 以此作为化学沉积^[10-11]、电沉积^[12]的模板来制备图案化薄膜材料。

图案化薄膜的制备过程, 都需对基底进行 piranha 溶液处理或紫外光照等步骤以获得干净的亲水表面。图案化的文献中关于在不同官能团表面

收稿日期: 2010-06-27。收修改稿日期: 2010-09-14。

教育部留学回国人员科研启动基金, 天津科技大学引进人才科研启动基金(No.20080433)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: liangshan@tust.edu.cn

上构筑图案的报道较多^[13],而将多种羟基表面一起讨论的文献较少。Parikh 等^[9]的实验表明,在 pH=2.88 的溶液中沉积 TiO₂ 薄膜,光照 SAMs 所形成的羟基表面可以得到均一的连续膜,而经 piranha 溶液处理或紫外光照的硅表面只能形成斑状不连续膜,但作者并未对几种羟基表面的差异进行详细解释^[14];Liang 等曾报道了利用两种不同的羟基表面来制备图案化 TiO₂ 薄膜^[15]。本文则通过图案化的方法来研究 TiO₂ 在不同羟基表面的沉积行为,并探讨了沉积差异的原因。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

单晶硅 n(100),p(100),电阻为 0.03~50 Ω·cm(购自中研半导体材料股份公司);160 W 高压汞灯,PDMS 弹性印章。

1.2 实验过程

单晶硅片在 piranha 溶液中($V_{\text{H}_2\text{SO}_4}/V_{30\%\text{H}_2\text{O}_2}=7/3$) 90 °C 处理 30 min,取出用蒸馏水冲洗,氮气吹干。然后按下面 3 种方法制备预图案表面。

(1) 微接触印刷法:用带有微条纹的 PDMS 弹性印章蘸取十八烷基三氯硅烷(OTS)的正己烷溶液,洗耳球吹干表面后在基底上压印,得图案化的 OTS SAMs。详细步骤可参考文献^[16]。

(2) 光照 SAMs 法:将基底浸入含 5 mmol·L⁻¹ OTS 的正己烷溶液中组装 30 min,迅速取出用正己烷清洗 2 次,盖上铜网掩膜,紫外灯下光照 3 h,也得图案化的 OTS SAMs。

(3) 光照裸硅片法:直接将铜网掩膜放在硅片表

面,盖上石英片,置于紫外灯下(160 W)光照 90 min。

钛溶液为 5 mmol·L⁻¹ Ti(SO₄)₂ 和 10 mmol·L⁻¹ H₂O₂ 的混合溶液,用 HNO₃ 调节溶液的 pH 值至 1.6,得桔黄色透明溶液;把光照后的硅片置于钛溶液中在 80 °C 下沉积 20 min,取出用乙醇超声清洗 30 s;更换澄清溶液,进行二次沉积、清洗过程;即制得图案化的 TiO₂ 薄膜。

K₂TiF₆ 为原料时,用稀硝酸调节溶液 pH 值为 3.0,得无色透明溶液;按 $n_{\text{T}}:n_{\text{B}}=1:2$ 的比例加入硼酸,把光照后的硅片置于 K₂TiF₆ 溶液中在 80 °C 下沉积,沉积步骤同上。

用 XPS(PHI5702,USA)对硅片表面组成进行分析;EDS(model JSM-5600LV,Japan)用于测量薄膜的钛含量;TiO₂ 薄膜的晶型用 XRD (Xpert PRO, Netherlands) 表征;采用表面形貌显微镜(Micro XAM,PHASE SHIFT,USA) 和光学显微镜(XSP-BM12,Shanghai,China) 采集图案化薄膜的形貌图片;溶液胶体颗粒的 ζ 电位用动力学光散射仪(Zetasizer Nano ZS ZEN 3600,UK)测量。

2 结果与讨论

2.1 微接触印刷法和光照 SAMs 法所得羟基表面的比较

通过微接触印刷和紫外光照的方法均可以获得 SAMs 预图案,在表面沉积 TiO₂ 后便分别得到了如图 1a,b 所示的图案。微接触印刷法的图案(为条纹)较为清晰,图案高差为 20~25 nm。紫外光照法的图案(为圆圈)选择性差一些,高差仅为 2 nm 左右。单晶硅表层为 SiO₂,因易吸附油脂或灰尘等杂质而污

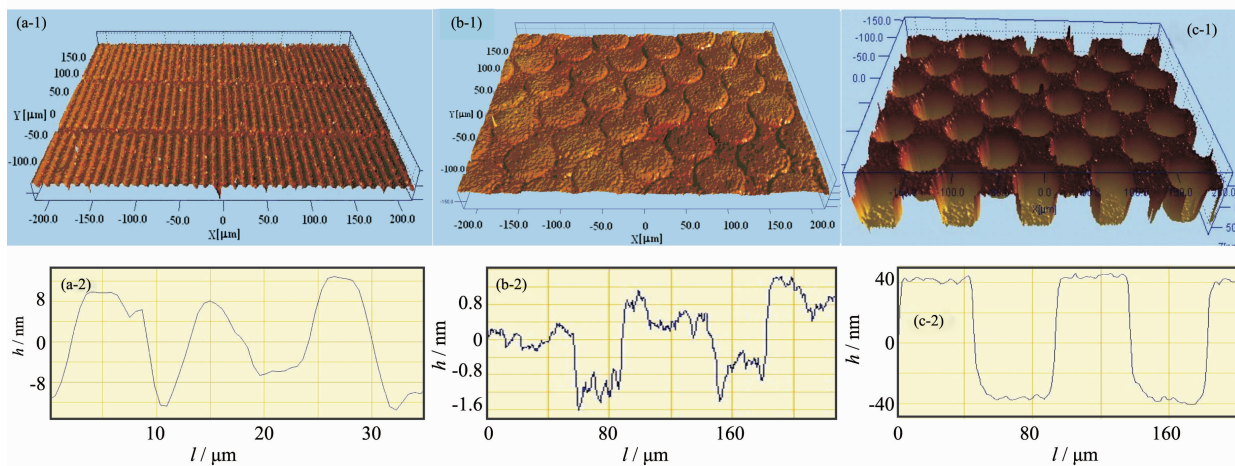


图 1 不同羟基表面上沉积图案化 TiO₂ 薄膜的三维形貌和截面图

Fig.1 3D morphologies and cross-sectional profiles of the patterned TiO₂ thin films

染。经 piranha 溶液处理后,表面有机物被去除而得到亲水的羟基表面(记作 P-OH)。微接触印刷法中,基底与 PDMS 弹性印章接触的部分为 OTS SAMs 区域,未压印区域仍为 P-OH 表面。硅片表层 SiO₂ 的等电点为 2~3^[17]。在 pH=1.6 的酸性溶液中,硅片表面带少量正电荷。溶液中钛溶胶颗粒的 ζ 电位为 +10 mV,在 P-OH 表面因受斥力作用抑制了沉积的有效进行。然而 OTS SAMs 有利于 TiO₂ 的沉积,已有文献对此进行详细讨论,主要是范德华作用的缘故^[18-19]。因此将 OTS SAMs 和 P-OH 表面这 2 种对 TiO₂ 沉积速率反差较大的表面放在一起,有利于清晰图案的获得,正如图 1a 所示。

紫外光照 SAMs 也可以得到羟基表面(记作 UVS-OH),而未曝光区仍为 OTS SAMs。实验中使用的紫外灯功率为 160 W,光照 10 min 左右后,基底表面的温度基本稳定在 130 ℃。该温度下,未曝光区的 SAMs 不会发生分解,仍保持了原 OTS SAMs 的性质。故在微接触印刷法和光照 SAMs 法中,OTS SAMs 表面发生的沉积行为相同。但两种方法沉积 TiO₂ 后所得图案化薄膜的高差不同(图 1a,b),说明 P-OH 表面和 UVS-OH 表面不同。硅表面组装 OTS SAMs 后,表面变为疏水。暴露于紫外光下,由于高能紫外光可以将 Si-C 键打断,生成非常活泼的 Si,该自由基迅速捕获痕量水分子,形成极性的 Si-OH 表面。这种羟基表面对溶液中的陶瓷前驱体的吸附有着很高的活性^[13]。另外,OTS SAMs 经紫外光照射后,表面变得粗糙^[20],降低了 TiO₂ 在其表面的成核能,从而利于颗粒的成核生长。

实验中发现光照 SAMs 法所得图案的高差几乎无一例外的小于微接触印刷法所得图案的高差,就是由于 SAMs 经光照后表面生成一层具有一定粗糙度的高活性的 SiO₂ 层,从而使得 TiO₂ 的生长速率为:UVS-OH>P-OH。

2.2 光照 SAMs 法和光照裸硅片法所得羟基表面的差异及图案化

紫外光照 SAMs 表面的活性更高,如果硅表面不组装 SAMs,而直接用紫外光照射,会有什么样的结果呢?将经 piranha 溶液处理过的硅片,覆上铜网掩膜,紫外灯下选择性曝光(所得羟基表面记作 UV-OH),最后化学浴沉积,出人意料地获得了高选择性的图案,图案的高度达 80 nm(图 1c)。

曝光区(UV-OH)对应于掩膜的圆形孔洞,SEM 图片中显示为亮区(图 2),未曝光区(P-OH)对应于掩

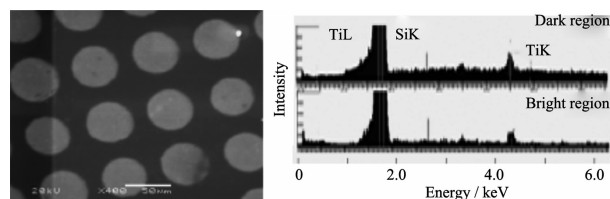


图 2 图案化 TiO₂ 薄膜的扫描电子显微镜和元素分布图

Fig.2 SEM image and energy dispersive spectroscopy of the patterned TiO₂ films

膜交联的“网格”,SEM 图中显示为暗区。EDS 结果表明暗区 Ti 含量高于亮区部分,TiO₂ 在表面的沉积速率为:P-OH>UV-OH。常用的图案化策略往往需构筑不同的官能团表面,而文中曝光区和未照区均为羟基表面,不经修饰就能够获得图案,这说明两种羟基表面必然存在差异。光照前后的羟基表面究竟发生了怎样的变化?下面从光源、硅片表面、溶液 3 个方面加以考查。

2.2.1 光源对沉积 TiO₂ 膜的影响

采用石英片压住铜网掩膜比用普通载玻片所获的图案清晰(图 3 所示)。石英片对大于 200 nm 的紫外光线是透过的,而载玻片可以吸收小于 300 nm 的紫外光,这表明波长较短的紫外光(<300 nm)是造成清晰图案的必要条件。

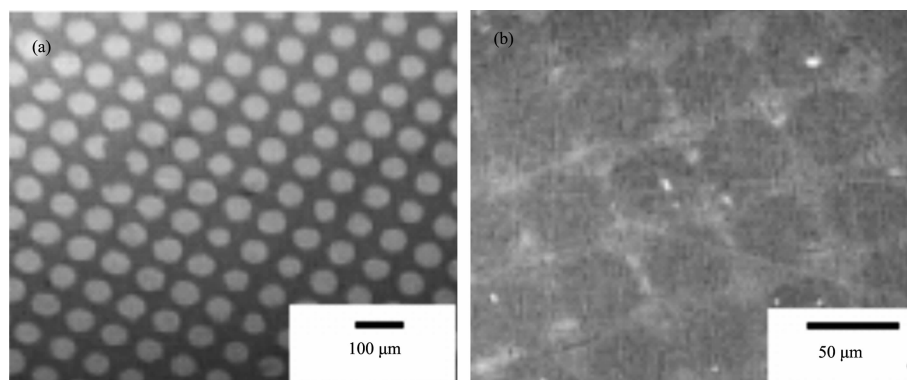
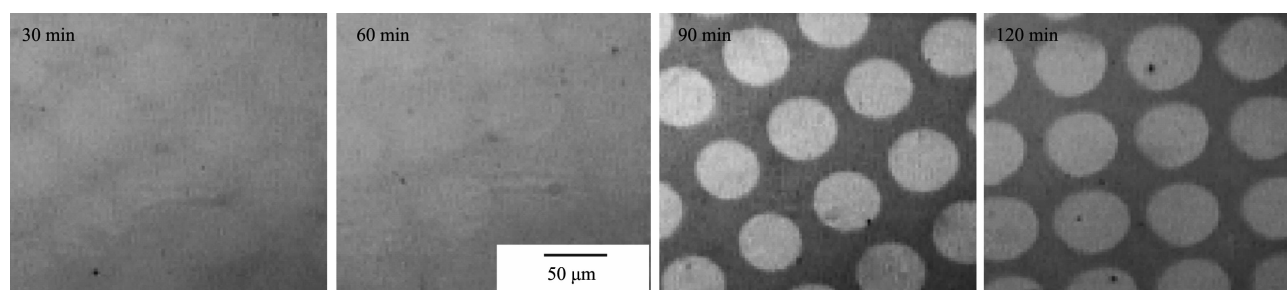
图 4 是硅片光照不同时间后沉积 TiO₂ 膜光学显微镜图片,从图中可以发现紫外光照时间长短对图案的形成有重要影响。光照 30、60 min 后沉积所制得的图案很模糊,边界对比很差。当光照时间达到 90、120 min,边界清晰,图案完好。文中的其他对比实验都选用光照 90 min 来进行。

可见,图案的获得需要靠紫外光能量的激发,而且需达到一定的照射时间。

2.2.2 硅片表面的变化对图案形成的影响

XPS 分析表明光照前后(图未给出),并未发生峰位的移动或峰强度的明显变化,所以紫外光照并未引起硅表面化学成分的变化。经光照的硅片与未光照的硅片相比,接触角更小(未光照的为 5°,光照后小于 3°),更为亲水;从亲水角度,具有活性羟基表面的 TiO₂ 颗粒应在亲水性更强的光照区沉积,但这与实验不相符合,因此亲水性的差异不是形成图案的主要原因^[19]。

经 piranha 溶液处理的硅片,表层 SiO₂ 的厚度为 (1.8±0.2) nm。将其继续放置在 piranha 溶液中两周, SiO₂ 层会变厚,虽厚度不均匀,但并不妨碍图案的形

图 3 滤光对图案化 TiO_2 薄膜影响的光学显微镜图片Fig.3 Optical microscopy images of the patterned TiO_2 films^[15] filtered by (a) quartz or (b) glass slides图 4 光照时间对图案化 TiO_2 薄膜影响的光学显微镜图片Fig.4 Optical microscopy images of patterned TiO_2 films prepared on Si wafers treating with 30, 60, 90 and 120 min UV light

成(表 1)。硅片于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧,也可使氧化层的厚度增加。尽管其厚度小于第二种处理方法的厚度 6.0 nm ,但是沉积后得不到图案。可能是高温热处理减少了 SiO_2 层的表面缺陷或改变了表面的荷电状态。

所以光照后硅片表面未发生元素价态或其他化学变化,图案的形成可能与表面的缺陷或荷电状态有关。

表 1 硅片的不同处理方法对图案的影响

Table 1 Effects of different treating method for Si wafer on patterns formation

Treating method	Piranha	Aged for 2 weeks	$800\text{ }^\circ\text{C}$
Thickness of SiO_2 / nm	1.8 ± 0.2	6.0 ± 1.0	5.5 ± 0.1
Clear patterns	Yes	Yes	No

2.2.3 化学浴溶液对图案形成的影响

溶液的 pH 值对基底表面和溶胶颗粒表面的电荷密度影响较为明显。在 $\text{pH}=1.6$ 的酸性溶液中,硅片表面和 TiO_2 颗粒均带少量正电荷,二者间存在着较小的斥力,但在未照区沉积仍能进行,可能是亲水-亲水相互作用的结果。当 $\text{pH}>2$ 时,钛溶液变得不稳定,水解速率大大加快,致使图案的选择性变差。当 $\text{pH}<1.4$ 时,同样也不能形成图案。因为酸性的增强,整个表层的 SiO_2 所荷的正电荷增加,与溶液中 TiO_2 颗粒的排斥力增大,沉积在所有表面均受到抑制;由此可见,溶液 pH 值的变化可以显著改变

SiO_2 表面的电位。

而以 K_2TiF_6 作为钛源,加入硼酸与 F^- 配位从而使 TiF_6^{2-} 缓慢水解生成氢氧化钛或 TiO_2 ,溶液的 $\text{pH}=2.5\sim 3.5$,该方法也能得到图案化 TiO_2 薄膜(图 5 所示),故溶液中离子的种类不是决定图案能否形成的关键因素。

2.2.4 沉积机理探讨

SiO_2 具有非常宽的带隙(8.9 eV),对紫外灯发出的光线是完全透过的,因而载流子的激发只能发生在 Si/SiO_2 处。仅考虑单光子激发且忽略带边偏移的影响, Si/SiO_2 界面处激发电子和空穴所需要的能量

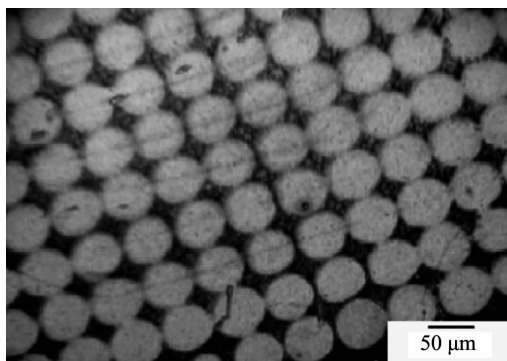


图 5 K₂TiF₆ 为原料制备的图案化 TiO₂ 薄膜的光学显微镜图片

Fig.5 Optical microscopy images of patterned TiO₂ films from K₂TiF₆ as raw materials

分别为 4.3 eV(288 nm)和 5.7 eV(218 nm)。空穴的激发虽然困难,但若考虑多光子激发(如四光子激发),光生空穴会变得容易^[21]。当用载玻片滤掉小于 320 nm 的紫外光时(图 3b),电子和空穴的激发速率变慢,图案效果变差。

电子和空穴有着不同的动力学行为。电子的有效质量小,在 SiO₂ 层中穿行的速率比空穴要快。文献报道,电子和空穴的迁移率分别为 0.002 和 10⁻¹⁰ m²·V⁻¹·s⁻¹ [21-22]。激发的电子迁移到表面可以被空气中的 O₂ 所捕获,停止光照后电子可以很快返回体相 Si。而空穴因其低的迁移率和高的捕获截面,弛豫时间常数非常大,故可以较长时间保持在 SiO₂ 层,这样光照区比未照区具有更多的正电荷。

光照结束后电子很快离开表面返回体相,而空穴仍在表面停留,使表面带更多的正电荷,阻碍了 TiO₂ 沉积。而未照区因表面没有空穴的积累,再加上亲水-亲水相互作用,沉积相对容易。

经过高温热处理的硅片, O₂ 氧通过 SiO₂ 层扩散到 Si/SiO₂ 界面,与 Si 结合形成新的 SiO₂。这使得在界面附近的 SiO₂ 中总是缺氧而多余硅正离子。因而整个 SiO₂ 层的固定正电荷增多^[23],这导致即便是未照区也不利于 TiO₂ 的沉积。

3 结 论

(1) TiO₂ 在不同 SiO₂ 层表面的沉积速率为: UVS-OH>P-OH>UV-OH。紫外光照 SAMs 后,会生成一层具有一定粗糙度的活性较高的 SiO₂ 层,利于 TiO₂ 的沉积;光照裸硅表面会使表面所带正电荷增加,抑制 TiO₂ 的沉积。

(2) 不需表面修饰,直接化学浴沉积即可制得清晰图案,有效地利用了光生空穴所引起的表面差异,表明静电力对无机物颗粒在基底表面的沉积发挥了主导作用。

(3) 虽然该方法限于硅表面,但整个过程不需要光刻胶或 SAM 的辅助作用,简化了实验步骤,降低了实验成本,是一种新型的图案化方法。

参考文献:

- [1] Martin C R, Aksay I A. *J. Electroceram.*, **2004**,**12**(1/2):53-68
- [2] ten Elshof J E, Khan S U, Gobel O F. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2010**,**30**(7):1555-1577
- [3] Kawahara T, Konishi Y, Tada H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**,**41**(15):2811-2813
- [4] Tokuhisa H, Hammond P T. *Adv. Funct. Mater.*, **2003**,**13**(11):831-839
- [5] Francioso L, Taurino A M, Forleo A, et al. *Sens. Actuators, B*, **2008**,**130**(1):70-76
- [6] Jia C Y, Que W X, Hu W G. *Thin Solid Films*, **2009**,**518**(1):290-294
- [7] Michel R, Lussi J W, Csucs G, et al. *Langmuir*, **2002**,**18**(8):3281-3287
- [8] Zhang X, Kono H, Liu Z, et al. *Chem. Commun.*, **2007**,(46):4949-4951
- [9] Parikh H, De Guire M R. *J. Ceram. Soc. Jap.*, **2009**,**117**(1363):228-235
- [10] TAN Guo-Qiang(谈国强), HE Zhong-Liang(贺中亮), MIAO Hong-Yan(苗鸿雁), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(10):1853-1857
- [11] TAN Guo-Qiang(谈国强), SONG Ya-Yu(宋亚玉), MIAO Hong-Yan(苗鸿雁), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(11):2048-2052
- [12] ZHOU Feng(周峰), LI Bin(李斌), XU Tao(徐洮), et al. *Sci. China Ser. B(Zhongguo Kexue B)*, **2004**,**34**(1):16-21
- [13] Gao Y F, Koumoto K. *Cryst. Growth Des.*, **2005**,**5**(5):1983-2017
- [14] Pizem H, Sukenik C N. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**(6):2476-2485
- [15] Liang S, Chen M, Xue Q, et al. *Thin Solid Films*, **2008**,**516**(10):3058-3061
- [16] GUAN Fei(管飞), CHEN Miao(陈淼), ZHANG Rui(张瑞), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2005**,**26**(4):599-602
- [17] Shin H, Agarwal M, De Guire M R, et al. *Acta Mater.*,

- 1998,46**(3):801-815
- [18]Liang S, Chen M, Xue Q, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2007,311**(1):194-202
- [19]LIANG Shan(梁山), XUE Qun-Ji(薛群基), CUI Yu-Hong(崔玉红), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2010,26**(2):502-506
- [20]TAN Guo-Qiang(谈国强), SONG Ya-Yu(宋亚玉), MIAO Hong-Yan(苗鸿雁), et al. *J. Chin. Ceram. Soc.(Guisuanyan Xuebao)*, **2010,38**(2):215-222
- [21]Wang W, Lupke G, Di Ventura M, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **1998,81**(19):4224-4227
- [22]Fomenko V, Borguet E. *Phys. Rev. B*, **2003,6808**(8):081301-081301
- [23]QIAN You-Hua(钱佑华), XU Zhi-Zhong(徐至中). *Semiconductor Physics(半导体物理)*. Beijing: China Higher Education Press, **1999**:251-255