

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5624544号
(P5624544)

(45) 発行日 平成26年11月12日 (2014.11.12)

(24) 登録日 平成26年10月3日 (2014.10.3)

(51) Int. Cl.

F I

GO 1 N 21/01 (2006.01)
GO 1 N 21/27 (2006.01)
GO 1 N 21/64 (2006.01)
GO 1 N 21/65 (2006.01)
B 8 2 Y 20/00 (2011.01)

GO 1 N 21/01 B
GO 1 N 21/27 B
GO 1 N 21/64 E
GO 1 N 21/65
B 8 2 Y 20/00

請求項の数 12 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-524508 (P2011-524508)
(86) (22) 出願日 平成21年8月28日 (2009.8.28)
(65) 公表番号 特表2012-500992 (P2012-500992A)
(43) 公表日 平成24年1月12日 (2012.1.12)
(86) 国際出願番号 PCT/IB2009/053763
(87) 国際公開番号 W02010/023635
(87) 国際公開日 平成22年3月4日 (2010.3.4)
審査請求日 平成24年8月23日 (2012.8.23)
(31) 優先権主張番号 T02008A000646
(32) 優先日 平成20年8月29日 (2008.8.29)
(33) 優先権主張国 イタリア (IT)

(73) 特許権者 511051328
カルメド・ソシエタ・ア・レスポンサビリ
タ・リミタータ
CALMED S. r. l.
イタリア、イー88100カンタンツァー
ロ、ヴィアレ・エウロパ、ロカリータ・ジ
エルマネト、ツェー・ダ・ムーラ
(74) 代理人 100100158
弁理士 鮫島 睦
(74) 代理人 100068526
弁理士 田村 恭生
(74) 代理人 100138863
弁理士 言上 恵一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶質の濃縮及び位置特定のための装置並びに溶質の濃縮及び位置特定を行う方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

溶質の濃縮及び位置特定のための装置 (1) であって、
基板 (2) と、
上記基板 (2) から垂直に突出し、上記基板 (2) が超疎水性となるように周期的に互いに離間して配置された複数のプリズムリソグラフィー微細構造体 (4) と、
を備え、
上記微細構造体 (4) は、それぞれ上面 (8) を有し、上記上面 (8) の表面が起伏のある状態となるよう配置されたナノメートル構造体を各上面 (8) に有し、
上記ナノメートル構造体は、連続した波状フィルムであることを特徴とする装置 (1)

10

【請求項 2】

溶質の濃縮及び位置特定のための装置 (1) であって、
基板 (2) と、
上記基板 (2) から垂直に突出し、上記基板 (2) が超疎水性となるように周期的に互いに離間して配置された複数のプリズムリソグラフィー微細構造体 (4) と、
を備え、
上記微細構造体 (4) は、それぞれ上面 (8) を有し、上記上面 (8) の表面が起伏のある状態となるよう配置されたナノメートル構造体を各上面 (8) に有し、
上記ナノメートル構造体は、上記上面 (8) の表面に垂直に配置された複数のナノシリ

20

ンダーであることを特徴とする装置（１）。

【請求項３】

溶質の濃縮及び位置特定のための装置（１）であって、

基板（２）と、

上記基板（２）から垂直に突出し、上記基板（２）が超疎水性となるように周期的に互いに離間して配置された複数のプリズムリソグラフィー微細構造体（４）と、

を備え、

上記微細構造体（４）は、それぞれ上面（８）を有し、上記上面（８）の表面が起伏のある状態となるよう配置されたナノメートル構造体を各上面（８）に有し、

上記ナノメートル構造体は、複数のナノ球体であることを特徴とする装置（１）。

10

【請求項４】

上記複数のナノ球体は、直線状に配置され、自己相似であることを特徴とする請求項３記載の装置（１）。

【請求項５】

上記ナノメートル構造体は、上記上面（８）において周期的配列を有する請求項１～３のいずれかに記載の装置。

【請求項６】

上記リソグラフィー微細構造体（４）は、平行六面体の形状を有する請求項１～５のいずれかに記載の装置。

【請求項７】

上記リソグラフィー微細構造体（４）は、 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲に含まれる距離（６）互いに離間された請求項１～６のいずれかに記載の装置。

20

【請求項８】

溶質の濃縮及び位置特定のための装置を得る方法であって、

基板（２）から垂直に突出し、上記基板（２）が超疎水性となるように周期的に互いに離間して配置された複数のプリズムリソグラフィー微細構造体（４）を上記基板（２）上に設ける工程と、

上記上面（８）の表面が起伏のある状態となるよう配置されたナノメートル構造体を各リソグラフィー微細構造体（４）の上面（８）に設ける工程と、を備え、

上記のナノメートル構造体を設ける工程が、

連続した波状フィルムが形成されるように、貴金属の無電解析出を実行する工程と、

予め決定された材料の複数の単層を析出させる工程と、

を備えることを特徴とする方法。

30

【請求項９】

溶質の濃縮及び位置特定のための装置を得る方法であって、

基板（２）から垂直に突出し、上記基板（２）が超疎水性となるように周期的に互いに離間して配置された複数のプリズムリソグラフィー微細構造体（４）を上記基板（２）上に設ける工程と、

上記上面（８）の表面が起伏のある状態となるよう配置されたナノメートル構造体を各リソグラフィー微細構造体（４）の上面（８）に設ける工程と、を備え、

上記のナノメートル構造体を設ける工程が、

複数のナノシリンダーが形成されるように、高い解像度での電子ビームリソグラフィーと貴金属の無電解析出とを組み合わせ実行する工程と、

予め決定された材料の複数の単層を析出させる工程と、

を備える方法。

40

【請求項１０】

溶質の濃縮及び位置特定のための装置を得る方法であって、

基板（２）から垂直に突出し、上記基板（２）が超疎水性となるように周期的に互いに離間して配置された複数のプリズムリソグラフィー微細構造体（４）を上記基板（２）上に設ける工程と、

50

上記上面（８）の表面が起伏のある状態となるよう配置されたナノメートル構造体を各リソグラフィ－微細構造体（４）の上面（８）に設ける工程と、を備え、

上記のナノメートル構造体を設ける工程が、

複数のナノ球体が形成されるように、高い解像度での電子ビームリソグラフィ－と貴金属の無電解析出とを組み合わせる工程と、

予め決定された材料の複数の単層を析出させる工程と、を備える方法。

【請求項１１】

溶質を濃縮し位置特定を行うための方法であって、

請求項１～７のいずれかに記載の、溶質の濃縮及び位置特定のための装置（１）を提供する工程と、

a) 濃縮及び位置特定を行うため、上記装置上に、溶質を含む溶液の液滴を付着させる工程（５０）と、

b) 液滴が蒸発するように、予め決定された期間待機し、部分的に体積を減少させ溶質の濃度を増加させる工程（５５）と、

c) 上記液滴が、上記装置（１）上において予め決定された領域（１０）を占有するような、予め決定された最小の体積に達するまで工程b)を繰り返す工程と、を備える方法。

【請求項１２】

上記装置（１）が、ナノメートル構造体を有し、

当該方法が、

予め決定された電界を有する入射光ビームを上記領域（１０）に照射する工程と、

上記領域（１０）により反射された反射光であって、上記ナノメートル構造体の存在により入射光の電界より大きい電界を有する反射光を取得する工程と、

上記溶液中に存在する溶質を上記反射光の分光分析により明らかにする工程と、を備える請求項１１記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、溶質の濃縮及び位置特定のための装置並びに溶液に存在する溶質の濃縮及び位置特定を行う方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

既知の“蓮効果(Lotus Effect)”を利用するために、例えば、“蓮の葉”の性質(behaviour)を再現した形状(geometry)を有する微細構造化された表面が知られている。

【０００３】

蓮の葉は、液体で濡れているとき特定の挙動を示す。すなわち、液体は、このような表面の高精度波形状のため、独特の形状の液滴となり、このような高精度波形状により、水-葉表面-空気の界面において高い接触角となる。その結果、当該液体は、その表面において密着性が減少するため、当該表面を湿らせることなく、当該表面から滑り落ちる傾向にある。

【０００４】

それゆえ、これらの表面は、疎水性の挙動を示すため、典型的には自浄化表面として用いられる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

通常、溶液中に存在する溶質を特定することが必要とされるが、当該特定は、例えば、UV（紫外線）吸収、動的光散乱、赤外線分光に基づく光学装置、若しくは液相もしくは気相クロマトグラフィー等の、化学特性を利用する装置を用いることにより実行される。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

しかしながら、このような装置は、溶液が非常に希釈されている場合、溶質の位置特定を行うことが困難であり、そのため、全溶液について分析することが必要であり、所望の物質を特定するまでに長い時間を要するという欠点を有する。

【 0 0 0 7 】

したがって、本発明は、溶質を迅速に特定することができるように、小さい領域のスペースにおいて、溶質の濃縮及び位置特定を行う、溶質の濃縮及び位置特定装置、並びに、方法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】

【 0 0 0 8 】

当該目的及び他の目的は、特徴が請求項 1 に規定された装置及び特徴が請求項 1 2 に規定された方法により達成される。

【 0 0 0 9 】

特定の実施の形態は、従属請求項の対象であり、その内容は、本記述の一体化された及び統合された部分として理解されよう。

【 0 0 1 0 】

端的に言えば、本発明に係る装置は、当該装置の表面と当該装置上に配置された溶質との間の高い接触角、及び、そのような表面の超疎水性を用い、溶質においてアトムル (10^{-18} モル/リットル) の濃度まで希釈された分子を、蒸発の原理を利用して検出する。

【 0 0 1 1 】

本発明のさらなる特性及び利点は、添付の図面を参照しながら、以下の詳細な説明により、より明確になるであろう。当該詳細な説明は、単に非限定的な具体例として記載されている。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【図 1】図 1 は、本発明に係る装置の上面図である。

【図 2】図 2 は、本発明の方法に係るオペレーションのフローダイアグラムである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

図 1 において、本発明に係る装置は、全体を通して、参照番号 1 により示されている。当該装置 1 は、例えば、シリコン若しくは感光性樹脂若しくはガラス等の基板 2 を含み、基板 2 の上に、好ましくは平行六面体の形状を有する、プリズムリソグラフィー微細構造体 4 が存在する。形状比率 (平行六面体の高さとの比率) は、予め決定された値 T、例えば 2 0 より大きい。このような微細構造体 4 は、基板 2 の表面に直角に配置されており、微細構造体 4 は、予め決定された距離 6 (2 0 ~ 5 0 μm の範囲に含まれる) だけ周期的に互いに離間されており、そして 1 ~ 1 0 μm の範囲に含まれるベース領域を有する。

【 0 0 1 4 】

例えば、シリコン若しくは感光性樹脂からなる微細構造体 4 は、それ自体既知の析出若しくはリソグラフィー及びアタックプロセスにより得られる。

【 0 0 1 5 】

基板 2 は、そのような周期的な微細構造体 4 の存在により超疎水性となる。

【 0 0 1 6 】

本発明の第 1 の態様において、貴金属、具体的には銀若しくは金の無電解析出が、微細構造体 4 の上面 8 において実行される。貴金属の酸化還元反応が起こり、これにより、微細構造体 4 の上面 8 において銀若しくは金の連続した波状フィルムが形成される。

【 0 0 1 7 】

本発明の第 2 及び第 3 の態様において、各リソグラフィー微細構造体 4 の上面 8 上にナノ構造体が形成される。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 8 】

特に、本発明の第2の態様において、高い解像度の電子ビームリソグラフィーと銀若しくは金などの貴金属の無電解析出とが組み合わされている。貴金属の酸化還元反応がなされ、それにより、微細構造体4の上面8上において、マトリクス状のサブフレームが形成される。当該サブフレームは、30～100nmの範囲に含まれる高さを有し、35～125nmの範囲に含まれる周期を有するナノシリンドラーの格子が形成されている。そのようなナノシリンドラーは、30～100nmの範囲に含まれる直径を有し、上面8の表面に対して垂直に配置されている。

【 0 0 1 9 】

本発明の第3の態様においては、ナノシリンドラーに代えて、プラズモンレンズが形成され、より厳密に言えば、10～100nmの範囲に含まれる直径を有する複数の、特に3つのナノ球体を含む直線状チェーン（自己相似形）が形成される。

10

【 0 0 2 0 】

その後、1～2nmの範囲に含まれる全厚を有する、予め決められた材料、好ましくはテフロン（登録商標）の単層を微細構造体4上に析出させる。

【 0 0 2 1 】

この時点で、装置1を作製した後、上記装置1を用いて、溶液内に溶解した多量の溶質を濃縮しそして位置特定を行うことができる。

【 0 0 2 2 】

図2は、本発明にしたがって実行するためのオペレーションのフローチャートを例示している。

20

【 0 0 2 3 】

第1のオペレーション50では、溶液、好ましくは無機溶液若しくはプロテイン懸濁液の液滴を、上述のタイプの装置1に室温で付着させる。当該液滴は球形状を有し、100 μ m～3mmの範囲に含まれる直径を有する。このような液滴は、一群の微細構造体4、具体的には、50×50の微細構造体4により規定される領域上に配され、液滴と微細構造体4との間の高い接触角のため、上記微細構造体4上において未だ浮遊したままである。好ましくは、当該接触角は、160°～170°の範囲に含まれる。テフロン（登録商標）の単層が存在するため、溶液-微細構造体-空気の界面における接触角は、当該単層が存在しない場合の値と比較して増加している。

30

【 0 0 2 4 】

ステップ55において、予め決定された期間、具体的には20分間待機する。当該期間内に、液滴の溶媒は蒸発し、その球形状を維持しながら当該液滴のサイズが減少する。当該溶媒が蒸発した後、当該液滴のサイズが減少するが、しかしながら、微細構造体4上に溶質残留物が残ることはない。液滴は、サイズ減少のため微細構造体4から離れようとする。

【 0 0 2 5 】

さらに、液滴は、高い接触角のため、微細構造体4の間に浸透することなく、微細構造体4上において浮遊したままである。

【 0 0 2 6 】

ステップ60において、蒸発工程を繰り返し行い、例えば液滴が40 μ mに等しい直径を有するまで、液滴のサイズを徐々に減少させる。これにより、液滴に当初から存在する多量の溶質が一定に維持されるが、濃度が1万倍まで増加する。

40

【 0 0 2 7 】

直径が減少したそのような液滴は、例えば20 μ m²の領域10において、少数のリソグラフィー微細構造体4上、例えば、4若しくは8個の微細構造体4上に配置される。

【 0 0 2 8 】

当該液滴が予め決定された最小半径、例えば40 μ mの最小半径に達すると、液滴は崩壊し（拡散65）、より厳密に言えば、液滴は領域10のリソグラフィー微細構造体4に均一に拡がる。

50

【 0 0 2 9 】

溶質を損失することなく液滴のサイズを徐々に減少させるプロセスのため、最初の液滴に対して、特に1万倍以上の溶質濃度が得られる。さらに、溶質は装置の予め決定された非常に小さい領域10において位置特定がなされる。

【 0 0 3 0 】

ステップ70において、溶質は、例えば領域10をラマン顕微鏡若しくは蛍光顕微鏡を用いて走査することにより検出される。領域10は、予め決定された電界を有するレーザー光のビームを領域10に照射し当該装置1の領域10により反射された光を、反射スペクトルを得る回折格子によって分析する顕微鏡により、照光される。反射スペクトルの分光分析を実行することにより、液滴に存在する溶質を検出する。

10

【 0 0 3 1 】

領域10においてリソグラフィー微細構造体4の上面8上に形成された金若しくは銀の波状フィルム若しくはナノ構造体は、局所的な電界を増幅する。その後、当該電界は、表面プラズモンを形成する入射光の電界より大きくなる。このため、非常に高い検出感度が達成され、特に溶質の単一分子を検出することができる。

【 0 0 3 2 】

別の態様では、そのような溶質は、汚染化学物質、例えばダイオキシンであり、本発明に係る装置1は、パッケージフィルム上に形成される。それゆえ、上述の濃縮及び位置特定オペレーションを実行することにより、食物、衣服等のパッケージ上に汚染物質が存在することを検出するため、装置1を使用することができる。

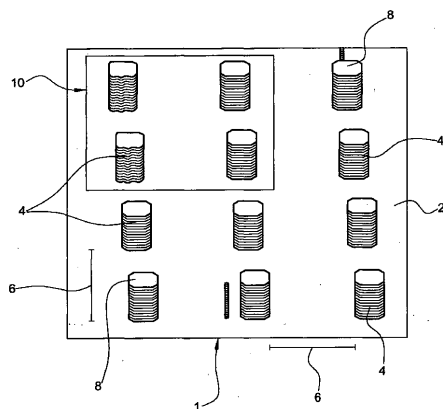
20

【 0 0 3 3 】

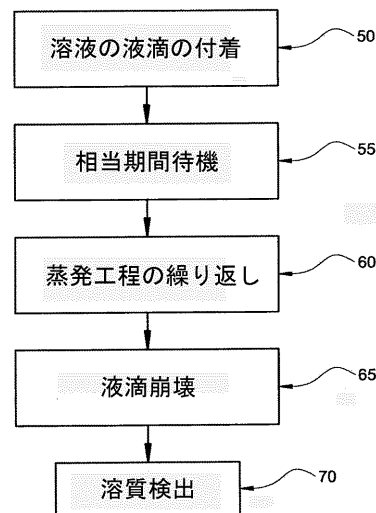
本発明、実施の形態、及び構造上の詳細を含む本発明の原理は、明らかに、添付の請求の範囲により規定される本発明の保護範囲から逸脱することなく、限定のためではなく具体例として記載され例示されたものから幅広く変更することができる。

【 図 1 】

FIG. 1



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
B 8 2 Y 15/00 (2011.01)		B 8 2 Y 15/00
B 8 2 Y 40/00 (2011.01)		B 8 2 Y 40/00

- (72)発明者 エンツォ・マリオ・ディ・ファブリツィオ
イタリア、イ - 0 0 1 9 9 ローマ、ピアッツァ・レドロ7番、グレーヴィ内
- (72)発明者 ジョヴァンニ・クーダ
イタリア、イ - 8 8 1 0 0 カタンツァーロ、ヴィア・ジ・バリオ42番
- (72)発明者 フェデリコ・メカリーニ
イタリア、イ - 0 1 1 0 0 ヴィテルボ、ヴィア・ア・ヴォルタ14番
- (72)発明者 フランチェスコ・デ・アンジェリス
イタリア、イ - 0 0 1 3 5 ローマ、ヴィア・パソリーニ51番
- (72)発明者 フランチェスコ・ジェンティーレ
イタリア、イ - 8 7 1 0 0 コセンツァ、ヴィア・コスマイ84番

審査官 南 宏輔

- (56)参考文献 特表2003-524193(JP,A)
米国特許出願公開第2007/0054416(US,A1)
特表2007-537439(JP,A)
SOFT MATTER, 2008年, VOL.4, NO.8, p224-240
LANGMIUR, 2005年11月22日, VOL.21, 11053-11060

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|-------------------------------------|-----------------------|
| G 0 1 N | 2 1 / 0 0 - 2 1 / 0 1 |
| | 2 1 / 1 7 - 2 1 / 6 1 |
| J S T P l u s (J D r e a m I I I) | |
| J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I) | |