

静动结合的化学腐蚀法制备近场 光学探针的理论分析

杨永斌 徐文东

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要 理论上分析了静动结合的化学腐蚀法制备探针的具体机理及过程。在静态腐蚀的过程中, 利用流体力学 Young-Laplace 方程的一级近似解获得了光纤插入到 HF 酸中形成的新月形高度。在动态腐蚀过程中, 详细分析了当静态腐蚀时间和动态腐蚀时间分别取不同值时, 光纤移动速度对光纤探针结构的影响。利用此法可制备出尖端锐利、大锥角或多锥体等各种结构的光纤探针。这为实验上制备出性能优良的探针, 为拓宽扫描近场光学显微镜的应用范围奠定基础。将上述理论分析的结果与本文实验中所得初步结果进行了比较, 所得结果一致。

关键词 光学器件; 扫描近场光学显微镜; 光纤探针; 静动结合的化学腐蚀法; 新月形

中图分类号 TN2; TN742.9 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS200828s2.0367

Theoretical Analysis of Fabricating Near-field Optical Probe by Chemical Etching Method Combining Static Etching and Dynamic Etching

Yang Yongbin Xu Wendong

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract The mechanism and process of fabricating fiber probe by combining the static and dynamical chemical etching methods is analyzed. In the process of static etching, the height of the meniscus is obtained by the first-order approximate solution of the Young-Laplace equation. The influence of the velocity of the fiber movement on the shape of the fiber probe is analyzed in detail for different time range of the static and dynamic etching. Probes of various structures, such as large cone angle and short taper or multi-taper, can be formed with the combination of the static and dynamical chemical etching methods. The work establish the foundation for fabricating good probe experimentally and extending the application of scanning near field optical microscope (SNOM). The result of above theoretical analysis is the same to the preliminary result obtained on the experiment.

Key words optical device; scanning near-field optical microscope; fiber probe; chemical etching method combining static etching and dynamic etching; meniscus

1 引 言

在扫描探针显微技术中, 实现了光学衬度的扫描近场光学显微镜已经大量应用于材料科学^[1]、生物学^[2]、纳米光学^[3]、纳米制造^[4,5]等领域。

小于波长的超分辨极限的精细结构和起伏信息, 只能从近场区的倏逝场中获得, 而倏逝场是不向外传输能量的非传播场。扫描探针显微技术就是

利用其探针的锐利尖端来扫描样品表面, 将含有超分辨信息的倏逝场转换为携带该信息的可进行能量传送的传播场, 使放在远处的探测和成像器件可以接收到隐含在倏逝场中的超分辨信息, 从而实现对物体精细结构的探测和分析。扫描近场光学显微镜图像的横向分辨率决定于光纤探针尖端孔径大小和尖端与样品之间的距离, 且光纤探针的通光效率也

基金项目: 国家自然科学基金重大项目(60490294)和上海市基础性研究重大项目(06DJ14007)资助课题。

作者简介: 杨永斌(1980—)男, 博士研究生, 主要从事扫描近场光学显微镜的研究。E-mail: yyb_1108@siom.ac.cn

导师简介: 徐文东(1966—)男, 研究员, 博士生导师, 主要从事光存储相关测试、特殊光学显微镜和扫描探针显微镜等方面的研究。E-mail: xuwendong@siom.ac.cn(通信联系人)。

在很大程度上决定了图像的质量,因此,光纤探针的结构对于系统的性能极端重要^[6,7]。

目前,近场光纤探针的制备方法主要有加热拉伸法^[8]和化学腐蚀法^[9]。目前化学腐蚀法主要有三种:静态化学腐蚀法^[10]、动态化学腐蚀法^[11,12]及动静结合的化学腐蚀法。第三种方法结合了前两种方法的优点,可制备出尖端锐利、大锥角或多锥体角的探针。其中多锥体角探针的锥体前部较细,但其后部却较粗,因此也具有高的通光效率,这种探针特别适用于观察表面不平的样品。目前利用该方法形成探针的具体机理及该法的具体过程并不是很清楚,因此在理论上分析出该方法的具体过程及制备探针的具体机理,对实验上制备出性能优良的探针,从而拓宽近场光学显微镜的应用范围极具重要意义。

2 腐蚀法原理

2.1 化学腐蚀法的基本原理

化学腐蚀法可将光纤制备成光纤探针主要有两个因素,光纤浸入到 HF 酸中形成的新月形及光纤材料与 HF 酸之间可发生化学反应。在光纤探针的腐蚀过程中,随光纤材料与腐蚀液之间化学反应的进行,反应生成物不断脱落融入腐蚀液中,液面下被腐蚀的光纤芯径不断减小,新月形弯液面高度不断降低,光纤探针最终被腐蚀成尖。

光纤由纯 SiO₂ 包层及掺 GeO₂ 石英纤芯构成,光纤材料与 HF 酸的化学反应式为:



光纤材料与 HF 酸之间的化学反应速度即 HF 酸对光纤的腐蚀速度主要取决于 HF 酸的浓度及环境温度^[13,14]。

当光纤浸入到 HF 酸中,由于液体表面张力的作用,可使光纤与 HF 酸的交界处形成新月形弯液面。新月形高度作为光纤半径的函数,可由 Young-Laplace 方程决定。图 1 为光纤浸入 HF 酸中形成新月形弯液面的示意图,图中 h 为新月形高度, r_0 为光纤半径,光纤与 HF 酸之间的接触角为 θ , φ 为 HF 酸与光纤交界点处新月形与 x 轴的夹角, θ 与 φ 互为余角,可由实验测得。轴对称情况下,Young-Laplace 方程的具体形式^[15]为:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{[1 + (dy/dx)^2]}{x} \frac{dy}{dx} = y \frac{g\rho}{\sigma} [1 + (dy/dx)^2]^{3/2} \quad (3)$$

方程的边界条件为:

$$\text{当 } x = r_0 \text{ 时, } dy/dx = -\tan\varphi;$$

$$\text{当 } x \rightarrow \infty \text{ 时, } y \rightarrow 0.$$

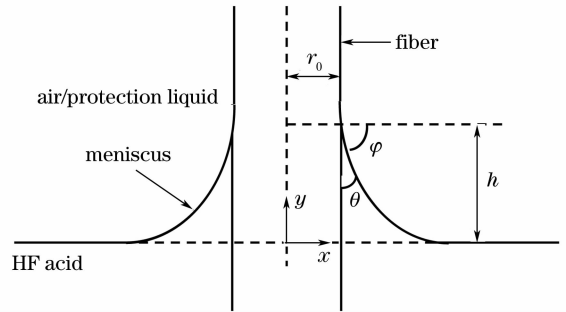


图 1 光纤浸入 HF 酸中形成新月形弯液面的示意图

Fig. 1 Schematic figure of meniscus on fiber immersed into HF acid

上式中, ρ 为 HF 酸的密度(或与其上层保护液的密度差), g 为重力加速度, σ 为 HF 酸的表面张力,其中 $a = (g\rho/\sigma)^{1/2}$ 为毛细常数。James^[16] 和 Lilian^[17] 分别用匹配渐近展开式方法求解出了 Young-Laplace 方程的解析解,新月形弯液面高度 h 在一阶近似下的表达式为:

$$h = r_0 \cos \theta \ln \left[\frac{4a}{r_0(1 + \sin \theta)} - \gamma \right] \quad (4)$$

式中, γ 为尤拉常数, $\gamma = 0.5772$ 。由此式可看出,光纤半径、接触角及 HF 的表面张力和密度(或与其上层保护液的密度差)均影响新月形弯液面高度,但表面张力和密度的变化对 h 的影响不大,因为它们位于对数函数中。

2.2 静态化学腐蚀法

静态化学腐蚀法是指光纤在被腐蚀的过程中, HF 酸中保持静止不动,其原理图如图 2 所示。将光纤浸入上面附有保护液的 HF 酸溶液中,由于 HF 酸与保护液之间存在表面张力差, HF 酸在其与光纤的交界处的光纤表面形成新月形弯液面。随着光纤的腐蚀,反应生成物从光纤表面脱落,光纤芯径减小,破坏了初始新月形的力学平衡,导致新月形高度降低,形成新的新月形,从而达到新的力学平衡状态。最后当新月形完全消失时,探针形成。HF 酸上面附有的保护液主要有两个作用:防止 HF 酸挥发;保护已形成锥形的探针不再被腐蚀。这也使静态化学腐蚀法具有自动终止的特点。静态化学腐蚀法制备探针所需时间主要取决于 HF 酸对光纤的腐蚀速度。该法制备出的探针尖端锐利但锥角较小。

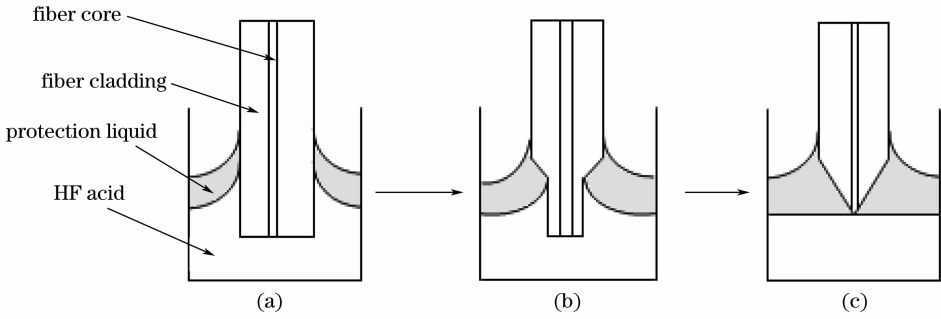


图 2 静态化学腐蚀法制备光纤探针的原理图

Fig. 2 The principle figure of static chemical etching for fiber formation

2.3 动态化学腐蚀法

动态化学腐蚀法是指光纤在被腐蚀的过程中，光纤在垂直方向上移动。光纤的垂直移动改变了腐蚀液中新月形液面在光纤表面的接触位置，而新月形液面相对位置的变化使探针锥区长度发生改变，引起锥角的变化。动态腐蚀法主要可分为三个情况，即光纤向上移动、光纤快速向下移动及慢速向下移动。当光纤向上移动时，新月形液面与光纤表面的接触位置相对降低，使得探针锥体长度增大，锥角变小，如图 3(a)所示。当光纤向下慢速移动

时，新月形液面的接触位置相对升高，但并未上升到光纤未经腐蚀的部分，这使得探针锥体长度变短，锥角变大，如图 3(b)所示。当光纤向下快速移动时，由于速度较快，新月形液面的接触位置会相对上升到光纤未经腐蚀的部分，这也使得探针锥体长度增大，锥角较小，如图 3(c)所示。利用该法要制备出尖端锐利、大锥角的探针，需将光纤的移动速度严格控制为一较小数值，这对实验制备条件要求较高。目前，动态腐蚀法可制备出锥角为 55°的探针^[18]。

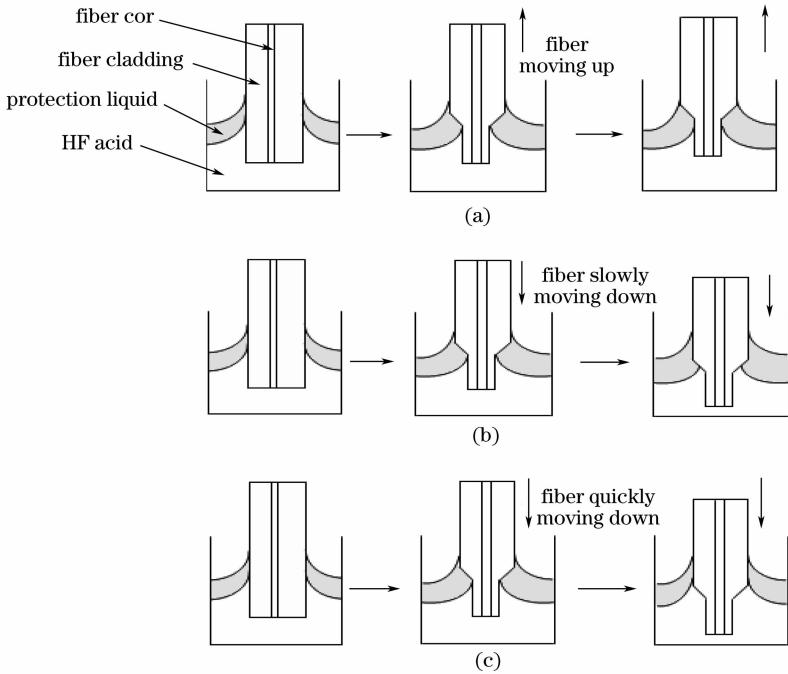


图 3 动态化学腐蚀法制备光纤探针的原理图

Fig. 3 The principle figure of dynamic chemical etching for fiber formation

2.4 静动结合的化学腐蚀法

静动结合的化学腐蚀法是将光纤先静态腐蚀一定时间，再利用动态腐蚀法将光纤制备成探针。浸入 HF 酸中的光纤经静态腐蚀一定时间后，得到一

个类似于锥台形状的结构，结构示意图参见图 2 (b)。在此基础上再利用动态腐蚀法制备出的探针锥体更短，锥角更大。此外，该法还可制备多锥体角探针，这种探针的锥角可较小，即锥体前半部分

较细,但后半部分较粗,因此其通光效率依然较高,且可用来观察表面不平的样品。该法在光纤移动速度较大时也可制备出尖端锐利、大锥角的探针,实际制备过程中易于实现。

3 机理及具体过程

被腐蚀的光纤是单模光纤,其半径及芯径分别为 $62.5\ \mu\text{m}$ 和 $2.5\ \mu\text{m}$,且芯径中 GeO_2 的掺杂率为摩尔分数 0.5% 。HF 酸的浓度为 49% ,其上面的保护液为硅油。环境温度为 25°C 。

动态腐蚀过程中,光纤的移动会使新月形液面出现一定程度的变化^[19]。根据光纤移动的速度可分为三种情况,设光纤移动的速度为 V :

1) 当光纤向上移动时,新月形液面下降,其下降的速度为 $6.1 \times V / 44$ ($\mu\text{m}/\text{min}$)。

2) 当光纤向下移动时,新月形液面上升,如果光纤的移动速度较慢,则在动态腐蚀的时间内,新月形液面不会上升到光纤未经腐蚀的部分(形状为圆柱形),此时,新月形液面上升的速度为 $17.8 \times V / 44$ ($\mu\text{m}/\text{min}$)。

3) 当光纤向下移动时,如果光纤的移动速度较快,则在动态腐蚀的时间内,新月形液面可上升到光纤未经腐蚀的部分,由于此部分是圆柱形,因此当新月形液面上升到该部分后,其上升的速度会出现一定变化,此时,新月形液面的上升速度为 $14.1 \times V / 44$ ($\mu\text{m}/\text{min}$)。

HF 酸对光纤包层的腐蚀速度取决于 HF 酸的浓度及环境温度。根据文献[13, 14]的理论分析和实验数据可知, 49% 的 HF 酸在环境温度为 25°C 时对光纤包层的腐蚀速度为 $1.56\ \mu\text{m}/\text{min}$ 。由于光纤芯中掺杂的 GeO_2 受 HF 腐蚀的速度与光纤包层的有很大差别,因此不同掺杂率的光纤芯被 HF 腐蚀的速度是不一样的。如果单模光纤的掺杂率很低,且浸入到 HF 酸中的长度较长时,光纤芯在腐蚀速度上的差别可忽略不计,因此可认为光纤被 HF 酸腐蚀的速度为 $1.56\ \mu\text{m}/\text{min}$ 。因此当本文中用来分析的单模光纤的一端被腐蚀成锐利的尖端时,所用时间约为 $40\ \text{min}$ 。当用硅油作为保护层时, 49% 的 HF 酸的表面张力为 $0.042\ \text{N}/\text{m}$,且直径为 $125\ \mu\text{m}$ 的单模光纤浸入到此酸中后的接触角为 17° ^[20]。将上述的接触角、表面张力和光纤半径以及 49% HF 酸的密度 $1.18\ \text{g}/\text{cm}^3$ 等参量代入到方程 4 中后,可得此光纤插入到 49% 的 HF 酸后所产生的新月形高度为 $276\ \mu\text{m}$ 。光纤被腐蚀时,新月形自然

下降的速度可认为是常数^[19],所以此种情况下新月形液面自然下降的速度为 $V_1 = 276/40 = 6.9\ \mu\text{m}/\text{min}$ 。

由于光纤经过 $40\ \text{min}$ 的腐蚀即可变为锥形。设静态腐蚀的时间为 t ,则动态移动的时间 $40-t$ 。静态腐蚀时间 $t = 0$ 。此时,光纤的腐蚀过程全部为动态腐蚀。

$40 > t > 0$ 时,此时动态腐蚀的过程可根据光纤移动速度分为下述 5 种情况:

$V < 0$,此时光纤被从 HF 酸中提起,新月形液面与光纤表面的接触位置相对降低,使制备出的光纤探针锥体长度长于利用静态腐蚀法制备出的探针,锥角也很小。

$4.9 > V > 0$,此时,光纤下降速度与其下降所引起的液面上升速度之和小于新月形自然下降的速度,即新月形的液面相对于光纤在逐渐下降,此情况下制备的探针的锥体长度 h 和锥角 α 分别为:

$$h = 40V_1 - 1.4V(40 - t) \quad (5)$$

$$\tan(\alpha/2) = (62.5 - 1.56t)/(h - V_1t) \quad (6)$$

$V = 4.9$,光纤下降的速度与其下降所引起的液面上升的速度之和等于新月形自然下降的速度,此时,新月形液面与静态腐蚀所形成的锥台底端位置基本保持相对静止,不会形成锥形。

$X \geq V > 4.9$, X 的具体数值由时间 t 确定。此时,光纤下降的速度与其下降所引起的液面上升的速度之和大于新月形自然下降的速度,即新月形的液面相对于光纤在逐渐上升。当 t 为一定值后,动态腐蚀阶段在光纤移动速度大于 4.9 的范围内还可分为两个具体的过程,即新月形的液面相对于光纤位于未经腐蚀的部分之上和之下,这取决于光纤移动速度的临界值 X ,即当光纤以此速度移动时间 $40 - t$ 时,光纤的移动距离与其带来的新月形液面上升的距离的和与新月形自然下降的距离之差正好为 V_1t 。当 $X \geq V > 4.9$ 时,新月形的液面会相对光纤上升,但不会上升到未经腐蚀的光纤部分, X 的具体数值以及此情况下制备的探针的锥体长度 h 和锥角 α 分别为:

$$X = 40V_1/1.4(40 - t) \quad (7)$$

$$h = V_1t \quad (8)$$

$$\tan(\alpha/2) = \{62.5 - [1.4Vt - 40(1.4V - V_1)]/V_1\} / [(1.4V - V_1)(40 - t)] \quad (9)$$

$V \geq X$,此时,光纤下降的速度与其下降所引起的液面上升的速度之和大于新月形自然下降的速度,即新月形的液面相对于光纤在逐渐上升。当光纤以

此速度移动了时间 t_1 后，新月形的液面会相对上升到光纤未经腐蚀的部分，这部分是圆柱形，此时新月形下降的速度为 $1.35 \mu\text{m}/\text{min}$ 。时间 t_1 和此情况下制备的探针的锥体长度 h 和锥角 α 分别为：

$$t_1 = V_1 t / (1.4V - V_1) \quad (10)$$

$$h = V_1 t + (1.32V - 1.35)(40 - t_1 - t) \quad (11)$$

$$\tan(\alpha/2) = [62.5 - 1.6(40 - t_1 - t)] / V_1 t \quad (12)$$

$t = 40$ ，此时动态腐蚀阶段为 0，整个过程即为利用静态化学腐蚀法制备光纤探针。

由上述分析可知，通过选择合适的静态腐蚀时间和动态腐蚀时间及光纤移动速度，利用静动结合

的化学腐蚀法可制备出各种不同结构的探针。例如，当动态腐蚀阶段中光纤的移动速度是一个变量时，利用此法可制备出多锥角探针。

此外，为了验证上述理论分析的正确性，利用静动结合化学腐蚀法进行了光纤探针的实验制备。由上述分析可知，当 $40 > t > 0$ 且 $V \geq X$ 时，光纤探针的锥角随光纤移动速度的增加而减小，这与本文实验中所得结果一致，如图 4 所示(制备这些探针所用的静态腐蚀时间 $t = 10 \text{ min}$ ，动态腐蚀时间为 30 min ，其它实验条件与理论分析时所用条件一致)。

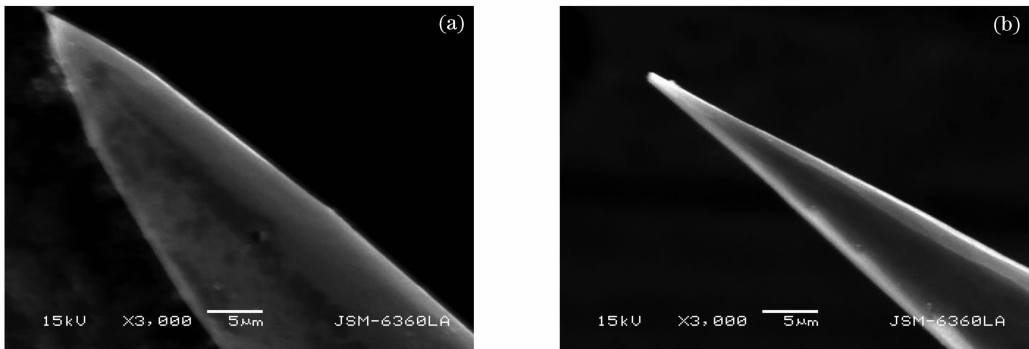


图 4 光纤移动速度不同的情况下制备的探针扫描电镜(SEM)图像。(a) $7.89 \mu\text{m}/\text{min}$ ；(b) $11.03 \mu\text{m}/\text{min}$
 Fig. 4 SEM image of probes produced in different fiber moving speeds. (a) $7.89 \mu\text{m}/\text{min}$ ；(b) $11.03 \mu\text{m}/\text{min}$

4 结 论

静动结合化学腐蚀法综合了静态腐蚀法和动态腐蚀法制备探针的优点，可制备出尖端锐利、大锥角或多锥体角的探针，且制备探针过程简单。本文在理论上详细的分析了该方法的动态过程中当静态腐蚀时间和动态腐蚀时间分别取不同值时，光纤移动速度对光纤探针结构的影响。将影响探针结构的静态腐蚀时间、动态腐蚀时间及光纤移动速度等因素有机结合起来即可制备出性能优良的探针，这为探针的实验制备奠定基础。此外，本文实验中所得初步结果也验证了上述理论分析的正确性。

参 考 文 献

- 1 H. F. Hess, E. Betzig, T. D. Harris *et al.*. Near-field spectroscopy of the quantum constituents of a luminescent system [J]. *Science*, 1994, **264**(17): 1740~1745
- 2 M. Koopman, A. Cambi, B. I. de Bakker *et al.*. Near-field scanning optical microscopy in liquid for high resolution single molecule detection on dendritic cell[J]. *FEBS Lett.*, 2004, **573**: 6~10
- 3 J. E. Sipe, R. W. Boyd. Nanocomposite materials for nonlinear optics based on local field effects[J]. *Top. Appl. Phys.*, 2002,

- 82**: 1~19
- 4 I. Smolyaninov, D. Mazzone, C. Davis. Near-field direct-write ultraviolet lithography and shear force microscopic studies of the lithographic process[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(26): 3859~3861
- 5 L. Ghislain, V. Elings, K. Crozier *et al.*. Near-field photolithography with a solid immersion lens[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(4): 501~503
- 6 Zhang Guoping, Ming Hai, Chen Xiaogang *et al.*. Transmission properties of two kinds of fiber probes in scanning near-field optical microscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 1998, **18**(7): 886~889
- 张和平, 明海, 陈晓刚等. 扫描近场光学显微镜中两类光纤探针传输特性的研究[J]. *光学学报*, 1998, **18**(7): 886~889
- 7 Chen Xiaogang, Ming Hai, Zhang Guoping *et al.*. Reflection properties of guided wave in fiber taper used for scanning near-field optical microscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 1999, **19**(6): 826~829
- 陈晓刚, 明海, 张平等. 扫描近场光学显微镜光纤锥中导波反射特性[J]. *光学学报*, 1999, **19**(6): 826~829
- 8 E. Betzig, J. K. Trautman, T. D. Harris *et al.*. Breaking the diffraction barrier: optical microscopy of a nanometric scale[J]. *Science*, 1991, **251**: 1468~1470
- 9 P. Hoffmann, B. Dutoit, R. P. Salathé *et al.*. Comparison of mechanically drawn and protection layer chemically etched optical fiber tips[J]. *Ultramicroscopy*, 1995, **61**: 165~170
- 10 D. R. Turner. Etch Procedure for Optical Fibers[P]. U S A. 4469554, 1984-09-04
- 11 H. Muramatsu, K. Homma, N. Chiba *et al.*. Dynamic etching

- method for fabrication a variety of tip shapes in the optical fibre probe of a scanning near-field optical microscope [J]. *J. Microsc.*, 1999, **194**(2): 383~387
- 12 Li Changan, Liu Zhanhui, Sun Yongkang *et al.*. Fabrication of optical fiber probes by dynamic chemical etching based on siphon principle[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(11): 1441~1444
李昌安, 刘战辉, 孙永康 等. 虹吸动态化学腐蚀法制备近场光学显微镜光纤探针的研究[J]. *光学学报*, 2004, **24**(11): 1441~1444
- 13 J. S. Judge. A study of the dissolution of SiO₂ in acidic fluoride solutions[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1971, **118**(11): 1772~1775
- 14 G. A. C. M. Spierings. Wet chemical etching of silicate glasses in hydrofluoric acid based solutions[J]. *Journal of Materials Science*, 1993, **28**: 6261~6273
- 15 C. Huh, L. E. Scriven. Shapes of axisymmetric fluid interfaces of unbounded extent [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1969, **30**(3): 323~337
- 16 D. F. James. The meniscus on the outside of a small circular cylinder[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1974, **63**: 657~664
- 17 L. L. Lo. The meniscus on a needle-a lesson in matching[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1983, **132**: 65~78
- 18 N. Gu, C. Li, L. Sun *et al.*. Controllable fabrication of fiber nano-tips by dynamic chemical etching based on siphon principle [J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2004, **22**(5): 2283~2285
- 19 L. H. Haber, R. D. Schaller, J. C. Johnson *et al.*. Shape control of near-field probes using dynamic meniscus etching[J]. *Journal of microscopy*, 2004, **214**: 27~35
- 20 P. K. Wong, T. H. Wang, C. M. Ho. Optical fiber tip fabricated by surface tension controlled etching[C]. Solid-state sensor, actuator and Microsystems workshop, Hilton Head Island, South Carolina, June 2-6, 2002; 94~97