

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-215178

(P2015-215178A)

(43) 公開日 平成27年12月3日 (2015.12.3)

(51) Int.Cl.
G 0 1 N 21/65 (2006.01)F I
G O 1 N 21/65テーマコード (参考)
2 G O 4 3

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2014-96554 (P2014-96554)
(22) 出願日 平成26年5月8日 (2014.5.8)(71) 出願人 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 100095728
弁理士 上柳 雅誉
(74) 代理人 100116665
弁理士 渡辺 和昭
(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 江成 めぐみ
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

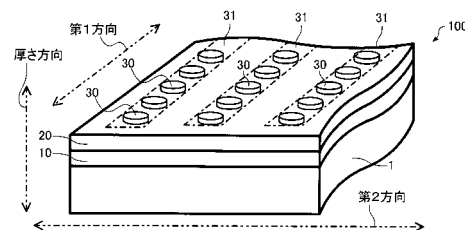
(54) 【発明の名称】 電場増強素子、分析装置及び電子機器

(57) 【要約】

【課題】表面プラズモン共鳴に基づく電場増強効果が高い電場増強素子を提供する。

【解決手段】本発明に係る電場増強素子は、金属層と、前記金属層上に設けられた誘電体層と、前記誘電体層上に設けられた複数の金属微細構造と、を含み、前記誘電体層の屈折率 n は、前記誘電体層の複素屈折率を n' 、虚数単位を i 、消衰係数を k としたときに、 $n' = n + i$ であり、 $1 - n < 1.46$ の範囲にある。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属層と、前記金属層上に設けられた誘電体層と、前記誘電体層上に設けられた複数の金属微細構造と、を含み、

前記誘電体層の屈折率 n は、前記誘電体層の複素屈折率を n' 、虚数単位を i 、消衰係数を α としたときに、 $n' = n + i\alpha$ であり、 $1.46 < n < 2.5$ の範囲にある、電場増強素子。

【請求項 2】

請求項 1 において、

前記金属微細構造は、前記誘電体層の厚さ方向に交差する第 1 方向に第 1 ピッチ P_1 をもって配列されるとともに前記第 1 方向に交差する第 2 方向に第 2 ピッチ P_2 をもって配列され、

前記第 1 ピッチ P_1 及び前記第 2 ピッチ P_2 は、下記式 (1) の関係を満たす、電場増強素子。

$$P_1 < P_2 \quad Q + P_1 \cdots (1)$$

[ここで、 Q は、前記金属微細構造に励起される局在型プラズモンの角振動数を、前記金属層を構成する金属の誘電率を ϵ_m 、前記金属層の周辺の誘電率を ϵ_0 、真空中の光速を c 、前記入射光の照射角であって前記金属層の厚さ方向からの傾斜角を θ 、として、下記式 (2) で与えられる回析格子のピッチを表す。

$$\left(\frac{\theta}{c} \right) \cdot \left\{ \frac{\epsilon_m}{\epsilon_0} \cdot \left(\frac{1}{\epsilon_m} \right) / \left(1 + \left(\frac{\theta}{c} \right)^2 \right) \right\}^{1/2} = \frac{1}{c} \cdot \left(\frac{\theta}{c} \right) \cdot \sin \theta + 2m / Q \quad (m = \pm 1, \pm 2, \dots) \cdots (2)]$$

【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 において、

前記誘電体層の屈折率 n は、 $1.8 < n < 2.2$ の範囲にある、電場増強素子。

【請求項 4】

金属層と、前記金属層上に設けられた誘電体層と、前記誘電体層上に第 1 方向に第 1 ピッチ P_1 をもって配列されるとともに前記第 1 方向に交差する第 2 方向に第 2 ピッチ P_2 をもって配列された複数の金属微細構造と、を含み、

前記第 1 ピッチ P_1 及び前記第 2 ピッチ P_2 は、下記式 (1) の関係を満たし、

$$P_1 < P_2 \quad Q + P_1 \cdots (1)$$

[ここで、 Q は、前記金属微細構造に励起される局在型プラズモンの角振動数を、前記金属層を構成する金属の誘電率を ϵ_m 、前記金属層の周辺の誘電率を ϵ_0 、真空中の光速を c 、前記入射光の照射角であって前記金属層の厚さ方向からの傾斜角を θ 、として、下記式 (2) で与えられる回析格子のピッチを表す。

$$\left(\frac{\theta}{c} \right) \cdot \left\{ \frac{\epsilon_m}{\epsilon_0} \cdot \left(\frac{1}{\epsilon_m} \right) / \left(1 + \left(\frac{\theta}{c} \right)^2 \right) \right\}^{1/2} = \frac{1}{c} \cdot \left(\frac{\theta}{c} \right) \cdot \sin \theta + 2m / Q \quad (m = \pm 1, \pm 2, \dots) \cdots (2)]$$

前記誘電体層の屈折率 n は、前記誘電体層の複素屈折率を n' 、虚数単位を i 、消衰係数を α としたときに、 $n' = n + i\alpha$ であり、 $1 < n < 1.46$ の範囲にある、電場増強素子。

【請求項 5】

請求項 2 又は請求項 4 に記載の電場増強素子と、

前記電場増強素子に、前記第 1 方向の直線偏光光、前記第 2 方向の直線偏光光及び円偏光光の少なくとも 1 種の入射光を照射する光源と、

前記電場増強素子から放射される光を検出する検出器と、
を備えた、分析装置。

【請求項 6】

請求項 5 において、

前記検出器は、前記電場増強素子によって増強されたラマン散乱光を検出する、分析装置。

【請求項 7】

10

20

30

40

50

請求項 5 又は請求項 6 に記載の分析装置と、前記検出器からの検出情報に基づいて健康医療情報を演算する演算部と、前記健康医療情報を記憶する記憶部と、前記健康医療情報を表示する表示部と、を備えた電子機器。

【請求項 8】

請求項 7 において、前記健康医療情報は、細菌、ウィルス、タンパク質、核酸、及び抗原・抗体からなる群より選択される少なくとも 1 種の生体関連物質、又は、無機分子及び有機分子から選択される少なくとも 1 種の化合物の、有無若しくは量に関する情報を含む、電子機器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、電場増強素子、分析装置及び電子機器に関する。

【背景技術】

【0002】

医療・健康分野をはじめ、環境、食品、公安等の分野において、微量の物質を高感度、高精度、迅速かつ簡便に検知するセンシング技術が求められている。センシングの対象となる微量の物質は非常に多岐にわたっており、例えば、細菌、ウィルス、タンパク質、核酸、各種抗原・抗体などの生体関連物質や、無機分子、有機分子、高分子を含む各種の化合物がセンシングの対象となる。従来、微量物質の検知は、サンプリング、分析、解析を経て行われているが、専用の装置が必要で、検査作業者の熟練を要するため、その場での分析は困難な場合が多かった。そのため、検査結果を得るまでに長期間（数日以上）を要している。センシング技術において、迅速かつ簡便であることの要求は非常に強く、その要求に応えることのできるセンサーの開発が望まれている。例えば、空港等における、嘔吐、下痢、発熱を呈する患者の診断は、感染拡大を防ぐためにも喫緊を要する。また、感染症検査は、細菌かウィルスかで処置が異なり、更に感染経路を絶つためにも細菌やウィルスの種類を迅速に同定することが重要である。

20

【0003】

このような要請から、近年、電気化学的な手法をはじめさまざまなタイプのセンサーが検討されているが、集積化が可能、低コスト、そして、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）を用いたセンサーに対する関心が高まっている。例えば、全反射型プリズム表面に設けた金属薄膜に発生させた SPR を用いて、抗原抗体反応における抗原の吸着の有無など、物質の吸着の有無を検出するものが知られている。また、表面増強ラマン散乱（SERS）を用い、センサー部位に付着した物質のラマン散乱を検出し付着物質の同定を行うなどの方法も検討されている。

30

【0004】

このようなセンサーの構造として、例えば、非特許文献 1 には、金の薄膜の上に SiO_2 の薄膜が形成され、その上に金のディスクが形成された構造（GSPP（Gap type Surface Plasmon Polariton）構造）のセンサー素子が開示されている。

【先行技術文献】

40

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献 1】OPTICS LETTERS, Vol.30, No.24, 2005, 3404-3406

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上述の非特許文献 1 に開示された素子は、金属層と金属粒子との間に配置される誘電体として、 SiO_2 層を採用している。しかし発明者らの検討によると、係る誘電体層の屈折率が、素子の電場増強度やホットスポットの分布に強い影響を与えることが分かってきた。

50

【 0 0 0 7 】

本発明の幾つかの態様に係る目的の1つは、表面プラズモン共鳴に基づく電場増強効果が高い電場増強素子、分析装置及び電子機器を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明は上述の課題の少なくとも一部を解決するために為されたものであり、以下の態様又は適用例として実現することができる。

【 0 0 0 9 】

本発明に係る電場増強素子の一態様は、金属層と、前記金属層上に設けられた誘電体層と、前記誘電体層上に設けられた複数の金属微細構造と、を含み、前記誘電体層の屈折率 n は、前記誘電体層の複素屈折率を n' 、虚数単位を i 、消衰係数を α としたときに、 $n' = n + i$ であり、 $1 - n < 1.46$ の範囲にある。

10

【 0 0 1 0 】

このような電場増強素子は、誘電体層の屈折率 n の範囲が良好であり、高い電場増強効果を有する。これにより、例えば、標的物質を高感度に検出、測定することができる。

【 0 0 1 1 】

本発明に係る電場増強素子において、前記金属微細構造は、前記誘電体層の厚さ方向に交差する第1方向に第1ピッチ P_1 をもって配列されるとともに前記第1方向に交差する第2方向に第2ピッチ P_2 をもって配列され、前記第1ピッチ P_1 及び前記第2ピッチ P_2 は、下記式(1)の関係を満たしてもよい。

20

【 0 0 1 2 】

$$P_1 < P_2 \leq Q + P_1 \quad \cdots (1)$$

[ここで、 Q は、前記金属微細構造に励起される局在型プラズモンの角振動数を、前記金属層を構成する金属の誘電率を ϵ 、前記金属層の周辺の誘電率を ϵ_0 、真空中の光速を c 、前記入射光の照射角であって前記金属層の厚さ方向からの傾斜角を θ 、として、下記式(2)で与えられる回析格子のピッチを表す。

$$\left(\frac{\lambda}{c} \right) \cdot \left\{ \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \cdot \left(\frac{1}{\epsilon + \epsilon_0} \right) \right\}^{1/2} = \frac{1}{\epsilon_0} \cdot \left(\frac{\lambda}{c} \right) \cdot \sin n + 2m / Q \quad (m = \pm 1, \pm 2, \dots) \quad \cdots (2)$$

このような電場増強素子は、誘電体層の屈折率 n の範囲が良好、かつ、金属微細構造の配置が良好であるため、さらに高い電場増強効果を有する。これにより、例えば、標的物質を高感度に検出、測定することができる。

30

【 0 0 1 3 】

本発明に係る電場増強素子において、前記誘電体層の屈折率 n は、 $1.8 < n < 2.2$ の範囲にあってもよい。

【 0 0 1 4 】

このような電場増強素子は、誘電体層の屈折率 n の範囲がさらに良好であるため、さらに高い電場増強効果を有する。

【 0 0 1 5 】

本発明に係る電場増強素子の一態様は、金属層と、前記金属層上に設けられた誘電体層と、前記誘電体層上に第1方向に第1ピッチ P_1 をもって配列されるとともに前記第1方向に交差する第2方向に第2ピッチ P_2 をもって配列された複数の金属微細構造と、を含み、前記第1ピッチ P_1 及び前記第2ピッチ P_2 は、下記式(1)の関係を満たし、 $P_1 < P_2 \leq Q + P_1 \quad \cdots (1)$ [ここで、 Q は、前記金属微細構造に励起される局在型プラズモンの角振動数を、前記金属層を構成する金属の誘電率を ϵ 、前記金属層の周辺の誘電率を ϵ_0 、真空中の光速を c 、前記入射光の照射角であって前記金属層の厚さ方向からの傾斜角を θ 、として、下記式(2)で与えられる回析格子のピッチを表す。 $\left(\frac{\lambda}{c} \right) \cdot \left\{ \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \cdot \left(\frac{1}{\epsilon + \epsilon_0} \right) \right\}^{1/2} = \frac{1}{\epsilon_0} \cdot \left(\frac{\lambda}{c} \right) \cdot \sin n + 2m / Q \quad (m = \pm 1, \pm 2, \dots) \quad \cdots (2)$ 前記誘電体層の屈折率 n は、前記誘電体層の複素屈折率を n' 、虚数単位を i 、消衰係数を α としたときに、 $n' = n + i$ であり、 $1 - n < 1.46$ の範囲にある。

40

50

【 0 0 1 6 】

このような電場増強素子は、電場増強効果を大きく犠牲にすることなく金属微細構造のトップ端のホットスポットにおける増強電場へのエネルギー配分を高めることができる。これにより、例えば、標的物質を高感度に検出、測定することができる。

【 0 0 1 7 】

本発明に係る分析装置の一態様は、上述の電場増強素子と、前記電場増強素子に、前記第1方向の直線偏光光、前記第2方向の直線偏光光及び円偏光光の少なくとも1種の入射光を照射する光源と、前記電場増強素子から放射される光を検出する検出器と、を備える。

【 0 0 1 8 】

このような分析装置は、標的物質を高感度に検出、測定することができる。

【 0 0 1 9 】

本発明に係る分析装置において前記検出器は、前記電場増強素子によって増強されたラマン散乱光を検出してもよい。

【 0 0 2 0 】

本発明に係る電子機器の一態様は、上述の分析装置と、前記検出器からの検出情報に基づいて健康医療情報を演算する演算部と、前記健康医療情報を記憶する記憶部と、前記健康医療情報を表示する表示部と、を備える。

【 0 0 2 1 】

このような電子機器によれば、プラズモンに基づく光の増強度の大きい電場増強素子を備えており、微量物質の検出を容易に行うことができ、高精度な健康医療情報を提供することができる。

【 0 0 2 2 】

本発明の電子機器において、前記健康医療情報は、細菌、ウィルス、タンパク質、核酸、及び抗原・抗体からなる群より選択される少なくとも1種の生体関連物質、又は、無機分子及び有機分子から選択される少なくとも1種の化合物の、有無若しくは量に関する情報を含んでもよい。

【 0 0 2 3 】

このような電子機器によれば、有用な健康医療情報を提供することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 4 】

【 図 1 】 実施形態の電場増強素子を模式的に示す斜視図。

【 図 2 】 実施形態の電場増強素子を金属層の厚さ方向から見た模式図。

【 図 3 】 実施形態の電場増強素子の第1方向に垂直な断面の模式図。

【 図 4 】 実施形態の電場増強素子の第2方向に垂直な断面の模式図。

【 図 5 】 実施形態の電場増強素子を金属層の厚さ方向から見た模式図。

【 図 6 】 電場増強素子の金属列の一例を示す平面的な模式図。

【 図 7 】 電場増強素子の金属列の一例を示す平面的な模式図。

【 図 8 】 入射光及び並びに金及び銀の分散曲線を示す分散関係のグラフ。

【 図 9 】 A_g の誘電率と波長の関係を示すグラフ。

【 図 10 】 金属の SPP 分散関係、局在型プラズモン分散関係を示すグラフ。

【 図 11 】 実施形態の電場増強素子の要部を示す模式図。

【 図 12 】 実施形態の分析装置の概略図。

【 図 13 】 実施形態の電子機器の概略図。

【 図 14 】 実験例に係るモデルの一例を示す模式図。

【 図 15 】 $X_{140}Y_{140}_{64}D_{30}T_{AU}_{20}G_{n=1.64}$ のモデル、及び $X_{140}Y_{140}_{42}D_{30}T_{AU}_{20}G_{n=2.16}$ のモデルについて、SQR T の波長依存性を示すグラフ。

【 図 16 】 金属微細構造の直径 D と誘電体層の屈折率 n との関係をプロットしたグラフ。

【 図 17 】 SQR T のピーク値を示す条件を探索した結果をまとめた表（表1）。

10

20

30

40

50

【図 18】X 1 8 0 Y 6 0 0 __ A G、X 1 4 0 Y 4 0 0 __ A U、及び X 1 4 0 Y 1 4 0 __ A U の S Q R T の誘電体層の屈折率 n 依存性を示すグラフ。

【図 19】X 1 4 0 Y 4 0 0 __ A U モデル及び X 1 4 0 Y 1 4 0 __ A U モデルで、S E R S 強度の屈折率 n 依存性を示すグラフ。

【図 20】X 1 8 0 Y 6 0 0 __ A G __ 5 8 D 3 0 T __ 3 0 G __ $n = 2.16$ のモデルの S Q R T の消衰係数 依存性を示すグラフ。

【図 21】X 1 8 0 Y 6 0 0 __ A G 及び X 1 4 0 Y 4 0 0 __ A U モデルの金属微細構造のトップの位置及びボトム的位置における S Q R T (a)、並びに、トップ / ボトム比 (b) の、屈折率 n 依存性を示すグラフ。

【図 22】S P P の伝搬距離 $S_{P P}$ の誘電体層の屈折率 n 依存性を示すグラフ。

10

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下に本発明のいくつかの実施形態について説明する。以下に説明する実施形態は、本発明の一例を説明するものである。本発明は以下の実施形態になんら限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において実施される各種の変形形態も含む。なお以下で説明される構成の全てが本発明の必須の構成であるとは限らない。

【0026】

1. 電場増強素子

図 1 は、実施形態の一例に係る電場増強素子 100 の斜視図である。図 2 は、実施形態の一例に係る電場増強素子 100 を平面的に見た（誘電体層の厚さ方向から見た）模式図である。図 3 及び図 4 は、実施形態の一例に係る電場増強素子 100 の断面の模式図である。本実施形態の電場増強素子 100 は、金属層 10 と誘電体層 20 と金属微細構造 30 とを含む。

20

【0027】

1.1. 金属層

金属層 10 は、金属の表面を提供するものであれば、特に限定されず、例えば、厚板状であってもよいし、フィルム、層又は膜の形状を有してもよい。金属層 10 は、例えば基板 1 の上に設けられてもよい。この場合の基板 1 としては、特に限定されないが、金属層 10 に励起される伝搬型表面プラズモンに影響を与えにくいものが好ましい。基板 1 としては、例えば、ガラス基板、シリコン基板、樹脂基板などが挙げられる。基板 1 の金属層 10 が設けられる面の形状も特に限定されない。金属層 10 の表面に規則構造を形成する場合にはその規則構造に対応する表面を有してもよいし、金属層 10 の表面を平面とする場合には平面としてもよい。図 1 ~ 図 4 の例では、基板 1 の表面（平面）の上に金属層 10 が設けられている。

30

【0028】

ここで、平面との表現を用いているが、係る表現は、表面が、わずかの凹凸もなく平坦（スムーズ）な数学的に厳密な平面を指すものではない。例えば、表面には、構成する原子に起因する凹凸や、構成する物質の二次的な構造（結晶、粒塊、粒界等）に起因する凹凸などが存在する場合があり、微視的にみれば厳密な平面ではない場合がある。しかし、そのような場合でも、より巨視的な視点で見れば、これらの凹凸は目立たなくなり、表面を平面と称しても差し支えない程度に観測される。したがって、本明細書では、このようなより巨視的な視点で見た場合に平面と認識できれば、これを平面と称することとする。

40

【0029】

また、本明細書では、「上」、「下」等の文言は、電場増強素子の設置状態に依存した上下関係を意図した文言ではなく、電場増強素子の設置状態にかかわらず、基板が下に存在する状態を見た（基板が下に来るように視野を採った）場合における上下関係を意図した文言である。したがって、例えば、仮に、重力の作用する方向が下となるように見た場合、基板が上方、金属層が下方となるように電場増強素子が設置されているとしても、基板の上方に金属層があるということの意味は、基板が下方に位置するように視野を選び（すなわちこの場合には重力の作用する方向が上となるように見て）、文言どおり基板の上

50

方に金属層が位置すると解することとする。

【0030】

また、本実施形態では、金属層10の厚さ方向は、後述の誘電体層20の厚さ方向と一致している。本明細書では、金属層10の厚さ方向又は誘電体層20の厚さ方向を、後述する金属微細構造30について述べる場合などにおいて、厚み方向、高さ方向等と称する場合がある。また、例えば、金属層10が基板1の表面に設けられる場合には、基板1の表面の法線方向を厚さ方向、厚み方向又は高さ方向と称する場合がある。

【0031】

金属層10は、例えば、蒸着、スパッタ、鋳造、機械加工等の手法により形成することができる。金属層10が基板1の上に設けられる場合には、基板1の表面の全面に設けられてもよいし基板1の表面の一部に設けられてもよい。金属層10の厚みは、金属層10の表面又は金属層10と誘電体層20との界面付近に伝搬型表面プラズモンが励起され得るかぎり特に限定されず、例えば、10nm以上1mm以下、好ましくは20nm以上100μm以下、より好ましくは30nm以上1μm以下とすることができる。

【0032】

金属層10は、励起光により与えられる電場と、その電場によって誘起される分極とが逆位相で振動するような電場が存在する金属、すなわち、特定の電場が与えられた場合に、誘電関数の実数部が負の値を有し（負の誘電率を有し）、虚数部の誘電率が実数部の誘電率の絶対値よりも小さい誘電率を有することのできる金属によって構成される。このような誘電率を有しうる金属の例としては、金、銀、アルミニウム、銅、白金、及びそれらの合金等を挙げることができる。励起光として可視光領域の光を用いる場合には、金属層10は、これらの金属のうち、金、銀又は銅からなる層を含むことが好ましい。また、金属層10の表面（厚さ方向の端面）は、特定の結晶面であってもなくてもよい。また、金属層10は、複数層の金属の層で形成されてもよい。

【0033】

金属層10は、本実施形態の電場増強素子100において伝搬型表面プラズモン（PSP：Propagating Surface Plasmon）を発生させる機能を有している。金属層10に後述する条件で光を入射することにより、金属層10の表面（厚さ方向の端面）近傍に伝搬型表面プラズモンが発生する。また、本明細書では、金属層10の表面付近の電荷の振動と電磁波とが結合した振動の量子を、表面プラズモン・ポラリトン（SPP：Surface Plasmon Polariton）と称する。金属層10に発生した伝搬型表面プラズモンは、後述の金属微細構造30に発生する局在型表面プラズモン（LSP：Localized Surface Plasmon）と、一定の条件下で相互作用（本明細書ではこれを「ハイブリッド」と称する場合がある。）することができる。さらに、金属層10は、誘電体層20側に向って光（例えば励起光の屈折光）を反射させるミラーの機能も有する。

【0034】

1.2. 誘電体層

本実施形態の電場増強素子100は、金属層10と金属微細構造30とを隔てるための誘電体層20を有する。図1～図4には、誘電体層20が描かれている。誘電体層20は、フィルム、層又は膜の形状を有することができる。誘電体層20は、金属層10の上に設けられる。これにより、金属層10と金属微細構造30とを隔てることができる。また、誘電体層20は、励起光を透過することができる。

【0035】

誘電体層20は、例えば、蒸着、スパッタ、CVD、各種コーティング等の手法により形成することができる。誘電体層20は、金属層10の表面の全面に設けられてもよいし金属層10の表面の一部に設けられてもよい。

【0036】

誘電体層20は、誘電体によって形成される。当該誘電体は比誘電率 ϵ を有している。比誘電率 ϵ の実数部 ϵ' と虚数部 ϵ'' は、それぞれ、 $\epsilon' = n^2 - k^2$ 、 $\epsilon'' = 2nk$ で

10

20

30

40

50

与えられる。ここで、 n は屈折率、 α （カップー）は消衰係数である。

【0037】

また、誘電体層20の屈折率を n とし、消衰係数を α とすると、誘電体層20の複素屈折率 n' は、 $n' = n + i\alpha$ で表される。誘電体層20は、いわゆる薄膜であるので、消衰係数 α は、 $0 < \alpha < 0.02$ 程度となることが予想される。

【0038】

したがって、誘電体層20の屈折率 n は、消衰係数 α が十分に小さいため、 $n = \sqrt{\epsilon}$ となる。

【0039】

誘電体層20の屈折率 n は、 $1.46 < n < 2.5$ の範囲にあることが好ましい。なお、詳細は後述するが、係る範囲は、電場増強素子100の総合的な電場増強度が高い範囲である。また、係る電場増強度がさらに高い範囲としては、 $1.5 < n < 2.4$ 、好ましくは $1.6 < n < 2.3$ 、より好ましくは $1.8 < n < 2.2$ 、さらに好ましくは $2.0 < n < 2.2$ 、特に好ましくは $2.1 < n < 2.2$ である。また、実験例で実証されるが、総合的な電場増強度は、 n が2.16付近で最大となる。 n が2.16付近となる誘電体層20の材質としては、五酸化タンタル(Ta_2O_5)が挙げられ、好適に用いることができる。一方、総合的な電場増強度を若干低くしても、金属微細構造30のトップ端の電場増強度を高める場合には、誘電体層20の屈折率は、 $1 < n < 1.46$ の範囲にあることが好ましい。

【0040】

誘電体層20は、正の誘電率を有すればよく、例えば、酸化シリコン(SiO_x 例えば SiO_2)、酸化アルミニウム(Al_xO_y 例えば Al_2O_3)、酸化タンタル(Ta_2O_5)、窒化シリコン(Si_3N_4)、酸化チタン(TiO_x 例えば TiO_2)、PMM A (Polymethylmethacrylate)等の高分子、ITO (Indium Tin Oxide)などで形成することができる。さらに、誘電体層20は材質の互いに異なる複数の層から構成されてもよい。

【0041】

誘電体層20の厚さ G は、金属層10の表面に発生する伝搬型表面プラズモンと、金属微細構造30の局在型表面プラズモンとが相互作用できるように設定される。例えば、誘電体層20の厚さ G [nm]は、5nm以上300nm以下、好ましくは10nm以上280nm以下、より好ましくは15nm以上260nm以下、さらに好ましくは20nm以上200nm以下、特に好ましくは20nm以上150nm以下である。

【0042】

1.3. 金属微細構造

金属微細構造30は、金属層10から厚さ方向に離間して設けられる。すなわち、金属微細構造30は、誘電体層20の上に設けられ、金属層10と空間的に離間して配置される。金属微細構造30と金属層10との間には、誘電体層20が存在する。本実施形態の図1～図4の電場増強素子100の例では、金属層10の上に誘電体層20が設けられ、その上に金属微細構造30が形成されることにより、金属層10と金属微細構造30とが誘電体層20の厚さ方向で離間して配置されている。

【0043】

金属微細構造30の形状は、特に限定されない。例えば、金属微細構造30の形状は、金属層10又は誘電体層20の厚さ方向に投影した場合に（厚さ方向からの平面視において）円形、楕円形、多角形、不定形又はそれらを組合わせた形であることができ、厚さ方向に直交する方向に投影した場合にも円形、楕円形、多角形、不定形又はそれらを組合わせた形状であることができる。図1～図7の例では金属微細構造30は、いずれも誘電体層20の厚さ方向に中心軸を有する円柱状の形状で描かれているが、金属微細構造30の形状はこれに限定されない。

【0044】

金属微細構造30の高さ方向の大きさ T は、高さ方向に垂直な平面によって金属微細構

造 30 を切ることができる区間の長さを指し、1 nm 以上 100 nm 以下である。例えば、金属微細構造 30 の形状が高さ方向を中心軸とする円柱である場合には、金属微細構造 30 の高さ方向の大きさ（円柱の高さ）は、1 nm 以上 100 nm 以下、好ましくは 2 nm 以上 50 nm 以下、より好ましくは 3 nm 以上 30 nm 以下、さらに好ましくは 4 nm 以上 30 nm 以下である。

【0045】

また、金属微細構造 30 の高さ方向に直交する第 1 方向の大きさは、第 1 方向に垂直な平面によって金属微細構造 30 を切ることができる区間の長さを指し、5 nm 以上 200 nm 以下である。また金属微細構造 30 の形状が高さ方向を中心軸とする円柱である場合には、金属微細構造 30 の第 1 方向の大きさ（円柱底面の直径）は、10 nm 以上 200 nm 以下、好ましくは 20 nm 以上 180 nm 以下、より好ましくは 25 nm 以上 150 nm 以下、さらに好ましくは 30 nm 以上 72 nm 以下である。

【0046】

なお、本明細書では、金属微細構造 30 の形状が高さ方向を中心軸とする円柱である場合の金属微細構造 30 の第 1 方向の大きさ（円柱底面の直径）は、記号「D」を付して例えば、100D（100 nm の直径）などと表記する。

【0047】

金属微細構造 30 の形状、材質は、励起光の照射によって局在型表面プラズモンを生じうる限り任意であるが、可視光付近の光によって局在型表面プラズモンを生じうる材質としては、金、銀、アルミニウム、銅、白金、及びそれらの合金等を挙げることができる。

【0048】

金属微細構造 30 は、例えば、スパッタ、蒸着等によって薄膜を形成した後にパターニングを行う方法、マイクロコンタクトプリント法、ナノインプリント法などによって形成することができる。また、金属微細構造 30 は、コロイド化学的手法によって形成することができ、これを適宜の手法によって金属層 10 から離間した位置に配置してもよい。

【0049】

金属微細構造 30 は、本実施形態の電場増強素子 100 において局在型表面プラズモンを発生させる機能を有している。金属微細構造 30 に、励起光を照射することにより、金属微細構造 30 の周辺に局在型表面プラズモン（LSP: Localized Surface Plasmon）を発生させることができる。金属微細構造 30 に発生した局在型表面プラズモンは、上述の金属層 10 に発生する伝搬型表面プラズモン（PSP: Propagating Surface Plasmon）と、一定の条件下で相互作用することができる。

【0050】

1.3.1. 金属微細構造の配置

金属微細構造 30 の配置は、誘電体層 20 上に配置され、入射光が照射された際に、金属層 10 に伝搬型表面プラズモン（PSP）を励起できる限り、特に限定されない。金属微細構造 30 は、例えば、ランダムに配置されてもよい。金属微細構造 30 がランダムに配置されても、島状に配置されると、海部分（誘電体層 20 が露出する部分）から入射光が誘電体層 20 に入射することができるため、金属層 10 と誘電体層 20 との界面近傍に PSP を生じさせることができる。そのため LSP と PSP との電磁的結合が生じて、後述する効果を奏することができる。しかし、金属微細構造 30 の配置には、より好ましい配置が存在する。以下、このような好ましい配置について説明する。

【0051】

図 1 ~ 図 4 に示すように、本実施形態では、金属微細構造 30 は、複数が並んで金属列 31 を構成している。金属微細構造 30 は、金属列 31 において、金属層 10 の厚さ方向と直交する第 1 方向に並んで配置される。言換えると金属列 31 は、金属微細構造 30 が高さ方向と直交する第 1 方向に複数並んだ構造を有する。金属微細構造 30 が並ぶ第 1 方向は、金属微細構造 30 が長手を有する形状の場合（異方性を有する形状の場合）、その長手方向とは一致しなくてもよい。1 つの金属列 31 に並ぶ金属微細構造 30 の数は、複

数であればよく、好ましくは10個以上である。また、金属列31に属する金属微細構造30の大きさ(寸法:サイズ)、形状等は、金属微細構造30に生ずる局在型プラズモンのピーク波長がほぼ一致していれば、互いに同じでも異なってもよい。

【0052】

ここで金属列31内における第1方向の金属微細構造30のピッチを第1ピッチP1と定義する(図2、図4参照)。第1ピッチP1は、第1方向における2つの金属微細構造30の重心間の距離を指す。なお、金属列31内における2つの金属微細構造30の粒子間距離は、金属微細構造30が金属層10の厚さ方向を中心軸とする円柱である場合には、第1ピッチP1から円柱の直径を差引いた長さに等しくなる。

【0053】

金属列31内における第1方向の金属微細構造30のピッチP1は、10nm以上1μm以下であり、好ましくは20nm以上800nm以下、より好ましくは30nm以上780nm未満、さらに好ましくは50nm以上700nm未満とすることができる。

【0054】

なお、第1方向に複数並ぶ配置の並び方としては、第1方向に沿って金属微細構造30が連なればよく、例えば千鳥配置、ジグザグ配置のように、金属列31が特定できる程度であれば、隣合う金属微細構造30が第2方向にある程度ずれてもよい。図示の例では、金属列31における金属微細構造30は、第1方向に直線状に並んでいる。

【0055】

金属列31は、第1方向に第1ピッチP1で並ぶ複数の金属微細構造30によって構成されるが、金属微細構造30に発生される局在型表面プラズモンの分布・強度等は、この金属微細構造30の配列にも依存する。したがって、金属層10に発生する伝搬型表面プラズモンと相互作用する局在型表面プラズモンは、単一の金属微細構造30に発生する局在型表面プラズモンだけでなく、金属列31における金属微細構造30の配列を考慮した局在型表面プラズモンも含むことになる場合がある。

【0056】

図1～図4に示すように、金属列31は、金属層10の厚さ方向及び第1方向と交差する第2方向に第2ピッチP2で並んで配置される。金属列31が並ぶ数は、複数であればよく、好ましくは10列以上である。

【0057】

ここで、隣合う金属列31の第2方向における重心間の距離をピッチP2と定義する(図2、5、6、7を参照:図6、図7の例では、金属列31と他の金属列32とを組として、1つの金属列とみなし、当該金属列の第2方向における重心間の距離が第2ピッチP2と定義されている。)。金属列31間のピッチP2は、以下の「1.3.2.伝搬型プラズモン及び局在型プラズモン」で述べる条件に従い設定される。

【0058】

なお、金属列31の伸びる第1方向に沿う線と、隣合う金属列31にそれぞれ属する2つの金属微細構造30であって、互いに最も近接する2つの金属微細構造30を結ぶ線と、がなす角は、特に限定されず、直角であってもなくてもよい。例えば、図2に示すように、両者がなす角が直角であってもよいし、図5に示すように、両者がなす角が直角でなくてもよい。すなわち、厚さ方向から見た金属微細構造30の配列を、金属微細構造30の位置を格子点とした二次元格子とみなした場合に、既約基本単位格子は、長方形の形状であっても、平行四辺形の形状であってもよい。また、金属列31の伸びる第1方向に沿う線と、隣合う金属列31にそれぞれ属する2つの金属微細構造30であって、互いに最も近接する2つの金属微細構造30を結ぶ線と、がなす角が直角でない場合には、隣合う金属列31にそれぞれ属する2つの金属微細構造30であって、互いに最も近接する2つの金属微細構造30の間のピッチをピッチP2と設定してもよい。

【0059】

本実施形態の電場増強素子において、図6、図7に示すように金属微細構造30が第1方向に第3のピッチP3で複数並んで構成された他の金属列32(金属列)をさらに含ん

10

20

30

40

50

でもよい。係る他の金属列 3 2 は、第 2 方向に第 2 ピッチ P 2 で並び、金属列 3 1 と第 2 方向において交互に並んで配置される。

【 0 0 6 0 】

他の金属列 3 2 は、金属列 3 1 と同じ構成であってもよいし、異なる構成であってもよい。他の金属列 3 2 は、金属列 3 1 に対して 1 列ずつ配置されてもよく、金属列 3 1 に対して複数列ずつ配置されてもよい。さらに、他の金属列 3 2 と金属列 3 1 との間の第 2 方向の距離（ピッチ P 5）は、ピッチ P 2 の 1 % 以上 5 0 % 以下の大きさであることができる。またピッチ P 5 は、金属微細構造 3 0 の第 1 方向のピッチ P 1 とは無関係に設定することができる。

【 0 0 6 1 】

そして、複数の他の金属列 3 2 が配置される場合には、それらは互いにピッチ P 2 の 1 % 以上 5 0 % 以下の大きさ距離で第 2 方向に離間して配置されることができる。なお、他の金属列 3 2 が、金属列 3 1 と同様の構成である場合であって、金属列 3 1 から第 2 方向に、ピッチ P 2 の 5 0 % 離れた位置に配置される場合（ピッチ P 5 がピッチ P 2 の半分である場合）には、金属列 3 1 がピッチ P 2 の半分のピッチで配置された場合と同じとなるため、そのような配置となる他の金属列 3 2 については、金属列 3 1 とみなすこととする。さらに、他の金属列 3 2 が、金属列 3 1 から第 2 方向に、ピッチ P 2 の 5 0 % 以下の距離で離れた位置に配置される場合（ピッチ P 5 がピッチ P 2 の半分以下である場合）には、他の金属列 3 2 及び金属列 3 1 を組として、1 つの金属列（例えば金属列 3 1）とみなすことができる。

【 0 0 6 2 】

金属列 3 1 に属する金属微細構造 3 0 と、他の金属列 3 2 に属する金属微細構造 3 0 とは大きさ（寸法：サイズ）、形状及び位置する高さの少なくとも 1 種は、金属微細構造 3 0 に生ずる局在型プラズモンのピーク波長がほぼ一致していれば、互いに同じでも異なってもよい。

【 0 0 6 3 】

図 6 及び図 7 は、それぞれ他の金属列 3 2 の一例を示す模式図である。図 6 は、金属微細構造 3 0 が第 1 方向に、第 1 ピッチ P 1 と同じ大きさの第 3 ピッチ P 3 で複数並んで構成された他の金属列 3 2 を含む電場増強素子 2 0 0 の一例を示す模式図である。図 7 は、金属微細構造 3 0 が第 1 方向に、第 1 ピッチ P 1 と異なる大きさの第 3 ピッチ P 3 で複数並んで構成された他の金属列 3 2 を含む電場増強素子 2 5 0 の一例を示す模式図である。このようにピッチ P 3 は、ピッチ P 1 と同じでも異なってもよい。さらに複数の他の金属列 3 2 が設けられる場合、各列におけるピッチ P 3 は、互いに同じでも異なってもよい。

【 0 0 6 4 】

このような変形例に係る電場増強素子 2 0 0、電場増強素子 2 5 0 においても、上述の電場増強素子 1 0 0 と同様に、光照射により励起されるプラズモンに基づき、光を非常に高い増強度で増強することができる。また、このような電場増強素子を備えた分析装置によれば、分析対象となる物質に依存する散乱光の波長に対して、電場増強素子の増強度プロファイルを調整する際の自由度を高めることができる。これにより、広範な分析対象に対して、十分に高いプラズモン増強効果を及ぼすことができる。

【 0 0 6 5 】

図 6 の例では、他の金属列 3 2 は、金属列 3 1 と同様の構成となっている。すなわち、他の金属列 3 2 に属する金属微細構造 3 0 は、金属列 3 1 に属する金属微細構造 3 0 と同じ形状であり、かつ、第 1 方向に並ぶピッチは、両者とも同じとなっている（すなわち、ピッチ P 1 = ピッチ P 3）。また、この例の場合、金属列 3 1 の金属微細構造 3 0 と、他の金属列 3 2 の金属微細構造 3 0 は、互いに最も接近するように（第 1 方向の位置を揃えて）配置されている。しかし、他の金属列 3 2 に属する金属微細構造 3 0 と金属列 3 1 に属する金属微細構造 3 0 は、第 1 方向における金属微細構造 3 0 の位置をずらして配置されてもよい。

【 0 0 6 6 】

また、第 1 方向に金属微細構造 3 0 がピッチ P 1 で並ぶ金属列 3 1 と、第 1 方向に金属微細構造 3 0 がピッチ P 1 で並ぶ他の金属列 3 2 とを配置する場合には、金属列 3 1 をピッチ P 2 の半分のピッチで第 2 方向に配置した場合と類似の効果を得ることができる。すなわちこの場合、金属列 3 1 と他の金属列 3 2 の間の第 2 方向における離間距離にも依存するが、例えば、増強度は低下するが、ピーク波長特性がブロードになり、ホットスポット密度 (HSD) が 2 倍になるという効果が期待できる。

【0067】

また、図 7 の例では、他の金属列 3 2 は、金属列 3 1 とは、形状、ピッチが異なる構成となっている。すなわち、他の金属列 3 2 に属する金属微細構造 3 0 は、金属列 3 1 に属する金属微細構造 3 0 と異なる形状であり、かつ、第 1 方向に並ぶピッチは、金属列 3 1 のピッチ P 1 と他の金属列 3 2 のピッチ P 3 とで互いに相違している (すなわち、ピッチ $P1 < P3$) 。

10

【0068】

図 6 及び図 7 に示した例は、いずれも一例を示すものであって、このような他の金属列 3 2 は、例えば、照射される励起波長、ラマン散乱光の波長などを考慮して適宜に配置されることができる。

【0069】

金属列 3 1 間の第 2 ピッチ P 2 は、第 1 ピッチ P 1 と同様に、10 nm 以上 2 μ m 以下であり、好ましくは 20 nm 以上 1500 nm 以下、より好ましくは 30 nm 以上 1000 nm 未満、さらに好ましくは 50 nm 以上 800 nm 未満とすることができる。

20

【0070】

また、第 1 ピッチ P 1 と第 2 ピッチ P 2 とは、同じでも (等しくても) 異なってもよい。ここで、「同じ」、「等しい」とは、例えば、製造上の誤差が累積される結果生じる差や、測定上の誤差を容認する範囲で、「同じ」、「等しい」ことを意味する。また、第 1 ピッチ P 1 及び第 2 ピッチ P 2 が同じである態様の 1 つとして、金属微細構造 3 0 が、第 1 方向に第 1 ピッチ P 1 で配列し、第 1 方向に直交する第 2 方向に第 1 ピッチ P 1 と同じ第 2 ピッチ P 2 で配列したような、二次元正方格子状 (単位格子は正方形) に配列した態様が挙げられる。また、第 1 ピッチ P 1 及び第 2 ピッチ P 2 が同じである態様の 1 つとして、金属微細構造 3 0 が、第 1 方向に第 1 ピッチ P 1 で配列し、第 1 方向に直交せず交差する第 2 方向に第 1 ピッチ P 1 と同じ第 2 ピッチ P 2 で配列したような、二次元格子状 (単位格子は菱形) に配列した態様が挙げられる。

30

【0071】

なお、金属列 3 1 の伸びる第 1 方向の線と、隣合う金属列 3 1 にそれぞれ属する 2 つの金属微細構造 3 0 であって、互いに最も近接する 2 つの金属微細構造 3 0 を結ぶ線と、がなす角は、特に限定されず、直角であってもなくてもよい。例えば、両者がなす角が直角であってもよいし、両者がなす角が直角でなくてもよい。すなわち、厚さ方向から見た金属微細構造 3 0 の配列を、金属微細構造 3 0 の位置を格子点とした二次元格子とみなした場合に、既約基本単位格子は、長方形の形状であっても、平行四辺形の形状であってもよい。また、金属列 3 1 の伸びる第 1 方向の線と、隣合う金属列 3 1 にそれぞれ属する 2 つの金属微細構造 3 0 であって、互いに最も近接する 2 つの金属微細構造 3 0 を結ぶ線と、がなす角が直角でない場合には、隣合う金属列 3 1 にそれぞれ属する 2 つの金属微細構造 3 0 であって、互いに最も近接する 2 つの金属微細構造 3 0 の間のピッチを第 2 ピッチ P 2 としてもよい。

40

【0072】

1. 3. 2. 伝搬型表面プラズモン及び局在型表面プラズモン

まず、伝搬型表面プラズモンについて説明する。図 8 は、励起光及び金 (実線) 及び銀 (破線) の分散曲線を示す分散関係のグラフである。通常は、金属の表面に光を 0 ~ 90 度の入射角 (照射角) で入射しても伝搬型表面プラズモンは発生しない。例えば、金属が Au からなる場合には、図 8 に示すように、ライトライン (Light Line) と Au の SPP の分散曲線が交点を持たないからである。また、光が通過する媒体の屈折率

50

が変化しても、AuのSPPも周辺の屈折率に応じて変化するため、やはり交点を持たないことになる。交点を持たせ伝搬型表面プラズモンを起こさせるためには、クレッチマン配置のようにプリズム上に金属層を設け、プリズムの屈折率により励起光の波数を増加させる方法や、回折格子によりライトラインの波数を増加させる方法がある。なお図8はいわゆる分散関係を示すグラフ（縦軸を角振動数 $[\omega \text{ (eV)}]$ 、横軸を波数ベクトル $[k \text{ (eV/c)}]$ としたもの）である。

【0073】

また、図8のグラフの縦軸の角振動数 $\omega \text{ (eV)}$ は、 $[\text{nm}] = 1240 / \omega \text{ (eV)}$ の関係があり、波長に換算することができる。また、同グラフの横軸の波数ベクトル $k \text{ (eV/c)}$ は、 $k \text{ (eV/c)} = 2\pi / [\lambda \text{ (nm)} / 100]$ の関係がある。したがって、例えば、回折格子間隔を Q としたとき、 $Q = 600 \text{ nm}$ のとき、 $k = 2.09 \text{ (eV/c)}$ となる。また、照射角 θ は、励起光の照射角 θ であって、金属層10若しくは誘電体層20の厚さ方向、又は金属微細構造30の高さ方向からの傾斜角である。

【0074】

図8には金(Au)及び銀(Ag)のSPPの分散曲線を示したが、一般には、金属表面に入射される励起光の角振動数を ω 、真空中の光速を c 、金属層10を構成する金属の誘電率を ϵ 、周辺の誘電率を ϵ_0 としたとき、その金属のSPPの分散曲線は、式(A)

$$K_{SPP} = \frac{\omega}{c} \left[\frac{\epsilon}{\epsilon + \epsilon_0} \right]^{1/2} \dots (A)$$

で与えられる。

【0075】

一方、励起光の照射角であって金属層10若しくは誘電体層20の厚さ方向、又は金属微細構造30の高さ方向からの傾斜角を θ とし、間隔 Q を有する回折格子を通過した励起光の波数 K は、式(B)

$$K = \frac{1}{\lambda} \cdot \left(\frac{\omega}{c} \right) \cdot \sin \theta + m \cdot 2\pi / Q \quad (m = \pm 1, \pm 2, \dots) \dots (B)$$

で表すことができ、この関係は、分散関係のグラフ上には、曲線ではなく直線で現れる。

【0076】

分散関係のグラフにおいて、金属のSPPの分散曲線（上記式(A)）と回折光の直線（上記式(B)）とが交点を有する場合に、伝搬型表面プラズモンが励起される。すなわち、 $K_{SPP} = K$ の関係が成立すると、金属層10に伝搬型表面プラズモンが励起される。

【0077】

したがって、上記式(A)及び式(B)から、以下の式(2)が得られ、

$$\left(\frac{\omega}{c} \right) \cdot \left\{ \frac{\epsilon}{\epsilon + \epsilon_0} \right\}^{1/2} = \frac{1}{\lambda} \cdot \left(\frac{\omega}{c} \right) \cdot \sin \theta + 2m\pi / Q \quad (m = \pm 1, \pm 2, \dots) \dots (2)$$

この式(2)の関係を満たせば、金属層10に伝搬型表面プラズモンが励起されることが理解される。この場合、図8のSPPの例でいえば、 θ 及び m を変化させることにより、ライトラインの傾き及び λ 又は切片を変化させることができ、AuのSPPの分散曲線に対してライトラインの直線を交差させることができる。

【0078】

次に、局在型表面プラズモンについて説明する。

【0079】

金属微細構造30に局在型表面プラズモンを生じさせる条件は、誘電率の実数部により、

$$\text{Real}[\epsilon(\omega)] = -2 \dots (C)$$

で与えられる。周辺の屈折率を1とすると $\epsilon_0 = 1$ なので、 $\text{Real}[\epsilon(\omega)] = -2$ となる。

【0080】

図9は、Agの誘電率と波長の関係を示すグラフである。例えば、Agの誘電率は、図

9 のようであり、約 366 nm の波長で局在型表面プラズモンが励起されることになるが、複数の銀粒子がナノオーダーで近づく場合や、銀粒子と金属層 10 (Au 膜等) が誘電体層 20 によって隔てられて配置された場合には、その誘電体層 20 の屈折率 n が大きくなると、局在型表面プラズモンの励起ピーク波長はレッドシフト (長波長側へシフト) する。このシフト量は、銀粒子の直径 D 、銀粒子の厚さ T 、銀粒子の粒子間隔、誘電体層 20 の厚さ G 等のディメンジョンにも依存する。またこの場合、レッドシフトしたピーク波長は、銀粒子の直径 D 、銀粒子の厚さ T 、銀粒子の粒子間隔、誘電体層 20 の厚さ G 等を変化させることにより、シフト前の波長へ戻す (ブルーシフトさせる) ことができる。発明者らの検討により、パラメーターとして、銀粒子の直径 D 、銀粒子の厚さ T 、銀粒子の粒子間隔、及び誘電体層 20 の厚さ G のうち、銀粒子の直径 D を小さくすることが、ブルーシフトさせるのに効果的であることが分かっている。

10

【0081】

また、局在型表面プラズモンは、伝搬型表面プラズモンと異なり、速度を持たず、移動しないプラズモンであり、分散関係のグラフにプロットすると、傾きがゼロ、すなわち、 $\omega/k = 0$ となる。

【0082】

図 10 は、金属層 10 の表面プラズモンポラリトン (SPP) と、金属微細構造 30 に生じる局在型表面プラズモン (LSP) の分散関係と電磁的結合を示す図である。本実施形態の電場増強素子 100 は、伝搬型表面プラズモンと局在型表面プラズモンを電磁的に結合 (Electromagnetic Coupling) させることにより、電場の極めて大きい増強度を得るものである。すなわち、本実施形態の電場増強素子 100 は、分散関係のグラフにおいて、回折光の直線と金属の SPP の分散曲線との交点を、任意の点とするのではなく、金属微細構造 30 (金属列 31) に生じる局在型表面プラズモンにおいて最大又は極大の増強度を与える点の近傍で両者を交差させるよう、回折格子となる金属微細構造 30 を配置することを特徴の一つとしている (図 8 参照)。したがって、本実施形態の電場増強素子 100 では、金属微細構造 30 に励起される局在型表面プラズモン (LSP) と、金属層 10 と誘電体層 20 との界面に励起される伝搬型表面プラズモン (PSP) とは、電磁的に相互作用している。なお、伝搬型表面プラズモンと局在型表面プラズモンを電磁的に結合 (Electromagnetic Coupling) させると、例えば文献: OPTICS LETTERS / Vol. 34, No. 3 / February 1, 2009 等に記載されるようなアンチクロッシングビヘービアが起きる。

20

30

【0083】

換言すると、本実施形態の電場増強素子 100 では、分散関係のグラフにおいて、金属の SPP の分散曲線と、金属微細構造 30 (金属列 31) に生じる局在型表面プラズモンにおいて最大又は極大の増強度を与える励起光の角振動数 (図 10 の分散関係のグラフ上で、LSP と付した横軸に平行な線) との交点の近傍を、回折光の直線が通過するように設計されることにより、非常に高い電場増強度を発現することができる。

【0084】

1.3.3. 第 2 ピッチ P_2

さらに、金属列 31 の間の第 2 ピッチ P_2 は、上記のように、第 1 ピッチ P_1 と同じであっても異なってもよいが、例えば、励起光を垂直入射 (入射角 $= 0$) で、かつ、1 次の回折光 ($m = 0$) を用いる場合には、第 2 ピッチ P_2 として上述の回折格子の間隔 Q を採用すれば、式 (2) を満たすことができる。しかし、選択する入射角 及び回折光の次数 m により、式 (2) を満たすことのできる間隔 Q は、幅を有することになる。なお、この場合の入射角 は、厚さ方向から第 2 方向への傾斜角であることが好ましいが、第 1 方向の成分を含む方向への傾斜角としてもよい。

40

【0085】

したがって、上記の交点近傍であること ($\pm P_1$ の幅) を考慮して、局在型表面プラズモンと伝搬型表面プラズモンとのハイブリッドを生じさせることのできる第 2 ピッチ P_2

50

の範囲を、式 (D)、

$$Q - P_1 \quad P_2 \quad Q + P_1 \quad \cdots (D)$$

の関係を満たすようにしてもよい。なお、第 2 ピッチ P_2 は、 $P_1 \quad P_2$ としてもよく、下記式 (E) の関係を満たすようにしてもよい。

【 0 0 8 6 】

$$P_1 \quad P_2 \quad Q + P_1 \quad \cdots (E)$$

なお、一般に、垂直入射の場合 (斜め入射だと L S P と S P P の交点を通る回折格子ピッチが入射角により変動するため、説明に正確性を欠くので、垂直入射で説明する。)、第 1 ピッチ P_1 及び第 2 ピッチ P_2 の値が励起光の波長に比べて小さいと、金属微細構造 3 0 間に働く局在型表面プラズモンの強度が増大する傾向があり、逆に、第 1 ピッチ P_1 及び第 2 ピッチ P_2 の値が励起光の波長に近いと、金属層 1 0 に生じる伝搬型表面プラズモンの強度が増大する傾向にある。さらに、電場増強素子 1 0 0 の全体の電場増強度は、ホットスポット密度 (単位面積あたりの、電場増強度の高い領域の割合) (H S D) にも依存するため、第 1 ピッチ P_1 及び第 2 ピッチ P_2 の値が大きくなるほど、H S D は低下する。そのため、第 1 ピッチ P_1 及び第 2 ピッチ P_2 の値には、好ましい範囲が存在し、例えば、 $60 \text{ nm} \leq P_1 \leq 1310 \text{ nm}$ 、 $60 \text{ nm} \leq P_2 \leq 1310 \text{ nm}$ の範囲にあることが好ましい。

10

【 0 0 8 7 】

また、 $P_1 = P_2$ の場合には、 P_1 、 P_2 共に励起光の波長の $\pm 40\%$ 程度とすることが好ましい。具体的には、励起光の波長が 633 nm の場合は P_1 、 P_2 共に 600 nm 程度とすると電場増強度が高くなる。励起光の波長が 785 nm の場合は P_1 、 P_2 共に 780 nm 程度とすると電場増強度が高くなる。

20

【 0 0 8 8 】

さらに、金属微細構造 3 0 の配置は、 $P_1 < P_2$ としてもよく、

$$P_1 < P_2 \quad Q + P_1 \quad \cdots (1)$$

の関係を満たすように配置してもよい。この場合には、金属微細構造 3 0 の配列は、誘電体層 2 0 に平行な平面において、異方性を有することになる。そのため、入射光が偏光光である場合に、第 1 方向の偏光成分と第 2 方向の偏光成分の強度によって、電場増強度が異なることになる。本明細書では、入射光が第 1 方向の直線偏光光 (金属列 3 1 の延びる方向に沿う方向の直線偏光光) である場合を「 1 ライン 」と称する。また、入射光が第 2 方向の直線偏光光 (金属列 3 1 の延びる方向に交差する方向の直線偏光光) である場合を「 2 ライン 」と称する。

30

【 0 0 8 9 】

上記式 (1) の関係を満たすように金属微細構造 3 0 が配置された場合には、電場増強素子 1 0 0 に、第 1 方向の直線偏光光、第 2 方向の直線偏光光及び円偏光光の少なくとも 1 種の入射光を照射することにより、高い電場増強度を得ることができる。

【 0 0 9 0 】

1 . 4 . 表面増強ラマン散乱

本実施形態の電場増強素子 1 0 0 は、高い電場増強度を示す。したがって、係る電場増強素子 1 0 0 は、表面増強ラマン散乱 (S E R S : S u r f a c e E n h a n c e d R a m a n S c a t t e r i n g) 測定に好適に用いることができる。

40

【 0 0 9 1 】

ラマン散乱では、ラマン散乱によるシフト量 (cm^{-1}) は、励起光の波長を i 、散乱光の波長を s としたとき、下記式 (a) で与えられる。

$$\text{ラマン散乱のシフト量} = (1/i) - (1/s) \quad \cdots (a)$$

以下、ラマン散乱効果を示す標的物質としてアセトン为例に挙げて説明する。

【 0 0 9 2 】

アセトンは、 787 cm^{-1} 、 1708 cm^{-1} 、 2921 cm^{-1} にラマン散乱を起こすことが知られている。

【 0 0 9 3 】

50

上記式 (a) より、励起光の波長 $i = 633 \text{ nm}$ とすると、アセトンによるストークスラマン散乱光の波長 s は、上記シフト量に対応して、それぞれ 666 nm 、 709 nm 、 777 nm となる。また、励起光の波長 $i = 785 \text{ nm}$ とすると、波長 s は、上記シフト量に対応して、それぞれ 837 nm 、 907 nm 、 1019 nm となる。

【0094】

また、アセトンを検出・定量する場合には、これらのラマン散乱光のピークの全てを捉える必要はなく、例えば、最も短波長側のラマン散乱光に着目することで足りる。アセトンのラマン散乱光のうちの短波長側のピークの波長に対応するラマンシフトは、 787 cm^{-1} であり、電場増強素子 100 によって、およそ $0 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ に対応する範囲を増強することができれば、高い感度でアセトンを検出、定量することができる。

10

【0095】

ここではアセトンを例としているが、多くの種類の標的物質は、 $0 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ に少なくとも 1 つのラマン散乱ピークを有することから、電場増強素子 100 の電場増強度を、 $0 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ に対応する波長の範囲で高めることにより、各種の標的物質を高感度で検出、定量することができる。

【0096】

なお、 $0 \sim 1020 \text{ cm}^{-1}$ に対応する波長の範囲は、入射光の波長が 633 nm である場合には、波長の範囲は $633 \sim 677 \text{ nm}$ であり、入射光の波長が 785 nm である場合には、波長の範囲は、 $785 \sim 853 \text{ nm}$ である。

【0097】

また、アンチストークス散乱も存在するが、原理的にストークス散乱の発生確率が高く、SERS測定においては、通常は励起波長より散乱波長が長くなるストークス散乱を用いることが多い。

20

【0098】

一方、SERS測定は、非常に強度の低いラマン散乱光の強度を、表面プラズモンによる電場増強効果を用いて飛躍的に大きくできる現象を利用する。即ち、励起光の波長 i の電場増強度 E_i とラマン散乱光の波長 s の電場増強度 E_s が強く、且つ HSD が大きいことが求められ、SERS強度 (SERS intensity) は、下記式 (b) に比例する。

$$E_i^2 \cdot E_s^2 \cdot \text{HSD} \cdot \cdot (b)$$

30

但し、 E_i は励起光の波長 i における電場増強度、 E_s はラマン散乱光の波長 s における電場増強度、HSDは、Hot Spot Densityを表し、ある単位面積当たりのホットスポットの個数である。

【0099】

すなわち、SERSの測定は、使用する励起光の波長と、検出しようとしている標的物質のラマン散乱光の波長特性を把握したうえで、上記式 (b) に比例するSERS増強度が大となるよう、励起光の波長と散乱光の波長と、表面プラズモンの電場増強度 (反射率 (Reflectance)) スペクトルにおけるピークの波長とが、それぞれほぼ一致するよう設計することが好ましい。また、SERSセンサーは、電場増強度 (反射率) スペクトルにおけるピークがブロードで、かつ高い増強度の値を有することが望ましい。

40

【0100】

また、入射光 (励起光) の照射によって表面プラズモン共鳴 (SPR) が発生すると、共鳴による吸収が起き、反射率 (reflectance) が低下する。そのため、SPR増強電場の強度は、反射率 r を用いて $(1 - r)$ で表すことができる。反射率 r の値がゼロに近いほど、増強電場の強度が強いという関係があるため、反射率をSPR増強電場の強度の指標として用いることができる。そのため、本明細書では、増強度プロファイル (増強度スペクトル)、及び反射率プロファイル (反射率スペクトル) は互いに相関していると考え、両者を上記関係を踏まえた上で同等のものとして扱う。

【0101】

1.5. 増強度

50

FDTD計算のメッシュ位置により、X方向（第1方向）の電場 E_x とZ方向（厚さ方向）の電場 E_z の大きさの関係、つまりベクトルが変化する。X方向の直線偏光光を励起光として用いた場合、Y方向（第2方向）の電場 E_y はほとんど無視できる。そのため、増強度は E_x と E_z の二乗和の平方根、即ち $SQRT(E_x^2 + E_z^2)$ を用いて把握することができる。このようにすれば、局所電場のスカラーとして互いに比較することができる。

【0102】

なお、本明細書の実験例や図等において、第1方向をX方向と称する場合があります、その方向のことを「X」なる表記によって表現する場合があります。また、第2方向をY方向と称する場合があります、その方向のことを「Y」なる表記によって表現する場合があります。また、素子の厚み方向をZ方向と称する場合があります、その方向のことを「Z」なる表記によって表現する場合があります。

10

【0103】

SERS (Surface Enhancement Raman Scattering) 効果は、SERS EF (Enhancement Factor) として、励起光の波長における電場増強度を E_i 、ラマン散乱後の波長における電場増強度を E_s とし、ホットスポット密度 (HSD) を用いて、下記式 (c)

$$SERS\ EF = E_i^2 \cdot E_s^2 \cdot HSD \cdots (c)$$

で表される。

20

【0104】

1.6. 入射光

電場増強素子100に入射される入射光の波長は、LSP、PSPを生じさせることができる限り、限定されず、紫外光、可視光、赤外光を含む、電磁波とすることができる。本実施形態では、入射光は、直線偏光光であってもよい。また、入射光は、電場が電場増強素子100の第1方向（金属列31の伸びる方向）と同じ方向の直線偏光光であっても、電場が電場増強素子100の第2方向（金属列31の並ぶ方向）と同じ方向の直線偏光光であってもよい。また入射光は、円偏光光であってもよい。さらに、偏光の方向の異なる入射光を、適宜組み合わせることにより、電場増強素子100によって非常に大きい光の増強度を得るように設計することもできる。

30

【0105】

電場増強素子100に入射される励起光の波長は、限定されず、紫外光、可視光、赤外光を含む、電磁波とすることができる。励起光は、例えば、第1方向に偏光した直線偏光光、第2方向に偏光した直線偏光光、及び、円偏光光の少なくとも1つとすることができる。このようにすれば、電場増強素子100によって非常に大きい光の増強度を得ることができる。

【0106】

なお、電場増強素子100をSERSのセンサーとして用いる場合には、励起光として、第1方向に偏光した直線偏光光、第2方向に偏光した直線偏光光、及び、円偏光光を適宜に組み合わせて用いることにより、電場増強スペクトルにおける増強度ピークの数、大きさ、形状（幅）を、励起光の波長 i や、標的物質のラマン散乱光の波長 s に対して合わせ込むことができる場合がある。

40

【0107】

1.7. ホットスポットの位置

本実施形態の電場増強素子100に励起光が照射されると、少なくとも、金属微細構造30の上面側の端、すなわち、金属微細構造30の誘電体層20に遠い側の角部（以下この位置を「トップ」と称することがあり、図ではTの符号を付す。）及び、金属粒子の下面側の端、すなわち、金属微細構造30の誘電体層20に近い側の角部（以下この位置を「ボトム」と称することがあり、図ではBの符号を付す。）に増強電場の大きい領域が発生する。なお、金属微細構造30の誘電体層20に遠い側の角部とは、金属微細構造30の頂部に相当し、例えば金属微細構造30が誘電体層20の法線方向を中心軸とする円

50

柱形状である場合には、誘電体層 20 から遠い側の表面（円形）の周付近のことを指す。また、金属微細構造 30 の誘電体層 20 に近い側の角部であり、金属微細構造 30 の裾部に相当し、例えば金属微細構造 30 が誘電体層 20 の法線方向を中心軸とする円柱形状である場合には、誘電体層 20 から近い側の表面（円形）の周付近のことを指す。

【0108】

金属微細構造 30 は、誘電体層 20 の上に、凸状に配置されているため、電場増強素子 100 に、標的物質が接近する際には、金属微細構造 30 のトップに接触する確率のほうが、ボトムに接触する確率よりも大きいと考えられる。また、標的物質のサイズが大きいほどボトムに接触する確率は小さくなると考えられる。逆に、標的物質がガス分子等のサイズの小さい物質の場合には、相対的にボトムに接触する確率が高まると考えられる。また、金属微細構造 30 の製造方法によっては、円柱状ではなくボトムがトップよりも大きいお椀形（ドーム形状、あるいは半球状）となる場合があるが、このような形状となる場合においても、ボトムの増強度が高いことは望ましい。

10

【0109】

一方、本実施形態の電場増強素子 100 において、誘電体層 20 の屈折率 n を変化させることで、電場増強素子 100 における電場増強のためのエネルギーを、トップに配分されるエネルギーとボトムに配分されるエネルギーとで変化させることができる。すなわち、誘電体層 20 の屈折率 n が、 $1.46 < n < 2.5$ の範囲では、電場増強素子 100 の増強度の最大値が高く、特に金属微細構造 30 のボトムにおける電場増強度が高い。一方、誘電体層 20 の屈折率 n が、 $1 < n < 1.46$ の範囲では、電場増強素子 100 の増強度の最大値は低下するものの、特に金属微細構造 30 のトップにおける電場増強度を高めることができる。

20

【0110】

図 11 は、本実施形態の電場増強素子 100（GSPP（Gap type Surface Plasmon Polariton））の要部を拡大して模式的に示す図である。図 11 に示すように、本実施形態の電場増強素子 100 で、金属微細構造 30 の平面視における端部であって、誘電体層 20 側の下部（ボトム B）は、測定対象となる物体 M に、接触しにくくなっている。すなわち、GSPP モデルでは、平面的に見て金属微細構造 30 の輪郭の外側であって、断面視における金属微細構造 30 の下側の領域に、誘電体層 20 が存在している。したがって、測定対象となる物体 M（ウイルスや化合物）が、金属微細構造 30 に接近した場合に、本実施形態の電場増強素子 100 では、ボトム B に接近するための通路が狭窄されて入り込みにくい。

30

【0111】

一方、図 11 に示すように、本実施形態の電場増強素子 100 で、金属微細構造 30 の平面視における端部であって、誘電体層 20 とは反対側の上部（トップ T）は、測定対象となる物体 M に、接触しやすい。

【0112】

1 つの金属微細構造 30 近傍に発生するホットスポット HS（高い電場増強度を呈する領域）は、ボトム B 及び金属微細構造 30 の平面視における端部であって基板 1 から離れた側の上部（トップ T）に発生する（図 11 参照）。ホットスポットの強度は、ボトム B とトップ T とで、各種の条件により増強度の配分が変化し、上述したように、誘電体層 20 の屈折率 n によってこれを制御することができる。

40

【0113】

したがって、標的物質が、金属微細構造 30 のボトムに接近しやすい比較的小さい物質（例えば直径 5 nm 以下の物質）である場合には、電場増強素子 100 のボトム B に最大値の増強度を達成することが検出、定量のために有利であり、逆に、標的物質が、金属微細構造 30 のボトムに接近しにくい比較的大きな物質（例えば直径 5 nm を越える物質）である場合には、ボトム B の増強度が低くてもトップ T の増強度を高めることが有利である。

【0114】

50

したがって、標的物質が、金属微細構造 30 のボトムに接近しやすい比較的サイズの小さい物質である場合には、誘電体層 20 の屈折率 n は、 $1.46 < n < 2.5$ の範囲とし、標的物質が、金属微細構造 30 のボトムに接近しにくい比較的サイズの大きい物質である場合には、 $1 < n < 1.46$ の範囲とすることが好ましい。

【0115】

よって、本実施形態の電場増強素子 100 によれば、希ガス等ナノオーダーの小さな試料分析だけでなく、例えば直径 20 nm - 100 nm のウィルス等、5 nm 以上の大きなサイズの被測定物質であっても高感度に定性、定量することができる。

【0116】

2. 分析装置

図 12 は、本実施形態の分析装置 1000 の要部を模式的に示す図である。

【0117】

本実施形態の分析装置 1000 は、上述の電場増強素子 100 と、入射光を電場増強素子 100 に照射する光源 300 と、電場増強素子 100 から放射される光を検出する検出器 400 と、を備える。本実施形態の分析装置 1000 は、図示せぬその他の適宜な構成を備えてもよい。

【0118】

2.1. 電場増強素子

本実施形態の分析装置 1000 は、電場増強素子 100 を備える。電場増強素子 100 は、上述の電場増強素子 100 と同様であるため、詳細な説明は省略する。

【0119】

電場増強素子 100 は、分析装置 1000 において、光を増強する作用、及び / 又は、センサーとしての作用を担う。電場増強素子 100 は、分析装置 1000 の分析の対象となる試料に接触させて用いられてもよい。分析装置 1000 における電場増強素子 100 の配置は、特に制限されず、設置角度等の調節可能なステージ等に設置されてもよい。

【0120】

2.2. 光源

本実施形態の分析装置 1000 は、光源 300 を備える。光源 300 は、電場増強素子 100 に対して入射光を照射する。光源 300 は、電場増強素子 100 の第 1 方向（金属微細構造 30 の並ぶ方向であって、金属列 31 の伸びる方向）に直線偏光した光（第 1 方向と同じ方向の直線偏光光）、電場増強素子 100 の第 2 方向（金属列 31 の並ぶ方向であって、金属列 31 の伸びる方向に交差する方向）に直線偏光した光（第 2 方向と同じ方向の直線偏光光）、又は、円偏光光を照射することができる。

【0121】

すなわち、光源 300 は、電場増強素子 100 に対して、第 1 方向と同じ方向の直線偏光光及び / 又は第 2 方向と同じ方向の直線偏光光を照射する態様、又は、電場増強素子 100 に対して、円偏光光を照射する態様とすることができる。金属層 10 の厚さ方向からの、光源 300 から照射される入射光の傾斜角は、電場増強素子 100 の表面プラズモンの励起条件に応じて適宜変化させることができるようにしてもよい。光源 300 は、ゴニオメーター等に設置されてもよい。

【0122】

光源 300 が照射する光は、電場増強素子 100 の表面プラズモンを励起することができる、特に限定されず、紫外光、可視光、赤外光を含む、電磁波とすることができる。また、光源 300 が照射する光は、コヒーレントな光であってもなくてもよい。具体的には、光源 300 としては、半導体レーザー、気体レーザー、ハロゲンランプ、高圧水銀灯、キセノンランプなどに、適宜、波長選択素子、フィルター、偏光子などを設けたものを例示することができる。

【0123】

さらに、光源 300 が偏光子を備える場合には、偏光子は、公知のものを用いることができ、適宜回転させる機構を備えてもよい。光源 300 からの光が励起光となって、電場

10

20

30

40

50

増強素子 100 に発生したプラズモンによる電場の集中、所謂ホットスポットが生じ、そのホットスポットに付着した物質の微弱なラマン光がホットスポットの電場により増強され物質の検出を行うことができる。

【0124】

2. 3. 検出器

本実施形態の分析装置 1000 は、検出器 400 を備える。検出器 400 は、電場増強素子 100 から放射された光を検出する。検出器 400 としては、例えば、CCD (Charge Coupled Device)、光電子増倍管、フォトダイオード、イメージングプレートなどを用いることができる。

【0125】

検出器 400 は、電場増強素子 100 から放射される光を検出できる位置に設けられればよく、光源 300 との位置関係も特に制限はない。また、検出器 400 は、ゴニオメーター等に設置されてもよい。

【0126】

3. 電子機器

本実施形態の電子機器 2000 は、上述の分析装置 1000 と、検出器 400 からの検出情報に基づいて健康医療情報を演算する演算部 2010 と、健康医療情報を記憶する記憶部 2020 と、健康医療情報を表示する表示部 2030 と、を備える。

【0127】

図 13 は、本実施形態の電子機器 2000 の構成の概略図である。分析装置 1000 は、「2. 分析装置」で上述した分析装置 1000 であり、詳細な説明を省略する。

【0128】

演算部 2010 は、例えば、パーソナルコンピューター、携帯情報端末 (PDA: Personal Digital Assistance) であり、検出器 400 から送出される検出情報 (信号等) を受取り、これに基づく演算を行う。また、演算部 2010 は、分析装置 1000 の制御を行ってもよい。例えば、演算部 2010 は、分析装置 1000 の光源 300 の出力、位置等の制御や、検出器 400 の位置の制御などを行ってもよい。演算部 2010 は、検出器 400 からの検出情報に基づいて健康医療情報を演算することができる。そして、演算部 2010 によって演算された健康医療情報は、記憶部 2020 に記憶される。

【0129】

記憶部 2020 は、例えば、半導体メモリー、ハードディスクドライブ等であり、演算部 2010 と一体的に構成されてもよい。記憶部 2020 に記憶された健康医療情報は、表示部 2030 に送出される。

【0130】

表示部 2030 は、例えば、表示板 (液晶モニター等)、プリンター、発光体、スピーカー等により構成される。表示部 2030 は、演算部 2010 によって演算された健康医療情報等に基づいて、ユーザーがその内容を認識できるように、表示又は発報する。

【0131】

健康医療情報としては、細菌、ウィルス、タンパク質、核酸、及び抗原・抗体からなる群より選択される少なくとも 1 種の生体関連物質、又は無機分子及び有機分子から選択される少なくとも 1 種の化合物の有無若しくは量に関する情報を含むことができる。

【0132】

4. 実験例

以下に実験例を示し、本発明をさらに説明するが、本発明は以下の例によってなんら限定されるものではない。以下の例は、計算機によるシミュレーションである。各モデルは、FDTDシミュレーションを用い計算した。また、入射光は垂直入射とし X 方向 (第 1 方向) に電場を偏光した直線偏光光を用いた。バックグラウンドの屈折率は、真空又は空気層とし $n^2 = 1$ で計算した。

【0133】

各実験例では、図14に模式的に示すモデルを用いた。光が透過しない程度に十分厚い金属層として、金(Au)層を用い、当該金属層(金)上に、誘電体層としては、材質を特定せず、屈折率 n を1~2.49の範囲で変化させた。なお、 $n=1$ は、空気又は真空を、 $n=1.46$ は SiO_2 を、 $n=1.64$ は薄膜の Al_2O_3 を、 $n=1.77$ はバルクの Al_2O_3 を、 $n=2.16$ は Ta_2O_5 を、 $n=2.49$ は TiO_2 を想定している。また、誘電体層の上に金属微細構造として、円柱状の銀を一定の周期で形成したGSPP(Gap type Surface Plasmon Polariton)モデルとした。

【0134】

なお、金属層、金属微細構造の材質は、限定されず、励起光の波長領域において、誘電率の実数部が負で大きく、虚数部が実数部より小さい金属であればプラズモンを生じさせることができる。

【0135】

(計算モデルのパラメーター等)

各実験例で示されるグラフ等には、例えば「X180Y600」などの表記を用いている。「X180Y600」は、第1方向(X方向)に180nmピッチ(第1ピッチP1)、第2方向(Y方向)に600nmピッチ(第2ピッチP2)で金属微細構造30が配置されることを意味する。

【0136】

また、数値に添えて「D」、「T」なる文字が付された場合には、モデルに用いた第2金属層が直径D、厚さTの円柱状であることを指す。また、数値に添えて「G」なる記号が付された場合には、金属層10と金属微細構造30との間の距離G[nm]であることを指す。また、グラフの横軸にGap thicknessとあるのは、金属層10と金属微細構造30との間の距離G[nm]のことを指している。さらに、数値が、例えば、「20-100」等と範囲を有して表記される場合は、当該範囲において計算上、当該数値が連続的又はとびとび(離散的)の値を採って計算されたことを示している。

【0137】

さらに、図中「Ag」又は「AG」とあるのは、注目する構成の材質が銀であることを示しており、「Au」又は「AU」とあるのは、注目する構成の材質が金であることを示している。

【0138】

また、各モデルを特徴付ける記号(略号)の意味であるが、例えば、X180Y600モデルとの表記の場合には、X方向に180nmのピッチの繰り返し周期、Y方向に600nmのピッチの繰り返し周期で、回折格子の役割を有する第2金属層を形成することを意味する。一方、X600Y180モデルでは、X方向に600nmのピッチの繰り返し周期、Y方向に180nmのピッチの繰り返し周期で第2金属層を形成することを意味している。ここで、X600Y180モデルは、X180Y600モデルで、Y方向(第2方向)に偏光した入射光を入射することと同義となる。

【0139】

また本明細書では、X180Y600モデル及びX600Y180モデルについて、いずれも、1ラインモデルと称する。また、X180Y180モデルのように、X方向Y方向共に小さいピッチとなるモデルをBasicモデルと呼ぶ。さらに、X方向の直線偏光光を入射する場合に、X180Y600モデルのように偏光光の偏光方向側のピッチが小さいモデルを1ラインモデルと称し、X600Y180モデルのように、偏光光の偏光方向に直交する方向のピッチが小さいモデルを1ラインモデルと称する。さらに、X600Y600モデルのように、XY両方向のピッチが大きく、第1金属層(ミラー層)にPSPが強く生じるモデルをHybridモデルと称する。

【0140】

なお、各モデルの金属微細構造の直径は、レッドシフトを元の波長に戻す(ブルーシフト)値となるように、各計算毎に設定した。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 1 】

(計算の概要)

計算は R s o f t 社 (現サイバネットシステム株式会社) の F D T D s o f t F u l l W A V E を用いた。また、用いたメッシュの条件は、1 n m 最小メッシュとし、計算時間 c T は 1 0 μ m とした。

【 0 1 4 2 】

増強位置 (ホットスポット) では、電場 E_x と E_z の 2 つの成分から成立つため、以下の実験例における全ての増強度は $S Q R T (E_x^2 + E_z^2)$ で表す。ここで、 E_x は、入射光の偏光方向 (第 1 方向) の電場強度を示し、 E_z は、厚さ方向の電場強度を示す。なお、この場合には第 2 方向の電場強度は小さいので考慮していない。また以下、 $S Q R T (E_x^2 + E_z^2)$ を単に「 $S Q R T$ 」と称することがある。

10

【 0 1 4 3 】

また、励起光の照射によって表面プラズモン共鳴 (S P R) が発生すると、共鳴による吸収が起き、反射率が低下する。そのため、S P R 増強電場の強度は、反射率 r を用いて $(1 - r)$ で表すことができる。反射率 r の値がゼロに近いほど、増強電場の強度が強いという関係があるため、反射率を S P R 増強電場の強度 ($S Q R T$) の二乗の指標として用いることがある。

【 0 1 4 4 】

4 . 1 . 実験例 1

6 3 3 n m 励起でラマンシフト量が $1 0 2 0 \text{ cm}^{-1}$ 以下 (ストークスラマン散乱波長 6 7 7 n m) を想定した。従って、6 3 3 n m と 6 7 7 n m の中央波長となる 6 5 5 n m で $S Q R T$ がピークとなる条件を求めた。図 1 5 は、 $X 1 4 0 Y 1 4 0 _ 6 4 D 3 0 T _ A U _ 2 0 G _ n = 1 . 6 4$ のモデル、及び $X 1 4 0 Y 1 4 0 _ 4 2 D 3 0 T _ A U _ 2 0 G _ n = 2 . 1 6$ のモデルについて、 $S Q R T$ の波長依存性を示すグラフである。図 1 5 の結果から、各モデルのディメンジョンで 6 5 5 n m 付近で $S Q R T$ がピークとなっていることが確認できた。

20

【 0 1 4 5 】

次に、1 ラインモデルを標準として $X 1 8 0 Y 6 0 0 _ A G$ モデルと金属微細構造を金を想定し、Y 方向のピッチを詰め金属微細構造の密度を高めた $X 1 4 0 Y 4 0 0 _ A U$ モデル及び $X 1 4 0 Y 1 4 0 _ A U$ モデルの 3 種類のモデルで、金属微細構造の直径 D と、誘電体層の屈折率 n の関係を調べた。図 1 6 は、金属微細構造の直径 D と、誘電体層の屈折率 n の関係をプロットしたグラフである。

30

【 0 1 4 6 】

図 1 6 をみると、誘電体層の屈折率 n と金属微細構造の直径 D とは、比例関係にあることが判明した。すなわち、いずれのモデルでも、誘電体層の屈折率 n が大きくなって増強度プロファイルのピークがレッドシフトしたとしても、金属微細構造の直径 D を小さくすれば、ピークをブルーシフトさせることができ、 $0 \sim 1 0 2 0 \text{ cm}^{-1}$ における増強度を高く維持できることが判明した。

【 0 1 4 7 】

また、誘電体層の屈折率 n が大きくなった場合、誘電体層の厚さ G の最適な値も変化することが分かっており、誘電体層の厚さ G は、より小さい側で最適値をとる傾向がある。したがって、金属微細構造の直径 D 、及び誘電体層の厚さ G の 2 つのパラメーターを考慮して、励起波長 6 5 5 n m において、 $S Q R T$ (金属微細構造のボトム) のピーク値を示す条件を探索し、まとめた結果を図 1 7 (表 1) に示す。

40

【 0 1 4 8 】

図 1 8 は、 $X 1 8 0 Y 6 0 0 _ A G$ モデルと金属微細構造を金を想定し、Y 方向のピッチを詰め金属微細構造の密度を高めた $X 1 4 0 Y 4 0 0 _ A U$ モデル及び $X 1 4 0 Y 1 4 0 _ A U$ モデルの 3 種類のモデルの $S Q R T$ の、誘電体層の屈折率 n 依存性を示すグラフである。図 1 8 のグラフの各プロットにおける数値は、上述の表 1 に記載してある。図 1 8 のグラフのプロットは、3 種のモデルのいずれも、6 5 5 n m の波長で $S Q R T$ のピーク

50

クとなる誘電体層の厚さ G 及び金属微細構造の直径 D を求めてプロットしたものである。なお、この場合計算のモニターを設置した位置は、 $YeeCell$ のグリッドサイズを 1 nm とし、

XYZ 方向で $Saddle\ grid$ (材料の境界面に $YeeCell$ の面を置くシミュレーターの一方式、従って、計算グリッドは z 方向に 0.5 nm ずれる。) $YeeCell$ 設定のため、 $XY(0, 0, 0.0005)$ (単位は μm) とした。

【0149】

図18をみると、誘電体層の屈折率 n が1より大きくなると、3つのモデル共に $n = 2.16$ で最大値を取り、それ以上大きくなると低下する。

【0150】

図19は、 $X140Y400_AU$ モデル及び $X140Y140_AU$ モデルで、 $SERS$ 強度の屈折率 n 依存性を示すグラフである。 $X140Y400_AU$ モデルは、 HSD を考慮して規格化してあり、両モデルの $SERS$ 強度の値は、直接比較することができる。

【0151】

図19をみると、 $SERS$ 強度も、規格化された1ラインモデル($X140Y400_AU$ モデル)の誘電体層の屈折率 n が大きくなると高くなり、 $n = 2.16$ で 1.6×10^8 という非常に大きい最大値を取り、その後減少するが、 $n = 2.49$ でも 7×10^7 という大きい値を示している。 $Basic$ モデル($X140Y140_AU$ モデル)においても $n = 2.16$ において、 $SERS$ 強度が最大値をとる挙動は同様であった。ただし、 $SERS$ 強度の最大値は、 7×10^7 程度と、1ラインモデルに比較して小さかった。このことは、1ラインモデルのほうが、金属層に生じる PSP の寄与が大きいことを示していると考えられる。

【0152】

4.2. 実験例2

本実験例では、消衰係数の値と、 $SQRT$ の値の相関について調べた。 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 は、いずれも、通常は複素屈折率 n' の消衰係数は、ゼロである。しかし、 Si_3N_4 の消衰係数は、 $= 0.016$ (波長 532 nm の場合の値)と大きいことや、薄膜の製造条件(成膜温度、結晶性、成膜方法、ガス分圧等)により消衰係数がゼロでない場合がある。

【0153】

そこで、最も高い $SQRT$ を示したモデル、即ち $X180Y600_AG_58D30T_30G_n = 2.16$ のモデルで、消衰係数を $= 0, 0.02, 0.04, 0.06$ とした場合の $SQRT$ を求めた。その結果を図20に示す。なお、消衰係数がゼロでない場合においても、ピーク波長は $= 0$ の場合と変わらず 655 nm であった。

【0154】

また、 $= 0.06$ では、 $SQRT = 142$ であり、これは誘電体層が SiO_2 の場合とほぼ同じ値である。つまり誘電体層の屈折率 n を高くする効果は大きいですが、屈折率 n を高くした結果、消衰係数が増加してしまうと、増強効果は低減することが分かった。従って、高屈折率の誘電体層とし、かつ、消衰係数がほぼゼロとなる材質の選定及び製造方法が重要となることが分かった。

【0155】

4.3. 実験例3

本実験例では、 $SQRT$ の誘電体層の屈折率 n 依存性において、実験例1のような挙動を示す理由を調べた。

【0156】

上述の $SQRT$ の値は、金属微細構造のボトムにおける値であり、金属微細構造のボトムのホットスポットがどのような値をとるのかを調べた。

【0157】

図21は、 $X180Y600_AG$ 及び $X140Y400_AU$ モデルにおいて、金属

10

20

30

40

50

微細構造のトップの位置及びボトム的位置における S Q R T の、誘電体層の屈折率 n 依存性を示すグラフ (a)、並びに、同モデルのトップ/ボトム比 (トップの S Q R T / ボトムの S Q R T) の、誘電体層の屈折率 n 依存性を示すグラフ (b) である。なおこの場合計算のモニターを設置した位置は、ボトムでは X Y (0 , 0 , 0)、トップでは X Y (0 , 0 , 0 . 0 3) である。なお、実験例 1 の図 1 8 とボトムの S Q R T の値が異なるのは、モニター位置が図 1 8 では $Z = 0 . 5 \text{ nm}$ 、図 2 1 では $Z = 0 \text{ nm}$ であるからである。

【 0 1 5 8 】

図 2 1 をみると、2 つのモデル共に $n = 2 . 1 6$ までは、屈折率 n が大きくなるにつれてボトムの増強度は上昇しているが、トップの増強度は、 $n = 1$ の場合が最も高く、屈折率 n が大きくなるにつれて増強度は単調に低下することがわかった。

10

【 0 1 5 9 】

つまり、誘電体層の屈折率 n を大きくすると増強度が増す理由は、ホットスポットの位置が金属微細構造のボトムに集中するからである、と考えられる。逆に金属微細構造のトップに標的物質が付着しやすい場合には、誘電体層の屈折率 n を 1 に近づける方が好ましいことが分かった。

【 0 1 6 0 】

また、図 2 1 (b) をみると、1 ライン モデル (X 1 8 0 Y 6 0 0 _ A G 及び X 1 4 0 Y 4 0 0 _ A U モデル) において、屈折率 n に対するトップ/ボトム比は、全く同じラインに載ることが判明した。このことから、誘電体層の屈折率 n を大きくすることによる増強度向上の効果は、Y 方向の金属微細構造の配列のピッチと、金属微細構造の材質 (A U 、 A G) に依存しないことが分かった。

20

【 0 1 6 1 】

一方、S Q R T の誘電体層の屈折率 n 依存性において、最大値となった後、屈折率 n が大きくなると S Q R T が低下する理由について調べた。

【 0 1 6 2 】

S P P の伝搬距離 $s_{P P}$ は、下記式 (X)、式 (Y) で表される。

【 0 1 6 3 】

$$s_{P P} = 1 / [2 \cdot \text{Im} (k_{S P P})] \cdots (X)$$

$$k_{S P P} = k'_{S P P} + i k''_{S P P} = (\omega / c) \cdot [\epsilon_m \cdot d / (\epsilon_m + \epsilon_d)]^{1/2} \cdots (Y)$$

30

ここで、 $k_{S P P}$ は、金属層と誘電体層の界面に平行な方向の P S P の複素波数ベクトル、 $\text{Im} (k_{S P P})$ は、 $k_{S P P}$ の虚数部、 $k'_{S P P}$ 及び $k''_{S P P}$ はそれぞれ実部及び虚部、 ω は角振動数、 c は真空中の光速、 ϵ_m 及び ϵ_d は、それぞれ、金属層及び誘電体層の複素誘電関数を表す。

【 0 1 6 4 】

そして、式 (X) 及び式 (Y) を用いて、S P P の伝搬距離 $s_{P P}$ の誘電体層の屈折率 n 依存性を計算すると、図 2 2 のようになる。

【 0 1 6 5 】

S P P の伝搬距離 $s_{P P}$ は、長いほど周期構造による S P P は強くなる。逆に S P P の伝搬距離 $s_{P P}$ が短くなるということは、S P P の減衰が強くなり、各格子により生ずる S P P の相互作用が減少し、その結果増強度は低下することになる。

40

【 0 1 6 6 】

図 2 2 から、周辺屈折率が 2 . 1 6 の場合は、S P P 伝搬距離は 3 . 4 μm である。X 1 8 0 Y 6 0 0 モデルは、Y 方向に 6 0 0 nm ピッチ = 0 . 6 μm 、X 1 4 0 Y 4 0 0 モデルは Y 方向に 4 0 0 nm ピッチ = 0 . 4 μm であり、屈折率 2 . 1 6 の時の S P P 伝搬距離 $s_{P P}$ と比較すると、3 . 4 / 0 . 6 = 5 . 6 から 3 . 4 / 0 . 4 = 8 . 5 と十分に小さい。

【 0 1 6 7 】

一方、周辺屈折率が 2 . 4 9 以上では、S P P 伝搬距離 $s_{P P}$ は 1 . 6 μm と短くなり、格子ピッチに比較して 1 . 6 / 0 . 6 = 2 . 7 から 1 . 6 / 0 . 4 = 4 となり、S P

50

P による増強効果は低下することが分かる。

【 0 1 6 8 】

ここで示しているのは、金属層と誘電体層（無限厚み）の界面の S P P の伝搬距離 s_{pp} であって、本発明の G S P P 構造の場合は、誘電体層の厚み G が 1 0 0 n m 以下となると、下地の金属層の影響を無視できず、誘電体層の実効屈折率 n_{eff} は一般的な薄膜の屈折率に較べて更に高くなることが知られている。因みに (X) 式に $n_{eff} = 2.9$ を代入すると $s_{pp} = 0.483 \mu m$ となる。

【 0 1 6 9 】

以上の実験例から、金属微細構造の密度が高い G S P P _ 1 ラインモデルで、誘電体層の屈折率 n を大きくすることにより、ボトム B のホットスポットの増強度が高まることが判明した。しかし、 $n = 2.16$ を最大増強効果が得られる屈折率 n とし、それを超えると S P P の伝搬距離が短くなり、各格子による S P P の相互作用が減少して S Q R T は低下すると考えられる。

【 0 1 7 0 】

一方、トップ T の増強度は、屈折率 n が 1 に近づくにつれ高くなることが分かった。標的物質のサイズがナノオーダーと小さい場合（例えば 5 n m 以下）は、ボトム B に吸着する可能性があり、誘電体層の屈折率 n を 2.16 に近づけるのが良く、標的物質のサイズが数十ナノ以上と大きい場合（例えば 1 0 n m 以上）は、ボトム B のホットスポットに付着しにくいので、誘電体層の屈折率 n を 1 に近づかせトップ T のホットスポットの増強度を高めるとよいことが分かった。

【 0 1 7 1 】

本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、さらに種々の変形が可能である。例えば、本発明は、実施形態で説明した構成と実質的に同一の構成（例えば、機能、方法及び結果が同一の構成、あるいは目的及び効果が同一の構成）を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成の本質的でない部分を置き換えた構成を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成と同一の作用効果を奏する構成又は同一の目的を達成することができる構成を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成に公知技術を付加した構成を含む。

【符号の説明】

【 0 1 7 2 】

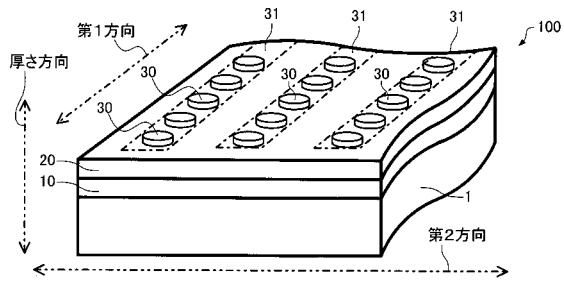
1 ... 基板、1 0 ... 金属層、2 0 ... 誘電体層、3 0 ... 金属微細構造、3 1 ... 金属列、3 2 ... 他の金属列、1 0 0 , 2 0 0 , 2 5 0 ... 電場増強素子、3 0 0 ... 光源、4 0 0 ... 検出器、1 0 0 0 ... 分析装置、2 0 0 0 ... 電子機器、2 0 1 0 ... 演算部、2 0 2 0 ... 記憶部、2 0 3 0 ... 表示部

10

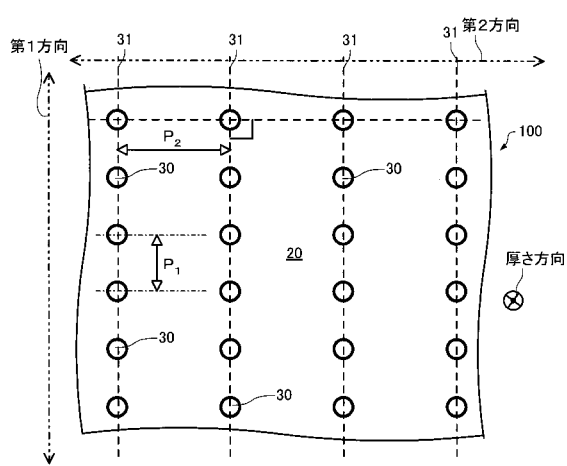
20

30

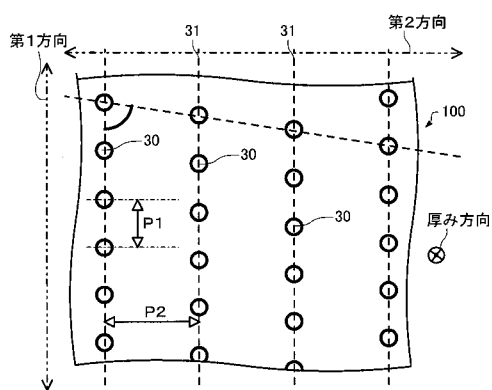
【図 1】



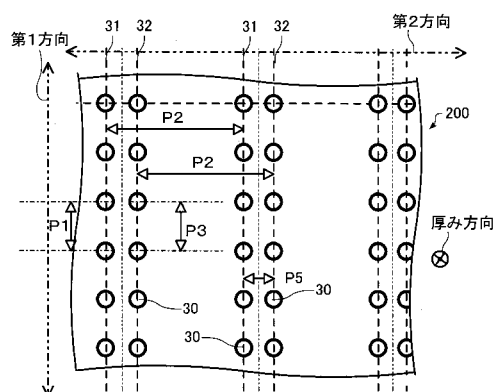
【図 2】



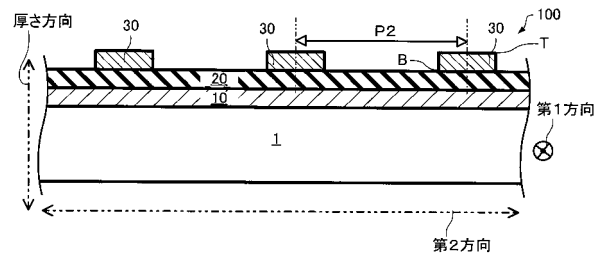
【図 5】



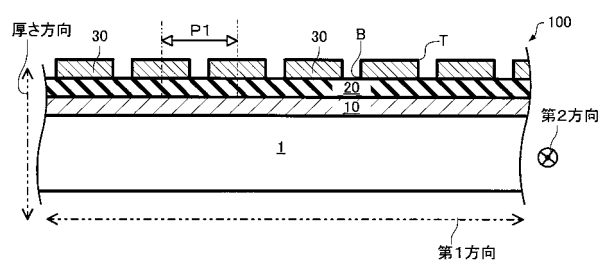
【図 6】



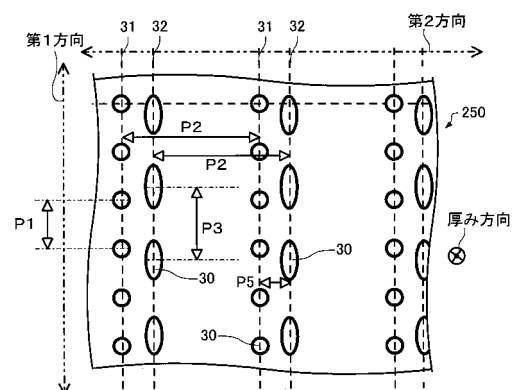
【図 3】



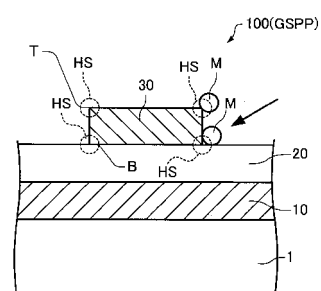
【図 4】



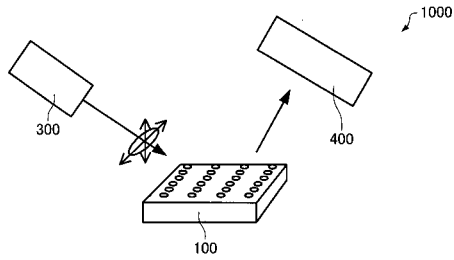
【図 7】



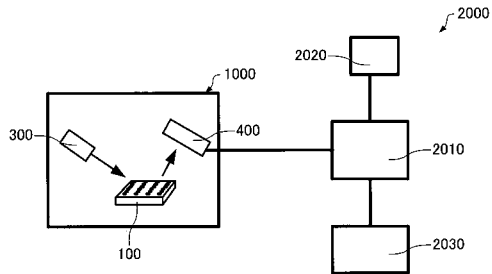
【図 11】



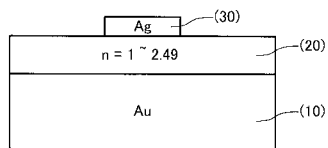
【図 1 2】



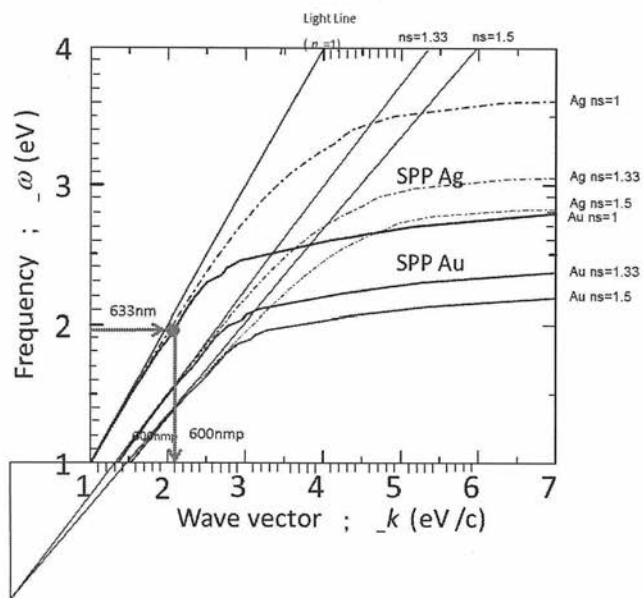
【図 1 3】



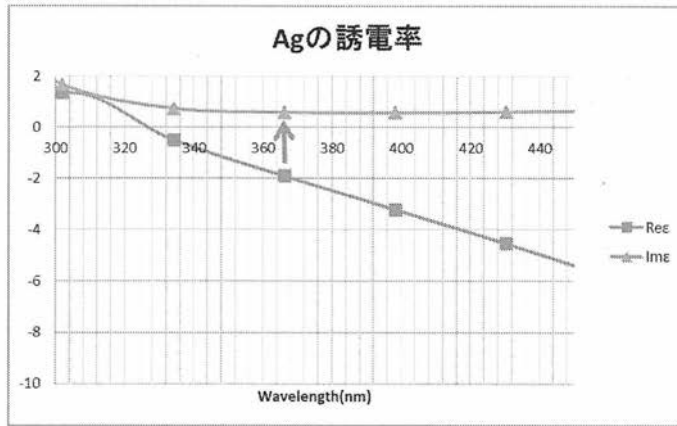
【図 1 4】



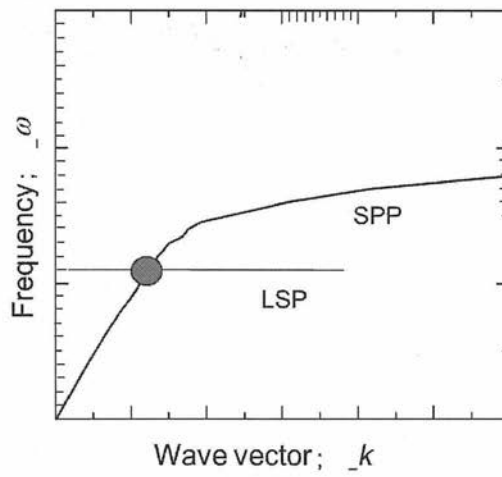
【図 8】



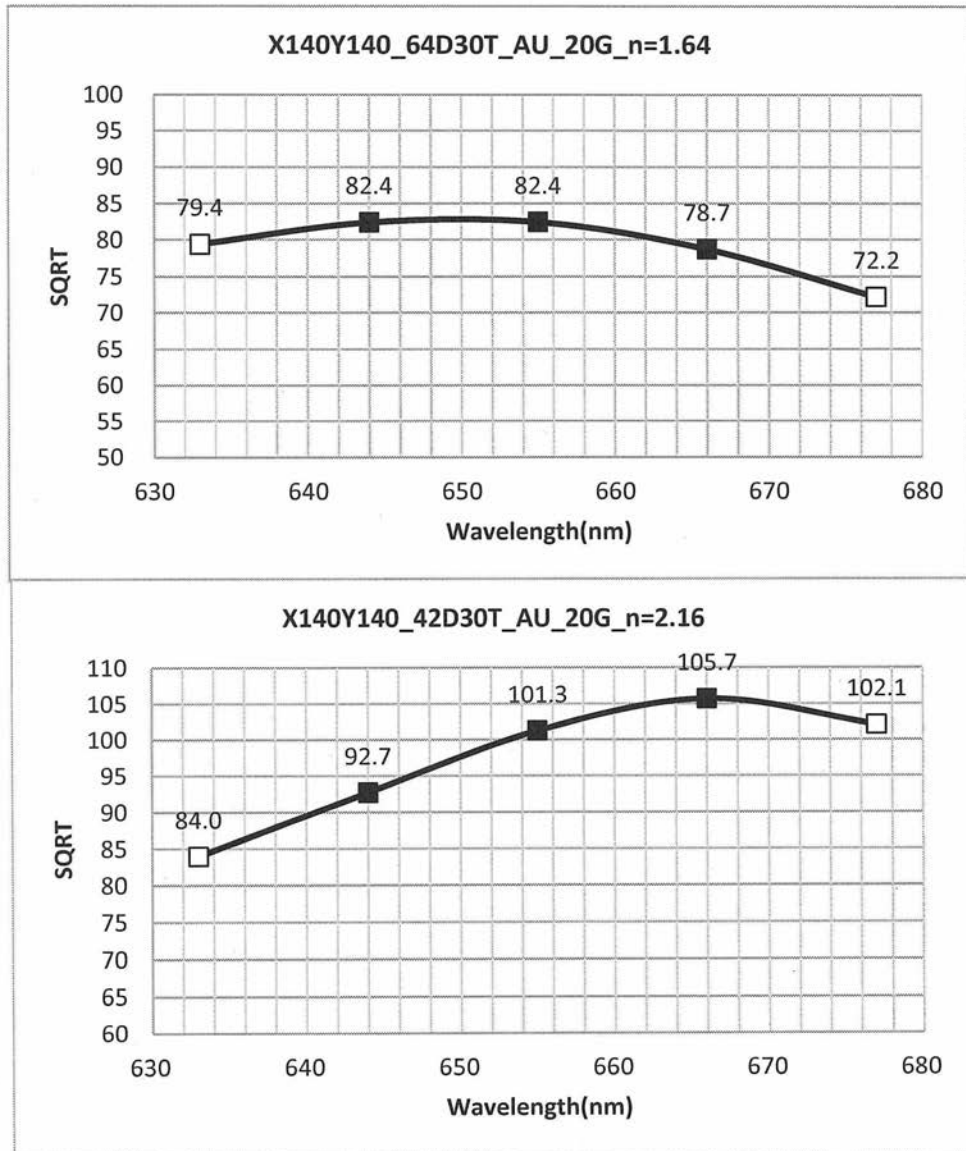
【図 9】



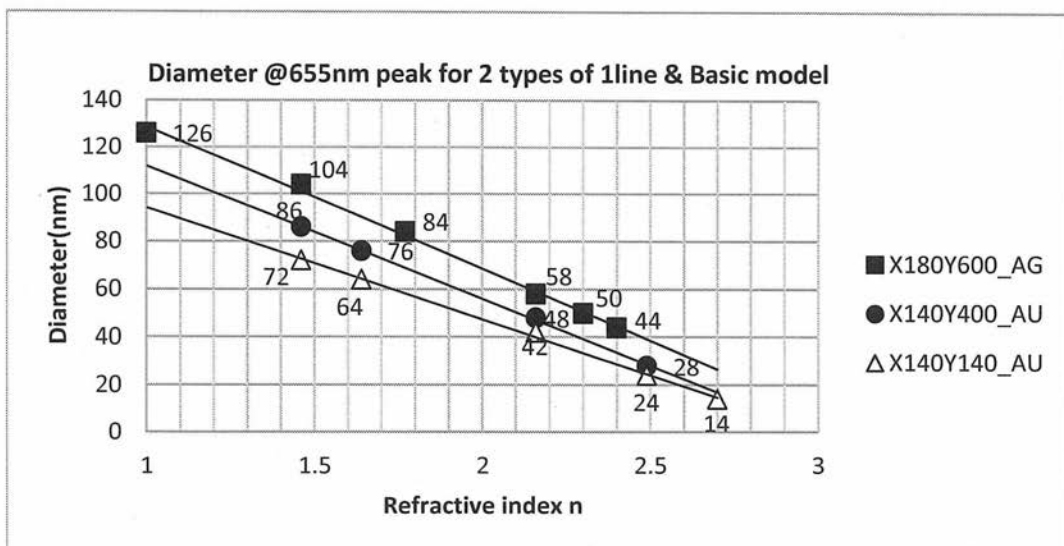
【図 10】



【 図 1 5 】



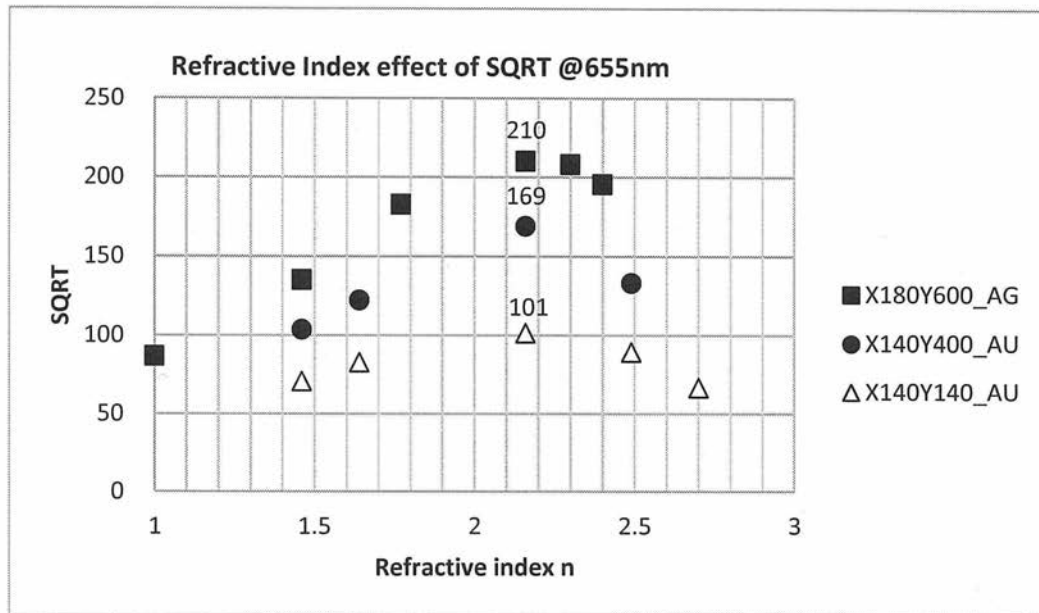
【 図 1 6 】



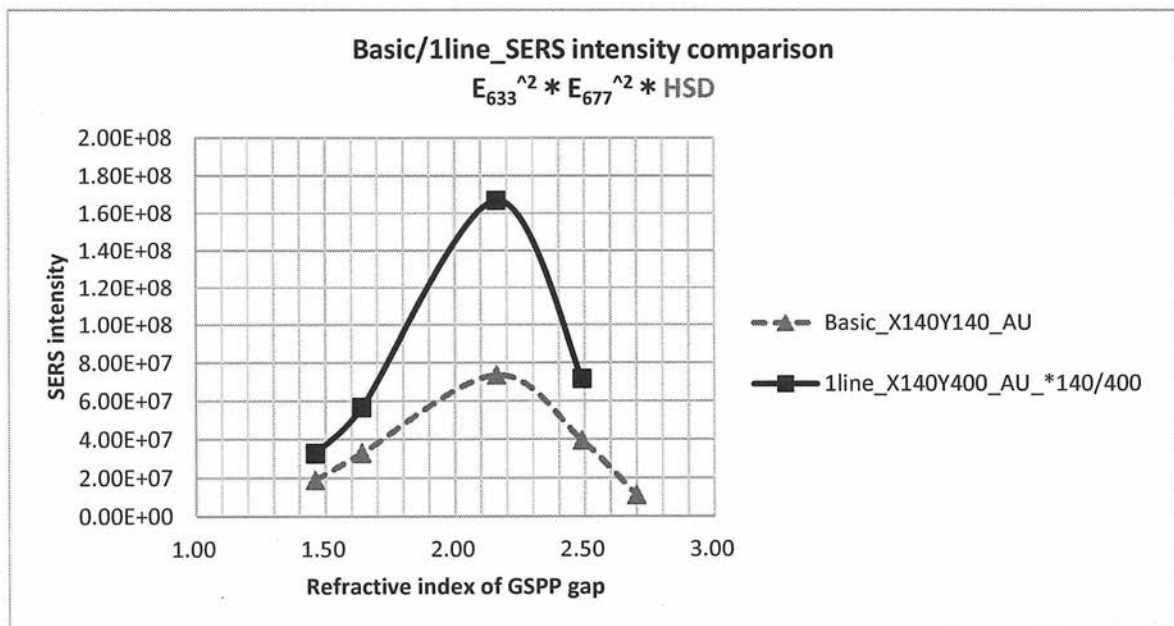
【 図 1 7 】

Indexn	X180Y600_AG			X140Y400_AU		
	SQRTat655nm	Diameter	Gap thickness	SQRTat 655nm	Diameter	Gap thickness
1	87	126	120			
1.46	135	104	30	104	86	50
1.64				122	76	40
1.77	183	84	40			
2.16	210	58	30	169	48	50
2.3	208	50	30			
2.4	196	44	30			
2.49	152	40	30	133	28	40

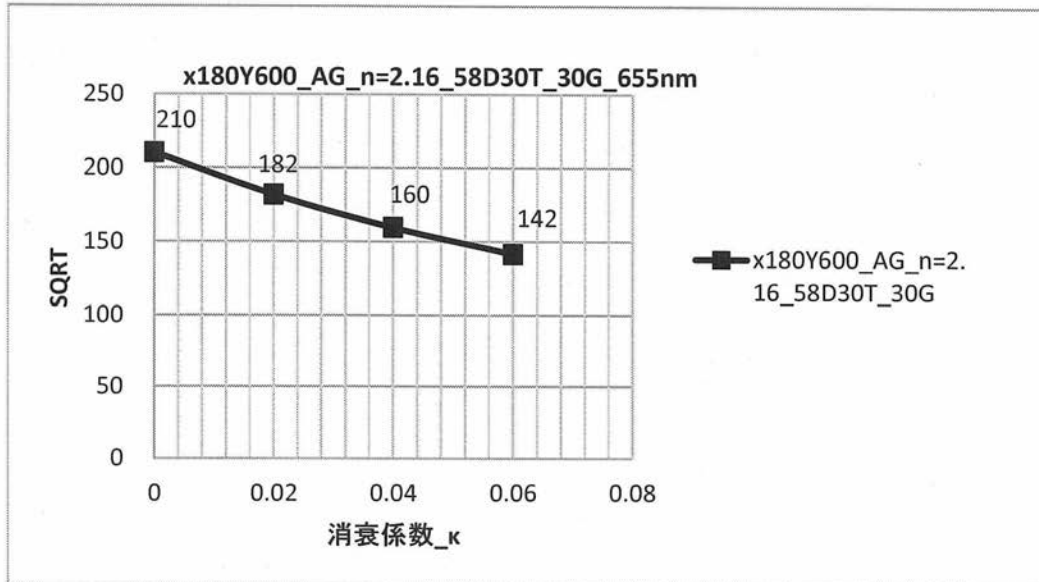
【 図 1 8 】



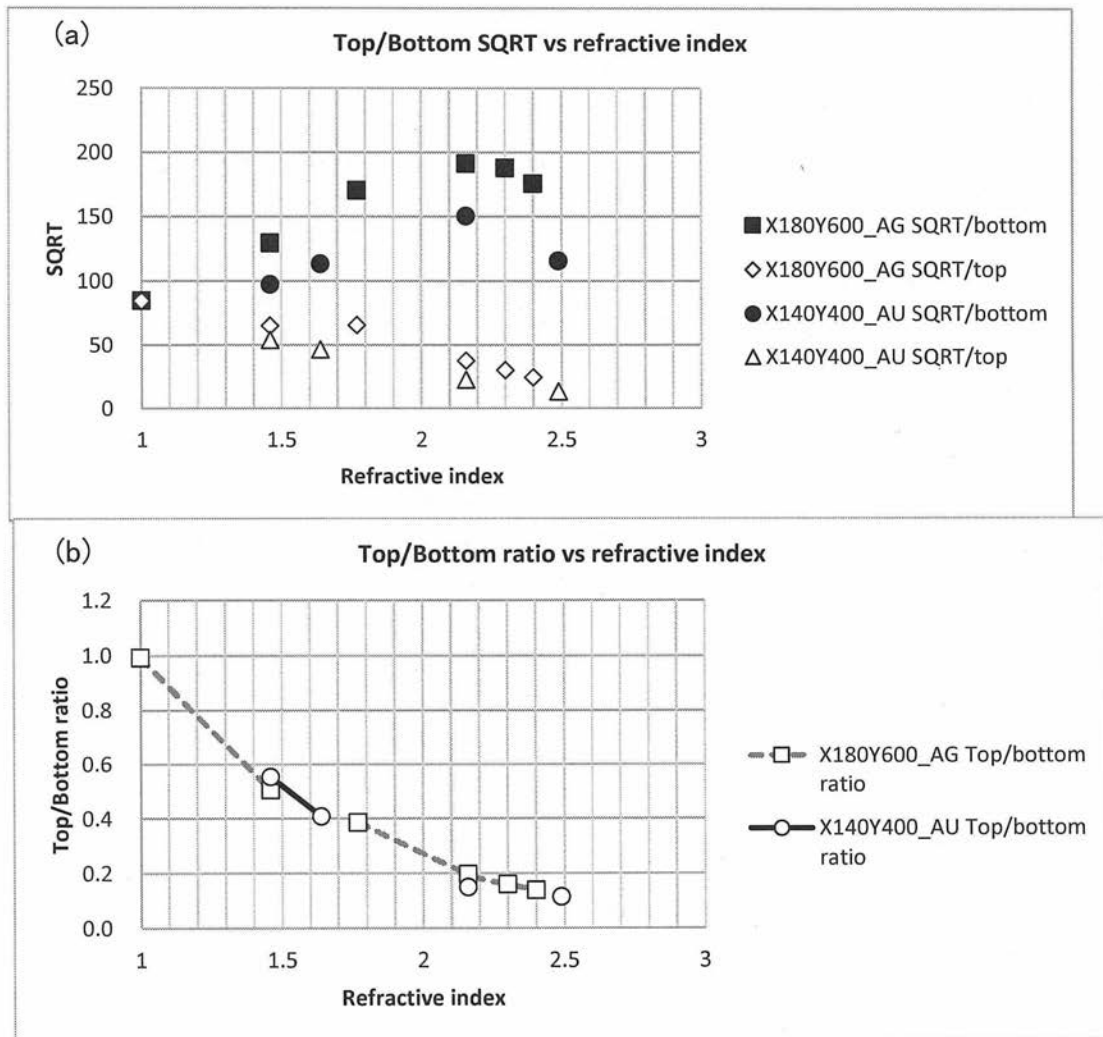
【 図 1 9 】



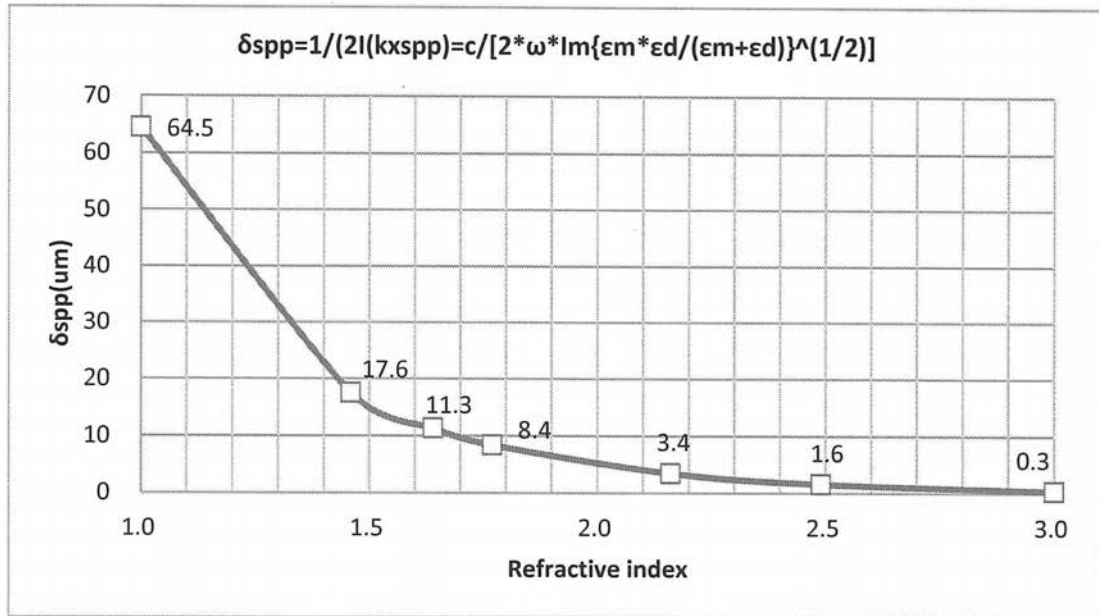
【図 2 0】



【図 2 1】



【図 2 2】



フロントページの続き

(72)発明者 眞野 哲雄

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

Fターム(参考) 2G043 AA03 BA14 BA16 BA17 DA06 EA03 GA07 GB01 GB02 GB03
GB05 GB16 HA07 JA02 KA01 KA02 KA03 KA05 KA09 LA01
LA02 LA03 NA06