



亚微米介孔二氧化硅微球的制备及其弹性模量的拟合计算

陈 杨¹, 陈爱莲², 秦佳伟¹, 李泽锋¹

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 常州 213164;

2. 常州大学 机械工程学院, 常州 213164)

摘 要: 在室温条件下以十六烷基三甲基溴化铵为表面活性剂制备亚微米级介孔二氧化硅($mSiO_2$)微球, 通过小角 XRD、FESEM、TEM 和孔分布测试等手段对样品进行结构表征。结果表明: 所得 $mSiO_2$ 微球的粒径为 (316 ± 11) nm, 样品内部存在蠕虫状放射状介孔孔道, 其孔径多集中在 2.5 nm。利用 AFM 力曲线测试技术对单个 $mSiO_2$ 微球的弹性响应进行评价, 通过解析所记录的力-位移曲线, 分别结合 Hertzain 模型和 Sneddon 模型对样品的压缩弹性模量进行拟合计算。利用 Hertzain 弹性接触模型计算得出的弹性模量平均值为 5.30 GPa, 在 Sneddon 模型条件下获得的弹性模量平均值为 16.50 GPa, 与现有文献中关于介孔氧化硅薄膜材料弹性模量的报道值(3~16 GPa)基本相当。

关键词: 介孔氧化硅微球; 放射状孔道; 表面活性剂; 压缩弹性模量

文章编号: 1004-0609(2017)-06-1228-08

中图分类号: TB383

文献标志码: A

化学机械抛光/平坦化 (Chemical mechanical polishing/planarization, CMP)^[1-2]过程是一种复杂动态液相环境下的三体摩擦磨损行为, 被成功应用于各类材料的超精密表面制造环节。CMP 技术是一个复杂的系统工程, 其中加工机台、抛光液和抛光垫被视为影响最终加工效果的三大工艺要素。加工机台和抛光垫可视为“硬件”, 相对比较稳定。而抛光液则可视为“软件”, 可根据不同的加工对象和加工目的进行针对性调变。抛光液主要由水、超微颗粒以及各种化学添加剂(pH 调节剂、稳定剂、络合剂和氧化剂等)所组成, 相比之下抛光液组分的变化显得更加丰富。

在抛光液的化学组分优化与设计方面, 美国 Clarkson 大学^[3]和 Florida 大学^[4]、韩国汉阳大学^[5]和西班牙马德里自治大学^[6], 以及国内清华大学摩擦学国家重点实验室^[7]、河北工业大学^[8]和中科院上海微系统所^[9]等单位, 均开展了大量卓有成效的工作。遗憾的是, 各种化学添加剂的大量使用不可避免地增大了废液处理成本, 以及对设备和环境的污染。在抛光磨粒结构设计方面, 掺杂改性磨粒^[10]、多孔磨粒^[11]及包覆结构复合磨粒^[12]等新型抛光介质材料已被引入 CMP 技术, 在改善抛光表面质量、提高抛光效率等方面均

发挥了积极作用。然而, 关于具有特殊结构、特殊物理/化学性质新型磨粒的 CMP 机理与模型尚未建立, 其中一个重要的原因是缺乏对非刚性磨粒自身力学特性(弹性模量、硬度和泊松比等)的深入研究, 缺少足够的基础数据。

为了探索核壳结构有机/无机复合磨粒的材料去除机制, 比利时微电子中心和本文作者课题组曾用原子力显微镜(AFM)力曲线技术考察了 PMMA/ SiO_2 ^[13]、PS/ CeO_2 ^[14]和 PS/ SiO_2 ^[15]亚微米复合微球的壳层形态、壳层厚度以及壳层无机物颗粒尺寸等因素, 对其压缩弹性模量的基本影响规律。本课题组在近期工作中, 尝试将放射状介孔氧化硅(Mesoporous silica, $mSiO_2$)微球^[11]或以 $mSiO_2$ 为连续壳层的 PS/ $mSiO_2$ 复合微球^[16], 应用于氧化物介电薄膜的超光滑表面加工。与粒径相当的实心 SiO_2 微球相比, $mSiO_2$ 和 PS/ $mSiO_2$ 磨粒均明显有利于降低抛光表面粗糙度及表层机械损伤, 并定性归因于 $mSiO_2$ 材料具有低弹性模量与低硬度所致。本文作者在前期工作基础上, 进一步利用 AFM 测定了亚微米级 $mSiO_2$ 微球的 Force-displacement 及 Force-separation 曲线, 结合 Hertzain 模型和 Sneddon 模型拟合计算了 $mSiO_2$ 样品的压缩弹

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51205032, 51405038, 51575058)

收稿日期: 2016-05-03; **修订日期:** 2016-09-30

通信作者: 陈 杨, 副教授; 电话: 0519-86330066; E-mail: cy.jp@126.com

性模量。在本课题组掌握的文献范围内, 尚未发现关于亚微米级 mSiO_2 微球弹性模量测定的相关报道。本研究的结果将为探索和建立无机多孔磨粒的 CMP 机理与模型提供必要的基础数据。

1 实验

1.1 mSiO_2 微球的制备及表征

具有放射状孔道 mSiO_2 微球的合成方法与详细表征可见于文献[11]。简要制备步骤如下: 依次向烧杯中加入去离子水(100 g)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 0.8 g)、无水乙醇(20 g)和氨水(0.9 g), 在常温下搅拌 30 min。待体系均匀后, 将烧杯置于 30°C 水浴锅中加热至恒温, 再用恒压分液漏斗向烧杯中逐滴加入含有正硅酸乙酯(1.2 g)和无水乙醇(30 g)的混合溶液。上述过程均在磁力搅拌速率为 200 r/min 条件下完成。反应 2 h 后, 将所得产物离心分离, 水洗、乙醇洗各两次, 置于鼓风干燥箱内烘干后经 550°C 煅烧 4 h。随炉冷却至室温后取出, 经研磨后备用。

利用德国 Zeiss 公司产 SUPRA55 型场发射扫描电镜(FESEM)观察样品的整体宏观形貌; 用日本 JEOL 公司产 JEM2100 型透射电镜(TEM)观察样品内部的孔道结构; 样品的小角 XRD 谱用日本岛津公司产 D/max-2500/PC 型 X 射线光谱仪获得; 样品的氮气吸附/脱附等温线用美国 Micromeritics 公司产 ASAP 2010C 型孔径分析仪测定, 用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)模型计算得出孔分布数据。

1.2 AFM 力曲线的测定

将少量上述方法制备的 mSiO_2 微球分散在无水乙醇中, 超声处理后用旋涂(2000 r/min)的方法将 mSiO_2 微球分散在热氧化硅片(经表面抛光和亲水处理)刚性衬底上, 自然晾干后备用。以配备 Dimention V 控制器的美国 DI 公司产 Multimode Nanoscope 型原子力显微镜为测试平台, 选用 AFM 探针型号为 NSG-10(俄罗斯 NT-MDT 公司), 材质为单晶硅。首先用单晶硅片衬底对探针进行校准, 以确定探针的弹性系数(Spring constant)、共振频率(Resonance frequency)和偏转敏感度(Deflection sensitivity)等参数; 再采用 force-volume 模式记录被测样品的力曲线, 扫描速度为 $2\ \mu\text{m/s}$ (1Hz)。上述操作均在超净间内完成, 环境温度和湿度分别为 25°C 和 40%。

用 NanoScope Analysis 1.4 系统软件对数据进行

后续分析处理, 分别结合 Hertzain 弹性接触模型和 Sneddon 弹性接触模型拟合计算样品的压缩弹性模量。拟合分析所用参数如表 1 所列。其中, 针尖曲率半径用 FESEM 确定(如图 3 所示), 探针的弹性系数用热调制法(Thermal Tune method)测定。根据 NT-MDT 公司所提供的数据, NSG-10 型探针圆锥半角为 $18^\circ\pm 2^\circ$, 本实验中选值为 18° 。在课题组现有条件下无法准确获知 mSiO_2 微球样品的泊松比(ν), 参考现有文献里给出关于介孔氧化硅薄膜材料泊松比的数据(0.17~0.2)^[17-18], 在本实验数据处理及拟合计算过程中 ν 取值为 0.2。

表 1 单晶硅弹性模量(E)拟合计算参数

Table 1 Parameters of fitting calculation for elastic modulus (E) of single crystal Si

Spring constant/ ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)	Tip radius/ nm	Tip half angle/ $(^\circ)$	Sample Poisson's ratio
11.4 ¹⁾	10 ²⁾	18 ³⁾	0.2

1) Determined by thermal tune method; 2) Determined by FESEM observation; 3) Supplied by NT-MDT.

2 结果与讨论

2.1 结构表征

经煅烧去除 CTAB 模板后所得 mSiO_2 样品的 FESEM 和 TEM 照片如图 1 所示。由低倍 FESEM 像(见图 1(a))可知, 样品颗粒在大范围内表现出较好的分散性, 无明显团聚现象, 球形 mSiO_2 颗粒的粒径为 $(316\pm 11)\text{ nm}$ 。高倍 TEM 像(见图 1(b))中样品内部的蠕虫状放射孔道清晰可见, 介孔孔道基本指向球形呈车辐放射状。

mSiO_2 样品在小角度范围内出现明显的 X 射线衍射峰(见图 2(a)), 说明样品存在有序介观结构。在 $2\theta=2.5^\circ$ 附近处出现的较强衍射峰归属于二维六方介观结构的(100)面^[19], 但二维六方结构的(110)和(200)等晶面则不明显, 表明该样品介观结构的有序化程度相对较低。 mSiO_2 样品的氮气吸附-脱附等温线(见图 2(b))属于 IV 型曲线且具有 H2 型滞后环^[20], 表现出介孔材料典型的吸附-脱附特征。在较低的相对压力范围内($P/P_0=0.2\sim 0.4$)存在明显的毛细凝聚现象, 表明样品中柱状孔道的尺寸较为均一。由图 2(b)中可知, mSiO_2 样品的孔道尺寸分布较窄, 平均孔径为 2.5 nm。

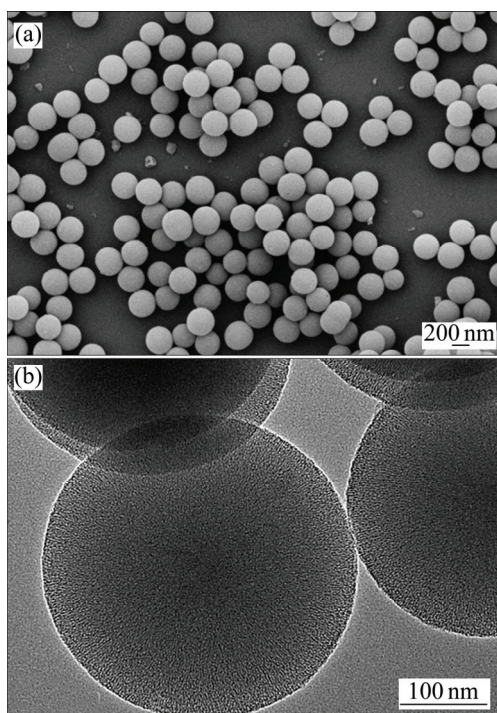


图1 mSiO₂样品的FESEM和TEM像

Fig. 1 FESEM (a) and TEM (b) images of mSiO₂ samples

2.2 力曲线拟合计算与弹性模量

AFM力曲线原始数据的分析处理方法,以及利用弹性接触模型拟合计算样品弹性模量的过程详见文献[13–15, 21]。在忽略表面力(Surface force)的情况下, Hertzain 接触模型和 Sneddon 接触模型常用于计算AFM针尖与样品表面之间的形变。当需要考虑表面力时,则通常需要利用 Derjaguin-Muller-Toporov(DMT)和 Johnson-Kendall-Roberts(JKR)模型来加以分析和拟合计算。一般而言,DMT模型适用于小针尖(Small tip radius)、低粘附(Low adhesion)的实验条件;JKR模型则适用于大针尖(Large tip radius)、高粘附(high adhesion)和低硬度(Low stiffness)的情况。

当选用 Hertzain 接触模型时假设 AFM 针尖形状为球形,此时载荷(F)与压痕深度(δ)之间的关系如式(1)所示:

$$F = \frac{4}{3} \cdot E^* \cdot \delta^{3/2} \cdot R^{1/2} \quad (1)$$

式中: R 为针尖曲率半径; E^* 为等效弹性模量,如式(2)所示:

$$1/E^* = (1-\nu^2)/E + (1-\nu_t^2)/E_t \quad (2)$$

式中: E 和 ν 分别为被测样品的弹性模量和泊松比; E_t 和 ν_t 则分别为探针的弹性模量和泊松比。本实验选用探针为单晶硅材质, E_t 约为 185 GPa^[22], 远大于被

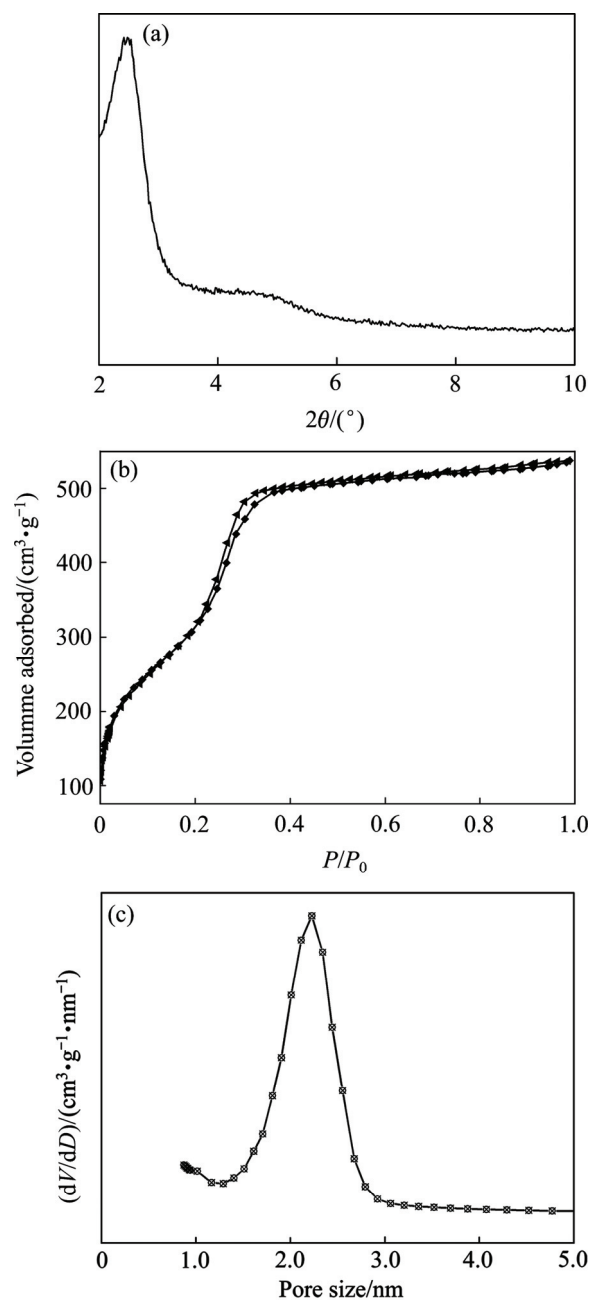


图2 样品的小角XRD谱、氮气吸脱附一等温线以及孔径分布曲线

Fig. 2 Low-angle XRD pattern(a), nitrogen adsorption-desorption isotherms(b) and corroding pore size distribution curve(c) of samples

测样品的弹性模量 E 。因此,式(2)又可改写成式(3)。

$$1/E^* \approx (1-\nu^2)/E \quad (3)$$

当选用 Sneddon 接触模型时则假设针尖形状为圆锥形,此时 F 与 δ 、 E^* 以及 α (针尖圆锥半角)之间的关系为

$$F = \frac{2}{\pi} \cdot E^* \cdot \delta^2 \cdot \tan \alpha \quad (4)$$

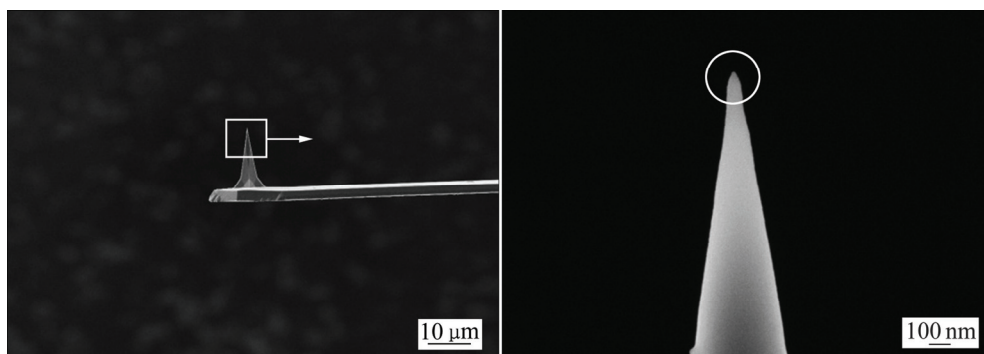


图 3 NSG-10 型探针针尖的 FESEM 像

Fig. 3 FESEM images of NSG-10 tip

通常认为, 探针针尖的确切形状和曲率半径是影响准确测定样品弹性模量的重要影响因素之一。为了尽量消除这一不确定因素的影响, 本文作者利用 FESEM 对所用探针针尖部分进行观察(见图 3), 以确定出 NSG-10 型探针的针尖曲率半径约为 10 nm, 与探针生产厂家所提供的参考值(6~10 nm)基本一致。

在进行力曲线测试之前, 首先在轻敲模式下对旋涂有 mSiO₂ 微球的衬底表面进行扫描, 选择尺寸均匀、形貌规则且单分散性好的样品进行测定, 样品在衬底表面典型的 AFM 二维形貌如图 4 所示。

图 5 所示为被测样品典型的 Force-displacement 曲线。由图 5 可以直观地看出, 其中 Approach 曲线与 Retract 曲线没有完全重合, 表明在接触过程中针尖与样品之间产生了粘附效应。现有研究表明, 即便在出现粘附效应的情况下, Hertzain 模型和 Sneddon

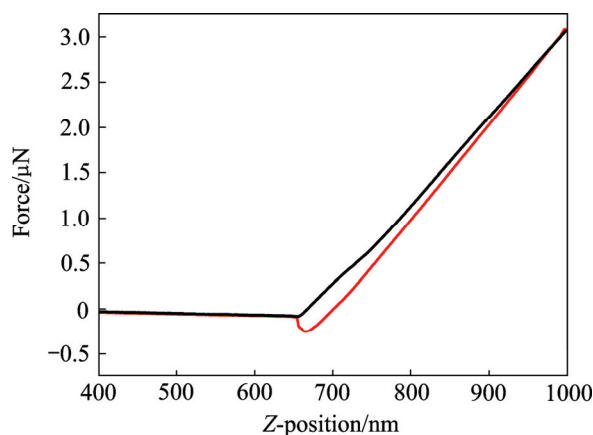
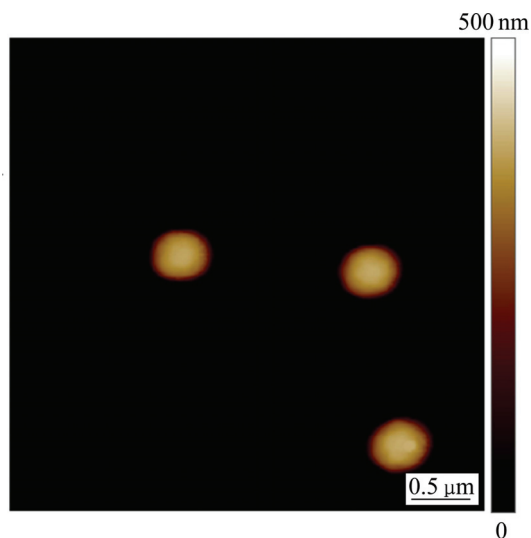


图 5 所记录典型的力—Z 曲线

Fig. 5 Typical force—cantilever Z-position curves obtained on mSiO₂ particles图 4 衬底表面 mSiO₂ 颗粒的二维 AFM 形貌Fig. 4 2D-AFM image of mSiO₂ particles deposited on substrate

模型仍适用于计算样品的弹性模量^[13]。此外, 本研究中利用探针悬臂梁偏转将力作用于样品顶部, 该部分载荷远大于毛细管力和粘附力, 因此, 在后续拟合分析中均忽略了毛细管力和粘附力的影响。

为了利用 Hertzain 模型和 Sneddon 模型拟合计算出等效弹性模量 E^* 和被测样品的弹性模量 E , 继续利用 NanoScope Analysis 系统软件将 Force-displacement 曲线转化成 Force-separation 曲线(见图 6)。从图 6 中可以进一步获得关于样品弹性模量、最大变形量、能量耗散以及针尖与样品之间的粘附等信息。本文作者则主要利用弹性接触模型对图 6 中的 retract 曲线进行拟合分析(见图 7), 所得结果如表 2 所示。本实验中至少对 6~8 个微球样品进行了测定, 并至少选取了 10 条有效力曲线进行了拟合分析和弹性模量的计算, 表 2 中给出了具有较大拟合优度(Goodness-of-Fit)的 5 组数据。

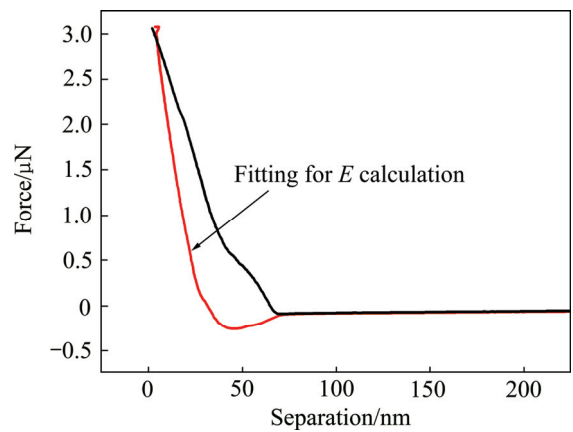


图 6 mSiO₂ 微球的 force-separation 曲线
Fig. 6 Force-separation curves obtained on mSiO₂ particles

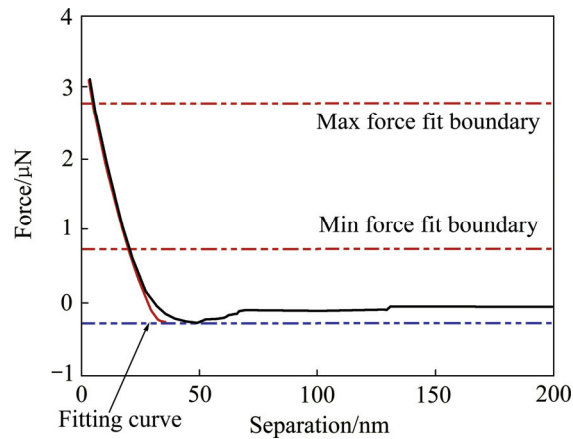


图 7 弹性模量计算拟合曲线(Hertzain 模型)
Fig. 7 Calculated fitting curves for elastic model (Hertzain model)

从现有文献报道情况看, 目前关于多孔氧化硅力学性质研究多集中在薄膜材料方面, 关于介孔氧化硅微球弹性模量的测定鲜见报道。需要指出的是, 所选择的测定试验方法以及氧化硅薄膜的制备工艺(尤其

是模板剂的种类和煅烧温度)、孔道结构、孔径尺寸, 甚至薄膜样品的厚度(考虑到衬底的影响)都会对计算结果产生明显影响。例如, 美国太平洋西北国家实验室 WILLIFORD 等^[23]以 F127 为模板, 首先分别制备了海绵状(Sponge-like)无序介孔氧化硅薄膜(厚度约 1.09 μm)以及蜂窝状(Honeycomb-like)有序介孔薄膜(厚度约 0.92 μm)。再以 AFM-Hysitron Picoindenter 为测试平台, 配合标准 Berkowitz 金刚石探针测定出薄膜的弹性模量分别为 3.24 和 3.48 GPa, 远低于无孔氧化硅薄膜的弹性模量(26.5 GPa)。CHEMIN 等^[24]则利用纳米压痕的方法, 测定出经 450 °C 煅烧后介孔氧化硅薄膜(以 CTAB 和 Pluronic PE6800 嵌段共聚物为模板)的弹性模量为 16~18.5 GPa。NIU 等^[25]则考察退火温度对低介电常数多孔氧化硅薄膜(以 HPVA 为模板)弹性模量的影响, 发现随着煅烧温度从 450 °C 提高至 500、600 和 700 °C, 样品的弹性模量则依次由 5.46 GPa 增大至 6.25、12.49 和 15.37 GPa。JAUFFRÈS 等^[18]则进一步分析氧化硅薄膜(经 450 °C 煅烧)的孔结构对其弹性模量和断裂行为的基本影响规律, 结果显示微孔、介孔、大孔和分级多孔薄膜的弹性模量依次为 27.9、11.4、1.3 和 8.2 GPa, 弹性模量呈随孔径尺寸的减小、有序化程度的增大而降低的趋势。同时发现, 大孔及分级多孔氧化硅薄膜在载荷作用下首先发生微量弹性变形、随后发生大孔坍塌, 而介孔薄膜则发生明显的弹性恢复和弹塑性转变, 表现出更强的机械结构稳定性。

李娃等^[26]以 F127 和 CTAB 为模板, 在液体石蜡/水(W/O)体系中通过自组装合成了尺寸在(1.40±0.20) mm 的多孔 SiO₂ 球形颗粒(经 650 °C 煅烧, 其内部孔径为 2~14 nm), 利用纳米压痕技术测定出样品的弹性模量为 9.19 GPa。在本实验条件下, 利用 Hertzain 接触模型和 Sneddon 接触模型所计算得出 mSiO₂ 微球样品(经 550 °C 煅烧)的弹性模量平均值 $\bar{E}$ 分别为 5.30 和 16.50 GPa(如表 2 所列)。结合上述讨论分析可知,

表 2 样品的弹性模量计算结果

Table 2 Calculated elastic moduli (E) data of mSiO₂ particles

Hertzain model				Sneddon model			
R^2	E^*/GPa	E/GPa	$\bar{E}/\text{GPa}$	R^2	E^*/GPa	E/GPa	$\bar{E}/\text{GPa}$
0.9916	5.59	5.37		0.9865	17.78	17.06	
0.9932	5.43	5.22		0.9916	17.09	16.40	
0.9938	5.15	4.95	5.30	0.9922	15.52	14.90	16.50
0.9960	5.59	5.37		0.9956	17.06	16.38	
0.9970	5.83	5.60		0.9956	18.49	17.76	

本实验关于介孔氧化硅微球弹性模量测定值与现有文献中关于介孔氧化硅材料弹性模量报道值差别不大。ROMEIS 等^[27]利用内置于 SEM 样品室内的单轴原位压缩测试平台, 利用金刚石平底压头实现了对微米级 SiO₂ 微球(Stöber 法制备, 经 1000 °C 煅烧 36 h)原位压缩试验, 并实现了对样品变形过程的动态观测与记录, 并通过 Hertzain 模型拟合计算出样品的弹性模量约为 76 GPa, 明显高于本实验所得介孔 SiO₂ 微球的弹性模量计算值。

此外, 本研究中的测量误差可能来自于实验过程中的热漂移、针尖形状和曲率半径、针尖磨损、探针悬臂梁的弹性系数, 以及被测样品准确的泊松比等, 文献[21]中较为详细地讨论了各种因素对 AFM 力曲线/纳米压痕技术对测定颗粒样品弹性模量误差的影响。孔径尺寸及孔道结构对介孔 SiO₂ 微球力学特性的影响规律尚不明确, 需要进一步开展工作进行探索。

在材料的微观力学性能测定方面, 纳米压痕技术是测定薄膜或块体材料压缩弹性模量和硬度等力学性质最为常用的方法, 但对于超薄薄膜的测量精度易受到衬底的影响, 且难以获得材料在局部微区的绝对量化数据。AFM 力曲线技术的优势在于可实现在测定之前对样品进行准确定位, 故多用于单个颗粒样品的测定。不足之处在于, 即便在准确获知载荷-位移条件下, 仍需要选取合适的接触模型才能准确解析实验数据, 此外还需要仔细考虑针尖的形状、表面形貌及样品非均匀性的影响。近年来, 以 SEM/TEM 为实验平台, 利用多场耦合对材料进行力学、光学、电学和磁学等性能进行原位测试^[28], 已成为现代材料研究中的重要创新工具。由于需要将微型测试装置集成于电镜样品室(杆)内, 因此原位电镜测试技术又被形象地描述成“在放大镜里做实验”。利用 SEM/TEM 的(亚)纳米级分辨率, 必将为深入探索材料“结构-性能”本源关系的创造有利条件。有理由相信, 基于电镜的原位测试技术将在探索材料在微观尺度上的力学行为方面发挥越来越重要的作用。

3 结论

1) 在室温及弱碱性条件下, 以十六烷基三甲基溴化铵为表面活性剂, 采用改进的 Stöber 法制备了单分散介孔氧化硅(mSiO₂)微球。

2) FESEM 结果表明: mSiO₂ 样品的粒径为(316±11) nm, 小角 XRD 分析和 TEM 观察显示样品中存在放射状介孔孔道, 通过氮气吸脱附测定出介孔孔径尺

寸约在 2.5 nm。

3) 通过分析探针作用在单个 mSiO₂ 微球上所记录的 AFM 力-位移曲线, 结合弹性接触模型拟合计算了样品的压缩弹性模量, 利用 Hertzain 接触模型和 Sneddon 接触模型条件计算得出的平均弹性模量数值分别为 5.30 和 16.50 GPa, 与介孔氧化硅薄膜材料弹性模量文献报道值基本相当。

REFERENCES

- [1] 赵清亮, 孙智源, 郭 兵. 碳化硅圆柱槽微结构表面的化学机械抛光[J]. 机械工程学报, 2015, 51(15): 183-189.
ZHAO Qing-ling, SUN Zhi-yuan, GUO Bing. Chemical mechanical polishing of micro-structures on SSiC[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2015, 51(15): 183-189.
- [2] WANG Yong-guang, CHENA Yao, QI Fei, XING Zhan-wen, LIU Wei-wei. A molecular-scale analytic model to evaluate material removal rate in chemical mechanical planarization considering the abrasive shape[J]. Microelectronic Engineering, 2015, 134: 54-59.
- [3] MATOVU J B, ONG P, LEUNISSEN L H A, BABU S V. Use of multifunctional carboxylic acids and hydrogen peroxide to improve surface quality and minimize phosphine evolution during chemical mechanical polishing of indium phosphide surfaces[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(31): 10664-10672.
- [4] VAKARELSKI I U, BROWN S C, BASIM G B, RABINOVICH Y I, MOUDGILET B M. Tailoring silica nanotribology for CMP slurry optimization: Ca²⁺ cation competition in C₁₂TAB mediated lubrication[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(4): 1228-1235.
- [5] LIM J, PARK J, PARK J. Effect of iron (III) nitrate concentration on tungsten chemical mechanical planarization performance[J]. Applied Surface Science, 2013, 282: 512-517.
- [6] PIÑEIRO A, BLACK A, MEDINA J, DIEGUEZ E, PARRA V. The use of potassium peroxodisulphate and Oxone[®]; as oxidizers for the chemical mechanical polishing of silicon wafers[J]. Wear, 2013, 303(1/2): 446-450.
- [7] 林广川, 郭 丹, 解国新, 潘国顺. 抛光液中离子浓度对化学机械抛光过程的影响[J]. 中国表面工程, 2015, 28(4): 54-61.
LIN Guang-chuan, GUO Dan, JIE Guo-xin, PAN Guo-shun. Influence of ionic concentration of slurry on process of chemical mechanical polishing[J]. China Surface Engineering, 2015, 28(4): 54-61.
- [8] 王建超, 牛新环, 李睿琦, 赵 欣. pH 调节剂对蓝宝石衬底 CMP 的影响[J]. 半导体技术, 2016, 41(8): 615-619.
WANG Jian-chao, NIU Xin-huan, LI Rui-qi, ZHAO Xin. Influence of different pH regulators on the sapphire substrate

- CMP[J]. *Semiconductor Technology*, 2016, 41(8): 615–619.
- [9] YAN Wei-xia, WANG Liang-yong, LIU Wei-li, SONG Zhi-tang. Role of the lysine as a complexing agent in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ chemical mechanical polishing slurries[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 135: 101–107.
- [10] LEI Hong, TONG Kai-yu, WANG Zhan-yong. Preparation of Ce-doped colloidal SiO_2 composite abrasives and their chemical mechanical polishing behavior on sapphire substrates[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2016, 172: 26–31.
- [11] CHEN Yang, LI Ze-feng, QIN Jia-wei, CHEN Ai-lian. Monodispersed mesoporous silica (mSiO_2) spheres as abrasives for improved chemical mechanical planarization performance[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51: 5811–5822.
- [12] CHEN Ai-lian, ZHANG Ze-fang, LI Xia-zhang, CHEN Yang. Evaluation of oxide chemical mechanical polishing performance of polystyrene coated ceria hybrid abrasives[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27: 2919–2925.
- [13] ARMINI S, VAKARELAKI I U, WHELAN C M, MAEX K, HIGASHITANI K. Nanoscale indentation of polymer and composite polymer-silica core-shell submicrometer particles by atomic force microscopy[J]. *Langmuir*, 2007, 23(4): 2007–2014.
- [14] 陈 杨, 穆为彬, 陆锦霞. 核壳结构 PS/ CeO_2 复合微球弹性模量的 AFM 测定[J]. *摩擦学学报*, 2012, 32(1): 1–7.
- CHEN Yang, MU Wei-bin, LU Jin-xia. Determination of elastic moduli of composite PS/ CeO_2 core-shell microspheres by atomic force microscope[J]. *Tribology*, 2012, 32(1): 1–7.
- [15] 陈爱莲, 钱 程, 苗乃明, 陈 杨. 壳层厚度对核-壳结构 PS- SiO_2 杂化颗粒压缩弹性模量的影响[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(4): 1125–1131.
- CHEN Ai-lian, QIAN Cheng, MIAO Nai-ming, CHEN Yang. Effect of shell thickness on the compressive elastic moduli for core-shell PS- SiO_2 hybrid particles[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32 (4): 1125–1131.
- [16] 陈爱莲, 汪亚运, 陈 杨. 设计与制备具有放射状介孔壳层的 PS/ mSiO_2 复合磨料及其抛光氧化硅片效果[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(2): 392–401.
- CHEN Ai-lian, WANG Ya-yun, CHEN Yang. Design and fabrication of PS/ mSiO_2 composite abrasives with radial mesoporous shells and their polishing behavior for oxidized silicon wafer[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(2): 392–401.
- [17] WILLIFORD R E, ADDLEMAN R S, LI X S, ZEMANIAN T S, BIRNBAUM J C, FRYXELL G E. Pore shape evolution in mesoporous silica thin films: From circular to elliptical to rectangular[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, 351: 2217–2223.
- [18] JAUFFRÈS D, YACOU C, VERDIER M, DENDIEVEL R, AYRAL A. Mechanical properties of hierarchical porous silica thin films: Experimental characterization by nanoindentation and finite element modeling[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 140: 120–129.
- [19] ZHANG Kun, XU Lang-lang, JIANG Jin-gang, CALI N, LAM K F, ZHANG San-jun, WU Hai-hong, WU Guang-dong, ALBELA B, BONNEVIOT L, WU Peng. Facile large-scale synthesis of monodisperse mesoporous silica nanospheres with tunable pore structure[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(7): 2427–2430.
- [20] 郝仕油, 邓黄秀, 章国栋. 表面氨基高密度化介孔氧化硅的合成及其高效去除酸性橙 7[J]. *无机化学学报*, 2016, 32(2): 232–240.
- HAO Shi-you, DENG Huang-xiu, ZHANG Guo-dong. Synthesis and efficient removal of acid orange of mesoporous silicas with high surface amino-loading[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, 32(2): 232–240.
- [21] GUO Dan, LI Jing-nan, XIE Guo-xin, WANG Yuan-yuan, LUO Jian-bin. Elastic properties of polystyrene nanospheres evaluated with atomic force microscopy: Size effect and error analysis[J]. *Langmuir*, 2014, 30: 7206–7212.
- [22] SMIRNOV W, KRIELE A, HOFFMANN R, SILLERO E, HEES J, WILLIAMS O A, YANG N, KRANZ C, NEBEL C E. Diamond-modified AFM probes: From diamond nanowires to atomic force microscopy-integrated boron-doped diamond electrodes[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83: 4936–4941.
- [23] WILLIFORD R E, LI X S, ADDLEMAN R S, FRYXELL G E, BASKARAN S, BIRNBAUM J C, COYLE C, ZEMANIAN T S, WANG C, COURTNEY A R. Mechanical stability of templated mesoporous silica thin films[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 85: 260–266.
- [24] CHEMIN N, KLOTZ M, ROUESSAC V, AYRAL A, BARTHEL E. Mechanical properties of mesoporous silica thin films: Effect of the surfactant removal processes[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 495: 210–213.
- [25] NIU Chao, WU Xiao-qing, REN Wei, CHEN Xiao-feng, SHI Peng. Mechanical properties of low k SiO_2 thin films template by PVA[J]. *Ceramics International*, 2015, 41: S365–S369.
- [26] 李 娃, 李凤云, 史志胜, 黄 珏, 蔡 强, 张 伟. 毫米级轻质高强度多孔二氧化硅球的制备与表征[J]. *高等学校化学学报*, 2015, 36(9): 1655–1660.
- LI Wa, LI Feng-yun, SHI Zhi-sheng, HUANG Jue, CAI Qiang, ZHANG Wei. Preparation and characterization of strong-lightweight porous silica spheres in millimeter scale[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2015, 36(9): 1655–1660.
- [27] ROMEIS S, PAUL J, HERRE P, de LIGNY D, SCHMIDT J, PEUKERT W. Local densification of a single micron sized silica sphere by uniaxial compression[J]. *Scripta Materialia*, 2015, 108: 84–87.
- [28] ZHENG Hai-mei, Ying Shirley Meng, ZHU Yi-mei. Frontiers of in situ electron microscopy[J]. *MRS Bulletin*, 2015, 40: 12–18.

Preparation of submicrometer mesoporous silica microspheres and fitting calculation for elastic moduli

CHEN Yang¹, CHEN Ai-lian², QIN Jia-wei¹, LI Ze-feng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2. School of Mechanical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The submicrometer mesoporous silica (mSiO₂) microspheres were synthesized using cetyltrimethylammonium bromide as surface active agent under room temperature. The structural characteristics of the obtained samples were characterized by low-angle X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and nitrogen adsorption-desorption methods. The results show that the particle size of mSiO₂ microspheres with worm-like and radial channels is (316±11) nm, and the pore diameter of mesochannels is 2.5 nm. The elastic responses of mSiO₂ microspheres deposited on a rigid substrate were evaluated by using an atomic force microscope. The compressive elastic modulus of individual microsphere was fitted and calculated by analyzing the AFM force-displacement curves on the basis of the Hertzain and Sneddon contact models. The results show that the average elastic moduli are 5.30 (Hertzain model) and 16.50 GPa (Sneddon model), which are comparable with the reported elastic moduli for mesoporous silica film materials (3–16 GPa).

Key words: mesoporous silica microsphere; radial channel; surface active agent; compressive elastic modulus

Foundation item: Projects(51205032, 51405038, 51575058) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2016-05-03; **Accepted date:** 2016-09-30

Corresponding author: CHEN Yang; Tel: +86-519-86330066; E-mail: cy.jpu@126.com

(编辑 李艳红)