

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5621394号  
(P5621394)

(45) 発行日 平成26年11月12日 (2014.11.12)

(24) 登録日 平成26年10月3日 (2014.10.3)

(51) Int. Cl.

F I

GO 1 N 21/41 (2006.01)

GO 1 N 21/41 1 O 2

GO 1 N 33/543 (2006.01)

GO 1 N 33/543 5 9 5

請求項の数 34 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2010-176428 (P2010-176428)	(73) 特許権者	000002369
(22) 出願日	平成22年8月5日 (2010.8.5)		セイコーエプソン株式会社
(65) 公開番号	特開2011-128133 (P2011-128133A)		東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(43) 公開日	平成23年6月30日 (2011.6.30)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成25年7月25日 (2013.7.25)		弁理士 志賀 正武
(31) 優先権主張番号	特願2009-263706 (P2009-263706)	(74) 代理人	100140774
(32) 優先日	平成21年11月19日 (2009.11.19)		弁理士 大浪 一徳
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(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
		(72) 発明者	山田 耕平
			東京都日野市日野421-8 エプソントヨコム株式会社内
		審査官	▲高▼場 正光
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 センサーチップ、センサーカートリッジ及び分析装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属を含む基材に形成された回折格子に標的物質を配置し、表面プラズモン共鳴及び表面増強ラマン散乱を利用して、前記標的物質を検出するためのセンサーチップと、

前記センサーチップに光を照射する光源と、

前記センサーチップからの光を検出する光検出器と、を備える分析装置であって、

前記回折格子は、

前記基材の平面部の上に形成され、前記平面部を垂直に切断する方向の断面形状が矩形の凸形状であり、前記基材の平面内に平行な第1の方向に前記光源が発する光の波長よりも短い周期で配列される金属を含む第1の突起の群と、

前記第1の突起の群において、隣り合う2つの第1の突起の間を接続する平坦な前記基材の下地部分の群と、

前記第1の突起の群において、各々の前記第1の突起の上面に複数形成され、金属を含む第2の突起の群と、

を有することを特徴とする分析装置。

【請求項 2】

前記第1の突起が前記第1の方向に交差し前記基材の平面内に平行な第2の方向に周期性を有して配列されていることを特徴とする請求項1に記載の分析装置。

【請求項 3】

前記第2の突起が前記基材の平面内に平行な第3の方向に周期性を有して配列されてい

ることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の分析装置。

【請求項 4】

前記第 2 の突起が前記第 3 の方向に交差し前記基材の平面内に平行な第 4 の方向に周期性を有して配列されていることを特徴とする請求項 3 に記載の分析装置。

【請求項 5】

前記第 2 の突起が微粒子からなることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の分析装置。

【請求項 6】

前記第 1 の方向における前記第 1 の突起の幅を  $W_1$ 、前記第 1 の方向における隣り合う 2 つの前記第 1 の突起の間の距離を  $W_2$  としたときに、 $W_1 > W_2$  の関係を満たすことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の分析装置。

【請求項 7】

前記第 1 の方向における第 1 の突起の幅  $W_1$  と前記第 1 の方向における隣り合う 2 つの前記第 1 の突起の間の距離  $W_2$  との比が、 $W_1 : W_2 = 9 : 1$  の関係を満たすことを特徴とする請求項 6 に記載の分析装置。

【請求項 8】

前記基材に含まれる金属、前記第 1 の突起に含まれる金属、前記第 2 の突起に含まれる金属が金または銀であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の分析装置。

【請求項 9】

金属を含む基材に形成された回折格子に標的物質を配置し、表面プラズモン共鳴及び表面増強ラマン散乱を利用して、前記標的物質を検出するためのセンサチップと、

前記センサチップに光を照射する光源と、

前記センサチップからの光を検出する光検出器と、を備える分析装置であって、

前記回折格子は金属を含み、

前記基材の平面部を垂直に切断する方向における前記回折格子の断面形状は、

前記光源が発する光の波長よりも短い周期で第 1 の凸形状が配列される第 1 の凹凸形状と、

前記第 1 の凹凸形状における各々の前記第 1 の凸形状において前記第 1 の凹凸形状の周期よりも短い周期で第 2 の凸形状が配列され、各々の前記第 1 の凸形状の上面に前記第 2 の凸形状が複数形成される第 2 の凹凸形状と、

を重畳して得られた合成パターンであることを特徴とする分析装置。

【請求項 10】

前記第 1 の凸形状が前記基材の平面内に平行な第 1 の方向に周期性を有するとともに前記第 1 の方向に交差し前記基材の平面内に平行な第 2 の方向に周期性を有して配列されていることを特徴とする請求項 9 に記載の分析装置。

【請求項 11】

前記第 2 の凸形状が前記基材の平面内に平行な第 3 の方向に周期性を有して配列されていることを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の分析装置。

【請求項 12】

前記第 2 の凸形状が前記第 3 の方向に交差し前記基材の平面内に平行な第 4 の方向に周期性を有して配列されていることを特徴とする請求項 11 に記載の分析装置。

【請求項 13】

前記第 2 の凸形状が微粒子からなることを特徴とする請求項 9 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の分析装置。

【請求項 14】

前記第 1 の凸形状が前記基材の平面内に平行な第 1 の方向に周期性を有し、

前記第 1 の方向における前記第 1 の凸形状の幅を  $W_1$ 、前記第 1 の方向における隣り合う 2 つの前記第 1 の凸形状の間の距離を  $W_2$  としたときに、 $W_1 > W_2$  の関係を満たすことを特徴とする請求項 9 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の分析装置。

## 【請求項 15】

前記第1の方向における第1の凸形状の幅W1と前記第1の方向における隣り合う2つの前記第1の凸形状の間の距離W2との比が、 $W1 : W2 = 9 : 1$ の関係を満たすことを特徴とする請求項14に記載の分析装置。

## 【請求項 16】

前記基材に含まれる金属、前記第1の凸形状に含まれる金属、前記第2の凸形状に含まれる金属が金または銀であることを特徴とする請求項9～15のいずれか1項に記載の分析装置。

## 【請求項 17】

基材に形成された回折格子に標的物質を配置し、表面プラズモン共鳴及び表面増強ラマン散乱を利用して、前記標的物質を検出するためのセンサーチップであって、

前記回折格子は、

前記基材の平面部の上に形成され、前記基材の平面内に平行な第1の方向に100nm以上1000nm以下の周期で配列される第1の突起の群と、

前記第1の突起の群において、隣り合う2つの第1の突起の間を接続する平坦な前記基材の下地部分の群と、

前記第1の突起の群において、各々の前記第1の突起の上面に形成される複数の第2の突起の群と、

を有し、

前記回折格子は表面が金属で形成されていることを特徴とするセンサーチップ。

## 【請求項 18】

前記第1の突起が前記第1の方向に交差し前記基材の平面内に平行な第2の方向に周期性を有して配列されていることを特徴とする請求項17に記載のセンサーチップ。

## 【請求項 19】

前記第2の突起が前記基材の平面内に平行な第3の方向に周期性を有して配列されていることを特徴とする請求項17または18に記載のセンサーチップ。

## 【請求項 20】

前記第2の突起が前記第3の方向に交差し前記基材の平面内に平行な第4の方向に周期性を有して配列されていることを特徴とする請求項19に記載のセンサーチップ。

## 【請求項 21】

前記第2の突起が微粒子からなることを特徴とする請求項17～20のいずれか1項に記載のセンサーチップ。

## 【請求項 22】

前記第1の方向における前記第1の突起の幅をW1、前記第1の方向における隣り合う2つの前記第1の突起の間の距離をW2としたときに、 $W1 > W2$ の関係を満たすことを特徴とする請求項17～21のいずれか1項に記載のセンサーチップ。

## 【請求項 23】

前記第1の方向における第1の突起の幅W1と前記第1の方向における隣り合う2つの前記第1の突起の間の距離W2との比が、 $W1 : W2 = 9 : 1$ の関係を満たすことを特徴とする請求項22に記載のセンサーチップ。

## 【請求項 24】

前記回折格子の表面の金属が金または銀であることを特徴とする請求項17～23のいずれか1項に記載のセンサーチップ。

## 【請求項 25】

基材に形成された回折格子に標的物質を配置し、表面プラズモン共鳴及び表面増強ラマン散乱を利用して、前記標的物質を検出するためのセンサーチップであって、

前記回折格子は表面が金属で形成され、

前記基材の平面部を垂直に切断する方向における前記回折格子の断面形状は、

100nm以上1000nm以下の周期で第1の凸形状が配列される第1の凹凸形状と

、

10

20

30

40

50

前記第 1 の凹凸形状における各々の前記第 1 の凸形状において前記第 1 の凹凸形状の周期よりも短い周期で第 2 の凸形状が配列され、各々の前記第 1 の凸形状の上面に前記第 2 の凸形状が複数形成される第 2 の凹凸形状と、

を重畳して得られた合成パターンであることを特徴とするセンサーチップ。

【請求項 2 6】

前記第 1 の凸形状が前記基材の平面内に平行な第 1 の方向に周期性を有するとともに前記第 1 の方向に交差し前記基材の平面内に平行な第 2 の方向に周期性を有して配列されていることを特徴とする請求項 2 5 に記載のセンサーチップ。

【請求項 2 7】

前記第 2 の凸形状が前記基材の平面内に平行な第 3 の方向に周期性を有して配列されていることを特徴とする請求項 2 5 または 2 6 に記載のセンサーチップ。 10

【請求項 2 8】

前記第 2 の凸形状が前記第 3 の方向に交差し前記基材の平面内に平行な第 4 の方向に周期性を有して配列されていることを特徴とする請求項 2 7 に記載のセンサーチップ。

【請求項 2 9】

前記第 2 の凸形状が微粒子からなることを特徴とする請求項 2 5 ~ 2 8 のいずれか 1 項に記載のセンサーチップ。

【請求項 3 0】

前記第 1 の凸形状が前記基材の平面内に平行な第 1 の方向に周期性を有し、

前記第 1 の方向における前記第 1 の凸形状の幅を  $W_1$ 、前記第 1 の方向における隣り合う 2 つの前記第 1 の凸形状の間の距離を  $W_2$  としたときに、 $W_1 > W_2$  の関係を満たすことを特徴とする請求項 2 5 ~ 2 9 のいずれか 1 項に記載のセンサーチップ。 20

【請求項 3 1】

前記第 1 の方向における第 1 の凸形状の幅  $W_1$  と前記第 1 の方向における隣り合う 2 つの前記第 1 の凸形状の間の距離  $W_2$  との比が、 $W_1 : W_2 = 9 : 1$  の関係を満たすことを特徴とする請求項 3 0 に記載のセンサーチップ。

【請求項 3 2】

前記回折格子の表面の金属が金または銀であることを特徴とする請求項 2 5 ~ 3 1 のいずれか 1 項に記載のセンサーチップ。

【請求項 3 3】

請求項 1 7 ~ 3 2 のいずれか 1 項に記載のセンサーチップと、

前記標的物質を前記センサーチップの表面に搬送する搬送部と、

前記センサーチップを載置する載置部と、

前記センサーチップ、前記搬送部及び前記載置部を収容する筐体と、

前記筐体の前記センサーチップの表面と対向する位置に設けられた照射窓と、

を備えることを特徴とするセンサーカートリッジ。 30

【請求項 3 4】

請求項 1 7 ~ 3 2 のいずれか 1 項に記載のセンサーチップと、

前記センサーチップに光を照射する光源と、

前記センサーチップからの光を検出する光検出器と、 40

を備えることを特徴とする分析装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、センサーチップ、センサーカートリッジ及び分析装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、医療診断や飲食物の検査などに用いられるセンサーの需要が増大しており、小型で高速にセンシング可能なセンサー技術の開発が求められている。このような要求に応えるために、電気化学的な手法をはじめ様々なタイプのセンサーが検討されている。これら 50

の中で、集積化が可能であり、低コスト、さらに測定環境を選ばないといった理由から、表面プラズモン共鳴 (SPR: Surface Plasmon Resonance) を用いたセンサーに対する関心が高まっている。

【0003】

ここで、表面プラズモンとは、表面固有の境界条件により光とカップリングを起こす電子波の振動モードである。表面プラズモンを励起する方法としては、金属表面に回折格子を刻み、光とプラズモンを結合させる方法やエバネッセント波を利用する方法がある。例えば、SPRを利用したセンサーとしては、全反射型プリズムと、当該プリズムの表面に形成された標的物質に接触する金属膜と、を具備して構成されるものがある。このような構成により、抗原抗体反応における抗原の吸着の有無など、標的物質の吸着の有無を検出している。

10

【0004】

ところで、金属表面に伝播型の表面プラズモンが存在する一方、金属微粒子には局在型の表面プラズモンが存在する。局在型の表面プラズモン、つまり、表面の微細構造上に局在する表面プラズモンが励起された際には、著しく増強された電場が誘起されることが知られている。

【0005】

そこで、センサー感度の向上を目的として、金属微粒子や金属ナノ構造を用いた局在表面プラズモン共鳴 (LSPR: Localized Surface Plasmon Resonance) を利用したセンサーが提案されている。例えば、特許文献1では、表面に金属微粒子が膜状に固定された透明基板に対して光を照射し、金属微粒子を透過した光の吸光度を測定することにより、金属微粒子近傍の媒質の変化を検出し、標的物質の吸着や堆積を検出している。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2000-356587号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

30

しかしながら、特許文献1では、金属微粒子のサイズ(大きさや形状)を均一に作製すること、及び金属微粒子を規則正しく配列することは困難であった。金属微粒子のサイズや配列が制御できないと、共鳴で生じる吸収や共鳴波長にもばらつきが生じる。これにより、吸光度スペクトルの幅がブロードになり、ピーク強度が低下してしまう。このため、金属微粒子近傍の媒質の変化を検出する信号変化が低く、センサー感度を向上させるにも限界があった。したがって、吸光度スペクトルから物質を特定するような用途では、センサーの感度が不十分であった。

【0008】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであって、センサー感度の向上を図り、ラマン分光スペクトルから標的物質を特定することが可能なセンサーチップ、センサーカートリッジ及び分析装置を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の課題を解決するため、本発明の分析装置は、金属を含む基材に形成された回折格子に標的物質を配置し、表面プラズモン共鳴及び表面増強ラマン散乱を利用して、前記標的物質を検出するためのセンサーチップと、前記センサーチップに光を照射する光源と、前記センサーチップからの光を検出する光検出器と、を備える分析装置であって、前記回折格子は、前記基材の平面部の上に形成され、前記平面部を垂直に切断する方向の断面形状が矩形の凸形状であり、前記基材の平面内に平行な第1の方向に前記光源が発する光の波長よりも短い周期で配列される金属を含む第1の突起の群と、前記第1の突起の群にお

50

いて、隣り合う2つの第1の突起の間を接続する平坦な前記基材の下地部分の群と、前記第1の突起の群において、各々の前記第1の突起の上面に複数形成され、金属を含む第2の突起の群と、を有することを特徴とする。

上記の課題を解決するため、本発明のセンサーチップは、金属を含む基材に形成された回折格子に標的物質を配置し、表面プラズモン共鳴及び表面増強ラマン散乱を利用して、前記標的物質を検出するためのセンサーチップであって、前記回折格子は、前記基材の平面部の上に形成され、前記平面部を垂直に切断する方向の断面形状が矩形の凸形状であり、前記基材の平面内に平行な第1の方向に光の波長よりも短い周期で配列される金属を含む第1の突起の群と、前記第1の突起の群において、隣り合う2つの第1の突起の間に位置する前記基材の下地部分の群と、前記第1の突起の群において、各々の前記第1の突起の上面に形成される金属を含む複数の第2の突起の群と、を有することを特徴とする。

#### 【0010】

この構成によれば、第1の突起により表面プラズモン共鳴を介して増強された近接電場を同形状の表面へ励起し、さらに第2の突起による金属微細構造で増強度の高い表面増強ラマン散乱 (SERS: Surface Enhanced Raman Scattering) を発現させることができる。具体的には、第1の突起の群及び第2の突起の群が形成された面に光が入射すると、第1の突起の群による表面固有の振動モード (表面プラズモン) が生じる。すると、光の振動にともなって自由電子が共鳴振動し、自由電子の振動にともなって電磁波の振動が励起される。この電磁波の振動は、自由電子の振動に影響するため、両者の振動が結合した系、いわゆる表面プラズモンポラリトン (SPP: Surface Plasmon Polariton) をつくることになる。これにより、第2の突起の群の近傍に、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR: Localized Surface Plasmon Resonance) が励起される。本構造では隣り合う2つの第2の突起の間の距離が小さいため、その接点付近に極めて強い増強電場が生じる。そして、その接点に1～数個の標的物質が吸着すると、そこからSERSが発生する。このため、標的物質に固有の鋭いSERSスペクトルを取得することができる。したがって、センサー感度の向上を図り、SERSスペクトルから標的物質を特定することが可能なセンサーチップが提供できる。また、第1の突起の周期、高さ及び第2の突起の高さを適宜変更することで、共鳴ピークの位置を任意の波長に合わせることができる。このため、標的物質を特定する際に照射する光の波長を適宜選択することが可能となり、測定範囲の幅が広がる。

#### 【0011】

また、上記センサーチップは、前記第1の突起が前記第1の方向に交差し前記基材の平面内に平行な第2の方向に周期性を有して配列されていてもよい。

この構成によれば、第1の突起が基材の平面内に平行な方向 (第1の方向) のみに周期性を有して形成されている場合よりも広いプラズモン共鳴条件下においてセンシングを行うことができる。したがって、センサー感度の向上を図り、SERSスペクトルから標的物質を特定することが可能なセンサーチップが提供できる。また、第1の突起における第1の方向の周期に加えて、第2の方向の周期を適宜変更することもできる。このため、標的物質を特定する際に照射する光の波長を適宜選択することが可能となり、測定範囲の幅が広がる。

#### 【0012】

また、上記センサーチップは、前記第2の突起が前記基材の平面内に平行な第3の方向に周期性を有して配列されていてもよい。

この構成によれば、第2の突起の周期を適宜変更することができる。このため、標的物質を特定する際に照射する光の波長を適宜選択することが可能となり、測定範囲の幅が広がる。

#### 【0013】

また、上記センサーチップは、前記第2の突起が前記第3の方向に交差し前記基材の平面内に平行な第4の方向に周期性を有して配列されていてもよい。

この構成によれば、第2の突起が基材の平面内に平行な方向（第3の方向）のみに形成されている場合よりも広いプラズモン共鳴条件下においてセンシングを行うことができる。したがって、センサー感度の向上を図り、SER Sスペクトルから標的物質を特定することが可能なセンサーチップが提供できる。また、第2の突起における第3の方向の周期に加えて、第4の方向の周期を適宜変更することもできる。このため、標的物質を特定する際に照射する光の波長を適宜選択することが可能となり、測定範囲の幅が広がる。

【0014】

また、上記センサーチップは、前記第2の突起が微粒子からなっているもよい。

この構成においても、センサー感度の向上を図り、SER Sスペクトルから標的物質を特定することが可能なセンサーチップが提供できる。

【0015】

また、上記センサーチップは、前記第1の方向における前記第1の突起の幅を $W_1$ 、前記第1の方向における隣り合う2つの前記第1の突起の間の距離を $W_2$ としたときに、 $W_1 > W_2$ の関係を満たすことが望ましい。

この構成によれば、LSPRが励起される第1の突起の空間充填率が増えるため、 $W_1 < W_2$ の関係を満たす場合よりも広いプラズモン共鳴条件下においてセンシングを行うことができる。また、標的物質を特定する際に照射する光のエネルギーを有効に利用することができる。

【0016】

また、上記センサーチップは、前記第1の方向における第1の突起の幅 $W_1$ と前記第1の方向における隣り合う2つの前記第1の突起の間の距離 $W_2$ との比が、 $W_1 : W_2 = 9 : 1$ の関係を満たすことが望ましい。

この構成においても、広いプラズモン共鳴条件下においてセンシングを行うことができる。また、標的物質を特定する際に照射する光のエネルギーを有効に利用することができる。

【0017】

また、上記センサーチップは、前記基材に含まれる金属、前記第1の突起に含まれる金属、前記第2の突起に含まれる金属が金または銀であることが望ましい。

この構成によれば、金または銀がSPP、LSPR、SER Sを発現させる特性を有しているので、SPP、LSPR、SER Sが発現しやすくなり、標的物質を高感度で検出することが可能となる。

【0018】

また、本発明の分析装置は、金属を含む基材に形成された回折格子に標的物質を配置し、表面プラズモン共鳴及び表面増強ラマン散乱を利用して、前記標的物質を検出するためのセンサーチップと、前記センサーチップに光を照射する光源と、前記センサーチップからの光を検出する光検出器と、を備える分析装置であって、前記回折格子は金属を含み、前記基材の平面部を垂直に切断する方向における前記回折格子の断面形状は、前記光源が発する光の波長よりも短い周期で第1の凸形状が配列される第1の凹凸形状と、前記第1の凹凸形状における各々の前記第1の凸形状において前記第1の凹凸形状の周期よりも短い周期で第2の凸形状が配列され、各々の前記第1の凸形状の上面に前記第2の凸形状が複数形成される第2の凹凸形状と、を重畳して得られた合成パターンであることを特徴とする。

また、本発明のセンサーチップは、金属を含む基材に形成された回折格子に標的物質を配置し、表面プラズモン共鳴及び表面増強ラマン散乱を利用して、前記標的物質を検出するためのセンサーチップであって、前記回折格子は金属を含み、前記基材の平面部を垂直に切断する方向における前記回折格子の断面形状は、光の波長よりも短い周期で第1の凸形状が配列される第1の凹凸形状と、前記第1の凹凸形状における各々の前記第1の凸形状において前記第1の凹凸形状の周期よりも短い周期で第2の凸形状が配列される第2の凹凸形状と、を重畳して得られた合成パターンであることを特徴とする。

【0019】

この構成によれば、第1の凸形状により表面プラズモン共鳴を介して増強された近接電場を同形状の表面へ励起し、さらに第2の凸形状による金属微細構造で増強度の高い表面増強ラマン散乱 (SERS: Surface Enhanced Raman Scattering) を発現させることができる。具体的には、第1の凹凸形状及び第2の凹凸形状が形成された面に光が入射すると、第1の凹凸形状による表面固有の振動モード (表面プラズモン) が生じる。すると、光の振動にともなって自由電子が共鳴振動し、自由電子の振動にともなって電磁波の振動が励起される。この電磁波の振動は、自由電子の振動に影響するため、両者の振動が結合した系、いわゆる表面プラズモンポラリトン (SPP: Surface Plasmon Polariton) をつくることになる。これにより、第2の凹凸形状の近傍に、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR: Localized Surface Plasmon Resonance) が励起される。本構造では隣り合う2つの第2の凸形状の間の距離が小さいため、その接点付近に極めて強い増強電場が生じる。そして、その接点に1~数個の標的物質が吸着すると、そこからSERSが発生する。このため、標的物質に固有の鋭いSERSスペクトルを取得することができる。したがって、センサー感度の向上を図り、SERSスペクトルから標的物質を特定することが可能なセンサーチップが提供できる。また、第1の凸形状の周期、高さ及び第2の凸形状の高さを適宜変更することで、共鳴ピークの位置を任意の波長に合わせることができる。このため、標的物質を特定する際に照射する光の波長を適宜選択することが可能となり、測定範囲の幅が広がる。

10

#### 【0020】

20

また、上記センサーチップは、前記第1の凸形状が前記基材の平面内に平行な第1の方向に周期性を有するとともに前記1の方向に交差し前記基材の平面内に平行な第2の方向に周期性を有して配列されていてもよい。

この構成によれば、第1の凸形状が基材の平面内に平行な方向 (第1の方向) のみに周期性を有して形成されている場合よりも広いプラズモン共鳴条件下においてセンシングを行うことができる。したがって、センサー感度の向上を図り、SERSスペクトルから標的物質を特定することが可能なセンサーチップが提供できる。また、第1の凸形状における第1の方向の周期に加えて、第2の方向の周期を適宜変更することもできる。このため、標的物質を特定する際に照射する光の波長を適宜選択することが可能となり、測定範囲の幅が広がる。

30

#### 【0021】

また、上記センサーチップは、前記第2の凸形状が前記基材の平面内に平行な第3の方向に周期性を有して配列されていてもよい。

この構成によれば、第2の凸形状の周期を適宜変更することができる。このため、標的物質を特定する際に照射する光の波長を適宜選択することが可能となり、測定範囲の幅が広がる。

#### 【0022】

また、上記センサーチップは、前記第2の凸形状が前記第3の方向に交差し前記基材の平面内に平行な第4の方向に周期性を有して配列されていてもよい。

この構成によれば、第2の凸形状が基材の平面内に平行な方向 (第3の方向) のみに形成されている場合よりも広いプラズモン共鳴条件下においてセンシングを行うことができる。したがって、センサー感度の向上を図り、SERSスペクトルから標的物質を特定することが可能なセンサーチップが提供できる。また、第2の凸形状における第3の方向の周期に加えて、第4の方向の周期を適宜変更することもできる。このため、標的物質を特定する際に照射する光の波長を適宜選択することが可能となり、測定範囲の幅が広がる。

40

#### 【0023】

また、上記センサーチップは、前記第2の凸形状が微粒子からなっているともよい。

この構成においても、センサー感度の向上を図り、SERSスペクトルから標的物質を特定することが可能なセンサーチップが提供できる。

#### 【0024】

50



また、上記センサーチップは、前記第1の方向における前記第1の凸形状の幅を $W_1$ 、前記第1の方向における隣り合う2つの前記第1の凸形状の間の距離を $W_2$ としたときに、 $W_1 > W_2$ の関係を満たすことが望ましい。

この構成によれば、LSPRが励起される第1の凸形状の空間充填率が増えるため、 $W_1 < W_2$ の関係を満たす場合よりも広いプラズモン共鳴条件下においてセンシングを行うことができる。また、標的物質を特定する際に照射する光のエネルギーを有効に利用することができる。

#### 【0025】

また、上記センサーチップは、前記第1の方向における第1の凸形状の幅 $W_1$ と前記第1の方向における隣り合う2つの前記第1の凸形状の間の距離 $W_2$ との比が、 $W_1 : W_2 = 9 : 1$ の関係を満たすことが望ましい。

10

この構成においても、広いプラズモン共鳴条件下においてセンシングを行うことができる。また、標的物質を特定する際に照射する光のエネルギーを有効に利用することができる。

#### 【0026】

また、上記センサーチップは、前記基材に含まれる金属、前記第1の凸形状に含まれる金属、前記第2の凸形状に含まれる金属が金または銀であることが望ましい。

この構成によれば、金または銀がSPP、LSPR、SERSを発現させる特性を有しているので、SPP、LSPR、SERSが発現しやすくなり、標的物質を高感度で検出することが可能となる。

20

#### 【0027】

本発明の分析装置は、前述した本発明のセンサーチップと、前記センサーチップに光を照射する光源と、前記センサーチップからの光を検出する光検出器と、を備えることを特徴とする。

この構成によれば、上述した本発明に係るセンサーチップを備えているので、ラマン散乱光を選択的に分光し、標的分子を検出することができる。したがって、センサー感度の向上を図り、吸光度スペクトルから標的物質を特定することが可能な分析装置が提供できる。

#### 【0028】

本発明のセンサーチップは、基材に形成された回折格子に標的物質を配置し、表面プラズモン共鳴及び表面増強ラマン散乱を利用して、前記標的物質を検出するためのセンサーチップであって、前記回折格子は、前記基材の平面部の上に形成され、前記基材の平面内に平行な第1の方向に100nm以上1000nm以下の周期で配列される第1の突起の群と、前記第1の突起の群において、隣り合う2つの第1の突起の間に位置する前記基材の下地部分の群と、前記第1の突起の群において、各々の前記第1の突起の上面に形成される複数の第2の突起の群と、を有し、前記回折格子は表面が金属で形成されていることを特徴とする。

30

#### 【0029】

この構成によれば、第1の突起により表面プラズモン共鳴を介して増強された近接電場を同形状の表面へ励起し、さらに第2の突起による金属微細構造で増強度の高い表面増強ラマン散乱(SERS: Surface Enhanced Raman Scattering)を発現させることができる。具体的には、第1の突起の群及び第2の突起の群が形成された面に光が入射すると、第1の突起の群による表面固有の振動モード(表面プラズモン)が生じる。すると、光の振動にともなって自由電子が共鳴振動し、自由電子の振動にともなって電磁波の振動が励起される。この電磁波の振動は、自由電子の振動に影響するため、両者の振動が結合した系、いわゆる表面プラズモンポラリトン(SPP: Surface Plasmon Polariton)をつくることになる。これにより、第2の突起の群の近傍に、局在表面プラズモン共鳴(LSPR: Localized Surface Plasmon Resonance)が励起される。本構造では隣り合う2つの第2の突起の間の距離が小さいため、その接点付近に極めて強い増強電場が生

40

50

じる。そして、その接点に1～数個の標的物質が吸着すると、そこからSERSが発生する。このため、標的物質に固有の鋭いSERSスペクトルを取得することができる。したがって、センサー感度の向上を図り、SERSスペクトルから標的物質を特定することが可能なセンサーチップが提供できる。また、第1の突起の周期、高さ及び第2の突起の高さを適宜変更することで、共鳴ピークの位置を任意の波長に合わせることができる。このため、標的物質を特定する際に照射する光の波長を適宜選択することが可能となり、測定範囲の幅が広がる。

#### 【0030】

また、上記センサーチップは、前記第1の突起が前記1の方向に交差し前記基材の平面内に平行な第2の方向に周期性を有して配列されていてもよい。

10

この構成によれば、第1の突起が基材の平面内に平行な方向（第1の方向）のみに周期性を有して形成されている場合よりも広いプラズモン共鳴条件下においてセンシングを行うことができる。したがって、センサー感度の向上を図り、SERSスペクトルから標的物質を特定することが可能なセンサーチップが提供できる。また、第1の突起における第1の方向の周期に加えて、第2の方向の周期を適宜変更することもできる。このため、標的物質を特定する際に照射する光の波長を適宜選択することが可能となり、測定範囲の幅が広がる。

#### 【0031】

また、上記センサーチップは、前記第2の突起が前記基材の平面内に平行な第3の方向に周期性を有して配列されていてもよい。

20

この構成によれば、第2の突起の周期を適宜変更することができる。このため、標的物質を特定する際に照射する光の波長を適宜選択することが可能となり、測定範囲の幅が広がる。

#### 【0032】

また、上記センサーチップは、前記第2の突起が前記第3の方向に交差し前記基材の平面内に平行な第4の方向に周期性を有して配列されていてもよい。

この構成によれば、第2の突起が基材の平面内に平行な方向（第3の方向）のみに形成されている場合よりも広いプラズモン共鳴条件下においてセンシングを行うことができる。したがって、センサー感度の向上を図り、SERSスペクトルから標的物質を特定することが可能なセンサーチップが提供できる。また、第2の突起における第3の方向の周期に加えて、第4の方向の周期を適宜変更することもできる。このため、標的物質を特定する際に照射する光の波長を適宜選択することが可能となり、測定範囲の幅が広がる。

30

#### 【0033】

また、上記センサーチップは、前記第2の突起が微粒子からなってもよい。

この構成においても、センサー感度の向上を図り、SERSスペクトルから標的物質を特定することが可能なセンサーチップが提供できる。

#### 【0034】

また、上記センサーチップは、前記第1の方向における前記第1の突起の幅を $W_1$ 、前記第1の方向における隣り合う2つの前記第1の突起の間の距離を $W_2$ としたときに、 $W_1 > W_2$ の関係を満たすことが望ましい。

40

この構成によれば、LSPRが励起される第1の突起の空間充填率が増えるため、 $W_1 < W_2$ の関係を満たす場合よりも広いプラズモン共鳴条件下においてセンシングを行うことができる。また、標的物質を特定する際に照射する光のエネルギーを有効に利用することができる。

#### 【0035】

また、上記センサーチップは、前記第1の方向における第1の突起の幅 $W_1$ と前記第1の方向における隣り合う2つの前記第1の突起の間の距離 $W_2$ との比が、 $W_1 : W_2 = 9 : 1$ の関係を満たすことが望ましい。

この構成においても、広いプラズモン共鳴条件下においてセンシングを行うことができる。また、標的物質を特定する際に照射する光のエネルギーを有効に利用することができ

50

る。

【0036】

また、上記センサーチップは、前記回折格子の表面の金属が金または銀であることが望ましい。

この構成によれば、金または銀がSPP、LSPR、SERSを発現させる特性を有しているので、SPP、LSPR、SERSが発現しやすくなり、標的物質を高感度で検出することが可能となる。

【0037】

また、本発明のセンサーチップは、基材に形成された回折格子に標的物質を配置し、表面プラズモン共鳴及び表面増強ラマン散乱を利用して、前記標的物質を検出するためのセンサーチップであって、前記回折格子は表面が金属で形成され、前記基材の平面部を垂直に切断する方向における前記回折格子の断面形状は、100nm以上1000nm以下の周期で第1の凸形状が配列される第1の凹凸形状と、前記第1の凹凸形状における各々の前記第1の凸形状において前記第1の凹凸形状の周期よりも短い周期で第2の凸形状が配列される第2の凹凸形状と、を重畳して得られた合成パターンであることを特徴とする。

【0038】

この構成によれば、第1の凸形状により表面プラズモン共鳴を介して増強された近接電場を同形状の表面へ励起し、さらに第2の凸形状による金属微細構造で増強度の高い表面増強ラマン散乱(SERS: Surface Enhanced Raman Scattering)を発現させることができる。具体的には、第1の凹凸形状及び第2の凹凸形状が形成された面に光が入射すると、第1の凹凸形状による表面固有の振動モード(表面プラズモン)が生じる。すると、光の振動にともなって自由電子が共鳴振動し、自由電子の振動にともなって電磁波の振動が励起される。この電磁波の振動は、自由電子の振動に影響するため、両者の振動が結合した系、いわゆる表面プラズモンポラリトン(SPP: Surface Plasmon Polariton)をつくることになる。これにより、第2の凹凸形状の近傍に、局在表面プラズモン共鳴(LSPR: Localized Surface Plasmon Resonance)が励起される。本構造では隣り合う2つの第2の凸形状の間の距離が小さいため、その接点付近に極めて強い増強電場が生じる。そして、その接点に1～数個の標的物質が吸着すると、そこからSERSが発生する。このため、標的物質に固有の鋭いSERSスペクトルを取得することができる。したがって、センサー感度の向上を図り、SERSスペクトルから標的物質を特定することが可能なセンサーチップが提供できる。また、第1の凸形状の周期、高さ及び第2の凸形状の高さを適宜変更することで、共鳴ピークの位置を任意の波長に合わせることが可能となり、測定範囲の幅が広がる。

【0039】

また、上記センサーチップは、前記第1の凸形状が前記基材の平面内に平行な第1の方向に周期性を有するとともに前記第1の方向に交差し前記基材の平面内に平行な第2の方向に周期性を有して配列されていてもよい。

この構成によれば、第1の凸形状が基材の平面内に平行な方向(第1の方向)のみに周期性を有して形成されている場合よりも広いプラズモン共鳴条件下においてセンシングを行うことができる。したがって、センサー感度の向上を図り、SERSスペクトルから標的物質を特定することが可能なセンサーチップが提供できる。また、第1の凸形状における第1の方向の周期に加えて、第2の方向の周期を適宜変更することもできる。このため、標的物質を特定する際に照射する光の波長を適宜選択することが可能となり、測定範囲の幅が広がる。

【0040】

また、上記センサーチップは、前記第2の凸形状が前記基材の平面内に平行な第3の方向に周期性を有して配列されていてもよい。

この構成によれば、第2の凸形状の周期を適宜変更することができる。このため、標的

物質を特定する際に照射する光の波長を適宜選択することが可能となり、測定範囲の幅が広がる。

【0041】

また、上記センサーチップは、前記第2の凸形状が前記第3の方向に交差し前記基材の平面内に平行な第4の方向に周期性を有して配列されていてもよい。

この構成によれば、第2の凸形状が基材の平面内に平行な方向（第3の方向）のみに形成されている場合よりも広いプラズモン共鳴条件下においてセンシングを行うことができる。したがって、センサー感度の向上を図り、SERSスペクトルから標的物質を特定することが可能なセンサーチップが提供できる。また、第2の凸形状における第3の方向の周期に加えて、第4の方向の周期を適宜変更することもできる。このため、標的物質を特定する際に照射する光の波長を適宜選択することが可能となり、測定範囲の幅が広がる。

10

【0042】

また、上記センサーチップは、前記第2の凸形状が微粒子からなってもよい。

この構成においても、センサー感度の向上を図り、SERSスペクトルから標的物質を特定することが可能なセンサーチップが提供できる。

【0043】

また、上記センサーチップは、前記第1の方向における前記第1の凸形状の幅を $W1$ 、前記第1の方向における隣り合う2つの前記第1の凸形状の間の距離を $W2$ としたときに、 $W1 > W2$ の関係を満たすことが望ましい。

この構成によれば、LSPRが励起される第1の凸形状の空間充填率が増えるため、 $W1 < W2$ の関係を満たす場合よりも広いプラズモン共鳴条件下においてセンシングを行うことができる。また、標的物質を特定する際に照射する光のエネルギーを有効に利用することができる。

20

【0044】

また、上記センサーチップは、前記第1の方向における第1の凸形状の幅 $W1$ と前記第1の方向における隣り合う2つの前記第1の凸形状の間の距離 $W2$ との比が、 $W1 : W2 = 9 : 1$ の関係を満たすことが望ましい。

この構成においても、広いプラズモン共鳴条件下においてセンシングを行うことができる。また、標的物質を特定する際に照射する光のエネルギーを有効に利用することができる。

30

【0045】

また、上記センサーチップは、前記回折格子の表面の金属が金または銀であることが望ましい。

この構成によれば、金または銀がSPP、LSPR、SERSを発現させる特性を有しているので、SPP、LSPR、SERSが発現しやすくなり、標的物質を高感度で検出することが可能となる。

【0046】

本発明のセンサーカートリッジは、前述した本発明のセンサーチップと、前記標的物質を前記センサーチップの表面に搬送する搬送部と、前記センサーチップを載置する載置部と、前記センサーチップ、前記搬送部及び前記載置部を収容する筐体と、前記筐体の前記センサーチップの表面と対向する位置に設けられた照射窓と、を備えることを特徴とする。

40

この構成によれば、上述した本発明に係るセンサーチップを備えているので、ラマン散乱光を選択的に分光し、標的分子を検出することができる。したがって、センサー感度の向上を図り、吸光度スペクトルから標的物質を特定することが可能なセンサーカートリッジが提供できる。

【0047】

本発明の分析装置は、前述した本発明のセンサーチップと、前記センサーチップに光を照射する光源と、前記センサーチップからの光を検出する光検出器と、を備えることを特徴とする。

50

この構成によれば、上述した本発明に係るセンサチップを備えているので、ラマン散乱光を選択的に分光し、標的分子を検出することができる。したがって、センサー感度の向上を図り、吸光度スペクトルから標的物質を特定することが可能な分析装置が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図1】本発明に係るセンサチップの概略構成を示す模式図である。

【図2】ラマン散乱分光法を示す図である。

【図3】LSPRによる電場増強の機構を示す図である。

【図4】SERS分光法を示す図である。

10

【図5】第1の突起単体の反射光強度を示すグラフである。

【図6】SPPの分散曲線を示すグラフである。

【図7】第1の突起単体の反射光強度を示すグラフである。

【図8】第1の突起単体の反射光強度を示すグラフである。

【図9】第1の突起単体の反射光強度を示すグラフである。

【図10】本発明に係るセンサチップの反射光強度を示すグラフである。

【図11】基材の平面部に第2の突起を重ねた構造の反射光強度を示すグラフである。

【図12】基材の平面部に複数の第2の突起を形成したセンサチップの模式図である。

【図13】図12におけるセンサチップの反射光強度を示すグラフである。

【図14】センサチップの作製プロセスを示す図である。

20

【図15】他の形態の第1の突起を有するセンサチップの概略構成図である。

【図16】他の形態の第2の突起を有するセンサチップの概略構成図である。

【図17】他の形態の第2の突起を有するセンサチップの概略構成図である。

【図18】分析装置の一例を示す模式図である。

【図19】本発明に係るセンサチップの概略構成を示す模式図である。

【図20】本発明に係るセンサチップの概略構成を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0049】

以下、図面を参照して、本発明の実施の形態について説明する。かかる実施の形態は、本発明の一態様を示すものであり、この発明を限定するものではなく、本発明の技術的思想の範囲内で任意に変更可能である。また、以下の図面においては、各構成をわかりやすくするために、実際の構造と各構造における縮尺や数等が異なっている。

30

【0050】

図1は、本発明に係るセンサチップの概略構成を示す模式図である。図1(a)はセンサチップの概略構成斜視図、図1(b)はセンサチップの概略構成断面図である。図1(b)において、符号P1は第1の突起(第1の凸形状)の周期、符号P2は第2の突起(第2の凸形状)の周期、符号W1は第1の突起の幅、符号W2は隣り合う2つの第1の突起の間の距離、符号T1は第1の突起の高さ(溝の深さ)、符号T2は第2の突起の高さ(溝の深さ)である。

【0051】

40

図19及び図20は、図1(b)に対応した、本発明に係るセンサチップの概略構成を示す模式図である。図19及び図20において、符号P1は第1の突起(第1の凸形状)の周期、符号P2は第2の突起(第2の凸形状)の周期、符号W1は第1の突起の幅、符号W2は隣り合う2つの第1の突起の間の距離、符号T1は第1の突起の高さ(溝の深さ)、符号T2は第2の突起の高さ(溝の深さ)である。

【0052】

センサチップ1は、金属を含む基材10に形成された回折格子9に標的物質を配置し、局在表面プラズモン共鳴(LSPR: Localized Surface Plasmon Resonance)及び表面増強ラマン散乱(SERS: Surface Enhanced Raman Scattering)を利用して、前記標的物質を検出

50

するためのものである。回折格子 9 は、基材 10 の平面部 10 s の上に形成され、平面部 10 s を垂直に切断する方向の断面形状が矩形の凸形状であり、基材 10 の平面内に平行な第 1 の方向に光の波長よりも短い周期 P 1 で配列される金属を含む第 1 の突起 11 の群と、第 1 の突起 11 の群において隣り合う 2 つの第 1 の突起 11 の間に位置する基材 10 の下地部分 10 a の群と、第 1 の突起 11 の群において各々の第 1 の突起 11 の上面 11 a に形成される金属を含む第 2 の突起 12 の群と、を具備して構成されている。

#### 【0053】

具体的には、センサーチップ 1 は、基材 10 に形成された回折格子 9 に標的物質を配置し、LSPR 及び SERS を利用して、前記標的物質を検出するためのものである。回折格子 9 は、基材 10 の平面部 10 s の上に形成され、基材 10 の平面内に平行な第 1 の方向に 100 nm 以上 1000 nm 以下の周期 P 1 で配列される第 1 の突起 11 の群と、第 1 の突起 11 の群において隣り合う 2 つの第 1 の突起 11 の間に位置する基材 10 の下地部分 10 a の群と、第 1 の突起 11 の群において各々の第 1 の突起 11 の上面 11 a に形成される複数の第 2 の突起 12 の群と、を具備して構成されている。回折格子 9 は、表面が金属で形成されている。

#### 【0054】

言い換えると、回折格子 9 は金属を含み、基材 10 の平面部 10 s を垂直に切断する方向における回折格子 9 の断面形状は、光の波長よりも短い周期 P 1 で第 1 の凸形状（第 1 の突起）11 が配列される第 1 の凹凸形状と、第 1 の凹凸形状における各々の第 1 の凸形状 11 において第 1 の凹凸形状の周期よりも短い周期 P 2 で第 2 の凸形状（第 2 の突起）12 が配列される第 2 の凹凸形状と、を重畳して得られた合成パターンである。すなわち、センサーチップ 1 は、LSPR を発現させるための第 1 の凸形状 11 と、SERS を発現させるための第 2 の凸形状 12 と、を備えている。なお、LSPR、SERS の詳細については後述する。

#### 【0055】

具体的には、回折格子 9 は表面が金属で形成され、基材 10 の平面部 10 s を垂直に切断する方向における回折格子 9 の断面形状は、100 nm 以上 1000 nm 以下の周期 P 1 で第 1 の凸形状（第 1 の突起）11 が配列される第 1 の凹凸形状と、第 1 の凹凸形状における各々の第 1 の凸形状 11 において第 1 の凹凸形状の周期よりも短い周期 P 2 で第 2 の凸形状（第 2 の突起）12 が配列される第 2 の凹凸形状と、を重畳して得られた合成パターンである。

#### 【0056】

なお、ここでいう「回折格子」とは、複数の凹凸形状（突起の群）を周期的に配列したものをいう。

#### 【0057】

回折格子 9 の構成としては、図 1 (b) に示すように、基材 10、第 1 の凸形状 11 及び第 2 の凸形状 12 が全て金属からなるものが挙げられる。また、図 19 に示すように、基材 10 及び第 1 の凸形状 11 をガラスや樹脂等の絶縁部材で形成して絶縁部材の露出する部位全体を金属膜で覆い、金属膜の上に金属からなる第 2 の凸形状 12 を形成したものが挙げられる。さらに、図 20 に示すように、基材 10、第 1 の凸形状 11 及び第 2 の凸形状 12 を全て絶縁部材で形成し、絶縁部材の露出する部位全体を金属膜で覆ったものが挙げられる。すなわち、回折格子 9 は、基材 10 の下地部分 10 a、第 1 の凸形状 11 及び第 2 の凸形状 12 の少なくとも表面が金属で形成された構成とすることができる。

#### 【0058】

基材 10 は、例えば、ガラス基板の上に金属膜を 150 nm 以上形成したものである。この金属膜が後述する作製プロセスにより、第 1 の突起 11、第 2 の突起 12 となる。なお、本実施形態では、基材 10 としてガラス基板の上に金属膜を形成したものをを用いているがこれに限らない。例えば、石英基板やサファイア基板の上に金属膜を形成したものでよい。また、基材として金属からなる平板を用いてもよい。

#### 【0059】

第1の突起11は、基材10の平面部10sに所定の高さT1を有して形成されている。この第1の突起11は、基材10の平面内に平行な方向（第1の方向）に光の波長よりも短い周期P1で配列されている。周期P1とは、第1の方向（図1（b）の左右方向）における第1の突起11単体の幅W1と、隣り合う2つの第1の突起11の間の距離W2とを足し合わせたものである（ $P1 = W1 + W2$ ）。また、第1の突起11は断面視矩形の凸形状になっており、第1の突起11の群は平面視ラインアンドスペース（縞状）になっている。

#### 【0060】

第1の突起11は、例えば周期P1が100～1000nmの範囲に設定され、高さT1が10～100nmの範囲に設定されることが望ましい。これにより、第1の突起11を、LSPRを発現させるための構造とすることができる。

10

#### 【0061】

この第1の方向における第1の突起11の幅W1は、隣り合う2つの第1の突起11の間の距離W2よりも大きくなっている（ $W1 > W2$ ）。これにより、LSPRが励起される第1の突起11の空間充填率が増える。

#### 【0062】

第2の突起12は、第1の突起11の上面11aに所定の高さT2を有して2つ以上形成されている。具体的には、第2の突起12は基材10の下地部分10a（隣り合う2つの第1の突起11の間の領域における基材10の平面部10s）には形成されず、第1の凸形状11の上面11aのみに形成されている。

20

#### 【0063】

この第2の突起12は、基材10の平面内に平行な方向（第3の方向）に光の波長よりも短い周期P2で配列されている。周期P2とは、第3の方向（図1（b）の左右方向）における第2の突起12単体の幅と、隣り合う2つの第2の突起12の間の距離とを足し合わせたものである。これにより、第2の突起12の周期P2は第1の突起11の周期P1よりも十分に短くなっている。

#### 【0064】

第2の突起12は、例えば周期P2が500nmよりも小さい値に設定され、高さT2が200nmよりも小さい値に設定されることが望ましい。これにより、第2の突起12を、SERSを発現させるための構造とすることができる。

30

#### 【0065】

なお、本実施形態では、第1の突起11の配列方向（第1の方向）と第2の突起12の配列方向（第3の方向）とが同一の方向になっている。また、第2の突起12は第1の突起と同様に、断面視矩形の凸形状になっており、第2の突起12の群は平面視ラインアンドスペース（縞状）になっている。

#### 【0066】

回折格子9の表面の金属としては、例えば金（Au）、銀（Ag）、銅（Cu）、アルミニウム（Al）、もしくはこれらの合金が用いられる。本実施形態では、SPP、LSPR、SERSを発現させる特性を有する金または銀を用いる。これにより、SPP、LSPR、SERSが発現しやすくなり、標的物質を高感度で検出することが可能となる。

40

#### 【0067】

ここで、SPP、LSPR、SERSについて説明する。センサーチップ1の表面、つまり第1の突起11の群及び第2の突起12の群が形成された面に光が入射すると、第1の突起11の群による表面固有の振動モード（表面プラズモン）が生じる。ただし、入射光の偏光状態は第1の突起11の溝方向と直交するTM（Transverse Electric）偏光である。すると、自由電子の振動にともなって電磁波の振動が励起される。この電磁波の振動は、自由電子の振動に影響するため、両者の振動が結合した系、いわゆる表面プラズモンポラリトン（SPP：Surface Plasmon Polariton）をつくることになる。なお、本実施例では光の入射角度はチップ表面に対してほぼ垂直となっているが、SPPを励起する条件であれば、これに限るものではない。

50

## 【0068】

このSPPは、センサーチップ1の表面に沿って、具体的には空気と第2の突起12との界面に沿って伝搬し、第2の突起12の近傍に強い局所電場を励起する。SPPの結合は光の波長に対して敏感であり、その結合効率が高い。このように、空気伝搬モードである入射光からSPPを介して局在表面プラズモン共鳴(LSPR: Localized Surface Plasmon Resonance)を励起することができる。そして、LSPRとラマン散乱光との関係から表面増強ラマン散乱(SERS: Surface Enhanced Raman Scattering)を利用することができる。

## 【0069】

図2は、ラマン散乱分光法を示す図である。図2(a)は、ラマン散乱分光法の原理を示している。図2(b)は、ラマンスペクトル(ラマンシフトとラマン散乱強度との関係)を示している。図2(a)において、符号Lは入射光(単一波長の光)、符号Ramはラマン散乱光、符号Rayはレイリー散乱光、符号Xは標的分子(標的物質)を示している。図2(b)において、横軸はラマンシフトを示している。なお、ラマンシフトとは、ラマン散乱光Ramの振動数と入射光Lの振動数との差であり、標的分子Xの構造に特有の値をとる。

10

## 【0070】

図2(a)に示すように、単一波長の光Lを標的分子Xに照射すると、散乱された光の中に入射された光の波長と異なる波長の光が発生する(ラマン散乱光Ram)。ラマン散乱光Ramと入射光Lとのエネルギー差は、標的分子Xの振動準位や回転準位、もしくは電子準位のエネルギーに対応している。標的分子Xはその構造に応じた特有の振動エネルギーをもつため、単一波長の光Lを用いることで標的分子Xを特定することができる。

20

## 【0071】

例えば、入射光Lの振動エネルギーをV1、標的分子Xで消費される振動エネルギーをV2、ラマン散乱光Ramの振動エネルギーをV3とすると、 $V3 = V1 - V2$ となる。なお、入射光Lの大部分は標的分子Xに衝突後においても衝突前と同じ大きさのエネルギーを有している。この弾性的な散乱光をレイリー散乱光Rayという。例えば、レイリー散乱光Rayの振動エネルギーをV4とすると、 $V4 = V1$ となる。

## 【0072】

図2(b)に示すラマンスペクトルから、ラマン散乱光Ramの散乱強度(スペクトルピーク)とレイリー散乱光Rayの散乱強度を比較すると、ラマン散乱光Ramは微弱であることがわかる。このように、ラマン散乱分光法は標的分子Xの識別能力には優れているものの、標的分子Xをセンシングする感度自体は低い測定手法である。そこで、本発明では高感度化を図るために表面増強ラマン散乱を用いた分光法(SERS分光法)を用いている(図4参照)。

30

## 【0073】

図3は、LSPRによる電場増強の機構を示す図である。図3(a)は、金属ナノ粒子に光を入射したときの模式図である。図3(b)は、LSPR増強電場を示す図である。図3(a)において、符号100は光源、符号101は金属ナノ粒子、符号102は光源からの光である。図3(b)において、符号103は表面局在電場である。

40

## 【0074】

図3(a)に示すように、金属ナノ粒子101に光102が入射すると、光102の振動にともなって自由電子が共鳴振動する。なお、金属ナノ粒子径は入射光の波長よりも小さくなっている。例えば、光の波長は400~800nm、金属ナノ粒子径は10~100nmである。また、金属ナノ粒子としてはAg、Auを用いる。

## 【0075】

すると、自由電子の共鳴振動にともなって、金属ナノ粒子101の近傍に強い表面局在電場103が励起される(図3(b)参照)。このように、金属ナノ粒子101に光102が入射することにより、LSPRを励起することができる。

## 【0076】

50



図4は、SERS分光法を示す図である。図4において、符号200は基板（本発明に係る第1の突起に相当）、符号201は金属ナノ構造（本発明に係る第2の突起に相当）、符号202は選択吸着膜、符号203は増強電場、符号204は標的分子、符号211は入射レーザー光、符号212はラマン散乱光、符号213はレイリー散乱光である。なお、選択吸着膜202は標的分子204を吸着するものである。

#### 【0077】

図4に示すように、金属ナノ構造201にレーザー光211が入射すると、レーザー光211の振動にともなって自由電子が共鳴振動する。金属ナノ構造201のサイズは入射レーザー光の波長よりも小さくなっている。すると、自由電子の共鳴振動にともなって、金属ナノ構造201の近傍に強い表面局在電場が励起される。これにより、LSPRが励起される。そして、隣り合う金属ナノ構造201の間の距離が小さくなると、その接点付近に極めて強い増強電場203が生じる。その接点に1～数個の標的分子204が吸着すると、そこからSERSが発生する。この点については、時間領域差分(FDTD: Finite Difference Time Domain)法を用いて計算した近接した2個の銀ナノ粒子間に生じる増強電場の結果からも確認されている。したがって、ラマン散乱光を選択的に分光し、標的分子を高感度で検出することができる。

#### 【0078】

本発明では、上述したように、第1の突起11を基材10の平面内に平行な方向に光の波長よりも短い周期P1で配列することでLSPRを励起させる構造となっている。また、第2の突起12を第1の突起11の上面11aのみに2つ以上形成することでSERSを発現させる構造になっている。具体的には、単一波長の光を標的分子に照射するとラマン散乱光が発生する原理をもとに、標的分子を隣り合う2つの第2の突起12の間に配し、この接点近傍に増強磁場を生じさせることにより、SERSを発生させている。これにより、ラマン散乱分光法に比べて高感度で目標物質を検出することが可能なSERS分光法を用いることが可能になっている。

#### 【0079】

図5は、第1の突起単体の反射光強度を示すグラフである。図5において、横軸は光の波長、縦軸は反射光強度である。第1の突起11の高さT1をパラメータにとっている(T1=20nm、30nm、40nm)。なお、本実施形態のセンサーチップ1の構造においては、入射光強度(1.0とする)から反射光強度を差し引いた値が吸光度となる。

#### 【0080】

光は第1の突起11に対して垂直に入射する。光の偏光方位はTM偏光である。第1の突起11の周期は580nmであり、反射光強度の共鳴ピークは波長630nm近傍に存在する。この共鳴ピークはSPPに由来するものであり、第1の突起11の高さT1を大きくしていくと、共鳴ピークは長波長側へシフトする。第1の突起11の高さT1が30nmのとき、反射光強度が最も強くなっており、吸収が最も強くあらわれていることがわかる。

#### 【0081】

図6は、SPPの分散曲線を示すグラフである。図6において、符号C1はSPPの分散曲線(例として空気とAuの境界面での値を示している)、符号C2はライトラインである。第1の突起11の周期は580nmである。第1の突起11の格子ベクトルの位置を横軸上に示す(図6における横軸上の2/Pに対応)。この位置から上へ線を延ばすとSPPの分散曲線と交わる。この交点に対応する波長は以下の式から求められる。

#### 【0082】

#### 【数1】

$$\lambda = P1 \sqrt{\frac{E1 \cdot E2}{E1 + E2}} \quad \dots (1)$$

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 3 】

式 ( 1 ) において、 $P_1$  は第 1 の突起 1 1 の周期、 $E_1$  は空気の複素誘電率、 $E_2$  は  $A_u$  の複素誘電率である。式 ( 1 ) に  $P_1$ 、 $E_1$ 、 $E_2$  を代入すると、 $\lambda = 620 \text{ nm}$  を得る ( 図 6 における縦軸上の  $w_0$  に対応 )。

## 【 0 0 8 4 】

第 1 の突起 1 1 の高さ  $T_1$  が大きくなるとともに、 $SP_P$  の波数における虚部が大きくなる。これにより、 $SP_P$  の波数における実部が小さくなり、格子ベクトルの位置から延ばした線と  $SP_P$  の分散曲線との交点が右上から左下へ移動する。すなわち、共鳴ピークは長波長側へシフトする。

## 【 0 0 8 5 】

図 7 は、第 1 の突起単体の反射光強度を示すグラフである。図 7 において、横軸は光の波長、縦軸は反射光強度である。第 1 の方向における第 1 の突起 1 1 の幅  $W_1$  と隣り合う 2 つの第 1 の突起の間の距離  $W_2$  との比 ( 以下、デューティー比という ) をパラメータにとっている (  $W_1 : W_2 = 5 : 5$ 、 $8 : 2$  )。なお、本図におけるパラメータ  $W_1 : W_2 = 5 : 5$  のグラフは、図 5 におけるパラメータ  $T_1 = 30$  のグラフと同じものである。

## 【 0 0 8 6 】

$TM$  偏光の光は第 1 の突起 1 1 に対して垂直に入射する。第 1 の突起 1 1 の周期が  $580 \text{ nm}$ 、デューティー比が  $W_1 : W_2 = 5 : 5$  のとき、反射光強度の共鳴ピークは波長  $630 \text{ nm}$  近傍に存在する。また、デューティー比が  $W_1 : W_2 = 8 : 2$  のとき、反射光強度の共鳴ピークは波長  $660 \text{ nm}$  近傍に存在する。デューティー比を大きくすると、共鳴ピークの勾配が鋭くなり、共鳴ピークは長波長側へシフトする。

## 【 0 0 8 7 】

図 8 及び図 9 は、第 1 の突起単体の反射光強度を示すグラフである。図 8 ( a ) は、デューティー比が  $W_1 : W_2 = 7 : 3$  のものである。図 8 ( b ) は、デューティー比が  $W_1 : W_2 = 3 : 7$  のものである。図 9 ( a ) は、デューティー比が  $W_1 : W_2 = 9 : 1$  のものである。図 9 ( b ) は、デューティー比が  $W_1 : W_2 = 1 : 9$  のものである。図 8 及び図 9 において、横軸は光の波長、縦軸は反射光強度である。第 1 の突起 1 1 の高さ  $T_1$  をパラメータにとっている (  $T_1 = 20 \text{ nm}$ 、 $30 \text{ nm}$ 、 $40 \text{ nm}$ 、 $50 \text{ nm}$  )。

## 【 0 0 8 8 】

$TM$  偏光の光は第 1 の突起 1 1 に対して垂直に入射する。第 1 の突起 1 1 のデューティー比が  $W_1 : W_2 = 7 : 3$  であり高さ  $T_1$  が  $30 \text{ nm}$  のとき、反射光強度の共鳴ピークは波長  $660 \text{ nm}$  近傍に存在する ( 図 8 ( a ) 参照 )。一方、デューティー比が  $W_1 : W_2 = 3 : 7$  であり高さ  $T_1$  が  $40 \text{ nm}$  のとき、反射光強度の共鳴ピークは波長  $600 \text{ nm}$  近傍に存在する ( 図 8 ( b ) 参照 )。第 1 の突起 1 1 のデューティー比が  $W_1 : W_2 = 7 : 3$  の場合、高さ  $T_1$  を大きくすると反射光強度の共鳴ピークの位置は長波長側へシフトすることがわかる。しかしながら、第 1 の突起 1 1 のデューティー比が  $W_1 : W_2 = 3 : 7$  の場合、反射光強度の共鳴ピークの位置はほとんど変化しないことがわかる。

## 【 0 0 8 9 】

第 1 の突起 1 1 のデューティー比が  $W_1 : W_2 = 9 : 1$  であり高さ  $T_1$  が  $40 \text{ nm}$  のとき、反射光強度の共鳴ピークは波長  $670 \text{ nm}$  近傍に存在する ( 図 9 ( a ) 参照 )。一方、デューティー比が  $W_1 : W_2 = 1 : 9$  であり高さ  $T_1$  が  $20 \text{ nm}$  のとき、反射光強度の共鳴ピークは波長  $730 \text{ nm}$  近傍に存在し、共鳴ピークの勾配はブロードである ( 図 9 ( b ) 参照 )。第 1 の突起 1 1 のデューティー比が  $W_1 : W_2 = 9 : 1$  の場合、高さ  $T_1$  を大きくすると反射光強度の共鳴ピークの位置は長波長側へシフトすることがわかる。しかしながら、第 1 の突起 1 1 のデューティー比が  $W_1 : W_2 = 1 : 9$  の場合、反射光強度の共鳴ピークは小さい。

## 【 0 0 9 0 】

図 10 は、第 1 の突起 1 1 に第 2 の突起 1 2 を重ねた構造、つまり本発明に係るセンサーチップ 1 の反射光強度を示すグラフである。図 10 において、横軸は光の波長、縦軸は反射光強度である。第 2 の突起 1 2 の高さ  $T_2$  をパラメータにとっている (  $T_2 = 0 \text{ nm}$  )

、30 nm)。なお、本図におけるパラメータ  $T_2 = 0$  のグラフは、図7におけるパラメータ  $W_1 : W_2 = 8 : 2$  のグラフと同じものである。

【0091】

TM偏光の光は第1の突起11に対して垂直に入射する。第1の突起11のデューティー比が  $W_1 : W_2 = 8 : 2$  であり、第1の突起11の高さ  $T_1$  は30 nmである。また、第2の突起12の周期  $P_2$  は116 nmである。第1の突起11の上面11aのみに第2の突起12を複数形成したことにより、反射光強度の共鳴ピークの位置は波長660 nmから波長710 nm近傍にシフトする。また、共鳴ピークの鋭さと勾配は保たれている。この共鳴ピークは上述したSERSに由来するものである。第2の突起12の高さ  $T_2$  が30 nmのときに、波長710 nmの光を照射することで第2の突起12の表面近傍へ強い局所電場を励起することができる。なお、第1の突起11及び第2の突起12の周期  $P_1$ 、 $P_2$  と高さ  $T_1$ 、 $T_2$  を適宜変更することにより、共鳴ピークの位置を任意の波長に合わせることができる。

10

【0092】

図11は、基材10の上に第2の突起12を重ねた構造の反射光強度を示すグラフである。図11(a)は、第2の突起を第1の突起の上面と、隣り合う2つの第1の突起の間の領域における基材の平面部(基材の下地部分)と、のそれぞれに複数形成したもの(図示略)である。図11(b)は、第2の突起を第1の突起の上面のみに複数形成したもの(本発明に係るセンサーチップの構造)である。図11(c)は、第2の突起を隣り合う2つの第1の突起の間の領域における基材の平面部(基材の下地部分)のみに複数形成したもの(図示略)である。図11において、横軸は光の波長、縦軸は反射光強度である。第2の突起12の高さ  $T_2$  をパラメータにとっている( $T_2 = 0$  nm、40 nm)。なお、本図におけるパラメータ  $T_2 = 0$  のグラフは、図5におけるパラメータ  $T_1 = 30$  のグラフと同じものである。

20

【0093】

TM偏光の光は第1の突起11に対して垂直に入射する。第1の突起11の周期は580 nm、デューティー比は  $W_1 : W_2 = 5 : 5$ 、高さ  $T_1$  は30 nmである。また、第2の突起12の周期  $P_2$  は97 nm、高さ  $T_2$  は40 nmである。

【0094】

第2の突起を第1の突起の上面と基材の下地部分とのそれぞれに複数形成したことにより、反射光強度の共鳴ピークの位置は波長640 nmから波長730 nm近傍にシフトすることがわかる(図11(a)参照)。また、第1の突起11の上面11aのみに第2の突起12を複数形成したことにより、反射光強度の共鳴ピークの位置は波長640 nmから波長710 nm近傍にシフトすることがわかる(図11(b)参照)。しかしながら、第2の突起を基材の下地部分のみに複数形成しても反射光強度の共鳴ピークの位置はほとんど変化しないことがわかる。

30

【0095】

これらの結果から、SPPは主に空気と第1の突起上面との界面に沿って伝搬していると考えられる。したがって、第2の突起を基材の下地部分には形成せずに、第1の突起の上面のみに2つ以上形成することは、LSPRを励起し、さらにSERSを発現させるための構造として有効である。また、第1の突起のデューティー比を大きくすることにより( $W_1 > W_2$ )、LSPRを励起する第1の突起の空間充填率が増えるため、標的物質を特定する際に照射する光のエネルギーを有効利用することができる。

40

【0096】

図12は、基材10の平面部10aに第1の突起11を形成せずに、基材10の平面部10aに第2の突起12のみを形成した場合、つまり基材10の平面部10aに複数の第2の突起12を形成した場合のセンサーチップ2を模式的に示す図である。

【0097】

図13は、基材10の平面部10aに複数の第2の突起を形成した場合のセンサーチップ2の反射光強度を示すグラフである。図13において、横軸は光の波長、縦軸は反射光

50

強度である。第2の突起12の高さ $T_2$ をパラメータ( $T_2 = 0\text{ nm}$ 、 $40\text{ nm}$ 、 $80\text{ nm}$ )にとっている。 $TM$ 偏光の光は第2の突起12に対して垂直に入射する。本図を見ても反射光強度の共鳴ピークは認められない。この結果から、第1の突起11が存在しない場合、つまり $SPP$ を介さない場合には、第2の突起12へ光エネルギーを結合できないことがわかる。

#### 【0098】

図14は、センサーチップの作製プロセスを示す図である。まず、ガラス基板30の上に $Au$ 膜31を蒸着やスパッタ等の方法で形成する。次に、 $Au$ 膜31の上にレジスト32をスピコート等の方法で塗布する(図14(a)参照)。このとき、 $Au$ 膜31の膜厚 $T_a$ は入射光が透過しない程度に厚く形成する(例えば $200\text{ nm}$ )。

10

#### 【0099】

次に、インプリント等の方法により、周期 $P_a$ が $580\text{ nm}$ のレジストパターン32aを形成する(図14(b)参照)。次に、このレジストパターン32aをマスクにして、ドライエッチングにより $Au$ 膜31を所定の深さ $D_1$ (例えば $70\text{ nm}$ )だけエッチングする。その後、レジストパターン32aを除去することにより第1の突起31aを形成する(図14(c)参照)。

#### 【0100】

次に、第1の突起31aが形成された $Au$ 膜31の上にレジスト33をスピコート等の方法で塗布する(図14(d)参照)。次に、インプリント等の方法により、周期 $P_b$ が $116\text{ nm}$ のレジストパターン33aを第1の突起31aの上面のみに形成する(図14(e)参照)。次に、このレジストパターン33aをマスクにして、ドライエッチングにより第1の突起31aのみを所定の深さ $D_2$ (例えば $40\text{ nm}$ )だけエッチングする。その後、レジストパターン33aを除去することにより第2の突起31bを形成する(図14(f)参照)。以上の工程により、本発明に係るセンサーチップ3が製造できる。

20

#### 【0101】

本発明のセンサーチップ1によれば、第1の突起11による金属微細構造で $SPP$ を介して $LSPR$ を励起し、さらに第2の突起12による金属微細構造で $SERS$ を発現させることができる。具体的には、第1の突起11の群及び第2の突起12の群が形成された面に光が入射すると、第1の突起11の群による表面固有の振動モード(表面プラズモン)が生じる。すると、光の振動にともなって自由電子が共鳴振動して $SPP$ が励起され、第2の突起12の群の近傍に強い表面局在電場が励起される。これにより、 $LSPR$ が励起される。本構造では隣り合う2つの第2の突起12の間の距離が小さいため、その接点付近に極めて強い増強電場が生じる。そして、その接点に1~数個の標的物質が吸着すると、そこから $SERS$ が発生する。このため、反射光強度スペクトルの幅が狭く、共鳴ピークが鋭いものとなり、センサー感度を向上させることができる。したがって、センサー感度の向上を図り、 $SERS$ スペクトルから標的物質を特定することが可能なセンサーチップ1が提供できる。また、第1の突起11の周期 $P_1$ 、高さ $T_1$ 及び第2の突起12の $T_2$ を適宜変更することで、共鳴ピークの位置を任意の波長に合わせることができる。このため、標的物質を特定する際に照射する光の波長を適宜選択することが可能となり、測定範囲の幅が広がる。

30

40

#### 【0102】

また、この構成によれば、第2の突起12が基材10の平面内に平行な第3の方向に周期性を有して配置されているので、第2の突起12の周期 $P_2$ を適宜変更することができる。このため、標的物質を特定する際に照射する光の波長を適宜選択することが可能となり、測定範囲の幅が広がる。

#### 【0103】

また、この構成によれば、回折格子9の表面の金属として金または銀を用いているので、 $LSPR$ 、 $SERS$ が発現しやすくなり、標的物質を高感度で検出することが可能となる。

#### 【0104】

50

また、この構成によれば、第1の突起11のデューティ比が $W1 > W2$ の関係を満たしており、LSPRが励起される第1の突起11の空間充填率が増えるため、 $W1 < W2$ の関係を満たす場合よりも広いプラズモン共鳴条件下においてセンシングを行うことができる。また、標的物質を特定する際に照射する光のエネルギーを有効に利用することができる。

【0105】

また、第1の突起11のデューティ比が、 $W1 : W2 = 9 : 1$ の関係を満たしている場合においても、広いプラズモン共鳴条件下においてセンシングを行うことができるともに、照射する光のエネルギーを有効に利用することができる。

【0106】

なお、本実施形態では、第1の突起11が基材10の平面内に平行な方向（第1の方向）に光の波長よりも短い周期P1で配列されている構造を示したが、これに限らない。本実施形態の第1の突起11と異なる構造を有するセンサチップ4について、図15を用いて説明する。

【0107】

図15は、上述した第1の突起11と異なる形態の第1の突起41を有するセンサチップ4の概略構成斜視図である。なお、本図においては、便宜上第2の突起の図示を省略している。

【0108】

図15に示すように、第1の突起41は、基材40の平面部40sに形成されている。この第1の突起41は、基材40の平面内に平行な方向（第1の方向）に光の波長よりも短い周期P3で配列されている。また、第1の突起41は、第1の方向に直交し基材40の平面内に平行な第2の方向に光の波長よりも短い周期P4で配列されている。なお、第2の方向は第1の方向に直交し基材40の平面内に平行な方向に限らず、第1の方向に交差し基材40の平面内に平行な方向にされていてもよい。

【0109】

この構成によれば、第1の突起が基材10の平面内に平行な方向（第1の方向）のみに形成されている場合よりも広いプラズモン共鳴条件下においてセンシングを行うことができる。したがって、センサー感度の向上を図り、SEIRSスペクトルから標的物質を特定することが可能なセンサチップ4が提供できる。また、第1の突起における第1の方向の周期P3に加えて、第2の方向の周期P4を適宜変更することもできる。このため、標的物質を特定する際に照射する光の波長を適宜選択することが可能となり、測定範囲の幅が広がる。

【0110】

また、本実施形態では、第2の突起12が基材10の平面内に平行な方向（第3の方向）に光の波長よりも短い周期P2で配列されている構造、具体的には、第1の突起11の配列方向（第1の方向）と第2の突起12の配列方向（第3の方向）とが同一の方向になっている構造を示したが、これに限らない。本実施形態の第2の突起12と異なる構造を有するセンサチップ5、6、7、8について、図16及び図17を用いて説明する。

【0111】

図16は、上述した第2の突起12と異なる形態の第2の突起を有するセンサチップの概略構成斜視図である。図16(a)は第2の突起52を有するセンサチップ5、図16(b)は第2の突起62を有するセンサチップ6を示している。

【0112】

図16(a)に示すように、第2の突起52は、基材50の平面部50sに形成された第1の突起51の群において第1の突起51の上面51aのみに2つ以上形成されている。つまり、第2の突起52は基材50の下地部分50aには形成されていない。本図では、一例として、第1の突起51の配列方向（第1の方向）と第2の突起52の配列方向（第3の方向）との交差する角度が45度である構造を示している。

【0113】

図16(b)に示すように、第2の突起62は、基材60の平面部60sに形成された第1の突起61の群において第1の突起61の上面61aのみに2つ以上形成されている。つまり、第2の突起62は基材60の下地部分60aには形成されていない。本図では、一例として、第1の突起61の配列方向(第1の方向)と第2の突起62の配列方向(第3の方向)との交差する角度が90度である構造を示している。

【0114】

このような構成においても、センサー感度の向上を図り、広いプラズモン共鳴条件下において、吸光度スペクトルから標的物質を特定することが可能なセンサチップが提供できる。

【0115】

図17は、上述した第2の突起12と異なる形態の第2の突起を有するセンサチップの拡大平面図である。図17(a)は第2の突起72を有するセンサチップ7、図17(b)は第2の突起82を有するセンサチップ8を示している。

【0116】

図17(a)に示すように、第2の突起72は、第1の突起の群(不図示)において各々の第1の突起の上面71aのみに2つ以上形成されている。また、第2の突起72は、第3の方向に交差し基材の平面内に平行な第4の方向に周期性を有して配列されている。本図では、一例として第2の突起72が平面視円形状の構造を示している。なお、第2の突起72は、周期性を有することなくランダムに配置されていてもよい。

【0117】

図17(b)に示すように、第2の突起82は、第1の突起の群(不図示)において各々第1の突起の上面81aのみに2つ以上形成されている。また、第2の突起82は、第3の方向に交差し基材の平面内に平行な第4の方向に周期性を有して配列されている。本図では、一例として第2の突起82が平面視楕円形状の構造を示している。なお、第2の突起82は、周期性を有することなくランダムに配置されていてもよい。

【0118】

この構成によれば、第2の突起が基材の平面内に平行な方向(第3の方向)のみに形成されている場合よりも広いプラズモン共鳴条件下においてセンシングを行うことができる。したがって、センサー感度の向上を図り、SERSスペクトルから標的物質を特定することが可能なセンサチップが提供できる。また、第2の突起における第3の方向の周期に加えて、第4の方向の周期を適宜変更することもできる。このため、標的物質を特定する際に照射する光の波長を適宜選択することが可能となり、測定範囲の幅が広がる。

【0119】

なお、本実施形態では、第2の突起がガラス基板の上面に形成されたAu膜をパターンニングすることにより形成されているが、これに限らない。例えば、第2の突起が微粒子であってもよい。このような構成においても、センサー感度の向上を図り、SERSスペクトルから標的物質を特定することが可能なセンサチップが提供できる。

【0120】

また、本実施形態では、基材に含まれる金属、第1の突起に含まれる金属、第2の突起に含まれる金属として、同じ金属どうし(金または銀)を用いているが、これに限らない。例えば、基材に含まれる金属を金、第1の突起に含まれる金属を銀、第2の突起に含まれる金属を金と銀の合金にするなど、異なる金属(金、銀、銅、アルミニウム、もしくはこれらの合金)を組み合わせ用いてもよい。

【0121】

(分析装置)

図18は、本発明に係るセンサチップを備えた分析装置の一例を示す模式図である。なお、図14における矢印は標的物質(図示略)の搬送方向を示している。

【0122】

図18に示すように、分析装置1000は、センサチップ1001と、光源1002と、光検出器1003と、コリメータレンズ1004と、偏光制御素子1005と、ダイ

10

20

30

40

50

クロイックミラー１００６と、対物レンズ１００７と、対物レンズ１００８と、搬送部１０１０とを具備して構成されている。光源１００２及び光検出器１００３は、それぞれ配線を介して制御装置（図示略）と電氣的に接続されている。

#### 【０１２３】

光源１００２は、ＳＰＰ、ＬＳＰＲ及びＳＥＲＳを励起するレーザー光を照射するものである。光源１００２から照射されたレーザー光は、コリメータレンズ１００４で平行光にされ、偏光制御素子１００５を通過し、ダイクロイックミラー１００６によってセンサーチップ１００１の方向に導かれ、対物レンズ１００７で集光され、センサーチップ１００１に入射する。このとき、センサーチップ１００１の表面（例えば金属ナノ構造や検出物質選択機構が形成された面）には標的物質（図示略）が配置されている。なお、標的物質は、ファン（図示略）の駆動を制御することにより、搬入口１０１１から搬送部１０１０内部に導入され、排出口１０１２から搬送部１０１０外部に排出されるようになっている。また、金属ナノ構造のサイズはレーザー光の波長よりも小さくなっている。

10

#### 【０１２４】

金属ナノ構造にレーザー光が入射すると、レーザー光の振動にともなって自由電子が共鳴振動し、金属ナノ構造の近傍に強い表面局在電場が励起され、これによりＬＳＰＲが励起される。そして、隣り合う金属ナノ構造の間の距離が小さくなると、その接点付近に極めて強い増強電場が生じ、その接点に１～数個の標的物質が吸着すると、そこからＳＥＲＳが発生する。

#### 【０１２５】

センサーチップ１００１からの光（ラマン散乱光やレイリー散乱光）は、対物レンズ１００７を通過し、ダイクロイックミラー１００６によって光検出器１００３の方向に導かれ、対物レンズ１００７で集光され、光検出器１００３に入射する。そして、光検出器１００３によりスペクトル分解され、スペクトル情報が得られる。

20

#### 【０１２６】

この構成によれば、上述した本発明に係るセンサーチップを備えているので、ラマン散乱光を選択的に分光し、標的分子を検出することができる。したがって、センサー感度の向上を図り、吸光度スペクトルから標的物質を特定することが可能な分析装置１０００が提供できる。

#### 【０１２７】

分析装置１０００は、センサーカートリッジを１１００を含んで構成されている。センサーカートリッジ１１００は、センサーチップ１００１と、標的物質をセンサーチップ１００１の表面に搬送する搬送部１０１０と、センサーチップ１００１を載置する載置部１１０１と、これらを収容する筐体１１１０と、を具備して構成されている。筐体１１１０のセンサーチップ１００１と対向する位置には、照射窓１１１１が設けられている。光源１００２から照射されたレーザー光は、照射窓１１１１を通過してセンサーチップ１００１の表面に照射される。センサーカートリッジ１１００は、分析装置１０００の上部に位置しており、分析装置１０００の本体部から脱着可能に設けられている。

30

#### 【０１２８】

この構成によれば、上述した本発明に係るセンサーチップを備えているので、ラマン散乱光を選択的に分光し、標的分子を検出することができる。したがって、センサー感度の向上を図り、吸光度スペクトルから標的物質を特定することが可能なセンサーカートリッジ１１００が提供できる。

40

#### 【０１２９】

本発明に係る分析装置は、医療や健康診断、麻薬や爆発物の検知、食品の検査に用いられるセンシング装置へ広く応用することが可能である。また、抗原抗体反応における抗原の吸着の有無などのように、物質の吸着の有無を検出するアフィニティー・センサーなどとして用いることができる。

#### 【符号の説明】

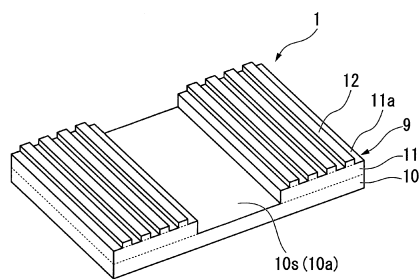
#### 【０１３０】

50

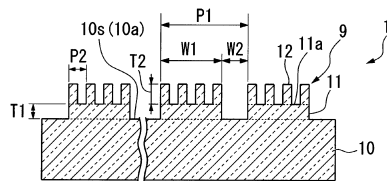
1、3、4、5、6、7、8、1001...センサーチップ、9...回折格子、10、40、50、60...基材、10a、50a、60a...下地部分、10s、40s、50s、60s...基材の平面部、11、31a、41、51、61...第1の突起（第1の凸形状）、11a、51a、61a、71a、81a...第1の突起の上面、12、31b、52、62、72、82...第2の突起（第2の凸形状）、1000...分析装置、1002...光源、1003...光検出器、1100...センサーカートリッジ、1101...載置部、1110...筐体、1111...照射窓、P1、P2、P3、P4...周期、W1...第1の突起（凸形状）の幅、W2...隣り合う第1の突起（凸形状）の間の距離

【図1】

(a)

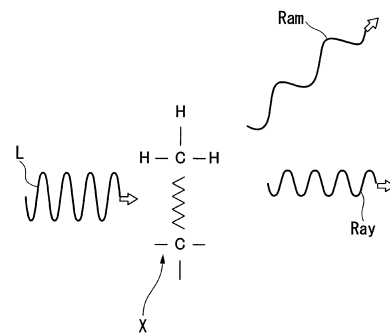


(b)

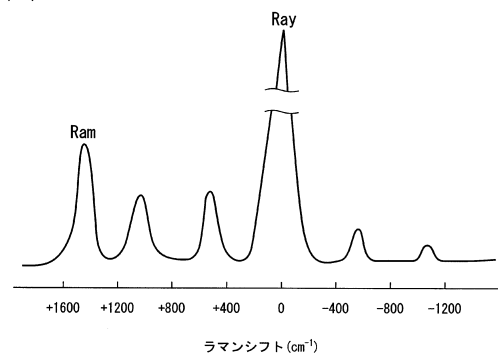


【図2】

(a)

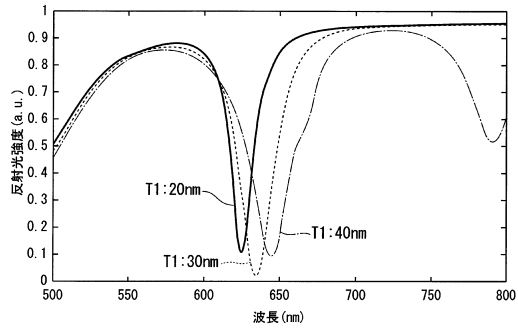


(b)

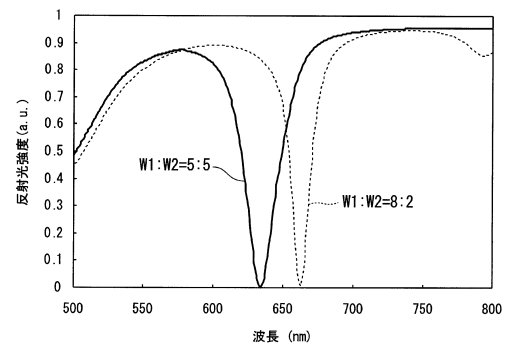




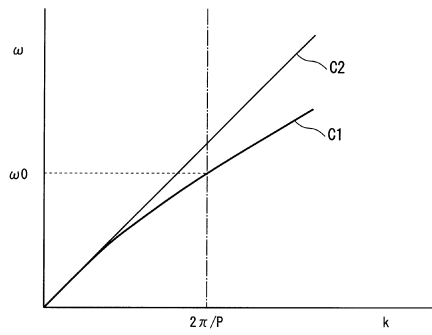
【図 5】



【図 7】

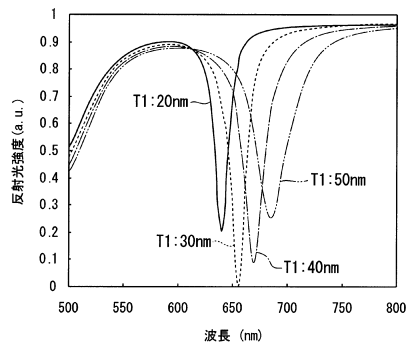


【図 6】



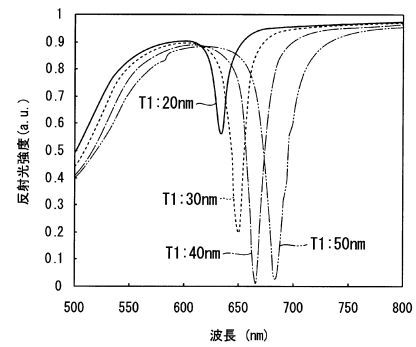
【図 8】

(a)

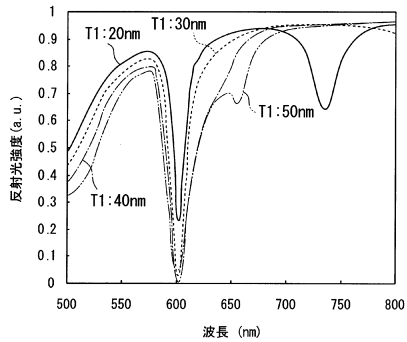


【図 9】

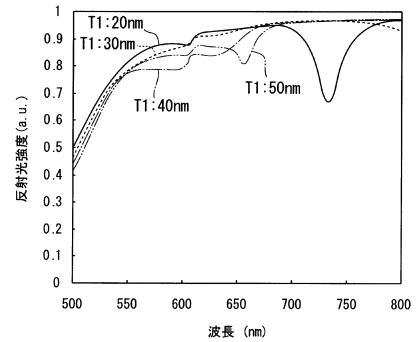
(a)



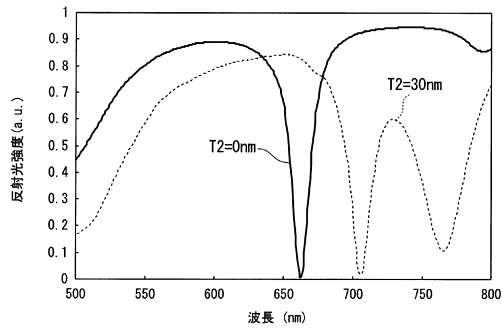
(b)



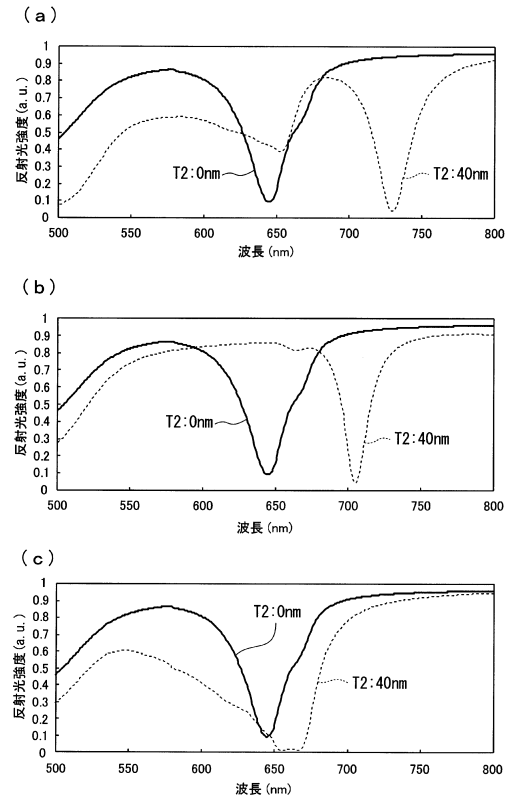
(b)



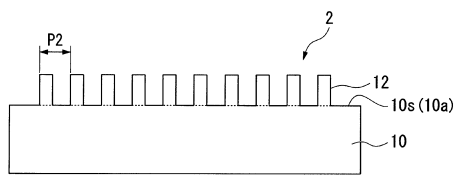
【図 10】



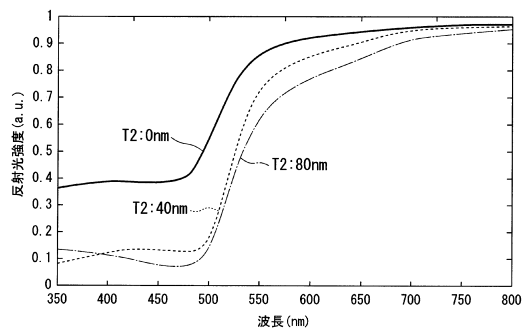
【図 11】



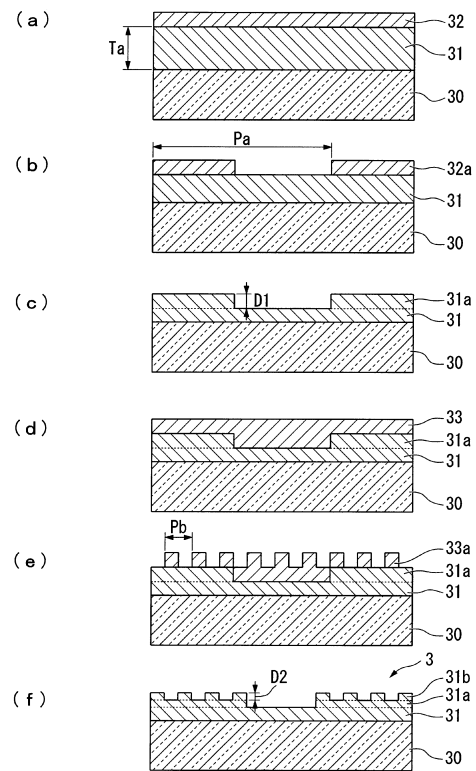
【図 12】



【図 13】

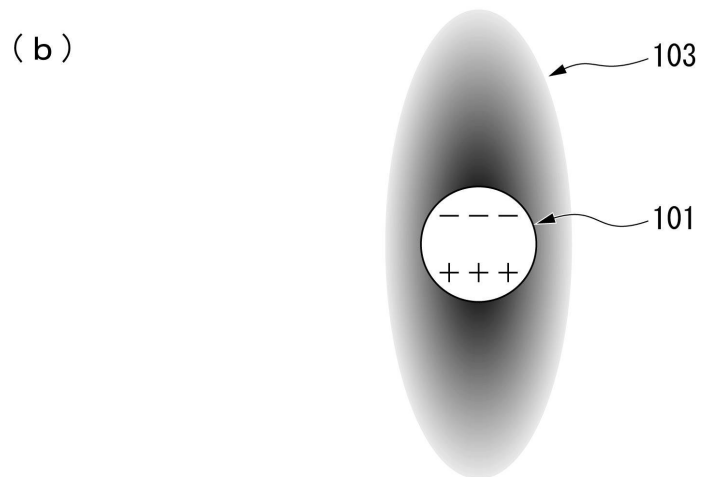
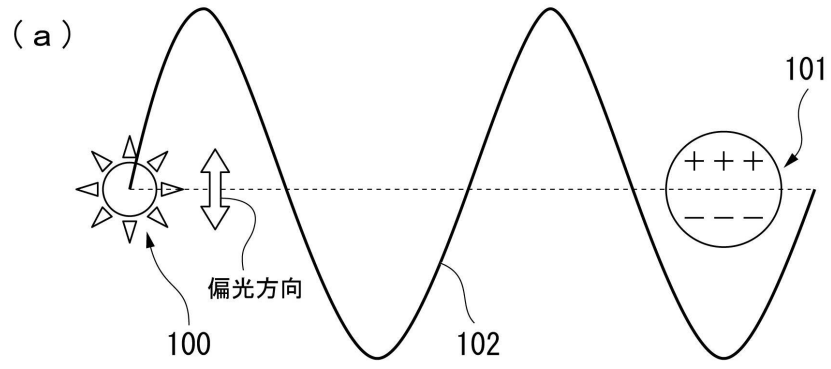


【図 14】

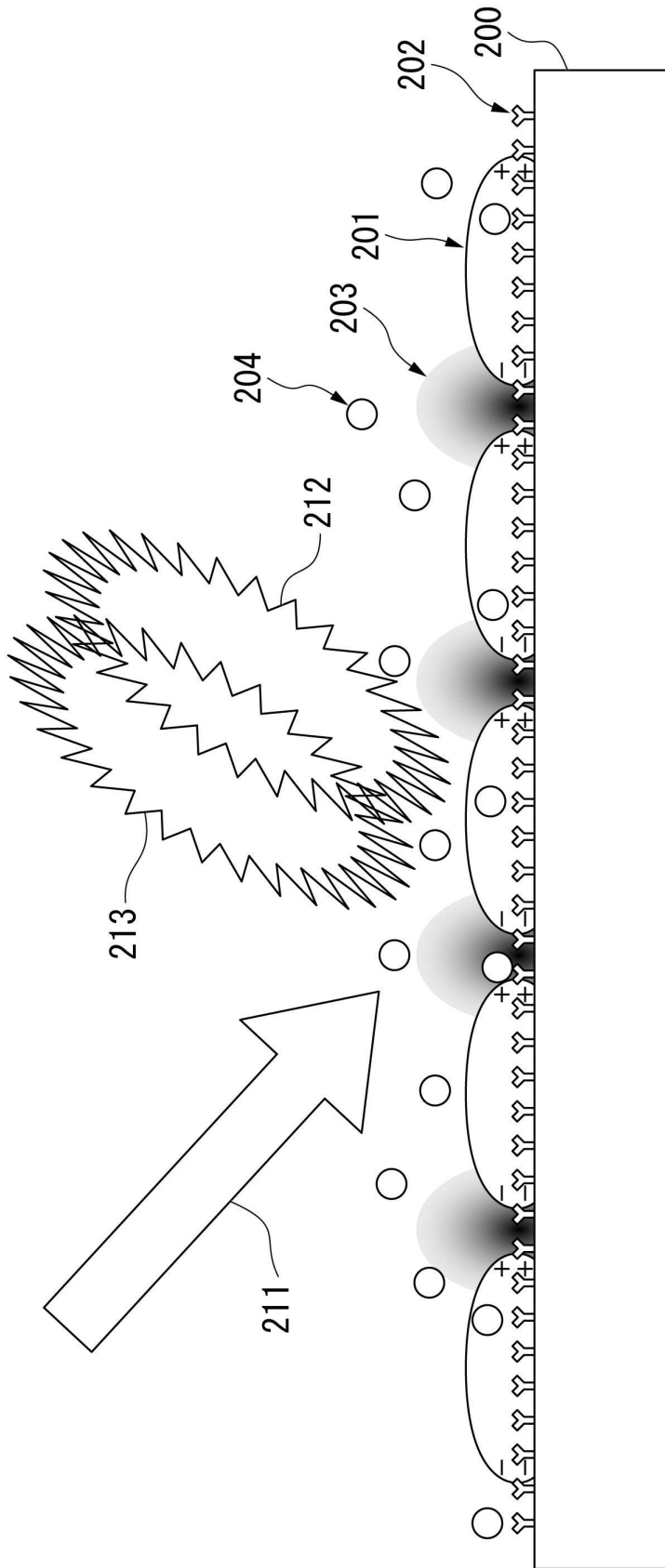




【図 3】

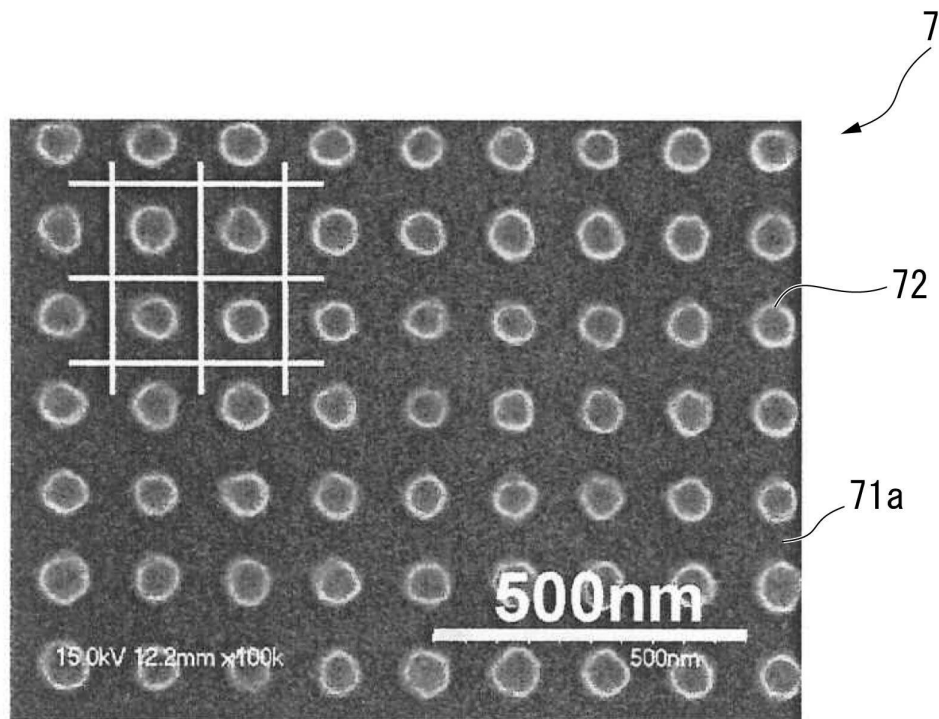


【図 4】

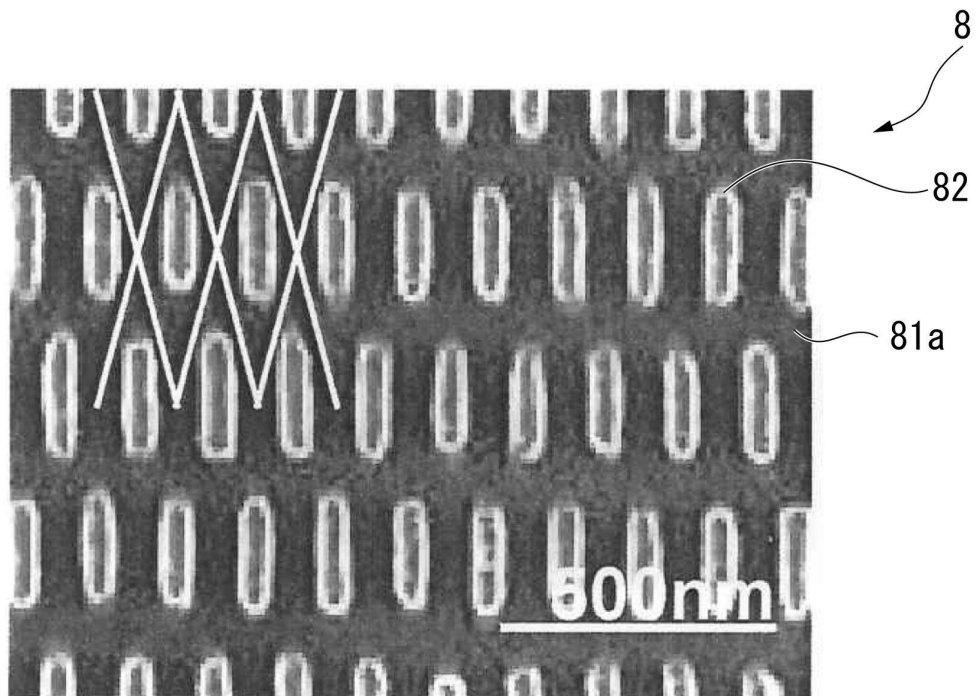


【図 17】

(a)



(b)



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2006-091204(JP,A)  
特開2001-242314(JP,A)  
特開2009-064005(JP,A)  
特開2011-141265(JP,A)  
特開2011-128135(JP,A)  
特開2009-250951(JP,A)  
特開2009-015305(JP,A)  
特開2003-121349(JP,A)  
特開2006-349463(JP,A)  
特表2007-501391(JP,A)  
特表2012-508881(JP,A)  
特表2006-525139(JP,A)  
国際公開第2009/002524(WO,A2)  
米国特許出願公開第2006/0243892(US,A1)  
Kubo A et al., Femtosecond microscopy of localized and propagating surface plasmons in silver gratings, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 2007年 6月14日, Vol.40, No.1, pp.S259-S272

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N21/00-21/74  
JSTPlus(JDreamII)