

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5418941号
(P5418941)

(45) 発行日 平成26年2月19日(2014.2.19)

(24) 登録日 平成25年11月29日(2013.11.29)

(51) Int.Cl.
GO 1 N 13/00 (2006.01)

F I
GO 1 N 13/00

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2009-181681 (P2009-181681)	(73) 特許権者	000004307 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成21年8月4日(2009.8.4)	(73) 特許権者	506122327 公立大学法人大阪市立大学 大阪府大阪市住吉区杉本3丁目3番138号
(65) 公開番号	特開2011-33534 (P2011-33534A)	(74) 代理人	100107984 弁理士 廣田 雅紀
(43) 公開日	平成23年2月17日(2011.2.17)	(74) 代理人	100102255 弁理士 小澤 誠次
審査請求日	平成24年7月4日(2012.7.4)	(74) 代理人	100096482 弁理士 東海 裕作
		(74) 代理人	100123168 弁理士 大▲高▼ とし子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基材上に形成された膜の検査方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1) 標準となる膜を形成した基材(A)について、液体の後退接触角又は前進接触角を測定する工程、

2) 上記1)における後退接触角又は前進接触角の測定に使用する液体と同じ液体に対して、検査する膜を形成した基材(B)を、上記基材(A)の後退接触角と同じ角度で引き上げる又は前進接触角と同じ角度で沈める際に、レーザー光照射手段と反射光を検知するスクリーンを有するレーザー測定装置から照射されるレーザー光を基材と液体との界面に照射し、反射した光をスクリーン上に受けることにより反射光を検知する工程、及び、

3) 液体面にレーザー光を照射して反射した光を検知したスクリーン上の位置と、上記2)において反射した光を検知したスクリーン上の位置の差異を測定する工程を有することを特徴とする基材上に形成された膜の検査方法。

【請求項2】

2)の工程において、液体に対して基材(B)を引き上げる又は沈める方法として、角度を保ったまま基材(B)自体を液体から引き上げる又は液体に沈めることを特徴とする請求項1記載の基材上に形成された膜の検査方法。

【請求項3】

2)の工程において、液体に対して基材(B)を引き上げる又は沈める方法として、基材は固定し、液体面を低下又は上昇させることを特徴とする請求項1記載の基材上に形成された膜の検査方法。

【請求項 4】

レーザー光を照射させる位置を、基材と液体との界面に沿ってスキャンさせることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の基材上に形成された膜の検査方法。

【請求項 5】

レーザー測定装置を基材と液体との界面に沿って複数設けることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の基材上に形成された膜の検査方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の基材上に形成された膜の検査方法を実施するための膜検査装置において、

液体収納容器；

膜の形成された基材を液体収納容器中の液体に浸すことができる位置に配置され、当該基材を任意の角度に保持し、移動させる手段；及び、

液体収納容器的上方に設けられ、レーザー光照射手段と反射光を検知するスクリーンを有するレーザー測定手段；

とを有する膜検査装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基材上に形成された膜の検査法に関するものであり、特に、薄膜、好ましくは単分子膜を形成した基材と液体の界面に生じるメニスカスにレーザー光を照射して反射光を測定することにより膜の状態を検査する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

基材上に形成された薄膜の状態を測定する方法として、接触角法、X線光電子分光法、走査型プローブ顕微鏡での観察などの方法が知られている。これらのうち、接触角法とは、膜と液体との界面において生じるメニスカスの角度を測定する方法であり、接触角法には、平衡状態で測定する静的接触角測定法と非平衡状態で測定する動的接触角測定法とがある。

【0003】

静的接触角測定法とは、水平に置いた薄膜基板上的液滴の接触角を測定する方法である（図1参照）。

動的接触角測定法とは、薄膜基板上的液滴に物理的運動エネルギーを与えて液滴が変形する際の接触角を測定する方法であり、動的接触角には前進接触角と後退接触角がある（図1参照）。この動的接触角測定法として、特許文献1及び特許文献2に記載の方法が知られている。

【0004】

特許文献1には、薄膜を形成した基板の上に付与した液滴の少なくとも後退接触角をハイスピードカメラを用いて測定する方法が記載されている。

また、特許文献2には、容器に入れた液体中に薄膜を形成した基板を垂直に浸漬し、基板と液体の界面において形成されるメニスカスの角度を直接測定するか、又は基板に垂直に働く力Fをマイクロ天秤で測定し、この力Fと液体の表面張力 $L \cdot V$ 及び基板の幅Lの関係式（ $F = 2 L \cdot L \cdot V \cdot \cos$ ）から接触角を算出する方法（ウィルヘルミ・プレート法）が記載されている。

【0005】

しかしながら、特許文献1及び特許文献2に記載の方法は、いずれも動的接触角自体を測定する方法であった。そのため、目視による読み取り誤差や、マイクロ天秤で測定するための時間を要するなど、簡便な方法ではなく、しかも、薄膜全体を迅速に評価するには適していないなどの問題があった。

【0006】

なお、液体の表面張力の測定のために、容器壁面と液体との界面に生じるメニスカスに

10

20

30

40

50

光線を照射して反射光を検知することにより行う方法が特許文献 3 に記載されているが、これは液体の表面張力の測定方法に関するものであり、基体上に形成された膜の状態を検査するための方法ではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開 2007 - 322181 号公報

【特許文献 2】特開平 10 - 267824 号公報

【特許文献 3】英国特許第 1447262 号明細書

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の課題は、基材上に形成された膜の状態を簡便に、かつ大面積の膜を迅速に検査することのできる方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、膜の状態の差が後退接触角における差となって顕著に現れることに着目し、膜を形成した基材を液体から引き上げるときに基材と液体の界面に生じるメニスカスの角度が後退接触角を反映していることから、このメニスカスにレーザー光を照射してその反射光を測定する方法を検討した。

20

【0010】

その場合、基材の液面に対する傾斜角度 θ を、標準膜の後退接触角 θ_R に等しく設定すると、標準膜では、液面は図 2 の (a) のようにちょうど水平になるが、欠陥膜の場合、 $\theta > \theta_R$ となるため、図 2 の (b) のような曲面 (メニスカス) が現れる。

【0011】

このメニスカス発生部にレーザー光を照射し、反射した光をレーザー測定装置のスクリーン上に受けるようにして測定することにより、標準膜と欠陥膜との差が顕著に出ることを見出し、本発明を完成した (以後、「後退接触角法」ということがある)。

【0012】

また、本発明の手法は、前進接触角についても同様に適用できることを見出した (以後、「前進接触角法」ということがある)。すなわち、基材の液面に対する傾斜角度 θ を、標準膜の前進接触角 θ_a に等しく設定すると、標準膜では、液面はちょうど水平になるが、欠陥膜の場合、逆に液側に落ち込んだ曲面が現れる。

30

【0013】

すなわち本発明は、

(1)

1) 標準となる膜を形成した基材 (A) について、液体の後退接触角又は前進接触角を測定する工程、

2) 上記 1) における後退接触角又は前進接触角の測定に使用する液体と同じ液体に対して、検査する膜を形成した基材 (B) を、上記基材 (A) の後退接触角と同じ角度で引き上げる又は前進接触角と同じ角度で沈める際に、レーザー光照射手段と反射光を検知するスクリーンを有するレーザー測定装置から照射されるレーザー光を基材と液体との界面に照射し、反射した光をスクリーン上に受けることにより反射光を検知する工程、及び、

40

3) 液体面にレーザー光を照射して反射した光を検知したスクリーン上の位置と、上記 2) において反射した光を検知したスクリーン上の位置の差異を測定する工程

を有することを特徴とする基材上に形成された膜の検査方法、

(2)

2) の工程において、液体に対して基材 (B) を引き上げる又は沈める方法として、角度を保ったまま基材 (B) 自体を液体から引き上げる又は液体に沈めることを特徴とする上記 (1) 記載の基材上に形成された膜の検査方法、

50

(3)

2)の工程において、液体に対して基材(B)を引き上げる又は沈める方法として、基材は固定し、液体面を低下又は上昇させることを特徴とする上記(1)記載の基材上に形成された膜の検査方法、

(4)

レーザー光を照射させる位置を、基材と液体との界面に沿ってスキャンさせることを特徴とする上記(1)~(3)のいずれかに記載の基材上に形成された膜の検査方法、及び、

(5)

レーザー測定装置を基材と液体との界面に沿って複数設けることを特徴とする上記(1)~(4)のいずれかに記載の基材上に形成された膜の検査方法に関する。

10

【0014】

さらに、

(6)

液体収納容器；膜の形成された基材を液体収納容器中の液体に浸すことができる位置に配置され、膜の形成された基材を任意の角度に保持し移動させる手段；及び、液体収納容器の上方に設けられ、レーザー光照射手段と反射光を検知するスクリーンを有するレーザー測定手段；とを有する膜検査装置に関する。

【発明の効果】

【0015】

本発明の方法により、基材上に形成された膜の状態を簡便に、かつ大面積の膜を迅速に検査することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】静的接触角及び動的接触角を示す図である

【図2】基材近傍の液面形状を示す図である。

【図3】本発明による、膜を形成した基材をレーザー光を用いて検査する方法を示す概念図である。

【図4】基材(図中では試料平板)付近におけるレーザー光の反射角度を示す拡大図である。

【図5】本発明の膜検査装置の概念図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0017】

(膜)

本発明において、膜とは、ディップ法(浸漬法)、スプレーコート、スピコート、ローラーコート、刷毛塗り、スクリーン印刷などの周知の方法を用いて基材上に作製できる無機又は有機の膜であれば特に制限されないが、1 μ m以下の膜厚を有する無機又は有機の薄膜が好適である。

【0018】

また、本発明において使用できる基材として、上記公知の方法により膜を形成できる基材であれば特に制限されないが、具体的には、アルミニウム、銅、ステンレス、ニッケル等の金属；ガラス；シリコンウェハー；セラミックス；プラスチック；ダイヤモンド等の鉱物；紙；天然繊維、合成繊維等の繊維；皮革；その他親水性の物質等が挙げられる。

40

【0019】

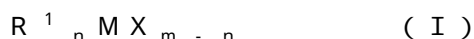
無機薄膜は、金属酸化物などの膜を意味し、例えば、金属酸化物としては酸化ジルコニウム、酸化チタニウム、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化インジウム、酸化インジウム錫、酸化タンタル、酸化亜鉛、酸化ハフニウム、酸化セリウム、酸化ニオブ、酸化イットリウムなどが挙げられる。

【0020】

有機薄膜は、例えば、金属系界面活性剤など有機化合物を原料として、それを加水分解縮重合させて得られる膜である。

50

金属系界面活性剤としては、少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤が好ましく、このような金属系界面活性剤としては、式(I)



〔式中、 R^1 は、置換基を有していてもよい炭素数1~30の炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数1~30のハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭素数1~30の炭化水素基、又は連結基を含む炭素数1~30のハロゲン化炭化水素基を表し、Mは、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表し、Xは、水酸基又は加水分解性基を表し、mはMの原子価を表す。nは、1から(m-1)のいずれかの正整数を表し、nが2以上の場合、 R^1 は、同一でも相異なってもよい。(m-n)が2以上の場合、Xは同一であっても、相異なってもよいが、Xのうち、少なくとも一個は加水分解性基である。〕で表される化合物が好ましい。

10

【0021】

式(I)で表される化合物の具体例としては、下記に示すものが挙げられる。なお、以下においては、金属原子Mがケイ素原子である化合物を代表例として示しているが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、加水分解性基についても、例示した官能基に限定されず他の加水分解性基が結合したものであってもよい。

【0022】

$CH_3(CH_2)_5Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_7Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_9Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_{11}Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_{13}Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_{15}Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_{17}Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_{19}Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_{21}Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_{17}Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_{17}SiCl_3$ 、 $CH_3(CH_2)_9Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_9SiCl_3$ 、 $CH_3(CH_2)_9Si(CH_3)(OCH_2CH_3)_2$ 、 $CH_3(CH_2)_9Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $CH_3(CH_2)_9Si(CH_3)_2(OCH_3)$ 、 $CH_3CH_2O(CH_2)_{15}Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3CH_2O(CH_2)_{15}Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_{15}Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_9Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3COO(CH_2)_{15}Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_7-(CH=CH)_3-Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3CH_2O(CH_2)_{15}Si(OC_2H_5)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_{15}Si(OC_2H_5)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_9Si(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_6Si(CH_3)_2(CH_2)_9Si(OC_2H_5)_3$ 、 $CH_3COO(CH_2)_{15}Si(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3COO(CH_2)_{15}Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_9(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_7(CH=CH)_3Si(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_9(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(CH_3)_2(OC_2H_5)$ 、 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(CH_3)_2(OCH_3)$ 、 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2SiCl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_3(CH_2)_2SiCl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2SiCl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2SiCl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_3(CH_2)_3SiCl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_5(CH_2)_3SiCl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_3SiCl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_4O(CF_2)_2(CH_2)_2SiCl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_4O(CF_2)_2(CH_2)_3SiCl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2O(CH_2)_3SiCl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_7CONH(CH_2)_2SiCl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_7CONH(CH_2)_2SiCl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_7CONH(CH_2)_2SiCl_3$

20

30

40

50

$2) \text{ }_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 等
 が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

また、これらの化合物は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0023】

有機金属系界面活性剤から有機薄膜を作製するには、上記金属系界面活性剤及び該金属系界面活性剤と相互作用し得る化合物、例えば、金属酸化物、金属アルコキシド類、金属アルコキシド類の部分加水分解生成物、シラノール縮合触媒、酸触媒等が挙げられ、金属アルコキシド類、金属アルコキシド類の部分加水分解生成物等、及び水を含む有機薄膜形成用溶液に、ディップ法等公知の方法を用いて前記基材を接触させる。

20

【0024】

金属系界面活性剤と相互作用し得る化合物は、金属系界面活性剤の金属部分又は加水分解性基部分と配位結合や水素結合等を介して相互作用をすることにより、加水分解性基又は水酸基を活性化させ、加水分解を促進させると共に、縮合を促進させる作用を有する触媒である。

こうして得られる有機薄膜は、単分子膜であっても2層以上の多層膜であってもよい。

【0025】

(膜の検査方法)

本発明は、標準となる膜と検査する膜との動的接触角(後退接触角又は前進接触角)、好ましくは、後退接触角の差異をレーザー光を用いて測定することにより、膜の状態の検査をする方法である。

30

【0026】

本発明において、後退接触角とは、拡張収縮法、すなわち、薄膜上に液体を付与して液体を徐々に吐出して液滴を拡張した後、その液滴を吸引して液滴を収縮させる方法においては、液滴が収縮する過程で生じる液滴の接触角をいい、傾斜法、すなわち、薄膜を形成した基板を所定角度傾斜させる方法においては、傾斜した液滴の上側の接触角をいう。

また、本発明において、前進接触角とは、拡張収縮法においては液滴が拡張する過程で生じる液滴の接触角をいい、傾斜法においては傾斜した液滴の下側の接触角をいう(図1参照)。

40

【0027】

各工程について、以下に説明する。

【0028】

工程1) 標準となる膜をコーティングした基材(A)について、液体の後退接触角又は前進接触角を測定する工程

本発明において、「標準となる膜」とは、実用的に使用可能な膜であればよいが、通常、最も良い状態の膜、即ち、最密充填膜が使用される。

1)の工程は、2)の工程の前にはあらかじめ行っておけばよいが、2)の工程と連続して行ってもよい。また、1)の工程は、標準となる膜の後退接触角又は前進接触角を一度

50

測定しておけば、膜の検査を行う都度測定しなくてもよい。

【 0 0 2 9 】

標準となる膜をコーティングした基材 (A) の後退接触角又は前進接触角は、例えば、特開 2 0 0 7 - 3 2 2 1 8 1 号公報に記載された方法により測定することができ、具体的には以下のとおりである。

即ち、膜をコーティングした基材上に液滴を付与して、拡張収縮法又は傾斜法により後退接触角又は前進接触角を測定する。

【 0 0 3 0 】

以下に、後退接触角を測定する場合について説明するが、前進接触角についても同様に行うことができる。

拡張収縮法を用いる場合、後退接触角の値は、例えば、薄膜上に液体を付与して液体を徐々に吐出して液滴を拡張した後、その液滴を吸引し液滴が収縮する過程で、液滴の接触角を複数回測定したときの平均値で表される。液滴の収縮時の所定の一点の液滴の接触角を測定した値とすることができるが、より正確な判別ができる点から、平均値を用いることが好ましい。具体的に、例えば、0 ~ 1 0 μ L の間で液体を吐出吸引 (液滴を拡張収縮) させる場合において、液滴収縮時の 0 . 5 μ L から 8 μ L までの間、0 . 0 5 μ L の間隔で測定した液滴の接触角の平均値を求めることにより決定することができる。拡張収縮法における接触角の測定は、例えば、Drop Master 700 (協和界面科学株式会社製) を用いて測定することができる。

【 0 0 3 1 】

また、傾斜法を用いる場合、後退接触角の値は、薄膜を所定角度傾斜させた場合の後退接触角の値を用いることができる。かかる薄膜の傾斜角度としては、薄膜の形成状態の相違に対応して動的接触角に差が現れるような角度であれば特に制限されるものではなく、具体的には、0 ° を超えて、液滴が転落する角度 (転落角) を挙げることができるが、動的接触角により顕著な差が現れるような角度であることが好ましく、例えば、液滴の転落角の値の 8 0 ~ 1 0 0 % の角度であることが好ましく、9 0 ~ 1 0 0 % の角度であることがより好ましい。例えば、液滴の転落角が 5 0 ° の場合には、薄膜の傾斜角度としては、4 0 ~ 5 0 ° であることが好ましく、4 5 ~ 5 0 ° であることがより好ましい。なお、液滴の転落角は、下記式より求めることができる。

【 0 0 3 2 】

$$m g \sin \theta / W = \gamma_L (\cos \theta_R - \cos \theta_A)$$

m : 液滴の質量

g : 重力加速度

θ : 液滴の転落角

γ_L : 液の表面エネルギー

θ_A : 前進接触角

θ_R : 後退接触角

傾斜法における接触角の測定は、例えば、Drop Master 700 (協和界面科学株式会社製) を用いて測定することができる。

【 0 0 3 3 】

液体の種類は、検査する薄膜の種類によって適宜決定することができ、薄膜の形成状態の相違に対応して動的接触角に顕著な差が現れるものが好ましく、例えば、薄膜に対する静的接触角が 3 0 ~ 8 0 ° である液体を用いることが好ましく、薄膜に対する静的接触角が 3 5 ~ 7 5 ° である液体を用いることがより好ましく、薄膜に対する静的接触角が 4 0 ~ 7 0 ° である液体を用いることがさらに好ましい。上記静的接触角は、J I S R 3 2 5 7 (基板ガラス表面のぬれ性試験方法) に基づいて測定した値をいう。

【 0 0 3 4 】

液体としては、具体的に、水、有機液体を挙げることができ、有機液体としては、ブチルカルビトールアセテート、テトラヒドロフラン、ドデカン、アセトン、トルエン、エチルベンゼン、ブチルベンゼン、o - キシレン、m - キシレン、p - キシレン、1 - ペンタ

10

20

30

40

50

ノール、オクタノール、テトラデカン、ヘキサデカン、オクタデカン、 α -テルピネオール、ブチルセロソルブ、オクチルベンゼン、シクロペンタノン、ドデシルベンゼン、オレイン酸、ステアリン酸、ラウリン酸、リノール酸、リノレン酸、イソアミノール、ジオクチルエーテル、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、四塩化炭素等を挙げることができる。

【0035】

式(I)で示される金属系界面活性剤、特に、シラン系界面活性剤を使用して得た単分子膜の評価においては、ブチルカルビトールアセテートを好ましく用いることができる。

【0036】

また、後退接触角は、特開平10-267824号公報に記載されているように、液体中に膜をコーティングした基材を吊り下げて、基板と液体の界面において形成されるメニスカスの角度を直接測定するか、又は基板に垂直に働く力Fをマイクロ天秤で測定し、この力Fと液体の表面張力LV及び基板の幅Lの関係式($F = 2L \cdot LV \cdot \cos$)から接触角を算出することにより求めることもできる。

【0037】

工程2)上記1)における後退接触角又は前進接触角の測定に使用する液体と同じ液体に対して、検査する膜を形成した基材(B)を、上記基材(A)の後退接触角と同じ角度で引き上げる、又は前進接触角と同じ角度で沈める際に、レーザー光照射手段と反射光を検知するスクリーンを有するレーザー測定装置から照射されるレーザー光を基材と液体との界面に照射し、反射した光をスクリーン上に受けることにより反射光を検知する工程

【0038】

工程2)では、工程1)において使用する液体と同じ液体を収納した槽と、それに付随して設けられたレーザー光照射手段とその反射光を検知するスクリーンを有するレーザー測定装置を有する膜検査装置を使用する。レーザー光照射部とスクリーンは一体で液面と平行にスライドする機構を有している。レーザー光は常に一定の角度で液面に照射され、液面で反射したレーザー光は、スクリーン上に投影される。レーザー測定装置は一台で行うことができるが、基材と液体との界面に沿って複数設けることもできる。

【0039】

検査する膜を形成した基材を槽中の液体に浸し、液面に対して、標準となる膜を形成した基材(A)の後退接触角又は前進接触角と同じ角度で、基材(B)を液から静かに引き上げるか、又は沈める。引き上げる方法としては、基材自体を角度を維持したまま液中から引き上げるか、又は逆に、基材は固定して液面を下げる方法がある。沈める方法としては、基材自体を角度を維持したまま液中に沈めるか、又は逆に、基材は固定して液面を上昇させる方法がある。

【0040】

基材の液面からの引き上げ又は沈める操作は、基材を挟持手段により固定してモーター駆動により行うなどの方法がある。また、液面を低下させたり上昇させるには、槽に開閉自在の給排液口を設けるなどして液を排出させたり供給させることなどにより行うことができる。

【0041】

基材と液面との界面へのレーザー光の照射方法としては、基材を液中で上方又は下方に移動させた後、又は液面を低下又は上昇させた後、測定したい位置で一旦止めて照射する方法、あるいは、基材を上方又は下方に移動させながら、又は液面を低下又は上昇させながら照射する方法などがある。基材又は液面を動かす操作は液面が揺れない速度で行う。液面が揺れた場合は液面の波立ちが収まるのを待って照射する。

【0042】

また、レーザー光を基材と液面との界面に向けて照射する場合、レーザー光を照射させる位置を、基材と液体との界面に沿ってスキャンさせることもできる。スキャンさせることにより、基材の横軸方向全体の膜の状態を測定することができる。

基材を液から引き上げる際、又は、基材を液に沈める際に、レーザー測定装置を液面に沿

10

20

30

40

50

って基材に向けて移動させてレーザー光を基材に近づけ、反射光を検知装置のスクリーン上に受けることにより、反射光を検知する。また、基材をレーザー測定装置に向けて移動させてレーザー光を基材に近づけることもできる。

【0043】

工程3)液体面にレーザー光を照射して反射した光を検知したスクリーン上の位置と、上記2)において反射した光を検知したスクリーン上の位置の差異を測定する工程

【0044】

後退接触角法の場合、基材を液から引き上げる際に、レーザー光を基材に近づけると、欠陥膜の場合は、図3及び図4の(b)に示すように、基材と液面との界面において液面の湾曲によりレーザー光の反射角度が変化し、スクリーン上のレーザー光の投影位置はレーザー光照射手段側に移動する。一方、標準膜と同等の膜の場合は、図3及び図4の(a)に示すように、基材と液面との界面において液面の湾曲が生じないためレーザー光の反射角度は液面と同じであり、スクリーン上のレーザー光の投影位置は変化しない。

10

【0045】

一方、前進接触角法の場合、基材を液に沈める際に、レーザー光を基材に近づけると、標準膜と同等の膜の場合は、後退接触角法と同様であるが、欠陥膜の場合は、後退接触角法とは逆に、基材と液面との界面において液面の内側への湾曲によりレーザー光の反射角度が変化し、スクリーン上のレーザー光の投影位置はレーザー光照射手段側から遠ざかる方向に移動する。

このスクリーン上の反射光の受光位置を計測することにより、標準膜と同等の膜であるか、それとも欠陥膜であるかを評価することができる。

20

【0046】

(膜検査装置)

本発明において使用する膜検査装置は、基本構造として、液体収納容器と、膜の形成された基材を液体収納容器中の液体に浸すことができる位置に配置され、膜の形成された基材を任意の角度に保持し移動させる手段と、液体収納容器の上方に設けられ、レーザー光照射手段と反射光を検知するスクリーンを有するレーザー測定手段とを有する。

【0047】

本発明の膜検査装置の一態様を図5の概念図に基づいて説明する。図5に示される装置は、液体(図中では「試料液体」)が収納された液体容器、薄膜を形成した基材(図中では「試料平板」)を液体容器中の液体に浸すことができる位置に配置された傾斜台、及び、液体容器の上方に設けたレーザー測定装置(XYステージ、レーザー照射装置、レーザー受光面、ノギス等を有する)からなる。

30

【0048】

レーザー照射装置としては、たとえば、キコー技研製MLXG-A12-640-30(波長640nm、光出力15mW)などが使用できる。XYステージはレーザー測定装置を移動させるものであり、たとえば、中央精機製LD-7042-C1などが使用できる。

40

レーザー照射部から出た入射光は、液面で反射後、反射光が受光面に投影される。

【0049】

操作方法は以下のとおりである。

図5に示されるとおり、膜を形成した基材(図中では「試料平板」)を傾斜台に取り付け、その一部を試料液体に沈める。傾斜台は回転機構により任意の角度に設定できる。液体容器の上方に、レーザー照射装置と受光面(スクリーン)で構成されるレーザー測定装置を水平に設置し、レーザー光を液面に向けて照射する。次いで、レーザー測定装置を液面と平行に移動させ、レーザー光の照射位置を基材と液面の境界に近づける。液面で反射した光は、受光面(スクリーン)上にビームスポットを形成する。ビームスポットの位置を受光面(スクリーン)に固定したデジタルノギスで測定する。

50

【0050】

レーザー照射手段と受光スクリーンは、一体で液面と平行にスライドする機構を有する。また、基材と液体との界面に沿ってスキャンさせる機構を有していても良い。さらに、レーザー測定手段は一台でも、基材と液体との界面に沿って複数台有していても良い。

【0051】

スクリーンは、例えば、レーザー光の投影位置を示すスポットが肉眼で判別することができるものであればよい。また、スクリーンとして、反射光を受光して検知する光電素子が複数個配置された光電素子アレイを使用して検知するようにすることもできる。

【0052】

膜を形成した基材を液体に対して引き上げる又は沈める方法としては、基材を液面から引き上げる方法と、液面を低下又は上昇させる方法とがある。

10

【0053】

前者の場合には、基材を上下、斜めに移動させる駆動機構を有し、後者の場合には、液体収納容器に開閉自在の給排液口を設け、液体の給排出装置と連結させることができる。

【実施例】

【0054】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0055】

I 標準膜を形成した基材の調製

20

式[1]で示されるシラン系界面活性剤、該シラン系界面活性剤と相互作用し得る触媒、及び水を含む薄膜形成用溶液中に、ガラス基板を浸漬し、基板上に単分子膜(I)を形成した(試料(A)~(C))。具体的には以下のようにして単分子膜(I)を形成した。

【0056】

(1) シラン系界面活性剤

式[1]で示されるシラン系界面活性剤として、n-オクタデシルトリメトキシシラン(ODS)(Gelest社製)を用いた。

【0057】

(2) 触媒の調製

30

4つ口フラスコに、チタンテトライソプロポキシド(商品名:A-1、日本曹達社製:純度99%、酸化チタン換算濃度28.2重量%)12.4gをトルエン45.0gに溶解し、窒素ガス置換した後に、変性アルコール/ドライアイスバス中で-40℃に冷却した。別に、イオン交換水1.26g(H₂O/Ti=1.6モル比)をイソプロパノール11.3gに混合後、-40℃に冷却した状態で、上記4つ口フラスコ中へ攪拌しながら滴下した。滴下中は、フラスコ内の液温を-40℃に維持した。滴下終了後、冷却しながら30分間攪拌後、その後室温に昇温して、無色透明な部分加水分解溶液を得た。溶液の固形分濃度は、酸化チタン換算で5重量%であった。

【0058】

この部分加水分解溶液20gに、式[1]で示されるシラン系界面活性剤を、TiO₂:ODS=1:1(モル比)に相当する量を加え、さらにTiO₂換算で1wt%に相当するトルエンで希釈した。次に、蒸留水5gを加えて、40℃、3日間攪拌した後、室温に冷却した。2層分離している過剰の水を取り除き、透明な離型層形成用の触媒溶液を得た。また、分離した水層からはTiもODSを検出されなかった。

40

【0059】

(3) 膜形成用溶液の調製

水分含量450ppmのトルエンに、最終濃度0.5重量%に相当する式[1]で示されるシラン系界面活性剤を加え室温で30分間攪拌した。次に、式[1]で示されるシラン系界面活性剤の1/10倍モル(TiO₂換算)相当の触媒溶液を滴下し、滴下終了後、室温で3時間攪拌した。この溶液中の水分含量を500ppmになるように水を加え膜

50

形成用溶液を得た。

【0060】

(4) 膜の形成

ガラス基板を、上記膜形成用溶液中に5分間浸漬後、引き上げ、炭化水素系洗浄剤（NSクリーン 株式会社ジャパンエナジー製）で超音波洗浄して取り除き、乾燥して試料を得た。原子間顕微鏡による観察の結果、当該試料は良好な単分子膜であり、これを標準膜とした。

【0061】

II 標準膜の動的接触角の測定

Drop Master 700（協和界面科学株式会社製）を用い、液体としては、ブチルカルビトールアセテートを用いた。載置台に上記(4)で作製した基材を載せ、ブチルカルビトールアセテートの液滴を、0～10 μ Lの間で吐出吸引した。液滴の拡張時及び収縮時のそれぞれの過程において、0.5 μ L～8 μ Lの間、0.05 μ Lの間隔で、液滴の動的接触角を複数回測定し、その平均値を求めた。その結果、後退接触角は49.4°であった。

10

【0062】

III 膜の検査

上記Iにおいて調製した膜形成用溶液中に、ガラス基板を5分間浸漬後、引き上げ、炭化水素系洗浄剤（NSクリーン 株式会社ジャパンエナジー製）で超音波洗浄して取り除き、乾燥して試料を得た。

20

【0063】

基板を固定し、傾斜角度を変えることのできる傾斜台を備えた液体収納槽上に、レーザー照射装置（キコー技研製MLXG-A12-640-30（波長640nm、光出力15mW））と反射光を検知するスクリーン（50mm×50mm）とを有し、それらを一体となって液面上をスライドさせることのできるXYステージ（中央精機製LD-7042-C1）を有するレーザー測定装置を設置し（全体の装置の形状は図5を参照）、以下の条件で測定した。

レーザー光の傾斜角度（図3又は4の θ ）：70°～80°

液面からスクリーンまでの距離：約200～250mm

気温及び液温：25 \pm 0.5°

30

【0064】

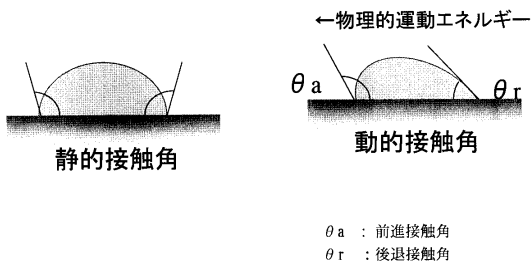
液体収納槽にブチルカルビトールアセテートを入れ、ガラス基板を傾斜台に固定し、ブチルカルビトールアセテート中に浸漬した。液面に対するガラス基板の角度を標準膜の後退接触角である49.4°に調整し、その方向にゆっくりと引き上げた。引き上げを停止した後、レーザー光測定装置起動し、基材に向けて移動させた。レーザー光が基材と液面の界面の位置に照射されたとき、スクリーン上のレーザー光の投影位置は、レーザー照射手段側に約30mmずれたことが観察された。なお、基材壁面の位置は、レーザー光が散乱することから確認が可能である。

【0065】

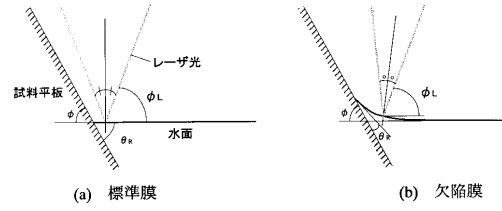
同様にして、標準膜を測定すると、レーザー光が基材と液面の界面の位置に照射されたときでも、スクリーン上のレーザー光の投影位置は、液面に照射した場合の投影位置と変わらなかった。

40

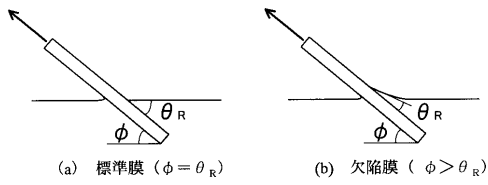
【図 1】



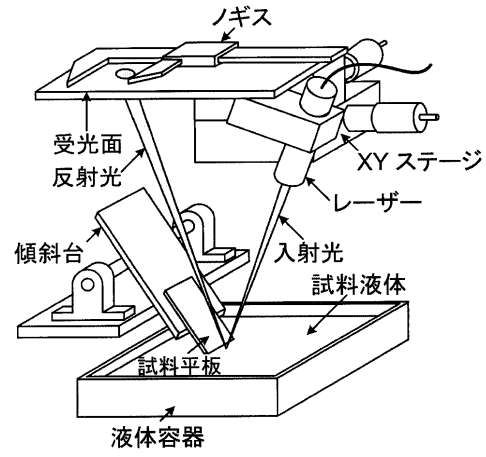
【図 4】



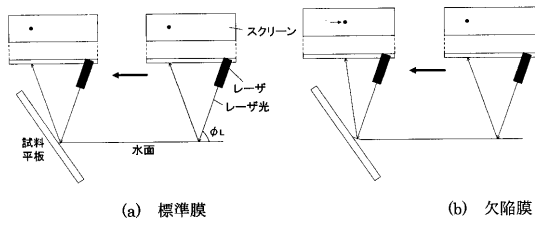
【図 2】



【図 5】



【図 3】



フロントページの続き

- (74)代理人 100120086
弁理士 高 津 一也
- (74)代理人 100131093
弁理士 堀内 真
- (72)発明者 加藤 健司
大阪府大阪市住吉区杉本3丁目3番138号 公立大学法人大阪市立大学内
- (72)発明者 脇本 辰郎
大阪府大阪市住吉区杉本3丁目3番138号 公立大学法人大阪市立大学内
- (72)発明者 中本 憲史
千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社 高機能材料研究所内
- (72)発明者 佐宗 春男
千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社 高機能材料研究所内

審査官 高 見 重雄

- (56)参考文献 特開2008-070268(JP,A)
特開昭60-192246(JP,A)
特開昭57-076439(JP,A)
国際公開第2009/004839(WO,A1)
特開2005-114615(JP,A)
特開2007-322181(JP,A)
特開平10-267824(JP,A)
加藤健司, 東根光善, 東恒雄, 中本憲史, 傾斜平板上の液滴の転落機構(第2報, 自己組織化単分子膜試料板の転落角度), 日本機械学会論文集 B編, 日本, 2007年 7月25日, Vol.73, No.731, Page.1548-1555

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 13/00 - 13/04

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)