



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월24일
(11) 등록번호 10-1821936
(24) 등록일자 2018년01월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 31/00 (2006.01) G01N 21/47 (2006.01)
G01N 33/50 (2017.01) G01N 33/533 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 31/00 (2013.01)
G01N 21/47 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7001278(분할)
(22) 출원일자(국제) 2009년12월14일
심사청구일자 2017년01월16일
(85) 번역문제출일자 2017년01월16일
(65) 공개번호 10-2017-0010083
(43) 공개일자 2017년01월25일
(62) 원출원 특허 10-2011-7017170
원출원일자(국제) 2009년12월14일
심사청구일자 2014년11월27일
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/067804
(87) 국제공개번호 WO 2010/075014
국제공개일자 2010년07월01일
(30) 우선권주장
61/140,180 2008년12월23일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
W02007075443 A1*
W02008127350 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
토마스 존 크리스토퍼
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
라코우 닐 에이
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
트렌드 존 이
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 4 항

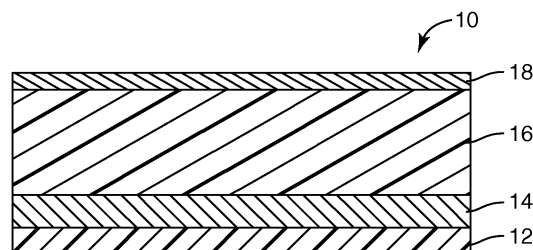
심사관 : 김도현

(54) 발명의 명칭 미세다공성 유기실리케이트 재료를 갖는 유기 화학적 센서

(57) 요약

다층 광학 센서 필름이 개시된다. 센서 필름은 제1 반사층, 반사층 위의 검출층, 및 선택적으로 검출층 위의 제2 반사층을 포함한다. 검출층은, 소수성이고 비결정성이며 실질적으로 미세다공성인 분석물-감응성 유기실리케이트 조성물을 포함한다. 분석물-감응성 유기실리케이트 조성물은 분석물 노출 시 필름에서 광학적 변화를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G01N 33/50 (2013.01)

G01N 33/533 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

실질적으로 연속적인 제1 반사층; 및

제1 반사층 위의 검출층 - 검출층은 실질적으로 미세다공성이고 비결정성이고 소수성이고 분석물-응답성(analyte-responsive)이며 적어도 일부의 방향족 함량을 포함하는 유기실리케이트 재료를 포함하고, 검출층은 하소되는 전구체 혼합물로부터 제조되고, 상기 실질적으로 미세다공성이고 비결정성이며 소수성인 분석물-응답성 유기실리케이트 재료는 기공 부피를 한정하는 미세기공을 포함하고, 상기 실질적으로 미세다공성이고 비결정성이며 소수성인 분석물-응답성 유기실리케이트 재료는 50% 상대 습도의 평형 상태에서 가능한 기공 부피의 50% 미만 내로 물을 흡수하고, 상기 적어도 일부의 방향족 함량은 2개의 SiO_2 단위에 결합된 아릴렌($-\text{O}_3\text{Si}-\text{R}-\text{SiO}_3-$)을 포함하는 것인 - 을 포함하는 센서.

청구항 2

제1항에 있어서, 검출층 위에 제2 반사층을 추가로 포함하며, 제2 반사층은 검출층의 굴절률과 상이한 굴절률을 갖고, 제2 반사층의 적어도 일부는 분석물에 대해 침투성인 센서.

청구항 3

제1항에 있어서, 총 기공 부피의 50% 이상이 0.6 내지 1.3 나노미터의 직경을 갖는 기공을 포함하는 센서.

청구항 4

제2항에 있어서, 제1 또는 제2 반사층 중 하나 또는 둘 모두가 금속을 포함하는 센서.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 환경 중의 유기 화학적 분석물을 검출 또는 감지하기에 적합한 광학 센서를 포함하는, 센서 및 감지 소자에 관한 것이다. 센서 및 감지 소자는 미세다공성 유기실리케이트 재료를 포함한다.

배경 기술

[0002] 소정 범위의 분석물을 위한 확고한 화학 센서의 개발은 환경 감시, 제품 품질 제어, 및 화학 선량 측정과 같은 응용에 대한 중요한 시도로 남아있다. 화학적 감지를 위해 이용 가능한 많은 방법 중에서, 광범위한 기기 측정 보다는, 사람의 눈이 신호 변환에 대해 사용될 수 있는 점에서 비색 기술(colorimetric technique)이 여전히 유리하다.

[0003] 비색 센서가 현재 소정 범위의 분석물에 대해 존재하지만, 대부분은 검출을 위해 염료 또는 착색된 화학 지시자를 채용하는 것에 기초한다. 그러한 화합물은 전형적으로 선택적인데, 이는 다양한 부류의 화합물의 검출을 가능케 하기 위해 어레이(array)가 필요하다는 것을 의미한다. 또한, 많은 이러한 시스템은 광 탈색 또는 바람직하지 않은 부작용으로 인해 수명 제한 문제를 갖는다. 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance) 및 스펙트럼 간섭법(spectral interferometry)과 같은 다른 광학 감지 기술은 응답을 제공하기 위해 실질적인 신호 변환 하드웨어를 요구하고, 따라서 간단한 시각적 표시에 대해 유용하지 않다.

발명의 내용

[0004] 본 발명은 다층 광학 센서 필름을 제공한다. 센서 필름은 제1 반사층, 및 제1 반사층 위의 검출층을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 검출층 위에 제2 반사층이 또한 존재할 수 있다. 검출층은, 소수성이고 비결정성이며 실질적으로 미세다공성인 분석물-감응성 유기실리케이트 조성물을 포함한다. 분석물-감응성 유기실리케이트 조성물은 분석물 노출시 필름에서 광학적 변화를 제공한다. 일부 실시 형태에서, 제1 반사층은 실질적으로 연속적

이며 제2 반사층은 검출층의 굴절률과 상이한 굴절률을 갖는 반반사(semi-reflective) 층이다. 제2 반사층의 적어도 일부분은 분석물에 대해 침투성이다.

[0005] 일부 실시 형태에서, 상기에 기재된 것들과 같은 센서의 어레이가 제공된다. 센서는 동일하거나 상이하여 분석물에 대해 상이한 감도를 가질 수 있다.

[0006] 일부 실시 형태에서, 장치가 제공된다. 이러한 장치는 센서 및 광원을 포함한다. 센서는 제1 반사층, 및 제1 반사층 위의 검출층을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 검출층 위에 제2 반사층이 제공될 수 있다. 검출층은, 소수성이고 비결정성이며 실질적으로 미세다공성인 분석물-감응성 유기실리케이트 조성물을 포함한다. 장치는 또한 광 검출기를 포함할 수 있다.

[0007] 분석물을 검출하는 방법이 또한 개시된다. 이러한 방법은 실질적으로 연속적인 제1 반사층, 및 제1 반사층 위의 검출층 - 검출층은, 실질적으로 미세다공성이고 비결정성이며 소수성인 분석물-응답성 유기실리케이트 재료를 포함함 - 을 포함하는 센서를 제공하는 단계를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 검출층 위에 제2 반사층이 제공될 수 있으며, 제2 반사층은 검출층의 굴절률과 상이한 굴절률을 갖는 반반사층이고, 제2 반사층의 적어도 일부분은 분석물에 대해 침투성이며; 광원을 제공하는 단계; 분석물을 포함할 수 있는 매질을 센서와 접촉시키는 단계; 및 광학 특성의 변화에 대해 센서를 감시하는 단계가 포함된다.

도면의 간단한 설명

[0008] <도 1>

도 1은 본 발명의 예시적인 다층 필름을 도시한 도면.

<도 2>

도 2는 유기 분석물 톨루엔의 다양한 노출 수준에서의 예시적인 감지 소자의 측정된 파장 변이의 도면.

<도 3>

도 3은 유기 분석물 톨루엔의 다양한 노출 수준에서의 예시적인 감지 소자의 측정된 파장 변이의 도면.

<도 4>

도 4는 유기 분석물 아세톤의 다양한 노출 수준에서의 예시적인 감지 소자의 측정된 파장 변이의 도면.

<도 5>

도 5는 유기 분석물 아세톤의 다양한 노출 수준에서의 예시적인 감지 소자의 측정된 파장 변이의 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 본 발명은 다층 광학 센서 필름을 제공한다. 센서 필름은 제1 반사층, 및 제1 반사층 위의 검출층을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 검출층 위에 제2 반사층이 제공될 수 있다. 검출층은 소수성이고 비결정성이며 실질적으로 미세다공성인 분석물-감응성 유기실리케이트 조성물을 포함한다. 분석물-감응성 유기실리케이트 조성물은 분석물에 노출시 필름에서의 광학적 변화를 제공한다. 다층 구조는 일정 범위의 화학종을 검출할 수 있는 다양한 화학물질을 포함하기 위한 다목적 플랫폼을 제공한다. 필름은 신속하고, 가역적인 (또는, 일부 경우에, 영구적인) 응답을 제공하도록 설계될 수 있다.

[0010] 다층 광학 센서 필름은 종래의 광학 센서 구조물보다 많은 이점을 갖는다. 예를 들어, 본 발명의 다층 센서 필름에서, 검출층은 소수성이므로 수증기가 광학 특성의 실질적인 변화를 일으키지 않는다. 또한, 필름은 쉽게 가공될 수 있다. 반사층 또는 반사층들은 증발 또는 스퍼터 코팅을 통해 침착될 수 있는 한편, 검출층은 직접 코팅(straightforward coating) 기술을 통해 침착될 수 있다.

[0011] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "분석물"은 화학적 또는 생화학적 분석에서 검출되는 특정 성분을 의미하며, 전형적으로 분석물은 유기 화합물 또는 유기 화합물들의 혼합물이다.

[0012] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "치수적 변화"는 검출층의 표면에 수직인 방향에서의 거리의 변화를 말한다.

[0013] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "다공성 재료"는 그의 부피 전반에 기공의 연속적인 네트워크를 포함

하는 재료를 의미한다. 미세다공성 재료는 평균 기공 직경이 2 나노미터 이하인 재료이다.

- [0014] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "반사"는 반반사성이거나 완전히 반사성인 것을 의미한다. 용어 "반 반사"는 완전히 반사성도 아니고 완전히 투과성도 아니며, 일반적으로 약 30 내지 약 70% 반사성이거나, 약 40 내지 약 60% 반사성인 것을 의미한다.
- [0015] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "실질적으로 연속적인"은 재료의 층이 비다공성이지만, 재료의 층을 통해 통로를 생성하는 균열, 결정립계(grain boundary), 또는 다른 구조를 가질 수 있음을 의미한다. "실질적으로 연속적인" 층은 비다공성이지만, 하나 이상의 분석물에 대해 침투성일 수 있다.
- [0016] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "불연속적인"은 사이에 빈 공간을 갖는 적어도 2개의 분리되고 이산된 섬(island)을 가지며, 사이에 빈 공간을 갖는 적어도 2개의 분리되고 이산된 섬은 주어진 평면 내에 있는 재료의 층을 의미한다.
- [0017] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "반연속적인"은 다공성이며 액체- 또는 증기-침투성인 재료의 층을 의미한다. 반연속적인 층은 증기-침투성이지만 액체-침투성은 아닐 수 있다.
- [0018] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "증기 침투성"은 일 측면이 검출층과 유체 연통하는 반사층에 대해 사용될 때, 반사층의 타 측면이 20 리터/분으로 유동하는 1000 ppm의 스티렌 단량체 증기를 함유하는 공기 스트림에 15분 동안 노출되는 경우, 검출층 내에서 광학-응답성 변화가 일어나도록 충분한 스티렌 단량체가 반사층을 통과하는 것을 의미한다.
- [0019] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "액체-침투성"은 일 측면이 검출층과 유체 연통하는 반사층에 대해 사용될 때, 반사층의 타 측면이 물 중 10 부피%의 아세톤을 포함하는 용액에 10분 동안 노출되는 경우, 검출층 내에서 광학-응답성 변화가 일어나도록 충분한 아세톤이 반사층을 통과하는 것을 의미한다.
- [0020] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "미세다공성"은 평균 기공 직경 크기가 약 2 나노미터 미만인 다공성 재료를 지칭한다.
- [0021] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "소수성"은 물을 끌어당기지 않는 조성물을 지칭한다. 조성물의 소수성 특성은 소정 상대 습도에서 소정 기간에 걸친 물의 흡착에 의한 것을 포함하는 다양한 방식으로 측정될 수 있다. 그러한 시험은 실시예 부분에서 더욱 상세하게 정의된다.
- [0022] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "비결정성"은 실질적으로 비-결정질인 조성물을 지칭한다. 전형적으로, X-선 회절계로 스캔하는 경우, 조성물은 0.5 내지 80도(2θ)로 스캔할 때 식별가능한 X-선 회절 패턴을 나타내지 않는다.
- [0023] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "유기실리케이트"는 공유 결합된 3차원 실리카 네트워크(-Si-O-Si-)와 일부 유기작용기 R을 포함하는 하이브리드인 조성물을 지칭하며, 여기서, R은 적어도 하나의 Si-C 결합에 의해서 실리카 네트워크에 결합된 탄화수소 기 또는 헤테로원자 치환된 탄화수소 기이다.
- [0024] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "탄화수소 기"는 탄소와 수소 결합을 포함하는 기를 지칭한다. 탄화수소 기는 선형, 분지형, 환형, 또는 방향족일 수 있다. 탄화수소 기의 예는 알킬 기 및 아릴 기이다.
- [0025] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "치환된 탄화수소 기"는 하나 이상의 헤테로원자, 예를 들어, 산소, 질소, 황, 인, 붕소, 할로젠(F, Cl, Br, 또는 I), 비소, 주석 또는 납을 포함하는 탄화수소 기이다. 헤테로원자는 펜던트형 또는 현수형(catenary)일 수 있다.
- [0026] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "알킬"은 포화 탄화수소인 알칸의 라디칼인 1가 기를 지칭한다. 알킬은 선형, 분지형, 환형 또는 그 조합일 수 있으며, 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 알킬기는 1 내지 18개, 1 내지 12개, 1 내지 10개, 1 내지 8개, 1 내지 6개 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함한다. 알킬기의 예에는 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-부틸, 아이소부틸, tert-부틸, n-펜틸, n-헥실, 사이클로헥실, n-헵틸, n-옥틸 및 에틸헥실이 포함되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0027] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "아릴"은 방향족 및 탄소환식인 1가 기를 지칭한다. 아릴은 방향족환에 연결되거나 융합된 1개 내지 5개의 환을 가질 수 있다. 다른 환 구조는 방향족, 비방향족 또는 이들의 조합일 수 있다. 아릴기의 예로는 페닐, 바이페닐, 터페닐, 안트릴, 나프틸, 아세나프틸, 안트라퀴노닐, 페난트릴, 안트라세닐, 피레닐, 페릴레닐 및 플루오레닐이 포함되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

- [0028] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "알킬렌"은 알칸의 라디칼인 2가 기를 지칭한다. 알킬렌은 직쇄, 분지형, 환형 또는 이들의 조합일 수 있다. 알킬렌은 종종 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다. 일부의 실시형태에서, 알킬렌은 1개 내지 18개, 1개 내지 12개, 1개 내지 10개, 1개 내지 8개, 1개 내지 6개, 또는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 포함한다. 알킬렌의 라디칼 중심은 동일한 탄소 원자 상에 (즉, 알킬리덴) 또는 상이한 탄소 원자 상에 존재할 수 있다.
- [0029] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "아릴렌"은 탄소환식 및 방향족인 2가 기를 지칭한다. 이 기는 연결되거나, 융합되거나, 이들의 조합인 1개 내지 5개의 환을 갖는다. 다른 환은 방향족, 비방향족 또는 이들의 조합일 수 있다. 일부의 실시형태에서, 아릴렌기는 5개 이하의 환, 4개 이하의 환, 3개 이하의 환, 2개 이하의 환 또는 1개의 방향족환을 갖는다. 예를 들어, 아릴렌 기는 페닐렌일 수 있다.
- [0030] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "아르알킬렌"은 화학식 $-R^a-Ar^a-$ 의 2가 기를 지칭하며, 여기서, R^a 는 알킬렌이고 Ar^a 는 아릴렌이다(즉, 알킬렌이 아릴렌에 결합된다).
- [0031] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "알콕시"는 화학식 $-OR$ 의 기를 지칭하며, 여기서, R은 알킬, 아릴, 또는 치환된 알킬 기이다.
- [0032] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "아세톡시"는 화학식 $-OC(O)CH_3$ 의 기를 지칭하며, 여기서, C(O)는 카르보닐 기 $C=O$ 를 지칭한다.
- [0033] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "아미노"는 화학식 $-NR_2$ 의 기를 지칭하며, 여기서, R은 알킬, 아릴, 또는 치환된 알킬 기이다.
- [0034] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "기공 크기"는 기공의 직경을 지칭하며 용어 "기공 부피"는 기공의 부피를 지칭한다.
- [0035] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "포로젠"은 다공성 구조체의 형성을 촉진하는 물질을 지칭한다. 용매는 전형적으로 이러한 맥락에서의 포로젠으로 간주되지 않는다.
- [0036] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "하소하다" 및 "하소"는 혼합물, 예를 들어, 졸을 용융점 미만의 온도로 가열하여 휘발성 물질을 제거하고 유기실리케이트 네트워크를 형성하는 것을 지칭한다.
- [0037] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "졸"은 하소 시에 연속 유기 실리케이트 네트워크를 형성하는, 용매 중에 반응성 유기실리케이트 재료를 포함하는 전구체 혼합물을 지칭한다.
- [0038] 다층 센서 필름은 제1 반사층, 및 제1 반사층 위의 검출층을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 검출층 위에 제2 반사층이 제공된다. 일부 실시 형태에서, 다층 광학 센서 필름은 비색성이며, 광학적 장비가 필요없이 시각적 수단을 사용하여 검출하는 것이 가능하다. 이러한 실시 형태에서, 센서 필름은, 둘 모두 금속 층일 수 있는, 제1 반사층과 선택적인 제2 반사층 사이에 적어도 하나의 분석물-감응성 유기실리케이트 검출층을 포함하는 착색된 필름을 포함할 수 있다. 이러한 다층 필름은 시각적 신호 변환을 위한 일반적인 수단을 제공한다. 필름은 간섭 필터로서 기능하며, 따라서 가시 범위 이내의 특정 파장의 반사로 인해 고도로 착색될 수 있다. 센서 필름의 착색은 적층물 내의 각각의 층의 두께에 따라 크게 좌우된다.
- [0039] 본 발명의 다층 센서 필름의 일반적인 도시가 도 1에 나타나있다. 일반적으로, 예시적인 다층 필름 센서(10)는 (선택적인) 기재 층(12), 제1 반사층(14), 검출층(16), 및 (선택적인) 제2 반사층(18)을 포함한다.
- [0040] 센서 필름은 분석물 또는 분석물들의 혼합물의 존재 및/또는 농도를 검출하기 위해 사용될 수 있다. 분석물은 기체(예를 들어 증기) 또는 액체일 수 있다. 분석물은 분자, 거대분자, 생체분자, 또는 생체거대분자일 수 있다. 분석물은 기체 매질(예를 들어, 공기) 또는 액체 매질(예를 들어, 물 또는 기타 유체) 중에 존재할 수 있다. 전형적으로 분석물은 유기 물질이다.
- [0041] 적어도 하나의 실시 형태에서, 분석물은 분석물에 노출될 때의 분석물-감응성 유기실리케이트 검출층의 광학 두께의 변화에 의해서 검출된다. 분석물은 외측 또는 제2 반사층을 통과하며 검출층의 광학 두께를 변화시킨다. 일 실시 형태에서, 분석물은 검출 층의 적어도 일부분 내로 흡착된다. 흡착 시에, (종종 뚜렷한) 색상 변화가 분석물의 존재를 표시할 수 있다.
- [0042] 광학 두께의 변화는 전형적으로 가시광 범위 내에서 관찰될 수 있고, 육안에 의해 검출될 수 있다. 그러나, 센

서는 UV, 적외선, 또는 근적외선과 같은 다른 광원에 노출될 때 광학 두께의 변화를 나타내도록 설계될 수 있다. 다양한 검출 메커니즘이 사용될 수 있다. 적합한 검출 메커니즘의 예로는 분광 광도계, 광섬유 분광 광도계, 및 광 검출기, 예를 들어 전하 결합 소자(charge coupled device, ccd), 디지털 카메라 등이 포함된다.

[0043] 다른 실시 형태에서, 분석물은 그 존재가 인접층으로부터의 검출층의 탈층(delamination)을 야기하는 경우에 검출된다. 전형적으로, 탈층은 분석물이 검출층과 인접층의 계면을 적셔서 계면 접착을 감소시킬 때 일어난다. 탈층이 일어날 때, 광학 간섭이 파괴되고 센서는 감지가 가능한 색상을 잃는다. 인접층과의 계면 면적을 감소시키는 검출층 형상의 변화를 수반하는 이러한 과정은, 센서 필름의 광학 특성을 영구적으로 변화시키는, 재료 내의 결점을 야기한다.

[0044] 다층 광학 센서는 기재를 포함할 수 있다. 기재는 선택적이지만, 존재하는 경우, 다층 광학 센서에 대한 지지를 제공할 수 있는 임의의 적합한 재료를 포함할 수 있다. 이것은 가요성이거나 비가요성일 수 있다. 기재 재료는 응용에 맞출될 수 있다. 흔히 기재는 진공 침착 공정에서 사용하기에 적합하다.

[0045] 제1 반사층은 완전 반사층 또는 반반사 층을 형성할 수 있는 임의의 재료를 포함할 수 있다. 전형적으로, 재료는 두께가 약 5 나노미터 내지 약 1 마이크로미터이다. 일부 실시 형태에서, 두께는 약 20 내지 약 200 nm이다. 더 얇은 층이 전형적으로 제1 반사층을 반반사성으로 만드는 데 사용될 수 있다. 제1 반사층은 전형적으로 제2 반사층보다 더 반사성이 되도록 제조되지만, 분석물의 존재에 대한 응답이 센서 필름의 양측으로부터 나타날 수 있도록 제1 반사층과 제2 반사층의 반사성을 동일하게 만드는 것이 때때로 바람직하다.

[0046] 제1 반사층에 적합한 재료에는 알루미늄, 크롬, 금, 니켈, 규소, 은, 티타늄, 팔라듐 및 백금과 같은, 금속 또는 반금속이 포함된다. 제1 반사층에 포함될 수 있는 다른 적합한 재료에는 산화크롬 및 산화티타늄과 같은 금속 산화물이 포함된다.

[0047] 일부 예시적인 실시 형태에서, 제1 반사층은 약 90 % 이상의 반사성(즉, 약 10 % 이상의 투과성)이며, 일부 실시 형태에서, 약 99 % 반사성(즉, 약 1 % 투과성)이다. 다른 예시적인 실시 형태에서, 제1 반사층은 반반사층이며, 제1 반사층은 약 20 % 이상의 반사성, 예를 들어, 약 20 내지 약 90 % 반사성, 또는 약 30 내지 약 70 % 반사성이다.

[0048] 일부 실시 형태에서, 제1 반사층은 또한 기재로서 작용하여, 센서에 대한 지지를 제공한다. 제1 반사층은 실질적으로 연속적인 층 또는 불연속적인 층일 수 있다. 또한, 제1 반사층은 하나 이상의 반사층을 포함할 수 있다. 일반적으로, 제1 반사층은 단일 반사층을 포함한다.

[0049] 검출층은, 소수성이고 비결정성이며 실질적으로 미세다공성인 분석물-감응성 유기실리케이트 조성물을 포함한다. 대부분의 실시 형태에서, 검출층은 분석물에 노출시 광학 두께가 변화한다. 광학 두께의 변화는 치수 변화, 예를 들어, 팽창 또는 수축으로 인한 층의 물리적 두께의 변화 또는 분석물의 존재 또는 화학 반응으로 인한 검출층의 굴절률의 변화에 의해 야기될 수 있다. 검출층은 하나의 색상으로부터 다른 색상으로, 유색에서 무색으로, 또는 무색에서 유색으로 변화할 수 있다.

[0050] 유기실리케이트 조성물은 실리카 프레임워크뿐만 아니라 유기작용기를 포함하는 하이브리드 조성물이다. 유기실리케이트 조성물은 다리형 Si-O-Si 결합을 통해 결합된 RSiO_3 단위를 포함하며, 여기서, R은 탄화수소 기 또는 치환된 탄화수소 기일 수 있다. R 기는 공유 Si-C 결합에 의해서 실리카 매트릭스에 결합된다.

[0051] 본 발명의 유기실리케이트 조성물은 비교적 높은 유기 함량을 갖는 것으로서 설명될 수 있다. 유기실리케이트 조성물의 비교적 높은 유기 함량은, 하기에 논의된 바와 같이, 유기실리케이트 조성물의 소수성에 영향을 주기 때문에 바람직한 특성이다. 비교적 높은 유기 함량이 다수의 방식으로 달성될 수 있다. 예를 들어, 비교적 작은 탄화수소 기, 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필 등인 R을 갖는 다수의 RSiO_3 단위가 존재하여 고도의 유기 함량을 제공할 수 있거나, 또는 비교적 큰 탄화수소 기, 예를 들어, 아릴인 R을 갖는 더 적은 수의 RSiO_3 단위가 존재할 수 있다.

[0052] 매우 다양한 유기작용기(RSiO_3 단위 중의 R 기)가 유기실리케이트 조성물에 사용하기에 적합하다. 유기작용기는 단순한 알킬 또는 알킬렌 기, 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 등일 수 있거나, 또는 예를 들어 더 복잡한 알킬 기일 수 있다. 유기작용기는 또한 방향족 기 예를 들어, 아릴, 치환된 아릴 등일 수 있다. 일부 실시 형태에서, R 기는 2개의 SiO_3 단위에 결합된 알킬렌 또는 아릴렌 기일 수 있다(예를 들어, $-\text{O}_3\text{Si-R-SiO}_3-$). 적합한 아릴 및 아릴렌 기의 예에는, 예를 들어, 페닐, 톨릴, 나프틸, 페닐렌, 톨릴렌, 비스

페닐렌 등이 포함된다.

- [0053] 일부 실시 형태에서, 유기실리케이트 조성물은 적어도 일부의 방향족 함량(즉, 아릴 및/또는 아릴렌 기)을 포함할 수 있다. 아릴렌 기가 2개의 규소 원자에 결합되는 경우, 아릴렌 기가 특히 적합한데, 이는 경질의 방향족 환이 바람직한 기공 구조를 제공하는 데 도움이 되는 것으로 여겨지기 때문이다. 특히 적합한 아릴 및 아릴렌 기 중에는 페닐, 나프틸, 및 비스페닐렌이 있다.
- [0054] 유기 기는 본래 친유성(oleophilic)(문자 그대로, "기름을 좋아함")이며 물보다는 다른 유기작용성 화학종과 더욱 상용성(compatible)이기 때문에, 유기실리케이트의 유기작용성 특성은 조성물을 소수성으로 만드는 경향이 있다. 조성물의 소수성 특성은 이러한 재료가 대기로부터의 수분을 흡착할 가능성을 줄여준다. 대기로부터의 수분의 흡착은, 특히 이러한 재료가 유기 분자의 감지를 요구하는 센서 응용에 이용되는 경우에 바람직하지 않다. 기공이 환경으로부터 실질적으로 수분을 흡착하는 경우, 기공이 관심 유기 분석물을 흡착하는 능력이 감소될 것이다. 그러나, 본 조성물은 소수성이기 때문에, 환경으로부터의 수분에 의해 비교적 영향을 받지 않는다.
- [0055] 소수성은 다양한 방식으로 측정될 수 있다. 특히 유용한 한 가지 기술은 흡착된 물과 대기 중의 물이 평형을 이루도록 충분한 기간동안 실온에서 소정 상대 습도, 예를 들어, 50% 상대 습도를 갖는 환경에 소수성이고 비결정성이며 실질적으로 미세다공성인 유기실리케이트 조성물을 노출시키는 것이다. 이러한 평형 상태는 시간 대 흡착의 그래프를 그리고 프로파일 곡선이 평탄역을 이루는 곳을 관측하여 결정할 수 있다. 전형적으로 필름은 평형에서 50%의 상대 습도에서, 이용가능한 기공 부피의 75% 미만에 물을 흡착한다. 일부 실시 형태에서, 필름은 평형에서 50%의 상대 습도에서, 이용가능한 기공 부피의 65% 미만 또는 심지어 50% 미만에 물을 흡착한다. 일부 실시 형태에서, 필름은 평형에서 50%의 상대 습도에서, 이용가능한 기공 부피의 30% 미만에 물을 흡착한다.
- [0056] 유기실리케이트 조성물은 비결정성이거나 실질적으로 비결정성이며, 이는 결정성이 없거나 본질적으로 없음을 의미한다. 이론에 의해 제한하고자 하지는 않지만, 비결정성 유기실리케이트는 더욱 다양한 다공성 구조를 포함하며 그로 인해, 예를 들어, 감지 응용에서, 광범위한 분석물에 대해 적합하다고 믿어진다.
- [0057] 유기실리케이트 조성물의 비결정성 특성은, 예를 들어, X-선 회절계를 사용하여 측정될 수 있다. 전형적으로, X-선 회절계로 스캔하는 경우, 조성물은 0.5 내지 80도(2θ)로 스캔할 때 식별가능한 X-선 회절 패턴을 나타내지 않는다. 식별가능한 X-선 회절 패턴이 없다는 것은 X-선 회절 데이터가 본질적으로 특징이 없음을 의미하며, 이는 구조적 규칙성(structural order)이 존재한다는 증거가 없음을 나타낸다.
- [0058] 유기실리케이트 조성물은 실질적으로 미세다공성이다. 다공성 재료는 많은 상이한 방식으로 분류되어 왔다. 다공성 재료에 대한 IUPAC 정의는 평균 기공 직경이 2 나노미터 미만인 다공성 재료를 미세다공성으로, 평균 기공 직경이 2 내지 50 나노미터인 다공성 재료를 메조다공성으로, 그리고 평균 기공 직경이 50 나노미터 초과인 다공성 재료를 거대다공성(macroporous)으로 정의한다. 본 발명의 유기실리케이트 조성물에서는, 전체 기공 부피의 50% 이상이 2.0 나노미터 이하의 직경을 갖는 기공을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 전체 기공 부피의 50% 이상이 0.6 내지 1.3 나노미터의 직경을 갖는 기공을 포함한다.
- [0059] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 검출층은 유기실리케이트 필름으로서 설명될 수 있으며, 그러한 유기실리케이트 필름은 포로젠을 전형적으로 포함하지 않는 전구체 혼합물로부터 제조된다. 이러한 맥락에서, 포로젠은 다공성 구조의 형성에 도움을 주기 위해 전구체 혼합물에 첨가되는 화학 화합물을 지칭한다. 상이한 목적을 위해 반응 혼합물에 첨가되는 용매 및 다른 성분은 포로젠으로서 간주되지 않는다. 다른 실시 형태에서, 원한다면 선택적인 포로젠이 첨가될 수 있다.
- [0060] 전형적으로 전구체 혼합물을 제조하고, 기재 상에 코팅하고, 가열하여 전구체 혼합물을 건조 및/또는 하소시켜서, 소수성이고 비결정성이며 실질적으로 미세다공성인 유기실리케이트 필름을 형성한다.
- [0061] 전구체 혼합물은 다양한 상이한 재료를 포함할 수 있다. 적합한 재료 중에는 용매, 2개 이상의 가수분해성 실란, 선택적인 포로젠 및 산이 있다. 일부 실시 형태에서, 중합체 화학종이 미세다공성 유기실리케이트 네트워크의 형성을 방해하지 않기로 한다면 전구체 혼합물은 다공성이거나 비다공성일 수 있는 선택적인 중합체 화학종을 포함할 수 있다. 그러한 중합체 화학종의 예에는, 예를 들어, 폴리푸르푸릴 알코올, 다당류, 폴리에테르, 폴리올레핀, 폴리스티렌 등이 포함된다.
- [0062] 전형적으로 전구체 혼합물은 적어도 하나의 용매를 포함한다. 용매 또는 용매들은 반응물을 용해시키거나 희석시키는 기능을 하며 전구체 혼합물에서 일어나는 가수분해 및 축합 반응을 위한 반응 매질로서 기능한다. 용매는 반응물을 적어도 부분적으로 용해시킬 수 있어야 한다. 흔히 수성 시약, 예를 들어, 수성 산이 사용되기 때

문에, 전형적으로 용매는 물과 적어도 부분적으로 혼화성이다. 적합한 용매에는, 예를 들어, 알코올, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, tert-부탄올; 케톤, 예를 들어, 아세톤 및 메틸 에틸 케톤; 에테르, 예를 들어, 테트라하이드로푸란; 에스테르, 예를 들어, 에틸 아세테이트; 아마이드, 예를 들어, 다이메틸포름아미드; 또는 그 혼합물이 포함된다.

[0063] 전구체 혼합물은 적어도 하나의 가수분해성 실란을 포함한다. 가수분해성 실란은 일반식 $R_n-\{Si(Z)_{4-n}\}_x$ (여기서, R은 x-원자가 탄화수소 기 또는 치환된 탄화수소 기이고, x는 1 이상의 정수이고, Z는 가수분해성 기이고, n은 1, 2 또는 3의 정수임)의 화합물이다. 적합한 가수분해성 기에는 알콕시, 할로, 아세톡시, 및 아미노 기가 포함된다. 일부 실시 형태에서, x는 1이고, n은 1이고, R 기는 탄화수소 기, 예를 들어, 알킬 또는 아릴 기이고, Z는 알콕시이다. 다른 실시 형태에서, x는 2이고, n은 1이고, R은 알킬렌, 아릴렌, 아르알킬렌 기이고, Z는 알콕시이다.

[0064] 일부 실시 형태에서, 전구체 혼합물은 2개 이상의 가수분해성 실란을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 전구체 혼합물은 일반식 $R^1-Si(OR^2)_3$ 의 가수분해성 실란뿐만 아니라 일반식 $(R^3O)_3Si-R^5-Si(OR^4)_3$ 의 가수분해성 실란을 포함하며, 여기서, R^1 , R^2 , R^3 , 및 R^4 는 알킬 또는 아릴 기이고, R^5 는 알킬렌, 아릴렌, 또는 아르알킬렌 기이다. 적합한 가수분해성 실란의 예에는, 예를 들어, 메틸 트라이메톡시 실란, 에틸 트라이메톡시 실란, 페닐 트라이메톡시 실란, 4,4'-비스(트라이메톡시실릴)-1,1'-바이페닐 등이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 전구체 혼합물은 페닐 트라이메톡시 실란과 4,4'-비스(트라이메톡시실릴)-1,1'-바이페닐을 포함한다.

[0065] 전구체 혼합물 중에 존재하는 가수분해성 실란의 양은 가수분해성 실란 또는 실란들의 특성 및 형성되는 유기실리케이트 조성물의 원하는 특성에 따라 달라질 것이다. 전형적으로, 가수분해성 실란은 전구체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 5 내지 25 중량%의 범위로 존재한다.

[0066] 전구체 혼합물은 가수분해성 실란의 가수분해 및 축합 반응을 촉진하기 위해 산을 포함한다. 전구체 혼합물과 상용성이고 가수분해 반응에 도움이 되지만 한다면 임의의 적합한 산이 사용될 수 있다. 적합한 산의 예에는, 예를 들어, 유기산, 포스포늄산, 암모늄산 및 무기산이 포함된다. 유기산은, 예를 들어, 카르복실산, 예를 들어, 아세트산, 설펡산, 예를 들어, 알킬 설펡산, 포스포산, 예를 들어, 일반식 $RP(O)(OH)_2$ (여기서, R은 알킬 기임)의 알킬 포스포산, 및 포스핀산, 예를 들어, 일반식 $R_2P(O)(OH)$ (여기서, 각각의 R은 독립적으로 알킬 기임)의 알킬 포스핀산을 포함한다. 포스포늄산은 R_3PH^+ (여기서, 각각의 R은 독립적으로 수소가거나, 알킬, 또는 아릴 기임) 유형의 화합물을 포함한다. 암모늄산은 R_3NH^+ (여기서, 각각의 R은 독립적으로 수소가거나, 알킬, 또는 아릴 기임) 유형의 화합물을 포함한다. 무기산은 예를 들어, 염산, 질산, 황산, 붕산, 인산, 플루오르화수소산 등을 포함하는 무기산이다. 전형적으로 무기산은 수성 형태로 사용되며, 즉, 산이 물에 용해된다. 일반적으로, 이용가능성 및 사용의 용이성으로 인해, 수성 무기산이 사용된다. 일부 실시 형태에서, 산은 수성 염산이다.

[0067] 전구체 혼합물은 선택적으로 적어도 하나의 포로젠을 포함할 수 있다. 포로젠은 다공성 구조의 형성을 촉진하는 물질이다. 포로젠은 유기실리케이트 조성물에 공유적으로 부착되지 않으며 전형적으로 하소 동안 또는 후에 유기실리케이트 조성물 혼합물로부터 제거된다. 일반적으로 포로젠은 전구체 혼합물 중 반응성 화학종과 반응하는 임의의 작용기를 포함하지 않는다.

[0068] 적합한 포로젠의 예에는 폴리에테르 계면활성제, 알킬 암모늄 염, 탄화수소, 예를 들어, 1,3,5-트라이메틸 벤젠 등이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 포로젠은 할라이드 반대이온을 갖는 암모늄 염, 예를 들어, 알킬 암모늄 염이다. 그러한 염의 예에는 테트라메틸암모늄 클로라이드, 테트라에틸암모늄 클로라이드, 테트라프로필암모늄 클로라이드, 테트라-n-부틸암모늄 클로라이드, 옥틸트라이메틸암모늄 브로마이드, 데실트라이메틸암모늄 브로마이드, 세틸트라이메틸암모늄 브로마이드 등이 포함된다. 한 가지 특히 적합한 포로젠은 옥틸트라이메틸암모늄 브로마이드이다. 전형적으로, 포로젠은 전구체 혼합물 중에 1 내지 25 중량% 범위의 양으로 존재한다.

[0069] 미세다공성 구조의 형성을 방해하지만 않는다면 다른 선택적인 첨가제가 전구체 혼합물에 첨가될 수 있다. 구체적으로, 특히 수성 산이 사용되지 않는 경우, 물이 전구체 혼합물에 첨가될 수 있다.

[0070] 전구체 혼합물은 기재 상에 침착되어 층을 형성할 수 있다. 기재는 센서 소자의 일부를 형성할 수 있거나, 또는 기재는 전구체가 분석물-감응성 유기실리케이트 재료의 예비형성 필름을 형성하도록 하는 일시적인 기재일

수 있다. 전구체는 예를 들어, 스핀 코팅, 딥 코팅, 롤 코팅, 스프레이 코팅과 같은 다양한 코팅 기술, 및 예를 들어, 잉크젯 인쇄 및 스크린 인쇄를 포함하는 인쇄 기술을 사용하여 기재 상에 침착될 수 있다. 스핀 코팅이 특히 유용하다.

[0071] 기재는, 위에서 유기실리케이트 층을 제조하는 것이 바람직하며 유기실리케이트 층을 형성하기 위한 하소 단계를 견뎌낼 수 있는 임의의 적합한 기재일 수 있다. 기재의 예에는, 예를 들어, 금속 및 금속 산화물 플레이트 및 포일, 유리 플레이트, 세라믹 플레이트 및 용품, 규소 웨이퍼, 하소 단계를 견뎌낼 수 있는 중합체, 예를 들어, 폴리아미드 및 실리콘 등이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 기재는 센서의 제1 반사층이다.

[0072] 일단 전구체 혼합물이 기재 상에 코팅되면, 혼합물을 건조 및 하소시키기 위해 전형적으로 열처리를 거친다. 가열 단계는 예를 들어, 30 내지 100°C와 같은 비교적 낮은 온도로 될 수 있다. 일반적으로, 가열 단계는 더 높은 온도를 수반한다. 전형적으로, 코팅된 전구체 혼합물은 약 200°C 내지 약 500°C 범위의 온도로 가열된다. 일부 실시 형태에서, 가열 단계는 약 450°C로 된다.

[0073] 열처리 후에 추가적인 선택 가공 단계가 수행될 수 있다. 예를 들어, 처리제로 유기실리케이트 필름을 처리하는 것이 바람직할 수 있다. 처리제는 유기실리케이트 필름을 추가로 개질하여 예를 들어 더욱 소수성으로 만들 수 있다. 적합한 처리제의 예는 유기실란 처리제, 예를 들어, 알킬 다이실라잔, 예를 들어, 헥사메틸 다이실라잔이다. 그러한 처리는 층을 헥사메틸 다이실라잔의 증기에 노출시켜 수행될 수 있다.

[0074] 검출층은 임의의 필요한 총 두께를 가질 수 있다. 바람직하게는, 검출층은 총 두께가 약 50 nm 초과, 예를 들어, 약 100 내지 약 1000 nm의 범위이다. 일 실시 형태에서, 검출층은 검출층 전체에 걸쳐 실질적으로 동일한 층 두께를 갖는다. 예를 들어, 도 1의 검출층(16)을 참조한다. 다른 실시 형태에서, 검출층은 검출층 내의 제1 위치로부터 검출층 내의 하나 이상의 다른 위치까지 변화하는 층두께를 갖는다. 또한, 검출층은 불연속적이거나 패턴화될 수 있다. 검출층 위에 적용되는 제2 반사층은 검출층의 두께 편차 및/또는 패턴에 맞도록 적용될 수 있다.

[0075] 선택적인 제2 반사층은 침투성, 반사성, 또는 반반사성 층을 형성할 수 있으며 검출층과는 상이한 굴절률을 갖는 임의의 재료를 포함할 수 있다. 대부분의 실시 형태에서, 재료는 약 5 nm의 두께에서 반반사성인 것이 바람직한데, 이는 이러한 두께에서 대부분의 분석물이 이러한 층을 통과해 검출층으로 침투할 수 있을 것이기 때문이다. 필요한 두께는 층을 형성하기 위해 사용되는 재료, 검출될 분석물, 및 분석물을 운반할 매질에 따라 좌우될 것이다.

[0076] 적합한 재료에는 알루미늄, 크롬, 금, 니켈, 규소, 은, 티타늄, 팔라듐 및 백금과 같은, 금속 및 반금속이 포함된다. 제2 반사층에 포함될 수 있는 다른 적합한 재료에는 산화알루미늄, 산화티타늄 및 산화크롬과 같은 산화물이 포함된다.

[0077] 제1 반사층과 마찬가지로, 제2 반사층은 실질적으로 연속적인 층 또는 불연속적인 층일 수 있다. 또한, 제1 반사층과 마찬가지로, 제2 반사층은 하나 이상의 반사층 또는 반반사층을 포함할 수 있다. 일반적으로, 제2 반사층은 실질적으로 연속적이거나 불연속적인 단일 반반사층을 포함한다.

[0078] 하나의 예시적인 실시 형태에서, 제2 반사층은 실질적으로 연속적인 층이다. 이러한 실시 형태에서, 제2 반사층의 구성 및 조성은 제2 반사층의 상부 표면을 가로질러 그리고 제2 반사층 전체에 걸쳐 실질적으로 일관될 수 있다. 대안적으로, 제2 반사층의 구성 및/또는 조성은 제2 반사층의 상부 표면을 가로질러 그리고 제2 반사층 전체에 걸쳐 변할 수 있다. 예를 들어, 제2 반사층은 차등 침투성을 가져서, 제2 반사층은 제2 반사층의 상부 표면 상의 제1 위치에서 소정 분석물에 대해 더 높은 분석물 침투성을 가지고 상부 표면 상의 제2 위치에서 동일한 분석물에 대해 더 낮은 분석물 침투성을 가질 수 있다. 제2 반사층의 상부 표면 상의 제1 위치 및 제2 위치는 서로에 대해 랜덤하게 위치될 수 있거나, 상부 표면 상에서 패턴을 형성할 수 있다.

[0079] 실질적으로 연속적인 제2 반사층은 또한 내부에 패턴을 가질 수 있고, 제2 반사층의 제1 영역은 제2 반사층의 제2 영역보다 더 큰 광 반사율을 갖는다. 제2 반사층 상의 제1 영역 및 제2 영역은 제2 반사층의 상부 표면 상에 또는 제2 반사층 내에 패턴을 형성할 수 있다. 패턴화된 제2 반사층은, 아래에 놓인 검출층이 분석물에 노출될 때, 착색된 이미지, 단어, 또는 메시지를 생성하도록 패턴을 포함할 수 있다. 제2 반사층은 분석물에 노출 시에 쉽게 식별 가능한 경로를 사용자에게 제공할 수 있다.

[0080] 제2 반사층의 침투성을 변경하고/하거나 제2 반사층 상에 그리고 제2 반사층 내에 패턴을 생성하기 위해 꽤 많은 방법이 사용될 수 있다. 적합한 방법은 제2 반사층의 두께 또는 밀도를 변화시키기 위해 제2 반사층의 침착 조건을 공간적으로 제어하는 것을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 예를 들어, 침착된 제2 반사층의 두께가

상부 표면 상의 제1 위치로부터 제2 위치까지 변화도록, 침착원과 기재 사이에 마스크가 위치될 수 있다. 제2 반사층 상의 그리고 제2 반사층 내의 패턴의 생성 및/또는 차등 침투성은 또한 제2 반사층의 미세 구조를 변화시키기 위한 레이저 처리와 같은 국부적인 에너지 입력을 사용한 제2 반사층의 후처리에 의해 생성될 수 있다.

[0081] 전술한 방법들 중 어느 방법도 제2 반사층 상에 하나 이상의 패턴을 생성하기 위해 사용될 수 있다. 소정 패턴 또는 패턴들의 선택은 관심 분석물 또는 분석물들, 사용되는 반반사 재료 또는 재료들, 존재한다면 사용자에게 표시되는 메시지, 또는 이들의 조합을 포함하지만 이로 한정되지 않는 많은 요인들에 의존할 수 있다.

[0082] 실질적으로 연속적인 제2 반사층을 갖는 예시적인 다층 필름이 도 1에 나타나있다. 한 가지 예시적인 다층 필름 센서에서, 다층 필름 센서는 검출층 위에 실질적으로 연속적인 제2 반사층을 포함하며, 검출층은 검출층 내의 하나 이상의 웰(well)의 존재로 인해 분석물의 잠재적으로 향상된 검출을 위한 증가된 표면적을 갖는다. 바람직하게는, 웰을 포함하는 검출층 위에 위치된 실질적으로 연속적인 제2 반사층은 반반사 재료의 단일층이다.

[0083] 추가의 예시적인 실시 형태에서, 제2 반사층은 불연속적인 층이다. 이러한 실시 형태에서, 제2 반사층의 조성은 제2 반사층을 가로질러 실질적으로 일관될 수 있으나; 구역들은 제2 반사층을 둘 이상의 불연속적인 영역으로 분리한다. 불연속적인 제2 반사층은 노출 구역의 "바다" 내에 반반사 섬의 임의의 패턴을 포함할 수 있다 (즉, 검출층이 노출됨). 검출층 상의 반반사 섬의 크기 및 밀도는 필요한 대로 변할 수 있고, 검출층의 상부 표면에 걸쳐서 균일하게 분산되거나 불균일하게 분산될 수 있다. 전형적으로, 반반사 섬은 검출층의 상부 표면 위에 균일하게 분포되고, 약 1.0 마이크로미터 이상, 바람직하게는 약 10.0 내지 약 100 마이크로미터의 적어도 하나의 치수(즉, 길이, 폭, 또는 직경)를 갖지만; 임의의 반반사 섬 크기, 형상, 및 밀도가 사용될 수도 있다. 또한, 노출 구역은 전형적으로 약 1.0 내지 약 100 마이크로미터 범위의 적어도 하나의 치수(즉, 길이, 폭, 또는 직경)를 갖지만; 노출 구역은 임의의 치수를 가질 수 있다.

[0084] 검출층에 걸쳐 불연속적인 제2 반사층을 제공하기 위한 하나의 적합한 방법으로는 레이저 애블레이션 방법이 포함된다. 제2 반사층의 부분들을 미국 특허 제6,180,318호 및 제6,396,616호에 기재된 바와 같은 레이저에 노출시켜 부분들을 제거할 수 있다. 불연속적인 제2 반사층을 생성하기 위해 사용될 수 있는 다른 예시적인 방법은 광 이미징(photo-imaging) 방법이다.

[0085] 일 실시 형태에서, 불연속적인 제2 반사층은 검출층의 상부 표면에 걸쳐 균일하게 분산된 다수의 반반사 섬을 포함하고, 각각의 반반사 섬은 길이, 폭, 또는 직경이 약 1.0 마이크로미터 이상, 더욱 바람직하게는, 약 10.0 내지 약 100 마이크로미터인 정사각형 또는 원의 형상인 상부 표면 구역을 갖는다. 각각의 반반사 섬은 삼각형, 직사각형, 별 형상, 다이아몬드 형상 등을 포함하지만 이로 한정되지 않는 다양한 형상의 상부 표면 구역과, 약 1.0 마이크로미터 이상, 더욱 바람직하게는 약 10.0 내지 약 100 마이크로미터의 하나 이상의 치수를 가질 수 있음을 이해해야 한다. 아울러, 각각의 반반사 섬은 하나 이상의 분석물에 대해 침투성이거나 불침투성일 수 있음을 이해해야 한다. 반반사 섬이 하나 이상의 분석물에 대해 침투성일 때, 센서는 하나 이상의 분석물이 노출 구역을 통해 직접적으로, 뿐만 아니라 반반사 섬을 통해 간접적으로 검출층과 접촉하도록 허용한다.

[0086] 레이저 애블레이션 방법(예를 들어, 미국 특허 제6,180,318호 및 제6,396,616호에 기재됨), 화학 에칭 방법, 또는 다른 방법을 사용하여 제2 반사층의 부분들, 뿐만 아니라 검출층의 부분들을 제거하여, 제2 반사층의 상부 표면으로부터 검출층 내로, 아마도 제1 반사층의 상부 표면(또는 선택적인 기재의 상부 표면)까지 연장하는 웰을 형성할 수 있다. 이러한 실시 형태에서, 생성된 구조는 동일한 검출층 조성물 및 제2 반사층 조성물을 갖는 다층 필름 섬(예를 들어, 약 10 마이크로미터의 폭을 갖는 노출 구역의 격자 내의 100 마이크로미터 변을 갖는 정사각형 섬)의 어레이를 포함한다. 제2 반사층 각각의 섬은 하나 이상의 분석물에 대해 침투성이거나 불침투성일 수 있다. 반반사 섬이 하나 이상의 분석물에 대해 침투성인 경우, 다층 구조는 검출층의 상부로부터 뿐만 아니라, 검출층의 측면으로부터 분석물이 검출층 내로 침투하는 것을 가능하게 한다. 생성되는 구조체 내의 다층 필름 섬의 크기, 형상 및 밀도는 상기에 기재된 반반사 섬과 유사하게 변화될 수 있다. 전형적으로, 각각의 다층 필름 섬은 약 1 마이크로미터 이상, 예를 들어, 약 10.0 내지 약 100 마이크로미터의 하나 이상의 치수를 갖는다.

[0087] 상기한 방법에 더하여, 다층 필름 섬은 또한 검출층 재료의 섬을 제1 반사층 상에 침착한 다음 제2 반사층을 각각의 검출층 섬의 상부에 침착하여 형성될 수 있다. 잉크젯 인쇄 및 접촉 인쇄를 포함하지만 이로 한정되지 않는 다양한 인쇄 기술이 검출층을 섬 또는 패턴화된 형태로 제1 반사층 상에 침착하는 데 사용될 수 있다.

[0088] 반연속적인 제1 반사층 또는 제2 반사층은 금속성 나노입자를 포함할 수 있다. 나노입자 금속성 층 또는 층들

은 반사층 또는 반반사 층일 수 있다. 예를 들어, 금속 나노입자의 회석된 코팅 용액 또는 현탁액을 검출층에 적용하고 용액 또는 현탁액이 건조되도록 하여 반연속적인 액체- 또는 증기-침투성 광 반사층을 형성함으로써 제2 반사층을 형성할 수 있다. 회석 수준은, 예를 들어, 적합하게 액체- 또는 증기-침투성인 금속 나노입자 층을 제공할 코팅 용액 또는 현탁액을 제공하는 수준, 예를 들어, 40 중량% 미만, 30 중량% 미만, 20 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만 또는 4 중량% 미만의 고형분 수준일 수 있다. 입수한 그대로의 시판 금속 나노입자 제품을 추가 용매로 회석하고 회석된 용액 또는 현탁액을 적용 및 건조함으로써, 감지 가능하게 얇은 액체- 또는 증기-침투성 층을 얻을 수 있다. 스와빙(swabbing), 딥 코팅, 롤 코팅, 스핀-코팅, 분무 코팅, 다이 코팅, 잉크젯 코팅, 스크린 인쇄(예를 들어, 회전 스크린 인쇄), 그라비아 인쇄, 플렉소 인쇄 및 당업자에게 친숙할 수 있는 다른 기술들을 포함하는 다양한 코팅 기술이 채용되어 금속 나노입자 용액 또는 현탁액을 도포할 수 있다. 스핀-코팅은 다른 방법을 사용하여 얻어지는 것들보다 더 얇고 더 침투성인 코팅을 제공할 수 있다. 따라서, 낮은 고형분 수준으로 입수가능한 일부 은 나노입자 현탁액(예를 들어, 니폰 페인트(Nippon Paint)로부터의 5 중량% SVW001 은 또는 어드밴스드 나노 프로덕츠(Advanced Nano Products)로부터의 10 중량% 실버제트(SILVERJET) DGP-40LT-25C)은 적절하게 높은 속도 및 온도로 적합한 기재 상에 스핀-코팅하는 경우 추가적인 회석없이 입수된 그대로의 형태로 사용할 수 있다. 소결이 적절한 침투성의 손실을 야기하지 않는 한, 금속 나노입자층은 도포된 후에 (예를 들어, 약 125 내지 약 250°C에서 약 10분 내지 약 1시간 동안 가열하여) 소결될 수 있다. 생성된 반사층은 쉽게 확인 가능한 나노입자를 더 이상 포함하지 않을 수 있으나 제조된 방법을 확인하도록 나노입자 반사층이라고 말할 수 있음이 이해될 것이다.

[0089] 추가층(또는 추가층들)이 센서 필름의 광학 특성을 방해하지 않기로 한다면 센서 필름은 임의의 상기한 층들 사이에 추가층을 포함할 수 있다. 추가층에는 타이층(tie layer), 구조층 등이 포함될 수 있다.

[0090] 센서 필름은 또한 제2 반사층 위에 추가층을 포함할 수 있다. 제2 반사층을 적어도 부분적으로 덮을 수 있는 적합한 추가층은, 투명한 층 또는 라미네이트, 및 제2 반사층의 일부분을 하나 이상의 분석물에 대한 노출로부터 일시적으로 또는 영구적으로 차폐하기 위한 마스킹층을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 추가층은 제2 반사층 상에 직접 적용될 수 있거나 또는 타이층 또는 다른 접착층을 통해 제2 반사층에 일시적으로 또는 영구적으로 접합될 수 있다. 필요하다면, 제2 반사층의 외측 표면을 처리하여 추가층에 대한 접합을 향상시킬 수 있다(예를 들어, 화학적 에칭 또는 프라이밍, 전기 방전 처리 등).

[0091] 예시적인 일 실시 형태에서, 마스킹층이 제2 반사층 위에 패턴의 형태로 제공된다. 이러한 실시 형태에서, 분석물에 노출 시, 센서는 패턴(즉, 제2 반사층 상의 마스킹층의 역 패턴)의 형태로 신호를 나타낸다. 신호 패턴은 형상, 문자, 단어, 사용자에게 대한 특정 메시지, 사용자에게 대한 안전 지시, 회사 로고 등 포함하지만 이로 한정되지 않는 임의의 원하는 형태를 가질 수 있다.

[0092] 본 발명의 다층 필름은 단독으로 사용될 수 있거나 하나 이상의 분석물의 존재 및/또는 농도를 검출하기 위한 장치의 부품일 수 있다. 일 실시 형태에서, 다층 필름 센서는 하우징에 의해 적어도 부분적으로 둘러싸인다. 하우징은 바람직하게는 제2 반사층 위에 위치한 적어도 하나의 개구를 포함하여 적어도 하나의 개구를 통해 제2 반사층을 관찰할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 하우징은 적어도 하나의 개구를 포함하고, 적어도 하나의 개구는 시야각으로 인한 센서의 관찰가능한 색상의 임의의 잠재적인 변화(및 센서 판독에 관한 사용자의 혼란)를 최소화하기 위해 제2 반사층의 상부 표면의 제한된 관찰을 제공한다. 전형적으로, 제한된 관찰은 수직 관찰(즉, 제2 반사층의 외측 표면에 수직인 위치로부터의 관찰)로부터 $\pm 30^\circ$, 더욱 바람직하게는, $\pm 15^\circ$ 각도 내에서 제2 반사층의 상부 표면의 관찰을 허용한다.

[0093] 하우징(또는 상기한 선택적인 기재)은 또한 필름이 아치형 또는 원통형 형상이 되도록 본 발명의 다층 필름 센서를 구속하는 데 사용될 수 있다. 그러한 형태는 색상의 변이를 최소화하면서 사용자가 더 큰 범위의 관찰 각도로부터 센서를 관찰할 수 있게 한다.

[0094] 상기에 논의된 바와 같이, 본 발명의 다층 필름 센서는 실질적으로 연속적인 제2 반사층 또는 불연속적인 제2 반사층을 가질 수 있다. 예시적인 일 실시 형태에서, 센서는 실질적으로 연속적인 제1 반사층; 제1 반사층 위의 검출층 - 검출층은, 실질적으로 미세다공성이고 비결정성이며 소수성인 분석물-응답성 유기실리케이트 재료를 포함함 -; 검출층 위의 실질적으로 연속적인 제2 반사층 - 제2 반사층은 검출층의 굴절률과 상이한 굴절률을 가지며 소정 분석물에 대해 침투성임 - 을 포함한다. 바람직하게는, 실질적으로 연속적인 제1 반사층, 실질적으로 연속적인 제2 반사층, 또는 둘 모두는, 하나 이상의 분석물이 층들 중 어느 하나 또는 둘 모두에 침투할 수 있도록, 반사 또는 반반사 재료의 단일층을 포함하여 층들 중 어느 하나 또는 둘 모두의 두께를 최소화한다.

[0095] 다른 예시적인 실시 형태에서, 센서는 제1 반사층; 제1 반사층 위의 검출층; 및 검출층 위의 불연속적인 제2 반

사층 - 제2 반사층은 검출층의 굴절률과 상이한 굴절률을 가진다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 센서는 바람직하게는 하기 특징들 중 적어도 하나를 갖는다:

[0096] (a) 불연속적인 제2 반사층이 반반사 섬의 단일층을 포함한다;

[0097] (b) 불연속적인 제2 반사층이 10 마이크로미터 초과와 적어도 하나의 치수를 갖는 반반사 섬의 단일층, 및 반반사 섬들 사이의 노출 구역 - 노출 구역은 폭이 적어도 1.0 마이크로미터임 - 을 포함한다;

[0098] (c) 검출층이 검출층 내로 깊이를 연장하는 웰을 포함한다.

[0099] 본 발명의 다층 필름은 미국 특허 제5,877,895호에 기재된 공정과 같은 방법을 통해 생성될 수 있다. 검출층은 또한 스핀코팅, 용액 코팅, 압출 코팅, 또는 본 기술 분야에 공지된 다른 적합한 기술에 의해 제조될 수 있다. 제1 반사층 및 제2 반사층은 증발, 스퍼터링, 화학 증착(CVD), 플라즈마 침착, 또는 화염 침착(flame deposition)과 같은 표준 증기 코팅 기술에 의해 제조될 수 있다. 제1 반사층 및 제2 반사층을 제조하기 위한 다른 방법은 용액으로부터의 도금이다.

[0100] 필름 센서는 센서, 광원, 및 선택적으로, 색 변화에 대해 센서를 감시하는 수단을 포함하는 시스템에서 사용될 수 있다. 광원은 자연 또는 인공 광원일 수 있다. 감시는 다양한 방식으로 이루어질 수 있다. 이는 광 검출기로 또는 다른 적합한 수단에 의해 시각적으로 이루어질 수 있다.

[0101] 분석물은 증기 또는 액체 매질 중에 존재할 수 있다. 예를 들어, 분석물은 대기 중에 또는 액체 용매 중에 존재할 수 있다. 각각의 경우에, 많은 실시 형태에서, 분석물의 적어도 일부분이 필름 센서의 제2 반사층을 통해 침투해 검출층과 상호작용한다.

[0102] 둘 이상의 필름 센서가 함께 사용되어 어레이를 형성할 수 있다. 어레이는 임의의 적합한 구성일 수 있다. 예를 들어, 어레이는 둘 이상의 센서들을 나란하게 포함할 수 있거나, 센서들이 기체의 대향 측면들에 부착되거나 대향 측면들 상에서 구성될 수 있다. 주어진 어레이 내의 센서들은 동일한 유형의 것일 수 있거나 상이할 수 있다. 다층 필름 센서의 어레이는, 화학 제제의 존재만을 검출하는 것에 반하여, 전체적인 어레이로부터의 고유한 응답 신호에 기초하여, 분석물의 식별에 유용할 것이다.

[0103] 다층 필름 센서의 어레이는 소정 샘플 매질 중의 하나 이상의 분석물의 존재 및/또는 농도를 검출하도록 소정 적층물 내에서 상이한 검출층 기공 크기 분포, 또는 상이한 검출층 두께, 또는 그 조합을 가질 수 있다.

[0104] 일부 실시 형태에서, 어레이는 둘 이상의 센서를 포함하며, 어레이(들) 중의 각각의 센서는 (a) 공동의 제1 반사층을 공유하고 (b) 미세다공성이고 비결정성이며 소수성인 분석물-응답성 유기실리케이트 재료를 갖는 검출층, 및 반반사층 조성물을 갖는 제2 반사층을 포함하는 층들의 적층물을 포함하는 다층 필름 섬을 포함한다. 일반적으로, 검출층 조성물이 어레이 중의 각각의 센서에 대해 유사하며 반반사 조성물이 어레이 중의 각각의 센서에 대해 유사하다.

[0105] 본 발명의 필름 센서는 많은 유용한 응용을 갖는다. 센서는 예를 들어, 광범위한 유기 증기를 검출하는 데 사용될 수 있다. 센서는 용액 또는 가스 내의 주어진 분석물의 존재 및/또는 농도를 검출하기 위해 사용될 수 있다. 센서 어레이는 용액 또는 가스 내에서의 하나 이상의 분석물의 존재 및/또는 농도를 검출하기 위해 사용될 수 있다. 한 가지 가능한 응용에서, 다층 필름 센서는 액체 또는 기체 매질과 단일 센서 소자의 상호작용보다는, 액체 또는 기체 매질과 어레이의 상호작용에 기초하여 전반적인 색상 패턴을 사용자에게 제공한다.

[0106] 사용 전에, 다층 필름 센서는 검출될 분석물이 실질적으로 없다. 사용 전의 "미노출" 다층 필름 센서는 제2 반사층을 통해 관찰했을 때 전형적으로 제1 색상을 나타내거나, 또는 무색이다. 검출될 하나 이상의 분석물에 대해 노출 시, "미노출" 다층 필름 센서는 분석물 함유 센서로 변환된다. 분석물 함유 센서는 제1 색상과 상이한 제2 색상을 나타내거나, 제1 색상으로부터 무색 상태로의 색상 변화를 진행하거나, 무색 상태에서 색상 함유 상태로의 색상 변화를 진행하거나, 또는 일부 다른 검출가능한 광학적 변화, 예를 들어, 광학 분광법에 의해 감지될 때의 스펙트럼 최대치 또는 최소치의 파장의 변화를 진행한다.

[0107] 임의의 상기한 센서 및 센서들의 어레이는 소정 매질 중의 하나 이상의 분석물을 검출하는 데 사용될 수 있다. 분석물을 검출하는 예시적인 한 방법에서, 방법은 분석물의 존재 또는 부재를 검출하며, 방법은 센서(또는 센서들의 어레이)를 제공하는 단계, 광원을 제공하는 단계, 센서(또는 센서들의 어레이)와 분석물을 포함할 수 있는 매질을 접촉시키는 단계, 및 광학 특성의 변화에 대해서 센서(또는 센서들의 어레이)를 감시하는 단계를 포함한다. 상기에 논의된 바와 같이, 매질은 기체 또는 액체일 수 있다. 또한, 하나 이상의 분석물이 제2 반사층,

제1 반사층, 또는 두 층 모두를 통해 침투할 수 있다.

[0108] 실시예

[0109] 이들 실시예는 단지 예시 목적만을 위한 것이며, 첨부된 특허청구범위의 범주를 제한하려는 것이 아니다. 달리 지시되지 않는 한, 실시예 및 본 명세서의 나머지 부분에서 모든 부, 백분율, 비 등은 중량을 기준으로 한다. 사용한 용매 및 기타 시약은, 달리 나타내지 않는 한 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치 케미칼 컴퍼니(Sigma-Aldrich Chemical Company)로부터 획득하였다.

약어표

약어 또는 상표명	설명
OTAB	옥틸트라이메틸암모늄 브로마이드
BTSBP	4,4'-비스(트라이에톡시실릴)-1,1'-바이페닐
PTMS	페닐(트라이메톡시)실란
HMDS	헥사메틸다이실라잔
규소 웨이퍼	P<100>, 0-100 $\Omega \cdot \text{cm}$ 500 \pm 20 μm 두께 규소 웨이퍼, 유니버시티 웨이퍼스(University Wafers)로부터 구매 가능, 사용 전에 25 x 25 mm ² 섹션으로 절단하고 아세톤으로 세정함.

[0110] 시험 방법

[0112] 기공 크기의 측정

[0113] 기공 크기의 측정은 질소 흡착 측정을 사용하여 수행하였다. 시험할 재료를 100 mm 직경 규소 웨이퍼 상에 코팅하였다. 웨이퍼를 스핀 코팅법을 사용하여 반복 코팅하였고 이어서 실시예에 기재된 바와 같이 하소시켰다. 필름을 회수하여 질소 흡착 측정에 사용하였다. 74 포인트 마이크로 기공 분석을 사용하여 제조사의 지시에 따라 작동시킨 상표명 "퀀타크롬 오토소르브(QUANTACHROME AUTOSORB IC)"(미국 플로리다주 보인톤 비치 소재의 퀀타크롬 인스트루먼츠(Quantachrome Instruments))으로 입수가 가능한 기체 흡착 분석기를 사용하여 질소 흡착에 의해서 총 기공 부피를 측정하였다.

[0114] 소수성 측정

[0115] 코팅된 센서 피스(sensor piece)를 제어된 습도 시험 시스템에 넣고 광학 분광법으로 감시하였다. 센서를 감시하기 위해 오션 옵틱스(Ocean Optics) 광섬유 탐침, LS-1 광원 및 USB-2000 분광광도계를 사용하였다. 서모스탯 조절된 물의 용기를 통해 공기를 유동시켜, 제어된 백분율의 상대 습도로 공기 스트림을 발생시켰다. 센서를 2.5 리터/분의 유량의 습한 공기에 노출시키고, 400 nm 내지 800 nm 사이에서 반사된 광학 스펙트럼을 관측하였다. 이어서, 스펙트럼 최대치(또는 최소치)의 파장 변화를 증기의 농도의 함수로서 그렸다. 더 큰 파장 변이는 다공성 재료로의 더 많은 양의 수증기 흡착과 상호관련된다.

[0116] 하기 절차를 사용하여 50% 상대 습도에서 기공을 채우는 물의 양을 측정하였다. 평형에서 50% 상대 습도에서 기공 내에 존재하는 물의 양을 기공에 물이 없을 때 그리고 기공이 물로 본질적으로 채워져 있을 때 존재하는 물의 양과 비교하였다. 이러한 비교를 위해서, 상대적으로 낮은 상대 습도(대략 5% 상대 습도)에서는 기공이 본질적으로 비어있으며 85% 상대 습도 환경 하의 평형에서는 기공이 본질적으로 가득 차 있는 것으로 가정하였다. 5%, 50% 및 85% 상대 습도 하에서 광학 피크 위치의 차이를 측정하였다. 5%와 50% 상대 습도에서의 샘플들 사이의 피크 위치의 차이를 $\Delta_{50\%}$ 로 기록하고, 5%와 85% 상대 습도에서의 샘플들 사이의 피크 이동의 차이를 $\Delta_{85\%}$ 로 기록하였다. 이러한 2가지 값의 비, $\Delta_{50\%}/\Delta_{85\%}$ 는 50% 상대 습도에서 기공에 존재하는 물의 양을 나타내는 값을 제공한다. 이러한 비에 100%를 곱하여 평형에서 50% 상대 습도에서 물로 채워진 기공의 백분율을 제공한다.

[0117] 증기 노출 방법

[0118] 코팅된 센서 피스를 제어된 증기 송달 시험 시스템에 넣고 광학 분광법으로 감시하였다. 센서를 감시하기 위해 오션 옵틱스 광섬유 탐침, LS-1 광원 및 USB-2000 분광광도계를 사용하였다. 400 nm 내지 800 nm 사이에서 반사된 광학 스펙트럼을 관측하였다. 공기 중의 제어된 농도의 증기를 약 2.5 리터/분의 유량으로 코팅된 섹션으로 도입하였고, 스펙트럼 응답을 감시하였다. 이어서, 스펙트럼 최대치(또는 최소치)의 파장의 변화를 증기의 농도의 함수로서 그렸다. 더 큰 파장 변이는 다공성 재료로의 더 많은 양의 증기 흡착과 상호관련된다.

- [0119] 유기 증기 감지
- [0120] 유기 증기 감지 응용을 위한 이러한 재료의 용도를 입증하기 위해서, 재료를 상이한 농도들에 노출시키고 상기한 증기 노출 방법에 의해 감시하였다.
- [0121] X-선 산란
- [0122] X-선 산란에 대해 샘플을 시험하여 샘플의 비결정성 특성을 측정하였다. 필립스(Philips) 수직 회절계, 구리 K α 방사선, 및 산란된 방사선의 비례 검출기 레지스트리(proportional detector registry)를 사용하여 반사 기하학 데이터(reflection geometry data)를 서베이 스캔(survey scan)의 형태로 수집하였다. 회절계를 가변 입사 빔(beam) 슬릿, 고정 회절 빔 슬릿 및 그라파이트 회절 빔 모노크로메이터(monochromator)에 장착하였다. 서베이 스캔은 0.04도 단계 크기 및 4초 체류 시간(dwell time)을 사용하여 5 내지 80 도(2θ)에서 수행하였다. 45 kV 및 35 mA의 X-선 발생기 설정치를 이용하였다. 허버(Huber) 4-서클 회절계, 구리 K α 방사선, 및 산란된 방사선의 신틸레이션 검출기 레지스트리를 사용하여 추가적인 반사 기하학 저각 데이터를 수집하였다. 입사 빔을 700 μ m 핀홀로 시준하고 니켈 여과하였다. 0.01도 단계 간격 및 60초 체류 시간을 사용하여 0.5 내지 15도(2θ)에서 스캔을 수행하였다. 40 kV 및 20 mA의 X-선 발생기 설정치를 이용하였다.
- [0123] 합성예: 시약 용액의 제조:
- [0124] 하기 실시예에서 전구체 혼합물을 제조하는 데 사용되는 일련의 시약 용액을 제조하였다.
- [0125] 용액 1
- [0126] 폴리에틸렌 병에서 OTAB(0.126 그램), 에탄올(2.102 그램), BTSBP(0.492 그램), 및 0.1 몰 HCl(aq)(0.201 그램)을 조합하였다.
- [0127] 용액 2
- [0128] 폴리에틸렌 병에서 OTAB(0.127 그램), 에탄올(2.129 그램), BTSBP(0.445 그램), PTMS(0.052 그램), 및 0.1 Molar HCl(aq)(0.199 그램)을 조합하였다.
- [0129] 용액 3
- [0130] 폴리에틸렌 병에서 OTAB(0.124 그램), 에탄올(2.106 그램), BTSBP(0.392 그램), PTMS(0.102 그램), 및 0.1 M HCl(aq)(0.205 그램)을 조합하였다.
- [0131] 용액 4
- [0132] 폴리에틸렌 병에서 OTAB(0.126 그램), 에탄올(2.112 그램), BTSBP(0.352 그램), PTMS(0.154 그램), 및 0.1 M HCl(aq)(0.203 그램)을 조합하였다.
- [0133] 용액 5
- [0134] 폴리에틸렌 병에서 OTAB(0.127 그램), 에탄올(2.095 그램), BTSBP(0.300 그램), PTMS(0.201 그램), 및 0.1 M HCl(aq)(0.201 그램)을 조합하였다.
- [0135] 실시예 1 내지 실시예 5:
- [0136] 실시예 1 내지 실시예 5를 위해, 표 1에 나타난 용액을 사용하였다. 용액을 2 센티미터 직경 척(chuck)을 갖는 헤드웨이 리서치(Headway Research) EC101 DT-R790 스핀 코팅기를 사용하여 규소 웨이퍼 상에 스핀 코팅하였다. 스피닝 전에 몇 방울의 용액으로 각각의 규소 웨이퍼 섹션이 잠기게 하였다. 1000 rpm에서 60초 동안 스핀-코팅을 수행하였다. 코팅된 섹션을 박스 퍼니스(box furnace) 내에서 공기 중에서 1 $^{\circ}$ C/min의 속도로 450 $^{\circ}$ C의 온도까지 하소시키고, 450 $^{\circ}$ C에서 5분 유지한 후 점진적으로 주위 온도로 냉각시켰다. 상기 시험 방법에 기재된 바와 같이 소수성 시험을 행하였고, 결과를 표 3에 나타낸다. 상기에 기재된 시험 방법을 사용하여 유기 분석물 아세톤 및 톨루엔을 가지고 유기 증기 감지 시험을 행하였다. 데이터는 도 2(톨루엔) 및 도 4(아세톤)에 나타나있다. 상기에 기재된 시험 방법을 사용하여 실시예 4의 샘플에 대해 X-선 산란 분석을 행하였다. 시험 결과는 구조적 규칙성이 존재한다는 증거가 없는 것으로 나타났다. 얻어진 저각 및 광각 데이터 둘 모두가 본질적으로 특징이 없었다.
- [0137] 실시예 3에서 사용된 코팅 용액의 샘플을 사용하여 기공 크기를 측정하기 위한 샘플을 제조하였다. 상기 시험 방법에 나타난 기공 크기 측정 시험을 사용하여 시험을 행하였다. 시험 결과는 총 기공 부피의 75%가 2.0 나노

미터 이하의 기공 직경을 갖는 기공을 포함하며, 총 기공 부피의 70%가 1.5 나노미터 이하의 직경을 갖는 기공을 포함하는 것으로 나타났다.

[표 1]

실시예	사용된 용액	조성비 BTSBP:PTMS
1	1	100:0
2	2	90:10
3	3	80:20
4	4	70:30
5	5	60:40

실시예 6 내지 실시예 10:

실시예 6 내지 실시예 10을 위해, 표 2에 나타난 용액을 사용하였다. 용액을 2 센티미터 직경 척을 갖는 헤드웨이 리서치 EC101 DT-R790 스핀 코팅기를 사용하여 규소 웨이퍼 상에 스핀 코팅하였다. 스핀닝 전에 몇 방울의 용액으로 각각의 규소 웨이퍼 섹션이 잠기게 하였다. 1000 rpm에서 60초 동안 스핀-코팅을 수행하였다. 코팅된 섹션을 박스 퍼니스 내에서 공기 중에서 1℃/min의 속도로 450℃의 온도까지 하소시키고, 450℃에서 5분 유지한 후 점진적으로 주위 온도로 냉각시켰다. 각각의 실시예 코팅을 HMDS에 노출시켜 후처리하였다. 코팅된 규소 웨이퍼를 HMDS(1 내지 2 밀리리터)의 저장소를 갖는 폴리스티렌 페트리 접시에 놓았다. 페트리 접시를 덮고, 섹션이 24시간 동안 HMDS 증기와 반응하게 두었다. 상기 시험 방법에 기재된 바와 같이 소수성 시험을 행하였고, 결과를 표 3에 나타낸다. 상기에 기재된 시험 방법을 사용하여 유기 분석물 아세톤 및 톨루엔을 가지고 유기 증기 감지 시험을 행하였다. 데이터는 도 3(톨루엔) 및 도 5(아세톤)에 나타나있다.

[표 2]

실시예	사용된 용액	조성비 BTSBP:PTMS
6	1	100:0
7	2	90:10
8	3	80:20
9	4	70:30
10	5	60:40

[표 3]

실시예	$\Delta_{50\%}$	$\Delta_{85\%}$	비 $\Delta_{50\%}/\Delta_{85\%}$	채워진 기공 (%)
1	30.4	41.6	0.73	73%
2	16.7	33.7	0.50	50%
3	7.3	30.6	0.24	24%
4	4.1	33.6	0.12	12%
5	1.7	26.2	0.06	6%
6	3.7	22.6	0.16	16%
7	1.7	7.2	0.24	24%
8	1.7	3.1	0.55	55%
9	0.7	13.6	0.05	5%
10	0.7	6.2	0.11	11%

실시예 11

유리 플레이트의 $25 \times 25 \text{ mm}^2$ 섹션 상에 티타늄의 10 나노미터 두께 층을 증착하여 기재를 제조하였다. 산화 규소의 20 나노미터 두께 층을 증착하여 티타늄을 코팅하였다.

다음 순서대로 폴리에틸렌 병에서 조합하여 코팅 용액을 제조하였다: OTAB(0.125 그램), 에탄올(2.102 그램) BTSBP(0.398 그램), PTMS(0.103 그램) 및 0.1 M HCl(aq)(0.201 그램).

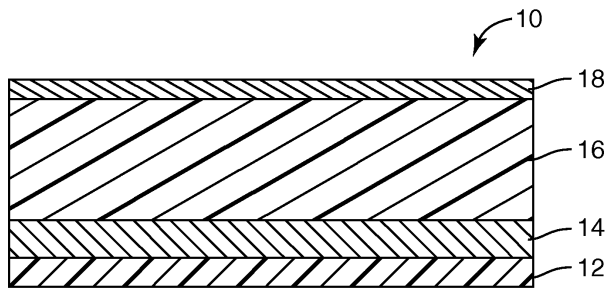
코팅 용액의 샘플을 사용하여 실시예 11을 제조하였다. 121분 후에, 2 센티미터 직경 척을 갖는 헤드웨이 리서치 EC101 DT-R790 스핀 코팅기를 사용하여 코팅 용액을 상기한 기재 상에 스핀-코팅하였다. 스핀닝 전에 몇 방울의 용액으로 섹션이 잠기게 하였다. 1000 rpm에서 60초 동안 스핀-코팅을 수행하였다. 코팅된 샘플을 퍼니스 내에서 공기 중에서 450℃의 온도로 하소시켰다.

1.0 그램 양의 실버제트 TMD GP 40LT-25C 은 나노입자(메탄올 중 43.25%, 한국 소재의 어드밴스드 나노 프로덕츠 코., 엘티디.(Advanced Nano Products Co., Ltd.))를 2 밀리리터 메탄올에 첨가하여, 16.8% 고형물을 함유하는 희석된 현탁액을 제공하였다. 희석된 현탁액을 하소된 샘플의 유기실리케이트 층 상에 600 rpm으로 스핀

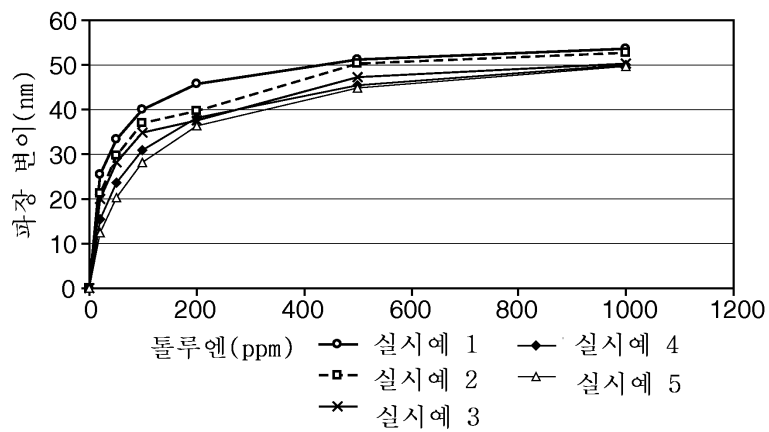
코팅하였다. 샘플을 150℃에서 1시간 동안 공기 중에서 가열하여 은 입자를 부분적으로 소결시켰다.

도면

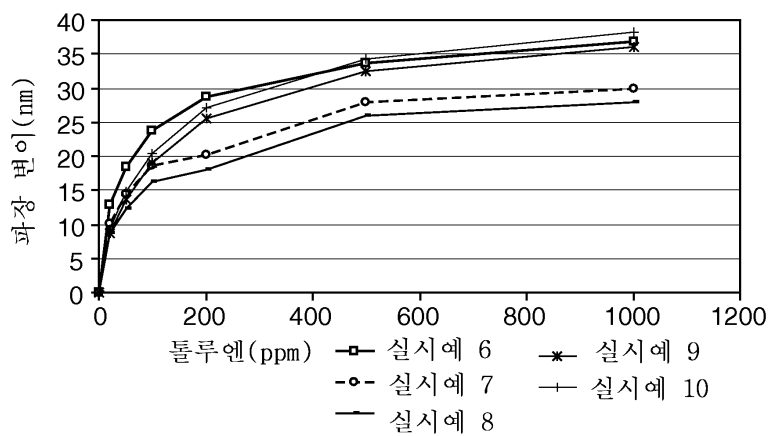
도면1



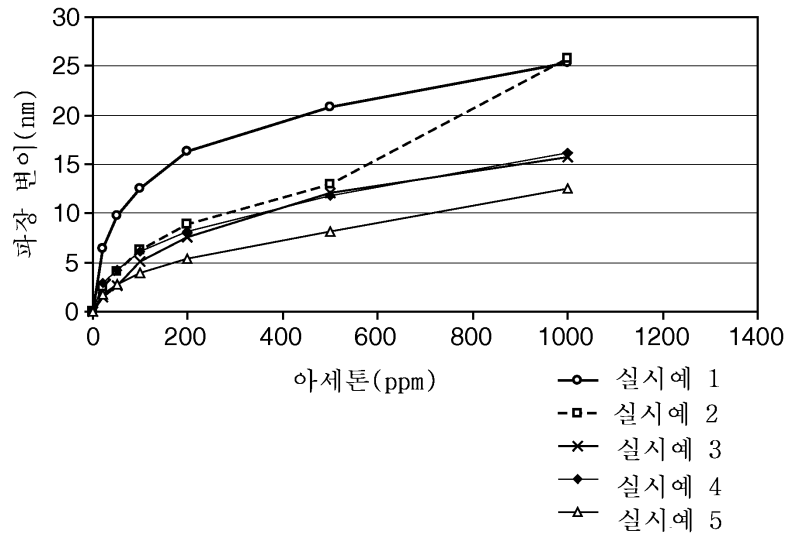
도면2



도면3



도면4



도면5

