



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년11월20일

(11) 등록번호 10-1331710

(24) 등록일자 2013년11월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 21/85 (2006.01) B32B 3/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7014918

(22) 출원일자(국제) 2006년12월15일

심사청구일자 2011년12월14일

(85) 번역문제출일자 2008년06월20일

(65) 공개번호 10-2008-0078682

(43) 공개일자 2008년08월27일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/047958

(87) 국제공개번호 WO 2007/075443

국제공개일자 2007년07월05일

(30) 우선권주장

11/275,277 2005년12월21일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US20040175957 A1

WO2005111588 A1

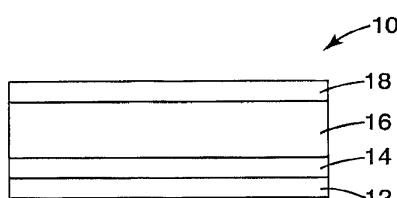
JP2004274052 A

전체 청구항 수 : 총 1 항

심사관 : 김기현

(54) 발명의 명칭 **플라즈마 증착된 미공성 분석물 검출 층****(57) 요 약**

플라즈마 증착된 미공성 분석물 검출 층과, 분석물 검출 층을 형성하는 방법과, 분석물 검출 층을 포함하는 분석물 검출 센서가 개시된다. 분석물 센서는 기판과, 미공성 비정질 랜덤 공유 망상조직 층을 포함한다. 미공성 비정질 랜덤 공유 망상조직 층은 규소, 탄소, 수소 및 산소를 포함하며, 0.5 내지 10 나노미터 범위 내의 평균 기공 크기 및 0.2 내지 2 마이크로미터 범위 내의 광학 두께를 구비한다.

대 표 도 - 도1

(72) 발명자

파오루치, 도라, 워.

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

트렌드, 존, 이.

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

특허청구의 범위

청구항 1

기판; 및

규소, 탄소, 수소 및 산소를 포함하는 미공성 비정질 랜덤 공유 망상조직 층을 포함하며, 미공성 비정질 공유 망상조직 층은 0.5 내지 10 나노미터 범위 내의 평균 기공 크기와, 0.2 내지 2 마이크로미터 범위 내의 광학 두께와, 20% 이상이 기공 체적인 층 체적을 갖는 분석물 센서.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 플라즈마 증착된 미공성 분석물 검출 층과, 분석물 검출 층을 형성하는 방법과, 분석물 검출 층을 포함하는 분석물 센서에 관한 것이다.

배경기술

[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 화합물을 전형적으로 선택적인데, 이는 다양한 부류의 화합물의 검출을 가능케 하기 위해 어레이(array)가 필요하다는 것을 의미한다. 또한, 많은 이러한 시스템은 광 탈색 또는 바람직 하지 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.

[0004]

발명의 개요

[0005]

본 발명은 플라즈마 증착된 미공성 분석물 검출 층과, 분석물 검출 층을 형성하는 방법과, 분석물 검출 층을 포함하는 분석물 센서에 관한 것이다.

[0006]

본 발명의 일 태양은 기판 및 미공성 비정질 랜덤 공유 망상조직 층을 갖는 분석물 센서를 포함한다. 미공성 비정질 랜덤 공유 망상조직 층은 규소, 탄소, 수소 및 산소를 포함하고, 0.3 내지 10 나노미터 내의 평균

기공 크기와, 0.2 내지 2 마이크로미터 범위 내의 광학 두께와, 20% 이상이 기공 체적인 총 체적을 갖는다.

[0007] 본 발명의 다른 태양은 유기실란, 산소 및 탄화수소를 포함하는 가스 혼합물로부터 플라즈마를 형성하는 단계; 그리고 나서 기관 상에 플라즈마를 증착하여 비정질 랜덤 공유 망상조직 층을 형성하는 단계; 및 그리고 나서 비정질 공유 망상조직 층을 가열하여 미공성 비정질 랜덤 공유 망상조직 층을 형성하는 단계를 포함하는, 분석 물 검출 층의 형성 방법을 포함한다.

[0008] 상기 개요는 본 발명의 각각의 개시된 실시 형태 또는 모든 구현예를 설명하고자 하는 것은 아니다. 하기한 도면들, 상세한 설명 및 실시예는 이를 실시 형태를 더욱 구체적으로 예시한다.

발명의 상세한 설명

[0013] 본 발명은 플라즈마 증착된 미공성 분석물 검출 층과, 분석물 검출 층을 형성하는 방법과, 분석물 검출 층을 포함하는 분석물 센서를 제공한다. 이러한 센서는 비정질 랜덤 공유 망상조직 층(amorphous random covalent network layer)을 형성하도록 기상(gas phase)으로부터의 박막의 플라즈마 증착에 의해 형성될 수 있다. 고도의 다공성은 비정질 랜덤 공유 망상조직 층으로부터 탄화수소 및/또는 수소를 축출하도록 이러한 비정질 랜덤 공유 망상조직 층을 가열함으로써 달성된다. 많은 실시 형태에서, 이러한 분석물 검출 층은 낮은 농도에서도 유기 증기를 검출하도록 우수한 감지 특성을 갖는다.

[0014] 하기의 정의된 용어에 있어서, 청구의 범위 또는 본 명세서의 다른 곳에서 상이한 정의가 주어지지 않는다면, 이를 정의가 적용될 것이다.

[0015] "분석물"이라는 용어는 검출되는 특정 성분을 의미한다.

[0016] "다공성 재료"라는 문구 또는 "다공성"이라는 용어는 그의 체적 전체에 걸쳐 기공(pore)들의 연속적인 망상조직을 포함하는 재료를 의미한다.

[0017] "기공 크기"라는 문구는 평균 기공 직경을 의미한다.

[0018] "미공성 재료"라는 문구는 그의 체적 전체에 걸쳐 기공들의 연속적인 망상조직을 포함하는 재료를 의미하는데, 여기서 기공은 0.3 내지 100 나노미터 범위 내의 평균 치수를 갖는다.

[0019] "실질적으로 연속적인"이라는 문구는 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 투과성일 수 있다.

[0020] "불연속적인"이라는 용어는 사이에 빈 공간을 갖는 적어도 2개의 분리되고 이산된 섬(island)들을 갖는 재료의 층을 의미하는데, 사이에 빈 공간을 갖는 적어도 2개의 분리되고 이산된 섬들은 주어진 평면 내에 있다.

[0021] 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수를 포함한다(예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4 및 5를 포함함).

[0022] 본 명세서 및 첨부된 청구의 범위에 사용될 때, 단수형은 그 내용이 명백하게 달리 지시하지 않는 한 복수의 지시 대상을 포함한다. 따라서, 예를 들어, "층"을 포함하는 조성물에 대한 언급은 둘 이상의 층들을 포함한다. 본 명세서 및 첨부된 청구의 범위에 사용될 때, "또는"이라는 용어는 그 내용이 명백하게 달리 지시하지 않는 한 "및/또는"을 포함하는 의미로 일반적으로 이용된다.

[0023] 달리 지시되지 않는 한, 명세서 및 청구의 범위에서 사용되는 성분의 양, 특성의 측정치 등을 표현하는 모든 수치는 모든 경우에 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 지시되지 않는 한, 전술한 명세서 및 첨부된 청구의 범위에 기술된 수치적 파라미터는 근사치이며, 이 근사치는 본 발명의 교시 내용을 이용하는 당업자가 얻고자 하는 원하는 특성에 따라 달라질 수 있다. 최소한, 그리고 청구의 범위의 범주에 대한 등가물의 원칙의 적용을 제한하려고 시도함이 없이, 각각의 수치적 파라미터는 적어도 보고된 유효숫자의 수의 관점에서 그리고 통상의 반올림 기법을 적용하여 해석되어야 한다. 넓은 범주의 본 발명을 설명하는 수치적 범위 및 파라미터는 근사치이지만, 구체예에 설명된 수치 값은 가능한 한 정확하게 보고된다. 그러나, 임의의 수치 값은 그 개개의 시험 측정에서 발견되는 표준 편차로부터 필수적으로 생기는 특정 오차를 고유하게 포함한다.

[0024] 분석물 센서의 일 실시 형태의 전반적인 도면이 도 1에 도시되어 있다. 예시적인 다층 막 센서(multi-layered film sensor, 10)는 기관(12) 층, 반사 층(14), 검출 층(16), 및 반반사(semi-reflective) 층(18)을 포함한다.

많은 실시 형태에서, 막 센서(10)는 분석물 또는 분석물들의 혼합물의 존재 및/또는 농도를 검출하기 위해 사용될 수 있다.

[0025] 분석물은 예를 들어 기체(예를 들어, 증기) 또는 액체일 수 있다. 몇몇 실시 형태에서, 분석물은 문자이다. 분석물은 (예를 들어, 공기와 같은) 기체 매체 또는 (예를 들어, 물과 같은) 액체 매체 중에 존재할 수 있다. 몇몇 실시 형태에서, 분석물은 유기 문자 또는 유기 재료이다.

[0026] 일 실시 형태에서, 분석물은 분석물에 대한 노출 시의 검출 층(16)의 광학 두께의 변화에 의해 검출된다. 분석물은 (존재한다면) 외측 반반사 층(18)을 통과하고, 검출 층(16)의 광학 두께를 변화시킨다. 일 실시 형태에서, 분석물은 검출 층(16)의 적어도 일부 내로 흡착된다. 흡착 시에, 센서(10)의 (종종 뚜렷한) 색상 변화가 분석물의 존재를 표시할 수 있다. 많은 실시 형태에서, 광학 두께의 변화는 가시광 범위 내에서 관찰될 수 있고, 육안에 의해 검출될 수 있다. 그러나, 센서(10)는 예를 들어 자외선(UV), 적외선(IR), 또는 근적외선(NIR)과 같은 다른 광원 또는 방사원에 처해진 때 광학 두께의 변화를 나타내도록 설계될 수 있다.

[0027] 다양한 검출 메커니즘이 또한 사용될 수 있지만, 이는 요구되지 않는다. 적합한 검출 메커니즘의 예로는 분광 광도계, 광섬유 분광 광도계, 및 광 검출기, 예를 들어 전하 결합 소자(charge coupled device, ccd), 디지털 카메라 등을 들 수 있다.

[0028] 몇몇 실시 형태에서, 센서(10)는 기판(12)을 포함한다. 기판(12)은 비색 센서(10)에 대한 지지 또는 다른 기능을 제공할 수 있는 하나 이상의 적합한 재료로 형성된다. 기판(12)은 가요성이거나 비가요성일 수 있다. 기판(12)은 투명, 불투명, 또는 반사성일 수 있다. 기판(12)은 분석물에 대해 투과성이거나 분석물이 기판(12)을 통해 확산하도록 허용할 수 있다. 기판 재료는 응용에 맞출 수 있다. 많은 실시 형태에서, 이는 진공 증착 공정에서 사용하기에 적합하다. 몇몇 실시 형태에서, 기판(12)은 기판(12)을 통한 분석물의 이송을 차단하거나 허용할 수 있다. 기판(12)을 통한 분석물의 이송을 허용하는 기판(12)의 예로는 무엇보다도, 직포 및 부직포 재료와, 후술하는 실시예 5에서 사용되는 산화알루미늄 디스크와 같은 투과성 (또는 천공되거나 다공성인) 고체를 들 수 있다.

[0029] 몇몇 실시 형태에서, 센서(10)는 반사 층(14)을 포함한다. 반사 층(14)은 전반사 또는 반반사 층을 형성할 수 있는 임의의 재료를 포함할 수 있다. 많은 실시 형태에서, 재료는 관심 광 파장에 대해 약 20 내지 약 200 nm의 두께에서 완전(예를 들어, 90%, 95% 또는 99% 초과) 광 반사성이다. 더 얇거나 불연속적인 층이 반사 층(14)을 반반사성으로 만들기 위해 사용될 수 있다. 반사 층(14)은 습식 예칭, 반응성 이온 예칭, 레이저 제거 등에 의해 불연속적으로 만들어질 수 있다. 많은 실시 형태에서, 반사 층(14)은 (후술하는) 반반사 층(18)보다 더 반사성이도록 만들어지고, 때때로 반사 층(14)과 반반사 층(18)의 반사성을 동일하거나 유사하게 하여서, 분석물의 존재에 대한 응답을 센서(10)의 어느 측면으로부터라도 알 수 있는 것이 바람직하다.

[0030] 반사 층(14)을 위한 적합한 재료의 일부 목록으로는 알루미늄, 크롬, 금, 니켈, 팔라듐, 백금, 티타늄, 규소, 및 은과 같은 금속 또는 반금속(semi-metal)을 들 수 있다. 금/팔라듐 또는 니켈/크롬과 같은 금속의 혼합물 또는 금속 합금이 또한 사용될 수도 있다. 다른 적합한 재료로는 예를 들어, 산화알루미늄, 산화크롬, 산화티타늄과 같은 금속 산화물과, 질화규소, 질화알루미늄, 질화티타늄, 질화크롬, 질화탄소와 같은 질화물 등을 들 수 있다.

[0031] 몇몇 실시 형태에서, 반사 층(14)은 관심 광 파장에 대해, 적어도 90% 반사성 또는 적어도 99% 반사성이다. 다른 실시 형태에서, 반사 층(14)은 관심 광 파장에 대해, 20 내지 90% 반사성 또는 30 내지 70% 반사성인 반반사 층이다.

[0032] 몇몇 실시 형태에서, 반사 층(14)은 내부에 패턴을 갖고, 반사 층(14)의 제1 영역은 반사 층(14)의 제2 영역보다 더 큰 광 반사율을 갖는다. 이러한 실시 형태에서, 반사 층(14) 상의 제1 및 제2 영역은 반사 층(14)의 상부 표면 상에서 또는 반사 층 내에서 패턴 또는 표지(indicia)를 형성한다. 패턴화된 반사 층(14)은 분석물에 대한 검출 층(16)의 노출 시에 착색된 이미지, 단어, 또는 메시지를 생성하도록 패턴 또는 표지를 포함할 수 있다. 그러한 패턴 또는 표지는 분석물에 대한 노출 시에 사용자에게 쉽게 식별 가능한 경고를 제공할 수 있다.

[0033] 반사 층(14)의 투과성을 변경하고/하거나 반사 층(14) 상에 그리고 반사층 내에 패턴을 생성하기 위해 꽤 많은 방법이 사용될 수 있다. 적합한 방법은 반사 층(14)의 두께 또는 밀도를 변화시키기 위해 반사 층(14)의 중착 조건을 공간적으로 제어하는 것을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 예를 들어, 증착된 반사 층(14)의 두께가 상부 표면 상의 제1 위치로부터 제2 위치까지 변하도록, 증착원과 기판(12) 사이에 마스크가 위치될 수 있다. 반사 층(14) 상의 그리고 반사층 내의 패턴의 생성 및/또는 차등 투과성은 또한 반사 층(14)의 미세 구조를 변

화시키거나 반사 층(14)의 일부를 제거하도록 레이저 처리와 같은 국부적인 에너지 입력에 의한 반사 층(14)의 후처리에 의해 생성될 수 있다. 적절한 마스킹과 함께 행해지는 반사 층(14)의 습식 화학 에칭 또는 반응성 이온 에칭은 반사 층(14)의 투과성을 공간적으로 변경하기 위한 다른 방식이다. 레이저 처리 또는 에칭 기술은 예를 들어 분석물이 투과하여 검출 층(16)과 상호 작용할 수 있게 하는 반사 층(14) 내의 구멍 또는 선들의 어레이를 생성하기 위해 사용될 수 있다.

[0034] 전술한 방법들 중 어느 방법도 반사 층(14) 상에 하나 이상의 패턴을 생성하기 위해 사용될 수 있다. 주어지는 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.

[0035] 추가의 예시적인 실시 형태에서, 반사 층(14)은 불연속적인 층이다. 이러한 실시 형태에서, 반사 층(14)의 조성은 반사 층(14)을 가로질러 실질적으로 일관될 수 있지만, 구역들이 반사 층(14)을 둘 이상의 불연속적인 영역들로 분리한다. 불연속적인 반사 층(14)은 노출 구역의 "바다(sea)" 내의 반반사 섬들의 임의의 패턴일 수 있다(즉, 검출 층(16)이 노출됨). 검출 층(16) 상의 반반사 섬들의 크기 및 밀도는 필요한 대로 변할 수 있고, 검출 층(16)의 상부 표면에 걸쳐서 균일하게 분산되거나 불균일하게 분산될 수 있다. 몇몇 실시 형태에서, 반반사 섬들은 검출 층(16)의 상부 표면에 걸쳐 균일하게 분산될 수 있고, 적어도 1 마이크로미터 또는 10 내지 100 마이크로미터의 적어도 하나의 치수(즉, 길이, 폭, 또는 직경)을 갖지만, 임의의 반반사 섬 크기, 형상, 및 밀도가 사용될 수 있다. 몇몇 실시 형태에서, 검출 층(16)의 노출된 구역은 1 내지 100 마이크로미터 범위의 적어도 하나의 치수(즉, 길이, 폭, 또는 직경)을 가질 수 있지만, 노출 구역은 임의의 치수를 가질 수 있다.

[0036] 검출 층(16)에 걸쳐 불연속적인 반사 층(14)을 제공하기 위한 하나의 적합한 방법으로는 레이저 제거를 들 수 있다. 그 주제가 본 발명과 상충하지 않는 정도까지 본 명세서에 전체적으로 포함된 미국 특허 제6,180,318호 및 제6,396,616호에 설명된 바와 같이, 반사 층(14)의 일부를 레이저에 노출시킴으로써 그 일부가 제거될 수 있다. 불연속적인 반사 층(14)을 제작하기 위해 사용될 수 있는 다른 예시적인 방법은 예를 들어 광-이미지화 방법이다.

[0037] 몇몇 실시 형태에서, 반사 층(14)은 또한 기판으로서 작용하여 센서(10)에 대한 지지를 제공한다. 반사 층(14)은 또한 전술한 바와 같이 구멍을 포함하거나 패턴화될 수 있다. 몇몇 실시 형태에서, 반사 층(14)은 하나 이상의 반사 층(14)을 포함한다. 많은 실시 형태에서, 반사 층(14)은 단지 하나의 반사 층(14)을 포함한다.

[0038] 검출 층(16)은 원자들의 비정질 랜덤 공유 망상조직을 포함한다. 많은 실시 형태에서, 검출 층(16)은 분석물에 대한 노출 시에 광학 두께가 변화하는 원자들의 비정질 랜덤 공유 망상조직을 포함한다. 광학 두께의 변화는 검출 층(16)의 물리적 두께의 변화와 같은 치수 변화 또는 검출 층의 굴절률의 변화에 의해 야기될 수 있다. 검출 층(16)은 요구되는 대로, 하나의 색상으로부터 다른 색상으로, 유색에서 무색으로(예를 들어, 은색), 또는 무색(예를 들어, 은색)으로부터 유색으로 변화할 수 있다. 몇몇 실시 형태에서, 외양의 전이는 반사성, 금속성 또는 은색 외양으로부터/으로 일 수 있다.

[0039] 검출 층(16)은 다공성일 수 있다. 바꾸어 말하면, 검출 층(16)은 그의 체적 전체에 걸쳐 기공들의 연속적인 망상조직을 포함할 수 있다. 검출 층(16)은 예를 들어 0.3 내지 20 나노미터, 0.3 내지 10 나노미터, 또는 0.5 내지 5 나노미터와 같은 임의의 유용한 평균 기공 크기를 가질 수 있다. 많은 실시 형태에서, 평균 기공 크기는 검출될 분석물에 기초하여 선택될 수 있는데, 그 이유는 분석물이 기공을 충전하고 검출 층(16)의 물리적 특성을 바꿀 수 있기 때문이다.

[0040] 검출 층(16)은 임의의 유용한 기공 체적을 가질 수 있다. 많은 실시 형태에서, 검출 층(16)은 적어도 0.1 cc/g 또는 적어도 0.3 cc/g 또는 적어도 0.5 cc/g의 기공 체적을 갖는다. 많은 실시 형태에서, 검출 층(16)의 체적의 적어도 20%가 기공 체적이거나, 검출 층(16)의 체적의 적어도 30%가 기공 체적이거나, 검출 층(16)의 체적의 적어도 40%가 기공 체적이다. 본 출원 전체에 걸쳐, "미공성"이라는 용어는 "나노 다공성(nanoporous)"으로서 또한 설명될 수도 있는 재료를 광범위하게 포함하고자 하는 것이다.

[0041] 검출 층(16)은 플라즈마 증착을 통해 형성될 수 있다. 플라즈마 증착은 원자들의 비정질 랜덤 공유 망상조직을 실질적으로 균일한 층으로 형성한다. 많은 실시 형태에서, 비정질 랜덤 공유 망상조직 박막은 규소, 탄소, 산소 및 수소 원자 또는 분자의 혼합물을 포함하는 플라즈마로부터 증착된다. 이러한 비정질 공유 망상조직 박막은 그 다음 미공성 분석물 검출 층(16)을 형성하도록 탄화수소 및/또는 수소를 가열하여 축출하기 위한 열 처리에 처해진다. 몇몇 실시 형태에서, 플라즈마는 비정질 Si:C:H:O 박막을 제작하도록 유기실란, 산소, 및 탄화수소의 혼합물을 공급받고, 그 다음 미공성 분석물 검출 층(16)을 제작하도록 가열된다.

- [0042] 유기실란의 예로는 테트라메틸실란, 메틸실란, 다이메틸실란, 트라이메틸실란, 에틸실란, 테트라에틸오르토실리케이트(TEOS), 테트라메틸사이클로테트라실록산(TMCTS), 다이실라노메탄, 비스(메틸실라노)메탄, 1,2-다이실라노에탄, 1,2-비스(메틸실라노)에탄, 2,2-다이실라노프로판, 다이에틸실란, 다이에틸메틸실란, 프로필실란, 비닐메틸실란, 다이비닐다이메틸실란, 1,1,2,2-테트라메틸다이실란, 헥사메틸다이실란, 1,1,2,2,3,3-헥사메틸트라이실란, 1,1,2,3,3-펜타메틸트라이실란, 다이메틸다이실라노에탄, 다이메틸다이실라노프로판, 테트라메틸다이실라노에탄, 테트라메틸다이실라노프로판 등을 들 수 있지만 이로 한정되지 않는다.
- [0043] 탄화수소의 예로는 탄소 원자수 2 내지 10인 직쇄 또는 분지쇄 알칸, 알켄, 알카인, 및 환형 탄화수소를 들 수 있지만 이로 한정되지 않는다. 적합한 탄화수소로는 예를 들어 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 벤젠, 사이클로헥산, 툴루엔, 에틸렌, 프로필렌, 아세틸렌, 및 부타디엔과 같은, (C_1-C_{10}) 알칸 또는 (C_1-C_{10}) 알카인을 들 수 있다.
- [0044] 임의의 적합한 플라즈마 반응기가 본 명세서에 설명되는 비정질 공유 망상조직 박막을 형성하기 위해 이용될 수 있다. 하나의 적합한 플라즈마 반응기 장치는 RF 공급원에 의해 급전되는 적어도 하나의 전극 및 적어도 하나의 접지 전극을 구비한 용량 결합형 시스템을 갖는 반응 챔버를 제공한다. 하나의 적합한 반응 챔버는 소기 가능하며, 플라즈마 처리를 발생시키는 조건을 유지할 수 있다. 즉, 챔버는 무엇보다도 압력, 다양한 불활성 및 반응성 가스의 유동, 급전 전극(powered electrode)에 공급되는 전압, 이온 시스(ion sheath)를 가로지른 전기장의 강도, 반응 화학종을 함유하는 플라즈마의 형성, 이온 충격의 세기, 및 반응 화학종으로부터의 비정질 공유 망상조직 박막의 증착 속도의 제어를 허용하는 환경을 제공한다. 하나의 장치에서, 알루미늄이 챔버 재료인데, 그 이유는 알루미늄이 챔버 표면으로부터 매우 적은 오염이 발생함을 의미하는 낮은 스퍼터율(sputter yield)을 갖기 때문이다. 그러나, 그래파이트, 구리, 유리 또는 스테인레스강과 같은 다른 적합한 재료가 사용될 수 있다. 전극 시스템은 대칭 또는 비대칭일 수 있다. 몇몇 플라즈마 장치에서, 비대칭 시스템에 대한 접지 전극과 급전 전극 사이의 전극 표면적 비는 2:1 내지 4:1 또는 3:1 내지 4:1이다. 급전 전극은 예를 들어 물로 냉각될 수 있다.
- [0045] 챔버 내에서 가스로부터 생성되는 플라즈마는 적어도 하나의 전극에 (예를 들어, 0.001 내지 100 MHz 범위 내의 주파수로 동작하는 RF 발전기로부터) 전력을 공급함으로써 발생되고 지속된다. RF 전원은 0.01 내지 50 MHz의 범위 또는 13.56 MHz 또는 이의 임의의 정수배(예를 들어, 1, 2, 또는 3배)의 전형적인 주파수로 전력을 제공한다. RF 전원은 13.56 MHz 발진기와 같은 RF 발전기일 수 있다. 효율적인 전력 결합(즉, 반사 전력이 입사 전력의 작은 부분임)을 얻기 위해, 전원은 동축 전송 라인을 통해 RF 전력을 효과적으로 전송하도록 전원의 임피던스를 (보통 50 오옴 반응성인) 전송 라인의 임피던스와 정합시키도록 작용하는 네트워크를 거쳐 전극에 연결될 수 있다. 2개의 가변 커패시터 및 하나의 인덕터를 포함하는 정합 네트워크의 하나의 유형은 미국 뉴욕주 크레슨 소재의 알애프 파워 프로덕츠(RF Power Products)로부터 모델 # AMN 3000으로 입수 가능하다. 전력 결합의 전통적인 방법은 급전 전극과 전원 사이의 임피던스 정합 네트워크 내에서의 차단 커패시터의 사용을 수반한다. 이러한 차단 커패시터는 DC 바이어스 전압이 전기 회로의 나머지 부분으로 분기되는 것을 방지한다. 대조적으로, DC 바이어스 전압은 접지 전극으로 분기된다. RF 전원으로부터의 허용 가능한 주파수 범위는 더 작은 전극 상에서 큰 음의 DC 자기 바이어스(self bias)를 형성하기에 충분히 높을 수 있지만, 플라즈마 처리에 대해 비효율적인, 생성된 플라즈마 내의 정재파(standing wave)를 생성할 정도로 높지 않아야 한다.
- [0046] 비정질 공유 망상조직 막은 소기 가능한 챔버 내에서 형성되거나 이를 통과한다. 몇몇 실시 형태에서, 다수의 비정질 공유 망상조직 막들이 공정 중에 플라즈마에 의해 동시에 형성될 수 있다. 별개의 평탄한 용품들에 대해, 플라즈마 증착은 예를 들어 용품을 비대칭 구성의 더 작은 전극과 직접 접촉하도록 위치시킴으로써 달성될 수 있다. 이는 용품이 급전 전극과 용품 사이의 용량성 결합으로 인해 전극으로서 작용하도록 허용한다.
- [0047] 플라즈마 증착된 비정질 랜덤 공유 망상조직 박막의 가열 조건의 선택은 생성된 미공성 분석물 검출 층(16)의 맞춤을 허용한다. 예를 들어, 생성된 미공성 분석물 검출 층(16)은 선택된 가열 조건에 따라 소수성 또는 친수성일 수 있다. 몇몇 실시 형태에서, 소수성 미공성 분석물 검출 층(16)은 플라즈마 증착된 비정질 랜덤 공유 망상조직 박막을 불활성 (또는 환원) 분위기 내에서 그리고/또는 대기압 미만의 압력에서 가열함으로써 형성될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 친수성 미공성 분석물 검출 층(16)은 플라즈마 증착된 비정질 공유 망상조직 박막을 공기, 산소 또는 수증기와 같은 산화 분위기 내에서 그리고 대기압 이상의 압력에서 가열함으로써 형성될 수 있다.
- [0048] 검출 층(16)은 하나 이상의 하위 층(sub-layer)들을 포함할 수 있다. 이러한 하위 층들 중 하나 이상은 불연속적이거나 패턴화될 수 있다. 몇몇 실시 형태에서, 하위 층은 상이한 재료들을 포함할 수 있거나 상이한 처리

조건으로 형성될 수 있고, 상이한 분석물들을 흡착하고/하거나 하나 이상의 분석물들에 대한 상이한 감도를 가질 수 있다. 하위 층들은 다양한 구성을 가질 수 있다. 예를 들어, 하위 층들은 요구되는 대로, 둘 이상의 층의 적층체를 형성하도록 적층될 수 있거나 나란한 구성으로 동일 층 내에 위치될 수도 있다. 몇몇 실시 형태에서, 적어도 하나의 하위 층은 예를 들어 광학 간섭에 의해 색상을 생성하기 위해 적절한 두께의 투명한 금속 산화물, 질화물 및 산질화물과 같은 무기 재료를 포함할 수 있다. 적합한 무기 재료의 구체적인 예로는 산화규소, 질화규소, 산질화규소, 산화알루미늄, 산화티타늄, 질화티타늄, 산질화티타늄, 산화주석, 산화지르코늄, 및 이들의 조합을 들 수 있다. 제올라이트와 같은 다른 무기 재료가 또한 하위 층(들) 내에서 사용하기에 적합하다. 선택적인 하위 층(들)은 미공성, 다공성, 또는 나노 다공성일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 적어도 하나의 하위 층이 다공성 유기 중합체를 포함할 수 있다. 많은 본질적으로 미공성인 중합체가 공지되어 있다. 예를 들어, 문헌[Chemical Communications, 2004, pp. 230-231]에서, 버드(Budd) 등은 강성 및/또는 비틀린 단량체 빌딩 블록(monomeric building block)들 사이에서 다이벤조다이옥산 결합을 포함하는 일련의 본질적으로 미공성인 재료를 보고하고 있다. 추가의 적합한 본질적으로 미공성인 중합체가 예를 들어 문헌[Journal of Materials Chemistry, 2005, Vol. 15, pp. 1977-1986]에서 버드 등에 의해 그리고 문헌[Chemistry, A European Journal, 2005, Vol. 11, 2610 - 2620]에서 맥肯(McKeown)에 의해 그리고 PCT 국제특허공개 WO 2005/012397 A2호(맥肯 등)에서 보고된 바와 같이 당업계에 공지되어 있다.

[0049]

많은 실시 형태에서, 검출 층(16)은 분석물에 대한 노출 시에 착색되는 이미지, 단어, 또는 메시지를 생성하도록 패턴 또는 표지를 포함한다. 몇몇 실시 형태에서, 층 또는 하위 층은 특정 분석물에 대해 반응성인 하나 이상의 부분 및 동일한 분석물에 대해 비반응성인 하나 이상의 부분을 가짐으로써 패턴화된다. 다른 실시 형태에서, 반응성 재료의 패턴이 더 큰 비반응성 하위 층 상에 중착되거나 그 내부에 형성될 수 있다. 비반응성 하위 층 상에 형성되면, 분석물이 흡착될 때까지 광학 두께의 차이가 명백하지 않도록 패턴화된 층을 매우 얇게 만드는 것이 바람직하다. 패턴화는 분석물에 대한 노출 시에 사용자에게 쉽게 식별 가능한 경고를 제공할 수 있다.

[0050]

검출 층(16)을 패턴화하는 적합한 방법은 검출 층(16)의 두께 또는 밀도를 변경하기 위해 검출 층(16)의 중착 조건을 공간적으로 제어하는 것을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 예를 들어, 증착된 검출 층(16)의 두께가 상부 표면 상의 제1 위치로부터 제2 위치까지 변하도록, 증착원과 기판 사이에 마스크가 위치될 수 있다. 검출 층(16) 상의 또는 검출 층 내의 패턴의 생성 및/또는 차등 투과성은 또한 검출 층(16)의 미세 구조를 변화시키도록 레이저 처리와 같은 국부적인 에너지 입력에 의한 검출 층(16)의 후처리에 의해 생성될 수 있다.

[0051]

많은 응용에 대해, 검출 층(16)이 소수성인 것이 바람직하다. 이는 수증기 (또는 액체 물)이 검출 층(16)의 광학 두께의 변화를 일으켜서, 예를 들어 유기 용제 증기의 검출 시에 분석물의 검출을 방해할 가능성을 감소시킬 것이다.

[0052]

검출 층(16)은 임의의 필요한 층 두께를 가질 수 있다. 많은 실시 형태에서, 검출 층(16)은 약 100 내지 약 1000 나노미터 또는 200 내지 2000 나노미터의 범위에서와 같은, 약 50 나노미터 초과의 층 두께를 갖는다. 일 실시 형태에서, 검출 층(16)은 검출 층(16) 전체에 걸쳐 실질적으로 동일한 층 두께를 갖는다.

[0053]

많은 실시 형태에서, 반반사 층(18)이 검출 층(16) 위에 배치된다. 반반사 층(18)은 투과성 반반사 층을 형성 할 수 있으며 검출 층과는 다른 굴절률을 갖는 임의의 재료를 포함할 수 있다. 많은 실시 형태에서, 재료는 5 내지 10 나노미터 범위 내의 두께에서 반반사성인데, 그 이유는 이러한 두께에서 대부분의 분석물이 이러한 층을 통해 검출 층(16)으로 투과할 수 있을 것이기 때문이다. 필요한 두께는 이러한 층(18)을 형성하기 위해 사용되는 재료, 검출될 분석물, 및 분석물을 운반할 매체에 의존할 것이다.

[0054]

적합한 반반사 층(18) 재료로는 예를 들어 알루미늄, 크롬, 금, 니켈, 팔라듐, 백금, 티타늄, 규소, 및 은과 같은 금속 및 반금속을 들 수 있다. 금/팔라듐 또는 니켈/크롬과 같은 금속의 혼합물 또는 금속 합금이 또한 사용될 수도 있다. 반반사 층 내에 포함될 수 있는 다른 적합한 재료로는 산화알루미늄, 산화티타늄, 및 산화크롬과 같은 산화물과, 질화규소, 질화알루미늄, 질화티타늄, 질화크롬과 같은 질화물 등을 들 수 있다.

[0055]

반반사 층(18)은 실질적으로 연속적인 층 또는 불연속적인 층일 수 있다. 반반사 층(18)은 하나 이상의 반반사 층을 포함할 수 있다. 몇몇 실시 형태에서, 반반사 층(18)은 실질적으로 연속적이거나 불연속적인 단일 반반사 층이다.

[0056]

하나의 예시적인 실시 형태에서, 반반사 층(18)은 실질적으로 연속적인 층이다. 이러한 실시 형태에서, 반반사 층(18)의 구성 및 조성은 반반사 층(18)의 상부 표면을 가로질러 그리고 반반사 층 전체에 걸쳐 실질적으로 일관될 수 있다. 대안적으로, 반반사 층(18)의 구성 및/또는 조성은 반반사 층(18)의 상부 표면을 가로질러 그리

고 반반사 층 전체에 걸쳐 변할 수 있다. 예를 들어, 반반사 층(18)은 반반사 층(18)이 반반사 층(18)의 상부 표면 상의 제1 위치에서 주어진 분석물에 대해 더 높은 분석물 투과성을 그리고 상부 표면 상의 제2 위치에서 동일한 분석물에 대해 더 낮은 분석물 투과성을 갖도록, 차등 투과성을 가질 수 있다. 반반사 층(18)의 상부 표면 상의 제1 및 제2 위치들은 서로에 대해 랜덤하게 위치될 수 있거나, 상부 표면 상에서 패턴 또는 표지를 형성할 수도 있다.

[0057] 실질적으로 연속적인 반반사 층(18)은 또한 내부에 패턴을 가질 수 있고, 반반사 층(18)의 제1 영역은 반반사 층(18)의 제2 영역보다 더 큰 광 반사율을 갖는다. 반반사 층(18) 상의 제1 및 제2 영역들은 반반사 층(18)의 표면 상에서 또는 반반사 층 내에서 패턴 또는 표지를 형성할 수 있다. 전술한 패턴화된 검출 층(16)처럼, 패턴화된 반반사 층(18)은 하부에 놓인 검출 층(16)의 분석물에 대한 노출 시에 착색되는 이미지, 단어, 또는 메시지를 생성하도록 패턴 또는 표지를 포함할 수 있다. 반반사 층(18)은 분석물에 대한 노출 시에 사용자에게 쉽게 식별 가능한 경고를 제공할 수 있다.

[0058] 반반사 층(18)의 투과성을 변경하고/하거나 반반사 층(18) 상에 그리고 반반사 층 내에 패턴을 생성하기 위해 꽤 많은 방법이 사용될 수 있다. 적합한 방법은 반반사 층(18)의 두께 또는 밀도를 변화시키기 위해 반반사 층(18)의 중착 조건을 공간적으로 제어하는 것을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 예를 들어, 중착된 반반사 층(18)의 두께가 상부 표면 상의 제1 위치로부터 제2 위치까지 변하도록, 중착원과 기판 사이에 마스크가 위치될 수 있다. 반반사 층(18) 상의 그리고 반반사 층 내의 패턴의 생성 및/또는 차등 투과성은 또한 반반사 층(18)의 미세 구조를 변화시키거나 반반사 층의 부분을 제거하도록 레이저 처리와 같은 국부적인 에너지 입력에 의한 반반사 층(18)의 후처리에 의해 생성될 수 있다. 적절한 마스킹과 함께 행해지는 반반사 층(18)의 습식 화학 에칭 또는 반응성 이온 에칭은 반반사 층(18)의 투과성을 공간적으로 변경하기 위한 다른 방식이다. 레이저 처리 또는 에칭 기술은 예를 들어 분석물이 투과하여 검출 층(16)과 상호 작용할 수 있게 하는 반반사 층(18) 내의 구멍 또는 선들의 어레이를 생성하기 위해 사용될 수 있다. 전술한 방법들 중 어느 방법도 반반사 층(18) 상에 하나 이상의 패턴을 생성하기 위해 사용될 수 있다. 주어지는 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.

[0059] 추가의 예시적인 실시 형태에서, 반반사 층(18)은 불연속적인 층이다. 이러한 실시 형태에서, 반반사 층(18)의 조성은 반반사 층(18)을 가로질러 실질적으로 일관될 수 있지만, 구역들이 반반사 층(18)을 둘 이상의 불연속적인 영역들로 분리한다. 불연속적인 반반사 층(18)은 노출 구역의 "바다" 내의 반반사 섬들의 임의의 패턴을 포함할 수 있다(즉, 검출 층(16)이 노출됨). 검출 층(16) 상의 반반사 섬들의 크기 및 밀도는 필요한 대로 변할 수도 있고, 검출 층(16)의 상부 표면에 걸쳐서 균일하게 분산되거나 불균일하게 분산될 수도 있다. 반반사 섬들은 검출 층(16)의 상부 표면에 걸쳐 균일하게 분산될 수 있고, 적어도 5 nm 또는 10 nm 내지 1000 nm 또는 1 nm 내지 10 마이크로미터의 적어도 하나의 치수(즉, 길이, 폭, 또는 직경)을 갖지만, 임의의 반반사 섬 크기, 형상, 및 밀도가 사용될 수도 있다. 몇몇 실시 형태에서, 검출 층(16)의 노출된 구역은 1 nm 내지 100 마이크로미터 범위의 적어도 하나의 치수(즉, 길이, 폭, 또는 직경)을 가질 수 있지만, 노출된 구역은 임의의 치수를 가질 수도 있다.

[0060] 검출 층(16)에 걸쳐 불연속적인 반반사 층(18)을 제공하기 위한 하나의 적합한 방법으로는 레이저 제거를 들 수 있다. 그 주제가 본 발명과 상충하지 않는 정도까지 본 명세서에 전체적으로 포함된 미국 특허 제6,180,318호 및 제6,396,616호에 설명된 바와 같이, 반반사 층(18)의 일부를 레이저에 노출시킴으로써 그 일부가 제거될 수 있다. 불연속적인 반반사 층(18)을 제작하기 위해 사용될 수 있는 다른 예시적인 방법은 예를 들어 광-이미지화 방법이다.

[0061] 일 실시 형태에서, 불연속적인 반반사 층(18)은 검출 층(16)의 상부 표면에 걸쳐 균일하게 분산된 다수의 반반사 섬들을 포함하고, 각각의 반반사 섬은 적어도 1 마이크로미터 또는 10 nm 내지 100 마이크로미터의 길이, 폭, 또는 직경을 갖는 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, 적어도 1 마이크로미터 또는 10 nm 내지 100 마이크로미터의 하나 이상의 치수를 가질 수 있음을 이해해야 한다. 아울러, 각각의 반반사 섬은 하나 이상의 분석물에 대해 투과성이거나 불투과성일 수 있음을 이해해야 한다. 반반사 섬들이 하나 이상의 분석물에 대해 투과성일 때, 비색 센서는 하나 이상의 분석물이 노출된 구역을 통해 직접적으로 그리고 반반사 섬을 통해 간접적으로 검출 층(16)과 접촉하도록 허용한다.

[0062] 개시된 검출 층(16) 또는 센서(10)는 하나 이상의 분석물의 존재 및/또는 농도를 검출하기 위해 단독으로 사용

될 수 있거나 장치의 일부일 수 있다. 일 실시 형태에서, 검출 층(16) 또는 센서(10)는 하우징에 의해 적어도 부분적으로 둘러싸인다. 하우징은 반반사 층(18) 또는 검출 층(16) 위에 위치된 적어도 하나의 개구를 포함할 수 있어, 반반사 층(18) 또는 검출 층(16)이 적어도 하나의 개구를 통해 보일 수 있도록 한다. 몇몇 실시 형태에서, 하우징은 적어도 하나의 개구를 포함하고, 개구는 시야각으로 인한 센서의 관찰 가능한 색상의 임의의 잠재적인 변화 (및 센서 관독에 관한 사용자의 혼란)를 최소화하기 위해 반반사 층(18) 또는 검출 층(16)의 상부 표면의 제한된 관찰을 제공한다. 몇몇 실시 형태에서, 제한된 관찰은 수직 관찰(즉, 반반사 층(18) 또는 검출 층(16)의 외측 표면에 직각인 위치로부터의 관찰)으로부터 ± 30 도 또는 ± 15 도의 각도 내에서의 반반사 층(18) 또는 검출 층(16)의 상부 표면의 관찰을 허용한다.

[0063] 본 명세서에서 설명되는 센서(10)는 센서(10), 광원, 및 선택적으로 색상의 변화에 대해 센서(10)를 모니터링하는 수단(장치)을 포함하는 시스템 내에서 사용될 수 있다. 광원은 자연 및/또는 인공 광원일 수 있다. 모니터링은 다양한 방식으로 이루어질 수 있다. 이는 광 검출기로 또는 다른 적합한 수단에 의해 시각적으로 이루어질 수 있다.

[0064] 검출 층(16)에 의해 검출될 분석물은 증기 또는 액체 매체 내에 존재할 수 있다. 예를 들어, 분석물은 대기 중에 또는 액체 용매 중에 존재할 수 있다. 각각의 경우에, 많은 실시 형태에서, 분석물의 적어도 일부가 센서(10)의 반반사 층(18)(존재하는 경우)을 통해 투과하여 검출 층(16)과 상호 작용한다.

[0065] 둘 이상의 센서(10)가 어레이를 형성하도록 함께 사용될 수 있다. 어레이는 임의의 적합한 구성일 수 있다. 예를 들어, 어레이는 둘 이상의 센서(10)들을 나란하게 포함할 수 있거나, 센서(10)들이 기판의 대향 측면들에 부착되거나 대향 측면들 상에서 구성될 수 있다. 주어진 어레이 내의 센서(10)들은 동일한 유형의 것일 수 있거나 상이할 수 있다. 센서(10)들의 어레이는, 화학 제제의 존재만을 검출하는 것에 반하여, 전체적인 어레이로부터의 고유한 응답 신호에 기초하여, 분석물의 식별에 유용할 것이다.

[0066] 센서(10)는 많은 유용한 응용, 예를 들어 광범위한 유기 증기의 검출 응용을 가질 수 있다. 센서(10)는 용액 또는 가스 내에서의 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.

[0067] 많은 실시 형태에서, 사용 전에, 본 발명의 다층 막 센서는 검출될 분석물이 실질적으로 없다. 사용 전의 "미노출" 센서(10)는 반반사 층(18)(존재하는 경우)을 통해 보았을 때 제1 색상을 표시하거나 무색(은색)일 수 있다. 검출될 하나 이상의 검출물에 대한 노출 시에, "미노출" 센서(10)는 분석물 함유 비색 센서로 변환된다. 분석물 함유 비색 센서는 (i) 제1 색상과 다른 제2 색상을 표시하거나, (ii) 제1 색상으로부터 은색(또는 무색) 상태로의 색상 변화를 겪는다.

[0068] 본 명세서에서 설명되는 플라즈마 처리된 미공성 분석물 검출 막은 하기의 바람직한 특성들 중 하나 이상을 갖는다: 기체상 화학적 성질의 선택에 의한 제어된 조성, 고도의 다공성, 가열 시의 광학 두께의 큰 변화, 가열 조건에 따라 친수성 및 소수성일 수 있음, 및/또는 골격의 큰 굴절률(1.9). 이러한 플라즈마 증착 공정은 간단하고 확고하며, 하기의 이점들 중 하나 이상을 갖는다: 독성 화합물을 사용하지 않는 건식의 깨끗한 합성 방법, 일관된 색상의 균일한 막의 합성, 연속적인 단일 통과 처리를 용이하게 받을 수 있음, 레이저 방사에 의한 가열 또는 다른 패턴화된 가열 수단에 의해 광학 특성을 공간적으로 조절하는 능력을 가짐, 및/또는 가열 단계 후에 친수성, 소수성, 친유성, 소유성 등을 주기 위한 H_2 , CH_4 , CF_4 , O_2 와 같은 가스 내에서의 플라즈마 처리. 본 명세서에서 설명되는 분석물 센서는 하기의 것 중 하나 이상을 포함하는 극적으로 개선된 센서 특성들의 조합을 갖는다: 분석물 검출 층의 소수성, 다수의 유전성 또는 다공성 층들에 반해 단일 유전성 또는 다공성 층을 요구하는 간단한 구성(단일 층 구성은 단일 층 구성이 유기 증기의 검출에 대해 양호한 감도를 제공할 수 있음을 임증함), 빠른 응답 시간, 낮은 농도에서의 빠른 응답 상승, 및/또는 습한 조건 하에서의 유기 증기에 대한 우수한 응답.

[0069] 본 발명은 본 명세서에 기재된 특정 실시예로 제한되는 것으로 여겨져서는 안되며, 오히려 첨부된 청구의 범위에 분명하게 기재된 것과 같은 본 발명의 모든 태양을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명이 적용될 수 있는 다수의 구조 뿐만 아니라 다양한 변형, 등가의 방법들이 본 명세서의 개관시 본 발명이 속한 기술 분야의 숙련자에게 쉽게 명백해질 것이다.

실 시 예

시험 방법

[0071] 분광계(미국 플로리다주 더니든 소재의 오션 옵틱스(Ocean Optics)로부터의 USB-2000) 및 이분된 광섬유 다발을 사용하여 수직 입사 반사 측정법에 의해 광학 두께를 측정하였다. 텅스텐 할로겐 광원(미국 플로리다주 더니든 소재의 오션 옵틱스로부터의 모델 LS-1)으로부터의 백색 광을 이분된 케이블의 다리들 중 하나를 사용하여 수직 입사로 도입하였고, 반사 프로브를 기판 표면에 매우 근접하게(수 밀리미터) 위치시켰다. 반사 광 강도를 분광계에 의해 모니터링하였다. 반사 극한값의 피크 위치를 사용하여, 연구 간행물[S.V. Babu, Moses David and Ramesh C. Patel, Applied Optics (30) 1991 pp 839-846]에 설명된 절차에 따라 광학 두께를 계산하였다.

[0072] 플라즈마 반응기

[0073] 플라즈마 증착된 비정질 랜덤 공유 망상조직 층을 평탄 RF 플라즈마 시스템 내에서 증착하였다. 건식 펌핑 스테이션(에드워즈 루츠 펌프(Edwards roots pump) EH1200 및 iQDP80 건식 기계식 펌프)에 의해 지원되는 터보 분자 펌프(turbomolecular pump)(발저스(Balzers), 모델 PTH2000)에 의해 시스템을 펌핑하였다. 가스 유량을 MKS 디지털 유동 제어기에 의해 제어하였다. RF 전력을 3 kW RFPP 전원(어드밴스트 에너지(Advanced Energy) 모델 RF30H)으로부터 정합 네트워크를 통해 13.56 MHz의 주파수로 전달하였다. 비정질 공유 망상조직 층의 증착 이전의 챔버 내의 기본 압력은 1E-3 Pa였다. 기판 샘플을 캡톤 테이프로 전극에 테이핑하였다.

[0074] 실시예 1 (TMS/부타디엔/02 혼합물로부터의 플라즈마 층의 증착)

[0075] 규소 기판 샘플을 급전 전극 상으로 테이핑했고, 기판을 45초 동안 1.07 Pa(8 mTorr)의 압력 및 1000 와트의 RF 전력을에서 400 sccm의 아르곤 가스로 프라이밍했다. 아르곤 프라이밍 단계 동안의 기판 상의 DC 자기 바이어스는 -860 볼트였다. 프라이밍 단계 직후에, 테트라메틸실란, 1,3-부타디엔 및 산소를 함유하는 가스 혼합물을 진공 챔버 내로 공급하였다. 플라즈마를 후술하는 조건 하에서 유지하여, 1.061 마이크로미터 비정질 랜덤 공유 망상조직 막을 제작하였다:

테트라메틸실란의 유량:	100 sccm
1,3-부타디엔의 유량:	160 sccm
산소의 유량:	100 sccm
공정 압력:	4.67 Pa (35 mTorr)
RF 전력:	100 와트
DC 자기 바이어스 전압:	120 볼트
증착 시간:	16.5 분

[0076]

[0077] 실시예 2 (미공성 비정질 공유 망상조직 층의 합성)

[0078] 상기 실시예 1에서 제작된 비정질 공유 망상조직 막을 다양한 유형의 가열 조건에 처하게 하여 미공성 분석물 검출 막을 제작하였다. 상이한 가열 조건들은 하기의 표 1에 요약되어 있다:

표 1

샘플 번호	분위기	가열 온도, °C	가열 시간, 분	광학 두께, nm	광학 두께 변화
대조		없음	0	1550	
1	공기	450	2	1450	-6.7
2	공기	450	5	1260	-19
3	공기	450	30	1110	-28
4	공기	450	60	1080	-31
5	공기	450	1440	860	-44
6	진공	500	60	1440	-6.8
7	질소	500	60	1340	-10
8	공기	450	1440	921	-38
9	질소	550	1440	1235	-21

[0079]

[0080] 상기 표로부터, 검출 층 광학 두께 변화는 가열 시간의 양과 함께 점진적으로 증가하고, 이러한 변화는 상당히 클 수 있다(1440분 동안 섭씨 450 도에서의 공기 분위기 내에서의 장시간 가열에 대해 44% 변화)고 보인다. 비교 가능한 가열 시간에 있어서, 질소 또는 진공 가열은 검출 층 광학 두께의 더 작은 변화를 생성하는 것으로 보인다.

[0081] 실시예 3 (미공성 층의 반사율 스펙트럼)

[0082] 본 실시예는 박막 간섭 효과에 의해 야기되는 반사율 변동의 피크 위치가 공기, 진공 및 질소 가열된 막의 가열

거동의 차이를 예시하는 가열 공정에 의해 어떻게 변이(shift)되는지를 입증한다.

[0083] 상기 실시예 1에서 제작된 비정질 공유 망상조직 층의 반사율을 가열 전후에 측정하였고, 결과를 각각 공기 및 질소 내에서의 가열에 대해 도 2에 도시하였다.

[0084] 도 2로부터, 모든 가열된 막 내에 생성된 다공성으로 인해 이를 막에 대해 피크 위치의 현저한 변이가 보이며, 피크 위치의 변이는 질소 및 진공 가열된 막과 비교할 때 공기 가열된 막에 대해 더 크고, 반사율 변동의 진폭은 진공 및 질소 가열된 막에 대해 파장의 감소에 따라 감소하는 것으로 보인다. 진폭 감소는 질소 가열된 막에 대해 가장 우세한 것으로 보인다. 이러한 진폭 감소는 가열된 막이 파장의 감소에 따라 증가하는 흡수 수준을 가져서, 전자기 스펙트럼의 청색 및 자외선 영역을 향해 이동하는 것을 의미하는 것으로 보인다.

[0085] 실시예 4 (미공성 층의 분광 타원 해석(spectroscopic ellipsometry))

[0086] 본 실시예는 가열 공정으로 인해 미공성 비정질 랜덤 공유 망상조직 층 내에서 생성되는 광학 상수 및 다공성의 크기를 입증한다. 실시예 1에 따라 증착된 비정질 랜덤 공유 망상조직 층을 공기 중에서 가열하였고, 생성된 미공성 비정질 공유 망상조직 층을 가열 전후의 비정질 랜덤 공유 망상조직 층의 다공성 및 광학 상수를 측정하기 위해 가변 각도 분광 타원 해석(Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry, VASE)을 사용하여 분석하였다. 증착된 상태의 막(as-deposited film)의 두께 및 다공성을 각각 453 나노미터 및 0%인 것으로 측정하였고, 반면에 공기 가열된 비정질 랜덤 공유 망상조직 층의 두께 및 다공성은 각각 361 나노미터 및 47%인 것으로 측정하였다. 2개의 층들의 굴절률은 광 파장이 350으로부터 1000 나노미터로 증가함에 따라 유사한 곡선으로 감소했지만, 가열된 (미공성) 비정질 랜덤 공유 망상조직 층은 350으로부터 1000 나노미터까지의 각각의 파장에서 증착된 상태의 막보다 약 25% 더 큰 굴절률을 가졌다.

[0087] 실시예 5 (톨루엔 증기에 대한 노출 시의 미공성 층의 색상 변이)

[0088] 본 실시예는 톨루엔 증기를 검출하기 위한 기판 상의 미공성 랜덤 비정질 공유 망상조직 층의 능력을 입증한다. 본 실시예를 위한 기판은 먼저 알루미늄 반사 막으로 코팅된 다공성 산화알루미늄 디스크였다. 그리고 나서, 플라즈마 층을 실시예 1에서 설명된 방식으로 알루미늄 층의 상부에 증착하였다. 비다공성 비정질 공유 망상조직 층을 형성하기 위해 플라즈마 증착된 비정질 랜덤 공유 망상조직 층을 실시예 2에서와 같이 30분 동안 섭씨 450도에서 공기 중에서 가열하였다. 가열 단계 후에, 간접 색상을 생성하기 위해 알루미늄의 반반사 막을 미공성 비정질 공유 망상조직 층 상으로 스퍼터링하였다. 이러한 착색된 센서 용품의 반사율 스펙트럼을 톨루엔의 상이한 노출 수준(50, 100, 200, 500, 1000, 2000, 4000 ppm)에서 측정하여 기록하였다.

[0089] 결과는 센서 용품이 상이한 톨루엔 농도에서 톨루엔 증기에 노출된 때 상이한 파장에서의 센서 용품의 반사율이 어떻게 변화하는지를 나타내는 것으로 보인다. 결과로부터, 농도가 50 ppm만큼 낮을 때에도 반사율에 뚜렷하고 빠른 변화가 있는 것으로 보인다. 또한, 빠르고 뚜렷한 변화는 각각 100, 200, 500, 1000, 2000 및 4000 ppm의 모든 다른 농도 변화에서 명백한 것으로 보인다. 이러한 결과는 낮은 농도에서도, 유기 증기를 검출하기 위한 수단으로서의 미공성 비정질 공유 망상조직 층 시스템의 유효성을 입증한다.

[0090] 실시예 6 (가열 조건에 대한 검출 층의 MEK 응답)

[0091] 본 실시예는 가열 조건에 대해 미공성 분석물 검출 층의 감도를 맞추는 능력을 입증한다. 분석물 검출 막을 실시예 1 및 2에서 설명된 절차에 따라 규소 기판 상에서 준비하여 상이한 조건 하에서 가열하였다. 얻어진 용품을 상이한 농도 하에서 메틸 에틸 케톤(MEK) 증기에 노출시켰고, 색상 변이를 MEK 농도의 함수로서 측정하여 도 3에 도시하였다.

[0092] 도 3으로부터, 검출 층의 감도는 가열 조건의 강한 함수인 것으로 보인다. 진공 또는 N₂ 가열된 것으로 표시된 것들을 제외한 곡선들 모두는 공기 분위기 중에서 가열하였다. 이러한 공기 가열된 용품에 대해, 감도는 가열 시간의 직접적인 함수인 것으로 보인다. MEK의 50 ppm 농도에서의 파장 변이는 가열 시간이 2분으로부터 24시간으로 증가함에 따라 1.2로부터 27.8로 점진적으로 증가한 것으로 보인다. 또한, 최대 변화는 최초 50 ppm 내에서 발생하는 것으로 보이며, 이는 크기가 1 nm 미만인 매우 작은 기공들의 큰 비율을 표시한다. 진공 및 질소 가열 응답은 이러한 가열 연구에서 시도된 60분의 가열 시간에 대해 적당한 것으로 보인다. 50 ppm 농도의 유기 증기에 대한 27.8 nm의 파장 변이는 매우 높은 것으로 보이고, 사람의 눈에 의해 쉽게 구별될 수 있다.

[0093] 실시예 7 (가열 조건에 대한 검출 층의 톨루엔 응답)

[0094] 본 실시예는 가열 조건에 대해 미공성 분석물 검출 층의 감도를 맞추는 능력을 입증한다. 분석물 검출 막을 실시예 1 및 2에서 설명된 절차에 따라 규소 기판 상에서 준비하여 상이한 조건 하에서 가열하였다. 얻어진 용품

을 상이한 농도 하에서 툴루엔 증기에 노출시켰고, 색상 변이를 툴루엔 농도의 함수로서 측정하여 도 4에 도시하였다.

[0095] 도 4로부터, 검출 층의 감도는 가열 조건의 강한 함수인 것으로 보인다. 진공 또는 질소 가열된 것으로 표시된 것을 제외한 곡선들 모두는 공기 분위기 중에서 가열하였다. 이러한 공기 가열된 용품에 대해, 감도는 가열 시간의 직접적인 함수인 것으로 보인다. 툴루엔의 50 ppm 농도에서의 파장 변이는 가열 시간이 2분으로부터 24시간으로 증가함에 따라 0으로부터 21.4로 점진적으로 증가한 것으로 보인다. 또한, 최대 변화는 최초 50 ppm 내에서 발생하는 것으로 보이며, 이는 크기가 1 nm 미만인 매우 작은 기공들의 큰 비율을 표시한다. 진공 및 질소 가열된 용품은 또한 툴루엔 증기에 대한 우수한 응답을 나타낸다.

[0096] 실시예 8a (가열 조건에 대한 검출 층의 고 습도 에틸벤젠 응답)

[0097] 본 실시예는 가열 조건에 대해 미공성 분석물 검출 층의 고 습도 감도를 맞추는 능력을 입증한다. 분석물 검출 막을 실시예 1 및 2에서 설명된 절차에 따라 규소 기판 상에서 준비하여 상이한 조건 하에서 가열하였다. 얻어진 용품을 72% 상대 습도(RH)의 매우 습한 조건 하에서 (50, 100, 200, 500, 1000, 2000 ppm의) 에틸벤젠 증기에 노출시켰고, 반사율 스펙트럼을 에틸벤젠 농도의 함수로서 측정하였다.

[0098] 결과는 (72% RH까지의) 높은 수준의 수분의 존재 시에도 에틸벤젠 증기를 검출하는 분석물 검출 막의 능력을 입증하는 것으로 보인다. 결과는 분석물 검출 막이 24% RH로부터 72% RH까지의 증가하는 습도 수준에 노출될 때 스펙트럼의 피크 위치의 무시할 만한 변이가 있고, 반면에 이러한 다양한 습도 조건 하에서 에틸벤젠 증기의 심지어 50 ppm에 노출된 때에도 현저한 변이가 있음을 나타내는 것으로 보인다. 또한, 가장 현저한 파장 변이는 에틸벤젠의 최소 농도(50 ppm)에 대해 발생한 것으로 보이며, 이는 분석물 검출 막의 기공 구조가 유기 증기의 검출에 대해 1 nm 미만의 매우 작은 기공 크기로 적합하게 됨을 표시한다.

[0099] 실시예 8b (가열 조건에 대한 분석물 검출 층의 고 습도 응답):

[0100] 본 실시예는 매우 습한 조건 하에서 낮은 농도의 유기 증기를 검출하고, 또한 가열 조건을 제어함으로써 분석물 검출 층의 감도를 맞추는 분석물 검출 층의 능력을 입증한다. 분석물 검출 막을 실시예 1 및 2에서 설명된 절차에 따라 규소 기판 상에서 준비하여 상이한 조건 하에서 가열하였다. 얻어진 용품을 72% RH의 습한 조건 하에서 상이한 수준의 에틸벤젠에 노출시켰고, 색상 변이를 에틸벤젠 농도의 함수로서 측정하여 도 5에 도시하였다.

[0101] 도 5는 가열 조건에 대한 분석물 검출 층의 응답의 현저한 차이를 나타내는 것으로 보인다. 공기 중에서 가열 함으로써 제작된 모든 분석물 검출 층은 매우 습한 조건 하에서 에틸벤젠에 대해 현저하게 감소된 수준의 감도를 나타내는 것으로 보인다. 반면에, 질소 또는 진공 중에서 가열된 분석물 검출 층은 매우 습한 조건 하에서 50 ppm의 농도에서도 에틸벤젠에 대해 우수한 응답을 나타낸다. 질소 및 진공 가열된 용품은 50 ppm의 농도에서 각각 20.4 및 23.8 nm의 파장 변이를 나타내는 것으로 보인다. 이러한 결과는 유기 증기의 감지를 위한 확고한 층으로서의 분석물 검출 층의 유용성을 입증하는 것으로 보인다.

[0102] 실시예 8c (72% RH에서의 에틸벤젠에 대한 분석물 검출 층의 색상 시뮬레이션)

[0103] 본 실시예는 매우 습한 조건 하에서 낮은 농도의 유기 증기에 노출된 때 시각적으로 인식되는 색상 변화를 표시하는 분석물 검출 층의 능력을 입증한다. 분석물 검출 막을 실시예 1 및 2에서 설명된 바와 같이 질소 하에서 가열함으로써 규소 웨이퍼 상에서 준비하였다. 그 다음, 분석물 검출 층을 높은 습도에 그리고 나서 증가하는 농도의 에틸벤젠에 노출시켰다. 그리고 나서, 반사율 스펙트럼을 측정하여 기록하였다.

[0104] 결과로부터, 뚜렷한 색상 변화가 낮은 농도의 유기 증기 하에서도 사람의 눈에 의해 판별되는 것으로 보인다. 이러한 색상 변화는 유기 증기에 대한 노출 시에 최대 변화를 수행하기 위해 적합한 초기 색상을 설계함으로써 더욱 최적화될 수 있다.

[0105] 실시예 9 (가열 조건에 대한 분석물 검출 층의 고 습도 응답)

[0106] 본 실시예는 가열 조건의 선택에 의해 분석물 검출 층의 친수성 및 소수성을 맞추는 능력을 입증한다. 분석물 검출 막을 실시예 1 및 2에서 설명된 절차에 따라 규소 기판 상에서 준비하여 상이한 조건 하에서 가열하였다. 얻어진 용품을 24% 내지 72% 범위 내의 상이한 수준의 상대 습도에 노출시켰고, 색상 변이를 퍼센트 상대 습도(%RH)의 함수로서 측정하였다. 이러한 측정의 결과를 도 6에 도시하였다.

[0107] 모든 공기 가열된 용품은 20% RH 내지 72% RH의 범위 내의 습도에 대해 현저한 응답을 나타내는 것으로 보이

고, 반면에 질소 및 진공 가열된 용품은 습도에 대해 매우 낮은 응답을 나타내는 것으로 보인다. 따라서, 분석 물 검출 용품의 친수성 또는 소수성은 상이한 응용을 위한 가열 조건의 선택에 의해 제어될 수 있다.

[0108] 본 발명은 본 발명의 몇몇 실시 형태를 참조하여 설명되었다. 상기 상세한 설명 및 실시예는 단지 명확한 이해를 위해 제공되었고, 이로부터 불필요한 제한이 이해되어서는 안된다. 본 발명의 사상 및 범주로부터 벗어남이 없이, 설명된 실시 형태에 대해 많은 변경이 이루어질 수 있음은 당업자에게 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 범주는 본 명세서에서 설명된 조성 및 구조의 정확한 상세 사항으로 제한되어서는 안되며, 오히려 하기의 청구의 범위의 언어에 의해 제한되어야 한다. 본 명세서에서 인용된 특허, 특히 문현 및 간행물의 완전한 개시 내용은 마치 각각이 개별적으로 포함된 것처럼 전체적으로 참고로 포함되어 있다. 임의의 상충이 있는 경우에는, 정의를 포함한 본 명세서가 지배적이어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0009] 본 발명은 첨부 도면과 관련하여 다양한 실시 형태에 대한 하기의 상세한 설명을 고려하면 보다 완전하게 이해될 수 있다.

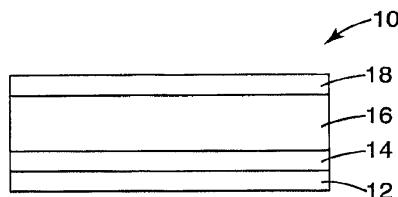
[0010] 도 1은 예시적인 분석물 센서의 개략 단면도.

[0011] 도 2 내지 도 6은 실시예 3 내지 실시예 9에서 측정된 데이터의 그래프.

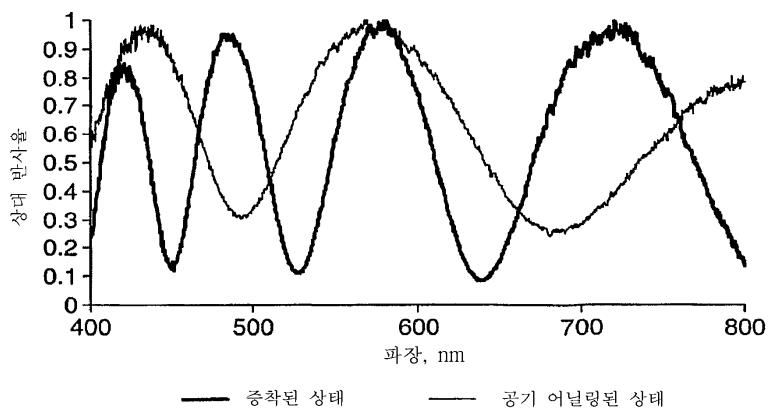
[0012] 본 발명은 다양한 변형과 대안적인 형태를 따르고 있지만, 그 특정예는 예로서 도면에 도시되고 상세히 설명될 것이다. 그러나, 본 발명은 본 발명을 설명된 특정 실시 형태들로 제한하는 것이 아님을 알아야 한다. 오히려, 본 발명의 사상 및 범주 내에 속하는 모든 변형, 등가물 및 대안을 포함하고자 하는 것이다.

도면

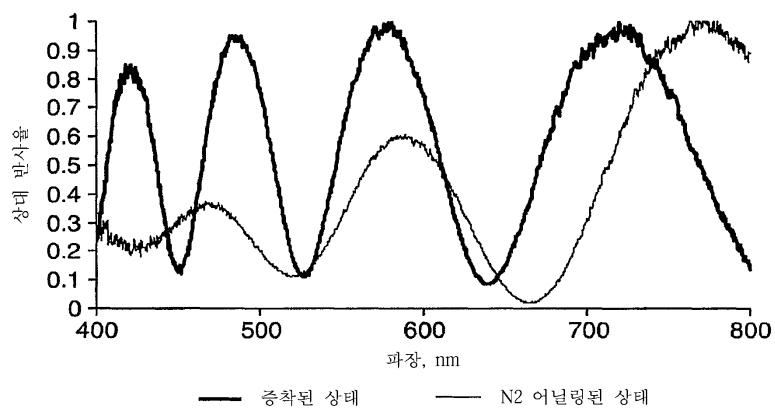
도면1



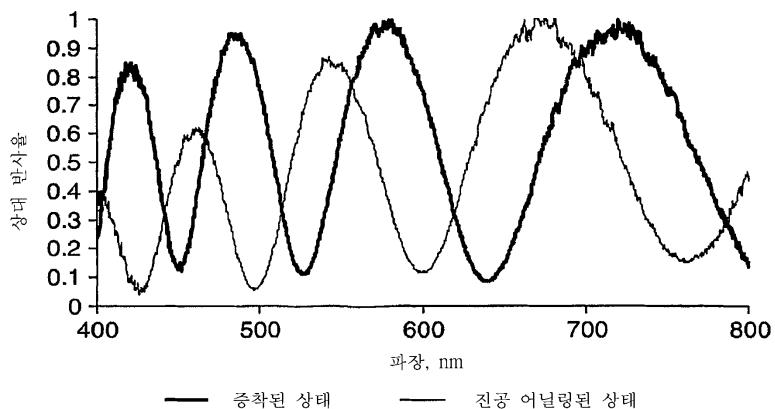
도면2a



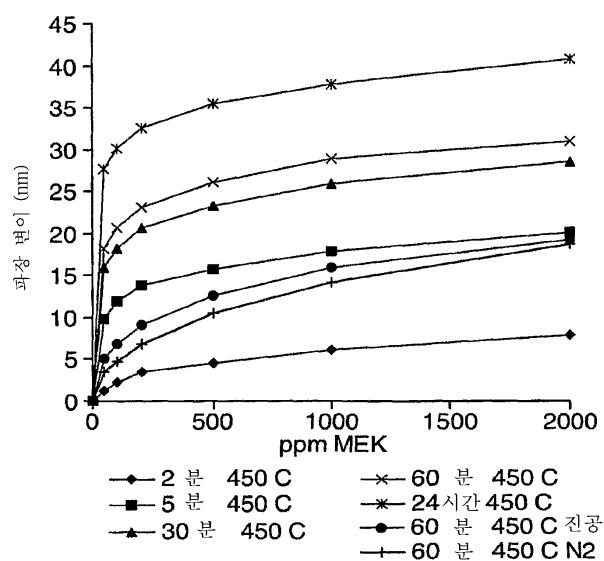
도면2b



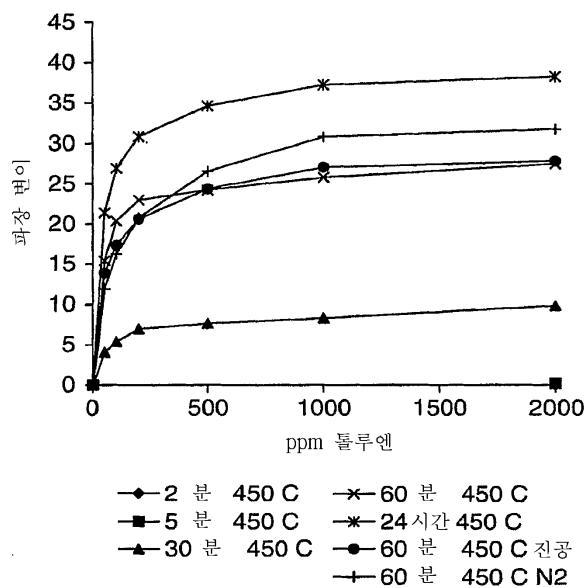
도면2c



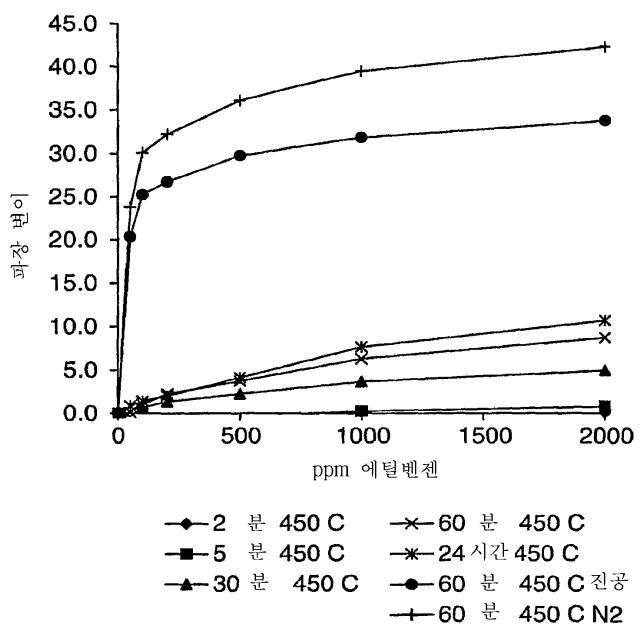
도면3



도면4



도면5



도면6

