

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5545144号
(P5545144)

(45) 発行日 平成26年7月9日(2014.7.9)

(24) 登録日 平成26年5月23日(2014.5.23)

(51) Int.Cl.

G O 1 N 21/65 (2006.01)

F I

G O 1 N 21/65

請求項の数 13 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2010-205511 (P2010-205511)
 (22) 出願日 平成22年9月14日 (2010.9.14)
 (65) 公開番号 特開2012-63156 (P2012-63156A)
 (43) 公開日 平成24年3月29日 (2012.3.29)
 審査請求日 平成25年9月11日 (2013.9.11)

(73) 特許権者 000002369
 セイコーエプソン株式会社
 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
 (74) 代理人 100090479
 弁理士 井上 一
 (74) 代理人 100104710
 弁理士 竹腰 昇
 (74) 代理人 100124682
 弁理士 黒田 泰
 (72) 発明者 坂上 裕介
 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
 (72) 発明者 尼子 淳
 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光デバイスユニット及び検出装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気伝導体を有し、光源からの光を受けて生じたラマン散乱光を増強可能な光デバイスと、

前記光デバイスに気体試料を誘導する誘導部とを含み、

前記誘導部は、前記光デバイスに臨む領域で、前記気体試料を旋回させる第1の流路を有することを特徴とする光デバイスユニット。

【請求項 2】

請求項 1 において、

前記第1の流路は、前記電気伝導体の仮想平面と平行な方向に、前記気体試料を旋回させる壁面を有することを特徴とする光デバイスユニット。

【請求項 3】

請求項 2 において、

前記第1の流路は、円筒状構造を有し、前記壁面は、前記円筒状構造の内周面であることを特徴とする光デバイスユニット。

【請求項 4】

請求項 1 において、

前記第1の流路は、前記電気伝導体の仮想平面と垂直な垂直方向に、前記気体試料を旋回させる壁面を有することを特徴とする光デバイスユニット。

【請求項 5】

10

20

請求項 4 において、

前記第 1 の流路は、中空状構造を有し、前記壁面は、前記中空状構造の内側球面であることを特徴とする光デバイスユニット。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれかにおいて、

前記誘導部は、前記第 1 の流路と連結する第 2 の流路をさらに含み、

前記第 2 の流路は、螺旋構造を有することを特徴とする光デバイスユニット。

【請求項 7】

請求項 6 において、

前記誘導部は、前記気体試料の吸引口を前記螺旋構造の入口側に有し、

前記第 2 の流路は、前記螺旋構造の出口側で前記第 1 の流路と連結することを特徴とする光デバイスユニット。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の光デバイスユニットと、

前記光源と、

前記前記光源からの前記光を前記光デバイスの前記電気伝導体に入射させる第 1 の光学系と、

前記電気伝導体により散乱または反射された光の中から前記ラマン散乱光を検出する検出器とを含むことを特徴とする検出装置。

【請求項 9】

請求項 8 において、

前記光デバイスの前記電気伝導体は、複数の突起を有する第 1 の突起群を有し、

前記第 1 の突起群の前記複数の突起の各々は、前記電気伝導体の前記仮想平面に対して平行な方向に沿って、第 1 の周期で配列され、

前記光源からの前記光が有する偏光方向の前記仮想平面に平行な成分と前記第 1 の突起群の配列方向とが平行になるように、前記第 1 の光学系は、前記光源からの前記光を前記第 1 の突起群に入射させることを特徴とする検出装置。

【請求項 10】

請求項 9 において、

前記第 1 の突起群の前記複数の突起の各々は、前記第 1 の突起群の頂面で、電気伝導体により形成される第 2 の突起群を有し、

前記第 1 の突起群の前記複数の突起のいずれか 1 つに対応する前記第 2 の突起群の複数の突起の各々は、前記仮想平面に平行な前記方向に沿って、前記第 1 の周期よりも短い第 2 の周期で配列されることを特徴とする検出装置。

【請求項 11】

請求項 9 又は 10 において、

前記第 1 の突起群が配列される面であって前記第 1 の突起群の隣り合う突起間の面に、電気伝導体により形成される第 3 の突起群を有し、

前記第 3 の突起群の複数の突起の各々は、前記第 1 の突起群の前記隣り合う突起間で、前記仮想平面に平行な前記方向に沿って、前記第 1 の周期よりも短い第 3 の周期で配列されることを特徴とする検出装置。

【請求項 12】

請求項 9 乃至 11 のいずれかにおいて、

前記光源からの前記光の進行方向を前記仮想平面に向かう垂線に対して傾斜させた場合の表面プラズモン共鳴が、第 1 の共鳴ピーク波長と第 2 の共鳴ピーク波長の各々で生じ、

前記第 1 の共鳴ピーク波長を有する第 1 の共鳴ピーク波長帯域は、

前記表面プラズモン共鳴に起因する表面増強ラマン散乱における励起波長を有し、

前記第 2 の共鳴ピーク波長を有する第 2 の共鳴ピーク波長帯域は、

前記表面増強ラマン散乱におけるラマン散乱波長を有することを特徴とする検出装置。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

請求項 8 乃至 12 のいずれかにおいて、
前記ラマン散乱光を前記検出器に導く第 2 の光学系をさらに含み、
前記検出器は、前記第 2 の光学系を介して前記ラマン散乱光を受光することを特徴とする検出装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光デバイスユニット及び検出装置等に関する。

【背景技術】

【0002】

ラマン分光装置は、一般に、検出対象である物質に依存するラマン散乱光を検出してラマンスペクトルを得る検出器を含み、ラマンスペクトルによる分光分析を行い、検出対象である物質を特定することができる。しかしながら、ラマン散乱光の信号強度は、一般に、微弱であり、検出感度が低かった。

【0003】

特許文献 1 は、ハンドヘルドラマン体液分析器を開示し、金ゾルゲル・ストリップで表面増強ラマン散乱を提供し、ラマン散乱光の信号強度を高めている。

【0004】

なお、励起光を例えば金属表面に照射することで局在プラズモンを生じさせることができ、励起光と局在プラズモンとの結合で局所的に電場を増強することができる。表面増強ラマン散乱では、ラマン散乱光は、増強電場によって増強されると考えられている。

【0005】

特許文献 2 は、安定した偏光面制御が可能な垂直共振器面発光レーザー（VCSEL:Vertical Cavity Surface Emitting Laser）を開示し、このような垂直共振器面発光レーザー等で励起光を提供することができる。

【0006】

励起光と局在プラズモンとの結合の際に、局在プラズモン共鳴による光吸収が起こり、例えば、特許文献 3 には、表面に金属微粒子が固定された基板による局在表面プラズモン共鳴を利用して、センサー感度を向上する手法が開示されている。特許文献 4 には、長波長側にシフトする共鳴ピークと短波長側にシフトする共鳴ピークをもつ局在プラズモン共鳴センサーの技術が開示されている。また、特許文献 5 には、複数の波長に対して共振可能とするために複数の共振領域により微小共振器が構成された電場増強デバイスの技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特表 2008-529006 号公報

【特許文献 2】特許第 3482824 号公報

【特許文献 3】特開 2000-356587 号公報

【特許文献 4】特開 2007-10648 号公報

【特許文献 5】特開 2009-250951 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ラマン分光装置は、一般に、検出対象である物質が吸着可能な金属ナノ構造等の電気伝導体を有する光デバイスを含む。電気伝導体に光を入射させ、標的物を光デバイス付近の増強電場に誘導することで増強電場に起因するラマン散乱光を検出できる。標的物の種類や光デバイスの種類によっては、ラマン散乱光の信号強度は、安定しないこともある。

【0009】

本発明の幾つかの態様によれば、より安定した検出信号を提供可能な光デバイスユニッ

10

20

30

40

50

ト及び検出装置等を提供できる。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の一態様は、電気伝導体を有し、光源からの光を受けて生じたラマン散乱光を増強可能な光デバイスと、

前記光デバイスに気体試料を誘導する誘導部とを含み、

前記誘導部は、前記光デバイスに臨む領域で、前記気体試料を巡回させる第1の流路を有することを特徴とする光デバイスユニットに係する。

【0011】

本発明の一態様によれば、誘導部の第1の流路の存在により、気体試料が光デバイスに入り込む確率が高くなる。従って、ラマン散乱光の信号強度が安定し、例えば、気体試料が微量である場合であっても、気体試料（標的物）を検出又は特定し易くなる。

【0012】

また、本発明の一態様では、前記第1の流路は、前記電気伝導体の仮想平面と平行な方向に、前記気体試料を巡回させる壁面を有してもよい。

【0013】

気体試料が電気伝導体の仮想平面（例えば横断面）と平行な方向に巡回することを水平巡回又は横巡回と称すると、第1の流路の壁面の存在により、光デバイスを一旦素通りした気体試料が水平巡回（横巡回）する。水平巡回する気体試料は、光デバイスに入り込むか、第1の流路を出て行く。従って、気体試料が電気伝導体付近の増強電場に滞在する確率が高くなり、ラマン散乱光の信号強度が安定する。

【0014】

また、本発明の一態様では、前記第1の流路は、円筒状構造を有し、前記壁面は、前記円筒状構造の内周面であってもよい。

【0015】

このようにすれば、円筒状構造の内周面の存在により、安定して水平巡回する気体試料を提供することができる。

【0016】

また、本発明の一態様では、前記第1の流路は、前記電気伝導体の仮想平面と垂直な方向に、前記気体試料を巡回させる壁面を有してもよい。

【0017】

気体試料が電気伝導体の仮想平面（例えば横断面）と垂直な方向に巡回することを垂直巡回または縦巡回と称すると、第1の流路の壁面の存在により、光デバイスを一旦素通りした気体試料が垂直巡回（縦巡回）し、垂直巡回する気体試料は、光デバイスに入り込むか、第1の流路を出て行く。従って、気体試料が電気伝導体付近の増強電場に滞在する確率が高くなり、ラマン散乱光の信号強度が安定する。

【0018】

また、本発明の一態様では、第1の流路は、中空球状構造を有し、前記壁面は、前記中空球状構造の内側球面であってもよい。

【0019】

このようにすれば、中空球状構造の内側球面の存在により、安定して垂直巡回する気体試料を提供することができる。

【0020】

また、本発明の一態様では、誘導部は、前記第1の流路と連結する第2の流路をさらに含み、

前記第2の流路は、螺旋構造を有してもよい。

【0021】

このようにすれば、第2の経路が螺旋構造を有するので、外光が光デバイスに到達し難くなり、ラマン散乱光（信号）に対する外光（ノイズ）の割合が低下する。従って、ラマン散乱光を検出する際のS/N比（signal-to-noise ratio）が向上し、検出感度を高め

10

20

30

40

50

ることができる。

【0022】

また、本発明の一態様では、前記誘導部は、前記気体試料の吸引口を前記螺旋構造の入口側に有してもよく、

前記第2の流路は、前記螺旋構造の出口側で前記第1の流路と連結してもよい。

【0023】

このようにすれば、気体試料は、第2の経路から第1の流路に入り込む。このとき、第2の経路が螺旋構造を有するので、旋回する気体試料が第1の流路に入る。従って、気体試料は、第1の流路でさらに旋回することができ、気体試料が電気伝導体付近の増強電場に滞在する確率がさらに高くなる。

10

【0024】

また、本発明の他の態様は、上記に記載の光デバイスユニットと、

前記光源と、

前記前記光源からの前記光を前記光デバイスの前記電気伝導体に入射させる第1の光学系と、

前記電気伝導体により散乱または反射された光の中から前記ラマン散乱光を検出する検出器とを含むことを特徴とする検出装置に係する。

【0025】

本発明の他の態様によれば、気体試料が光デバイスユニットの光デバイスに入り込む確率が高くなるので、ラマン散乱光を表す検出器での検出信号は安定する。また、検出装置がラマンスペクトルによる分光分析をさらに行う場合、このような検出装置（ラマン分光装置）は、気体試料（標的物）を検出又は特定し易い。

20

【0026】

また、本発明の他の態様では、前記光デバイスの前記電気伝導体は、複数の突起を有する第1の突起群を有してもよく、

前記第1の突起群の前記複数の突起の各々は、前記電気伝導体の前記仮想平面に対して平行な方向に沿って、第1の周期で配列されてもよく、

前記光源からの前記光が有する偏光方向の前記仮想平面に平行な成分と前記第1の突起群の配列方向とが平行になるように、前記第1の光学系は、前記光源からの前記光を前記第1の突起群に入射させてもよい。

30

【0027】

このようにすれば、光デバイスにおける増強電場を第1の突起群で高めることができる。また、偏光方向の仮想平面に平行な成分が第1の突起群の配列方向と平行である直線偏光を光デバイスに入射できる。これにより、伝搬型の表面プラズモンを励起できる。

【0028】

また、本発明の他の態様では、前記第1の突起群の前記複数の突起の各々は、前記第1の突起群の頂面で、電気伝導体により形成される第2の突起群を有してもよく、

前記第1の突起群の前記複数の突起のいずれか1つに対応する前記第2の突起群の複数の突起の各々は、前記仮想平面に平行な前記方向に沿って、前記第1の周期よりも短い第2の周期で配列されてもよい。

40

【0029】

このようにすれば、光デバイスにおける増強電場を第2の突起群でも高めることができる。

【0030】

また、本発明の他の態様では、前記第1の突起群が配列される面であって前記第1の突起群の隣り合う突起間の面に、電気伝導体により形成される第3の突起群を有してもよく、

前記第3の突起群の複数の突起の各々は、前記第1の突起群の前記隣り合う突起間で、前記仮想平面に平行な前記方向に沿って、前記第1の周期よりも短い第3の周期で配列されてもよい。

50

【 0 0 3 1 】

このようにすれば、光デバイスにおける増強電場を第 3 の突起群でも高めることができる。

【 0 0 3 2 】

また、本発明の他の態様では、前記光源からの前記光の進行方向を前記仮想平面に向かう垂線に対して傾斜させた場合の表面プラズモン共鳴が、第 1 の共鳴ピーク波長と第 2 の共鳴ピーク波長の各々で生じてよく、

前記第 1 の共鳴ピーク波長を有する第 1 の共鳴ピーク波長帯域は、

前記表面プラズモン共鳴に起因する表面増強ラマン散乱における励起波長を有してもよく、

前記第 2 の共鳴ピーク波長を有する第 2 の共鳴ピーク波長帯域は、

前記表面増強ラマン散乱におけるラマン散乱波長を有してもよい。

【 0 0 3 3 】

このようにすれば、第 1 の周期で配列された第 1 の突起群に入射された光により、第 1 の共鳴ピーク波長と第 2 の共鳴ピーク波長の各々で表面プラズモン共鳴が生じる。このとき、第 1 の共鳴ピーク波長を含む第 1 の共鳴ピーク波長帯域には、表面増強ラマン散乱における励起波長が含まれ、第 2 の共鳴ピーク波長を含む第 2 の共鳴ピーク波長帯域には、表面増強ラマン散乱におけるラマン散乱波長が含まれるように、第 1 の周期と光の入射角度が設定される。これにより、励起波長における電場増強度とラマン散乱波長における電場増強度を向上すること等が可能になる。

【 0 0 3 4 】

また、本発明の他の態様では、検出装置は、

前記ラマン散乱光を前記検出器に導く第 2 の光学系をさらに含んでもよく、

前記検出器は、前記第 2 の光学系を介して前記ラマン散乱光を受光してもよい。

【 0 0 3 5 】

このようにすれば、第 2 の光学系でラマン散乱光を効率良く受けることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 6 】

【図 1】図 1 (A)、図 1 (B)、図 1 (C)、図 1 (D) は、本実施形態の光デバイスユニットを含む検出装置の構成例。

【図 2】図 2 (A)、図 2 (B)、図 2 (C)、図 2 (D)、図 2 (E) は、ラマン散乱光の検出原理の説明図。

【図 3】本実施形態の光デバイスユニットを含む検出装置の具体的な構成例。

【図 4】図 3 の検出装置のブロック図の 1 例。

【図 5】図 5 (A)、図 5 (B) は、垂直共振器面発光レーザーの構造例。

【図 6】光源の特性の説明図。

【図 7】図 7 (A)、図 7 (B)、図 7 (C) は、誘導部の構成例。

【図 8】図 8 (A)、図 8 (B)、図 8 (C)、図 8 (D)、図 8 (E) は、フォトリソグラフィー法の概要説明図。

【図 9】図 9 (A)、図 9 (B)、図 9 (C)、図 9 (D)、図 9 (E) は、金属ナノ構造の製造プロセスの概要説明図。

【図 10】図 10 (A)、図 10 (B)、図 10 (C) は、金属ナノ構造で形成される増強電場の概要説明図。

【図 11】2 つの共鳴ピークの概要説明図。

【図 12】センサーチップの構成例の斜視図。

【図 13】図 12 のセンサーチップの断面図。

【図 14】センサーチップの反射光強度の特性例。

【図 15】表面プラズモンポラリトンの励起条件の説明図。

【図 16】センサーチップの反射光強度の他の特性例。

【図 17】図 12 のセンサーチップの変形例の斜視図。

10

20

30

40

50

【図 18】図 17 のセンサーチップの断面図。

【図 19】図 19 (A)、図 19 (B) は、センサーチップに入射光を傾斜させて入射させるための手法の説明図。

【図 20】図 20 (A)、図 20 (B) は、電気伝導体の製造方法の概要説明図。

【図 21】図 21 (A)、図 21 (B)、図 21 (C) は、ラマンスペクトルのピーク抽出の概要説明図。

【発明を実施するための形態】

【0037】

以下、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお以下に説明する本実施形態は特許請求の範囲に記載された本発明の内容を不当に限定するものではなく、本実施形態で説明される構成の全てが本発明の解決手段として必須であるとは限らない。

10

【0038】

1. 概要

1.1. 基本構成

図 1 (A)、図 1 (B)、図 1 (C)、図 1 (D) は、本実施形態の光デバイスユニットを含む検出装置の構成例を示す。図 1 (A) に示すように、光デバイスユニットは、光デバイス 4 と誘導部 420 とを含み、検出装置は、光デバイスユニットと、光源 A と、光学系と、検出器 5 とを含む。光学系 (第 1 の光学系) は、例えばハーフミラー 2 及び対物レンズ 3 で構成される。光源 A は、所与の偏光方向を有する光を放射してもよい。なお、光源 A は、図 1 (A) の例に限定されず、複数の光源を有してもよい。なお、光源 A は、指向性を有することができ、光源 A は、高い指向性を有する光源 (例えば、レーザー) で構成することが好ましい。

20

【0039】

ハーフミラー 2 及び対物レンズ 3 (広義には光学系) は、光源 A からの光を光デバイス 4 の電気伝導体に入射させる。また、誘導部 420 は、光デバイス 4 に気体試料を誘導する。検出器 5 は、電気伝導体により散乱または反射された光の中からラマン散乱光を検出する。検出装置は、ラマン検出装置と呼ぶこともでき、ラマンスペクトルによる分光分析をさらに行う検出装置は、ラマン分光装置と呼ぶこともできる。

【0040】

本発明者らは、ラマン分光装置等で利用される光デバイス 4 の電気伝導体近傍における増強電場に起因するラマン散乱光の信号強度が安定しないこともあることを認識した。そこで、誘導部 420 を改良して、気体試料が光デバイスに入り込む確率を高め、従って、ラマン散乱光の信号強度を安定させることができる。なお、ラマン散乱光及び増強電場については、後述する。また、誘導部 420 についても、後述する。

30

【0041】

なお、図 1 (A) の例では、光源 A からの光 L_{in} (入射光) の光路及び光デバイス 4 からの光 L_{out} (散乱光、反射光) の光路は、実際の光路を正確に表すものではない。言い換えれば、光源 A からの光 L_{in} (入射光) の光路の存在及び光デバイス 4 からの光 L_{out} (散乱光、反射光) の光路の存在を単に示すものである。

【0042】

図 1 (B) の例では、検出装置は、光デバイス 4 と光源 A との相対位置を可変制御する制御部 7 を有することができる。具体的には、制御部 7 は、例えば光源 A の位置を変化させることができる。なお、制御部 7 は、例えば X Y ステージ等の作動部を有してもよく、作動部への信号だけを送信してもよい。

40

【0043】

制御部 7 は、光デバイス 4 の位置を変化させてもよい。図 1 (B) の例では、光源 A の光軸 L_{ax1} を対物レンズ 3 の光軸 L_{ax2} (広義には光学系の光軸) を一致させるように、制御部 7 は、例えば光源 A の位置を変化させる。

【0044】

この場合、実際には、光源 A からの光 L_{in} は、光源 A の光軸 L_{ax1} 及び対物レンズ

50

3の光軸 $Lax2$ と重なることが予想されるが、図1(B)の例では、光源Aからの光 Lin が光源Aの光軸 $Lax1$ 及び対物レンズ3の光軸 $Lax2$ と重ならないように示されている。図1(B)の例では、光源Aの光軸 $Lax1$ と対物レンズ3の光軸 $Lax2$ とが一致することが理解できる目的で、光源Aからの光 Lin は、光源Aの光軸 $Lax1$ 及び対物レンズ3の光軸 $Lax2$ と重ならないように図示されている。

【0045】

図1(C)の例では、光源Aの光軸 $Lax1$ を対物レンズ3の光軸 $Lax2$ からずらすように、制御部7は、光源Aの位置を変化させる。この場合、実際には、光源Aからの光 Lin が、光源Aの光軸 $Lax1$ と重なることが予想されるが、図1(C)の例では、光源Aからの光 Lin が光源Aの光軸 $Lax1$ と重ならないように示されている。図1(C)の例では、光源Aの光軸 $Lax1$ と対物レンズ3の光軸 $Lax2$ とが一致しないことが理解できる目的で、光源Aからの光 Lin は、光源Aの光軸 $Lax1$ と重ならないように図示されている。

10

【0046】

図1(D)の例では、検出装置は、光デバイス4と光学系との相対位置を可変制御する制御部7を有することができる。具体的には、制御部7は、例えば対物レンズ3の位置を変化させることができる。対物レンズ3の位置を変化させることにより、光源Aの光軸を対物レンズ3の光軸と一致させることができるが、光源Aの光軸を対物レンズの光軸からずらしてもよい。

【0047】

20

1.2. 検出原理

図2(A)、図2(B)、図2(C)、図2(D)、図2(E)は、ラマン散乱光の検出原理の説明図を示す。図2(A)の例では、ラマン分光について説明され、標的分子(広義には標的物)に入射光(振動数 ν_i)が照射されると、一般に、入射光の多くは、レイリー散乱光として散乱され、レイリー散乱光の振動数 ν_i 又は波長は変化しない。入射光の一部は、ラマン散乱光として散乱され、ラマン散乱光の振動数($\nu_i - \nu_m$ 及び $\nu_i + \nu_m$)又は波長は、標的分子の振動数 ν_m (分子振動)が反映される。入射光の一部は、標的分子を振動させてエネルギーを失うが、標的分子の振動エネルギーがラマン散乱光の振動エネルギー又は光エネルギーに付加されることもある。このような振動数のシフト(ν_m)をラマンシフトと呼ぶ。

30

【0048】

図2(B)の例では、標的分子が例えばアセトアルデヒド分子である場合のラマンスペクトルが示されている。言い換えれば、図2(B)に示すラマンスペクトルを分析することで、例えばアセトアルデヒド分子を特定することができる。しかしながら、標的分子が微量である場合、ラマン散乱光は、一般に微弱であり、標的分子を検出又は特定することは困難である。そこで、増強電場を提供し、ラマン散乱光を増強電場によって増強することが好ましい。なお、図2(B)のラマンスペクトルは、ラマンシフトを波数で表している。

【0049】

図2(C)の例では、金属微粒子20に入射光(照射光)を照射した時に形成される増強電場について説明される。入射光の波長よりも小さな金属微粒子20(金属ナノ粒子)に対して入射光を照射する場合、入射光の電場は、金属微粒子20の表面に存在する自由電子に作用し、共鳴を引き起こす。これにより、自由電子による電気双極子が金属微粒子20内に励起され、金属微粒子20の近傍に入射光の電場よりも強い増強電場が形成される。この現象は、入射光の波長よりも小さな金属微粒子20等の電気伝導体に特有の現象である。

40

【0050】

図2(D)の例では、光デバイス4に入射光を照射した時に表面増強ラマン散乱(SERS: Surface Enhanced Raman Scattering)について説明される。光デバイス4は、例えば基板100を有し、基板100の凸部105に金属微粒子20を形成することで、複数の突起

50

110を有する突起群115（広義には金属ナノ構造）を提供することができる。このような光デバイスに入射光を照射することで、突起群115の隣り合う突起110（凸部105に形成される電気伝導体）間に増強電場を形成することができる。増強電場に標的分子が入り込むと、その標的分子によるラマン散乱光は増強電場で増強されて、ラマン散乱光の信号強度は、強くなる。このような表面増強ラマン散乱では、標的分子が微量であっても、検出感度を高めることができる。

【0051】

図2（D）の例では、光デバイス4の表側（電気伝導体側）から入射光が照射されているが、図2（E）に示されるように、光デバイス4の裏側（基板100側）から入射光を照射してもよい。図2（E）の例では、光デバイス4の裏側のラマン散乱光及びレイリー散乱光を検出することができる。

10

【0052】

なお、図1（A）～図1（D）で示される光デバイス4は、図2（D）等々に示されるような金属ナノ構造を有することが好ましいが、図2（C）に示されるような増強電場を提供しなくてもよい。

【0053】

2．具体例

2．1．全体構成

図3は、本実施形態の光デバイスユニットを含む検出装置の具体的な構成例を示す。以下では、図1等で説明した構成要素と同一の構成要素には同じ符号を付し、適宜説明を省略する。図3に示される検出装置の光デバイスユニットは、センサーチップ300（広義には光デバイス4）及び誘導部420（搬送部）を含む。標的物は、吸引口400（搬入口）から誘導部420の内部に導入され、排出口410から誘導部420の外部に排出される。図3の例では、検出装置は、ファン450（広義には吸引部）を排出口410付近に有し、ファン450を作動させると、誘導部420の吸引流路421、センサーチップ300付近の流路422及び排出流路423内の圧力（気圧）が低下する。これにより、標的物（気体試料）が誘導部420に吸引される。標的物は、吸引流路421を通り、センサーチップ300付近の流路422を経由して排出流路423から排出される。このとき、標的物の一部が、センサーチップ300の表面（電気伝導体）に付着する。

20

【0054】

センサーチップ300は、光源Aからの光を受けて生じたラマン散乱光を増強可能であり、気体試料がセンサーチップ300の表面に付着又は吸着する確率を高めるために、誘導部420の流路を改良することができる。単純な流路（図示せず）では気体試料がセンサーチップ300を素通りすることもあるので、導部420は、センサーチップ300の表面近傍を気体試料が旋回するような流路を有することができる。旋回する気体試料は、直接に排出口410又は排出流路423に行き難く、センサーチップ300付近の流路422に滞在することができる。

30

【0055】

図3に示されるように、センサーチップ300に臨む領域の流路422（第1の流路）は、気体試料を旋回させることができる。旋回流の発生により、気体試料がセンサーチップ300に入り込む確率が高くなる。従って、ラマン散乱光の信号強度が安定し、例えば、気体試料が微量である場合であっても、気体試料（標的物）を検出又は特定し易くなる。

40

【0056】

標的物は、例えば麻薬やアルコールや残留農薬等の希薄な分子や、ウイルス等の病原体等を想定することができる。

【0057】

気体試料がセンサーチップ300の表面と接触する確率が高いことが好ましく、加えて、外光（図示せず）がセンサーチップ300にできるだけ到達しないことが好ましい。図3に示されるように、誘導部420の吸引流路421（第2の流路）は、例えば折り返し

50

構造を有することができる。ラマン散乱光（信号）に対する外光（ノイズ）の割合が低下することで、ラマン散乱光を検出する際の S / N 比（signal-to-noise ratio）が向上し、検出感度を高めることができる。

【 0 0 5 8 】

仮に、吸引流路 4 2 1 が直線的である場合、吸引流路 4 2 1 は、外光を遮光し難くなり、検出感度が低下してしまう。

【 0 0 5 9 】

図 3 の例では、吸引流路 4 2 1 は、折り返し構造を有するが、流路抵抗が小さくなるように、例えば吸引流路 4 2 1 の内壁は、曲線的であることが好ましい。また、吸引流路 4 2 1 の内壁は、遮光性が高くなるように、光の反射率が小さい材料で構成することが好ましい。加えて、誘導部 4 2 0 の排出流路 4 2 3（第 3 の流路）も、遮光性が高くなるような構造を有することが好ましい。

10

【 0 0 6 0 】

図 3 の例では、検出装置は、カバー 4 4 0 を有し、カバー 4 4 0 は、センサーチップ 3 0 0 等を格納することができる。また、検出装置は、筐体 5 0 0 を有し、筐体 5 0 0 内に例えば光源 A、ハーフミラー 2、対物レンズ 3 及び検出器 5 を含み、検出器 5 は、例えば分光素子 3 7 0 及び受光素子 3 8 0 を有する。分光素子 3 7 0 は、例えばエタロンで構成することができる。さらに、検出装置は、集光レンズ 3 6 0、光フィルター 3 6 5、処理部 4 6 0、電力供給部 4 7 0、通信接続口 5 1 0 及び電源接続口 5 2 0 を含むことができる。

20

【 0 0 6 1 】

図 3 の例では、検出装置は、光源 A に対応するコリメーターレンズ 3 2 0 及び偏光制御素子 3 3 0 をさらに有する。光源 A から出射された光は、コリメーターレンズ 3 2 0 により平行光にされ、偏光制御素子 3 3 0 により直線偏光にされる。なお、光源として例えば面発光レーザーを採用し、直線偏光を有する光を発光可能であれば、偏光制御素子 3 3 0 を省略することができる。

【 0 0 6 2 】

光源 A からの光は、ハーフミラー 2（ダイクロイックミラー）によりセンサーチップ 3 0 0 の方向に導かれ、対物レンズ 3 で集光され、センサーチップ 3 0 0 に入射する。センサーチップ 3 0 0 の表面には、例えば金属ナノ構造が形成される。センサーチップ 3 0 0 から例えば表面増強ラマン散乱によるレイリー散乱光及びラマン散乱光が放射される。センサーチップ 3 0 0 からのレイリー散乱光及びラマン散乱光は、対物レンズ 3 を通過し、ハーフミラー 2 によって検出器 5 の方向に導かれる。

30

【 0 0 6 3 】

図 3 の例では、光源 A からの光は、センサーチップ 3 0 0 の裏面から表面に到達し、例えば表面における金属ナノ構造付近から、レイリー散乱光及びラマン散乱光が発生し、レイリー散乱光及びラマン散乱光は、センサーチップ 3 0 0 の裏面側に放射される（図 2（E）参照）。なお、光源 A からの光がセンサーチップ 3 0 0 表面に直接に到達するように（図 2（D）参照）、図 3 のセンサーチップ 3 0 0 の配置を変更してもよい。

【 0 0 6 4 】

図 3 の例では、センサーチップ 3 0 0 からのレイリー散乱光及びラマン散乱光は、集光レンズ 3 6 0 で集光され、光フィルター 3 6 5 に到達する。そして、光フィルター 3 6 5（例えばノッチフィルター）によりラマン散乱光が取り出され、受光素子 3 8 0 は、そのラマン散乱光を分光素子 3 7 0 を介して受光する。分光素子 3 7 0 を通過する光の波長は、処理部 4 6 0 により制御（選択）することができる。

40

【 0 0 6 5 】

受光素子 3 8 0 は、光学系及び分光素子 3 7 0 を介してラマン散乱光を受光する。光学系（第 2 の光学系）は、例えばハーフミラー 2、集光レンズ 3 6 0 及び光フィルター 3 6 5 で構成される。分光素子 3 7 0 及び受光素子 3 8 0 によって、標的物に特有のラマンスペクトルが得られ、得られたラマンスペクトルと予め保持するデータと照合することで、

50

標的物を特定することができる。

【 0 0 6 6 】

図 3 の例では、処理部 4 6 0 は、光源 A の電源を ON / OFF することができる。また、処理部 4 6 0 は、例えば図 1 (B) 等 に示される制御部 7 の機能を実行することができる。処理部 4 6 0 は、例えば光源 A の位置を可変制御することができる。また、処理部 4 6 0 は、図 3 に示される光源 A 以外の検出器 5、ファン 4 5 0 等への命令を送ることができる。さらに、処理部 4 6 0 は、光源 A だけでなく、検出器 5、ファン 4 5 0 等も制御することができる。さらに、処理部 4 6 0 は、ラマンスペクトルによる分光分析を実行することができる。処理部 4 6 0 は、標的物を特定することができる。なお、処理部 4 6 0 は、ラマン散乱光による検出結果、ラマンスペクトルによる分光分析結果等を例えば通信接続口 5 1 0 に接
10

【 0 0 6 7 】

図 3 の例では、電力供給部 4 7 0 は、図 3 に示される処理部 4 6 0、光源 A、検出器 5、ファン 4 5 0 等への電力を供給することができる。電力供給部 4 7 0 は、例えば 2 次電池で構成することができる。1 次電池、AC アダプター等で構成してもよい。電力供給部 4 7 0 が 2 次電池で構成される場合、例えば電源接続口 5 2 0 に接続される充電器 (図示せず) は、2 次電池を充電することができる。電力供給部 4 7 0 が AC アダプターで構成される場合、AC アダプターは、検出装置の外部に配置され、電源接続口 5 2 0 に接続される。なお、検出装置は、例えば表示部 (図 4 の例では表示部 5 4 0) を含むことができ、表示部は、電力供給部 4 7 0 の状態 (例えば電池切れ、充電中、充電完了、電力供給中等) を表示することができる。
20

【 0 0 6 8 】

図 4 は、図 3 の検出装置のブロック図の 1 例を示す。以下では、図 3 等で説明した構成要素と同一の構成要素には同じ符号を付し、適宜説明を省略する。図 4 に示されるように、検出装置は、例えば表示部 5 4 0、操作部 5 5 0 及びインターフェース 5 3 0 をさらに含むことができる。また、図 3 に示される処理部 4 6 0 は、例えば CPU (Central Processing Unit) 4 6 1、RAM (Random Access Memory) 4 6 2、ROM (Read Only Memory) 4 6 3 を有することができる。さらに、検出装置は、例えば、光源ドライバー 1 5、分光ドライバー 3 7 5、受光回路 3 8 5 及びファンドライバー 4 5 5 を含むことができる。以下に、図 4 に示す検出装置の動作例を説明する。
30

【 0 0 6 9 】

図 4 の例では、CPU 4 6 1 は、ラマン散乱光を検出する準備が完了したか否かを判断することができる。CPU 4 6 1 は、その準備が完了したことを表す信号を表示部 5 4 0 に送ることができる。また、CPU 4 6 1 は、その信号以外の信号も表示部 5 4 0 に送ることができる。表示部 5 4 0 は、CPU 4 6 1 からの信号 (表示信号) に応じて、様々な表示をユーザーに提供することができる。

【 0 0 7 0 】

表示部 5 4 0 がラマン散乱光を検出する準備が完了したことを示す場合、ユーザーは、操作部 5 5 0 を操作して、ラマン散乱光の検出を開始することができる。操作部 5 5 0 からの信号 (操作信号) が検出の開始を表す場合、CPU 4 6 1 は、光源ドライバー 1 5 を介して光源 A を起動することができる。具体的には、光源ドライバー 1 5 (広義には CPU 4 6 1) は、光源 A の電源を ON させることができる。なお、光源 A は、温度センサー (図示せず) 及び光量センサー (図示せず) を有することができる。光源 A は、光源 A の温度及び光量を光源ドライバー 1 5 を介して CPU 4 6 1 に送ることができる。CPU 4 6 1 は、光源 A の温度及び光量を受け、光源 A の出力が安定しているか否かを判断することができる。光源 A の電源が ON された状態で、場合によっては光源 A の出力が安定した後、CPU 4 6 1 は、ファンドライバー 4 5 5 を介してファン 4 5 0 を起動することができる。
40

【 0 0 7 1 】

なお、CPU 4 6 1 (広義には処理部 4 6 0) は、例えば図 1 (B) 等 に示される制御
50

部 7 の機能を実行することができ、CPU 461 は、例えば光源ドライバー 15 を介して、例えば光源 A の位置を可変制御することができる。代替的に、CPU 461 は、例えば光源ドライバー 15 又はレンズドライバー（図示せず）を介して、例えば図 1（D）等

【0072】

図 4 の例では、ファンドライバー 455 は、ファン 450 の電源を ON させることができ、これにより、標的物（気体試料）が図 3 の誘導部 420 に吸引される。図 3 の光源 A の電源が ON される場合、光源 A から光がハーフミラー 2 を介して図 3 のセンサーチップ 300 に到達している。これに応じて、センサーチップ 300 からレイリー散乱光及びラマン散乱光がハーフミラー 2 に戻ってくる。センサーチップ 300 からレイリー散乱光及びラマン散乱光は、集光レンズ 360 を介して光フィルター 365 に到達する。光フィルター 365 は、レイリー散乱光を遮断する一方、ラマン散乱光を分光素子 370 に導く。以上は、吸引口 400（搬入口）から誘導部 420、排出口 410 までの流路抵抗が比較的小さい場合ファン 450 によって可能であるが、流路抵抗が比較的大きい場合には、ファン 450 に代って吸引ポンプ（図示せず）などを使用することができる。

【0073】

図 4 の例では、分光ドライバー 375（広義には CPU 461）は、分光素子 370 を制御することができる。分光素子 370 は、例えば共振波長を可変できる可変エタロン分光器で構成することができる。分光素子 370 がファブリペロー共振を利用したエタロンである場合、分光ドライバー 375 は、互いに対向する 2 枚のエタロン板の距離を調整しながら、エタロンを通過する光の波長を変化（選択）することができる。具体的には、エタロンを通過する光の波長を第 1 の波長から第 N の波長までの範囲に設定する場合、先ずは、第 1 の波長を有する光が最大強度を示すように 2 枚のエタロン板の距離を設定する。その後、第 1 の波長から半値幅だけずらした第 2 の波長を有する光が最大強度を示すように 2 枚のエタロン板の距離を再度設定する。このような手法で第 1 の波長、第 2 の波長、第 3 の波長、・・・、第 N の波長を順次選択しながら、エタロンを通過する光を受光素子 380 で受光する。

【0074】

図 4 の例では、受光回路 385（広義には CPU 461）は、受光素子 380 で受けた光を電気信号として取り出すことができる。CPU 461 は、その電気信号をデジタル形式で受け、その値を RAM 462 に記憶することができる。分光素子 370 が第 1 の波長～第 N の波長までの範囲の光を選択的に受光素子 380 に導くことで、CPU 461 は、ラマンスペクトルをデジタル形式で RAM 462 に記憶することができる。

【0075】

図 4 の例では、CPU 461 は、RAM 462 に記憶される標的物に特有のラマンスペクトルデータと例えば ROM 463 に予め記憶される既知のラマンスペクトルデータとを比較することができる。CPU 461 は、比較結果に基づき標的物が何の物質であるか否かを判定することができる。CPU 461 は、比較結果又は判定結果を表す信号を表示部 540 に送ることができる。これにより、表示部 540 は、比較結果又は判定結果をユーザーに示すことができる。また、CPU 461 は、比較結果又は判定結果を表すデータを通信接続口 510 から出力することもできる。インターフェース 530 は、CPU 461 と通信接続口 510 に接続される外部機器（図示せず）との間のデータの受け渡しを所与の規格で実行することができる。

【0076】

図 4 の例では、CPU 461 は、電力供給部 470 の状態を判定することができる。電力供給部 470 が例えば 1 次電池又は 2 次電池で構成される場合、CPU 461 は、1 次電池又は 2 次電池の電圧を表すデータが例えば ROM 463 に予め記憶される所与の値以下であるか否かを判定することができる。CPU 461 は、判定結果を表す信号を表示部 540 に送ることができる。これにより、表示部 540 は、判定結果（例えば電池切れ、充電要）又は判定結果に基づく指示をユーザーに示すことができる。また、電力供給部 4

10

20

30

40

50

70が例えば2次電池で構成される場合、CPU461は、2次電池が充電されているか否か等を判定することができる。

【0077】

図4の例では、電力供給部470は、電力供給部470の状態をCPU461に送ることができる。また、電力供給部470は、CPU461等を有する処理部460に電力を供給することができる。図4に示されていないが、電力供給部470は、光源ドライバー15、受光回路385、光源群1等の検出装置を構成する部品にも電力を供給することができる。

【0078】

2.2. 光源

図5(A)、図5(B)は、垂直共振器面発光レーザーの構造例を示す。図5(A)の例では、n型GaAs基板の上にn型DBR(Diffracted Bragg Reflector)層が形成される。n型DBR(Diffracted Bragg Reflector)層の中央部に活性層及び酸化狭窄層が設けられる。活性層及び酸化狭窄層の上にp型DBR層が設けられる。p型DBR層及びn型DBR層の上に絶縁層を設け、絶縁層の上に電極を形成する。n型GaAs基板の裏側にも電極を形成する。図5の例では、n型DBR層とp型DBR層との間に活性層が介在し、活性層で発生した光がn型DBR層とp型DBR層との間で共振する垂直共振器が形成される。なお、垂直共振器面発光レーザーは、図5(A)の例に限定されず、例えば酸化狭窄層を省略してもよい。

【0079】

例えば図1(A)等々に示される光源Aは、基板面に対して垂直方向に光を共振させ、基板面と垂直な方向(光源の光軸La x 1)に光を放出可能な垂直共振器面発光レーザー(広義には面発光レーザー)であることが好ましい。垂直共振器面発光レーザーを利用することで、単色(単一波長)で且つ直線偏光である光源を構成することができる。また、垂直共振器面発光レーザーは、小型化することが可能であり、携帯型の検出装置への組み込みに適している。また、垂直共振器面発光レーザーの構造から、製造工程では基板を劈開せずとも共振器の形成やレーザー特性の検査が可能であり、大量生産に向いている。さらに、垂直共振器面発光レーザーは、他の半導体レーザーに比べて比較的安価に製造が可能であり、例えば2次元アレー型の垂直共振器面発光レーザーを提供することもできる。加えて、垂直共振器面発光レーザーの閾値電流が小さく、従って、検出装置の消費電力を低減させることができる。また、低電流でも垂直共振器面発光レーザーの高速変調が可能であり、垂直共振器面発光レーザーの温度変化に対する特性変化の幅が少なく、垂直共振器面発光レーザーの温度制御部を簡易化できる。

【0080】

なお、図5(A)の例を変形して、垂直共振器面発光レーザーは、安定した偏光面(広義には偏光方向)を提供することができる。この場合、図3の偏光制御素子330の代わりに、例えば光源A(垂直共振器面発光レーザー)は、例えば特許文献2で開示されるような歪み付加部を有することができる。特許文献2の例では、特許文献2の歪み付加部19は、垂直共振器面発光レーザーの共振器10Bに隣接して配置される。特許文献2の歪み付加部19は、特許文献2の共振器10Bに異方的な応力をあたえ、歪ませることによって、複屈折、利得の偏光依存性を特許文献2の共振器10A内に生じさせる。これによって、安定した偏光面を提供することができる。

【0081】

図5(B)の例では、垂直共振器面発光レーザーの平面図が示され、光源Aは、歪み付加部を有する。図5(B)の例では、光源Aは、偏光方向DAを有する光を放射可能である。

【0082】

図6は、光源の特性の説明図を示す。図6の例では、光源に利用可能なレーザーの特性を表で表している。垂直共振器面発光レーザー(VCSEL)は、上述のように検出装置の光源に適しているが、検出装置は、図6に示すような他のレーザーを採用してもよく、

10

20

30

40

50

レーザー以外の光源を採用してもよい。

【 0 0 8 3 】

2 . 3 . 誘導部

図 7 (A)、図 7 (B)、図 7 (C) は、誘導部の構成例を示す。図 7 (A) に示されるように、センサーチップ 3 0 0 付近の流路 4 2 2 は、円筒状構造を有することができる。円筒状構造は、内周面 4 2 2 a 及び内周面に垂直な平面 4 2 2 b を有し、内周面 4 2 2 a (壁面) で、基板 1 0 0 (狭義には電気伝導体) の平面 (広義には仮想平面) と平行な方向 (水平方向) に気体試料を旋回させることができる。センサーチップ 3 0 0 付近の流路 4 2 2 の入口は、吸引流路 4 2 1 の出口と連結し、センサーチップ 3 0 0 付近の流路 4 2 2 の出口は、排出流路 4 2 3 の入口と連結する。吸引流路 4 2 1 の出口から流路 4 2 2 の入口への気体試料の流入方向を平面 4 2 2 b と平行な方向に近づけることで、気体試料は、水平方向に旋回し易くなる。なお、図 7 (A) に示されるように、主に水平方向の旋回流が生じ、垂直方向の旋回流が生じててもよい。気体試料は、センサーチップ 3 0 0 付近に滞在し、その後、排出流路 4 2 3 から流出する。気体試料がセンサーチップ 3 0 0 付近の増強電場近傍を何度も通過することで、気体試料が増強電場に入り込む確率が高まることになる。

10

【 0 0 8 4 】

図 7 (B) に示されるように、センサーチップ 3 0 0 付近の流路 4 2 2 は、中空状構造を有することができる。中空状構造は、内側球面 4 2 2 c を有し、内側球面 4 2 2 c (壁面) で、電気伝導体の仮想平面と垂直な方向 (垂直方向) に気体試料を旋回させることができる。吸引流路 4 2 1 の出口から流路 4 2 2 の入口への気体試料の流入方向を平面 4 2 2 b と垂直な方向に近づけることで、気体試料は、垂直方向に旋回し易くなる。なお、図 7 (B) に示されるように、主に垂直方向の旋回流が生じ、水平方向の旋回流が生じててもよい。

20

【 0 0 8 5 】

図 7 (C) の例では、吸引流路 4 2 1 は、螺旋構造を有することができる。気体試料は、吸引流路 4 2 1 から流路 4 2 2 に入り込む。このとき、吸引流路 4 2 1 が螺旋構造を有するので、旋回する気体試料が流路 4 2 2 に入る。従って、気体試料は、流路 4 2 2 でさらに旋回することができ、気体試料が電気伝導体付近の増強電場に滞在する確率がさらに高くなる。また、吸引流路 4 2 1 は、外光を遮光することができ、吸引流路 4 2 1 の内壁は、遮光性が高くなるように、光の反射率が小さい材料で構成することが好ましい。

30

【 0 0 8 6 】

図 7 (C) に示されるような螺旋構造を排出流路 4 2 3 が有してもよい。また、例えば図 7 (A) 等 に示される吸引流路 4 2 1 も、螺旋構造を有してもよい。

【 0 0 8 7 】

2 . 4 . 光デバイス (フォトリソグラフィー法による金属ナノ構造)

図 8 (A)、図 8 (B)、図 8 (C)、図 8 (D)、図 8 (E) は、フォトリソグラフィー法の概要説明図を示す。図 8 (A) の例では、紫外レーザーを利用した光干渉露光装置の概要を示され、光源として、例えば波長 2 6 6 n m、出力 2 0 0 m W を有する連続発振 (CW : Continuous Wave) レーザーを用いることができる。紫外レーザーからの光は、シャッターを経由してミラーで折り返し、ハーフミラーで両側に分岐する。ハーフミラーから分岐される 2 つの光の各々は、ミラーで折り返し対物レンズ及びピンホールを経由し、これにより、光のビーム径が広がる。ビーム径が広がった紫外レーザーからの光をマスクに照射させることで露光パターンを作り、レジストを塗布した基板 1 0 0 に露光パターンを照射させることができる。この時、両側のマスクからの露光パターンが互いに干渉することにより、干渉パターンをレジスト (基板 1 0 0) に形成することが可能になる。また、露光パターンを例えばハーフミラー及び C C D カメラを介してモニタで確認することもできる。

40

【 0 0 8 8 】

所与の干渉パターン (広義には所与の露光パターン) をレジスト (基板 1 0 0) に露光

50

した後、レジストを現像し、必要な部分のみのレジストを残すことができる。その後、基板 100 をエッチングする溶液に浸漬するか、ドライエッチングで必要な量だけエッチングすることができる。エッチング後、基板 100 上に残っているレジストを除去することができる。これにより、基板 100 の表面を微細な凹凸状に加工することができる。その後、基板 100 の表面に電気伝導体として例えば金属微粒子を付加し、金属ナノ構造を形成することができる。金属ナノ構造の製造プロセスの概要については、後述する（図 9（A）～図 9（E）参照）。

【0089】

図 8（B）の例では、金属ナノ構造を有する基板 100 が平面図及び断面図で示されている。この例では、基板 100（金属ナノ構造）は、複数の突起 110 で構成される突起群 115 を有し、複数の突起 110（金属微粒子 20）は、1次元の周期で配置される。

【0090】

また、図 8（C）の例でも、金属ナノ構造を有する基板 100 が平面図及び断面図で示されている。この例では、複数の突起 110（金属微粒子 20）は、2次元の周期で配置される。図 8（D）の例では、金属ナノ構造を有する基板 100 が斜視で示される電子顕微鏡写真が示され、例えば図 8（C）に対応している。図 8（D）の例では、金属ナノ構造を有する基板 100 が平面視で示される SEM 写真が示され、例えば図 8（C）に対応している。例えば金（Au）で構成される複数の突起 110 の周期（ピッチ）は、例えば約 140 nm である。

【0091】

なお、光干渉露光装置の代わりに例えば電子ビーム露光装置を用いて金属ナノ構造を形成してもよい。電子ビーム露光装置は、光干渉露光装置と比べて露光の自由度が高いという利点を有する一方、光干渉露光装置は、電子ビーム露光装置と比べて光デバイスの量産性が高いという利点を有する。

【0092】

図 9（A）、図 9（B）、図 9（C）、図 9（D）、図 9（E）は、金属ナノ構造の製造プロセスの概要説明図を示す。以下では、図 8（B）等で説明した構成要素と同一の構成要素には同じ符号を付し、適宜説明を省略する。例えば図 8（C）等で示される金属ナノ構造は、具体的には、以下のように製造することができる。図 9（A）で示すように、基板 100 は、レジスト 101 を有する。レジスト 101 は、例えばスピンコートによって基板 100 に塗布され、その後、乾燥される。レジスト 101 に所与のパターンを露光するには、例えば図 8（A）で示されるような光干渉露光装置を用いることができる。レジスト 101 は、例えばポジ型レジストを使用することができ、レジスト 101 の膜厚は、例えば 1 μ m である。図 9（A）の例では、2つの方向から光をレジスト 101 に照射し、2つの光の各々は、例えば格子状の露光パターンを有する。2つの光が交差する角度によって、様々な干渉パターンを形成することができる。なお、干渉パターンの大きさは、光干渉露光装置の例えば紫外レーザーの波長の半分まで小さくすることができる。干渉パターンによる潜像をレジスト 101 内に形成し、レジスト 101 を現像すると、例えば図 9（B）に示すようなレジストパターンを形成することができる。

【0093】

図 9（B）に示されるように、基板 100 は、レジストパターンで保護されている部分とレジストパターンで保護されていない部分とを有する。その後、レジストパターンで保護されていない部分をエッチングして、例えば図 9（C）に示されるように、基板 100 に凹部 104 が形成される。その後、基板 100 に残ったレジスト 101 を除去することで、例えば図 9（D）に示すような基板 100 の凸部 105 が露出する。その後、例えばスパッター装置で金属微粒子 20 による金属膜を基板 100 に形成する。初期状態では基板 100 全体に薄く金属膜が形成されるが、凸部 105 付近に多く金属微粒子 20 が徐々に付着し、例えば図 9（E）に示されるような金属膜で複数の突起 110（金属ナノ構造）を形成することができる。

【0094】

複数の突起 1 1 0 (金属ナノ構造) を有する突起群 1 1 5 に例えば直線偏光のレーザー光を照射すると、レーザー光の偏光方向により局在プラズモンが励起され、突起群 1 1 5 の隣り合う突起 1 1 0 間のギャップに強い増強電場が形成される。突起群 1 1 5 の隣り合う突起 1 1 0 間のギャップは、金属膜の膜厚によって制御することができ、このギャップの大小が増強電場の強さを主に支配する要因となる。

【 0 0 9 5 】

金属微粒子 2 0 又は金属膜は、例えば金 (Au)、銀 (Ag)、銅 (Cu)、アルミニウム (Al)、パラジウム (Pd) 又は白金 (Pt) で構成することができ、また、これらの合金 (組み合わせ) で構成することができる。好ましくは、金属微粒子 2 0 又は金属膜は、金 (Au) 又は銀 (Ag) で構成し、局在プラズモン、増強電場又は表面増強ラマン散乱を発現し易くすることができる。

10

【 0 0 9 6 】

図 1 0 (A)、図 1 0 (B)、図 1 0 (C) は、金属ナノ構造で形成される増強電場の概要説明図を示す。以下では、図 2 (D) 等で説明した構成要素と同一の構成要素には同じ符号を付し、適宜説明を省略する。標的分子 (気体試料) は、例えば図 3 に示す吸引口 4 0 0 から誘導部 4 2 0 の内部に吸引され、センサーチップ 3 0 0 (広義には光デバイス 4) 付近の流路 4 2 2 に到達する。図 1 0 (A) の例では、光デバイス 4 は、金属ナノ構造を有し、金属ナノ構造に光源からの光 Lin (入射光) を照射すると、凸部 1 0 5 のギャップに増強電場が形成される。図 1 0 (B) の例では、光 Lin (入射光) の照射範囲が点線で示されている。なお、増強電場に標的分子が入った場合には、その標的分子の振動数の情報を含んだラマン散乱光が生じる。また、そのラマン散乱光が増強電場によって増強され、表面増強ラマン散乱が生じる。図 1 0 (A) の例では、光デバイス 4 の裏側 (基板 1 0 0 側) から入射光が照射されているが、図 1 0 (C) に示されるように、センサーチップ 3 0 0 の表側 (凸部 1 0 5 側) から入射光を照射してもよい。

20

【 0 0 9 7 】

凸部 1 0 5 のギャップが小さく、凸部 1 0 5 の高さ (凹部 1 0 4 の深さ) が大きくなると、例えば図 1 0 (A) 等で示される増強電場は、一般に、強くなる。また、光 Lin (入射光) の強度が強ければ、増強電場も強くなる。但し、凸部 1 0 5 のギャップが狭すぎると、標的分子がギャップ (増強電場) に入る確率も低くなるので、凸部 1 0 5 のギャップは、例えば数 nm ~ 10 数 nm に設定することができる。また、凸部 1 0 5 の高さ (凹部 1 0 4 の深さ) が大きくなると、標的分子がギャップ (増強電場) に一旦入った後に、ギャップ (増強電場) を出る時間を長くさせ、ラマン散乱光を表す検出信号又はラマンスペクトルは、安定する。

30

【 0 0 9 8 】

また、金属ナノ構造の金属の種類によって光 Lin (入射光) の波長を選択することができる。金属ナノ構造が例えば金 (Au) で構成される場合、光 Lin の波長を例えば 633 nm に設定することができる。また、金属ナノ構造が例えば銀 (Ag) で構成される場合、光 Lin の波長を例えば 514 nm に設定することができる。また、標的分子の種類によって光 Lin の波長を選択することもできる。なお、気体試料が標的分子以外の不純物を含む場合、不純物の蛍光を抑制するために、光 Lin の波長を例えば 780 nm 程度に設定してもよい。

40

【 0 0 9 9 】

2 . 5 . 表面プラズモン共鳴ピーク

例えば図 1 0 (C) 等に示される光デバイス 4 の金属ナノ構造 (広義には電気伝導体) に光 Lin (入射光) を照射する時、一般には、ブロードな表面プラズモン共鳴ピークがひとつしか存在しないため、励起波長 (レイリー散乱波長と等しい) とラマン散乱波長に対して、共鳴ピークの位置を適切な位置に設定する必要がある。そのため、共鳴ピーク波長を励起波長とラマン散乱波長の間に設定すれば、励起過程とラマン散乱過程の両方で電場増強効果を期待できる。しかしながら、共鳴ピークがブロードであるため、個々の過程では共鳴の強さが弱くなり、過程全体の増強度は十分とは言えないこともある。そこで、

50

光デバイス 4 に入射光を斜めに入射して共鳴ピークを 2 つ生じさせ、その 2 つの共鳴ピークを励起波長とラマン散乱波長に設定することで、検出感度又はセンサー感度を向上させることができる。

【0100】

表面増強ラマン散乱を応用した高感度なセンサーチップ 300 (広義には光デバイス 4) を実現するためには、局所電場の増強度 (以下、増強度と適宜省略する) ができるだけ大きいことが望ましい。増強度は、下式 (1) で表される (M. Inoue, K. Ohtaka, J. Phys. Soc. Jpn., 52, 3853 (1983))。ここで、 r_{ray} は、励起波長における増強度であり、 r_{ram} は、ラマン散乱波長における増強度である。

$$= r_{\text{ray}} \times r_{\text{ram}} \quad (1)$$

10

上式 (1) より、励起過程における増強度とラマン散乱過程における増強度の両方を同時に高め、表面増強ラマン散乱過程における増強度を高めることができる。そのため例えば図 11 に示すように、励起波長及びラマン散乱波長の近傍だけに強い 2 つの共鳴ピークを発生させる。これにより、両散乱過程の相乗効果によって、局所電場の増強効果を高めることができる。

【0101】

図 12 は、センサーチップの構成例の斜視図である。図 12 に示されるように、センサーチップ 300 は、基板 100 (基材) 及び突起群 115 (第 1 の突起群) を含む。複数の突起 110 を有する突起群 115 は、電気伝導体で構成され、電気伝導体は、典型的には金属 (例えば、金 (Au)) であるが、半導体 (例えばポリシリコン) 等でもよい。

20

【0102】

複数の突起 110 は、基板 100 の平面 (広義には仮想平面) に沿った第 1 の方向 D1 に周期的に配置される。ここで、基板 100 の平面は、例えば突起群 115 が形成される側の基板 100 の表面 120 であり、表面 120 に平行な面でもよい。より具体的には、突起群 115 の各突起 110 は、突起の配列方向 (第 1 の方向 D1) の断面形状が基板 100 の表面 120 から凸形状に形成される。凸形状は、矩形や台形、円弧等であり、例えば図 8 (D)、図 9 (E) 等で示されるような複雑な曲線で定義される断面形状を有してもよい。例えば、図 12 に示すように、突起群 115 は、基板 100 に対する平面視において、第 1 の方向 D1 に直交する第 2 の方向 D2 に平行な縞状に形成される。

【0103】

30

図 13 は、図 12 のセンサーチップの断面図を示す。この断面図の断面は、基板 100 の平面に垂直な面であり、突起群 115 の配列方向 (第 1 の方向 D1) に平行な面である。図 13 に示すように、基板 100 の平面の法線方向を第 3 の方向 D3 とする。

【0104】

図 13 の例では、基板 100 は、ガラス基板 130 と、ガラス基板 130 の上に形成された金属薄膜 140 とを有する。例えば、金属薄膜 140 の厚さは 150 nm 以上である。図 13 の例では、突起群 115 の断面形状は矩形 (略矩形) であり、第 1 の高さ H1 の突起 110 が、第 1 の方向 D1 に沿って第 1 の周期 P1 で配列される。この金属薄膜 140 と突起群 115 とにより金属格子 150 (周期的な金属凹凸構造) が形成される。第 1 の周期 P1 は例えば 100 ~ 1000 nm の範囲に設定され、第 1 の高さ H1 は例えば 10 ~ 100 nm の範囲に設定されることが望ましい。なお、ガラス基板 130 は、例えば石英基板、サファイア基板等でもよく、基板 100 は、例えば金属からなる平板を用いてもよい。

40

【0105】

センサーチップ 300 には、直線偏光を含む入射光 L_{in} を入射することができる。直線偏光の偏光方向 (偏光方位) は、第 1 の方向 D1 と第 3 の方向 D3 に平行な面に対して平行な方向である。図 13 の例では、入射光 L_{in} は、金属薄膜 140 と突起群 115 による金属格子 150 (広義には電気伝導体) に対して傾斜させて入射させる。具体的には、傾斜角を θ とすると、 $\theta > 0$ であり、図 13 に示す断面において入射方向と第 3 の方向 D3 の反対方向との角度 (基板 100 の平面に向う垂線に対する角度) が θ となるように入

50

射光を入射させる。

【0106】

好ましくは、直線偏光は、第1の方向D1と第3の方向D3に平行な面に対して平行である。しかしながら、直線偏光は、第1の方向D1と第3の方向D3に平行な面に対して非平行であってもよい。言い換えれば、直線偏光は、第1の方向D1と第3の方向D3に平行な面に平行な偏光成分を含んでいればよい。なお、直線偏光の偏光方向は、例えば図3の偏光制御素子330、図5(B)の歪み付加部等で設定することができる。

【0107】

図14は、センサーチップの反射光強度の特性例を示す。図14は、金属格子150を銀(Ag)により形成し、金属格子150に対する光の入射角度が3度であり、光の偏光方向が金属格子150の溝方向(第2の方向D2)と直交し、突起110の断面が矩形(略矩形)であり、第1の周期P1が500nmであり、第1の高さH1が20nmである場合の特性例である。図14の例では、横軸は反射光の波長を表し、縦軸は反射光強度(入射光強度に対する比率)を表す。

【0108】

図14の例では、金属格子150には、表面プラズモンポラリトン(SPP: Surface Plasmon Polariton)の共鳴ピークが2つ存在する。例えば、1つの共鳴ピーク波長 p_1 は、515nm付近に位置し、もう1つの共鳴ピーク波長 p_2 は、555nm付近に位置する。この2つの共鳴ピーク波長 p_1 及び p_2 を、それぞれ、励起波長 λ_1 及びラマン散乱波長 λ_2 の近傍に合わせる又は一致させることにより、大きな増強ラマン散乱効果が期待できる。例えば、波長515nmのアルゴンレーザーを励起波長 λ_1 として用いた場合、波長555nm近傍のラマン散乱光(ラマンシフト $1200 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$)を強く増強させることが可能となる。

【0109】

図15は、表面プラズモンポラリトンの励起条件の説明図を示す。図15に示すC1は、表面プラズモンポラリトンの分散曲線(例えば、空気と金(Au)の境界面での分散曲線)を表し、C2は、ライトラインを表す。図15では、金属格子150の周期を第1の周期P1とし、この場合の格子ベクトルの波数 $2/P1$ を横軸上に示す。

【0110】

まず、金属格子150と励起条件の関係について説明する。入射光Linの波数を k_i とし、入射角度を θ とすると、金属格子150の配列方向(図13に示す第1の方向D1、または第1の方向D1の反対方向)における1次のエバネッセント波の波数は、 $2/P1 \pm k_i \cdot \sin \theta$ である。表面プラズモンポラリトンは、このエバネッセント波の波数 $2/P1 \pm k_i \cdot \sin \theta$ と表面プラズモンの波数が一致した場合に励起される。すなわち、表面プラズモンポラリトンの励起条件は、エバネッセント波の生成条件を表す直線と表面プラズモンポラリトンの分散曲線との交点により表される。

【0111】

図15のC3に、比較例として、金属格子150に対して垂直($\theta = 0$)に光を入射させた場合のエバネッセント波の生成条件を表す直線を示す。C3に示すように、この場合のエバネッセント波の波数は $2/P1$ で表される。この直線C3は、格子ベクトルの波数の位置から上へ延ばした線であり、表面プラズモンポラリトンの分散曲線C1と交わる。このとき、交点は1つであり、周波数 ω_0 (角周波数)に対応する共鳴ピークが現れる。

【0112】

C4とC5に、エバネッセント波の生成条件を表す直線を示す。金属格子150に対して角度($\theta > 0$)で光を入射させる場合、エバネッセント波の波数は $2/P1 \pm k_i \cdot \sin \theta$ で表される。直線C4は、 $2/P1 + k_i \cdot \sin \theta$ に対応し、直線C5は、 $2/P1 - k_i \cdot \sin \theta$ に対応する。これらの直線C4とC5は、格子ベクトルの波数の位置から角度 θ で斜め上に延ばした線であり、表面プラズモンポラリトンの分散曲線C1と2点(周波数 ω_+ , ω_-)で交わる。従って、周波数 ω_+ , ω_- に対応する2つ

10

20

30

40

50

の共鳴ピークが、共鳴ピーク波長 p_1 , p_2 で現れる。

【0113】

表面プラズモンポラリトンの励起条件を利用して2つの共鳴ピーク波長 p_1 , p_2 を設定し、その2つの共鳴ピーク波長 p_1 , p_2 を表面増強ラマン散乱に利用することができる。具体的には、まず厳密結合波解析 (RCWA:Rigorous Coupled Wave Analysis) により分散曲線 C_1 を求める (L.Li and C.W.Haggans, J.Opt.Soc.Am., A10, 1184-1189 (1993))。分散曲線 C_1 は、金属の種類や、媒質の種類や、金属格子150の断面形状に固有の曲線である。次に、所与の格子周期 (例えば第1の周期 P_1) と所与の入射角度を、標的物のラマンシフトに応じて決定する。すなわち、第1の共鳴ピーク波長 p_1 を励起波長 λ_1 (レイリー散乱波長) の近傍に設定し、第2の共鳴ピーク波長 p_2 ($p_2 > p_1$) をラマン散乱波長 λ_2 の近傍に設定する。そして、分散曲線 C_1 と $\omega = \omega_1 + (\omega_2 - \omega_1)$ の交点を直線 C_4 が通り、分散曲線 C_1 と $\omega = \omega_1 - (\omega_2 - \omega_1)$ の交点を直線 C_5 が通るように、所与の第1の周期 P_1 と所与の入射角度を設定することができる。

10

【0114】

図14の例では、第1の共鳴ピーク波長 p_1 を含む第1の共鳴ピーク波長帯域 BW_1 は、表面増強ラマン散乱における励起波長 λ_1 を含む。第2の共鳴ピーク波長 p_2 を含む第2の共鳴ピーク波長帯域 BW_2 は、表面増強ラマン散乱におけるラマン散乱波長 λ_2 を含む。共鳴ピーク波長帯域 BW_1 , BW_2 がそれぞれ共鳴ピーク波長 λ_1 , λ_2 を含むように第1の周期 P_1 及び入射角度等が設定されることで、励起波長 λ_1 における電場増強度とラマン散乱波長 λ_2 における電場増強度を向上できる。

20

【0115】

ここで、共鳴ピーク波長帯域 BW_1 , BW_2 は、所与の反射光強度での帯域幅であり、例えばピークの半値幅でもよい。なお、図14では、 $\lambda_1 = p_1$ 、 $\lambda_2 = p_2$ としているが、 λ_1 と p_1 は異なってもよく、 λ_2 と p_2 は異なってもよい。

【0116】

図16は、センサーチップの反射光強度の他の特性例を示す。図16は、金属格子150を金 (Au) により形成し、金属格子150に対する光の入射角度が5度であり、光の偏光方向が金属格子150の溝方向 (第2の方向 D_2) と直交し、突起110の断面が矩形 (略矩形) であり、第1の周期 P_1 が500nmであり、第1の高さ H_1 が40nmである場合の特性例である。

30

【0117】

図16の例では、1つの共鳴ピーク波長 p_1 は、545nm付近に位置し、もう1つの共鳴ピーク波長 p_2 は、600nm付近に位置する。この2つの共鳴ピーク波長 p_1 及び p_2 を、それぞれ、励起波長 λ_1 及びラマン散乱波長 λ_2 の近傍に合わせる又は一致させることにより、大きな増強ラマン散乱効果が期待できる。

【0118】

図16の例では、図14の例と比べて、2つの共鳴ピークがややブロードであり、且つ浅くなっている。しかしながら、共鳴ピークを1つしか利用しない場合と比べて、表面増強ラマン散乱の信号を増強する効果は優れている。また、金 (Au) を用いることで、酸化や硫化等による表面劣化を抑止できる。

40

【0119】

図17は、図12のセンサーチップの変形例の斜視図を示す。以下では、図12等で説明した構成要素と同一の構成要素には同じ符号を付し、適宜説明を省略する。図12の例では、入射光 L_{in} として、偏光方向の基板100の平面に平行な成分 (偏光方向の基板100の平面に対する正射影) と第1の突起群115の配列方向 (第1の方向 D_1) とが平行である直線偏光が入射されることが好ましい。このようにすれば、直線偏光によって自由電子プラズマの粗密波が第1の方向 D_1 に沿った方向に誘起され、第1の突起群115の配列方向に沿って伝搬する表面プラズモンを励起できる。

【0120】

50

図 17 の例では、第 1 の突起群 1 1 5 の頂面 2 2 0 に、金属により形成される第 2 の突起群 2 0 5 を含むことができる。第 2 の突起群 2 0 5 の複数の突起 2 0 0 の各々は、基板 1 0 0 の平面に平行な方向（第 1 の方向 D 1）に沿って、第 1 の周期 P_1 よりも短い第 2 の周期 P_2 （ $P_2 < P_1$ ）で配列される。

【0121】

また、図 17 の例では、第 1 の突起群 1 1 5 が配列される面であって第 1 の突起群 1 1 5 の隣り合う突起 1 1 0 間の面（第 1 の突起群 1 1 5 の隣り合う突起 1 1 0 間の底面 2 3 0）に、金属により形成される第 3 の突起群 2 1 5 を含むことができる。第 3 の突起群 2 1 5 の複数の突起 2 1 0 の各々は、基板 1 0 0 の平面に平行な方向（第 1 の方向 D 1）に沿って、第 1 の周期 P_1 よりも短い第 3 の周期 P_3 （ $P_3 < P_1$ ）で配列される。

10

【0122】

このようにすれば、第 1 の突起群 1 1 5 により伝搬型の表面プラズモンが励起され、その伝搬型の表面プラズモンにより第 2 の突起群 2 0 5 や第 3 の突起群 2 1 5 に局在型の表面プラズモンが励起される。これにより、励起波長 λ_1 とラマン散乱波長 λ_2 における電場増強度をさらに向上できる。

【0123】

第 2 の突起群 2 0 5 と第 3 の突起群 2 1 5 の各突起 2 0 0, 2 1 0 は、突起 2 0 0, 2 1 0 の配列方向（第 1 の方向 D 1）の断面形状が頂面 2 2 0 と底面 2 3 0 から凸形状に形成される。凸形状は、矩形や台形、円弧等である。例えば、図 17 に示すように、第 2 の突起群 2 0 5 や第 3 の突起群 2 1 5 は、基板 1 0 0 に対する平面視において、第 2 の方向 D 2 に平行な縞状に形成される。この第 2 の突起群 2 0 5 と第 3 の突起群 2 1 5 は、第 1 の突起群 1 1 5 と同じ金属により形成されてもよく、異なる金属により形成されてもよい。

20

【0124】

図 18 に、図 17 のセンサーチップの断面図を示す。この断面図の断面は、基板 1 0 0 の平面に垂直な面であり、第 1 の方向 D 1 に平行な面である。図 18 に示すように、頂面 2 2 0 からの第 2 の高さ H_2 の突起 2 0 0（第 2 の突起群 2 0 5）が、第 1 の周期 P_1 より短い第 2 の周期 P_2 で配列される。底面 2 3 0 からの第 3 の高さ H_3 の突起 2 1 0（第 3 の突起群 2 1 5）は、第 1 の周期 P_1 より短い第 3 の周期 P_3 で配列される。例えば、第 2 の周期 P_2 や第 3 の周期 P_3 は、500 nm 以下に設定することが望ましく、第 2 の高さ H_2 や第 3 の高さ H_3 は、200 nm 以下に設定することが望ましい。なお、第 3 の高さ H_3 は、 $H_3 > H_1$ であってもよく、 $H_3 = H_1$ であってもよい。

30

【0125】

図 18 の例では、第 2 の突起群 2 0 5 や第 3 の突起群 2 1 5 の配列方向が、第 1 の突起群 1 1 5 と同じ配列方向（第 1 の方向 D 1）である。しかしながら、第 2 の突起群 2 0 5 や第 3 の突起群 2 1 5 の配列方向は、第 1 の方向 D 1 と異なる方向であってもよい。この場合、第 2 の周期 P_2 や第 3 の周期 P_3 は、第 1 の方向 D 1 における配列周期となる。

【0126】

上述のように、第 1 の突起群 1 1 5 により、励起波長 λ_1 （レイリー散乱波長）とラマン散乱波長 λ_2 に 2 つの共鳴ピークをもつ伝搬型の表面プラズモンが励起される。この表面プラズモンは、金属格子 1 5 0 の表面に沿って伝搬し、第 2 の突起群 2 0 5 や第 3 の突起群 2 1 5 に局在型の表面プラズモンを励起する。そして、この局在型の表面プラズモンは、第 2 の突起群 2 0 5 や第 3 の突起群 2 1 5 の突起 2 0 0, 2 1 0 間に増強電場を励起し、その増強電場と標的物との相互作用により表面増強ラマン散乱が生じる。このとき、第 2 の突起群 2 0 5 や第 3 の突起群 2 1 5 の突起 2 0 0, 2 1 0 間隔が狭いため、突起 2 0 0, 2 1 0 間に強い増強電場が励起される。そのため、突起 2 0 0, 2 1 0 間に吸着した標的物が 1 個～数個であっても、その増強電場によって強い表面増強ラマン散乱を生じさせることができる。

40

【0127】

2.6. 入射角

50

図19(A)、図19(B)は、センサーチップに入射光を傾斜させて入射させるための手法の説明図を示す。以下では、図1(B)等で説明した構成要素と同一の構成要素には同じ符号を付し、適宜説明を省略する。図19(A)の例では、光源の光軸 L_{ax1} を対物レンズ3の光軸 L_{ax2} からずらすことで、センサーチップ300に対して入射光 L_{in} を傾斜させる。図19(B)の例では、光源の光軸 L_{ax1} を対物レンズ3の光軸 L_{ax2} と一致させ、対物レンズ3の光軸 L_{ax2} に対してセンサーチップ300を傾斜させて配置することで、センサーチップ300に対して入射光 L_{in} を傾斜させる。

【0128】

図19(A)の例では、対物レンズ3の光軸 L_{ax2} に対して垂直にセンサーチップ300を支持部430上に配置する。そして、有効になった1つの光源の光軸 L_{ax1} を所与の距離だけ対物レンズ3の光軸 L_{ax2} から離して、対物レンズ3の光軸 L_{ax} と平行に入射光 L_{in} を対物レンズ3に入射する。所与の距離は、センサーチップ300に対する入射光 L_{in} の入射角度が対物レンズ3の屈折によって となる距離である。センサーチップ300から光 L_{out} は、対物レンズ3に入射され、対物レンズ3によって例えば図1のハーフミラー2等へ導かれる。

10

【0129】

図19(B)の例では、センサーチップ300の平面(基板100の平面)の法線と、対物レンズ3の光軸 L_{ax2} との成す角度を に配置する。そして、対物レンズ3の光軸 L_{ax2} に沿って、有効になった1つの光源からの入射光 L_{in} を入射させる。そうすると、入射光 L_{in} は対物レンズ3によって屈折されず、センサーチップ300に対して入射角度 で入射される。センサーチップ300を傾斜させるために、図19(B)に示すように支持部430を傾斜させることができる。なお、図19(B)の例を変形して、支持部430の支持面を傾斜面としてもよい。

20

【0130】

2.7. 光デバイス(蒸着による金属ナノ構造)

図20(A)、図20(B)は、電気伝導体の製造方法の概要説明図を示す。例えば図8(A)等で示すフォトリソグラフィ法で作製する金属ナノ構造はトップダウン法とも言われ、金属ナノ構造は、規則的な配列構造を持ち、増強電場が形成される間隙部も揃っている。それに対して、蒸着によって形成される独立したアイランド状の金属ナノ構造は、大きさや形が均一ではなく、増強電場が形成される間隙部も均一にならない。つまり、増強電場の強いところと弱いところ、入射光 L_{in} の偏光方向も自由度がある。しかし、この蒸着による金属ナノ構造では、どこかに強い増強電場を形成する条件を含んでいるため、製造バラツキを吸収できるというメリットがある。

30

【0131】

例えば真空蒸着機を利用して、蒸着による金属ナノ構造を製作することができる。蒸着条件の1例は、基板100に珪酸ガラスを採用することができる。また、蒸着金属として、銀(Ag)を採用し、銀(Ag)を基板100に加熱蒸着させることができる。この時、基板100は、加熱する必要はなく、加熱蒸着のレートは、例えば0.03~0.05 nm/secに設定することができる。

【0132】

図20(A)には、島状のアイランドが形成されていく過程を模式的に示してある。蒸着アイランドの初期では、基板100上に銀(Ag)の核が形成される。蒸着アイランドの成長期では、核を中心に銀(Ag)が成長し大きくなる。蒸着アイランドの完成期では、隣接するアイランド同士の隣接する距離が小さくなるが、隣接するアイランドがくっつかない段階で真空蒸着を止めることができる。

40

【0133】

図20(B)には実際に製作した金属ナノ構造の電子顕微鏡写真を示してある。おおよそ25 nm程度のAgアイランドが形成され、それぞれが独立していることが分かる。これ以上蒸着を継続するとAgアイランド同士が繋がってきて、ついには膜状になってしまう。通常は均一な膜状に蒸着することが求められるが、この場合にはできるだけ独立したA

50

g アイランドが狭く高密度に形成されることが望ましい。

【 0 1 3 4 】

このような金属ナノ構造に直線偏光の光を照射すると、蒸着アイランド間のギャップ近傍に強い増強電場が形成されるが、ギャップの位置や向きなどは一定に揃っていない。増強電場に寄与するのは、そのギャップの向きに合った入射光 $L i n$ の内の p 偏光波であり、偏光方向によって強く増強電場が形成される場合と、少し弱くなる場合がある。

【 0 1 3 5 】

2 . 8 . 分光分析

図 2 1 (A)、図 2 1 (B)、図 2 1 (C) は、ラマンスペクトルのピーク抽出の概要説明図を示す。図 2 1 (A) は、ある物質に励起レーザーを照射した時に検出されるラマンスペクトルを示し、ラマンシフトを波数で表している。図 2 1 (A) の例では、第 1 のピーク (883 cm^{-1}) と第 2 のピーク (1453 cm^{-1}) が特徴的と考えられる。得られたラマンスペクトルと予め保持するデータ (第 1 のピークのラマンシフト及び光強度、第 2 のピークのラマンシフト及び光強度等) と照合することで、標的物を特定することができる。

【 0 1 3 6 】

図 2 1 (B) は、解像度が粗い (40 cm^{-1}) 分光素子 370 で受光素子 380 が第 2 のピークの周辺のスペクトルを検出した時の信号強度 (白丸) を示す。図 2 1 (C) は、解像度が細かい (10 cm^{-1}) 分光素子 370 で受光素子 380 が第 2 のピークの周辺のスペクトルを検出した時の信号強度 (白丸) を示す。 10 cm^{-1} 程度で解像度が細かい場合には、第 2 のピークのラマンシフト (黒丸) を正確に特定し易くなる。

【 0 1 3 7 】

なお、上記のように本実施形態について詳細に説明したが、本発明の新規事項および効果から実体的に逸脱しない多くの変形が可能であることは当業者には容易に理解できるであろう。従って、このような変形例はすべて本発明の範囲に含まれるものとする。例えば、明細書又は図面において、少なくとも一度、より広義又は同義な異なる用語と共に記載された用語は、明細書又は図面のいかなる箇所においても、その異なる用語に置き換えることができる。また光デバイス、検出装置、分析装置等の構成、動作も本実施形態で説明したものに限定に限定されず、種々の変形実施が可能である。

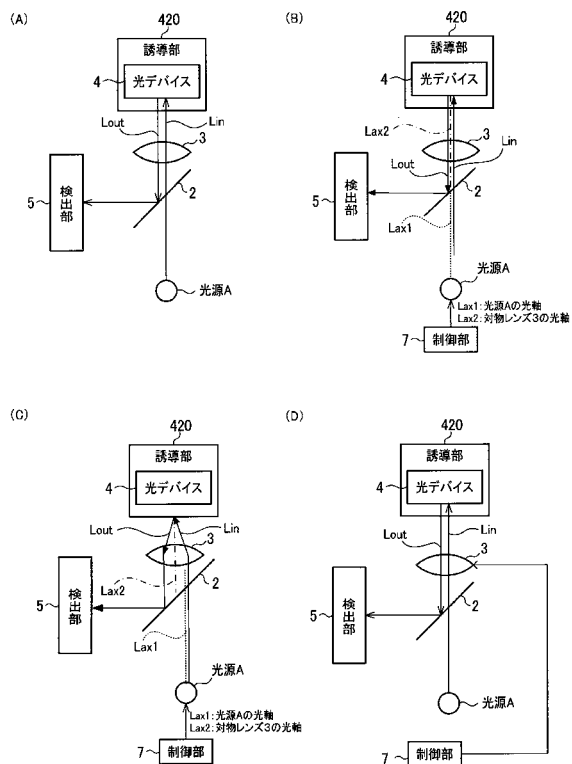
【 符号の説明 】

【 0 1 3 8 】

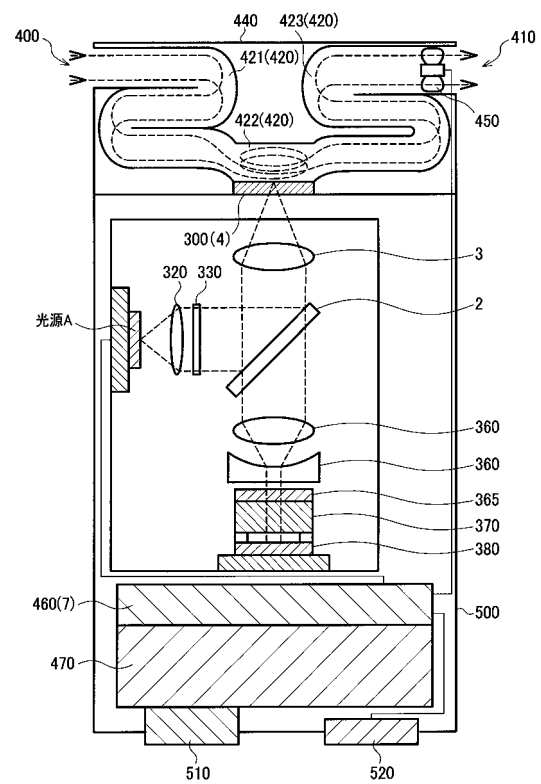
2 ハーフミラー、3 対物レンズ、4 光デバイス、5 検出器、7 制御部、
15 光源ドライバー、20 金属微粒子 (金属ナノ粒子)、100 基板、
101 レジスト、104 凹部、105 凸部、110、210、310 突起、
115 突起群 (第 1 の突起群)、120 表面、130 ガラス基板、
140 金属薄膜、150 金属格子、205 第 2 の突起群、215 第 3 の突起群、
220 頂面、230 底面、300 センサーチップ、320 コリメーターレンズ、
330 偏光制御素子、360 集光レンズ、365 光フィルター、
370 分光素子、375 分光ドライバー、380 受光素子、385 受光回路、
400 吸引口 (搬入口)、410 排出口、420 誘導部 (搬送部)、
421 吸引流路、422 センサーチップ付近の流路、422 a 内周面、
422 b 平面、422 c 内側球面、423 排出流路、430 支持部、
440 カバー、450 ファン、455 ファンドライバー、460 処理部、
461 CPU、462 RAM、463 ROM、470 電力供給部、
500 筐体、510 通信接続口、520 電源接続口、530 インターフェース、
540 表示部、550 操作部、A 光源、BW1、BW2 共鳴ピーク波長帯域、
D1 第 1 の方向、D2 第 2 の方向、D3 第 3 の方向、DA 偏光方向、
Lax1 光源の光軸、Lax2 対物レンズの光軸 (光学系の光軸)、
Lin 光源からの光 (入射光)、Lout 光デバイスからの光 (散乱光、反射光)、
H1 第 1 の高さ、H2 第 2 の高さ、P1 第 1 の周期、P2 第 2 の周期、

P 3 第3の周期、 1 励起波長、 2 ラマン散乱波長、
 p 1 , p 2 共鳴ピーク波長、 入射角度

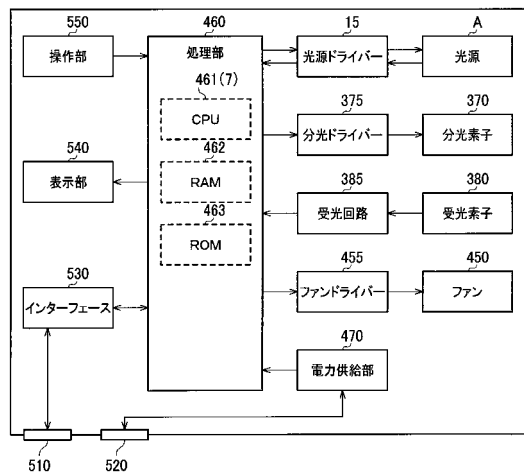
【図1】



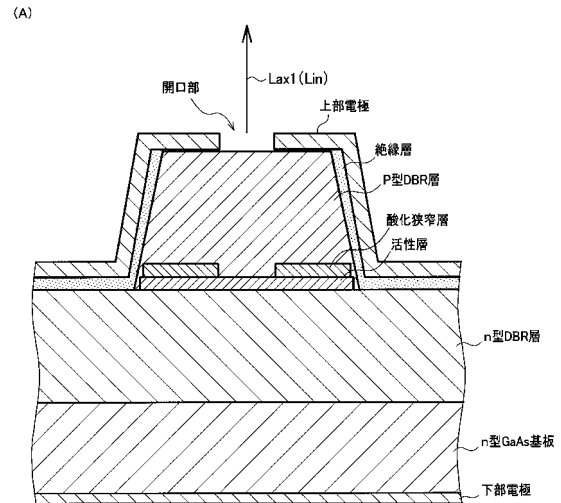
【図3】



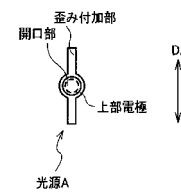
【図 4】



【図 5】



(B)

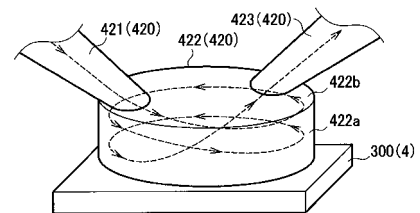


【図 6】

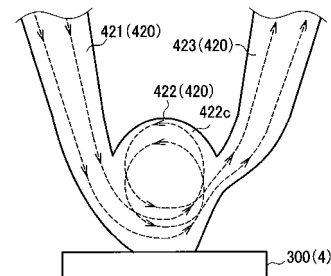
	安定化 He-Neレーザー	DPSS (Nd:YAG レーザー)	安定化 半導体レーザー	VCSEL
波長	632nm	1064/532nm	785nm	785nm
線幅	○ 1GHz(〜10pm)	◎ 10kHz (〜0.01fm)	△ 0.03nm	◎ 30MHz (〜50fm)
波長安定性	◎ 1MHz	△ 0.2nm	◎ 0.01nm/℃	◎ 0.06nm/℃
偏光	○ >20dB	○ >20dB	○ >20dB	○ 偏光面方向制御
消費電力 (〜10mW 出力時)	x 数W	x 数W〜数10W	△ 数100mW	◎ 数10mW
体積	x 1,000cc	x 500〜1,000cc	x 500〜1,000cc	◎ 〜1cc

【図 7】

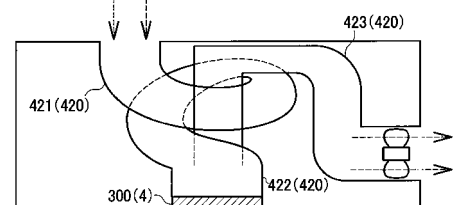
(A)



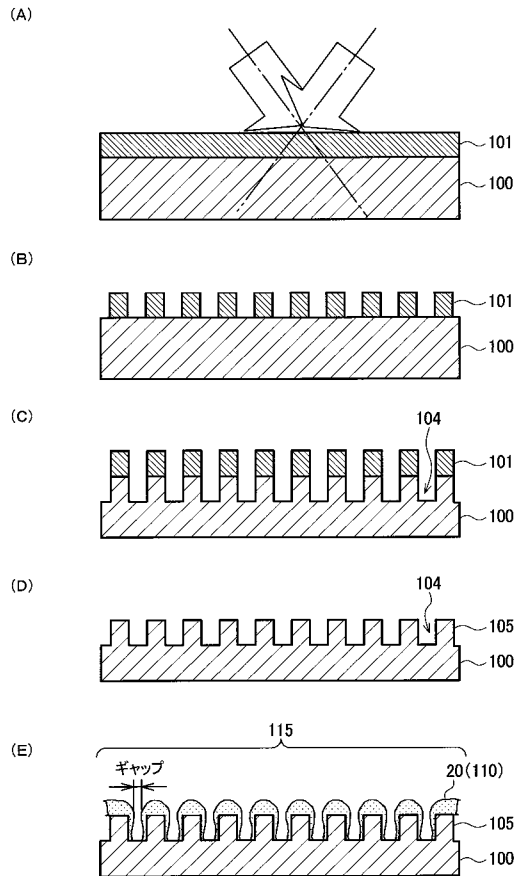
(B)



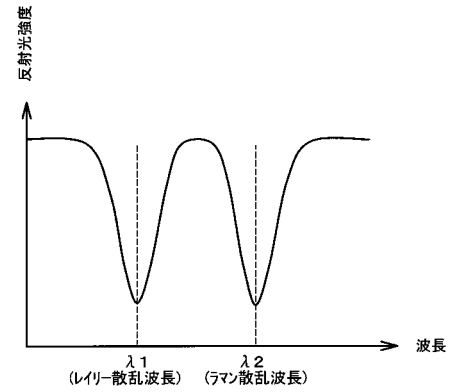
(C)



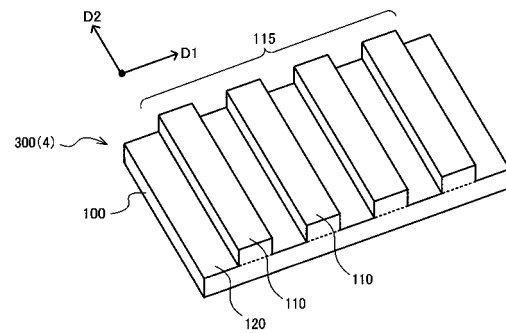
【図 9】



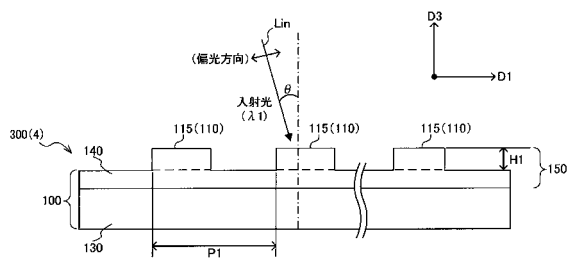
【図 11】



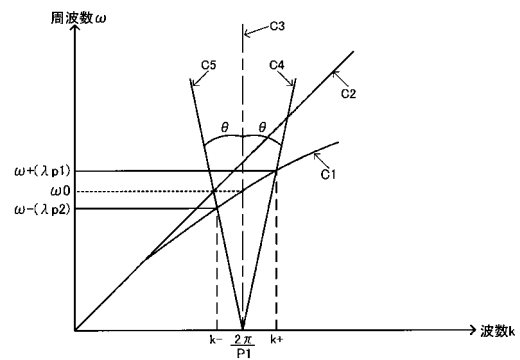
【図 12】



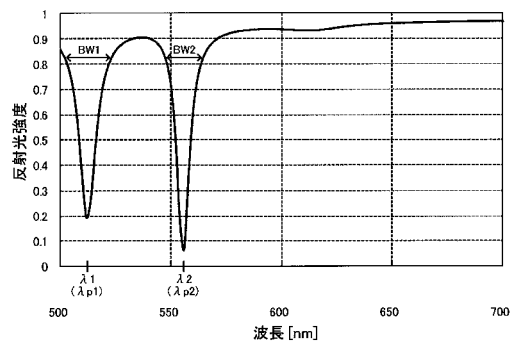
【図 13】



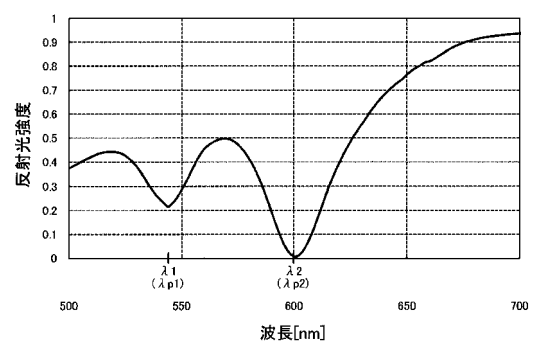
【図 15】



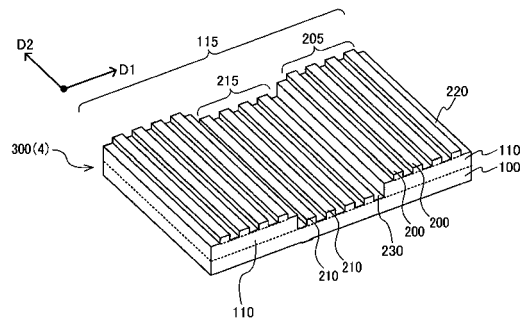
【図 14】



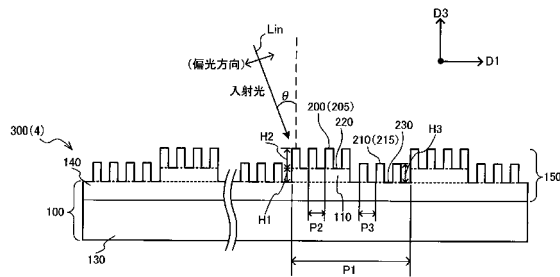
【図 16】



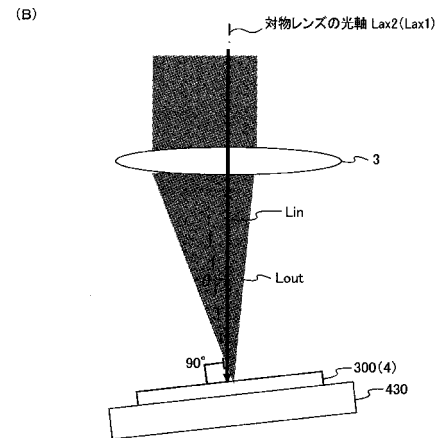
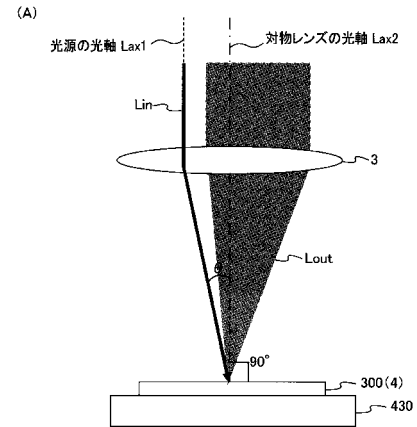
【図17】



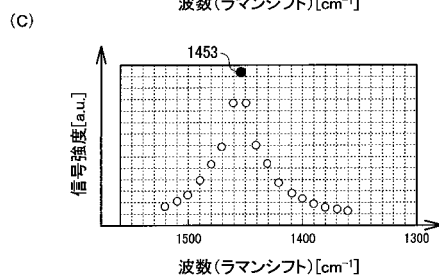
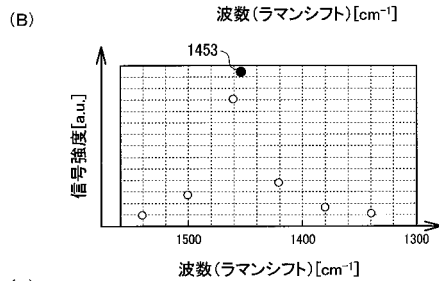
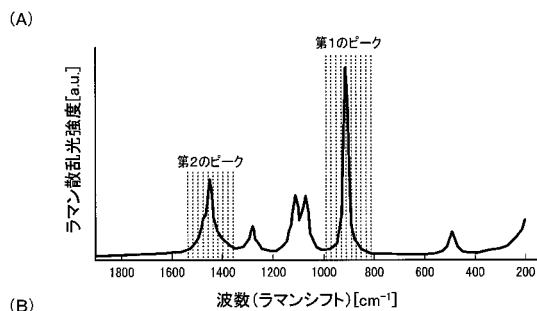
【図18】



【図19】

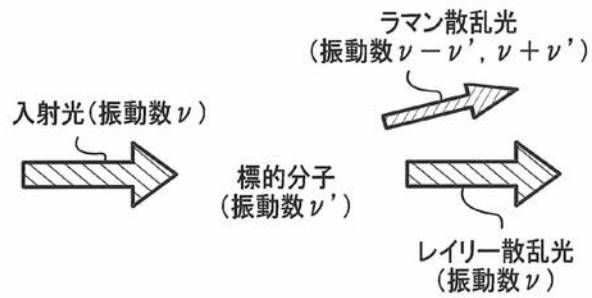


【図21】

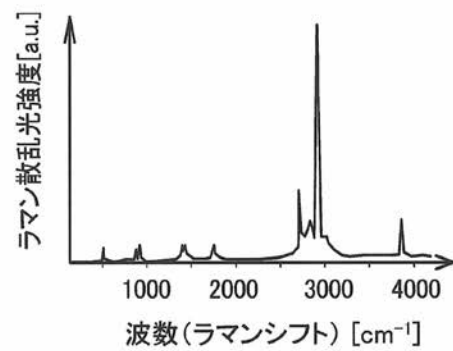


【図 2】

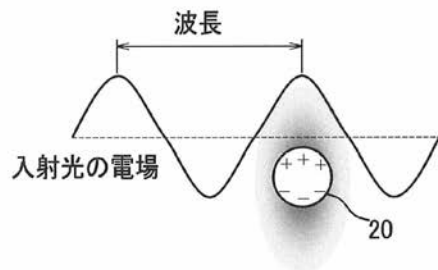
(A)



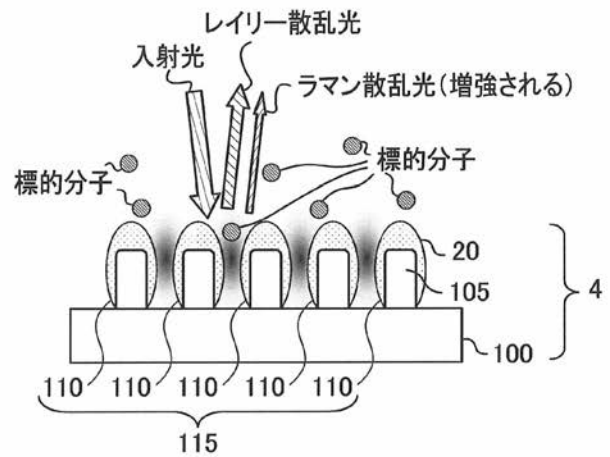
(B)



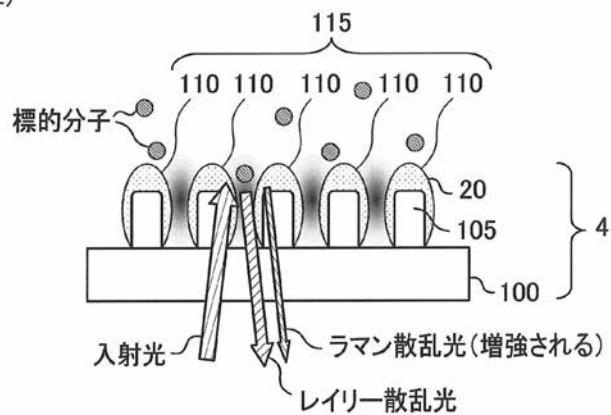
(C)



(D)

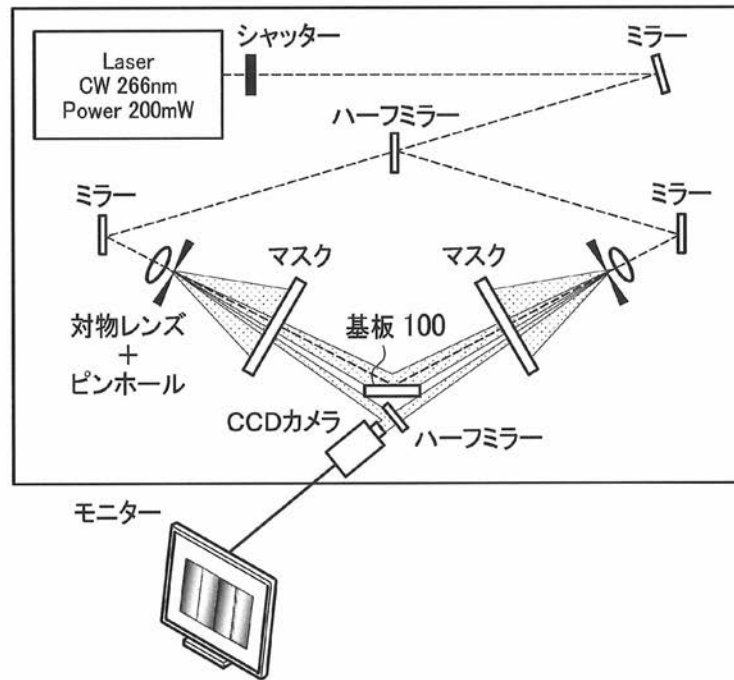


(E)

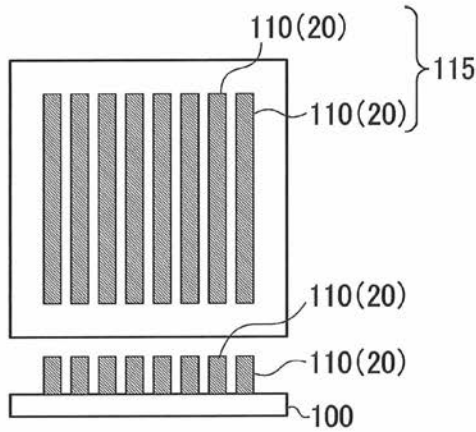


【図 8】

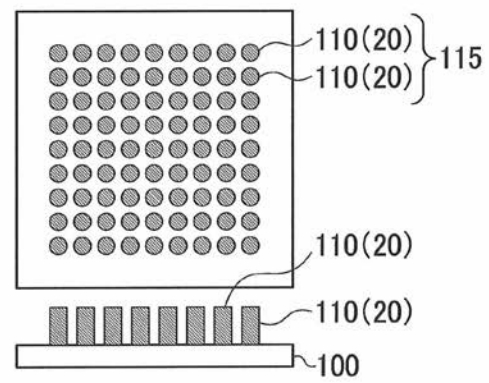
(A)



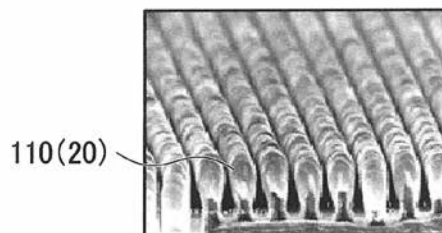
(B)



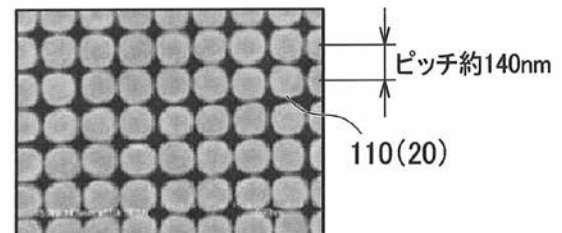
(C)



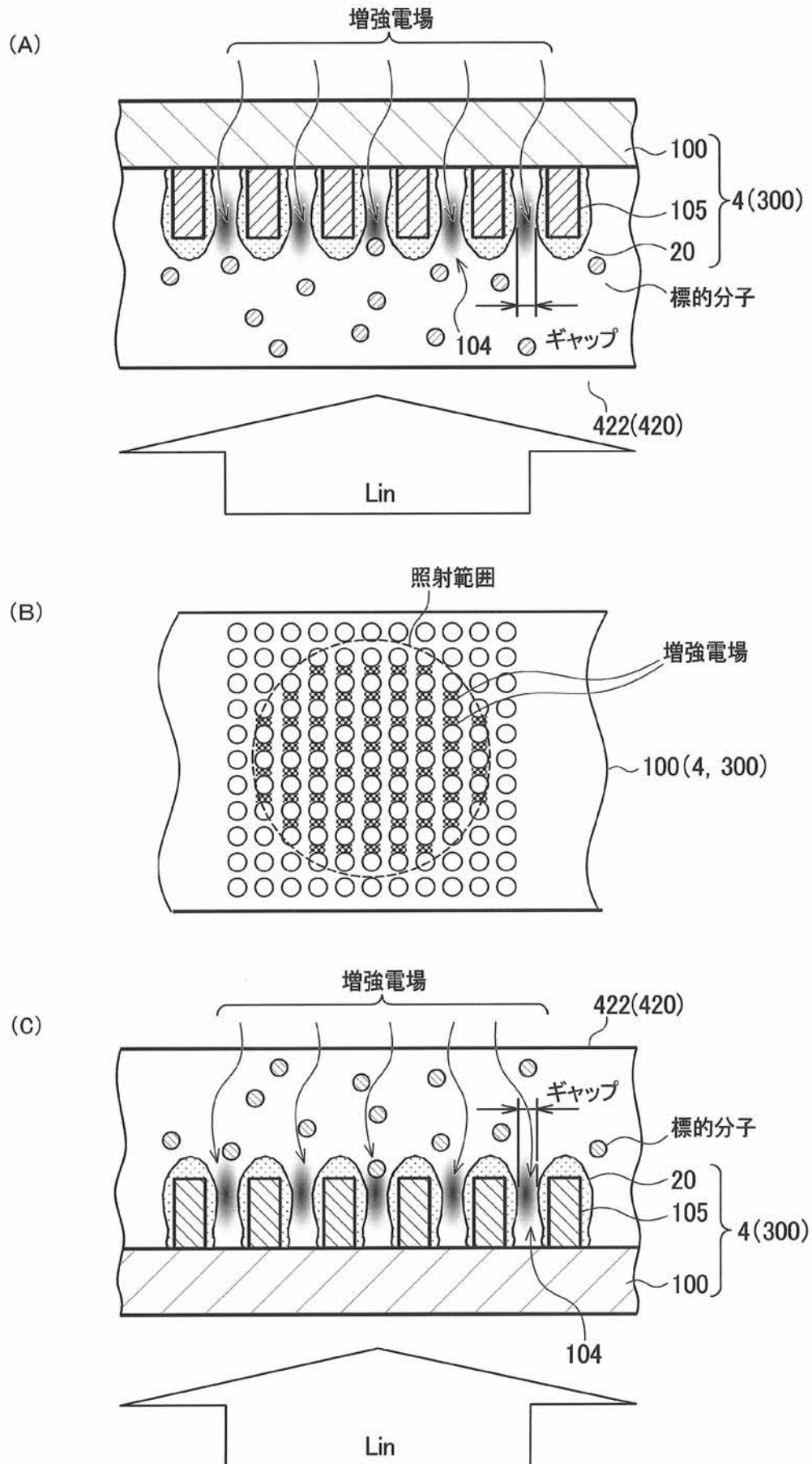
(D)



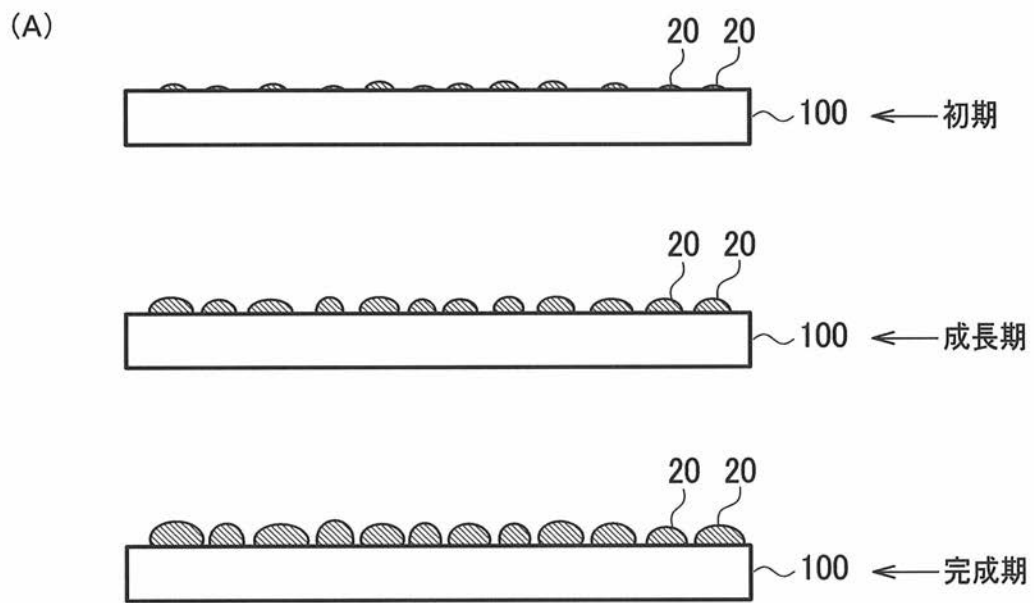
(E)



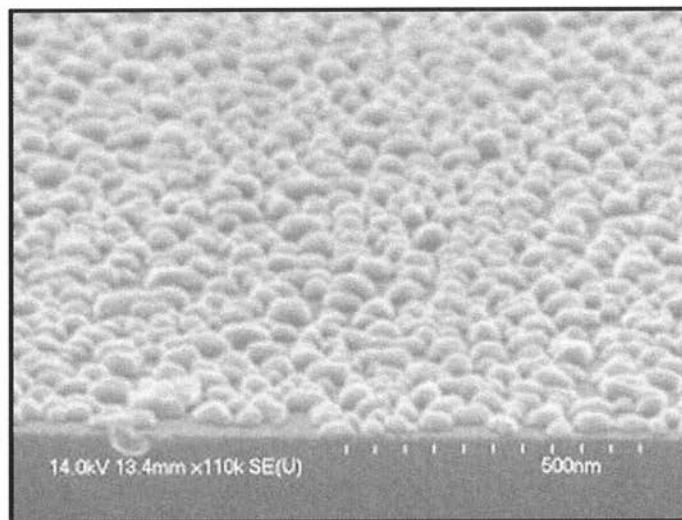
【図 10】



【図 20】



(B)



フロントページの続き

審査官 高 場 正光

- (56)参考文献 国際公開第2008/092118(WO,A2)
特開2009-064005(JP,A)
国際公開第2006/093055(WO,A1)
特開2005-140794(JP,A)
特開平11-326193(JP,A)
特表2008-529006(JP,A)
特表2009-531696(JP,A)
VO-DINH,T. 他, “Surface-Enhanced Raman Vapor Dosimeter”, APPLIED SPECTROSCOPY, 1993年10月, Volume 47, Number 10, Pages 1728-1732
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G01N21/00-21/83
JSTPlus(JDreamIII)