

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5319300号  
(P5319300)

(45) 発行日 平成25年10月16日 (2013.10.16)

(24) 登録日 平成25年7月19日 (2013.7.19)

(51) Int. Cl.	F I
<b>GO 1 N 21/78 (2006.01)</b>	GO 1 N 21/78 A
<b>GO 1 N 21/27 (2006.01)</b>	GO 1 N 21/27 B
<b>GO 1 N 21/41 (2006.01)</b>	GO 1 N 21/41 Z

請求項の数 1 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2008-547356 (P2008-547356)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成18年12月15日 (2006.12.15)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2009-521679 (P2009-521679A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成21年6月4日 (2009.6.4)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/047958		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02007/075443		フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日	平成19年7月5日 (2007.7.5)		ム センター
審査請求日	平成21年12月10日 (2009.12.10)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	11/275, 277		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成17年12月21日 (2005.12.21)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマ堆積微小多孔性の検体検出層

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

検体センサであって、  
基材と、

微小多孔性の非晶質ランダム共有結合網状層であって、ケイ素、炭素、水素及び酸素を含み、平均孔径 0.5 ~ 10 ナノメートル、光学的厚さ 0.2 ~ 2 マイクロメートル及び全容積の少なくとも 20 % が孔隙量である全容積を有する微小多孔性の非晶質共有結合網状層と、を含む検体センサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示はプラズマ堆積された微小多孔性検体の検出層、検体検出層の形成方法、及び同層を含む検体センサに関する。

【背景技術】

【0002】

広範な検体のための強力な化学センサの開発は、環境モニタリング、製品の品質管理、及び化学的線量測定のような用途のための重要な課題として残されている。化学検知に利用できる多くの方法の中で、比色分析技術は、数多くの計測装置に比べて、人間の目が情報伝達に使われ得る点で、優位性を保持している。

【0003】

比色分析センサは、現在広範な検体のために存在するが、多くは検出のために染料又は着色した化学指示薬を使用している。この種の化合物は通常選択的で、さまざまな種類の化合物の検出を可能にするには、特定の（意味のある）配置を必要とする。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

さらに、これらのシステムの多くには、光漂白剤又は望ましくない副反応のために寿命が限定される問題がある。表面プラズモン共鳴及びスペクトル・インターフェロメトリーなどの他の視覚的な検知技術は、反応を提供するために相当な情報の伝達用ハードウェアを必要とするので、単純な可視指標に役立たない。

10

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示はプラズマ堆積微小多孔性検体の検出層、検体検出層を形成する方法及び、同層を含む検体センサに関する。

【0006】

本開示の一態様は、基材及び微小多孔性の非晶質でランダムな共有結合形の網状層を有する検体センサを含む。微小多孔性の非晶質でランダムな共有結合形の網状層は、平均細孔径が0.3～10ナノメートルの範囲で、光学の厚さが0.2～2マイクロメートルの範囲であり、全容積の少なくとも20%が孔隙量である全容積を有する、ケイ素、炭素、水素及び酸素を含む。

20

【0007】

本開示の他の態様は、オルガノシラン、酸素、及び炭化水素を含むガス混合物からプラズマを形成し、続いて非晶質のランダムな共有結合形の網状層を形成するためにプラズマを基材に堆積し、次に微小多孔性の非晶質でランダムな共有結合形の網状層を形成するために非晶質共有結合形の網状層を加熱する工程を備える、検体検出層を形成する方法を含む。

【0008】

上記の要約は、本開示で開示された各実施形態、又はあらゆる実施について記述しているということを意図しない。下記の図面、発明を実施するための最良の形態、及び実施例が、これらの実施形態をより具体的に例示する。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本開示はプラズマ堆積した微小多孔性検体の検出層、検体検出層を形成する方法を提供し、同層を含む検体センサを提供する。これらのセンサは、非晶質でランダムな共有結合形の網状層を形成するために、プラズマ薄膜堆積によってガス状態から形成することができる。高度な多孔性は、非晶質でランダムな共有結合形の網状層から炭化水素及び/又は水素を追い出すためにこれらの非晶質でランダムな共有結合形の網状層を加熱することによって達成される。多くの実施形態において、これらの検体検出層は、低い濃度においても有機蒸気を検出する優れた検知特性を有する。

40

【0010】

次に定義する用語については、別の定義が特許請求の範囲中、あるいは本明細書中のいずれかの場所で与えられない限り、これらの定義が適用されるものとする。

【0011】

「検体」という用語は検出される特定の構成要素を意味する。

【0012】

「多孔材料」という句又は「多孔質」という用語は、その体積全体にわたって連続した網状孔を含む材料を意味する。

【0013】

「細孔サイズ」という句は、孔の直径を意味する。

【0014】

50

「微小多孔性材料」という句は、その体積全体にわたって連続した網状孔を含む材料であって、孔の大きさは、 $0.3 \sim 100$  ナノメートルの範囲であるものを意味する。

【0015】

「実質的に連続」という句は、材料の層が多孔性ではないが、ひび、結晶粒界、又は材料の層を貫通する経路をつくる他の構造を有してもよいことを意味する。「実質的に連続的な」層は、多孔性でなくてもよいが、一つ以上の検体に透過性である。

【0016】

「不連続」という用語は、その間に空間を有する少なくとも2つの分離した異なる孤立した部分（島）を有し、その間に空間を有するこれらの少なくとも2つの分離した異なる孤立した部分（島）が、与えられた平面内にある、材料の層を意味する。

【0017】

端点による数の範囲の列挙には、その範囲内に包括される全ての数が包含される（例えば、 $1 \sim 5$  は、 $1$ 、 $1.5$ 、 $2$ 、 $2.75$ 、 $3$ 、 $3.80$ 、 $4$ 、及び $5$ を包含する）。

【0018】

本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用されるとき、単数形「a」、「an」、及び「the」は、その内容について別段の明確な指示がない限り、複数の指示対象を包含する。従って、例えば、「或る層」を含有する或る組成物についての言及は、2つ以上の層を包含する。本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用されるとき、用語「又は」は、その内容について別段の明確な指示がない限り、一般的に「及び／又は」を包含する意味で用いられる。

【0019】

特に指示が無い限り、明細書及び添付特許請求の範囲に使用されている成分の量、性質の測定等を表す全ての数は、全ての例において、用語「約」により変更されることを理解されたい。したがって、特に指示が無い限り、明細書及び添付特許請求の範囲に記載の数値的パラメータは、本発明の教示を利用して当業者により得ることが求められる所望の性質に応じて変化する近似値である。最低限でも、特許請求の範囲への同等物の原則の適用を限定する試みとしてではなく、少なくとも各数値的パラメータは、報告された有効数字の数を考慮して、通常の下捨上入の適用によって解釈されなければならない。本発明の広範囲で示す数値的範囲及びパラメータは、近似値であるが、具体例に記載の数値は可能な限り正確に報告する。しかしながら、いずれの数値もそれらの各試験測定値において見られる標準偏差から必然的に生じる特定の誤差を本来含有する。

【0020】

検体センサの1つの実施形態の一般的な描写を図1に示す。代表的な多層フィルムセンサ10は、基材層12、反射層14、検出層16、及び半反射層18を含む。多くの実施形態において、センサフィルム10は、検体又は、検体の混合物の存在及び／又は濃度を検出するために用いることができる。

【0021】

例えば、検体は、ガス（例えば、蒸気）又は液体であってもよい。いくつかの実施形態では、検体は、分子である。検体は、気体媒質（例えば、空気）又は液状媒体（例えば、水）に存在してもよい。いくつかの実施形態では、検体は、有機分子又は有機物質である。

【0022】

1つの実施形態において、検体は、検体に暴露された検出層16の光学的厚さの変化によって検出される。検体は、（もし、存在するならば）外側の半反射層18を通過して、検出層16の光学的厚さを変える。1つの実施形態において、検体は少なくとも検出層16の一部で吸着される。吸着されると、センサ10の（しばしば鮮明な）色の変化によって、検体の存在が示され得る。多くの実施形態において、光学的厚さの変化は、可視光の範囲内で観察可能で、補助的手段を使わずに人の目で検出され得る。しかし、センサ10は、例えば、紫外線（UV）、赤外線（IR）、又は近赤外線（NIR）のような他の光源又は線源にさらされると、光学的厚さの変化を示すように設計され得る。

## 【 0 0 2 3 】

様々な検出メカニズムもまた用いることができるが、必要ではない。適した検出メカニズムの例としては、分光光度計、光ファイバー分光光度計、及び例えば、電荷結合デバイス ( c c d )、デジタルカメラなどの光検出デバイスが挙げられる。

## 【 0 0 2 4 】

いくつかの実施形態では、センサ 1 0 は、基材 1 2 を含む。基材 1 2 は、比色分析センサ 1 0 を支持するか又は、他の機能を提供することができる 1 つ以上の適した材料によって形成される。基材 1 2 は、可撓性又は、非可撓性であってよい。基材 1 2 は、透明、不透明、又は反射性であってよい。基材 1 2 は、検体に浸透性であるか又は、基材 1 2 を通じて検体を拡散させてもよい。基材材料は、用途に合わせて調整され得る。多くの実施形態において、それは、真空堆積プロセスでの使用に適している。いくつかの実施形態では、基材 1 2 は、基材 1 2 を通じた検体の輸送を阻止又は許可できる。基材 1 2 を通して検体の輸送を許可する基材 1 2 の例としては、織布及び不織布材料、及び後述する実施例 5 において使用される酸化アルミニウムディスクのような、浸透性 ( 又は穿孔又は多孔性の ) 固体が挙げられる。

10

## 【 0 0 2 5 】

いくつかの実施形態では、センサ 1 0 は、反射層 1 4 を含む。反射層 1 4 は、全反射又は半反射層を形成できる任意の材料を含むことができる。多くの実施形態において、材料は、関連する光波長に対して、約 2 0 ~ 約 2 0 0 ナノメートルの厚さで完全に ( 例えば、9 0 %、9 5 %、又は 9 9 % 超の ) 光反射性である。反射層 1 4 を半反射にするために、より薄いか又は不連続な層を用いることができる。反射層 1 4 は、ウェットエッチング、反応性イオンエッチング、レーザアブレーション、などによって不連続にすることができる。多くの実施形態において反射層 1 4 は ( 後述の ) 半反射層 1 8 よりも高反射性にされるが、しばしば、検体の存在に対する応答がセンサ 1 0 のいずれの側からも見られるように、反射層 1 4 と半反射層 1 8 の反射率を同じか又は同様なものにすることが望ましい。

20

## 【 0 0 2 6 】

反射層 1 4 用の適した材料のリストの一部として、アルミニウム、クロミウム、金、ニッケル、パラジウム、プラチナ、チタン、ケイ素、及び銀のような金属又は半金属が挙げられる。金 / パラジウム又はニッケル / クロミウムのような、金属又は金属合金の混合物も使われてよい。他の適した材料には、例えば、酸化アルミニウム、酸化クロム、ならびに酸化チタンのような金属酸化物、及び窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化チタン、クロミウム窒素化合物、炭化窒素化合物、などのような窒素化合物が挙げられる。

30

## 【 0 0 2 7 】

いくつかの実施形態では、反射層 1 4 は、関連する光波長に対して、少なくとも 9 0 % 反射、又は少なくとも 9 9 % 反射する。他の実施形態において、反射層 1 4 は、関連する光波長に対し、2 0 ~ 9 0 % を反射、又は 3 0 ~ 7 0 % を反射する半反射層である。

## 【 0 0 2 8 】

いくつかの実施形態では、反射層 1 4 は、パターンを有し、反射層 1 4 の第一領域は反射層 1 4 の第二領域より大きな光反射率を有している。これらの実施形態では、反射層 1 4 上の第 1 及び第 2 の領域は、反射層 1 4 の上面又は、内部にパターン又はしるしを形成する。パターンをつけられた反射層 1 4 は、検出層 1 6 が検体に暴露されるとき、着色画像、単語、又はメッセージを作成するようにパターン又はしるしを含むことができる。このようなパターン又はしるしによって、検体に暴露されるときに、ユーザに識別可能な警告を容易に提供することができる。

40

## 【 0 0 2 9 】

反射層 1 4 の透過性の変更及び / 又は反射層 1 4 の上又は内部にパターンをつくるために、いかなる数の方法も用いることができる。適した方法としては、空間的に反射層 1 4 の付着条件を反射層 1 4 の厚さ又は密度を変化させるために制御することが挙げられるが、これらに限定されない。例えば、堆積された反射層 1 4 の厚さが上面の第 1 の位置から第 2 の位置まで変化するように、堆積源と基材 1 2 の間にマスクを設置することができる

50

。差分透過率及び／又は反射層 1 4 の上及び内部におけるパターンの作成はまた、反射層 1 4 の微細構造を変えるか又は反射層 1 4 の一部を切除するレーザー処理のような局所的なエネルギー入力による反射層 1 4 の後処理によっても可能である。反射層 1 4 の透過性を空間的に変える他の方法には、適したマスキングによる半反射層 1 4 のウェット化学エッチング又は反応性イオンエッチングがある。レーザー処理又はエッチング技術は、例えば、検体が浸透して、検出層 1 6 と相互作用できる穴又は線の配列を反射層 1 4 内に作成するために用いることができる。

#### 【 0 0 3 0 】

上述の方法のいずれでも、反射層 1 4 上に 1 つ以上のパターンをつくるために用いることができる。所与の 1 つのパターン又は複数のパターンの選択は、検体又は関連の検体、半反射材料又は使用材料、もしあれば、ユーザに表示されるメッセージ、又はこれらの組み合わせを含む多くの要因に依存する可能性があるが、これに限定されない。

10

#### 【 0 0 3 1 】

更なる例示的实施形態において、反射層 1 4 は、不連続層である。この実施形態において、反射層 1 4 の組成物は、反射層 1 4 全体に実質的に一貫性があるが、反射層 1 4 は領域によって 2 つ以上の不連続な区域に分けられる。不連続な半反射層 1 4 は、暴露面の「海」の中の半反射島の任意のパターンでよい（つまり、検出層 1 6 は暴露される）。検出層 1 6 上の半反射島の大きさと密度は必要に応じて変化でき、検出層 1 6 の上面を通じて一様に分散するか又は非一様に分散することができる。いくつかの実施形態では、半反射島は、検出層 1 6 の上面を通じて一様に分散することができ、少なくとも一つの次元（すなわち長さ、幅、又は直径）において、少なくとも 1 マイクロメートル、又は 1 0 ~ 1 0 0 マイクロメートルを有することができるが、任意の半反射島の大きさ、形状、及び密度が使われてよい。いくつかの実施形態では、検出層 1 6 の暴露面は、1 ~ 1 0 0 マイクロメートルにわたる少なくとも一つの次元（すなわち、長さ、幅、又は直径）を有することができるが、暴露面は、任意の次元を有してよい。

20

#### 【 0 0 3 2 】

検出層 1 6 上にわたって不連続な反射層 1 4 を提供する 1 つの適した方法に、レーザーアブレーションが含まれる。半反射層 1 4 の部分は、本開示に矛盾しない範囲で全て本開示に組込まれる米国特許番号 6 , 1 8 0 , 3 1 8 及び 6 , 3 9 6 , 6 1 6 に記載のように、当該部分をレーザーにさらすことによって取り除くことができる。不連続な半反射層 1 4 を作るために用いられる他の代表的な方法に、例えば、フォトリソ法がある。

30

#### 【 0 0 3 3 】

いくつかの実施形態では、反射層 1 4 はまた、センサ 1 0 を支持する基材として働く。反射層 1 4 は、穴を含むこともできるか又は上述のようにパターンをつけることもできる。いくつかの実施形態では、反射層 1 4 は、一つ以上の反射層 1 4 を含む。多くの実施形態において、反射層 1 4 は、1 つの反射層 1 4 だけを含む。

#### 【 0 0 3 4 】

検出層 1 6 は、原子の非結晶ランダムな共有結合網を含む。多くの実施形態において、検出層 1 6 は、検体に暴露されると光学的厚さが変化する原子の非結晶ランダムな共有結合網を含む。光学的厚さの変化は、検出層 1 6 の物理的な厚さの変化又は検出層の屈折率の変化のような次元変化によって生じることがあり得る。検出層 1 6 は 1 つの色から別の色へ、ある色から無色（例えば、銀色）へ、又は無色（例えば、銀色）からある色へ必要に応じて変化してもよい。いくつかの実施形態では、外観は反射性、メタリック又は銀色の間で相互に遷移することができる。

40

#### 【 0 0 3 5 】

検出層 1 6 は、多孔性であり得る。換言すれば、検出層 1 6 は、その全容量にわたって連続網状の孔を含むことができる。検出層 1 6 は、例えば、0 . 3 ~ 2 0 ナノメートル、0 . 3 ~ 1 0 ナノメートル、又は 0 . 5 ~ 5 ナノメートルなどの任意の有用な平均細孔径を有することができる。多くの実施形態において、検体は孔を充填して検出層 1 6 の物理的性質を変えることができるので、平均細孔径は検出される検体に基づいて選択可能であ

50

る。

【 0 0 3 6 】

検出層 1 6 は、任意の有用な孔隙量を有することができる。多くの実施形態において、検出層 1 6 は、少なくとも  $0.1 \text{ cc/g}$ 、又は少なくとも  $0.3 \text{ cc/g}$ 、又は少なくとも  $0.5 \text{ cc/g}$  の孔隙量を有する。多くの実施形態において、検出層 1 6 の容量の少なくとも 20 % は孔隙量であるか、又は検出層 1 6 の容量の少なくとも 30 % は孔隙量であるか、又は検出層 1 6 の容量の少なくとも 40 % は孔隙量である。本出願の全体にわたって、用語「微小多孔性」は、「ナノ多孔性」とも言われる広範な材料を含むことを意図している。

【 0 0 3 7 】

検出層 1 6 は、プラズマ堆積を介して形成され得る。プラズマ堆積は、実質的に均質な層内に原子の非晶質ランダム共有結合網を形成する。多くの実施形態において、非晶質ランダム共有結合の網状薄膜は、ケイ素、炭素、酸素原子及び水素原子の混合物又は分子を含むプラズマから堆積される。この非晶質共有結合網状薄膜は、微小多孔性の検体検出層 1 6 を形成するために、続いて炭化水素及び/又は水素を加熱して追い出す熱処理に付される。いくつかの実施形態では、非晶質  $a\text{-Si:C:H:O}$  薄膜を作るために、オルガノシラン、酸素、及び炭化水素の混合物がプラズマに供給され、続いて、微小多孔性の検体検出層 1 6 を生じるために加熱される。

【 0 0 3 8 】

オルガノシランの例には、テトラメチルシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、エチルシラン、テトラエチルオルトシリケート (TEOS)、テトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS)、ジシラノメタン、ビス(メチルシラノ)メタン、1, 2 - ジシラノメタン、1, 2 - ビス(メチルシラノ)エタン、2, 2 - ジシラノプロパン、ジエチルシラン、ジエチルメチルシラン、プロピルシラン、ビニルメチルシラン、ジビニルジメチルシラン、1, 1, 2, 2 - テトラメチルジシラン、ヘキサメチルジシラン、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサメチルトリシラン、1, 1, 2, 3, 3 - ペンタメチルトリシラン、ジメチルジシラノエタン、ジメチルジシラノプロパン、テトラメチルジシラノエタン、テトラメチルジシラノプロパンなどがあるが、これらに限定されない。

【 0 0 3 9 】

炭化水素の例としては、例えば、2 ~ 10 の炭素原子を有する直鎖又は分鎖アルカン、アルケン、アルキン、及び環状炭化水素があるが、これらに限定されない。適した炭化水素には、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ベンゼン、シクロヘキサン、トルエン、エチレン、プロピレン、アセチレン、及びブタジエンのような ( $C_1 \sim C_{10}$ ) アルカン又は ( $C_1 \sim C_{10}$ ) アルキンが含まれる。

【 0 0 4 0 】

本明細書において記載されている非晶質共有結合網状薄膜を形成するために任意の適したプラズマ反応器が利用できる。1つの適したプラズマ反応装置は、RFソースによって駆動される少なくとも一つの電極と少なくとも一つの接地電極を持つ容量結合型システムを有する反応チャンバを提供する。1つの適した反応チャンバは、排出可能で、プラズマ処理を行う条件を維持可能である。すなわち、前記チャンバは、なかでも、圧力、さまざまな不活性及び反応性気体流、電源電極に供給される電圧、イオンシース全体の電界強度、反応種を含むプラズマの形成、イオン衝撃の強度ならびに、非晶質共有結合網状フィルムの反応種からの溶着速度の制御を可能にする環境を提供する。1つの装置において、アルミニウムはスパッタ収率が低いのでチャンバ材料になって、チャンバ表面にはごくわずかな汚染しか発生しないことになる。しかし、グラファイト、銅、ガラス又はステンレス鋼などの他の適した材料を用いてもよい。電極システムは、対称又は非対称でもよい。あるプラズマ装置において、非対称システムの接地及び駆動電極間の電極表面積比は、2 : 1 ~ 4 : 1、又は 3 : 1 ~ 4 : 1 である。駆動電極は、例えば、水によって冷却されてよい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 1 】

チャンバ内でガスから作られるプラズマは、（例えば、0.001～100MHzの範囲の周波数で作動している高周波発振器から）少なくとも一つの電極に供給される電力によって発生されて、保持される。RF電源は通常0.01～50MHzの範囲の周波数又は、13.56MHzもしくはその整数倍（例えば、1、2、又は3）倍の電力を提供する。RF電源は、13.56MHzのオシレータのようなRF発振器であり得る。効率的な電力結合（すなわち、反射電力が入射電力のごく一部であるような電力結合）を得るために、電源は、同軸送電線を通じてRF電力を効率的に送電するように電源のインピーダンスを（通常、リアクタンス50オームの）送電線のそれと整合させるよう働くネットワークを介して電極に接続されてもよい。2つの可変コンデンサと誘導子を含む整合ネットワークの1つのタイプは、ニュージャージー州クレスセン（Kresson）のRFパワープロダクツ（RF Power Products）からモデル#AMN3000として入手可能である。従来の電力結合方法は、駆動電極と電源との間のインピーダンス整合ネットワークに阻止コンデンサを使用する。この阻止コンデンサは、直流バイアス電圧が残りの電気回路に分流することを防止する。これに反して、DCバイアス電圧は、接地する電極において外に分流される。RF電源から受け入れ可能な周波数範囲が、より小さな電極上に大きな負のDC自己バイアスを形成するのに十分なほど高いとしても、プラズマ処理を非効率にする定在波を結果的に発生するプラズマに作成するほど高くてはならない。

10

## 【 0 0 4 2 】

非晶質共有結合形の網状フィルムは排出可能なチャンバ内、又はチャンバを通して形成される。いくつかの実施形態では、多数の非晶質共有結合形網状フィルムは、処理中に同時にプラズマによって形成され得る。個別の平らな物品では、プラズマ堆積は、例えば、非対称構成の前記のより小さな電極と直接接触させて物品を配置することによって達成され得る。この場合、駆動電極と物品との間の容量結合のため、物品は電極として作用することになる。

20

## 【 0 0 4 3 】

プラズマ堆積の非晶質ランダム共有結合の網状フィルムにおける加熱条件の選択によって、結果として生じる微小多孔性の検体検出層16の調整が可能になる。例えば、選択された加熱条件次第で、結果として生じる微小多孔性の検体検出層16は、疎水性又は親水性になり得る。いくつかの実施形態では、疎水性の微小多孔性検体検出層16は、プラズマ堆積の非晶質ランダム共有結合網状フィルムを不活性（又は還元）媒体及び/又は大気圧より低い圧力中で加熱することによって形成され得る。他の実施態様において、親水性の微小多孔性検体検出層16は、プラズマ堆積の非晶質共有結合網状フィルムを大気圧もしくはより大きな圧力の空気、酸素又は蒸気のような酸化性媒体中で加熱することによって形成され得る。

30

## 【 0 0 4 4 】

検出層16は、1つ以上の副層を含むことができる。これらの副層の1つ以上は、不連続又はパターン化されてよい。いくつかの実施形態では、副層は、異なる材料を含むか又は異なる処理条件で形成され、異なる検体を吸着及び/又は1つ以上の検体に異なる度合の感度を有することができる。副層は、様々な構成をとることができる。例えば、必要に応じて、副層は積み重なって2層以上を形成することができるか又は同じ層の中で横並びの構成に配置され得る。いくつかの実施形態では、少なくとも1つの副層は、例えば、透明及び金属酸化物、窒素化合物、及び酸化窒化物のような、光学干渉によって色付けされるような適した厚さを持つ無機材料を含んでもよい。適した無機材料の具体例として、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、酸化錫、酸化ジルコニウム、及びそれらの組み合わせが挙げられる。ゼオライトのような他の無機材料も副層に使用するのに適している。任意選択の副層は、微小多孔性、多孔性、又は非多孔性でもよい。他の実施形態において、少なくとも1つの副層は、多孔性有機ポリマーを含んでもよい。多くの本来微小多孔性のポリマーが、知られている。例えば、ケミカルコミュニケーションズ（Chemical Communications）、2004年

40

50

、 230 ~ 231 頁、バッド (Budd) ら著では、剛性及び / 又は回旋状単量体構成単位間のジベンゾ・ジオキサン結合を含む一連の本来微小多孔性の材料を報告している。更に、適した本来微小多孔性のポリマーは従来技術において周知であり、例えば、バッド (Budd) ら著、材料化学誌 (Materials Chemistry)、2005 年、第 15 巻、1977 ~ 1986 頁、及び、マッキューン (McKeown) ら著、欧州誌、化学 (Chemistry)、2005 年、第 11 巻 2610 ~ 2620 頁、及び PCT 出願 WO 2005 / 012397 A2 (マッキューンら (McKeown)) に報告されている。

#### 【0045】

多くの実施形態において、検出層 16 は、検体に暴露されると、カラー画像、単語、又はメッセージを作成するパターン又はしるしを含む。いくつかの実施形態では、層又は副層は、特定の検体に反応する 1 つ以上の部分と同じ検体に反応しない 1 つ以上の部分を有するようにパターン付けされる。他の実施形態において、反応性材料のパターンは、より大きい非反応性の副層の上に堆積されるか又は副層の中に形成されてもよい。非反応性の副層の上に形成される場合は、検体が吸着されるまで、光学的厚さの違いが明白ではないように、パターン層を非常に薄くすることが、好ましい。パターン付けによって、ユーザが検体に暴露されると容易にわかる警告を提供することができる。

10

#### 【0046】

検出層 16 にパターンをつける適した方法としては、検出層 16 の厚さ又は密度を変化させるために検出層 16 の堆積条件を空間的に制御することが挙げられるが、これに限定されない。例えば、堆積された検出層 16 の厚さが上面の第 1 の位置から第 2 の位置にかけて変化するように、堆積源と基材の間にマスクを配置することができる。差分透過率及び / 又は検出層 16 の上又は内部にパターンを作るとはまた、検出層 16 の微細構造を変えるレーザー処理のような局所的なエネルギー入力による検出層 16 の後処理によっても可能である。

20

#### 【0047】

多くの適応において、検出層 16 が疎水性であることが望ましい。これは、例えば、有機溶剤蒸気の検出において、水蒸気 (又は液体の水) が検出層 16 の光学的厚さの変化を引き起こして検体の検出を妨げる可能性を低減する。

#### 【0048】

検出層 16 は、所望の任意の全厚を有することができる。多くの実施形態において、検出層 16 は、約 100 ~ 約 1000 ナノメートル又は 200 ~ 2000 ナノメートルのような約 50 ナノメートル以上の全厚を有する。1 つの実施形態において、検出層 16 は、検出層 16 の全体にわたって実質的に同じ層厚を有する。

30

#### 【0049】

多くの実施形態において、半反射層 18 は、検出層 16 の上部に配置される。半反射層 18 は、浸透性の半反射層を形成できる任意の材料を含むことができ、検出層と異なる屈折率を有する。多くの実施形態において、材料は 5 ~ 10 ナノメートルの厚さで半反射性であり、その理由は、この厚さでは、大部分の検体が、この層を通して検出層 16 に浸透することできるためである。要求される厚さは、この層 18 を形成するために用いる材料、検出される検体、及び検体を担持する媒体に依存する。

40

#### 【0050】

適した半反射層 18 の材料は、例えば、アルミニウム、クロミウム、金、ニッケル、パラジウム、プラチナ、チタン、ケイ素、及び銀のような金属及び準金属を含む。金 / パラジウム又はニッケル / クロミウムのような金属又は金属合金の混合物も使用できる。半反射層に含まれてもよい他の適した材料には、酸化アルミニウム、酸化チタン、及び酸化クロムのような酸化物、及び窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化チタン、窒化クロムなどのような窒素化合物が挙げられる。

#### 【0051】

半反射層 18 は、実質的に連続層又は不連続層であってもよい。半反射層 18 は、1 つ以上の半反射層を含むことができる。いくつかの実施形態では、半反射層 18 は単一の半

50



反射層であって、実質的に連続であるか不連続である。

【0052】

1つの例示的实施形態において、半反射層18は、実質的に連続層である。この実施形態において、半反射層18の構造及び組成物は、半反射層18の上面及び全体にわたって、実質的に一貫してよい。あるいは、半反射層18の構造及び/又は組成物は、半反射層18の上面及び全体にわたって変化してよい。例えば、半反射層18が、所与の検体に対して半反射層18の上面上の第1の位置でより高い検体透過性を持ち、上面上の第2の位置で同じ検体に対してより低い検体透過性を有するように、半反射層18は差分透過率を有することができる。半反射層18の上面上の第1及び第2の位置は、互いに関してランダムに配置されるか、又はパターンもしくはしるしを上面に形成してもよい。

10

【0053】

実質的に連続な半反射層18はまた内部に、半反射層18の第1の領域が半反射層18の第2の領域より大きな光の反射率を持つことを特徴とするパターンを有することもできる。半反射層18上の第1及び第2の領域は、半反射層18の上面又は内部にパターンもしくはしるしを形成してもよい。上述のパターンをつけられた検出層16のように、パターンをつけられた半反射層18は、下にある検出層16が検体に暴露されることによって、カラー画像、単語、又はメッセージを作成するようなパターン又はしるしを含むことができる。半反射層18は、検体に暴露されると、ユーザが容易に識別可能な警告を提供することができる。

【0054】

20

半反射層18の透過性を変えるため及び/又は半反射層18の上及び内部にパターンを作成するために、あらゆる数の方法が用いられてよい。半反射層18の厚さ又は密度を変化させるための適した方法として、半反射層18の堆積条件を空間的に制御することが挙げられるが、これに限定されない。例えば、堆積する半反射層18の厚さが上面の第1の位置から第2の位置にかけて変化するように、堆積源と基材の間にマスクを配置することができる。差分透過率及び/又は半反射層18の上又は内部にパターンを作ることはまた、半反射層18の微細構造を変えるレーザー処理のような局所的なエネルギー入力による半反射層18の後処理によっても可能である。半反射層18の透過性を空間的に変える他の方法には、適したマスキングによる半反射層18のウェット化学エッチング又は反応性イオンエッチングがある。レーザー処理又はエッチング技術は、例えば、検体が浸透して、検出層16と相互作用できる穴又は線の配列を反射層18内に作成するために用いることができる。上述の方法のいずれでも、半反射層18上に1つ以上のパターンをつくるために用いることができる。所与の1つのパターン又は複数のパターンの選択は、検体又は関連の検体、半反射材料又は使用材料、もしあれば、ユーザに表示されるメッセージ、又はこれらの組み合わせを含む多くの要因に依存する可能性があるが、これらに限定されない。

30

【0055】

更なる例示的实施形態において、半反射層18は、不連続層である。この実施形態において、半反射層18の組成物は、半反射層18全体に実質的に一貫性があるが、半反射層18は領域によって2つ以上の不連続な区域に分けられる。不連続な半反射層18は、暴露面の「海」の中の半反射島の任意のパターンを含んでよい(つまり、検出層16は暴露される)。検出層16上の半反射島の大きさと密度は必要に応じて変化してよく、検出層16の上面を通じて一様に分散するか又は非一様に分散してよい。前記半反射島は、検出層16の上面を通じて一様に分散することができ、少なくとも一つの次元(すなわち、長さ、幅、又は直径)において、少なくとも5ナノメートル、又は1~1000ナノメートル、もしくは1~10マイクロメートルを有することができるが、任意の半反射島の大きさ、形状及び密度が使われてよい。いくつかの実施形態では、検出層16の暴露面は、1~100マイクロメートルの範囲に少なくとも一つの次元(すなわち、長さ、幅、又は直径)を有することができるが、暴露面は、任意の次元を有してよい。

40

【0056】

50

検出層 16 上にわたって不連続な半反射層 18 を提供する 1 つの適した方法に、レーザーアブレーションが含まれる。半反射層 18 の部分は、本開示に矛盾しない範囲で全て本開示に組込まれる米国特許番号 6,180,318 及び 6,396,616 に記載のように、当該部分をレーザーにさらすことによって取り除くことができる。不連続な半反射層 18 を作るために用いられる他の代表的な方法には、例えば、フォト結像法がある。

#### 【0057】

1 つの実施形態において、不連続な半反射層 18 は、検出層 16 の上面を通じて一様に分散する多数の半反射島を含み、各半反射島は、少なくとも 1 マイクロメートル、又は 10 ~ 100 マイクロメートルの長さ、幅、又は直径を有する正方形又は円形の形状の上面領域を持つ。各半反射島は、三角形、矩形、星型、ダイヤモンド形などを含むが、これらに限定されない様々な形状、及び少なくとも 1 マイクロメートル、又は 10 ~ 100 マイクロメートルの 1 つ以上の次元を持つ上面領域を有することを理解すべきである。更に、各半反射島は 1 つ以上の検体に対して浸透性であるか又は非浸透性のいずれでもあり得ることを理解すべきである。半反射島が 1 つ以上の検体に浸透性をもつとき、比色分析センサは、1 つ以上の検体が暴露面を通して直接及び、半反射島を通して間接的に検出層 16 に接触させるようにする。

#### 【0058】

開示された検出層 16 又はセンサ 10 は、単独で用いられるか、又は一つ以上の検体の存在及び / 又は濃度を検出する装置の一部であってよい。1 つの実施形態において、検出層 16 又はセンサ 10 は、少なくとも部分的にハウジングによって囲まれる。ハウジングは、半反射層 18 又は検出層 16 より上に配置される少なくとも一つの開口部を含むことができ、半反射層 18 又は検出層 16 は、少なくとも一つの当該開口部を通して可視である。いくつかの実施形態では、ハウジングは、少なくとも一つの開口部を含み、視角によるセンサの可視色変動の可能性（及びセンサ読取値に関するユーザの混同）を最小化するために、前記開口部は、半反射層 18 又は検出層 16 の上面に対する視野を制限する。いくつかの実施形態では、制限された視野によって、半反射層 18 又は検出層 16 の上面の視野は直角視（すなわち、半反射層 18 又は検出層 16 の外面に垂直な位置からの視野）から、 $\pm 30$  度又は  $\pm 15$  度の範囲内に制限される。

#### 【0059】

本明細書において記載されているセンサ 10 は、センサ 10、光源、及び任意選択で、センサ 10 の変色をモニタする手段（装置）を含むシステムとして用いることができる。光源は、自然及び / 又は人工の光源であり得る。モニタリングは、さまざまな方法で行うことができる。それは、光探知器、又は他の適した手段によって、視覚的に行うことができる。

#### 【0060】

検出層 16 によって検出される検体は、蒸気又は液状媒体中に存在してもよい。例えば、検体は、空気中又は液体溶媒中に存在してもよい。いずれにせよ、多くの実施形態で、少なくとも検体の一部は、検出層 16 と相互作用するために、センサ 10 の（あれば）半反射層 18 に浸透する。

#### 【0061】

2 つ以上のセンサ 10 は、配列を形成して一緒に使用してもよい。配列はいかなる適した形態であってもよい。例えば、配列は 2 つ以上のセンサ 10 を横並びにして含むことができ、又はセンサ 10 は基材の相対する側に、付着されるか、又はその上に作成され得る。所与の配列中のセンサ 10 は、同一又は異なるタイプでもよい。センサ 10 の配列は、化学薬品の存在を検出する場合に対して、配列全体からのユニークな反応識別特性に基づいた検体の識別に役立つだろう。

#### 【0062】

センサ 10 は、例えば、広範囲にわたる有機性の蒸気を検出するような、多くの有用なアプリケーションをもつことができる。センサ 10 は、溶液又はガス内で所与の検体の存在及び / 又は濃度を検出するために用いることができる。センサ配列は、溶液又はガス内

10

20

30

40

50

で1つ以上の検体の存在及び/又は濃度を検出するために用いることができる。

#### 【0063】

多くの実施形態において、使用の前に、本発明の多層フィルムセンサは、検出される検体を実質的に含まない。使用前の「暴露されていない」センサ10は、(あれば)半反射層18を通して見ると最初のカラーを表示するか又は無色(銀色)である。検出対象の1つ以上の検体に暴露されると、「暴露されていない」センサ10は、検体を含有する比色分析センサに変わる。検体を含有する比色分析センサは、(i)最初のカラーと異なる第二のカラーを示すか、又は(ii)最初のカラーから銀色(又は無色)の状態へ色の変化を受ける。

#### 【0064】

本明細書に記載されているプラズマによる微小多孔性検体検出フィルムは以下の望ましい特徴の1つ以上を有する：気相化学的選択による組成物の制御；高度な多孔性；加熱による光学的厚さの大きな変化；加熱条件によって親水性にも、疎水性にもなり得る；及び/又は高い屈折率(1.9)の躯体。これらのプラズマ堆積プロセスは、単純で頑強であり、以下の利点の1つ以上を有する：有毒な化合物を用いないドライでクリーンな合成方法；一貫した色の一様なフィルムの合成；連続的1パス処理のため、改善が容易である；レーザー光又は他のパターン化加熱手法による加熱により、光学的性質を空間的に調整する能力を有する；及び/又は加熱ステップの後、 $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $CF_4$ 、 $O_2$ のような気体内プラズマ処理による親水性、疎水性、親油性、疎油性、などの付与。本明細書において記載されている検体センサは、以下の、劇的に改良されたセンサ特性の組合せを1つ以上を含んでいる：検体検出層の疎水性；複数の誘電体又は多孔質層と対照的に単一の誘電体又は多孔質層を必要とする単純な構造、(この単一層構造は、単一層構造が有機性の蒸気の検出に良好な感度を備え得ることを示している)；高速な応答時間；低濃度における高速な反応性；及び/又は湿潤な条件下における有機性の蒸気への優れた反応。

#### 【0065】

本発明は、本明細書に記載の特定の実施例に限定され则认为るべきではなく、さらに適切に言えば添付の特許請求の範囲に相当する本発明の全態様を包含すると理解されるべきである。本明細書を検討すると様々な修正形態、等価の方法、並びに本発明を適用できる非常に多くの構造が、本発明が対象とする当業界の技術者には容易に明らかであろう。

#### 【実施例】

#### 【0066】

##### 試験方法

光学的厚さは、フロリダ州ダンディン(Dunedin)のオーシャンオプティクス(Ocean Optics)社製のUSB-2000分光計と光ファイバー束を用いた直角入射反射計測で測定された。タングステン・ハロゲン光源(フロリダ州ダンディン(Dunedin)のオーシャンオプティクス社製モデルLS-1)からの白色光は分岐ケーブル脚部の1本を使用して直角入射され、反射プローブが基材表面の近傍(数ミリメートル)に置かれた。反射光線の強度は、分光計によってモニタされた。研究誌(S.V.バブ(Babu)、モーゼ・デビッド(Moses David)及び、ラメーシュC.パテル(Ramesh C. Patel)応用光学(Applied Optics)(30)1991839~846頁)で説明されている手順に従って光学的厚さを算出するために、反射光の極値のピーク位置が使用された。

#### 【0067】

##### プラズマ反応器

プラズマ堆積の非晶質ランダム共有結合の網状層が、平面RFプラズマシステムで堆積された。システムは、ターボ分子ポンプ(ブレーザー(Balzers)社、モデルTPH2000)でポンプ輸送され、乾燥ポンプ装置(dry pumping station)(エドワーズ・ルーツ・ポンプ(Edwards roots pump)EH1200とiQDP80乾燥機械式ポンプ)でバックアップされた。気体流率は、MKSデジタル流量調節器によって制御された。RF電力は、整合伝送網を通じて3kWのRFPP電源(高度エネルギーモデル(Advanced Energy Model)RF30H)から、周波数13.56MHzで供給された。非晶質共有結合

網状層の堆積前のチャンバのベース圧力は、 $1 \text{ E} - 3 \text{ Pa}$ であった。基材試料は、カプトンテープで電極にテープ付けされた。

【0068】

(実施例1)(TMS/ブタジエン/ $\text{O}_2$ 混合物からのプラズマ層堆積)

ケイ素基材試料は駆動電極にテープ付けされ、基材は圧力 $1.07 \text{ Pa}$ ( $8 \text{ mTorr}$ )及び $1000$ ワットのRF電力でアルゴンガス $400 \text{ sccm}$ が $45$ 秒間プライミングされた。アルゴンプライミング・ステップ間の基材上のDC自己バイアスは、 $-860$ ボルトであった。プライミング・ステップの直後に、ガス混合物を含んでいるテトラメチルシラン(tetramethylsilane)、 $1,3$ ブタジエン及び酸素が、真空室内に入れられた。プラズマは下記の条件下で維持され、 $1.061$ マイクロメートルの非晶質ランダム共有結合網状のフィルムを作成した：

【0069】

【表1】

テトラメチルシランの流速：	$100 \text{ sccm}$
$1,3$ ブタジエンの流速：	$160 \text{ sccm}$
酸素の流速：	$100 \text{ sccm}$
処理圧力：	$4.67 \text{ Pa}$ ( $35 \text{ mTorr}$ )
高周波電力：	$100$ ワット
DC自己バイアス電圧：	$-120$ ボルト
堆積時間	$16.5$ 分

【0070】

(実施例2)(微小多孔性非晶質共有結合網状層の合成)

上記の実施例1で作成された非晶質共有結合網状のフィルムに、微小多孔性検体の検出フィルムを作成するために、異なる加熱条件のタイプを課した。異なる加熱条件の概要を、下記の表1に示す。

【0071】

【表2】

表1 試料 番号	室温	加熱温度、 $^{\circ}\text{C}$	加熱時間、 分	光学的厚さ nm	光学的 厚さの変化
対照例		なし	0	$1550$	
1	空気	$450$	2	$1450$	$-6.7$
2	空気	$450$	5	$1260$	$-19$
3	空気	$450$	30	$1110$	$-28$
4	空気	$450$	60	$1080$	$-31$
5	空気	$450$	$1440$	$860$	$-44$
6	真空	$500$	60	$1440$	$-6.8$
7	窒素	$500$	60	$1340$	$-10$
8	空気	$450$	$1440$	$921$	$-38$
9	窒素	$550$	$1440$	$1235$	$-21$

【0072】

上の表から、検出層の光学的厚さの変化は加熱時間量に伴って徐々に増加しており、この変化は非常に大きくなり得る(摂氏 $450$ 度で $1440$ 分の空気環境で長時間加熱すると $44\%$ の変化)。同程度の加熱時間では、窒素又は真空加熱で生じる検出層の光学的厚

さの変化はより小さい。

【 0 0 7 3 】

( 実施例 3 ) ( 微小多孔性層の反射率スペクトル )

この実施例は、薄膜干渉効果によって生じる反射率振動のピーク位置がどのように加熱プロセスによってシフトされるかを空気、真空及び窒素被加熱フィルムの加熱挙動の違いを例として示す。

【 0 0 7 4 】

上記の実施例 1 で作成された非晶質共有結合網状層の反射率が加熱の前後で測定された結果を空気と窒素それぞれの中で加熱したものについて図 2 に示す。

【 0 0 7 5 】

図 2 から、全ての被加熱フィルムについて、それらに生じた多孔性のためにピーク位置は大きく変動して、窒素及び真空での被加熱フィルムと比較して、空気の被加熱フィルムのピーク位置の変動はより大きく、真空及び窒素被加熱フィルムでは、反射率振動の振幅は波長の減少と共に減少することがわかる。振幅の減少は、窒素被加熱フィルムにおいて最も顕著に現れる。この振幅の減少は、電磁スペクトルの青及び紫外部に向かって波長が減少するにつれて、被加熱フィルムの吸収レベルは増加することを示唆している。

【 0 0 7 6 】

( 実施例 4 ) ( 微小多孔性層の分光偏光解析法 )

この実施例は、微小多孔性非晶質ランダム共有結合網状層において加熱プロセスによって生じる光学定数及び多孔性の大きさを示す。実施例 1 に従って堆積された非晶質ランダム共有結合網状層は、空気中で加熱され、その結果生じた微小多孔性の非晶質共有結合網状層は、可変入射角分光エリプソメトリー ( V A S E ) を用いて非晶質ランダム共有結合網状層の多孔性と光学定数が加熱の前後で分析された。堆積されたままのフィルムの厚さ及び多孔性は、それぞれ ( respectfully ) 4 5 3 ナノメートル及び 0 % である一方、空気中で加熱された非晶質ランダム共有結合網状層の厚さ及び多孔性は、それぞれ 3 6 1 ナノメートル及び 4 7 % であると測定された。両方の層の屈折率は光波長が 3 5 0 ~ 1 0 0 0 ナノメートルに増加するにつれて類似した曲線で減少したが、加熱された ( 微小多孔性 ) 非晶質ランダム共有結合網状層は、3 5 0 ~ 1 0 0 0 ナノメートルの各波長で堆積されたままのフィルムより約 2 5 % 大きい屈折率を有していた。

【 0 0 7 7 】

( 実施例 5 ) ( トルエン蒸気に暴露された微小多孔性層の色の变化 )

この実施例は、基材上の微小多孔性ランダム非晶質共有結合網状層がトルエン蒸気を検出する能力を示す。この実施例の基材は最初にアルミニウム反射フィルムを塗布された多孔質酸化アルミニウムディスクである。プラズマ層は、次に、実施例 1 に記載されている方法でアルミニウム層の上に堆積された。非多孔性非晶質共有結合網状層を形成するために、プラズマ堆積の非晶質ランダム共有結合網状層は実施例 2 のように摂氏 4 5 0 度で 3 0 分間加熱された。加熱ステップの後、アルミニウムの半反射フィルムは、干渉色を作成するために、微小多孔性非晶質共有結合網状層上へスパッタ堆積された。この着色したセンサ物品の反射率スペクトルは、トルエンの異なる曝露水準 ( 5 0 、 1 0 0 、 2 0 0 、 5 0 0 、 1 0 0 0 、 2 0 0 0 、 4 0 0 0 p p m ) で測定されて、記録された。

【 0 0 7 8 】

その結果、センサ物品が異なるトルエン濃度のトルエン蒸気にさらされると、センサ物品の反射率は異なる波長についてどのように変化するかを示される。この結果から、濃度が 5 0 p p m 程度に小さいときでさえ、反射率ははっきりと速く変化することがわかる。さらに、速い、明確な変化は、1 0 0 、 2 0 0 、 5 0 0 、 1 0 0 0 、 2 0 0 0 及び 4 0 0 0 p p m それぞれで、それぞれの濃度変化において明らかに現れる。これらの結果は、低濃度においてさえ、有機蒸気を検出する手段としての、微小多孔性非晶質共有結合網状層構造の有効性を示す。

【 0 0 7 9 】

( 実施例 6 ) ( 加熱条件に対する検出層の M E K 反応 )

この実施例は、微小多孔性検体検出層の感度を加熱条件に合わせて調整する能力を示す。検体検出フィルムが、ケイ素基材上に設置されて、実施例 1 及び 2 で概説された手順に従って、異なる条件下で加熱された。結果として生じる物品は異なる濃度の下でメチルエチルケトン ( M E K ) 蒸気に暴露されて、色の変化が M E K 濃度の関数として、測定されて、図 3 に示される。

#### 【 0 0 8 0 】

図 3 から、検出層の感度は加熱条件の強い関数であることがわかる。真空又は N 2 加熱とマークされたもの以外の全ての曲線は、空気環境において加熱されている。これらの空気で加熱した物品について、感度は、加熱時間の直接の関数であることがわかる。加熱時間が 2 分 ~ 2 4 時間に増加するにつれて、M E K の濃度 5 0 p p m における波長変動は 1 . 2 ~ 2 7 . 8 まで徐々に増加することがわかる。さらに、最大の変化が最初の 5 0 p p m 内で発生することがわかり、大きさ 1 ナノメートル未満の小孔がかなりの部分であることを示している。この加熱研究において試みられた 6 0 分間の加熱時間では真空及び窒素による加熱反応は、緩やかであることがわかる。有機蒸気の濃度 5 0 p p m における 2 7 . 8 ナノメートルの波長シフトは、非常に高く、人の目によって容易に判別することができる。

#### 【 0 0 8 1 】

( 実施例 7 ) ( 加熱条件に対する検出層のトルエン反応 )

この実施例は、加熱条件に合わせて微小多孔性の検体検出層の感度を調整する能力を示す。検体検出フィルムは、ケイ素基材上に設置されて、実施例 1 及び 2 で概説される手順に従って、異なる条件下で加熱された。結果として生じた物品は異なる濃度の下でトルエン蒸気に暴露されて、色の変化がトルエン濃度の関数として測定され、図 4 に示されている。

#### 【 0 0 8 2 】

図 4 から、検出層の感度は加熱条件の強い関数であることがわかる。真空又は N 2 加熱とマークされたもの以外の全ての曲線は、空気環境において加熱されている。これらの空気で加熱した物品について、感度は、加熱時間の直接の関数であることがわかる。加熱時間が 2 分 ~ 2 4 時間に増加するにつれて、トルエンの濃度 5 0 p p m における波長変動は 0 ~ 2 1 . 4 まで徐々に増加することがわかる。さらに、最大の変化が最初の 5 0 p p m 内で発生することがわかり、大きさ 1 ナノメートル未満の小孔がかなりの部分であることを示している。真空及び窒素で加熱された物品も、トルエン蒸気への優れた反応を示す。

#### 【 0 0 8 3 】

( 実施例 8 a ) ( 加熱条件に対する検出層の高湿度エチルベンゼン反応 )

この実施例は、微小多孔性の検体検出層の高湿度感度を加熱条件に合わせて調整する能力を示す。検体検出フィルムは、ケイ素基材上に設置されて、実施例 1 及び 2 で概説される手順に従って、異なる条件下で加熱された。結果として生じた物品は相対湿度 ( R H ) 7 2 % の非常に湿った条件下で ( 5 0 、 1 0 0 、 2 0 0 、 5 0 0 、 1 0 0 0 、 2 0 0 0 p p m の ) エチルベンゼン蒸気に暴露され、反射率スペクトルが、エチルベンゼン濃度の関数として測定された。

#### 【 0 0 8 4 】

その結果、検体検出フィルムは ( 7 2 % R H までの ) 高水準の湿度下でさえ、エチルベンゼン蒸気を検出する能力を示すことがわかる。その結果、検体検出フィルムが 2 4 % R H ~ 7 2 % R H の増加する水準の湿度にさらされたときのピークの位置はごくわずかな変化しか示さないが、その一方、これらのさまざまな湿度条件下で 5 0 p p m のエチルベンゼン蒸気に暴露されても大きな変動があることを示唆していることがわかる。さらに、最も大きな波長変動は最も低濃度のエチルベンゼン ( 5 0 p p m ) で起こり、検体検出フィルムの空孔構造が 1 ナノメートル以下の非常に小さい細孔サイズを有しており有機蒸気の検出に、適していることを示していることがわかる。

#### 【 0 0 8 5 】

( 実施例 8 b ) ( 加熱条件に対する検体検出層の高湿度反応 )

この実施例は、非常に湿った条件下で低濃度の有機蒸気を検出し、また、加熱条件を制御することによって検体検出層の感度を調整する、検体検出層の能力を示す。検体検出フィルムは、ケイ素基材上に設置されて、実施例 1 及び 2 で概説される手順に従って、異なる条件下で加熱された。結果として生じる物品は 72 % RH の湿潤条件下で異なる濃度水準のエチルベンゼンに暴露され、色の変動はエチルベンゼン濃度の関数として測定されて、図 5 に示される。

【0086】

図 5 から、検体検出層の反応は加熱条件に対して大きな差を示すことがわかる。空気中の加熱によってできる全ての検体検出層は、高湿度の条件下でエチルベンゼンに対する感度が著しく低いレベルになることを示すことがわかる。一方、窒素又は真空において加熱された検体検出層は、非常に湿った条件下で 50 ppm の濃度でさえ、エチルベンゼンへの優れた反応を示す。窒素及び真空中で加熱された物品は、50 ppm の濃度でそれぞれ 20.4 及び 23.8 nm の波長シフトを示すことがわかる。この結果から、検体検出層は有機蒸気を検出するための頑強な層として有用なことを示すことがわかる。

【0087】

(実施例 8c) (72 % RH でのエチルベンゼンに対する検体検出層のカラーシミュレーション)

この実施例は高湿度の条件下で低濃度の有機蒸気に暴露されるとき検体検出層が視覚的に知覚しうる色変化を表示する能力を示す。検体検出フィルムが、実施例 1 及び 2 で説明したように、窒素中で加熱してシリコンウエハ上に設置された。検体検出層は、続いて、高湿度にさらされてから、濃度が増加しているエチルベンゼンに暴露された。反射率スペクトルが続いて測定されて、記録された。

【0088】

その結果から、低濃度の有機蒸気下でさえ明確な色変化が人の目によって識別されることがわかる。これらの色変化は、有機蒸気に暴露されたときの変化を最大にするような適した初期着色を設計することによって、更に最適化され得る。

【0089】

(実施例 9) (加熱条件に対する検体検出層の高湿度反応)

この実施例は、加熱条件の選択によって検体検出層の親水性及び疎水性を調整する能力を示す。検体検出フィルムは、ケイ素基材上に設置されて、実施例 1 及び 2 で概説される手順に従って、異なる条件下で加熱された。結果として生じた物品は 24 % ~ 72 % の異なる水準の相対湿度にさらされ、色の変化は相対湿度パーセント (% RH) の関数として、測定された。これらの測定の結果は、図 6 に例示される。

【0090】

空気中で加熱された全ての物品は 20 % ~ 72 % RH の湿度に大きな反応を示すことがわかるが、窒素及び真空中で加熱された物品は湿度に対してごくわずかな反応しか示さないことがわかる。したがって、検体検出物品の親水性又は疎水性は、異なる適用に対する加熱条件の選択によって制御することができる。

【0091】

本出願では、以下の態様が提供される。

1. 検体の検出層を形成する方法であって、プラズマをオルガノシラン、酸素、及び炭化水素を含むガス混合物から形成する工程、非晶質ランダム共有結合網状層を形成するために前記プラズマを基材に堆積する工程、及び微小多孔性非晶質ランダム共有結合網状層を形成するために前記非晶質ランダム共有結合網状層を加熱する工程を含む、方法。

2. 前記加熱工程が、0.5 ~ 10 ナノメートルの平均孔径を有する微小多孔性の非晶質ランダム共有結合網状層を形成するために前記非晶質ランダム共有結合網状層を加熱することを含む、態様 1 に記載の方法。

3. 前記堆積工程が、0.1 マイクロメートル ~ 2 マイクロメートルの光学的厚さを有する非晶質ランダム共有結合網状層を形成するために前記プラズマを基材に堆積することを含む、態様 1 に記載の方法。

10

20

30

40

50

4. 前記成形工程が、プラズマをオルガノシラン、酸素、及び(C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub>)アルカンまたは(C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub>)アルキンを含むガス混合物から形成することを含む、態様1に記載の方法。

5. 前記加熱工程が、0.5 ~ 10ナノメートルの平均孔径を有する親水性の微小多孔性非晶質共有結合網状層を形成するために酸化性雰囲気において前記非晶質ランダム共有結合網状層を加熱することを含む、態様1に記載の方法。

6. 前記加熱工程が、0.5 ~ 10ナノメートルの平均孔径を有する疎水性微小多孔性ランダム非晶質共有結合網状層を形成するために還元性雰囲気において前記非晶質ランダム共有結合網状層を加熱することを含む、態様1に記載の方法。

7. 前記堆積工程が、非晶質ランダム共有結合網状層を形成するために光を反射する基材上に前記プラズマを堆積する工程を含む、態様1に記載の方法。

8. 前記成形工程が、プラズマをテトラメチルシラン、酸素、及び1,3-ブタジエンを含むガス混合物から形成する工程を含む、態様1に記載の方法。

9. 暴露された微小多孔性の非晶質ランダム共有結合網状層を形成するために前記微小多孔性の非晶質ランダム共有結合網状層を検体に暴露して、前記暴露された微小多孔性非晶質ランダム共有結合網の光学的変化を通して検体を検出する工程を更に含む、態様1に記載の方法。

10. 前記堆積工程が、非晶質ランダム共有結合網状層を形成するために前記プラズマを透過性基材に堆積する工程を含む、態様1に記載の方法。

11. 前記微小多孔性の非晶質ランダム共有結合網状層上に光反射層を配置することを更に含む、態様1に記載の方法。

12. 第2の非晶質共有結合網状層を形成するために前記非晶質ランダム共有結合網状層に前記プラズマを堆積する工程を更に含む、態様1に記載の方法。

13. 第1の光学的厚さを有する前記微小多孔性の非晶質ランダム共有結合網状層を検体に暴露させて、第1の光学的厚さと異なる第2の光学的厚さを有する暴露された微小多孔性の非晶質ランダム共有結合網状層を形成し、第1の光学的厚さと第2の光学的厚さの違いを通じて検体を検出する工程を更に含む、態様1に記載の方法。

14. 検体センサであって、基材と、微小多孔性の非晶質ランダム共有結合網状層であって、ケイ素、炭素、水素及び酸素を含み、平均孔径0.5 ~ 10ナノメートル、光学的厚さ0.2 ~ 2マイクロメートル及び全容積の少なくとも20%が孔隙量である全容積を有する微小多孔性の非晶質共有結合網状層と、を含む検体センサ。

15. 全容積の少なくとも50%が、孔隙量である、態様14に記載の検体センサ。

16. 前記微小多孔性の非晶質ランダム共有結合網状層が、第1の光反射層上に配置される、態様14に記載の検体センサ。

17. 前記微小多孔性の非晶質ランダム共有結合網状層が、基材上に堆積されたプラズマであり、前記プラズマはオルガノシラン、酸素、及び炭化水素を含むガス混合物から形成され、続いて加熱される、態様14に記載の検体センサ。

18. 前記微小多孔性の非晶質ランダム共有結合網状層が、親水性である、態様14に記載の検体センサ。

19. 前記微小多孔性の非晶質ランダム共有結合網状層が、疎水性である、態様14に記載の検体センサ。

20. 第2の光反射層を更に含み、前記微小多孔性の非晶質ランダム共有結合網状層が、第1の光反射層と第2の光反射層との間に配置される、態様14に記載の検体センサ。

21. 前記センサが、比色分析センサである、態様14に記載の検体センサ。

22. 前記微小多孔性の非晶質ランダム共有結合網状層の上に配置される第2の微小多孔性の非晶質ランダム共有結合網状層を更に含む、態様14に記載の検体センサ。

23. 前記基材が、透過性基材である、態様14に記載の検体センサ。

本発明について、そのいくつかの実施形態に関連して説明した。上記の詳細な説明及び実施例は、理解を明確にするためにのみ示されたものであり、不必要な限定がそれらから解釈されるべきではない。本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく、多数の変更が、

10

20

30

40

50



説明した実施形態に対してなされ得ることが、当業者には理解されよう。したがって、本発明の範囲は、本明細書において説明した構成及び構造の厳密な細部に限定されるべきではなく、むしろ、特許請求の範囲の文言によって限定されるべきである。本明細書中に引用される特許、特許文献、及び刊行物の完全な開示は、それぞれが個々に組み込まれたかのように、その全体が参考として組み込まれる。なんらかの不一致がある場合、定義を含む本明細書が優先されるべきである。

【0092】

本開示は、各種実施形態の詳細な説明を添付の図面と関連して考慮することによって、より完全に理解することができる。

【0093】

本発明は様々な変更例及び代替形状が可能であるが、その具体例を一例として図面に示すとともに詳細に説明する。本発明の意図は、しかしながら、説明する特定の実施形態に限定しようとするものではないことは理解されよう。逆に本発明は、本発明の精神及び範囲内にあるすべての修正形態、等価形態、及び代替形態を包含するはずである。

【図面の簡単な説明】

【0094】

【図1】例示的な検体センサの図式的な横断面図。

【図2a】実施例3～9で測定されたデータのグラフである。

【図2b】実施例3～9で測定されたデータのグラフである。

【図2c】実施例3～9で測定されたデータのグラフである。

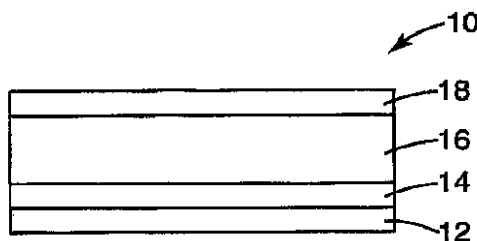
【図3】実施例3～9で測定されたデータのグラフである。

【図4】実施例3～9で測定されたデータのグラフである。

【図5】実施例3～9で測定されたデータのグラフである。

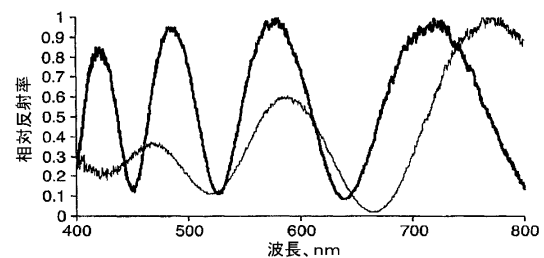
【図6】実施例3～9で測定されたデータのグラフである。

【図1】



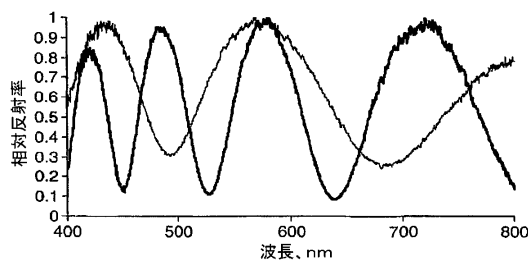
**Fig. 1**

【図2b】



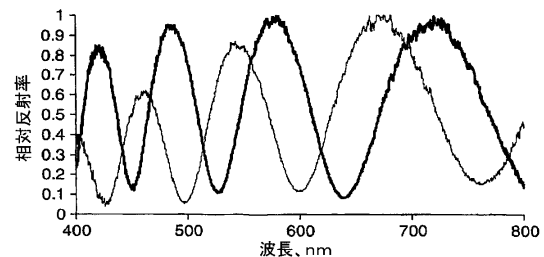
**Fig. 2b**

【図2a】



**Fig. 2a**

【図2c】



**Fig. 2c**

【図 3】

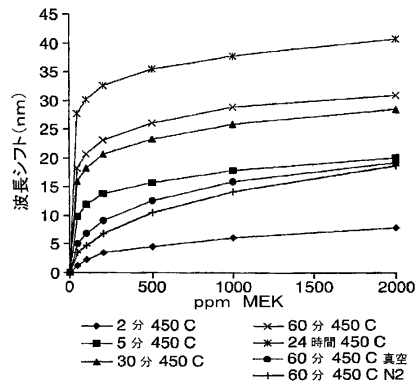


Fig. 3

【図 4】

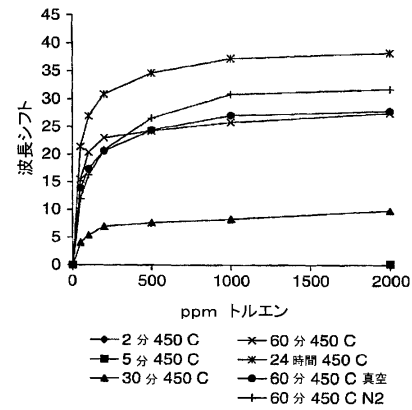


Fig. 4

【図 5】

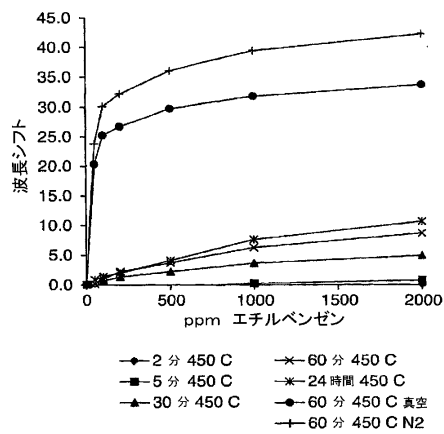


Fig. 5

【図 6】

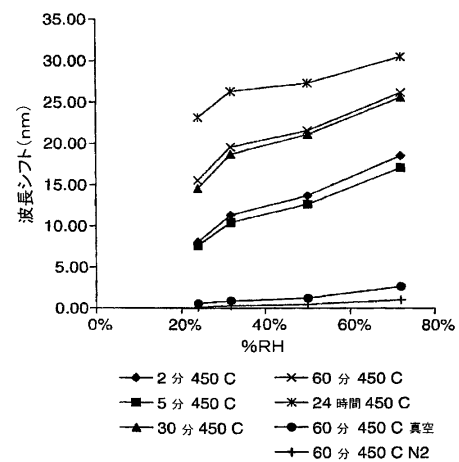


Fig. 6

## フロントページの続き

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100098486

弁理士 加藤 憲一

(72)発明者 デイビッド, モーゼス エム.

アメリカ合衆国, ミネソタ 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

(72)発明者 レイカウ, ニール エー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 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

(72)発明者 ボウルチ, ドーラ エム.

アメリカ合衆国, ミネソタ 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

(72)発明者 トレンド, ジョン イー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 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

審査官 遠藤 孝徳

(56)参考文献 特開2004-274052(JP, A)

国際公開第2005/111588(WO, A1)

国際公開第2004/031760(WO, A1)

米国特許第6416938(US, B1)

特表平4-507146(JP, A)

特開平3-231142(JP, A)

特開2005-300528(JP, A)

特表2004-538478(JP, A)

特公平5-78316(JP, B2)

国際公開第2005/057219(WO, A1)

国際公開第2005/062986(WO, A2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 21/75 - 21/83

G01N 21/17 - 21/61

G01N 31/00 - 31/22