

(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
2011 年 10 月 13 日(13.10.2011)

(10) 国際公開番号
WO 2011/125718 A1

PCT

(51) 国際特許分類:

B82B 1/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) G01N 21/64 (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01) G01N 21/65 (2006.01)
B22F 9/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057979

(22) 国際出願日: 2011 年 3 月 30 日(30.03.2011)

(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 2010-082945 2010 年 3 月 31 日(31.03.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人広島大学(HIROSHIMA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒7398511 広島県東広島市鏡山一丁目 3 番 2 号 Hiroshima (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 齋藤 健一 (SAITOW Ken-ichi) [JP/JP]; 〒7398526 広島県東広島市鏡山一丁目 3 番 1 号 国立大学法人広島大学自然科学研究支援開発センター内 Hiroshima (JP). 玉光 弘典 (TAMAMITSU Hironori) [JP/JP]; 〒7398526 広島県東広島市鏡山一丁目 3 番 1 号 国立大学法人広島大学大学院理学研

究科内 Hiroshima (JP). 荒川 美紀 (ARAKAWA Minori) [JP/JP]; 〒7398526 広島県東広島市鏡山一丁目 3 番 1 号 国立大学法人広島大学大学院理学研究科内 Hiroshima (JP).

(74) 代理人: 上羽 秀敏, 外(UEBA Hidetoshi et al.); 〒5300004 大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 4 番 1 6 号 アクア堂島西館 インテリクス国際特許事務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

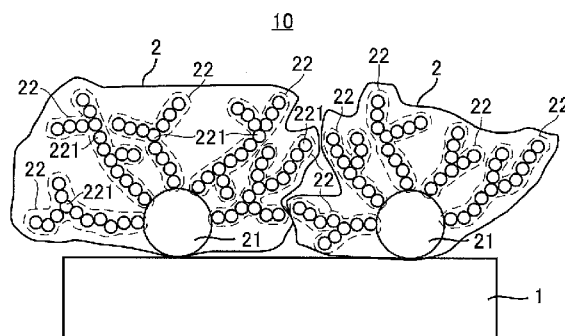
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: NANOPARTICLE BODY, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND ANALYZER USING NANOPARTICLE BODY

(54) 発明の名称: ナノ粒子体、その製造方法、およびナノ粒子体を用いた分析装置

[図1]



(57) Abstract: Provided is a nanoparticle body which can elevate light intensity or the enhancement degree of an electric field. The nanoparticle body (10) comprises a substrate (1) and multiple Medusa nanoparticles (2). The substrate (1) is formed of, for example, glass. The Medusa nanoparticles (2) are located on the surface of the substrate (1). Each of these Medusa nanoparticles (2) comprises a head nanoparticle (21) and multiple hairy nanoparticle aggregates (22). The head nanoparticle (21) is formed of, for example, gold and has a diameter of 800 nm. The head nanoparticle (21) is located on the substrate (1). Each of the hairy nanoparticle aggregates (22) has a hairy shape and bonded, at one end, to the head nanoparticle (21). Each of these hairy nanoparticle aggregates (22) is composed of multiple single nanoparticles (221). Each of these single nanoparticles (221) is formed of, for example, gold and has a diameter of 30 nm. These single nanoparticles (221) are connected in strings and have a branched structure.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/125718 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, 添付公開書類:
NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

【課題】光強度または電場の増強度を大きくできるナノ粒子体を提供する。【解決手段】ナノ粒子体(10)は、基板(1)と、複数のメデューサ型ナノ粒子(2)とを備える。基板(1)は、例えば、ガラスからなる。複数のメデューサ型ナノ粒子(2)は、基板(1)の表面に配置される。複数のメデューサ型ナノ粒子(2)の各々は、頭部ナノ粒子(21)と、複数の毛髪状ナノ粒子集合体(22)とを含む。頭部ナノ粒子(21)は、例えば、金からなり、800nmの直径を有する。そして、頭部ナノ粒子(21)は、基板1上に配置される。複数の毛髪状ナノ粒子集合体(22)の各々は、毛髪状の形状を有し、一方端が頭部ナノ粒子(21)に接着している。そして、複数の毛髪状ナノ粒子集合体(22)の各々は、複数の単一ナノ粒子(221)からなる。複数の単一ナノ粒子(221)の各々は、例えば、金からなり、30nmの直径を有する。そして、複数の単一ナノ粒子(221)は、数珠状に繋がっており、枝分かれ構造を有する。

明 細 書

発明の名称：

ナノ粒子体、その製造方法、およびナノ粒子体を用いた分析装置

技術分野

[0001] この発明は、ナノ粒子体、その製造方法、およびナノ粒子体を用いた分析装置に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、貴金属ナノ粒子の生成が化学、物理、工学および医薬をはじめ、非常に多くの分野で注目されている。これらの分野は、プラズモニクスと呼ばれ、新領域の学問体系を作り始めている。

[0003] このように、貴金属ナノ粒子の分野が大きく発展している主な理由は、貴金属がナノサイズになると、光を反射するのではなく、光を吸収または散乱し、その結果、ナノ領域に巨大電場を形成することによる。そして、貴金属からなるナノサイズの粒子にレーザ光を照射すると、巨大な増強電場が生成され、ラマン分光法における発光の光強度が増強される。特に、複数の銀ナノ粒子が接近してくると、単一銀ナノ粒子と比べて、大きな増強の出現が理論的に検証されている（非特許文献 1，2）。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Kuiru Li, Mark I. Stockman, and David J. Bergman, “Self-Similar Chain of Metal Nanospheres as an Efficient Nanolens,” PHYSICAL REVIEW LETTERS, Vol. 91, No. 22, 28 November 2003.

非特許文献2：齋藤健一、南孝将、山村知玄、加治屋大介，“金ナノネックレスと巨大金ナノ球の創製とその生成メカニズム，” 第一回分子科学討論会 2007 3P037.

発明の開示

[0005] しかし、従来の貴金属からなるナノ粒子を用いた場合、発光や散乱光の光

強度または電場の増強度が低いという問題がある。

[0006] そこで、この発明は、かかる問題を解決するためになされたものであり、その目的は、光強度または電場の増強度を大きくできるナノ粒子体を提供することである。

[0007] また、この発明の別の目的は、光強度または電場の増強度を大きくできるナノ粒子体の製造方法を提供することである。

[0008] 更に、この発明の別の目的は、光強度または電場の増強度を大きくできるナノ粒子体を用いた分析装置を提供することである。

[0009] この発明の実施の形態によれば、ナノ粒子体は、第1のナノ粒子と、ナノ粒子集合体とを備える。ナノ粒子集合体は、一方端が第1のナノ粒子の表面に接着し、第1のナノ粒子よりも粒径が小さい第2のナノ粒子同士が複数個数珠状に繋がっている。

[0010] また、この発明の実施の形態によれば、ナノ粒子体の製造方法は、請求項1から請求項8のいずれかに記載のナノ粒子体を製造する製造方法であって、超臨界流体中に金属塊を保持する第1の工程と、超臨界流体の圧力を大気圧よりも高く、かつ、300気圧よりも低い圧力に設定する第2の工程と、第1および第2のナノ粒子が金属塊から超臨界流体中へ飛び出すレーザアブレーションが生じる強度を有するレーザ光を金属塊に照射する第3の工程とを備える。

[0011] 更に、この発明の実施の形態によれば、分析装置は、容器と、ナノ粒子体と、レーザ光源と、分析器とを備える。容器は、検査対象の液体、溶液、ゾル、ゲル、高圧液体、高圧気体および超臨界流体を入れる。ナノ粒子体は、容器中に保持される。レーザ光源は、容器内のナノ粒子体にレーザ光を照射する。分析器は、液体が容器内に入れられた状態で容器内において発光や散乱光を検出するとともに、その検出した光の波長を分析して液体中に含まれる検出対象物を分析する。ナノ粒子体は、基板と、ナノ粒子とを含む。ナノ粒子は、基板上に配置され、金からなる。ナノ粒子は、第1のナノ粒子と、ナノ粒子集合体とを含む。第1のナノ粒子は、基板上に配置され、第1の粒

径を有する。ナノ粒子集合体は、一方端が第1のナノ粒子の表面に接着した毛髪状の形状からなる。そして、ナノ粒子集合体は、各々が第1の粒径よりも小さい第2の粒径を有し、数珠状に繋がれた複数の第2のナノ粒子を含む。そして、複数の第2のナノ粒子は、複数の枝分かれしたブランチ構造を含む。

[0012] この発明の実施の形態によれば、ナノ粒子体は、一方端が第1のナノ粒子の表面に接着した毛髪状のナノ粒子集合体を有し、ナノ粒子集合体は、第1のナノ粒子よりも小さい直径を有する第2のナノ粒子が数珠状に繋がった構造からなる。その結果、レーザ光がナノ粒子集合体に照射されると、第1および第2のナノ粒子は、プラズモンバンドが光励起されたり、近接場の生成により、増強電場を発生する。そして、第1および第2のナノ粒子に近接して存在する他の物質は、レーザ光によって励起されるとともに、第1および第2のナノ粒子が発生した増強電場によって発光強度が増強された光を発する。更に、ブランチ構造がより多くの近接部分を生み、増強された光を発する。

[0013] 従って、ナノ粒子体によって光強度の増強度を大きくできる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1] この発明の実施の形態によるナノ粒子体の概念図である。

[図2] この発明の実施の形態によるナノ粒子体の製造装置の構成を示す概略図である。

[図3] 図1に示すナノ粒子体の製造方法を示す工程図である。

[図4] 図1に示すメデューサ型ナノ粒子のSEM (Scanning Electron Microscope) 写真である。

[図5] 図1に示す毛髪状ナノ粒子集合体のSEM写真である。

[図6] 図1に示すナノ粒子体の増強度を測定するための試料の概念図である。

[図7] 蛍光およびラマン強度と波長との関係を示す図である。

[図8] シリコンからなるナノ粒子の水溶液を製造する方法を説明するための図である。

[図9] フォトルミネッセンスの発光強度と発光波長との関係を示す図である。

[図10] フォトルミネッセンスの発光増強度と励起波長との関係を示す図である。

[図11] この発明の実施の形態による他のナノ粒子体の概念図である。

[図12] この発明の実施の形態による更に他のナノ粒子体の概念図である。

[図13] ラマン強度とラマンシフトとの関係を示す図である。

[図14] 頭部ナノ粒子および単一ナノ粒子の粒径分布を示す図である。

[図15] 図1に示すナノ粒子体を用いた分析装置の概略図である。

[図16] CHF_3 からなる分子性超臨界流体を用いて作製されたナノ粒子体の透過型電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の実施の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。なお、図中同一または相当部分には同一符号を付してその説明は繰返さない。

[0016] 図1は、この発明の実施の形態によるナノ粒子体の概念図である。図1を参照して、この発明の実施の形態によるナノ粒子体10は、基板1と、複数のメデューサ型ナノ粒子2とを備える。基板1は、例えば、ガラス、およびITO／ガラスのいずれかからなる。複数のメデューサ型ナノ粒子2は、基板1の表面に配置される。

[0017] 複数のメデューサ型ナノ粒子2の各々は、頭部ナノ粒子21と、複数の毛髪状ナノ粒子集合体22とを含む。頭部ナノ粒子21は、例えば、金からなり、800nmの粒径を有する。そして、頭部ナノ粒子21は、基板1の表面に接して配置される。

[0018] 複数の毛髪状ナノ粒子集合体22の各々は、毛髪状の形状を有し、一方端が頭部ナノ粒子21に接着している。そして、複数の毛髪状ナノ粒子集合体22の各々は、複数の単一ナノ粒子221からなる。複数の単一ナノ粒子221の各々は、例えば、金からなり、30nmの粒径を有する。そして、複数の単一ナノ粒子221は、数珠状に繋がっている。なお、図1においては、数珠状に繋がった複数の単一ナノ粒子221は、枝分かれ構造を有する。

- [0019] 図2は、この発明の実施の形態によるナノ粒子体10の製造装置の構成を示す概略図である。図2を参照して、ナノ粒子体10の製造装置100は、ポンベ30と、配管31、33と、ポンプ32と、冷却器34と、反応容器35と、レーザ装置36と、レンズ37と、ヒータ38と、熱電対39と、温度検出器40と、制御器41とを備える。
- [0020] ポンベ30は、配管31によってポンプ32に接続される。ポンプ32は、配管33によって反応容器35に接続される。ヒータ38は、反応容器35に接して配置される。熱電対39は、一方端側が反応容器35内に挿入され、他方端が温度検出器40に接続される。
- [0021] ポンベ30は、気体の二酸化炭素(CO_2)を収納する。配管31は、ポンベ30に収納された CO_2 を冷却器34を介してポンプ32へ供給する。ポンプ32は、配管31を介して冷却器34から供給された液体の CO_2 を配管33を介して反応容器35内へ供給する。この場合、ポンプ32は、 CO_2 からなる超臨界流体が反応容器35内で生成される圧力になるように CO_2 を配管33を介して反応容器35内へ供給する。
- [0022] 配管33は、ポンプ32からの CO_2 を反応容器35内に供給する。冷却器34は、たとえば、氷からなり、ポンベ30から出力された気体の CO_2 が液体の CO_2 になる温度に CO_2 を冷却し、その冷却した液体の CO_2 をポンプ32に供給する。
- [0023] 反応容器35は、中空の円筒形状を有し、たとえば、ステンレスからなる。そして、反応容器35は、長さ方向の両端部にサファイア窓351、352を有する。また、反応容器35は、 CO_2 からなる分子性超臨界流体と、金塊50と、基板1とを保持する。
- [0024] レーザ装置36は、たとえば、Nd:YAGレーザからなり、Nd:YAGレーザの2倍波である532nmの波長を有するレーザ光を出射する。このレーザ光は、パルス幅が10nsであり、繰返し周波数が20Hzであり、フルエンスが0.9J/cm²であるパルス光からなる。
- [0025] レンズ37は、レーザ装置36から出射されたレーザ光を集光し、その集

光したレーザ光をサファイア窓 352 を介して金塊 50 に照射する。この場合、レンズ 37 は、1 パルス当たりのエネルギーが 19 mJ / パルスから 30 mJ / パルスになるようにレーザ光を集光する。また、金塊 50 は、平板形状からなる。

[0026] ヒータ 38 は、制御器 41 からの制御に従って、反応容器 35 内の CO_2 が分子性超臨界流体になる温度に反応容器 35 を加熱する。熱電対 39 は、反応容器 35 内の CO_2 の温度に起因する起電力を検出し、その検出した起電力を温度検出器 40 へ出力する。

[0027] 温度検出器 40 は、熱電対 39 から起電力を受け、その受けた起電力に基づいて、 CO_2 の温度 T を検出する。そして、温度検出器 40 は、その検出した温度 T を制御器 41 へ出力する。

[0028] 制御器 41 は、温度検出器 40 から温度 T を受け、その受けた温度 T に基づいて、反応容器 35 内の CO_2 が分子性超臨界流体になる温度 T_c に反応容器 35 を加熱するようにヒータ 38 を制御する。

[0029] この発明の実施の形態においては、反応容器 35 内の圧力が 3 MPa ~ 9 MPa の範囲になるように、ポンプ 32 は、 CO_2 を反応容器 35 内に供給する。また、ヒータ 38 は、反応容器 35 内の CO_2 の温度 T が 36 ~ 40 °C の範囲になるように反応容器 35 を加熱する。

[0030] そして、反応容器 35 内の圧力が 3 MPa ~ 9 MPa の範囲になり、反応容器 35 内の CO_2 の温度 T が 36 ~ 40 °C の範囲になれば、図 1 に示すナノ粒子体 10 が生成される分子性超臨界流体になる。

[0031] また、製造装置 100 においては、ポンプ 30 から出力された気体の CO_2 を液体の CO_2 になるように冷却器 34 によって冷却しているが、これは、液体の CO_2 の方が気体の CO_2 よりもポンプ 32 によって加圧し易いため、反応容器 35 内の CO_2 の圧力をポンプ 32 によって 3 MPa ~ 9 MPa の圧力に設定し易くするためである。つまり、 CO_2 からなる分子性超臨界流体を安定して作り出すためである。

[0032] 図 3 は、図 1 に示すナノ粒子体 10 の製造方法を示す工程図である。図 3

を参照して、ナノ粒子体 10 の製造が開始されると、基板 1 および金塊 50 が反応容器 35 内に設置される（ステップ S 1）。

[0033] そして、冷却器 34 は、気体の CO_2 を液体の CO_2 に冷却し、ポンプ 32 は、その冷却された液体の CO_2 を反応容器 35 内で分子性超臨界流体が生成される圧力になるように反応容器 35 へ供給する（ステップ S 2）。より具体的には、ポンプ 32 は、反応容器 35 内の圧力が $3\text{ MPa} \sim 9\text{ MPa}$ の範囲になるように液体の CO_2 を反応容器 35 内へ供給する。

[0034] その後、熱電対 39 は、反応容器 35 内の CO_2 の温度に起因する起電力を検出し、その検出した起電力を温度検出器 40 へ出力する。温度検出器 40 は、熱電対 39 から受けた起電力に基づいて、反応容器 35 内の CO_2 の温度 T を検出し、その検出した温度 T を制御器 41 へ出力する。

[0035] 制御器 41 は、温度検出器 40 から受けた温度 T が、 CO_2 からなる分子性超臨界流体が生成される温度 T_c になるようにヒータ 38 を制御する。そして、ヒータ 38 は、温度 T が温度 T_c になるように反応容器 35 を加熱する（ステップ S 3）。

[0036] 引き続いて、レーザ装置 36 は、レーザアブレーションが生じる強度（＝ $19\text{ mJ}/\text{パルス}$ ）を有するレーザ光をレンズ 37 を介して金塊 50 に照射する（ステップ S 4）。これによって、レーザアブレーションが起こり、ナノサイズの金が金塊 50 から分子性超臨界流体（＝ CO_2 ）中へ飛び出す。そして、分子性超臨界流体中へ飛び出したナノサイズの金は、基板 1 上に堆積される。

[0037] レーザ光の照射時間が所望の時間になると、レーザ装置 36 は、レーザ光の照射を停止し、ヒータ 38 は、レーザ光の照射が停止されてから $20 \sim 90$ 分経過後、反応容器 35 の加熱を停止する（ステップ S 5）。これによって、ナノ粒子体 10 の製造が終了する。

[0038] なお、ステップ S 2 においては、分子性超臨界流体の圧力は、 $3\text{ MPa} \sim 9\text{ MPa}$ の範囲に設定されたが、一般的には、 0.1 MPa よりも高く、かつ、 30.3 MPa （＝ 300 気圧）よりも低い圧力であればよい。分子性

超臨界流体の圧力が30.3 MPa以上になると、直径が800 nm程度の金粒子のみが製造され、図1に示すような毛髪状ナノ粒子集合体22が接着した金粒子が製造されないからである。一方、分子性超臨界流体の圧力が0.1 MPa程度では、図1に示す毛髪状ナノ粒子集合体22のみが製造され、頭部ナノ粒子21が製造されないからである。

[0039] また、図3に示す工程においては、レーザ装置36は、レーザ光をレンズ37によって集光し、19 mJ／パルスの強度を有するレーザ光を金塊50に照射すると説明したが、この発明の実施の形態においては、これに限らず、レーザ装置36は、ナノサイズの金が金塊50から分子性超臨界流体中へ飛び出すレーザアブレーションが生じる臨界強度である約12 mJ／パルス以上の強度を有するレーザ光をレンズ37を介して金塊50に照射するものであればよい。

[0040] 上述したように、反応容器35内の圧力を3 MPa～9 MPaの圧力範囲に設定することによって、図1に示すように、毛髪状の形状からなる毛髪状ナノ粒子集合体22が頭部ナノ粒子21の表面に接着した構造からなるメデューサ型ナノ粒子2が製造される。

[0041] 図4は、図1に示すメデューサ型ナノ粒子2のSEM (Scanning Electron Microscope) 写真である。

[0042] 図4を参照して、円形に近い形状からなる白い部分Aと、その白い部分の周囲にネットワーク状に配置された白い部分Bとが観測される。

[0043] 白い部分Aは、図1に示す頭部ナノ粒子21に相当し、白い部分Bは、図1に示す毛髪状ナノ粒子集合体22に相当する。

[0044] 図5は、図1に示す毛髪状ナノ粒子集合体22のSEM写真である。図5を参照して、毛髪状ナノ粒子集合体22は、直径が30 nm程度であるナノ粒子(=金)が数珠状に繋がった構造からなる。更に、数珠状に繋がった構造は、枝分かれ構造を有する。

[0045] 図6は、図1に示すナノ粒子体10の増強度を測定するための試料の概念図である。図6を参照して、ステンレスからなる板部材60に、凹部61を

形成し、その形成した凹部 61 中にナノ粒子体 10 を入れ、更に、検査対象の液体 120 を凹部 61 に入れる。

[0046] そして、ナノ粒子体 10 にレーザ光を照射し、液体 120 に含まれる検出対象物 70 の発光を観測した。なお、液体 120 の蒸発を防止するために、測定中は、凹部 61 は、カバーガラスによって覆われている。

[0047] 図 7 は、蛍光およびラマン強度と波長との関係を示す図である。図 7 において、縦軸は、蛍光およびラマン強度を表し、横軸は、波長を表す。また、直線 k1 は、クリスタルバイオレット分子の蛍光およびラマン強度と波長との関係を示し、曲線 k2 は、ナノ粒子体 10 およびクリスタルバイオレット分子の蛍光およびラマン強度と波長との関係を示す。

[0048] なお、蛍光およびラマン強度の測定は、次の条件により行なわれた。レーザ光は、632.8 nm の波長を有する He-Ne レーザである。また、レーザ光の強度は、2.83 μ W である。この 2.83 μ W の強度は、レーザポインタの 300 分の 1 の強度に相当する。測定時間は、1 秒（2 回平均）である。更に、溶液濃度は、 3.6×10^{-6} mol/l である。

[0049] 図 7 を参照して、クリスタルバイオレット分子のみの蛍光およびラマン強度は、非常に弱い（直線 k1 参照）。

[0050] 一方、ナノ粒子体 10 およびクリスタルバイオレット分子の蛍光およびラマン強度は、非常に強い（曲線 k2 参照）。

[0051] 曲線 k2 において、スパイク状の信号は、クリスタルバイオレット分子のラマンスペクトルであり、ベースライン状の信号は、クリスタルバイオレット分子の蛍光スペクトルである。

[0052] このように、ナノサイズの金粒子を含むナノ粒子体 10 が存在することにより、クリスタルバイオレット分子の蛍光およびラマン強度は、増強され、クリスタルバイオレット分子のラマン強度は、飛躍的に増強される。

[0053] ラマン強度の増強度は、次のように求められた。蛍光およびラマン強度から蛍光強度を差し引いて、ラマン強度を算出する。そして、その算出したラマン強度を試料の体積によって補正する。この処理をクリスタルバイオレツ

ト分子のみの蛍光およびラマン強度（直線 k 1）と、ナノ粒子体 10 および
クリスタルバイオレット分子の蛍光およびラマン強度（曲線 k 2）とについ
て行なう。

[0054] そして、このようにして得られたクリスタルバイオレット分子のみのラマ
ン強度とナノ粒子体 10 およびクリスタルバイオレット分子のラマン強度と
の比をラマンの増強度とした。

[0055] その結果、10⁹の増強度が得られた。従って、ナノ粒子体 10 は、クリス
タルバイオレット分子のラマン強度を飛躍的に増強させることが実証された
。

[0056] なお、ラマン強度の測定対象物は、クリスタルバイオレット分子に限らず
、ローダミン分子、マラカイトグリーン分子、ナイルブルー分子およびアデ
ニン分子（DNA の塩基）のいずれかであってもよい。

[0057] そして、例えば、マラカイトグリーン分子のみのラマン強度を測定する場
合、連続して 2 時間測定することを 5 回繰り返し行なう。また、ナイルブル
ー分子のみのラマン強度を測定する場合、6 秒の測定を 100 回繰り返し行
ない、または、2 分の測定を 6 回繰り返し行なう。更に、クリスタルバイオ
レット分子のみのラマン強度を測定する場合、連続して 10 分測定し、これ
を 100 回繰り返し行う。更に、ローダミン分子、およびアデニン分子（D
NA の塩基）のみのラマン強度を測定する場合も、測定の対象物に応じて時
間を変えてラマン強度を測定する。このように、長時間を掛けて測定しない
と、ラマン強度を得ることができない、または長時間かけて測定しても、十
分なラマン強度は得られない。

[0058] 一方、クリスタルバイオレット分子、ローダミン分子、マラカイトグリー
ン分子、ナイルブルー分子およびアデニン分子（DNA の塩基）のいずれか
と、ナノ粒子体 10 とのラマン強度の測定は、1 秒で十分なラマン強度を得
ることができる。

[0059] 従って、ナノ粒子体 10 を用いることによって、ラマン強度の測定時間を
飛躍的に短縮し、分析可能な強度を得ることができる。

[0060] 図8は、シリコンからなるナノ粒子の水溶液を製造する方法を説明するための図である。図8を参照して、ガラス製の容器110に水130を入れ、その水130の中にシリコン塊140を入れる。この場合、容器110の圧力は、大気圧であり、温度は、室温である。または、ガラス製の容器110にアルコールや炭化水素などの有機溶媒を入れ、その液体中にシリコン粉末を入れる。液体は、マグネチックスターラーで攪拌し、未生成物を遠心分離器で除去して得られる。この場合、容器110の圧力は、大気圧であり、温度は、室温である。

[0061] そして、レーザ光源150から集光レンズ160を介して532nmのレーザ光をシリコン塊140に照射する。

[0062] そうすると、レーザアブレーションによって、ナノサイズの粒径を有するシリコンが水130中へ飛び出し、水130中に分散する。同様に、アルコールや炭化水素などの有機溶媒にもナノサイズの粒径を有するシリコンが分散する。

[0063] このように、シリコンからなるナノ粒子の水溶液は、常温および常圧下の水中におけるシリコンのレーザアブレーションによって製造される。同様に、シリコンからなるナノ粒子の分散溶液は、常温および常圧下におけるアルコールや炭化水素などの有機溶媒中におけるシリコンのレーザアブレーションにおいても製造される。

[0064] 図9は、フォトルミネッセンスの発光強度と発光波長との関係を示す図である。図9において、縦軸は、発光強度を表し、横軸は、発光波長を表す。そして、フォトルミネッセンスの励起波長は、458nmである。また、図9に示すフォトルミネッセンスの発光強度と発光波長との関係は、図8に示す方法によって製造されたシリコンからなるナノ粒子を含む水130を図7に示す液体120の代わりに凹部61に入れて測定されたものである。

[0065] 図9を参照して、シリコンからなるナノ粒子は、約470nm～830nmの波長領域において発光し、約545nmに発光のピーク波長を有する。そして、ナノ粒子の発光強度は、ナノ粒子体10（＝金粒子）によって約3

万倍に増強された。

[0066] また、フォトルミネッセンスの励起波長を488 nmに設定したとき、ナノ粒子の発光強度は、約60万倍に増強され、フォトルミネッセンスの励起波長を515 nmに設定したとき、ナノ粒子の発光強度は、約3万倍に増強された。

[0067] このように、図1に示すナノ粒子体10（＝金粒子）は、シリコンナノ粒子の発光強度を飛躍的に大きくする。

[0068] 即ち、ナノ粒子体10（金ナノ構造体）にシリコンナノ粒子を接触させ、金のプラズモンバンドを光励起させると、その巨大な増強電場によってシリコンナノ粒子の発光が著しく増加した。

[0069] 従って、ナノ粒子体10は、光によって励起されると、その巨大な増強電場によってシリコンの発光強度を著しく増加させることが実証された。

[0070] 図10は、フォトルミネッセンスの発光増強度と励起波長との関係を示す図である。図10において、縦軸は、フォトルミネッセンスの発光増強度を表し、横軸は、励起波長を表す。

[0071] 発光増強度は、次の方法により算出された。シリコンナノ粒子溶液とナノ粒子体10とを含む試料Iと、シリコンナノ粒子溶液とナノ粒子体10の基板1のみを含む試料IIと、ナノ粒子体10と溶媒を含む試料IIIと、溶媒とナノ粒子体10の基板1のみを含む試料IVとを用意する。

[0072] そして、これらの4種類の試料I～IVの各々について、フォトルミネッセンスを測定する。試料I～IVのフォトルミネッセンスの強度をそれぞれ I_{PL1} ～ I_{PL4} とすると、発光増強度は、 $(I_{PL1} - I_{PL3}) / (I_{PL2} - I_{PL4})$ によって算出される。

[0073] 図10を参照して、シリコンナノ粒子の発光強度は、ナノ粒子体10によって400 nm～650 nmの励起波長の範囲において増強された。これは、ナノ粒子体10の毛髪状ナノ粒子集合体22が枝分かれ構造を持つことによって、単一ナノ粒子221の間隔がナノ程度である部分が増加するためである。従って、毛髪状ナノ粒子集合体22が枝分かれ構造を持つことによっ

て、フォトルミネッセンスの発光強度が増強されることが解った。

[0074] 図 1 1 は、この発明の実施の形態による他のナノ粒子体の概念図である。
この発明の実施の形態によるナノ粒子体は、図 1 0 に示すナノ粒子体 1 0 A
であってもよい。

[0075] 図 1 1 を参照して、ナノ粒子体 1 0 A は、図 1 に示すナノ粒子体 1 0 にア
ミノ基 2 3 を追加したものであり、その他は、ナノ粒子体 1 0 と同じである
。

[0076] アミノ基 2 3 は、基板 1 の表面に接着し、頭部ナノ粒子 2 1（金粒子）を
吸着する。

[0077] 従って、アミノ基 2 3 を基板 1 の表面に接着させることによって、より多
くのメデューサ型ナノ粒子 2 を基板 1 の表面に吸着させることができる。そ
の結果、シリコン等からの発光強度を更に増強できる。

[0078] なお、ナノ粒子体 1 0 A は、アミノ基 2 3 に代えて、チオール基を備えて
いてもよい。チオール基は、アミノ基 2 3 と同様に基板 1 の表面に接着し、
頭部ナノ粒子 2 1（金粒子）を吸着する。この発明の実施の形態においては
、アミノ基 2 3 およびチオール基は、「官能基」を構成する。

[0079] 図 1 2 は、この発明の実施の形態による更に他のナノ粒子体の概念図であ
る。この発明の実施の形態によるナノ粒子体は、図 1 2 に示すナノ粒子体 1
0 B であってもよい。図 1 2 を参照して、ナノ粒子体 1 0 B は、図 1 に示す
ナノ粒子体 1 0 の基板 1 を削除したものであり、その他は、ナノ粒子体 1 0
と同じである。

[0080] ナノ粒子体 1 0 B は、図 2 に示す製造装置 1 0 0 を用いて、図 3 に示す工
程図に従って製造される。この場合、ステップ S 1 において、基板 1 は、反
応容器 3 5 内に設置されず、金塊 5 0 だけが反応容器 3 5 内に設置される。
そして、上述したステップ S 2 ～ステップ S 5 が順次実行され、ナノ粒子体
1 0 B が製造される。

[0081] このように、この発明の実施の形態によるナノ粒子体は、基板 1 を備えて
いなくてもよい。

[0082] 図13は、ラマン強度とラマンシフトとの関係を示す図である。図13において、縦軸は、ラマン強度を表し、横軸は、ラマンシフトを表す。また、曲線k3は、ナノ粒子体10Bを増強基板として用いたときのナイルブルーのラマン強度とラマンシフトとの関係を示し、曲線k4は、毛髪状ナノ粒子集合体22のみのラマン強度とラマンシフトとの関係を示し、曲線k5は、頭部ナノ粒子21のみのラマン強度とラマンシフトとの関係を示す。

[0083] なお、ラマン強度は、金ナノ粒子上に濃度 $1.02 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ のナイルブルー溶液をスピコートし、励起波長 632.8 nm のレーザー光をNDフィルターで減光し、ピンホール径 $200 \mu\text{m}$ 、測定時間 $2 \text{ 秒} \times 15$ 、回折格子（グループ数150）、 $\times 100$ の対物レンズ、レーザー径 $1.5 \mu\text{m}$ の条件で測定された。

[0084] 図13を参照して、ナノ粒子体10B、毛髪状ナノ粒子集合体22および頭部ナノ粒子21は、 $595 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 付近にピークを有する。そして、ナノ粒子体10Bは、毛髪状ナノ粒子集合体22および頭部ナノ粒子21に比べ、飛躍的に大きいラマン強度を有する。

[0085] 従って、基板1を備えていないナノ粒子体10Bを用いてクリスタルバイオレット分子の蛍光およびラマン強度を図7において説明した条件で測定した場合、クリスタルバイオレット分子のラマン強度を飛躍的に増強させることが解った。つまり、ナノ粒子体10Bは、基板1を備えていなくても、クリスタルバイオレット分子のラマン強度を飛躍的に増強させることが解った。

[0086] 図14は、頭部ナノ粒子21および単一ナノ粒子221の粒径分布を示す図である。図14の(a)は、単一ナノ粒子221の粒径分布を示し、図14の(b)は、頭部ナノ粒子21の粒径分布を示す。

[0087] 図14の(a)を参照して、単一ナノ粒子221の粒径は、 $10 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ の範囲に分布する。そして、 30 nm の粒径を有する単一ナノ粒子221の個数が最も多く、 30 nm よりも大きい粒径、または 30 nm よりも小さい粒径を有する単一ナノ粒子221の個数は、 30 nm の粒径を有す

る単一ナノ粒子221の個数よりも少ない。

[0088] また、図14の(b)を参照して、頭部ナノ粒子21の粒径は、200nm～1200nmの範囲に分布する。そして、頭部ナノ粒子21の粒径は、300nm～900nmの範囲に多く分布する。

[0089] その結果、頭部ナノ粒子21の粒径と、単一ナノ粒子221の粒径との比は、 $200\text{nm}/100\text{nm}\sim1200\text{nm}/10\text{nm}=2\sim120$ である。

[0090] このように、ナノ粒子体10、10A、10Bにおいて、頭部ナノ粒子21の粒径は、200nm～1200nmであり、単一ナノ粒子221の粒径は、10nm～100nmである。そして、頭部ナノ粒子21の粒径と単一ナノ粒子221の粒径との比は、2～120である。

[0091] また、毛髪状ナノ粒子集合体22の長さは、0.01μm～100μmである。

[0092] 更に、毛髪状ナノ粒子集合体22が頭部ナノ粒子21に接着した構造からなるナノ粒子体10、10Aを得るには、基板1を用いることが好ましく、基板1は、好ましくは、上述したようにガラスまたはガラス/ITOからなる。基板としてカーボン板、カーボン薄膜およびカプトン膜のいずれかを用いた場合、毛髪状ナノ粒子集合体22が頭部ナノ粒子21に接着した構造からなるナノ粒子体10、10Aを得ることができない。

[0093] 図15は、図1に示すナノ粒子体10を用いた分析装置の概略図である。図15を参照して、分析装置300は、ナノ粒子体310と、試料台320と、レーザ光源330と、ビームスプリッタ340と、反射ミラー350と、対物レンズ360と、フィルタ370と、モノクロメータ380と、パーソナルコンピュータ(PC: Personal Computer)390とを備える。

[0094] ナノ粒子体310は、図1に示すナノ粒子体10、図10に示すナノ粒子体10Aおよび図12に示すナノ粒子体10Bのいずれかからなる。そして、ナノ粒子体310は、試料台320の凹部321内に配置される。

- [0095] 試料台 320 は、凹部 321 を有し、ナノ粒子体 310 を保持する。レーザ光源 330 は、所望の波長（＝検出対象物の励起に適した波長）を有するレーザ光を発振し、その発振したレーザ光をビームスプリッタ 340 へ出射する。
- [0096] ビームスプリッタ 340 は、レーザ光源 330 からのレーザ光をそのまま反射ミラー 350 へ透過させるとともに、反射ミラー 350 から受けた光をフィルタ 370 へ導く。
- [0097] 反射ミラー 350 は、ビームスプリッタ 340 からのレーザ光を対物レンズ 360 の方向へ反射し、対物レンズ 360 からの光をビームスプリッタ 340 の方向へ反射する。
- [0098] 対物レンズ 360 は、反射ミラー 350 から受けたレーザ光を集光し、その集光したレーザ光をナノ粒子体 310 に照射する。また、対物レンズ 360 は、検出対象物が発光した光を受け、その受けた光を反射ミラー 350 へ透過させる。
- [0099] フィルタ 370 は、ビームスプリッタ 340 から光を受け、その受けた光のうち、所望の波長領域の光をモノクロメータ 380 へ通過させる。
- [0100] モノクロメータ 380 は、フィルタ 370 から受けた光を各波長の成分に分離し、その分離した各波長の成分を PC 390 へ出力する。
- [0101] PC 390 は、モノクロメータ 380 から受けた各波長の成分に基づいて検査対象の液体に含まれる検出対象物を分析する。
- [0102] 検出対象物を分析するとき、検出対象物を含む液体 400 を試料台 320 の凹部 321 内に入れる。これによって、ナノ粒子体 310 は、液体 400 中に浸漬される。
- [0103] そして、レーザ光源 330 は、所望の波長（＝検出対象物の励起に適した波長）を有するレーザ光を発振し、その発振したレーザ光をビームスプリッタ 340、反射ミラー 350 および対物レンズ 360 を介してナノ粒子体 310 および液体 400 に照射する。
- [0104] そうすると、ナノ粒子体 310 中の単一ナノ粒子 221（＝金粒子）は、

プラズモンバンドの励起や近接場光の生成により、巨大な増強電場を発生する。そして、液体400中の検出対象物は、レーザ光によって励起され、かつ、単一ナノ粒子221（＝金粒子）によって増強されて、非常に強いラマン散乱光を発光する。この場合、単一ナノ粒子221（＝金粒子）による発光強度の増強度は、上述したように、 10^9 である。

[0105] 発光されたラマン散乱光は、対物レンズ360および反射ミラー350を介してビームスプリッタ340まで到達し、ビームスプリッタ340によってフィルタ370へ導かれる。

[0106] そして、フィルタ370は、ビームスプリッタ340から受けたラマン散乱光のうち、所望の波長領域の光をモノクロメータ380へ通過させ、モノクロメータ380は、フィルタ370から受けた光を各波長の成分に分離し、その分離した各波長の成分をPC390へ出力する。

[0107] そうすると、PC390は、モノクロメータ380から受けた各波長の成分に基づいて、検出対象物が何であることを分析する。

[0108] 分析装置300において、液体400中の検出対象物を分析する場合、液体400における検出対象物の分子数は、 10^{-20} mol程度である。この 10^{-20} molとは、25mのプールに薬品を1滴垂らし、プールを攪拌し、そこから1滴を採取し、その採取した1滴を別の25mプールに垂らし、そのプールから採取した1滴中に含まれる程度の個数である。

[0109] また、分析装置300においては、レーザ光源330は、市販のレーザポインタの300分の1程度の強度を有するレーザ光を出射する。

[0110] 更に、分析装置300の全体の大きさは、ノート型のパーソナルコンピュータと同程度である。

[0111] 従って、分析装置300は、非常に弱いレーザ光を用いて非常に濃度の薄い液体400から検出対象物を検出できる。また、分析装置300を容易に持ち運ぶことができる。

[0112] なお、分析装置300は、液体、溶液、ゾル、ゲル、高圧液体、高圧気体および超臨界流体を検査対象とする。そして、検査対象が高圧気体、高圧液

体および超臨界流体であるとき、高圧気体、高圧液体および超臨界流体を収容可能な耐高圧容器が用いられる。

[0113] 上記においては、ナノ粒子体 10, 10A, 10B を製造するときの分子性超臨界流体は、 CO_2 であると説明したが、この発明の実施の形態においては、これに限らず、ナノ粒子体 10, 10A, 10B を製造するときの分子性超臨界流体は、 CHF_3 、 SF_6 、および Ar のいずれかであってもよい。

[0114] そして、分子性超臨界流体を得るための温度は、 CHF_3 の場合、 $30 \sim 40^\circ\text{C}$ （典型温度： 32.1°C ）であり、 SF_6 の場合、 $45 \sim 55^\circ\text{C}$ （典型温度： 52.0°C ）であり、Ar の場合、 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ （典型温度：常温）である。このように、 CO_2 、 CHF_3 、 SF_6 、および Ar のいずれかを用いることによって、水、エタノールおよびアルコールのいずれかを用いた場合の温度（ $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ ）よりも低い温度で超臨界流体を得ることができる。

[0115] また、この発明の実施の形態においては、超臨界流体は、分子性超臨界流体以外であってもよい。

[0116] 図 16 は、 CHF_3 からなる分子性超臨界流体を用いて作製されたナノ粒子体の透過型電子顕微鏡写真である。

[0117] 図 16 を参照して、 CHF_3 からなる分子性超臨界流体を用いて金のレーザーアブレーションによってナノ粒子体を作製した場合、上述したメデューサ型ナノ粒子が形成されている。そして、メデューサ型ナノ粒子は、頭部ナノ粒子と、複数の毛髪状ナノ粒子集合体とを含む。毛髪状ナノ粒子集合体は、複数のナノ粒子が数珠状に連結された構造からなる。そして、毛髪状ナノ粒子集合体を構成するナノ粒子は、頭部ナノ粒子よりも粒径が小さい。

[0118] 従って、 CHF_3 からなる分子性超臨界流体を用いて金のレーザーアブレーションを行った場合、上述したナノ粒子体 10 と同じ構造のナノ粒子体が製造されること解った。

[0119] 更に、上記においては、ナノ粒子体 10, 10A, 10B の頭部ナノ粒子 21 および単一ナノ粒子 221 は、金からなると説明したが、この発明の実

施の形態においては、これに限らず、ナノ粒子体 10, 10A, 10B の頭部ナノ粒子 21 および単一ナノ粒子 221 は、銀、銅、白金、アルミニウムおよびパラジウムのいずれかからなってもよく、金、銀、銅、白金、アルミニウムおよびパラジウムからなる群から選択された 2 種以上の混合物からなってもよい。そして、ナノ粒子体 10, 10A, 10B の頭部ナノ粒子 21 および単一ナノ粒子 221 は、一般的には、表面プラズモン共鳴を発現する金属からなっていればよく、その形状は、球状形であればよい。

[0120] そして、ナノ粒子体 10, 10A, 10B の頭部ナノ粒子 21 および単一ナノ粒子 221 が銀からなる場合、図 2 に示す製造装置 100 を用いてナノ粒子体 10, 10A, 10B を製造するときの条件は、CO₂ からなる分子性超臨界流体を得るための温度が 37.1℃であり、CO₂ からなる分子性超臨界流体を得るための圧力が 4.29 MPa であり、レーザ光の強度が 760 mW であり、パルスの繰り返し周波数が 20 Hz であり、1 パルス当たりのエネルギーが 38 mJ/pulse であり、レーザ光の照射時間が 5 分である。また、ナノ粒子体 10, 10A, 10B の頭部ナノ粒子 21 および単一ナノ粒子 221 がアルミニウムからなる場合、図 2 に示す製造装置 100 を用いてナノ粒子体 10, 10A, 10B を製造するときの条件は、超臨界 CO₂（温度 37.1 度、圧力 8.83 MPa、密度 $\rho_r = 1.25$ ）である。

[0121] なお、この発明の実施の形態においては、頭部ナノ粒子 21 は、「第 1 のナノ粒子」を構成し、単一ナノ粒子 221 は、「第 2 のナノ粒子」を構成する。

[0122] また、この発明の実施の形態においては、試料台 320 は、「容器」を構成し、モノクロメータ 380 および PC 390 は、「分析器」を構成する。

[0123] 今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記した実施の形態の説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

産業上の利用可能性

[0124] この発明は、ナノ粒子体、その製造方法、およびナノ粒子体を用いた分析装置に適用される。

請求の範囲

- [請求項1] 第1のナノ粒子と、
一方端が前記第1のナノ粒子の表面に接着し、前記第1のナノ粒子よりも粒径が小さい第2のナノ粒子同士が複数個数珠状に繋がったナノ粒子集合体とを備えるナノ粒子体。
- [請求項2] 前記ナノ粒子集合体は、枝分かれ構造を有する、請求項1に記載のナノ粒子体。
- [請求項3] 前記第1および第2のナノ粒子は、表面プラズモン共鳴を発現する金属である、請求項1または請求項2に記載のナノ粒子体。
- [請求項4] 前記金属は、金、銀、銅、白金、アルミニウムおよびパラジウムの群から選択された1種、または2種以上の混合物である、請求項3に記載のナノ粒子体。
- [請求項5] 前記第1および第2のナノ粒子は、球形状である、請求項1から請求項4のいずれか1項に記載のナノ粒子体。
- [請求項6] 前記第1のナノ粒子の粒径と前記第2のナノ粒子の粒径との比は、2～120である、請求項1から請求項5のいずれか1項に記載のナノ粒子体。
- [請求項7] 前記第1のナノ粒子の粒径は、200nm～1200nmであり、
前記第2のナノ粒子の粒径は、10nm～100nmである、請求項1から請求項6のいずれか1項に記載のナノ粒子体。
- [請求項8] 前記ナノ粒子集合体の長さは、0.01μm～100μmである、請求項1から請求項7のいずれか1項に記載のナノ粒子体。
- [請求項9] 基板を更に備え、
前記第1のナノ粒子は、前記基板の表面に接触している、請求項1から請求項8のいずれか1項に記載のナノ粒子体。
- [請求項10] 前記基板は、ガラスまたはITOからなる、請求項9に記載のナノ粒子体。
- [請求項11] 前記基板および前記第1のナノ粒子に接続された官能基を更に備え

、

前記官能基は、アミノ基またはチオール基からなる、請求項 10 に記載のナノ粒子体。

[請求項12] 請求項 1 から請求項 8 のいずれかに記載のナノ粒子体を製造する製造方法であって、

超臨界流体中に金属塊を保持する第 1 の工程と、

前記超臨界流体の圧力を大気圧よりも高く、かつ、300 気圧よりも低い圧力に設定する第 2 の工程と、

前記第 1 および第 2 のナノ粒子が前記金属塊から前記超臨界流体中へ飛び出すレーザアブレーションが生じる強度を有するレーザ光を前記金属塊に照射する第 3 の工程とを備えるナノ粒子体の製造方法。

[請求項13] 前記超臨界流体は、分子性超臨界流体である、請求項 12 に記載のナノ粒子体の製造方法。

[請求項14] 前記分子性超臨界流体は、 CO_2 、 CHF_3 、 SF_6 および Ar のいずれかからなる超臨界流体である、請求項 13 に記載のナノ粒子体の製造方法。

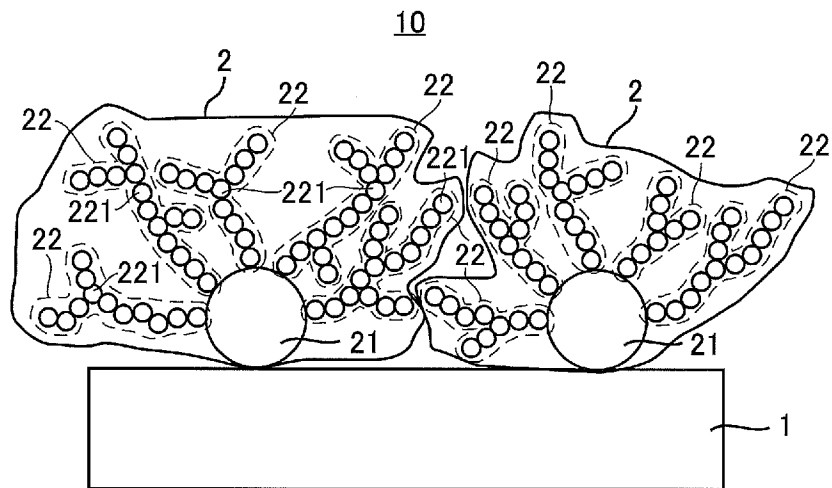
[請求項15] 検査対象の液体を入れる容器と、

前記容器中に保持された請求項 1 から請求項 10 のいずれかに記載のナノ粒子体と、

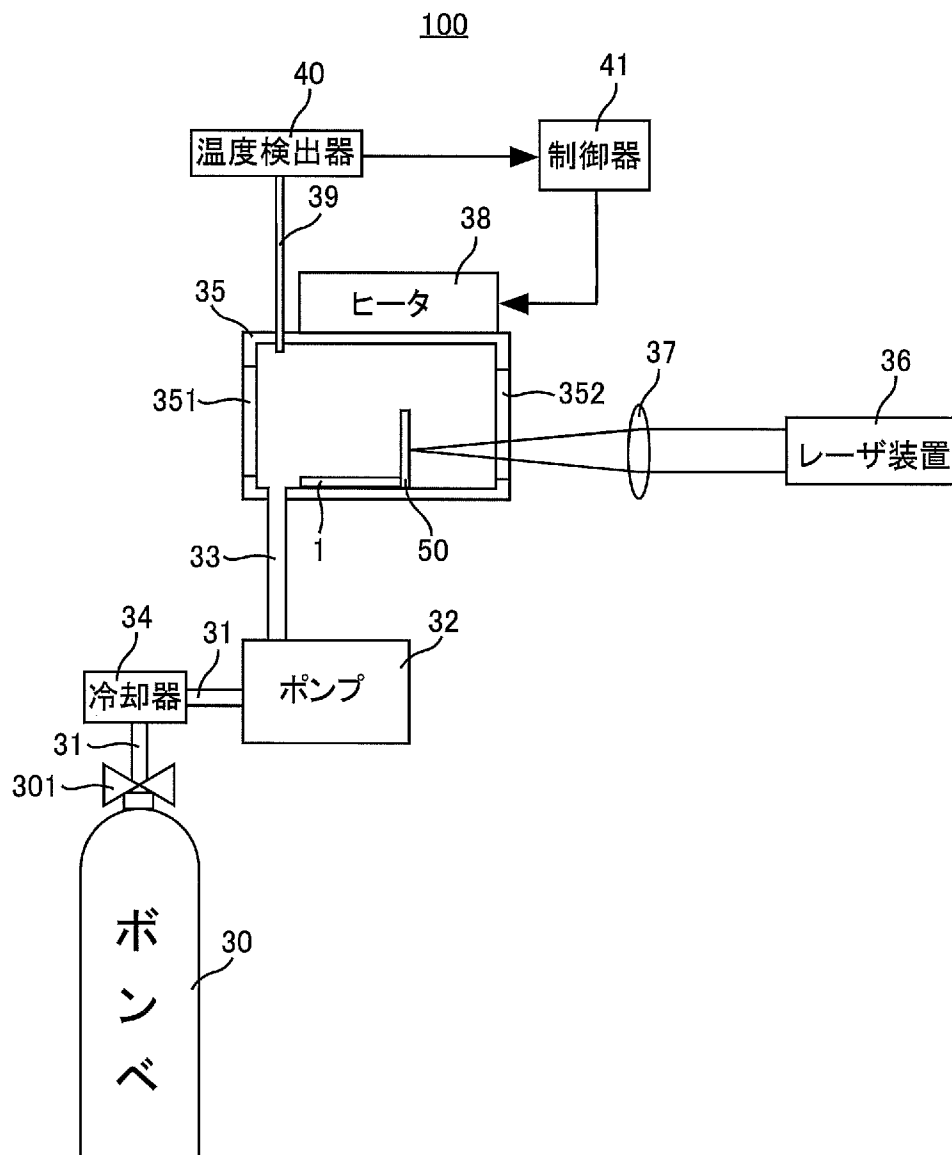
前記容器内の前記ナノ粒子体にレーザ光を照射するレーザ光源と、

前記液体が前記容器内に入れられた状態で前記容器内において発光した光を検出するとともに、その検出した光の波長を分析して前記液体中に含まれる検出対象物を分析する分析器とを備える分析装置。

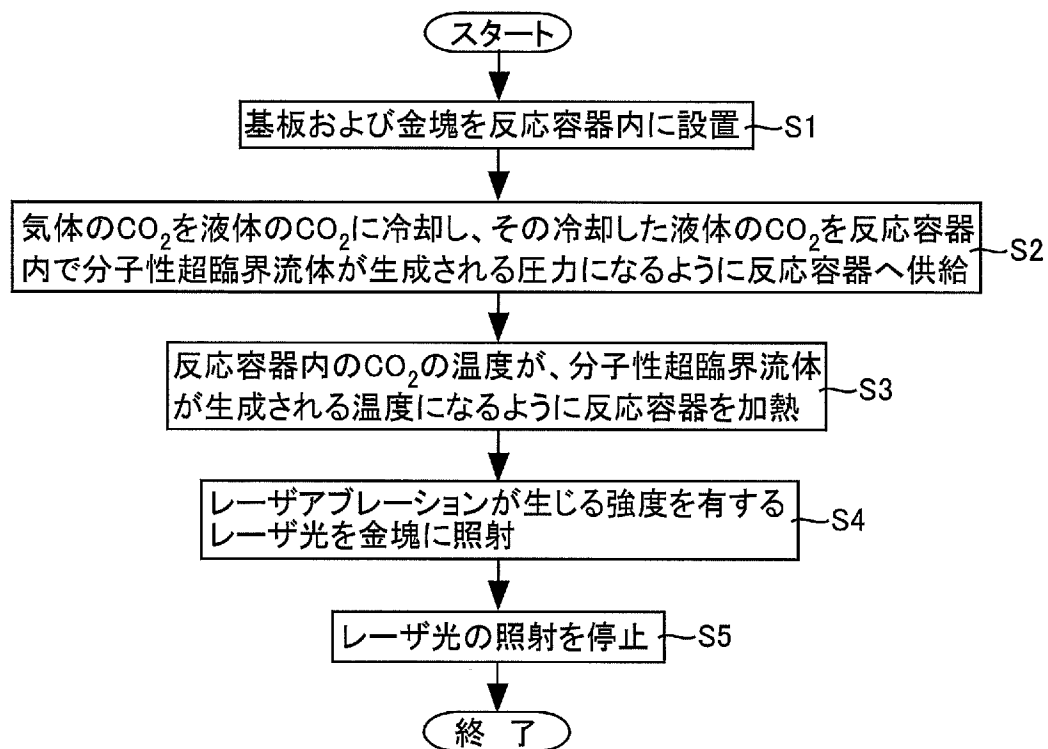
[図1]



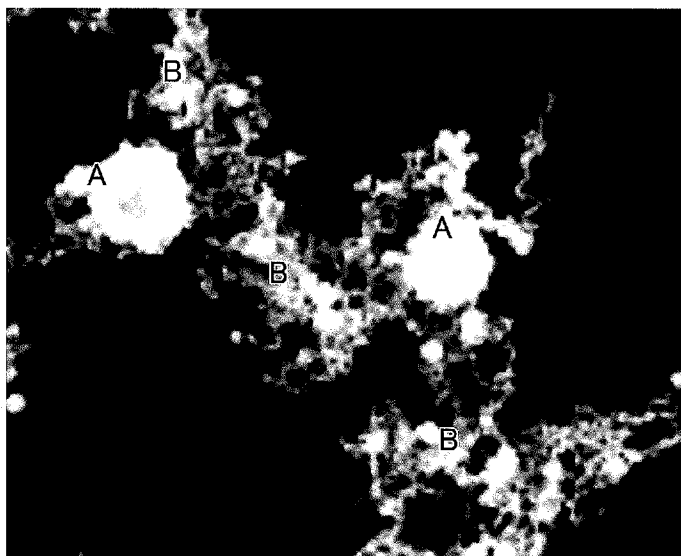
[図2]



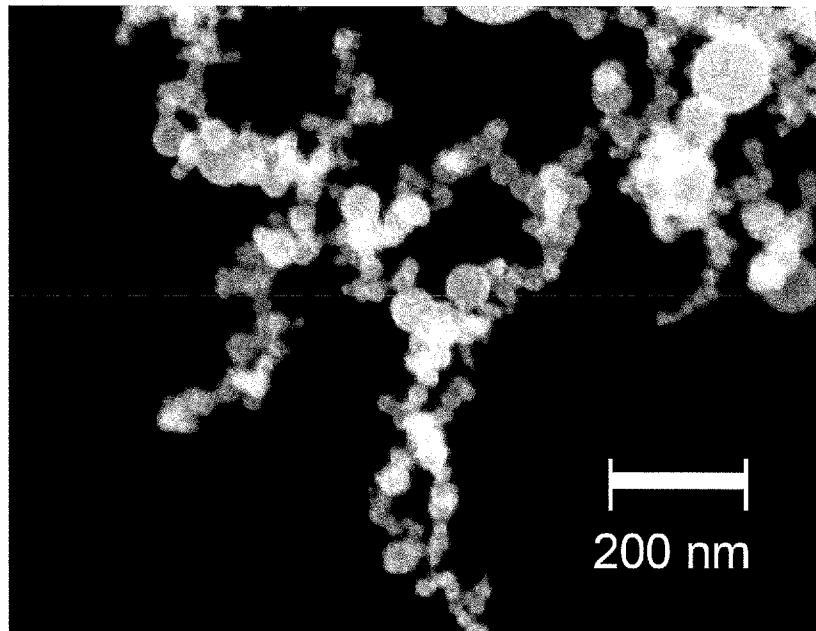
[図3]



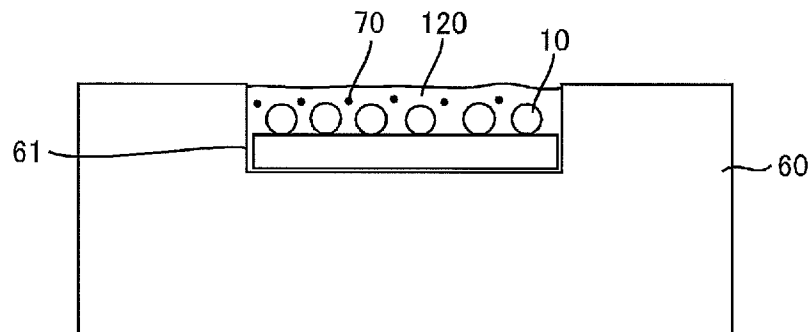
[図4]



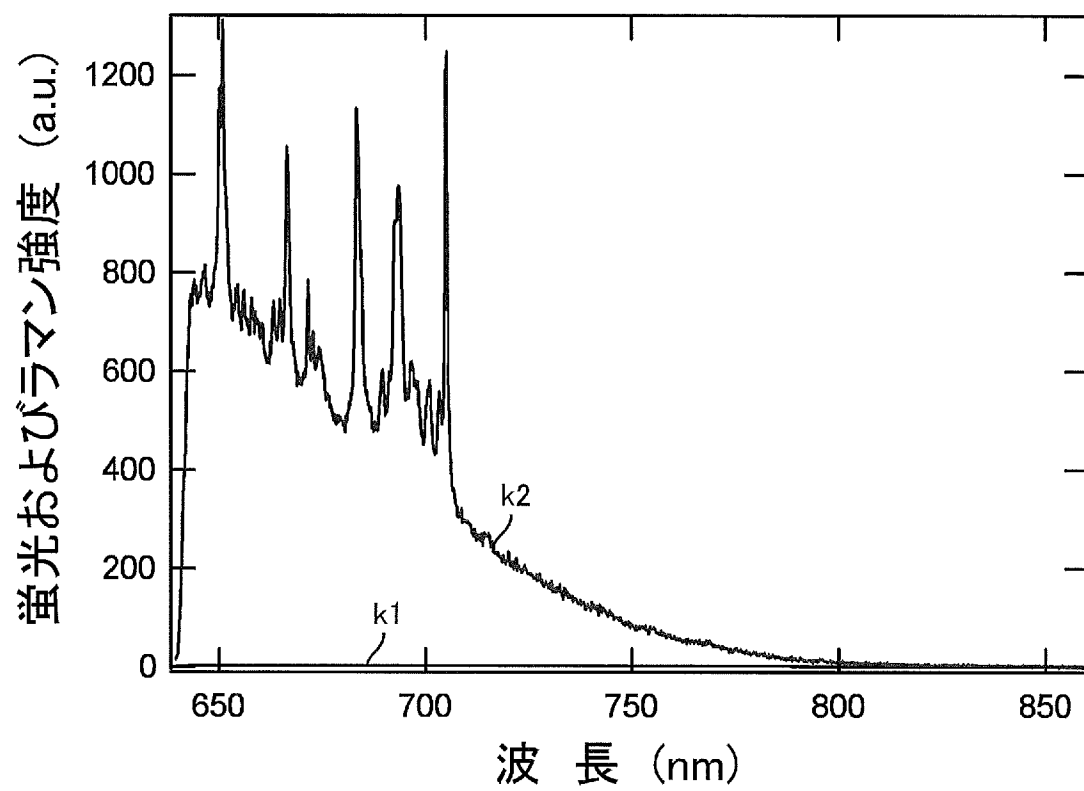
[図5]



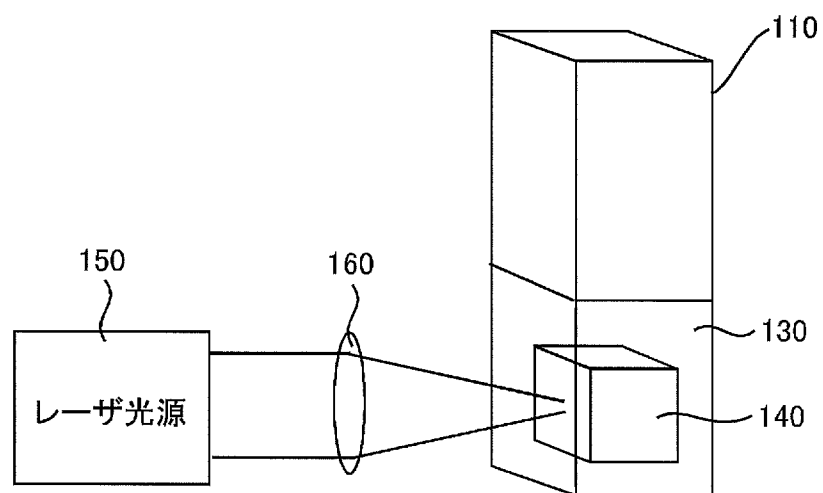
[図6]



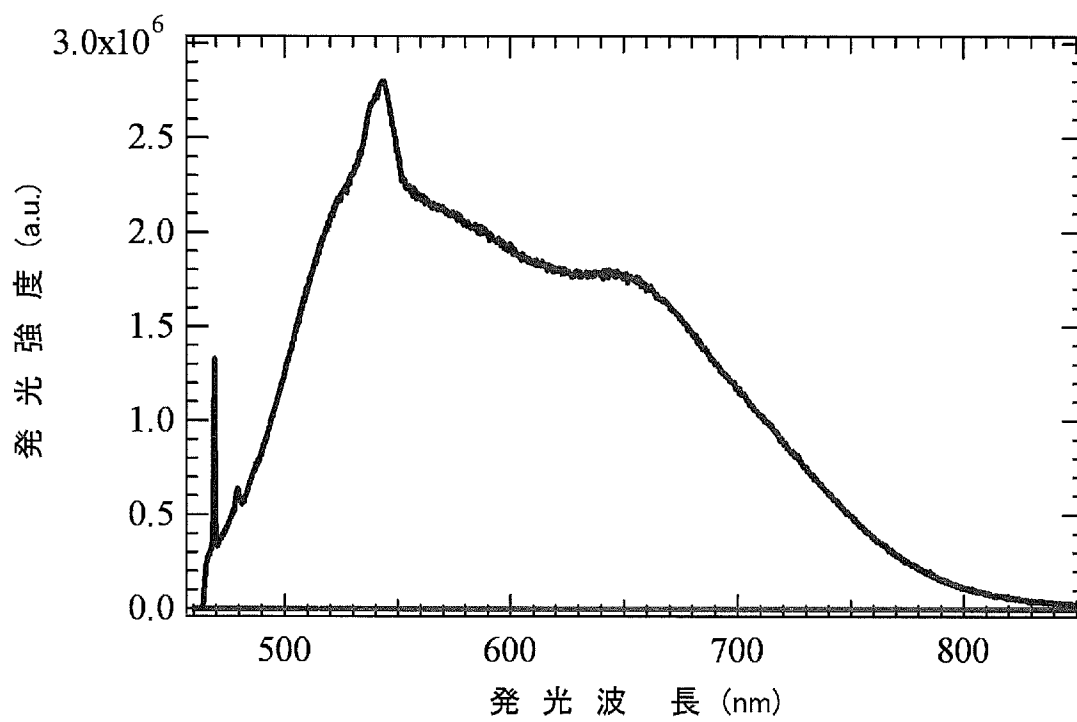
[図7]



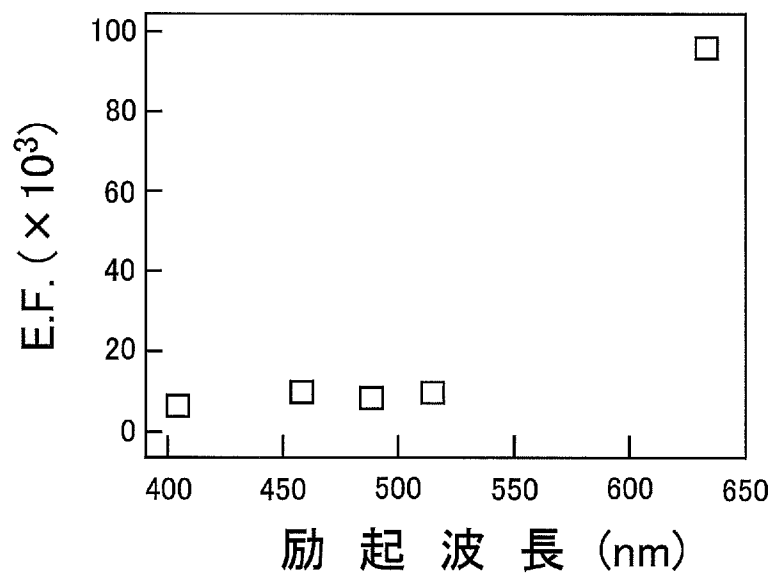
[図8]



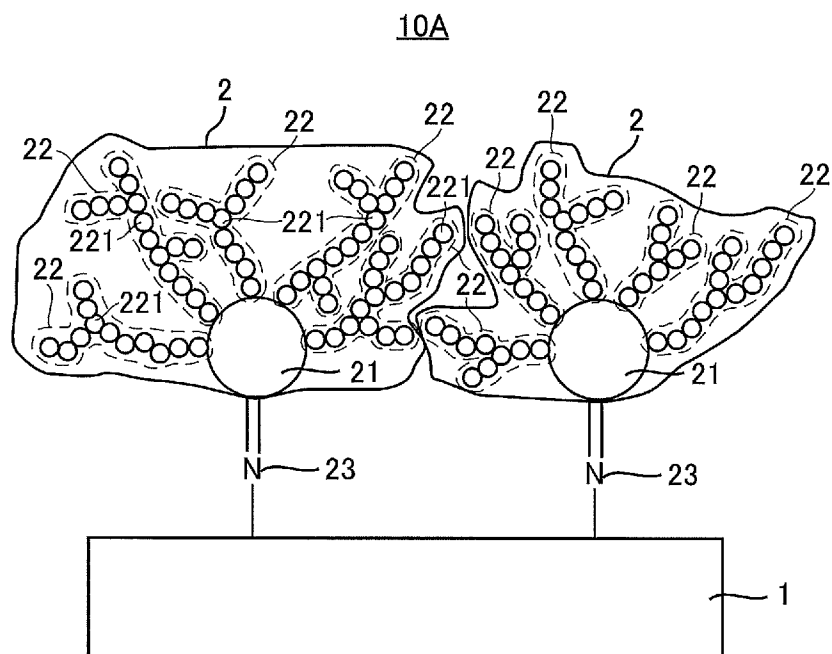
[図9]



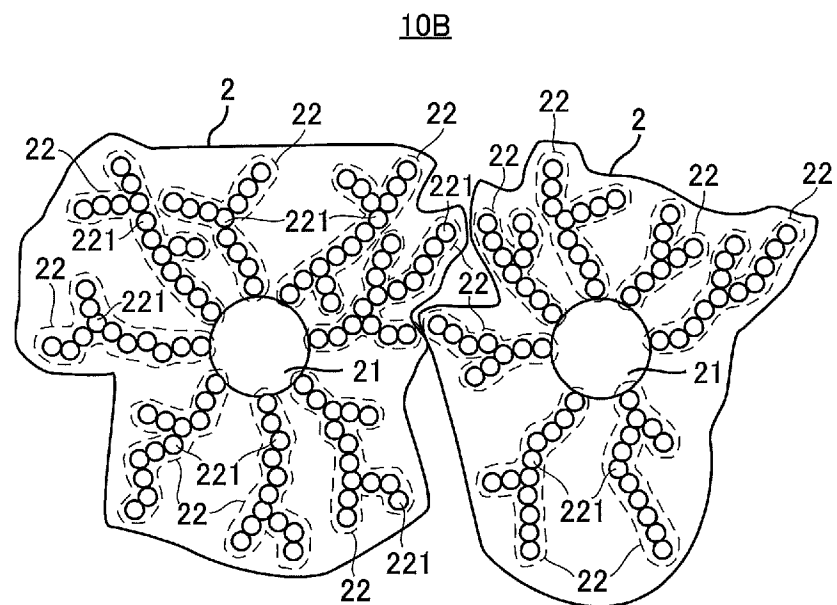
[図10]



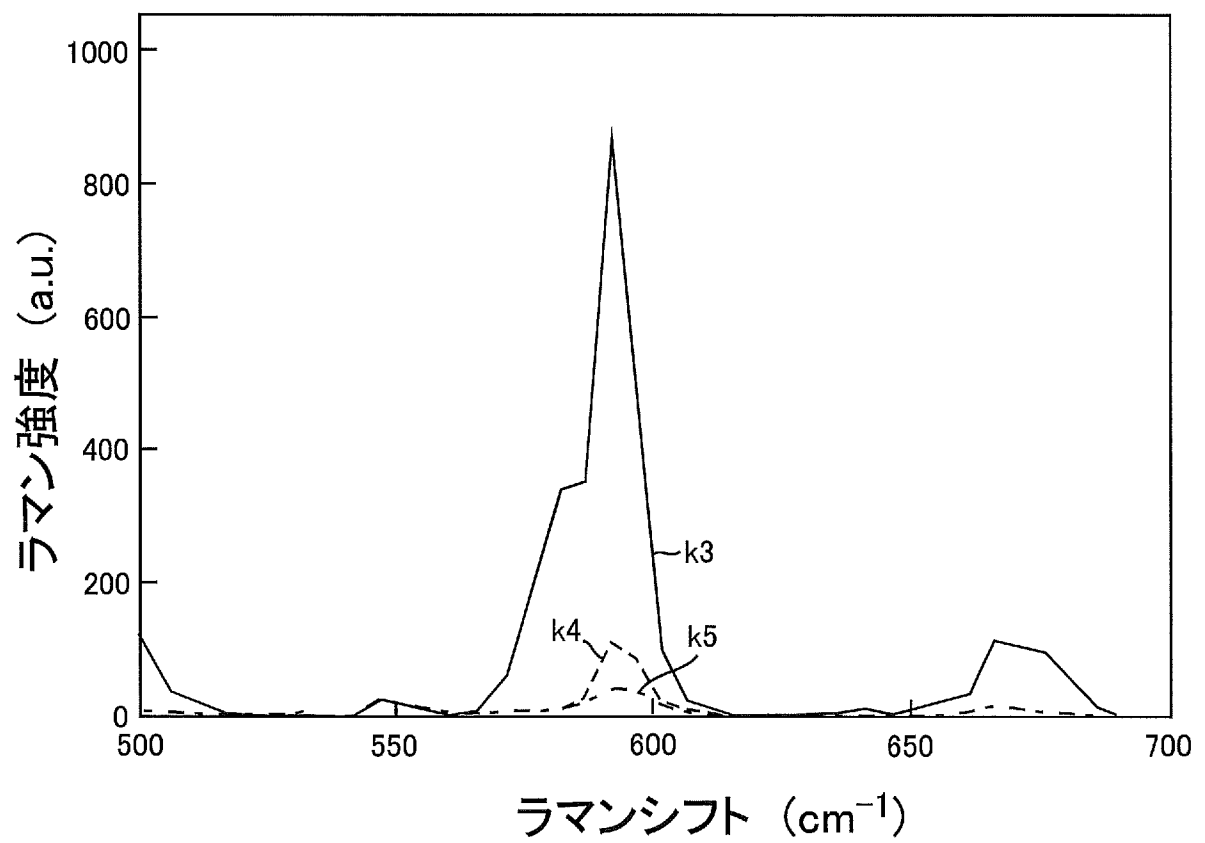
[図11]



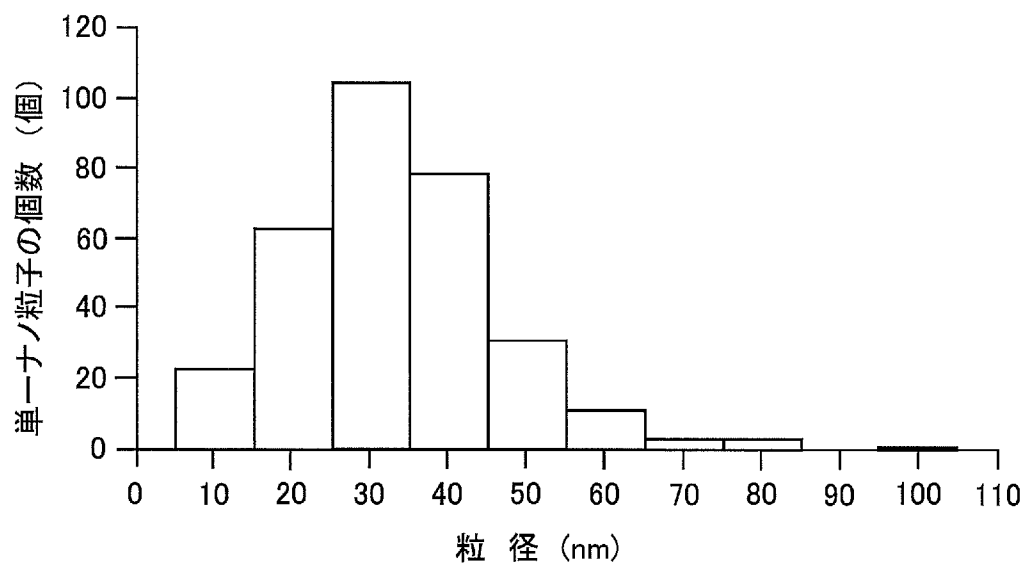
[図12]



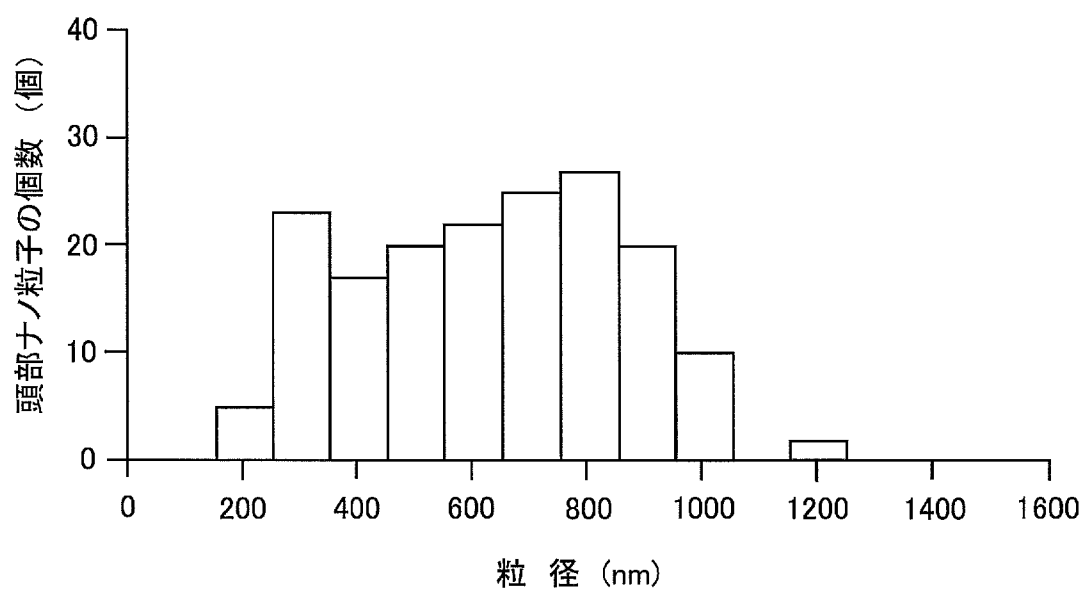
[図13]



[図14]

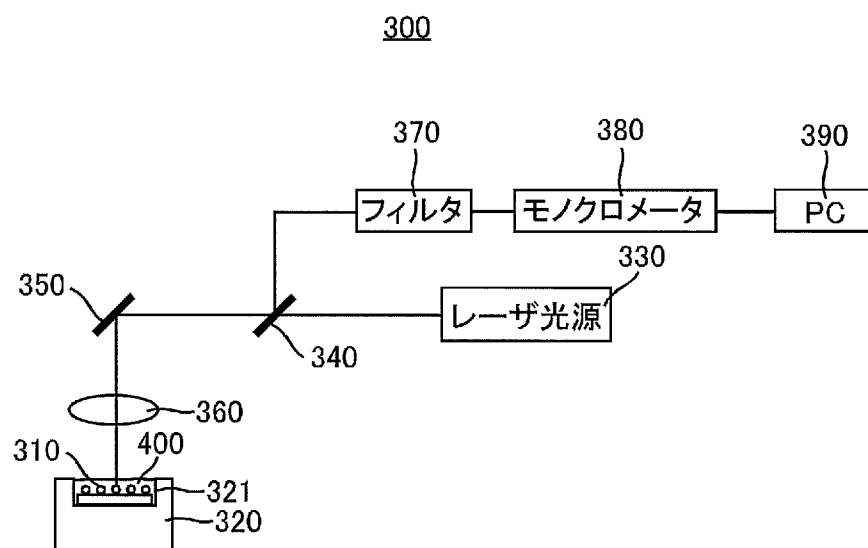


(a)

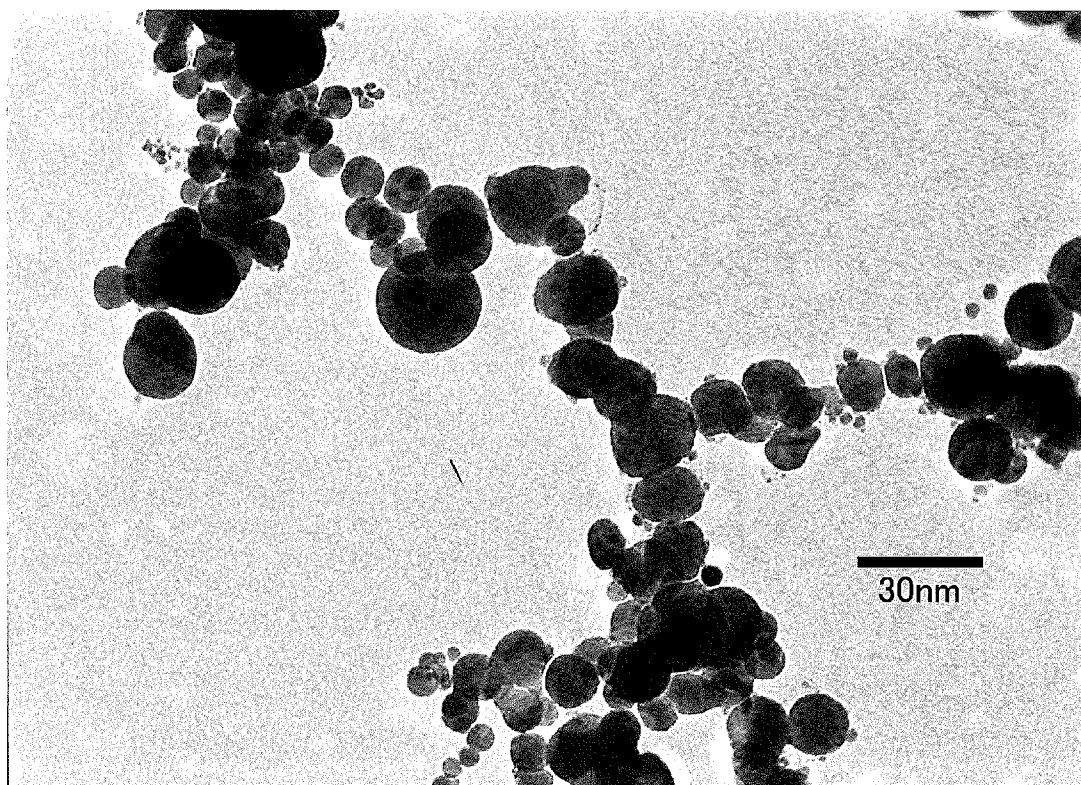


(b)

[図15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057979

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B82B1/00(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B22F9/02(2006.01)i, B82B3/00(2006.01)i, G01N21/64(2006.01)i, G01N21/65(2006.01)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)

B82B1/00, B22F1/00, B22F1/02, B22F9/02, B82B3/00, G01N21/64, G01N21/65

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

JSTPlus (JDreamII), IEEE Xplore

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Miki ARAKAWA et al., "3P084 Kin Nano Necklace ni Kyuchaku shita Malachite Green no SERS Sokutei to Zokyo do Sanshutsu", Annual Meeting of Japan Society for Molecular Science 2008 Koen Program & Yoshi, Japan Society for Molecular Science, 26 September 2008 (26.09.2008)	1-10, 12-14 11, 15
X Y	Saitow, K et.al., "Gold Nanospheres and Nanonecklaces Generated by Laser Ablation in Supercritical Fluid" J. Phys. Chem. C, 112(47), 2008.10.31, pp18340-18349	1-10, 12-14 11, 15
Y	JP 2005-187915 A (Kyoto University), 14 July 2005 (14.07.2005), paragraphs [0002] to [0004] (Family: none)	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
09 June, 2011 (09.06.11)

Date of mailing of the international search report
21 June, 2011 (21.06.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057979

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4317989 B2 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 05 June 2009 (05.06.2009), paragraphs [0011] to [0043]; fig. 1 to 5 & US 2009/0027668 A1 & WO 2006/080382 A1	15
X	JP 2009-73706 A (Chubu Electric Power Co., Inc.), 09 April 2009 (09.04.2009), paragraph [0038]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1, 5-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B82B1/00(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B22F9/02(2006.01)i, B82B3/00(2006.01)i, G01N21/64(2006.01)i, G01N21/65(2006.01)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 (I P C))

Int.Cl. B82B1/00, B22F1/00, B22F1/02, B22F9/02, B82B3/00, G01N21/64, G01N21/65

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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(JDreamII), IEEE Xplore

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
X Y	荒川美紀他「3 P 0 8 4 金ナノネックレスに吸着したM a l l a c h i t e G r e e n の S E R S 測定と増強度算出」分子科学討論会 2008 講演プログラム&要旨, 分子科学会, 2008.09.26	1-10, 12-14 11, 15
X Y	Saitow, K et.al., "Gold Nanospheres and Nanonecklaces Generated by Laser Ablation in Supercritical Fluid" J. Phys. Chem. C, 112(47), 2008.10.31, pp18340-18349	1-10, 12-14 11, 15

☒ 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

0 9 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

長井 真一

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 2 6

2 G

9 1 1 7

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	JP 2005-187915 A (国立大学法人京都大学) 2005. 07. 14 段落[0002]-[0004] (ファミリーなし)	11
Y	JP 4317989 B2 (独立行政法人産業技術研究所) 2009. 06. 05 段落[0011]-[0043], 図 1 - 5 & US 2009/0027668 A1 & WO 2006/080382 A1	15
X	JP 2009-73706 A (中部電力株式会社) 2009. 04. 09 段落[0038]、図 1 - 3 (ファミリーなし)	1, 5-9