

(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

(43) 国际公布日
2016年2月4日 (04.02.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/015599 A1

- (51) 国际专利分类号:
G01N 21/65 (2006.01) C23C 14/16 (2006.01)
C23C 14/35 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/084989
- (22) 国际申请日: 2015年7月24日 (24.07.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201410361090.7 2014年7月27日 (27.07.2014) CN
201510406413.4 2015年7月12日 (12.07.2015) CN
- (71) 申请人: 北京工业大学 (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。
- (72) 发明人: 季凌飞 (JI, Linfei); 中国北京市北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。 林真源 (LIN, Zhenyuan); 中国北京市北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。 蒋毅坚 (JIANG, Yijian); 中国北京市北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。 吴燕 (WU, Yan); 中国北京市北京市

朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。 吕晓占 (LV, Xiaozhan); 中国北京市北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。

- (74) 代理人: 北京思海天达知识产权代理有限公司 (BEIJING SHTD IP AGENCY LTD.); 中国北京市北京市朝阳区平乐园100号北京工业大学旧图东配楼302室, Beijing 100124 (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH,

[见续页]

(54) Title: FAST PREPARATION METHOD FOR LARGE AREA MONOCRYSTALLINE SILICON SUBSTRATE WITH SURFACE-ENHANCED RAMAN SPECTRUM

(54) 发明名称: 一种大面积表面增强拉曼光谱单晶硅基底的快速制备方法

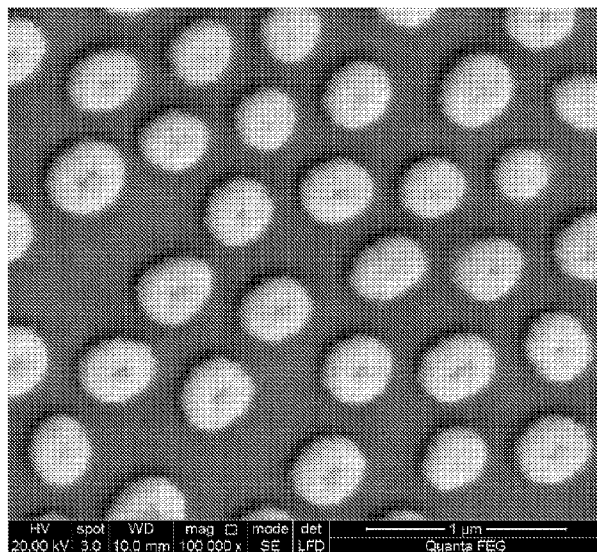


图3 / Fig. 3

(57) Abstract: Provided is a fast preparation method for a large area monocrystalline silicon substrate with a surface-enhanced raman spectrum, which belongs to SERS substrate preparation field. In present invention the method comprises: a monocrystalline silicon surface is covered with a periodic closed microsphere array; the residual microspheres on the surface is removed by using laser scanning or radiation; then the silicon is immersed into a sodium hydroxide aqueous solution containing ethanol to erode for 10-30 seconds in a water bath temperature environment of 70-80 °C, and it is took out and cleaned with deionized water, so as to obtain a monocrystalline silicon wafer with microstructure array. In the aqueous solution, the mass percent of sodium hydroxide is 5%-10% and the mass percent of ethanol is 8%-10%. And a silver thin film with a deposition thickness of 50-200 nm deposited on the post-eroded monocrystalline silicon surface is carried out by using magnetic controlled sputtering. The present invention can produce a periodic and uniform microstructure array in a fast and easy way, and can adjust the performance of the SERS substrate by controlling the appearance and dimension characters of the microstructure array and the thickness of the silver film. At the same time, the method has advantages of high repeatability and low cost, and the SERS sub-

strate obtained has stable performance and can be utilized repeatedly.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2016/015599 A1



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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种大面积表面增强拉曼光谱单晶硅基底的快速制备方法，属于 SERS 衬底制备领域。本发明在单晶硅表面覆盖周期密排的微球阵列；采用激光扫描或辐照后去除表面残留的微球；然后浸入含有乙醇的氢氧化钠水溶液中，水浴温度 70-80°C 环境中，腐蚀 10-30s，取出使用去离子水清洗，得到具有微结构阵列的单晶硅片，水溶液中，氢氧化钠的质量百分比为 5%-10%，乙醇的质量百分比为 8%-10%；利用磁控溅射在刻蚀后的单晶硅表面进行银薄膜沉积，沉积厚度为 50-200nm。本发明能够快速、简便的制备具有周期性及均一性的微结构阵列，通过对微结构阵列形貌尺寸特征及银膜厚度的控制，可以对 SERS 衬底的性能进行调控。同时，该方法重现性高，成本较低，所制备出的 SERS 衬底性能稳定，可重复利用。

一种大面积表面增强拉曼光谱单晶硅基底的快速制备方法

技术领域

本发明属于表面拉曼增强光谱衬底制备领域。

背景技术

表面拉曼增强光谱 (SERS) 自被发现以来, 已经作为一种强大的检测分析工具得到了广泛的关注。相较于普通的拉曼信号, 理论上, 当待测的靶分子位于金属纳米颗粒的间隙之间时, 其 SERS 信号的增强因子可以达到 10^{14} 倍。这种增强可以使原本微弱的拉曼信号变得可探测, 甚至在单分子水平也能得到清晰的拉曼指纹谱。而拉曼散射本身所具有的强抗干扰能力, 结合 SERS 技术使得其能在各式各样复杂的环境中得以应用。SERS 衬底的制备通常是通过化学合成或者自组装效应在固体衬底上沉积金属纳米颗粒, 这种方法可以获得较强的增强因子。然而, 其均匀性及金属颗粒的稳定性限制了其在大面积探测的应用扩展。因此, 人们提出在 SERS 衬底上制备微纳结构以提高其均匀性及稳定性。通过聚焦离子束刻蚀 (FIB) 或者电子束刻蚀的方法, 可以精确控制微纳结构的形貌及尺寸, 并且具有较好的重复性。同时, 这些方法也存在制备费用和环境要求较高, 制备效率较低等缺点。天津大学的房丰洲小组利用 FIB 的方法在硅表面获得最小间距为 15 nm 的椭圆阵列, 并在其表面镀上 10-70 nm 的金颗粒薄膜, 获得了较好的 SERS 效果。同时, 其最大制备面积为 $9.6\ \mu\text{m} \times 9.6\ \mu\text{m}$ (“High Performance Surface-enhanced Raman Scattering Substrate of Si-based Au Film Developed by Focused Ion Beam Nanofabrication”. Nanoscale research letters. 2012 7. Tingting Gao, et al)。

近年来, 人们致力于探索能够更低成本并且更高效的制备 SERS 衬底的方法。台湾的 Hai Pang Chiang 小组通过在玻璃衬底上滴涂聚苯乙烯小球, 利用其自组装效应获得密排的微球阵列, 这些微球阵列在沉积了银颗粒薄膜后, 表现出了较好的 SERS 效应 (“Size Dependence of Nanoparticle-SERS Enhancement from Silver Film over Nanosphere (AgFON) Substrate”。

Plasmonics (2011) 6:201–206. Wenchi Lin et al.). 美国伊利诺大学的 Zhida Xu 小组利用倒金字塔的硅模板制备了具有正金字塔及倒金字塔阵列的高分子聚合物基底，同时在上面沉积了 200 nm 的金颗粒薄膜，从而获得不同增强效果的 SERS 衬底 (“Nanoreplicated positive and inverted submicrometer polymer pyramid array for surface-enhanced Raman spectroscopy”. Journal of Nanophotonics Vol. 5, 2011. Xu et al.)。

因此，提高 SERS 衬底的均匀性及稳定性，同时保证高效性和低成本性，是现今 SERS 衬底制备所面临的问题。

激光具有能量高、易操作、可控性好、以及非接触辐照加热不易引入污染等特点，激光辐照单晶硅可以对其表面进行改性并形成微结构。本发明提出一种大面积表面增强拉曼光谱单晶硅基底的快速制备方法，首先在单晶硅表面进行微结构阵列制备，该具有微结构阵列的单晶硅衬底在进行磁控溅射表面沉积银纳米薄膜后，表现出较好的 SERS 效应。通过对微结构形貌尺寸特征及银膜厚度的调节，可以实现对衬底的 SERS 效应的调控。

发明内容

本发明的目的在于提供一种大面积表面增强拉曼光谱单晶硅基底的快速制备方法。

本发明的目的是通过以下技术方案实现的：

1、一种大面积表面增强拉曼光谱单晶硅基底的快速制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

1) 采用直接滴涂法在清洗过的单晶硅片样品表面上排布单层六角密排分布的 SiO_2 微球阵列；

2) 将经 1) 处理过的单晶硅样品放置于靶台上，调整光路，采用紫外波长的超短脉冲激光器进行辐照或扫描；

3) 将经 2) 处理过的单晶硅样品进行超声清洗去除微球，浸入含有乙醇的氢氧化钠水溶液中，在水浴温度为 70-80 °C 的环境中，腐蚀 10-30 s，腐蚀后取出使用去离子水冲洗，得到具有微结构阵列的单晶硅片；所述的水溶液中，氢氧化钠的质量百分比为 5%-10%，乙醇的质量百分比为 8%-10%；

4) 将经 3) 处理的单晶硅衬底进行磁控溅射沉积银膜, 磁控溅射时间为 5-15 min, 所镀银膜厚为 50-200 nm。

当激光器采用扫描时, 采用脉宽 $\leq 10^{-11}$ s 的紫外波长的超短脉冲用正离焦单次线扫描, 扫描间隔为激光光斑大小, 重复频率为 200-400 kHz, 扫描速度为 800-1200 mm/s, 功率密度为 5-25 W/mm²。

当激光器采用辐照时, 将经 1) 处理过的单晶硅样品放置于靶台上, 调整光路, 使均束光斑与样品大小相适应, 进行单脉冲辐照, 激光器为波长为 248 nm 的准分子激光器; 采用脉冲能量密度 100 mJ/cm² - 400 mJ/cm², 频率为 1-3 Hz。

进一步, 通过改变微结构阵列的尺寸或形貌对衬底的 SERS 效应进行调控, 当微结构阵列的间隔减小时, 衬底的 SERS 效应增强; 当微结构阵列的尺寸增大时, 衬底 SERS 效应增强。

进一步, 通过改变银薄膜的厚度对衬底的 SERS 效应进行调控, 当银膜厚度在 50-160 nm 之间时, 衬底的 SERS 效应随膜厚的增大而增大, 当银膜厚度在 160-200 nm 之间时, 衬底的 SERS 效应随膜厚的增大而减小。

本发明提出的一种大面积表面增强拉曼光谱单晶硅基底的快速制备方法, 具有以下优点:

1、本发明方法中, 激光辐照微球加工可以对微结构形成的位置进行精准定位, 只需改变微球的尺寸就能精确控制微结构阵列的疏密程度, 并且保证良好的周期性和均一性。

2、本发明方法中, 通过对表面微结构形貌尺寸特征及银膜厚度的调节, 可以实现拉曼增强效应的调节, 具有较高的可控性。

3、本发明方法中, 所制备出的具有微结构阵列的单晶硅 SERS 衬底稳定性较好, 可以重复利用。

4、本发明方法中, 紫外超短脉冲激光器所采用的激光功率较小, 工艺简单, 并且可以实现大面积加工; 碱刻蚀的时间为 10-30 s, 磁控溅射时间为 5-15 min, 总体制备周期短; 同时, 设备成本较低, 结构重现性高, 所用原料低廉,

具有较高的实用性。

附图说明

图 1 是实施例 1 制备的微结构阵列图；

图 2 是实施例 2 制备的微结构阵列图；

图 3 是实施例 3 制备的微结构阵列图；

图 4 是不同参数制备的样品的拉曼图谱。

具体实施方式

以下实施例子清洗具体为：将单晶硅浸入丙酮溶液超声清洗 6-10 分钟；在质量分数 5%-20% 的 HF 溶液中浸泡 6-10 分钟；浸入乙醇溶液超声清洗 6-10 分钟，冲洗，干燥；但不局限于此清洗方式。

实施例 1：

采用直接滴涂法在清洗过的单晶硅片样品表面上排布单层六角密排分布的 SiO_2 微球，所用微球尺寸为 $1.5\ \mu\text{m}$ ；将单晶硅样品置于靶台上，调整光路，采用紫外波长的超短脉冲(10 ps)激光器进行正离焦单次线扫描，扫描间隔为激光光斑大小，重复频率为 400 kHz，扫描速度为 1200 mm/s，功率密度为 $5\ \text{W}/\text{mm}^2$ ；将清洗过的单晶硅样品浸入含有乙醇的氢氧化钠水溶液中，在水浴温度为 75°C 的环境中，腐蚀 10s，取出使用去离子水冲洗，得到具有微结构阵列的单晶硅片，所述的水溶液中，氢氧化钠的质量百分比为 10%，乙醇的质量百分比为 8%；利用磁控溅射对表面具有微结构阵列的单晶硅片进行银纳米薄膜沉积，沉积时间为 8 min，获得膜厚为 100 nm。

从图 1 可以看出所制备出的结构为孔状形状，具有较好的周期性及均一性。

实施例 2：

采用直接滴涂法在清洗过的单晶硅片样品表面上排布单层六角密排分布的 SiO_2 微球，所用微球尺寸为 $1\ \mu\text{m}$ ；将单晶硅样品置于靶台上，调整光路，采用紫外波长的超短脉冲(10 ps)激光器进行正离焦单次线扫描，扫描间隔为激光光斑大小，重复频率为 200 kHz，扫描速度为 1000 mm/s，功率密度为 $20\ \text{W}/\text{mm}^2$ ；将清洗过的单晶硅样品浸入含有乙醇的氢氧化钠水溶液中，在水浴

温度为 75°C 的环境中，腐蚀 30s，取出使用去离子水冲洗，得到具有微结构阵列的单晶硅片，所述的水溶液中，氢氧化钠的质量百分比为 10%，乙醇的质量百分比为 10%；利用磁控溅射对表面具有微结构阵列的单晶硅片进行银纳米薄膜沉积，沉积时间为 12 min，获得膜厚为 160 nm。

从图 2 可以看出所制备出的结构为丘状结构，具有较好的周期性及均一性。

实施例 3：

采用直接滴涂法在清洗过的单晶硅片样品表面上排布单层六角密排分布的 SiO_2 微球，所用微球尺寸为 0.5 μm ；将单晶硅样品置于靶台上，调整光路，采用紫外波长的超短脉冲(10 ps)激光器进行正离焦单次线扫描，扫描间隔为激光光斑大小，重复频率为 200 kHz，扫描速度为 1200 mm/s，功率密度为 25 W/mm^2 ；将清洗过的单晶硅样品浸入含有乙醇的氢氧化钠水溶液中，在水浴温度为 70°C 的环境中，腐蚀 30s，取出使用去离子水冲洗，得到具有微结构阵列的单晶硅片，所述的水溶液中，氢氧化钠的质量百分比为 10%，乙醇的质量百分比为 10%；利用磁控溅射对表面具有微结构阵列的单晶硅片进行银纳米薄膜沉积，沉积时间为 12 min，获得膜厚为 160 nm；

从图 3 可以看出制备出的结构为团状结构，具有较好的周期性及均一性。

图 4 为利用不同微球尺寸及刻蚀时间所制备出的 SERS 衬底拉曼图谱，可以看出，采用该方法制备出的 SERS 衬底所表现出的增强效果与微结构阵列的形貌及尺寸有关。

权 利 要 求 书

1、一种大面积表面增强拉曼光谱单晶硅基底的快速制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

1) 采用直接滴涂法在清洗过的单晶硅片样品表面上排布单层六角密排分布的 SiO_2 微球阵列；

2) 将经 1) 处理过的单晶硅样品放置于靶台上，调整光路，采用紫外波长的超短脉冲激光器进行辐照或扫描；

3) 将经 2) 处理过的单晶硅样品进行超声清洗去除微球，浸入含有乙醇的氢氧化钠水溶液中，在水浴温度为 70-80 °C 的环境中，腐蚀 10-30 s，腐蚀后取出使用去离子水冲洗，得到具有微结构阵列的单晶硅片；所述的水溶液中，氢氧化钠的质量百分比为 5%-10%，乙醇的质量百分比为 8%-10%；

4) 将经 3) 处理的单晶硅衬底进行磁控溅射沉积银膜，磁控溅射时间为 5-15 min，所镀银膜厚为 50-200 nm。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：

当激光器采用扫描时，采用脉宽 $\leq 10^{-11}$ s 的紫外波长的超短脉冲用正离焦单次线扫描，扫描间隔为激光光斑大小，重复频率为 200-400 kHz，扫描速度为 800-1200 mm/s，功率密度为 5-25 W/mm²。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：

当激光器采用辐照时，将经 1) 处理过的单晶硅样品放置于靶台上，调整光路，使均束光斑与样品大小相适应，进行单脉冲辐照，激光器为波长为 248 nm 的准分子激光器；采用脉冲能量密度 100 mJ/cm² - 400 mJ/cm²，频率为 1-3 Hz。

4、根据权利要求 1 所述大面积表面增强拉曼光谱单晶硅基底的快速制备方法，其特征在于：通过改变微结构阵列的尺寸或形貌对衬底的 SERS 效应进行调控，当微结构阵列的间隔减小时，衬底的 SERS 效应增强；当微结构阵列的尺寸增大时，衬底 SERS 效应增强。

5、根据权利要求 1 所述大面积表面增强拉曼光谱单晶硅基底的快速制备方法，其特征在于：通过改变银薄膜的厚度对衬底的 SERS 效应进行调控，当银膜厚度在 50-160 nm 之间时，衬底的 SERS 效应随膜厚的增大而增大，当银膜厚度在 160-200 nm 之间时，衬底的 SERS 效应随膜厚的增大而减小。

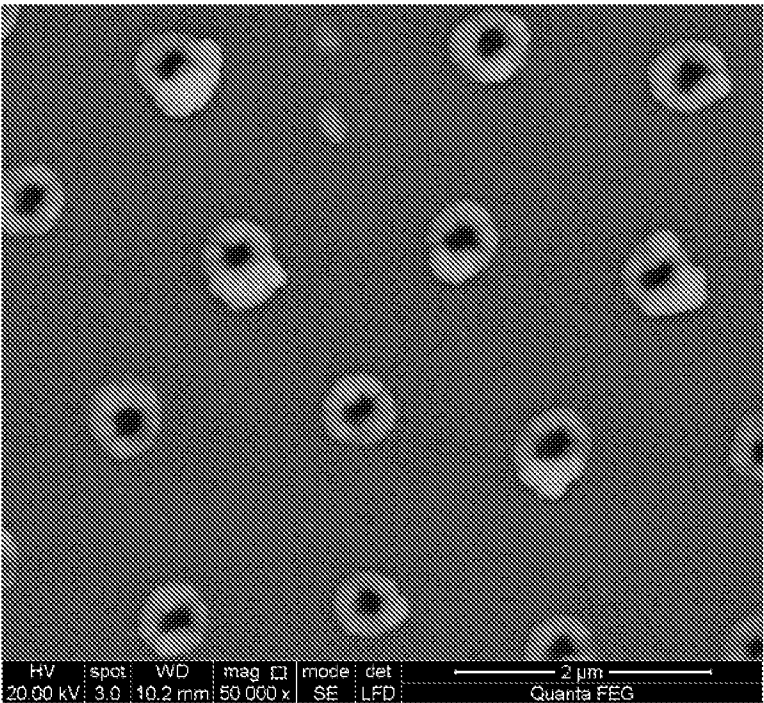


图 1

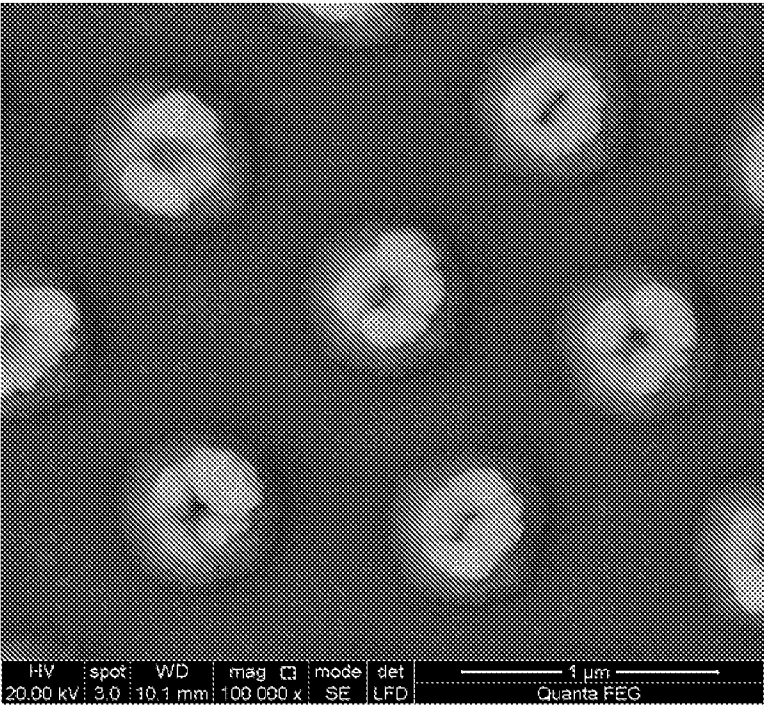


图 2

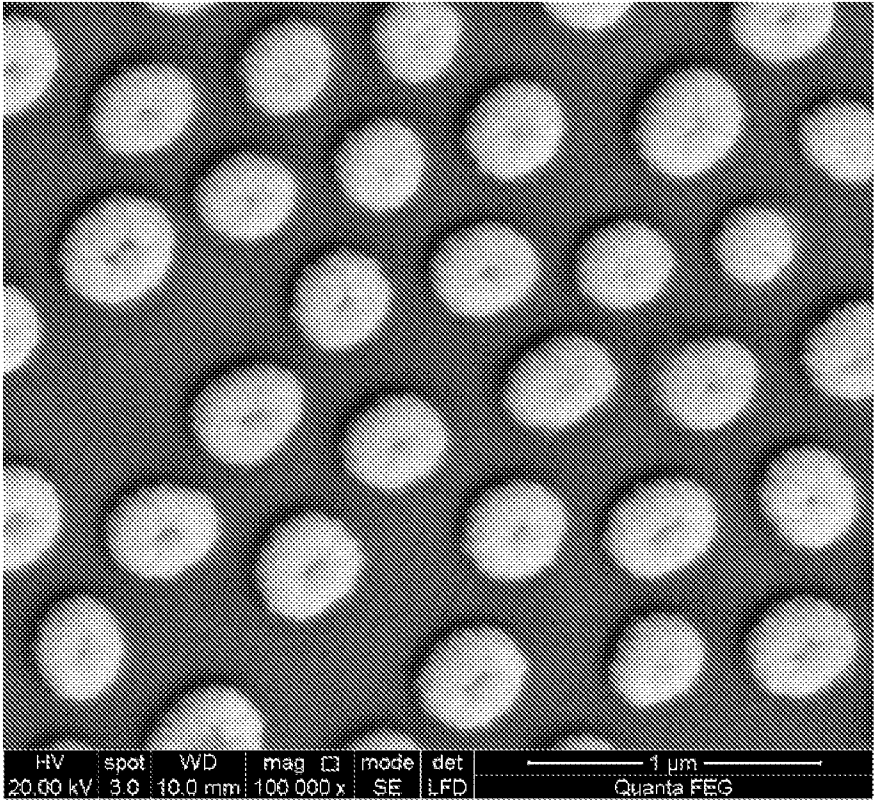


图 3

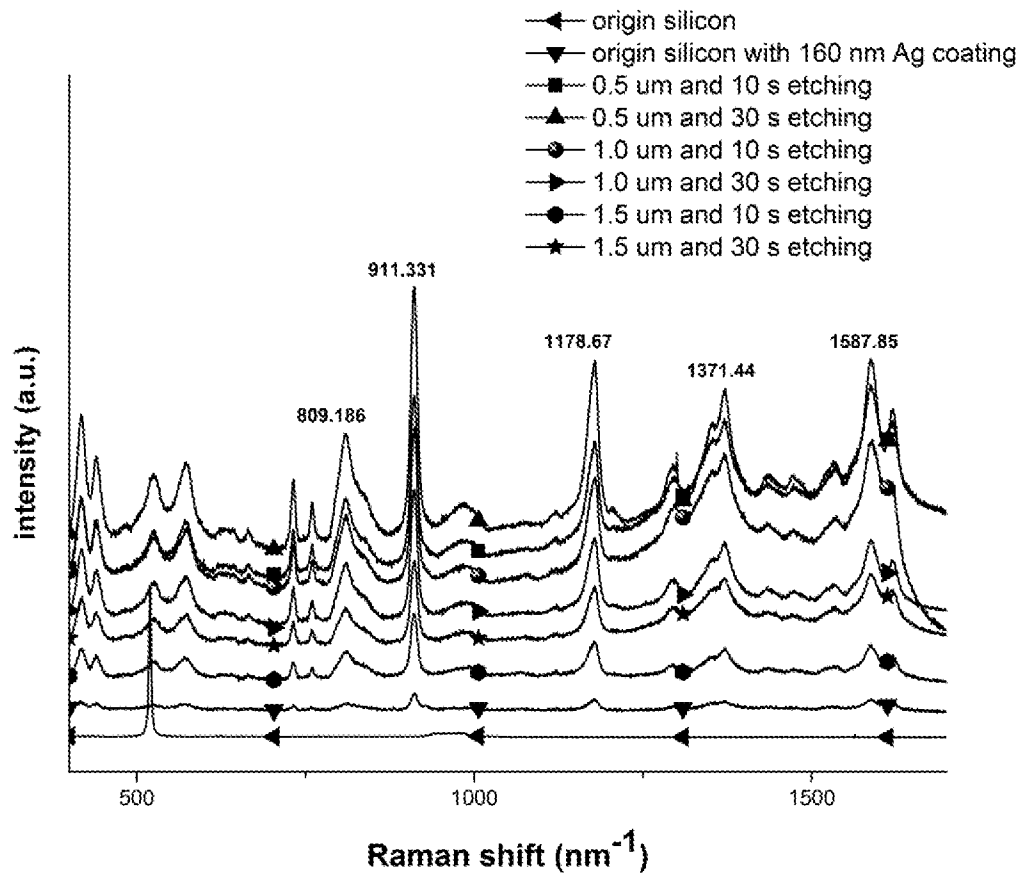


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/084989

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 21/65 (2006.01) i; C23C 14/35 (2006.01) i; C23C 14/16 (2006.01) n

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)

G01N; 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)

CNABS; VEN; ISI WEB OF KNOWLEDGE; CNTXT; CNKI; BAIDU; WANFANG DATA: SURFACE ENHANCED RAMAN SCATTERING, RAMAN, UNIV BEIJING TECHNOLOGY, Ji Lingfei, Lin Zhenyuan, Jiang Yijian, Wu yan, Lv Xiaozhan, SILICON, SILICON OXIDE, SILICON DIOXIDE, ETHANOL, ALCOHOL, OXIDED SILICON, DIOXIDIZED SILICON, CAUSTIC SODA, SODIUM HYDROXIDE, SODIUM HYDRATE, SILIVER, Ag, ARGENTINE, Si, "SERS", SUBSTRATE, SILICA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 104195644 A (BEIJING TECHNOLOGY UNIVERSITY) 10 December 2014 (10.12.2014) , description, paragraphs [0006]-[0017]	1-5
Y	CN 103398996 A (SUZHOU YANGQING CHIP TECHNOLOGY CO., LTD.) 20 November 2013 (20.11.2013) description, paragraphs [0005]-[0014]	1-5
PX	CN 104949959 A (BEIJING TECHNOLOGY UNIVERSITY) 30 September 2015 (30.09.2015) claims 1-5, description, paragraphs [0006]-[0021]	1-5
A	CN 103361601 A (NANKAI UNIVERSITY) 23 October 2013 (23.10.2013) , description, paragraphs [0004]-[0025]	1-5
A	CN 102590179 A (SHANGHAI UNIVERSITY) 18 July 2012 (18.07.2012) claims 1-5	1-5

☒ 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 10 October 2015	Date of mailing of the international search report 30 October 2015
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer FENG Jie Telephone No. (86-10) 62084556

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/CN2015/084989

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101672786 A(CHINESE ACAD SCI TECHNOLOGY PHYSICS & CHEMISTRY INSTITUTE) 17 March 2010 (17.03.2010) claims 1-7	1-5
A	US 2011128536 A1 (LAWRENCE LIVERMORE NAT SECURITY LLC et al.) 02 June 2011 (02.06.2011) claims 1-44	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/084989

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104195644 A	10 December 2014	None	
CN 103398996 A	20 November 2013	None	
CN 104949959 A	30 September 2015	None	
CN 103361601 A	23 October .2013	None	
CN 102590179 A	18 July 2012	None	
CN 101672786 A	17 March 2010	CN 101672786 B	06 April 2011
US 2011128536 A1	02 June 2011	US 8786852 B2	22 July 2014

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/084989

A. 主题的分类

G01N 21/65(2006.01)i; C23C 14/35(2006.01)i; C23C 14/16(2006.01)n

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)

G01N; 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))

CNABS;VEN; ISI WEB OF KNOWLEDGE;CNTXT;CNKI;百度;万方;表面增强拉曼, 拉曼, 喇曼, 北京工业大学, 季凌飞, 林真源, 蒋毅坚, 吴燕, 吕晓占, 硅, 氧化硅, 二氧化硅, 乙醇, 酒精, 苛性钠, 氢氧化钠, 烧碱, 火碱, 银, Ag, Si, "SERS", SUBSTRATE, SURFACE ENHANCED RAMAN SCATTERING, ALCOHOL, ARGENT, MONOX, OXIDIZED SILICON, DIOXIDIZED SILICON, SILICON DIOXIDE, SILICON OXIDE, SODIUM HYDROXIDE, SODIUM HYDRATE, CAUSTIC SODA, ETHANOL, ARGENTINE, SILIVER, SILICA

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	CN 104195644 A (北京工业大学) 2014年 12月 10日 (2014 - 12 - 10) 说明书第0006-0017段	1-5
Y	CN 103398996 A (苏州扬清芯片科技有限公司) 2013年 11月 20日 (2013 - 11 - 20) 说明书第0005-0014段	1-5
PX	CN 104949959 A (北京工业大学) 2015年 9月 30日 (2015 - 09 - 30) 权利要求1-5, 说明书0006-0021段	1-5
A	CN 103361601 A (南开大学) 2013年 10月 23日 (2013 - 10 - 23) 说明书0004-0025段	1-5
A	CN 102590179 A (上海大学) 2012年 7月 18日 (2012 - 07 - 18) 权利要求1-5	1-5
A	CN 101672786 A (中国科学院理化技术研究所) 2010年 3月 17日 (2010 - 03 - 17) 权利要求1-7	1-5

☒ 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

2015年 10月 10日

国际检索报告邮寄日期

2015年 10月 30日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
北京市海淀区蓟门桥西土城路6号
100088 中国

传真号 (86-10)62019451

授权官员

冯洁

电话号码 (86-10)62084556

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
A	US 2011128536 A1 (LAWRENCE LIVERMORE NAT SECURITY LLC ET AL.) 2011年 6月 2日 (2011 - 06 - 02) 权利要求1-44	1-5

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/084989

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104195644	A	2014年 12月 10日	无			
CN	103398996	A	2013年 11月 20日	无			
CN	104949959	A	2015年 9月 30日	无			
CN	103361601	A	2013年 10月 23日	无			
CN	102590179	A	2012年 7月 18日	无			
CN	101672786	A	2010年 3月 17日	CN	101672786	B	2011年 4月 6日
US	2011128536	A1	2011年 6月 2日	US	8786852	B2	2014年 7月 22日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)