

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5592650号  
(P5592650)

(45) 発行日 平成26年9月17日(2014.9.17)

(24) 登録日 平成26年8月8日(2014.8.8)

(51) Int.Cl.

F I

GO 1 N 21/01 (2006.01)

GO 1 N 21/01

B

GO 1 N 21/41 (2006.01)

GO 1 N 21/41

Z

請求項の数 3 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2009-528376 (P2009-528376)  
 (86) (22) 出願日 平成19年8月21日(2007.8.21)  
 (65) 公表番号 特表2010-503002 (P2010-503002A)  
 (43) 公表日 平成22年1月28日(2010.1.28)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2007/076352  
 (87) 国際公開番号 W02008/127350  
 (87) 国際公開日 平成20年10月23日(2008.10.23)  
 審査請求日 平成22年8月16日(2010.8.16)  
 (31) 優先権主張番号 11/530,619  
 (32) 優先日 平成18年9月11日(2006.9.11)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 505005049  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133  
 -3427, セント ポール, ポスト オ  
 フィス ボックス 33427, スリーエ  
 ム センター  
 (74) 代理人 100088155  
 弁理士 長谷川 芳樹  
 (74) 代理人 100128381  
 弁理士 清水 義憲  
 (74) 代理人 100162640  
 弁理士 柳 康樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透過性ナノ粒子反射体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属ナノ粒子の希釈溶液又は希釈懸濁液を光学応答性の検出層に適用する工程と、前記溶液又は懸濁液を乾燥させて、半連続的な液体透過性又は蒸気透過性の光反射層であって、液体又は蒸気分析物が通過して前記分析物の存在下で前記検出層に光学応答変化を生じることができる光反射層を形成する工程と、を含む、光学応答性の多層反射性物品の製造方法。

【請求項 2】

半連続的な液体透過性又は蒸気透過性の光反射性の金属ナノ粒子層と流体連通した光学応答性検出層を含み、前記光反射性の金属ナノ粒子層が少なくとも2つのナノ粒子の厚さであり、液体又は蒸気分析物を通過させて、前記分析物の存在下で前記検出層に光学応答性変化を生じさせることを可能にする、光学応答性多層反射物品。

【請求項 3】

前記ナノ粒子が堆積した配置で互いに接触している、請求項2に記載の光学応答性多層反射物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光学応答性の検出層を包含する、反射性物品に関する。

【背景技術】

## 【 0 0 0 2 】

気体、液体、及びその他の分析物の存在を感知するための様々な化学検知器、光学検知器、又は電子検知器が提案されている。例えば、分析物の存在下で、透過光又は反射光を調節するか若しくは別の方法で変更する物質から作製された検出層を利用した光学検知器が提供されてきた。反射層を検出層と隣接して配置して、光を検出層の中へ又は検出層から外へ誘導する。分析物が存在すると、検出層の光学特性に応答変化が生じる。反射層はまた、分析物が存在するという表示を（例えば、光学干渉によって）与える場合もある。反射層と半反射層との間に配置されている、蒸気存在下で光学的な厚さが変化する多孔質検出層を有する薄膜多層インジケータを用いることにより、例えば目的の蒸気存在下では、比色分析的な変化をもたらす場合がある。かかるインジケータの一種は、反射層と蒸気透過性の半反射層との間に配置された多孔質検出層を利用しており、特許文献 1 及び特許文献 2 に記載されている。

10

## 【 0 0 0 3 】

別のかかるインジケータは、半反射層と、吸着媒体に隣接する蒸気透過性反射層との間に配置された多孔質検出層を利用しており、薄膜インジケータを用いた「有機蒸気吸着保護デバイス（ORGANIC VAPOR SORBENT PROTECTIVE DEVICE WITH THIN-FILM INDICATOR）」という名称の同時係属中の特許文献 3 に記載されている。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 4 】

20

【 特許文献 1 】 米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 0 6 2 6 8 2 A 1 号（ ' 6 8 2 、レイコー（Rakow）ら）

【 特許文献 2 】 米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 1 8 4 9 4 8 A 1 号（ ' 9 4 8 、レイコーら）

【 特許文献 3 】 米国特許出願第 1 1 / 5 3 0 , 6 1 4 号

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 5 】

かかるインジケータは両者とも、多孔質の光学応答性検出層と隣接した光反射性の蒸気透過性表面を利用している。かかるインジケータの光反射性表面は、例えば、従来の金属化法（例えば、スパッタリング、蒸着、電気メッキ、又は他の電気化学的堆積法）を用いて最初に高密度鏡面を堆積させた後、後続の穿孔工程（例えば、エッチング又はレーザアブレーション）に付して、検出層の孔に蒸気透過用の経路を設けることによって調製してもよい。しかしながら、この方法にはいくつかの面倒な工程と特殊な器具が必要である。加えて、堆積又は穿孔手順は、検出層の光学応答性に悪影響を及ぼす場合があるか、又はインジケータ構造内の別の層に悪影響を及ぼす場合もある。

30

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 6 】

本発明は、一態様では、光学応答性の多層反射性物品の製造方法を提供する。この方法は、比較的实施が容易であり、金属ナノ粒子の希釈溶液又は希釈懸濁液を光学応答性検出層に適用する工程と、溶液又は懸濁液を乾燥させて、半連続的な液体透過性又は蒸気透過性の光反射層であって、液体又は蒸気分析物が通過して分析物の存在下で検出層内に光学応答性変化を生じることを可能にする光反射層を形成する工程と、によって達成することができる。光反射層は、従来の堆積法を用いて作製された典型的な金属化鏡面よりも、幾分低い反射率を有していてもよい。しかしながら、開示された方法は、特殊な堆積装置を必要とせず、液体透過性又は蒸気透過性の光反射層を堆積することができる。開示された方法は、多孔質検出層の上に蒸気透過性の光反射層を形成するのに特に有用である。

40

## 【 0 0 0 7 】

本発明は、別の態様では、半連続的な液体透過性又は蒸気透過性の光反射性の金属ナノ粒子層と流体連通した光学応答性検出層を含み、光反射性の金属ナノ粒子層が液体又は蒸

50

気分析物を通過させて、分析物の存在下で検出層に光学応答性変化を生じさせることを可能にする、光学反応性多層反射物品を提供する。

【 0 0 0 8 】

本発明のこれら及び他の態様は、以下の「発明を実施するための形態」から明らかであろう。しかしながら、いかなる場合も、上記「発明の概要」を、特許請求の範囲に請求された主題への限定と受け取るべきではなく、主題は、審査中に補正されることがあるので、添付の特許請求の範囲によって専ら定義される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 9 】

【図 1】本発明による、半連続的な蒸気透過性の半反射性金属ナノ粒子層を有する薄膜多層インジケータの模式的な断面図。 10

【図 2】本発明による、不連続的である蒸気透過性の半反射性金属ナノ粒子層を有する薄膜多層インジケータの模式的な断面図。

【図 3】本発明による、蒸気透過性の反射性金属ナノ粒子層を有する薄膜多層インジケータの模式的な断面図。

【図 4】様々な吸着媒体に近接して取り付けられた薄膜多層インジケータの模式的な側断面図。

【図 5】様々な吸着媒体に近接して取り付けられた薄膜多層インジケータの模式的な側断面図。

【図 6】様々な吸着媒体に近接して取り付けられた薄膜多層インジケータの模式的な側断面図。 20

【図 7】様々な薄膜多層インジケータの、トルエン刺激に対する応答を示すプロット。

【図 8】様々な薄膜多層インジケータの、トルエン刺激に対する応答を示すプロット。

【図 9】様々な薄膜多層インジケータの、トルエン刺激に対する応答を示すプロット。

【図 10】薄膜多層インジケータを横断して移動する着色波面の白黒レンダリング画像。

【図 11】薄膜多層インジケータを横断して移動する着色波面の白黒レンダリング画像。

【図 12】薄膜多層インジケータの、いくつかの蒸気からの刺激に対する応答を示すプロット。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

30

以下に示す用語を次の通り定義する。

【 0 0 1 1 】

「目的の液体又は蒸気」は、例えば、周囲空気中又はプロセス雰囲気中でその検出が望まれる、有機若しくは無機の液体又は蒸気を表す。

【 0 0 1 2 】

「分析物」は、例えば、化学的又は生化学的な分析において検出しようとしている、特定の目的の液体又は蒸気を表す。

【 0 0 1 3 】

物品又は検出層に関連して用いるとき、「光学応答性」は、分析物が存在するときに物品又は検出層が、光学的な厚さ（すなわち、物理的な厚さ又は屈折率）、反射率、位相シフト、偏光、複屈折、又は光透過性の変化などの、検出可能な光学特性に応答性変化を示すことを表す。 40

【 0 0 1 4 】

層に関連して使用するとき、「反射性」は、その層が可視光を反射することを意味する。

【 0 0 1 5 】

「半反射層」は、第 1 反射層であって、第 2 反射層に関して、第 2 反射層よりも低い反射率と大きな光透過率とを有し、例えば、干渉呈色を与えるために第 2 反射層とは間隔を開けて使用する場合がある、第 1 反射層を表す。

【 0 0 1 6 】

50

「蒸気透過性」は、片方の面が検出層と流体連通している反射層に関連して使用するとき、スチレンモノマー蒸気を1000ppm含有する20L/分で流れている空気流に、反射層のもう一方の面が15分間曝露されると、検出層に光学応答性変化が生じるほど十分なスチレンモノマーが反射層を通過することを意味する。

【0017】

「液体透過性」は、片方の面が検出層と流体連通している反射層に関連して使用するとき、反射層のもう一方の面が、10体積%アセトンを含む水溶液に10分間曝露されると、検出層に光学応答性変化が生じるほどに十分なアセトンが反射層を通過することを意味する。

【0018】

「多孔性」は、材料に関連して使用するとき、材料が、その容積全体に連結した網状組織の孔（例えば、開口部、間隙空間、又は他のチャネルであっても）を含むことを表す。

【0019】

孔に関連して使用するとき、「寸法」は、円形断面を有する孔の直径を意味し、又は非円形断面を有する孔を横断して描くことができる、最長断面の弦の長さを意味する。

【0020】

「ミクロ孔質」は、材料に関連して使用するとき、材料が、平均孔径約0.3~100ナノメートルを有する多孔質であることを表す。

【0021】

「連続的な」は、材料の層に関連して使用するとき、層が多孔性ではなく、蒸気透過性でもないことを表す。

【0022】

「半連続的な」は、材料の層に関連して使用するとき、層が多孔質で、液体透過性又は蒸気透過性であることを表す。半連続的な層は、蒸気透過性であってよいが、液体透過性でなくてよい。

【0023】

「不連続な」は、材料の層に関連して使用するとき、その層が、材料の少なくとも2つの離れた別個の島を、特定の平面内に隙間無く有すること、又は少なくとも2つの離れた別個の隙間（湖）を特定の平面内に材料を挟んで有すること、及びこの層が蒸気透過性であることを表す。

【0024】

「ナノ粒子」は、平均粒径が約1~約100nmの粒子を表す。

【0025】

開示された光学応答性多層物品は、目的の液体又は蒸気を検出するために利用することができる。代表的な目的の液体には、水、体液、油、溶媒、及び他の有機液体が挙げられる。代表的な目的の蒸気には、水蒸気、気体、及び揮発性有機化合物が挙げられる。代表的な有機液体及び揮発性有機化合物としては、アルカン、シクロアルカン、芳香族化合物、アルコール、エーテル、エステル、ケトン、ハロカーボン、アミン、有機酸、シアン酸塩、硝酸塩、及びニトリル類、例えば、n-オクタン、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、アセトン、酢酸エチル、二硫化炭素、四塩化炭素、ベンゼン、スチレン、トルエン、キシレン類、メチルクロロホルム、テトラヒドロフラン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、2-エトキシエタノール、酢酸、2-アミノピリジン、エチレングリコールモノメチルエーテル、トルエン-2,4-ジイソシアネート、ニトロメタン、及びアセトニトリル、を含む置換又は非置換炭素化合物が挙げられる。

【0026】

図1を参照すると、光学応答性の多層物品10は、様々な分析物の存在を検出することが可能な薄膜多層インジケータを提供する。物品10には、基材12、連続的な反射層14、光学応答性検出層16、及び半連続的な半反射層18が含まれる。層14は、スバ

10

20

30

40

50

ッタリング、蒸着、電気メッキ若しくは他の電気化学堆積法、積層、又は好適な厚さのメタリック塗料の層を適用することを包含する、様々な堆積法を用いて形成されてよい。層 18 は、砲丸又はおはじきの積み重ねに似た形態で配置された金属ナノ粒子 20 であって、それを通じて液体又は蒸気が浸透して検出層 16 に到達し得る金属ナノ粒子 20 を含有しており、以下のより詳細な説明のとおり形成される。層 18 付近の（例えば、その上部の）目的の液体又は蒸気の形態の分析物は、孔 22 を通過して検出層 16 へ入ることができる。検出層 16 は、様々な方法で形成することができ、そして分析物に曝露すると層の光学的な厚さが変化（例えば、増加）するように、好適な材料で作製されるか又は好適な構造で作製される。得られる光学的な厚さの変化は、物品 10 に、視認可能な外観の変化を生じさせる。この変化は、半反射層 18 を通じて物品 10 を調べることによって観測することができる。半反射層 18 及び検出層 16 を通過する光線 24 で表される周辺光は、反射層 14 で反射して、検出層 16 及び半反射層 18 を通って戻る。検出層 16 に適切な初期厚さ又は変化した厚さが選択され、層 14 及び 18 が十分に平坦であれば、その結果、デバイス 10 内で干渉呈色が発生又は消滅し、そして半反射層 18 を通じて観察したときにデバイス 10 の外観に認識可能な変化が現れる。そのため、デバイス 10 の条件を評価するのに、電力付き光源、光学検出器、又は分光分析などの外部機器は必要ないが、所望により、かかる外部機器を使用してもよい。

10

#### 【0027】

図 2 は、層 28 中の金属ナノ粒子 20 が、ナノ粒子 20 の島の間に間隙 30 を設けて縞状若しくはドット状に適用されたか、又はナノ粒子 20 の穿孔層中に、隙間又は湖 30 の無い層で適用されたこと以外は、図 1 の物品 10 と同様の光学応答性多層物品 26 の模式的な断面図を示している。縞、ドット、又は穿孔層 20 は独立して半連続的であり、液体又は蒸気を透過する。全体的に、層 28 は不連続的であり、特定の層の厚さ及びナノ粒子直径では、間隙、隙間、又は湖 30 の存在のために、図 1 の層 18 よりも大きな液体又は蒸気透過性を有する可能性がある。

20

#### 【0028】

図 3 には、光学応答性多層物品 40 の模式的な断面図が示されている。物品 40 には、透明な基材 42 とインジケータ 44 が包含されている。インジケータ 44 には、連続的な半反射層 46、多孔質検出層 48、及び半連続的な液体透過性若しくは蒸気透過性の反射層 50 が包含されている。層 50 は、この層 50 が半反射層 46 よりも大きな反射率を有するほど十分な厚さの形態であると同時に、液体又は蒸気が層 50 を透過して検出層 48 に到達できるほど十分な多孔性にする形態で配置された金属ナノ粒子 20 も含有している。光線 49a で表される周辺光の一部は、基材 42 を通過し、半反射層 46 から光線 49b として反射されて、基材 42 を通って戻り、その後、基材 42 から外へ出る。周囲光線 49a の別の部分は、基材 42 と半反射層 46 と検出層 48 とを通過して、反射層 50 から光線 49c として反射される。光線 49c は、検出層 48 と半反射層 46 と基材 42 とを通過して戻り、その後、基材 42 から外へ出る。検出層 48 に対して適切な初期厚さ又は変化した厚さが選択されていて、層 46 及び層 50 が十分に平坦であれば、インジケータ 44、並びに光線 49b 及び光線 49c などの光線の内部で干渉呈色が発生又は消滅し、半反射層 46 を通じて観察したときにインジケータ 44 の外観に視認可能な変化が見受けられるであろう。

30

40

#### 【0029】

開示されたデバイスは、吸着媒体の層若しくは本体に近接して配置しても、又は吸着媒体の層及び吸着媒体の本体の両方に近接して配置してもよい。図 4～図 6 は、吸着媒体の様々な層に近接した様々な薄膜多層インジケータの模式的な側断面図を示している。図 4 では、有機蒸気含有気流 72 が、インジケータ 60 を横断して、ガラス基材 53 の上部を流れている。蒸気透過性の金属ナノ粒子反射層 66 と対して配置されたカーボン繊維 74 の小片は、気流 72 中の有機蒸気が検出層 55 に到達するための通路を提供する。光源 77 からの光線 76 のような入射光線は、半反射層 54 で第 1 反射光線 78a として反射され、そして金属ナノ粒子反射層 66 で第 2 反射光線 78b として反射される。図 5 は、有

50

機蒸気含有気流 7 2 が、蒸気透過性の金属ナノ粒子反射層 6 6 と対して配置された一片のガラスウール 8 4 を介して検出層 5 5 に到達すること以外は、図 4 と同様である。図 6 は、有機蒸気含有気流 7 2 が、蒸気透過性の金属ナノ粒子反射層 6 6 と対して配置された 1 枚の、可撓性でミクロ孔質の炭素添加型不織ウェブ 9 4 を介して検出層 5 5 に到達すること以外は、図 4 及び図 5 と同様である。

#### 【 0 0 3 0 】

開示された光学応答性の多層反射性物品には、様々な金属ナノ粒子が利用できる。代表的な金属としては、銀、ニッケル、金、プラチナ及びパラジウム、並びに前述の金属のうちいずれかを含有する合金が挙げられる。ナノ粒子形態のときに酸化されやすい金属（例えば、アルミニウム）は、使用してもよいが、望ましくは避け、空気にあまり敏感ではない金属が好ましい。金属ナノ粒子は、完全にモノリシックであってよく、又は層状の構造（例えば、A g / P d 構造などのコア - シェル構造）を有していてもよい。ナノ粒子の平均粒径は、例えば、約 1 ~ 約 1 0 0 n m、約 3 ~ 約 5 0 n m、又は約 5 ~ 約 3 0 n m であってよい。金属ナノ粒子層の全体厚さは、例えば、約 2 0 0 n m 未満又は約 1 0 0 n m 未満であってよく、最も薄い層の厚さは、例えば、少なくとも約 5 n m、少なくとも約 1 0 n m、又は少なくとも約 2 0 n m であってよい。大きな直径の微小粒子を適用して単層を形成する場合もあるが、ナノ粒子層は、典型的には、ナノ粒子数個分の厚さ、例えば、少なくとも 2 個以上、3 個以上、4 個以上、又は 5 個以上であって、5 個まで、1 0 個まで、2 0 個まで、又は 5 0 個までのナノ粒子の合計厚さであってよい。金属ナノ粒子反射層の 5 0 0 n m での反射率は、例えば、少なくとも約 2 0 %、少なくとも約 4 0 %、少なく

10

20

#### 【 0 0 3 1 】

好適な金属ナノ粒子の溶液又は懸濁液はいくつかの供給元から入手可能であって、インクジェット銀伝導体 ( Inkjet Silver Conductor ) インク A G - I J - G - 1 0 0 - S 1 ( キャボット・プリンタブル・エレクトロニクス・アンド・ディスプレイズ ( Cabot Printable Electronics and Displays ) 製 )、シルバージェット ( SILVERJET ) ( 商標 ) D G H 5 0 及び D G P 5 0 インク ( アドバンスド・ナノ・プロダクツ ( Advanced Nano Products ) 製 )、日本ペイント ( Nippon Paint ) ( アメリカ ) 製の S V W 0 0 1、S V W 1 0 2、S V E 0 0 1、S V E 1 0 2、N P 1 0 0 1、N P 1 0 2 0、N P 1 0 2 1、N P 1 0 5 0、及び N P 1 0 5 1 インク、ノバセントリクス社 ( Novacentrix Corp. ) 製メタロン ( METALON ) ( 商標 ) F S - 0 6 6 及び J S - 0 1 1 インク、並びにハリマ化成株式会社 ( Harima Chemicals, Inc. ) 製の N P シリーズのナノ粒子ペーストが挙げられる。金属ナノ粒子は、水や有機溶媒類を包含する様々なキャリアに染み込ませてもよい。金属ナノ粒子はまた、重合性モノマー結合剤に染み込ませてもよいが、望ましくは、かかる結合剤は、透過性ナノ粒子層を提供できるように、適用したコーティングから（例えば、溶媒抽出又は焼結を用いて）除去する。

30

#### 【 0 0 3 2 】

上述の市販の金属ナノ粒子製品のうちいくつかは、回路配線若しくは接合を作製するために導電性塗料又ははんだペーストとして使用されている。典型的には、製品は入手したままの形態で、多孔性でない基材に適用されて、十分な厚さ、例えば 0 . 3  $\mu$  m 以上の導電層を形成する。この層は焼結されることもある。透過性の値は通常、供給元により提供されないが、かかる導電性塗料及びはんだペースト使用の配線又は層は典型的に、配線又は層内ではそれぞれ連続的であって、液体及び蒸気を透過しない。

40

#### 【 0 0 3 3 】

開示された物品は、金属ナノ粒子の希釈コーティング溶液又は懸濁液を光学応答性の検出層に適用して、この溶液又は懸濁液を乾燥させて半連続的な液体透過性又は蒸気透過性の光反射層を形成させることによって形成されてもよい。希釈濃度は、例えば、好適な液体透過性又は蒸気透過性の金属ナノ粒子層を提供するコーティング溶液又は懸濁液を供給する程度、例えば、固体濃度が 3 0 重量 % 未満、2 0 重量 % 未満、1 0 重量 % 未満、5 重量 % 未満、又は 4 重量 % 未満であってよい。入手したままの市販の金属ナノ粒子製品を追

50

加の溶媒で希釈し、その希釈溶液又は希釈懸濁液を適用して乾燥させることによって、かなり薄い液体透過性層又は蒸気透過性の層を得ることも可能である。様々なコーティング法を利用して、金属ナノ粒子溶液又は懸濁液を適用することも可能であり、拭取り、ディップコーティング、ロールコーティング、スピンコーティング、スプレーコーティング、ダイコーティング、インクジェットコーティング、スクリーン印刷（例えば、ロータリースクリーン印刷）、グラビア印刷、フレキソ印刷、及び当業者に良く知られた他の方法が挙げられる。スピンコーティングは、他の方法を用いて得られるものよりも薄く、より透過性の高いコーティングを提供する場合がある。それ故に、低い固体濃度で入手可能ないくつかの銀ナノ粒子懸濁液（例えば、日本ペイント（Nippon Paint）製の5重量%SVW001銀、アドバンスド・ナノ・プロダクツ（Advanced Nano Products）製の10重量%シルバージェット（SILVERJET）DGH-50又はDGP-50）は、適切に高い速度及び温度で好適な基材にスピンコーティングする場合は、入手したままの形態で、それ以上希釈せずに利用してもよい。金属ナノ粒子層は、適用された後、その焼結が適度な透過性を低下させないのであれば、（例えば、約125～約250に約10分間～約1時間加熱することによって）焼結してもよい。得られる反射層は、容易に確認できるナノ粒子をもはや含有していない場合もあるが、それが作製された方法で識別するために、ナノ粒子反射層と呼ばれてもよい。

#### 【0034】

液体透過性又は蒸気透過性は、金属ナノ粒子層内の亀裂、粒界、又は他の欠点によって付与されてもよいが、所望の透過性は、望ましくは、多孔質又はミクロ孔質の層を形成することによって提供される。平均孔径は、例えば、約0.01～約1 $\mu$ m、約0.1～約0.5 $\mu$ m、又は約0.3～約100nmであってよい。一般に、より大きな孔は、液体透過性を付与するために望ましく、より小さな孔は、蒸気透過性を付与するために必要とされる。ナノ粒子層は、更に又はむしろ、分析物に曝露した際に模様を作製するように（例えば、不透過性金属を適用することによって）模様付きにされていてよい。ナノ粒子層の選択された表面は、更に又はむしろ、曝露時に分析物だけが特定の領域に再度浸透して模様を提供できるように被覆又は密封されていてよい。

#### 【0035】

様々な光学応答性検出層を、開示された物品に利用してもよい。金属ナノ粒子層を形成する際、検出層の表面は、平坦であってもよく、若しくは規則正しい又は不規則な突起又は凹部、例えば、当業者が熟知しているレンズや他の構造などの光対応特徴を含有していてもよい。図1～図6に示す実施形態は、物品の外観に視認可能な変化（例えば、緑から赤への色の変化、白若しくは黒から色付きへ又は色付きから白若しくは黒への、発色若しくは色の消滅、又は白から黒へ若しくは黒から白への変化）をもたらす、所望の分析物の存在を表示する。これは、外部電力、機器、又は他の構成要素を必要とせずに有意義な光学応答性を提供することができる、好ましい実施形態を表している。かかる視認可能な外観の変化をもたらすものだけでなく、所望の光学応答が生じたことを表示するために外部電力、機器、又は他の構成要素が必要な場合がある他のものをも包含する、様々な検出層を利用することができる。好適な光学応答としては、光学的な厚さ、反射率の変化、位相シフト、偏光、複屈折率、光透過性、及び当業者に公知の他の光学パラメータの変化が挙げられる。代表的な検出層は、例えば、米国特許第4,778,987号（'987号、サースキー（Saaski）ら）、同第4,945,230号（'230号、サースキーら）、同第5,611,998号（オーセン（Aussenegg）ら）、同第5,783,836号（リュウ（Liu）ら）、同第6,007,904号（シュヴォッツァー（Schwotzer）ら）、同第6,130,748号（クリューガ（Kruger）ら）、及び同第6,590,665 B2号（ペインシャウド（Painchaud）ら）、PCT国際公開特許WO 2004/057314 A2（フィソ・テクノロジーズ社（Fiso Technologies Inc.））、米国特許出願公開第2004/0062682 A1号（'682号、レイコー（Rakow）ら）及び同第2004/0184948 A1号（'948号、レイコーら）、並びに上述の米国特許出願第番号11/530,614号に開示されている。

## 【0036】

検出層は、均質であっても、不均質であってもよく、例えば、無機構成成分の混合物、有機構成成分の混合物、又は無機構成成分と有機構成成分との混合物から作製されてもよい。構成成分の混合物から作製される検出層は、分析物群の改善された検出を提供できる。検出層は、多孔質であっても、多孔質でなくてもよい。検出層は、特に吸着媒体の層又は本体と近接して用いられる場合、望ましくは多孔質である。多孔性は、高内相エマルションから作製した発泡体などの多孔質材料、例えば、米国特許第6,573,305 B1号(サンホースト(Thunhorst)ら)に記載されているものを利用することによって得ることができる。多孔性はまた、ミクロ孔質材料を作製するための二酸化炭素発泡によって(「Macromolecules」、2001、第34巻、8792~8801頁を参照のこと)も、又はポリマーブレンドのナノフェーズ分離によって(「Science」、1999、第283巻、520頁を参照のこと)も得ることもできる。分析物の存在の比色分析的な表示をもたらす検出層の場合、孔径は好ましくは、所望のインジケータ呈色のピーク波長よりも短い。吸着媒体の層又は本体に隣接して利用される検出層の場合、孔は、吸着媒体と同様の液体又は蒸気吸着特徴を提供するように選択された孔径範囲又は表面積を有する。いくつかの応用では、ナノ寸法の孔が好ましく、例えば、平均孔径は約0.5~約20nm、0.5~約10nm、又は0.5~約5nmである。

10

## 【0037】

代表的な無機検出層材料としては、多孔質シリカ、金属酸化物、金属窒化物、金属酸窒化物、及び光学干渉によって比色分析的な変化のような好適な光学応答をもたらすのに適切な厚さの透明な(そして望ましくは、多孔質の)層に形成することができる他の無機物質が挙げられる。例えば、無機検出層材料は、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸窒化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、窒化チタン、酸窒化チタン、酸化スズ、酸化ジルコニウム、ゼオライト、又はこれらの組み合わせであってよい。多孔質シリカは、その堅牢性のために、特に望ましい無機検出層材料である。

20

## 【0038】

多孔質シリカは、例えば、ゾル-ゲル加工経路を利用して調製されてもよく、有機テンプレートを用いて又は用いずに作製されてもよい。代表的な有機テンプレートとしては、界面活性剤、例えば、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ポリ(エチレンオキシド-コ-プロピレンオキシド)ブロックコポリマー、及び当業者に自明の他の界面活性剤又はポリマーなどのアニオン性若しくは非イオン性界面活性剤が挙げられる。ゾル-ゲル混合物はケイ酸塩に転化してもよく、及び有機テンプレートを、シリカ内にミクロ細孔の網状組織を残すために除去してもよい。代表的な多孔質シリカ物質は、オガワ(Ogawa)ら(Chem. Commun.、1149~1150頁、1996)、クレス(Kresge)ら(Nature、第359巻、710~712頁、1992)、ジア(Jia)ら(Chemistry Letters、第33巻(2)、202~203頁、2004)、及び米国特許第5,858,457号(プリンカー(Brinker)ら)に記載されている。様々な有機分子を有機テンプレートとして利用してもよい。例えば、グルコースやマンノースなどの糖類を有機テンプレートとして使用して、多孔質シリケートを生成してもよく、これについては、ウェイ(Wei)ら(Adv. Mater.、第10巻、313頁、1998)を参照のこと。オルガノ置換シロキサン又はオルガノ-ビス-シロキサンをゾル-ゲル組成物に包含させて、ミクロ細孔を更に疎水性にして、水蒸気の吸着を制限してもよい。プラズマ化学蒸着を利用して、多孔質の無機検出材料を生成してもよい。この方法論は、一般に、ガス状前駆体からプラズマを形成し、プラズマを基材に蓄積させて非晶質でランダムな共有網状組織層を形成した後、この非晶質の共有網状組織層を加熱して、ミクロ孔質の非晶質でランダムな共有網状組織層を形成することにより、分析物検出層の形成を伴う。かかる材料の例は、米国特許第6,312,793号(グリル(Grill)ら)、及び「プラズマ蒸着したミクロ孔質の分析物検出層(PLASMA DEPOSITED MICROPOROUS ANALYTE DETECTION LAYER)」という名称の2005年12月21日出願の米国特許出願第11/275,277号に記載されている。

30

40

50



## 【0039】

代表的な有機検出層材料には、疎水性アクリレート及びメタクリレート、二官能モノマー、ビニルモノマー、炭化水素モノマー（オレフィン）、シランモノマー、フッ素化モノマー、ヒドロキシル化モノマー、アクリルアミド、無水物、アルデヒド官能化モノマー、アミン官能化若しくはアミン塩官能化モノマー、酸官能化モノマー、エポキシド官能化モノマー、並びにこれらの混合物又は組み合わせを包含するモノマーから調製した又は調製可能な、ポリマー、コポリマー（ブロックコポリマーを包含する）、及びこれらの混合物が挙げられる。上述の米国特許出願公開第2004/0184948 A1号には、かかるモノマーの広範なリストが収容されており、更なる詳細についてはこれを参照する。固有ミクロ孔質を有するポリマー類（「PIMs」）は、特に望ましい検出層をもたらす。PIMsは、一般には、ミクロ孔質の固体を形成する非網状組織ポリマーである。それらの一般に高い剛性と回旋状の分子構造のために、PIMsは空間を効率良く充填することができず、それ故に開示されたミクロ孔質構造をもたらす。好適なPIMsには、バド（Budd）らの「固有ミクロ孔質のポリマー（PIMs）；堅牢性を有する、溶液処理可能な有機ミクロ孔質材料（Polymers of intrinsic microporosity（PIMs）：robust, solution-processable, organic microporous materials）」（Chem. Commun.、2004、230～231頁）に開示されたポリマー類が挙げられるが、これらに限定されない。補足的なPIMsは、バド（Budd）ら（J. Mater. Chem.、2005、15、1977～1986頁）、マコーエン（McKeown）ら（Chem. Eur. J.、2005、11、第9号、2610～2620頁）及びPCT国際公開特許WO 2005/012397 A2（マコーエンら）に開示されている。

10

20

## 【0040】

有機検出層内の1つ以上のポリマーは、少なくとも部分的に架橋されていてよい。架橋は、分析物を確定するための機械的安定性や感度を増強できることから、いくつかの実施形態で望ましい場合がある。架橋は、1つ以上の多官能モノマーを検出層に組み込むことにより、検出層を例えば、電子線又は線処理に付することにより、配位化合物又はイオン性化合物を検出層内に添加又は形成することにより、又は水素結合を検出層内に形成することにより、達成することができる。一つの代表的な実施形態では、架橋をポロゲンの存在下で行い、その後、ポロゲンを架橋系から抽出することで、多孔質検出層が得られる。好適なポロゲンには、直鎖状アルカン（例えば、デカン）又は芳香族（例えば、ベンゼン又はトルエン）などの不活性有機分子が挙げられるが、これらに限定されない。他の架橋ポリマーとしては、上述の高度に架橋されたスチレン性ポリマー類が挙げられる。

30

## 【0041】

所望に応じて、検出層材料は、その表面特性又は吸着特性を変性するために処理されてもよい。さまざまな、かかる処理は、例えば、無機検出層のミクロ細孔を好適なオルガノシラン化合物に晒すことによって、利用されてよい。検出層は、更に又はむしろ、好適な接着促進物質（例えば、チタン又は別の好適な金属から作製された連結層）で処理して、隣接する層（例えば、半反射層又は反射層）と検出層との接着性を促進してもよい。

## 【0042】

多くの用途において、検出層は望ましくは疎水性である。これにより、水蒸気（又は液体の水）が検出層の光学応答に変化を生じさせて分析物の検出（例えば、有機溶剤蒸気の検出）を妨げる可能性が軽減される。

40

## 【0043】

検出層は、単層で作製されても、又は2層以上の副層から作製されてもよい。副層は、様々な構造であってよい。例えば、それらは、積み重なっても、横に並べてもよい。副層は、異なる分析物を吸着するように選択された異なる物質で作製されてもよい。層又は一連の副層のうち一つは、不連続であっても、模様付きであってもよい。模様は、分析物に曝露した際に着色画像、単語、又はメッセージを作製若しくは削除し、それによって、容易に確認できる警告をユーザに提供してもよい。層又は副層の模様はまた、特定の分析物と反応する1つ以上の部分と、この同じ分析物とは反応しない1つ以上の部分とを付与する

50

ことによって形成されてもよい。反応性物質の模様はまた、大きな非反応性副層の上に、例えば、分析物が吸着されるまで光学的な厚さの差がはっきりと分からないほど、模様の層を十分に薄くすることによって、堆積されてもよい。検出層の厚さもまた、例えば、米国特許第 6,010,751 号 (ショー (Shaw) ら) に記載されているようにして模様付きであってもよい。これによって、模様を消滅させる (例えば、薄い方の部分を、厚い方の部分と同じ厚さまで膨潤させる場合) 又は出現させる (例えば、ある部分を、隣接する部分よりも薄い厚さまで縮小させる場合) ことができる。

#### 【0044】

開示されたデバイスは、分析物に関連して様々な関係で構成されていてよい。例えば、かかるデバイスが、好適な吸着物質の中を通る液体又は蒸气流路の全長を覆うように、この吸着物質に近接してデバイスを設定することで、外観の変化 (例えば、色の変化) 「前線」が、吸着物質の中を通過してデバイスを通過する液体又は蒸気の流れと共に、前進することがある。前進していく外観変化前線は、吸着物質に関する残りの耐用年数を、例えば連続的に (棒ゲージ又は燃料ゲージのように) 表示することができる。このデバイスはまた、所望の残りの耐用年数の割合においてのみ警告を発するように構成することもできる。このデバイスは、必要に応じて、デバイスの外観の変化の視覚的な識別を助ける模様又は基本色を包含してもよい。上述のように、デバイスの外観の変化は、周辺光の下で目視検査してもよい。デバイスは、発光ダイオード (LED) などの外部光源を用いて照らして、光電子信号を付与する光検出器を利用して評価することもできる。周辺光の下で観察しても、外部光源や光検出器を用いて観察しても、分析物の検出の幅は、必要に応じて様々な方法で増加させることができる。例えば、液体又は蒸気の流路を横切るインジケータの小さな配列を利用することもできる。インジケータはそれぞれ、異なる検出層材料を含有することができる (例えば、シリカ検出層、プラズマ化学蒸着 (「PCVD」) で適用された検出層、及び PIMS で作製された検出層)。更に、一連のインジケータは、ある範囲の吸着特性を付与するために、一連の異なる化学処理を用いて処理された同じ検出層材料 (例えば、シリカ) を含有することも可能である。

#### 【0045】

開示されたデバイスは、必要に応じて、意図される使用条件下に存在すると予想される分析物を吸着し得る吸着媒体に近接して利用してもよい。吸着媒体は望ましくは、目的の液体若しくは蒸気がその中を素早く流れるのに十分に多孔質であり、微粉化した固体の形態 (例えば、粉末、ビーズ、フレーク、顆粒、若しくは粒塊) 又は多孔質の固体 (例えば、開放気泡型の発泡体) であってもよい。好ましい吸着媒体材料には、活性炭、目的の液体若しくは蒸気を吸着によって除去することができるアルミナ及びその他の金属酸化物、酢酸などの酸性溶液若しくは水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ性溶液で処理した粘土及び他の鉱物、モレキュラーシーブ及びその他のゼオライト、シリカなどのその他の無機吸着剤、並びに「スチロソルブズ (Styrosorbs)」 (例えば、V. A. ダバンコフ (Davankov) 及び P. ツルパ (Tsyurupa)、Pure and Appl. Chem. 第 61 巻、1881~89 頁、1989)、L. D. ベリアコバ (L. D. Belyakova)、T. I. シェフチェンコ (Schevchenko)、V. A. ダバンコフ (Davankov)、及び M. P. ツルパ (Tsyurupa) (コロイド及び界面科学の進歩 (Adv. in Colloid and Interface Sci.) 第 25 巻、249~66 頁、1986) に記載されているようなもの) として公知の高度に架橋したスチレン性ポリマーなどの高架橋結合系を包含する有機吸着剤が挙げられる。活性単炭及びアルミナは、特に好ましい吸着媒体である。吸着媒体の混合物を利用して、例えば、目的の液体又は蒸気の混合物を吸着することができる。微粉化した形態の場合、吸着剤の粒径は大きく変えることができ、通常は、意図される使用条件に一部基づいて選択される。一般的なガイドとして、微粉化した吸着媒体粒子の大きさは、平均直径約 4~約 3000 マイクロメートルまで、例えば、平均直径約 30~約 1500 マイクロメートルまで変化し得る。異なる寸法範囲の吸着媒体粒子の混合物を、(例えば、吸着媒体粒子の二峰性混合物で又は上流の層に大きい方の吸着剤粒子を利用し、下流の層に小さい方の吸着粒子を用いた多層配列で) 利用することもできる。米国特許第 3,971,373

10

20

30

40

50

号（ブラウン（Braun）ら）、同第4, 208, 194号（ネルソン（Nelson））、同第4, 948, 639号（ブルッカー（Brooker）ら）、及び米国特許出願公開第2006/0096911 A1号（ブレイ（Brey）ら）に記載されているような、好適な結合剤（例えば、結合した炭素）と混合された吸着媒体、又は好適な支持体の上若しくはその中に捕捉した吸着媒体を利用してもよい。

【0046】

開示されたデバイスは、剛性であっても、可撓性であってもよい。可撓性のデバイスは望ましくは、一つ以上のロール加工工程を用いて作製できるほど、壊れずに、十分に曲げることができ、使用中に曲げる必要があれば、例えば、カートリッジ又は他のエンクロージャの内部のあちこちで、壊れずに、十分に曲げることができる。このデバイスは、支持体又は他の構成要素に、フィルム若しくはバルク接着剤、機械的挿入、熱接着、超音波溶接、及びこれらの組み合わせを包含する様々な方法を用いて取り付けてもよい。

10

【0047】

基材は任意であるが、存在する場合は、開示されたデバイスに好適な透明支持体を提供できる様々な材料で作製してもよい。基材は、剛性（例えば、ガラス）であっても、可撓性（例えば、一つ以上のロール加工工程で処理され得るプラスチックフィルム）であってもよい。好適な透明プラスチックなどの可撓性材料から作製する場合、基材は、望ましくは、目的の液体（単数又は複数）又は蒸気（単数又は複数）が基材の中を通して開示されたデバイスの方へ移らないか又は基材を通して配置されたデバイスから外へ出ないほど十分に低い液体透過性又は蒸気透過性を有してよい。多孔質基材は、例えば、開示されたデバイスと、吸着媒体の層又は本体との間に配置されてもよい。

20

【0048】

開示されたデバイスのうちいくつかは、半反射層と反射層の両方を包含している。半反射層と反射層のうち一方又は両方は、金属ナノ粒子の溶液又は懸濁液を用いて作製されてよい。半反射層又は反射層はそれぞれ、散乱性又は好ましくは正反射性の光反射をもたらす様々な他の物質で作製されていてもよいが、必要に応じて、適切に間隔を空けて配置したときに連携させて、容易に視認可能なインジケータの外観変化をもたらすことも可能である。好適な半反射層材料と反射層材料には、アルミニウム、クロム、金、ニッケル、ケイ素、銀、パラジウム、プラチナ、チタン、及びかかる金属を含有する合金などの金属、酸化クロム、酸化チタン、及び酸化アルミニウムなどの金属酸化物、及び米国特許第5, 699, 188号（ギルバート（Gilbert）ら）、同第5, 882, 774号（ジョンザ（Jonza）ら）、同第6, 049, 419号（ウィートレイ（Wheatley）ら）、及びPCT国際公開特許WO 97/01778（オーダーカーク（Ouderkerk）ら）に記載された多層光学フィルム（複屈折性の多層光学フィルムを包含する）が包含される。半反射層と反射層は、同じであっても、異なってもよい。必要に応じ、半反射層又は反射層のうち一方又は両方に、形、文字、記号、又はメッセージの模様で不連続性が形成されてもよい。これにより、目的の蒸気（単数又は複数）に曝露すると発現又は消失する認識可能な模様をもたらすことができる。観察者は、デバイス全体で比色分析的な変化を識別するよりも、かかる模様の対比色を識別することが容易だと気付くかもしれない。使用するとき、半反射層は、反射層よりも反射性が低く、入射光を幾分透過する。半反射層は、例えば、約2～約50nmの物理的な厚さと、500nmでの光透過率が約20～約80%と、500nmでの反射率が約80～約20%であってよい。反射層は、例えば、約1～約500nmでの物理的な厚さと、500nmでの光透過率が約0～約80%と、500nmでの反射率が約100～約20%であってよい。組み合わせられた半反射層と反射層の面は、望ましくは、約±10nm以内まで平坦である。

30

40

【0049】

開示されたデバイスは、必要に応じて、追加の層又は要素を包含していてもよい。例えば、吸着剤添加複合材料の多孔質層（例えば、フィブリル化PTFEのマトリックス中に覆い隠された活性炭粒子のウェブであって、例えば、上述の米国特許第4, 208, 194号に記載されているもの）を、半反射層又は反射層と、吸着媒体の層又は本体との間に

50

配置して、デバイスに入り込む蒸気を均質化しても、若しくは別の方法で、吸着媒体中の条件に対して光学応答を加減してもよい。

#### 【 0 0 5 0 】

開示されたデバイスは、化学的センサ又は生物学的センサ、有機蒸気呼吸器、電動式の空気清浄呼吸器（ P A P R s ）、防護服、集合防護フィルタ、及び当業者に良く知られた他の用途を包含する、様々な用途に利用することができる。

#### 【 0 0 5 1 】

本発明を、以下の具体的な実施例で更に例示するが、実施例において、全ての部及び割合は、指示がない限り重量基準である。実施例のいくつかでは、以下の表 1 に示す略称を利用した：

#### 【 0 0 5 2 】

#### 【表 1】

表 1

略称	説明
BC	ビス-カテコール; 5, 5', 6, 6' -テトラヒドロキシ-3, 3', 3', 3' -テトラメチルー 1, 1' -スピロビスインダン
FA	フッ素化アレーン; テトラフルオロテレフタロニトリル
DMF	N, N-ジメチルホルムアミド
THF	テトラヒドロフラン

#### 【実施例】

#### 【 0 0 5 3 】

##### （実施例 1）

固有ミクロ孔質のポリマー（ P I M s ）を検出層として用い、 A u / P d 半反射層と銀ナノ粒子蒸気透過性反射層とを用いて、薄膜インジケータを調製した。 P I M ポリマーは、バド（Budd）ら（ A d v a n c e d M a t e r i a l s , 2 0 0 4 , 第 1 6 巻、第 5 号、 4 5 6 ~ 4 5 9 頁）に報告された手順に一般的に従って、モノマー B C 及び F A から調製した。 B C 9 . 0 グラムを、 F A 5 . 2 8 g、炭酸カリウム 1 8 . 0 g、 D M F 1 2 0 ミリリットルと混合し、この混合物を 7 0 °C で 2 4 時間反応させた。得られたポリマーを T H F に溶解させ、メタノールから 3 回沈殿させた後、室温において真空下で乾燥させた。分子量（ M w ） 6 1 , 8 0 0 の黄色の固体生成物が得られた。

#### 【 0 0 5 4 】

A u / P d 質量比 6 0 : 4 0 の A u / P d ターゲットを装着した、デントン・バキューム（Denton Vacuum）製デントン（DENTON）（商標）真空デスク I I（Vacuum Desk II）スパッタコーターを用いて、スライドガラスに 5 n m 厚の A u / P d 層をスパッタコーティングした。スパッタコーティング力及びコーティング時間はそれぞれ、 1 3 . 3 P a（ 1 0 0 ミリトル）の真空下で 3 5 ミリアンペア及び 2 0 秒であった。その後、 P I M ポリマーを、上述の P I M ポリマーの 4 % クロロベンゼン溶液を用いて、 A u / P d 層上に 7 5 0 r p m でスピンコーティングした。（次に、銀ナノ粒子懸濁液を P I M ポリマー層に適用することで、 2 つの異なるインジケータを調製した。インジケータ A は、ハリマ社（Harima Corporation）製の N P S - J 銀ナノ粒子懸濁液（テトラデカン中、 6 0 %）を用いて調製した。粒子を透過電子顕微鏡（ T E M ）分析することで、直径の寸法分布が約 2 ~ 1 0 n m であることが分かった。入手したままのナノ粒子懸濁液 0 . 0 8 g 量を、ヘプタン 2 ミリリットルと混合して、約 3 . 3 % の銀を含有する希釈懸濁液を供給した。この希釈懸濁液を P I M フィルムに 5 0 0 r p m でスピンコーティングし、 1 0 0 n m 厚のアルミニウム反射層と比べて 5 0 0 n m での反射率が約 6 2 % の蒸気透過性反射層を提供した。インジケータ B は、日本ペイント（アメリカ）社（Nippon Paint（America）Corporation）製の S V E 1 0 2 銀ナノ粒子懸濁液（エタノール中 3 0 %、平均粒径 3 0 n m

10

20

30

40

50

を用いて調製した。入手したままの懸濁液 0.7 g 量を、エタノール 2 ミリリットルと混合して、約 9.1% の銀を含有する希釈懸濁液を供給した。この希釈懸濁液を P I M フィルムに 1000 rpm でスピンコーティングして、100 nm 厚のアルミニウム反射層と比べて、500 nm での反射率が約 70% の蒸気透過性ナノ粒子反射層を提供した。

#### 【0055】

得られた薄膜インジケータの能力を、有機蒸気を吸着するためのミクロ孔質炭素と比較して評価するために、炭素添加型ブローンマイクロファイバー (B M F) 不織ウェブの小片の上にインジケータを、蒸気透過性ナノ粒子反射層をウェブ及びそのミクロ孔質炭素と接触させて配置した。炭素添加型 B M F ウェブは、ヤシ殻由来の 40 × 140 メッシュの活性炭顆粒 (パシフィック・アクチベイテッド・カーボン社 (Pacific Activated Carbon Co.) 製) を、アイログラン (IROGRAN) (商標) P S 440 - 200 熱可塑性ポリウレタン (ハンツマン・インターナショナル L L C (Huntsman International LLC) 製) から作製した弾性繊維状ウェブの全体に分散させて含有するものであって、米国特許出願公開第 2006/0096911 A 1 号 (ブレイ (Brey) ら) に記載されているようにして調製した。繊維ウェブの有効繊維直径は 17 マイクロメートルであり、炭素添加濃度は 500 g / m<sup>2</sup> であり、これは炭素密度約 0.22 g / cm<sup>3</sup> に相当していた。32 L / 分で流れるシクロヘキサン 1000 ppm と平衡状態のとき、この不織ウェブ層中の炭素は、炭素 1 g 当たり約 0.21 g のシクロヘキサンを吸着する。インジケータに照明を当てて、トルエン蒸気が炭素添加層を通過してインジケータを通り過ぎる間、分光計と光ファイバー製反射プローブとを用いてガラス基材を通して観察した。図 7 において、曲線 A と曲線 B はそれぞれ、インジケータ A における初期信号とトルエン 50 ppm での信号とを表している。同様に、図 8 において、曲線 A と曲線 B はそれぞれ、インジケータ B における初期信号とトルエン 50 ppm での信号とを表している。インジケータ A は、トルエン 50 ppm で刺激すると、約 20 nm のピーク信号波長シフト (約 564 nm から約 584 nm へ) を示した。インジケータ B は、トルエン 50 ppm で刺激すると、約 17 nm のピーク信号波長シフト (約 544 nm から約 561 nm へ) を示した。インジケータ A と B は共に、ミクロ孔質炭素と熱力学的に競合して配置された場合も吸着機能を維持した。

#### 【0056】

##### (実施例 2)

実施例 1 の方法を用い、1 mm 厚のスライドガラスに 5 nm 厚の Au / Pd 層をスパッタコーティングした後、P I M ポリマーの層を Au / Pd 層上に (1500 rpm で) スピンコーティングした。実施例 1 (インジケータ B) の方法を用い、希釈 S V E 102 銀ナノ粒子懸濁液を P I M フィルム上にスピンコーティングして、蒸気透過性ナノ粒子反射層を提供した。得られた薄膜インジケータは、スライドガラスを通して目視観察すると、黄緑色に見えた。ダイマックス社 (Dymax Corporation) 製のダイマックス (DYMAX) (商標) 品番 O P - 4 - 20641 A UV 硬化型光学接着剤を用いて、透明なポリカーボネート樹脂から作製した過カートリッジ内部の側壁にインジケータを、蒸気透過性ナノ粒子反射層をカートリッジ内部に向けて接着した。カートリッジには、活性炭吸着剤 45, 7 g を充填した。カートリッジカバーには、インジケータの真上とその下流にドリル加工で数個の小さな孔を開けて、インジケータ / 吸着剤の基底界面に適度な蒸気流を確保した。乾燥空気 (R H < 3%) 中、トルエン 50 ppm を用い、64 L / 分で流してカートリッジを刺激した。照射スポット径 (< 1 mm) の光ファイバー製反射プローブとオーシャン・オブティクス (Ocean Optics) 分光計とを用いて、ポリカーボネートカートリッジ本体の基底深さ 50 ~ 60% のところでインジケータをモニターした。トルエン刺激開始後 6 ~ 16 時間に、インジケータは、呈色量合計 14 nm までの緩やかな赤のシフト (red-shift) を示した。カートリッジ内のインジケータの位置を考慮すると、インジケータの応答の間隔と大きさは、カートリッジの出口に配置したレイ・システム社 (RAE Systems Inc.) 製マルチレイ (MULTIRAE) (商標) I R 光 - イオン化検出器を利用して得られた別個に集めた濃度データと一致した。インジケータのデータと I R 光 - イオン化検出器のデ

ータを図9にプロットする。

【0057】

同様の方法で第2カートリッジを組み立てて、乾燥空気 ( $RH < 3\%$ ) 中  $500 \text{ ppm}$  のスチレンを  $64 \text{ L/分}$  で流して刺激した。観察したときにインジケータが最初は緑を表示するように、デジタル・ブルー社 (Digital Blue Corporation) 製 QX5 (商標) コンピュータ顕微鏡の角度を調整し、スチレン蒸気で刺激したときのインジケータの外観を記録するために使用した。刺激が進むにつれて、インジケータの初期の緑の呈色は、カートリッジの入口からその出口の方へ移動する色変化前線に沿って、オレンジ色に変わった。初期の緑の呈色の RGB ヒストグラムは、平均値である  $r = 145$ 、 $g = 191$ 、及び  $b = 121$  に戻った。インジケータが緑からオレンジに変わることによってスチレン蒸気に対応した後、ヒストグラム値は  $r = 208$ 、 $g = 179$ 、及び  $b = 127$  であった。図10は、実験によるインジケータ呈色経路の白黒レンダリング処理を示しており、蒸気波面の進行と外観を表している。緑とオレンジの可視部分を文字 G と O で識別し、波面を文字 W で識別し、スチレン流方向を文字 S で識別している。

【0058】

(実施例3)

実施例1の方法を用いて、モノマーBC及びFAからPIMポリマーを調製した。基本圧  $0.001 \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-5} \text{ torr}$ ) で作動するCHAインダストリーズ (CHA Industries) のマーク (Mark) - 50 蒸発器と品番 T - 2003 チタンペレット (純度  $99.995\%$ 、 $6 \times 6 \text{ mm}$ 、セラック社 (Cerac Inc.) 製) とを用いて、洗浄したスライドガラスに  $10 \text{ nm}$  厚の半反射製 Ti 層で金属被覆した。PIMポリマーの  $4\%$  クロロベンゼン溶液を Ti 層上に  $1000 \text{ rpm}$  でスピンコーティングした。実施例1の方法 (インジケータB) を用いて、希釈したSVE 102 銀ナノ粒子懸濁液を、PIMフィルム上にスピンコーティングして、蒸気透過性の反射層を提供した。銀ナノ粒子を堆積した後、フィルム試料を大気中、 $150^\circ\text{C}$  で1時間加熱した。得られた薄膜インジケータは、スライドガラスを通して目視観察すると、緑色に見えた。ダイマックス (DYMAX) (商標) 品番 OP - 4 - 20641A UV硬化性光学接着剤を用いて、インジケータを別のスライドガラス層に接着した。得られたスライドガラス積層体を、透明なポリカーボネートプラスチックで作製したる過カートリッジの内側の側壁に接着した。次に、米国特許第4,153,661号 (リー (Ree) ら) 及び同第4,208,194号の実施例1に記載されているような方法を用いて、ポリテトラフルオロエチレン (「PTFE」) 粒子の水性懸濁液と微粒子状の活性炭粒子とを混合して、ドウを形成した。このドウを粉碎して乾燥させるが、カレンダ加工せずに、フィブリル化PTFEのマトリックス中に覆い隠して、活性炭粒子の複合材料ウェブを提供した。炭素複合材料ウェブの層を、スライドガラス積層体の上端部に接着させて、多孔質ナノ粒子反射層を覆うように折り畳んだ。残りのる過カートリッジ容積に、次いで、活性炭吸着剤  $45.8 \text{ g}$  を充填した。カートリッジカバーには、インジケータの直ぐ上とその下流にドリル加工で数個の小さな孔を開けて、インジケータ/吸着剤の基底界面に適度な蒸気流を確保した。乾燥空気 ( $RH < 3\%$ ) 中、 $200 \text{ ppm}$  のスチレンを  $32 \text{ L/分}$  の流量で用いて、カートリッジを刺激した。周囲光を用いて、インジケータが最初、緑色に見えるようにトレンドネット (TRENDnet) (商標) モデルTV-IP201Wワイヤレスカメラ (トレンドネット・カンパニー (TRENDnet Company) 製) の角度を調節し、これを用いて、スチレン蒸気で刺激したときのインジケータの外観を記録した。実験が進むにつれて、インジケータの色は、初期の緑色から深紅に変わり、この色の変化は、最初はる過カートリッジ入口付近で現れて、カートリッジ出口に向かって移動した。蒸気流を止めると、波面は僅かに不鮮明になしたが、カートリッジ出口付近まで移動しないか、又はカートリッジ入口より先には移動しなかった。初期の緑色の RGB ヒストグラムは、平均値である  $r = 30$ 、 $g = 99$ 、 $b = 51$  に戻った。インジケータが緑から赤へ変わってスチレン蒸気に応答した後、ヒストグラムの値は、 $r = 97$ 、 $g = 56$ 、 $b = 66$  であった。図11には、実験からのインジケータ呈色経路の白黒レンダリング処理を示しており、蒸気波面の進行と外観を表している。炭素吸着剤を文字Cで識

10

20

30

40

50

別し、緑と赤の可視インジケータ部分を文字G及びRで識別し、波面を文字Wで識別し、及びスチレン流方向を文字Sで識別している。波面は、図10の波面よりも顕著に均一であったが、これは、ろ過カートリッジが、インジケータと吸着媒体との間に炭素複合材料ウェブを収容していなかったことに関係していた。

【0059】

(実施例4)

実施例3の方法を用いて、10nm厚のチタン半反射層を、洗浄したスライドガラスの上に蒸着によってコーティングした。このTiコーティングしたスライドガラスを、次に、平面電極の上に実装した。電極をその後、ターボモレキュラーポンプを装備してルーツブロア及びドライメカニカルポンプを直列に繋げたアルミニウム製真空チャンバ内に据え付けた。このチャンバを密閉して、基本圧0.07Pa(0.0005Torr)となるまでポンプで空気を送り出した。テトラメチルシランガスと酸素ガスとブタジエンガスとの混合物を、それぞれ100立方センチメートル毎分(SCCM)、100sccm、及び160sccmの流量でこのチャンバに導入した。モデルAMN3000インピーダンス適合ネットワーク(プラズマサーム社(PlasmaTherm Inc.)製)によって操作するモデルRF50S高周波電源(RFパワー・プロダクツ(RF Power Products)製)を用いて平面電極に電力を供給することで、プラズマを形成した。プラズマが作動している間、供給電力を75ワットに保持し、及びチャンバの圧力を4.93Pa(37mTorr)に保持した。蒸着を14分間実行して、厚さ0.768マイクロメートルのプラズマ蒸着した有機薄膜を得た。このプラズマ蒸着薄膜を真空炉内で450の温度において1時間アニールすることで、チタン半反射層の上にミクロ孔質の薄膜検出層がもたらされた。メタノール中0.0475g量のシルバー・ナノインク(SILVER NANOINK)(商標)銀ナノ粒子スラリー(ロット番号S Ag 031027W、韓国のアドバンスド・ナノ・プロダクツ社(Advanced Nano Products Co., Ltd)製)を、更に2ミリリットルのメタノールで希釈することで、希釈懸濁液を提供し、これを薄膜蒸着層の上に1500rpmでスピンコーティングした。得られたスピンコーティング銀ナノ粒子層を乾燥させて、蒸気透過性の薄膜銀ナノ粒子反射層を薄膜検出層の上に作製した。

【0060】

得られたインジケータの能力を、有機蒸気を吸着するためのミクロ孔質炭素と比較して評価するために、実施例3で用いた炭素複合材料ウェブの小片の上にインジケータを、透過性ナノ粒子反射層を炭素複合材料ウェブと接触させて配置した。インジケータの外観は、分光計と光ファイバー反射プローブとを用いてガラス基材を通して観察することで、センサ呈色を評価した。センサを、炭素複合材料ウェブを通過したトルエン蒸気流とメチルエチルケトン蒸気流とエチルベンゼン蒸気流に曝露した。トルエン気流とメチルエチルケトン気流の相対湿度は5%未満に維持し、エチルベンゼン気流の相対湿度は82%に維持した。結果を図12に示す。ここで、曲線A、C、及びDはそれぞれ、メチルエチルケトン、トルエン、及びエチルベンゼンの蒸気濃度に対する観測された波長シフトを示しており、また曲線Bは、炭素複合材料ウェブを採用しなかった場合のトルエン蒸気濃度に対する観測された波長シフトを示している。図12の結果からは、開示されたインジケータが、どの蒸気についても顕著な波長シフトを示したことが分かる。曲線BとCからは、開示されたインジケータが、200ppmの蒸気濃度では約6~16nmの波長シフトを示し、2000ppmの蒸気濃度では約12~21nmの波長シフトを示したことが分かる。曲線BとCからは、また開示されたインジケータの多孔質検出層が、ミクロ孔質炭素と熱力学に競合して配置された場合でも、その吸着能力を維持したことが分かる。

【0061】

(実施例5)

実施例1の方法を用いて、モノマーBC及びFAからPIMポリマーを調製した。基本圧0.001Pa( $1 \times 10^{-5}$  torr)で操作されるCHAインダストリーズ(CHA Industries)製のマーク(Mark)-50蒸発器と品番T-2003チタンペレットとを用いて、洗浄したスライドガラスに10nm厚のTi半反射層で金属被覆した。このTi層

上に、P I Mポリマーの4 %クロロベンゼン溶液を2 0 0 0 p mでスピンコーティングした。実施例1の方法（インジケータB）を用いて、希釈したS V E 1 0 2銀ナノ粒子懸濁液をP I Mフィルム上にスピンコーティングして、室温において真空下で1 2時間乾燥させることで、チタン半反射層と蒸気透過性金属ナノ粒子反射層との間にP I M検出層を配置した、多層薄膜インジケータを提供した。インジケータは、スライドガラス及び半反射層を通して目視観察すると、緑色に見えた。

#### 【0 0 6 2】

インジケータの能力を、有機蒸気を吸着するためのミクロ孔質炭素と比較して評価するために、炭素添加型不織ウェブの小片の上にインジケータを配置したが、このウェブは、ヤシ殻由来の4 0 × 1 4 0メッシュの活性炭顆粒（パシフィック・アクチベイテッド・カーボン社（Pacific Activated Carbon Co.）製）約5 0 0 g / m<sup>2</sup>（有効炭素密度約0 . 2 2 g / c cに相当する）を含有し、アイログラン（IROGRAN）（商標）P S 4 4 0 - 2 0 0熱可塑性ポリウレタン（ハンツマン・インターナショナルLLC（Huntsman International LLC）製）で作製した弾性繊維状ウェブ全体に分散されたものであって、米国特許出願公開第2 0 0 6 / 0 0 9 6 9 1 1 A 1号（ブレイ（Brey）ら）に記載されているようにして調製した。3 2 L / 分で流れるシクロヘキサン1 0 0 0 p p mと平衡状態のとき、この層中の炭素は、炭素1 g当たり約0 . 2 1 gのシクロヘキサンを吸着する。インジケータの外観は、分光計と光ファイバー反射プローブとを用いてガラス基材を通して観察して、乾燥空気（R H < 3 %）中で、並びに相対湿度8 5 %で測定した。インジケータは、乾燥空気での結果と比べると、相対湿度8 5 %では3 n mのスペクトルシフトのみを示したことから、このインジケータは、高湿条件には一般に反応し難いことが証明された。次に、相対湿度8 5 %の雰囲気を維持しながら、炭素添加型不織ウェブを2 0 p p mのスチレン蒸気に曝露した。インジケータは、2 3 n mのスペクトルシフトを示した。これは、インジケータが、湿気の多い分析物気流に曝露されたミクロ孔質炭素と熱力学に競合して配置された場合でも吸着機能を維持したことを示している。

#### 【0 0 6 3】

##### （実施例6）

実施例5の方法を用いて、1 0 n m厚のチタン半反射層を、洗浄したスライドガラス上に蒸着によってコーティングした。実施例1の方法とモノマーB C及びF Aを用いて、重量平均分子量（M w）6 2 , 9 0 0のP I Mポリマーを調製した。クロロベンゼン/テトラヒドロピランを6 0 / 4 0混合液中3 . 2 %のP I Mポリマー溶液を、コーティングしたスライドガラスのT i層の上に1 0 0 0 r p mでスピンコーティングした。1 . 0 g量のシルバージェット（SILVERJET）（商標）D G P 4 0 L T - 2 5 C銀ナノ粒子（メタノール中4 3 . 2 5 %、韓国のアドバンスド・ナノ・プロダクツ社（Advanced Nano Products Co., Ltd.）製）をメタノール2ミリリットルに加えて、固体1 6 . 8 %を含有する希釈懸濁液とした。希釈懸濁液を、コーティングしたスライドそれぞれのP I M層の上に6 0 0 r p mでスピンコーティングした。その後、一方のスライドを空気乾燥して、インジケータAと識別した。もう一方のスライドを大気中、1 5 0 °Cで1時間加熱することで、銀粒子を部分的に焼結させて、インジケータBと識別した。インジケータBは、1 0 0 n m厚のアルミニウム反射層と比べると、5 0 0 n mでの反射率が約3 9 %であった。

#### 【0 0 6 4】

両方のインジケータの能力を、有機蒸気を吸着するためのミクロ孔質炭素と比較して評価するために、各スライドのコーティング面を、実施例2で用いた炭素添加型ウェブ9 4の小片と対して、透過性ナノ粒子反射体を炭素添加型ウェブと接触させて配置した。インジケータは、分光計と光ファイバー反射プローブとを用いて、ガラス基板と半反射層とを通して観察した。インジケータを、炭素添加型ウェブの中を通過する5 0 p p mのトルエン蒸気流に曝露させた。インジケータAのスペクトルピークは5 3 2 n mから5 5 8 n mへシフトし、インジケータBのスペクトル最小値は6 0 9 n mから6 2 9 n mへシフトした。これは、それぞれの場合において、インジケータが、ミクロ孔質炭素と熱力学的に競合して配置された場合でも吸着機能を維持したことを示している。



## 【 0 0 6 5 】

背景技術の項にあるものを包含する、上記に引用した全ての特許及び特許出願は、その全てが参照により本明細書に組み込まれる。矛盾がある範囲については、本明細書を優先する。

## 【 0 0 6 6 】

本発明の数多くの実施形態を説明してきた。だが、様々な変更が、本発明から逸脱することなく実施できることが分かるであろう。したがって、その他の実施形態も、以下の特許請求の範囲の範疇にある。

【 図 1 】

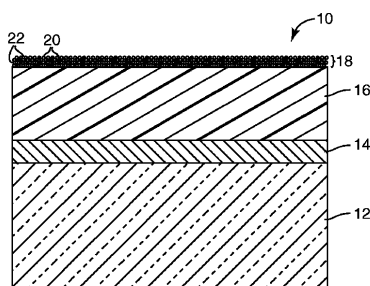


Fig. 1

【 図 2 】

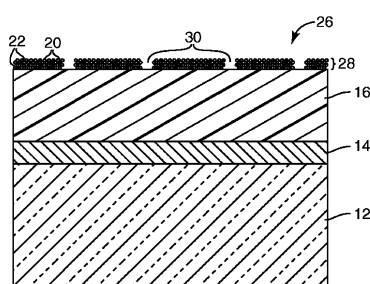


Fig. 2

【 図 3 】

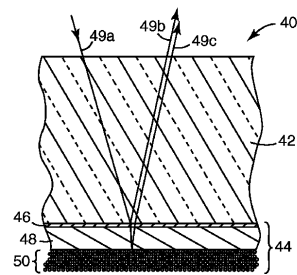


Fig. 3

【 図 4 】

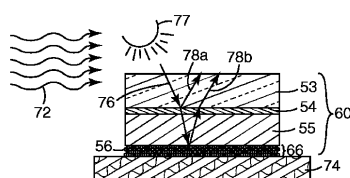


Fig. 4

【図 5】

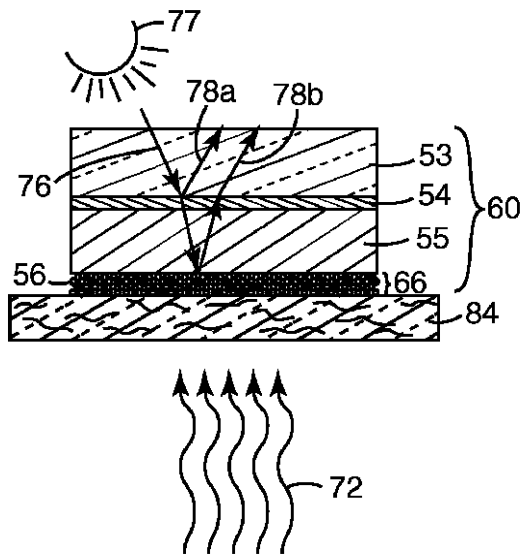


Fig. 5

【図 6】

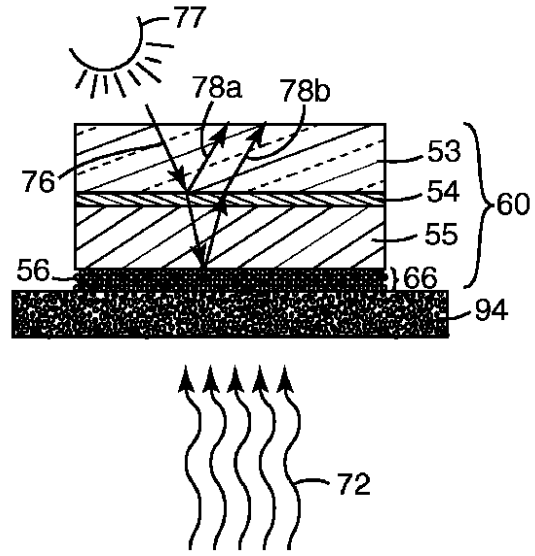


Fig. 6

【図 7】

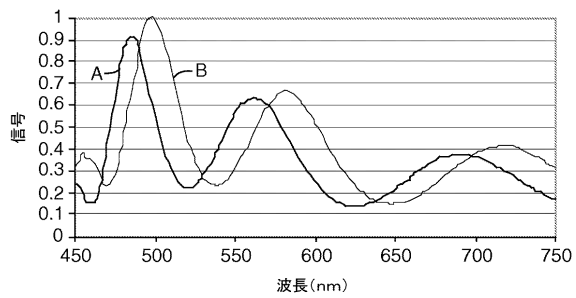


Fig. 7

【図 9】

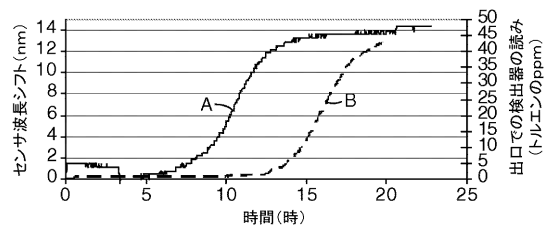


Fig. 9

【図 8】

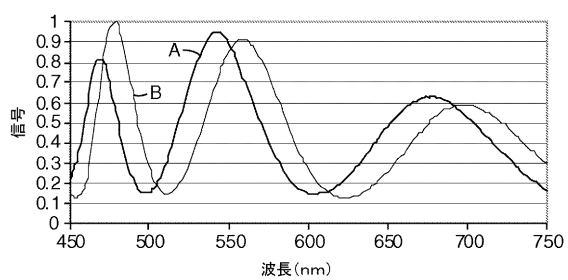


Fig. 8

【図 10】

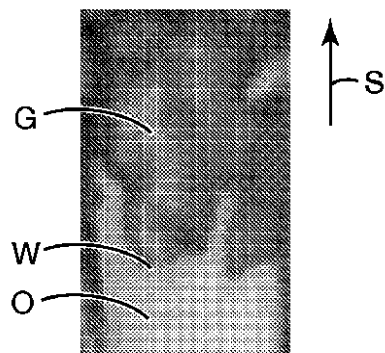
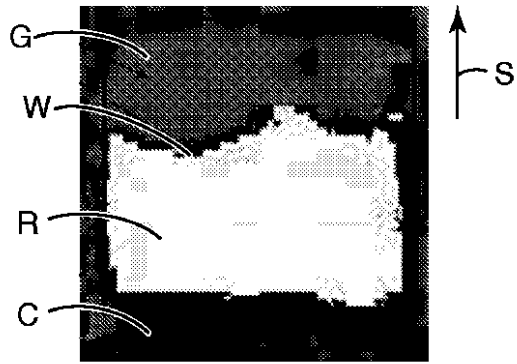
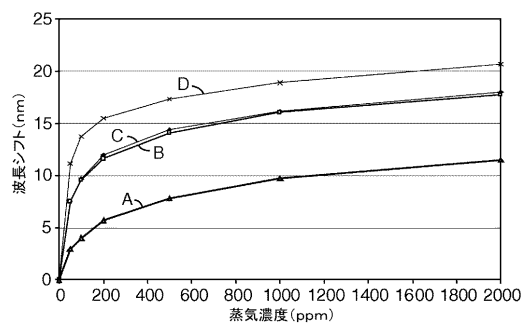


Fig. 10

【図 1 1】

*Fig. 11*

【図 1 2】

*Fig. 12*

## フロントページの続き

- (72)発明者 ニール・エイ・ラコウ  
アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州, セント ポール, スリーエム センター  
ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
- (72)発明者 ドラ・エム・パオルッチ  
アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州, セント ポール, スリーエム センター  
ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
- (72)発明者 モーグズ・エム・デイビッド  
アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州, セント ポール, スリーエム センター  
ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
- (72)発明者 マイケル・エス・ウェンドランド  
アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州, セント ポール, スリーエム センター  
ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
- (72)発明者 ジョン・イー・トレンド  
アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州, セント ポール, スリーエム センター  
ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
- (72)発明者 リチャード・ジェイ・ポイリアー  
アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州, セント ポール, スリーエム センター  
ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

審査官 森口 正治

(56)参考文献 米国特許第 0 5 6 1 1 9 9 8 ( U S , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G 0 1 N 2 1 / 0 0 - 2 1 / 9 5 8