

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-54312

(P2010-54312A)

(43) 公開日 平成22年3月11日(2010.3.11)

(51) Int.Cl.
G01N 13/00 (2006.01)F I
G O I N 13/00

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2008-218965 (P2008-218965)
(22) 出願日 平成20年8月28日 (2008.8.28)(71) 出願人 000002897
大日本印刷株式会社
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(74) 代理人 100111659
弁理士 金山 聡
(74) 代理人 100135954
弁理士 深町 圭子
(74) 代理人 100119057
弁理士 伊藤 英生
(74) 代理人 100122529
弁理士 藤枿 裕実
(74) 代理人 100131369
弁理士 後藤 直樹

最終頁に続く

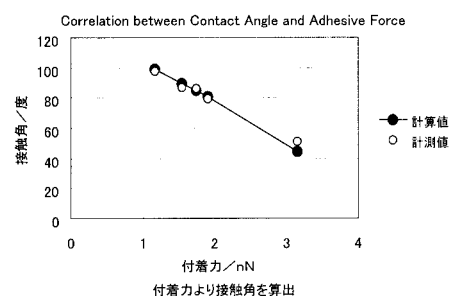
(54) 【発明の名称】 接触角測定方法

(57) 【要約】

【課題】接触角を光学的に測定することが不可能なミクロンメートル・オーダ以下の領域においても、簡便にかつ精度良くその領域の接触角を得ることができる接触角測定方法を提供する。

【解決手段】走査型プローブ顕微鏡のカンチレバーを用いて、前記試料上の参照とする領域において該カンチレバーの探針先端と試料との間に働くフォースカーブから付着力を計測し、前記参照とする領域に滴下した液滴を観察して参照とする接触角を計測し、前記参照とする領域の付着力と、前記参照とする領域の接触角と、ヤングの式を基にして、予め付着力と接触角との関係式を求めておき、次に、前記試料上の接触角を測定すべき領域においてフォースカーブから付着力を計測し、前記測定すべき領域の付着力の値を前記関係式に挿入して前記測定すべき領域の接触角を求めることを特徴とする。

【選択図】 図6



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

試料上の液滴の接触角測定方法であって、
前記試料上の液滴の接触角を光学的に計測することが可能な領域を参照とする領域とし

、
走査型プローブ顕微鏡のカンチレバーを用いて、前記試料上の参照とする領域において
該カンチレバーの探針先端と試料との間に働くフォースカーブから付着力を計測し、

光学顕微鏡を用いて、前記参照とする領域に滴下した液滴を側面から観察して参照とする
領域の接触角を計測し、

前記参照とする領域の付着力と、前記参照とする領域の接触角と、ヤングの式を基にし
て、予め付着力と接触角との関係式を求めておき、

次に、前記試料上の接触角を測定すべき領域において該カンチレバーの探針先端と試料
との間に働くフォースカーブから付着力を計測し、

前記測定すべき領域の付着力の値を前記関係式に挿入して前記測定すべき領域の接触角
を求めることを特徴とする接触角測定方法。

【請求項 2】

前記カンチレバーの探針と試料との間に働く付着力が、ファンデルワールス力とメニ
スカス力との和で示されることを特徴とする請求項 1 に記載の接触角測定方法。

【請求項 3】

前記付着力を F とし、前記カンチレバーの探針先端の曲率半径を R 、前記探針の表面エ
ネルギーの分散力成分を γ_C^d 、前記カンチレバーの探針と試料との間にメニスカスを形成
した液体の表面エネルギーを γ_L 、液体の表面エネルギーの分散力成分を γ_L^d 、キャリブ
レーション係数を A 、液滴の接触角を θ とすると、前記測定すべき領域の接触角 θ は次式
で与えられることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の接触角測定方法。

【数 1】

$$\theta = \cos^{-1} \left\{ \frac{F(\gamma_L^d)^{1/2} / A - 2\pi R(\gamma_C^d)^{1/2} \gamma_L}{2\pi R(\gamma_C^d)^{1/2} \gamma_L + 4\pi R \gamma_L (\gamma_L^d)^{1/2}} \right\}$$

【請求項 4】

前記試料上の測定すべき領域が、試料表面の水平方向の幅が少なくとも一方向でミクロ
ンメータからサブミクロンメータの領域であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 のい
ずれか 1 項に記載の接触角測定方法。

【請求項 5】

前記カンチレバーの探針と試料との間に働く付着力の計測を恒湿環境下で行うことを特
徴とする請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の接触角測定方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体表面の液体による濡れ性を評価する尺度として用いられる接触角の測定
方法に関し、特にミクロンメータからサブミクロンメータ領域の微細な箇所の走査型プロ
ーブ顕微鏡を用いた接触角測定方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、試料の親水性や撥水性は、試料表面上の液滴の接触角により評価されている。
この接触角とは、固体、液体および気体の 3 相の接点において液体に引いた接線と固体
面のなす角度のうち、液体を含む側の角度をいう。このような接触角の測定は、従来、角
度を読み取れるゴニオメータ付きの光学顕微鏡を用い、液滴を側面から観察して接触角を

10

20

30

40

50

直接測定する方法や、液滴の輪郭を撮影し、画像解析により角度を測定する方法などにより行っていた。

【 0 0 0 3 】

例えば、図 7 には静滴法として知られる従来の接触角測定方法による接触角測定装置が示されている（特許文献 1 参照）。接触角測定装置はサンプル台 7 1、液滴をサンプル 7 3 上に滴下するシリンジ 7 4、注射針 7 5、光源 7 6、測定用カメラ 7 7、測定結果演算・表示装置（パソコン）7 8 からなり、光源 7 6 と滴下された液滴 7 2・サンプル 7 3 と測定用カメラ 7 7 は同じ高さで、一列に並んでいる。滴下した液滴 7 2 と、水平に置かれたサンプル 7 3 が成す角度を接触角として測定用カメラ 7 7 で得られた画像から計測する。

10

【 0 0 0 4 】

近年では、内径 5 μm 程度の極細の注射針を用いることで、液滴量が 1 0 から 1 0 0 0 ピコリットルで最小径数十 μm の微小な液滴を作り、1 0 0 μm 以内の微細な面での接触角が測定できるようになり、半導体ウェハやガラス基板などに設けられた微細パターンに係る濡れ性の評価に用いられている。

【特許文献 1】特開 2 0 0 7 - 1 0 8 0 0 7 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

しかしながら、半導体、半導体用フォトリソマスク、ナノインプリント、マイクロマシンなどに用いられるパターンの微細化はますます進展しており、より微細な領域における物質表面の評価手法として、ミクロンメータ・オーダあるいはそれ以下の微小領域における接触角の測定値が求められるようになっている。しかし、蒸気圧の関係で液滴を小さくすることができず、例えば水はミクロンメータ・オーダ以下の水滴を作ることができず、結果としてミクロンメータ・オーダ以下の微小な局所領域における接触角の測定ができないという問題があった。このように、試料上に液滴を形成し、その液滴の接触角を光学的に測定する従来の接触角測定方法には測定できる領域に限界があった。

20

【 0 0 0 6 】

そこで、本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、接触角を測定する領域がミクロンメータ・オーダ以下であり、液滴を形成して接触角を光学的に測定することが不可能な領域においても、簡便にかつ精度良くその領域の接触角を得ることができる接触角測定方法を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

上記の課題を解決するために、本発明者は種々検討の結果、走査型プローブ顕微鏡を用い、そのカンチレバーの探針と試料との間に働く付着力を計測して接触角との関係を求め、本発明の接触角測定方法を完成したものである。

【 0 0 0 8 】

請求項 1 の発明に係る接触角測定方法は、試料上の液滴の接触角測定方法であって、前記試料上の液滴の接触角を光学的に計測することが可能な領域を参照とする領域とし、走査型プローブ顕微鏡のカンチレバーを用いて、前記試料上の参照とする領域において該カンチレバーの探針先端と試料との間に働くフォースカーブから付着力を計測し、光学顕微鏡を用いて、前記参照とする領域に滴下した液滴を側面から観察して参照とする領域の接触角を計測し、前記参照とする領域の付着力と、前記参照とする領域の接触角と、ヤングの式を基にして、予め付着力と接触角との関係式を求めておき、次に、前記試料上の接触角を測定すべき領域において該カンチレバーの探針先端と試料との間に働くフォースカーブから付着力を計測し、前記測定すべき領域の付着力の値を前記関係式に挿入して前記測定すべき領域の接触角を求めることを特徴とするものである。

40

【 0 0 0 9 】

請求項 2 の発明に係る接触角測定方法は、請求項 1 に記載の接触角測定方法において、

50

前記カンチレバーの探針と試料との間に働く付着力が、ファンデルワールス力とメニスカス力との和で示されることを特徴とするものである。

【 0 0 1 0 】

請求項 3 の発明に係る接触角測定方法は、請求項 1 または請求項 2 に記載の接触角測定方法において、前記付着力を F とし、前記カンチレバーの探針先端の曲率半径を R 、前記探針の表面エネルギーの分散力成分を γ_C^d 、前記カンチレバーの探針と試料との間にメニスカスを形成した液体の表面エネルギーを γ_L 、液体の表面エネルギーの分散力成分を γ_L^d 、キャリブレーション係数を A 、液滴の接触角を θ とすると、前記測定すべき領域の接触角 θ は次式で与えられることを特徴とするものである。

【 数 1 】

10

$$\theta = \cos^{-1} \left\{ \frac{F(\gamma_L^d)^{1/2} / A - 2\pi R(\gamma_C^d)^{1/2} \gamma_L}{2\pi R(\gamma_C^d)^{1/2} \gamma_L + 4\pi R \gamma_L (\gamma_L^d)^{1/2}} \right\}$$

【 0 0 1 1 】

請求項 4 の発明に係る接触角測定方法は、請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の接触角測定方法において、前記試料上の測定すべき領域が、試料表面の水平方向の幅が少なくとも一方向でミクロンメートルからサブミクロンメートルの領域であることを特徴とするものである。

20

【 0 0 1 2 】

請求項 5 の発明に係る接触角測定方法は、請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の接触角測定方法において、前記カンチレバーの探針と試料との間に働く付着力の計測を恒温環境下で行うことを特徴とするものである。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 3 】

本発明の接触角測定方法によれば、従来の接触角測定方法が適用できる試料上の広い領域における接触角測定に加えて、さらに、従来は測定ができなかった試料上のミクロンオーダーからサブミクロンオーダーの微小な局所領域についても接触角測定をすることが可能となり、微小領域の濡れ性の評価が非破壊で可能となる。さらに、AFM のカンチレバーの探針で付着力を測定できる数十ナノメートルの超微小領域での接触角を予測することも可能となる。

30

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 4 】

以下、図面に基づいて、本発明の最良の実施形態に係る接触角測定方法について詳細に説明する。

【 0 0 1 5 】

本発明では、走査型プローブ顕微鏡のカンチレバーを用いて、前記試料上の参照とする領域において該カンチレバーと試料との間に働く付着力を計測する。本発明において、参照とする領域とは、試料上の液滴を光学顕微鏡で直接観察して接触角を求めることが可能な従来の接触角測定方法が適用できる広い領域、例えば、数 $10 \mu\text{m}$ 角以上の領域を示すものである。参照とする領域で計測して得られた接触角が、参照とする領域の接触角である。測定にあたり、試料上の参照とする領域は、測定すべき微小領域と同じ表面状態であることが望ましい。

40

本発明において、試料上の参照とする領域における付着力の計測と接触角の計測との計測の順番は、特に限定されることはなく、どちらが先であっても良い。

【 0 0 1 6 】

本発明において、付着力の測定に用いる走査型プローブ顕微鏡としては、片持ち梁の一端に探針を設けたカンチレバーと称するプローブで試料表面を走査し、試料表面のバタ-

50

ンの寸法や形状を計測する顕微鏡が用いられ、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope; 以後、A F Mと記す) が最も好ましいが、例えば、走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope; S T M) などのカンチレバータイプの走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope; S P M) と総称されている他の顕微鏡でも用いることが可能である。以下の説明では、本発明の接触角測定方法を A F M に用いた場合を例に述べる。

【0017】

図1に、本発明の付着力の測定に用いる A F M の一例として測定原理図を示す。図1に示すように、試料11表面にカンチレバー構造を有する微小な探針12を徐々に近づけていくと、ある距離で両者の間に引力あるいは斥力が働き、探針12を備えたカンチレバー13に歪みが生じる。歪みはカンチレバー13の背面に当てられたレーザ光14の反射角の変化により光センサー15で検出され、試料11表面で探針12を走査したときにカンチレバー13の歪み量が一定となるように、試料11と探針12間の距離が制御される。試料11表面の走査 (X方向、Y方向) と、試料11と探針12間の距離の制御 (Z方向) はピエゾスキャナー16により行われ、各スキャナーに印加された電圧を解析処理することで試料11表面の像が得られる。探針を測定すべき領域の所定の位置に移動したら、フォースカーブを求め付着力の測定を行う。

【0018】

フォースカーブ (フォースディスタンスカーブとも呼ばれる) とは、A F M の探針と試料間の距離の上限・下限を設定して定点を上下動させ、探針と試料間の距離とカンチレバーに働く力 (カンチレバーのたわみ量) との関係をプロットした曲線である。そのフォースカーブから読み取った振れの量とカンチレバーのバネ定数から、フックの法則により付着力が求まる。

【0019】

上記のように、A F M は、所定のバネ定数を有する弾性体からなる $100\ \mu\text{m} \sim 2000\ \mu\text{m}$ 長のカンチレバーの自由端部に鋭く尖った探針を設けており、この探針を試料に近づけて、探針先端と試料表面の原子間にファンデルワールス力などの引力を作用させ、これにより生じるカンチレバーの変位から試料の局所的な形状や物性を測定する装置である。

【0020】

本発明で用いるカンチレバーの探針の材質、形状としては、従来用いられている材質、形状の探針が適用できる。すなわち、探針の材質としては、シリコン、窒化シリコン、酸化シリコン、炭化シリコンなどが用いられ、さらに上記の材料表面に導電性を付与するために金、チタンなどの金属、あるいはカーボンなどを被覆したものが用いられる。探針の形状としては、ピラミッド型の四角錐、円錐などの先端を尖鋭化させた形状が用いられ、例えば四角錐の場合、先端部の頂角は70度前後、曲率半径は約数10nm程度である。探針はカンチレバーと一体で作製されていてもよいし、あるいはカンチレバーとは別に作製した探針をカンチレバーに取り付けてあってもよい。

【0021】

次に、カンチレバーの探針と試料との間に働く付着力についてさらに説明する。

図2は、カンチレバーの探針と試料との間に働く付着力を説明する模式図である。図2に示すように、試料21表面にカンチレバーの探針22を近づけると、試料21と探針22との間には表面力が働いて付着力を生じる。この付着力をFとすると、付着力 (F) は、図2および数式 (1) に示すように、試料21と探針22との固体間原子同士が吸引するファンデルワールス力 (f_1) と、大気中の水分が凝縮して試料21と探針22との間に形成されたメニスカス力 (f_2) との和で表される。大気中の水分凝縮があるので、付着力の測定においては、試料21上にあらかじめ液滴 (水滴) を形成する必要はない。

$$F = f_1 + f_2 = 4\pi R (\gamma_c^d \gamma_{\text{sample}}^d)^{1/2} + 4\pi R \gamma_L \cos \theta \quad \dots (1)$$

ここで、R: カンチレバー探針先端の曲率半径、 γ_c^d : カンチレバー探針の表面エネルギーの分散力成分、 γ_{sample}^d : 試料の表面エネルギーの分散力成分、 γ_L : メニスカスを形成した液体 (水) の表面エネルギー、 θ : 液体 (水) の接触角である。

【 0 0 2 2 】

一方、液体と固体表面との間の現象は、簡単には液体の固体表面への濡れの程度で表される。図 3 は、試料表面の液体に働く力を説明する模式図である。図 3 に示すように、試料 3 1 の表面に液滴 3 3 が形成されたとき、濡れ性つまり親水性、撥水性の程度を表す接触角に関して、試料の表面エネルギーを γ_{Sample} 、試料と液体間の界面エネルギーを γ_{SL} 、液体の表面エネルギーを γ_{L} 、接触角を θ とすると、3 つの矢印で示す力関係が釣り合い、次のヤングの式 (2) が成り立つ。

$$\gamma_{\text{Sample}} = \gamma_{\text{L}} \cos \theta + \gamma_{\text{SL}} \quad \dots (2)$$

【 0 0 2 3 】

また、接触している固体と液体の 2 つの媒質の界面において、試料を液体でぬらす時の付着仕事 W_{SL} は、次の数式 (3) で表される。 10

$$W_{\text{SL}} = \gamma_{\text{Sample}} + \gamma_{\text{L}} - \gamma_{\text{SL}} \quad \dots (3)$$

【 0 0 2 4 】

ここで、主に分散力のみが 2 つの媒質の相互作用に寄与する場合には、メニスカスを形成した水の表面エネルギーの分散力成分を $\gamma^{\text{d}}_{\text{L}}$ として、

$$W_{\text{SL}} = 2 (\gamma^{\text{d}}_{\text{Sample}} \gamma^{\text{d}}_{\text{L}})^{1/2}$$

となり、数式 (3) から、試料と液体間の界面エネルギー γ_{SL} は数式 (4) で表される。

$$\gamma_{\text{SL}} = \gamma_{\text{Sample}} + \gamma_{\text{L}} - 2 (\gamma^{\text{d}}_{\text{Sample}} \gamma^{\text{d}}_{\text{L}})^{1/2} \quad \dots (4)$$

【 0 0 2 5 】

上記の数式 (2) と数式 (4) より、 20

$$(\gamma^{\text{d}}_{\text{Sample}})^{1/2} = \gamma_{\text{L}} (1 + \cos \theta) / 2 (\gamma^{\text{d}}_{\text{L}})^{1/2} \quad \dots (5)$$

を得る。

【 0 0 2 6 】

上記の数式 (1) と数式 (5) より、付着力 F と接触角 θ との関係は数式 (6) で表される。ここでは、試料が主に分散力による相互作用があるものとしている。

$$F = 4 \pi R (\gamma^{\text{d}}_{\text{C}})^{1/2} \gamma_{\text{L}} (1 + \cos \theta) / 2 (\gamma^{\text{d}}_{\text{L}})^{1/2} + 4 \pi R \gamma_{\text{L}} \cos \theta \quad \dots (6)$$

【 0 0 2 7 】

実際の付着力の測定においては、探針先端の曲率半径 R やカンチレバーのバネ定数など測定器起因のキャリブレーションが必要となる。また、試料やカンチレバーの表面ラフネスなど、付着力が低下する要因も含まれる。そこで、付着力の測定値を F_{exp} とし、キャリブレーション係数を A とすると、 30

$$F_{\text{exp}} = AF = A [4 \pi R (\gamma^{\text{d}}_{\text{C}})^{1/2} \gamma_{\text{L}} (1 + \cos \theta) / 2 (\gamma^{\text{d}}_{\text{L}})^{1/2} + 4 \pi R \gamma_{\text{L}} \cos \theta]$$

となり、次式に示す接触角 θ が求められる。

【 数 1 】

$$\theta = \cos^{-1} \left\{ \frac{F (\gamma^{\text{d}}_{\text{L}})^{1/2} / A - 2 \pi R (\gamma^{\text{d}}_{\text{C}})^{1/2} \gamma_{\text{L}}}{2 \pi R (\gamma^{\text{d}}_{\text{C}})^{1/2} \gamma_{\text{L}} + 4 \pi R \gamma_{\text{L}} (\gamma^{\text{d}}_{\text{L}})^{1/2}} \right\}$$

40

ここで、上記の接触角 θ の数式に用いている各符号の意味を改めて以下に記す。

θ : 液体 (水) の接触角、 F : 試料とカンチレバー探針との間に働く付着力、 R : カンチレバー探針先端の曲率半径、 $\gamma^{\text{d}}_{\text{C}}$: カンチレバー探針の表面エネルギーの分散力成分、 γ_{L} : 液体 (水) の表面エネルギー、 $\gamma^{\text{d}}_{\text{L}}$: 液体 (水) の表面エネルギーの分散力成分、 A : キャリブレーション係数

【 0 0 2 8 】

本発明の接触角測定方法では、試料とカンチレバー探針との間に形成されるメニスカスの曲率半径 r_k は、下記の数式 (7) に示されるようにケルビン (Kelvin) の式として、相对湿度に関係付けられる。 50

$$r_k = \gamma V / RT \log(p / p_s) \quad \dots (7)$$

ここで、 p / p_s : 相対湿度、 γ : 表面エネルギー、 V : モル体積、 R : 気体定数、 T : 温度、 r_k : 曲率半径 (Kelvin半径)

【0029】

メニスカスが球形凹面の水メニスカスで、測定温度 20、 $\gamma V / RT$ が 0.54 nm とした場合、曲率半径は相対湿度に対して変化する。図 4 は、試料とカンチレバー探針との間に形成されるメニスカスの曲率半径と計測環境の相対湿度との関係を示す図である。

図 4 に示されるように、湿度の増加により曲率半径は増加し、結果として、メニスカス力が働く面積が増大することになり、湿度の変化に対する曲率半径の変化率は、湿度が高いほど大きくなり、湿度 60 % 以上では急速に曲率半径が大きくなる。付着力を計測する環境の湿度の変化はメニスカスの曲率半径の変化を生じ、付着力の値を変動させる。したがって、本発明における付着力の計測は、相対湿度 50 % 以下、より好ましくは相対湿度 40 % 以下の低湿度で、湿度が一定 (恒湿) となるような環境で行うのが好ましい。

【0030】

上記のように、接触角 θ の数式〔数 1〕を用いて、AFM により計測したフォースカーブから求めた付着力 F から試料表面上の接触角 θ の値を求めることができる。AFM のカンチレバー探針先端は極めて小さいので、試料のミクロンメートルからサブミクロンメートルの領域のみならず、数十ナノメートルの超微小領域での接触角を予測することも可能となる。

以下、実施例により、本発明を詳細に説明する。

【実施例】

【0031】

試料として、微細なライン/スペースの凹凸パターンが一主面上に形成された石英ガラス製のナノインプリント用テンプレートをを用いた。このテンプレートのパターン側全面に気相法で離型剤 (オプツール DSX : ダイキン工業社製) を成膜し、テンプレート表面を離型剤で表面処理をした場合の表面の水の濡れ性の評価方法に本発明の接触角測定方法を適用した。以下の付着力の計測を含む接触角測定方法の実施は、温度 20、湿度 40 % の恒温、恒湿環境下で行った。

【0032】

まず、走査型プローブ顕微鏡として AFM (L-trace : エスアイアイ・ナノテクノロジー社製) を用い、カンチレバーには材質がシリコン (Si) の探針を使用して、試料上の参照とする領域においてカンチレバーの探針と試料との間に働く付着力を計測した。参照とする領域は、パターン幅が数十 μm 以上ある広い領域であり、数箇所を測定してそれぞれの付着力の計測値を得た。

【0033】

次に、接触角計 (DM500 : 協和界面科学社製) を用いて、接触角計の注射針の先端から上記の参照とする領域に蒸留水を水滴として滴下し、試料表面上に形成された水滴を、光学顕微鏡を用いて側面から観察して参照とする領域の接触角を計測した。測定は参照とする領域の数箇所で行った。

【0034】

次に、上記で得られた参照とする領域の付着力 F と、参照とする領域の接触角と、ヤングの式を基にして、付着力と接触角との関係式を求めた。ここで、探針に Si を用いているが、表面に自然酸化膜が形成されているものとし、探針の表面エネルギー $\gamma_c = \gamma_{\text{SiO}_2}$ として表す。

$$F = 4\pi R (\gamma_{\text{SiO}_2} \gamma_{\text{Sample}})^{1/2} + 4\pi R \gamma_L \cos \theta$$

R はカンチレバー探針先端の曲率半径、 γ は表面エネルギーであり、 γ_{Sample} : 試料の表面エネルギー、 γ_L : メニスカスを形成した水の表面エネルギー、 θ は水の接触角である。

【0035】

上記の実施例では、探針の材質としてよく用いられる Si を例にし、その表面に自然酸

化膜が形成されているものとし、表面エネルギー γ_{SiO_2} を用いているが、探針に他の材質を用いた場合には、その材質に対応した表面エネルギー値が用いられる。

【0036】

また、試料表面に形成された水滴には、次のヤングの式が成り立つ。 γ_{SL} は試料と水滴間の界面エネルギーである。

$$\gamma_{\text{Sample}} = \gamma_L \cos \theta + \gamma_{\text{SL}}$$

【0037】

一方、接触している固体と液体の2つの媒質の界面において、試料を水でぬらしている時には、上記のように付着仕事に関する数式から、下記の関係が成り立つ。

$$\gamma_{\text{SL}} = \gamma_{\text{Sample}} + \gamma_L - 2(\gamma_{\text{Sample}}^d \gamma_L^d)^{1/2}$$

10

【0038】

したがって、次式が得られる。

$$(\gamma_{\text{Sample}}^d)^{1/2} = \gamma_L (1 + \cos \theta) / 2 (\gamma_L^d)^{1/2}$$

【0039】

以上の数式から、測定器起因のキャリブレーション係数をAとし接触角 θ を求めると、接触角 θ は次式で表される。

【数1】

$$\theta = \cos^{-1} \left\{ \frac{F(\gamma_L^d)^{1/2} / A - 2\pi R(\gamma_C^d)^{1/2} \gamma_L}{2\pi R(\gamma_C^d)^{1/2} \gamma_L + 4\pi R \gamma_L (\gamma_L^d)^{1/2}} \right\}$$

20

【0040】

図5は、この接触角 θ の式の計算値と、上記の参照とする領域のカンチレバー探針と試料の間に働く付着力と、上記試料表面の参照とする領域での水滴の接触角との実際の計測値とを図示したものである。

【0041】

図5において、縦軸は付着力(nN)、横軸は接触角(度)、黒丸が計測値、実線が接触角 θ の式の計算値である。2本の点線は、それぞれファンデルワールス力とメニスカス力の個別の計算値である。図5が示すように、実際の計測値と計算値とはほぼ一致しており、接触角 θ の式の計算値による値の信頼性の高さを示している。

30

【0042】

図6は、カンチレバー探針と試料の間に働く付着力から試料表面の液体の接触角を算出する図であり、縦軸は接触角(度)、横軸は付着力(nN)、黒丸が計算値、白丸が計測値である。図6が示すように、実測値と計算値とはほぼ一致している。

【0043】

したがって、試料上の接触角を測定すべき領域において、カンチレバーの探針と試料との間に働く付着力を計測し、その付着力の値を接触角 θ の式に挿入して測定すべき領域の接触角を求める接触角測定方法が可能となる。

40

【0044】

本発明の接触角測定方法によれば、上記に示すカンチレバーの探針と試料との間に働く付着力Fと接触角 θ との関係式が求まれば、同一の測定条件においては、従来の光学的な接触角測定方法で測定していた測定箇所においても、光学的な接触角測定方法を用いずに、AFMのフォーカスカーブから付着力を計測し、上記の関係式に挿入して接触角を求めることが可能となる。

【0045】

さらに、本発明の接触角測定方法によれば、従来の接触角測定方法では測定が不可能であったミクロンオーダからサブミクロンオーダの微小な局所領域の接触角を測定できるだけでなく、AFMのカンチレバーの探針で付着力を測定できる数十ナノメートルの超微小

50

領域での接触角を予測することも可能となる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 6 】

【図 1】本発明の付着力の測定に用いるに用いる A F M の一例としての測定原理図である。

【図 2】カンチレバー探針と試料の間に働く付着力を説明する模式図である。

【図 3】試料表面の液体に働く力を説明する模式図である。

【図 4】試料とカンチレバー探針との間に形成されるメニスカスの曲率半径と相対湿度との関係を示す図である。

【図 5】カンチレバー探針と試料の間に働く付着力と試料表面の液体の接触角との相関関係を示す図である。 10

【図 6】カンチレバー探針と試料の間に働く付着力から試料表面の液体の接触角を算出する図である。

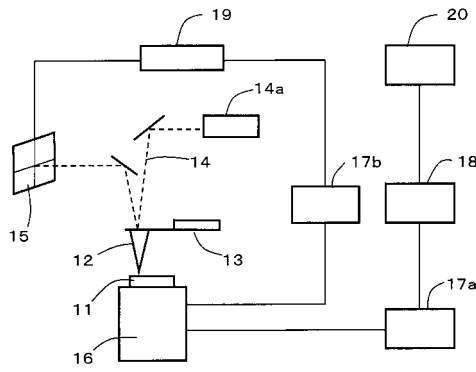
【図 7】従来の接触角測定方法による接触角測定装置の一例を示す図である。

【符号の説明】

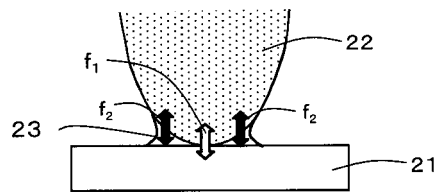
【 0 0 4 7 】

- 1 1、2 1 試料
- 1 2、2 2 カンチレバーの探針
- 1 3 カンチレバー
- 1 4 レーザ光 20
- 1 5 光センサー
- 1 6 ピエゾスキャナー
- 1 7 a X、Y 軸走査システム
- 1 7 b Z 軸サーボシステム
- 1 8 コンピュータ
- 1 9 プリアンプ
- 2 0 モニター
- 2 3 水
- f_1 ファンデルワールス力
- f_2 メニスカス力 30
- 3 1 試料
- 3 3 液滴
- 7 1 サンプル台
- 7 2 液滴
- 7 3 サンプル
- 7 4 シリンジ
- 7 5 注射針
- 7 6 光源
- 7 7 測定用カメラ
- 7 8 測定結果演算・表示装置（パソコン） 40

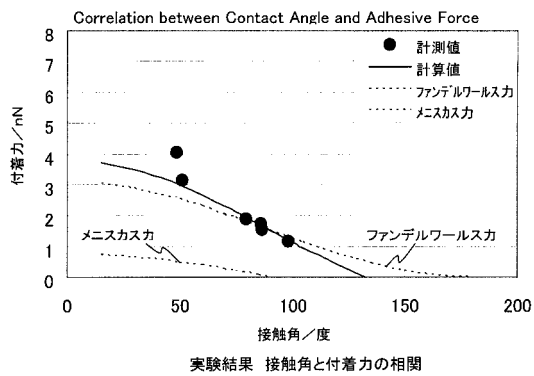
【図 1】



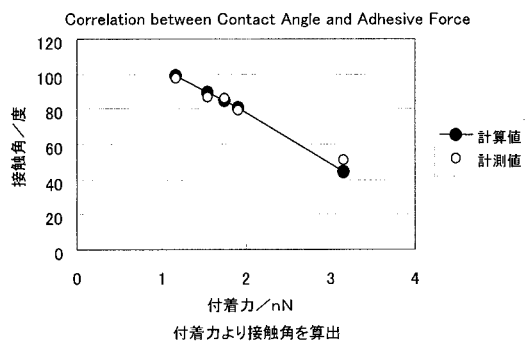
【図 2】



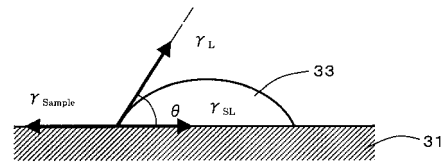
【図 5】



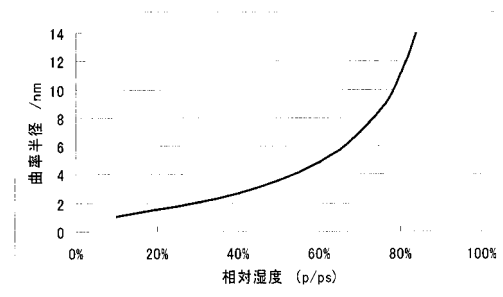
【図 6】



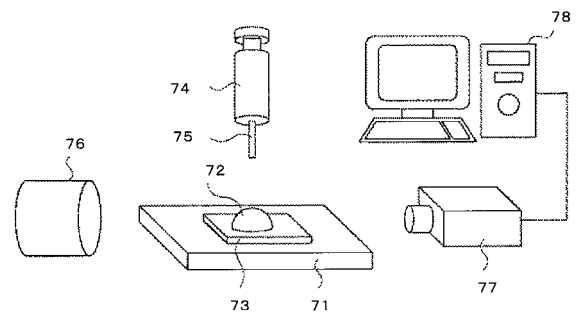
【図 3】



【図 4】



【図 7】



フロントページの続き

- (72)発明者 吉田 幸司
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
- (72)発明者 畠山 翔
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
- (72)発明者 栗原 正彰
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内