

基于纳米锥森林结构的表面增强拉曼散射透明器件研究

赵倩^{1,2}, 杨宇东¹, 桂博^{1,2}, 毛海央^{1,2,3*}, 李锐锐¹, 陈大鹏^{1,2,3}

1. 中国科学院微电子研究所集成电路先导工艺研发中心, 北京 100029
2. 中国科学院大学, 北京 100049
3. 无锡物联网创新中心有限公司, 江苏 无锡 214135

摘要 具有无损、超灵敏和实时检测优点的表面增强拉曼散射(SERS)器件具有重要研究意义。目前, 针对 SERS 器件的大部分研究都围绕着非透明的器件展开。使用此类器件检测高浓度试剂时, 激光只能从正面入射。这意味着入射激光需要穿透被测试剂分子层才能到达位于其下方的金属纳米结构表面, 因此用于激发金属纳米结构表面等离子体共振(SPR)的激光能量被减弱, 相应地, SERS 光谱信号也被减弱; 此外, SERS 光谱信号因被测试剂分子层的遮挡, 无法高效返回到电荷耦合元件(CCD)中, 再次被大幅度减弱, 甚至有可能完全无法被检测到。相比之下, 如果使用透明 SERS 器件, 检测过程中将被测试剂分子置于器件正面, 激光从器件背面入射, 此时高浓度被测试剂分子层对入射激光和 SERS 光谱信号的干扰最小。这种情况下, 可以得到较好的光谱信号。通过在石英基底上旋涂聚酰亚胺(PI)层, 然后通过氧等离子体对 PI 层进行无掩模轰击, 在石英基底上自行生成纳米纤维掩模, 配合反应离子刻蚀工艺(RIE)制备了石英纳米锥森林结构。之后, 通过金属纳米颗粒溅射工艺, 得到 SERS 透明器件。对于该 SERS 透明器件, 在测试过程中, 拉曼激光可从器件的正面以及背面分别入射。初步的测试结果表明, 对于罗丹明 6G(R6G)在 $10^{-3} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 这一浓度范围内, 背面入射方式收集的 SERS 光谱信号强度高于正面入射方式。另外, 进一步研究了该 SERS 透明器件背面检测的一致性, 得到了良好的结果, 证明了其在实际生化检测中的可行性。这一工作有望扩展 SERS 在分析物检测领域中的应用。

关键词 纳米锥森林结构; 表面增强拉曼散射(SERS); SERS 透明器件; 石英

中图分类号: O433.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)04-1168-06

引言

自 20 世纪 70 年代表面增强拉曼散射(SERS)现象被发现以来, 因其具有超灵敏、无损和实时检测等优点而被广泛应用于多个领域, 如 DNA 测序、农药残留测试、环境监测等^[1-3]。

目前, 针对 SERS 的大部分研究都围绕着非透明基底的器件展开, 比如硅基 SERS 器件, 石墨烯基 SERS 器件等等^[4-7]。然而, 此类非透明 SERS 器件在应用时, 激光只能从正面入射, 即试剂分子与入射激光束位于同一侧。在这种情况下, 可能存在以下几个问题: (1) 当被测试剂分子浓度较高或者体积较大时, 入射激光需要穿透试剂分子层才能到达

下面的金属纳米结构表面, 而试剂分子层会吸收一部分激光能量甚至完全遮挡激光穿透, 所以用于激发金属纳米结构表面等离子体共振(SPR)的激光能量被减弱, 相应地, 收集的 SERS 光谱信号也被减弱, 甚至完全无法检测到 SERS 光谱信号^[8]。(2) 当此类非透明 SERS 器件被进一步集成到微流控芯片上时, 流体层以及盖片层对入射激光以及 SERS 光谱信号将有进一步干扰^[6]。相比之下, 如果使用透明的 SERS 器件, 使用时, 将被测试剂分子置于器件正面, 拉曼激光从背面入射, 此时试剂分子层、液体层、盖片层对入射激光和散射的 SERS 光谱信号干扰最小。这种情况下, 只要器件的透明基底对入射激光的透过率足够高, 绝大多数入射激光就可以在金属纳米结构表面激发 SPR, 而且返回电荷耦合元件(CCD)的 SERS 信号也只需要经过透明基底, 从而得到较好

收稿日期: 2019-01-28, 修订日期: 2019-04-26

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(61771467), 中国科学院青年创新促进会项目(2018153), 广东省重点领域研发计划项目(2019B010117001), 国家重大专项(2017YFC1200900)资助

作者简介: 赵倩, 女, 1995年生, 中国科学院微电子研究所集成电路先导工艺研发中心硕士研究生 e-mail: zhaoqian@ime.ac.cn

* 通讯联系人 e-mail: maohaiyang@ime.ac.cn

的检测效果。

为了实现 SERS 透明器件,已有研究采用 PDMS、玻璃、石英^[8-10]等材料作为器件的基底。相比不够耐高温的 PDMS 和透明度有限的玻璃,石英既具有耐高温的特点,也具有优良的透光率。可见,石英是一种具备优良潜力的 SERS 透明器件的基底材料。然而,基于石英基底的透明纳米结构的制备却存在各种挑战。例如,利用气-液-固(VLS)化学合成生长法,可以获得二氧化硅纳米线,配合银镜反应可以在纳米线上附着高密度的金属颗粒,然而,VLS 方法在使用过程中通常需要设置金属催化层,进而增加了工艺的复杂程度^[8]。多孔阳极氧化铝(AAO)模板法是一种可用于制备大面积纳米结构的简单、廉价、有效的方法,但存在制备周期长的问题^[11]。纳米小球刻蚀(NSL)技术可制备出高度有序、致密、可重复性高且结构可控的纳米阵列结构^[12]。然而,NSL 技术的实施首先需要实现纳米小球的大面积单层分布,这在操作中有一定困难。

针对以上问题,本文基于一种常规干法去胶工艺提出了一种可用于制备石英纳米锥森林结构的新型工艺方法。通过在所制备的石英纳米锥森林结构上溅射金属纳米颗粒,获得了开放式的 SERS 透明器件。为了研究 SERS 透明器件的实际检测能力,将不同浓度的罗丹明 6G(R6G)液滴滴在 SERS 透明器件的正面上,使液滴在器件表面自然扩散并且溶剂完全蒸发。然后,激光分别从正面和背面入射,进行测量。对于所制备的这种 SERS 透明器件,在 $10^{-3} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 这一浓度范围内,背面入射的结果优于正面入射,这扩展了 SERS 这一技术在较高浓度分析物检测中的应用。此外,本文进一步研究了该 SERS 透明器件背面检测的一致性,得到了良好的结果,证明了其在实际生化检测中的可行性。

1 实验部分

1.1 材料仪器

实验中用到的四寸双抛石英片 JGS2 购置于上海高施光电有限公司,厚度为 $500 \mu\text{m}$ 。聚酰亚胺(PI)光刻胶 ZKPI-

5400 来自于北京波米科技有限公司。R6G 购自北京百灵威科技有限公司,分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_5\text{Cl}$,分子量为 479.01。热板 PHP-8 和匀胶机 RC-150 购置于苏州美图半导体技术有限公司。反应离子刻蚀机 RIE-100 由中国科学院微电子研究所研制。高分辨率扫描电子显微镜 S-5500(8 寸)来自于日本 HITACHI 公司。磁控溅射台 JPGF-400D 来自于北京北仪创新真空技术有限责任公司。紫外-可见-近红外分光光度计 Cary 5000 来自美国 Varian 公司。SERS 信号测试采用的共焦显微拉曼光谱仪 inVia-Reflex 来自于英国 Renishaw 公司。在 633 nm 激光和 $50\times$ 物镜下获得了拉曼光谱。使用 WIRE 3.0 控制软件进行界面编辑和数据后处理。

1.2 样品制备

本文所涉及的这种新型纳米结构制备技术由常规干法去胶工艺发展而来。根据我们前期的研究工作,利用等离子体轰击光刻胶,能够形成大面积的纳米纤维森林结构^[6-7, 13-14]。基于这种现象,图 1 给出了石英纳米锥森林结构和 SERS 透明器件的制备工艺流程。首先,在石英衬底[图 1(a)]上旋涂约为 $7 \mu\text{m}$ 厚的 PI 层[如图 1(b)所示]。之后,采用氧等离子体对 PI 层进行轰击,轰击过程中氧气流量为 50 sccm ,腔体压强为 5 Pa ,腔体功率为 200 W ,时间持续 40 min 。这一步骤之后在石英衬底上得到了分布密集的纳米纤维森林结构[如图 1(c)所示],该森林结构由大量直立于衬底上的纳米纤维构成。可作为干法刻蚀的纳米掩模。采用反应离子刻蚀(RIE)的方法对石英衬底进行各向异性刻蚀,形成纳米纤维-石英纳米锥双层森林结构[如图 1(d)所示]。RIE 工艺过程中混合气体及其流量为 $\text{SF}_6/\text{CHF}_3/\text{He}$: $5/32/150 \text{ sccm}$,射频功率为 200 W ,腔体压力为 1.850 mTorr ,刻蚀时间 6 min 。随后,在室温下利用 $\text{NH}_4\text{F}:\text{HF}$ 为 $7:1$ 的氧化腐蚀缓冲剂(BOE),对纳米纤维森林结构漂洗 5 s ,使之完全去除,即可得到石英纳米锥森林结构[如图 1(e)]。最后,通过磁控溅射工艺,在石英纳米锥森林结构上制备约 5 nm 厚的银纳米颗粒层,进而得到基于石英纳米锥森林结构的 SERS 透明器件[如图 1(f)]。溅射过程中,保持功率为 50 W ,腔体真空度稳定在 $6 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 。

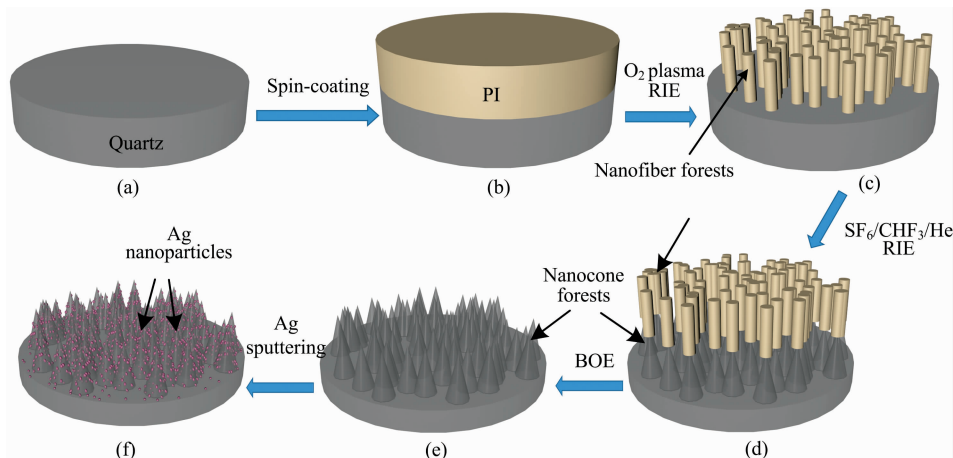


图 1 基于石英纳米锥森林结构的 SERS 透明器件制备工艺流程

Fig. 1 Process flow for preparation of SERS transparent device based on quartz nanocone forests

1.3 测试过程

首先,以去离子水为溶剂,通过梯度稀释法配制不同浓度的 R6G 溶液。然后,采用滴定蒸发法使被测试剂中的分子分布在所制备的 SERS 器件上,即用移液枪吸取待测溶液 $3\ \mu\text{L}$,滴于裂片后约 $1\ \text{cm}\times 1\ \text{cm}$ 的开放式 SERS 透明器件的表面,然后在室温下静置约半个小时,直至溶液中的溶剂完全蒸发,被测试剂分子被固定在 SERS 器件的表面上。最后,将器件置于拉曼光谱仪载物台上进行测试。

2 结果与分析

2.1 SERS 透明器件的制备

图 2 给出了 SERS 透明器件工艺流程中不同步骤对应结构的 SEM 照片。图 2(a) 所示为石英衬底上 PI 层经过氧等离子体轰击后形成的纳米纤维森林结构,单根纳米纤维的高度约为 $5.8\ \mu\text{m}$,直径约为 $50\ \text{nm}$ 。几十根相邻的纳米纤维集成纳米纤维束,纤维束间距约为 $500\ \text{nm}$ 。以此纳米纤维森林结构为掩模,RIE 刻蚀石英衬底,之后采用 BOE 工艺去除掩模后,得到密集的石英纳米锥森林结构,如图 2(b) 所示。可以看到,石英锥高度并不均匀,其在 $100\sim 600\ \text{nm}$ 之间分布,这是由于作为掩模的纳米纤维的直径并不均匀,所以当用 RIE 刻蚀时,在直径稍粗的纤维掩模下方形成的纳米结构比在直径稍细的纤维掩模下方形成的结构更高更粗。在石英纳米锥森林结构上溅射 $5\ \text{nm}$ 的 Ag 颗粒后,得到如图 2(c) 所示的 SERS 活性基底(也即, SERS 透明器件),图中可以清晰地看到 Ag 纳米颗粒随机离散地附着在石英纳米锥森林结构上,形成丰富密集热点。

2.2 石英纳米锥森林透过率测试

图 3 给出了石英纳米锥森林结构在 $500\sim 800\ \text{nm}$ 这一波段下的透射率光谱。从图中可以看出,此结构透射率优良,特别是在波长较长处。而在 SERS 检测常用的三个激发波长 $514, 633$ 和 $785\ \text{nm}$ 处,其透射率分别为 $85\%, 90\%$ 和 93% 。这表明石英纳米锥森林结构在制备透明 SERS 器件这一方向具有极大的应用价值。

2.3 SERS 透明器件性能测试

为了验证所制备的 SERS 透明器件的性能,分别在此器件的正面和背面开展 SERS 光谱信号的测试。图 4(a) 和图 4(b) 分别是这两种测试方式下被测试剂分子和激光相互作用的示意图。激光从器件正面上方入射到器件表面时,入射激光先经过被测试剂分子,再照射到被测试剂分子下方附着于石英锥纳米森林结构表面的金属纳米颗粒上激发 SPR。当激光经过被测试剂分子时会被这层分子吸收、反射、散射掉一部分能量,导致拉曼光谱信号被减弱,且被测试剂分子浓度越高,信号强度减弱越严重^[8]。然而,当拉曼激光从器件背面入射到 SERS 器件上时,此时被测试剂分子的厚度对入射激光和散射的 SERS 光谱信号干扰都最小。另外,在测试所用波长($633\ \text{nm}$)处石英纳米锥森林结构对入射激光的透过率为 90% ,因此入射激光很容易穿透石英衬底,在器件正面,被测试剂分子下面的金属纳米结构表面激发 SPR。此外,拉曼光谱信号在返回信号收集器的路径上也没有被测试

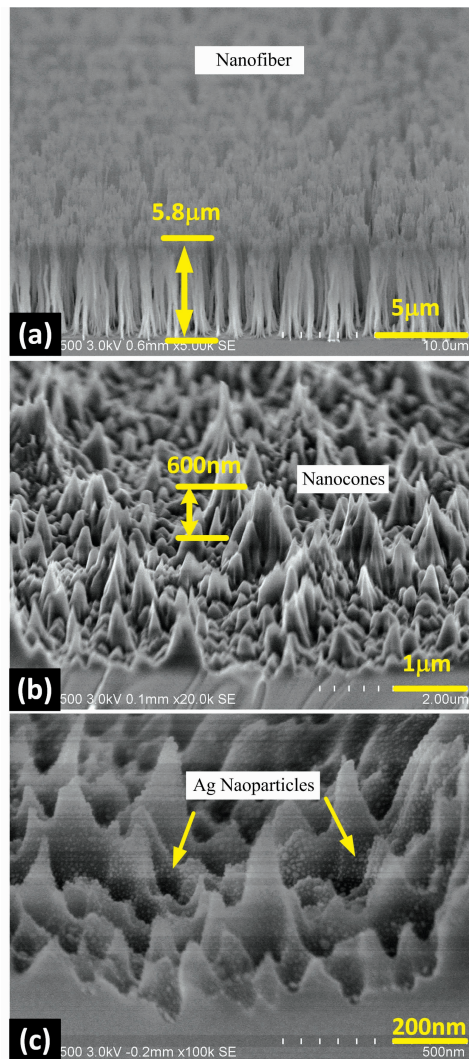


图 2 (a) 纳米纤维森林结构的 SEM 照片, (b) 石英纳米锥森林结构的 SEM 照片, (c) SERS 透明器件的 SEM 照片

Fig. 2 (a) SEM image of the nanofiber forests, (b) SEM image of quartz nanocone forests, (c) SEM image of structures on a SERS transparent device

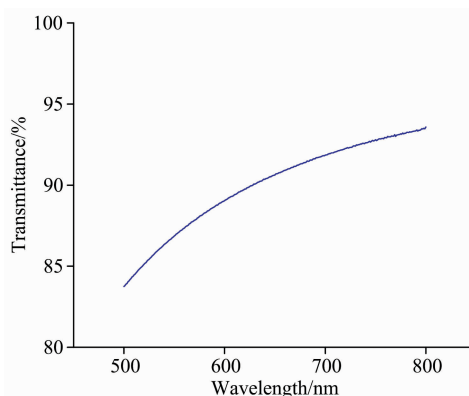


图 3 石英纳米锥森林结构透射率光谱
Fig. 3 Transmittance spectrum of quartz nanocone forests

剂分子对其的阻挡和吸收,从而可以得到较好的检测效果。

对浓度为 $10^{-3} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 R6G 分子的 SERS 光谱信号进行测量,其结果如图 5(a)–(d)所示。为了更好地对比两种方法得到的 SERS 光谱信号强度,取 1360 和 1510 cm^{-1} 波数处的光谱信号强度值进行分析,结果如图 5(e)和 (f)所示。从图中可明显看到,采用背面入射检测方式时,SERS 光谱信号强度(黑色曲线)随着 R6G 分子浓度的下降而单调降低,且线性度较好。而对于正面检测情况,SERS 光谱信号(红色曲线)强度随着 R6G 分子浓度的下降先上升后下降,在被测试剂分子浓度较高时其强度反而较低(如 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),这正是由于高浓度被测试剂分子形成了较厚的分子层,对入射光具有遮挡作用。而当浓度降低时,分子对

激光的遮挡作用在减弱,信号强度增大,随后,当分子浓度进一步减小时,由浓度减小造成的信号变弱这一作用成为影响信号强度的主要因素。而且更为重要的是,在 $10^{-3} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 这一浓度范围内,背面检测所得信号强度都高于正面检测所得信号强度,在被测试剂分子浓度较高的时候,相差更大;当分子浓度逐步降低时,随着被测试剂分子数量的减少,分子对光传播过程的影响变小,表现为两种检测方式下信号强度差距也在逐步减小。以 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 R6G 试剂检测结果为例,背面检测所得的信号强度约是正面检测信号的 5 倍。而对于 $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 R6G 分子,正面检测所得的信号强度接近背面检测所得的信号强度。

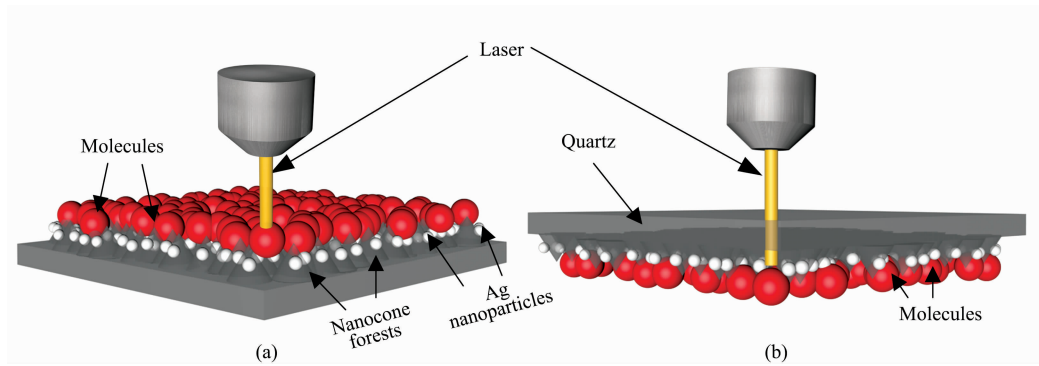
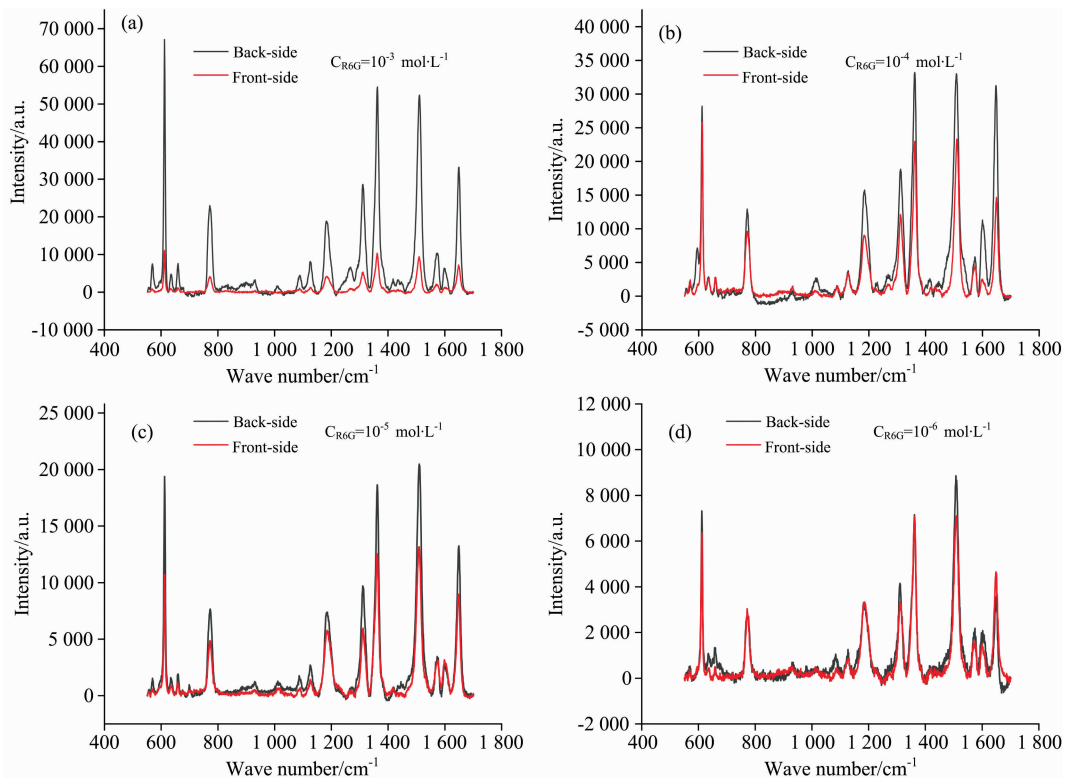


图 4 SERS 器件测试过程中激光、被测试剂分子与 SERS 透明器件表面的金属纳米结构之间的作用关系示意图
(a): 激光正面入射; (b): 激光背面入射

Fig. 4 Schematic diagram of the interaction between the laser, the molecules and the metal nanostructures on the surface of the SERS transparent device during the SERS device test

(a): Laser incident from the front-side; (b): Laser incident from the back-side



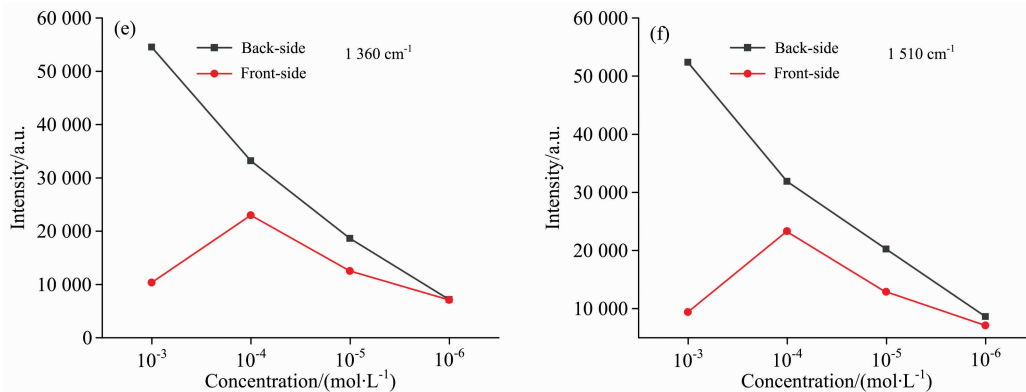


图 5 (a)–(d) SERS 透明器件上不同浓度 R6G 分子 ($10^{-3} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 正反面检测所得 SERS 信号, 以及 (e) 和 (f) SERS 信号在 1360 和 1510 cm^{-1} 峰的强度随分子浓度的变化, 激光波长为 633 nm

Fig. 5 (a)–(d) SERS spectra of R6G molecules with different concentrations ($10^{-3} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) detected from the front-side and back-side on a SERS transparent device; (e), (f) Intensities of SERS spectra at 1360 and 1510 cm^{-1} peaks as a function of molecular concentrations, the wavelength of the laser is 633 nm

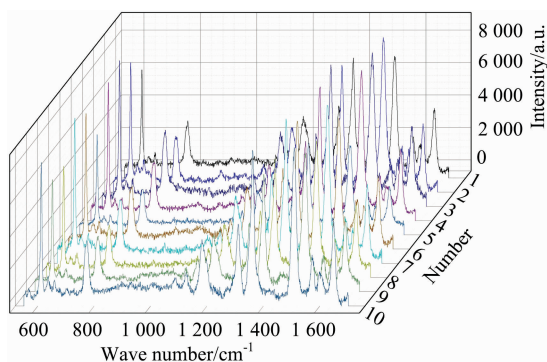


图 6 (a) SERS 透明器件上 10 个不同位置处背面检测所得的 SERS 光谱信号, 激光波长为 633 nm

Fig. 6 (a) SERS spectra obtained from the back-side of the transparent device at 10 different locations, the wavelength of the laser is 633 nm

为了进一步研究该 SERS 透明器件背面检测方法的检测一致性, 使用 $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 R6G 试剂通过背面检测的办

法在该器件表面测量了 10 个不同位置处的 SERS 信号, 所得 SERS 谱线如图 6 所示。通过对 SERS 谱线中 1510 和 1360 cm^{-1} 的峰值强度进行相对标准偏差 (RSD) 的计算, 得到该器件在这两个峰值处的 RSD 分别为 16.7% 和 15.6% 。这一结果表明所制备的 SERS 透明器件具有较好的检测一致性。

3 结 论

提出了一种制备石英纳米锥森林结构的新型工艺方法, 并基于石英纳米锥森林结构开发了一种制备 SERS 透明器件的办法。对于这种 SERS 透明器件, 在测试过程中, 拉曼激光可从器件的正面以及背面分别入射。测试结果表明, 对于 R6G 试剂, 在 $10^{-3} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 这一浓度范围内, 背面入射所得 SERS 谱线信号强度要好于正面入射的结果。另外, 该 SERS 透明器件背面检测的一致性较好, 证明了其在实际生化检测中的可行性。这一工作有望扩展 SERS 在分析物检测领域中的应用。

References

- [1] MO Bing, LI He-ping, CHEN Juan, et al (莫冰, 李和平, 陈娟, 等). Chinese Journal of Light Scattering (光散射学报), 2013, 3:4.
- [2] Ouyang L, Hu Y, Zhu L, et al. Biosensors & Bioelectronics, 2017, 92: 755.
- [3] WANG Xiao-bin, WU Rui-mei, LING Jing, et al (王晓彬, 吴瑞梅, 凌晶, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2016, 36(3): 736.
- [4] Li X M, Zhang Y H, Wu Y L, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(34): 19353.
- [5] Xu W, Mao N, and Zhang J. Small, 2013, 9(8): 1206.
- [6] Mao H Y, Wu W G, She D D, et al. Small, 2014, 10(1): 127.
- [7] Mao H Y, Huang C J, Wu W G, et al. Applied Surface Science, 2017, 396: 1085.
- [8] Hwang J S, Chen K Y, Hong S J, et al. Nanotechnology, 2010, 21(2): 025502.
- [9] Oh Y J, Kang M, Park M, et al. BioChip Journal, 2016, 10(4): 297.
- [10] Wu Y, Jiang Y, Zheng X, et al. Royal Society Open Science, 2018, 5(4): 172034.
- [11] Chen G, Wang Y, Wang H, et al. RSC Advances, 2014, 4(97): 54434.
- [12] Zhu Z, and Li Q. Nanoscale Research Letters, 2014, 9(1): 25.

- [13] YANG Yu-dong, MAO Hai-yang, LI Rui-rui, et al(杨宇东, 毛海央, 李锐锐, 等). Journal of Infrared and Millimeter Waves(红外与毫米波学报), 2018, 37(2): 246.
- [14] Yang Y D, Mao H Y, Xiong J J, et al. IEEE Transactions on Nanotechnology, 2018, 17: 719.

Surface-Enhanced Raman Scattering Transparent Devices Based on Nanocone Forests

ZHAO Qian^{1,2}, YANG Yu-dong¹, GUI Bo^{1,2}, MAO Hai-yang^{1,2,3*}, LI Rui-rui¹, CHEN Da-peng^{1,2,3}

1. Integrated Circuit Advanced Process R&D Center, Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
3. Wuxi IoT Innovation Center Co., Ltd., Wuxi 214135, China

Abstract Surface-enhanced Raman scattering (SERS) devices with advantages of being non-destructive, ultra-sensitive, and real-time are of significance. For now, most SERS devices are constructed on non-transparent substrates. When such non-transparent SERS devices are used to detect analytes with high concentrations, laser can only be incident from their front-sides. It means that incident laser needs to penetrate analyte molecules to reach metallic nanostructures at the bottom, so laser energy used to excite surface plasmon resonance (SPR) of metallic nanostructures is attenuated, and accordingly, SERS spectral signals are also attenuated; besides, SERS spectral signals cannot be efficiently returned to the charge-coupled device (CCD) due to the blocking of analyte molecules, so that the signals are greatly reduced and in some cases, they cannot be detected at all. In contrast, when a transparent SERS device is adopted, the analyte molecules are placed on front-side of the device and Raman laser is incident from the back-side. In this way, analyte molecules with high concentration have minimal influence on incident laser and SERS spectral signals, so better spectral signals can be obtained. In this work, a polyimide (PI) layer was spin-coated on a quartz substrate, and then the substrate was bombarded by oxygen plasma without masks. After that, nanofiber masks were formed on the quartz substrate. Later on, quartz nanocone forests were formed by a reactive-ion-etching (RIE) step. Subsequently, metallic nanoparticles were sputtered on the nanocones, thus, a transparent SERS device was obtained. For this SERS transparent device, Raman laser can be incident from front-side and back-side of the device during the test. The preliminary experimental results showed that for Rhodamine 6G (R6G), in a concentration range of $10^{-3} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the SERS spectra from the back-side were with higher intensities than those from the front-side. In addition, repeatability of the device detected from the back-side was further studied. These results demonstrated the feasibility of the device in practical biochemical detection applications. This work is expected to extend the applications of SERS technique in the field of analyte detections.

Keywords Nanocone forests; Surface enhanced Raman scattering (SERS); SERS transparent device; Quartz

(Received Jan. 28, 2019; accepted Apr. 26, 2019)

* Corresponding author