



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112921276 B

(45) 授权公告日 2022.03.15

(21) 申请号 202110087194.3

G23C 14/18 (2006.01)

(22) 申请日 2021.01.22

G23C 14/20 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

G23C 14/04 (2006.01)

申请公布号 CN 112921276 A

G01N 21/65 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.06.08

(56) 对比文件

(73) 专利权人 电子科技大学

CN 102180438 A, 2011.09.14

地址 611731 四川省成都市高新区(西区)

KR 20200060578 A, 2020.06.01

西源大道2006号

CN 102910576 A, 2013.02.06

(72) 发明人 熊杰 汪红波 杜新川 雷天宇

CN 109856116 A, 2019.06.07

陈伟 晏超贻 王显福

CN 111426674 A, 2020.07.17

(74) 专利代理机构 电子科技大学专利中心

Min-zhuo Cheng et al..Gold surface plasmon crystal structure based-on polystyrene template for biosensor application.《Electrophoresis》.2019,第40卷(第8期),第1135-1139页.

51203

代理人 吴姗霖

审查员 冯冰

(51) Int. Cl.

G23C 14/24 (2006.01)

G23C 14/30 (2006.01)

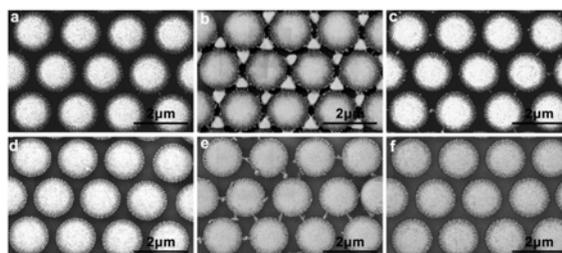
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种基于2D贵金属纳米结构的SERS基底的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种基于2D贵金属纳米结构的SERS基底的制备方法,属于纳米加工技术领域。具体为:先在基底表面自组装一层聚合物微球阵列,经氧等离子刻蚀,使表面光滑的聚合物微球阵列变为毛绒状聚合物微球阵列,并以此结构为模板在其表面沉积贵金属,刻蚀掉模板后得到SERS基底。所述SERS基底表面铺有具有针状凸起结构的贵金属层,针状凸起结构间的间隙小于20nm,纳米结构排列致密、分布均匀、周期性好,利于获得连续且均匀的增强电磁场,显著提高了SERS器件的探测灵敏度,具有优异的可重复性和稳定性。此外,本发明提供的制备方法还可实现高效加工和大规模生产,降低生产成本。



1. 一种基于2D贵金属纳米结构的SERS基底的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - S1、对基底进行清洗和亲水处理;
 - S2、利用胶体自组装方法在基底表面形成聚合物微球阵列;
 - S3、对聚合物微球阵列进行氧等离子刻蚀15~30min,使表面光滑的聚合物微球阵列变为毛绒状聚合物微球阵列;其中,毛绒间隙不超过30nm,刻蚀气体为纯氧气,流速为20~40sccm,功率为20~50W;
 - S4、在毛绒状聚合物微球阵列表面沉积一层贵金属;
 - S5、去除贵金属层与基底之间的毛绒状聚合物微球阵列,即可得到基于2D贵金属纳米结构的SERS基底。
2. 根据权利要求1所述基于2D贵金属纳米结构的SERS基底的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:
 - S1、将基底先后置于丙酮、无水乙醇和去离子水中超声清洗,取出并用氮气吹干,通过亲水处理使基底表面呈现超亲水特性;
 - S2、利用胶体自组装方法在步骤S1处理所得基底表面自组装一层规则有序排布的聚合物微球阵列,然后在60℃下干燥处理60~90min,再在80℃下热处理5~10min,得到基底A;
 - S3、对步骤S2所得基底A表面进行氧等离子刻蚀15~30min,使基底A表面的光滑聚合物微球阵列变为毛绒状聚合物微球阵列,得到基底B;其中,毛绒间隙大小不超过30nm,刻蚀气体为纯氧气,流速为20~40sccm,功率为20~50W;
 - S4、利用电子束蒸镀或热蒸发沉积在步骤S3所得基底B表面沉积一层贵金属,厚度为15~30nm,得到基底C;
 - S5、将步骤S4所得基底C浸入丙酮或三氯甲烷溶液中刻蚀30~60min,以去除贵金属层与基底之间的毛绒状聚合物微球阵列,经清洗、吹干,即获得基于2D贵金属纳米结构的SERS基底。
3. 根据权利要求1或2所述基于2D贵金属纳米结构的SERS基底的制备方法,其特征在于,步骤S1中所述基底为SiO₂/Si、玻璃、石英、GaAs、GaN、Si₃N₄、SiC无机材料,或PDMS、PMMA、PI有机材料。
4. 根据权利要求1或2所述基于2D贵金属纳米结构的SERS基底的制备方法,其特征在于,步骤S1中所述亲水处理步骤通过紫外臭氧氧化、氧等离子处理或在80℃的H₂O/H₂O₂/NH₄OH混合溶液中浸泡实现。
5. 根据权利要求1或2所述基于2D贵金属纳米结构的SERS基底的制备方法,其特征在于,步骤S2中所述聚合物微球的材料为聚苯乙烯或PMMA。
6. 根据权利要求1或2所述基于2D贵金属纳米结构的SERS基底的制备方法,其特征在于,步骤S2中所述聚合物微球的直径为0.5~3μm。
7. 根据权利要求1或2所述基于2D贵金属纳米结构的SERS基底的制备方法,其特征在于,步骤S3中所述刻蚀气体采用氧气与氩气的混合气体替代,其中,氧气的流速为30~60sccm,氩气的流速为10~30sccm,功率为20~50W。
8. 根据权利要求1或2所述基于2D贵金属纳米结构的SERS基底的制备方法,其特征在于,步骤S4中所述贵金属为金或银。

一种基于2D贵金属纳米结构的SERS基底的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于纳米加工技术领域,具体涉及一种基于2D贵金属纳米结构的SERS基底的制备方法。

背景技术

[0002] 表面增强拉曼散射(SERS)是等离子物理学最令人印象深刻的应用之一,对于理解各种基本界面过程和相互作用机制至关重要。SERS通过多样化的金属纳米间隙(所谓的热点)将局部电磁(EM)能量增强到6个甚至更高的数量级,极大地增强分子间以及分子与金属间的相互作用,从而实现单分子探测和识别,并以亚纳米级的精度收集丰富的振动信息。常用的SERS基底有金纳米粒子(AuNPs)阵列、银纳米粒子(AgNPs)阵列等,虽然在这些基底上可以很容易地制备出10纳米以下间隙作为增强单元,但其SERS信号的可重复性和稳定性较差,严重阻碍了超灵敏SERS的应用。此外,这种传统增强单元(零维热点)的尺寸和体积太小,不适合实际应用。

[0003] 为避免上述传统SERS基底固有的可重复性和稳定性差的问题,人们成功制备出了许多新型人工SERS基底,采用了多样化的纳米加工技术获得纳米间隙,如电子束光刻技术(EBL)、聚焦离子束(FIB)光刻、蘸笔光刻(DPN)、激光干涉光刻技术(LIL)、纳米压印光刻、基于阳极氧化铝(AAO)模板的加工技术等。然而,这些方法大都需要昂贵的设备和复杂的工艺,甚至只能加工极小面积的样品,极大限制了SERS衬底的实用性和适应性。

[0004] 胶体自组装技术是一种灵活、廉价、高通量的大规模纳米加工技术,但基于该技术制备的SERS基底的性能依然无法令人满意。这主要是由于SERS基底的大部分区域被胶体粒子占据,这些亚微米尺度的胶体粒子无法形成有效的增强电磁场,不能实现被吸附目标分子的拉曼信号增强,只有胶体粒子之间的间隙(通常为亚100纳米)才能形成极强的热点。对于浓度极低的目标分子而言,很难均匀分布在这些稀疏且分布不均匀的热点上,而实际的SERS检测需要点对点 and 批对批的可重复性。而且仅凭胶体自组装技术很难在胶体粒子表面制备出紧密排列的亚20纳米间隙的等离子体纳米结构阵列。因此,目前迫切需要开发一种连续强电磁场覆盖的有序、具有亚20纳米间隙增强单元的SERS基底,实现可重复、超灵敏的分子探测。

发明内容

[0005] 本发明针对上述问题,提供了一种基于2D贵金属纳米结构的SERS基底的制备方法,该SERS基底的表面铺有具有针状凸起结构的贵金属层,针状凸起结构间的间隙小于20nm,纳米结构排列致密、分布均匀、周期性好,在紫外和可见光波段可以获得连续且均匀的增强电磁场。

[0006] 一种基于2D贵金属纳米结构的SERS基底的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0007] S1、对基底进行清洗和亲水处理;

[0008] S2、利用胶体自组装方法在基底表面形成一层聚合物微球阵列;

[0009] S3、对聚合物微球阵列进行氧等离子刻蚀15~30min,使表面光滑的聚合物微球阵列变为毛绒状聚合物微球阵列;其中,毛绒间隙不超过30nm,刻蚀气体为纯氧气,流速为20~40sccm,功率为20~50W;

[0010] S4、在毛绒状聚合物微球阵列表面沉积一层贵金属;

[0011] S5、采用湿法刻蚀工艺去除贵金属层与基底之间的毛绒状聚合物微球阵列,得到基于2D贵金属纳米结构的SERS基底。

[0012] 上述基于2D贵金属纳米结构的SERS基底的制备方法的具体步骤如下:

[0013] S1、将基底先后置于丙酮、无水乙醇和去离子水中超声清洗5~10min,取出并用氮气吹干,通过亲水处理使基底表面呈现超亲水特性;

[0014] S2、利用胶体自组装方法在步骤S1处理所得基底表面自组装一层规则有序排布的聚合物微球阵列,然后在60℃下干燥处理60~90min,再在80℃下热处理5~10min,得到基底A;

[0015] S3、利用等离子刻蚀机对步骤S2所得基底A表面进行氧等离子刻蚀15~30min,使基底A表面的光滑聚合物微球阵列变为毛绒状聚合物微球阵列,得到基底B;其中,毛绒间隙大小不超过30nm,刻蚀气体为纯氧气,流速为20~40sccm,功率为20~50W;

[0016] S4、利用电子束蒸镀或热蒸发沉积在步骤S3所得基底B表面沉积一层贵金属,厚度为15~30nm,得到基底C;

[0017] S5、将步骤S4所得基底C浸入丙酮或三氯甲烷溶液中刻蚀30~60min,以去除贵金属层与基底之间的毛绒状聚合物微球阵列,从而将聚合物微球表面覆盖的贵金属层铺在基底表面,再浸入无水乙醇和去离子水中分别清洗10min,以去除表面残留的有机溶液,最后用氮气吹干即获得基于2D贵金属纳米结构的SERS基底。

[0018] 进一步地,步骤S1中所述基底为SiO₂/Si、玻璃、石英、GaAs、GaN、Si₃N₄、SiC等无机材料,或PDMS(聚二甲基硅氧烷)、PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)、PI(聚酰亚胺)等有机材料。

[0019] 进一步地,步骤S1中所述亲水处理步骤通过紫外臭氧氧化、氧等离子处理或在80℃的H₂O/H₂O₂/NH₄OH混合溶液中浸泡实现。

[0020] 进一步地,步骤S2中所述聚合物微球的材料为聚苯乙烯(PS)或PMMA。

[0021] 进一步地,步骤S2中所述聚合物微球的直径为0.5~3μm。

[0022] 进一步地,步骤S3中所述刻蚀气体采用氧气与氩气的混合气体(Ar/O₂)替代,其中,氧气的流速为30~60sccm,氩气的流速为10~30sccm,功率为20~50W。

[0023] 进一步地,步骤S4中所述贵金属为金或银。

[0024] 本发明的有益效果为:

[0025] 1、本发明提供了一种基于2D贵金属纳米结构的SERS基底的制备方法,通过等离子刻蚀工艺将表面光滑的聚合物微球阵列刻蚀成毛绒状聚合物微球阵列,并以此结构为模板在其表面沉积一层贵金属,刻蚀掉模板后得到SERS基底,该SERS基底表面铺有具有针状凸起结构的贵金属层,针状凸起结构间的间隙小于20nm,纳米结构排列致密、分布均匀、周期性好,利于获得连续且均匀的增强电磁场,显著提高了SERS器件的探测灵敏度,具有优异的可重复性和稳定性。此外,SERS基底在紫外和可见光波段具有高达80%的光吸收效率,有利于提供局域电磁场,激发金属表面、间隙与分析物产生强烈的共振,获得更强更丰富的Raman信号。

[0026] 2、本发明通过结合胶体自组装技术和等离子刻蚀技术实现聚合物微球表面的毛绒状纳米结构化过程,实现晶圆级的批量化和高效加工,易于集成到现有硅基加工工艺中实现大规模生产,且工艺简单、灵活,易于降低生产成本。

附图说明

[0027] 图1为本发明实施例1得到的基底表面PS微球阵列经氧等离子刻蚀不同时间后的微观形貌图,其中:(a)~(f)分别为氧等离子刻蚀5、10、15、20、25和30min后的微观形貌。

[0028] 图2为本发明实施例1得到的基底B表面沉积不同厚度金薄膜的微观形貌图,其中:(a)~(f)分别为沉积15、25、30、40、50和60nm厚金薄膜的PS微球微观形貌图。

[0029] 图3为本发明实施例1得到的沉积不同厚度金薄膜的SERS基底的光反射率图。

[0030] 图4为本发明实施例1得到的沉积不同厚度金薄膜的基底C去除PS微球后,金薄膜铺在基底表面的SERS基底微观形貌图,其中:(a)~(c)分别为沉积15、25和30nm厚金薄膜的基底C去除PS微球之后的SERS基底微观形貌图。

[0031] 图5为本发明实施例2得到的SERS基底的SERS性能表征结果,其中:(a)为SERS基底表面的Raman信号强度随R6G分子摩尔浓度的变化图;(b)为SERS基底经在 10^{-9} M R6G乙醇溶液中浸泡、干燥后,表面随机20个点的Raman信号图;(c)为SERS基底表面的Raman信号强度随4-MBA分子摩尔浓度的变化图;(d)为SERS基底经在 10^{-8} M 4-MBA乙醇溶液中浸泡、干燥后,表面随机20个点的Raman信号图。

具体实施方式

[0032] 下面结合具体实施例对本发明做进一步的说明:

[0033] 实施例1

[0034] 本实施例提供了一种基于2D贵金属纳米结构的SERS基底的加工方法,具体包括以下步骤:

[0035] S1、将表面沉积有300nm氧化硅的单晶硅(简称 SiO_2/Si)基底先后置于丙酮、无水乙醇和去离子水中超声清洗10min,取出并用氮气吹干后,用紫外臭氧系统处理30min以使基片表面呈现超亲水特性;

[0036] S2、利用胶体自组装方法在步骤S1处理完成后的基底表面自组装一层规则有序排布的聚苯乙烯(PS)微球阵列,然后将该基底置于 60°C 的干燥箱中干燥处理90min,再将温度进一步升高到 80°C 热处理5min,得到基底A;

[0037] 所述步骤S2中利用胶体自组装方法在步骤S1处理完成后的基片表面自组装一层PS微球阵列的具体步骤为:

[0038] 将步骤S1中经过超亲水处理的基片贴合在载玻片几何中心位置表面,以达到固定基片的目的。将固定有基片的载玻片倾斜地放置在玻璃容器中,然后缓慢加入去离子水至液面刚好没及基片的下边缘。将高浓度的聚苯乙烯(PS)胶体粒子的单分散溶液用溶解有少量KOH的极性溶剂进行稀释至1%并超声处理3min。稀释后的PS胶体粒子分散液经注射系统缓慢地沿着玻璃容器侧壁扩散至水-空气界面以使其逐渐自发地聚集成二维单层胶体晶体。当该胶体单层接触到基片下边缘时,该单层胶体会在基片表面水膜极强的毛细作用力下而迅速地再次自组装在基片表面,从而形成覆盖整个基片的大面积单层胶体晶体。当PS

胶体粒子完全覆盖整个基片后,停止PS胶体粒子分散液的注射。静置30min后,再缓慢抽干玻璃容器中的水溶液,即可在基片表面获得一层规则有序排布的聚苯乙烯(PS)微球阵列。

[0039] S3、利用等离子刻蚀机对步骤S2中制备出来的基底A进行氧等离子刻蚀20min,得到基底B;其中刻蚀气体为纯氧气,流速30sccm,功率30w;

[0040] S4、利用高真空热蒸发薄膜沉积设备在步骤S3所得基底B表面沉积一层金薄膜,厚度为25nm,得到基底C;

[0041] S5、将步骤S4所得基底C浸入丙酮溶液中刻蚀50min,以去除金薄膜与基底之间的毛绒状PS微球阵列,从而将PS微球表面覆盖的金薄膜铺在基底表面,之后再浸入无水乙醇和去离子水中分别处理10min,以去除表面残留的有机溶液,最后用氮气吹干即获得基于2D贵金属纳米结构的SERS基底。

[0042] 对于步骤S3中氧等离子刻蚀时间,本实施例分别刻蚀了5、10、15、20、25和30min,其形貌如图1(a)~(f)所示,表明等离子刻蚀技术不但可以在PS微球表面加工出精细的毛绒状纳米结构,还可以通过控制刻蚀时间来精确调整纳米结构的形貌和分布,当刻蚀时间为15~30min时,基底A表面的光滑PS微球变为毛绒状PS微球。

[0043] 对于步骤S4中沉积的金薄膜厚度,本实施例分别沉积了15、25、30、40、50和60nm厚的金薄膜,其形貌如图2(a)~(f)所示,表明通过高真空热蒸发沉积,金薄膜不但完好保存了PS微球表面的毛绒状纳米结构,而且将金纳米颗粒均匀地填充进纳米结构阵列的间隙中。然而,当金薄膜的厚度超过30nm后,纳米间隙逐渐被金纳米颗粒完全填充而形成连续的薄膜,不利于获得连续的增强电磁场。还测试了不同厚度金薄膜的SERS基底的光反射率数据,如图3所示,在紫外和可见光范围内,SERS基底的反射率均小于20%(大都在5~15%范围内)。也就是说,SERS基底在等离子效应和结构散射效应的共同作用下,吸收了80%以上的入射光。

[0044] 对于沉积15、25和30nm厚金薄膜的基底C去除PS微球之后的SERS基底进行微观形貌表征,如图4(a)~(c)所示,表明该SERS基底表面的金薄膜具有周期性好、分布均匀且排列致密的针状凸起结构,可以通过控制金薄膜的厚度来调整针状凸起结构间的间隙尺寸。

[0045] 实施例2

[0046] 本实施例提供了一种基于2D贵金属纳米结构的SERS基底的加工方法,具体包括以下步骤:

[0047] S1、将2片SiO₂/Si基底先后置于丙酮、无水乙醇和去离子水中超声清洗8min,取出并用氮气吹干后用紫外臭氧系统处理25min以使基底表面呈现超亲水特性;

[0048] S2、利用胶体自组装方法在步骤S1处理完成后的基底表面自组装一层规则有序排布的聚苯乙烯(PS)微球阵列,然后将该基底置于60℃的干燥箱中干燥处理60min后,再将温度进一步升高到80℃进行热处理5min,得到基底A;

[0049] S3、利用等离子刻蚀机对步骤S2中制备出来的基底A进行氧等离子刻蚀20min,使基底A表面的光滑PS微球变为毛绒状PS微球,得到基底B;其中刻蚀气体为纯氧气,流速30sccm,功率30w;

[0050] S4、利用高真空热蒸发薄膜沉积设备在步骤S3制备出来的基底B表面沉积一层25nm厚的金薄膜;

[0051] S5、将步骤S4中制备出来的样品浸入丙酮溶液中刻蚀60min,以去除金薄膜与基底之间的毛绒状PS微球阵列,从而将PS微球表面覆盖的金薄膜铺展在基底表面,之后再浸入无水乙醇和去离子水中分别处理10min,以去除表面残留的有机溶液,最后用氮气吹干即获得基于2D贵金属纳米结构的SERS基底。

[0052] 性能表征:将本实施例制备的2片SERS基底各切成8小片,浸入不同摩尔浓度的罗丹明6G (R6G) 和4-MBA分子的乙醇溶液中,通过Raman光谱仪测试其SERS性能,采用的激发光源波长为633nm,激光功率为0.2mW。

[0053] 图5 (a) 为本实施例SERS基底表面的Raman信号强度随R6G分子摩尔浓度的变化图;

[0054] 图5 (b) 为本实施例SERS基底经在 10^{-9} M R6G乙醇溶液中浸泡、干燥后,表面随机20个点的Raman信号图。

[0055] 图5 (c) 为本实施例SERS基底表面的Raman信号强度随4-MBA分子摩尔浓度的变化图;

[0056] 图5 (d) 为本实施例SERS基底经在 10^{-8} M 4-MBA乙醇溶液中浸泡、干燥后,表面随机20个点的Raman信号图。

[0057] 结果表明利用本发明的方法制备出来的SERS基底的可以检测浓度低至 10^{-11} M的R6G分子,即使在4-MBA的乙醇溶液中也能达到 10^{-10} M的检测限,具有优异的探测灵敏度,并且在极低浓度下展现出了极好的稳定性和可重复性。

[0058] 本领域的普通技术人员将会意识到,这里所述的实施例是为了帮助读者理解本发明的原理,应被理解为本发明的保护范围并不局限于这样的特别陈述和实施例。本领域的普通技术人员可以根据本发明公开的这些技术启示做出各种不脱离本发明实质的其它各种具体变形和组合,这些变形和组合仍然在本发明的保护范围内。

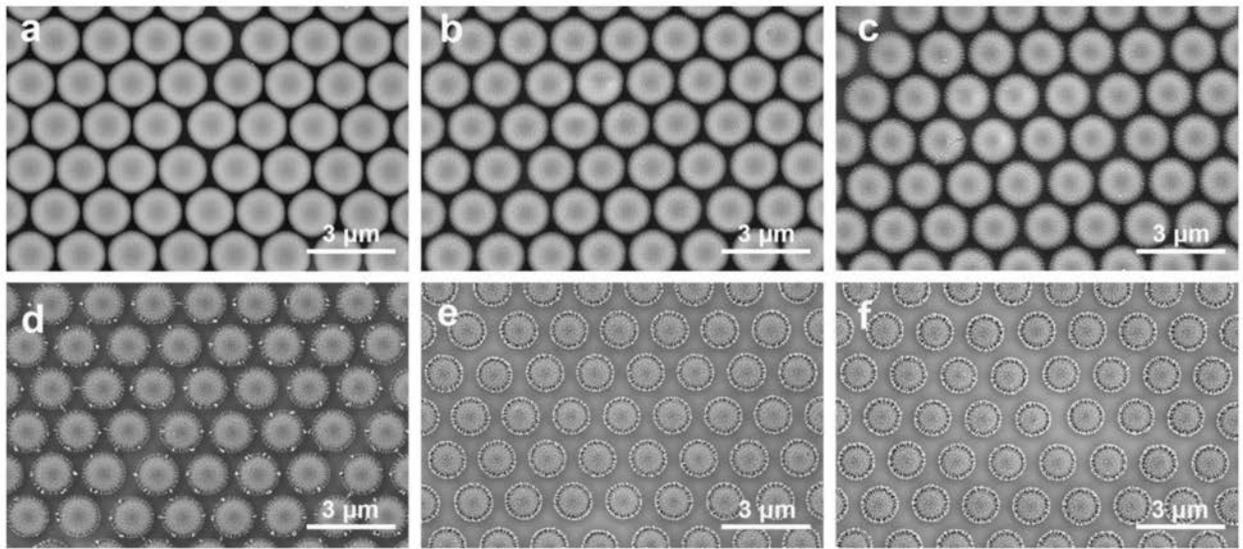


图1

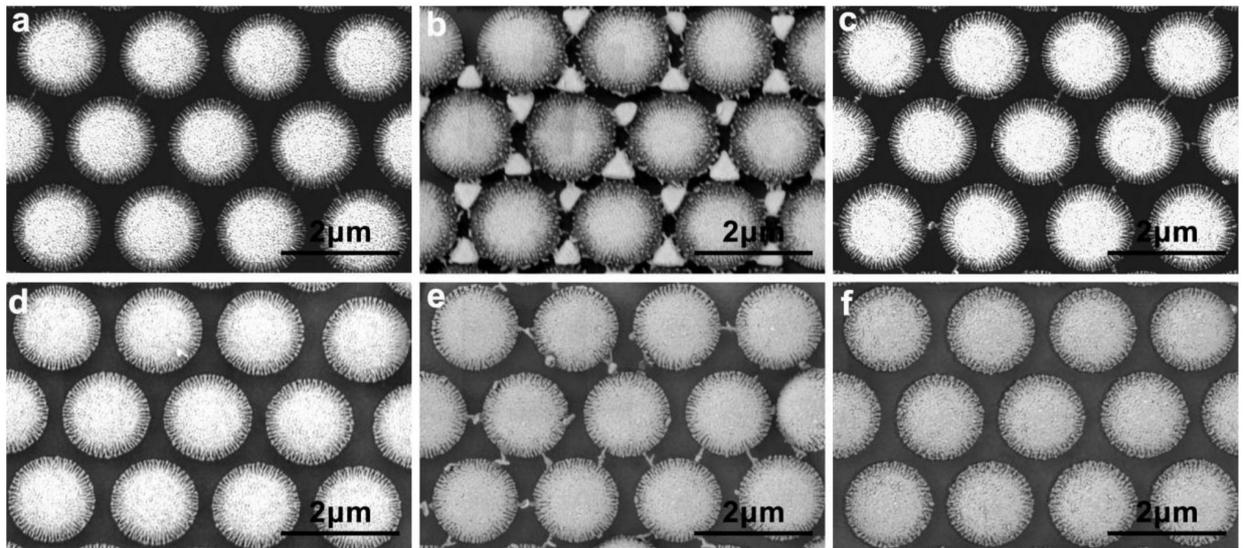


图2

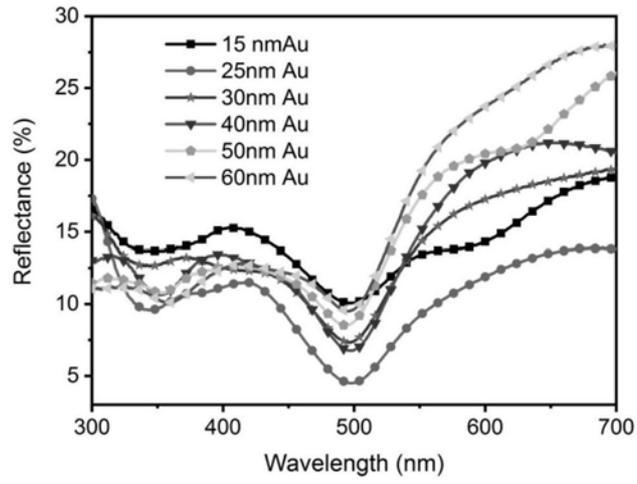


图3

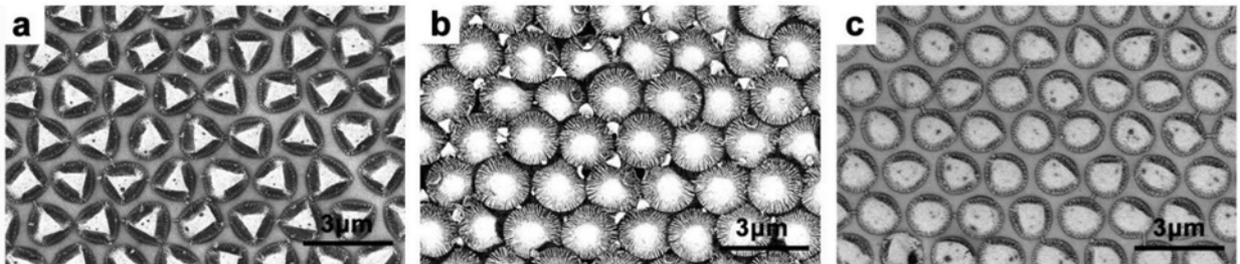


图4

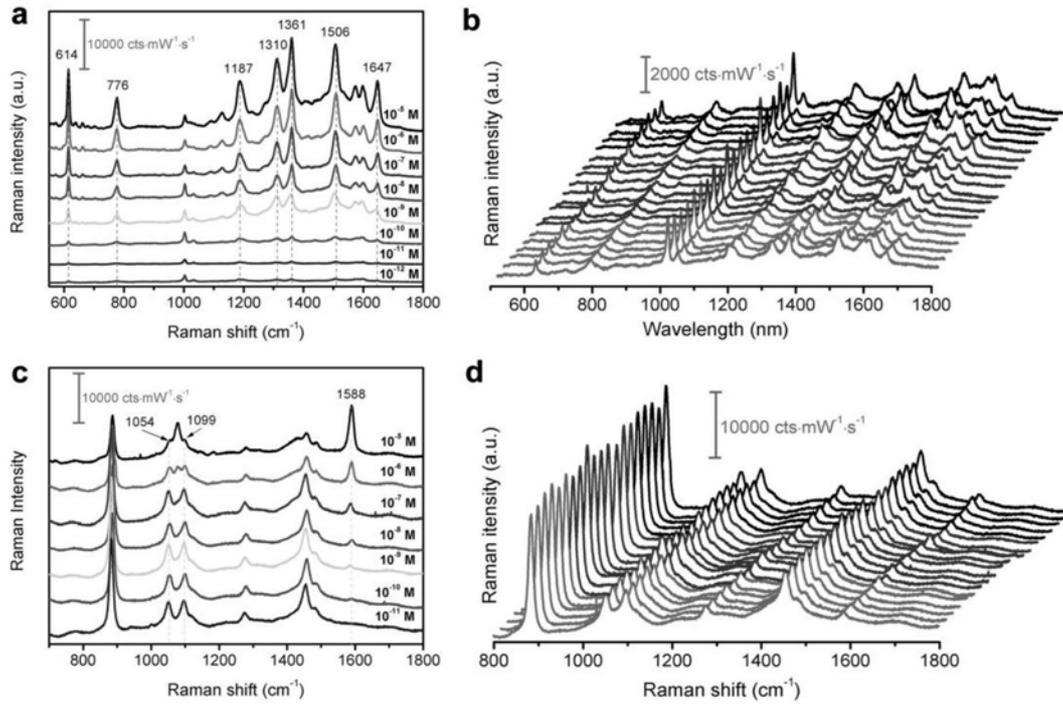


图5