

(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
2017年1月19日(19.01.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/010411 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 21/01 (2006.01) *G01N 21/35* (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/070199
- (22) 国際出願日: 2016年7月7日(07.07.2016)
- (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 2015-139701 2015年7月13日(13.07.2015) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人理化学研究所(RIKEN) [JP/JP]; 〒3510198 埼玉県和光市広沢2番1号 Saitama (JP).
- (72) 発明者: 田中 拓男(TANAKA, Takuo); 〒3510198 埼玉県和光市広沢2番1号 国立研究開発法人理化学研究所内 Saitama (JP). 石川 篤(ISHI-KAWA, Atsushi); 〒3510198 埼玉県和光市広沢2番1号 国立研究開発法人理化学研究所内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 岡本 正之(OKAMOTO, Masayuki); 〒1410021 東京都品川区上大崎3丁目12番25号#102 Tokyo (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: STRUCTURE FOR USE IN INFRARED SPECTROSCOPY AND INFRARED SPECTROSCOPY METHOD USING SAME

(54) 発明の名称: 赤外分光法のための構造体およびそれを用いる赤外分光法

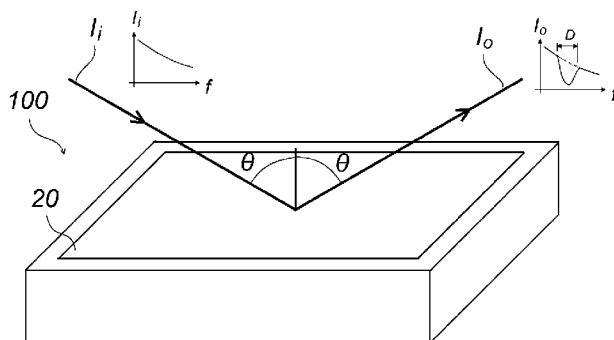


FIG.1

(57) Abstract: In an embodiment of the present invention, a structure 100 comprising an infrared ray absorption surface 20 is provided for use in infrared spectroscopy, and the infrared ray absorption surface absorbs infrared rays in a detection wavelength range that includes the response wavelengths of substances being analyzed. The structure comprises, for example, a metal substrate having a metal surface, metal components arranged at positions facing the metal surface, and support parts that support the respective metal components with respect to the metal surface, and a resonator for the infrared ray absorption surface is formed by the metal substrate, the metal components and the support parts. Additionally, in an embodiment of the present invention, an infrared spectroscopy method wherein a sample is brought near the infrared ray absorption surface of the structure is also provided.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/010411 A1

本発明の実施形態では、赤外線吸収表面 20 を備える赤外分光法のための構造体 100 が提供され、赤外線吸収表面は、被検物質の応答波長を含む検出波長範囲の赤外線を吸収するようにされている。当該構造体は、例えば、金属表面を持つ金属基材と、金属表面に向かう位置に配置される金属部品と、金属部品のそれぞれを金属表面に対して支える支持部とを備えており、赤外線吸収表面のための共振器が金属基材、金属部品、および支持部によって作られる。また、本発明の実施形態では上記構造体の赤外線吸収表面に試料を近接させる赤外分光の方法も提供される。

明 細 書

発明の名称：

赤外分光法のための構造体およびそれを用いる赤外分光法

技術分野

[0001] 本発明は赤外分光法のための構造体およびそれを用いる赤外分光法に関する。さらに詳細には本発明は、試料中の被検物質を赤外分光法によって検出するのに適する当該構造体およびそれを利用する赤外分光法に関する。

背景技術

[0002] 赤外分光法は、材料科学や医用科学、セキュリティー検知技術における重要な位置を占めている。赤外分光法では、物質に特有な特定波長（波数）の赤外線を当該物質が吸収する性質を利用して、試料中における関心のある物質（被検物質；test material）の存否、成分量、種類、化学構造、および環境情報のいずれかが決定される。通常この吸収は分子振動に伴うものであり、そこには分子構造、組成、環境について中心的情報が反映されるためである。典型的な赤外分光法では、試料を透過させたり反射させたりした後の赤外線を適当なりファレンス条件と対照させる。そして試料に被検物質特有の吸収が生じるかどうかを決定したり、吸収波長を精密に決定したり、吸収量を手がかりに定量される。迅速かつ手軽な赤外検査技術における種々の用途のために、プローブなどを用いる近接測定よりも、遠視野測定を通じ可能な限り少量の分子を直接検出できることが好ましい。

[0003] 他方、最も基本的な光と物質の相互作用である光吸収は、光起電力セルや熱マネジメントのような多彩な光学応用分野の本質をなす現象でもある。大きな吸光係数の材質は、光吸収が強くなりうるものの、界面における大きなインピーダンス不整合のために、強い反射を示すことが多い。この常識に対し、プラズモニックメタマテリアルで登場しつつある金属・誘電体ナノ構造体を含む人工物質を採用することにより、材質の示す共鳴や分散（dispersion）を意のままに人為調整（tailor）することが試行されている。プラズモ

ニックメタマテリアルの分野では、ナノから巨視的なスケールにて光の場を操るにあたり新たな自由度がもたらされ、検出用途に魅力的な技術が提供されているのである。その可能性のなかでもとりわけ重要なものは、屈折率および特性インピーダンスという二つのマクロな光学的性質を別々に人工的に制御できることであり、結果、光を究極的にまで制御することが可能となっている。

[0004] 上述した赤外分光において、ごく微量の試料を対象として赤外スペクトルを高い感度で計測するための工夫として、金属薄膜等のミラーを利用する表面増強赤外吸収分光法（Surface-enhanced IR absorption: SEIRA）が精力的に研究されている（例えば特許文献1）。SEIRAでは、ナノメートルオーダーの微粒子を有する金属表面を作製し、当該微粒子で構成される金属薄膜に検出対象となる分子を吸着させる。実際、人為調整したプラズモニックナノ構造体により、数桁にも及ぶ劇的な感度の向上が実証されている（非特許文献1）。現在のところ、メタマテリアルを利用した赤外分光法における検出感度向上の努力が注がれているのは、微粒子同士の間やコーナー部近傍などにて電磁場が増強される現象を追求するホットスポットエンジニアリングである（例えば非特許文献2）。さらに、メタマテリアル吸収体の最近の発展の結果、ある周波数範囲内において、強いまたは完全な吸収まで実現している（非特許文献3）。メタマテリアル吸収体では、強いプラズモニック増強を伴う吸収特性が調整されたユニークな表面条件がもたらされることから、高効率熱放射器、高感度バイオケミカルセンシングといった多様な潜在的用途が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-080109号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：M. Osawa and M. Ikeda, "Surface-enhanced infrared absorption of p-nitrobenzoic acid deposited on silver island films: contrib

utions of electromagnetic and chemical mechanisms," J. Phys. Chem. 95, 9914 (1991).

非特許文献2: L. V. Brown, et al. "Surface-enhanced infrared absorption using individual cross antennas tailored to chemical moieties," J. Am. Chem. Soc. 135, 3688 (2013).

非特許文献3: T. Sondergaard, et al. "Plasmonic black gold by adiabatic nanofocusing and absorption of light in ultra-sharp convex grooves," Nat. Commun. 3, 969 (2012).

非特許文献4: A. Ishikawa, T. Tanaka, and S. Kawata, "Negative Magnetic Permeability in the Visible Light Region," Phys. Rev. Lett. 95, 237401 (2005). 10.1103/PhysRevLett.95.237401

非特許文献5: C.-C. Chen, A. Ishikawa, Y.-H. Tang, M.-H. Shiao, D. P. Tsai, and T. Tanaka, "Uniaxial-isotropic Metamaterials by Three-dimensional Split-Ring Resonators," Adv. Opt. Mater. 3, pp. 44-48 (DOI: 10.1002/adom.201400316) (2015).

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 分子等の被検物質についての種々の情報を得る赤外分光法の普遍的な課題は、信号が弱く、特に試料が極微量であったりする条件では、迅速・簡便な計測が難しいことである。その対策としてSEIRAでは、ミラーにより生じた光電場を重ね合わせることによる電場の増強が試みられる。より進んだSEIRAでは、微粒子間の隙間が利用され、電磁場が局所的に強い位置（ホットスポット）を作り出すホットスポットエンジニアリングとも呼ばれる手法が注目されている。アトモル～zeptomol（ 10^{-18} ～ 10^{-21} mol）の水準を目指すために近時集中して検討されているのは、上述したホットスポットエンジニアリング、ならびにプラズモンと分子振動との間での近接場増強の空間的な重なりおよび波長モードの重なりについてである。しかし、SEIRAは、増強された赤外吸収に伴う反射率の低下部を見出す手法であり

、金属薄膜からの明るい反射光（バックグラウンド光）の中にその低下部を示す信号が現われる。このため、検出器にとっては明るい反射光の殆どがそのまま迷光となることが課題となる。吸収が弱い場合、上記迷光や比較的明るいバックグラウンド光は、それ自体がノイズとなってしまう、高い信号雑音比を得ることが困難となる。

[0008] またSEIRAでは、得られる信号の増強度が金属表面のナノレベルの構造に大きく依存する。例えば、粒子を使用する場合には粒子同士の間隔が狭ければ狭いほど電場が増強される。しかし、そのようなナノメートルオーダーの金属構造物を効率良く作製し評価することは容易ではない（例えば特許文献1）。金属構造物の薄膜が別のものである場合はもとより、一つの膜内であっても観察領域によって赤外吸収強度が変化しやすいことから、再現性に課題を生じる。実際、SEIRAは、実際上の用途においてかなり大きな信号強度をもたらすものの、依然、ピコモル（ 10^{-12} モル）レベルの試料（つまり単分子フィルム）の検出が挑戦的といえるのが実情である。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、赤外分光において赤外線吸収表面をもつ物体（構造体）を利用することにより新規な原理に基づく感度の大幅な改善が赤外分光法の分野にもたらされることを見出した。すなわち、本発明のある態様においては、被検物質の応答波長を含む検出波長範囲の赤外線を吸収するようにされた赤外線吸収表面を備える赤外分光法のための構造体が提供される。

[0010] 本発明の別のある態様においては、被検物質の応答波長を含む検出波長範囲の赤外線を吸収するようにされた赤外線吸収表面を備える赤外分光法のための構造体を、該被検物質を含みうる試料を前記赤外線吸収表面に近接させて提供するステップと、前記検出波長範囲の赤外線を前記赤外線吸収表面に対し照射するステップと、前記赤外線吸収表面からの反射赤外線の強度スペクトルを検出するステップとを含む被検物質の赤外分光の方法も提供される。

[0011] 本発明のいずれの態様でも、上記構造体に備わる赤外線吸収表面が利用さ

れる。その赤外線吸収表面は、照射された赤外線のうちある波長範囲をある程度吸収するようになっている表面である。当該波長範囲の中に被検物質の応答波長が入るように上記構造体の赤外線吸収表面を作製しておいて、被検物質を検出するための赤外線をその赤外線吸収表面に照射する。赤外線吸収表面から反射した赤外線を検出すれば、その波長範囲の成分が減少しているため、低下したバックグラウンドが提供される。これが赤外線検出器にとって迷光となる赤外線の削減をもたらす。赤外線吸収表面が赤外線を吸収する波長範囲は、本発明の各態様で実現される赤外分光法の検出対象となるため、本願では特に検出波長範囲と呼ぶ。

[0012] 上記特徴を持つ構造体において被検物質が赤外線吸収表面のごく近傍に位置している場合、検出波長範囲のうち特に応答波長に対応した赤外線において、赤外線吸収表面と被検物質の双方が応答する。そのため、赤外線吸収表面が示す赤外線吸収特性が被検物質の応答により乱される。その乱れは、典型的には赤外線吸収表面による吸収を弱める効果を持つため、適当な条件の下では、赤外線の強さが増したピークが上記応答波長と実質的に同一の波長に観測される。赤外線吸収表面の低反射条件を被検物質が乱すことを起源とする赤外スペクトルの変化は敏感であるため、吸収のために低下したバックグラウンドとも相まって、高い信号対雑音比での高感度な検出が実現される。副次的には、ノイズとなるバックグラウンドが低下していると、検出器を蓄積動作させる場合にも飽和が生じにくくなる点からも上記態様はいずれも実用性が高い。

[0013] 本発明の上記態様において構造体の赤外線吸収表面での吸収が共振器の共鳴動作の結果生じるようなものであることは、とりわけ有利である。いわゆるメタマテリアルやメタサーフィスと呼ばれる技術を適用すれば、赤外線の電場または磁場の時間的振動に対する応答を人為調整することにより目的の周波数範囲で共鳴動を生じさせることができる。設計されたサイズや形状の金属の部品を構造体の表面や表面付近内部に置くことにより、構造体において電磁的な共鳴周波数やその幅を人為調整することができ、対象とする被検

物質の目的の応答波長に対し検出波長範囲を適合させることが可能となる。この電磁場（赤外線つまり光）－構造体間の共鳴は、赤外線を起源とする電磁エネルギーを赤外線吸収表面に局在させる。この共鳴のQ値に応じ、局在した電磁エネルギーは同表面近傍において多重に吸収されるため、吸収が効率良く生じ、エネルギーは損失となって散逸する。適切に人為調整された赤外線吸収表面では、検出波長範囲において振動する電磁場エネルギーのうち赤外線として再放射される成分はごく弱くなる。本発明の上記態様では、被検物質の応答波長またはその近傍の波長の赤外線は、検出波長範囲に含まれることから、光－構造体間の共鳴に加え電磁場（光）－分子振動間の共鳴も生じさせる。光－分子振動間の共鳴は光－構造体間の共鳴による吸収にも作用し、最終的に検出される赤外線吸収表面の吸収スペクトルにその影響が現われる。この共鳴に起源を持つ現象の間の相互作用は、赤外線吸収表面が共鳴を原理とする構造体ではとりわけ鋭敏に検出される。

[0014] 本出願における赤外線は、一般に、例えば $1\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{mm}$ の波長域（ $300\ \text{GHz} \sim 300\ \text{THz}$ の周波数域）に含まれる電磁波である。当該赤外線は、中でも赤外分光に適する波長範囲すなわち遠赤外～中赤外域または THz 波領域（ $20\ \mu\text{m} \sim 600\ \mu\text{m}$ の波長域： $0.5\ \text{THz} \sim 15\ \text{THz}$ の周波数域）を含んでおり、特に指紋領域（finger print region）とも呼ばれる $650 \sim 1300\ \text{cm}^{-1}$ の波数域（ $7.7\ \mu\text{m} \sim 15.4\ \mu\text{m}$ の波長域： $19.5\ \text{THz} \sim 39\ \text{THz}$ の周波数域）も含んでいる。本出願においては、不明瞭にならない限り本発明の属する技術分野の慣用に従う用語法を利用する。例えば赤外域の電磁波放射といった可視光以外の電磁波に対しても、「光」、「光源」、「発光」、「透過光」、「反射光」等と光学分野で使用される表現を用いることがある。このため、赤外線領域の電磁波を赤外光と呼ぶこともある。さらに、赤外分光の慣用に従い、赤外線を特徴付ける際に、波長域、波数域、または周波数域についての呼称や術語を使用する。例えば周波数を表現する場合に、わかりやすさのために波数の数値および単位を用い、波数の数値をグラフの軸を右に向かって減少する向きに表示すること

がある。また、波長を表現しつつ周波数の数値および単位に言及したりすることもある。これらは $f = c / \lambda$ 、（ただし、周波数を f 、真空での波長を λ 、光速を c とする）という通常の赤外線にて成り立つ分散関係により相互に換算される。このため、例えば検出波長範囲とは、波長の範囲であるばかりではなく、換算される周波数の範囲や波数の範囲としても理解すべきである。応答波長についても同様である。本願の説明での波数は、波長の逆数（ $1 / \lambda$ ）で定義され通常単位に cm^{-1} を使用するものであり、 $2 \pi / \lambda$ にて定義される角度単位の波数とは異なる。さらに光学分野の慣例通り、単に波長や波数は、1 より大きな屈折率媒質中についても、真空中の数値を使用することがある。被検物質の応答波長とは、分子振動などにより赤外線と相互作用を生じる波長を一般に指している。このため、通常の赤外分光法において測定したならば被検物質による吸収が見られる波長を応答波長と表現しており、本出願のいずれかの態様を実施した際に応答波長の赤外線は必ずしも吸収されるとは限らない。この応答波長は、被検物質の特徴を反映しているため、被検物質当たり 1 つ以上ある場合があり、また分子振動等に起源を持つためある程度の波長幅を持っていたり、分子構造の対称性等を反映し縮退したりしていることもある。

発明の効果

[0015] 本発明のいずれかの態様においては、高い感度で検出を行いうる赤外分光法が実現される。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の実施形態における典型的な赤外分光のための構造体の概略構成を示す斜視図である。

[図2]本発明の実施形態における赤外分光の原理を強度スペクトルにより示す説明図である。

[図3]本発明の実施形態の典型例である線状リブをもつメタマテリアル赤外吸収体の構造体を図示する模式図であり、全体構造を示す斜視図（図3 A）および個別のリボンの繰り返し構造を 1 単位だけ示す拡大断面図（図3 B）で

ある。

[図4]本発明の実施形態の赤外分光法による分析処理を示すフローチャートである。

[図5]本発明の実施形態の実施例において作製されたメタマテリアル吸収体である構造体の実施例サンプルの外観写真（図5 A）とSEM像（図5 B）である。

[図6]図3に示した構造をもつ本発明の実施形態の構造体における赤外反射率の特性を周波数（縦軸）と入射角（横軸）の関数として示す反射率マップであり、実施例サンプルにおける実験値（図6 A）と数値シミュレーション結果（図6 B）を対比して示す。

[図7]本発明の実施例サンプルにおける各モードの電磁場分布の計算結果である。

[図8]本発明の実施例サンプルにおいて得られた実測データを例示するグラフであり、図8 Aは、16-MHDAのSAMからの反射率スペクトルの測定値を裸のAu表面での $\theta = 80^\circ$ のもの（上段）、および、構造体の金属表面での 30° から 70° の異なる入射角についてのもの（下段）である。また図8 Bは、抽出された入射角 $\theta = 40^\circ$ の振動信号および実験結果のスペクトル曲線形状（上段）と、対応するパラメータを用いて同曲線形状を再現するためのFanoフィッティングカーブ（下段）である。

[図9]本発明の実施形態の他の赤外線吸収表面を例示する斜視図であり、赤外線吸収表面のためにSSRRsの配列を形成した例（図9 A）、および3D-SRRの配列を形成した例（図9 B）である。

[図10]本発明の実施形態において、複数の検出波長範囲に対応する構造体の一例を示す模式図である。

[図11]本発明の実施形態において、複数の検出波長範囲に対応する構造体の別例を示す模式図（図11 A）、および当該構造体の具体例として金属部品が複数種類の形状をなす構造体を示す斜視図（図11 B）である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明に係る赤外分光法のための構造体およびそれを用いる赤外分光法の実施形態を説明する。当該説明に際し特に言及がない限り、共通する部分または要素には共通する参照符号が付される。また、図中、各実施形態の要素のそれぞれは、必ずしも互いの縮尺比を保って示されてはいない。

[0018] 1. 赤外線吸収表面を利用する赤外分光法

本実施形態では、赤外分光のために赤外線吸収表面を利用する。赤外線吸収表面はメタマテリアルの手法によって実現することができる。その典型は、金属表面を持つ金属基材、金属表面に向かう位置に配置される金属部品、および金属部品のそれぞれを金属表面に対して支える支持部を備える構造体の表面である。この構造体では、金属基材、金属部品、および支持部が共振器をなしておりその共振器が共鳴動作することにより赤外線吸収が実現される。

[0019] 図1は、本実施形態の典型的な赤外分光のための構造体100（以下「構造体100」と呼ぶ）の概略構成を示す斜視図である。構造体100は赤外線吸収表面20を備える。赤外線吸収表面20は、検出対象となる物質（被検物質）の応答波長を含む検出波長範囲の赤外線を少なくともある程度吸収するように、すなわち反射スペクトル上でディップDをもつように作製されている。被検物質は試料（図示しない）に含まれており、その試料は赤外線吸収表面20にごく近接するように配置される。構造体100に対し入射する赤外線 I_i は、一般には赤外線吸収表面20に対し所定の入射角 θ にて入射される。赤外線 I_i を照射する時点で、構造体100の赤外線吸収表面20の表面には試料が付着したり吸着されたりしている。構造体100自体や赤外線吸収表面20に向かう空間は、その必要に応じて雰囲気（ガス種類、圧力）、温度などの環境が適切に整えられている。入射する赤外線 I_i は、適当な光源や光学系（図示しない）を経て得られる赤外ビームであり、鏡面反射した反射光 I_r が適当な受光光学系や検出器により検出される。強度スペクトルを求めるための波長分解は、入射する赤外線 I_i に対しあらかじめ、または、反射光 I_r に対し事後的に、物理的手段または計算手段により実現される。そ

の一例は赤外線 I_i をあらかじめ回折格子で波長分解し、その後赤外線吸収表面20に照射する。別の手法では、FT-IR分光法を適用するものであり、赤外線吸収表面20からの反射光 I_r を干渉光学系により二つのアームに分け、一方のアームの光路長をスキャンしながら他方のアームの光と干渉させて自己相関によるパワースペクトルとして強度スペクトルが取得される。このような赤外線吸収表面20は、構造体100自体がメタマテリアル吸収体（またはメタサーフィス吸収面）として機能し、検出される赤外反射スペクトルにディップDをもたらす。

[0020] 図2は、本実施形態における赤外分光の原理を強度スペクトルにより示す説明図である。図2A、2Bはそれぞれ、構造体100の赤外線吸収表面20の反射スペクトルの模式図、および試料に含まれる被検物質の吸収スペクトルの模式図であり、さらに図2Cは被検物質を含む試料が赤外線吸収表面20に近接して存在する場合の赤外線吸収表面20にて反射した赤外線の反射スペクトルであり、各グラフの横軸は一致させている。一般に、赤外線吸収表面では、光-構造体間の共鳴が生じ、そのQ値に応じた電磁エネルギーの局在が実現する。メタマテリアル吸収体による赤外線吸収表面の反射率のディップDつまり検出波長範囲は、被検物質の応答波長付近での狭いスペクトル線幅のものと比べ、比較的広い波長幅となる。このため、本実施形態の典型的な測定では、低いバックグラウンドとなる検出波長範囲の中に、被検物質の応答波長を含めることができる。検出波長範囲は、赤外線吸収表面20の反射率が抑制されディップDとして現われ（図2A）、被検物質の応答波長のうち少なくとも一つを含んでいる。反射スペクトルにおけるディップDはその検出波長範囲を直接与えるため、以下同一の符号により検出波長範囲Dとも呼ぶ。被検物質を含む試料が赤外線吸収表面20に近接して存在する場合、反射スペクトルには被検物質の応答波長（図2B）と同一またはほぼ同一の波長にピークが生じる（図2C）。このピークは、後に実施例に示されるように複数の共鳴現象の間での相互作用を記述するFanoの理論にて説明されることから、赤外線吸収表面20に吸収をもたらす共鳴（光-

構造体間の共鳴）と被検物質の応答は長での分子振動に起因する共鳴（光一分子振動間の共鳴）とが相互作用した結果生じるものと考えている。検出波長範囲Dではバックグラウンド光が抑制され、さらに感度が一層良好になる。このため、本実施形態の手法は大きな信号雑音比を獲得するには魅力的なアプローチである。検出波長範囲Dを外れる波長域での赤外線吸収表面20の反射率は特段限定されない。このような現象は、赤外線吸収表面20に対して試料が近接し、その試料中の被検物質も赤外線吸収表面20に近接している場合に実現する。その典型例となるのは、被検物質が例えば化学吸着や物理吸着により赤外線吸収表面20に微視的にみて接触しているといえる場合である。ただし、図2Cにおいて説明したようなピークが観察される限りは、本実施形態では被検物質と赤外線吸収表面20との近接の態様や距離が限定されるものではない。

[0021] なお、従来の手法では、透過または反射した赤外線に含まれる被検物質による吸収が測定される。その吸収は、照射される赤外線から被検物質の分子振動にエネルギーが移ることを起源としている。従来のSEIRAでもこの原理は同様であり、反射面の表面にて電場や磁場を局所的に増強するホットスポットエンジニアリングにより光と被検物質との相互作用を増大させ、分子振動による吸収の測定感度を高めようとしている。したがって従来の手法では、いずれにしても比較的強いバックグラウンド光の信号の中に吸収を見出そうとする。このため、従来の手法による限りは、被検物質の量が少なくなるにつれ、強いバックグラウンドに対し吸収の信号が埋もれやすくなる傾向は共通している。さらに、通常の赤外分光法の知見を図2に当てはめるのみでは図2Cのようなピークは生じないと推測できる。被検物質の分子振動が光一分子振動間の共鳴により図2Bのような吸収を示しても、単に吸収が多重に生じることが推測されるのみである。

[0022] 2. 赤外線吸収表面を実現する構造体の要素

本実施形態にて図1の赤外線吸収表面20を実現するような構造体100の構造には種々のものが考えられ、一つの典型例が、金属－絶縁体－金属（

MIM) 積層構造のリボンを、1次元の配列である線状リブをなすようにくり返し多数並べたものである。図3は、構造体100の一典型例であり線状リブをもつメタマテリアル赤外吸収体である構造体102について、線状リブの全体構造を示す斜視図(図3A)および個別のMIM積層構造のリボンの繰返し構造を1単位だけ示す拡大断面図(図3B)である。図3Bに示すように、構造体102は、厚いAu膜をもつ金属基材30とその上方のAuマイクロリボンである金属部品50とを備え、金属基材30と金属部品50は MgF_2 ギャップ層である支持部40により互いに他から隔てられている。構造体102は、このようなMIM積層構造を持つ単位セルを有する赤外線吸収表面22を備えている。金属基材30は、例えばガラスなどの適当な基板32の片面に金属層34を、表皮厚より厚く透過を無視できる十分な厚み(例えば金であれば長波長でも $2\mu m$ 以上)となるよう形成した構造を持ち、その金属層34の表面として金属表面36を持つ。その金属層34は、単一組成の金属単一層でも、異なる組成の複合層でも、また合金層などでもよい。金属基材30全体を金属箔や金属板とすることによって金属表面36を形成してもよい。

[0023] 本実施形態の金属表面36といえるための条件は、自由電子等の伝導を担うキャリアが十分な量だけあり検出波長範囲の赤外線の電磁場に対し容易に応答する、いわば金属的振舞いを示す材質の表面であることである。これを満たす限り任意の材質や厚みの層の最表面を金属表面36として使用することができる。好ましくは、金、銀、銅、アルミニウム、白金からなる金属群のうちの少なくともいずれかを含むものが、金属表面のために使用される。すなわち典型的な金属表面36は、通常の意味での金属が示す程度の反射率をもち、反射しない分の入射エネルギーを吸収する通常の金属(例えば金)の最表面である。一般的には金属に分類されない材質も、赤外域のうち検出波長範囲において金属的振舞いをする材質(例えば不純物をドーピングした半導体、特に縮退半導体など)の表面であれば、使用する波長域で適当である限り本実施形態の金属表面36のために使用することができる。

- [0024] 金属部品50は、金属基材30からみて金属表面36に向かう位置に配置されている。金属部品50は典型的には金属表面36の一部に向かう位置を占める配列をなしている。金属部品50の材質は、金属表面36のための材質と同一の材質としてもよいし、別の材質としてもよい。また、金属部品50も、赤外域のうち検出波長範囲において金属的振舞いをする材質とすることができる。構造体102に示すリボンを並べた線状リブとする場合、検出波長範囲Dが被検物質の反応波長を含むように、周期 Λ 、幅 w が調整される。具体的には、金属部品50の材質は、検出波長範囲Dでメタマテリアル吸収体を構成しやすい任意の金属であり、好ましくは、金、銀、銅、アルミニウム、白金からなる金属群のうちの少なくともいずれかを含むものとされる。
- [0025] 支持部40は、金属基材30に対し金属部品50が離れた位置となるよう金属部品50を支えている。個別のリブは、金属基材30とともにMIM積層構造のリボンとなっている。ただし、支持部40は、必ずしも金属部品50と同一の平面形状を持つ必要はない。典型的な支持部40の材質は MgF_2 である。これ以外にもガラス質の無機膜などを採用することができる。支持部40は、典型的には図3Aのように金属部品50と同様の線状リブをなしている。本実施形態の MgF_2 を採用した支持部40は赤外線の吸光度が小さく透過性があり、誘電特性を通じて金属部品50と金属基材30の電氣的な結合を調整する役割を果たしている。より一般には、支持部40に求められる機能は、少なくとも、金属基材30に対し金属部品50を支えることであり、その構造のために両者を電氣的に結合させ、関心のある波長域の赤外線を透過させることである。金属部品50と金属基材30との間の静電容量を決定づける支持部40の材質とその厚みは、被検物質に対して適切となる検出波長範囲D（図2A）が得られるように調整される。支持部40が静電結合させる金属部品50と金属基材30の間において、金属部品50中と金属基材30中の双方の電気分極の間の位相ずれと支持部40の厚みの影響による位相の遅れ（リタデーション効果）が生じることが、反射赤外線の生成を

抑制し、入射した赤外線を金属基材 30 中に効率良く吸収させる原因となっている。こうして検出波長範囲 D が設計された MIM 積層構造のメタマテリアル吸収体である構造体 102 を実現することができる。

[0026] 上述した典型例に加え、本実施形態の赤外線吸収表面 20 のために採用できるのは、断面や平面の形状や層構成を人為調整することにより目的とする被検物質の応答波長を含むような適切な検出波長範囲 D を実現できる任意の要素である。断面構成の別の典型例は、 MgF_2 のような赤外線を透過させる材質を採用した膜で金属表面 36 全面を覆い、金属部品 50 のみをパターン化するものである。また、平面構成の別の好ましい典型例は、図 3B の MIM 積層構造の断面を持ち、x 方向に加え y 方向にも切れ目がある矩形の島状要素や円形とするものである。またはこれらの存在する海および島のパターンの関係を入れ替えたもの（ネガポジ反転したもの）で、矩形や円形の開口を配列したものを採用することもできる。島状要素や開口といった 2 次元的な形状を持つ平面形状のものは、個別の要素のなす格子状の並びや個々のパターンのサイズが調整され、金属表面 36 の面積のうちのどの程度を金属部品 50 で覆うかといった被覆率も調整される。これらの調整は、検出波長範囲 D を適切にするために行われる。

[0027] 金属部品 50 は、好ましくは金属膜をパターン化して作製することができる。そのパターニングの手法は特段制限されず、線状リブのパターン以外とする物も含め、任意の作製手法を採用することができる。例えばフォトリソグラフィーや電子ビームリソグラフィーといった手法を採用することができる。なお、金属膜のパターン化は、広い面の金属膜を形成した後に部分的に除去する手法のほか、位置選択的に部分的に金属膜を形成する手法（例えばパターンデポ）や、リフトオフのようなマスクとなるレジスト膜等をパターニングしておいてそれを除去することにより金属膜をもパターン形成する手法も含んでいる。さらに、被検物質に応じ検出波長範囲を人為調整するために、金属部品 50 は、金属膜を利用することは必ずしも要さない。例えば、金属微小球などの微小部品を自己組織化によろ組合わせて個別の単位となる金

属部品を作り、リソグラフィー工程を利用することなく、またはリソグラフィー工程を補助的に利用して、多数の金属部品を目的の並びとなるように作製することも好ましい。

[0028] 以上のように作製された構造体 102 では、光一構造体間の共鳴の結果、プラズモニックモードが励起される。もし金属部品 50、支持部 40 の構造が作製されず金属基材 30 のみであれば、金属面に対して入射する赤外線は、その大半が反射されわずかな残りが金属中に吸収される。これに対し、構造体 102 では検出波長範囲に合わせた適切な形状をもたせた金属部品 50 および支持部 40 が設けられている。このため、検出波長範囲の周波数で入射した赤外線のエネルギーは、Au/MgF₂/Au 構造体すなわち金属部品 50、支持部 40、金属基材 30 の電磁的な共鳴により金属表面 36 近傍にプラズモニックモードとなって局在する。検出波長範囲 D の赤外線として金属表面 36 に流入するエネルギーは、このモードを励起し、反射ではなく金属基材 30 の内部に進行して吸収され、金属基材 30 における反射が抑制される。本実施形態のメタマテリアル吸収体となる構造体による赤外線吸収表面を採用すれば、遠視野測定において信号対雑音比を大きく保ってアトモレベルの感度が達成され、直接赤外吸収分光の検出限界を低下させることができる。そして、実施例に関連して述べるように、構造体 102 の特異な表面環境を通じて、極限的少量の分子について敏感な赤外検出手法が実現される。その際、低バックグラウンドのために感度が向上し、メタマテリアル吸収体である構造体 102 の強い吸収の検出波長範囲 D において区別される反共鳴ピークの形態で区別され、その振動信号が検出される。

[0029] 3. 赤外分光法による分析処理

図 4 は、本実施形態の赤外分光法による分析処理を示すフローチャートである。本実施形態の赤外分光法では、まず上述した構造体が提供される（S02）。その構造体の赤外線吸収表面 20 には分析されるべき試料が近接している。赤外線吸収表面 20 に対する試料は、あらかじめ近接させた上で提供される場合もあり、また赤外分光法による分析の処理の途中において赤外

線吸収表面に対し試料が供給される場合、若しくは入れ替えられる場合もある。そして赤外線吸収表面20には、被検物質が示す応答波長を少なくとも含む波長範囲の赤外線が照射され(S04)、赤外線吸収表面20からの反射赤外線の強度スペクトルが検出される(S06)。

[0030] 照射するステップ(S04)は、典型的には、赤外線を赤外線吸収表面20に対し傾斜した入射方向から照射するものである。さらに、検出するステップ(S06)では、赤外線吸収表面における鏡面反射方向にて反射赤外線の強度が検出される。また、照射するステップ(S04)は、赤外線吸収表面における吸収が強くなる偏光の赤外線を照射するものも典型である。

[0031] 上述した処理(S02～S06)に加え、反射赤外線の強度スペクトルに現われる被検物質に対応する反射ピークに基づいて、試料における被検物質の存否、成分量、種類、化学構造、および環境情報のうちの少なくともいずれかを決定する決定ステップ(S08)をさらに実行することもできる。この際には、既知物質や既知化学結合等のデータベースとの対比も必要に応じ実施される。

[0032] 4. 実施例

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順、要素または部材の向きや具体的配置等は本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することかできる。したがって、本発明の範囲は以下の具体例に限定されるものではない。約 3000 cm^{-1} を中心とする波長域に検出波長範囲D(図2)を設定した構造体102(図3)の実施例サンプルを実際に作製した。その工程は金属基材30のために、最初に200nm厚の金薄膜を電子ビーム加熱によって5nm厚Crの接着層付きの SiO_2 基板に蒸着した。次いで、支持部40、金属部品50のために、1次元(1D)マイクロリボンのアレイが、Auフィルム表面において標準的フォトリソグラフィー工程によりパターン形成された。具体的には、30nm MgF_2 と50nm金薄膜蒸着、そしてリフトオフプロセスを経て表面構造が得られた。図5は、作製されたメタマテリアル吸収体

である構造体 102 の実施例サンプルの外観写真（図 5 A）と SEM 像（図 5 B）である。作製された実施例サンプルは $26 \times 26 \text{ mm}^2$ もの面積のチップ全面に渡り均一な表面構造が得られた。なお、約 3000 cm^{-1} に中心を持つ検出波長範囲は、C-H 伸縮モードにスペクトルの重なりをもっている。

[0033] 作製された構造体 102 の実施例サンプルが示す赤外吸収特性を測定した。照射した赤外線は p 偏光とし、入射角 θ を変更し、可変角度反射アクセサリ（Harrick, Seagull）付のフーリエ変換赤外分光計（FT-IR, JASCO、FT/IR-6300FV）を利用して反射スペクトルを測定した。測定の光路配置は図 3 A に示している。赤外検出信号の信号対雑音比を向上させるべく乾燥窒素ガスによってサンプル容器をパージし、液体窒素冷却の高感度 MCT（HgCdTe）検出器を 2 cm^{-1} の波数分解能にて使用した。基板 32 上の金属層 34 は表皮厚より厚く透過しない程度の金の厚膜であるため、入射した赤外線ビームは、表面構造により反射されるか吸収されるかどうかである。プラズモンモードが励起されていれば、その共鳴動作により反射スペクトル中には吸収ディップが現われる。

[0034] 図 6 は、図 3 に示した構造の構造体 102 の赤外吸収の特性を周波数（または波数；縦軸）と入射角（横軸）の関数として示す反射率マップであり、実施例サンプルにおける実験値（図 6 A）と同一の条件での数値シミュレーション結果（図 6 B）を対比して示す。これらの反射率は Au リファレンスサンプルの値によって基準化した後のものである。図 6 A に示すように、入射角に依存するいくつかの微弱な吸収による浅い谷と、殆ど 100% となる吸収の 3 つの主要な吸収による深い谷とが、 $1000 \text{ cm}^{-1} \sim 5000 \text{ cm}^{-1}$ （ $f = 30 \text{ THz} \sim 150 \text{ THz}$ ）において明確に観察された。図 6 B は、これらの吸収の原因となっているプラズモンモードを同定するために有限要素法（FEM）を利用して実行された一連の数値シミュレーションの結果である。計算において、 SiO_2 の屈折率は、1.45 に設定され、Au および MgF_2 には実験値が使用された。図 6 B のシミュレーション結果には、励起

されたプラズモンモードを、共振のモード（ m ）と、目的外の現象である表面プラズモン・ポラリトン（SPPs）とを区別して鎖線による曲線により明示している。

[0035] 数値シミュレーションによる反射率マップ（図6B）では、定性面・定量面の両面において図6Aに示す実験結果が良好に再現した。微弱な吸収は、1次元の周期的表面構造である線状リブのメタマテリアル表面を伝播する表面プラズモン・ポラリトン（SPPs）におけるファブリペロ共鳴によるものといえる。つまりその分散関係は、SPP励起の運動量保存則すなわち（ w/c ） $\sin \theta = (\pi/\Lambda) l$ （ ω は角周波数、 c は光速、 l は整数）の関係概ね満たしている。これに対し、 $m=1, 2, 3$ とラベルした主要な吸収の周波数は入射角には無関係であり、Au/MgF₂/Au構造体に局在したプラズモン共鳴を起源とするものである。このように、金属部品50、支持部40、および金属基材30のなすAu/MgF₂/Au構造体の線状リブのアレイである構造体102を実際に作製した実施例サンプルの表面が赤外線吸収表面20のためのメタマテリアル吸収体として実際に動作することを確認した。

[0036] 次に計算に基づく各モードの電磁場分布（ H_y と E_z ）を図7に示す。各モードは、図6Bの $\theta=80^\circ$ における主要な吸収のディップそれぞれに対応しており、図7A～Cの順に、 1540 cm^{-1} における $m=1$ 、 3013.3 cm^{-1} における $m=2$ 、そして 4476.6 cm^{-1} における $m=3$ である。説明のため各図は全て垂直方向に3倍拡大されている。入射p偏光に対応して、上側Auリボンである金属部品50には双極子の方向をリボン幅方向に向けた局在プラズモンが共鳴的に励起される。金属部品50の局在プラズモンは、厚いAuフィルムである金属基材30中の内部にそのミラーイメージが誘起されるため、これらが互いに相互作用してプラズモン混成（plasmon hybridization）を生じる結果、二つの新たな固有モードである対称と非対称のものが形成される。しかし、鏡像相互作用によるパリティのため対称モードが自然に禁止されることから、この系では非対称モードのみが選択的

に励起される。いわゆるマグネティックモードと呼ばれる非対称モードは、逆相の電荷振動に関連することから、入射および再放射される光は、弱め合うように干渉し合い、反射光が効果的に打ち消される。メタマテリアル吸収体におけるこの物理的メカニズムが、金表面からの望ましくない光反射を抑制し、強い光吸収をもたらす。

[0037] 上記マグネティックモードの正味の電気双極子モーメントが準静的極限においてゼロとなることからモード励起効率は必然的に低くなり、斜入射に起因するリタデーションに強く依存する。 $m = 2$ の場合において（図 7 B）、電場分布は、表面構造となる金属部品 50 の中心をまたいで全体として対称であるから、垂直に入射する光ではそのようなモードは理想的には励起され得ない（暗いモード）。しかし当該モードは、入射角が増えるに従い x 軸方向の対称性の破れのために励起されてゆき、 $\theta > 30^\circ$ において吸収のディップが明確になる（図 6）。類似した状況が $m = 3$ のケースでも観察され、非対称モードのプロファイルのためにリタデーション効果が打ち消し合い、特に入射角 40° では励起されない。

[0038] さらに、人為調整したプラズモニック増強とバックグラウンドの大幅な抑制とを両立させている赤外線吸収表面による実際の微量検出能力を確認するため、分子レベルの自己組織化単分子層（molecular self-assembled monolayer；分子 SAM）の赤外振動モードを相手とする共鳴結合を実験により確認した。具体的には、構造体 102 のプラズモニックモードと分子 SAM との共鳴結合を実験により確認した。

[0039] 図 8 A は、16-MHDA の SAM からの反射率スペクトルの測定値を示しており、上段下段の順に、裸の Au 表面での $\theta = 80^\circ$ についてのもの、および構造体 102 の金属表面 36 における 30° から 70° の異なる入射角についてのものである。約 2855 cm^{-1} および 2920 cm^{-1} における典型的な対称および非対称の C-H 伸張振動モードを示す標的分子のために、図 8 A の挿入図の 16-メルカプトヘキサデカン酸（16-Mercaptohexadecanoic acid；16-MHDA、シグマアルドリッチ製）を採用した。構造体 1

02のメタマテリアル吸収体における $m=2$ のモードがプラズモン-分子結合系をなすものとして用いられる。これは、当該 $m=2$ のモードが上記対称および非対称のC-H伸張振動モードにスペクトルにおいて重なっており、 $m=2$ のモードの吸収帯を上記標的分子つまり被検物質の応答波長を含む検出波長範囲とすることが適切だからである。分子SAMの層は、16-MHDAの持つ自己組織化の能力を利用し準備した。具体的なプロセスは、最初に、 10^{-3} Mの16-MHDAエタノール溶液に構造体102を浸漬することとした。48時間後、このサンプルをエタノールにより洗浄し乾燥窒素ガスにより乾かして測定対象の準備を完了させた。このプロセスにより、チオールヘッド基がAu表面に化学吸着され、構造体102は16-MHDAの21.5オングストローム(2.15nm)厚SAMによって全体が覆われた。対照測定のリファレンスとして、支持部40および支持部40をともに持たずAuによる金属基材30のみの比較例サンプル(裸Auサンプル)にも同一のプロセスを施した。

[0040] なお、図8A上段では、縦軸が金の反射率が現われる明るい範囲であり、1%のバーは、98%から99%までの範囲を示している。裸Auサンプルの場合、揺らぎを伴った信号が得られており、その揺らぎによるノイズのうちから弱い吸収スペクトルを特定する必要がある。つまり、極めて低い信号対雑音比となってC-H伸縮モードの各吸収ディップを検出することや波長を決定することに多大な困難を伴うことを意味している。これに対し、図8A下段の構造体102実施例サンプルではプラズモニックモードと分子振動モードとの共鳴結合の結果としてFanoライクな反共鳴ピーク(図中上向き矢印にて明示)が生じている。具体的には、構造体102が $\omega_{p1}=2921.9\text{ cm}^{-1}$ の位置で検出波長範囲となる広いプラズモニック吸収を示している。この吸収のディップは入射角 θ の増大に応じ明瞭となった。さらに、構造体102の金属表面36の近傍にある分子の振動モードが構造体102のプラズモニックモードと共鳴的に結合した。メタマテリアルの広い吸収の中に生じたのは、互いに区別されるFanoライクな反共鳴ピーク2つであ

り、この吸収結合プロセスが入射角に依存性を示した。入射角の範囲が $\theta < 30^\circ$ または $\theta > 70^\circ$ では明瞭な振動の信号が得られることはなく、信号強度は $\theta = 40^\circ$ 近傍において最大となった。この理由について、本願発明者らは、 $\theta < 30^\circ$ の場合には構造体 102 のプラズマニックモードの励起が弱すぎて反共鳴ピークを検出できず、もう一方 $\theta > 70^\circ$ では入射赤外光により分子振動のモードが直接励起による吸収が増大し、共鳴結合プロセスにより生じたピークと当該吸収との間で競合が生じた結果信号が弱まったため、と考えている。

[0041] 分子振動を励起した正味の値（振動信号）は、測定された反射スペクトルをプラズモン共鳴による曲線形状により除算するベースライン補正を行って抽出することができる。図 8 B 上段は、こうして抽出された入射角 $\theta = 40^\circ$ の振動信号を示している。対称／非対称 C－H 伸張モードの各振動信号が明確に観察された。このことは、メタマテリアル増強した赤外吸収分光法を実現するという我々の主要な目的を例証するものである。

[0042] 振動信号を定量的に解析するために、下記関数形に従い F a n o 曲線形状フィッティングも実行した。

[数1]

$$I \propto \frac{(\omega - \omega_{vib} + F\gamma)}{(\omega - \omega_{vib})^2 + \gamma^2}$$

式（1）

ここで、 ω_{vib} は共鳴周波数、 γ はダンピング定数（HWHM）そして F は非対称度を説明するための F a n o パラメータである。実験結果のスペクトル曲線形状が、対応するパラメータを用いた F a n o フィッティングカーブによって良好に再現された（図 8 B 下段）。 $\omega_{pl} / \omega_{vib}$ はデチューニングである。フィッティングカーブの中心周波数は、対称／非対称 C－H 伸張モード

のものによい一致を示し、特定の官能基を正確に同定することが実質的に可能であった。Fano共鳴の性質のために、フィッティングカーブは、プラズモン共鳴と分子振動の間の周波数デチューニングを伴って、対称曲線形状 ($F = 0$) から非対称のもの ($F = -0.05$) へと明確な変更を受けた。

21.4 オングストローム²/分子 (0.214 nm²/分子) のSAM充填密度 (packing density) を利用することにより、FT-IR 反射測定における回折限界下の赤外線ビームスポットの場合の感度を見積り、その値を約 1.8 アトモルと決定した。

[0043] 以上のように、分子SAMのメタマテリアル増強赤外吸収に基づく新規な分光手法が提案され実証された。構造体102のようなメタマテリアル吸収体による人為調整されたプラズモニック共鳴を伴う低バックグラウンド検出手法が実証され、直接赤外吸収分光においてアトモルレベルの感度が達成された。本実施形態において特筆すべきは、遠視野測定において、高い信号対雑音比でアトモル (10^{-18} モル) レベルもの感度が達成されたことである。その原理においても、Fano曲線形状フィッティングを用いるスペクトル解析を通じ原因となっているプラズモン-分子結合系の共鳴的干渉 (resonant interference) が実際に生じていることを確認した。このことは、光-構造体間の共鳴に加え光-分子振動間の共鳴が実際に生じること、および両共鳴が相互作用し合うことの直接的証拠である。当該相互作用に起源を持つ低いバックグラウンドとその中の反応波長のピークは、赤外分光法に新規な原理をもたらす超高感度の赤外検査技術への道を拓くものであり、本実施形態のメタマテリアルを用いる手法が超高感度な赤外検査技術を実現する新しい手段となり得る証拠となるものである。

[0044] 5. 変形例

上述した実施例にて実現性が確認された本実施形態は、以下に述べる種々の変形を受けて実施することもできる。

[0045] 5-1. 線状リブ構造の変形

本実施形態の構造体は、検出波長範囲のための波長域や波長幅を調整した

り、赤外線の入射角（図1、 θ ）のうち被検物質の分子振動に由来するピークが最も明瞭になる角度を調整したりするために変更することかできる。図3のような金属部品50が線状リブ構造である構造体102を採用する場合、周期 Λ を短くすることによりプラズモニック吸収による検出波長範囲を短いものに変更できる。支持部40も、金属基材30に対し金属部品50を支える限りにおいて上述した支持部40以外の種々の構造を採用することができる。例えば、金属部品50を支えるために金属基材30の全面を覆うようにした支持部40の構造は作製が容易な点で有利といえる。金属基材30に対し金属部品50を離す距離は検出波長範囲に影響する。この検出波長範囲の波長域や波長幅は支持部40の厚みなどにより容易に調整することができる。

[0046] 5-2. 共振器の変形

本発明者らによる新規な赤外分光法においては、本発明の着想を実施する目的の下、上述したサイズ調整や材質の選択に加え、本発明者らによる先行報告において述べたデバイス構造、設計方法、および作製プロセスも採用することができる。例えば、2次元的な平面形状を持つものであり金属部品50がリングをなしているものや、周方向の少なくとも一部にギャップを持つリング（例えばC文字形状）のようなスプリットリングをなしているものは本実施形態において好ましい例となる。特に単一スプリットリング共振器（single split-ring resonators, SSRs）や二重スプリットリング共振器（double split-ring resonators, DSRs）といったスプリットリング共振器（SRs）は分光用途において不要なノイズを除去するのに十分な性能を示すであろう。スプリットリング共振器を持つ吸収体は、我々の設計手法に従って人為調整してより高い精度で望ましい波長領域に適合させる能力をもつためである。すなわち、図3Aの金属部品50、支持部40、金属基材30の組み合わせによる共振器に代え、金属のリボンまたは配線がリングをなしているものや上記スプリットリングとすることができる（非特許文献4）。図9Aは、赤外線吸収表面20のためにSSR60の配列を形成し

た例である。この配列においては赤外線（光）と各SSRR60が主に磁氣的に結合することにより共鳴動作が実現し、検出波長範囲で吸収を示すこととなる。このSSRR60の各部のサイズを決定することにより、目的とする赤外線の検出波長範囲や計測に用いる偏光に合わせて赤外線吸収表面を人為調整することができる。すなわち一般に、リングやスプリットリングで共振器の共鳴動作を調整するためには、リングの内径、外形、リング部の幅といったサイズが調整され、スプリットリングではギャップのサイズ、さらには厚みも調整される。

[0047] 5-3. 3次元リング

さらに、本実施形態に適用可能なスプリットリング共振器は赤外線吸収表面に沿った平面形状をもつもののみには限定されない。例えば、共振器それぞれが、共振器の配列を含む面から起上がり、外れる向きに延びている部分を少なくとも一部にもつ共振器となっている図9Bに記載する3D-SSRR（3次元スプリットリング共振器）62が、本願発明者らにより提案されている（非特許文献5）。このような3D-SSRR62は、リフトオフ、CF₄処理等によって平面上にて一旦パターニングした金属層のリボン状のパターンから自ら勝手に折れるプロセス(self-folding process)によって形成することができる。このような、形状や作製手法も本実施形態の構造体の一例となり得るものである。

[0048] 5-4. 金属種の変形

また、上述した各共振器の設計にあたり、Au、Ag、Cu、Al、Ptのような金属種の電氣的・磁氣的応答を考慮した上で検出波長範囲を人為調整することにより、我々の理論的アプローチに基づいて本実施形態の構造体を関心のある検出物質に適合させることができる。本願発明者らは、金属材料を変更することがもたらすメタマテリアルの特性についての一般的効果を非特許文献4にて報告している。例えば、金属の可視域を含む光学的周波数領域における振る舞いを正しく記述することにより、各リングに二つのギャップを有するタイプのSSRRの挙動を解析している。金属の性質を適切に

反映させるこの解析手法は、金属部品50や金属表面36のための材質にもまた適用することができ、さらに線状リブのような他の種類のメタマテリアルや赤外域での動作を正確に予測することにも役立つ。

[0049] 5-5. 被検物質の候補

本実施形態の構造体により検出される被検物質には種々の材質や性状の物質が考えられる。上述した実施例では、自己組織化膜となる材質として16-MHDAを選択したが、これは、分子数を推定しやすい被検物質により本実施形態の構造体やそれを利用する赤外分光法の実現性を確認するための例示である。本実施形態を実施するためには、構造体を調整して検出波長範囲を被検物質の応答波長に適合させる。構造体102（図3）により実施する場合には、金属基材30、支持部40、金属部品50の形状、サイズ、材質は、検知すべき分子振動の必要なモード（伸縮モード、ベンディングモード等や振動の対称性）を考慮して、被検物質に応じ定められる。

[0050] このため、本実施形態において被検物質となり得る候補は特段限定されない。つまり、一般に赤外分光の対象となりうる任意の有機物質、無機物質は、物理的性状にかかわらず被検物質となる。すなわち被検物質は、一般に、赤外の波長範囲（遠赤外～中赤外域またはTHz波領域）において、電磁場との共鳴現象が関与した物質の応答（例えば分子振動）に基づく現象を生じさせる物質全般であり、言うなれば、従来の赤外分光が対象とする物質全般を含む。被検物質を含みうる試料自体にも特段制限は無い。非限定的な例を挙げれば、被検物質は、 O_2 、 HF 、 CH_4 、 H_2S 、 NO 、 NH_3 、 CO_2 、 CO 、 N_2O 、 CH_4 、 H_2O 、 SO_2 、 SO_3 、 NO_2 、 SO_2 、アセトン、芳香族類、糖類（ブドウ糖など）、 SF_6 、エチレン等を含み、これらに含まれるすべての結合の任意の振動モードに対応する応答波長をもつモノマー、ダイマー、オリゴマー、高分子等やタンパク質類、核酸類などの任意の既知の物質が検出対象となる。また被検物質を含みうる試料は、これらを成分の一部に含みうる液体、気体、固体、ゲル、ゾル等任意の性状の既知の物質を含む。また、赤外線に対し応答を示す限り未知の物質を含む任意の物質も被検物

質となり得るといえる。

[0051] いずれの被検物質を対象とする場合であっても、プラズモンモードによる赤外線吸収により与えられる検出波長範囲と分子振動の応答波長モードの重なりを増大させるように表面構造を最適化することにより、感度をzeptoモルレベルにまで向上させることが可能となる。

[0052] 5－6．赤外線吸収表面と被検物質の間の介在層・介在空間

本実施形態では主に試料が赤外線吸収表面に直接接している例を説明したが、図2により説明したような赤外反射スペクトルに被検物質に起因するピークが見出される限り、必ずしも被検物質が赤外線吸収表面に直接接していることを要さない。例えば、赤外線吸収表面に何らかの層や空間が意図的であるかを問わず介在していても当該層や空間越しに赤外線吸収表面と被検物質が近接していれば、高い感度と信号対雑音比を生かして検出できる可能性がある。

[0053] 5－7．一種類の被検物質に合せた複数種パターン・複数の波長

図1の構造体100や図4において示した赤外分光の方法には主に実用性の観点から種々の観点から変更を行うことができる。被検物質は一般には1つ以上の応答波長を示す。応答波長を互いに異なる第1および第2の応答波長としたとき、もし第1および第2の応答波長が近接していれば、一つの検出波長範囲Dにより両方の波長をカバーすることができる（例えば図8）。これに対し第1および第2の応答波長が、一つの検出波長範囲Dによってカバーするには離れすぎている場合もある。その場合、検出波長範囲が、第1の応答波長を含む第1の検出波長範囲と第2の応答波長を含む第2の検出波長範囲とを含むようになっていれば、被検物質に即した分析が可能となる。

[0054] 図10、11はこのような構成を示す模式図である。複数種類の金属部品の群を有する構造体104は、典型的には、赤外線吸収表面24の中に、検出波長範囲D1のための第1群の金属部品が並べられた赤外線吸収表面24－1と、検出波長範囲D2のための第2群の金属部品が並べられた赤外線吸収表面24－2とが区別して形成される（図10）。これにより、一片の構

造体を対象にして必要に応じ照射位置を変更するといった程度の簡単な操作により、被検物質の分析のために取得すべき強度スペクトルを取得することができる。赤外線吸収表面 24-1 と赤外線吸収表面 24-2 は、リボンを並べた線状リブの構造（図 3）を採用する場合には、例えば金属部品 50 の幅 w や周期 Λ を変更することでそれぞれに向けた検出波長範囲を実現することができる。

[0055] また、別の典型的では、図 11A に示す複数種類の金属部品の群を有する構造体 106 のように、赤外線吸収表面 26 が、例えば検出波長範囲 D1 のための赤外線吸収表面 26-1 と検出波長範囲 D2 のための赤外線吸収表面 26-2、というような複数種類の金属部品を厚み方向に重ねる。図 11A の構造体 106 では 2 つの赤外線吸収表面 26-1、26-2 を説明のために互いに離して示すが、実際には接していても一体化していても構わない。このような重ねられた赤外線吸収表面 26-1 と赤外線吸収表面 26-2 は、リボンを並べた線状リブの構造（図 3）を採用しても実現することができる。例えば図 11B に示すように、例えば金属部品 50 の幅 w が異なる第 1 種の金属部品 52 と第 2 種の金属部品 54 とを使用する。この場合、金属部品 54、支持部 44、および金属層 34 が作る共振器により赤外線吸収表面 26-1 が実現される。また、赤外線吸収表面 26-2 は、金属部品 52、支持部 42、および金属部品 54 が作る共振器により実現される。このような構造体 106 では、赤外分光法のために一片の構造体を用い 1 つの赤外ビームを使用するだけで検出波長範囲 D1 と検出波長範囲 D2（図 11A）の両方を吸収することができる。

[0056] 図 10、11 に例示した構造体 104 および 106 は、一つの検出波長範囲のみではカバーしにくい複数の応答波長を組合わせて判定すれば検出が容易になるような被検物質に対してとりわけ有用である。また、被検物質自体が複数種類の混合物であり、複数の応答波長を示す場合にも、構造体 104 および 106 は有用である。

[0057] 構造体 104 および 106 を採用する赤外分光法では、図 4 に示した処理

のうちの決定ステップS08に代え、赤外線の反射スペクトルに現われる被検物質に対応する複数の応答波長（第1および第2の応答波長）の反射ピークに基づいて、試料における被検物質の存否、成分量、種類、化学構造、および環境情報のうちの少なくともいずれかを決定するステップが実行される。

[0058] 本実施形態において第1および第2の応答波長のような複数の応答波長を示す被検物質を対象とする場合に、一片の構造体ではなく、各波長に適合するように作製された複数片の構造体を利用することも有用である。端的には、第1の赤外線吸収表面を備える第1の構造体と、第2の赤外線吸収表面を備える第2の構造体とを採用する。この際、第1および第2の赤外線吸収表面は、それぞれ、第1および第2の検出波長範囲の赤外線を吸収するように作製されており、第1および第2の検出波長範囲は、それぞれ第1および第2の応答波長を含むようになっている。このような複数片の構造体を利用する典型的なケースでは、まず被検物質を含みうる試料を第1および第2の構造体の両方の赤外線吸収表面に近接させておく。その上で、第1の検出波長範囲と第2の検出波長範囲とをともに含む波長範囲を持つ赤外線を、まず第1の赤外線吸収表面に対し照射する。さらに第1の赤外線吸収表面からの反射赤外線を、第2の赤外線吸収表面に対し照射する。最後に第2の赤外線吸収表面からの反射赤外を検出器により検出する。このように別々の応答波長のための別々の構造体を複数片組み合わせれば、被検物質の複数の応答波長に基づく赤外分光法の実用性を高めることができる。なお、第1および第2の応答波長は、被検物質に含まれる別々の化学結合によるものでも、一つの化学結合の別々のモードによるものとしてもよい。これにより、一度の測定で複数の応答波長についての情報が取得でき、類似の応答波長を持つ別物質から区別して目的の被検物質を検出することができる。

[0059] 6. まとめ

以上、本発明の実施形態を具体的に説明した。上述の各実施形態および構成例は、発明を説明するために記載されたものであり、本出願の発明の範囲

は、請求の範囲の記載に基づいて定められるべきものである。また、各実施形態の他の組合せを含む本発明の範囲内に存在する変形例もまた請求の範囲に含まれるものである。本発明の実施形態についての一部の技術内容は本発明者らによる先行する報告とりわけ非特許文献4および5に当業者が実施可能な程度に詳しく開示されており、その開示内容はここにそのまま引用することにより、本明細書の一部をなすものとする。

産業上の利用可能性

[0060] 本発明は赤外線を利用して物質を検出、定量、または同定する任意の装置のために使用可能である。

符号の説明

- [0061] 100、102、104、106 構造体
20、22、24、24-1、24-2、26-1、26-2 赤外線吸収表面
30 金属基材
32 基板
34 金属層
36 金属表面
40、42、44 支持部
50、52、54 金属部品
60 単スプリットリング共振器 (SSRR)
62 3Dスプリットリング共振器 (3D-SSRR)

請求の範囲

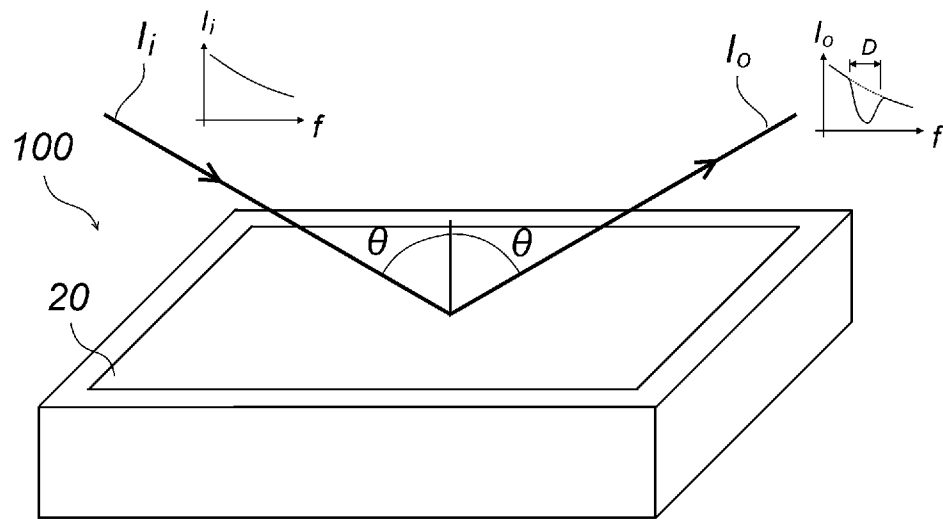
- [請求項1] 被検物質の応答波長を含む検出波長範囲の赤外線を吸収するようにされた赤外線吸収表面を備える赤外分光法のための構造体。
- [請求項2] 金属表面を持つ金属基材と、
該金属表面に向かう位置に配置される金属部品と、
該金属部品のそれぞれを前記金属表面に対して支える支持部とを備え、前記金属基材、前記金属部品、および前記支持部が、前記赤外線吸収表面のための共振器をなしている、請求項1に記載の構造体。
- [請求項3] 前記金属部品が金属膜をパターン化したものである、請求項2に記載の構造体。
- [請求項4] 前記金属部品の金属材料は、金、銀、銅、アルミニウム、白金からなる金属群のうちの少なくともいずれかを含むものである、請求項2に記載の構造体。
- [請求項5] 前記金属部品が線状のリボンであり、前記金属部品が同種のリボンの集合による線状リブのパターンをなしている、請求項2に記載の構造体。
- [請求項6] 前記金属部品が互いに孤立している島状要素である、請求項2に記載の構造体。
- [請求項7] 前記金属部品がフォトリソグラフィーまたは電子ビームリソグラフィーにより作製されたものである、請求項2に記載の構造体。
- [請求項8] 前記金属部品が自己組織化作用により集合または配列した金属部品を含むものである、請求項2に記載の構造体。
- [請求項9] 前記金属基材は、金、銀、銅、アルミニウム、白金からなる金属群のうちの少なくともいずれかを含むものである、請求項2に記載の構造体。
- [請求項10] 前記支持部が前記検出波長範囲の赤外線を透過させる赤外透過層である、請求項2に記載の構造体。

- [請求項11] 前記支持部が前記赤外透過層を前記金属部品の形状に合わせパターン化したものである、請求項10に記載の構造体。
- [請求項12] 前記被検物質は、互いに異なる第1および第2の応答波長を含む少なくとも二つの応答波長を持つものであり、
前記検出波長範囲が、前記第1の応答波長を含む第1の検出波長範囲と前記第2の応答波長を含む第2の検出波長範囲とを含んでいる、請求項1に記載の構造体。
- [請求項13] 基板表面に少なくとも一部を接して配置されたリングまたはスプリットリングの共振器の配列を備え、該共振器の配列が前記赤外線吸収表面をなしている、請求項1に記載の構造体。
- [請求項14] 前記共振器それぞれが、該共振器の配列を含む面から外れる向きに延びている部分を少なくとも一部にもつ共振器である、請求項13に記載の構造体。
- [請求項15] 被検物質の応答波長を含む検出波長範囲の赤外線を吸収するようにされた赤外線吸収表面を備える赤外分光法のための構造体を、該被検物質を含みうる試料を前記赤外線吸収表面に近接させて提供するステップと、
前記検出波長範囲の赤外線を前記赤外線吸収表面に対し照射するステップと、
前記赤外線吸収表面からの反射赤外線の強度スペクトルを検出するステップと
を含む被検物質の赤外分光の方法。
- [請求項16] 前記照射するステップは、前記赤外線を前記赤外線吸収表面に対し傾斜した入射方向から照射するものであり、
前記検出するステップは、前記反射赤外線のうち前記検出波長範囲に含まれる前記応答波長に対応する波長の反射ピークを検出するものである、請求項15に記載の方法。
- [請求項17] 前記反射赤外線の強度スペクトルに現われる前記被検物質に対応す

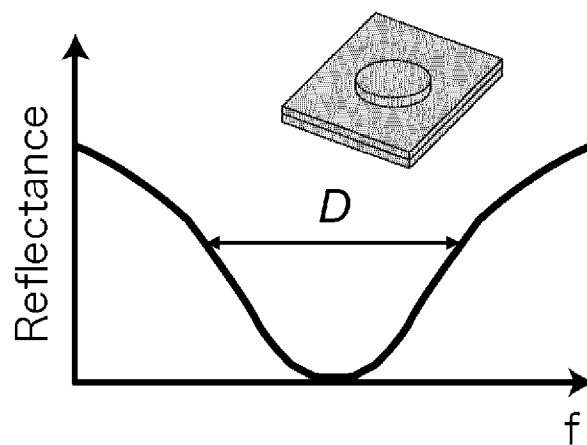
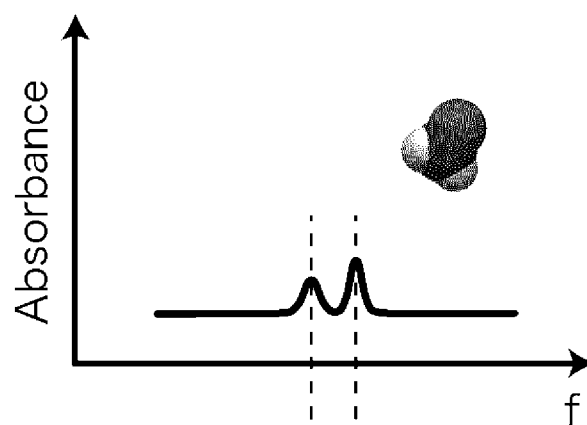
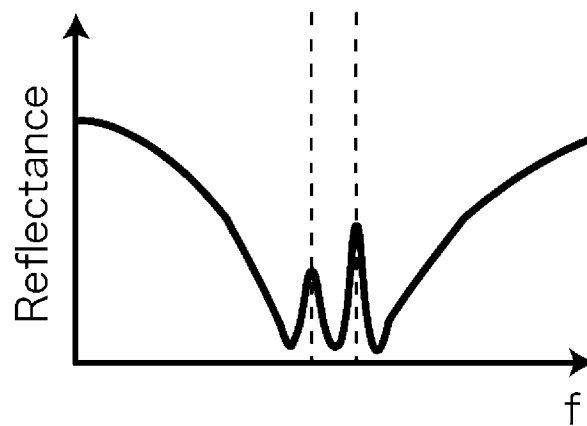
る反射ピークに基づいて、前記試料における前記被検物質の存否、成分量、種類、化学構造、および環境情報のうちの少なくともいずれかを決定するステップ

をさらに含む請求項 16 に記載の方法。

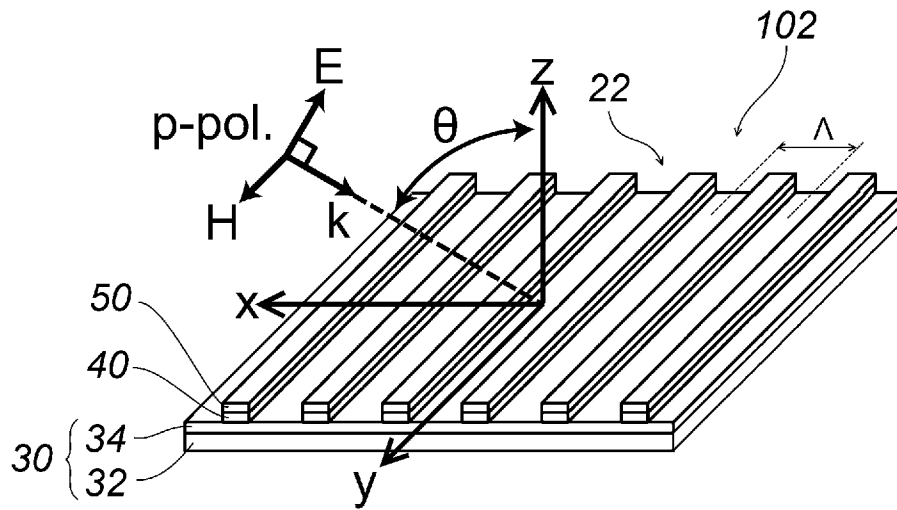
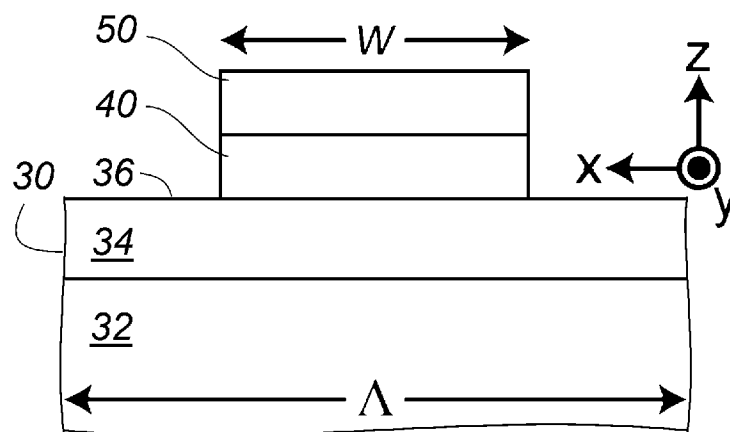
[図1]

**FIG.1**

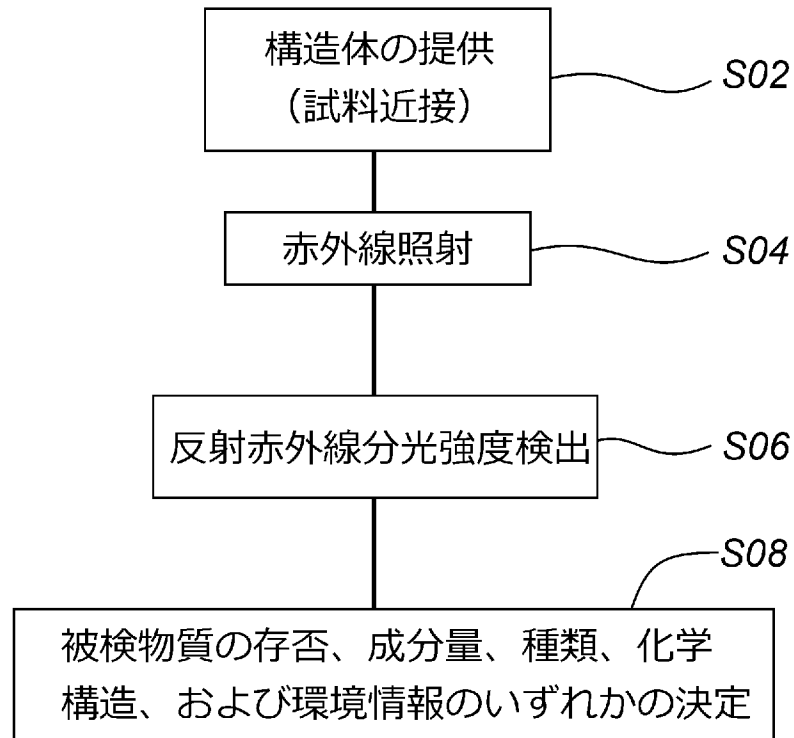
[図2]

FIG.2A**FIG.2B****FIG.2C**

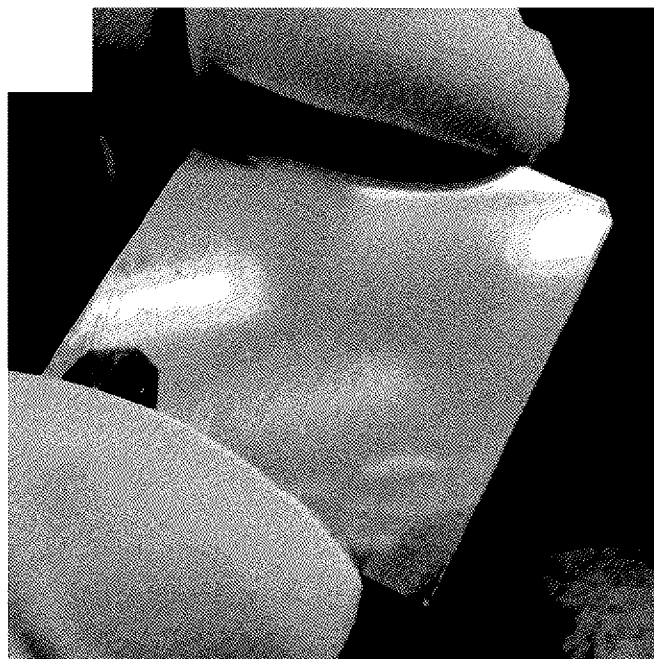
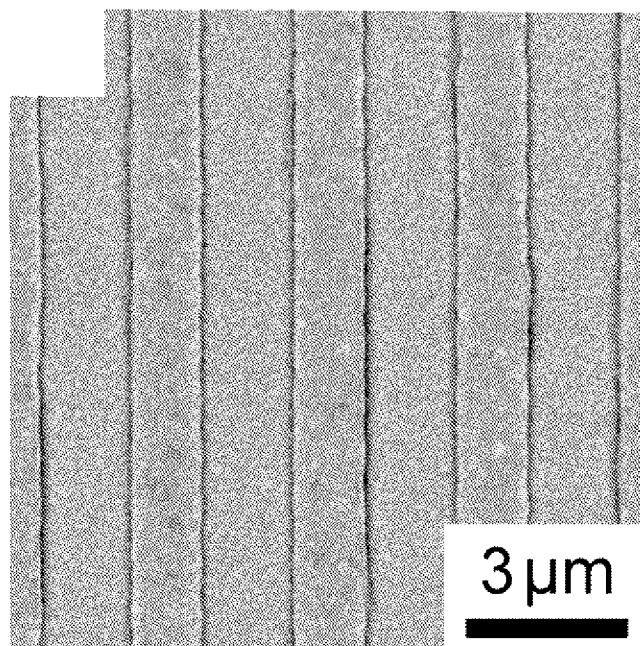
[図3]

**FIG.3A****FIG.3B**

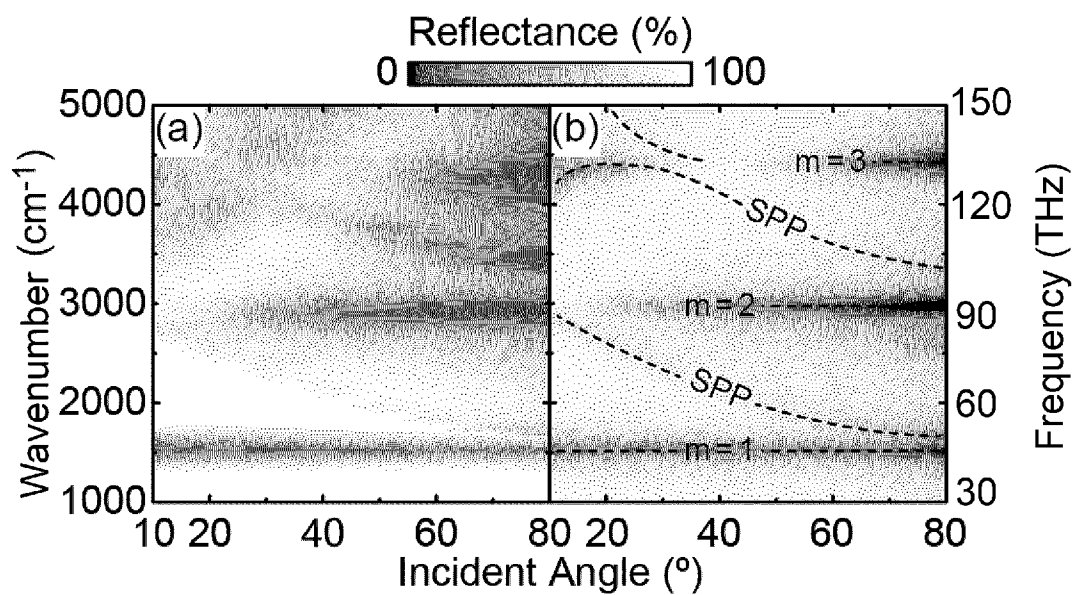
[図4]

**FIG.4**

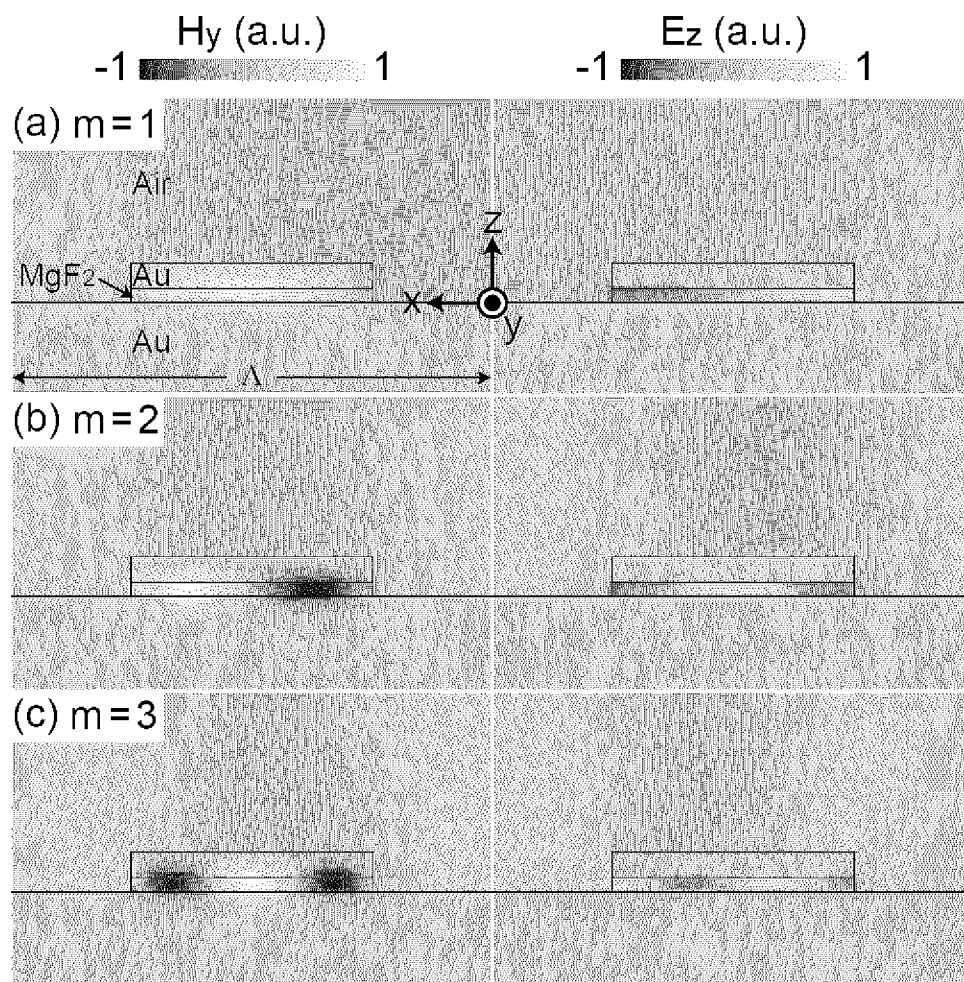
[図5]

**FIG.5A****FIG.5B**

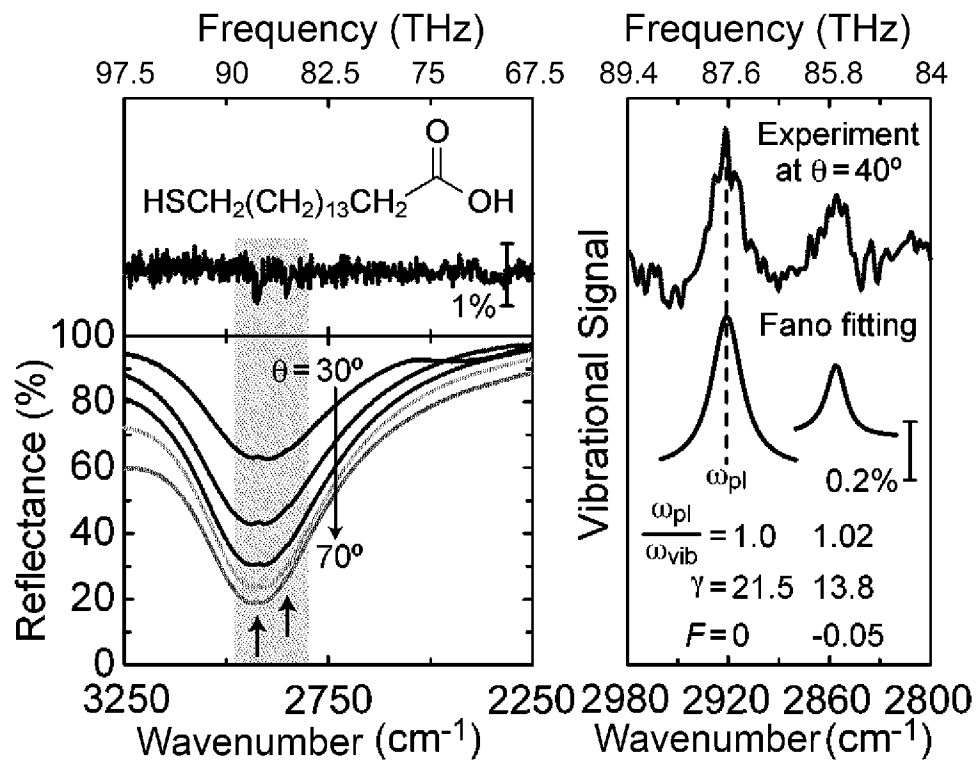
[図6]

**FIG.6A****FIG.6B**

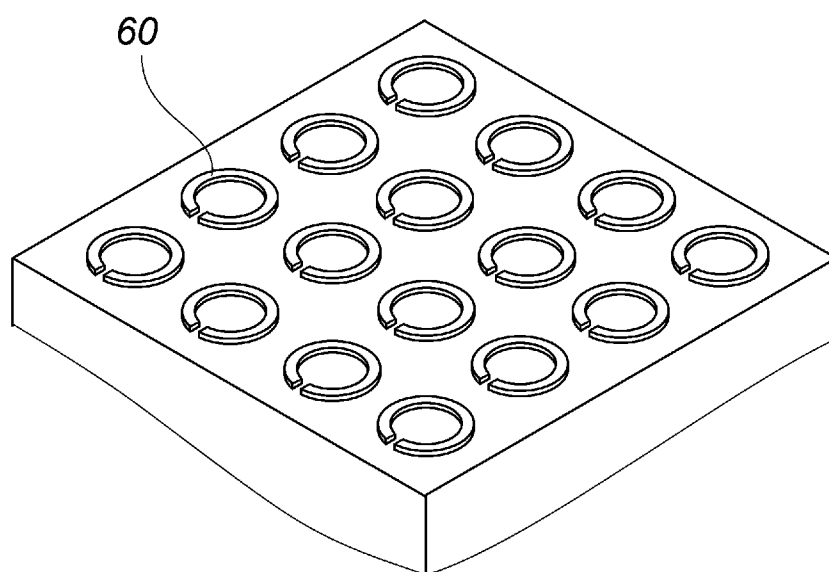
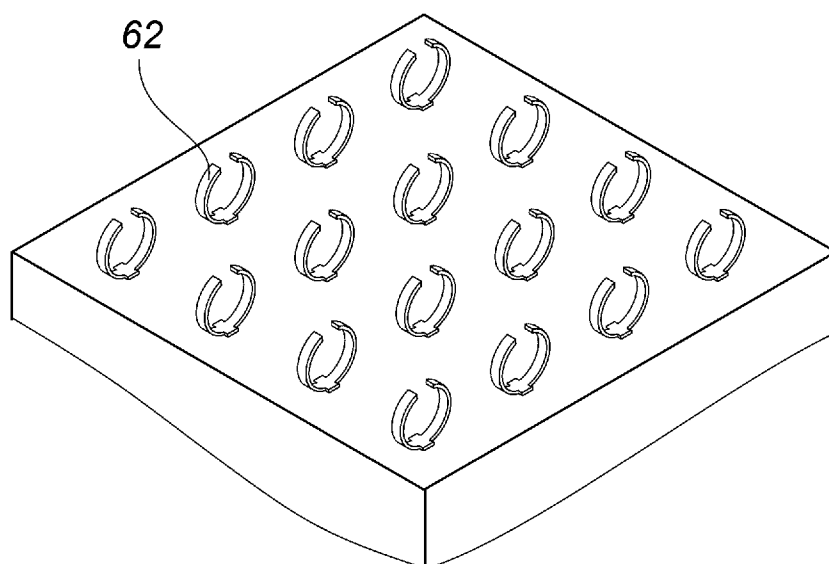
[図7]

**FIG.7**

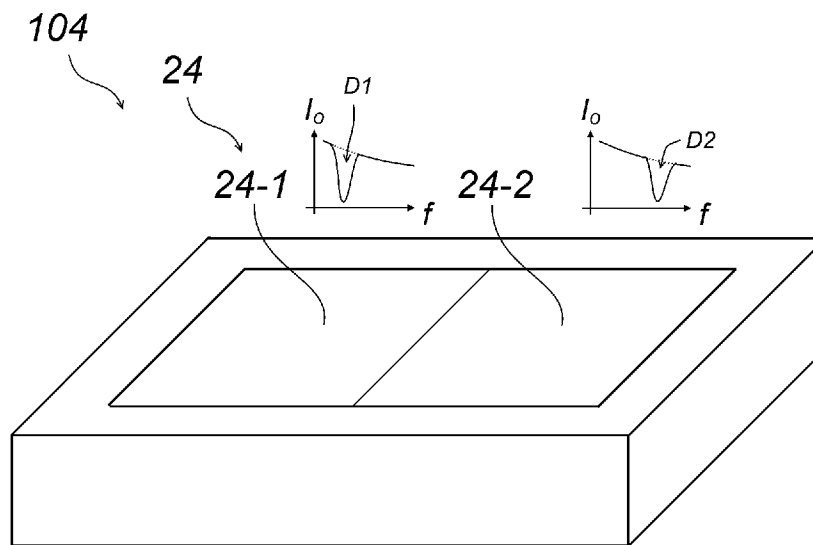
[図8]

**FIG.8A****FIG.8B**

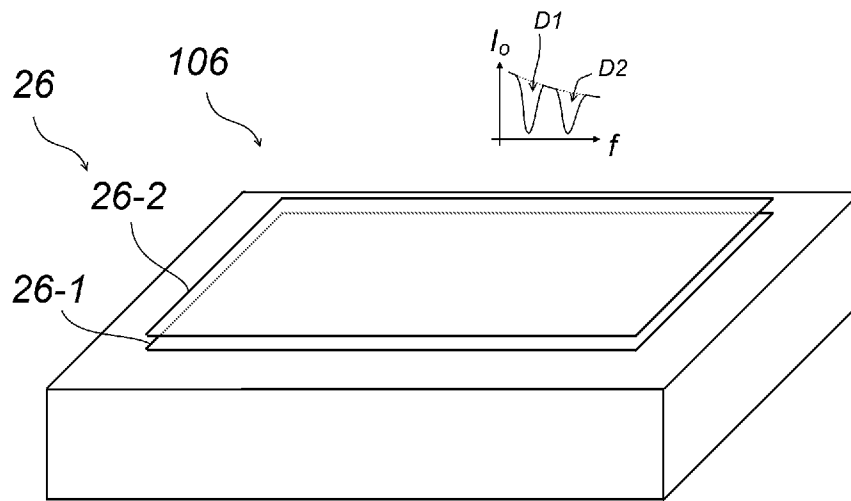
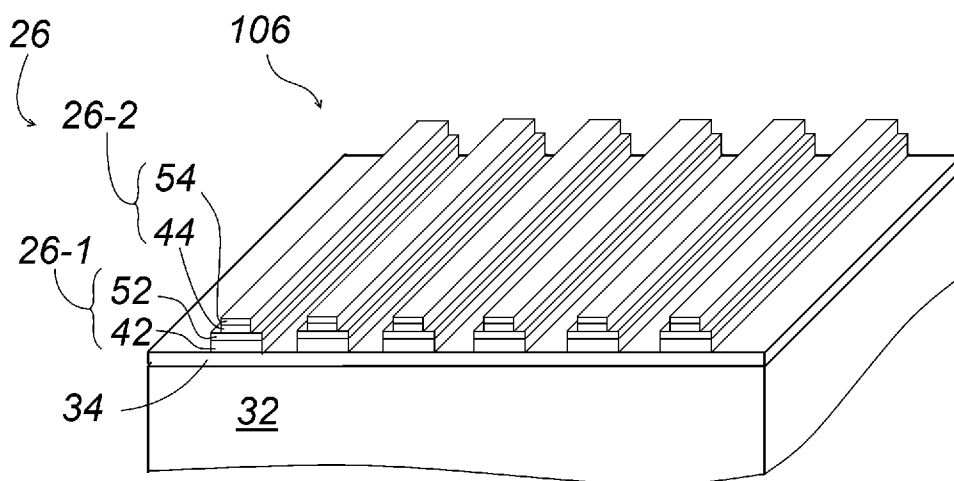
[図9]

**FIG. 9A****FIG. 9B**

[図10]

**FIG.10**

[図11]

**FIG.11A****FIG.11B**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070199

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N21/01(2006.01) i, G01N21/35(2014.01) i

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

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<u>X</u> Y	Ishikawa A et al., Background-Suppressed Surface-Enhanced Molecular Detection by Metamaterial Infrared Absorber, Proceedings of SPIE, The international society for optical engineering, 2014.08, Vol.9163, P.91632Q.1-91632Q.5	<u>1-12, 15-17</u> 13-14
Y	Chen C et al., Uniaxial-isotropic Metamaterials by Three-Dimensional Split-Ring Resonators, Adv.Optical Mater, 2014.10.24, Vol.3, P.44-48	13-14
<u>X</u> Y	US 2014/0264026 A1 (Brown Lisa V.), 18 September 2014 (18.09.2014), fig. 10 (Family: none)	<u>1-12, 15-17</u> 2-11, 13-14

☒ 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
15 September 2016 (15.09.16)

Date of mailing of the international search report
04 October 2016 (04.10.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070199

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Alici K B et al., Hybridization of Fano and Vibrational Resonances in Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy of Streptavidin Monolayers on Metamaterial Substrates, IEEE Trans Nanotechnol, 2014.03, Vol.13, No.2, P.216-221	1, 12, 15-17 2-11, 13-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G01N21/01(2006.01)i, G01N21/35(2014.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G01N21/00-G01N21/01,
G01N21/17-G01N21/61

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus (JDreamIII)

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	Ishikawa A, 外, Background-Suppressed Surface-Enhanced Molecular Detection by Metamaterial Infrared Absorber, Proceedings of SPIE, The international society for optical engineering, 2014.08, Vol.9163, P.91632Q.1-91632Q.5	1-12, 15-17 13-14
Y	Chen C, 外, Uniaxial-isotropic Metamaterials by Three-Dimensional Split-Ring Resonators, Adv. Optical Mater, 2014.10.24, Vol.3, P.44-48	13-14

☒ 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

15.09.2016

国際調査報告の発送日

04.10.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

比嘉 翔一

2W

4005

電話番号 03-3581-1101 内線 3258

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
X Y	US 2014/0264026 A1 (Brown Lisa V.) 2014.09.18, 図 1 0 (ファミ リーなし)	1-12, 15-17 2-11, 13-14
X Y	Alici K B, 外, Hybridization of Fano and Vibrational Resonances in Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy of Streptavidin Monolayers on Metamaterial Substrates, IEEE Trans Nanotechnol, 2014.03, Vol.13, No.2, P.216-221	1, 12, 15-17 2-11, 13-14