



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103674924 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201210338058. 8

(22) 申请日 2012. 09. 13

(71) 申请人 福州高意光学有限公司

地址 350001 福建省福州市晋安区福新东路
253 号中航技工业小区

(72) 发明人 吴砺 凌吉武 赵振宇 林磊
卢秀爱 张杨 张新汉

(74) 专利代理机构 福建炼海律师事务所 35215
代理人 许育辉

(51) Int. Cl.

G01N 21/65(2006. 01)

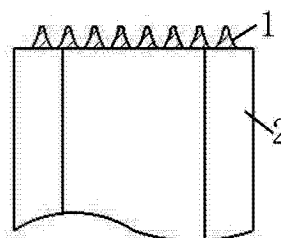
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种拉曼光谱测试探针及其制作方法

(57) 摘要

本发明涉及光学检测领域,公开了一种拉曼光谱测试探针,包括基片和阵列纳米金属立柱,所述基片测试表面为抛光面,阵列纳米金属立柱设于该抛光面上;所述阵列纳米金属立柱各立柱顶端为具有锥度的针尖结构。还公开了制作该拉曼光谱测试探针的方法,包括抛光、镀膜、掩膜、刻蚀、腐蚀和去除掩膜等工艺工序,制作成本低。本发明基于 TERS 技术的拉曼光谱测试探针结构简单,相对于单个针尖的探针,其探测面积更大,与激光耦合更方面快捷;采用光刻掩膜及金属腐蚀工艺制作上述拉曼光谱测试探针,制作成本低,具针尖结构的阵列纳米金属立柱的形状易于控制,且分布规律。



1. 一种拉曼光谱测试探针,包括基片和阵列纳米金属立柱,其特征在于:所述基片测试表面为抛光面,阵列纳米金属立柱设于该抛光面上;所述阵列纳米金属立柱各立柱顶端为具有锥度的针尖结构。

2. 如权利要求1所述一种拉曼光谱测试探针,其特征在于:所述抛光面在有效使用范围内的面形达到 $\lambda/100$ 以上。

3. 如权利要求1所述一种拉曼光谱测试探针,其特征在于:所述基片为多模光纤或光学玻璃。

4. 如权利要求1所述一种拉曼光谱测试探针,其特征在于:所述阵列纳米金属立柱材料为金、银或者铜。

5. 一种拉曼光谱测试探针的制作方法,其特征在于:包括如下步骤:1) 基片抛光,对基片测试表面进行抛光处理,在有效区域内面形达到 $\lambda/100$ 以上;2) 镀金属膜,在基片的抛光面上镀金属膜,金属膜厚度在 100nm~500nm;3) 刻制掩膜层,在金属膜上涂上一层掩膜层,并对掩膜层进行光刻处理形成掩膜阵列立柱结构;4) 腐蚀金属膜,对金属膜层进行腐蚀加工,形成与掩膜层对应的阵列纳米金属立柱,通过控制工艺参数,使阵列纳米金属立柱各立柱顶端形成具有锥度的针尖结构;5) 去除掩膜层,将剩余的掩膜层洗除。

6. 如权利要求5所述一种拉曼光谱测试探针的制作方法,其特征在于:步骤3)中所述掩膜阵列立柱占空比在 0.3~0.7。

7. 如权利要求5所述一种拉曼光谱测试探针的制作方法,其特征在于:步骤2)中金属膜厚度在 100nm~200nm。

8. 如权利要求5所述一种拉曼光谱测试探针的制作方法,其特征在于:所述金属膜的材料为金、银或铜。

9. 如权利要求5所述一种拉曼光谱测试探针的制作方法,其特征在于:所述基片为多模光纤或光学玻璃。

一种拉曼光谱测试探针及其制作方法

技术领域

[0001] 本发明涉及光学检测领域,尤其涉及一种拉曼光谱测试探针及其制作方法。

背景技术

[0002] 拉曼光谱是一种分子振动光谱,可以反映分子的特征结构。然而拉曼光谱信号通常很弱,其强度只有入射光强的 10^{-10} 。因此拉曼光谱的检测在具体的应用中,通常需要依靠某种增强效应来提高拉曼光谱强度。

[0003] SERS(Surface-Enhanced Raman Scattering 表面增强拉曼散射)效应就是一种与粗糙表面相关的表面增强效应。将金、银、铜等金属进行表面粗糙化处理后,其表面分子的拉曼光谱信号可增强6个数量级。可见 SERS 效应可以大大增强表面分子的拉曼信号。但这种效应却只适用于粗糙表面,对于平滑单晶表面,其拉曼信号无法用 SERS 效应进行增强。

[0004] TERS(Tip-enhanced Raman spectroscopy 针尖增强拉曼光谱)效应也是一种拉曼光谱的表面增强技术。它由扫描探针显微技术和拉曼光谱技术组合而成。TERS 技术可以实现表面光滑的和不具备 SERS 活性的物质的研究,而且还可以获得很高的空间分辨率。然而由于 TERS 技术是扫描探针纤维技术和拉曼光谱技术的结合,它给 TERS 技术的研究带来了以下难点:(1)如何建立稳定的 TERS 系统;(2)如何得到尖端小,锥度小,表面光亮且无碳物种污染的高 TERS 活性针尖;(3)TERS 检测过程中如何避免针尖不被污染;(4)入射实现激光光斑和 TERS 针尖的快速准确耦合等。这些难点给 TERS 技术的研究以及应用的推广带来很大的困难。

发明内容

[0005] 针对上述问题,本发明提出一种基于 TERS(针尖增强拉曼光谱)技术的拉曼光谱测试探针及其制作方法,结构简单,制作成本低,具有较大的探测总面积,与激光耦合更方便快捷。

[0006] 为达到上述目的,本发明提出的技术方案为:一种拉曼光谱测试探针,包括基片和阵列纳米金属立柱,所述基片测试表面为抛光面,阵列纳米金属立柱设于该抛光面上;所述阵列纳米金属立柱各立柱顶端为具有锥度的针尖结构。

[0007] 进一步的,所述抛光面在最终使用的有效孔径范围内的面形达到 $\lambda/100$ 以上。

[0008] 进一步的,所述基片为多模光纤或光学玻璃。

[0009] 进一步的,所述阵列纳米金属立柱材料为金、银或者铜。

[0010] 上述拉曼光谱测试探针的制作方法,包括如下步骤:1)基片抛光,对基片测试表面进行抛光处理,在有效区域内面形达到 $\lambda/100$ 以上;2)镀金属膜,在基片的抛光面上镀金属膜,金属膜厚度在 $100\text{nm}\sim 500\text{nm}$;3)刻制掩膜层,在金属膜上涂上一层掩膜层,并对掩膜层进行光刻处理形成掩膜阵列立柱结构;4)腐蚀金属膜,对金属膜层进行腐蚀加工,形成与掩膜层对应的阵列纳米金属立柱,通过控制工艺参数,如光刻胶掩膜层厚度或腐蚀液浓度等,使阵列纳米金属立柱各立柱顶端形成具有锥度的针尖结构;5)去除掩膜层,将剩余的掩

膜层洗除。

[0011] 进一步的,步骤 3)中所述掩膜阵列立柱占空比在 0.3~0.7。

[0012] 进一步的,步骤 2)中金属膜厚度在 100nm~200nm。

[0013] 进一步的,所述金属膜的材料为金、银或铜。

[0014] 进一步的,所述基片为多模光纤或光学玻璃。

[0015] 本发明的有益效果为:本发明基于 TERS 技术的拉曼光谱测试探针结构简单,相对于单个针尖的探针,其探测面积更大,与激光耦合更方面快捷;采用光刻掩膜及金属腐蚀工艺制作上述拉曼光谱测试探针,制作成本低,具针尖结构的阵列纳米金属立柱的形状易于控制,且分布规律。

附图说明

[0016] 图 1 为本发明的拉曼光谱测试探针实施例一结构示意图;

图 2 为本发明的拉曼光谱测试探针实施例二结构示意图;

图 3 为本发明的拉曼光谱测试探针实施例一制作过程示意图;

图 4 为本发明的拉曼光谱测试探针实施例二制作过程示意图。

[0017] 附图标记:1、阵列纳米金属立柱;101、金属膜;2、多模光纤基片;3、石英基片;4、掩膜阵列立柱;401、掩膜层。

具体实施方式

[0018] 下面结合附图和具体实施方式,对本发明做进一步说明。

[0019] 本发明的基于 TERS (针尖增强拉曼光谱) 技术的拉曼光谱测试探针,包括基片和阵列纳米金属立柱,其中基片测试表面为抛光面,阵列纳米金属立柱设于该抛光面上;阵列纳米金属立柱各立柱顶端为具有锥度的针尖结构。

[0020] 具体的,如图 1 所示的实施例一,采用多模光纤作为基片,对该多模光纤基片 2 端面进行抛光,抛光面形控制在 $\lambda/100$ 以上,抛光面上分布有阵列纳米金属立柱 1,各立柱顶端为具有锥度的针尖结构,该实施例中的阵列纳米金属立柱 1 是由 200nm 厚的金属膜通过掩膜腐蚀制成的,其阵列占空比为 0.3。其中,阵列纳米金属立柱 1 材料可以采用金、银或铜等过渡金属。将该多模光纤基片 2 的另一端与拉曼光谱激光输出光纤熔接,则此拉曼光谱测试探针可以实现信号光的探测以及入射信号光和探测信号光的传输,该拉曼光谱测试探针可以用于液体、气体和光学表面的拉曼光谱探测。

[0021] 如图 2 为拉曼光谱测试探针的实施例二,采用石英作为基片,石英基片 3 的尺寸可以根据实际使用中的激光光斑大小进行选择,该实施例中,石英基片 3 尺寸为 1mm×1mm×1mm,对石英基片 3 的探测表面进行抛光,抛光面形控制在 $\lambda/100$ 以上。抛光面上分布有阵列纳米金属立柱 1,各立柱顶端为具有锥度的针尖结构,该实施例中的阵列纳米金属立柱 1 是由 100nm 厚的金属膜通过掩膜腐蚀制成的,其阵列占空比为 0.4。其中,阵列纳米金属立柱 1 材料可以采用金、银或铜等过渡金属。

[0022] 上述拉曼光谱测试探针的制作方法包括抛光、镀膜、掩膜、刻蚀、腐蚀和去除掩膜等工艺工序,制作成本低。

[0023] 具体的,如图 3 所示是实施例一中拉曼光谱测试探针的制作过程,包括如下步骤:

1) 基片抛光, 对多模光纤基片 2 测试表面进行抛光处理, 在有效区域内面形达到 $\lambda/100$ 以上, 可以先将多模光纤插入石英玻璃毛细管中, 再成盘抛光; 2) 镀金属膜, 在多模光纤基片 2 的抛光面上镀金属膜 101, 金属膜 101 厚度在 200nm 左右; 3) 刻制掩膜层 401, 在金属膜 101 上涂上一层光刻胶掩膜层 401, 其厚度控制在 1 微米以下, 并对光刻胶掩膜层 401 进行光刻处理, 在金属膜 101 上面形成掩膜阵列立柱 4 结构, 实现阵列立柱的掩膜图形, 其占空比为 0.3; 4) 腐蚀金属膜 101, 通过化学或电化学反应对金属膜 101 进行腐蚀加工, 将掩膜阵列立柱 4 的图形复制到金属膜 101 中, 形成与掩膜阵列立柱 4 对应的阵列纳米金属立柱 1, 并通过控制工艺参数, 如光刻胶掩膜层厚度, 腐蚀液浓度等, 使阵列纳米金属立柱 1 各立柱顶端形成具有锥度的针尖结构; 5) 去除掩膜层 401, 将剩余的光刻胶掩膜层洗除, 实现在多模光纤基片 2 端面上制作出的阵列纳米金属立柱 1。该实施例中, 金属膜材料采用的是金, 也可以采用银或铜等其他过渡金属材料。其中, 阵列占空比应结合金属膜 101 厚度和腐蚀性性能进行综合考虑。其中, $\lambda/100$ 的面形指的是成品的有效口径范围内的面形。对于基片为多模光纤方案, 其有效区域范围, 即为多模光纤端面, 如直径 0.25mm 的圆, 即在直径 0.25 的圆内面形需要达到 $\lambda/100$ 。

[0024] 如图 4 所示的是实施例二中的拉曼光谱测试探针的制作过程, 包括如下步骤: 1) 基片抛光, 割取一块 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的石英平片作为基片, 对该石英基片 3 测试表面进行抛光处理, 在有效区域内面形达到 $\lambda/30$ 以上; 2) 镀金属膜 101, 在石英基片 3 的抛光面上镀金属膜 101, 金属膜 101 厚度在 100nm 左右; 3) 刻制掩膜层 401, 在金属膜 101 上涂上一层光刻胶掩膜层 401, 其厚度控制在 1 微米以下, 并对光刻胶掩膜层 401 进行光刻处理, 在金属膜 101 上面形成掩膜阵列立柱 4 结构, 实现阵列立柱的掩膜图形, 其占空比为 0.4; 4) 腐蚀金属膜 101, 通过化学或电化学反应对金属膜 101 进行腐蚀加工, 将掩膜阵列立柱 4 的图形复制到金属膜 101 中, 形成与掩膜阵列立柱 4 对应的阵列纳米金属立柱 1, 并通过控制工艺参数, 如光刻胶掩膜层厚度, 腐蚀液浓度等, 使阵列纳米金属立柱 1 各立柱顶端形成具有锥度的针尖结构; 5) 去除掩膜层 401, 将剩余的光刻胶掩膜层洗除, 实现在石英基片 3 端面上制作出的阵列纳米金属立柱 1; 6) 根据实际使用需求, 对 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的产品进行切割, 如切成 $1\text{mm} \times 1\text{mm} \times 1\text{mm}$ 等, 得到面形在 $\lambda/100$ 以上的测试表面。该实施例中, 金属膜材料采用的是银, 也可以采用金或铜等其他过渡金属材料。其中, 阵列占空比应结合金属膜 101 厚度和腐蚀性性能进行综合考虑。

[0025] 尽管结合优选实施方案具体展示和介绍了本发明, 但所属领域的技术人员应该明白, 在不脱离所附权利要求书所限定的本发明的精神和范围内, 在形式上和细节上对本发明做出的各种变化, 均为本发明的保护范围。

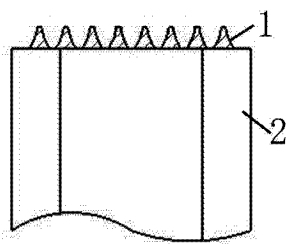


图 1

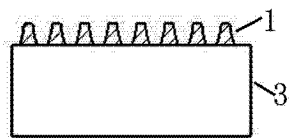


图 2

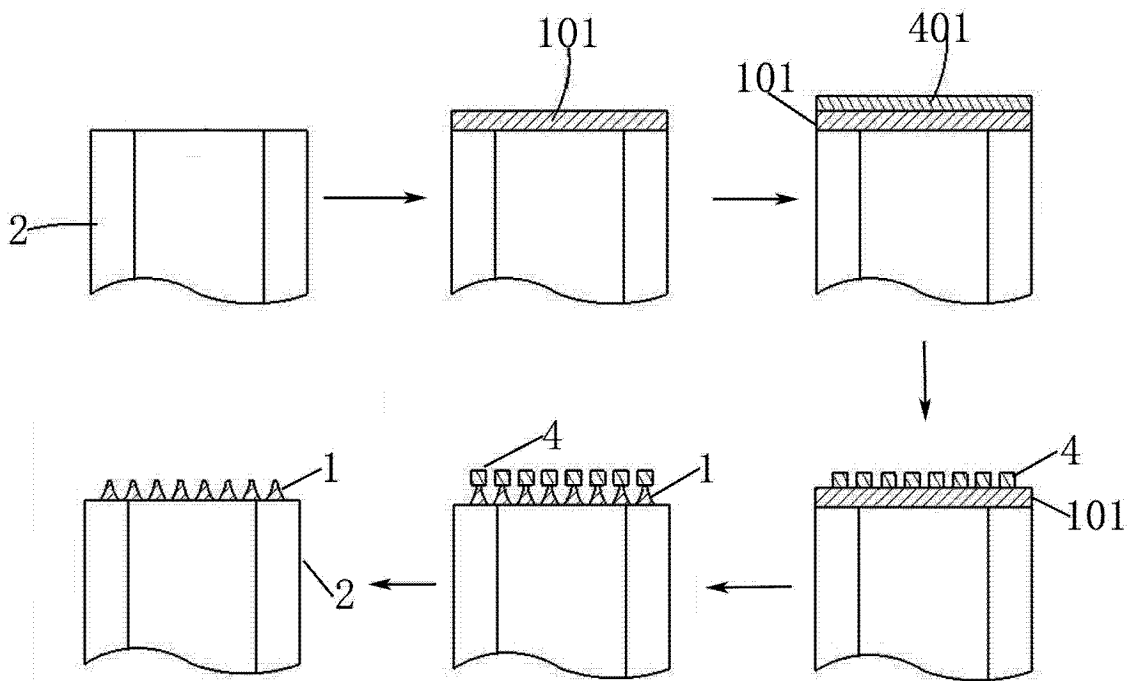


图 3

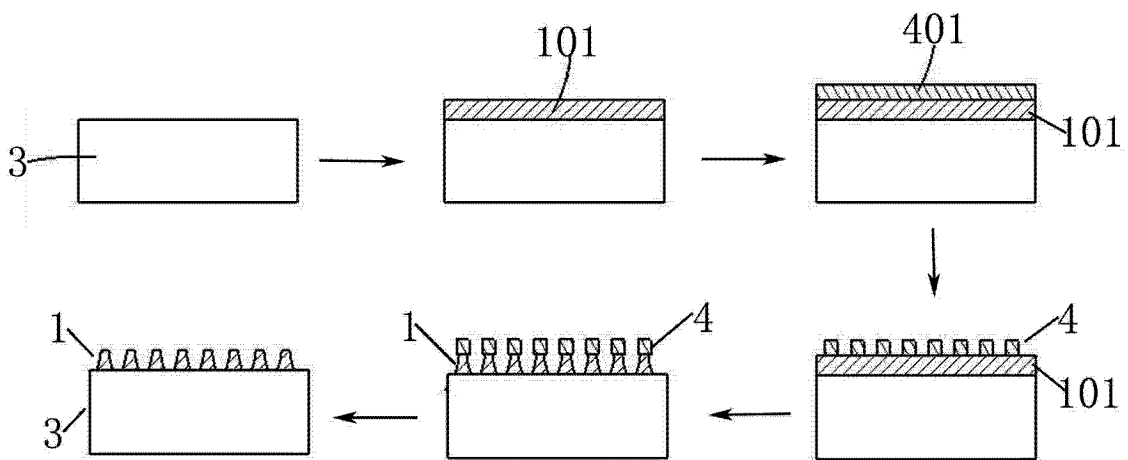


图 4