

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-505391

(P2016-505391A)

(43) 公表日 平成28年2月25日(2016.2.25)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|-------------------------------------|------------------------|-------------|
| B 8 2 B 3/00 (2006.01) | B 8 2 B 3/00 | 2 G 0 4 5 |
| C 2 3 C 24/08 (2006.01) | C 2 3 C 24/08 A | 4 C 0 7 6 |
| G O 1 N 33/543 (2006.01) | G O 1 N 33/543 5 2 5 U | 4 C 0 8 5 |
| G O 1 N 33/53 (2006.01) | G O 1 N 33/543 5 2 5 E | 4 K O 1 8 |
| G O 1 N 33/483 (2006.01) | G O 1 N 33/53 D | 4 K O 4 4 |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁) 最終頁に続く | | |

(21) 出願番号 特願2015-538291 (P2015-538291)
 (86) (22) 出願日 平成25年10月4日 (2013.10.4)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年6月23日 (2015.6.23)
 (86) 国際出願番号 PCT/DE2013/000567
 (87) 国際公開番号 WO2014/063670
 (87) 国際公開日 平成26年5月1日 (2014.5.1)
 (31) 優先権主張番号 102012021222.4
 (32) 優先日 平成24年10月27日 (2012.10.27)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

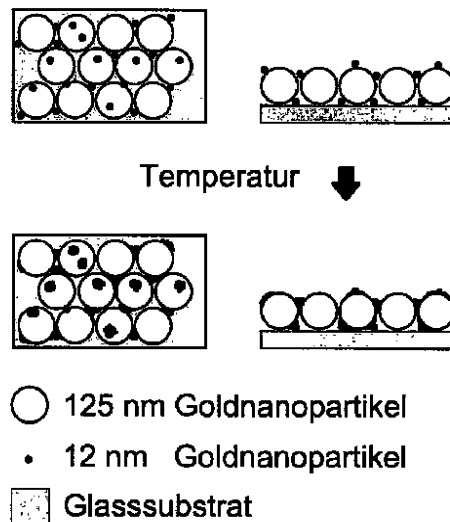
(71) 出願人 390035448
 フォルシュングスツェントルム・ユーリッ
 ヒ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレン
 クテル・ハフツング
 ドイツ連邦共和国、ユーリッヒ、ウイルヘ
 ルム-ヨーネン-ストラッセ (番地なし)
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛冶澤 實
 (74) 代理人 100139527
 弁理士 上西 克礼
 (74) 代理人 100164781
 弁理士 虎山 一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板上にナノ多孔性層を製造する方法

(57) 【要約】

本発明は、基板上にナノ多孔性層を製造する方法に関する。



Figur 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 互いに異なる融点を有する二つの粒子種 A 及び B を選択する工程；
 b) 二つの粒子種 A 及び B を溶媒中に懸濁させる工程；
 c) A 及び B を含むその懸濁液を基板上に塗工する工程；
 d) より高温で溶融する粒子の融点 $S_{m A}$ に到達することなく、より低い融点 $S_{m B}$ を有する粒子を制御溶融する工程；
 e) 基板上に形成されたナノ多孔性層の表面を検査する工程；
 を有する、基板上にナノ多孔性層を製造する方法。

【請求項 2】

10

種 A 及び B の粒子を選択する工程において、融点 $S_{m A}$ 及び $S_{m B}$ における差異が、粒子 A 及び B の材料の異なる化学的組成によって制限されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

種 A 及び B の粒子を選択する工程において、融点 $S_{m A}$ 及び $S_{m B}$ における差異が、粒子 A 及び B の異なる粒子の大きさによって制限されることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

種 A 及び B の粒子を選択する工程において、融点 $S_{m A}$ 及び $S_{m B}$ における差異が、粒子 A 及び B の異なる粒子の異なる形態によって制限されることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の方法。

20

【請求項 5】

前記粒子 A 及び B が、5 : 1 ~ 1 0 0 0 0 0 0 : 1 w t / w t の A : B の重量比に互いに調整される、請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 6】

前記粒子 A 及び B が選択される際に、融点 $S_{m A}$ 及び $S_{m B}$ における差異が少なくとも 1 K である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 7】

前記ナノ多孔性層の検査後、請求項 1 に記載の工程 a) ~ e) を新たに遂行することを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の方法。

30

【請求項 8】

前記ナノ多孔性層の製造後又は製造の間に、免疫学的に活性な抗体又は抗原を用いて、該ナノ多孔性層を機能化する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 9】

前記ナノ多孔性層の機能化後、前記免疫学的に活性な抗原又は抗体を検体に結合させることによって電気信号を導いて評価するために、該層を接触させることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 10】

前記ナノ多孔性層が細孔の均一な分布を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一つに記載の方法によって製造されるナノ多孔性層。

40

【請求項 11】

前記細孔に抗原又は抗体が充填されることを特徴とする、請求項 10 に記載のナノ多孔性層。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基板上にナノ多孔性層を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

Mukherjee et al. (Mukherjee, B. Viswana

50

th B. and Ravishankar, N. (2010). Functional nanoporous structures by partial sintering of nanorod assemblies, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Volume 43, 455301 (6 pp) (非特許文献1))から、調整された温度制御によってナノ構造体を焼結し、画定された孔が得られることが知られている。後に行われるナノロッド-縁部の焼結によって、孔は、部分的な溶融され、そして丸められ、これは、異方性の熱分布により、ナノロッド構造物の残部よりも高かった。この試みにより、理論的には、溶融されずに焼結されたナノロッド部分上の機能性表面が維持される。ナノ粒子の融点は、バルク中の元来の材料の融点とは相違する。より高い表面-体積比によって、粒度に依存して溶融温度は著しく低下する。この関係は、金からなるナノ粒子に関する Buffat 及び Borel の文献に示されていた (Buffat, O., Borel, J.-P. (1976). Size effect on the melting temperature of gold particle. *Phys. Rev. A*, 13, 2287-2298 (非特許文献2))。100nm未満の径を有する粒子が、推測されたバルク中の純粋な金の融点1337Kよりも低い温度で溶融し始めることが示された。5nm未満の粒子の融点は、350Kである。Allen等によって、類似の結果が、別の材料、例えば、インジウム、亜鉛、ビスマス及び鉛についても示された (Allen, G.L., Bayles, R.A., Gile, W.W., Jesser, W.A. (1986); *Small particle melting of pure metals. Thin Solid Films*, 144, 297-308 (非特許文献3))。融点は、ナノ粒子の安定なシェル、あるいは該粒子が溶解され溶媒の影響を受ける (Liang, L.H., Shen, C.M., Du, S.X., Liu, W.M., Xie, X.C., Gao, H.J. (2004); *Increase in thermal stability induced by organic coatings on nanoparticles. Physical Review B*, 70, 205419 (5 pp) (非特許文献4))。Amert等 (Amert, A.K., Oh, D.-H., Kim, N.-S. (2010). A simulation and experimental study on packing of nanoinks to attain better conductivity. *Journal of Applied Physics*, 108, 102806 (5 pp) (非特許文献5))からは、基板上に特に密な構造物を形成するために二つの相互に異なる材料を焼結されることが知られている。

【0003】

数ナノメートル~数マイクロメートルの範囲内で様々な層の厚さ、及び1ナノメートル~数百ナノメートルの孔度を有するナノ多孔性薄層を製造するために、様々な方法が知られている。これらの材料の特徴は、体積に対する表面積の大きな比である。無数の孔によって、平坦な薄層に比べて、体積単位当たり利用可能な活性又は機能性がより大きくなる。

【0004】

この現象は、様々な分野で利点となり得る。これの知られている例は、感染患者のための免疫センサーである。このセンサーの場合、抗体と抗原との間の特別な結合反応が利用される。表面に結合された抗原は、例えば、血液又は唾液などの検体中の抗体と特別に結合し、逆の場合も同様である。結合反応によって発生した信号は、例えば、吸着及び屈折率によって光学的に、あるいは、インピーダンス変化、ファラデー効果又はキャパシティブ効果によって電気化学的に読み取ることができる。それによって、抗体の濃度が測定される。免疫化学的なセンサー上の電極としてのナノ多孔性構造物は、同じセンサーの体積、又は横方向において同じセンサー面積の場合、信号増幅を生じさせるため、センサーはより感受性となる。電極表面積が大きくなればなるほど、より多くの抗体が抗原と反応す

る。さらに、システムにノイズを引き起こして検出いき値を損なうその他の分枝由来の特別でない結合信号は、孔の大きさを画定することによって低減することができる。さらに、ナノ多孔性材料は、ラボオンチップ (Lab-on-a-Chip) システムにおいて使用することもできる。活性センサー電極の表面積が大きいことにより、システムをより小さくすることができ、そして、チップ上におけるこのセンサーの充填密度を高めることができる。このことは、異なる検体に対する複数のセンサーを有するラボオンチップシステムを実現するのに寄与する。

【0005】

ナノ多孔性材料のその他の用途は、エネルギー貯蓄において、触媒、薄膜製造の際に、再生医療において、フォトニクスにおいて、吸着、分離及びドラッグデリバリーにおいて見出される。これらの分野全てにおいて、大きな活性表面積又は所定の孔度は、必要な機能を達成するのに貢献する。

10

【0006】

ナノ多孔性薄層を製造するための方法は、化学的、機械的又は電気化学的なプロセス工程による複数の工程で遂行される。不利なことに、この場合、多数の化学試薬及びクリーンルーム技術が使用される。ナノ多孔性層を製造するための公知の方法は陽極化処理である。このために、例えば、アルミニウムからなる金属層を、電気化学的に酸性溶液中で酸化する。自己組織化によりナノ構造のフィルムが形成される。

【0007】

別の方法はナノリソグラフィーである。この場合、構造物は4つの工程で実現される。第一の工程として、化学気相蒸着 (CVD) により、物理蒸着 (PVD) により、パルスレーザー蒸着 (LPD) により又は同等の方法により、所望の材料の薄層を基板上に施用する。その後、感光性塗料 (Lack) を塗布する。塗料は、様々なリソグラフィー法により構造化される。VIS - リソグラフィー、UV - リソグラフィー又はEUV - リソグラフィー、E - ビームリソグラフィー又は干渉リソグラフィーが知られている。使用した塗料の、非硬化の、つまり、ポジティブ法において架橋重合した、又は軟化した、つまりネガティブ法において化学結合が破壊された部分は洗浄によって除去される。その後、孔は、湿式エッチング又は乾燥エッチングにより、材料に転換される。方法の最後に、エッチングマスクが除去される。

20

【0008】

欠点は、有毒な物質の残滓を除去するために、強い化学試薬を利用することや、完成した薄層を十分に浄化することが常に要求されることである。それ故、この方法による製造は手間暇がかかる。これらの方法は、複数の工程で行われ、また、全てのリソグラフィー法においてクリーンルーム技術が必要とされる。このことは、費用、及び製造された層及びセンサーの組み立て時間を高める。基板の所定の化学特性にしか対応しないため、上述した方法の多くは、所定の材料に対してしか使用可能でないことも同様に欠点である。

30

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】Mukherjee et al. (Mukherjee, B. Viswanath B. and Ravishankar, N. (2010). Functional nanoporous structures by partial sintering of nanorod assemblies, Journal of Physics D: Applied Physics, Volume 43, 455301 (6pp)

40

【非特許文献2】Buffat, O., Borel, J.-P. (1976). Size effect on the melting temperature of gold particle. Phys. Rev. A, 13, 2287 - 2298

【非特許文献3】Ilen, G.L., Bayles, R.A., Gile,

50

W. W., Jesser, W. A. (1986); Small particle melting of pure metals. Thin Solid Films, 144, 297-308

【非特許文献4】Liang, L. H., Shen, C. M., Du, S. X., Liu, W. M., Xie, X. C., Gao, H. J. (2004); Increase in thermal stability induced by organic coatings on nanoparticles. Physical Review B, 70, 205419 (5 pp)

【非特許文献5】Amert, A. K., Oh, D.-H., Kim, N.-S. (2010). A simulation and experimental study on packing of nanoparticles to attain better conductivity. Journal of Applied Physics, 108, 102806 (5 pp)

【非特許文献6】Kisner, A.; Lenk, S.; Mayer, D.; Mourzina, Y.; Offenhaeuser, A. J. Phys. Chem. C 2009, 113, 20143-20147

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の課題は、簡単にかつ費用をかけないで、基板上にナノ多孔性層を製造する方法を提供することであり、それにより、画定した均一に分布した細孔を有する層を基板上に製造することができる。本発明のさらなる課題は、基板上に均一に分布し、かつ画定された細孔を有する、ナノ多孔性層を提供することである。

【0011】

本発明の課題は、請求項1に記載の方法によって、そして、従属請求項に記載のナノ多孔性層によって解決される。有利な形態は、特許請求の範囲によって与えられる。

【課題を解決するための手段】

【0012】

使用する材料の物理的なパラメータに基づく方法が開発された。少なくとも二つの種類の粒子A及びB、並びにそれらの物理的なパラメータ

1. 粒子A及びBの大きさ及び形状、並びに

2. A:Bの重量比、及び

3. 所与の粒子形状及び粒径における材料A及びBの融点(1参照)、

を利用して、大きさ及び形状に関して画定した細孔を基板上に均一に提供する。

【0013】

以下の方法の工程を、基板上にナノ多孔性層を製造する際に遂行する。

a) 少なくとも二種の粒子種A及Bを選択する工程；

b) 二種のA及びBを一緒に溶媒中に懸濁させる工程；

c) 基板上にその懸濁物を塗布する工程；

d) より高温で溶融する粒子の融点 $S_{m A}$ に到達させることなく、あるいはより高い融点を有する粒子を溶融させることなく、より低い融点の粒子の融点 $S_{m B}$ の温度にすることによって、基板の懸濁した粒子A及びBを制御加熱する工程；

e) 基板上に形成されたナノ多孔性層の表面を検査する工程。

【0014】

a) について

少なくとも二つの粒子種A及びBは、融点異なるものを選択する。融点は、粒子A及びBの形態及び大きさのそれぞれ、及びそれらの化学的組成に依存する。小さい粒子Bは同じ形態の場合に、例えば、同じ材料からなるより大きい粒子よりも低い融点を有する。粒子の融点は、当業者に知られているか又は実験によって測定される。種A及びBの融点 $S_{m A}$ 及び $S_{m B}$ の間の差異は、本発明の方法の工程d)に依存して、より高い融点を有

する材料が溶融しないように制御して焼結できる程度に大きいものでなければならない。一般に、少なくとも二種の材料の融点における差異は数ケルビン、例えば、20 K、19 K、18 K、17 K、16 K、15 K、14 K、13 K、12 K、11 K、10 K、9 K、8 K、7 K、6 K、5 K、4 K、3 K、2 K又は1 Kであるか、又は、適切な中間値である。二つの粒子種の融点における差異は少なくとも1 Kなければ、工程d)における方法を制御可能に行うことは困難である。

【0015】

異なる粒子の混合物をベースとしてナノ多孔性層を製造する方法は、異なる融点を有する少なくとも二つの種類のナノ粒子A及びBを含む。

【0016】

粒子A及びBは、異なる形態及び/又は大きさを有する、及び/又は異なる材料からなる対象物であると解される。

【0017】

粒子の形態は同一であることができ、例えば、丸く、円柱状、矩形、ロッド形状、繊維形状に形成できる。粒子A及びBの形態は、異なっていることもでき、つまり、丸い、円柱状、矩形、ロッド形状、繊維形状などである。

【0018】

これは融点に影響を及ぼす。本発明の範囲内において異なる形態ではあるが、同一の材料からなり、多かれ少なかれ同じ大きさの粒子A及びBが使用できる。

【0019】

同様に、大きさが異なる粒子A及びBを選択することができる(例えば、大きさA: 100 nm及び大きさB: 5 nm)一方で、同じ形態(例えば、丸い又はロッド形状など、上記を参照)及び同一の材料(例えば、金)から製造することもできる。

【0020】

粒子A及びBの大きさは、特に、1 nm~10 µm、特に、1 nm~100 nm、特に、10 nm~90 nm、特に、20 nm~80 nm、特に、25 nm~75 nm、特に、30~70 nm、そして好ましくは40 nm~50 nmである。

【0021】

より大きい粒子A、特に、10~150 nm、有利には30~130 nmであるべきである。より小さい粒子Bは、特に、1~50 nmを取るべきであり、特に好ましくは5~30 nmの粒度を取るよう調整されるべきである。

【0022】

粒子A及びBの大きさも形態も、それぞれの粒子の融点に影響を及ぼす。また、化学材料自体も、粒子の融点における差異に影響を及ぼす。

【0023】

二つの粒子種について異なる化学材料を選択する必要はないが、融点 $S_{m A}$ と $S_{m B}$ とが異なっていて、かつ、使用すべき温度プログラムに十分な大きさである必要がある。粒子A及びBのために異なる材料を選択することは特に難しくはないため、材料だけに基づく粒子A及びBの融点における差異は制限される。粒子A及びBに様々な材料を選択することもでき、例えば、粒子の表面に機能性のコーティングを有するか又は有さないか、様々な金属、半導体、セラミック、ポリマーを選択できる。それ故、粒子A及びBは、同一の化学材料か又は異なる化学材料のいずれかから構成される。

【0024】

ナノ粒子A及びBなどは、一種又は二種以上の材料から構成することができ、そして、様々な内部構造、すなわち、純粋な核を有することができ、これは、固体又は液体の材料で充填されるか又は中空であり、該核からは、機能性の層又は保護層としての一つ又は二つ以上のシェルが構成され、そして、ナノ粒子の表面又は内部シェルの一つにおける化学的又は生物学的なターミネーション化及び機能化をもたらす。

【0025】

粒子A及びBは、任意に、同じか又は異なる材料からなる、一つに中心核及び更なる機

10

20

30

40

50

能性のシェル又は保護層を含むことができる。それにより、粒子A及びBは、その粒子の表面に化学的又は生物学的なターミネーション化及び機能化を有することができる。これは、ナノ多孔性層を生物センサー又は免疫センサーとして更に適合させて使用するのに特に重要である。

【0026】

粒子A及びBなどにさらに好ましく利用される材料は、半導体技術において使用される良好な導電性を有する材料である。このために、特に次ぎの材料が挙げられるがそれらに限定されない。金、銀、白金、アルミニウム、酸化アルミニウム、シリコン、銅、クロム、炭素、塩化銀、チタン、酸化チタン、酸化鉄、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化ケイ素、窒化ケイ素、ポリアニリン。測定された信号を導くようにナノ多孔性層形成する良好な導電性を有する材料から粒子A及びB及び場合によっては更なる粒子種を構成することが重要である。

10

【0027】

それぞれの粒度及び粒子形状並びに化学材料の粒子A及びBの融点の依存性は、基板上にナノ多孔性の構造物を形成するのに有用である。

【0028】

粒子A：Bの重量比 w_t / w_t は、ナノ多孔性層の形成及びその形態に同様に重要である。これは約5：1又はそれ以上であるべきである。約5：1～約1000000：1の粒子間の重量比が考慮される。これは、重量が球形の粒子に粒子の半径の三倍の力をもたらすからである。すなわち、同数の同じ材料の球形の粒子を想定した場合、100000000：1である重量比A：Bは、単純に100：1の径の比率に相当する。表面と体積の比は、球形の粒子の場合 $1/r$ と見積もられ、ここで r は粒子の半径に相当する。重量比における差異が大きい場合、より大きな粒子によってほぼ例外なく表面の体積に対する比は求められる。特に有利には、約10：1～約1000：1、特に、20：1～約200：1である。この比の場合、大きな粒子間の電気接触が通常達成される。その際同時に、小さい粒子の割合は、粒度に影響を及ぼさないように十分小さい。

20

【0029】

A：Bの重量比が約5：1 w_t / w_t の場合、粒子Aの全体はマトリクスとして存在し、そのマトリクス中で、粒子Bの全体が散乱する(工程b)を参照)。A：Bの重量比が非常に高い場合(1000000：1を超える)、このマトリクスの内部で十分な接触が達成されないおそれがある。

30

【0030】

そのため、粒子間における20：1～200：1の間の重量比が特に適している。その場合、より高い融点 $S_{m A}$ を有する種Aの粒子はマトリクスを形成し、それにより、より高い割合で基板上に存在する。さもなければ、より小さい粒子Bの粒度に影響が及ぼされる。極端な場合、孔が閉じて密な、つまり多孔性でないフィルムがもたらされる。

【0031】

本質的に、より高い融点を有するより大きな粒子Aの量及び形態が、ナノ多孔性層における孔径を決定する。孔径は、粒子の充填量に依存し、球形の粒子の場合、約 $0.1 * r$ ～ $0.6 * r$ (ここで、 r は粒子Aの半径に相当する。)の範囲内にある。

40

【0032】

異なる大きさ及び/又は形態及び/又は材料を用いた粒子A及びBの混合物によって、層を形成する工程d)において異なる融点 $S_{m A}$ 及び $S_{m B}$ を有する粒子からなる領域がもたらされる。

【0033】

b)について

使用する材料A及びBに依存して、両方の材料に適した懸濁剤を選択し、そしてそれらの材料A及びBを上記の重量比でその中で相互に懸濁させる。均質な懸濁物が得られ、基板上に粒子A及びBの均一分布を確実に得るために、さらに、これを基板上に塗布する。

【0034】

50

懸濁物中には、異なる形態及び／又は大きさ及び／又は材料による二つ又は三つ以上の粒子種が存在する。

【0035】

懸濁のための、そして懸濁に必要な溶解性及び粘度を得るための溶媒又はバインダーとして様々な溶媒あるいはバインダーが利用される。適切なものは、特に水、エタノール、メタノール、イソプロパノール、ヘキサン、トルエン、ベンゼン、A-テルピネオール、ジメチルスルホキシド、グリセリン、ポリビニルピロリドン、並びに電解質及びPBS、HEPESのような生理的緩衝液、及びその他の当業者に慣用的な懸濁剤及び溶剤である。溶媒は、使用する粒子A及びBの材料に応じて当業者によって適宜選択される。

【0036】

c) について

基板としては、焼結されるナノ粒子に対して良好な接着性を有する表面が選択される。基板は、施用される懸濁物にそして更に使用される焼結に十分に安定である。ここで、金、銀、白金、銅などの特別な金属が適している。しかしながら、炭素及びその変異物、例えば、ケイ素、酸化ケイ素、窒化ケイ素及びその他のセラミック、ポリマー、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエステル、Surlyn(商標)などが、基板として特に適切である。ポリマーでコーティングされるか又はされていない紙、ポリマーでコーティングされるか又はされていないテキスタイル材、ポリマーでコーティングされるか又はされていない木材もまた、基板として適している。基板の厚さは、後で他の層上への接着が行われるか否かに依存して、用途に応じて $0.01\mu\text{m} \sim 0.1\text{m}$ の範囲内で自由に選択される。粒子A及びBを有する懸濁物を基板上に施用するために、様々な技術、すなわち、スピコート法、インクジェット印刷法、グラビア印刷法、オフセット印刷法、エア・ジェット印刷法、並びにマイクロ流体法が使用できる。方法のパラメータ、例えば、スピコート法の際の回転数又はインクジェット印刷法の際の液滴の体積の設定によって、そして、懸濁物の準備時における粘度の制御によって、基板上に懸濁させた粒子を堆積させる層の厚さを正確に制御する。懸濁させた粒子A及びBの施用後、層の厚さは、有利に、約 1nm (ナノ粒子A及びBからなる単層) \sim 約 10mm の範囲内にある。

【0037】

任意に、懸濁した粒子をその上に有する該基板を加熱することができる。この工程は、より低温で溶融する粒子Bの融点 S_{mB} よりもはるかに低い温度で懸濁剤又は溶媒を有利に蒸発させる。この任意に行われる加熱は、基板上に堆積させた層から溶媒及び／又はバインダーの残留物を除去するために、粒子A及びBを含む所定の懸濁物の場合に必要とされる可能性がある。

【0038】

d) について

ナノ粒子A及びBを有する懸濁物を基板上に施用した後、これは制御下で加熱又は焼結される。焼結は、様々な方法を用いて行うことができる。特に適しているのは、熱勾配及び温度勾配、電磁放射(EM放射)、様々な種類の様々な波長、例えば、UV光(波長 $=10 \sim 400\text{nm}$)、可視光(波長 $=400 \sim 800\text{nm}$)及び遠赤外光(波長 $0.8 \sim 300\mu\text{m}$)で構造物を処理すること、並びに、連続方式又はプラズマ方式の、非コヒーレント光源及びコヒーレント光源(レーザー照射)によって、又はマイクロ波照射(周波数 $=0.3 \sim 300\text{GHz}$)によって処理することである。パルス電流又は高温プラズマ焼結を用いても、制御下での焼結は可能である。制御されたエネルギー供給及び焼結時間によって、温度を正確に制御することができるため、より低い融点 S_{mB} を有するナノ粒子だけが焼結されて液状化される。

【0039】

その場で、より高い融点 S_{mA} を有する溶融しない粒子はマトリクス中に多孔性の構造を形成する。より高い融点 S_{mA} を有する溶融しない粒子からなるマトリクス中に溶融した粒子が細孔を形成し、これは基板全体に及ぶため、形成した層は全体として多孔性であ

10

20

30

40

50

る。種 A の粒子はそのままであり、より高い温度 $S_{m A}$ で初めて溶融し、それまでは完全なままである。より低い融点 $S_{m B}$ を有する粒子 B への接点において、局所的なナノ粒子のシェルの溶融によって、そして、より高い融点 $S_{m A}$ を有する粒子の表面の溶融により一緒に橋を形成する。

【0040】

異なる融点 $S_{m A}$ 及び $S_{m B}$ を有するナノ粒子によって、相当する一種又は二種以上の化学材料からなる、多くの異なる用途に使用される材料の薄層が形成される。形成されたナノ多孔性層の薄層の厚さ並びに孔径は、ナノ粒子 A 及び B の形態及び大きさなどによって、そして、それらの重量比によって基本的に決定される。焼結プログラムもまた、厚さ及び孔径に影響を及ぼす。温度 $S_{m A}$ における長い焼結時間により、より低い融点 $S_{m B}$ を有する粒子 B は完全に溶融する。

10

【0041】

選択したナノ粒子 A 及び B 上に可能な溶融しない機能層の特性は、粒子の部分的な焼結時に当然ながら変化しないため、その機能が完全に得られる。温度感受性の粒子核、例えば、金からなる核は抗体で機能化されて焼結方法に利用される。マイクロ波照射を用いて熱を導入することによって、核だけが溶融する。有機抗体は、金と比べて、この波長領域においてエネルギーを吸収することがない。形成された多孔性の材料の電気的特性は、ナノ粒子の適切な選択によって変更することができる。

【0042】

熱の導入は、標準的な又は対流式オープンにおける、又は誘導式オープンにおける温度ランプによって行うことができる。さらに、電磁放射 (EM 放射) によって、非コヒーレント光源を用いて、又は波長 (UV 光 = 10 ~ 400 nm)、可視光 (波長 = 400 ~ 800 nm) 及び遠赤外光 (波長 = 0.8 ~ 300 μ m)、連続方式及びパルス電流方式によるレーザー照射により、マイクロ波照射 (周波数 = 0.3 ~ 300 GHz) により、高温プラズマ焼結又は所望温度の、高温、不活性又は活性の溶液 (ナノ粒子表面に反応をもたらす) により、処理を行うことができる。

20

【0043】

焼結方法の時間、性能及び正確な種類は、ナノ粒子の種類 (材料、ナノ粒子の大きさ及び形態、懸濁物中の異なるナノ粒子の数) 及びその特性、つまり特に融点に依存して設定される。それにより、所望の孔径及び形状が画定的に調整され、そして、孔の均一な分布が得られる。ナノ粒子の表面又は焼結されなかった粒子の核における機能性は維持される。

30

【0044】

e) について

形成されたナノ多孔性層は、例えば、走査型電子顕微鏡又はその他の光学的な方法で検査される。

【0045】

本発明の方法は、公知の方法に対抗する利点を有する。

- ・方法の間にエッチング工程及び洗浄工程 (L i f t O f f 等) が使用されないため、方法の間で材料の損失がない。
- ・ナノ粒子の大きさ及び種類の選択によって、ナノ孔の大きさ及び形状を直接制御できる。
- ・二つ又は三つ以上の異なる材料 (合金) からなるナノ孔は、様々な材料からなるナノ粒子の選択によって製造できる。
- ・ナノ多孔性層は、いかなる基板上に施用することができる。というのも、ナノ粒子の基板に対する結合は、溶媒もナノ粒子のシェルによって調整できるからである。
- ・本発明の方法は、印刷可能なインキによって “プリンテッドエレクトロニクス” 法に統合させることができる。すなわち、この技術に基づいて、非常に柔軟にかつ費用効率よく製造できる。

40

【0046】

50

異なる厚さ又は機能性を有する薄層を生じさせるために、全ての工程は複数回遂行できる。

【0047】

このように製造されたナノ多孔性層は、従来技術において知られているナノ多孔性の構造物とは異なる。

・本発明の構造物は、大きさ及び形態に関して有利である。すなわち、画定された大きさ及び形態のナノ孔又はナノチャンネルが存在する。この孔径の分布は、例えば、正確なりソグラフ法によって得られるものよりも広い。

・ナノ孔の大きさ及び形状は、ナノ粒子の大きさ及び種類の選択によって直接制御される。

・二つ又は三つ以上の異なる材料（合金）からなるナノ孔は、様々な材料からなるナノ粒子の選択によって製造できる。

【0048】

粒子Aは、溶融した粒子Bによって、それを介して電氣的に互いに結合するため、ナノ多孔性電極が形成される。

【0049】

本発明の方法はそれらに限定されない。むしろ、本発明のさらなる目的は、工程a)～e)による本発明方法をさらに変更することである。所定の機能性を得るために、堆積させ、そして焼結させた多孔質の薄層の所望の化学的、生物学的、又は物理的特性をもたらすべく、製造した薄層又は電極を、湿式化学的に、又はその他の方法、例えば、プラズマ応用によって、電解法によってなど、更に改質させることができる。

【0050】

免疫センサーを提供するために、ナノ多孔性層に抗原又は抗体を負荷させることを特に行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【0051】

【図1】本発明の方法を図式的に示す図である。

【図2】異なる大きさの金ナノ粒子からなる薄層の走査型電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0052】

さらに本発明を実施形態により説明するが、本発明はそれによって限定されない。

【0053】

図1において、図の指示部分に、基板上に設けられた懸濁物を示す。

【0054】

ナノ多孔性層を製造するために二つの異なる粒子A及びBを選択する。一つ目の種類のナノ粒子Bは、10nmの平均粒径、及びオレイルアミンからなる保護層を有する丸い均一な金ナノ粒子である。このナノ粒子Bは、Kisner等による方法(Kisner, A.; Lenk, S.; Mayer, D.; Mourzina, Y.; Offenhaeuser, A. J. Phys. Chem. C 2009, 113, 20143-20147 (非特許文献6))によって製造する。

【0055】

二つ目の種類のナノ粒子Aは、125nmの平均粒径、及びアルカニルアミンからなる保護層を有する、丸い均一な金ナノ粒子である。該金粒子は、購入したものである(<http://www.nanopartz.com/> (part # E11-125))。

これら二つの異なる種類のナノ粒子A及びBの均一な混合物を準備する。この混合物の溶媒としてトルエンを使用する。実際に測定した280の融点 S_{mB} を有するより小さいナノ粒子B(10nm)のその混合物における重量百分率は0.24%である。実際に測定した350の融点 S_{mA} を有するより大きいナノ粒子A(125nm)のその混合物における重量百分率は5.67%である。二つの粒子種A:Bの重量比は約23:1wt/wtである。

10

20

30

40

50

【0056】

実験用ピペットを用いて1マイクロリットルの体積の液滴をガラス基板（Object raeger von ThermoScientific, Dimensionen: 76×26×1（高さ）mm）上に塗布する。溶媒は、室温で5分以内に蒸発する。

【0057】

その乾燥させたナノ粒子混合物の液滴を有するガラス基板を、ナノ粒子Aを溶融させずに、ナノ粒子Bを焼結させるために300℃で5分間、ホットプレート上で加熱する。それから結果物を検査する。

【0058】

図2は、ナノ多孔性層のREM写真を示している。横方向の孔は均一に分布しており、縦方向の孔は、密なスポンジ状の構造を形成している。孔は、基板の表面上まで到達していることがわかる。焼結によって、残留物が、10～60nmの範囲内の様々な孔径を有するナノ多孔性層に変える。孔径は予測される範囲に存在する。理想化された六角形の密な球充填物の場合、空隙の大きさは28nm～52nm（四面体の中間領域の場合 $0.225 \cdot r$ であり、八面体の中間領域の場合 $0.414 \cdot r$ である）であると予測される。粒径によって、ナノ多孔性層中で相当する孔の大きさが決定される。

10

【0059】

図1の方法によって製造されたナノ多孔性層は、さらに機能化され、そして、第一の代替案において免疫センサーとして利用される。そのために、製造されたナノ多孔性の電極を、チオール結合、又はアミン結合、又は例えば、物理吸着のような物理的な方法によって、特定の抗原又は抗体で機能化させる。その機能化は、焼結前に、又は焼結後に、工程d)において行われる。最初に、検体が機能化された層に結合した後の電気信号を読み取るために、形成した電極を電気的に接触させる。これは、導電性の金ナノ粒子を用いたインキ印刷法によって達成される。

20

【0060】

免疫感受性の検査のために、液滴の血液又は血清をその電極上に塗布する。センサーのキャパシタンス、又は抵抗、又はインピーダンスの変化は、電気化学的インピーダンス分光法によって読み取られ、そして判断される。

【0061】

図1に従って製造されたナノ多孔性層は、更に機能化され、そして、第二の代替案においてマラリアに利用する免疫センサーとして利用される。そのために、製造したナノ多孔性電極は、更なる工程によって改質される。

30

【0062】

インターフェースに電気的接触を設けるために、製造したナノ多孔性層を、銀接着剤（Epo-Tek H20E-PFC）からなる導電板と接触させる。その後、そのセンサーを150℃で1時間乾燥させる。

【0063】

ガラスリング（平均径5mm、高さ1mm）を、ポリジメチルシロキサン（PDMS、Sylgard（登録商標）184）で上記のナノ多孔性構造体上に貼り付けて、貯留部を形成させる。その後、そのセンサーを150℃で1時間乾燥させる。

40

【0064】

その後、マラリアに対する抗原、すなわち、ヒスチジンリッチのプロテイン2（HRP-2）を、そのナノ多孔性層の上に物理的吸着によって固定する。

【0065】

具体的にはこのために、PBS-緩衝液（リン酸で緩衝した生理食塩水）中の50μLのHRP-2抗原の溶液（濃度=10ng/μl）を、ナノ多孔性層上に塗布し、そして100%の湿度の培養器中において37℃で1時間培養する。その後、脱イオンした水で該センサーを3回リンスして結合していない抗原を除去する。

【0066】

その後、該センサー上の占有されていない箇所を、ウシ血清アルブミン（BSA）でブ

50

ロックする。具体的には、PBS緩衝液中のBSAの3%溶液50 μ Lをセンサー上に塗布し、37 $^{\circ}$ Cで1時間、100%湿度の培養器中で培養する。その後、脱イオンした水でそのセンサーを3回リンスして、結合していないBSAを除去する。次いで該センサーを乾燥させる。

【0067】

血液中のマラリア抗体を検査するための測定器を実現するためには、インピーダンス分光法測定を行うための電氣的な増幅器(BioLogic社のVSP-300、AutolabのPGSTAT、CH InstrumentsのCHI832B)が必要である。電気回路を閉じるために、最初に、参照電極、例えば、Ag/AgClが必要である。

【0068】

1~50 μ Lの体積の、希釈した又は希釈していない一滴の血液をセンサー上に塗布する。改質したナノ多孔性電極及びAg/AgClの参照電極の閉回路によって電気化学的インピーダンス測定法を行い、そして実際に、100Hz~100kHzの周波数範囲である。参照測定値として、同じ患者からの一滴の血液(1~50 μ L)を、工程3以外、つまり、特定のマラリアに対するHRP-2抗原を用いない他は同様に製造したセンサーで測定する。

【0069】

参照センサー(HRP-2抗原なし)の結果を、特別に改質したセンサー(HRP-2抗原あり)と比較し、その際に両者の間に差異があれば、HRP-2マラリア抗原についての試験はポジティブであることになる。様々な抗原に対するマイクロセンサーを基板上で実現できる。

【0070】

更なる実施形態を提供する。

【0071】

異なるナノ粒度による実施形態：

二つの種類のナノ粒子を、ナノ多孔性層を製造するために選択する。一つ目の種類のナノ粒子は、10nmの平均径、及びオレイルアミン(Kisner等⁽¹⁾の開示のような方法によって製造)からなる保護層を有する、丸い、均一な導電性の金ナノ粒子である。二つ目の種類のナノ粒子は、40/60/80/100又は125nmの平均径のいずれか、及びオレイルアミン(Kisner等⁽¹⁾の開示のような方法によって製造)からなる保護層を有する、丸い、均一な金ナノ粒子である(<http://www.nanopartz.com>から購入(Produkt #E11))。

【0072】

これら二つの異なる種類のナノ粒子の混合物を準備する。この混合物における溶媒としてトルエンを利用する。実際に測定した280 $^{\circ}$ Cの融点 S_{m1} を有するより小さい金ナノ粒子(10nm)のその混合物における重量百分率は0.24%である。実際に測定した320~350 $^{\circ}$ Cの融点 S_{m2} を有するより大きいナノ粒子(40~125nm)のその混合物における重量百分率は5.67%である。

【0073】

実験用ピペットを用いて1マイクロリットルの体積の液滴をガラス基板(Object raeger von ThermoScientific, Dimensionen: 76x26x1(高さ)mm)上に塗布する。溶媒は、室温で5分以内に蒸発する。

【0074】

その乾燥させたナノ粒子混合物の液滴を有するガラス基板を、ナノ粒子を焼結させるために300 $^{\circ}$ Cで5分間、ホットプレート上で加熱する。

【0075】

形成したナノ多孔性層は走査型電子顕微鏡で検査する。焼結によって、乾燥した液滴は、20~100nmの範囲内の様々な孔径(二つのナノ粒子の選択した種類に応じて、平均約50nm)を有するナノ多孔性層に変わる。

【0076】

10

20

30

40

50

このナノ多孔性層は、読み取り法として電気化学的インピーダンス分光法による免疫センサーとしての使用にさらに利用できる。

【0077】

異なるナノ粒子の形状による実施形態：

二つの種類のナノ粒子を、ナノ多孔性層を製造するために選択する。一つ目の種類のナノ粒子は、10 nmの平均径、及びオレイルアミン (Kisner 等⁽¹⁾の開示のような方法によって製造) からなる保護層を有する、丸い、均一な導電性の金ナノ粒子である。二つ目の種類のナノ粒子は、25 / 40 / 又は50 nmの平均径のいずれか、及び、100 / 115 / 145 / 165 / 250 ± 10 nmの長さのいずれか、及びアルカニルアミンからなる保護層を有する、ロッド形状の金ナノ粒子である (<http://www.nanopartz.com>から購入 (Part # A12))。

10

【0078】

これら二つの異なる種類のナノ粒子の混合物を準備する。この混合物における溶媒としてトルエンを利用する。実際に測定した280 の融点 S_{m1} を有する丸い金ナノ粒子 (10 nm) のその混合物における重量百分率は0.25%である。実際に測定した320 ~ 350 の融点 S_{m2} を有するロッド形状のナノ粒子 (平均径25 / 40 / 又は50 nm及び長さ100 / 115 / 145 / 165 / 250 ± 10 nm) のその混合物における重量百分率は6%である。

【0079】

実験用ピペットを用いて1マイクロリットルの体積の液滴をガラス基板 (Object raeger von ThermoScientific, Dimensionen: 76 × 26 × 1 (高さ) mm) 上に塗布する。溶媒は、室温で5分以内に蒸発する。

20

【0080】

その乾燥させたナノ粒子混合物の液滴を有するガラス基板を、ナノ粒子を焼結させるために300 で5分間、ホットプレート上で加熱する。。

【0081】

形成したナノ多孔性層は走査型電子顕微鏡で検査する。焼結によって、乾燥した液滴は、20 ~ 100 nmの範囲内の様々な孔径 (二つのナノ粒子の選択した種類に応じて、平均約50 nm) を有するナノ多孔性層に変わる。更に、ロッド形状のナノ粒子由来のナノ孔は、その形態のために異方性である、つまり、細孔において幾分非対称である。

30

【0082】

そのような異方性のナノ多孔性層は、文献から知られているような、所定のスペクトル特性を有するプラスモン共鳴を発生させるために、表面増強ラマン散乱 (SERS) において利用できる。

【0083】

機能性の免疫SERSセンサーを製造するための更なる工程：

ガラスリング (平均径5 mm、高さ1 mm) を、ポリジメチルシロキサン (PDMS、Sylgard (登録商標) 184) で上記のナノ多孔性構造体上に貼り付けて、貯留部を形成する。その後、そのセンサーを150 で1時間乾燥させる。次の任意の工程として、マラリアに対する抗原を固定する。このために、ヒスチジンリッチのプロテイン2 (HRP-2) を、そのナノ多孔性層の上に物理的吸着によって固定する。

40

【0084】

詳細：

PBS - 緩衝液 (リン酸塩で緩衝した生理食塩水) 中の50 µLのHRP-2抗原の溶液 (濃度 = 10 ng / µL) を、ナノ多孔性層上に塗布し、37 で1時間培養する (100%湿度の培養器中)。その後、脱イオンした水で該センサーを3回リンスして結合していない抗原を除去する。代替法として、cDNAフラグメントを、適当なプロテイン (HRP-2) に固定することもできる。

【0085】

次の工程として、該センサー上の占有されていない箇所を、ウシ血清アルブミン (BS

50

A) でブロックする。具体的には、PBS 緩衝液中の BSA の 3% 溶液 50 μ L をセンサーに塗布し、37 で 1 時間、100% 湿度の培養器中で培養する。その後、脱イオンした水でそのセンサーを 3 回リンスして、結合していない BSA を除去する。引き続き、該センサーを乾燥させ、そして使用するまで保存する。

【0086】

血液中のマラリア抗体 / cDNA を検査するための測定器を実現するために、SERS デバイス (例えば、Real Time Analyzers, Inc. の PSA) を採用する。

【0087】

1 ~ 50 μ L の体積を有する、好ましくは希釈した一滴の血液を、センサー上に塗布する。抗体ではなく cDNA が固定されている場合、血液中に存在するマラリア寄生虫が最初に溶解しなければならない。この工程には、例えば、Triton X - 100 を使用できる (5% の血液体積)。それから、血液溶解物をセンサー上に塗布し、更なる工程は、抗体を固定する手順に類似する。

10

【0088】

15 分の培養時間後、PBS で 3 回、そして蒸留水で 3 回、センサーを洗浄する。センサーを、内部光源の SERS デバイスで励起させ、そして SERS スペクトルを記録する。対照測定値として、同じ患者からの液滴血液 (1 ~ 50 μ L、cDNA 検査の場合における溶解のための追加の工程を含む) を、参照センサー上で測定する。この参照センサーは、工程 2 を省いて製造した以外は本発明のセンサーと類似する。すなわち、これは、マラリアに対する特定の HRP - 2 抗原 / cDNA を用いずに形成する。参照センサー (HRP - 2 抗原 / cDNA なし) のスペクトルを、特別に変更したセンサー (HRP - 2 抗原あり) と比較する。これら二つのセンサーの異なる応答は、HRP - 2 のマラリア抗原の試験がポジティブであることを示している。

20

【0089】

機能性の化学的 SERS センサーを製造するための更なる工程：

ガラスリング (平均径 5 mm、高さ 1 mm) を、ポリジメチルシロキサン (PDMS、Sylgard (登録商標) 184) で上記のナノ多孔性構造体上に貼り付けて、貯留部を形成する。その後、そのセンサーを 150 で 1 時間乾燥させる。試験すべき化学物質 (例えば、有毒なメタノールの残留物を有するエタノール) を含む溶液 1 ~ 50 μ L をチップ上に塗布する。

30

【0090】

内部光源を有する SERS デバイス中でセンサーを励起させ、そして SERS スペクトルを記録する。参照測定値として及びキャリブレーション目的で、同じ成分 (エタノール / メタノール) 及び所定の濃度を有する多数の溶液をチップ上に塗布し、試験する。

【0091】

参照スペクトルから事前に得られたキャリブレーション曲線によって、記録した SERS スペクトルに基づき、測定した試料中のエタノール中のメタノールの濃度を測定する。

【0092】

導電性のナノ多孔性層の孔径及び異方性を適合させることによって、表面プラズモン共鳴の特性 (表面プラズモン共鳴、SPR) が変わり、それによって、ナノ多孔性層の光学的特性が変わる。これにより、プラズモン共鳴の周波数を適合させることが可能となり、そしてそれにより、検査した分子 (抗体 / cDNA / 化学分子) の SERS 信号が改善される。

40

(1) K i s n e r , A . ; L e n k , S . ; M a y e r , D . ; M o u r z i n a , Y . ; O f f e n h a e u s s e r , A . J . P h y s . C h e m . C 2009 , 113 , 20143-20147 .

(2) H s u , S . - W . ; O n , K . ; T a o , A . R . J . A m . C h e m . S o c . 2011 , 133 , 19072-19075 .

【0093】

50

異なる化学組成のナノ粒子による実施形態：

二つの種類のナノ粒子を、ナノ多孔性層を製造するために選択する。一つ目の種類のナノ粒子は、10 nmの平均径、及びオレイルアミン (Kisner 等⁽¹⁾の開示のような方法によって製造) からなる保護層を有する、丸い、均一な導電性の金ナノ粒子である。二つ目の種類のナノ粒子は、30 nmの平均径を有する、丸い、均一な半導体のシリコンナノ粒子である (<http://www.meliorum.com> から購入 (Produkt # 09820))。

【0094】

これら二つの異なる種類のナノ粒子の混合物を準備する。この混合物における溶媒としてトルエンを利用する。この混合物の溶媒として脱イオンした水を利用する。実際に測定した280 の融点 S_{m1} を有する丸い金ナノ粒子 (10 nm) のその混合物における重量百分率は0.1%である。実際に測定した400 超の融点 S_{m2} を有する丸いシリコンナノ粒子 (30 nm) のその混合物における重量百分率は10%である。

10

【0095】

実験用ピペットを用いて1マイクロリットルの体積の液滴をガラス基板 (Objektträger von ThermoScientific, Dimensionen: 76 × 26 × 1 (高さ) mm) 上に塗布する。溶媒は、室温で5分以内に蒸発する。

【0096】

その乾燥させたナノ粒子混合物の液滴を有するガラス基板を、ナノ粒子を焼結させるために300 で5分間、ホットプレート上で加熱する。。

20

【0097】

形成したナノ多孔性層は走査型電子顕微鏡で検査する。層は、焼結によって、乾燥した液滴は、10 nmの平均孔径を有する不均一なナノ多孔性層に変わる。半導体のシリコンナノ粒子は、導電性の焼結した金ナノ粒子によって電氣的に結合する。

【0098】

このナノ多孔性層の組成物は、半導体のシリコンナノ結晶からなるマトリクスであり、これらの粒子は、金ナノ粒子によって互いに電氣的に結合する。この層は、太陽電池における用途に利用できる。この方法により、低い焼結温度で、感光性の非常に薄く、乾燥した層が製造できる。ナノ多孔性によって、より深部のシリコン結晶に光が通り抜けて通過し、それにより、より多量の光が吸収され、太陽電池の効率がより高められる。

30

【0099】

Kisner, A.; Lenk, S.; Mayer, D.; Mourzina, Y.; Offenhaeuser, A. J. Phys. Chem. C 2009, 113, 20143-20147 (非特許文献6)。

【0100】

異なる化学組成のナノ粒子による実施形態：

ナノ多孔性層を製造するために二つの異なる種類のナノ粒子を選択する。一つ目の種類のナノ粒子は、5 nmの平均径、及びクエン酸からなる保護層を有する、丸い、均一な導電性の金ナノ粒子である (<http://www.nanopartz.com> から購入 (Produkt # A11C-5))。二つ目の種類のナノ粒子は、100 nmの平均径を有する、丸い、均一な導電性の銀ナノ粒子である (<http://www.sigmaaaldrich.com> から購入 (Produkt # 730777))。

40

【0101】

これら二つの異なる種類のナノ粒子の混合物を準備する。この混合物の溶媒として脱イオンした水を利用する。実際に測定した180 の融点 S_{m1} を有する丸い金ナノ粒子 (5 nm) のその混合物における重量百分率は0.25%である。実際に測定した300 の融点 S_{m2} を有する丸い銀ナノ粒子 (100 nm) のその混合物における重量百分率は5%である。

【0102】

溶解性の犠牲層を有する基板を準備する。例えば、4インチ (4-Zoll) のガラス

50

基板 (Borosilikat - Wafer, Collegewafers Inc.) 上に、PVD 蒸着法 (物理気相蒸着) によって、10 nm のクロム層を塗布する。

【0103】

クロム層を塗布した上記のガラス基板の上に、スピニングによって準備したナノ粒子混合物を塗工する。この場合、およそ 10 mL のナノ粒子溶液が必要とされ、45 秒間の 3000 の回転数でスピニングさせることができる。溶媒は、室温で 5 分以内に蒸発する。

【0104】

ナノ粒子を焼結するために、ナノ粒子混合物が塗工され、乾燥させたガラス基板を、ホットプレートの上で 230 °C において 5 分間加熱する。

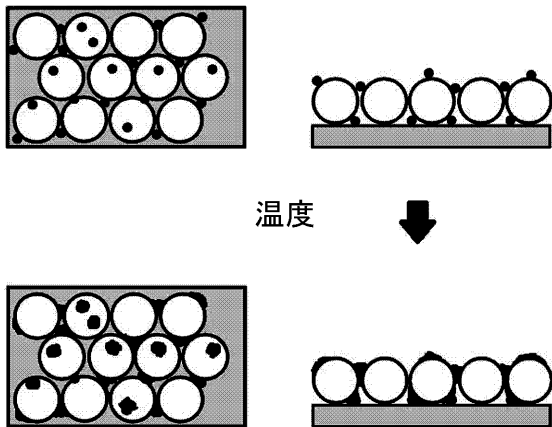
【0105】

そのようにして生じたナノ多孔性層を、走査型電子顕微鏡で検査する。上記の焼結によって乾燥した液滴のために、10 nm の平均孔径を有する不均一なナノ多孔性層に変わる。導電性の銀ナノ粒子は、導電性の焼結させた金製の粒子によって電気的に結合している。

【0106】

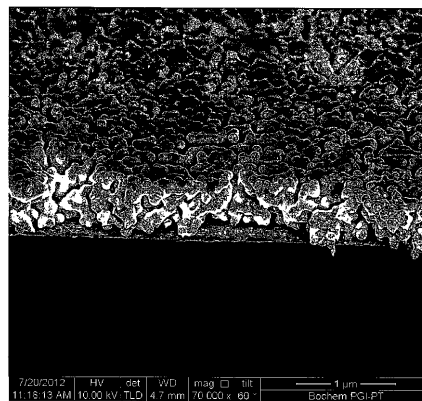
このナノ多孔性層の組成物は、導電性の銀ナノ粒子からなるマトリクスであり、これらの粒子は、金ナノ粒子によって互いに電気的に結合している。この層は、活性のナノ多孔性膜における使用に利用できる。

【図 1】



- 125 nm 金ナノ粒子
- 12 nm 金ナノ粒子
- ガラス基板

【図 2】



Figur 2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| |
|---|
| International application No PCT/DE2013/000567 |
|---|

| | | |
|--|--|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
| INV. | A61K9/16 C23C4/04 | B05D1/00 B22F3/10 |
| | B05D3/00 C23C24/08 | B82Y5/00 |
| | | C04B35/628 |
| ADD. | | |
| 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) A61K B05D B82Y C04B C23C B22F | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X Y A | US 8 137 442 B2 (PINTAULT BRUNO [FR] ET AL) 20 March 2012 (2012-03-20) column 7 - column 17; claims 1-35; figures 3-6, 8; examples 2, 3 ----- | 1-4,6,7,10 8,9 5,11 |
| X A | EP 2 484 805 A1 (MOTT CORP [US]) 8 August 2012 (2012-08-08) claims 1-15; figure 1; example 7 ----- | 1,2,6,10 3-5,7-9,11 |
| X Y A | US 2006/088567 A1 (WARNER ROBERT [US] ET AL) 27 April 2006 (2006-04-27) claims 24, 26 ----- | 10,11 8,9 1-7 |
| A | US 7 306 753 B2 (KUHSTOSS ANDREAS [DE] ET AL) 11 December 2007 (2007-12-11) the whole document ----- | 1-11 |
| | -/-- | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" 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 20 August 2014 | | Date of mailing of the international search report 03/09/2014 |
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Teppo, Kirsi-Marja |

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2013/000567

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | HONG YOUNG-KYU ET AL: "Controlled two-dimensional distribution of nanoparticles by spin-coating method", APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, US, vol. 80, no. 5, 4 February 2002 (2002-02-04), pages 844-846, XP012031471, ISSN: 0003-6951, DOI: 10.1063/1.1445811 the whole document ----- | 1-11 |

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/DE2013/000567

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date | | | |
|--|------------------|-------------------------|------------------|------------|--|--|
| US 8137442 | B2 | 20-03-2012 | EP 2010308 A1 | 07-01-2009 | | |
| | | | FR 2900351 A1 | 02-11-2007 | | |
| | | | JP 2009534183 A | 24-09-2009 | | |
| | | | US 2009241496 A1 | 01-10-2009 | | |
| | | | WO 2007122256 A1 | 01-11-2007 | | |
| ----- | | | | | | |
| EP 2484805 | A1 | 08-08-2012 | EP 2484805 A1 | 08-08-2012 | | |
| | | | JP 2012180588 A | 20-09-2012 | | |
| | | | KR 20120089594 A | 13-08-2012 | | |
| ----- | | | | | | |
| US 2006088567 | A1 | 27-04-2006 | CA 2586010 A1 | 11-05-2006 | | |
| | | | EP 1804847 A2 | 11-07-2007 | | |
| | | | JP 2008517721 A | 29-05-2008 | | |
| | | | US 2006088567 A1 | 27-04-2006 | | |
| | | | WO 2006049943 A2 | 11-05-2006 | | |
| ----- | | | | | | |
| US 7306753 | B2 | 11-12-2007 | AT 243596 T | 15-07-2003 | | |
| | | | AU 7783300 A | 16-07-2001 | | |
| | | | BR 0016850 A | 08-10-2002 | | |
| | | | CN 1414891 A | 30-04-2003 | | |
| | | | DE 19963698 A1 | 12-07-2001 | | |
| | | | EP 1251987 A1 | 30-10-2002 | | |
| | | | ES 2202179 T3 | 01-04-2004 | | |
| | | | JP 2003526006 A | 02-09-2003 | | |
| | | | MX PA02006057 A | 15-10-2003 | | |
| | | | US 2002195188 A1 | 26-12-2002 | | |
| | | | US 2004201119 A1 | 14-10-2004 | | |
| | | | WO 0149440 A1 | 12-07-2001 | | |
| | | | ----- | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

| |
|---|
| Internationales Aktenzeichen PCT/DE2013/000567 |
|---|

| | | |
|---|--|---|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES | | |
| INV. | A61K9/16 C23C4/04 | B05D1/00 B22F3/10 |
| | B05D3/00 C23C24/08 | B82Y5/00 C04B35/628 |
| ADD. | | |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC | | |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE | | |
| Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) A61K B05D B82Y C04B C23C B22F | | |
| Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen | | |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data | | |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | US 8 137 442 B2 (PINTAULT BRUNO [FR] ET AL) 20. März 2012 (2012-03-20) | 1-4,6,7,10 |
| Y | Spalte 7 - Spalte 17; Ansprüche 1-35; | 8,9 |
| A | Abbildungen 3-6, 8; Beispiele 2, 3 | 5,11 |
| | ----- | |
| X | EP 2 484 805 A1 (MOTT CORP [US]) | 1,2,6,10 |
| | 8. August 2012 (2012-08-08) | |
| A | Ansprüche 1-15; Abbildung 1; Beispiel 7 | 3-5,7-9,11 |
| | ----- | |
| X | US 2006/088567 A1 (WARNER ROBERT [US] ET AL) 27. April 2006 (2006-04-27) | 10,11 |
| Y | Ansprüche 24, 26 | 8,9 |
| A | | 1-7 |
| | ----- | |
| A | US 7 306 753 B2 (KUHSTOSS ANDREAS [DE] ET AL) 11. Dezember 2007 (2007-12-11) | 1-11 |
| | das ganze Dokument | |
| | ----- | |
| | -/-- | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie | | |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
| 20. August 2014 | | 03/09/2014 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Bevollmächtigter Bediensteter Teppo, Kirsi-Marja |

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

| |
|---|
| Internationales Aktenzeichen PCT/DE2013/000567 |
|---|

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|---|--|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | <p>HONG YOUNG-KYU ET AL: "Controlled two-dimensional distribution of nanoparticles by spin-coating method", APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, US, Bd. 80, Nr. 5, 4. Februar 2002 (2002-02-04), Seiten 844-846, XP012031471, ISSN: 0003-6951, DOI: 10.1063/1.1445811 das ganze Dokument -----</p> | 1-11 |

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2013/000567

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung | | | |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------|--|--|
| US 8137442 | B2 | 20-03-2012 | EP 2010308 A1 | 07-01-2009 | | |
| | | | FR 2900351 A1 | 02-11-2007 | | |
| | | | JP 2009534183 A | 24-09-2009 | | |
| | | | US 2009241496 A1 | 01-10-2009 | | |
| | | | WO 2007122256 A1 | 01-11-2007 | | |
| ----- | | | | | | |
| EP 2484805 | A1 | 08-08-2012 | EP 2484805 A1 | 08-08-2012 | | |
| | | | JP 2012180588 A | 20-09-2012 | | |
| | | | KR 20120089594 A | 13-08-2012 | | |
| ----- | | | | | | |
| US 2006088567 | A1 | 27-04-2006 | CA 2586010 A1 | 11-05-2006 | | |
| | | | EP 1804847 A2 | 11-07-2007 | | |
| | | | JP 2008517721 A | 29-05-2008 | | |
| | | | US 2006088567 A1 | 27-04-2006 | | |
| | | | WO 2006049943 A2 | 11-05-2006 | | |
| ----- | | | | | | |
| US 7306753 | B2 | 11-12-2007 | AT 243596 T | 15-07-2003 | | |
| | | | AU 7783300 A | 16-07-2001 | | |
| | | | BR 0016850 A | 08-10-2002 | | |
| | | | CN 1414891 A | 30-04-2003 | | |
| | | | DE 19963698 A1 | 12-07-2001 | | |
| | | | EP 1251987 A1 | 30-10-2002 | | |
| | | | ES 2202179 T3 | 01-04-2004 | | |
| | | | JP 2003526006 A | 02-09-2003 | | |
| | | | MX PA02006057 A | 15-10-2003 | | |
| | | | US 2002195188 A1 | 26-12-2002 | | |
| | | | US 2004201119 A1 | 14-10-2004 | | |
| | | | WO 0149440 A1 | 12-07-2001 | | |
| | | | ----- | | | |

フロントページの続き

| (51) Int.Cl. | | | F I | | | テーマコード(参考) |
|--------------------------|--|--|----------------|--|---------|------------|
| B 8 2 Y 40/00 (2011.01) | | | G 0 1 N 33/483 | | | F |
| B 8 2 Y 30/00 (2011.01) | | | G 0 1 N 33/543 | | 5 2 5 W | |
| B 8 2 Y 35/00 (2011.01) | | | B 8 2 Y 40/00 | | | |
| A 6 1 K 9/16 (2006.01) | | | B 8 2 Y 30/00 | | | |
| A 6 1 K 9/70 (2006.01) | | | B 8 2 Y 35/00 | | | |
| A 6 1 K 39/00 (2006.01) | | | A 6 1 K 9/16 | | | |
| A 6 1 K 39/395 (2006.01) | | | A 6 1 K 9/70 | | | |
| B 2 2 F 1/00 (2006.01) | | | A 6 1 K 39/00 | | | G |
| B 2 2 F 3/10 (2006.01) | | | A 6 1 K 39/395 | | | M |
| B 2 2 F 1/02 (2006.01) | | | B 2 2 F 1/00 | | | J |
| | | | B 2 2 F 3/10 | | 1 0 1 | |
| | | | B 2 2 F 1/02 | | | B |

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, T M), 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, R S, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, H U, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, 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

(72) 発明者 ヴォルフム・ベルンハルト

ドイツ連邦共和国、5 2 0 7 4 アーヘン、アルター・ファールザー・ストラッセ、4 0

(72) 発明者 ヤクシェンコ・アレクセイ

ドイツ連邦共和国、5 2 0 6 8 アーヘン、デュッペルストラッセ、3 8

(72) 発明者 オッフェンホイサー・アンドレアス

ベルギー王国、4 7 3 1 エイナッタン、ラントヴェーリング、7 5

(72) 発明者 マイヤー・ディルク

ドイツ連邦共和国、5 0 2 2 6 フレヒェン、イン・デア・フクスヘーレ、5 3

F ターム(参考) 2G045 AA25 FB05

4C076 AA31 AA71 CC32 CC34 CC47 DD21A FF03

4C085 AA08 BA01 BA06 CC21 EE01

4K018 BA01 BA02 BA03 BA08 BA20 BB04 BB05 BC29 DA18 DA21

KA37

4K044 AA12 AB02 BA02 BA06 BA08 BA10 BA12 BA13 BA14 BA18

BA19 BA20 BA21 BB01 BB13 BC14 CA53 CA62

| | | | |
|----------------|---|---------|------------|
| 专利名称(译) | <无法获取翻译> | | |
| 公开(公告)号 | JP2016505391A5 | 公开(公告)日 | 2016-12-01 |
| 申请号 | JP2015538291 | 申请日 | 2013-10-04 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 于利希研究中心有限公司 | | |
| 申请(专利权)人(译) | 文件夹顺集团曾托时间利希-GESELLSCHAFT米特Beshurenkuteru-有限公司 | | |
| [标]发明人 | ヴォルフムベルンハルト ヤクシエンコアレクセイ オッフエンホイサーアンドレアス マイヤーディルク | | |
| 发明人 | ヴォルフムベルンハルト ヤクシエンコアレクセイ オッフエンホイサーアンドレアス マイヤーディルク | | |
| IPC分类号 | B82B3/00 C23C24/08 G01N33/543 G01N33/53 G01N33/483 B82Y40/00 B82Y30/00 B82Y35/00 A61K9/16 A61K9/70 A61K39/00 A61K39/395 B22F1/00 B22F3/10 B22F1/02 | | |
| CPC分类号 | G01N33/5436 B05D3/007 B22F1/0018 B22F7/004 B22F2999/00 B82Y15/00 B82Y40/00 C23C4/04 C23C24/08 C23C24/10 Y10T428/249978 | | |
| FI分类号 | B82B3/00 C23C24/08.A G01N33/543.525.U G01N33/543.525.E G01N33/53.D G01N33/483.F G01N33/543.525.W B82Y40/00 B82Y30/00 B82Y35/00 A61K9/16 A61K9/70 A61K39/00.G A61K39/395.M B22F1/00.J B22F3/10.101 B22F1/02.B | | |
| F-TERM分类号 | 2G045/AA25 2G045/FB05 4C076/AA31 4C076/AA71 4C076/CC32 4C076/CC34 4C076/CC47 4C076/DD21A 4C076/FF03 4C085/AA08 4C085/BA01 4C085/BA06 4C085/CC21 4C085/EE01 4K018/BA01 4K018/BA02 4K018/BA03 4K018/BA08 4K018/BA20 4K018/BB04 4K018/BB05 4K018/BC29 4K018/DA18 4K018/DA21 4K018/KA37 4K044/AA12 4K044/AB02 4K044/BA02 4K044/BA06 4K044/BA08 4K044/BA10 4K044/BA12 4K044/BA13 4K044/BA14 4K044/BA18 4K044/BA19 4K044/BA20 4K044/BA21 4K044/BB01 4K044/BB13 4K044/BC14 4K044/CA53 4K044/CA62 | | |
| 代理人(译) | 上西 克礼 | | |
| 优先权 | 102012021222 2012-10-27 DE | | |
| 其他公开文献 | JP2016505391A | | |

摘要(译)

本发明涉及在基材上制造纳米多孔层的方法。

