

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5955379号
(P5955379)

(45) 発行日 平成28年7月20日(2016.7.20)

(24) 登録日 平成28年6月24日(2016.6.24)

(51) Int.Cl.

F I

GO 1 N 27/22 (2006.01)

GO 1 N 27/22

A

GO 1 N 21/27 (2006.01)

GO 1 N 21/27

B

請求項の数 1 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2014-505175 (P2014-505175)
 (86) (22) 出願日 平成24年4月2日(2012.4.2)
 (65) 公表番号 特表2014-514562 (P2014-514562A)
 (43) 公表日 平成26年6月19日(2014.6.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/031798
 (87) 国際公開番号 W02012/141925
 (87) 国際公開日 平成24年10月18日(2012.10.18)
 審査請求日 平成27年1月21日(2015.1.21)
 (31) 優先権主張番号 61/475,000
 (32) 優先日 平成23年4月13日(2011.4.13)
 (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】 揮発性有機化合物の検出方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) センサ素子を準備する工程であって、前記センサ素子が、反射導電性電極と、半反射導電性電極と、前記反射導電性電極と前記半反射導電性電極との間に挟まれた、光透過性の微多孔性誘電体材料を含む検出層とを含み、前記半反射導電性電極及び前記反射導電性電極のうちの少なくとも1つが、検体蒸気に対して透過性である、工程と、

b) ある温度及び湿度レベルにおける、前記センサ素子の基準静電容量及び基準反射スペクトルを決定する工程と、

c) 前記検体蒸気に曝露しながら前記センサ素子の静電容量を得て、測定された静電容量を得る工程と、

d) 前記検体蒸気に曝露しながら前記センサ素子の反射スペクトルを得て、スペクトル特性を含む測定された反射スペクトルを得る工程と、

e) 前記センサ素子の真の静電容量を得る工程であって、前記真の静電容量が、前記測定された静電容量から前記センサ素子の基準静電容量を引いた静電容量と等しい、工程と、

f) 前記スペクトル特性の波長シフトを得る工程であって、前記スペクトル特性の前記波長シフトが、前記基準反射スペクトル及び前記測定された反射スペクトルにおける前記スペクトル特性の波長差と等しい、工程と、

g) 前記真の静電容量及び前記スペクトル特性の前記波長シフトを参照ライブラリと照らし合わせる工程であって、前記参照ライブラリが、複数の参照検体蒸気についての、前

10

20

記スペクトル特性の前記波長シフトと前記真の静電容量との間の参照相関、又は少なくともも1つのそれらの微分係数を含む、工程と、

h) 前記検体蒸気の化学分類又は正体のうちの少なくとも1つを決定する工程と、を含む、センサ素子の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、揮発性化合物を検出するための方法及び装置に関する。

【背景技術】

【0002】

揮発性有機化合物(VOC)の検出は、環境上及び安全上の懸念から多くの用途において潜在的な重要性を持つ。光イオン化法、重量法、分光法などを使用したVOC検出のための様々な技法が開発されてきた。現在商品化されている多くのVOC検出技術では、VOCを同定することができない。例えば、普及した検出技術である光イオン化検出法(PID)では、どのようなVOCでも、定量的情報を得るためには事前の同定が必要である。VOCを同定するためには、例えば、ガスクロマトグラフィー質量分析(GCMS)装置などの、精巧かつ高価な装置が一般に使用される。小型化の努力にも関わらず、GCMSは現場において(例えば製造施設又は店舗において)、使用が依然として困難、かつ高価である。

【0003】

2つの層の間に挟まれた微多孔性誘電体材料を含み、層の少なくとも1つが、微多孔性誘電体材料に吸収される検体蒸気(例えば、揮発性有機化合物)に浸透性である、様々な吸収性静電容量センサ又は光化学センサが考案されてきた。本明細書で使用する時、用語「吸収された」とは、材料が、単に孔壁に吸着されるか、又は微多孔性誘電体材料の塊(bulk)の中に溶解するに関わらず、微多孔性誘電体材料中に配置されていくことを意味する。これらのセンサは、吸収されたVOCに起因する、微多孔性材料の特性の変化を検出する。例えば、光化学センサは、微多孔性誘電体材料の屈折率の変化によって起きる反射光のスペクトル変化を検出し、静電容量センサは、微多孔性誘電体材料の誘電率の変化によって起きる静電容量の変化を検出する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

揮発性有機化合物などの既知の検体の濃度を測定することが可能な光化学センサ及び静電容量センサの両方が開発されてきたが、現在に至るまで、このような吸収性センサを使用して検体を同定する方法はおろか、化学的タイプを分類する方法さえ知られていない。

【課題を解決するための手段】

【0005】

1つの態様では、本開示は、センサ素子の使用方法を提供し、この方法は、

a) センサ素子を準備する工程であって、センサ素子が、反射導電性電極と、半反射導電性電極と、反射導電性電極と半反射導電性電極との間に挟まれた光透過性の微多孔性誘電体材料を含む検出層とを含み、半反射導電性電極及び反射導電性電極のうちの少なくとも1つが、検体蒸気に透過性である、工程と、

b) ある温度及び湿度レベルにおける、センサ素子の基準静電容量及び基準反射スペクトルを決定する工程と、

c) 検体蒸気に曝露してセンサ素子の静電容量を得て、測定された静電容量を得る工程と、

d) 検体蒸気に曝露しながらセンサ素子の反射スペクトルを得て、スペクトル特性を含む測定された反射スペクトルを得る工程と、

e) センサ素子の真の静電容量を得る工程であって、真の静電容量が、測定された静電容量からセンサ素子の基準静電容量を引いた静電容量と等しい、工程と、

f) スペクトル特性の波長シフトを得る工程であって、スペクトル特性の波長シフトが、基準反射スペクトル及び測定された反射スペクトルにおけるスペクトル特性の波長差と等しい、工程と、

g) 真の静電容量及びスペクトル特性の波長シフト、又は少なくとも1つのそれらの微分係数を参照ライブラリと照らし合わせる工程であって、参照ライブラリが、複数の参照検体蒸気についての、スペクトル特性の波長シフトと真の静電容量との間の参照相関、又は少なくとも1つのそれらの微分係数を含む、工程と、

h) 検体蒸気の化学分類又は正体のうちの少なくとも1つを決定する工程と、を含む。

【0006】

有利なことに、本開示に記載の方法では、(例えば、GCMSと比較して)比較的安価かつ携帯型の蒸気センサを使用して、例えば揮発性有機化合物といった検体蒸気を分類及び/又は同定することが可能である。

【0007】

特許請求の範囲を含む本開示の方法に記載の工程は、特に定めのない限り、任意の好適な順序で実行してよい。

【0008】

本開示の実施において使用されるセンサ素子は、一般に、吸収性誘電体層が第1導電性電極及び第2導電性電極と十分に密接し、それによって層中に含まれる吸収性誘電体材料が、電極によって形成される電界と相互作用することができるよう構成される。センサ素子の動作時に、吸収性誘電体層は、1種類以上の検体(例えば、1種類以上の有機蒸気)を吸収すると、電気的特性の変化を示す。電気的特性は、以下に説明する静電容量に関する特性であってよい。このような、静電容量に関連する特性の変化は、(例えば、電極に電圧差を付与することによって)第1導電性電極と第2導電性電極との間に電荷差を付与して、検体の存在に応答したセンサ素子の特性を監視することにより、測定することができる。

【0009】

用語「静電容量に関する特性」とは、任意の電気的特性及びその測定値を包含し、これは一般的に電荷の付与(一定又は時変のどちらでも)並びに電荷の付与中、及び/又は付与後の電気的特性の監視と関連する。このような特性としては、例えば、静電容量だけではなく、インピーダンス、インダクタンス、アドミタンス、電流、抵抗、コンダクタンスなどが挙げられ、当該技術分野において既知の様々な方法に従って測定され得る。

【0010】

本明細書で使用する場合、

材料(例えば、導電性電極)の層に関する用語「透過性」とは、層が存在する領域において、層が十分に多孔性であるために、その厚みを通して、少なくとも1つの有機化合物に対して非反応的に透過性である(例えば、25%以上)ことを意味し、

用語「基準静電容量」とは、検体の存在なしに観察される静電容量を意味し、

用語「真の静電容量」とは、観察される静電容量から基準静電容量を差し引いたものを意味し、

反射スペクトルに関する用語「スペクトル特性」とは、例えば、頂点(最大反射)、底点(最小反射)、又は変曲点といった、反射スペクトルの識別可能な特性を意味する。(1つ又は複数の)スペクトル特性の大きさ(強度)及び/又は波長は、検体の存在に応じて変化し得る。(例えば、検体濃度の変化により)1つ以上の頂点の位置又は大きさがシフトする時、光検波器が検出する反射光の量、スペクトル分布、又は強度は、変化し得る。

【0011】

本開示の特徴及び利点は、発明を実施するための形態、及び添付の特許請求の範囲を考慮することで更に深い理解が得られるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図 1】本開示による方法を実施するための代表的な構成の断面概略図。

【図 2】実施例 1 及び 2 により作成された参照ライブラリのグラフ図。

【0013】

多くのその他の変更例及び実施形態が当業者によって考案され得ることを理解すべきであり、それは、本開示の原理の範囲及び趣旨の範囲内に含まれる。図は、縮尺どおりに描かれていない場合もある。同様の参照番号が、同様の部分を示すために複数の図を通じて使用されている場合がある。

【発明を実施するための形態】

【0014】

図 1 は、本開示の揮発性有機化合物を検出する代表的な方法 100 を実施するための代表的な構成を示している。ここで図 1 を参照すると、代表的なセンサ素子 105 は、任意の基板 110 上に配置された反射導電性電極 120 と、半反射導電性電極 140 と、反射導電性電極 120 と半反射導電性電極 140 との間に挟まれた検出層 130 と、を備える。

【0015】

任意の基板 110 は材料の連続したスラブ、層、又は膜であってよい。存在する場合は、これは反射導電性電極に十分に隣接して配置され、吸収性センサ素子に物理的強度及び一体性をもたらすことができる。構造的な一体性、可撓性又は剛性を有する任意の固形誘電体材料を使用してよい。好適な材料には、例えば、ガラス、セラミック、金属、及び/又はプラスチックが挙げられる。望ましくは、基板は誘電性である。

【0016】

反射導電性電極 120 は反射性表面を有する任意の材料から作ることができる。反射電極は、単一物体であってよく、また比較的厚くても薄くてもよい。単一物体の例としては、反射金属箔又はシートが挙げられる。任意で、反射導電性電極は、反射層を上配置した基板を有してよく、任意の基板とは、本明細書で上述した通りである。反射導電性電極材料は、用途に合わせて調整することができる。好適な反射層の例には、厚さ 20 ~ 200 ナノメートル (nm) の蒸着金属が挙げられるが、他の厚さも使用することができる。例えば、反射導電性電極は、自己支持するだけの十分な厚さ (例えば 10 マイクロメートル ~ 1 センチメートルの範囲) を有してよいが、大きな及びより薄い厚さも使用してよい。反射層に適した代表的な材料には、アルミニウム、クロム、金、ニッケル、チタン、パラジウム、白金、シリコン、銀、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0017】

反射導電性電極 120 は、その表面に入射する波長範囲が 300 ~ 2500 nm の光のうち、少なくとも 50 パーセント、60 パーセント、70 パーセント、80 パーセント、若しくは更には少なくとも 90 パーセント、又はより多くを望ましくは反射するが、より小さい反射率も使用することができる。

【0018】

検出層 130 は、光透過性の微多孔性誘電体材料を含む。これに関連する用語「微多孔性の」及び「微多孔質」とは、材料が、有意な量で内部が相互接続された間隙体積を有し、(例えば、吸着等温線手段によって特徴付けられる) 平均孔径が、100 nm 未満、典型的には 10 nm 未満であることを意味する。このような微多孔性により、有機検体の分子 (存在する場合) は、材料の内部孔体積を貫通し、内部孔内に定着することが可能となる。内部孔内のこのような検体の存在は、材料の誘電特性を変化させることができ、その結果、誘電率 (又は他の任意の好適な電気的特性) の変化が観察され得る。

【0019】

好適な光透過性の微多孔性誘電体材料の例には、多孔質シリカ、及び固有微多孔性ポリマー (PIM) が挙げられる。PIM は、非効率な結晶充填により、ナノメートルスケールの孔を有するポリマー材料である。例えば、Chemical Communications、2004 年、(2)、pp. 230 ~ 231、Budd らが、剛性 (rigid) 及び/又は歪んだ (contorted) モノマービルディングブロック間のジベンゾジオキサン結合を含む、一連の本質的に微多孔性である材料を報告している。ポリマーのこのファ

10

20

30

40

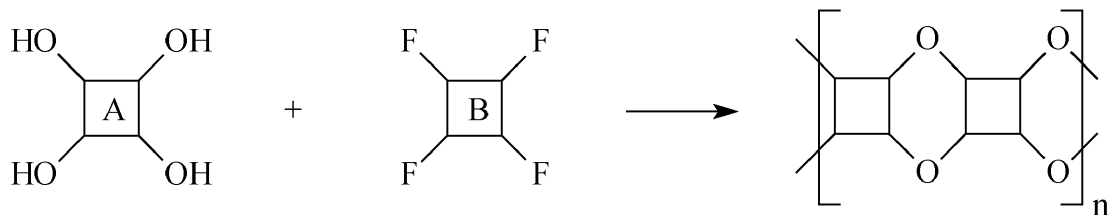
50

ミリーの代表的なメンバーとしては、スキーム 1（下記）により表 1 に示される成分 A（例えば、A 1、A 2、又は A 3）と成分 B（例えば、B 1、B 2、又は B 3）との縮合によって生成されるものが挙げられる。

【 0 0 2 0 】

【 化 1 】

スキーム 1



10

【 0 0 2 1 】

【 表 1 】

表 1

成分A	成分B
<p>A1</p>	<p>B1</p>
<p>A2</p>	<p>B2</p>
<p>A3</p>	<p>B3</p>

20

30

40

【 0 0 2 2 】

更なる好適な成分 A 及び B、並びに得られる本質的に微多孔性のポリマーは、例えば、Buddら、Journal of Materials Chemistry, 2005, Vol. 15, pp. 1977 ~ 1986; McKeownら、Chemistry

50

, A European Journal, 2005, Vol. 11, pp. 2610 ~ 2620; Ghanemら、Macromolecules, 2008, vol. 41, pp. 1640 ~ 1646; Ghanemら、Advanced Materials, 2008, vol. 20, pp. 2766 ~ 2771; Cartaら、Organic Letters, 2008, vol. 10 (13), pp. 2641 ~ 2643; PCT 国際特許公開出願第 WO 2005/012397 A2 (McKeownら); 及び米国特許出願公開第 2006/0246273 (McKeownら) で報告されるように、当該技術分野において既知であり、参照することによりその開示は本明細書に組み込まれる。

【0023】

10

そのようなポリマーは、例えば、A1(5, 5', 6, 6'-テトラヒドロキシ-3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビスインダン)などのビス-カテコールを、塩基性条件下で、例えば、B1(テトラフルオロテレフタルニトリル)などのフッ素化アレーンと反応させる逐次重合によって、合成することができる。得られるポリマーの主鎖の剛性及び歪んだ性質ゆえに、これらのポリマーは、固体状態で密に充填することができず、したがって、少なくとも10パーセントの自由体積を有し、本質的に微多孔性である。

【0024】

PIMは、他の材料とブレンドされてもよい。例えば、PIMは、それ自体が吸収性誘電体材料ではない材料とブレンドされてもよい。検体応答に寄与しないものの、このような材料は他の理由のために有用であり得る。例えば、このような材料は、優れた機械特性などを有する、PIM含有層の形成を可能にすることがある。一実施形態において、PIMは、他の材料と共に一般的な溶媒に溶解して、均質な溶液を形成してもよく、これは、キャストされて、PIM及び他のポリマーの双方を含む吸収性誘導体ブレンド層を形成してもよい。(1つ又は複数の)PIMはまた、吸収性誘電体材料である材料(例えば、ゼオライト、活性炭、シリカゲル、超架橋ポリマーネットワークなど)とブレンドされてもよい。このような材料は、PIM材料を含む溶液中に懸濁された不溶性材料を含んでよい。このような溶液/懸濁液のコーティング及び乾燥は、PIM材料及び追加的な吸収性誘導体材料の双方を含む、複合吸収性誘導体層をもたらす得る。

20

【0025】

30

PIMは、典型的に、例えばテトラヒドロフランなどの有機溶媒に可溶性であり、ゆえに、溶液から(例えば、スピンコーティング、ディップコーティング、又はバーコーティングによって)フィルムとしてキャストすることができる。しかしながら、これらのポリマーの溶液から製造されるフィルムの特徴(利用可能な厚さ、光学的透明度、及び/又は外観)が、フィルムのキャストに使用される溶媒又は溶媒系によって著しく異なり得る。例えば、分子量のより高い本質的に微多孔性のポリマーは、本明細書に記載の光化学センサで使用するのに望ましい特性を備えたフィルムを作り出すためには、比較的独特的な溶媒(例えば、シクロヘキセンオキシド、クロロベンゼン、又はテトラヒドロピラン)からキャストされる必要がある場合がある。溶液コーティング法に加えて、検出層は、任意の他の好適な方法によって反射基板に適用されてよい。

40

【0026】

PIM材料が堆積される(例えば、コーティングされる)か、ないしは別の方法で吸収性誘電体層を含むように形成された後、材料は、好適な架橋剤、例えば、ビス(ベンゾニトリル)二塩化パラジウム(II)などを使用して架橋され得る。このプロセスは、吸収性誘電体層を有機溶媒中で不溶性にするか、及び/又は耐久性、摩擦耐性など特定の物理的特性を向上させることができ、これは特定の用途において望ましい場合がある。

【0027】

PIMは、材料が著しく増大する、そうでない場合は物理的特性の顕著な変化を示す程度の液体水を吸収することがないように、疎水性であってよい。このような疎水性特性は、水の存在に対する感度が比較的低い有機検体センサ素子を提供するために有用である。

50

しかしながら、材料は特定の目的のために、比較的極性の部分を含むことができる。

【0028】

検出層は、連続的なマトリックスを含むことができる。このようなマトリックスは、材料の固体部分が連続的に相互接続されているアセンブリ（例えば、コーティング及び／又は層）として定義される（上記の多孔質の存在、又は下記の任意の添加物の存在とは関わりなく）。即ち、連続的なマトリックスは、粒子の凝集（例えば、ゼオライト、活性炭、及びカーボンナノチューブ）を含むアセンブリから区別できる。例えば、溶液から堆積される層、又はコーティングは、典型的には連続的なマトリックスを含む（コーティング自体がパターンを有する方法で塗布される、及び／又は粒子状の添加物を含む場合でも）。粉末の噴霧、分散体（例えば、ラテックス）のコーティング及び乾燥、又はゾル-ゲル混合物のコーティング及び乾燥によって堆積された粒子の集合は、連続的な網状組織を含まないことがある。しかしながら、このようなラテックス又はゾル-ゲルの層が、個々の粒子がもはや認識不可能であるか、又は異なる粒子から得られたアセンブリの領域を認識することが不可能であるように固まり得る場合は、このような層は、連続的なマトリックスと見なされる。

10

【0029】

半反射導電性電極は、少なくとも1つの有機検体に透過性であり、また可視光線に対して半反射性であるが、これはつまり、半反射導電性電極が一部の入射光（例えば、少なくとも20、30、40、又は50パーセント）を反射し、300～2500nmの波長範囲にわたって、典型的には300～1100nmの波長範囲にわたって一部の反射光（例えば、少なくとも20、30、40、又は50パーセント）を伝達するということである。好適な多孔性半反射電極には、例えば、銅、シリコン、アルミニウム、ロジウム、イリジウム、ニッケル、クロム、オスミウム、金、銀、パラジウム、又はそれらの組み合わせといった金属類を含む熱蒸着金属フィルムが挙げられる。一般に、多孔性の半反射導電性電極は、半反射性を保つ限りはいかなる厚さを有してもよい。典型的には、これらの特性は厚さ1～50nm、より典型的には1～10nm、更により典型的には4～8nmで達成されるが、他の厚さを使用してもよい。所望の厚さは、典型的に、電極を形成するために使用される材料、電極が上に堆積される材料、検出される検体、及び検体を運ぶ媒体によって決定する。半反射導電性電極としての使用に好適な、蒸着した蒸気伝導性電極に関する詳細は、米国特許仮出願第61/388,146号（Palazzo et al.）でも見出すことができ、その開示は、参照することにより本明細書に組み込まれる。

20

30

【0030】

反射導電性電極は、典型的には半反射導電性電極よりも反射性になるように（例えば、少なくとも50、60、70、80、90、95、又は更には少なくとも99%の反射性）作られているが、時には、反射導電性電極及び半反射導電性電極の反射率を同じにすることが望ましく、又は、例えば検体の存在に対する応答をセンサフィルムのどちらの側から見られるように、透過導電性電極は反射性に作られてよく、また、他の電極の反射率を低下させて半反射性となるようにしてもよい。これは、例えば、半反射導電性電極を反射性でありながらも検体に透過性にする厚さで堆積可能な銀又は金のナノ粒子からなる導電性インクを使用することにより達成されることができる。このような場合、透過性電極は、厚さ50～500nmであってよい。

40

【0031】

一部の実施形態では、半反射及び／又は反射導電性電極は、検体が検出層に侵入できる穴又は他の開いた領域を作り出すようにエッチング又は穿孔されてもよいが、これは、必要条件ではない。

【0032】

例えば、一実施形態において、反射導電性電極は任意の基板上に配置され、半反射導電性電極は検体蒸気に透過性である。この構成では、入射光の一部は半反射電極上に向かい通過する。

【0033】

50

別の実施形態では、反射導電性電極は検体蒸気に透過性である。半反射導電性電極は、入射光の一部に光透過性である任意の基板上に設置される。この構成では、入射光は任意の基板上に向かい通過する。

【0034】

この実施では、検出層の物理的厚さは、150～1200nmの範囲、例えば、500～900nmの範囲であるが、より薄い検出層及びより厚い検出層も使用することができる。

【0035】

微多孔性ポリマーを含む静電容量センサ及び光化学センサに関する更なる説明、並びにそれらの製造方法は、例えば、PCT国際公報第WO 2009/045733 A2号 (Gryskara) 並びに米国特許第7,556,774号 (Rakowら) 及び同第7,556,774号 (Rakowら) に見出すことができ、その開示は、参照により本明細書に組み込まれる。

【0036】

検体蒸気に曝露した時、光透過性の微多孔性誘電体材料は環境から検体蒸気を吸収して、検出層の誘電率及び屈折率の変化をもたらす。本明細書で使用する時、用語「吸収する」とは、材料が、単に孔壁に吸着するか又は微多孔性誘電体材料の塊の中に溶解するに関わらず、微多孔性誘電体材料内に配置されていくことを意味する。

【0037】

センサ素子105の静電容量に関する特性は、例えば、インピーダンスアナライザと反射導電性電極120及び半反射導電性電極140とを電氣的に接続することにより、測定することができる。静電容量に関する特性の測定技術は、当業者に周知であり利用可能である。これを、静電容量の測定と関連させて以下に例示する。

【0038】

典型的には、センサ素子は、ゼロを除く基準静電容量を示すため、基準静電容量を測定する必要がある。本明細書において、基準静電容量とは、同一条件（例えば、温度及び湿度）下で、かつ検体蒸気が存在しない条件下で観察される静電容量と定義する。

【0039】

真の静電容量は、検体蒸気の下で、測定された静電容量の値から基準静電容量を差し引くことで得られる。一部の実施形態では、静電容量は、相対静電容量に変換することができ、真の静電容量を、測定される検体と同一でも異なってもよい既知の検体の既知の濃度において観察される真の静電容量で割ったものである。相対静電容量に関する更なる説明は、2011年4月13日出願の米国特許仮出願第61/475,014号「ELECTRONIC DEVICE INCLUDING CALIBRATION INFORMATION AND METHOD OF USING THE SAME」に見出すことができ、その開示は参照することにより本明細書に組み込まれる。

【0040】

光化学測定及び静電容量の測定は任意の温度で実施してよいが、湿度の影響を最小限にし、周囲温度の変動をなくす傾向があるために、30～100の範囲の高温（例えば、40～80、又は50～65の範囲）が一般に望ましい。加熱は、例えば、抵抗加熱素子を含む任意の好適な方法で遂行してよい。導電性電極が加熱素子としての機能も果たす代表的な構成は、2011年4月13日出願の米国特許仮出願第61/475,009号「VAPOR SENSOR INCLUDING SENSOR ELEMENT WITH INTEGRAL HEATING」で説明されており、その開示は参照することにより本明細書に組み込まれる。

【0041】

同時に又は逐次に、半反射導電性電極を光源150（例えば、タングステンフィラメントバルブ、キセノンランプ、発光ダイオード、又はレーザー）からの入射光156に曝露して、反射光152を光検波器（例えば、分光光度計）で観察する。典型的に、入射光は300～2500nmの範囲の1つ以上の波長を含む。光源が放射する光は、広帯域（例

10

20

30

40

50

えば、白色光)、又は狭帯域(例えば、LED又はレーザー光)であってよい。センサ素子から反射される光の特性は、様々な層(例えば、反射導電性電極、及び半反射導電性電極)、及びセンサ素子の他の界面から反射した光の干渉からもたらされる。このような反射光は、1つ以上のスペクトル特性(例えば、頂点、底点、及び/又は変曲点)を持つ反射スペクトルを有する。(1つ又は複数の)スペクトル特性の大きさ及び/又は位置は、検体の存在に応じて変化し得る。1つ以上の波長の頂点の位置及び大きさが変化した場合(即ち、検体濃度の変化による)、光検波器が検出する反射光の量、スペクトル分布、又は強度は変化し得る。

【0042】

反射光を、反射波長の最大帯域シフトを測定可能な光検出器を使用して分析する。反射波長の最大帯域シフトは、例えば、反射の最小点(底点)、最大点(頂点)、又は変曲点で波長が変化するため、容易に得ることができる。静電容量と同様に、スペクトル変化は、検体の存在しない同一条件(例えば、温度及び湿度)の下で観察される基準反射スペクトルに比例して決定される。

【0043】

光化学測定技術及び装置に関する更なる詳細は、米国特許出願公開番号第2010/277740 A1号(Rakowら)で説明されており、その開示全体は参照により本明細書に組み込まれる。

【0044】

参照ライブラリ

参照ライブラリは、真の静電容量(及び/又はそれらの微分係数)と、基準反射スペクトルと測定された反射スペクトルとの間の少なくとも1つのスペクトル特性の波長シフトとの間の複数の参照相関を含む。参照ライブラリは、本明細書に記載されるように、一般に実質的に同じ設計のセンサ素子を用いて、実質的に同じ条件下で、複数の濃度で多数の検体蒸気を直接観察することにより作成された参照相関を含む。図2に、概念を図示した代表的な参照ライブラリを示す。

【0045】

参照相関は、例えばグラフ、ルックアップテーブル、及び/又は数学的関係を含み得る。一部の実施形態では、参照ライブラリと照らし合わせるための真の静電容量及び/又はスペクトル変化を得るために、較正測定によって得た換算率を真の静電容量に適用することが必要な場合がある。本明細書に開示されているもののようなセンサ素子の較正、及び参照相関との比較に関する詳細は、例えば、2011年4月13日出願の米国特許仮出願第61/475,014号「ELECTRONIC DEVICE INCLUDING CALIBRATION INFORMATION AND METHOD OF USING THE SAME」に見出すことができ、その開示は参照することにより本明細書に組み込まれる。

【0046】

有利なことに、現在では、分類の異なるVOCが類似する参照相関を有する傾向にあることがわかっているため、例えば、検体蒸気の濃度によって、参照ライブラリに対応する相関を有さない検体の化学分類を決定できる可能性がある。しかしながら、一般的に遭遇するVOCの数は比較的少なく(例えば、約40~60のVOC)、それらのほとんど又はすべてを参照ライブラリに含めることが一般的には実用的である。

【0047】

一般的なVOCには、ケトン類(例えば、アセトン及び2-(5H)-フラノン)、芳香族炭化水素類(例えば、ベンゼン、トルエン、オルトキシレン、エチルベンゼン、4-エチルトルエン)、脂肪族炭化水素類(例えば、1,3-ブタジエン、ウンデカン、リモネン、ヘプタン、ノナン、ドデカン、ヘキサン、デカン、シクロヘキサン、テトラデカン、1-ヘプタデセン、1-デセン、及びオクタン)、ハロゲン化炭化水素類(例えば、塩化メチレン、ペルククロエチレン、及び1-クロロドデカン)、アルコール類(例えば、エチレングリコール、エタノール、2-プロパノール、2-ヒドロキシメチルフラン、1

10

20

30

40

50

- デカノール、2 - エチル - 1 - ヘキサノール、及びフェノール)、アルデヒド類(例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、及びヘキサナール)、カルボン酸類、(例えば、酢酸、ヘキサデカン酸、ドデカン酸、ノナン酸、1 - ドデセン、及びオクタデカン酸)、ラクタム類(例えば、N - メチルピロリドン)、エステル類(例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、及びビス(2 - エチルヘキシル)フタレート)、エーテル類(例えば、2 - ペンチルフラン)、シクロペンタシロキサン、並びに二硫化炭素が挙げられる。

【0048】

測定されたスペクトル変化及び静電容量の値(例えば、測定されたパラメーター)を参照ライブラリと照らし合わせたとき、参照相関がセンサ素子を用いて測定したパラメーター(例えば、真の静電容量に応じた波長シフト、又は相対静電容量に応じた色変化)の中間になることは自明である。

10

【0049】

測定されたパラメーターと参照相関との間の対照は、例えば、測定されたパラメーターと参照パラメーターとの間の残差の最小化など、図によってでも、数学アルゴリズムによってでも行ってよい。このような方法は、当該技術分野において周知である。

【0050】

以下の非限定的な実施例によって本開示の目的及び利点を更に例示するが、これらの実施例に記載する特定の材料及びその量、並びに他の条件及び詳細は、本開示を不当に限定するものとして解釈されるべきではない。

【実施例】

20

【0051】

特に断らないかぎり、実施例及び明細書の残りの部分における部、比率(%)、比などはすべて重量を基準としたものである。

【0052】

PI M材料の製造

モノマー、5, 5', 6, 6' - テトラヒドロキシ - 3, 3, 3', 3' - テトラメチル - 1, 1' - スピロビスインダン及びテトラフルオロテレフタロニトリルから、Bud dらによりAdvanced Material, 2004, Vol. 16, No. 5, pp. 456 ~ 459に報告されている手順に概ね従って、PI M(固有微多孔性ポリマー)を調製した。5, 5', 6, 6' - テトラヒドロキシ - 3, 3, 3', 3' - テトラメチル - 1, 1' - スピロビスインダン(100.00グラム(g))を、59.219 gのテトラフルオロテレフタロニトリル、243.6 gの炭酸カリウム、及び2543.6 gのN, N - ジメチルホルムアミドと組み合わせ、混合物を68 で72時間反応させた。重合混合物を水中に注ぎ、沈殿を真空濾過により単離した。得られたポリマーをテトラヒドロフランに2回溶解させ、エタノールから沈殿させ、室温で風乾した。光散乱検出を用いたゲル透過クロマトグラフィー分析による測定で、約40, 800 g / モルの数平均分子量を有する黄色い固体生成物を得た。

30

【0053】

センサ素子の調製方法

センサ素子をP G Oガラススライド(ガラス番号0050 - 0050 - 0010 - G F - C A、50 mm x 50 mm、厚さ1.1 mm、材料C - 263、表面80 / 50、Precision Glass & Optics (Santa Ana California)から入手)上で調製し、これをLIQUI - NOX洗剤溶液(Alconox, Inc. (White Plains, New York)から入手)に30 ~ 60分間浸すことにより洗浄し、続いてスライドの両面を毛ブラシでスクラビングし、温水道水ですすぎ洗いし、その後脱イオン水(DI水)で最終すすぎ洗いをした。スライドは、表面への粉塵の堆積を防止するために風乾で遮蔽された。Entegris (Chaska, Minnesota)から入手した7.6 cm (3インチ)のウエファーキャリア内に、乾燥した清潔なスライドを保管した。

40

【0054】

50

レーザー切断された厚さ1.16 mmのステンレス鋼から製造した、上縁が0.46 インチ(1.2 cm)、底縁が0.59 インチ(1.5 cm)、左右縁が0.14 インチ(0.35 cm)の1つの長方形の開口部を有する正方形マスク(マスクA)を使用して、0.1 nm/sec (nm/sec)の速さで5.0 nmのチタン(Alfa Aesar (Ward Hill, Massachusetts)から9.5 mm×9.5 mm、純度99.9+%のチタンスラグとして入手)を、続いて0.1 nm/secで100.0 nmのニッケル(Alfa Aesarから、3.175 mm×3.175 mm、純度99.995%のスラグとして入手)を熱的な蒸気コーティングすることにより、PGO ガラススライド上に反射導電性電極を蒸着した。蒸着プロセスは、INFICON (East Syracuse, New York)からのINFICON XTC/2 THIN FILM DEPOSITION CONTROLLERを用いて制御した。

10

【0055】

小型の広口瓶内で成分を混合した後に、ローラーミル(Wheaton Science Products (Millville, New Jersey)から入手したMini Bottle Roller 348920号)上に約3時間設置し、続いてPALL Life Sciences (Ann Arbor, Michigan)から入手したACRODISC 25MM SYRINGE FILTER WITH 1MICRON GLASS FIBER MEMBRANEフィルターディスクを通して濾過して、クロロベンゼン中の4.0重量%のPIM溶液を調製した。形成されたいかなる気泡も抜け出ることができるように、この溶液を一晩寝かせた。

20

【0056】

サンプルは、Laurell Technologies Corporation (North Wales, Pennsylvania)製のModel WS 400B-8NPP/LITEスピナーコーターを用いて、PIMでスピナーコーティングした。サンプルをコーティングするために、サンプルをスピナーコーター内に配置し、サンプル上に約0.5 mLのクロロベンゼンを設置した。各サンプルは、クロロベンゼンを塗布した後、1000 rpmで60秒間回転した。続いて、すべてのサンプルに対して、同じ方法でPIM溶液を分配しコーティングした。スピナーコーティング後、アセトンに浸した綿棒でコーティングの小区画を除去して、AMBIO Technology (Santa Cruz, California)からのModel XP-1表面形状測定装置を用いて、PIMの厚さを測定した。厚さ測定で用いたパラメーターは、スキャン速度0.1 mm/sec、スキャン長さ5 mm、範囲10マイクロメートル、針圧0.20 mg、及びフィルターレベル4であった。コーティング後に、すべてのサンプルを100 で1時間焼成した。PIM層の厚さは745 nmであった。

30

【0057】

高さ0.60 インチ(1.5 cm)×幅0.33 インチ(0.84 cm)の長方形であって、鉛直方向に0.22 インチ(0.56 cm)分離され、水平方向に0.48 インチ(1.2 cm)分離された4つの開口部の、2×2の規則的配列構造を有する2インチ(5 cm)×2インチ(5 cm)のマスク(マスクB)を、24ゲージのステンレス鋼からレーザーミリングによって製造した。半反射導電性電極マスクを通して、金(典型的な純度99.999%の金属スパッタとして、CeraC Inc. (Milwaukee, Wisconsin)から入手した)の熱蒸着を用いて、様々な厚さで半反射導電性電極を蒸着した。6 nmに対しては、0.1 nm/secの蒸着速度を用いた。半反射導電性電極を蒸着した後、50ゲージステンレス鋼からレーザーミリングにより調製した、高さ0.4 インチ(1 cm)、左右縁0.14 インチ(0.36 cm)、間隔0.92 インチ(2.4 cm)の2つの水平の長方形の開口部を有する2インチ(5 cm)×2インチ(5 cm)のマスク(マスクC)を通して、0.1 nm/secの速さで、5.0 nmのチタン(Alfa Aesarから9.5 mm×9.5 mm、純度99.9+%のチタンスラグとして入手)、続いて0.5 nm/secで100.0 nmのニッケル(Alfa Aesarから3.175 mm×3.175 mm、純度99.995%のスラグとして入

40

50

手)を熱的な蒸気コーティングすることにより、(試験用に電気接触を促すために)接続電極を蒸着した。蒸着プロセスは、INFICON XTC/2 THIN FILM DEPOSITION CONTROLLERを用いて制御した。

【0058】

このセンサ素子の製造プロセスで、およそ25mm×25mmのガラス基材上におよそ10mm×9mmの活動領域(半反射導電性電極と反射導電性電極とが重ね合わされ、かつ接続電極で被覆されていない領域)を有するセンサ素子が製造された。

【0059】

静電容量の測定方法

試験前に、熱対流炉を使用してセンサ素子を180℃で30分間焼成した。すべての試験は、DRIERITE乾燥剤(W.A. Hammond Drierite Co. Ltd. (Xenia, Ohio)製)に通過させて除湿し、続いて活性炭に通過させてすべての有機汚染物質(organic contaminants)を除去した空气中で実施された。試験チャンバは、1回に4つのセンサ試料の測定が可能であった。蒸気試験は、システムを通して10L/分の乾燥空気流を用いて実施した。様々な蒸気レベルを、500マイクロリットルの気密シリンジ(Hamilton Company (Reno, Nevada)から入手)を装着したKD Scientificシリンジポンプ(KD Scientific Inc. (Holliston, Massachusetts)から入手可能)を用いて生成した。シリンジポンプは、500mLの三口フラスコ内に吊り下げられた1片の濾紙上に有機液体を供給した。紙を通過する乾燥空気流が溶媒を蒸発させた。シリンジポンプを制御することによって様々な速度で溶媒を供給すると、様々な濃度の蒸気が発生した。シリンジポンプは、試験実施中に蒸気プロファイルを生成できるLABVIEW(National Instruments (Austin, Texas)から入手可能なソフトウェア)プログラムで制御した。MIRAN IR分析器(Thermo Fischer Scientific, Inc. (Waltham, Massachusetts)から入手可能)を用いて、設定濃度を確認した。半反射導電性電極及び反射導電性電極全体に周波数1000Hzで1ボルトを印加する、Agilent LCRメーター(Agilent Technologies, Inc., (Santa Clara, California)製Precision LCR Meter、モデルE4980A)で、静電容量及び損失係数を測定した。センサの温度をフレキシブルヒーター、熱電対、及びフィードバックループ制御プログラムを使用して制御した。フレキシブルヒーター(Omega Engineering, Incから入手可能)をアルミニウム板の下に配置し、熱電対をアルミニウム板とフレキシブルヒーターとの間に配置した。センサをアルミニウム板の上に配置した。センサ上の実温度を、センサ上の熱電対及びアルミニウム板の下に熱電対を使用して調整した(calibrated)。実用温度は55℃であった。静電容量データを、シリンジポンプ及び温度を制御する同じLABVIEWプログラムを使用して収集及び保存した。

【0060】

光電子測定方法

反射分光システム(Ocean Opticsから入手可能、モデルJaz)を使用して、反射スペクトル中の底点(即ち最小点)の波長シフトを決定した。反射式光学プローブを、コンデンサ構造の10mm×9mmの活動領域の上部に配置した。600nmに位置する反射スペクトル底点位置を使用して波長シフトを測定した。

【0061】

(実施例1)

センサ素子の調製方法で説明されるように調製したセンサ素子を使用した、様々なVOC蒸気の様々な濃度における静電容量及び光電子の同時測定を、上記のそれぞれの方法に従い実施した。結果を表2~10(以下)に報告するが、ここでは、反射スペクトル底点の波長シフトは、約600nmにて現れる反射スペクトルの底点を示す。

【0062】

【表 2】

表 2

酢酸エチル		
濃度、百万分率 (ppm)	真の静電容量 ピコファラッド(pF)	反射スペクトル底点の波長シフト (nm)
0	0	0. 00
15	40. 2	1. 04
30	75. 46	2. 06
60	121. 76	3. 46
125	181. 67	5. 44
250	248. 47	7. 85
500	326. 36	11. 11
1000	399. 81	14. 92

10

【 0 0 6 3 】

【表 3】

表 3

イソプロパノール		
濃度(ppm)	真の静電容量 (pF)	反射スペクトル底点の波長シフト (nm)
0	0	0. 00
15	8. 12	0. 19
30	15. 91	0. 37
60	27. 92	0. 66
125	50. 53	1. 25
250	85. 26	2. 15
500	133. 28	3. 50
1000	203. 37	5. 51

20

30

【 0 0 6 4 】

【表 4】

表 4

エタノール		
濃度(ppm)	真の静電容量 (pF)	反射スペクトル底点の波長シフト (nm)
0	0	0.00
15	1.99	0.06
30	4.09	0.08
60	7.58	0.15
125	15.27	0.27
250	27.6	0.51
500	49.92	0.95
1000	89.2	1.70

10

【 0 0 6 5 】

【表 5】

表 5

クロロホルム		
濃度(ppm)	真の静電容量 (pF)	反射スペクトル底点の波長シフト (nm)
0	0	0.00
3	2.38	0.09
6	5.62	0.20
10	9.64	0.36
20	16.17	0.63
40	28.62	1.17
80	46.04	2.01
160	72.45	3.37

20

30

【 0 0 6 6 】

【表 6】

表 6

アセトン		
濃度(ppm)	真の静電容量 (pF)	反射スペクトル底点の波長シフト (nm)
0	0	0. 00
15	16. 07	0. 22
30	31. 22	0. 37
60	56. 6	0. 62
125	99	1. 09
250	164. 51	1. 86
500	252. 25	2. 98
1000	381. 02	4. 72

10

【 0 0 6 7 】

【表 7】

表 7

1-プロパノール		
濃度(ppm)	真の静電容量 (pF)	反射スペクトル底点の波長シフト (nm)
0	0	0. 00
15	13. 42	0. 32
30	24. 32	0. 58
60	45. 49	1. 07
125	79	1. 89
250	130. 18	3. 20
500	204. 39	5. 19
1000	312. 98	8. 28

20

30

【 0 0 6 8 】

【表 8】

表 8

メチルエチルケトン		
濃度(ppm)	真の静電容量 (pF)	反射スペクトル底点の波長シフト (nm)
0	0	0. 00
6	39. 52	0. 52
12	64. 26	0. 90
25	115. 21	1. 61
50	185. 62	2. 70
100	272. 08	4. 15
200	395. 6	6. 41
400	532. 29	9. 18

10

【 0 0 6 9 】

【表 9】

表 9

アセトニトリル		
濃度(ppm)	真の静電容量 (pF)	反射スペクトル底点の波長シフト (nm)
0	0	0. 00
20	18. 2	0. 09
40	38. 23	0. 19
80	63. 88	0. 38
160	108. 06	0. 66

20

30

【 0 0 7 0 】

【表 10】

表 10

トルエン		
濃度(ppm)	真の静電容量 (pF)	反射スペクトル底点の波長シフト (nm)
0	0	0.00
3	22.40	2.32
6	36.87	4.08
12	51.54	5.76
25	71.7	8.54
50	91.06	11.88
100	110.46	16.24
200	124.06	21.11

10

【0071】

(実施例2)

20

実施例1で静電容量及び光電子応答の測定を完了した3ヶ月後に、同じセンサ素子を2つの未知の模擬VOC蒸気に曝露した。1つはトルエン(3ppm)で、もう1つはメチルエチルケトン(MEK、12ppm)であった。表11(下記)に、実施例1で使用された方法に従って静電容量及び光電子の同時測定から得られた結果を報告する。

【0072】

【表 11】

表 11

未知の模擬検体(SIMULATED UNKNOWN)	実蒸気濃度	真の静電容量 (pF)	反射スペクトル底点の波長シフト (nm)
1	トルエン、3ppm	21.21	2.32
2	MEK 12ppm	64.11	85

30

【0073】

図2に、実施例1で得られた、スペクトル変化と真の静電容量との間の参照相関、並びに表11の未知の模擬検体1及び2から観測された測定値を、グラフ式で示す。未知の模擬検体1の測定値をトルエンの参照相関に照らし合わせ、未知の模擬検体2の測定値をMEKの参照相関と比較した。図2では、未知の模擬検体1の位置はトルエンの参照相関に基づく期待値と近く、未知の模擬検体2はMEKの参照相関に基づく期待値に近い。

【0074】

当業者であれば、本開示の範囲及び趣旨から逸脱することなく本開示の様々な改変及び変更を行うことが可能であり、また、本開示は上記に記載した例示的な実施形態に不要に限定されるべきではない点が理解されるべきである。

40

【0075】

本開示の選択された実施形態

第1の実施形態では、本開示は、センサ素子の使用方法を提供し、この方法は、

a) センサ素子を準備する工程であって、センサ素子が、反射導電性電極と、半反射導電性電極と、反射導電性電極と半反射導電性電極との間に挟まれた光透過性の微多孔性誘電体材料を含む検出層とを含み、半反射導電性電極及び反射導電性電極のうちの少なくとも1つが、検体蒸気に透過性である、工程と、

b) ある温度及び湿度レベルにおける、センサ素子の基準静電容量及び基準反射スペク

50

トルを決定する工程と、

c) 検体蒸気に曝露してセンサ素子の静電容量を得て、測定された静電容量を得る工程と、

d) 検体蒸気に曝露しながらセンサ素子の反射スペクトルを得て、スペクトル特性を含む測定された反射スペクトルを得る工程と、

e) センサ素子の真の静電容量を得る工程であって、真の静電容量が、測定された静電容量からセンサ素子の基準静電容量を引いた静電容量と等しい、工程と、

f) スペクトル特性の波長シフトを得る工程であって、スペクトル特性の波長シフトが、基準反射スペクトル及び測定された反射スペクトルにおけるスペクトル特性の波長差と等しい、工程と、

g) 真の静電容量及びスペクトル特性の波長シフト、又は少なくとも1つのそれらの微分係数を参照ライブラリと照らし合わせる工程であって、参照ライブラリが、複数の参照検体蒸気についての、スペクトル特性の波長シフトと真の静電容量との間の参照相関、又は少なくとも1つのそれらの微分係数を含む、工程と、

h) 検体蒸気の化学分類又は正体のうちの少なくとも1つを決定する工程と、を含む。

【0076】

第2の実施形態では、本開示は第1の実施形態に記載の方法を提供するが、工程d)及びe)を同時に行う。

【0077】

第3の実施形態では、本開示は第1又は第2の実施形態に記載の方法を提供するが、光透過性の微多孔性誘電体材料は、固有微多孔性ポリマーを含む。

【0078】

第4の実施形態では、本開示は第1～3の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供するが、工程h)は、検体蒸気の化学分類を決定する工程を含む。

【0079】

第5の実施形態では、本開示は第1～4の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供するが、工程h)は、検体蒸気の子体を決定する工程を含む。

【0080】

第6の実施形態では、本開示は第1～5の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供するが、検体蒸気は、有機化合物を含む。

【0081】

第7の実施形態では、本開示は第1～6の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供するが、反射導電性電極は、基板上に配置される。

【0082】

第8の実施形態では、本開示は第7の実施形態に記載の方法を提供するが、基板は、誘電性である。

10

20

30

【図 1】

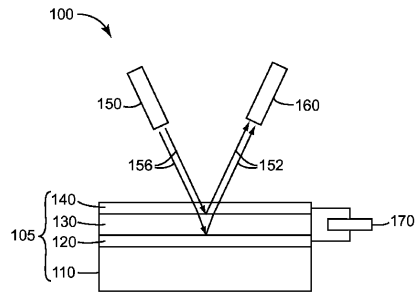


FIG. 1

【図 2】

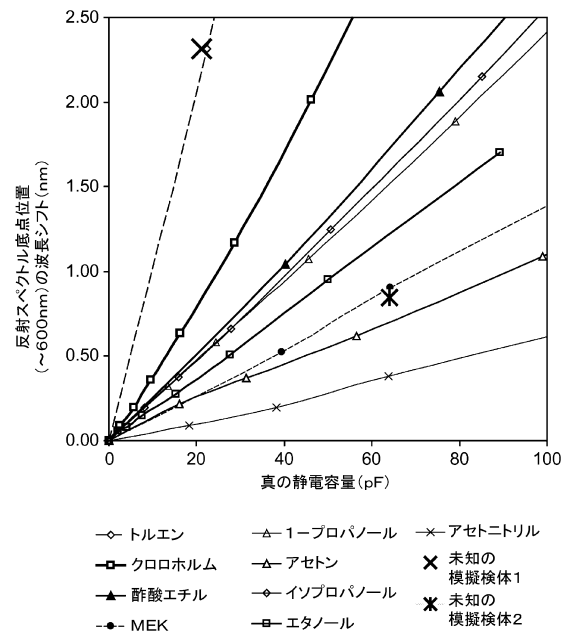


FIG. 2

フロントページの続き

- (72)発明者 カン, ミョンチャン
アメリカ合衆国, ミネソタ州, 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 パラッツォット, マイケル, シー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, 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 グリスカ, ステファン, エイチ.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, 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 佐々木 龍

- (56)参考文献 特表2010-502375(JP,A)
特表2009-521679(JP,A)
特表2010-540967(JP,A)
米国特許第04975249(US,A)
熊沢紀之 他, 交流測定を活用した酸化チタン厚膜ガスセンサー - 単一センサーを用いた混合
ガス識別の試み -, 電気学会化学センサシステム研究会資料, 1998年, CS-98-37~
47, pp.7-12

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 27/00-27/24

G01N 21/00-21/01

G01N 21/17-21/61

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)