

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



PCT



(10) 国际公布号

WO 2012/055086 A1

(43) 国际公布日
2012 年 5 月 3 日 (03.05.2012)

(51) 国际专利分类号:
B82B 3/00 (2006.01) C23C 14/34 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2010/078066

(22) 国际申请日: 2010 年 10 月 25 日 (25.10.2010)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 南京大学
(NANJING UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。

(72) 发明人; 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): 贺龙兵 (HE, Long-bing) [CN/CN]; 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 韩民 (HAN, Min) [CN/CN]; 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 宋凤麒 (SONG, Fengqi) [CN/CN]; 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 王广厚 (WANG, Guanghou) [CN/CN]; 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。

(74) 代理人: 南京天翼专利代理有限公司 (NANJING TIANYI PATENT AGENT CO., LTD.); 中国江

苏省南京市玄武区成贤街 118 号周静, Jiangsu 210018 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING METAL NANOPARTICLE ARRAY WITH MICRO NUMBER DENSITY OR DIMENSION GRADIENT

(54) 发明名称: 制备微观数密度或尺寸梯度金属纳米粒子点阵的方法

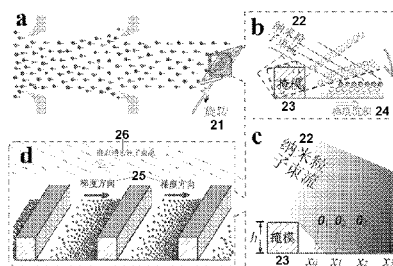


图 2 /Fig.2

21 ROTATING
22 NANOPARTICLE BEAM
23 MASK
24 GRADIENT DEPOSITION
25 GRADIENT DIRECTION
26 COLLIMATED NANOPARTICLE BEAM

(57) Abstract: Disclosed is a method for preparing a metal nanoparticle array with micro number density or dimension gradient, which comprises: (a) sticking a mask on a substrate coated with a polymer film or an amorphous carbon film, and fixing the substrate on a pedestal; (b) mounting the pedestal in a high vacuum deposition chamber and positioning the substrate in the center of a metal nanoparticle beam; (c) generating metal target nanoparticles from a gas aggregation cluster beam source and forming a collimated nanoparticle beam which is highly oriented and the equivalent deposition rate thereof can be accurately controlled as the nanoparticles pass a nozzle along with a buffer gas; and (d) rotating the substrate and carrying out a beam deposition, controlling the rotation angle range and rotation mode to prepare nanoparticle array with continuous gradient or stepwise gradient.

[见续页]



WO 2012/055086 A1



本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(57) 摘要:

一种制备微观数密度或尺寸梯度金属纳米粒子点阵的方法, 包括: (a) 将掩模粘贴到涂覆高聚物膜或无定形碳膜的衬底上, 并把衬底固定到衬底座上; (b) 将衬底座安装到高真空沉积室中, 使衬底处于金属纳米粒子束流中心; (c) 通过气相聚集法团簇束流源产生金属靶材纳米粒子, 纳米粒子随缓冲气体通过喷嘴形成高度定向、等效沉积率可精确控制的准直纳米粒子束流; (d) 转动衬底座并进行束流沉积, 控制衬底座的旋转角度范围和旋转方式制备连续梯度纳米粒子点阵或阶梯状梯度纳米粒子点阵。

说明书

制备微观数密度或尺寸梯度金属纳米粒子点阵的方法

一、技术领域

本发明涉及纳米材料与纳米器件，微纳加工，自组装，生物/化学传感器等技术领域，具体地说是涉及微观梯度纳米粒子点阵的可控制备。

二、背景技术

梯度纳米粒子点阵比传统的均一纳米粒子点阵具有额外的自由度。由于梯度纳米粒子点阵的结构在其梯度方向上可连续变化，因而梯度纳米粒子点阵比均一纳米粒子点阵提供了更多的结构变量，例如沿着梯度方向形成纳米粒子的数密度梯度或者纳米粒子的尺寸梯度。这在研究和纳米粒子点阵结构关联的性质和应用上具有重要的价值。例如，梯度纳米粒子点阵作为传感器具有更大的宽容度和响应范围；对于梯度贵金属纳米粒子点阵，沿着梯度方向的不同组装结构可宽范围调控纳米粒子点阵局域区域的等离激元共振频率，在等离激元增强光谱以及光伏电池等领域有重要的应用价值；另外，在质量输运、存储、医学检测与诊断上，梯度纳米粒子点阵比传统均一纳米粒子点阵具有更高的效率和灵敏度。然而，梯度纳米粒子点阵的可控制备一直没有得到有效地解决。虽然国内外在梯度纳米粒子点阵的制备上开展了一定的研究，例如通过表面有机物嫁接的方法吸附胶体纳米粒子制备数毫米至数厘米尺度的梯度胶体纳米粒子点阵(R. R. Bhat, J. Genzer, B. N. Chaney, H. W. Sugg, A. Liebmman-Vinson, *Nanotechnology*, 14, 1145(2003))，通过狭缝遮挡楔形衬底在原子气中沉积制备数毫米的厚度梯度薄膜(T. W. H. Oates, S. Noda, *Applied Physics Letters*, 94, 053106 (2009))以及通过纳米粒子在掩模阴影中的自由扩散制备亚微米尺寸的梯度纳米粒子点阵 (M. Han, C. H. Xu, D. Zhu, L. Yang, J. L. Zhang, Y. P. Chen, K. Ding, F. Q. Song, G. H. Wang, *Adv Mater*, 19, 2979 (2007))，但是这类方法难以精确控制纳米粒子的数密度，梯度跨度也只能在宏观尺寸或者在亚微米尺寸，在微米到数百微米范围的微观尺寸无法有效制备梯度纳米粒子点阵结构，因而难以构建微纳器件，很大程度限制了梯度纳米粒子点阵的应用；另一方面，电子束刻蚀和离子束刻蚀理论上具备制备梯度纳米粒子点阵的能力，但是其成本高、效率低，尤其在制备直径小于30nm的纳米粒子点阵上代价更加昂贵，难以满足工业要求。在微观梯度纳米粒子点阵的可控制备上，当前仍然缺乏有效的制备手段，尤其对于微观梯度纳米粒子点阵梯度特征（纳米粒子点阵的颗粒数密度或平均尺寸）的调控，当前仍然是空白。总之，对于梯度特征（颗粒数密度或颗粒平均尺寸）可独立调控的微观梯度纳米粒子点阵的制备，目前尚未有高效低成本的通用制备方法。

三、发明内容

1. 发明目的

本发明的目的在于提供一种可实现颗粒数密度或颗粒平均尺寸独立调控的微观梯度金属纳米粒子点阵的制备方法。此方法可通用于常见的纳米材料和器件的气相制备工艺流程中，具有低成本、工艺简单、高效率、易于规模化等特点。

2. 技术方案

本发明的技术方案是：一种制备微观数密度或尺寸梯度金属纳米粒子点阵的方法，其特征在于制备步骤如下：

(a) 在衬底上涂覆一层均匀的高聚物膜或无定形碳膜，把高度为 h 的掩模粘贴到衬底 (7) 表面，然后把带有掩模的衬底固定到可旋转衬底座 (6) 上；

(b) 将衬底座 (6) 安装到纳米粒子束流沉积系统的高真空沉积室 (11) 中，使得衬底座 (6) 上的衬底 (7) 处于准直纳米粒子束流 (5) 的中心；

(c) 利用抽气系统罗兹泵 (12) 和分子泵 (13) 对沉积室 (11) 抽真空，并从惰性气体入口 (14) 向气相聚集法团簇束流源的冷凝室 (9) 内充入氩气，采用气相聚集法团簇束流源 (10) 中的原子化器 (1) 产生高密度金属靶材原子气，靶材原子气在冷凝室 (9) 中的惰性气体中生长成为金属纳米粒子，金属纳米粒子随惰性气体通过喷嘴 (2) 等熵膨胀形成金属纳米粒子束流 (5)，金属纳米粒子束流经过准直器 (4) 进入高真空沉积室 (11) 内，形成高度定向的金属纳米粒子束流 (5)；

(d) 旋转连真空沉积室 (11) 内衬底座 (6) 的连接杆 (8)，使衬底表面与纳米粒子束流成夹角 θ_1 ，调节溅射电源的输入功率控制金属纳米粒子束流的等效沉积速率为 0.1 nm/s ；打开束流挡板 (3) 对衬底进行束流沉积并旋转衬底座 (6) 使衬底表面与纳米粒子束流所成的夹角匀速减小或逐步减小到 θ_2 后关闭束流挡板 (3)，即在掩模边缘构成跨度为 L 的连续梯度纳米粒子点阵或阶梯状梯度纳米粒子点阵，梯度纳米粒子点阵不同区域的沉积质量由衬底座 (6) 的转动速度或转动步长控制；在涂覆高聚物膜的衬底上制备的梯度纳米粒子点阵具有数密度梯度特征；在涂覆无定形碳膜的衬底上制备的梯度纳米粒子点阵具有尺寸梯度特征。

步骤 (a) 中所述的高聚物膜优选为方华膜或 PMMA 膜，更优选为方华膜（聚乙烯醇缩甲醛）。方华膜稳定性好，容易制备超薄的薄膜。

本发明是利用高度为 h 的掩模装饰衬底并使其在定向准直的纳米粒子束流中匀速或逐步旋转并沉积，通过改变衬底表面与纳米粒子束流之间的夹角控制在衬底不同区域的沉积质量构建微观梯度纳米粒子点阵，通过高聚物膜或无定形碳膜

修饰衬底表面调控纳米粒子在衬底表面的徙动和组装,实现对梯度纳米粒子点阵的梯度特征(即纳米粒子的数密度或平均尺寸)的调控。因此,该法提供了一种高效、低成本制备微观梯度纳米粒子点阵的通用方法,并通过衬底表面的修饰实现对梯度特征(纳米粒子数密度和平均尺寸)的独立调控,易于实现功能化并构建微纳器件。

本方法的工作原理是:通过在修饰过的衬底上粘贴高度为数微米至数百微米的掩模并在纳米粒子束流中匀速或逐步转动衬底座改变衬底表面与纳米粒子束流之间的夹角,利用掩模在衬底表面构成的阴影区域随夹角的变化构建梯度纳米粒子点阵。通过在衬底上涂覆超薄高聚物膜或者无定形碳膜调控纳米粒子在衬底表面的徙动从而实现梯度纳米粒子点阵梯度特征的调控,即调控纳米粒子的数密度和平均尺寸。具体原理如图 2 所示:把掩模粘贴到衬底上(可选用高聚物膜或无定形碳膜涂覆衬底表面以调控纳米粒子在衬底表面的徙动)并放置到准直纳米粒子束流中,如图 2(a)所示,使衬底表面与纳米粒子束流成一夹角;沿纳米粒子束流方向掩模在衬底表面有一定的阴影区域不会沉积纳米粒子,如图 2(b)所示,随着衬底的转动(即改变衬底表面与纳米粒子束流的夹角),掩模在衬底上的阴影区域发生改变,在阴影跨度区域形成梯度沉积质量;例如,当衬底表面与纳米粒子束流的夹角为 θ_1 时(图 2(c)),处于掩模阴影中的 x_0 区域将不会沉积纳米粒子,而处于 x_1 及远端区域具有沉积质量 $DM_{x1} = vt_1 \sin \theta_1$, 其中 v 表示纳米粒子束流的沉积速率, t_1 表示沉积时间;当衬底表面与纳米粒子束流的夹角为 θ_2 时, x_0 和 x_1 区域不会沉积纳米粒子,处于 x_2 及远端区域具有沉积质量 $DM_{x2} = vt_2 \sin \theta_2 + DM_{x1}$;依次类推,当衬底表面与纳米粒子束流的夹角为 θ_i 时,处于 x_i 的区域具有沉积质量 $DM_{xi} = vt_i \sin \theta_i + DM_{x(i-1)}$ 。因此,沉积制备的梯度纳米粒子点阵位置对应的沉积质量关系为

$$DM_{x(i+1)} = DM_{xi} + v \cdot \Delta t \sin(\theta_1 - i\Delta\theta) \quad (1)$$

$$xi = h / \tan(\theta_1 - i\Delta\theta) - h / \tan \theta_1 \quad (2)$$

其中 h 为掩模的高度, $\Delta\theta$ 为衬底座转动的步进角度, $i=0,1,2,3\cdots$ 并且 $\theta_1 - i\Delta\theta \equiv \theta_2 > 0$, 梯度跨度 $L = h/\tan \theta_2 - h/\tan \theta_1$ 。当采用逐步转动,制备的梯度纳米粒子点阵呈阶梯状条带,每个条带中的沉积质量及条带宽度由上述(1)和(2)式决定;当采用连续匀速转动,则制备得到连续梯度纳米粒子点阵,纳米粒子点阵中不同位置对应的沉积质量以及梯度纳米粒子点阵的梯度跨度同样由上述(1)和(2)式决定。采用周期性掩模可制备周期性梯度纳米粒子点阵,如图 2(d)所示,周期性梯度纳米粒子点阵中每个梯度纳米粒子点阵都具有高度一致的梯度特征。因而本方案中通过掩模和动态纳米粒子束流沉积的方法产生沉积质量的空间梯度分布是普适性的,即对于任意材料的定向纳米粒子束流都可以

通过本方案制备质量厚度梯度薄膜。对于金属纳米粒子束流，当采用高聚物膜涂覆衬底时，高聚物膜能够有效束缚沉积到其表面的纳米粒子，因而点阵中金属纳米粒子相互之间保持孤立，很少发生徙动、碰撞和生长，制备得到的梯度金属纳米粒子点阵具有颗粒数密度梯度特征；当采用无定形碳膜涂覆衬底时，沉积到衬底表面的金属纳米粒子容易在表面徙动并发生碰撞生长，因而在沉积质量较大的区域，纳米粒子之间碰撞生长的几率大，碰撞生长后的纳米粒子具有较大尺寸，因而制备获得的梯度纳米粒子点阵具有尺寸梯度特征。另外，在制备获得的一维梯度纳米粒子点阵的基础上，旋转掩模一定角度（5-90 度之间），再次进行梯度沉积，可制备二维梯度金属纳米粒子点阵。

3. 有益效果

本发明提出了一种制备微观数密度或尺寸梯度金属纳米粒子点阵的方法：利用掩模装饰衬底并使其在准直的纳米粒子束流中匀速或逐步旋转并沉积，通过改变衬底表面与金属纳米粒子束流之间的夹角控制在衬底不同区域的沉积质量构建微观梯度金属纳米粒子点阵，通过高聚物膜或无定形碳膜修饰衬底表面调控金属纳米粒子在衬底表面的徙动和组装，实现对梯度纳米粒子点阵梯度特征（即纳米粒子的数密度或平均尺寸）的调控。所制备的梯度纳米粒子点阵可精确调控梯度特征和梯度跨度，易于构建微纳器件。因此本发明提供了一种高效率、低成本、易于规模化制备梯度纳米粒子点阵的通用方法，填补了当前微观梯度纳米粒子点阵难以可控制备的空白并且在技术上与现代器件制作工艺具有很好的兼容性。

四、附图说明

图 1：用于实现本发明制备方法的纳米粒子束流的产生与沉积装置。

附图标记：

- 1-原子化器(磁控溅射、高温蒸发等)；
- 2-气体动力学喷嘴；
- 3-可上下移动的纳米粒子束流挡板；
- 4-准直器；
- 5-金属纳米粒子束流；
- 6-可旋转衬底座；
- 7-粘贴掩模的衬底；
- 8-衬底座连接杆；
- 9-生长金属纳米粒子的冷凝室；
- 10-气相聚集法团簇束流源；

11-高真空沉积室；

12-罗兹泵；

13-分子泵；

14-惰性气体入口。

图 2: 沉积制备梯度纳米粒子阵列的原理示意图: (a) 准直纳米粒子束流与带有掩模的衬底, (b) 旋转衬底获得梯度沉积质量, (c) 衬底表面与纳米粒子束流不同夹角时的沉积区域, (d) 利用周期掩模制备周期性梯度纳米粒子阵列。

图 3: 梯度跨度为 $25\mu\text{m}$ 的连续梯度纳米粒子点阵的光学显微镜像。

图 4: (a) 在涂覆方华膜衬底上制备的梯度银纳米粒子点阵中纳米粒子点阵数密度、平均尺寸与覆盖率的关系, (c) - (h) 依次为 (a) 中相应覆盖率银纳米粒子点阵的透射电镜结构图; (b) 在涂覆无定形碳膜衬底上制备的梯度银纳米粒子点阵中纳米粒子点阵数密度、平均尺寸与覆盖率的关系, (i) - (n) 依次为 (b) 中相应覆盖率银纳米粒子点阵的透射电镜结构图。

图 5: 分别在涂覆方华膜的衬底上 (a) 和涂覆无定形碳膜的衬底上 (b) 制备的阶梯状梯度银纳米粒子点阵的光学显微像。

图 6: (a) 在涂覆方华膜衬底上制备的阶梯状梯度银纳米粒子点阵 (图 5 (a)) 中每个条带的透射电镜结构图; (b) 在涂覆无定形碳膜衬底上制备的阶梯状梯度银纳米粒子点阵 (图 5 (b)) 中每个条带的透射电镜结构图。

图 7: 在涂覆方华膜衬底上制备的夹角 70° 的二维阶梯状梯度银纳米粒子点阵的光学显微像。

图 8: (a) 连续梯度银纳米粒子点阵的光学显微像, (b) 梯度银纳米粒子点阵中位置对应的罗丹明 6G 分子 610 波数拉曼峰平均强度曲线, (c) 罗丹明 6G 分子 610 波数拉曼峰在 (a) 中矩形框区域平均强度的空间分布, (d) 梯度银纳米粒子点阵的结构标尺。

五、具体实施方式

以下以制备各种梯度金属纳米粒子阵列为例, 说明本方法的基本流程。所述金属靶材例如为金、银、铜、铬等, 不同的金属靶材所对应的溅射功率不同, 此处选用银靶。

制备微观数密度或尺寸梯度金属纳米粒子点阵的方法, 发明制备步骤 (1) 中所述的方华膜的厚度为 $8-15\text{nm}$; 所述的无定形碳膜的厚度为 $5-8\text{nm}$; 所述的掩模高度为 $10\mu\text{m} \leq h \leq 100\mu\text{m}$; 所述的衬底为任意平整非金属基片, 如石英玻璃片或者硅片等。

发明制备步骤 (2) 中所述的准直纳米粒子束流的发散角小于 5° 。

发明制备步骤(3)中所述的高真空沉积室 11 的真空度为 $10^{-4}\text{Pa}\sim 10^{-5}\text{Pa}$, 向冷凝室 9 充入 $90\sim 200\text{Pa}$ 的惰性气体;所述的金属纳米粒子束流中纳米粒子的平均直径为 $8\sim 20\text{nm}$, 其尺寸大小通过改变原子化器 1 与气体动力学喷嘴 2 之间的距离, 或改变充入冷凝室 9 内惰性气体的气压来控制。

发明步骤(4)中所述的衬底表面与纳米粒子束流的夹角 θ_1 为 $60^\circ\sim 90^\circ$;所述的衬底表面与纳米粒子束流的夹角 θ_2 为 $0<\theta_2<\theta_1$;所述的梯度跨度 L 受 h、 θ_1 和 θ_2 决定, $1\mu\text{m}<L<380\mu\text{m}$ 。

实施例 1

具有数密度梯度特征或尺寸梯度特征的连续梯度银纳米粒子阵列

(1) 在石英玻璃片上涂覆一层均匀的方华膜(膜厚为 $8\sim 15\text{nm}$)并在另一片石英玻璃片上涂覆一层均匀的无定形碳膜(膜厚 $5\sim 8\text{nm}$), 把高度为 $25\mu\text{m}$ 的掩模分别粘贴到涂覆方华膜和无定形碳膜的石英玻璃片表面, 然后把带有掩模的石英玻璃片四角涂抹 704 真空硅橡胶固定到可旋转衬底座 6 上;

(2) 将带有衬底的衬底座 6 通过螺丝固定安装到纳米粒子束流沉积系统的高真空沉积室 11 中, 使得衬底座 7 上的衬底处于银纳米粒子束流 5 的中心;

(3) 利用抽气系统罗兹泵 12 和分子泵 13 对沉积室 11 抽真空, 真空度为 $5\times 10^{-5}\text{Pa}$, 从惰性气体入口 14 向气相聚集法团簇束流源的冷凝室 9 内充入 100Pa 氩气, 在此气压下气相聚集法团簇束流源 10 中的原子化器 1 通过磁控溅射产生高密度银原子气, 银原子气在冷凝室 9 中的惰性气体中生长成为银纳米粒子, 银纳米粒子随惰性气体通过 2mm 直径的喷嘴 2 发生等熵膨胀, 形成银纳米粒子束流, 银纳米粒子束流经过 2mm 直径的准直器 4 进入真空度为 $5\times 10^{-5}\text{Pa}$ 的高真空沉积室 11 内, 形成高度定向的银纳米粒子束流 5;

(4) 关闭束流挡板 3, 旋转衬底座 6 的连接杆 8, 使衬底表面与纳米粒子束流成 60° 夹角, 调节溅射电源的输入功率控制银纳米粒子束流的等效沉积速率为 0.1nm/s ; 对于涂覆方华膜的衬底, 打开束流挡板 3 对衬底进行束流沉积并以 $0.2^\circ/\text{s}$ 的角速度匀速旋转衬底座 6 使衬底表面与纳米粒子束流所成的夹角匀速减小到 30° 后关闭束流挡板 3; 对于涂覆无定形碳膜的衬底, 衬底座加热并维持 200°C , 打开束流挡板 3 对衬底进行束流沉积并以 $0.05^\circ/\text{s}$ 的角速度旋转衬底座 6 使衬底表面与纳米粒子束流所成的夹角匀速减小到 30° 后关闭束流挡板 3; 在掩模边缘构成跨度为 $25\mu\text{m}$ 的梯度银纳米粒子点阵; 光学显微镜照片如图 3 所示。图 4 所示为制备的两种不同梯度特征的梯度银纳米粒子点阵结构与纳米粒子覆盖度之间的关系。在覆盖方华膜的衬底上, 随着覆盖度的增大(图 4(c) - (h))银纳米粒子的平均尺寸基本维持 10nm 不变(图 4(a)中圆点), 而银纳米粒子数密

度成单调增加(图4(a)中方点),因而梯度纳米粒子点阵具有数密度梯度特征;在覆盖无定形碳膜的衬底上,随着覆盖度的增大(图4(i)-(n))银纳米粒子的平均尺寸从10nm单调增加至28nm(图4(b)中圆点),而纳米粒子数密度没有增加(图4(b)中方点),因而梯度银纳米粒子点阵具有尺寸梯度特征。

实施例2

具有数密度梯度特征或尺寸梯度特征的阶梯状梯度银纳米粒子阵列

(1) 在石英玻璃片上涂覆一层均匀的方华膜(膜厚为8-15nm)并在另一片石英玻璃片上涂覆一层均匀的无定形碳膜(膜厚5-8nm),把高度为35 μ m的掩模分别粘贴到涂覆方华膜和无定形碳膜的石英玻璃片表面,然后把带有掩模的石英玻璃片四角涂抹704真空硅橡胶固定到可旋转衬底座6上;

(2) 将带有衬底的衬底座6通过螺丝固定安装到纳米粒子束流沉积系统的高真空沉积室11中,使得衬底座6上的衬底处于银纳米粒子束流5的中心;

(3) 利用抽气系统罗兹泵12和分子泵13对沉积室11抽真空,真空度为 5×10^{-6} Pa,从惰性气体入口14向气相聚集法团簇束流源的冷凝室9内充入150Pa氩气,在此气压下气相聚集法团簇束流源10中的原子化器1通过磁控溅射产生高密度银原子气,银原子气在冷凝室9中的惰性气体中生长成为银纳米粒子,银纳米粒子随惰性气体通过2mm直径的喷嘴2发生等熵膨胀,形成银纳米粒子束流,银纳米粒子束流经过2mm直径的准直器4进入真空度为 5×10^{-5} Pa的高真空沉积室11内,形成高度定向的银纳米粒子束流5;

(4) 关闭束流挡板3,旋转衬底座6的连接杆8,使衬底表面与银纳米粒子束流成70°夹角,调节溅射电源的输入功率控制银纳米粒子束流的等效沉积速率为0.1nm/s;对于涂覆方华膜的衬底,打开束流挡板3对衬底沉积30s后关闭束流挡板3,旋转衬底座6使衬底表面与银纳米粒子束流夹角减小6°并打开束流挡板3沉积30s,再次关闭束流挡板并旋转衬底座6使衬底表面与纳米粒子束流夹角减小6°再次沉积,依次进行7次循环,最终衬底表面与纳米粒子束流夹角为28°,在衬底上构成8条不同沉积质量的阶梯状梯度纳米粒子点阵,如图5(a)所示;对于涂覆无定形碳膜的衬底,衬底座加热并维持200℃,打开束流挡板3对衬底沉积60s后关闭束流挡板3,旋转衬底座6使衬底表面与银纳米粒子束流夹角减小6°并打开束流挡板3沉积60s,再次关闭束流挡板并旋转衬底座6使衬底表面与纳米粒子束流夹角减小6°再次沉积,依次进行7次循环,最终衬底表面与纳米粒子束流夹角为28°,在衬底上构成8条不同沉积质量的阶梯状梯度纳米粒子点阵,如图5(b)所示;在涂覆方华膜的衬底上制备的阶梯状梯度纳米粒子点阵具有数密度梯度特征,其每个条带的结构如图6(a)所示;在涂

覆无定形碳膜衬底上制备的阶梯状梯度纳米粒子点阵具有尺寸梯度特征，其每个条带的结构如图 6 (b) 所示。

实施例 3

二维阶梯状梯度银纳米粒子阵列

(1) 在石英玻璃片上涂覆一层均匀的方华膜（膜厚为 8-15nm），把高度为 30 μ m 的掩模粘贴到涂覆方华膜的石英玻璃片表面，然后把带有掩模的石英玻璃片四角涂抹 704 真空硅橡胶固定到可旋转衬底座 6 上；

(2) 将带有衬底的衬底座 6 通过螺丝固定安装到纳米粒子束流沉积系统的高真空沉积室 11 中，使得衬底座 6 上的衬底处于银纳米粒子束流 5 的中心；

(3) 利用抽气系统罗兹泵 12 和分子泵 13 对沉积室 11 抽真空，真空度为 5×10^{-5} Pa，从惰性气体入口 14 向气相聚集法团簇束流源的冷凝室 9 内充入 120 Pa 氩气，在此气压下气相聚集法团簇束流源 10 中的原子化器 1 通过磁控溅射产生高密度银原子气，银原子气在冷凝室 9 中的惰性气体中生长成为银纳米粒子，银纳米粒子随惰性气体通过 2mm 直径的喷嘴 2 发生等熵膨胀，形成银纳米粒子束流，银纳米粒子束流经过 2mm 直径的准直器 4 进入真空度为 5×10^{-5} Pa 的高真空沉积室 11 内，形成高度定向的银纳米粒子束流 5；

(4) 关闭束流挡板 3，旋转衬底座 6 的连接杆 8，使衬底表面与银纳米粒子束流成 60° 夹角，调节溅射电源的输入功率控制银纳米粒子束流的等效沉积速率为 0.1 nm/s；打开束流挡板 3 对衬底进行束流沉积 30s 后关闭束流挡板 3，旋转衬底座 6 使衬底表面与纳米粒子束流夹角减小 6° 并打开束流挡板 3 沉积 30s，再次关闭束流挡板并旋转衬底座 6 使衬底表面与纳米粒子束流夹角减小 6° 再次沉积，依次进行 4 次循环，最终衬底表面与纳米粒子束流夹角为 36°，在衬底上构成 5 条不同沉积质量的阶梯状梯度银纳米粒子点阵；取出衬底并取下掩模旋转 70° 后粘贴到原处，重复步骤 (2) 和 (3)，关闭束流挡板，旋转衬底座 6 的连杆 8，使衬底表面与银纳米粒子束流成 60° 夹角，调节溅射电源的输入功率控制银纳米粒子束流的等效沉积速率为 0.1 nm/s；打开束流挡板 3 对衬底进行束流沉积 30s 后关闭束流挡板，旋转衬底座 6 使衬底表面与银纳米粒子束流夹角减小 6° 并打开束流挡板 3 沉积 30s，再次关闭束流挡板并旋转衬底座 6 使衬底表面与银纳米粒子束流夹角减小 6° 继而沉积，依次进行 3 次循环，最终衬底表面与纳米粒子束流夹角为 42°，在衬底另外一方向上构成 4 条不同沉积质量的阶梯状梯度银纳米粒子点阵，即获得夹角为 70° 的二维阶梯状梯度银纳米粒子点阵，如图 7 所示。

六、应用例

连续梯度银纳米粒子点阵用于探测最佳组装结构实现最大拉曼增强

图 8 所示的是利用制备的具有数密度梯度特征的连续梯度银纳米粒子点阵探测最优拉曼衬底结构的应用实例。通过把罗丹明 6G 分子均匀地吸附到梯度银纳米粒子点阵上,选择如图 8(a)所示的虚线矩形框区域对罗丹明 6G 610 波数的拉曼峰平均强度跟踪测量得到图 8(c)所示的拉曼强度空间分布图(浅色表示强度高,暗色表示强度低),图 8(c)中白色直线所示的强度曲线如图 8(b)所示,在 $9.7\mu\text{m}$ 处成最大值,对应最大拉曼增强的最优银纳米粒子结构。通过标定梯度银纳米粒子点阵的“结构尺”,如图 8(d)所示(短线表示间距小于银纳米粒子平均半径的近邻银纳米粒子对的相对含量,黑点表示梯度纳米粒子点阵该区域的局域等离激元共振波长),可快速得到对应罗丹明 6G 分子最大拉曼增强的银纳米粒子点阵的结构特征。

权利要求书

1. 一种制备微观数密度或尺寸梯度金属纳米粒子点阵的方法，其特征在于制备步骤如下：

(a) 在衬底上涂覆一层均匀的高聚物膜或无定形碳膜，把高度为 h 的掩模粘贴到衬底（7）表面，然后把带有掩模的衬底固定到可旋转衬底座（6）上；

(b) 将衬底座（6）安装到纳米粒子束流沉积系统的高真空沉积室（11）中，使得衬底座（6）上的衬底（7）处于准直纳米粒子束流（5）的中心；

(c) 利用抽气系统罗兹泵（12）和分子泵（13）对沉积室（11）抽真空，并从惰性气体入口（14）向气相聚集法团簇束流源的冷凝室（9）内充入氩气，通过气相聚集法团簇束流源（10）中的原子化器（1）产生高密度金属靶材原子气，靶材原子气在冷凝室（9）中的惰性气体中生长成为金属纳米粒子，金属纳米粒子随惰性气体通过喷嘴（2）等熵膨胀形成金属纳米粒子束流（5），金属纳米粒子束流经过准直器（4）进入高真空沉积室（11）内，形成高度定向的金属纳米粒子束流（5）；

(d) 旋转连接真空沉积室（11）内衬底座（6）的连接杆（8），使衬底表面与纳米粒子束流成夹角 θ_1 ，调节溅射电源的输入功率控制金属纳米粒子束流的等效沉积速率为 0.1 nm/s ；打开束流挡板（3）对衬底进行束流沉积并旋转衬底座（6）使衬底表面与纳米粒子束流所成的夹角匀速减小或逐步减小到 θ_2 后关闭束流挡板（3），即在掩模边缘构成跨度为 L 的连续梯度纳米粒子点阵或阶梯状梯度纳米粒子点阵，梯度纳米粒子点阵不同区域的沉积质量由衬底座（6）的转动速度或转动步长控制；在涂覆高聚物膜的衬底上制备的梯度纳米粒子点阵具有数密度梯度特征；在涂覆无定形碳膜的衬底上制备的梯度纳米粒子点阵具有尺寸梯度特征。

2. 根据权利要求1所述的制备微观数密度或尺寸梯度金属纳米粒子点阵的方法，其特征在于步骤（a）中所述的高聚物膜的厚度为 $8\text{--}15\text{nm}$ ；所述的无定形碳膜的厚度为 $5\text{--}8\text{nm}$ ；所述的掩模高度为 $10\mu\text{m} \leq h \leq 100\mu\text{m}$ ；所述的衬底为任意平整非金属材料的基片。

3. 根据权利要求2所述的制备微观数密度或尺寸梯度金属纳米粒子点阵的方法，其特征在于步骤（a）中所述的高聚物膜为方华膜或 PMMA 膜。

4. 根据权利要求3所述的制备微观数密度或尺寸梯度金属纳米粒子点阵的方法，其特征在于步骤（a）中所述的高聚物膜为方华膜。

5. 根据权利要求2所述的衬底为任意平整基片，其中所述的任意平整基片选自石英玻璃片或者硅片。

6. 根据权利要求1所述的制备微观数密度或尺寸梯度金属纳米粒子点阵的方法，其特征在于步骤(b)中所述的金属纳米粒子束流(5)为定向纳米粒子束流并可精确调节束流大小。
7. 根据权利要求1所述的制备微观数密度或尺寸梯度金属纳米粒子点阵的方法，其特征在于步骤(c)中所述的高真空沉积室(11)的真空度为 $10^{-4}\text{Pa} \sim 10^{-5}\text{Pa}$ ；所述的金属纳米粒子束流中纳米粒子的平均直径为 8-20nm，通过控制冷凝室(9)中的气压调控。
8. 根据权利要求1所述的制备微观数密度或尺寸梯度金属纳米粒子点阵的方法，其特征在于步骤(d)中所述的衬底表面与纳米粒子束流的夹角 θ_1 为 $60^\circ-90^\circ$ ；所述的衬底表面与纳米粒子束流的夹角 θ_2 为 $0 < \theta_2 < \theta_1$ ；所述的梯度跨度L受h、 θ_1 和 θ_2 决定， $1\mu\text{m} < L < 380\mu\text{m}$ 。

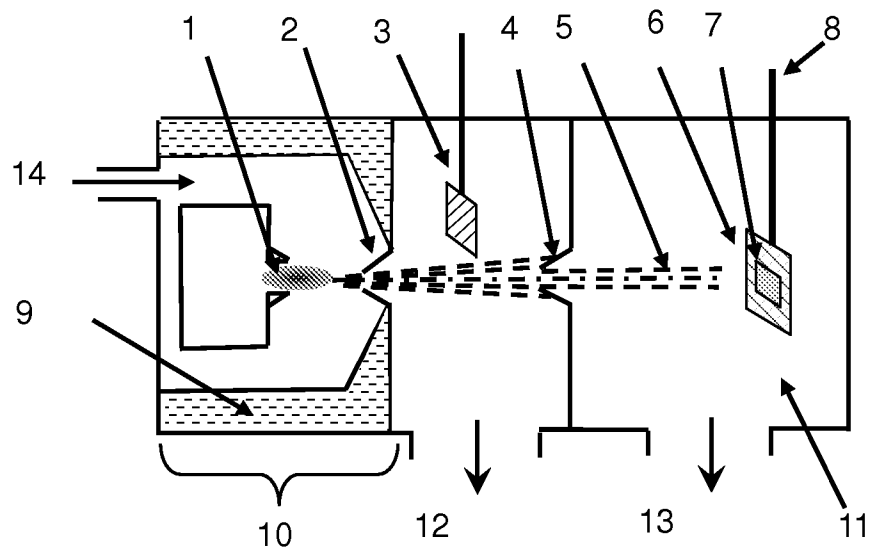


图 1

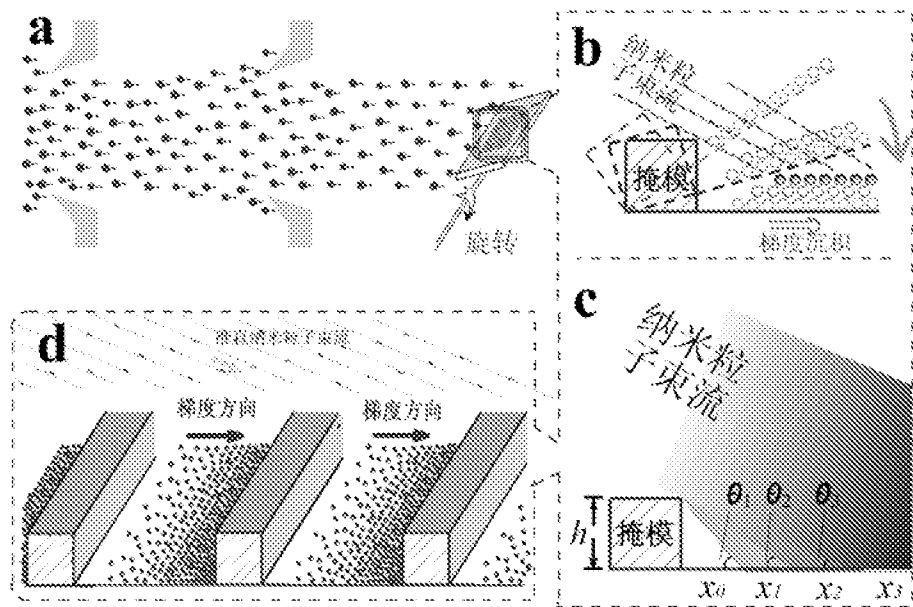


图 2

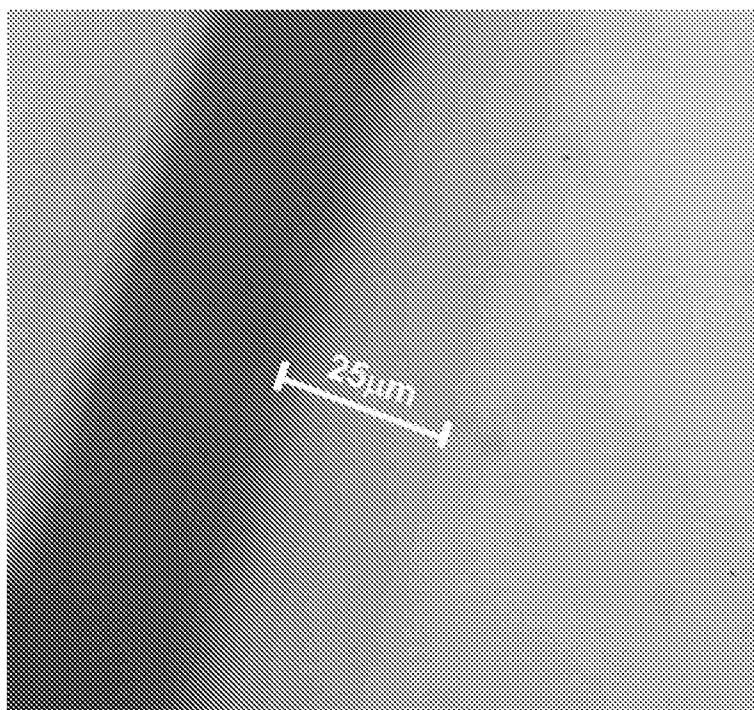


图 3

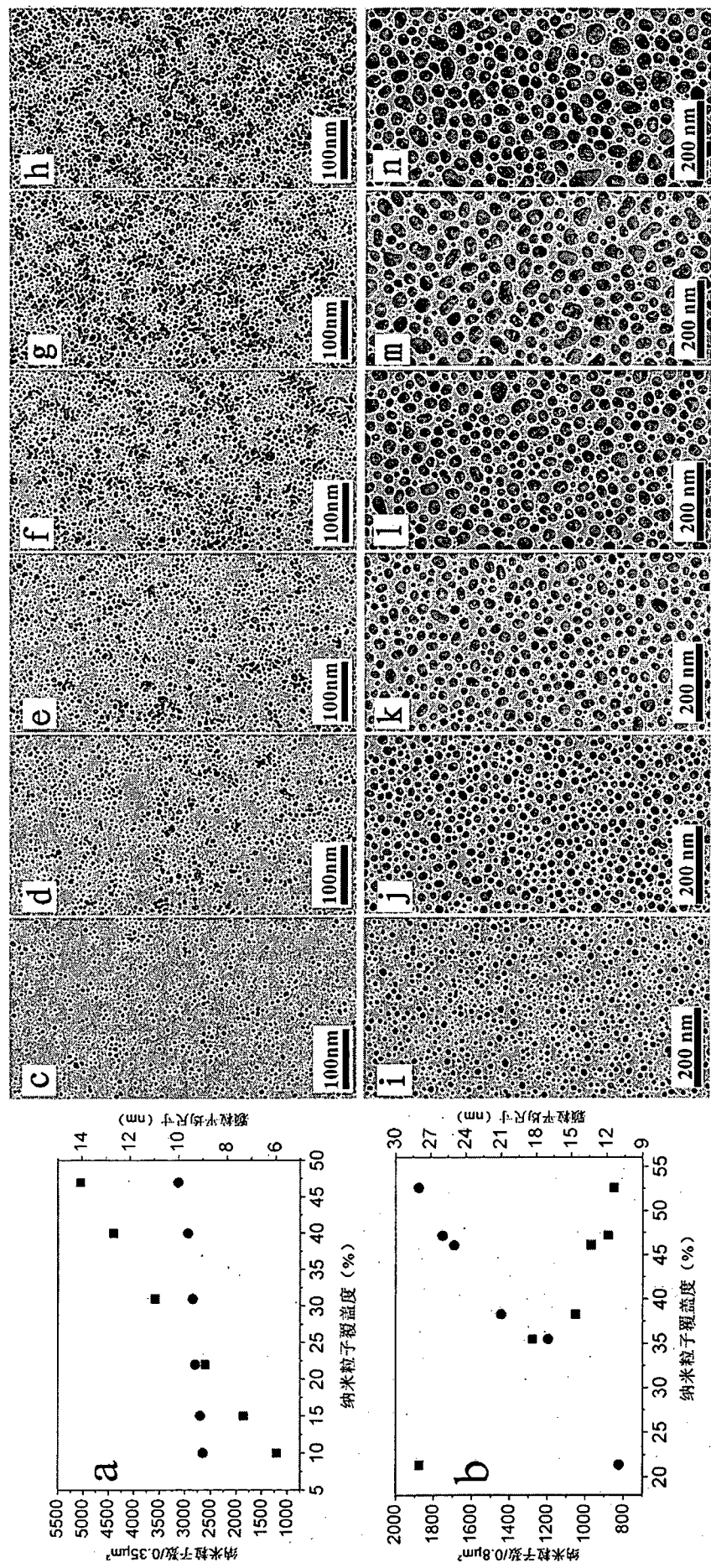


图 4

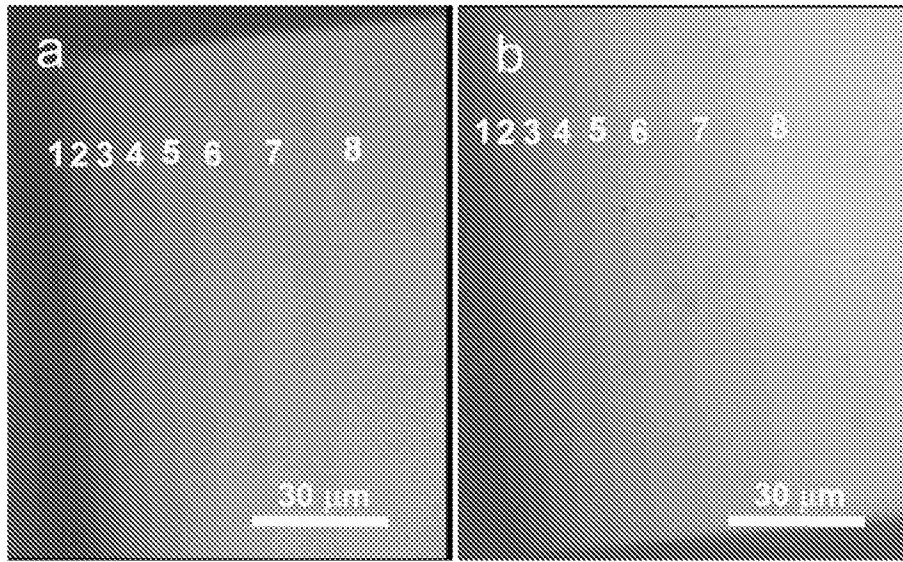


图 5

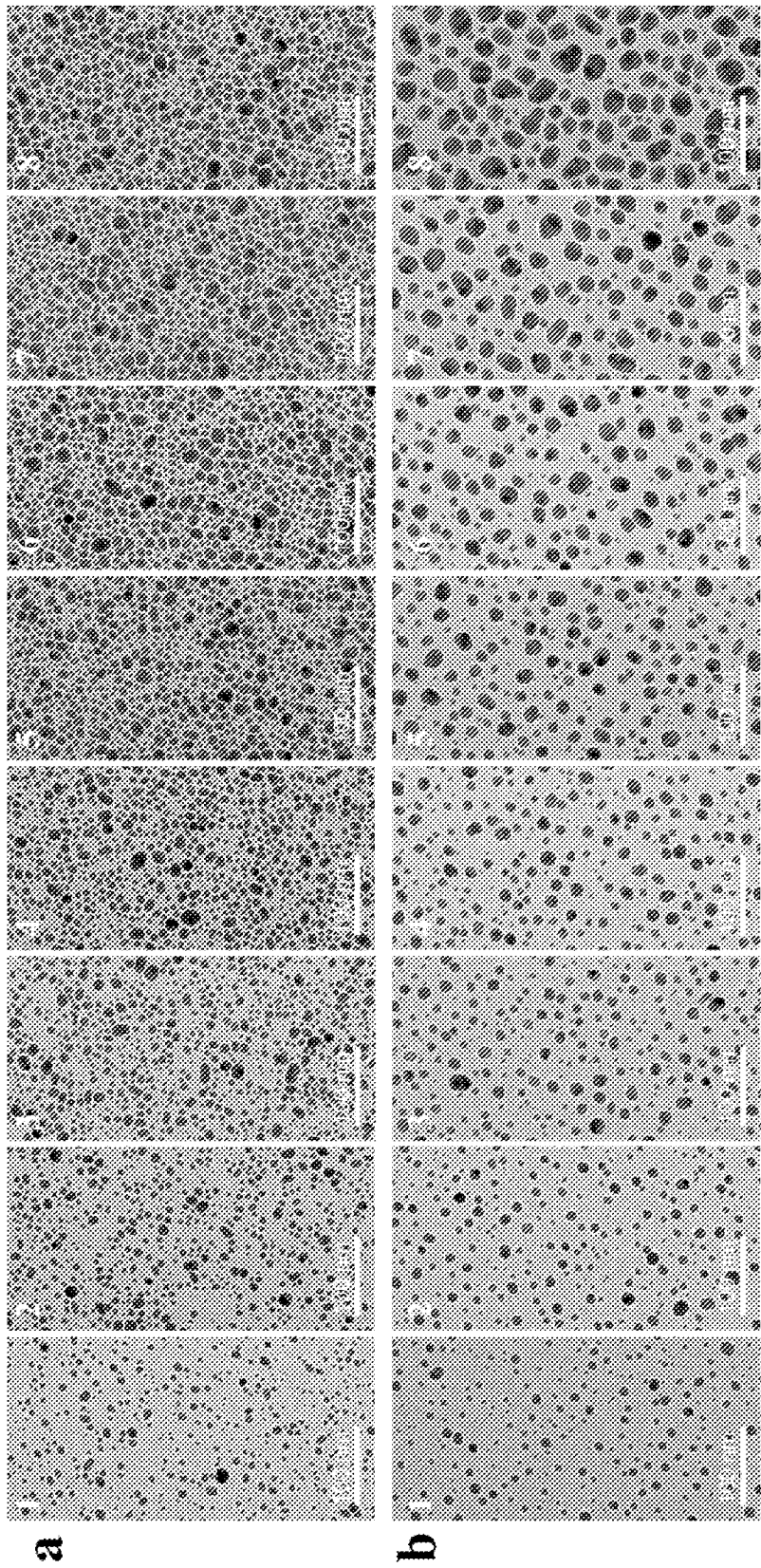


图 6

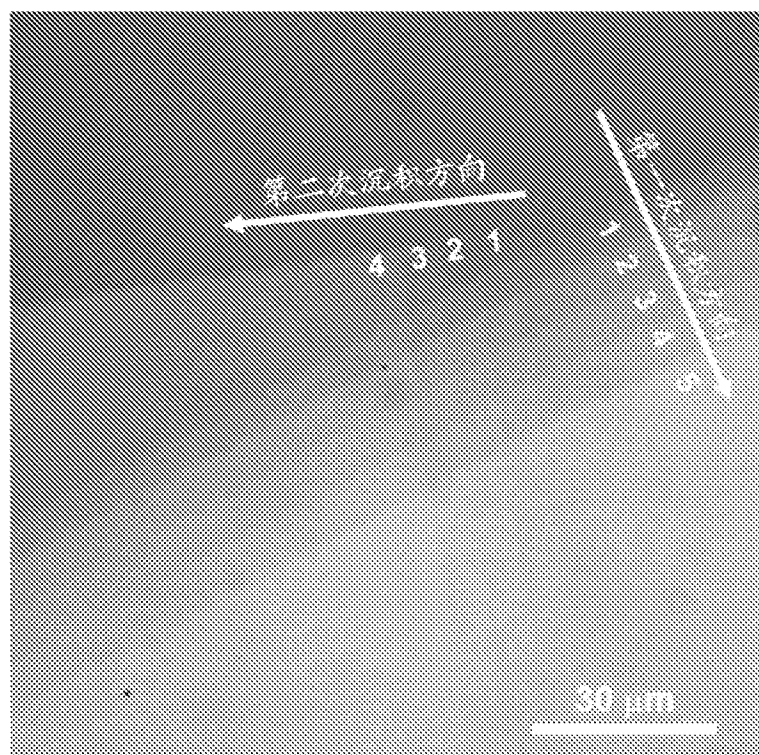


图 7

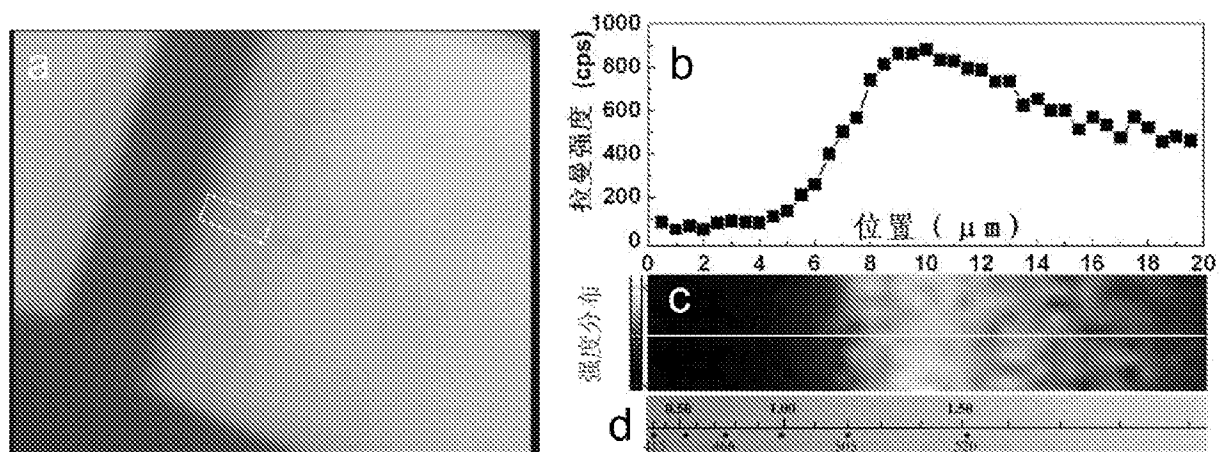


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/078066

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: B82B, C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: nanoparticle?, nano particle?, array, dot matrix, rotary, rotate, rotation, rotating, gradient, deposit+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN1810629A (UNIV NANJING), 02 Aug. 2006 (02.08.2006), claims 1 and 3, example 1	1-8
Y	CN1895997A (UNIV TSINGHUA, et al.), 17 Jan. 2007 (17.01.2007), claims 1-10, figure	1-8
E	CN101983914A (UNIV NANJING), 09 Mar. 2011 (09.03.2011), claims 1-8	1-8
A	JP2000084474A (MITSUBISHI CHEM CORP), 28 Mar. 2000 (28.03.2000), the whole document	1-8
A	WO0205299A1 (COUNCIL CENT LAB RES COUNCILS, et al.), 17 Jan. 2002 (17.01.2002), the whole document	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 14 Jul. 2011 (14.07.2011)	Date of mailing of the international search report 04 Aug. 2011 (04.08.2011)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer ZHANG, Li Telephone No. (86-10)62085009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2010/078066

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1810629A	2006-08-02	CN100434353C	2008-11-19
CN1895997A	2007-01-17	CN100436310C	2008-11-26
		JP2007022900A	2007-02-01
		JP4426523B2	2010-03-03
		US2007071895A	2007-03-29
		US7744958B2	2010-06-29
CN101983914A	2011-03-09	NONE	
JP2000084474A	2000-03-28	US6337117B	2002-01-08
WO0205299A1	2002-01-17	AU4257201A	2002-01-21
		EP1299888A1	2003-04-09
		US2003170383A1	2003-09-11
		US6696107B2	2004-02-24
		JP2004502561T	2004-01-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/078066

Continuation of : second sheet A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B82B 3/00 (2006.01) i

B82Y 40/00 (2011.01) i

C23C 14/34 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2010/078066

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: B82B, C23C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: 纳米粒子, 纳米颗粒, 点阵, 阵列, 旋转, 转动, 梯度, 沉积, nanoparticle?, nano particle?, array, dot matrix, rotary, rotate, rotation, rotating, gradient, deposit+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN1810629A (南京大学), 02.8 月 2006 (02.08.2006), 权利要求 1 和 3, 实施例 1	1-8
Y	CN1895997A (清华大学等), 17.1 月 2007 (17.01.2007), 权利要求 1-10, 图 1	1-8
E	CN101983914A (南京大学), 09.3 月 2011 (09.03.2011), 权利要求 1-8	1-8
A	JP2000084474A (MITSUBISHI CHEM CORP), 28.3 月 2000 (28.03.2000), 全文	1-8
A	WO0205299A1 (COUNCIL CENT LAB RES COUNCILS 等), 17.1 月 2002 (17.01.2002), 全文	1-8

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期
14.7 月 2011 (14.07.2011)

国际检索报告邮寄日期
04.8 月 2011 (04.08.2011)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:
中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088
传真号: (86-10)62019451

授权官员

张莉
电话号码: (86-10) **62085009**

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2010/078066

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1810629A	2006-08-02	CN100434353C	2008-11-19
CN1895997A	2007-01-17	CN100436310C	2008-11-26
		JP2007022900A	2007-02-01
		JP4426523B2	2010-03-03
		US2007071895A	2007-03-29
		US7744958B2	2010-06-29
CN101983914A	2011-03-09	无	
JP2000084474A	2000-03-28	US6337117B	2002-01-08
WO0205299A1	2002-01-17	AU4257201A	2002-01-21
		EP1299888A1	2003-04-09
		US2003170383A1	2003-09-11
		US6696107B2	2004-02-24
		JP2004502561T	2004-01-29

续：第 2 页 A. 主题的分类

B82B 3/00 (2006.01) i

B82Y 40/00 (2011.01) i

C23C 14/34 (2006.01) i