

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02016/136851

発行日 平成29年12月7日 (2017.12.7)

(43) 国際公開日 平成28年9月1日 (2016.9.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO 1 N 21/65 (2006.01)	GO 1 N 21/65	2 G O 4 3
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	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

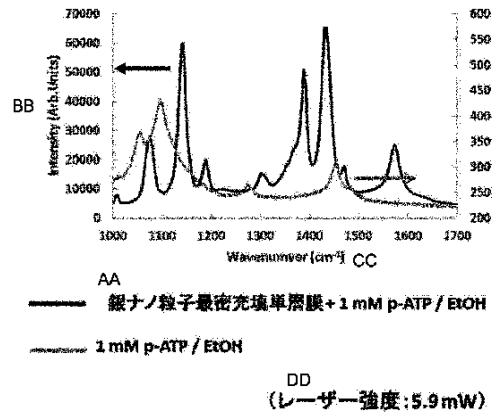
出願番号 特願2017-502453 (P2017-502453)	(71) 出願人 504147243 国立大学法人 岡山大学 岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2016/055542	
(22) 国際出願日 平成28年2月25日 (2016.2.25)	
(31) 優先権主張番号 特願2015-35503 (P2015-35503)	(74) 代理人 110002206 特許業務法人せとうち国際特許事務所
(32) 優先日 平成27年2月25日 (2015.2.25)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 武安 伸幸 岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号 国立大学法人岡山大学内
	(72) 発明者 香川 龍恭 岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号 国立大学法人岡山大学内
	(72) 発明者 金田 隆 岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号 国立大学法人岡山大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面増強ラマン分光用基板の作製方法及びこの方法で作製された基板

(57) 【要約】

基板の表面に金属膜を形成した表面増強ラマン分光用基板の作製方法であって、金属ナノ粒子を含有した金属ナノ粒子溶液と水中油滴エマルション液とを混合した混合液に基板の少なくとも一部分を浸漬させる工程と、混合液に油性液を注ぎ入れることで油水界面を形成する工程と、この油水界面に金属ナノ粒子が集積した状態となったところで基板を引き抜くことで、基板の表面に金属ナノ粒子で構成される金属膜を堆積させる工程とを有することを特徴とする。これにより、低コストで作製可能であって、均一な凹凸構造を有する表面増強ラマン分光用基板が提供される。



AA Silver nano-particle close-packed monolayer film  
BB Intensity (Arb.Units)  
CC Wavenumber (cm<sup>-1</sup>)  
DD Laser intensity

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

基板の表面に金属膜を形成した表面増強ラマン分光用基板の作製方法において、金属ナノ粒子を含有した金属ナノ粒子溶液と水中油滴エマルション液とを混合した混合液に前記基板の少なくとも一部分を浸漬させる工程と、前記混合液に油性液を注ぎ入れることで油水界面を形成する工程と、前記油水界面に前記金属ナノ粒子が集積した状態となったところで前記基板を引き抜くことで、前記基板の表面に前記金属ナノ粒子で構成される金属膜を堆積させる工程とを有する表面増強ラマン分光用基板の作製方法。

**【請求項 2】**

前記水中油滴エマルション液は、前記油性液と同じ油性液と、水と、界面活性剤とを混合して超音波処理した溶液であって、前記界面活性剤としてアルキルアミンを用いている請求項 1 に記載の表面増強ラマン分光用基板の作製方法。

**【請求項 3】**

表面増強ラマン分光に用いるレーザー光の波長に応じて、前記アルキルアミンの炭素鎖の炭素数を調整している請求項 2 に記載の表面増強ラマン分光用基板の作製方法。

**【請求項 4】**

表面に金属膜が形成された基板において、前記金属膜は、この金属膜を構成する金属ナノ粒子を含有した金属ナノ粒子溶液と水中油滴エマルション液とを混合した混合液に油性液を注ぎ入れて形成した油水界面に前記金属ナノ粒子を集積させて形成することで、前記金属ナノ粒子の最密充填単層膜とした基板。

**【請求項 5】**

前記水中油滴エマルション液は、前記油性液と同じ油性液と、水と、界面活性剤とを混合して超音波処理した溶液であって、前記界面活性剤としてアルキルアミンを用いた請求項 4 に記載の基板。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、表面増強ラマン分光用基板の作製方法及びこの方法で作製された基板に関する。

**【背景技術】****【0002】**

ラマン分光法では、測定対象の物質に所定波長の光を照射した際に、ごくわずかではあるが入射光とは異なる波長の光が散乱光に含まれ、この入射光と異なる波長の光の振動数が、測定対象の物質に含まれる分子の固有振動数となっていることを利用している。

**【0003】**

ただし、入射光と異なる波長の光は、極めて微弱である。そこで、現在では表面増強ラマン分光法が用いられている。この表面増強ラマン分光法では、測定対象の物質が滴下される基板の表面に貴金属製のナノスケールの凹凸構造を形成しておくことで、凹凸構造の近傍に貴金属に起因した近接場を生じさせており、この近接場によって入射光と異なる波長の光が増幅されることを利用している。

**【0004】**

凹凸構造の形成方法としては、トップダウン的加工法、真空蒸着法、貴金属ナノ粒子の凝集利用法、あるいはプラスチック微小球利用法等が知られている。

**【0005】**

トップダウン的加工法では、電子ビームやイオンビーム等を用いて、ガラス板等の絶縁基板の表面に、貴金属を蒸着・リフトオフすることで、あるいは蒸着している貴金属を削り取ることで微細構造を形成して凹凸構造としている。

**【0006】**

10

20

30

40

50

真空蒸着法では、ガラス板等の絶縁基板の表面に金属を蒸着することで凹凸構造としている。

【0007】

貴金属ナノ粒子の凝集利用法では、コロイド状とした貴金属ナノ粒子をガラス板等の絶縁基板の表面で凝集させて凹凸構造としている。

【0008】

プラスチック微小球利用法では、ガラス板等の絶縁基板の表面にサブミクロンからミクロンサイズのプラスチック球を自己組織的に並べて、このプラスチック球の上面に金属を蒸着することで、プラスチック球の大きさによって均一化された凹凸構造としている（例えば、特許文献1参照。）。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2012-088222号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、必要とされる凹凸構造は、均一なナノ構造となっていることが望ましく、真空蒸着法や貴金属ナノ粒子の凝集利用法では、均一性が十分ではなく、一方、プラスチック微小球利用法では、プラスチック微小球のサイズでの均一性は有しているが、凹凸構造のさらなる微細化が困難であった。また、トップダウン的加工法では、均一性は有しているが、凹凸構造の形成が高コスト化しやすいという問題があった。

20

【0011】

しかも、いずれの方法であっても、作製ロットごとのバラツキを抑制することが困難であり、表面増強ラマン分光法による測定の再現性が得られにくいという問題も有していた。

【0012】

本発明者らは、このような現状に鑑み、より均一な凹凸構造を有する表面増強ラマン分光用基板を低コストで作製することに関して研究を行い、本発明を成すに至ったものである。

30

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の表面増強ラマン分光用基板の作製方法は、基板の表面に金属膜を形成した表面増強ラマン分光用基板の作製方法であって、金属ナノ粒子を含有した金属ナノ粒子溶液と水中油滴エマルション液とを混合した混合液に基板の少なくとも一部分を浸漬させる工程と、混合液に油性液を注ぎ入れることで油水界面を形成する工程と、この油水界面に金属ナノ粒子が集積した状態となったところで基板を引き抜くことで、基板の表面に金属ナノ粒子で構成される金属膜を堆積させる工程とを有するものである。

【0014】

さらに、本発明の表面増強ラマン分光用基板の作製方法では、水中油滴エマルション液が、水中油滴エマルション液に後から加える油性液と同じ油性液と、水と、界面活性剤とを混合して超音波処理した溶液であって、界面活性剤としてアルキルアミンを用いていること、さらには、表面増強ラマン分光に用いるレーザー光の波長に応じて、アルキルアミンの炭素鎖の炭素数を調整していることにも特徴を有するものである。

40

【0015】

また、表面に金属膜が形成された本発明の基板は、金属膜を構成する金属ナノ粒子を含有した金属ナノ粒子溶液と水中油滴エマルション液とを混合した混合液に油性液を注ぎ入れて形成した油水界面に金属ナノ粒子を集積させて金属膜を形成することで、この金属膜を金属ナノ粒子の最密充填単層膜としている基板である。

【0016】

50

さらには、本発明の基板は、金属膜を形成するための水中油滴エマルジョン液が、水中油滴エマルジョンに後から加える油性液と同じ油性液と、水と、界面活性剤とを混合して超音波処理した溶液であって、界面活性剤としてアルキルアミンを用いているものである。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、表面に金属ナノ粒子を捕獲した油滴を油水界面に集積させることで、この油水界面で油滴が最密充填構造をとり、最密充填単層膜となった金属膜を極めて容易に形成できる。そして、金属膜を堆積させた基板とすることで、基板表面には、金属による凹凸構造を極めて均一に、かつ微細に形成でき、ラマン分光でのラマン信号強度を著しく向上させることができる。しかも、最密充填単層膜の再現性が極めて高く、表面増強ラマン分光法による測定の再現性も向上させることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】金膜が形成された基板の吸収スペクトル（左側）と、基板の写真（右側）である。

【図2】銀膜が形成された基板の吸収スペクトル（左側）と、基板の写真（右側）である。

【図3】銀膜の有無でYAGレーザーの第2高調波による表面増強ラマン分光を行った結果のグラフである。

20

【図4】基板中の4カ所で測定されたp-アミノチオフェノールのラマンスペクトルのグラフである。

【図5】基板中の3カ所で測定されたトルエンのラマンスペクトルのグラフである。

【図6】アルキルアミンが、ラウリルアミン(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)の場合と、デシルアミン(C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>)の場合と、オクチルアミン(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)の場合での、金膜が形成された基板の吸収スペクトルのグラフ（左側）と、炭素数ごとのピーク波長を比較したグラフ（右側）である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明の表面増強ラマン分光用基板の作製方法、及びこの方法で作製された基板では、金属ナノ粒子を自己組織化させることで、均一で、かつ再現性の高い金属膜を形成し、表面増強ラマン分光において有益な基板、すなわち、表面増強ラマン分光用基板を提供可能としているものである。

30

【0020】

特に、自己組織化を生じさせるために油水界面を利用しており、まず、表面に金属ナノ粒子を捕獲させた油滴を形成した混合液を作製し、この混合液に油性液を注ぎ入れることで油水界面を形成している。なお、混合液は、水中油滴エマルジョン液に、金属ナノ粒子を含有した金属ナノ粒子溶液を混合することで作製できる。本発明で用いられる金属ナノ粒子の粒子径としては特に限定されないが、10～50nmであることが好ましい。

【0021】

混合液に油性液を注ぎ入れると、混合液の上側に油性液による油層が形成され、しばらくすると、この油層の下面に混合液中の油滴の集積が生じ、かつ自己組織化の作用によって油滴が最密充填構造の配置となる。本発明で用いられる油性液としては、水と相分離する有機溶媒であれば特に限定されない。例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンなどの飽和脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒；ジメチルエーテル、エチルメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン系炭化水素溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル系溶媒；ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒等の有機溶媒

40

50

が好適に採用される。中でも、飽和脂肪族炭化水素系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、及びハロゲン系炭化水素系溶媒からなる群から選択される少なくとも1種の有機溶媒がより好適に使用され、飽和脂肪族炭化水素系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、及びエーテル系溶媒からなる群から選択される少なくとも1種の有機溶媒が更に好適に使用され、飽和脂肪族炭化水素系溶媒が特に好適に使用される。

#### 【0022】

この状態となったところで、油水界面に集積された金属ナノ粒子を基板で掬い取る、あるいはあらかじめ混合液に浸漬させていた基板を引き抜くことで、基板の表面に金属ナノ粒子で構成される金属膜を堆積させることができる。中でも、より均一な表面を有する基板が得られる観点から、ディップコーター等の装置を用いて基板を引き抜く方法が好適に採用される。

10

#### 【0023】

ここで、水中油滴エマルション液は、水中油滴エマルション液に後から加える油性液と同じ油性液と、水と、界面活性剤とを混合して超音波処理した溶液とすることが望ましく、特に、界面活性剤としてアルキルアミンを用いることが望ましい。アルキルアミンを用いることで、混合液の溶液中に分散する金属ナノ粒子を効率的にエマルション油水界面に捕獲することができる。水中油滴エマルション液（アルキルアミンを含む油性液、水）と金属ナノ粒子溶液とを混合する際の体積比率としては特に限定されないが、金属ナノ粒子溶液1に対して、アルキルアミンを含む油性液が0.04~0.06であることが好ましく、金属ナノ粒子溶液1に対して、水が1.5~4であることが好ましい。なお、アルキルアミンを含む油性液の濃度としては、5~30mMが好ましい。また、金属ナノ粒子溶液の濃度としては、 $0.4 \times 10^{11}$ 個/mL~ $3 \times 10^{12}$ 個/mLであることが好ましい。

20

#### 【0024】

さらに、アルキルアミンの炭素鎖の炭素数を調整することで、油滴によって出来上がる膜を構成している金属ナノ粒子同士の間隔であるナノギャップの広さが変わるため、レーザー光の波長に対する最適化が可能となる。すなわち、用いられるアルキルアミンを変更することにより測定レーザー光の波長に応じた表面増強ラマン分光用基板を作製することができる。本発明で用いられるアルキルアミンにおけるアルキル鎖としては特に限定されず、直鎖であっても分岐鎖であっても構わない。例えば、炭素数4~20の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が好適に使用され、炭素数6~18の直鎖又は分岐鎖のアルキル基がより好適に使用される。

30

#### 【0025】

本発明の表面増強ラマン分光用基板の作製方法により、表面増強ラマン分光による所定の測定前に、混合液と油性液とを用いて基板を作製してもよいし、あらかじめ作製した基板を適宜の封止ガスとともに密封容器に封入しておき、使用時に開封して使用してもよい。

#### 【実施例】

#### 【0026】

以下において、本発明の実施例を詳説する。なお、本発明は、以下の説明の実施例に限定されるものではないことは言うまでもない。

40

#### 【0027】

本実施例では、基板の表面に形成する金属膜は、金ナノ粒子で構成される金膜、または銀ナノ粒子で構成される銀膜である。

#### 【0028】

<金ナノ粒子溶液の作成>

金ナノ粒子溶液は、100mLの超純水に、50mMの $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を500 $\mu\text{L}$ と、3wt%のクエン酸ナトリウムを3.5mLとを混合して、80℃で3時間反応させて作成した。特に、赤色に変色したところで室温まで冷却し、冷蔵庫で保存した。このとき、金ナノ粒子溶液の濃度は約 $6 \times 10^{11}$ 個/mLであった。

#### 【0029】

50

< 銀ナノ粒子溶液の作成 >

銀ナノ粒子溶液は、30mLの超純水の入ったサンプル瓶の中に20mMのAgNO<sub>3</sub>水溶液を250 μL加えて硝酸銀水溶液とし、この硝酸銀水溶液を沸騰させた後に100mMのクエン酸ナトリウム水溶液を500mL得て、さらに30分間加熱して作成した。特に、溶液の色がゆっくりと淡い灰色がかった黄色に変化したところで室温まで冷却した。このとき、銀ナノ粒子溶液の濃度は約 $2 \times 10^{11}$ 個/mLであった。

【 0 0 3 0 】

< 水中油滴エマルション液の作成 >

水中油滴エマルション液は、ビーカー（容量：約50mL、水平方向の断面積： $1.02 \times 10^{-3} \text{m}^2$ ）に超純水を加え、さらに20mMのアルキルアミン - ヘキサン溶液を加えて、超音波処理して作成した。ここで、アルキルアミンが界面活性剤であり、ヘキサンが油性液である。超純水とアルキルアミン - ヘキサン溶液の配合比率については、後述する。水中油滴エマルション液では、文字通り油滴が形成されており、この油滴の大きさは、アルキルアミンの炭素鎖における炭素数によって調整できる。以下の説明において、特に言及しない場合には、アルキルアミンとして、ラウリルアミン（C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>）を用いていた。

10

【 0 0 3 1 】

< 混合液の作成 >

上述した方法で作成したビーカー中の水中油滴エマルション液に、上述した方法で作成した金ナノ粒子溶液または銀ナノ粒子溶液を加えて混合させることで、混合液を作成した。ここで、水中油滴エマルション液に対する金ナノ粒子溶液または銀ナノ粒子溶液の添加量は、水中油滴エマルション液における超純水とアルキルアミン - ヘキサン溶液との体積比率として、超純水：アルキルアミン - ヘキサン溶液：金ナノ粒子溶液（銀ナノ粒子溶液） = 3：0.05：1（18mL：0.3mL：6mL）とした。なお、超純水とアルキルアミンヘキサン溶液の比率は、上記の比率に限定されるものではなく、水中油滴エマルションが生成されればよい。

20

【 0 0 3 2 】

混合液では、水中油滴エマルション液に金ナノ粒子溶液または銀ナノ粒子溶液を加えたことで、金ナノ粒子または銀ナノ粒子に結合している官能基の作用によって、水中油滴エマルション液中の油滴の周りに金ナノ粒子または銀ナノ粒子が集積され、液滴を核とした粒子集合体が形成されている。すなわち、混合液は粒子集合体の分散液となっている。

30

【 0 0 3 3 】

ここで、水中油滴エマルション液に加える金ナノ粒子溶液または銀ナノ粒子溶液の量であるが、これは、使用するビーカーの大きさも考慮する必要がある。すなわち、本発明では、基板に形成する金属膜を金属ナノ粒子の最密充填単層膜としているが、この金属ナノ粒子の最密充填単層膜が形成される条件とする必要があるためである。

【 0 0 3 4 】

具体的には、

「ビーカーの面積(m<sup>2</sup>)」 = 「金属ナノ粒子の最密充填単層膜の面積(m<sup>2</sup>)」

とすることが望ましく、ここで、

「金属ナノ粒子の最密充填単層膜の面積(m<sup>2</sup>)」

= 「最密充填単層膜を構成する金属ナノ粒子溶液中の金属ナノ粒子の個数」

× ( 「1個の金属ナノ粒子の面積(m<sup>2</sup>)」 + 「アルキルアミンの炭素鎖断面積(m<sup>2</sup>)」 )

40

であり、

「最密充填単層膜を構成する金属ナノ粒子溶液中の金属ナノ粒子の個数」

= 「金属ナノ粒子溶液の濃度(mol/L)」 × 「添加量(mL)」 / 1000 × 6.0 × 10<sup>23</sup>

である。また、

「1個の金属ナノ粒子の面積(m<sup>2</sup>)」 + 「アルキルアミンの炭素鎖断面積(m<sup>2</sup>)」

= ( 「金属ナノ粒子の半径(nm)」 + 「アルキルアミンの炭素鎖長(nm)」 )<sup>2</sup> ×

と考えることができる。

【 0 0 3 5 】

50

#### < 基板の前処理 >

金属膜を堆積させる基板には、ガラス基板、より具体的にはスライドガラスを用いた。基板は、極めて清浄である必要がある。そこで、先ず、基板を家庭用洗剤でよく洗い、表面の付着物を取り除き、次いで、濃硫酸：過酸化水素水 = 3:1 に調整した溶液に基板を約 2 時間浸漬させることで、表面の油脂成分などをきれいに取り除いた。その後、基板を超純水でよく洗浄し、乾燥させた。

#### 【 0 0 3 6 】

#### < 基板の設置 >

前処理されることで十分に洗浄された基板は、混合液が貯留されているビーカーに立てかけた状態として、基板の先端部分を混合液に浸漬させた。このように基板をビーカー内に立てかけ状態に設置可能とするために、ビーカーは 50mL や 100mL の小容量のビーカーを用いることが望ましい。

#### 【 0 0 3 7 】

#### < 最密充填単層膜の形成 >

基板の先端部分が混合液に浸漬されているビーカー内に、油性液としてヘキサンを注ぎ入れて、油水界面を形成した。ここで、ビーカーに加えるヘキサンの量は、混合液の液面の上側に数 mm 程度の厚さの油性液による液層、すなわち油層が形成できる量であればよい。

#### 【 0 0 3 8 】

ヘキサンの注入による油層の形成後、しばらくすると、混合液中で、液滴を核とした粒子集合体が油層の下面への集積が生じ、油水界面に金属ナノ粒子が集積した状態となり、混合液は透明となる。

#### 【 0 0 3 9 】

ここで、油層の下面に集積した液滴は、自己組織化の作用によって油滴が最密充填構造の配置となり、最密充填単層膜が形成されることとなる。本発明における「最密充填単層膜」とは、このように油水界面と油滴を利用して形成される膜のことである。このように自己組織化の作用を利用して最密充填単層膜を形成することにより、一定の状態の最密充填単層膜を作製しやすく、作製ロットごとにバラツキが生じることを抑制できる。

#### 【 0 0 4 0 】

#### < 最密充填単層膜の取り出し >

混合液が透明となったところで、基板をビーカーから引き抜くと、基板の引き抜きにもなって最密充填単層膜、すなわち金ナノ粒子で構成される金膜または銀ナノ粒子で構成される銀膜が基板の表面に堆積して金膜または銀膜となる。

#### 【 0 0 4 1 】

#### < 洗浄・乾燥 >

ビーカーから引き抜いた基板は、エタノールで洗浄することでヘキサンを洗い流し、さらに超純水で洗浄し、乾燥させた。乾燥後、金膜または銀膜が形成された基板は、表面増強ラマン分光に用いることができる。

#### 【 0 0 4 2 】

#### < 吸収スペクトルによる確認 >

図 1 は、上記の方法で作製した金膜が形成された基板の吸収スペクトル（図 1 左側）と、基板の写真（図 1 右側）である。表面増強ラマン分光で使用される He-Ne レーザー（632 nm）の領域で高い光吸収を示し、He-Ne レーザーによる表面増強ラマン分光に使用可能であることがわかる。このときの金ナノ粒子の粒子径は約 20nm であった。なお、金ナノ粒子又は銀ナノ粒子の粒子径は電子顕微鏡を用いて測定することができる。

#### 【 0 0 4 3 】

図 2 は、上記の方法で作製した銀膜が形成された基板の吸収スペクトル（図 2 左側）と、基板の写真（図 2 右側）である。表面増強ラマン分光で使用される YAG レーザーの第 2 高調波（532nm）の領域で高い光吸収を示し、YAG レーザーの第 2 高調波による表面増強ラマン分光に使用可能であることがわかる。このときの銀ナノ粒子の粒子径は約 20nm

10

20

30

40

50

であった。

【 0 0 4 4 】

< ラマン信号の確認 >

銀膜による増強効果を確認するために、銀膜の有無で Y A G レーザーの第 2 高調波による表面増強ラマン分光を行った結果を図 3 に示す。ここで、1mM の p-アミノチオフェノール (p-ATP) / EtOH 溶液をそのまま測定し、エタノールのラマン信号を得た。図 3 において、左側縦軸は、銀膜の有の場合で、右側縦軸は、銀膜の無の場合であり、増強効果が極めて大きいことが確認できた。このときの銀ナノ粒子の粒子径は約 40nm であった。

【 0 0 4 5 】

< 金属膜の一様性 >

作製した金属膜が一様性を有していることを確認した。上記の方法により銀膜を作製した基板に対し、図 4 右側の写真に示すように、4カ所でそれぞれ 1mM の p-アミノチオフェノール (p-ATP) / EtOH 溶液のラマン信号を測定し、結果を図 4 左側のグラフに示す。図 4 左側のグラフより、作製した銀膜のどこで測定しても同様のラマンスペクトルが得られることが確認できた。このときの銀ナノ粒子の粒子径は約 40nm であった。

10

【 0 0 4 6 】

上記の方法で作製した銀膜が形成された基板の上に、直径約 5mm の穴が形成されたシリコンゴムをスペーサーとして載せた。次いで、前記穴の中に 5mmol / L トルエン水溶液を 40  $\mu$  L 入れて上からカバーガラスで蓋をした。3カ所でラマン信号の測定 (レーザー出力 : 0.6mW、測定時間 : 10秒) を行った結果、ほぼ同じ形のスペクトルが得られ、ラマン信号強度もほぼ同じであった。得られた結果を図 5 に示す。このときの銀ナノ粒子の粒子径は約 20nm であった。

20

【 0 0 4 7 】

< アルキルアミンの炭素鎖の炭素数の影響 >

油滴の形成に用いたアルキルアミンは、その炭素鎖の炭素数を調整することで油滴の大きさを調整することができ、その影響を確認した。すなわち、アルキルアミンが、ラウリルアミン ( $C_{12}H_{25}$ ) の場合と、デシルアミン ( $C_{10}H_{21}$ ) の場合と、オクチルアミン ( $C_8H_{17}$ ) の場合での、金膜が形成された基板の吸収スペクトルを比較した。図 6 に示すように、炭素数によってピーク波長が異なり、必要に応じてアルキルアミンの炭素鎖の炭素数を調整することで、表面増強ラマン分光に用いるレーザー光の波長に対する最適化をはかることができる。

30

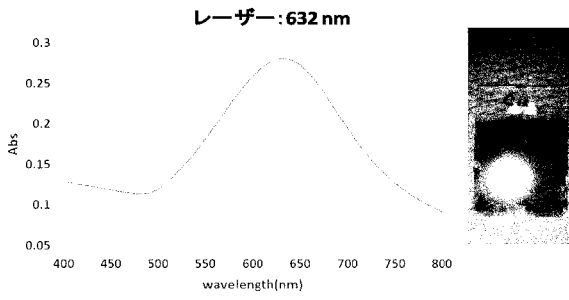
【 0 0 4 8 】

< ディップコーターを用いた最密充填単層膜の取り出し >

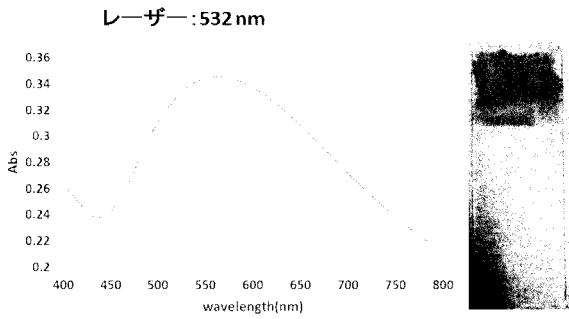
上記 < 最密充填単層膜の取り出し > において、ディップコーター (株式会社 S D I 製「ナノディップコーター ND-0407-S4」) を使い、引き上げ速度 20  $\mu$  m / sec で基板をビーカーから引き抜いた以外は同様にして、基板の表面に金膜が形成された最密充填単層膜を取り出した。次いで、エタノールで洗浄してヘキサンを洗い流し、さらに超純水で洗浄して乾燥することにより、金膜が形成された基板を得た。このときの金ナノ粒子の粒子径は約 20nm であった。



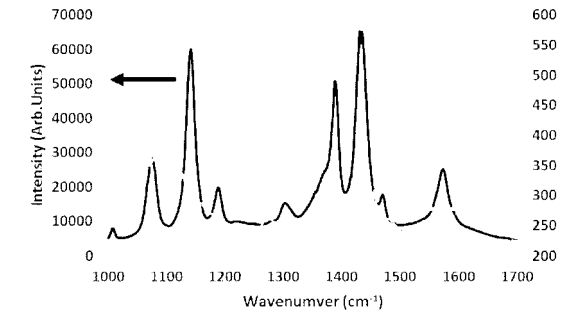
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】

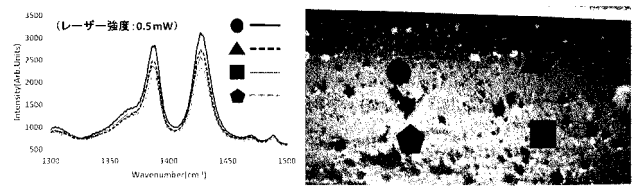


銀ナノ粒子最密充填単層膜 + 1 mM p-ATP / EtOH

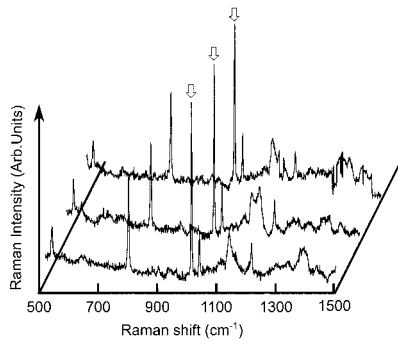
1 mM p-ATP / EtOH

(レーザー強度: 5.9 mW)

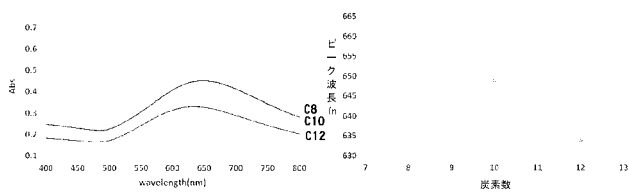
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



## 【 国際調査報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. PCT/JP2016/055542
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> G01N21/65(2006.01)i, B22F9/00(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G01N21/65, B22F9/00  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 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2005-233637 A (Japan Science and Technology Agency), 02 September 2005 (02.09.2005), paragraphs [0016] to [0020]; fig. 1 (Family: none)	4 1-3, 5
A	Yanyan Liu, et al., Self-assembly of noble metallic spherical aggregates from monodisperse nanoparticles: their synthesis and pronounced SERS and catalytic properties, Journal of Materials Chemistry A, 2013, Vol.1, Num.10, pp.3362-3371	1-5
A	JP 2011-16953 A (Kyushu University), 27 January 2011 (27.01.2011), (Family: none)	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 12 April 2016 (12.04.16)		Date of mailing of the international search report 26 April 2016 (26.04.16)
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/JP2016/055542

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-139612 A (Fujifilm Corp.), 07 June 2007 (07.06.2007), & US 2007/0118936 A1	1-5

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 5 5 4 2	
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, B22F9/00(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. G01N21/65, B22F9/00			
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 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016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)			
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 A	JP 2005-233637 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2005.09.02, [0016] - [0020]、図1 (ファミリーなし)	4 1-3、5	
A	Yanyan Liu, et al., Self-assembly of noble metallic spherical aggregates from monodisperse nanoparticles: their synthesis and pronounced SERS and catalytic properties, Journal of Materials Chemistry A, 2013, Vol. 1, Num. 10, pp. 3362-3371	1-5	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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、一般的な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情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 12.04.2016		国際調査報告の発送日 26.04.2016	
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) 奥田 雄介	2W 3615
		電話番号 03-3581-1101 内線 3258	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 5 5 5 4 2
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
A	JP 2011-16953 A (国立大学法人九州大学) 2011.01.27, (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 2007-139612 A (富士フイルム株式会社) 2007.06.07, & US 2007/0118936 A1	1 - 5

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, 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, KN, KP, KR, 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

Fターム(参考) 2G043 AA01 BA14 CA03 DA06 EA03 GA07 GB16 GB21 JA01 KA02  
KA05 KA09 LA01 MA04

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。