

# 采用溶胶凝胶协同自组装与光刻相结合的方法在反蛋白石结构薄膜中引入二维缺陷\*

李龙 王鸣<sup>†</sup> 倪海彬 沈添悻

(南京师范大学物理科学与技术学院, 江苏省光电技术重点实验室, 南京 210023)

(2013年9月24日收到; 2013年11月6日收到修改稿)

采用溶胶凝胶协同自组装与光刻相结合的方法, 在光子晶体反蛋白石结构中引入缺陷, 通过溶胶凝胶协同自组装方法在硅片上垂直沉积胶体晶体复合薄膜, 把BP212正性光刻胶均匀旋涂在复合薄膜上, 通过曝光、显影等光刻工艺, 把掩膜版图案复制到复合薄膜上, 用此样品再次垂直沉积一层复合薄膜, 使图案被复合薄膜覆盖. 最后去除胶体微球与光刻胶图案, 从而在反蛋白石结构中引入缺陷, 用扫描电子显微镜对样品进行表征. 分析了光刻胶图案对胶体微球排列的影响.

**关键词:** 胶体晶体, 反蛋白石薄膜, 光刻, 缺陷结构

**PACS:** 42.70.Qs, 42.82.Cr, 81.16.Dn, 81.20.Fw

**DOI:** 10.7498/aps.63.054206

## 1 引言

在光子晶体内引入缺陷形成各种功能器件是光子晶体走向应用的关键问题. 其中一维和二维光子晶体中缺陷的引入比三维光子晶体要成熟, 如 Jeon 等<sup>[1]</sup>设计了一维光子晶体的光波导; Yu 等<sup>[2]</sup>与 Liu 等<sup>[3]</sup>设计了二维光子晶体光波导; Krauss<sup>[4]</sup>通过刻蚀的方法, 在 SOI(silicon on insulator) 平板上刻蚀周期性阵列, 并在阵列中形成一行空气孔或者硅柱线缺陷实现光波导; 在具有完全带隙的三维光子晶体内形成可控的缺陷是三维光子晶体能够广泛应用的基础. 蛋白石结构是目前比较容易形成的一种三维光子晶体. 以胶体微球为模板制备的反蛋白石结构三维光子晶体能够形成完全带隙(介电常数大于 13), 在反蛋白石内方便的引入可控的缺陷, 有助于实现在完全带隙的三维光子晶体内引入可控的缺陷. 尽管有一些研究报道, 但这些方法有各自的局限性, 目前还没有通用的解决方案. Ye 等<sup>[5]</sup>通过在有光刻图案的基底上生长胶体晶体, 以

此为模板在反蛋白石结构中引入了良好的空气缺陷, 但这缺陷不能作为理想的光波导, 线缺陷在三维光子晶体与介质基底之间, 这会使光模从介质基底泄露; Rinne 等<sup>[6]</sup>通过双光子聚合法在硅反蛋白石结构中引入缺陷形成光学腔与波导. 这种方法能够形成很好的三维缺陷, 但是需要精密光学平移台和对准装置. 控制复杂, 成本高, 且其制备的反蛋白石结构的材质固定, 一般是光敏感胶. Yan 等<sup>[7]</sup>通过生长胶体晶体薄膜—光刻—生长胶体晶体薄膜—CVD 填充—去除胶体晶体模板与光刻胶这 5 步在反蛋白石结构中引入缺陷. 通过这种方法制备样品, 由模板引起的内部结构缺陷较多, 重复性相对要差一些, 且工序较复杂. 而且这种方法需要采用 SiO<sub>2</sub> 小球制作模板, 直径较大的 SiO<sub>2</sub> 自组装为大面积高质量的胶体晶体相对困难. 此外, 在旋胶过程中, 会有光刻胶填充在微球之间的缝隙中, 光刻时在图案下部蛋白石内渗入的光刻胶同时会曝光, 显影时难以去除, 阻挡了后续填充的介质材料, 最终在缺陷下部的反蛋白石结构的材料很可能是固化的光刻胶, 增加了结构的缺陷. 近年来 Hatton

\* 国家自然科学基金(批准号: 61178044, 91123015)、2012 江苏省产学研前瞻性联合研究项目(批准号: BY2012005)和江苏省研究生创新计划(批准号: CXZZ12\_0405)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: wangming@njnu.edu.cn

等 [8,9] 提出用溶胶凝胶协同自组装的方法可以制备大面积高度有序的反蛋白石结构. 他们还分析了自组装过程中微球排列的取向性和在有图形基底上排列时的取向; Burgess 等 [10] 利用光刻与溶胶凝胶协同自组装法制备了 3D-2D 光子晶体复合结构.

本文在上述研究的基础上, 采用溶胶凝胶协同自组装与光刻相结合的方法, 在 SiO<sub>2</sub> 反蛋白石结构中引入可控的二维缺陷. 主要步骤为溶胶凝胶协同自组装胶体晶体复合薄膜 (简称复合薄膜)—光刻印刷二维图案—二次生长复合薄膜—烧结. 由于溶胶凝胶协同自组装法制备三维光子晶体薄膜具有很好的重复性 [11], 光刻印刷图案的方法是已

经成熟的制造工艺, 且制作的图案即为将要引入的缺陷的形状, 因此本文提出的方法与已报道的方法相比, 制备简便, 形成的结构缺陷少, 成本较低并且重复性相对好.

## 2 实验

分别采用如图 1 和图 2 所示的实验流程在反蛋白石与硅片界面和反蛋白石内部引入所需的缺陷, 主要步骤分别为: 沉积复合薄膜—光刻—沉积复合薄膜—烧结. 另一实验过程为光刻—沉积复合薄膜—烧结.

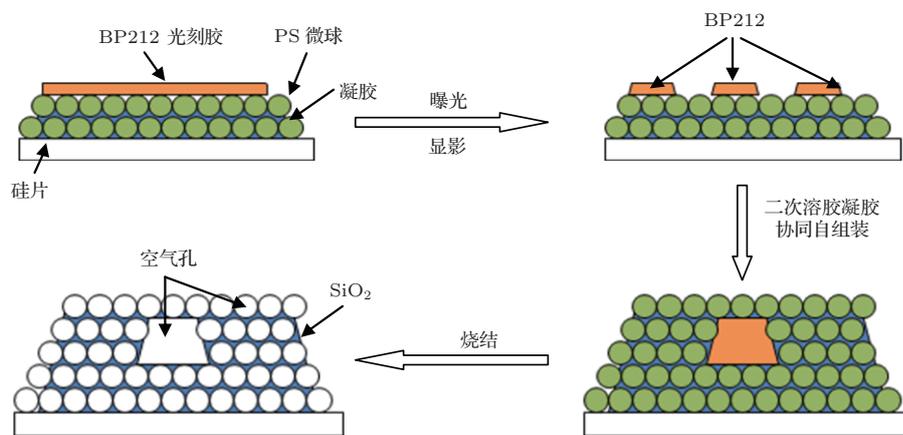


图 1 反蛋白石结构薄膜中引入缺陷示意图 (沉积复合薄膜—光刻—沉积复合薄膜—烧结)

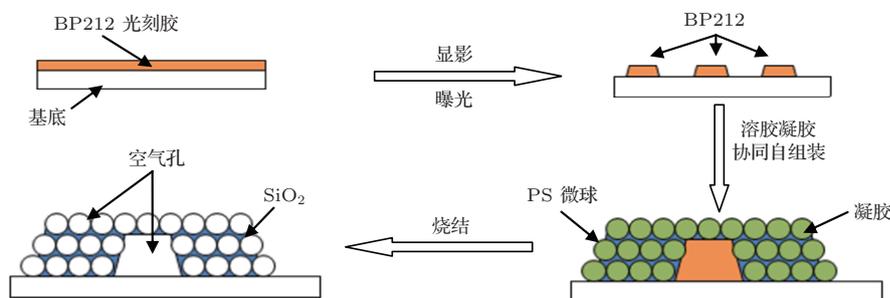


图 2 基底与反蛋白石结构薄膜接触面引入缺陷示意图 (光刻—沉积复合薄膜—烧结)

### 2.1 沉积复合薄膜

应用 Hatton 等 [8] 溶胶凝胶协同自组装的方法, 在硅片上制备复合薄膜. 这种复合薄膜是由有序排列的 PS 胶体微球和硅凝胶组成, 硅凝胶填充在 PS 微球的间隙中. 其生长示意图如图 3 所示. 将硅片用 piranha 溶液 (piranha 为 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 7 : 3 混合液) 在 120 °C 下浸泡 30 min, 取出硅片用去离子水冲洗, 用氮气吹干备用. 以去离子水为分散剂, 在 30 g 去离子水中加入 550

μL PS 微球溶液和 150 μL TEOS 溶液 (TEOS 溶液: TEOS、浓度 0.1 mol/L 的 HCL 和无水乙醇三者的体积比为 1 : 1 : 2), 在 3 g 去离子水中加 30 μL PS 微球溶液和 20 μL TEOS 溶液, 并都超声分散 20 min, 配制成不同浓度的胶体溶液, 把硅片/光刻有图案的硅片固定并垂直插入胶体溶液中, 并将装置置于 45 °C 恒温鼓风干燥箱中, 72 h 之后, 随着溶液的蒸发, 在基底表面沉积一层复合薄膜. 薄膜厚度可以通过溶液浓度控制.

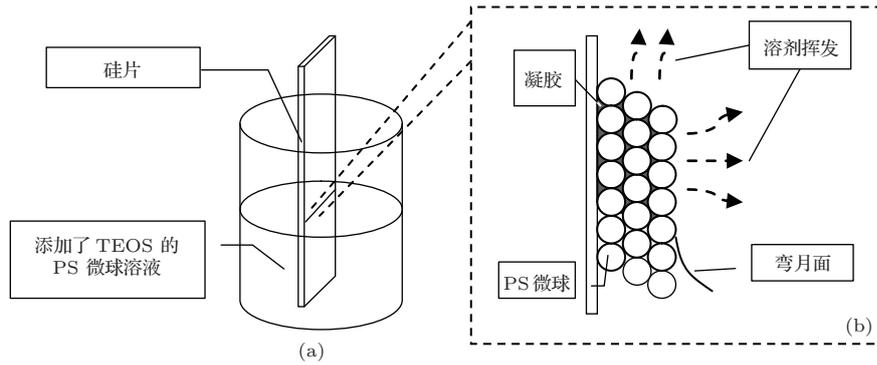


图3 生长装置及生长原理示意图 (a) 生长装置示意图; (b) 生长原理示意图

## 2.2 光刻

采用 1.5 in 晶向 (1 1 1) 的硅片作为基底, 将硅片用丙酮、乙醇分别超声 20 min, 然后用去离子水冲洗, 用氮气吹干待用. 实验所用光刻胶是 BP212 正性光刻胶, 匀胶后胶膜厚度约为 2 μm, 匀胶参数是初速度 1000 r/min、匀胶时间 10 s, 末速度为 4200 r/min、匀胶时间 60 s; 前烘、后烘热板温度为 110 °C ± 1 °C, 烘胶时间 120 s; 采用紫外光进行曝光(四川南光 H94-30), 用去离子水稀释显影液(去离子水与显影液按照 1 : 1 混合), 取稀释后的显影液用浸泡的方式进行显影, 能得到良好的光刻图案. 前烘、后烘采用热板 60 °C ± 1 °C 烘胶时间 4 min, 其余与上述参数相同, 以复合薄膜/硅片为基底光刻图案, 然后将刻有图案的复合薄膜/硅片用等离子清洗机进行处理 5 min, 再在光刻的图案上

面生长一层一定厚度的复合薄膜, 使光刻图案被复合薄膜覆盖. 最后按照文献 [11] 给出的温度曲线进行烧结, 以去除 PS 微球与光刻胶, 实现在反蛋白石薄膜中引入所需的缺陷结构.

## 3 结果与分析

通过如上所述的实验步骤, 分别在反蛋白结构光子晶体薄膜的底面和内部引入了预先设计的二维缺陷.

### 3.1 硅基-二维空气缺陷-反蛋白石薄膜

实验步骤采用: 光刻—沉积复合薄膜—烧结, 结果如图 4 所示, 实验中以引入线缺陷与 Y 形结构缺陷为例, 其余形状的缺陷只要能通过平面印刷制

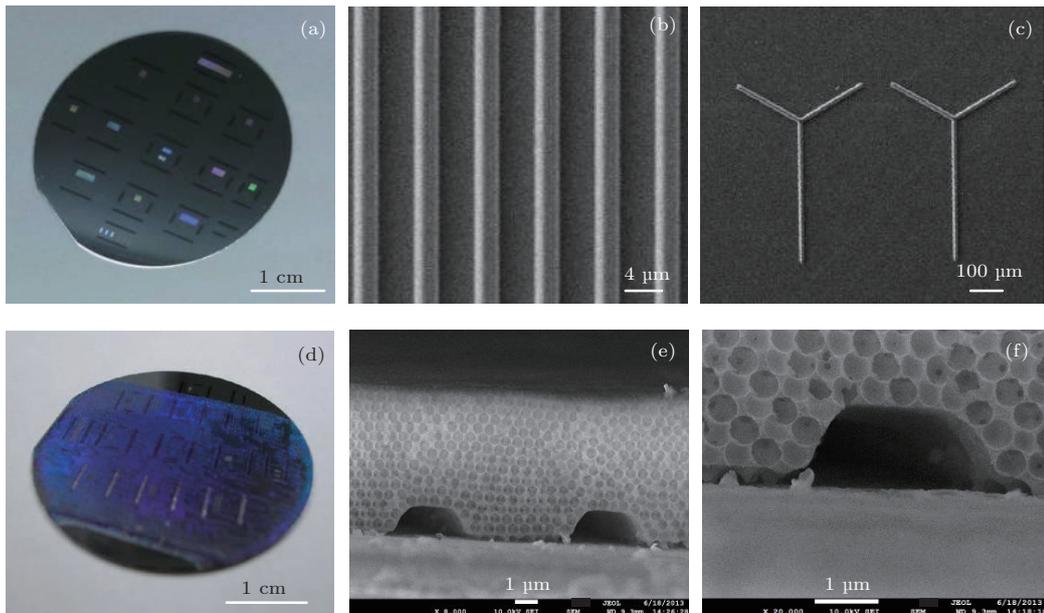


图4 (网刊彩色) 硅片整体图与硅基片上光刻出不同图案、反蛋白石结构的 SEM 图 (a) 光刻后硅片外观图; (b) 条形结构 SEM; (c) Y 形结构 SEM 图; (d) 先光刻, 再沉积复合薄膜样品的外观图; (e), (f) 缺陷在反蛋白石薄膜底面上的 SEM 图

作出相同的图案即可实现. 光刻图案为条形结构与Y形结构两种, 周期性排列的若干条形结构为一组, 由于排列的间距不同, 可以观察到各个图形区域有不同颜色的反光, 如图4(a)所示. 图4(b), (c)是采用扫描电子显微镜(日本电子JSM-5610LV)观察到的样品形貌图, 从图片可以看到图案边缘垂直度不高. 通过改善实验条件与光刻工艺, 可以提高图案边缘的垂直度. 图4(d)为先光刻, 再在其上沉积复合薄膜的数码照片, 可以看到大面积单一的颜色, 说明在此区域, 胶体晶体排列有序. 最后通过烧结, 去除PS微球跟光刻胶图案, 用场发射扫描电子显微镜(日本电子JSM-7600F型)表征样品截面, 如图4(e), (f)所示. 从图中可以看到高质量的SiO<sub>2</sub>反蛋白石结构薄膜截面, 以及引入的空气缺陷的通道口, 因此我们认为平面二维缺陷成功地引入到反蛋白石薄膜内. 图4(e), (f)是反蛋白石薄膜底面上引入缺陷的不同放大倍数截面的SEM图.

### 3.2 反蛋白石薄膜-二维空气缺陷-反蛋白石薄膜

实验步骤采用: 沉积复合薄膜—光刻—沉积复合薄膜—烧结, 实验结果如图5所示. 如图5(a)是在复合薄膜上光刻之后的数码照片, 可以看到大面积单一的颜色, 说明在此区域内胶体晶体排列

有序. 图5(b), (c), (d)是复合薄膜上有光刻胶图形的SEM图(JSM-5610LV). 图5(b)是低放大倍数下观察在复合薄膜上的图案, 图5(c), (d)是条形结构与Y形结构的局部放大图, 复合薄膜表面是胶体微球排列的一个平面. 图5(e), (f)是在反蛋白石薄膜内引入缺陷后的截面的SEM图(JSM-7600F). 从图中可以看到在反蛋白石薄膜内成功地引入空气通道形成线缺陷与Y形结构缺陷. 由于截面是在有光刻图案的区域随机切割, 切割不平整, 所以图片拍摄效果不是很理想, 但是可以确认在蛋白石薄膜体内引入了缺陷. 正如如图5(e), (f)所示. 由于PS小球溶于显影液, 在显影的过程中, 复合薄膜表面的PS微球被溶解, 使复合薄膜表面成多孔结构, 在二次沉积复合薄膜的过程中, 部分溶胶渗入到下层复合薄膜中, 如图5(f)红色框标记示. 由于部分区域小球排列的层数并不一样, 导致复合薄膜表面没有硅片表面平整, 这给光刻图形质量带来一定的影响. 前烘、后烘温度不能太高, PS微球在超过一定温度下发生形变, 从而影响光刻质量. 实验中烘胶温度控制在60 °C ±1 °C, 降低了微球受热形变的程度, 使后烘温度不至于太低而影响光刻质量.

通过制备高质量复合薄膜, 降低颗粒污染, 提高光刻条件与技术, 可以提高光刻胶图形质量, 改善反蛋白石薄膜内缺陷的质量, 使其符合应用要求.

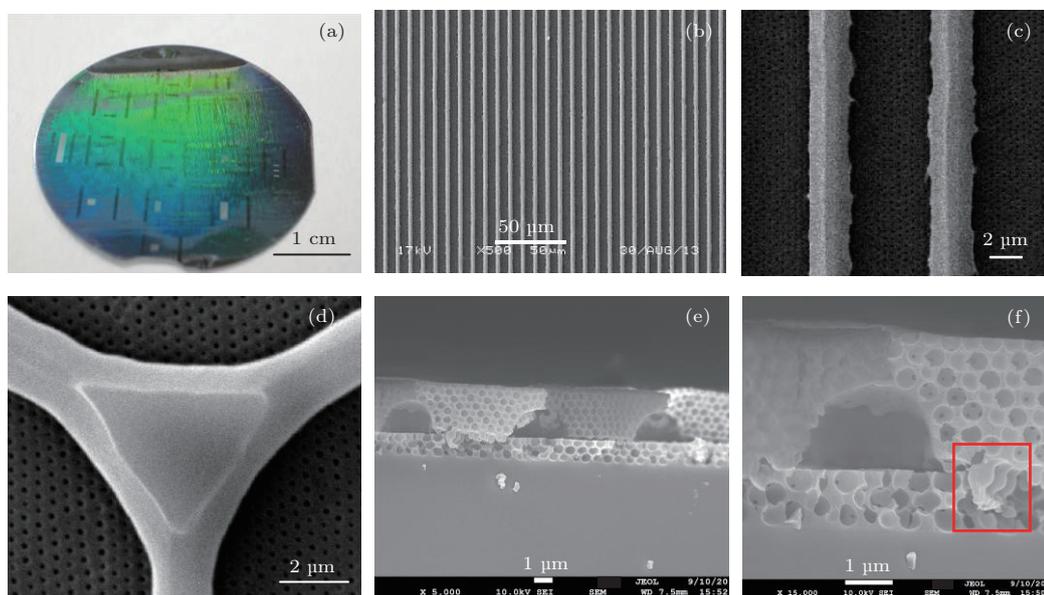


图5 (网刊彩色) 硅片整体图与复合胶体晶体薄膜上光刻图案、反蛋白石结构SEM图 (a) 硅片外观图; (b), (c) 不同放大倍数的条形结构SEM图; (d) Y形结构SEM图; (e), (f) 缺陷在反蛋白石薄膜内的是的SEM图

### 3.3 光刻胶图案对胶体晶体排列的影响

采用光刻—沉积复合薄膜的步骤制备样品, 用来分析光刻胶图案对胶体晶体自组装的影响, 实

验结果如图6所示. 采用扫描电子显微镜(JSM-5610LV)表征样品形貌. 从图6(a)中可以观察到亮暗周期性分布的条纹, 其中较亮条纹是周期性排列

PS 微球, 条纹宽约为  $8\ \mu\text{m}$ ; 较暗条纹为条形光刻胶, 条宽约为  $2.5\ \mu\text{m}$ . 图 6(b) 为图 6(a) 局部放大图, 胶体微球是按照面心立方 (fcc) 排列. 图 6(c) 中光刻胶条形宽约为  $5\ \mu\text{m}$ , 胶体微球排列宽约为  $4\ \mu\text{m}$ , 微球排列为 fcc 结构. PS 微球在图案空隙中自组装, 形成较好的 PS 微球-凝胶复合结构. 图 6(d) 是 PS 微球自组装从平面进入光刻胶条形区域的局部放大图, 由于光刻图案截面的阻挡, 垂直方向上阻挡微球从下向上输运, 使微球无法六角排列, 从而在图案开始处附近产生失配排列, 但是这一段无序排列很短, 在进入条状槽以后, 微球又呈现有序排列, 只存在少量点缺陷、位错, 部分原因是光刻过程中, 空隙中有颗粒污染物造成的. 当溶液中的 PS 浓度升高, 微球自组装的层数会增加, 当自组装薄膜厚度与光刻胶高度相近时的微球排列情

况如图 6(e) 所示, PS 微球在光刻胶上面按照 fcc 排列, 光刻图案上的 PS 微球与光刻图案之间空隙排列的微球在边界有很好的结合, 成六角密堆积. 如图 6(e), (f) 中红线标记, 胶上的微球与空隙中的微球存在一定的空隙, 这是因为光刻图案的厚度与空隙中微球堆积的厚度不匹配造成的. 如图 6(f) 所示, Y 形结构把复合膜分成三个区域, 胶体小球在 Y 形图案周围排列良好. 由于胶膜厚度跟微球堆积起来的厚度不匹配, 造成表面接触的地方有位错, 排列不紧密. 可以通过溶液浓度控制微球堆积的厚度、旋胶控制胶膜厚度, 使它们厚度匹配, 尽量避免接触线上的失配问题. 综上, 光刻胶图案对 PS 微球自组装的影响较小, 通过溶胶凝胶协同自组装和平面光刻的方法可以在反蛋白石薄膜内部引入高质量的缺陷.

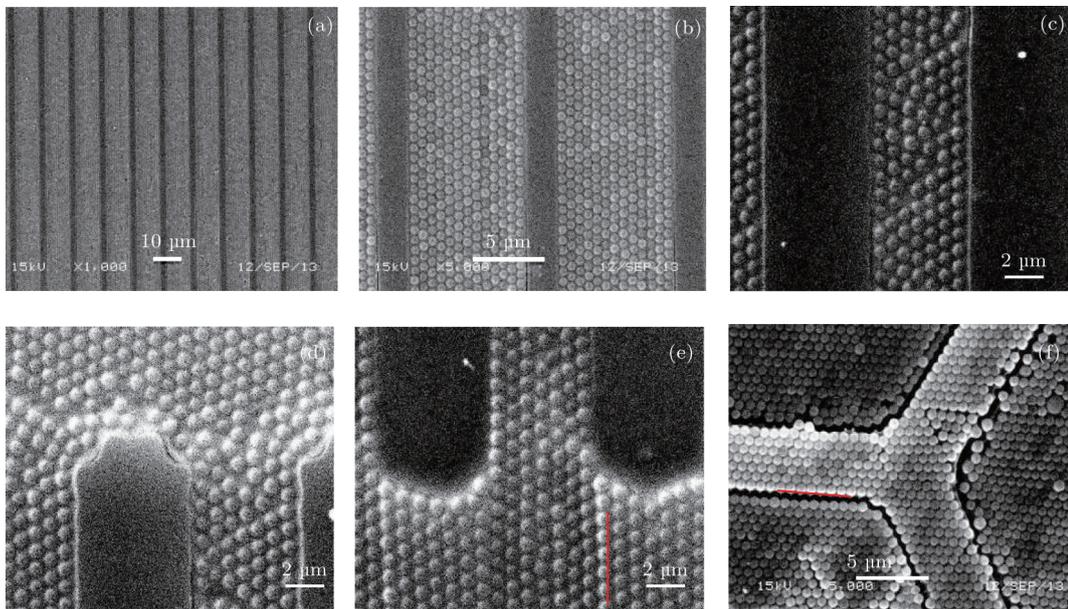


图 6 (网刊彩色) 光刻图案与胶体小球排列 SEM 图 (a) 光刻条形与小球排列; (b) 条形宽度  $D = 2.5\ \mu\text{m}$ , 胶体小球排列的宽度  $d = 8\ \mu\text{m}$ ; (c) 条形宽度  $D = 5\ \mu\text{m}$ , 胶体小球排列的宽度  $d = 4\ \mu\text{m}$ ; (d) 条形端面小球排列; (e) 条形表面小球排列; (g) Y 形小球排列

### 3.4 重复性与低成本

实验的主要过程分为制备复合薄膜、光刻、烧结这三部分. 制备薄膜主要采用文献 [8] 的方法, 该方法有很好的重复性, 制备的反蛋白石薄膜缺陷少 [8,11,13], 如图 7(a) 所示为本文的实验结果. 由于切割的局限, 部分区域有碎屑粘附在截面上. 制作形成复合薄膜基底之后, 根据确定的工艺参数, 可以在复合薄膜上光刻印刷所需要的光刻图案, 由于光刻-印刷的成熟性, 这一步也具有很好的重复性. 然后再制备一层胶体晶体复合膜覆盖在图案上表

面, 最后烧结, 去除 PS 微球与光刻胶, 得到引入缺陷的反蛋白石结构薄膜. 如图 7(b) 所示. 在反蛋白石结构中引入多条空气缺陷结构. 通过多次实验, 按照实验参数, 可以进行重复的实验, 并取得较理想的实验结果. 由于难以定量描述制备得到的结构的好坏, 故难以给出重复率等数据, 但是同样参数多次试验的结果基本相似. 文献 [6] 应用了双光子聚合方法, 仪器与控制设施贵. 文献 [7] 应用了 CVD 填充, 我们所用的方法无需单独填充, 无需大型设备, 并且使用国产的 BP212 光刻胶, 相比之下成本较低.

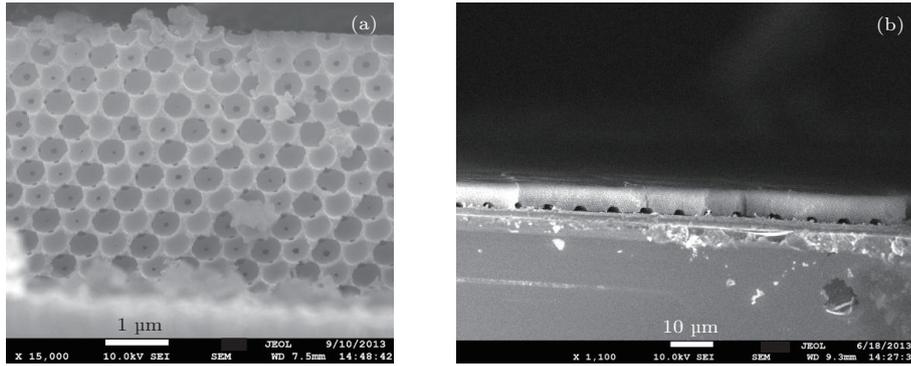


图7 (网刊彩色) SEM图 (a) 反蛋白石薄膜SEM图; (b) 引入多条空气缺陷的反蛋白石SEM图

## 4 结 论

本文研究了通过溶胶凝胶协同自组装与平面光刻相结合的方法, 在反蛋白石结构中引入缺陷. 制备并表征了有条状结构与Y形结构缺陷的反蛋白石薄膜. 实验表征了PS微球在光刻胶图案限制区域内以及光刻胶表面的排列方式. 这种溶胶凝胶协同自组装与平面光刻相结合的方法, 有潜力通过多次交替进行平面印刷与沉积薄膜, 在三维光子晶体中引入三维缺陷结构. 这种薄膜有望在光波导、集成光电子传感器等新型光电子器件中取得应用. 本文研究的方法为在反蛋白石结构中引入缺陷提供了新的方案, 其成本低、可重复性好.

## 参考文献

- [1] Soong I J, Park Y, Jeon H 2001 *J. Korean Phys. Soc.* **39** 994
- [2] Yu L S, Edmund C, Vince H, Villeneuve P R, Joannopoulos J D 1998 *Science* **282** 274
- [3] Liu C, Chen L 2004 *Opt. Express* **12** 2616
- [4] Krauss T F 2003 *Phys. Status Solidi A* **197** 688
- [5] Ye Y H, Mayer T S, Khoo I C, Divliansky I B, Abrams N, Mallouk T E 2002 *J. Mater. Chem.* **12** 3637
- [6] Rinne S A, Santamaría F G, Braun P V 2008 *Nat. Photonics* **2** 52
- [7] Yan Q F, Zhou Z C, Zhao X S, Chua S J 2005 *Adv. Mater.* **17** 1917
- [8] Hatton B, Mishchenko L, Davis S, Sandhede K H, Aizenberg J 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 10354
- [9] Mishchenko L, Hatton B, Kolle M, Aizenberg J 2012 *Small* **8** 1904
- [10] Burgess I B, Aizenberg J, Loncar M <http://arxiv.org/abs/1211.6811> 2013-9-17
- [11] Ni H B, Wang M, Chen W 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 084211 (in Chinese) [倪海彬, 王鸣, 陈威 2012 物理学报 **61** 084211]
- [12] Ni H B, Wang M, Chen W 2011 *Opt. Express* **19** 25900
- [13] Ni H B, Wang M, Chen W 2011 *Opt. Express* **19** 25900

# Introduction of two-dimensional defects in inverse opal films by means of planar lithography and sol-gel co-assembly methods\*

Li Long Wang Ming<sup>†</sup> Ni Hai-Bin Shen Tian-Yi

(Key Laboratory on Opto-Electronic Technology of Jiangsu Province, School of Physics Science and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

( Received 24 September 2013; revised manuscript received 6 November 2013 )

## Abstract

By applying planar lithography and sol-gel co-assembly methods, the designed two-dimensional defects were introduced in inverse opal films. Composite colloidal crystal films which can turn into inverse opal films after calcination were fabricated by sol-gel co-assembly method. Photoresist patterns produced by planer lithograph either on silicon or composite colloidal film/silicon substrate were used as the sacrificial structure to form the designed defects. To form the embedded defects in inverse opal films, a layer of composite colloidal crystal film was assembled on the photoresist patterns. After calcination, both PS spheres and photoresist were removed, and the designed defects were introduced in the inverse opal films. Influence of the photoresist patterns on self-assembled PS particles was also characterized.

**Keywords:** colloidal crystal, inverse opal film, lithography, defect structure

**PACS:** 42.70.Qs, 42.82.Cr, 81.16.Dn, 81.20.Fw

**DOI:** [10.7498/aps.63.054206](https://doi.org/10.7498/aps.63.054206)

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61178044, 91123015), the Jiangsu province prospective joint research project (Grant No. BY2012005), and the University Postgraduate Research and Innovation Project of Jiangsu Province, China (Grant No.CXZZ12\_0405).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [wangming@njnu.edu.cn](mailto:wangming@njnu.edu.cn)