



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110087867 B

(45) 授权公告日 2021.07.09

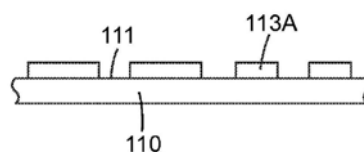
- (21) 申请号 201780078020.2
(22) 申请日 2017.12.12
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 110087867 A
(43) 申请公布日 2019.08.02
(30) 优先权数据
 62/436,072 2016.12.19 US
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2019.06.17
(86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/US2017/065735 2017.12.12
(87) PCT国际申请的公布数据
 W02018/118511 EN 2018.06.28
(73) 专利权人 3M创新有限公司
 地址 美国明尼苏达州
(72) 发明人 姜明灿 E·K·L·Y·哈吉梅
 D·L·埃尔莫雷
(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
 11256
 代理人 李勇 黄海波
(51) Int.Cl.
 B29C 71/00 (2006.01)
 B24D 11/00 (2006.01)
 C08J 7/06 (2006.01)
(56) 对比文件
 US 2014249526 A1, 2014.09.04
 CN 102883870 A, 2013.01.16
 CN 103328686 A, 2013.09.25
 CN 1177577 A, 1998.04.01
 CN 102421256 A, 2012.04.18
 JP S63280625 A, 1988.11.17
 US 2005221741 A1, 2005.10.06
 CN 103189164 A, 2013.07.03
 CN 101511543 A, 2009.08.19
 审查员 贡东海
 权利要求书2页 说明书30页 附图7页

(54) 发明名称

具有等离子体粒子表面涂层的柔性基底及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种制品,所述制品包括具有第一主表面的聚合物基底,所述第一主表面包含附接到其上的多个粒子,且所述粒子上具有等离子体材料。本文所述的制品可用于例如指示分析物的存在或甚至数量。



1. 一种用于鉴定分析物的存在的制品,所述制品包括具有第一主表面的聚合物基底,所述第一主表面包含衔接至其上的多个二维粒子,所述多个二维粒子具有集体外表面,以及位于所述集体外表面的至少一部分上的包含等离子体材料的层,其中对于按数量计至少50%的所述二维粒子,至少20%的相应二维粒子表面积由与所述聚合物基底的所述第一主表面形成5度至175度范围内的切角的点组成,

其中,当所述等离子体材料包含金时,所述等离子体材料具有至少25nm的平面等效厚度,并且当所述等离子体材料包括除金以外的材料时,所述等离子体材料具有至少10nm的平面等效厚度,以及

其中所述二维粒子是指具有长度、宽度和厚度的粒子,其中宽度不大于长度,其中宽度大于厚度,并且其中长度为厚度的至少两倍。

2. 根据权利要求1所述的制品,其中所述等离子体材料是在紫外波长范围、可见光波长范围、或红外波长范围内的至少一个波长的等离子体材料。

3. 根据权利要求1所述的制品,其中所述二维粒子包含介电材料。

4. 根据权利要求1所述的制品,所述制品还包括设置在所述多个二维粒子与所述等离子体材料之间的介电层。

5. 一种用于鉴定分析物的存在的制品,所述制品包括具有第一主表面的聚合物基底,所述第一主表面在所述聚合物基底的所述第一主表面上具有接合层以及衔接至所述接合层的多个二维粒子,所述二维粒子具有集体外表面,以及位于所述集体外表面的至少一部分上的包含等离子体材料的层,所述二维粒子各自具有外表面,其中对于按数量计至少50%的所述二维粒子,至少20%的相应二维粒子表面积由与所述聚合物基底的所述第一主表面形成5至175度范围内的切角的点组成,

其中,当所述等离子体材料包含金时,所述等离子体材料具有至少25nm的平面等效厚度,并且当所述等离子体材料包括除金以外的材料时,所述等离子体材料具有至少10nm的平面等效厚度,以及

其中所述二维粒子是指具有长度、宽度和厚度的粒子,其中宽度不大于长度,其中宽度大于厚度,并且其中长度为厚度的至少两倍。

6. 根据权利要求5所述的制品,其中所述等离子体材料是在紫外波长范围、可见光波长范围、或红外波长范围内的至少一个波长的等离子体材料。

7. 根据权利要求5所述的制品,所述制品还包括设置在所述多个二维粒子与所述等离子体材料之间的介电层。

8. 一种对二维粒子进行取向的方法,所述方法包括:

将多个二维粒子施加到聚合物基底的第一主表面,以在所述聚合物基底的所述第一主表面上提供涂层,所述涂层包含所述多个二维粒子,其中所述二维粒子各自独立地与所述聚合物基底的所述第一主表面形成锐角;

在尺寸上松弛所述经涂覆的聚合物基底,在松弛时,按数量计至少50%的所述二维粒子使所述锐角远离所述聚合物基底的所述第一主表面变化了至少大于5度,所述二维粒子具有集体外表面;以及

将包含等离子体材料的层沉积在所述集体外表面的至少一部分上,以及

其中,当所述等离子体材料包含金时,包含等离子体材料的沉积层具有至少25nm的平

面等效厚度,并且当所述等离子体材料包括除金以外的材料时,包含等离子体材料的沉积层具有至少10nm的平面等效厚度;

其中所述二维粒子是指具有长度、宽度和厚度的粒子,其中宽度不大于长度,其中宽度大于厚度,并且其中长度为厚度的至少两倍。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述经涂覆的聚合物基底具有原始长度,并且在至少一个维度上在尺寸上松弛所述原始长度的至少20%。

10. 一种使二维粒子卷曲的方法,所述方法包括:

将多个二维粒子施加到聚合物基底的主表面,以在所述聚合物基底的所述主表面上提供涂层,所述涂层包含所述多个二维粒子;

在尺寸上松弛所述经涂覆的聚合物基底,所述二维粒子各自具有外表面,在松弛时,对于由与所述聚合物基底的所述主表面形成切角的点组成的至少50%的相应二维粒子表面积,所述切角远离所述主表面变化至少大于5度,所述二维粒子具有集体外表面;以及

将包含等离子体材料的层沉积在所述集体外表面的至少一部分上,

其中,当所述等离子体材料包含金时,包含等离子体材料的沉积层具有至少25nm的平面等效厚度,并且当所述等离子体材料包括除金以外的材料时,包含等离子体材料的沉积层具有至少10nm的平面等效厚度;

其中所述二维粒子是指具有长度、宽度和厚度的粒子,其中宽度不大于长度,其中宽度大于厚度,并且其中长度为厚度的至少两倍。

11. 根据权利要求8至10中任一项所述的方法,其中所述经涂覆的聚合物基底具有原始长度,并且在至少一个维度上在尺寸上松弛所述原始长度的至少20%。

12. 一种用于鉴定分析物的存在的套件,所述套件包括:

权利要求1-7中任一项所述的制品;以及

使用所述制品来光谱鉴定分析物的存在的说明书。

13. 一种光谱鉴定所述分析物的存在的方法,所述方法包括:

将所关注的分析物吸附到权利要求1-7中任一项所述的制品;

用电磁辐射照射所述经吸附的分析物;

获得所述经照射、吸附的分析物的电磁散射光谱、电磁反射光谱、电磁发射光谱、或电磁吸收光谱中的至少一种;以及

解释所述光谱以鉴别所述经照射、吸附的分析物的相应电磁散射、电磁反射、电磁发射或电磁吸收特征。

具有等离子体粒子表面涂层的柔性基底及其制备方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2016年12月19日提交的美国临时专利申请62/436072的权益,该临时专利申请的公开内容全文以引用方式并入本文。

背景技术

[0003] 粒子组装体的配向或取向是通常比较受欢迎的构造,因为它们可赋予集体特性,并且配向或取向粒子组装体的许多实施方案是已知的。例如,Huang,M.H.等人在《科学》2001年第292卷第5523期第1897-1899页的《室温紫外纳米线纳米激光器》(“Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers,”Huang,M.H.et al.,Science,292, No.5523,pp.1897-1899(2001))中报道,自组织的<0001>取向氧化锌纳米线阵列表现出室温紫外激光发射效应。例如,Mizuno,K.等人在《美国国家科学院院刊》2009年第106卷第15期第6044-6047页的《来自竖直配向的单壁碳纳米管的黑体吸收体》(“A Black Body Absorber From Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes,”Mizuno,K.et al.,Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS),106(15),pp.6044-6047(2009))中报道了与黑体表现最相似的一丛竖直配向的单壁碳纳米管,几乎完全吸收在非常宽的光谱范围(0.2-200微米)内的光。例如,在“Adhesive Force of a Single Gecko Foot-Hair,”Autumn,K.et al.,Nature,405, pp.681-685(2000) (“单根壁虎脚毛的粘合力”,Autumn,K.等人,《自然》,第405卷,第681-685页,2000年)中报道了具有近五十万根角质毛或刚毛的壁虎脚,其中每根刚毛包含数百个终止于0.2-0.5微米刮刀形结构的突出部,其中刚毛的宏观取向和预加载使附着力比材料的摩擦测量结果增加了600倍。例如在美国专利No.8,685,124B2(David等人)中报道了带涂层磨料制品中的配向成型磨粒。

[0004] 制备配向或取向粒子组装体的方法也是本领域中已知的。例如在“A Black Body Absorber From Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes,”Mizuno,K.et al.,Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS),106(15),pp.6044-6047(2009) (“来自竖直配向的单壁碳纳米管的黑体吸收体”,Mizuno,K.等人,《美国科学院院报》(PNAS),第106卷第15期,第6044-6047页,2009年)中报道了在750℃下用乙烯作为碳源并用水作为催化剂增强剂和防腐剂,通过水辅助化学气相沉积(CVD)在硅基底上“超速成长(Super Growth)”而合成的竖直配向的单壁碳纳米管(丛)。例如,在“Surface Modification Studies of Edge-Oriented Molybdenum Sulfide Nanosheets,”Zhang,H.et al.,Langmuir,20,pp.6914-6920(2004) (“边缘取向的硫化钼纳米片的表面改性研究”,Zhang,H.等人,《朗缪尔》,第20卷,第6914-6920页,2004年)中报道了通过蒸发基于Mo(IV)-四(二乙氨基二硫代甲酸盐)的单源前体合成的边缘取向的MoS₂纳米片。然而,由于所涉及的高温处理条件(300℃或更高),这些方法限于热稳定的基底,并且涉及来自气体或蒸气源的粒子的直接生长。

[0005] 替代方法可包括预成形粒子的配向,并且可能不需要高温(300℃或更高)或涉及

粒子的直接生长。例如,在美国专利8,771,801B2 (Moren等人)中报道了一种将粒子施加到在其相对的两个主表面之一上具有底漆层的背衬上并通过静电力将该粒子附接至该底漆层的方法。例如,在“Elastomeric Thermal Interface Materials With High Through-Plane Thermal Conductivity From Carbon Fiber Fillers Vertically Aligned by Electrostatic Flocking,”Uetani,K.et al.,Advanced Materials,26,pp.5857-5862 (2014) (“来自通过静电植绒竖直配向的碳纤维填料的具有高贯通面热导率的弹性体热界面材料”,Uetani,K.等人,《先进材料》,第26卷,第5857-5862页,2014年)中报道了用于在平面基底上制造竖直配向的高密度碳纤维(CF)阵列的静电植绒。然而,在静电植绒过程中的高压放电是常见的絮状物着火危险,并且一般来讲,随着粒子尺寸的减小,爆炸的严重程度趋于增加。在“Review of the Explosibility of Nontraditional Dusts,”Worsfold,S.M.et al.,Industrial&Engineering Chemistry Research,51,pp.7651-7655 (2012) (“对非传统粉尘的爆炸性的综述”,Worsfold,S.M.等人,《工业与工程化学研究》,第51卷,第7651-7655页,2012年)中已将纤维絮凝物着火作为近年来在絮凝物制造工厂中发生的至少一次爆炸的原因。

[0006] 期望另外的配向或取向的粒子组装体以及制备配向或取向的粒子组装体的方法,包括具有除粒子的配向或取向之外的附加功能的配向或取向的粒子组装体。

发明内容

[0007] 一方面,本公开描述了一种制品,该制品包括具有第一主表面的聚合物基底,所述第一主表面包含附接到其上的多个二维粒子(如,粘土(包括蛭石)粒子、玻璃粒子、氮化硼粒子、碳粒子、二硫化钼粒子或氯氧化铍粒子中的至少一种),该多个二维粒子具有集体外表面,以及位于该集体外表面的至少一部分上的包含等离子体材料(例如,金、银、铜、铂、钌、镍、钯、铑、铱、铬、铝、铁、锡、铅、锌、它们的组合(例如,铂层和钌层,或共沉积的铂和钌)、或它们的合金(例如,Pt-Fe合金)中的至少一种)的层,该多个粒子各自具有外表面,其中对于按数量计至少50%(在一些实施方案中,55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、或甚至至少95%)的粒子,至少20%(在一些实施方案中,至少25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、或甚至至少95%)的相应粒子表面积由与该聚合物基底的第一主表面形成5度至175度范围内的切角(在一些实施方案中,至少一个在10度至170度、15度至165度、20度至160度、25度至155度、30度至150度、35度至145度、40度至140度、45度至135度、50度至130度、55度至125度、60度至120度、65度至115度、70度至110度、75度至105度、80度至100度范围内、或甚至在85度至95度范围内的切角)的点组成。在一些实施方案中,该二维粒子为介电粒子。在一些实施方案中,介电层设置在多个粒子和等离子体材料之间。粒子可为平面或非平面的。

[0008] 另一方面,本公开描述了一种制品,该制品包括具有第一主表面的聚合物基底,所述第一主表面具有位于该聚合物基底的第一主表面上的接合(即,促进粘合,但不必是粘合剂)层,并且包含附接到该接合层的多个二维粒子(如,粘土(包括蛭石)粒子、玻璃粒子、氮化硼粒子、碳粒子、二硫化钼粒子或氯氧化铍粒子中的至少一种),该多个二维粒子具有集体外表面,以及位于该集体外表面的至少一部分上的包含等离子体材料(例如,金、银、铜、铂、钌、镍、钯、铑、铱、铬、铝、铁、锡、铅、锌、它们的组合(例如,铂层和钌层,或共沉积的铂和

钉)、或它们的合金(例如,Pt-Fe合金)中的至少一种)的层,这些粒子各自具有外表面,其中对于按数量计至少50%(在一些实施方案中,55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、或甚至至少95%)的粒子,至少20%(在一些实施方案中,至少25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、或甚至至少95%)的相应粒子表面积由与该聚合物基底的第一主表面形成5度至175度范围内的切角(在一些实施方案中,至少一个在10度至170度、15度至165度、20度至160度、25度至155度、30度至150度、35度至145度、40度至140度、45度至135度、50度至130度、55度至125度、60度至120度、65度至115度、70度至110度、75度至105度、80度至100度范围内、或甚至在85度至95度范围内的切角)的点组成。在一些实施方案中,该二维粒子为介电粒子。在一些实施方案中,介电层设置在多个粒子和等离子体材料之间。粒子可为平面或非平面的。

[0009] 在另一方面,本公开描述了对粒子进行取向的方法,该方法包括:

[0010] 将多个二维粒子(例如,粘土(包括蛭石)粒子、玻璃粒子、氮化硼粒子、碳粒子、二硫化钼粒子、氯化铍粒子,以及它们的组合)施加至聚合物基底(例如,可热收缩膜、弹性体膜、弹性体纤维或可热收缩的管)的主表面,以在聚合物基底的主表面上提供涂层,该涂层包含多个粒子,其中这些粒子各自独立地与该聚合物基底的主表面形成锐角;

[0011] 在尺寸上松弛(例如,通过加热、通过除去张力)经涂覆的聚合物基底,在松弛时,按数量计至少50%(在一些实施方案中,55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%或甚至至少95%)的粒子使锐角远离聚合物基底的第一主表面变化了至少大于5度(在一些实施方案中,至少大于10度、15度、20度、25度、30度、35度、40度、45度、50度、55度、60度、65度、70度、75度、80度、或甚至至少大于85度),这些粒子具有集体外表面;以及

[0012] 将包含等离子体材料(例如,金、银、铜、铂、钌、镍、钯、铑、铬、铝、铁、锡、铅、锌、它们的组合(例如,铂层和钌层,或共沉积的铂和钌)、或它们的合金(例如,Pt-Fe合金)中的至少一者)的层沉积在集体外表面的至少一部分上。在一些实施方案中,该方法提供本文所述的制品。在一些实施方案中,粒子为一维或二维粒子。在一些实施方案中,粒子为介电粒子。在一些实施方案中,介电层设置在多个粒子和等离子体材料之间。粒子可为平面或非平面的。

[0013] 一种使粒子卷曲的方法,该方法包括:

[0014] 将多个二维粒子(例如,粘土(包括蛭石)粒子、玻璃粒子、氮化硼粒子、碳粒子、二硫化钼粒子、氯化铍粒子,以及它们的组合)施加至聚合物基底(例如,可热收缩的膜、弹性体膜、弹性体纤维或可热收缩的管)的主表面,以在聚合物基底的主表面上提供涂层,所述涂层包含多个粒子;

[0015] 在尺寸上松弛(例如,通过加热、通过除去张力)经涂覆的聚合物基底,所述粒子各自具有外表面,在松弛时,对于按数量计至少50%(在一些实施方案中,55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%或甚至至少95%)的粒子,其至少20%(在一些实施方案中,至少25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%,或甚至至少95%)的相应粒子表面积由与聚合物基底的主表面形成切角的点组成,所述切角变化至少大于5度(在一些实施方案中,至少大于10度、15度、20度、25度、30度、35度、40度、45度、50度、55度、60度、65度、70度、75度、80度、或甚至至少大于85度),粒子具有集体外表面;以及

[0016] 将包含等离子体材料(例如,金、银、铜、铂、钌、镍、钯、铯、铷、铉、铈、铝、铁、锡、铅、锌、它们的组合(例如,铂层和钌层,或共沉积的铂和钌)、或它们的合金(例如,Pt-Fe合金)中的至少一者)的层沉积在集体外表面的至少一部分上。在一些实施方案中,该二维粒子为介电粒子。在一些实施方案中,介电层设置在多个粒子和等离子体材料之间。粒子可为平面或非平面的。

[0017] 在本申请中:

[0018] “纵横比”是粒子的最长尺寸与粒子的最短尺寸的比率。

[0019] “介电层”是指包含介电材料(即,在所施加场的给定频率下具有正实电容率)的层。

[0020] “介电材料”是指在所施加电场的给定频率下表现出正实电容率的材料。

[0021] “等离子体材料”是指在所施加电场的给定频率下表现出负实电容率的材料。等离子体材料通常具有电荷载体,所述电荷载体可在时间变化电场(例如电磁辐射)中产生量化的、集体的电子密度振荡(即,等离激元)。

[0022] “等离激元”统称为自由电子密度的(离散数)振荡。

[0023] “切角”是指在粒子的外表面上的任何给定点处的切平面与粒子附接至其的基底的主表面之间的角度,其中粒子本身按体积计的大部分不包括在该角度内。

[0024] 参考图1C,其上具有等离子体材料114B的粒子113B附接至在尺寸上松弛的聚合物基底110的第一主表面111。切平面117B是与粒子113B的外表面115B上的点116B相切的平面。在点116B处的切角 $\alpha 1B$ 是从切平面117B到聚合物基底110的第一主表面111的角度,粒子113B的大部分不包括在该角度内。与聚合物基底110的第一主表面111形成的切角 $\alpha 1B$ 可在5度至175度的范围内。基面118B是与厚度正交并平分粒子113B的厚度的平面。粒子113B的锐角 $\alpha 2B$ 是从基面118B到聚合物基底110的第一主表面111的角度。

[0025] 参考图2C,其上具有等离子体材料214B₂的粒子213B₂附接至聚合物基底210的第一主表面211。切平面217B₂是与粒子213B₂的表面215B₂上的点216B₂相切的平面。在点216B₂处的切角 $\alpha 2B_2$ 是从切平面217B₂到聚合物基底210的第一主表面211的角度,粒子213B₂的大部分不包括在此角度内。与聚合物基底210的第一主表面211形成的切角 $\alpha 2B_2$ 可在5度至175度的范围内。

[0026] 参考图2D,粒子213B₁附接至聚合物基底210的第一主表面211。切平面217B₁是与粒子213B₁的表面215B₁上的点216B₁相切的平面。在点216B₁处的切角 $\alpha 2B_1$ 是从切平面217B₁到聚合物基底210的第一主表面211的角度,且是包括粒子的一部分而非该粒子的大部分(即,粒子的大部分不包括在此角度内)的切角的示例。切平面227B₃是与粒子213B₁的表面215B₁上的点226B₃相切的平面。在点226B₃处的切角 $\alpha 2B_3$ 是从切平面227B₃到聚合物基底210的第一主表面211的角度,粒子213B₁的大部分不包括在此角度内。与聚合物基底210的第一主表面211形成的切角 $\alpha 2B_1$ 和 $\alpha 2B_3$ 可独立地在5度至175度的范围内。粒子213B₁的两个厚度以230B₁和231B₁示出。

[0027] “二维粒子”是指具有长度、宽度和厚度的粒子,其中宽度不大于长度,其中宽度大于厚度,并且其中长度为厚度的至少两倍。对于具有可变厚度的粒子,粒子的厚度被确定为厚度的最大值。对于非平面粒子,粒子的框长度、框宽度和框厚度(定义为粒子的最小(体积)边界框的长度、宽度和厚度)用来确定粒子是否为“二维的”,其中框宽度不大于框长度,

其中框宽度大于框厚度,并且其中框长度为框厚度的至少两倍。在一些实施方案中,长度大于宽度。在一些实施方案中,长度为宽度的至少2、3、4、5或甚至10倍。在一些实施方案中,宽度为厚度的至少2、3、4、5或甚至10倍。非平面粒子的长度被当作非平面粒子的框长度。粒子的实际厚度以跨越实际粒子的厚度的点之间的距离来测量,例如,如图2D中的厚度 $230B_1$ 和 $231B_1$ 所示。

[0028] 粒子的“最小(体积)边界框”是具有完全容纳粒子的最小体积的矩形立方体,并且可使用Chang等人的《美国计算机协会图形学汇刊》2011年第30卷第5期第122页《在旋转群 $SO(3, R)$ 上的快速取向边界框优化》(“Fast oriented bounding box optimization on the rotation group $SO(3, R)$ ”, Chang, et al., ACM Transactions on Graphics, 30(5), pp. 122 (2001))中所述的“HYBRID”算法计算,其公开内容以引用方式并入本文。“HYBRID”(混合边界框旋转识别)算法通过两个优化成分(即遗传算法和Nelder-Mead算法)的组合来近似计算一组点的最小体积边界框。例如,参考图3,最小(体积)边界框300中的(非平面)粒子 $213B_2$ 的剖视图。

[0029] “锐角”是二维粒子的基面或一维粒子的长轴与基底的第一主表面之间的锐角。如果粒子是非平面的,则使用粒子的最小(体积)边界框的表面来确定粒子的基面。粒子的基面是与厚度的方向正交并平分粒子厚度的平面,对于非平面粒子,使用最小(体积)边界框的厚度。

[0030] “一维粒子”是指具有长度、宽度和厚度的粒子,其中长度为宽度的至少两倍,其中厚度不大于宽度,并且其中宽度小于厚度的两倍。

[0031] 一般来讲,本文所述的用于配向粒子(尤其是小于毫米级的粒子)的方法的实施方案与常规方法相比具有相对较高的生产能力和较低的处理温度。一般来讲,本文所述的用于配向粒子的方法的实施方案相比于常规方法还提供了更多的粒子组合物灵活性,包括配向易燃或爆炸性粒子。一般来讲,本文所述的用于配向粒子的方法的实施方案也能够实现配向粒子的新构造。

[0032] 虽然不想受理论的约束,但吸附在等离子体材料上的分子往往表现出比不具有等离子体材料的常规测量预期的更高的拉曼散射、更高的荧光信号和更高的红外吸收,从而令对环境中的此类分子的检测具有更高的灵敏度。已知,等离子体材料的锐化表面特征和高曲率区域通过与入射电磁辐射耦合的局部表面等离子体共振来强烈地增强局部电磁场。在一些实施方案中,竖直取向的二维介电材料提供了在其上可涂覆等离子体材料的高曲率边缘,并且因此据信提供与涂覆在较低曲率的平坦表面上的等离子体材料相比增强的表面等离子体共振效应。

[0033] 例如,本文所述的制品可用于鉴定分析物的存在,并且在一些情况下,确定存在于与制品的等离子体材料接触的基体中的分析物的量。

[0034] 本发明还提供了一种套件,该套件包括:

[0035] 本文所述的制品;以及

[0036] 使用该制品来光谱(例如,表面增强拉曼散射、表面增强荧光或表面增强红外吸收)鉴定分析物的存在的说明书。

[0037] 本公开还提供了一种光谱鉴定分析物的存在的方法,该方法包括:

[0038] 将所关注的分析物吸附到本文所述的制品;

[0039] 用电磁辐射(例如,通过激光)照射经吸附的分析物;

[0040] 获得经照射、吸附的分析物的电磁散射光谱、电磁反射光谱、电磁发射光谱、或电磁吸收光谱中的至少一种;以及

[0041] 解释所述光谱以鉴别经照射、吸附的分析物的相应电磁散射、电磁反射、电磁发射或电磁吸收特征。例如,来自分析物的一组特征拉曼散射带的存在可指示样品体积中分析物的存在或甚至数量。

附图说明

[0042] 图1A是在尺寸上松弛之前取向基底上的粒子的示例性剖视示意图,其中横截平面与粒子的宽度正交。

[0043] 图1B是在尺寸上松弛之后基底上的粒子的示例性剖视示意图,其中横截平面与粒子的宽度正交。

[0044] 图1C是衔接至如图1B中所示的聚合物基底的主表面的特定粒子的示例性剖视示意图,其中横截平面与粒子的宽度正交。

[0045] 图2A是在尺寸上松弛之前在取向基底上的粒子的另一个示例性剖视示意图,其中横截平面与粒子的宽度正交。

[0046] 图2B是在尺寸上松弛之后基底上的粒子的另一个示例性剖视示意图,其中横截平面与粒子的宽度正交。

[0047] 图2C是衔接至如图2B中所示的聚合物基底的主表面的特定非平面粒子的另一个示例性剖视示意图,其中横截平面与粒子的宽度正交。

[0048] 图2D是衔接至如图2B中所示的聚合物基底的主表面的另一个特定非平面粒子的另一个示例性剖视示意图,其中横截平面与粒子的宽度正交。

[0049] 图3是用于讨论最小(体积)边界框300中的(非平面)粒子 $213B_2$ 的示例性剖视示意图,其中横截平面与粒子和边界框的宽度正交。

[0050] 图4A是在将1-2-双(4-吡啶基)乙烯(“BPE”)溶液加入到CE1上之前,CE1的拉曼光谱。

[0051] 图4B是在将1-2-双(4-吡啶基)乙烯(“BPE”)溶液加入到CE1上并干燥之后,CE1的拉曼光谱。

[0052] 图5是在尺寸松弛(加热)之前,CE6的粒子涂层在5000倍下的俯视扫描电镜(SEM)图像。

[0053] 图6是在尺寸松弛(加热)之后,EX1的粒子涂层在5000倍下的俯视SEM图像。

[0054] 图7是在尺寸松弛之后,EX2的粒子涂层在5000倍下的俯视SEM图像。

[0055] 图8示出分别向CE2、CE6、EX1和EX2添加1-2-双(4-吡啶基)乙烯(“BPE”) (“BPE”)溶液后,CE2、CE6、EX1和EX2的拉曼光谱。

[0056] 图9示出了以 1200cm^{-1} (图案化填充区域)为中心的峰的积分强度的测量,其中基线显示为虚线。

[0057] 图10示出了1-2-双(4-吡啶基)乙烯(“BPE”)溶液添加至EX3上之前和之后,EX3的拉曼光谱。

具体实施方式

[0058] 参考图1A,在尺寸松弛之前,包括粒子113A的粒子在聚合物基底110的第一主表面111上。参考图1B,在尺寸松弛之后,包括粒子113B的粒子在聚合物基底110的第一主表面111上。

[0059] 参考图1C,其上具有等离子体材料114B的粒子113B附接至在尺寸上松弛的聚合物基底110的第一主表面111。切平面117B是与粒子113B的表面115B上的点116B相切的平面。在点116B处的切角 α_{1B} 是从切平面117B到聚合物基底110的第一主表面111的角度,粒子113B的大部分不包括在该角度内。与聚合物基底110的第一主表面111形成的切角 α_{1B} 可在5度至175度的范围内。基面118B是与厚度正交并平分粒子113B的厚度的平面。粒子113B的锐角 α_{2B} 是从基面118B到聚合物基底110的第一主表面111的角度。

[0060] 参考图2A,在尺寸松弛之前,包括粒子213A₁和213A₂的粒子在聚合物基底210的第一主表面211上。参考图2B,在尺寸上松弛基底之后,包括粒子213B₁和213B₂的粒子在聚合物基底210的第一主表面211上。本公开还涵盖在尺寸松弛之前待卷曲(例如,如图2B和图2C中的粒子213B₂所示)然后通过尺寸松弛而相对于基底210的第一主表面取向(即,在松弛之后被取向,例如,像图2D中的粒子213B₁那样)的至少一些粒子213A₁、213A₂等。本公开的范围还涵盖在尺寸上松弛之后不相对于基底210的第一主表面211取向(即,例如,如图2B和2C中对于粒子213B₂所示)的至少一些待卷曲的粒子213A₁、213A₂等。

[0061] 参考图2C,其上具有等离子体材料214B₂的粒子213B₂附接至聚合物基底210的第一主表面211。切平面217B₂是与粒子213B₂的表面215B₂上的点216B₂相切的平面。在点216B₂处的切角 α_{2B2} 是从切平面217B₂到聚合物基底210的第一主表面211的角度,粒子213B₂的大部分不包括在此角度内。与聚合物基底210的第一主表面211形成的切角 α_{2B2} 可在5度至175度的范围内。

[0062] 参考图2D,粒子213B₁附接至聚合物基底210的第一主表面211。切平面217B₁是与粒子213B₁的表面215B₁上的点216B₁相切的平面。在点216B₁处的切角 α_{2B1} 是从切平面217B₁到聚合物基底210的第一主表面211的角度,粒子213B₁的大部分不包括在此角度内。切平面227B₃是与粒子213B₁的表面215B₁上的点226B₃相切的平面。在点226B₃处的切角 α_{2B3} 是从切平面227B₃到聚合物基底210的第一主表面211的角度,粒子213B₁的大部分不包括在角度内。与聚合物基底210的第一主表面211形成的切角 α_{2B1} 和 α_{2B3} 可独立地在5度至175度的范围内。粒子213B₁的两个厚度以230B₁和231B₁示出。

[0063] 参考图3,最小(体积)边界框300的横截面含有粒子213B₂(其上没有等离子体材料)的横截面。基面310是与框厚度正交并平分粒子213B₂的框厚度的平面。

[0064] 示例性聚合物基底包括可热收缩膜、弹性体膜、弹性体纤维和可热收缩管。一般来讲,基底具有尺寸上可松弛的特性,其中尺寸上可松弛是指其中在松弛过程中材料的至少一个尺寸经历拉力减小的特性。例如,处于拉伸状态的弹性体材料在尺寸上是可松弛的,其中松弛过程为对弹性材料的拉伸或拉紧的释放。就热收缩材料而言,向材料供应热能以允许释放热收缩材料中的取向诱导拉力。可热收缩材料的示例包括聚烯烃、聚氨酯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚(乙烯-乙酸乙烯酯)、含氟聚合物(例如,聚四氟乙烯(PTFE)、合成的含氟弹性体(例如,可以商品名“VITON”购自特拉华州威明顿的杜邦公司(Dupont, Wilmington, DE))、聚偏二氟乙烯(PVDF)、氟化乙烯丙烯(FEP))、硅橡胶和聚丙烯酸酯。其它可用的聚合

物基底材料的示例是形状记忆聚合物,诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚环氧乙烷(PEO)、聚(1,4-丁二烯)、聚四氢呋喃、聚(2-甲基-2-噁唑啉)、聚降冰片烯,以及它们的组合的嵌段共聚物。弹性体材料的示例包括天然和合成橡胶、含氟弹性体、有机硅弹性体、聚氨酯和聚丙烯酸酯。

[0065] 在本文所述制品的一些实施方案中,接合层设置在聚合物基底的第一主表面与多个粒子之间。在一些实施方案中,接合层为连续层(即,该层不含从该层的一个主表面延伸至另一个主表面的任何开口)。在一些实施方案中,接合层为不连续层(即,该层含有从该层的一个主表面延伸至另一个主表面的至少一个开口)。例如,一些不连续层在整个层中具有含开口的连续基体。一些不连续层包括构成该层的多个不连续部分(例如,接合材料的岛状物)。

[0066] 接合层包括提升粒子层与尺寸变化的聚合物基底之间的粘附性的任何数量的层。在一些实施方案中,层可为粘合剂诸如可固化丙烯酸酯、环氧树脂或聚氨酯树脂。接合层的其它示例包括压敏粘合剂,其还可由诸如聚丙烯酸酯、天然和合成橡胶、聚氨酯、胶乳和树脂改性的硅酮等材料构成;可溶性膜(例如,结晶聚烯烃和聚丙烯酸酯);和软材料(例如,聚丙烯酸酯和聚丙烯酰胺的水凝胶)。接合层可为例如引入有官能团的膜材料,以提升与聚合物基底、粒子或两者的粘附性。官能化膜的示例包括马来酸化聚乙烯,诸如可以商品名“AC树脂”(AC RESINS)购自新泽西州莫里斯维尔的霍尼韦尔公司(Honeywell, Morrisville, Nj)的那些。

[0067] 可通过本领域已知的技术提供接合层,包括层压或沉积方法,诸如溶剂涂布、热熔涂布、转印层压、帘式涂布、凹版涂布、丝网印刷、气相沉积和气溶胶喷涂。

[0068] 在一些实施方案中,粒子为介电材料。示例性介电粒子包括粘土(包括蛭石)粒子、玻璃粒子、氮化硼粒子、碳粒子、二硫化钼粒子、氯化铍粒子、以及它们的组合。合适的粘土粒子(蛭石)可例如以商品名“超微粉蛭石分散体(MICROLITE POWDER VERMICULITE DISPERSION)”得自南卡罗来纳州恩诺里的特种蛭石公司(Specialty Vermiculite Corp., Enoree, SC)。合适的玻璃薄片可例如以商品名“ECRG玻璃片F001(ECR GLASSFLAKE GF001)”得自英国西约克郡利兹的玻璃片公司(Glass Flake Ltd., Leeds, West Yorkshire, UK)。合适的氮化硼粒子可例如购自威斯康星州密尔沃基的奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI)。合适的碳粒子可例如以商品名“XGNP-M-5”购自密歇根州兰辛的XG科学公司(XG Sciences, Lansing, MI)。合适的二硫化钼粒子可例如以商品名“MOLYKOTE Z”购自密歇根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning Corp., Midland, MI)。合适的氯化铍粒子可例如购自马里兰州比佛利的阿尔法无机物公司(Alfa Inorganics, Beverly, MA)。

[0069] 在一些实施方案中,粒子各自具有大于1微米的长度。在一些实施方案中,粒子具有在1微米至50微米范围内(在一些实施方案中,在1微米至25微米,或者甚至2微米至15微米的范围内)的最大尺寸。

[0070] 在一些实施方案中,粒子具有不大于300纳米(在一些实施方案中,不大于250纳米、200纳米或甚至不大于150纳米;在一些实施方案中,在100纳米至200纳米范围内)的厚度。

[0071] 在一些实施方案中,粒子具有至少大于2:1(在一些实施方案中,至少大于3:1、4:1、5:1、10:1、15:1、20:1、25:1、50:1、75:1、100:1、250:1、500:1、750:1,或者甚至至少大于

1000:1)的纵横比。在一些实施方案中,对于按数量计至少50%(在一些实施方案中,55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%,或者甚至至少95%)的粒子,其至少20%(在一些实施方案中,至少25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%或甚至至少95%)的相应粒子表面积由与聚合物基底的第一主表面形成5度至175度范围内的切角(在一些实施方案中,至少一个在10度至170度、15度至165度、20度至160度、25度至155度、30度至150度、35度至145度、40度至140度、45度至135度、50度至130度、55度至125度、60度至120度、65度至115度、70度至110度、75度至105度、80度至100度的范围内,或甚至在85度至95度的范围内的角度)的点组成。

[0072] 等离子体材料通常具有可产生等离激元的电荷载体。表面等离激元存在于等离子体材料与介电材料之间的界面处,并且可例如通过入射电磁辐射被激发。当表面等离激元的自然频率与入射电磁辐射频率匹配时,发生表面等离激元共振,从而导致增强的局部电场,这继而允许检测吸附在等离子体材料表面上的分子。

[0073] 在一些实施方案中,所述等离子体材料为在紫外波长范围内(即,至少一个波长在10纳米至400纳米范围内)的至少一个波长的等离子体材料。此类等离子体材料的示例包括钪、镍、铯、铬、铝、锌、它们的组合或它们的合金中的至少一种。在一些实施方案中,所述等离子体材料为在可见光波长范围内的至少一个波长(即,至少一个波长在400纳米至700纳米范围内)的等离子体材料。此类等离子体材料的示例包括金、银、铜、铬、铝、钪、铯、镍、锌、铁、它们的组合或它们的合金中的至少一种。在一些实施方案中,所述等离子体材料为在红外波长范围内的至少一个波长(即,至少一个波长在700纳米至1毫米范围内)的等离子体材料。此类等离子体材料的示例包括银、铜、金、锡、铅、铁、铂、钇、镍、钪、铯、它们的组合,或它们的合金中的至少一种。

[0074] 在一些实施方案中,包含等离子体材料的层具有至少10纳米(在一些实施方案中,至少15纳米、20纳米、25纳米、30纳米、40纳米、50纳米、100纳米、200纳米、250纳米、或甚至至少300纳米或更大;在一些实施方案中,在25纳米至300纳米、25纳米至250纳米、30纳米至200纳米、30纳米至150纳米、40纳米至200纳米、或甚至40纳米至150纳米的范围内)的平面等效厚度(即,基本上平坦、平面的基底上的厚度)。

[0075] 在一些实施方案中,包含等离子体材料的层是连续的(即,该层不含从该层的一个主表面延伸至另一个主表面的任何开口)。在一些实施方案中,包含等离子体材料的层是不连续的(即,该层含有从该层的一个主表面延伸至另一个主表面的至少一个开口)。

[0076] 在一些实施方案中,介电层设置在等离子体材料与多个粒子之间。介电层是包含介电材料(即,在所施加场的给定频率下具有正实电容率)的层。示例性的介电层包括氧化物、碳化物、氮化物、硫属元素化物或聚合物中的至少一种。示例性的氧化物包括二氧化硅、氧化铝、氧化锆或二氧化钛中的至少一种。示例性的碳化物包括碳化硅、碳化硼或过渡金属碳化物(例如,碳化铁、碳化钨、碳化钛或碳化锆中的至少一种)中的至少一种。示例性的氮化物包括氮化硼、氮化硅、氮化铝、氮化镓、氮化铟或过渡金属氮化物(例如,氮化钛、氮化铁、氮化铜、氮化锆或氮化钨中的至少一种)中的至少一种。示例性的硫属元素化物包括单硫属元素化物(例如硫化锌、硒化锌、硫化镉、硒化镉或碲化镉中的至少一种)或二硫属元素化物(例如,二硫化钛、二硒化钛、二碲化钛、二硫化钨、二硒化钨、二硫化钨或二硒化钨中的至少一种)中的至少一种。可通过例如使用本领域的技术施加氧化物、碳化物、氮化物、或硫

属元素化物层的沉积,这些技术包括物理气相沉积、化学气相沉积、熔盐合成或溶胶凝胶合成。介电聚合物层包括,例如,聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、氟化乙烯丙烯(PEP)、全氟烷氧基聚合物(PFA)、全氟弹性体、聚烯烃、聚氨酯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚(乙烯-乙酸乙烯酯)、聚丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚环氧乙烷(PEO)、聚(1,4-丁二烯)、聚四氢呋喃、聚(2-甲基-2-噁唑啉)、聚降冰片烯、以及它们的组合的嵌段共聚物。可通过例如将含氟聚合物胶乳溶液喷涂到粒子上并令溶剂干燥,在粒子表面上留下含氟聚合物涂层,来施加介电聚合物层的沉积。可提供含氟聚合物沉积的含氟聚合物喷雾的示例可例如以商品名“特氟龙非粘性干膜润滑剂气溶胶喷雾”(TEFLON NON-STICK DRY FILM LUBRICANT AEROSOL SPRAY)购自杜邦公司(DuPont)。可用于赋予低能量表面的其它介电聚合物材料包括硅酮(例如,硅油、硅酮油脂、硅酮弹性体,硅酮树脂和硅酮填隙剂)。聚合物层沉积可通过多个涂覆、层压或沉积方法施加,这些方法包括溶剂涂布、热熔涂布、转印层压、帘式涂布、凹版涂布、丝网印刷、气相沉积和气溶胶喷涂。

[0077] 在一些实施方案中,介电层为连续层(即,该层不含从该层的一个主表面延伸至另一个主表面的任何开口)。在一些实施方案中,介电层为不连续层(即,该层含有从该层的一个主表面延伸至另一个主表面的至少一个开口)。例如,一些不连续层在整个层中具有含开口的连续基体。一些不连续层包括构成该层的多个不连续部分(例如,接合材料的岛状物)。在其上具有多个粒子的聚合物基底可例如通过加热和/或通过除去张力而在尺寸上松弛,其中按数量计至少50%(在一些实施方案中,55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%或甚至至少95%)的粒子使锐角远离第一主表面变化了至少大于5度(在一些实施方案中,至少大于10度、15度、20度、25度、30度、35度、40度、45度、50度、55度、60度、65度、70度、75度、80度、或甚至至少大于85度)。例如,通过释放将基底维持在拉伸状态的张力,可以松弛预拉伸的弹性体基底。就可热收缩的基底而言,基底可放置在例如受热的烘箱或受热的流体中,直到实现期望的尺寸减小。

[0078] 在一些实施方案中,经涂覆的基底具有原始长度并且在至少一个维度上在尺寸上松弛原始长度的至少20%(在一些实施方案中,至少25%、30%、40%、50%、60%、70%,或甚至至少80%)。在尺寸松弛时,原始长度的较高百分比变化通常在松弛后导致粒子与基底的取向角度上的较大变化。

[0079] 例如,本文所述的制品可用于鉴定分析物的存在,并且在一些情况下,确定存在于与制品的等离子体材料接触的基体中的分析物的量。

[0080] 本发明还提供了一种套件,该套件包括:

[0081] 本文所述的制品;以及

[0082] 使用该制品来光谱(例如,表面增强拉曼散射、表面增强荧光或表面增强红外吸收)鉴定分析物的存在的说明书。

[0083] 本公开还提供了一种光谱鉴定分析物的存在的方法,所述方法包括:

[0084] 将所关注的分析物吸附到本文所述的制品;

[0085] 用电磁辐射(例如,通过激光)照射经吸附的分析物;

[0086] 获得经照射、吸附的分析物的电磁散射光谱、电磁反射光谱、电磁发射光谱、或电磁吸收光谱中的至少一种;以及

[0087] 解释所述光谱以鉴别经照射、吸附的分析物的相应电磁散射、电磁反射、电磁发射

或电磁吸收特征。例如,来自分析物的一组特征拉曼散射带的存在可指示样品体积中分析物的存在或甚至数量。

[0088] 示例性实施方案

[0089] 1A.一种制品,该制品包括具有第一主表面的聚合物基底,所述第一主表面包含附接到其上的多个二维粒子(如,粘土(包括蛭石)粒子、玻璃粒子、氮化硼粒子、碳粒子、二硫化钼粒子或氯化铋粒子中的至少一种),该多个二维粒子具有集体外表面,以及位于该集体外表面的至少一部分上的包含等离子体材料(例如,金、银、铜、铂、钌、镍、钯、铑、铱、铬、铝、铁、锡、铅、锌、它们的组合(例如,铂层和钌层,或共沉积的铂和钌)、或它们的合金(例如,Pt-Fe合金)中的至少一种)的层,其中对于按数量计至少50%(在一些实施方案中,55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、或甚至至少95%)的粒子,至少20%(在一些实施方案中,至少25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、或甚至至少95%)的相应粒子表面积由与该聚合物基底的第一主表面形成5度至175度范围内的切角(在一些实施方案中,至少一个在10度至170度、15度至165度、20度至160度、25度至155度、30度至150度、35度至145度、40度至140度、45度至135度、50度至130度、55度至125度、60度至120度、65度至115度、70度至110度、75度至105度、80度至100度范围内、或甚至在85度至95度范围内的切角)的点组成。粒子可为平面或非平面的。

[0090] 2A.根据示例性实施方案1A所述的制品,其中粒子各自具有大于1微米的长度。

[0091] 3A.根据任一前述A示例性实施方案所述的制品,其中等离子体材料是在紫外波长范围内的至少一个波长的等离子体材料。

[0092] 4A.根据示例性实施方案3A所述的制品,其中等离子体材料为钯、镍、铑、铱、铬、铝、锌、它们的组合或它们的合金中的至少一种。

[0093] 5A.根据任一前述A示例性实施方案所述的制品,其中等离子体材料是在可见光波长范围内的至少一个波长的等离子体材料。

[0094] 6A.根据示例性实施方案5A所述的制品,其中等离子体材料为金、银、铜、铬、铝、钯、铑、镍、锌、铁、它们的组合或它们的合金中的至少一种。

[0095] 7A.根据任一前述A示例性实施方案所述的制品,其中等离子体材料是在红外波长范围内的至少一个波长的等离子体材料。

[0096] 8A.根据示例性实施方案7A所述的制品,其中等离子体材料为银、铜、金、锡、铅、铁、铂、钌、镍、钯、铑、铱、它们的组合或它们的合金中的至少一种。

[0097] 9A.根据任一前述A示例性实施方案所述的制品,其中包含等离子体材料的层具有至少10纳米(在一些实施方案中,至少15纳米、20纳米、25纳米、30纳米、40纳米、50纳米、100纳米、200纳米、250纳米、或甚至至少300纳米或更大;在一些实施方案中,在25纳米至300纳米、25纳米至250纳米、30纳米至200纳米、30纳米至150纳米、40纳米至200纳米、或甚至40纳米至150纳米的范围内)的平面等效厚度。

[0098] 10A.根据示例性实施方案1A至8A中任一项所述的制品,其中包含等离子体材料的层包含具有至少10纳米(在一些实施方案中,至少15纳米、20纳米、25纳米、30纳米、40纳米、或甚至至少50纳米;在一些实施方案中,在25纳米至250纳米、30纳米至200纳米、30纳米至150纳米、40纳米至200纳米、或甚至40纳米至150纳米范围内)的平面等效厚度的金。

[0099] 11A.根据示例性实施方案1A至8A中任一项所述的制品,其中包含等离子体材料的

层包含具有至少10纳米(在一些实施方案中,至少15纳米、20纳米、25纳米、30纳米、40纳米、50纳米、100纳米、200纳米、250纳米、或甚至至少300纳米或更大)的平面等效厚度的银。

[0100] 12A. 根据示范性实施方案1A至8A中任一项所述的制品,其中包含等离子体材料的层包含具有至少10纳米(在一些实施方案中,至少15纳米、20纳米、25纳米、30纳米、40纳米、50纳米、75纳米、100纳米、150纳米、200纳米、250纳米、或甚至至少300纳米或更大;在一些实施方案中,在25纳米至300纳米、25纳米至250纳米、30纳米至200纳米、30纳米至150纳米、40纳米至200纳米、或甚至40纳米至150纳米的范围内)的平面等效厚度的除金以外的等离子体材料。

[0101] 13A. 根据任一前述A示范性实施方案所述的制品,其中包含等离子体材料的层是连续的。

[0102] 14A. 根据示范性实施方案1A至12A中任一项所述的制品,其中包含等离子体材料的层是不连续的。

[0103] 15A. 根据任一前述A示范性实施方案所述的制品,其中粒子具有不大于300纳米(在一些实施方案中,不大于250纳米、200纳米或甚至不大于150纳米;在一些实施方案中,在100纳米至200纳米范围内)的厚度。

[0104] 16A. 根据任一前述A示范性实施方案所述的制品,其中粒子具有在1微米至50微米范围内(在一些实施方案中,在1微米至25微米,或者甚至2微米至15微米的范围内)的最大尺寸。

[0105] 17A. 根据任一前述A示范性实施方案所述的制品,其中粒子包含介电材料。

[0106] 18A. 根据任一前述A示范性实施方案所述的制品,该制品还包括设置在聚合物基底的第一主表面与多个粒子之间的接合层。

[0107] 19A. 根据示范性实施方案18A所述的制品,其中接合层为连续层。

[0108] 20A. 根据示范性实施方案18A所述的制品,其中接合层为不连续层。

[0109] 21A. 根据任一前述A示范性实施方案所述的制品,其中粒子宽度与粒子厚度的比率为至少大于2:1(在一些实施方案中,至少大于3:1、4:1、5:1、10:1、15:1、20:1、25:1、50:1、75:1,或者甚至至少大于100:1)。

[0110] 22A. 根据任一前述A示范性实施方案所述的制品,其中粒子具有至少大于3:1(在一些实施方案中,至少大于4:1、5:1、10:1、15:1、20:1、25:1、50:1、75:1、100:1、250:1、500:1、750:1,或者甚至至少大于1000:1)的纵横比。

[0111] 23A. 根据任一前述A示范性实施方案所述的制品,该制品还包括设置在多个粒子与等离子体材料之间的介电层。

[0112] 24A. 根据示范性实施方案23A所述的制品,其中介电层包含氧化物、碳化物、氮化物、硫属元素化物或聚合物中的至少一种。

[0113] 25A. 根据示范性实施方案23A或24A所述的制品,其中介电层为连续层。

[0114] 26A. 根据示范性实施方案23A或24A所述的制品,其中介电层为不连续层。

[0115] 1B. 一种制品,该制品包括具有第一主表面的聚合物基底,所述第一主表面具有位于该聚合物基底的第一主表面上的接合层和附接到接合层的多个二维粒子(如,粘土(包括蛭石)粒子、玻璃粒子、氮化硼粒子、碳粒子、二硫化钼粒子或氯氧化铋粒子中的至少一种),该多个二维粒子具有集体外表面,以及位于该集体外表面的至少一部分上的包含等离子体

材料(例如,金、银、铜、铂、钌、镍、钯、铑、铈、铬、铝、铁、锡、铅、锌、它们的组合(例如,铂层和钌层,或共沉积的铂和钌)、或它们的合金(例如,Pt-Fe合金)中的至少一种)的层,这些粒子各自具有外表面,其中对于按数量计至少50%(在一些实施方案中,55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、或甚至至少95%)的粒子,至少20%(在一些实施方案中,至少25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、或甚至至少95%)的相应粒子表面积由与该聚合物基底的第一主表面形成5度至175度范围内的切角(在一些实施方案中,至少一个在10度至170度、15度至165度、20度至160度、25度至155度、30度至150度、35度至145度、40度至140度、45度至135度、50度至130度、55度至125度、60度至120度、65度至115度、70度至110度、75度至105度、80度至100度范围内、或甚至在85度至95度范围内的切角)的点组成。粒子可为平面或非平面的。

[0116] 2B. 根据示例性实施方案1B所述的制品,其中二维粒子包含介电材料。

[0117] 3B. 根据任一前述B示例性实施方案所述的制品,其中等离子体材料是在紫外波长范围内的至少一个波长的等离子体材料。

[0118] 4B. 根据示例性实施方案3B所述的制品,其中等离子体材料为钯、镍、铑、铬、铝、锌、它们的组合或它们的合金中的至少一种。

[0119] 5B. 根据任一前述B示例性实施方案所述的制品,其中等离子体材料是在可见光波长范围内的至少一个波长的等离子体材料。

[0120] 6B. 根据示例性实施方案5B所述的制品,其中等离子体材料为金、银、铜、铬、铝、钯、铑、镍、锌、铁、它们的组合或它们的合金中的至少一种。

[0121] 7B. 根据任一前述B示例性实施方案所述的制品,其中等离子体材料是在红外波长范围内的至少一个波长的等离子体材料。

[0122] 8B. 根据示例性实施方案7B所述的制品,其中等离子体材料为银、铜、金、锡、铅、铁、铂、钌、镍、钯、铑、铈、它们的组合或它们的合金中的至少一种。

[0123] 9B. 根据任一前述B示例性实施方案所述的制品,其中包含等离子体材料的层具有至少10纳米(在一些实施方案中,至少15纳米、20纳米、25纳米、30纳米、40纳米、50纳米、100纳米、200纳米、250纳米、或甚至至少300纳米或更大;在一些实施方案中,在25纳米至300纳米、25纳米至250纳米、30纳米至200纳米、30纳米至150纳米、40纳米至200纳米、或甚至40纳米至150纳米的范围内)的平面等效厚度。

[0124] 10B. 根据示例性实施方案1B至8B中任一项所述的制品,其中包含等离子体材料的层包含具有至少10纳米(在一些实施方案中,至少15纳米、20纳米、25纳米、30纳米、40纳米、或甚至至少50纳米;在一些实施方案中,在25纳米至250纳米、30纳米至200纳米、30纳米至150纳米、40纳米至200纳米、或甚至40纳米至150纳米范围内)的平面等效厚度的金。

[0125] 11B. 根据示例性实施方案1B至8B中任一项所述的制品,其中包含等离子体材料的层包含具有至少10纳米(在一些实施方案中,至少15纳米、20纳米、25纳米、30纳米、40纳米、50纳米、100纳米、200纳米、250纳米、或甚至至少300纳米或更大)的平面等效厚度的银。

[0126] 12B. 根据示例性实施方案1B至8B中任一项所述的制品,其中包含等离子体材料的层包含具有至少10纳米(在一些实施方案中,至少15纳米、20纳米、25纳米、30纳米、40纳米、50纳米、75纳米、100纳米、150纳米、200纳米、250纳米、或甚至至少300纳米或更大;在一些实施方案中,在25纳米至300纳米、25纳米至250纳米、30纳米至200纳米、30纳米至150纳米、

40纳米至200纳米、或甚至40纳米至150纳米的范围内)的平面等效厚度的除金以外的等离子体材料。

[0127] 13B. 根据任一前述B示例性实施方案所述的制品,其中包含等离子体材料的层是连续的。

[0128] 14B. 根据示例性实施方案1B至12B中任一项所述的制品,其中包含等离子体材料的层是不连续的。

[0129] 15B. 根据任一前述B示例性实施方案所述的制品,其中粒子具有不大于300纳米(在一些实施方案中,不大于250纳米、200纳米或甚至不大于150纳米;在一些实施方案中,在100纳米至200纳米范围内)的厚度。

[0130] 16B. 根据任一前述B示例性实施方案所述的制品,其中接合层为连续层。

[0131] 17B. 根据示例性实施方案1B至15B中任一项所述的制品,其中接合层为不连续层。

[0132] 18B. 根据任一前述B示例性实施方案所述的制品,其中接合层包含粘合剂。

[0133] 19B. 根据任一前述B示例性实施方案所述的制品,其中粒子具有在1微米至50微米范围内(在一些实施方案中,在1微米至25微米,或者甚至2微米至15微米的范围内)的最大尺寸。

[0134] 20B. 根据任一前述B示例性实施方案所述的制品,其中粒子具有不大于300纳米(在一些实施方案中,不大于250纳米、200纳米或甚至不大于150纳米;在一些实施方案中,在100纳米至200纳米范围内)的厚度。

[0135] 21B. 根据任一前述B示例性实施方案所述的制品,其中粒子宽度与粒子厚度的比率为至少大于2:1(在一些实施方案中,至少大于3:1、4:1、5:1、10:1、15:1、20:1、25:1、50:1、75:1,或者甚至至少大于100:1)。

[0136] 22B. 根据任一前述B示例性实施方案所述的制品,其中粒子具有至少大于3:1(在一些实施方案中,至少大于4:1、5:1、10:1、15:1、20:1、25:1、50:1、75:1、100:1、250:1、500:1、750:1,或者甚至至少大于1000:1)的纵横比。

[0137] 23B. 根据任一前述B示例性实施方案所述的制品,该制品还包括设置在多个粒子与等离子体材料之间的介电层。

[0138] 24B. 根据示例性实施方案23B所述的制品,其中介电层包含氧化物、碳化物、氮化物、硫属元素化物或聚合物中的至少一种。

[0139] 25B. 根据示例性实施方案23B或24B所述的制品,其中介电层为连续层。

[0140] 26B. 根据示例性实施方案23B或24B所述的制品,其中介电层为不连续层。

[0141] 1C. 一种对粒子进行取向的方法,该方法包括:

[0142] 将多个二维粒子(例如,粘土(包括蛭石)粒子、玻璃粒子、氮化硼粒子、碳粒子、二硫化钼粒子、氯化铋粒子中的至少一种)施加至聚合物基底(例如,可热收缩膜、弹性体膜、弹性体纤维或可热收缩的管)的主表面,以在聚合物基底的主表面上提供涂层,该涂层包含多个粒子,其中这些粒子各自独立地与该聚合物基底的主表面形成锐角;

[0143] 在尺寸上松弛(例如,通过加热、通过除去张力)经涂覆的聚合物基底,在松弛时,按数量计至少50%(在一些实施方案中,55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%或甚至至少95%)的粒子使锐角远离聚合物基底的第一主表面变化了至少大于5度(在一些实施方案中,至少大于10度、15度、20度、25度、30度、35度、40度、45度、50度、55度、60度、65度、70

度、75度、80度、或甚至至少大于85度),这些粒子具有集体外表面;以及

[0144] 将包含等离子体材料(例如,金、银、铜、铂、钌、镍、钯、铑、铱、铬、铝、铁、铅、锡、锌、它们的组合(例如,铂层和钌层,或共沉积的铂和钌)、或它们的合金(例如,Pt-Fe合金)中的至少一者)的层沉积在集体外表面的至少一部分上。粒子可为一维或二维粒子。粒子可为平面或非平面的。

[0145] 2C.根据示例性实施方案1C所述的方法,其中粒子具有至少大于2:1(在一些实施方案中,至少大于3:1、4:1、5:1、10:1、15:1、20:1、25:1、50:1、75:1、100:1、250:1、500:1、750:1、或甚至至少大于1000:1)的纵横比。

[0146] 3C.根据任一前述C示例性实施方案所述的方法,其中粒子包含介电材料。

[0147] 4C.根据任一前述C示例性实施方案所述的方法,其中等离子体材料是在紫外波长范围内的至少一个波长的等离子体材料。

[0148] 5C.根据示例性实施方案4C所述的方法,其中等离子体材料为钯、镍、铑、铬、铝、锌、它们的组合或它们的合金中的至少一种。

[0149] 6C.根据任一前述C示例性实施方案所述的方法,其中等离子体材料是在可见光波长范围内的至少一个波长的等离子体材料。

[0150] 7C.根据示例性实施方案6C所述的方法,其中等离子体材料为金、银、铜、铬、铝、钯、铑、镍、锌、铁、它们的组合或它们的合金中的至少一种。

[0151] 8C.根据任一前述C示例性实施方案所述的方法,其中等离子体材料是在红外波长范围内的至少一个波长的等离子体材料。

[0152] 9C.根据示例性实施方案8C所述的方法,其中等离子体材料为银、铜、金、锡、铅、铁、铂、钌、镍、钯、铑、铱、它们的组合或它们的合金中的至少一种。

[0153] 10C.根据任一前述C示例性实施方案所述的方法,其中包含等离子体材料的层具有至少10纳米(在一些实施方案中,至少15纳米、20纳米、25纳米、30纳米、40纳米、50纳米、100纳米、200纳米、250纳米、或甚至至少300纳米或更大;在一些实施方案中,在25纳米至300纳米、25纳米至250纳米、30纳米至200纳米、30纳米至150纳米、40纳米至200纳米、或甚至40纳米至150纳米的范围内)的平面等效厚度。

[0154] 11C.根据示例性实施方案1C至9C中任一项所述的方法,其中包含等离子体材料的层包含具有至少10纳米(在一些实施方案中,至少15纳米、20纳米、25纳米、30纳米、40纳米、或甚至至少50纳米;在一些实施方案中,在25纳米至250纳米、30纳米至200纳米、30纳米至150纳米、40纳米至200纳米、或甚至40纳米至150纳米范围内)的平面等效厚度的金。

[0155] 12C.根据示例性实施方案1C至9C中任一项所述的方法,其中包含等离子体材料的层包含具有至少10纳米(在一些实施方案中,至少15纳米、20纳米、25纳米、30纳米、40纳米、50纳米、100纳米、200纳米、250纳米、或甚至至少300纳米或更大)的平面等效厚度的银。

[0156] 13C.根据示例性实施方案1C至9C中任一项所述的方法,其中包含等离子体材料的层包含具有至少10纳米(在一些实施方案中,至少15纳米、20纳米、25纳米、30纳米、40纳米、50纳米、75纳米、100纳米、150纳米、200纳米、250纳米、或甚至至少300纳米或更大;在一些实施方案中,在25纳米至300纳米、25纳米至250纳米、30纳米至200纳米、30纳米至150纳米、40纳米至200纳米、或甚至40纳米至150纳米的范围内)的平面等效厚度的除金以外的等离子体材料。

[0157] 14C. 根据任一前述C示例性实施方案所述的方法, 其中包含等离子体材料的层是连续的。

[0158] 15C. 根据示例性实施方案1C至13C中任一项所述的方法, 其中包含等离子体材料的层是不连续的。

[0159] 16C. 根据任一前述C示例性实施方案所述的方法, 其中粒子具有不大于300纳米(在一些实施方案中, 不大于250纳米、200纳米或甚至不大于150纳米; 在一些实施方案中, 在100纳米至200纳米范围内)的厚度。

[0160] 17C. 根据任一前述C示例性实施方案所述的方法, 其中经涂覆的聚合物基底具有原始长度并且在至少一个维度上在尺寸上松弛原始长度的至少20% (在一些实施方案中, 至少25%、30%、40%、50%、60%、70%, 或甚至至少80%)。

[0161] 18C. 根据任一前述C示例性实施方案所述的方法, 其中粒子具有在1微米至50微米范围内(在一些实施方案中, 在1微米至25微米, 或者甚至2微米至15微米的范围内)的最大尺寸。

[0162] 19C. 根据任一前述C示例性实施方案所述的方法, 还包括设置在聚合物基底的第一主表面与多个粒子之间的接合层。

[0163] 20C. 根据示例性实施方案19C所述的方法, 其中接合层为连续层。

[0164] 21C. 根据示例性实施方案19C所述的方法, 其中接合层为不连续层。

[0165] 22C. 根据任一前述C示例性实施方案所述的方法, 其中粒子具有不大于300纳米(在一些实施方案中, 不大于250纳米、200纳米或甚至不大于150纳米; 在一些实施方案中, 在100纳米至200纳米范围内)的厚度。

[0166] 23C. 根据任一前述C示例性实施方案所述的方法, 其中粒子宽度与粒子厚度的比率为至少大于2:1 (在一些实施方案中, 至少大于3:1、4:1、5:1、10:1、15:1、20:1、25:1、50:1、75:1、或甚至至少大于100:1)。

[0167] 24C. 根据任一前述C示例性实施方案所述的方法, 还包括在多个粒子与等离子体材料之间设置介电层。

[0168] 25C. 根据示例性实施方案24C所述的制品, 其中介电层包含氧化物、碳化物、氮化物、硫属元素化物或聚合物中的至少一种。

[0169] 26C. 根据示例性实施方案24C或25C所述的方法, 其中介电层为连续层。

[0170] 27C. 根据示例性实施方案24C或25C所述的制品, 其中介电层为不连续层。

[0171] 1D. 一种使粒子卷曲的方法, 该方法包括:

[0172] 将多个二维粒子(例如, 粘土(包括蛭石)粒子、玻璃粒子、氮化硼粒子、碳粒子、二硫化钼粒子、氯化铍粒子, 以及它们的组合)施加至聚合物基底(例如, 可热收缩的膜、弹性体膜、弹性体纤维或可热收缩的管)的主表面, 以在聚合物基底的主表面上提供涂层, 所述涂层包含多个粒子;

[0173] 在尺寸上松弛(例如, 通过加热、通过除去张力)经涂覆的聚合物基底, 所述粒子各自具有外表面, 在松弛时, 对于按数量计至少50% (在一些实施方案中, 55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%或甚至至少95%)的粒子, 其至少20% (在一些实施方案中, 至少25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%, 或甚至至少95%)的相应粒子表面积由与聚合物基底的主表面形成切角的点组成, 所述切角远

离所述主表面变化了至少大于5度(在一些实施方案中,至少大于10度、15度、20度、25度、30度、35度、40度、45度、50度、55度、60度、65度、70度、75度、80度,或甚至至少大于85度),这些粒子具有集体外表面;以及

[0174] 将包含等离子体材料(例如,金、银、铜、铂、钌、镍、钯、铑、铱、铬、铝、铁、铅、锡、锌、它们的组合(例如,铂层和钌层,或共沉积的铂和钌)、或它们的合金(例如,Pt-Fe合金)中的至少一者)的层沉积在集体外表面的至少一部分上。粒子可为平面或非平面的。

[0175] 2D. 根据示范性实施方案1D所述的方法,其中粒子具有至少大于3:1(在一些实施方案中,至少大于4:1、5:1、10:1、15:1、20:1、25:1、50:1、75:1、100:1、250:1、500:1、750:1、或者甚至至少大于1000:1)的纵横比。

[0176] 3D. 根据任一前述D示范性实施方案所述的方法,其中二维粒子包含介电材料。

[0177] 4D. 根据任一前述D示范性实施方案所述的方法,其中等离子体材料是在紫外波长范围内的至少一个波长的等离子体材料。

[0178] 5D. 根据示范性实施方案4D所述的方法,其中等离子体材料为钯、镍、铑、铬、铝、锌、它们的组合或它们的合金中的至少一种。

[0179] 6D. 根据任一前述D示范性实施方案所述的方法,其中等离子体材料是在可见光波长范围内的至少一个波长的等离子体材料。

[0180] 7D. 根据示范性实施方案6D所述的方法,其中等离子体材料为金、银、铜、铬、铝、钯、铑、镍、锌、铁、它们的组合或它们的合金中的至少一种。

[0181] 8D. 根据任一前述D示范性实施方案所述的方法,其中等离子体材料是在红外波长范围内的至少一个波长的等离子体材料。

[0182] 9D. 根据示范性实施方案8D所述的方法,其中等离子体材料为银、铜、金、锡、铅、铁、铂、钌、镍、钯、铑、铱、它们的组合或它们的合金中的至少一种。

[0183] 10D. 根据任一前述D示范性实施方案所述的方法,其中包含等离子体材料的层具有至少10纳米(在一些实施方案中,至少15纳米、20纳米、25纳米、30纳米、40纳米、50纳米、100纳米、200纳米、250纳米、或甚至至少300纳米或更大;在一些实施方案中,在25纳米至300纳米、25纳米至250纳米、30纳米至200纳米、30纳米至150纳米、40纳米至200纳米、或甚至40纳米至150纳米的范围内)的平面等效厚度。

[0184] 11D. 根据示范性实施方案1D至9D中任一项所述的方法,其中包含等离子体材料的层包含具有至少10纳米(在一些实施方案中,至少15纳米、20纳米、25纳米、30纳米、40纳米、或甚至至少50纳米;在一些实施方案中,在25纳米至250纳米、30纳米至200纳米、30纳米至150纳米、40纳米至200纳米、或甚至40纳米至150纳米范围内)的平面等效厚度的金。

[0185] 12D. 根据示范性实施方案1D至9D中任一项所述的方法,其中包含等离子体材料的层包含具有至少10纳米(在一些实施方案中,至少15纳米、20纳米、25纳米、30纳米、40纳米、50纳米、100纳米、200纳米、250纳米、或甚至至少300纳米或更大)的平面等效厚度的银。

[0186] 13D. 根据示范性实施方案1D至9D中任一项所述的方法,其中包含等离子体材料的层包含具有至少10纳米(在一些实施方案中,至少15纳米、20纳米、25纳米、30纳米、40纳米、50纳米、75纳米、100纳米、150纳米、200纳米、250纳米、或甚至至少300纳米或更大;在一些实施方案中,在25纳米至300纳米、25纳米至250纳米、30纳米至200纳米、30纳米至150纳米、40纳米至200纳米、或甚至40纳米至150纳米的范围内)的平面等效厚度的除金以外的等离

子体材料。

[0187] 14D. 根据任一前述D示范性实施方案所述的方法, 其中包含等离子体材料的层是连续的。

[0188] 15D. 根据示范性实施方案1D至13D中任一项所述的方法, 其中包含等离子体材料的层是不连续的。

[0189] 16D. 根据任一前述D示范性实施方案所述的方法, 其中粒子具有不大于300纳米(在一些实施方案中, 不大于250纳米、200纳米或甚至不大于150纳米; 在一些实施方案中, 在100纳米至200纳米范围内)的厚度。

[0190] 17D. 根据任一前述D示范性实施方案所述的方法, 其中经涂覆的聚合物基底具有原始长度并且在至少一个维度上在尺寸上松弛原始长度的至少20% (在一些实施方案中, 至少25%、30%、40%、50%、60%、70%、或甚至至少80%)。

[0191] 18D. 根据任一前述D示范性实施方案所述的方法, 其中粒子具有在1微米至50微米范围内(在一些实施方案中, 在1微米至25微米, 或者甚至2微米至15微米的范围内)的最大尺寸。

[0192] 19D. 根据任一前述D示范性实施方案所述的方法, 还包括设置在聚合物基底的第一主表面与多个粒子之间的接合层。

[0193] 20D. 根据示范性实施方案19D所述的方法, 其中接合层为连续层。

[0194] 21D. 根据示范性实施方案19D所述的方法, 其中接合层为不连续层。

[0195] 22D. 根据任一前述D示范性实施方案所述的方法, 其中粒子具有不大于300纳米(在一些实施方案中, 不大于250纳米、200纳米或甚至不大于150纳米; 在一些实施方案中, 在100纳米至200纳米范围内)的厚度。

[0196] 23D. 根据任一前述D示范性实施方案所述的方法, 其中粒子宽度与粒子厚度的比率为至少大于2:1 (在一些实施方案中, 至少大于3:1、4:1、5:1、10:1、15:1、20:1、25:1、50:1、75:1, 或者甚至至少大于100:1)。

[0197] 24D. 根据任一前述D示范性实施方案所述的方法, 其中粒子具有至少大于2:1 (在一些实施方案中, 至少大于3:1、4:1、5:1、10:1、15:1、20:1、25:1、50:1、75:1、100:1、250:1、500:1、750:1, 或者甚至至少大于1000:1)的纵横比。

[0198] 25D. 根据任一前述D示范性实施方案所述的方法, 还包括在多个粒子与等离子体材料之间设置介电层。

[0199] 26D. 根据示范性实施方案25D所述的制品, 其中介电层包含氧化物、碳化物、氮化物、硫属元素化物或聚合物中的至少一种。

[0200] 27D. 根据示范性实施方案25D或26D所述的方法, 其中介电层为连续层。

[0201] 28D. 根据示范性实施方案25D或26D所述的制品, 其中介电层为不连续层。

[0202] 1E. 一种套件, 该套件包括:

[0203] 本文所述的制品; 以及

[0204] 使用该制品来光谱(例如, 表面增强拉曼散射、表面增强荧光或表面增强红外吸收)鉴定分析物的存在的说明书。

[0205] 1F. 一种光谱鉴定分析物的存在的方法, 该方法包括:

[0206] 将所关注的分析物吸附到本文所述的制品;

[0207] 用电磁辐射(例如,通过激光)照射经吸附的分析物;

[0208] 获得经照射、吸附的分析物的电磁散射光谱、电磁反射光谱、电磁发射光谱、或电磁吸收光谱中的至少一种;以及

[0209] 解释所述光谱以鉴别经照射、吸附的分析物的相应电磁散射、电磁反射、电磁发射或电磁吸收特征。例如,来自分析物的一组特征拉曼散射带的存在可指示样品体积中分析物的存在或甚至数量。

[0210] 以下实施例进一步说明了本发明的优点和实施方案,但是这些实施例中所提到的具体材料及其量以及其它条件和细节均不应被解释为是对本发明的不当限制。除非另外指明,否则所有份数和百分比均按重量计。

[0211] 材料

名称	说明
PO 热收缩膜	聚烯烃(PO)热收缩膜, 75 规格, 收缩比率 4~5: 1, (以商品名“CRYOVAC D 955”得自新泽西州埃尔伍德公园的密封空气公司(Scaled Air, Elmwood Park, NJ))
PS 热收缩膜	聚苯乙烯(PS)热收缩膜, Grafix KSF50 C, 透明的(得自俄亥俄州枫树高地的格拉菲公司(Grafix, Maple Heights, OH))
载玻片	微盖玻片(目录号 48366 205, 得自宾夕法尼亚州拉德诺的 VER 公司(VWR, Radnor, PA))
氮化硼(1 微米)	氮化硼(约 1 微米粒子尺寸; 99%, 批号: 13422DG; 得自威斯康星州密尔沃基的奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI))
氮化硼(7 微米)	氮化硼(约 7 微米粒子尺寸; 以商品名“3M 氮化硼冷过滤片晶 007 (3M BORON NITRIDE COOLING FILLER PLATELETS 007)”得自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司(3M Company, St. Paul, MN))
氮化硼(15 微米)	氮化硼(约 15 微米粒子尺寸; 以商品名“3M 氮化硼冷过滤片晶 015 (3M BORON NITRIDE COOLING FILLER PLATELETS 015)”得自 3M 公司(3M Company))
BiOCl	氯氧化铋(库存编号 17102; 得自马萨诸塞州贝弗利的阿尔法无机物公司(Alfa Inorganics, Beverly, MA))
MoS ₂	100% MoS ₂ 粉末(批号: 0130437924; 以商品名“MOLYKOTE Z”购自密歇根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning Corp., Midland, MI))
云母	云母粉末(>98%, <15 微米粒子尺寸; 批号: 07220801; 得自华盛顿州斯诺雷米的化妆制品公司(MakingCosmetics Inc., Snoqualmie, WA))
玻璃薄片	玻璃薄片粉末(<50 微米, 批号: 174; 以商品名“ECR 玻璃薄片 GF001 (ECR GLASSFLAKE GF001)”得自英国西约克郡利兹的玻璃片公司(Glass Flake Ltd., Leeds, West Yorkshire, UK))
蛭石	蛭石粉末(批号: 5396-0; 以商品名“超微粉蛭石分散体(MICROLITE POWDER VERMICULITE DISPERSION)”得自南卡罗来纳州恩诺里的特种蛭石公司(Specialty Vermiculite Corp., Enoree, SC))
乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂	乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂(批号: 60330004; 以商品名“DUPONT ELVAX 40L-03”得自特拉华州威明顿的杜邦公司(DuPont, Wilmington, DE))

[0214] 方法

[0215] 用于抛光基底上的粒子的方法

[0216] 用于以下实施例中的聚合物基底具有尺寸上的“拉紧状态”(例如,对于热收缩基底的预拉伸状态)和尺寸上的“松弛状态”(例如,对于热收缩基底的加热后状态)。除非在以下实施例中另有说明(例如,在粒子涂覆之前可能施加压敏粘合剂(PSA)涂层),否则所有基底均按原样使用。

[0217] 就热收缩膜基底而言,使用透明带(以商品名“3M SCOTCH 600透明带”(3M SCOTCH 600TRANSPARENT TAPE)购自3M公司(3M Company))将处于其“拉紧状态”下的膜沿着每个边缘胶粘在铝金属板上,使得基部基底的较小暴露区域可用于涂覆粒子。在一些实施例中,首先在粒子涂覆之前将粘合剂接合层涂层施加到尺寸上可松弛的基底。

[0218] 然后利用喷洒过量的粒子轻轻地涂覆边缘经胶粘的基底。所用粒子的类型在以下各实施例中描述,并且统称为“涂层粒子”或“多个涂层粒子”。在这种情况下,过量的粒子是指在抛光过程之后产生未涂覆粒子的量。然后使用基于泡沫垫的抛光工具(以商品名“MEGUIAR'S G3500 DA电力系统工具”(MEGUIAR'S G3500 DA POWER SYSTEM TOOL)购自加利福尼亚州尔湾市的美光有限公司(Meguiar's Inc., Irvine, CA))和附接至钻床(以商品名“WEN 4210带十字准线激光的10英寸钻床”(WEN 4210 10-INCH DRILL PRESS WITH CROSSHAIR LASER)购自伊利诺伊州埃尔金的WEN产品公司(WEN Products, Elgin, IL))的抛光垫(以商品名“G3509 DA打蜡电源垫”(G3509 DA WAXING POWER PADS)购自美光有限公司(Meguiar's Inc.)),将涂层粒子抛光到基底的整个暴露区域上。在总计120秒内以约1700转/分钟(RPM)的主轴转速将粒子抛光到基底上。在去除膜的每个边缘处的胶带之前,使用压缩空气去除残留的未涂覆粒子。

[0219] 用于在尺寸上松弛涂覆基底的方法

[0220] 将经涂覆的膜放置在两个聚四氟乙烯(PTFE)网筛之间(涂覆侧朝上),并在150°C(空气温度)的预热烘箱中放置2分钟(P0热收缩膜)或3分钟(PS热收缩膜),然后迅速移除并在1分钟内冷却至约40°C。经收缩的样品明显较厚,同时在长度维度上较小(程度取决于所用特定基底膜的收缩比率)。通过将“尺寸上可松弛的”基部基底的收缩前收缩/松弛维度的长度(例如,在P0热收缩膜的情况下,宽度或长度)除以收缩后相同维度的长度来确定收缩比率。对于较低的收缩比率(~2:1),将烘箱温度设定为117°C。

[0221] 用于施加粘合剂接合层的方法

[0222] 对于以下实施例中的一个,在涂覆粒子之前,在P0热收缩膜上制备乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂(“DUPONT ELVAX 40L-03”)涂层。在甲苯中制备约10重量%固体的溶液,并用绕线棒#4(0.4密耳湿膜厚度)涂布到P0膜上。使涂覆有湿膜的基底在50°C的加热空气中干燥约2.6分钟。对于以下实施例,所得的涂布膜被称为“P0热收缩膜/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂(“DUPONT ELVAX 40L-03”)”。

[0223] 用于扫描电镜的方法

[0224] 使用扫描电镜(SEM)(以商品名“JOEL台式SEM”(JOEL BENCH TOP SEM)购自日本东京的日本电子株式会社(JEOL Inc., Tokyo, Japan))获得图像。使用45°角安装架(以商品名“PELCO SEMCLIP 45/90°安装架”(PELCO SEMCLIP 45/90°MOUNT)(#16357-20)购自加利福尼亚州雷丁的泰德派勒公司(Ted Pella, Inc., Redding, CA))在SEM中安装样品。将一小片

导电性碳带(以商品名“3M型9712XYZ轴导电双面胶带”(3M TYPE 9712 XYZ AXIS ELECTRICALLY CONDUCTIVE DOUBLE SIDED TAPE)购自3M公司(3M Company))放置在安装架的45°角表面的顶部处,并通过将一小片膜/管附连到碳带上来安装样品。如果可能,将样本片尽可能地定位成靠近45°角表面的顶部边缘。然后将少量银色漆(以商品名“PELCO导电性液体银油漆”(PELCO CONDUCTIVE LIQUID SILVER PAINT) (#16034)购自加利福尼亚州雷丁的泰德派勒公司(Ted Pella, Inc., Redding, Ca))施加到每个样品片的小区域,并延伸以接触碳带、铝安装表面或两者。使油漆在室温下短暂风干之后,将安装的样品组件放置在溅射/蚀刻单元(以商品名“DENTON真空台V”(DENTON VACUUM DESK V)购自新泽西州穆尔斯敦的丹顿真空设备公司(Denton Vacuum, Inc., Moorestown, NJ))中并将室排空至约0.04托。然后将氩气引入溅射室中,直到压力稳定在约0.06托,之后在约30毫安下将等离子体和溅射涂层金引发到组件上120秒。

[0225] 沉积银或金的方法

[0226] 在超低真空“电子束蒸发”室中,将银或金层沉积在基底上。该室购自宾夕法尼亚州杰斐逊山的科特莱思科公司(Kurt J. Lesker Company, Jefferson Hills, PA)。用Kapton胶带(以商品名“3M聚酰亚胺薄膜胶带5413”(3M POLYIMIDE FILM TAPE 5413)得自3M公司(3M Company))将样品压制到10英寸×10英寸(25cm×25cm)金属板上,并且面朝下放置在负载锁定室中(沉积来自主室的下部,并且样品在源材料上方约45cm(18英寸))。将负载锁定室抽空到 $<1 \times 10^{-5}$ 托(1.33×10^{-3} 帕),然后将板移动到主室中。主室压力在 $<3 \times 10^{-6}$ 托(8×10^{-4} 帕)的范围内。

[0227] 通过打开电源以及料源和控制器仪表来进行沉积。沉积速率由控制器(以商品名“INFICON XTC/2薄膜沉积控制器”(INFICON XTC/2 THIN FILM DEPOSITION CONTROLLER)购自纽约州东锡拉丘兹的英福康公司(Inficon, East Syracuse, NY))控制在0.1纳米/秒(使用软件)的速率,直至沉积一定厚度的金属。如实施例和比较例中所指出,金属层的厚度为金属的平面等效厚度。厚度由连接到具有反馈回路的XTC/2控制器的6MHz涂覆金的石英晶体厚度监控器(得自英福康(Inficon))监控。一旦达到目标厚度,就关闭电源。然后将样品转回负载锁定室,排空,以及从板中移除样品。

[0228] 所用金属的类型在以下各实施例中描述,并且统称为“涂覆金属”或“多种涂覆金属”。

[0229] 拉曼光谱的测量

[0230] 通过将少量1-2-双(4-吡啶基)乙烯(BPE)(得自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich, St. Louis, MO))施加到每个基底上(尺寸为约5毫米×5毫米),研究表面增强拉曼散射(SERS)活性。在甲醇(HR-GC级,得自新泽西州吉布斯敦的EMD化学公司(EMD Chemicals, Gibbstown, NJ))中制备各种浓度的1-2-双(4-吡啶基)乙烯(“BPE”)溶液。在每种情况下,将2微升或4微升的1-2-双(4-吡啶基)乙烯(“BPE”)溶液施加到基底上,并使其在22°C下在空气中干燥至少2分钟。然后使用具有通过50x/0.75NA物镜聚焦的785纳米二极管激光器的共焦拉曼显微镜(以商品名“RENISHAW INVIA”得自英国格罗斯特郡的雷尼绍公司(Renishaw, Gloucestershire, UK)),或者使用具有通过40x物镜聚焦的785纳米二极管激光器的拉曼显微镜(以商品名“SnowY Range IM-52”得自怀俄明州拉勒米的万通拉曼公司(Metrohm Raman, Laramie, WY)),获得涂覆基底的拉曼光谱。

[0231] 在共焦拉曼显微镜(“RENISHAW INVIA”)的情况下,使用中性密度滤波器将300毫瓦激光束衰减至0.3毫瓦,且在聚焦在样品上之前,整个系统的光学通量(约33%)进一步将光束衰减至约0.1毫瓦。通过边缘滤波器过滤来自样品的散射光以移除激光线,并成像到具有约 1cm^{-1} 分辨率的光栅/电荷耦合器件(CCD)光谱仪上。在拉曼显微镜(“SNOWY RANGE IM-52”)的情况下,使用1.8~3.5毫瓦之间的激光功率。光谱分辨率为 1cm^{-1} ,积分时间为1秒。对每个样本采集三次光谱,并且获得积分峰强度的平均值。使用定制程序(以商品名“LABVIEW”得自德克萨斯州奥斯汀的国家仪器公司(National Instruments Corp., Austin, TX)的软件)获得积分峰强度。

[0232] 比较例1-5(分别为CE1-CE5)

[0233] CE1-CE5由各种涂覆银的平坦表面(载玻片、PO热收缩膜和PS热收缩膜)制备。除非另外指明,否则所有实施例均将涂层金属沉积到收缩的基底上。对于CE4和CE5,在收缩后进行银涂布。银层的厚度为100纳米。

[0234] 图4A和4B分别示出了将2微升 $100\mu\text{M}$ BPE溶液添加到CE1上并且在 22°C 下空气干燥至少2分钟之前和之后的拉曼光谱。在CE1上未观察到可辨别的来自BPE的SERS信号。将2微升 $100\mu\text{M}$ 1-2-双(4-吡啶基)乙烯(“BPE”)溶液加到每个样品上之后,在CE2-CE5上未观察到可辨别的来自1-2-双(4-吡啶基)乙烯(“BPE”)的SERS信号(参见下表1)。

[0235] 表1

实施例	基底	涂层粒子	涂层金属	收缩温度, $^\circ\text{C}$	加热时间, 分钟	收缩比率	来自 2 微升 $100\mu\text{M}$ 1-2-双(4-吡啶基)乙烯(“BPE”)的 SERS 信号
[0236] CE1	载玻片	不适用	银	不适用	不适用	不适用	否
CE2	PO 热收缩膜	不适用	银	150	2	4.65:1	否
CE3	PS 热收缩	不适用	银	150	3	2.47:1	否

[0237] CE4	膜 PO 热收缩膜	不适用	银	不适用	不适用	不适用	否
CE5	PS 热收缩膜	不适用	银	不适用	不适用	不适用	否

[0238] 比较例6以及实施例1和2(分别为CE6以及EX1和EX2)

[0239] 通过将粒子涂覆到处于其“尺寸上拉紧”状态的基底上,然后使用上述“尺寸松弛涂覆基底的方法”使其在尺寸上松弛,之后进行银沉积来制备CE6、EX1和EX2样品。银沉积的厚度为100纳米。一旦基底在尺寸上松弛,就使用如上所述的SEM检查在其上具有涂层的所得基底。下表2总结了用于制备CE6以及EX1和EX2样品的基底、涂层粒子、烘烤条件和测量的收缩比率。

[0240] 表2

实施例	基底	涂层粒子	涂层金属	收缩温度, °C	加热时间, 分钟	收缩比率	在 1200cm^{-1} 处的来自 2 微升 $100\mu\text{M}$ 1-2-双(4-吡啶基)乙烯 (“BPE”) 的积分强度
[0241] CE6	PO 热收缩膜	BiOCl	银	不适用	不适用	不适用	22415
EX1	PO 热收缩膜	BiOCl	银	117	2	2.14:1	62709
EX2	PO 热收缩膜	BiOCl	银	150	2	4.64:1	386058

[0242] 图5是未经尺寸上松弛的CE6在5000倍放大下的SEM图像。对于CE6,基底上的涂覆粒子具有沿着基底的第一主表面取向的基面。

[0243] 图6是在尺寸松弛(加热)后的EX1在5000倍放大下的SEM图像。对于EX1,涂覆在基底上的大部分粒子具有基面,在尺寸上松弛并使基底的长度和宽度比基底的原始长度和宽度减小53%之后,所述基面相对于基底的第一主表面以一定角度取向。

[0244] 图7是在尺寸松弛(加热)后的EX2在5000倍放大下的SEM图像。对于EX2,涂覆在基底上的大部分粒子具有基面,在尺寸上松弛并使基底的长度和宽度比基底的原始长度和宽度减小78%之后,所述基面相对于基底的第一主表面以一定角度取向。

[0245] 图8示出了将2微升 $100\mu\text{M}$ 1-2-双(4-吡啶基)乙烯 (“BPE”) 溶液加到CE2、CE6、EX1和EX2上并 22°C 下空气干燥至少2分钟后的拉曼光谱。对于这一组光谱,使用共焦拉曼显微镜(以商品名“INVIA”从雷尼绍公司(Renishaw)获得),且所有测量参数(物镜、激光功率、光谱分辨率和积分时间)是相同的。使用偏移量进行说明。在EX2上未观察到可辨别的来自1-2-双(4-吡啶基)乙烯 (“BPE”) 的SERS信号。在CE6、EX1和EX2上观察到可辨别的来自1-2-双(4-吡啶基)乙烯 (“BPE”) 的SERS信号。1-2-双(4-吡啶基)乙烯 (“BPE”) 的主要谱带分别出现在 1639cm^{-1} 、 1610cm^{-1} 和 1200cm^{-1} 处。使用 1200cm^{-1} 的拉曼谱带监控SERS活性基底的1-2-双(4-吡啶基)乙烯 (“BPE”) 检测能力。

[0246] 图9示出了在 1200cm^{-1} (图案化填充区域) 处拉曼谱带的积分强度的测量,其中点状基线位于 1200cm^{-1} 。上表2示出了CE6、EX1和EX2在 1200cm^{-1} 处所测量的积分强度。

[0247] 实施例3 (EX3)

[0248] 通过将粒子涂覆到处于其“尺寸上拉紧”状态的基底上,然后使用上述“尺寸松弛涂覆基底的方法”使其在尺寸上松弛,之后进行银沉积来制备EX3样品。银沉积的厚度为100纳米。下表3总结了用于制备EX3样品的基底、涂层粒子、烘烤条件和测量的收缩比率。

[0249] 表3

实施例	基底	涂层粒子	涂层金属	收缩温度, °C	加热时间, 分钟	收缩比率	在 1200cm ⁻¹ 处的来自 2 微升 100μM 1-2-双(4-吡啶基)乙烯 (“BPE”) 的积分强度
EX3	PO 热收缩膜	云母	银	150	2	3.94:1	85585

[0251] 图10示出了将2微升100μM 1-2-双(4-吡啶基)乙烯 (“BPE”) 溶液加到EX3上并在22°C下空气干燥至少2分钟之前和之后的拉曼光谱。对于这一组光谱, 使用共焦拉曼显微镜 (“INVIA”), 且所有测量参数 (物镜、激光功率、光谱分辨率和积分时间) 是相同的。

[0252] 比较例7和8以及实施例4-7 (分别为CE7、CE8和EX4-EX7)

[0253] 通过将粒子涂覆到处于其 “尺寸上拉紧” 状态的基底上, 然后使用上述 “尺寸松弛涂覆基底的方法” 使其在尺寸上松弛, 之后进行金沉积来制备EX4-EX7样品。金沉积的厚度为100纳米。CE7和CE8分别为不具有金沉积和无粒子的比较例。将2微升100μM 1-2-双(4-吡啶基) 乙烯 (“BPE”) 加到CE7、CE8和EX4-EX7上并令其在22°C下空气干燥至少2分钟后, 获得拉曼光谱。下表4总结了基底、涂层粒子、烘烤条件、测得的收缩比率、和在1200cm⁻¹处测得的来自2微升100μM 1-2-双(4-吡啶基) 乙烯 (“BPE”) 的积分强度。

[0254] 表4

实施例	基底	涂层粒子	涂层金属	收缩温度, °C	加热时间, 分钟	收缩比率	在 1200cm ⁻¹ 处的来自 2 微升 100μM 1-2-双(4-吡啶基) 乙烯 (“BPE”) 的积分强度
比较例 7	PO 热收缩膜	BiOCl	无	150	2	5.12:1	否
比较例 8	载玻片	无	金	不适用	不适用	不适用	3608
EX4	PO 热收缩膜	云母	金	150	2	3.94:1	381408
EX5	PO 热收缩膜	氮化硼 (15 微米)	金	150	2	4.98:1	464739
EX6	PO 热收缩膜	氮化硼 (1 微米)	金	150	2	3.86:1	525265
EX7	PO 热收缩膜	BiOCl	金	150	2	4.14:1	910637

[0256] 对于这一组光谱, 使用共焦拉曼显微镜 (“RENISHAW INVIA”), 且所有测量参数 (物镜、激光功率、光谱分辨率和积分时间) 是相同的。

[0257] 实施例8-14 (分别为EX8-EX14)

[0258] 通过将粒子涂覆到处于其 “尺寸上拉紧” 状态的基底上, 然后使用上述方法使其在尺寸上松弛, 之后进行金沉积来制备EX8-EX14样品。金沉积的厚度为100纳米。烘烤条件为150°C, 2分钟。将2微升各种浓度的1-2-双(4-吡啶基) 乙烯 (“BPE”) 溶液加到EX8-EX14上并

令其在22℃下空气干燥至少2分钟后,获得拉曼光谱。下表5总结了基底、涂层粒子、涂层金属、测得的收缩比率、1-2-双(4-吡啶基)乙烯(“BPE”)的浓度、和在1200cm⁻¹处测得的来自2微升各种浓度的1-2-双(4-吡啶基)乙烯(“BPE”)的积分强度。

[0259] 表5

实施例	基底	涂层粒子	涂层金属	收缩比率	BPE 浓度, μM, 2 微升	在 1200cm ⁻¹ 处的来自 1-2-双(4-吡啶基)乙烯 (“BPE”) 的积分强度
EX8	PO 热收缩膜	BiOCl	金	5.12:1	50000	1604286
EX9	PO 热收缩膜	BiOCl	金	5.12:1	10000	1705029
EX10	PO 热收缩膜	BiOCl	金	5.12:1	1000	1567862
EX11	PO 热收缩膜	BiOCl	金	5.12:1	100	982935
EX12	PO 热收缩膜	BiOCl	金	5.12:1	10	341227
EX13	PO 热收缩膜	BiOCl	金	5.12:1	1	24121
EX14	PO 热收缩膜	BiOCl	金	5.12:1	0	否

[0261] 对于这一组光谱,使用共焦拉曼显微镜(“RENISHAW INVIA”),且所有测量参数(物镜、激光功率、光谱分辨率和积分时间)是相同的。

[0262] 实施例15-34(分别为EX15-EX34)

[0263] 通过将粒子涂覆到处于其“尺寸上拉紧”状态的基底上,然后使用上述“尺寸松弛涂覆基底的方法”使其在尺寸上松弛,之后进行金沉积来制备EX15-EX34样品。金层的厚度在下表6中显示。

[0264]

表 6

实施例	基底	涂层粒子	涂层金属	金涂层厚度, 纳米	收缩比率	在 1200cm ⁻¹ 处的来自 4 微升 10μM 1-2-双(4-吡啶基)乙烯 (“BPE”) 的积分强度
EX15	PO 热收缩膜	BiOCl	金	20	4.03:1	698
EX16	PO 热收缩膜	BiOCl	金	50	4.03:1	51521
EX17	PO 热收缩膜	BiOCl	金	100	4.03:1	73279
EX18	PO 热收缩膜	BiOCl	金	150	4.03:1	44709
EX19	PO 热收缩膜	BiOCl	金	200	5.12:1	20799
EX20	PO 热收缩膜/乙烯-乙酸 乙烯酯共聚物树脂 (“DUPONT ELVAX 40L-03”)	云母	金	20	4.49:1	2383
EX21	PO 热收缩膜/乙烯-乙酸 乙烯酯共聚物树脂 (“DUPONT ELVAX 40L-03”)	云母	金	50	4.49:1	5944
EX22	PO 热收缩膜/乙烯-乙酸 乙烯酯共聚物树脂 (“DUPONT ELVAX 40L-03”)	云母	金	100	4.49:1	1990

[0265]

EX23	PO 热收缩膜/乙烯-乙酸 乙烯酯共聚物树脂 (“DUPONT ELVAX 40L-03”)	云母	金	150	4.49:1	1572
EX24	PO 热收缩膜/乙烯-乙酸 乙烯酯共聚物树脂 (“DUPONT ELVAX 40L-03”)	云母	金	200	4.49:1	485
EX25	PO 热收缩膜	氮化硼 (7 微米)	金	20	4.11:1	3710
EX26	PO 热收缩膜	氮化硼 (7 微米)	金	50	4.11:1	4118
EX27	PO 热收缩膜	氮化硼 (7 微米)	金	100	4.11:1	9295
EX28	PO 热收缩膜	氮化硼 (7 微米)	金	150	4.11:1	4197
EX29	PO 热收缩膜	氮化硼 (7 微米)	金	200	4.11:1	2897
EX30	PO 热收缩膜	氮化硼 (15 微 米)	金	20	4.18:1	133

[0266]

EX31	PO 热收缩膜	氮化硼 (15 微米)	金	50	4.18:1	2632
EX32	PO 热收缩膜	氮化硼 (15 微米)	金	100	4.18:1	2483
EX33	PO 热收缩膜	氮化硼 (15 微米)	金	150	4.18:1	2016
EX34	PO 热收缩膜	氮化硼 (15 微米)	金	200	4.18:1	564

[0267] 烘烤条件为150℃,2分钟。将4微升10μM 1-2-双(4-吡啶基)乙烯(“BPE”)溶液加到EX15-EX34上并令其在22℃下空气干燥至少2分钟后,获得拉曼光谱。上表6总结了基底、涂层粒子、涂层金属、金属厚度、测得的收缩比率、和在1200cm⁻¹处测得的来自4微升10μM 1-2-双(4-吡啶基)乙烯(“BPE”)的积分强度。

[0268] 对于这一组光谱,使用拉曼显微镜(“SNOWY RANGE IM-52”),且所有测量参数(物

镜、激光功率、光谱分辨率和积分时间)是相同的。

[0269] 实施例35-38(分别为EX35-EX38)

[0270] 通过将粒子涂覆到处于其“尺寸上拉紧”状态的基底上,然后使用上述“尺寸松弛涂覆基底的方法”使其在尺寸上松弛,之后进行金沉积来制备EX35-EX38样品。金层的厚度为100纳米。烘烤条件为150°C,2分钟。将4微升100 μ M 1-2-双(4-吡啶基)乙烯(“BPE”)溶液加到EX35-EX38上并令其在22°C下空气干燥至少2分钟后,获得拉曼光谱。下表7总结了基底、涂层粒子、涂层金属、测得的收缩比率、和在1200 cm^{-1} 处测得的来自4微升100 μ M1-2-双(4-吡啶基)乙烯(“BPE”)的积分强度。

[0271] 表7

实施例	基底	涂层粒子	涂层金属	收缩比率	在 1200 cm^{-1} 处的来自 4 微升 100 μ M 1-2-双(4-吡啶基)乙烯(“BPE”)的积分强度
EX35	PO 热收缩膜	BiOCl	金	4.8:1	118548
EX36	PO 热收缩膜	MoS ₂	金	5.0:1	159360
[0272] EX37	PO 热收缩膜/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂(“DUPONT ELVAX 40L-03”)	蛭石	金	4.6:1	21050
EX38	PO 热收缩膜/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂(“DUPONT ELVAX 40L-03”)	玻璃薄片	金	4.8:1	17713

[0273] 对于这一组光谱,使用拉曼显微镜(“SNOWY RANGE IM-52”),且所有测量参数(物镜、激光功率、光谱分辨率和积分时间)是相同的。

[0274] 比较例9和实施例39-46(分别为CE 9和EX39-EX46)

[0275] 通过将粒子涂覆到处于其“尺寸上拉紧”状态的基底上,然后使用上述方法使其在尺寸上松弛,之后进行银沉积来制备EX39-EX46样品。所沉积的银的厚度显示在下表8中。

[0276] 表8

实施例	基底	涂层粒子	涂层金属	银涂层厚度, 纳米	收缩比率	在 1200 cm^{-1} 处的来自 4 微升 1 μ M 1-2-双(4-吡啶基)乙烯(“BPE”)的积分强度
CE9	PO 热收缩膜	BiOCl	不适用	不适用	4.81:1	否
[0277] EX39	PO 热收缩膜	BiOCl	银	10	4.81:1	2143
EX40	PO 热收缩膜	BiOCl	银	20	4.81:1	3601
EX41	PO 热收缩膜	BiOCl	银	30	4.81:1	6456
EX42	PO 热收缩膜	BiOCl	银	50	4.81:1	11797
EX43	PO 热收缩膜	BiOCl	银	100	4.81:1	21160
EX44	PO 热收缩膜	BiOCl	银	150	4.81:1	15632
EX45	PO 热收缩膜	BiOCl	银	200	4.81:1	16724
EX46	PO 热收缩膜	BiOCl	银	300	4.81:1	8835

[0278] 对于CE9,未沉积银。烘烤条件为150℃,2分钟。将4微米1 μ M 1-2-双(4-吡啶基)乙烯(“BPE”)溶液加到EX47-EX53上并令其在22℃下空气干燥至少2分钟后,获得拉曼光谱。下表8总结了基底、涂层粒子、涂层金属、金属厚度、测得的收缩比率、和在1200 cm^{-1} 处测得的来自4微升1 μ M 1-2-双(4-吡啶基)乙烯(“BPE”)的积分强度。

[0279] 对于这一组光谱,使用拉曼显微镜(SNOWY RANGE IM-52),且所有测量参数(物镜、激光功率、光谱分辨率和积分时间)是相同的。

[0280] 实施例47-53 (EX47-EX53)

[0281] 通过将粒子涂覆到处于其“尺寸上拉紧”状态的基底上,然后使用上述方法使其在尺寸上松弛,之后进行银和金沉积来制备EX47-EX53样品。首先,沉积50纳米的银,然后沉积50纳米的金。烘烤条件为150℃,2分钟。收缩比率为4.80:1。将4微升各种浓度的1-2-双(4-吡啶基)乙烯(“BPE”)溶液加到EX47-EX53上并令其在22℃下空气干燥至少2分钟后,获得拉曼光谱。下表9总结了基底、涂层粒子、涂层金属、1-2-双(4-吡啶基)乙烯(“BPE”)浓度、和在1200 cm^{-1} 处测得的来自4微升各种浓度的1-2-双(4-吡啶基)乙烯(“BPE”)的积分强度。

[0282] 表9

实施例	基底	涂层粒子	多种涂层金属	4微升1-2-双(4-吡啶基)乙烯(“BPE”)的浓度, μ M	1200 cm^{-1} 处的积分强度
EX47	PO热收缩膜	BiOCl	银50纳米,然后金50纳米	50000	151058
EX48	PO热收缩膜	BiOCl	银50纳米,然后金50纳米	10000	127057
EX49	PO热收缩膜	BiOCl	银50纳米,然后金50纳米	1000	131174
EX50	PO热收缩膜	BiOCl	银50纳米,然后金50纳米	100	95013
EX51	PO热收缩膜	BiOCl	银50纳米,然后金50纳米	10	43072
EX52	PO热收缩膜	BiOCl	银50纳米,然后金50纳米	1	6626
EX53	PO热收缩膜	BiOCl	银50纳米,然后金50纳米	0	否

[0283] [0284] 对于这一组光谱,使用拉曼显微镜(“SNOWY RANGE IM-52”),且所有测量参数(物镜、激光功率、光谱分辨率和积分时间)是相同的。

[0285] 在不脱离本发明的范围和实质的情况下,本公开的可预知的修改和更改对本领域的技术人员来说将显而易见。本发明不应受限于本申请中为了说明目的所示出的实施方案。

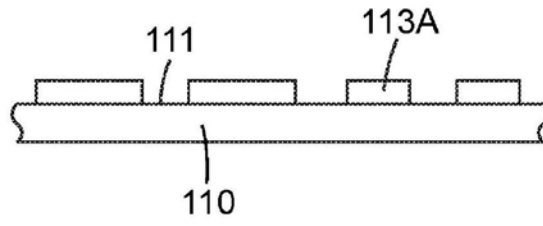


图1A



图1B

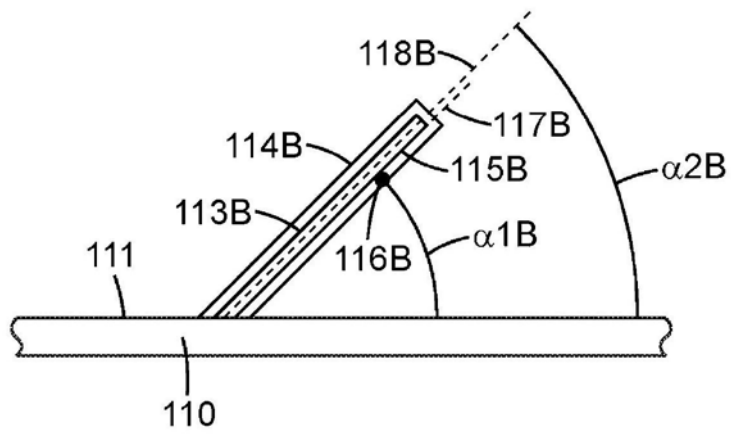


图1C

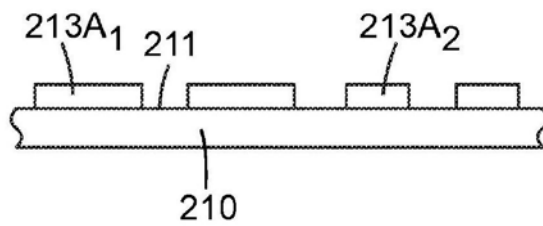


图2A

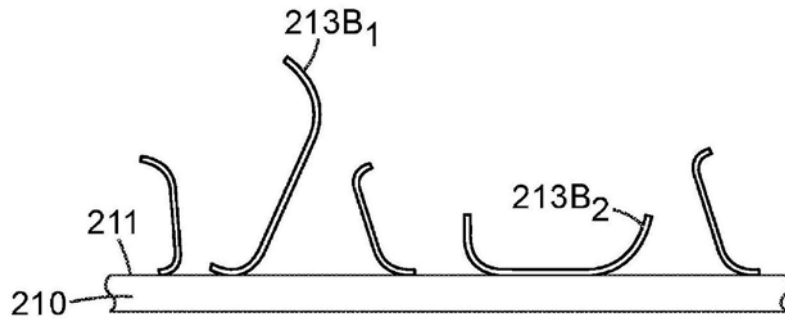


图2B

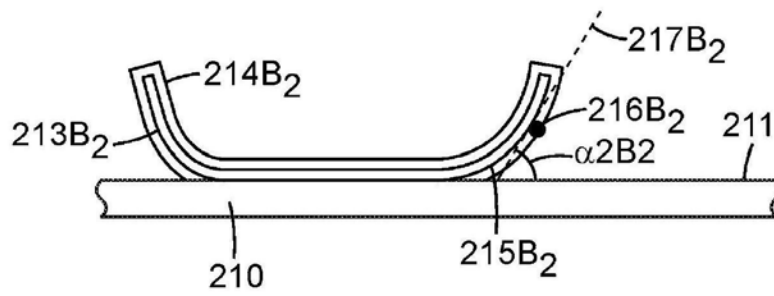


图2C

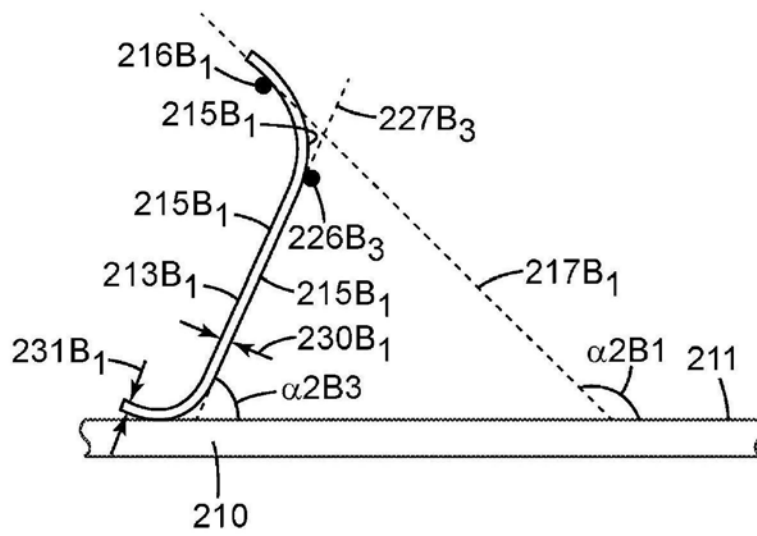


图2D

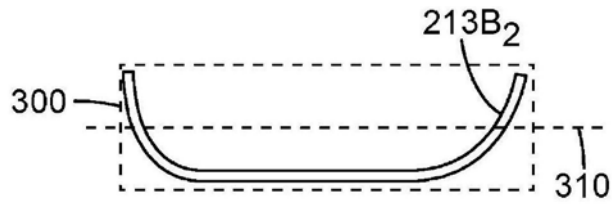


图3

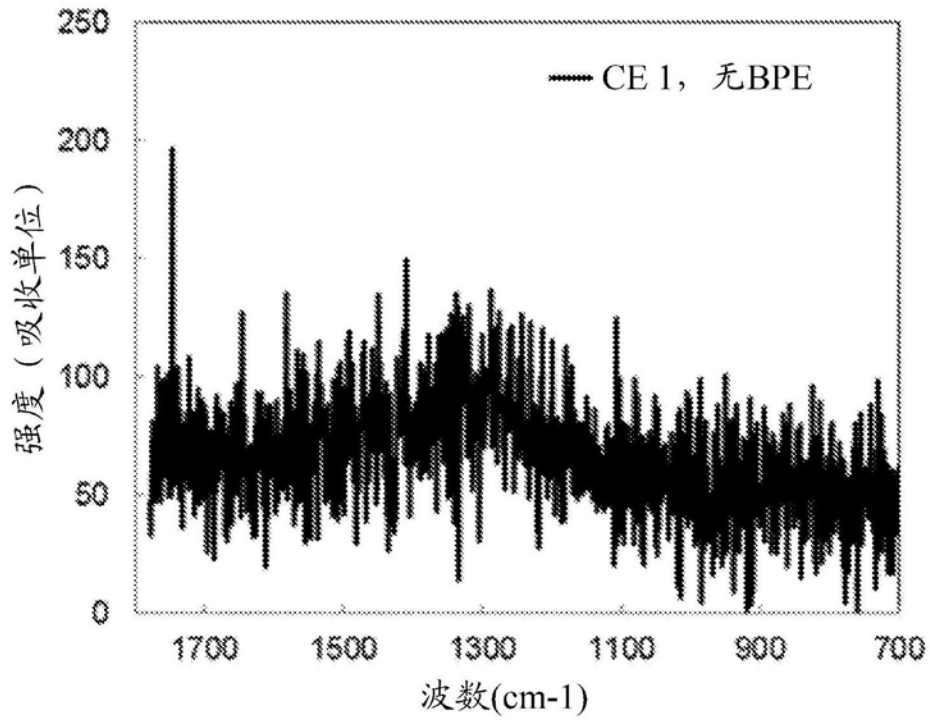


图4A

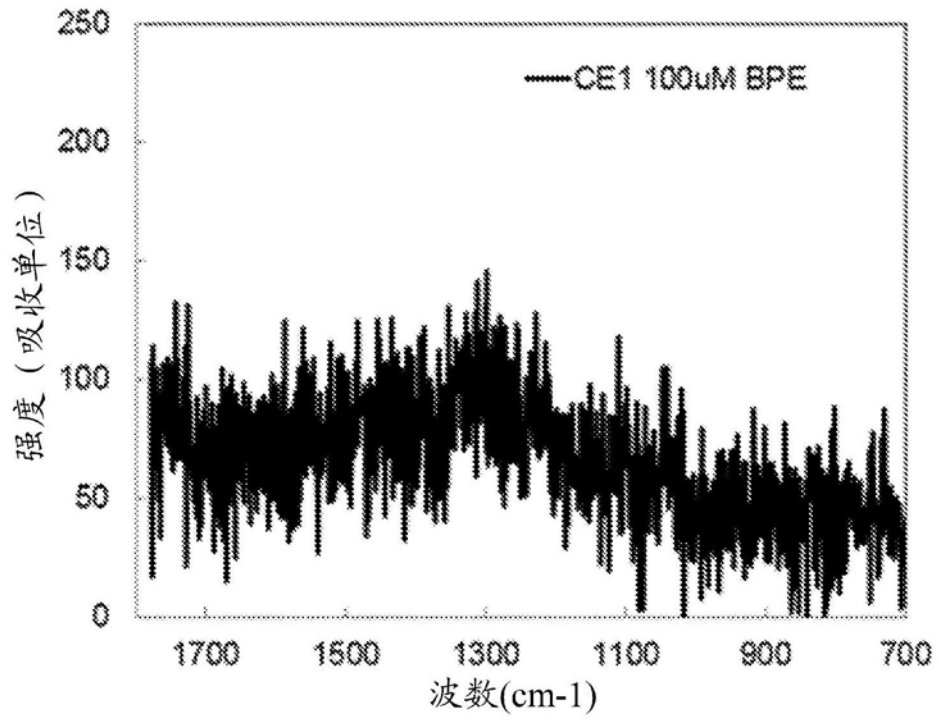


图4B

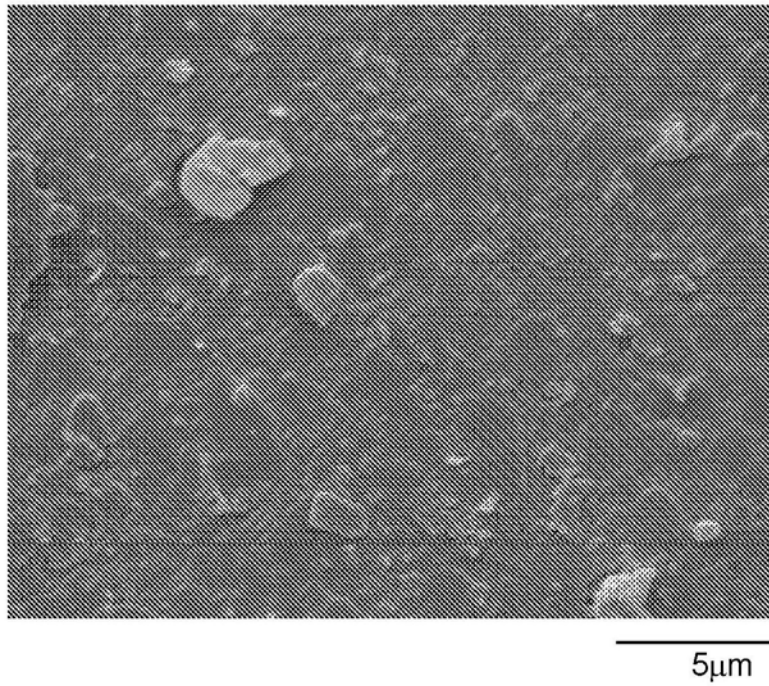


图5

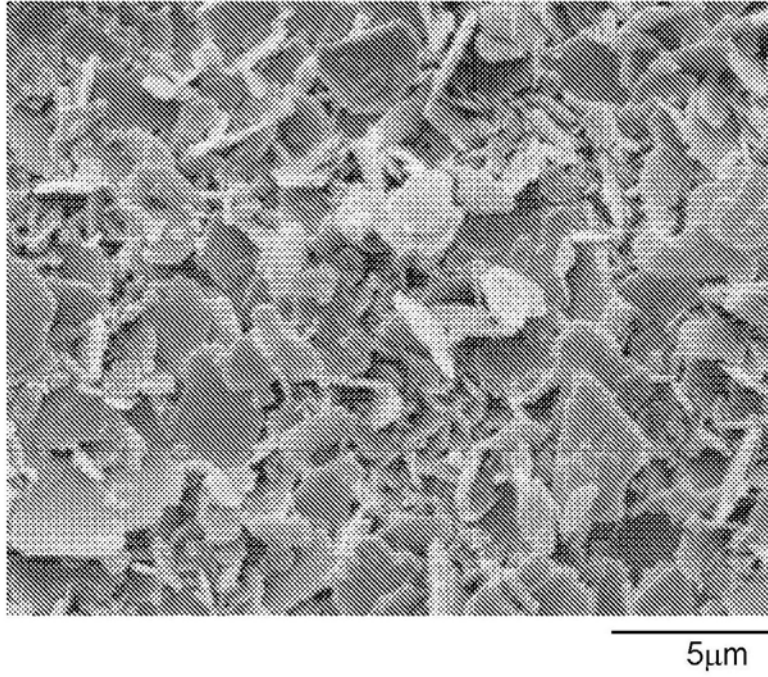


图6

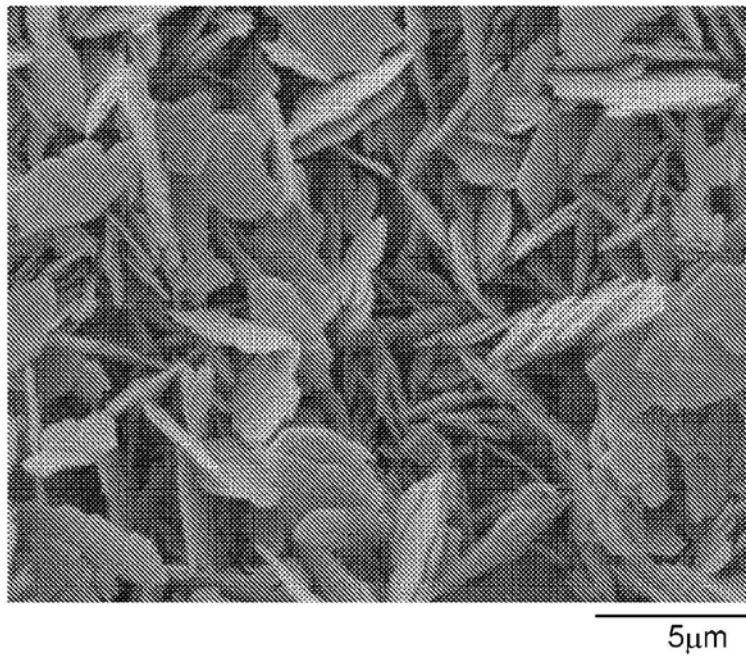


图7

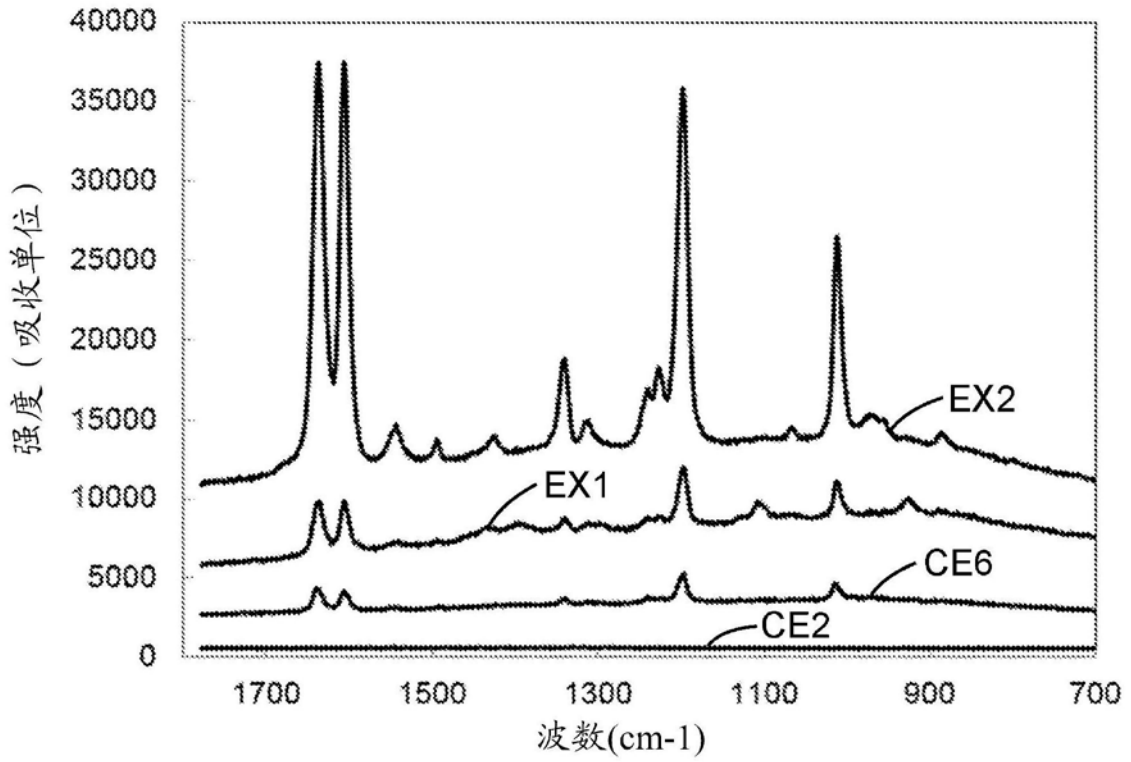


图8

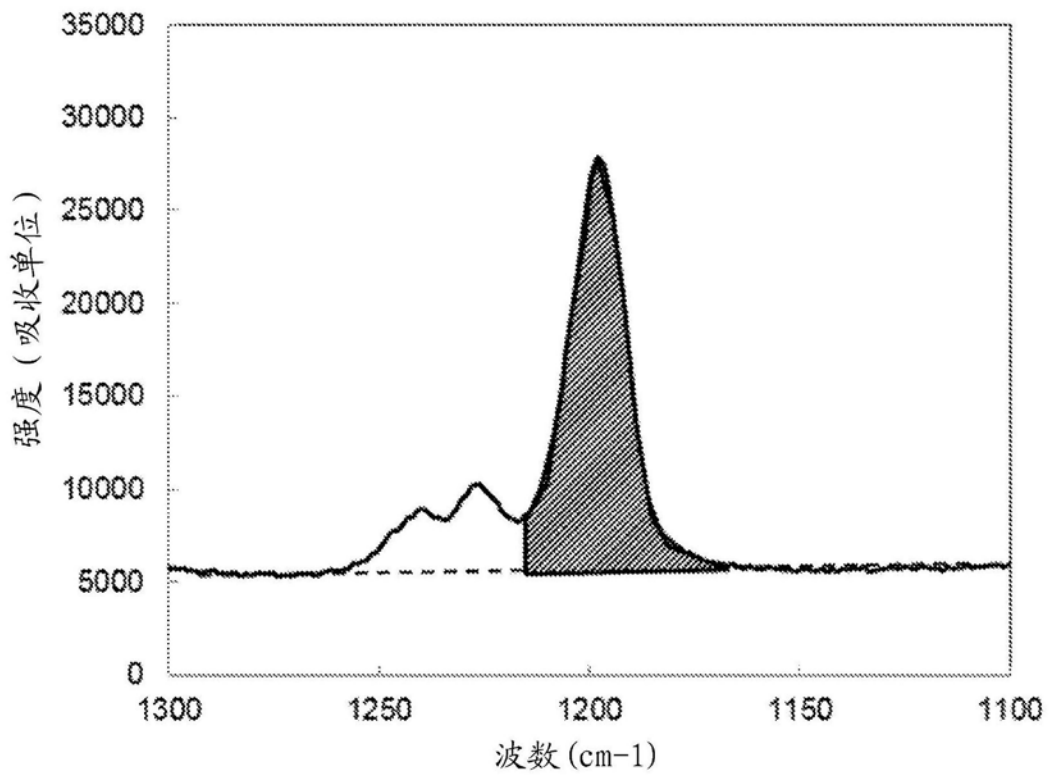


图9

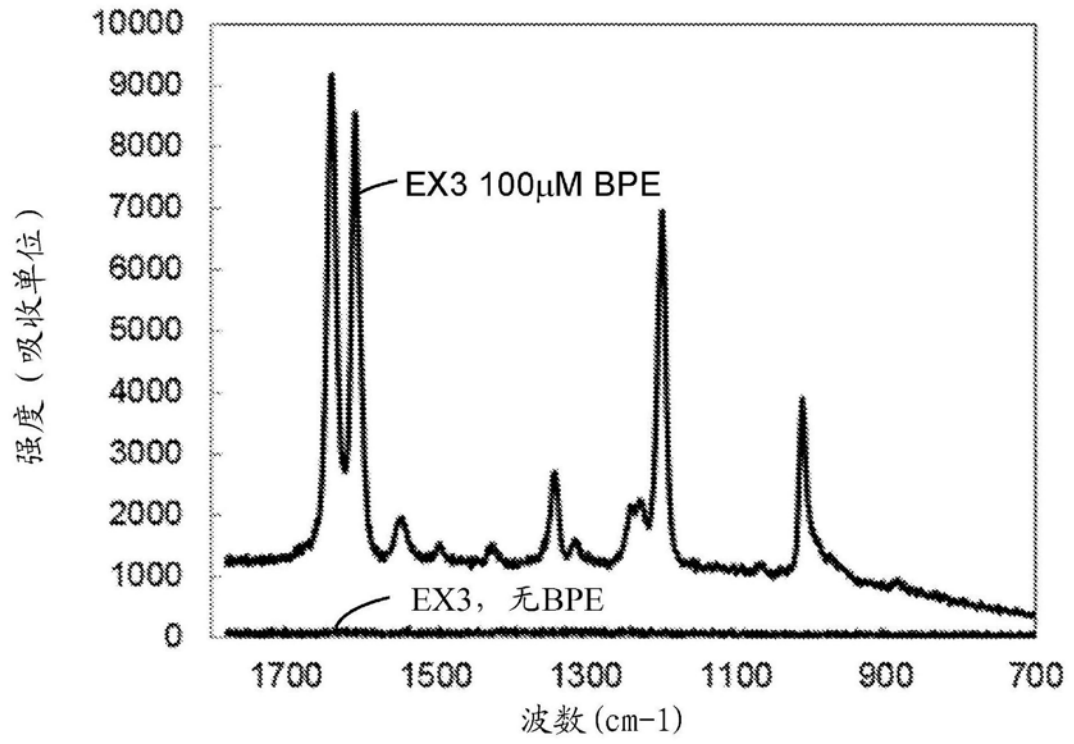


图10