(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 8 月 16 日(16.08.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/108378 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 21/27 (2006.01) *G01N 33/553* (2006.01)
G01N 33/543 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/052604

(22) 国際出願日: 2012 年 2 月 6 日(06.02.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2011-025350 2011 年 2 月 8 日(08.02.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社神戸製鋼所 **(KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO)** [JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜町２丁目１０番２６号 Hyogo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 片山　亮 **(KATAYAMA, Ryo)**. 田内　裕基**(TAUCHI, Yuki)**. 藤井　秀夫**(FIJII, Hideo)**.

(74) 代理人: 植木　久一, 外**(UEKI, Kyuichi** et al.); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島２丁目１番１６号　フジタ東洋紡ビル９階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

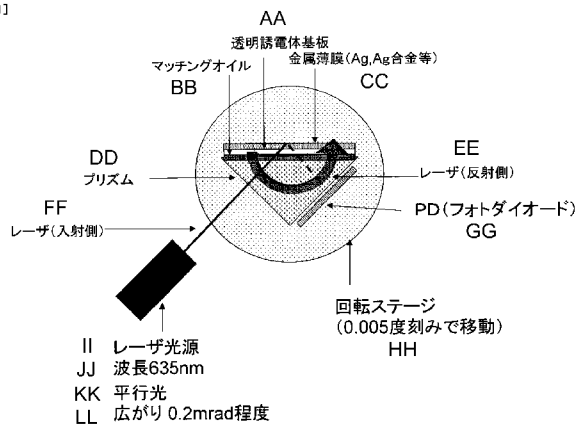
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[続葉有]

(54) **Title**: CHIP FOR SURFACE PLASMON RESONANCE SPECTROSCOPY

(54) 発明の名称 : 表面プラズモン共鳴測定用チップ

[図1]



AA Transparent dielectric substrate
BB Matching oil
CC Thin metal film (Ag, Ag alloy, etc.)
DD Prism
EE Laser light (reflection side)
FF Laser light (incidence side)
GG PD (photodiode)
HH Rotating stage (rotates by 0.005 degrees at a time)
II Laser light source
JJ Wavelength, 635 nm
KK Parallel light
LL Divergence. about 0.2 mrad

(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide a chip for surface plasmon resonance spectroscopy which includes a Ag alloy film that has excellent halogen resistance and that is inhibited from decreasing in the intensity of reflected light and has a reflected-light intensity equal to that of Au films. This chip for surface plasmon resonance spectroscopy comprises a transparent dielectric substrate and, deposited thereover, a Ag alloy film which contains Bi, wherein an essential point of the invention resides in that a high-Bi-concentration layer region in which the Bi content in the vicinity of the surface of the Ag alloy film is higher than the Bi content of the whole Ag alloy film has been formed.

(57) 要約:　本発明の目的は優れた耐ハロゲン性を有し、且つ反射光強度の低減が抑制されてＡｕ膜と同等の反射光強度を備えたＡｇ合金膜を使用した表面プラズモン共鳴測定用チップを提供すること。本発明は、透明誘電体基板の上に、Ｂｉを含むＡｇ合金膜が形成された表面プラズモン共鳴測定用チップであって、前記Ａｇ合金膜の表面近傍におけるＢｉ含有率が、前記Ａｇ合金膜全体のＢｉ含有率よりも高いＢｉ濃化層領域が形成されていることに要旨を有する。

WO 2012/108378 A1

MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 表面プラズモン共鳴測定用チップ

技術分野

[0001] 本発明は、表面プラズモン共鳴測定用チップに関し、詳細にはＡｇ合金薄膜を用いた表面プラズモン共鳴測定用チップに関するものである。

背景技術

[0002] 表面プラズモン共鳴（Ｓｕｒｆａｃｅ　Ｐｌａｓｍｏｎ　Ｒｅｓｏｎａｎｃｅ　Ｓｅｎｓｏｒ：以下、「ＳＰＲ」と略記することがある。）とは、金属薄膜を蒸着したプリズムなどのＳＰＲ測定用チップにおいて、ＳＰＲ測定用チップのプリズム側から金属薄膜に対して全反射条件にて入射光を照射したときに生じるエバネッセント波に起因して、金属薄膜表面に表面プラズモンが共鳴して励起される現象である（ＳＰＲ現象）。ＳＰＲ現象は、金属薄膜に入射される入射光の入射角や波長に依存しており、一定の入射角または波長のときに表面プラズモンが共鳴励起される。表面プラズモンが励起される入射角や波長は、金属薄膜の表面に存在する物質の状態によって変化し、金属薄膜から反射される反射光強度が減少する。そのため、反射光強度の変化量によって分子間の結合強度や結合速度などを測定、解析するＳＰＲ測定技術が、応用物理、生化学、生物学などの様々な分野で利用されている。

[0003] 例えば、生化学分野においてタンパク質等の検出試料を検出する場合、ＳＰＲ測定用チップの金属薄膜上にリガンド（タンパク質等の検出試料と特異的に結合する物質）を固定し、このチップの表面に検出試料を配置したものを用意しておき、金属薄膜に対して入射光を照射する。目的となる検出試料が存在する場合、リガンドと検出試料とが反応して金属薄膜表面の状態が変化するため、共鳴角や共鳴波長の変化（反射光強度の減少量）を測定することにより、所望とする検出試料を高感度で測定することができる。

[0004] 一般にＳＰＲ測定用チップは、基板側から順に、透明誘電体基板と、金属薄膜と、検出対象となる物質を固定化できるリガンドなどを有する薄膜とか

ら構成されている。

[0005] ＳＰＲ測定用チップは、特定の光源波長を全反射させるプリズムを有するプリズム型と、プリズムを使わずに回折格子が形成された基板を用いる回折格子型に大別される。

[0006] ＳＰＲ測定用チップに使用される金属薄膜として、通常、純ＡｕやＡｇが用いられている。

[0007] このうち純Ａｕを用いた金属薄膜（Ａｕ膜）は、検出物に付着している薬品類（例えばＮａＣｌなどのハロゲン系物質やアルカリ性物質）に対する耐薬品性に優れているため、一般的に使用されている。しかしながらＳＰＲ測定用チップは使い捨てであるため、Ａｕ膜を使用したＳＰＲ測定用チップはランニングコストが高くなるという問題があった。またＡｕ膜に対して使用できる光源波長は赤色～近赤外に限定されるため、ＳＰＲで測定できる検出物もその範囲で測定できるものに限られていた。

[0008] これに対し、純Ａｇ膜を用いた金属薄膜（Ａｇ膜）は、Ａｕ膜に比べて低コストであると共に、可視光領域の波長を使用でき、しかもその波長領域での共鳴特性が高い。もっともＡｇ膜はＮａＣｌに対する安定性が低いことから、その使用範囲が限られており、耐ハロゲン性の向上が求められていた。

[0009] そこで、このような問題を解決する技術として特許文献１には、ＡｇにＡｕなどの貴金属を添加することによってＮａＣｌに対する安定性を向上させたＳＰＲ測定用チップが提案されている。しかしながら、特許文献１に記載の技術では、貴金属の添加によって純Ａｇ膜が有していた光学特性が変化し、共鳴特性が低下するため、高感度の測定分析を行うことは難しい。また基板上でＰＣＲ反応（ポリメラーゼ連鎖反応）のような１００℃程度の熱サイクルを被る高温熱処理を行うと、貴金属－Ａｇ膜の結晶粒が粗大化して表面平滑性が悪化して、共鳴特性が低下する傾向があるため、特に検出物の測定領域が微小領域である場合には測定が難しい。

[0010] また特許文献２には、ＡｇにＡｕ、Ｐｔ、Ｃｕ、Ｂｉ、Ｎｄ、Ｔｉ、Ｓｂから選ばれる少なくとも一種を０．０５モル％以上１０モル％未満で添加す

ることによって、Ａｇの耐酸化性を向上させる技術が提案されている。しなしながら、特許文献２に記載の技術では、空気中の酸素や水に対する耐酸化性（保存性）の向上について開示があるのみで、使用時における上記問題点に対する解決策は何ら開示も示唆もされていない。また単にＡｕ等を含有させただけでは、ハロゲンとの接触によってＡｇ合金膜が凝集したり、ＳＰＲ特性が悪化するなど、耐ハロゲン性は不十分であった。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特許第３８５８７２６号公報

特許文献2：特開２００９－１４５１８９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明は上記のような状況に鑑みてなされたものであって、その目的は優れた共鳴特性（初期半値幅）を有し、且つ広範な光源波長の利用が可能であると共に、優れた耐ハロゲン性（耐Ａｇ凝集性、ハロゲン接触後の光反射率）を備えたＳＰＲ測定用チップを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] 上記課題を達成し得た本発明は、透明誘電体基板の上に、Ｂｉを含むＡｇ合金膜が形成された表面プラズモン共鳴測定用チップであって、前記Ａｇ合金膜の表面近傍におけるＢｉ含有率が、前記Ａｇ合金膜全体のＢｉ含有率よりも高いＢｉ濃化層領域が形成されていることに要旨を有する表面プラズモン共鳴測定用チップである。

[0014] 本発明では、前記Ｂｉ濃化層領域の平均厚さは、０．１～１０ｎｍであることも好ましい実施態様である。

[0015] また本発明では、前記Ａｇ合金膜は更にＧｅ、Ａｕ、Ｃｕ、およびＳｎよりなる群から選択される少なくとも一種を含むものであることも好ましい実施態様である。

[0016] 更に本発明では、前記Ａｇ合金膜はＢｉを０．２～３原子％含有し、残部がＡｇ及び不可避的不純物からなることも好ましい実施態様である。

[0017] 本発明では、前記Ａｇ合金膜はＢｉを０．２～２原子％、Ｇｅ、Ａｕ、Ｃｕ、およびＳｎよりなる群から選択される少なくとも一種を０．１～１原子％含有し、残部がＡｇ及び不可避的不純物からなることも好ましい実施態様である。

[0018] また本発明では、前記Ａｇ合金膜は、直接、あるいは透明酸化物導電膜、またはＣｕを含まない介在層を介して透明誘電体基板に形成されたものであることも好ましい実施態様である。

[0019] 更に本発明では、前記透明誘電体基板が酸化ビスマス系ガラスであることも好ましい実施態様である。

[0020] また更に本発明では、前記透明誘電体基板の少なくとも一方の面に回折格子状微細構造が設けられていることも好ましい実施態様である。

発明の効果

[0021] Ｂｉ濃化層領域が表面近傍に形成されているＡｇ合金膜を備えた本発明のＳＰＲ測定用チップは、従来のＡｕ膜を使用したＳＰＲ測定用チップと同等の優れた共鳴特性を有するだけでなく、光源波長として可視光全域を使用できると共に、優れた耐ハロゲン性を有する。したがって本発明のＳＰＲ測定用チップは、検出物として従来のＡｕ膜よりも広範な試料を測定することができる。特にＮａＣｌが含まれる生物分野の検出物についてもＮａＣｌとＡｇ合金膜が接触しても、Ａｇの凝集や反射光強度の低下を抑制でき、感度よく測定することができる。

[0022] 上記本発明のＳＰＲ測定用チップを用いれば、低コストで高精度の分析を行うことができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]図１は、実施例で用いたＳＰＲ測定の概略説明図である。

[図2]図２は、実施例１における共鳴曲線を示すグラフである。

[図3]図３は、実施例３と４で用いた試験片のＲＢＳ分析結果を示すグラフで

ある。

[図4]図４は、Ｂｉ濃化層領域の厚さと半値幅の関係を示すグラフである。

[図5]図５は、Ｂｉ濃化層領域の厚さと反射率の関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0024] 本発明者らは、上記問題を解決すべく、鋭意検討を重ねてきた。その結果、ＳＰＲ測定用チップに用いられる金属薄膜としてＢｉを含有するＡｇ合金膜であって、Ａｇ合金膜の表面近傍におけるＢｉ含有率が、Ａｇ合金膜全体のＢｉ含有率よりも高いＢｉ濃化層領域が形成されていれば、広範な波長（可視光全域）の光源（例えばレーザ）に対してＡｕ膜に匹敵する優れた共鳴特性を有すると共に、純Ａｇ膜を凌駕する高レベルの耐ハロゲン性を発揮することを見出し、本発明を完成した。

[0025] 本発明において「共鳴特性（ＳＰＲ特性）に優れている」とは、ＳＰＲ測定用チップに一定の波長を有するレーザなどの光源を照射して反射光強度を測定し、縦軸を反射光強度、横軸を入射角度として共鳴曲線を描いたとき、Ａｕと同等の半値幅を有することを意味する。すなわち、初期半値幅が高いことである。

[0026] ここで、「Ａｕと同等の半値幅を有する」とは、本発明のＡｇ合金膜の半値幅（初期半値幅）がＡｕの半値幅の好ましくは８０％以内、より好ましくは５０％以内にあること、或いは共鳴曲線の角度が０．７°以内、より好ましくは０．５°以内にあることを意味する。

[0027] 耐ハロゲン性とは、Ａｇ合金膜がハロゲンと接触した場合の耐Ａｇ凝集性（以下、耐食性ということがある）と、ハロゲン接触後の光反射率の低下（半値幅の変化量）が抑制されていること（以下、耐久性ということがある）の両方を満足するものをいう。

[0028] 「表面近傍」とは、Ａｇ合金膜の最表面から所定の厚み（基板方向）を含む意味であって、後記するように、例えば最表面から０．１～１０ｎｍまでの深さであって、ＲＢＳ分析結果からＢｉ濃化層領域が形成されている領域をいう。

[0029] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0030] 前述したように純Ａｇ膜を用いたＳＰＲ測定用チップは、Ａｕに比べて安価であり、また使用可能な光源波長が広いことから、その活用が期待されていた。しかしながらＡｇ原子は塩素イオンの影響によって容易に拡散・凝集することが知られていた。こうした凝集に起因する薄膜表面の変化は共鳴特性の低下を引き起こしていた。特にＳＰＲ測定用の反射膜として使用される金属薄膜に凝集等が生じると、反射光強度への影響が大きく、共鳴特性を著しく劣化させ、測定精度が低下するという問題があった。したがって生体部材など塩化ナトリウムが付着している試料については純Ａｇ膜を使用することができず、その利用範囲は極く限られたものとなっていた。

[0031] そこで本発明者らが鋭意研究を重ねた結果、ＳＰＲ測定用チップに用いられる金属薄膜として、Ａｇ合金膜全体のＢｉ含有率（平均Ｂｉ濃度）よりも高いＢｉ含有率を有する濃化層領域がＡｇ合金膜表面近傍に形成されているＢｉ含有Ａｇ合金膜を用いれば、上記問題を見事に解決できることを見出した。このようなＢｉ濃化層領域が形成されたＢｉ含有Ａｇ合金膜の形成によって上記特性が発揮される理由として、Ｂｉ含有Ａｇ合金膜の成膜時に、加熱により生成したＢｉ酸化物が膜表面に濃化してＢｉ酸化物濃化層が形成され、このＢｉ酸化物濃化層によって耐ハロゲン性が向上すると推察される。

[0032] 上記したようにＢｉ濃化層領域を形成すると、濃化層以外の領域では、相対的にＢｉ濃度（含有率）が低くなり、純Ａｇに近い高反射率を維持できる。したがって本発明のＢｉ含有Ａｇ合金膜を用いたＳＰＲ測定用チップは、純Ａｇと同様に広範な光源波長の使用が可能であり、また共鳴特性についてはＡｕと同等のレベルを有するという実験結果も得られた。

[0033] 一方でＡｇ合金膜全体に含まれるＢｉ濃度が高くても、Ｂｉ濃化層領域が形成されずに、Ａｇ合金膜全体（すなわち、膜中）にＢｉが均一に分散している場合、耐ハロゲン性が得られない。またＢｉ濃度が高くなるにつれて反射光強度が低下してＳＰＲ特性も悪くなることが確認された。もっともこうした傾向はＡｇ合金膜の表面近傍のＢｉの状態によっても左右され、Ｂｉ濃

化層領域を構成する酸化物量（特にBi_2O_3）が多いほど耐ハロゲン性が一層向上すると共に、反射光強度の低下も抑制される。したがってＡｇ合金膜全体に均一に分散するＢｉ量は少ないほうが望ましく、またＡｇ合金膜表面近傍は酸化物として存在しているＢｉ量が多いことが望ましい（すなわち、Ｂｉ濃化層が形成されていることが望ましい）。

[0034] Ｂｉ濃化層領域の厚さは、Ａｇ合金膜最表面から０．１～１０ｎｍであることが望ましい。例えば図４、図５に示すように、Ｂｉ濃化層領域が厚くなりすぎると、半値幅（初期半値幅）が広くなり、ＳＰＲ特性が悪化する（図４、図５のいずれもＡｇ－１．５原子％Ｂｉターゲットを使用）。このようにＢｉ濃化層領域が厚すぎると、所望のＳＰＲ特性が得られなくなるため、好ましくは１０ｎｍ以下、より好ましくは５ｎｍ以下、更に好ましくは２ｎｍ以下とする。一方、Ｂｉ濃化層領域が薄すぎると、保護膜として十分な耐ハロゲン性を得ることができないため、好ましくは０．１ｎｍ以上、より好ましくは０．２ｎｍ以上、更に好ましくは０．４ｎｍ以上とする。

[0035] なお、Ｂｉ濃化層領域とは、Ａｇ合金膜の最表面（基板側とは反対側）からＡｇ合金膜膜内部方向（基板側）のうち、上記特定の範囲内（最表面から１０ｎｍ以内）におけるＢｉ濃度が、Ａｇ合金膜全体におけるＢｉ含有率（平均含有率）よりも高い領域をいう。例えば上記Ｂｉ濃度が１０倍以上高いことが望ましい。特にＢｉ濃化層領域にピンホールがなく、かつＢｉがＢｉ濃化層領域内で均一に分散しているものが好ましい。

[0036] このようなＢｉ濃化層領域（層厚）の測定は、ＲＢＳ（Ｒｕｔｈｅｒｆｏｒｄ Ｂａｃｈｓｃａｔｔｅｒｉｎｇ Ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ）を用いて、膜厚方向のＢｉ含有量を定量化することによって算出することができる。またＡｇ合金膜全体の平均Ｂｉ含有率は、ＩＣＰ発光分析法で測定することができる。

[0037] 本発明ではＡｇ合金膜にＢｉを添加しているが、耐ハロゲン性を確保するという観点からは、Ｂｉ含有量は、好ましくは０．２原子％以上、より好ましくは０．５原子％以上とすることが望ましい。Ｂｉ含有量が少ないとＢｉ

添加による上記効果が十分に得られないからである。一方、耐ハロゲン性向上という観点からは、Ｂｉ含有量の上限は特に規定されないが、共鳴特性を確保するには、Ｂｉ含有量の上限は３原子％とすることが好ましい。ＡｇへのＢｉ添加は、反射光強度を低下させる傾向がある。この傾向はＢｉ含有量が増加するにつれて顕著となり、結果としてＢｉ含有Ａｇ合金膜の共鳴特性を低下させることがある。Ｂｉ含有量が３原子％を超えると、反射光強度の低下に伴って共鳴特性が低下する。より好ましいＢｉ含有量の上限は１．５原子％である。

[0038] 本発明に用いられるＡｇ合金は、上記のようにＢｉを含み、残部はＡｇおよび不可避的不純物であることが好ましい。

[0039] なお、本発明では、Ｂｉ含有Ａｇ合金の上記特性を一層向上させる目的で、更にＧｅ、Ａｕ、Ｃｕ、およびＳｎよりなる群から選択される少なくとも一種を含有させることも有効である。本発明ではＡｇ合金膜の表層側にＢｉ濃化層領域を形成しているが、Ｂｉ濃化層が均一に形成されているとは限らず、ピンホール等が生じている場合もある。このような場合、ピンホールを通じてＢｉ濃化層領域を通過したハロゲンや水などが、Ａｇと接触してＡｇを凝集させることがある。しかし上記元素の添加により、これらの問題は解消される。

[0040] すなわち、Ｇｅ、Ａｕ、Ｃｕ、およびＳｎは、Ａｇ合金膜中に拡散し、検出物と共に含まれるＮａＣｌなどのハロゲン化合物との接触によるＡｇ原子の凝集を抑制し、耐ハロゲン性向上に有効である。これらの中でもＣｕとＳｎは耐ハロゲン性に加えて耐硫化性向上にも有効である。

[0041] Ｇｅ、Ａｕ、Ｃｕ、およびＳｎの含有量（単独の場合は単独の含有量であり、２種以上を含むときは合計量である）は、０．１原子％以上、１原子％以下とすることが好ましい。０．１原子％未満では、上記元素の添加による有効な効果が得られず、含有量が１原子％を超えると反射光強度が低下し、所望の共鳴特性が得られないからである。より好ましい含有量の下限は０．４原子％以上であって、上限は０．８原子％以下である。

[0042] またＧｅ、Ａｕ、Ｃｕ、およびＳｎよりなる群から選択される少なくとも一種の元素を添加する場合、これらの元素を含まない場合に比べてＡｇ合金膜中のＢｉ含有量を低減させることが好ましい。Ａｇ合金膜に含まれる合金元素の合計量が増加すると、共鳴特性が低下するからである。したがって、Ｂｉ含有量はＧｅ、Ａｕ、Ｃｕ、およびＳｎの含有量に応じて低下させることが望ましく、例えばＢｉは２原子％以下とすることが好ましく、より好ましくは１．０原子％以下である。なお、Ｂｉ含有量の下限は特に限定されず、上記したように０．２原子％以上含有させるのが好ましく、より好ましくは０．５原子％以上である。

[0043] Ｂｉ含有Ａｇ合金膜の厚さは特に限定されず、ＳＰＲ測定用チップの種類などに応じて所望の膜厚とすればよい。しかし膜厚が薄すぎると入射光がＢｉ含有Ａｇ合金膜を透過してしまい、反射光強度が低下することがある。また膜を均一に形成して安定した上記特性を確保する観点からは、好ましくは３０ｎｍ以上とする。また通常の基板の屈折率（１．４～２．２程度）において上記ＳＰＲ特性を確保する観点からは、膜厚は４０ｎｍ以上とすることが推奨される。ただし、膜厚を厚くしても上記特性の向上効果が飽和する一方でコストが上昇する。また上記基板の屈折率においてＳＰＲ特性を確保する観点からは、膜厚は好ましくは１００ｎｍ以下、より好ましくは８０ｎｍ以下である。

[0044] Ｂｉ含有Ａｇ合金膜等の成膜方法として例えば、蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、電気メッキ法などが通常用いられる成膜方法として公知であるが、本発明のようにＡｇ合金膜の表面近傍におけるＢｉ含有率が高いＢｉ濃化層領域を形成するには、スパッタリング法によることが望ましい。スパッタリング法は、成分の膜内均一性や膜厚均一性に優れた薄膜の形成に優れているからである。またスパッタリング法による場合は以下に説明するように成膜時に放電電圧（成膜パワー）とガス圧を高めることが必要である。

[0045] すなわち、スパッタリング法による成膜においては、基板の表面は二次電

子や反跳Ａｒが入射し、その際、実効的な基板温度が上昇してＢｉが濃化する現象が生じる。そして、この基板表面の温度はスパッタ時の放電電圧と相関があり、高放電電圧ほどこの温度を高くすることができることも分った。これは、高放電電圧のほうが低放電電圧の場合に比べて上記二次電子や反跳Ａｒの入射時のエネルギーが高いことに起因しているものと考えられる。もっとも電圧が高すぎるとＢｉがガス化してしまいＡｇ合金膜を成膜しても、十分な厚さを有するＢｉ濃化層領域を得ることができない。具体的な放電電圧は、ガス圧などの他の製造条件やＢｉ含有量などによっても異なるが、好ましくは１５（Ｗ）以上、より好ましくは３０（Ｗ）以上であって、好ましくは１５０（Ｗ）以下、より好ましくは１００（Ｗ）以下である。

[0046] また成膜時にはガス圧も高めてガス流量を増やすことで、Ｂｉ濃化層領域の厚みを成長させてＢｉ濃化層領域に含まれるＢｉ量を増大させることができる。また上記したように放電電圧やＢｉ含有量等の他の製造条件によるが、ガス厚を高めることによって、Ｂｉ濃化層領域のピンホールの形成を抑制することができる。具体的な成膜時のガス圧は、放電電圧などの他の製造条件やＢｉ含有量などによっても異なるが、好ましくは２ｍＴｏｒｒ以上、より好ましくは３ｍＴｏｒｒ以上、更に好ましくは４ｍＴｏｒｒ以上、より更に好ましくは５ｍＴｏｒｒ以上であって、好ましくは８ｍＴｏｒｒ以下、より好ましくは６ｍＴｏｒｒ以下である。

[0047] また好ましくは成膜時のガスとしてＡｒなどの不活性雰囲気ガスを用いるのがよい。

[0048] なお、Ｂｉ濃化層領域の形成にあたってはＡｇ－Ｂｉスパッタリングターゲットにより成膜することもできる。またＢｉ濃化層領域を厚く（例えば２ｎｍ以上）形成するためにはＡｇスパッタリングターゲットにＢｉをチップオンしたり、Ｂｉスパッタリングターゲットとコスパッタリング法によって成膜することが望ましい。

[0049] 以上、本発明を最も特徴付けるＢｉ含有Ａｇ合金膜について説明した。

[0050] 以下、上記Ｂｉ含有Ａｇ合金膜を備えた本発明のＳＰＲ測定用チップの各

構成およびその製造方法について説明するが、本発明は下記構成及び製造方法に限定されず、必要に応じて構成や製造方法に適宜変更を加えることもできる。

[0051] 本発明のＳＰＲ測定用チップにおける透明誘電体基板は、レーザを透過する透明な材料であれば特に限定されず、ＳＰＲ測定用に一般的に使用されている光学ガラスや合成樹脂などを用いることができる。光学ガラスとしては各種光学ガラスが例示され、合成樹脂としてはアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂などの各種樹脂が例示される。

[0052] 本発明では、光学ガラスとして酸化ビスマス系ガラスを用いることが好ましい。本発明者らが、酸化ビスマス系ガラスを用いた場合と、酸化ビスマスを含有していないガラスとで、Ｂｉ含有Ａｇ合金膜の耐食性について調べた結果、酸化ビスマス系ガラスを用いると、耐食性が向上することが判明した。Ｂｉ含有Ａｇ合金膜を酸化ビスマス系ガラスに形成した場合に優れた耐食性を発揮する理由は詳細には不明であるが、ガラス中の酸化ビスマスがＡｇの凝集抑制に作用していると思われる。本発明で用いられる酸化ビスマス系ガラスとは、酸化ビスマス（Bi_2O_3）を含むガラスをいい、他の成分として例えば、酸化亜鉛（ＺｎＯ）、酸化硼素（B_2O_3）、酸化珪素（SiO_2）、酸化カルシウム（ＣａＯ）などを含むものであってもよい。

[0053] また酸化ビスマス系ガラスは、Ｂｉ含有Ａｇ合金膜にピンホールが生じていても、ピンホール欠陥に起因する不良を抑制する効果を有しており、十分な耐ハロゲン性を発揮できる。すなわち、酸化ビスマス系ガラス以外の材料を基板とした場合、上記したようにＢｉ含有Ａｇ合金膜にピンポールが生じていると、該ピンホールが欠陥となり、十分な耐ハロゲン性が得られないが、酸化ビスマス系ガラスを用いた場合には、ピンホール欠陥があっても、十分な耐ハロゲン性を発揮できる。もっとも、酸化ビスマス系ガラス基板と、Ｂｉ含有Ａｇ合金膜との間に介在層としてＣｒを含む膜（介在層）を用いると、Ｃｒ中にＡｇが拡散するなど、特性を低下させる原因となり、また上記酸化ビスマス系ガラスの効果も十分に発現できず、かえって耐ハロゲン性が

悪くなることがある。そのため、ピンホールを有するＢｉ含有Ａｇ合金膜をＣｒ含有介在層を介して酸化ビスマス系ガラスに形成しても、上記耐ハロゲン性向上効果を発揮できないことがある。したがって酸化ビスマス系ガラスを基板として用いる場合は、Ｂｉ含有Ａｇ合金膜を直接、あるいは透明酸化物導電膜、またはＣｕを含まない介在層を介して基板に形成することが望ましい。

[0054] また本発明に用いられる透明誘電体基板は、表面に凹凸形状（グレーティング）の回折格子を有するものであってもよい。回折格子は、上記基板の少なくとも一方の面（少なくとも光が照射される面）に形成されていれば良い。回折格子を有する基板を用いた回折格子型ＳＰＲ測定用チップは、低コストで製造でき、またプリズムを使用する必要がないため、プリズムと透明誘電体基板との密着度のバラツキに起因する測定値の変化を抑制できる。またプリズムを使用した場合に比べて回折格子を有する透明誘電体基板は、レーザ径やビーム照射位置など光源の制約が少ないため望ましい。

[0055] 回折格子の構造は特に限定されないが、純Ａｇ膜の平均的な表面粗さ（４ｎｍ程度）が回折格子の構造形状の１％に達する周期（４００ｎｍ）以下の微細構造が好ましく、更に好ましくは１０ｎｍ以上、２００ｎｍ以下の微細構造である。

[0056] また、回折格子を有する透明誘電体基板を用いる場合、共鳴条件は基板表面の構造に依存するため、構造設計に基づく共鳴効果を有効に発揮させるには、基板表面の構造を正確に反映した状態で金属薄膜が成膜されることが望ましい。上記Ｂｉ含有Ａｇ合金膜を用いた場合は、基板表面の凹凸形状に沿った成膜が容易である。また、成膜後の膜表面は平滑性に優れているなどの利点もある。特に、Ｂｉ含有Ａｇ合金膜は、熱処理後も膜表面の平滑性を維持しているため、共鳴特性に優れるだけでなく、各種検出物に使用することが可能であるため、プリズム型に比べて低いランニングコストを達成できる。

[0057] なお、本発明のＳＰＲ測定用チップは、上記のような回折格子型に限定さ

れず、プリズムを備えたプリズム型を用いても良い。本発明に用いられるプリズムは、ＳＰＲ測定に通常用いられるものであれば特に限定されない。

[0058] 本発明のＳＰＲ測定用チップは、上記透明誘電体基板の上にＢｉ含有Ａｇ合金膜が積層されている。具体的にはＢｉ含有Ａｇ合金膜は透明誘電体基板の上に直接積層されていても良いし、ＳＰＲ測定用チップの要求特性などに応じて、本発明の作用を損なわない範囲で透明誘電体基板とＢｉ含有Ａｇ合金膜との間に、他の層を介在させてもよい。例えば透明誘電体基板とＢｉ含有Ａｇ合金膜との密着性などの特性を高める目的で、ＩＴＯ（酸化インジウム錫）やＩＺＯ（酸化インジウム亜鉛）などの透明酸化物導電膜を介在層（中間層）として設けてもよい。透明酸化物導電膜はＡｇ合金膜との密着性がよく、また光の透過率が高いため望ましい。このような介在層を設ける構成は特にＳＰＲ測定方法としてクレッチマン配置を採用する際に適用することが望ましい。

[0059] 上記介在層の厚さは、所望の密着性効果が得られるよう、Ｂｉ含有Ａｇ合金膜との関係で適宜適切に設定すれば良い。しかし例えば介在層の膜厚が厚すぎると、例えば介在層中に拡散するＡｇ量が多くなり、反射光強度の低下が生じることから、膜厚は好ましくは２００ｎｍ以下とする。一方、介在層を用いた場合、膜厚が薄すぎると透明導電膜による密着性向上効果が十分に得られないことがあるため、好ましくは５０ｎｍ以上とする。上記膜厚範囲内であれば、光の透過率を８０％以上確保することができる。

[0060] なお、本発明では介在層として汎用のＣｒは用いないものである。従来、Ｃｒは基板とＡｇ合金膜の密着性向上に優れた効果を発揮することから利用されてきたが、本発明のようなＡｇ合金膜の介在層としてＣｒ膜を用いると、Ｃｒ中にＡｇが拡散し、反射光強度の低下が生じるだけでなく、後記実施例でも示しているように耐ハロゲン性を悪化させるからである。

[0061] 本発明のＢｉ含有Ａｇ合金膜の上には、ＳＰＲ測定用チップの種類などに応じて、リガンドなどを固定したり、他の層を積層させることができる。

[0062] 本発明のＳＰＲ測定用チップは、各種公知のＳＰＲ測定装置に使用可能で

あり、照明、通信、分析、化学、バイオ等の様々な分野に利用することができる。

実施例

[0063] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適宜変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0064] 本実施例では図１に示すプリズム型ＳＰＲ測定を模擬した。反射光強度は、公知の多重反射計算式に基づいて算出した。具体的にはバイオセンサケミカルセンサ辞典第１版（第１３５頁、２００７年発行：株式会社テクノシステム）に記載の多重反射計算式を参照した。Ａｇ合金膜の膜厚は、試料作成時に膜厚計測用のサンプルを準備し、接触式段差計（デックタック）にて計測した計測値を膜厚とした。

[0065] （実験Ｎｏ．１～１１）

酸化Ｂｉ含有ガラス基板（Bi_2O_3系ガラス：住田光学ガラス社製Ｋ－Ｐｓｆｎ３）または酸化Ｂｉを含有しないガラス基板（ＨＯＹＡ社製：ＦＤ６０）上に、ターゲット材（直径４ｉｎｃｈ、厚さ５ｍｍ）としてＡｇ－１．０原子％Ｂｉ（Ｎｏ．１～４、８～１１）または、Ａｇ－１．５原子％Ｂｉ（Ｎｏ．５～７）を用いて、スパッタリング法によって成膜した（なお、ターゲットの残部はＡｇ及び不可避的不純物である）。この際、島津製作所製マグネトロンＤＣスパッタ装置を用いて成膜パワー、Ａｒガス圧を表１のように変えてそれぞれ成膜し、Bi_2O_3の表面濃化層領域の厚さを変化させるとともに、Ｂｉ含有Ａｇ合金膜の膜厚が５０ｎｍ（±２ｎｍ）となるように成膜して試験片を作製した。

[0066] なお、Ｎｏ．６～８は基板上に、介在層としてＣｒ膜を膜厚１．２ｎｍ（Ｎｏ．８）、又はＩＴＯ膜を膜厚２００ｎｍ（Ｎｏ．６、７）で形成した。Ｃｒ膜は、島津製作所製マグネトロンＤＣスパッタ装置を用いて成膜パワー５０Ｗ、Ａｒガス圧を２ｍＴｏｒｒの条件下で成膜した。またＩＴＯ膜は、

島津エミット社製のＲＦマグネトロン方式のスパッタ装置を用い、Ａｒ：O_2＝９９：１（流量比）に調整された混合ガスを８ｓｃｃｍで流し、ガス圧を０．８ｍＴｏｒｒの条件下で成膜した。

[0067] 参考例

比較参照のための基準値として純Ａｕチップ（ＧＥヘルスケア社製：ＳＩＡ　Ｋｉｔ、波長６３５ｎｍに対する半値幅１．５°、膜厚５５ｎｍ；半値幅の理論値０．９°）を採用した。理論値は、「光学薄膜と成膜技術」（アグネ技術センター発行、アルバック訳、初版、第４４７頁）に基づいて算出した。同様に純Ａｇ膜の基準値として、同文献に基づいて算出した半値幅の理論値基準値０．２°を採用した。

[0068] 得られた各試験片について以下の試験を行って特性を評価した。

[0069] （１）ＳＰＲ特性（初期半値幅の測定）

回転ステージに固定したＢＫ７プリズム（ＢＫは硼珪クラウン、波長６３５ｎｍに対する屈折率は１．５１４）上に、純水（屈折率１．４１）を介して基板を設置し、広がり角１ｍｒａｄ以下にコリメートされたレーザ（波長６３５ｎｍ）をプリズム水平面から見て３８．８°となる角度から入射し、プリズムを０．０２５°刻みで回転させながらＰＤ（フォトダイオード）にて反射光を受光させ、約４５°までの反射光強度をプロットした。各試験片について上記純Ａｕチップの半値幅と対比し、Ａｕと同等の初期半値幅を有するか評価した。

[0070] （２）耐ハロゲン性

（耐食性：Ａｇ凝集による白濁の有無）

耐食性（耐Ａｇ凝集性）は各試験片を５０ｍＭＮａＣｌ水溶液へ浸漬した後、すぐに純水で洗浄し、更に純水に１５分間浸漬してから乾燥させた後、試験片のＡｇ合金膜に白濁が生じているかを確認することによって調べた。白濁が生じている場合を有、白濁が生じていない場合を無と評価し、表中、「白濁の有無」欄に記載した。

[0071] また白濁の有無を確認した後、白濁が生じていない試験片については耐久

性（半値幅変化量）を調べた（処理後半値幅）。

[0072] （耐久性：半値幅の変化量）

上記初期半値幅と処理後半値幅を用いて５０ｍＭＮａＣｌ溶液浸漬前後の半値幅の変化量（半値幅の変化量＝初期半値幅－処理後半値幅）を調べた。半値幅の変化値（絶対値）が小さいほど、ハロゲンに対する耐久性に優れていることを意味する。

[0073] なお、本実施例では、上記（１）ＳＰＲ特性と同様にして処理後半値幅を調べた。

[0074] 図２は実験Ｎｏ．１の５０ｍＭＮａＣｌ水溶液浸漬前後の半値幅（初期半値幅と処理後半値幅）をプロットした図である。

[0075] （３）Ｂｉ濃化層領域、及びＡｇ合金膜全体の平均Ｂｉ含有率の測定

Ａｇ合金膜表面近傍のＢｉ濃化層領域の厚みについてはＲＢＳを用いて、膜厚方向のＢｉ量を定量化することにより行った。またＡｇ合金膜全体のＢｉ含有率の測定はＩＣＰ法で行った。ＩＣＰ法によるＡｇ合金膜全体の平均Ｂｉ含有率よりも、ＲＢＳ分析による膜厚方向のＢｉ量が高い領域をＢｉ濃化層領域とした。濃化層領域の厚さがＡｇ合金膜最表面から０．１ｎｍ未満：×、０．１～１０ｎｍ：○、１０ｎｍ超：□とし、更に０．１～１０ｎｍであっても膜が不均一（ピンホールあり）の場合は△と評価し、表中「Ｂｉ濃化層領域」欄に記載した。なお、ピンホールの有無は、Ａｇ合金膜表面をＳＥＭによって観察して判断した。

[0076] 結果を表１に示す。

[0077]

[表1]

No	ガラス基板	介在層	成膜パワー (W)	Bi含有量 (原子%)	Arガス圧 (mTorr)	Bi濃化層領域	SPR特性 (初期半値幅)	耐食性 (白濁の有無)	耐久性 (半値幅変化量)
1	K-Psfn3	無	50	1.0	2	△	0.350	無	0.390
2	K-Psfn3	無	50	1.0	3	○	0.425	無	0.250
3	K-Psfn3	無	50	1.0	4	○	0.500	無	0.000
4	K-Psfn3	無	50	1.0	6	○	1.200	無	-0.600
5	K-Psfn3	無	50	1.5	2	○	0.475	無	0.075
6	K-Psfn3	ITO	50	1.5	2	○	0.550	無	0.050
7	K-Psfn3	ITO	100	1.5	2	○	0.400	無	0.200
8	K-Psfn3	Cr	50	1.0	2	△	0.400	有	-
9	FD60	無	50	1.0	4	○	0.475	無	0.100
10	FD60	無	100	1.0	2	×	0.210	有	—
11	FD60	無	50	1.0	2	△	0.350	有	—

※Bi含有量はターゲット中のBi含有量を示す。

[0078] 表１より以下のことがわかる。まず、Ｎｏ．１～７、９は本発明例であり、特にＮｏ．２～７、９は優れた耐ハロゲン性を有し、耐食性（白濁無し）、耐久性（半値幅変化量）にも優れており、Ａｕ膜とほぼ同等の優れたＳＰＲ特性（初期半値幅）を有していた。なお、Ｎｏ．１はガス圧が比較的低いためＡｇ合金膜にピンホールが生じていたが、酸化Ｂｉ系ガラスを基板として用いているため、Ｎｏ．２～７、９には劣るがＳＰＲ特性、耐食性、耐久性に優れていた。

[0079] Ｎｏ．８、１０、１１は比較例である。Ｎｏ．８はガス圧が比較的低いためＡｇ合金膜にピンホールが生じていた。またＮｏ．８はＮｏ．１と同様、酸化Ｂｉ系ガラスを基板として用いたが、Ｃｒを介在層として形成したため、ピンホールに起因する欠陥を抑制できず、耐食性が悪かった。またＮｏ．１０はガス圧が比較的低く、一方で成膜パワーを高めたため、Ｂｉ濃化層領域を厚く形成できず、耐食性が悪かった。Ｎｏ．１１はガス圧が比較的低いためピンホールが生じていた。Ｎｏ．１１ではピンホールに起因する欠陥を抑制できず、耐食性が悪かった。

[0080] これらの実施例からもＡｇ合金膜にピンホールがないことが好ましいことがわかる（Ｎｏ．２～７、９）。またピンホールがある場合であっても、酸化Ｂｉ系ガラス基板を用いることでピンホール欠陥に起因する不良を抑制できるが（Ｎｏ．１）、酸化Ｎｉ系ガラスを用いた場合であってもＣｒを介在層として形成した場合は所望の効果が得られない（Ｎｏ．８）。一方、ガス圧が比較的低いとピンホールが形成される傾向がみられると共に（Ｎｏ．１、８、１１）、成膜パワーを高めると十分な厚さのＢｉ濃化層領域を形成できないことがわかる（Ｎｏ．１０）

[0081] なお、以下の考察は本実施例の条件下における傾向を行ったものであり、具体的な好ましい数値範囲は実験条件によって変化し得る。ここで、本実施例ではスパッタリング成膜時のＡｒガス圧、成膜パワーのいずれも本発明の上記好ましい範囲に制御して実験を行っている。以下の考察は当該範囲内においてもＢｉ濃化層領域や好ましい特性を得るためのより好適な範囲の傾向

を検討したものである。

[0082] 表１の結果より、所望とするＢｉ濃化層領域を得るための好ましい条件である、ガス圧、及び成膜パワーについては以下のような傾向が見られた。これはガラス基板の種類及び介在膜（中間層）の有無にかかわらず見られた。

[0083] （１）ガス圧についての検討

Ａｒガス圧以外同一条件としたＮｏ．１～４を比べると、次のことがわかった。すなわちＡｒガス圧を高くすると、反射率（ＳＰＲ特性）が高くなり、またＮａＣｌ溶液浸漬後の半値幅変化量（絶対値）も少なくなって、耐久性が向上する傾向を示す（Ｎｏ．１～３）。しかし、Ａｒガス圧を高くし過ぎるとＡｇ合金膜表面の白濁は生じないものの、処理後半値幅が大きくなり、半値幅変化量（絶対値）が多くなって、安定性（耐久性）が低下する傾向にあることがわかった（Ｎｏ．４）。

[0084] このことはＲＢＳ分析結果からも確認された。すなわちＮｏ．１～３のＢｉ濃化層領域の厚みをＲＢＳ分析した結果、いずれも０．１ｎｍ～１０ｎｍの厚みを有していたが、後記するようにＮｏ．１はＢｉ濃化層領域にピンホールが生じており、均一な膜が形成されていなかった。Ｂｉ濃化層領域の厚みはＮｏ．１よりもＮｏ．２の方が厚く、またＮｏ．２よりもＮｏ．３の方が厚かった。以上からガス圧を高くすると、それに伴ってＢｉ濃化層領域を厚く形成できることがわかった（表には示さず）。

[0085] 一方、Ｎｏ．３とＮｏ．４のＢｉ濃化層領域をＲＢＳ分析によって調べた結果（図３）、いずれもＡｇ合金膜表面から０．２ｎｍまでにＢｉ濃化層領域が形成されていたが、Ｂｉ濃化層領域以外のＡｇ合金膜に拡散しているＢｉ量は、Ｎｏ．３よりもＮｏ．４の方が多かった。これは、詳細は不明であるが、Ａｒガス圧を高くすると、蒸気圧（分圧）の関係でＢｉがガス化して放出されるのが抑制され、その結果、Ａｇ合金膜中に拡散するＢｉ濃度が高まったものと考えられる。

[0086] これらの結果から、ガス圧を増加させればＢｉ濃化層領域の厚さは増加するものの一定の値で鈍化ないし飽和した後、Ｂｉ濃化層領域以外のＡｇ合金

膜中に拡散するＢｉ濃度が高まり、耐久性が低下することが分かった（Ｎｏ．４）。

[0087] 同様の傾向はガラス基板として酸化Ｂｉを含有しないガラス基板を用いた時にも見られた。すなわち、Ｎｏ．９とＮｏ．１１も同様にＡｒガス圧を変化させた例であるが、Ｎｏ．１１に比べＮｏ．９はＡｒガス圧を高めたことによって、Ｂｉ濃化層領域を厚く形成できたため（表には記載せず）、高い耐食性と耐久性が得られた。

[0088] （２）成膜パワーについての検討

成膜パワーについては、成膜パワーを高め過ぎると、耐久性向上に有用なＢｉ濃化層領域の厚みが十分に形成されないことがわかった（具体的な厚みは表には示さず）。すなわち、酸化Ｂｉ含有ガラス基板を用い、ＩＴＯ介在層を設けており、成膜パワーのみ異なるＮｏ．６とＮｏ．７を比べると、成膜パワーの高いＮｏ．７の方が、半値幅変化量が大きく（よって、耐久性が低くなる）なっていた。これは成膜パワーを高め過ぎたため、成膜過程でターゲット中のＢｉの一部がガス化してＡｇ合金膜中に留まらずに放出されたためであると考えられる。

[0089] 同様の傾向はガラス基板として酸化Ｂｉを含有しないガラス基板を用いた時に見られた。すなわち、Ｎｏ．１０もＮｏ．１１と比べて成膜パワーが高い例であり、成膜時にＢｉがガス化して放出されていると考えられる。

[0090] これらの結果から成膜パワーを高くし過ぎるとガラス基板の種類にかかわらずＢｉ濃化層領域の厚みは減少してしまうことがわかる。なお、Ｎｏ．７とＮｏ．１０を比べると、成膜パワーを高くしてもＢｉ含有量を高くすることでＡｒガス圧が低くてもＡｇ合金膜にピンホールがなく、また厚みも十分なＢｉ濃化層領域を形成することが可能であることがわかる（Ｎｏ．７）

[0091] （３）ガラス基板についての検討

酸化Ｂｉ系ガラスを用いることの効果については、Ｎｏ．１（酸化Ｂｉ含有ガラス）とＮｏ．１１（酸化Ｂｉ非含有ガラス）を対比すると分かる。すなわちＢｉ濃化層領域についてＲＢＳ分析した結果、Ｎｏ．１と１１は、い

ずれも同程度のＢｉ濃化層領域が形成されていたが、Ｎｏ．１１ではＡｇ合金膜の白濁が生じていたのに対し、Ｎｏ．１ではみられなかった。上述したようにＮｏ．１とＮｏ．１１のＢｉ濃化層領域にはピンホールが存在し、ＮａＣｌ溶液に浸漬すると該ピンホールからＮａＣｌが侵入した（表１中、Ｂｉ濃化層領域は△）。酸化ビスマス系ガラスを用いたＮｏ．１では、ガラス中の酸化ビスマスによるＡｇ凝集抑制作用により、Ａｇの凝集が抑制された。一方、Ｎｏ．１１は酸化ビスマスを含まないガラス基板を用いたため、Ａｇの凝集を抑制することができず、白濁したと考えられる。

[0092] なお、Ｎｏ．８は介在層としてＣｒ膜を形成した以外はＮｏ．１と同様にしてＡｇ合金膜を形成した例であるが、Ａｇ凝集作用を抑制する酸化Ｂｉ系ガラスを用いても介在層としてＣｒを設けたため、Ａｇが白濁したと考えられる。

請求の範囲

[請求項1] 透明誘電体基板の上に、Ｂｉを含むＡｇ合金膜が形成された表面プラズモン共鳴測定用チップであって、前記Ａｇ合金膜の表面近傍におけるＢｉ含有率が、前記Ａｇ合金膜全体のＢｉ含有率よりも高いＢｉ濃化層領域が形成されていることを特徴とする表面プラズモン共鳴測定用チップ。

[請求項2] 前記Ｂｉ濃化層領域の平均厚さは、０．１～１０ｎｍである請求項１に記載の表面プラズモン共鳴測定用チップ。

[請求項3] 前記Ａｇ合金膜は更にＧｅ、Ａｕ、Ｃｕ、およびＳｎよりなる群から選択される少なくとも一種を含むものである請求項１または２に記載の表面プラズモン共鳴測定用チップ。

[請求項4] 前記Ａｇ合金膜はＢｉを０．２～３原子％含有し、残部がＡｇ及び不可避的不純物からなるものである請求項１または２に記載の表面プラズモン共鳴測定用チップ。

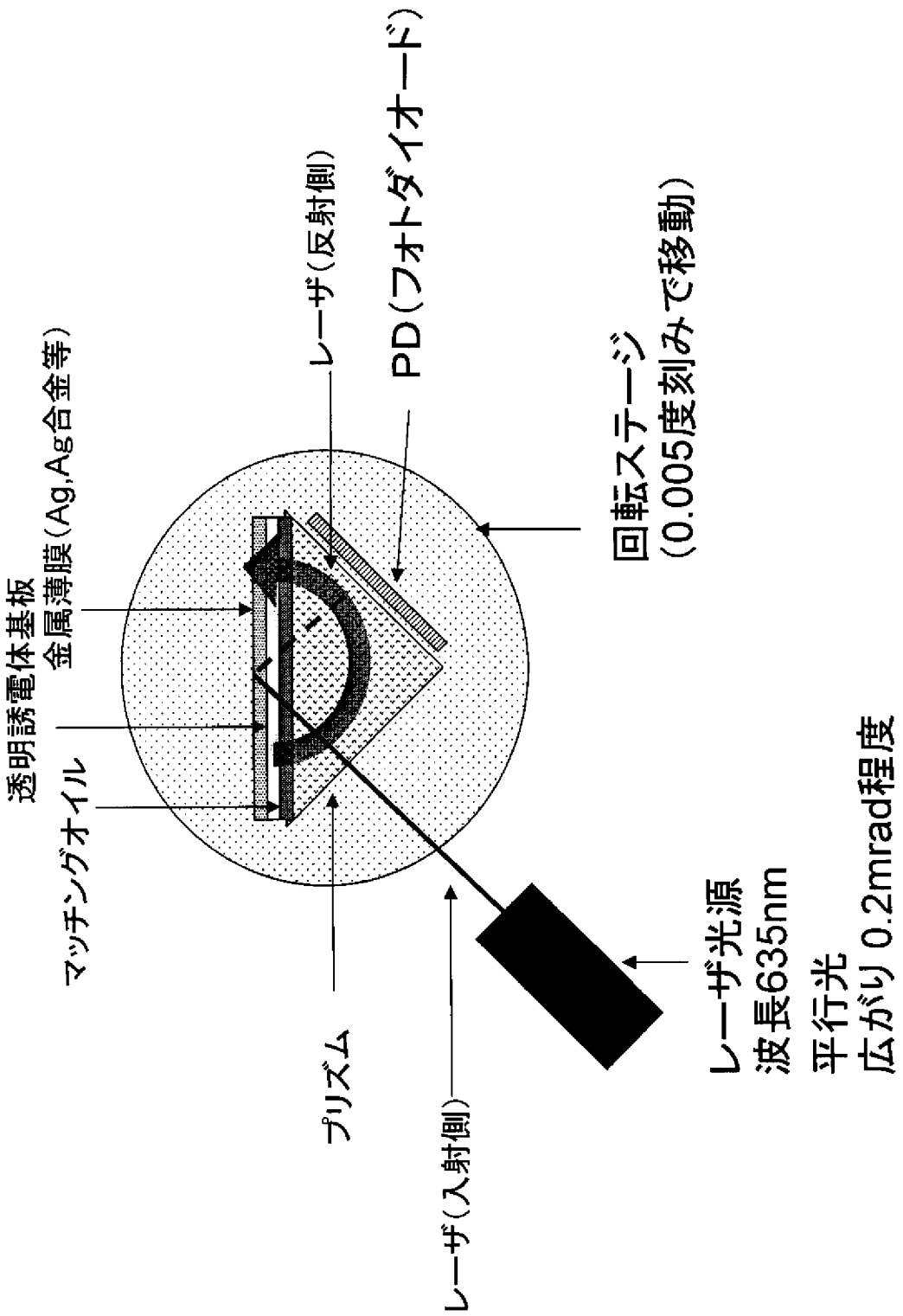
[請求項5] 前記Ａｇ合金膜はＢｉを０．２～２原子％、Ｇｅ、Ａｕ、Ｃｕ、およびＳｎよりなる群から選択される少なくとも一種を０．１～１原子％含有し、残部がＡｇ及び不可避的不純物からなるものである請求項１または２に記載の表面プラズモン共鳴測定用チップ。

[請求項6] 前記Ａｇ合金膜は、直接、あるいは透明酸化物導電膜、またはＣｕを含まない介在層を介して透明誘電体基板に形成されたものである請求項１または２に記載の表面プラズモン共鳴測定用チップ。

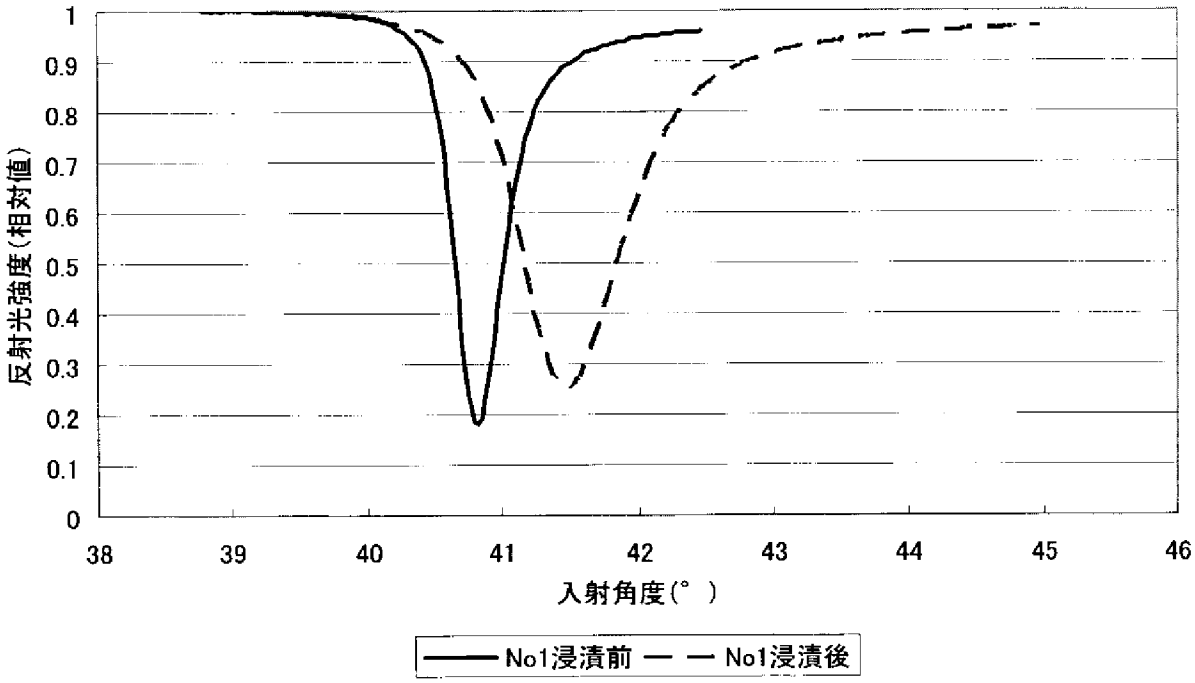
[請求項7] 前記透明誘電体基板が酸化ビスマス系ガラスである請求項１または２に記載の表面プラズモン共鳴測定用チップ。

[請求項8] 前記透明誘電体基板の少なくとも一方の面に回折格子状微細構造が設けられている請求項１または２に記載の表面プラズモン共鳴測定用チップ。

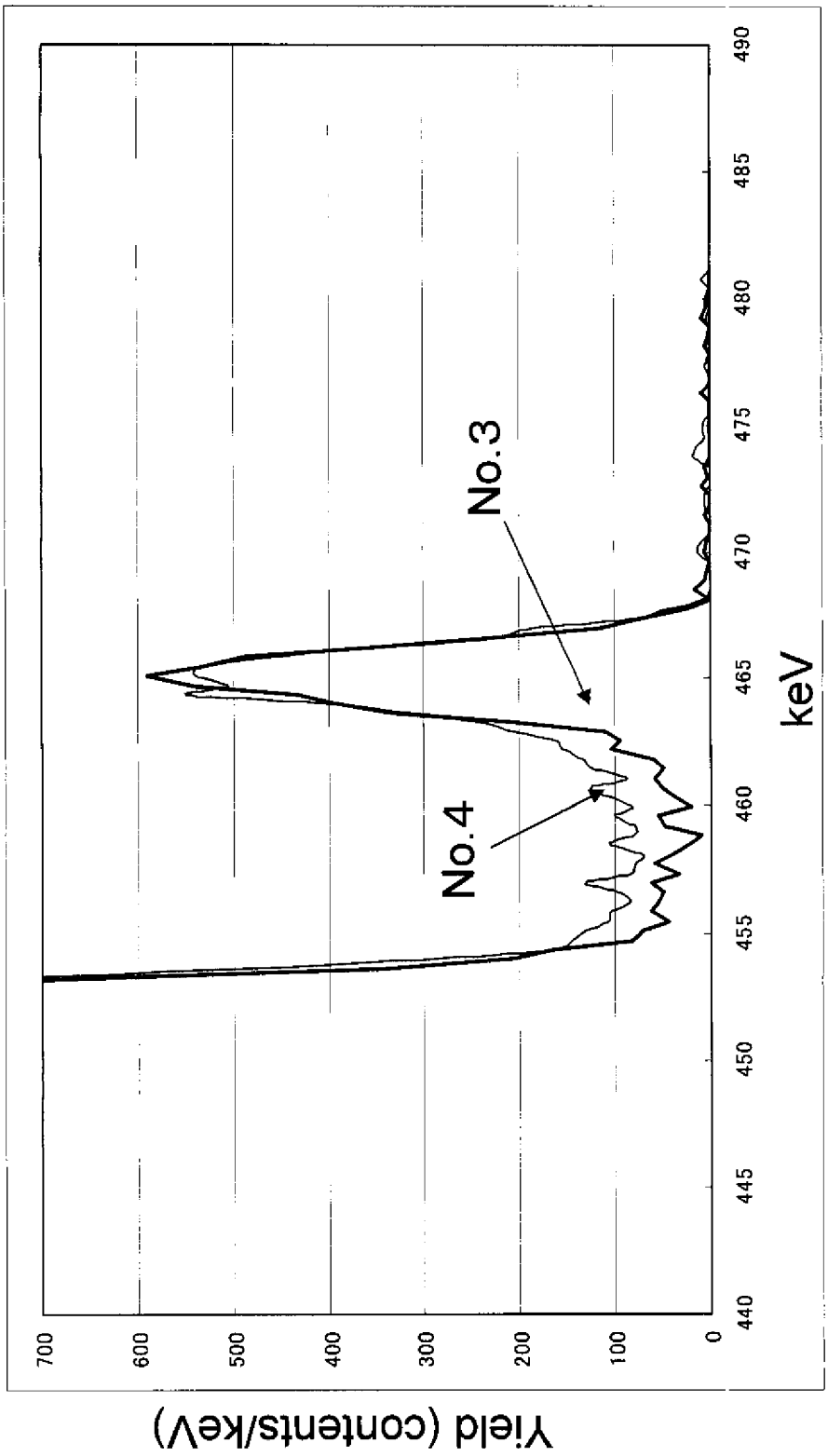
[図1]


透明誘電体基板
金属薄膜(Ag,Ag合金等)
マッチングオイル
プリズム
レーザ(入射側)
レーザ(反射側)
PD(フォトダイオード)
回転ステージ
(0.005度刻みで移動)
レーザ光源
波長635nm
平行光
広がり 0.2mrad程度

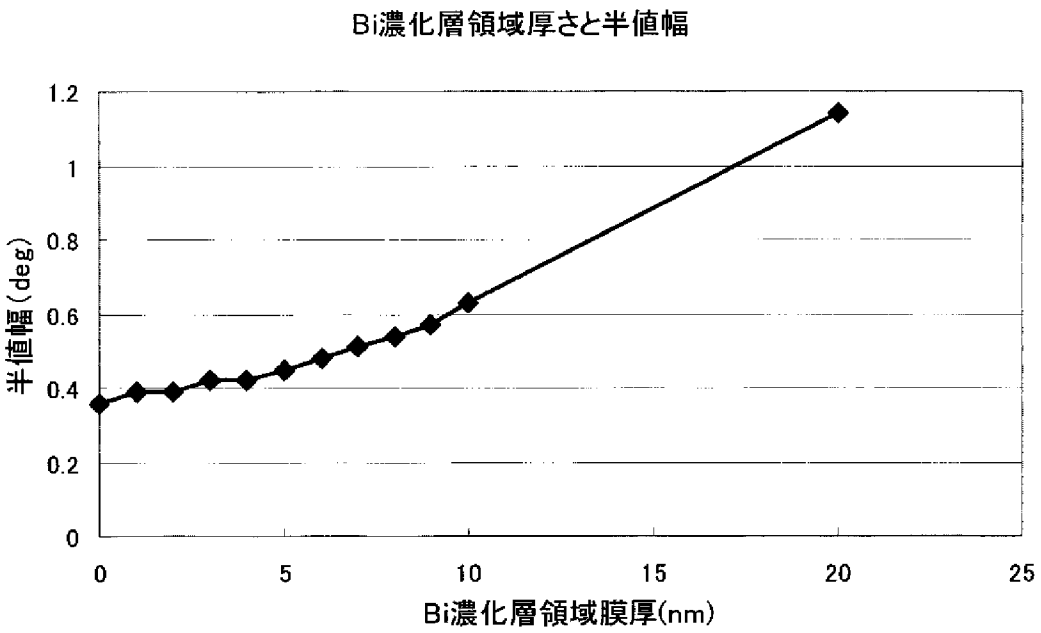
[図2]


反射光強度(相対値)
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
38
39
40
41
42
43
44
45
46
入射角度(°)
No1浸漬前
No1浸漬後

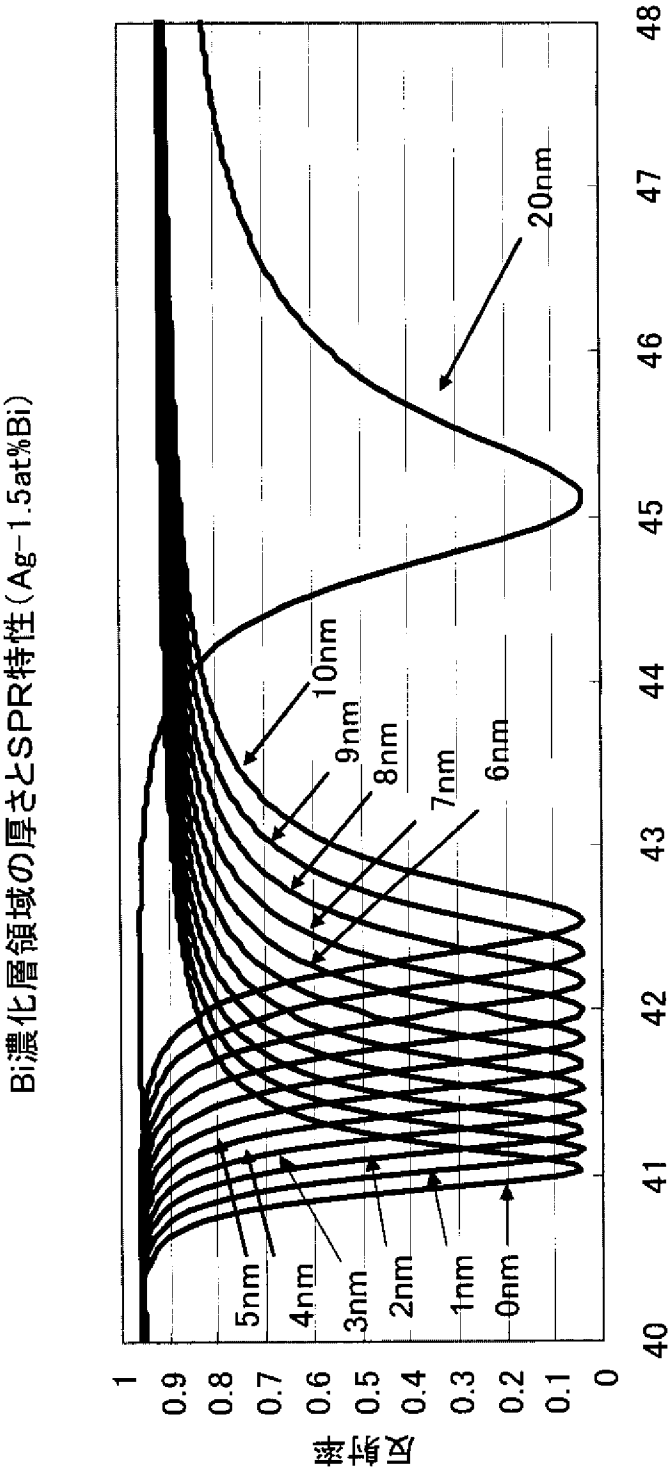
[図3]


Yield (contents/keV)
700
600
500
400
300
200
100
0
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
keV
No.3
No.4

[図4]


Bi濃化層領域厚さと半値幅
半値幅(deg)
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
5
10
15
20
25
Bi濃化層領域膜厚(nm)

[図5]



※0nmは、Bi濃化層が形成されておらず、Ag合金膜中にBiが拡散している例である。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/052604

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G01N21/27(2006.01)i, *G01N33/543*(2006.01)n, *G01N33/553*(2006.01)n

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)
G01N21/00-G01N21/01, G01N21/17-G01N21/61, G01N33/48-G01N21/98

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus(JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-145189 A (Fujifilm Corp.), 02 July 2009 (02.07.2009), paragraphs [0014] to [0016], [0021] & US 2009/0153869 A1 & EP 2071321 A2	1-6 7-8
Y	JP 2009-139279 A (Canon Inc.), 25 June 2009 (25.06.2009), paragraph [0019] (Family: none)	7
Y	JP 2-44230 A (Amersham International PLC.), 14 February 1990 (14.02.1990), page 3, upper left column, line 20 to upper right column, line 3 & US 5055265 A & EP 346016 A2	7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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	Date of mailing of the international search report
06 April, 2012 (06.04.12)	17 April, 2012 (17.04.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/052604

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-203140 A (Ohara Inc.), 10 September 2009 (10.09.2009), claim 1 (Family: none)	7
Y	JP 2005-30906 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 03 February 2005 (03.02.2005), paragraphs [0067] to [0070] (Family: none)	8
A	WO 2009/119391 A1 (Waseda University), 01 October 2009 (01.10.2009), entire text; all drawings & US 2011/0051142 A1	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/052604

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 does not have a special technical feature in the light of the contents disclosed in the document 1 (JP 2009-145189 A (Fujifilm Corp.), 2 July 2009 (02.07.2009), [0014]-[0016], [0021], & US 2009/0153869 A1 & EP 2071321 A2). As a result of judging special technical features with respect to claims dependent on claim 1, this international application involves two or more inventions which include the inventions of claims 2-6 as main invention. Meanwhile, the invention of claim 1 having no special technical feature is classified into a main invention group.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５２６０４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G01N21/27(2006.01)i, G01N33/543(2006.01)n, G01N33/553(2006.01)n

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.　G01N21/00-G01N21/01,
G01N21/17-G01N21/61,
G01N33/48-G01N21/98

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　１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１２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）

JSTPlus(JDreamII)

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 Y	JP 2009-145189 A（富士フイルム株式会社）2009.07.02,【００１４】－【００１６】,【００２１】 & US 2009/0153869 A1 & EP 2071321 A2	1-6 7-8
Y	JP 2009-139279 A（キヤノン株式会社）2009.06.25,【００１９】（ファミリーなし）	7

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　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日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	国際調査報告の発送日
０６．０４．２０１２	１７．０４．２０１２

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　２Ｗ　４００５
比嘉　翔一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２９２

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
Y	JP 2-44230 A (アマーシャム・インターナショナル・ピーエルシー) 1990.02.14, 第３頁左上欄第２０行－同頁右上欄第３行 & US 5055265 A & EP 346016 A2	7
Y	JP 2009-203140 A (株式会社オハラ) 2009.09.10, 請求項１ (ファミリーなし)	7
Y	JP 2005-30906 A (三菱化学株式会社) 2005.02.03, 【００６７】－【００７０】 (ファミリーなし)	8
A	WO 2009/119391 A1 (学校法人早稲田大学) 2009.10.01, 全文, 全図 & US 2011/0051142 A1	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５２６０４

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項１に係る発明は、文献１（JP 2009-145189 A（富士フイルム株式会社）2009.07.02,【００１４】－【００１６】,【００２１】 & US 2009/0153869 A1 & EP 2071321 A2）に開示された内容に照らして、特別な技術的特徴を有しない。そこで請求項１の従属請求項について特別な技術的特徴を判断した結果、この国際出願には、請求項２－６に係る発明を主発明とする二以上の発明が含まれる。なお、特別な技術的特徴を有しない請求項１に係る発明は主発明に区分する。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。