



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0116859
(43) 공개일자 2007년12월11일

(51) Int. Cl.

G02B 1/00 (2006.01) G02B 6/00 (2006.01)
G01N 33/543 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7022736

(22) 출원일자 2007년10월05일
심사청구일자 없음

번역문제출일자 2007년10월05일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/002990

국제출원일자 2006년01월27일

(87) 국제공개번호 WO 2006/096255

국제공개일자 2006년09월14일

(30) 우선권주장

11/073,787 2005년03월07일 미국(US)

(71) 출원인

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

페레즈, 마리오 에이.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

맥클루어, 도날드 제이.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

칼구트카르, 라지딥 에스.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

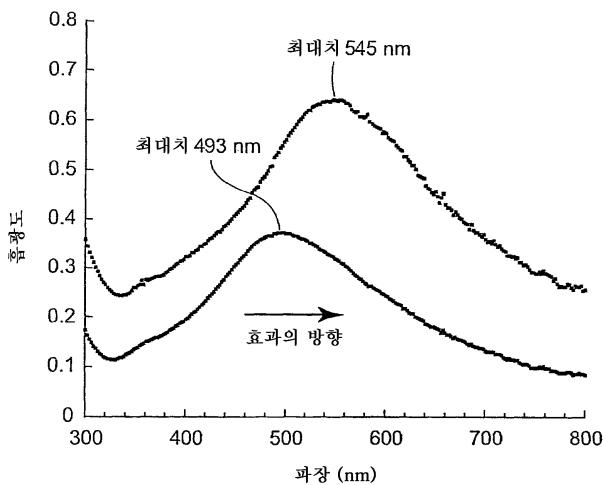
(74) 대리인

김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 34 항

(54) 금속성 나노입자 코팅을 갖는 열가소성 필름**(57) 요 약**

본 발명은 금속성 나노입자 코팅된 열가소성 필름 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 광학 필름의 흡수 피크는 연신시 더 짧은 파장으로 전이되거나, 또는 수축시 더 긴 파장으로 전이된다. 센서는 금속성 나노입자 코팅된 열가소성 필름을 포함하며, 여기서 결합제는 상기 금속성 나노입자에 걸쳐 배치되고, 상기 결합제는 생물학적, 생화학적, 화학적 또는 환경적 샘플에 존재하는 소정의 물질과 상호작용한다.

대표도 - 도4

특허청구의 범위

청구항 1

광학 필름의 흡수 피크 최대치가 연신시 더 짧은 파장으로 전이되거나, 또는 수축시 더 긴 파장으로 전이될 수 있는, 열가소성 필름 기판, 및 그 위에 금속성 나노입자의 불연속 코팅을 포함하는, 표면 플라스몬 공명을 갖는 광학 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 열가소성 필름이 연신되는 것인 광학 필름.

청구항 3

제1항에 있어서, 필름이 추가 연신 또는 수축될 때, 흡수 피크 최대치가 10nm 이상 전이되는 것인 광학 필름.

청구항 4

제2항에 있어서, 연신된 열가소성 필름 기판이 단축으로 연신되는 것인 광학 필름.

청구항 5

제4항에 있어서, 연신의 전체 연신 비율이 $1.1\times$ 이상인 광학 필름.

청구항 6

제2항에 있어서, 연신된 열가소성 필름 기판이 2축 연신되는 것인 광학 필름.

청구항 7

제6항에 있어서, 2축 연신이 $1.1\times$ 이상의 전체 연신 비율인 광학 필름.

청구항 8

제6항에 있어서, 2축 연신이 세로 및 가로 방향으로 실질적으로 동등한 것인 광학 필름.

청구항 9

제6항에 있어서, 2축 연신이 세로 및 가로 차원으로 실질적으로 동등하지 않은 것인 광학 필름.

청구항 10

제9항에 있어서, 흡수 피크 최대치가 세로 및 가로 차원으로 상이한 것인 광학 필름.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 광학 필름의 2 이상의 층을 포함하는 다층 물품.

청구항 12

제1항에 있어서, 나노입자가 1.5:1 초과의 종횡비를 갖는 것인 광학 필름.

청구항 13

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 물품,

임의로, 금속성 나노입자의 적어도 일부에 걸쳐 배치된 작용화 물질의 층; 및

상기 금속성 나노입자 층의 적어도 일부에 걸쳐 배치된 결합제 (여기서, 상기 결합제는 생물학적, 생화학적, 화학적 또는 환경적 샘플에 존재하는 소정의 물질과 상호작용함), 또는

존재시, 작용화 물질의 상기 층을 포함하는,

생물학적, 생화학적, 화학적 또는 환경적 샘플 시험에 사용하기 위한 센서.

청구항 14

제13항에 있어서, 금속성 나노입자가 금, 은, 인듐, 란탄, 알루미늄, 구리, 백금, 팔라듐, 이리듐, 로듐, 오스뮴, 루테늄, 티타늄, 인듐, 란탄, 인듐 주석 옥시드 (ITO) 및 안티몬 주석 옥시드 (ATO), 안티몬 인듐 주석 옥시드 (AITO), 주석, 란탄, 및 이들의 임의의 2 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 센서.

청구항 15

제13항에 있어서, 반응성 물질이 항체/항원; 항체/합텐; 효소/기질; 효소/보조인자; 효소/억제제; 결합 단백질/기질; 담체 단백질/기질; 렉틴/탄수화물; 수용체/호르몬; 수용체/작동체; 핵산 가닥/상보적 핵산 가닥; 단백질/핵산 리프레서; 단백질/핵산 인ду서; 리간드/세포 표면 수용체; 및 바이러스/리간드로 이루어진 군으로부터 선택되는 한 쌍의 구성원인 센서.

청구항 16

제13항에 있어서, 작용화 물질이 유기실란 또는 유기티올인 센서.

청구항 17

제13항에 있어서, 작용화 물질이 하나 이상의 포스폰산, 벤조트리아졸, 아졸락톤, -CN, -NH₂, 2-페리딜, -P(C₆H₅)₂ 및/또는 -SH기를 함유하는, 가수분해된 모노-, 디- 및 트리알콕시실란 또는 모노-, 디- 및 트리클로로실란, 및 카르복실 말단화 유기티올로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 센서.

청구항 18

- (i) 제13항의 하나 이상의 센서에 의해 UV, 가시광 및/또는 적외광의 흡광도를 측정하고;
 - (ii) 생물학적, 생화학적, 화학적 또는 환경적 샘플을 상기 센서와 접촉시키고;
 - (iii) 상기 생물학적, 생화학적, 화학적 또는 환경적 샘플과 접촉 후, 상기 센서의 UV 및/또는 가시광의 흡광도를 측정하고;
 - (iv) 상기 생물학적, 생화학적, 화학적 또는 환경적 샘플과 접촉 전 및 후의, 상기 센서의 UV, 가시광 및/또는 적외광의 흡광도 차이를 결정하는 단계를 포함하는,
- 생물학적, 생화학적, 화학적 또는 환경적 샘플의 물질의 존재를 검출 및/또는 양을 정량하는 방법.

청구항 19

- a. 열가소성 필름을 제공하고;
- b. 물리적 증착에 의해 필름의 표면 상에 금속성 나노입자의 불연속 코팅을 침적하고;
- c. 코팅된 필름을 연신 또는 수축하는 것을 포함하며,

여기서, 상기 금속성 나노입자 코팅된 필름의 흡수 피크 최대치는, 연신시 더 짧은 파장으로, 또는 수축시 더 긴 파장으로 전이될 수 있는 것인

금속성 나노입자 코팅된 필름의 제조 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 열가소성 필름이 침적 단계 전에 연신된 다음, 침적 단계 후에 추가 연신 또는 수축되는 것인 방법.

청구항 21

제19항에 있어서, 금속성 나노입자가 100nm 미만의 평균 주요 치수를 갖는 개별 입자 또는 입자의 응집물을 포함하는 것인 방법.

청구항 22

제19항에 있어서, 금속성 나노입자 층의 평균 물질 두께가 1 내지 50nm인 방법.

청구항 23

제19항에 있어서, 열가소성 필름이 침적 전에 추가로 연신되는 것인 방법.

청구항 24

제19항에 있어서, 금속성 나노입자가, 금, 알루미늄, 구리, 철, 백금, 팔라듐, 이리듐, 로듐, 오스뮴, 루테늄, 티타늄, 코발트, 바나듐, 마그네슘, 은, 아연, 및 카드뮴, 인듐, 란탄, 인듐, 란탄, 인듐 주석 옥시드(ITO) 및 안티몬 주석 옥시드(ATO), 안티몬 인듐 주석 옥시드(AITO), 주석, 인듐, 란탄, 붕소, 란탄 헥사보라이드, 희토류 금속, 및 이들의 혼합물 및 합금으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 25

제19항에 있어서, 나노입자의 50부피% 이상이 열가소성 중합체 필름의 표면 위로 노출되는 것인 방법.

청구항 26

제19항에 있어서, 물리적 증착 공정이 증착, 캐쏘드 스퍼터링, 열분해, 이온 플레이팅, 또는 e-빔 침적으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 27

제19항에 있어서, 열가소성 필름이 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리스티렌, 플루오로중합체, 액정 중합체, 알키드, 멜라민, 우레아 포름알데히드, 디알릴 프탈레이트, 에폭시드, 폐놀계, 폴리비닐 클로라이드, 이오노머 중합체, 아크릴계 및 실리콘 중합체로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 28

제19항에 있어서, 2 이상의 금속이 침적되는 것인 방법.

청구항 29

제19항에 있어서, 금속성 나노입자가 금속 옥시드 나노입자인 방법.

청구항 30

제19항에 있어서, 상기 코팅된 필름의 어닐링 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 31

제19항에 있어서, 열가소성 중합체 필름이 1중량% 미만의 입자상 첨가제를 함유하는 것인 방법.

청구항 32

제19항 내지 제31항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 광학 필름.

청구항 33

제32항에 있어서, 필름의 흡광도 피크 최대치가 필름이 연신될 때 더 짧은 파장으로, 또는 필름이 수축될 때 더 긴 파장으로 전이되는 것인, 흡광도 스펙트럼을 갖는 광학 필름.

청구항 34

제32항에 있어서, 필름의 흡광도 피크 치대치가, 필름이 연신 또는 수축될 때 10nm 이상 전이되는 것인 광학 필름.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 금속성 나노입자 코팅된 열가소성 필름 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 약 1 nm 내지 100nm의 직경을 갖는 금속성 나노입자는 반도체 기술, 자기 저장, 전자 기기 제작, 및 측매작용을 포함한 용도를 위한 중요한 물질이다. 금속성 나노입자는 기체 증발; 유동 기체 스트림에서의 증발; 기계적 마모; 스퍼터링; 전자 빔 증발; 열 증발; 이성분 금속 아지드의 전자 빔 유도된 분무화; 초음파 자유사출 중 금 속 증기의 팽창; 역전 미셀 기술; 레이저 절제; 유기금속 화합물의 레이저 유도된 파괴; 유기금속 화합물의 열 분해; 유기금속 화합물의 전자과 플라스마 분해; 및 기타 방법에 의해 제조되었다.

<3> 금속성 나노입자는 독특한 광학 특성을 갖는 것으로 공지되어 있다. 특히, 금속성 나노입자는 현저한 광학 공명을 나타낸다. 이러한 소위 플라스몬 공명은 입사 전자기장에 대한 금속 구 내에서 전도성 전자의 총체적인 커플링으로 인한 것이다. 이 공명은 입사 전자기장 방사선의 파장에 대해 나노입자의 반경에 따라 흡수 또는 산란에 의해 지배될 수 있다. 이 플라스몬 공명과 관련하여 금속 나노입자의 내부의 강한 국소적 장 강화가 있다. 각종 잠재적으로 유용한 장치가 이를 특정 광학 특성의 이점을 취하기 위해 제작될 수 있다. 예를 들어, 표면 강화 라만 산란 (SERS) 기재의 광학 필터 또는 화학적 센서가 제작되었다.

<4> 미국 제6,344,272호 (Oldenburg et al.)에는 전기적 도전성 물질에 의해 둘러싸인 비도전성 내부층으로 이루어진 나노입자가 기재되어 있다. 비도전성 층의 두께의 외부 도전성 셀의 두께에 대한 비율은 입자의 최대 흡수 또는 산란의 파장에 결정적이다. 상기 참고문헌은 고체 금속 나노입자의 많은 적용을 실현하기 위한 심각한 실질적 제한이 바람직한 파장에서 플라스몬 공명을 배치하기 위한 무능력임을 주목한다. 예를 들어, 직경 10nm의 고체 금 나노입자는 520nm에서 중앙화된 플라스몬 공명을 갖는다. 이 플라스몬 공명은 입자 직경 또는 특정 매립 매질을 다양화함으로써 대략 30nm 초과로 제어적으로 전이될 수 없다.

<5> 표면 플라스몬 공명 (SPR)은 금속 및 유전체의 계면에서 진동 자유 전하의 공명적 여기이다. SPR 스펙트럼이 발생 및 회수될 때, 이들은 분자의 하나가 고체 감지 표면에 부착되는 2 이상의 분자 간의 상호작용에 대해 특이성, 운동학, 친화성 및 농도를 결정하는 데 사용될 수 있다. 반응 운동학은 애널라이트가 결합한 검출 분자와 상호작용하는 결합 및 해리 속도 모두에 상응한다. 친화성은 애널라이트가 검출 분자와 결합하는 강도를 말한다. 특이성은 기타 물질의 배제에 대한 검출 분자에 대해 결합하기 위한 분자의 성향을 말한다. SPR 스펙트럼은 단백질, 웨티드, 핵산, 탄수화물, 지질, 및 저분자량 물질 (예, 호르몬 및 제약)을 포함한 많은 종류의 분자를 포함한 연구에 사용되었다.

<6> 최근에, 이들 나노입자의 독특한 광학 특성을 이용하기 위해 센서 장치가 공지된 분야에서 개발되었다. SPR 측정은 콜로이드 혼탁액의 흡광도를 모니터링함으로써 실시간으로 생체분자 상호작용을 검출하기 위해 금 나노입자 혼탁액을 사용하였다.

<7> SPR 기재 바이오 감지로서 공지된 하나의 분석 기술이 개발되어, 형광 마커 및 방사성 분자 태그와 같은 간접적 라벨 사용 없이, 수용체와 리간드의 결합의 직접적인 측정을 가능하게 하였다. 이 라벨이 없는 직접적 감지 기술은 분석을 행하는 데 요구된 시간 및 작업량을 감소시키고, 간접적 라벨의 사용에 의해 유도된 분자 변화로 인한 잘못 인도된 결과를 생성할 위험을 최소화한다. 바이오 감지 기술의 또다른 중요한 양태는 SPR 기재 바이오 감지가 생체 분자 상호작용이 연속적이며 실시간으로 측정될 수 있도록 함으로써, 전형적인 "말단" 분석 방법과 대조적으로 결합 및 해리 운동학 데이터의 결정을 가능하게 한다는 것이다.

<8> 지난 수십년간 금속성 나노입자의 독특한 광학 특성이 SPR 스펙트럼의 검출을 가능하게 하기 위해, 표면 플라스몬의 여기의 목적을 위해 이를 나노입자를 혼입하는 혼탁액 및 필름의 사용에 관해 상당히 증가하였다. 또한, 적외선 흡광도 스펙트럼 정보를 위한 표면 강화 라만 분광학 (SERS) 및 강화된 형광 자극을 위한 표면 강화 형광이 검출될 수 있다. 나노입자는 직경 100nm 미만인 입자이다. 금속성 나노입자는 다채로운 콜로이드 혼탁액을 생성하는 가시광 파장 스펙트럼에서 큰 흡광도 밴드를 나타낸다. 광 흡광도의 물리적 기원은 금속성 나노입자 상의 도전 벤드 전자의 응집성 진동에 대한 입사광 에너지 커플링으로 인한 것이다. 이 입사광의 커플링은 나노입자로 형성된 필름 (금속성 섬 필름이라고 함) 및 개별 나노입자에 대해 고유하다. 통상적인 별크 물질로 SPR을 성취하는 것은 입사광 파장 벡터의 수평 성분을 증가시키기 위해 (즉, 요구된 커플링을 성취하기 위해) 프리즘, 회절 격자 또는 광학 섬유의 사용을 요구한다.

요약

<10> 금속성 나노입자의 최대치 흡수의 파장을 전이하는 데 사용될 수 있는 방법 및 물질이 요구된다. 전자기장 스

스펙트럼의 가시광 및 적외선 영역을 가로질러 한정된 파장 흡광도 피크 최대치를 갖는 물질을 제조하기 위한 방법이 요구된다. "금속성"은 원소 금속 및 이들의 화합물을 의미한다.

- <11> 본 발명은 플라스몬 공명 흡광도 스펙트럼이 코팅된 필름의 배향 (연신) 또는 수축에 의해 전이될 수 있는 금속성 나노입자 코팅을 갖는 열가소성 필름을 제공함으로써 선행 기술의 제한을 극복한다. 본 발명의 물품은 광학 스위치 장치, 광학 통신 시스템, 적외선 검출기, 적외선 은폐 장치, 화학적 센서, 부동화 태양 방사 축적 또는 편향 장치 등으로서 상기 다양한 용도에 사용될 수 있다. 흡수 스펙트럼을 전이시키는 능력은, 농도 (몇 입자 간 거리)의 증가 또는 감소는 흡수 스펙트럼의 강도를 증가 또는 감소시킬 수 있으나, 흡수 피크 최대치를 전이시키지는 않는 나노입자 해결책의 관점에서 놀랍다. 흡광도 스펙트럼의 강도는 또한 나노입자 코팅된 필름의 2 이상의 층을 포함하는 다층 물품을 제공함으로써 증가될 수 있다.
- <12> 하나의 실시양태에서, 본 발명은 열가소성 필름을 제공하고, 물리적 증착에 의해 필름의 표면 상에 금속성 나노입자의 불연속 코팅을 침적하고, 코팅된 필름을 연신하여 소정의 흡수 스펙트럼을 갖는 물품을 제공하는 단계를 포함하는, 나노입자 코팅된 열가소성 필름 표면의 제조 방법을 제공한다. 방법은 추가로 연신, 나노입자 코팅된 물품의 수축 단계를 포함할 수 있다.
- <13> 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 흡수 피크 최대치가 물품의 연신 (예, 배향) 또는 수축에 의해 조정될 수 있는, 금속성 나노입자 코팅된 열가소성 필름을 포함하는 표면 플라스몬 공명을 나타내는 광학 물품을 제공한다. 특정 파장 및 특정 각에서의 빛이 표면 플라스몬과 공명으로 도입될 것이며, 광자가 흡수될 것이다. 이는 흡광도 스펙트럼에서 최대치로 나타난다. 흡수 스펙트럼은 연신 또는 수축의 정도, 금속의 종류, 나노입자의 크기, 코팅 두께의 평균, 및 열가소성 필름 층의 유전율의 함수이다.
- <14> 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 결합체가 금속성 나노입자의 적어도 일부에 걸쳐 배치되며, 결합체가 생물학적, 생화학적, 화학적 또는 환경적 샘플에 존재하는 소정의 물질과 상호작용하는 것인, 금속성 나노입자 코팅된 열가소성 필름을 포함하는 센서를 제공한다.
- <15> 본 발명의 다양한 특징, 실시양태 및 이점이 하기 본 발명의 상세한 설명 및 청구의 범위로부터 명백할 것이다. 상기 요약은 본 개시의 각각의 예시된 실시양태 또는 모든 실시를 설명하고자 의도되는 것은 아니다. 하기 상세한 설명은 여기에 개시된 원리를 이용한 특정한 바람직한 실시양태를 더욱 구체적으로 예시한다.
- 발명의 상세한 설명**
- <23> 본 발명은 부분적으로, 연신된 열가소성 중합체 필름 상에 나노입자 코팅을 형성하는 방법에 관한 것이다. 방법은 물리적 증착에 의해 100nm 미만의 평균 크기의 금속성 나노입자의 불연속 코팅이 그 위에 침적되는 열가소성 중합체 필름을 제공하는 것을 포함한다. 코팅된 필름은 추가로 연신 또는 수축되어 바람직한 정도로 흡광도 피크 최대치를 전이시킬 수 있다.
- <24> 본 발명은 추가로, 열가소성 중합체 필름 기판, 및 열가소성 중합체 필름 상에 불연속적 금속성 나노입자 코팅을 포함하는 물품에 관한 것이다. 코팅은 물리적 증착 방법에 의해 금속성 나노입자의 불연속 층을 침적함으로써 형성된다. 금속 나노입자의 다수는 통상적으로 원소 금속 나노입자이지만, 기타 금속성 나노입자, 예컨대 옥시드가 또한 고려될 수 있다.
- <25> 본원에 사용된 "불연속적"은 나노입자 코팅이, 코팅이 표면 플라스몬 공명을 나타내도록, 비코팅된 영역으로 둘러싸인, 나노입자 또는 그의 응집물의 섬으로서 배치됨을 의미한다. 두께에 관계없이, 연속적 코팅은 표면 플라스몬 공명을 생성하지 않는다.
- <26> 본 발명은 열가소성 중합체 필름 상에 금속성 나노입자 코팅을 제공하여, 나노입자는 1 내지 100nm, 가장 바람직하게는 1 내지 50nm의 평균 수 입자 직경을 갖는다. 코팅은 일반적으로, 100nm 미만, 바람직하게는 10nm 미만의 평균 두께를 갖는다. 나노입자는 1.5:1 초과의 종횡 비율 (길이 대 직경)을 갖는 실질적으로 구형이지만, 일부 경우에 늘어날 (즉, 실질적으로 타원형) 수 있다. 임의로, 필름은 침적 전에 연신 (배향)되며, 계속해서 추가로 연신 또는 수축되어, 흡광도 피크 최대치를 바람직한 정도로 전이할 수 있다.
- <27> 나노입자 코팅의 평균 두께는 상업적으로 이용가능한 석영 결정 미량저울을 사용하여 침적 동안 측정될 수 있다. 침적 후 다수의 화학적 분석이 임의의 구체화된 영역 중 금속의 양을 특성화하는 데 사용될 수 있다. (나노입자의 응집에 의해 형성된) 입자 직경은 전형적으로 당업계에 공지된 광 산란 기술을 사용하여 측정된다. 주요 입자 직경은 투과 전자 현미경 또는 원자력 현미경을 사용하여 전형적으로 측정된다.

- <28> 코팅된 물품은 연신 또는 수축에 의해 광학 특성을 다양화한다. 물품이 연신 또는 수축될 때, 흡광도 스펙트럼 최대치는 광학 특성이 원하는 바에 따라 변할 수 있도록, 각각 더 짧거나 긴 파장으로 전이된다. 광학 필터 용도에서, 이는 흡광도를 미리 선택된 최대치로 조정할 수 있게 하여, UV 또는 IR 파장과 같은 원치않는 파장을 가장 효율적으로 여과 제거할 수 있다. 센서 용도에서, 이는 특정 애널라이트로 흡광도 피크 최대치를 매칭함으로써 대응 신호를 최대화한다.
- <29> 나노입자는 나노입자를 생성하는 물리적 증착 기술에 의해 제조된다. 금속은 기화가 발생할 때까지 감압 하에 가열된다. 임의로, 금속은 기체가 바람직하게는 비활성 (비반응성)인 기체 스트림의 존재 하에 기화하지만, 금속과 반응하지 않는 임의의 기체가 사용될 수 있다. 나노입자는 (임의로, 기체 스트림에 의해) 중합체 필름으로 수송되거나 향하며, 필름 상으로 금속성 증기를 충돌시킴으로써 침적되며, 여기서 핵 형성 및 나노입자 성장이 발생한다. 일반적으로, 기체 스트림의 부재 하에, 물리적 증착 기술은 금속성 증기를 생성한 다음, 열가소성 필름 표면 상에서 직접적으로 핵을 형성한다. 기체의 존재 하에, 금속성 증기는 스트림 중에서 균질한 핵 형성을 어느 정도 행하여 나노입자를 생성하고, 이는 필름 표면 상에 침적된다.
- <30> 코팅은 a) 임의로 비반응성 기체 스트림의 존재 하에 금속을 기화하여 금속성 증기를 제공하고,
- <31> b) 임의로 금속성 증기 (또는 금속성 증기 중에 형성된 금속성 나노입자)와 반응할 수 있는 제2 반응성 기체를 제공하고, 금속성 증기 (또는 금속성 나노입자)와 반응성 기체를 반응시켜 금속 옥시드 나노입자로 전환시키고,
- <32> c) 금속성 증기를 필름 상으로 충돌시켜, 여기서 나노입자의 핵 형성 및 성장이 발생하여 그 위에 나노입자 코팅을 제공하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.
- <33> 열가소성 중합체 필름 상에 금속성 나노입자의 침적은 당업자에게 공지된 몇몇 물리적 증착 기술의 하나를 사용하여 성취될 수 있다. 상기 공정은 증착, 캐쏘드 스퍼터링, 열분해, 이온 플레이팅, e-빔 침적 등을 포함한다. 증착 및 캐쏘드 스퍼터링은 수득될 수 있는 두께 및 구조의 균일성 측면에서 종종 바람직하다. 금속 증기 및 증기 코팅 기술을 제공하는 많은 이용 가능한 수단에 관해, 문헌 [Vacuum Deposition of Thin Films, L. Holland, 1970, Chapman and Hall, 영국 런던]을 참조한다. 원한다면, 금속성 나노입자의 표면이 패턴화될 수 있도록, 나노입자 층을 마스크에 의해 패턴 코팅할 수 있다.
- <34> 물리적 증착 (PVD) 공정은 전형적으로 진공 중 증발 또는 스퍼터링에 의한, 원자의 침적을 포함한다. PVD 공정은 (1) 저항, 유도, 전자 빔 가열, 레이저 빔 절제, 직류 플라스마 발생, 무선 주파수 플라스마 발생, 분자 빔에 피택시 또는 유사한 수단을 이용한 증발 또는 스퍼터링에 의한 금속성 증기의 발생; (2)분자 유동, 점성 유동, 플라스마 기체 수송 등에 의한 소스로부터 기판으로의 금속성 증기의 수송; 및 (3) 열가소성 중합체 필름 상에서 나노입자 성장 (나노입자의 핵 형성 및 성장이 발생함)의 단계를 특징으로 할 수 있다. PVD로 기판 온도의 다양성이 침적된 물질의 성장 형식 및 결정화를 조절하는데 사용될 수 있으나, 일반적으로, 열가소성 중합체 필름의 온도는 중합체의 뒤틀림 온도 미만이다.
- <35> 침적 동안 필름 기판의 변형 또는 용융을 피하기 위해, 필름은 일반적으로 중합체의 뒤틀림 온도 또는 그 미만의 온도에서 유지된다. 필름의 일체성은 침적 속도 조절에 의해 유지되어, 나노입자의 온도 또는 침적시 나노입자에 의해 방출된 열 (응축열)이 필름의 열 변형을 일으키지 않도록 한다. 일반적으로, 필름의 온도는 침적 챔버의 주위 조건에서 유지되며, 필름의 어떠한 특별한 냉각도 요구되지 않는다.
- <36> 바람직한 실시양태에서, 나노입자 코팅은 전자 빔 증발에 의해 열가소성 중합체 필름에 적용된다. 이 기술은 침적될 금속에 대해 높은 에너지 전자 빔 충격에 의한 열 생성에 기초한다. 전자 빔은 전자 총에 의해 발생되며, 이는 백열 필라멘트 (캐쏘드)에 의해 제조된 전자의 열이온 방출을 이용한다. 방출된 전자는 높은 전위 차이 (kV)에 의해 애노드를 향해 가속화된다. (소스 금속을 함유하는) 도가니 자체 또는 근처 관통 디스크가 애노드로서 작용할 수 있다. 자기장이 종종 전자 궤도를 구부리기 위해 적용되어, 전자 총을 증발 라인 아래에 위치시킨다. 전자가 초점을 맞출 수 있을 때, 증발 전력 (수 kV)의 높은 밀도로, 증발시키기 위해 금속성 물질에 대한 매우 국소화된 가열을 수득하는 것이 가능하다. 이는 낮은 값으로부터 매우 높은 값으로 증발 속도를 조절할 수 있게 한다. 도가니를 냉각시키는 것은 가열 및 탈기로부터의 오염 문제를 피한다.
- <37> 표적 (통상적으로 캐쏘드)이 전기장에 의해 추진된 기체 이온과 충돌할 때, 스퍼터링에 의한 물리적 증착이 부분적 진공 (다이오드 시스템의 경우 13.3 내지 1.33Pa, 및 마그네트론 시스템의 경우 1.3 내지 0.13Pa)에서 성취된다. 스퍼터링 기체는 전형적으로 0족 기체, 예컨대 아르곤이지만, 스퍼터링 기체는 니트리드, 옥시드 및 카르바이드의 침적과 같은 침적된 필름으로 혼입될 수 있는 반응성 원소를 함유할 수 있다. 스퍼터링 기체가 이온화될 때, 백열 방전 또는 플라스마가 생성된다. 기체 이온은 전기, 또는 전기 및 자기장에 의해 표적을 향

해 가속화된다. 표적으로부터의 원자는 타력 전이에 의해 분출되어, 기판 (열가소성 중합체 필름) 상에 침적될 진공 챔버를 가로질러 이동한다.

<38> 또다른 실시양태에서, 나노입자 코팅이 스퍼터 침적에 의해 열가소성 중합체 필름에 적용된다. 스퍼터링 장치는 일반적으로, 38cm (15인치) 직경 회전 드럼을 함유하는 원통형 챔버의 외부 원주 주위에 배열된 3개의 소스 마그네트론 스퍼터링 시스템으로 이루어진다. 기판은 드럼 상에 탑재되고, 1 대지 8rpm의 속도로 스퍼터링 소스의 앞에서 연속적으로 뒤의 위치로 회전한다. 소스는 샘플이 동시에 임의의 2개의 유량으로부터 코팅되지 않도록 차단된다. 표적 앞에서 물질 침적의 속도 및 기판의 회전 속도가 최종 촉매 입자를 포함하는 개별 층 두께를 결정한다. 충분한 진공을 유도할 수 있는 임의의 진공 펌프가 사용될 수 있다. 이러한 진공 펌프의 하나는 바리안(Varian) AV8 저온 펌프 (바리안 어소시에이츠 (미국 메사츄세츠주 헥싱턴))이며, 이는 알카텔(Alcatel) 2012A 회전 날개 거친 펌프 (알카텔 배콤 프로덕츠 (미국 메사츄세츠주 힙검))과 연합하여 사용할 수 있다. 저온 펌프는 나비 밸브에 의해 챔버로부터 부분적으로 고립될 수 있다. 침적 압력이 0.28Pa (2.1밀리토르)로 유지될 수 있는 동안, 스퍼터링 기체 유속은 MKS 유동 조절기 (MKS 인스트루먼츠 인코포레이티드 (미국 메사츄세츠주 앤도버))에 의해 조절되었다. 임의의 비활성 또는 반응성 스퍼터링 기체가 사용될 수 있다. 바람직하게는 아르곤 또는 아르곤, 산소 혼합물이 사용된다. 산소 화학량론의 조절은 아르곤/산소 유동 비율을 변화시킴으로써 성취될 수 있다. 임의의 적절한 표적 및 전원이 사용될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 어드밴스드 에너지(Advanced Energy) MDX 500 전력 공급원 (어드밴스드 에너지 인더스트리스 인코포레이티드 (미국 콜로라도주 포트 콜린스))이 전력 공급원의 일정한 전력 형식에 사용된다.

<39> 물리적 증착 단계에 사용될 수 있는 유용한 금속은 예를 들어, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Y, La, Ac, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, In, Tl, Sn, Pb, 이를 금속의 혼합물, 옥시드 및 합금, 및 원한다면, 란탄계 및 악틴계를 포함한다. 금속은 연속적으로 또는 동시에 침적될 수 있다.

<40> 특히 유용한 금속은 금, 알루미늄, 구리, 철, 백금, 팔라듐, 이리듐, 로듐, 오스뮴, 루테늄, 티타늄, 코발트, 바나듐, 마그네슘, 은, 아연, 및 카드뮴, 인듐, 란탄, 인듐 주석 옥시드 (ITO) 및 안티몬 주석 옥시드 (ATO), 안티몬 인듐 주석 옥시드 (AITO), 주석, 인듐, 란탄, 붕소, 란탄 헥사보라이드, 희토류 금속 및 이들의 혼합물 및 합금, 및 이들의 혼합물 및 합금이다. 가장 바람직하게는 귀금속이다. 기타 금속이 당업자에게 명백하다.

<41> 공정은 Au 또는 Ag와 함께 원소 금속 그 자체의 증발을 포함할 수 있거나, 또는 중합체 필름의 접촉 전에 수송 단계 동안 발생하는 실질적 원소 금속의 발생과 함께 전구체 형태의 증발을 포함할 수 있다. 예는 반응성 산소 환경에 대한 은 나노입자의 연속적인 노출과 함께 비반응성 기체로서 아르곤을 사용하는 은 금속의 증발일 것이다. 이로써 중합체 필름과 접촉 전에 초미세 은 옥시드 코팅된 나노입자 (입자 코어는 은)를 형성할 것이다. 반응성 기체가 나노입자가 형성된 후 기화 소스로부터 떨어진 부위에서 도입되기 때문에, 최종 나노입자는 중앙 코어 및 외부 셀로 구성되며, 여기서 중앙 코어는 금속일 수 있으며, 외부 셀은 금속 나노입자와 반응성 기체의 반응에 의해 형성된 층으로 구성될 수 있다.

<42> 사용되는 경우, 비활성 기체는 일반적으로 He, Ne, Ar, Xe 및 N₂로부터 선택된다. 2 이상의 비반응성 기체의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 금속의 변형이 요구되는 경우, 반응성 기체는 도가니 중 벌크 물질과의 반응을 최소화하며 기체 스트림 중에 반출된 입자와 반응성 기체의 전반적인 혼합을 허용하도록 배치된 기체 주입구를 통해 도입되어, 입자와의 반응을 발생시킬 수 있다. 반응성 및 비반응성 기체는 일반적으로 실온이지만, 원한다면 온도는 상승 또는 감소될 수 있다. 용어 반응성은 1) 금속의 경우에서와 같이 입자, 예를 들어 O₂, NO, NO₂, CO₂, CO, AsH₃, H₂S, H₂Se, NH₃, 트리메틸클로로실란, 메틸아민, 에틸렌 옥시드, 물, HF, HCl 또는 SO₂, 또는 그의 조합과의 직접적인 반응으로 상응하는 옥시드 또는 기타 화합물 형성; 또는 2) 휘발성 물질이 분산 매체와의 접촉 전에 기체 중에 도입되지만, 물질은 통상적인 조건 (대기압 및 25°C) 하에서 액체가 아니며, 물질은 분산 매체와 비상용적이거나, 또는 물질이 분산 매체 내에서 첨가제 또는 분산 매체로부터 나노입자의 표면을 보호하도록 작용하는 흡착을 포함한다. 흡착될 수 있는 전형적인 물질은 폴리(메틸메타크릴레이트) 및 폴리스티렌과 같은 중합체를 포함한다.

<43> 나노입자의 코팅에 유용한 장치는 하기를 포함한다:

<44> a) 회수 용기에 연결된 용광로, 가열 수단 (예, 저항성, 유도성, e-빔, 적외선, 레이저, 플라스마 제트)을 함유 하며 적어도 제1 및 임의로 제2 기체 주입튜브를 함유하도록 적합화된 용광로 (여기서, 제2 튜브는 상기 제1 튜브로부터 하류에 위치함), 및 용광로 및 회수 장치 (분산 매체 함유)을 배설하기 위한 수단 (예, 펌프, 예컨

대회전 오일 펌프, 오일 화산 펌프, 피스톤 펌프, 루츠(RootsTM) 송풍기, 및 터보분자 펌프);

- <45> b) 상기 용광로에 금속을 도입하고, 이들을 배설하기 위한 수단 (예, 금속으로 미리 충전될 수 있거나, 또는 장치의 조작 동안 연속식 또는 뱃치식으로 공급될 수 있는 세라믹, 또는 금속 도가니 또는 슬랩, 또는 전극이 수단일 수 있음);
- <46> c) 임의로, 제1 주입튜브를 통해 제1 비반응성 기체 스트림을 용광로에 도입하기 위한 수단 (예, 마이크로 계량밸브, 전자 유동 제어기, 또는 기체 분산 튜브);
- <47> d) 제1 기체 스트림으로 금속 나노입자를 증발시키기 위한 수단 (예, e-빔, 적외선, 레이저, 유도성, 저항성 또는 플라스마 제트에 의한 에너지 입력);
- <48> e) 제1 기체 스트림 중에서 기화된 금속성 나노입자를 응축시켜 제1 기체 스트림으로 나노입자의 분산액을 제조하기 위한 수단 (예, 온도 감소, 압력 증가, 비반응성 기체의 화학적 특성 변경, 이동 튜브의 길이 조절, 기체 유동 속도 조절, 또는 이들의 조합);
- <49> f) 임의로, 제2 주입구 튜브를 통해 제2 반응성 기체 스트림을 용광로에 도입하여 금속성 나노입자와 반응시키기 위한 수단 (예, 마이크로 계량밸브, 전자 유동 제어기, 또는 기체 분산 튜브);
- <50> g) 열가소성 중합체 필름 상으로 나노입자를 충돌시키기 위한 수단.

<51> 문헌 [Metal Vapour Synthesis in Organometallic Chemistry, J.R. Blackborow and D. Young, Springer-Verlag (New York), 1979]에 기재된 바와 같은 회전 금속 원자 반응기, 및 문헌 [Jpn. J. Appl. Phys., 13, 749 (1974)]에 기재된 바와 같은 스판 디스크 어셈블리를 포함하여, 본 발명의 분산액을 제공하기 위한 기타 반응기 디자인이 도모될 수 있다. 양 반응기 모두 유기 안료의 분산액을 발생하기 위해 사용될 수 있다. 저항성 가열 외에, 안료 또는 안료 전구체에 열을 적용하는 기타 수단이 도모될 수 있다. 이들은 레이저 가열, 유도성 가열, 플라스마 제트, 플라스마 아크 방전, 및 당업자에게 공지된 기타를 포함한다.

<52> 본 발명의 공정으로, 최종 코팅에 수득된 미세 입자 크기를 성취하기 위해 어떠한 분쇄 또는 화학적 감소 공정도 요구되지 않는다. 본 발명의 나노입자는 조정가능하거나 제어가능한 흡광도 스펙트럼에 의해 입증된 바와 같이 유용한 광학 특성을 나타낸다.

<53> 필름에 사용하기 위한 열가소성 중합체의 예는 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리이미드, 폴리올레핀, 알카드, 플루오로중합체, 액정 중합체, 멜라민, 우레아 포름알데히드, 디알릴 프탈레이트, 에폭시드, 폐놀, 폴리비닐 클로라이드, 이오노머 중합체, 아크릴 및 실리콘 중합체를 포함한다. 열가소성 중합체를 제조하기 위한 공정은 공지되어 있으며, 본 발명은 특정 촉매 또는 공정으로 제조된 중합체에 한정되지 않는다. 열가소성 중합체 필름은 단일 또는 다중층 중합체 필름일 수 있다.

<54> 일부 실시양태에서, 바람직한 열가소성 중합체는 폴리(알파)올레핀이다. 폴리(알파)올레핀은 당업계에 일반적으로 인식된 바와 같이, 지방족 모노-알파-올레핀의 호모-, 공- 및 삼중합체를 포함할 수 있다. 통상적으로, 상기 폴리(알파)올레핀의 제조에 사용된 단량체는 문자 당 약 2 내지 10개의 탄소 원자를 함유하나, 종종 고분자량 단량체가 공단량체로서 사용된다. 본 발명은 기계적으로 또는 그 자리에서 제조된 중합체 및 공중합체의 블렌드에 또한 적용가능하다. 열가소성 중합체의 제조에 사용될 수 있는 유용한 단량체의 예는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 및 1-옥텐을 단독으로, 또는 혼합물로, 또는 연속적 중합화 시스템에서 포함한다. 바람직한 열가소성 중합체의 예는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 프로필렌/에틸렌 공중합체, 폴리부틸렌 및 이들의 블렌드를 포함한다.

<55> 기타 실시양태에서, 임의의 폴리에스테르 함유 중합체가 바람직할 수 있다. 유용한 폴리에스테르 중합체는 테레프탈레이트 또는 나프탈레이트 공단량체 단위를 갖는 중합체, 예를 들어 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 및 이들의 공중합체 및 블렌드를 포함한다. 기타 적절한 폴리에스테르 공중합체의 예는 예를 들어, 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제6,827,886호 (Liu et al.), 제6,808,658호 (Stover et al.), 제6,830,713호 (Hebrink et al.) 및 제6,783,349호 (Liu et al.)에서 제공된다. 기타 적절한 폴리에스테르 물질은 폴리카르보네이트, 폴리아릴레이트, 및 기타 나프탈레이트 및 테레프탈레이트 함유 중합체, 예를 들어, 폴리부틸렌 나프탈레이트(PBN), 폴리프로필렌 나프탈레이트(PPN), 및 이들 서로의 또는 비 폴리에스테르 중합체와의 블렌드 및 공중합체를 포함한다.

<56> 나노입자 코팅된 물품의 바람직한 광학 및 전자 특성을 보존하기 위해, 열가소성 중합체 필름이 안료, 충전제,

강화제와 같은 어떠한 입자상 첨가제도 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다. 상기 첨가제는 존재시, 흡광도에 부정적으로 작용하며, 열가소성 필름의 유전 특성을 변경하고, 광 산란을 증가시킬 수 있다. 일반적으로, 상기 첨가제는 존재시, 열가소성 중합체 필름의 1중량% 미만이다.

<57> 그러나, 일부 실시양태에서 입사광의 특정 파장에 대한 금속성 나노입자의 감지를 위한 안료 또는 염료를 추가로 포함하는 것이 나노입자 코팅된 물품에 바람직할 수 있다. 상기 감광제는 중합체 매트릭스에 매립 또는 분산되거나 보다는 연신 전 또는 후에 나노입자 코팅된 물품 상에 코팅될 수 있다. 상기 감광제는 금속성 나노입자의 중량에 대해 통상적으로 1중량% 미만으로 사용된다.

<58> 열가소성 중합체 필름은 금속성 나노입자의 침적 전 또는 후에 연신될 수 있다. 그러나, 필름이 나노입자 침적 전에 연신되던지 연신되지 않던지, 코팅된 필름은 연속적으로 연신 (또는 수축)하여 목적 흡수 스펙트럼을 제공할 수 있음이 이해될 것이다. 이와 같이, 연신된 필름은 나노입자로 코팅된 다음, 추가로 연신될 수 있으며, 바람직하게는, 연신되지 않은 필름이 나노입자로 코팅된 다음, 연신될 수 있다. 일반적으로, 연신은 열가소성 필름에 영구적인 변형을 부여하여, 치수 (길이 및/또는 폭)가 증가하도록 하지만, 영구적인 변형이 바람직한 효과를 위해 요구되지는 않는다.

<59> 연신은 입자간 거리를 증가시키며 (수축은 이를 감소시키며), 흡광도 피크 최대치를 (각각 더 짧거나 긴 파장으로) 전이시킨다. 광학 필터 용도에서, 이는 흡광도를 미리 선택된 최대치로 조정하여, UV 또는 IR 파장과 같은 바람직하지 못한 파장을 가장 효율적으로 여과 제거할 수 있게 한다. 센서 용도에서, 특정 애널라이트에 흡광도 피크 최대치를 매칭하여, 대응 시그널을 최대화시킨다. 일반적으로, 필름은 10nm 이상, 바람직하게는 20nm 이상 코팅된 물품의 흡광도 피크 최대치를 전이하기에 충분한 양으로 연신 (또는 수축)된다.

<60> 중합체 필름은 하나의 주요 축 (단축)을 따라 연신될 수 있으며, 2개의 주요 축 (2축)을 따라 추가로 연신될 수 있다. 연신은 순차적이거나 동시적일 수 있다. 연신의 정도는 일반적으로, 연신 비율, 즉 본래의 면적에 대한 최종 면적의 비율에 의해 정의된다. 이 연신은 칼렌더링 및 길이 연신의 단계를 포함한 본 발명의 기술의 조합에 의해 행해질 수 있다. 일반적으로, 전체 연신 비율은 1.1× 이상, 바람직하게는 5× 이상이다.

<61> 연신을 위한 조건은, 흡수 피크 최대치 중의 바람직한 전이가 성취되며 필름의 일체성이 유지되도록 선택된다. 이와 같이 기계 및/또는 횡 방향으로 연신시, 온도는 필름의 실질적인 인열, 뒤틀림 또는 파쇄가 피해지며 일체성이 유지되도록 선택된다. 필름은 온도가 지나치게 낮거나, 연신 비율(들)이 지나치게 높은 경우, 인열되기 쉽거나, 또는 심지어 파멸적 실패한다. 바람직하게는, 연신 온도는 중합체의 유리 전이 온도 초과이다. 상기 온도 조건은 필름 일체성의 손실 없이 X 및 Y 방향으로의 연신을 허용한다.

<62> 연신시, 코어 중합체 본체는 또한, 횡 연신 (연신 비율의 제곱근과 동등함)의 자연적인 감소로부터 횡 연신 방향으로 치수적으로 이완될 수 있거나, 또는 속박 (즉, 횡 연신 치수의 실질적인 변화 없음)될 수 있다. 코어 필름은 길이 배향기를 사용하여 기계 배향으로, 텐터를 사용하여 폭 방향으로, 또는 대각선으로 연신될 수 있다.

<63> 상기 연신 및 배향 공정에 관하여, 예비 연신 온도, 연신 온도, 연신 속도, 연신 비율, 열 경화 온도, 열 경화 시간, 열 경화 이완 및 횡 연신 이완이, 바람직한 굴절 지수 관계를 포함한 바람직한 특성을 갖는 필름을 수득하도록 선택됨이 이해될 것이다.

<64> 나노입자 코팅된 물품의 연신이 필름의 가로 및 세로 방향에서 동등하지 않을 때, 물품은 2개의 주요 축을 따라 상이한 광학 특성을 나타낼 것이다. 이는 1축 연신 또는 동등하지 않은 2축 연신으로부터의 결과일 수 있으며, 여기서 하나의 축을 따른 연신이 다른 축을 따른 연신보다 크다. 연신이 2축이며, 양 축에서 실질적으로 동등, 즉, 하나의 축을 따른 연신이 다른 축을 따른 연신의 20% 이내인 것이 바람직하다.

<65> 원한다면, 코팅된 물품은, 바람직하게는 긴장을 완화시키기에 충분한 온도이지만, 필름의 저하를 일으킬 만큼 길거나 높지 않은 온도에서 연신 후, 어닐링될 수 있다. 적절한 어닐링 온도는 사용된 중합체의 종류에 따라 다양하다. 바람직하게는, 어닐링 단계 동안 어떠한 압력도 필름에 적용되지 않으며, 열만 적용되지만, 약 10psi 미만의 약한 압력은 해롭지 않다. 통상적으로, 어닐링될 필름은 고온 공기가 그 주위를 순환하거나, 또는 방사 난방기가 그 위에 배치된 비접착성 지지체 위에 단순이 놓인다.

<66> 방법은 또한 나노입자 코팅된 필름의 수축 단계를 포함할 수 있다. 수축시, 입자간 거리가 감소하며, 흡광도 피크 최대치가 더 긴 파장으로 전이된다. 광학 필터 용도에서, 이는 UV 또는 IR 파장과 같은 바람직하지 못한 파장을 가장 효율적으로 여과 제거하도록, 흡광도를 미리 선택된 최대치로 조정할 수 있게 한다. 센서 용도에

서, 이는 흡광도 피크 최대치를 특정 애널라이트에 매칭함으로써, 대응 시그널을 최대화할 수 있게 한다.

<67> 본 발명은 종합체 필름의 일부 상으로 불연속적 금속성 나노입자 코팅을 갖는 수축가능한 종합체 필름을 제공한다. 수축가능한 코팅된 종합체 필름의 온도는, 종합체 필름의 돌출된 표면적이 흡광도 피크 최대치가 10nm 이상, 바람직하게는 20nm 이상 전이되기에 충분한 양으로 수축하도록 상승된다. 수축의 단계는, 물품이 그 본래의 돌출된 표면적의 50% 미만, 때때로 그 본래의 돌출된 표면적의 10% 미만, 특정 실시양태에서 그 본래의 돌출된 표면적의 5% 미만으로 수축하기에 충분한 시간 동안 상승된 온도에, 수축가능한 코팅된 물품을 노출하는 것을 포함할 수 있다. 수축 단계 동안, 불균일한 수축, 말림 또는 기타 원치않는 변형을 피하기 위해 나노입자 코팅된 수축가능한 필름을 실질적으로 평평하게 유지하는 것이 유리하다. 수축가능한 필름은 가열 수축 동안 텐터 장치, 또는 2개의 평면 표면 사이에 유지할 수 있다.

<68> 일반적으로, 나노입자 코팅된 필름은 흡수 스펙트럼 중에 바람직한 전이를 제공하기 위해 수축된다. 과잉 수축은 전기적 도전성의 증가, 반사 및 표면 플라스몬 공명의 손실 또는 감소와 함께, 이전의 불연속 나노입자 (및 응집물) 간의 연속성을 일으킬 수 있음을 인지해야 한다.

<69> "수축가능한", "수축하는" 또는 "수축된"은 기판과 같은 물질의 측면에서, 물질이 회복, 이완 또는 임의의 기타 수단에 의해 하나 이상의 치수의 그 길이가 감소할 수 있거나, 감소하거나, 또는 감소된 것을 의미한다. 기판의 % 수축은 하기 방정식을 사용하여 계산된다: % 수축 = $100\% \times [\text{수축 전 돌출된 표면적} - \text{수축 후 돌출된 표면적}] / \text{수축 전 돌출된 표면적}$. 나노입자 코팅된 종합체 수축 필름 기판은 전형적으로, 예컨대 대류 또는 접촉 가열에 의해 열원을 사용하여 수축된다. 또한, 일부 실행에서, 가열 공정은 전자파, 무선 주파수 또는 적외선 방사에 의해 행해질 수 있다.

<70> 원한다면, 물품은 환경적 효과 및 기계적 응력으로부터 나노입자를 분리하기 위한 보호층을 추가로 포함할 수 있다. 추가층은 금속성 나노입자 층 및 열가소성 필름 층의 노출된 표면 (즉, 비코팅 영역)과 접촉할 수 있다. 이 층은 종합체 층 및 전체 구조체 양자 모두의 표면 조도를 감소시키고, 물품의 투명성 및 낮은 헤이즈를 유지하고, 연마 또는 산화로부터 나노입자 층을 보호하기 위해 작용할 수 있다. 보호층은 스크래치 내성, 화학적 내성 및/또는 증가된 내후성을 부여하기 위해 사용될 수 있다. 보호층은 열가소성 필름 층의 코팅된 표면의 표면 상으로 공압출될 수 있다. 대안적으로, 보호층은 적절한 감압성 또는 비감압성 접착제를 사용하여 열가소성 필름 층으로 코팅 또는 적층될 수 있다. 적절한 코팅은 하드코트, 접착제, 정전기방지제, 접착 촉진 프라이머, UV 안정화 코팅, 마찰 감소 층 등을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 보호층은 바람직하게는, 투명 종합체, 예를 들어 폴리에스테르 (열가소성 종합체 필름 층의 구조에 사용된 것과 동일 또는 상이한 것)로 제조된다.

<71> 생성된 물품은 그의 표면 상에 나노입자, 또는 나노입자의 응집물의 불연속 코팅을 갖는 연신가능하거나 수축가능한 필름을 특징으로 할 수 있으며, 물품은 표면 플라스몬 공명을 나타낸다. 코팅의 최대 평균 두께는 나노입자 또는 그의 응집물의 영역 및 비코팅 영역과 함께, 100nm 미만, 바람직하게는 10nm 미만이다. 대략 100nm 초과로, 코팅이 연속성 금속화 필름으로서 작용하는 경향이 있으며, 이는 표면 플라스몬 공명을 나타내지 않는다. 원한다면, 다수의 나노입자 코팅된 필름으로 구성된 다층 물품이 사용될 수 있다. 필름은 인접층에 결합 또는 고정될 수 있거나, 또는 나노입자 코팅된 필름의 더미를 포함할 수 있다. 다층 물품은 표면 플라스몬 공명을 유지하면서, 전체 흡광도 (흡광도의 가산)을 증가시키며, 이는 일반적으로, 나노입자 코팅 두께의 증가에 의해서는 불가능하다. 다층 물품은 추가로, 충돌 간의 내부 반사율을 나타내어, 간접 무늬를 생성한다.

<72> 입자는 열가소성 필름의 표면 상에 부분적으로 고정되며, 그 안에 매립되기보다는 노출된다. 코팅된 물품의 단면적의 전자 현미경 사진은, 나노입자가 실질적으로 필름의 평면 위임을 가리킨다. 일반적으로, 나노입자 부피의 50% 초과, 전형적으로 75% 초과가 표면 위에 있다. 입자는 표면 상에 고정된 채로 잔류하며, 쉽게 제거되지 않는다. 전형적으로, 입자의 5% 미만이, 접착제 테이프를 표면에 고정한 다음, 180°로 박리시키는 테이프 시험에 의해 제거된다.

<73> 본 발명에 사용된 나노입자 코팅은 분쇄 매체의 존재 및 기계적 부품의 마모로 인해 분산된 물질의 오염을 피하며; 이들 문제는 미립자의 기계적 분쇄를 사용하는 통상적인 방법에 의해 제조된 분산액에 대해 상기 주지되었다. 추가로, 어떠한 화학적 감소 공정도, 최종 코팅에 수득된 미세 입자 크기를 성취하기 위해 요구되지 않으며; 사용된 용매 및 감소제는 나노입자를 오염시킬 수 있다.

<74> 코팅된 물품의 흡수 피크 최대치는 침적된 금속 또는 금속성 화합물, 평균 두께, 평균 입자 크기 및 형태 (응집물 포함), 기판으로서 사용된 종합체, 및 물품의 연신 (또는 수축)의 정도의 함수이다. 더 많은 금속성 나노입

자가 필름 상에 침적되고, 평균 두께가 증가할수록, 흡수 스펙트럼은 넓어지며, 최대치가 더 긴 파장으로 전이 한다. 전자 현미경 사진은, 물질 두께가 증가함에 따라, 평균 입자 크기가 증가하며, 응집의 결과로서 나노입자 간의 공간 (비코팅 영역)이 감소함을 보여준다. 평균 두께는 침적 속도 및 침적의 시간 (필름이 금속성 증기에 노출되는 시간)에 의해 조절될 수 있다. 몇몇 방법이 코팅을 특성화하기 위해 이용가능하다. 가장 통상적인 방법은 나노입자 코팅의 평균 두께로서 표현된 물질 두께를 포함한다.

<75> 표면 플라스몬 공명 및 흡수 스펙트럼은 분광 광도법에 의해 측정될 수 있다. 스펙트럼의 흡수 피크 최대치가 연신 또는 수축에 대응하여 (또는 상기 언급한 인자의 조절에 의해) 전이함에 따라, 금속성 물질의 표면 플라스몬 흡수 스펙트럼은 투과된 빛의 검출을 위한 임의의 적절한 수단에 의해 측정될 수 있다. 적절한 수단은, UV-비스 분광 광도계, 예컨대 베크만 쿰터 (DU 시리즈 500 스캔 분광 광도계, 및 DU 시리즈 600 고성능 분광 광도계), 스펙트랄 인스트루먼츠 (400 시리즈 분광계), 바리안 인스트루먼츠 (캐리(Cary) 300 바이오 분광 광도계), 사파스 모나코 (UVmc 시리즈 분광 광도계, 및 D.E.S. 분광 광도계), 히다치 인스트루먼츠 (U3010/3310 분광 광도계) 등으로부터 상업적으로 구입가능한 것들을 포함한다. 투과된 빛의 검출을 위한 기타 수단은, 바람직하게는, 이미지를 회색 색조로 전환하기 위한 수단 및/또는 영상의 밀도를 결정하기 위한 수단, 예컨대 사이온(Scion) 이미지 소프트웨어 (사이온 코포레이션)와 조합된, 우막스(UMAX) 수퍼 비스타 S-12 수평 스캐너 (우막스 테크놀로지스 인코포레이티드)와 같이 상업적으로 이용가능한 CCD 카메라 및 수평 광학 스캐너를 포함한다.

<76> 나노입자 코팅된 물품은 분석 적용에서 센서로서 사용될 수 있다. 센서는 나노입자 코팅된 열가소성 필름, 및 나노입자 코팅의 적어도 일부에 걸쳐 배치된 결합체를 포함한다.

<77> 결합체는 본 발명의 센서로 시험되는 생물학적, 생화학적, 화학적 또는 환경적 용액에 존재하는 소정의 물질과 상호작용한다. 금속성 물질 또는 광학적으로 투명한 기판에 해로운 영향을 주지 않는 한 임의의 적절한 반응성 물질이 본 발명에 사용될 수 있다.

<78> 본 발명의 특정 바람직한 실시양태에 따르면, 결합체는 시험될 생물학적, 생화학적, 화학적 또는 환경적 샘플에 존재하는 하나 이상의 소정의 물질과의 생물학적 결합에 관여하는 제제이다. 본원에 사용된 용어 "생물학적 결합"은 상호 친화성 또는 결합 능력, 전형적으로 생물학적, 생리학적 및/또는 제약학적 상호작용을 포함한 특이적 또는 비특이적 결합 또는 상호작용을 나타내는 문자의 상응하는 쌍, 예컨대 단백질, 핵산, 글리코단백질, 탄수화물, 호르몬 등의 쌍 간의 상호작용을 의미하는 것으로 의도된다. 상기 상응하는 쌍 또는 문자의 예시적인 예는 항체/항원; 항체/합텐; 효소/기질; 효소/보조인자; 효소/억제제; 결합 단백질/기질; 담체 단백질/기질; 렉틴/탄수화물; 수용체/호르몬; 수용체/작동체; 핵산 가닥/상보적 핵산 가닥; 단백질/핵산 리프레서 또는 인ду서; 리간드/세포 표면 수용체; 및 바이러스/리간드를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<79> 원한다면, 작용화 물질이 사용되어 금속성 나노입자 및/또는 열가소성 필름 층에 대한 결합체의 접착을 향상시킬 수 있다. 따라서, 금속성 물질 및/또는 열가소성 필름 층, 및 결합체 모두에 접착하나, 해롭지는 않은 임의의 물질이 제2 작용화 물질로서 사용될 수 있다. 제2 작용화 물질로서 사용하기 적절한 화합물은 당업계에 공지되어 있으며, 예를 들어, 포스폰산, 벤조트리아졸, 아즐락톤, -COOH, -CN, -NH₂, 2-페리딜, -P(C₆H₅)₂ 및/또는 -SH를 포함하는 하나 이상의 작용기를 함유하는 유기 화합물을 포함한다. 제2 작용화 물질의 특히 바람직한 예는 카르복실 말단 유기티올, 예컨대 3-메르캅토프로피온산이다.

<80> 본 발명의 상기 실시양태에 사용될 특정 작용화 물질의 선택은, 따라서 사용된 특정 금속성 물질 및 특이적 반응성 물질에 적어도 부분적으로 의존할 것이다. 따라서, 특정 제2 작용화 물질의 선택은 특정 금속성 물질 및 사용될 반응성 물질의 측면에서 당업자에 의해 실험적으로 결정될 수 있다.

<81> 센서로서 사용시, 열가소성 필름 층은 실질적으로 투명한 것이 바람직하다. 본원에 사용된 용어 "실질적으로 투명한"은 스펙트럼의 자외선 영역 (약 200 내지 약 400nm), 가시광 영역 (약 400 내지 약 750nm), 또는 적외선 영역 (약 750nm 초과)에서 빛의 50% 이상의 투과를 허용하는 물질을 의미하는 것으로 의도된다.

<82> 본 발명의 센서(들)은 바람직하게는, 스펙트럼의 자외선 영역 (약 200 내지 약 400nm), 가시광 영역 (약 400 내지 약 750nm), 또는 적외선 영역 (약 750nm 초과)에서 투과된 빛의 검출을 위한 수단과 조합하여 사용된다. 투과된 빛의 검출을 위한 상기 수단의 상업적으로 이용가능한 예는 UV-비스 분광 광도계, 적외선 분광계 및 수평식 광학 스캐너를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<83> 본 발명의 하나의 바람직한 실시양태는 어레이 형식으로 배열된 다수의 센서에 관한 것이다. 상기 실시양태에 따르면, 센서의 어레이는 바람직하게는, 스펙트럼의 자외선 영역 (약 200 내지 약 400nm), 및/또는 가시광 영역 (약 400 내지 약 750nm) (예컨대 수평식 광학 스캐너 또는 CCD 카메라), 또는 적외선 영역 (약 750nm 초과)에서

투과된 빛의 검출을 위한 수단과 조합하여 사용된다. 본 발명의 상기 실시양태는 종점 분석, 또는 조합 화학, 프로테오믹스 및/또는 게놈학에서 스크리닝 도구로서 특히 유용하다.

<84> 본 발명은 추가로, 편광된 빛을 포함한 입사광의 선택적 흡수 및 투과를 위한 광학 요소를 제공한다. 유리하게는, 나노입자 코팅된 물품의 흡수 스펙트럼은 물품의 적절한 연신 또는 수축에 의해 조절될 수 있다. 본 발명의 광학 필름은 임의의 용도에 사용되어, 선택적 흡수, 투과 및 반사를 제공할 수 있다. 광학 필름은 기타 광학 본체 또는 필름에 혼입 또는 적용되어 다중 광학 효과를 합할 수 있다. 예를 들어, 광학 본체는 하나 이상의 추가의 광학적 활성 증과 함께 혼입되어, IR 거울, UV 흡수 구조물, 태양 조절 구조물, 편광판 또는 장식성 구조물을 형성할 수 있다. 유사하게, 본 발명의 광학 요소는 유리창 공사에 대한 광학 필터, 및 유리 또는 폴리카르보네이트로 제조된 렌즈를 제공하는 데 사용될 수 있다. 광학 요소는 또한 세공 또는 인열 내성 필름, 안전 및 보안 필름, 광학 디스플레이, 예컨대 컴퓨터 모니터, 텔레비전 스크린 등을 위한 대비 강화 층의 구조물에서 용도를 발견할 수 있다.

실시예

<85> 이들 실시예는 단순히 예시의 목적일 뿐이며, 첨부된 청구의 범위의 범주의 제한을 의미하는 것은 아니다.

<86> 실시예 1:

<87> 금속성 나노입자를 다음과 같이 다양한 필름 상으로 e-빔 증발시켰다: 2축으로 배향된 폴리스티렌 (BOPS, 대략 1.6의 굴절 지수) 상의 은, 2축으로 배향된 폴리프로필렌 (BOPP, 대략 1.5의 굴절 지수) 상의 은, 2축으로 배향된 폴리프로필렌 (BOPP, 대략 1.5의 굴절 지수) 상의 은, 이어서 금, 및 PFA (테트라플루오로에틸렌 및 퍼플루오로메틸비닐에테르의 공중합체 (다이네온 (미국 미네소타주 세인트폴)로부터 구입가능, 대략 1.35의 굴절 지수) 상의 금.

<88> 이들 나노입자 샘플을 2Å/초의 e-빔 침적율로 제조하여, 대략 40Å의 공칭 평균 두께를 수득하였다.

<89> 본 실시예는 기판의 굴절 지수를 변경하는 효과 (PP 상의 Ag vs PS 상의 Ag 비교), 및 2개의 상이한 금속 (PP 상의 Au 및 Ag)의 순차적 코팅의 효과를 나타낸다. 유사한 크기 분포의 나노입자로 코팅된 중합체 필름의 상이한 굴절 지수의 결과로서, 필름은 상이한 색상을 생성하였다: PFA 상의 금은 청색 내지 밝은 회색이었으며, BOPS 상의 은은 보라색이었으며, BOPP 상의 은은 호박색이었다. 코팅된 물품의 나노입자 공명을 나타내는 스펙트럼을 도 6에 도시한다. 도 6은 또한, 상이한 굴절 지수 기판이 이용될 때 수득된 피크 최대치에서의 전이를 나타내며, 또한 BOPP 기판 상에서 은, 이어서 금 나노입자의 순차적 침적의 효과를 나타낸다. 흡스 스펙트럼은 UV-비스 HP 8452A.Rev.A 분광 광도계를 사용하여 측정하였다. 샘플링 간격은 2nm였으며, 적분 시간은 0.5초였다. 금/PFA 샘플의 TEM 현미경 사진을 도 7에 도시한다. 상기 샘플과 관련하여, 통상적으로 금 나노입자는 500 내지 530nm의 흡광도 피크 최대치를 나타낸다. 도 6에서 알 수 있는 바와 같이, 상기 최대치는 대략 700nm로 전이하였으며, 이는 도 7에서 알 수 있는 바와 같이, 중합체 필름의 더 낮은 굴절 지수에도 불구하고, 비구형, 장타원형 금 나노입자로 인한 것으로 믿어진다.

<90> 실시예 2:

<91> 은 나노입자를 2축으로 배향된 폴리프로필렌 (BOPP) 필름 상으로 e-빔 증발시켜 60Å 코팅을 수득하였다. 코팅된 BOPP 필름은 황색/호박색을 띠었다. 코팅된 필름의 샘플을 100°C로 설정된 온도 컨디셔닝 챔버를 갖는 인스트론(Instron) 인장 시험기 (인스트론 코포레이션 (미국 메사츄세츠주 칸턴)으로부터의 모델 1122)에서 0.25cm/분 (0.1인치/분)의 연신 속도로 연신하였다. 연신되지 않은 필름, 2개의 직교하는 방향으로 50% 변형으로 연신된 필름, 및 하나의 방향으로 100% 변형으로 연신된 필름의 UV-비스 스펙트럼을 실시예 1에 기재된 바와 같이 취하였다. 스펙트럼을 도 2에 도시한다.

<92> 흡광도 스펙트럼은 배향의 결과로서 대략 540 내지 580nm에서 제2 최대치 또는 견각을 나타낸다. 코팅된 필름이 배향될 때, 배향 방향으로 나노입자 간격은 더 커지며, 흡광도 피크 최대치는 더 짧은 파장으로 전이된다. 동시에, 배향의 방향에 수직인 방향으로 나노입자 거리가 더 작아지며, 새로운 흡광도 피크가 더 높은 파장에서 발전한다.

<93> 실시예 3:

<94> 은 나노입자를 BOPS 필름 상에서 e-빔 증발시켜 60Å 코팅을 수득하였다. 코팅된 BOPS 필름은 보라색 색조를 가졌다. 코팅된 필름의 샘플을 100°C로 설정된 온도 컨디셔닝 챔버를 갖는 인스트론 인장 시험기 (인스트론 코

포레이션 (미국 메사츄세츠주 칸턴)으로부터의 모델 1122)에서 0.25cm/분 (0.1인치/분)의 연신 속도로 연신하였다. 연신되지 않은 필름, 2개의 직교하는 방향으로 50% 변형으로 연신된 필름, 및 하나의 방향으로 150% 변형으로 연신된 필름의 UV-비스 스펙트럼을 실시예 1에 기재된 바와 같이 취하였다. 코팅된 필름의 단면을 도 1에 도시한다. 스펙트럼을 도 3에 도시하며, 이는 다시, 배향의 결과로서 더 짧은 파장으로의 전이를 나타내며, 배향에 수직인 방향으로 감소된 나노입자 간격의 결과로서, 대략 600nm에서 새로운 흡광도 피크를 나타낸다.

<95> 실시예 4:

은 나노입자를 실시예 3에 기재된 바와 같이 BOPS 필름 상으로 e-빔 증발시켰다. 코팅된 필름의 샘플을 140°C에서 5분 동안 오븐 설정에서 수축하였다. 생성된 필름은 대략 20%의 전체 수축을 가졌다. 비수축 필름 및 수축 필름의 UV 비스 스펙트럼을 실시예 1에 기재된 바와 같이 취하였다. 스펙트럼을 도 4에 도시하였으며, 이는 수축의 결과로서 더 긴 파장으로의 흡광도 피크 최대치 전이를 나타낸다.

<97> 실시예 5:

<98> 산소의 존재 하에 은 나노입자를 2축으로 배향된 폴리프로필렌 필름 상으로 e-빔 증발시켜, 80Å (샘플 5A), 120Å (샘플 5B), 200Å (샘플 5C)의 은 옥시드 (Ag 코어를 갖는 AgO 표면) 나노입자 코팅을 수득하였다. 코팅된 BOPP 필름 5A 및 5B는 황색/호박색 색조를 갖는 반면, 5C는 갈색 색조를 가졌다. 코팅된 필름을 플루케 (Fluke) 27 멀티미터 (John Fluke Mfc. Co. Inc (미국 위싱턴주 에버렛))으로 표면 도전성에 대해 시험하였으나, 어떠한 표면 도전성도 나타내지 않았다. 샘플 5C는 160°C 오븐에 넣고, 20% 수축하였으며, 멀티미터로 재시험하여, 뾰족한 탐침이 시험편의 표면 상에서 1cm 떨어져 배치될 때 13kΩ의 저항성을 나타냈다. 이 측정은 실온 및 대략 30% 상대습도에서 행하였다. 수축된 샘플은 갈색/회색 외관, 및 가시광 영역에서 평균 30% 투과율을 가졌다.

<99> 초기 물질의 나노입자 공명을 나타내는 투과 스펙트럼을 도 5에 나타낸다. 플라스몬 흡수가 80Å 샘플에서 관찰되며, 이는 공칭 코팅 두께가 증가함에 따라 낮은 투과율을 갖는 샘플에서 덜 명백하다. 이 실시예에 나타난 측정은 도전성이며 완전히 반사성인 코팅으로부터, 비도전성 플라스몬 흡수성 코팅으로의 전이를 나타낸다. 스펙트럼은 퍼킨 엘머 람다 19 분광계를 사용하여 취하였다. 300 내지 2500nm로 5nm 간격으로 (스캔 당 6분) 스캔하였다.

도면의 간단한 설명

<16> 도 1은 실시예 3의 코팅된 필름의 전자 현미경 사진이다.

<17> 도 2는 실시예 2의 흡광도 스펙트럼이다.

<18> 도 3은 실시예 3의 흡광도 스펙트럼이다.

<19> 도 4는 실시예 4의 흡광도 스펙트럼이다.

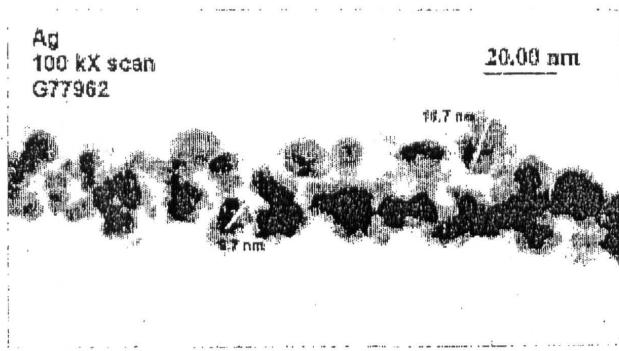
<20> 도 5는 실시예 5의 투과 스펙트럼이다.

<21> 도 6은 실시예 1의 흡광도 스펙트럼이다.

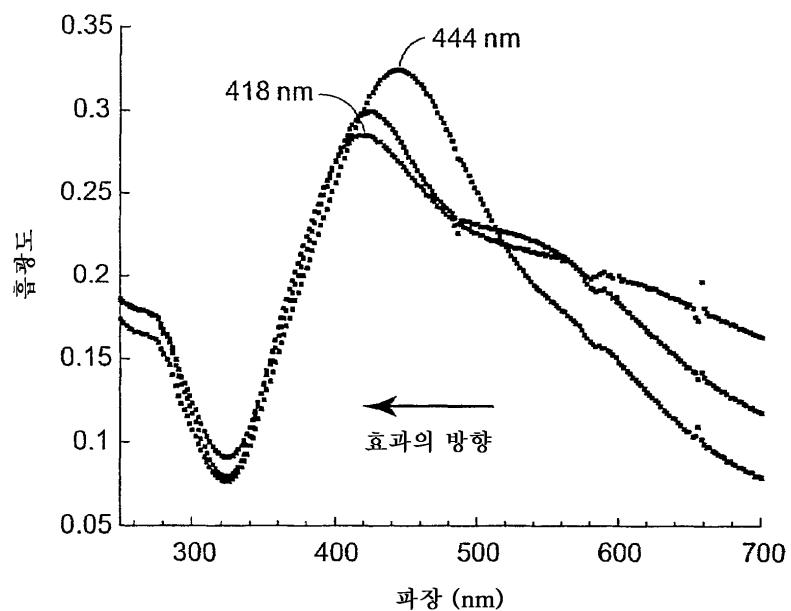
<22> 도 7은 실시예 1의 금 나노입자 코팅된 PFA (테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로메틸비닐 에틸 공중합체) 필름의 전자 현미경 사진이다.

도면

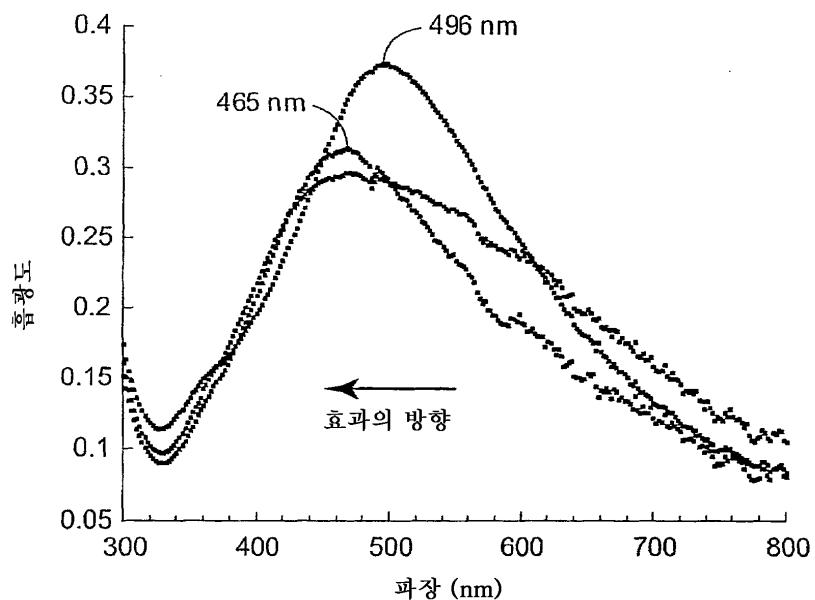
도면1



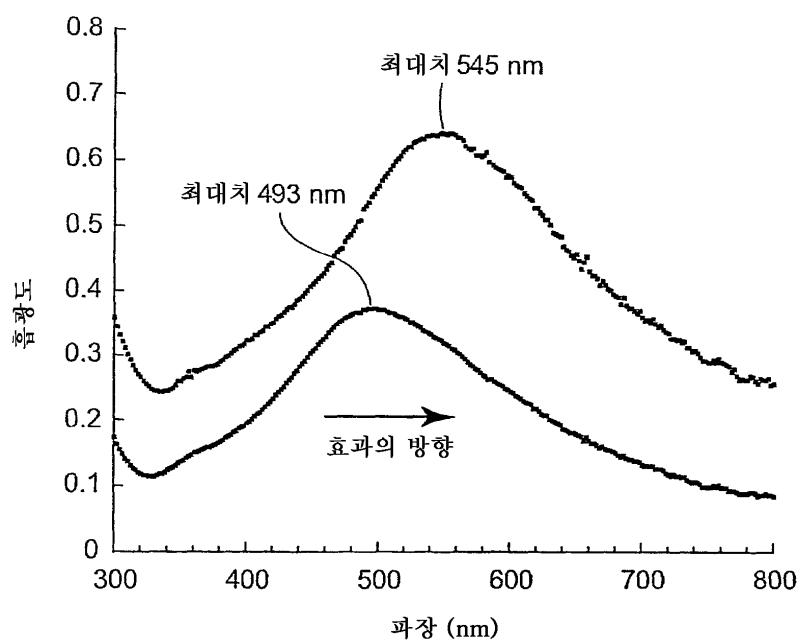
도면2



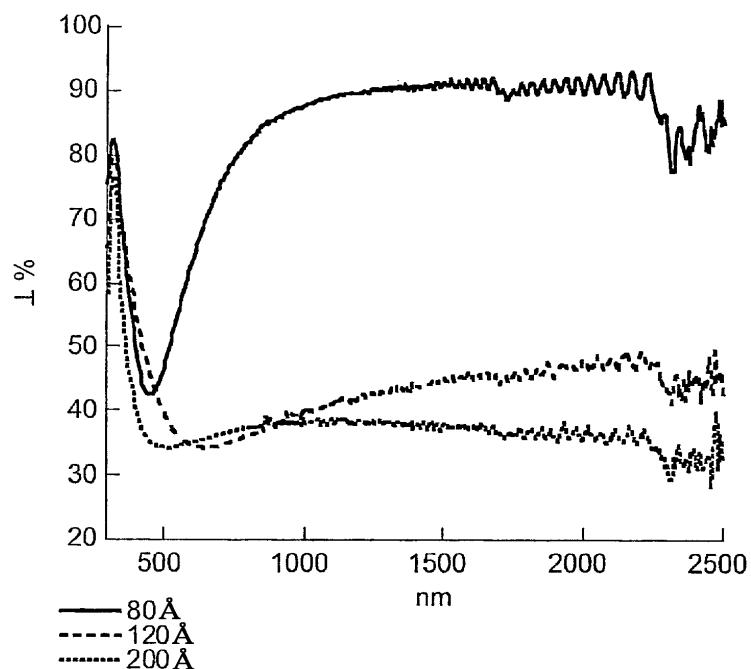
도면3



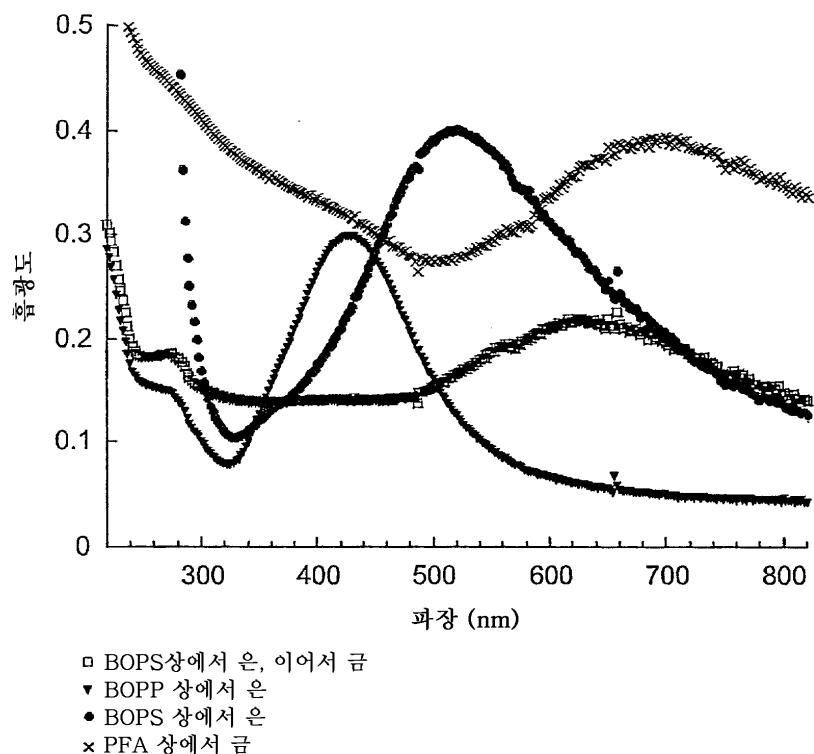
도면4



도면5



도면6



도면7

