模板法制备纳米球凹周期性阵列及其 SERS 性能

洪清华^a 刘雪锋^{*,a,b} 方云^{a,b}

(^a 江南大学 化学与材料工程学院 无锡 214122)

(^b 江南大学 食品胶体与生物技术教育部重点实验室 无锡 214122)

摘要 以内嵌在聚合物内、呈周期性非紧密接触方式排布的 SiO₂ 微球阵列-聚合物复合薄膜为模板, 采用 HF 选择性蚀除复合薄膜表层 SiO₂ 微球后, 便可便捷地得到单片面积达 182 cm²、呈等边六边形周期性排布的有机球凹阵列, 每个微球凹的容积约为 4.72 阿升(Attoliter, 1 Attoliter = 10⁻¹⁸ L), 球凹排布密度约为 4.9 × 10⁸ 球凹/cm²; 镀金后的球凹阵列可用作 SERS 活性基底, 以苯硫酚为探针的 SERS 结果表明, 球凹阵列的 Raman 信号增强因子(EF)高达 10⁸~10⁹ 量级, 在 182 cm² 范围内 EF 的 RSD 值在 5.5%~8.6% 范围内。

关键词 纳米球凹阵列; 表面增强 Raman 散射; SERS 活性基底; 增强因子; 重现性

Templated Fabrication of Periodic Array of Nanovoids and Its SERS Performance

Hong, Qinghua^a Liu, Xuefeng^{*,a,b} Fang, Yun^{a,b}

(^a School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122)

(^b The Key Laboratory of Food Colloids and Biotechnology, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract A facile and scalable fabrication method of highly periodic array of nano-sized voids with large area (182 cm²) has been achieved by means of a template related 3-step procedure. A non-close packed (NCP) colloidal SiO₂ array was fabricated by programmed spin-coating and *in situ* polymerization. The colloidal SiO₂ arrays are embedded in a polymer matrix, and the spheres of the top layer protrude out of the film, forming a periodic surface. After being etched by HF aqueous solution, the first layer of SiO₂ microspheres in the template were etched off and left behind a highly periodic hexagonal array of polymer nanovoids. The periodicity of the resulting polymer nanovoids array is the same as that of colloidal SiO₂ arrays. The volume of nanovoid is as small as about 4.72 attoliter per void, and the density of voids can be as high as about 4.9 × 10⁸ voids/cm². The metallic nanovoids array could be fabricated by subsequent deposition of Cr and Au layers. The resulting array of metallic nanovoids could be used as surface-enhanced Raman scattering (SERS) active substrates with ultra-sensitivity and excellent reproducibility. The SERS performance of our nanovoids array was probed by benzenethiol. The SERS enhancement factor (EF) can be as high as in the order of 10⁸~10⁹ on average over 182 cm². The mean relative standard deviation (RSD) of EF is in the range of 5.5% to 8.6% over 182 cm² which indicates the reproducibility of the substrates is quite good. The methodology leverages the high uniformity of the spin-coated colloidal arrays and well-established physical vapor deposition techniques. The formation of nanovoids array with high periodicity over large areas could lead to important technological applications in nanoelectronics and sensors.

Keywords array of nano-sized voids; surface-enhanced Raman scattering; SERS active substrates; enhancement factor; reproducibility

1 引言

由于电磁增强和化学增强作用^[1], 纳米结构化的金属表面可将微弱 Raman 信号放大 10⁶ 倍或更大, 由此建立灵敏度高达单分子检测的表面增强 Raman 散射(SERS)分析技术^[2~6], 纳米球凹阵列是最具典型的代表^[7~20]. 与纳米颗粒不同的是, 独特的球凹几何结构具有多种等离子体共振模式^[7~9]; 在紫外、可见甚至近红外激光辐照下^[7,10~13], 不仅 Au, Ag 等^[7~9,11~17] 典型 SERS 金属而且

Pd, Pt 等^[10,18] 非典型 SERS 金属的球凹阵列均可以产生强烈的 SERS 效应. 此外, 球凹阵列用作 SERS 基底具有优异的重现性, 以 SERS 增强因子(EF)或 SERS 信号强度的相对标准偏差(RSD)衡量, Au-球凹的 RSD 约 10%(基底面积 0.5~1.5 cm²)^[13,15], Pd-和 Pt-球凹的 RSD < 12.5% (约 2 cm²)^[16], Ag-球凹的 RSD 约 10% (63 × 63 μm²)^[17].

因此, 如何高效率地制备微球凹阵列是国内外学者

* E-mail: xfliu@jiangnan.edu.cn

Received November 5, 2012; published December 25, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21071065), the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, State Education Ministry, and Qinlan Project of Jiangsu Province.

项目受国家自然科学基金(No. 21071065)、教育部留学回国人员科研启动基金和江苏省高校“青蓝工程”资助。

们普遍关注的内容, 其中模板法是最具有代表性的制备策略. 在金属薄膜表面形成紧密接触方式排布(CP)的微球阵列作为模板, 再用电化学等方法沉积 SERS 金属后, 移去模板微球便可得到金属球凹阵列^[7-16,18,19]; 通过改变模板微球的大小和控制沉积金属薄膜的厚度可实现球凹结构的有效调控^[7-16,18]. 最近, 以多孔阳极氧化铝薄膜(PAA)为模板, 辅以电化学沉积可制备 Ag-球凹阵列^[17], 所得阵列中 PAA 模板可不用特别去除. 但是, 现有制备技术所得球凹阵列或者面积偏小、或者制备时间周期较长, 难以实现球凹阵列的大规模制备. 此外, 以 CP 微球阵列为模板时, 往往需要将微球阵列严格控制成单层阵列^[12], 否则将在模板微球层与层之间的紧密接触处留下孔洞缺陷^[12,15], 导致 SERS 性能降低. Jiang^[21]以内嵌、非紧密接触方式(NCP)排布的 SiO₂ 微球阵列-聚合物复合薄膜为模板, 用反应性离子刻蚀(RIE)先行刻蚀表层聚合物后, 再用 HF 刻蚀去除 SiO₂ 微球, 四步便可得到 NCP 型聚合物球凹阵列. 可见, 若是以 NCP 微球阵列-聚合物复合薄膜为模板, 不仅有望彻底避免 CP 微球模板法所带来的多余孔洞缺陷, 而且制备方法简洁, 从而有望实现球凹型阵列 SERS 基底的大规模制备. 但是, 一直未有内嵌 NCP 微球-聚合物模板所得球凹阵列用作 SERS 基底性能的报道.

有鉴于此, 我们以 NCP SiO₂ 微球阵列-聚合物复合薄膜为模板, 经过一步湿化学 HF 刻蚀去除模板表层 SiO₂ 微球便可得到面积高达 182 cm²/片、呈高度周期性 NCP 排布的聚合物球凹阵列; 再经一步金属物理覆镀便可得到大面积的球凹阵列型 SERS 基底(图式 1). 与文献方法^[7-16,21]相比, 除了显著的 SERS 增强能力、优良的重现性之外, 还有制备过程简单(三步即可完成)、效率高速度快(耗时不到 10 min)、所得基底面积大(面积高达 182 cm²/片)等优点.

2 结果与讨论

2.1 球凹阵列的制备及其结构特征

利用旋转涂胶技术可以便捷地实现纳米微球在光滑的平表面上快速组装(不超过 10 min), 在直径为 6 英寸(15.24 cm)的硅片上, 单分散 SiO₂ 微球(直径 400 nm)在聚合单体 SR454HP 液态介质中剪切组装后, SiO₂ 微球之间以 NCP 方式排布^[21-23]; 经 UV 辐照促使单体原位聚合固化后, SiO₂ 微球 NCP 阵列被固定并内嵌在聚合物内, 形成 NCP SiO₂ 阵列-聚合物混合薄膜(图 1A); 从 45°倾斜角度观察(图 1B), 形貌和尺寸均匀的球状凸起结构在薄膜表面形成有规律的阵列型结构化表面, 球凸与球凸之间仍然以 NCP 方式排布; 球凸直径约 360 nm, 每个球凸周围有规律地均匀排布 6 个球凸, 球凸与球凸之间几乎以等距离(球心距 564±15 nm)排布, 呈规则的等边六边形周期性阵列.

图式 1 球凹阵列型基底的制备过程示意图

Scheme 1 Illustration of voids array fabricating

图 1 球凸阵列(A)俯视图和(B)45°斜视的 FE-SEM 图

Figure 1 FE-SEM images of spherical protrusions array (A) top-view and (B) 45° tilt-view

图 1 中球凸表面通常覆盖有约 80 nm 的聚合物层^[23], Jiang^[21]采用 RIE 刻蚀除去球凸表面聚合物层后, 再用 HF 水溶液蚀除模板 SiO₂ 微球; 我们发现, 在 UV 辐照引发单体原位聚合时, 将 UV 辐照时间延长至 5 min 左右, 再采用低浓度(0.25 mol·L⁻¹)的 HF 水溶液淋洗 30 s 便可直接刻蚀除去图 1 中模板阵列表层的 SiO₂ 微球, 从而省去 RIE 刻蚀步骤、使球凹阵列制备过程更加简单易行.

其可能的原因是: UV 辐照可以有效引发单体聚合, 但是辐照过度可能导致表层聚合物发生光降解反应, 尤其是 SiO_2 微球表面对 UV 光具有反射作用, 使得 SiO_2 微球表面的聚合物层光降解作用更加明显, 不需要事先经过 RIE 刻蚀处理, HF 也可以有效地刻蚀图 1 中模板阵列表层的 SiO_2 微球, 刻蚀过程中产生的 SiF_4 气体可有效地冲刷掉聚合物光降解残留物, 得到如图 2 所示的 NCP 球凹阵列. 所得球凹阵列脱胎于模板球凸阵列, 球凹的排布规律未变, 球凹间距未变(球心距 564 ± 15 nm), 呈规则的等边六边形周期性 NCP 阵列排布. 在自然光照下, 球凹型阵列表面可以清晰地观察到 6 臂星状 Bragg 衍射^[24] (图 2A), 臂与臂之间的夹角约为 60° .

图 2 球凹阵列的实物数码照片(A, 直径 6 英寸)及其低倍(B)和高倍(C)放大的 FE-SEM 图

Figure 2 Digital photo of wafer-sized (6 inch) nanovoids array (A), FE-SEM images of nanovoids array with low (B) and high (C) magnification

在球凹阵列表面先覆镀 Cr (粘合层, 10 nm)、再覆镀 Au (25 nm), 用 FE-SEM 从 85° 倾斜角观察. 在 NCP SiO_2 微球-聚合物复合薄膜中, SiO_2 微球阵列大约呈 7 层排布 (图 3A), HF 处理后处于表面的 SiO_2 微球全部蚀除. 与 CP 微球阵列为模板所得球凹阵列^[12,15,19]不同的是, 图 3 中球凹内金属镀层呈全封闭球面结构, 彻底避免了 CP 微球阵列中微球间紧密接触遗留的孔洞缺陷^[12]. 此外, SiO_2 微球-聚合物复合薄膜的厚度也可以通过控制旋涂的转速和旋涂时间进行调节, 比如: 6000 转/min (2 min) 是 7 层 (图 3A), 7000 转/min (2 min) 是 3 层^[23], 而 8000 转/min (6 min) 是 1 层^[22]. 图 3B 中球凹开口半径 r 约 130 nm, 球凹深度 h 约 185 nm, 球凹的容积约 4.72 阿升 (Attoliter, 1 Attoliter = 10^{-18} L), 球凹的排布密度约为 4.9×10^8 球凹/ cm^2 , 球凹的几何尺寸和排布密度等参数可

以通过改变 SiO_2 微球的直径、金属镀层厚度等措施进行调控^[8~11,16,21]; 图 3 中球凹阵列的排布密度 (4.9×10^8 球凹/ cm^2) 比文献结果 (6.0×10^8 球凹/ cm^2)^[21] 略小的原因是因为本文所用 SiO_2 微球的直径 (400 nm) 比文献 (320 nm) 的略大.

图 3 球凹阵列表面镀金后的低倍(A)和高倍(B)FE-SEM 图(85° 斜视)
Figure 3 FE-SEM images of the Au-coated nanovoids array (85° tilt-view) with low (A) and high (B) magnification

2.2 球凹阵列的 SERS 性能

由于化学性质相对稳定而且其表面等离子共振效应明显, Au 是制备 SERS 基底材料中最为常用的一种. 图 4 为苯硫酚(BT)分别吸附在球凹阵列表面和纯 BT 的 SERS 光谱, 光谱基线采用 Raman 光谱仪自带程序校正. 其中, 419 和 695 cm^{-1} 是 C—S 键面内振动信号, 1000 cm^{-1} 为苯环键面内呼吸振动信号, 1023 cm^{-1} 为苯环面内振动和 C—H 振动信号, 1075 和 1575 cm^{-1} 处则为苯环面内振动信号^[15,23]. 显然, 球凹阵列对 BT 分子的 Raman 信号有显著的 SERS 增强效应. 以纯 BT 液体的 Raman 信号为基准, 采用文献方法^[11,15,23] 计算球凹阵列对 BT 各波数处 Raman 信号的 SERS 增强因子(EF), 用以表征球凹阵列 SERS 信号的增强能力; 在硅片面积 (182 cm^2) 范围内, 任取 40 个测量点所得 EF 的 RSD 衡量球凹阵列 SERS 性能的重现性, 计算结果列于表 1.

由表 1 数据可知, 球凹阵列对 BT 的各主要 Raman 信号均具有显著的增强能力, 其 EF 数值高达 $10^8 \sim 10^9$ 量级, 比具有等同排布规律的球凸型阵列^[23] 高 1~2 个数量级, 其可能的原因是: 除了球凹内表面的局域等离子体共振(粗糙表面所共有)之外, 在球凹边缘(球凹与平表面接触的环形边缘)处还有独特的轮环增殖等离子体

图4 BT吸附在球凹阵列表面和参照样品(纯BT)的SERS光谱
Figure 4 SERS spectra of BT adsorbed on the surface of nanovoids array and the controlling sample (pure BT)

表1 SERS增强因子(EF)及其相对标准偏差(RSD)

Table 1 SERS enhancement factor (EF) and its relative standard deviation (RSD)

Raman shift/cm ⁻¹	EF/10 ⁸	RSD/%
419	20.08 ± 1.32	6.6
695	4.80 ± 0.26	5.5
1000	1.73 ± 0.11	6.2
1023	8.21 ± 0.71	8.6
1075	37.99 ± 2.81	7.4
1575	23.96 ± 1.72	7.2

共振^[7]; 除此之外, 内陷的球凹结构对平表面具有微区分隔作用, 使得球凹阵列对表面等离子体共振具有额外的动力^[12], 最终使球凹阵列具有强烈的SERS效应^[7-18]. 图5是直径6英寸球凹阵列表面任意7个测量点所得反射光谱, 结果显示球凹阵列表面在590和800 nm附近出现明显的反射峰谷, 这是入射光与阵列表面的局域和离域等离子体互相干涉而吸收的结果; 其位于800 nm附近的峰谷与SERS测试时所用激发光波长785 nm彼此相近, 因此在激发光波长与反射峰谷位置相近的条件下, 球凹阵列表面将产生强烈的SERS增强效应^[7,10,14,15]. 与CP微球阵列模板所得Au-球凹^[12]相比, 本文所得球凹阵列的Raman信号强度(1075 cm⁻¹)明显更强, 除了球凹密度和激发光波长不同之外, 还可能与球凹内表面上是否存在明显的孔洞缺陷^[12]有关.

NCP微球阵列模板所得球凹阵列则可彻底地避免产生空洞缺陷. 至于在不同波数处BT的Raman信号被增强的幅度各不相同, 这可能与BT在Au表面的分子取向不同有关^[25]. 此外, 表1所示NCP球凹阵列EF的RSD数值在5.5%~8.6%范围, 与文献^[13,15-17]报道的重现性结果相当, 表明在182 cm²范围内, 本文所得大面积NCP球凹阵列具有良好的SERS重现性.

图5 镀金后球凹阵列表面任意7个测量点的垂直入射反射光谱
Figure 5 Normal incidence reflection spectra obtained at seven locations on the metallic surface of nanovoids array

3 结论

以内嵌在聚合物内、呈周期性非紧密接触方式排布的SiO₂微球阵列-聚合物复合薄膜为模板, 采用HF选择性地蚀除复合薄膜表层SiO₂微球后, 便可便捷地得到单片面积达182 cm²、呈等边六边形周期性排布的纳米微球凹阵列, 每个微球凹的容积约为4.72阿升, 球凹排布密度约为4.9 × 10⁸ 球凹/cm²; 镀金后的球凹阵列可用作SERS活性基底, 以苯硫酚为探针的SERS结果表明, 球凹阵列的Raman信号增强因子(EF)高达10⁸~10⁹量级, 在182 cm²范围内EF的RSD值在5.5%~8.6%范围内.

4 实验部分

以SiO₂微球(直径400 nm)和乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(SR454HP)配成体积比为1:4的固-液混合物为前驱体, 以Darocur 1173作为光引发试剂; 单晶硅圆片(直径6英寸, 约15.24 cm)经丙酮和乙醇洗涤后N₂气流吹干, 再用3-丙烯酰氧基丙基三氯硅烷进行表面改性, 将前驱体溶液在硅片表面旋涂, 旋涂程序为: 300 r/min (20 s), 800 r/min (20 s), 1500 r/min (60 s), 3000 r/min (60 s)和6000 r/min (120 s). 用UV光辐照约5 min使SR454HP原位快速聚合固化后, 用浓度为0.25 mol·L⁻¹的HF水溶液淋洗30 s即得到球凹阵列. 采用电子束蒸发镀金技术在所得球凹阵列表面分别覆镀Cr (10 nm, 粘合层)和Au (25 nm, SERS金属层), 得到SERS基底. 将基底在BT-乙醇溶液(BT浓度为5.0 × 10⁻³ mol·L⁻¹, 新鲜配制)中浸泡5 h, 再用新鲜乙醇彻底淋洗掉未吸附之BT, N₂气流吹干; SERS光谱测试条件为: 激光波长785 nm, 辐照时间10 s, 累积次数1次, 50倍物镜, 激光功率为0.5 mW. 用FE-SEM观察纳米球凹阵列的结构特征, 用光纤光谱仪测量球凹阵列的反射光谱.

References

- [1] Jones, M. R.; Osberg, K. D.; Macfarlane, R. J.; Langille, M. R.; Mirkin, C. A. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3736.
- [2] Li, J. F.; Huang, Y. F.; Ding, Y.; Yang, Z. L.; Li, S. B.; Zhou, X. S.; Fan, F. R.; Zhang, W.; Zhou, Z. Y.; Wu, D. Y.; Ren, B.; Wang, Z. L.; Tian, Z. Q. *Nature* **2010**, *464*, 392.
- [3] Zhang, C. P.; Guo, Q. H.; Xu, M. M.; Yuan, Y. X.; Yao, J. L.; Gu, R. A. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1327. (张彩萍, 郭清华, 徐敏敏, 袁亚仙, 姚建林, 顾仁敖, 化学学报, **2012**, *70*, 1327.)
- [4] Fan, J. F.; Zhao, C. X.; Fan, L. Z. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 229. (范建凤, 赵晨醒, 范楼珍, 化学学报, **2012**, *70*, 229.)
- [5] Lu, J. J.; Guo, H. Y.; Wang, W. Y.; Pan, J. G.; Hu, J. W. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 65. (卢建军, 郭红燕, 王维钰, 潘建高, 胡家文, 化学学报, **2012**, *70*, 65.)
- [6] Bian, J.-C.; Chen, Z.-D.; Li, Z.; Yang, F.; He, H.-Y.; Wang, J.; Tan, J. Z. Y.; Zeng, J.-L.; Peng, R.-Q.; Zhang, X.-W.; Han, G.-R. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 6632.
- [7] Tognalli, N. G.; Fainstein, A.; Calvo, E. J.; Abdelsalam, M.; Bartlett, P. N. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 3414.
- [8] Cole, R. M.; Baumberg, J. J.; Garcia de Abajo, F. J.; Mahajan, S.; Abdelsalam, M.; Bartlett, P. N. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2094.
- [9] Mahajan, S.; Cole, R. M.; Soares, B. F.; Pelfrey, S. H.; Russell, A. E.; Baumberg, J. J.; Bartlett, P. N. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 9284.
- [10] Cui, L.; Mahajan, S.; Cole, R. M.; Soares, B.; Bartlett, P. N.; Baumberg, J. J.; Hayward, I. P.; Ren, B.; Russell, A. E.; Tian, Z. Q. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 1023.
- [11] Mahajan, S.; Abdelsalam, M.; Suguwara, Y.; Cintra, S.; Russell, A.; Baumberg, J.; Bartlett, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 104.
- [12] Johnson, R. P.; Mahajan, S.; Abdelsalam, M. E.; Cole, R. M.; Baumberg, J. J.; Russell, A. E.; Bartlett, P. N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 16661.
- [13] Baumberg, J. J.; Kelf, T. A.; Sugawara, Y.; Cintra, S.; Abdelsalam, M. E.; Bartlett, P. N.; Russell, A. E. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2262.
- [14] Lal, N. N.; Soares, B. F.; Sinha, J. K.; Huang, F.; Mahajan, S.; Bartlett, P. N.; Greenham, N. C.; Baumberg, J. J. *Opt. Express* **2011**, *19*, 11256.
- [15] Cintra, S.; Abdelsalam, M. E.; Bartlett, P. N.; Baumberg, J. J.; Kelf, T. A.; Sugawara, Y.; Russell, A. E. *Faraday Discuss.* **2006**, *132*, 191.
- [16] Abdelsalam, M. E.; Mahajan, S.; Bartlett, P. N.; Baumberg, J. J.; Russell, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7399.
- [17] Lang, X.; Qiu, T.; Yin, Y.; Kong, F.; Si, L.; Hao, Q.; Chu, P. K. *Langmuir* **2012**, *28*, 8799.
- [18] Bartlett, P. N.; Birkin, P. R.; Ghanem, M. A. *Chem. Commun.* **2000**, 1671.
- [19] Jang, S. G.; Choi, D.-G.; Heo, C.-J.; Lee, S. Y.; Yang, S.-M. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4862.
- [20] Chen, L.; Liu, F.-X.; Zhan, P.; Pan, J.; Wang, Z.-L. *Chin. Phys. Lett.* **2011**, *28*, 057801.
- [21] Jiang, P. *Chem. Commun.* **2005**, 1699.
- [22] Liu, X. F.; Sun, C.-H.; Jiang, P. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1768.
- [23] Liu, X. F.; Sun, C. H.; Linn, N. C.; Jiang, B.; Jiang, P. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14804.
- [24] Jiang, P.; McFarland, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13778.
- [25] Moskovits, M.; Suh, J. S. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*(22), 6327.

(Cheng, B.; Fan, Y.)