

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5519075号
(P5519075)

(45) 発行日 平成26年6月11日(2014.6.11)

(24) 登録日 平成26年4月11日(2014.4.11)

(51) Int. Cl. F I
GO 1 N 21/65 (2006.01) GO 1 N 21/65
B 8 2 Y 20/00 (2011.01) B 8 2 Y 20/00

請求項の数 13 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2013-506118 (P2013-506118)	(73) 特許権者	511076424
(86) (22) 出願日	平成22年4月20日 (2010.4.20)		ヒューレット-パッカート デベロップメント カンパニー エル. ピー.
(65) 公表番号	特表2013-527921 (P2013-527921A)		Hewlett-Packard Development Company, L.P.
(43) 公表日	平成25年7月4日 (2013.7.4)		アメリカ合衆国 テキサス州 77070
(86) 国際出願番号	PCT/US2010/031790		ヒューストン コンパック センタ ドライブ ウェスト 11445
(87) 国際公開番号	W02011/133143	(74) 代理人	100087642
(87) 国際公開日	平成23年10月27日 (2011.10.27)		弁理士 古谷 聡
審査請求日	平成24年12月6日 (2012.12.6)	(74) 代理人	100076680
			弁理士 溝部 孝彦
		(74) 代理人	100121061
			弁理士 西山 清春

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分子解析用の多柱状構造要素

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分子解析用の多柱状構造要素(100~106)であって、
 少なくとも2つのナノポール(115)からなり、各ナノポールが一方の端部(115a)で基板(110)に取り付けられて、曲がるようにフレキシブルであり、前記少なくとも2つのナノポールの反対側の端部(115b)がそれぞれ、それらの反対側の端部において、溶液内の被分析物にさらされた後の乾燥時に毛細管力によって、前記被分析物の少なくとも1つの分子(120)を捕捉するように互いの方へ移動可能であり、各ナノポールが金属コーティングで被覆されている、多柱状構造要素(100~106)。

【請求項 2】

前記金属コーティングが、機能的コーティングで被覆される、請求項1に記載の多柱状構造要素。

【請求項 3】

前記少なくとも2つのナノポールが、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリカーボネート、シロキサン、ポリジメチルシロキサン(PDMS)、及びフォトレジストからなるグループから選択されたポリマーからなる、請求項1又は2に記載の多柱状構造要素。

【請求項 4】

前記少なくとも2つのナノポールが、酸化ケイ素、シリコン、窒化ケイ素、酸窒化ケイ素、アルミナ、ダイヤモンド、ダイヤモンド状炭素、アルミニウム、及び銅からなるグル

ープから選択された無機材料からなる、請求項 1 又は 2 に記載の多柱状構造要素。

【請求項 5】

前記少なくとも 2 つのナノポールが、同じ組成物または異なる組成物からなる、請求項 3 又は 4 に記載の多柱状構造要素。

【請求項 6】

前記ナノポールが、約 50 nm ~ 2 μm の範囲内の高さ、約 10 nm ~ 1 μm の範囲内の直径、及び前記ポールの根元において約 10 ~ 500 nm の間隔を有する、請求項 1 ~ 5 の何れかに記載の多柱状構造要素。

【請求項 7】

前記金属コーティングが、金、銀、銅、白金、アルミニウム、及びそれらの合金からなるグループから選択される、請求項 1 ~ 6 の何れかに記載の多柱状構造要素。

10

【請求項 8】

分子解析用の多柱状構造要素のアレイ (200、200') であって、
前記アレイの各構造要素が、請求項 1 ~ 7 の何れかに記載の構造要素からなる、多柱状構造要素のアレイ (200、200')。

【請求項 9】

ラマン励起光源 (508) 及び光検出器 (506) を含む S E R S 装置での分子解析用であり、
前記光検出器が、前記基板の、前記ナノポールと同じ側にあり、前記光源が、前記基板の、前記ナノポールと同じ側にあるか、又は前記基板の、前記ナノポールとは反対の側にある、請求項 8 に記載のアレイ。

20

【請求項 10】

増強蛍光、増強発光、プラズモニック検知、光学散乱および/または光吸収における分子解析用である、請求項 8 に記載のアレイ。

【請求項 11】

請求項 1 に記載の多柱状構造要素を作成する方法であって、
前記基板の上に複数の前記ナノポールを形成し、
各ナノポールに金属コーティングを施し、
前記複数のナノポールを溶液中の被分析物にさらし、
前記溶液を除去し、前記ナノポールに前記被分析物を残し、前記ナノポールの前記反対側の端部を、互いの方へ移動させて当該反対側の端部において前記被分析物の少なくとも 1 つの分子を捕捉することを含む、方法。

30

【請求項 12】

多柱状構造要素 (100 ~ 106) のアレイを形成することを含み、前記アレイが、全て同じ構造要素または異なる構造要素である多柱状構造要素からなる、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記被分析物の分子の選択的捕捉と検知のために、前記金属コーティング上に機能的コーティングを付着することを更に含む、請求項 11 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

関連出願に対する相互参照

本願は、本願と同日付けで出願され、且つ本願と同じ譲受人に譲渡された、Zhiyong Li 他による「A SELF-ARRANGING, LUMINESCENCE-ENHANCEMENT DEVICE FOR SURFACE-ENHANCED LUMINESCENCE」と題する米国特許出願番号第 号 (代理人整理番号 200904951-1) に関連する。

【0002】

背景技術

本発明の実施形態は概して、数ある中でも表面増感ラマン分光法 (S E R S)、増強蛍

50

光、増強発光、及びプラズモニック検知のような分子解析を行うためのシステムに関する。

【0003】

特にSERSに関して、ラマン分光法は、分子系における振動モード、回転モード、及び他の低周波モードを研究するために、凝縮系物理学および化学で使用される分光技術である。ラマン分光実験において、特定の波長範囲のほぼ単色光ビームが、分子の試料（サンプル）を通過し、散乱光のスペクトルが放出される。当該分子から放出された波長のスペクトルは「ラマンスペクトル」と呼ばれ、放出された光は「ラマン散乱光」と呼ばれる。ラマンスペクトルは、分子の電子エネルギー準位、振動エネルギー準位、及び回転エネルギー準位を明らかにすることができる。異なる分子は異なるラマンスペクトルを生成し、指紋のような当該異なるラマンスペクトルを用いて、分子を同定する、及び分子構造さえも求めることができる。

10

【0004】

ラマン分光法は、光子（フォトン）が分子と相互作用（散乱光子のエネルギーがシフトされるという結果になる）する際の分子エネルギー状態間の遷移を研究するために使用される。分子のラマン散乱は、2つの過程として看取され得る。特定のエネルギー状態にある分子は、光周波数領域に通常ある入射光子により、最初に別の（仮想または現実）エネルギー状態へ励起される。次いで、励起された分子は、励起光子に比べて比較的低い周波数に置かれる（即ち、ストークス散乱）、又は比較的高い周波数に置かれる（即ち、アンチストークス散乱）環境の影響下で双極子源として放射する。異なる分子または物質のラマンスペクトルは、種を同定するために使用され得る特性ピークを有する。そのため、ラマン分光法は、様々な化学的または生物学的検知の用途に有用な技術である。しかしながら、固有のラマン散乱過程は、非常に非効率的であり、粗い金属表面、様々なタイプのナノアンテナ、並びに導波路構造を用いてラマン散乱過程（即ち、上述した励起および/または放射過程）を強化していた。

20

【0005】

数ナノメートルの構造化金属表面で又はその中で吸着された化合物（又はイオン）により生成されたラマン散乱光は、液相または気相の同じ化合物により生成されたラマン散乱光に比べて $10^3 \sim 10^{14}$ 倍大きくすることができる。化合物を分析（解析）するこの過程は、表面増感ラマン分光法（SERS）と呼ばれる。近年、SERSは、分子構造を調査する、並びに界面および薄膜系の特性を明らかにするための日常業務の強力なツールとして出現し、単一分子の検出さえも可能にする。技術者、物理学者、及び化学者は、SERSを行うためのシステム及び方法の改善を求め続けている。

30

【0006】

大部分のSERSシステムは、特定のホットスポットにおける電磁界を強化するだけである。これは非常に望ましいかもしれないが、多くの場合、被分析物は、単純吸着によってのように、SERS基板上で均一に広がる。しかしながら、実際には、ほんの僅かの被分析物だけがホットスポットに存在する。

【0007】

本開示の実施形態に関する特徴および利点は、以下の詳細な説明および図面を参照することにより明らかになるであろう。図面において、同じ参照符号は、類似するが恐らく同一でない構成要素に対応する。簡略化のために、前述された機能を有する参照符号または特徴要素は、それらが発見する他の図面に関連して説明されたり又は説明されない場合がある。

40

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1A】本発明の実施形態による、多柱状構造要素を示す図である。

【図1B】本発明の実施形態による、多柱状構造要素を示す図である。

【図1C】本発明の実施形態による、多柱状構造要素を示す図である。

【図1D】本発明の実施形態による、多柱状構造要素を示す図である。

【図1E】本発明の実施形態による、多柱状構造要素を示す図である。

50

【図 1 F】本発明の実施形態による、多柱状構造要素を示す図である。

【図 1 G】本発明の実施形態による、多柱状構造要素を示す図である。

【図 1 H】本発明の実施形態による、多柱状構造要素を示す図である。

【図 2 A】本発明の実施形態による、幾つかの四柱状構造要素のアレイに関する平面図の顕微鏡写真の線画である。

【図 2 B】強度（任意の単位）とラマンシフト（ cm^{-1} ）の座標において、ナノインプリントリソグラフィーによるミラー上に形成された従来のランダムな円錐状のもの（コーン）と対比した、本発明の実施形態によるそれぞれ 4 つの柱状体からなる多柱状構造要素のアレイからのラマン信号の強度のグラフである。

【図 2 C】四柱状構造、六柱状構造、及び九柱状構造を示す、図 2 A に類似した多柱状構造要素のアレイに関する拡大図の顕微鏡写真の線画である。

【図 3 A】本発明の実施形態による、多柱状構造要素（ここでは、2 つの柱状体からなる）における柱状体の離隔距離の調整を示す図である。

【図 3 B】本発明の実施形態による、多柱状構造要素（ここでは、2 つの柱状体からなる）における柱状体の離隔距離の調整を示す図である。

【図 4 A】本発明の実施形態による、多柱状構造要素を他の光学部品類と組み合わせる一体型構造の実施形態を示す図である。

【図 4 B】本発明の実施形態による、多柱状構造要素を他の光学部品類と組み合わせる一体型構造の実施形態を示す図である。

【図 5 A】本発明の実施形態による、検知装置の略図である。

【図 5 B】本発明の実施形態による、検知装置の略図である。

【0009】

本発明を実施するための最良の形態

ここで、本発明を実施するために本発明者により現時点で企図されている最良の形態を示す特定の実施形態を詳細に説明する。また、適用可能である場合には、代替の実施形態も簡単に説明される。

【0010】

被分析物の存在下でテントのような、複数（少なくとも 2 つ）のナノポールからなる多柱状（multi-pillar：多数の柱状体、マルチピラー）構造またはフィンガ構造に基づいた新たな種類の SERS 構造要素が開示される。実際には、ナノポール（2 つ、3 つ、4 つ又は 5 つ以上）は、被分析物にさらされる際に互いの方へ傾く傾向がある。当該構造は、SERS の要件に従って合理的に設計されることができ、3D インプリンティング方法またはロールツーロール方式でもって大量生産され得る。ナノポールのグループのアレイは、SERS センサの改善された感度を提供することができ、容易に製造できる。

【0011】

SERS 構造の合理的なエンジニアリングは、化学的 / 生物学的検知の広範な用途に非常に重要であった。SERS 用途に最適なナノ構造を特定することは、本分野において常に究極の目標であった。ワイヤ、立方体、マルチポッド（multi-pod）、星形、コアシェル、蝶ネクタイ等のような様々な形状のボトムアップ合成されたナノ結晶が、広範囲に研究された。他方では、ナノコーン、ナノグラス（nanograss）、格子 / アンテナ混成構造のようなトップダウン製造されたナノ構造も提案されて研究された。ここで、容易に大量生産され得る新たなタイプの SERS 構造が提供され、超高感度の SERS センサとしての最適化のために非常に大きな柔軟性を提供する。

【0012】

図 1 A ~ 図 1 H は、様々なテント状構造要素 100 ~ 106 を示し、各テント状構造要素は、テント状構造を形成するために複数（少なくとも 2 つ）のナノポール 115 を支持する基板 110 を含み、テント状構造は、本明細書において、図 1 A に示されるように、ポールがそれぞれ、一方の端部 115 a で基板に取り付けられ、それらの他方の端部 115 b のそれらの先端で接触するように斜めに互いに傾いている構造として定義される。ナノポール、又は柱状体、又はフィンガ 115 の高さは、約 50 nm ~ 2 μm の範囲内であ

10

20

30

40

50

り、それらの直径は約 10 nm ~ 1 μm の範囲内である。

【0013】

図 1 A は、テント構造 100 を形成するために先端部で接触している 2 つの係るナノポール 115 を示す。同様に、図 1 B は構造 101 を形成する 3 つのナノポールを示す。図 1 C は構造 102 を形成する 4 つのナノポールを示す。図 1 D は構造 103 を形成する 5 つのナノポールを示す。図 1 E 及び図 1 F は、6 つのナノポールを示し、2 つの異なる構成において、それぞれ 3 つのナノポールからなる 2 つの平行な線 (図 1 E) 及び六角形の配置 (図 1 F) がそれぞれ、構造 104 a 及び 104 b を形成する。ナノポールの数が増加するにつれて、多角形、及び少なくとも 2 つの平行な線などのような様々な配置が、特定の配置におけるポールが全てそれらの先端部分 115 b の一部で接触する限り、使用され得る。図 1 G は構造 105 を形成する 7 つのナノポールを示す。図 1 H は構造 106 を形成する 9 つのナノポールを示す。図 1 A ~ 図 1 H に示された配置は、単なる例示であり、ナノポールの他の構成、及びナノポールの他の数などが使用され得る。

10

【0014】

ナノポール 115 は本明細書で示されるように、断面を円形とすることができ、又はナノポールがそれらの先端部 115 b において如何にして近寄るかを巧みに処理することを可能にすることができる、卵形のような非対称形状とすることができる。

【0015】

各例において、ここで溶液 (図示せず) の複数の分子 120 として表された被分析物は、一般にナノポール 115 の先端部 115 b において又はその近くでナノポール 115 と関連付けられる (associated: 結合される)。被分析物 120 は、基板 110 及びナノポール 115 にわたって分散され得るが、(1) ナノポールの表面に SERS 活性金属 (後述される) が存在すること、(2) レーザ照射の下で先端部に被分析物を集める傾向がある表面プラズモン効果に起因して、それらはナノポールの先端部 115 b と結合する可能性が高い。

20

【0016】

毛細管力 (microcapillary force) は一般に、テント状構造要素 100 ~ 106 を形成するために使用される。また、テント状構造要素 100 ~ 106 の形成を生じさせるために、e ビーム、イオンビーム、又は電氣的荷電効果のような他の制限しない例も利用され得る。最初に形成されるナノポールは、3D インプリンティング方法、型押し、CVD 成長、エッチング、又はロールツーロール方式のような様々な技術により形成され得る垂直な自立型の柱である。

30

【0017】

次いで、構造要素 100 ~ 106 は、水のような溶液内の被分析物にさらされる。乾燥時、毛細管力が、隣接するナノポール又は柱状体 115 を互いに引き寄せ、その結果、それらの先端部 115 b が接触する。このプロセスの間、被分析物 120 の分子は、隣接する柱状体 115 の間に捕捉される傾向がある。この場合、柱状体の先端部における柱状体の離隔距離は、分子のサイズに依存する。このプロセスは、構造要素 100 ~ 106 の形成の十分に制御された均一性を提供する。

【0018】

構造要素 100 ~ 106 の形成は、柱状体をそれらの先端部で互いに保持するためのファンデルワールス相互作用に依存して、永久的にすることができると考えられる。これは、乾燥後、及び溶液に再度浸しても生じることができる。

40

【0019】

他方では、構造要素 100 ~ 106 の形成は、場合によっては元の垂直な自立型のナノポールに戻るように当該構造要素を後退させて開くように反発する電磁力、機械力、又は電荷を用いて可逆的にすることができる。

【0020】

先端部におけるナノポール間の間隙に形成される強化 (増強) された電磁界が存在する。電磁界強化の大きさは、間隙のサイズに依存し、それは上述したように、間隙に捕捉さ

50

れる分子のサイズに依存する。

【 0 0 2 1 】

間隙のサイズが減少するにつれて、電磁界は増大する。例えば、間隙が2つの金属ナノ粒子間で10 nmから1 nm未満に減少する場合、電磁界では約1000倍の増大がある。SERS効果は、電磁界強化の4乗の関数であることが知られている。かくして、間隙が減少する際の 10^3 の増大は、ラマン信号強度において 10^{12} の改善という結果になる。

【 0 0 2 2 】

上述したように、間隙は、ほぼ分子のサイズ(捕捉された分子のサイズ)である。分子のサイズは、約1 nm未満、一般的には約0.5 nmであろう。

10

【 0 0 2 3 】

チオ基(例えば-SH)が結合された炭素含有基を有する有機分子を考察する。この場合、これらチオ基は、ナノポール115を被覆する金属(例えば、金または銀)に結合することができる。かくして、約5 nm、2~3 nm、1 nm等の間隙のサイズが、分子のサイズ及び結合する基の存在に依存して得られることができる。

【 0 0 2 4 】

ナノポールの数が大きくなればなるほど、捕捉され得る分子の数もより大きくなる。例えば、9つのナノポールは、2つ又は3つのナノポールに比べてより多くの分子を捕捉する。けれども、2つ又は3つのナノポールは、8つ又は9つのナノポールに比べて基板上の必要とする実面積が少ない。かくして、より多くのホットスポットの要望と、必要以上に高い密度が信号応答の減少という結果になるという事実との間になされるべきトレードオフが存在する。

20

【 0 0 2 5 】

得られた構成100~106は、以下で更に説明されるように、ナノポール115の最初の離隔距離により制御される。ナノポール115は、根元で測定される際に10~500 nmの範囲の距離だけ間隔を置いて配置され得る。

【 0 0 2 6 】

図2Aは、ナノポール115のアレイ200の顕微鏡写真(平面図)であり、アレイの各ユニット210は、4つの係るナノポールからなる。各ユニット210における4つのナノポール115は、ナノポールの先端部がそれらの頂部で接触した状態で、ユニットの中心の方へ傾斜しているように看取される。

30

【 0 0 2 7 】

図2Aにおいて、ナノポール115はそれぞれ、100 nmの直径、及び100 nmの離隔距離を有する。かくして、ピッチは200 nmである。ナノポール115の高さは700 nmである。

【 0 0 2 8 】

図2Bは、ラマン強度(任意の単位)対ラマンシフト(cm^{-1})の座標におけるグラフであり、ナノインプリントリソグラフィによりミラー上に形成された従来のランダムな円錐状のもの(コーン)に対する、それぞれ4つの柱状体(図2A)からなる多柱状構造要素のアレイからのラマン信号の強度の比較である。看取され得るように、本明細書で開示された構造は、ラマン信号の強度において大幅な増大を提供する。

40

【 0 0 2 9 】

図2Cは、図2Aに示された領域とは異なり、様々な構造要素という結果になったナノポール115の領域200'の拡大図である。特に、構造要素は、数ある中で4つのナノポール210a、6つのナノポール210b、及び9つのナノポール210cを含む。これは本質的に、同じサイズの構造要素の規則正しい分布を示す図2Aと比べて、異なるサイズの構造要素のランダムな分布である。上述したように、ナノポールの最初の離隔距離は、最後の所望の構成を制御するために使用され得る。ポールの隣接するグループ間の適切な離隔距離をグループ内のナノポール間の距離より僅かに大きくなるように選択することにより、最終的な構成の均一な制御につながるることができる。

50

【0030】

幾つかの実施形態において、ナノポールは、金、銀、銅、白金、アルミニウムなど、又は合金の形態でのこれら金属の組み合わせのようなSERS活性金属で被覆された、レジストのようなポリマーからなることができる。SERS活性金属は、ナノポール115全体にわたって被覆され得るか、又はナノポールの先端部115bに選択的に被覆され得る。更に、SERS活性金属は、多層構造とすることができる(例えば、1~50nmの金の上側被覆を有する10~100nmの銀の層、又は逆もまた同じである)。代案として、SERS活性金属は更に、薄い誘電体層で、又はALD成長された酸化ケイ素または酸化アルミニウム、酸化チタンなどのような機能的コーティングで被覆され得る。機能的コーティングは、被分析物の分子の選択的捕捉と検知を提供することができる。更に、プロ

10

【0031】

ポリマーの使用は、先端部が構造要素の頂部において接触するように曲がることを可能にするためにナノポールを十分にフレキシブルにする。適切なポリマーの例は、以下に限定されないが、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリカーボネート、シロキサン、ポリジメチルシロキサン(PDMS)、フォトレジスト、ナノインプリントレジスト、並びに他の熱可塑性ポリマー及び1つ又は複数のモノマー/オリゴマー/ポリマーからなる紫外線硬化材料を含む。代案として、ナノポールは、曲がるのに十分な可撓性を有する無機材料からなることができる。係る無機材料の例は、酸化ケイ素、ケイ素(シリコン)、窒化ケイ素、アルミナ、ダイヤモンド、ダイヤモンド状炭素、アルミニウム、銅などを

20

【0032】

ナノポールの間隙の離隔距離は、調整(modulated:変調)され得る。熱で、又は特定の波長/パルスのレーザー下で試料を加熱することにより、ポール115の先端部の離隔間隙dは、微調整され得る。これは、構造要素の、異なるプラズモン特性を達成することを可能にする。図3Aは、ポール115の先端部が離隔距離 d_1 を有する二ポール構造要素を示す。図3Bは、ポール115の先端部が d_1 と異なる(この場合、より大きい)離隔距離 d_2 を有する類似した構造を示す。例えば、ゴムは $20 \mu\text{m}$ で $\sim 10^{-4}$ の線形熱膨張を有する。従って、100nmの長さのゴム柱状体が10nmの d_1 を有して20から120まで加熱される場合、離隔距離は、それぞれ d_1 及び d_2 について10

30

【0033】

同様に、適切な熱膨張または熱収縮が達成され得るようにナノポールの材料を設計することができる。例えば、2つの異なる材料を用いて、2つの異なる材料を加熱することから効果を得るようにナノポールを形成することができる。

【0034】

機械的曲げ、伸張/圧縮、又は基板の振動、電界または磁界のような他の手段を用いて構造を調整することもできる。特に、ナノポールが形成される基板は、PDMS又はゴム材料のようなエラストマー特性を有する材料とすることができる。伸張または圧縮力が基板に印加される場合、ポール先端部間の距離dは、例えば1nm未満の d_1 と5~10nmの d_2 との間で調整され得る。

40

【0035】

任意のテント状構造要素100~106は、他の光学部品類と一体化され得る。例えば、図4Aは、金属ミラー402上に形成された三ポール構造要素400を示す。そして、金属ミラー402は、基板110上に形成される。金属ミラー402は、平面または凹面とすることができる。ミラー402を用いて光を構造要素400へ反射し、それにより信号強度の更なる増加を獲得することができる。

【0036】

図4Bは、格子構造412上に形成された三ポール構造要素410を示す。そして、格

50

子構造 4 1 2 は、基板 1 1 0 上に形成される。S E R S 構造と協働する格子構造は、他で説明されており、例えば米国特許第 7, 6 3 9, 3 5 5 号及び米国特許第 7, 4 7 4, 3 9 6 号を参照されたい。代案として、構造要素 4 1 0 自体が、格子として使用されてもよい。基板表面上で一次元または二次元に沿ってポールのピッチ又はテント状構造要素のピッチを適切に設計することにより、振幅変調干渉格子が確立され得る。

【 0 0 3 7 】

基板上にナノポールのアレイを製造する制限しない方法は、以下のことを含む。即ち、

- 1 . E ビームリソグラフィ、フォトリソグラフィ、レーザ干渉リソグラフィ、F I B (集束イオンビーム)、球体の自己組織化などにより、モールド (型) 上に所望のパターンを設計し、
- 2 . シリコン基板、ガラス基板、ポリマー基板 (P D M S、ポリイミド、ポリカーボネートなど) 上へ当該パターンを転写し、
- 3 . 金、銀、銅などのようなラマン活性材料でナノポールを被覆し、
- 4 . 自己組織化を生じさせる (液体の乾燥でもってナノポールの先端部を互いに移動させる、即ち液体乾燥中の毛細管力が、規則的 (例えば、図 2 A) 又は不規則的 (例えば、図 2 C) なテント状構造要素へのナノポールの自己組織化を生じさせる)。

【 0 0 3 8 】

ナノポールのアセンブリのテント状構造要素の形成から得られる幾つかの利点が存在する。例えば、ナノポール (例えば、2 つ、3 つなど) の異なる幾何学的形状が、設計され得る。大きな S E R S 活性塊が、これら 3 D 構造で達成され得る。プラズモン集束 / 結合が、テント状構造要素の先端部 1 1 5 b に向かって達成され得る。ミラー、格子などのような他の光学部品との容易な一体化が、容易に実現可能である。更に、特定の入射波長の下での最適な S E R S 性能のために、並びに蛍光、ルミネセンス (発光)、プラズモン共鳴、散乱などのような他の光学的検知のために、先端部の離隔距離の微調整が、熱またはレーザ加熱、機械力、電界または磁界を用いて可能である。

【 0 0 3 9 】

図 5 A ~ 図 5 B は、本発明の実施形態に従って構成されて動作する被分析物センサの略図を示す。被分析物センサ 5 0 0 は、図 1 A ~ 図 1 H に関連して上述されたような特徴要素 5 0 4 のアレイからなるラマン活性基板 5 0 2、例えば光検出器 5 0 6、及びラマン励起光源 5 0 8 を含む。

【 0 0 4 0 】

図 5 A に示された例において、光源 5 0 8 は、ラマン励起光が特徴要素 5 0 4 (ナノポール 1 1 5) のアレイに直接的に入射するように配置される。

【 0 0 4 1 】

図 5 B に示された例において、光源 5 0 8 は、ラマン励起光が基板を通過するようにラマン活性基板 5 0 2 の下に配置される。この後者の場合、基板 1 1 0 は入射光に対して透過的とすることができる。

【 0 0 4 2 】

何れの場合も、光検出器 5 0 6 は、基板の表面の被分析物により放出されるラマン散乱光 e_m の少なくとも一部を捕捉するように配置される。

【 0 0 4 3 】

また、ラマン散乱光の強度は、ラマン活性材料に関連した 2 つのメカニズムの結果として強化され得る。第 1 のメカニズムは、ラマン活性基板 5 0 2 の表面、特に図 1 A ~ 図 1 H に示されたナノポール 1 1 5 においてもたらされる強化された電磁界である。この結果、ナノアンテナ 1 1 5 の金属表面における伝導電子が、「表面プラズモンポラリトン」又は「局在表面プラズモン」と呼ばれる拡張表面励起電子状態へ励起される。ナノアンテナ 1 1 5 で又はその近傍で吸着された被分析物 1 2 0 は、比較的強い電磁界を受ける。ナノポール 1 1 5 の表面に垂直に向けられた分子振動モードが、最も強く強化される。表面プラズモンポラリトン共鳴の強度は、金属材料、アンテナ (ここでは、ナノポール 1 1 5) のサイズ及び形状、並びに離隔距離を含む多くの要因に依存する。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 4 】

強化の第2のモード、電荷移動は、ナノポール115の表面とナノポール表面に吸収される被分析物120との間の電荷移動錯体の形成の結果として生じることができる。多くの電荷移動錯体の電子遷移は一般に、電磁スペクトルの可視範囲内にある。

【 0 0 4 5 】

上記の説明は、便宜上、SERS分析に関して提供された。しかしながら、理解されるように、同じ多柱状構造要素が、以下に限定されないが、増強蛍光、増強発光、及びプラズモニック検知、光学散乱および/または光吸収を含む他の解析技術に使用され得る。

【 図 1 A 】

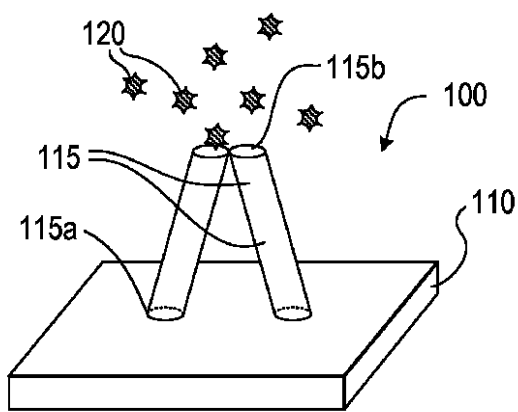


Fig. 1A

【 図 1 B 】

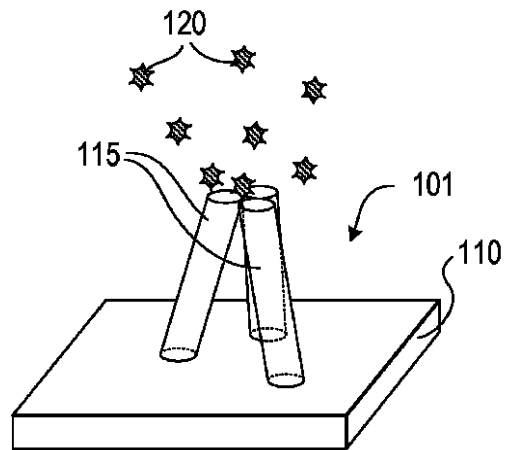


Fig. 1B

【図 1 C】

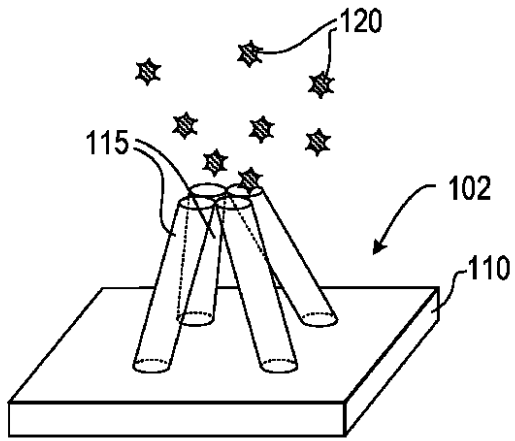


Fig. 1C

【図 1 D】

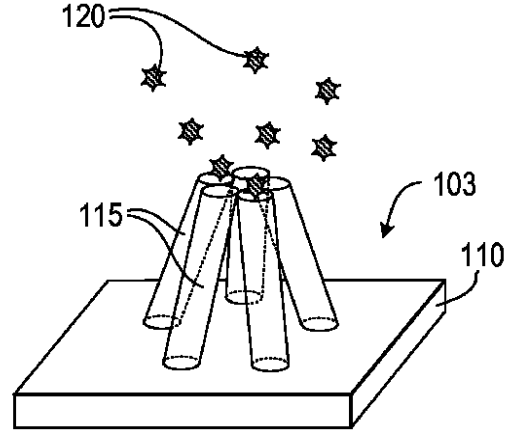


Fig. 1D

【図 1 E】

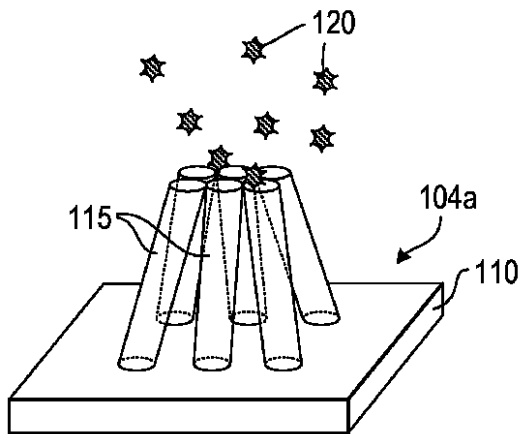


Fig. 1E

【図 1 F】

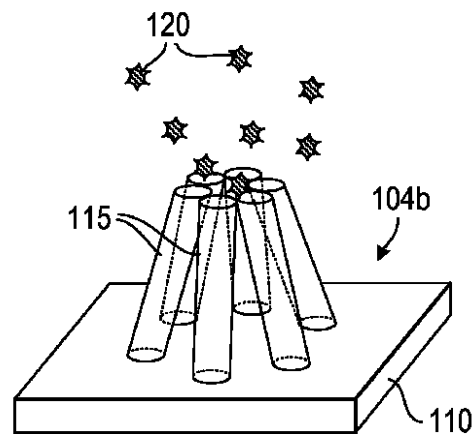


Fig. 1F

【図 1 G】

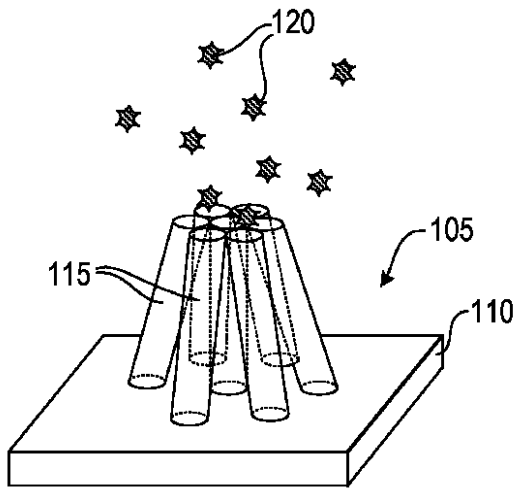


Fig. 1G

【図 1 H】

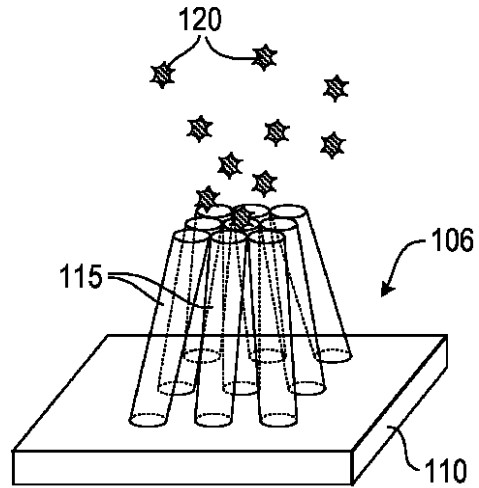


Fig. 1H

【図 2 A】

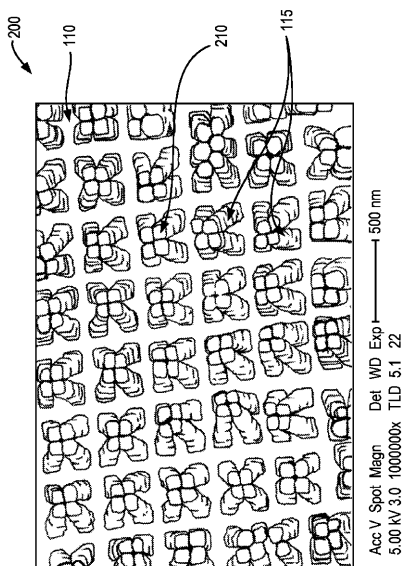
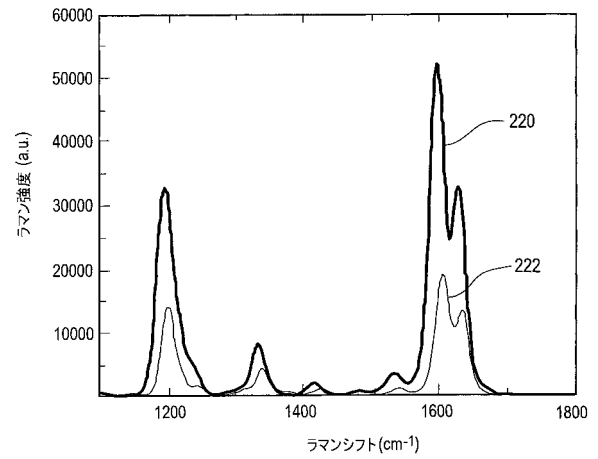


Fig. 2A

【図 2 B】



【図2C】

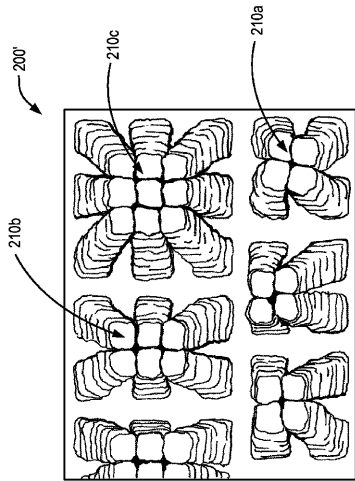


Fig. 2C

【図3B】

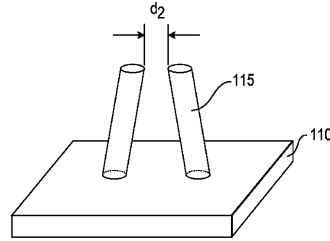


Fig. 3B

【図4A】

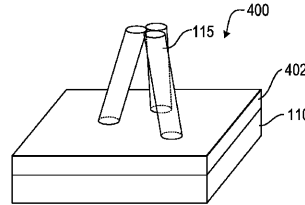


Fig. 4A

【図3A】

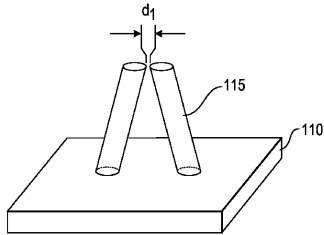


Fig. 3A

【図4B】

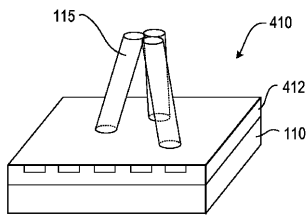
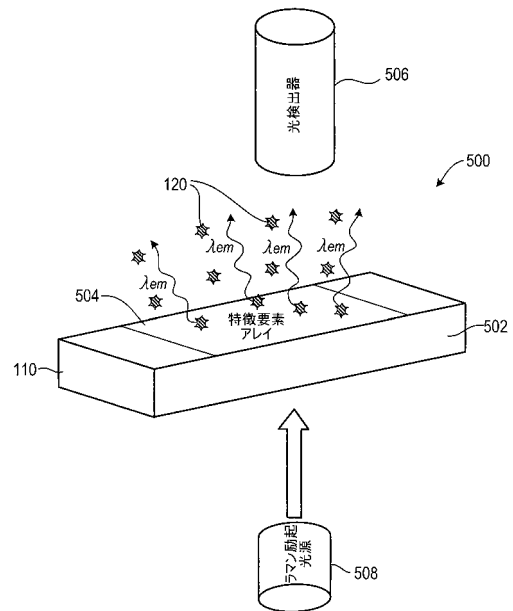
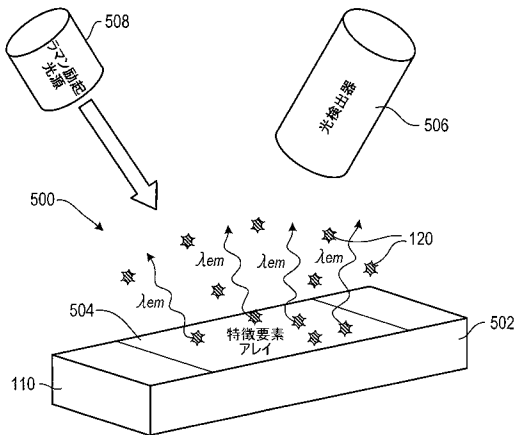


Fig. 4B

【図5B】



【図5A】



フロントページの続き

- (72)発明者 リ, ツィヨン
アメリカ合衆国カリフォルニア州94304-1100, パロアルト, ページ・ミル・ロード・1501, ヒューレット-パッカード カンパニー内
- (72)発明者 フ, ミン
アメリカ合衆国カリフォルニア州94304-1100, パロアルト, ページ・ミル・ロード・1501, ヒューレット-パッカード カンパニー内
- (72)発明者 オウ, フン, スオン
アメリカ合衆国カリフォルニア州94304-1100, パロアルト, ページ・ミル・ロード・1501, ヒューレット-パッカード カンパニー内
- (72)発明者 ウー, ウェイ
アメリカ合衆国カリフォルニア州94304-1100, パロアルト, ページ・ミル・ロード・1501, ヒューレット-パッカード カンパニー内
- (72)発明者 ウィリアムズ, アール, スタンレイ
アメリカ合衆国カリフォルニア州94304-1100, パロアルト, ページ・ミル・ロード・1501, ヒューレット-パッカード カンパニー内

審査官 田中 洋介

- (56)参考文献 特表2009-544967(JP, A)
特開2004-184414(JP, A)
米国特許出願公開第2008/0174775(US, A1)
T Qiu et al., Surface-enhanced Raman characteristics of Ag cap aggregates on silicon nanowire arrays, Nanotechnology, 2006年, Vol.17, pp.5769-5772
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G01N 21/62 - 21/74
JSTPlus(JDreamIII)
JMEDPlus(JDreamIII)