

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5015963号  
(P5015963)

(45) 発行日 平成24年9月5日(2012.9.5)

(24) 登録日 平成24年6月15日(2012.6.15)

(51) Int. Cl.		F I
<b>B 8 2 B</b> 3/00	<b>(2006.01)</b>	B 8 2 B 3/00
<b>B 8 2 Y</b> 40/00	<b>(2011.01)</b>	B 8 2 Y 40/00
<b>G 0 2 F</b> 1/1337	<b>(2006.01)</b>	G 0 2 F 1/1337
<b>C 0 9 K</b> 19/02	<b>(2006.01)</b>	C 0 9 K 19/02
<b>C 0 9 K</b> 19/34	<b>(2006.01)</b>	C 0 9 K 19/34

請求項の数 2 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2008-552371 (P2008-552371)  
 (86) (22) 出願日 平成19年1月24日(2007.1.24)  
 (65) 公表番号 特表2009-526656 (P2009-526656A)  
 (43) 公表日 平成21年7月23日(2009.7.23)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2007/001824  
 (87) 国際公開番号 W02007/089482  
 (87) 国際公開日 平成19年8月9日(2007.8.9)  
 審査請求日 平成21年12月1日(2009.12.1)  
 (31) 優先権主張番号 60/743,175  
 (32) 優先日 平成18年1月26日(2006.1.26)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133  
 -3427, セント ポール, ポスト オ  
 フィス ボックス 33427, スリーエ  
 ム センター  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100128495  
 弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クロモニックスを用いてナノ構造を製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

クロモニック材料及び水を含むクロモニック溶液で基板表面をコーティングして、クロモニック層を形成する工程と、

前記クロモニック層から水の少なくとも一部分を除去して、乾燥クロモニック層を形成する工程と、

前記乾燥クロモニック層を有機溶媒に曝露して、前記乾燥クロモニック層内にチャンネルのパターンを形成する工程と、を含む方法。

【請求項2】

第1のクロモニック材料及び水を含む第1のクロモニック溶液で基板表面をコーティン

10

グして、第1のクロモニック層を形成する工程と、  
 前記第1のクロモニック層から水の少なくとも一部分を除去して、第1の乾燥クロモニック層を形成する工程と、

前記第1の乾燥クロモニック層を第1の有機溶媒に曝露して、前記第1の乾燥クロモニック層内に第1のチャンネルのパターンを形成する工程と、

前記第1のチャンネルのパターン内に第1の堆積材料を配置して、第1のナノ構造のパターンを形成する工程と、

前記基板表面から前記第1の乾燥クロモニック層を除去して、第1のナノ構造化された基板を形成する工程と、

第2のクロモニック材料及び水を含む第2のクロモニック溶液で前記第1のナノ構造化

20

された基板をコーティングして、第2のクロモニク層を形成する工程と、

前記第2のクロモニク層から水の少なくとも一部分を除去して、第2の乾燥クロモニク層を形成する工程と、

前記第2の乾燥クロモニク層を第2の有機溶媒に曝露して、前記第2の乾燥クロモニク層内に第2のチャンネルのパターンを形成する工程と、

前記第2のチャンネルのパターン内に第2の堆積材料を配置して、第2のナノ構造のパターンを形成する工程と、

前記基板表面から前記第2の乾燥クロモニク層を除去して、第2のナノ構造化された基板を形成する工程と、を含む方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

(優先権の主張)

本出願は、本明細書に参考として組み込まれる2006年1月26日に出願された同時係属中の米国仮出願第60/743,175号の利益を主張する。

【背景技術】

【0002】

本開示は、クロモニクスの分野に関する。特に、本開示は、クロモニク材料を使用してナノ構造を形成する方法に関する。

【0003】

20

機能材料のパターン層は、電気コンポーネント製造並びにその他の用途で使用される。例えば、そのような材料の多層の異なるパターン層が、液晶ディスプレイなど、フラットパネルディスプレイの製造で使用される。アクティブマトリクス液晶ディスプレイは、互いにある角度で交差し、それによって複数の交差点を形成する、アドレスラインの複数の横列及び縦列を含む。

【0004】

リソグラフィ技術を使用して小さな構造を作り出すが、サイズドメインがナノスケール範囲へと移行するにつれて、ナノ構造のためのリソグラフィ技術の使用を制限し得る重要な技術的課題が生じる。

【0005】

30

ナノ構造を構築するために使用される他の方法は、セルフアセンブリである。分子セルフアセンブリは、外部源からの誘導(guidance)又は管理(management)のない分子のアセンブリである。多くの生物学的システムは、セルフアセンブリを使用して、例えば、細胞内の脂質二重層膜など、様々な分子及び構造をアSEMBルする。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

1つの有用なナノ構造は、ナノワイヤである。ナノワイヤは、機能的なナノスケールデバイスのアセンブリのための魅力あるビルディングブロックを表し、従来のリソグラフィベースの製作の基本的及び経済的限界を克服することができる。ナノワイヤは、ナノエレクトロニクス及びフォトニクスで利用するためのビルディングブロックとしての可能性を提供することができる。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本開示は、クロモニク材料を使用してナノ構造を形成する方法に関する。第1の方法は、クロモニク溶液で基板表面をコーティングしてクロモニク層を形成する工程を含む。クロモニク溶液は、クロモニク材料と水とを含む。方法は、クロモニク層から水の少なくとも一部分を除去して、乾燥クロモニク層を形成する工程と、乾燥クロモニク層を有機溶媒に曝露して、乾燥クロモニク層内にチャンネルのパターンを形成する工程とをさらに含む。

50

## 【 0 0 0 8 】

他の方法は、第1のクロモニック溶液で基板表面をコーティングして、第1のクロモニック層を形成する工程を含む。クロモニック溶液は、クロモニック材料と水とを含む。方法は、第1のクロモニック層から水の少なくとも一部分を除去して、第1の乾燥クロモニック層を形成する工程と、第1の乾燥クロモニック層を第1の有機溶媒に曝露して、第1の乾燥クロモニック層内に第1のチャンネルのパターンを形成する工程と、第1のチャンネルのパターン内に第1の堆積材料を配置して、第1のナノ構造のパターンを形成する工程と、基板表面から第1の乾燥クロモニック層を除去して、第1のナノ構造化された基板を形成する工程とをさらに含む。方法は、第2のクロモニック溶液で第1のナノ構造化された基板をコーティングして、第2のクロモニック層を形成する工程をさらに含む。第2のクロモニック溶液は、第2のクロモニック材料と水とを含む。第2のクロモニック層形成後、方法は、第2のクロモニック層から水の少なくとも一部分を除去して、第2の乾燥クロモニック層を形成する工程と、第2の乾燥クロモニック層を第2の有機溶媒に曝露して、第2の乾燥クロモニック層内に第2のチャンネルのパターンを形成する工程と、チャンネルのパターン内に第2の堆積材料を配置して、第2のナノ構造のパターンを形成する工程と、基板表面から第2の乾燥クロモニック層を除去して、第2のナノ構造化された基板を形成する工程とをさらに含む。

10

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 0 9 】

基板表面上にチャンネルの配列又はパターン並びにナノ構造のパターンを作り出す方法について説明する。チャンネル及びナノ構造のパターンは、クロモニック材料を使用して調製する。より具体的には、化学処理によってクロモニック材料を含有する層内にチャンネルを形成することができる。チャンネルは、層内の空隙であり、しばしばクロモニック材料側壁と基板底面とによって画定される。チャンネルのパターンは、平行又はほぼ平行な複数のチャンネルを含むことができる。堆積材料をチャンネル内に堆積して、ナノ構造のパターンを形成することができる。ナノ構造のパターンは、平行又はほぼ平行な複数のナノ構造を含むことができる。次いで、クロモニック層を選択的に除去して、平行又はほぼ平行な複数のナノ構造を残すことができる。本明細書に記載の方法は、コーティングプロセスを提供してナノ構造を形成するので、今では経済的な方式で比較的大きな表面積にわたってこれらのナノ構造を作り出すことが可能である。

20

30

## 【 0 0 1 0 】

次に定義する用語については、別の定義が特許請求の範囲中、或いは本明細書中のいずれかの場所で与えられない限り、これらの定義が適用されるものとする。

## 【 0 0 1 1 】

用語「クロモニック材料」（又は「クロモニック化合物」）は、様々な親水基によって取り囲まれた疎水性コアの存在によって典型的に特徴付けられる多重環分子を指す（例えば、アットウッド・T・K・（Attwood, T.K.）及びライドン・J・E・（Lydon, J.E.）、分子結晶・液晶（Molec. Crystals Liq. Crystals）、108, 349（1984）を参照）。疎水性コアは、芳香族及び/又は非芳香族環を含有できる。溶液中にある場合、これらのクロモニック材料は、長距離秩序によって特徴付けられるネマチック秩序化状態に凝集する傾向がある。

40

## 【 0 0 1 2 】

用語「ナノ構造」は、1マイクロメートル未満の高さ及び幅を有する構造を指す。

## 【 0 0 1 3 】

端点による数の範囲の列挙には、その範囲内に包含される全ての数が含まれる（例えば、1～5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、及び5を含む）。

## 【 0 0 1 4 】

本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用されるとき、単数形「a」、「an」、及び「the」は、その内容について別段の明確な指示がない限り、複数の指示対象を包含する。本明細書及び添付の特許請求の範囲で使用するとき、「又は」という用語は、

50

その内容によって別段の明確な指示がなされていない場合は、一般に「及び/又は」を含む意味で用いられている。

【0015】

特に指示がない限り、明細書及び添付特許請求の範囲に使用されている成分の量、性質の測定等を表す全ての数は、全ての例において、用語「約」により変更されることを理解されたい。したがって、特に指示がない限り、明細書及び添付特許請求の範囲に記載の数値的パラメータは、本発明の教示を利用して当業者により得ることが求められる所望の性質に応じて変化する近似値である。最低限でも、特許請求の範囲への同等物の原則の適用を限定する試みとしてではなく、少なくとも各数値的パラメータは、報告された有効数字の数値を考慮して、通常四捨五入の適用によって解釈されなければならない。本発明の広範囲で示す数値的範囲及びパラメータは、近似値であるが、具体例に記載の数値は可能な限り正確に報告する。しかしながら、いずれの数値もそれらの各試験測定値において見られる標準偏差から必然的に生じる特定の誤差を本来含有する。

10

【0016】

あらゆるクロモニック材料が、本明細書に記載の方法で有用であり得る。クロモニック相を形成する化合物は、当該技術分野において既知であり、それらには、例えば、染料（例えば、アゾ染料及びシアニン染料）、並びにペリレン（例えば、カワサキ（Kawasaki）ら、ラングミュア（Langmuir）、16,5409（2000）、又はライドン・J（Lydon, J.）、コロイドと界面科学（Colloid and Interface Science）、8,480（2004）参照）が挙げられる。有用なクロモニック材料の代表的な例としては、ジ-及びモノ-パラジウムオルガニル、スルファモイル置換銅フタロシアニン、及びヘキサアリアルトリフェニレン（hexaaryltryphenylene）、葉酸（例えば、ボナッチ（Bonazzi）ら、応用化学国際版英語（Angew. Chem. Int. Ed. Eng.）、32248（1993）参照）、クロモリナトリウム塩、並びにそれらの誘導体が挙げられる。

20

【0017】

多くの実施形態では、クロモニック材料或いはクロモニック分子は、一価又は多価のカチオンと結び付くことのできる1つを超えるカルボキシ官能基を含有する非ポリマー分子である。カルボキシ基は、芳香族（例えば、カルボキシフェニル）又はヘテロ芳香族官能基に直接結合してもよいが、これが必要なわけではない。クロモニック分子が、1つを超える芳香族又はヘテロ芳香族官能基を有するときは、カルボキシ基を、典型的に、各芳香族又はヘテロ芳香族基が、直接結合されたカルボキシ基を1つ以下有するように配置する。

30

【0018】

一部の実施形態では、クロモニック分子は、少なくとも1つの形式正電荷を含有する。例えば、クロモニック分子は、双性イオン性、すなわち、少なくとも1つの形式正電荷と少なくとも1つの形式負電荷とを帯びていてよい。一部のクロモニック分子では、負電荷は、その塩基形態にあるカルボキシ基など、水素原子が解離した酸性基によって担われる（すなわち、 $-COO^-$ ）。負電荷は、存在する多数のカルボキシ官能基によって担われることができ、その結果、クロモニック分子の適正な表現は、2つ又はそれ以上の共鳴構造或いは構造異性体を有する。

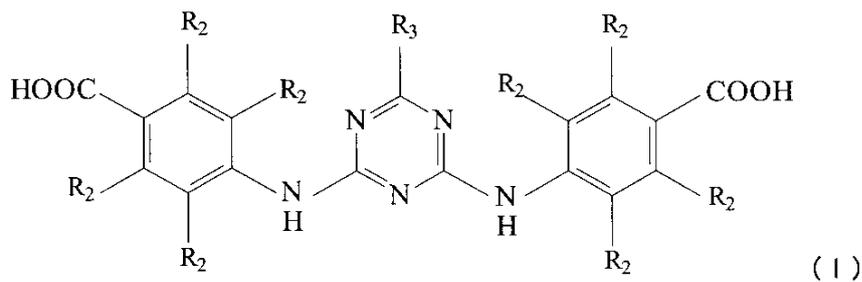
40

【0019】

一部の実施形態では、クロモニック分子は、以下の式Iの構造をもつトリアジン誘導体を含む。

【0020】

## 【化1】



10

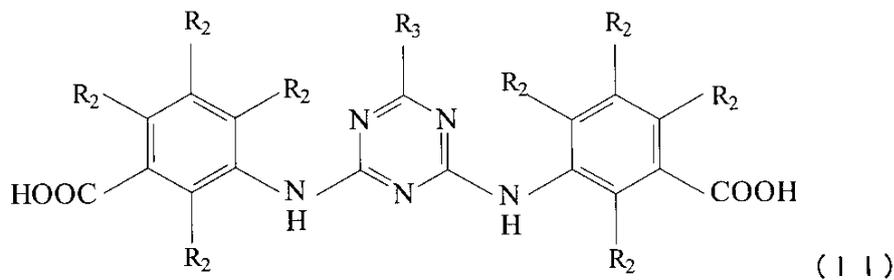
## 【0021】

式Iの化合物は、化合物のトリアジン中心へのアミノ結合に対してパラであるカルボキシ(-COOH)基の配向を有する。上述のように、クロモニック分子は、中性であるが、例えば、水素原子がカルボキシ基の1つから解離し、トリアジン環内の窒素原子の1つ又はアミノ結合の1つと結び付いている場合、該クロモニック分子は、双性イオン又はプロトン互変異性体などの代替形態で存在してもよい。クロモニック分子はまた、塩であってもよい。カルボキシ基はまた、以下の式IIに示されるように、アミノ結合に対してメタであってもよい(又は、パラ配向とメタ配向との組み合わせ(図示せず)であってもよい)。

20

## 【0022】

## 【化2】



30

## 【0023】

各R<sub>2</sub>を、電子供与基、電子求引基、及び電子中性基のいずれかから独立して選択する。多くの実施形態では、R<sub>2</sub>は、水素、置換又は非置換アルキル基、置換又は非置換アルコキシ基(すなわち、アルコキシ基は式-ORであり、式中、Rはアルキルである)、或いは置換若しくは非置換カルボキシアルキル基(すなわち、カルボキシアルキル基は式-(CO)ORであり、式中、(CO)はカルボニルを表し、Rはアルキルである)である。好適な置換基としては、ヒドロキシ、アルコキシ、カルボキシアルキル、スルホネート、又はハライド官能基が挙げられる。一つの実施形態では、R<sub>2</sub>は水素である。

40

## 【0024】

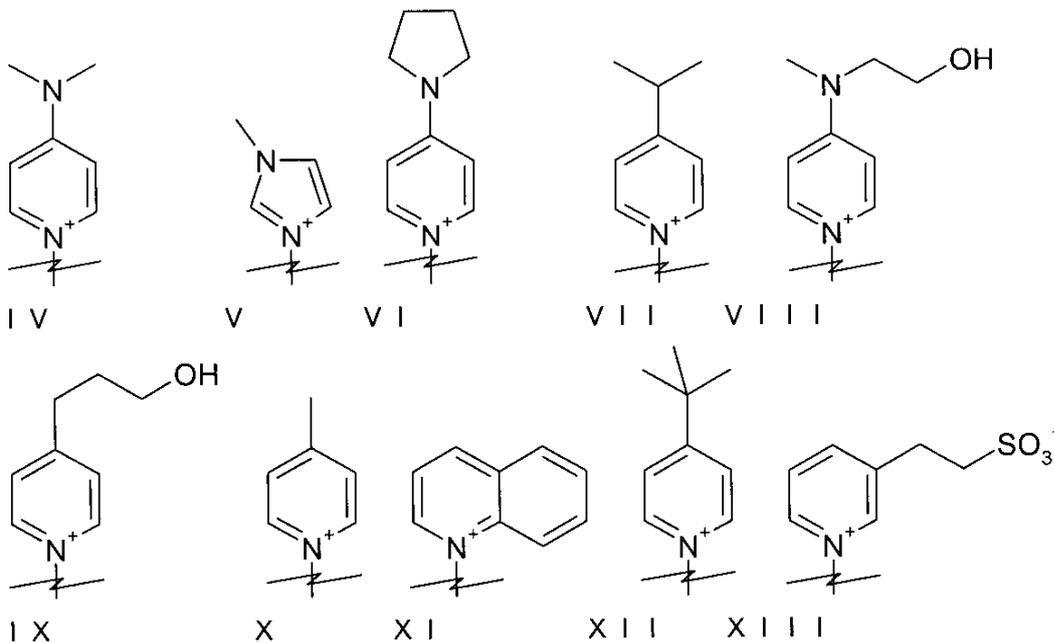
R<sub>3</sub>基を、R<sub>3</sub>の環内の窒素原子を通じてトリアジン基に結合した、置換芳香族複素環、非置換芳香族複素環、置換複素環、及び非置換複素環からなる群から選択してもよい。R<sub>3</sub>は、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、イミダゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、ピラゾール、トリアゾール、トリアジン、キノリン、及びイソキノリンから誘導される芳香族複素環であることができるが、これらに限定されない。多くの実施形態では、R<sub>3</sub>としては、ピリジン又はイミダゾールから誘導される芳香族複素環が挙げられる。芳香族複素環R<sub>3</sub>のための置換基を、以下の置換基及び非置換基(アルキル、カルボキシ、アミノ、アルコキシ、チオ、シアノ、カルボニルアミノアルキル(すなわち、式-(CO)NHRの基であり、式

50

中(CO)はカルボニルを表し、Rはアルキルである)、スルホネート、ヒドロキシ、ハライド、ペルフルオロアルキル、アリール、アルコキシ、及びカルボキシアリール)のいずれかから選択してよいが、これらに限定されない。多くの実施形態では、R<sub>3</sub>のための置換基を、アルキル、スルホネート、カルボキシ、ハライド、ペルフルオロアルキル、アリール、アルコキシ、並びに、ヒドロキシ、スルホネート、カルボキシ、ハライド、ペルフルオロアルキル、アリール、及びアルコキシで置換されたアルキルから選択する。一つの実施形態では、R<sub>3</sub>を、置換基が好ましくは4位に位置し、置換されたピリジンから誘導する。他の実施形態では、R<sub>3</sub>を、置換基が好ましくは3位に位置し、置換されたイミダゾールから誘導する。R<sub>3</sub>の好適な例としては、以下の式IV~XIIIに示される、4-(ジメチルアミノ)ピリジニウム-1-イル、3-メチルイミダゾリウム-1-イル、4-(ピロリジン-1-イル)ピリジニウム-1-イル、4-イソプロピルピリジニウム-1-イル、4-[(2-ヒドロキシエチル)メチルアミノ]ピリジニウム-1-イル、4-(3-ヒドロキシプロピル)ピリジニウム-1-イル、4-メチルピリジニウム-1-イル、キノリニウム-1-イル、4-tert-ブチルピリジニウム-1-イル、及び4-(2-スルホエチル)ピリジニウム-1-イルが挙げられるが、これらに限定されない。R<sub>3</sub>をそれらから選択できる複素環の例としては、例えば、モルホリン、ピロリジン、ピペリジン、及びピペラジンが挙げられる。

【0025】

【化3】



【0026】

一部の代表的なR<sub>3</sub>基は、式XIVのものであり、

【0027】

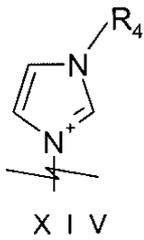
10

20

30

40

## 【化4】



10

## 【0028】

式中、 $R_4$  は、水素或いは置換又は非置換アルキル基である。多くの実施形態では、 $R_4$  は、水素、非置換アルキル基、或いは、ヒドロキシ、アルコキシ、カルボキシアルキル、スルホネート、又はハライド官能基で置換されたアルキル基である。一部の実施形態では、 $R_4$  は、プロピルスルホン酸、メチル、又はオレイルである。式Vは、式XIVのサブセットであり、式中、 $R_4$  はメチルである。

## 【0029】

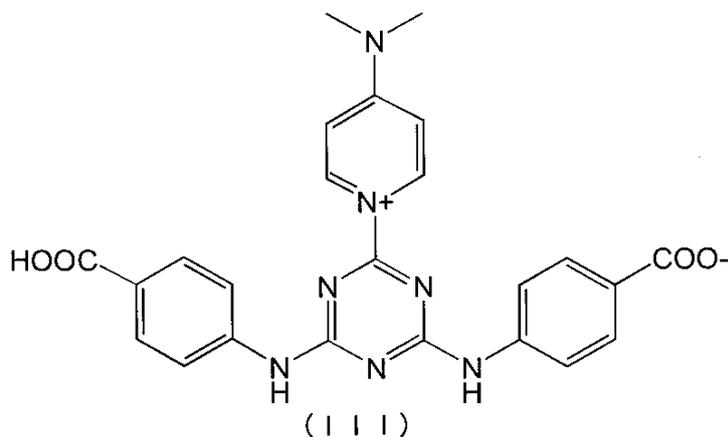
上述のように、式I又はIIのクロモニック分子は、中性であるが、本明細書に記載のクロモニック分子は、それらが少なくとも1つの形式正電荷を含有するイオン形態で存在してもよい。一つの実施形態では、クロモニック分子は、双性イオン性であってもよい。そのような双性イオン性クロモニック分子の例である4 - ( { 4 - [ ( 4 - カルボキシルフェニル) アミノ] - 6 - [ 4 - (ジメチルアミノ) ピリジニウム - 1 - イル] - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル } アミノ) ベンゾエートが、以下の式IIIに示されており、式中、 $R_3$  は、ピリジン環の窒素原子を通じてトリアジン基に結合したジメチルアミノ置換ピリジン環である。ここに示されるように、ピリジン窒素は、正電荷を帯びており、カルボキシ官能基の1つは、負電荷を帯びている（及び、水素原子など、解離したカチオンを有する）、 $-COO^-$ 。

20

## 【0030】

## 【化5】

30



40

## 【0031】

式IIIに示されるクロモニック分子はまた、両方のカルボキシ官能基が負電荷を帯びている場合、並びに正電荷がトリアジン基内の窒素原子及びピリジン基上の窒素の1つによって担われる場合など、他の互変異性形態で存在してもよい。

## 【0032】

米国特許第5,948,487号(サハウアニ(Sahouani)ら)に記載のように、式Iをもつトリアジン誘導体を、水溶液として調製してもよく、又は後で再び溶解して水溶液

50

を形成することのできる塩として調製してもよい。上記式 I に示されるトリアジン分子についての典型的な合成経路は、2 段階プロセスを伴う。塩化シアヌルを 4 - アミノ安息香酸で処理して 4 - { [ 4 - ( 4 - カルボキシアニリノ ) - 6 - クロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル ] アミノ } 安息香酸を得る。この中間体を置換又は非置換窒素含有複素環で処理する。複素環の窒素原子がトリアジン上の塩素原子で置き換わり、対応する塩化物塩を形成する。上記式 I I I に示されるような双性イオン性誘導体を、塩化物を水酸化アンモニウムに溶解し、それをアニオン交換カラムに通して塩化物を水酸化物で置き換え、その後溶媒を除去することによって、調製する。上記式 I I に示されるような代替構造は、4 - アミノ安息香酸の代わりに、3 - アミノ安息香酸を用いることによって得てもよい。

10

#### 【 0 0 3 3 】

これらの分子は、アルカリ性であってもアルカリ性でなくてもよい水溶液に溶解したときに、クロモニック相又はアセンブリを形成することができる。クロモニック相又はアセンブリは、既知であり、平らな多環分子の積み重ね体を含有する。分子は、親水基によって取り囲まれた疎水性コアを有する。積み重ねは、多数のモルホロジーを呈するが、典型的に、層の積み重ね体によって作り出されたカラムを形成する傾向によって特徴付けられる。濃度増加に伴って成長する分子の秩序ある積み重ね体が形成されるが、それらは、一般に界面活性剤のような特性を有さず、臨界ミセル濃度を示さないという点で、ミセル相とは異なる。多くの実施形態では、クロモニック相は、アイソデスミック反応 ( isodesmic behavior ) を示す。すなわち、秩序ある積み重ね体への分子の追加は、自由エネルギーの単調減少をまねく。クロモニック M 相 ( すなわち、六方晶相 ) は、典型的に、六方格子に配列された分子の秩序ある積み重ね体によって特徴付けられる。クロモニック N 相 ( すなわち、ネマチック相 ) は、カラムのネマチック配列によって特徴付けられ、すなわち、ネマチック相に特徴的なカラムに沿って長距離の秩序が存在するが、カラム間には秩序がほとんど又は全く存在せず、ゆえに M 相よりも秩序化していない。クロモニック N 相は、典型的に、透明な媒質内の様々な屈折率の領域によって特徴付けられる、シュリーレンテクスチャを示す。

20

#### 【 0 0 3 4 】

多くの実施形態では、クロモニック材料を、1 つ又はそれより多くの pH 調節化合物及び任意の界面活性剤の存在下で水溶液中に置く。pH 調節化合物の添加によって、しばしば、クロモニック材料が水系溶媒 ( すなわち、水及び任意の水混和性溶媒 ) に溶解しやすいものとなることができる。好適な pH 調節化合物としては、例えば水酸化アンモニウム又は種々のアミン類のようないずれかの既知の塩基が挙げられる。任意の界面活性剤を水溶液に添加して、基板の表面上への溶液の濡れを促進することができる。好適な界面活性剤としては、イオン性及び非イオン性界面活性剤 ( 好ましくは非イオン性 ) が挙げられる。任意の添加剤、例えば粘度調整剤 ( 例えば、ポリエチレングリコール ) 及び / 又は結合剤 ( 例えば、低分子量加水分解デンプン類 ) も添加できる。一部の実施形態では、1 つ又はそれより多くの有機溶媒を溶液に添加する。これらの有機溶媒は、溶液の 0 . 1 ~ 1 0 ( 又は 1 ~ 1 0 ) 重量パーセントの範囲の有機溶媒濃度を達成するように溶液に添加することができる。

30

40

#### 【 0 0 3 5 】

クロモニック材料を、約 4 0 未満の温度で ( 又は室温で ) 水溶液に溶解することができる。クロモニック水溶液中の各構成成分の相対濃度は、得られるナノ構造の所望の配向及びそれらの意図される用途によって異なる。ただし、一般的には、クロモニック材料を、溶液の 4 ~ 2 0 ( 又は 4 ~ 8 ) 重量パーセントの範囲の濃度を達成するように溶液に添加する。

#### 【 0 0 3 6 】

クロモニック水溶液は、クロモニック材料とともに均一な相を形成する有機水溶性分子を含む非クロモニック相と混合することができる。一部の実施形態では、水溶性分子は、単糖類、二糖類、三糖類、又は多糖類などの糖類である。例えば、水溶性分子としては、

50

デンプン、トウモロコシデンプン、アミロペクチン、マルトデキストリン、又は固形コーンシロップなどの多糖類を挙げることができる。或いは、水溶性分子としては、グルコース又はフルクトースなどの単糖類、及び、スクロース、マルトース、又はラクトースなどの二糖類を挙げることができる。水溶性分子は、いずれか有用な量で存在することができる。多くの実施形態では、水溶性分子は、クロモニック水溶液中に、全クロモニック水溶液の1～50重量%の範囲で存在する。

【0037】

得られるクロモニック溶液は、基板の表面に適用又はコーティングすることができる。好適な基板としては、例えば、可撓性ポリマーフィルム（ポリ（エチレンテレフタレート））、ポリイミド、ポリオレフィン、及び酢酸セルロースなど）、剛性基板（ポリカーボネート、ガラス又はシリコンウエファーなど）、及び金属フィルム（アルミニウム又はニッケル箔など）など、クロモニック溶液の適用を受け入れる、あらゆる固体材料が挙げられる。

10

【0038】

基板を下塗剤で処理して、クロモニック溶液のコーティングを容易にすることができる。下塗剤はまた、クロモニック溶液による基板の濡れを改善することもでき、又は基板へのクロモニック溶液の接着を改善することもできる。好適な下塗剤としては、例えば、米国特許第5,753,373号に記載の無機酸化物コーティングが挙げられる。基板を下塗りする他の方法としては、コロナ処理及び酸素グロー放電などのプラズマ処理が挙げられる。

20

【0039】

クロモニック溶液は、クロモニック層内のクロモニック材料の秩序ある配列をもたらす、いずれか有用な手段によって適用することができる。好適なコーティング技術としては、例えば、ロールコーティング、ダイコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、ナイフコーティング、又はカーテンコーティングが挙げられる。一部の実施形態では、基板の表面への適用中又は適用後に、剪断配向又は磁気配向をクロモニック層に適用することができる。クロモニック層への剪断力又は磁力の適用は、水の少なくとも一部分を除去したときに乾燥クロモニック層が配向した構造又はマトリックスを有するように、クロモニック材料の整列を促進するのに役立つことができる。多くの実施形態では、クロモニック材料の整列は、コーティングプロセスの間の適用される力の方向である。

30

【0040】

クロモニック溶液は、いずれか有用な湿潤コーティングの厚さで基板に適用することができる。多くの実施形態では、クロモニック溶液を、1～25マイクロメートルの範囲の均一な湿潤コーティングの厚さで基板に適用する。一部の実施形態では、クロモニック溶液を、1～15マイクロメートルの範囲の均一な湿潤コーティングの厚さで基板に適用する。一部の実施形態では、クロモニック溶液を、1～10マイクロメートルの範囲の均一な湿潤コーティングの厚さで基板に適用する。他の実施形態では、クロモニック溶液を、1～5マイクロメートルの範囲の均一な湿潤コーティングの厚さで基板に適用する。

【0041】

クロモニック層から水の少なくとも一部分を除去して、乾燥クロモニック層を形成する。すなわち、本明細書で使用するとき、用語「乾燥クロモニック層」は、少なくとも部分的に乾燥されたクロモニック層を指す。コーティングされたクロモニック層の乾燥は、水性コーティングを乾燥させるのに適したいずれかの手段を使用して達成することができる。有用な乾燥方法は、コーティングに損傷を与えることも、コーティング又は適用時に付与されるコーティングされたクロモニック層の配向を著しく乱すこともない。一部の実施形態では、クロモニック層に熱を加えて又は熱を加えずに、蒸発によってクロモニック層から水を除去して、乾燥クロモニック層を形成する。

40

【0042】

多くの実施形態では、少なくとも10重量%の水（コーティングの総重量に基づく）をクロモニック層から除去して、乾燥クロモニック層を形成する。一部の実施形態では、少

50

なくとも25重量%の水(コーティングの総重量に基づく)をクロモニック層から除去して、乾燥クロモニック層を形成する。他の実施形態では、少なくとも50重量%、又は少なくとも75重量%、又は少なくとも80重量%、又は少なくとも90重量%、又は少なくとも95重量%の水(コーティングの総重量に基づく)をクロモニック層から除去して、乾燥クロモニック層を形成する。

【0043】

乾燥クロモニック層を有機溶媒に曝露して、乾燥クロモニック層内にチャンネルのパターンを形成する。多くの実施形態では、有機溶媒は、クロモニック材料を乾燥クロモニック層に溶解しない。一部の実施形態では、有機溶媒は、親水性有機溶媒である。一部の実施形態では、有機溶媒は、アルコール、又は無水エタノールなどの無水アルコールである。乾燥クロモニックコーティングに適用される有機液体としては、例えば、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、又は第三級ブタノールなどのアルコール、及びアセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、若しくはシクロヘキサノンなどのケトンを挙げることができる。他の有用な有機溶媒としては、例えば、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、メチル第三級ブチルエーテル、ジメチルカーボネート、及びジエチルカーボネートが挙げられる。

【0044】

乾燥クロモニック層の有機溶媒への曝露は、しばしば、チャンネルのパターンを形成する。チャンネルは、しばしば、乾燥クロモニック層内に10ナノメートル~800ナノメートルの範囲の平均チャンネル幅を有する。多くの実施形態では、乾燥クロモニック層の有機溶媒への曝露は、乾燥クロモニック層内に10ナノメートル~500ナノメートルの範囲、10ナノメートル~300ナノメートルの範囲、10ナノメートル~250ナノメートルの範囲、又は10ナノメートル~200ナノメートルの範囲の平均チャンネル幅を有するチャンネルのパターンを形成する。一部の実施形態では、乾燥クロモニック層の有機溶媒への曝露は、乾燥クロモニック層内に10ナノメートル~100ナノメートルの範囲、又は10ナノメートル~50ナノメートルの範囲の平均チャンネル幅を有するチャンネルのパターンを形成する。

【0045】

乾燥クロモニック層の有機溶媒への曝露は、乾燥コーティングの厚さに等しい平均チャンネル深さを有するチャンネルのパターンを形成する。多くの実施形態では、基板表面は、チャンネルの底面として露出する。ゆえに、チャンネルを、しばしば、クロモニック側壁と基板表面とによって画定する。多くの実施形態では、チャンネルの深さは、500ナノメートル~3マイクロメートルの範囲である。一部の実施形態では、乾燥クロモニック層の有機溶媒への曝露は、500ナノメートル~2マイクロメートルの範囲の平均チャンネル深さを有するチャンネルのパターンを形成する。

【0046】

チャンネルのパターンは、平行又はほぼ平行な複数のチャンネルを含む。乾燥クロモニック層の有機溶媒への曝露は、乾燥クロモニック層内に500ナノメートル~20マイクロメートルの範囲の平均ピッチ又は周期を有するチャンネルのパターンを形成する。すなわち、チャンネルは、乾燥クロモニック層内で互いに500ナノメートル~20マイクロメートルの範囲の距離だけ離れる。多くの実施形態では、乾燥クロモニック層の有機溶媒への曝露は、乾燥クロモニック層内に500ナノメートル~10マイクロメートルの範囲、又は500ナノメートル~5マイクロメートルの範囲、又は2マイクロメートル~15マイクロメートルの範囲の平均ピッチ又は周期を有するチャンネルのパターンを形成する。

【0047】

チャンネルのいくつかの代表的なパターンは、500ナノメートル~3マイクロメートルの範囲の平均チャンネル深さ、10ナノメートル~800ナノメートルの範囲の平均チャンネル幅、及び500ナノメートル~20マイクロメートルの範囲の平均ピッチを有するチャンネルと平行又はほぼ平行な複数のチャンネルを含む。例えば、チャンネルのいくつかのパターンは、500ナノメートル~2マイクロメートルの範囲の平均チャンネル深さ、100ナノ

10

20

30

40

50

メートル～300ナノメートルの範囲の平均チャンネル幅、及び2マイクロメートル～15マイクロメートルの範囲の平均ピッチを有する。

【0048】

乾燥クロモニックコーティング上に有機溶媒をコーティングする方法としては、例えば、ダイコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、ナイフコーティング、又はカーテンコーティングなどの技術、或いは単純に液体を乾燥クロモニックコーティング上に滴状に適用することなどが挙げられる。ディップコーティングでは、乾燥有機コーティングを含む基板を、例えば、1～10秒間、又は1～5秒間にわたって、有機溶媒中で短時間保持することができる。有機溶媒コーティングは、連続又は不連続コーティング又は層として乾燥クロモニックコーティングに適用して、乾燥クロモニック層内に対応する不連続のチャンネルのパターンを形成することができる。不連続な有機溶媒コーティングは、例えば、インクジェットコーティング又はフレキソ印刷などのいずれか有用な手段を使用して、いずれか所望のパターンで適用することができる。

10

【0049】

一部の実施形態では、有機溶媒に熱を加えて有機溶媒を蒸発する。熱を、例えば、オープン内又は赤外線ヒーターによるなど、いずれか有用な方式で加えることができる。有用な加熱方法は、クロモニックコーティングを破壊することも、基板を歪ませることもない。

【0050】

堆積材料を、乾燥クロモニック層の表面上及び乾燥クロモニック層内のチャンネル内に堆積することができる。乾燥クロモニック層内のチャンネル内への材料の堆積は、チャンネル内で基板の表面にしばしば付着したナノ構造のパターンの形成をもたらすことができる。堆積は、例えば、金属、金属酸化物、半導体、誘電体材料などを含むことができる。

20

【0051】

多くの実施形態では、金属材料をチャンネルのパターン内に配置して、金属ナノ構造のパターンを形成することができる。金属ナノ構造のパターンを形成するチャンネルのパターン内の金属材料は、しばしば基板表面に付着される。代表的な堆積材料としては、金属、合金、有機金属化合物などの金属含有化合物、金属の塩、金属の酸化物、及びそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。多くの実施形態では、堆積材料としては、例えば、金、銀、銅、チタン、鉄、又は白金などの金属が挙げられる。一つの実施例では、金属は、金である。堆積された材料は、異なる堆積材料を順次に堆積させることによって形成された多数の層など、材料の多数の層を含むことができる。一つの実施形態では、堆積材料は、同一又は異なるものとするのできる多数の金属層である。一つの実施例では、堆積材料は、チタン層上の金層である。

30

【0052】

いずれかの有用な堆積技術を使用して、堆積材料を適用することができる。一部の実施形態では、気相堆積技術などを使用して、金属などの堆積材料を堆積することができる。他の実施形態では、溶液堆積技術を使用して堆積材料を適用することができる。例えば、堆積材料を、乾燥クロモニック層の一体性を乱さない好適な溶媒と組み合わせることができる(例えば、該溶媒は、乾燥クロモニック層を溶解しない)。溶液を、乾燥クロモニック層及びこの層内のチャンネルに適用することができる。

40

【0053】

金属又は金属塩と反応することで知られているカップリング剤を、チャンネルの形成後に乾燥クロモニック層の表面に適用することができる。そのようなカップリング剤としては、チオール含有シラノールが挙げられるが、これに限定されない。堆積材料を、カップリング剤による処理後に乾燥クロモニック層上に適用することができる。

【0054】

一部の実施形態では、乾燥クロモニック層内のチャンネルを、チャンネルのパターン内に堆積材料が配置される前に洗浄することができる。この洗浄工程は、例えば、チャンネルのパターン内の基板への堆積材料の接着を改善するのを助けることができる。乾燥クロモニッ

50

クチャンネル内のチャンネルを洗浄するが、クロモニツクコーティングを破壊することも基板を歪ませることもない、いずれか有用な洗浄プロセスを使用することができる。有用な洗浄プロセスとしては、例えば、反応性イオンエッチングや誘導結合プラズマなど、プラズマ処理方法が挙げられる。

**【 0 0 5 5 】**

堆積材料がチャンネルのパターン内に配置された後、乾燥クロモニツク層を基板表面から除去することができる。多くの実施形態では、乾燥クロモニツク層を、水を含む溶媒によって基板表面から除去する。チャンネル内にはない堆積材料は、典型的に、除去されるが、チャンネル内に堆積された堆積材料は、典型的に、基板に付着したままである。基板に付着したこの残っている堆積材料は、パターン形成したナノ構造化表面の形成をもたらす。多くの実施形態では、パターン形成したナノ構造化表面は、平行又はほぼ平行な複数のナノ構造を含む。多くの実施形態では、これらのナノ構造パターンは、電気を伝導する。

10

**【 0 0 5 6 】**

堆積材料のチャンネルのパターンへの配置は、10ナノメートル~800ナノメートルの範囲の平均ナノ構造幅を有するナノ構造のパターンを形成する。多くの実施形態では、堆積材料のチャンネルのパターンへの配置は、10ナノメートル~500ナノメートルの範囲、10ナノメートル~300ナノメートルの範囲、10ナノメートル~250ナノメートルの範囲、又は10ナノメートル~200ナノメートルの範囲の平均ナノ構造幅を有するナノ構造のパターンを形成する。一部の実施形態では、堆積材料のチャンネルのパターンへの配置は、100ナノメートル~300ナノメートルの範囲の平均ナノ構造幅を有するナノ構造のパターンを形成する。多くの実施形態では、これらのナノ構造パターンは、電気を伝導する。

20

**【 0 0 5 7 】**

堆積材料のチャンネルのパターンへの配置は、10ナノメートル~250ナノメートルの範囲の平均ナノ構造高さを有するナノ構造のパターンを形成する。多くの実施形態では、堆積材料のチャンネルのパターンへの配置は、10ナノメートル~100ナノメートルの範囲、又は25~75ナノメートルの範囲の平均高さを有するナノ構造のパターンを形成する。多くの実施形態では、これらのナノ構造パターンは、電気を伝導する。

**【 0 0 5 8 】**

金属材料のチャンネルのパターンへの配置は、500ナノメートル~20マイクロメートルの範囲の平均ピッチ又は周期を有する平行又はほぼ平行な複数のナノ構造を含む、ナノ構造のパターンを形成する。多くの実施形態では、堆積材料のチャンネルのパターンへの配置は、500ナノメートル~10マイクロメートルの範囲、或いは500ナノメートル~5マイクロメートルの範囲、或いは2マイクロメートル~15マイクロメートルの範囲の平均ピッチ又は周期を有するナノ構造のパターンを形成する。多くの実施形態では、これらのナノ構造パターンは、電気を伝導する。

30

**【 0 0 5 9 】**

多くの実施形態では、本明細書に記載の方法を使用して、10ナノメートル~250ナノメートルの範囲の平均ナノ構造高さ、10ナノメートル~800ナノメートルの範囲の平均ナノ構造幅、及び500ナノメートル~20マイクロメートルの範囲の平均ピッチ又は周期を有する平行又はほぼ平行な複数のナノ構造を含むナノ構造のパターンを形成することができる。例えば、ナノ構造は、25ナノメートル~75ナノメートルの範囲の平均ナノ構造高さ、100ナノメートル~300ナノメートルの範囲の平均ナノ構造幅、及び2マイクロメートル~15マイクロメートルの範囲のピッチ又は周期を有することができる。多くの実施形態では、これらのナノ構造パターンは、電気を伝導する。

40

**【 0 0 6 0 】**

他の態様では、前述のナノ構造を含む基板を、オリジナルコーティング基板として使用することができる。この基板への別のクロモニツク溶液の適用が、整列したクロモニツク材料の方向にチャンネルを作り出すことができる。チャンネルは、基板上の既に存在するナノ構造の方向に平行に配向することもでき、又は基板上の既に存在する平行又はほぼ平行な

50

ナノ構造の方向に対して何らかの角度で配向（例えば、直交）することもできる。次いで、材料（金属、金属酸化物、半導体、誘電体材料）の堆積が、重なり合うナノ構造のグリッドを作り出すことができる。多くの実施形態では、これらの重なり合うナノ構造パターンは、電気を伝導する。

【0061】

より具体的には、第1のクロモニック材料と水とを含有する第1のクロモニック溶液で基板表面をコーティングして第1のクロモニック層を形成し、第1のクロモニック層から水の少なくとも一部分を除去して第1の乾燥クロモニック層を形成し、第1の乾燥クロモニック層を第1の有機溶媒に曝露して第1の乾燥クロモニック層内に第1のチャンネルのパターンを形成し、第1のチャンネルのパターン内に第1の堆積材料を堆積して第1のナノ構造のパターンを形成し、基板表面から第1の乾燥クロモニック層を除去して第1のナノ構造化された基板を形成することにより、初めに第1のナノ構造化された基板を調製することによって、ナノ構造の多数のパターンを有する基板を形成することができる。該方法は、第2のクロモニック材料及び水とを含有する第2のクロモニック溶液で第1のナノ構造化された基板をコーティングして第2のクロモニック層を形成する工程と、第2のクロモニック層から水の少なくとも一部分を除去して第2の乾燥クロモニック層を形成する工程と、第2の乾燥クロモニック層を第2の有機溶媒に曝露して第2の乾燥クロモニック層内に第2のチャンネルのパターンを形成する工程と、第2のチャンネルのパターン内に第2の堆積材料を堆積して第2のナノ構造のパターンを形成する工程と、基板表面から第2の乾燥クロモニック層を除去して第2のナノ構造化された基板を形成する工程とをさらに含む。第2のナノ構造化された基板は、第1のナノ構造のパターン及び第2のナノ構造のパターンを含む。

【0062】

この実施形態のいくつかの実施例では、第1のチャンネルのパターンは、第1の平行又はほぼ平行な複数のチャンネルを含み、第2のチャンネルのパターンは、第2の平行又はほぼ平行な複数のチャンネルを含む。第1のクロモニック材料及び第2のクロモニック材料は、同一のものとも異なるものともすることができる。第1の堆積材料及び第2の堆積材料は、同一のものとも異なるものともすることができる。

【0063】

一つの実施例では、第1の長手方向の配向で平行又はほぼ平行な第1のチャンネルのパターンを有する、第1の乾燥クロモニック層を形成する。第1の堆積材料をこの第1のチャンネルのパターンに堆積して、第1の長手方向の配向を有する第1のナノ構造のパターンを形成することができる。第1の乾燥クロモニック層の除去後、第2の長手方向の配向で平行又はほぼ平行な第2のチャンネルのパターンを有する第2の乾燥クロモニック層を形成する。第2の堆積材料をこの第2のチャンネルのパターンに堆積して、第2の長手方向の配向を有する第2のナノ構造のパターンを形成することができる。一部の実施例では、第2の長手方向の配向は、第1の長手方向の配向と平行又はほぼ平行である。他の実施例では、第2の長手方向の配向は、第1の長手方向の配向と平行又はほぼ平行ではない。第1及び第2の長手方向の配向は、例えば、互いに直交することもでき、又は互いにいずれか好適な角度を成すこともできる。第1及び第2のナノ構造のパターンは、前述したのと同じ又は異なるナノ構造サイズ及び/又は周期を有することができる。

【実施例】

【0064】

特に指示がない限り、実施例に記載される部、百分率、比率などはすべて、重量による。特に記載のない限り、使用される溶媒及びその他の試薬は、ニュージャージー州ギブスタウン（Gibbstown, NJ）のEMDケミカルズ社（EMD Chemicals Inc.）、又はマサチューセッツ州ウォードヒル（Ward Hill, MA）のアルファ・エイサー（Alfa Aesar）より入手した。

【0065】

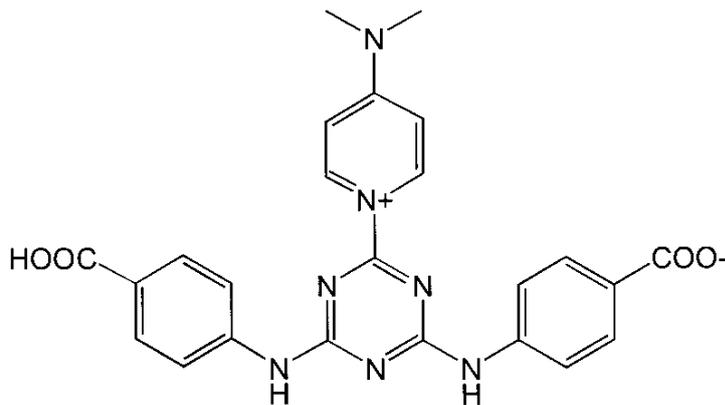
（実施例1）

脱イオン水(4.0 g)中のトウモロコシデンプン(0.26 g、イリノイ州ジケータ  
ー(Decatur, IL)のテート・アンド・ライル社(Tate & Lyle PLC)からICB3000  
として入手可能)の混合物を、デンプンが溶解するまで磁気攪拌した。次いで、30重量  
パーセント水酸化アンモニウム水溶液(0.18 g)をデンプン混合物に加え、その後、  
米国特許第6,488,866号(サハウアニ(Sahouani)ら)の実施例1に記載の方法  
によって本質的に調製された前述の式IIIのクロミック化合物(0.5 g)を加えた。  
このクロミック化合物(chromic compound)は、以下の構造を有する4-( { 4 - [ (

【0066】

【化6】

10



20

【0067】

クロミック化合物を溶解した後、GLUCOPON 425N(米国オハイオ州シンシ  
ナティ(Cincinnati, OH)のコグニス社(Cognis Corp.)から入手可能なアルキルポリグ  
ルコシド界面活性剤)の10重量パーセント溶液4滴を該溶液と組み合わせた。次いで、  
この溶液を5ミリリットル使い捨てシリンジ内に吸い上げ、次いでそのシリンジにVER  
SAPORE膜を有する5マイクロメートルACRODISCシリンジフィルタ(ニュー  
ヨーク州イーストヒルズ(East Hills, NY)のポール社(Pall Corp.)から入手可能)を  
取り付けた。次いで、それをシリンジからシリンジフィルタを通してガラスバイアル瓶へ  
と排出した。メチルエチルケトン(5滴)を、濾過された溶液に加え、次いでこの溶液を  
15分間磁気攪拌した。

30

【0068】

次いで、バードフィルムアプリーケータ(Bird film applicator)(0.0127ミリメ  
ートル(0.0005インチ)ギャップ、メリーランド州コロンビア(Columbia, MD)の  
米国ビーワイケー・ガードナー(BYK-Gardner USA)から入手可能)を使用して、クロモ  
ニック溶液をガラス顕微鏡スライド(50 mm x 75 mm x 1 mm、ニューヨーク州コー  
ニング(Corning, NY)のコーニング社(Corning Inc.)から入手可能)上にコーティン  
グした。バードフィルムアプリーケータをガラス顕微鏡スライドによって両端で支持し、ス  
コッチ・マジック・トランスペアレント・テープ(SCOTCH MAGIC TRANSPARENT TAPE)(  
ミネソタ州セントポール(St. Paul, MN)の3M社(3M Company)から入手可能)の短いタ  
ブが一端に取り付けられた第3のガラススライドを、2つの支持スライド間に位置決めし  
た。クロミック溶液をバードフィルムアプリーケータに隣接した中央ガラススライドの表  
面に適用し、続いてそのスライドを取り付けられたテープタブを使用してフィルムアプ  
リーケータの下に引いた。ガラススライド上のクロミックコーティングを、室温の空気中  
で約5分間にわたって乾燥させた。次いで、コーティングを、ピペットによって滴下適用さ  
れた200プルーフのエタノール(ケンタッキー州シェルビービル(Shelbyville, KY)

40

50

のエーパー・アルコール・アンド・ケミカル社 (Aaper Alcohol and Chemical Co.) の薄層で覆った。コーティングされたガラススライドを 100 の対流式オープン内に約 20 秒間入れることによって、過剰なエタノールを除去した。金属蒸発によって、コーティングされたガラススライド上に金属を順次堆積した。チタンは、厚さ約 5 ナノメートルのチタン層を堆積させるために真空槽 (約 0.533 ミリパスカル (4E-6 トール) 未満) 内で電子ビームを使用して加熱することによって供給された第 1 の金属である。次いで、同一条件下で、同一の真空槽内で、タングステンボート内の高電圧熱抵抗を通じて加熱することによって、約 60 ナノメートルの厚さを有する金の層を堆積した。これで、クロモニックコーティング及びガラススライドの露出領域を金属でコーティングした。次いで、ガラススライドを水に浸し、それがクロモニックコーティングをスライドから剥がれ落とすことをもたらした。ガラススライドの露出領域に堆積された金属は、スライド上に残った。ガラススライドの表面上の金ナノワイヤの配列を示す光学顕微鏡写真を、図 1 及び図 2 に示した。ガラススライドの表面を原子間力顕微鏡法 (AFM) によってさらに分析し、顕微鏡写真を図 3 に示した。AFM による分析で、ナノワイヤが高さ約 67 ナノメートル、幅約 293 ナノメートルであり、約 2 マイクロメートル ~ 約 15 マイクロメートルのピッチ (ナノワイヤ間の距離) を有することを示した。

【0069】

(実施例 2)

脱イオン水 (4.0 g) 中のアミロペクチン (0.13 g、オレゴン州ポートランド (Portland, OR) の TCI アメリカ (TCI America)) の混合物を、アミロペクチンが溶解するまで磁気攪拌した。30 重量パーセント水酸化アンモニウム水溶液 (0.18 g) をアミロペクチン溶液に加え、その後、実施例 1 のクロモニック化合物 (0.5 g) を加えた。クロモニック化合物を溶解した後、GLUCOPON 425 N (オハイオ州シンシナティのコグニス社から入手可能なアルキルポリグルコシド界面活性剤) の 10 重量パーセント水溶液 4 滴を該溶液と組み合わせた。得られる溶液を 5 ミリリットル使い捨てシリンジ内に吸い上げ、そのシリンジに VERSA PORE 膜を有する 5 マイクロメートル ACRODISC シリンジフィルタ (ニューヨーク州イーストヒルズのポール社から入手可能) を取り付け、溶液を、シリンジからシリンジフィルタを通してガラスバイアル瓶へと排出した。バードフィルムアプリーケータ (0.0127 ミリメートル (0.0005 インチ) ギャップ、メリーランド州コロンビアの米国ビーワイケー・ガードナーから入手可能) を使用して、クロモニック溶液をガラス顕微鏡スライド (50 mm x 75 mm x 1 mm、ニューヨーク州コーニングのコーニング社から入手可能) 上にコーティングした。バードフィルムアプリーケータをガラス顕微鏡スライドによって両端で支持し、スコッチ・マジック・トランスペアレント・テープ (ミネソタ州セントポールの 3M 社から入手可能) の短いタブが一端に取り付けられた第 3 のガラススライドを、2 つの支持スライド間に位置決めした。クロモニック溶液をバードフィルムアプリーケータに隣接した中央ガラススライドに適用し、続いてそのスライドをフィルムアプリーケータの下に (テープタブによって) 引いた。ガラススライド上のクロモニックコーティングを、室温の空气中で約 5 分間にわたって乾燥させた。コーティングを、ピペットによって滴下適用された 200 プルーフのエタノール (ケンタッキー州シェルビービルのエーパー・アルコール・アンド・ケミカル社) の薄層で覆った。コーティングされたガラススライドを 100 の対流式オープン内に約 15 秒間入れることによって、過剰なエタノールを除去した。金属蒸発によって、コーティングされたガラススライド上に金属を順次堆積した。チタンが第 1 の金属であり、厚さ約 5 ナノメートルの層を堆積させるために真空槽 (0.533 ミリパスカル (4E-6 トール) 未満) 内で電子ビームを使用して加熱することによって供給された。次いで、同一条件下で、同一の真空槽を使用して、タングステンボート内の高電圧熱抵抗を通じて加熱することによって、約 60 ナノメートルの厚さを有する金の層を堆積した。これで、クロモニックコーティング及びガラススライドの露出領域を金属でコーティングした。次いで、ガラススライドを、8 ~ 10 滴の NH<sub>4</sub>OH を含有する約 300 mL の水に浸し、それがクロモニックコーティングをスライドから剥がれ落とすことをもたらした。ガラス

10

20

30

40

50

スライドの露出領域上に堆積された金属は、スライド上に残ったが、スライドのクロミックコーティングされた領域上に堆積された金属は剥がれ落ちた。原子間力顕微鏡 (AFM) 分析は、スライド上の本質的に平行なワイヤの配列を示した。ナノワイヤは、平均幅が約 529 ナノメートル、平均ピッチが約 2.9 マイクロメートルであった。

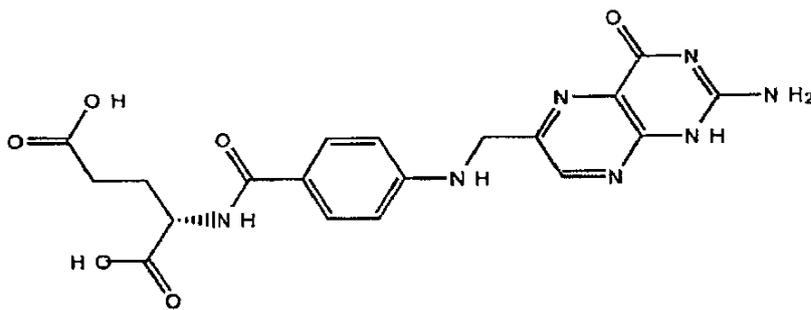
【0070】

(実施例3)

脱イオン水 (3.1 g) 中のトウモロコシデンブ (0.26 g、イリノイ州ジケータのテート・アンド・ライル社から ICB3000 として入手可能) の混合物を、デンブが溶解するまで磁気攪拌した。次いで、30 重量パーセント水酸化アンモニウム水溶液 (1.06 g) を溶解した多糖類混合物に加え、その後、葉酸二水和物 (0.5 g、マサチューセッツ州ウードヒルのアルファ・エイサー) を加えた。葉酸は、以下の構造を有するクロミック材料である。

【0071】

【化7】



【0072】

葉酸化合物が溶解した後、GLUCOPON 425 N の 10 重量パーセント水溶液 4 滴 (およその重量 0.108 g、米国オハイオ州シンシナティのコグニス社から入手可能なアルキルポリグルコシド界面活性剤) をこの溶液と組み合わせた。次いで、#2.5 巻線ドロダウンバー (#2.5 wire wound drawdown bar) (コーティング厚さ 0.00635 mm、イリノイ州シカゴ (Chicago, IL) の UV プロセス・サプライ (UV Process Supply) から入手可能) を使用して、この混合物の一部をガラススライド (50 mm x 75 mm x 1 mm) 上にコーティングした。ピペットを使用して葉酸溶液をガラススライドに適用し、ドロダウンバーをスライドの表面上に引いて、葉酸溶液の薄いコーティングを作った。ガラススライド上の葉酸の被膜を、室温の空气中で約 5 分間にわたって乾燥した。コーティングされたガラススライドを、絶対 200 ブルーフのエタノール (ケンタッキー州シェルビービルのエーパー・アルコール・アンド・ケミカル社) の入ったガラスチャンバ (0.74 cm x 7.01 cm x 7.73 cm) に入れることによってディップコーティングし、約 5 秒間水面下で保持した。過剰なエタノールを除去するために、スライドを 110 の対流式オープン (フィッシャー (Fischer)、モデル 230 G、ニューハンプシャー州ハンプトン (Hampton, NH)) 内に約 15 秒間置いた。光学顕微鏡検査は、コーティング方向に配向した本質的に平行なチャネルの形成を示した。次いで、サンプルを活性電極上に置いて、YES G1000 プラズマ洗浄システム (YES G1000 Plasma Cleaning System) (カリフォルニア州サンノゼ (San Jose, CA) のイールド・エンジニアリング・システムズ社 (Yield Engineering Systems Inc.) から入手可能) を「RIE モード配置 (RIE Mode Arrangement)」で使用して、反応性イオンエッチングを実施した。デバイスを 2 分間オンにした。金属蒸発によって、コーティングされたガラススライド上に金属を順次堆積した。チタンが第 1 の金属であり、厚さ約 5 ナノメートルの層を堆積させるために真空槽 (0.533 ミリパスカル (4E10 - 6 トール) 未満) 内で電子ビームを使用して加熱することによって供給された。次いで、同一条件下で、同一の真空槽を使用

して、タングステンポート内の高電圧熱抵抗を通じて加熱することによって、約60ナノメートルの厚さを有する金の層を堆積した。これで、クロモニックコーティング及びガラススライドの露出領域を金属でコーティングした。次いで、ガラススライドを、8~10滴のNH<sub>4</sub>OHを含有する約300mLの水に浸し、それが葉酸コーティングをスライドから剥がれ落とすことをもたらした。ガラススライドの露出領域上に堆積された金属は、スライド上に残ったが、スライドの葉酸コーティングされた領域に堆積された金属は剥がれ落ちた。光学顕微鏡検査で、ワイヤが200~600nmの幅及び2~10マイクロメートルのピッチを有する、スライド上の本質的に平行な金属ワイヤの配列が明らかになった。

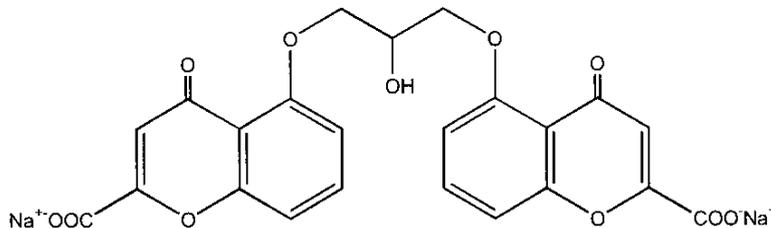
【0073】

(実施例4)

スクロース(0.516g)を脱イオン水に加え、溶解するまで磁気攪拌した。クロモリンナトリウム塩(1.0g、オハイオ州オーロラ(Aurora, OH)のMPバイオメディカルズ(MP Biomedicals)から)を、得られる急速攪拌された溶液にゆっくり加えた。クロモリン塩は、以下の構造を有するクロモニック材料である。

【0074】

【化8】



【0075】

クロモリンナトリウム塩が溶解した後、攪拌速度を低減し、GLUCOPON 425Nの10重量パーセント水溶液(0.11g、米国オハイオ州シンシナティのコグニス社から入手可能なアルキルポリグルコシド界面活性剤)をこの混合物に加えた。得られる溶液を、1.2ミクロン使い捨てシリンジフィルタ(直径25mm、パーサポア膜(Versapore Membrane)付き、ニューヨーク州イーストヒルズのポール社から製品番号4488として入手可能な、不織布支持体上の親水性アクリルコポリマー)を取り付けられた使い捨てシリンジに移し、濾過した。濾過された溶液を、スコッチ#810マジック・テープ(SCOTCH #810 MAGIC TAPE)(ミネソタ州セントポールの3M社から入手可能)の短いタブを使用して初めにスライドを最上部で固定盤に添着することによって、#2.5巻線ドロダウンバー(イリノイ州シカゴのUVプロセス・サプライから入手可能)を使用してガラススライド(50mm×75mm×1mm)上に手でコーティングした。溶液をピペットによってガラススライドに滴下適用し、ドロダウンバーをスライドの表面上に手で引いた。得られるコーティングを室温の空气中で約30分間にわたって乾燥し、その後、コーティングされたスライドを、200ブルーのエタノール(ケンタッキー州シェルビービルのエーパー・アルコール・アンド・ケミカル社)の入ったガラスチャンバ(0.74cm×7.01cm×7.73cm)に浸し、約5秒間水面下で保持し、その後、110に加熱された対流式オープン(フィッシャー、モデル230G、ニューハンプシャー州ハンプトン)内で約15秒間にわたって乾燥した。コーティングの光学顕微鏡検査は、コーティング方向に配向した本質的に平行なチャンネルを明らかにした。サンプルを活性電極上に置き、2分間にわたって酸素プラズマに曝露して、YES G1000プラズマ洗浄システム(カリフォルニア州サンノゼのイーロード・エンジニアリング・システムズ社から入手可能)を「RIEモード配置」で使用して、反応性イオンエッチングを実施した。金属蒸発によって、コーティングされたガラススライド上に金属を順次堆積した。チタンが第

10

20

30

40

50

1の金属であり、厚さ約5ナノメートルの層を堆積させるために真空槽(0.53ミリパスカル(4E-6トル)未満)内で電子ビームを使用して加熱することによって供給された。次いで、同一条件下で、同一の真空槽内で、タングステンポート内の高電圧熱抵抗を通じて加熱することによって、約60ナノメートルの厚さを有する金の層を堆積した。これで、クロモリンコーティング及びガラススライドの露出領域を金属でコーティングした。次いで、ガラススライドを、8~10滴のNH<sub>4</sub>OHを含有する約300mLの水に浸し、それがクロモリンコーティングをスライドから剥がれ落とすことをもたらした。ガラススライドの露出領域上に堆積された金属は、スライド上に残ったが、スライドの葉酸コーティングされた領域に堆積された金属は剥がれ落ちた。光学顕微鏡検査は、ワイヤが200~600nmの幅及び2~10ミクロンのピッチを有する、スライド上の本質的に平行な金属ワイヤの配列を明らかにした。

10

## 【0076】

(実施例5)

脱イオン水(4.0g)中のトウモロコシデンブ(0.26g、イリノイ州ジケータのテート・アンド・ライル社からICB3000として入手可能)の混合物を、デンブが溶解するまで磁気攪拌した。次いで、30重量パーセント水酸化アンモニウム水溶液(0.14g)をデンブ溶液に加え、その後、前述の米国特許第5,998,487号の実施例4に記載の方法によって本質的に調製された式IVのクロモニック化合物(0.5g)を加えた。クロモニック化合物が溶解した後、GLUCOPON425N(米国オハイオ州シンシナティのコグニス社から入手可能なアルキルポリグルコシド界面活性剤)の10重量パーセント水溶液4滴を、ピペットを使用して溶液に加えた。次いで、溶液を5ミリリットル使い捨てシリンジ内に吸い上げ、次いでそのシリンジにVERSAPORE膜を有する5マイクロメートルACRODISCシリンジフィルタ(ニューヨーク州イーストヒルズのポール社から入手可能)を取り付けた。溶液を、シリンジからシリンジフィルタを通してガラスバイアル瓶へと排出した。

20

## 【0077】

スペーサの役割を果たすガラス顕微鏡スライドによって各端部で支持されたバードフィルムアプリケーション(0.0127mm(0.0005インチ)湿潤コーティング厚さ、メリーランド州コロニアの米国ビーワイケー・ガードナーから入手可能)を使用して、濾過された溶液をガラススライド(50mm×75mm×1mm、ニューヨーク州コーニングのコーニング社から入手可能)上にコーティングした。コーティングスライドの一端上に、スコッチ・マジック・トランスペアレント・テープ(ミネソタ州セントポールの3M社から入手可能)の短いタブを取り付け、この構造を、2つの支持スライド間でバードフィルムアプリケーションの下に位置決めした。クロモニック溶液を、ピペットを使用してバードフィルムアプリケーションに隣接したコーティングスライドに適用し、該スライドを、バードフィルムアプリケーションの下に(テープタブを使用して、手によって)引いた。ガラススライド上のクロモニックコーティングを室温の空气中で約10分間にわたって乾燥し、その後、絶対200ブルーのエタノール(ケンタッキー州シェルビービルのエーパー・アルコール・アンド・ケミカル社)中で5秒間にわたってディップコーティングした。コーティングされたガラススライドを110の対流式オープン内に約15秒間置くことによ

30

40

って、過剰なエタノールを除去した。このスライドを、酸素ガスプラズマ環境で、YES G1000プラズマ洗浄システム(カリフォルニア州サンノゼのイーロード・エンジニアリング・システムズ社)を使用して1分間にわたって反応性イオンエッチングによって処理した。クロモニックコーティングを含むスライドを、その上に接地板電極を備えた活性平板電極の上に置いた。次いで、プラズマチャンバを約40(Pa300ミリトル)の真空圧力下に起き、ガス種(O<sub>2</sub>)でパージした。使用された電力出力は、500ワットであり、それがプラズマを生み出す。プラズマ洗浄プロセス後、スライドを金属蒸発装置に移し、その装置でコーティングされたガラススライド上に金属を順次堆積した。第1の金属Tiを、約5.3E-4Pa(4.0E-6トル)未満の圧力の真空槽内で電子ビームによって加熱した。厚さ約5ナノメートル(50オングストローム)を有するチタン

50

層を堆積した。チタン層の後に、同様の条件下で、同一の真空槽内で、タングステンボート内の高電圧熱抵抗を通じて加熱することによって、約60ナノメートルの厚さを有する金の層を堆積した。これで、クロモニックコーティング及びガラススライドの露出領域を金属でコーティングした。ガラススライドを、8～10滴のNH<sub>4</sub>OHを含有する約300mLの水に浸し、それがクロモニックコーティングをスライドから剥がれ落とすことをもたらした。ガラススライドの露出領域上に堆積された金属は、スライド上に残ったが、スライドのクロモニックコーティングされた領域に堆積された金属は剥がれ落ちた。このナノワイヤを含むスライドを基板として使用して、前述のコーティング、金属被覆、及び水洗浄プロセスを繰り返した。コーティング方向は、既にガラススライド上に存在するナノワイヤの方向に本質的に直交していた。

10

**【0078】**

光学顕微鏡検査は、ワイヤの最上層が本質的に最下層に直交して配向された金属ワイヤのグリッドを示した。光学顕微鏡検査による分析は、ナノワイヤの両方の組が、幅約300ナノメートル～400ナノメートルであり、約2マイクロメートル～約15マイクロメートルのピッチ（ナノワイヤ間の距離）を有することを示した。デルコム（Delcom）717非接触コンダクタンスモニタ（ウィスコンシン州プレスコット（Prescott, WI）のデルコム・インスツルメンツ社（Delcom Instruments, Inc.）から入手可能）を使用したこのサンプルの表面抵抗測定で、23 / スクエア（ohms/square）の値を得た。

**【0079】**

本開示は、様々な実施形態の「発明を実施するための最良の形態」を添付図面と併せて考慮すれば、より完全に理解されてもよい。

20

**【0080】**

本発明は様々な変更例及び代替形状が可能であるが、その具体例を例として図面に示すとともに詳細に説明する。しかしながら、記載される特定の実施形態に本発明を限定することを意図しないことは理解されるべきである。逆に、本発明は、本発明の精神及び範囲内にあるすべての修正形態、等価な形態、及び代替形態を網羅することを意図する。

**【図面の簡単な説明】****【0081】**

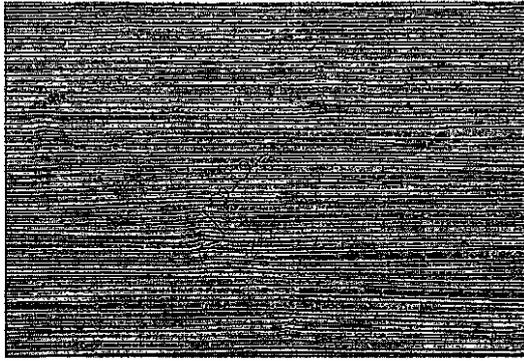
【図1】本明細書に記載の方法によって形成されたガラススライドの表面上の複数の金ナノワイヤを示す光学顕微鏡写真である。

30

【図2】本明細書に記載の方法によって形成されたガラススライドの表面上の複数の金ナノワイヤを示す他の光学顕微鏡写真である。

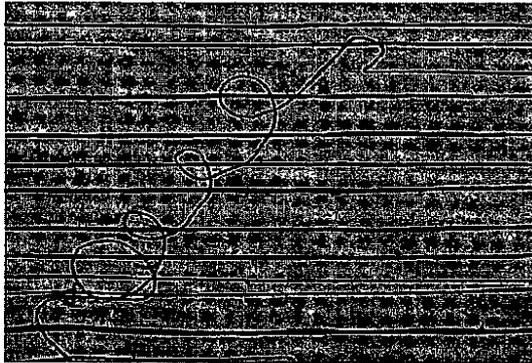
【図3】図1及び図2に示される金ナノワイヤの原子間力顕微鏡写真である。

【 1 】



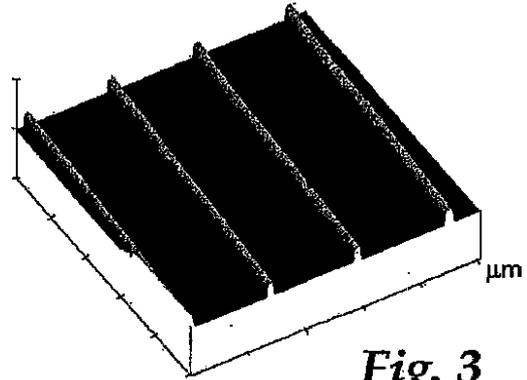
*Fig. 1*

【 2 】



*Fig. 2*

【 3 】



*Fig. 3*

## フロントページの続き

- (74)代理人 100093665  
弁理士 蛭谷 厚志
- (74)代理人 100146466  
弁理士 高橋 正俊
- (72)発明者 マホニー, ウェイン エス.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター
- (72)発明者 サホアニ, ハッサン  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター
- (72)発明者 ベーマー, ロクサーヌ エー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

審査官 長井 真一

- (56)参考文献 国際公開第2007/008249(WO, A1)  
国際公開第2006/042446(WO, A1)  
特表2001-515945(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B82B 1/00 - 3/00  
B82Y 10/00, 40/00