

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6061920号
(P6061920)

(45) 発行日 平成29年1月18日(2017. 1. 18)

(24) 登録日 平成28年12月22日(2016. 12. 22)

(51) Int.Cl.

F I

G O 1 N 21/41 (2006.01)

G O 1 N 21/41 1 O 1

請求項の数 2 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2014-515957 (P2014-515957)
 (86) (22) 出願日 平成24年6月13日 (2012. 6. 13)
 (65) 公表番号 特表2014-517321 (P2014-517321A)
 (43) 公表日 平成26年7月17日 (2014. 7. 17)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/042233
 (87) 国際公開番号 W02012/174099
 (87) 国際公開日 平成24年12月20日 (2012. 12. 20)
 審査請求日 平成27年6月12日 (2015. 6. 12)
 (31) 優先権主張番号 61/497, 632
 (32) 優先日 平成23年6月16日 (2011. 6. 16)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (74) 代理人 100162640
 弁理士 柳 康樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面プラズモン共鳴センサー素子及びそれを含むセンサー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属薄層と、

光を前記金属薄層の方へ、及び前記金属薄層から離れる方へ方向付けるための、前記金属薄層上に配置される光学構造物と、

前記金属薄層上に前記光学構造物とは反対側に配置される吸収層であって、少なくとも0.4立方ナノメートルである平均細孔容積を有する固有ミクロ孔質のポリマーを備える吸収層と、を備える、表面プラズモン共鳴センサー素子。

【請求項 2】

p 偏光源と、

請求項 1 に記載の表面プラズモン共鳴センサー素子と、

金属薄層から反射される光の最低強度に対応する像を検出し、それによって共鳴角を測定するための検出器と、を備える、表面プラズモン共鳴センサー。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[分野]

本開示は、広くはセンサーに関し、より詳細には、表面プラズモン共鳴センサー並びにその製造方法及び使用方法に関する。

【0002】

〔背景〕

異なる屈折率の２種類の透明媒質（例えば、ガラス及び水）間の境界面では、高い屈折率を有する側から出る光は、部分的に反射され、部分的に屈折される。特定の入射臨界角を超えると、境界面全域で光は屈折せず、全反射がみられる。入射光が全て反射される一方で、電磁場成分は低屈折率媒質内に短距離（数十ナノメートル（nm））浸透し、指数関数的に減衰するエバネッセント波が発生する。媒質間の境界面が金属薄層（例えば、金）でコーティングされ、光が単色性かつp偏光である（すなわち、光が入射する面に対して平行に偏光する）場合、エバネッセント波と表面プラズモンとの間の共鳴エネルギー伝達により、特定の入射角において反射光の強度が急激に低下する（表面プラズモン共鳴（SPR）と呼ばれる）。共鳴条件は、金属薄膜上に吸着される物質に影響される。

10

【0003】

表面プラズモンは、「表面プラズモンポラリトン」とも称され、金属／誘電体（又は金属／真空）境界面に平行方向に伝搬する表面電磁波である。この波は、金属と誘電体の境界上にあるため、これらの振動は、金属表面への分子の吸着など、この境界のいかなる変化にも強く影響を受ける。クレッチマン配置と称される、ある共通配置では、金属薄層が透明基材（例えば、ガラス）上に配置される。光は、透明基材を通過して金属薄層を照射し、エバネッセント波が金属薄層を通過して浸透する。フィルムの金属薄層の反対側で、プラズモンが励起される。

【0004】

表面プラズモン共鳴分光法は、様々な生物学的応用での分析法として用いられており、ここでは金属層に付着された受容体に分子が結合される。表面プラズモン共鳴分光法は、有機蒸気の検出にも用いられている。例えば、SPRの利用においてBayer Material Science AG (Leverkusen, Germany)のMAKROLON M2400ポリカーボネートを誘電体層として用いることは、Kieserらによって、Analytical Chemistry, 2002, vol. 74, pp. 4781～4787で報告されている。その中で、MAKROLONポリカーボネートは、微多孔性ガラス状ポリマーであり、 0.1 nm^3 の平均孔径を有するものとして報告される。

20

【0005】

〔概要〕

第1の態様では、本開示は、

金属薄層と、

光を金属薄層の方へ、及び金属薄層から離れる方へ方向付けるための、金属薄層上に配置される光学構造物と、

30

金属薄層上に光学構造物とは反対側に配置される吸収層であって、少なくとも 0.4 立法ナノメートル（ nm^3 ）である平均細孔容積を有する固有ミクロ孔質のポリマーを含む吸収層と、を備える、表面プラズモン共鳴センサー素子を提供する。

【0006】

第2の態様では、本開示は、

平面偏光源と、

本開示による表面プラズモン共鳴センサー素子と、

吸気口と、排気口と、サンプリング口と、を備え、サンプリング口及び吸収層の少なくとも一部が共に密封されている蒸気送達チャンバと、

40

金属薄層から反射される光の最低強度に対応する像を検出し、それによって共鳴角を測定するための検出器と、を備える、表面プラズモン共鳴センサーを提供する。

【0007】

有利には、本開示によるSPRセンサー素子、及びそれを備えるSPRセンサーは、従来のSPRセンサー（例えば、MAKROLONタイプのポリカーボネートを用いるもの）と比較して、被検蒸気に対する感度が高まっている。

【0008】

50

本明細書において使用するところの、
吸収層に関する用語「吸収性」及び「吸収」は、吸収及び吸着の両方を含み、
用語「モノマー単位」は、ポリマー主鎖を含むポリマー構造中に存在し、単一のモノマー分子（実在又は理論上）に対応する、反復する原子群を指す。ポリマー（末端基を除く）は、１つ以上の異なるモノマー単位からなる場合がある。

【０００９】

本開示の特徴及び利点は、発明を実施するための形態、及び添付の特許請求の範囲を考慮することで更に深い理解が得られるであろう。

【図面の簡単な説明】

【００１０】

【図１】本開示による代表的なＳＰＲセンサー素子の概略断面図である。

【図２】本開示による代表的なＳＰＲセンサーの概略断面図である。

【図３】実施例１の様々なトルエン蒸気濃度における、ＣＣＤアレイのピクセル位置に対する反射光の振幅のプロットである。

【図４】実施例１の様々なトルエン蒸気濃度に対する、ＣＣＤアレイのピクセル中の反射光の谷位置のプロットである。

【００１１】

いかなる場合も、本開示は代表して提示されるものであって、限定するものではない。本開示の原理の範囲及び趣旨の範囲内に含まれる他の多くの改変例及び実施形態が当業者によって考案されうる点は理解されるはずである。図は、縮尺どおりに描かれていない場合もある。同様の参照番号が、同様の部分を示すために複数の図を通じて使用されている場合がある。

【００１２】

[詳細な説明]

ここで図１を参照すると、代表的なＳＰＲセンサー素子１００は、金属薄層１１０と、光学構造物１２０と、吸収層１３０と、を備える。光学構造物１２０は、金属薄層１１０上に配置され、金属薄層１１０の方へ、及び金属薄層から離れる方へ光を方向付ける働きをする。光学構造物１２０は、光学プリズム１２２と、透明プレート１２６と、それらの間に挟まれる透明流体１２４と、を備える。光学プリズム１２２、透明プレート１２６、及び透明流体１２４は、実質的に同一（すなわち、一致した）屈折率を有する。吸収層１３０は、金属薄層１１０上の光学構造物１２０と反対側に配置される。吸収層１３０は、少なくとも 0.4 nm^3 である平均細孔容積を有する固有マイクロ孔質のポリマーを含む。

【００１３】

金属薄層は、典型的には、例えば、金、銀、アルミニウム、又は銅などの金属を含むが、所望される場合、他の金属（例えば、チタン又はクロム）を用いてもよい。金属の組み合わせを使用してもよい。いくつかの実施形態では、金属の組み合わせは、光学構造物から一番遠い金属層が、例えば、金、銅、又は銀などの金属を含み、例えば、チタン、クロム、ニッケル、銅、コバルト、モリブデン、窒化タンタル、若しくはこれらの合金などの金属又は金属含有化合物を含む、結合層（光学構造物と接触する）と接する、二層構造を含む。金属薄層の厚さは、エバネッセント波の有効長を下回る、十分に薄いものでなくてはならない。典型的には、約 10 nm ～約 100 nm の範囲の金属薄層の厚さが有効であり得るが、他の厚さも使用してもよい。例えば、熱蒸着及びスパッタリング法などの任意の好適な手法によって、金属層を付着させてもよい。

【００１４】

光学構造物は、金属薄層の方へ、及び金属薄層から離れる方へ光を方向付ける。光学構造物は、一体型であっても、構成部品の組立体であってもよい。例えば、光学構造物は光学プリズム（例えば、三角プリズム又は円柱レンズ）であってよく、又は、光学素子の組み合わせであってもよい（例えば、図１に示す）。

【００１５】

吸収層は、少なくとも 0.4 nm^3 である平均細孔容積を有する固有マイクロ孔質のポリ

10

20

30

40

50

マー（PIM）を備える。いくつかの実施形態では、PIMは、少なくとも 0.45 nm^3 である平均細孔容積を有する。細孔容積は、例えば、de Mirandaらによって、Physical Status Solids RRL, 2007, vol. 1, No. 5, pp. 190~192に記載されるように、陽電子消滅寿命法（PALS）で測定できる。

【0016】

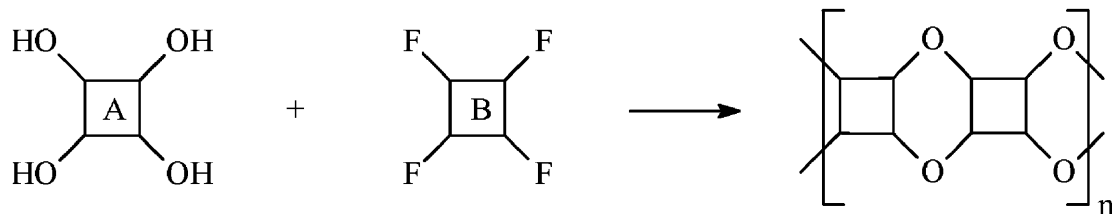
PIMは、充填される傾向に乏しいため、排除できない 2 nm 以下程度の本質的多孔性（空隙）がもたらされる。このようなポリマーは、BuddらによってChemical Communications, 2004, (2), pp. 230~231に報告される手順に従って、スキーム1（下記）に示されるように、塩基性条件下で少なくとも1種のビスカテコール（A）を、少なくとも1種のフッ素化アレーン（B）と反応させる、逐次重合によって調製できる。

10

【0017】

【化1】

スキーム1



20

【0018】

得られるポリマー主鎖の剛直性及びねじれ状態によって、これらのポリマーを固体状態で密に充填できず、そのため、少なくとも10パーセントである自由体積を有し、固有ミクロ孔質である。

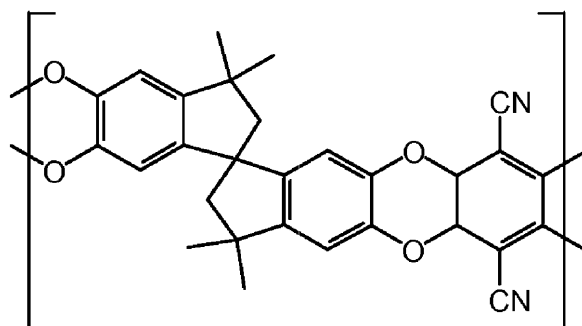
【0019】

いくつかの実施形態では、PIMは、以下からなる群から選択されるモノマー単位を有するホモポリマーであってもよい。

【0020】

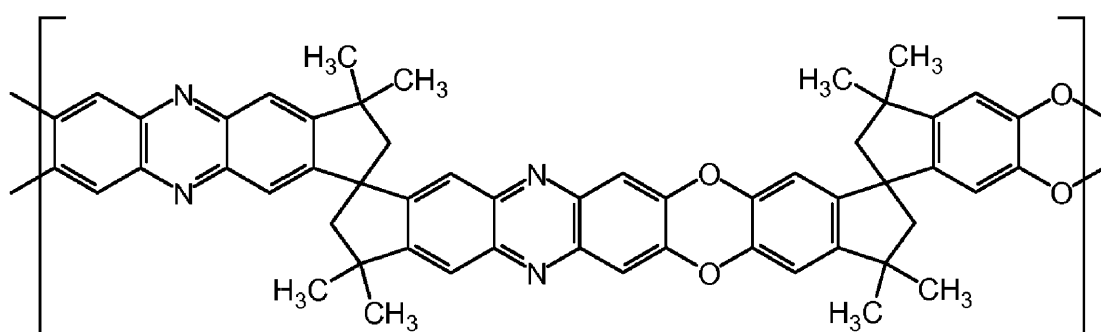
30

【化 2】



モノマー単位A

かつ



モノマー単位B

【0021】

これらのホモポリマーは、de Mirandaら、Physical Status Solids RRL, 2007, vol. 1, No. 5, pp. 190~192中のPIM-1及びPIM-7にそれぞれ相当し、ここでは、室温においてPIM-1及びPIM-7は、平均半径（すなわち、平均孔半径）が0.48nmであり、陽電子消滅寿命法（PALS）で測定するとき、平均体積（すなわち、平均細孔容積）が0.47nm³であると報告されている。

【0022】

モノマー単位Aを有するPIMホモポリマーは、BuddらによってAdvanced Materials, 2004, vol. 16, No. 5, pp. 456~459に記載されるように、逐次重合によって形成できる。モノマー単位Bを有するPIMホモポリマーは、BuddらによってJournal of Membrane Science, 2005, vol. 251, pp. 263~269に記載される方法によって形成できる。

【0023】

吸収層は、任意の好適な手法によって付着できる。1つの有用な手法として、例えば、以下の実施例に示すような好適な溶媒中のPIM材溶液をスピンコーティングすることが含まれる。吸収層は、例えば、酸化防止剤、充填剤、残留溶媒、湿潤助剤、レベリング剤などの1つ以上の追加成分を含んでもよい。吸収層の厚さは、典型的には、0.1マイクロメートル~10マイクロメートルの範囲であるが、他の厚さも用いてもよい。

【0024】

本開示によるSPRセンサー素子は、SPRセンサーにおいて有用である。ここで図2を参照すると、代表的なSPRセンサー200は、p偏光源210と、SPRセンサー素子100と、蒸気送達チャンバ220と、検出器230と、を備える。SPRセンサー素子100は、任意に、光の入射角を調節するために、回転台（図示せず）上に設置しても

10

20

30

40

50

よい。

【 0 0 2 5 】

p 偏光源 2 1 0 は、p 偏光（すなわち、電場成分が入射光線及び金属薄層の面法線と同一平面で偏光する）である光を提供する。これは、レーザー又はコリメート白色光源などの光源を、偏光子及び任意の集光光学素子と組み合わせて用いることにより達成できる。結果として生じる S P R 像に干渉縞を生じ得るため、一般的にレーザーよりもコリメート白色光源の使用が望ましい。偏光子は、p 偏光を選択するために用いられ、任意の集光光学素子（白色光源と共に用いられる）は狭帯域フィルターからなり、典型的には、実験用の励起波長の選択に用いられる近赤外領域が中心にある。S P R センサー素子 1 0 0 は、金属薄層上に p 偏光が入射するように配置される。

10

【 0 0 2 6 】

蒸気送達チャンバ 2 2 0 は、吸気口 2 2 2 と、排気口 2 2 4 と、サンプリング口 2 2 6 と、を備える。サンプリング口 2 2 6 及び吸収層 1 3 0 の少なくとも一部は、リング 2 2 8 を用いて共に密封されている。典型的な使用法では、分析される被検蒸気は、吸気口 2 2 2 を通って蒸気送達チャンバ 2 2 0 に導入される。蒸気送達チャンバ 2 2 0 は、例えば、金属、ガラス、又はプラスチックなどの任意の気体不透過性材料で作製されてもよい。

【 0 0 2 7 】

典型的には、被検蒸気は揮発性有機化合物を含むが、これは必須ではない。好適な被検蒸気の例として、脂肪族炭化水素（例えば、n - オクタン又はシクロヘキサン）、ケトン（例えば、アセトン又はメチルエチルケトン）、芳香族炭化水素（ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、又はナフタレン）、ニトリル（例えば、アセトニトリル又はベンゾニトリル）、塩素化脂肪族炭化水素（例えば、クロロホルム、ジクロロエタン、塩化メチレン、四塩化炭素、又はテトラクロロエチレン）、エステル 5（esters 5）（例えば、酢酸ビニル、酢酸エチル、酢酸ブチル、又は安息香酸メチル）、硫化物（例えば、フェニルメルカプタン）、エーテル（例えば、メチルイソブチルエーテル又はジエチルエーテル）、アルデヒド（例えば、ホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、又はアセトアルデヒド）、アルコール（例えば、メタノール又はエタノール）、アミン（例えば、2 - アミノピリジン）、有機酸（例えば、酢酸、プロパン酸）、イソシアネート（例えば、メチルイソシアネート又はトルエン - 2 , 4 - ジイソシアネート）、及びニトロ置換有機（例えば、ニトロメタン又はニトロベンゼン）が挙げられる。

20

30

【 0 0 2 8 】

検出器 2 3 0 は、金属薄層から反射される光の最低強度に対応する像を検出し、それによって共鳴角を測定する。吸収層に吸収される被検蒸気量に応じてその誘電率が変化し、その結果に対応して反射光の角度が変化する。検出器の応答は、蒸気送達チャンバ中の被検蒸気濃度に相関し得る。好適な検出器として、例えば、光電子増倍管、フォトダイオード、光導電体、フォトランジスタ、及び電荷結合検出器（CCD）が挙げられる。例えば、線状 CCD アレイを使用してもよい。

【 0 0 2 9 】

所望の場合、センサー素子を高温（例えば、5 0 ~ 7 0 の範囲）に加熱してもよい。これにより、センサー素子の応答における湿度の影響を小さくできる。

40

【 0 0 3 0 】

以下の非限定的な実施例によって本開示の目的及び利点を更に例示するが、これらの実施例に記載する特定の材料及びその量、並びに他の条件及び詳細は、本開示を不当に限定するものとして解釈されるべきではない。

【実施例】

【 0 0 3 1 】

特に断らないかぎり、実施例及び本明細書の残りの部分における全ての部、比率（％）及び比等は、重量基準である。

【 0 0 3 2 】

50

P I M材料 (P I M - 1) の調製

モノマーである、5, 5', 6, 6' - テトラヒドロキシ - 3, 3, 3', 3' - テトラメチル - 1, 1' - スピロビスインダン及びテトラフルオロテレフタロニトリルから、BuddらによってAdvanced Materials, 2004, Vol. 16, No. 5, pp. 456 ~ 459に報告されている手順に概ね従って、P I M - 1 (固有ミクロ孔質のポリマー) を調製した。5, 5', 6, 6' - テトラヒドロキシ - 3, 3, 3', 3' - テトラメチル - 1, 1' - スピロビスインダン (40.000グラム (g)) を、23.724 g のテトラフルオロテレフタロニトリル、97.373 g の炭酸カリウム、及び1016.8 g のN, N - ジメチルホルムアミドと混合し、この混合物を68で72時間加熱した。結果として生じる混合物を水中に注ぎ、沈殿を真空濾過により単離した。得られた材料をテトラヒドロフランに2回溶解し、メタノールから沈殿させ、室温で風乾した。乾燥したP I M - 1ポリマーは、光散乱検出を利用するゲルろ過クロマトグラフィー分析によって測定するとき、約41,900グラム/モルの数平均分子量を有して得られた、固体の黄色生成物であった。

【 0 0 3 3 】

センサー素子用ガラススライドの作製

ガラススライド (Precision Glass & Optics (Santa Ana, California) のガラス番号0050 - 0050 - 0010 - GF - C A、50mm x 50mm、1.1mm厚、材料C - 263、表面80 / 50) を、Alconox, Inc. (White Plains, New York) のALCONOX L I Q U I - N O X洗剤溶液に30 ~ 60分間浸漬して洗浄し、続いて毛ブラシでスライドの両面をこすり、温かい水道水ですすいだ後に、最後に脱イオン水ですすいだ。スライドは、表面への粉塵の堆積を防止するために風乾で遮蔽された。Entegris (Chaska, Minnesota) の3インチ (7.6cm) のウエファーキャリアに、乾燥した清潔なスライドを保管した。

【 0 0 3 4 】

表面プラズモン共鳴センサー

図2に概略が示されるように、表面プラズモン共鳴センサーを組み立てた。屈折率一致油 (Cargille - Sacher Laboratories, Inc. (Cedar Grove, New Jersey) のシリーズA、25における $n_D = 1.560 \pm 0.0002$) を一滴用いて、プリズム (Edmund Optics (Barrington, New Jersey) のN - BK7未コーティングプリズム、在庫番号N T 3 2 - 5 4 9) 上にセンサー素子を装着した。S P Rセンサー搭載プリズムを、リング、センサーホルダー、及びネジを用いて、V O C送達チャンバに装着した。単色放射源は、レーザー電源 (Uniphaseのモデル1201 - 1) を備えたp偏光He - Neレーザー (632.8nm、Uniphase (Milpitas, California) から入手) とした。高輝度レーザー源が検出信号の飽和の原因となるため、フィルター (F S R - O D 300吸収性NDフィルター、直径25.4mm、546.1nmにおける3.0 OD、Newport Corp. (Irvine, California) から入手) をレーザーの前に設置した。センサーホルダーを回転せずに広範な角度で反射を得るために、レーザーとセンサー素子ホルダーとの間にレンズ (D I N 60、開口数 = 0.85、Edmund optics (Barrington, New Jersey) から入手) を置いた。最小反射位置を特定するために、電源 (モデル6212A、Hewlett Packard (Palo Alto, California) から入手) を備えた線状の128ピクセルC C Dアレイ (モデルT S L 1 4 0 1 R、T A O S (Plano, Texas) から入手) を用いた。このピクセルは、63.5マイクロメートル (高さ) x 55.5マイクロメートル (幅)、中心間隔63.5マイクロメートル、ピクセル間隔8マイクロメートルである。C C Dアレイの全長は、128ピクセルで0.813センチメートルであった。このC C Dアレイを評価モジュール (モデルP C 4 0 4 A、T A O S (Plano, Texas) から入手) 上に装着し、このモジュールを3方

10

20

30

40

50

向移行台 (Line Tool (Allentown, Pennsylvania) から入手) に取り付けた。金 / ポリマー検知層と CCD アレイとの間の距離は 2.25 センチメートルであり、CCD アレイは反射された放射線に対して垂直の方向とした。デジタルカメラを用いて装置構成の画像を撮影し、デジタルカメラ像を解析することによって、入射光角を測定した。評価モジュールからの信号は、オシロスコープ (モデル TDS 3024B、Tektronix (Beaverton, Oregon) から入手) によって取得した。カスタマイズした Labview プログラムを用いて、データ収集用に Tektronix オシロスコープに接続した。Labview (National Instruments (Austin, Texas) から入手可能なソフトウェア) プログラムに組み込まれた山 / 谷ファインダーアルゴリズムを用いて、最小反射位置を算出した。

10

【0035】

全ての試験は、DRIERITE 乾燥剤 (W. A. Hammond Drierite Co. Ltd. (Xenia, Ohio)) を通して水分を除去し、活性炭を通していかなる有機汚染物を除いた、空気中で行った。蒸気試験は、システムを通過する 10 L / 分の乾燥空気流を用いて実施した。VOC レベルは、1 ミリリットルのガスタイトシリンジ (Hamilton Company (Reno, Nevada) から入手) を装着した KD Scientific シリンジポンプ (KD Scientific Inc. (Holliston, Massachusetts) から入手可能) を用いて生成した。シリンジポンプによって、500 mL 容の三口フラスコに吊り下げた 1 片の濾紙上に VOC 溶媒を送達した。乾燥空気流を濾紙に通し、溶媒を気化した。シリンジポンプを制御することによって様々な速度で溶媒を供給すると、様々な濃度の蒸気が発生した。シリンジポンプは、試験中に VOC 特性の発生を可能にする LABVIEW プログラムによって制御した。MIRAN IR 分析器 (Thermo Fischer Scientific, Inc. (Waltham, Massachusetts)) を用いて、設定濃度を確認した。全ての測定を室温で実施した。

20

【0036】

全て Sigma-Aldrich (Milwaukee, Wisconsin) から入手した 3 種類の異なる溶媒、トルエン、エタノール及びメチルエチルケトン (MEK) を評価した。

30

【0037】

(実施例 1)

0.1 nm / 秒 (nm / sec) の速度で金を熱蒸着することにより、30.0 nm 厚の金層を、清浄なガラススライド上にコーティングした。蒸着プロセスは、Inficon (East Syracuse, New York) の Inficon XTC / 2 薄膜蒸着制御装置を用いて制御した。

【0038】

小容器中で PIM-1 ポリマーをクロロベンゼンと合わせ、ローラーミル (Wheaton Science Products (Millville, New Jersey) の Mini Bottle Roller 番号 348920) 上で約 4 時間混合することにより、5.5 重量パーセントの PIM 溶液を調製した。次にこの溶液を、1 マイクロメートルのフィルター (Pall Corp. (Port Washington, New York) の、1 マイクロメートルのガラス繊維膜を付けた ACRODISC 25 mm シリンジフィルター) を通して濾過し、一晚放置して気泡を抜いた。

40

【0039】

Laurell Technologies Corporation (North Wales, Pennsylvania) の Model WS 400B - 8NPP / LITE スピンコーターを用いて、スライドの金面に PIM-1 溶液をスピンコーティングした。PIM 溶液を、300 rpm で 15 秒間スライドに分注し、その後 2000 rpm で 45 秒間コーティングした。PIM 層の厚さは 620 nm であった。アセトンに浸した

50

綿棒でコーティングを少し除去し、Ambios Technology (Santa Cruz, California) の Model XP-1 Profilometer で計測することによって、厚さを測定した。測定で用いたパラメーターは、スキャン速度 0.1 mm/秒、スキャン長さ 5 mm、範囲 10 マイクロメートル、針圧 0.20 mg、及びフィルターレベル 4 であった。測定後、コーティングされたスライドを、100 で 1 時間加熱乾燥した。

【0040】

標準的ガラス用カッターを用いて、コーティングされたスライドを 4 枚の 25 mm × 25 mm の素子に切り分けることによって、個々のセンサー素子を作製した。前側（使用する）表面を支持して損傷を防ぎながら、スライドの後側（使用しない面）を切断した。個々のセンサー素子に切り分けた後、Entegris (Chaska, Minnesota) の 1.5 インチ (3.8 cm) のウエファーホルダーに、センサー素子を保管した。

10

【0041】

上記のように、センサー素子を SPR センサー装置に装着した。乾燥空気下の入射光角は 63.5 度であった。一連のトルエン濃度（すなわち、乾燥空気中 3、6、9、12 ppm のトルエン）に、センサーを曝した。

【0042】

図 3 は、CCD アレイから得られた信号を報告している。大きいピクセル位置は、大きい角度で反射された放射線を示す。トルエン曝露がない場合（0 ppm トルエン）、はっきりした最小反射（谷）が観察された。トルエンに曝露すると、最小反射の位置はより大きいピクセル位置にシフトした。

20

【0043】

図 4 は、一連のトルエン曝露後の谷位置変化を、時間に対して記録している。各段階の濃度において、はっきりした谷位置変化段階が見られる。信号がある程度変動するのは、シリジポンプに起因するトルエン蒸気の送達の変動による。変動によって、SPR センサーの応答時間の見通しが与えられる。SPR センサーは、自然発生的に変動する VOC 濃度に対し、数秒で自然に応答できる。

【0044】

（実施例 2）

スライド上に 2 種類の金属層をコーティングし、3.6 固体重量パーセントの PIM-1 溶液を用いた以外は、実施例 1 に記載する手順に従ってセンサー素子を作製した。5.0 nm 厚のチタン層を、0.1 nm/秒の速度で PGO スライド上に堆積し、その後 30.0 nm の金属層を 0.5 nm/秒の速度でチタン層上に堆積した。

30

【0045】

3.6 重量パーセントのクロロベンゼン中 PIM-1 溶液（実施例 1 に概説されるように調製した）を、300 rpm で 15 秒間センサーに分注し、続いて 4000 rpm で 45 秒間コーティングした。PIM-1 層の厚さは 203 nm であった。乾燥空気下の放射角は 51.5 度であった。

【0046】

上記のように、センサー素子を SPR センサー装置にそれぞれ装着した。エタノール、メチルエチルケトン（MEK）、又はトルエンを用いて、各センサー素子を試験した。結果を下記の表 1、2 及び 3 に示す。

40

【0047】

（比較例 C1）

1.7 パーセントのクロロホルム中ポリカーボネート（MAKROLON ポリカーボネートに相当する Sigma Aldrich (Milwaukee, Wisconsin) のポリ（ビスフェノール A カーボネート）ポリカーボネート、更なる精製は行わずに使用した）溶液を、300 rpm で 5 秒間スライドに分注し、その後 3000 rpm で 40 秒間コーティングした以外は、実施例 2 の手順に従ってセンサーを作製した。ポリカーボネート層の厚さは 221 nm であった。実施例 2 に記載のように、エタノール、MEK、

50

及びトルエンを用いてセンサー素子を試験した。乾燥空気下の放射角は61.5度であった。結果を下記の表1、2及び3に報告される。

【0048】

【表1】

表1

エタノール濃度 ppm	谷位置のシフト ピクセル	
	実施例2	実施例C1
0	0.00	0.00
15	0.76	0.03
30	1.41	0.06
60	2.54	0.11
125	4.50	0.34
250	6.35	0.57
500	9.27	0.84
1000	12.09	1.24

【0049】

【表2】

表2

MEK濃度 ppm	谷位置のシフト ピクセル	
	実施例2	実施例C1
0	0.00	0.00
15	8.11	0.48
30	10.36	0.70
60	12.88	0.97
125	15.76	1.35
250	19.03	1.83
400	23.75	2.32
500	25.48	2.59
1000	30.48	3.55

【0050】

【表 3】

表 3

トルエン濃度 ppm	谷位置のシフト ピクセル	
	実施例2	実施例C1
0	0. 00	0. 00
3	30. 33	0. 39
6	40. 46	0. 51
12	54. 67	0. 71
25	65. 88	1. 05
50	76. 81	1. 42
100	89. 02	2. 16
200	102. 60	3. 10

10

【 0 0 5 1 】

20

[本開示の選択された実施形態]

第 1 の実施形態では、本開示は、
金属薄層と、

光を金属薄層の方へ、及び金属薄層から離れる方へ方向付けるための、金属薄層上に配置される光学構造物と、

金属薄層上に光学構造物とは反対側に配置される吸収層であって、少なくとも 0 . 4 立
法ナノメートルである平均細孔容積を有する固有ミクロ孔質のポリマーを含む吸収層と、
を備える、表面プラズモン共鳴センサー素子を提供する。

【 0 0 5 2 】

第 2 の実施形態では、本開示は、光学構造物がプリズムからなる、第 1 の実施形態に記載の表面プラズモン共鳴センサー素子を提供する。

30

【 0 0 5 3 】

第 3 の実施形態では、本開示は、光学構造物が、プリズムと、透明プレートと、それらの間に挟まれる流体と、を含み、プリズム、透明プレート、及び流体が一致した屈折率を有する、第 1 又は第 2 の実施形態に記載の表面プラズモン共鳴センサー素子を提供する。

【 0 0 5 4 】

第 4 の実施形態では、本開示は、固有ミクロ孔質のポリマーが、少なくとも 0 . 4 5 立法ナノメートルである平均細孔容積を有する、第 1 ~ 第 3 の実施形態のいずれか 1 つに記載の表面プラズモン共鳴センサー素子を提供する。

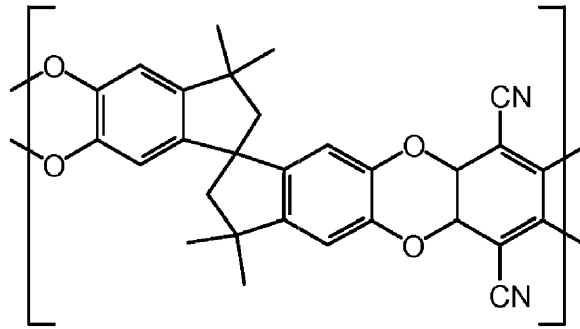
【 0 0 5 5 】

40

第 5 の実施形態では、本開示は、固有ミクロ孔質のポリマーが、以下からなる群から選択されるモノマー単位を有するホモポリマーである、第 1 ~ 第 4 の実施形態のいずれか 1 つに記載の表面プラズモン共鳴センサー素子を提供する。

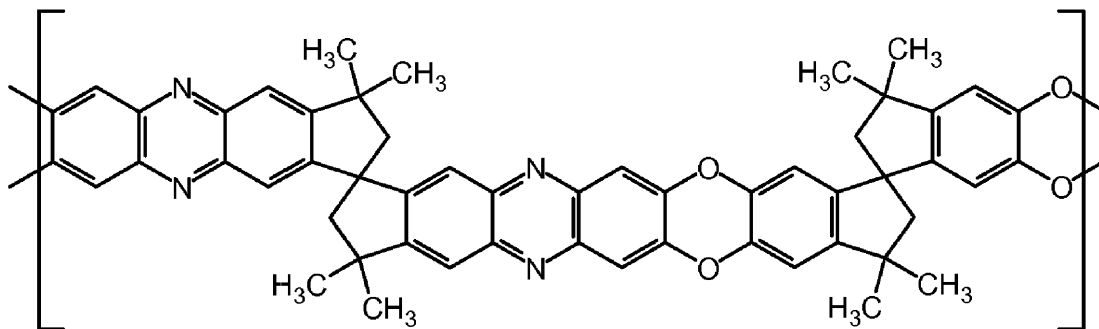
【 0 0 5 6 】

【化 3】



10

及び



20

【 0 0 5 7 】

第 6 の実施形態では、本開示は、金属薄層が、金、銀、アルミニウム、又は銅のうち少なくとも 1 つを含む、第 1 ～ 第 5 の実施形態のいずれか 1 つに記載の表面プラズモン共鳴センサー素子を提供する。

【 0 0 5 8 】

第 7 の実施形態では、本開示は、

p 偏光源と、

第 1 ～ 第 7 の実施形態のいずれか 1 つに記載の表面プラズモン共鳴センサー素子と、

金属薄層から反射される光の最低強度に対応する像を検出し、それによって共鳴角を測定するための検出器と、を備える、表面プラズモン共鳴センサーを提供する。

30

【 0 0 5 9 】

第 8 の実施形態では、本開示は、p 偏光源がレーザーを含む、第 7 の実施形態に記載の表面プラズモン共鳴センサーを提供する。

【 0 0 6 0 】

第 9 の実施形態では、本開示は、検出器がフォトダイオードアレイを備える、第 7 又は第 8 の実施形態に記載の表面プラズモン共鳴センサーを提供する。

【 0 0 6 1 】

第 10 の実施形態では、本開示は、光学構造物がプリズムからなる、第 7 ～ 第 9 の実施形態のいずれか 1 つに記載の表面プラズモン共鳴センサーを提供する。

40

【 0 0 6 2 】

第 11 の実施形態では、本開示は、光学構造物が、プリズムと、透明プレートと、それらの間に挟まれる流体と、を含み、プリズム、透明プレート、及び流体が一致した屈折率を有する、第 7 ～ 第 9 の実施形態のいずれか 1 つに記載の表面プラズモン共鳴センサーを提供する。

【 0 0 6 3 】

当業者であれば、本開示の範囲及び趣旨から逸脱することなく本開示の様々な改変及び変更を行うことが可能であり、また、本開示は上記に記載した例示的な実施形態に不要に限定されるべきではない点は理解されるべきである。

50

【図 1】

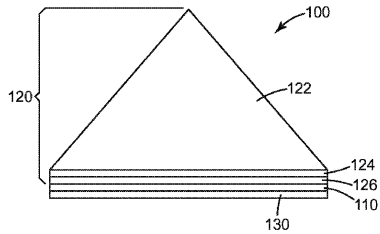


Fig. 1

【図 2】

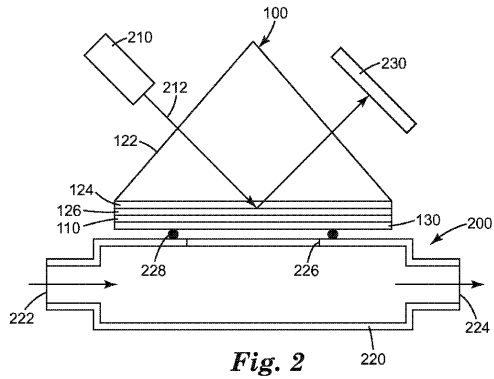


Fig. 2

【図 3】

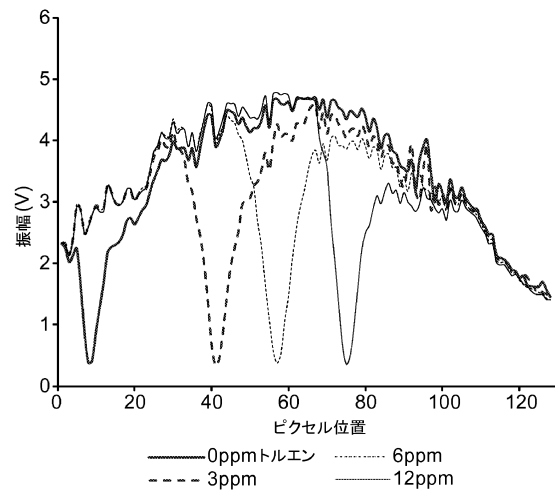


Fig. 3

【図 4】

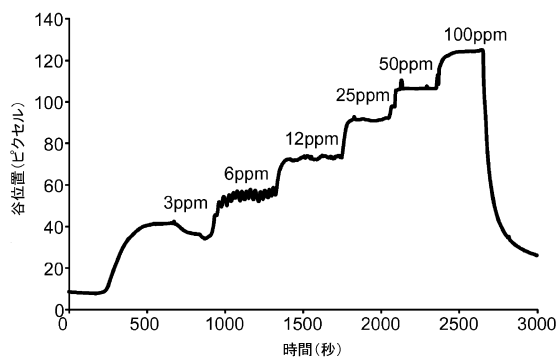


Fig. 4

フロントページの続き

- (72)発明者 カン, ミュンチャン
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター
- (72)発明者 ハオ, ビン
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター
- (72)発明者 ネルソン, ブライアン ケー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

審査官 深田 高義

- (56)参考文献 特開2010-197181(JP,A)
特表2009-508134(JP,A)
特開2010-256126(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G01N 21/41