

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年9月21日(21.09.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/159593 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 21/65 (2006.01) *C23C 18/42* (2006.01)
C23C 18/31 (2006.01) *G01Q 60/18* (2010.01)
C23C 18/38 (2006.01) *G01Q 60/22* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/009909
- (22) 国際出願日: 2017年3月13日(13.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-050026 2016年3月14日(14.03.2016) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人京都大学(KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 Kyoto (JP). 株式会社堀場製作所(HORIBA, LTD.) [JP/JP]; 〒6018510 京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 板坂 浩樹(ITASAKA, Hiroki); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 西 正之(NISHI, Masayuki); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 平尾 一之(HIRAO, Kazuyuki); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大

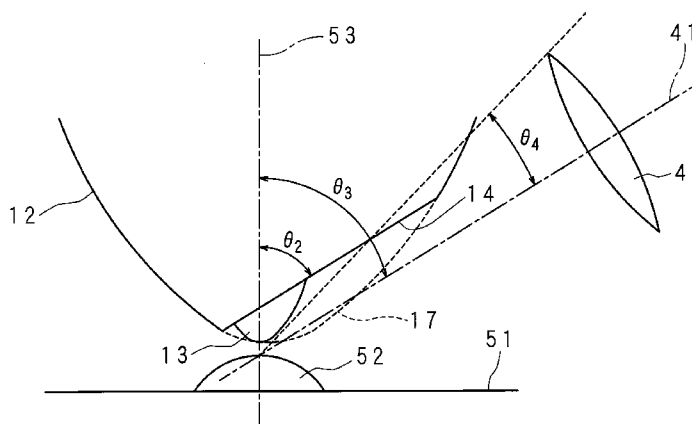
学法人京都大学内 Kyoto (JP). 奥野 義人(OK-UNO, Yoshito); 〒6018510 京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地 株式会社堀場製作所内 Kyoto (JP). 中田 靖(NAKATA, Yasushi); 〒6018510 京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地 株式会社堀場製作所内 Kyoto (JP). 中 庸行(NAKA, Nobuyuki); 〒6018510 京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地 株式会社堀場製作所内 Kyoto (JP).

- (74) 代理人: 河野 英仁, 外(KOHNO, Hideto et al.); 〒5400035 大阪府大阪市中央区釣鐘町二丁目4番3号 河野特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: RAMAN SCATTERING LIGHT MEASUREMENT DEVICE, PROBE, AND PROBE PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: ラマン散乱光測定装置、探針及び探針の製造方法



(57) Abstract: Provided are a Raman scattering light measurement device, a probe, and a probe production method that enable highly-sensitive measurement of Raman scattering light. A tip surface (14) is formed by removing a tip of a probe (12) by means of a focused ion beam irradiating the tip of the probe (12). Then, the probe (12) is immersed in a gold chloride aqueous solution (metal ion-containing solution). Au is caused to precipitate on the tip surface (14) to form an aggregate (13) of Au nanostructures (metal nanostructures). The probe (12) thus prepared is used for measurement of tip-enhanced Raman scattering. In the Raman scattering light measurement device according to the present invention, with respect to a perpendicular line (53) to a sample placement surface (51), the tip surface (14) of the probe (12) is configured to form a non-right angle and the optical axis (41) of a lens (4) is slanted. Because only a small portion of the probe (12) is situated between the lens (4) and a location where Raman scattering light is generated on a sample (52), only a small proportion of the generated Raman scattering light is absorbed

or reflected by the probe (12), thereby enabling a high efficiency in collecting Raman scattering light with the lens (4).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/159593 A1



MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則 4.17 に規定する申立て:

— 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に
関する申立て (規則 4.17(v))

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

高感度にラマン散乱光を測定することを可能にするラマン散乱光測定装置、探針及び探針の製造方法を
提供する。探針 (12) の先端へ集束イオンビームを照射することにより、探針 (12) の先端を除
去して先端面 (14) を形成する。次に、探針 (12) を塩化金酸水溶液 (金属イオン含有溶液) に浸
漬させる。先端面 (14) に Au が析出し、Au ナノ構造体 (金属ナノ構造体) の集合体 (13) が形
成される。探針 (12) は先端増強ラマン散乱の測定に使用される。ラマン散乱光測定装置では、試料
載置面 (51) の垂線 (53) に対して、探針 (12) の先端面 (14) が非直角になり、レンズ
(4) の光軸 (41) が傾いている。試料 (52) 上のラマン散乱光が発生する部分とレンズ (4) と
の間にある探針 (12) の部分が少なく、発生したラマン散乱光が探針 (12) によって吸収又は反射
される割合が低く、レンズ (4) でラマン散乱光を集光する効率が低い。

明 細 書

発明の名称： ラマン散乱光測定装置、探針及び探針の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、先端増強ラマン散乱を測定するためのラマン散乱光測定装置、探針及び探針の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 先端増強ラマン散乱は、探針の金属製の先端を試料に近接又は接触させ、探針の先端へ光を照射し、増強されたラマン散乱光を試料から発生させる方法である。探針の金属製の先端へ光を照射することによって局在プラズモンが誘起され、局所的に増強された電場が発生し、ラマン散乱光が増強される。先端増強ラマン散乱を利用することで、試料の微小領域のラマン分光分析が可能となる。探針には、A F M (Atomic Force Microscope) 等のS P M (Scanning Probe Microscope) 用の探針の先端に金属ナノ構造体を形成したものが用いられる。探針は、カンチレバーの端部に角錐状に形成されている。特許文献1には、探針の先端へ光を照射し、先端増強ラマン散乱を実現する技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2006-90715号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 先端増強ラマン散乱を測定する際には、探針の先端に光を集光し、また発生したラマン散乱光を集光するためのレンズが必要である。試料の表面に対して探針と同じ側にレンズが配置された測定装置では、試料上のラマン散乱光が発生する部分とレンズとの間に探針の一部が位置することがある。このため、発生したラマン散乱光が探針の一部によって吸収又は反射され、レンズでラマン散乱光を集光する効率が低下し、高感度にラマン散乱光を測定す

ることが困難になることがある。試料の裏側にレンズを配置した測定装置もあり、この測定装置では、ラマン散乱光をレンズで集光する効率が探針によって低下することはない。しかしながら、光が試料を透過する必要があるので、不透明な試料又は厚みのある試料等、光が透過し難い試料については、ラマン散乱光の測定が困難である。従って、光が透過し難い試料については高感度にラマン散乱光を測定することが困難であるという問題がある。

[0005] 本発明は、斯かる事情に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、どんな試料についても高感度にラマン散乱光を測定することを可能にするラマン散乱光測定装置、探針及び探針の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明に係るラマン散乱光測定装置は、試料が載置される試料載置面と、半導体製の探針と、前記試料に近接又は接触した前記探針の先端部へ光を照射する照射部と、前記試料から発生するラマン散乱光を集光するレンズと、該レンズが集光したラマン散乱光を検出する検出部とを備えるラマン散乱光測定装置において、前記レンズ及び前記探針は、前記試料載置面に対向する位置に配置され、前記レンズは、前記試料載置面の垂線に対して光軸を傾けて配置されており、前記探針は、前記垂線に対して非直角な先端面と、該先端面から突出した金属構造体とを有していることを特徴とする。

[0007] 本発明においては、ラマン散乱光測定装置は、試料載置面に載置された試料に探針の先端部を近接又は接触させ、探針の先端部へ光を照射し、ラマン散乱光をレンズで集光し、検出部で検出する。レンズは、試料載置面の垂線に対して光軸を傾けている。探針には先端面が形成されており、試料載置面の垂線に対して先端面が非直角になっている。先端面から突出した金属構造体が試料に近接又は接触し、光の照射によって先端増強ラマン散乱が発生する。試料上のラマン散乱光が発生する部分とレンズとの間に位置している探針の部分が少なく、発生したラマン散乱光が探針の一部によって吸収又は反射される割合が低い。このため、レンズでラマン散乱光を集光する効率が高

い。

[0008] 本発明に係るラマン散乱光測定装置は、前記光軸を、前記試料載置面に直交する方向の前記試料載置面までの距離が長くなるほど該距離と前記方向の前記先端面までの距離との合計が長くなるような方向に通すように、前記レンズ及び前記探針を配置してあることを特徴とする。

[0009] 本発明においては、レンズの光軸の方向を、光軸から試料載置面までの試料載置面に直交する方向の距離が長くなるほど、この距離と光軸から先端面までの試料載置面に直交する方向の距離とを合計した距離が長くなるような方向にするように、探針及びレンズが配置されている。光軸に沿って試料から遠ざかるほど、試料載置面と先端面との間の距離が広がり、試料上のラマン散乱光が発生する部分とレンズとの間に位置している探針の部分が少ない。

[0010] 本発明に係るラマン散乱光測定装置は、前記先端面上の前記試料載置面に最も近い点よりも、前記先端面上の前記試料載置面から最も遠い点の方が前記レンズに近くなるように、前記レンズ及び前記探針を配置してあることを特徴とする。

[0011] 本発明においては、先端面上の試料載置面に最も近い点に比べて、先端面上の試料載置面から最も遠い点の方が、レンズに近くなっている。このため、試料上のラマン散乱光が発生する部分とレンズとの間に位置している探針の部分が少ない。

[0012] 本発明に係るラマン散乱光測定装置は、前記先端面は、非劈開面であることを特徴とする。

[0013] 本発明においては、先端面は非劈開面である。このため、先端面は、結晶面とは無関係に必要な傾きに形成されている。

[0014] 本発明に係る探針は、表裏の関係にある二つの面を有するカンチレバーの一面から突出しており、試料に近接又は接触させて用いられる半導体製の探針において、前記カンチレバーの他面に対する垂線に対して非直角又は前記試料が載置される面に対する垂線に対して非直角な先端面と、該先端面から

突出した金属構造体とを有していることを特徴とする。

[0015] 本発明においては、カンチレバーに設けられた探針に先端面が形成されており、先端面から金属構造体突出している。金属構造体が試料に近接又は接触したときに、先端増強ラマン散乱が発生する。先端面は、カンチレバーの背面の垂線又は試料載置面の垂線に非直角になるように形成されている。これにより、発生したラマン散乱光が探針の一部によって吸収又は反射される割合が低い。

[0016] 本発明に係る探針は、前記先端面は、非劈開面であることを特徴とする。

[0017] 本発明においては、先端面は非劈開面である。このため、先端面は、結晶面とは無関係に必要な傾きに形成されている。

[0018] 本発明に係る探針の製造方法は、試料に近接又は接触させて用いられる探針を製造する方法において、表裏の関係にある二つの面を有するカンチレバーの一面から突出した半導体製の針状体から先端を除去することによって、前記カンチレバーの他面に対する垂線に対して非直角又は試料が載置される面に対する垂線に対して非直角な先端面を形成し、金属イオン含有溶液を前記先端面に接触させることによって、前記先端面に金属構造体を成長させることを特徴とする。

[0019] 本発明においては、探針に先端面を形成し、金属イオン含有溶液を接触させる。先端面に金属が析出して成長し、金属構造体が形成される。先端面から金属構造体突出した探針が製造される。

[0020] 本発明に係る探針の製造方法は、エネルギービームの照射により前記針状体の先端を除去することを特徴とする。

[0021] 本発明においては、探針の先端へエネルギービームを照射する。エネルギービームの照射によって、探針の先端が除去され、容易に先端面が形成される。

[0022] 本発明に係る探針の製造方法は、エネルギービームの照射によって前記先端面に窪みを形成し、該窪みに金属構造体を成長させることを特徴とする。

[0023] 本発明においては、エネルギービームを照射して先端面に窪みを形成する

。金属イオン含有溶液が接触することによって窪みには金属構造体が成長する。金属構造体は窪みに固着し、探針に確実に固定される。

[0024] 本発明に係る探針の製造方法は、金属イオン含有溶液を前記先端面に接触させた後で、前記先端面を乾燥させ、再度、金属イオン含有溶液を前記先端面に接触させることを特徴とする。

[0025] 本発明においては、探針の先端面に金属イオン含有溶液を接触させた後、一旦乾燥させ、再度先端面に金属イオン含有溶液を接触させる。一回目の接触で金属構造体の種が形成され、二回目の接触で金属構造体が効率的に成長する。

[0026] 本発明に係る探針の製造方法は、金属イオン含有溶液はAu、Ag、Pt、Pd又はCuを含むイオンを含有していることを特徴とする。

[0027] 本発明においては、Au、Ag、Pt、Pd又はCuを含むイオンを含有する金属イオン含有溶液を用いる。これらの金属の構造体が先端面から突出した探針が製造され、この探針を用いることで先端増強ラマン散乱の測定が可能になる。

発明の効果

[0028] 本発明にあつては、ラマン散乱光を集光する効率が向上し、どのような試料であってもラマン散乱光を高感度で測定することが可能になる等、優れた効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]先端増強ラマン散乱用の探針を示す模式図である。

[図2A]実施形態1に係る先端増強ラマン散乱用の探針の製造方法を示す模式図である。

[図2B]実施形態1に係る先端増強ラマン散乱用の探針の製造方法を示す模式図である。

[図2C]実施形態1に係る先端増強ラマン散乱用の探針の製造方法を示す模式図である。

[図3A]実施形態1に係る先端増強ラマン散乱用の探針の製造方法を示す模式

図である。

[図3B]実施形態1に係る先端増強ラマン散乱用の探針の製造方法を示す模式図である。

[図4]Auナノ構造体の集合体が先端面から突出した探針の例を示す電子顕微鏡写真である。

[図5]ラマン散乱光測定装置の構成を示すブロック図である。

[図6]探針の先端部、レンズ及び試料載置面の位置関係を示す模式図である。

[図7A]実施形態2に係る探針の製造方法を示す模式図である。

[図7B]実施形態2に係る探針の製造方法を示す模式図である。

[図7C]実施形態2に係る探針の製造方法を示す模式図である。

[図7D]実施形態2に係る探針の製造方法を示す模式図である。

[図8]インクジェットプリンタを示す模式的斜視図である。

[図9A]実施形態3に係る探針の製造方法を示す模式図である。

[図9B]実施形態3に係る探針の製造方法を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0030] 以下本発明をその実施の形態を示す図面に基づき具体的に説明する。

(実施形態1)

図1は、先端増強ラマン散乱用の探針を示す模式図である。探針保持体1は、Si（シリコン）で平板状に形成されている。探針保持体1の一端にカンチレバー11が設けられている。図中には、カンチレバー11を拡大して示している。カンチレバー11の端部に、探針12が設けられている。カンチレバー11は表裏の関係にある二面を有しており、探針12はカンチレバー11の一面から突出している。以下、カンチレバー11の他面、即ち探針12が設けられている面とは逆の面を背面と言う。探針12は、Siで角錐状に形成されている。更に、図中には、探針12の先端部分を拡大して示している。探針12の先端部は、角錐の先端が除去された形状になっており、先端面14を有する。先端面14からは、複数の金属ナノ構造体が集合した集合体13が突出している。探針12の先端部は、先端面14及び金属ナノ

構造体の集合体 13 を含んだ部分である。本実施形態では、金属ナノ構造体が Au（金）でなる Au ナノ構造体である例を示している。個々の Au ナノ構造体の大きさは数 nm 以上 1 μ m 未満であり、Au ナノ構造体の集合体 13 の大きさは数 μ m 以下である。

[0031] 図 2 A、図 2 B、図 2 C、図 3 A 及び図 3 B は、実施形態 1 に係る先端増強ラマン散乱用の探針 12 の製造方法を示す模式図である。探針 12 の材料には、AFM 用の探針を用いる。製造途中の探針 12 は、本発明における針状体に対応する。図 2 A 及び図 2 B には、カンチレバー 11 の背面に対する垂線 15 を一点鎖線で示している。図 2 A に示すように、探針 12 の先端に FIB（Focused Ion Beam、集束イオンビーム）2 を照射する。このとき、FIB 2 の照射軸を垂線 15 に対して非直角にする。垂線 15 に対して FIB 2 の照射軸が傾いた角度を θ_1 とする。図 2 B に示すように、FIB 2 の照射により、探針 12 の先端が除去され、先端面 14 が形成される。先端面 14 は、非劈開面である。先端面 14 は非劈開面であるので、Si の結晶面とは無関係に必要な傾きの先端面 14 を形成することができる。なお、FIB 2 以外に、レーザ光等の他のエネルギービームを照射することによって先端面 14 を形成してもよい。また、ダイヤモンドで探針 12 の先端を削る方法等、エネルギービームの照射以外の方法で先端面 14 を形成してもよい。

[0032] 次に、図 2 B に示すように、先端面 14 へ FIB 2 を照射する。図 2 C に示すように、FIB 2 の照射により、先端面 14 に窪み 16 が形成される。図 2 C には、窪み 16 を破線で示している。窪み 16 を形成する位置は、先端面 14 の中でより先端に近い位置であることが望ましい。先端面 14 が形成された段階では、先端面 14 には酸化膜が形成されていない。また、窪み 16 の近傍では、探針 12 を構成する Si がアモルファス化している。アモルファス化した部分以外は、結晶質である。なお、FIB 2 以外に、レーザ光等の他のエネルギービームを照射することによって窪み 16 を形成してもよい。

[0033] 次に、図 3 A に示すように、探針 12 を塩化金酸水溶液 3 に浸漬させる。

塩化金酸水溶液 3 は、Au を含む錯イオンを含有する溶液である。金属を含む錯イオンは、本発明における金属イオンに含まれる。即ち、塩化金酸水溶液 3 は金属イオン含有溶液の一例である。以下、Au を含むイオンを Au イオンと言う。また、塩化金酸水溶液 3 には、NaCl（塩化ナトリウム）を添加してある。探針 12 を塩化金酸水溶液 3 に浸漬させることによって、先端面 14 に Au が析出し、Au ナノ構造体が成長する。先端面 14 では、酸化膜が無く、Si のダングリングボンドが塩化金酸水溶液 3 中の Au イオンを還元し、Au の核が形成される。Au の核形成により生じた Si と Au との界面を通して Si の電子が Au イオンへ供給され、Au ナノ構造体が成長する。特に、窪み 16 の近傍部分はアモルファス化しているので、ダングリングボンドが多く生成されており、窪み 16 には効率良く Au ナノ構造体が成長する。適宜の時間、探針 12 を塩化金酸水溶液 3 に浸漬させた後、探針 12 を塩化金酸水溶液 3 から取り出し、洗浄する。なお、洗浄は必須ではない。図 3 B に示すように、先端面 14 に Au ナノ構造体の集合体 13 が形成される。集合体 13 の一部は、先端面 14 に形成された窪み 16 に固着しており、これによって、Au ナノ構造体の集合体 13 は探針 12 に確実に固定されている。

[0034] 図 4 は、Au ナノ構造体の集合体 13 が先端面 14 から突出した探針 12 の例を示す電子顕微鏡写真である。図 4 には、探針 12 の先端部の側面を示している。探針 12 に先端面 14 が形成されており、先端面 14 に Au ナノ構造体の集合体 13 が形成されている。特に、先端面 14 の中でも、窪み 16 が形成された部分に多くの Au ナノ構造体の集合体 13 が形成されている。この様にして、先端部に Au ナノ構造体の集合体 13 が設けられた探針 12 が製造される。この探針 12 を利用して、先端増強ラマン散乱を測定することができる。

[0035] 塩化金酸水溶液 3 の濃度、又は探針 12 を塩化金酸水溶液 3 に浸漬させる時間等を調整することにより、Au ナノ構造体の集合体 13 の大きさ及び形状を制御することができる。塩化金酸水溶液 3 には、NaCl を添加しない

ことも可能である。但し、塩化金酸水溶液 3 に NaCl を添加することによって、先端面 14 の窪み 16 以外の部分では Au ナノ構造体が成長し難くなり、窪み 16 に集中して Au ナノ構造体が成長し易くなる。また、 NaCl を添加することによって、 Au ナノ構造体の集合体 13 は棒状に成長し易い。従って、塩化金酸水溶液 3 に適宜の量の NaCl を添加することによって、 Au ナノ構造体の集合体 13 を窪み 16 に集中して形成させ、 Au ナノ構造体の集合体 13 の形状を棒状にすることができる。また、 NaCl 以外に、 KCl （塩化カリウム）、 NaBr （臭化ナトリウム）、 LiCl （塩化リチウム）又は CaCl_2 （塩化カルシウム）を塩化金酸水溶液 3 に添加してもよい。

[0036] なお、ピペット等によって塩化金酸水溶液 3 を滴下することにより、先端面 14 に塩化金酸水溶液 3 を接触させてもよい。また、塩化金酸水溶液 3 の液滴に対して探針 12 を挿入することにより、先端面 14 に塩化金酸水溶液 3 を接触させてもよい。以上のようにして、先端増強ラマン散乱用の探針 12 が製造される。

[0037] 図 5 は、ラマン散乱光測定装置の構成を示すブロック図である。ラマン散乱光測定装置は、試料 52 が載置される試料台 5 と、カンチレバー 11 と、探針 12 と、レーザ光を照射する照射部 61 と、照射部 61 からのレーザ光を、試料 52 に近接又は接触した探針 12 の先端部へ集光するレンズ 4 とを備えている。探針 12 はカンチレバー 11 の端部に設けられている。試料台 5 は、試料載置面 51 を有している。また、図 5 には粒状の試料 52 を示したが、試料 52 は平板等の任意の形状を取り得る。

[0038] 更に、ラマン散乱光測定装置は、カンチレバー 11 を動かす駆動部 66 と、レーザ光源 67 と、光センサ 68 と、信号処理部 69 と、制御部 65 とを備えている。駆動部 66 は、カンチレバー 11 を動かすことによって、探針 12 を試料載置面 51 上の試料 52 へ近づける。レーザ光源 67 は、カンチレバー 11 の背面へレーザ光を照射し、レーザ光はカンチレバー 11 の背面で反射する。光センサ 44 は、カンチレバー 11 で反射したレーザ光を検出

し、検出結果を示す信号を信号処理部 6 9 へ出力する。図 5 中には、レーザ光を破線矢印で示している。探針 1 2 の先端部が試料 5 2 に近接又は接触した場合、原子間力によってカンチレバー 1 1 がたわみ、光センサ 6 8 でレーザ光を検出する位置がずれ、信号処理部 6 9 はカンチレバー 1 1 のたわみを検出する。カンチレバー 1 1 のたわみ量の変化は、探針 1 2 と試料 5 2 表面との距離の変化に対応する。信号処理部 6 9 は、カンチレバー 1 1 のたわみが一定になるように、駆動部 6 6 の動作を制御する。制御部 6 5 は、信号処理部 6 9 の動作を制御して、探針 1 2 の移動を制御する。なお、ラマン散乱光測定装置は、探針 1 2 と試料 5 2 との間に流れる電流を計測し、計測した電流に基づいて探針 1 2 の移動を制御する構成であってもよい。

[0039] ラマン散乱光測定装置は、更に、ビームスプリッタ 6 2 と、分光器 6 3 と、光を検出する検出部 6 4 と、試料台 5 を上下又は左右に移動させる駆動部 5 0 とを備えている。照射部 6 1 が照射したレーザ光は、ビームスプリッタ 6 2 を透過し、レンズ 4 で集光され、試料 5 2 に近接又は接触した探針 1 2 の先端部へ照射される。ここで、近接とは、照射された光によって試料 5 2 の表面に局在プラズモンが誘起され、局所的に増強された電場が発生し、ラマン散乱光が増強される先端増強ラマン散乱が生起する程度の距離まで、探針 1 2 の先端部が試料 5 2 の表面へ近づいた状態である。試料 5 2 上で探針 1 2 の先端部が近接又は接触しレーザ光が照射された部分では、先端増強ラマン散乱が生起する。発生したラマン散乱光は、レンズ 4 で集光され、ビームスプリッタ 6 2 で反射され、分光器 6 3 へ入射する。図 5 中では、試料 5 2 へ照射されるレーザ光及びラマン散乱光を実線矢印で示している。ラマン散乱光測定装置は、レーザ光及びラマン散乱光の導光、集光及び分離のためにミラー、レンズ及びフィルタ等の多数の光学部品からなる光学系を備えている。図 5 では、レンズ 4 及びビームスプリッタ 6 2 以外の光学系を省略している。分光器 6 3 は、入射されたラマン散乱光を分光する。検出部 6 4 は、分光器 6 3 が分光した夫々の波長の光を検出し、夫々の波長の光の検出強度に応じた信号を制御部 6 5 へ出力する。制御部 6 5 は、分光器 6 3 が分光

する光の波長を制御し、検出部 6 4 が出力した信号を入力され、分光した光の波長と入力された信号が示す光の検出強度とに基づいてラマンスペクトルを生成する。このようにして、先端増強ラマン散乱が測定される。制御部 6 5 は、駆動部 5 0 の動作を制御して、試料台 5 を移動させ、試料 5 2 上の各部分での先端増強ラマン散乱の測定を可能にする。

[0040] 図 6 は、探針 1 2 の先端部、レンズ 4 及び試料載置面 5 1 の位置関係を示す模式図である。図 6 中には、レンズ 4 の光軸 4 1 と試料載置面 5 1 の垂線 5 3 とを一点鎖線で示している。図 6 には、光軸 4 1 と垂線 5 3 とを含む面を示している。レンズ 4 は、試料載置面 5 1 に対向する位置に配置されている。即ち、探針 1 2 及びレンズ 4 は、試料載置面 5 1 に対向する位置に配置されている。試料載置面 5 1 に対向する位置は、試料載置面 5 1 を含む面を境界にして空間を二つの部分空間に分割したときに、試料載置面 5 1 に載置される試料 5 2 が含まれる部分空間内の位置である。探針 1 2 は、カンチレバー 1 1 の背面に対する垂線 1 5 が試料載置面 5 1 の垂線 5 3 にほぼ一致するように配置されている。レンズ 4 は、試料載置面 5 1 の垂線 5 3 に対して光軸 4 1 を傾けて配置されている。探針 1 2 の先端面 1 4 は、カンチレバー 1 1 の背面の垂線 1 5 に対して非直角であり、試料載置面 5 1 の垂線 5 3 に対しても非直角である。先端面 1 4 に設けられている Au ナノ構造体の集合体 1 3 が試料 5 2 に接触又は近接する。Au ナノ構造体の集合体 1 3 は、先端面 1 4 の中でより先端に近い部分から突出している場合、試料 5 2 に容易に接触又は近接させることができる。

[0041] 探針 1 2 及びレンズ 4 は、光軸 4 1 の方向を、光軸 4 1 から試料載置面 5 1 までの垂線 5 3 の方向の距離が長くなるほど、この距離と光軸 4 1 から先端面 1 4 までの垂線 5 3 の方向の距離とを合計した距離が長くなるような方向にするように、配置されている。このため、光軸 4 1 と垂線 5 3 とを含む面内では、試料載置面 5 1 に直交する線上で先端面 1 4 から試料載置面 5 1 までの距離が長くなるほど光軸 4 1 から試料載置面 5 1 までの距離が長くなる。光軸 4 1 に沿って試料 5 2 から遠ざかるほど、試料載置面 5 1 と先端面

14 との間の距離が広がる。先端面 14 上の試料載置面 51 に最も近い点に比べて、先端面 14 上の試料載置面 51 から最も遠い点の方が、レンズ 4 に近くなっている。探針 12 及びレンズ 4 がこのように配置されていることにより、先端面 14 が形成されていない探針が配置されている場合に比べて、探針 12 の先端部にある Au ナノ構造体の集合体 13 が接触又は近接する試料 52 上の部分とレンズ 4 との間に位置している探針 12 の部分が減少する。

[0042] 図 6 中には、先端面 14 が形成されない場合の探針の先端 17 を破線で示している。先端面 14 が形成されていない場合は、探針の先端が接触又は近接する試料 52 上の部分とレンズ 4 との間に位置している探針の一部分によって、探針の先端が近接又は接触した試料 52 上の部分で発生したラマン散乱光が吸収又は反射され、レンズ 4 でラマン散乱光を集光する効率が低下する。これに対し、本実施形態では、探針 12 に先端面 14 が形成されていることによって、Au ナノ構造体の集合体 13 が接触又は近接する試料 52 上の部分とレンズ 4 との間に位置している探針 12 の部分が減少する。Au ナノ構造体の集合体 13 が近接又は接触した試料 52 上の部分で発生したラマン散乱光が探針 12 の一部によって吸収又は反射される割合が低下し、レンズ 4 でラマン散乱光を集光する効率が向上する。従って、ラマン散乱光測定装置は、発生したラマン散乱光を高感度で測定することが可能である。また、試料 52 を光が通過する必要がないので、ラマン散乱光測定装置は、不透明な試料 52 又は厚みのある試料 52 等、光が透過し難い試料 52 についても、ラマン散乱光を高感度で測定することが可能である。従って、ラマン散乱光測定装置は、どんな試料についても高感度にラマン散乱光を測定することができる。

[0043] 試料載置面 51 の垂線 53 と先端面 14 とのなす角度 θ_2 は、垂線 53 とレンズ 4 の光軸 41 とがなす角度 θ_3 以下であることが好ましい。角度 θ_2 が角度 θ_3 以下であることによって、Au ナノ構造体の集合体 13 が接触又は近接する試料 52 上の部分とレンズ 4 との間に位置している探針 12 の部分が確

実に減少する。例えば、角度 θ_3 が 60° である場合は角度 θ_2 の範囲は $0^\circ \sim 60^\circ$ であり、角度 θ_3 が 70° である場合は角度 θ_2 の範囲は $0^\circ \sim 70^\circ$ である。

[0044] 更に、より好ましくは、角度 θ_2 は、角度 θ_3 と試料 5 2 からレンズ 4 へ入射する光線の光軸 4 1 に対する最大角度 θ_4 との差よりも小さい。図 6 中には、Au ナノ構造体の集合体 1 3 が接触又は近接する試料 5 2 上の部分とレンズ 4 の縁とを結んだ直線を破線で示している。この直線と光軸 4 1 との間の角度が、試料 5 2 からレンズ 4 へ入射する光線の光軸 4 1 に対する最大角度 θ_4 である。角度 θ_4 は、試料 5 2 とレンズ 4 との間の媒質の屈折率を n とし、レンズ 4 の開口数を NA とすると、下記の (1) 式で表される。媒質が空気である場合は、 $n = 1$ である。角度 θ_2 は、下記の (2) 式で表される範囲に含まれることが好ましい。

$$\theta_4 = \text{Arcsin}(n * NA) \quad \dots (1)$$

$$\theta_2 < \theta_3 - \theta_4 \quad \dots (2)$$

[0045] 垂線 5 3 と先端面 1 4 とのなす角度 θ_2 が (2) 式で表される範囲に含まれる場合は、Au ナノ構造体の集合体 1 3 が接触又は近接する試料 5 2 上の部分とレンズ 4 との間に位置している探針 1 2 の部分が皆無となる。これにより、レンズ 4 は最大の効率でラマン散乱光を集光することが可能となり、ラマン散乱光測定装置は、高感度にラマン散乱光を測定することができる。

[0046] 以上説明した範囲に角度 θ_2 が含まれるように、図 2 A に示す如きカンチレバー 1 1 の背面の垂線 1 5 と F I B 2 の照射軸とのなす角度 θ_1 が定められる。実際的には角度 θ_2 の範囲は $30^\circ \sim 50^\circ$ であり、例えば角度 θ_2 は 39° である。また、Au ナノ構造体の集合体 1 3 が接触又は近接する試料 5 2 上の部分とレンズ 4 との間に位置している探針 1 2 の部分を減少させやすくするためには、Au ナノ構造体の集合体 1 3 の形状は棒状等の細長い形状であることが好ましい。

[0047] Au ナノ構造体の集合体 1 3 の大きさは、F I B 2 によって探針 1 2 の先端から除去された部分よりも小さいことが好ましい。即ち、Au ナノ構造体

の集合体 13 の大きさは、先端面 14 が形成されない場合の探針の先端 17 と先端面 14 との間に含まれる大きさであることが好ましい。Au ナノ構造体の集合体 13 がこのような大きさを有することによって、Au ナノ構造体の集合体 13 が接触又は近接する試料 52 上の部分とレンズ 4 との間に位置している探針 12 の部分が減少し易い。同様に、Au ナノ構造体の集合体 13 の先端面 14 からの高さは、先端面 14 が形成されない場合の探針の先端 17 と先端面 14 との間の距離以下であることが好ましい。また、同様に、Au ナノ構造体の集合体 13 の体積は、FIB 2 によって探針 12 の先端から除去された部分の体積以下、即ち、先端面 14 が形成されない場合の探針の先端 17 と先端面 14 とで囲まれた部分の体積以下であることが好ましい。

[0048] また、前述したように、本実施形態では、探針 12 に先端面 14 を形成し、塩化金酸水溶液 3 を接触させることで、先端面 14 に Au ナノ構造体の集合体 13 を成長させた探針 12 を製造する。先端面 14 には酸化膜が無く、窪み 16 の近傍はアモルファス化しているので、先端増強ラマン散乱に必要な Au ナノ構造体の集合体 13 を先端面 14 に容易に形成させることができる。探針 12 を浸漬させる塩化金酸水溶液 3 の濃度、浸漬時間、又は添加物の種類若しくは添加量を調整することにより、Au ナノ構造体の集合体 13 の大きさ及び形状を制御することができる。このため、ラマン分光のためのレーザ光の波長に適した集合体 13 を形成することができる。従って、探針 12 を用いて先端増強ラマン散乱を測定する際には、ラマン散乱光の効果的な増強が可能となる。また、Au ナノ構造体の集合体 13 の大きさ及び形状を制御することにより、先端増強ラマン散乱を測定する際に所望の増強度が得られるような探針 12 を製造することが可能となる。

[0049] なお、本実施形態では、カンチレバー 11 の背面に対する垂線 15 が試料載置面 51 の垂線 53 にほぼ一致する形態を示したが、ラマン散乱光測定装置は、先端面 14 が試料載置面 51 の垂線 53 に対して非直角であればよい。例えば、カンチレバー 11 の背面の垂線 15 が試料載置面 51 の垂線 53

に対して傾いていても、先端面 14 が垂線 53 に対して非直角であればよい。探針 12 は、ラマン散乱光測定装置に装着されたときに先端面 14 が試料載置面 51 の垂線 53 に対して非直角になるように製造されていればよい。また、本実施形態では、照射部 51 が照射するレーザ光を集光するためのレンズとラマン散乱光を集光するためのレンズとを一つのレンズ 4 で兼ねる形態を示したが、ラマン散乱光測定装置は、照射部 51 が照射するレーザ光を集光するためのレンズとラマン散乱光を集光するためのレンズとを別々に備えた形態であってもよい。

[0050] (実施形態 2)

図 7 A、図 7 B、図 7 C 及び図 7 D は、実施形態 2 に係る探針 12 の製造方法を示す模式図である。実施形態 1 と同様に、探針 12 の先端に FIB2 を照射することにより、先端面 14 及び窪み 16 を形成する。次に、図 7 A に示すように、探針 12 を塩化金酸水溶液 3 に浸漬させる。先端面 14 に Au が析出し、Au ナノ構造体の種が形成される。ある程度の時間、探針 12 を塩化金酸水溶液 3 に浸漬させた後、図 7 B に示すように、探針 12 を塩化金酸水溶液 3 から引き上げ、探針 12 の先端部分を洗浄し、乾燥させる。乾燥の後、図 7 C に示すように、再度、探針 12 を塩化金酸水溶液 3 に浸漬させる。探針 12 の先端面 14 に形成されていた Au ナノ構造体の種から Au ナノ構造体が成長する。適宜の時間、探針 12 を塩化金酸水溶液 3 に浸漬させた後、探針 12 を塩化金酸水溶液 3 から取り出す。図 7 D に示すように、探針 12 の先端面 14 に、Au ナノ構造体の集合体 13 が形成されている。なお、実施形態 1 と同様に、浸漬以外の方法で探針 12 に塩化金酸水溶液 3 を接触させてもよい。探針 12 を備えたラマン散乱光測定装置の構成は、実施形態 1 と同様である。

[0051] 以上のように、本実施形態においては、先端面 14 を形成した探針 12 に塩化金酸水溶液 3 を接触させ、一旦探針 12 を乾燥させ、再度探針 12 に塩化金酸水溶液 3 を接触させることにより、先端増強ラマン散乱用の探針 12 を製造する。実施形態 1 のように探針 12 を一度だけ塩化金酸水溶液 3 に浸

漬させる場合と比べて、より鋭い形状又はより大きな形状になったAuナノ構造体の集合体13が得られる場合がある。これにより、所望の大きさ及び形状のAuナノ構造体の集合体13を探針12の先端面14に成長させることができ、先端増強ラマン散乱を測定する際に所望の増強度が得られるような探針12を製造することが可能となる。また、本実施形態に係るラマン散乱光測定装置においても、ラマン散乱光が探針12の一部によって吸収又は反射される割合が低下する。レンズ4でラマン散乱光を集光する効率が向上し、ラマン散乱光測定装置は、どんな試料についても高感度にラマン散乱光を測定することができる。

[0052] (実施形態3)

実施形態3では、インクジェットプリンタを用いて先端増強ラマン散乱用の探針12を製造する。図8は、インクジェットプリンタを示す模式的斜視図であり、図9A及び図9Bは、実施形態3に係る探針12の製造方法を示す模式図である。実施形態1と同様に、探針12の先端にFIB2を照射することにより、先端面14及び窪み16を形成する。次に、図8に示すように、インクジェットプリンタ7に探針保持体1を搭載し、図9Aに示すように、インクジェットプリンタ7のノズル71から、探針12の先端面14へ向けて、塩化金酸水溶液3の液滴を吐出する。塩化金酸水溶液3の液滴は、先端面14に付着し、先端面14にAuが析出し、Auナノ構造体が形成される。インクジェットプリンタ7は、塩化金酸水溶液3の液滴の吐出を繰り返すこともできる。複数回吐出された塩化金酸水溶液3の液滴は、吐出される都度先端面14に付着し、Auナノ構造体が成長する。図9Bに示すように、探針12の先端面14に、Auナノ構造体の集合体13が形成される。この様にして、先端部にAuナノ構造体の集合体13が設けられた先端増強ラマン散乱用の探針12が得られる。探針12を備えたラマン散乱光測定装置の構成は、実施形態1と同様である。

[0053] 塩化金酸水溶液3の濃度、吐出量及び吐出回数を調整することにより、Auナノ構造体の集合体13の大きさ及び形状を制御することができる。また

、複数回の吐出の合間に先端面 14 を乾燥させることにより、実施形態 2 と同様に効率的に Au ナノ構造体の集合体 13 を先端面 14 に成長させることができる。また、インクジェットプリンタ 7 が複数のノズルを備え、一のノズル 71 で塩化金酸水溶液 3 を吐出し、他のノズルで洗浄液を吐出することで、インクジェットプリンタ 7 により先端面 14 の洗浄を行うことも可能である。また、インクジェットプリンタ 7 が適量の液滴を吐出しやすくなるように、塩化金酸水溶液 3 にエチレングリコール等の添加剤を添加していてもよい。また、三次元ステージにより探針保持体 1 又は塩化金酸水溶液 3 の液滴を動かすことによって、塩化金酸水溶液 3 を先端面 14 に選択的に接触させることもできる。

[0054] 以上のように、本実施形態においては、インクジェットプリンタ 7 で塩化金酸水溶液 3 の液滴を吐出することにより、探針 12 の先端面 14 に塩化金酸水溶液 3 を接触させ、先端増強ラマン散乱用の探針 12 を製造する。インクジェットプリンタ 7 では、少量の液滴を吐出して任意の箇所に付着させることが可能であるので、塩化金酸水溶液 3 を先端面 14 に選択的に接触させることができる。このため、塩化金酸水溶液 3 がカンチレバー 11 の先端面 14 以外の部分に接触することによる影響を抑制することができる。また、塩化金酸水溶液 3 の濃度、吐出量及び吐出回数を調整することにより、Au ナノ構造体の集合体 13 の大きさ及び形状を制御することができるので、先端増強ラマン散乱を測定する際に所望の増強度が得られるような探針 12 を容易に製造することが可能となる。また、本実施形態に係るラマン散乱光測定装置においても、レンズ 4 の光軸 41 と探針 12 との干渉が減少する。ラマン散乱光が探針 12 の一部によって吸収又は反射される割合が低下し、レンズ 4 でラマン散乱光を集光する効率が向上し、ラマン散乱光測定装置は、どんな試料についても高感度にラマン散乱光を測定することができる。

[0055] なお、実施形態 1～3 においては、Au イオンを含有する溶液として塩化金酸水溶液を用いる形態を示したが、Au イオンを含有する溶液は他の溶液であってもよい。例えば、水以外の溶媒を用いた溶液であってもよい。また

、実施形態１～３においては、複数のＡｕナノ構造体が集合した集合体１３が探針１２の先端面１４に形成された形態を示したが、探針１２は、先端面１４に単体のＡｕナノ構造体が形成された形態であってもよい。また、実施形態１～３においては、金属ナノ構造体としてＡｕナノ構造体を先端面１４に成長させる形態を示したが、金属ナノ構造体は、Ａｕ以外の金属のナノ構造体であってもよい。金属は、例えば、Ａｇ（銀）、Ｐｔ（白金）、Ｐｄ（パラジウム）、又はＣｕ（銅）であってもよい。この形態では、これらの金属を含むイオンを含有した溶液を用いる。また、実施形態１～３においては、ＡＦＭ用の探針から先端増強ラマン散乱用の探針１２を製造する形態を示したが、本発明は、ＡＦＭ以外のＳＰＭ用の探針から先端増強ラマン散乱用の探針１２を製造することも可能である。また、実施形態１～３においては、カンチレバー１１及び探針１２を含む探針保持体１がＳｉで構成されている形態を示したが、探針保持体１はＳｉ以外の半導体で構成されていてもよい。例えば、探針保持体１はＳｉＣ（炭化ケイ素）又はダイヤモンドで構成されていてもよい。

符号の説明

- [0056] １ 探針保持体
- １１ カンチレバー
- １２ 探針
- １３ Ａｕナノ構造体（金属ナノ構造体）の集合体
- １４ 先端面
- １５ 背面に対する垂線
- １６ 窪み
- ２ ＦＩＢ（集束イオンビーム）
- ３ 塩化金酸水溶液（金属イオン含有溶液）
- ４ レンズ
- ５ 試料台
- ５１ 試料載置面

5 2 試料

5 3 垂線

6 1 照射部

6 4 検出部

7 インクジェットプリンタ

7 1 ノズル

請求の範囲

- [請求項1] 試料が載置される試料載置面と、半導体製の探針と、前記試料に近接又は接触した前記探針の先端部へ光を照射する照射部と、前記試料から発生するラマン散乱光を集光するレンズと、該レンズが集光したラマン散乱光を検出する検出部とを備えるラマン散乱光測定装置において、
- 前記レンズ及び前記探針は、前記試料載置面に対向する位置に配置され、
- 前記レンズは、前記試料載置面の垂線に対して光軸を傾けて配置されており、
- 前記探針は、前記垂線に対して非直角な先端面と、該先端面から突出した金属構造体とを有していること
- を特徴とするラマン散乱光測定装置。
- [請求項2] 前記光軸を、前記試料載置面に直交する方向の前記試料載置面までの距離が長くなるほど該距離と前記方向の前記先端面までの距離との合計が長くなるような方向に通すように、前記レンズ及び前記探針を配置してあること
- を特徴とする請求項1に記載のラマン散乱光測定装置。
- [請求項3] 前記先端面上の前記試料載置面に最も近い点よりも、前記先端面上の前記試料載置面から最も遠い点の方が前記レンズに近くなるように、前記レンズ及び前記探針を配置してあること
- を特徴とする請求項1に記載のラマン散乱光測定装置。
- [請求項4] 前記先端面は、非劈開面であること
- を特徴とする請求項1乃至3のいずれか一つに記載のラマン散乱光測定装置。
- [請求項5] 表裏の関係にある二つの面を有するカンチレバーの一面から突出しており、試料に近接又は接触させて用いられる半導体製の探針において、

前記カンチレバーの他面に対する垂線に対して非直角又は前記試料が載置される面に対する垂線に対して非直角な先端面と、
該先端面から突出した金属構造体とを有していること
を特徴とする探針。

[請求項6] 前記先端面は、非劈開面であること
を特徴とする請求項5に記載の探針。

[請求項7] 試料に近接又は接触させて用いられる探針を製造する方法において、

表裏の関係にある二つの面を有するカンチレバーの一面から突出した半導体製の針状体から先端を除去することによって、前記カンチレバーの他面に対する垂線に対して非直角又は試料が載置される面に対する垂線に対して非直角な先端面を形成し、

金属イオン含有溶液を前記先端面に接触させることによって、前記先端面に金属構造体を成長させること
を特徴とする探針の製造方法。

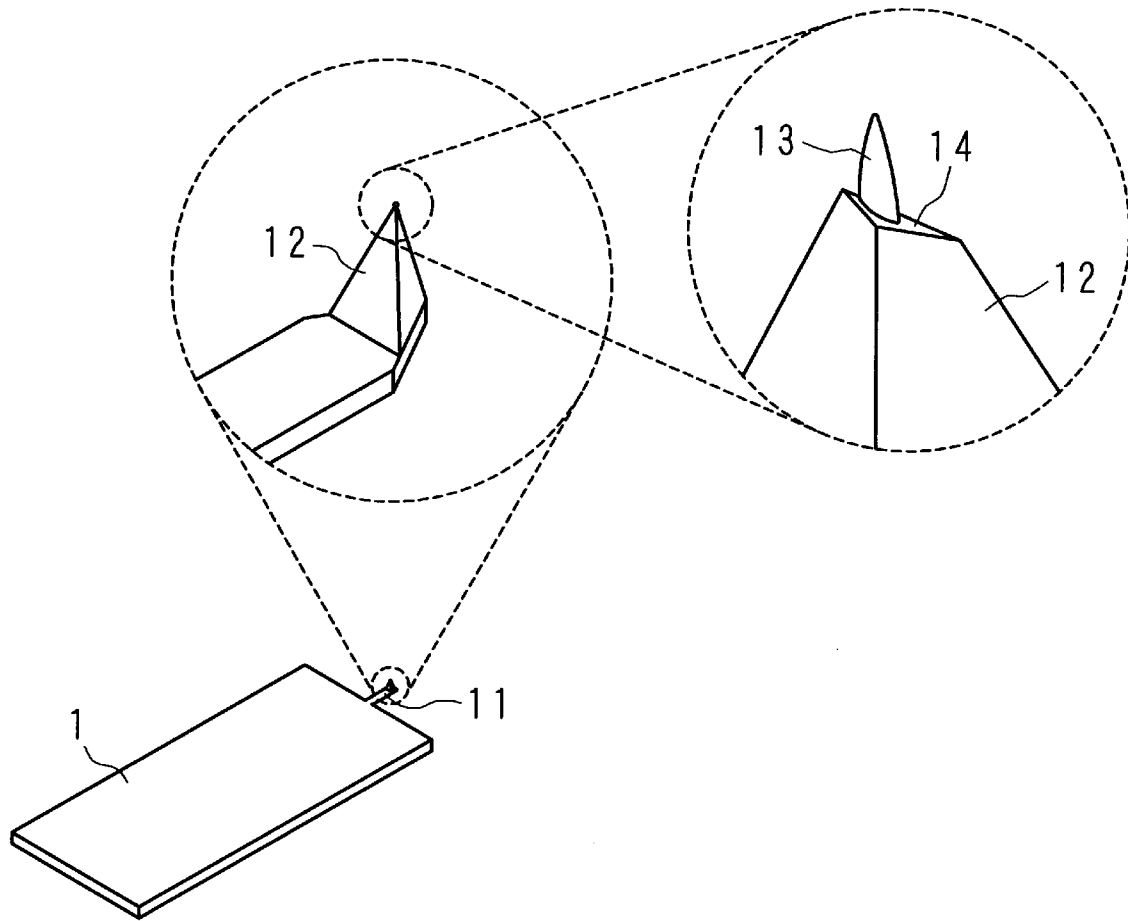
[請求項8] エネルギービームの照射により前記針状体の先端を除去すること
を特徴とする請求項7に記載の探針の製造方法。

[請求項9] エネルギービームの照射によって前記先端面に窪みを形成し、該窪みに金属構造体を成長させること
を特徴とする請求項7又は8に記載の探針の製造方法。

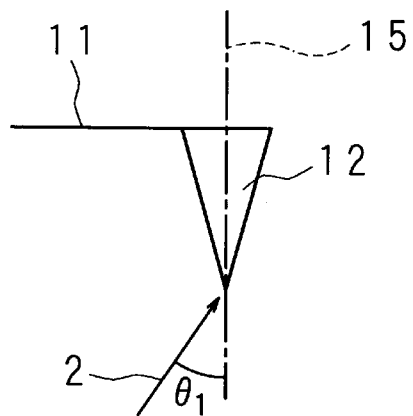
[請求項10] 金属イオン含有溶液を前記先端面に接触させた後で、前記先端面を乾燥させ、再度、金属イオン含有溶液を前記先端面に接触させること
を特徴とする請求項7乃至9のいずれか一つに記載の探針の製造方法。

[請求項11] 金属イオン含有溶液はAu、Ag、Pt、Pd又はCuを含むイオンを含有していること
を特徴とする請求項7乃至10のいずれか一つに記載の探針の製造方法。

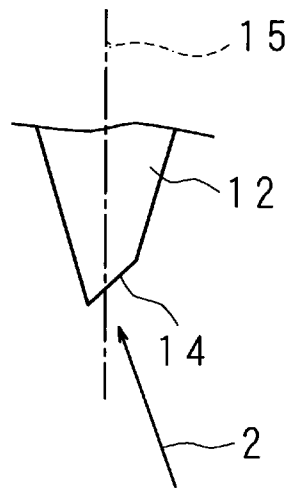
[図1]



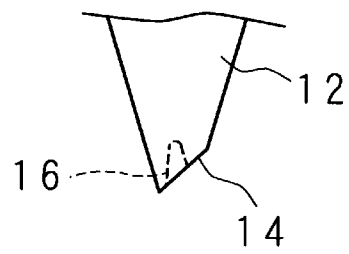
[図2A]



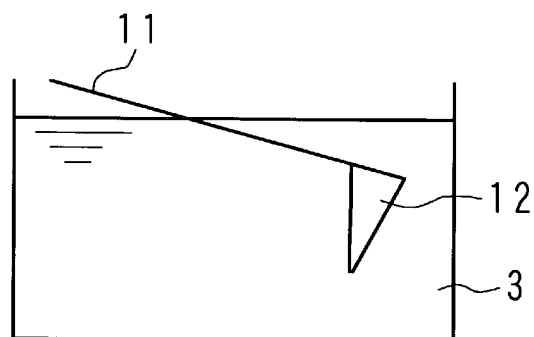
[図2B]



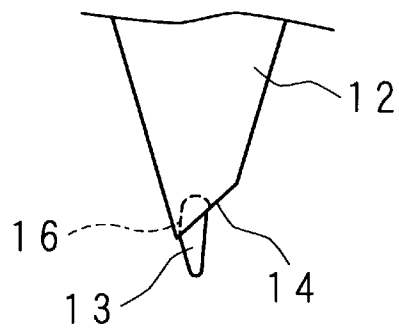
[図2C]



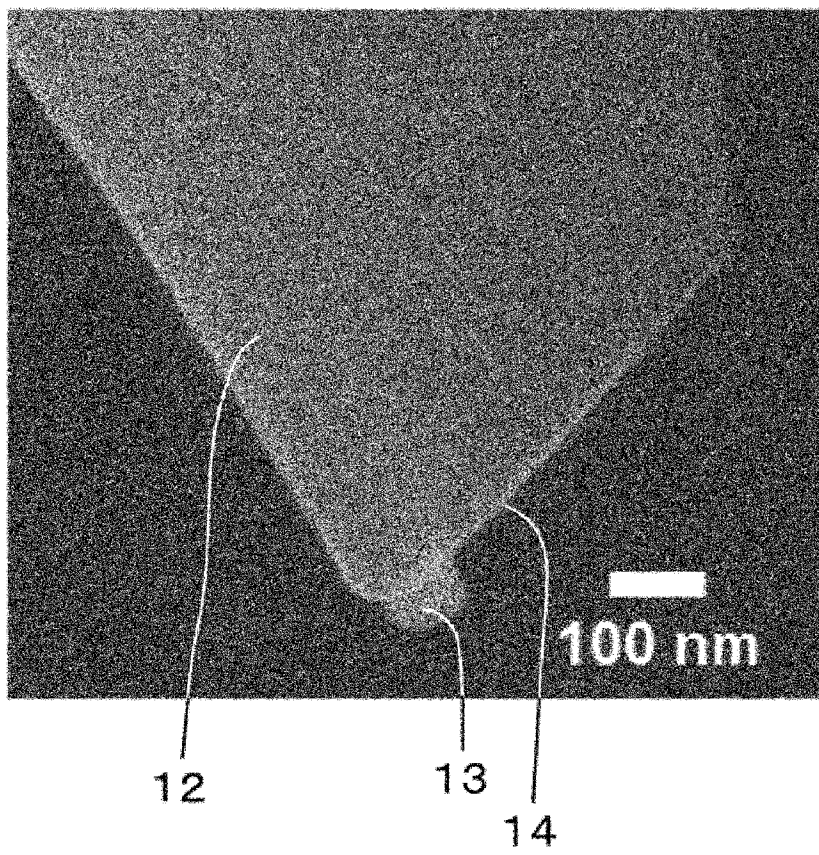
[図3A]



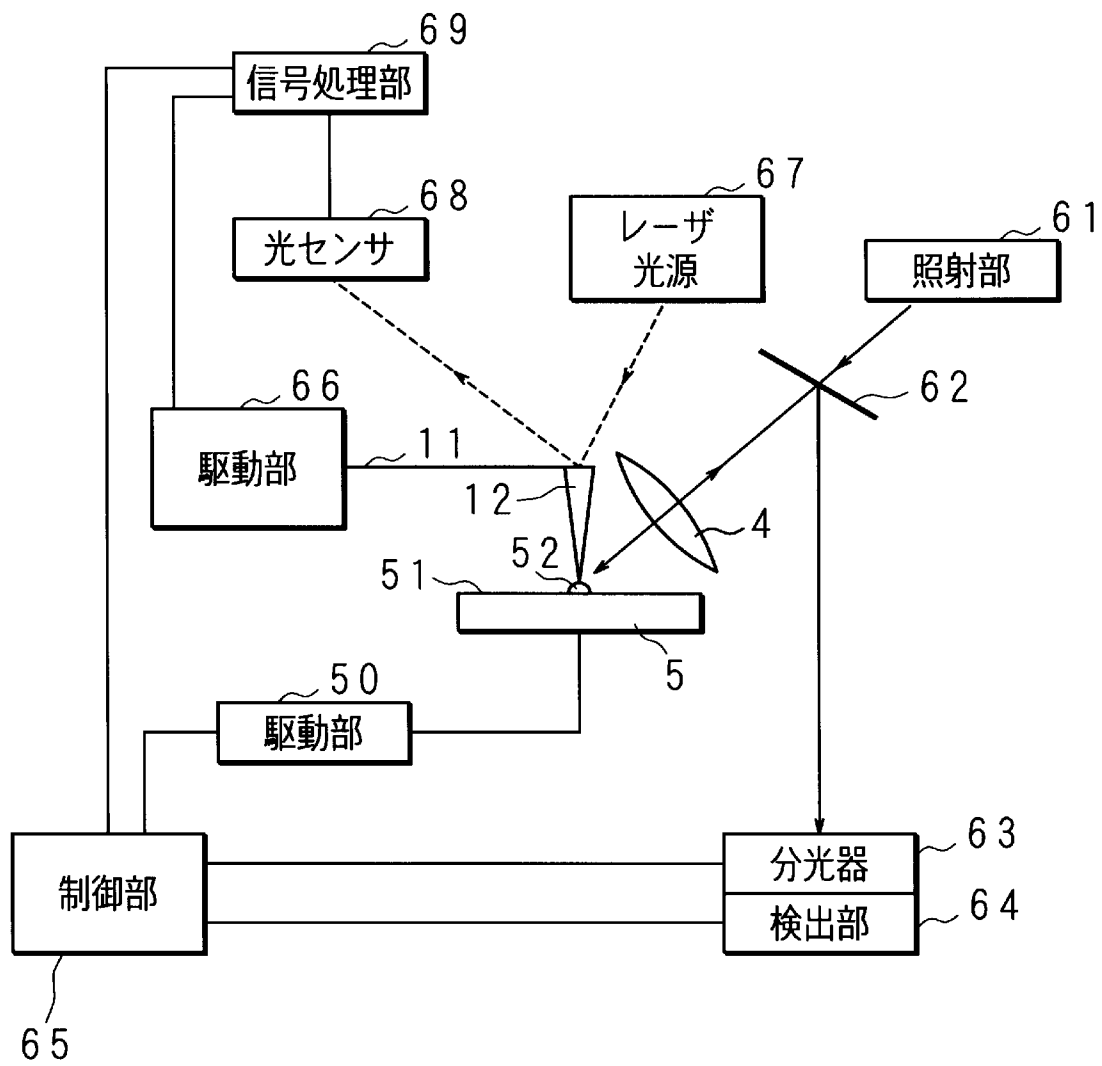
[図3B]



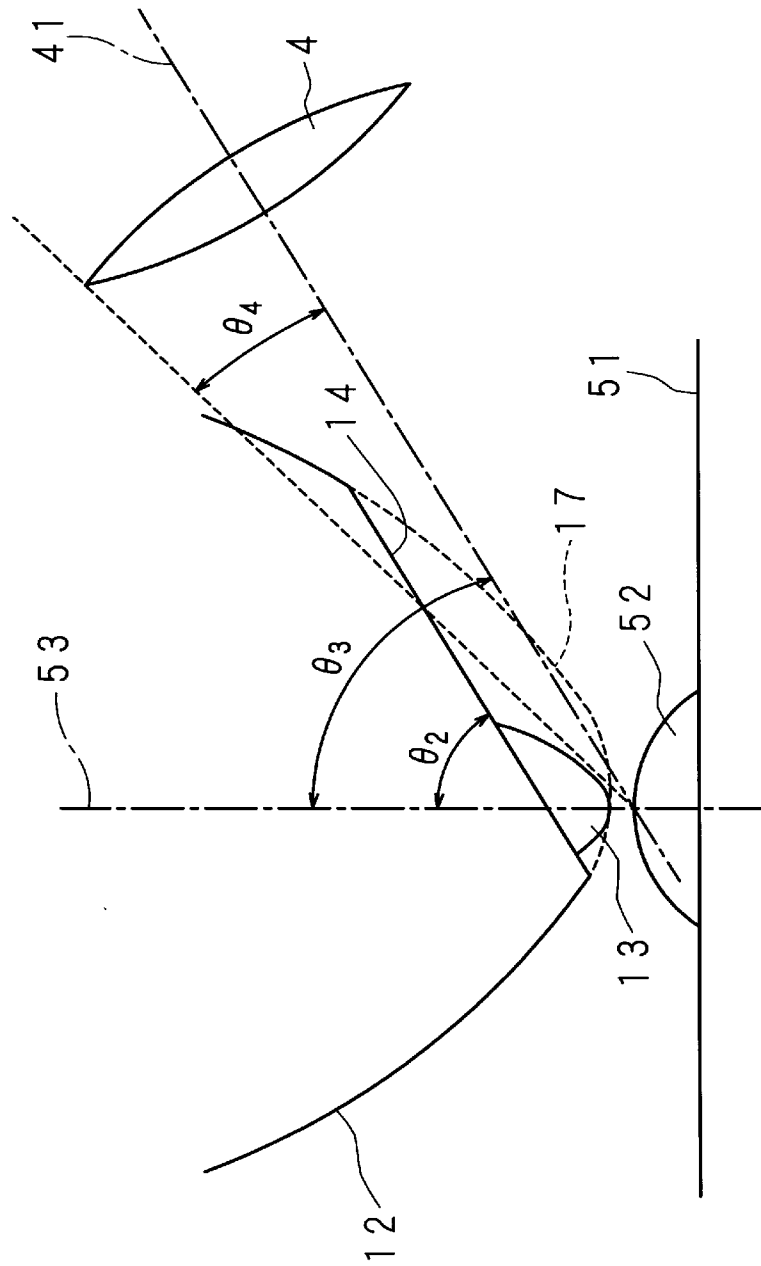
[図4]



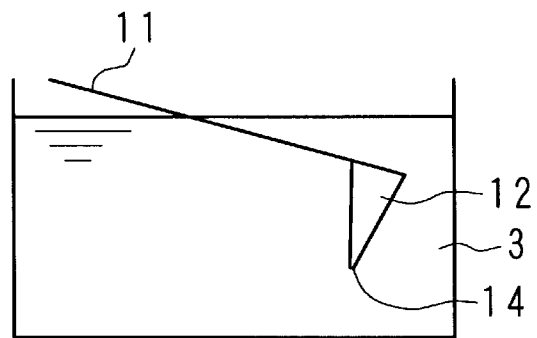
[図5]



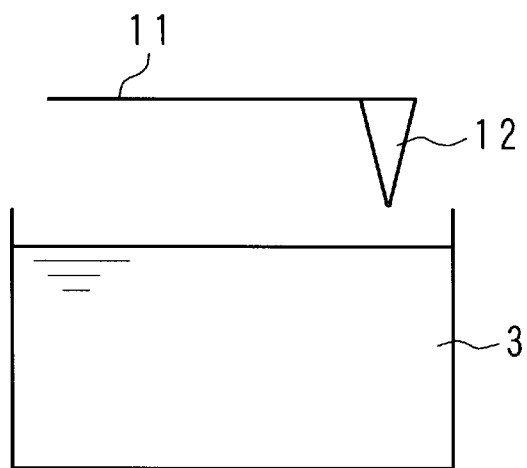
[図6]



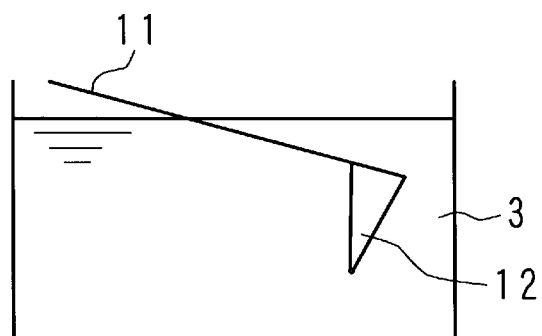
[図7A]



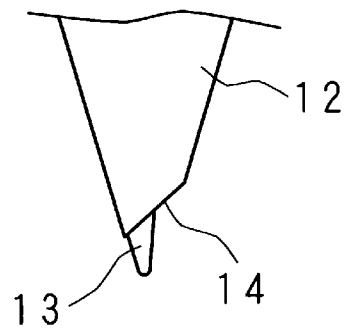
[図7B]



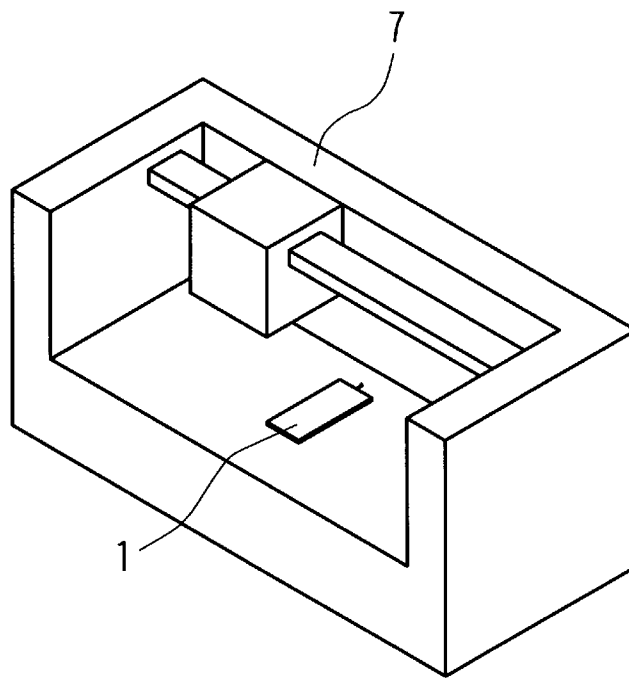
[図7C]



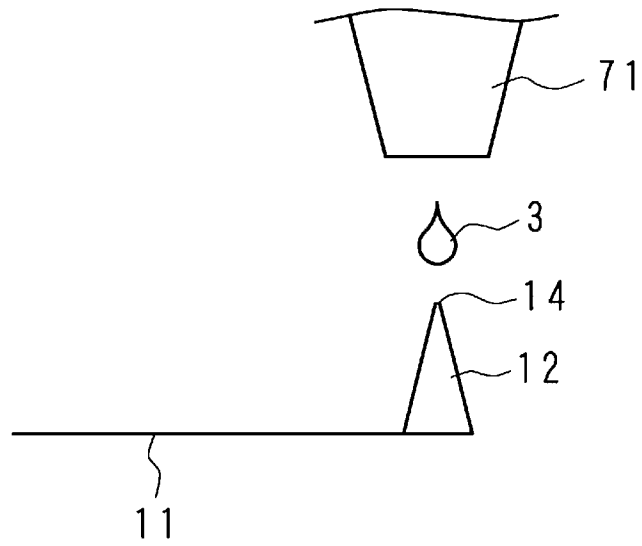
[図7D]



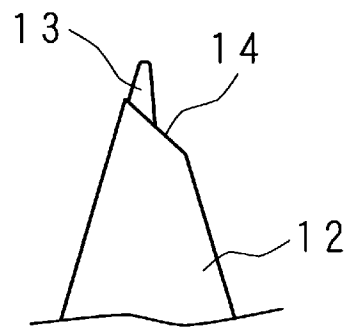
[図8]



[図9A]



[図9B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/009909

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N21/65(2006.01)i, C23C18/31(2006.01)i, C23C18/38(2006.01)i, C23C18/42(2006.01)i, G01Q60/18(2010.01)i, G01Q60/22(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N21/00-21/958, G01B9/00-21/30, G01Q10/00-90/00, H01L21/30-21/461, C23C18/00-20/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), ACS PUBLICATIONS, Science Direct, CiNii (KAKEN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-003354 A (Riken, Japan), 11 January 2007 (11.01.2007), paragraphs [0067] to [0089]; fig. 5 to 6 (Family: none)	1-4
X	JP 2003-240700 A (Seiko Instruments Inc.), 27 August 2003 (27.08.2003), paragraphs [0007] to [0012]; fig. 1 to 2	5, 6
Y	& JP 2010-60577 A & US 2003/0122072 A1 paragraphs [0021] to [0047]; fig. 1 to 2	1-4, 7, 8, 10, 11
A		9
Y	Selective Growth and SERS Property of Gold Nanoparticles on Amorphized Silicon Surface, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2011, Vol.18, 052007, doi:10.1088/ 1757-899X/18/5/052007	7, 8, 10, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 May 2017 (18.05.17)

Date of mailing of the international search report
30 May 2017 (30.05.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/009909

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Selective growth of gold nanostructures on locally amorphized silicon, Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.122, No.7, The Ceramic Society of Japan, 2014.04.21 (received date), pp.543-546, doi:10.2109/jcersj2.122.543	7,8,10,11
Y	Role of solvent in direct growth of gold nanostructures at the interface between focused ion beam-amorphized silicon and Au-ion-containing solution, Japanese Journal of Applied Physics, 2014.05.23, Vol.53, 06JF06, doi:10.7567/JJAP.53.06JF06	7,8,10,11
A	JP 2001-281124 A (Seiko Instruments Inc.), 10 October 2001 (10.10.2001), (Family: none)	1-11
A	JP 2004-317255 A (SII NanoTechnology Inc.), 11 November 2004 (11.11.2004), (Family: none)	1-11
A	JP 2009-210357 A (Osaka University), 17 September 2009 (17.09.2009), (Family: none)	1-11
A	JP 2014-215038 A (Tokyo Electron Ltd.), 17 November 2014 (17.11.2014), (Family: none)	1-11
A	WO 2014/174997 A1 (Tokyo Electron Ltd.), 30 October 2014 (30.10.2014), (Family: none)	1-11
A	CN 103276355 A (Hangzhou Dianzi University), 04 September 2013 (04.09.2013), (Family: none)	1-11
P,Y	Tip-Enhanced Raman Spectroscopy, Analytical Chemistry, 2016.08.29, Vo.88, pp.9328-9346, doi:10.1021/acs.analchem.6b02093	1-4
P,Y	Area-Selective Electroless Deposition of Gold Nanostructures with Various Morphologies on Silicon Assisted By Focused Ion Beam Irradiation, ECS Meeting Abstracts, Abstract MA2016-01 1112, The Electrochemical Society, 2016.06.01	7,8,10,11
P,Y	Growth of Nanogold at Interfaces between Locally Induced Naked Silicon Surfaces and Pure HAuCl ₄ Solutions, Journal of The Electrochemical Society, 2016.10.26, Vol.163, No.14, pp.D743-D746, doi:10.1149/2.0261614jes	7,8,10,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/009909

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	JP 2016-161548 A (Kyoto University), 05 September 2016 (05.09.2016), (Family: none)	7, 8, 10, 11
P, Y	Kazuyuki HIRAO, "Combining area-selective preparation of active surfaces with the inkjet technology to form functional nanostructures", Grants-in-Aid for Scientific Research Seika Hokokusho, Grant no.25288107, 16 June 2016 (16. 06.2016), Kiban Kenkyu (B)	7, 8, 10, 11
X Y	Hiroki Itasaka, Masayuki Nishi, Masahiro Shimizu and Kazuyuki Hirao, Area-selective electroless deposition of gold on AFM tip apexes for tip-enhanced Raman spectroscopy, Single-Molecule Microscopy and Spectroscopy: Faraday Discussion, 2015.09.14, poster presentation	5-11 1-4
X Y	Hiroki ITASAKA, Masayuki NISHI, Masahiro SHIMIZU, Kazuyuki HIRAO, "Shusoku Ion Beam Shosha Si Hyomen ni Okeru Mudenkai Au Nano Kozo Seicho", CSJ: The Chemical Society of Japan Shuki Jigyo Dai 5 Kai CSJ Chemistry Festa 2015, 14 October 2015 (14.10.2015), poster happyo	5-11 1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G01N21/65(2006.01)i, C23C18/31(2006.01)i, C23C18/38(2006.01)i, C23C18/42(2006.01)i,
G01Q60/18(2010.01)i, G01Q60/22(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G01N21/00-21/958,
G01B9/00-21/30, G01Q10/00-90/00, H01L21/30-21/461, C23C18/00-20/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), ACS PUBLICATIONS, Science Direct, CiNii (KAKEN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2007-003354 A (独立行政法人理化学研究所) 2007.01.11, [0067] - [0089]、図5-6 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 2003-240700 A (セイコーインスツルメンツ株式会社)	5, 6
Y	2003.08.27, [0007] - [0012]、図1-2	1-4, 7, 8, 10,
	& JP 2010-60577 A & US 2003/0122072 A1, [0021]-[0047], Fig.1-2	11
A		9

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.05.2017

国際調査報告の発送日

30.05.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

立澤 正樹

2W

8353

電話番号 03-3581-1101 内線 3258

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	Selective Growth and SERS Property of Gold Nanoparticles on Amorphized Silicon Surface, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2011, Vol.18, 052007, doi:10.1088/1757-899X/18/5/052007	7, 8, 10, 11
Y	Selective growth of gold nanostructures on locally amorphized silicon, Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.122, No. 7, The Ceramic Society of Japan, 2014.04.21 (受入日), pp.543-546, doi:10.2109/jcersj2.122.543	7, 8, 10, 11
Y	Role of solvent in direct growth of gold nanostructures at the interface between focused ion beam-amorphized silicon and Au-ion-containing solution, Japanese Journal of Applied Physics, 2014.05.23, Vol.53, 06JF06, doi:10.7567/JJAP.53.06JF06	7, 8, 10, 11
A	JP 2001-281124 A (セイコーインスツルメンツ株式会社) 2001.10.10, (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2004-317255 A (エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社) 2004.11.11, (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2009-210357 A (国立大学法人大阪大学) 2009.09.17, (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2014-215038 A (東京エレクトロン株式会社) 2014.11.17, (ファミリーなし)	1-11
A	WO 2014/174997 A1 (東京エレクトロン株式会社) 2014.10.30, (ファミリーなし)	1-11
A	CN 103276355 A (杭州電子科技大学) 2013.09.04, (ファミリーなし)	1-11
P, Y	Tip-Enhanced Raman Spectroscopy, Analytical Chemistry, 2016.08.29, Vo. 88, pp. 9328-9346, doi:10.1021/acs.analchem.6b02093	1-4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, Y	Area-Selective Electroless Deposition of Gold Nanostructures with Various Morphologies on Silicon Assisted By Focused Ion Beam Irradiation, ECS Meeting Abstracts, Abstract MA2016-01 1112, The Electrochemical Society, 2016.06.01	7, 8, 10, 11
P, Y	Growth of Nanogold at Interfaces between Locally Induced Naked Silicon Surfaces and Pure HAuCl ₄ Solutions, Journal of The Electrochemical Society, 2016.10.26, Vol.163, No.14, pp.D743-D746, doi:10.1149/2.0261614jes	7, 8, 10, 11
P, Y	JP 2016-161548 A (国立大学法人京都大学) 2016.09.05, (ファミリーなし)	7, 8, 10, 11
P, Y	平尾一之, 空間選択的アクティブ表面形成と印刷エレクトロニクスの融合による機能性ナノ構造形成, 科学研究費助成事業 成果報告書, 課題番号25288107, 2016.06.16, 基盤研究 (B)	7, 8, 10, 11
X Y	Hiroki Itasaka, Masayuki Nishi, Masahiro Shimizu and Kazuyuki Hirao, Area-selective electroless deposition of gold on AFM tip apexes for tip-enhanced Raman spectroscopy, Single-Molecule Microscopy and Spectroscopy:Faraday Discussion, 2015.09.14, poster presentation	5-11 1-4
X Y	板坂浩樹、西正之、清水雅弘、平尾一之, 集束イオンビーム照射 Si 表面における無電解 Au ナノ構造成長, 日本化学会秋季事業 第5回CSJ化学フェスタ2015, 2015.10.14, ポスター発表	5-11 1-4