

文章编号 1004-924X(2006)04-0001-04

原子力显微镜测量双光子成型点的弹性模量

苏亚辉¹, 陈宇航¹, 董 磊², 郑志军³, 郭 锐¹, 肖诗洲¹, 黄文浩¹

(1. 中国科学技术大学 精密机械与精密仪器系, 安徽 合肥 230026;

2. 中国科学技术大学 纳米结构与物理研究室, 安徽 合肥 230022;

3. 中国科学技术大学 材料力学行为和材料设计研究实验室, 安徽 合肥 230026)

摘要:提出了一种飞秒激光双光子成型点弹性模量的测量及结果分析方法。借助于原子力显微镜, 选用无针尖探针成型点的力学性能进行了测试, 建立了椭球-平面接触的弹性力学模型。考虑了成型点剩余部分形变对结果分析的影响, 在标定微探针弹性系数和对粘附力进行分析的基础上, 提取了力曲线中所包含的力学信息, 推算出了成型点的弹性模量, 得到了成型点的弹性模量低于宏观材料弹性模量的结论。

关键词:原子力显微镜; 成型点; 弹性模量; 无针尖探针; 力学模型

中图分类号: O343; TH742.9 文献标识码: A

Measuring and analyzing elastic modulus of single voxels by femo-second two-photon photopolymerization

SU Ya-hui¹, CHENG Yu-hang¹, DONG Lei², ZHENG Zhi-jun²,
GUO Rui¹, XIAO Shi-zhou¹, HUANG Wen-hao¹

(1. *Precise Machinery and Precise Instrument Department, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026, China;*

2. *Nanostructure and Nanophysics Laboratory,*

University of Science and Technology of China, Hefei, 230022, China;

3. *Laboratory for Materials Behavior & Design University of Science and Technology of China, Hefei, 230026, China)*

Abstract: An elastic modulus of single voxel was measured and analyzed to measure physical properties of materials. A tipless cantilever was used to measure the elastic modulus of the single voxel with the ellipsoid shape. Then allowing for the effect of deformation of the rest part on the result analysis, the contact model of elastic sphere on a flat surface is developed. In the base of calibrating the elastic constant of cantilever and analysis adhesion force, the force information from force curve was obtained and the elastic modulus of single voxel was calculated. At last, It is concluded that the elastic modulus of voxels is generally lower than that of SCR500.

Key words: atomic force microscopy; voxels; elastic modulus; tipless cantilever; mechanic model

收稿日期: 2005-10-14; 修订日期: 2006-09-18.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 50275140), 国家自然科学基金资助项目 (No. 50335050)。

1 引言

原子力显微镜 (Atomic Force Microscopy, AFM) 是通过测量样品表面与微探针探针之间的相互作用力来观测样品表面形貌的。这种观测表面形貌的方法决定了 AFM 不仅可以获得原子级的高分辨图像,而且可以通过改变探针的物理和化学性质,在不同的环境下测量它与样品表面的作用力,从而获得样品的物理、化学性质。目前,AFM 的力曲线已成为表面科学、材料科学、生物化学和生物学等领域的基本研究工具。

成型点作为飞秒激光双光子三维加工的固化单元,其基本形状近似为椭球形^[1,2],它的力学性能,尤其是弹性模量,直接影响加工微器件的力学性能。利用 AFM 接触模式可以得到微探针与双光子成型点之间相互作用的力曲线,通过研究其与标定曲线之间的差异^[3]可以获得作用力与成型点形变量之间的关系。由于成型点为高分子聚合物,如果采用普通的微探针,针尖的曲率半径(约为几十纳米)较小而硬度较高,样品的曲率半径(约为几百纳米)较大而硬度较低,针尖势必会刺入样品,影响测试结果,故选用 MikroMasch 公司生产的 NSC12/ Tipless / Cr- Au 探针进行测试。

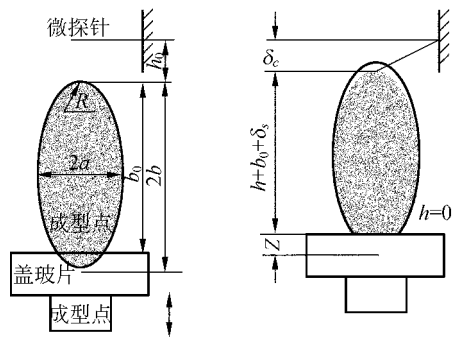
根据采用的测试原理,建立了椭球-平面的力学模型,在确定微探针的弹性系数与分析粘附力对测量结果影响^[4]的基础上,提取力曲线中包含的相关信息,用弹性力学中的赫兹理论^[5]及材料力学中变截面体的作用力与形变之间关系^[6]对测试结果进行分析,从而获得成型点的弹性模量。

2 测量原理及相关理论

2.1 测量原理

图 1 为原子力显微镜测试成型点示意图。成型点形状近似为一椭球,长轴为 $2a$,短轴为 $2b$,未变形时的高度为: $b_0 = b + b_1$,顶端曲率半径为 R 。扫描头逐步抬升时,盖玻片、成型点被一同抬升,当成型点与微探针非常接近时(大约几纳米),微探针和成型点之间的相互作用将导致它们发生一定的变形 δ_c 和 δ_s 。随着扫描头的进一步抬升,成型点与微探针之间的距离 $h = 0$,微探针和成型点之间的相互作用从吸引转变为排斥,此后微探针

和成型点弹性接触。



(a)成型点远离微探针 (b)成型点与微探针发生吸附
(a)No contact of voxels and cantilever (b)Cantilever is pulled down to voxels

图 1 原子力显微镜测试成型点示意图

Fig. 1 Measuring voxels mechanic property by AFM

由上述过程可得:

$$h_0 + b_0 = Z + h + (b_0 + \delta_s) + \delta_c$$

当成型点和微探针发生接触后($h = 0$),有:

$$\delta = h_0 - Z = \delta_c + \delta_s, \quad (1)$$

其中 δ_c, δ_s 均可通过原子力显微镜的力曲线获得,据此可得到 δ_s 。同时可以得到施加在成型点上的力等于微探针变形所产生的力^[4],即:

$$F = -k_c \delta_c, \quad (2)$$

其中 k_c 为微探针弹性系数,通过标定可以得到。

2.2 理论分析

以下讨论忽略了材料的塑性变形,将成型点与微探针都当成连续弹性介质。由于在微探针对成型点加载和卸载过程中可能有吸附现象,且赫兹理论中的 JKR 模型适合较大的曲率半径和较低刚度的高粘附系统^[4],故引入它来求解成型点的弹性模量。当没有吸附时,粘附力为零,JKR 模型转化为经典的赫兹理论模型。此外,还必须考虑成型点的具体形状对分析带来的影响。

据此将成型点看作两个部分进行分析:第一部分为成型点顶部与微探针直接接触区域,看作半径为 $R = a^2/b$ ^[7] 的半球,采用 JKR 模型作为理论基础;第二部分为从玻璃基体到半球底部的剩余区域,采用材料力学中变截面梁轴向压缩模型^[6]作为理论基础。因此,成型点的变形包括两个部分:

$$\delta_s = \delta_{s1} + \delta_{s2}, \quad (3)$$

第一部分的形变 δ_{s1} 由 JKR 模型推得:

$$F_{ad} = \frac{3}{2} \pi R W, \quad (4-1)$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{R}{K} [F + 3\pi R W + \sqrt{6\pi R W F + (3\pi R W)^2}]}, \quad (4-2)$$

$$r_0 = \sqrt[3]{\frac{6\pi R^2 W}{K}}, \quad (4-3)$$

$$-\delta_{s1} = \frac{r^2}{R} - \frac{2}{3\sqrt{K}} \sqrt{6\pi R W}. \quad (4-4)$$

其中: F_{ad} 为吸附力; W 为接触材料对的粘附系数; r 为接触半径; r_0 为零加载时的接触半径; K 为当量杨氏模量。

第二部分的形变 δ_{s2} 由材料力学^[6] 可得:

$$\begin{aligned} \delta_{s2} &= - \int_{-b_1}^{b_2} \frac{F}{EA} dz = - \frac{F}{E} \int_{-b_1}^{b_2} \frac{1}{\pi a^2 (1 - z^2/b^2)} dz \\ &= - \frac{F}{2\pi R E} \left(\ln \frac{b+b_2}{b-b_2} - \ln \frac{b+b_1}{b-b_1} \right), \end{aligned} \quad (5)$$

其中: $b_2 = b - R$ 。

将当量杨氏模量 K 代入, 即可求出成型点的弹性模量。

$$\frac{1}{K} = \frac{3}{4} \left(\frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \right), \quad (6)$$

其中 E 、 E_i 、 ν 、 ν_i 分别是成型点和微探针的杨氏模量和泊松比。

由上述推导可知, 影响分析结果的因素主要有以下几项: 微探针弹性系数、粘附力、以及样品的几何参数等。其中样品的几何参数可通过改变成型点的工艺参数如物镜的放大倍数和数值孔径、激光入射功率以及曝光时间来控制^[1,2,8], 这里不予以讨论。下面讨论如何标定微探针弹性系数、区分粘附力的来源和计算方法, 以便得到较为准确的推导结果。

3 影响因素分析

3.1 微探针弹性系数的标定

由以上分析可知, 微探针弹性系数在测试过程中扮演了一个非常重要的角色, 但厂家生产的微探针的弹性系数仅仅是一个范围(如图 2 所示)。如果要得到具体某个微探针的弹性系数, 必须对该悬臂进行测试, 确定它的相应参数, 通过计算得到它实际的弹性系数。下面分别用两种方法对 NSC12/Tipless/Cr-Au 中的 A、D 两针的弹性系数进行测定。

Part	Material	Length	Width	Height	Radius	Weight	Volume	Area	Perimeter
A	Cr-Au	1.10	4.5	1.7	2.0	0.3	1.05	2.10	3.41
B	Cr-Au	1.10	4.5	1.7	2.0	0.3	1.05	2.10	3.41
C	Cr-Au	1.10	4.5	1.7	2.0	0.3	1.05	2.10	3.41
D	Cr-Au	1.10	4.5	1.7	2.0	0.3	1.05	2.10	3.41
E	Cr-Au	1.10	4.5	1.7	2.0	0.3	1.05	2.10	3.41
F	Cr-Au	1.10	4.5	1.7	2.0	0.3	1.05	2.10	3.41

Capillaries have no tips. Both sides are coated by chemically inert Au coating with Cr substrate.

图 2 厂家提供的 NSC12/Tipless/Cr-Au 的参数表

Fig. 2 Parameter table of NSC12/Tipless/Cr-Au

方法 1 是用扫描电镜测得微探针的具体尺

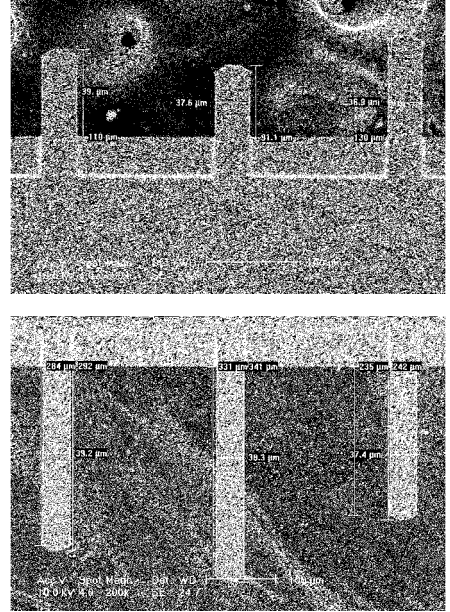


图 3 微探针的扫描电镜图片

Fig. 3 SEM picture of cantilever

寸, 利用相关公式计算出它的具体数值。图 3 为实测的一个 NSC12/Tipless/Cr-Au 微探针的扫描电镜图像, 可以得到各针的长度(L)、宽度(w)、厚度(t_c), 将它们代入(7)式^[4]:

$$k_c = \frac{E t_c^3 w}{4 L^3}, \quad (7)$$

其中 E 为微探针的弹性模量。

方法 2 是利用方法 1 得到微探针几何尺寸与材料的密度 ρ , 计算微探针的质量 M , 再测试出它的固有频率, 利用相应公式求出其弹性模量。图 4 为用 MLD-221D 振动测试仪测得其中一个微探针的固有频率, 再根据公式

$$k_c = m f^2 [4], \quad (8)$$

可以得到微探针的弹性模量。

由于在实际测量过程中, 并不是微探针尖端与成型点接触, 尖端至接触点的距离为 ΔL , 故而需要对用上述两种方法测量得到的弹性系数进行

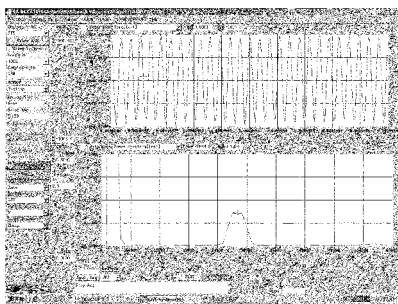


图 4 MLD-2 21D 振动测试仪测得的 D 针固有频率

Fig. 4 Intrinsic frequency of cantilever D

修正,修正后的值为:

$$k_{ca} = \frac{L^3}{(L-\Delta L)^3} k_c$$

从而可以得到较为准确的微探针的弹性系数。

3.2 粘附力分析

根据上述分析,除了微探针弹性系数对实验结果分析影响较大外,粘附力对实验结果同样有较大影响。由热力学原理可知,物体表面上的原子与体内的原子分别处在不同的环境中,前者的原子呈现高能、高应力的状态。当两物体相互靠近(分离)时,接触表面之间会产生吸附现象^[9]。

对于 JKR 模型,吸附力的计算公式为:

$$F_{ad} = \frac{3}{2} \pi R W$$

其中 R 为接触表面的当量曲率半径,对于测量原理所示的接触系统, R 就是半球的曲率半径; W 为接触材料对的粘附系数。

但在空气中测量成型点的弹性模量时,液面张力对实验结果将产生严重影响。下面结合液面张力与湿度关系的经验公式^[4],讨论其对实验过程的影响:

$$F = - \frac{4\pi R W_L \cos \theta}{[1 + d \log(H_r)] / 1.08 \cos \theta}, \quad (9)$$

式中 θ 是液面与成型点的接触角, d 是微探针和样品之间的距离, H_r 是相对湿度, W_L 是水的粘附系数。

由此可见,在一定相对湿度条件下,液面张力对成型点和微探针的接触过程($d \neq 0$)有较大的影响;而当两者稳定接触($d = 0$)后,液面张力稳定在一个较小的值(约 10 nN)。

除此之外,在大气条件下,库仑力也会对实验过程有一定的影响,它包括两个部分:

$$F_0^{sp} = \pi \epsilon_0 V^2 \frac{R}{d} \quad (10)$$

上式为外加电场力的公式:其中 ϵ_0 是空气的介电常数, V 是加在微探针与样品之间的电压,在本实验过程中, $V = 0$,故而外加电场力为 0;另一部分是分布电荷产生的电场力,由于样品本身不导电,表面吸附电荷较少,相对于液面张力,可以忽略。

在实际测量过程中,许多因素都可能导致粘附力数值的改变,以下就选取粘附力为零的测试结果进行讨论。

4 成型点弹性模量的求解

4.1 成型点力曲线的测量

根据测量原理,应用 DI 公司生产的多重模式扫描探针显微镜(Multi-Mode SPM)对成型点进行测试,同时利用实时监控对整个测试过程进行观测。实时监控系统由放大 540 倍的光学显微镜、高分辨的 CCD 和高清晰度的监视器组成,通过它可以精确地调整样品和探针之间的位置,确保将探针的头部定位在单个需要测试的成型点上方而又不受其他成型点的影响。

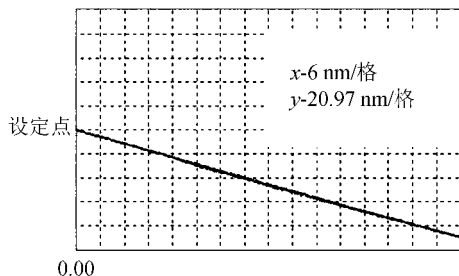


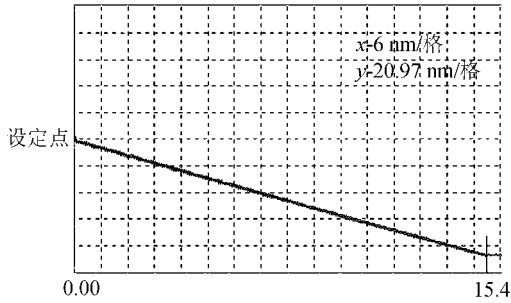
图 5 标定曲线

Fig. 5 Calibrating curve

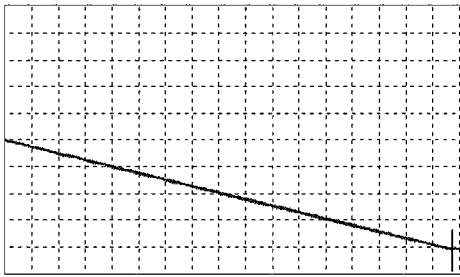
图 5 为微探针与盖玻片相互作用的力曲线,由于盖玻片的弹性模量远远大于所测量的成型点的弹性模量,因此相对成型点的形变量,玻璃的形变量可以忽略不计,认为此时扫描头的进给量全部转化为微探针的弯曲量,得到偏转电压与微探针弯曲量之间的关系。据此可以得到微探针 Y 轴方向偏转一格,Z 方向移动了 20.97 nm。

图 6 为微探针与成型点相互作用的力曲线:(a)图表示当扫描头进给 15.4 格,即 92.4 nm 时,微探针移动了 4.2 格,88.1 nm,成型点的形变量

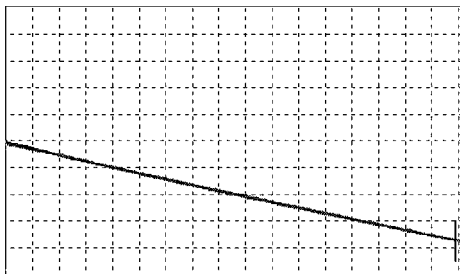
为 4.3 nm;(b)图表示通过调整设定点的值,发现当扫描头进给 16.8 格,即 100.8 nm 时,微探针移动了 4 格,84 nm,成型点的形变量为 16.8 nm;继续调整设定点的值,当扫描头进给 17 格,即 102 nm 时,微探针移动了 3.7 格,77.6 nm,成型点的形变量为 24.4 nm。



(a)



(b)



(c)

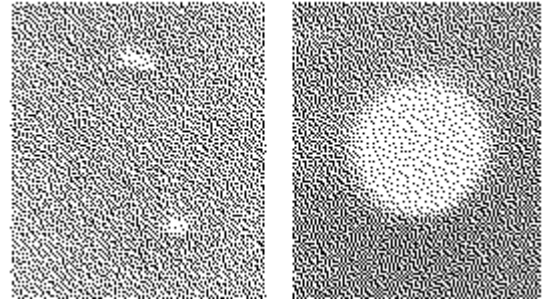
图 6 成型点测量得到的力曲线

Fig. 6 Force curve of voxels measuring

4.2 弹性模量的求解

图 7 所示为采用自行研制的飞秒激光双光子三维加工方法的成型点的 SEM 图像:(a)图为相邻的两个成型点,上方的成型点可以用来标定下面成型点的高度约为 1 200 nm;(b)图为(a)图中的下方的成型点,其截面形状近似为圆形,直径为

600 nm。对比测量原理,可以将其看作长轴为 1 800 nm,短轴为 600 nm 的椭球, b_0 为 1 200 nm,根据 $R=a^2/b$ 求得 $R=100$ nm, $b_1=800$ nm, $b_2=-300$ nm。同时利用微探针弹性系数的标定方法,计算出本次测量采用的 A 型微探针弹性系数为 8.4 N/m。当成型点的形变量分别为 4.3 nm、16.8 nm、24.4 nm 时,施加在成型点上的力分别为 740 nN、705 nN、652 nN,代入公式(3)、(4)、(5)、(6),可以得到弹性模量与两部分的形变量之间的关系。



(a)放大倍率 1820

(b)放大倍率 15400

(a)Zoom:1820X

(b)Zoom:15400 X

图 7 成型点的 SEM 图

Fig. 7 SEM picture of voxels

表 1 形变量与弹性模量的关系

Tab. 1 Relation of deformation and elastic modulus

(a) $F=740$ nN 时

$E(\text{GPa})$	6.4	3.3	0.92	0.52
δ_{S1} (nm)	3.61	5.43	12.86	18.78
δ_{S2} (nm)	0.65	1.26	4.51	7.99

(b) $F=705$ nN 时

$E(\text{GPa})$	6.4	3.3	0.92	0.52
δ_{S1} (nm)	3.5	5.25	12.45	17.89
δ_{S2} (nm)	0.62	1.2	4.3	7.61

(c) $F=652$ nN 时

$E(\text{GPa})$	6.4	3.3	0.92	0.52
δ_{S1} (nm)	3.18	4.78	11.33	17.26
δ_{S2} (nm)	0.57	1.11	3.97	7.04

从表 1 可以得到,当进给量为 92.4 nm 时,成型点的弹性模量为 6.4 GPa,当进给量为 100.8 nm 时,成型点的弹性模量为 0.92 GPa,当进给量为 102 nm 时,成型点的弹性模量为 0.52 GPa。

在宏观条件下 SCR500 固化后的弹性模量为 3.3 GPa。

4.3 结果分析

由此可见,采用双光子固化得到的成型点的弹性模量与宏观弹性模量有一定的差异,以下因素可能影响分析结果:首先固化光斑的形状虽然比较接近椭球,但实际固化以及样品清洗过程中都可能导致表面形状及曲率半径的变化,从而导致接触面积的变化;从微探针与成型点相互作用的过程来看,也会导致曲率半径的增大,同时两者的接触位置对试验结果和分析也都会带来一定影响;赫兹理论适用于分析微变形领域弹性接触状况,成型点的尺寸位于亚微米范围,尺度因素的影响也不可忽略;同时表层的收缩硬化对测量结果也有较大的影响。

5 结 论

本文提出了一种利用无针尖的微探针测量飞秒激光双光子成型点弹性模量的方法,建立了相应的力学模型,利用相关理论对该模型加以分析。在对理论上的影响因素进行分析的基础上,标定了微探针的弹性系数,选取了粘附力为零的测试结果进行分析,推算出成型点弹性模量。得到了伴随着加载过程的进行,成型点的弹性模量逐渐低于宏观材料弹性模量的结论,为飞秒激光双光子成型点的弹性模量测试提供了一种方法,为进一步研究双光子加工微结构的力学性能提供了参考。

参考文献:

- [1] SUN H B, KENJI TAKADA, MOON-SOO KIM. Scaling laws of voxels in two-photon photopolymerization nanofabrication. [J]. *App. Phys. Lett.*, 2003, 83(6): 1104-1106.
- [2] 蒋中伟, 袁大军, 黄文浩等. 双光子三维微细加工的分辨率研究[J]. *微细加工技术*, 2003, (2): 31-36.
JIANG ZH W, YUAN D J, HUANG W H, *et al.* Analysis on the resolution of two-photon three-dimensional microfabrication[J]. *Microfabrication Technology*, 2003, (2): 31-36.
- [3] PRATER C B, MAUVAID P G, KJILLER K J. *et al.* Probing nano-scale forces with the atomic force microscope [N]. http://www.veeco.com/appnotes/AN08_ForceCurve.pdf 1995. 10.
- [4] CAPPELLA B, *et al.* Force-distance curve by atomic force microscopy. *Surf. Sci. Reports* (1999): 1-104.
- [5] JOHNSON K L. *Contact mechanics*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1985.
- [6] 刘鸿文. 材料力学(第三版)北京:高等教育出版社, 1992. 9.
LIU H W. *Material mechanics*(third edition). Beijing: Higher Education Press, 1992, 9.
- [7] 图马等编著; 欧阳芳锐, 张玉平译. 工程数学手册(第四版)北京:科学出版社 2001.
TUMA J, JAN, WALSH, RONALD A. Translator; OUYANG FANGRUI, ZHANG Y P. *Engineering mathematic handbook (forth edition)*[M]. Beijing: Science Press, 2001.
- [8] SUN H B, *et al.* Three-dimensional focal spots related to two-photon excitation. *App. Phys. Lett.*, 2002, 80(20): 3673-3675.
- [9] 崔国文. 表面与界面. 北京:清华大学出版社, 1990.
CUI G W. *Surface and Interface*[M]. Beijing: tsinghua University Press, 1990.
- [10] 蒋中伟, 袁大军, 黄文浩等. 双光子三维微细加工技术及实验系统的开发[J]. *光学精密工程*, 2003, 3: 234-238.
JIANG ZH W, YUAN D J, HUANG W H, *et al.* 2-photon 3-D microfabrication technology and its experimental system[J]. *Optics and Precise Engineering*, 2003, 3: 234-238. (in Chinese)
- [11] 唐祯安, 王立鼎. 关于微尺度理论[J]. *光学精密工程*, 2001, 9(6): 493-498.
TANG ZH A, WANG L D. On Microscale theory[J]. *Optics and Precise Engineering*, 2001, 9(6): 493-498.

作者简介:苏亚辉(1968—),男,安徽凤台人,博士研究生,研究方向为机电系统、细观力学测量。