(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
2019年11月7日(07.11.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/212043 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 21/65 (2006.01) *G01N 21/41* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/017931

(22) 国際出願日： 2019年4月26日(26.04.2019)

(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：
62/664,309 2018年4月30日(30.04.2018) US

(71) 出願人: 国立大学法人 東京大学 (**THE UNIVERSITY OF TOKYO**) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目３番１号 Tokyo (JP).

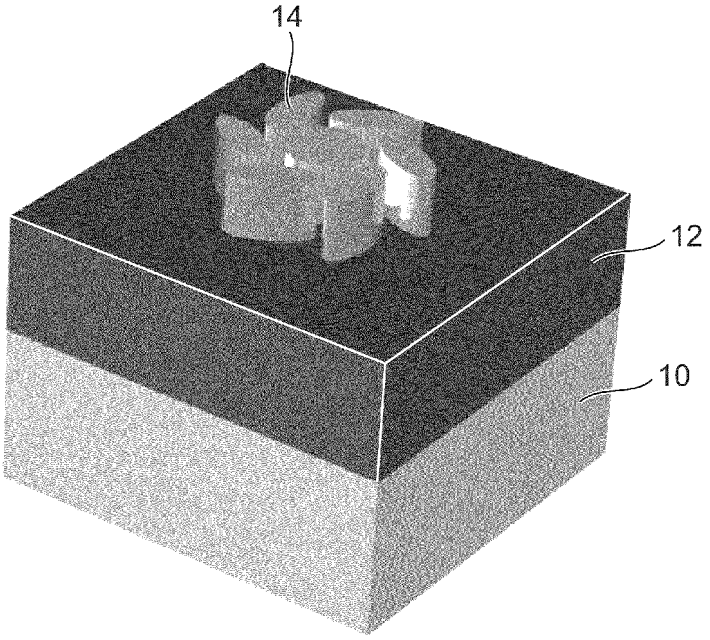
(72) 発明者: 合田 圭介(**GODA, Keisuke**); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目３番１号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 程 振洲(**CHENG, Zhenzhou**); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目３番１号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 肖 廷▲輝▼(**XIAO, Tinghui**); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目３番１号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 在原 元司 (**ARIHARA Motoji**); 〒1600022 東京都新宿区新宿６丁目７－１ エルプリメント新宿３０８ Tokyo (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,

(54) **Title:** OPTICAL ACTIVITY ENHANCING SUBSTRATE

(54) 発明の名称： 光学活性増強基板



(57) **Abstract:** [Problem] To provide an optical activity enhancing substrate which has high enhancing effects for optical activity and low ohmic loss. [Solution] This optical activity enhancing substrate is provided with: a support substrate 10; an oxide layer 12 formed on one major surface of the support substrate 10; and a spiral-shaped nanoflower 14 formed on a major surface of the oxide layer 12 on the side opposite the support substrate 10. The spiral-shaped nanoflower 14 has a pseudo propeller shape where a plurality of elliptical columns 18 are arranged around a circular column 16, and with

WO 2019/212043 A1

[続葉有]

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, JO, 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, 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).

添付公開書類:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

respect to a straight line connecting the center of a circle which is the cross section of the circular column 16, and the center of an ellipse which is the cross section of the elliptical column 18, the long axis of the ellipse is tilted clockwise by 45 degrees.

(57) 要約：【課題】光学活性の増強効果が高く、オーミック損失の低い光学活性増強基板を提供する。【解決手段】光学活性増強基板は、支持基板１０と、支持基板１０の一方の主面上に形成された酸化層１２と、酸化層１２の支持基板１０とは反対側の主面上に形成された螺旋状ナノフラワー１４と、を備え、螺旋状ナノフラワー１４は、円柱１６の周囲に楕円柱１８が複数配置され、円柱１６の断面である円の中心と楕円柱１８の断面である楕円の中心とを結ぶ直線に対して楕円の長軸が時計回りに４５度傾いている擬似プロペラ形状である。

明　細　書

発明の名称 ： 光学活性増強基板

技術分野

[0001] 本発明は、光学活性増強基板に関する。

背景技術

[0002] キラリティーは分子の対称性であり、バルク結晶からナノ材料、さらには生体分子におよぶ広範な大きさのスケールで、物質の物理・化学・生物学的特性を決定付ける。分子のキラリティーは、一般に、キラル分子が持つ左回り円偏光（ｌｅｆｔ　ｃｉｒｃｕｌａｒ　ｐｏｌａｒｉｚｅｄ：ＬＣＰ）または右回り円偏光（ｒｉｇｈｔ　ｃｉｒｃｕｌａｒ　ｐｏｌａｒｉｚｅｄ：ＲＣＰ）と選択的に相互作用する能力であり、光学活性によって表される。

[0003] このような光学活性は、立体化学、分析化学、メタマテリアル、スピンフォトニクス、および宇宙生物学において極めて重要な効果であるが、天然分子等の光学活性は、本来非常に小さい効果であるので、これを増強する技術が検討されている（下記非特許文献１、２参照）。

[0004] 特に、金属ナノ構造を基本的な構成要素として利用することが提唱されており、この金属ナノ構造は、ナノ構造上に表面プラズモン共鳴（ｓｕｒｆａｃｅ　ｐｌａｓｍｏｎ　ｒｅｓｏｎａｎｃｅ：ＳＰＲ）を誘起することで、人工的に大きな光学活性が実現できることが実証されている（下記非特許文献３～６参照）。ＳＰＲは、入射電磁場と結合した、金属中の自由電子による共鳴振動である。ＳＰＲの誘起によって金属ナノ構造の近接場領域で電場が強く収束するので、金属ナノ構造と入射円偏光との相互作用が増強され、大きな光学活性を実現できる。このような金属ナノ構造としては、螺旋状プロペラ型、螺旋型、足場型、超分子構造、多層連結構造及び擬キラル構造等が提案されている。

[0005] また、下記特許文献１、特許文献２には、金属ナノ構造を使用したラマン散乱光を増強する表面増強ラマン分光（ＳＥＲＳ）が開示されている。

[0006] しかし、金属ナノ構造を構成する金属材料は、固有の高いオーミック損失のためにエネルギー効率が低く、かつ高発熱であるため、観測対象の有機分子の破壊、変質の発生等、その性能と実用性は不十分であった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第６１９６１５９号公報

特許文献2：特許第６４２９３１８号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：Y. Cui, L. Kang, S. Lan, S. Rodrigues, W. Cai, Nano Lett. 2014, 14, 1021.

非特許文献2：J. Lv, K. Hou, D. Ding, D. Wang, B. Han, X. Gao, M. Zhao, L. Shi, J. Guo, Y. Zheng, X. Zhang, C. Lu, L. Huang, W. Huang, Z. Tang, Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 5055.

非特許文献3：M. Hentschel, M. Schaferling, X. Y. Duan, H. Giessen, N. Liu, Sci, Adv, 2017, 3, e1602735,

非特許文献4：A. Kuzyk, R. Schreiber, Z. Y. Fan, G. Pardatscher, E. M. Roller, A. Hogele, F. C. Simmel, A. O. Govorov, T. Liedl, Nature 2012, 483, 311.

非特許文献5：E. Hendry, R. V. Mikhaylovskiy, L. D. Barron, M. Kadodwala, T. J. Davis, Nano Lett, 2012, 12, 3640.

非特許文献6：S. Zu, Y. Bao, Z. Fang, Nanoscale 2016, 8, 3900.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、光学活性の増強効果が高く、オーミック損失の低い光学活性増強基板を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記目的を達成するために、本発明は以下の実施態様を含む

[0011] ［１］支持基板と、前記支持基板の一方の主面上に形成された酸化層と、前記酸化層の前記支持基板とは反対側の主面上に形成された螺旋状ナノフラワーと、を備え、前記螺旋状ナノフラワーは、円柱の周囲に楕円柱が４個から８個の間で複数配置され、円柱の断面である円の中心と楕円柱の断面である楕円の中心とを結ぶ直線に対して前記楕円の長軸が時計回りに４５～５５度傾いている擬似プロペラ形状である光学活性増強基板。

[0012] ［２］前記支持基板は、二酸化ケイ素、酸化チタン、シリコン、金属ガラス、高分子、金属から選択された物質により形成される、［１］に記載の光学活性増強基板。

[0013] ［３］前記酸化層は、シリカと酸化アルミニウムを含む材料により形成される、［１］または［２］に記載の光学活性増強基板。

[0014] ［４］前記螺旋状ナノフラワーは、シリコン、ゲルマニウム、酸化チタン、テルル化亜鉛、リン化インジウムガリウムヒ素から選択された物質により形成される［１］から［３］のいずれか一項に記載の光学活性増強基板。

[0015] ［５］前記螺旋状ナノフラワーの形状が、前記擬似プロペラ形状の代わりに、螺旋状オリゴマーで形成される螺旋形状または卍型形状のいずれかである、［１］から［４］のいずれか一項に記載の光学活性増強基板。

[0016] ［６］前記螺旋状ナノフラワーは、電磁気共鳴が励起される形状である、［１］から［５］のいずれか一項に記載の光学活性増強基板。

[0017] ［７］前記螺旋状ナノフラワーの形状は、以下の式（２）で得られる円偏光強度差（ＣＩＤ）の値を最大化するように決定される、［１］から［６］のいずれか一項に記載の光学活性増強基板。

$$CID = (I^R - I^L) / (I^R + I^L) \quad \cdots (2)$$

なお、I^RはＲＣＰの散乱光強度、I^LはＬＣＰの散乱光強度である。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、光学活性の増強効果が高く、オーミック損失の低い光学活性増強基板を提供できる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]実施形態にかかる光学活性増強基板の構成例を示す図である。

[図2]螺旋状ナノフラワーの形状及び配置の例を示す図である。

[図3]実施形態にかかる光学活性増強基板の製造工程を示す図である。

[図4]実施例にかかる光学活性増強基板の螺旋状ナノフラワーが形成された面のＳＥＭ像を示す図である。

[図5]比較例の螺旋状ナノフラワーアレイのＳＥＭ像を示す図である。

[図6]螺旋状ナノフラワーの散乱スペクトルの測定装置の構成を示す図である。

[図7]ＲＣＰ及びＬＣＰを入射させたときの実施例に係る螺旋状ナノフラワーアレイの散乱スペクトルの測定結果を示す図である。

[図8]比較例に係る螺旋状ナノフラワーアレイを備える基板にＲＣＰ及びＬＣＰを入射させたときの散乱スペクトルの測定結果及びＣＩＤの分布を示す図である。

[図9]ラマン光学活性の測定装置の構成を示す図である。

[図10]実施例に係る光学活性増強基板及び比較例としてのスライドガラスのラマン光強度の測定結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0020] 図１には、実施形態にかかる光学活性増強基板の構成例が示される。図１において、光学活性増強基板１００は、支持基板１０と、支持基板１０の一方の主面上に形成された酸化層１２と、酸化層１２の上記支持基板１０とは反対側の主面上に形成された螺旋状ナノフラワー１４とを含んで構成されている。

[0021] 支持基板１０は、二酸化ケイ素、酸化チタン、シリコン、金属ガラス、高分子、金属から選択された物質により形成され、平板状であれば用途に応じて適宜形状を決定できる。上記金属ガラスとしては、例えば$Au_{75}Si_{25}$、カルコゲナイドガラス等の合金が使用できる。また、上記高分子としては、例えばポリチオフェン等の芳香族複素環ポリマー、ポリアセチレン等の共役ポリマー等が使用できる。また、上記金属としては、例えばＡｕ、Ａｇ、Ａ

Ｉ等が使用できる。

[0022] 酸化層１２は、シリカと酸化アルミニウムを含む材料により形成される。また、TiO_2が含まれていてもよい。この酸化層１２は、熱酸化により形成することができる。

[0023] 螺旋状ナノフラワー１４は、シリコン、ゲルマニウム、酸化チタン、テルル化亜鉛、リン化インジウムガリウムヒ素から選択された物質（誘電物質）により形成されており、上記酸化層１２の上記支持基板１０とは反対側の主面上に複数形成されるのが好適である。螺旋状ナノフラワー１４の形状及び数については後述する。

[0024] 図２（ａ）、（ｂ）には、螺旋状ナノフラワーの形状及び配置の例が示される。図２（ａ）が、螺旋状ナノフラワーの形状の例を示し、図２（ｂ）が配置例を示している。

[0025] 図２（ａ）において、螺旋状ナノフラワー１４は、円柱１６と、円柱１６の周囲に配置され楕円柱１８により構成されている。図２（ａ）の例では、楕円柱１８が６個配置されているが、これには限定されず、４個から８個の間で複数配置することができる。

[0026] また、螺旋状ナノフラワー１４は、円柱１６の断面である円の中心と楕円柱１８の断面である楕円の中心とを結ぶ直線に対して上記楕円の長軸が時計回りに４５～５５度、より好適には５０度傾いている擬似プロペラ形状となっている。この場合の螺旋状ナノフラワー１４の形状を規定する幾何学的パラメータは、図２（ａ）に示されるように、上記楕円の長軸長ａ、短軸長ｂ、上記円の半径ｒ、上記円の中心と上記楕円の頂点との距離の内短い方の距離ｄ及び円柱１６と楕円柱１８の高さｈであり、ａ＝１２８～１２８０ｎｍ（好適には４２５ｎｍ）、ｂ＝３８～３８０ｎｍ（好適には１２５ｎｍ）、ｒ＝５６～５６０ｎｍ（好適には１８７ｎｍ）、ｄ＝７５～７５０ｎｍ（好適には２５０ｎｍ）、ｈ＝１０２～１０２０ｎｍ（好適には３４０ｎｍ）が好適である。幾何学的パラメータを上記数値とすることにより、入射光が螺旋状ナノフラワー１４で散乱される際の散乱光に対する螺旋状ナノフラワー

１４の磁気四重極の寄与度を最適化でき、入射光の光学活性を増強することができる。すなわち、円柱１６及び楕円柱１８で構成された螺旋状ナノフラワー１４は、電磁気共鳴が励起される形状となっており、光の電磁場を閉じ込めてこれを振動させ、増強することができる。

[0027] ここで、光学活性Ｃは、以下の式（１）で示される。

$$C = \frac{\varepsilon_0}{2}\boldsymbol{E}\cdot\nabla\times\boldsymbol{E} + \frac{1}{2\mu_0}\boldsymbol{B}\cdot\nabla\times\boldsymbol{B} \quad \cdots \quad (1)$$

なお、Ｅは電場、Ｂは磁場、ε_0は誘電率、μ_0は透磁率である。

光学活性を増強するとは、上記式（１）で示される光学活性の値を大きくすることをいう。

[0028] また、上述したように、実施形態にかかる螺旋状ナノフラワー１４は、誘電物質により形成されており、誘電物質は、オーミック損失が低いので、この性質を利用してオーミック損失の低い光学活性増強基板を実現できる。

[0029] 螺旋状ナノフラワー１４の他の形状として、螺旋状オリゴマーで形成される螺旋形状または卍型形状等の螺旋状の形状が挙げられる。

[0030] 螺旋状ナノフラワー１４の配置は、図２（ｂ）に示されるように、酸化層１２の主面上に、一定周期で配置された正方格子アレイとして配列され、実施形態にかかる光学活性増強基板を構成している。この場合のアレイの周期（螺旋状ナノフラワー１４の円柱１６の中心線の間の距離）は１～５μｍが好適である。

[0031] 図２（ｂ）に示された光学活性増強基板に、ＬＣＰ（左回り円偏光）またはＲＣＰ（右回り円偏光）のビームを光学活性増強基板上の螺旋状ナノフラワーに直角に当てると、入射光と螺旋状ナノフラワーとの相互作用により、図２（ａ）に示される螺旋状ナノフラワー１４の場合、ＲＣＰが強調された散乱光となる。この際に、光学活性増強基板上に右旋性のキラリティーを有する試料を載せてＲＣＰのビームを照射すると、散乱光のＲＣＰが増強され、これに比例して試料の光学活性も増強されるので、この散乱光を収集して試料の定性分析、定量分析を精度高く実施することができる。例えば、ラマ

ン分光法において、ラマン光学活性を増強して測定精度の向上、測定時間の短縮等を図ることができる。

[0032] なお、図２（ａ）に示された螺旋状ナノフラワー１４において、楕円柱１８の傾きを変更する（例えば、円柱１６の断面である円の中心と楕円柱１８の断面である楕円の中心とを結ぶ直線に対して上記楕円の長軸を反時計回りに５０度傾ける）ことにより、ＬＣＰが強調された散乱光を得ることもできる。

[0033] 図３には、実施形態にかかる光学活性増強基板の製造工程が示される。図３において、支持基板１０、酸化層１２、誘電物質層２０がこの順に積層されたチップを準備し（ｉ）、上記誘電物質層２０の上に、ネガ型レジストフィルム２２をスピンコーティングする（ｉｉ）。

[0034] 次に、螺旋状ナノフラワーのアレイパターンを電子ビームリソグラフィーによってレジストフィルム上に画定し、現像液で現像した後に純水で洗浄する（ｉｉｉ）。

[0035] 次に、CHF_3とSF_6等の混合ガスを用いた誘導結合プラズマによって、螺旋状ナノフラワーのアレイパターンを誘電物質層２０に転写し、残ったネガ型レジストフィルム２２を希フッ化水素酸で除去する（ｉＶ）。

[0036] 以上の工程により、実施形態にかかる光学活性増強基板が製造される。

実施例

[0037] 以下、本発明の実施例を具体的に説明する。なお、以下の実施例は、本発明の理解を容易にするためのものであり、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

[0038] ＜光学活性増強基板の製造＞

図３に示した方法により、実施例に係る光学活性増強基板を製造した。具体的な手順は次の通りである。

[0039] まず、上部シリコン層（誘電物質層２０）の厚さが３４０ｎｍのシリコン・オン・インシュレーター（ＳＯＩ）チップ（Ｓｏｉｔｅｃ社製　８インチ（２００ｍｍ）ウエハ）を準備し、スピンコーター（ＳＰＳ－Ｅｕｒｏｐｅ

社製ＳＰＩＮ１５０ｉ）を使用してスピンコーティングにより厚さ３００ｎｍのＨＳＱネガ型レジストフィルム（東京応化工業株式会社製）をコーティングした。

[0040] 次に、螺旋状ナノフラワーのアレイパターンとして、４０×４０個の正方格子アレイパターンを、株式会社アドバンテスト製Ｆ７０００Ｓ－ＶＤ０２を使用して電子ビームリソグラフィーによってＨＳＱネガ型レジストフィルム上に画定した。この場合の正方格子アレイの周期は、５μｍとした。その後、チップを現像液であるＮＭＤ－３溶液（東京応化工業株式会社製　水酸化テトラメチルアンモニウム溶液）で１０分間現像し、純水で５分間洗浄した。

[0041] 次に、オックスフォード・インストゥルメンツ株式会社製ＰｌａｓｍａＰｒｏ　１００　Ｃｏｂｒａを使用し、CHF_3とSF_6の混合ガスを用いた誘導結合プラズマによってエッチングして、螺旋状ナノフラワーの正方格アレイパターンを上部シリコン層に転写した。最後に、残ったＨＳＱネガ型レジストを希フッ化水素酸（富士フイルム和光純薬株式会社製）で除去し、光学活性増強基板を得た。

[0042] 得られた光学活性増強基板の螺旋状ナノフラワーが形成された面の走査電子顕微鏡（ｓｃａｎｎｉｎｇ　ｅｌｅｃｔｒｏｎ　ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ：ＳＥＭ　日立製作所製）像を図４（ａ）、（ｂ）に示す。図４（ａ）に表示されたスケールバーは１μｍであり、螺旋状ナノフラワーのアレイパターンが示されている。また、図４（ｂ）に表示されたスケールバーは１００ｎｍであり、単一の螺旋状ナノフラワーが示されている。図４（ａ）、（ｂ）に示されるように、光学活性増強基板の酸化層の上に螺旋状ナノフラワーアレイが形成されていることがわかる。

[0043] 本実施例で形成された螺旋状ナノフラワーの幾何学的パラメータは、図２（ａ）に示されるように、上記楕円の長軸長ａ、短軸長ｂ、上記円の半径ｒ、上記円の中心と上記楕円の頂点との距離の内短い方の距離ｄ及び円柱１６と楕円柱１８の高さｈとした場合、ａ＝４２５ｎｍ，ｂ＝１２５ｎｍ，ｒ＝

１８７ｎｍ，ｄ＝２５０ｎｍ，ｈ＝３４０ｎｍであった。

[0044] また、同様の工程により、比較例として円柱１６を有さない螺旋状ナノフラワーアレイも製造した。図５（ａ）、（ｂ）には、比較例の螺旋状ナノフラワーアレイのＳＥＭ像が示される。

[0045] ＜光学活性の特性評価＞

上記作製した光学活性増強基板の螺旋状ナノフラワーが形成された面に直角に円偏光（ＬＣＰ（左回り円偏光）及びＲＣＰ（右回り円偏光））を入射させ、自作した暗視野顕微鏡を使用して螺旋状ナノフラワーの散乱スペクトルを測定した。

[0046] 図６に上記測定装置（暗視野顕微鏡）の構成が示される。図６において、入射光の光源としては、広域タングステン・ハロゲン光源（Ｔｈｏｒｌａｂｓ社製　ＳＬＳ２０１Ｌ）を用いた。入射光の円偏光状態は、直線偏光板ＬＰ（Ｔｈｏｒｌａｂｓ社製　ＬＰＶＩＳ０５０）とアクロマティック四分の一波長板ＱＷＰ（Ｔｈｏｒｌａｂｓ社製　ＡＱＷＰ０５Ｍ－９８０）の併用によって調節した。入射光は、ビームスプリッターＢＳ１を介して、螺旋状ナノフラワーアレイ（Ｃｈｉｐ）方向に入射させた。なお、入射光の偏光状態を維持するために、低開口数の対物レンズ（Ｏｌｙｍｐｕｓ　ＵＰＬＳＡＰＯ　１０×０．４０　Ｎ．Ａ．）を使用して入射光の焦点を螺旋状ナノフラワーアレイ上に合わせた。入射光を調整して対物レンズの開口境界の近くに向けることで、反射したビームがビームブロッカーを使用して遮断されて暗視野を形成するようにした。螺旋状ナノフラワーアレイからの散乱光を対物レンズによって収集し、次いで、ビームスプリッターＢＳ２によって２本のビームに分割した。一方のビームを、レンズＬ１を介して位置合わせ用のＣＣＤカメラに入射させ、ナノフラワーアレイの画像化および位置合わせを行った。他方のビームはレンズＬ２を介して分光計（Ｔｈｏｒｌａｂｓ社製ＣＣＳ１７５）に送り、螺旋状ナノフラワーアレイの散乱スペクトルを測定した。

[0047] 図７（ａ）、（ｂ）には、以上のようにして測定した、ＲＣＰ及びＬＣＰ

を入射させたときの螺旋状ナノフラワーアレイの散乱スペクトルの測定結果が示される。図７（ａ）が散乱スペクトルの散乱光強度のスペクトルであり、図７（ｂ）が、散乱光強度のスペクトルから以下の式（２）により求めた円偏光強度差（ｃｉｒｃｕｌａｒ　ｉｎｔｅｎｓｉｔｙ　ｄｉｆｆｅｒｅｎｃｅ：ＣＩＤ）の分布である。

$$CID=(I^{R}-I^{L})/(I^{R}+I^{L}) \quad \cdots (2)$$

なお、I^{R}はＲＣＰの散乱光強度、I^{L}はＬＣＰの散乱光強度である。

[0048] 図７（ａ）に示されるように、ＲＣＰの散乱光強度がＬＣＰの散乱光強度より高くなっている。また、図７（ｂ）に示されるように、ＣＩＤの値が波長７１３ｎｍで３５％というピークとなっている。これは、螺旋状ナノフラワーの幾何学的パラメータを上記値とした効果である。

[0049] 以上より、螺旋状ナノフラワーアレイを備えた光学活性増強基板では、巨大光学活性が実現していることがわかる。

[0050] 図８には、比較例に係る螺旋状ナノフラワーアレイを備える基板にＲＣＰ及びＬＣＰを入射させたときの散乱スペクトルの測定結果及びＣＩＤの分布が示される。

[0051] 図８からわかるように、最大のＣＩＤ値は約２５％であり、図７（ｂ）に示す実施例の光学活性増強基板の場合の最大ＣＩＤより低くなっている。これは光学活性が低下したことを示している。ＣＩＤの低下は、比較例の螺旋状ナノフラワーでは、中心の円柱と周囲の楕円柱との干渉が消滅したためである。

[0052] ＜ラマン光学活性の比較＞

キラリティーを有する測定試料（（＋）α－ピネン）を光路長が０．７５ｍｍのキュベット中に入れ、実施例に係る光学活性増強基板を上記キュベット中の内壁に支持基板１０が接するように配置して測定試料に浸漬した。この場合、上記光学活性増強基板の螺旋状ナノフラワーが形成された面上の測定試料の厚さが０．７５ｍｍとなっている。

[0053] 次に、励起光を上記キュベットに照射し、測定試料のラマン光学活性を測

定した。測定には自作した測定装置を使用した。なお、上記励起光は、Ｃｏｈｅｒｅｎｔ　ＩＮＣ.社製の半導体レーザー発生装置により発生させた、波長５６１ｎｍのレーザー光である。

[0054] また、図９には、上記ラマン光学活性の測定装置の構成が示される。図９において、入射光の光源としては、上記半導体レーザー発生装置を用いた。入射光の円偏光状態は、直線偏光板ＬＰ（Ｔｈｏｒｌａｂｓ社製　ＬＰＶＩＳＣ０５０）とアクロマティック四分の一波長板ＱＷＰ（Ｔｈｏｒｌａｂｓ社製　ＡＱＷＰ０５Ｍ－５６１）、液晶モジュレーターＬＣＭ（Ｔｈｏｒｌａｂｓ社製ＬＣＣ１４１１－Ａ）及びテクノハンズ社製中空モータにセットされた回転マウント付二分の一波長板（Ｔｈｏｒｌａｂｓ社製ＷＰＱ０５Ｍ－５６１）Ｒ－ＨＷＰの併用によって調節した。入射光は、ビームスプリッターＢＳを介して、螺旋状ナノフラワーアレイ（Ｃｈｉｐ）方向に入射させた。なお、入射光の偏光状態を維持するために、低開口数の対物レンズ（Ｏｌｙｍｐｕｓ　ＵＰＬＳＡＰＯ　１０×０．４０　Ｎ．Ａ．）を使用して入射光の焦点を螺旋状ナノフラワーアレイ上の測定試料に合わせた。螺旋状ナノフラワーアレイにより増強された測定試料からのラマン散乱光を対物レンズによって収集し、次いで、ビームスプリッターＢＳによって方向を変え、ノッチフィルター、デポラライザーを介し、レンズＬを介して分光計（オックスフォード・インストゥルメンツ社製　Ｋｙｍｅｒａ　１９３ｉ　Ｓｐｅｃｔｒｏｇｒａｐｈ　＆　Ａｎｄｏｒ　Ｎｅｗｔｏｎ　９２０）に送り、ラマン散乱光を測定した。

[0055] また、比較例として、スライドガラス上に上記測定試料と同じ測定試料を載せ、同じ測定装置によりラマン光学活性を測定した。

[0056] 図１０には、実施例に係る光学活性増強基板及び比較例としてのスライドガラスのラマン光学活性の測定結果が示される。図１０では、ラマン光学活性とともにラマン散乱光強度も示されている。

[0057] 図１０に示されるように、ラマン光学活性及びラマン散乱光強度が、スライドガラスの場合に比べて、実施例にかかる光学活性増強基板により約１０

倍に増強されていることがわかる。

符号の説明

[0058] １０　支持基板、１２　酸化層、１４　螺旋状ナノフラワー、１６　円柱、１８　楕円柱、２０　誘電物質層、２２　ネガ型レジストフィルム、１００　光学活性増強基板。

請求の範囲

[請求項1] 支持基板と、

前記支持基板の一方の主面上に形成された酸化層と、

前記酸化層の前記支持基板とは反対側の主面上に形成された螺旋状ナノフラワーと、

を備え、前記螺旋状ナノフラワーは、円柱の周囲に楕円柱が４個から８個の間で複数配置され、円柱の断面である円の中心と楕円柱の断面である楕円の中心とを結ぶ直線に対して前記楕円の長軸が時計回りに４５～５５度傾いている擬似プロペラ形状である光学活性増強基板。

[請求項2] 前記支持基板は、二酸化ケイ素、酸化チタン、シリコン、金属ガラス、高分子、金属から選択された物質により形成される、請求項１に記載の光学活性増強基板。

[請求項3] 前記酸化層は、シリカと酸化アルミニウムを含む材料により形成される、請求項１または請求項２に記載の光学活性増強基板。

[請求項4] 前記螺旋状ナノフラワーは、シリコン、ゲルマニウム、酸化チタン、テルル化亜鉛、リン化インジウムガリウムヒ素から選択された物質により形成される請求項１から請求項３のいずれか一項に記載の光学活性増強基板。

[請求項5] 前記螺旋状ナノフラワーの形状が、前記擬似プロペラ形状の代わりに、螺旋状オリゴマーで形成される螺旋形状または卍型形状のいずれかである、請求項１から請求項４のいずれか一項に記載の光学活性増強基板。

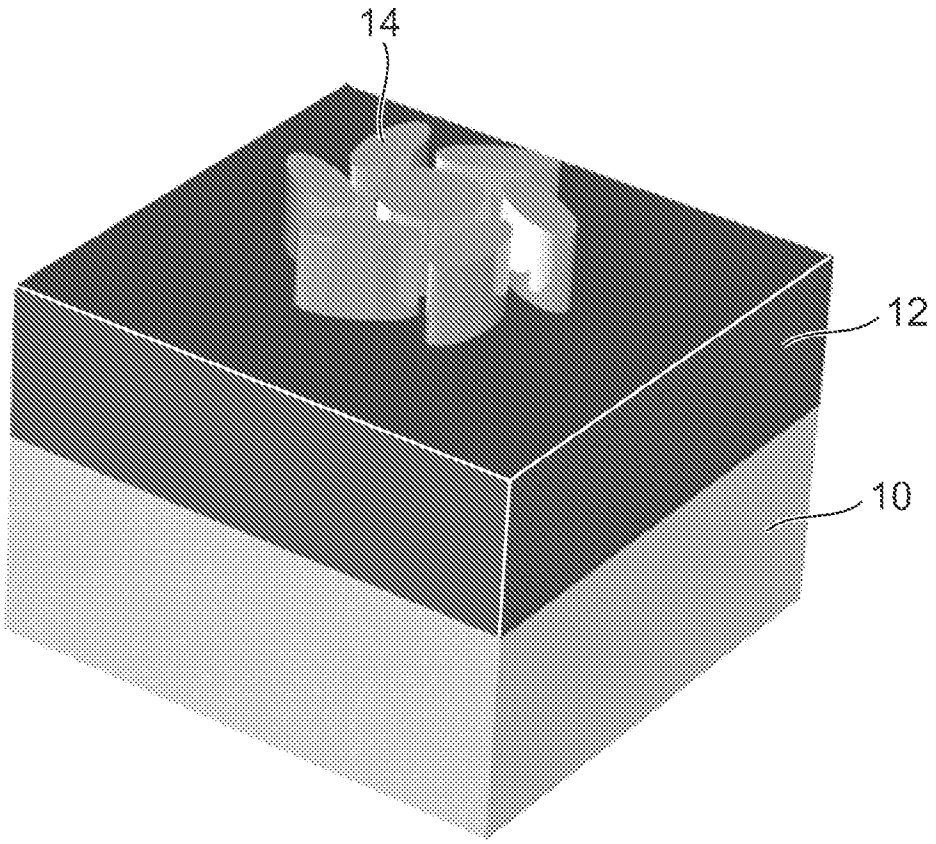
[請求項6] 前記螺旋状ナノフラワーは、電磁気共鳴が励起される形状である、請求項１から請求項５のいずれか一項に記載の光学活性増強基板。

[請求項7] 前記螺旋状ナノフラワーの形状は、以下の式（２）で得られる円偏光強度差（ＣＩＤ）の値を最大化するように決定される、請求項１から請求項６のいずれか一項に記載の光学活性増強基板。

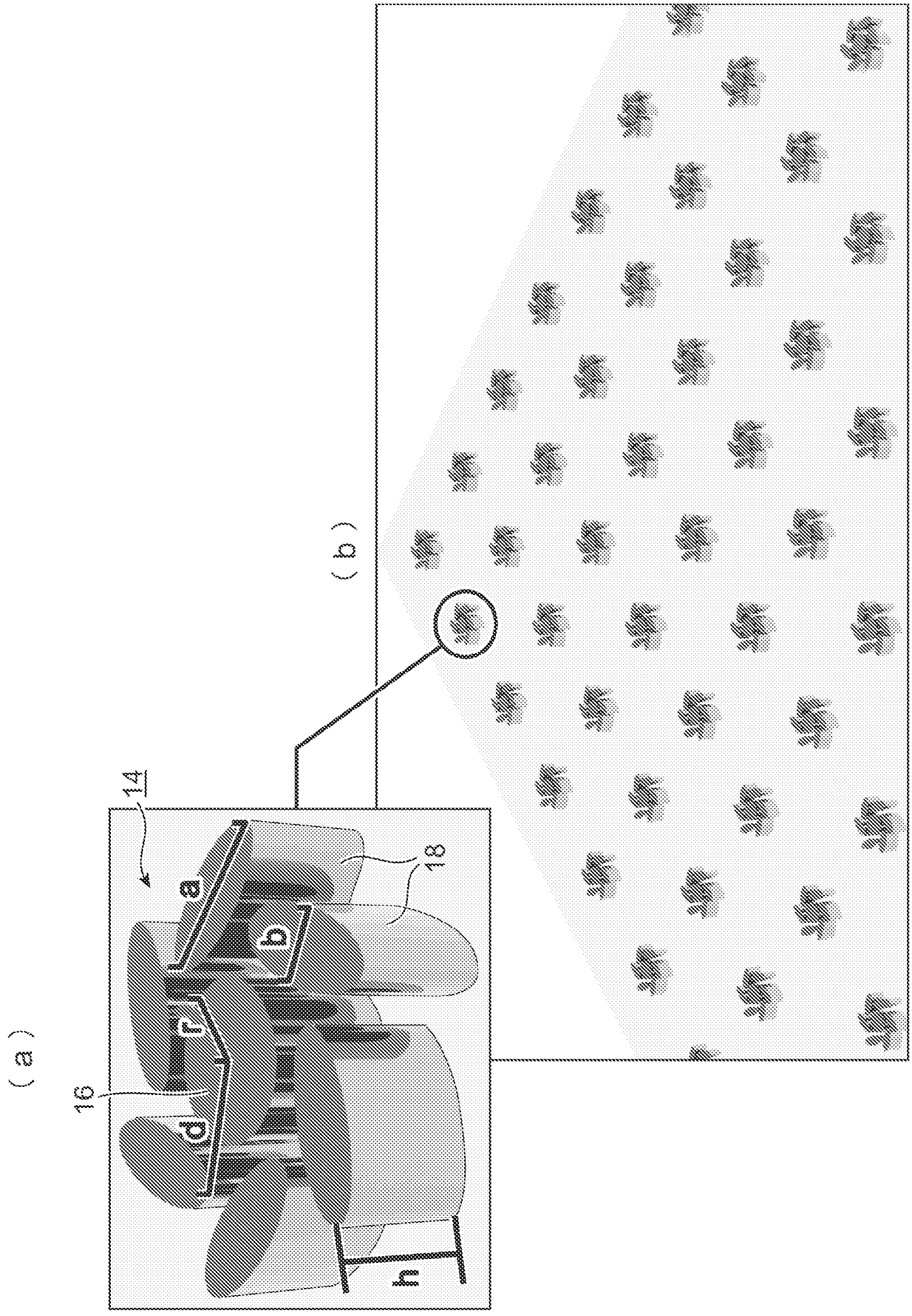
$$CID = (I^R - I^L) / (I^R + I^L) \quad \cdots (2)$$

なお、I^RはＲＣＰの散乱光強度、I^LはＬＣＰの散乱光強度である。

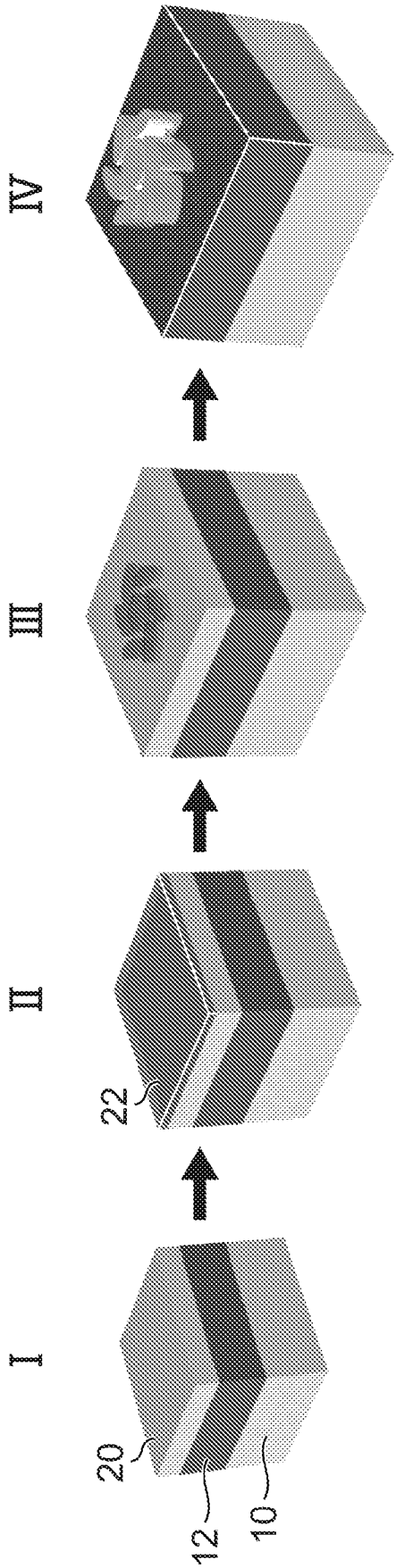
[図1]



[図2]

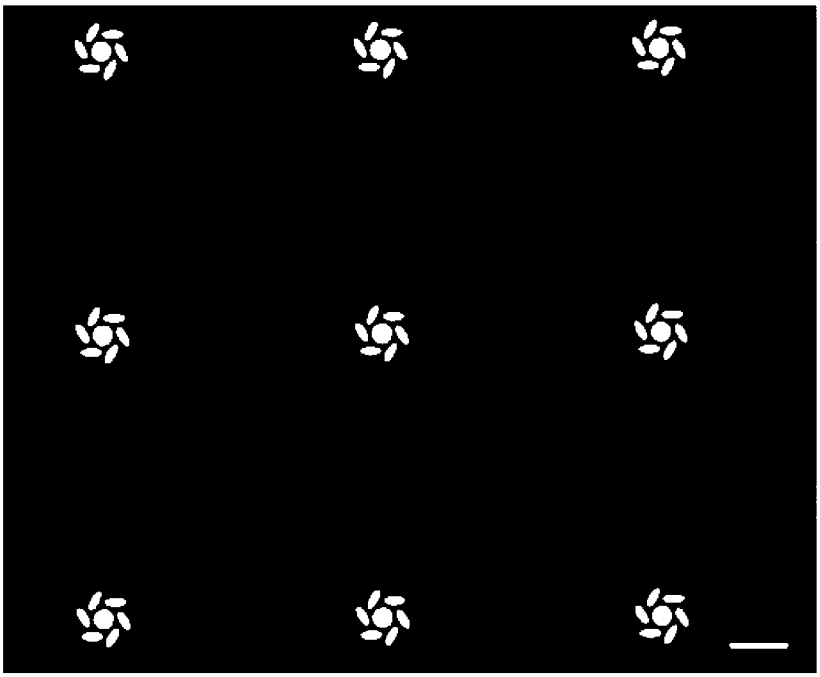


[図3]

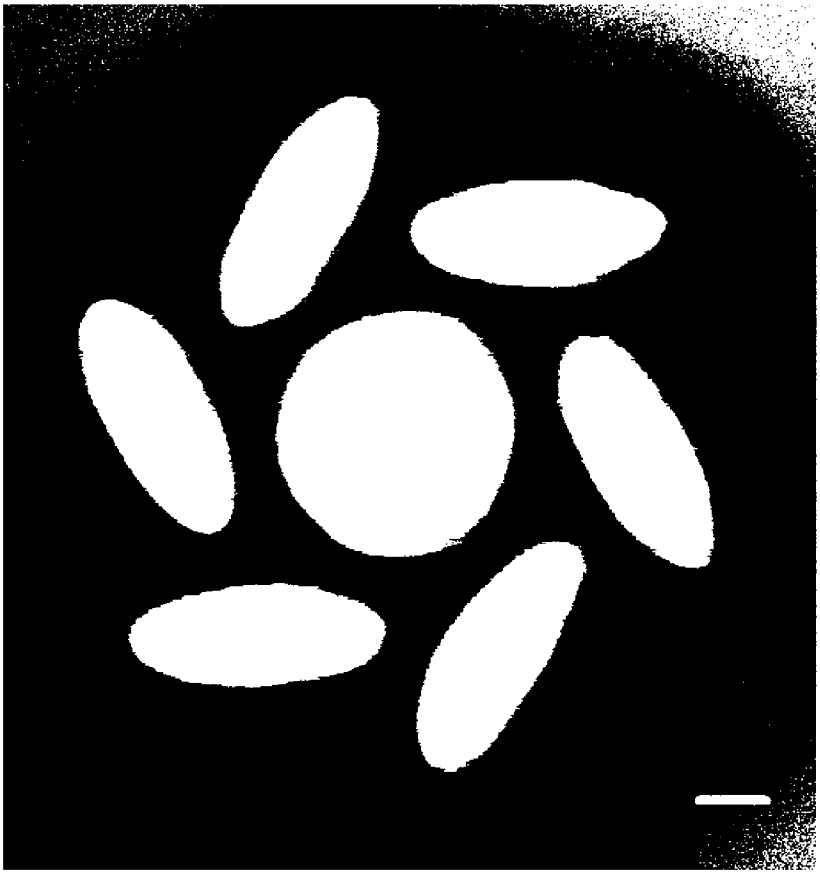


[図4]

（ａ）

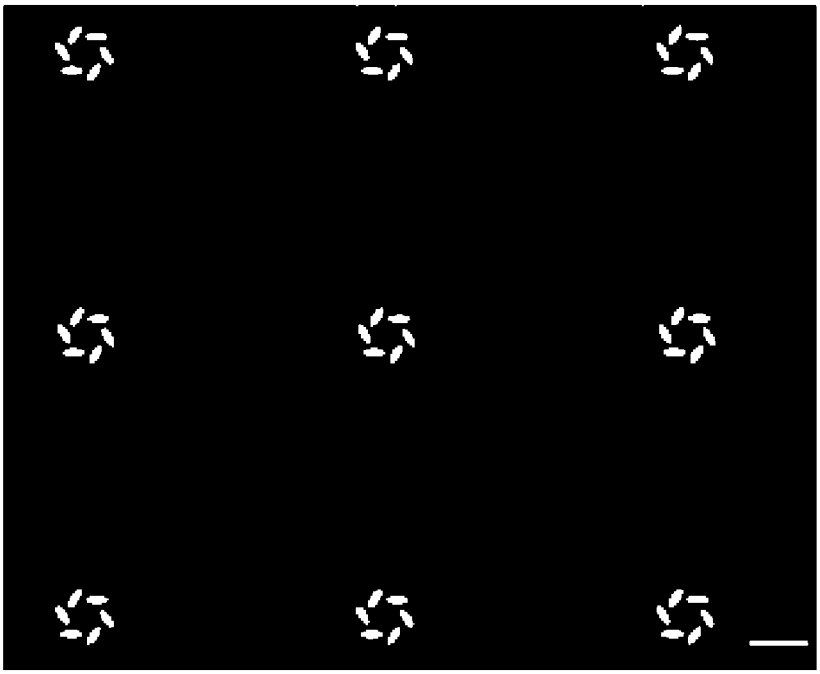


（ｂ）

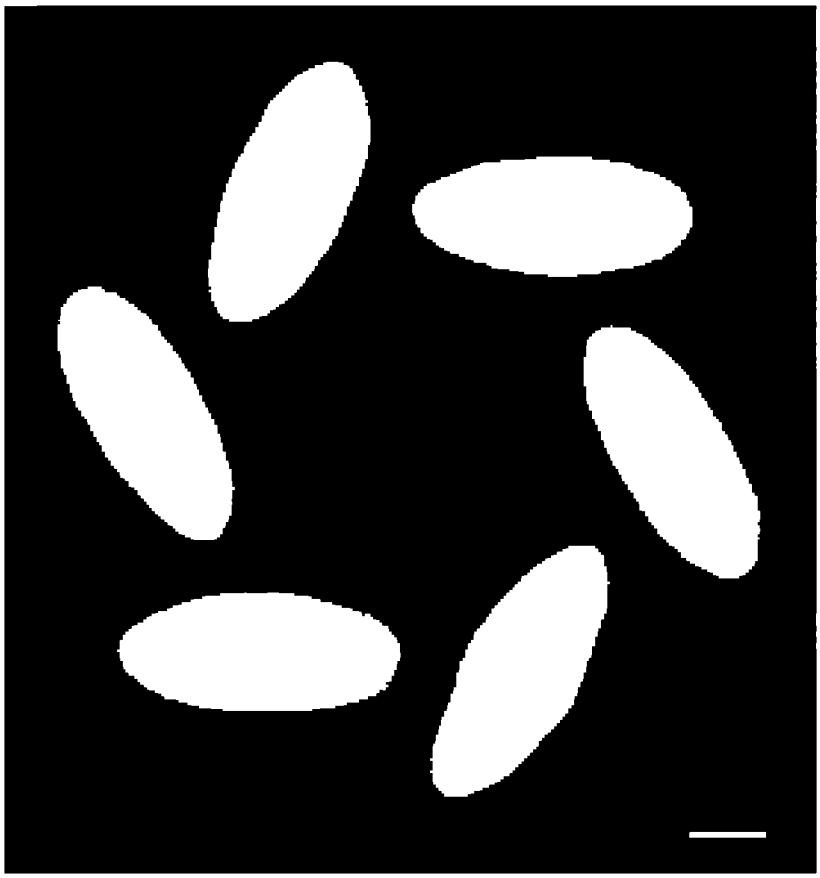


[図5]

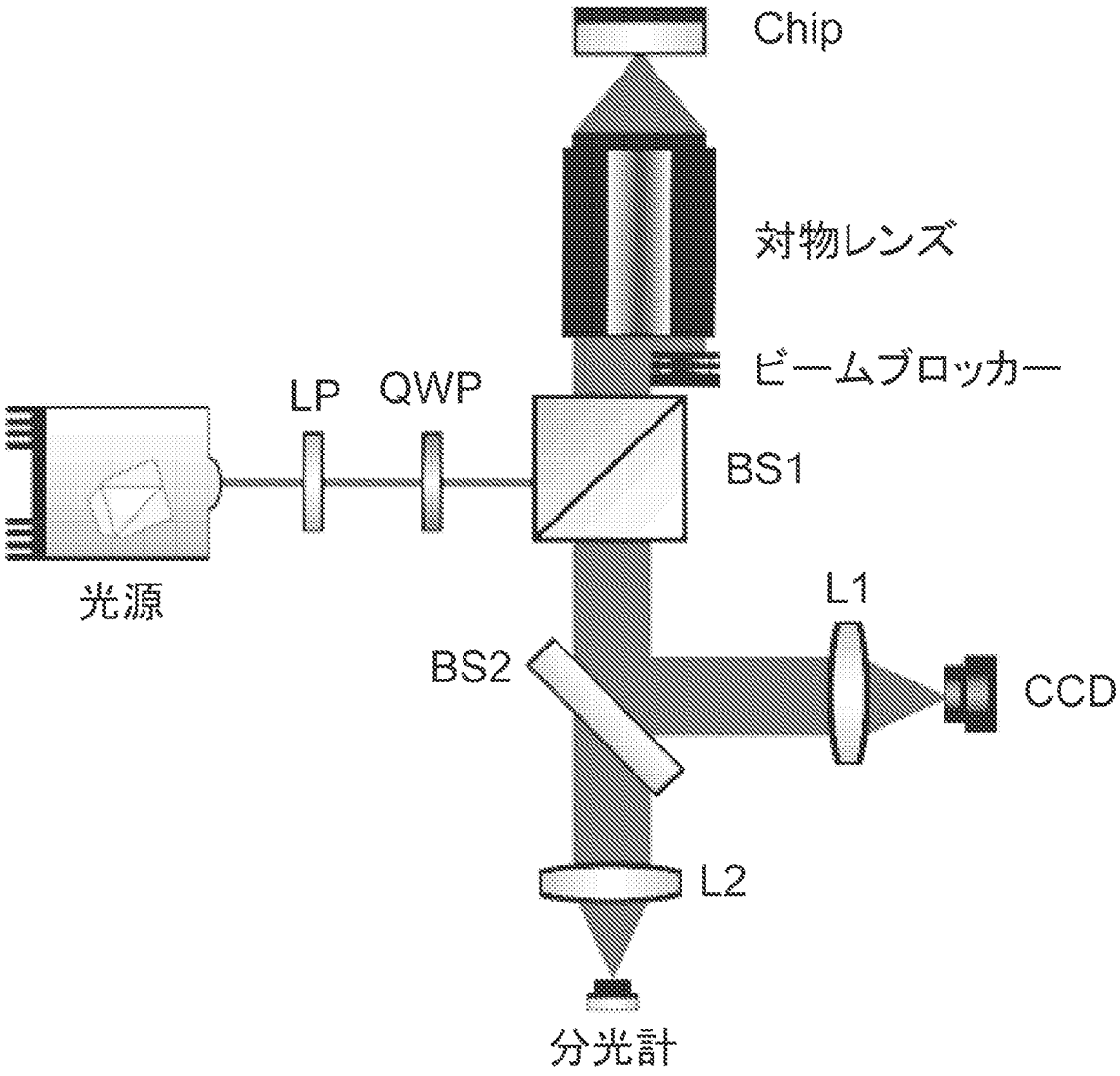
（ａ）



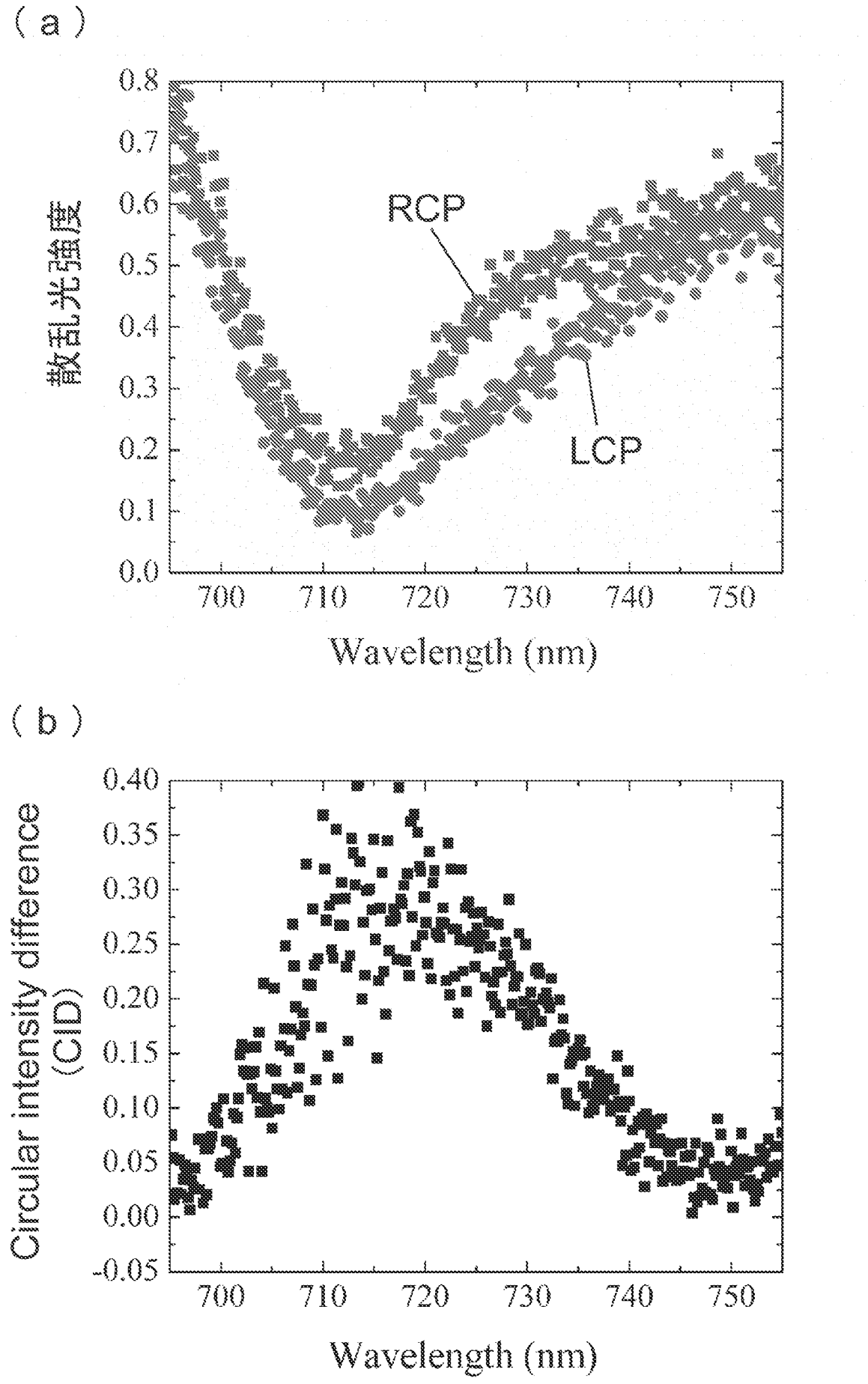
（ｂ）



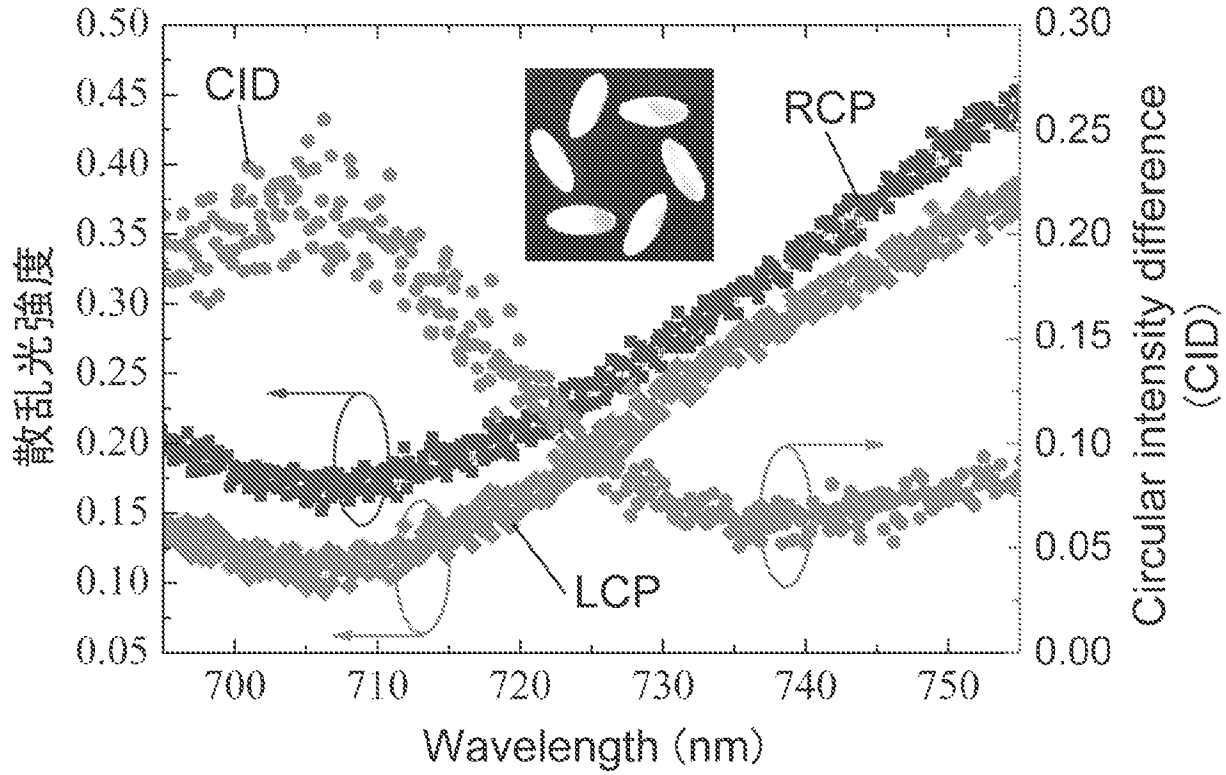
[図6]



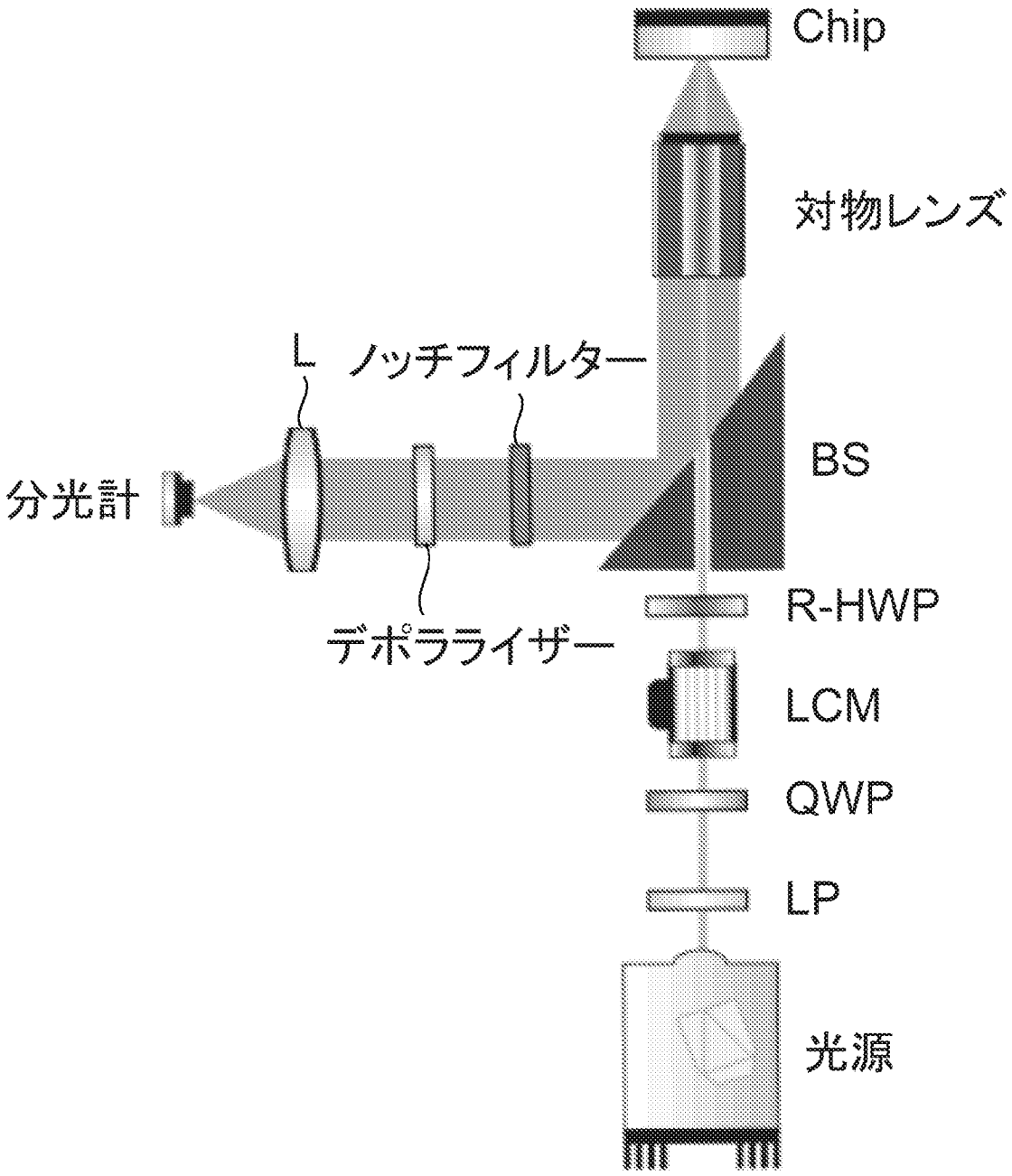
[図7]


（ａ）
散乱光強度
RCP
LCP
Wavelength (nm)
（ｂ）
Circular intensity difference (CID)
Wavelength (nm)

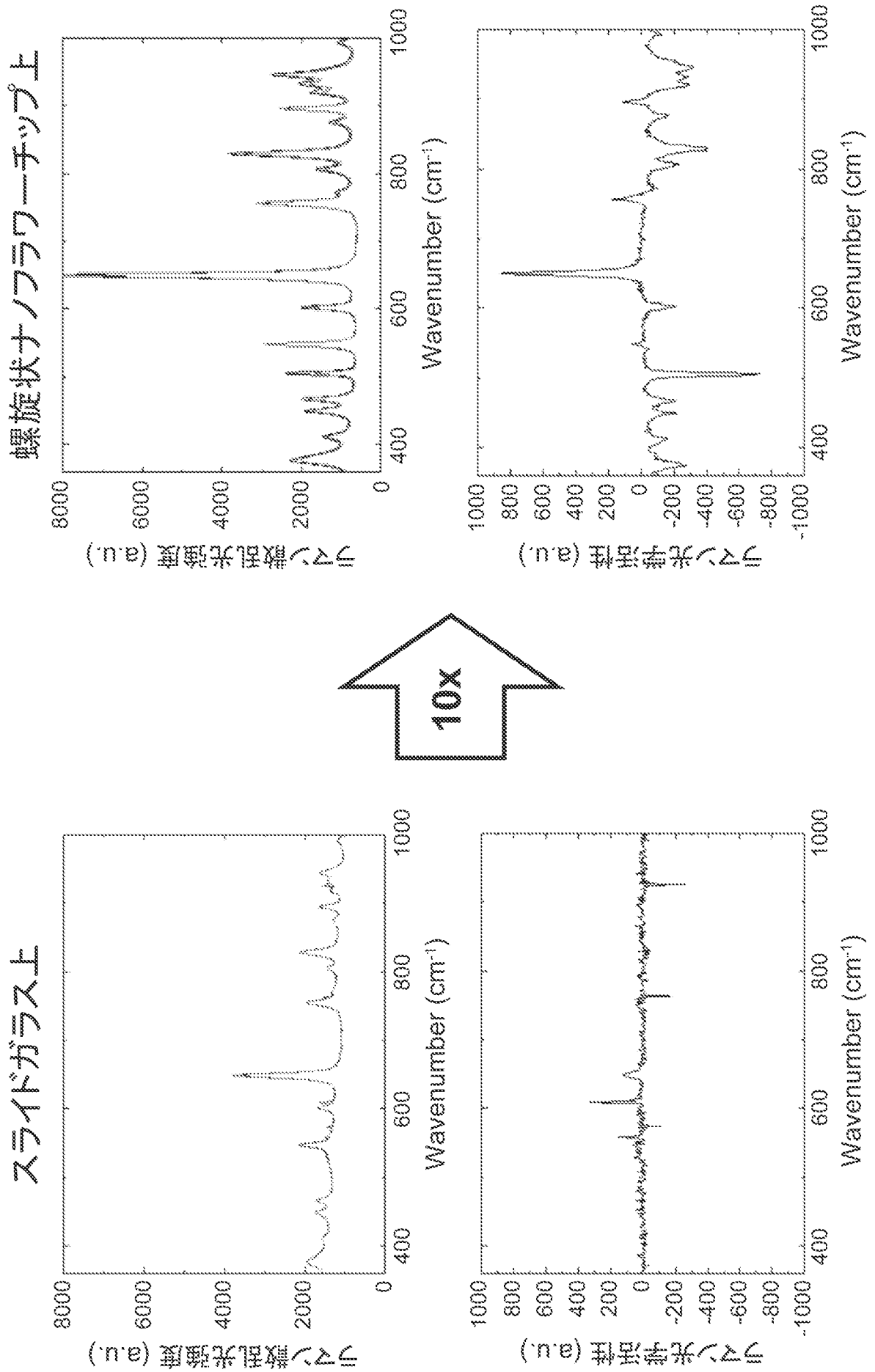
[図8]


CID
RCP
LCP
散乱光強度
Circular intensity difference (CID)
Wavelength (nm)
0.50
0.45
0.40
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
700
710
720
730
740
750

[図9]



[図10]


スライドガラス上
螺旋状ナノフラワーチップ上
10x
ラマン散乱光強度 (a.u.)
ラマン光学活性 (a.u.)
Wavenumber (cm-1)
0
2000
4000
6000
8000
400
600
800
1000
-1000
-800
-600
-400
-200
200
400
600
800
1000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/017931

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. G01N21/65(2006.01)i, G01N21/41(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)
Int.Cl. G01N21/00-21/74, B82Y5/00-99/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2016/159880 A1 (AGENCY FOR SCIENCE, TECHNOLOGY AND RESEARCH) 06 October 2016, paragraphs [0021]-[0024], [0057]-[0095], fig. 1B-10 (Family: none)	1-7
Y	KUMAR, A. et al., Plasmonically engineered nanoprobes for biomedical applications, Journal of the American Chemical Society, 10 October 2016, vol. 138, 14509-14525, DOI: 10.1021/jacs.6b09451	1-7

☒ 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 19.07.2019	Date of mailing of the international search report 06.08.2019
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/JP2019/017931

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2008/0246961 A1 (THE BOARD OF TRUSTEES OF THE UNIVERSITY OF ILLINOIS) 09 October 2008, paragraphs [0017]-[0023], [0045]-[0047], fig. 2A-3B & WO 2008/123927 A1	1-7
Y	JP 2008-292425 A (RICOH CO., LTD.) 04 December 2008, paragraphs [0021], [0035]-[0038], [0040], fig. 1, 19 (Family: none)	3-7
A	JP 2007-187835 A (RICOH CO., LTD.) 26 July 2007 (Family: none)	1-7
A	JP 2009-210495 A (TOHOKU UNIVERSITY) 17 September 2009 (Family: none)	1-7
A	US 2017/0370923 A1 (THE UNIVERSITY COURT OF THE UNIVERSITY OF GLASGOW) 28 December 2017 & GB 201610991 D0	1-7
P, X	XIAO, T. H. et al., Giant optical activity in an all-dielectric spiral nanoflower, Small, 03 July 2018, vol. 14, 1800485(1-7), DOI: 10.1002/smll.201800485	1-4, 6-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０１７９３１

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, G01N21/41(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G01N21/00-21/74, B82Y5/00-99/00

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	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９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）

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	WO 2016/159880 A1 (AGENCY FOR SCIENCE, TECHNOLOGY AND RESEARCH) 2016.10.06, ［００２１］－［００２４］、［００５７］－［００９５］、ＦＩＧ．１Ｂ－ＦＩＧ．１０（ファミリーなし）	1-7
Y	KUMAR A , et al., Plasmonically Engineered Nanoprobes for Biomedical Applications, Journal of the American Chemical Society, 2016.10.10, Vol.138, 14509-14525, DOI: 10.1021/jacs.6b09451	1-7

☑　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	国際調査報告の発送日
１９．０７．２０１９	０６．０８．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　2W　３７１６
横尾　雅一
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	US 2008/0246961 A1 (THE BOARD OF TRUSTEES OF THE UNIVERSITY OF ILLINOIS) 2008.10.09, ［００１７］－［００２３］、［００４５］－［００４７］、Ｆｉｇ．２Ａ－Ｆｉｇ．３Ｂ & WO 2008/123927 A1	1-7
Y	JP 2008-292425 A (株式会社リコー) 2008.12.04, ［００２１］、［００３５］－［００３８］、［００４０］、図１、図１９（ファミリーなし）	3-7
A	JP 2007-187835 A (株式会社リコー) 2007.07.26, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2009-210495 A (国立大学法人東北大学) 2009.09.17, (ファミリーなし)	1-7
A	US 2017/0370923 A1 (THE UNIVERSITY COURT OF THE UNIVERSITY OF GLASGOW) 2017.12.28, & GB 201610991 D0	1-7
P, X	XIAO T H , et al., Giant Optical Activity in an All-Dielectric Spiral Nanoflower, Small, 2018.07.03, Vol.14, 1800485(1-7), DOI: 10.1002/smll.201800485	1-4, 6-7