

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7115807号
(P7115807)

(45)発行日 令和4年8月9日(2022.8.9)

(24)登録日 令和4年8月1日(2022.8.1)

(51)国際特許分類	F I
B 3 2 B 3/16 (2006.01)	B 3 2 B 3/16
B 3 2 B 7/023(2019.01)	B 3 2 B 7/023
C 2 3 C 28/00 (2006.01)	C 2 3 C 28/00 A
G 0 1 N 21/65 (2006.01)	G 0 1 N 21/65

請求項の数 9 (全36頁)

(21)出願番号	特願2019-533072(P2019-533072)	(73)特許権者	505005049
(86)(22)出願日	平成29年12月12日(2017.12.12)		スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー
(65)公表番号	特表2020-514108(P2020-514108 A)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 , セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7 , スリーエム センター
(43)公表日	令和2年5月21日(2020.5.21)	(74)代理人	100130339
(86)国際出願番号	PCT/US2017/065735		弁理士 藤井 憲
(87)国際公開番号	WO2018/118511	(74)代理人	100135909
(87)国際公開日	平成30年6月28日(2018.6.28)		弁理士 野村 和歌子
審査請求日	令和2年12月9日(2020.12.9)	(74)代理人	100133042
(31)優先権主張番号	62/436,072		弁理士 佃 誠玄
(32)優先日	平成28年12月19日(2016.12.19)	(74)代理人	100171701
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		弁理士 浅村 敬一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プラズモン粒子表面コーティングを有する可撓性基材、及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 主表面を有する位置関係的に緩和されたポリマー基材を含む物品であって、前記第 1 主表面は、前記第 1 主表面に付着した複数の二次元粒子を含み、複数の前記二次元粒子が、集団的外表面と、前記集団的外表面の少なくとも一部分の上のプラズモン材料を含む層とを有し、前記粒子の数の少なくとも 5 0 % において、個々の前記粒子の少なくとも 2 0 % の、前記ポリマー基材の前記第 1 主表面から 5 度 ~ 1 7 5 度の範囲の接線角を有する点からなる表面エリアがあり、前記プラズモン材料が金を含む場合には前記プラズモン材料を含む層が少なくとも 2 5 n m の平面等価厚を有し、前記プラズモン材料が金以外の材料を含む場合には前記プラズモン材料を含む層が少なくとも 1 0 n m の平面等価厚を有する、物品。

10

【請求項 2】

前記粒子が誘電体材料を含む、請求項 1 に記載の物品。

【請求項 3】

前記複数の粒子とプラズモン材料との間に配置された誘電体層を更に含む、請求項 1 または 2 に記載の物品。

【請求項 4】

物品であって、第 1 主表面を有する位置関係的に緩和されたポリマー基材であって、前記ポリマー基材の前記第 1 主表面上に結合層を有するポリマー基材と、前記結合層に付着し、集団的外表面、及び前記集団的外表面の少なくとも一部分の上にプラズモン材料を含

20

む層を有する複数の二次元粒子と、を含み、前記粒子の各々が、外表面を有しており、前記粒子の数の少なくとも50%において、個々の前記粒子の少なくとも20%の、前記ポリマー基材の前記第1主表面から5度～175度の範囲の接線角を有する点からなる表面エリアがあり、前記プラズモン材料が金を含む場合には前記プラズモン材料を含む層が少なくとも25nmの平面等価厚を有し、前記プラズモン材料が金以外の材料を含む場合には前記プラズモン材料を含む層が少なくとも10nmの平面等価厚を有する、物品。

【請求項5】

粒子を配向させる方法であって、

複数の粒子をポリマー基材の主表面に適用して、前記ポリマー基材の前記主表面上に、コーティングであって、前記コーティングが複数の前記粒子を含み、前記粒子の各々が独立して前記ポリマー基材の前記主表面から0度以上90度未満の角度である鋭角を有するものである、コーティングを設けることと、

10

前記コーティングされたポリマー基材を位置関係的に緩和させることであって、緩和させると、前記粒子の数の少なくとも50%が、少なくとも5度より大きく、前記ポリマー基材の前記第1主表面から離れて前記鋭角を変化させ、前記粒子が集団的外表面を有する、緩和させることと、

前記集団的外表面の少なくとも一部分の上にプラズモン材料を含む層を堆積させることと、

を含み、

前記プラズモン材料が金を含む場合には前記プラズモン材料を含む層が少なくとも25nmの平面等価厚を有し、前記プラズモン材料が金以外の材料を含む場合には前記プラズモン材料を含む層が少なくとも10nmの平面等価厚を有する、

20

方法。

【請求項6】

前記コーティングされたポリマー基材が初期の長さを有し、少なくとも一次元で前記初期の長さの少なくとも20%に位置関係的に緩和される、請求項5に記載の方法。

【請求項7】

前記コーティングされたポリマー基材が初期の長さを有し、少なくとも一次元で前記初期の長さの少なくとも20%に位置関係的に緩和される、請求項5～6のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項8】

請求項1～4のいずれか一項に記載の物品と、

検体の存在を分光学的に特定するため、前記物品を使用するための使用説明書と、を含む、キット。

【請求項9】

検体の存在を分光学的に特定する方法であって、

対象検体を請求項1～4のいずれか一項に記載の物品に吸着させることと、

前記吸着された検体に電磁放射線を照射することと、

前記照射され吸着された検体の電磁散乱スペクトル、電磁反射スペクトル、電磁発光スペクトル、又は電磁吸収スペクトルのうちの少なくとも1つを得ることと、

40

前記スペクトルを分析して、前記照射され吸着された検体の電磁散乱、電磁反射、電磁発光、又は電磁吸収特性のそれぞれを特定することと、

を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2016年12月19日に出願された米国特許仮出願第62/436072号の優先権を主張するものであり、その開示の全容が、参照により本明細書に組み込まれる。

50

【0002】

粒子集合体の整列又は配向は、付与し得る総体的特性のための一般的に所望の構造であり、整列又は配向した粒子集合体の多くの実施形態が知られている。例えば、自己組織化して配向した酸化亜鉛ナノワイヤの配列は、室温紫外線レーザー発光を示すことが、例えば、Huang, M. H. らの「Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers」(Science, 292, No. 5523, 1897~1899頁、2001年)にて報告されている。黒体と最も類似した挙動をする垂直に整列した単層カーボンナノチューブのフォレストは、非常に広範囲のスペクトル範囲(0.2~200マイクロメートル(μm))にわたってほぼ完全に光を吸収することが、例えば、Mizuno, K. らの「A Black Body Absorber From Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes」(Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS), 106(15), 6044~6047頁、2009年)にて報告されている。ヤモリの足は、50万近くのケラチン毛又は剛毛を有し、各剛毛が0.2~0.5 μm のヘラ形状構造体の中に数百の突起状先端を含むことが、例えば、Autumn, K. らの「Adhesive Force of a Single Gecko Foot-Hair」(Nature, 405, 681~685頁、2000年)にて報告されており、そこでは、剛毛の巨視的配向及び予荷重は、付着力を材料の摩擦測定値の600倍を上回るほど増加させた。コーティングされた研磨製品における整列形状の研磨グレインは、例えば、米国特許第8,685,124(B2)号(Davidら)にて報告されている。

10

20

【0003】

整列又は配向した粒子集合体の製造方法もまた、当該技術分野において知られている。例えば、垂直に整列した単層カーボンナノチューブ(フォレスト)は、ウォータアシスト化学蒸着(CVD)「スーパーグロース」により、750にて、炭素源としてエチレン、並びに触媒エンハンサー及び防腐剤として水とともにケイ素基材上で合成されることが、例えば、Mizuno, K. らの「A Black Body Absorber From Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes」(Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS), 106(15), 6044~6047頁、2009年)にて報告されている。テトラキス(ジエチルアミノジチオカルバマト(diethylaminodithiocarbomato))モリブデン(IV)をベースにした単一源前駆体の蒸発により合成された、縁配向した MoS_2 ナノシートは、例えば、Zhang, H. らの「Surface Modification Studies of Edge-Oriented Molybdenum Sulfide Nanosheets」(Langmuir, 20, 6914~6920頁、2004年)にて報告されている。しかし、これらの方法は、(300以上)を伴う高温加工条件が故に、熱的に安定な基材に制限され、ガス又は蒸気源からの、粒子の直接成長を伴う。

30

40

【0004】

代替法は、予め形成された粒子の整列を含んでもよく、高温(300以上)を必要としない場合もあり、又は粒子の直接成長を伴わない場合もある。例えば、対向する主表面の1つにメーク層を有するパッキングに粒子を適用して、静電力により粒子をメーク層に付着させる方法は、例えば、米国特許第8,771,801(B2)号(Morenら)にて報告されている。静電フロック加工を、平面基材上に垂直に整列した高密度な配列の炭素繊維(CF)を製造するために使用することは、例えば、Uetani, K. らの「Elastomeric Thermal Interface Materials With High Through-Plane Thermal Conductivity From Carbon Fiber Fillers Vertically Al

50

igned by Electrostatic Flocking」(Advanced Materials, 26, 5857~5862頁、2014年)にて報告されている。しかし、静電フロック加工プロセス中の高圧放電は、通常の線毛状発火の危険性があり、一般に、粒径が小さくなるにつれて、爆発の激しさは大きくなりやすい。繊維フロックの発火は、Worsfold, S.M.らの「Review of the Explosibility of Nontraditional Dusts」(Industrial & Engineering Chemistry Research, 51, 7651~7655頁、2012年)にて、近年のフロック製造プラントにおける少なくとも1つの爆発原因として報告されている。

【0005】

更なる整列又は配向した粒子集合体、並びに粒子の整列又は配向のみを超える機能を追加した整列又は配向したた粒子集合体を含む、整列又は配向した粒子集合体の製造方法が望まれている。

【発明の概要】

【0006】

一態様では、本開示は、第1主表面を有するポリマー基材を含む物品であって、第1主表面は、第1主表面に付着した複数の二次元粒子(例えば、粘土(パーミキュライトを含む)粒子、ガラス粒子、窒化ホウ素粒子、炭素粒子、二硫化モリブデン粒子、又はオキシ塩化ビスマス粒子のうち少なくとも1つ)を含み、複数の二次元粒子が、集団的外表面と、集団的外表面の少なくとも一部分の上のプラズモン材料(例えば、金、銀、銅、白金、ルテニウム、ニッケル、パラジウム、ロジウム、イリジウム、クロム、アルミニウム、鉄、スズ、鉛、亜鉛、これらの組み合わせ(例えば、白金及びルテニウムの層、又は共堆積)、又はこれらの合金(例えば、Pt-Fe合金)のうち少なくとも1つ)を含む層とを有しており、複数の粒子が、各々外表面を有し、粒子の数の少なくとも50%(いくつかの実施形態では、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、又は更には少なくとも95%)において、個々の粒子の少なくとも20%(いくつかの実施形態では、少なくとも25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、又は更には少なくとも95%)の、ポリマー基材の第1主表面から5度~175度の範囲の接線角(いくつかの実施形態では、10度~170度、15度~165度、20度~160度、25度~155度、30度~150度、35度~145度、40度~140度、45度~135度、50度~130度、55度~125度、60度~120度、65度~115度、70度~110度、75度~105度、80度~100度の範囲、又は更には85度~95度の範囲の少なくとも1つの接線角)を有する点からなる表面エリアがある、物品について記載する。いくつかの実施形態では、二次元粒子は、誘電体粒子である。いくつかの実施形態では、誘電体層は、複数の粒子とプラズモン材料との間に配置される。粒子は平面状であっても非平面状であってもよい。

【0007】

別の態様では、本開示は、物品であって、第1主表面を有するポリマー基材であって、ポリマー基材の第1主表面上に結合層(すなわち、接着を促進するもので、必ずしも接着剤ではない層)を有するポリマー基材と、結合層に付着し、集団的外表面、及び集団的外表面の少なくとも一部分の上にプラズモン材料(例えば、金、銀、銅、白金、ルテニウム、ニッケル、パラジウム、ロジウム、イリジウム、クロム、アルミニウム、鉄、スズ、鉛、亜鉛、これらの組み合わせ(例えば、白金及びルテニウムの層、又は共堆積)、又はこれらの合金(例えば、Pt-Fe合金)のうち少なくとも1つ)を含む層を有する複数の二次元粒子(例えば、粘土(パーミキュライトを含む)粒子、ガラス粒子、窒化ホウ素粒子、炭素粒子、二硫化モリブデン粒子、又はオキシ塩化ビスマス粒子のうち少なくとも1つ)と、を含み、粒子の各々が外表面を有しており、粒子の数の少なくとも50%(いくつかの実施形態では、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、又は更には少なくとも95%)において、個々の粒子の少なくとも20%(いく

10

20

30

40

50

つかの実施形態では、少なくとも25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、又は更には少なくとも95%)の、ポリマー基材の第1主表面から5度~175度の範囲の接線角(いくつかの実施形態では、10度~170度、15度~165度、20度~160度、25度~155度、30度~150度、35度~145度、40度~140度、45度~135度、50度~130度、55度~125度、60度~120度、65度~115度、70度~110度、75度~105度、80度~100度の範囲、又は更には85度~95度の範囲の少なくとも1つの接線角)を有する点からなる表面エリアがある、物品について記載する。いくつかの実施形態では、二次元粒子は、誘電体粒子である。いくつかの実施形態では、誘電体層は、複数の粒子とプラズモン材料との間に配置される。粒子は平面状であっても非平面状であってもよい。

10

【0008】

別の態様では、本開示は、粒子を配向させる方法について記載し、上記方法は、

複数の粒子(例えば、粘土(パーミキュライトを含む)粒子、ガラス粒子、窒化ホウ素粒子、炭素粒子、二硫化モリブデン粒子、オキシ塩化ビスマス粒子、及びこれらの組み合わせ)をポリマー基材(例えば、熱収縮性フィルム、エラストマーフィルム、エラストマー繊維、又は熱収縮性チューブ)の主表面に適用して、ポリマー基材の主表面上に、コーティングであって、コーティングが複数の粒子を含み、粒子の各々が独立してポリマー基材の主表面から鋭角を有するものである、コーティングを設けることと、

コーティングされたポリマー基材を位置関係的に緩和させること(例えば、加熱を介するもの、張力除去を介するもの)であって、緩和させると、粒子の数の少なくとも50%(いくつかの実施形態では、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、又は更には少なくとも95%)が、少なくとも5度より大きく(いくつかの実施形態では、少なくとも10度より大きく、15度より大きく、20度より大きく、25度より大きく、30度より大きく、35度より大きく、40度より大きく、45度より大きく、50度より大きく、55度より大きく、60度より大きく、65度より大きく、70度より大きく、75度より大きく、80度より大きく、又は更には少なくとも85度より大きく)、ポリマー基材の第1主表面から離れて鋭角を変化させ、粒子が集団的外表面を有する、緩和させることと、

20

集団的外表面の少なくとも一部分の上に、プラズモン材料(例えば、金、銀、銅、白金、ルテニウム、ニッケル、パラジウム、ロジウム、イリジウム、クロム、アルミニウム、鉄、スズ、鉛、亜鉛、これらの組み合わせ(例えば、白金及びルテニウムの層、又は共堆積)、又はこれらの合金(例えば、Pt-Fe合金)のうちの少なくとも1つ)を含む層を堆積させることと、を含む。いくつかの実施形態では、方法は本明細書に記載された物品を提供する。いくつかの実施形態では、粒子は、一次元又は二次元粒子である。いくつかの実施形態では、粒子は、誘電体粒子である。いくつかの実施形態では、誘電体層は、複数の粒子とプラズモン材料との間に配置される。粒子は平面状であっても非平面状であってもよい。

30

【0009】

粒子をカールさせる方法であって、上記方法は、

複数の二次元粒子(例えば、粘土(パーミキュライトを含む)粒子、ガラス粒子、窒化ホウ素粒子、炭素粒子、二硫化モリブデン粒子、又はオキシ塩化ビスマス粒子のうちの少なくとも1つ)をポリマー基材(例えば、熱収縮性フィルム、エラストマーフィルム、エラストマー繊維、又は熱収縮性チューブ)の主表面に適用して、ポリマー基材の主表面上に、コーティングであって、コーティングが複数の粒子を含む、コーティングを設けることと、

40

コーティングされたポリマー基材を位置関係的に緩和させること(例えば、加熱を介するもの、張力除去を介するもの)であって、粒子の各々が外表面を有しており、緩和させると、粒子の数の少なくとも50%(いくつかの実施形態では、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%又は更には少なくとも95%)において、個

50

々の粒子の少なくとも20%（いくつかの実施形態では、少なくとも25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、又は更には少なくとも95%）の、少なくとも5度より大きく（いくつかの実施形態では、少なくとも10度より大きく、15度より大きく、20度より大きく、25度より大きく、30度より大きく、35度より大きく、40度より大きく、45度より大きく、50度より大きく、55度より大きく、60度より大きく、65度より大きく、70度より大きく、75度より大きく、80度より大きく、又は更には少なくとも85度より大きく）ポリマー基材の主表面から変化させる接線角を有する点からなる表面エリアがあり、粒子が集団的外表面を有する、緩和させることと、

集団的外表面の少なくとも一部分の上に、プラズモン材料（例えば、金、銀、銅、白金、ルテニウム、ニッケル、パラジウム、ロジウム、イリジウム、クロム、アルミニウム、鉄、スズ、鉛、亜鉛、これらの組み合わせ（例えば、白金及びルテニウムの層、又は共堆積）、又はこれらの合金（例えば、Pt-Fe合金）のうちの少なくとも1つ）を含む層を堆積させることと、を含む。いくつかの実施形態では、二次元粒子は、誘電体粒子である。いくつかの実施形態では、誘電体層は、複数の粒子とプラズモン材料との間に配置される。粒子は平面状であっても非平面状であってもよい。

【0010】

本願において：

【0011】

「アスペクト比」とは、粒子の最長寸法の、粒子の最短寸法に対する比のことである。

【0012】

「誘電体層」とは、誘電体材料を含む（すなわち、印加された界の所与の周波数で正の実数誘電率を有する）層を意味する。

【0013】

「誘電体材料」とは、印加された電界の所与の周波数で正の実数誘電率を呈する材料を意味する。

【0014】

「プラズモン材料」とは、印加された電界の所与の周波数で負の実数誘電率を呈する材料を意味する。プラズモン材料は、概ね、時間変動電界（例えば、電磁放射線）において電子密度の量子化された集団的振動（すなわち、プラズモン）を発生させることができる電荷キャリアを有する。

【0015】

「プラズモン」とは、自由電子密度の（離散的な数の）振動を総称的に意味する。

【0016】

「接線角」とは、粒子の外表面上の任意の所与の点における接平面と、粒子が付着している基材の主表面との間の角度を意味し、粒子自体の体積の大部分はこの角度内に含まれない。

【0017】

図1Cを参照すると、上にプラズモン材料114Bを有する粒子113Bは、位置関係的に緩和されたポリマー基材110の第1主表面111に付着している。接平面117Bは、粒子113Bの外表面115B上の点116Bに接した平面である。点116Bにおける接線角1Bは、接平面117Bからポリマー基材110の第1主表面111への角度であって、この角度内に粒子113Bの大部分は含まれない。接線角1Bは、ポリマー基材110の第1主表面111から5度～175度の範囲であることができる。基面118Bは、粒子113Bの厚さと直交し、粒子113Bの厚さを二分する平面である。粒子113Bの鋭角2Bは、基面118Bからポリマー基材110の第1主表面111への角度である。

【0018】

図2Cを参照すると、上にプラズモン材料214B₂を有する粒子213B₂は、ポリマー基材210の第1主表面211に付着している。接平面217B₂は、粒子213B

10

20

30

40

50

2の表面215B₂上の点216B₂に接した平面である。点216B₂における接線角2B₂は、接平面217B₂からポリマー基材210の第1主表面211への角度であって、この角度内に粒子213B₂の大部分は含まれない。接線角2B₂は、ポリマー基材210の第1主表面211から5度～175度の範囲であることができる。

【0019】

図2Dを参照すると、粒子213B₁は、ポリマー基材210の第1主表面211に付着している。接平面217B₁は、粒子213B₁の表面215B₁上の点216B₁に接した平面である。点216B₁における接線角2B₁は、接平面217B₁からポリマー基材210の第1主表面211への角度であって、粒子の大部分ではなく、粒子の一部が含まれる(すなわち、角度内に粒子の大部分は含まれない)接線角の一例である。接平面227B₃は、粒子213B₁の表面215B₁上の点226B₃に接した平面である。点226B₃における接線角2B₃は、接平面227B₃からポリマー基材210の第1主表面211への角度であって、この角度内に粒子213B₁の大部分は含まれない。接線角2B₁及び2B₃は、独立して、ポリマー基材210の第1主表面211から5度～175度の範囲であることができる。粒子213B₁の2つの厚さは、230B₁及び231B₁として示される。

【0020】

「二次元粒子」とは、長さ、幅及び厚さを有し、幅が長さ以下であり、幅が厚さより大きく、長さが少なくとも厚さの2倍である、粒子を意味する。変更可能な厚さを有する粒子において、粒子の厚さは、厚さの最大値として算出される。非平面状粒子において、粒子の最小(体積)境界囲み枠の長さ、幅及び厚さとして定義された、粒子の囲み枠の長さ、囲み枠の幅、及び囲み枠の厚さは、粒子が「二次元」である場合の算出に使用され、囲み枠の幅は囲み枠の長さ以下であり、囲み枠の幅は囲み枠の厚さよりも大きく、囲み枠の長さは囲み枠の厚さの少なくとも2倍である。いくつかの実施形態では、長さは幅よりも大きい。いくつかの実施形態では、長さは幅の少なくとも2倍、3倍、4倍、5倍、又は更には10倍である。いくつかの実施形態では、幅は厚さの少なくとも2倍、3倍、4倍、5倍、又は更には10倍である。非平面状粒子の長さは、非平面状粒子の囲み枠の長さとする。粒子の実際の厚さ(複数可)は、例えば、図2Dで厚さ230B₁及び231B₁として示されるように、実際の粒子の厚さを横断する点の間として測定される。

【0021】

粒子の「最小(体積)境界囲み枠」は、完全に粒子を包含する、最も小さい体積を有する直方体であり、「Fast oriented bounding box optimization on the rotation group SO(3, R)」, Chang, et al., ACM Transactions on Graphics, 30(5), pp. 122(2001)に記載の「HYBRID」アルゴリズムを使用して計算することができ、その開示は、参照により本明細書に組み込まれる。「HYBRID」(ハイブリッド境界囲み枠回転同定(Hybrid Bounding Box Rotation Identification))アルゴリズムは、2つの最適化構成要素、すなわち遺伝的アルゴリズム及びNelder-Meadアルゴリズムの組み合わせによる一連の点の最小-体積境界囲み枠の近似である。例えば、図3を参照すると、最小(体積)境界囲み枠300中の(非平面状)粒子213B₂の断面図である。

【0022】

「鋭角」とは、二次元粒子の基面又は一次元粒子の長軸と、基材の第1主表面との間の鋭角のことである。粒子が非平面状である場合、粒子の最小(体積)境界囲み枠の表面を使用して、粒子の基面を求める。粒子の基面は、粒子の厚さ方向と直交し、粒子の厚さを二分する平面であり、非平面状粒子においては、最小(体積)境界囲み枠の厚さが使用される。

【0023】

「一次元粒子」とは、長さ、幅及び厚さを有し、長さが幅の少なくとも2倍であり、厚さが幅以下であり、幅が厚さの2倍未満である、粒子を意味する。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 4 】

粒子、特にミリメートル未満の桁の粒子を整列させるために本明細書で記載される方法の実施形態は、概ね、従来の方法よりも相対的に大きい処理量及び低い加工温度を有する。粒子を整列させるために本明細書で記載される方法の実施形態は更に、概ね、可燃性又は爆発性粒子を整列させること、を含む、従来の方法よりも高い粒子組成の自由度も提供する。粒子を整列させるために本明細書で記載される方法の実施形態は更に、概ね、整列した粒子の新規の構造物も可能にする。

【 0 0 2 5 】

理論に束縛されるものではないが、プラズモン材料上に吸着された分子は、プラズモン材料を用いない従来からの測定から予想されるよりも高いラマン散乱、高い蛍光シグナル、及び高い赤外線吸収を示す傾向があり、環境におけるそのような分子の検出に対する感度がより高くなる。プラズモン材料の高曲率の鋭い表面特徴部及びエリアは、入射電磁放射線とカップリングした局在表面プラズモン共鳴を介して、局在電磁場を強く強化することが知られている。いくつかの実施形態では、垂直に配向した二次元誘電体材料は、プラズモン材料がコーティングされ得る高曲率縁部を提供し、したがって、より低い曲率の平坦な表面上にコーティングされたプラズモン材料と比較した場合に、表面プラズモン共鳴効果を向上させると考えられる。

10

【 0 0 2 6 】

本明細書に記載される物品は、例えば、検体の存在を特定するために有用であり、場合によっては、物品のプラズモン材料と接触しているマトリックス中に存在する検体の量を求めるために有用である。

20

【 0 0 2 7 】

本開示はまた：

本明細書に記載の物品と、

検体の存在を分光学的に（例えば、表面増強ラマン散乱、表面増強蛍光、又は表面増強赤外吸収）特定するため、物品を使用するための使用説明書と、
を含む、キットを提供する。

【 0 0 2 8 】

本開示はまた、検体の存在を分光学的に特定する方法であって、
対象検体を本明細書に記載の物品に吸着させることと、
吸着された検体に電磁放射線を（例えば、レーザーを介して）照射することと、
照射され吸着された検体の電磁散乱スペクトル、電磁反射スペクトル、電磁発光スペクトル、又は電磁吸収スペクトルのうちの少なくとも1つを得ることと、
スペクトルを分析して、照射され吸着された検体の電磁散乱、電磁反射、電磁発光、又は電磁吸収特性のそれぞれを特定することと、
を含む、方法を提供する。例えば、検体からの一連の特徴的なラマン散乱帯域の存在により、試料体積中の検体の存在、又は更には量を示すことができる。

30

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 9 】

【 図 1 A 】位置関係的緩和前の配向した基材上における粒子の例示的な断面概略図であり、断面平面は粒子の幅と直交する。

40

【 0 0 3 0 】

【 図 1 B 】位置関係的緩和後の基材上における粒子の例示的な断面概略図であり、断面平面は粒子の幅と直交する。

【 0 0 3 1 】

【 図 1 C 】図 1 B で示されたポリマー基材の主表面に付着した特定の粒子の例示的な断面概略図であり、断面平面は粒子の幅と直交する。

【 0 0 3 2 】

【 図 2 A 】位置関係的緩和前の配向した基材上における粒子の別の例示的な断面概略図であり、断面平面は粒子の幅と直交する。

50

【 0 0 3 3 】

【 図 2 B 】位置関係的緩和後の基材上における粒子の別の例示的な断面概略図であり、断面平面は粒子の幅と直交する。

【 0 0 3 4 】

【 図 2 C 】図 2 B で示されたポリマー基材の主表面に付着した特定の非平面状粒子の別の例示的な断面概略図であり、断面平面は粒子の幅と直交する。

【 0 0 3 5 】

【 図 2 D 】図 2 B で示されたポリマー基材の主表面に付着した別の特定の非平面状粒子の別の例示的な断面概略図であり、断面平面は粒子の幅と直交する。

【 0 0 3 6 】

【 図 3 】最小（体積）境界囲み枠 3 0 0 中の（非平面状）粒子 2 1 3 B₂ を考察するための例示的な断面概略図であり、断面平面は粒子及び境界囲み枠の幅と直交する。

【 0 0 3 7 】

【 図 4 A 】C E（比較例）1 に 1 - 2 - ビス（4 - ピリジル）エチレン（「B P E」）溶液を添加する前の C E 1 のラマンスペクトルである。

【 0 0 3 8 】

【 図 4 B 】C E 1 に 1 - 2 - ビス（4 - ピリジル）エチレン（「B P E」）溶液を添加し、乾燥させた後の C E 1 のラマンスペクトルである。

【 0 0 3 9 】

【 図 5 】位置関係的緩和（加熱）前の C E 6 の粒子コーティング上方平面図の、5 0 0 0 倍の走査型電子顕微鏡（S E M）画像である。

【 0 0 4 0 】

【 図 6 】位置関係的緩和（加熱）後の E X 1 の粒子コーティング上方平面図の、5 0 0 0 倍の S E M 画像である。

【 0 0 4 1 】

【 図 7 】位置関係的緩和後の E X 2 の粒子コーティング上方平面図の、5 0 0 0 倍の S E M 画像である。

【 0 0 4 2 】

【 図 8 】C E 2、C E 6、E X（実施例）1、及び E X 2 にそれぞれ 1 - 2 - ビス（4 - ピリジル）エチレン（「B P E」）溶液を添加した後の C E 2、C E 6、E X 1、及び E X 2 のラマンスペクトルを示す。

【 0 0 4 3 】

【 図 9 】破線として示される基線を有する 1200 cm^{-1} を中心としたピークの積分強度（模様入りの塗りつぶし領域）の測定値を示す。

【 0 0 4 4 】

【 図 1 0 】E X 3 に 1 - 2 - ビス（4 - ピリジル）エチレン（「B P E」）溶液を添加する前及び後の、E X 3 のラマンスペクトルを示す。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 4 5 】

図 1 A を参照すると、粒子 1 1 3 A を含む粒子は、位置関係的緩和前にポリマー基材 1 1 0 の第 1 主表面 1 1 1 上にある。図 1 B を参照すると、粒子 1 1 3 B を含む粒子は、位置関係的緩和後にポリマー基材 1 1 0 の第 1 主表面 1 1 1 上にある。

【 0 0 4 6 】

図 1 C を参照すると、上にプラズモン材料 1 1 4 B を有する粒子 1 1 3 B は、位置関係的に緩和されたポリマー基材 1 1 0 の第 1 主表面 1 1 1 に付着している。接平面 1 1 7 B は、粒子 1 1 3 B の表面 1 1 5 B 上の点 1 1 6 B に接した平面である。点 1 1 6 B における接線角 θ_1 B は、接平面 1 1 7 B からポリマー基材 1 1 0 の第 1 主表面 1 1 1 への角度であって、この角度内に粒子 1 1 3 B の大部分は含まれない。接線角 θ_1 B は、ポリマー基材 1 1 0 の第 1 主表面 1 1 1 から 5 度 ~ 1 7 5 度の範囲であることができる。基面 1 1 8 B は、粒子 1 1 3 B の厚さと直交し、粒子 1 1 3 B の厚さを二分する平面である。粒子

10

20

30

40

50

1 1 3 B の鋭角 2 B は、基面 1 1 8 B からポリマー基材 1 1 0 の第 1 主表面 1 1 1 への角度である。

【 0 0 4 7 】

図 2 A を参照すると、粒子 2 1 3 A₁ 及び 2 1 3 A₂ を含む粒子は、位置関係的緩和前にポリマー基材 2 1 0 の第 1 主表面 2 1 1 上にある。図 2 B を参照すると、粒子 2 1 3 B₁ 及び 2 1 3 B₂ を含む粒子は、基材の位置関係的緩和後にポリマー基材 2 1 0 の第 1 主表面 2 1 1 上にある。粒子 2 1 3 A₁、2 1 3 A₂ などの少なくともいくつかを、位置関係的緩和前にカールさせること（例えば、図 2 B 及び図 2 C にて粒子 2 1 3 B₂ と示されるように）、その後の位置関係的緩和で、基材 2 1 0 の第 1 主表面に対して配向させる（すなわち、緩和後に例えば、図 2 D にて粒子 2 1 3 B₁ のように配向させる）ことも本開示の範囲内である。粒子 2 1 3 A₁、2 1 3 A₂ などの少なくともいくつかを、基材 2 1 0 の第 1 主表面 2 1 1 に対して配向することなく（すなわち、例えば、図 2 B 及び図 2 C における粒子 2 1 3 B₂ が示すように）、位置関係的緩和後にカールさせることも本開示の範囲内である。

10

【 0 0 4 8 】

図 2 C を参照すると、上にプラズモン材料 2 1 4 B₂ を有する粒子 2 1 3 B₂ は、ポリマー基材 2 1 0 の第 1 主表面 2 1 1 に付着している。接平面 2 1 7 B₂ は、粒子 2 1 3 B₂ の表面 2 1 5 B₂ 上の点 2 1 6 B₂ に接した平面である。点 2 1 6 B₂ における接線角 2 B₂ は、接平面 2 1 7 B₂ からポリマー基材 2 1 0 の第 1 主表面 2 1 1 への角度であって、この角度内に粒子 2 1 3 B₂ の大部分は含まれない。接線角 2 B₂ は、ポリマー

20

【 0 0 4 9 】

図 2 D を参照すると、粒子 2 1 3 B₁ は、ポリマー基材 2 1 0 の第 1 主表面 2 1 1 に付着している。接平面 2 1 7 B₁ は、粒子 2 1 3 B₁ の表面 2 1 5 B₁ 上の点 2 1 6 B₁ に接した平面である。点 2 1 6 B₁ における接線角 2 B₁ は、接平面 2 1 7 B₁ からポリマー基材 2 1 0 の第 1 主表面 2 1 1 への角度であって、この角度内に粒子 2 1 3 B₁ の大部分は含まれない。接平面 2 2 7 B₃ は、粒子 2 1 3 B₁ の表面 2 1 5 B₁ 上の点 2 2 6 B₃ に接した平面である。点 2 2 6 B₃ における接線角 2 B₃ は、接平面 2 2 7 B₃ からポリマー基材 2 1 0 の第 1 主表面 2 1 1 への角度であって、この角度内に粒子 2 1 3 B₁ の大部分は含まれない。接線角 2 B₁ 及び 2 B₃ は、独立して、ポリマー基材 2 1 0 の第 1 主表面 2 1 1 から 5 度 ~ 1 7 5 度の範囲であることができる。粒子 2 1 3 B₁ の 2 つの厚さは、2 3 0 B₁ 及び 2 3 1 B₁ として示される。

30

【 0 0 5 0 】

図 3 を参照すると、最小（体積）境界囲み枠 3 0 0 の断面は、（上にプラズモン材料を有さない）粒子 2 1 3 B₂ の断面を含む。基面 3 1 0 は、粒子 2 1 3 B₂ の囲み枠の厚さと直交し、粒子 2 1 3 B₂ の囲み枠の厚さを二分する平面である。

【 0 0 5 1 】

例示的なポリマー基材としては、熱収縮性フィルム、エラストマーフィルム、エラストマー繊維、及び熱収縮性チューブが挙げられる。一般的に、基材は、位置関係的に緩和可能な性質を持つが、位置関係的に緩和可能とは、材料の少なくとも一寸法が緩和プロセス中にひずみの低減を受ける、性質を意味する。例えば、延伸された状態のエラストマー材料は、位置関係的に緩和可能であるが、緩和プロセスとは弾性材における伸び又はひずみの解放のことである。熱収縮材料の場合、熱エネルギーを材料に対して供給し、熱収縮材料中で配向から誘起されたひずみの解放を可能にする。熱収縮性材料の例としては、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリビニルクロライド、ポリ（エチレン - ビニルアセテート）、フルオロポリマー（例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、合成フルオロエラストマー（例えば、「VITON」の商品名で Dupont（Wilmingt on, DE）から入手可能）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、フッ素化エチレンプロピレン（FEP）、シリコーンゴム、及びポリアクリレートが挙げられる。他の有用なポリマー基材材料の例は、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリ

40

50

エチレンオキシド (PEO)、ポリ (1, 4 - ブタジエン)、ポリテトラヒドロフラン、ポリ (2 - メチル (methly) - 2 - オキサゾリン)、ポリノルボルネン及びこれらの組み合わせのブロックコポリマーなどの形状記憶ポリマーである。エラストマー材料の例としては、天然及び合成ゴム、フルオロエラストマー、シリコーンエラストマー、ポリウレタン、及びポリアクリレートが挙げられる。

【0052】

本明細書に記載された物品のいくつかの実施形態では、ポリマー基材の第1主表面と複数の粒子との間に結合層が配置される。いくつかの実施形態では、結合層は連続層である (すなわち、層は、層の1つの主表面から別の主表面まで伸びる開口部を全く含まない)。いくつかの実施形態では、結合層は不連続層である (すなわち、層は、層の1つの主表面から別の主表面まで伸びる少なくとも1つの開口部を含む)。例えば、いくつかの不連続層は、層の至るところに開口部を有する、連続的なマトリックスを有する。いくつかの不連続層は、層を構成する多数の不連続部分 (例えば、結合材料の島状のもの) を含む。

10

【0053】

結合層は、粒子層と、位置関係的に変化するポリマー基材との間の、接着を促進する、任意の数の層を包含する。いくつかの実施形態では、層は、硬化性アクリレート、エポキシ又はウレタン樹脂などの接着剤であってもよい。結合層のその他の例としては、更に、ポリアクリレート、天然及び合成ゴム、ポリウレタン、ラテックス及び樹脂変性シリコーンなどの材料からなることができる感圧接着剤、可融性フィルム (例えば、結晶性オレフィン及びポリアクリレート)、並びに柔軟な材料 (例えば、ポリアクリレート及びポリアクリルアミドのハイドロゲル) が挙げられる。結合層は、例えば、ポリマー基材、粒子、又はその両方との接着を促進するために官能基を組み込んだフィルム材料であってもよい。官能化フィルムの例としては、Honeywell (Morrisville, NJ) から「AC RESINS」の商品名にて入手可能なものなどのマレエート化ポリエチレンが挙げられる。

20

【0054】

結合層は、ソルベントコーティング、ホットメルトコーティング、転写ラミネート加工、カーテンコーティング、グラビアコーティング、ステンシル印刷、蒸着、及びエアゾール噴霧などの積層法又は堆積法を含む、当該技術分野において公知の技術により設けられてもよい。

30

【0055】

いくつかの実施形態では、粒子は、誘電体材料である。例示的な誘電体粒子としては、粘土 (パーミキュライトを含む) 粒子、ガラス粒子、窒化ホウ素粒子、炭素粒子、二硫化モリブデン粒子、オキシ塩化ビスマス粒子及びこれらの組み合わせが挙げられる。好適な粘土粒子 (パーミキュライト) は、例えば、Specialty Vermiculite Corp., Enoree, SC から商品名「MICROLITE POWDER VERMICULITE DISPERSION」で入手可能である。好適なガラスフレークは、例えば、Glass Flake Ltd. (Leeds, West Yorkshire, UK) から商品名「ECR GLASSFLAKE GF001」で入手可能である。好適な窒化ホウ素粒子は、例えば、Aldrich Chemical Co., Inc. (Milwaukee, WI) から入手可能である。好適な炭素粒子は、例えば、XG Sciences (Lansing, MI) から「XGNP-M-5」の商品名で入手可能である。好適な二硫化モリブデン粒子は、例えば、Dow Corning Corp. (Midland, MI) から「MOLYKOTE Z」の商品名で入手可能である。好適なオキシ塩化ビスマス粒子は、例えば、Alfa Inorganics (Beverly, MA) から入手可能である。

40

【0056】

いくつかの実施形態では、粒子は各々、1 µm 超の長さを有する。いくつかの実施形態では、粒子は、1 µm ~ 50 µm の範囲の最大寸法 (いくつかの実施形態では、1 µm ~ 25 µm、又は更には 2 µm ~ 15 µm の範囲) の最大寸法を有する。

50

【0057】

いくつかの実施形態では、粒子は、300 nm以下（いくつかの実施形態では、250 nm以下、200 nm以下、又は更には150 nm以下、いくつかの実施形態では、100 nm～200 nmの範囲）の厚さを有する。

【0058】

いくつかの実施形態では、粒子は、少なくとも2：1より大きい（いくつかの実施形態では、少なくとも3：1より大きい、4：1より大きい、5：1より大きい、10：1より大きい、15：1より大きい、20：1より大きい、25：1より大きい、50：1より大きい、75：1より大きい、100：1より大きい、250：1より大きい、500：1より大きい、750：1より大きい、又は更には少なくとも1000：1より大きい）アスペクト比を有する。いくつかの実施形態では、粒子の数の少なくとも50%（いくつかの実施形態では、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、又は更には少なくとも95%）において、個々の粒子の少なくとも20%（いくつかの実施形態では、少なくとも25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、又は更には少なくとも95%）の、ポリマー基材の第1主表面から5度～175度の範囲の接線角（いくつかの実施形態では、10度～170度、15度～165度、20度～160度、25度～155度、30度～150度、35度～145度、40度～140度、45度～135度、50度～130度、55度～125度、60度～120度、65度～115度、70度～110度、75度～105度、80度～100度の範囲、又は更には85度～95度の範囲の少なくとも1つの角度）を有する点からなる表面エリアがある。

【0059】

プラズモン材料は、概ね、プラズモンを生成することができる電荷キャリアを有する。表面プラズモンは、プラズモンと誘電体材料との間の界面に存在し、例えば、入射電磁放射線によって励起することができる。表面プラズモン共鳴は、表面プラズモンの固有周波数が入射電磁放射線周波数と一致する場合に発生し、局在電界の増強をもたらす、これによりプラズモン材料表面上に吸着された分子の検出が可能になる。

【0060】

いくつかの実施形態では、プラズモン材料は、紫外波長範囲の少なくとも1つの波長（すなわち、10 nm～400 nmの範囲の少なくとも1つの波長）のプラズモン材料である。このようなプラズモン材料の例としては、パラジウム、ニッケル、ロジウム、クロム、アルミニウム、亜鉛、これらの組み合わせ、又はこれらの合金のうちの少なくとも1つが挙げられる。いくつかの実施形態では、プラズモン材料は、可視波長範囲の少なくとも1つの波長（すなわち、400 nm～700 nmの範囲の少なくとも1つの波長）のプラズモン材料である。このようなプラズモン材料の例としては、金、銀、銅、クロム、アルミニウム、パラジウム、ロジウム、ニッケル、亜鉛、鉄、これらの組み合わせ、又はこれらの合金のうちの少なくとも1つが挙げられる。いくつかの実施形態では、プラズモン材料は、赤外波長範囲の少なくとも1つの波長（すなわち、700 nm～1 mmの範囲の少なくとも1つの波長）のプラズモン材料である。このようなプラズモン材料の例としては、銀、銅、金、スズ、鉛、鉄、白金、ルテニウム、ニッケル、パラジウム、ロジウム、イリジウム、これらの組み合わせ、又はこれらの合金のうちの少なくとも1つが挙げられる。

【0061】

いくつかの実施形態では、プラズモン材料を含む層は、少なくとも10 nm（いくつかの実施形態では、少なくとも15 nm、20 nm、25 nm、30 nm、40 nm、50 nm、100 nm、200 nm、250 nm、又は更には少なくとも300 nm以上、いくつかの実施形態では、25 nm～300 nm、25 nm～250 nm、30 nm～200 nm、30 nm～150 nm、40 nm～200 nm、又は更には40 nm～150 nmの範囲）の平面等価厚（すなわち、実質的に平坦な平面基材上の厚さ）を有する。

【0062】

いくつかの実施形態では、プラズモン材料を含む層は、連続的である（すなわち、層は

、層の1つの主表面から別の主表面まで伸びる開口部を全く含まない)。いくつかの実施形態では、プラズモン材料を含む層は、不連続的である(すなわち、層は、層の1つの主表面から別の主表面まで伸びる少なくとも1つの開口部を含む)。

【0063】

いくつかの実施形態では、誘電体層は、プラズモン材料と複数の粒子との間に配置される。誘電体層は、誘電体材料を含む(すなわち、印加された界の所与の周波数で正の実数誘電率を有する)層である。例示的な誘電体層としては、酸化物、炭化物、窒化物、カルコゲニド、又はポリマーのうちの少なくとも1つが挙げられる。例示的な酸化物としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、又はチタニアのうちの少なくとも1つが挙げられる。例示的な炭化物としては、炭化ケイ素、炭化ホウ素、又は遷移金属炭化物のうちの少なくとも1つ(例えば、炭化鉄、炭化タングステン、炭化チタン、又は炭化ジルコニウムのうちの少なくとも1つ)。例示的な窒化物としては、窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ガリウム、窒化インジウム、又は遷移金属窒化物のうちの少なくとも1つ(例えば、窒化チタン、窒化鉄、窒化銅、窒化ジルコニウム、又は窒化タングステンのうちの少なくとも1つ)が挙げられる。例示的なカルコゲニドとしては、モノカルコゲニド(例えば、硫化亜鉛、セレン化亜鉛、硫化カドミウム、セレン化カドミウム、又はテルル化カドミウムのうちの少なくとも1つ)又はジカルコゲニド(例えば、二硫化チタン、二セレン化チタン、二テルル化チタン、二硫化モリブデン、二セレン化モリブデン、二硫化タングステン、又は二セレン化タングステンのうちの少なくとも1つ)のうちの少なくとも1つが挙げられる。酸化物層、炭化物層、窒化物層、又はカルコゲニド層の堆積は、例えば、物理蒸着、化学蒸着、熔融塩合成、又はゾル-ゲル合成を含む、当該技術分野における技術を使用して適用されてもよい。誘電体ポリマー層としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、フッ素化エチレン-プロピレン(FEP)、ペルフルオロアルコキシポリマー(PFA)、ペルフルオロエラストマー、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリビニルクロライド、ポリ(エチレン-ビニルアセテート)、ポリアクリレート、ポリアクリルアミド、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリ(1,4-ブタジエン)、ポリテトラヒドロフラン、ポリ(2-メチル(methyl)-2-オキサゾリン)、ポリノルボルネン、及びこれらの組み合わせのブロックコポリマーが挙げられる。誘電体ポリマー層の堆積は、例えば、フルオロポリマーラテックス溶液を粒子上に噴霧して、溶媒を乾燥させて、粒子の表面上にフルオロポリマーコーティングを残すことにより適用されてもよい。フルオロポリマー堆積を設けることができるフルオロポリマースプレーの一例は、例えば、DuPontから「TEFLON NON-STICK DRY FILM LUBRICANT AEROSOL SPRAY」の商品名で入手可能である。低エネルギー表面を付与するのに使用してもよい他の誘電体ポリマー材料としては、シリコン(例えば、シリコンオイル、シリコングリース、シリコンエラストマー、シリコン樹脂、及びシリコンコーキング材)が挙げられる。ポリマー層堆積は、ソルベントコーティング、ホットメルトコーティング、転写ラミネート加工、カーテンコーティング、グラビアコーティング、ステンシル印刷、蒸着、及びエアゾール噴霧を含む、多数のコーティング法、積層法又は堆積法を介して適用されてもよい。

【0064】

いくつかの実施形態では、誘電体層は連続層である(すなわち、層は、層の1つの主表面から別の主表面まで伸びる開口部を全く含まない)。いくつかの実施形態では、誘電体層は不連続層である(すなわち、層は、層の1つの主表面から別の主表面まで伸びる少なくとも1つの開口部を含む)。例えば、いくつかの不連続層は、層の至るところに開口部を有する、連続的なマトリックスを有する。いくつかの不連続層は、層を構成する多数の不連続部分(例えば、材料の島状のもの)を含む。上に複数の粒子を有するポリマー基材を位置関係的に緩和させることができ、例えば、加熱、及び/又は張力を除去することを介して、粒子の数の少なくとも50%(いくつかの実施形態では、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、又は更には少なくとも95%)が、少な

10

20

30

40

50

くとも5より大きく(いくつかの実施形態では、少なくとも10より大きく、15より大きく、20より大きく、25より大きく、30より大きく、35より大きく、40より大きく、45より大きく、50より大きく、55より大きく、60より大きく、65より大きく、70より大きく、75より大きく、80より大きく、又は更には少なくとも85より大きく)、第1主表面から離れて鋭角を変化させることができる。例えば予め延伸されたエラストマー基材は、延伸された状態で基材を保持する張力を解放することにより緩和され得る。熱収縮性基材の場合、基材は、例えば、寸法の所望の縮小が達成されるまで、加熱オープン又は加熱流体中に置かれてもよい。

【0065】

いくつかの実施形態では、コーティングされた基材は初期の長さを有し、少なくとも一つの次元で初期の長さの少なくとも20% (いくつかの実施形態では、少なくとも25%、30%、40%、50%、60%、70%、又は更には少なくとも80%) に位置関係的に緩和されている。位置関係的に緩和させると、初期の長さが高いパーセントで変化することにより、典型的には、緩和後に基材とともに粒子の配向角度に大きな変化を起こす。

【0066】

本明細書に記載される物品は、例えば、検体の存在を特定するために有用であり、場合によっては、物品のプラズモン材料と接触しているマトリックス中に存在する検体の量を測定するために有用である。

【0067】

本開示はまた：

本明細書に記載の物品と、
 検体の存在を分光学的に(例えば、表面増強ラマン散乱、表面増強蛍光、又は表面増強赤外吸収)特定するため、物品を使用するための使用説明書と、
 を含む、キットを提供する。

【0068】

本開示はまた、検体の存在を分光学的に特定する方法であって、
 対象検体を本明細書に記載の物品に吸着させることと、
 吸着された検体に電磁放射線を(例えば、レーザーを介して)照射することと、
 照射され吸着された検体の電磁散乱スペクトル、電磁反射スペクトル、電磁発光スペクトル、又は電磁吸収スペクトルのうちの少なくとも1つを得ることと、
 スペクトルを分析して、照射され吸着された検体の電磁散乱、電磁反射、電磁発光、又は電磁吸収特性のそれぞれを特定することと、
 を含む、方法を提供する。例えば、検体からの一連の特徴的なラマン散乱帯域の存在により、試料体積中の検体の存在、又は更には量を示すことができる。

例示的实施形態

1A. 第1主表面を有するポリマー基材を含む物品であって、第1主表面は、第1主表面に付着した複数の二次元粒子(例えば、粘土(パーミキュライトを含む)粒子、ガラス粒子、窒化ホウ素粒子、炭素粒子、二硫化モリブデン粒子、又はオキシ塩化ビスマス粒子のうちの少なくとも1つ)を含み、複数の二次元粒子が、集団的外表面と、集団的外表面の少なくとも一部分の上のプラズモン材料(例えば、金、銀、銅、白金、ルテニウム、ニッケル、パラジウム、ロジウム、イリジウム、クロム、アルミニウム、鉄、スズ、鉛、亜鉛、これらの組み合わせ(例えば、白金及びルテニウムの層、又は共堆積)、又はこれらの合金(例えば、Pt-Fe合金)のうちの少なくとも1つ)を含む層とを有しており、粒子の数の少なくとも50% (いくつかの実施形態では、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、又は更には少なくとも95%) において、個々の粒子の少なくとも20% (いくつかの実施形態では、少なくとも25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、又は更には少なくとも95%) の、ポリマー基材の第1主表面から5度~175度の範囲の接線角(いくつかの実施形態では、10度~170度、15度~165度、20度~160度、25度~155度、30度~150度、35度~145度、40度~

10

20

30

40

50

140度、45度～135度、50度～130度、55度～125度、60度～120度、65度～115度、70度～110度、75度～105度、80度～100度の範囲、又は更には85度～95度の範囲の少なくとも1つの接線角)を有する点からなる表面エリアがある、物品。粒子は平面状であっても非平面状であってもよい。

2A．粒子が各々、1 μ m超の長さを有する、例示的实施形態1Aに記載の物品。

3A．プラズモン材料が、紫外波長範囲の少なくとも1つの波長のプラズモン材料である、例示的实施形態1A又は2Aに記載の物品。

4A．プラズモン材料が、パラジウム、ニッケル、ロジウム、クロム、アルミニウム、亜鉛、これらの組み合わせ、又はこれらの合金のうちの少なくとも1つである、例示的实施形態3Aに記載の物品。

5A．プラズモン材料が、可視波長範囲の少なくとも1つの波長のプラズモン材料である、例示的实施形態1A～4Aのいずれか1つに記載の物品。

6A．プラズモン材料が、金、銀、銅、クロム、アルミニウム、パラジウム、ロジウム、ニッケル、亜鉛、鉄、これらの組み合わせ、又はこれらの合金のうちの少なくとも1つである、例示的实施形態5Aに記載の物品。

7A．プラズモン材料が、赤外波長の少なくとも1つの波長のプラズモン材料である、例示的实施形態1A～6Aのいずれか1つに記載の物品。

8A．プラズモン材料が、銀、銅、金、スズ、鉛、鉄、白金、ルテニウム、ニッケル、パラジウム、ロジウム、イリジウム、これらの組み合わせ、又はこれらの合金のうちの少なくとも1つである、例示的实施形態7Aに記載の物品。

9A．プラズモン材料を含む層が、少なくとも10nm(いくつかの実施形態では、少なくとも15nm、20nm、25nm、30nm、40nm、50nm、100nm、200nm、250nm、又は更には少なくとも300nm以上、いくつかの実施形態では、25nm～300nm、25nm～250nm、30nm～200nm、30nm～150nm、40nm～200nm、又は更には40nm～150nmの範囲)の平面換算を有する、例示的实施形態1A～8Aのいずれか1つに記載の物品。

10A．プラズモン材料を含む層が、少なくとも10nm(いくつかの実施形態では、少なくとも15nm、20nm、25nm、30nm、40nm、又は更には少なくとも50nm、いくつかの実施形態では、25nm～250nm、30nm～200nm、30nm～150nm、40nm～200nm、又は更には40nm～150nmの範囲)の平面等価厚を有する金を含む、例示的实施形態1A～8Aのいずれか1つに記載の物品。

11A．プラズモン材料を含む層が、少なくとも少なくとも10nm(いくつかの実施形態では、少なくとも15nm、20nm、25nm、30nm、40nm、50nm、100nm、200nm、250nm、又は更には少なくとも300nm以上)の平面等価厚を有する銀を含む、例示的实施形態1A～8Aのいずれか1つに記載の物品。

12A．金以外のプラズモン材料を含む層が、少なくとも10nm(いくつかの実施形態では、少なくとも15nm、20nm、25nm、30nm、40nm、50nm、75nm、100nm、150nm、200nm、250nm、又は更には少なくとも300nm以上、いくつかの実施形態では、25nm～300nm、25nm～250nm、30nm～200nm、30nm～150nm、40nm～200nm、又は更には40nm～150nmの範囲)の平面等価厚を有する、例示的实施形態1A～8Aのいずれか1つに記載の物品。

13A．プラズモン材料を含む層が、連続的である、例示的实施形態1A～12Aのいずれか1つに記載の物品。

14A．プラズモン材料を含む層が、不連続的である、例示的实施形態1A～12Aのいずれか1つに記載の物品。

15A．粒子が、300nm以下(いくつかの実施形態では、250nm以下、200nm以下、又は更には150nm以下、いくつかの実施形態では、100nm～200nmの範囲)の厚さを有する、例示的实施形態1A～14Aのいずれか1つに記載の物品。

16A．粒子が、1 μ m～50 μ mの範囲の最大寸法(いくつかの実施形態では、1 μ

10

20

30

40

50

m ~ 25 μm、又は更には2 μm ~ 15 μmの範囲の最大寸法)を有する、例示的实施形態1A ~ 15Aのいずれか1つに記載の物品。

17A . 粒子が誘電体材料を含む、例示的实施形態1A ~ 16Aのいずれか1つに記載の物品。

18A . ポリマー基材の第1主表面と複数の粒子との間に配置された結合層を更に含む、例示的实施形態1A ~ 17Aのいずれか1つに記載の物品。

19A . 結合層が連続層である、例示的实施形態18Aに記載の物品。

20A . 結合層が不連続層である、例示的实施形態18Aに記載の物品。

21A . 粒子の幅の、粒子の厚さに対する比が、少なくとも2 : 1より大きい(いくつかの実施形態では、少なくとも3 : 1より大きい、4 : 1より大きい、5 : 1より大きい、10 : 1より大きい、15 : 1より大きい、20 : 1より大きい、25 : 1より大きい、50 : 1より大きい、75 : 1より大きい、又は更には少なくとも100 : 1より大きい)、例示的实施形態1A ~ 20Aのいずれか1つに記載の物品。

10

22A . 粒子が、少なくとも3 : 1より大きい(いくつかの実施形態では、少なくとも4 : 1より大きい、5 : 1より大きい、10 : 1より大きい、15 : 1より大きい、20 : 1より大きい、25 : 1より大きい、50 : 1より大きい、75 : 1より大きい、100 : 1より大きい、250 : 1より大きい、500 : 1より大きい、750 : 1より大きい、又は更には少なくとも1000 : 1より大きい)アスペクト比を有する、例示的实施形態1A ~ 21Aのいずれか1つに記載の物品。

23A . 複数の粒子とプラズモン材料との間に配置された誘電体層を更に含む、例示的实施形態1A ~ 22Aのいずれか1つに記載の物品。

20

24A . 誘電体層が、酸化物、炭化物、窒化物、カルコゲニド、又はポリマーのうちの少なくとも1つを含む、例示的实施形態23Aに記載の物品。

25A . 誘電体層が連続層である、例示的实施形態23A又は24Aのいずれかに記載の物品。

26A . 誘電体層が不連続層である、例示的实施形態23A又は24Aのいずれかに記載の物品。

1B . 物品であって、第1主表面を有するポリマー基材であって、ポリマー基材の第1主表面上に結合層を有するポリマー基材と、結合層に付着し、集団的外表面、及び集団的外表面の少なくとも一部分の上にプラズモン材料(例えば、金、銀、銅、白金、ルテニウム、ニッケル、パラジウム、ロジウム、イリジウム、クロム、アルミニウム、鉄、スズ、鉛、亜鉛、これらの組み合わせ(例えば、白金及びルテニウムの層、又は共堆積)、又はこれらの合金(例えば、Pt - Fe合金)のうちの少なくとも1つ)を含む層を有する複数の二次元粒子(例えば、粘土(パーミキュライトを含む)粒子、ガラス粒子、窒化ホウ素粒子、炭素粒子、二硫化モリブデン粒子、又はオキシ塩化ビスマス粒子のうちの少なくとも1つ)と、を含み、粒子の各々が外表面を有しており、粒子の数の少なくとも50%(いくつかの実施形態では、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、又は更には少なくとも95%)において、個々の粒子の少なくとも20%(いくつかの実施形態では、少なくとも25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、又は更には少なくとも95%)の、ポリマー基材の第1主表面から5度 ~ 175度の範囲の接線角(いくつかの実施形態では、10度 ~ 170度、15度 ~ 165度、20度 ~ 160度、25度 ~ 155度、30度 ~ 150度、35度 ~ 145度、40度 ~ 140度、45度 ~ 135度、50度 ~ 130度、55度 ~ 125度、60度 ~ 120度、65度 ~ 115度、70度 ~ 110度、75度 ~ 105度、80度 ~ 100度の範囲、又は更には85度 ~ 95度の範囲の少なくとも1つの接線角)を有する点からなる表面エリアがある、物品。粒子は平面状であっても非平面状であってもよい。

30

40

2B . 二次元粒子が誘電体材料を含む、例示的实施形態1Bに記載の物品。

3B . プラズモン材料が、紫外波長範囲の少なくとも1つの波長のプラズモン材料である、例示的实施形態1B又は2Bに記載の物品。

50

4 B . プラズモン材料が、パラジウム、ニッケル、ロジウム、クロム、アルミニウム、亜鉛、これらの組み合わせ、又はこれらの合金のうちの少なくとも1つである、例示的实施形態3 Bに記載の物品。

5 B . プラズモン材料が、可視波長の少なくとも1つの波長のプラズモン材料である、例示的实施形態1 B ~ 4 Bのいずれか1つに記載の物品。

6 B . プラズモン材料が、金、銀、銅、クロム、アルミニウム、パラジウム、ロジウム、ニッケル、亜鉛、鉄、これらの組み合わせ、又はこれらの合金のうちの少なくとも1つである、例示的实施形態5 Bに記載の物品。

7 B . プラズモン材料が、赤外波長範囲の少なくとも1つの波長のプラズモン材料である、例示的实施形態1 B ~ 6 Bいずれか1つに記載の物品。

10

8 B . プラズモン材料が、銀、銅、金、スズ、鉛、鉄、白金、ルテニウム、ニッケル、パラジウム、ロジウム、イリジウム、これらの組み合わせ、又はこれらの合金のうちの少なくとも1つである、例示的实施形態7 Bに記載の物品。

9 B . プラズモン材料を含む層が、少なくとも10 nm (いくつかの実施形態では、少なくとも15 nm、20 nm、25 nm、30 nm、40 nm、50 nm、100 nm、200 nm、250 nm、又は更には少なくとも300 nm以上、いくつかの実施形態では、25 nm ~ 300 nm、25 nm ~ 250 nm、30 nm ~ 200 nm、30 nm ~ 150 nm、40 nm ~ 200 nm、又は更には40 nm ~ 150 nmの範囲)の平面等価厚を有する、例示的实施形態1 B ~ 8 Bのいずれか1つに記載の物品。

10 B . プラズモン材料を含む層が、少なくとも10 nm (いくつかの実施形態では、少なくとも15 nm、20 nm、25 nm、30 nm、40 nm、又は更には少なくとも50 nm、いくつかの実施形態では、25 nm ~ 250 nm、30 nm ~ 200 nm、30 nm ~ 150 nm、40 nm ~ 200 nm、又は更には40 nm ~ 150 nmの範囲)の平面等価厚を有する金を含む、例示的实施形態1 B ~ 8 Bのいずれか1つに記載の物品。

20

11 B . プラズモン材料を含む層が、少なくとも少なくとも10 nm (いくつかの実施形態では、少なくとも15 nm、20 nm、25 nm、30 nm、40 nm、50 nm、100 nm、200 nm、250 nm、又は更には少なくとも300 nm以上)の平面等価厚を有する銀を含む、例示的实施形態1 B ~ 8 Bのいずれか1つに記載の物品。

12 B . プラズモン材料を含む層が、少なくとも10 nm (いくつかの実施形態では、少なくとも15 nm、20 nm、25 nm、30 nm、40 nm、50 nm、75 nm、100 nm、150 nm、200 nm、250 nm、又は更には少なくとも300 nm以上、いくつかの実施形態では、25 nm ~ 300 nm、25 nm ~ 250 nm、30 nm ~ 200 nm、30 nm ~ 150 nm、40 nm ~ 200 nm、又は更には40 nm ~ 150 nmの範囲)の平面等価厚を有する金以外を含む、例示的实施形態1 B ~ 8 Bのいずれか1つに記載の物品。

30

13 B . プラズモン材料を含む層が、連続的である、例示的实施形態1 B ~ 12 Bのいずれか1つに記載の物品。

14 B . プラズモン材料を含む層が、不連続的である、例示的实施形態1 B ~ 12 Bのいずれか1つに記載の物品。

15 B . 粒子が、300 nm以下の厚さ(いくつかの実施形態では、250 nm以下、200 nm以下、又は更には150 nm以下、いくつかの実施形態では、100 nm ~ 200 nmの範囲の厚さ)を有する、例示的实施形態1 B ~ 14 Bのいずれか一つに記載の物品。

40

16 B . 結合層が連続層である、例示的实施形態1 B ~ 15 Bのいずれか一つに記載の物品。

17 B . 結合層が不連続層である、例示的实施形態1 B ~ 15 Bのいずれか一つに記載の物品。

18 B . 結合層が接着剤を含む、例示的な実施形態1 B ~ 17 Bのいずれか一つに記載の物品。

19 B . 粒子が、1 μ m ~ 50 μ mの範囲の最大寸法(いくつかの実施形態では、1

50

$\mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ 、又は更には $2 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲の最大寸法) を有する、例示的实施形態 1 B ~ 18 B のいずれか一つに記載の物品。

20 B . 粒子が、 300 nm 以下の厚さ (いくつかの実施形態では、 250 nm 以下、 200 nm 以下、又は更には 150 nm 以下、いくつかの実施形態では、 $100 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$ の範囲の厚さ) を有する、例示的な実施形態 1 B ~ 19 B のいずれか一つに記載の物品。

21 B . 粒子の幅の、粒子の厚さに対する比が、少なくとも $2 : 1$ より大きい (いくつかの実施形態では、少なくとも $3 : 1$ より大きい、 $4 : 1$ より大きい、 $5 : 1$ より大きい、 $10 : 1$ より大きい、 $15 : 1$ より大きい、 $20 : 1$ より大きい、 $25 : 1$ より大きい、 $50 : 1$ より大きい、 $75 : 1$ より大きい、又は更には少なくとも $100 : 1$ より大きい)、例示的实施形態 1 B ~ 20 B のいずれか一つに記載の物品。

10

22 B . 粒子が、少なくとも $3 : 1$ より大きい (いくつかの実施形態では、少なくとも $4 : 1$ より大きい、 $5 : 1$ より大きい、 $10 : 1$ より大きい、 $15 : 1$ より大きい、 $20 : 1$ より大きい、 $25 : 1$ より大きい、 $50 : 1$ より大きい、 $75 : 1$ より大きい、 $100 : 1$ より大きい、 $250 : 1$ より大きい、 $500 : 1$ より大きい、 $750 : 1$ より大きい、又は更には少なくとも $1000 : 1$ より大きい) アスペクト比を有する、例示的实施形態 1 B ~ 21 B のいずれか一つに記載の物品。

23 B . 複数の粒子とプラズモン材料との間に配置された誘電体層を更に含む、例示的实施形態 1 B ~ 22 B のいずれか一つに記載の物品。

24 B . 誘電体層が、酸化物、炭化物、窒化物、カルコゲニド、又はポリマーのうちの少なくとも一つを含む、例示的实施形態 23 B に記載の物品。

20

25 B . 誘電体層が連続層である、例示的实施形態 23 B 又は 24 B のいずれかに記載の物品。

26 B . 誘電体層が不連続層である、例示的实施形態 23 B 又は 24 B のいずれかに記載の物品。

1 C . 粒子を配向させる方法であって、

複数の粒子 (例えば、粘土 (パーミキュライトを含む) 粒子、ガラス粒子、窒化ホウ素粒子、炭素粒子、二硫化モリブデン粒子、又はオキシ塩化ビスマス粒子のうちの少なくとも一つ) をポリマー基材 (例えば、熱収縮性フィルム、エラストマーフィルム、エラストマー繊維、又は熱収縮性チューブ) の主表面に適用して、ポリマー基材の主表面上に、コーティングであって、コーティングが複数の粒子を含み、粒子の各々が独立してポリマー基材の主表面から鋭角を有するものである、コーティングを設けることと、

30

コーティングされたポリマー基材を位置関係的に緩和させること (例えば、加熱を介するもの、張力除去を介するもの) であって、緩和させると、粒子の数の少なくとも 50% (いくつかの実施形態では、 55% 、 60% 、 65% 、 70% 、 75% 、 80% 、 85% 、 90% 、又は更には少なくとも 95%) が、少なくとも 5 度より大きく (いくつかの実施形態では、少なくとも 10 度より大きく、 15 度より大きく、 20 度より大きく、 25 度より大きく、 30 度より大きく、 35 度より大きく、 40 度より大きく、 45 度より大きく、 50 度より大きく、 55 度より大きく、 60 度より大きく、 65 度より大きく、 70 度より大きく、 75 度より大きく、 80 度より大きく、又は更には少なくとも 85 度より大きく)、ポリマー基材の第 1 主表面から離れて鋭角を変化させ、粒子が集团的な外表面を有する、緩和させることと、

40

集团的な外表面の少なくとも一部分の上に、プラズモン材料 (例えば、金、銀、銅、白金、ルテニウム、ニッケル、パラジウム、ロジウム、イリジウム、クロム、アルミニウム、鉄、鉛、スズ、亜鉛、これらの組み合わせ (例えば、白金及びルテニウムの層、又は共堆積)、又はこれらの合金 (例えば、Pt - Fe 合金) のうちの少なくとも一つ) を含む層を堆積させることと、を含む、方法。粒子は、一次元であっても二次元粒子であってもよい。粒子は平面状であっても非平面状であってもよい。

2 C . 粒子が、少なくとも $2 : 1$ より大きい (いくつかの実施形態では、少なくとも $3 : 1$ より大きい、 $4 : 1$ より大きい、 $5 : 1$ より大きい、 $10 : 1$ より大きい、 $15 : 1$

50

より大きい、20 : 1より大きい、25 : 1より大きい、50 : 1より大きい、75 : 1より大きい、100 : 1より大きい、250 : 1より大きい、500 : 1より大きい、750 : 1より大きい、又は更には少なくとも1000 : 1より大きい)アスペクト比を有する、例示的实施形態1Cに記載の方法。

3C . 粒子が誘電体材料を含む、例示的实施形態1C又は2Cに記載の方法。

4C . プラズモン材料が、紫外波長範囲の少なくとも1つの波長のプラズモン材料である、例示的实施形態1C ~ 3Cのいずれか1つに記載の方法。

5C . プラズモン材料が、パラジウム、ニッケル、ロジウム、クロム、アルミニウム、亜鉛、これらの組み合わせ、又はこれらの合金のうちの少なくとも1つである、例示的实施形態4Cに記載の方法。

10

6C . プラズモン材料が、可視波長範囲の少なくとも1つの波長のプラズモン材料である、例示的实施形態1C ~ 5Cのいずれか1つに記載の方法。

7C . プラズモン材料が、金、銀、銅、クロム、アルミニウム、パラジウム、ロジウム、ニッケル、亜鉛、鉄、これらの組み合わせ、又はこれらの合金のうちの少なくとも1つである、例示的实施形態6Cに記載の方法。

8C . プラズモン材料が、赤外波長範囲の少なくとも1つの波長のプラズモン材料である、例示的实施形態1C ~ 7Cのいずれか1つに記載の方法。

9C . プラズモン材料が、銀、銅、金、スズ、鉛、鉄、白金、ルテニウム、ニッケル、パラジウム、ロジウム、イリジウム、これらの組み合わせ、又はこれらの合金のうちの少なくとも1つである、例示的实施形態8Cに記載の方法。

20

10C . プラズモン材料を含む層が、少なくとも10nm(いくつかの実施形態では、少なくとも15nm、20nm、25nm、30nm、40nm、50nm、100nm、200nm、250nm、又は更には少なくとも300nm以上、いくつかの実施形態では、25nm ~ 300nm、25nm ~ 250nm、30nm ~ 200nm、30nm ~ 150nm、40nm ~ 200nm、又は更には40nm ~ 150nmの範囲)の平面等価厚を有する、例示的实施形態1C ~ 9Cのいずれか1つに記載の方法。

11C . プラズモン材料を含む層が、少なくとも10nm(いくつかの実施形態では、少なくとも15nm、20nm、25nm、30nm、40nm、又は更には少なくとも50nm、いくつかの実施形態では、25nm ~ 250nm、30nm ~ 200nm、30nm ~ 150nm、40nm ~ 200nm、又は更には40nm ~ 150nmの範囲)の平面等価厚を有する金を含む、例示的实施形態1C ~ 9Cのいずれか1つに記載の方法。

30

12C . プラズモン材料を含む層が、少なくとも少なくとも10nm(いくつかの実施形態では、少なくとも15nm、20nm、25nm、30nm、40nm、50nm、100nm、200nm、250nm、又は更には少なくとも300nm以上)の平面等価厚を有する銀を含む、例示的实施形態1C ~ 9Cのいずれか1つに記載の方法。

13C . 金以外のプラズモン材料を含む層が、少なくとも10nm(いくつかの実施形態では、少なくとも15nm、20nm、25nm、30nm、40nm、50nm、75nm、100nm、150nm、200nm、250nm、又は更には少なくとも300nm以上、いくつかの実施形態では、25nm ~ 300nm、25nm ~ 250nm、30nm ~ 200nm、30nm ~ 150nm、40nm ~ 200nm、又は更には40nm ~ 150nmの範囲)の平面等価厚を有する、例示的实施形態1C ~ 9Cのいずれか1つに記載の方法。

40

14C . プラズモン材料を含む層が、連続的である、例示的实施形態1C ~ 13Cのいずれか1つに記載の方法。

15C . プラズモン材料を含む層が、不連続的である、例示的实施形態1C ~ 13Cのいずれか1つに記載の方法。

16C . 粒子が、300nm以下の厚さ(いくつかの実施形態では、250nm以下、200nm以下、又は更には150nm以下、いくつかの実施形態では、100nm ~ 200nmの範囲の厚さ)を有する、例示的实施形態1C ~ 15Cのいずれか1つに記載の方法。

50

17C. コーティングされたポリマー基材が初期の長さを有し、少なくとも一次元で初期の長さの少なくとも20%（いくつかの実施形態では、少なくとも25%、30%、40%、50%、60%、70%、又は更には少なくとも80%）に位置关系的に緩和される、例示的实施形態1C~16Cのいずれか1つに記載の方法。

18C. 粒子が、1 μm ~50 μm の範囲の最大寸法（いくつかの実施形態では、1 μm ~25 μm 、又は更には2 μm ~15 μm の範囲の最大寸法）を有する、例示的实施形態1C~17Cのいずれか1つに記載の方法。

19C. ポリマー基材の第1主表面と複数の粒子との間に配置された結合層を更に含む、例示的实施形態1C~18Cのいずれか1つに記載の方法。

20C. 結合層が連続層である、例示的实施形態19Cに記載の方法。

21C. 結合層が不連続層である、例示的实施形態19Cに記載の方法。

22C. 粒子が、300nm以下の厚さ（いくつかの実施形態では、250nm以下、200nm以下、又は更には150nm以下、いくつかの実施形態では、100nm~200nmの範囲の厚さ）を有する、例示的实施形態1C~21Cのいずれか1つに記載の方法。

23C. 粒子の幅の、粒子の厚さに対する比が、少なくとも2:1より大きい（いくつかの実施形態では、少なくとも3:1より大きい、4:1より大きい、5:1より大きい、10:1より大きい、15:1より大きい、20:1より大きい、25:1より大きい、50:1より大きい、75:1より大きい、又は更には少なくとも100:1より大きい）、例示的实施形態1C~22Cのいずれか1つに記載の方法。

24C. 複数の粒子とプラズモン材料との間に誘電体層を配置すること、を更に含む、例示的实施形態1C~23Cのいずれか1つに記載の方法。

25C. 誘電体層が、酸化物、炭化物、窒化物、カルコゲニド、又はポリマーのうちの少なくとも1つを含む、例示的实施形態24Cに記載の物品。

26C. 誘電体層が連続層である、例示的实施形態24C又は25Cのいずれかに記載の方法。

27C. 誘電体層が不連続層である、例示的实施形態24C又は25Cのいずれかに記載の物品。

1D. 粒子をカールさせる方法であって、

複数の二次元粒子（例えば、粘土（パーミキュライトを含む）粒子、ガラス粒子、窒化ホウ素粒子、炭素粒子、二硫化モリブデン粒子、又はオキシ塩化ビスマス粒子のうちの少なくとも1つ）をポリマー基材（例えば、熱収縮性フィルム、エラストマーフィルム、エラストマー繊維、又は熱収縮性チューブ）の主表面に適用して、ポリマー基材の主表面上に、コーティングであって、コーティングが複数の粒子を含む、コーティングを設けることと、

コーティングされたポリマー基材を位置关系的に緩和させること（例えば、加熱を介するもの、張力除去を介するもの）であって、粒子の各々が外表面を有しており、緩和させると、粒子の数の少なくとも50%（いくつかの実施形態では、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、又は更には少なくとも95%）において、個々の粒子の少なくとも20%（いくつかの実施形態では、少なくとも25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、又は更には少なくとも95%）の、少なくとも5度より大きく（いくつかの実施形態では、少なくとも10度より大きく、15度より大きく、20度より大きく、25度より大きく、30度より大きく、35度より大きく、40度より大きく、45度より大きく、50度より大きく、55度より大きく、60度より大きく、65度より大きく、70度より大きく、75度より大きく、80度より大きく、又は更には少なくとも85度より大きく）ポリマー基材の主表面から離れて変化させる接線角を有する点からなる表面エリアがあり、粒子が集団的外表面を有する、緩和させることと、

集団的外表面の少なくとも一部分の上に、プラズモン材料（例えば、金、銀、銅、白金、ルテニウム、ニッケル、パラジウム、ロジウム、イリジウム、クロム、アルミニウム、

10

20

30

40

50

鉄、鉛、スズ、亜鉛、これらの組み合わせ（例えば、白金及びルテニウムの層、又は共堆積）、又はこれらの合金（例えば、Pt - Fe合金）のうちの少なくとも1つ）を含む層を堆積させることと、を含む、方法。粒子は平面状であっても非平面状であってもよい。

2 D . 粒子が、少なくとも3 : 1より大きい（いくつかの実施形態では、少なくとも4 : 1より大きい、5 : 1より大きい、10 : 1より大きい、15 : 1より大きい、20 : 1より大きい、25 : 1より大きい、50 : 1より大きい、75 : 1より大きい、100 : 1より大きい、250 : 1より大きい、500 : 1より大きい、750 : 1より大きい、又は更には少なくとも1000 : 1より大きい）アスペクト比を有する、例示的实施形態1 Dに記載の方法。

3 D . 二次元粒子が誘電体材料を含む、例示的实施形態1 D又は2 Dに記載の方法。

4 D . プラズモン材料が、紫外波長範囲の少なくとも1つの波長のプラズモン材料である、例示的实施形態1 D ~ 3 Dのいずれか1つに記載の方法。

5 D . プラズモン材料が、パラジウム、ニッケル、ロジウム、クロム、アルミニウム、亜鉛、これらの組み合わせ、又はこれらの合金のうちの少なくとも1つである、例示的实施形態4 Dに記載の方法。

6 D . プラズモン材料が、可視波長範囲の少なくとも1つの波長のプラズモン材料である、例示的实施形態1 D ~ 5 Dのいずれか1つに記載の方法。

7 D . プラズモン材料が、金、銀、銅、クロム、アルミニウム、パラジウム、ロジウム、ニッケル、亜鉛、鉄、これらの組み合わせ、又はこれらの合金のうちの少なくとも1つである、例示的实施形態6 Dに記載の方法。

8 D . プラズモン材料が、赤外波長範囲の少なくとも1つの波長のプラズモン材料である、例示的实施形態1 D ~ 7 Dのいずれか1つに記載の方法。

9 D . プラズモン材料が、銀、銅、金、スズ、鉛、鉄、白金、ルテニウム、ニッケル、パラジウム、ロジウム、イリジウム、これらの組み合わせ、又はこれらの合金のうちの少なくとも1つである、例示的实施形態8 Dに記載の方法。

10 D . プラズモン材料を含む層が、少なくとも10 nm（いくつかの実施形態では、少なくとも15 nm、20 nm、25 nm、30 nm、40 nm、50 nm、100 nm、200 nm、250 nm、又は更には少なくとも300 nm以上、いくつかの実施形態では、25 nm ~ 300 nm、25 nm ~ 250 nm、30 nm ~ 200 nm、30 nm ~ 150 nm、40 nm ~ 200 nm、又は更には40 nm ~ 150 nmの範囲）の平面等価厚を有する、例示的实施形態1 D ~ 9 Dのいずれか1つに記載の方法。

11 D . プラズモン材料を含む層が、少なくとも10 nm（いくつかの実施形態では、少なくとも15 nm、20 nm、25 nm、30 nm、40 nm、又は更には少なくとも50 nm、いくつかの実施形態では、25 nm ~ 250 nm、30 nm ~ 200 nm、30 nm ~ 150 nm、40 nm ~ 200 nm、又は更には40 nm ~ 150 nmの範囲）の平面等価厚を有する金を含む、例示的实施形態1 D ~ 9 Dのいずれか1つに記載の方法。

12 D . プラズモン材料を含む層が、少なくとも少なくとも10 nm（いくつかの実施形態では、少なくとも15 nm、20 nm、25 nm、30 nm、40 nm、50 nm、100 nm、200 nm、250 nm、又は更には少なくとも300 nm以上）の平面等価厚を有する銀を含む、例示的实施形態1 D ~ 9 Dのいずれか1つに記載の方法。

13 D . 金以外のプラズモン材料を含む層が、少なくとも10 nm（いくつかの実施形態では、少なくとも15 nm、20 nm、25 nm、30 nm、40 nm、50 nm、75 nm、100 nm、150 nm、200 nm、250 nm、又は更には少なくとも300 nm以上、いくつかの実施形態では、25 nm ~ 300 nm、25 nm ~ 250 nm、30 nm ~ 200 nm、30 nm ~ 150 nm、40 nm ~ 200 nm、又は更には40 nm ~ 150 nmの範囲）の平面等価厚を有する、例示的实施形態1 D ~ 9 Dのいずれか1つに記載の方法。

14 D . プラズモン材料を含む層が、連続的である、例示的实施形態1 D ~ 13 Dのいずれか1つに記載の方法。

15 D . プラズモン材料を含む層が、不連続的である、例示的实施形態1 D ~ 13 Dの

10

20

30

40

50

いずれか1つに記載の方法。

16D．粒子が、300nm以下の厚さ（いくつかの実施形態では、250nm以下、200nm以下、又は更には150nm以下、いくつかの実施形態では、100nm～200nmの範囲の厚さ）を有する、例示的实施形態1D～15Dのいずれか1つに記載の方法。

17D．コーティングされたポリマー基材が初期の長さを有し、少なくとも一次元で初期の長さの少なくとも20%（いくつかの実施形態では、少なくとも25%、30%、40%、50%、60%、70%、又は更には少なくとも80%）に位置関係的に緩和される、例示的实施形態1D～16Dのいずれか1つに記載の方法。

18D．粒子が、1μm～50μmの範囲の最大寸法（いくつかの実施形態では、1μm～25μm、又は更には2μm～15μmの範囲の最大寸法）を有する、例示的な実施形態1D又は2Dに記載の方法。

10

19D．ポリマー基材の第1主表面と複数の粒子との間に配置された結合層を更に含む、例示的实施形態1D～18Dのいずれか1つに記載の方法。

20D．結合層が連続層である、例示的实施形態19Dに記載の方法。

21D．結合層が不連続層である、例示的实施形態19Dに記載の方法。

22D．粒子が、300nm以下の厚さ（いくつかの実施形態では、250nm以下、200nm以下、又は更には150nm以下、いくつかの実施形態では、100nm～200nmの範囲の厚さ）を有する、例示的实施形態1D～21Dのいずれか1つに記載の方法。

20

23D．粒子の幅の、粒子の厚さに対する比が、少なくとも2：1より大きい（いくつかの実施形態では、少なくとも3：1より大きい、4：1より大きい、5：1より大きい、10：1より大きい、15：1より大きい、20：1より大きい、25：1より大きい、50：1より大きい、75：1より大きい、又は更には少なくとも100：1より大きい）、例示的实施形態1D～22Dのいずれか1つに記載の方法。

24D．粒子が、少なくとも2：1より大きい（いくつかの実施形態では、少なくとも3：1より大きい、4：1より大きい、5：1より大きい、10：1より大きい、15：1より大きい、20：1より大きい、25：1より大きい、50：1より大きい、75：1より大きい、100：1より大きい、250：1より大きい、500：1より大きい、750：1より大きい、又は更には少なくとも1000：1より大きい）アスペクト比を有する、例示的实施形態1D～23Dのいずれか1つに記載の方法。

30

25D．複数の粒子とプラズモン材料との間に誘電体層を配置すること、を更に含む、例示的实施形態1D～24Dのいずれか1つに記載の方法。

26D．誘電体層が、酸化物、炭化物、窒化物、カルコゲニド、又はポリマーのうちの少なくとも1つを含む、例示的实施形態25Dに記載の物品。

27D．誘電体層が連続層である、例示的实施形態25D又は26Dのいずれかに記載の方法。

28D．誘電体層が不連続層である、例示的实施形態25D又は26Dのいずれかに記載の物品。

1E．本明細書に記載の物品と、

40

検体の存在を分光学的に（例えば、表面増強ラマン散乱、表面増強蛍光、又は表面増強赤外吸収）特定するため、物品を使用するための使用説明書と、を含む、キット。

1F．検体の存在を分光学的に特定する方法であって、

対象検体を本明細書に記載の物品に吸着させることと、

吸着された検体に電磁放射線を（例えば、レーザーを介して）照射することと、

照射され吸着された検体の電磁散乱スペクトル、電磁反射スペクトル、電磁発光スペクトル、又は電磁吸収スペクトルのうちの少なくとも1つを得ることと、

スペクトルを分析して、照射され吸着された検体の電磁散乱、電磁反射、電磁発光、又は電磁吸収特性のそれぞれを特定することと、

50

を含む、方法。例えば、検体からの一連の特徴的なラマン散乱帯域の存在により、試料体積中の検体の存在、又は更には量を示すことができる。

【0069】

本発明の利点及び実施形態を以降の実施例によって更に説明するが、これら実施例において述べられる特定の材料及びそれらの量、並びに他の条件及び詳細は、本発明を不当に制限するものと解釈されるべきではない。全ての部分及びパーセントは、特に指示のない限り、重量に基づく。

【表1】

材料

名称	説明
PO熱収縮フィルム	ポリオレフィン(PO)熱収縮フィルム、75ゲージ、収縮比4-5:1、(Sealed Air(Elmwood Park,NJ)から商品名「CRYOVAC D-955」で入手した)
PS熱収縮フィルム	ポリスチレン(PS)熱収縮フィルム、Grafix KSF50-C、クリア(Grafix(Maple Heights, OH)から入手した)
スライドガラス	マイクロカバーガラス(カタログ番号48366 205、VWR(Radnor,PA)から入手した)
窒化ホウ素(1 μ m)	窒化ホウ素(約1 μ mの粒径、99%、ロット番号:13422DG、Aldrich Chemical Co., Inc.(Milwaukee, WI)から入手した)
窒化ホウ素(7 μ m)	窒化ホウ素(約7 μ mの粒径、3M Company(St.Paul,MN)から商品名「3M BORON NITRIDE COOLING FILLER PLATELETS 007」で入手した)
窒化ホウ素(15 μ m)	窒化ホウ素(約15 μ mの粒径、3M Companyから商品名「3M BORON NITRIDE COOLING FILLER PLATELETS 015」で入手した)
BiOCl	オキシ塩化ビスマス(ストック番号17102、Alfa Inorganics(Beverly, MA)から入手した)
MoS ₂	100% MoS ₂ 粉末(ロット番号:0130437924、Dow Corning Corp.(Midland, MI)から商品名「MOLYKOTE Z」で入手した)
マイカ	マイカ粉末(98%超、15 μ m未満の粒径、ロット番号07220801、MakingCosmetics Inc.(Snoqualmie, WA)から入手した)
ガラスフレーク	ガラスフレーク粉末(50 μ m未満、パッチ番号174、Glass Flake Ltd(Leeds,West Yorkshire,UK)から商品名「ECR GLASSFLAKE GF001」で入手した)
パーミキュライト	パーミキュライト粉末(ロット番号:5396-0、Specialty Vermiculite Corp.(Enoree,SC)から商品名「MICROLITE POWDER VERMICULITE DISPERSION」で入手した)
エチレンービニルアセテート コポリマー樹脂	エチレンービニルアセテートコポリマー樹脂(ロット番号:60330004、DuPont(Wilmington,DE)から商品名「DUPONT ELVAX 40L-03」で入手した)

10

20

【0070】

方法

基材上の粒子研磨方法

次の実施例にて使用されるポリマー基材は、位置関係的に「ひずみを与えられた状態」(例えば、熱収縮基材において予め延伸された状態)、及び位置関係的に「緩和された状態」(例えば、熱収縮基材において加熱後の状態)を有していた。全ての基材を、次の実施例にて、別途注記のない限り、受領したままの状態で使用した(例えば、感圧接着剤(PSA)コーティングを粒子コーティングの前に適用の場合)。

【0071】

熱収縮フィルム基材の場合、「ひずみを与えられた状態」のフィルムを、透明なテープ(3M Companyから「3M SCOTCH 600 TRANSPARENT TAPE」の商品名で入手)を使用して、アルミニウム金属板上に各縁に沿ってテープで貼り付け、ベース基材の小さな露出領域が粒子のコーティング可能となるようにした。いくつかの実施例では、接着剤結合層コーティングを、まず、粒子コーティングの前に、位置関係的に緩和可能な基材に適用した。

【0072】

次に、縁がテープで貼り付けられた基材を、過剰量の粒子を振りまいて軽くコーティングした。使用された粒子の種類は、以下の実施例の各々に記載され、まとめて「コーティング粒子(coating particle)又は(coating particles)」と呼ばれる。本文脈中、過剰量の粒子とは、研磨プロセス後に未コーティング粒子が生じる量を意味する。次に、コーティング粒子を基材の全露出領域上で研磨するには、ドリルプレス(WEN Prod

30

40

50

ucts (Elgin, IL) から「WEN 4210 10-INCH DRILL PRESS WITH CROSSHAIR LASER」の商品名で入手)に取り付けられたフォームパッドベースの研磨ツール (Meguiar's Inc. (Irvine, CA) から「MEGUIAR'S G3500 DA POWER SYSTEM TOOL」の商品名で入手)、及び研磨パッド (Meguiar's Inc. から「G3509 DA WAXING POWER PADS」の商品名で入手) を使用した。粒子を基材上で研磨するには、約 1700 回転/分 (RPM) の主軸回転数にて、合計約 120 秒間とした。圧縮空気を使用して、残った未コーティング粒子を除去した後、フィルムの各縁におけるテープを取り除いた。

【0073】

コーティングされた基材を位置関係的に緩和させる方法

コーティングされたフィルムを、2つのポリテトラフルオロエチレン (PTFE) メッシュスクリーンの中に (コーティング面を上にして) 置き、150 (空気温度) にて2分間 (PO熱収縮フィルムに対して) 又は3分間 (PS熱収縮フィルム) 予熱されたオープン内に入れた後、迅速に除去して1分以内に約40 まで冷却した。縮んだ試料は、目立ってより厚くなると同時に、長手方向でより小さくなった (程度は使用した特定の基材フィルムの収縮比に依存)。収縮比は、収縮前の「位置関係的に緩和可能な」ベース基材の収縮寸法/弛緩寸法の長さ (例えば、PO熱収縮フィルムの場合の幅又は長さ) を収縮後の同じ寸法の長さで割ることによって算出した。より低い収縮比 (約2:1) のためには、オープン温度を117 に設定した。

【0074】

接着剤結合層の適用方法

以下の実施例のうちの1つについて、粒子をコーティングする前に、PO熱収縮フィルム上にエチレン-ビニルアセテートコポリマー樹脂 (「DUPONT ELVAX 40L-03」) コーティングを調製した。約10重量%固形分の溶液をトルエン中で調製し、ワイヤ巻きサイズ4番のロッド (0.4milのウェットフィルム厚) を用いてPOフィルム上にコーティングした。ウェットフィルムコーティングされた基材を50 の加熱空気中で約2.6分間乾燥させた。得られたコーティングされたフィルムは、以下の実施例において「PO熱収縮フィルム/エチレン-ビニルアセテートコポリマー樹脂 (「DUPONT ELVAX 40L-03」) と呼ばれる。

【0075】

走査型電子顕微鏡のための方法

画像は、走査型電子顕微鏡 (SEM) (日本電子 (東京) から「JEOL BENCH TOP SEM」の商品名で入手) を使用して得られた。45°角マウント (Ted Pella, Inc. (Redding, CA) から「PELCO SEMCLIP 45/90° MOUNT」(番号16357-20) の商品名で入手) を、SEM内に試料をマウントするのに使用した。導電性カーボンテープ (3M Companyから「3M TYPE 9712XYZ AXIS ELECTRICALLY CONDUCTIVE DOUBLE SIDED TAPE」の商品名で入手) の小片を、マウントの45°角表面の上部に配置し、カーボンテープ上へフィルム/チューブの小片を貼り付けることにより、試料をマウントした。可能な場合、試料片を、可能な限り45°角表面の上端に近接させるように置いた。次に、少量の銀塗料 (Ted Pella, Inc. (Redding, CA) から「PELCO CONDUCTIVE LIQUID SILVER PAINT」(番号16034) の商品名で入手) を、各試料片の小さな領域に適用し、カーボンテープ、アルミニウムマウント表面のいずれか片方又は両方に接触するように広げた。塗料を少しの間、室温で送風乾燥した後、マウントした試料アセンブリをスパッタ/エッチング装置 (Denton Vacuum, Inc. (Moorestown, NJ) から「DENTON VACUUM DESK V」の商品名で入手) 内に置いて、チャンバを約0.04トールまで真空引きした。次に、スパッタチャンバ内にアルゴンガスを導入し、圧力を約0.06トールで安定させた後、プラズマを発生させ、120秒間、約30

10

20

30

40

50

m Aにてアセンブリ上に金をスパッタコーティングした。

【0076】

銀又は金の堆積方法

銀又は金属を、超低真空「電子ビーム蒸着」チャンバ内で基材上に堆積させた。このチャンバは、Kurt J. Lesker Company (Jefferson Hills, PA) から入手した。試料を、Kaptonテープ (3M Companyから商品名「3M POLYIMIDE FILM TAPE 5413」で入手) を用いて、10インチ×10インチ (25cm×25cm) の金属板上に低く保持し、ロードロックチャンバ内に下向きに配置した (堆積は主チャンバの下部からであり、試料は、供給源材料の約45cm (18インチ) 上にある)。ロードロックを、 1×10^{-5} トール (1.33×10^{-3} Pa) より低くなるまでポンプダウンした後、板を主チャンバ内に移動させた。主チャンバ圧は、 3×10^{-6} トール (8×10^{-4} Pa) よりも低い範囲であった。

10

【0077】

電力供給及び源並びにコントローラゲージをオンにすることによって、堆積を実施した。堆積速度は、コントローラ (Inficon (East Syracuse, NY) から商品名「INFICON XTC/2 THIN FILM DEPOSITION CONTROLLER」の商品名で入手) により、1秒当たり0.1nmの速度で (ソフトウェアを使用して) 制御し、特定の厚さの金属を堆積させた。金属層の厚さは、実施例及び比較例に記載されるように、金属の平面等価厚である。フィードバックループを有するXTC/2コントローラに接続された6MHzのAuコーティングされた石英結晶厚モニタ (Inficonから入手) によって厚さを監視した。目標の厚さに達すると、電力供給を遮断した。次いで試料をロードロックチャンバに戻し、排気し、試料をプレートから取り出した。

20

【0078】

使用される金属の種類は、以下の実施例の各々に記載され、まとめて「コーティング金属 (coating metal) 又は (coating metals)」と呼ばれる。

【0079】

ラマンスペクトルの測定

表面増強ラマン散乱 (SERS) 活性は、少量の1-2-ビス (4-ピリジル) エチレン (BPE) (Sigma Aldrich (St. Louis, MO) から入手) を基材 (約5mm×5mmサイズ) の各々に適用することによって調べた。様々な濃度の1-2-ビス (4-ピリジル) エチレン (「BPE」) 溶液を、メタノール (HH-GCグレード、EMD Chemicals (Gibbstown, NJ) から入手) 中で調製した。各場合において、2 μ L又は4 μ Lの1-2-ビス (4-ピリジル) エチレン (「BPE」) 溶液を基材に適用し、22 $^{\circ}$ で少なくとも2分間空气中で乾燥させた。次いで、50倍/0.75NA対物レンズを通して集束される785-nmダイオードレーザーを備える共焦点ラマン顕微鏡 (Renishaw (Gloucestershire, UK) から商品名「RENISHAW INVIA」で入手)、又は40倍対物レンズを通して集束される785-nmダイオードレーザーを備えるラマン顕微鏡 (Metrohm Raman (Laramie, WY) から商品名「SNOWY RANGE IM-52」で入手) を用いて、コーティングされた基材のラマンスペクトルを取得した。

30

40

【0080】

共焦点ラマン顕微鏡 (「RENISHAW INVIA」) の場合、系全体の光学スループット (約33%) で、300-mWのレーザービームを0.3mWまで減衰させるために中性濃度フィルタを使用し、試料に焦点を合わせる前に更に約0.1mWまでビームを減衰させた。試料からの散乱光をエッジフィルタによってフィルタリングしてレーザー線を取り出し、約 1 cm^{-1} の分解能を有する格子/電荷結合素子 (CCD) 分光計に結像した。ラマン顕微鏡 (「SNOWY RANGE IM-52」) の場合、1.8~3.5mWのレーザー出力を使用した。スペクトル分解能は 1 cm^{-1} であり、積分時間は1秒であった。各試料で3つのスペクトルを取得し、積分ピーク強度の平均値を得た。カス

50

タマイズされたプログラム (National Instruments Corp. (Austin, TX) から商品名「LABVIEW」で入手したソフトウェア) を使用して、積分ピーク強度を得た。

【0081】

比較例 1 ~ 5 (それぞれ CE 1 ~ CE 5)

CE 1 ~ CE 5 は、様々な銀コーティングされた平坦な表面 (スライドガラス、PO 熱収縮フィルム、及び PS 熱収縮フィルム) から調製した。別途注記のない限り、全ての実施例は、収縮した基材上にコーティング金属を堆積させた。CE 4 及び CE 5 については、収縮後に銀コーティングを行った。銀の厚さは 100 nm であった。

【0082】

図 4 A 及び図 4 B は、それぞれ、2 μ L の 100 μ M BPE 溶液を CE 1 に添加し、22 で少なくとも 2 分間空气中で乾燥させる前及び後のラマンスペクトルを示す。BPE からの識別可能な SERS シグナルは、CE 1 で観察されなかった。2 μ L の 100 μ M 1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)溶液を各実施例(以下の表 1 参照)に適用した後、1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)からの識別可能な SERS シグナルは、CE 2 ~ CE 5 で観察されなかった。

【表 2】

表 1

実施例	基材	コーティング粒子	コーティング金属	収縮温度(°C)	加熱時間(分)	収縮比	100 μ M 1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)、2 μ L からの SERS シグナル
CE1	スライドガラス	N/A	銀	N/A	N/A	N/A	無
CE2	PO 熱収縮フィルム	N/A	銀	150	2	4.65:1	無
CE3	PS 熱収縮フィルム	N/A	銀	150	3	2.47:1	無
CE4	PO 熱収縮フィルム	N/A	銀	N/A	N/A	N/A	無
CE5	PS 熱収縮フィルム	N/A	銀	N/A	N/A	N/A	無

【0083】

比較例 6 並びに実施例 1 及び 2 (それぞれ CE 6 並びに EX 1 及び EX 2)

CE 6、EX 1、及び EX 2 の試料を調製するには、上記の「コーティングされた基材を位置関係的に緩和させる方法」を使用して「位置関係的にひずみを与えられた」状態の基材上に粒子をコーティングし、次にその基材を位置関係的に緩和させ、続いて銀堆積を行うことによった。銀堆積の厚さは 100 nm であった。基材を位置関係的に緩和させ、得られた、上にコーティングを有する基材を、上述のように SEM の使用によって検査した。以下の表 2 に、CE 6 並びに EX 1 及び EX 2 の試料を調製するために使用される、基材、コーティング粒子、焼成条件、及び測定された収縮比をまとめる。

【表 3】

表 2

実施例	基材	コーティング粒子	コーティング金属	収縮温度(°C)	加熱時間(分)	収縮比	100 μ M 1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)、2 μ L からの 1200 cm^{-1} での積分強度
CE6	PO 熱収縮フィルム	BiOCl	銀	N/A	N/A	N/A	22415
EX1	PO 熱収縮フィルム	BiOCl	銀	117	2	2.14:1	62709
EX2	PO 熱収縮フィルム	BiOCl	銀	150	2	4.64:1	386058

【0084】

図 5 は、位置関係的緩和がない CE 6 の、5000 倍の SEM 画像である。CE 6 において、基材上のコーティングされた粒子は、基材の第 1 主表面に沿って配向した基面を有した。

【0085】

図 6 は、位置関係的緩和(加熱)後の EX 1 の、5000 倍の SEM 画像である。EX

1において、基材上にコーティングされた粒子の大部分は、位置関係的に緩和されて、基材の長さ幅とを、基材の初期の長さ幅との53%減少させた後に、基材の第1主表面に対する角度で配向した基面を有した。

【0086】

図7は、位置関係的に緩和(加熱)後のEX2の、5000倍のSEM画像である。EX2において、基材上にコーティングされた粒子の大部分は、位置関係的に緩和されて、基材の長さ幅とを、基材の初期の長さ幅との78%減少させた後に、基材の第1主表面に対する角度で配向した基面を有した。

【0087】

図8は、2μLの100μM 1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)溶液をCE2、CE6、EX1、及びEX2に添加し、22で少なくとも2分間空气中で乾燥させた後のラマンスペクトルを示す。この一連のスペクトルについて、共焦点ラマン顕微鏡(Renishawから商品名「INVIA」で入手)を使用し、全ての測定パラメータ(対物レンズ、レーザー出力、スペクトル分解能、及び積分時間)は同じであった。明確化のために、オフセットを使用した。EX2では、1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)からの識別可能なSERSシグナルは観察されなかった。CE6、EX1、及びEX2では、1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)からの識別可能なSERSシグナルが観察された。1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)の主バンドは、1639、1610、及び1200cm⁻¹でそれぞれ現れる。1200cm⁻¹のラマンバンドを使用して、SERS活性基材の1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)検出能力を監視した。

【0088】

図9は、1200cm⁻¹での点線の基線を有する1200cm⁻¹でのラマンバンドの積分強度(模様入りの塗りつぶし領域)の測定結果を示す。表2(上記)は、CE6、EX1、及びEX2について、1200cm⁻¹で測定された積分強度を示す。

【0089】

実施例3(EX3)

EX3の試料を調製するには、上述の「コーティングされた基材を位置関係的に緩和させる方法」を使用して「位置関係的にひずみを与えられた」状態の基材上に粒子をコーティングし、次にその基材を位置関係的に緩和させ、続いて銀堆積を行うことによった。銀堆積の厚さは100nmであった。以下の表3に、EX3の試料を調製するために使用される基材、コーティング粒子、焼成条件、及び測定された収縮比をまとめる。

【表4】

表3

実施例	基材	コーティング粒子	コーティング金属	収縮温度(°C)	加熱時間(分)	収縮比	100μM 1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)、2μLからの1200cm ⁻¹ での積分強度
EX3	PO熱収縮フィルム	マイカ	銀	150	2	3.94:1	85585

【0090】

図10は、2μLの100μM 1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)溶液をEX3に添加し、22で少なくとも2分間空气中で乾燥させる前及び後のラマンスペクトルを示す。この一連のスペクトルについて、共焦点ラマン顕微鏡(「INVIA」)を使用し、全ての測定パラメータ(対物レンズ、レーザー出力、スペクトル分解能、及び積分時間)は同じであった。

【0091】

比較例7及び8並びに実施例4~7(それぞれCE7、CE8、及びEX4~EX7)

EX4~EX7の試料を調製するには、上述の「コーティングされた基材を位置関係的に緩和させる方法」を使用して「位置関係的にひずみを与えられた」状態の基材上に粒子

10

20

30

40

50

をコーティングし、次にその基材を位置関係的に緩和させ、続いて金堆積を行うことによった。金堆積の厚さは100nmであった。CE7及びCE8は、それぞれ、金の堆積なし及び粒子なしの比較例である。2 μ Lの100 μ M 1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)をCE7、CE8、及びEX4~EX7に添加し、22で少なくとも2分間空気中で乾燥させた後、ラマンスペクトルを得た。以下の表4は、基材、コーティング粒子、焼成条件、及び測定された収縮比、並びに2 μ Lの100 μ M 1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)からの1200 cm^{-1} での積分強度についてまとめている。

【表5】

表4

実施例	基材	コーティング粒子	コーティング金属	収縮温度(°C)	加熱時間(分)	収縮比	100 μ M 1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)、2 μ Lからの1200 cm^{-1} での積分強度
GE7	PO熱収縮フィルム	BiOCl	なし	150	2	5.12:1	無
GE8	スライドガラス	なし	金	N/A	N/A	N/A	3608
EX4	PO熱収縮フィルム	マイカ	金	150	2	3.94:1	381408
EX5	PO熱収縮フィルム	窒化ホウ素(15 μ m)	金	150	2	4.98:1	464739
EX6	PO熱収縮フィルム	窒化ホウ素(1 μ m)	金	150	2	3.86:1	525265
EX7	PO熱収縮フィルム	BiOCl	金	150	2	4.14:1	910637

【0092】

この一連のスペクトルについて、共焦点ラマン顕微鏡(「RENISHAW INVIA」)を使用し、全ての測定パラメータ(対物レンズ、レーザー出力、スペクトル分解能、及び積分時間)は同じであった。

【0093】

実施例8~14(それぞれEX8~EX14)

EX8~EX14の試料を調製するには、上述の方法を使用して「位置関係的にひずみを与えられた」状態の基材上に粒子をコーティングし、次にその基材を位置関係的に緩和させ、続いて金堆積を行うことによった。金堆積の厚さは100nmであった。焼成条件は150で2分間であった。2 μ Lの様々な濃度の1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)溶液をEX8~EX14に添加し、22で少なくとも2分間空気中で乾燥させた後、ラマンスペクトルを得た。以下の表5は、基材、コーティング粒子、コーティング金属、測定された収縮比、1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)濃度、及び2 μ Lの様々な濃度の1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)からの1200 cm^{-1} での積分強度についてまとめている。

【表6】

表5

実施例	基材	コーティング粒子	コーティング金属	収縮比	BPE濃度、 μ M、2 μ L	1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)からの1200 cm^{-1} での積分強度
EX8	PO熱収縮フィルム	BiOCl	金	5.12:1	50000	1604286
EX9	PO熱収縮フィルム	BiOCl	金	5.12:1	10000	1705029
EX10	PO熱収縮フィルム	BiOCl	金	5.12:1	1000	1567862
EX11	PO熱収縮フィルム	BiOCl	金	5.12:1	100	982935
EX12	PO熱収縮フィルム	BiOCl	金	5.12:1	10	341227
EX13	PO熱収縮フィルム	BiOCl	金	5.12:1	1	24121
EX14	PO熱収縮フィルム	BiOCl	金	5.12:1	0	無

【0094】

この一連のスペクトルについて、共焦点ラマン顕微鏡(「RENISHAW INVIA」)を使用し、全ての測定パラメータ(対物レンズ、レーザー出力、スペクトル分解能

、及び積分時間)は同じであった。

【0095】

実施例15～34(それぞれEX15～EX34)

EX15～EX34の試料を調製するには、上述の「コーティングされた基材を位置关系的に緩和させる方法」を使用して「位置关系的にひずみを与えられた」状態の基材上に粒子をコーティングし、次にその基材を位置关系的に緩和させ、続いて金堆積を行うことによった。金層の厚さを、下の表6に示す。

【表7】

表6

実施例	基材	コーティング粒子	コーティング金属	金コーティングの厚さ(nm)	収縮比	10 μ M 1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)、4 μ Lからの1200cm ⁻¹ での積分強度
EX15	PO熱収縮フィルム	BiOCl	金	20	4.03:1	698
EX16	PO熱収縮フィルム	BiOCl	金	50	4.03:1	51521
EX17	PO熱収縮フィルム	BiOCl	金	100	4.03:1	73279
EX18	PO熱収縮フィルム	BiOCl	金	150	4.03:1	44709
EX19	PO熱収縮フィルム	BiOCl	金	200	5.12:1	20799
EX20	PO熱収縮フィルム／エチレン-ビニルアセテートコポリマー樹脂(「DUPONT ELVAX 40L-03」)	マイカ	金	20	4.49:1	2383
EX21	PO熱収縮フィルム／エチレン-ビニルアセテートコポリマー樹脂(「DUPONT ELVAX 40L-03」)	マイカ	金	50	4.49:1	5944
EX22	PO熱収縮フィルム／エチレン-ビニルアセテートコポリマー樹脂(「DUPONT ELVAX 40L-03」)	マイカ	金	100	4.49:1	1990
EX23	PO熱収縮フィルム／エチレン-ビニルアセテートコポリマー樹脂(「DUPONT ELVAX 40L-03」)	マイカ	金	150	4.49:1	1572
EX24	PO熱収縮フィルム／エチレン-ビニルアセテートコポリマー樹脂(「DUPONT ELVAX 40L-03」)	マイカ	金	200	4.49:1	485
EX25	PO熱収縮フィルム	窒化ホウ素(7 μ m)	金	20	4.11:1	3710
EX26	PO熱収縮フィルム	窒化ホウ素(7 μ m)	金	50	4.11:1	4118
EX27	PO熱収縮フィルム	窒化ホウ素(7 μ m)	金	100	4.11:1	9295
EX28	PO熱収縮フィルム	窒化ホウ素(7 μ m)	金	150	4.11:1	4197
EX29	PO熱収縮フィルム	窒化ホウ素(7 μ m)	金	200	4.11:1	2897
EX30	PO熱収縮フィルム	窒化ホウ素(15 μ m)	金	20	4.18:1	133
EX31	PO熱収縮フィルム	窒化ホウ素(15 μ m)	金	50	4.18:1	2632
EX32	PO熱収縮フィルム	窒化ホウ素(15 μ m)	金	100	4.18:1	2483
EX33	PO熱収縮フィルム	窒化ホウ素(15 μ m)	金	150	4.18:1	2016
EX34	PO熱収縮フィルム	窒化ホウ素(15 μ m)	金	200	4.18:1	564

【0096】

焼成条件は150で2分間であった。4 μ Lの10 μ M 1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)をEX15～EX34に添加し、22で少なくとも2分間空气中で乾燥させた後、ラマンスペクトルを得た。表6(上記)は、基材、コーティング

粒子、コーティング金属、金属厚、測定された収縮比、及び4 μL の10 μM 1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)からの1200 cm^{-1} での積分強度についてまとめている。

【0097】

この一連のスペクトルについて、ラマン顕微鏡(「SNOWY RANGE IM-52」)を使用し、全ての測定パラメータ(対物レンズ、レーザー出力、スペクトル分解能、及び積分時間)は同じであった。

【0098】

実施例35~38(それぞれEX35~EX38)

EX35~EX38の試料を調製するには、上述の「コーティングされた基材を位置関係的に緩和させる方法」を使用して「位置関係的にひずみを与えられた」状態の基材上に粒子をコーティングし、次にその基材を位置関係的に緩和させ、続いて金堆積を行うことによった。金属の厚さは100 nmであった。焼成条件は150 で2分間であった。4 μL の100 μM 1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)をEX35~EX38に添加し、22 で少なくとも2分間空気中で乾燥させた後、ラマンスペクトルを得た。以下の表7は、基材、コーティング粒子、コーティング金属、測定された収縮比、及び4 μL の100 μM 1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)からの1200 cm^{-1} での積分強度についてまとめている。

【表8】

表7

実施例	基材	コーティング粒子	コーティング金属	収縮比	100 μM 1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)、4 μL からの1200 cm^{-1} での積分強度
EX35	PO熱収縮フィルム	BiOCl	金	4.8:1	118548
EX36	PO熱収縮フィルム	MoS ₂	金	5.0:1	159360
EX37	PO熱収縮フィルム/エチレン-ビニルアセテートコポリマー樹脂(「DUPONT ELVAX 40L-03」)	パーミキュライト	金	4.6:1	21050
EX38	PO熱収縮フィルム/エチレン-ビニルアセテートコポリマー樹脂(「DUPONT ELVAX 40L-03」)	ガラスフレーク	金	4.8:1	17713

【0099】

この一連のスペクトルについて、ラマン顕微鏡(「SNOWY RANGE IM-52」)を使用し、全ての測定パラメータ(対物レンズ、レーザー出力、スペクトル分解能、及び積分時間)は同じであった。

【0100】

比較例9及び実施例39~46(それぞれ、CE9及びEX39~EX46)

EX39~EX46の試料を調製するには、上述の方法を使用して「位置関係的にひずみを与えられた」状態の基材上に粒子をコーティングし、次にその基材を位置関係的に緩和させ、続いて銀堆積を行うことによった。堆積した銀の厚さを、下の表8に示す。

10

20

30

40

50

【表 9】

表 8

実施例	基材	コーティング粒子	コーティング金属	銀コーティングの厚さ(nm)	収縮比	1 μ M 1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)、4 μ Lからの1200 cm^{-1} での積分強度
CE9	PO熱収縮フィルム	BiOCl	N/A	N/A	4.81:1	無
EX39	PO熱収縮フィルム	BiOCl	銀	10	4.81:1	2143
EX40	PO熱収縮フィルム	BiOCl	銀	20	4.81:1	3601
EX41	PO熱収縮フィルム	BiOCl	銀	30	4.81:1	6456
EX42	PO熱収縮フィルム	BiOCl	銀	50	4.81:1	11797
EX43	PO熱収縮フィルム	BiOCl	銀	100	4.81:1	21160
EX44	PO熱収縮フィルム	BiOCl	銀	150	4.81:1	15632
EX45	PO熱収縮フィルム	BiOCl	銀	200	4.81:1	16724
EX46	PO熱収縮フィルム	BiOCl	銀	300	4.81:1	8835

【0101】

CE9については、銀を堆積させなかった。焼成条件は150 で2分間であった。4 μ Lの1 μ M 1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)をEX47~EX53に添加し、22 で少なくとも2分間空気中で乾燥させた後、ラマンスペクトルを得た。以下の表8は、基材、コーティング粒子、コーティング金属、金属厚、測定された収縮比、及び4 μ Lの1 μ M 1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)からの1200 cm^{-1} での積分強度についてまとめている。

【0102】

この一連のスペクトルについて、ラマン顕微鏡(「SNOWY RANGE IM-52」)を使用し、全ての測定パラメータ(対物レンズ、レーザー出力、スペクトル分解能、及び積分時間)は同じであった。

【0103】

実施例47~53(EX47~EX53)

EX47~EX53の試料を調製するには、上述の方法を使用して「位置関係的にひずみを与えられた」状態の基材上に粒子をコーティングし、次にその基材を位置関係的に緩和させ、続いて銀及び金堆積を行うことによる。最初に50nmの銀を堆積させ、続いて50nmの金を堆積させた。焼成条件は150 で2分間であった。収縮比は4.80:1であった。4 μ Lの様々な濃度の1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)溶液をEX47~EX53に添加し、22 で少なくとも2分間空気中で乾燥させた後、ラマンスペクトルを得た。以下の表9は、基材、コーティング粒子、コーティング金属、1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)濃度、及び4 μ Lの様々な濃度の1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)からの1200 cm^{-1} での積分強度についてまとめている。

【表 10】

表 9

実施例	基材	コーティング粒子	コーティング金属	1-2-ビス(4-ピリジル)エチレン(「BPE」)濃度、 μ M(4 μ L)	1200 cm^{-1} での積分強度
EX47	PO熱収縮フィルム	BiOCl	銀50nm、次いで金50nm	50000	151058
EX48	PO熱収縮フィルム	BiOCl	銀50nm、次いで金50nm	10000	127057
EX49	PO熱収縮フィルム	BiOCl	銀50nm、次いで金50nm	1000	131174
EX50	PO熱収縮フィルム	BiOCl	銀50nm、次いで金50nm	100	95013
EX51	PO熱収縮フィルム	BiOCl	銀50nm、次いで金50nm	10	43072
EX52	PO熱収縮フィルム	BiOCl	銀50nm、次いで金50nm	1	6626
EX53	PO熱収縮フィルム	BiOCl	銀50nm、次いで金50nm	0	無

【0104】

この一連のスペクトルについて、ラマン顕微鏡(「SNOWY RANGE IM-52

」)を使用し、全ての測定パラメータ(対物レンズ、レーザー出力、スペクトル分解能、及び積分時間)は同じであった。

【0105】

本発明の範囲及び趣旨から外れることなく、本開示の予測可能な修正及び変更が当業者にとって自明であろう。本発明は、例示目的のために本出願に記載されている実施形態に限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【図面】

【図 1 A】

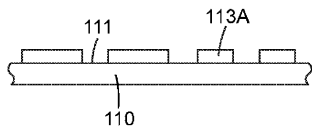


Fig. 1A

【図 1 B】

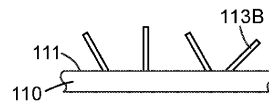


Fig. 1B

【図 1 C】

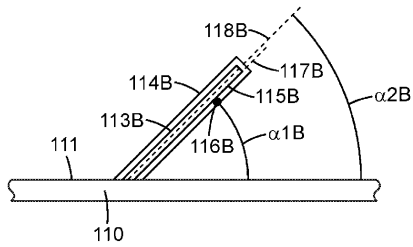


Fig. 1C

【図 2 A】

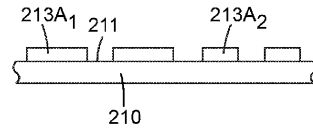


Fig. 2A

【図 2 B】

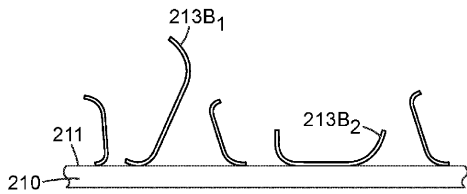


Fig. 2B

【図 2 C】

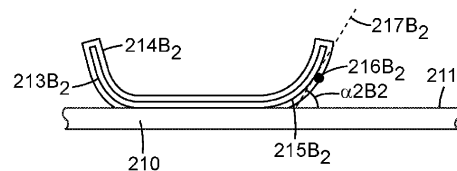


Fig. 2C

10

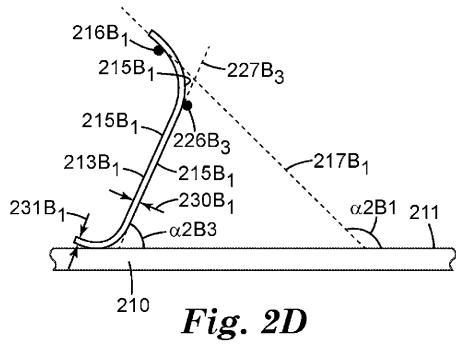
20

30

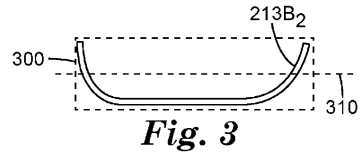
40

50

【 図 2 D 】

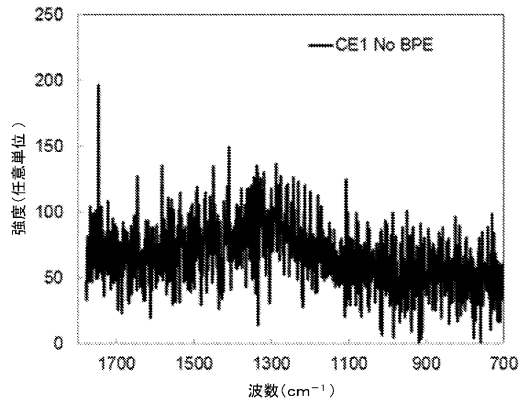


【 図 3 】

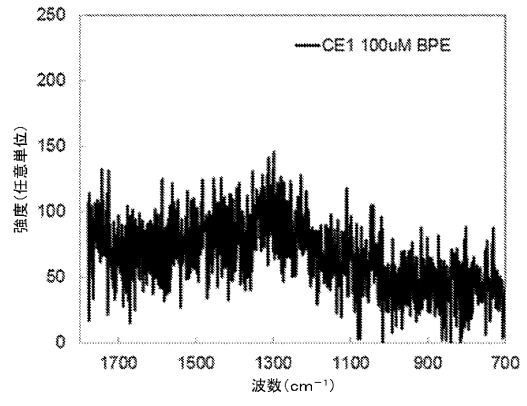


10

【 図 4 A 】

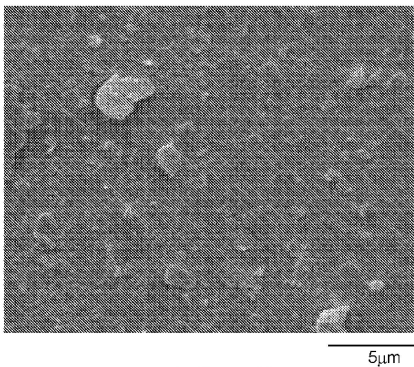


【 図 4 B 】

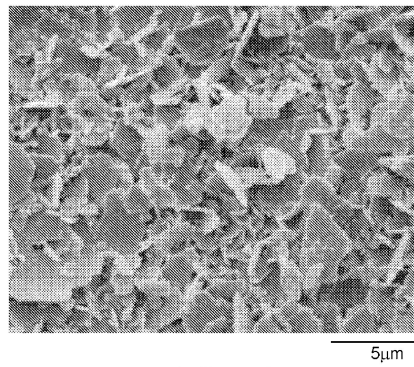


20

【 図 5 】



【 図 6 】



30

40

50

【 図 7 】

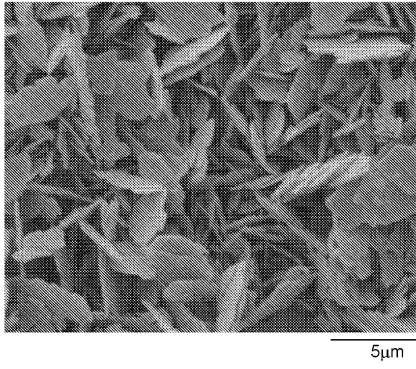


Fig. 7

【 図 8 】

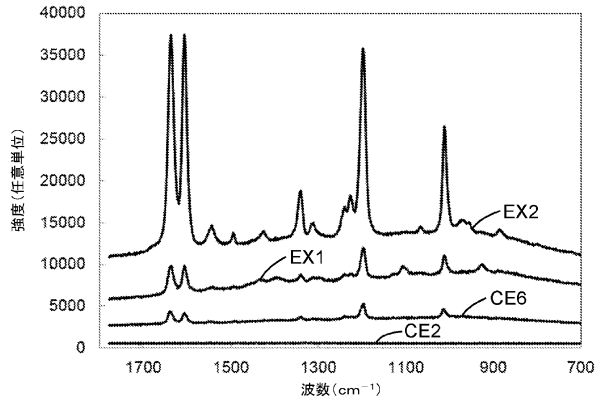


Fig. 8

10

【 図 9 】

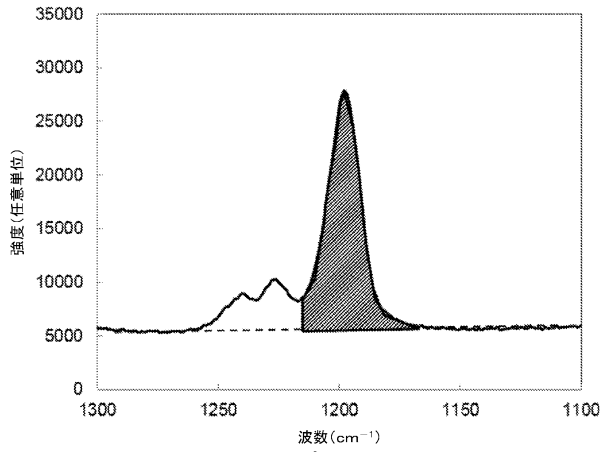


Fig. 9

【 図 10 】

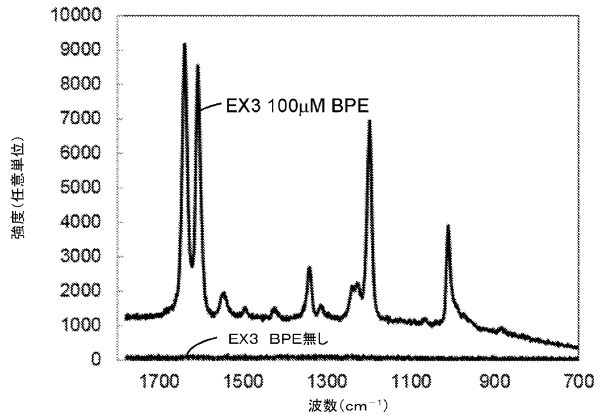


Fig. 10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (74)代理人 100110803
弁理士 赤澤 太郎
- (72)発明者 カン, ミュンチャン
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 ハジメ, エヴァン クーン ルン ユウジ
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 エルモア, ダグラス エル.
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7, スリーエム センター
- 審査官 芦原 ゆりか
- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 6 / 0 3 1 1 4 0 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 0 / 1 3 2 6 1 2 (W O , A 1)
米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 2 5 2 0 6 5 (U S , A 1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
B 3 2 B
G 0 1 N 2 1 / 0 0 - 2 1 / 0 1 , 2 1 / 1 7 - 2 1 / 7 4
C 2 3 C 2 4 / 0 0 - 3 0 / 0 0