

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 2 月 4 日(04.02.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/017464 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 21/552 (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/070605
- (22) 国際出願日: 2015 年 7 月 17 日(17.07.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-154417 2014 年 7 月 30 日(30.07.2014) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所
(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 福田 伸子(FUKUDA Nobuko); 〒3058565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

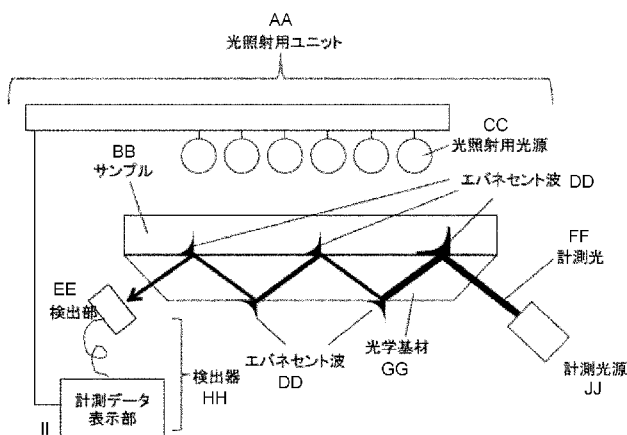
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PHOTOCROSSLINKED FILM PRODUCTION APPARATUS

(54) 発明の名称: 光架橋型膜製造装置



- AA Light irradiation unit
BB Sample
CC Light irradiation light source
DD Evanescent wave
EE Detection unit
FF Measurement light
GG Optical substrate
HH Detector
II Measurement data display unit
JJ Measurement light source

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a photocrosslinked film production apparatus for which when a film is produced from a photocrosslinking material, online understanding of the extent to which photocrosslinking through light irradiation has proceeded is possible. A photocrosslinked film production apparatus is provided with a light irradiation light source for causing a photocrosslinking reaction to occur by irradiating light onto a film that is formed on the surface of an optical substrate and comprises a photocrosslinking material, a measurement light source for causing measurement light to be incident on the optical substrate and to be totally reflected at the interface of the optical substrate and film, and an infrared spectrometer for spectroscopic analysis of the measurement light emitted from the optical substrate, and is characterized in that the infrared spectrometer analyzes the absorption spectrum of the measurement light emitted by the optical substrate beforehand, predetermines a specific wavelength λ_1 for which absorption decreases as the photocrosslinking reaction of the photocrosslinking material proceeds and a specific wavelength λ_2 for which absorption increases, calculates the ratio $A_{\lambda_2}/A_{\lambda_1}$ of the absorptions A_{λ_1} , A_{λ_2} for the predetermined specific wavelengths λ_1 , λ_2 , and controls the light irradiation light source on the basis of the value of the ratio.

(57) 要約:

[続葉有]



光架橋型材料で膜を製造する際に、光照射により光架橋がどの程度進行しているかをオンラインで把握できる光架橋型膜製造装置を提供する。光学基材の表面に形成された光架橋型材料からなる膜に、光照射して光架橋反応を行わせる光照射用光源と、前記光学基材に計測光を入射させ、前記光学基材と前記膜との界面で全反射させる計測光源と、前記光学基材から出射した計測光を分光分析する赤外分光分析機を備え、赤外分光分析機は、予め、前記光学基材から出射した計測光の吸光度スペクトルを分析して光架橋型材料の光架橋反応の進展にともない吸光度が減少する特定波長 λ_1 、および吸光度が増加する特定波長 λ_2 を求めておき、予め求めていた特定波長 λ_1 、 λ_2 における吸光度 A_{λ_1} 、 A_{λ_2} の比 $A_{\lambda_2}/A_{\lambda_1}$ を演算し、当該比の値により前記光照射用光源を制御することを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：光架橋型膜製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、光架橋型膜製造装置に関し、特に、光照射条件をオンライン制御可能にした光架橋型膜製造装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、絶縁膜などの機能性膜の材料のひとつとして光架橋型材料が知られており、例えばエレクトロニクスデバイスでは、印刷法や塗布法を利用した素子形成時に必要となる絶縁膜の材料の有力な候補のひとつである(非特許文献1～3、特許文献1～2参照)。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2010-128317号公報
特許文献2：特開2012-103688号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Polymer International 43, 1997, 310-316.
非特許文献2：Journal of Materials Chemistry 2011, 21, 15637-15642.
非特許文献3：Chemistry of Materials 2004, 16, 5141-5148.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、光架橋型材料で絶縁膜などの機能性膜を製造する際には、光照射により光架橋がどの程度進行しているかをオンラインで把握することが困難であった。機能性膜として絶縁膜の製造を一例にとれば、基材表面に印刷あるいは塗布された絶縁体前駆体膜表面への光照射時に光架橋がどの程度進行しているかを把握し光照射条件を最適化するためには、膨大なデータ取得が必要となり、最適化条件の探索の効率化が課題となっている。

したがって、本発明の解決しようとする課題は、光架橋型材料で機能性膜

を製造する際に、光照射により光架橋がどの程度進行しているかをオンラインで把握し光照射条件を最適化する光架橋型膜製造装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決するために、本発明は、光学基材の表面に形成された光架橋型材料からなる膜に、光照射して光架橋反応を行わせる光照射用光源と、前記光学基材に計測光を入射させ、前記光学基材と前記膜との界面で全反射させる計測光源と、前記光学基材から出射した計測光を分光分析する赤外分光分析機を備えた光架橋型膜製造装置であって、

前記赤外分光分析機は、

予め、前記光学基材から出射した計測光の吸光度スペクトルを分析して前記光架橋型材料の光架橋反応の進展にともない吸光度が減少する特定波長 $\times 1$ 、および前記光架橋型材料の光架橋反応の進展にともない吸光度が増加する特定波長 $\times 2$ を求めておき、

前記予め求めていた特定波長 $\times 1$ 、 $\times 2$ における吸光度 A_{x1} 、 A_{x2} の比 A_{x2}/A_{x1} を演算し、当該比の値により前記光照射用光源を制御することを特徴とする。

また、本発明は、上記光架橋型膜製造装置において、前記計測光源からの計測光は $1000[\text{cm}^{-1}]$ から $4000[\text{cm}^{-1}]$ の帯域中の波長の光を用いることを特徴とする。

また、本発明は、上記光架橋型膜製造装置において、前記光照射用光源からの光照射は波長 300nm から $2\mu\text{m}$ までの帯域の光を照射し、前記光架橋型材料は波長 300nm から $2\mu\text{m}$ までの帯域の光で光架橋するものであることを特徴とする。

また、本発明は、上記光架橋型膜製造装置において、前記光学基材は、 $1000[\text{cm}^{-1}]$ から $4000[\text{cm}^{-1}]$ の帯域で複素屈折率の実数部が前記光架橋型材料よりも大きく、虚数部が 10^{-3} 以下であることを特徴とする。

また、本発明は、上記光架橋型膜製造装置において、前記光照射用光源の

制御は、前記比の値が一定の値に達しない場合は、一定の値に達するまで前記光照射を行い続けることを特徴とする。

また、本発明は、上記光架橋型膜製造装置において、前記計測光の光学基材への入射および出射は、光学基材端面のカット面または光学基材に密着させたプリズムを介して行うことを特徴とする。

また、本発明は、上記光架橋型膜製造装置において、前記光架橋型膜は絶縁膜であることを特徴とする。

また、本発明は、光学基材の表面に形成された光架橋型材料からなる膜に、光照射して光架橋反応を行わせ、前記光学基材と前記膜との界面で全反射するように、計測光を光学基材に入射し、光学基材から出射した計測光を赤外分光分析機で分光分析する光架橋型膜製造方法であって、

予め、計測光の吸光度スペクトルを分析して前記光架橋型材料の光架橋反応の進展にともない吸光度が減少する特定波長 $\times 1$ 、および前記光架橋型材料の光架橋反応の進展にともない吸光度が増加する特定波長 $\times 2$ を求めておき、前記予め求めていた特定波長 $\times 1$ 、 $\times 2$ における吸光度 A_{x1} 、 A_{x2} の比 A_{x2}/A_{x1} を用いて前記光照射を制御することを特徴とする。

発明の効果

[0007] 本発明では、計測系として、全反射光学系を利用することにより、光架橋用照射光源の干渉を受けることなく、基材の裏面側に計測系を組むことが可能である。

また、光架橋用照射光源と計測系で用いられる光源は、波長帯域が異なるため、計測時に光架橋用照射光からのノイズはフィルタの導入などでカットしやすく、光架橋のための光照射の最中に連続的な計測が可能である。

計測光の強度は、光架橋反応を促進させないような大きさが望ましいところ、本発明では、例えば、1[mW]以下の強度でも検出器の感度を上げれば計測は十分可能である。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、本発明の光架橋型膜製造装置の一実施例を示した全体構成図で

あって、この実施例では、光学基材の端面が $30^{\circ} \sim 60^{\circ}$ の間の角度でカットされており、当該カット部分から計測光を光学基材に入射する装置構成である。

[図2]図2は、本発明の光架橋型膜製造装置の他の実施例を示した全体構成図であって、この実施例では、光学基材の端面が 90° の角度でカットされており、光学プリズムを用いて計測光を光学基材に入射する装置構成である。

[図3]図3は、ポリビニルシンナメートの光架橋反応を表示した図である。

[図4]図4は、ポリビニルシンナメートを用いた場合の、キセノンフラッシュランプの照射前(照射エネルギー総量 $0[\text{J}/\text{cm}^2]$)および照射後(照射エネルギー総量 $334[\text{J}/\text{cm}^2]$ 、 $668[\text{J}/\text{cm}^2]$ 、 $735[\text{J}/\text{cm}^2]$ 、 $1138[\text{J}/\text{cm}^2]$ 、 $4551[\text{J}/\text{cm}^2]$)の光架橋型絶縁体材料のFTIR(フーリエ変換赤外分光分析機)による吸光度スペクトルである。

[図5]図5は、図4のFTIRスペクトルから求めた、照射エネルギー総量(横軸)と全反射光学系で計測された光架橋に関与する特定の2波長 $1711[\text{cm}^{-1}]$ および $1721[\text{cm}^{-1}]$ における振動吸収量(吸光度)の比(縦軸)との関係を示したものである。

発明を実施するための形態

[0009] 図1および図2に本発明の光架橋型膜製造装置の全体図を示す。本発明では、計測のための光学系に全反射光学系を利用し、光架橋のための光照射用光源から光照射を行っている最中に架橋状態を解析する。光照射ユニット内に、材料塗布あるいは印刷される光学基材を置き、光学基材と材料界面で全反射が起こるような条件で計測光を光学基材の一方の端面から入射する。計測光は、赤外領域の $1000[\text{cm}^{-1}]$ から $4000[\text{cm}^{-1}]$ の波長帯域にあり、光学基材の一方の端面から入射されると上面と下面で全反射を繰り返しながら進行し、もう一方の端面から出射される。光架橋型の絶縁膜材料の多くは、赤外領域に化学結合状態を表す振動吸収があり、光照射による光架橋前後で特定の振動吸収帯における吸収量が変わる。光学基材に入射された計測光は、塗布あるいは印刷された光架橋型絶縁膜材料が存在する部分と光学

基材との界面で全反射する際に、絶縁膜材料側にエバネセント場を生じ、絶縁膜材料に吸収される。このうち、光架橋に起因する吸収量変化を出射してくる計測光の光量から解析することによって、光架橋状態を把握することが出来る。

計測のための光学系は、光学基材の裏面側に組むことができるため、塗布膜表面へ光照射を行う光照射ユニットの干渉を受けることなく、塗布膜には非接触で計測できるため、光照射中の計測にも適している。

ここで、 $[\text{cm}^{-1}]$ は単位長さあたりに含まれる波の数(すなわち波数)を表すもので分光分野においてよく用いられているが、波長が一定であれば波数は波長の逆数に等しくなるので、 $1000[\text{cm}^{-1}]$ は波長 $10\mu\text{m}$ 、 $4000[\text{cm}^{-1}]$ は波長 $2.5\mu\text{m}$ に等しくなる。なお、本発明では波長が一定であるものとして扱っても差し支えないから、以下の説明では波数の単位 $[\text{cm}^{-1}]$ を波長に換算した波長の意味で用いている場合もある。

[0010] 計測光は、光学基材と同素材から成る光学プリズムを光学基材に密着させ、光学プリズムを介して光学基材に入射してもよい(図2参照)。波長範囲は、 $1000[\text{cm}^{-1}]$ から $4000[\text{cm}^{-1}]$ であり、全光あるいは特定波長の2波長だけでもよい。

光学基材および光学プリズムは、ゲルマニウム、シリコン、 ZnSe 、 KRS-5 などが望ましいが、 $1000[\text{cm}^{-1}]$ から $4000[\text{cm}^{-1}]$ の帯域で複素屈折率の実数部が前記光架橋型絶縁体材料よりも大きく、虚数部が 10^{-3} 以下であればよい。光学基材の向かい合う2つの端面は $30^\circ \sim 60^\circ$ にカットされていることが望ましい(図1参照)。この場合、光学プリズムを介せずに計測光を一方の端面から入射しもう一方の端面から出射させることができる。

検出器には赤外分光分析機を用い、 $1000[\text{cm}^{-1}]$ から $4000[\text{cm}^{-1}]$ の帯域中の波長の光を検出することが可能であり、且つ同帯域中の2つの特定波長 $\times 1$ 、 $\times 2$ におけるそれぞれの振動吸収量(吸光度)の比を検出および計算し出力するものである。

印刷法や塗布法により光学基材表面に形成された光架橋型材料からなる膜(図中のサンプル参照)は、 300 nm から $2\text{ }\mu\text{ m}$ までの帯域の光照射によって光架橋し、これによって計測光の $1000[\text{ cm}^{-1}]$ (波長 $10\text{ }\mu\text{ m}$)から $4000[\text{ cm}^{-1}]$ (波長 $2.5\text{ }\mu\text{ m}$)における帯域中の2つの特定波長 $\times 1$ 、 $\times 2$ は、一方の波長 $\times 2$ における振動吸収量が増加し、もう一方の波長 $\times 1$ における振動吸収量が減少するものに限定される。また、膜厚は概ね $2\text{ }\mu\text{ m}$ より小さいことが望ましい。

光照射ユニットは、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンショートアークランプ、キセノンフラッシュランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、希ガス蛍光ランプ、近紫外レーザー、可視レーザー、近赤外レーザー、赤外レーザー、近紫外LED、可視LED、近赤外LEDのいずれか、あるいは複数を含み、 300 nm から $2\text{ }\mu\text{ m}$ の波長帯域よりも短波長側および長波長側を含む場合は、フィルタにより 300 nm から $2\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲外の光をカットする。これは、計測光の波長 $1000[\text{ cm}^{-1}]$ ~ $4000[\text{ cm}^{-1}]$ (波長 $10\text{ }\mu\text{ m}$ ~ $2.5\text{ }\mu\text{ m}$)と異なる波長帯域を用いることで計測系に影響を及ぼさないようにするためである。

- [0011] 上記の光架橋型膜製造装置は、製造工程中に光橋架型膜製造工程を有する製造ライン、例えば、エレクトロニクスデバイス等の製造ラインにおいて、基板の材質が特定波長に吸収を持たない、あるいは、吸収があるとしてもこの吸収量をベースラインとして、特定波長における吸光度の比をとることができれば、光橋架型材料で絶縁膜等の機能性膜を製造するような場合には、光橋架型膜製造工程の製造装置として製造ライン中に組み込むことができ、シリコンウエハーやゲルマニウムウエハーを用いてエレクトロニクスデバイスを製造する製造ライン中の、絶縁膜製造工程の装置としても適用できる。

実施例

- [0012] 光架橋型材料としてポリビニルシンナメートを用いて絶縁膜を製造する場合を以下に説明する。ポリビニルシンナメートの光架橋反応は、図3に示すとおりである。

2[w t. %]のポリビニルシンナメートのクロロホルム溶液を 60° に端面がカットされたゲルマニウム光学基材表面に膜厚が500[nm]になるよう塗布し、ホットプレート上で 100°C 、5分間の熱処理によりクロロホルムを蒸発させた後、塗布面に向けてキセノンフラッシュランプ(SINTERON 2010-L Photonic Curing R&D System、XENON社製、240nm以下の波長をカット)を用いて光照射による光架橋を行う。また、計測光として $1000[\text{cm}^{-1}]$ から $4000[\text{cm}^{-1}]$ の帯域の赤外光をゲルマニウム光学基材端面から入射し、反対側から出射した光を分光分析することによって、ポリビニルシンナメート塗布膜の振動吸収を観察した。

出射した計測光の吸光度スペクトルを図4に示す。光照射前(照射エネルギー総量0J)には、カルボニル基由来の振動吸収が $1711[\text{cm}^{-1}]$ に現れている。光照射を行うと、照射総エネルギー(照射エネルギー総量 $334[\text{J}/\text{cm}^2]$ 、 $334[\text{J}/\text{cm}^2]$ 、 $668[\text{J}/\text{cm}^2]$ 、 $735[\text{J}/\text{cm}^2]$ 、 $1138[\text{J}/\text{cm}^2]$ 、 $4551[\text{J}/\text{cm}^2]$)が増えるにつれて $1711[\text{cm}^{-1}]$ の振動吸収が減少し、代わりに $1721[\text{cm}^{-1}]$ の振動吸収が増加している。これは、 $1721[\text{cm}^{-1}]$ における振動吸収は、ビニル基が架橋したために隣のカルボニル基の振動エネルギーが $1711[\text{cm}^{-1}]$ から $1721[\text{cm}^{-1}]$ に増大したためである。

この2つの波長 $\times 1(=1711[\text{cm}^{-1}])$ 、 $\times 2(=1721[\text{cm}^{-1}])$ における吸光度 A_{x1} 、 A_{x2} の比 A_{x2}/A_{x1} を照射総エネルギー $[\text{J}/\text{cm}^2]$ に対してプロットしたのが図5である。図5から吸光度の比の変化は、光照射開始時には大きく増大するが照射総エネルギーの増加につれて次第に変化率は小さくなり、照射総エネルギーがある値を超えたところからあまり変化しなくなる。したがって、この吸光度の比を利用すれば、光架橋型膜製造装置における光照射の制御が行えることがわかる。すなわち、図5のポリビニルシンナメートの例でいえば、吸光度の比 A_{x2}/A_{x1} が略1.08を越えるころ(照射総エネルギーでいえば略 $1100[\text{J}/\text{cm}^2]$ を越えたころ)から吸光度の比はあまり変化しなくなり、言い換えれば光架橋反応があまり行われなくなり、この

時点で光架橋のための光照射を終了させて良いことがわかる。

つまり、予め、赤外分光分析によって吸光度スペクトルを解析して、光照射用光源から光照射を行って光架橋型材料の光架橋が行われることにより振動吸収量が減少するすなわち吸光度が減少する特定波長 $\times 1$ 、光架橋型材料の光架橋が行われることにより振動吸収量が増加するすなわち吸光度が増加する特定波長 $\times 2$ を求めておき、膜製造時には予め求めていた当該特定波長 $\times 1$ 、 $\times 2$ における吸光度 A_{x1} 、 A_{x2} を検出しその比 A_{x2}/A_{x1} の値により光照射用光源の光照射の終了を制御する。なお、光照射の終了を制御する比 A_{x2}/A_{x1} の値は、予め特定波長 $\times 1$ 、 $\times 2$ を求める際に同時に求めておいてもよいし、製造時に検出している比 A_{x2}/A_{x1} の値の変化が小さくなったら光照射の終了を行うように制御しても良い。

産業上の利用可能性

[0013] 印刷エレクトロニクスは近年発展著しい分野であるが、印刷法や塗布法を利用したアクティブ素子製造時に必要となる絶縁膜材料には光架橋型の材料も多く存在するので、印刷エレクトロニクスデバイスの製造ラインに本発明の光架橋型膜製造装置を利用することができる。

また、上記説明では、光架橋型の材料による機能性膜の一例として絶縁膜で説明したが、絶縁膜以外の機能性膜の製造装置であっても、光架橋型材料による膜であれば適用できることは言うまでもない。

請求の範囲

- [請求項1] 光学基材の表面に形成された光架橋型材料からなる膜に、光照射して光架橋反応を行わせる光照射用光源と、
- 前記光学基材に計測光を入射させ、前記光学基材と前記膜との界面で全反射させる計測光源と、
- 前記光学基材から出射した計測光を分光分析する赤外分光分析機を備えた光架橋型膜製造装置であって、
- 前記赤外分光分析機は、
- 予め、前記光学基材から出射した計測光の吸光度スペクトルを分析して前記光架橋型材料の光架橋反応の進展にともない吸光度が減少する特定波長 $\times 1$ 、および前記光架橋型材料の光架橋反応の進展にともない吸光度が増加する特定波長 $\times 2$ を求めておき、
- 前記予め求めていた特定波長 $\times 1$ 、 $\times 2$ における吸光度 A_{x1} 、 A_{x2} の比 A_{x2}/A_{x1} を演算し、当該比の値により前記光照射用光源を制御することを特徴とする光架橋型膜製造装置。
- [請求項2] 前記計測光源からの計測光は $1000[\text{cm}^{-1}]$ から $4000[\text{cm}^{-1}]$ の帯域中の波長の光を用いることを特徴とする請求項1記載の光架橋型膜製造装置。
- [請求項3] 前記光照射用光源からの光照射は波長 300nm から $2\mu\text{m}$ までの帯域の光を照射し、
- 前記光架橋型材料は波長 300nm から $2\mu\text{m}$ までの帯域の光で光架橋するものであることを特徴とする請求項1又は2記載の光架橋型膜製造装置。
- [請求項4] 前記光学基材は、 $1000[\text{cm}^{-1}]$ から $4000[\text{cm}^{-1}]$ の帯域で複素屈折率の実数部が前記光架橋型材料よりも大きく、虚数部が 10^{-3} 以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の光架橋型膜製造装置。
- [請求項5] 前記光照射用光源の制御は、前記比の値が一定の値に達しない場合

は、一定の値に達するまで前記光照射を行い続けることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の光架橋型膜製造装置。

[請求項6] 前記計測光の光学基材への入射および出射は、光学基材端面のカット面または光学基材に密着させたプリズムを介して行うことを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の光架橋型膜製造装置。

[請求項7] 前記光架橋型膜は絶縁膜であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の光架橋型膜製造装置。

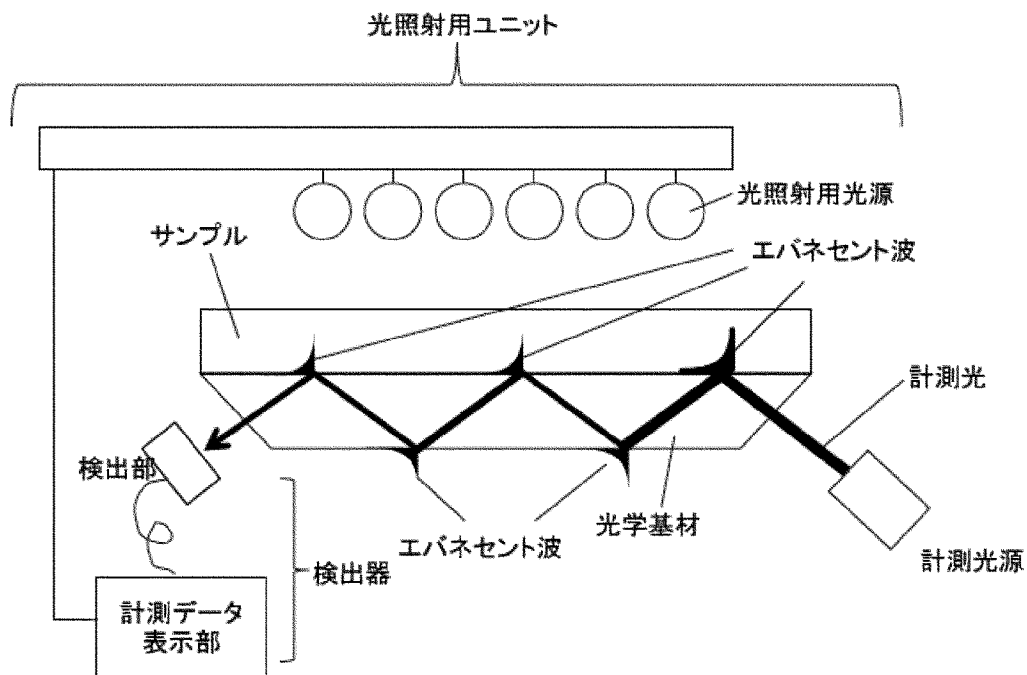
[請求項8] 光学基材の表面に形成された光架橋型材料からなる膜に、光照射して光架橋反応を行わせ、

前記光学基材と前記膜との界面で全反射するように、計測光を光学基材に入射し、光学基材から出射した計測光を赤外分光分析機で分光分析する光架橋型膜製造方法であって、

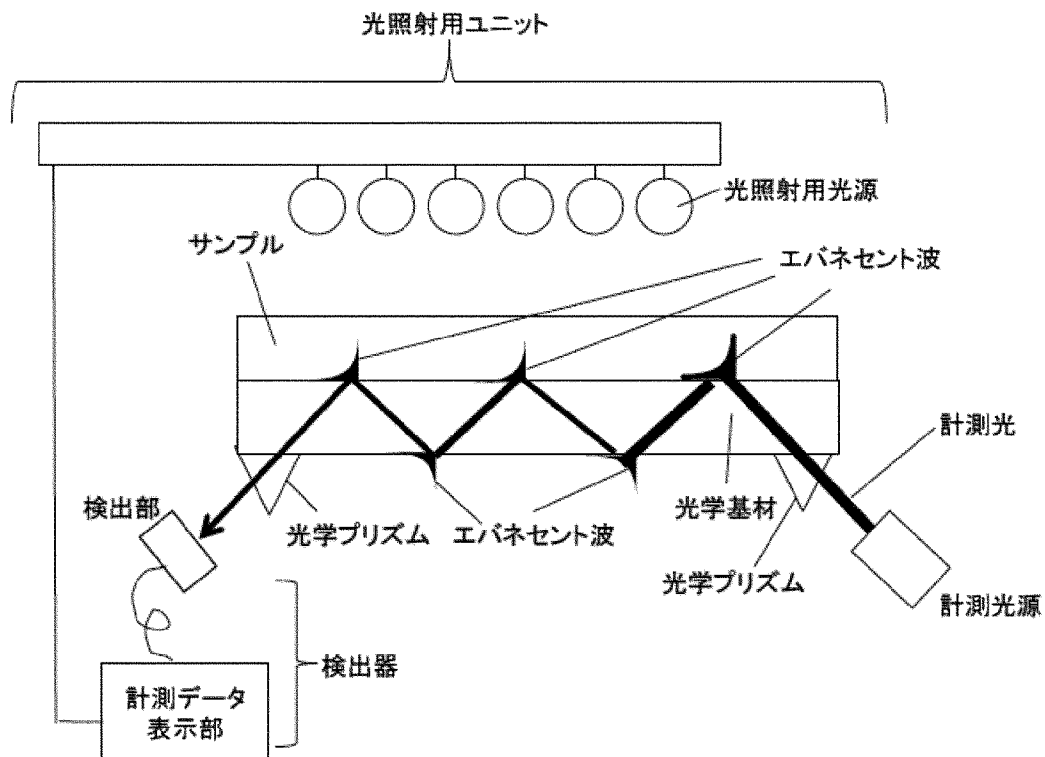
予め、計測光の吸光度スペクトルを分析して前記光架橋型材料の光架橋反応の進展にともない吸光度が減少する特定波長 $\times 1$ 、および前記光架橋型材料の光架橋反応の進展にともない吸光度が増加する特定波長 $\times 2$ を求めておき、

前記予め求めていた特定波長 $\times 1$ 、 $\times 2$ における吸光度 A_{x1} 、 A_{x2} の比 A_{x2}/A_{x1} を用いて前記光照射を制御することを特徴とする光架橋型膜製造方法。

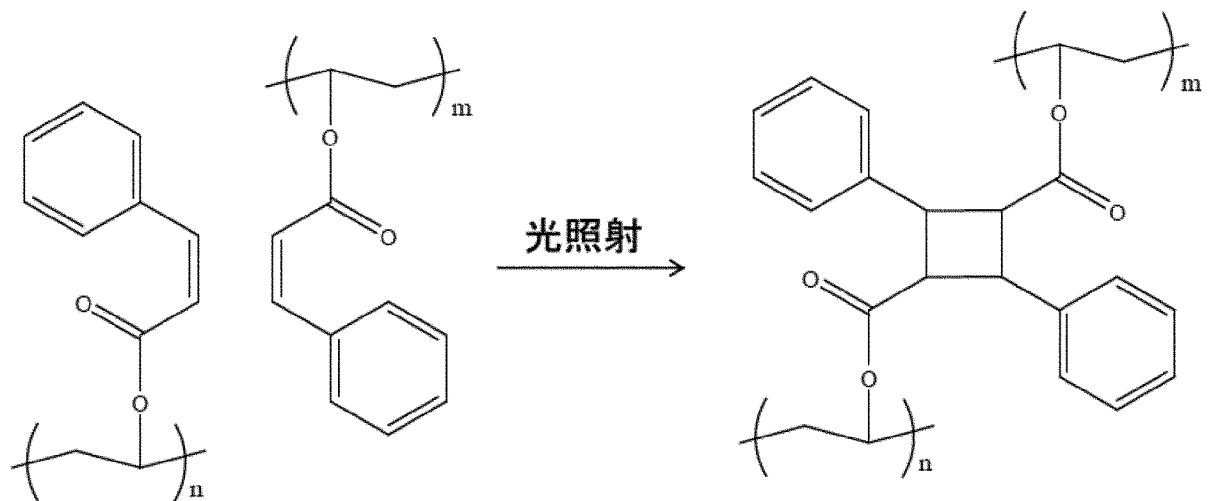
[図1]



[図2]

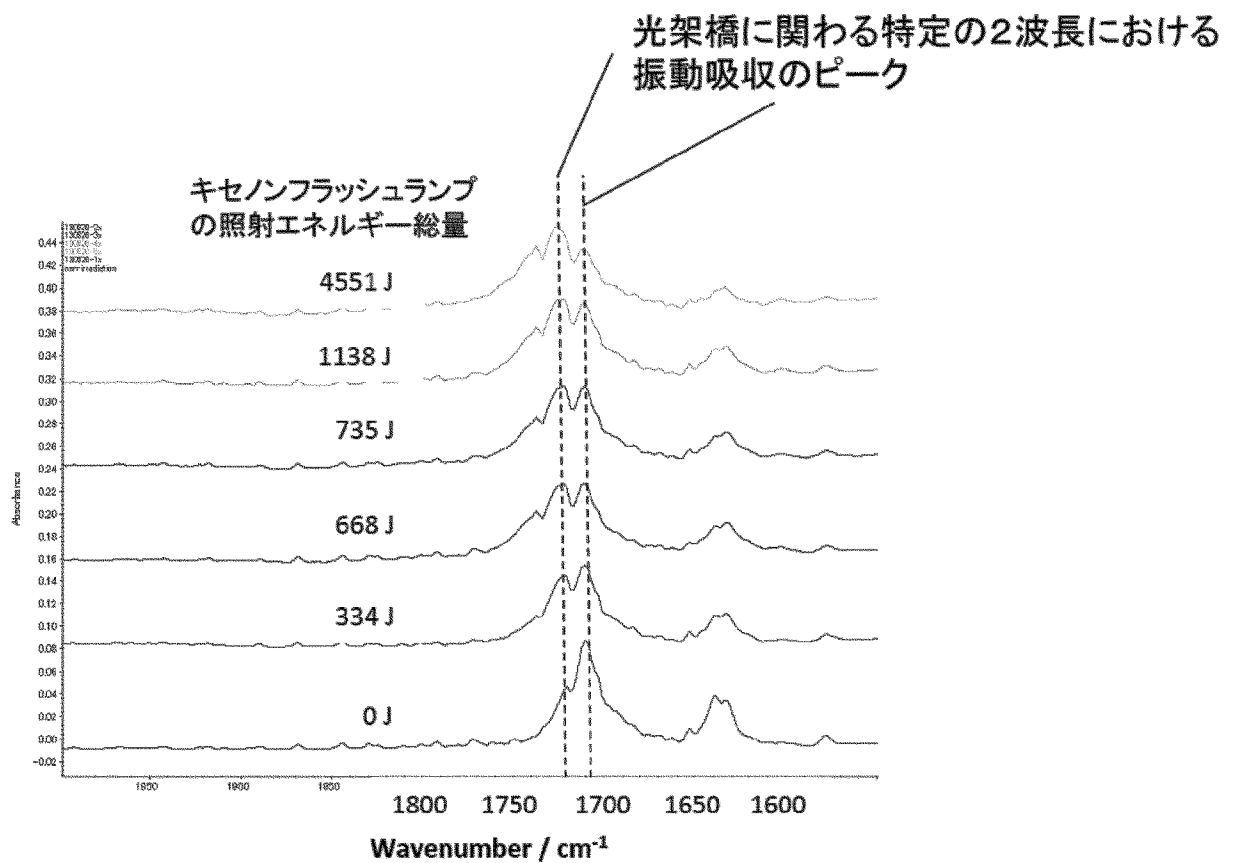


[図3]

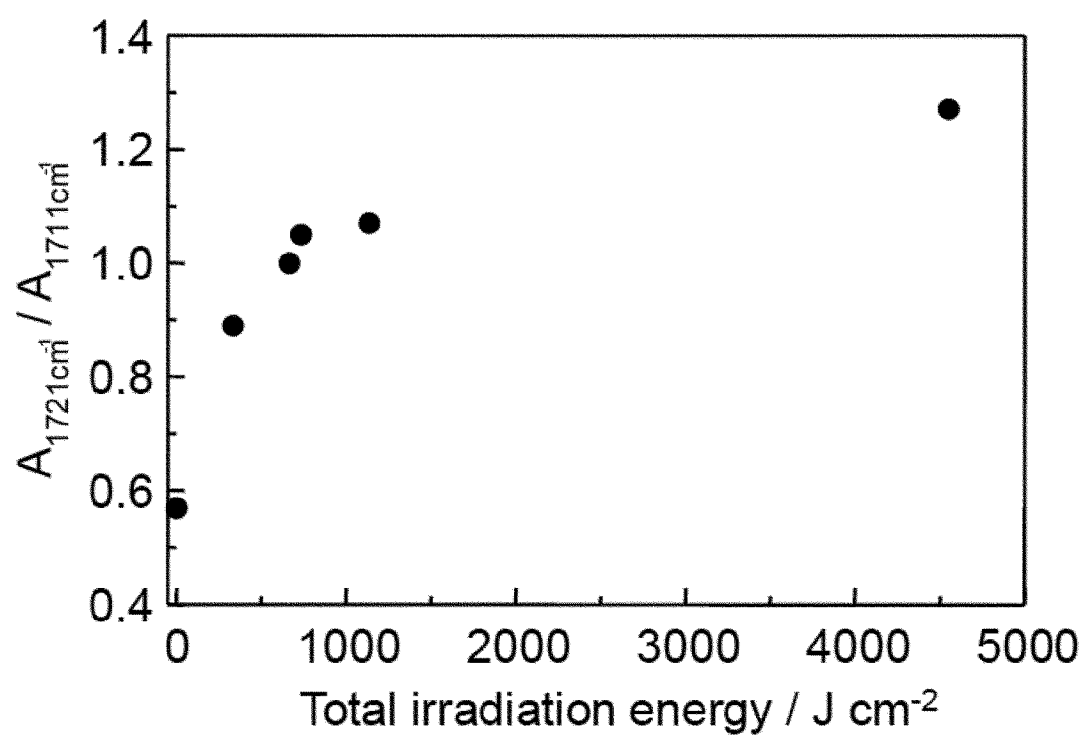


ポリビニルシンナメートの光架橋

[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070605

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N21/552(2014.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N21/552

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-238591 A (Palo Alto Research Center Inc.), 28 November 2013 (28.11.2013), entire text; all drawings & EP 2664910 A2	1-8
A	JP 63-65343 A (Hitachi, Ltd.), 23 March 1988 (23.03.1988), entire text; all drawings (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 September 2015 (28.09.15)

Date of mailing of the international search report
06 October 2015 (06.10.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N21/552 (2014.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N21/552

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-238591 A（パロ・アルト・リサーチ・センター・インコーポレーテッド）2013. 11. 28, 全文全図 & EP 2664910 A2	1-8
A	JP 63-65343 A（株式会社日立製作所）1988. 03. 23, 全文全図（ファミリーなし）	1-8

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 6 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

森口 正治

2 W

9 4 0 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 0