

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20520110153702

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

基于紫外全息光刻技术的周期性表面等  
离激元结构的制备、性质和应用研究

Fabrication, properties and applications of the periodic  
plasmonic structures based on holographic  
lithography technique

刘博文

指导教师姓名: 任 斌 教授

王朝晖 教授

专业名称: 分 析 化 学

论文提交日期: 2015 年 8 月

论文答辩日期: 2015 年 9 月

学位授予日期: 2015 年 12 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2015 年 8 月

**Fabrication, properties and applications of the periodic  
plasmonic structures based on holographic  
lithography technique**

A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy

By

Bo-Wen Liu

Supervised by

Prof. Bin Ren & Zhao-Hui Wang

Department of Chemistry

Xiamen University

Aug, 2015

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（任斌教授）课题（组）的研究成果，获得（任斌教授）课题（组）经费或实验室的资助，在（任斌教授）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：



2015年8月8日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

刘博文

2015年8月8日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

<b>目 录</b>	
<b>摘 要</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>III</b>
<b>第一章 绪论</b> .....	<b>1</b>
<b>§ 1.1 表面等离子激元</b> .....	<b>1</b>
§1.1.1 表面等离子激元共振的简介 .....	1
§1.1.2 表面等离子激元共振的调控 .....	6
§1.1.3 表面等离子激元结构的制备 .....	12
<b>§ 1.2 表面增强拉曼光谱技术 (SERS)</b> .....	<b>13</b>
§1.2.1 拉曼光谱和表面增强拉曼光谱 .....	13
§1.2.2 SERS 基底的灵敏度 .....	15
§1.2.3 SERS 基底的均匀性 .....	18
§1.2.4 兼备高灵敏度和高均匀性的 SERS 基底 .....	20
<b>§ 1.3 表面等离子激元传感器</b> .....	<b>23</b>
§1.3.1 SPR 传感器基本概念 .....	23
§1.3.2 SPR 传感器的种类 .....	25
§1.3.3 SPR 传感器的应用范围 .....	27
§1.3.4 SPR 传感器面临的挑战 .....	28
<b>§ 1.4 本论文的研究目的和内容</b> .....	<b>28</b>
<b>参考文献</b> .....	<b>32</b>
<b>第二章 实验</b> .....	<b>43</b>
§ 2.1 光刻及其相关工艺 .....	43
§ 2.2 角分辨光谱系统 .....	45
§ 2.3 拉曼仪器 .....	49
§ 2.4 材料试剂 .....	50
<b>第三章 紫外全息光刻系统的建立及周期性结构的制备</b> .....	<b>53</b>
§ 3.1 引言.....	53

§ 3.1.1 激光的干涉的基本理论 .....	53
§ 3.1.2 全息光刻 .....	56
§ 小结 3.1 .....	63
<b>§ 3.2 紫外全息光刻系统的建立 .....</b>	<b>64</b>
§ 3.2.1 光栅制备光路 .....	64
§ 3.2.2 全息光学元件 (HOE) 的设计、制备 .....	67
§ 3.2.3 周期性结构制备的光路 .....	71
§ 小结 3.2 .....	72
<b>§ 3.3 紫外全息光刻工艺探究 .....</b>	<b>72</b>
§ 3.3.1 正型光刻胶工艺 .....	73
§ 3.3.2 负型光刻胶工艺 .....	76
§ 小结 3.3 .....	78
<b>§ 3.4 基于紫外全息光刻系统的周期性结构的制备结果 .....</b>	<b>79</b>
§ 3.4.1 光栅结构 .....	79
§ 3.4.2 六角排布纳米碗阵列 .....	81
§ 3.4.3 六角排布纳米柱阵列 .....	83
§ 3.4.4 正交排布纳米孔阵列 .....	85
§ 3.4.5 正交排布纳米凸起阵列 .....	86
§ 小结 3.4 .....	87
<b>§ 3.5 紫外全息光刻系统与其它加工技术的结合 .....</b>	<b>88</b>
§ 3.5.1 紫外全息光刻系统与 ICP 工艺的结合 .....	88
§ 3.5.2 紫外全息光刻系统与 Lift-off 工艺的结合 .....	90
§ 小结 3.5 .....	93
<b>§ 本章总结 .....</b>	<b>93</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>94</b>
<b>第四章 周期性表面等离激元结构的光学性质的研究.....</b>	<b>97</b>
<b>§ 4.1 引言.....</b>	<b>97</b>
§ 4.1.1 周期性结构上 LSPR 和 SPP 的耦合 .....	98
§ 4.1.2 周期性结构上 LSPR 和 Wood's anomaly 的耦合 .....	100



§ 4.1.3 周期性结构上的其他耦合模式 .....	103
<b>§ 4.2 光学性质的研究方法的建立 .....</b>	<b>103</b>
§ 4.2.1 光学性质检测模型的建立 .....	103
§ 4.2.2 角分辨光谱检测 .....	105
§ 4.2.3 垂直模式光谱检测 .....	106
<b>§ 4.3 金的六角纳米柱阵列的光学性质的研究 .....</b>	<b>107</b>
§ 4.3.1 实验结果 .....	107
§ 4.3.2 理论模拟 .....	110
<b>§ 4.4 六角密堆积阵列 (Au/Ag-HCPP) 的光学性质 .....</b>	<b>115</b>
§ 4.4.1 Au-HCPP-650 阵列的光学性质 .....	116
§ 4.4.2 Ag-HCPP-650 阵列的光学性质 .....	121
§ 4.4.3 结构参数对 HCPP 表面等离激元阵列的光学性质 .....	122
<b>§ 4.5 六角纳米“碗”阵列的光学性质 .....</b>	<b>128</b>
<b>§ 本章小结 .....</b>	<b>130</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>131</b>
<b>第五章 基于周期性表面等离激元结构的 SERS 性能的研究.....</b>	<b>135</b>
<b>§ 5.1 引言.....</b>	<b>135</b>
§ 5.1.1 基于全息光刻方法制备的 SERS 基底.....	136
§ 5.1.2 周期性表面等离激元结构上的表面等离激元杂化理论 .....	138
§ 5.1.3 基于空腔 (cavity) 结构的 SERS 基底 .....	141
<b>§ 5.2 基于六角纳米柱阵列的 SERS 基底 .....</b>	<b>146</b>
§ 5.2.1 高 SERS 灵敏度: 结构参数的优化对的影响.....	147
§ 5.2.2 高 SERS 灵敏度: 增强来源分析.....	155
§ 5.2.3 SERS 均匀性的研究 .....	158
<b>§ 5.3 基于纳米碗阵列的 SERS 基底 .....</b>	<b>161</b>
<b>§ 本章小结 .....</b>	<b>164</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>166</b>
<b>第六章 周期性表面等离激元结构作为 SPR 传感基底的研究 .....</b>	<b>169</b>

<b>§ 6.1 引言</b> .....	<b>169</b>
§ 6.1.1 SPR sensor 简介 .....	169
§ 6.1.2 SPR sensor 性能的评估方法 .....	170
§ 6.1.3 基于光栅耦合的 SPR sensor .....	171
§ 6.1.4 SPR sensor 的应用 .....	177
<b>§ 6.2 折射率传感实验的标准检测模式的建立</b> .....	<b>179</b>
<b>§ 6.3 HCPP 阵列的溶液体相折射率传感性能</b> .....	<b>182</b>
§ 6.3.1 Au-HCPP-650 阵列体相折射率传感性能的研究 .....	183
§ 6.3.2 Ag-HCPP-650 阵列体相折射率传感性能的研究 .....	194
§ 6.3.3 HCPP-550 阵列的周期与传感性能的相关性 .....	199
§ 6.3.4 HCPP-450 阵列的周期与传感性能的相关性 .....	207
§ 6.3.5 HCPP-650 阵列的结构参数优化与传感性能 .....	211
<b>§ 6.4 Au-HCPP 阵列的生物传感性能的研究</b> .....	<b>215</b>
§ 6.4.1 SPR 生物传感体系的选择 .....	216
§ 6.4.2 Au-HCPP-650 阵列对抗体-抗原结合的检测.....	218
<b>§ 本章小结</b> .....	<b>219</b>
<b>参考文献</b> .....	<b>221</b>
<b>展 望</b> .....	<b>225</b>
<b>在学期间发表论文</b> .....	<b>227</b>
<b>致 谢</b> .....	<b>229</b>

<b>Abstract.....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract in English .....</b>	<b>III</b>
<b>Chapter 1 Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>§ 1.1 Plasmonics .....</b>	<b>1</b>
§ 1.1.1 A brife introduction of plasmonics .....	1
§ 1.1.2 Tuning of plasmonics.....	6
§ 1.1.3 Fabrication of plasmonic structures .....	12
<b>§ 1.2 Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS).....</b>	<b>13</b>
§ 1.2.1 Raman and SERS .....	13
§ 1.2.2 The sensitivity of SERS substrate.....	15
§ 1.2.3 The uniformity of SERS substrate .....	18
§ 1.2.4 The SERS substrate with both highly sensitivity and uniformity.....	20
<b>§ 1.3 SPR sensor .....</b>	<b>23</b>
§ 1.3.1 The basic concept of SPR sensor .....	23
§ 1.3.2 The classification of SPR sensor .....	25
§ 1.3.3 The application of SPR sensor.....	27
§ 1.3.4 The challenges of SPR sensor.....	28
<b>§ 1.4 Research objective and contents of this thesis.....</b>	<b>28</b>
<b>Reference .....</b>	<b>32</b>
<b>Chpeter 2 Experimental .....</b>	<b>43</b>
§ 2.1 Lithography and related technologies.....	43
§ 2.2 Angle-resolved spectral system .....	45
§ 2.3 Raman instruments.....	49
§ 2.4 Materials and reagents .....	50
<b>Chpeter 3 Setting up of UV holographic lithography and fabrication of periodic structures.....</b>	<b>53</b>
<b>§ 3.1 Introduction.....</b>	<b>53</b>
§ 3.1.1 A brife introduction of plasmonics .....	53
§ 3.1.2 Tuning of plasmonics.....	56

§ brief summary of 3.1 .....	63
<b>§ 3.2 Setting up of UV holographic lithography (UV-HL) .....</b>	<b>64</b>
§ 3.2.1 The optical path of grating fabrication .....	64
§ 3.2.2 The design and fabrication of holographic optical element (HOE).....	67
§ 3.2.3 The optical path of fabrication of periodic structures .....	71
§ brief summary of 3.2.....	72
<b>§ 3.3 The research about UV-HL technologies.....</b>	<b>72</b>
§ 3.3.1 The technology of positive photoresist .....	73
§ 3.3.2 The technology of negative photoresist .....	76
§ brief summary of 3.3 .....	78
<b>§ 3.4 The fabrication of periodic structures based on UV-HL system.....</b>	<b>79</b>
§ 3.4.1 The gratings .....	79
§ 3.4.2 The hexangular arranged nano-bowl arrays.....	81
§ 3.4.3 The hexangular arranged nano-pillar arrays .....	83
§ 3.4.4 The orthogonal arranged nano-hole arrays .....	85
§ 3.4.5 The orthogonal arranged nano-disk arrays .....	86
§ brief summary of 3.4.....	87
<b>§ 3.5 The combination of UV-HL and other technologies.....</b>	<b>88</b>
§ 3.5.1 The combination of UV-HL and ICP technology.....	88
§ 3.5.2 The combination of UV-HL and Lift-off technology .....	90
§ brief summary of 3.5 .....	93
<b>§ Summary .....</b>	<b>93</b>
<b>References .....</b>	<b>94</b>
<b>Chpeter 4 The optical properties of periodic plasmonic structures ..</b>	<b>97</b>
<b>§ 4.1 Introduction.....</b>	<b>97</b>
§ 4.1.1 The coupling between LSPR and SPP on periodic structures .....	98
§ 4.1.2 The coupling between LSPR and Wood's anomoly on periodic structures .....	100
§ 4.1.3 Other coupling on periodic structures.....	103
<b>§ 4.2 The research methods for optical properties.....</b>	<b>103</b>
§ 4.2.1 The basic detection parameters of optical properties.....	103
§ 4.2.2 The detection of angle-resolved spectrum .....	105
§ 4.2.3 The reflective spectrum of normal mode .....	106

<b>§ 4.3 The optical properties of hexangular arranged nano-pillar arrays .....</b>	<b>107</b>
§ 4.3.1 Experimental .....	107
§ 4.3.2 Simulation .....	110
<b>§ 4.4 The optical properties of hexangular closed packed nano-pillar (Au/Ag-HCPP) arrays .....</b>	<b>115</b>
§ 4.4.1 The optical properties of Au-HCPP-650 .....	116
§ 4.4.2 The optical properties of Ag-HCPP-650 .....	121
§ 4.4.3 The correlation between optical properties and structural parameters of HCPP array .....	122
<b>§ 4.5 The optical properties of hexangular nano-bowl arrays .....</b>	<b>128</b>
<b>§ Summay .....</b>	<b>130</b>
<b>References .....</b>	<b>131</b>
<b>Chpeter 5 The SERS substrates based on periodic plasmonic structures .....</b>	<b>135</b>
<b>§ 5.1 Introduction.....</b>	<b>135</b>
§ 5.1.1 The SERS substrate based on HL method .....	136
§ 5.1.2 The theory of plasmon hybridization .....	138
§ 5.1.3 The SERS substrate based on cavity.....	141
<b>§ 5.2 The SERS substrate based on hexangular arranged nano-pillar arrays .....</b>	<b>146</b>
§ 5.2.1 Higher sensitivity: optimize of structural parameters .....	147
§ 5.2.2 The source of higher sensitivity .....	155
§ 5.2.3 The uniformity of SERS subsrtate .....	158
<b>§ 5.3 The SERS substrate based on hexangular arranged nano-bowl arrays</b>	<b>161</b>
<b>§ Summay .....</b>	<b>164</b>
<b>References .....</b>	<b>166</b>
<b>Chpeter 6 The SPR sensor substrates based on periodic plasmonic structures .....</b>	<b>169</b>
<b>§ 6.1 Introduction.....</b>	<b>169</b>
§ 6.1.1 A introduction about SPR sensor .....	169
§ 6.1.2 The evaluation of SPR sensor .....	170
§ 6.1.3 The SPR sensor based on grating coupling .....	171

§ 6.1.4 The application of SPR sensor .....	177
<b>§ 6.2 The standard detection method of the bulk sensing .....</b>	<b>179</b>
<b>§ 6.3 The performance of HCPP array on bulk sensing.....</b>	<b>182</b>
§ 6.3.1 The performance of Au-HCPP-650 .....	183
§ 6.3.2 The performance of Ag-HCPP-650 .....	194
§ 6.3.3 The performance of HCPP-550 .....	199
§ 6.3.4 The performance of HCPP-450 .....	207
§ 6.3.5 The optimize parameters of HCPP array for highest FOM value.....	211
<b>§ 6.4 Biosensing on Au-HCPP array .....</b>	<b>215</b>
§ 6.4.1 The biosensing system .....	216
§ 6.4.2 The detection of PAS & anti-PSA on Au-HCPP-650.....	218
<b>§ Summay .....</b>	<b>219</b>
<b>References.....</b>	<b>221</b>
<b>Outlook.....</b>	<b>225</b>
<b>Publication.....</b>	<b>227</b>
<b>Acknowledgement.....</b>	<b>229</b>

## 摘要

表面等离激元结构与入射光波发生相互作用，即发生表面等离激元共振（surface plasmon resonance, SPR）作用时，伴随着局域电磁场的增强和对光在低于衍射极限尺度上的束缚。因此被广泛的用于表面增强光谱、生物化学传感、太阳能光伏器件、光催化等领域。其中表面增强的拉曼光谱（surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS）和生物化学传感器（bio-chemical sensor）是 SPR 现象的两个最主要的应用途径。由于表面等离激元共振现象具有极强的结构相关性，所以根据不同的应用途径来设计最优化的表面等离激元结构已经成为了一个重要的研究方向。这其中三个核心问题：一是明确 SPR 的性质和相应的应用途径之间的关系；二是实现表面等离激元结构的新貌、材料对 SPR 性质的调控；三是发展合适地表面等离激元结构的制备方法。

在 SERS 技术发展的这 40 年来，增强因子达到了十余个数量级，所具有的单分子检测水平甚至可与单分子荧光光谱技术相媲美，而且被广泛的用于化学、生物、食品安全等的检测。但是如何便捷地获得灵敏度和均匀性兼备的 SERS 基底，则是 SERS 技术所面临的挑战。同时，对于 SPR 传感器除了不断的追求高的分辨率（figure of merit, FOM）值以外，传感基底的发展方向则需要满足仪器小型化和便携式的要求。

本论文工作从方法学角度出发，建立了基于紫外全息光刻技术制备、可控调节周期性表面等离激元结构的新方法，实现了高效地调节 SPR 性质的平台，为不同的应用途径提供了宽广的选择范围。在此基础上，设计了分别适合于 SERS 和 SPR 传感这两个应用途径的周期性表面等离激元结构。主要的研究内容和结论如下：

### 1. 紫外全息光刻系统的搭建和周期性表面等离激元结构的可控制备

基于所搭建的紫外全息光刻系统和摸索而得的正、负两套光刻胶工艺，制备了光栅、六角排布的阵列和正交排布的阵列等十几种周期性结构。这些结构不但具有大面积均匀的特点，而且得益于特殊设计和制备的全息光学元件（holographic optical element, HOE），使得结构的制备可以一步完成，而且对于

结构周期的调控可以通过更换不同的 HOE 来方便的实现。再结合曝光剂量的调节, 进一步实现了对结构形貌的可控调节。

## 2. 可控调节 SPR 光学性质平台的建立

以表面等离激元杂化理论为背景, 以基于紫外全息光刻方法所制备的各种周期性表面等离激元结构为基础, 以自行搭建的角分辨光谱系统为表征手段, 充分的探究了 SPR 的性质和周期性表面等离激元结构的相关性。在相同周期却不同形貌的表面等离激元结构上, 实现了从宽的超辐射型 (superradiation) 的光谱线形到非对称的 Fano 型光谱线形, 再到超窄 (super-narrow) 光谱线形的可控调节。此外, 激发-收集角  $\theta$ 、激发光偏振、基底的结构取向等参数也可以对周期性表面等离激元结构的性质进行有效的调控。综上, 一个有效调节 SPR 性质的宽广的平台将为不同的应用途径提供明确的选择。

## 3. 基于“空腔-表面等离激元”共振的兼备灵敏度和均匀性的 SERS 基底

单纯拥有高灵敏度或是高均匀性的 SERS 基底已经不能满足当今 SERS 技术发展的要求。兼备高灵敏度和高均匀性的 SERS 基底本质上是得到均匀地电磁场增强结构。这里我们抛弃了传统上一味追求 5 nm 以下的间隙来获得“hotspots”的方法来获得强的电磁场。而是通过结构形貌和尺寸上的设计, 巧妙地引入空腔模式与表面等离激元模式的共振, 从而实现在“hot-volumes”内的高达  $10^7$  的电磁场增强。

## 4. 发展了拥有超窄半峰宽、超高 FOM 值的 SPR 传感基底

由于半峰宽越小, SPR 传感器所能分辨的待分析物的最小变化量越高, 从而能获得更高的 FOM 值。通过结构调控, 实现表面等离激元模式的模式的逐步分离, 得到了单以暗模式所对应的小于 3.5 nm 的半峰宽。在体相折射率传感的实验中, 获得了高达 133 的 FOM 值。在 PSA 和 anti-PSA 的抗原-抗体生物特异性检测实验中, 也实现了低至 0.2 ng/mL 的检测极限。最重要的是该表面等离激元结构的尺寸可以根据需要任意调节, 且不需要特殊的激发条件, 所以对于传感器的小型化和便携等要求提供了无限的可能。

**关键词:** 紫外全息光刻, 表面等离激元结构, SERS 基底, SPR 传感基底



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库