

(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
2020年9月3日(03.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/175170 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 21/288 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2020/005689

(22) 国際出願日:

2020年2月14日(14.02.2020)

(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 2019-034506 2019年2月27日(27.02.2019) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人物質・材料研究機構(NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 Ibaraki (JP).

(72) 発明者: 三成 剛生(MINARI Takeo); 〒3050047

茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

リュウ シューイン(LIU Xu-Ying); 〒3050047

茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

スン チンチン(SUN Qingqing); 〒3050047

茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

李 万里(LI Wanli); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

(54) Title: METHOD FOR FORMING METAL WIRING

(54) 発明の名称: 金属配線を形成する方法

S110

基板上にシクロオレフィンポリマー、ポリ乳酸、および、それらの誘導体、ならびに、ポリシラザンからなる群から少なくとも1種選択される高分子材料を含有する高分子溶液を塗布し、乾燥することによって、濡れ性制御層を形成する



S120

濡れ性制御層上の所望の位置に200nm以下の波長を有する真空紫外線を照射する



S130

濡れ性制御層上に金属インクを塗布する

S110 Form wettability control layer by applying, on substrate, polymer solution containing at least one type of polymer material selected from group consisting of cycloolefin polymers, polylactic acids, and derivatives thereof, and polysilazanes, and by drying polymer solution

S120 Irradiate prescribed position on wettability control layer with vacuum ultraviolet rays having wavelength of at most 200 nm

S130 Apply metallic ink on wettability control layer

(57) Abstract: The present invention provides a method for easily forming metal wiring having a line width of not more than 10 μm or a line width of less than 10 μm . The metal wiring forming method according to the present invention comprises: a step for forming a wettability control layer on a substrate by applying, on the substrate, a polymer solution containing at least one type of polymer material selected from the group consisting of cycloolefin polymers, polylactic acids, and derivatives thereof, and polysilazanes, and drying the polymer solution; a step for irradiating the wettability

(74) 代理人: 續 成朗(TSUZUKI Noriaki); 〒1010044
東京都千代田区鍛冶町 1 - 1 0 - 4 丸
石ビル3階 Tokyo (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

control layer with vacuum ultraviolet rays having a wavelength of at most 200 nm; and a step for applying a metallic ink on the wettability control layer.

(57) 要約: 本発明は、 $10\mu\text{m}$ 以下、さらには $10\mu\text{m}$ 未満の線幅を有する金属配線を簡便に形成する方法を提供する。本発明の金属配線を形成する方法は、基板上に濡れ性制御層を形成するステップであって、シクロオレフィンポリマー、ポリ乳酸、および、それらの誘導体、ならびに、ポリシラザンからなる群から少なくとも1種選択される高分子材料を含有する高分子溶液を基板に塗布し、乾燥する、ステップと、濡れ性制御層に 200nm 以下の波長を有する真空紫外線を照射するステップと、濡れ性制御層上に金属インクを塗布するステップとを包含する。

明 細 書

発明の名称： 金属配線を形成する方法

技術分野

[0001] 本発明は、基板上に金属配線を形成する方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体素子、電子回路等への配線技術としてプリントドエレクトロニクスが開発されている（例えば、非特許文献 1、非特許文献 2、非特許文献 3 および特許文献 1 を参照）。プリントドエレクトロニクスは、フォトリソグラフィ法などの既存の半導体製造技術に比べて、製造コストを低減できるため注目されている。

[0003] 非特許文献 1 の、例えば、図 1（1）によれば、疎水性のポリエチレンナフタレート（PEN）基板にマスクを介して波長 185 nm の真空紫外線を照射し、照射部位を親水性にした後、銀コロイドインクを付与し、銀配線とすることを開示している。

[0004] 非特許文献 1 の、例えば、図 1（2）によれば、基板上に疎水性のフルオロアルキルシラン（FAS）からなる単分子膜（SAM）を気相反応によって形成し、同様に、マスクを介して波長 185 nm の真空紫外線を照射し、照射部位を親水性にした後、銀コロイドインクを付与し、銀配線することを開示している。

[0005] 非特許文献 2 の図 2 によれば、フッ素含有ポリマーであるサイトップを塗布で成膜し、その表面にマスクを介して波長 172 nm の真空紫外線を照射し、照射部位を親水性にした後、金コロイドインクを付与し、金配線とすることを開示している。

[0006] 非特許文献 3 の図 1 および図 2 によれば、PEN 基板に化学的気相成長法（CVD）により疎水性のパリレンを蒸着し、マスクを介して波長 150～200 nm の真空紫外線を照射し、照射部位を親水性にした後、金コロイドインクを付与し、金配線とすることを開示している。

[0007] しかしながら、非特許文献1、非特許文献2および非特許文献3のいずれも、疎水性材料の濡れ性を制御し、金属配線する技術を開示するが、以下の課題がある。非特許文献1のPEN基板を用いた場合には、2次元の金属配線しか得られず、3次元の金属配線を得る場合には別の技術を採用する必要がある。非特許文献2のサイトップを疎水性材料に用いた場合は、サイトップ表面が親油性を持たないためにその後のプロセスに大きな制約がある。非特許文献1のSAMや非特許文献3のパリレンを疎水性材料に用いた場合には、CVD等の高価な装置が必要となる。塗布などのより簡便な技術により疎水性かつ親油性を有する材料を設けることができることが望ましい。

[0008] 特許文献1によれば、基板上に、エネルギーの付与により表面エネルギーが変化する材料を含有する第1の濡れ性変化層を形成する工程と、第1の濡れ性変化層中又は第1の濡れ性変化層上に第1の導電層を形成する工程と、第1の導電層が形成された第1の濡れ性変化層上に、エネルギーの付与により表面エネルギーが変化する材料を含有する第2の濡れ性変化層を形成する工程と、第2の濡れ性変化層に、紫外線領域の波長のレーザーを用いたレーザーアブレーション法により、第2の導電層の配線パターンとなる凹部を形成するとともに、凹部の形成によって露呈した第2の濡れ性変化層表面の表面エネルギーを変化させて高表面エネルギー領域を形成した後、第1の導電層の一部が露出するようにビアホールを形成するとともに、ビアホールの形成によって露呈した第2の濡れ性変化層表面の表面エネルギーを変化させて高表面エネルギー領域を形成する工程と、高表面エネルギー領域に導電性インクを塗布し、第2の導電層及びビアを同時に形成する工程とを有する積層配線の形成方法が開示される。特に、特許文献1は、第1の濡れ性変化層として、熱硬化型ポリイミドのNMP溶液、第2の濡れ性変化層として、側鎖に dendrimer を含むポリイミドのNMP溶液を用い、スピンコートにより塗布しており、これ以外にもポリアミドイミド、(メタ)アクリル酸の重合体などを開示する。

[0009] しかしながら、特許文献1では、レーザーアブレーションにより膜厚が減

少してしまう点や、プロセスに長時間を有すること、さらに $10\mu\text{m}$ 未満の狭い線幅を有する配線を得ることはできず、さらなる改良が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2015-015378号公報

非特許文献

[0011] 非特許文献1：Masataka Kanoら, Appl. Phys. Express 3 (2010) 051601

非特許文献2：Takeo Minariら, Adv. Funct. Mater. 2014, 24, 4886-4892

非特許文献3：Xuying Liuら, Adv. Mater. 2016, 28, 6568-6573

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 以上より、本発明の課題は、 $10\mu\text{m}$ 以下、さらには $10\mu\text{m}$ 未満の線幅を有する金属配線を簡便に形成する方法を提供することであり、さらには、2次元のみならず、大面積へも適用可能な簡便な塗布技術によって、3次元の $10\mu\text{m}$ 以下の線幅を有する金属配線を形成する方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明による金属配線を形成する方法は、基板上に濡れ性制御層を形成するステップであって、シクロオレフィンポリマー、ポリ乳酸、および、それらの誘導体、ならびに、ポリシラザンからなる群から少なくとも1種選択される高分子材料を含有する高分子溶液を前記基板に塗布し、乾燥する、ステップと、前記濡れ性制御層に 200nm 以下の波長を有する真空紫外線を照射するステップと、前記濡れ性制御層上に金属インクを塗布するステップと

を包含し、これにより上記課題を解決する。

前記金属インクは、金属ナノ粒子が分散媒に分散した組成物であってもよい。

前記金属ナノ粒子は、金（Au）、銀（Ag）、銅（Cu）、白金（Pt）、鉄（Fe）、ニッケル（Ni）、スズ（Sn）、亜鉛（Zn）、鉛（Pb）、パラジウム（Pd）、アルミニウム（Al）、および、それらの合金からなる群から選択される金属からなり、前記分散媒は、少なくとも水を含有してもよい。

前記分散媒中の前記水の含有量は、80体積%以上であってもよい。

前記真空紫外線は、150nm以上200nm以下の範囲の波長を有してもよい。

前記真空紫外線は、1mW/cm²以上100mW/cm²以下の範囲の照射エネルギーを有してもよい。

前記真空紫外線を照射するステップは、前記真空紫外線を5秒以上1000秒以下の範囲で照射してもよい。

前記真空紫外線を照射するステップは、フォトマスクまたはメタルマスクを用いてもよい。

前記金属インク中の前記金属ナノ粒子の濃度は、1wt%以上60wt%以下の範囲であってもよい。

前記金属インクを塗布するステップにおいて、前記塗布は、スピンコート法、スプレー塗布法、ディップコート法、スリットコート法、スロットコート法、バーコート法、ロールコート法、カーテンコート法、インクジェット法、および、スクリーン印刷法からなる群から選択された手法によって行われてもよい。

前記金属インクを塗布するステップは、前記濡れ性制御層上に前記金属インクを塗布し、乾燥してもよい。

前記濡れ性制御層を形成するステップにおいて、前記塗布は、スピンコート法、スプレー塗布法、ディップコート法、スリットコート法、スロットコ

ート法、バーコート法、ロールコート法、カーテンコート法、インクジェット法、および、スクリーン印刷法からなる群から選択された手法によってもよい。

前記濡れ性制御層を形成するステップにおいて、前記乾燥は、前記塗布された高分子溶液を30℃以上200℃以下の温度範囲で加熱することによって行われてもよい。

前記高分子溶液中の高分子材料の濃度は、0.1wt%以上50wt%以下の範囲であってもよい。

前記高分子溶液中の高分子材料の濃度は、0.5wt%以上30wt%以下の範囲であってもよい。

前記高分子溶液の溶媒は、キシレン、ヘキサフルオロ-2-プロパノール、ベンゼン、トルエン、メシチレン、シクロヘキサン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、および、ブチルエーテルからなる群から少なくとも1種選択されてもよい。

前記金属インクを塗布するステップに続いて、さらなる濡れ性制御層を形成するステップであって、シクロオレフィンポリマー、ポリ乳酸、および、それらの誘導体、ならびに、ポリシラザンからなる群から少なくとも1種選択される高分子材料を含有する高分子溶液を、前記濡れ性制御層および前記金属インクの塗布によって得られた金属配線上に塗布し、乾燥する、ステップと、前記さらなる濡れ性制御層に凹部を形成し、前記金属配線の少なくとも一部を露出させるステップと、前記さらなる濡れ性制御層に200nm以下の波長を有する真空紫外線を照射するステップと、前記さらなる濡れ性制御層および前記凹部上に金属インクを塗布するステップとをさらに包含してもよい。

前記露出させるステップは、紫外線レーザーを照射してもよい。

前記さらなる濡れ性制御層を形成するステップ、前記露出させるステップ、前記照射するステップ、および、前記塗布するステップを繰り返すステッ

プをさらに包含してもよい。

前記濡れ性制御層を前記基板から剥離するステップをさらに包含してもよい。

発明の効果

[0014] 本発明の金属配線を形成する方法は、基板上に濡れ性制御層を形成するステップと、濡れ性制御層に200nm以下の波長を有する真空紫外線を照射するステップと、濡れ性制御層上に金属インクを塗布するステップとを包含する。濡れ性制御層は、種々ある疎水性を有する高分子材料の中でも、シクロオレフィンポリマー、ポリ乳酸、および、それらの誘導体、ならびに、ポリシラザンからなる群から少なくとも1種選択される高分子材料を含有する高分子溶液を単に塗布することによって容易に得られる。これに、波長200nm以下を有する真空紫外線を照射することにより、紫外線を照射した部分と、照射されていない部分との濡れ性の違いを明確にできる。その結果、10μm以下の線幅を有する親水性を有する領域を形成することができ、10μm以下の線幅を有する金属細線を形成することができる。また、上述の高分子材料からなる濡れ性制御層は疎水性のみならず親油性を有するため、有機溶媒を用いた塗布法によってその上に様々な層を形成することができる。本発明の方法は、濡れ性制御層を特別な装置によらず既存の塗布方法によって塗布すればよいので、製造コストも抑えることができる。

[0015] また、本発明の金属細線の形成方法において、濡れ性制御層を構成する高分子材料の選定によっては、金属配線が形成された濡れ性制御層を基板から剥離できるため、ウェアラブルデバイスに適用できる。

[0016] 本発明の金属細線の形成方法を採用すれば、2次元のみならず、3次元の金属細線パターンを提供できるので、三次元フレキシブル配線基板も安価に提供できる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の金属配線を形成する方法のステップを示すフロー図である。

[図2]本発明の金属配線を形成するプロシージャを示す模式図である。

[図3]本発明の金属配線を形成するさらなる方法のステップを示すフロー図である。

[図4]本発明の金属配線を形成するさらなるプロシーダを示す模式図である。

[図5]例1の金属配線を示す光学顕微鏡像である。

[図6]例2の金属配線を示す光学顕微鏡像である。

[図7]例11の濡れ性制御層のFTIRスペクトルである。(1)は、高分子溶液をPEN基板に塗布した後の濡れ性制御層のスペクトルであり、(2)は、乾燥させた後の濡れ性制御層のスペクトルである。

[図8]例11の濡れ性制御層(SiO₂膜)の光透過率の測定結果を示すスペクトルである。

[図9]例11の濡れ性制御層(SiO₂膜)のAFM像である。

[図10](a)Siウェハ上に形成した濡れ性制御層(SiO₂膜)のTEM像である。(b)(a)と同一視野の2つの領域について得られたSAEDパターンである。

[図11]PEN基板(左側)に、例16の三層構造の濡れ性制御層(SiO₂膜)(右側)を形成するステップを示す模式図である。

[図12]例16の濡れ性制御層(SiO₂膜)の走査型白色干渉顕微鏡装置による分析結果を示す図である。

[図13]例17の金属配線を示す光学顕微鏡像である。

[図14](a)例18の金属配線を示す光学顕微鏡像である。(b)(a)中の点線で囲んだ部分の拡大像である。(c)(b)に示す部分の構造を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態を説明する。なお、同様の要素には同様の符号を付し、その説明を省略する。

[0019] (実施の形態1)

実施の形態1では、本発明による基板上に2次元の金属配線を形成する方

法を説明する。

図 1 は、本発明の金属配線を形成する方法のステップを示すフロー図である。

図 2 は、本発明の金属配線を形成するプロシーダを示す模式図である。

[0020] 図 1 および図 2 を参照し、各ステップについて詳述する。

ステップ S 1 1 0 : 基板 2 1 0 上に濡れ性制御層 2 2 0 を形成する。詳細には、シクロオレフィンポリマー、ポリ乳酸、および、それらの誘導体、ならびに、ポリシラザンからなる群から少なくとも 1 種選択される高分子材料を含有する高分子溶液を基板 2 1 0 に塗布し、乾燥し、選択された高分子材料からなる濡れ性制御層 2 2 0 を形成する。

[0021] 基板 2 1 0 は、濡れ性制御層 2 2 0 が形成される限り材料に制限はないが、高分子基板、S i ウェハ、ガラス、金属板、紙などを使用できる。高分子基板としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートに代表されるポリエステル樹脂、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエーテルサルフォン、ポリエチレン、(メタ)アクリル樹脂などがあり得る。紙としては、一般的な木材パルプを原料とするものに加えて、セルロースナノファイバーを原料に用いたもの(セルロースナノペーパー)等がある。基板は、板状に限らず、曲率を有する面を有していてもよい。また、基板は、自立可能なフィルムであってもよい。基板の表面に半導体膜、金属膜、誘電体膜、有機膜などの下地層が形成されていてもよい。

[0022] 濡れ性制御層 2 2 0 は、疎水性を有し、かつ、親油性を有することが好ましい。これにより、濡れ性制御層 2 2 0 上にさらに新たな層(例えば、後述するさらなる濡れ性制御層)を形成できるので、3次元構造を作製できる。本願明細書において、「疎水性を有し、かつ、親油性を有する」とは、代表的な有機溶媒の一つであるアニソールを滴下した際に濡れ性を有することを意図する。ここで濡れ性を有するとは、室温におけるアニソールの静的接触角が $0^{\circ} \leq \theta \leq 30^{\circ}$ であることを言う。

[0023] 濡れ性制御層 2 2 0 は、好ましくは、10nm以上1000μm以下の範

囲の厚さを有する。この範囲の厚さであれば、塗布によって容易に成膜できる。濡れ性制御層220は、さらに好ましくは、100nm以上100μm以下の範囲の厚さを有する。これにより、後述する真空紫外線の照射により濡れ性を制御できる。濡れ性制御層220は、なおさらに好ましくは、100nm以上10μm以下の範囲の厚さを有する。上述したように、このような疎水性かつ親油性を有する濡れ性制御層220を構成する高分子材料は、シクロオレフィンポリマー、ポリ乳酸、および、それらの誘導体、ならびに、ポリシラザンからなる群から少なくとも1種選択される。

[0024] シクロオレフィンポリマーは、シクロオレフィンモノマーを重合して得られる樹脂を意図する。シクロオレフィンモノマーは、例示的には、ノルボルネン、ノルボルナジエン等の二環体、ジシクロペンタジエン、ヒドロキシジシクロペンタジエン等の三環体、テトラシクロドデセン等の四環体、シクロペンタジエン三量体等の五環体、テトラシクロペンタジエン等の七環体、または、これらの誘導体がある。誘導体には、これらのアルキル（メチル、エチル、プロピル、ブチル等）置換体、アルケニル（ビニル等）置換体、アルキリデン（エチリデン等）置換体、アリール（フェニル、トリル、ナフチル等）置換体等がある。また、これらのいずれか単重合体であってもよいし、2以上を組み合わせた共重合体であってもよい。

[0025] ポリ乳酸は、L-乳酸、D-乳酸またはこれらの誘導体を重合して得られる樹脂を意図する。詳細には、ポリ乳酸は、L-乳酸またはD-乳酸の単重合体であってもよいし、L-乳酸およびD-乳酸の共重合体であってもよいし、これらの単重合体と共重合体との混合物であってもよい。誘導体には、これらのアルキル（メチル、エチル、プロピル、ブチル等）置換体、アルケニル（ビニル等）置換体、アルキリデン（エチリデン等）置換体、アリール（フェニル、トリル、ナフチル等）置換体等がある。

[0026] ポリシラザンは、Si-N-Si結合を有する高分子化合物を意図する。詳細には、ポリシラザンは、式： $-[Si(R_1)(R_2)-N(R_3)]-$ を繰り返し単位とするポリマーであり、鎖状ポリシラザン、分岐鎖状ポリシラ

ザン、環状ポリシラザン等がある。ポリシラザンは、上記式において R_1 、 R_2 および R_3 のいずれも水素原子である無機ポリシラザンであってもよく、 R_1 、 R_2 および R_3 の少なくとも 1 つが水素原子以外の基である有機ポリシラザンであってもよい。なお、前者はパーヒドロポリシラザン (PHPS) とも称され、後者はオルガノポリシラザンとも称される。オルガノポリシラザンは、例示的には、ポリメチルヒドロシラザン (PMHS)、ポリN-メチルシラザン、ポリN-(トリエチルシリル) アリルシラザン、ポリN-(ジメチルアミノ) シクロヘキシルシラザン、フェニルポリシラザン等がある。ポリシラザンは、1 種を用いてもよく、2 種以上の混合物を用いてもよい。

[0027] 高分子溶液は、これらの高分子材料を、これを溶解する任意の溶媒に溶解させて調製される。溶媒は、特に制限はないが、キシレン、ヘキサフルオロ-2-プロパノール、ベンゼン、トルエン、メシチレン、シクロヘキサン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、および、ブチルエーテルからなる群から選択される。これらの溶媒は、容易に入手でき、上述の高分子材料を溶解し得る。

[0028] 高分子溶液中の高分子材料の濃度は、好ましくは、0.1 wt % 以上 50 wt % 以下の範囲である。この範囲とすることにより、塗布が容易となる。さらに好ましくは、高分子材料の濃度は、0.5 wt % 以上 30 wt % 以下の範囲である。この範囲とすることにより、上述の厚さを有する濡れ性制御層 220 を形成できる。なおさらに好ましくは、高分子材料の濃度は、5 wt % 以上 25 wt % 以下の範囲である。なお、高分子材料として 2 種以上を使用した際には、それらの合計が上記濃度範囲にあればよい。

[0029] 高分子溶液の基板 210 への塗布は、成膜できれば特に制限はないが、例示的には、スピンコート法、スプレー塗布法、ディップコート法、スリットコート法、スロットコート法、バーコート法、ロールコート法、カーテンコート法、インクジェット法、および、スクリーン印刷法からなる群から選択された手法が採用される。これらを用いれば、均一な濡れ性制御層 220 が

形成できる。中でも、スピンコート法は、簡便であるため好ましい。

[0030] 基板 210 へ塗布された高分子溶液を乾燥すれば、濡れ性制御層 220 が得られるが、乾燥は、好ましくは、30℃以上200℃以下の温度範囲で加熱することによって行われる。これにより、均一な濡れ性制御層 220 が得られる。乾燥は、さらに好ましくは、40℃以上100℃以下の温度範囲で加熱することによって行われる。乾燥の時間的制限はないが、例示的には、1分以上24時間以下の間行えばよい。乾燥には、ホットプレート、恒温槽、オープン等を用いることができる。なお、乾燥は、必要に応じて、異なる条件下で複数回行ってよい。例えば、上記の好ましい温度範囲で1分以上10分以下の間予備乾燥を行った後、同様の温度範囲で10分以上24時間以下の間本乾燥を行ってもよい。このような予備乾燥により、高分子溶液から溶媒が除去される際にポアやクラックが生じるのを抑制することができ、より均一な濡れ性制御層 220 が得られる。また、乾燥は、必要に応じて、相対湿度を制御した条件下で行ってもよい。相対湿度は、例示的には、40%RH以下、40%RH以上70%RHの範囲、70%RH以上90%RH以下の範囲、90%RH以上が挙げられる。例えば、高分子材料としてポリシラザンを用いる場合には、90%RH以上の湿潤条件下で乾燥させることにより、水分子を触媒としてポリシラザンの架橋反応が進行し、濡れ性制御層 220 として SiO₂ 膜が得られる。なお、相対湿度を制御するには、湿度調節可能なオープンを使用するか、または、相対湿度が測定可能な環境でホットプレート、恒温槽等を使用すればよい。

[0031] ステップ S120：濡れ性制御層 220 上に200nm以下の波長を有する真空紫外線を照射する。これにより、濡れ性制御層 220 は、真空紫外線が照射された部位 230 のみが親水性となる。

[0032] 通常、濡れ性制御層 220 上に、金属配線パターンなどの形状に相当する所定の開口部を有するフォトマスクやメタルマスクなどを配置する。これにより、金属配線パターンに相当するパターン状に照射された部位 230 となる。なお、パターン状の部位 230 は、後述するように親水性となるため、

濡れ性制御層 220 中に形成された濡れ性変化膜と呼んでもよい。本発明の方法を採用すれば、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の線幅を有する金属配線も可能とするため、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の開口部を有するフォトマスクやメタルマスクを使用できる。

- [0033] 真空紫外線は、好ましくは、 150 nm 以上 200 nm 以下の波長を有する。このような真空紫外線を発する光源には、波長 193 nm を発するフッ化アルゴンレーザー、波長 172 nm を発するキセノンエキシマランプ、波長 157 nm を発するフッ素レーザー等を使用できる。これらのエネルギーを有する光を照射することによって、濡れ性制御層 220 を構成する高分子材料は、照射された部位 230 のみ結合が切断され、親水性となる。真空紫外線は、好ましくは、 160 nm 以上 180 nm 以下の波長を有する。この範囲のエネルギーであれば、効率的に照射された部位 230 のみ親水性とできる。
- [0034] さらにこれらの真空紫外線は、好ましくは、 $1\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上 $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以下の範囲の照射エネルギーを有する。これにより、光が照射された部位 230 の高分子材料の結合を切断できる。さらに好ましくは、真空紫外線は、好ましくは、 $5\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上 $40\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以下の範囲の照射エネルギーを有する。
- [0035] 真空紫外線の照射時間は、5 秒以上 1000 秒以下の範囲である。これにより、光が照射された部位 230 の高分子材料の結合を切断し、親水性表面に改質できる。照射時間は、より好ましくは、15 秒以上 600 秒以下の範囲であり、さらに好ましくは、30 秒以上 150 秒以下の範囲である。
- [0036] ステップ S130：濡れ性制御層 220 上に金属インクを塗布する。これにより、濡れ性制御層 220 上の親水性を有する部位 230 上のみに金属インクが残り、これが金属配線 240 となる。金属配線 240 の厚さは、好ましくは、 30 nm 以上 5000 nm 以下の範囲である。これにより、金属配線として機能する。
- [0037] 金属インクの親水性を有する部位 230 への塗布は、成膜できれば特に制

限はないが、例示的には、スピンコート法、スプレー塗布法、ディップコート法、スリットコート法、スロットコート法、バーコート法、ロールコート法、カーテンコート法、インクジェット法、および、スクリーン印刷法からなる群から選択された手法が採用される。これらを用いれば、均一な厚さを有する金属配線240が形成できる。中でも、スリットコート法は、簡便であるため好ましい。

[0038] 金属インクは、金属ナノ粒子が分散媒に分散した組成物であり、親水性部位のみに位置することができるものであれば特に制限はないが、好ましくは、金(Au)、銀(Ag)、銅(Cu)、白金(Pt)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、スズ(Sn)、亜鉛(Zn)、鉛(Pb)、パラジウム(Pd)、アルミニウム(Al)、および、それらの合金からなる群から選択される金属ナノ粒子と、少なくとも水を含有する分散媒とを含有する。

[0039] なお、本願明細書において、金属ナノ粒子とは、上述の金属からなり、粒径1nm以上1 μ m以下の範囲を有する粒子を意図する。粒径は、例えば、レーザー回折・散乱法（マイクロトラック法）などによって測定される。好ましくは、金属ナノ粒子は、1nm以上100nm以下の範囲の粒径を有し、さらに好ましくは、10nm以上50nm以下の範囲の粒径を有する。

[0040] 金属インクは、金属ナノ粒子が少なくとも水を含有する分散媒に分散した組成物であるが、水に加えて、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類に分散されてもよい。分散媒中の水の含有量は、好ましくは、80体積%以上である。これにより、親水性の部位230のみに選択的に金属インクを位置させることができるので、10 μ m以下の線幅を有する金属配線となる。

[0041] 金属インク中の金属ナノ粒子の濃度は、好ましくは、1wt%以上60wt%以下の範囲である。この範囲であれば、金属配線240が得られる。金属ナノ粒子の濃度は、さらに好ましくは、15wt%以上25wt%以下の範囲である。これにより、上述の厚さを有する金属配線240となる。

[0042] 金属インクがバインダーや配位子のような有機添加物をさらに含んでもよ

い。バインダーは、金属インクの粘性を制御するに有利であり、例示的には、グリセリン、プロピレングリコール等が挙げられる。配位子は、金属ナノ粒子を分散媒中に分散させるために付与されるものであり、例示的には、アルキル化合物、フタロシアニン、ポルフィリン等が挙げられる。

[0043] 上述の有機添加物の含有量が少ない場合（例えば、1 w t %以下）、金、銀、銅等の金属ナノ粒子は、塗布しただけで互いに密に配置し、容易に金属配線となる。一方、上述の有機添加物の含有量が多い場合（例えば、1 w t %を超える）、あるいは、金属ナノ粒子の表面が酸化を受けている場合、加熱による焼成や、フラッシュランプ等を用いた光焼成を行ってもよい。これにより、容易に金属配線とすることができる。

[0044] 上述したように、塗布された金属インク中の有機添加物の含有量が1 w t %以下の場合、細線にする塗布量が極めて微量であるため、容易に自然乾燥され、なおかつ、有機添加物の含有量が少ないため、有機添加物を除去せずとも導電性が発現するため、加熱等による乾燥等は必須ではない。しかし、部位230に塗布された金属インクを加熱や光焼成等により乾燥させてもよい。これにより、金属インク中の分散媒ならびに有機添加物を焼成・除去し、金属ナノ粒子同士を焼結することができる。自然乾燥でもよいが、金と銀の場合は60℃以上200℃以下、銅の場合は80℃以上300℃以下の温度に加熱させてもよい。乾燥には、ホットプレート、光焼成機、恒温槽等を用いることができる。

[0045] このようにして、基板上に2次元の金属配線を形成することができる。特に、濡れ性制御層220が自立膜の厚さを有する場合には、基板210から濡れ性制御層220を剥離してもよい。これにより、極めて薄い基板上に電子回路を製造できる。

[0046] （実施の形態2）

実施の形態2では、本発明による基板上に3次元の金属配線を形成する方法を説明する。

図3は、本発明の金属配線を形成するさらなる方法のステップを示すフロ

一図である。

図4は、本発明の金属配線を形成するさらなるプロシーダを示す模式図である。

[0047] 図3および図4を参照し、各ステップについて詳述する。実施の形態1のステップS130に続いて行われる。

[0048] ステップS310：ステップS130に続いて、2次元の金属配線上にさらなる濡れ性制御層410を形成する。ここでも、シクロオレフィンポリマー、ポリ乳酸、および、これらの誘導体、ならびに、ポリシラザンからなる群から少なくとも1種選択される高分子材料を含有する高分子溶液を、濡れ性制御層220および金属インクの塗布によって得られた金属配線240上に塗布し、乾燥する。具体的な条件は、図1および図2を参照して説明したステップS110と同様であるため説明を省略する。

[0049] ステップS320：さらなる濡れ性制御層410に凹部420を形成し、金属配線240の少なくとも一部を露出させる。凹部420の形成には、さらなる濡れ性制御層410を機械的または化学的にエッチングできれば任意の手段を使用できるが、好ましくは、波長250nm以上550nm以下の紫外線レーザーを照射すればよい。このような紫外線レーザーには、例示的には、YAGレーザーがある。これにより、光が照射された部位420の高分子材料の結合を切断できる。

[0050] 本発明では、紫外線レーザーを凹部となるべき部位にのみ照射するため、凹部420以外のさらなる濡れ性制御層410が削れて段差が生じることはない。また、紫外線レーザーは凹部となるべき部位にのみ照射すればよいため、プロセスの時間も短縮できる。

[0051] なお、通常、凹部となるべき部位には予め、電極パッドを形成しておいてもよい。このような電極パッドは、ステップS120で濡れ性制御層220に対して200nm以下の波長を有する真空紫外線を照射する際に電極パッド形状の開口部を有するマスクを用い、ステップS130で金属インクを塗布することにより、電極パッドが形成される。

- [0052] ステップS 3 3 0 : さらなる濡れ性制御層 4 1 0 上の電気配線を形成したい任意の領域に 2 0 0 n m 以下の波長を有する真空紫外線を照射する。この時に真空紫外線を照射する領域には、さらなる濡れ性制御層 4 1 0 に形成した凹部 4 2 0 を含む。これにより、さらなる濡れ性制御層 4 1 0 は、真空紫外線が照射された部位 4 3 0 のみが親水性となる。ここでも金属配線パターンに相当するパターン状に照射された部位 4 3 0 となる。なお、パターン状の部位 4 3 0 は、親水性となるため、さらなる濡れ性制御層 4 1 0 中に形成されたさらなる濡れ性変化膜と呼んでもよい。ステップS 3 3 0 は、図 1 および図 2 を参照して説明したステップS 1 2 0 と同様であるため説明を省略する。
- [0053] ステップS 3 4 0 : さらなる濡れ性制御層 4 1 0 および凹部 4 2 0 上に金属インクを塗布する。ステップS 3 4 0 は、凹部 4 2 0 にも金属インクを塗布する点が異なる以外は、図 1 および図 2 を参照して説明したステップS 1 3 0 と同様であるため説明を省略する。
- [0054] 金属インクを塗布すると、さらなる濡れ性制御層 4 1 0 上の親水性を有する部位 4 3 0 と凹部 4 2 0 のみに金属インクが残る。この結果、基板 2 1 0 上に凹部 4 2 0 において金属配線 2 4 0 と一部つながった 3 次元の金属配線 4 4 0 を形成することができる。また、濡れ性制御層 4 1 0 は、金属配線 2 4 0 と金属配線 4 4 0 の間の層間絶縁層としても機能する。この場合も、濡れ性制御層 2 2 0 が自立膜の厚さを有する場合には、基板 2 1 0 から濡れ性制御層 2 2 0 を剥離してもよい。
- [0055] なお、所望の 3 次元構造となるまでステップS 3 1 0 ~ S 3 4 0 を繰り返してもよい。
- [0056] 上述したように、濡れ性制御層 2 2 0 は、疎水性および親油性を有する高分子材料からなるため、濡れ性制御層 2 2 0 上にさらなる濡れ性制御層 4 1 0 を形成することができるので、金属配線の 3 次元化も容易である。さらなる濡れ性制御層 4 1 0 が疎水性のみならず親油性を有するため、有機溶媒を用いた塗布法によってその上に様々な層を形成することもできる。本発明の

金属配線の形成方法を採用すれば、フレキシブル多層配線基板や半導体パッケージおよび有機トランジスタを安価に提供できる。

[0057] 次に、具体的な実施例を用いて本発明を詳述するが、本発明がこれら実施例に限定されないことに留意されたい。

実施例

[0058] [例 1 ～ 例 8]

例 1 ～ 例 8 では、種々の高分子材料、種々のフォトリソマスクを用いて、2次元の金属配線を形成した。

[0059] 例 1 ～ 例 8 で用いた原料を表 1 にまとめて示す。高分子材料として、シクロオレフィン（日本ゼオン製、ゼオネックス）、ポリ乳酸（シグマアルドリッチ製、型番 7 6 7 3 4 4）、サイトップ（登録商標）（AGC製、CTL-809M、希釈溶媒としてCT-SOLV180）を用いた。溶媒として、キシレン（和光純薬製）、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール（シグマアルドリッチ製、型番 1 0 5 2 2 8）、エタノール（和光純薬製）を用いた。これらを表 1 の濃度を満たすように調製し、濡れ性制御層用の高分子溶液を得た。サイトップは、シクロオレフィンポリマー、ポリ乳酸のいずれとも異なる構造を有する。

[0060] 金属ナノ粒子を含有するインクは、非特許文献 2 を参照して合成した。詳細には、直径 20 nm ～ 40 nm を有する銀（Ag）粒子に配位子としてフタロシアニンを修飾させた。表 1 の濃度となるよう水、必要に応じてエタノールを用いて調製した。基板には、ポリエチレンナフタレート（PEN、帝人デュポン株式会社製、厚さ 125 μ m）を用いた。

[0061]

[表1]

例	基板	濡れ性制御層用高分子溶液			金属イソク		
		高分子材料	溶媒	濃度(wt%)	金属ナノ粒子	溶媒	濃度(wt%)
1	PEN	シクロオレフィン	キシレン	10	Ag ^{*1}	水	20
2	PEN	ポリ乳酸	1,1,1,3,3,3-ヘキサフル オロ-2-プロパノール	10	Ag	水	20
3	PEN	サイトップ	CT-SOLV180	10	Ag	水	20
4	PEN	シクロオレフィン	キシレン	10	Ag	水	20
5	PEN	シクロオレフィン	キシレン	1	Ag	水	20
6	PEN	シクロオレフィン	キシレン	20	Ag	水	20
7	PEN	シクロオレフィン	キシレン	10	Ag	水 ^{*2} 、エタノール	20
8	PEN	シクロオレフィン	キシレン	10	Ag	水	20

表 1：例 1 ～ 例 8 の材料の一覧
*1Agナノ粒子には、フタロシアニンが修飾されている。
*2溶媒中の水の含有量は、75体積%である。

[0062] 例 1 ～ 例 8 の高分子溶液を用いて、スピンコート法によりPEN基板に濡れ性制御層を形成した（図 1 のステップ S 1 1 0）。詳細には、スピンコー

タ（ミカサ製、MS100）を用い、回転数2000～3000rpmにて濡れ性制御層を形成した。その後、ホットプレートにのせ、表2に示す条件で乾燥させ、溶媒を除去した。このようにして得られた濡れ性制御層の厚さを微細形状測定機（小坂研究所製、型番ET200）により測定した。さらに、得られた濡れ性制御層が、疎水性かつ親油性を満たすことを代表的な有機溶媒であるアニソールを滴下した際の接触角を測定し、確認した。結果を表2に示す。

[0063]

[表2]

例	濡れ性制御層用高分子溶液		塗布方法	乾燥条件		厚さ (μm)	アニソール滴下時の接触角 $\theta(^{\circ})$
	高分子材料	溶媒		温度($^{\circ}\text{C}$)	時間(分)		
1	シクロオレフィン	キシレン	スピンコート	50	10	2	0
2	ポリ乳酸	1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール	スピンコート	50	10	2	0
3	サイトップ	CT-SOLV180	スピンコート	50	10	2	65
4	シクロオレフィン	キシレン	スピンコート	50	10	2	0
5	シクロオレフィン	キシレン	スピンコート	50	10	0.1	0
6	シクロオレフィン	キシレン	スピンコート	50	10	6	0
7	シクロオレフィン	キシレン	スピンコート	50	10	2	0
8	シクロオレフィン	キシレン	スピンコート	50	10	2	0

表 2：例 1 ～例 8 の濡れ性制御層の形成手順と特性の一覧

[0064] 表2によれば、フッ素系の樹脂であるサイトップ（登録商標）は、本願明細書でいうところの疎水性かつ親油性の条件を満たさないことが分かった。

[0065] 次に、表3に示すように、例1～例3、例5～例8で得た濡れ性制御層上に線幅10 μ mまたは5 μ mを有するフォトマスクを配置し、波長200nm以下の真空紫外線を照射した（図1のステップS120）。なお、線幅10 μ mを有するフォトマスクは、10 μ mの線幅の開口部に100 μ m間隔で20 μ mの矩形の電極パッド形状の開口部をさらに有した。真空紫外線には、波長172nmを発するキセノンエキシマランプ（ウシオ電機製、UEM20-172）を用いた。照射条件は表3に示す。なお、例4で得た濡れ性制御層上には、波長248nmを発するKrFエキシマレーザーを照射した。

[0066] 続いて、表3に示すように、真空紫外線が照射された例1～例8の濡れ性制御層上に金属インクを塗布した（図1のステップS130）。金属インクは、スリットコート法によって塗布された。スリットコート式塗布装置（三井電気精機製、TC-3）を用いて、塗布速度5mm/sの条件で塗布された。

[0067]

[表3]

例	フォトマスク 線幅(μm)	光照射			金属インク	
		波長(nm)	時間(秒)	照射エネルギー(mW/cm^2)	金属ナノ粒子	塗布方法
1	10	172	100	10	Ag	スリットコート
2	10	172	80	10	Ag	スリットコート
3	10	172	120	10	Ag	スリットコート
4	10	248	100	10	Ag	スリットコート
5	10	172	100	10	Ag	スリットコート
6	10	172	100	10	Ag	スリットコート
7	10	172	100	10	Ag	スリットコート
8	5	172	100	10	Ag	スリットコート

表3：例1～例8の紫外線の照射の条件と金属インクの塗布方法との一覧

[0068] 例1～例8で得られた金属配線の様子を、光学顕微鏡（ニコン製）を用いて観察した。観察結果を図5、図6、および、表4に示す。

[0069] 図5は、例1の金属配線を示す光学顕微鏡像である。

図6は、例2の金属配線を示す光学顕微鏡像である。

[0070] 図5および図6において、グレースケールで明るく示される線が、金属配線を示す。図5および図6によれば、例1および例2の金属配線は、いずれ

も、フォトマスクの線幅（ $10\mu\text{m}$ ）を有することが分かった。なお、図中の金属配線の線幅を超えて複数ある矩形の領域は、後述する例8および例9において3次元化する際に、上層と金属配線とを接続する部分に相当する電極パッドである。

[0071] 図示しないが、例5および例6の金属配線も、同様に、フォトマスクの線幅を有した。このことから、濡れ性制御層の厚さは、本発明の効果に大きな影響はなく、濡れ性制御層が塗布できる 10nm 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 100nm 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であればよいことが示された。さらに、例6において、濡れ性制御層をPEN基板から剥離したところ、フィルム状の2次元の金属配線として機能することが分かった。

[0072] また、例7の金属配線も、同様に、フォトマスクの線幅を有したが、例1や例2に比べると、金属配線とそれ以外の部分との境界が明確でない箇所があった。このことから、金属インクの溶媒は、水を80体積%以上含有することが好ましいことが示された。

[0073] また、例8の金属配線も、同様に、フォトマスクの線幅（ $5\mu\text{m}$ ）を有した。このことから、本発明の方法を用いれば、 $10\mu\text{m}$ 以下、さらには $10\mu\text{m}$ 未満の線幅を有する金属細線を容易に形成できることが確認された。

[0074] 一方、例3の金属配線（図示せず）の線幅は、 $10\mu\text{m}$ に達していなかった。このことから、フッ素系高分子は、濡れ性制御層としてうまく機能しないことが示された。例4の金属配線（図示せず）の線幅は、 $10\mu\text{m}$ を超えていた。このことから、本発明で用いる高分子材料からなる濡れ性制御層の濡れ性制御には、波長 200nm 以下を有する真空紫外線が好ましいことが示された。

[0075]

[表4]

例	基板	濡れ性制御層		フォトリソマスク 線幅(μm)	金属インク 金属ナノ粒子	金属配線 の様子
		高分子材料	厚さ(μm)			
1	PEN	シクロオレフィン	2	10	Ag	◎
2	PEN	ポリ乳酸	2	10	Ag	◎
3	PEN	サイトツブ	2	10	Ag	×
4	PEN	シクロオレフィン	2	10	Ag	×
5	PEN	シクロオレフィン	0.1	10	Ag	◎
6	PEN	シクロオレフィン	6	10	Ag	◎
7	PEN	シクロオレフィン	2	10	Ag	○
8	PEN	シクロオレフィン	2	5	Ag	◎

表4：例1～例8の実験結果の一覧

◎：金属配線の線幅はマスクの幅に一致しており、金属配線の境界が極めて明瞭である。

×：金属配線の線幅がマスクの幅を超えている／マスクの幅に達していない。

○：金属配線の線幅はマスクの幅に一致しているが、金属配線の境界がわずかに不明瞭である。

[0076] 以上の例1～例8により、本発明の方法を採用すれば、 $10\mu\text{m}$ 以下の線幅を有する金属配線を簡便に形成できることが示された。

[0077] [例9～例10]

例9～例10では、例1～例2で得られた2次元の金属配線を用いて、3次元の金属配線を形成した。例1～例2で得られた金属配線上（すなわち、濡れ性制御層および金属配線の両方）に、表1、表2の条件で高分子溶液を塗布し、さらなる濡れ性制御層を形成した（図3のステップS310）。次いで、図5および図6に示される電極パッドに、凹部を形成し、金属配線を露出させた（図3のステップS320）。凹部は、波長 266nm の紫外線YAGレーザー（ブイ・テクノロジー製、型番VL-C30）を照射することによって形成された。

[0078] 次いで、さらなる濡れ性制御層上に線幅 $10\mu\text{m}$ および電極パッド形状の開口部を有するフォトリソマスクを配置し、表3の条件で、 200nm 以下の真空紫外線を照射した（図3のステップS330）。次いで、表3に示すように、真空紫外線が照射された例9～例10のさらなる濡れ性制御層および凹部に金属インクを塗布した（図3のステップS340）。このプロセス（図

3のステップS310～S340)を4回繰り返した。

[0079] このようにして得られた例9および例10の金属配線の断面を光学顕微鏡により観察したところ、いずれも、図5および図6の電極パッドで金属配線が結合した3次元の金属配線が得られたことが分かった。

[0080] このようにして得られた例9および例10の金属配線の1層目および4層目の間で導電性を測定したところ、良好な導通が確認され、図5および図6の電極パッドで金属配線が電氣的に結合した3次元の金属配線が得られたことが分かった。

[0081] なお、例3の金属配線に有機溶媒としてアニソールを用いた塗布法によって有機半導体であるTIPS-ペンタセンの溶液を塗布したが、有機半導体溶液が均一に塗布されず、有機半導体の層を形成できなかった。一方で、例1および例2の金属配線に有機半導体を同様に塗布したところ、均一な有機半導体層を形成できた。このことから、有機トランジスタのような素子を形成するためには、疎水性を有し、かつ、親油性を有する濡れ性制御層が重要であることが示された。

[0082] 以上の例9～例10により、本発明の方法を採用すれば、10 μ m以下の線幅を有する金属配線、さらには、3次元の金属配線を簡便に形成できることが示された。

[0083] [例11]

例11では、高分子材料としてポリシラザンを用い、基板に濡れ性制御層を形成し、その特性を評価した。

[0084] ポリシラザンとして、パーヒドロポリシラザン(PHPS; AZエレクトロニックマテリアルズ社製、NA120-20-NAX)を用いた。溶媒として、ブチルエーテル(ジ-n-ブチルエーテル)を用い、PHPSの濃度が20wt%となるように調製し、濡れ性制御層用の高分子溶液を得た。この高分子溶液を用いて、スピンコート法により、例1～例8と同様のPEN基板(帝人デュポン株式会社製、厚さ125 μ m、サイズ4 $\times$ 4cm)に濡れ性制御層を形成した(図1のステップS110)。詳細には、スピンコー

タ（ミカサ製、MS100）を用い、回転数5000rpmにて40秒間塗布し、濡れ性制御層を形成した。その後、ホットプレートにのせ、90℃で5分間乾燥させ、溶媒を除去した後、湿度調節可能なオープン中で、90℃、90%RHの条件下で5時間乾燥させた。

[0085] 上記高分子溶液をPEN基板に塗布した後の濡れ性制御層、および、乾燥させた後の濡れ性制御層を、フーリエ変換赤外分光光度計（ThermoFisher Scientific製Nicolet4700DR）を用いて分析した。結果を図7に示す。

[0086] 図7は、例11の濡れ性制御層のFTIRスペクトルである。図7中、（1）は、高分子溶液をPEN基板に塗布した後の濡れ性制御層のスペクトルであり、（2）は、乾燥させた後の濡れ性制御層のスペクトルである。

[0087] （1）のスペクトルでは、 3360 cm^{-1} 、 2160 cm^{-1} 、および、 840 cm^{-1} において特徴的なピークが見られ、それぞれ、N-H、Si-H、および、Si-N結合の伸縮振動によるピークであると同定された。

一方、（2）のスペクトルでは、 1060 cm^{-1} 、および、 3500 cm^{-1} において主たる特徴的なピークが得られ、Si-O、および、Si-OH結合の伸縮振動に由来するピークであると同定された。

これらの結果から、上述したオープン中での乾燥処理の過程で、水分子が触媒として作用し、PHPSのSi-NおよびSi-H基が反応することでPHPS同士が架橋され、SiO₂膜へと転換したことが示唆された。

[0088] このようにして得られたSiO₂膜の厚さを微細形状測定機（小坂研究所製、型番ET200）により測定した結果、 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ （400nm）であった。また、得られたSiO₂膜にアニソールを滴下した際の接触角 θ は0°であり、水を滴下した際の接触角 θ は90°であった。

[0089] 次に、紫外可視近赤外(UV-Vis-NIR)分光光度計（JASCO製V-570）を用いて、得られたSiO₂膜の光透過率を測定した。結果を図8に示す。

[0090] 図8は、例11の濡れ性制御層（SiO₂膜）の光透過率の測定結果を示す

スペクトルである。

[0091] 図8によれば、例11で得た SiO_2 膜は、ガラスに匹敵するほどの非常に高い透明性を有し、透明デバイスを作製するための材料として使用することが十分に見込まれることが分かった。

[0092] また、原子間力顕微鏡（AFM）（セイコーインスツル製SPA400）を用いて、 SiO_2 膜の表面モフォロジーを分析した。結果を図9に示す。

[0093] 図9は、例11の濡れ性制御層（ SiO_2 膜）のAFM像である。

[0094] 図9に示すAFM像から二乗平均粗さ（RMS）を計算した結果、0.21nmの値が得られ、 SiO_2 膜が極めて平滑な表面性状を有していることが確認された。

[0095] さらに、透過型電子顕微鏡（TEM）（JEOL製JEM2100F）を用いて、 SiO_2 膜の微細構造を分析した。なお、TEM分析用の試料は、基板にSiウエハを用いたこと以外は上述したのと同様の手順に従って調製した。結果を図10（a）および図10（b）に示す。

[0096] 図10（a）は、Siウエハ上に形成した濡れ性制御層（ SiO_2 膜）のTEM像である。図10（b）は、図10（a）と同一視野の2つの領域について得られたSAEDパターンである。

[0097] 図10（a）のTEM像において、左上から右下にかけて延びる線を境に、左側が SiO_2 膜であり、右側がSiウエハである。図10（a）によれば、Siウエハ上に形成した SiO_2 膜は、SiおよびO原子が密に整列した、緻密な膜であることが分かった。

加えて、図10（a）において点線で囲んだ2つの領域（それぞれ、1、および、2の符号を付して示す）について、制限視野電子回折（SAED）により結晶構造を分析した結果、図10（b）に示すように、符号1の領域（ SiO_2 膜）ではアモルファス相を示すパターンが得られたのに対して、符号2の領域（Siウエハ）ではSi原子が均一に並んでいることを示すパターンが得られた。

[0098] 従来、PHPSを前駆物質として SiO_2 膜を作製する方法では、150℃

を超える高温条件で加熱処理が行われていた。一方、例 1 1 で得た濡れ性制御層（ SiO_2 膜）は、基板に PEN および Si ウェハを用いた場合のいずれも、従来法よりも低い温度条件で乾燥処理を施したものである。従って、本発明の方法によれば、高温条件下で熱変形が生じやすいプラスチック等の基板上にも、簡便に濡れ性制御層を形成することができる。また、このことは、費用面でもメリットがある。

[0099] [例 1 2 ～ 例 1 5]

例 1 2 ～ 例 1 5 では、高分子材料としてポリシラザンを用い、例 1 1 と同様の手順でスピコート法により種々の基板に濡れ性制御層を形成した。

[0100] 表 5 に示すように、例 1 2 ～ 例 1 5 で用いた基板は、それぞれ、ガラス、セルロースナノペーパー、 Si ウェハ、PEN であった。ガラスおよび Si ウェハは、スピコート法による高分子溶液の塗布前に、アセトン、イソプロパノール、および、蒸留水の順で、それぞれ 5 分間超音波洗浄を行った。なお、表 5 には、例 1 1 ～ 例 1 5 で用いた基板の材料およびサイズを示した。

[0101] 各基板上に形成した濡れ性制御層（ SiO_2 膜）について、原子間力顕微鏡（AFM）（セイコーインスツル製 SPA 400）を用いて、 SiO_2 膜の表面モフォロジーを分析した。結果を表 5 に示す。

[0102]

[表5]

例	基板		濡れ性制御層用高分子溶液		塗布方法	乾燥条件		二乗平均粗さ RMS(nm)
	材料	サイズ	高分子材料	溶媒		温度(℃)	時間(分)	
11	PEN	4×4 cm	ポリシラザン	ブチルエーテル	スピンコート	90	5 & 300*	0.21
12	ガラス	3×3 cm	ポリシラザン	ブチルエーテル	スピンコート	90	5 & 300*	0.21
13	セルロース ナノペーパー	2×2 cm	ポリシラザン	ブチルエーテル	スピンコート	90	5 & 300*	3.2
14	Siウェハ	直径4インチ	ポリシラザン	ブチルエーテル	スピンコート	90	5 & 300*	0.23
15	PEN	10×10 cm	ポリシラザン	ブチルエーテル	スピンコート	90	5 & 300*	0.21

表5：例11～例15の濡れ性制御層の形成手順と特性の一覧
*300分の乾燥は、相対湿度90%RHの条件下で行った。

[0103] 例12では、平滑なガラス基板上に形成した濡れ性制御層（ SiO_2 膜）について、二乗平均粗さ（RMS）が0.21nmであることが確認された。

例13では、表面の粗いセルロースナノペーパー上に、濡れ性制御層（ SiO_2 膜）が良好に形成されたこと、および、得られた SiO_2 膜の二乗平均粗さ（RMS）が3.2nmであることが確認された。

例14および例15では、それぞれ、より大きなサイズ（大面積）の Si ウェハおよびPEN基板を用いた場合でも、スピコート法により SiO_2 膜を簡便に作製することができること、および、得られた SiO_2 膜の二乗平均粗さ（RMS）がそれぞれ0.23nmおよび0.21nmであることが確認された。

[0104] このように、本発明の方法によれば、有機材料か無機材料かを問わず、広範な種類の材料を基板として、濡れ性制御層を形成することができ、また、大面積への適用も可能である。

[0105] [例16]

例16では、高分子材料としてポリシラザンを用い、例11と同様の手順でスピコート法による濡れ性制御層の形成ステップを3回繰り返すことにより、PEN基板に三層構造の濡れ性制御層を形成した。

[0106] 図11は、PEN基板（左側）に、例16の三層構造の濡れ性制御層（ SiO_2 膜）（右側）を形成するステップを示す模式図である。なお、各形成ステップでは、スピコートの回転数を3000rpm（1層目）、2000rpm（2層目）、および、4000rpm（3層目）に設定し、それぞれ40秒間塗布することで、濡れ性制御層の厚さを制御した。

[0107] 得られた三層構造の濡れ性制御層（ SiO_2 膜）について、走査型白色干渉顕微鏡装置（日立ハイテク製VS1530）を用いて各層の厚さを測定した。結果を図12に示す。

[0108] 図12は、例16の濡れ性制御層（ SiO_2 膜）の走査型白色干渉顕微鏡装置による分析結果を示す図である。

[0109] 図12によれば、PEN基板上に形成された三層の濡れ性制御層（ SiO_2

膜)は、それぞれ、500nm(1層目)、706nm(2層目)、および、460nm(3層目)であった。この結果から、本発明の方法により、基板上に形成される濡れ性制御層の厚さを制御できることが示された。

[0110] より具体的には、基板への高分子溶液の塗布にスピコート法を用いた場合には、スピコータの回転数、つまり、スピコーティングの速度を変化させることにより、基板上に形成される濡れ性制御層(SiO₂膜)の厚さをナノメートルオーダーで制御できることが実験的に証明された。また、このことは、高分子溶液中の高分子材料の濃度とスピコータの回転数を用いて表される理論上の関係式、および、本発明者らが別途行った予備実験の結果とも首尾よく一致する。

加えて、従来の化学蒸着法やスパッタリング法によるSiO₂膜の形成方法と比較して、本発明の方法によれば、より低い温度条件下で、ガラス、シリコン、ナノペーパー、ポリマー等の種々の材料を基板として、極めて平滑なSiO₂膜を簡便に形成することができ、これにより、当該基板材料の表面を改質することができる。特に、一層ずつ順に積層する様式(layer-by-layer fashion)で多層構造の濡れ性制御層(SiO₂膜)を溶液プロセスによって形成できることは、3次元の金属配線を形成する上で有利である。

[0111] [例17]

例17では、例11で得た濡れ性制御層(SiO₂膜)を用いて、2次元の金属配線を形成した。

[0112] 具体的には、例11で得た濡れ性制御層(SiO₂膜)上に線幅10μmを有するフォトマスクを配置し、波長200nm以下の真空紫外線を照射した(図1のステップS120)。なお、線幅10μmを有するフォトマスクは、10μmの線幅の開口部が一方向に延び、端部で180°折り返して反対方向に延び、反対側の端部でさらに180°折り返して延びる構造が繰り返されており、開口部は全体として一続きの構造(パターン)を有した。真空紫外線には、波長172nmを発するキセノンエキシマランプ(ウシオ電機製、UEM20-172)を用い、照射時間は80秒とした。

[0113] 続いて、真空紫外線が照射された SiO_2 膜上に金属インクを塗布した（図 1 のステップ S 1 3 0）。金属ナノ粒子を含有するインクは、非特許文献 2 および 3 を参照して合成した。詳細には、直径約 30 nm を有する金（Au）粒子を、25 wt % の濃度となるよう水を用いて調製した。金属インクは、スリットコート法によって塗布された。スリットコート式塗布装置（三井電気精機製、TC-3）を用いて、塗布速度 5 mm/s の条件で塗布された。

[0114] 得られた金属配線の様子を、光学顕微鏡（ニコン製）を用いて観察した。観察結果を図 1 3 に示す。

[0115] 図 1 3 は、例 1 7 の金属配線を示す光学顕微鏡像である。

[0116] 図 1 3 において、グレースケールで明るく示される線（模様）が、金属配線を示す。図 1 3 によれば、例 1 7 の金属配線は、フォトマスクの線幅（10 μm ）を有し、かつ、フォトマスクの開口部の構造が高い精度で反映された配線パターンが得られたことが分かった。

[0117] [例 1 8]

例 1 8 では、例 1 1 で得た濡れ性制御層（ SiO_2 膜）を用いて、3 次元の金属配線を形成した。

[0118] 具体的には、線幅 10 μm を有するフォトマスクとして、10 μm の線幅の開口部に 100 μm 間隔で 20 μm の矩形の電極パッド形状の開口部をさらに有するものを用いたこと以外は例 1 7 と同様の手順により、濡れ性制御層（ SiO_2 膜）上に 2 次元の金属配線を形成した。

次に、得られた金属配線上（すなわち、濡れ性制御層（ SiO_2 膜）および金属配線の両方）に、例 1 1 と同様の条件で高分子溶液を塗布し、さらなる濡れ性制御層（ SiO_2 膜）を形成した（図 3 のステップ S 3 1 0）。次いで、電極パッドに凹部を形成し、金属配線を露出させた（図 3 のステップ S 3 2 0）。凹部は、波長 266 nm の紫外線 YAG レーザー（バイ・テクノロジー製、型番 VL-C30）を照射することによって形成された。

[0119] 次いで、さらなる濡れ性制御層（ SiO_2 膜）上に線幅 10 μm および電極

パッド形状の開口部を有するフォトマスクを配置し、例 17 と同様の条件で、200 nm 以下の真空紫外線を照射した（図 3 のステップ S 330）。このとき、フォトマスクは、1 層目の金属配線を形成したときとは 90° 向きを変えて配置した。次いで、例 17 と同様の条件で、真空紫外線が照射されたさらなる濡れ性制御層（SiO₂ 膜）および凹部に金属インクを塗布した（図 3 のステップ S 340）。このようにして、二層構造を有する 3 次元の金属配線を形成した。

[0120] 得られた金属配線の様子を、光学顕微鏡（ニコン製）を用いて観察した。観察結果を図 14（a）～図 14（c）に示す。

[0121] 図 14（a）は、例 18 の金属配線を示す光学顕微鏡像である。図 14（b）は、図 14（a）中の点線で囲んだ部分の拡大像である。図 14（c）は、図 14（b）に示す部分の構造を示す模式図である。

[0122] 図 14（a）において、グレースケールで明るく示される線が、金属配線を示す。図 14（a）によれば、例 18 の金属配線は、フォトマスクの線幅（10 μm）を有することが分かった。また、図 14（a）中の点線で囲んだ部分について、金属配線の線幅を超えて複数ある矩形の領域のうちのひとつを拡大したところ、図 14（b）に示すように、電極パッドで金属配線が結合した 3 次元の金属配線が得られたことが分かった。図 14（c）では、この様子を模式的に示した。

[0123] また、このようにして得られた例 18 の金属配線の 1 層目および 2 層目の間で導電性を測定したところ、良好な導通が確認され、図 14（a）の電極パッドで金属配線が電氣的に結合した 3 次元の金属配線が得られたことが分かった。

産業上の利用可能性

[0124] 本発明の金属細線を形成する方法を用いれば、効果な真空装置などを不要とするので、半導体素子および電子回路を安価に提供できる。

符号の説明

[0125] 210 基板

- 2 2 0 濡れ性制御層
- 2 3 0、4 3 0 親水性を有する部位
- 2 4 0、4 4 0 金属配線
- 4 1 0 さらに濡れ性制御層
- 4 2 0 凹部

請求の範囲

- [請求項1] 基板上に濡れ性制御層を形成するステップであって、シクロオレフィンポリマー、ポリ乳酸、および、それらの誘導体、ならびに、ポリシラザンからなる群から少なくとも1種選択される高分子材料を含有する高分子溶液を前記基板に塗布し、乾燥する、ステップと、
前記濡れ性制御層に200nm以下の波長を有する真空紫外線を照射するステップと、
前記濡れ性制御層上に金属インクを塗布するステップと
を包含する、金属配線を形成する方法。
- [請求項2] 前記金属インクは、金属ナノ粒子が分散媒に分散した組成物である、請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記金属ナノ粒子は、金(Au)、銀(Ag)、銅(Cu)、白金(Pt)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、スズ(Sn)、亜鉛(Zn)、鉛(Pb)、パラジウム(Pd)、アルミニウム(Al)、および、それらの合金からなる群から選択される金属からなり、
前記分散媒は、少なくとも水を含有する、請求項2に記載の方法。
- [請求項4] 前記分散媒中の前記水の含有量は、80体積%以上である、請求項3に記載の方法。
- [請求項5] 前記真空紫外線は、150nm以上200nm以下の範囲の波長を有する、請求項1～4のいずれかに記載の方法。
- [請求項6] 前記真空紫外線は、1mW/cm²以上100mW/cm²以下の範囲の照射エネルギーを有する、請求項1～5のいずれかに記載の方法。
- [請求項7] 前記真空紫外線を照射するステップは、前記真空紫外線を5秒以上1000秒以下の範囲で照射する、請求項1～6のいずれかに記載の方法。
- [請求項8] 前記真空紫外線を照射するステップは、フォトマスクまたはメタルマスクを用いる、請求項1～7のいずれかに記載の方法。

- [請求項9] 前記金属インク中の前記金属ナノ粒子の濃度は、1 w t %以上60 w t %以下の範囲である、請求項2～4のいずれかに記載の方法。
- [請求項10] 前記金属インクを塗布するステップにおいて、前記塗布は、スピコート法、スプレー塗布法、ディップコート法、スリットコート法、スロットコート法、バーコート法、ロールコート法、カーテンコート法、インクジェット法、および、スクリーン印刷法からなる群から選択された手法によって行われる、請求項1～9のいずれかに記載の方法。
- [請求項11] 前記金属インクを塗布するステップは、前記濡れ性制御層上に前記金属インクを塗布し、乾燥する、請求項1～10のいずれかに記載の方法。
- [請求項12] 前記濡れ性制御層を形成するステップにおいて、前記塗布は、スピコート法、スプレー塗布法、ディップコート法、スリットコート法、スロットコート法、バーコート法、ロールコート法、カーテンコート法、インクジェット法、および、スクリーン印刷法からなる群から選択された手法による、請求項1～11のいずれかに記載の方法。
- [請求項13] 前記濡れ性制御層を形成するステップにおいて、前記乾燥は、前記塗布された高分子溶液を30℃以上200℃以下の温度範囲で加熱することによって行われる、請求項1～12のいずれかに記載の方法。
- [請求項14] 前記高分子溶液中の高分子材料の濃度は、0.1 w t %以上50 w t %以下の範囲である、請求項1～13のいずれかに記載の方法。
- [請求項15] 前記高分子溶液中の高分子材料の濃度は、0.5 w t %以上30 w t %以下の範囲である、請求項14に記載の方法。
- [請求項16] 前記高分子溶液の溶媒は、キシレン、ヘキサフルオロ2-プロパノール、ベンゼン、トルエン、メシチレン、シクロヘキサン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、および、ブチルエーテルからなる群から少なくとも1種

選択される、請求項 1 ～ 1 5 のいずれかに記載の方法。

[請求項17]

前記金属インクを塗布するステップに続いて、

さらなる濡れ性制御層を形成するステップであって、シクロオレフィンポリマー、ポリ乳酸、および、それらの誘導体、ならびに、ポリシラザンからなる群から少なくとも 1 種選択される高分子材料を含有する高分子溶液を、前記濡れ性制御層および前記金属インクの塗布によって得られた金属配線上に塗布し、乾燥する、ステップと、

前記さらなる濡れ性制御層に凹部を形成し、前記金属配線の少なくとも一部を露出させるステップと、

前記さらなる濡れ性制御層に 2 0 0 n m 以下の波長を有する真空紫外線を照射するステップと、

前記さらなる濡れ性制御層および前記凹部上に金属インクを塗布するステップと

をさらに包含する、請求項 1 ～ 1 6 のいずれかに記載の方法。

[請求項18]

前記露出させるステップは、紫外線レーザーを照射する、請求項 1 7 に記載の方法。

[請求項19]

前記さらなる濡れ性制御層を形成するステップ、前記露出させるステップ、前記照射するステップ、および、前記塗布するステップを繰り返すステップをさらに包含する、請求項 1 7 または 1 8 に記載の方法。

[請求項20]

前記濡れ性制御層を前記基板から剥離するステップをさらに包含する、請求項 1 ～ 1 9 のいずれかに記載の方法。

[図1]

S110

基板上にシクロオレフィンポリマー、ポリ乳酸、および、それらの誘導体、ならびに、ポリシラザンからなる群から少なくとも1種選択される高分子材料を含有する高分子溶液を塗布し、乾燥することによって、濡れ性制御層を形成する



S120

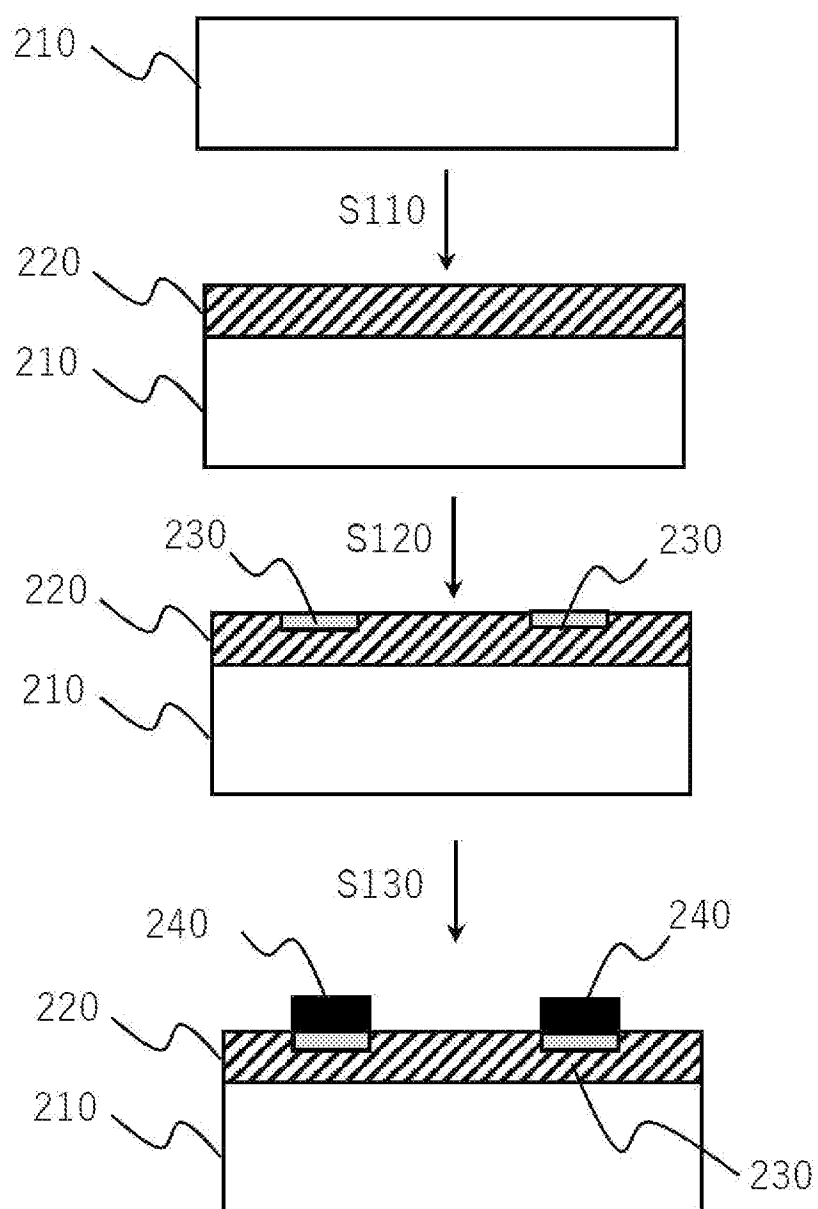
濡れ性制御層上の所望の位置に200nm以下の波長を有する真空紫外線を照射する



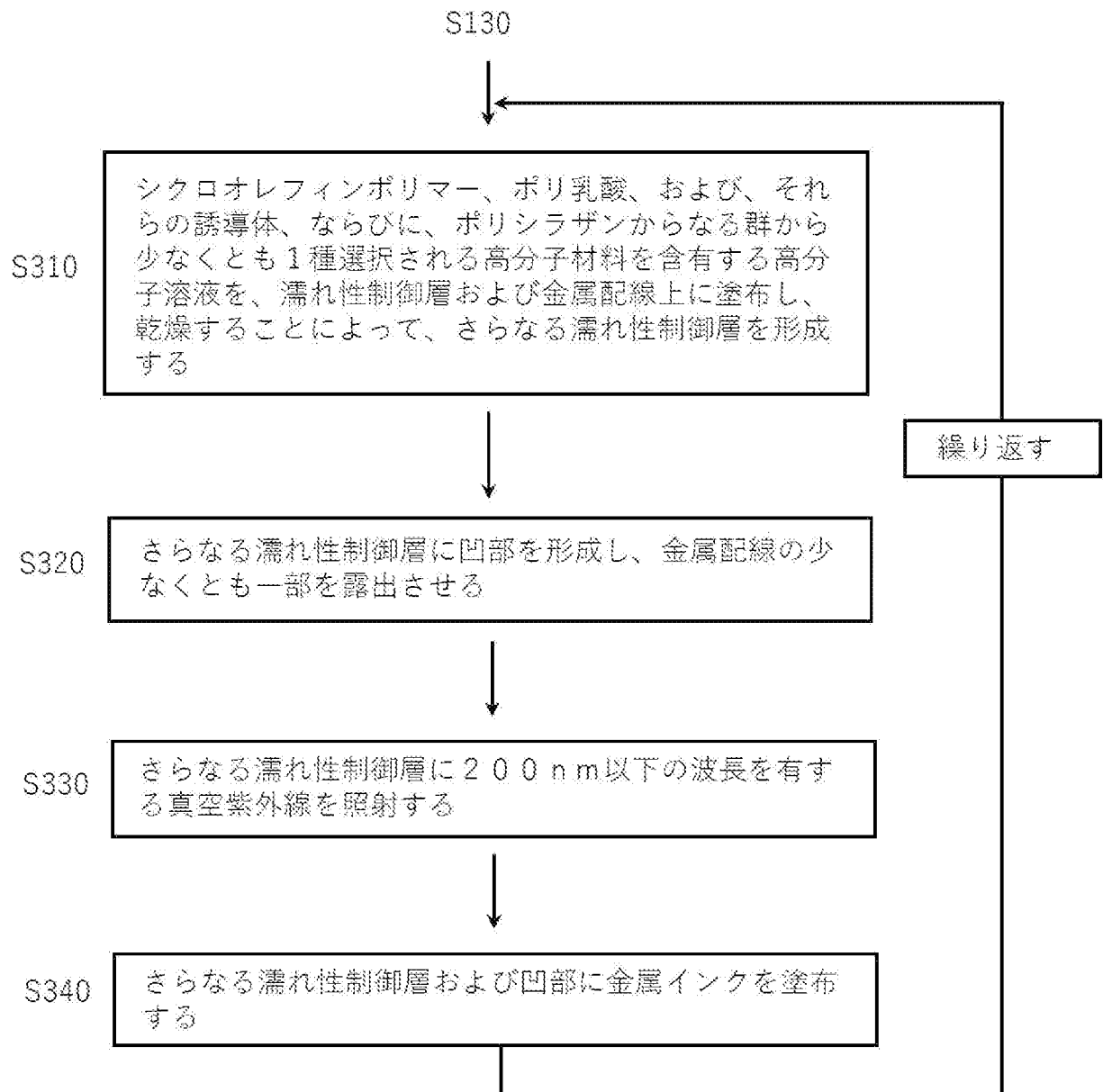
S130

濡れ性制御層上に金属インクを塗布する

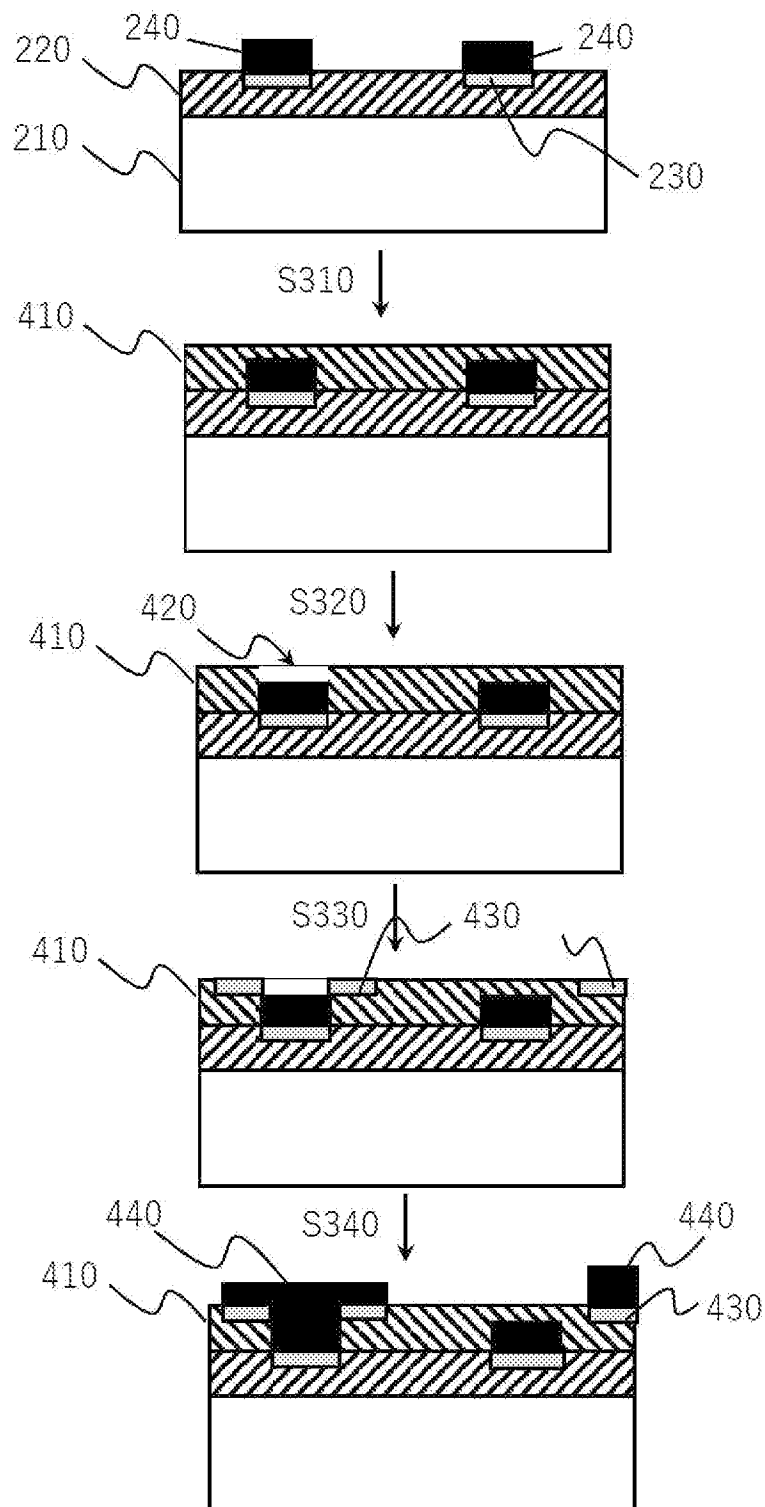
[図2]



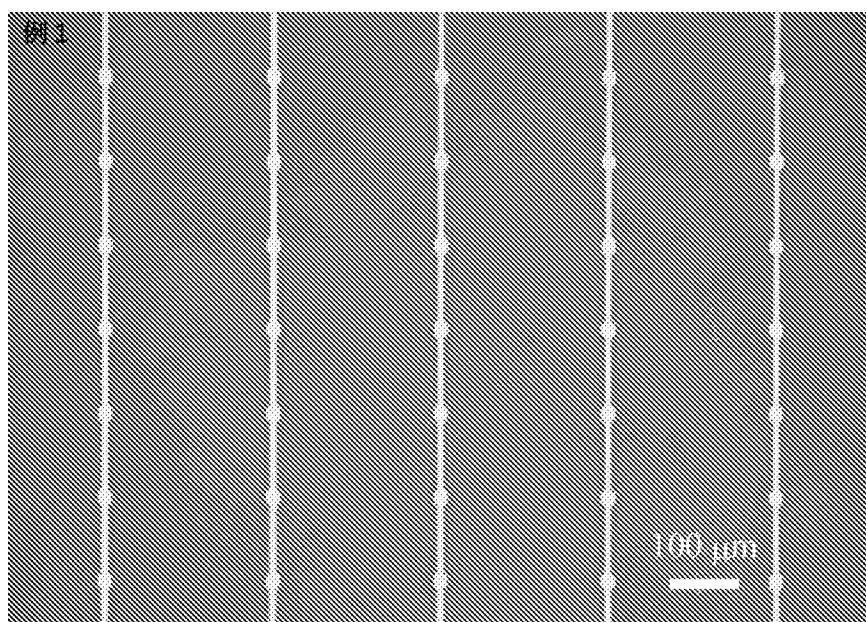
[図3]



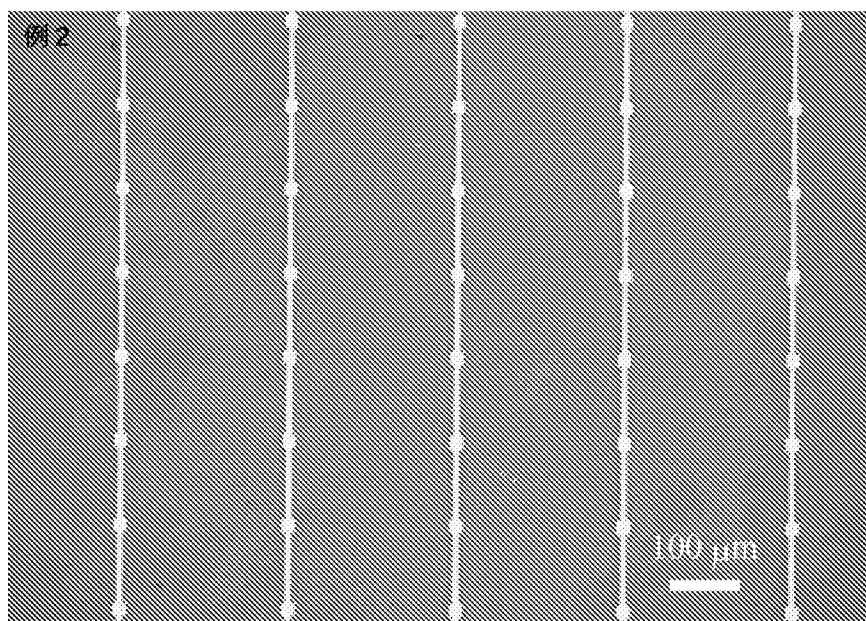
[図4]



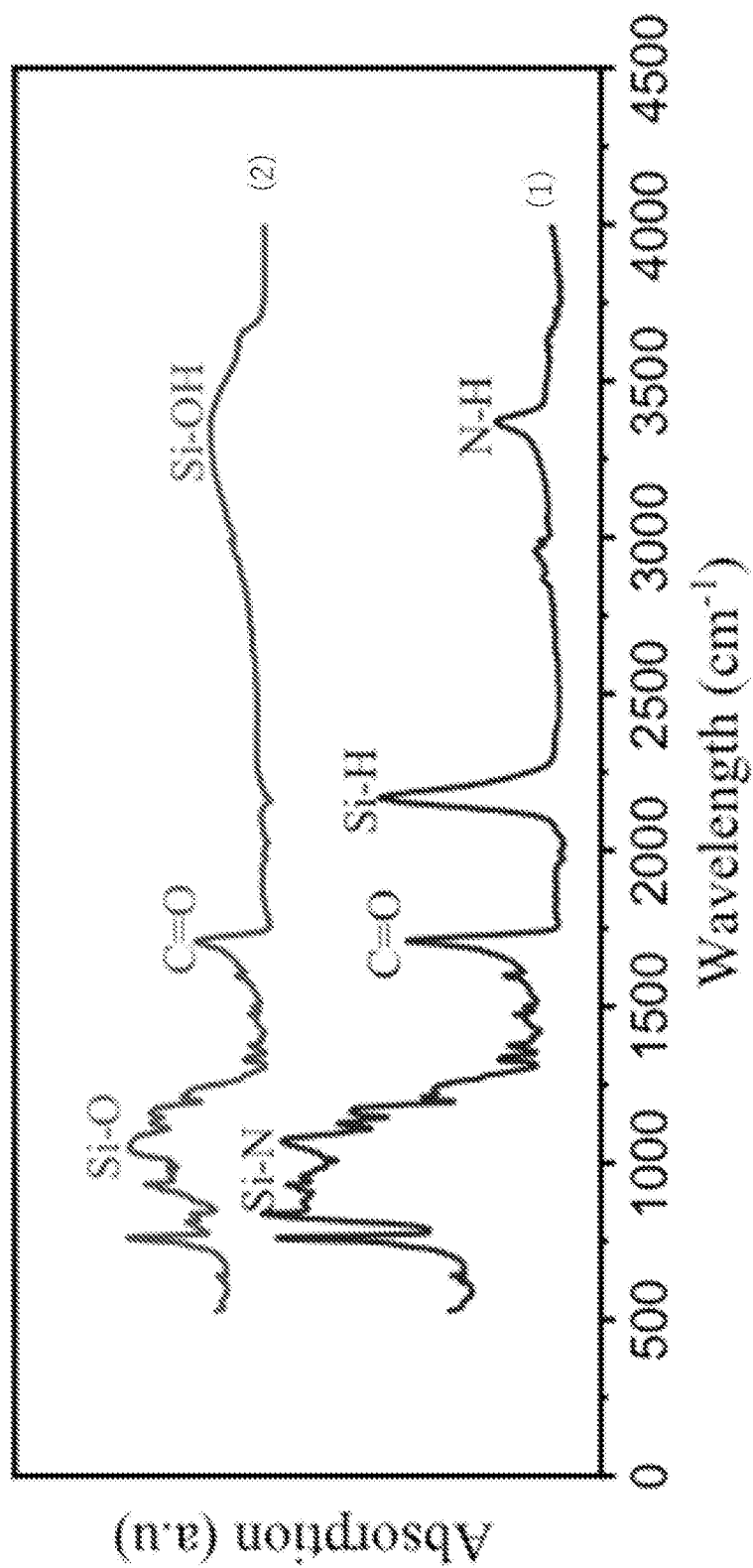
[図5]



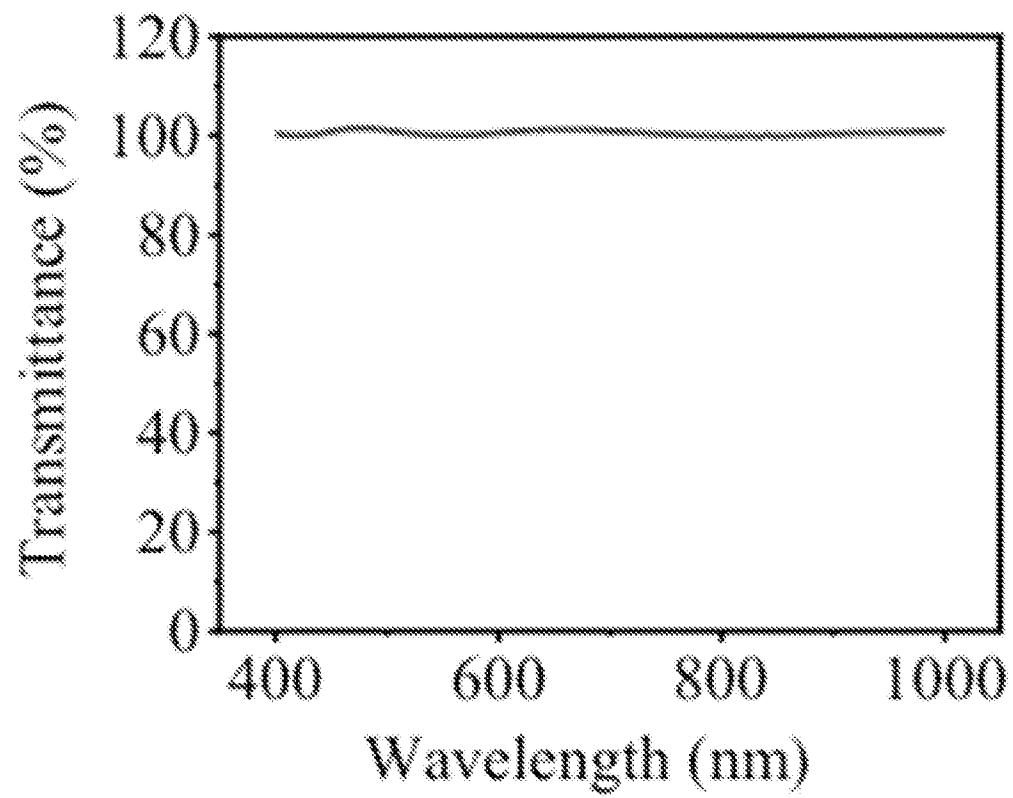
[図6]



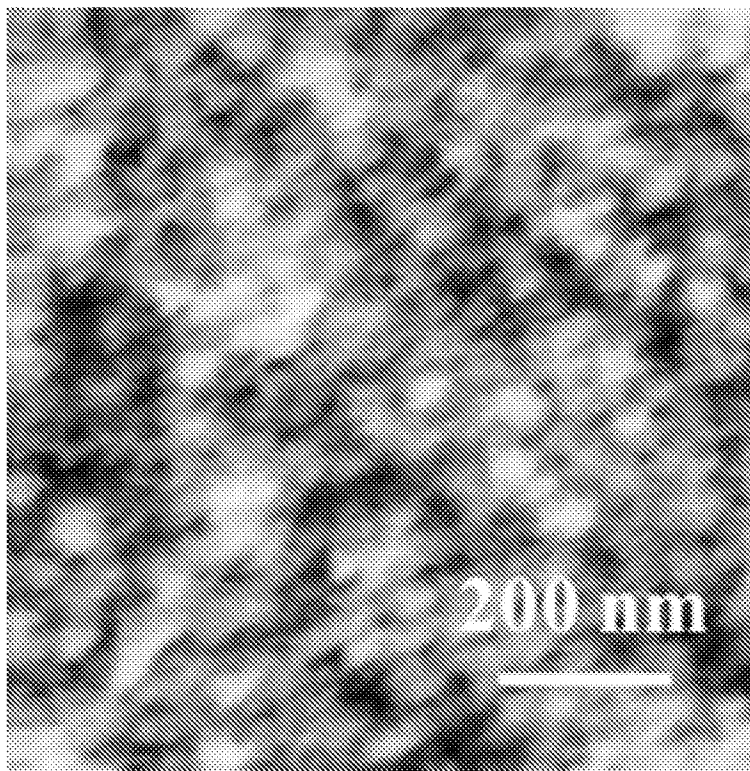
[図7]



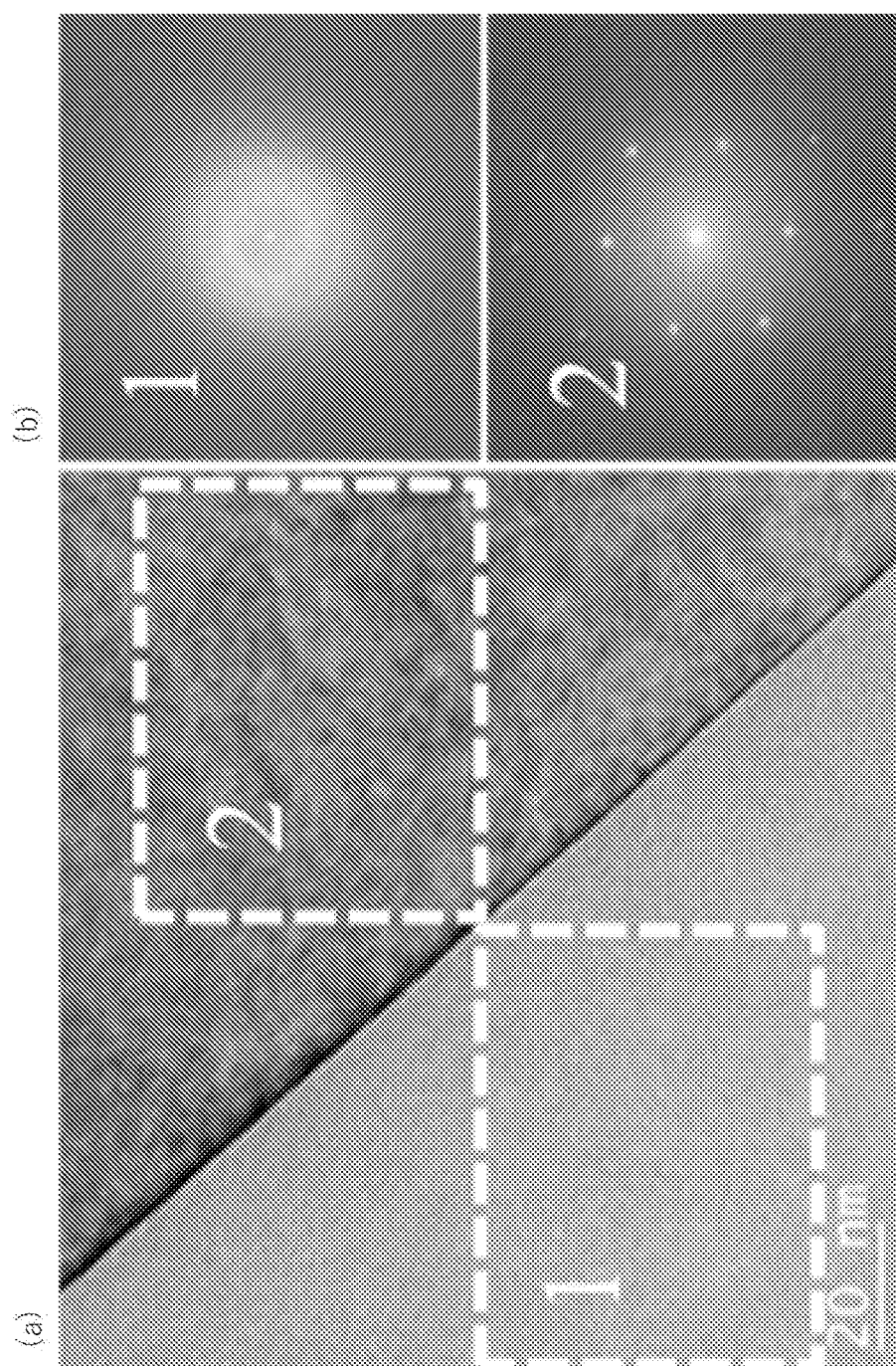
[図8]



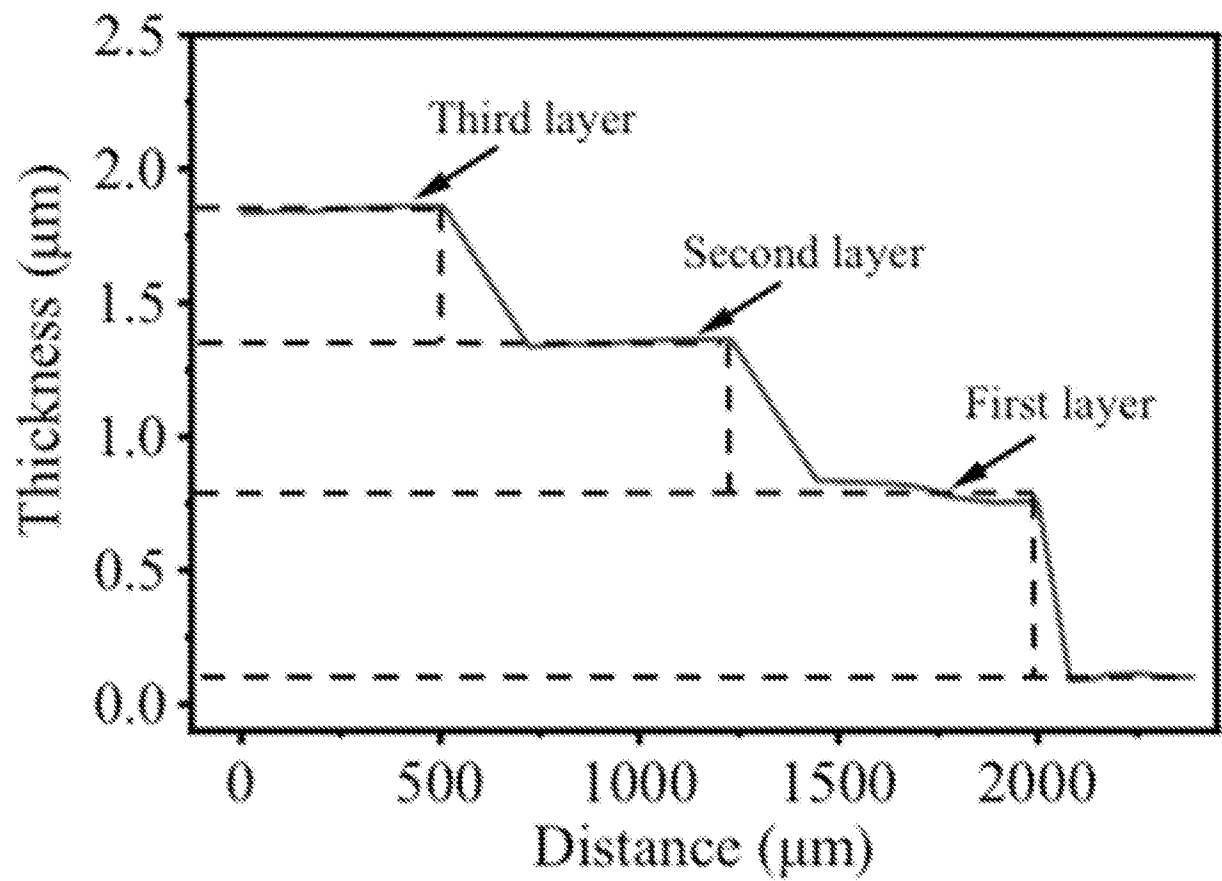
[図9]



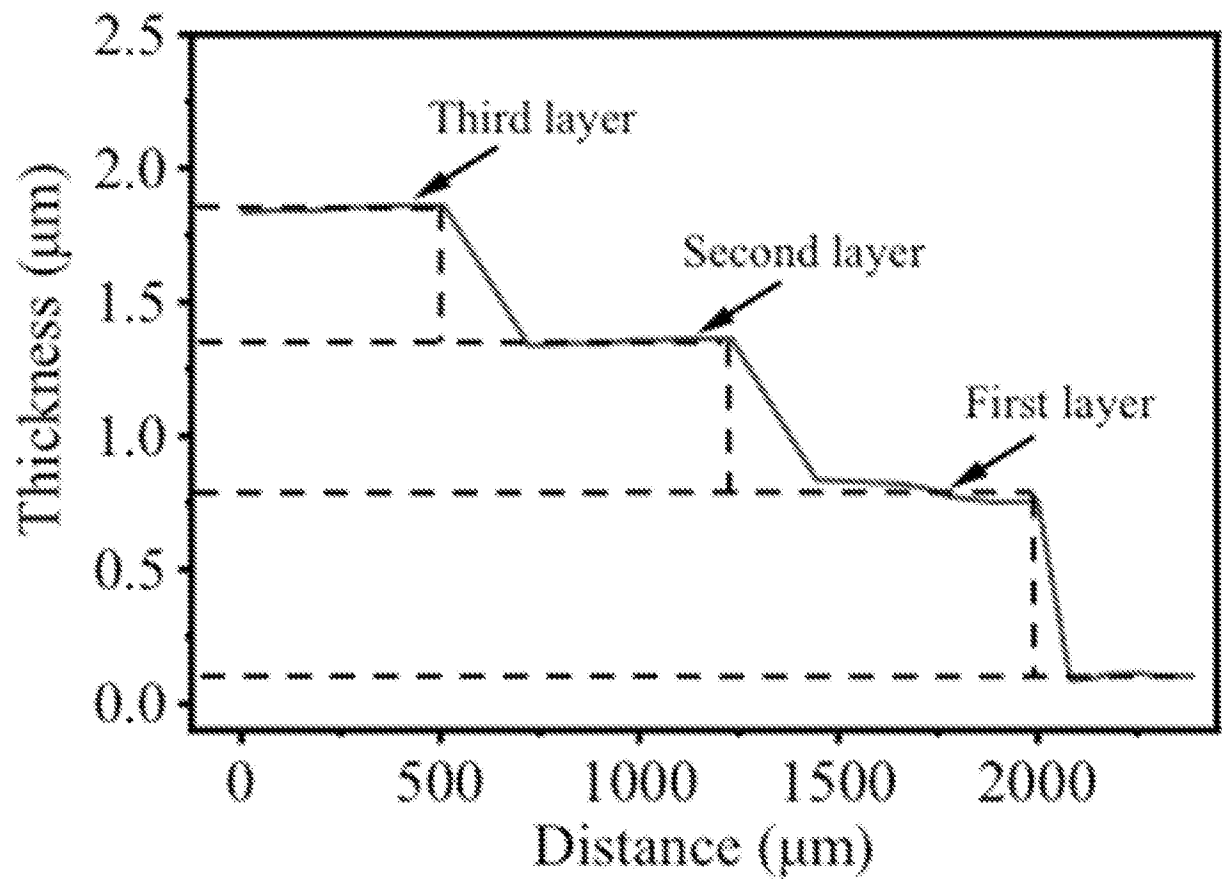
[図10]



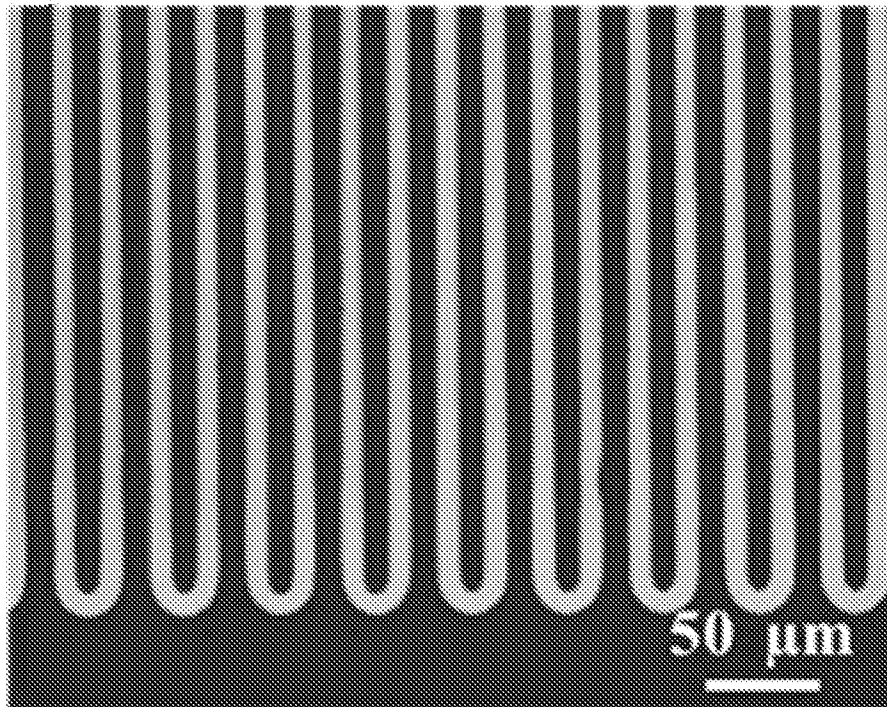
[図11]



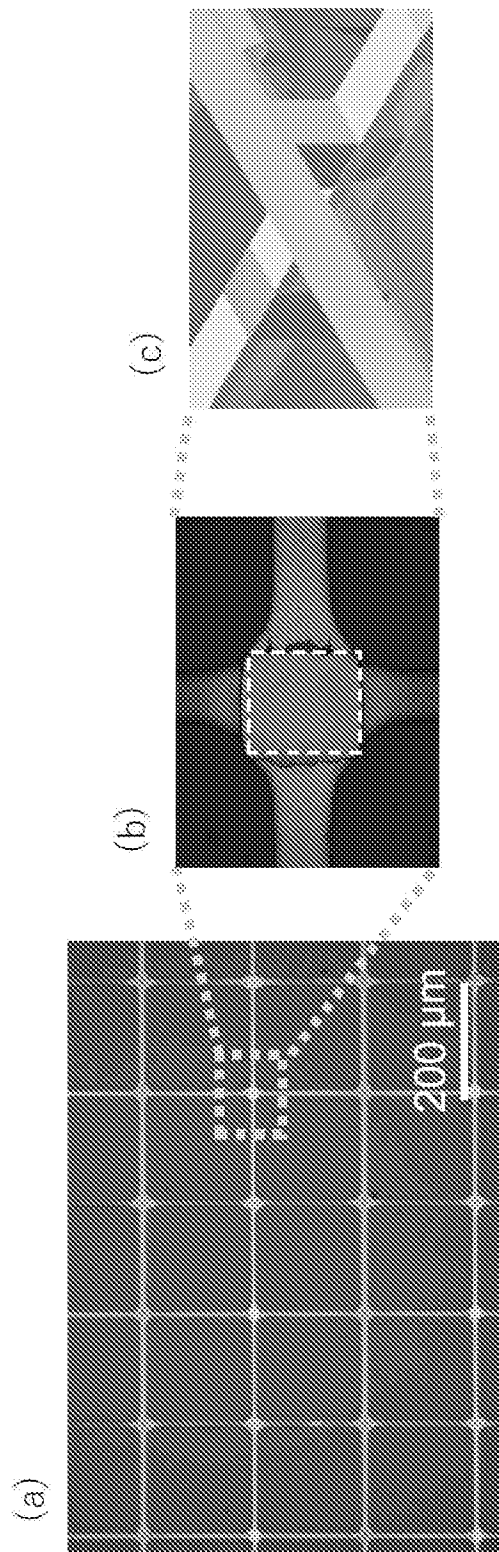
[図12]



[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/005689

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01L21/288 (2006.01) i

FI: H01L21/288M

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)

Int.Cl. H01L21/288

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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.
X A	JP 2013-214649 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 17.10.2013 (2013-10-17), paragraphs [0028], [0064], [0146], [0180], [0191], [0208]-[0247], [0293], fig. 2, 3	1-3, 5-18 4, 19, 20
A	JP 2007-150258 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 14.06.2007 (2007-06-14), entire text, all drawings	1-20
A	JP 2007-300012 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 15.11.2007 (2007-11-15), entire text, all drawings	1-20
A	WO 2009/044659 A1 (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 09.04.2009 (2009-04-09), entire text, all drawings	1-20
A	JP 2006-108506 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 20.04.2006 (2006-04-20), entire text, all drawings	1-20

☐ 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
15.04.2020

Date of mailing of the international search report
28.04.2020

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/005689

JP 2013-214649 A	17.10.2013	(Family: none)
JP 2007-150258 A	14.06.2007	US 2007/0099396 A1 entire text, all drawings KR 10-2007-0045927 A TW 200721279 A CN 1956631 A
JP 2007-300012 A	15.11.2007	US 2007/0257261 A1 entire text, all drawings KR 10-2007-0107593 A CN 101068014 A TW 200746440 A
WO 2009/044659 A1	09.04.2009	(Family: none)
JP 2006-108506 A	20.04.2006	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 21/288(2006.01)i FI: H01L21/288 M														
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（IPC）） H01L21/288 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
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												
X	JP 2013-214649 A (旭硝子株式会社) 17.10.2013 (2013 - 10 - 17) 段落[0028], [0064], [0146], [0180], [0191], [0208]-[0247], [0293], 図2, 3	1-3, 5-18												
A		4, 19, 20												
A	JP 2007-150258 A (セイコーエプソン株式会社) 14.06.2007 (2007 - 06 - 14) 全文, 全図	1-20												
A	JP 2007-300012 A (セイコーエプソン株式会社) 15.11.2007 (2007 - 11 - 15) 全文, 全図	1-20												
A	WO 2009/044659 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 09.04.2009 (2009 - 04 - 09) 全文, 全図	1-20												
A	JP 2006-108506 A (セイコーエプソン株式会社) 20.04.2006 (2006 - 04 - 20) 全文, 全図	1-20												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 15.04.2020		国際調査報告の発送日 28.04.2020												
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 佐藤 靖史 50 5895 電話番号 03-3581-1101 内線 3559												

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/005689

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2013-214649	A	17.10.2013	(ファミリーなし)	
JP	2007-150258	A	14.06.2007	US 2007/0099396	A1
				全文, 全図	
				KR 10-2007-0045927	A
				TW 200721279	A
				CN 1956631	A
JP	2007-300012	A	15.11.2007	US 2007/0257261	A1
				全文, 全図	
				KR 10-2007-0107593	A
				CN 101068014	A
				TW 200746440	A
WO	2009/044659	A1	09.04.2009	(ファミリーなし)	
JP	2006-108506	A	20.04.2006	(ファミリーなし)	