



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101281133 B

(45) 授权公告日 2010.08.18

(21) 申请号 200810100562.8

(22) 申请日 2008.05.12

(73) 专利权人 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
1130 信箱

(72) 发明人 赵爱武 梅涛 王大朋 倪林

(74) 专利代理机构 安徽合肥华信知识产权代理
有限公司 34112

代理人 余成俊

(51) Int. Cl.

G01N 21/65(2006.01)

B81C 1/00(2006.01)

审查员 周宏卉

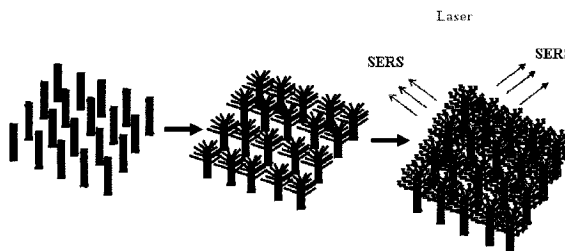
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 3 页

(54) 发明名称

具有大面积微纳树状结构阵列的表面增强拉曼活性基底的制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种大面积微纳树状结构阵列的表面增强拉曼活性基底的制备方法,是先制备大面积硅微米柱阵列;采用纳米组装技术在所述的硅微米柱阵列上生长纳米棒,得到三维有序周期微纳结构阵列;再采用水热合成方法在三维有序周期微纳结构阵列内镶嵌不同形貌的金属纳米颗粒。本发明的 SERS 活性基底可以大面积至厘米级的均一化。本发明将 SERS 活性热粒子设计在三维有序微纳结构之上,集“天线”增强效应、金属/半导体交叉增强效应以及缝隙增强效应等于一身,具有高灵敏的 SERS 活性,并且 SERS 活性热粒子牢固嵌在树状微纳结构中,使之既适合痕量液相分析物 SERS 测试,也适合痕量气相分析物的 SERS 测试。



1. 一种具有大面积微纳树状结构阵列的表面增强拉曼活性基底的制备方法,其特征在于依次包括以下步骤:

(1)、大面积硅微米柱阵列的制备:

a、采用紫外光刻技术在硅片上实现微米点阵图案;

b、采用等离子干法刻蚀技术在所述的硅片上制备硅微米柱阵列;

(2)、采用纳米组装技术在所述的硅微米柱阵列上大面积均匀生长 ZnO 纳米棒,得到三维有序周期微纳结构阵列;

(3)、采用水热合成方法在三维有序周期微纳结构阵列内镶嵌不同形貌的金属纳米颗粒。

2. 根据权利要求 1 所述的具有大面积微纳树状结构阵列的表面增强拉曼活性基底的制备方法,其特征在于所述的纳米组装技术具体指化学气相沉积法;所要镶嵌的金属纳米颗粒指金 Au、银 Ag 或铜 Cu 纳米颗粒。

3. 根据权利要求 2 所述的具有大面积微纳树状结构阵列的表面增强拉曼活性基底的制备方法,其特征在于化学气相沉积法是:将制备出的硅微米柱阵列的硅片,水平反扣放在盛有化学纯金属锌粉的小瓷舟上,硅片与小瓷舟内的锌粉错开一段距离,硅片与锌粉之间的垂直距离为 8-10mm,水平距离为 2-10mm,将以上准备好的瓷舟放进石英管式炉中,然后开始加热,同时通入氩气,氩气流量控制在 45-55sccm(标准态立方厘米/分钟),加热速度为 9-12 度/分钟,当升温至 410-440℃时,通入氧气,氧气流量控制在 2-3sccm,其后,继续以 8-12℃/分钟速度升温至 550-780℃,并保持该温度 25-35 分钟,然后自然冷却至室温。

4. 根据权利要求 1 所述的具有大面积微纳树状结构阵列的表面增强拉曼活性基底的制备方法,其特征在于镶嵌金属纳米颗粒的方法是:以低温溶剂热合成为基本手段在三维有序周期微纳结构阵列的 ZnO 纳米棒表面和空隙中原位合成银纳米颗粒。

具有大面积微纳树状结构阵列的表面增强拉曼活性基底的制备方法

技术领域：

[0001] 本发明涉及纳米材料领域、化学、生物检测和鉴定领域及拉曼光谱检测技术领域，具体是一种大面积微纳树状结构阵列的表面增强拉曼活性基底的制备方法。

背景技术：

[0002] 由于表面增强拉曼 (SERS) 能够提供丰富的、高质量的表面分子结构信息，在表面科学、分析科学和生命医学等领域有着广泛而巨大的应用前景。然而，重复性好、可靠的高敏感 SERS 活性基底仍然是阻碍 SERS 技术实用化的障碍。其关键在 SERS 活性基底的大面积的均一化。而目前能达到均一化的最大面积也只在微米级以下。另一方面，由于 SERS 其超高灵敏性、高选择性以及响应时间短等特点近年越来越受传感领域的关注，特别是拉曼光谱仪器已发展到小型化便携化，SERS 在超高灵敏、快速在线痕量气体探测等方面有了很大的应用前景。然而，目前关于 SERS 的大量试验研究都是在固-液界面上进行，或由液相样品（或溶胶）浸滴于活性基底上干燥后测试，关于在固-气表面（界面）上 SERS 检测报道很较少。而在实际生化物质现场监测、疾病与健康检测应用中，需要识别目标分析物散布在现场开放空气中的气味（分析物气体分子）。对于检测灵敏度可达分子级别的 SERS 技术，探测这种现场中的气味在理论上是能实现的。关键是怎样让捕捉这些少数的气味分子，使之定位于 SERS 活性基底的“热点”上。所谓热点 (hot spot) 就是具有强 SERS 增强效果的金属纳米结构热粒子。目前国内外关于设计具有 SERS 热点活性基底的报道概括起来有两类：一类是在平面基底上制造靠近的两个或多个金属纳米粒子聚集体；另一类是借助特殊的模板制造缝隙。例如，Wang 等 (Wang et al. Adv. Mater. 2006, 18, 491) 通过电化学刻蚀的方法，来控制 Al_2O_3 纳米孔道内银纳米线之间的距离，获得可调控的等离子体共振耦合的“热点”。Moskovits 等 (J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 2200) 通过化学腐蚀方法，控制腐蚀的时间，获得了金属/分析物分子/金属的夹层结构“热点”。这些策略主要基于平面基底上的热点分布，其捕捉气体分子的能力较弱。

[0003] 目前被广泛认可的 SERS 效应是物理电磁场增强和化学电荷转移增强的协同作用，其中物理电磁场增强占主导。电磁场增强的产生主要归源于金属局域表面等离子共振 (LSPR)。而 LSPR 是可以通过调整金属纳米颗粒的尺寸、形貌和排列来裁剪的。也就是说可以通过优化金属纳米颗粒的尺寸、形貌和排列可以获得高电磁场增强的活性基底。因此，要实现重复性好、可靠的高敏感 SERS 活性基底，就要有效控制“热点”的均匀、高密度分布。本发明针对上述 SERS 在检测应用中存在的问题，设计在三维有序的立体空间内均布“热点”，同时通过特殊的微纳结构设计，集多种增强因子于活性基底。大大提高了活性基底的灵敏度。特别适合于 SERS 气相痕量探测。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于针对表面增强拉曼痕量分析物（尤其是气相分析物）探测的需

要,提供一种具有 SERS 活性热点的大面积微纳树状结构阵列的表面增强拉曼活性基底的制备方法。

[0005] 本发明的技术方案:

[0006] 一种大面积微纳树状结构阵列的表面增强拉曼活性基底的制备方法,其特征在于依次包括以下步骤:

[0007] (1)、大面积硅微米柱阵列的制备:

[0008] a、采用紫外光刻技术在硅片上实现微米点阵图案;

[0009] b、采用等离子干法刻蚀技术在所述的硅片上制备硅微米柱阵列;

[0010] (2)、采用纳米组装技术在所述的硅微米柱阵列上大面积均匀生长纳米棒,得到三维有序周期微纳结构阵列;

[0011] (3)、采用水热合成方法在三维有序周期微纳结构阵列内镶嵌不同形貌的金属纳米颗粒。

[0012] 所述的纳米组装技术具体指化学气相沉积法;所要镶嵌的金属纳米颗粒指金 Au、银 Ag 或铜 Cu 纳米颗粒。

[0013] 所述的生长纳米棒是指生长 ZnO 纳米棒。

[0014] 化学气相沉积法是:将制备出的生长了纳米棒的硅微米柱阵列的硅片,水平反扣放在盛有化学纯金属锌粉的小瓷舟上,硅片与小瓷舟内的锌粉错开一段距离,硅片与锌粉之间的垂直距离为 8-10mm,水平距离为 2-10mm,将以上准备好的瓷舟放进石英管式炉中,然后开始加热,同时通入氩气,氩气流量控制在 45-55sccm(标准态立方厘米/分钟),加热速度为 9-12 度/分钟,当升温至 410-440℃时,通入氧气,氧气流量控制在 2-3sccm,其后,继续以 8-12℃/分钟速度升温至 550-780℃,并保持该温度 25-35 分钟,然后自然冷却至室温。

[0015] 镶嵌金属纳米颗粒的方法是:以低温溶剂热合成为基本手段在三维有序周期微纳结构阵列的 ZnO 纳米棒表面、空隙中原位合成银纳米颗粒。

[0016] 所述的镶嵌金属纳米颗粒的方法是:以 N,N-二甲基甲酰胺为溶剂配制硝酸银与聚乙烯吡咯烷酮混合溶液,其中聚乙烯吡咯烷酮单体与硝酸银的比例控制在 3.0-5.0,硝酸银浓度为 90-150 毫摩尔,将具有三维有序周期微纳结构阵列的硅片与混合溶液共同放入具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜内,将高压釜保持在 140℃-180℃环境中 1-2 小时,自然冷却后,取出硅片分别用乙醇和去离子水冲洗,氮气干燥,形成微纳树状结构阵列的表面增强拉曼活性基底。

[0017] 本发明的有益效果

[0018] 本发明将特殊的硅微米加工技术与纳米组装技术相结合,获得具有微、纳两个尺度范围的双周期性的微纳树状结构阵列。本发明基于晶体生长动力学理论,提出了在微米结构上选择性预设计种子层,在特别设计的生长环境里定点、定向大面积均匀生长纳米结构材料,为微加工技术与纳米技术的融合提供了新的有效途径。

[0019] 本发明将 SERS 活性热粒子设计在三维有序微纳结构之上,集“天线”增强效应、金属/半导体交叉增强效应以及缝隙增强效应等于一身,具有高灵敏的 SERS 活性,并且 SERS 活性热粒子牢固嵌在微纳结构阵列中,使之既适合痕量液相分析物 SERS 测试,也适合痕量气相分析物的 SERS 测试。

附图说明

[0020] 图 1 是本发明制备大面积微纳树状结构阵列的表面增强拉曼活性基底的示意图。

[0021] 图 2 是本发明方法中硅微米柱阵列的制备过程示意图。

[0022] 图 3(a)、(b) 所获得硅微米柱阵列的扫描电子显微镜的照片。

[0023] 图 4(a)、(b) 所获得的微纳结构阵列的扫描电子显微镜的照片。

[0024] 图 5(a)、(b) 所获得的镶嵌有银颗粒的微纳树状结构阵列的扫描电子显微镜的照片。

[0025] 图 6 为 1×10^{-5} – 1×10^{-12} M 的罗丹明 (6GR) 溶液的系列 SERS 光谱图。

[0026] 图 7 为 5ppbv 的气相 TNT 的 SERS 光谱图。

具体实施方式

[0027] 以下实施例将结合附图对本发明作进一步的说明。

[0028] 如图 1 所示是本发明方法中制备大面积微纳树状结构阵列的表面增强拉曼活性基底的三大基本步骤示意图。

[0029] 硅微米柱阵列的制备

[0030] 本发明中硅微阵列的制备方法主要基于硅干法等离子刻蚀技术。图 2 所示为硅微阵列的制备流程图。首先采用紫外光刻技术在硅片上实现微米点阵图案,所采用刻蚀掩膜为紫外正性光刻胶。所采用 ICP 刻蚀设备是英国牛津仪器生产的 ICP180 等离子刻蚀系统。其特征在于如下工艺条件间:温度 15°C ,刻蚀气体 SF_6 流量 100sccm,钝化气体 C_4F_8 流量 100sccm,RF 功率 10W,ICP 的功率为 500W。

[0031] 硅微米柱阵列基础上的纳米棒阵列的组装

[0032] 在硅微米柱阵列生长纳米棒阵列,主要采用基于气-液-固机理的化学气相合成法生长硅或氧化锌纳米阵列。主要使用的设备是水平石英管式炉。

[0033] 具体方法:将以上所获得的具有硅微米阵列柱的硅片,水平反扣放在盛有金属锌粉(化学纯)的小瓷舟上,硅片与锌粉错开一段距离,锌粉与基片的垂直距离为 10mm,水平距离为 2–10mm。将以上准备好的瓷舟放进石英管式炉中心,然后开始加热,同时通入氩气,氩气流量控制在 54sccm,加热速度为 10 度/分钟,当升温至 420°C 时,通入氧气,氧气流量控制在 $3\text{cm}^3/\text{秒}$,其后,继续以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 速度升温至预设温度 (550°C – 780°C),并保持该温度 30 分钟。然后自然冷却至室温。氮气干燥,微纳结构阵列硅片形成。

[0034] 微纳结构阵列中镶嵌贵金属颗粒

[0035] 以低温溶剂热合成为基本手段在微纳结构阵列上的 ZnO 纳米棒表面和微纳结构阵列的空隙中原位合成银纳米颗粒。具体实施方法:以 N,N-二甲基甲酰胺为溶剂配制硝酸银与聚乙烯吡咯烷酮混合溶液,其中聚乙烯吡咯烷酮单体与硝酸银的比例控制在 3.0–5.0。硝酸银浓度为 90–150 毫摩尔,将具有三维有序周期微纳结构阵列的硅片与混合溶液共同放入具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜内,将高压釜保持在 140°C – 180°C 环境中 1–2 小时,自然冷却后,取出硅片分别用乙醇和去离子水冲洗,氮气干燥,形成微纳树状结构阵列的表面增强拉曼活性基底。

[0036] 如图 5。

[0037] 实施例 1 :不同浓度的罗丹明为探针,以微纳树状结构阵列的为 SERS 活性基底的 SERS 测试

[0038] 利用本发明 SERS 活性基底,以不同浓度的罗丹明为探针进行了 SERS 光谱检测。所用拉曼光谱仪为共焦聚拉曼光谱仪(法国, JY LABRAM-HR),激光光源为氩离子激光,激发波长为 514.5nm,到达样品激光功率为 1mW,积分时间 0.1 秒。测试结果,表明本发明 SERS 活性基底的罗丹明拉曼散射峰的强度随罗丹明的浓度下降而下降,可用于定量检测。见附图 6。

[0039] 实施例 2 :以微纳树状结构阵列的为 SERS 活性基底对气相 TNT 的 SERS 测试

[0040] 利用本发明 SERS 活性基底,对气相 TNT 进行了 SERS 光谱检测。将本发明 SERS 活性基底与 TNT 固体粉末同放入一定体积(0.3 立方米)密闭容器中,经 8 小时后取出,密闭容器中 TNT 蒸气浓度被视为标准状态下 TNT 饱和蒸气压浓度,即 5ppbv。对活性基底进行 SERS 测试(见附图 7),所用拉曼光谱仪同实施例 1.,测试参数为:激光光源为氩离子激光,激发波长为 514.5nm,到达样品激光功率为 1mW,积分时间 0.5 秒。测试结果,表明本发明 SERS 活性基底的 TNT 拉曼特征峰显著。

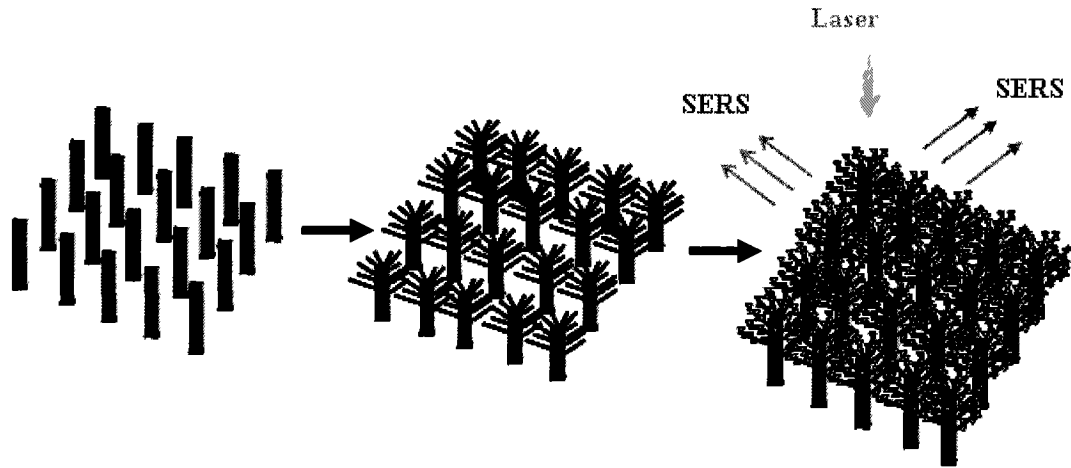


图 1

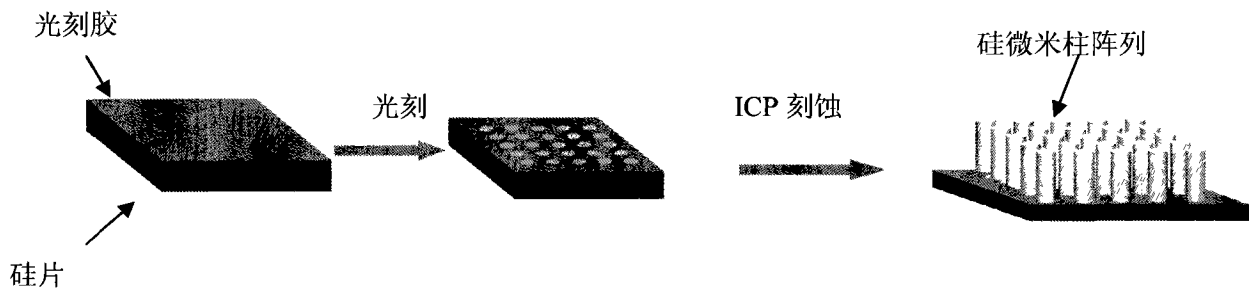


图 2

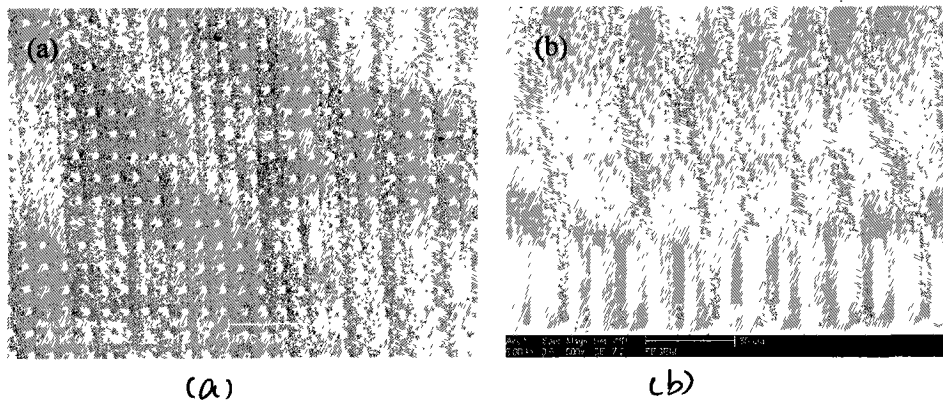
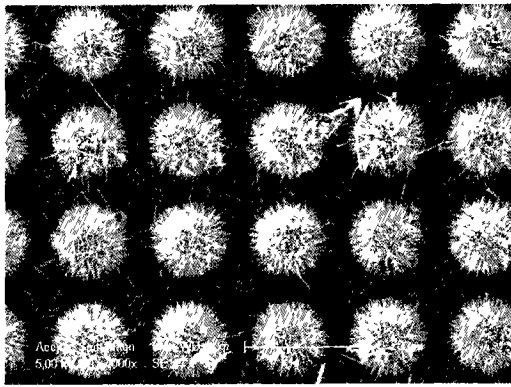
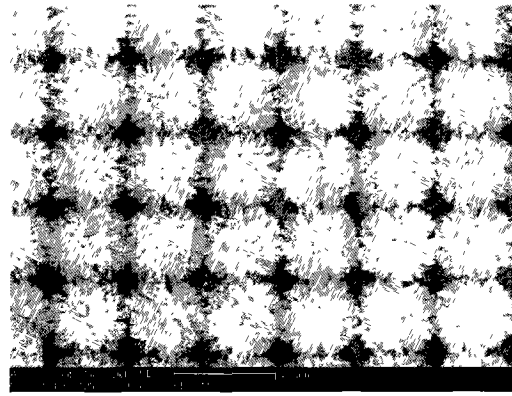


图 3

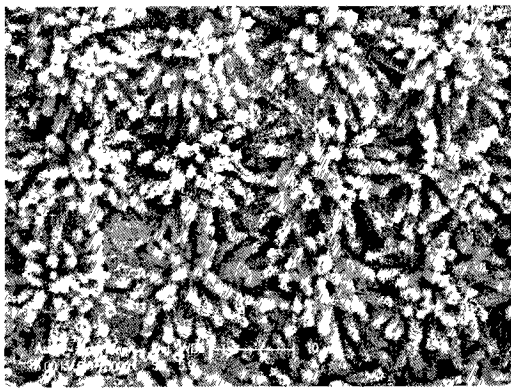


(a)

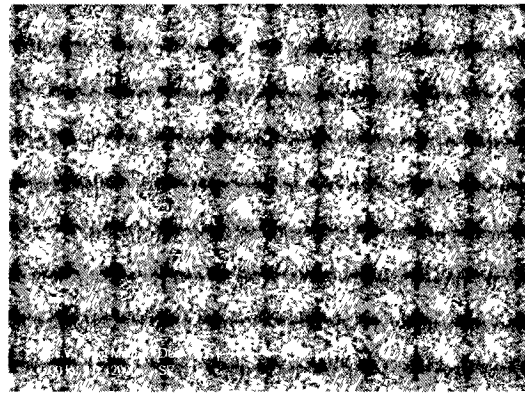


(b)

图 4



(a)



(b)

图 5

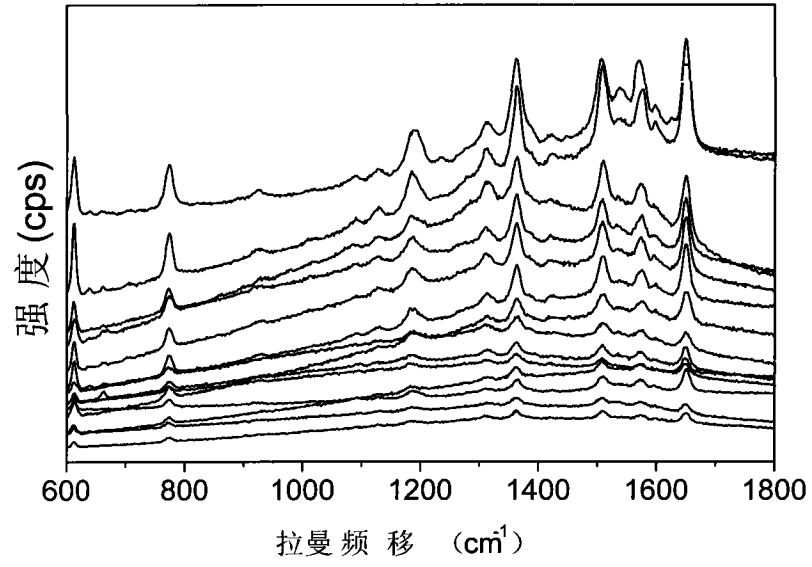


图 6

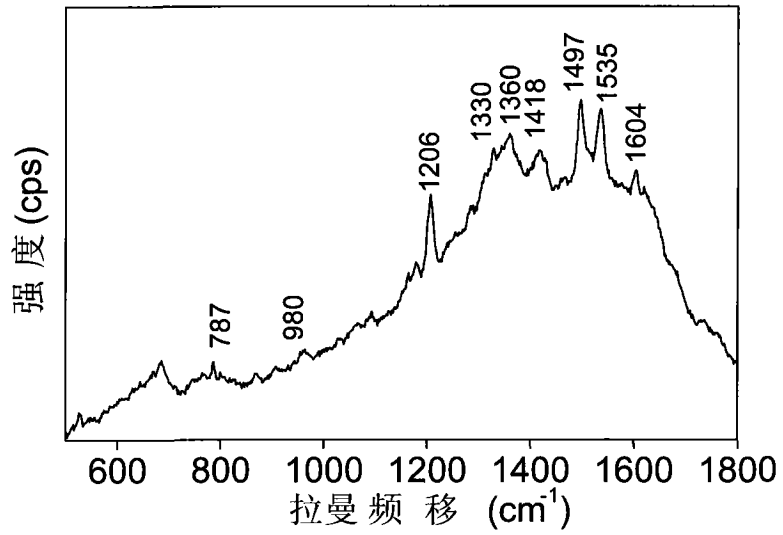


图 7