



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102608823 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 03

(21) 申请号 201110107698. 3

JP 特开 2007-10648 A, 2007. 01. 18, 全文.

(22) 申请日 2011. 04. 27

JP 特开 2009-250951 A, 2009. 10. 29, 全文.

(30) 优先权数据

审查员 胡颀

2010-103035 2010. 04. 28 JP

(73) 专利权人 精工爱普生株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 尼子淳 山田耕平

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司
责任公司 11240

代理人 余刚 吴孟秋

(51) Int. Cl.

G02F 1/35(2006. 01)

G01N 21/65(2006. 01)

(56) 对比文件

US 7397559 B1, 2008. 07. 08, 说明书第 3 栏
第 59 行至第 4 栏第 3 行, 第 5 栏第 37 行至第 64
行, 图 1-3.

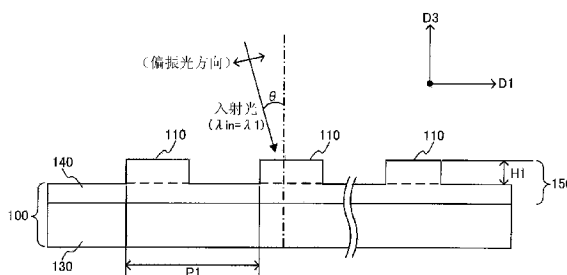
权利要求书2页 说明书12页 附图10页

(54) 发明名称

分光方法及分析装置

(57) 摘要

本发明公开了一种分光方法及分析装置, 其中, 该光器件具有第一突起群, 第一突起群通过将导电体的突起沿与假想平面平行的方向以第一周期排列而成。在使光入射至以第一周期排列的第一突起群时的表面等离子体共振分别在第一共振峰波长和第二共振峰波长产生, 光是沿相对于朝向假想平面的垂线倾斜的方向前进的光。此时, 包含第一共振峰波长的第一共振峰值波段包括表面增强拉曼散射中的激发波长 λ_1 。包含第二共振峰波长的第二共振峰值波段包括表面增强拉曼散射中的拉曼散射波长 λ_2 。



1. 一种分光方法,其特征在于,

在设与目标物的激发波长 λ_1 对应的波数为 k_1 、设与所述目标物的拉曼散射波长 λ_2 对应的波数为 k_2 、设第一突起群的表面等离子体的分散曲线为 $f(k)$ 、设入射光的波数为 k_i 的情况下,

通过 $f(k_1) = 2\pi/P_1 + k_i \cdot \sin \theta$ 、 $f(k_2) = 2\pi/P_1 - k_i \cdot \sin \theta$ 来设定第一周期 P_1 和角度 θ ,

准备所述第一突起群,所述第一突起群通过将导电体的突起沿与假想平面平行的方向以所述第一周期 P_1 排列而成,

使所述目标物附着于所述第一突起群,

其中,使所述入射光入射至所述第一突起群,所述入射光是沿相对于朝向所述假想平面的垂线倾斜所述角度 θ 的方向前进的光,

表面等离子体共振分别在所述激发波长 λ_1 对应的第一共振峰波长和与所述拉曼散射波长 λ_2 对应的第二共振峰波长产生,

通过检测所述第二共振峰波长的光来进行所述目标物的表面增强拉曼散射。

2. 根据权利要求 1 所述的分光方法,其特征在于,

所述拉曼散射波长 λ_2 是长于所述激发波长 λ_1 的波长。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的分光方法,其特征在于,

作为所述入射光,向所述第一突起群入射有直线偏振光,所述直线偏振光的偏振方向上的与所述假想平面平行的成分和所述第一突起群的排列方向相平行。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的分光方法,其特征在于,

在所述第一突起群的顶面准备由导电体形成的第二突起群,

所述第二突起群沿与所述假想平面平行的方向以短于所述第一周期的第二周期排列。

5. 根据权利要求 3 所述的分光方法,其特征在于,

在所述第一突起群的顶面准备由导电体形成的第二突起群,

所述第二突起群沿与所述假想平面平行的方向以短于所述第一周期的第二周期排列。

6. 一种分析装置,其特征在于,包括:

光源;

光器件,所述光器件具有第一突起群,所述第一突起群通过将导电体的突起沿与假想平面平行的方向以第一周期 P_1 排列而成;

第一光学系统,使来自所述光源的包含表面增强拉曼散射中的激发波长 λ_1 的入射光相对于朝向所述光器件的所述假想平面的垂线倾斜角度 θ 并入射至使目标物附着的所述第一突起群;

第二光学系统,从通过所述第一突起群散射或反射的光中提取包含表面增强拉曼散射中的拉曼散射波长 λ_2 的拉曼散射光;以及

检测器,检测通过所述第二光学系统接收到的所述拉曼散射光,

在设与所述激发波长 λ_1 对应的波数为 k_1 、设与所述拉曼散射波长 λ_2 对应的波数为 k_2 、设所述第一突起群的表面等离子体的分散曲线为 $f(k)$ 、设所述入射光的波数为 k_i 的情况下,

通过 $f(k_1) = 2\pi/P_1 + k_i \cdot \sin \theta$ 、 $f(k_2) = 2\pi/P_1 - k_i \cdot \sin \theta$ 来设定所述第一周期 P_1

和所述角度 θ 。

7. 根据权利要求 6 所述的分析装置, 其特征在于,

所述拉曼散射波长 λ_2 是长于所述激发波长 λ_1 的波长。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的分析装置, 其特征在于,

第一光学系统作为所述入射光而使向所述第一突起群入射有直线偏振光, 所述直线偏振光的偏振方向上的与所述假想平面平行的成分和所述第一突起群的排列方向相平行。

9. 根据权利要求 6 或 7 所述的分析装置, 其特征在于,

所述光器件在所述第一突起群的顶面包括由导电体形成的第二突起群,

所述第二突起群沿与所述假想平面平行的方向以短于所述第一周期的第二周期排列。

10. 根据权利要求 8 所述的分析装置, 其特征在于,

所述光器件在所述第一突起群的顶面包括由导电体形成的第二突起群,

所述第二突起群沿与所述假想平面平行的方向以短于所述第一周期的第二周期排列。

11. 根据权利要求 6 或 7 所述的分析装置, 其特征在于,

所述光器件在排列有所述第一突起群且位于所述第一突起群的邻接突起间的面包括由导电体形成的第三突起群,

所述第三突起群沿与所述假想平面平行的方向以短于所述第一周期的第三周期排列。

12. 根据权利要求 8 所述的分析装置, 其特征在于,

所述光器件在排列有所述第一突起群且位于所述第一突起群的邻接突起间的面包括由导电体形成的第三突起群,

所述第三突起群沿与所述假想平面平行的方向以短于所述第一周期的第三周期排列。

13. 根据权利要求 9 所述的分析装置, 其特征在于,

所述光器件在排列有所述第一突起群且位于所述第一突起群的邻接突起间的面包括由导电体形成的第三突起群,

所述第三突起群沿与所述假想平面平行的方向以短于所述第一周期的第三周期排列。

14. 根据权利要求 10 所述的分析装置, 其特征在于,

所述光器件在排列有所述第一突起群且位于所述第一突起群的邻接突起间的面包括由导电体形成的第三突起群,

所述第三突起群沿与所述假想平面平行的方向以短于所述第一周期的第三周期排列。

分光方法及分析装置

技术领域

[0001] 本发明涉及分光方法及分析装置等。

背景技术

[0002] 近年来,医疗诊断或饮食的检测等所使用的传感器的需求正在增大,从而渴望开发高灵敏度且小型的传感器。为了满足这样的要求,正在研讨有以电化学的方法为代表的各种类型的传感器。其中,根据可集成化、低成本、不选择测定环境等理由,越来越倾向于使用表面等离子体共振的传感器。

[0003] 例如,在专利文献 1 中,公开有利用由在表面上固定有金属微粒的基板的局域表面等离子体共振来提高传感器灵敏度的方法。

[0004] 专利文献 1:日本特开 2000-356587 号公报

[0005] 专利文献 2:日本特开 2007-10648 号公报

[0006] 专利文献 3:日本特开 2009-250951 号公报

[0007] 在利用由表面等离子体共振引起的电场增强来增强拉曼散射的强度,并使目标物的传感检测的灵敏度提高的情况下,其电场增强强度通过激发波长中的电场增强度和拉曼散射波长中的电场增强度的乘积来决定。因而,为了传感检测的高灵敏度化,需要使激发波长中的电场增强度和拉曼散射波长中的电场增强度同时提高。

[0008] 例如,在上述专利文献 1 的方法中,由于很难使金属微粒的尺寸和排列均等,所以在共振波长中也产生有波动,从而吸光光谱(absorbance spectrum)的幅度变宽。此外,也只产生有一个共振峰值。因此,例如,在传感检测稀薄的目标物的用途中,导致难以在激发波长和拉曼散射波长这两波长中获得充分的电场增强度。

[0009] 另外,在专利文献 2 中,公开有具有在长波长侧进行位移的共振峰值和在短波长侧进行位移的共振峰值的局域等离子体共振传感器的技术。此外,在专利文献 3 中,公开有为了可与多个波长共振,通过多个共振区域构成有微小共振器的电场增强器件的技术。

发明内容

[0010] 根据本发明的几个实施方式,可以提供能提高激发波长中的电场增强度和拉曼散射波长中的电场增强度的分光方法及分析装置等。

[0011] 本发明第一方面涉及的光器件所述光器件具有:第一突起群,所述第一突起群通过将导电体的突起沿与假想平面平行的方向以第一周期排列而成,其中,在使光入射至以所述第一周期排列的所述第一突起群时的表面等离子体共振分别在第一共振峰波长和第二共振峰波长产生,所述光是沿相对于朝向所述假想平面的垂线倾斜的方向前进的光,包含所述第一共振峰波长的第一共振峰值波段包括表面增强拉曼散射中的激发波长 λ_1 ,包含所述第二共振峰波长的第二共振峰值波段包括所述表面增强拉曼散射中的拉曼散射波长 λ_2 。

[0012] 根据本发明的第一方面,第一突起群的导电体的突起沿与假想平面平行的方向以

第一周期排列。在以该第一周期排列的第一突起群入射向相对于朝向假想平面的垂线倾斜的方向前进的光。通过该入射的光,分别在第一共振峰波长和第二共振峰波长中产生有表面等离子体共振。这时,以在包含第一共振峰波长的第一共振峰值波段中包含表面增强拉曼散射中的激发波长 λ_1 ,在包含第二共振峰波长的第二共振峰值波段中包含表面增强拉曼散射中的拉曼散射波长 λ_2 的方式,设定第一周期和光的入射角度。通过这样,可提高激发波长中的电场增强度和拉曼散射波长中的电场增强度等。

[0013] 此外,在本发明的第二方面中,所述拉曼散射波长 λ_2 可以是长于所述激发波长 λ_1 的波长。

[0014] 据此,能够使用在拉曼散射光中的与激发波长 λ_1 相比波长长的拉曼散射波长 λ_2 来检测目标物。

[0015] 此外,在本发明的第三方面中,作为所述入射光可以入射有直线偏振光,所述直线偏振光的偏振方向上的与所述假想平面平行的成分和所述第一突起群的排列方向相平行。

[0016] 据此,可向光器件入射直线偏振光,该直线偏振光的偏振光方向上的与假想平面平行的成分和第一突起群的排列方向相平行。通过这样,能够激发传播表面等离子体。

[0017] 此外,在本发明的第四方面中,在所述第一突起群的顶面可以包括由导电体形成的第二突起群,所述第二突起群可以沿与所述假想平面平行的方向以短于所述第一周期的第二周期排列。

[0018] 据此,能够将第二突起群在第一突起群的顶面上沿与假想平面平行的方向以第二周期排列。通过这样,能够在第二突起群上激发局域表面等离子体。

[0019] 此外,在本发明的第五方面中,可以在排列有所述第一突起群且位于所述第一突起群的邻接突起间的面包括由导电体形成的第三突起群,所述第三突起群可以沿与所述假想平面平行的方向以短于所述第一周期的第三周期排列。

[0020] 据此,能够沿与假想平面平行的方向以第三周期将第三突起群排列在排列有所述第一突起群且位于第一突起群的邻接突起间的面上。通过这样,能够在第三突起群中激发局域表面等离子体。

[0021] 此外,本发明另一方面涉及一种分析装置,其包括:光源;上述任一方面所述的光器件;第一光学系统,使来自所述光源的所述波长 λ_1 的入射光相对于朝向所述光器件的所述假想平面的垂线倾斜并入射至所述导电体光栅;第二光学系统,从通过所述光器件的所述导电体光栅散射或反射的光中提取拉曼散射光;以及检测器,检测通过所述第二光学系统接收到(受光)的所述拉曼散射光。

[0022] 此外,在本发明的第七方面中,所述第一光学系统可以通过使所述入射光偏离所述第一光学系统的光轴地入射,从而使所述入射光相对于朝向所述假想平面的垂线倾斜并入射至所述导电体光栅。

[0023] 此外,在本发明的第八方面中,所述分析装置还可以包括:支撑部,使朝向所述光器件的所述假想平面的垂线相对于所述第一光学系统的光轴倾斜,并支撑所述光器件,所述第一光学系统通过使所述入射光以与所述第一光学系统的光轴一致的方式入射,从而使所述入射光相对于朝向所述假想平面的垂线倾斜并入射至所述导电体光栅。

[0024] 此外,本发明第九方面涉及一种分光方法,包括:准备第一突起群,所述第一突起群通过将导电体的突起沿与假想平面平行的方向以第一周期排列而成;使光入射至以所述

第一周期排列的所述第一突起群,所述光是沿相对于朝向所述假想平面的垂线倾斜的方向前进的光;以及分别在第一共振峰波长和第二共振峰波长产生表面等离子体共振,其中,包含所述第一共振峰波长的第一共振峰值波段包括表面增强拉曼散射中的激发波长 λ_1 ,包含所述第二共振峰波长的第二共振峰值波段包括所述表面增强拉曼散射中的拉曼散射波长 λ_2 。

附图说明

- [0025] 图 1 是本实施例的比较例的说明图。
- [0026] 图 2 是本实施例的比较例的说明图。
- [0027] 图 3 是本实施例的比较例的说明图。
- [0028] 图 4 的 (A) 是拉曼散射分光法的原理的说明图,图 4 的 (B) 是通过拉曼散射分光取得的拉曼光谱的例子。
- [0029] 图 5 是本实施例的方法的说明图。
- [0030] 图 6 是本实施例的传感器芯片的构成例的立体图。
- [0031] 图 7 是本实施例的传感器芯片的截面图。
- [0032] 图 8 是传感器芯片的反射光强度的特性例。
- [0033] 图 9 是两个共振峰波长的设定方法的说明图。
- [0034] 图 10 是传感器芯片的变形例的反射光强度的特性例。
- [0035] 图 11 是传感器芯片的第二构成例的立体图。
- [0036] 图 12 是传感器芯片的第二构成例的截面图。
- [0037] 图 13 是分析装置的构成例。
- [0038] 图 14 是用于使入射光倾斜入射的第一方法的说明图。
- [0039] 图 15 是用于使入射光倾斜入射的第二方法的说明图。

具体实施方式

[0040] 下面,对本发明的优选实施例进行详细说明。另外,以下说明的实施例并不是对本发明的保护范围中所记载的本发明的内容的不合理限定,实施例中说明的全部构成未必都是本发明的必要技术特征。

[0041] 1. 比较例

[0042] 参照图 1 至图 3,对作为本实施例的比较例,将由金属微粒引起的局域等离子体共振用于表面增强拉曼散射分光的情况进行说明。首先,参照图 1 及图 2,对由金属微粒引起的局域表面等离子体共振进行说明。

[0043] 如上所述,作为医疗诊断等所用的高灵敏度且小型的传感器,越来越倾向于使用表面等离子体共振 (SPR:Surface Plasmon Resonance:表面等离子体共振) 的传感器。该传感器用于通过激发光在金属表面上激发表面等离子体 (SP:Surface Plasmon:表面等离子体),并利用其表面等离子体共振的吸光度的变化来传感检测附着在金属表面上的目标物。在这里,所谓表面等离子体共振是指因界面固有的边界条件引起与光耦合的电子疏密波的振动模式。

[0044] 作为激发该表面等离子体的方法,公知有采用表面凹凸光栅或棱镜的方法。例如,

作为应用了表面等离子体共振的传感器,存在采用全反射棱镜的方法。在该方法中,在全反射棱镜的表面形成金属膜,并使目标物与其金属膜接触。而且,通过向全反射棱镜入射激发光,在空气和金属膜之间的界面激发传播表面等离子体,并根据因其传播表面等离子体引起的吸光度的变化来检测有无吸附目标物。使用抗原抗体反应等作为使目标物吸附的方法。

[0045] 此外,作为激发表面等离子体的其他方法,存在激发由金属微粒引起的局域表面等离子体(LSP:Localized Surface Plasmon:局域表面等离子体)的方法。在该局域表面等离子体中,已激发的表面等离子体局域在基板表面形成的微细构造上,并通过其局域的表面等离子体,诱发显著增强的电场。提案有以利用这样的增强电场提高传感器灵敏度为目的,利用采用了金属微粒或金属纳米构造的局域表面等离子体共振(LSPR:Localized Surface Plasmon Resonance:局域表面等离子体共振)的传感器。

[0046] 例如,作为这样的传感器,存在上述专利文献1的方法。如图1所示,在该方法中,在透明基板10的表面上固定金属微粒20,向该透明基板10照射入射光,从而测定透过金属微粒20的反射光的吸光度。如图2所示,当在金属微粒20上附着有目标物时,从A1所示的吸收光谱变化为如A2所示的吸收光谱。在专利文献1的方法中,通过该吸光度的变化来检测金属微粒附近的介质的变化,并检测目标物的吸附或堆积。

[0047] 但是,在该方法中,很难均匀地制造金属微粒的大小和形状、以及规则有序地排列金属微粒。当不能控制金属微粒的尺寸和排列时,由等离子体共振产生的吸收和共振波长也产生有波动。因此,如图2所示,吸收光谱的幅度变宽,导致峰值强度下降。而且,如果峰值强度下降,则检测金属微粒附近的介质的变化的信号变化变小,从而在使传感器灵敏度提高中也产生界限。因此,在根据吸收光谱指定物质的用途中,传感器的灵敏度变得不足。

[0048] 于是,作为提高传感器的灵敏度的方法,考虑有将上述传感器应用于表面增强拉曼散射(SERS:Surface Enhanced Raman Scattering:表面增强拉曼光谱)的方法。该方法是通过对表面等离子体共振来增强拉曼散射光,从而提高拉曼光谱的灵敏度的方法。

[0049] 但是,在该方法中,由于传感器灵敏度根据在激发波长(图4(A)所示的 λ_1)和拉曼散射波长(λ_2)中的电场增加强度来决定的(下式(1)),所以需要在两波长中提高电场增加强度。

[0050] 例如,在现有的表面增强拉曼散射传感器中,由于只利用一个共振峰值,所以必须使共振峰值的波长与激发波长或拉曼散射波长中的哪一个波长一致。这时,只能利用哪一个的波长的散射过程中的电场增强效果,从而不能期待高的电场增强效果。

[0051] 此外,以将上述专利文献1的传感器适用于表面增强拉曼散射的情况为例。这时,在图2中,如上所述,由于只存在有一个宽广的表面等离子体共振峰值,所以需要相对于激发波长和拉曼散射波长,将共振峰值的位置设定在适当的位置。也就是说,这是因为其共振峰波长对局域电场的增强度赋予较大的影响。具体地说,如图3所示,相对于拉曼位移,可以获得比较宽阔的共振峰值。因此,如将共振峰波长设定在激发波长和拉曼散射波长之间,则能通过激发过程和拉曼散射过程这两个过程期待电场增强效果。但是,由于共振峰值宽阔,所以在各个过程中共振的强度变弱,从而不能说整个过程的增强度是充分的。

[0052] 2. 本实施例的方法

[0053] 因而,在本实施例中,通过向作为导电体光栅的一例的金属光栅倾斜地入射入射

光,使产生两个共振峰值,并将其两个共振峰值设定为激发波长和拉曼散射波长,从而提高传感器灵敏度。以下,对该本实施例的方法进行说明。首先,对本实施例所使用的拉曼散射分光法进行说明。

[0054] 图 4(A) 示出拉曼散射分光法的原理的说明图。如图 4(A) 所示,当向目标分子 X(目标物)照射单波长的光 Lin 时,在散射光中,产生有与入射光 Lin 的波长 λ_{in} 不同的波长 λ_2 的拉曼散射光 Ram。该拉曼散射光 Ram 和入射光 Lin 之间的能量差与目标分子 X 的振动能级、转动能级和电子能级的能量对应。目标分子 X 由于具有与其构造对应的特有的振动能量,所以通过使用单波长的光 Lin,从而能够指定目标分子。

[0055] 例如,当将入射光 Lin 的振动能量作为 V1,将目标分子 X 的振动能量作为 V2,将拉曼散射光 Ram 的振动能量作为 V3 时,成为 $V3 = V1 - V2$ 。也就是说,由于 V3 成为基于 V2 的振动能量,所以通过测定拉曼散射光 Ram 的波长 λ_2 ,从而能够指定目标分子 X。

[0056] 另外,即使入射光 Lin 的大部分与目标分子 X 碰撞了后,也具有与冲撞前相同大小的能量。将该弹性的散射光称为瑞利散射光 Ray。当诸如将瑞利散射光 Ray 的振动能量作为 V4 时,则 $V4 = V1$ 。也就是说,瑞利散射光 Ray 的波长 λ_1 为 $\lambda_1 = \lambda_{in}$ 。

[0057] 图 4(B) 示出通过拉曼散射分光取得的拉曼光谱(拉曼位移和拉曼散射强度之间的关系)的例子。图 4(B) 所示的曲线图的横轴示出拉曼位移。拉曼位移就是拉曼散射光 Ram 的波数(振动数)和入射光 Lin 的波数之差,并在目标分子 X 处于分子键状态下取得特有的值。

[0058] 如图 4(B) 所示,当将 B1 所示的拉曼散射光 Ram 的散射强度(谱峰)和 B2 所示的瑞利散射光 Ray 的散射强度进行比较时,可知拉曼散射光 Ram 是微弱的。这样,拉曼散射分光法是目标分子 X 的识别能力卓越,而传感检测目标分子 X 的灵敏度本身低的测定方法。因此,在本实施例中,使用表面增强拉曼散射的分光法来实现传感器的高灵敏度化。

[0059] 为了实现应用该表面增强拉曼散射的高灵敏度的表面等离子体共振传感器,优选局域电场的增强度(以下,适当省略为增强度)尽量大。增强度 α 用下式(1)表示(M. Inoue, K. ohtaka, J. phys. Soc. Jpn., 52, 3853(1983))。在这里, α_{ray} 是激发波长(与瑞利散射波长相等)的增强度, α_{ram} 是拉曼散射波长的增强度。

[0060] $\alpha = \alpha_{ray} \times \alpha_{ram}$ (1)

[0061] 根据上式(1),在提高表面增强拉曼散射过程的增强度中,需要同时提高激发过程中的增强度和拉曼散射过程中的增强度这两个增强度。因此,在本实施例中,如图 5 所示,只在激发波长及拉曼散射波长的附近产生强的两个共振峰值。通过这样,根据两散射过程的相乘效果,从而能够显著提高局域电场的增强效果。

[0062] 3. 构成例

[0063] 参照图 6 至图 9,对在激发波长和拉曼散射波长的附近产生两个共振峰值的本实施例的构成例进行说明。另外,以下,由于将各构成要素作为在附图上能识别程度的大小,所以使各构成要素的尺寸和比率与实际的尺寸和比率适当地不同。

[0064] 图 6 是本实施例的传感器芯片(光器件、导电体光栅)的构成例的立体图。该传感器芯片是利用表面等离子体共振和表面增强拉曼散射来检测目标物(目标物质、目标分子)用的芯片,其包括基材 100(基板)、第一突起群 110。该传感器芯片是具有—维周期性的金属光栅。

[0065] 另外,以下,虽然将传感器芯片是用金属形成的金属光栅的情况进行说明,但在本实施例中并不限于此。也就是说,传感器芯片只要是由导电体形成的光栅即可,诸如也可以是由半导体(例如多晶硅)形成的光栅。

[0066] 具体地说,基材 100 包含 Ag(银)或 Au(金)等金属(广义上的导电体),例如,形成四角形或圆形的平板状。第一突起群 110 在沿基材 100 的平面(广义上的面)的第一方向 D1 上被周期配置,并诸如由与基材 100 相同金属形成。在这里,基材 100 的平面诸如是在形成有第一突起群 110 侧的基材 100 的表面 120。

[0067] 更具体地说,第一突起群 110 的各突起在突起的排列方向 D1 上的截面形状从基材 100 的表面 120 开始形成为凸形状。凸形状是矩形、梯形或弧形等。例如,如图 6 所示,从俯视基材 100 的俯视图观察,第一突起群 110 形成为与方向 D1 正交的第二方向 D2 平行的条纹状。

[0068] 图 7 示出本实施例的传感器芯片的截面图。该截面图的截面是与基材 100 的平面垂直的面,其是与第一突起群 110 的排列方向 D1 平行的面。如图 7 所示,将基材 100 的平面的法线方向作为方向 D3。

[0069] 基材 100 在玻璃基板 130 上形成金属薄膜 140。例如,金属薄膜 140 的厚度大于等于 150nm。第一突起群 110 的截面形状为矩形(大致矩形),高度 H1 的突起沿方向 D1 以第一周期 P1 排列。通过该金属薄膜 140 和第一突起群 110,形成有金属光栅 150(周期的金属凹凸构造)。周期 P1 优选设定在 100nm 至 1000nm 的范围,高度 H1 优选设定在 10nm 至 100nm 的范围。

[0070] 在该传感器芯片中入射包含直线偏振光的入射光。直线偏振光的偏振光方向(偏振光方位)是相对于与方向 D1 和方向 D3 平行的面而平行的方向。该入射光向由金属薄膜 140 和第一突起群 110 构成的金属光栅 150 倾斜地入射。具体地说,当将倾斜角作为 θ 时,则 $\theta > 0$,在图 7 所示的截面中,入射方向和方向 D3 的相反方向之间的角度(相对于朝向基材 100 的平面的垂线的角度)为 θ 的方式使入射光入射。

[0071] 另外,在上述中,虽然已经对直线偏振光相对于与方向 D1 和方向 D3 平行的面平行的情况进行了说明,但在本实施例中,直线偏振光也可以相对于上述面为非平行,且只要包含与上述面平行的偏振光成分即可。此外,在上述中,虽然作为基材 100 而采用在玻璃基板 130 上形成了金属薄膜 140 的构成,但是本实施例并不限于此。例如,本实施例的基材 100 也可以在石英基板或蓝宝石基板上形成金属薄膜。此外,作为基材 100 也可以使用由金属构成的平板。

[0072] 图 8 示出传感器芯片的反射光强度的特性例子。图 8 是在由 Ag 形成金属光栅,光相对于金属光栅的入射角度 θ 为 3 度,光的偏振光方向与金属光栅的槽方向 D2 正交,突起的截面为矩形(大致矩形),周期 P1 为 500nm,高度 H1 为 20nm 时的特性例。另外,横轴表示反射光的波长,纵轴表示反射光强度(相对于入射光强度的比率)。

[0073] 如图 8 所示,本实施例的金属光栅存在两个表面等离子体偏振子(SPP: Surface Plasmon Polariton: 表面等离子激元)的共振峰值。例如,一个共振峰值位于波长 515nm 附近,另一个共振峰值位于波长 555nm 附近。通过使该两个共振峰值在激发波长和拉曼散射波长的附近重合(或者一致),从而能够期待较大的增强拉曼散射效果。例如,当将波长 515nm 的氩激光用作激发波长时,可使波长 555nm 附近的拉曼散射光(拉曼位移 1200 至

1600 cm^{-1}) 较强地增强。

[0074] 另外,作为本实施例所适用的目标物,诸如假想有毒品、酒精及残留农药等稀分子、病毒等病原体。

[0075] 4. 共振峰波长的设定方法

[0076] 参照图 9,对两个共振峰波长的设定方法进行说明。首先,对本实施例的传感器芯片的功能进行说明。

[0077] 当光入射传感器芯片的光栅面时,通过光栅的凹凸产生表面等离子体。在本实施例中,相对于传感器芯片的光栅面从倾斜方向入射光。该入射角度 θ 为度数(例如 10 度以下)。当使入射光的偏振光方向与光栅的槽方向正交时,随着金属光栅内的自由电子的振动,激发电磁波的振动。由于该电磁波的振动影响自由电子的振动,所以形成耦合了两者振动的系统、即表面等离子体偏振子。

[0078] 该表面等离子体偏振子沿传感器芯片的表面进行传播。具体地说,表面等离子体偏振子沿空气和金属光栅之间的界面进行传播,并在金属光栅的附近激发较强的局域电场。表面等离子体偏振子的耦合对光的波长是敏感的,其耦合效率高。而且,当光栅表面诸如吸附有一至数个目标物时,从那里就会发生表面增强拉曼散射。这样,由作为空气传播模式的入射光通过表面等离子体偏振子激发增强电场,并通过增强电场和目标物的相互作用从而显现表面增强拉曼散射。在本实施例中,能够使反射光强度光谱的宽度变窄,使两个共振峰值尖锐。通过这样,能够实现提高传感器灵敏度,并实现可根据表面增强拉曼散射光谱指定目标物的传感器芯片。

[0079] 图 9 示出表面等离子体偏振子的激发条件的说明图。图 9 所示的 C1 表示表面等离子体偏振子的分散曲线(例如,在空气和 Au 的边界面上的分散曲线),C2 表示光线。在图 9 中,将金属光栅的周期作为 P1,在横轴上示出这时的光栅矢量的波数 $2\pi/P1$ 。

[0080] 首先,对金属光栅和激发条件之间的关系进行说明。当将入射光的波数作为 k_i 、将入射角度作为 θ 时,金属光栅的排列方向(图 7 所示的方向 D1 或 $-D1$)的一次渐逝波(evanescent wave)的波数为 $2\pi/P1 \pm k_i \cdot \sin \theta$ 。表面等离子体偏振子在该渐逝波的波数 $2\pi/P1 \pm k_i \cdot \sin \theta$ 和表面等离子体的波数一致时被激发。也就是说,表面等离子体偏振子的激发条件通过表示渐逝波的生成条件的直线和表面等离子体偏振子的分散曲线之间的交点来表示。

[0081] 图 9 的 C3 示出作为本实施例的比较例,表示在向金属光栅垂直($\theta = 0$)地入射光时的渐逝波的生成条件的直线。如图 9 的 C3 所示,这时的渐逝波的波数用 $2\pi/P1$ 表示。该直线 C3 是从光栅矢量的波数位置向上延长的线,并与表面等离子体偏振子的分散曲线 C1 交叉。这时,交点为一个,共振峰值只出现一个频率 ω_0 (角频率)。

[0082] C4 和 C5 示出表示在本实施例中的渐逝波的生成条件的直线。当向象本实施例那样的光以角度 θ ($\theta > 0$) 入射金属光栅时,渐逝波的波数用 $2\pi/P1 \pm k_i \cdot \sin \theta$ 来表示。直线 C4 与 $2\pi/P1 + k_i \cdot \sin \theta$ 对应,直线 C5 与 $2\pi/P1 - k_i \cdot \sin \theta$ 对应。这些的直线 C4 和直线 C5 是从光栅矢量的波数的位置以角度 θ 向斜上方延长的线,并与表面等离子体偏振子的分散曲线 C1 在两点交叉。因此,共振峰值出现频率 ω_+ 和频率 ω_- (分别与波长 λ_{p1} 和波长 λ_{p2} 对应)这两个。

[0083] 在本实施例中,利用上述的表面等离子体偏振子的激发条件,设定两个共振峰波

长 λ_{p1} 和波长 λ_{p2} , 并将该两个共振峰波长用于表面增强拉曼散射。具体地说, 首先, 通过严格耦合波分析 (RCWA: Rigorous Coupled Wave Analysis, 严格耦合波分析) 求出分散曲线 C1 (L. Li and C. W. Haggans J. Opt. Soc. Am., A10, 1184-1189 (1993))。分散曲线 C1 是金属类、介质类、金属光栅的截面形状中固有的曲线。接着, 按照目标物的拉曼位移决定预期的光栅周期 P1 和入射角度 θ 。也就是说, 将第一共振峰波长 λ_{p1} 设定在激发波长 (瑞利散射波长) 的附近, 将第二共振峰波长 λ_{p2} ($\lambda_{p2} > \lambda_{p1}$) 设定在拉曼散射波长的附近。而且, 以直线 C4 通过分散曲线 C1 和 $\omega = \omega + (\lambda = \lambda_{p1})$ 的交点, 直线 C5 通过分散曲线 C1 和 $\omega = \omega - (\lambda = \lambda_{p2})$ 的交点的方式, 设定光栅周期 P1 和入射角度 θ 。

[0084] 这样, 能够通过设定金属光栅的材料或形状、高度 H1、光栅周期 P1、光的入射角度 θ , 从而将两个共振峰值的波长 λ_{p1} 和波长 λ_{p2} 设定成预期的值。

[0085] 于是, 如在上述比较例中所述, 当表面等离子体共振只具有一个宽广的共振峰值时, 存在有难以在表面增强拉曼散射的整个过程中, 获得充分的电场增强效果的问题。

[0086] 关于这点, 如图 7 所示, 本实施例的光器件具有第一突起群 110, 该第一突起群通过将导电体的突起沿与基材 100 的平面 (广义上的假想平面) 平行的方向 D1 以第一周期 P1 排列。在以该第一周期 P1 排列的第一突起群 110 入射向相对于朝向基材 100 的平面的垂线倾斜的方向前进的光 (波长 λ 、入射角度 θ)。如图 9 所示, 通过该入射光, 分别在第一共振峰波长 λ_{p1} 和第二共振峰波长 λ_{p2} 中产生表面等离子体共振。这时, 如图 8 所示, 包含第一共振峰波长 λ_{p1} 的第一共振峰值波段 BW1 包含表面增强拉曼散射中的激发波长 λ_1 。包含第二共振峰值 λ_{p2} 的第二共振峰值波段 BW2 包含表面增强拉曼散射中的拉曼散射波长 λ_2 。

[0087] 在这里, 波段 BW1、BW2 的宽度就是规定的反射光强度中的段宽, 诸如为峰值的半宽度。另外, 在图 8 中, 虽然视为 $\lambda_1 = \lambda_{p1}$ 、 $\lambda_2 = \lambda_{p2}$, 但是在本实施例中, λ_1 和 λ_{p1} 也可以不同, λ_2 和 λ_{p2} 也可以不同。此外, 所谓假想平面是指以第一突起群 110 的排列方向、入射光的入射角度等为基准的平面, 诸如是与基材 100 的平面 (例如基材 100 的表面 120) 平行的面。

[0088] 根据上述实施例, 可在表面增强拉曼散射的整个过程中提高电场增强度。也就是说, 通过以两个共振峰值波段 BW1、BW2 包含波长 λ_1 、波长 λ_2 的方式, 设定周期 P1、入射角度 θ 等, 从而能够提高激发波长 λ_1 中的电场增强度和拉曼散射波长 λ_2 中的电场增强度。

[0089] 此外, 根据上述实施例, 通过适当变更金属光栅的材料或截面形状、周期 P1、高度 H1、光的入射角度 θ , 从而能够使两个共振峰值的位置和间隔与任意值一致。因此, 可适当选择在指定目标物时进行照射的光的波长 λ_{in} , 且能够扩展测量波长范围的宽度。

[0090] 此外, 在本实施例中, 拉曼散射波长 λ_2 是长于激发波长 λ_1 的波长 ($\lambda_2 > \lambda_1$)。

[0091] 据此, 能够在拉曼散射光的斯托克斯成分和反斯托克斯成分中, 测定散射强度更大的斯托克斯成分。另外, 在本实施例中, 也可以使用 $\lambda_2 < \lambda_1$ 的反斯托克斯成分。

[0092] 此外, 在本实施例中, 如图 7 所示, 作为入射光入射有直线偏振光, 该直线偏振光的偏振光方向上的与基材 100 的平面平行的成分 (相对于偏振光方向上的基材 100 的平面的正交投影) 和第一突起群 110 的排列方向 D1 相平行。

[0093] 据此, 通过直线偏振光自由电子等离子体的疏密波向沿着方向 D1 的方向感应, 从

而能够激发沿着第一突起群 110 的排列方向 D1 进行传播的表面等离子体。

[0094] 此外,在本实施例中,如在图 12 等中进行后述的那样,在第一突起群 110 的顶面 220 上也可以包括由金属形成的第二突起群 200。而且,第二突起群 200 也可以沿与基材 100 的平面平行的方向 D1,以比第一周期 P1 短的第二周期 P2 ($P2 < P1$) 排列。

[0095] 此外,在本实施例中,如在图 12 等中进行后述的那样,在排列有第一突起群 110 且位于第一突起群 110 的邻接突起间的面 230 (第一突起群 110 的邻接突起间的底面 230) 上也可以包括由金属形成的第三突起群 210。而且,第三突起群 210 也可以沿着与基材 100 的平面平行的方向 D1,以比所述第一周期 P1 短的第三周期 P3 ($P3 < P1$) 排列。

[0096] 据此,通过第一突起群 110 激发传播表面等离子体,通过该传播表面等离子体在第二突起群 200 和第三突起群 210 上激发局域表面等离子体。通过这样,能够进一步提高激发波长和拉曼散射波长中的电场增强度。

[0097] 5. 变形例

[0098] 在上述的图 8 中,虽然对由 Ag 形成金属光栅 150 的情况进行了说明,但是在本实施例中,也可以由 Au 形成金属光栅 150。图 10 示出这时的传感器芯片的反射光强度的特性例。图 10 是在光相对于金属光栅的入射角度 θ 为 5 度,光的偏振光方向与金属光栅的槽正交,突起的截面为矩形 (大致矩形),周期 P1 为 500nm,高度 H1 为 40nm 时的特性例。

[0099] 如图 10 所示,两个共振峰值中的一个峰值位于波长 545nm,另一个峰值位于波长 600nm。通过使该两个共振峰值在激发波长及拉曼散射波长的附近重合,从而可获得较强的表面增强拉曼散射的信号。

[0100] 在由该 Au 形成的金属光栅中,与图 8 所示的由 Ag 形成的金属光栅相比,两个共振峰值的波长不同,共振峰值稍宽,共振峰值变浅。不过,与只利用一个共振峰值的情况相比,增强表面增强拉曼散射信号的效果格外地卓越。此外,通过使用 Au,从而能够抑制因氧化或硫化等导致的表面劣化。另外,如图 8 所示,当使用 Ag 时,与 Au 相比,共振峰值窄深。因此,与 Au 相比,能够更进一步提高表面增强拉曼散射的信号增强效果。

[0101] 在这里,在以上的实施例中,虽然使用了具有使表面等离子体、表面等离子体偏振子或表面增强拉曼散射较强地显现的物性的 Ag 或 Au,但是在本实施例中,除此之外,也可以采用 Pt (白金)、Cu (铜) 或 Al (铝) 等金属。

[0102] 6. 第二构成例

[0103] 在上述实施例中,虽然通过第一突起群 110 激发传播表面等离子体,但是在本实施例中,衍射光栅也可以包括激发局域表面等离子体的其他突起群 (金属微结构)。参照图 11 及图 12,对这样的传感器芯片的第二构成例进行说明。

[0104] 图 11 是传感器芯片的第二构成例的立体图。该传感器芯片包括基材 100、第一突起群 110、第二突起群 200、以及第三突起群 210。另外,以下,对与在图 7 等中已说明的构成要素相同的构成要素附加相同符号,并适当省略说明。

[0105] 如图 11 所示,第一突起群 110 沿与基材 100 的平面平行的第一方向 D1 周期地配置。而且,第二突起群 200 在第一突起群 110 的顶面 220 上沿方向 D1 周期地配置。第三突起群 210 在第一突起群 110 的突起间的底面 230 (基材 100 的平面) 上沿方向 D1 周期地配置。

[0106] 更具体地说,第二突起群 200 和第三突起群 210 的各突起在突起的排列方向 D1 上

的截面形状从顶面 220 和底面 230 形成为凸形状。凸形状为矩形、梯形或弧形等。例如,如图 11 所示,俯视基材 100 时,第二突起群 200 和第三突起群 210 形成为与方向 D2 平行的条纹状。该第二突起群 200 和第三突起群 210 既可以由与第一突起群 110 相同的金属来形成,也可以由与其不同的金属来形成。

[0107] 图 12 示出第二构成例的传感器芯片的截面图。该截面图的截面是与基材 100 的平面垂直的面,其是与方向 D1 平行的面。如图 12 所示,第二突起群 200 距离顶面 220 的高度为 H2,其以比周期 P1 短的周期 P2 排列。第三突起群 210 距离底面 230 的高度为 H3,其以比周期 P1 短的周期 P3 排列。诸如周期 P2、周期 P3 优选设定为小于等于 500nm,高度 H2、高度 H3 优选设定为小于等于 200nm。另外,高度 H3 既可以为 $H3 > H1$,又可以为 $H3 \leq H1$ 。

[0108] 在这里,在上述中,虽然对第二突起群 200 和第三突起群 210 的排列方向为与第一突起群 110 相同的排列方向 D1 的情况进行了说明,但是在本实施例中,第二突起群 200 和第三突起群 210 的排列方向也可以是与 D1 不同的方向。这时,排列周期 P2、排列周期 P3 成为在方向 D1 中的排列周期。

[0109] 接着,对该第二构成例的传感器芯片的表面增强拉曼散射进行说明。在本实施例中,使激发光以角度 θ 倾斜地入射至传感器芯片。这样,如上所述,通过第一突起群 110,在激发波长(瑞利散射波长)和拉曼散射波长中激发具有两个共振峰值的传播表面等离子体。该表面等离子体沿金属光栅 150 的表面传播,并在第二突起群 200 和第三突起群 210 中激发局域表面等离子体。而且,该局域表面等离子体在第二突起群 200 和第三突起群 210 的突起间激发增强电场,通过该增强电场和目标物的相互作用,产生表面增强拉曼散射。这时,由于第二突起群 200 和第三突起群 210 的突起间隔狭窄,所以在突起间激发较强的增强电场。因此,即使吸着在突起间的目标物为一个至数个,也能够通过该增强电场产生较强的表面增强拉曼散射。

[0110] 7. 分析装置

[0111] 图 13 示出包括本实施例的传感器芯片的分析装置的构成例。该分析装置(广义上的光谱设备)包括传感器芯片 300(光器件)、光源 310、准直透镜 320、偏振光控制元件 330、物镜 350(第一光学系统)、分色镜 340、聚光透镜 360、标准具(etalon) 370(在广义上,分色镜 340、聚光透镜 360 及标准具 370 构成第二光学系统)、光检测器 380(检测器)、以及输送部 420。另外,本实施例的分析装置并不限于图 13 的构成,可省略其构成要素的一部分(例如输送部)、或追加其他的构成要素等的各种变形。

[0112] 光源 310 射出激发表面等离子体偏振子和表面增强拉曼散射的激光光。从光源 310 射出的激光的光通过准直透镜 320 变成平行光,并通过偏振光控制元件 330 变成直线偏振光。通过偏振光控制元件 330 的激光光通过分色镜 340 被导向传感器芯片 300 的方向,并通过物镜 350 聚光,从而入射传感器芯片 300。在传感器芯片 300 的表面上形成有诸如金属光栅或检测物质选择机构。该金属光栅的周期比激光光的波长短。

[0113] 图 8 所示的箭头示出目标物的输送方向。目标物通过控制风扇(未图示)的驱动,从输入口 400 导入输送部 420 的内部,并从排出口 410 排出到输送部 420 的外部。这时,通过输送部 420 的目标物的一部分附着在由支撑部 430 所支撑的传感器芯片 300 上,从而在传感器芯片 300 的表面上配置有目标物(未图示)。

[0114] 当向金属光栅表面入射激光的光时,随着激光的光的振动,自由电子共振,并在金

属光栅表面的附近通过表面等离子体偏振子产生有极强的增强电场。当在该增强电场中入侵例如一个至数个的目标物质时,从这里产生表面增强拉曼散射。来自传感器芯片 300 的瑞利散射光和拉曼散射光通过物镜 350,被分色镜 340 导向光检测器 380 的方向。该散射光通过聚光透镜 360 聚光,并通过标准具 370(分光器),入射光检测器 380。而且,通过标准具 370 从散射光分光拉曼散射光,并通过光检测器 380 接收(受光)该拉曼散射光。这样,散射光被光谱分解,并可以获得目标物的光谱信息。

[0115] 根据以上的分析装置,通过具有上述传感器芯片 300,从而能够产生表面增强拉曼散射,并有选择性地分光该拉曼散射光,并可检测出目标物。通过这样,可以实现提高传感器的灵敏度,并可根据表面增强拉曼散射光谱指定目标物。

[0116] 另外,本实施例的分析装置可以广泛地应用于毒品和爆炸物的检测、医疗和健康诊断、食品的检查所使用的传感检测装置。此外,能够作为检测出像抗原抗体反应中的抗原的吸附的有无等那样的有无物质吸附的亲合传感器(affinity sensor)等来使用。

[0117] 图 14 示出用于使入射光倾斜入射到传感器芯片的第一方法的说明图。在该第一方法中,通过偏离物镜 350 的光轴入射入射光束 Lin(入射光),使入射光束 Lin 相对于传感器芯片 300 倾斜。

[0118] 具体地说,将传感器芯片 300 与物镜 350 的光轴垂直地配置在支撑部 430 上。而且,只离物镜 350 的光轴规定距离,并与物镜 350 的光轴平行地入射入射光束 Lin。规定距离是入射光束 Lin 入射传感器芯片 300 的入射角度通过物镜 350 的折射而成为 θ 角度的距离。来自传感器芯片 300 的散射光 Lsc(或者反射光)入射物镜 350,并通过物镜 350 导向分色镜 340 等的后级的光学系统。

[0119] 图 15 示出用于向传感器芯片倾斜入射入射光的第二方法的说明图。在该第二方法中,通过使入射光束 Lin(入射光)与物镜 350 的光轴一致地入射,另一方面相对于物镜 350 的光轴使传感器芯片 300 倾斜地配置,从而使入射光束 Lin 相对于传感器芯片 300 倾斜。

[0120] 具体地说,将传感器芯片 300 的平面(基材 100 的平面)的法线和物镜 350 的光轴所成的角度配置成 θ 。而且,使入射光束 Lin 沿物镜 350 的光轴入射。这样,入射光束 Lin 不通过物镜 350 被折射,而以入射角度 θ 入射传感器芯片 300。来自传感器芯片 300 的散射光 Lsc 与上述第一方法同样,通过物镜 350 被导向后级的光学系统。另外,在本实施例中,为了使传感器芯片 300 倾斜,如图 15 所示,既可以使支撑部 430 倾斜,又可以将支撑部 430 的支撑面作为倾斜面。

[0121] 另外,虽然对本发明的实施例进行了详细地说明,但是只要实质上没有脱离本发明的发明点及效果可以有很多的变形,这对本领域的技术人员来说是显而易见的。因此,这样的变形例也全部包含在本发明的保护范围之内。例如,在说明书或附图中,至少有一次与更广义或意义不同术语(目标物、入射光、衍射光栅、导电体等)同时记载的术语(目标物质、激发光、金属光栅、金属等),在说明书或附图的任何地方可以替换成广义和意义不同的术语。此外,光器件、分析装置等的构成、动作也并限于本实施例所说明的,可以有各种的变形。

[0122] 符号说明

[0123] 10 透明基板 20 金属微粒

[0124]	100	基材	110	第一突起群
[0125]	120	基材的表面	130	玻璃基板
[0126]	140	金属薄膜	150	金属光栅
[0127]	200	第二突起群	210	第三突起群
[0128]	220	第一突起群的顶面		
[0129]	230	第一突起群的邻接突起间的底面		
[0130]	300	传感器芯片	310	光源
[0131]	320	准直透镜	330	偏振光控制元件
[0132]	340	分色镜	350	物镜
[0133]	360	聚光透镜	370	标准具
[0134]	380	光检测器	400	输入口
[0135]	410	排出口	420	输送部
[0136]	BW1	第一共振峰值波段	BW2	第二共振峰值波段
[0137]	D1	第一方向	Lin	入射光
[0138]	Lsc	散射光	P1	第一周期
[0139]	P2	第二周期	P3	第三周期
[0140]	Ram	拉曼散射光	Ray	瑞利散射光
[0141]	X	目标分子	θ	入射角度
[0142]	λ_1	激发波长	λ_2	拉曼散射波长
[0143]	λ_{in}	入射光的波长	λ_{p1}	第一共振峰波长
[0144]	λ_{p2}	第二共振峰波长	ω_+ 、 ω_-	共振频率

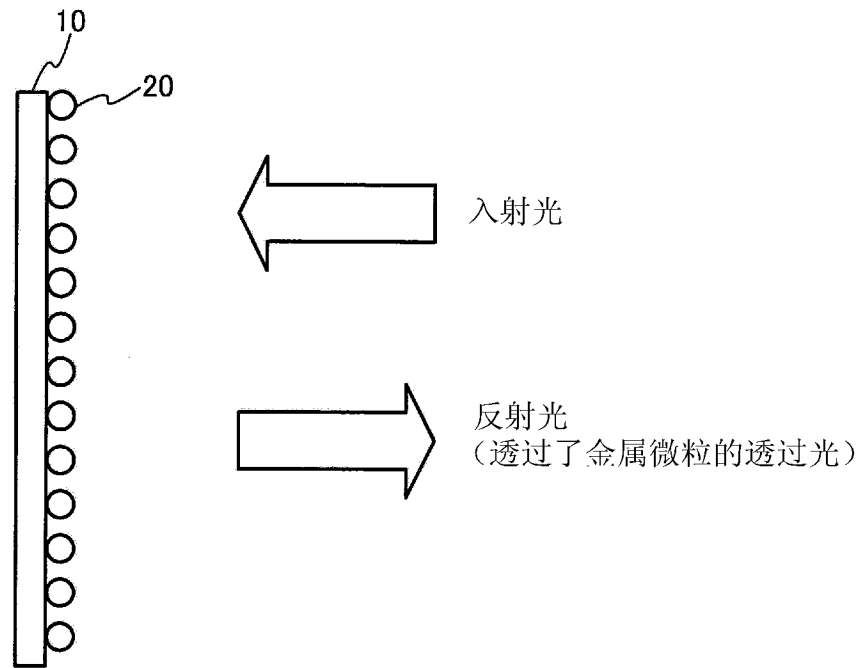


图 1

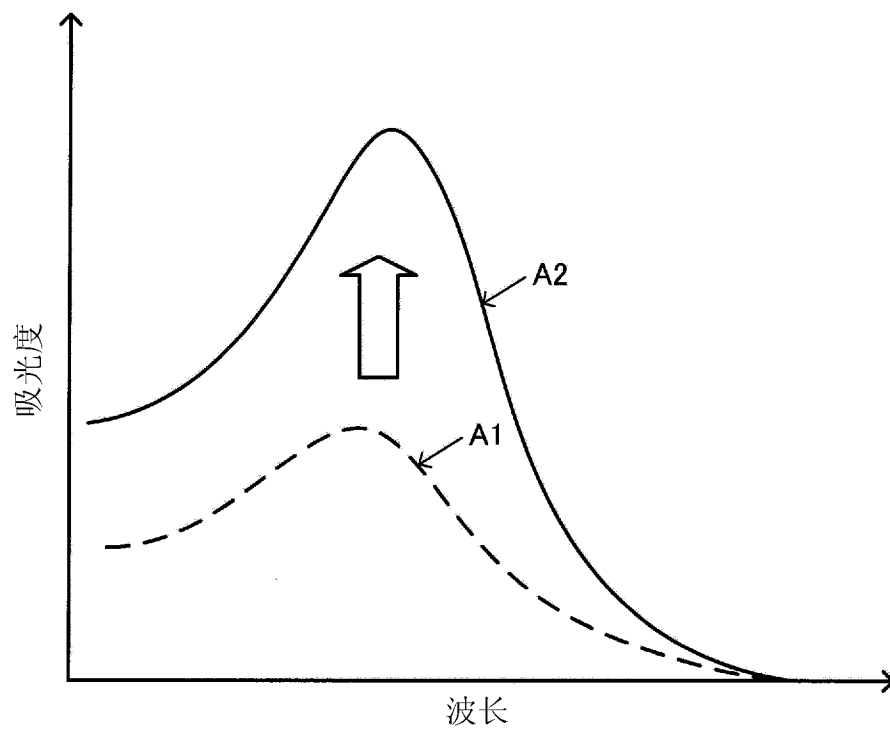


图 2

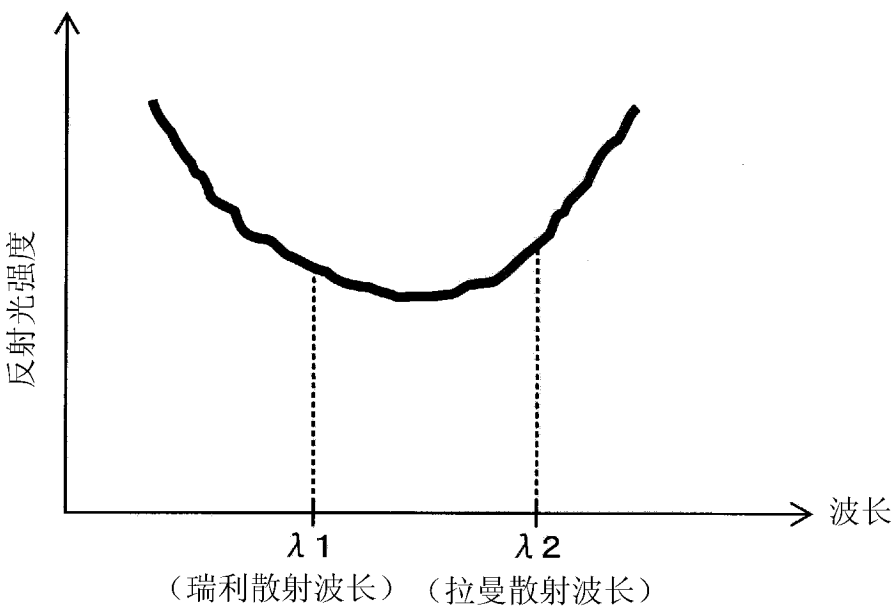
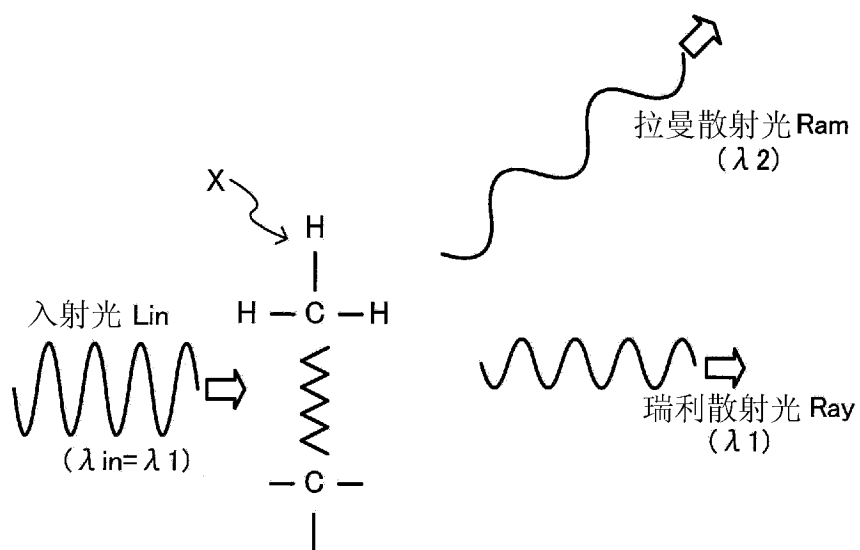


图 3

(A)



(B)

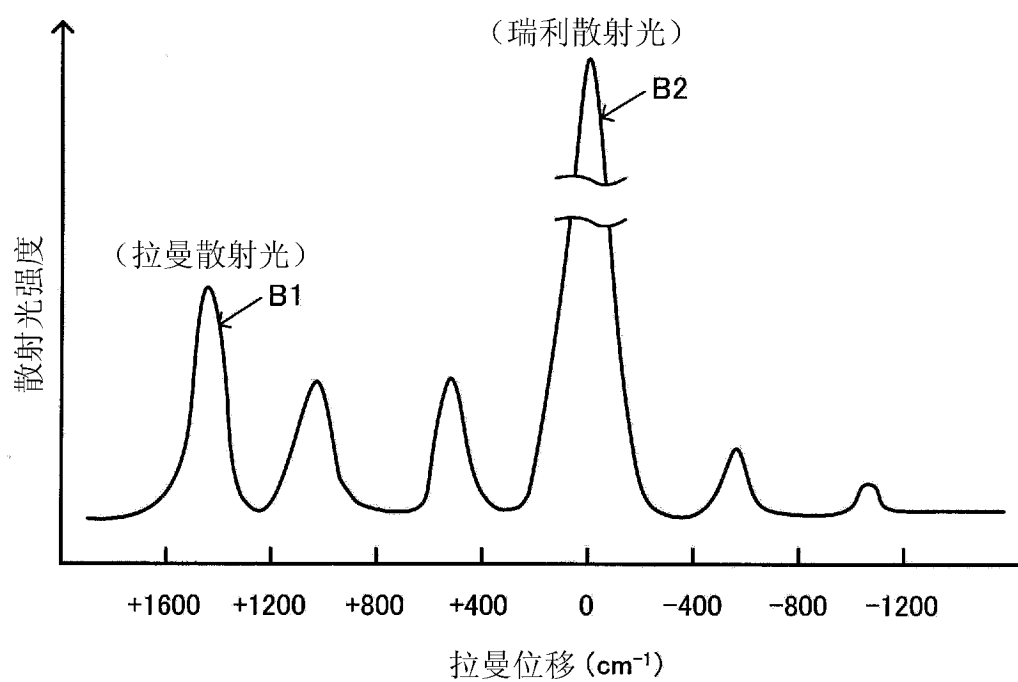


图 4

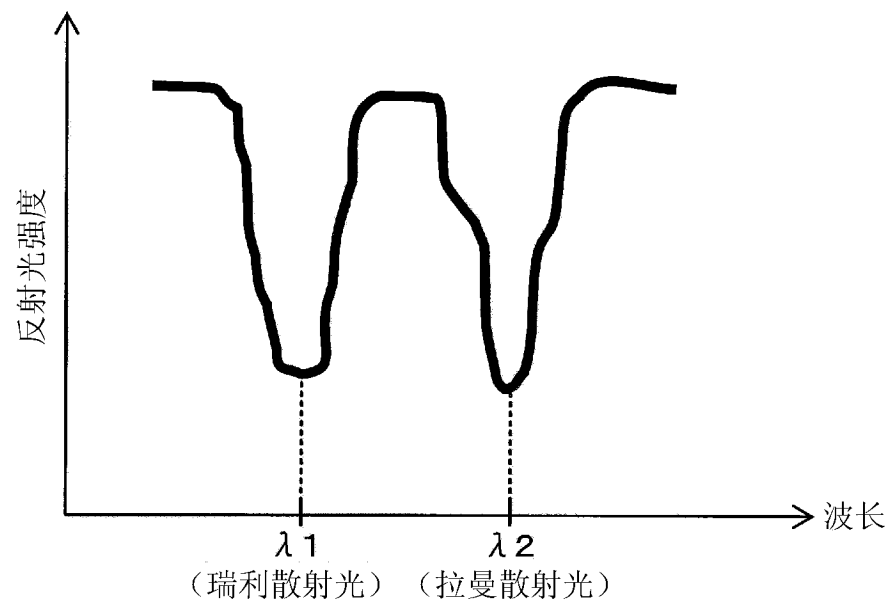


图 5

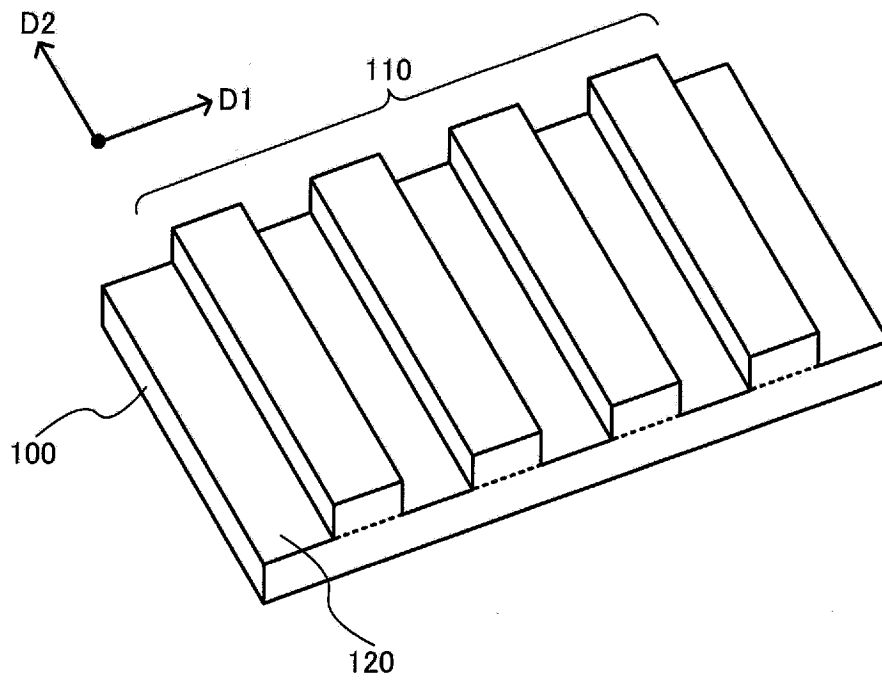


图 6

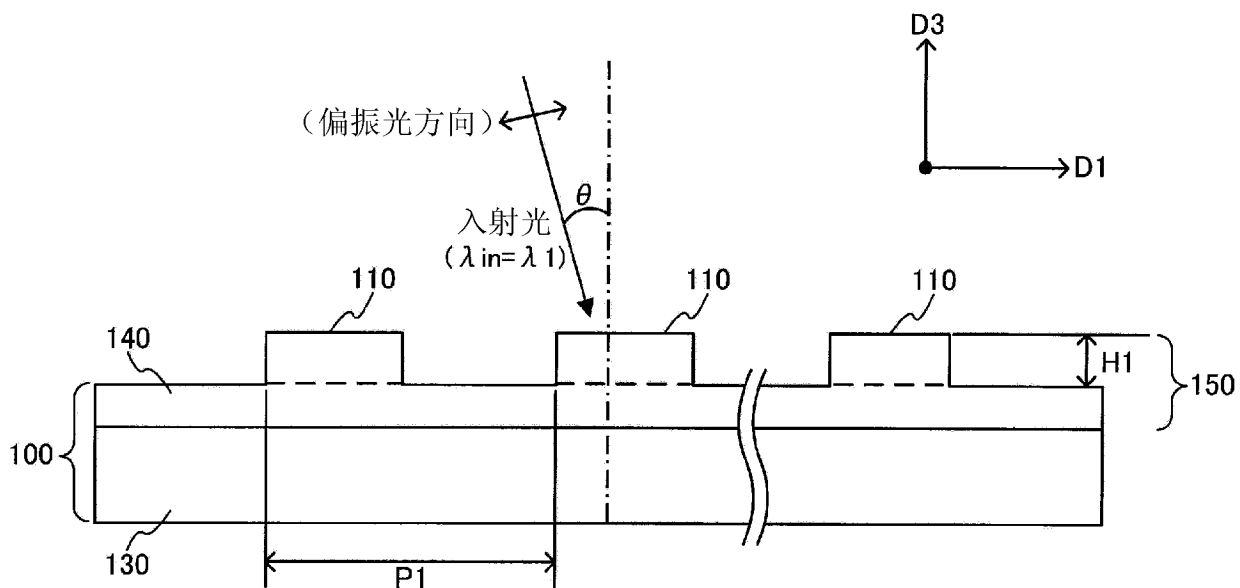


图 7

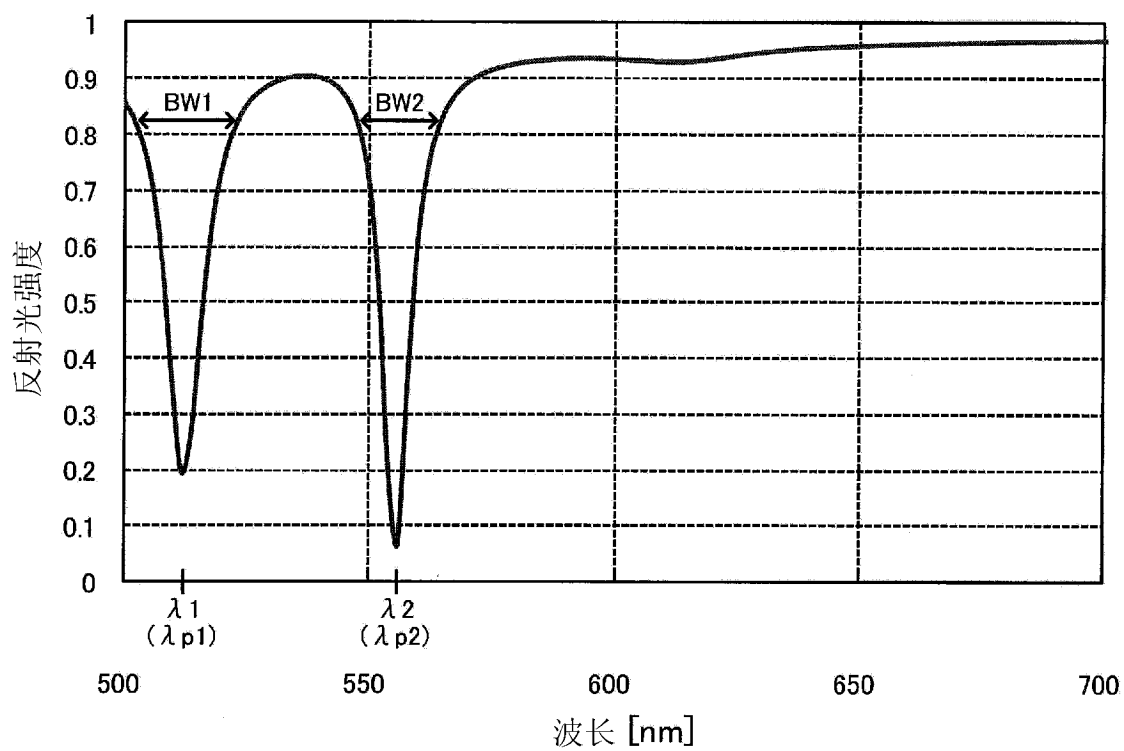


图 8

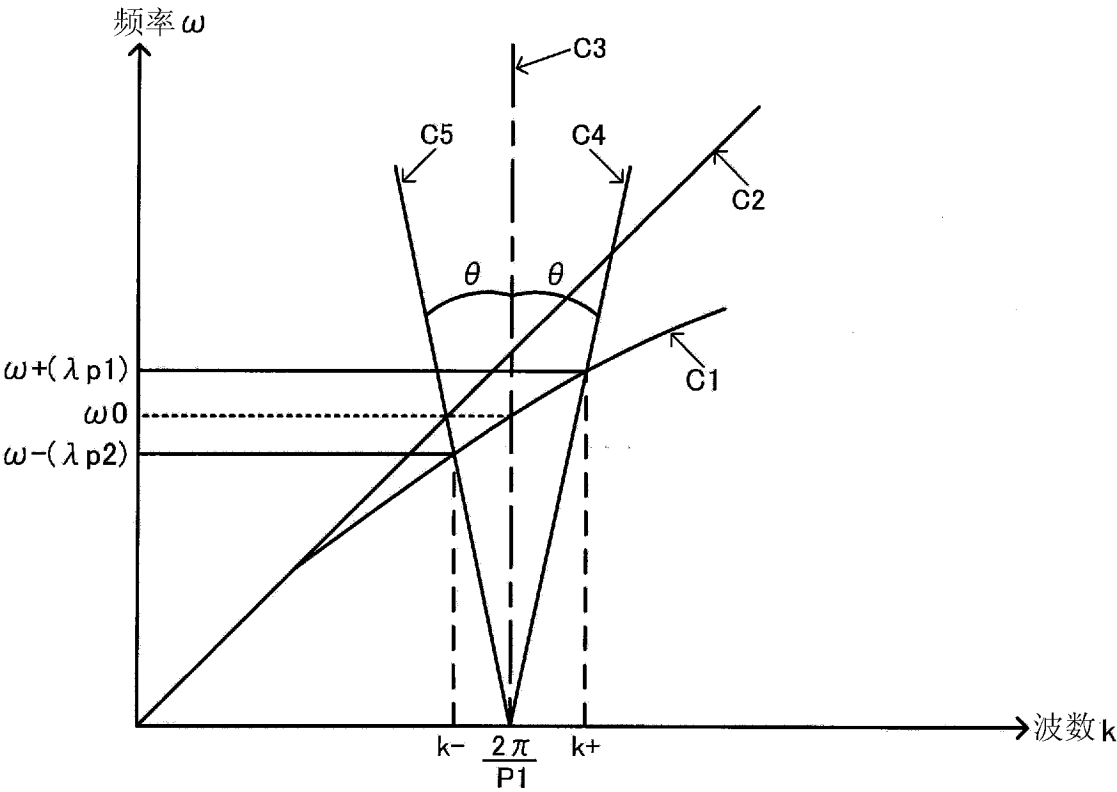


图 9

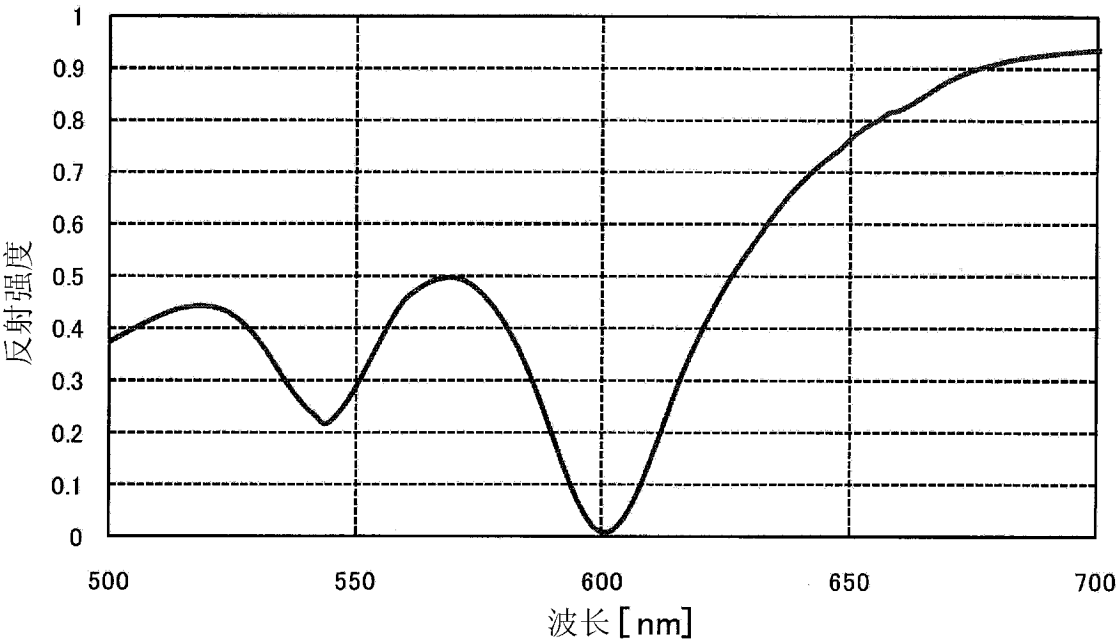


图 10

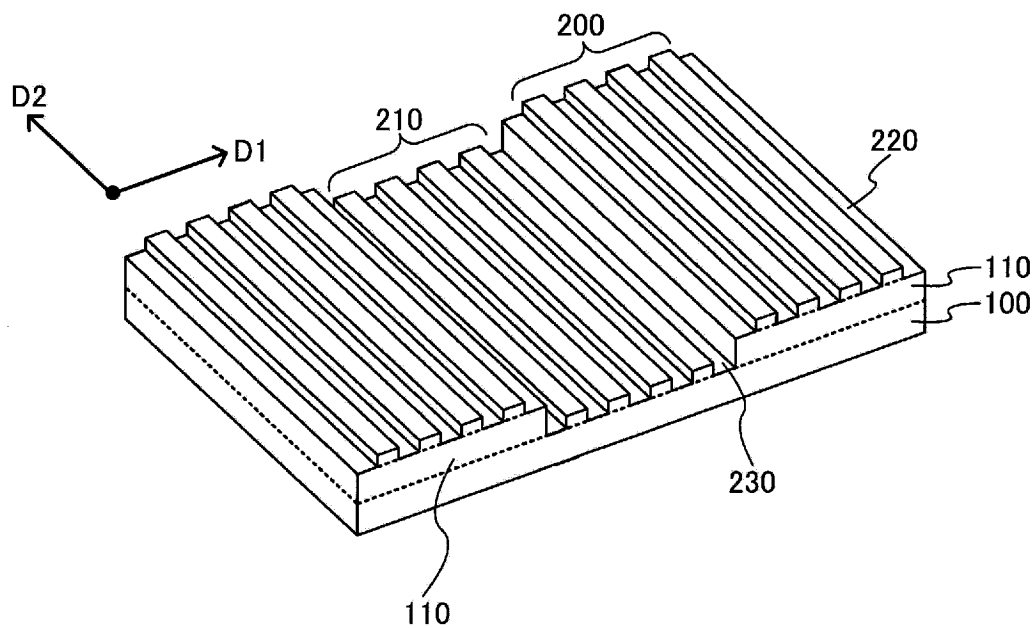


图 11

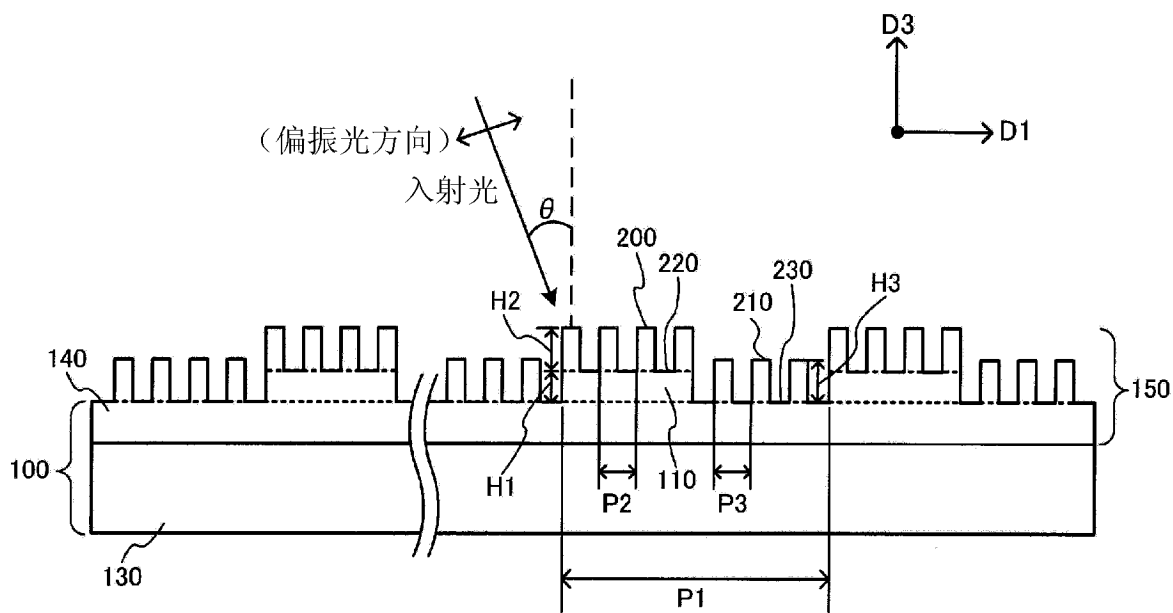


图 12

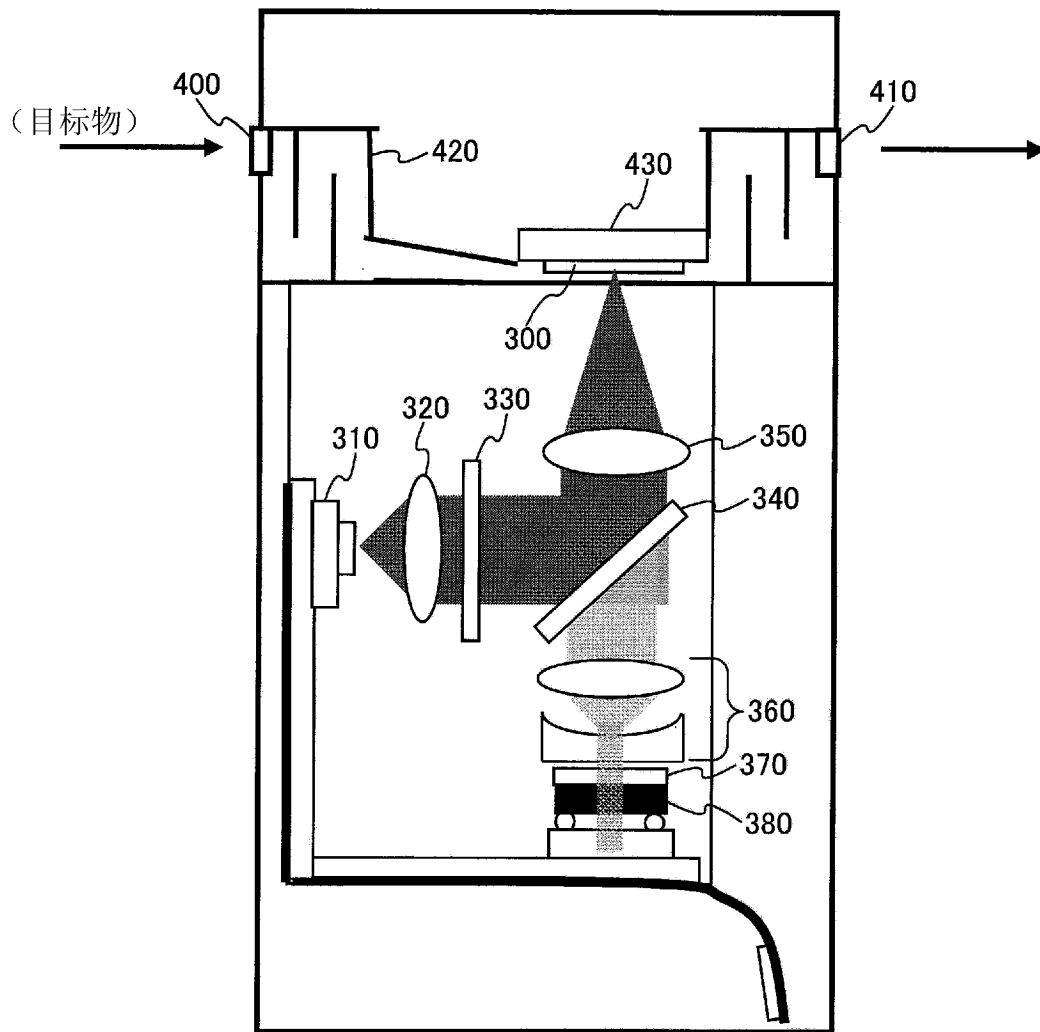


图 13

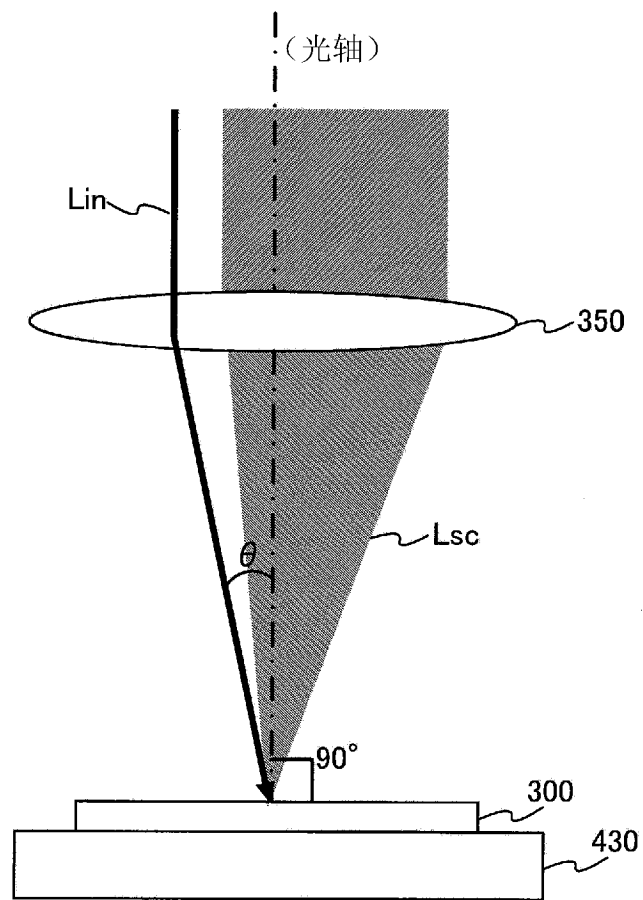


图 14

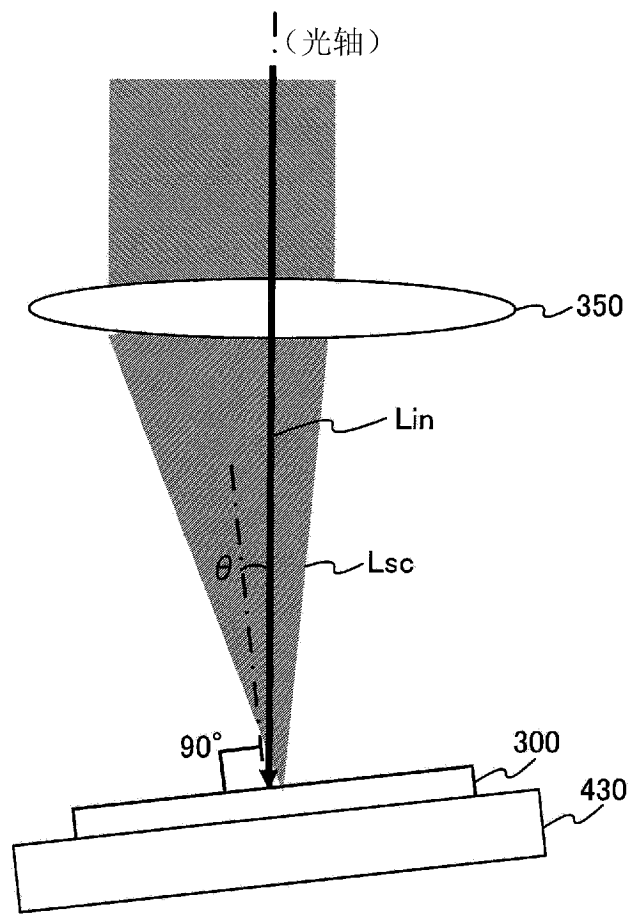


图 15