

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02019/039551

発行日 令和2年9月24日(2020.9.24)

(43) 国際公開日 平成31年2月28日(2019.2.28)

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

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

出願番号 特願2019-537682 (P2019-537682)	(71) 出願人 504157024 国立大学法人東北大学 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2018/031180	
(22) 国際出願日 平成30年8月23日(2018.8.23)	
(31) 優先権主張番号 特願2017-159845 (P2017-159845)	(74) 代理人 100095359 弁理士 須田 篤
(32) 優先日 平成29年8月23日(2017.8.23)	(74) 代理人 100143834 弁理士 楠 修二
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(72) 発明者 金森 義明 日本国宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内
	(72) 発明者 羽根 一博 日本国宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内

最終頁に続く

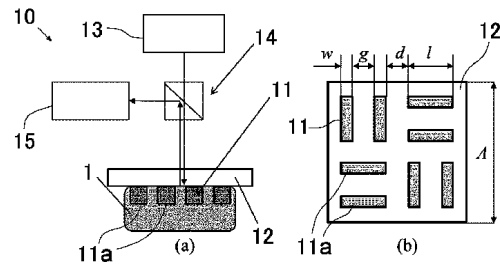
(54) 【発明の名称】メタマテリアル構造体および屈折率センサ

(57) 【要約】

【課題】安価で且つ精密な測定を行うことができるメタマテリアル構造体および屈折率センサを提供する。

【解決手段】メタマテリアル構造体11は、入射光の波長と同程度又は入射光の波長以下の微細構造11aを有し、入射光と微細構造11aに依存した表面プラズモンモードとの光結合が共振条件で強くなることにより、波長選択的な光応答を示す。微細構造11aは、回転対称に二次元周期配列された単位構造から成り、偏光無依存である。屈折率センサ10は、メタマテリアル構造体11を有する。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

入射光の波長と同程度又は前記波長以下の微細構造を有し、前記入射光と前記微細構造に依存した表面プラズモンモードとの光結合が共振条件で強くなることにより、波長選択的な光応答を示すメタマテリアル構造体であって、

前記微細構造は、回転対称に二次元周期配列された単位構造から成ることを

特徴とするメタマテリアル構造体。

【請求項 2】

前記入射光の波長が 2500 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のメタマテリアル構造体。

10

【請求項 3】

偏光無依存であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のメタマテリアル構造体。

【請求項 4】

前記微細構造は、前記単位構造の二次元の配列面に沿って、前記単位構造を、縦方向および/または横方向に規則的に複数並べて配置して成ることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のメタマテリアル構造体。

【請求項 5】

前記微細構造は、金、銀、銅、アルミニウムまたは遷移金属系窒化物から成ることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のメタマテリアル構造体。

20

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のメタマテリアル構造体を有することを特徴とする屈折率センサ。

【請求項 7】

光ファイバを有し、

前記メタマテリアル構造体は、前記光ファイバの先端に設けられていることを特徴とする請求項 6 記載の屈折率センサ。

【請求項 8】

ガラスプレートを有し、

前記メタマテリアル構造体は、前記ガラスプレートの表面に設けられていることを特徴とする請求項 6 記載の屈折率センサ。

30

【請求項 9】

前記微細構造の表面に付着された検出用作用体を有し、

前記検出用作用体は、検出対象と相互作用可能であることを

特徴とする請求項 6 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の屈折率センサ。

【請求項 10】

前記検出用作用体は、検出用 DNA または検出用 RNA から成り、前記検出対象である DNA または RNA と相補鎖を形成可能であり、

前記微細構造は、前記検出用 DNA または前記検出用 RNA を結合可能な材料から成ることを

特徴とする請求項 9 記載の屈折率センサ。

40

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、メタマテリアル構造体および屈折率センサに関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、様々なバイオ・ケミカル検知技術が開発されている中で、表面プラズモン共鳴を利用した屈折率センサが注目を集めている。従来の表面プラズモン共鳴を用いた屈折率センサには、大きく分けて二種類ある。一つは金 (Au) 薄膜を成膜したガラスプリズム上

50

での伝搬表面プラズモンを利用したものであり（例えば、非特許文献1または2参照）、もう一つはAuコロイドの局在表面プラズモンを利用したものである（例えば、非特許文献3参照）。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【非特許文献1】石田昭人、「バイオセンシングとプラズモニクス」、表面技術、2011年、Vol.62、No.6、p.285-290

【非特許文献2】K. Willets and R. V. Duyne, "Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing", Annual Review of Physical Chemistry, 2007, Vol. 54, No. 1, p.267-297

【非特許文献3】J. Homola, "Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species", Chemical Reviews, 2008, Vol. 108, No. 2, p.462-493

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、非特許文献1および2に記載のような、金(Au)薄膜を成膜したガラスプリズム上での伝搬表面プラズモンを利用した屈折率センサは、精密な測定が可能であるが、装置が複雑で高額であるという課題があった。また、非特許文献3に記載のような、Auコロイドの局在表面プラズモンを利用した屈折率センサは、安価で簡易的な測定が可能であるが、伝搬表面プラズモンを利用した屈折率センサに比べて、検出精度が劣るといった課題があった。

【0005】

本発明は、このような課題に着目してなされたもので、安価で且つ精密な測定を行うことができるメタ材料構造体および屈折率センサを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、メタ材料が周囲の屈折率変化に敏感な反応を示すこと、および、自由度の高い形状設計ができることに着目し、メタ材料を用いて表面プラズモンのモード分布を最適化することにより、高性能な屈折率センサを実現できることに想到した。これにより、安価で且つ精密な測定を可能とする屈折率センサを提供することが可能となる。

【0007】

すなわち、本発明に係るメタ材料構造体は、入射光の波長と同程度又は前記波長以下の微細構造を有し、前記入射光と前記微細構造に依存した表面プラズモンモードとの光結合が共振条件で強くなることにより、波長選択的な光応答を示すメタ材料構造体であって、前記微細構造は、回転対称に二次元周期配列された単位構造から成ることを特徴とする。

【0008】

本発明に係る屈折率センサは、本発明に係るメタ材料構造体を有することを特徴とする。

【0009】

本発明に係るメタ材料構造体は、微細構造の寸法により、光応答の選択波長を調整することができる。また、本発明に係るメタ材料構造体は、周囲の媒質により選択波長が敏感に変化する。このため、本発明に係るメタ材料構造体および屈折率センサは、メタ材料構造体の周囲の媒質による選択波長の変化または特定波長における反射率の変化から、周囲の媒質の屈折率を検出することができる。本発明に係るメタ材料構造体および屈折率センサは、従来の伝搬表面プラズモンを利用した屈折率センサと比べて、簡単な構造を有しており、安価に製造することができる。

【0010】

従来の表面プラズモンを利用した屈折率センサは、金の薄膜あるいは金の微粒子をランダムに配置して構成されているため、表面プラズモンの増強度が最適化されていなかった。また、ボトムアップ的に作られているため、最適化も困難であった。これに対し、本発明に係るメタマテリアル構造体および屈折率センサは、メタマテリアルの考え方により、メタマテリアル構造体の形状を任意に設計することができるため、プラズモン増強の最適化が可能である。このため、従来よりも高感度にすることができ、精密な測定を行うことができる。本発明に係る屈折率センサは、屈折率感度が300乃至1000 nm/RIUであることが好ましい。

【0011】

本発明に係るメタマテリアル構造体は、微細構造が、回転対称に二次元周期配列された単位構造から成るため、偏光無依存にすることができる。本発明に係るメタマテリアル構造体は、微細構造の形状加工にはいかなる技術を用いてもよく、例えば、半導体微細加工技術や、ナノ構造を安価かつ大量に生産することができるナノインプリントを用いることができる。

【0012】

本発明に係るメタマテリアル構造体で、入射光は、検出対象に応じていかなる波長であってもよい。本発明に係るメタマテリアル構造体は、微細構造の寸法を小さくすることにより、小型化が可能であり、その場合、例えば、入射光の波長は2500 nm以下であってもよい。

【0013】

本発明に係るメタマテリアル構造体で、前記微細構造は、前記単位構造の二次元の配列面に沿って、前記単位構造を、縦方向および/または横方向に規則的に複数並べて配置して成っていてもよい。

【0014】

本発明に係るメタマテリアル構造体で、前記微細構造は、入射光の波長に応じていかなる材料から成っていてもよく、例えば、金、銀、銅、アルミニウムまたは遷移金属系窒化物から成っていてもよい。遷移金属系窒化物としては、例えば、TiN、ZrN、HfN、Ta₂Nが挙げられる。

【0015】

本発明に係る屈折率センサは、屈折率に応じてメタマテリアル構造体の周囲の媒質を検出可能であれば、いかなる構成を有していてもよい。例えば、本発明に係る屈折率センサは、光ファイバを有し、前記メタマテリアル構造体は、前記光ファイバの先端に設けられていてもよい。この場合、試料を切り取る侵襲的な測定ではなく、本来ある場所(in situ)での測定が可能となる。このため、生体などのように、環境依存性がある測定対象であっても、精密な測定が可能である。また、注射針より細い光ファイバを使用することにより、生体等へのダメージが少ない測定が可能となる。また、測定範囲が光ファイバの直径で決まるため、細い光ファイバを使用することにより、微細領域の物理量を測ることができる。また、光ファイバを移動させることにより、測定結果の空間マッピングを行うことができる。

【0016】

また、本発明に係る屈折率センサは、ガラスプレートを有し、前記メタマテリアル構造体は、前記ガラスプレートの表面に設けられていてもよい。この場合、ガラスプレート表面のメタマテリアル構造体の上に、液体などの物質を載せることにより、その物質中の成分を検出することができる。このため、例えば、メタマテリアル構造体の上に、血液を滴下して、血液検査を行うことができる。

【0017】

また、本発明に係る屈折率センサは、前記微細構造の表面に付着された検出用作用体を有し、前記検出用作用体は、検出対象と相互作用可能であってもよい。この場合、検出用作用体および検出対象は、検出用作用体が検出対象と相互作用可能であり、その相互作用

10

20

30

40

50

の前後で、測定可能な屈折率の変化が認められるものであれば、いかなるものであってもよい。検出用作用体と検出対象との相互作用は、例えば検出用作用体への検出対象の結合など、いかなる相互作用であってもよい。検出用作用体と検出対象の組合せとしては、例えば、検出用DNAと相補DNA、検出用RNAと相補RNA、ピオチンとアビジンまたはストレプトアビジン、抗原と抗体、各種のたんぱく質とそのたんぱく質に作用する物質、各種のアミノ酸とそのアミノ酸に作用する物質、リガンドとレセプターなどである。検出用作用体が、検出用DNAまたは検出用RNAから成る場合、検出対象であるDNAまたはRNAと相補鎖を形成可能であり、相補鎖の形成による屈折率の変化を測定することにより、所望の検出対象のDNAやRNAを検出することができる。なお、この場合、微細構造は、検出用DNAまたは検出用RNAを結合可能な材料から成ることが好ましい。

10

【0018】

本発明に係るメタマテリアル構造体は、屈折率センサのみならず、例えば、ケミカルセンサ、バイオセンサ、in situ 分析装置、カテーテルや内視鏡と集積した医療装置、屈折率やケミカル・バイオ物質の高分解能空間マッピング装置に適用されてもよい。ここで、ケミカルセンサは、ガス・有機化学物質などを対象とするセンサで、例えば、味覚、食品、化学薬品、アルコールチェックなどに適用されるものである。また、バイオセンサは、生体・生物などを対象とするセンサで、例えば、毒性センサ、血糖センサ、DNAセンサ、医療用センサなどに適用されるものである。これらの場合、測定結果を空間マッピング可能な構成にすることにより、例えば、バイオセンサであれば、細胞・DNAの形や寸法、種類の特定などを行うことができ、ケミカルセンサであれば、薬品の濃度分布分析などを行うことができる。なお、空間マッピングができない従来のスポット計測では、例えば、測定対象が混合物質のとき、一点しか測れないため、混合しているのかどうか分からず、それらがどのような空間分布や形状を有しているのかも分からない。

20

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、安価で且つ精密な測定を行うことができるメタマテリアル構造体および屈折率センサを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】(a)本発明の実施の形態の屈折率センサを示す側面図、(b)本発明の実施の形態のメタマテリアル構造体を示す平面図である。

30

【図2】本発明の実施の形態の屈折率センサの、メタマテリアル構造体の周囲の屈折率 n が $1.0 \sim 1.5$ のときの (a) 反射スペクトル、(b) 反射ピーク波長 (Peak wavelength) の周囲屈折率 (Refractive index) 依存性を示すグラフである。

【図3】本発明の実施の形態のメタマテリアル構造体の、共振波長 1250 nm で (a) X方向の偏光、(b) X方向から 45° 傾いた偏光を設計したものに、光が垂直入射したときの、メタマテリアル構造体の上部の電場強度分布図である。

【図4】本発明の実施の形態のメタマテリアル構造体の走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像である。

【図5】本発明の実施の形態の屈折率センサの、空気 (Air)、純水 (DIW)、イソプロパノール (IPA)、グリセリン (Glycerin) の4種類の媒質中で測定された (a) 反射スペクトル、(b) 反射ピーク波長 (Peak wavelength) の周囲屈折率 (Refractive index) 依存性を示すグラフである。

40

【図6】本発明の実施の形態の屈折率センサの、IPA水溶液中で測定された、IPA水溶液の濃度 (Concentration) と反射スペクトルのピーク波長 (Peak wavelength) との関係を示すグラフである。

【図7】本発明の実施の形態の屈折率センサの、DNAの検出実験の (a) 実験手順を示す側面図、(b) 乾燥状態での相補DNA結合前後の反射スペクトル、(c) 湿潤状態での相補DNA結合前後の反射スペクトルである。

【図8】本発明の実施の形態のメタマテリアル構造体の、微細構造の (a) 変形例、(b)

50

）（ a ）に示す配置を反転させた変形例、（ c ）他の変形例、（ d ）（ c ）に示す配置を反転させた変形例、（ e ）他の変形例、（ f ）（ e ）に示す配置を反転させた変形例を示す平面図である。

【図 9】本発明の実施の形態のメタマテリアル構造体の、微細構造の（ a ）他の変形例、（ b ）（ a ）に示す配置を反転させた変形例、（ c ）他の変形例、（ d ）（ c ）に示す配置を反転させた変形例、（ e ）他の変形例、（ f ）（ e ）に示す配置を反転させた変形例を示す平面図である。

【図 10】本発明の実施の形態のメタマテリアル構造体の、微細構造の（ a ）他の変形例、（ b ）（ a ）に示す配置を反転させた変形例、（ c ）他の変形例、（ d ）（ c ）に示す配置を反転させた変形例、（ e ）他の変形例、（ f ）（ e ）に示す配置を反転させた変形例を示す平面図である。

10

【図 11】本発明の実施の形態のメタマテリアル構造体の、微細構造の（ a ）他の変形例、（ b ）（ a ）に示す配置を反転させた変形例、（ c ）他の変形例、（ d ）（ c ）に示す配置を反転させた変形例、（ e ）他の変形例、（ f ）（ e ）に示す配置を反転させた変形例、（ g ）他の変形例、（ h ）（ g ）に示す配置を反転させた変形例を示す平面図である。

【図 12】本発明の実施の形態のメタマテリアル構造体の、微細構造の（ a ）他の変形例、（ b ）（ a ）に示す配置を反転させた変形例、（ c ）他の変形例、（ d ）（ c ）に示す配置を反転させた変形例、（ e ）他の変形例、（ f ）（ e ）に示す配置を反転させた変形例を示す平面図である。

20

【図 13】本発明の実施の形態のメタマテリアル構造体の、微細構造の（ a ）他の変形例、（ b ）（ a ）に示す配置を反転させた変形例、（ c ）他の変形例、（ d ）（ c ）に示す配置を反転させた変形例、（ e ）他の変形例、（ f ）（ e ）に示す配置を反転させた変形例、（ g ）他の変形例、（ h ）（ g ）に示す配置を反転させた変形例を示す平面図である。

【図 14】本発明の実施の形態のメタマテリアル構造体の、微細構造の（ a ）他の変形例、（ b ）（ a ）に示す配置を反転させた変形例、（ c ）他の変形例、（ d ）（ c ）に示す配置を反転させた変形例を示す平面図である。

【図 15】本発明の実施の形態のメタマテリアル構造体の、（ a ）シミュレーションに使用した微細構造、（ b ）メタマテリアル構造体の周囲の屈折率 n が 1.0 ~ 1.5 のときの反射スペクトル、（ c ）反射ピーク波長の周囲屈折率依存性を示すグラフである。

30

【図 16】本発明の実施の形態のメタマテリアル構造体の、（ a ）シミュレーションに使用した微細構造、（ b ）メタマテリアル構造体の周囲の屈折率 n が 1.0 ~ 1.5 のときの反射スペクトル、（ c ）反射ピーク波長の周囲屈折率依存性を示すグラフである。

【図 17】本発明の実施の形態のメタマテリアル構造体の、（ a ）シミュレーションに使用した微細構造、（ b ）メタマテリアル構造体の周囲の屈折率 n が 1.0 ~ 1.5 のときの反射スペクトル、（ c ）反射ピーク波長の周囲屈折率依存性を示すグラフである。

【図 18】本発明の実施の形態の屈折率センサの、光ファイバの先端面にメタマテリアル構造体を有する変形例を示す斜視図である。

【図 19】本発明の実施の形態の屈折率センサの、（ a ）メタマテリアル構造体と光源および光検知器 (Optical detector) との接続状態、（ b ）その接続状態の変形例、（ c ）その接続状態の他の変形例、（ d ）その接続状態の他の変形例を示す斜視図である。

40

【図 20】図 18 に示す屈折率センサの光学応答を示すグラフである。

【図 21】 a) ~ f) 図 18 に示す屈折率センサの製造方法を示す断面図である。

【図 22】図 21 に示す屈折率センサの製造方法で製造された、（ a ）光ファイバの先端面のメタマテリアル構造体を示す電子顕微鏡写真、（ b ）（ a ）に示す光ファイバの先端面の中心部を拡大した電子顕微鏡写真（上面図）、（ c ）（ a ）に示す光ファイバの先端面の中心部を拡大した電子顕微鏡写真（斜視図）である。

【図 23】図 22 に示す屈折率センサの、空気 (Air) 中およびエタノール (Ethanol) 中の反射スペクトルである。

50

【図 2 4】本発明の実施の形態のメタマテリアル構造体の、寸法パラメータを小さくしたときの変形例を示す平面図である。

【図 2 5】図 2 4 に示すメタマテリアル構造体の、周囲の屈折率 n が $1.0 \sim 1.2$ のときの透過 (Transmittance) スペクトルおよび反射 (Reflectance) スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、図面に基づいて、本発明の実施の形態について説明する。

図 1 乃至図 2 5 は、本発明の実施の形態のメタマテリアル構造体および屈折率センサを示している。

【0022】

(センサの構成と原理)

図 1 に示すように、屈折率センサ 10 は、メタマテリアル構造体 11 と透明基板 12 と光源 13 とハーフミラー 14 と分光器 15 とを有している。図 1 に示すように、メタマテリアル構造体 11 は、複数のカットワイヤで構成される微細構造 11a を有し、透明基板 12 の上に設けられている。図 1 (b) に示すように、微細構造 11a は、入射光の波長と同程度または入射光の波長以下の構造であり、回転対称に二次元周期配列された単位構造から成っている。なお、メタマテリアル構造体 11 は、入射光と微細構造 11a に依存した表面プラズモンモードとの光結合が共振条件で強くなることにより、波長選択的な光応答を示すよう構成されている。メタマテリアル構造体 11 は、単位構造が回転対称であり、偏光無依存である。

【0023】

微細構造 11a は、近赤外域で反射率が高い金 (Au) から成っている。なお、微細構造 11a は、金の他にも、銀、銅、アルミニウム、または高いキャリア濃度を有しプラズモン特性を示す TiN、ZrN、HfN、TaN の遷移金属系窒化物などから成っていてもよい。図 1 (b) に示す具体的な一例では、微細構造 11a は、カットワイヤで形成され、平行に配置された 2 つの長方形を、4 回対称に配置した構造を成している。

【0024】

図 1 (a) に示すように、光源 13 は、ハーフミラー 14 を介して、入射光を透明基板 12 の側からメタマテリアル構造体 11 に入射するよう設けられている。ハーフミラー 14 は、光源 13 からの入射光を透過させると共に、メタマテリアル構造体 11 からの反射光を反射して、90 度曲げるよう設けられている。なお、ハーフミラー 14 の代わりに、2 分岐の光ファイバを用いてもよい。分光器 15 は、ハーフミラー 14 で反射された、メタマテリアル構造体 11 からの反射光を受光し、そのスペクトルを検出可能に設けられている。なお、分光器 15 の代わりに、波長可変光源と光検出器との組合せを用いてもよい。

【0025】

次に、作用について説明する。

屈折率センサ 10 は、以下のようにして使用される。すなわち、図 1 (a) に示すように、屈折率を測定したい試料 1 を、透明基板 12 の上のメタマテリアル構造体 11 の上に滴下し、メタマテリアル構造体 11 の反射スペクトルを分光器 15 で検出する。これにより、空気 (屈折率 $n = 1.0$) を基準として、試料 1 の滴下による屈折率変化に応じた反射スペクトルシフトから、試料 1 の屈折率を算出することができる。

【0026】

メタマテリアル構造体 11 は、微細構造 11a の寸法により、光応答の選択波長を調整することができる。また、メタマテリアル構造体 11 は、周囲の媒質により選択波長が敏感に変化する。このため、屈折率センサ 10 は、メタマテリアル構造体 11 の周囲の媒質による選択波長の変化または特定波長における反射率の変化から、周囲の媒質の屈折率を検出することができる。また、屈折率センサ 10 は、従来の伝搬表面プラズモンを利用した屈折率センサと比べて、簡単な構造を有しており、安価に製造することができる。

【0027】

10

20

30

40

50

メタマテリアル構造体 11 および屈折率センサ 10 は、メタマテリアルの考え方により、メタマテリアル構造体 11 の形状を任意に設計することができるため、プラズモン増強の最適化が可能である。このため、従来よりも高感度にすることができ、精密な測定を行うことができる。なお、メタマテリアル構造体 11 は、微細構造 11 a の形状加工にはいかなる技術を用いてもよく、例えば、半導体微細加工技術や、ナノ構造を安価かつ大量に生産することができるナノインプリントを用いることができる。

【実施例 1】

【0028】

(光学設計)

メタマテリアル構造体 11 を製造し、屈折率の感度測定を行った。

10

まず、メタマテリアル構造体 11 の光学設計を行った。光学設計には、Rigorous Coupled-Wave Analysis法を用いた。設計に用いたメタマテリアル構造体 11 は、図 1 (b) に示す微細構造 11 a の単位構造が、縦方向および横方向に規則的に複数並べて配置されたものとした。また、メタマテリアル構造体 11 は、図中の w (カットワイヤの幅) を 90 nm 、 g (平行配置されたカットワイヤ間のギャップ) を 150 nm 、 d (垂直配置されたカットワイヤ間のギャップ) を 150 nm 、 l (カットワイヤの長さ) を 330 nm 、(周期) を 1000 nm 、 t (厚さ) を 40 nm とした。なお、図 1 (b) のような、微細構造 11 a が長方形のカットワイヤから成る構成では、屈折率感度を高めるために、アスペクト比 (l/w) が $3\sim 4$ 、単位構造を有する面でのカットワイヤが占める割合 (フィルファクタ) が $0.08\sim 0.12$ であることが好ましい。

20

【0029】

メタマテリアル構造体 11 の周囲の屈折率 n を $1.0\sim 1.5$ まで変化させたときの、各屈折率での反射スペクトルを設計計算により求め、その計算結果を図 2 (a) に示す。なお、計算時のハーモニクスは 6 とした。また、図 2 (a) から、反射スペクトルのピーク波長 (Peak wavelength) と屈折率 (Refractive index) との関係性を求め、図 2 (b) に示す。図 2 (b) に示すように、メタマテリアル構造体 11 の周囲の屈折率変化に応じて、反射スペクトルのピーク波長が線形的に変化することが確認された。図 2 (b) から求めた屈折率センサ 10 の屈折率感度は、 $593\text{ nm/refractive index unit (RIU)}$ である。

【0030】

30

共振波長 1250 nm で、 X 方向の偏光および X 方向から 45° 傾いた偏光を設計したメタマテリアル構造体 11 に、光が垂直入射したときの、メタマテリアル構造体 11 の上部の電場強度分布を、図 3 (a) および (b) にそれぞれ示す。なお、偏光の方向は、図 3 (a) および (b) 中に、それぞれ矢印で示している。また、メタマテリアル構造体 11 の周囲の屈折率は、 1.0 としている。なお、共振波長の 1250 nm 付近は、「第二の生体の光学窓」と呼ばれ、生体による吸収・散乱が少ないことが知られている。

【0031】

図 3 (a) では、長手方向が X 方向のカットワイヤの両端で電場が増幅されており、 X 方向に対して共振特性を示すことが確認された。また、図 3 (b) では、全てのカットワイヤの両端で電場が増幅されており、どの偏光方向に対しても共振特性を示すことが確認された。

40

【0032】

(製造結果)

光学設計に基づいて、リフトオフプロセスにより、石英基板上にメタマテリアル構造体 11 を製造した。すなわち、まず、基板上に EB (Electron beam) レジストをスピンコートした後、EBリソグラフィでレジストパターンを作製した。その上に、EB蒸着により Ti (膜厚: 1 nm) および Au (膜厚: 40 nm) を成膜した後、EBレジストを剥離することにより、メタマテリアル構造体 11 を製造した。なお、メタマテリアル構造体 11 の製造には、他の半導体微細加工技術やナノインプリントを用いても良い。

【0033】

50

製造したメタマテリアル構造体 1 1 の走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像を、図 4 に示す。製造したメタマテリアル構造体 1 1 の寸法は、 w (カットワイヤの幅) が 84 nm、 g (平行配置されたカットワイヤ間のギャップ) が 156 nm、 d (垂直配置されたカットワイヤ間のギャップ) が 162 nm、 l (カットワイヤの長さ) が 312 nm、(周期) が 1000 nm、 t (厚さ) が 40 nm であった。設計時より、幅 (w) および長さ (l) が若干小さくなり、ギャップ (g, d) が若干増加しているが、ほぼ精度良く製造できた。なお、各カットワイヤのエッジの丸まりは、共振の Q 値に影響することから、可能な限りシャープなエッジにすることが望ましい。また、カットワイヤの側面は、テーパ形状にならず、基板の表面に対してほぼ垂直な面であることが好ましい。

【0034】

(光学測定結果)

製造したメタマテリアル構造体 1 1 を用いて、空気 (Air)、純水 (DIW)、イソプロパノール (IPA)、グリセリン (Glycerin) の 4 種類の媒質中で、分光器 1 5 による反射スペクトル測定を行った。測定された反射スペクトルを図 5 (a) に、反射スペクトルのピーク波長 (Peak wavelength) と周囲の媒質の屈折率 (Refractive index) との関係を、図 5 (b) に示す。なお、図 5 (b) において、各媒質の屈折率を、空気が 1.000、DIW が 1.321、IPA が 1.368、グリセリンが 1.461 とした。図 5 (b) から屈折率の感度を求めると、599 nm/RIU となり、非常に高感度であることが確認された。なお、製造されたメタマテリアル構造体 1 1 の寸法で再計算を行った結果、屈折率の感度は 605 nm/RIU となり、実測値に近い値が得られた。この結果は、従来の表面プラズモンを利用した屈折率センサの屈折率感度が 60 ~ 190 nm/RIU (吉田隆、「プラズモニクス」、株式会社エヌ・ティー・エス、2011年8月24日発行、p.129) であったことと比較すると、最大で3倍以上感度が上回っている。計算値と実測値との差異は、リフトオフ時に剥離した Au 素片の一部が、メタマテリアル構造体 1 1 の近傍に再付着して表面プラズモンモードを乱すことに起因する信号ノイズ成分に伴う計測誤差が一因と考えられる。

【0035】

(IPAの濃度測定)

製造したメタマテリアル構造体 1 1 を用い、IPA水溶液の濃度を变化させたときの、それぞれの濃度における反射スペクトルの変化を測定した。室温は 24 °C で、IPAと水とを混合してから 30 秒以内に測定を行った。IPA水溶液の濃度 (Concentration) と反射スペクトルのピーク波長 (Peak wavelength) との関係を、図 6 および表 1 に示す。なお、使用した分光器 1 5 の最小波長分解能は、1.7 nm である。図 6 および表 1 に示すように、IPA濃度を薄くしていくと、それに伴って反射ピーク波長が短波長側へシフトしていくことが確認された。また、IPA濃度が 4.6% ~ 1.2% の範囲において、反射ピーク波長が 1357.4 nm から変化しておらず、濃度が 0.6% になったときに 1355.7 nm に変化したことが確認された。この結果から、最小で 4% の IPA 濃度変化を観測できたといえる。

【0036】

10

20

30

【表 1】

IPA concentration [%]	Peak wavelength [nm]
100	1373
43.8	1367.8
28.1	1366.1
16.3	1360.9
8.9	1359.2
4.6	1357.4
2.4	1357.4
1.2	1357.4
0.6	1355.7
0	1355.7

10

20

30

【0037】

(DNAの検出)

製造したメタマテリアル構造体 1 1 を用い、DNA の存在を検出する実験を行った。図 7 (a) に示すように、実験では、まず、メタマテリアル構造体 1 1 の微細構造 1 1 a の表面を、検出用 DNA 2 1 で修飾し、その検出用 DNA 2 1 に検出対象の相補 DNA 2 2 を結合させて相補鎖 2 3 を形成した。相補 DNA 2 2 を結合する前後の、乾燥状態および湿潤状態での反射スペクトルを測定し、相補 DNA 2 2 を結合する前後でのピーク波長 (屈折率) の変化を検出した。なお、実験では、検出用 DNA 2 1 および相補 DNA 2 2 として、特に意味を持たない塩基配列を有する遺伝子を作製して使用している。また、塩基配列の設計次第で、特定の蛋白質のみと結合するような DNA も製作可能である。

40

【0038】

乾燥状態および湿潤状態での、相補 DNA 2 2 結合前後の反射スペクトルの測定結果を、それぞれ図 7 (b) および (c) に示す。図 7 (b) に示すように、乾燥状態では、相補 DNA 2 2 の結合によって反射ピーク波長が長波長側へ 8.5 nm シフトしていることが確認された。また、図 7 (c) に示すように、湿潤状態では、短波長側に 1.7 nm シフトしていることが確認された。このように、相補鎖の形成前後で反射ピーク波長のシフトが認められ、屈折率が変化していることが確認できることから、製造したメタマテリアル構造体 1 1 により、DNA を検出できたといえる。なお、測定結果から、相補 DNA 2 2 の屈折率を計算すると、乾燥状態における屈折率は 1.13、湿潤状態における屈折率は 1.30 とな

50

る。

【0039】

なお、検出用作用体および検出対象は、それぞれ検出用DNA 2 1および相補DNA 2 2に限らず、検出用作用体が検出対象と相互作用可能であり、その相互作用の前後で、測定可能な屈折率の変化が認められるものであれば、いかなるものであってもよい。検出用作用体と検出対象との相互作用は、例えば検出用作用体への検出対象の結合など、いかなる相互作用であってもよい。検出用作用体と検出対象の組合せとしては、例えば、ビオチンとアビジンまたはストレプトアビジン、抗原と抗体、各種のたんぱく質とそのたんぱく質に作用する物質、各種のアミノ酸とそのアミノ酸に作用する物質、リガンドとレセプターなどである。

10

【0040】

[変形例：メタマテリアル構造体の配置バリエーション]

メタマテリアル構造体1 1の二次元配置については、複数のカットワイヤで構成される微細構造1 1 aが回転対称に二次元周期配列されたものであれば、特に限定されない。図8～図14にメタマテリアル構造体1 1の配置バリエーションの例を示す。

【0041】

メタマテリアル構造体1 1は、例えば、1または平行に配置された複数の長方形に形成したカットワイヤを、4回対称に配置した微細構造1 1 a (図8参照)や、格子、円形、十字型に形成したカットワイヤを、4回対称に配置した微細構造1 1 a (図9参照)、円型、I型をクロスさせた形状に形成したカットワイヤを、4回対称に配置した微細構造1 1 a (図10参照)、円環状、四角形の枠状、それらを二重にした形状に形成したカットワイヤを、4回対称に配置した微細構造1 1 a (図11参照)、十字型、円型の中心部を除いた形状に形成したカットワイヤを、4回対称に配置した微細構造1 1 a (図12参照)、円環状、四角形の枠状の一部を除いた形状に形成したカットワイヤを、4回対称に配置した微細構造1 1 a (図13参照)、三角形の枠状に形成したカットワイヤを、6回対称に配置した微細構造1 1 a、および、三角形に形成したカットワイヤを、4回対称に配置した微細構造1 1 a (図14参照)を有している。

20

【0042】

また、メタマテリアル構造体1 1は、図8～図14に示すように、各バリエーションのカットワイヤで構成される部分と、カットワイヤのない部分とを反転(相補)させたものであってもよい。また、メタマテリアル構造体1 1は、図8～図14に示す4回対称または6回対称の配置に限らず、n回対称(nは2以上の整数)の配置であってもよい。

30

【実施例2】

【0043】

(様々なバリエーションのメタマテリアル構造体のシミュレーション)

3種類のメタマテリアル構造体1 1について、Rigorous Coupled-Wave Analysis法を用いたシミュレーションを行った。なお、計算時のハーモニクスは6とした。シミュレーションに使用したメタマテリアル構造体1 1は、それぞれ図15(a)、図16(a)、図17(a)に示す配置およびサイズの微細構造1 1 aのものである。透明基板1 2は、SiO₂から成り、微細構造1 1 aはAuから成っている。微細構造1 1 aの厚みは、40 nmである。

40

【0044】

各メタマテリアル構造体1 1の周囲の屈折率nを1.0～1.5まで変化させたときの、各屈折率での反射スペクトルを求め、その計算結果をそれぞれ図15(b)、図16(b)、図17(b)に示す。また、図15(b)、図16(b)、図17(b)から、反射スペクトルのピーク波長と屈折率との関係を求め、それぞれ図15(c)、図16(c)、図17(c)に示す。図15(c)、図16(c)、図17(c)に示すように、メタマテリアル構造体1 1の周囲の屈折率変化に応じて、反射スペクトルのピーク波長がほぼ線形的に変化することが確認された。図15(c)、図16(c)、図17(c)から求めた屈折率センサ1 0の屈折率感度は、それぞれ368 nm/RIU、458 nm/RIU、824 nm/RI

50

Uであった。

【0045】

[変形例：光ファイバ型屈折率センサ]

図18に示すように、屈折率センサ10は、光ファイバ(Optical fiber)31を有し、メタマテリアル構造体11が、光ファイバ31の先端面31aに設けられていてもよい。この場合、図19(a)に示すように、屈折率センサ10は、光ファイバ31を介して、メタマテリアル構造体11と光源13および光検知器(Optical detector)32とが接続されている。なお、光検知器32は、分光器15やパワーメータを含むものである。図19(a)に示すように、屈折率センサ10は、光源13からの入射光を、光ファイバ31の後端面から導入し、メタマテリアル構造体11で反射して戻ってきた光を、光検知器32で読み取るようになっている。

10

【0046】

なお、屈折率センサ10は、図19(a)に示す構成に代えて、図19(b)~(d)に示す構成であってもよい。図19(b)に示す構成では、入射光を光ファイバ31の後端面から導入し、メタマテリアル構造体11の透過光を光検知器32で読み取るようになっている。また、図19(c)に示す構成では、試料側から光を照射し、メタマテリアル構造体11および光ファイバ31を通過した光を、光検知器32で読み取るようになっている。図19(d)に示す構成では、試料側から光を照射し、メタマテリアル構造体11に当たった光の反射光を、光検知器32で読み取るようになっている。

20

【0047】

以上のような構成を用いて、共振波長の変化や反射率の変化を読み取ることにより、周囲の屈折率の値をセンシングすることができる。すなわち、メタマテリアル構造体11の周囲の屈折率のわずかな変化により、共振波長がシフトするため、メタマテリアル構造体11からの反射光をモニターすることにより、図20に示すように、周辺の屈折率Nのわずかな変化Nに応じた、反射率の変化Rあるいは中心(共振)波長の変化を読み取ることができる。

【0048】

光ファイバ31の先端面31aにメタマテリアル構造体11を設けた屈折率センサ10は、光ファイバ31の先端が届く範囲であれば、試料を切り取る侵襲的な測定ではなく、本来ある場所(in situ)での測定が可能となる。このため、生体などのように、環境依存性がある測定対象であっても、精密な測定が可能である。また、注射針より細い光ファイバ31を使用することにより、生体等へのダメージが少ない測定が可能となる。また、測定範囲が光ファイバ31の直径で決まるため、細い光ファイバ31を使用することにより、微細領域の物理量を測ることができる。また、光ファイバ31を移動させながら測定することにより、測定結果の空間マッピングを行うことができる。

30

【実施例3】

【0049】

(光ファイバ型屈折率センサの製造方法)

光ファイバ31の先端面31aにメタマテリアル構造体11を設けた屈折率センサ10を製造した。図21(a)~(f)に、光ファイバ31の先端面31aに、メタマテリアル構造体11を製造する方法を示す。その製造方法では、まず、カットした光ファイバ31の先端面31aを、純水もしくは有機溶剤を用いた超音波洗浄または紫外線・オゾン処理により洗浄し、その後、カットした光ファイバ31の先端面31aに、紫外線硬化樹脂(UV curing resin)33を塗布する。次に、平坦なガラス平面34に、紫外線硬化樹脂33が塗布された光ファイバ31の先端面31aを垂直に押し当て、紫外線を照射して紫外線硬化樹脂33を硬化し(図21a)参照)、その後、平坦なガラス平面34から離し、紫外線硬化樹脂33を平坦化する。なお、光ファイバ31の先端面31aに形成するのではなく、ガラス基板上にメタマテリアル構造体11を形成する場合、図21a)の工程は不要となる。また、光ファイバ31の先端面31aが十分に平滑な場合も、図21a)の工程は不要である。

40

50

【0050】

次に、平坦化した紫外線硬化樹脂33の表面（ガラス基板上に形成する場合はガラス基板表面）に、Ti、Au、Crを、この順に1nm、40nm、5nmの厚さで堆積して成膜する（図21b）参照）。堆積には、スパッタ装置または蒸着装置を用いる。続いて、その成膜面上に、紫外線硬化樹脂35を塗布する（図21c）参照）。その後、別途製造したシリコン製または石英製のモールド（鋳型）を用意し、モールドを紫外線硬化樹脂35に押し当て、紫外線を120秒程度照射して紫外線硬化樹脂35を硬化させる（図21d）参照）。なお、Tiは、Auと紫外線硬化樹脂33（またはガラス基板）との密着性を高める目的で使われており、密着性が良好な場合、Tiは不要である。

【0051】

次に、光ファイバ31の側面などに付着している未硬化の余分な紫外線硬化樹脂35を、エタノールで30秒程度リンスして除去した後、100℃のホットプレートで光ファイバ31を30秒程度乾燥させる。その後、45秒程度のイオンミリング（8kV、200μA）により、Cr、Au、Tiを順次エッチングする（図21e）参照）。続いて、Crを10秒程度ウェットエッチングし、CrおよびCr上に残った紫外線硬化樹脂35を除去する（図21f）参照）。ここで、Crがウェットエッチングにより除去されることにより、Cr上に残っていた紫外線硬化樹脂35も剥離される。こうして、光ファイバ31の先端面31aに、メタマテリアル構造体11が製造される。

【0052】

（光ファイバ型屈折率センサの製造結果）

光ファイバ31の先端面31aに製造したメタマテリアル構造体11の電子顕微鏡写真を、図22（a）～（c）に示す。また、製造された光ファイバ型の屈折率センサ10の反射スペクトルを、図23に示す。図23に示すように、光ファイバ31の先端面31aに形成したメタマテリアル構造体11を、空気（Air）およびエタノール（Ethanol）のそれぞれの環境下にさらすと、その屈折率変化によって共振波長が変化し、屈折率センサ10として機能することが確認された。

【0053】

[変形例：メタマテリアル構造体の配置寸法]

メタマテリアル構造体11はスケーリング則に従うため、その寸法について基本的に物理的制限はない。すなわち、寸法を小さくすれば、共振波長が短波長側にシフトし、寸法を大きくすれば、共振波長が長波長側にシフトするため、その波長に合った光源13と光検出器32とがあれば、図1に示すようなシステム構成が可能である。但し、メタマテリアル構造体11の単位構造を構成するカットワイヤ同士が接触することを避けるため、 w （カットワイヤの幅）、 g （平行配置されたカットワイヤ間のギャップ）、 d （垂直配置されたカットワイヤ間のギャップ）、 l （カットワイヤの長さ）は0nmよりも大きくした方がよい。

【0054】

また、カットワイヤの厚さ t については、表皮深さ（skin depth）という物理量を目安とすると、例えば、アルミニウムの可視光での表皮深さが13nmであるので、 t を13nm以上にすればよい。また、 t 以外の寸法パラメータの下限は、その時点での製造技術の限界で決まる。

【0055】

各寸法パラメータを小さくしたときのメタマテリアル構造体11の配置の一例を、図24に示す。ここで、透明基板12はSiO₂、メタマテリアル構造体11の微細構造11aは銀（Ag）から構成されている。寸法は、 $w = 40\text{nm}$ 、 $g = 60\text{nm}$ 、 $d = 20\text{nm}$ 、 $l = 140\text{nm}$ 、 $g = 500\text{nm}$ 、 $t = 40\text{nm}$ である。

【0056】

図24に示すメタマテリアル構造体11の周囲の屈折率 n を1.0～1.2まで変化させたときの、メタマテリアル構造体11の透過（Transmittance）スペクトルおよび反射（Reflectance）スペクトルを計算し、図25に示す。なお、計算には、Rigorous Couple

10

20

30

40

50

d-Wave Analysis法を用いた。計算時のハーモニクスは6とした。図25に示すように、屈折率変化およびピーク波長シフトはおおよそ線形関係となることが確認された。図25から、このメタマテリアル構造体11の屈折率感度を求めると、750 nm/RIUとなる。この結果は、従来の表面プラズモンを利用した屈折率センサの感度を大きく上回っている。

【0057】

一方、各寸法パラメータの上限については、製造上の制約がないため、どの波長（周波数）まで屈折率センサ10の応用範囲を広げるかにより任意に設定可能である。以上では、可視～近赤外（波長2000 nm程度以下）を想定してきたが、屈折率センサ10の応用範囲として、熱波長（10 μm程度）からテラヘルツ波（具体的には、0.3 THz（波長999 μm））まで想定することもできる。この場合、単純にスケーリング則により寸法を見積もると、例えば、設計波長1.24 μmを0.3 THz（波長999 μm）に相似的に拡大して、 $w = 72.5 \mu\text{m}$ 、 $g = 120.8 \mu\text{m}$ 、 $d = 120.8 \mu\text{m}$ 、 $l = 265.9 \mu\text{m}$ 、 $r = 805.6 \mu\text{m}$ 、 $t = 32.2 \mu\text{m}$ となる。

【0058】

テラヘルツ（THz）波は生体に安全で、THzで吸収ピークを持つケミカル・バイオ物質（吸収周波数は物質固有であるため、物質の特定に用いることができる）が多数ある一方、紙や服などを透過するというTHzの特性から、空港でのセキュリティチェックや国際郵便物の麻薬チェック（ドラッグなどは、THzの特定周波数で固有指紋スペクトルを持つ）にTHzを使うことが検討されている。本発明の実施の形態のメタマテリアル構造体11および屈折率センサ10によれば、テラヘルツ領域における屈折率センサ10に基づくバイオ・ケミカルセンサの開発も可能となる。

【0059】

[変形例：血液検査への応用]

屈折率センサ10は、ガラスプレートを有し、メタマテリアル構造体11がガラスプレートの表面に設けられていてもよい。また、メタマテリアル構造体11の微細構造11aの表面に、図7(a)に示す検出用DNA21などのリガンドが付着していてもよい。この場合、ガラスプレート表面のメタマテリアル構造体11の上に血液を滴下して、屈折率変化から屈折率を求めることにより、血液中の成分を検出することができる。なお、血液に限らず、他の液体などの物質をメタマテリアル構造体11の上に載せることにより、その物質中の成分を検出することもできる。また、図21の製造方法に従って、ガラスプレートの表面にメタマテリアル構造体11を製造することができる。

【符号の説明】

【0060】

- 1 試料
- 10 屈折率センサ
- 11 メタマテリアル構造体
 - 11a 微細構造
- 12 透明基板
- 13 光源
- 14 ハーフミラー
- 15 分光器

- 21 検出用DNA
- 22 相補DNA
- 23 相補鎖

- 31 光ファイバ
 - 31a 先端面
- 32 光検知器
- 33、35 紫外線硬化樹脂

10

20

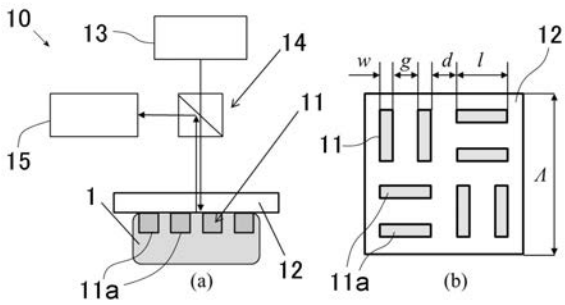
30

40

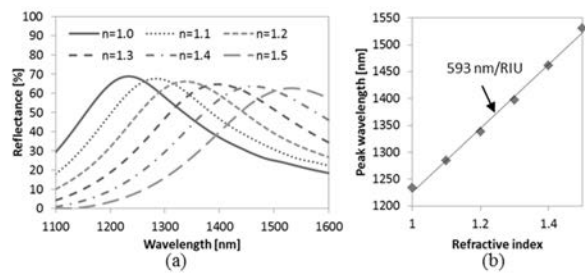
50

3 4 ガラス平面

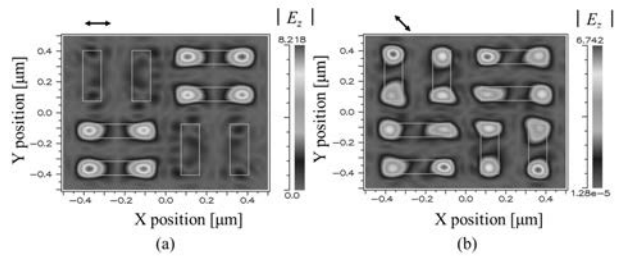
【 図 1 】



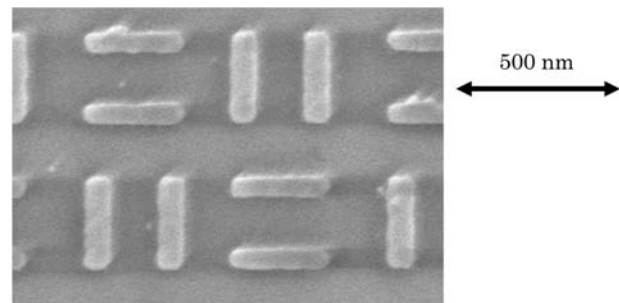
【 図 2 】



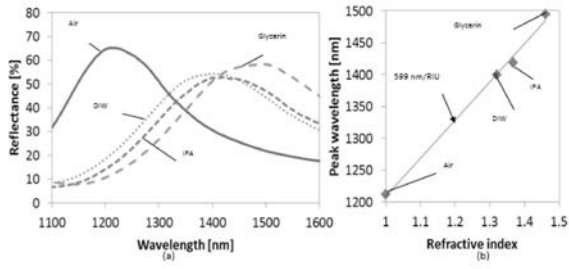
【 図 3 】



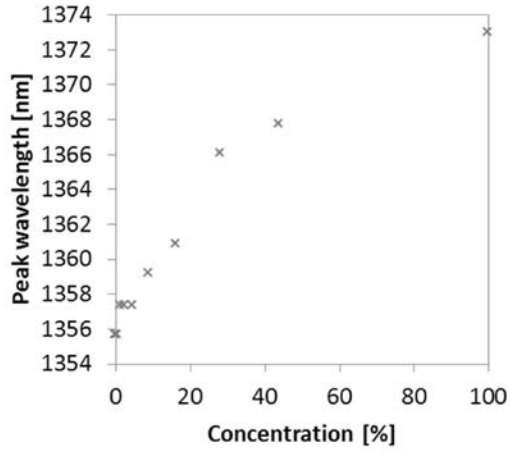
【 図 4 】



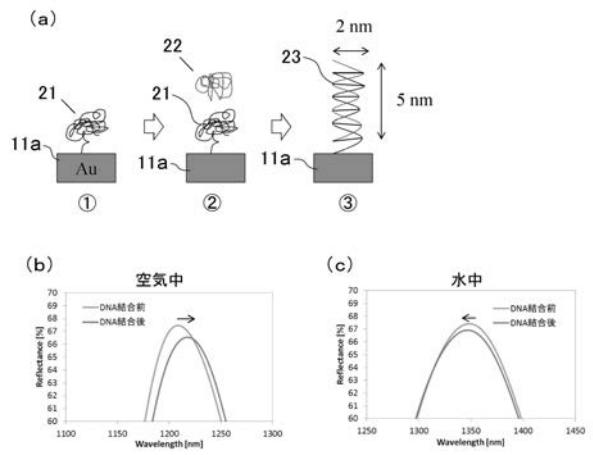
【 図 5 】



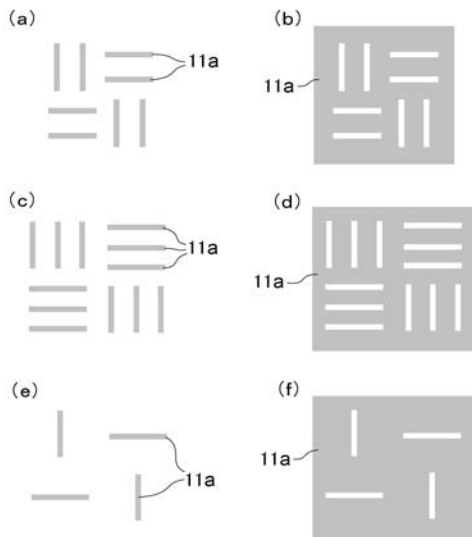
【 図 6 】



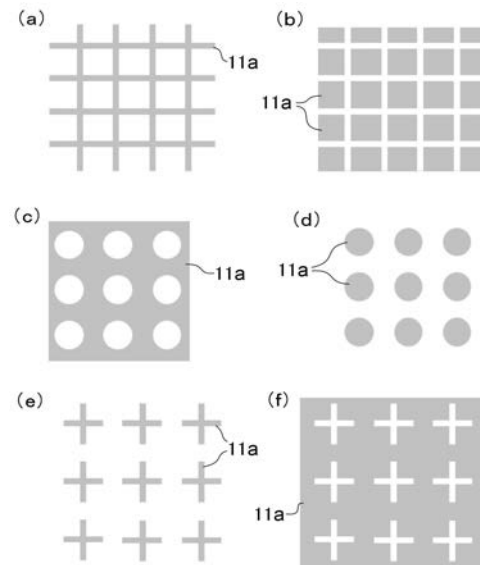
【 図 7 】



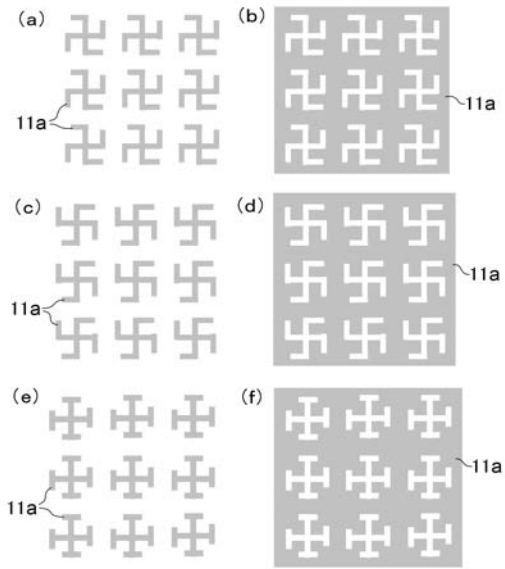
【 図 8 】



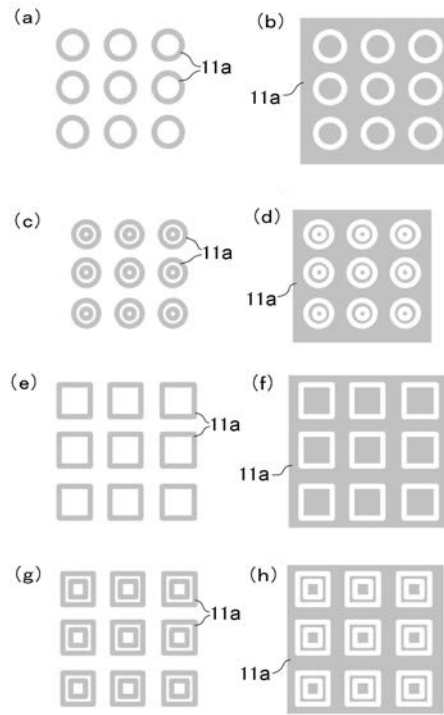
【 図 9 】



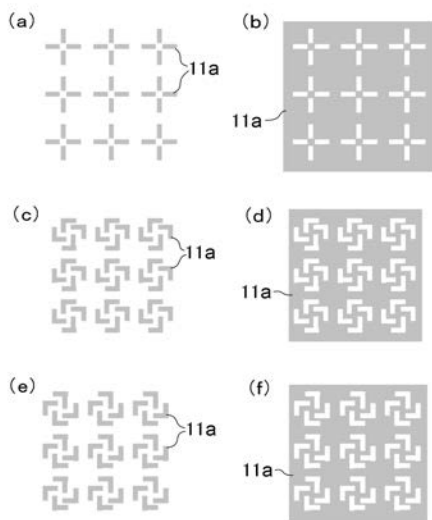
【 図 1 0 】



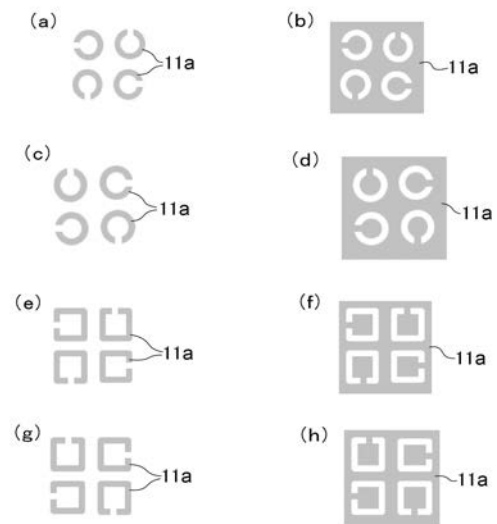
【 図 1 1 】



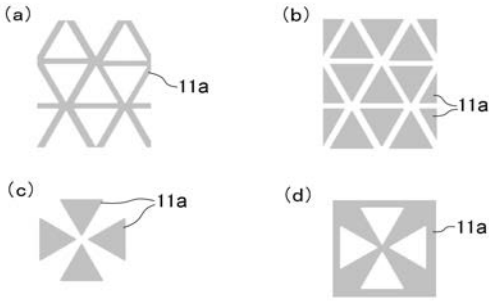
【 図 1 2 】



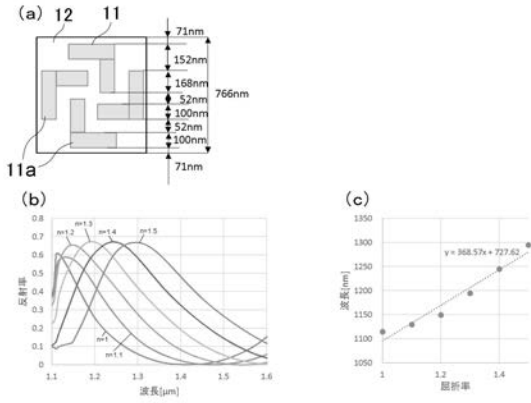
【 図 1 3 】



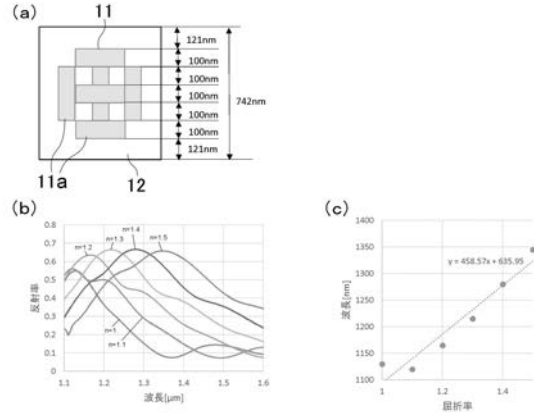
【図 1 4】



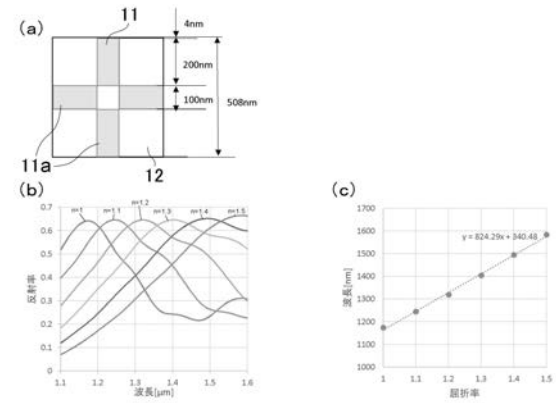
【図 1 5】



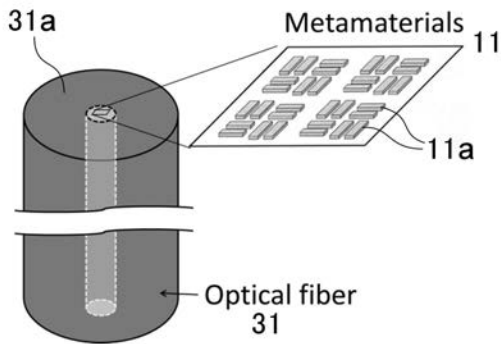
【図 1 6】



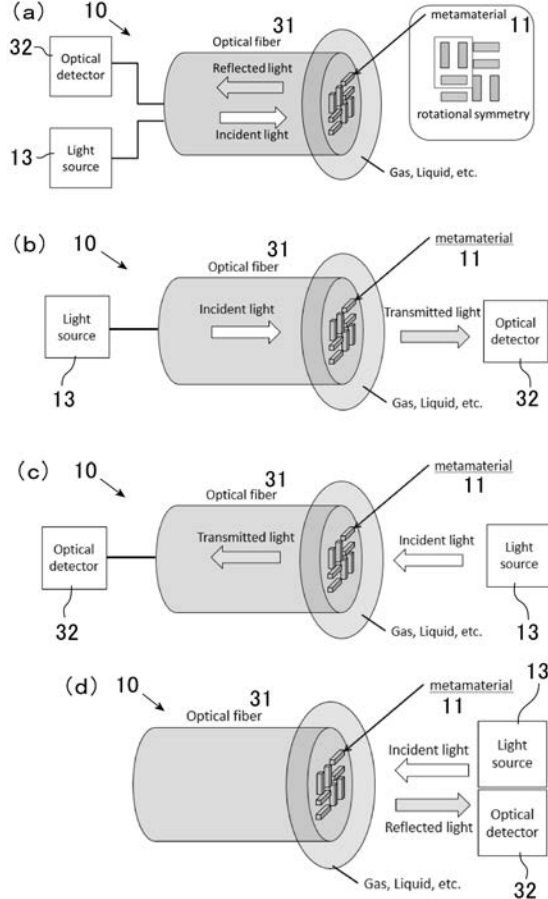
【図 1 7】



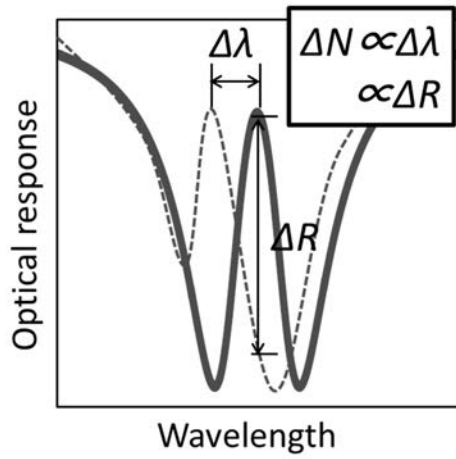
【図 1 8】



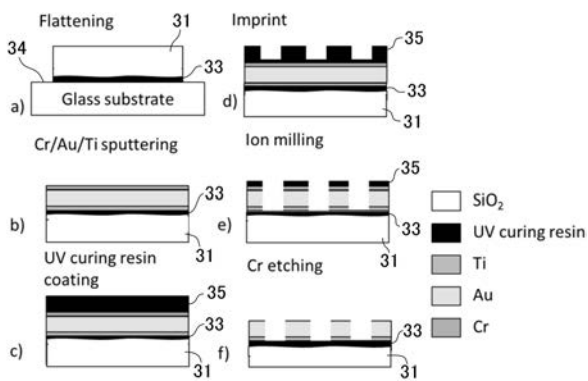
【図 1 9】



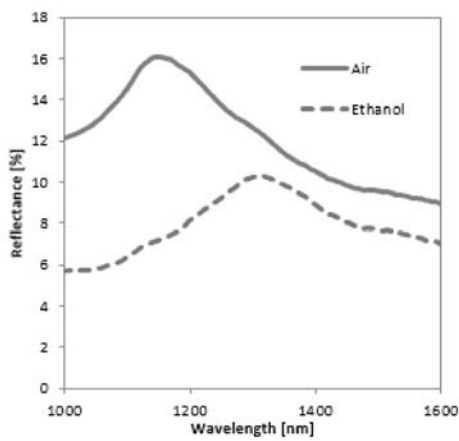
【 図 2 0 】



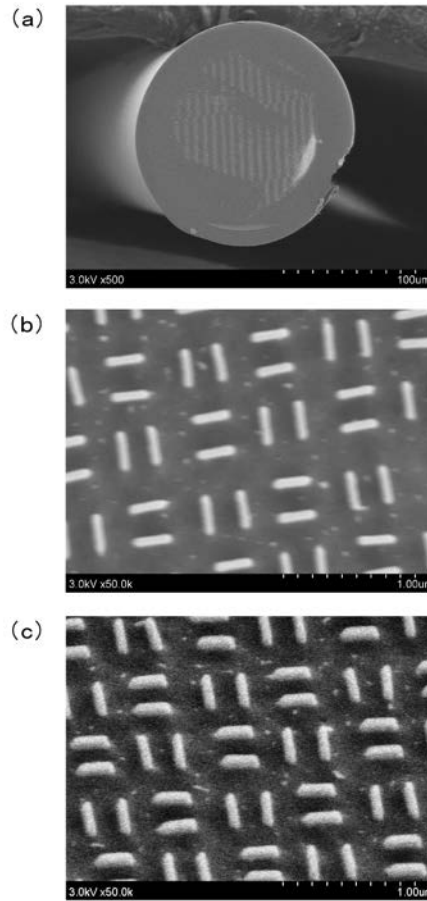
【 図 2 1 】



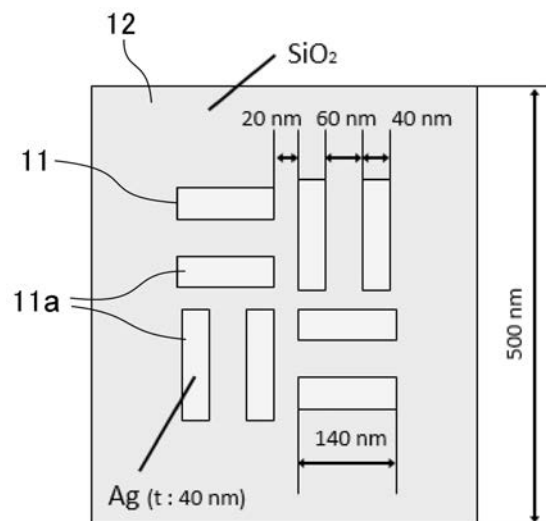
【 図 2 3 】



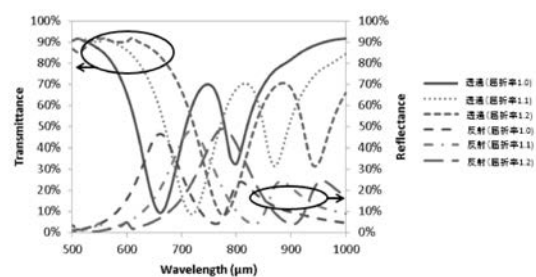
【 図 2 2 】



【 図 2 4 】



【 図 2 5 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/031180

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. G01N21/41 (2006.01) i	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED	
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. G01N21/00-21/73 G02B5/00-5/32	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages
X Y	JP 2008-292425 A (RICOH CO., LTD.) 04 December 2008, claims 1-5, 8-10 paragraphs [0021]-[0026], [0030], [0034]-[0036], [0039]-[0044], fig. 2-7, 11, 19-22 (Family: none)
1-6, 8-10 7	
X Y	JP 2009-210495 A (TOHOKU UNIVERSITY) 17 September 2009, paragraphs [0002], [0012], [0020]-[0025] (Family: none)
1-6, 8-10 7	
X Y	WO 2014/168041 A1 (NSK LTD.) 16 October 2014, paragraphs [0007]-[0019], [0027], [0034], [0061], [0062], [0124]-[0136], fig. 2, 3, 33 & US 2016/0061823 A1, paragraphs [0010]-[0022], [0068], [0075], [0082], [0104], [0105], [0171]-[0179], fig. 2, 3, 33 & JP 2015-158504 A & CN 104220862 A
1-6, 9 7	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.	
* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 05 November 2018 (05.11.2018)	Date of mailing of the international search report 20 November 2018 (20.11.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/031180

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2014-224810 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP.) 04 December 2014, paragraphs [0021], [0022], [0023], [0033]-[0039], [0044]-[0050], fig. 4a-6 (Family: none)	1-6 7
X Y	WO 2016/159880 A1 (AGENCY FOR SCIENCE, TECHNOLOGY AND RESEARCH) 06 October 2016, paragraphs [0024], [0056], [0086], [0141], fig. 3A-3C, 8A-BD, 11A- 13B, 14A-22C (Family: none)	1-6, 8 7
X Y	JP 2007-255948 A (TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 04 October 2007, paragraphs [0003], [0013]-[0016], [0047], fig. 9 (Family: none)	1-10 7
A	WO 03/054592 A2 (THE UNIVERSITY OF SOUTHAMPTON) 03 July 2003 & US 2005/0073744 A1 & GB 130513 A & AU 2002353213 A1	1-10
A	US 2015/0146180 A1 (LEE et al.) 28 May 2015 & KR 10-2015-0059453 A	1-10
A	JP 2009-121833 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP.) 04 June 2009 (Family: none)	1-10

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 3 1 1 8 0	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G01N 21/41(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G01N 21/00-21/73 G02B 5/00-5/32			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2018年 日本国実用新案登録公報 1996-2018年 日本国登録実用新案公報 1994-2018年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X Y	JP 2008-292425 A (株式会社リコー) 2008.12.04, [請求項 1-5, 8-10] [0021]-[0026] [0030] [0034]-[0036] [0039]-[0044], 図 2-7, 11, 19-22 (ファミリーなし)	1-6, 8-10 7	
X Y	JP 2009-210495 A (国立大学法人東北大学) 2009.09.17, [0002] [0012] [0020]-[0025] (ファミリーなし)	1-6, 8-10 7	
X Y	WO 2014/168041 A1 (日本精工株式会社) 2014.10.16, [0007]-[0019] [0027] [0034] [0061] [0062] [0124]-[0136], 図 2, 3, 33	1-6, 9 7	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献	
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの		「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」 同一パテントファミリー文献	
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 05.11.2018		国際調査報告の発送日 20.11.2018	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 伊藤 裕美	2W 9515
		電話番号 03-3581-1101 内線 3258	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 3 1 1 8 0
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	& US 2016/0061823 A1, [0010]-[0022][0068][0075][0082][0104] [0105][0171]-[0179], FIGs. 2, 3, 33 & JP 2015-158504 A & CN 104220862 A	
X Y	JP 2014-224810 A (三菱電機株式会社) 2014. 12. 04, [0021][0022][0023][0033]-[0039][0044]-[0050], 図 4a-6 (ファミリーなし)	1-6 7
X Y	WO 2016/159880 A1 (AGENCY FOR SCIENCE, TECHNOLOGY AND RESEARCH) 2016. 10. 06, [0024][0056][0086][0141], Figs. 3A-3C, 8A-BD, 11A-13B, 14A-22C (ファミリーなし)	1-6, 8 7
X Y	JP 2007-255948 A (国立大学法人東京工業大学) 2007. 10. 04, [0003][0013]-[0016][0047], 図 9 (ファミリーなし)	1-10 7
A	WO 03/054592 A2 (THE UNIVERSITY OF SOUTHAMPTON) 2003. 07. 03, & US 2005/0073744 A1 & GB 130513 A & AU 2002353213 A1	1-10
A	US 2015/0146180 A1 (LEE et al.) 2015. 05. 28, & KR 10-2015-0059453 A	1-10
A	JP 2009-121833 A (三菱電機株式会社) 2009. 06. 04, (ファミリーなし)	1-10

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72)発明者 清水 友己

日本国宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内

Fターム(参考) 2G059 AA02 BB08 EE04 HH01 JJ01 JJ13 JJ17 JJ22 KK01

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。