

# 光学学报

## 混合抗蚀剂法制备纳米球型 SERS 基底

周一轩<sup>1,2</sup>, 杨婧<sup>3</sup>, 徐陶然<sup>2</sup>, 乔治<sup>2</sup>, 牟达<sup>1\*</sup>, 陈佩佩<sup>2,4\*\*</sup>, 褚卫国<sup>2,4\*\*\*</sup>

<sup>1</sup>长春理工大学光电工程学院, 吉林 长春 130022;

<sup>2</sup>国家纳米科学中心纳米加工实验室, 中国科学院纳米光子材料与器件重点实验室(筹),

中国科学院纳米科学卓越创新中心, 北京 100190;

<sup>3</sup>中国环境监测总站国家环境保护环境监测质量控制重点实验室, 北京 100012;

<sup>4</sup>中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049

**摘要** 报道了一种利用混合抗蚀剂的一步电子束曝光制备表面增强拉曼散射(SERS)基底的新方法。基于氢倍半硅氧烷(HSQ)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)电子束抗蚀剂的混合产生相分离形成纳米球体的现象,并利用合适剂量(2000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )电子束曝光、固化纳米球,经显影去除多余残胶后再使用电子束蒸发沉积 Au 薄膜,得到纳米球型 SERS 基底。纳米球尺寸分布均匀,相对标准偏差为 7.56%,表面粗糙 Au 层及球之间的间隙能够提供丰富 SERS“热点”,从而使其表现出良好的拉曼增强效应。该 SERS 基底对多种目标物均能表现出良好的检测性能。对 4-巯基苯硼酸(4-MPBA)检测的 SERS 增强因子为  $5.8 \times 10^6$ ,检测限为  $1.06 \times 10^{-8}$  mol/L。对罗丹明 6G(R6G)和三聚氰胺的检测限分别达到  $7.08 \times 10^{-9}$  mol/L 和  $7.94 \times 10^{-10}$  mol/L。三聚氰胺的检测范围为  $1.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-5}$  mol/L,跨度达 4 个数量级,并呈现良好线性关系( $R^2=0.952$ ),检测优势十分显著。这种利用不同性质抗蚀剂在纳米尺度独特的分离现象制备纳米球的方法简单、重复性好,对发展新型纳米结构高性能 SERS 基底及其制备方法具有重要意义。

**关键词** 表面光学; 表面增强拉曼散射(SERS); 电子束曝光; 痕量检测; 三聚氰胺

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.1524002

## Fabrication of Nanosphere SERS Substrates Based on Mixed Electron Beam Resists

Zhou Yixuan<sup>1,2</sup>, Yang Jing<sup>3</sup>, Xu Taoran<sup>2</sup>, Qiao Zhi<sup>2</sup>, Mu Da<sup>1\*</sup>, Chen Peipei<sup>2,4\*\*</sup>,  
Chu Weiguo<sup>2,4\*\*\*</sup>

<sup>1</sup>School of Electro-Optical Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, Jilin, China;

<sup>2</sup>Nanofabrication Laboratory, CAS Key Laboratory for Nanophotonic Materials and Devices, CAS Excellent Center for Nanoscience, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China;

<sup>3</sup>State Environmental Protection Key Laboratory of Quality Control in Environmental Monitoring, China National Environmental Monitoring Centre, Beijing 100012, China;

<sup>4</sup>Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract** A method of fabricating surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrate by one-step exposure of mixed electron beam resists is reported. Stable and scattered nanospheres were produced by mixing immiscible hydrogen silsesquioxane (HSQ) and polymethyl methacrylate (PMMA) electron beam resists in equal quantity, followed by electron beam exposure with an appropriate dosage of 2000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  and development. Thin Au film was then deposited using electron beam evaporation to form SERS substrates with superior Raman enhancement effects. The size distribution of the microspheres with the relative standard deviation of 7.56% is uniform, and the gaps between rough Au layers and the nanospheres could provide abundant SERS "hot spots". The SERS substrates thus fabricated showed superior performance

收稿日期: 2022-01-27; 修回日期: 2022-02-28; 录用日期: 2022-03-07

基金项目: 北京市自然科学基金面上项目(4202083)、国家重点研发计划项目(2017YFA0207104)、北京市科技新星计划项目(Z191100001119138)

通信作者: \*muda@cust.edu.cn; \*\*chenpp@nanoctr.cn; \*\*\*wgchu@nanoctr.cn

for different targets. A SERS enhancement factor of  $5.8 \times 10^6$  and detection limit of  $1.06 \times 10^{-8}$  mol/L for 4-mercaptophenylboronic acid (4-MPBA), and the detection limits of  $7.08 \times 10^{-9}$  mol/L for rhodamine 6G (R6G) and  $7.94 \times 10^{-10}$  mol/L for melamine in water were achieved. For melamine, a wide detection range ( $1.0 \times 10^{-9}$ – $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L) with a good linearity ( $R^2=0.952$ ) was achieved. The pronounced performance of detecting melamine makes the SERS substrates very overwhelming among the ones reported. The facile and repeatable approach of preparing high-performance SERS substrates by exposing the mixture of different resists proposed here is undoubtedly favorable for the exploration of novel SERS substrates and their fabrication.

**Key words** optics at surface; surface-enhanced Raman scattering; electron beam lithography; trace detection; melamine

## 1 引言

表面增强拉曼散射(SERS)检测是一种快速、无损、灵敏的光谱分析技术,在环境保护、食品安全和危险化学品检测等领域都有着广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。SERS增强机制主要源自电磁场增强(EM)和化学增强(CM)。化学增强是来自分子与金属间(通常为贵金属)的电荷转移,而电磁场增强主要来自SERS基底结构的表面等离子体共振(SPR)为基底结构带来的SERS本征增强效应<sup>[4]</sup>。在电磁场增强中,金属颗粒间的SPR效应可以相干叠加,尤其是在纳米颗粒的间隙处,电磁场强度随间距减小呈指数增强,这些位置被称之为“热点”。因此,提高SERS基底增强性能最常用的方法是构筑具有高密度和特定分布“热点”的纳米结构SERS活性基底<sup>[5]</sup>。

三维(3D)纳米结构SERS基底相较于二维和二维结构拥有密度更高、空间分布可设计化的“热点”。制备方法通常是首先构筑出3D纳米结构骨架,再在其上修饰贵金属纳米颗粒<sup>[6-8]</sup>。目前制备这种结构的加工方法和流程主要包括紫外光刻或电子束曝光、深反应离子刻蚀、激光烧蚀、电子束沉积、磁控溅射及高温退火等<sup>[9-12]</sup>。例如,Li等<sup>[13]</sup>使用光刻技术在硅片上获得有序阵列,随后采用氢氟酸处理,并通过电化学沉积得到了高活性的银纳米片SERS基底。Zhao等<sup>[14]</sup>以聚苯乙烯(PS)小球作为模板,通过反应离子刻蚀(RIE)获得纳米棒阵列结构,在其上溅射镀金得到金纳米棒阵列(NRA)。刘絮飞等<sup>[15]</sup>在聚四氟乙烯(PTFE)上使用飞秒激光烧蚀获得光栅条纹结构,随后用热蒸发设备在其上蒸镀约20 nm厚银纳米粒子获得SERS基底。Zhang等<sup>[16]</sup>开发了一种通过磁控溅射将不同尺寸和形态的银纳米颗粒组装在碳纳米管(CNT)阵列的表面和侧壁,之后高温退火改变颗粒形貌特征和分布,从而得到SERS基底的方法。上述加工方法虽然均能够获得高密度“热点”纳米结构的SERS活性基底,但仍需进一步简化工艺环节、缩短周期和时间,以实现高活性SERS基底的高效制备。

电子束曝光是一种常用的高分辨率纳米加工技术手段,原理是抗蚀剂被电子束直写改性,随后在对应的显影液中溶解或保留从而得到纳米结构抗蚀剂图案。抗蚀剂由主成分、溶剂及添加剂等组成,常用种类(主成分)有氢倍半硅氧烷(HSQ)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和苯乙烯甲基丙烯酸酯基(ZEP)等<sup>[17]</sup>。通

常根据需要仅使用单一抗蚀剂进行加工。本文将抗蚀剂HSQ与多种PMMA溶液进行混合在纳米尺度产生相分离,形成纳米球体,经一步电子束曝光、固化纳米球,随后显影去除多余残胶,再利用电子束蒸发技术沉积Au薄膜,即得到高密度“热点”的纳米球型SERS基底。经过时域有限差分(FDTD)模拟和实际测试,选择了合适的PMMA抗蚀剂,制备得到的SERS基底具有高检测灵敏度,对4-巯基苯硼酸检测增强因子达 $5.8 \times 10^6$ ,检测限为 $1.06 \times 10^{-8}$  mol/L,表面检测均一性为8.75%;对罗丹明6G(R6G)分子检测限为 $7.08 \times 10^{-9}$  mol/L;对三聚氰胺分子的检测限为 $7.94 \times 10^{-10}$  mol/L,其工作曲线呈良好线性关系,线性相关系数 $R^2=0.952$ ,线性范围为 $1.0 \times 10^{-9}$ ~ $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L,跨度达4个数量级,展现出对痕量物质进行精确定量检测的潜力。这种混合不同性质抗蚀剂的一步快速制备纳米结构的方法具有通用性,利用该方法制备的新型高性能SERS基底对于推动痕量物质的高灵敏、快速检测具有重要实用价值。

## 2 实验

### 2.1 实验材料与设备

实验所用材料和设备包括:HSQ抗蚀剂(XR-1541-006,美国道康宁公司);PMMA抗蚀剂(AR-P679.04,672.08,617.03,德国Allresist GmbH公司);495 PMMA A4,美国Kayaku Advanced Materials公司);丙酮 $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (分析纯,北京化工厂);异丙醇 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (分析纯,北京化工厂);乙醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (分析纯,北京化工厂);4-甲基-2-戊酮 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ (分析纯,美国西格玛-奥瑞奇公司);p型硅晶片(BC15-C425-LC,苏州研材微纳科技有限公司);4-巯基苯硼酸 $\text{C}_6\text{H}_7\text{BO}_2\text{S}$ (分析纯,美国百灵威科技有限公司);三聚氰胺 $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ (分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司);电子束曝光系统(Vistec EBPG 5000 plus ES,德国Raith GmbH公司);电子束蒸发镀膜仪(OHMIKER-50B,中国台湾崇文科技股份有限公司);扫描电子显微镜SEM(NanoSEM 430,美国FEI公司);能量色散X射线光谱仪EDS(Oxford X-Max 80,英国牛津仪器公司);拉曼光谱仪(i-Raman® Plus,785 nm波长,美国必达泰克公司)。

### 2.2 表面增强拉曼散射基底的制备流程

将HSQ与PMMA两种抗蚀剂按照1:1体积比混合,超声使其充分混合并分散1 min。取混合好的溶液

滴加至尺寸为  $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$  的硅片上。设置转速为  $1500\text{ r/min}$ , 旋涂  $60\text{ s}$ , 使混合液均匀涂覆于硅片上。旋涂完毕后将其置于  $180\text{ }^\circ\text{C}$  的热板烘烤  $120\text{ s}$ , 得到厚度约  $300\text{ nm}$  的混合电子束抗蚀剂膜层。接下来利用电子束曝光设备使用  $2000\text{ }\mu\text{C/cm}^2$  剂量对抗蚀剂进行曝光, 固化纳米球结构。之后依次用 HSQ 显影液 (质量分数  $1\%$  的 NaOH 溶液)、PMMA 显影液 (4-甲

基-2-戊酮和异丙醇按照  $1:3$  的体积比混合的溶液) 对基底各显影  $1\text{ min}$ , 最后用丙酮去除残留抗蚀剂, 得到 SERS 基底的纳米球结构骨架, 并对此抗蚀剂结构进行扫描电镜 (SEM) 和能量色散谱 (EDS) 表征。最后, 使用电子束蒸发镀膜仪, 蒸镀  $50\text{ nm Au}$  膜, 制备得到纳米球型结构 SERS 基底, 并对基底进行扫描电镜表征。制备流程如图 1 所示。

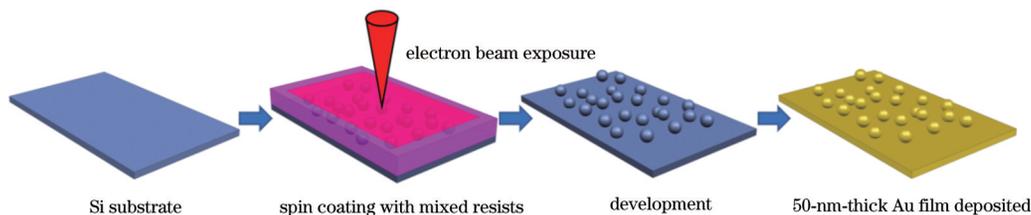


图 1 混合抗蚀剂制备纳米球型 SERS 基底的加工工艺流程

Fig. 1 Fabrication of nanostructural SERS substrates by electron beam lithography based on mixed resists

HSQ 抗蚀剂相对单一, 而 PMMA 根据分子量、溶剂以及衍生化合物等的不同而表现出不同类型。因此, 通过调节 PMMA 性质容易实现纳米球型结构的可控制备。采用不同 PMMA 分别与 HSQ 抗蚀剂进行等

体积混合, 再经过烘干、曝光固化和金属蒸镀, 制备了 4 种具有不同尺寸和分布的纳米球型结构 SERS 基底。使用的 PMMA 抗蚀剂参数如表 1 所示。

表 1 所用 4 种不同类型的 PMMA 抗蚀剂及其参数

Table 1 Four different types of PMMA resists and their parameters

PMMA Resist No.	Molecular weight $M_r$	Solid content / %	Resist solvent
P1	950k	8.0	Anisole
P2	950k	4.0	Ethyl lactate
P3	PMMA/MA 33%	3.0	1-methoxy-2-propanol
P4	495k	4.0	Anisole

### 2.3 测试样品的制备

首先是 4-巯基苯硼酸 (4-MPBA) 样品的制备。称量  $0.03079\text{ g}$  4-MPBA 固体粉末, 溶解于  $20\text{ mL}$  无水乙醇中摇晃均匀, 得到  $0.1\text{ mol/L}$  的 4-MPBA 乙醇溶液, 随后用无水乙醇梯度稀释, 获得  $1.0 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$  的 4-MPBA 乙醇溶液。用移液枪移取  $10\text{ }\mu\text{L}$   $0.1\text{ mol/L}$  的 4-MPBA 溶液滴在沉积有厚度为  $50\text{ nm}$  的金膜层的平坦硅片上, 干燥后作为对照样品进行后续拉曼测试; 再取  $10\text{ }\mu\text{L}$   $1 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$  的 4-MPBA 溶液滴在 4 种 3D 纳米结构 SERS 基底上, 进行后续拉曼测试。

其次是罗丹明 6G (R6G) 样品的制备。称量  $0.01916\text{ g}$  R6G 固体粉末, 溶解于  $40\text{ mL}$  无水乙醇中摇晃均匀, 得到  $1 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$  的 R6G 乙醇溶液, 随后用无水乙醇梯度稀释, 获得  $1.0 \times 10^{-8}\text{ mol/L}$  的 R6G 乙醇溶液。用移液枪移取  $10\text{ }\mu\text{L}$   $1.0 \times 10^{-8}\text{ mol/L}$  的 R6G 溶液滴在 3D 纳米结构 SERS 基底上, 进行后续拉曼测试。

最后是三聚氰胺样品的制备。称量  $0.0252\text{ g}$  三聚氰胺固体粉末, 溶解于  $20\text{ mL}$  去离子水中摇晃均匀, 得到  $0.01\text{ mol/L}$  的三聚氰胺水溶液, 随后用去离子水梯度稀释, 制备成  $1.0 \times 10^{-5}$ 、 $1.0 \times 10^{-6}$ 、 $1.0 \times 10^{-7}$ 、 $1.0 \times 10^{-8}$ 、 $1.0 \times 10^{-9}\text{ mol/L}$  的三聚氰胺水溶液。用

移液枪移取  $10\text{ }\mu\text{L}$  稀释好的不同摩尔浓度三聚氰胺溶液分别滴在 SERS 基底上, 并做好标记以备后续测试。

### 2.4 光谱采集

对制备好的 4-MPBA 和三聚氰胺样品 SERS 基底进行拉曼光谱测试。使用 10 倍放大倍数的拉曼光谱仪显微物镜, 设置激光功率为  $35\text{ mW}$ , 积分时间为  $10\text{ s}$ 。对每个样品分别测试 5 次, 取信号平均值进行数据分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 表面形貌与成分表征

对 4 种不同 PMMA 抗蚀剂与 HSQ 混合制备得到的纳米球型 SERS 基底进行 SEM 表征, 结果如图 2 所示。显影之后镀金属膜层之前的 SERS 基底 SEM 图 [图 2(a)、2(c)、2(e)、2(g)] 中浅色聚集纳米球为抗蚀剂结构, 可见不同 PMMA 制备得到的基底粒径尺寸和间距不同, 这与抗蚀剂各自的溶剂类型、溶质质量分数和相对分子质量有关。为了 FDTD 模拟计算, 对电镜图中的纳米球尺寸进行统计, 结果如图 2(b)、2(d)、2(f)、2(h) 所示, 可知 P1~P4 对应的 SERS 基底上纳米球尺寸平均值大约为  $300$ 、 $200$ 、 $420$ 、 $400\text{ nm}$ , 其中 P2 样品分布最为密集, 且尺寸相对标准偏差 (RSD) 为

7.56%, 明显小于其他 3 种样品。在抗蚀剂混合过程中, 观察到 P2 与 HSQ 混合后发生液相分离现象的速率最大, 即所需时间最短, 这与 P2 所用抗蚀剂的溶剂

以及分子量密切相关。P2 对应的 SERS 基底在后续的 SERS 测试中表现出最佳性能, 因此, 该基底是接下来讨论的重点。

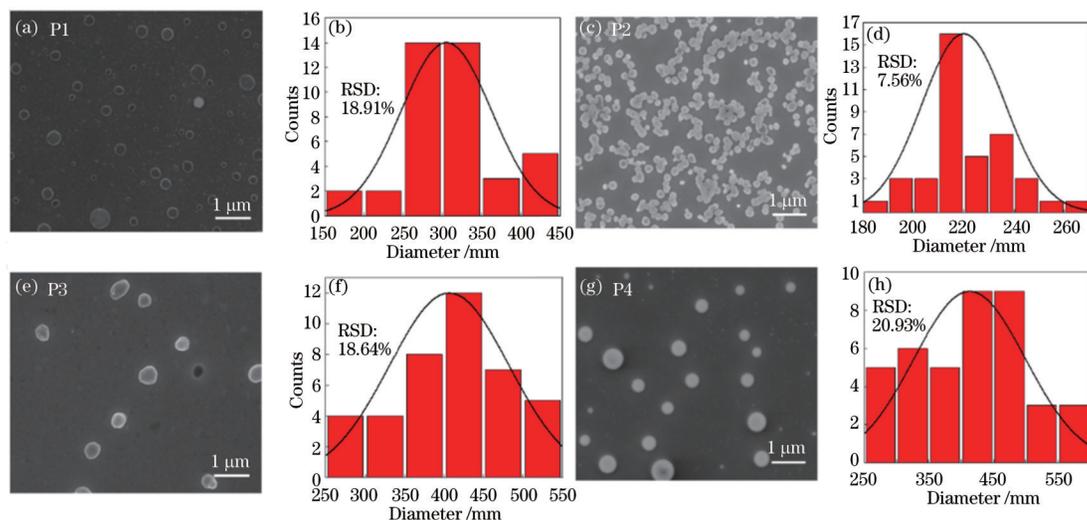


图 2 不同类型 PMMA 抗蚀剂与 HSQ 混合后形成的纳米球型 SERS 基底的扫描电镜图与尺寸分布。(a), (c), (e), (g) P1~P4 抗蚀剂形成的纳米球结构; (b), (d), (f), (h) P1~P4 抗蚀剂形成的纳米球尺寸分布

Fig. 2 SEM images of SERS substrates with nanospheres for different PMMA resists mixed with HSQ and corresponding size distributions of nanospheres derived from SERS substrates. (a), (c), (e), (g) Resist nanosphere structures of P1~P4; (b), (d), (f), (h) size distributions of nanospheres of P1~P4

使用 X 射线 EDS 对 P2 纳米球型结构 SERS 基底进行元素成分表征, 结果如图 3 所示。纳米球主要构成元素为碳(C)、硅(Si)和氧(O)。对其各元素成分来源进行分析。C 元素来自 PMMA [成分为  $(C_5O_2H_8)_n$ ] 抗蚀剂。PMMA 通常在低剂量电子束辐照下呈现正性抗蚀剂性质, 曝光后长链分子断裂成短链小分子, 从而能够被显影去除。但在较高剂量电子束曝光作用下 (如本文中的  $2000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), PMMA 聚合效应会占主导地位, 呈现负性抗蚀剂特性, 所以在显影后予以保

留。Si 来自 HSQ [成分为  $(\text{HSiO}_{3/2})_n$ ] 抗蚀剂。HSQ 是一种负性电子束抗蚀剂, 在电子束照射下其中的 Si—H 键会被破坏, 并与水分子结合转换为 Si—OH 基团, Si—OH 基团相互缩合破坏原来的笼状分子构型, 形成新的线性网络结构, 即氧化硅<sup>[18]</sup>。将这两种抗蚀剂混合后, 利用其在纳米尺度产生相分离形成纳米球体的现象, 并通过电子束辐照能量进行固化, 得到稳定的纳米球型结构。

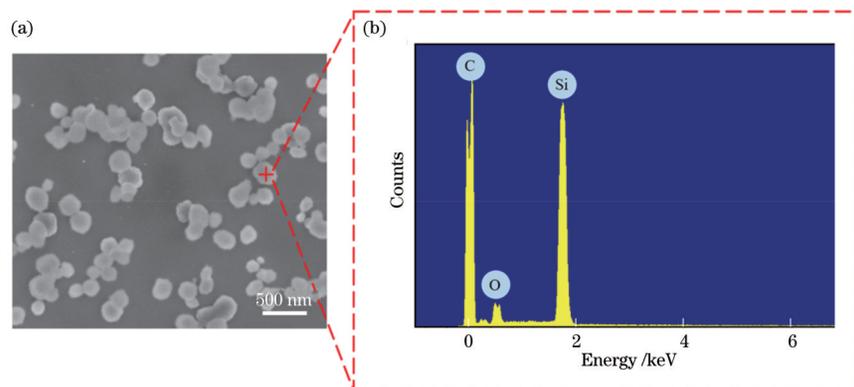


图 3 显影后的抗蚀剂纳米球结构的 SEM 照片及其 EDS。(a) SEM 照片; (b) EDS

Fig. 3 SEM image and EDS of SERS nanospheres substrates after development. (a) SEM image; (b) EDS

对镀金后的 4 种纳米球型 SERS 基底进行 SEM 表征, 结果如图 4 所示。镀金属膜层之后的 SEM 图 [图 4 (a)、4(c)、4(e)、4(g)] 中浅色纳米球为包覆一层金膜的抗蚀剂结构, 基本继承了之前抗蚀剂结构的形貌, 纳

米球尺寸略微增大。为了 FDTD 模拟计算, 对电镜图中的纳米球间距进行统计, 结果如图 4(b)、4(d)、4(f)、(h) 所示, 可知 P1~P4 对应的 SERS 基底上纳米球间距平均值大约为 100、5、500、500 nm, 依旧是 P2 样品纳米

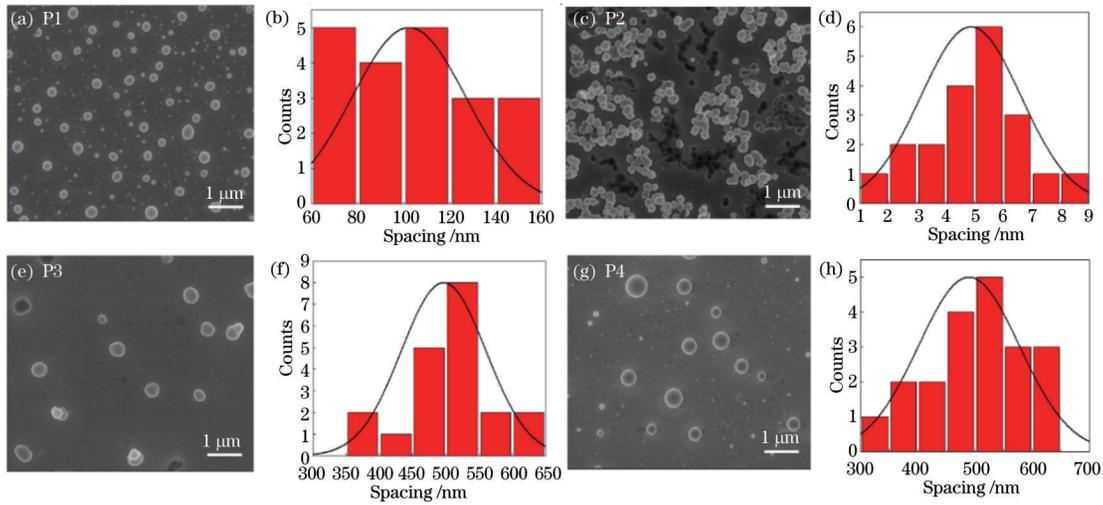


图 4 不同类型 PMMA 抗蚀剂与 HSQ 混合后得到的纳米球型基底镀金后形成的金/介质 SERS 基底的 SEM 图与间距统计。(a), (c), (e), (g) 镀金后 P1~P4 抗蚀剂形成的纳米球结构; (b), (d), (f), (h) 镀金后 P1~P4 抗蚀剂形成的纳米球间距分布

Fig. 4 SEM images of SERS substrates with nanospheres after gold deposition for different PMMA resists mixed with HSQ and corresponding spacing distribution of nanospheres derived from SERS substrates. (a), (c), (e), (g) Resist nanosphere structures of P1~P4; (b), (d), (f), (h) spacing distributions of nanospheres of P1~P4

球间距最小。综合以上因素可知, P2 在 SERS 实际测试和 FDTD 模拟电场增强中都会拥有最佳的性能。

同样使用 EDS 对镀金后的 P2 纳米球型结构 SERS 基底进行元素成分表征, 结果如图 5 所示。纳米

球主要构成元素中碳(C)、硅(Si)和氧(O)保持不变, 在此基础上可以观察到金(Au)的能谱。可见电子束蒸镀过程并未破坏介质纳米球, 成功制备了氧化硅介质-贵金属的 SERS 增强结构。

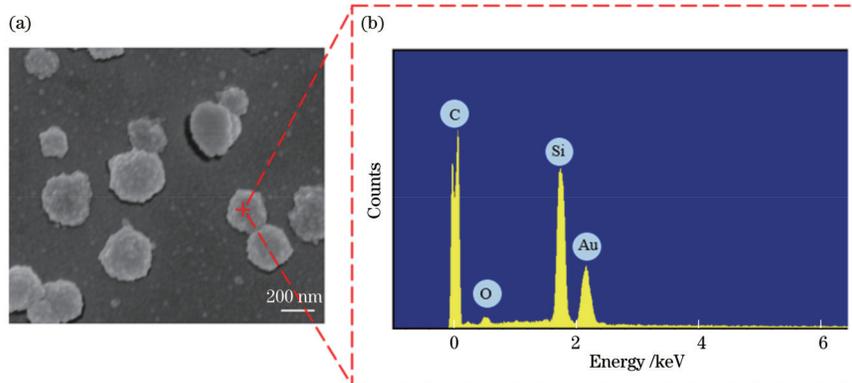


图 5 金/介质纳米球型结构的 SEM 照片及其 EDS。(a) SEM 照片; (b) EDS

Fig. 5 SEM image and EDS of SERS nanospheres substrates with gold deposited. (a) SEM image; (b) EDS

### 3.2 表面增强拉曼散射信号的测试

进一步利用该 SERS 基底对多种分子进行测试。

图 6 为 P1~P4 4 种 SERS 基底对 4-MPBA 分子进行拉曼光谱测试的结果, 并以此对增强因子(EF)进行估算和评价。4-MPBA 分子较强的本征拉曼特征峰有两个, 分别是: (1) 以  $1061\text{ cm}^{-1}$  为中心的来自 C=C 键呼吸振动的特征峰; (2) 以  $1586\text{ cm}^{-1}$  为中心的来自 C=C 键拉伸振动的特征峰。选择  $1061\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰来计算 SERS 基底的增强因子, 计算公式为

$$F_E = \frac{C_0 \times I_{\text{SERS}}}{I_0 \times C_{\text{SERS}}}, \quad (1)$$

式中:  $F_E$  为增强因子;  $I_{\text{SERS}}$ ,  $I_0$  分别为  $1.0 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$  的 4-MPBA 在 SERS 基底上及  $0.1\text{ mol/L}$  的 4-MPBA 在镀金

平坦硅片基底上测得的拉曼特征峰强度;  $C_{\text{SERS}}$  及  $C_0$  分别为  $1.0 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$  和  $0.1\text{ mol/L}$ , 即低浓度值和高浓度值。

计算得到的 EF 如表 2 所示。

为了研究不同 PMMA 抗蚀剂对 SERS 基底的影响, 根据其介质纳米球和金/介质纳米球尺寸、间距的 SEM 表征及其统计分析结果(电子束蒸发镀金在纳米球上沉积得到了约 5 nm 厚的球型 Au 壳), 并根据材料性质参数, 针对 4 种基底结构利用 FDTD 建立模型, 进行了电磁场强度和分布模拟, 最终计算出理论 EF。模型如图 7 所示, 选用 785 nm 波长的光源, 仿真网格大小为 2 nm, 氧化硅介质的光学参数参照 Tian 等<sup>[6]</sup>对于曝光后 HSQ 抗蚀剂光学参数的研究, 建模参数参照之前 SEM 图统计结果, 如表 3 所示。

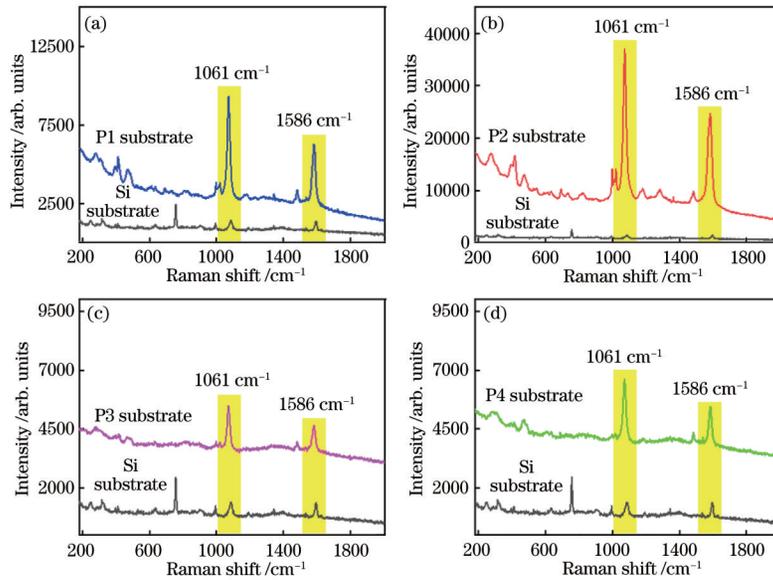


图 6 4 种 PMMA 抗蚀剂纳米结构基底与平坦基底对不同浓度 4-MPBA 分子检测的拉曼谱图。(a) P1; (b) P2; (c) P3; (d) P4  
 Fig. 6 Raman spectra of 4-MPBA molecules with different concentrations obtained with nanostructured substrates using four PMMA resists and flat substrates. (a) P1; (b) P2; (c) P3; (d) P4

表 2 由 1061 cm<sup>-1</sup> 峰强度得到的 4 种 SERS 基底的增强因子

Table 2 Enhancement factors derived from the band at 1061 cm<sup>-1</sup> for four SERS substrates

Sample No.	P1	P2	P3	P4
EF	$1.46 \times 10^6$	$5.80 \times 10^6$	$4.63 \times 10^5$	$6.16 \times 10^5$

计算结果如图 8 所示。

EF 与电磁场强度  $E$  之间关系的计算公式为

$$F_E = |E_{loc}(\omega_L)|^4 / |E_0(\omega_L)|^4, \quad (2)$$

式中:  $E_{loc}(\omega_L)$  和  $E_0(\omega_L)$  分别为局域电场和自由电场的振幅<sup>[19]</sup>;  $\omega_L$  为入射光频率。

根据仿真得到的电磁场强度  $E$ , 结合式 (2) 可以计算出 SERS 基底的理论增强因子, 如表 3 所示。由于化学增强因素和纳米球颗粒堆积对 SERS 性能的影响, 理论与实验所得 EF 在变化趋势上保持一致。纳米球分布间距对电场增强的影响最大, P1、P3 和 P4 基底的纳米球间距较 P2 更远, 热点分布于微球和 SiO<sub>2</sub> 基底之间的间隙中, 数量稀少且强度更弱。从结果可知, 4 种基底的理论和实验 EF 值较吻合, 结构尺寸对基底 EF 影响的趋势一致。其中, P2 SERS 基底具有最佳性能。因此, 后续均匀性评价以及对 4-MPBA、R6G 和三聚氰胺分子的检测均基于 P2 基底。

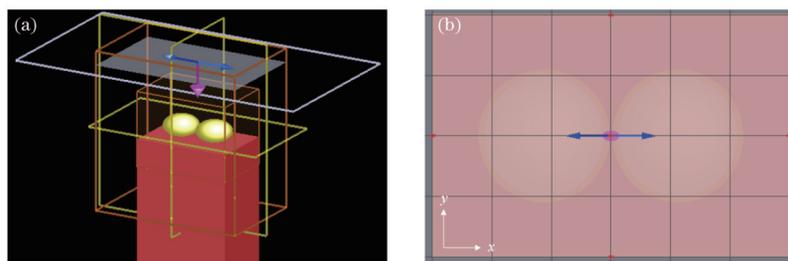


图 7 FDTD 模型示意图。(a) 空间模型; (b)  $xy$  平面上模型

Fig. 7 Schematic of the FDTD model. (a) Spatial model; (b) model on the  $xy$  plane

表 3 4 种 SERS 基底模型的理论增强因子

Table 3 Theoretical enhancement factors for 4 models

Model No.	Nanosphere diameter/nm	Nanosphere spacing/nm	Au film thickness/nm	$E_{max} / (V \cdot m^{-1})$	EF
P1	300	100	5	17.0	$8.35 \times 10^4$
P2	200	5	5	56.4	$1.12 \times 10^7$
P3	420	500	5	11.9	$2.01 \times 10^4$
P4	400	500	5	13.2	$3.03 \times 10^4$

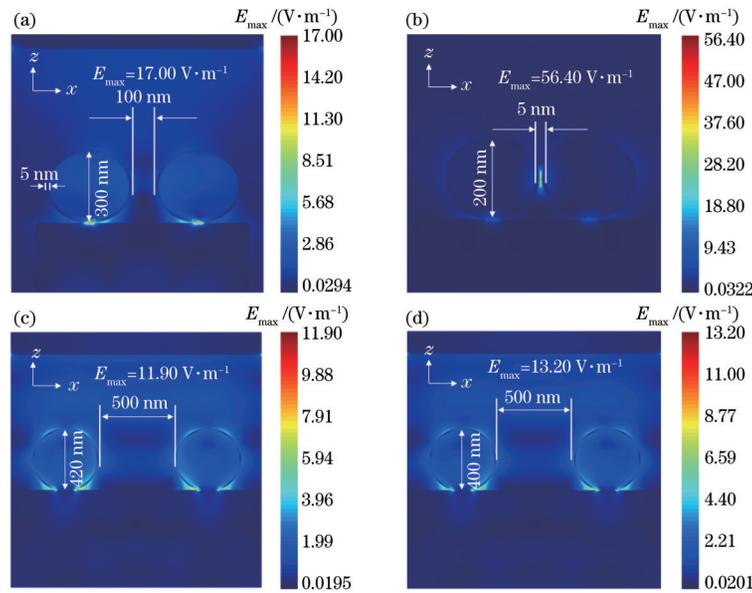


图 8 SERS 基底局域电场增强。(a) P1; (b) P2; (c) P3; (d) P4

Fig. 8 Local electric field enhancement based on SERS substrates. (a) P1; (b) P2; (c) P3; (d) P4

基底均匀性是衡量 SERS 在实际应用中性能的重要指标之一。为了验证该 SERS 基底的检测信号均匀性,对  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的 4-MPBA 分子进行强度面分布拉曼测试:激光光斑在 50 倍物镜下直径约为  $2 \mu\text{m}$ ,每次测试移动  $3 \mu\text{m}$ ,取  $31 \times 31$  共 961 个测试数据点,如图 9 所示。计算得到其探测均一性 RSD 仅为 8.75%,表明该 SERS 基底拥有良好的探测均一性。分析此 SERS 基底高均一性的主要原因为:(1)选择合适的抗蚀剂溶剂进行混合,采用超声手段保证液相分离过程中抗蚀剂之间充分混合并自发发生相分离达到分散的目的,从而得到尺寸分布均一的纳米液滴;(2)通过在衬底上旋涂上述混合液可得到随机、均匀分散的纳米液滴,并在一定范围内可通过控制旋涂转速实现液滴密度调控。因此,保证两种溶液充分混合并自发发生相分离形成尺寸均一的纳米尺度液滴是保证金 SERS 基底均匀性的关键。

为了展现 P2 基底对 4-MPBA 的检测极限,图 10(a)展示了利用该 SERS 基底对  $1.0 \times 10^{-8} \sim$

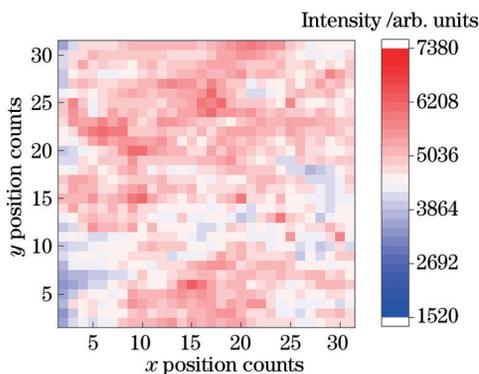


图 9 SERS 基底经 4-MPBA 分子修饰后的拉曼强度面分布  
Fig. 9 Raman intensity mapping of SERS substrates decorated with 4-MPBA

$1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的 4-MPBA 分子进行检测的拉曼谱图,选择以  $1061 \text{ cm}^{-1}$  为中心的来自 C=C 键呼吸振动的特征峰,并绘制出  $1061 \text{ cm}^{-1}$  处的峰强度和 4-MPBA 浓度 ( $C_{4\text{-MPBA}}$ ) 对数的关系曲线,如图 10(b)所示。基于此工作曲线,依据检测极限定义——信噪比(SNR)为 3 时对应的浓度,推算出检测极限为  $1.06 \times 10^{-8}$  mol/L,跨度达 3 个数量级,展现出对痕量分子的检测能力。

R6G 是最常用的 SERS 检测模型分子之一,具有对 SERS 敏感、易于检测等特点。图 11(a)展示了利用该 SERS 基底对  $1.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的 R6G 分子进行检测的拉曼谱图,拉曼特征峰主要位于:(1)以  $613 \text{ cm}^{-1}$  为中心的来自 C—C—C 键振动的特征峰;(2)以  $774 \text{ cm}^{-1}$  为中心的来自 C—H 键弯曲振动的特征峰;(3)以  $1360 \text{ cm}^{-1}$  为中心的来自 C—C 键拉伸振动的特征峰。选择  $1360 \text{ cm}^{-1}$  处的特征峰并绘制峰强度和 R6G 浓度 ( $C_{\text{R6G}}$ ) 对数的关系曲线,如图 11(b)所示。基于此工作曲线,依据检测极限定义,推算出检测极限为  $7.08 \times 10^{-9}$  mol/L。该 SERS 基底对浓度为  $1.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的 R6G 均可以获得较强的拉曼信号,跨度达 3 个数量级,展现出对常用 SERS 检测信号分子的痕量检测能力。

另外还将该 SERS 基底用于食品污染物——三聚氰胺分子的检测。三聚氰胺分子 ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ ) 是一种三嗪含氮杂环有机化合物,属于对生物有害的化学原料,严格限制用于食品加工。然而,由于含氮量高(质量分数 66.7%)和价格低廉,三聚氰胺在牛奶生产中被非法掺入,以增加凯氏定氮法检测的蛋白质含量<sup>[20]</sup>。目前有多种方法可用于定量检测液体中的三聚氰胺,如气相色谱/质谱法<sup>[21]</sup>、毛细管电泳法<sup>[22]</sup>、电化学传感法等<sup>[23]</sup>,然而,这几种方法往往非常耗时,且需依赖大型专业设备。因此,需要一种快速可靠的方法来检测食品中的

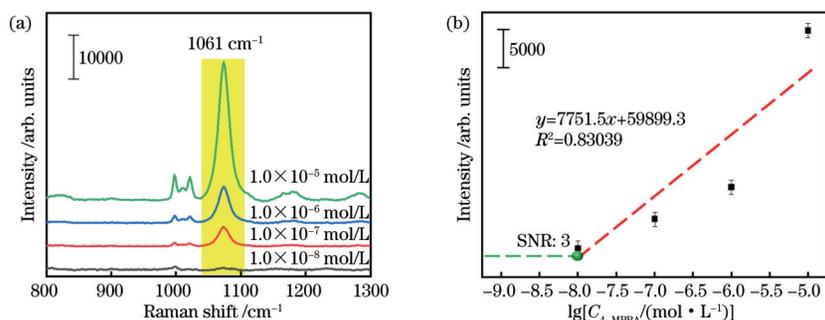


图 10 4-MPBA 的 SERS 光谱。(a) 浓度为  $1.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的 4-MPBA 拉曼图谱；(b)  $1061 \text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰强度与 4-MPBA 浓度对数的工作曲线

Fig. 10 SERS spectra of 4-MPBA. (a) Raman spectra of 4-MPBA molecules with concentrations ranging from  $1.0 \times 10^{-8}$  mol/L to  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L decorated on the SERS chips, respectively; (b) calibration curves of the intensity of the peak at  $1061 \text{ cm}^{-1}$  versus the logarithm of 4-MPBA concentration

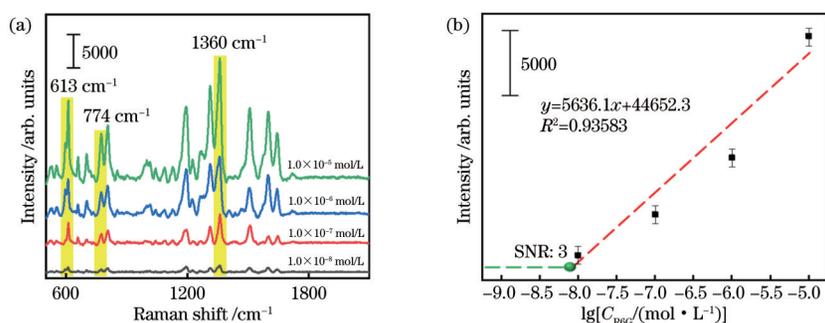


图 11 R6G 的 SERS 光谱。(a)  $1.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的 R6G 拉曼图谱；(b)  $1360 \text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰强度与 R6G 浓度对数的工作曲线

Fig. 11 SERS spectra of R6G. (a) Raman spectra of R6G molecules with concentrations ranging from  $1.0 \times 10^{-8}$  mol/L to  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L decorated on the SERS chips, respectively; (b) calibration curves of the intensity of the peak at  $1360 \text{ cm}^{-1}$  versus the logarithm of R6G concentration

三聚氰胺含量<sup>[24]</sup>。采用前述方法制备的高活性 SERS 基底展现出优异的三聚氰胺检测性能。根据文献及测试可知,三聚氰胺的拉曼特征峰位于  $600$ 、 $715$ 、 $982 \text{ cm}^{-1}$  处<sup>[25]</sup>,分别来自三嗪环 3 种振动模式。对  $1.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的三聚氰胺水溶液进行 SERS 测试。如图 12(a) 所示,  $715 \text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰强度随浓度变化最为明显。因此,绘制出  $715 \text{ cm}^{-1}$  处的

峰强度和三聚氰胺浓度 ( $C_{\text{melamine}}$ ) 对数的关系曲线,如图 12(b) 所示。此曲线作为 SERS 基底的工作曲线呈良好线性关系,线性相关系数  $R^2 > 0.95$ ,表明此 SERS 基底在跨度 4 个数量级的浓度范围内对三聚氰胺有优异的定量检测性能。同样依据检测极限定义,推算出检测极限为  $7.94 \times 10^{-10}$  mol/L (相当于  $1.0 \times 10^{-4}$  mg/kg 的质量分数),远低于美国食品药品监督管理局

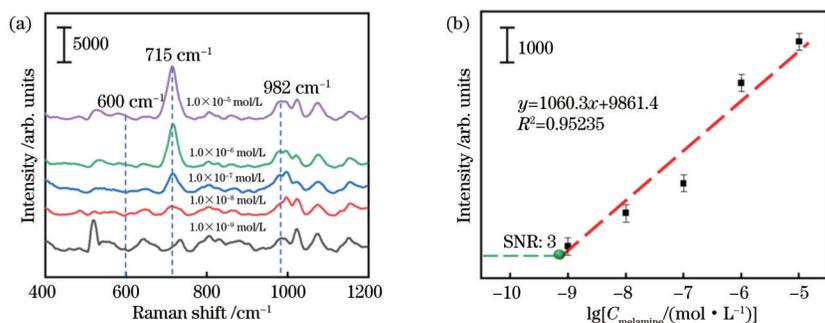


图 12 三聚氰胺的 SERS 光谱。(a)  $1.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的三聚氰胺拉曼图谱；(b)  $715 \text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰强度与三聚氰胺浓度对数的工作曲线

Fig. 12 SERS spectra of melamine. (a) Raman spectra of melamine molecules with concentrations ranging from  $1.0 \times 10^{-9}$  mol/L to  $1 \times 10^{-5}$  mol/L decorated on the SERS chips, respectively; (b) calibration curves of the intensity of the peak at  $715 \text{ cm}^{-1}$  versus the logarithm of melamine concentration

理局(FDA)和欧盟规定的牛奶和奶制品中三聚氰胺的安全限值(2.5 mg/kg)<sup>[26]</sup>,展现出对痕量物质定量检测的应用价值。

## 4 结 论

本文提出了一种利用不同性质电子束抗蚀剂的混合在纳米尺度产生相分离的现象,通过电子束曝光固化技术制备高活性 SERS 基底的简单方法。通过 FDTD 模拟和实际测试,得到了最佳制备参数;制备的 SERS 基底对 4-MPBA 检测可获得  $5.8 \times 10^6$  的增强因子,检测均一性 RSD 为 8.75%,对于 4-MPBA、R6G 和三聚氰胺分子可分别获得  $1.06 \times 10^{-8}$  mol/L、 $7.08 \times 10^{-9}$  mol/L 及  $7.94 \times 10^{-10}$  mol/L 的检测限,三聚氰胺的检测灵敏度低于使用安全限值 3 个数量级,因此该基底在食品安全领域具有广阔的应用前景。该 SERS 基底的制备方法突破了电子束曝光技术及其抗蚀剂的传统应用理念,而且工艺简单,重复性好,对发展新型高性能 SERS 基底及其制备技术具有重要意义。该方法也为新型微纳加工技术的发展提供了新思路。

### 参 考 文 献

- [1] Tiwari M, Singh A, Dureja S, et al. Au nanoparticles decorated ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite SERS-active substrate for melamine detection[J]. *Talanta*, 2022, 236: 122819.
- [2] 史晓凤, 张心敏, 严霞, 等. 基于三维表面增强拉曼基底的水中多环芳烃检测[J]. *光学学报*, 2018, 38(7): 0724001.  
Shi X F, Zhang X M, Yan X, et al. Detection of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water based on three-dimensional surface-enhanced Raman scattering substrates[J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(7): 0724001.
- [3] Song S W, Kim D, Kim J, et al. Flexible nanocellulose-based SERS substrates for fast analysis of hazardous materials by spiral scanning[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 414: 125160.
- [4] Lee H K, Lee Y H, Koh C S L, et al. Designing surface-enhanced Raman scattering (SERS) platforms beyond hotspot engineering: emerging opportunities in analyte manipulations and hybrid materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(3): 731-756.
- [5] 王廷银, 王运焱, 林学亮, 等. 基于 SERS 光谱技术的甲胎蛋白超灵敏定量检测[J]. *中国激光*, 2020, 47(2): 0207026.  
Wang T Y, Wang Y Y, Lin X L, et al. Ultrasensitive quantitative detection of alpha-fetoprotein based on SERS spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(2): 0207026.
- [6] Tian Y, Wang H F, Yan L Q, et al. A generalized methodology of designing 3D SERS probes with superior detection limit and uniformity by maximizing multiple coupling effects[J]. *Advanced Science*, 2019, 6(11): 1900177.
- [7] Jung K, Hahn J, In S, et al. Hotspot-engineered 3D multipetal flower assemblies for surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(34): 5924-5929.
- [8] Liu H L, Yang Z L, Meng L Y, et al. Three-dimensional and time-ordered surface-enhanced Raman scattering hotspot matrix[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(14): 5332-5341.
- [9] Bao H M, Zhang H W, Zhou L, et al. Ultrathin oxide layer-wrapped noble metal nanoparticles via colloidal electrostatic self-assembly for efficient and reusable surface enhanced Raman scattering substrates[J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2017, 33(45): 12934-12942.
- [10] Yasukuni R, Félidj N, Boubekeur-Lecaque L, et al. Enhanced photochromism of diarylethene induced by excitation of localized surface plasmon resonance on regular arrays of gold nanoparticles[J]. *ChemPhysChem*, 2020, 21(22): 2614-2619.
- [11] Sheena T S, Devaraj V, Lee J M, et al. Sensitive and label-free shell isolated Ag NPs@Si architecture based SERS active substrate: FDTD analysis and *in situ* cellular DNA detection[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 515: 145955.
- [12] 黄辉, 田毅, 张梦蝶, 等. 高性能三维纳米结构 SERS 芯片设计、批量制备与痕量汞离子检测[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(12): 3782-3790.  
Huang H, Tian Y, Zhang M D, et al. Design and batchable fabrication of high performance 3D nanostructure SERS chips and their applications to trace mercury ions detection[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(12): 3782-3790.
- [13] Li Y, Koshizaki N, Wang H Q, et al. Untraditional approach to complex hierarchical periodic arrays with trinary stepwise architectures of micro-, submicro-, and nanosized structures based on binary colloidal crystals and their fine structure enhanced properties[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(12): 9403-9412.
- [14] Zhao Q, Zhang H W, Fu H, et al. Raman reporter-assisted Au nanorod arrays SERS nanoprobe for ultrasensitive detection of mercuric ion (Hg<sup>2+</sup>) with superior anti-interference performances[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 398: 122890.
- [15] 刘黎飞, 韩丹翱, 郭慧, 等. 基于飞秒激光微纳结构化聚四氟乙烯材料的表面增强拉曼散射基底[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(23): 2314011.  
Liu X F, Han D A, Guo H, et al. Surface enhanced Raman scattering substrates based on femtosecond laser structured polytetrafluoroethylene[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(23): 2314011.
- [16] Zhang J, Zhang X L, Lai C H, et al. Silver-decorated aligned CNT arrays as SERS substrates by high temperature annealing[J]. *Optics Express*, 2014, 22(18): 21157-21166.
- [17] Zeng P, Shu Z W, Zhang S, et al. Fabrication of single-nanometer metallic gaps via spontaneous nanoscale dewetting[J]. *Nanotechnology*, 2021, 32(20): 205302.
- [18] Grigorescu A E, Hagen C W. Resists for sub-20-nm electron beam lithography with a focus on HSQ: state of

- the art[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(29): 292001.
- [19] 邢豪健, 张洁, 尹增鹤, 等. 碳纳米管/银用于高灵敏自标定拉曼检测[J]. *光学学报*, 2020, 40(12): 1224001.  
Xing H J, Zhang J, Yin Z H, et al. Carbon nanotube/silver used for highly sensitive self-calibrating Raman detection[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(12): 1224001.
- [20] Kaleem A, Azmat M, Sharma A, et al. Melamine detection in liquid milk based on selective porous polymer monolith mediated with gold nanospheres by using surface enhanced Raman scattering[J]. *Food Chemistry*, 2019, 277: 624-631.
- [21] Li J, Qi H Y, Shi Y P. Determination of melamine residues in milk products by zirconia hollow fiber sorptive microextraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(29): 5467-5471.
- [22] Chen Z J, Yan X M. Simultaneous determination of melamine and 5-hydroxymethylfurfural in milk by capillary electrophoresis with diode array detection[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(19): 8742-8747.
- [23] Jin G P, Yu B, Yang S Z, et al. Extremely sensitive electrode for melamine using a kind of molecularly imprinted nano-porous film[J]. *Microchimica Acta*, 2011, 174(3/4): 265-271.
- [24] 韩彩芹, 刘莹, 赵文艳, 等. 三聚氰胺溶液的荧光光谱实验研究[J]. *光学学报*, 2009, 29(11): 3163-3167.  
Han C Q, Liu Y, Zhao W Y, et al. Experimental research on fluorescence spectra of melamine solution[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, 29(11): 3163-3167.
- [25] Giovannozzi A M, Rolle F, Segal M, et al. Rapid and sensitive detection of melamine in milk with gold nanoparticles by surface enhanced Raman scattering[J]. *Food Chemistry*, 2014, 159: 250-256.
- [26] Xin J Y, Zhang L X, Chen D D, et al. Colorimetric detection of melamine based on methanobactin-mediated synthesis of gold nanoparticles[J]. *Food Chemistry*, 2015, 174: 473-479.