



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110146485 A

(43)申请公布日 2019.08.20

(21)申请号 201910431769.1

(22)申请日 2019.05.23

(71)申请人 中国科学院合肥物质科学研究院  
地址 230031 安徽省合肥市蜀山湖路350号  
2号楼1110信箱

(72)发明人 朱储红 孟国文 王秀娟

(74)专利代理机构 合肥和瑞知识产权代理事务  
所(普通合伙) 34118

代理人 任岗生

(51) Int. Cl.

G01N 21/65(2006.01)

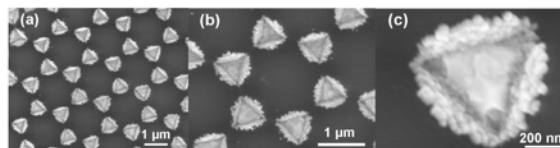
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

金三角凹坑阵列材料及其制备方法和用途

(57)摘要

本发明公开了一种金三角凹坑阵列材料及其制备方法和用途。材料由覆于亲水衬底上的金微米三角凹坑阵列组成,其中,构成阵列的凹坑为六方有序排列,且其三角的任一边均与其它凹坑的一边平行,凹坑间为紧密链接的聚苯乙烯胶体微球,凹坑的坑边和坑底均由粒径为15-50nm的金纳米颗粒构成;方法为先将聚苯乙烯胶体微球置于亲水衬底上形成单层胶体晶体模板后,对其加热,得到其上的相邻微球紧密链接的单层胶体晶体模板,再于其表面溅射金膜后,置于碱溶液中浸泡至由表面覆有金膜的相邻微球紧密链接的微球组成的薄膜从亲水衬底上脱落,之后,将薄膜的覆有金膜的一面覆于亲水衬底上,制得目的产物。它可作为SERS活性基底,测量其上附着的痕量噻菌灵或福美双。



1. 一种金三角凹坑阵列材料,由附于衬底上的金阵列组成,其特征在于:  
所述衬底为亲水衬底;  
所述金阵列为金微米三角凹坑阵列;  
所述组成金微米三角凹坑阵列的金微米三角凹坑为六方有序排列,且其三角的任一边均与其它三角凹坑的一边平行,金微米三角凹坑间为紧密链接的球直径为1.8-2.2 $\mu\text{m}$ 的聚苯乙烯胶体微球;  
所述金微米三角凹坑的坑边长为0.6-1 $\mu\text{m}$ 、坑深为0.4-1.2 $\mu\text{m}$ ;  
所述金微米三角凹坑的坑边和坑底均由金纳米颗粒构成;  
所述金纳米颗粒的粒径为15-50nm。
2. 根据权利要求1所述的金三角凹坑阵列材料,其特征是亲水衬底为硅片衬底,或玻璃衬底,或金属片衬底。
3. 一种权利要求1所述金三角凹坑阵列材料的制备方法,包括镀金法,其特征在于主要步骤如下:  
步骤1,先将聚苯乙烯胶体微球置于亲水衬底上形成单层胶体晶体模板,再将单层胶体晶体模板置于110-120 $^{\circ}\text{C}$ 下加热10-20min,得到其上的相邻微球紧密链接的单层胶体晶体模板;  
步骤2,先于其上的相邻微球紧密链接的单层胶体晶体模板的表面溅射150-300nm厚的金膜,再将其上的表面覆有金膜的相邻微球紧密链接的单层胶体晶体模板置于38-42 $^{\circ}\text{C}$ 下的0.03-0.07mol/L的碱溶液中浸泡,直至由表面覆有金膜的相邻微球紧密链接的微球组成的薄膜从亲水衬底上脱落;  
步骤3,将由表面覆有金膜的相邻微球紧密链接的微球组成的薄膜的覆有金膜的一面覆于亲水衬底上,制得金三角凹坑阵列材料。
4. 根据权利要求3所述的金三角凹坑阵列材料的制备方法,其特征是将由表面覆有金膜的相邻微球紧密链接的微球组成的薄膜的覆有金膜的一面覆于亲水衬底上之前,对其使用水进行漂洗。
5. 根据权利要求3所述的金三角凹坑阵列材料的制备方法,其特征是亲水衬底为硅片衬底,或玻璃衬底,或金属片衬底。
6. 根据权利要求3所述的金三角凹坑阵列材料的制备方法,其特征是碱溶液为氢氧化钠水溶液,或氢氧化钾水溶液,或氢氧化锂水溶液。
7. 一种权利要求1所述金三角凹坑阵列材料的用途,其特征在于:  
将金三角凹坑阵列材料作为表面增强拉曼散射的活性基底,使用激光拉曼光谱仪测量其上附着的噻菌灵或福美双。
8. 根据权利要求7所述的金三角凹坑阵列材料的用途,其特征是激光拉曼光谱仪的激发光的波长为532nm、功率为0.05-1.5mW,积分时间为1-30s。

## 金三角凹坑阵列材料及其制备方法和用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种阵列材料及制备方法和用途,尤其是一种金三角凹坑阵列材料及其制备方法和用途。

### 背景技术

[0002] 具有较强的表面增强拉曼散射(SERS)活性的金纳米结构具有化学性质稳定和抗氧化等优点,在SERS方面具有重要的应用。对于SERS检测来说,要求金纳米结构SERS基底的结构和形貌在大面积范围内均匀一致,以保证其SERS光谱的均匀一致性和检测结果的可重复性。为此,近十几年来,人们制备了大量不同种类的金纳米结构SERS基底,如题为“*Inverted Size-Dependence of Surface-Enhanced Raman Scattering on Gold Nanohole and Nanodisk Arrays*”,*Nano Lett.*,2008,8,1923-1928(“金纳米孔洞和纳米盘阵列在表面增强拉曼散射方面表现出相反的尺寸依赖关系”,《纳米快报》2008年第8卷第1923-1928页)的文章。该文中提及的金纳米结构SERS基底分别为金纳米孔洞阵列和纳米盘阵列;制备方法均利用电子束刻蚀和蒸发金等技术来获得产物。这种产物虽可用作表面增强拉曼散射的活性基底,却存在着因制备大面积的金纳米孔洞阵列或金纳米盘阵列时,电子束刻蚀的成本较高,且制作不够简便之不足而大大地限制了其应用的领域和范围。

### 发明内容

[0003] 本发明要解决的技术问题为克服现有技术中的不足之处,提供一种便于制作的用于表面增强拉曼散射活性基底的金三角凹坑阵列材料。

[0004] 本发明要解决的另一个技术问题为提供一种上述金三角凹坑阵列材料的制备方法。

[0005] 本发明要解决的又一个技术问题为提供一种上述金三角凹坑阵列材料的用途。

[0006] 为解决本发明的技术问题,所采用的技术方案为,金三角凹坑阵列材料由附于衬底上的金阵列组成,特别是:

[0007] 所述衬底为亲水衬底;

[0008] 所述金阵列为金微米三角凹坑阵列;

[0009] 所述组成金微米三角凹坑阵列的金微米三角凹坑为六方有序排列,且其三角的任一边均与其它三角凹坑的一边平行,金微米三角凹坑间为紧密链接的球直径为1.8-2.2 $\mu\text{m}$ 的聚苯乙烯胶体微球;

[0010] 所述金微米三角凹坑的坑边长为0.6-1 $\mu\text{m}$ 、坑深为0.4-1.2 $\mu\text{m}$ ;

[0011] 所述金微米三角凹坑的坑边和坑底均由金纳米颗粒构成;

[0012] 所述金纳米颗粒的粒径为15-50nm。

[0013] 作为金三角凹坑阵列材料的进一步改进:

[0014] 优选地,亲水衬底为硅片衬底,或玻璃衬底,或金属片衬底。

[0015] 为解决本发明的另一个技术问题,所采用的另一个技术方案为,上述金三角凹坑

阵列材料的制备方法包括镀金法,特别是主要步骤如下:

[0016] 步骤1,先将聚苯乙烯胶体微球置于亲水衬底上形成单层胶体晶体模板,再将单层胶体晶体模板置于110-120℃下加热10-20min,得到其上的相邻微球紧密链接的单层胶体晶体模板;

[0017] 步骤2,先于其上的相邻微球紧密链接的单层胶体晶体模板的表面溅射150-300nm厚的金膜,再将其上的表面覆有金膜的相邻微球紧密链接的单层胶体晶体模板置于38-42℃下的0.03-0.07mol/L的碱溶液中浸泡,直至由表面覆有金膜的相邻微球紧密链接的微球组成的薄膜从亲水衬底上脱落;

[0018] 步骤3,将由表面覆有金膜的相邻微球紧密链接的微球组成的薄膜的覆有金膜的一面覆于亲水衬底上,制得金三角凹坑阵列材料。

[0019] 作为金三角凹坑阵列材料的制备方法的进一步改进:

[0020] 优选地,将由表面覆有金膜的相邻微球紧密链接的微球组成的薄膜的覆有金膜的一面覆于亲水衬底上之前,对其使用水进行漂洗。

[0021] 优选地,亲水衬底为硅片衬底,或玻璃衬底,或金属片衬底。

[0022] 优选地,碱溶液为氢氧化钠水溶液,或氢氧化钾水溶液,或氢氧化锂水溶液。

[0023] 为解决本发明的又一个技术问题,所采用的又一个技术方案为,上述金三角凹坑阵列材料的用途为:

[0024] 将金三角凹坑阵列材料作为表面增强拉曼散射的活性基底,使用激光拉曼光谱仪测量其上附着的噻菌灵或福美双。

[0025] 作为金三角凹坑阵列材料的用途的进一步改进:

[0026] 优选地,激光拉曼光谱仪的激发光的波长为532nm、功率为0.05-1.5mW,积分时间为1-30s。

[0027] 相对于现有技术的有益效果是:

[0028] 其一,对制得的目的产物使用扫描电镜进行表征,由其结果并结合制备方法可知,目的产物由覆于亲水衬底上的金微米三角凹坑阵列组成,其中,构成金微米三角凹坑阵列的金微米三角凹坑为六方有序排列,且其三角的任一边均与其它三角凹坑的一边平行,金微米三角凹坑间为紧密链接的球直径为1.8-2.2 $\mu\text{m}$ 的聚苯乙烯胶体微球,金微米三角凹坑的坑边长为0.6-1 $\mu\text{m}$ 、坑深为0.4-1.2 $\mu\text{m}$ ,金微米三角凹坑的坑边和坑底均由粒径为15-50nm的金纳米颗粒构成。这种由覆于亲水衬底上的、六方有序排列的金微米三角凹坑构成的金微米三角凹坑阵列组装成的目的产物,既由于贵金属金的SERS特质,又因凹坑边和凹坑底的金颗粒均为纳米尺寸,还由于金纳米颗粒间形成的大量的纳米孔洞,更因凹坑间充填有聚苯乙烯胶体微球,而使目的产物不仅具有极高的比表面积和SERS活性,还有着极高的机械稳定性和牢固性。

[0029] 其二,将制得的目的产物作为SERS活性基底,经分别对噻菌灵或福美双进行不同浓度下的多次多批量的测试,当被测物噻菌灵的浓度低至 $5 \times 10^{-8}$ mol/L、福美双的浓度低至 $1 \times 10^{-8}$ mol/L时,仍能将其有效地检测出来,且其检测的一致性和重复性于目的产物上的多点和任一点都非常的好。

[0030] 其三,制备方法简单、科学、高效。不仅制得了便于制作的用于表面增强拉曼散射活性基底的目的产物——金三角凹坑阵列材料;还使其具有了快速痕量检测噻菌灵或福美

双的性能；更有着易于制备和成本低的特点；进而使目的产物极易于广泛地商业化作为SERS活性基底，测量其上附着的痕量噻菌灵或福美双。

### 附图说明

[0031] 图1是对制备方法制得的目的产物使用扫描电镜 (SEM) 进行表征的结果之一。SEM 图像显示出了覆于亲水衬底上的金微米三角凹坑阵列的形貌和尺寸。

[0032] 图2是对含有不同浓度噻菌灵或福美双的目的产物使用共聚焦激光拉曼光谱仪进行表征的结果之一。其中，图2中的a图为含有浓度为 $1 \times 10^{-5}$ mol/L噻菌灵的目的产物的SERS光谱；b图为含有浓度为 $5 \times 10^{-8}$ mol/L噻菌灵的目的产物的SERS光谱；c图为含有浓度为 $2 \times 10^{-6}$ mol/L福美双的目的产物的SERS光谱；d图为含有浓度为 $1 \times 10^{-8}$ mol/L的福美双的目的产物的SERS光谱。

### 具体实施方式

[0033] 下面结合附图对本发明的优选方式作进一步详细的描述。

[0034] 首先从市场购得或自行制得：

[0035] 商业化单分散的球直径为 $1.8-2.2\mu\text{m}$ 的聚苯乙烯胶体微球；

[0036] 作为亲水衬底的硅片衬底、玻璃衬底和金属片衬底；

[0037] 作为碱溶液的氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液和氢氧化锂水溶液。

[0038] 接着：

[0039] 实施例1

[0040] 制备的具体步骤为：

[0041] 步骤1，先将球直径为 $1.8\mu\text{m}$ 的聚苯乙烯胶体微球置于亲水衬底上形成单层胶体晶体模板；其中，亲水衬底为硅片衬底。再将单层胶体晶体模板置于 $110^\circ\text{C}$ 下加热20min，得到其上的相邻微球紧密链接的单层胶体晶体模板。

[0042] 步骤2，先于其上的相邻微球紧密链接的单层胶体晶体模板的表面溅射150nm厚的金膜。再将其上的表面覆有金膜的相邻微球紧密链接的单层胶体晶体模板置于 $38^\circ\text{C}$ 下的 $0.07\text{mol/L}$ 的碱溶液中浸泡，直至由表面覆有金膜的相邻微球紧密链接的微球组成的薄膜从亲水衬底上脱落；其中，碱溶液为氢氧化钠水溶液。

[0043] 步骤3，先对由表面覆有金膜的相邻微球紧密链接的微球组成的薄膜使用水进行漂洗。再将漂洗过的由表面覆有金膜的相邻微球紧密链接的微球组成的薄膜的覆有金膜的一面覆于亲水衬底上，制得近似于图1所示的金三角凹坑阵列材料。

[0044] 实施例2

[0045] 制备的具体步骤为：

[0046] 步骤1，先将球直径为 $1.9\mu\text{m}$ 的聚苯乙烯胶体微球置于亲水衬底上形成单层胶体晶体模板；其中，亲水衬底为硅片衬底。再将单层胶体晶体模板置于 $113^\circ\text{C}$ 下加热18min，得到其上的相邻微球紧密链接的单层胶体晶体模板。

[0047] 步骤2，先于其上的相邻微球紧密链接的单层胶体晶体模板的表面溅射188nm厚的金膜。再将其上的表面覆有金膜的相邻微球紧密链接的单层胶体晶体模板置于 $39^\circ\text{C}$ 下的 $0.06\text{mol/L}$ 的碱溶液中浸泡，直至由表面覆有金膜的相邻微球紧密链接的微球组成的薄膜

从亲水衬底上脱落;其中,碱溶液为氢氧化钠水溶液。

[0048] 步骤3,先对由表面覆有金膜的相邻微球紧密链接的微球组成的薄膜使用水进行漂洗。再将漂洗过的由表面覆有金膜的相邻微球紧密链接的微球组成的薄膜的覆有金膜的一面覆于亲水衬底上,制得近似于图1所示的金三角凹坑阵列材料。

[0049] 实施例3

[0050] 制备的具体步骤为:

[0051] 步骤1,先将球直径为 $2\mu\text{m}$ 的聚苯乙烯胶体微球置于亲水衬底上形成单层胶体晶体模板;其中,亲水衬底为硅片衬底。再将单层胶体晶体模板置于 $115^{\circ}\text{C}$ 下加热 $15\text{min}$ ,得到其上的相邻微球紧密链接的单层胶体晶体模板。

[0052] 步骤2,先于其上的相邻微球紧密链接的单层胶体晶体模板的表面溅射 $225\text{nm}$ 厚的金膜。再将其上的表面覆有金膜的相邻微球紧密链接的单层胶体晶体模板置于 $40^{\circ}\text{C}$ 下的 $0.05\text{mol/L}$ 的碱溶液中浸泡,直至由表面覆有金膜的相邻微球紧密链接的微球组成的薄膜从亲水衬底上脱落;其中,碱溶液为氢氧化钠水溶液。

[0053] 步骤3,先对由表面覆有金膜的相邻微球紧密链接的微球组成的薄膜使用水进行漂洗。再将漂洗过的由表面覆有金膜的相邻微球紧密链接的微球组成的薄膜的覆有金膜的一面覆于亲水衬底上,制得如图1所示的金三角凹坑阵列材料。

[0054] 实施例4

[0055] 制备的具体步骤为:

[0056] 步骤1,先将球直径为 $2.1\mu\text{m}$ 的聚苯乙烯胶体微球置于亲水衬底上形成单层胶体晶体模板;其中,亲水衬底为硅片衬底。再将单层胶体晶体模板置于 $118^{\circ}\text{C}$ 下加热 $13\text{min}$ ,得到其上的相邻微球紧密链接的单层胶体晶体模板。

[0057] 步骤2,先于其上的相邻微球紧密链接的单层胶体晶体模板的表面溅射 $263\text{nm}$ 厚的金膜。再将其上的表面覆有金膜的相邻微球紧密链接的单层胶体晶体模板置于 $41^{\circ}\text{C}$ 下的 $0.04\text{mol/L}$ 的碱溶液中浸泡,直至由表面覆有金膜的相邻微球紧密链接的微球组成的薄膜从亲水衬底上脱落;其中,碱溶液为氢氧化钠水溶液。

[0058] 步骤3,先对由表面覆有金膜的相邻微球紧密链接的微球组成的薄膜使用水进行漂洗。再将漂洗过的由表面覆有金膜的相邻微球紧密链接的微球组成的薄膜的覆有金膜的一面覆于亲水衬底上,制得近似于图1所示的金三角凹坑阵列材料。

[0059] 实施例5

[0060] 制备的具体步骤为:

[0061] 步骤1,先将球直径为 $2.2\mu\text{m}$ 的聚苯乙烯胶体微球置于亲水衬底上形成单层胶体晶体模板;其中,亲水衬底为硅片衬底。再将单层胶体晶体模板置于 $120^{\circ}\text{C}$ 下加热 $10\text{min}$ ,得到其上的相邻微球紧密链接的单层胶体晶体模板。

[0062] 步骤2,先于其上的相邻微球紧密链接的单层胶体晶体模板的表面溅射 $300\text{nm}$ 厚的金膜。再将其上的表面覆有金膜的相邻微球紧密链接的单层胶体晶体模板置于 $42^{\circ}\text{C}$ 下的 $0.03\text{mol/L}$ 的碱溶液中浸泡,直至由表面覆有金膜的相邻微球紧密链接的微球组成的薄膜从亲水衬底上脱落;其中,碱溶液为氢氧化钠水溶液。

[0063] 步骤3,先对由表面覆有金膜的相邻微球紧密链接的微球组成的薄膜使用水进行漂洗。再将漂洗过的由表面覆有金膜的相邻微球紧密链接的微球组成的薄膜的覆有金膜的

一面覆于亲水衬底上,制得近似于图1所示的金三角凹坑阵列材料。

[0064] 再分别选用作为亲水衬底的硅片衬底或玻璃衬底或金属片衬底,作为碱溶液的氢氧化钠水溶液或氢氧化钾水溶液或氢氧化锂水溶液,重复上述实施例1-5,同样制得了如或近似于图1所示的金三角凹坑阵列材料。

[0065] 金三角凹坑阵列材料的用途为:

[0066] 将金三角凹坑阵列材料作为表面增强拉曼散射的活性基底,使用激光拉曼光谱仪测量其上附着的噻菌灵或福美双,得到如或近似于图2中的a图或b图或c图或d图所示的结果;其中,激光拉曼光谱仪的激发光的波长为532nm、功率为0.05-1.5mW,积分时间为1-30s。

[0067] 显然,本领域的技术人员可以对本发明的金三角凹坑阵列材料及其制备方法和用途进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样,倘若对本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内,则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

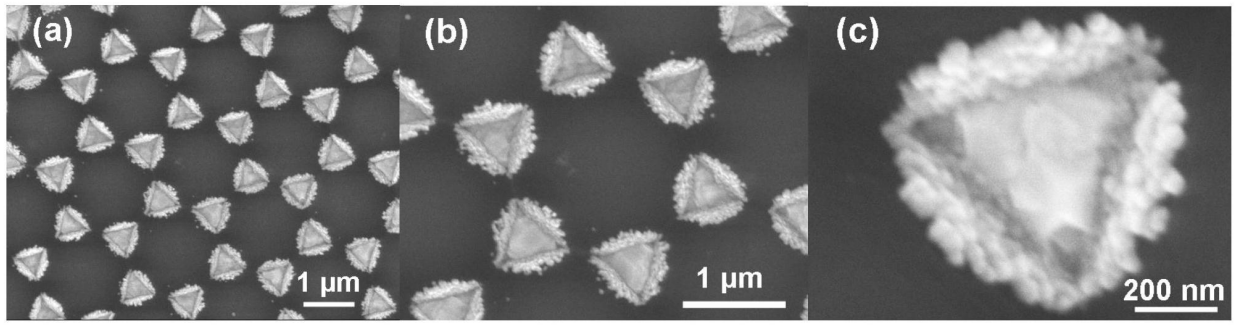


图1

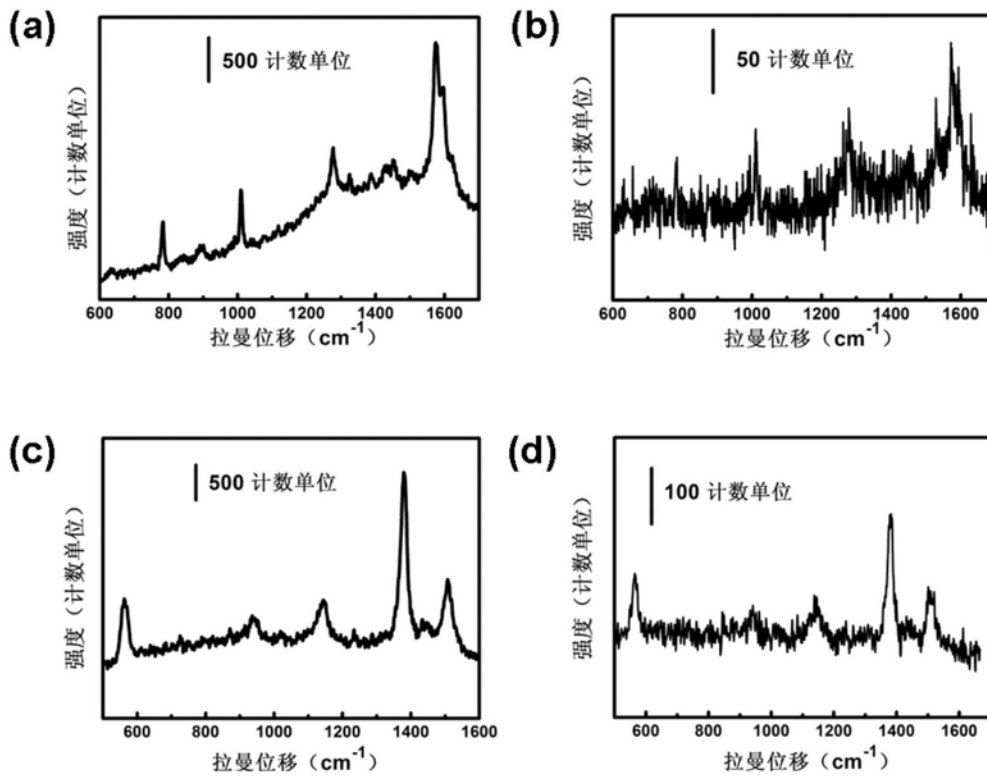


图2