

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-16357

(P2014-16357A)

(43) 公開日 平成26年1月30日(2014.1.30)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
GO 1 N 21/27	(2006.01)	GO 1 N 21/41	1 O 1	2 G O 5 7
GO 1 N 21/03	(2006.01)	GO 1 N 21/03	Z	2 G O 5 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2013-188488 (P2013-188488)	(71) 出願人	000003964
(22) 出願日	平成25年9月11日 (2013. 9. 11)		日東電工株式会社
(62) 分割の表示	特願2011-159579 (P2011-159579)		大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号
	の分割	(74) 代理人	100122471
原出願日	平成23年7月21日 (2011. 7. 21)		弁理士 粉井 孝文
(31) 優先権主張番号	特願2011-70444 (P2011-70444)	(72) 発明者	紺谷 友広
(32) 優先日	平成23年3月28日 (2011. 3. 28)		大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		電工株式会社内
		F ターム (参考)	2G057 AA05 AA12 AC01 BA10 DA03
			DB03
			2G059 AA01 AA02 BB04 BB12 EE02
			JJ17

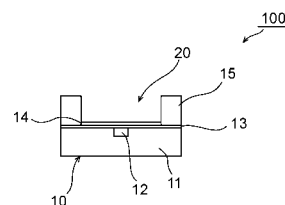
(54) 【発明の名称】 SPRセンサセルおよびSPRセンサ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】非常に優れた検出感度を有するSPR (Surface Plasmon Resonance) センサセルおよびSPRセンサを提供する。

【解決手段】SPRセンサセル100は、検知部10と、該検知部に隣接するサンプル配置部20とを備える。検知部は、アンダークラッド層11と、少なくとも一部が該アンダークラッド層に隣接するように設けられたコア層12と、コア層を被覆する金属層14とを有する。コア層は35重量%以上のハロゲンを含む。上記ハロゲンはフッ素である。SPRセンサは、上記のSPRセンサセルを備える。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

検知部と、該検知部に隣接するサンプル配置部とを備え、
該検知部が、アンダークラッド層と、少なくとも一部が該アンダークラッド層に隣接するように設けられたコア層と、該コア層を被覆する金属層とを有し、
該コア層が 35 重量%以上のハロゲンを含む
SPR センサセル。

【請求項 2】

前記ハロゲンがフッ素である、請求項 1 に記載の SPR センサセル。

【請求項 3】

前記コア層の屈折率が 1.43 以下である、請求項 1 または 2 に記載の SPR センサセル。

【請求項 4】

前記コア層の屈折率が 1.33 以上である、請求項 3 に記載の SPR センサセル。

【請求項 5】

前記コア層の屈折率が前記アンダークラッド層の屈折率より大きく、かつ、屈折率の差が 0.010 以上である、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の SPR センサセル。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 のいずれかに記載の SPR センサセルを備える、SPR センサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、SPR センサセルおよび SPR センサに関する。より詳細には、本発明は、光導波路を備える SPR センサセルおよび SPR センサに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、化学分析および生物化学分析などの分野において、光ファイバを備える SPR (表面プラズモン共鳴: Surface Plasmon Resonance) センサが用いられている。光ファイバを備える SPR センサでは、光ファイバの先端部の外周面に金属薄膜が形成されるとともに、分析サンプルが固定され、その光ファイバ内に光が導入される。導入される光のうち特定の波長の光が、金属薄膜において表面プラズモン共鳴を発生させ、その光強度が減衰する。このような SPR センサにおいて、表面プラズモン共鳴を発生させる波長は、通常、光ファイバに固定される分析サンプルの屈折率などによって異なる。したがって、表面プラズモン共鳴の発生後に光強度が減衰する波長を計測すれば、表面プラズモン共鳴を発生させた波長を特定でき、さらに、その減衰する波長が変化したことを検出すれば、表面プラズモン共鳴を発生させる波長が変化したことを確認できるので、分析サンプルの屈折率の変化を確認できる。その結果、このような SPR センサは、例えば、サンプルの濃度の測定、免疫反応の検出など、種々の化学分析および生物化学分析に用いることができる。

【0003】

例えば、サンプルが溶液である場合には、サンプル(溶液)の屈折率は、溶液の濃度に依存する。したがって、サンプル(溶液)を金属薄膜に接触させた SPR センサにおいて、サンプル(溶液)の屈折率を計測することにより、サンプルの濃度を検出することができ、さらには、その屈折率が変化したことを確認することにより、サンプル(溶液)の濃度が変化したことを確認することができる。免疫反応の分析においては、例えば、SPR センサの光ファイバの金属薄膜上に誘電体膜を介して抗体を固定し、抗体に検体を接触させるとともに、表面プラズモン共鳴を発生させる。このとき、抗体と検体とが免疫反応すれば、そのサンプルの屈折率が変化するので、抗体と検体との接触前後においてサンプル

の屈折率が変化したことを確認することにより、抗体と検体とが免疫反応したものと判断できる。

【 0 0 0 4 】

このような光ファイバを備える S P R センサにおいては、光ファイバの先端部が微細な円筒形状であるので、金属薄膜の形成および分析サンプルの固定が困難であるという問題がある。このような問題を解決するために、例えば、光が透過するコアと、このコアを覆うクラッドとを備え、このクラッドの所定位置にコアの表面に至る貫通口を形成し、この貫通口に対応した位置におけるコアの表面に金属薄膜を形成した S P R センサセルが提案されている（例えば、特許文献 1）。このような S P R センサセルによれば、コア表面に表面プラズモン共鳴を発生させるための金属薄膜の形成、および、その表面への分析サンプルの固定が容易である。

10

【 0 0 0 5 】

しかし、近年、化学分析および生物化学分析においては、微細な変化および / または微量成分の検出に対する要求が高まっており、S P R センサセルのさらなる検出感度の向上が求められている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 0 - 1 9 1 0 0 号 公 報

【 発明の概要 】

20

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

本発明は上記従来の課題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、非常に優れた検出感度を有する S P R センサセルおよび S P R センサを提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

本発明の S P R センサセルは、検知部と、該検知部に隣接するサンプル配置部とを備え、該検知部が、アンダークラッド層と、少なくとも一部が該アンダークラッド層に隣接するように設けられたコア層と、該コア層を被覆する金属層とを有し、該コア層が 3 5 重量 % 以上のハロゲンを含む。

30

好ましい実施形態においては、上記ハロゲンはフッ素である。

好ましい実施形態においては、上記コア層の屈折率は 1 . 4 3 以下である。好ましい実施形態においては、上記コア層の屈折率は 1 . 3 3 以上である。

好ましい実施形態においては、上記コア層の屈折率は上記アンダークラッド層の屈折率より大きく、かつ、屈折率の差は 0 . 0 1 0 以上である。

本発明の別の局面によれば、S P R センサが提供される。この S P R センサは、上記の S P R センサセルを備える。

【 発明の効果 】

【 0 0 0 9 】

40

本発明によれば、検知部としての光導波路のコア層にハロゲンを含有させることにより、非常に優れた検出感度を有する S P R センサセルおよび S P R センサを提供することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 0 】

【 図 1 】 本発明の好ましい実施形態による S P R センサセルを説明する概略斜視図である。

【 図 2 】 図 1 に示す S P R センサセルの概略断面図である。

【 図 3 】 本発明の S P R セルの製造方法の一例を説明する概略断面図である。

【 図 4 】 本発明の好ましい実施形態による S P R センサを説明する概略断面図である。

50

【発明を実施するための形態】

【0011】

A. SPRセンサセル

図1は、本発明の好ましい実施形態によるSPRセンサセルを説明する概略斜視図である。図2は、図1に示すSPRセンサセルの概略断面図である。なお、以下のSPRセンサセルの説明において方向に言及するときは、図面の紙面上側を上側とし、図面の紙面下側を下側とする。

【0012】

SPRセンサセル100は、図1および図2に示すように、平面視略矩形の有底枠形状に形成されており、検知部10と、検知部10に隣接するサンプル配置部20とを備える。検知部10は、サンプル配置部20に配置されるサンプルの状態および/またはその変化を検知するために設けられている。検知部10は、光導波路を有する。図示した形態においては、検知部10は、実質的には光導波路からなる。具体的には、検知部10は、アンダークラッド層11、コア層12、保護層13および金属層14を有する。サンプル配置部20は、オーバークラッド層15により規定されている。保護層13は、目的に応じて省略されてもよい。オーバークラッド層15も、サンプル配置部20を適切に設けることができる限りにおいて省略されてもよい。サンプル配置部20には、分析されるサンプル（例えば、溶液、粉末）が検知部（実質的には金属層）に接触して配置される。

10

【0013】

アンダークラッド層11は、所定の厚みを有する平面視略矩形平板状に形成されている。アンダークラッド層の厚み（コア層上面からの厚み）は、例えば $5\mu\text{m} \sim 400\mu\text{m}$ である。

20

【0014】

コア層12は、アンダークラッド層11の幅方向（図2の紙面の左右方向）および厚み方向の両方と直交する方向に延びる略角柱形状（より詳細には、幅方向に扁平する断面矩形状）に形成され、アンダークラッド層11の幅方向略中央部の上端部に埋設されている。コア層12の延びる方向が、光導波路内を光が伝播する方向となる。コア層の厚みは、例えば $5\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ であり、コア層の幅は、例えば $5\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ である。

【0015】

コア層12は、その上面がアンダークラッド層11から露出するようにして配置されている。好ましくは、コア層12は、その上面がアンダークラッド層11の上面と面一となるように配置されている。コア層の上面がアンダークラッド層の上面と面一となるように配置することにより、金属層14をコア層12の上側のみに効率よく配置することができる。さらに、コア層12は、その延びる方向の両端面がアンダークラッド層の当該方向の両端面と面一となるように配置されている。

30

【0016】

本発明においては、コア層12はハロゲンを含む。コア層がハロゲンを含有することにより、コア層の屈折率を低くすることができる。その結果、検出感度を格段に向上させることができる。ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素が挙げられる。フッ素が好ましい。コア層の屈折率を調整して所望の屈折率とすることが容易だからである。

40

【0017】

コア層にハロゲンを含有させる手段としては、任意の適切な手段を採用することができる。具体的には、ハロゲン含有材料を用いてコア層を形成すればよい。コア層を形成し得るハロゲン含有材料としては、例えば、ハロゲン原子含有樹脂、ハロゲン化合物含有樹脂組成物が挙げられる。ハロゲン原子含有樹脂の具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ素化エポキシ樹脂、フッ素化ポリイミド樹脂、フッ素化ポリアミド樹脂、フッ素化アクリル樹脂、フッ素化ポリウレタン樹脂、フッ素化シロキサン樹脂などのフッ素原子含有樹脂；塩化ビニル樹脂、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩素化ポリオレフィン樹脂などの塩素原子含有樹脂；およびこれらの変性体が挙げられる。フッ素原子含有樹脂が好ましい。フッ素原子含

50

有樹脂を用いることにより、コア層の屈折率を低くして感度を向上させ、かつ、伴う S / N 比の低下を抑制することができる。より詳細には、以下のとおりである。上記のとおり、フッ素を用いることにより、コア層の屈折率を低くして、感度を向上させることができる。一方、コア層の屈折率を低くして感度を向上させると、S P R 吸収ピークが長波長側(近赤外領域)にシフトする。近赤外領域には C - H 振動吸収が存在し、その吸収によって励起波長における光強度の低下が起こる。その結果、S / N 比が低下し、または導波モードの影響を受ける場合がある。水素原子より重いフッ素原子を炭素に結合させることにより、振動吸収を長波長側にシフトさせることができ、光強度の低下を抑えることができるので、S / N 比の低下を抑制することができる。ハロゲン化合物含有樹脂組成物としては、ハロゲン化合物とエポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、シリコーン樹脂、
10 アクリル樹脂および / またはウレタン樹脂とを含む樹脂組成物が挙げられる。ハロゲン化合物の具体例としては、ヘキサブロモベンゼン、ヘキサクロロベンゼン、ペンタブロモベンゼン、ペンタクロロベンゼン、ペンタブロモフェノール、ペンタクロロフェノール、ヘキサブロモビフェニール、デカブロモビフェニール、クロロテトラブロモブタン、テトラ
20 ブロモブタン、ヘキサブロモシクロドデカン、パークロロペンタシクロドデカン、デカブロモジフェニールエーテル、オクタブロモジフェニールエーテル、ヘキサブロモジフェニールエーテル、エチレンビス - テトラブロモフタルイミド、テトラクロロビスフェノール A、テトラブロモビスフェノール A、ブロム化ポリスチレン、ハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化エポキシ化合物、ブロム化ポリフェニレンオキシド、ポリクロルスチレン、塩素化パラフィン、テトラブロモ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸が挙げられる。
上記ハロゲン含有材料(コア層を形成する材料)は、好ましくは感光剤を配合して、感光性材料として用いられ得る。

【0018】

コア層 1 2 (実質的には、コア層を形成する材料)のハロゲン含有率は、35 重量%以上であり、好ましくは 40 重量%以上であり、さらに好ましくは 50 重量%以上である。ハロゲン含有率がこのような範囲であれば、所望の屈折率を有するコア層が得られ、結果として、非常に優れた検出感度を有する S P R センサセルが得られ得る。一方、ハロゲン含有率の上限は、好ましくは 78 重量%である。上限が 78 重量%を超えると、コア層が液状化やガス化を起こし、コア層の形状を維持できなくなる場合がある。

【0019】

コア層 1 2 の屈折率は、好ましくは 1.43 以下であり、より好ましくは 1.41 以下であり、さらに好ましくは 1.39 以下である。コア層の屈折率を 1.43 以下とすることにより、検出感度を格段に向上させることができる。コア層の屈折率の下限は、好ましくは 1.33 である。コア層の屈折率が 1.33 以上であれば、水溶液系のサンプル(水の屈折率: 1.33)であっても S P R を励起することができ、かつ、汎用の材料を使用することができる。なお、本明細書において、屈折率は、波長 830 nm における屈折率を意味する。

【0020】

コア層 1 2 の屈折率は、アンダークラッド層 1 1 の屈折率より高い。コア層の屈折率とアンダークラッド層の屈折率との差は、好ましくは 0.010 以上であり、さらに好ましくは 0.020 以上である。コア層の屈折率とアンダークラッド層の屈折率との差がこのような範囲であれば、検出部の光導波路をいわゆるマルチモードとすることができる。したがって、光導波路を透過する光の量を多くすることができ、結果として、S / N 比を向上させることができる。

【0021】

コア層 1 2 を形成する材料は上記のとおりである。アンダークラッド層を形成する材料としては、上記の屈折率が得られる限りにおいて任意の適切な材料を用いることができる。例えば、アンダークラッド層 1 1 は、コア層を形成する材料と同様の材料であって、屈折率がコア層よりも低くなるように調整された材料から形成され得る。

【0022】

10

20

30

40

50

保護層 13 は、必要に応じて、アンダークラッド層 11 およびコア層 12 の上面をすべて被覆するように、平面視においてアンダークラッド層と同じ形状の薄膜として形成されている。保護層 13 を設けることにより、例えば、サンプルが液状である場合に、サンプルによってコア層および / またはクラッド層が膨潤することを防止することができる。保護層 13 を形成する材料としては、例えば、二酸化ケイ素、酸化アルミニウムが挙げられる。これらの材料は、好ましくは、コア層 12 よりも屈折率が低くなるように調整され得る。保護層 13 の厚みは、好ましくは 1 nm ~ 100 nm であり、より好ましくは 5 nm ~ 20 nm である。

【0023】

金属層 14 は、図 2 に示すように、保護層 13 を介して、コア層 12 の上面を均一に被覆するように形成されている。この場合、必要に応じて、保護層 13 と金属層 14 との間に易接着層（図示せず）が設けられ得る。易接着層を形成することにより、保護層 13 と金属層 14 とを強固に固着させることができる。保護層 13 を設けず、金属層 14 でコア層 12 を直接被覆してもよい。

【0024】

金属層 14 を形成する材料としては、金、銀、白金、銅、アルミニウムおよびこれらの合金が挙げられる。金属層 14 は、単一層であってもよく、2 層以上の積層構造を有していてもよい。金属層 14 の厚み（積層構造を有する場合はすべての層の合計厚み）は、好ましくは 40 nm ~ 70 nm であり、より好ましくは 50 nm ~ 60 nm である。

【0025】

易接着層を形成する材料としては、代表的にはクロムまたはチタンが挙げられる。易接着層の厚みは、好ましくは 1 nm ~ 5 nm である。

【0026】

オーバークラッド層 15 は、図 1 に示すように、アンダークラッド層 11 およびコア層 12 の上面（図示例では、保護層 13 の上面）において、その外周がアンダークラッド層 11 の外周と平面視において略同一となるように、平面視矩形の枠形状に形成されている。アンダークラッド層 11 およびコア層 12 の上面（図示例では、保護層 13 の上面）とオーバークラッド層 15 とで囲まれる部分が、サンプル配置部 20 として区画されている。当該区画にサンプルを配置することにより、検知部 10 の金属層とサンプルとが接触し、検出が可能となる。さらに、このような区画を形成することにより、サンプルを容易に金属層表面に配置することができるので、作業性の向上を図ることができる。

【0027】

オーバークラッド層 15 を形成する材料としては、例えば、上記コア層およびアンダークラッド層を形成する材料、ならびにシリコンゴムが挙げられる。オーバークラッド層の厚みは、好ましくは 5 μm ~ 2000 μm であり、さらに好ましくは 25 μm ~ 200 μm である。オーバークラッド層の屈折率は、好ましくは、コア層の屈折率よりも低い。1 つの実施形態においては、オーバークラッド層の屈折率は、アンダークラッド層の屈折率と同等である。なお、コア層よりも低い屈折率を有する保護層を形成する場合には、オーバークラッド層の屈折率は、必ずしもコア層の屈折率よりも低くなくてもよい。

【0028】

本発明の好ましい実施形態による SPR センサセルを説明してきたが、本発明はこれらに限定されない。例えば、コア層とアンダークラッド層の関係においては、コア層の少なくとも一部がアンダークラッド層に隣接するように設けられていればよい。例えば、上記実施形態ではアンダークラッド層にコア層が埋設された構成を説明したが、コア層はアンダークラッド層を貫通するようにして設けられてもよい。また、アンダークラッド層の上にコア層を形成し、当該コア層の所定の部分をオーバークラッド層で包囲する構成としてもよい。

【0029】

さらに、SPR センサにおけるコア層の数は、目的に応じて変更してもよい。具体的には、コア層は、アンダークラッド層の幅方向に所定の間隔を隔てて複数形成されてもよい

10

20

30

40

50

。このような構成であれば、複数のサンプルを同時に分析することができるので、分析効率を向上させることができる。コア層の形状もまた、目的に応じて任意の適切な形状（例えば、半円柱形状、凸柱形状）を採用することができる。

【0030】

さらに、SPRセンサセル100（サンプル配置部20）の上部には、蓋を設けてもよい。このような構成とすれば、サンプルが外気に接触することを防止することができる。また、サンプルが溶液である場合には、溶媒の蒸発による濃度変化を防止することができる。蓋を設ける場合には、液状サンプルをサンプル配置部へ注入するための注入口とサンプル配置部から排出するための排出口とを設けてもよい。このような構成とすれば、サンプルを流してサンプル配置部に連続的に供給することができるので、サンプルの特性を連続的に測定することができる。

10

【0031】

上記の実施形態は、それぞれを適切に組み合わせてもよい。

【0032】

B．SPRセンサセルの製造方法

本発明のSPRセンサセルは、任意の適切な方法により製造され得る。一例として、アンダークラッド層にコア層を形成する方法としてスタンパー方式を採用したSPRセンサセルの製造方法を説明する。アンダークラッド層にコア層を形成する方法としては、スタンパー方式以外に、例えば、マスクを用いたフォトリソグラフィ（直接露光方式）が挙げられる。なお、フォトリソグラフィは周知である。

20

【0033】

図3（a）～図3（h）は、アンダークラッド層にコア層を形成する方法としてスタンパー方式を採用したSPRセンサセルの製造方法を説明する概略断面図である。まず、図3（a）に示すように、アンダークラッド層を形成する材料11'を、アンダークラッド層のコア層形成部分に対応する突起部を有する鋳型31に塗布する。鋳型に塗布されたアンダークラッド層形成材料に紫外線を照射し、当該材料を硬化させる。紫外線の照射条件は、コア層形成材料の種類に応じて適切に設定され得る。アンダークラッド層形成材料を硬化させることにより、アンダークラッド層11が形成される。さらに、図3（b）に示すように、形成されたアンダークラッド層11を鋳型から剥離する。

30

【0034】

次いで、図3（c）に示すように、アンダークラッド層11の溝部に、コア層を形成する材料12'を充填する。さらに、特開平9-281351号公報に記載されている高分子光導波路の製造方法に従い、アンダークラッド層の溝部に充填されたコア層形成材料のうち、凹溝からはみ出ている余分なコア層材料をスクレイパーによって掻き取る。このようにして、コア層とアンダークラッド層とを面一とすることができる。さらに、図3（d）に示すように、充填したコア層形成材料12'に紫外線を照射し、当該材料を硬化させる。紫外線の照射条件は、コア層形成材料の種類に応じて適切に設定され得る。必要に応じて、コア層形成材料を加熱してもよい。加熱は、紫外線照射前に行ってもよく、紫外線照射後に行ってもよく、紫外線照射と併せて行ってもよい。加熱条件は、コア層形成材料の種類に応じて適切に設定され得る。コア層形成材料を硬化させることにより、図3（e）に示すように、アンダークラッド層11に埋設されたコア層12が形成される。

40

【0035】

必要に応じて、図3（f）に示すように、アンダークラッド層11およびコア層12の上に、保護層13を形成する。保護層は、例えば、保護層を形成する材料をスパッタリングまたは蒸着することにより形成される。保護層を形成する場合には、好ましくは、保護層の上に易接着層（図示せず）を形成する。易接着層は、例えば、クロムまたはチタンをスパッタリングすることにより形成される。

【0036】

次に、図3（g）に示すように、保護層13の上（保護層を形成しない場合には、コア層およびアンダークラッド層の上面）に、コア層12を被覆するようにして金属層14を

50

形成する。具体的には、金属層 1 4 は、例えば、所定のパターンを有するマスクを介して金属層を形成する材料を真空蒸着、イオンプレーティングまたはスパッタリングすることにより形成される。

【 0 0 3 7 】

最後に、図 3 (h) に示すように、上記所定の枠形状を有するオーバークラッド層 1 5 を形成する。オーバークラッド層 1 5 は、任意の適切な方法により形成され得る。オーバークラッド層 1 5 は、例えば、上記所定の枠形状を有する鋳型を保護層 1 3 の上に配置し、当該鋳型にオーバークラッド層形成材料のワニスを充填して乾燥し、必要に応じて硬化させ、最後に鋳型を除去することにより形成され得る。感光性材料を用いる場合には、オーバークラッド層 1 5 は、保護層 1 3 の全面にワニスを塗布し、乾燥後に、所定のパターンのフォトリソグラフィを介して露光および現像することにより形成され得る。

10

【 0 0 3 8 】

以上のようにして、S P R センサセルを作製することができる。

【 0 0 3 9 】

C . S P R センサ

図 4 は、本発明の好ましい実施形態による S P R センサを説明する概略断面図である。S P R センサ 2 0 0 は、S P R センサセル 1 0 0 と光源 1 1 0 と光計測器 1 2 0 とを備える。S P R センサセル 1 0 0 は、上記 A 項および B 項で説明した本発明の S P R センサである。

20

【 0 0 4 0 】

光源 1 1 0 としては、任意の適切な光源が採用され得る。光源の具体例としては、白色光源、単色光光源が挙げられる。光計測器 1 2 0 は、任意の適切な演算処理装置に接続され、データの蓄積、表示および加工を可能としている。

【 0 0 4 1 】

光源 1 1 0 は、光源側光コネクタ 1 1 1 を介して光源側光ファイバ 1 1 2 に接続されている。光源側光ファイバ 1 1 2 は、光源側ファイバブロック 1 1 3 を介して S P R センサセル 1 0 0 (コア層 1 2) の伝播方向一方側端部に接続されている。S P R センサセル 1 0 0 (コア層 1 2) の伝播方向他方側端部には、計測器側ファイバブロック 1 1 4 を介して計測器側光ファイバ 1 1 5 が接続されている。計測器側光ファイバ 1 1 5 は、計測器側光コネクタ 1 1 6 を介して光計測器 1 2 0 に接続されている。

30

【 0 0 4 2 】

S P R センサセル 1 0 0 は、任意の適切なセンサセル固定装置 (図示せず) によって固定されている。センサセル固定装置は、所定方向 (例えば、S P R センサセルの幅方向) に沿って移動可能とされており、これにより、S P R センサセルを所望の位置に配置することができる。

【 0 0 4 3 】

光源側光ファイバ 1 1 2 は、光源側光ファイバ固定装置 1 3 1 により固定され、計測器側光ファイバ 1 1 5 は、計測器側光ファイバ固定装置 1 3 2 により固定されている。光源側光ファイバ固定装置 1 3 1 および計測器側光ファイバ固定装置 1 3 2 は、それぞれ、任意の適切な 6 軸移動ステージ (図示せず) の上に固定されており、光ファイバの伝播方向、幅方向 (伝播方向と水平方向において直交する方向) および厚み方向 (伝播方向と垂直方向において直交する方向) と、これらのそれぞれの方向を軸とする回転方向とに可動とされている。

40

【 0 0 4 4 】

このような S P R センサによれば、光源 1 1 0 、光源側光ファイバ 1 1 2 、S P R センサセル 1 0 0 (コア層 1 2) 、計測器側光ファイバ 1 1 5 および光計測器 1 2 0 を一軸上に配置することができ、これらを透過するように光源 1 1 0 から光を導入することができる。

【 0 0 4 5 】

以下、このような S P R センサの使用形態の一例を説明する。

50

【 0 0 4 6 】

まず、サンプルを S P R センサセル 1 0 0 のサンプル配置部 2 0 に配置し、サンプルと金属層 1 4 とを接触させる。次いで、光源 1 1 0 から所定の光を、光源側光ファイバ 1 1 2 を介して S P R センサセル 1 0 0 (コア層 1 2) に導入する (図 4 の矢印 L 1 参照)。S P R センサセル 1 0 0 (コア層 1 2) に導入された光は、コア層 1 2 内において全反射を繰り返しながら、S P R センサセル 1 0 0 (コア層 1 2) を透過するとともに、一部の光は、コア層 1 2 の上面において金属層 1 4 に入射し、表面プラズモン共鳴により減衰される。S P R センサセル 1 0 0 (コア層 1 2) を透過した光は、計測器側光ファイバ 1 1 5 を介して光計測器 1 2 0 に導入される (図 4 の矢印 L 2 参照)。すなわち、この S P R センサ 2 0 0 において、光計測器 1 2 0 に導入される光は、コア層 1 2 において表面プラズモン共鳴を発生させた波長の光強度が減衰している。表面プラズモン共鳴を発生させる波長は、金属層 1 4 に接触したサンプルの屈折率などに依存するので、光計測器 1 2 0 に導入される光の光強度の減衰を検出することにより、サンプルの屈折率の変化を検出することができる。

10

【 0 0 4 7 】

例えば、光源 1 1 0 として白色光源を用いる場合には、光計測器 1 2 0 によって、S P R センサセル 1 0 0 の透過後に光強度が減衰する波長 (表面プラズモン共鳴を発生させる波長) を計測し、その減衰する波長が変化したことを検出すれば、サンプルの屈折率の変化を確認することができる。また例えば、光源 1 1 0 として単色光光源を用いる場合には、光計測器 1 2 0 によって、S P R センサセル 1 0 0 の透過後における単色光の光強度の変化 (減衰の度合い) を計測し、その減衰の度合いが変化したことを検出すれば、表面プラズモン共鳴を発生させる波長が変化したことを確認でき、サンプルの屈折率の変化を確認することができる。

20

【 0 0 4 8 】

上記のように、このような S P R センサセルは、サンプルの屈折率の変化に基づいて、例えば、サンプルの濃度の測定、免疫反応の検出などの種々の化学分析および生物化学分析に用いることができる。より具体的には、例えば、サンプルが溶液である場合には、サンプル (溶液) の屈折率は溶液の濃度に依存するので、サンプルの屈折率を検出すれば、そのサンプルの濃度を測定することができる。さらに、サンプルの屈折率が変化したことを検出すれば、サンプルの濃度が変化したことを確認することができる。また例えば、免疫反応の検出においては、S P R センサセル 1 0 0 の金属層 1 4 の上に誘電体膜を介して抗体を固定し、抗体に検体を接触させる。抗体と検体とが免疫反応すればサンプルの屈折率が変化するので、抗体と検体との接触前後におけるサンプルの屈折率変化を検出することにより、抗体と検体とが免疫反応したと判断することができる。

30

【 実施例 】

【 0 0 4 9 】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。なお、実施例および比較例において、特に明記しない限り、屈折率の測定波長は 8 3 0 n m である。

【 0 0 5 0 】

40

< 実施例 1 >

図 3 (a) ~ 図 3 (e) に示すようなスタンパー方式を用いて光導波路を成形した。具体的には、アンダークラッド層のコア層形成部分に対応する突起部を有する鋳型に、アンダークラッド層形成材料であるフッ素系 U V 硬化型樹脂 (D I C 社製、商品名「 O P 3 8 Z 」) を充填し、紫外線硬化させてアンダークラッド層を形成した。得られたアンダークラッド層の屈折率は 1 . 3 7 2 であり、そのサイズは、長さ 8 0 m m 、幅 8 0 m m 、厚み 1 5 0 μ m で、幅 5 0 μ m および厚み (深さ) 5 0 μ m のコア層形成用の溝部が形成されていた。鋳型からアンダークラッド層を剥離した後、上記溝部にコア層形成材料を充填し、コア層を形成した。コア層形成材料は、フッ素系 U V 硬化型樹脂 (D I C 社製、商品名「 O P 3 8 Z 」) 6 0 重量部とフッ素系 U V 硬化型樹脂 (D I C 社製、商品名「 O P 4 0

50

Z」) 40重量部とを攪拌溶解させて調製した。形成されたコア層の屈折率は1.384、コア層のフッ素含有率は54重量%であった。なお、屈折率は、シリコンウェハの上に10 μ m厚のコア層形成材料の膜を形成し、プリズムカブラ式屈折率測定装置を用いて波長830nmで測定した。フッ素含有率は、秤量したコア層形成材料を自動試料燃焼装置を用いて燃焼させ、発生したガスを吸収液10mLに捕集し、その吸収液についてイオンクロマトグラフ(IC)による定量分析を行った。以上のようにして、埋め込み型光導波路フィルムを作製した。

【0051】

次いで、得られた光導波路フィルムの上表面(コア層露出面)の全面にSiO₂をスパッタリングし、保護層(厚み:10nm)を形成した。保護層が形成された光導波路フィルムを長さ20mm×幅20mmにダンシング切断した後、長さ6mm×幅1mmの開口部を有するマスクを介して、クロムおよび金を順にスパッタリングし、保護層を介してコア層を覆うように易接着層(厚み:1nm)および金属層(厚み:50nm)を順に形成した。最後に、アンダークラッド層形成材料と同じ材料を用い、アンダークラッド層を形成したのと類似の方法で、枠形状のオーバークラッド層を形成した。このようにして、図1および図2に示すようなSPRセンサセルを作製した。

10

【0052】

上記で得られたSPRセンサセルと、ハロゲン光源(オーシャン옵ティクス社製、商品名「HL-2000-HP」と、分光器(オーシャン옵ティクス社製、商品名「USB4000」および「NIRQuest512」とを一軸上に配置して接続し、図4に示すようなSPRセンサを作製した。SPRセンサセルのサンプル配置部に、濃度が異なる6種のエチレングリコール水溶液(濃度:0vol%(屈折率:1.3330)、10vol%(屈折率:1.3436)、30vol%(屈折率:1.3653)、50vol%(屈折率:1.3879)、70vol%(屈折率:1.4099)、100vol%(屈折率:1.4429))20 μ Lをそれぞれ投入し、測定を行った。さらに、サンプル(エチレングリコール水溶液)を配置しない状態でSPRセンサセル(光導波路)に光を透過させたときの各波長の光強度を100%とした場合の透過率スペクトルを求め、透過率の極小値に対応する波長 λ_{min} を計測した。エチレングリコール水溶液の屈折率をX軸、 λ_{min} をY軸として、それらの関係をXY座標にプロットして検量線を作成し、その傾きを求めた。傾きが大きいほど検出感度が高いことを示す。コア層のフッ素含有率、屈折率、および傾き(検出感度)を下記の表1に示す。

20

30

【0053】

<実施例2>

コア層形成材料としてフッ素系UV硬化型樹脂(DIC社製、商品名「OP40Z」)を用い、屈折率が1.399、フッ素含有率が52重量%であるコア層を形成したこと以外は実施例1と同様に、SPRセンサセルおよびSPRセンサを作製した。得られたSPRセンサを実施例1と同様の評価に供した。結果を表1に示す。

【0054】

<実施例3>

コア層形成材料としてUV硬化型樹脂(ナガセケムテックス社製、「FNR-061」)70重量部、UV硬化型樹脂(ナガセケムテックス社製、「FNR-062」)30重量部および光酸発生剤(サンアプロ社製、「CPI-200K」)1重量部を攪拌溶解させて調製した組成物を用い、屈折率が1.414、フッ素含有率が44重量%であるコア層を形成したこと以外は実施例1と同様に、SPRセンサセルおよびSPRセンサを作製した。得られたSPRセンサを実施例1と同様の評価に供した。結果を表1に示す。

40

【0055】

<実施例4>

コア層形成材料としてUV硬化型樹脂(ナガセケムテックス社製、「FNR-061」)60重量部、UV硬化型樹脂(ナガセケムテックス社製、「FNR-062」)40重量部および光酸発生剤(サンアプロ社製、「CPI-200K」)1重量部を攪拌溶解さ

50

せて調製した組成物を用い、屈折率が 1.425、フッ素含有率が 39 重量%であるコア層を形成したこと以外は実施例 1 と同様にして、SPR センサセルおよび SPR センサを作製した。得られた SPR センサを実施例 1 と同様の評価に供した。結果を表 1 に示す。

【0056】

< 比較例 1 >

コア層形成材料として UV 硬化型樹脂（ナガセケムテックス社製、「FNR-061」）40 重量部、UV 硬化型樹脂（ナガセケムテックス社製、「FNR-062」）60 重量部および光酸発生剤（サンアプロ社製、「CPI-200K」）1 重量部を攪拌溶解させて調製した組成物を用い、屈折率が 1.439、フッ素含有率が 32 重量%であるコア層を形成したこと以外は実施例 1 と同様にして、SPR センサセルおよび SPR センサを作製した。得られた SPR センサを実施例 1 と同様の評価に供した。結果を表 1 に示す。

10

【0057】

< 比較例 2 >

コア層形成材料として UV 硬化型樹脂（ナガセケムテックス社製、「FNR-062」）100 重量部および光酸発生剤（サンアプロ社製、「CPI-200K」）1 重量部を攪拌溶解させて調製した組成物を用い、屈折率が 1.463、フッ素含有率が 17 重量%であるコア層を形成したこと以外は実施例 1 と同様にして、SPR センサセルおよび SPR センサを作製した。得られた SPR センサを実施例 1 と同様の評価に供した。結果を表 1 に示す。

20

【0058】

< 比較例 3 >

コア層形成材料としてエポキシ変性シリコーンオイル（信越シリコーン社製、商品名「X-22-163」）100 重量部および光酸発生剤（サンアプロ社製、CPI-200K）1 重量部を攪拌溶解させて調製した組成物を用い、屈折率が 1.423、フッ素含有率が 0 重量%であるコア層を形成したこと以外は実施例 1 と同様にして、SPR センサセルおよび SPR センサを作製した。得られた SPR センサを実施例 1 と同様の評価に供した。結果を表 1 に示す。

【0059】

< 比較例 4 >

コア層形成材料としてエポキシ変性シリコーンオイル（信越シリコーン社製、商品名「XF-101」）80 重量部、エポキシ化合物（ADEKA 社製、商品名「アデカレジネ P-4080E」）20 重量部、および光酸発生剤（サンアプロ社製、CPI-200K）1 重量部を攪拌溶解させて調製した組成物を用い、屈折率が 1.458、フッ素含有率が 0 重量%であるコア層を形成したこと以外は実施例 1 と同様にして、SPR センサセルおよび SPR センサを作製した。得られた SPR センサを実施例 1 と同様の評価に供した。結果を表 1 に示す。

30

【0060】

< 比較例 5 >

コア層形成材料として UV 硬化型樹脂（ダイセル化学社製、商品名「EHPE3150」）100 重量部および光酸発生剤（サンアプロ社製、CPI-200K）1 重量部を攪拌溶解させて調製した組成物を用い、屈折率が 1.509、フッ素含有率が 0 重量%であるコア層を形成したこと以外は実施例 1 と同様にして、SPR センサセルおよび SPR センサを作製した。得られた SPR センサを実施例 1 と同様の評価に供した。結果を表 1 に示す。

40

【0061】

【表 1】

	フッ素含有率 (重量%)	屈折率	傾き
実施例 1	54	1.384	10231
実施例 2	52	1.399	7656
実施例 3	44	1.414	4353
実施例 4	39	1.425	2511
比較例 1	32	1.439	1620
比較例 2	17	1.463	1180
比較例 3	0	1.423	1987
比較例 4	0	1.458	1208
比較例 5	0	1.509	691

10

【0062】

< 評価 >

表 1 から明らかなように、実施例の S P R センサセルの検出感度は、比較例に比べて優れていることがわかる。特に、実施例 1 および 2 の S P R センサセルの検出感度は、比較例に比べて格段に優れていることがわかる。したがって、実施例の S P R センサセルおよび S P R センサは、微細な変化および / または微量成分の検出を実現し得る。さらに、コア層のフッ素含有率が高いほど検出感度が高くなり、かつ、検出感度の増加率が大きくなることがわかる。なお、比較例 3 から明らかなように、コア層の屈折率を低くしても、フッ素含有量がゼロである場合には、感度が不十分である。これは、近赤外領域の C - H 振動吸収の影響により、S / N 比が低下したためと推定される。

20

【産業上の利用可能性】

【0063】

本発明の S P R センサセルおよび S P R センサは、サンプルの濃度の測定、免疫反応の検出など、種々の化学分析および生物化学分析に好適に利用され得る。

30

【符号の説明】

【0064】

- 10 検知部
- 11 アンダークラッド層
- 12 コア層
- 13 保護層
- 14 金属層
- 15 オーバークラッド層
- 20 サンプル配置部
- 100 S P R センサセル
- 110 光源
- 120 光計測器
- 200 S P R センサ

40

