



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016724.6

[43] 公开日 2005 年 10 月 26 日

[11] 公开号 CN 1686651A

[22] 申请日 2005.4.18

[21] 申请号 200510016724.6

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 董绍俊 王建龙

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称 薄化表面等离子体共振金膜的方法

[57] 摘要

本发明属于表面等离子体共振金基膜制备技术领域。本发明的方法主要是将具有较大厚度的表面等离子体共振金基膜在含有合适氯离子浓度的溶液中,在一定电压范围内进行电化学扫描。在每次扫描后记录表面等离子体共振曲线,根据表面等离子体共振曲线与金基膜厚度间的对应关系来确定金基膜厚度,结果证明,当表面等离子体共振金基膜厚度不超过 95nm 时,这种方法能够将金基膜厚度可控的薄化到适合于表面等离子体共振分析 40-60nm 的厚度。得到的表面等离子体共振金基膜适用于一般的表面等离子体共振金膜分析。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种薄化表面等离子体共振金膜的方法，其特征在于，将制备好的表面等离子体共振金基膜组装到电化学表面等离子体共振分析仪上，在纯水中记录表面等离子体共振角度曲线，并计算出金基膜的厚度；选取 0.02—0.05M/L 的 KCl 溶液作为电解液，然后以 Ag/AgCl^+ 作为参比电极，铂丝作为对电极，在 0—1.5v 的电压范围内，以 0.04V/s 的扫速进行电化学扫描；每次扫描后，水洗；然后，在 0.1 M/L 的 H_2SO_4 溶液中，在 0—1.5V 的电压范围内，以 0.2V/S 扫速进行电化学扫描用以除掉金基膜表面吸附的金络合物；之后在水中表面等离子体共振扫描，纪录扫描曲线；重复执行前述的过程直到，获得厚度为 40—60nm 表面等离子体共振金基膜。

薄化表面等离子体共振金膜的方法

技术领域

本发明属于表面等离子体共振金膜的制备方法。

背景技术

表面等离子体共振(SPR)是入射光波与金属薄膜界面自由电子耦合产生的一种表面电荷电磁波,它对于两相固液界面性质的变化非常敏感,对在两相界面发生的生物分子反应有很好的监控能力。由于其本身所固有的优势,这项技术已经受到越来越多的关注并被广泛的用于生物分子相互作用的研究。这种优势具体表现在:(1):具有较高的灵敏性和较高的选择性,通常检测限可达到 10^{-7} — 10^{-9} mol/L。(2):无需任何标记,生物分子相互作用分析技术可适用于研究任何形式的相互作用,甚至无需样品纯化;(3):实时分析可以记录整个反应的发生过程,可以提供反应的动力学数据,这是其它技术无法比拟的。随着表面等离子体共振技术和电化学、毛细管电泳、质谱等技术的联用,表面等离子体共振技术的应用得到了进一步的拓展。

然而,这些技术的应用都需要一个合适厚度的表面等离子体共振金膜(45-60 nm),金膜太厚可能导致表面等离子体共振峰信号减小以及灵敏度的降低而无法使用。当前,大多的金膜都采用真空蒸镀或者离子溅射的方法制备。在真空蒸镀或者离子溅射的过程中,由于制备条件的不当或者人为的误差常会引起金膜的厚度太大,即使在完全相同的条件下,由于玻璃

片在器皿中分布位置的不同以及金属和基底之间的弱吸附力的影响，都会造成金膜厚度的差异。在进行表面等离子体共振实验时，当发现较厚的金膜时，一般都会直接扔掉，造成资源和财力的浪费。

发明内容

为解决现有技术存在的金基膜太厚无法用于表面等离子体共振分析的问题，本发明采用电化学的方法薄化这种较厚的表面等离子体共振金基膜，目的是提供一种薄化表面等离子体共振金基膜的方法。

本发明的目的是这样实现的，在 0—1.5V 的循环电压下，利用金在含有氯离子的溶液中的溶解行为将较厚的表面等离子体共振金膜进行可控性的溶解。KCl 溶液的浓度对于金膜的溶解非常重要，当氯离子浓度太大时，可能直接导致金膜被电化学击穿，而浓度太小时，电化学溶解的金太少金膜的厚度变化不明显因而达不到优化的目的。经过实验，我们给出电化学扫描过程中使用的 KCl 溶液的浓度一般为 0.02-0.05M/L，对金基膜厚度的要求为最大不超过 95nm，薄化后的金膜厚度可以控制在 40—60nm 的范围内。

薄化方法如下：

将真空蒸镀的具有较大厚度的金基膜装在表面等离子体共振实验装置上，首先在纯水扫描出一个表面等离子体共振基线峰（图 1 的 1），然后在表面等离子体共振反应池中加入 0.02—0.05M/L 的 KCl 水溶液，以 Ag/AgCl⁺ 作为参比电极，铂丝作为对电极，在 0—1.5v 的电压范围内，用 0.02V/s 扫描；在每次扫描后，用水清洗金基膜表面；然后在反应池中加入 0.1 M H₂SO₄，在 0—1.5V 的电压范围内扫描几次以除去吸附的氯离子以及金的络合物；

然后在纯水中进行表面等离子体共振扫描并纪录扫描曲线；将此过程循环执行，直到得到好的表面等离子体共振峰形（图 1 的 7）。同时，根据金基膜厚度与表面等离子体共振曲线对应关系，通过模拟计算可以得出金基膜厚度随着扫描次数的变化规律，这种办法可以薄化金基膜的厚度从 95nm 到 40—60nm，成为符合表面等离子体共振要求的金膜。这种方法特别适用于电化学和表面等离子体共振联用的装置。

附图说明：

图 1 为本发明实施例 1 经过不同次数薄化的金基膜在纯水中的表面等离子体共振曲线。其中 1、2、3、4、5、6、7 分别为金基膜厚度为 94.6, 86.4, 78.8, 72, 66.8, 60.8, 56nm 所对应的曲线。

具体实施方式如下：

实施例 1：薄化~95nm 的金基膜以制备优质的表面等离子体共振金膜：

(1) 将真空蒸镀制备的金基膜在 Paraha ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, 3: 1) 溶液中浸泡十分钟，取出，大量水洗，氮气吹干，然后将净化后的金基膜装在表面等离子体共振装置上，在纯水中进行表面等离子体共振基线扫描，在得到基线后（图 1 的 1），根据 Fresnel 方程计算出金基膜的起始厚度大约为 95nm（计算中所使用的各层的折射率为棱镜，1.61；水，1.3301。金膜电解质常数的实数部分为-0.1672，虚数部分为 3.4826。激光器发出的光波波长为 670nm）。在扫描完基线后，加入 1ml 0.04M/L 的 KCl 溶液到反应池作为电解液，以 Ag/AgCl^+ 作为参比电极，铂丝作为对电极，在 0—1.5v 的电压范围内，用 0.04V/s 的扫速扫描一次，然后用水清洗反应池，加入 0.1 M/L 的 H_2SO_4 溶液并以 H_2SO_4 溶液为电解液，在 0—1.5V 的电压范围内以 0.2V/s

的扫速扫描三次以除去金基膜表面杂质。 , 电化学扫描结束后, 用水清洗反应池, 然后在水中记录表面等离子体共振曲线。重复前述过程直到较好的表面等离子体共振峰形出现(图1的7), 从而获得所需的40—60nm金膜。根据所记录的表面等离子体共振角度曲线与金基膜厚度对应关系计算出每次电化学扫描后金基膜的厚度为: 94.6, 86.4, 78.8, 72, 66.8, 60.8, 56nm, 分别对应于图1中的曲线1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 对应于曲线7的金基膜的厚度已经符合表面等离子体共振金膜的要求。原子力显微镜和电化学法表征了薄化前后金基膜的性质, 两者都表明, 金基膜的性质没有发生明显的变化。

实例2: 薄化~70nm的金基膜制备表面等离子体共振金膜: 金基膜在Paraha溶液中清洗后, 金基膜被装在表面等离子体共振装置上。首先扫描出金基膜在纯水中的表面等离子体共振峰, 计算出金基膜的厚度为70nm, 然后在反应池中加入0.02M/L的KCl溶液, 在0—1.5V的电压范围内, 以0.04V/s的扫速扫描一次, 在扫描结束后, 同样在0.1 M/L的H₂SO₄溶液中电化学扫描三次, 然后在纯水中纪录表面等离子体共振峰。在这个实例中, 由于所用的金基膜厚度较薄, 进行四次电化学处理, 就可以从得到的表面等离子体共振峰形, 通过模拟计算得出金基膜的厚度从开始的70nm减小到最终的57nm, 成为合格的表面等离子体共振金膜。

为了进一步证实所制备的表面等离子体共振金膜的品质, 我们使用这种薄化方法制备的表面等离子体共振金膜进行了生物分子的吸附试验。即先将较厚的表面等离子体共振金基膜电化学薄化, 然后在反应池中加入10mM/L的的巯基丙酸, 组装10h, 水洗后在纯水中纪录表面等离子体共振

峰，然后加入 1mg/ml 的细胞色素 C，1 小时后，水洗并在纯水中记录表面等离子体共振峰，对比加入细胞色素 C 前后的表面等离子体共振角，可以看出表面等离子体共振角发生 0.2° 的角度变化，该值与文献报道的相当接近 (Chen et al., Langmuir 2002, 18, 7009-7015)。结果证实了此方法可作为一种通用的方法来薄化具有较大厚度的金基膜而获得合适厚度的表面等离子体共振金膜。

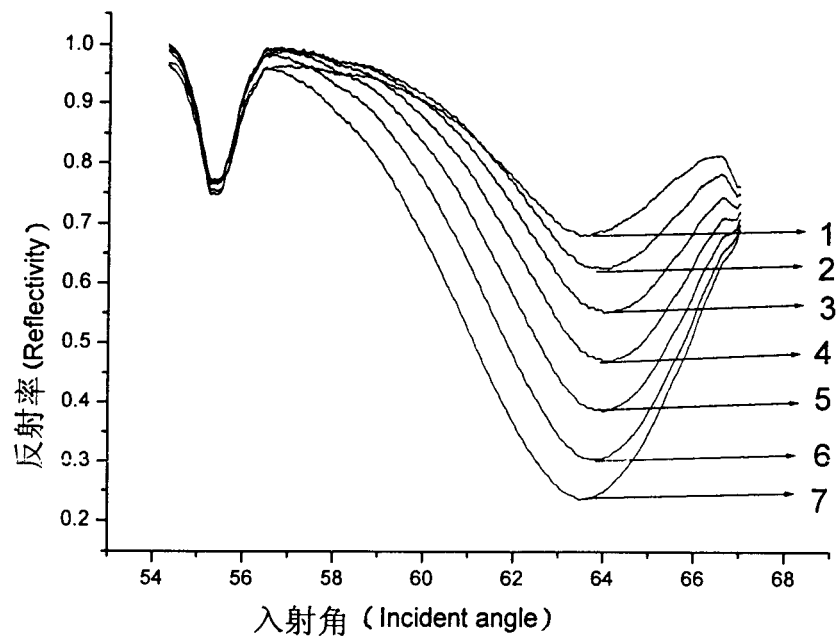


图 1