

(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2017-138328
(P2017-138328A)

(43) 公開日 平成29年8月10日(2017.8.10)

(51) Int.Cl.
G01N 21/65 (2006.01)

F I
G O I N 21/65

テーマコード (参考)
2 G O 4 3

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2017-76041 (P2017-76041)
 (22) 出願日 平成29年4月6日(2017.4.6)
 (62) 分割の表示 特願2014-529580 (P2014-529580)
 の分割
 原出願日 平成25年8月9日(2013.8.9)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-178766 (P2012-178766)
 (32) 優先日 平成24年8月10日(2012.8.10)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000236436
 浜松ホトニクス株式会社
 静岡県浜松市東区市野町1126番地の1
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100113435
 弁理士 黒木 義樹
 (74) 代理人 100140442
 弁理士 柴山 健一
 (72) 発明者 柴山 勝己
 静岡県浜松市東区市野町1126番地の1
 浜松ホトニクス株式会社内
 (72) 発明者 伊藤 将師
 静岡県浜松市東区市野町1126番地の1
 浜松ホトニクス株式会社内
 最終頁に続く

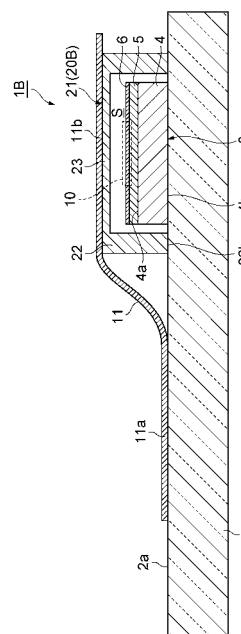
(54) 【発明の名称】 表面増強ラマン散乱ユニット

(57) 【要約】

【課題】 使用前における表面増強ラマン散乱効果の劣化を防止することができる表面増強ラマン散乱ユニットを提供する。

【解決手段】 SERSユニット1Bは、ハンドリング基板2と、ハンドリング基板2上に取り付けられた基板4と、基板4の表面上に形成された微細構造部を覆う導電体層6によって構成され、表面増強ラマン散乱を生じさせる光学機能部10と、基板4及び光学機能部10を空間S中に收容し、空間Sを不可逆的に開放させるパッケージ20Bと、を備える。基板4の裏面は、ハンドリング基板2の表面に對面した状態で、ハンドリング基板2に固定されている。基板4の厚さは、導電体層6の厚さよりも大きい。

【選択図】 図17



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ハンドリング基板と、
前記ハンドリング基板上に取り付けられた基板と、
前記基板の表面上に形成された微細構造部を覆う導電体層によって構成され、表面増強ラマン散乱を生じさせる光学機能部と、
前記基板及び前記光学機能部を空間中に収容し、前記空間を不可逆的に開放させるパッケージと、を備え、
前記基板の裏面は、前記ハンドリング基板の表面に対面した状態で、前記ハンドリング基板に固定されており、
前記基板の厚さは、前記導電体層の厚さよりも大きい、表面増強ラマン散乱ユニット。

10

【請求項 2】

前記パッケージは、前記空間の開口を封止するシートを有し、
前記パッケージは、前記シートの端部が把持されて前記空間と反対側に引き上げられることにより、前記空間を不可逆的に開放させる、請求項 1 記載の表面増強ラマン散乱ユニット。

【請求項 3】

前記ハンドリング基板には、前記ハンドリング基板の厚さ方向に垂直な方向に延在する壁部が形成されるように、肉抜き部が設けられている、請求項 1 又は 2 記載の表面増強ラマン散乱ユニット。

20

【請求項 4】

前記肉抜き部は、複数設けられている、請求項 3 記載の表面増強ラマン散乱ユニット。

【請求項 5】

前記空間は、前記ハンドリング基板の表面に設けられた第 1 凹部内の空間であり、
前記肉抜き部は、前記ハンドリング基板の裏面に設けられた第 2 凹部であり、
前記第 2 凹部の底面は、前記第 1 凹部の底面よりも前記ハンドリング基板の前記表面側に位置している、請求項 3 又は 4 記載の表面増強ラマン散乱ユニット。

【請求項 6】

前記パッケージにおいて前記光学機能部と対向する部分は、前記光学機能部側に撓んでいる、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項記載の表面増強ラマン散乱ユニット。

30

【請求項 7】

前記パッケージにおいて前記光学機能部と対向する部分の厚さは、前記基板の厚さよりも小さい、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項記載の表面増強ラマン散乱ユニット。

【請求項 8】

前記パッケージは、前記光学機能部から離間しており、前記ハンドリング基板の外表面に接触している、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項記載の表面増強ラマン散乱ユニット。

【請求項 9】

前記パッケージは、前記光学機能部上に試料を配置するために、前記空間を不可逆的に開放させる、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項記載の表面増強ラマン散乱ユニット。

【請求項 10】

前記パッケージは、前記ハンドリング基板上に取り付けられたキャップである、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項記載の表面増強ラマン散乱ユニット。

40

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、表面増強ラマン散乱ユニットに関する。

【背景技術】**【0002】**

従来、表面増強ラマン散乱ユニットとして、表面増強ラマン散乱 (SEERS : Surface Enhanced Raman Scattering) を生じさせる微小金属構造体を備えるものが知られて

50

いる（例えば、特許文献1及び非特許文献1参照）。このような表面増強ラマン散乱ユニットにおいては、ラマン分光分析の対象となる試料が微小金属構造体に接触させられ、その状態で当該試料に励起光が照射されると、表面増強ラマン散乱が生じ、例えば 10^8 倍程度にまで増強されたラマン散乱光が放出される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2011-33518号公報

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】“Q-SERSTM G1 Substrate”、[online]、株式会社オプトサイエンス、[平成24年7月19日検索]、インターネット<URL:http://www.optoscience.com/maker/nanova/pdf/Q-SERS_G1.pdf>

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上述したような表面増強ラマン散乱ユニットには、微小金属構造体の酸化や、微小金属構造体への異物や不純物の付着等に起因して、使用前に表面増強ラマン散乱効果が劣化し易いという問題がある。

【0006】

そこで、本発明は、使用前における表面増強ラマン散乱効果の劣化を防止することができる表面増強ラマン散乱ユニット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】

【0007】

本発明の表面増強ラマン散乱ユニットは、ハンドリング基板と、ハンドリング基板に取り付けられた基板と、基板の表面上に形成された微細構造部を覆う導電体層によって構成され、表面増強ラマン散乱を生じさせる光学機能部と、基板及び光学機能部を空間中に收容し、空間を不可逆的に開放させるパッケージと、を備え、基板の裏面は、ハンドリング基板の表面に対面した状態で、ハンドリング基板に固定されており、基板の厚さは、導電体層の厚さよりも大きい。

【0008】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットは、基板と、基板上に形成され、表面増強ラマン散乱を生じさせる光学機能部と、光学機能部を不活性な空間中に收容し、空間を不可逆的に開放させるパッケージと、を備える。

【0009】

この表面増強ラマン散乱ユニットでは、表面増強ラマン散乱を生じさせる光学機能部がパッケージによって不活性な空間中に收容されている。したがって、使用直前にパッケージを開封して空間を不可逆的に開放させることで、使用前における表面増強ラマン散乱効果の劣化を防止することができる。

【0010】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットでは、パッケージは、光学機能部上に試料を配置するために、空間を不可逆的に開放させてもよい。この構成によれば、上述したように使用直前にパッケージを開封して光学機能部上に試料を配置することで、使用前における表面増強ラマン散乱効果の劣化を防止することができる。

【0011】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットでは、パッケージは、基板上に取り付けられたキャップであってもよい。この構成によれば、基板を利用することで、光学機能部を不活性な空間中に收容し且つ空間を不可逆的に開放させるパッケージの構造の単純化を図ることができる。

【0012】

10

20

30

40

50

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットでは、キャップは、空間とキャップの外部との圧力差によって変形する変形部を有してもよい。この構成によれば、例えば真空度を高めることで不活性な空間を実現した場合に、変形部の変形状態に基づいてパッケージが開封されたか否か、或いは使用前におけるリークの発生の有無を判断することができる。

【0013】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットでは、キャップは、キャップの一部が取り除かれることにより、空間を不可逆的に開放させてもよい。この構成によれば、光学機能部上への試料の安定的な配置等のために、キャップのうち基板上に残った部分を利用することができる。

【0014】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットでは、キャップは、光学機能部を包囲した状態で基板上に取り付けられた筒状の包囲部と、光学機能部と対向した状態で包囲部の開口を封止する対向部と、を有し、対向部は、キャップの一部として包囲部から取り除かれてもよい。この構成によれば、光学機能部上への試料の安定的な配置等のために、基板上に残った包囲部を利用することができる。

【0015】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットでは、対向部の厚さは、包囲部の厚さよりも薄くなってもよい。この構成によれば、使用前には、光学機能部が収容された不活性な空間を確実に維持しつつ、使用時には、対向部を包囲部から容易に取り除くことができる。

【0016】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットでは、包囲部と対向部との境界部分には、弱化部が形成されていてもよい。この構成によれば、使用前には、光学機能部が収容された不活性な空間を確実に維持しつつ、使用時には、対向部を包囲部から容易に取り除くことができる。

【0017】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットでは、光学機能部は、基板上に複数形成されており、包囲部及び対向部は、光学機能部ごとに設けられていてもよい。この構成によれば、使用すべき光学機能部に対応する対向部のみを取り除くことで、他の光学機能部を不活性な空間中に維持することができる。また、同一の基板上にて複数種類の試料が混ざり合うことなく計測することが可能となる。更に、計測時に表面増強ラマン散乱ユニットの差し替え等の手間を省くことができ、作業効率の向上を図ることが可能となる。

【0018】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットは、キャップの一部に取り付けられた把持部材を更に備えてもよい。この構成によれば、把持部材を用いて、キャップの一部を容易に且つ確実に取り除くことができる。

【0019】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットでは、把持部材は、樹脂層を介してキャップの一部に取り付けられていてもよい。この構成によれば、キャップの一部に撓み等が生じていても、キャップの一部に把持部材を容易に且つ確実に取り付けることができる。

【0020】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットでは、キャップは、キャップの全体が基板上から取り除かれることにより、空間を不可逆的に開放させてもよい。この構成によれば、使用前において、光学機能部が収容された不活性な空間をより確実に維持することができるように、キャップの全体の強度を向上させることができる。

【0021】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットでは、光学機能部は、基板上に複数形成されており、キャップは、光学機能部ごとに基板上に複数取り付けられていてもよい。この構成によれば、使用すべき光学機能部に対応するキャップのみを取り除くことで、他の光学機能部を不活性な空間中に維持することができる。また、同一の基板上にて複数種類の試料が混ざり合うことなく計測することが可能となる。更に、計測時に表面増強ラマン散乱ユニ

10

20

30

40

50

ットの差し替え等の手間を省くことができ、作業効率の向上を図ることが可能となる。

【0022】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットは、キャップに取り付けられた把持部材を更に備えてもよい。この構成によれば、把持部材を用いて、キャップを容易に且つ確実に取り除くことができる。

【0023】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットでは、把持部材は、樹脂層を介してキャップに取り付けられていてもよい。この構成によれば、キャップに撓み等が生じていても、キャップに把持部材を容易に且つ確実に取り付けることができる。

【0024】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットは、基板が取り付けられたハンドリング基板を更に備え、パッケージは、ハンドリング基板に取り付けられたキャップであってもよい。この構成によれば、ハンドリング基板を利用することで、光学機能部を不活性な空間中に収容し且つ空間を不可逆的に開放させるパッケージの構造の単純化を図ることができる。

【0025】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットでは、キャップは、空間とキャップの外部との圧力差によって変形する変形部を有してもよい。この構成によれば、例えば真空度を高めることで不活性な空間を実現した場合に、変形部の変形状態に基づいてパッケージが開封されたか否か、或いは使用前におけるリークの発生の有無を判断することができる。

【0026】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットでは、キャップは、キャップの一部が取り除かれることにより、空間を不可逆的に開放させてもよい。この構成によれば、キャップのうち基板上に残った部分を利用して、光学機能部上に試料を安定的に配置することができる。

【0027】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットでは、キャップは、基板及び光学機能部を包囲した状態でハンドリング基板に取り付けられた筒状の包囲部と、基板及び光学機能部と対向した状態で包囲部の開口を封止する対向部と、を有し、対向部は、キャップの一部として包囲部から取り除かれてもよい。この構成によれば、包囲部を、光学機能部上への試料の安定的な配置に利用することができる。

【0028】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットでは、対向部の厚さは、包囲部の厚さよりも薄くなってもよい。この構成によれば、使用前には、光学機能部が収容された不活性な空間を確実に維持しつつ、使用時には、対向部を包囲部から容易に取り除くことができる。

【0029】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットでは、包囲部と対向部との境界部分には、弱化部が形成されていてもよい。この構成によれば、使用前には、光学機能部が収容された不活性な空間を確実に維持しつつ、使用時には、対向部を包囲部から容易に取り除くことができる。

【0030】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットでは、基板は、ハンドリング基板に複数取り付けられており、包囲部及び対向部は、基板ごとに設けられていてもよい。この構成によれば、使用すべき光学機能部に対応する対向部のみを取り除くことで、他の光学機能部を不活性な空間中に維持することができる。また、同一のハンドリング基板にて複数種類の試料が混ざり合うことなく計測することが可能となる。更に、計測時に表面増強ラマン散乱ユニットの差し替え等の手間を省くことができ、作業効率の向上を図ることが可能となる。

【0031】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットは、キャップの一部に取り付けられた把持部材を更に備えてもよい。この構成によれば、把持部材を用いて、キャップの一部を容易に且つ確実に取り除くことができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 2 】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットでは、把持部材は、樹脂層を介してキャップの一部に取り付けられていてもよい。この構成によれば、キャップの一部に撓み等が生じていても、キャップの一部に把持部材を容易に且つ確実に取り付けることができる。

【 0 0 3 3 】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットでは、キャップは、キャップの全体がハンドリング基板上から取り除かれることにより、空間を不可逆的に開放させてもよい。この構成によれば、使用前において、光学機能部が収容された不活性な空間をより確実に維持することができるように、キャップの全体の強度を向上させることができる。

【 0 0 3 4 】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットでは、基板は、ハンドリング基板上に複数取り付けられており、キャップは、基板ごとにハンドリング基板上に複数取り付けられていてもよい。この構成によれば、使用すべき光学機能部に対応するキャップのみを取り除くことで、他の光学機能部を不活性な空間中に維持することができる。また、同一のハンドリング基板上にて複数種類の試料が混ざり合うことなく計測することが可能となる。更に、計測時に表面増強ラマン散乱ユニットの差し替え等の手間を省くことができ、作業効率の向上を図ることが可能となる。

【 0 0 3 5 】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットは、キャップに取り付けられた把持部材を更に備えてもよい。この構成によれば、把持部材を用いて、キャップを容易に且つ確実に取り除くことができる。

【 0 0 3 6 】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットでは、把持部材は、樹脂層を介してキャップに取り付けられていてもよい。この構成によれば、キャップに撓み等が生じていても、キャップに把持部材を容易に且つ確実に取り付けることができる。

【 0 0 3 7 】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットでは、パッケージは、基板及び光学機能部を収容し且つ基板が内面に取り付けられた凹部を有するハンドリング基板と、凹部の開口を封止するシートと、を有し、パッケージは、シートがハンドリング基板から取り除かれることにより、空間を不可逆的に開放させてもよい。この構成によれば、ハンドリング基板を利用することで、光学機能部を不活性な空間中に収容し且つ空間を不可逆的に開放させるパッケージの構造の単純化を図ることができる。更に、凹部を利用して、光学機能部上に試料を安定的に配置することができる。

【 0 0 3 8 】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットでは、ハンドリング基板は、基板及び光学機能部を収容し且つ基板が内面に取り付けられた凹部を複数有してもよい。この構成によれば、使用すべき光学機能部が収容された凹部のみを開封することで、他の凹部に収容された光学機能部を不活性な空間中に維持することができる。また、同一のハンドリング基板上にて複数種類の試料が混ざり合うことなく計測することが可能となる。更に、計測時に表面増強ラマン散乱ユニットの差し替え等の手間を省くことができ、作業効率の向上を図ることが可能となる。

【 0 0 3 9 】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットでは、シートは、凹部ごとに複数設けられていてもよい。この構成によれば、使用すべき光学機能部が収容された凹部のみについてシートをハンドリング基板から取り除くことで、当該凹部の開封、及び他の凹部の封止を容易に且つ確実に実現することができる。

【 0 0 4 0 】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットでは、パッケージは、基板及び光学機能部を収容するキャップと、キャップの開口を封止するシートと、を有し、パッケージは、外力的作用によってキャップが変形させられ、基板を介してシートが破られることにより、空間を

10

20

30

40

50

不可逆的に開放させてもよい。この構成によれば、パッケージから取り出した後における基板及び光学機能部の取り扱いの自由度を向上させることができる。

【0041】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットでは、キャップの内面には、光学機能部と対向するように凹部が形成されていてもよい。この構成によれば、基板及び光学機能部がパッケージに収容されている際や、基板及び光学機能部がパッケージから取り出される際に、キャップと光学機能部とが干渉するのを防止することができる。

【0042】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットでは、キャップの内面には、光学機能部の周囲において基板と対向するように凸部が形成されていてもよい。この構成によれば、基板及び光学機能部がパッケージに収容されている際や、基板及び光学機能部がパッケージから取り出される際に、キャップと光学機能部とが干渉するのを防止することができる。

10

【0043】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットは、パッケージであるキャップが取り付けられたハンドリング基板を更に備え、基板は、光学機能部がハンドリング基板と対向するようにキャップの内面に取り付けられており、キャップは、キャップの全体がハンドリング基板上から取り除かれることにより、空間を不可逆的に開放させてもよい。この構成によれば、キャップの全体をハンドリング基板上から取り除く際に、光学機能部に異物や不純物が付着するのを抑制することができる。

【0044】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットでは、キャップは、ハンドリング基板上に複数取り付けられており、基板は、キャップごとにキャップの内面に取り付けられていてもよい。この構成によれば、使用すべき光学機能部が収容されたキャップのみを開封することで、他のキャップに収容された光学機能部を不活性な空間中に維持することができる。また、同一のハンドリング基板上にて複数種類の試料が混ざり合うことなく計測することが可能となる。更に、計測時に表面増強ラマン散乱ユニットの差し替え等の手間を省くことができ、作業効率の向上を図ることが可能となる。

20

【0045】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットは、キャップに取り付けられた把持部材を更に備えてもよい。この構成によれば、把持部材を用いて、キャップを容易に且つ確実に取り除くことができる。

30

【0046】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットでは、把持部材は、樹脂層を介してキャップに取り付けられていてもよい。この構成によれば、キャップに撓み等が生じていても、キャップに把持部材を容易に且つ確実に取り付けることができる。

【0047】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットの使用方法は、基板と、基板上に形成され、表面増強ラマン散乱を生じさせる光学機能部と、光学機能部を不活性な空間中に収容し、空間を不可逆的に開放させるパッケージと、を備える、表面増強ラマン散乱ユニットの使用方法であって、パッケージを開封することにより、空間を不可逆的に開放させる第1工程と、第1工程の後に、光学機能部上に試料を配置する第2工程と、第2工程の後に、試料に励起光を照射する第3工程と、を備える。

40

【0048】

一側面の表面増強ラマン散乱ユニットの使用方法では、使用前には、表面増強ラマン散乱を生じさせる光学機能部がパッケージによって不活性な空間中に収容されている。したがって、使用直前にパッケージを開封して空間を不可逆的に開放させることで、使用前における表面増強ラマン散乱効果の劣化を防止することができる。

【発明の効果】

【0049】

本発明によれば、使用前における表面増強ラマン散乱効果の劣化を防止することができ

50

る表面増強ラマン散乱ユニットを提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】本発明の第1実施形態の表面増強ラマン散乱ユニットの平面図である。

【図2】図1のII-II線に沿っての断面図である。

【図3】図2の一部拡大断面図である。

【図4】図1の表面増強ラマン散乱ユニットの使用工程を示す断面図である。

【図5】図1の表面増強ラマン散乱ユニットの使用工程を示す一部拡大断面図である。

【図6】図1の表面増強ラマン散乱ユニットの製造工程を示す断面図である。

【図7】図1の表面増強ラマン散乱ユニットの製造工程を示す断面図である。

10

【図8】図1の表面増強ラマン散乱ユニットの製造工程を示す断面図である。

【図9】本発明の第1実施形態の表面増強ラマン散乱ユニットの変形例の使用工程を示す断面図である。

【図10】本発明の第1実施形態の表面増強ラマン散乱ユニットの変形例の一部拡大断面図である。

【図11】本発明の第1実施形態の表面増強ラマン散乱ユニットの変形例の一部拡大断面図である。

【図12】本発明の第1実施形態の表面増強ラマン散乱ユニットの変形例の断面図である。

【図13】本発明の第1実施形態の表面増強ラマン散乱ユニットの変形例の断面図である。

20

【図14】本発明の第1実施形態の表面増強ラマン散乱ユニットの変形例の断面図である。

【図15】図14の表面増強ラマン散乱ユニットの使用工程を示す断面図である。

【図16】本発明の第2実施形態の表面増強ラマン散乱ユニットの平面図である。

【図17】図16のXVII-XVII線に沿っての断面図である。

【図18】図16の表面増強ラマン散乱ユニットの使用工程を示す断面図である。

【図19】本発明の第2実施形態の表面増強ラマン散乱ユニットの変形例の使用工程を示す断面図である。

【図20】本発明の第2実施形態の表面増強ラマン散乱ユニットの変形例の断面図である。

30

【図21】本発明の第2実施形態の表面増強ラマン散乱ユニットの変形例の断面図である。

【図22】本発明の第3実施形態の表面増強ラマン散乱ユニットの平面図である。

【図23】図22のXXIII-XXIII線に沿っての断面図である。

【図24】図22の表面増強ラマン散乱ユニットの使用工程を示す断面図である。

【図25】本発明の第4実施形態の表面増強ラマン散乱ユニットの断面図である。

【図26】本発明の第4実施形態の表面増強ラマン散乱ユニットの変形例の断面図である。

【図27】本発明の第4実施形態の表面増強ラマン散乱ユニットの変形例の断面図である。

40

【図28】本発明の第1実施形態の表面増強ラマン散乱ユニットの変形例の断面図である。

【図29】本発明の第2実施形態の表面増強ラマン散乱ユニットの変形例の断面図である。

【図30】本発明の第3実施形態の表面増強ラマン散乱ユニットの変形例の断面図である。

【図31】本発明の第2実施形態の表面増強ラマン散乱ユニットの変形例の断面図である。

【図32】本発明の第2実施形態の表面増強ラマン散乱ユニットの変形例の断面図である。

50

。

【図 3 3】本発明の第 5 実施形態の表面増強ラマン散乱ユニットの断面図である。

【図 3 4】図 3 3 の表面増強ラマン散乱ユニットの使用工程を示す断面図である。

【図 3 5】本発明の第 3 実施形態の表面増強ラマン散乱ユニットの変形例の断面図である。

。

【図 3 6】図 1 の表面増強ラマン散乱ユニットの光学機能部の SEM 写真である。

【図 3 7】本発明の第 3 実施形態の表面増強ラマン散乱ユニットの変形例の断面図である。

。

【発明を実施するための形態】

【0051】

10

以下、本発明の好適な実施形態について、図面を参照して詳細に説明する。なお、各図において同一又は相当部分には同一符号を付し、重複する説明を省略する。

[第 1 実施形態]

【0052】

図 1 及び図 2 に示されるように、SER S ユニット（表面増強ラマン散乱ユニット）1 A は、ハンドリング基板 2 と、ハンドリング基板 2 上に取り付けられた SER S 素子（表面増強ラマン散乱素子）3 と、を備えている。ハンドリング基板 2 は、矩形板状のライドガラス、樹脂基板又はセラミック基板等である。SER S 素子 3 は、ハンドリング基板 2 の長手方向における一方の端部に片寄せた状態で、ハンドリング基板 2 の表面 2 a に配置されている。

20

【0053】

SER S 素子 3 は、ハンドリング基板 2 上に取り付けられた基板 4 と、基板 4 上に形成された成形層 5 と、成形層 5 上に形成された導電体層 6 と、を備えている。基板 4 は、シリコン又はガラス等によって矩形板状に形成されており、数百 μm \times 数百 μm ~ 数十 mm \times 数十 mm 程度の外形及び 100 μm ~ 2 mm 程度の厚さを有している。基板 4 の裏面 4 b は、ダイレクトボンディング、半田等の金属を用いた接合、共晶接合、レーザ光の照射等による溶融接合、陽極接合、又は樹脂を用いた接合によって、ハンドリング基板 2 の表面 2 a に固定されている。

【0054】

図 3 に示されるように、成形層 5 は、微細構造部 7 と、支持部 8 と、枠部 9 と、を含んでいる。微細構造部 7 は、周期的パターンを有する領域であり、成形層 5 の中央部において基板 4 と反対側の表層に形成されている。微細構造部 7 には、数 nm ~ 数百 nm 程度の太さ及び高さを有する複数のピラーが数十 nm ~ 数百 nm 程度のピッチで周期的に配列されている。微細構造部 7 は、基板 4 の厚さ方向から見た場合に、数百 μm \times 数百 μm ~ 数十 mm \times 数十 mm 程度の矩形の外形を有している。支持部 8 は、微細構造部 7 を支持する領域であり、基板 4 の表面 4 a に形成されている。枠部 9 は、支持部 8 を環状に包囲する領域であり、基板 4 の表面 4 a に形成されている。支持部 8 及び枠部 9 は、数十 nm ~ 数十 μm 程度の厚さを有している。このような成形層 5 は、例えば、基板 4 上に配置された樹脂（アクリル系、フッ素系、エポキシ系、シリコン系、ウレタン系、PET、ポリカーボネート、無機有機ハイブリット材料等）又は低融点ガラスをナノインプリント法によって成形することで、一体的に形成される。

30

40

【0055】

導電体層 6 は、微細構造部 7 から枠部 9 に渡って形成されている。微細構造部 7 においては、導電体層 6 は、基板 4 と反対側に露出する支持部 8 の表面に達している。導電体層 6 は、数 nm ~ 数 μm 程度の厚さを有している。このような導電体層 6 は、例えば、ナノインプリント法によって成形された成形層 5 に金属（Au, Ag, Al, Cu 又は Pt 等）等の導電体を蒸着することで、形成される。SER S 素子 3 では、微細構造部 7、及び基板 4 と反対側に露出する支持部 8 の表面に形成された導電体層 6 によって、表面増強ラマン散乱を生じさせる光学機能部 10 が構成されている。

【0056】

50

参考として、光学機能部 10 の SEM 写真を示す。図 36 に示される光学機能部は、所定のピッチ（中心線間距離 360 nm）で周期的に配列された複数のピラー（直径 120 nm、高さ 180 nm）を有するナノインプリント樹脂製の微細構造部に、導電体層として、膜厚が 50 nm となるように Au を蒸着したものである。

【0057】

図 1 及び図 2 に示されるように、SER S ユニット 1 A は、基板 4 上に形成された光学機能部 10 を不活性な空間 S 中に收容するパッケージ 20 A を更に備えている。パッケージ 20 A は、ラマン分光分析の対象となる試料を光学機能部 10 上に配置するために、空間 S を不可逆的に開放させる。空間 S は、真空度が高められたり、不活性ガスが充填されたり、或いは、異物や不純物の少ない雰囲気中においてパッケージ 20 A の構成（ここでは、後述のキャップ 21 の実装）が行われたりすることで、不活性な空間とされている。なお、「パッケージが空間を不可逆的に開放させる」とは、パッケージは、開封されたら再び元の状態に戻れないもの（すなわち、再構成不能なもの）であり、パッケージの開封によって開放された空間も、再び元の不活性な空間に戻れないことを意味する。

10

【0058】

図 3 に示されるように、パッケージ 20 A は、SER S 素子 3 上に取り付けられたキャップ 21 である。キャップ 21 は、成形層 5 の枠部 9 及び導電体層 6 を介して基板 4 上に取り付けられている。キャップ 21 は、光学機能部 10 を包囲した状態で基板 4 上に取り付けられた矩形筒状の包囲部 22 と、光学機能部 10 と対向した状態で包囲部 22 の開口を封止する膜状の対向部 23 と、を有している。包囲部 22 における基板 4 側の端面 22 b は、ダイレクトボンディング、半田等の金属を用いた接合、共晶接合、レーザ光の照射等による溶融接合、陽極接合、又は樹脂を用いた接合によって、導電体層 6 の表面に固定されている。包囲部 22 及び対向部 23 は、シリコン又はガラス等によって一体的に形成されており、基板 4 側に向かって広がる四角錐台状の空間 S を画定している。

20

【0059】

図 1 及び図 2 に示されるように、SER S ユニット 1 A は、キャップ 21 の一部に取り付けられたシール部材（把持部材）11 を更に備えている。シール部材 11 の基端部 11 a は、ハンドリング基板 2 の表面 2 a に貼り付けられている。シール部材 11 の先端部 11 b は、キャップ 21 の対向部 23 における基板 4 と反対側の表面 23 a に貼り付けられており（図 3 参照）、先端部 11 b の一部は、キャップ 21 上からはみ出している。なお、シール部材 11 の基端部 11 a は、ハンドリング基板 2 の表面 2 a に貼り付けられていなくてもよい。

30

【0060】

図 3 に示されるように、キャップ 21 において、対向部 23 の厚さは、包囲部 22 の厚さよりも薄くなっている。一例として、包囲部 22 の厚さが 0.3 mm ~ 2 mm 程度であるのに対し、対向部 23 の厚さは数 μm ~ 百 μm 程度となっている。更に、包囲部 22 と対向部 23 との境界部分には、弱化部 24 が形成されている。これにより、図 4 に示されるように、シール部材 11 の先端部 11 b の一部を把持して引き上げると、シール部材 11 の先端部 11 b が貼り付けられた対向部 23 も引き上げられる。このとき、包囲部 22 と対向部 23 との境界部分においてキャップ 21 が弱化部 24 を起点として破断され、シール部材 11 の先端部 11 b が貼り付けられた対向部 23 が包囲部 22 から取り除かれる。このように、対向部 23 が包囲部 22 から取り除かれることで、パッケージ 20 A は、空間 S を不可逆的に開放させる。なお、シール部材 11 の先端部 11 b に代えて、シール部材 11 の基端部 11 a を把持して引き上げてよい。

40

【0061】

なお、弱化部 24 とは、強度が弱められていたり、応力が集中し易くなっていたりする領域であって、キャップ 21 の破断の起点となる領域である。弱化部 24 としては、包囲部 22 と対向部 23 との境界部分に沿って当該境界部分の内部に形成された改質領域や、包囲部 22 と対向部 23 との境界部分に沿って当該境界部分の表面に形成された切り込み、クラック又は溝等がある。改質領域は、レーザ光の照射によって形成される。切り込み

50

、クラック及び溝は、機械加工やエッチングによって形成される。

【0062】

次に、SERSユニット1Aの使用方法について説明する。まず、図4に示されるように、シール部材11の先端部11bの一部を把持して引き上げ、対向部23を包囲部22から取り除く。このようにしてパッケージ20Aを開封することにより、空間Sを不可逆的に開放させる(第1工程)。

【0063】

続いて、図5に示されるように、ピペット等を用いて、包囲部22の内側に溶液の試料12(或いは、水又はエタノール等の溶液に粉体の試料を分散させたもの)を滴下し、光学機能部10上に試料12を配置する(第2工程)。このように、キャップ21の一部である包囲部22を溶液の試料12のセル(チャンバ)として利用することができる。続いて、レンズ効果を低減させるために、包囲部22における基板4と反対側の端面22aにカバーガラス13を載置し、溶液の試料12と密着させる。このように、キャップ21の一部である包囲部22をカバーガラス13の載置台として利用することができる。

10

【0064】

続いて、SERSユニット1Aをラマン分光分析装置にセットし、光学機能部10上に配置された試料12に、カバーガラス13を介して励起光を照射する(第3工程)。これにより、光学機能部10と試料12との界面で表面増強ラマン散乱が生じ、試料12由来のラマン散乱光が例えば 10^8 倍程度にまで増強されて放出される。よって、ラマン分光分析装置では、高感度・高精度なラマン分光分析が可能となる。

20

【0065】

なお、光学機能部10上への試料の配置の方法には、上述した方法の他に、次のような方法がある。例えば、ハンドリング基板2を把持して、溶液である試料(或いは、水又はエタノール等の溶液に粉体の試料を分散させたもの)に対してSERS素子3を浸漬させて引き上げ、ブローして試料を乾燥させてもよい。また、溶液である試料(或いは、水又はエタノール等の溶液に粉体の試料を分散させたもの)を光学機能部10上に微量滴下し、試料を自然乾燥させてもよい。また、粉体である試料をそのまま光学機能部10上に分散させてもよい。そして、これらの場合には、測定時にカバーガラス13を配置しなくてもよい。

【0066】

次に、SERSユニット1Aの製造方法について説明する。まず、図6に示されるように、SERS素子3となる部分を複数含むウェハ300を準備する。ウェハ300において、SERS素子3となる部分は、マトリックス状に配置されている。このようなウェハ300は、ウェハレベルで、ナノインプリント法による成形及び金属の蒸着等を実施することで作成される。その一方で、キャップ21となる部分を複数含むウェハ200を準備する。ウェハ200において、キャップ21となる部分は、ウェハ300におけるSERS素子3となる部分と同様に、マトリックス状に配列されている。このようなウェハ200は、ウェハレベルでエッチングやプラスト加工等を実施することで作成される。

30

【0067】

続いて、図7に示されるように、真空中、不活性ガス雰囲気中、或いは、異物や不純物の少ない雰囲気中において、SERS素子3となる部分とキャップ21となる部分とを対応させ、ダイレクトボンディング、半田等の金属を用いた接合、共晶接合、レーザ光の照射等による溶融接合、陽極接合、又は樹脂を用いた接合によって、ウェハ300とウェハ200とを互いに固定する。これにより、各光学機能部10が不活性な空間S中に収容されることになる。

40

【0068】

続いて、図8に示されるように、SERS素子3となる部分ごとに(換言すれば、キャップ21となる部分)ごとにウェハ300及びウェハ200をダイシングする。これにより、キャップ21が固定されたSERS素子3が複数作成される。このように、ウェハ300及びウェハ200のダイシング時には、各光学機能部10が不活性な空間S中に収容

50

されているため、異物や不純物の付着等に起因する光学機能部 10 の劣化を防止することができる。続いて、ダイレクトボンディング、半田等の金属を用いた接合、共晶接合、レーザー光の照射等による溶融接合、陽極接合、又は樹脂を用いた接合によって、SERS素子 3 をハンドリング基板 2 上に固定する。更に、シール部材 11 の基端部 11a をハンドリング基板 2 の表面 2a に貼り付け、シール部材 11 の先端部 11b をキャップ 21 の対向部 23 の表面 23a に貼り付ける。以上により、SERSユニット 1A が製造される。

【0069】

次に、SERSユニット 1A によって奏される効果について説明する。まず、SERSユニット 1A では、表面増強ラマン散乱を生じさせる光学機能部 10 がパッケージ 20A によって不活性な空間 S 中に収容されている。したがって、使用直前にパッケージ 20A を開封して空間 S を不可逆的に開放させることで、使用前における表面増強ラマン散乱効果の劣化（例えば、光学機能部 10 への異物や不純物の付着等に起因する表面増強ラマン散乱効果の劣化）を防止することができる。

10

【0070】

ここで、SERSユニット 1A では、ラマン分光分析の対象となる試料（例えば分子試料）が光学機能部 10 における導電体層 6 の表面に密着することで、効果的な表面増強ラマン散乱が生じ得ることから、当該導電体層 6 の表面の汚染を防止することが極めて重要になる。例えば、当該汚染には、大気中の有機物の付着、水分の付着、水分を吸着することによる当該導電体層 6 の表面の酸化、微小なパーティクルの付着等があり、これらによって当該導電体層 6 の表面が汚染されると、当該導電体層 6 の表面への試料の接触が阻害され、効果的な表面増強ラマン散乱が生じ得なくなる。したがって、不活性な空間 S とは、例えば、真空度が高められたり、不活性ガスが充填されたり、或いは、異物や不純物の少ない雰囲気中においてパッケージ 20A の構成が行われたりすることで、開放直前まで外部雰囲気との流通が遮断され、上述したような汚染が生じ難くなっている空間（つまり、外部雰囲気中に比べ、光学機能部 10 における導電体層 6 の表面の汚染が生じ難くなっている空間）である。

20

【0071】

また、パッケージ 20A が、SERS素子 3 の基板 4 上に取り付けられたキャップ 21 であるため、基板 4 を利用して、光学機能部 10 を不活性な空間 S 中に収容し且つ空間 S を不可逆的に開放させるパッケージ 20A の構造の単純化を図ることができる。

30

【0072】

また、キャップ 21 が、対向部 23 が包囲部 22 から取り除かれることにより、空間 S を不可逆的に開放させるので、光学機能部 10 上への試料の安定的な配置等のために、基板 4 上に残った包囲部 22 を利用することができる。

【0073】

また、対向部 23 の厚さが包囲部 22 の厚さよりも薄くなっており、更に、包囲部 22 と対向部 23 との境界部分に弱化部 24 が形成されているので、使用前には、光学機能部 10 が収容された不活性な空間 S を確実に維持しつつ、使用時には、対向部 23 を包囲部 22 から容易に取り除くことができる。なお、使用時において、対向部 23 を包囲部 22 から容易に取り除くことができれば、対向部 23 の薄型化又は弱化部 24 の形成のいずれか一方の実施であってもよい。

40

【0074】

また、使用時にキャップ 21 から取り除かれる対向部 23 にシール部材 11 が取り付けられているので、使用時には、シール部材 11 を用いて、キャップ 21 から対向部 23 を容易に且つ確実に取り除くことができ、光学機能部 10 への対向部 23 の脱落等に起因して光学機能部 10 が汚染されるのを回避することが可能となる。

【0075】

次に、上述した SERSユニット 1A の変形例について説明する。図 9 に示されるように、キャップ 21 は、キャップ 21 の全体が基板 4 上から取り除かれることにより、空間 S を不可逆的に開放させるものであってもよい。つまり、使用時において、シール部材 1

50

1の先端部11bの一部を把持して引き上げたときに、包囲部22の端面22bとSER S素子3の導電体層6の表面との接合が破断されて、キャップ21の全体が基板4上から取り除かれるようにする。この場合、包囲部22と対向部23との境界部分には弱化部24を形成しない。更に、対向部23の厚さを薄くする必要もない。なお、溶液の試料12（或いは、水又はエタノール等の溶液に粉体の試料を分散させたもの）を光学機能部10上に配置する際には、例えばシリコン等により包囲部22と同等の形状に形成されたスベーサを基板4上に配置すればよい。

【0076】

この構成によれば、使用時に対向部23を包囲部22から取り除き易くするために、弱化部24を形成したり、対向部23を必要以上に薄くしたりする必要がなくなる。したがって、使用前において、光学機能部10が収容された不活性な空間Sをより確実に維持することができるように、キャップ21の全体の強度を向上させることができる。

10

【0077】

また、図10に示されるように、導電体層6は、基板4の表面4aに直接形成されていてもよい。この場合には、ナノインプリント法、エッチング、陽極酸化又はレーザアブレーション等によって、基板4の表面4aに微細構造部を形成し、その後、金属の蒸着等によって基板4の表面4aに導電体層6を形成する。また、図11に示されるように、包囲部22の端面22bは、光学機能部10以外の部分において露出させられた基板4の表面4aに固定されていてもよい。この構成によれば、パッケージ20Aの開封時に、導電体層6に外力が作用して導電体層6が剥がれるような事態を防止することができる。なお、包囲部22及び対向部23は、四角錐台状ではなく、四角柱状の空間Sを画定していてもよい。この構成によれば、包囲部22と対向部23との境界部分に亀裂が生じ易くなるため、対向部23を包囲部22から取り除く場合に有効である。

20

【0078】

キャップ21を導電体層6に固定する場合と、キャップ21を基板4に固定する場合とは、例えばダイレクトボンディングを利用することによって、後者のほうが前者よりも固定力が高くなり易い。そのため、キャップ21の一部を取り除くことでパッケージ20Aの開封する場合には、キャップ21を基板4に固定することが好ましいともいえる。一方、キャップ21の全体を取り除くことでパッケージ20Aの開封する場合には、キャップ21を導電体層6に固定することが好ましいともいえる。

30

【0079】

また、キャップ21を導電体層6に固定する場合と、キャップ21を基板4に固定する場合とにかかわらず、樹脂を用いた接合によってキャップ21を固定する場合には、ダイレクトボンディング、半田等の金属を用いた接合、共晶接合、又は陽極接合によってキャップ21を固定する場合に比べ、気密性を維持し難い。そのため、樹脂を用いた接合によってキャップ21を固定する場合には、真空度を高めることで不活性な空間Sを実現するよりも、大気圧と同等の圧力となるように不活性ガスを充填したり、或いは、異物や不純物の少ない雰囲気中においてパッケージ20Aの構成を行ったりすることで、不活性な空間Sを実現するほうが好ましいともいえる。

40

【0080】

また、図12に示されるように、基板4上に取り付けられたキャップ21は、空間Sとキャップ21の外部との圧力差によって変形する変形部25を有してもよい。ここでは、包囲部22の厚さよりも薄い厚さを有する対向部23が変形部25を兼ねており、真空度を高めることで不活性な空間Sを実現している。したがって、変形部25が凹むように変形している。なお、大気圧を超える圧力となるように不活性ガスを充填することで不活性な空間Sを実現すれば、変形部25が膨らむように変形することになる。この構成によれば、変形部25の変形状態に基づいてパッケージ20Aが開封されたか否か、或いは使用前におけるリークの発生の有無を判断することができる。

【0081】

また、図13に示されるように、シール部材11は、樹脂層26を介してキャップ21

50

の一部に取り付けられていてもよい。ここでは、シール部材 1 1 の先端部 1 1 b が樹脂層 2 6 を介して対向部 2 3 に取り付けられている。この構成によれば、対向部 2 3 に撓み等が生じていても、対向部 2 3 にシール部材 1 1 の先端部 1 1 b を容易に且つ確実に取り付けることができる。

【 0 0 8 2 】

また、図 1 4 に示されるように、対向部 2 3 が包囲部 2 2 から取り除かれることでパッケージ 2 0 A が開封される場合において、光学機能部 1 0 が基板 4 上に複数形成されているときには、包囲部 2 2 及び対向部 2 3 は、光学機能部 1 0 ごとに設けられていてもよい。この場合には、隣り合う包囲部 2 2 同士は、連続して一体的に形成されていてもよいし、離間して別体として形成されていてもよい。この構成によれば、シール部材 1 1 を対向部 2 3 ごとに取り付けておき、図 1 5 に示されるように、使用すべき光学機能部 1 0 に対応する対向部 2 3 のみを包囲部 2 2 から取り除くことで、他の光学機能部 1 0 を不活性な空間 S 中に維持することができる。更に、複数の対向部 2 3 を包囲部 2 2 から取り除き、光学機能部 1 0 ごとに異なる試料を配置することもできる。このように、同一の基板 4 上にて複数種類の試料が混ざり合うことなく計測することが可能となる。更に、計測時に S E R S ユニット 1 A の差し替え等の手間を省くことができ、作業効率の向上を図ることが可能となる。

10

【 0 0 8 3 】

なお、キャップ 2 1 の全体が基板 4 上から取り除かれることでパッケージ 2 0 A が開封される場合において、光学機能部 1 0 が基板 4 上に複数形成されているときには、キャップ 2 1 は、光学機能部 1 0 ごとに基板 4 上に複数取り付けられていてもよい。この場合には、隣り合う包囲部 2 2 同士は、離間して別体として形成されている必要がある。この構成によっても、シール部材 1 1 をキャップ 2 1 ごとに取り付けておき、使用すべき光学機能部 1 0 に対応するキャップ 2 1 のみを基板 4 上から取り除くことで、他の光学機能部 1 0 を不活性な空間 S 中に維持することができる。更に、複数のキャップ 2 1 を基板 4 上から取り除き、光学機能部 1 0 ごとに異なる試料を配置することもできる。このように、同一の基板 4 上にて複数種類の試料が混ざり合うことなく計測することが可能となる。更に、計測時に S E R S ユニット 1 A の差し替え等の手間を省くことができ、作業効率の向上を図ることが可能となる。

20

[第 2 実施形態]

30

【 0 0 8 4 】

図 1 6 及び図 1 7 に示されるように、S E R S ユニット 1 B は、キャップ 2 1 がハンドリング基板 2 上に取り付けられている点で、上述した S E R S ユニット 1 A と主に相違している。S E R S ユニット 1 B においては、基板 4 上に形成された光学機能部 1 0 を不活性な空間 S 中に收容するパッケージ 2 0 B は、ハンドリング基板 2 上に取り付けられたキャップ 2 1 である。キャップ 2 1 の包囲部 2 2 の端面 2 2 b は、ダイレクトボンディング、半田等の金属を用いた接合、共晶接合、レーザ光の照射等による溶融接合、陽極接合、又は樹脂を用いた接合によって、ハンドリング基板 2 の表面 2 a に固定されている。

【 0 0 8 5 】

S E R S ユニット 1 B においても、対向部 2 3 の厚さは、包囲部 2 2 の厚さよりも薄くなっており、更に、包囲部 2 2 と対向部 2 3 との境界部分には、弱化部 2 4 が形成されている。これにより、図 1 8 に示されるように、シール部材 1 1 の先端部 1 1 b の一部を把持して引き上げると、シール部材 1 1 の先端部 1 1 b が貼り付けられた対向部 2 3 も引き上げられる。このとき、包囲部 2 2 と対向部 2 3 との境界部分において弱化部 2 4 を起点としてキャップ 2 1 が破断され、シール部材 1 1 の先端部 1 1 b が貼り付けられた対向部 2 3 が包囲部 2 2 から取り除かれる。このように、対向部 2 3 が包囲部 2 2 から取り除かれることで、パッケージ 2 0 B は、空間 S を不可逆的に開放させる。

40

【 0 0 8 6 】

以上のように構成された S E R S ユニット 1 B によれば、上述した S E R S ユニット 1 A と共通の効果の他に、次のような効果が奏される。すなわち、S E R S ユニット 1 B で

50

は、パッケージ 20B が、ハンドリング基板 2 上に取り付けられたキャップ 21 であるため、ハンドリング基板 2 を利用して、光学機能部 10 を不活性な空間 S 中に收容し且つ空間 S を不可逆的に開放させるパッケージ 20B の構造の単純化を図ることができる。

【0087】

次に、上述した SERS ユニット 1B の変形例について説明する。図 19 に示されるように、キャップ 21 は、キャップ 21 の全体がハンドリング基板 2 上から取り除かれることにより、空間 S を不可逆的に開放させるものであってもよい。つまり、使用時において、シール部材 11 の先端部 11b の一部を把持して引き上げたときに、包囲部 22 の端面 22b とハンドリング基板 2 の表面 2a との接合が破断されて、キャップ 21 の全体がハンドリング基板 2 上から取り除かれるようにする。この場合、包囲部 22 と対向部 23 との境界部分には弱化部 24 を形成しない。更に、対向部 23 の厚さを薄くする必要もない。なお、溶液の試料 12 (或いは、水又はエタノール等の溶液に粉体の試料を分散させたもの) を光学機能部 10 上に配置する際には、例えばシリコン等により包囲部 22 と同等の形状に形成されたスペーサをハンドリング基板 2 上に配置すればよい。

10

【0088】

この構成によれば、使用時に対向部 23 を包囲部 22 から取り除き易くするために、弱化部 24 を形成したり、対向部 23 を必要以上に薄くしたりする必要がなくなる。したがって、使用前において、光学機能部 10 が收容された不活性な空間 S をより確実に維持することができるように、キャップ 21 の全体の強度を向上させることができる。

【0089】

また、図 20 に示されるように、ハンドリング基板 2 上に取り付けられたキャップ 21 は、空間 S とキャップ 21 の外部との圧力差によって変形する変形部 25 を有してもよい。ここでは、包囲部 22 の厚さよりも薄い厚さを有する対向部 23 が変形部 25 を兼ねており、真空度を高めることで不活性な空間 S を実現している。したがって、変形部 25 が凹むように変形している。なお、大気圧を超える圧力となるように不活性ガスを充填することで不活性な空間 S を実現すれば、変形部 25 が膨らむように変形することになる。この構成によれば、変形部 25 の変形状態に基づいてパッケージ 20B が開封されたか否か、或いは使用前におけるリークの発生の有無を判断することができる。

20

【0090】

また、図 21 に示されるように、シール部材 11 は、樹脂層 26 を介してキャップ 21 の一部に取り付けられていてもよい。ここでは、シール部材 11 の先端部 11b が樹脂層 26 を介して対向部 23 に取り付けられている。この構成によれば、対向部 23 に撓み等が生じていても、対向部 23 にシール部材 11 の先端部 11b を容易に且つ確実に取り付けることができる。

30

【0091】

また、対向部 23 が包囲部 22 から取り除かれることでパッケージ 20B が開封される場合において、SERS 素子 3 がハンドリング基板 2 上に複数形成されているときには、包囲部 22 及び対向部 23 は、SERS 素子 3 ごとに設けられていてもよい。この場合には、隣り合う包囲部 22 同士は、連続して一体的に形成されていてもよいし、離間して別体として形成されていてもよい。この構成によれば、シール部材 11 を対向部 23 ごとに取り付けておき、使用すべき光学機能部 10 に対応する対向部 23 のみを包囲部 22 から取り除くことで、他の光学機能部 10 を不活性な空間 S 中に維持することができる。更に、複数の対向部 23 を包囲部 22 から取り除き、光学機能部 10 ごとに異なる試料を配置することもできる。このように、同一のハンドリング基板 2 上に複数種類の試料が混ざり合うことなく計測することが可能となる。更に、計測時に SERS ユニット 1B の差し替え等の手間を省くことができ、作業効率の向上を図ることが可能となる。

40

【0092】

なお、キャップ 21 の全体がハンドリング基板 2 上から取り除かれることでパッケージ 20B が開封される場合において、SERS 素子 3 がハンドリング基板 2 上に複数形成されているときには、キャップ 21 は、SERS 素子 3 ごとにハンドリング基板 2 上に複数

50

取り付けられていてもよい。この場合には、隣り合う包囲部 2 2 同士は、離間して別体として形成されている必要がある。この構成によっても、シール部材 1 1 をキャップ 2 1 ごとに取り付けておき、使用すべき光学機能部 1 0 に対応するキャップ 2 1 のみをハンドリング基板 2 上から取り除くことで、他の光学機能部 1 0 を不活性な空間 S 中に維持することができる。更に、複数のキャップ 2 1 をハンドリング基板 2 上から取り除き、光学機能部 1 0 ごとに異なる試料を配置することもできる。このように、同一のハンドリング基板 2 上にて複数種類の試料が混ざり合うことなく計測することが可能となる。更に、計測時に S E R S ユニット 1 B の差し替え等の手間を省くことができ、作業効率の向上を図ることが可能となる。

[第 3 実施形態]

【 0 0 9 3 】

図 2 2 及び図 2 3 に示されるように、S E R S ユニット 1 C は、ハンドリング基板 2 及びシート 1 4 によってパッケージ 2 0 C が構成されている点で、上述した S E R S ユニット 1 A と主に相違している。S E R S ユニット 1 C においては、S E R S 素子 3 を収容する断面矩形状の凹部 1 5 がハンドリング基板 2 の表面 2 a に形成されている。凹部 1 5 内において、S E R S 素子 3 の基板 4 の裏面 4 b は、ダイレクトボンディング、半田等の金属を用いた接合、共晶接合、レーザ光の照射等による溶融接合、陽極接合、又は樹脂を用いた接合によって、凹部 1 5 の底面 (内面) 1 5 a に固定されている。この状態で、凹部 1 5 の開口 1 5 b は、ハンドリング基板 2 の表面 2 a に貼り付けられたシート 1 4 によって封止されている。S E R S ユニット 1 C では、図 2 4 に示されるように、シート 1 4 が

10

20

【 0 0 9 4 】

以上のように構成された S E R S ユニット 1 C によれば、上述した S E R S ユニット 1 A と共通の効果の他に、次のような効果が奏される。すなわち、S E R S ユニット 1 C では、ハンドリング基板 2 を利用することで、光学機能部 1 0 を不活性な空間 S 中に収容し

30

[第 4 実施形態]

【 0 0 9 5 】

図 2 5 に示されるように、S E R S ユニット 1 D は、キャップ 1 6 及びシート 1 7 によってパッケージ 2 0 D が構成されている点で、上述した S E R S ユニット 1 A と主に相違している。S E R S ユニット 1 D においては、S E R S 素子 3 の基板 4 がキャップ 1 6 の底面 (内面) 1 6 a と反対側に位置した状態で、S E R S 素子 3 がキャップ 1 6 に収容されている。キャップ 1 6 の開口 1 6 b には、外向きのフランジ部 1 6 c が設けられている。キャップ 1 6 の開口 1 6 b は、フランジ部 1 6 c に貼り付けられたシート 1 7 によって封止されている。キャップ 1 6 内において、S E R S 素子 3 は、キャップ 1 6 の側壁部 1 6 d によって、キャップ 1 6 の底面 1 6 a と平行な方向への動きが規制されている。この状態で、キャップ 1 6 の底面 1 6 a には、S E R S 素子 3 の光学機能部 1 0 と対向するように凹部 1 8 が形成されている。キャップ 1 6 は、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリオロフェン等の高防湿性プラスチックによって、一体的に形成されている。シート 1 7 は、アルミニウム箔等である。

40

【 0 0 9 6 】

S E R S ユニット 1 D では、キャップ 1 6 を押し潰すような外力の作用によってキャップ 1 6 が変形させられ、基板 4 を介してシート 1 7 が破られることにより、パッケージ 2

50

0 Dが空間Sを不可逆的に開放させる。これにより、S E R S素子3を取り出すことができる。パッケージ2 0 DからS E R S素子3を取り出す際には、キャップ1 6の底面1 6 aが光学機能部1 0の周囲の導電体層6（すなわち、成形層5の枠部9上に形成された導電体層6）に接触するものの、光学機能部1 0に対しては凹部1 8が逃げ領域となるため、キャップ1 6の底面1 6 aが光学機能部1 0に接触することはない。

【0 0 9 7】

以上のように構成されたS E R Sユニット1 Dによれば、上述したS E R Sユニット1 Aと共通の効果の他に、次のような効果が奏される。すなわち、パッケージ2 0 Dから取り出した後におけるS E R S素子3の取り扱いの自由度を向上させることができる。更に、S E R S素子3がパッケージ2 0 Dに収容されている際や、S E R S素子3がパッケージ2 0 Dから取り出される際に、キャップ1 6と光学機能部1 0とが干渉するのを防止することができる。なお、フランジ部1 6 c同士を繋げることで、複数のS E R Sユニット1 Dをマトリックス状に接続することもできる。このとき、改質領域、切り込み、クラック又は溝等の弱化部を、隣り合うフランジ部1 6 cの境界部分に形成すれば、S E R Sユニット1 Dを必要な分だけ分離することができる。

【0 0 9 8】

次に、上述したS E R Sユニット1 Dの変形例について説明する。図2 6に示されるように、キャップ1 6の底面1 6 aに凸部1 9が形成されていてもよい。凸部1 9は、光学機能部1 0の周囲において基板4と対向するように矩形環状に形成されている。これにより、パッケージ2 0 DからS E R S素子3を取り出す際には、凸部1 9が光学機能部1 0の周囲の導電体層6（すなわち、成形層5の枠部9上に形成された導電体層6）に接触するものの、キャップ1 6の底面1 6 a及び凸部1 9が光学機能部1 0に接触することはない。したがって、S E R S素子3がパッケージ2 0 Dに収容されている際や、S E R S素子3がパッケージ2 0 Dから取り出される際に、キャップ1 6と光学機能部1 0とが干渉するのを防止することができる。なお、凸部1 9は、光学機能部1 0の周囲において基板4と対向するように複数設けられていてもよい。また、凸部1 9は、パッケージ2 0 Dに収容されたS E R S素子3がシート1 7に接触している状態において、S E R S素子3に接触するように設けられていてもよいし、S E R S素子3から離間するように設けられていてもよい。

【0 0 9 9】

また、図2 7に示されるように、光学機能部1 0以外の部分において基板4の表面4 aが露出させられたS E R S素子3がパッケージ2 0 Dに収容される場合には、S E R S素子3がパッケージ2 0 Dに収容されている際や、S E R S素子3がパッケージ2 0 Dから取り出される際に、露出させられた基板4の表面4 aに凹部1 8の周囲のキャップ1 6の底面1 6 aを接触させたり（図2 7の（a））、また、露出させられた基板4の表面4 aに凸部1 9を接触させたり（図2 7の（b））すればよい。

【第5実施形態】

【0 1 0 0】

図3 3に示されるように、S E R Sユニット1 Eは、S E R S素子3がキャップ2 1に取り付けられている点で、図1 9に示されたS E R Sユニット1 Bの変形例と主に相違している。S E R Sユニット1 Eにおいては、基板4上に形成された光学機能部1 0を不活性な空間S中に収容するパッケージ2 0 Eは、ハンドリング基板2上に取り付けられたキャップ2 1である。キャップ2 1の包囲部2 2の端面2 2 bは、ダイレクトボンディング、半田等の金属を用いた接合、共晶接合、レーザ光の照射等による溶融接合、陽極接合、又は樹脂を用いた接合によって、ハンドリング基板2の表面2 aに固定されている。

【0 1 0 1】

S E R S素子3の基板4は、光学機能部1 0がハンドリング基板2の表面2 aと対向するようにキャップ2 1の内面に取り付けられている。基板4の裏面4 bは、ダイレクトボンディング、半田等の金属を用いた接合、共晶接合、レーザ光の照射等による溶融接合、陽極接合、又は樹脂を用いた接合によって、キャップ2 1の対向部2 3の内面に固定され

10

20

30

40

50

ている。

【0102】

図34に示されるように、SERユニット1Eでは、使用時において、シール部材11の先端部11bの一部を把持して引き上げたときに、包囲部22の端面22bとハンドリング基板2の表面2aとの接合が破断されて、キャップ21の全体がハンドリング基板2上から取り除かれるようにする。このように、キャップ21は、キャップ21の全体がハンドリング基板2上から取り除かれることにより、空間Sを不可逆的に開放させる。なお、シール部材11は、樹脂層26を介してキャップ21に取り付けられていてもよい。

【0103】

以上のように構成されたSERユニット1Eによれば、図19に示されたSERユニット1Bの変形例と共通の効果の他に、次のような効果が奏される。すなわち、SERユニット1Eでは、キャップ21の全体をハンドリング基板2上から取り除く際に、光学機能部10に異物や不純物が付着するのを抑制することができる。

【0104】

なお、キャップ21は、ハンドリング基板2上に複数取り付けられており、SER素子3の基板4は、キャップ21ごとにキャップ21の内面に取り付けられていてもよい。この構成によれば、使用すべき光学機能部10が収容されたキャップ21のみを開封することで、他のキャップ21に収容された光学機能部10を不活性な空間S中に維持することができる。また、それぞれのキャップ21において、複数種類の試料が混ざり合うことなく計測することが可能となる。更に、計測時にSERユニット1Bの差し替え等の手間を省くことができ、作業効率の向上を図ることが可能となる。

【0105】

以上、本発明の第1～第5実施形態について説明したが、本発明は、上記各実施形態に限定されるものではない。例えば、空間Sの形状は、四角錐台状の他に、円柱状、円錐台状、四角柱状等、種々の形状とすることができる。また、SERユニット1A～1Eは、例えば第1実施形態及び第2実施形態において複数の光学機能部10に対して1つの(同一の)対向部23が対応する構成等、複数の光学機能部10が同一のパッケージ20A～20Eに収容されるような構成をとってもよい。以上のように、SERユニット1A～1Eの各構成の材料及び形状には、上述した材料及び形状に限らず、様々な材料及び形状を適用することができる。

【0106】

また、微細構造部7は、例えば支持部8を介して、基板4の表面4a上に間接的に形成されていてもよいし、基板4の表面4a上に直接的に形成されていてもよい。また、導電体層6は、微細構造部7上に直接的に形成されたものに限定されず、微細構造部7に対する金属の密着性を向上させるためのパフア金属(Ti、Cr等)層等、何らかの層を介して、微細構造部7上に間接的に形成されたものであってもよい。

【0107】

また、図28に示されるように、第1実施形態のSERユニット1Aにおいて、シール部材11に代えて、リジット部材(把持部材)31をキャップ21に取り付けてもよい。リジット部材31は、樹脂、金属、セラミック又はガラス等によって矩形板状に形成されている。リジット部材31の基端部31aは、ダイレクトボンディング、半田等の金属を用いた接合、共晶接合、レーザ光の照射等による溶融接合、陽極接合、又は樹脂を用いた接合によって、キャップ21の対向部23の表面23aに固定されており、リジット部材31の先端部31bは、自由端となっている。この場合、リジット部材31の先端部31bをハンドリング基板2に対して進退させることで、キャップ21の対向部23、又はキャップ21の全体をリジット部材31と共に取り除く。なお、キャップ21にリジット部材31を一体的に形成してもよい。また、第2実施形態のSERユニット1Bにおいて、シール部材11に代えて、リジット部材31をキャップ21に取り付けてもよい。

【0108】

また、図29に示されるように、第2実施形態のSERユニット1Bにおいて、シー

10

20

30

40

50

ル部材 1 1 に代えて、突起部材（把持部材）3 2 をキャップ 2 1 に取り付けてもよい。突起部材 3 2 は、樹脂、金属、セラミック又はガラス等からなり、ダイレクトボンディング、半田等の金属を用いた接合、共晶接合、レーザ光の照射等による熔融接合、陽極接合、又は樹脂を用いた接合によって、キャップ 2 1 の対向部 2 3 の表面 2 3 a に固定されている。半田等の金属、又は樹脂を用いて接合する場合、キャップ 2 1 の包囲部 2 2 の端面 2 2 a が、対向部 2 3 の表面 2 3 a に対してハンドリング基板 2 と反対側に突出していると、対向部 2 3 の表面 2 3 a 上において包囲部 2 2 に包囲された領域 R に、半田等の金属、又は樹脂を留め、突起部材 3 2 を対向部 2 3 の表面 2 3 a に容易に且つ確実に固定することができる。この場合、突起部材 3 2 を把持して引き上げることで、キャップ 2 1 の対向部 2 3 を突起部材 3 2 と共に取り除く。

10

【0109】

なお、領域 R の広さは、基板 4 の厚さ方向から見た場合に、空間 S の広さと同等であってもよいし（図 29 の（a））、空間 S の広さよりも大きくてもよいし（図 29 の（b））、空間 S の広さよりも小さくてもよい（図 29 の（a））。また、キャップ 2 1 に突起部材 3 2 を一体的に形成してもよい。また、第 1 実施形態の S E R S ユニット 1 A において、シール部材 1 1 に代えて、突起部材 3 2 をキャップ 2 1 に取り付けてもよい。また、図 30 に示されるように、第 3 実施形態の S E R S ユニット 1 C において、シート 1 4 に代えて、樹脂、金属、セラミック又はガラス等からなるカバー 3 3 によって凹部 1 5 の開口 1 5 b を封止し、そのカバー 3 3 に突起部材 3 2 を取り付けてもよい。また、図 31 に示されるように、第 2 実施形態の S E R S ユニット 1 B において、S E R S 素子 3 がハンドリング基板 2 上に複数形成されており、包囲部 2 2 及び対向部 2 3 が S E R S 素子 3 ごとに設けられている場合には、各対向部 2 3 に突起部材 3 2 を取り付けてもよい。

20

【0110】

また、図 32 に示されるように、第 2 実施形態の S E R S ユニット 1 B において、シール部材 1 1 に代えて、爪部 3 3 をキャップ 2 1 に一体的に形成してもよい。この場合、爪部 3 3 にピンセット等を引っ掛けて爪部 3 3 を引き上げることで、キャップ 2 1 の全体を取り除く。なお、爪部 3 3 は、フランジ状に形成されていてもよいし（図 32 の（a））、突起状に一つ又は複数形成されていてもよい（図 32 の（b））。また、第 1 実施形態の S E R S ユニット 1 A において、シール部材 1 1 に代えて、爪部 3 3 をキャップ 2 1 に一体的に形成してもよい。

30

【0111】

また、図 35 に示されるように、第 3 実施形態の S E R S ユニット 1 C において、ハンドリング基板 2 は、基板 4 及び光学機能部 1 0 を収容し且つ基板 4 が内面に取り付けられた凹部 1 5 を複数有してもよい。この構成によれば、使用すべき光学機能部 1 0 が収容された凹部 1 5 のみを開封することで、他の凹部 1 5 に収容された光学機能部 1 0 を不活性な空間 S 中に維持することができる。また、同一のハンドリング基板 2 上にて複数種類の試料が混ざり合うことなく計測することが可能となる。更に、計測時に S E R S ユニット 1 C の差し替え等の手間を省くことができ、作業効率の向上を図ることが可能となる。

【0112】

更に、S E R S ユニット 1 C では、シート 1 4 は、凹部 1 5 ごとに複数設けられていてもよい。この構成によれば、使用すべき光学機能部 1 0 が収容された凹部 1 5 のみについてシート 1 4 をハンドリング基板 2 から取り除くことで、当該凹部 1 5 の開封、及び他の凹部 1 5 の封止を容易に且つ確実に実現することができる。

40

【0113】

また、図 37 に示されるように、第 3 実施形態の S E R S ユニット 1 C のハンドリング基板 2 の裏面 2 b に、ハンドリング基板 2 の厚さ方向に垂直な方向に延在する壁部 4 1 , 4 2 が形成されるように、複数の肉抜き部 4 3 が設けられていてもよい。ここでは、壁部 4 1 は、ハンドリング基板 2 の外縁に沿って環状に形成されており、壁部 4 2 は、壁部 4 1 の内側において格子状に形成されている。一例として、各肉抜き部 4 3 は、直方体状に形成されている。

50

【0114】

この構成によれば、ハンドリング基板2に反りが生じることが防止されるため、ラマン分光分析を行う場合において、ハンドリング基板2をラマン分光分析装置のステージ上に配置するとき、光学機能部10に励起光の焦点を精度良く合わせることができる。特に、凹部15をハンドリング基板2に形成する場合には、ハンドリング基板2の材料に、凹部15の形成が容易となる樹脂等の材料が選択されるが、そのような材料ほど反りが生じ易くなるので、上述したような肉抜き部43を設けることは極めて有効である。ただし、上述したいずれの形態のハンドリング基板2にも、反りが生じるのを防止するために、上述したような肉抜き部43を設けることは可能である。

【0115】

なお、ハンドリング基板2の表面2aには、ハンドリング基板2の外縁に沿って環状に切欠き部44が形成されている。この切欠き部44は、別のSERユニット1Cの壁部41が配置されるように形成されているため、搬送時等に、複数のSERユニット1Cをスタックすることができる。

【0116】

また、図37に示されるSERユニット1Cにおいても、シート14の端部14aを把持してシート14を凹部15と反対側に引き上げることで、シート14をハンドリング基板2から取り除く。これにより、光学機能部10に損傷が生じるのを確実に防止しつつ、パッケージ20C内の空間Sを不可逆的に開放させることができる。このように、シート14のうち、その端部14aは、ハンドリング基板2の表面2aに貼り付けられておらず、シート14をハンドリング基板2から取り除く際に把持部として機能する。

【符号の説明】

【0117】

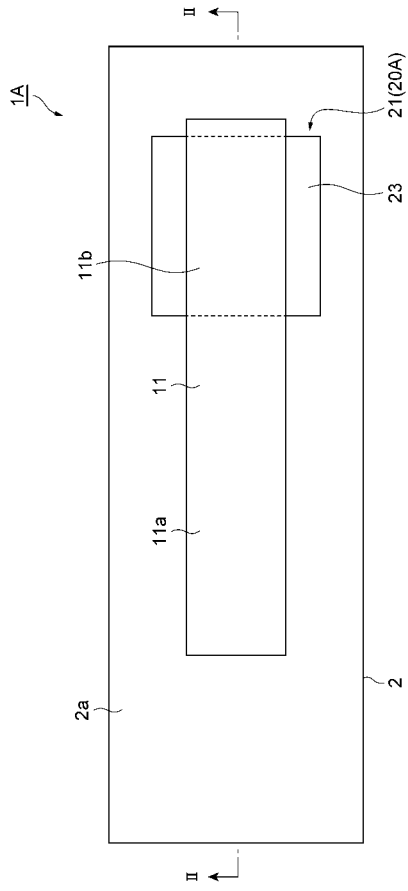
1A, 1B, 1C, 1D, 1E...SERユニット(表面増強ラマン散乱ユニット)、
2...ハンドリング基板、4...基板、10...光学機能部、11...シール部材(把持部材)、
14...シート、15...凹部、15a...底面(内面)、15b...開口、16...キャップ、16a...底面(内面)、16b...開口、17...シート、18...凹部、19...凸部、20A,
20B, 20C, 20D, 20E...パッケージ、21...キャップ、22...包囲部、23...
対向部、24...弱化部、25...変形部、26...樹脂層、31...リジット部材(把持部材)
、32...突起部材(把持部材)。

10

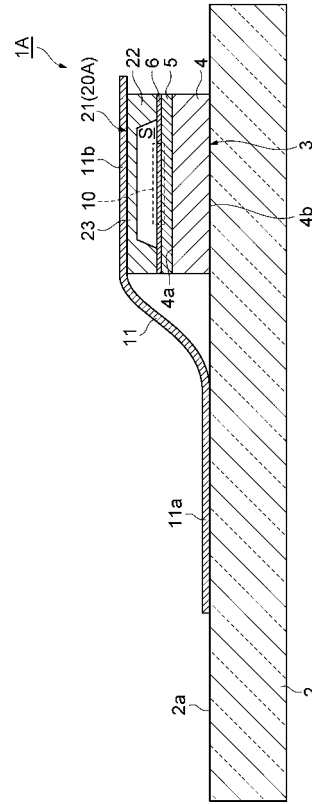
20

30

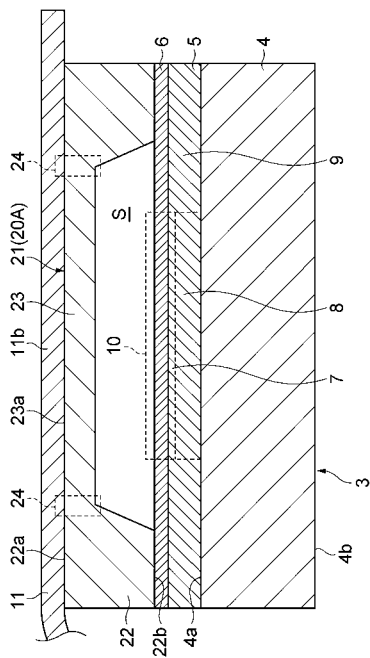
【 図 1 】



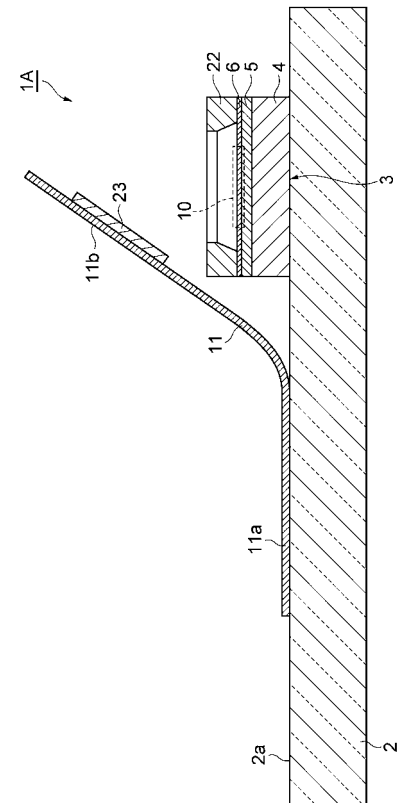
【 図 2 】



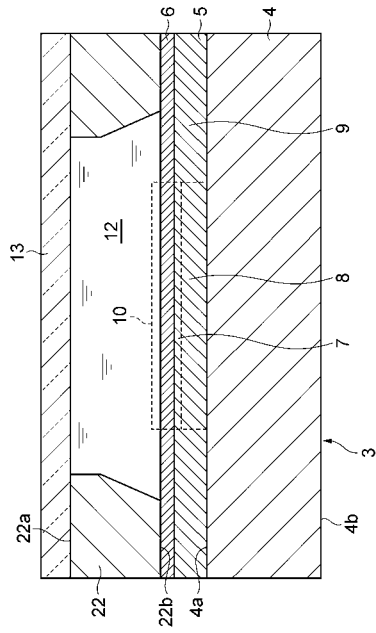
【 図 3 】



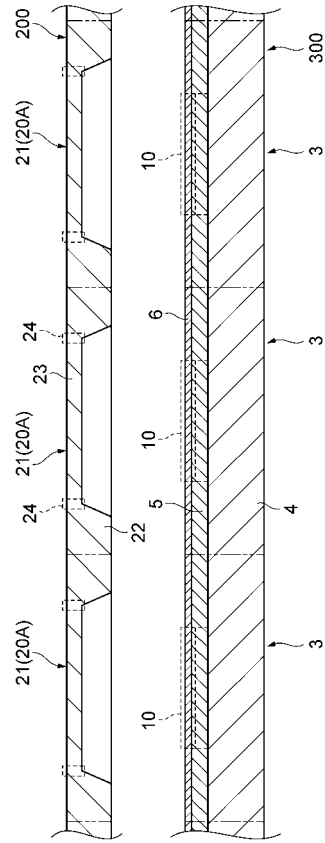
【 図 4 】



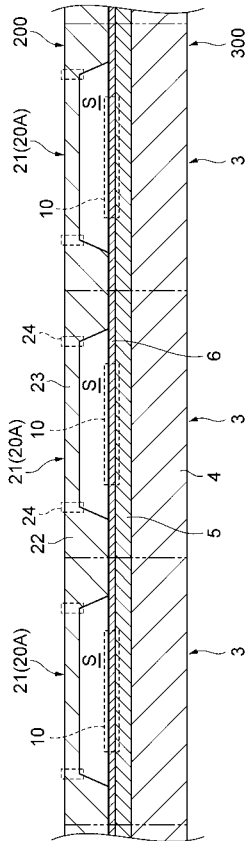
【 図 5 】



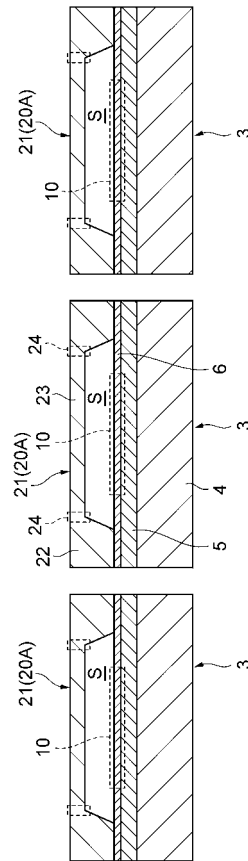
【 図 6 】



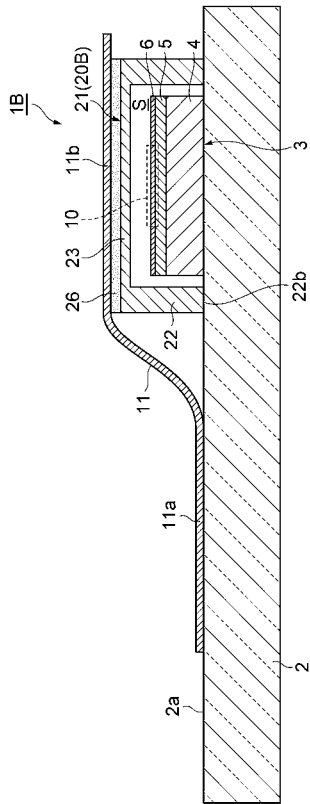
【 図 7 】



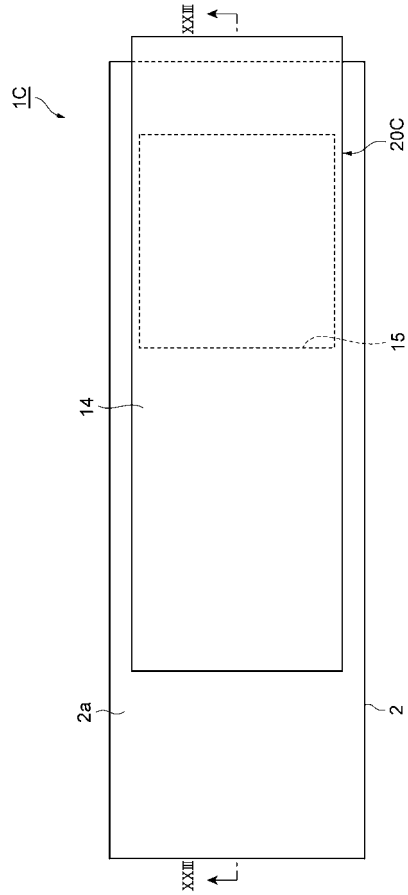
【 図 8 】



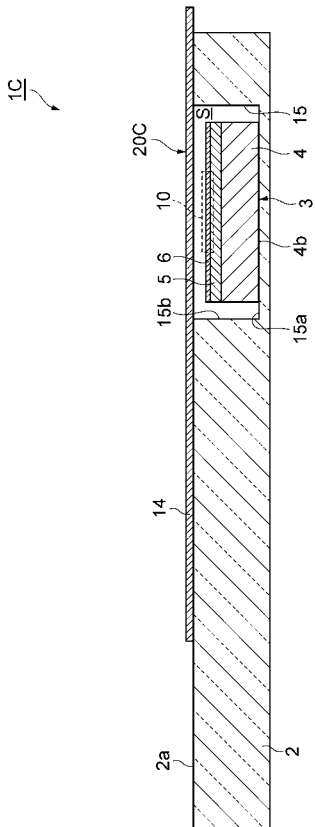
【図 2 1】



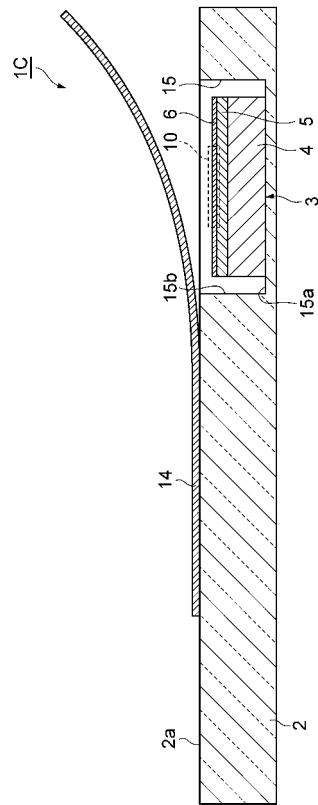
【図 2 2】



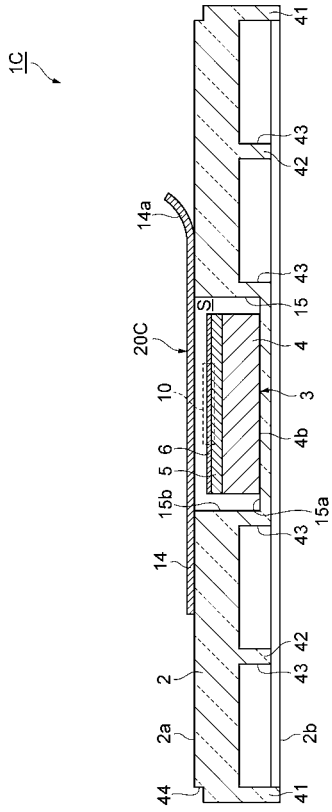
【図 2 3】



【図 2 4】



【 図 37 】



フロントページの続き

- (72)発明者 能野 隆文
静岡県浜松市東区市野町 1 1 2 6 番地の 1 浜松ホトニクス株式会社内
- (72)発明者 廣瀬 真樹
静岡県浜松市東区市野町 1 1 2 6 番地の 1 浜松ホトニクス株式会社内
- (72)発明者 吉田 杏奈
静岡県浜松市東区市野町 1 1 2 6 番地の 1 浜松ホトニクス株式会社内
- (72)発明者 大藤 和人
静岡県浜松市東区市野町 1 1 2 6 番地の 1 浜松ホトニクス株式会社内
- (72)発明者 丸山 芳弘
静岡県浜松市東区市野町 1 1 2 6 番地の 1 浜松ホトニクス株式会社内
- Fターム(参考) 2G043 CA03 CA06 EA03 GA07 GB05 GB17 GB19