



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104508464 B

(45)授权公告日 2018.06.26

(21)申请号 201380040187.1

(22)申请日 2013.08.09

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104508464 A

(43)申请公布日 2015.04.08

(30)优先权数据
2012-178773 2012.08.10 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.01.28

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/071696 2013.08.09

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/025027 JA 2014.02.13

(73)专利权人 浜松光子学株式会社
地址 日本静冈县

(72)发明人 柴山胜己 丸山芳弘 伊藤将师

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 杨琦

(51)Int.Cl.
G01N 21/65(2006.01)
B82Y 15/00(2006.01)
B82Y 40/00(2006.01)

(56)对比文件
US 2008/0297802 A1,2008.12.04,
CN 102169088 A,2011.08.31,
CN 102483866 A,2012.05.30,
WO 2011/121857 A1,2011.10.06,
Wei Fen Jiang 等.Improved surface-
enhanced Raman scattering of patterned
gold nanoparticles deposited on silicon
nanoporous pillar arrays.《Applied Surface
Science 》.2011,第257卷(第18期),

审查员 李帅

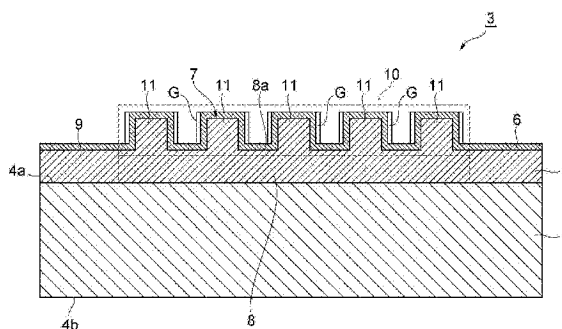
权利要求书1页 说明书9页 附图19页

(54)发明名称

表面增强拉曼散射元件

(57)摘要

SERS元件(3)具备:基板(4);细微结构部(7),被形成于基板(4)的表面(4a)上并且具有多个柱(11);导电体层(6),被形成于细微结构部(7)上并且构成使表面增强拉曼散射发生的光学功能部(10)。在各个柱(11)的侧面设置有沟槽。导电体层(6)进入到该沟槽,由此,多个间隙(G)被形成于导电体层(6)。



1. 一种表面增强拉曼散射元件,其特征在于:
具备:
基板,具有主面;
细微结构部,被形成于所述主面上并且具有多个凸部;以及
导电体层,被形成于所述细微结构部上并且构成使表面增强拉曼散射发生的光学功能部,
在所述凸部的各个的外表面设置有凹陷区域,
通过所述导电体层进入到所述凹陷区域从而多个间隙被形成于所述导电体层,
所述凹陷区域是以沿着所述凸部的中心线的方式延伸的沟槽,
在着眼于相邻的一对所述凸部的情况下,通过所述导电体层进入到被设置于所述凸部的外表面的所述凹陷区域而被形成的所述间隙的宽度小于被形成于一个所述凸部的外表面的所述导电体层与被形成于另一个所述凸部的外表面的所述导电体层之间的距离。
2. 如权利要求1所述的表面增强拉曼散射元件,其特征在于:
所述凸部沿着所述主面被周期性地排列。
3. 如权利要求1所述的表面增强拉曼散射元件,其特征在于:
所述凹陷区域相对于1个所述凸部被设置多个。
4. 如权利要求2所述的表面增强拉曼散射元件,其特征在于:
所述凹陷区域相对于1个所述凸部被设置多个。
5. 一种表面增强拉曼散射元件,其特征在于:
具备:
基板,具有主面;
细微结构部,被形成于所述主面上并且具有多个凹部;以及
凹陷区域,被设置在所述凹部的各个的内面,
所述凹陷区域是以沿着所述凹部的中心线的方式延伸的沟槽,
所述细微结构部上形成有导电体层,该导电体层构成使表面增强拉曼散射发生的光学功能部,
通过所述导电体层进入到所述凹陷区域从而多个间隙被形成于所述导电体层。
6. 如权利要求5所述的表面增强拉曼散射元件,其特征在于:
所述凹部沿着所述主面被周期性地排列。
7. 如权利要求5所述的表面增强拉曼散射元件,其特征在于:
所述凹陷区域相对于1个所述凹部被设置多个。
8. 如权利要求6所述的表面增强拉曼散射元件,其特征在于:
所述凹陷区域相对于1个所述凹部被设置多个。

表面增强拉曼散射元件

技术领域

[0001] 本发明涉及表面增强拉曼散射元件。

背景技术

[0002] 作为现有的表面增强拉曼散射元件,众所周知有一种具备使表面增强拉曼散射(SERS:Surface Enhanced Raman Scattering)发生的微小金属结构体的表面增强拉曼散射元件(例如参照专利文献1以及非专利文献1)。在这样的表面增强拉曼散射元件中,成为拉曼分光分析的对象试样接触于微小金属结构体,在该状态下如果激发光被照射于该试样的话则发生表面增强拉曼散射,例如增强到 10^8 倍左右的拉曼散射光被放出。

[0003] 可是,例如在专利文献2中记载有金属层以成为非接触状态的方式(以最短部分的间隔成为 $5\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ 左右的方式)分别被形成于基板的一面以及被形成于该基板的一面的多个微小突起部的上表面(或者被形成于该基板的一面的多个细微孔的底面)的微小金属结构体。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利申请公开2011-33518号公报

[0007] 专利文献2:日本专利申请公开2009-222507号公报

[0008] 非专利文献

[0009] 非专利文献1:“Q-SERSTM G1Substrate”、[online]、OPTOSICENCE株式会社、[平成24年7月19日检索]、Internet<URL:http://www.optoscience.com/maker/nanova/pdf/Q-SERS_G1.pdf>

发明内容

[0010] 发明所要解决的技术问题

[0011] 如以上所述,如果所谓纳米间隙被形成于微小金属结构体的话则在激发光被照射的时候引起局部电场的增强,并且表面增强拉曼散射的强度被增大。

[0012] 因此,本发明的目的在于提供一种能够由适宜的纳米间隙来使表面增强拉曼散射的强度增大的表面增强拉曼散射元件。

[0013] 解决问题的技术手段

[0014] 本发明的一个侧面的表面增强拉曼散射元件具备:基板,具有主面;细微结构部,被形成于主面上并且具有多个凸部;导电体层,被形成于细微结构部上并且构成使表面增强拉曼散射发生的光学功能部;在凸部的各个的外表面设置有凹陷区域,通过导电体层进入到凹陷区域从而多个间隙被形成于导电体层。

[0015] 在该表面增强拉曼散射元件中,导电体层进入到在细微结构部的凸部的各个的外表面设置的凹陷区域,由此,多个间隙被形成于构成光学功能部的导电体层。被形成于该导电体层的间隙作为引起局部电场的增强的纳米间隙而适宜地发挥功能。因此,根据该表面

增强拉曼散射元件,能够由适宜的纳米间隙来使表面增强拉曼散射的强度增大。

[0016] 在本发明的一个侧面的表面增强拉曼散射元件中,凸部也可以沿着主面被周期性地排列。根据该结构,能够稳定地使表面增强拉曼散射的强度增大。

[0017] 在本发明的一个侧面的表面增强拉曼散射元件中,凹陷区域也可以相对于1个凸部被设置多个。根据该结构,能够使作为纳米间隙而适宜地发挥功能的间隙增加。

[0018] 在本发明的一个侧面的表面增强拉曼散射元件中,凹陷区域可以是以沿着凸部的中心线的方式进行延伸的沟槽,或者,也可以是以包围凸部的中心线的方式进行延伸的沟槽。由哪个结构都能够将在对应于凹陷区域的位置形成的间隙作为纳米间隙来适宜地发挥功能。

[0019] 另外,本发明的一个侧面的表面增强拉曼散射元具备:基板,具有主面;细微结构部,被形成于主面上并且具有多个凹部;导电体层,被形成于细微结构部上并且构成使表面增强拉曼散射发生的光学功能部;在凹部的各个的内面设置有凹陷区域,通过导电体层进入到凹陷区域从而多个间隙被形成于导电体层。

[0020] 在该表面增强拉曼散射元件中,导电体层进入到在细微结构部的凹部的各个的内面设置的凹陷区域,由此,多个间隙被形成于构成光学功能部的导电体层。被形成于该导电体层的间隙作为引起局部电场的增强的纳米间隙而适宜地发挥功能。因此,根据该表面增强拉曼散射元件,能够由适宜的纳米间隙来使表面增强拉曼散射的强度增大。

[0021] 在本发明的一个侧面的表面增强拉曼散射元件中,凹部也可以沿着主面被周期性地排列。根据该结构,能够稳定地使表面增强拉曼散射的强度增大。

[0022] 在本发明的一个侧面的表面增强拉曼散射元件中,凹陷区域也可以相对于1个凹部被设置多个。根据该结构,能够使作为纳米间隙而适宜地发挥功能的间隙增加。

[0023] 在本发明的一个侧面的表面增强拉曼散射元件中,凹陷区域可以是以沿着凹部的中心线的方式进行延伸的沟槽,或者,凹陷区域也可以是以包围凹部的中心线的方式进行延伸的沟槽。由哪个结构都能够将在对应于凹陷区域的位置上形成的间隙作为纳米间隙而适宜地发挥功能。

[0024] 发明的效果

[0025] 根据本发明,能够提供一种能够由适宜的纳米间隙来使表面增强拉曼散射的强度增大的表面增强拉曼散射元件。

附图说明

[0026] 图1是具备本发明的第1实施方式的表面增强拉曼散射元件的表面增强拉曼散射单元的平面图。

[0027] 图2是沿着图1的II-II线的截面图。

[0028] 图3是图1的表面增强拉曼散射元件的光学功能部的纵截面图。

[0029] 图4是图3的光学功能部的柱(pillar)以及导电体层的平面图。

[0030] 图5是图3的光学功能部的柱以及导电体层的横截面图。

[0031] 图6是表示图1的表面增强拉曼散射元件的制造工序的截面图。

[0032] 图7是表示图1的表面增强拉曼散射元件的制造工序的截面图。

[0033] 图8是本发明的第2实施方式的表面增强拉曼散射元件的光学功能部的纵截面图。

- [0034] 图9是图8的光学功能部的柱以及导电体层的纵截面图。
- [0035] 图10是表示本发明的第2实施方式的表面增强拉曼散射元件的制造工序的截面图。
- [0036] 图11是表示本发明的第2实施方式的表面增强拉曼散射元件的制造工序的截面图。
- [0037] 图12是本发明的第3实施方式的表面增强拉曼散射元件的光学功能部的纵截面图。
- [0038] 图13是图12的光学功能部的孔以及导电体层的平面图。
- [0039] 图14是图12的光学功能部的孔以及导电体层的横截面图。
- [0040] 图15是本发明的第4实施方式的表面增强拉曼散射元件的光学功能部的纵截面图。
- [0041] 图16是图15的光学功能部的孔以及导电体层的纵截面图。
- [0042] 图17是图3的光学功能部的柱的变形例。
- [0043] 图18是图3的光学功能部的柱的变形例。
- [0044] 图19是表面增强拉曼散射元件的光学功能部的SEM照片。

具体实施方式

[0045] 以下,参照附图,对本发明的优选的实施方式进行详细的说明。还有,在各个附图中将相同符号标注于相同部分或者相当部分,并省略重复的说明。

[0046] [第1实施方式]

[0047] 如图1以及图2所示,第1实施方式的SERS单元(表面增强拉曼散射单元)1具备处理基板2、被安装于处理基板2上的SERS元件(表面增强拉曼散射元件)3。处理基板2为矩形板状的载物玻璃(slide glass)、树脂基板、或者陶瓷基板等。SERS元件3在偏向于处理基板2的长边方向上的一个端部的状态下被配置于处理基板2的表面2a。

[0048] SERS元件3具备被安装于处理基板2上的基板4、被形成于基板4上的成形层5、被形成于成形层5上的导电体层6。基板4由硅或者玻璃等而被形成为矩形板状,并具有数百 μm ×数百 μm ~数十mm×数十mm左右的外形以及100 μm ~2mm左右的厚度。基板4的背面4b由直接结合(direct bonding)、使用焊料等的金属的接合、共晶接合(eutectic bonding)、由激光的照射等进行的熔融接合、阳极接合、或者使用了树脂的接合而被固定于处理基板2的表面2a。

[0049] 如图3所示,成形层5包括细微结构部7、支撑部8、框部9。细微结构部7为具有周期性的图形的区域,在成形层5的中央部被形成于与基板4相反侧的表层。具有数nm~数百nm左右的直径以及高度的圆柱状的多个柱(pillar)(凸部)11沿着基板4的表面(主面)4a并以数十nm~数百nm左右(优选为250nm~800nm)的间隔周期性地被排列于细微结构部7。细微结构部7在从基板4的厚度方向进行观察的情况下,具有数百 μm ×数百 μm ~数十mm×数十mm左右的矩形状的外形。支撑部8为支撑细微结构部7的矩形状的区域,并且被形成于基板4的表面4a。框部9为包围支撑部8的矩形环状的区域,并且被形成于基板4的表面4a。支撑部8以及框部9具有数十nm~数十 μm 左右的厚度。这样的成形层5例如通过由纳米压印法对被配置于基板4上的树脂(丙烯酸类、氟类、环氧类、硅酮类、聚氨脂类、PET、聚碳酸酯、无机有机混

合材料等)或者低熔点玻璃进行成形而被形成为一体。

[0050] 导电体层6从细微结构部7遍及框部9而被形成。在细微结构部7,导电体层6到达露出于与基板4相反的一侧的支撑部8的表面8a。导电体层6具有数nm~数 μm 左右的厚度。这样的导电体层6例如通过将金属(Au、Ag、Al、Cu或者Pt等)等的导电体蒸镀于由纳米压印法成形的成形层5而被形成。在SERS元件3中,由细微结构部7以及被形成于支撑部8的表面8a的导电体层6构成使表面增强拉曼散射发生的光学功能部10。

[0051] 如图4以及图5所示,在各个柱11的侧面(外表面)11a设置有截面矩形状的沟槽(凹陷区域)12。沟槽12以沿着柱11的中心线CL的方式进行延伸,并且相对于1个柱11被设置多个(在第1实施方式的SERS元件3中,相对于中心线CL每90度设置而为4个)。沟槽12具有数nm~数十nm左右的宽度以及深度。导电体层6被形成于各个柱11的外表面,并在各个柱11的侧面11a进入到各个沟槽12。由此,间隙G沿着各个沟槽12被形成于构成光学功能部10的导电体层6。间隙G具有0~数十nm左右的间隔。还有,所谓柱11的中心线CL,是指对于垂直于该中心线CL的柱11的各个截面形状来说通过其重心的线。

[0052] 如以上所述构成的SERS单元1如下所述被使用。首先,以包围SERS元件3的方式将例如由硅酮等构成的环状的隔离物(spacer)配置于处理基板2的表面2a。接着,使用移液管等并将溶液的试样(或者使粉体的试样分散于水或者乙醇等的溶剂后的溶液)滴下到隔离物的内侧,从而将试样配置于光学功能部10上。接着,为了降低透镜效应,将覆盖玻璃(cover glass)载置于隔离物上并与溶液的试样紧密附着。

[0053] 接着,将SERS单元1设置(set)于拉曼分光分析装置,经由覆盖玻璃将激发光照射于被配置于光学功能部10上的试样。由此,在光学功能部10与试样的界面发生表面增强拉曼散射,由来于试样的拉曼散射光例如被增强至 10^8 倍左右而被放出。因此,在拉曼分光分析装置中,高精度的拉曼分光分析成为可能。

[0054] 还有,对于将试样配置于光学功能部10上的方法来说,除了上述方法之外,还有以下所述的方法。例如也可以把持处理基板2并相对于作为溶液的试样(或者使粉体的试样分散于水或者乙醇等的溶剂的溶液)浸渍SERS元件3并提起,进行风吹而使试样干燥。另外,也可以将微量的作为溶液的试样(或者使粉体的试样分散于水或者乙醇等的溶剂的溶液)滴下至光学功能部10上并使试样自然干燥。另外,也可以就这样使作为粉体的试样分散于光学功能部10上。

[0055] 如以上所说明的那样,在第1实施方式的SERS元件3中,导电体层6进入到在细微结构部7的柱11的侧面11a设置的沟槽12,由此,在构成光学功能部10的导电体层6形成有多个间隙G。被形成于该导电体层6的间隙G作为引起局部电场的强度的纳米间隙而适宜地发挥功能。因此,根据第1实施方式的SERS元件3,能够由适宜的纳米间隙来使表面增强拉曼散射的强度增大。

[0056] 另外,因为多个柱11沿着基板4的表面4a被周期性地排列,所以能够稳定地使表面增强拉曼散射的强度增大。

[0057] 另外,因为沟槽12相对于1个柱11被设置多个,所以能够使作为纳米间隙而适宜地发挥功能的间隙G增加。

[0058] 接着,就第1实施方式的SERS元件3的制造方法的一个例子进行说明。首先,如图6(a)所示,准备母模MM以及薄膜基材F。母模MM包括对应于细微结构部7的细微结构部M7、支

撑细微结构部M7的支撑部M8。在支撑部M8上多个细微结构部M7被排列成矩阵状。接着,如图6(b)所示,通过将薄膜基材F推碰到母模MM并在该状态下进行加压以及加热,从而将多个细微结构部M7的图形复制至薄膜基材F。接着,如图6(c)所示,通过从母模MM对薄膜基材F实施脱模,从而获得多个细微结构部M7的图形被复制了的复型模(replica mold)(复型薄膜(replica film))RM。还有,复型模RM也可以是将树脂(例如环氧类树脂、丙烯酸类树脂、氟类树脂、硅酮类树脂、聚氨酯树脂、或者有机无机混合树脂等)涂布于薄膜基材F上来形成的复型模。在涂布于薄膜基材F上的树脂具有UV固化性的情况下,不是通过热纳米压印而是通过照射UV来使涂布到薄膜基材F上的树脂固化,从而能够获得复型模RM(UV纳米压印)。

[0059] 接着,如图7(a)所示,准备成为基板4的硅晶圆40,通过将UV固化性的树脂涂布于其表面40a从而将成为成形层5的纳米压印层50形成于硅晶圆40上。接着,如图7(b)所示,将复型模RM推碰到纳米压印层50,通过在该状态下照射UV来使纳米压印层50固化,从而将复型模RM的图形复制于纳米压印层50。接着,如图7(c)所示,通过从纳米压印层50对复型模RM实施脱模,从而获得多个细微结构部7被形成的硅晶圆40。还有,为了可靠地使树脂固化而可以实施热固化。

[0060] 接着,由电阻加热蒸镀或电子束蒸镀等的蒸镀法或者溅射法将Au、Ag等的金属成膜于成形层5上,并形成导电体层6。此时,导电体层6进入到在细微结构部7的柱11的侧面11a设置的沟槽12,间隙G被形成于构成光学功能部10的导电体层6。接着,通过按每个细微结构部7(换言之,按每个光学功能部10)将硅晶圆40切断,从而获得多个SERS元件3。为了获得SERS单元1,可以将如以上所述制造的SERS元件3安装于处理基板2上。

[0061] 还有,在形成导电体层6的情况下,将多个硅晶圆40设置于相对于蒸镀源进行自转以及公转的行星机座并进行蒸镀的行星式的蒸镀法是有效的。根据行星式的蒸镀法,与相对式或公转圆顶式的蒸镀法相比较,能够均匀地将导电体层6成膜于柱11的侧面11a,并且能够稳定地将间隙G形成于构成光学功能部10的导电体层6。

[0062] 另外,在形成导电体层6的情况下,溅射法也是有效的。根据溅射法,因为金属颗粒由等离子放电而一边发生碰撞一边附着于成形层5,所以方向性成为无规则,并且金属颗粒可以绕到柱11的侧面11a。因此,即使由溅射法,也能够均匀地将导电体层6成膜于柱11的侧面11a,并且能够稳定地将间隙G形成于构成光学功能部10的导电体层6。

[0063] 如以上所说明的那样,在第1实施方式的SERS元件3的制造方法中,利用在各个柱11的侧面11a设置的沟槽12来将多个间隙G形成于导电体层6。由此,与将间隙G形成于导电体层6的成膜状态难以稳定的柱11的根部那样的情况相比较,能够稳定地获得作为纳米间隙而适宜地发挥功能的间隙G。

[0064] 另外,仅复制复型模RM的二维形状的图形,因而能够将以沿着柱11的中心线CL的方式进行延伸的沟槽12形成于柱11的侧面11a。因为在复型模RM上设计变更二维形状图形是容易的,所以能够成品率良好地制造使表面增强拉曼散射的强度增大的适宜的纳米间隙被形成的SERS元件3。

[0065] 还有,作为纳米压印法,除了上述的UV纳米压印法之外,还能够使用热纳米压印法。在热纳米压印的情况下,作为模具材料,能够使用镍或硅等。

[0066] 还有,替代上述的纳米压印法,也可以由光刻或电子束描绘等形成具有二维形状的图形的掩膜,由使用了该掩膜的蚀刻,将细微结构部7形成于基板4上。在此情况下,因为

在掩膜上设计变更二维形状的图形是容易的,所以也能够成品率良好地制造能够使表面增强拉曼散射的强度增大的适宜的纳米间隙被形成的SERS元件3。

[0067] [第2实施方式]

[0068] 如图8所示,第2实施方式的SERS元件3主要在细微结构部7被形成于基板4的表面4a的方面以及沟槽12以包围柱11的中心线CL的方式进行延伸的方面与上述的第1实施方式的SERS元件3不同。在第2实施方式的SERS元件3中,细微结构部7被形成于基板4的表面4a的中央部,在从基板4的厚度方向看的情况下,具有数百 μm \times 数百 μm ~数十 mm \times 数十 mm 左右的矩形状的外形。细微结构部7的柱11沿着基板4的表面4a以数十 nm ~数百 nm 左右(优选为250 nm ~800 nm)的间隔被周期性地排列。

[0069] 导电体层6从细微结构部7遍及基板4的表面4a而被形成。导电体层6到达在细微结构部7露出的基板4的表面4a。在SERS元件3中,由细微结构部7以及被形成于在细微结构部7露出的基板4的表面4a的导电体层6,构成使表面增强拉曼散射的光学功能部10。

[0070] 如图9所示,沟槽12以包围柱11的中心线CL的方式以圆环状进行延伸,相对于1个柱11被设置1个。导电体层6被形成于各个柱11的外表面,并在各个柱11的侧面11a进入到各个沟槽12。由此,在构成光学功能部10的导电体层6,沿着各个沟槽形成有间隙G。还有,沟槽12例如也可以以沿着中心线CL被并列设置的方式相对于1个柱11被设置多个。

[0071] 即使由如以上所述构成的第2实施方式的SERS元件3,也能够取得与上述第1实施方式的SERS元件3相同的效果。

[0072] 接着,就第2实施方式的SERS元件3的制造方法的一个例子进行说明。首先,如图10(a)所示,准备成为基板4的硅晶圆40。接着,如图10(b)所示,将由 SiO_2 构成的牺牲层13形成于硅晶圆40的表面40a。接着,如图10(c)所示,将由多晶硅构成的表层14形成于牺牲层13的表面13a。

[0073] 接着,如图11(a)所示,将抗蚀层RL形成于表层14的表面14a。抗蚀层RL具有由光刻或电子束描绘或者纳米压印光刻等形成的图形。抗蚀层RL的图形对应于多个细微结构部7,在每个细微结构部7,将对应于柱11的部分实施掩蔽(mask)。接着,如图11(b)所示,由将抗蚀层RL作为掩膜的干式蚀刻来除去没有被抗蚀层RL掩蔽的区域的表层14、牺牲层13以及硅晶圆40的表层,之后,除去残留的抗蚀层RL。接着,如图11(c)所示,通过由其他蚀刻剂得到的干式蚀刻或者湿式蚀刻来选择性地除去露出于侧方的牺牲层13的表层,并将沟槽12形成于柱11的侧面11a。由此,得到形成有多个细微结构部7的硅晶圆40。

[0074] 还有,即使使用SOI晶圆也能够同样地制作。另外,柱11的材质并不限于硅,牺牲层13的材质不限于 SiO_2 。柱11的材质以及牺牲层13的材质只要分别是牺牲层13相对于柱11被选择性地蚀刻的材质即可。另外,基板4的材质和柱11的前端部的材质没有必要是相同的。例如,基板4可以是硅晶圆,牺牲层13可以是 SiO_2 ,柱11的前端部可以是树脂。在柱11的前端部为树脂的情况下,可以由纳米压印法来进行形成。

[0075] 接着,由电阻加热蒸镀或电子束蒸镀等的蒸镀法或者溅射法来将Au、Ag等的金属成膜于硅晶圆40上,形成导电体层6。此时,导电体层6进入到在细微结构部7的柱11的侧面11a设置的沟槽12,并且间隙G被形成于构成光学功能部10的导电体层6。接着,通过按每个细微结构部7(换言之,按每个光学功能部10)将硅晶圆40切断,从而获得多个SERS元件3。为了获得SERS单元1,可以将如以上所述制造的SERS元件3安装于处理基板2上。

[0076] 如以上所说明的那样,在第2实施方式的SERS元件3的制造方法中,利用在柱11的侧面11a设置的沟槽12,将多个间隙G形成于导电体层6。由此,与将间隙G形成于导电体层6的成膜状态难以稳定的柱11的根部那样的情况相比较,能够稳定地获得作为纳米间隙而适宜地发挥功能的间隙G。

[0077] 另外,因为仅通过调整牺牲层13的厚度或位置而能够容易地变更沟槽12的宽度并且仅通过调整牺牲层13的表层的蚀刻条件而能够容易地变更沟槽12的深度,所以能够成品率良好地制造能够使表面增强拉曼散射的强度增大的适宜的纳米间隙被形成的SERS元件3。

[0078] [第3实施方式]

[0079] 如图12所示,第3实施方式的SERS元件3主要在替代柱11而将孔(凹部)15形成于成形层5的方面与上述第1实施方式的SERS元件3不同。在第3实施方式的SERS元件3中,具有数nm~数百nm左右的直径以及深度的多个圆柱状孔15沿着基板4a以数十nm~数百nm左右(优选为250nm~800nm)的间隔周期性地被排列于细微结构部7。

[0080] 导电体层6从细微结构部7遍及框部9而被形成。在细微结构部7,导电体层6到达露出于与基板4相反的一侧的支撑部8的表面8a(即各个孔15的底面)。在SERS元件3中,由细微结构部7以及在支撑部8的表面8a形成的导电体层6,构成使表面增强拉曼散射发生的光学功能部10。

[0081] 如图13以及图14所示,在各个孔15的侧面(内面)15a设置有截面矩形状的沟槽12。沟槽12以沿着孔15的中心线CL的方式进行延伸,并且相对于1个孔15被设置多个(在第3实施方式的SERS元件3中,相对于中心线CL每90度设置而为4个)。导电体层6被形成于各个孔15的内面,在各个孔15的侧面15a上进入到各个沟槽12。由此,在构成光学功能部10的导电体层6,沿着各个沟槽12形成有间隙G。还有,所谓孔15的中心线CL,是指对于垂直于该中心线CL的孔15的各个截面形状而言通过其重心的线。

[0082] 在如以上所述构成的第3实施方式的SERS元件3中,导电体层6进入到在细微结构部7的孔15的侧面15a设置的沟槽12,由此,多个间隙G被形成于构成光学功能部10的导电体层6。被形成于该导电体层6的间隙G作为引起局部电场的增强的纳米间隙而适宜地发挥功能。因此,根据第3实施方式的SERS元件3,能够由适宜的纳米间隙来使表面增强拉曼散射的强度增大。

[0083] 另外,因为多个孔15沿着基板4的表面4a被周期性地排列,所以能够稳定地使表面增强拉曼散射的强度增大。

[0084] 另外,因为沟槽12相对于1个孔15被设置多个,所以能够使作为纳米间隙而适宜地发挥功能的间隙G增加。

[0085] 还有,第3实施方式的SERS元件3与上述第1实施方式的SERS元件3相同,能够由纳米压印法来将细微结构部7形成于成形层5。或者,也可以由使用了具有二维形状的图形的掩膜(相对于上述第1实施方式的掩膜,使掩膜部分和开口部分翻转的掩膜)的蚀刻来将细微结构部7形成于基板4上。

[0086] [第4实施方式]

[0087] 如图15所示,第4实施方式的SERS元件3主要在细微结构部7被形成于基板4的表面4a的方面以及沟槽12以包围孔15的中心线CL的方式进行延伸的方面与上述第3实施方式的

SERS元件3不同。在第4实施方式的SERS元件3中,细微结构部7被形成于基板4的表面4a的中央部,在从基板4的厚度方向看的情况下,具有数百 μm \times 数百 μm ~数十 mm \times 数十 mm 左右的矩形状的外形。细微结构部7的孔15沿着基板4的表面4a以数十 nm ~数百 nm 左右(优选为250 nm ~800 nm)的间隔被周期性地排列。

[0088] 导电体层6从细微结构部7遍及基板4的表面4a而被形成。导电体层6到达在细微结构部7露出的基板4的表面(即各个孔15的底面)。在SERS元件3中,由细微结构部7以及被形成于在细微结构部7露出的基板4的表面的导电体层,构成使表面增强拉曼散射发生的光学功能部10。

[0089] 如图16所示,沟槽12以包围孔15的中心线CL的方式以圆环状进行延伸,相对于1个孔15被设置1个。导电体层6被形成于各个孔15的内面,在各个孔15的侧面15a上进入到各个沟槽12。由此,在构成光学功能部10的导电体层6,沿着各个沟槽12形成有间隙G。还有,沟槽12例如也可以以沿着中心线CL被并列设置的方式相对于1个孔15被设置多个。

[0090] 即使由如以上所述构成的第4实施方式的SERS元件3,也能够取得与上述第3实施方式的SERS元件3相同的效果。还有,第4实施方式的SERS元件3与上述第2实施方式的SERS元件3相同,由使用了具有二维形状的图形的掩膜(相对于上述第2实施方式的掩膜,使掩膜部分和开口部分翻转的掩膜)的蚀刻来将细微结构部7形成于基板4上。

[0091] 以上,对本发明的第1~第4实施方式进行了说明,但是,本发明并不限定于上述各个实施方式。例如,柱11以及孔15的排列结构不限定于二维排列,也可以是一维排列,不限定于正方格子状的排列,也可以是三角格子状的排列。另外,柱11以及孔15的截面形状并不限定于圆形,也可以是椭圆形、或者三角形或四边形等的多边形。这样,对于SERS元件3以及SERS单元1的各个结构的材料以及形状来说,并不限定于以上所述的材料以及形状,能够应用各种各样的材料以及形状。

[0092] 另外,细微结构部7可以如第1实施方式以及第3实施方式那样例如经由支撑部8而被间接地形成于基板4的表面4a上,也可以如第2实施方式以及第4实施方式那样被直接地形成于基板4的表面4a上。另外,导电体层6并不限定于被直接地形成于细微结构部7上的导电体层,例如也可以是经由用于使相对于细微结构部7的金属的紧密附着性提高的缓冲金属(Ti、Cr等)层等、任意的层而间接地形成于细微结构部7上的导电体层。

[0093] 另外,沟槽12的截面形状并不限定于矩形状,例如也可以是U字状或V字状等。如果导电体层6进入到沟槽12并形成间隙G的话则导电体层6在沟槽12内可以连接也可以分离。再有,如果导电体层6进入到沟槽12并形成间隙G的话则在支撑部8或基板4的表面即使不形成导电体层6也是可以的(也可以仅在具有沟槽12的柱11形成导电体层6,并且在支撑部8或基板4的表面导电体层6变成不连续)。另外,即使在柱11那样的凸部的外表面或孔15那样的凹部的内面设置沟槽12以外的凹陷区域也是可以的。即,如果通过导电体层6进入到被形成于凸部的外表面或凹部的内面的缺口部、陷没部等的凹陷区域(凹下区域、坑洼区域、塌陷区域)从而形成间隙G的话则作为进入部的凹陷区域的形状就没有限定。作为一个例子,如图17所示,在峰和谷在柱11的侧面11a上被反复那样的情况下,谷的部分成为凹陷区域。在峰和谷在孔15的侧面15a上被反复那样的情况下,同样的,谷的部分也成为凹陷区域。另外,如图18所示,在多个突起被设置于柱11的侧面11a那样的情况下,相邻的突起之间的部分成为凹陷区域。在多个突起被设置于孔15的侧面15a那样的情况下,同样的,相邻的突起之间的

部分也成为凹陷区域。

[0094] 在此,在着眼于相邻的一对凸部(对应于柱11的凸部)的情况下,通过导电体层进入到被设置于凸部的外表面的凹陷区域而被形成的间隙的宽度小于被形成于一个凸部的外表面的导电体层与被形成于另一个凸部的外表面的导电体层之间的距离。由此,能够容易而且稳定地形成仅由细微结构部的结构而不能获得的那样的狭窄的间隙(作为纳米间隙而适宜地发挥功能的间隙)。

[0095] 作为参考,就表面增强拉曼散射元件的光学功能部的SEM照片进行说明。图19所表示的光学功能部是作为导电体层,以膜厚成为50nm的方式将Au蒸镀于具有以规定的间距(中心线之间距离360nm)被周期性地排列的多个柱(直径120nm,高度180nm)的纳米压印树脂制的细微结构部的光学功能部。

[0096] 产业上的利用可能性

[0097] 根据本发明,能够提供一种能够由适宜的纳米间隙来使表面增强拉曼散射的强度增大的表面增强拉曼散射元件。

[0098] 符号的说明

[0099] 3...SERS元件(表面增强拉曼散射元件)、4...基板、4a...表面(主面)、6...导电体层、7...细微结构部、10...光学功能部、11...柱(凸部)、11a...侧面(外表面)、12...沟槽(凹陷区域)、15...孔(凹部)、15a...侧面(内面)、G...间隙、CL...中心线。

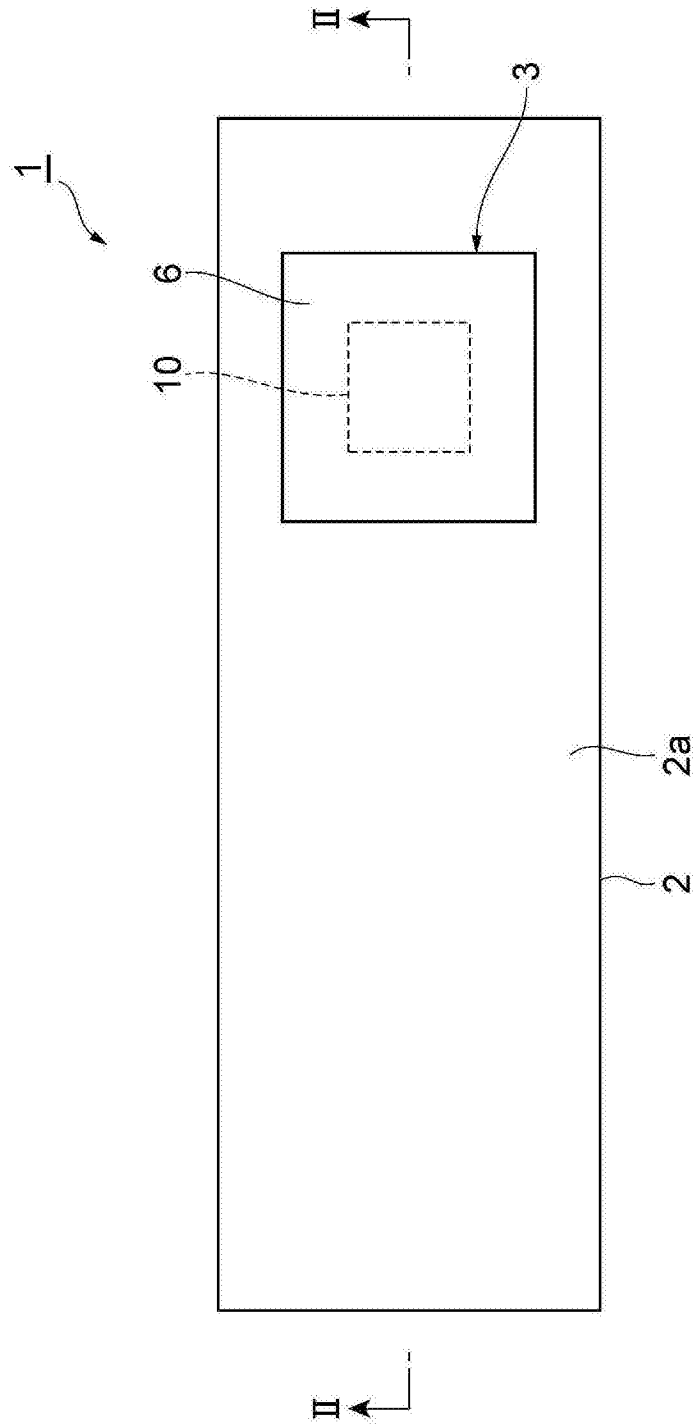


图1

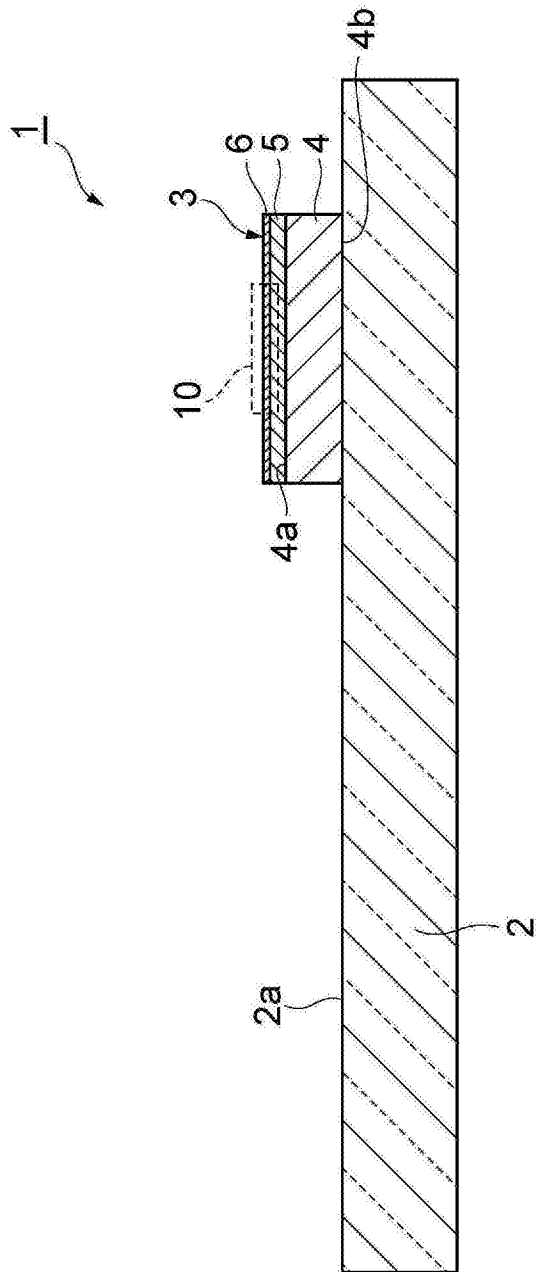


图2

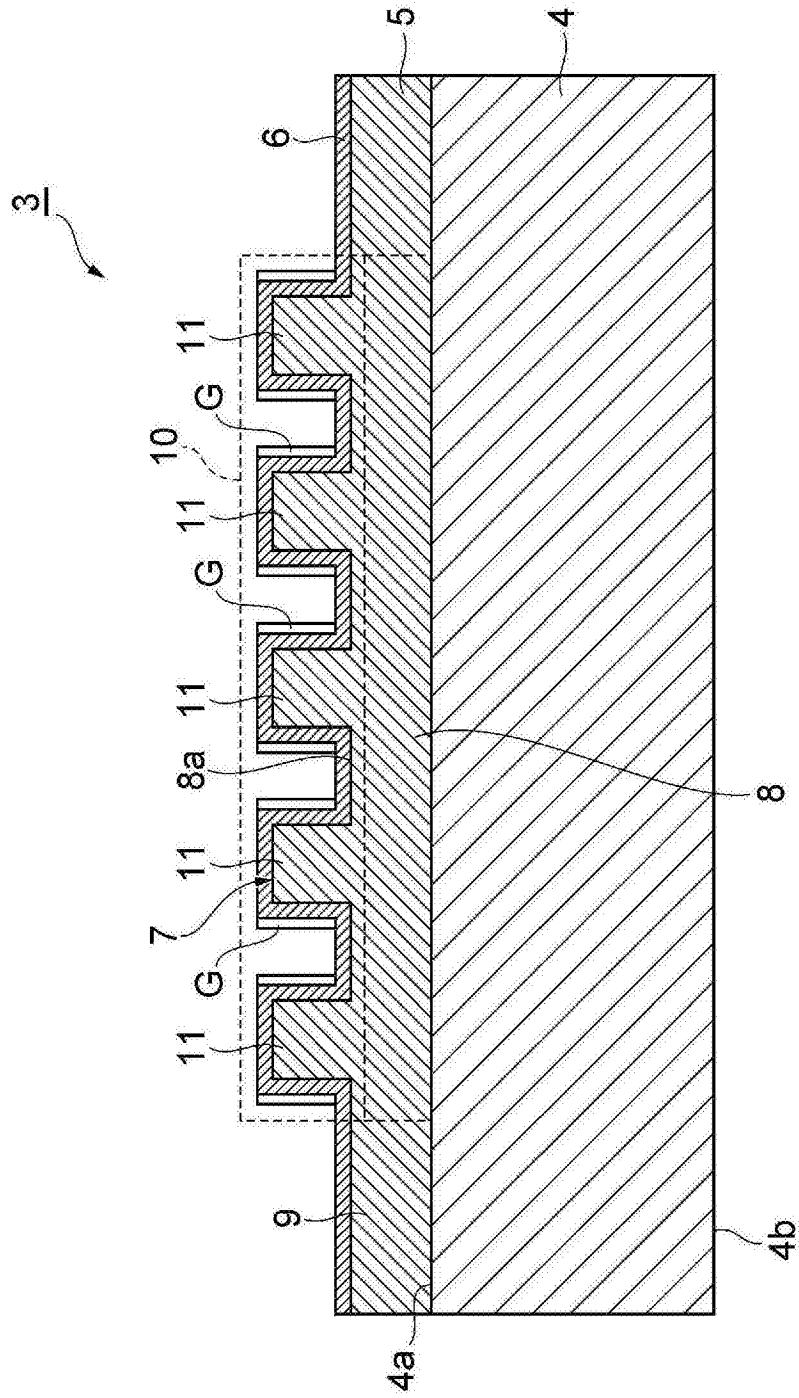


图3

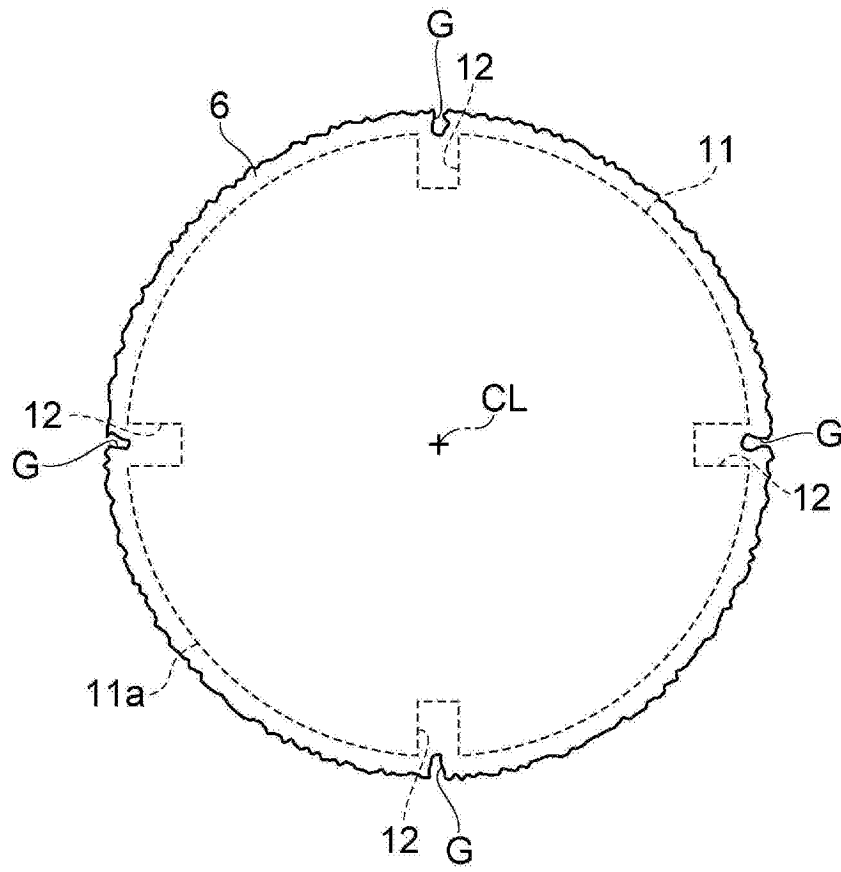


图4

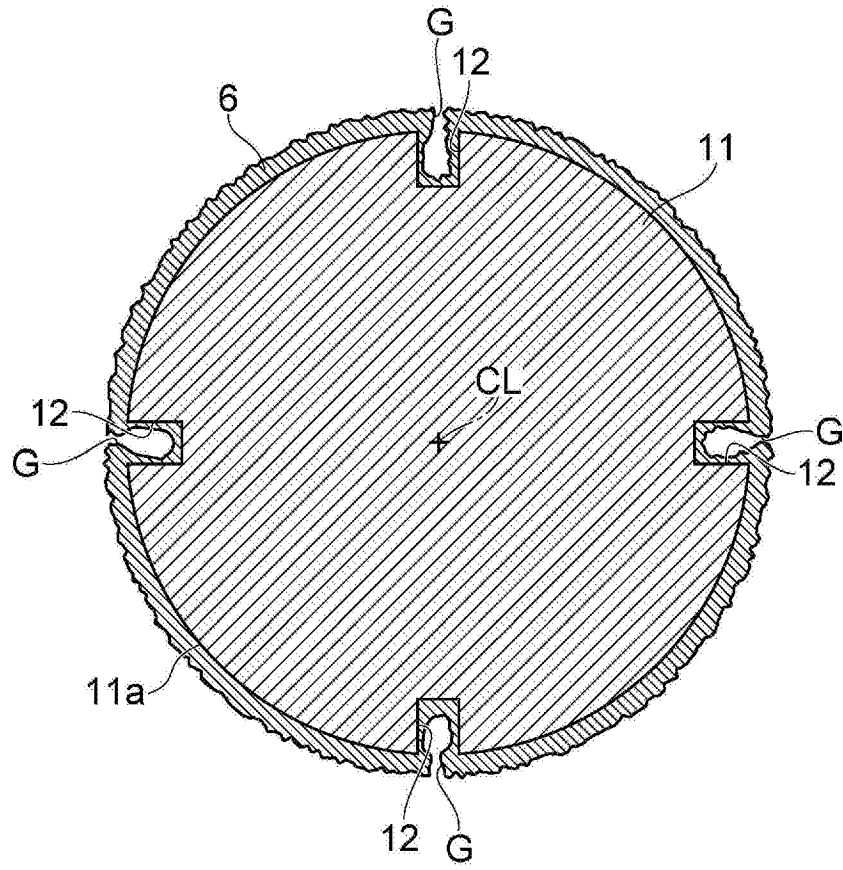


图5

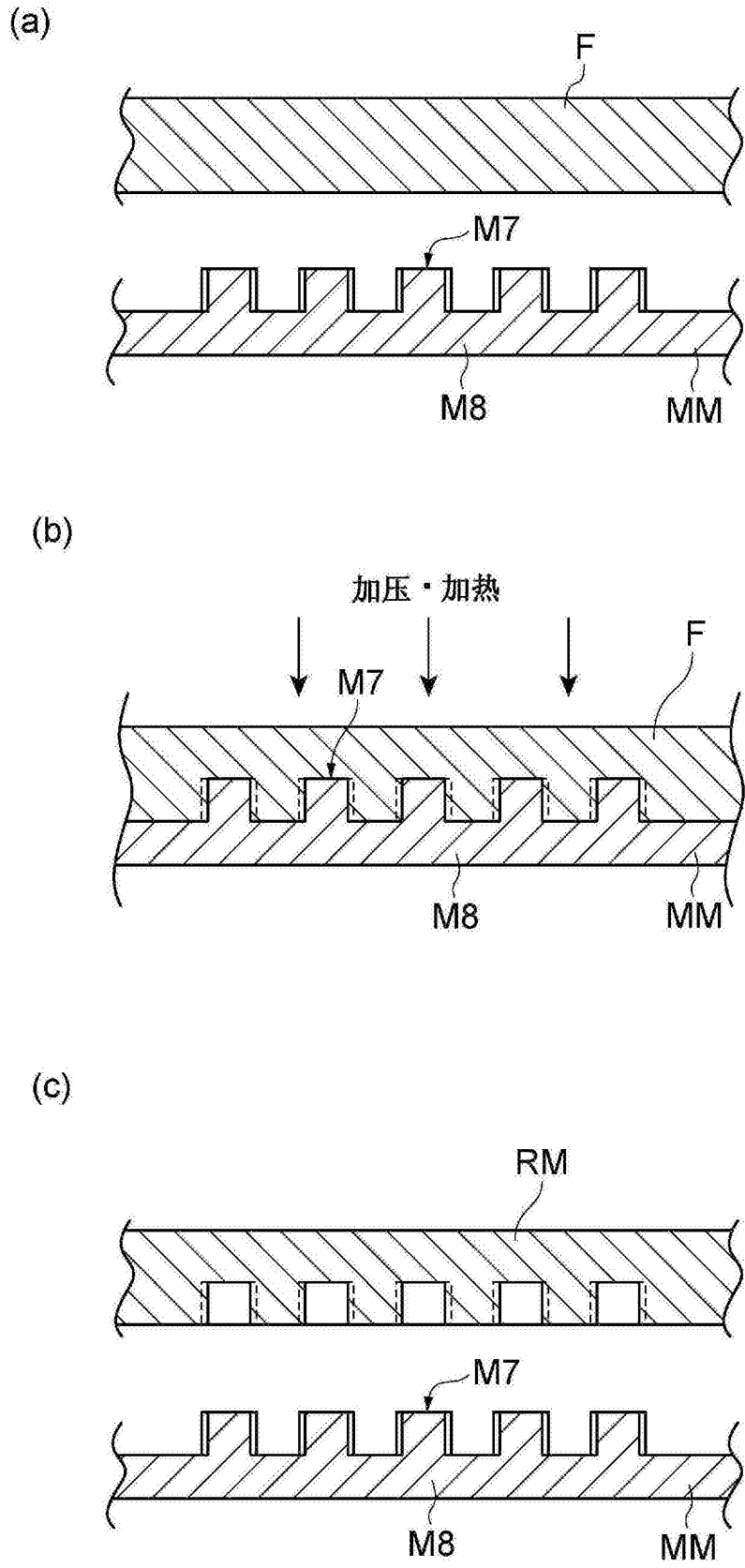


图6

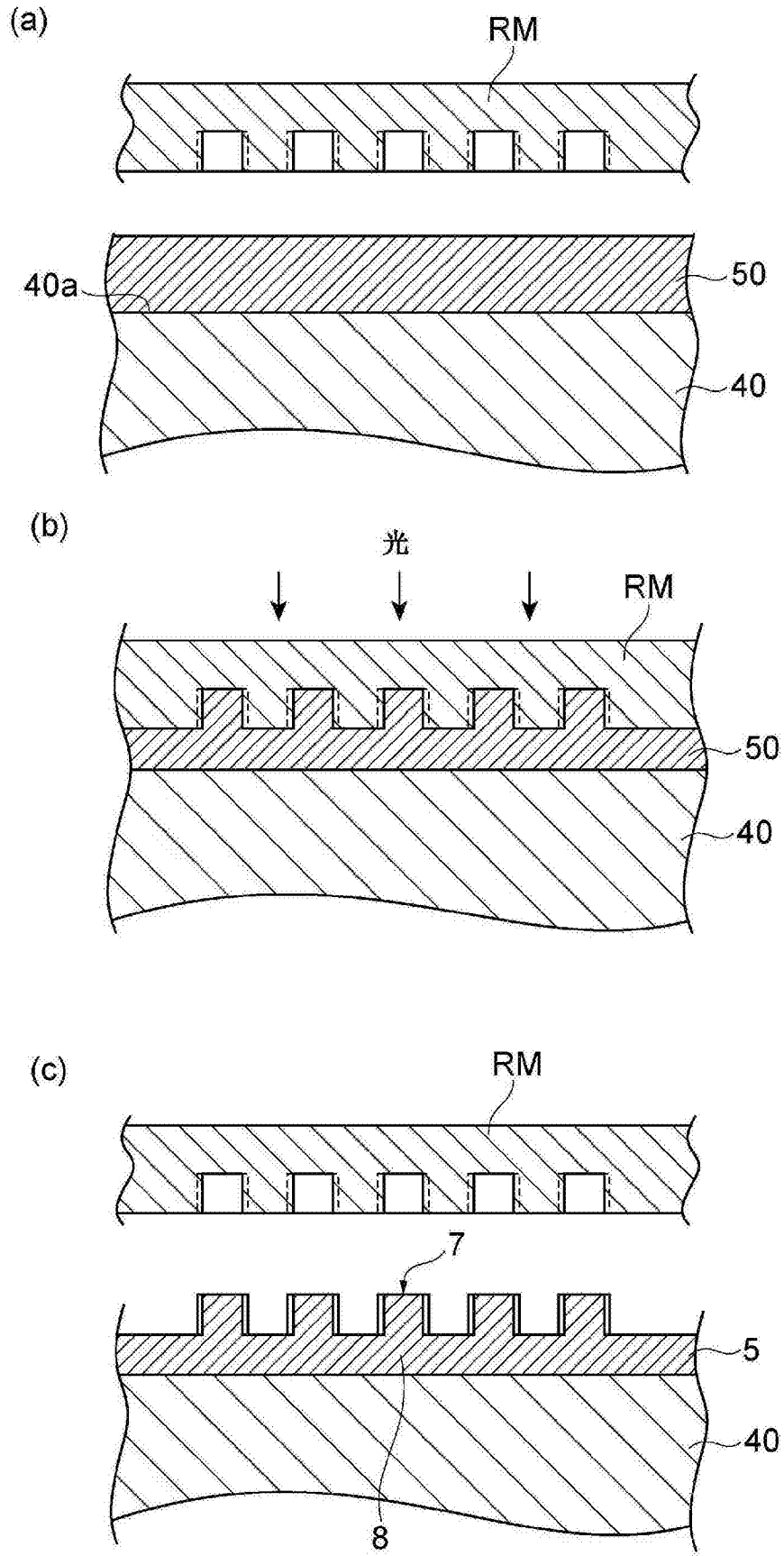


图7

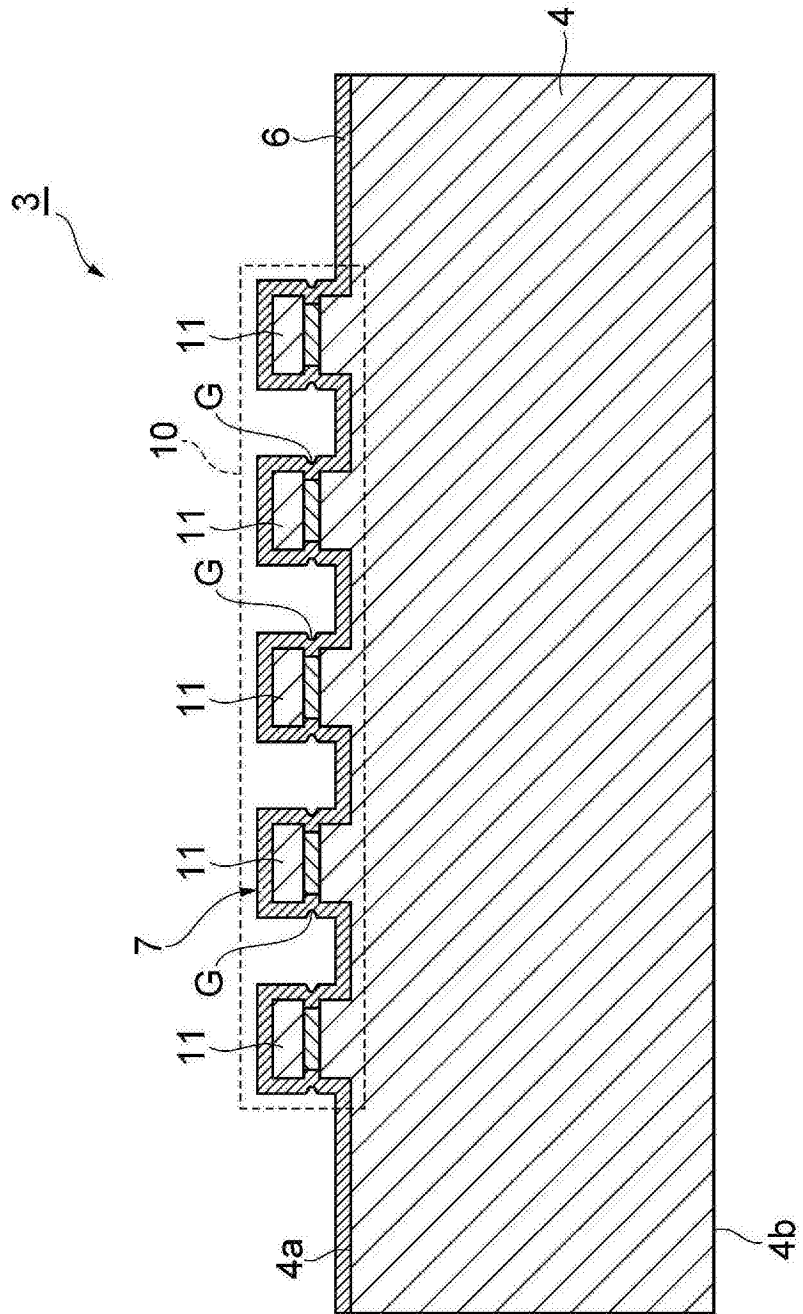


图8

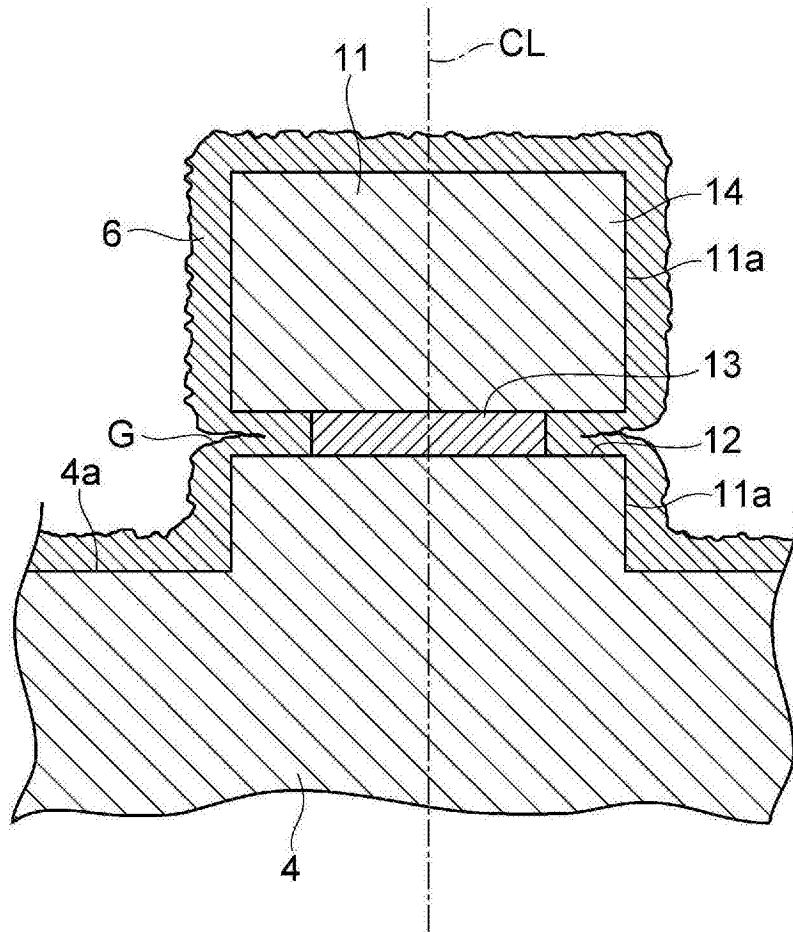
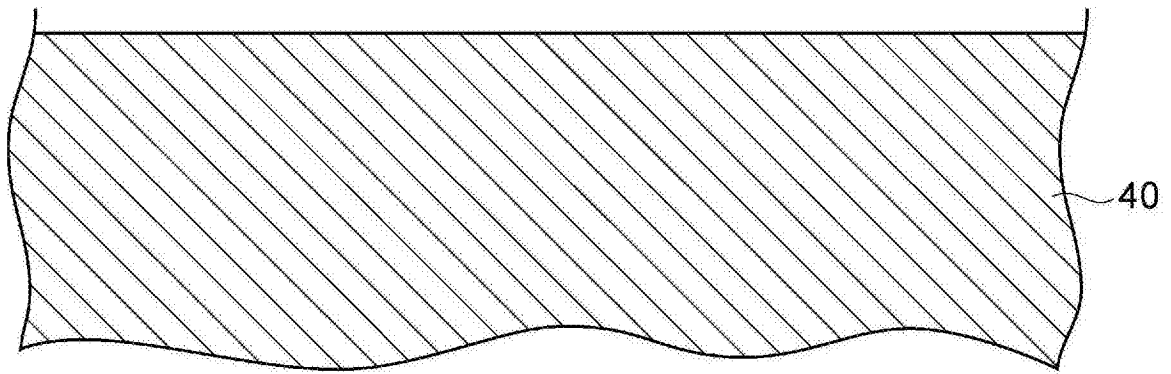
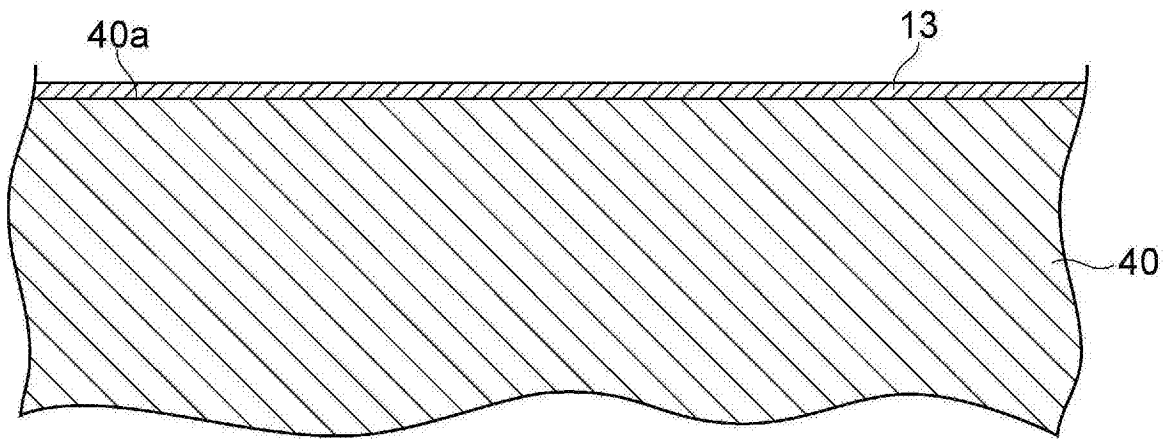


图9

(a)



(b)



(c)

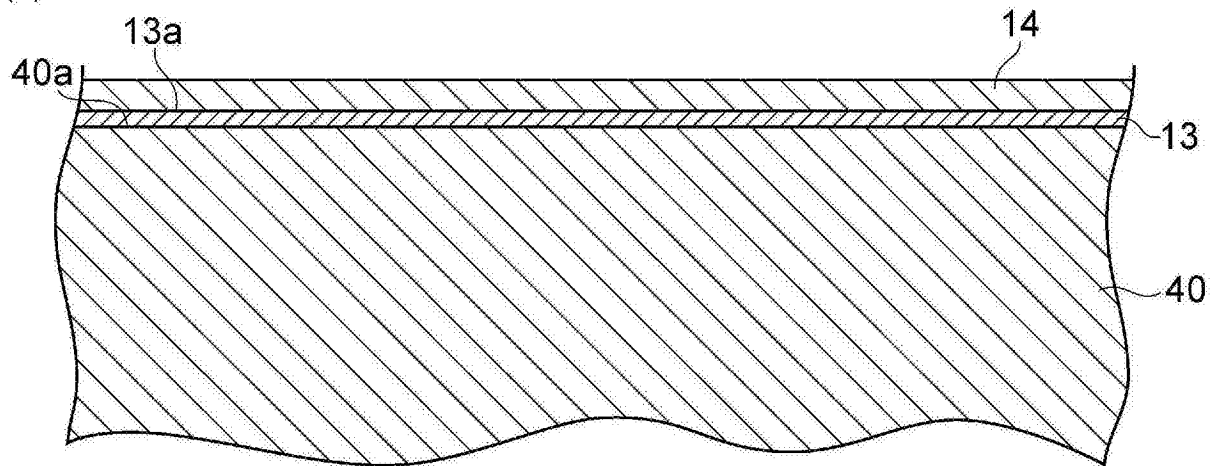


图10

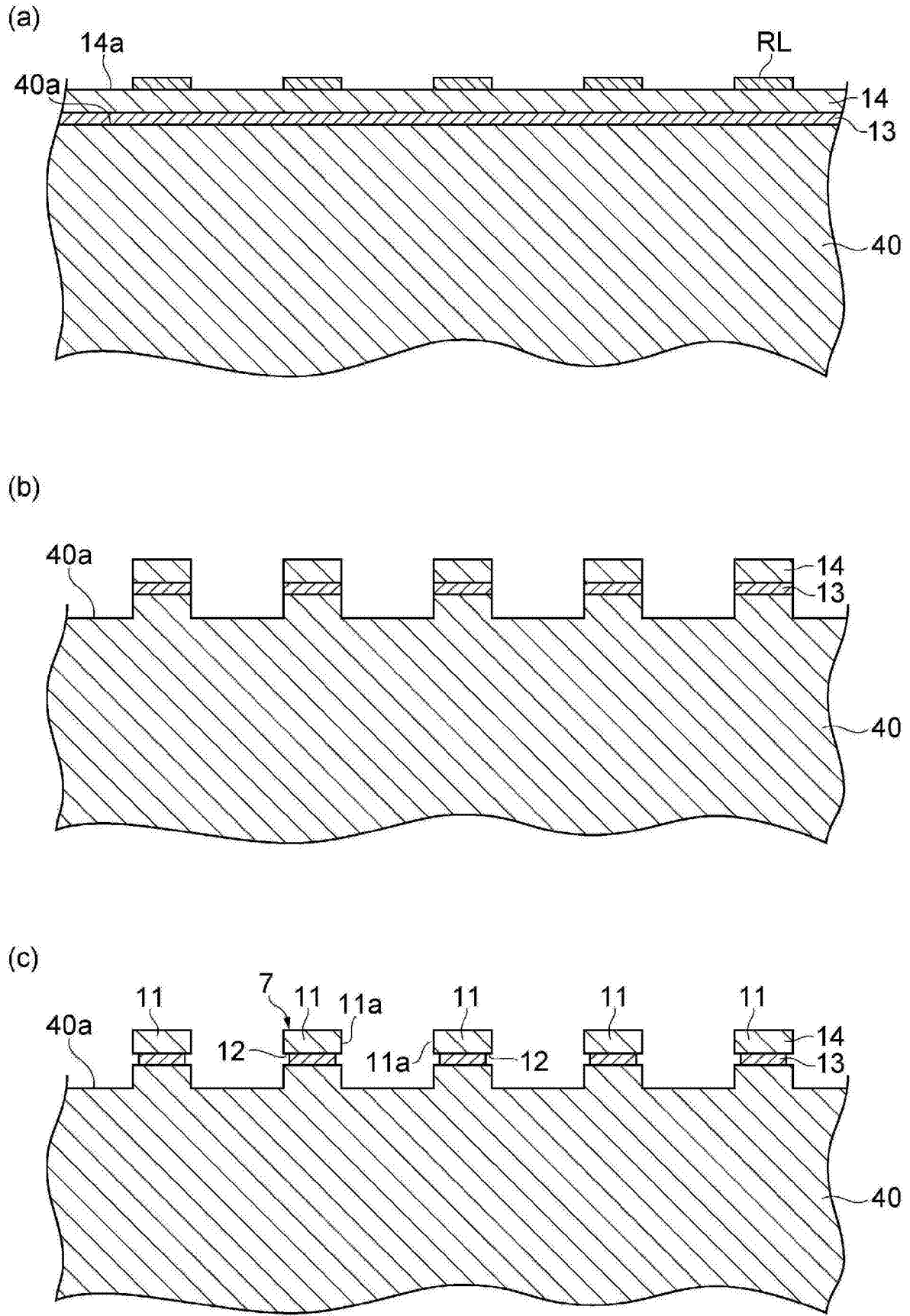


图11

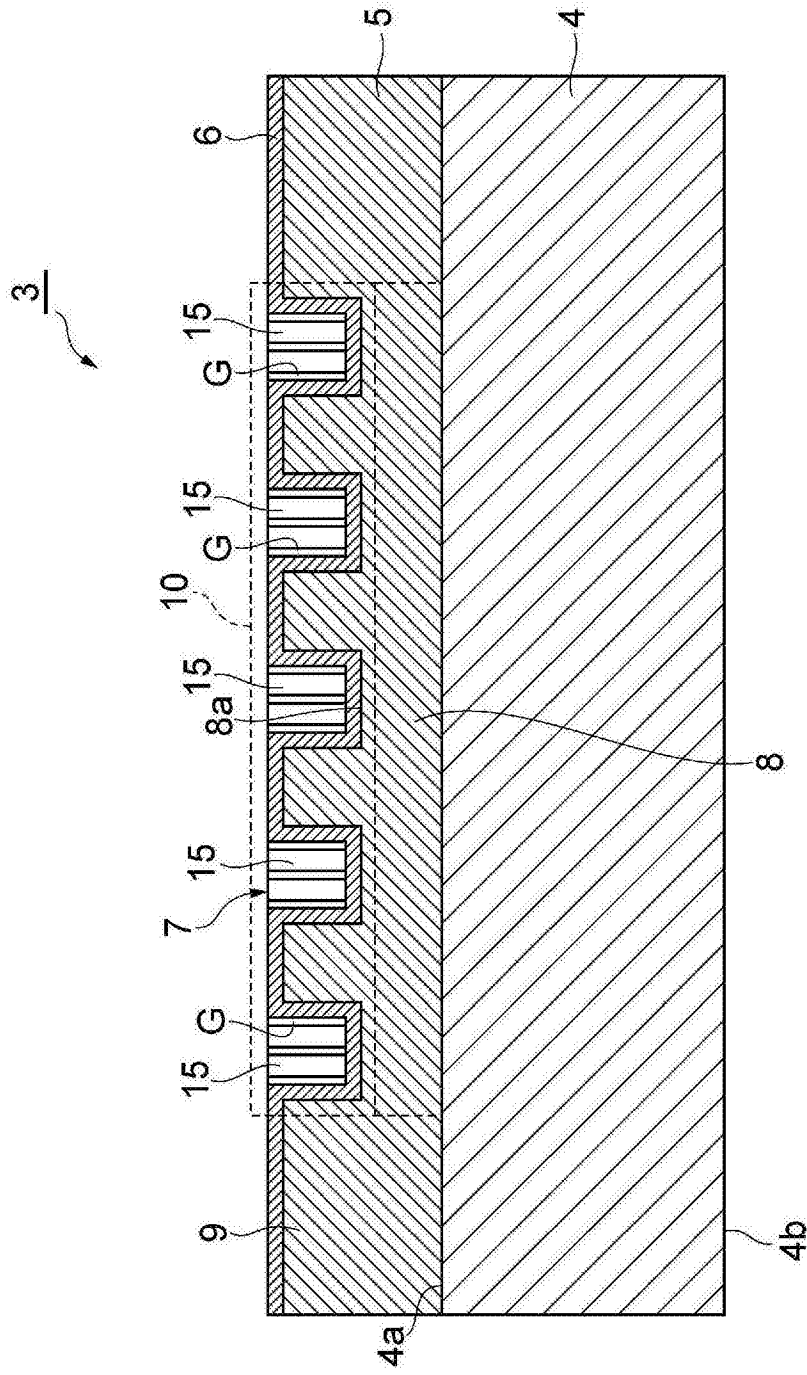


图12

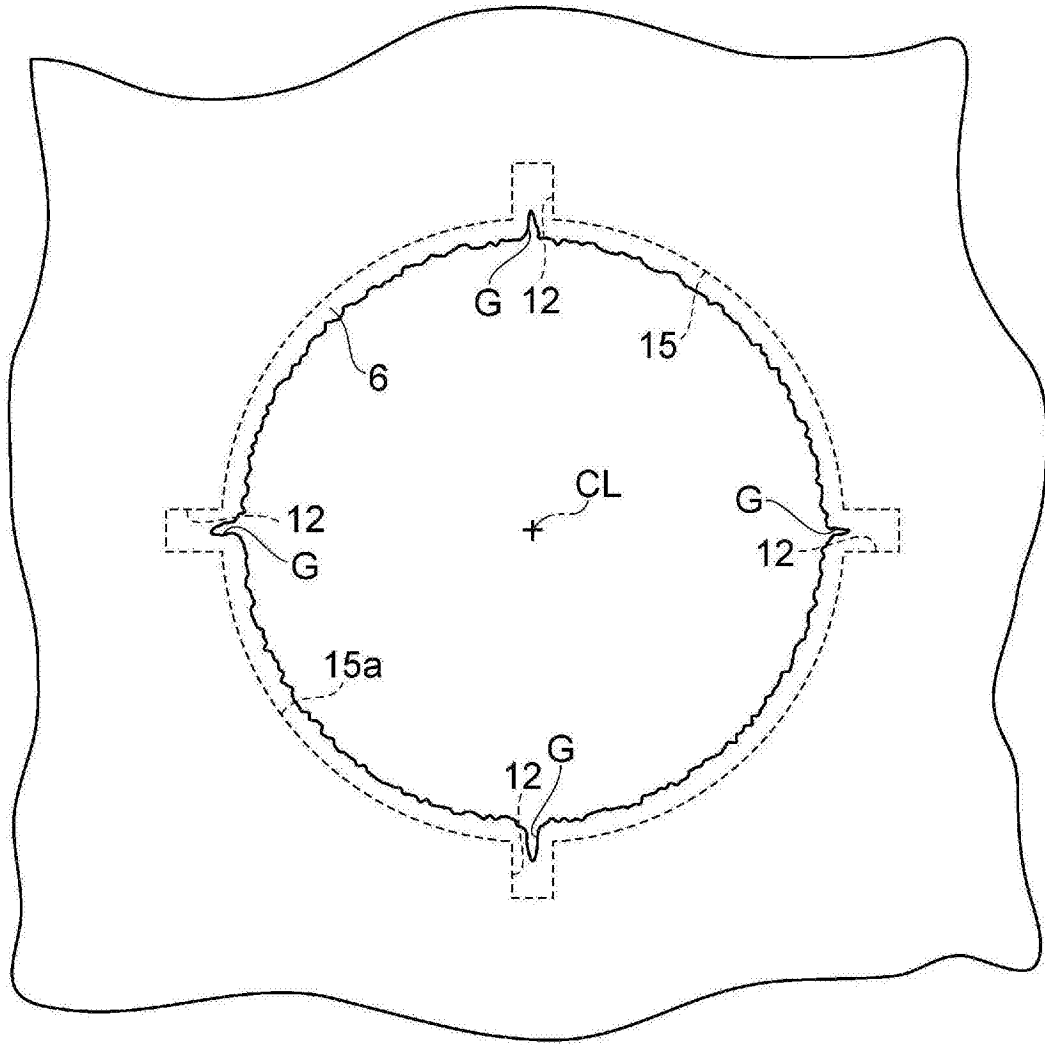


图13

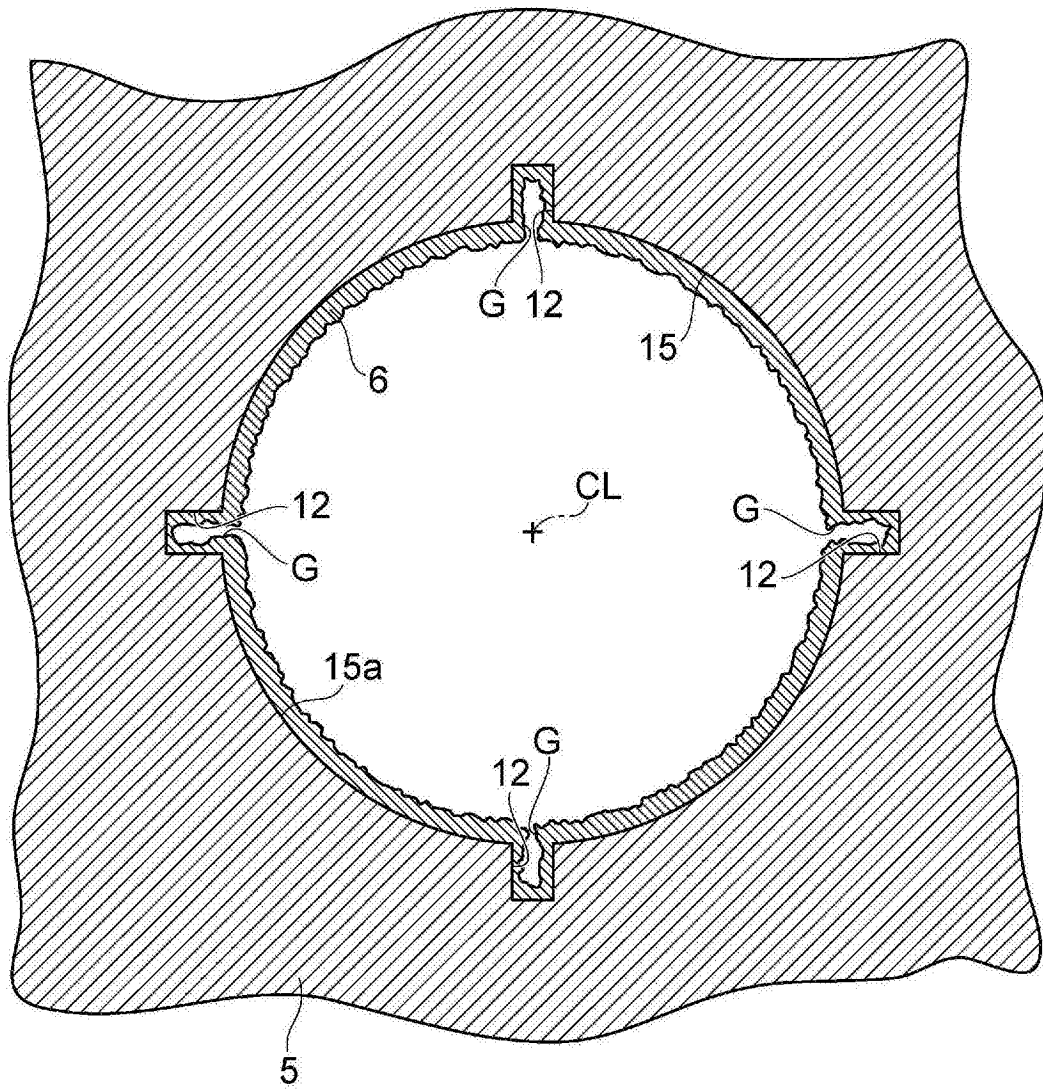


图14

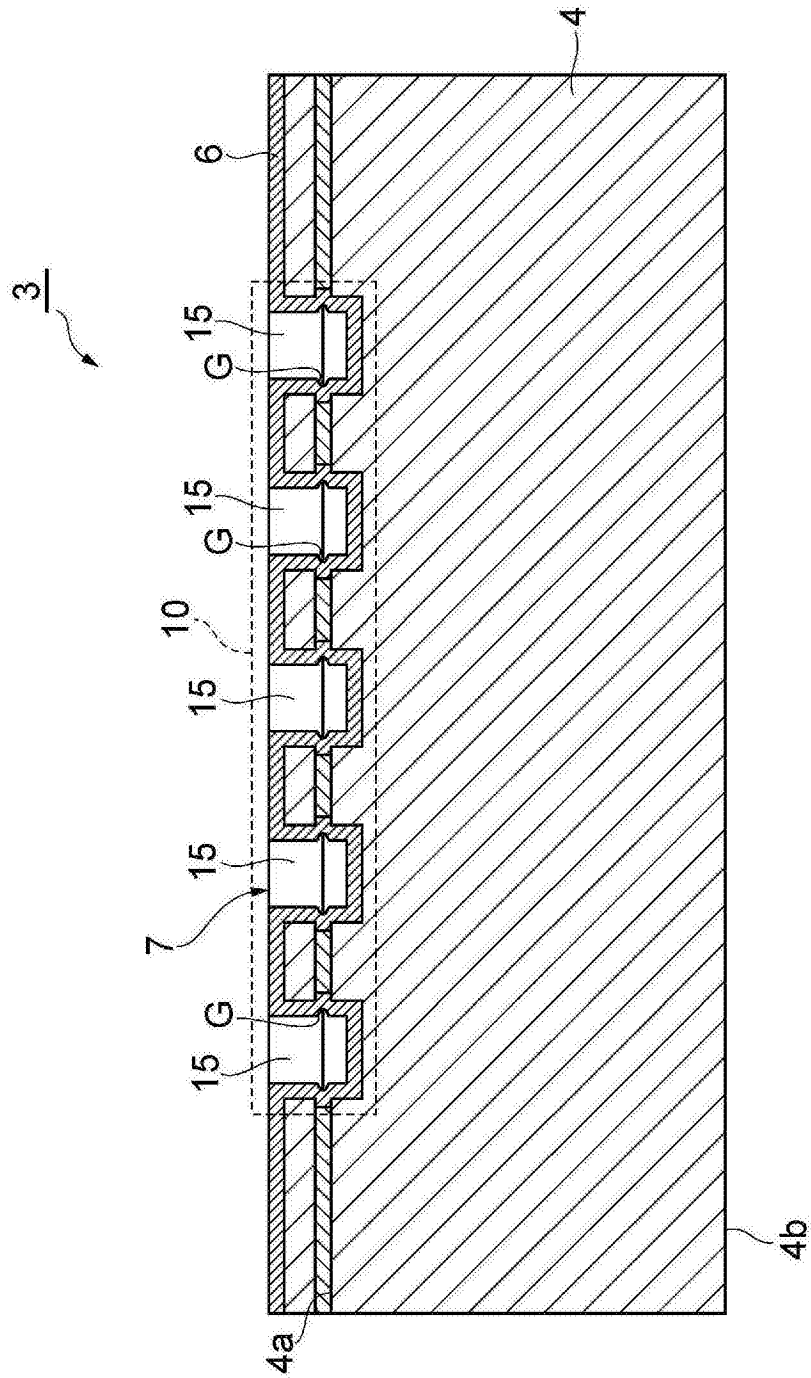


图15

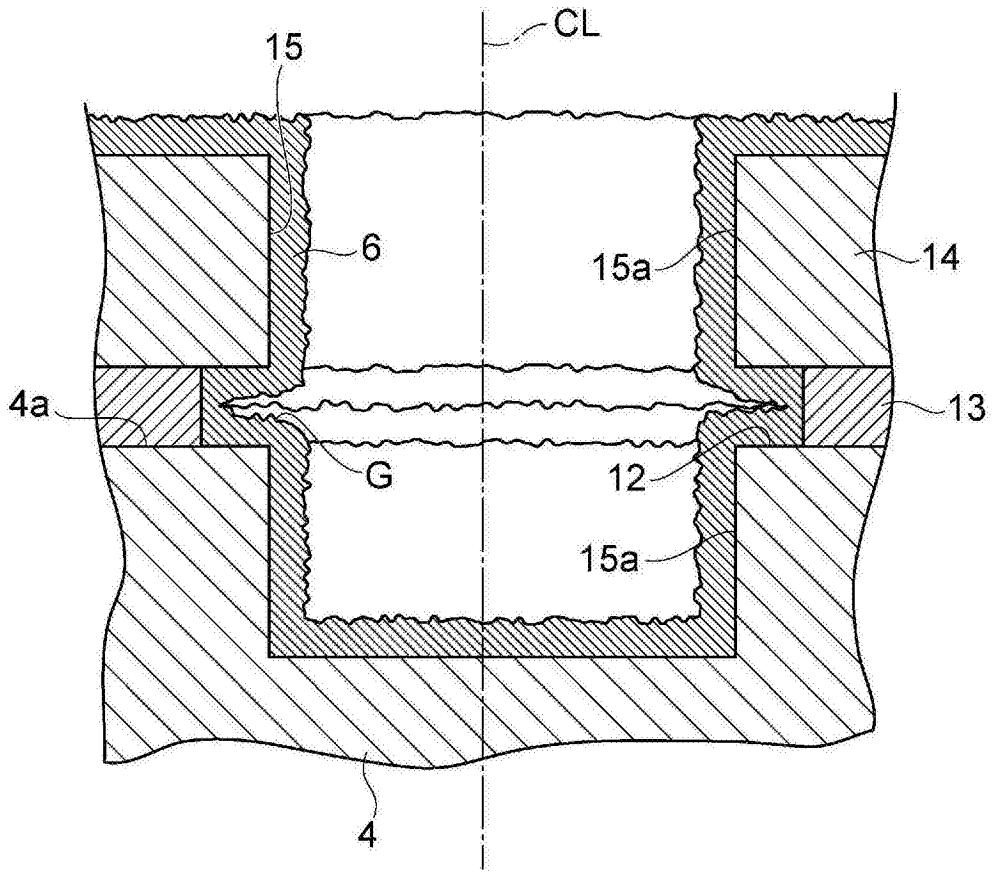


图16

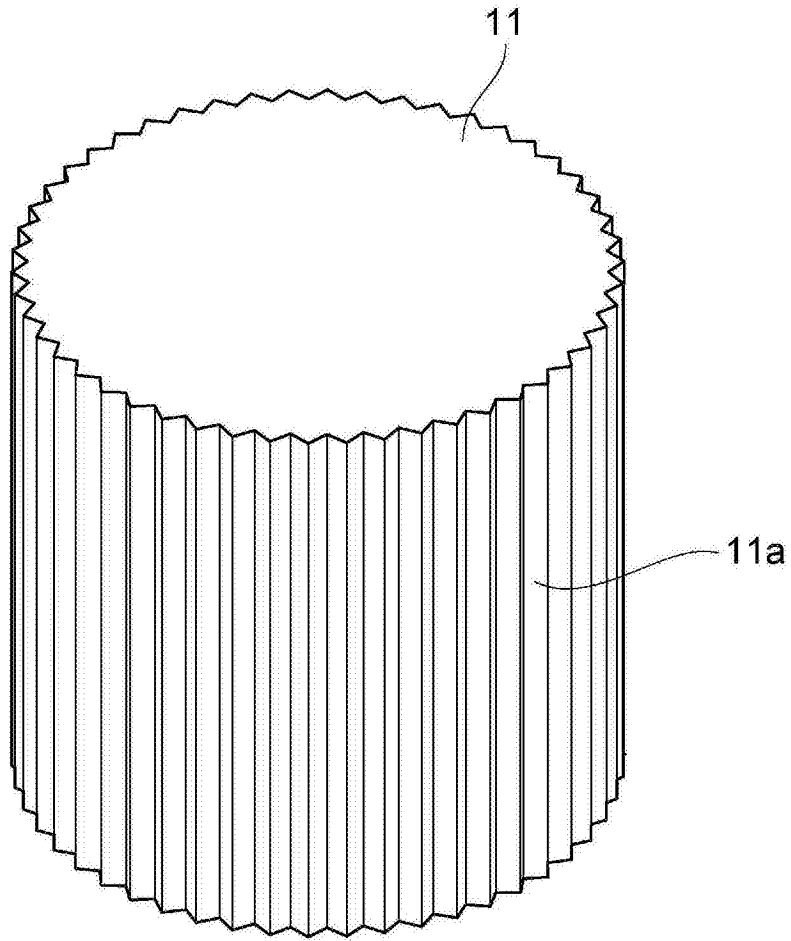


图17

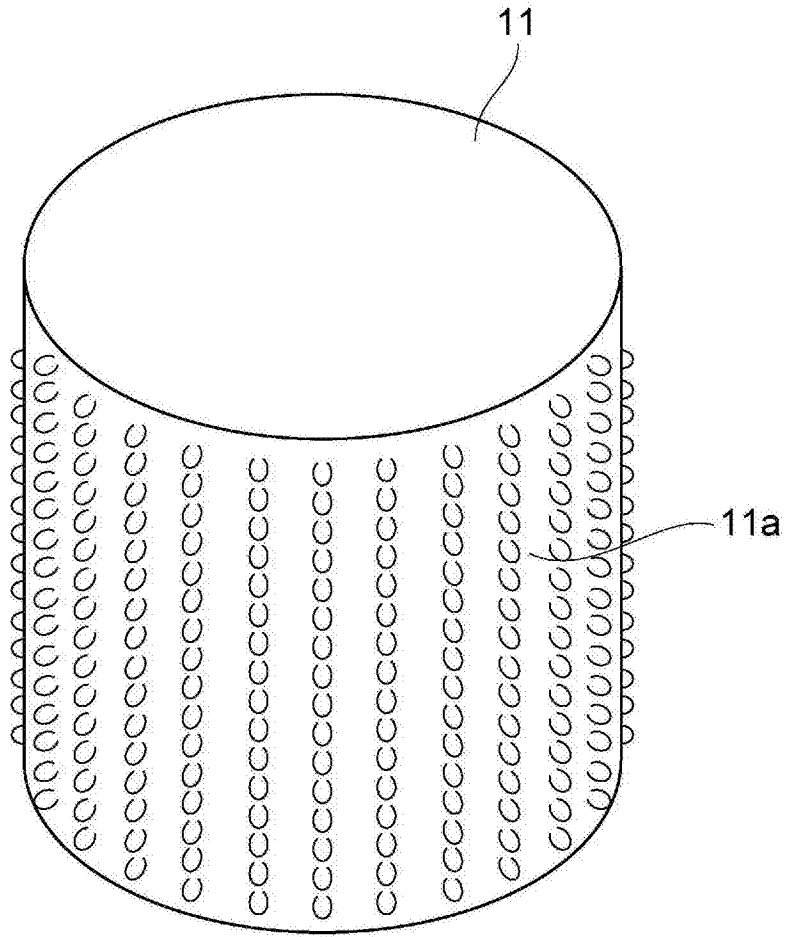


图18

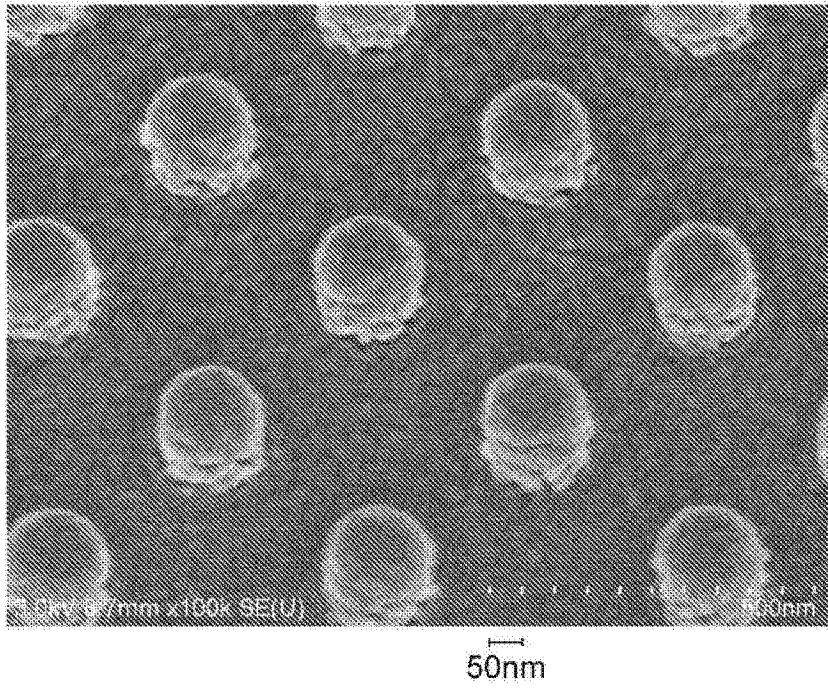


图19