

制备扫描近场光学显微镜光纤探针的 自动化腐蚀方法*

杨永斌^{1,2}, 徐文东^{1,†}, 罗继全¹

(1 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:提出了一种制备扫描近场光学显微镜光纤探针的自动化腐蚀方案. 该方案利用静态腐蚀过程中光纤所形成的特殊结构, 及动态腐蚀过程中光纤在氢氟酸中的移动所带来的新月形弯液面在光纤表面接触位置的变化, 通过合理控制腐蚀时间来制备尖端锐利、大锥角或多锥体角等各种结构的探针. 设计方案采用计算机控制整个装置实现了探针制备过程的自动化, 保持了腐蚀光纤探针实验条件的一致性. 实验结果表明, 采用此方案可以制备出尖端孔径小于 100 nm 且锥体角高达 70° 的光纤探针, 且重复性高. 此外, 该方案的装置结构简单, 实现容易.

关键词:扫描探针技术; 扫描近场光学显微镜; 光纤探针; 化学腐蚀法

中图分类号: TH742.9

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2009)08-1962-5

0 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. 根据探针所起作用的不同, 扫描近场光学显微镜大致可分为三类工作模式. 第一类, 探针作为提供近场照明光的照明模式; 第二类, 探针作为在近场收集光信号的收集模式; 第三类, 探针同时起照明和收集作用的照明/收集模式. 扫描近场光学显微镜主要的工作方式是利用探针在近场范围内获取物体表面附近反映精细结构的非辐射光学信息, 再把这些信息组合成光学图像, 其所得图像的质量取决于光纤探针的结构和对尖端与样品之间距离的控制^[6]. 尖端孔径的大小、光传输的效率以及探针制作的重复性, 是光纤探针最重要的技术指标. 其中探针尖端的锥角在很大程度上决定了探针的光传输性能, 锥角越大, 传输率越高, 且理论计算和实验均已证明针尖锥角在 30°~50° 之间就可获得理想的光传输率^[7]. 除了锥体角, 尖端的锥形轮廓也很重要, 如双锥角尖端和三锥角尖端都提高了探针中光的传输率^[8-9]. 至今许多研究小组^[10-15]都报道了不同的制备探针方法, 并获得了尖端锐利、锥角大或多锥体角的探针, 但他们制备探针的重复性却比较差. T. Held 等提出了将腐蚀好的光纤探针进行研磨来减小探针的尖端直径并

制备各种锥角的探针, 但是, 光纤探针的研磨过程非常复杂难以保证制备探针的高重复性. Yung-Hui Chuang 等提出了用不同溶液比进行两步腐蚀的方法, 虽然该方法可以获得较好的双锥角探针, 但没有考虑获得高重复性探针的实验条件; 制作不同锥角的探针, 需要改变溶液比, 实验操作相对麻烦. 东南大学顾宁教授等提出了用虹吸提升法腐蚀制备光纤微探针, 该方法可以获得较高重复性的单锥体角光纤探针, 但是制作多锥体角光纤探针时, 由于变换阀门受人为因素影响, 所以其重复性相对较差. 因此, 制备尖端锐利、大锥角或多锥体角的探针并提高制备探针的重复性是近场光学显微镜探针研究的重点.

本文基于静动结合的化学腐蚀法提出了一种自动化化学腐蚀方案. 该方案考虑了腐蚀过程中影响探针结构的主要因素, 提供了具有较大选择范围的探针制作实验条件, 以获得不同结构的光纤探针, 满足不同应用的需要. 同时最大程度的减少了人为因素的干预, 保证了在同一实验条件下获得高重复性的探针.

1 静动态结合化学腐蚀法制备探针的原理

静动态结合化学腐蚀法制备探针的原理是将静态化学腐蚀法和动态化学腐蚀法有机结合起来, 利用各自的优点来制备光纤探针.

1.1 静态腐蚀过程

静态腐蚀过程就是将光纤插入到氢氟酸中, 并保持相对静止不动, 光纤被腐蚀成一定形状的过程.

* 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

† Tel: 021-69918750 Email: xuwendong@siom.ac.cn

收稿日期: 2008-07-07

修回日期: 2008-10-20

光纤插入到由氢氟酸和有机保护溶剂组成的双层溶液中后,氢氟酸在光纤表面形成新月形液面,如图 1 中 A 所示.其形成原因为氢氟酸溶液与有机保护溶剂之间的表面张力不同.随着氢氟酸对光纤的腐蚀,光纤芯径减少,破坏了初始弯液面的力学平衡,导致弯液面高度降低,形成新的弯液面.经过一段时间的静态腐蚀后,光纤被腐蚀成图 1 中 B 的结构.

1.2 动态腐蚀过程

动态腐蚀过程就是在图 1 中 B 所示结构的基础上,利用光纤在氢氟酸中的移动所带来的新月形弯液面在光纤表面的接触位置的变化并合理控制腐蚀时间完成制备探针的过程.动态腐蚀过程中,插入到氢氟酸中的光纤一直在竖直方向上移动.图 1 中 C 以光纤竖直向下移动为例说明光纤的动态腐蚀过程.当光纤向下移动时,新月形弯液面会上升,且上升的速度随着光纤向下移动的速度而变化.光纤移动的同时,氢氟酸对光纤的腐蚀一直在进行,这使得氢氟酸液面下降,其下降的速度与光纤移动引起的液面上升速度可能不同.利用这两个速度的不同并合理控制动态腐蚀的时间,在 B 中所示特殊结构的基础上即可制备出不同结构的光纤探针.

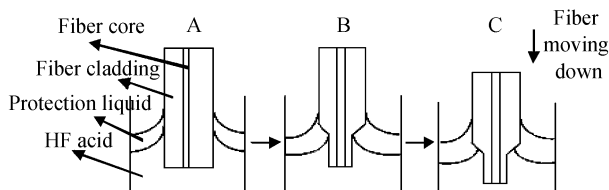


图 1 静动态腐蚀法的腐蚀过程

Fig. 1 Etching process based on static and dynamic etching methods

2 自动化腐蚀方案及其制备高重复性探针的实验条件

2.1 自动化腐蚀方案设计

图 2 为本设计方案的结构示意图.图中,支架被固定在防震台上,避免了震动对实验的影响.手动平移台是光纤的粗定位装置,被固定在支架上.精密平移台和步进电机被固定在手动平移台上,通过横梁实现光纤的精密移动和定位.所使用的步进电机的驱动系统为 256 细分.光纤通过光纤夹被固定在横梁上.装有氢氟酸和硅油的聚四氟乙烯烧杯被固定在底座上,底座也被固定在防震台上,以此来减少震动的影响.聚四氟乙烯盖被固定在底座顶端,盖上带有可让光纤穿过的小孔,这个盖子不仅避免了氢氟酸的挥发对周围的装置和仪器造成破坏,而且防止了氢氟酸的溅出从而对操作人员造成伤害.该方案的整套装置中各部分的移动均通过计算机中的软件控制实现.

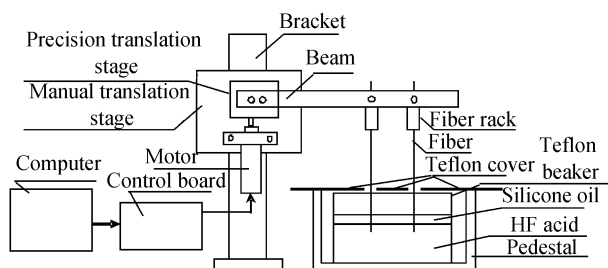


图 2 设计方案的结构

Fig. 2 Structural sketch of the design

该方案中,先将带有保护色的光纤固定在光纤夹上,使光纤伸出光纤夹一端的长度为 102 mm;接着用米勒钳去除光纤的涂层,该长度为 10 mm;然后把光纤夹装在横梁通孔内,保证光纤夹上端面与横梁上端面处于同一平面,并用紧固螺钉锁紧光纤夹.最后,由电脑中的软件控制整个装置实现光纤探针的自动化腐蚀过程.

软件控制的大致流程见图 3.该过程大致是:步进电机通过精密平移台带动装有光纤的横梁先向上升,直至横梁处于最高位置,这使得每次制备探针时的初始位置都位于同一位置.接着步进电机带动横梁下降,持续一定时间,使光纤浸入酸溶液的深度约为 3 mm.然后让光纤先静态腐蚀一定时间.静态腐蚀结束后,接着进行动态腐蚀过程.动态腐蚀结束后再让光纤静态腐蚀一段时间,该过程使得探针最前端的锥体更细、更尖,这使得探针同时具有较高的光通过率和分辨率.最后通过步进电机带动横梁向上提升,把光纤提出酸溶液,且直至横梁处于最高处,然后控制板上的蜂鸣器发出报警.腐蚀完成后,将被取出的光纤浸入乙醇清洗残渣,以保证尖端不被剩余的酸进一步腐蚀.

Raise location	Descend location	Static etching solution	Dynamic etching	Static etching	Static etching solution
Start	High	Enter	Begin dynamic etching	The end of dynamic etching	Pull away

图 3 自动化腐蚀的软件控制流程

Fig. 3 Flow chart of automatic etching's program control

2.2 制备高重复性探针的实验条件

为获得高重复性的近场光学显微镜探针,理想情况下,要保证两个方面的实验条件:一是实验开始时初始条件的一致性,主要是光纤本身的一致性,光纤浸入酸溶液深度的一致性以及氢氟酸浓度的一致性;二是实验过程中,影响因素的一致性,主要包括各腐蚀阶段的时间及相应的光纤移动速度、周围的温度以及外界的振动.如果不能同时满足这两个实验条件,制备出来的光纤探针会有很大的差异,即使得所制备探针的重复性较差.

本方案中,每次制备探针,光纤都选择同一类型同一批次.各部分腐蚀时间的控制由电脑中软件实

现. 动态腐蚀过程中, 光纤的移动和定位由驱动系统为 256 细分的步进电机实现. 每次制备探针前, 氢氟酸的浓度都会有很微小的降低, 本方案通过将氢氟酸放置于仅带有小孔的容器中并增大氢氟酸的容量, 使得其浓度减小对探针制备的影响可忽略不计. 腐蚀温度的稳定性由空调保证. 对于外界的振动, 本方案使用防震台进行隔振, 高于 5 Hz 的振动都可以被去除. 因此本方案中制备探针的实验条件可精确实现并保持高度一致, 从而实现制备探针的高重复性.

3 实验结果与讨论

为了分析影响静动态化学腐蚀法制备探针的各个因素并验证本方案可以用来制备各种结构的探针的可行性及制备探针的高重复性, 本文利用 G650-

单模光纤并使用浓度为 40% 的氢氟酸作为腐蚀溶液, 硅油作为处于氢氟酸液面上的保护溶剂进行了一系列研究.

3.1 光纤移动速度对探针结构的影响

图 4 是在光纤移动速度不同但其它实验条件相同的情况下制备的光纤探针扫描电镜图像. 实验条件是: 室内温度 26 °C, 露出光纤夹前端的光纤长度为 102 mm, 被去除涂层的光纤长度为 10 mm, 光纤插入酸溶液的深度为 3 mm, 总的腐蚀时间为 100 min, 其中前期静态腐蚀时间为 60 min, 动态腐蚀时间为 30 min, 动态腐蚀结束后的后期静态腐蚀时间为 10 min. 由图 4 可知, 不同的光纤移动速度所制备的光纤探针结构是不一样的, 移动速度小, 则探针的锥角大、锥长短, 而移动速度大, 则探针的锥角小、锥长长.

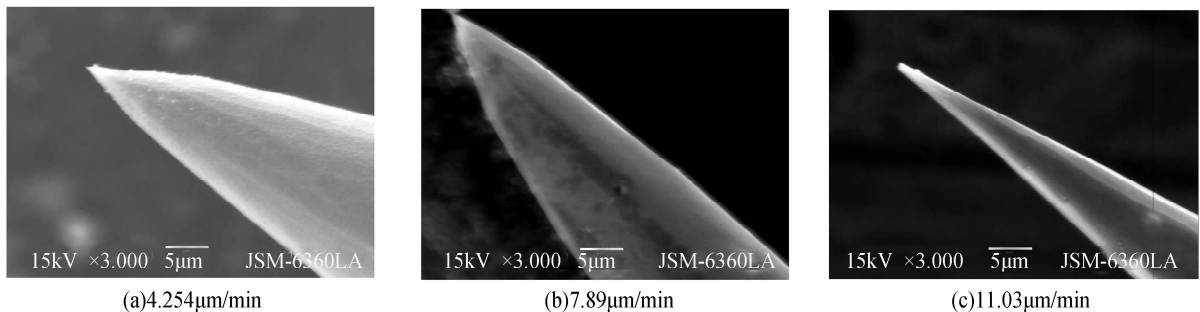


图 4 光纤移动速度不同的情况下制备的探针扫描电镜 (SEM) 图像

Fig. 4 SEM image of probes produced in different fiber moving speeds

3.2 光纤插入深度对光纤探针结构的影响

为了得到光纤插入深度对探针结构的影响情况, 本文做了三个实验. 实验条件为, 前期静态腐蚀时间为 60 min, 动态腐蚀时间为 30 min, 移动速度

为 6.14 $\mu\text{m}/\text{min}$, 动态腐蚀结束后的静态腐蚀时间为 10 min, 插入深度分别为 2 mm、3 mm 和 4 mm, 所得结果如图 5. 由图 5 可知, 小于 ± 1 mm 的光纤插入深度偏差, 对光纤探针的结构影响不明显.

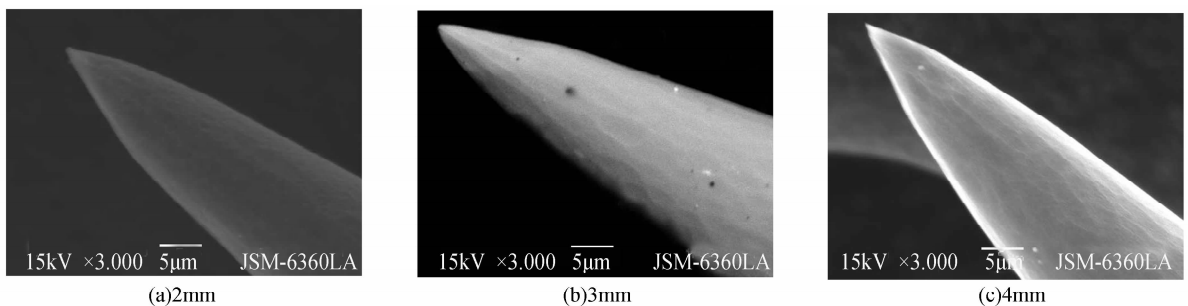


图 5 不同的光纤插入深度条件下制备的光纤探针 SEM 图像

Fig. 5 SEM image of probes produced in different immersed fiber depths

3.3 双锥角探针的制备

图 6 为利用本文设计的方案制得的双锥角探针 SEM 图像. 制备该光纤探针的实验条件为: 室内温度 26 °C, 露出光纤夹前端的光纤长度为 102 mm, 被去除涂层的光纤长度为 10 mm, 光纤插入酸溶液的深度为 3 mm; 静态腐蚀时间为 60 min, 动态腐蚀过

程中光纤以 6.9 $\mu\text{m}/\text{min}$ 和 3.95 $\mu\text{m}/\text{min}$ 两种速度连续下降, 且各自持续 15 min, 动态腐蚀结束后的静态腐蚀时间为 10 min. 图 6 中的探针直径大约为 100 nm, 锥角约 70°. 由图 6 可见, 本文所设计的方案可以获得双锥角的光纤探针, 且探针的锥长短、锥角大, 从而可以保证有较高的传输效率.

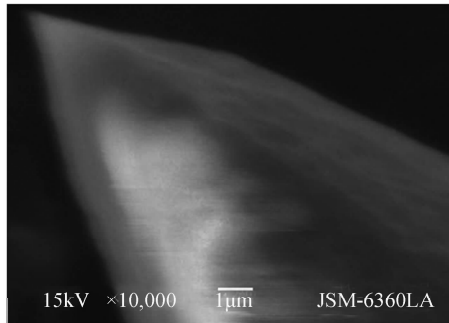


图 6 双锥角光纤探针的 SEM 图像

Fig. 6 SEM image of a two-taper fiber probe

3.4 光纤腐蚀前的处理方式对光纤探针制备的影响

光纤在腐蚀之前要经过一定的处理,主要是去除涂层以及端面处理.每次去除涂层的厚度偏差主要与米勒钳的准确度有关,而端面的处理主要是保证其平整性,在实验的过程中,这两个因素对光纤探针结构的影响都不明显,因此可以放宽要求.

3.5 制备探针的高重复性

图 7 为实验条件相同但在不同时间制备的光纤探针 SEM 图像.该探针的实验条件是:室内温度 26 °C,露出光纤夹前端的光纤长度为 102 mm,被去除涂层的光纤长度为 10 mm,光纤插入酸溶液的深度为 3 mm,总的腐蚀时间为 100 min,前期静态腐蚀时间为 60 min,动态腐蚀时间为 30 min,光纤向下的移动速度为 6.14 $\mu\text{m}/\text{min}$,动态结束后的后期静态腐蚀时间为 10 min.由图 7 可知,获得的光纤探针的结构是非常接近的,探针的锥角与锥体长度都基本一致.

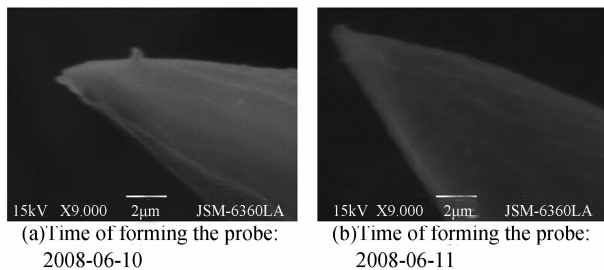


图 7 实验条件相同但在不同时间制备的探针 SEM 图像

Fig. 7 SEM image of probes produced in the same conditions but in different time

4 结论

从实验结果可以看出,探针的锥体角随光纤移动速度的增加而减小,且小于 $\pm 1 \text{ mm}$ 的光纤插入深度偏差对光纤探针的结构影响不明显,这可以作为制作光纤探针实验条件的依据.自动化腐蚀光纤探针的方法现在还处于实验的初期,主要在于证明方法的切实可行.在以后的工作中本文将对探针的一致性条件以及探针结构的可控性条件做更一步的研究.

参考文献

- [1] HESS H F, BETZIG E, HARRIS T D, *et al.* Near-field spectroscopy of the quantum constituents of a luminescent system[J]. *Science*, 1994, **264**(17): 1740-1745.
- [2] KOOPMAN M, CAMBI A, BAKKER B I I de, *et al.* Near-field scanning optical microscopy in liquid for high resolution single molecule detection on dendritic cells[J]. *FEBS Letters*, 2004, **573**: 6-10.
- [3] SIPE J E, BOYD R W. Nanocomposite materials for nonlinear optics based on local field effects[J]. *Top App Phys*, 2002, **82**: 1-19.
- [4] SMOLYANINOV I, MAZZONI D, DAVIS C. 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] GHISLAIN L, ELINGS V, CRONIER K, *et al.* Near-field photolithography with a solid immersion lens[J]. *Appl Phys Lett*, 1999, **74**(4): 501-503.
- [6] FAN Xiao-ming, WANG Ke-yi. Constant amplitude feedback control in near-field scanning optical microscopy in shear force mode[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(8): 1585-1588. 范晓明, 王克逸. 剪切力模式近场扫描光学显微镜的恒幅反馈控制方法研究[J]. *光子学报*, 2008, **37**(8): 1585-1588.
- [7] NOVOTNY L, POHL D W, HECHT B. Scanning near-field optical probe with ultrasmall spot size[J]. *Opt Lett*, 1995, **20**(9): 970-972.
- [8] SAIKI T, MONONOBE S, OHTSU M. Tailoring a high-transmission fiber probe for photon scanning tunneling microscope[J]. *Appl Phys Lett*, 1996, **68**(19): 2612-2614.
- [9] TATSUI T, KOUROGI M, OHTSU M. Increasing throughput of a near-field optical fiber probe over 1000 times by the use of a triple-tapered structure. *Appl Phys Lett*, 1998, **73**(15): 2090-2092.
- [10] MURAMASTU H, HOMMA K, CHIBA N, *et al.* Dynamic etching method for fabrication a variety of tip shapes in the optical fiber probe of a scanning near-field optical microscope [J]. *J Microsc*, 1999, **194**(2): 383-387.
- [11] DAVIS R C, WILLIAMS C C, NEUZIL P. Optical intensity mapping on the nanometer scale by near-field photodetection optical microscopy[J]. *Opt Lett*, 1996, **21**: 447-449.
- [12] ZHANG Gong-li, BAI Yong-lin, WHITE J D, *et al.* Fabrication of a high-transmission fiber probe for near-field scanning optical microscope[J]. *Acta Photonica Sinica*, 1999, **28**(5): 436-439. 张工力, 白永林, J D White, 等. 一种高透过率光纤探针的制作[J]. *光子学报*, 1999, **28**(5): 436-439.
- [13] HELD T, EMONIN S, MARTI O, *et al.* Method to produce high-resolution scanning near-field optical microscope probes by beveling optical fibers[J]. *Rev Sci Instrum*, 2000, **71**(8): 3118-3122.
- [14] CHUNG Yung-hui, SUN Kuo-gung, WANG Chia-jen, *et al.* A simple chemical etching technique for reproducible fabrication of robust scanning near-field fiber probes [J]. *Rev Sci Instrum*, 1998, **69**(2): 437-439.
- [15] LI Chang-an, LIU Zhan-hui, SUN Yong-kang, *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.

Design of Automatism Etching for Fabricating Fiber Probes of Scanning Near-field Optical Microscope

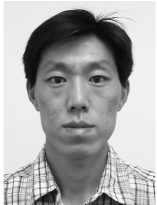
YANG Yong-bin^{1,2}, XU Wen-dong¹, LUO Ji-quan¹

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

(2 *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: A design of automatism etching for fabricating the fiber probe of scanning near-field optical microscope is proposed. Probes of various structures, such as sharp tip and large cone angle or multi-taper, can be formed by using the special structure formed in the static etching process and the change of the contact position of meniscus on the fiber surface caused by the fiber's movement in the dynamic etching process, and controlling the time of etching. The automatism of fabricating the probe is realized by controlling the whole equipment with the computer in this design, so that the experimental conditions of forming fiber probe are the same. The experimental results show that fiber probes with 70° cone angle can be fabricated, which is under 100nm. And, the fiber probes with high repeatability and different configuration can be obtained by using this design, so that different requirements can be satisfied. In addition, the configuration of the design is very simple and can be actualized easily.

Key words: Scanning probe technology; Scanning near-field optical microscopy; Fiber probe; Chemical etching



YANG Yong-bin was born in 1980. He is currently a Ph. D. degree candidate at Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, and his research interest focuses on the near field optics.