



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104076021 B

(45)授权公告日 2018.09.28

(21)申请号 201410103596.8

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2014.03.19

G01N 21/65(2006.01)

G01N 21/552(2014.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104076021 A

审查员 樊凯利

(43)申请公布日 2014.10.01

(30)优先权数据

2013-068252 2013.03.28 JP

(73)专利权人 精工爱普生株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 山田耕平

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 余刚 吴孟秋

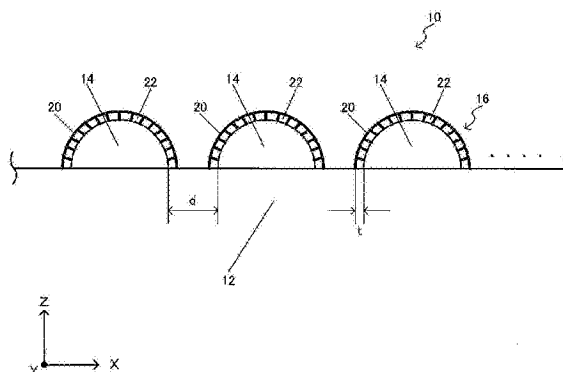
权利要求书1页 说明书10页 附图12页

(54)发明名称

光学器件、检测装置及电子设备

(57)摘要

本发明提供可确保增强电场热点的密度的同时、也在金属粒子间的间隙增强拉曼散射光来提高检测能力的光学器件、检测装置及电子设备。光学器件(10)具有基板(12)、包括在基板上形成的多个金属粒子(14)的金属纳米结构(16)、以及在金属纳米结构上形成的有机分子膜(20)。多个金属粒子在俯视观察下的粒径为1nm~500nm。有机分子膜包括沿膜厚方向贯通的多个空穴(22)。多个空穴在金属粒子的表面上沿二维方向排列。多个空穴的尺寸a满足 $0.5\text{nm} \leq a \leq 5\text{nm}$ ，多个空穴的周期P满足 $P \leq 10\text{nm}$ ，有机分子膜的膜厚t满足 $t \leq 1\text{nm}$ 。



1. 一种光学器件,其特征在于,具有:
基板;
包括在所述基板上形成的多个金属粒子的金属纳米结构;以及
在所述金属纳米结构上形成的有机分子膜,
从所述有机分子膜的膜厚方向进行俯视观察时,所述多个金属粒子的粒径为1nm~500nm,
所述有机分子膜包括在膜厚方向贯通的多个空穴,
所述多个空穴在所述金属粒子的表面上沿二维方向排列,
所述多个空穴的尺寸a满足 $0.5\text{nm} \leq a \leq 5\text{nm}$,所述多个空穴的周期P满足 $P \leq 10\text{nm}$,
所述有机分子膜的膜厚t满足 $t \leq 1\text{nm}$ 。
2. 根据权利要求1所述的光学器件,其特征在于,
所述多个金属粒子中的相邻的金属粒子的间隔为0.1nm~20nm以下。
3. 根据权利要求1或2所述的光学器件,其特征在于,
所述有机分子膜的膜厚t满足 $t \leq 0.5\text{nm}$ 。
4. 根据权利要求1或2所述的光学器件,其特征在于,
所述有机分子膜具有蜂窝结构。
5. 根据权利要求4所述的光学器件,其特征在于,
所述有机分子膜包括相邻的两个相结合的两个构件分子,
所述多个构件分子各自作为形成高级化合物的基本分子,在从所述有机分子膜的膜厚方向俯视观察时在分子中心具有三次旋转轴,且位于相对所述分子中心呈旋转对称的位置的三个末端部是官能团。
6. 根据权利要求5所述的光学器件,其特征在于,
所述多个构件分子包括苯均三酸分子、蜜勒胺分子或三聚氰胺分子的任一种、或包括所述蜜勒胺分子及所述三聚氰胺分子。
7. 一种检测装置,其特征在于,具有:
光源;
入射有来自所述光源的光的根据权利要求1至6中任一项所述的光学器件;以及
检测从所述光学器件射出的光的光检测器。
8. 一种电子设备,其特征在于,具备:
根据权利要求7所述的检测装置;
基于来自所述检测装置的检测信息运算健康医疗信息的运算部;
存储所述健康医疗信息的存储部;以及
显示所述健康医疗信息的显示部。

光学器件、检测装置及电子设备

技术领域

[0001] 本发明涉及光学器件、检测装置及电子设备等。

背景技术

[0002] 近年来,利用表面等离子体共振(SPR:Surface Plasmon Resonance)、特别是局域表面等离子体共振(LSPR:Localized Surface Plasmon Resonance)的表面增强拉曼散射(SERS:Surface Enhanced Raman Scattering)分光作为检测低浓度的目标分子的高灵敏度分光技术的一种而为人所瞩目。SERS是在纳米级的凹凸结构所含有的金属粒子间形成增强电场、利用该增强电场使拉曼散射光增强例如 $10^2 \sim 10^{14}$ 倍的现象。将激光等单一波长的激励光照射到目标分子。对从激励光的波长稍许偏离与目标分子的分子振动能量相应的量的散射波长(拉曼散射光)进行分光检测并得到指纹光谱。可从该指纹光谱鉴定极微量的目标分子。

[0003] 增强电场在金属粒子的周围、特别是在相邻的金属粒子间的间隙,强度大。因此,需要使流体样品中的目标分子停止在金属粒子间的间隙。例如,在专利文献1、非专利文献1中,在传感器芯片的金属表面上形成自组装单分子(SAM:Self-Assembled Monolayer)膜。

[0004] 在专利文献1的图10及图12中,金属图案的大小为直径800nm。在非专利文献1中,在直径为542nm的聚苯乙烯的球形凸部上形成银膜。而且,在专利文献1及非专利文献1中,在金属图案上形成自组装单分子(SAM)膜。

[0005] 在专利文献2中,在金属纳米球的上部以0.3nm~50nm的厚度形成有机分子膜及表面修饰层。在专利文献3中,在金属表面形成细微多孔高分子膜。

[0006] [现有技术文献]

[0007] [专利文献]

[0008] 专利文献1日本特开2009-222401号公报

[0009] 专利文献2日本特开2010-78482号公报

[0010] 专利文献3日本特开2008-249434号公报

[0011] [非专利文献]

[0012] 非专利文献1P.Freunscht et al.,“Surface-enhanced Raman spectroscopy of trans-stilbene adsorbed on platinum or self-assembled monolayer-modified silver film over nanosphere surfaces”,Chemical Physics Letters,281(1997),372-378

发明内容

[0013] 依据专利文献1及非专利文献1的结构,作为形成增强电场的热点(hot site)的金属粒子的密度小,故在传感器芯片的检测能力的提高上存在限制。

[0014] 另外,专利文献1及非专利文献1的自组装单分子(SAM)、专利文献2的有机分子膜及表面修饰层使被吸附的目标分子和金属粒子间的距离变远。在金属粒子间的间隙部产生

的增强电场热点随着从金属表面以0.1nm规模离开而急剧衰减。即,为了达到高灵敏度的SERS检测,需要在金属表面附近捕捉目标分子。

[0015] 另一方面,在专利文献3中使用的硫醇类硅烷偶联剂中,不可能实现能捕捉挥发性有机分子(VOC)的10nm以下的尺寸的规则空穴。对在专利文献3中假设的空穴尺寸,有10nm~100 μ m的记载(0060),对于捕捉VOC而言过大,达不到满意的检测灵敏度。另外,专利文献3的多孔高分子膜不具备露出金属表面的完全的贯通空穴。从该点来说,专利文献3和其他现有技术同样,在离开金属表面的位置的增强电场热点衰减,因而检测能力的提高存在限制。

[0016] 依据本发明的若干方式,能够提供可确保增强电场热点的密度的同时、也在金属粒子间的间隙增强拉曼散射光来提高检测能力的光学器件、检测装置及电子设备。

[0017] (1)本发明的一方式涉及一种光学器件,其具有:基板;包括在所述基板上形成的多个金属粒子的金属纳米结构;以及在所述金属纳米结构上形成的有机分子膜,从所述有机分子膜的膜厚方向进行俯视观察时,所述多个金属粒子的粒径为1nm~500nm,所述有机分子膜包括在膜厚方向贯通的多个空穴,所述多个空穴在所述金属粒子的表面上沿二维方向排列,所述多个空穴的尺寸a满足 $0.5\text{nm} \leq a \leq 5\text{nm}$,所述多个空穴的周期P满足 $P \leq 10\text{nm}$,所述有机分子膜的膜厚t满足 $t \leq 1\text{nm}$ 。

[0018] 依据本发明的一方式,各自尺寸在1nm以下、多数为0.4nm~0.6nm左右的一个或多个目标分子进入尺寸a的空穴中,与金属粒子及有机分子膜多点接触并被吸附。此时,有机分子膜具有面向相邻的两个金属粒子的间隙而配置的空穴,在该空穴内吸附于金属粒子的目标分子位于增强电场的热点。另外,空穴的周期P小到10nm以下,因而也确保了存在于热点内的目标分子的捕捉点的密度。有机分子膜的膜厚t薄到1nm以下,因而对电场方向有影响的原子数为10原子以下,有机分子膜自身发出的拉曼信号噪声也变小。因此,在金属粒子间的间隙仅增强目标分子的拉曼散射光,能够提高检测能力。

[0019] (2)本发明的一方式中,所述多个金属粒子中的相邻的金属粒子的间隔可以为0.1nm~20nm以下。这样,能够在相邻的两个金属粒子的间隙确保强热点。金属粒子的间隔超过上述范围而增大时,邻接的金属粒子间的相互作用变小,产生的增强电场变弱,作为热点的功能变差。

[0020] (3)本发明的一方式中,所述有机分子膜的膜厚t能满足 $t \leq 0.5\text{nm}$ 。这样,对电场方向有影响的原子数为5原子以下,能够将对于SERS信号的噪声抑制到更小。

[0021] (4)在本发明的一方式中,所述有机分子膜能够形成蜂窝结构。由此,空穴以一定的周期P沿二维方向规则排列。

[0022] (5)在本发明的一方式中,所述有机分子膜能够包括相邻的两个相结合的多个构件分子,所述多个构件分子各自能够作为形成高级化合物的基本分子,在从所述有机分子膜的膜厚方向俯视观察时在分子中心具有三次旋转轴,且位于相对所述分子中心呈旋转对称的位置的三个末端部是官能团。可通过结合六个这样的构件分子形成蜂窝结构。

[0023] (6)在本发明的一方式中,所述多个构件分子能够包括苯均三酸分子、蜜勒胺分子或三聚氰胺分子的任一种、或包括所述蜜勒胺分子及所述三聚氰胺分子。通过结合六个这些构件分子能获得蜂窝结构。另外,这些构件分子在金属粒子上形成自组装膜,因而能够防止膜剥离。

[0024] (7)本发明的其他方式涉及检测装置,其具有:光源;入射有来自所述光源的光的

根据(1)~(6)中任一项所述的光学器件;以及检测从所述光学器件射出的光的光检测器。该检测装置通过使用上述光学器件而提高检测灵敏度。

[0025] (8)本发明的又一其他方式定义了一种电子设备,其具备:上述(7)所述的检测装置;基于来自所述检测装置的检测信息运算健康医疗信息的运算部;存储所述健康医疗信息的存储部;以及显示所述健康医疗信息的显示部。该电子设备有益于医疗诊断和饮食的检查等。

附图说明

[0026] 图1是示意性示出本发明的一实施方式涉及的光学器件的图像。

[0027] 图2是放大示出图1所示的金属粒子的从正面观察的图像。

[0028] 图3是放大示出图1所示的金属粒子的俯视观察的图像。

[0029] 图4(A)~图4(E)是示出作为SERS传感器芯片的金属纳米结构的加工过程的图。

[0030] 图5是示出用蒸镀法形成的金属纳米结构的图。

[0031] 图6是示出在相邻的两个金属粒子间的间隙部形成的热点的图。

[0032] 图7是示出在图6所示的热点的检测灵敏度的位置依赖性的图。

[0033] 图8是示出用细微多孔高分子膜覆盖金属粒子的现有传感器芯片结构的图。

[0034] 图9是示出将金属粒子被具有各种链长的有机分子覆盖的传感器芯片暴露于甲苯分子蒸气时的甲苯SERS强度的特性图。

[0035] 图10是示出具有与电场 E_x 的方向一致的分子取向的分子吸附于金属粒子的状态的图。

[0036] 图11是示出图10所示的分子的SERS信号的图。

[0037] 图12是示出沿与电场 E_x 的方向交差的方向具有分子取向的分子吸附于金属粒子的状态的图。

[0038] 图13是示出图12所示的分子的SERS信号的图。

[0039] 图14是示出作为蜂窝结构的构件分子(building block molecules)的蜜勒胺分子的分子结构的图。

[0040] 图15是示出由蜜勒胺分子形成的蜂窝结构的图。

[0041] 图16是示出使SERS基板和参照电极的电位差发生变化时通过构件分子形成的各种结构的图。

[0042] 图17是示出作为蜂窝结构的构件分子的三聚氰胺分子的分子结构的图。

[0043] 图18是示出作为蜂窝结构的构件分子的苯均三酸分子的分子结构的图。

[0044] 图19是示出由苯均三酸分子形成的蜂窝结构的图。

[0045] 图20(A)~图20(C)是示出物质检测装置的图。

[0046] 图21是物质检测装置的框图。

[0047] [附图标记说明]

[0048] 10光学器件;12基板;14金属粒子;16金属纳米结构;20有机分子膜;22空穴;100检测装置(电子设备);170光检测器;180运算部;182存储部;200光源;230显示部;a空穴的尺寸;d有机分子膜的厚度;P空穴的周期

具体实施方式

[0049] 以下,详细说明本发明的优选实施方式。此外,以下说明的本实施方式并非不当限定权利要求书中记载的本发明的内容,在本实施方式中说明的构成对于本发明的解决方案并非全部都是必须的。

[0050] 1. 光学器件

[0051] 1.1. 光学器件的概要

[0052] 图1是示意性示出本实施方式的光学器件10的图像。此外,特别是图1~图3中,各处的尺寸、尺寸间的比率与实际相比大有不同,其是为了在视觉上理解本实施方式而描绘的图像。图1所示的基板12的最表面例如是电介质。在基板12的表面设有包括多个金属粒子14的金属纳米结构16。金属纳米结构16在图1所示的X-Y平面上例如沿X、Y轴排列金属粒子14。金属粒子14是在从Z方向看的俯视观察中粒径为1nm~500nm的金属纳米粒子。

[0053] 图2是放大示出图1所示的金属粒子14中的一个的正视图,图3示出俯视图。如图1所示,在金属纳米结构16上形成有机分子膜20。如图1~图3所示,有机分子膜20包括在膜厚方向上贯通的多个空穴22。多个空穴22在与膜厚方向交差的二维面(金属粒子14的外表面)上沿二维方向排列。此外,在图2及图3中,对于除有机分子膜20的空穴22以外的区域的尺寸、空穴22的尺寸a、和金属粒子14的尺寸的关系,由于作图的关系而改变了比率进行描绘。

[0054] 多个空穴的尺寸a及周期P满足 $0.5\text{nm} \leq a \leq 5\text{nm}$ 及 $P \leq 10\text{nm}$ 。另外,图1所示的有机分子膜20的膜厚t满足 $t \leq 1\text{nm}$ 。另外,图1所示的相邻的金属粒子14的间隔d可设为 $0.1\text{nm} \sim 20\text{nm}$ 以下。本实施方式的有机分子膜20如图2及图3所示那样形成蜂窝结构。此外,后面叙述基于金属粒子14及有机分子膜20的尺寸的作用。

[0055] 1.2. 金属纳米结构

[0056] 在图4(A)~图4(E)中示出形成SERS传感器芯片的金属纳米结构16的加工过程。基板12是金属、半导体、电介质即可,这里设为玻璃基板。在该基板12上配置引起SERS的LSPR金属纳米结构16。如图4(A)所示,在基板12上涂布抗蚀剂13A,通过进行两次深紫外线(DUV)干涉曝光,形成如图4(B)所示的、二维(X-Y平面)状配置的点状掩模13B。通过使用该点状掩模13B对基板12进行各向异性蚀刻,如图4(C)所示那样在基板12的表面形成点12A。除去点状掩模13B后,从点12A上按例如30nm左右蒸镀例如Ag,则如图4(E)所示那样,能够形成具备多个金属粒子14的SPR金属纳米结构16。金属粒子14的周期P1例如是140nm。

[0057] 图4(A)~图4(E)是使用光刻法的加工法,不论制法如何,只要产生LSPR即可。例如在玻璃基板12上仅是以 $0.1\text{A}/\text{sec} \sim 1.0\text{A}/\text{sec}$ 蒸镀10nm左右的Ag,就能够制作产生LSPR的SERS传感器基板。图5示出形成的基板的SEM像。形成粒径30nm~100nm左右的Ag纳米粒子(金属粒子)14。

[0058] 1.3. 基于距金属表面的距离的电场的衰减

[0059] 1.3.1. 第一比较例

[0060] 图6示出例如直径50nm的金属粒子14沿X、Y方向分别隔开间隔5nm而配置的金属纳米结构的第一比较例的平面图。图6中仅示出在X方向相邻的两个金属粒子14。

[0061] 图6示出将向X方向偏振的入射光从与X-Y平面正交的Z轴朝基板12上的金属纳米结构16入射时在金属粒子14间的X方向的电场 E_x 分布。在对比入射光的波长小的1nm~

500nm的金属粒子14照射入射光时,入射光的电场作用于存在于金属粒子14的表面的自由电子,引起共振。由此,由自由电子引起的电偶极子在金属粒子14内被激励,形成比入射光的电场强的增强电场。这是局域表面等离子体共振(LSPR)。在表面增强拉曼散射(SERS)中,报告称检测灵敏度与电场的四次方成比例。因此,将X方向的增强电场 E_x 对灵敏度起作用的电场强度表示为 $|E_x|^4$,将Y方向的增强电场 E_y 对灵敏度起作用的电场强度表示为 $|E_y|^4$ 。

[0062] 图7示出利用FDTD(Finite-difference time-domain:时域有限差分)法求出图6所示的两个金属粒子14间的X方向的间隙的、X方向的电场强度 $|E_x|^4$ 和Y方向的电场强度 $|E_y|^4$ 的结果。从图7可知,在金属粒子14间的间隙部产生的X方向的电场强度 $|E_x|^4$ 在金属表面为最大,随着从金属表面按0.1nm规模分离而急剧衰减。在X方向相邻的两个金属粒子14间的热点中,X方向的电场强度 $|E_x|^4$ 是支配性的,而Y方向的电场强度 $|E_y|^4$ 几乎没有作用。相反,在使用沿Y方向偏振的入射光时,在Y方向相邻的两个金属粒子14间的热点中,Y方向的电场强度 $|E_y|^4$ 是支配性的,X方向的电场强度 $|E_x|^4$ 几乎没有作用。

[0063] 在表面增强拉曼散射(SERS)中,若目标分子进入两个金属粒子14间的增强电场,则该目标分子引起的拉曼散射光在增强电场被增强,拉曼散射光的信号强度变高。因此,即使目标分子1是微量的,也能够提高检测灵敏度。而且,若目标分子吸附于金属粒子14的表面,则从图7可知,信号灵敏度最大。

[0064] 然而,在目标分子是丙酮、甲苯等挥发性有机化合物(VOC)等时,这些目标分子物理吸附于金属粒子14的表面、而没有化学吸附于金属粒子14的表面,因而容易从金属粒子14的表面脱离。因此,基于图7,检测灵敏度不高。

[0065] 1.3.2.第二比较例

[0066] 因此,在专利文献1-3和非专利文献1中,在金属粒子的表面形成SAM等高分子膜,物理吸附目标分子。然而,即使在该情况下,目标分子也是吸附于高分子膜的表面,并非是吸附于金属粒子的表面。因此,从图7可知,信号灵敏度的提高存在限制。

[0067] 在上述专利文献3中,在金属表面具备细微多孔高分子膜。然而,如图8所示,细微多孔高分子膜19没有形成使金属粒子14的表面露出的完全的贯通空穴。因此,目标分子距金属粒子14的表面相当于细微多孔高分子膜19的厚度的量,因而最高的检测灵敏度难以达到。

[0068] 图9绘出将Ag纳米球(金属粒子)被具有各种链长的烷硫醇(アルカンチオール)分子覆盖的物体暴露于甲苯分子蒸气时的甲苯SERS强度。链长越短,SERS强度越强,随着碳数增加而指数衰减。这与图6同样,表明了热点从金属球表面按0.1nm规模衰减的情况。即,为了达到高灵敏度的SERS检测,需要在金属粒子14的表面捕捉目标分子。

[0069] 1.4.实施例装置的动作

[0070] 1.4.1.空穴的尺寸

[0071] 设目标分子为丙酮、甲苯等挥发性有机化合物(VOC),则其尺寸为0.4nm~0.6nm左右,多数VOC分子在1nm以下。作为捕捉这些分子的空间尺寸,优选1.5分子~10分子左右的尺寸。原因是,在一个分子中,在分子的各种部位与金属粒子14或有机分子膜20进行多点吸附而不仅是进行1点吸附。

[0072] 在本实施方式中,覆盖金属粒子14的有机分子膜20具有在其厚度方向贯通的空穴22,1或多个VOC分子进入空穴22内。此时,目标分子不仅吸附于金属粒子14的表面,还与有

机分子膜20进行吸附。

[0073] 一般而言,吸附点越多,发生分子间相互作用,在结果上更强地被吸附。因此,对于1点吸附的话则物理吸附力弱而马上脱离的VOC分子等目标分子,利用多点吸附可使目标分子停止在金属粒子14的表面上。此外,本实施方式的目标分子并不限于VOC分子。因为不管什么样的分子,吸附力都因多点吸附而增大。

[0074] 在本实施方式中,覆盖金属粒子14的有机分子膜20具有在其厚度方向贯通的空穴22,因而进入空穴22的目标分子到达金属粒子14的表面。而且,目标分子与金属粒子14的表面及有机分子膜20多点吸附,停止在金属粒子14的表面。因此,也能够如图6所示在金属粒子14的表面上以最大的灵敏度检测SERS信号。这样,与使用例如烷硫醇SAM的现有SERS检测技术相比,在本实施方式中可达到一位数~两位数的灵敏度提高。

[0075] 1.4.2. 空穴的周期

[0076] 这里,在空穴22的尺寸a小的情况下,若在热点上不设置多个空穴22,则在热点区内部捕捉的目标分子少。因此得不到满意的检测灵敏度。为了解决该问题,在本实施方式中,在与有机分子膜20的厚度方向交差的二维面(金属粒子14的表面)沿二维方向规则地排列多个空穴22。由于热点沿金属纳米粒子的间隙部表面存在于数十纳米的局部,所以空穴22的周期P(图2)优选为10nm以下。另外,周期P若满足比空穴22的尺寸a大则越小越好。

[0077] 1.4.3. 有机分子膜的厚度

[0078] 图6中示出的热点的电场是 E_x 分量。因此,SERS在 E_x 分量的电场中被激励。这意味着随着所吸附的分子的取向的不同,SERS信号有时产生、有时不产生。例如图10所示,十六烷硫醇分子($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{SH}$)基于S原子-金属的结合而竖直吸附于作为金属粒子14的Ag、Au。就是说,分子的偶极矩的方向和 E_x 方向一致。因此,吸附于面向热点的金属粒子14的十六烷硫醇分子提供如图11所示的SERS信号。因此,通过检测特定波长的拉曼信号,能够鉴定十六烷硫醇(ヘキサデカンチオール)分子。

[0079] 另一方面,如图12所示,考虑二苯乙烯分子($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$)以苯环的 π 电子和金属相互作用的形式在苯环平面和金属面进行吸附。其结果是,芪分子以与 E_x 分量正交(交差)的方式吸附于金属粒子14。结果,如图13所示,未检测到下段所示的芪分子固有的拉曼光谱,在上段所示的Ag-SERS信号未观测到峰值波长。

[0080] 图10~图13中所说明的不仅适用于目标分子,还无例外地适用于有机分子膜。由 E_x 分量引起的有机分子膜20的拉曼散射光作为与目标分子明显不同的噪声信号而起作用。因此,优选不具有 E_x 方向的振动方向的分子膜,即优选有机分子膜20的厚度 t (图1)为1nm以下。有机分子膜20的厚度 t 为1nm以下时,对 E_x 方向有影响的原子数为10原子以下,噪声信号分量的作用也变少。此外,厚度 t 越小越好。例如厚度 t 为0.5nm以下则为5原子以下,噪声信号分量进一步变少。因此,能够提供适于SERS传感器的传感器基板。

[0081] 1.4.4. 金属粒子的间隔

[0082] 相邻的金属粒子14的间隔 d 在图6中为 $d=5\text{nm}$,但能够设为 $0.1\text{nm} \leq d \leq 20\text{nm}$ 。这样,能够在相邻的两个金属粒子14的间隙确保强热点。金属粒子的间隔超过上述范围而变大时,在相邻的金属粒子间发生的相互作用变小,产生的增强电场变弱,作为热点的功能变差。

[0083] 1.5. 有机分子膜

[0084] 作为通过在金属表面二维排列的有机分子形成的有机分子膜20,可举出以烷硫醇、硅烷类分子为代表的、一个一个分子按相同方式吸附的单分子膜。此外,在有机分子膜20中,具有一个一个分子作为构件起作用而整体形成一个二维周期排列结构的类型。在本实施方式中,可优选利用后者的有机分子膜。

[0085] 有机分子膜20能够形成蜂窝结构(ハニカム構造)。由此,空穴22以一定的周期P沿二维方向规则地排列。构件分子可举出在分子中心具有三次旋转轴且存在于相对分子中心对称的位置的三个末端部是容易氢结合的官能团的分子。通过六个构件分子进行分子间氢结合,能够构筑蜂窝结构的有机分子膜20。能够在蜂窝结构的中心部设置空穴22,空穴22以一定的周期P规则地排列。

[0086] 图14示出选定蜜勒胺分子作为构件分子的分子结构(参考论文;Langmuir2011, 27, 1336-1340)。该分子相对于分子中心具有三次旋转轴且存在于相对分子中心对称的位置的三个末端部是容易氢结合的 NH_2 基(官能团)。通过结合六个蜜勒胺分子,如图15所示,能够从高分子对称性形成规则的蜂窝结构。这样形成的高分子膜20的膜厚 t 大概为0.2nm, NH_2 基的影响大,但满足 $t \leq 0.5\text{nm}$ 。

[0087] 多个蜜勒胺分子的结合结构能够利用STM(扫描型隧道显微镜)、LEED(低速电子衍射)进行观测。另外,如图16所示,多个分子形成的结合结构可电化学地进行控制。在有机分子膜20的制造时,使用高氯酸钠作为电解质,用NaOH水溶液将pH调整为8。使蜜勒胺分子溶解在这样调整后的电解质水溶液中,将SERS基板配置于电极中。使SERS基板和参照电极之间的电位差在-1.0V~0V间变化。在-0.6V~-0.4V时,形成蜂窝结构,不足-0.4V时,蜂窝结构瓦解而成为Closed-pack结构。另外,蜂窝结构的空穴22的尺寸 a 大概为2.2nm。周期P大概为2.5nm。

[0088] 作为进一步提高空穴22的尺寸 a 的方法,可利用向蜜勒胺分子中混合三聚氰胺分子作为构件分子的溶液。图17示出三聚氰胺分子。例如,在处理三聚氰胺:蜜勒胺=1:3的混合溶液时,如图16所示,在-0.6V~-0.4V时仅蜜勒胺分子形成蜂窝结构,在-0.2V时形成混合蜂窝结构。在-0.1V时仅三聚氰胺分子形成蜂窝结构。混合蜂窝结构的空穴22的尺寸 a 大概为4nm,三聚氰胺蜂窝结构的空穴22的尺寸 a 比蜜勒胺蜂窝结构的空穴更小,为1.5nm。三聚氰胺蜂窝结构的空穴22的周期P大概为1.8nm。这样,可根据空穴22的尺寸 a 、周期P选择构件分子。

[0089] 构件分子满足高对称性和在角部具有产生氢结合(水素結合)等分子间相互作用的官能团这二者即可,并不限于蜜勒胺分子和/或三聚氰胺分子。例如可举出苯均三酸 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$ (Chem.Comm., 22, 2652 (2002))。如图18所示,该分子是在中心具有苯环、在1、3、5配位有容易分子间相互作用的 COOH 基的、对称性高的分子。与苯环平面垂直的方向的厚度 t 为0.3nm以下, COOH 基的作用较大。与蜜勒胺分子的情况相同,能够控制电位而形成。在-0.25V时,如图19所示,六个苯均三酸分子形成蜂窝结构。此时的空穴22的尺寸 a 大概为1.4nm,周期P为大概1.7nm。

[0090] 2.检测装置及电子设备

[0091] 作为检测装置或电子设备100,以检测生物体气体中含有的丙酮浓度来检测与检测到的丙酮浓度有相关的体脂肪的燃烧量的物质检测装置为例进行说明。如图20(A)~图20(C)所示,物质检测装置100中,检测样品采集部110、检测部130和显示部230安放于由外

壳120和挡风玻璃121构成的空间内。检测样品采集部110配置于与人的皮肤接触的一侧(外壳120的背面侧),检测部130配置在外壳120的内部,显示部230配置于被检者可视觉确认的位置(外壳120的表面侧)。

[0092] 检测样品采集部110具有作为与人的皮肤贴合的透过膜的第一透过膜111、以及与第一透过膜111之间具有空间113而配置的第二透过膜112。与人的皮肤贴合的第一透过膜111由对水具有防水性而使得汗等水分不会直接进入检测部130内、且可透过从皮肤产生的生物体气体(此外,有时将生物体气体表达为皮肤气体)的膜形成。设置第一透过膜111是为了防止将生物体气体取入检测部130内时、生物体气体中含有的水分等附着在后述的传感器部131上。

[0093] 第二透过膜112具有和第一透过膜111同样的功能,设置第二透过膜112是为了通过与第一透过膜111的双重结构来进一步强化第一透过膜111的上述功能。因此,将透过膜设为双重结构并非必要条件,可根据物质检测装置100安装于身体的部位的出汗量等来选择。

[0094] 第一透过膜111和第二透过膜112安装于外壳120的人体侧,通过安装带220安装成第一透过膜111与皮肤贴合。此外,如图20(A)~图20(C)所示的物质检测装置100例示了安装于手腕部时的情况。

[0095] 说明检测部130的结构。如图20(A)、(B)所示,检测部130分为传感器室114和检测室115。传感器室114是容纳从手臂散出的生物体气体的空间,在内部配置有传感器部131。传感器部131包括增强拉曼散射光的光学器件10。

[0096] 在检测室115中具备激发所检测的分子的光源200、将从光源200照射的光汇聚到传感器部131的第一透镜组、和汇聚从传感器芯片132散射的增强的拉曼散射光(也称增强拉曼散射光)的第二透镜组。

[0097] 第一透镜组由将从光源200射出的光转换为平行光的透镜142、使该平行光向传感器部131反射的半反射镜143、和将由半反射镜143反射的光汇聚到传感器部131的透镜141构成。第二透镜组由经由透镜141及半反射镜143汇聚在传感器部131增强的拉曼光的透镜144、以及将汇聚的拉曼光转换为平行光的透镜145构成。

[0098] 进一步,在检测室115中具备:从汇聚的散射光除去瑞利散射光的光学滤波器150、将增强拉曼散射光分光为光谱的分光器160、将分光后的光谱转换为电信号的受光元件(光检测器)170、将分光后的光谱作为从生物体气体检测到的物质所特有的指纹光谱的信息转换为电信号的信号处理控制电路部180、以及电力供给部190。指纹光谱预先内置于信号处理控制电路部180。

[0099] 作为电力供给部190,可利用一次电池、二次电池等。在一次电池的情况下,若CPU181比较存储于ROM中的信息和得到的一次电池的电压信息,为在规定的电压以下时,则在显示部230显示电池更换的指示。在二次电池的情况下,若CPU181比较存储于ROM中的信息和得到的二次电池的电压信息,为在规定的电压以下时,则在显示部230显示充电指示。被检者能够查看该显示,并向连接部(未图示)连接充电器来充电到规定的电压,从而进行反复使用。

[0100] 另外,本实施方式的物质检测装置100具有将采集到传感器室114内的生物体气体排出到外部的采集样品排出单元210。采集样品排出单元210具有一个端部与传感器室114

连通、另一个端部与排出口211a连通的具有弹性的排出管212、以及多个旋转辊213。采集样品排出单元210是通过用旋转辊213从传感器室114侧向排出口211a侧按压排出管212而能将传感器室114内的气体向外部排出的所谓的管泵。

[0101] 管泵可以是手动旋转的结构,也可以是用电机驱动的结构。此外,可适当选择使用管泵以外的气体排出单元来作为采集样品排出单元。另外,为了使生物体气体尽早排出,优选采用在多处设置将生物体气体从传感器室114排出的排出口的结构。

[0102] 接着,参照图20(C)说明显示部230的显示内容。显示部230使用液晶显示元件等光电显示元件。作为主要的显示内容,如图20(C)所示,可举出当前时刻、从测定开始所经过的时间、作为脂肪燃烧量的每分钟的燃烧量和累积值、以及表示这些变化的曲线图显示等。另外,还包括在测定脂肪燃烧量后、将需要排除传感器室114内的气体(也就是说、传感器芯片132的刷新)通知给操作者的显示。例如,在显示了“刷新”时,执行采集样品排出操作。

[0103] 接着,参照图21说明包括控制系统的物质检测装置100的结构和作用。图21是示出本实施方式的物质检测装置100的主要构成的框图。物质检测装置100具有控制控制系统整体的信号处理控制电路部180,信号处理控制电路部180包括CPU(Central Processing Unit:中央处理器)181、RAM(Random Access Memory:随机存取存储器)182、以及ROM(Read Only Memory:只读存储器)183。

[0104] 在上述的传感器室114的内部具备传感器芯片、以及用于传感器芯片的有无检测和码的读取的传感器检测器(未图示),经由传感器检测电路将其信息送到CPU181。输入了该信息的状态即为可开始检测的状态,因而从CPU181向显示部230输入可进行操作,并在显示部230进行显示。

[0105] CPU181从操作部122接收到检测开始的信号时,从光源驱动电路184输出光源工作的信号,使光源200工作。在光源200内置有温度传感器、光量传感器,能够确认光源200为稳定状态。在光源200为稳定时,将生物体气体采集到传感器室114内。此外,生物体气体采集可使用未图示的吸引泵。

[0106] 光源200是以单一波长射出直线偏振的稳定光的激光源,利用来自CPU181的信号,由光源驱动电路184驱动,射出光。该光经由透镜142、半反射镜143、透镜141而照射到传感器芯片132,瑞利光和由增强电场增强的拉曼散射光(SERS:表面增强拉曼散射)经由透镜141、半反射镜143、透镜144、透镜145、光学滤波器150、分光器160进入受光元件170。分光器160由分光器驱动电路185控制。另外,受光元件170由受光电路186控制。

[0107] 通过光学滤波器150阻断瑞利光,仅SERS光进入分光器160。在采用利用法布里-帕罗谐振的波长可变标准具作为分光器160时,设定透过的光的带宽($\lambda_1 \sim \lambda_2$)和半值宽度,从 λ_1 开始到 λ_2 为止,依次按半值宽度反复改变透过的波长,在受光元件170将该半值宽度的光信号的强度转换为电信号。这样能获得检测到的SERS光的光谱。

[0108] 比较这样获得的被检测物质(这里为丙酮)的SERS光的光谱、和存储于信号处理控制电路部180的ROM183中的指纹光谱,确定目标物质,检测丙酮的浓度。而且,也作为运算部发挥作用的信号处理控制电路部180从丙酮浓度算出脂肪燃烧量(健康医疗信息),存储到作为存储部的RAM182中。为了将该算出结果通知给被检者,从CPU181向显示部230显示结果信息。图20(C)示出结果信息的一个例子。

[0109] 关于计测测定时间的时钟功能,利用众所周知的时钟功能电路187,根据预先设置

的时刻显示当前时刻,并接收脂肪燃烧开始的信号,显示脂肪燃烧测定开始时刻和结束时刻。另外,具有用于显示每分钟的脂肪燃烧量、从脂肪燃烧测定开始的累积量等的时钟功能。

[0110] 对于本领域技术人员来说,可以进行不实质脱离本发明的新事项及效果的多种变形。因此,这样的变形例均视为包含在本发明的范围内。例如,在说明书或附图中至少一次与更广义或同义的不同术语一起被记载的术语,在说明书或附图的任何位置均可替换为该不同的术语。另外,光学器件10、检测装置或电子设备100等的构成及动作也并限于本实施方式中所说明的,可进行各种变形实施。另外,本发明除了应用于表面增强拉曼分光外,也能应用于表面增强红外吸收分光传感器等。

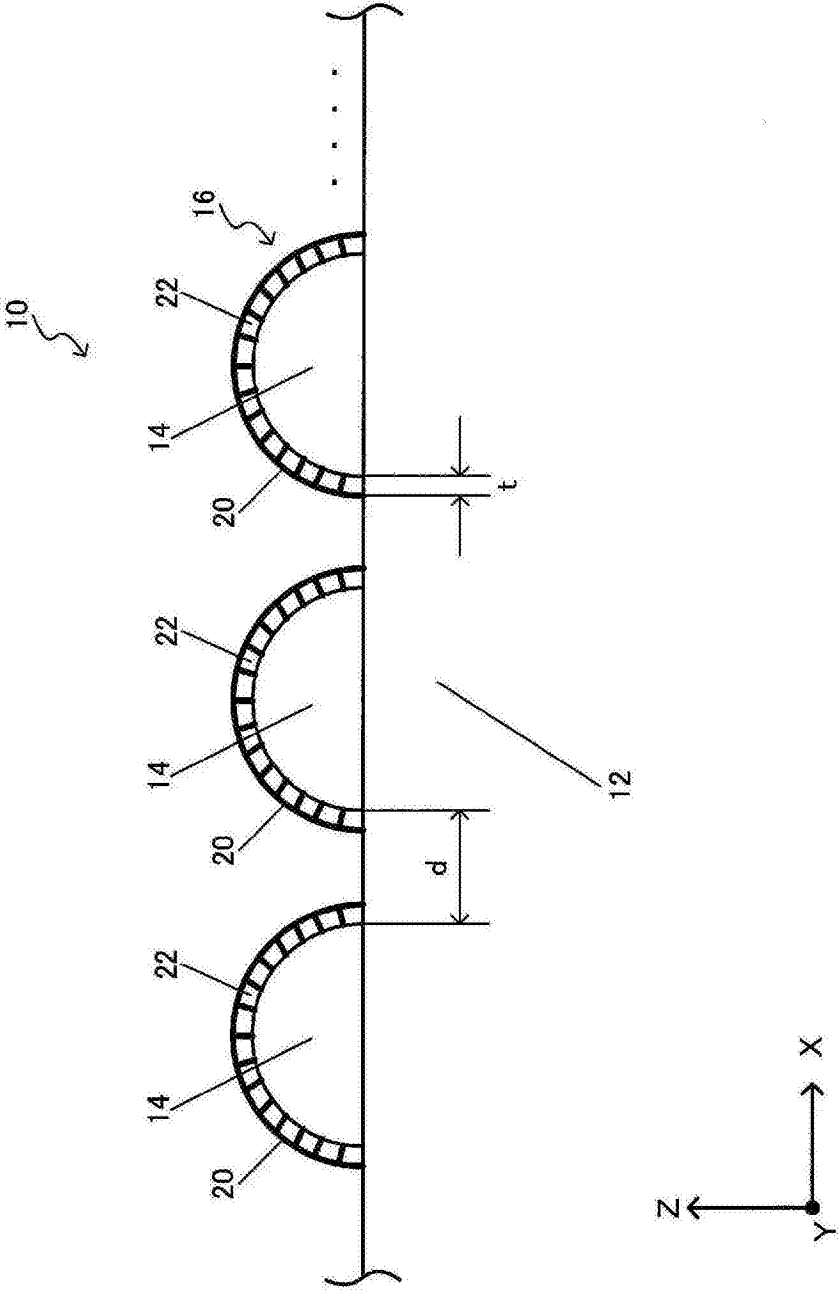


图1

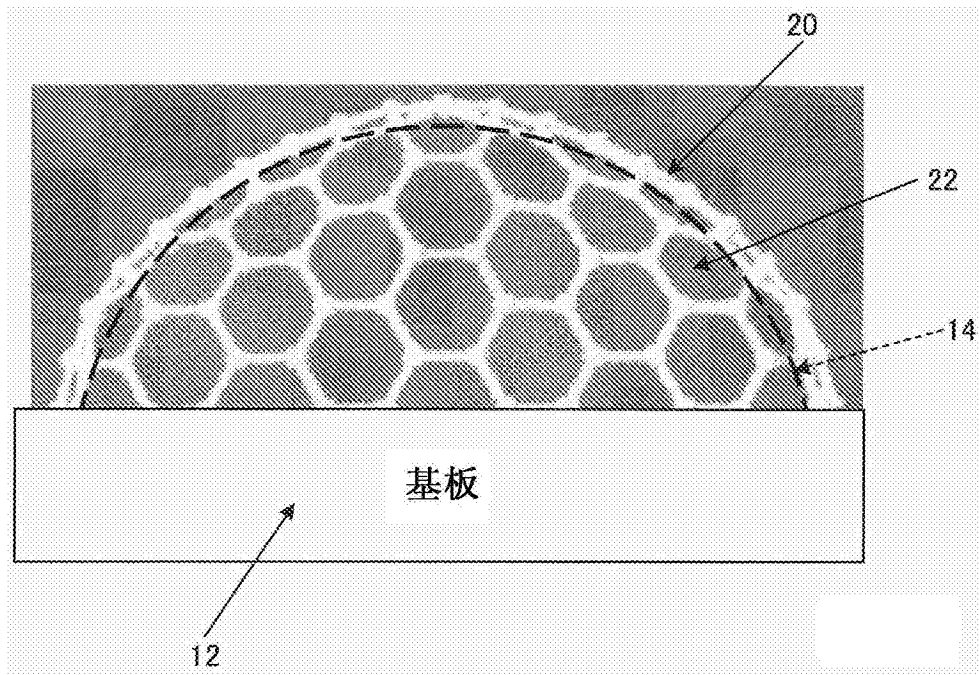


图2

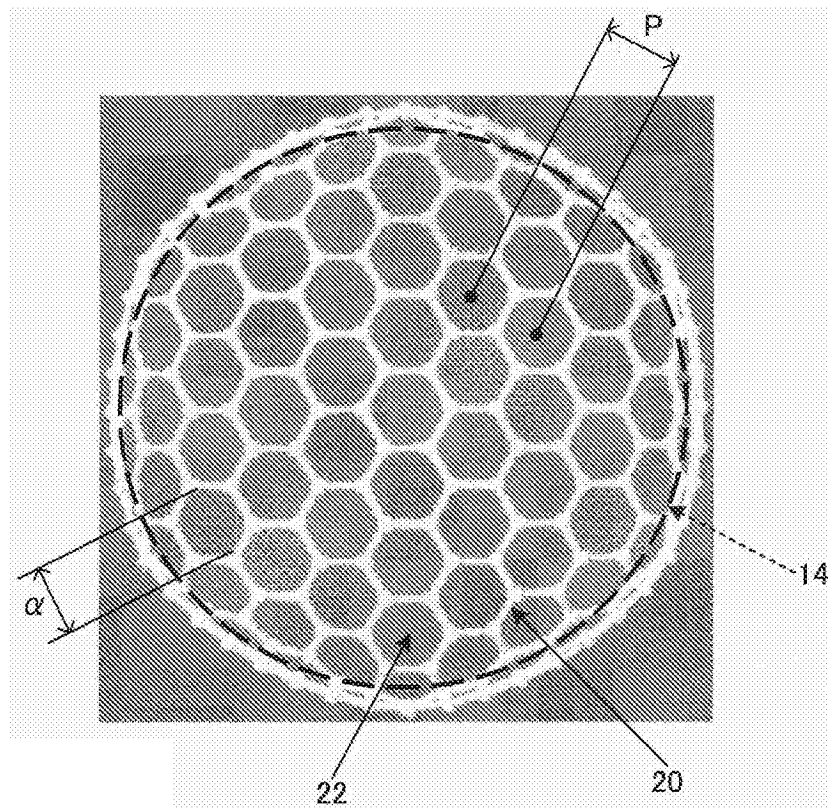


图3

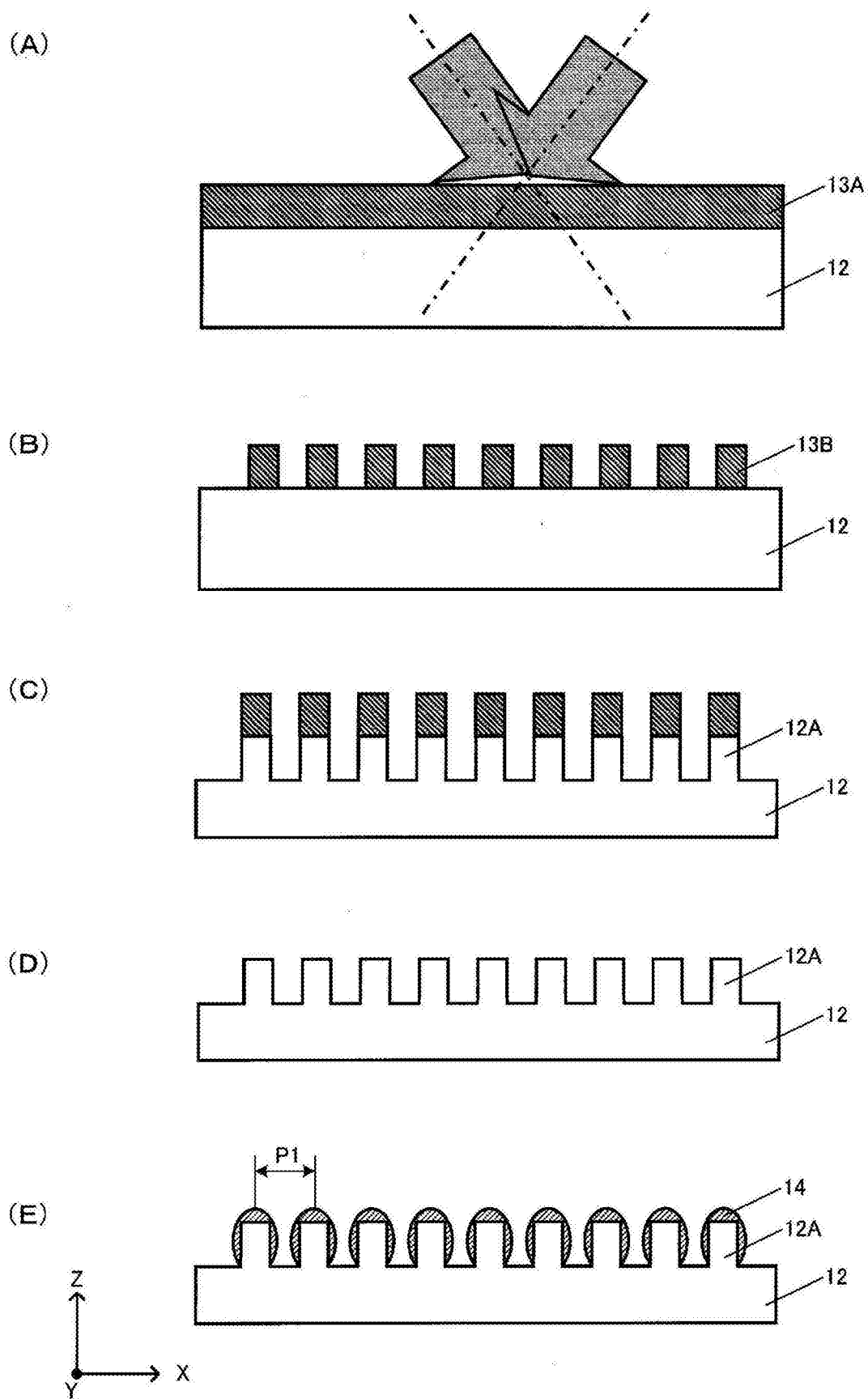


图4

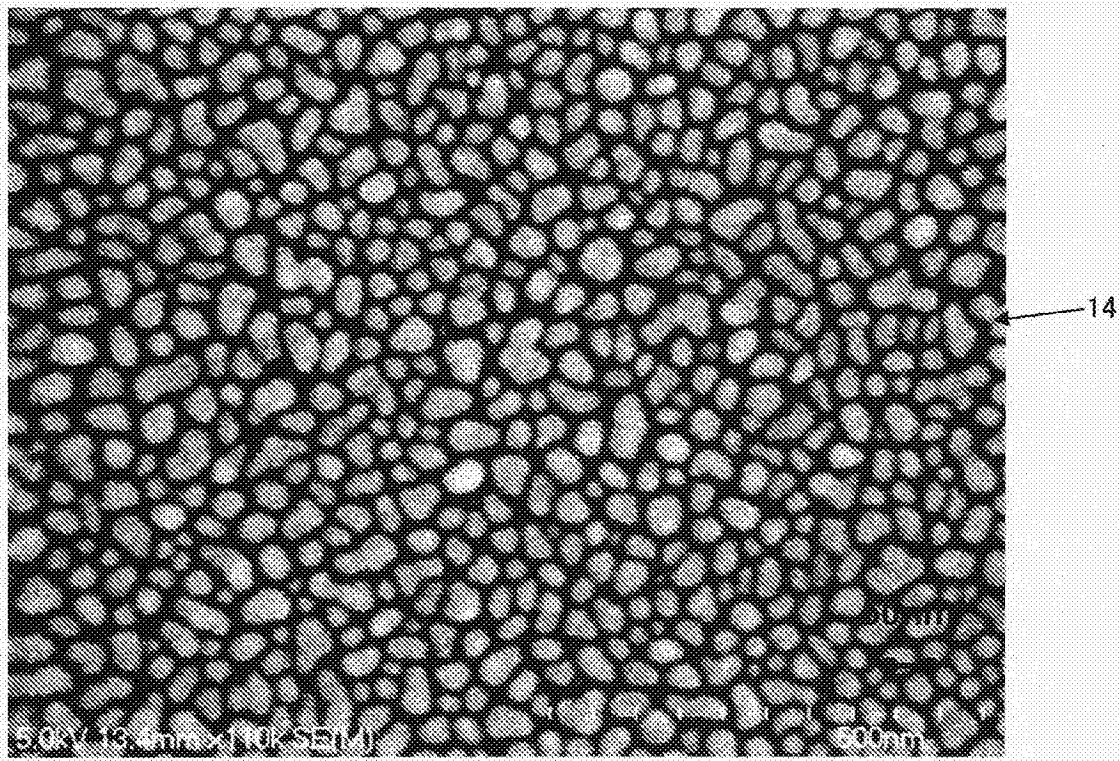


图5

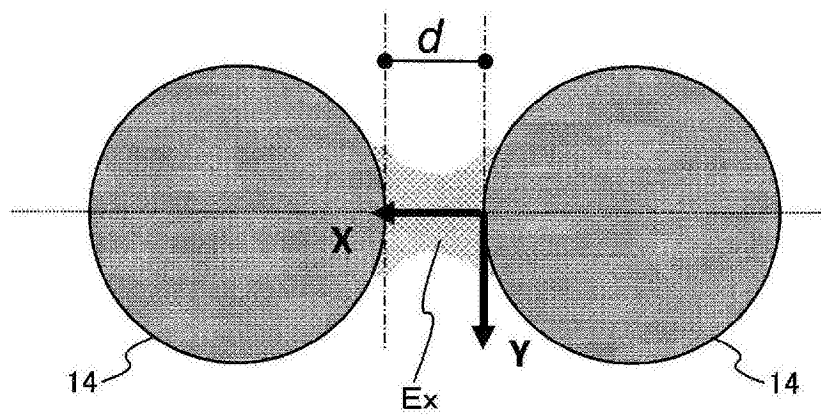


图6

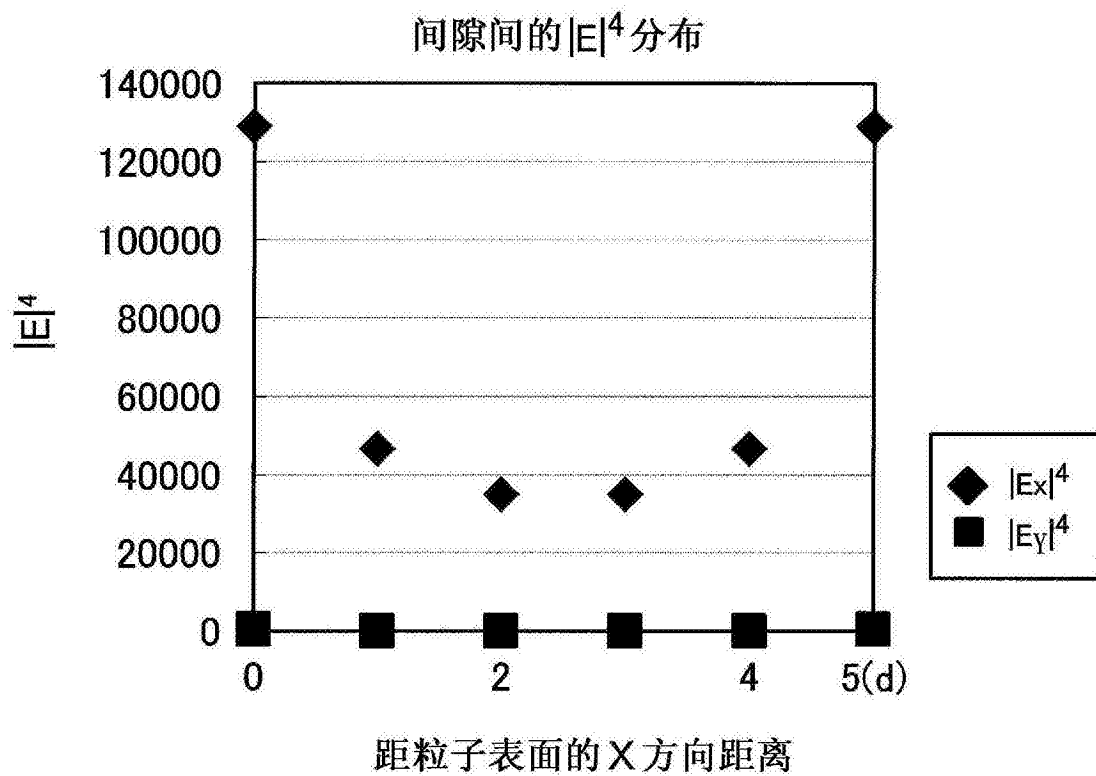


图7

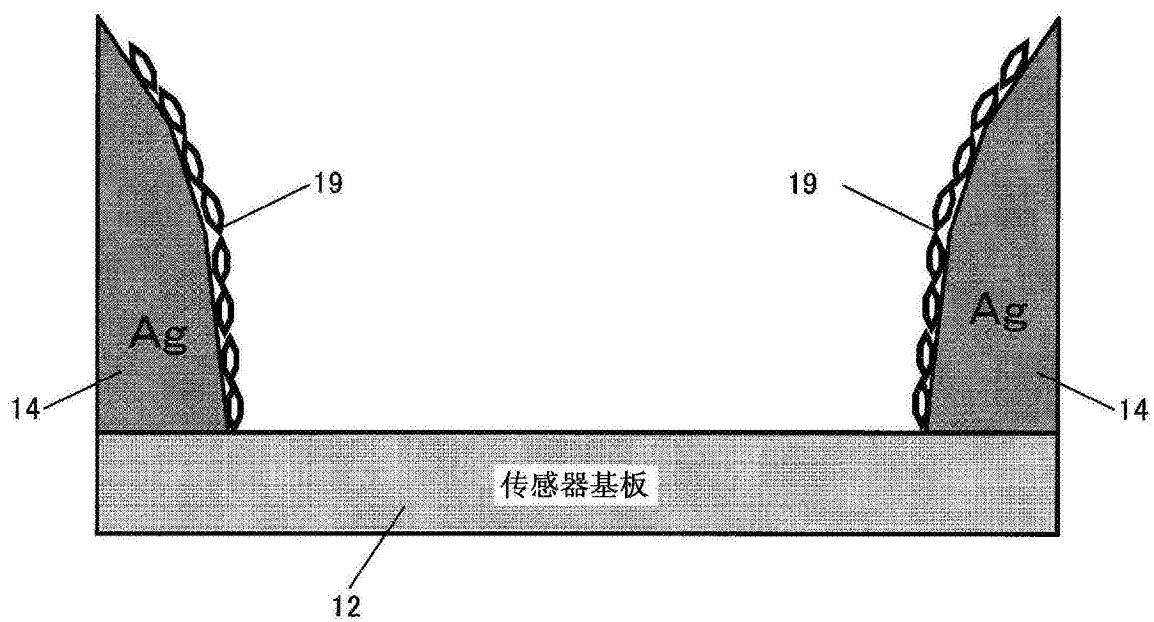


图8

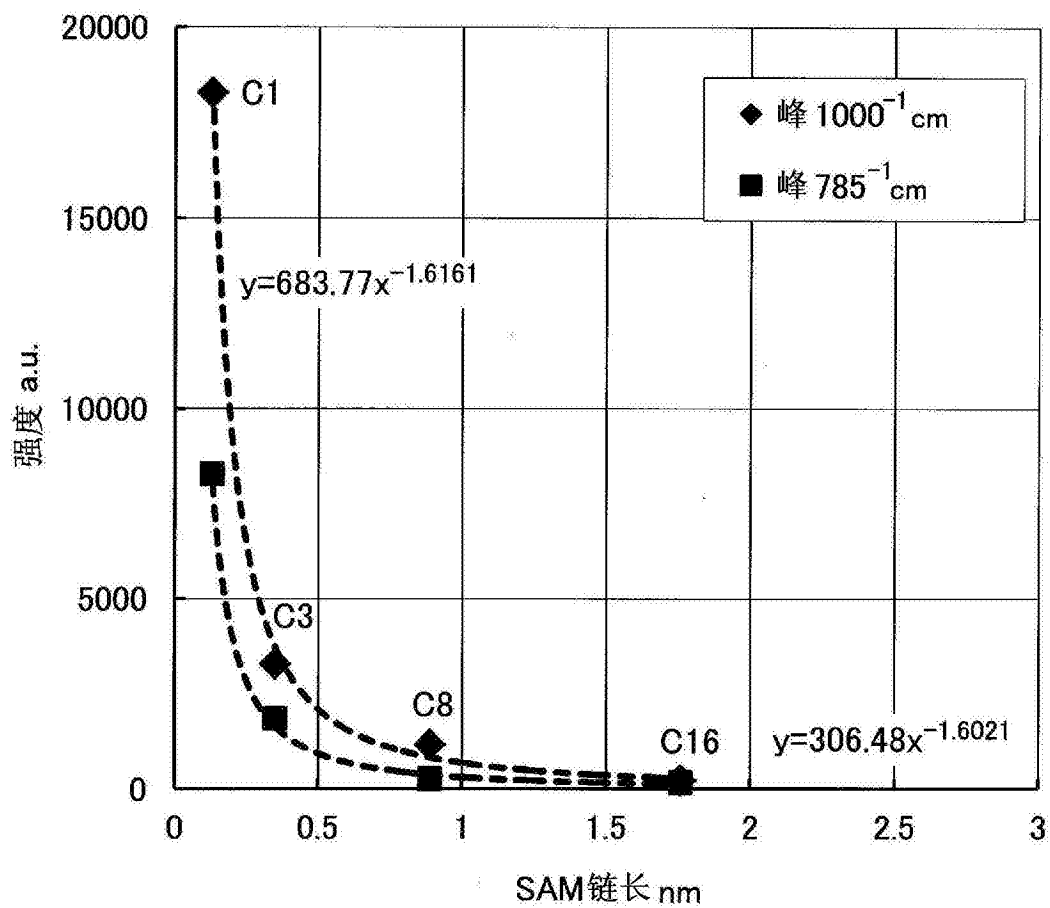


图9

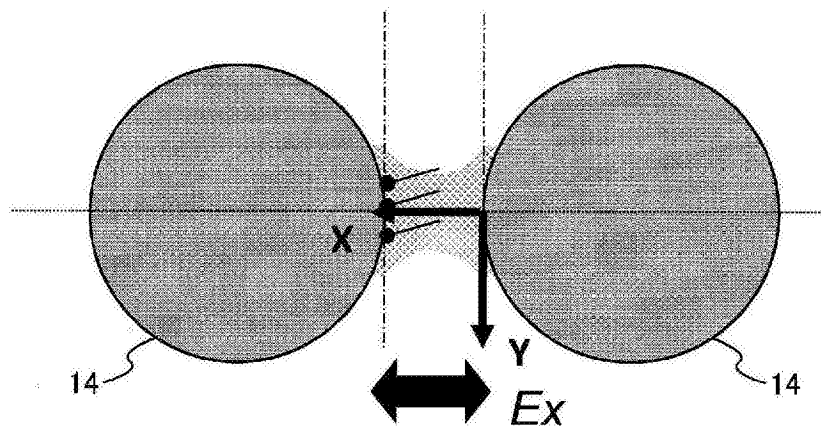


图10

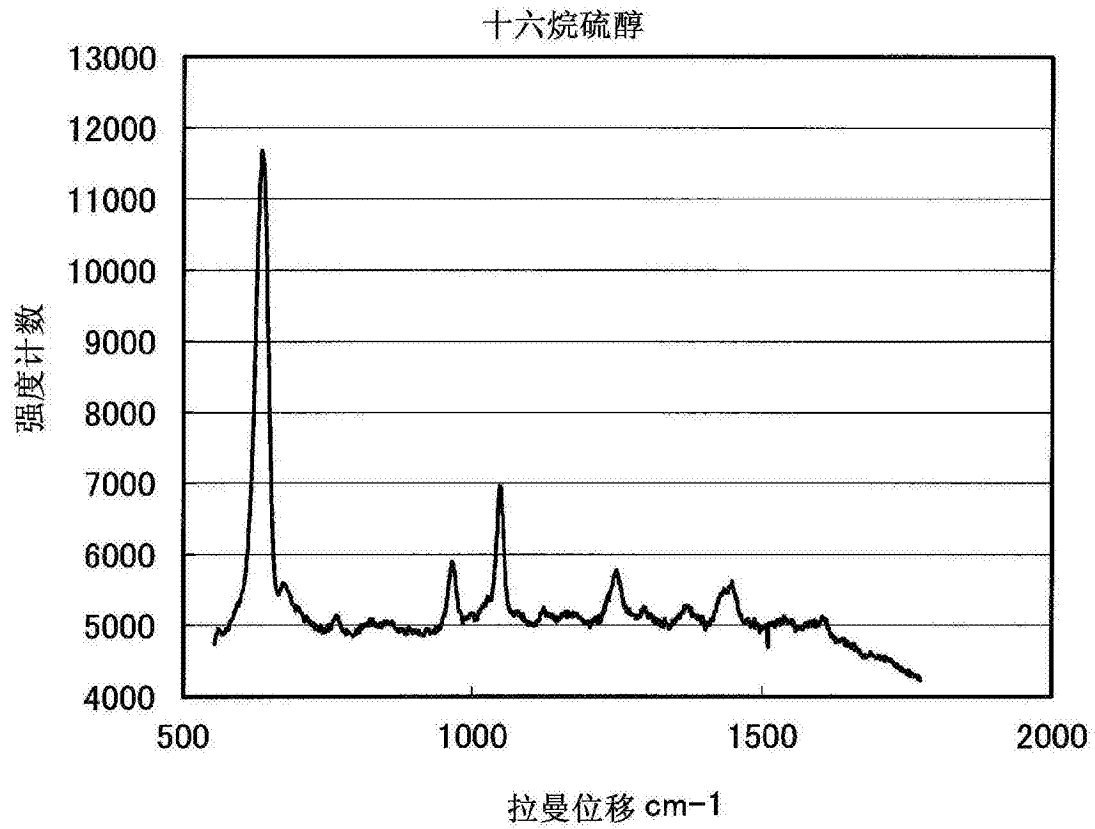


图11

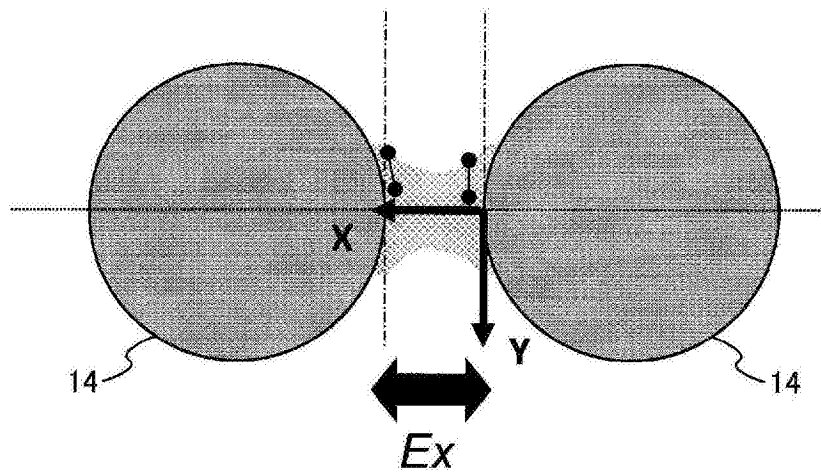


图12

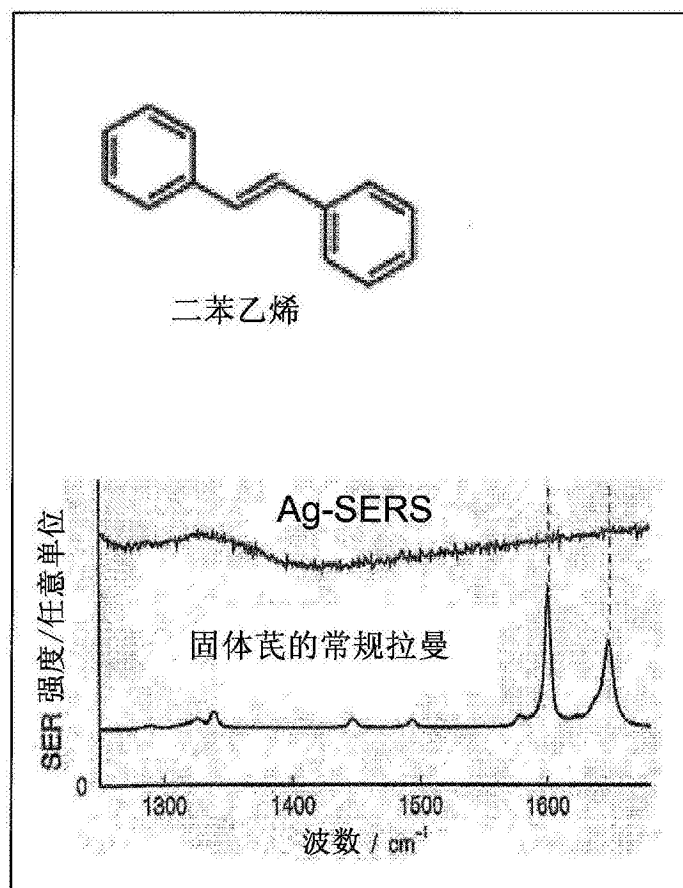


图13

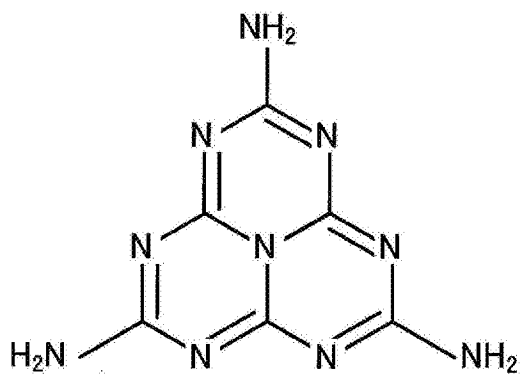


图14

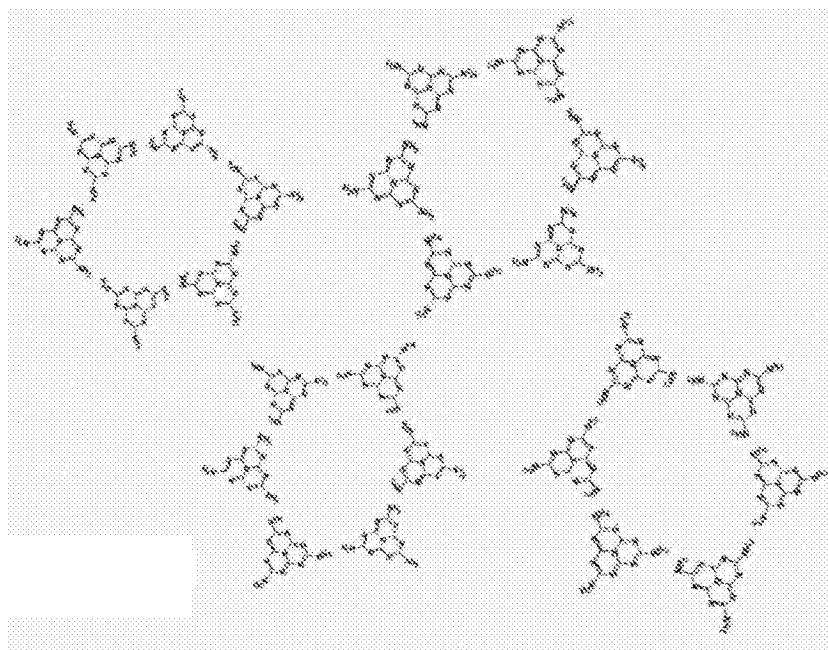


图15

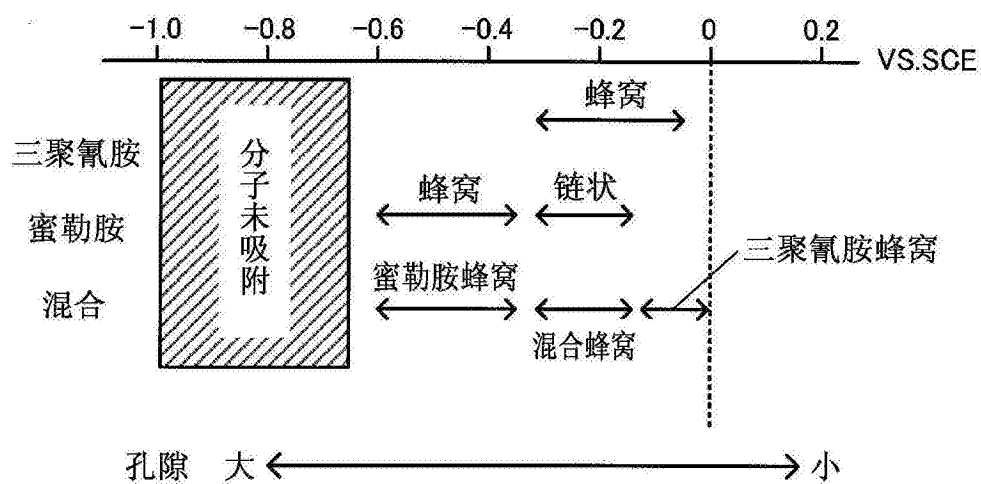


图16

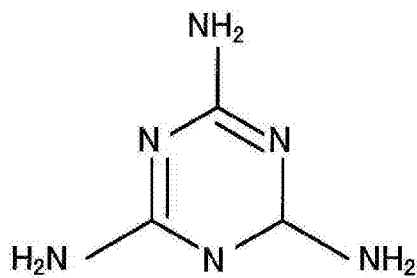


图17

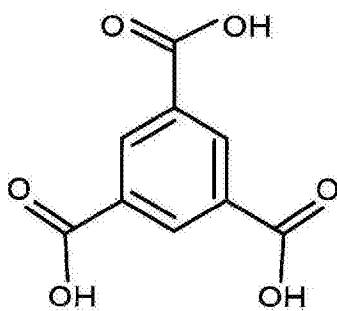


图18

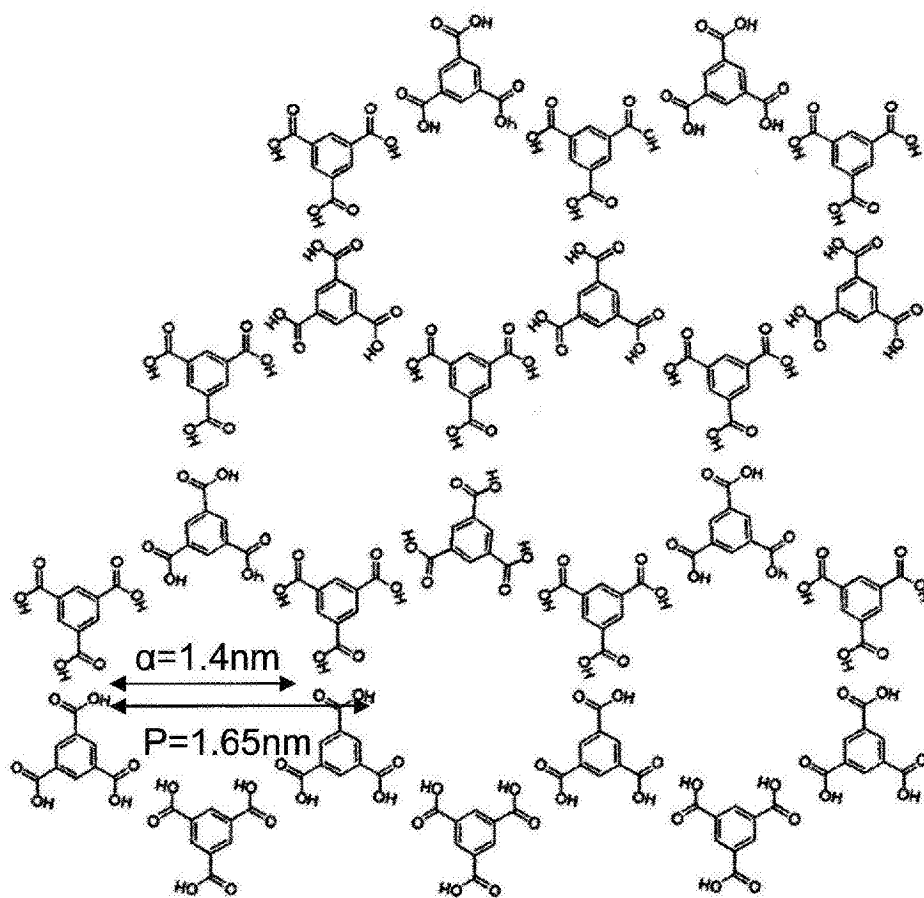


图19

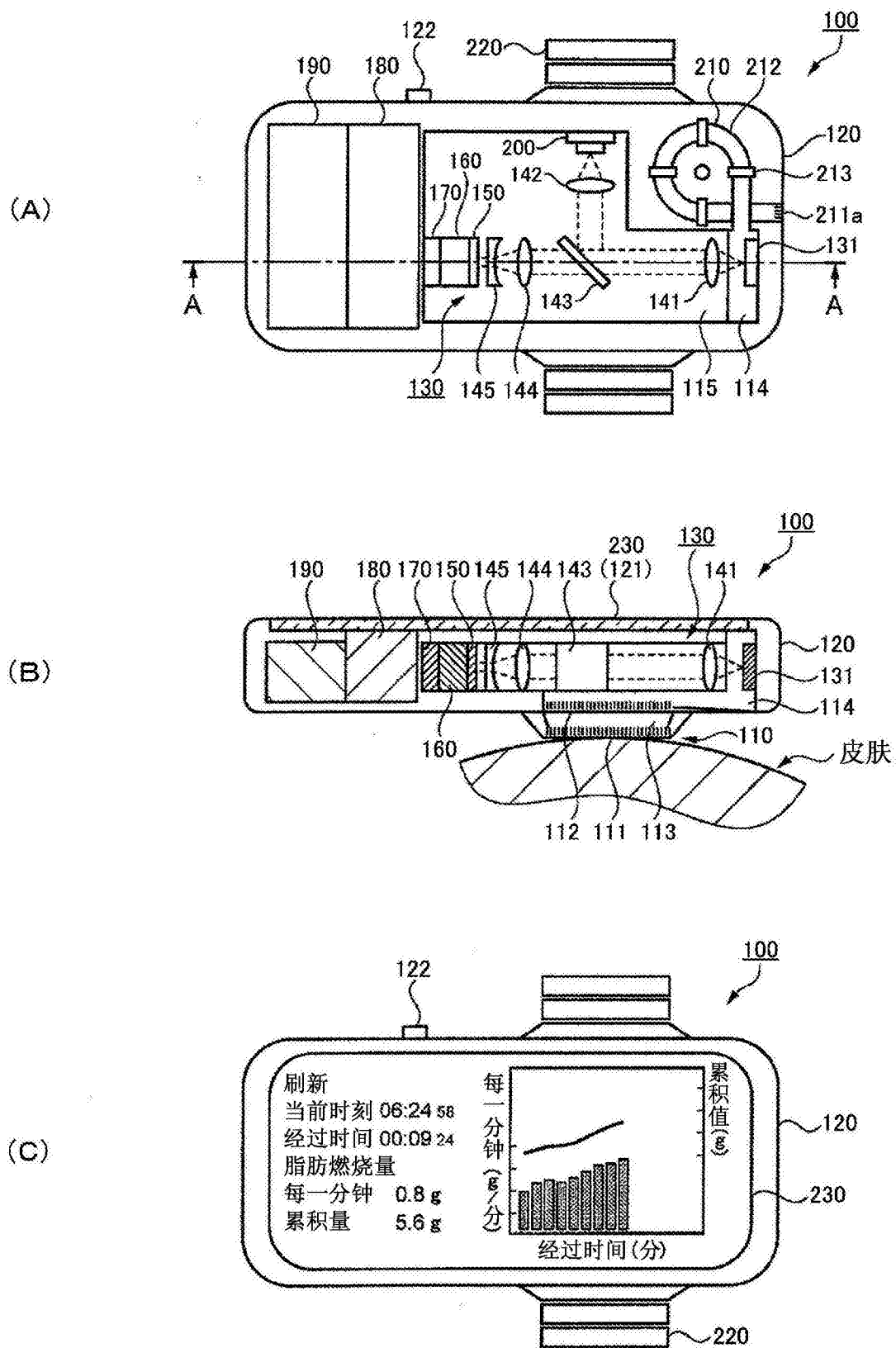


图20

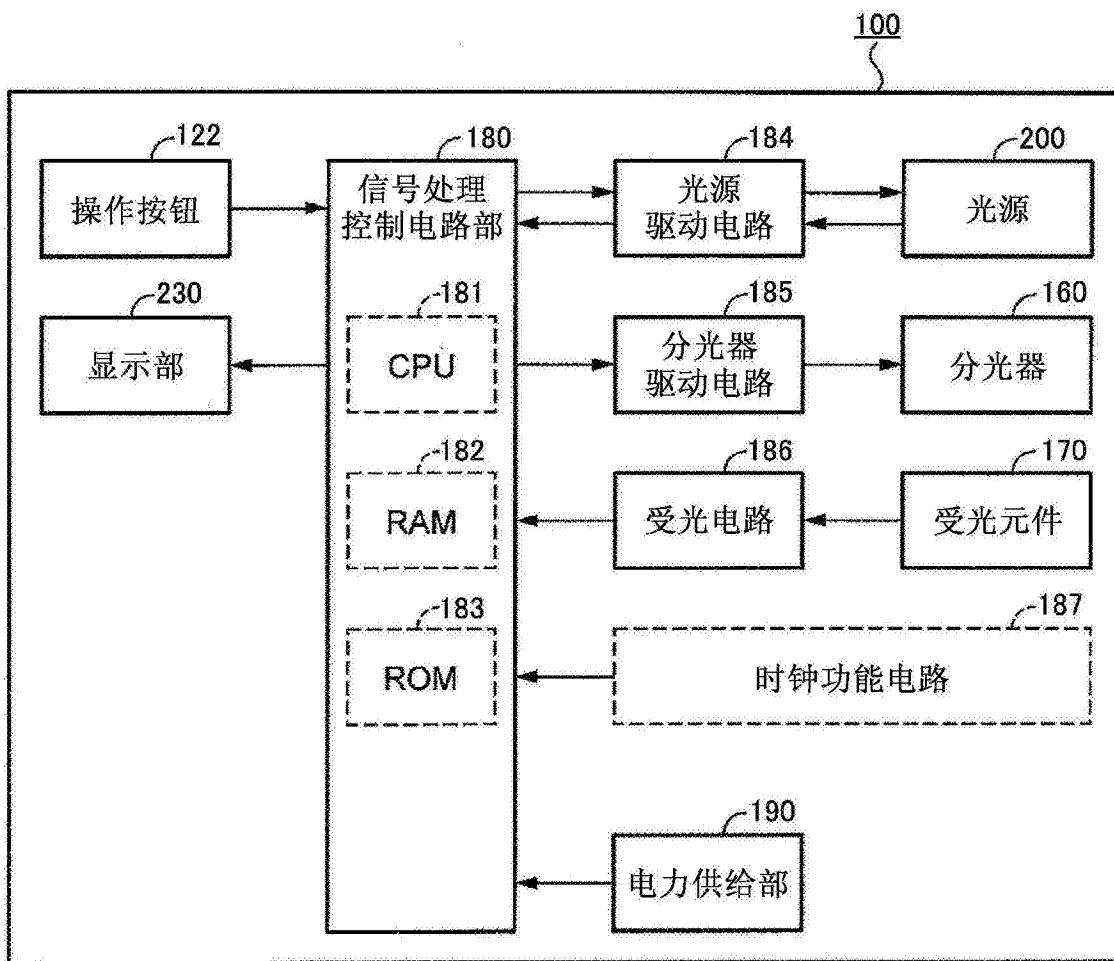


图21