(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5880064号
(P5880064)
(45)発行日　平成28年3月8日(2016.3.8)　(24)登録日　平成28年2月12日(2016.2.12)

(51)Int.Cl.　F I
G01N 21/65 (2006.01)　G01N 21/65
G01N 21/41 (2006.01)　G01N 21/41　102

請求項の数 5　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願2012-8161(P2012-8161)
(22)出願日　平成24年1月18日(2012.1.18)
(65)公開番号　特開2013-148420(P2013-148420A)
(43)公開日　平成25年8月1日(2013.8.1)
審査請求日　平成26年12月11日(2014.12.11)

(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　杉本　守
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】試料分析素子および検出装置

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
基板と、
前記基板上に形成される金属膜と、
前記金属膜上に形成される誘電体と、
前記誘電体の表面に形成される金属ナノ体と、
を有し、
入射光の波長よりも小さい第１のピッチで前記誘電体の表面に分散する前記金属ナノ体を含む複数の金属ナノ体群が、前記入射光に共鳴する第２のピッチで１方向に配列され、
前記金属ナノ体群同士の間には、前記金属ナノ体を含まない領域が形成され、
前記金属ナノ体群内で前記金属ナノ体が前記第２のピッチよりも小さい前記第１のピッチで前記１方向に配列される際に、前記金属ナノ体群同士の間隔は前記金属ナノ体の配列の前記第１のピッチよりも大きく設定され、
前記第２のピッチは、前記金属ナノ体で生じる局在表面プラズモン共鳴の共鳴波長よりも短い波長で反射率の１次極小値を確立し、かつ、前記１次極小値よりも小さい１次よりも高次の極小値を確立する大きさに設定されることを特徴とする試料分析素子。
【請求項２】
基板と、
前記基板上に形成される金属膜と、
前記金属膜上に形成される誘電体と、

前記誘電体の表面に形成される金属ナノ体と、
を有し、
入射光の波長よりも小さい第１のピッチで前記誘電体の表面に分散する前記金属ナノ体を含む複数の金属ナノ体群が、前記入射光に共鳴する第２のピッチで１方向に配列され、
前記金属ナノ体群同士の間には、金属ナノ体を含まない領域が形成され、
前記金属ナノ体群内で前記金属ナノ体が前記第２のピッチよりも小さい前記第１のピッチで前記１方向に配列される際に、前記金属ナノ体群同士の間隔は前記金属ナノ体の配列の前記第１のピッチよりも大きく設定され、
前記第２のピッチは、前記金属ナノ体で生じる局在表面プラズモン共鳴の共鳴波長からレッドシフトする波長で反射率の極小値を確立する大きさに設定されることを特徴とする試料分析素子。
【請求項３】
請求項１または２に記載の試料分析素子において、前記金属ナノ体群は、前記１方向に交差する第２の方向に、前記第２のピッチで配列される金属ナノ体群に細分化されることを特徴とする試料分析素子。
【請求項４】
請求項３に記載の試料分析素子において、前記細分化された金属ナノ体群同士の間には、金属ナノ体を含まない領域が形成されることを特徴とする試料分析素子。
【請求項５】
請求項１～４のいずれか１項に記載の試料分析素子と、
前記金属ナノ体群に向けて光を放出する光源と、
前記光の照射に応じて前記金属ナノ体群から放射される光を検出する光検出器と、
を備え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、金属ナノ粒子や金属ナノ突起といった金属ナノ体を備える試料分析素子および検出装置等に関する。
【背景技術】
【０００２】
局在表面プラズモン共鳴（ＬＳＰＲ）を利用した試料分析素子は知られる。こうした試料分析素子は例えば誘電体表面に分散する金属ナノ体すなわち金属ナノ粒子を備える。金属ナノ粒子は例えば励起光の波長よりも十分に小さく形成される。金属ナノ粒子に励起光が照射されると、全電気双極子が揃い増強電場が誘発される。その結果、金属ナノ粒子の表面で近接場光が生成される。いわゆるホットスポットが形成される。
【０００３】
非特許文献１では金属ナノ粒子は所定のピッチで格子状に配置される。ピッチの大きさが特定の数値に設定されると、エバネッセント波に基づき伝播表面プラズモン共鳴（ＰＳＰＲ）が引き起こされる。伝播表面プラズモン共鳴は局在表面プラズモン共鳴に結合する。いわゆるハイブリッドモードが確立される。こうして局在表面プラズモン共鳴は伝播表面プラズモン共鳴で増強され、金属ナノ粒子の表面で近接場光は強められる。
【先行技術文献】
【非特許文献】
【０００４】
【非特許文献１】Ｙｉｚｈｕｏ　Ｃｈｕ外著，「Ｅｘｐｅｒｉｍｅｎｔａｌ　ｓｔｕｄｙ　ｏｆ　ｔｈｅ　ｉｎｔｅｒａｃｔｉｏｎ　ｂｅｔｗｅｅｎ　ｌｏｃａｌｉｚｅｄ　ａｎｄ　ｐｒｏｐａｇａｔｉｎｇ　ｓｕｒｆａｃｅ　ｐｌａｓｍｏｎｓ」，ＯＰＴＩＣＳ　ＬＥＴＴＥＲＳ，米国，２００９年２月１日，Ｖｏｌ．３４，Ｎｏ．３，ｐ．２４４－２４６
【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
前述の試料分析素子は標的物質の検出装置に利用されることができる。非特許文献１に開示されるように、伝播表面プラズモン共鳴を引き起こすエバネッセント波の波長でピッチが設定されると、誘電体表面上でホットスポットの面密度が著しく低下し、標的物質がなかなかホットスポットに付着することができない。
【０００６】
本発明の少なくとも１つの態様によれば、ホットスポットの面密度を高めつつ局在表面プラズモン共鳴に伝播表面プラズモン共鳴を結合させることができる試料分析素子および検出装置は提供されることができる。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
（１）本発明の一態様は、入射光の波長よりも小さい第１のピッチで誘電体表面に分散する金属ナノ体を含む複数の金属ナノ体群を、前記入射光に共鳴する第２のピッチで１方向に配列する試料分析素子に関する。
【０００８】
入射光の働きで金属ナノ体では局在表面プラズモン共鳴が引き起こされる。金属ナノ体群のピッチ（第２のピッチ）の働きでエバネッセント波に基づき伝播表面プラズモン共鳴が引き起こされる。伝播表面プラズモン共鳴は局在表面プラズモン共鳴に結合する。いわゆるハイブリッドモードが確立される。こうして局在表面プラズモン共鳴は伝播表面プラズモン共鳴で増強され、金属ナノ体の表面で近接場光は強められる。いわゆるホットスポットが形成される。しかも、個々の金属ナノ体群内には複数の金属ナノ体が配置されることから、金属ナノ体単体が入射光に共鳴するピッチで配置される場合に比べて金属ナノ体の面密度は高められる。したがって、ホットスポットの面密度は高められる。
【０００９】
（２）前記金属ナノ体群同士の間には、金属ナノ体を含まない領域が形成されることができる。すなわち、金属ナノ体群を挟み込む相互に平行な１対の仮想平面で仕切られる空間内では隣接する金属ナノ体群同士の間は絶縁体（空間を含む）で満たされる。言い換えると、当該空間内で隣接する金属ナノ体群同士の間から金属材料は排除される。
【００１０】
（３）前記金属ナノ体群内で前記金属ナノ体が前記第２のピッチよりも小さい第１のピッチで前記１方向に配列される際に、前記金属ナノ体群同士の間隔は前記金属ナノ体の配列の前記第１のピッチよりも大きく設定されることができる。こうした間隔の設定によれば、確実に伝播表面プラズモン共鳴は引き起こされることができる。
【００１１】
（４）前記第２のピッチは、前記金属ナノ体で生じる局在表面プラズモン共鳴の共鳴波長よりも短い波長で反射率の１次極小値を確立し、かつ、前記１次極小値よりも小さい１次よりも高次の極小値を確立する大きさに設定されることができる。このように第２のピッチが設定されると、特定の波長で反射率は著しく低減される。その結果、局在表面プラズモン共鳴に確実に伝播表面プラズモン共鳴が結合する。金属ナノ体の表面で確実に近接場光は強められる。
【００１２】
（５）前記第２のピッチは、前記金属ナノ体で生じる局在表面プラズモン共鳴の共鳴波長からレッドシフトする波長で反射率の極小値を確立する大きさに設定されることができる。こういった第２のピッチの設定によれば、反射率は一層低減される。近接場光は期待通りに増強されることができる。
【００１３】
（６）前記金属ナノ体群は、前記１方向に交差する第２の方向に、前記第２のピッチで配列される金属ナノ体群に細分化されることができる。こうした試料分析素子では、相互に交差する２方向にピッチが設定されることができる。その結果、２方向に伝播表面プラ

ズモン共鳴が確立されることができる。その結果、入射光は複数の偏光面を有することができる。入射光は円偏光を有することができる。

【００１４】

（７）前記細分化された金属ナノ体群同士の間には、金属ナノ体を含まない領域が形成されることができる。すなわち、金属ナノ体群を挟み込む相互に平行な１対の仮想平面で仕切られる空間内では隣接する金属ナノ体群同士の間は絶縁体（空間を含む）で満たされる。言い換えると、当該空間内で隣接する金属ナノ体群同士の間から金属材料は排除される。

【００１５】

（８）以上のような試料分析素子は検出装置に利用されることができる。検出装置は、例えば、前記試料分析素子の金属ナノ体群に向けて光を放出する光源と、前記光の照射に応じて前記金属ナノ体群から放射される光を検出する光検出器とを備えることができる。

【図面の簡単な説明】

【００１６】

【図１】本発明の一実施形態に係る試料分析素子を概略的に示す斜視図である。

【図２】分散関係を示すグラフである。

【図３】シミュレーションモデルの単位ユニットを示す（ａ）平面図、および（ｂ）側面図である。

【図４】シミュレーションモデルの（ａ）第１モデル、（ｂ）第２モデル、（ｃ）第３モデル、（ｄ）第４モデル、（ｅ）第５モデル、（ｆ）第６モデル、および（ｇ）第１比較モデルの平面図である。

【図５】第１比較モデルの反射率の波長依存性を示すグラフである。

【図６】第１モデルの反射率の波長依存性を示すグラフである。

【図７】第２モデルの反射率の波長依存性を示すグラフである。

【図８】第３モデルの反射率の波長依存性を示すグラフである。

【図９】第４モデルの反射率の波長依存性を示すグラフである。

【図１０】第５モデルの反射率の波長依存性を示すグラフである。

【図１１】第６モデルの反射率の波長依存性を示すグラフである。

【図１２】図６～図１１の反射率の極小値に基づき作成された分散関係を示すグラフである。

【図１３】第２～第５モデル並びに第１比較モデルの各モデルごとに、金属ナノ突起の下側の頂点で算出された単位面積に換算した電場強度の二乗和の波長依存性を示すグラフである。

【図１４】シミュレーションモデルの（ａ）第７モデル、（ｂ）第８モデル、（ｃ）第９モデル、および（ｄ）第１０モデルの平面図である。

【図１５】第７～第１０モデル並びに第２比較モデルの各モデルごとに、金属ナノ突起の下側の１点で算出された電場強度の波長依存性を示すグラフである。

【図１６】本発明の一実施形態に係る検出装置を概略的に示す概略図である。

【図１７】変形例に係る試料分析素子を概略的に示す斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【００１７】

以下、添付図面を参照しつつ本発明の一実施形態を説明する。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。

【００１８】

（１）試料分析素子の構造

図１は本発明の一実施形態に係る試料分析素子１１を概略的に示す。この試料分析素子１１は基板１２を備える。基板１２は例えば誘電体から形成される。誘電体には例えばガラスが使用されることができる。

【００１９】

基板１２の表面には金属膜１３が形成される。金属膜１３は金属から形成される。金属膜１３は例えば金から形成されることができる。金属膜１３は例えば基板１２の表面に一面に途切れなく形成されることができる。金属膜１３の膜厚は例えば１００ｎｍ程度以上に設定されることができる。

【００２０】

金属膜１３の表面には誘電膜（誘電体）１４が形成される。誘電膜１４は誘電体から形成される。誘電膜１４は例えばSiO_2といった酸化膜から形成されることができる。誘電膜１４は例えば金属膜１３の表面に全面に途切れなく形成されることができる。誘電膜１４の膜厚は例えば４０ｎｍ程度に設定されることができる。

【００２１】

誘電膜１４の表面には金属ナノ突起（金属ナノ体）１５が形成される。金属ナノ突起１５は誘電膜１４の表面で分散する。金属ナノ突起１５は金属から形成される。金属ナノ突起１５は例えば銀から形成されることができる。その他、金属ナノ突起１５の形成にあたって金またはアルミニウムが用いられてもよい。個々の金属ナノ突起１５は角柱に形成される。角柱の水平断面は例えば正方形に形成される。正方形の一辺の長さは例えば１～１０００ｎｍ程度に設定されることができる。角柱の高さ（誘電膜の表面から）は例えば１０～１００ｎｍ程度で設定されることができる。角柱の水平断面は正方形以外の多角形に形成されてもよい。金属ナノ突起１５は円柱その他の立体形状に形成されてもよい。

【００２２】

金属ナノ突起１５は金属ナノ突起群（金属ナノ体群）１６を形成する。金属ナノ突起群１６は第１方向（１方向）ＤＲに所定の長ピッチＬＰ（第２のピッチ）で配列される。長ピッチＬＰの大きさは、後述されるように、エバネッセント波の波数に応じて設定される。金属ナノ突起群１６同士の間には、金属ナノ突起を含まない非金属領域（金属ナノ体を含まない領域）１７が形成される。すなわち、金属ナノ突起１５の底面を含む仮想平面と、金属ナノ突起１５の頂上面を含む仮想平面とに挟まれる空間内では隣接する金属ナノ突起群１６同士の間は絶縁体（空間を含む）で満たされる。言い換えると、当該空間内で隣接する金属ナノ突起群１６同士の間から金属材料は排除される。ここでは、金属ナノ突起群１６同士の間では誘電膜１４の表面が露出する。

【００２３】

個々の金属ナノ突起群１６内で金属ナノ突起１５同士は第１方向ＤＲに短ピッチＳＰ（第１のピッチ）で配置される。同時に、個々の金属ナノ突起群１６内で金属ナノ突起１５同士は第１方向ＤＲに交差する第２方向（第２の方向）ＳＤに短ピッチＳＰで配置される。ここでは、第２方向ＳＤは誘電膜１４の表面を含む１仮想平面内で第１方向ＤＲに直交する。したがって、個々の金属ナノ突起群１６内で複数の金属ナノ突起１５は短ピッチＳＰで格子状に配置される。短ピッチＳＰは少なくとも長ピッチＬＰよりも小さく設定される。金属ナノ突起群１６内では、隣接する金属ナノ突起１５同士の間隔は、隣接する金属ナノ突起群１６同士の間隔すなわち第１方向ＤＲに特定される非金属領域１７の幅よりも小さく設定される。ここでは、非金属領域１７の幅は短ピッチＳＰよりも大きく設定される。すなわち、金属ナノ突起群１６同士の間隔は短ピッチＳＰよりも大きく設定される。

【００２４】

図２は分散関係を示す。波数ｋは長ピッチＬＰに応じて特定される。直線２１、２２、２３はそれぞれ空気（ｎｓ＝１．０）、水（ｎｓ＝１．３３）およびガラス（ｎｓ＝１．５）の分散関係を示す。これら分散関係は比例関係を示す。３本の曲線２４、２５、２６は屈折率（ｎｓ＝１．０、１．３３および１．５）ごとに銀Ａｇの伝播表面プラズモン共鳴の分散関係を示す。さらに３本の曲線２７、２８、２９は屈折率（ｎｓ＝１．０、１．３３および１．５）ごとに金Ａｕの伝播表面プラズモン共鳴の分散関係を示す。ｘ軸（波数）に平行な直線は金属ナノ突起１５の局在表面プラズモン共鳴の角周波数（＝１．９４ｅＶ）（波長＝６３９ｎｍ）を示す。白プロットは、長ピッチＬＰごとに金属ナノ突起１５で電場強度の１次ピーク（極値）を形成する入射光の角周波数を示す。黒プロットは、長ピッチＬＰごとに金属ナノ突起１５で電場強度の２次ピークを形成する入射光の角周波

数を示す。長ピッチＬＰは、局在表面プラズモン共鳴の角周波数から外れた角周波数の入射光で電場強度のピークを示す波数で特定される長さに設定される。

【００２５】

試料分析素子１１では、個々の金属ナノ突起１５の大きさは入射光の波長よりも十分に小さく設定される。その結果、入射光の働きで金属ナノ突起１５では局在表面プラズモン共鳴（ＬＳＰＲ）が引き起こされる。加えて、入射光の偏光面がｘ軸方向に合わせ込まれると、長ピッチＬＰの設定に応じて、エバネッセント波に基づき伝播表面プラズモン共鳴（ＰＳＰＲ）が引き起こされる。伝播表面プラズモン共鳴は金属ナノ突起１５の局在表面プラズモン共鳴に結合する。いわゆるハイブリッドモードが確立される。こうして局在表面プラズモン共鳴は伝播表面プラズモン共鳴で増強され、金属ナノ突起１５の表面で近接場光は強められる。いわゆるホットスポットが形成される。しかも、個々の金属ナノ突起群１６内では金属ナノ突起１５同士の間隔は長ピッチＬＰよりも小さい短ピッチＳＰに設定されることから、金属ナノ突起１５同士の間隔が長ピッチＬＰで設定される場合に比べて金属ナノ突起１５の面密度は高められる。ホットスポットの面密度は高められる。

【００２６】

この試料分析素子１１では、長ピッチＬＰは、金属ナノ突起１５で生じる局在表面プラズモン共鳴の共鳴波長よりも短い波長で反射率の１次極小値を確立し、かつ、反射率の１次極小値よりも小さい反射率の値で１次よりも高次の極小値を確立する大きさに設定される。このように長ピッチＬＰが設定されると、特定の波長で反射率は著しく低減される。その結果、局在表面プラズモン共鳴に確実に伝播表面プラズモン共鳴が結合する。金属ナノ突起１５の表面で確実に近接場光は強められる。特に、長ピッチＬＰは、金属ナノ突起１５で生じる局在表面プラズモン共鳴の共鳴波長からレッドシフトする波長で反射率の極小値を確立する大きさに設定されることが望まれる。こういった長ピッチＬＰの設定によれば、反射率は「０（ゼロ）」を示すことができる。近接場光は期待通りに増強されることができる。

【００２７】

（２）電場強度の検証

本発明者は試料分析素子１１の電場強度を検証した。検証にあたってＦＤＴＤ（Ｆｉｎｉｔｅ－Ｄｉｆｆｅｒｅｎｃｅ　Ｔｉｍｅ－Ｄｏｍａｉｎ）法のシミュレーションソフトウェアが利用された。図３（ａ）および図３（ｂ）に示されるように、本発明者はＹｅｅ　Ｃｅｌｌに基づきシュミレーションモデルの単位ユニットを構築した。この単位ユニットでは１２０ｎｍ角の金製金属膜１３上にSiO_2製の誘電膜１４が形成された。誘電膜１４の膜厚は４０ｎｍに設定された。誘電膜１４上に８０ｎｍ角の銀製の金属ナノ突起１５が形成された。金属ナノ突起１５の高さ（誘電膜の表面から）は２０ｎｍに設定された。

【００２８】

図４（ａ）に示されるように、第１モデルではｘ軸方向に金属ナノ突起群１６の長ピッチＬＰは２４０ｎｍに設定された。１列の単位ユニットすなわち金属ナノ突起１５で１つの金属ナノ突起群１６が構成された。その結果、金属ナノ突起群１６同士の間には１列の空隙単位ユニットで非金属領域１７が形成された。空隙単位ユニットは１２０ｎｍ角の空隙で構成された。先頭の金属ナノ突起１５で電場強度Ｅｘが算出された。周辺屈折率ｎｓ＝１が設定された。直線偏光の入射光が設定された。偏光面はｘ軸方向に合わせられた。入射光は垂直入射に設定された。金属ナノ突起１５では上側の４つの頂点および下側の４つの頂点に電場が集中した。

【００２９】

図４（ｂ）～図４（ｆ）に示されるように、第２～第６モデルではｘ軸方向に金属ナノ突起群１６の長ピッチＬＰは３６０ｎｍ、４８０ｎｍ、６００ｎｍ、７２０ｎｍ、８４０ｎｍにそれぞれ設定された。個々のモデルでは２列、３列、４列、５列および６列の単位ユニットすなわち金属ナノ突起１５で１つの金属ナノ突起群１６が構成された。その結果、個々のモデルごとに金属ナノ突起群１６同士の間に１列の空隙単位ユニットで非金属領

域１７が形成された。空隙単位ユニットは１２０ｎｍ角の空隙で構成された。第１モデルと同様に、個々のモデルごとに先頭の金属ナノ突起１５で電場強度Ｅｘが算出された。

【００３０】

図４（ｇ）に示されるように、本発明者は第１比較モデルを用意した。第１比較モデルでは非金属領域１７は省略された。すなわち、金属ナノ突起群１６は設定されなかった。単純に金属ナノ突起１５が短ピッチＳＰで格子状に配置された。前述と同様に、選択された１つの金属ナノ突起１５で電場強度Ｅｘが算出された。

【００３１】

図５～図１１は各モデルの反射率の波長依存性を示す。局所的な電場共鳴が起こると、反射率の低下が観察される。図６および図７に示されるように、第１モデルおよび第２モデルでは波長７７０ｎｍ付近で２次極小値が観察された。図８に示されるように、第３モデルでは７７０ｎｍで３次極小値が観察された。このように波長７７０ｎｍ近傍では、第１モデル、第２モデルおよび第３モデルといった具合にピッチが広がると反射率は徐々に低下し、図９に示されるように、第４モデルでは波長８００ｎｍで反射率はほぼ「０（ゼロ）」を示した。さらに、図１０および図１１に示されるように、第５モデルおよび第６モデルでは波長７７０ｎｍで１次極小値が観察された。第５モデルから第６モデルといった具合にピッチが広がっていくと、波長７７０ｎｍの反射率は増加した。また、図８から明らかなように、第３モデルでは波長６８５ｎｍで反射率が「０（ゼロ）」になった。

【００３２】

図１２は各モデルの反射率の極小値から作成された分散関係を示す。長ピッチＬＰから生ずる波数（横軸）ごとに、反射率の極小値を示した周波数（縦軸）がプロットされた。長ピッチＬＰごとに高い周波数を示す極小値（１次極小値に相当）では金（Ａｕ）および銀（Ａｇ）でダイポールの向きが同じ方向であって、長ピッチＬＰごとに低い周波数を示す極小値（１次よりも高い高次の極小値に相当）では金（Ａｕ）および銀（Ａｇ）のダイポールの向きが反対向きである。図１２で複数の長ピッチＬＰに共通に現れる波長（＝７７０ｎｍ）は局在表面プラズモン共鳴の共鳴波長に相当する。なぜならば、分散関係の傾きは伝搬プラズモンの移動速度を示し、第１モデル（ＬＰ＝２４０ｎｍ）、第２モデル（ＬＰ＝３６０ｎｍ）および第３モデル（ＬＰ＝４８０ｎｍ）で高次の極小値を示す角周波数の傾きは０（ゼロ）を示し、同様に、第５モデル（ＬＰ＝７２０ｎｍ）および第６モデル（ＬＰ＝８４０ｎｍ）で１次極小値を示す角周波数の傾きは０（ゼロ）を示すからである。局在表面プラズモン共鳴の共鳴波長は金属ナノ突起１５の体積や誘電膜１４の膜厚に応じて決定されることができる。また、各々の長ピッチＬＰごとに局在表面プラズモン共鳴の共鳴波長（＝７７０ｎｍ）以外で反射率の極小値を示す波長は主に伝搬表面プラズモン共鳴と考えられる。さらに、第２モデル（ＬＰ＝３６０ｎｍ）および第３モデル（ＬＰ＝４８０ｎｍ）では高次の極小値の角周波数はＡｕ（ｎｓ＝１）の分散関係曲線から低周波数側にシフトすることが観察される。これは金属ナノ突起１５の並びに起因する。金属ナノ突起１５の並びが増加するにつれて金属ナノ突起１５間の相互作用が増加し共鳴波長がレッドシフトつまり長波長側へシフトした結果である。共鳴ピーク波長の長波長化またはレッドシフトは金属ナノ突起１５群間の相互作用の強さを示す。この波長７７０ｎｍと金Ａｕ（ｎｓ＝１）の伝播表面プラズモン共鳴の分散関係曲線とに基づき非特許文献１と同様にＡｎｔｉ－Ｃｒｏｓｓｉｎｇ　Ｂｅｈａｖｉｏｒ（ハイブリッドモードの指標として知られる）が観察された。加えて、第３モデルの２次極小値（波長６８５ｎｍ）は第１モデルの１次極小値（波長６８２ｎｍ）とほぼ一致する波長で確立されることから、第３モデルの２次極小値は、金属ナノ突起１５を含まない非金属領域１７で引き起こされる局在表面プラズモン共鳴に由来することが理解される。

【００３３】

図１３は同様に電場強度Ｅｘの波長依存性を示す。ここでは、単位面積当たりに換算された電場強度Ｅｘの二乗和が特定された。二乗和の特定にあたって金属ナノ突起１５の下側の４つの頂点それぞれで電場強度Ｅｘが算出された。個々の頂点ごとに電場強度Ｅｘの二乗値が算出され、繰り返し計算の最小単位の全ての頂点の二乗値が足し合わせられた。

単位面積として第１比較モデルの面積が設定された。足し合わせられた結果がその単位面積当たりに換算された。こうして単位面積当たり電場強度Ｅｘの二乗和が算出された。図１３から明らかなように、長ピッチＬＰの設定に応じて金属ナノ突起１５の電場強度Ｅｘは金属ナノ突起１５全体で高められることが確認された。特に、第１比較モデルでは短ピッチＳＰの影響でピーク値が波長＝７７０ｎｍで現れることから、第２～第５モデルで短ピッチＳＰの影響で局在表面プラズモン共鳴が支配的であることが考えられる。その他、長ピッチＬＰ＝４８０ｎｍの第３モデルでは波長６８０ｎｍおよび７７０ｎｍで第１比較モデルに比べて大幅な電場強度Ｅｘの改善が観察された。長ピッチＬＰ＝６００ｎｍの第４モデルでは、波長８２０ｎｍで、波長７７０ｎｍの局在表面プラズモン共鳴の電場強度Ｅｘの二乗値を上回る大幅な電場強度Ｅｘの改善が観察された。波長７７０ｎｍの局在表面プラズモン共鳴が金属ナノ突起１５の伝搬表面プラズモン共鳴と強い相互作用を起こした結果、共鳴波長が波長８２０ｎｍへレッドシフトしたと考えられる。以上のことから、本構成のモデルでは長ピッチＬＰが４８０ｎｍ～６００ｎｍの範囲で設定されることで非常に大きな電場増強が得られることがわかった。このことは図１２の分散関係からも読み取られることができる。つまり、ハイブリッドモードで局在表面プラズモン共鳴の共鳴波長７７０ｎｍからレッドシフトし始める長ピッチＬＰは４８０ｎｍ～６００ｎｍの範囲であることがわかった。

【００３４】

さらに本発明者は角柱の単位ユニットに代えて円柱の単位ユニットを構築した。円形断面の直径は８０ｎｍに設定された。高さ（誘電膜の表面から）は２０ｎｍに設定された。いずれのモデルでもｘ軸方向に金属ナノ突起群１６の長ピッチＬＰは６００ｎｍに固定された。図１４（ａ）に示されるように、第７モデルでは４列の単位ユニットすなわち金属ナノ突起１５で１つの金属ナノ突起群１６が構成された。金属ナノ突起群１６同士の間には１列の空隙単位ユニットで非金属領域１７が形成された。図１４（ｂ）～図１４（ｄ）に示されるように、第８～第１０モデルではそれぞれ３列、２列および１列の単位ユニットすなわち金属ナノ突起１５で１つの金属ナノ突起群１６が構成された。したがって、第８～第１０モデルでは金属ナノ突起群１６同士の間にはそれぞれ２列、３列および４列の空隙単位ユニットで非金属領域１７が形成された。金属ナノ突起１５ではｘｚ平面に接する円筒面の下端で電場強度Ｅｚが算出された。同時に、本発明者は第２比較モデルを用意した。第２比較モデルは第１比較モデルの角柱の金属ナノ突起１５が円柱に変更された。第２比較モデルでは第１比較モデルと同様に非金属領域１７が省略された。

【００３５】

図１５から明らかなように、長ピッチＬＰ（＝６００ｎｍ）の設定に応じて金属ナノ突起１５の電場強度Ｅｚは高められることが確認された。しかも、金属ナノ突起群１６同士の間隔すなわち非金属領域１７の幅の大きさに拘わらず電場強度Ｅｚのピーク値はほとんど等しいことが観察された。加えて、非金属領域１７の幅が増大すると、ピーク値の周波数は高周波数側すなわち低波長側にシフトすることが観察された。なお、前述のように第２～第５モデルおよび第１比較モデルではｘ軸方向に電場強度Ｅｘが算出された。一方で、第７～第１０モデルおよび第２比較モデルではｚ軸方向に電場強度Ｅｚが算出された。こうした相違はＦＤＴＤ計算のＹｅｅ　Ｃｅｌｌの置き方の違いに起因するものであって、いずれも増強電場の効果を同様に捉えている。

【００３６】

（３）試料分析素子の製造方法

試料分析素子１１は既知の製造方法で製造されることができる。すなわち、試料分析素子１１の製造にあたって基板１２が用意される。基板１２の表面には金属膜１３および誘電膜１４が順番に積層される。積層にあたって例えばめっき法やスパッタリング法が用いられればよい。絶縁膜１４の表面には一面に金属ナノ突起１５の素材で積層膜が形成される。積層膜の表面には金属ナノ突起１５を象ったマスクが形成される。マスクには例えばレジスト膜が用いられればよい。マスクの周囲で積層膜が除去されると、積層膜から個々の金属ナノ突起１５は成形される。こうした成形にあたってエッチング処理やミリング処

理が実施されればよい。

【００３７】

（４）検出装置

図１６は本発明の一実施形態に係る検出装置３１を概略的に示す。この検出装置３１は表面増強ラマン散乱（ＳＥＲＳ）を利用する。検出装置３１は表面増強ラマン散乱に基づき例えばアデノウィルスやライノウィルス、ＨＩＶウィルス、インフルエンザウィルスといった標的物質を検出することができる。検出装置３１には前述の試料分析素子１１すなわちセンサーチップが組み込まれる。組み込みにあたって検出装置３１には搬送路３２が区画される。搬送路３２には搬入口３３および排出口３４が形成される。搬送路３２は搬入口３３および排出口３４の間で密閉される。搬送路３２内には送風ファン３５が設置される。送風ファン３５は搬入口３３から排出口３４に向かって気流を生成する。試料（＝空気の塊）は気流にのって搬入口３３から排出口３４まで搬送路３２内を移動する。搬送路３２内に前述の試料分析素子１１が設置される。

【００３８】

検出装置３１には光源３６が組み込まれる。光源３６には例えばレーザー光を出射するレーザー光源が用いられることができる。光源３６は例えば特定の波長で光を放出する。

【００３９】

検出装置３１には光検出器３７が組み込まれる。光検出器３７には例えば受光素子が用いられることができる。受光素子は例えば光の強度を検出することができる。受光素子は例えば光の強度に応じて検出電流を出力することができる。したがって、受光素子から出力される電流の大きさに応じて光の強度は特定されることができる。

【００４０】

光源３６と試料分析素子１１との間、および、試料分析素子１１と光検出器３７との間には光学系３８が構築される。光学系３８は光源３６と試料分析素子１１との間に光路を形成すると同時に試料分析素子１１と光検出器３７との間に光路を形成する。光学系３８の働きで光源３６の光は試料分析素子１１に導かれる。試料分析素子１１の反射光は光学系３８の働きで光検出器３７に導かれる。

【００４１】

光学系３８はコリメーターレンズ４１、偏光制御素子４２、ダイクロイックミラー４３、対物レンズ４４、集光レンズ４５およびエタロン４６を備える。ダイクロイックミラー４３は例えば試料分析素子１１と光検出器３７との間に配置される。対物レンズ４４はダイクロイックミラー４３と試料分析素子１１との間に配置される。試料分析素子１１と対物レンズ４４との間で光は搬送路３２の透過窓３２ａを通過する。透過窓３２ａは例えば透過材で塞がれる。透過材は光源３６からの光の透過を許容する。ダイクロイックミラー４３と光検出器３７との間には集光レンズ４５およびエタロン４６が配置される。対物レンズ４４および集光レンズ４５の光軸は同軸に合わせ込まれる。光源３６の光軸は対物レンズ４４および集光レンズ４５の光軸に直交する。ダイクロイックミラー４３の表面はこれら光軸に４５度の角度で交差する。ダイクロイックミラー４３と光源３６との間にはコリメーターレンズ４１および偏光制御素子４２が配置される。こうしてコリメーターレンズ４１は光源３６に向き合わせられる。コリメーターレンズ４１の光軸は光源３６の光軸に同軸に合わせ込まれる。

【００４２】

光源３６から放出される光はコリメーターレンズ４１で平行光に変換される。偏光制御素子４２は光を直線偏光に変換する。直線偏光の光はダイクロイックミラー４３で反射する。反射した光は対物レンズ４４で集光されて試料分析素子１１に照射される。このとき、光は基板１２の表面に直交する垂直方向に入射することができる。いわゆる垂直入射が確立されることができる。光の偏光面は試料分析素子１１のｘ軸方向に合わせ込まれる。照射された光の働きで金属ナノ突起１５には局在表面プラズモン共鳴が引き起こされる。同時に、エバネッセント波に基づき伝播表面プラズモン共鳴が引き起こされる。伝播表面プラズモン共鳴は金属ナノ突起１５の局在表面プラズモン共鳴（ＬＳＰＲ）に結合する。

金属ナノ突起１５の表面で近接場光は強められる。いわゆるホットスポットが形成される。

【００４３】

このとき、ホットスポットで金属ナノ突起１５に標的物質が付着すると、標的物質からレイリー散乱光およびラマン散乱光が生成される。いわゆる表面増強ラマン散乱が達成される。その結果、標的物質の種類に応じたスペクトルで光は対物レンズ４４に向かって放出される。

【００４４】

こうして試料分析素子１１から放出される光は対物レンズ４４で平行光に変換されダイクロイックミラー４３を通過する。その後、光は集光レンズ４５で集光される。集光された光はエタロン４６に入射する。エタロン４６はラマン散乱光を分光する。こうして特定の波長ごとに光検出器３７は光の強度を検出する。その結果、光のスペクトルに応じて標的物質は検出されることができる。標的物質のスペクトルは予め測定され検出装置３１に記憶されればよい。検出されたスペクトルは予め測定されたスペクトルに比較される。

【００４５】

（５）試料分析素子の変形例

図１７は変形例に係る試料分析素子１１ａを概略的に示す。この試料分析素子１１ａでは、前述の第１方向ＤＲに加えて第２方向ＳＤに金属ナノ突起群１６ａは細分化される。すなわち、金属ナノ突起群１６ａは、第１方向ＤＲに所定の長ピッチＬＰで配列されると同時に、第２方向にＳＤに所定の長ピッチＬＰで配列される。こうして第１方向ＤＲに加えて第２方向ＳＤに金属ナノ突起群１６ａ同士の間には金属ナノ突起を含まない非金属領域（金属ナノ体を含まない領域）１７が形成される。その他、変形例に係る試料分析素子１１ａの構成は前述の試料分析素子１１と同様である。図中、前述の試料分析素子１１と均等な構成や構造には同一の参照符号が付され、その詳細な説明は割愛される。

【００４６】

こうした試料分析素子１１ａでは、円偏光の入射光が照射されると、ｘ軸方向およびｙ軸方向の長ピッチＬＰの設定に応じて、エバネッセント波に基づき伝播表面プラズモン共鳴が引き起こされる。伝播表面プラズモン共鳴は金属ナノ突起１５の局在表面プラズモン共鳴に結合する。いわゆるハイブリッドモードが確立される。こうして局在表面プラズモン共鳴は伝播表面プラズモン共鳴で増強され、金属ナノ突起１５の表面で近接場光は強められる。いわゆるホットスポットが形成される。しかも、個々の金属ナノ突起群１６ａ内では金属ナノ突起１５同士の間隔は長ピッチＬＰよりも小さい短ピッチＳＰに設定されることから、金属ナノ突起１５同士の間隔が長ピッチＬＰで設定される場合に比べて金属ナノ突起１５の面密度は高められる。ホットスポットの面密度は高められる。なお、こうした試料分析素子１１ａが検出装置３１に組み込まれる場合には、光源３６は円偏光の光を放出すればよい。

【００４７】

その他、１つの金属ナノ突起群１６内ではいわゆる島状の金属ナノ突起１５がランダムに配置されてもよい。こうした場合には、金属ナノ突起群１６は直線や曲線といった幾何学的な輪郭線で仕切られることができる。金属ナノ突起群１６の輪郭線同士の間に非金属領域１７が確立されることができる。非金属領域１７は例えば均一幅で延びればよい。こういった島状の金属ナノ突起１５はスパッタリングの薄膜形成にあたって金属材料の凝集に基づき形成されることができる。

【００４８】

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、本発明の新規な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。したがって、このような変形例はすべて本発明の範囲に含まれる。例えば、明細書または図面において、少なくとも一度、より広義または同義な異なる用語とともに記載された用語は、明細書また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られることができる。また、試料分析素子および検出装置等の構成および動作も本実施

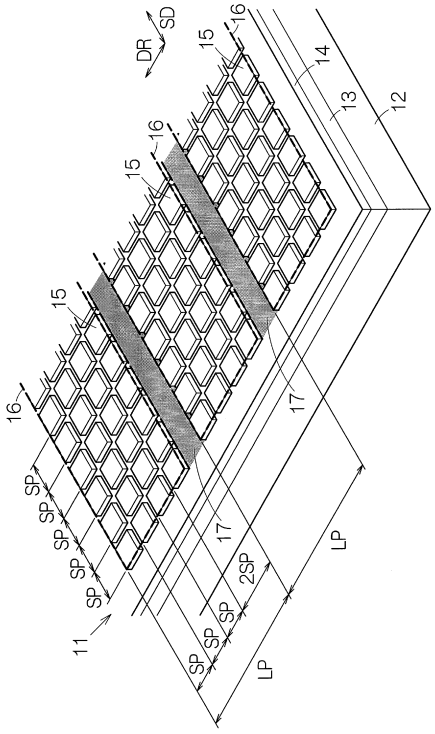
形態で説明したものに限定されず、種々の変形が可能である。

【符号の説明】

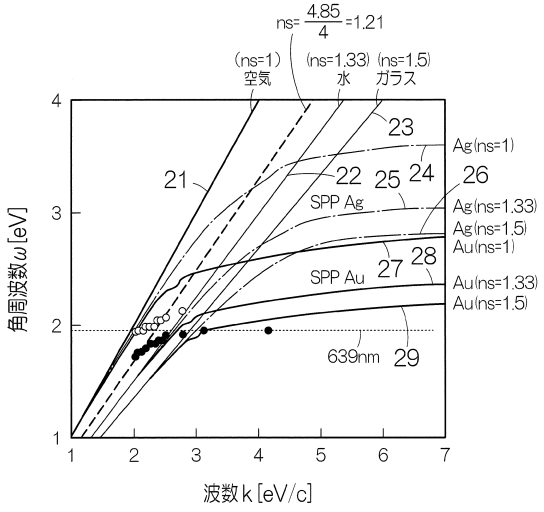
【００４９】

１１　試料分析素子、１４　誘電体（誘電膜）、１５　金属ナノ体（金属ナノ突起）、１６　金属ナノ体群（金属ナノ突起群）、１７　金属ナノ体を含まない領域（非金属領域）、３１　検出装置、３６　光源、３７　光検出器、ＬＰ　第２のピッチ（長ピッチ）、ＳＰ　第１のピッチ（短ピッチ）。

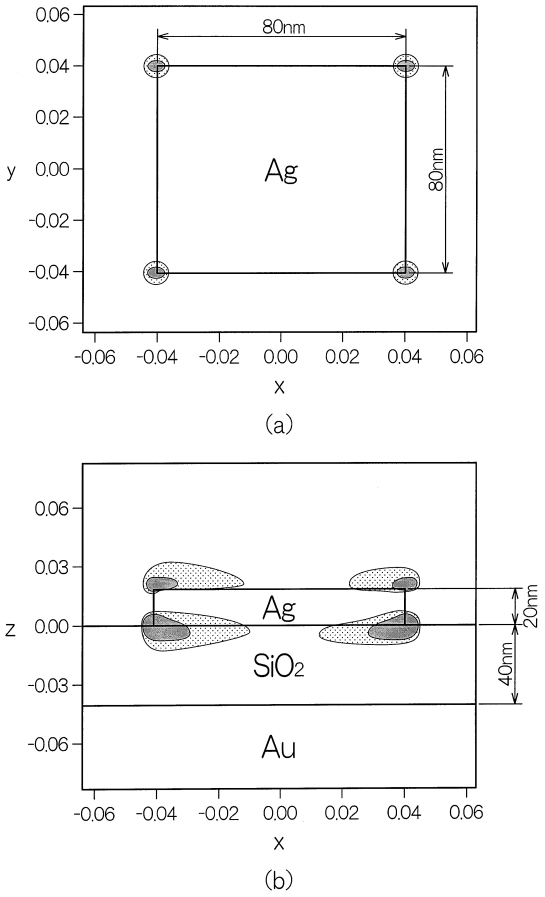
【図１】



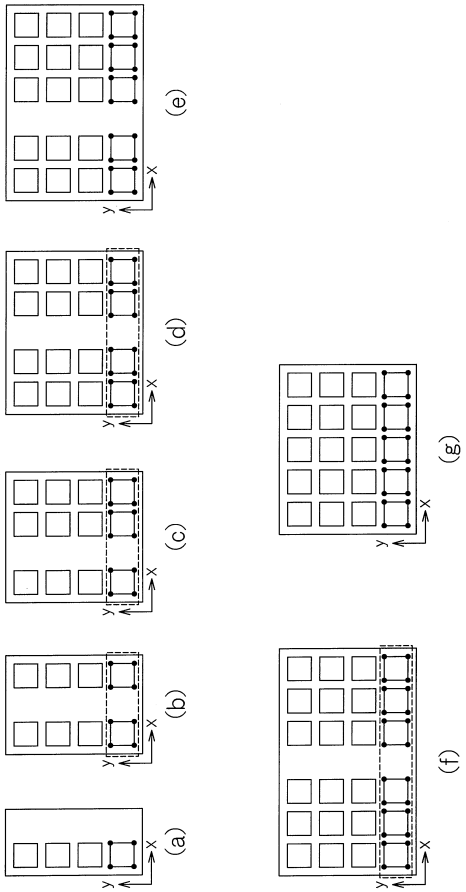
【図２】



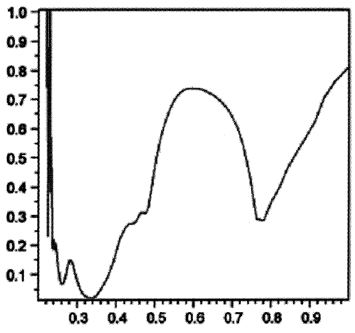
【図３】



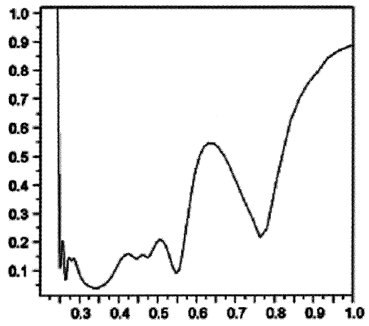
【図４】



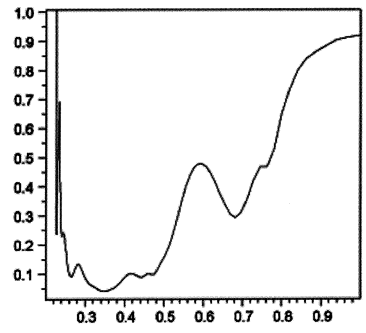
【図５】



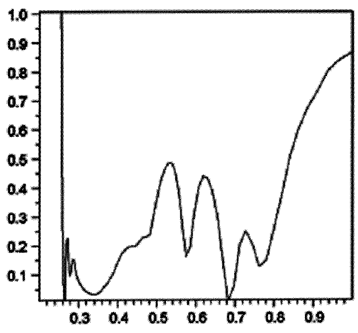
【図７】



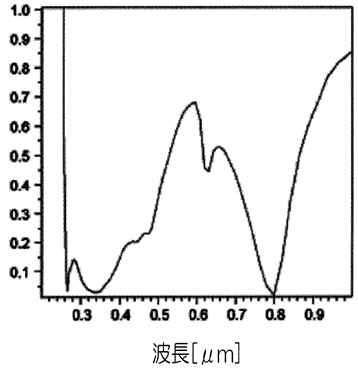
【図６】



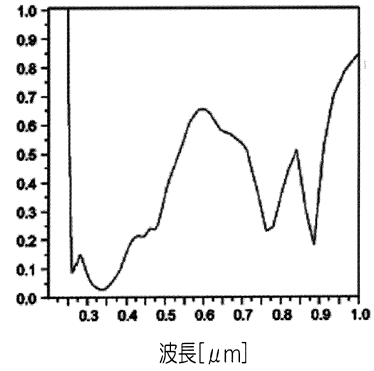
【図８】



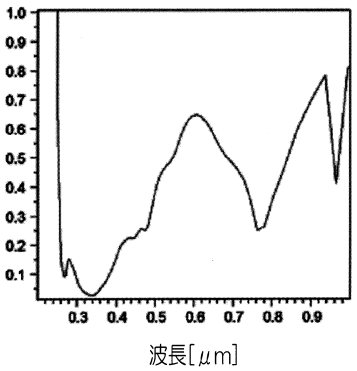
【図９】



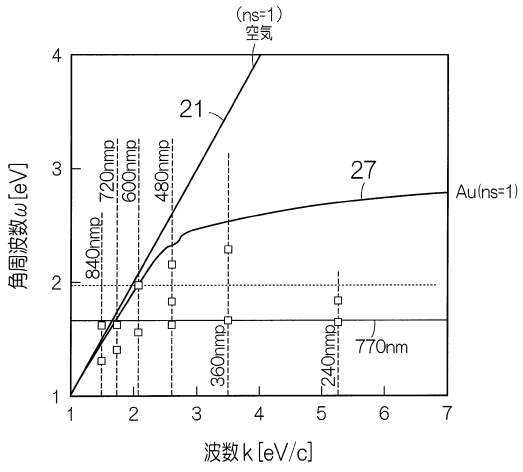
【図１０】



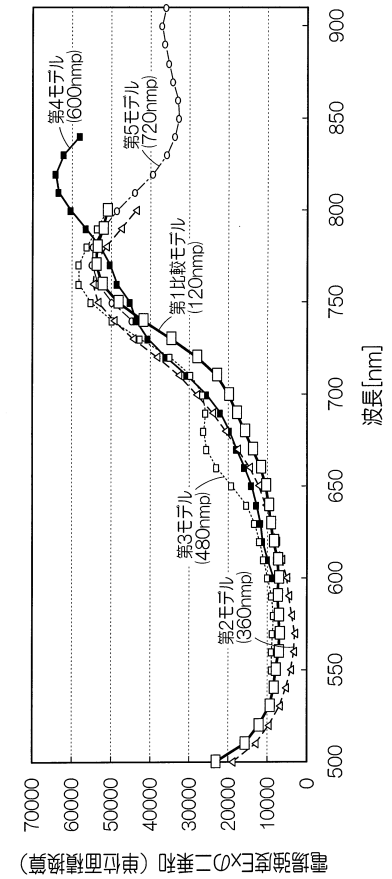
【図１１】



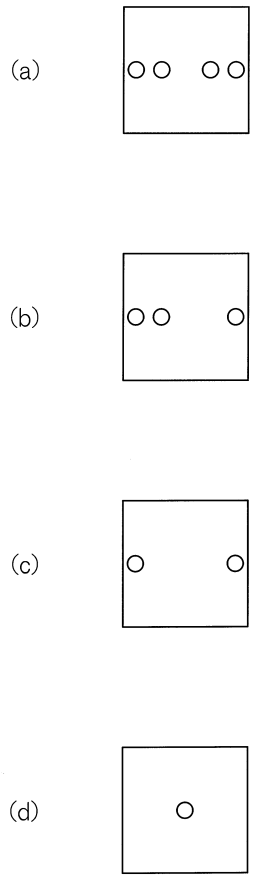
【図１２】



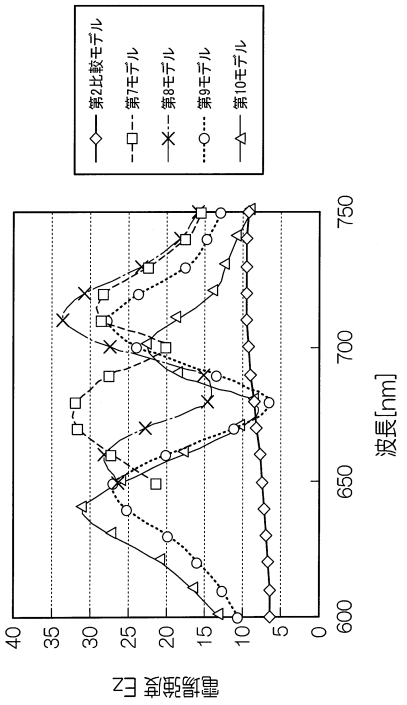
【図１３】



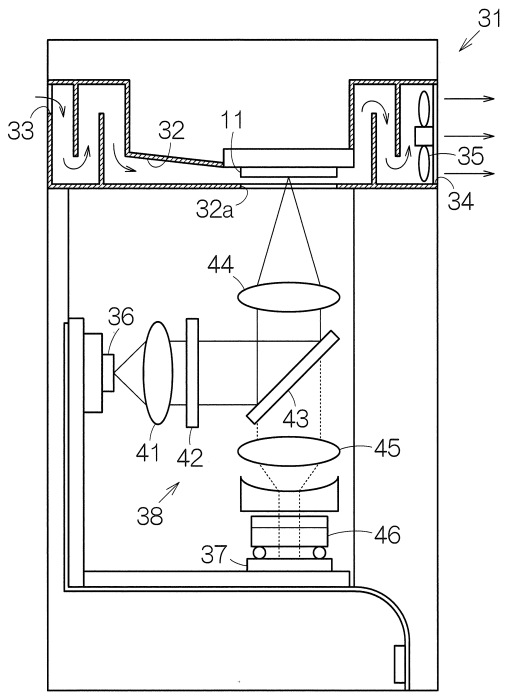
【図１４】



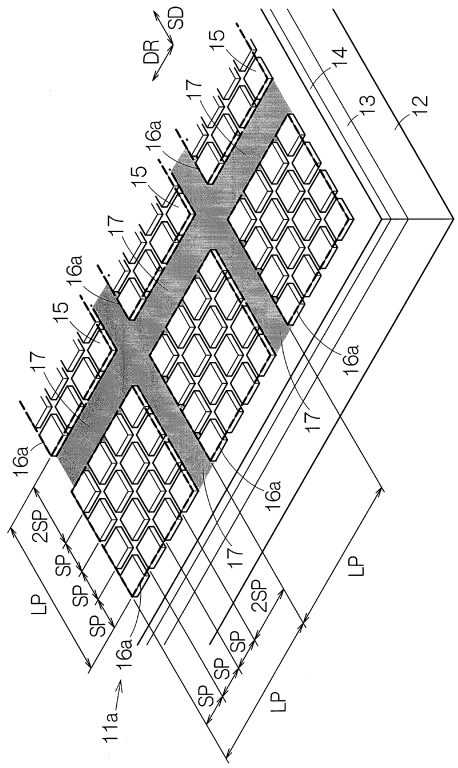
【図１５】



【図１６】



【図１７】



フロントページの続き

(72)発明者　小池　秀明
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

審査官　小野寺　麻美子

(56)参考文献　特開２００６－００３１４９（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－０２５９８９（ＪＰ，Ａ）
特表２０１０－５３１９９５（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－２２２４０１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｇ０１Ｎ　２１／６５
Ｇ０１Ｎ　２１／４１
Ｇ０１Ｎ　２１／２７