



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107966429 B

(45)授权公告日 2020.05.15

(21)申请号 201711389231.6

(22)申请日 2017.12.21

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107966429 A

(43)申请公布日 2018.04.27

(73)专利权人 长春理工大学
地址 130022 吉林省长春市卫星路7089号

(72)发明人 董莉彤 王作斌 张子昂 王璐
李理 周东杨 刘梦楠 翁占坤
宋正勋 许红梅

(74)专利代理机构 北京科迪生专利代理有限责
任公司 11251
代理人 安丽

(51)Int.Cl.
G01N 21/65(2006.01)
G03F 7/20(2006.01)

(56)对比文件

CN 103695984 A,2014.04.02,全文.
CN 206224136 U,2017.06.06,全文.
CN 103325674 A,2013.09.25,全文.
CN 103852975 A,2014.06.11,全文.
CN 102041540 A,2011.05.04,全文.
CN 102384904 A,2012.03.21,全文.
CN 104020151 A,2014.09.03,全文.
Laura J. Brooks 等.Polarisation-
selective hotspots in metallic ring stack
arrays.《OPTICS EXPRESS》.2016,第24卷(第4
期),

董莉彤.激光干涉光刻制备微纳结构的表面
面积计算及其特性分析.《中国优秀硕士学位论文
全文数据库 信息科技辑》.2016,(第 08 期),

审查员 张咏

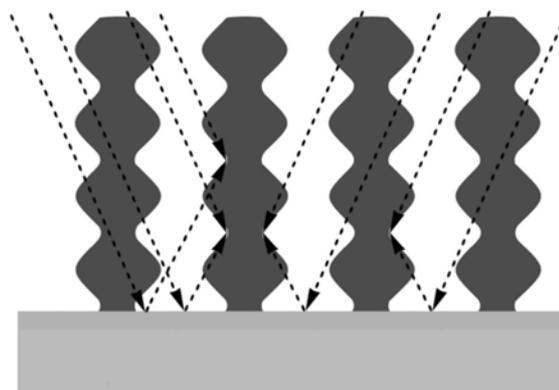
权利要求书2页 说明书5页 附图5页

(54)发明名称

一种具有表面增强拉曼散射的金纳米环堆
叠阵列基底及制备方法

(57)摘要

本发明公开一种具有表面增强拉曼散射的
金纳米环堆叠阵列基底及制备方法,利用光刻工
艺中的驻波效应,即入射光基底材料的表面反射
与入射光发生干涉而在光刻胶上形成一种特定
堆叠三维结构,与此同时,多光束激光干涉光刻
技术又将这种堆叠三维结构按照指定的周期分
布排列,经过溅射一层纳米厚度的金薄膜,形成
金纳米环堆叠阵列,该结构具有表面增强拉曼散
射的效果,可用于拉曼散射检测的基底材料,从
而有效地提高被检测物质的拉曼信号。



1. 一种具有表面增强拉曼散射的金纳米环堆叠阵列基底,其特征在于:所述具有表面增强拉曼散射的金纳米环堆叠阵列基底为一种三维结构,所述三维结构是利用光刻工艺中的驻波效应和多光束激光干涉光刻技术获得;所述三维结构在Z轴方向上为金纳米环状堆叠结构,金纳米环按照固定的周期距离堆叠一起,由下至上,金纳米环的直径逐渐增大或者逐渐减小,而宽度逐渐减小;所述三维结构通过多光束激光干涉光刻技术,在X轴和Y轴方向内,形成不同的形状、不同周期性分布的金纳米环堆叠阵列结构,从而形成金纳米环堆叠阵列基底;所述基底是具有60%以上反射率的抛光材料,所述基底材料厚度为0.2-2mm;所述多光束激光干涉所选用的激光波长为250-400nm。

2. 根据权利要求1所述的一种具有表面增强拉曼散射的金纳米环堆叠阵列基底,其特征在于:所述金纳米环堆叠结构的层数为3-15层,Z轴方向的周期为60-150nm,金纳米环的直径为50nm-3 μ m,金纳米环宽度为10-100nm,金纳米环堆叠在X轴和Y轴方向的周期为300nm-5 μ m,结构制备面积为1-13cm²。

3. 根据权利要求1所述的一种具有表面增强拉曼散射的金纳米环堆叠阵列基底的应用,其特征在于:所述金纳米环堆叠阵列基底具有很好的表面增强拉曼散射效果,是指对溶液中浓度为100nM的罗丹明6G分子进行检测,用微量注射器将5 μ L浓度为100nM的罗丹明6G溶液滴在所述基底上,待无水乙醇溶剂挥发后,用激光波长选用532nm的显微共焦激光拉曼光谱仪进行拉曼检测。

4. 一种具有表面增强拉曼散射的金纳米环堆叠阵列基底的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1)清洗基底样品,旋涂一层光刻胶并进行前烘,完成后避光条件放置待进行曝光;

(2)采用多光束激光干涉光场作为曝光光源,多光束中每光束的功率密度达到1-20mW/cm²,对光刻胶涂层进行曝光,曝光时间为30-200s,曝光后置于显影液中,以匹配所选用的光刻胶的显影液进行显影,显影时间为0.5-5s,在溶液中轻微晃动样品以加快显影速度,用去离子水清洗,用洗耳球迅速吹干,以防止光刻胶由于长时间浸泡而产生脱膜或强压气体吹破基底薄膜,从而形成纳米环堆叠阵列的光刻胶模版;

(3)利用磁控溅射镀膜机在纳米环堆叠阵列的光刻胶模版样品表面溅射一层厚度为20-100nm的金薄膜,形成具有表面增强拉曼散射的金纳米环堆叠阵列基底。

5. 根据权利要求4所述的一种具有表面增强拉曼散射的金纳米环堆叠阵列基底的制备方法,其特征在于:所述基底是具有60%以上反射率的抛光材料,所述基底材料厚度为0.2-2mm。

6. 根据权利要求4所述的一种具有表面增强拉曼散射的金纳米环堆叠阵列基底的制备方法,其特征在于:所述光刻胶为正性光刻胶或负性光刻胶,光刻胶分辨率不低于500nm,光刻胶的厚度为500nm-2 μ m。

7. 根据权利要求4所述的一种具有表面增强拉曼散射的金纳米环堆叠阵列基底的制备方法,其特征在于:所述多光束激光干涉光场所选用的激光波长为250-400nm。

8. 根据权利要求4所述的一种具有表面增强拉曼散射的金纳米环堆叠阵列基底的制备方法,其特征在于:所述多光束激光干涉光场为具有非调制性的三光束干涉、四光束、五光束或者更多光束干涉。

9. 根据权利要求4所述的一种具有表面增强拉曼散射的金纳米环堆叠阵列基底的制备

方法,其特征在于:如果光束能量 $1\text{mW}/\text{cm}^2$,曝光时间是200s,显影时间0.5s,能够达到最佳的效果。

一种具有表面增强拉曼散射的金纳米环堆叠阵列基底及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有表面增强拉曼散射的金纳米环堆叠阵列基底及制备方法,属于纳米材料加工领域。

背景技术

[0002] 拉曼光谱相比于其他光谱技术而言,具有独特优势,主要体现在以下几个方面:(1)拉曼光谱检测的是光频率的变化,与激发光源波长没有直接关系,因此可以根据测试材料的特点、荧光特性等选择合适的激发光波长;(2)拉曼光谱不受水的影响,特别适合生物领域中样品的无损检测和在线检测;(3)拉曼光谱检测对样品没有严格要求,不需要制样,通常只需要微量的样品就可以满足测量需求,可作为一种痕量检测手段;(4)各物质的拉曼光谱不同且互不干扰,可以通过拉曼光谱技术同时检测多种物质,这对于材料分析研究有着非常重要的意义。

[0003] 但由于拉曼光谱的灵敏度低、信号强度弱,通常只有瑞利散射强度的 10^{-6} - 10^{-9} ,且容易受到材料荧光的干扰,荧光信号与拉曼信号重叠降低了拉曼光谱检测的信噪比,使得拉曼光谱受到限制。

[0004] 表面增强拉曼散射(Surface-enhanced Raman scattering, SERS)现象的发现使得拉曼光谱技术得到进一步的发展。SERS能够对各种表面及界面结构进行深入表征,其带来的6个数量级的增强,极大地提高了分子材料鉴别的灵敏度,容易检测到吸附在金属基底表面的单层分子。

[0005] 自从SERS发现以来,人类对SERS研究的历史也是关于SERS基底的制造史。从最早电化学腐蚀制备的粗糙表面Ag电极,到后来纳米加工技术的不断涌现,各种基于物理、化学的纳米加工技术制备了多种纳米结构形式的SERS基底,包括Au和Ag的纳米颗粒、纳米尺度的壳结构、纳米针尖结构、纳米孔、纳米泡、纳米条纹等。

[0006] 可控的周期性等离子体纳米结构主要有两类纳米加工技术。一类是刻蚀技术,另一类是模板合成法。刻蚀技术主要包括:电子束、离子束、激光刻蚀技术和扫描探针(SPM)技术。这类技术,可以制造周期性非常好的等离子体纳米结构,结构尺寸和结构形式也可以进行非常好的控制。但是这类技术采用点到点的顺序加工方法,加工速度较慢,不适合生产应用。第二、模板合成法。利用自组装现象,可以简单并且快速制造较大面积的表面纳米结构。通过合成各种各样的模板,等离子体纳米结构也可以有各种形式,但是目前为止,由于方法的局限性,很难控制粒子间距。

[0007] 综上所述,以上这些方法都无法同时满足SERS基底大面积、均一性和高增强信号的要求。而激光干涉光刻技术在这些方面有着独特的优势,可以直接或间接制造周期性纳米结构,且结构参数易于控制;不同于其他光刻技术,激光干涉光刻采用并行加工,一次加工面积较大,加工效率相对较高;其次,系统简单,较适合产业化应用。

发明内容

[0008] 本发明技术解决问题:为克服同时满足大面积、均一性和高增强信号的SERS基底制备要求,提供一种具有表面增强拉曼散射的金纳米环堆叠阵列基底及制备方法,具有无掩膜,曝光面积大等优点,易于实现大面积制备。

[0009] 本发明技术方案:利用光刻工艺中的驻波效应和多光束激光干涉光刻技术获得一种具有表面增强拉曼散射的金纳米环堆叠阵列基底,这种金纳米环堆叠阵列基底是一种三维结构。由于驻波效应,这种三维结构在Z轴方向上为金纳米环状堆叠结构,金纳米环按照固定的周期距离堆叠一起,由下至上,金纳米环的直径逐渐增大,而宽度逐渐减小。这种三维结构可以通过多光束激光干涉光刻技术,在X-Y轴内,形成不同的形状、不同周期性分布的阵列结构。这种金纳米环堆叠阵列基底具有很好的表面增强拉曼散射效果。

[0010] 本发明的原理:研究表明,表面增强拉曼散射现象在特征尺寸为几十到几百纳米的金属纳米粒子结构表面最为明显(Zhu Z,Zhu T,Liu Z.Nanotechnology 2004,15(3):357;Jixiang Fang,Yan Yi,Bingjun Ding,and Xiaoping Song,Appl.Phys.Lett.2008,92,131115;Lakshminarayana Polavarapu and Qinghua Xu,Langmuir 2008,24,10608-10611),而通过传统技术很难获得在该特征尺度下获得大面积且结构一致的纳米结构。

[0011] 这种具有表面增强拉曼散射的金纳米环堆叠阵列基底为一种三维结构,这种三维结构是利用光刻工艺中的驻波效应和多光束激光干涉光刻技术获得;由于驻波效应,这种三维结构在Z轴方向上为金纳米环状堆叠结构(如图1所示),金纳米环按照固定的周期距离堆叠一起,由下至上,金纳米环的直径逐渐增大,而宽度逐渐减小;这种三维结构可以通过多光束激光干涉光刻技术,在X-Y轴内,形成不同的形状、不同周期性分布的阵列结构;这种金纳米环堆叠阵列基底在三维空间都满足表面增强拉曼散射现象的尺度要求,具有很好的表面增强拉曼散射效果。

[0012] 本发明一种具有表面增强拉曼散射的金纳米环堆叠阵列基底的制备方法,包括以下步骤:

[0013] (1)清洗具有较高反射率的基底样品,旋涂一层光刻胶涂层并进行前烘,完成后避光条件放置待进行曝光;

[0014] (2)采用多光束激光干涉光场作为曝光光源,多光束中每光束的功率密度达到1-20mW/cm²,优选1-10mW/cm²,对光刻胶涂层进行曝光,曝光时间为30-200s,曝光后置于显影液中,以匹配所选用的光刻胶的显影液进行显影,显影时间为0.5-5s,在溶液中轻微晃动样品以加快显影速度,用去离子水清洗,用洗耳球迅速吹干,以防止光刻胶由于长时间浸泡而产生脱膜或强压气体吹破基底薄膜,从而形成纳米环堆叠阵列的光刻胶模版;

[0015] (3)利用磁控溅射镀膜机在纳米环堆叠阵列的光刻胶模版样品表面溅射一层厚度为20-100nm的金薄膜,其中厚度为50-60nm时,效果最佳,形成具有表面增强拉曼散射的金纳米环堆叠阵列基底。

[0016] 通过上述步骤获得的金纳米环堆叠结构层数为3-15层,Z轴方向的周期为60-150nm,金纳米环的直径为50nm-3 μ m,金纳米环宽度为20-100nm,金纳米环堆叠,在X轴和Y轴方向的周期为300nm-5 μ m,结构制备面积为1-13cm²。

[0017] 上述步骤中的基底材料为抛光单晶硅片,或是具有60%以上反射率的抛光材料,这种材料可以更有利于驻波效应的产生,基底材料厚度为0.2-2mm。

[0018] 上述步骤中的光刻胶可以为正性光刻胶,也可以为负性光刻胶,其分辨率不低于500nm,光刻胶厚度为500nm-2 μ m。

[0019] 上述步骤中的多光束激光干涉光场所选用的激光波长为250-400nm,优选,325nm、355nm或360nm。

[0020] 上述步骤中的多光束激光干涉光场可以是具有非调制性的三光束干涉,可以是四光束、五光束或者更多光束干涉。其中非调制性的三光束干涉光刻,要求三束光中第一束与第二束相干光的入射角均为 θ , $0^\circ < \theta < 45^\circ$,同时,第一束相干光的空间角分别为 0° ,第二束相干光的空间角为 180° ,第三束相干光的入射角为 $\theta \pm \delta$,其中 $1^\circ \leq \delta \leq 5^\circ$,空间角为 90° ,这种设置可以获得大于10的振幅比,更益于金纳米环堆叠阵列的制备。而四光束、五光束或者更多光束干涉后,同样获得更大的振幅比,得到更多层数的金纳米环堆叠结构。

[0021] 所述金纳米环堆叠阵列基底具有很好的表面增强拉曼散射效果,是指对溶液中浓度为100nM的罗丹明6G分子进行检测,用微量注射器将5 μ L浓度为100nM的罗丹明6G溶液滴在所述基底上,待无水乙醇溶剂挥发后,用激光波长选用532nm的显微共焦激光拉曼光谱仪进行拉曼检测,能够清晰检测到罗丹明6G分子9个以上特征峰,谱峰强度最低超过4000au。

[0022] 如果光束能量1mW/cm²,曝光时间是200s,显影时间0.5s,能够达到最佳的效果,如果光束能量为10mW/cm²,曝光时间0.5s,显影时间0.5s,能够达到最佳的效果。

[0023] 本发明与现有技术相比的优点在于:

[0024] (1) 本发明涉及的工艺技术仅包括多光束干涉光刻技术和镀膜技术,因此工艺简单,由于多光束激光干涉光刻技术具有无掩膜,曝光面积大等优点,易于实现大面积制备;

[0025] (2) 本发明以多光束激光干涉光场作为曝光光源,无需掩膜,因此可以获得均匀性良好的大面积结构,结构周期可以通过简单的改变干涉光束的入射角度和选择的激光波长来实现,因此结构的周期易于控制;

[0026] (3) 本发明设计的金纳米环堆叠阵列结构在三维空间都满足表面增强拉曼散射现象的尺度要求,并通过实验测试证明了该结构可实现较强的拉曼信号增强效果,后面的实施例具体说明了这一点。

附图说明

[0027] 图1为本发明的一种具有表面增强拉曼散射的金纳米环堆叠阵列基底的制备方法原理示意图;

[0028] 图2为本发明中的激光干涉光刻系统图;

[0029] 其中,1为激光器,2和3为分光镜,4、5、6、7和8为反射镜,9、10、11和14为二分之一波片,12、13、15和24为偏振片,16、17、18和19为凸透镜,20、21、22和23为针孔,25为样品台;

[0030] 图3为本发明金纳米环堆叠阵列表面增强拉曼散射基底的制备流程图;

[0031] 其中,26为涂胶过程,27为曝光显影过程,28为溅射镀膜过程,29为正性光刻胶,30为基底材料,31为金薄膜;

[0032] 图4为本发明实施例1的金纳米环堆叠阵列平面SEM图;

[0033] 图5为本发明实施例1的金纳米环堆叠细节图;

[0034] 图6为本发明实施例1的金纳米环堆叠阵列截面SEM图;

[0035] 图7为本发明实施例1的拉曼测试谱图;

[0036] 图8为本发明实施例2的金纳米环堆叠阵列截面SEM图；

[0037] 图9为本发明实施例2的拉曼测试谱图。

具体实施方式

[0038] 结合附图进一步说明本发明的实施方式和所达到的功能、效果。

[0039] 光刻工艺技术中往往容易出现驻波效应,这种效应往往严重影响了光刻效果,研究人员都想尽办法消除或采取一些措施降低这种效应,而本发明确恰利用了这一点,提出一种新的表面增强拉曼散射基底制备技术。利用光刻工艺中的驻波效应,即入射光基底材料的表面反射与入射光发生干涉而在光刻胶上形成一种特定堆叠三维结构,与此同时,多光束激光干涉光刻技术又将这种堆叠三维结构按照指定的周期分布排列,经过溅射一层纳米厚度的金薄膜,形成金纳米环堆叠阵列,该结构具有表面增强拉曼散射的效果,可用于拉曼散射检测的基底材料,从而有效地提高被检测物质的拉曼信号。

[0040] 实施例1

[0041] (1)清洗基底,以厚度为1.2mm的单面抛光硅为基底材料30,其在可见光范围的反射率高于80%,将其依次置于丙酮、无水乙醇、去离子水中超声清洗,每次100-150s,用高纯氮气吹干,选择正性光刻胶29,型为AR-P3740进行涂胶,其分辨率为0.5 μm ,匀胶机转速为4000r/min,胶厚度为1.5 μm ,之后置于热板上,以100 $^{\circ}\text{C}$ 进行前烘,前烘时间为1min,取下,避光条件放置,如图3中的涂胶过程26所示;

[0042] (2)利用四光束激光干涉光刻系统进行曝光,四光束干涉系统通过控制入射角产生调制现象,360nm半导体激光器为该系统光源,如图2所示,激光器1发出光束先后经过三个分光镜2、3和6获得四束相干光,在利用四个反射镜4、5、7和8汇聚于样品台25上一点,四束光分别通过二分之一波片9、10、11和14、偏振片12、13、15和24、凸透镜16、17、18和19和针孔20、21、22和23。系统中每光束的功率密度为7.8mW/cm²,曝光时间10s,曝光后置于显影液中,显影液以AR 300-26溶液与去离子水以1:3比例配置而成,显影时间1s,在溶液中轻微晃动样品以加快显影速度,用去离子水清洗,洗耳球吹干,获得纳米环堆叠阵列模板结构,如图3中的曝光显影过程27所示;

[0043] (3)利用磁控溅射镀膜机在样品表面溅射一层厚度为50nm的金薄膜31,获得金纳米环堆叠阵列基底,如图3中的溅射镀膜过程28所示。

[0044] 通过SEM观察获得的金纳米环堆叠阵列基底,如图4,图5和图6所示。金纳米环堆叠阵列结构在X轴方向的周期为1 μm ,在Y轴方向的周期为1 μm ,纳米环堆叠垂直(Z轴)方向的周期约为100nm,纳米环堆叠层数11层,金纳米环的直径为280-920nm,环宽度16-55nm,制备面积为13cm²。

[0045] (4)上述得到的表面具有增强拉曼散射效应的活性基底作为拉曼检测基底,以无水乙醇作为溶剂配制浓度为100nM的罗丹明6G溶液,用微量注射器将5 μL 浓度为100nM的罗丹明6G溶液滴在该基底(尺寸为5mm \times 5mm)上,置于50 $^{\circ}\text{C}$ 的热板上,加速无水乙醇溶剂挥发,溶液干燥后进行拉曼检测(显微共焦激光拉曼光谱仪的激光波长选用532nm),检测到罗丹明6G的特征峰,谱峰强度超过40000au,各共振特征峰也非常清晰,如图7所示,可见该结构表现出非常好的SERS性能。

[0046] 实施例2

[0047] (1) 清洗基底,以厚度为1.2mm的单面抛光硅为基底材料30,其在可见光范围的反射率高于80%,将其依次置于丙酮、无水乙醇、去离子水中超声清洗,每次100-150s,用高纯氮气吹干,选择正性光刻胶29,型为AR-P3740进行涂胶,其分辨率为0.5 μm ,匀胶机转速为4000r/min,胶厚度为1.5 μm ,之后置于热板上,以100 $^{\circ}\text{C}$ 进行前烘,前烘时间为1min,取下,避光条件放置,如图3中的涂胶过程26所示;

[0048] (2) 利用具有非调制性的三光束干涉光刻系统进行曝光,三束光中第一束与第二束相干光的入射角均为14 $^{\circ}$,同时,第一束相干光的空间角分别为0 $^{\circ}$,第二束相干光的空间角为180 $^{\circ}$,第三束相干光的入射角为16 $^{\circ}$,空间角为90 $^{\circ}$,360nm半导体激光器为该系统光源。系统中每光束的功率密度为4mW/cm²,曝光时间60s,曝光后置于显影液中,显影液以AR 300-26溶液与去离子水以1:3比例配置而成,显影时间1s,在溶液中轻微晃动样品以加快显影速度,用去离子水清洗,洗耳球吹干,获得纳米环堆叠阵列模板结构,如图3中的曝光显影过程27所示;

[0049] (3) 利用磁控溅射镀膜机在样品表面溅射一层厚度为50nm的金薄膜31,获得金纳米环堆叠阵列基底,如图3中的溅射镀膜过程28所示。

[0050] 通过SEM观察获得的金纳米环堆叠阵列基底,如图8所示。金纳米环堆叠阵列结构在X轴方向的周期为1 μm ,在Y轴方向的周期为1 μm ,纳米环堆叠垂直(Z轴)方向的周期约为110nm,纳米环堆叠层数10层,金环直径80-400nm,金纳米环的宽度约100-30nm,制备面积为10cm²。

[0051] (4) 上述得到的表面具有增强拉曼散射效应的活性基底作为拉曼检测基底,以无水乙醇作为溶剂配制浓度为100nM的罗丹明6G溶液,用微量注射器将5 μL 浓度为100nM的罗丹明6G溶液滴在该基底(尺寸为5mm \times 5mm)上,置于50 $^{\circ}\text{C}$ 的热板上,加速无水乙醇溶剂挥发,溶液干燥后进行拉曼检测(显微共焦激光拉曼光谱仪的激光波长选用532nm),检测到罗丹明6G的若干个特征峰,各共振特征峰也非常清晰,如图9所示,图中的特征峰有537cm⁻¹、614cm⁻¹、640cm⁻¹、663cm⁻¹、776cm⁻¹、1094cm⁻¹、1129cm⁻¹、1186cm⁻¹、1314cm⁻¹、1363cm⁻¹、1515cm⁻¹、1574cm⁻¹、1603cm⁻¹和1654cm⁻¹,共14个特征峰,这些特征峰值最高接近8000au,最低也超过4000au,可见该结构表现出非常好的SERS性能。此外,本发明在50nm厚度无结构的金薄膜表面对同样浓度的罗丹明6G溶液进行检测,没有获得罗丹明6G的特征峰,这是由于罗丹明6G溶液浓度太低,导致同样的设备无法精确检测到其特征峰的存在,当我们将浓度提高到10 μM 以上才检测到罗丹明6G溶液的特征峰,这一点足以表明我们设计的基底结构具有良好的SERS性能。

[0052] 提供以上实施例仅仅是为了描述本发明的目的,而并非要限制本发明的范围。本发明的范围由所附权利要求限定。不脱离本发明的精神和原理而做出的各种等同替换和修改,均应涵盖在本发明的范围之内。

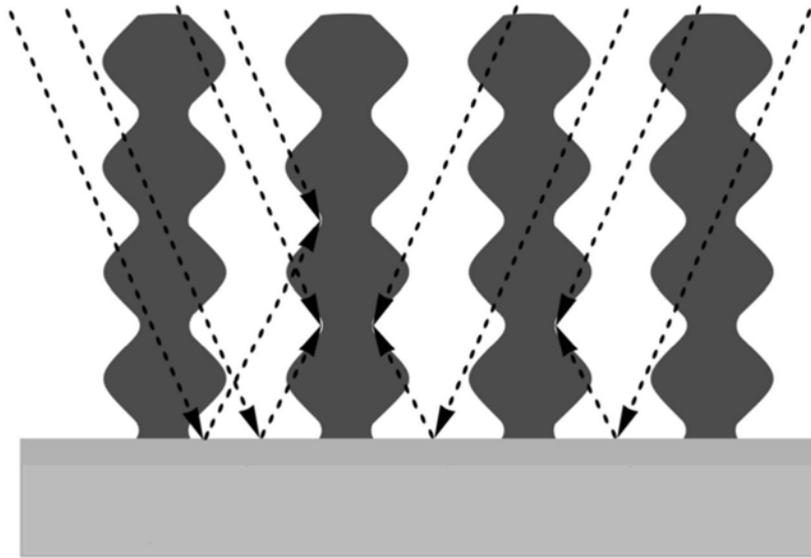


图1

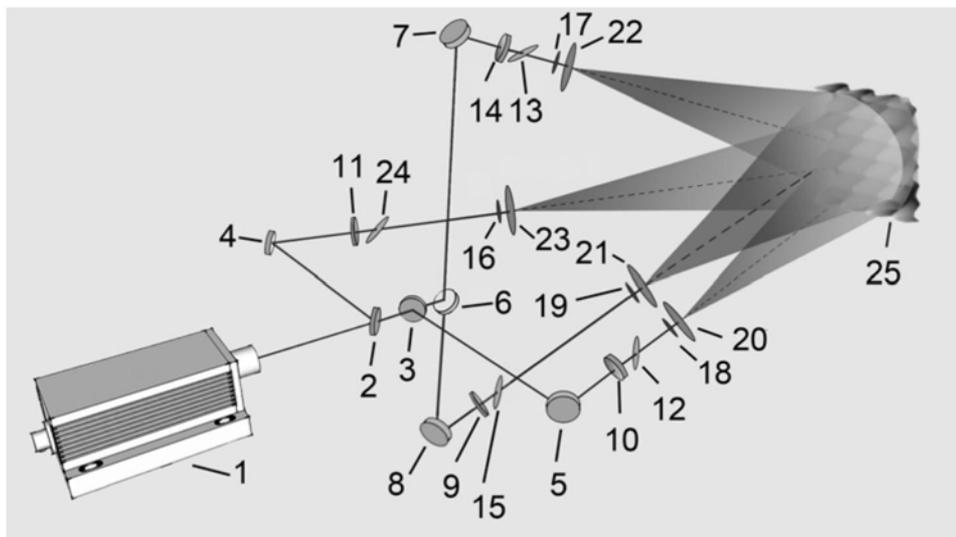


图2

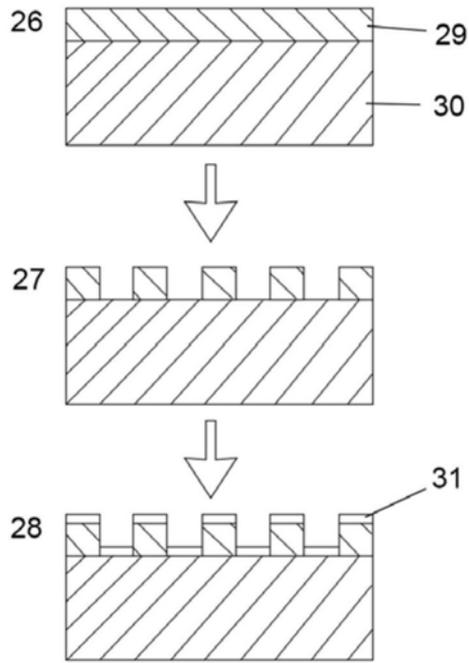


图3

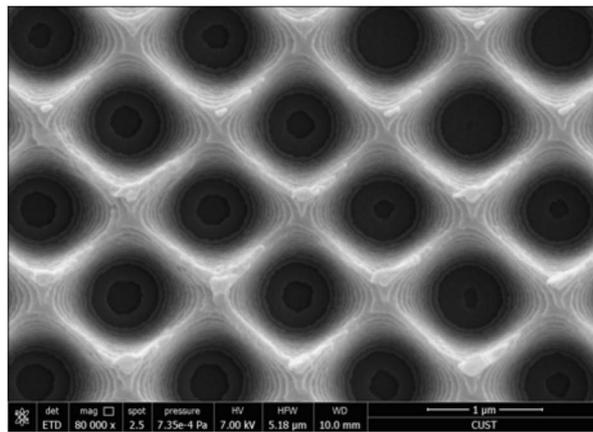


图4

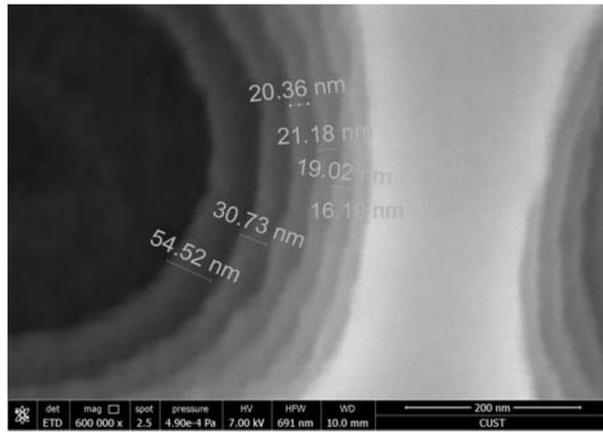


图5

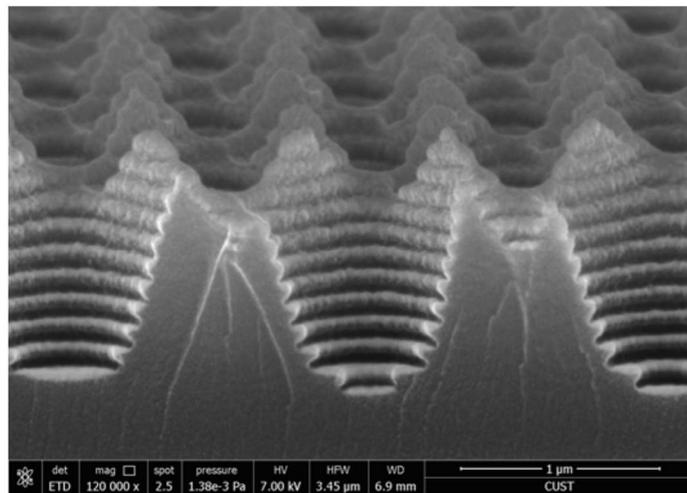


图6

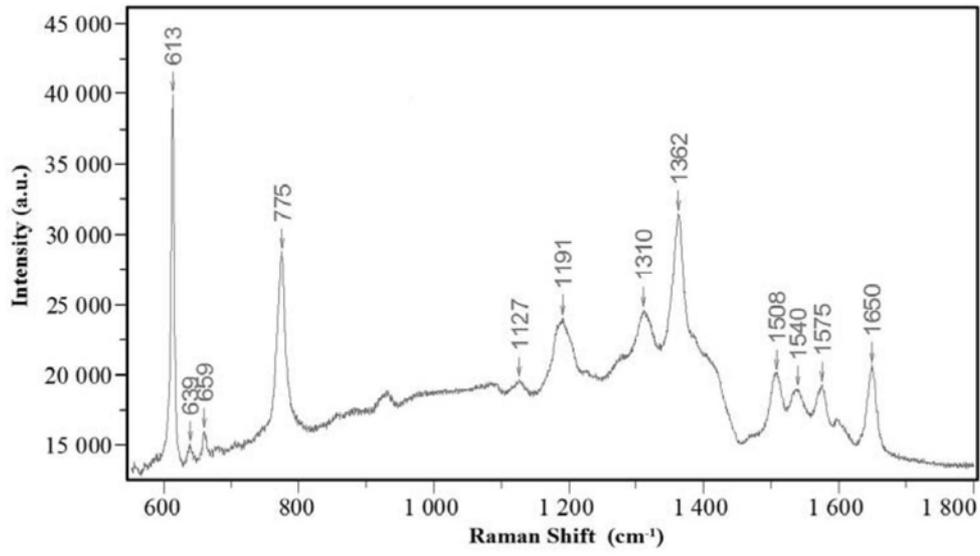


图7

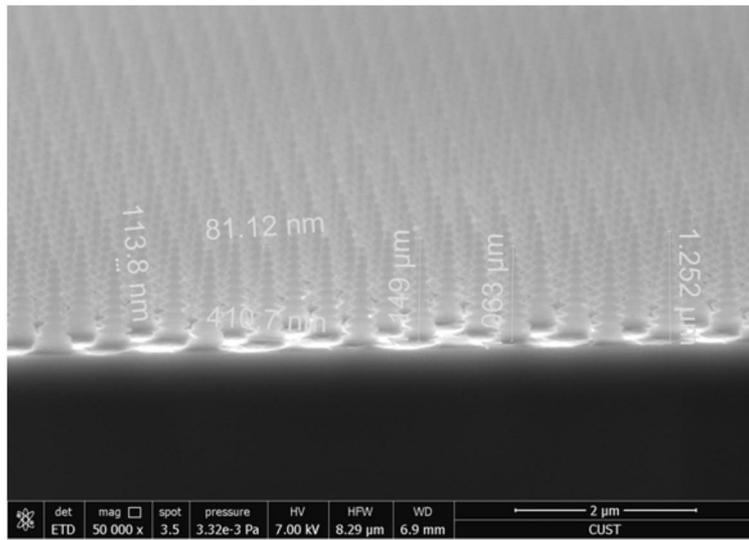


图8

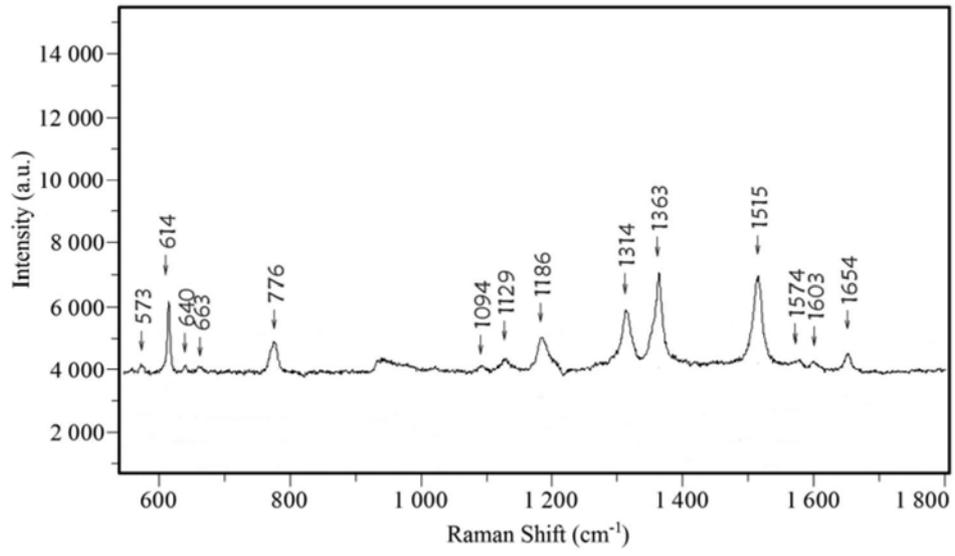


图9