



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108603840 B

(45) 授权公告日 2022.01.25

(21) 申请号 201680079720.9

(22) 申请日 2016.04.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108603840 A

(43) 申请公布日 2018.09.28

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.07.20

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/028478 2016.04.20

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/184134 EN 2017.10.26

(73) 专利权人 惠普发展公司, 有限责任合伙企业
地址 美国德克萨斯州

(72) 发明人 葛宁 A·罗加奇
V·什科尔尼科夫
A·格维亚迪诺夫

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 马蔚钧 杨思捷

(51) Int.Cl.
G01N 21/65 (2006.01)
G01N 7/16 (2006.01)
审查员 麦佐艳

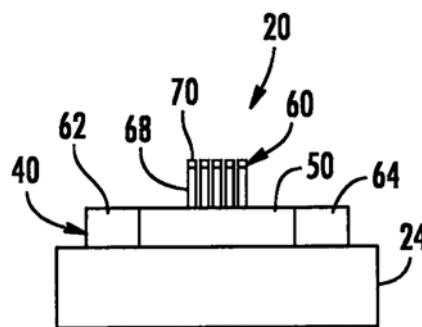
权利要求书1页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

表面增强拉曼散射纳米指状物加热

(57) 摘要

表面增强拉曼散射(SERS)传感器可以包括基底、具有通过间隙与第二部分隔开的第一部分的导电层、与该导电层的第一部分和第二部分接触并在其间延伸以形成跨越该间隙的电阻桥的电阻层、和由该桥向上延伸的多个纳米指状物, 所述电阻层响应跨越该桥由第一部分流向第二部分的电流加热该纳米指状物。



1. 表面增强拉曼散射传感器,包括:
基底;
具有通过间隙与第二部分隔开的第一部分的导电层;
与所述导电层的第一部分和第二部分接触并在其间延伸以形成跨越所述间隙的电阻桥的电阻层,其响应跨越所述电阻桥由第一部分流向第二部分的电流而加热纳米指状物;
和
从所述电阻桥向上延伸的多个纳米指状物,
电连接到所述第一部分上的脉冲电压源,
控制所述脉冲电压源的控制器,以便跨越电阻桥供应电流,以将纳米指状物周围的区域加热到至少所述纳米指状物的玻璃化转变温度的温度,
其中所述纳米指状物各自包括支承金属尖端的可弯曲的支柱,所述支柱由响应达到温度而软化的材料形成,并且其中所述控制器控制脉冲电压源以便将各支柱加热至所述温度,并且所述材料为具有玻璃化转变温度的聚合物。
2. 权利要求1的传感器,进一步包括在电阻桥与纳米指状物之间的钝化层。
3. 权利要求1的传感器,其中所述控制器控制所述脉冲电压源以通过跨越所述电阻桥施加电流,将所述纳米指状物加热至高于纳米指状物上的污染物的(a)分解温度和(b)脱离温度的至少一者的温度,由此来预清洁所述纳米指状物,其中分解温度是污染物分解时的温度,并且其中脱离温度是污染物从所述纳米指状物上脱离或分离时的温度。
4. 权利要求1的传感器,进一步包括围绕所述纳米指状物的腔室以容纳待感测的溶液,所述电阻桥在所述腔室下方。
5. 权利要求4的传感器,其中所述电阻桥在大部分腔室下方。
6. 权利要求1的传感器,其中所述导电层与所述电阻层构成具有侧面和底板的凹陷,其中所述电阻桥构成所述底板。
7. 权利要求6的传感器,其中所述电阻层构成所述凹陷的侧面。
8. 权利要求6的传感器,其中所述第一和第二部分构成所述凹陷的侧面。
9. 一种感测方法,包括:
用待感测的溶液覆盖权利要求1的表面增强拉曼散射传感器的纳米指状物;
从所述纳米指状物上排出所述溶液;
加热所述纳米指状物周围的区域以加速残留溶液的蒸发,其中将所述区域加热到至少所述玻璃化转变温度的温度以软化所述纳米指状物。
10. 权利要求9的方法,其中通过跨越纳米指状物下方的电阻桥施加电流并电连接导电层的间隔部分来加热所述纳米指状物周围的区域。
11. 一种预清洁方法,包括:
提供权利要求1的表面增强拉曼散射传感器;
在用待检测的液体溶液覆盖所述纳米指状物之前,跨越所述纳米指状物下方的电阻器施加电脉冲,以加热所述纳米指状物,其中将所述纳米指状物加热到纳米指状物上的污染物的分解温度和脱离温度中的至少一者,其中分解温度是所述污染物分解时的温度,并且其中脱离温度是污染物从所述纳米指状物上脱离或分离时的温度。

表面增强拉曼散射纳米指状物加热

[0001] 发明背景

[0002] 表面增强拉曼散射 (SERS) 技术可以利用具有金属尖端的纳米指状物来促进照射该纳米指状物负载的分析物的光之间相互作用的感测。该分析物通过将纳米指状物浸没在含有分析物的液体中并随后去除和蒸发该液体来沉积在纳米指状物上。感测的相互作用可用于识别或分析该分析物。

[0003] 附图概述

[0004] 图1是示例性SERS传感器的示意图。

[0005] 图2是另一示例性SERS传感器的示意图。

[0006] 图3是另一示例性SERS传感器的截面图。

[0007] 图4是另一示例性SERS传感器的截面图。

[0008] 图5是用SERS传感器进行感测的示例性方法的流程图。

[0009] 图6是实施图5的方法的图3的传感器的截面图。

[0010] 图7是用SERS传感器进行感测的示例性方法的流程图。

[0011] 图8是实施图7的方法的图3的传感器的截面图。

[0012] 实例详述

[0013] 本公开描述了表面增强拉曼光谱仪 (SERS) 传感器。公开的SERS传感器具有在纳米指状物下方提供整体电阻加热器以促进含分析物液体的蒸发的结构。因此,该SERS传感器可以更容易地制造并以低成本和以较低的复杂性集成在完整的分析芯片中。

[0014] 本公开描述了利用加热器加热SERS传感器以便于使纳米指状物靠近并改善传感器性能的方法。如下文中将要描述的那样,将热量施加到纳米指状物上以便在传感器使用过程中暂时软化纳米指状物,使得纳米指状物更易于弯曲以促进纳米指状物的靠近,以进行测试。通过促进或增强纳米指状物的靠近,可以提高传感器的灵敏性和性能。

[0015] 本公开进一步描述了利用加热器加热SERS传感器以减少或去除来自纳米指状物的环境中的污染物的方法。如下文中将要进一步描述的那样,将热量施加于纳米指状物和周边环境以临时加热该纳米指状物和周边环境以便在用该传感器测试之前使传感器污染表面脱气。由于污染表面可以在用该传感器感测之前脱气或以其它方式加热以去除污染物,该纳米指状物和周边环境表面可以由更多种材料形成,而不会使传感器性能降低。可用于形成该传感器的更宽范围的材料可以降低传感器的成本和复杂性,或提高其灵敏性或性能。

[0016] 图1示意性显示了示例性SERS传感器20。传感器20具有在纳米指状物下方提供整体电阻加热器以促进含分析物液体的蒸发的结构。因此,该SERS传感器可以以低成本和较低的复杂性更容易地制造。

[0017] 传感器20包括基底24、导电层40、电阻层50和纳米指状物60。基底24包括用于传感器20的基座或底座。在一个实施方案中,基底24包含硅或半导体基材料如III-IV化合物的层。在另一实施方案中,基底24可以包含聚合物、玻璃或陶瓷材料。

[0018] 导电层40包含导电材料的层。层40包含第一部分62和通过间隙与该第一部分62隔

开的第二部分64。部分62、64中的一个电连接到电流源上，而部分62、64中的另一个电连接到地。在所示实例中，部分62、64中的一个电连接到脉冲电压源，而部分62、64中的另一个电连接到地。在一个实施方案中，导电层40的导电部分62、64由相同的材料形成。在一个实施方案中，部分62、64由电阻小于或等于0.04-0.1欧姆/平方的导电材料形成。在一个实施方案中，部分62、64由包括但不限于Al、AlCu、AlCuSi、Cu、Ti、TiN、Ta、W、Mo、Pt和Au的导电材料形成。在一个实施方案中，层40的部分62、64具有4000-10000埃的厚度和0.04-0.08欧姆/平方的薄层电阻。

[0019] 电阻层50包含与层40的部分62和64接触并在其间延伸的电阻层。电阻层50由传导电流并因此放热的一种材料或多种材料形成。电阻层50构成跨越部分62、64之间间隙的电阻桥。电流流经电阻层50以加热纳米指状物60。

[0020] 在一个实施方案中，电阻层50由一种材料形成并具有一定厚度，以便以每微秒至少10°C的速率放热以便将纳米指状物60和纳米指状物60环境周围的表面加热到至少50°C的温度。在一个实施方案中，电阻层50由一种材料形成并具有一定厚度，以便在传导电流时放热，由此将纳米指状物60和纳米指状物60环境周围的表面加热至高于该纳米指状物60的聚合物（一种或多种）的玻璃化转变温度 T_g 但小于或等于以下温度中较低温度的温度：(a) 在此类纳米指状物60上的相关分析物的分解温度，和 (b) 脱离温度——相关分析物离开纳米指状物60的表面或从纳米指状物60的表面上脱离的温度。在一个实施方案中，电阻层50具有至少30欧姆/平方和不大于900欧姆/平方的薄层电阻。在一个实施方案中，电阻层50由TaAl形成并具有950埃的厚度，以及30欧姆/平方的薄层电阻。可以由此形成电阻层50的材料的实例包括但不限于TaAl、WSiN、TaAlN、TiN、TaC、Ta、W、Pt、RuO₂、MnO_x、In₂O₃、SnO₂、ITO和ZTO，以及其合金。

[0021] 纳米指状物60包括从电阻层50上凸起的结构体的二维阵列。各纳米指状物60包括支承金属球、帽或尖端70的可弯曲的杆或支柱68。在一个实施方案中，各金属尖端70由增强SERS灵敏性的材料形成，如金、银或铜。在一个实施方案中，各支柱68包含柔性可弯曲聚合物。在一个实施方案中，各支柱68附加地涂覆有无机膜以抑制污染物从该聚合物支柱68的表面释放。

[0022] 在一个实施方案中，该纳米指状物60可以由丙烯酸酯单体形成并具有高纵横比，以使得长度比最短的宽度长至少两倍。该纳米指状物可以具有2:1至20:1的纵横比，该纵横比基于最长尺寸对最短尺寸。此外，各纳米指状物60可以具有10nm至1 μ m的宽度或直径。纳米指状物的实例包括天线、支柱、纳米线、杆或棒、柔性柱状或指状结构体、纳米薄片结构体、蘑菇形纳米结构体、锥形结构体和多面结构体（例如金字塔）等等。

[0023] 在用传感器20进行测试期间，在纳米指状物60上施加含有待测试的分析物的液体或溶剂。在一个实施方案中，纳米指状物60浸没在该液体中。随后，排出或去除液体，在纳米指状物60上留下液体涂层。将热量施加到纳米指状物60及其周边表面。特别地，将电流脉冲施加到部分62、64中的一个上，其中电流跨越电阻层50传导至部分62、64中的另一个，导致由纳米指状物60下方的层50所形成的电阻桥放热。由电阻层50放出的热量加速了液体从纳米指状物60上的蒸发，并加速了纳米指状物60的靠近或弯曲，使尖端70拉近或彼此接触。激光或其它光随后照射在纳米指状物60上的分析物上，其中感测光与分析物之间的相互作用以识别该分析物或确定该分析物的特性。

[0024] 图2示意性显示了示例性SERS传感器120。传感器120类似于传感器20,除了传感器120附加地包含钝化层174。传感器120对应于传感器20的元件的那些剩余元件类似地编号。

[0025] 钝化层174包含在发热电阻层50和纳米指状物60之间的层。钝化层174保护电阻层50免于与施加到纳米指状物60的含有分析物的液体相互作用。钝化层174可以附加地抑制该液体与电阻层50之间的相互作用,否则其可能污染测试的溶液和分析物。由此形成钝化层174的材料的实例包括但不限于SiN、SiC、HfO_x、SiNO_x、Al₂O₃、Ta₂O₅和SiO_x。在一个实施方案中,钝化层174具有至少1000埃和不大于8000埃的厚度。传感器120的操作与上文相对于传感器20所述相同。

[0026] 图3是显示示例性SERS传感器220的截面图。传感器220包括基底24、层间电介质226、导电层240、电阻层250、钝化层274、纳米指状物60、壳体280、地282(示意性显示)、脉冲电压源284(示意性显示)和控制器285。上文描述了基底24和纳米指状物60。

[0027] 层间电介质226包含夹在基底24和电阻层250之间的电介质材料层。层间电介质226使电阻层250与基底24电绝缘。在一个实施方案中,层间电介质226可以包含与选择性电阻层250相比具有更大电阻率的材料,如SiO₂或TEOS。在其它实施方案中,层间电介质226可以包含其它电介质材料。

[0028] 导电层240类似于上述层40,除了导电层240在电阻层250顶部形成。导电层240包含间隔的部分262和264,其跨越在下方的电阻层250传导电流。在所示实例中,导电层240的部分262在层240的第一侧上电连接到脉冲电压源284上,而部分264在层240的第二侧上电连接至地282。

[0029] 在所示实例中,部分262、264通过间隙隔开,并与钝化层274配合以限定和构成具有底板288和侧面290的凹部或凹陷286的形状,其中钝化层274遵循由在下方的选择性电阻层250和在下方的部分262、264所构成的形状。底板288支承从底板288上升的纳米指状物60。侧面290在底板288上方上升。在一个实施方案中,侧面290在底板288上方上升的高度大于纳米指状物60的高度。由底板288和侧面294构成的凹陷286充当容纳含有该分析物的溶液的盆,纳米指状物60浸没在该溶液中。

[0030] 在所示实例中,部分262、264各自具有斜坡或倾斜表面292,其限定了凹陷288的相应倾斜侧壁290,其内部表面具有钝化层274。侧面290的倾斜表面在底板288与侧面290的连接处提供了较大的角度以抑制液体在此类拐角中的毛细管滞留,并在测试过程中促进了液体的加速蒸发。在其它实施方案中,部分262、264的表面292可以是线性的、内凹弯曲的或阶梯状的。

[0031] 在一个实施方案中,导电层240的导电部分262、264由相同的材料形成。在一个实施方案中,部分262、264由电阻小于或等于0.04-0.1欧姆/平方的导电材料形成。在一个实施方案中,部分262、264由包括但不限于Al、AlCu、AlCuSi、Cu、Ti、TiN、Ta、W、Mo、Pt和Au的导电材料形成。在一个实施方案中,层240的部分262、264具有4000-10000埃的厚度和0.04-0.08欧姆/平方的薄层电阻。在一个实施方案中,层240的部分262、264具有950埃的厚度和425欧姆/平方的薄层电阻。

[0032] 电阻层250类似于上述电阻层50,除了层250位于导电层240的部分262、264与钝化层274的下方。电阻层250包含在部分262、264以及钝化层274的下方水平延伸并与其接触的平坦平面层。与电阻层50一样,电阻层250构成跨越部分262、264之间的电阻桥。

[0033] 在一个实施方案中,电阻层250由一种材料形成并具有一定厚度,以便以每微秒至少 10°C 的速率放热以便将纳米指状物60和纳米指状物60环境周围的表面加热至高于该纳米指状物60的聚合物(一种或多种)的玻璃化转变温度 T_g 但小于或等于以下温度中较低温度的温度:(a)在此类纳米指状物60上的相关分析物的分解温度,和(b)脱离温度——相关分析物离开纳米指状物60的表面或从纳米指状物60的表面上脱离的温度。在一个实施方案中,电阻层250具有至少30欧姆/平方和不大于900欧姆/平方的薄层电阻。在一个实施方案中,电阻层250由TaAl形成并具有950埃的厚度,以及30欧姆/平方的薄层电阻。可以由此形成电阻层250的材料的实例包括但不限于TaAl、WSiN、TaAlN、TiN、TaC、Ta、W、Pt、 RuO_2 、 MnO_x 、 In_2O_3 、 SnO_2 、ITO和ZTO,以及其合金。

[0034] 钝化层274类似于上述钝化层74,除了钝化层274覆盖在下方的电阻层250和导电层240的部分262、264上并取其形状以形成上述凹陷286。钝化层274保护电阻层250免于与施加到纳米指状物60的含有分析物的液体相互作用。钝化层274可以附加地抑制该液体与电阻层250之间的相互作用,否则其可能污染测试的溶液和分析物。由此形成钝化层274的材料的实例包括但不限于SiN、SiC、 HfO_x 、 SiNO_x 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 和 SiO_x 。在一个实施方案中,钝化层274具有至少1000埃和不大于8000埃的厚度。

[0035] 壳体280包括在凹陷286上方和在纳米指状物60上方固定到钝化层274上的盖子、顶部或覆盖结构以形成具有内部体积的外壳,所述内部体积用于接收和容纳含有分析物的液体。在一个实施方案中,外壳280的壁具有金属或金属合金内表面,如镍、金、铂、钯或铑或其合金的表面。在其它实施方案中,壳体280的壁可以由其它材料形成。在其它实施方案中,壳体280的壁可以替代地固定到传感器280的其它部分上,而不是固定到钝化层274上。

[0036] 在一个实施方案中,壳体280包括填料口294,含有分析物的液体可以经此沉积到壳体280构成的腔室296中。在一个实施方案中,该填料口被可移除的密封件封闭,该密封件可以被剥离、刺穿或撕裂以暴露该填料口294。在一个实施方案中,填料口294通过剥离、刺穿或穿透壳体280的壁的一部分来形成。在一个实施方案中,壳体280的部分被穿孔或以其它方式削弱以便被撕裂或剥离以形成壳体280的填料口294。在另一实施方案中,壳体280具有要被刺穿的部分。在又一实施方案中,壳体280包括隔膜,可以使用针头经由该隔膜将含有分析物的液体沉积到腔室296的内部。

[0037] 地282电连接到部分264上。脉冲电压源284电连接到部分262上。控制器285包括控制脉冲电压源284的输出的处理单元。在一些实施方案中,控制器285可以控制其它装置,或控制传感器220的操作。

[0038] 对本申请而言,术语“处理单元”应当是指当前开发的或未来开发的计算电子设备或硬件,其执行包含在存储器中的指令序列。执行指令序列使得该处理单元进行诸如生成控制信号的步骤。该指令可以加载到随机存取存储器(RAM)中以便由只读存储器(ROM)、大容量存储设备或某些其它永久存储器通过该处理单元来执行。在其它实施方案中,硬连线电路可以取代或结合软件指令来使用,以实现所述功能。例如,控制器285可以具体化为一个或多个专用集成电路(ASIC)的一部分。除非另行特别说明,该控制器不限于硬件电路和软件的任何特定组合,也不限于由该处理单元执行的指令的任何特定来源。

[0039] 如上所述,传感器220的使用包括将含有分析物的液体施加到纳米指状物60上,随后除去此类液体。将残留在纳米指状物60上的含有分析物的液体蒸发,这使得纳米指状物

60弯曲并彼此靠近,以便于感测光与纳米指状物60上的分析物的相互作用。为了辅助液体分析物的蒸发,控制器285输出控制信号,令脉冲电压源284向由导电层240的部分262所提供的电极提供电流脉冲。电流跨越电阻部分274传导至部分262和地282。当电流跨越部分262和264之间的电阻层250传导时,产生热量并通过钝化层274以加热腔室296内部的纳米指状物60。在一个实施方案中,施加热量以便将纳米指状物60和内部腔室296加热至高于该纳米指状物60的聚合物材料的玻璃化转变温度 T_g 但小于或等于以下温度中较低温度的温度:(a)在此类纳米指状物60上的相关分析物的分解温度,和(b)脱离温度——相关分析物离开纳米指状物60的表面或从纳米指状物60的表面上脱离的温度。在其它实施方案中,通过由电源284施加电脉冲,可以由控制器285提供其它加热曲线。

[0040] 图4是显示示例性SERS传感器320的截面图。传感器320类似于传感器220,除了传感器320包括电阻层350和钝化层274代替上述电阻层250和钝化层274。传感器320对应于传感器220的元件的那些元件类似地编号。

[0041] 电阻层350类似于电阻层250,除了电阻层350覆盖导电层240的部分262、264与层间电介质226。不同于作为平坦平面层的电阻层250,层350采取在下方的介电层226和导电层240的部分262、264的形状以形成上述凹陷286。

[0042] 钝化层374类似于钝化层274,除了钝化层374沿整个长度选择性覆盖电阻层350并通过电阻层350与部分262、264分离。在其它实施方案中,钝化层374可以在延伸至壳体280的壁下方之前终止。

[0043] 传感器320的使用类似于上述传感器220的使用。将含有分析物的液体施加到纳米指状物60上,随后除去此类液体。将残留在纳米指状物60上的含有分析物的液体蒸发,这使得纳米指状物60弯曲并彼此靠近,以便于感测光与纳米指状物60上的分析物的相互作用。

[0044] 为了辅助液体分析物的蒸发,控制器285输出控制信号,令脉冲电压源284向由导电层240的部分262所提供的电极提供电流脉冲。电流跨越电阻层250传导至部分262和地282。当电流跨越部分262和264之间的电阻层250传导时,产生热量并通过钝化层274以加热腔室296内部的纳米指状物60。在一个实施方案中,施加热量以便将纳米指状物60和内部腔室296加热至高于该纳米指状物60的聚合物(一种或多种)的玻璃化转变温度但小于或等于以下温度中较低温度的温度:(a)在此类纳米指状物60上的相关分析物的分解温度,和(b)脱离温度——相关分析物离开纳米指状物60的表面或从纳米指状物60的表面上脱离的温度。在其它实施方案中,通过由电源284施加电脉冲,可以由控制器285提供其它加热曲线。

[0045] 图5和6显示了利用加热器加热SERS传感器以便于使纳米指状物靠近并改善传感器的性能的示例性方法400。如下文中将要描述的那样,将热量施加到纳米指状物上以便在使用传感器的过程中暂时软化该纳米指状物,以使它们更易于弯曲以促进纳米指状物的靠近来进行测试。通过促进或增强纳米指状物的靠近,可以提高传感器的灵敏性和性能。尽管方法400描述和例示为使用传感器220(如上所述)来进行,在其它实施方案中,方法400可以使用本公开中描述的任何SERS传感器或具有可以启动以加热该SERS纳米指状物的其它加热器或加热结构的其它传感器来进行。

[0046] 如图框410所示并由图6中的阶段标识符(1)所识别,传感器220的纳米指状物60被含有待感测的分析物414的液体或溶液412覆盖(如箭头411所示)。如图5中的图框420所示,从纳米指状物60上排出溶液412。在一个实施方案中,通过开口294或另一开口(未显示)从

腔室296中排出溶液412,留下附着到或涂覆在纳米指状物60的表面上以及腔室296的其它表面上的剩余溶液412和分析物414。

[0047] 如图5中的图框430所示并由图6中的阶段标识符(2A)所识别,遵循非暂时性计算机可读介质中的指令,控制器285输出控制信号,令脉冲电压源284向导电层240的部分262供应电流脉冲。电流跨越电阻层250传导至部分262和地282。当电流跨越部分262和264之间的电阻层250传导时,产生热量(由箭头434所示)并通过钝化层274以加热腔室296内部的纳米指状物60。该热量434足以加速纳米指状物60上残留溶液412的蒸发(如箭头432所示)。液体溶液的蒸发可以导致纳米指状物60弯曲或彼此靠近,保留分析物414用于随后的感测。

[0048] 如图5中的图框430进一步所示并由图6中的阶段标识符(2B)所示,控制器285输出控制信号,令脉冲电压源284向导电层240的部分262供应电流脉冲,由此提供足够量的热量434以软化纳米指状物60的支柱68或使其更柔韧。由此,纳米指状物60可以更完全地或在时间上更早地弯曲或靠近以促进增强的感测或更快的感测。

[0049] 在一个实施方案中,通过热量434软化支柱68是电阻层250将电能转化为热量以便将支柱68加热至高于支柱68的材料(一种或多种)的玻璃化转变温度 T_g 的温度的结果。为软化支柱68而施加的能量的量可以通过以下参数相乘来确定:(a)各支柱68的材料或组合物的比热容,(b)当前温度与玻璃化转变温度之间的温度差,和(c)各支柱68的材料量或尺寸。在一个实施方案中,控制器285控制电流脉冲的施加以便将支柱68加热到至少 80°C 的温度。在一个实施方案中,各支柱68可以由能被软化的聚合物形成。可以由此形成支柱68以便在通过部分262、264和层250所形成的加热器施加热量的情况下促进此类软化的材料的实例包括但不限于聚丙烯、聚-3-羟基丁酸酯、聚(乙酸乙烯酯)、聚氯乙烯、聚酰胺(Nylon-6,x)、聚乳酸、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚(氯乙烯)、聚(乙烯醇)、聚苯乙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、聚碳酸酯、环氧树脂(SU8)、负性光致抗蚀剂和聚二甲基硅氧烷(PMDS)或其组合。

[0050] 在一个实施方案中,控制器285使电源284供应电流,所述电流产生热量并软化支柱68以促进支柱68的塑性或弹性形变,由此进一步促进此类支柱68的靠近。在一个实施方案中,各支柱68软化至一定程度,使得各支柱68塑性或弹性形变,在朝向和邻近纳米指状物60的方向上弯曲和移动该纳米指状物60直径的至少一半的距离。在一个实施方案中,控制器285输出控制信号,使得电源284以预定的脉冲宽度和幅度向部分262提供电脉冲一段预定的经验确定量的时间,由此将支柱68软化至预定程度来促进弯曲。

[0051] 在另一实施方案中,控制器285可以根据来自至少一个传感器(如任选的传感器298)的感测反馈来调节由电源284供应的电脉冲的持续时间或特性。例如,在一个实施方案中,传感器220可以包括光学传感器298。在其它实施方案中,此类光学传感器可以由外部装置提供,如SERS检测器和分析器。在此类实施方案中,该光学传感器感测纳米指状物60的弯曲,其中控制器285根据施加热量过程中感测到的纳米指状物60的弯曲来调节由电源284供应的电脉冲的持续时间或特性。在另一实施方案中,传感器298可以包括感测内部96的温度的温度传感器,其中控制器285根据关于腔室296内部温度或传感器220的其它部分的感测温度的闭环反馈来调节由电源284供应的电脉冲的持续时间或特性。

[0052] 图7和8显示了利用加热器加热SERS传感器以“预清洁”该传感器以用于后续使用的示例性方法500。在所示实例中,方法500向纳米指状物60和腔室296的周边表面施加热

量,以减少或去除来自纳米指状物60的环境中的污染物。在一个实施方案中,向纳米指状物和周边环境施加热量以暂时加热该纳米指状物和周边环境,由此在用传感器220进行测试前将传感器污染表面脱气。由于在用该传感器进行感测前将污染表面脱气或以其它方式加热以去除污染物,该纳米指状物60和周边环境表面可以由更多种材料形成,而不存在传感器的性能降低。可用于形成该传感器的材料范围更宽可以降低传感器的成本和复杂性,或增强其灵敏性或性能。尽管方法500被描述为使用传感器220(上述)来进行,在其它实施方案中,方法500可以使用本公开中描述的任何SERS传感器或具有可以启动以加热该SERS纳米指状物与周边表面的其它加热器或加热结构的其它传感器来进行。

[0053] 如图7的图框510所示并由图8所示,提供了包含具有聚合物支柱的纳米指状物60的表面增强拉曼散射传感器。如图框520所示并由图8中的阶段标识符(1)所示,在任何感测之前或在用液体溶液412覆盖纳米指状物60之前,控制器285输出控制信号,令脉冲电压源284向导电部分262供应电流脉冲,其中电流跨越电阻层250传导。当电流跨越部分262和264之间的电阻层250传导时,产生热量534并通过钝化层274以加热腔室296内部的纳米指状物60。在一个实施方案中,施加热量以便将纳米指状物60和内部腔室296升温至足以预清洁纳米指状物70的支柱68以及腔室296的周边表面的温度。在一个实施方案中,控制器285向脉冲电压源284输出控制信号,以便向支柱68的材料的各分子和腔室296表面注入近似于该材料(一种或多种)的吸收焓的能量的量,以促进污染物的脱气和“预清洁”。

[0054] 在一个实施方案中,将支柱68和构成腔室296的内部表面的材料加热至这样的温度(使得达到材料(一种或多种)的吸收焓)一段短的持续时间,限制时间以抑制聚合物链的显著移动。由此,可以从材料中除去污染物,而不会改变纳米指状物60的几何形状。

[0055] 在一个实施方案中,该纳米指状物60的聚合物支柱68可以由丙烯酸酯单体和/或二甲基硅氧烷形成,并可以具有高纵横比,以使得长度比最短的宽度长至少两倍。该纳米指状物60可以具有2:1至20:1的纵横比,该纵横比基于最长尺寸对最短尺寸。此外,各纳米指状物60可以具有10nm至1 μ m的宽度或直径。纳米指状物的实例包括天线、支柱、纳米线、杆或棒、柔性柱状或指状结构体、纳米薄片结构体、蘑菇形纳米结构体、锥形结构体和多面结构体(例如金字塔)等等。在一个实施方案中,该聚合物支柱68可以由丙烯酸酯单体形成,具有700nm的高度和70nm的直径。在一种此类实施方案中,各纳米指状物60具有150nm直径的球形式的金属尖端。在一个实施方案中,将支柱68和纳米指状物60加热到等于或大于至少预期或预计污染物的脱离温度的温度,并在一个实施方案中处于或高于预期污染物的分解温度。

[0056] 预期污染物是因制造环境、感测环境和SERS传感器与周边结构的材料而预期存在于纳米指状物60上的那些元素或粒子,其中此类元素具有一定的类型或密度以干扰SERS传感器的感测。脱离温度是那些预期或预计污染物从支柱68和/或暴露于纳米指状物68的表面上脱离或分离的温度。分解温度是所述预期或预计污染物(如来自构成支柱68和/或暴露于纳米指状物68的表面的聚合物脱气的那些污染物)分解时的温度。

[0057] 在一个实施方案中,将支柱68和纳米指状物60加热到以下温度:其处于或高于该分解温度或脱离温度,但是低于纳米指状物68变形和改变形状或在朝向邻近纳米指状物的方向上弯曲和移动等于或大于单个纳米指状物60的支柱68的直径的距离时的温度。在其它实施方案中,通过由电源284施加电脉冲,可以由控制器285提供其它加热曲线。

[0058] 在一个实施方案中,此类“预清洁”可以在传感器220装运之前在制造传感器220时进行。在另一实施方案中,此类“预清洁”可以由最终使用者在使用传感器220之前进行。在此类“预清洁”之后,如阶段标识符(2)所示,如箭头411所示,可以将含有分析物414的溶液412施加到纳米指状物60上。在去除或排出该溶液后,控制器285可以再一次输出控制信号,令脉冲电压源284跨越电阻层250施加电流,再次加热纳米指状物60和内部腔室296。在这一阶段,施加热量以加速蒸发涂覆纳米指状物60的任何残留溶液412,如箭头432和阶段标识符(3)所示。在一个实施方案中,如上文相对方法400所述并在图6中所示那样,由电阻层250施加的热量还足以软化纳米指状物60以进一步促进纳米指状物60靠近至更大的程度或在更短的时间内靠近。

[0059] 尽管已经参考示例性实施方案描述了本公开,本领域技术人员将认识到,在不脱离所要求保护的的主题的精神和范围的情况下,可以在形式和细节上进行改变。例如,尽管已经将不同的示例性实施方案描述为包括一个或多个提供一种或多种益处的特征,但是可以预期所述特征可以彼此互换,或者在所述示例性实施方案中或在其它替代实施方案中彼此组合。因为本公开的技术相对复杂,所以并非该技术中的所有变化都是可预见的。参考示例性实施方案描述并在以下权利要求中阐述的本公开明显意在尽可能宽泛。例如,除非特别另行指出,描述单个特定要素的权利要求也包括多个此类特定要素。权利要求中的术语“第一”、“第二”、“第三”等等仅区分不同的要素,除非另行说明,不与本公开中的要素的特定顺序或特定编号具体相关。

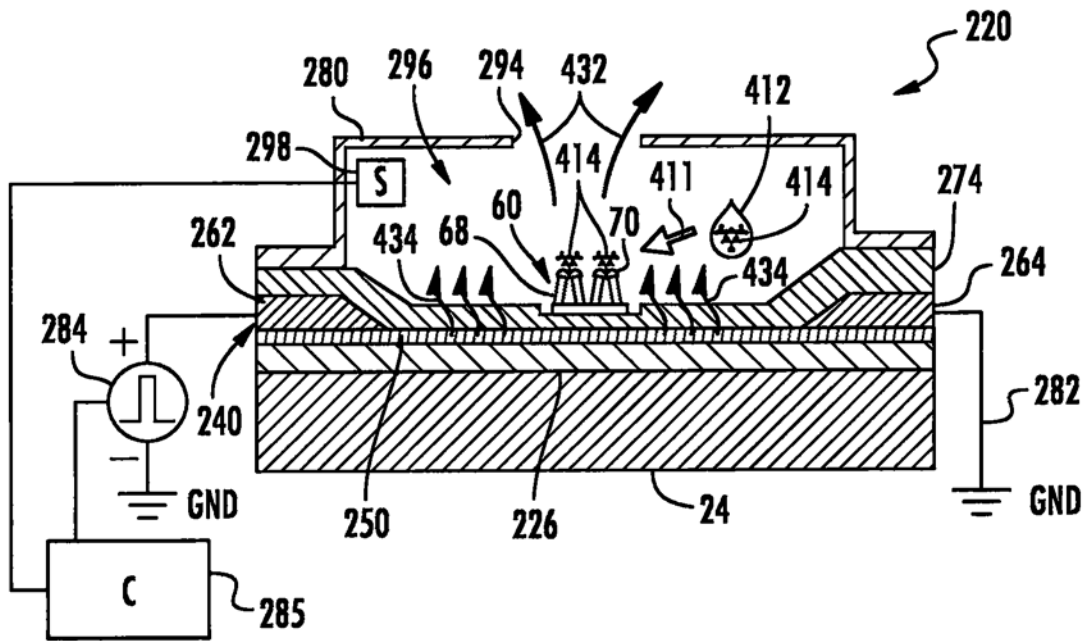


图6

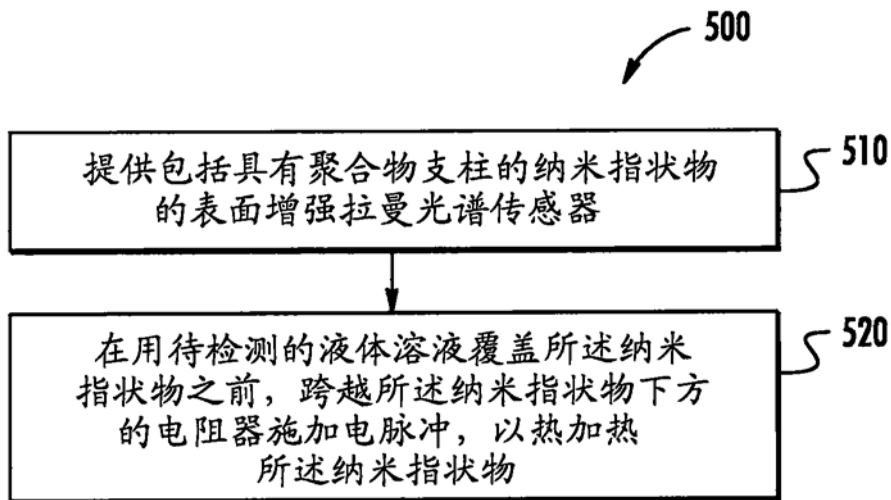


图7

