

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-536699
(P2008-536699A)

(43) 公表日 平成20年9月11日(2008.9.11)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
B 8 1 C 1/00 (2006.01)		B 8 1 C	1/00	3 C 0 8 1
C 2 5 D 5/02 (2006.01)		C 2 5 D	5/02	4 K 0 2 4

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁)

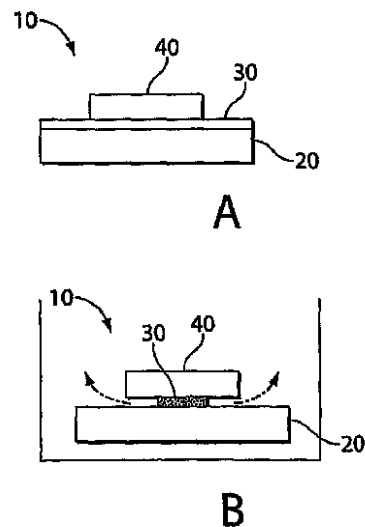
(21) 出願番号 特願2008-506776 (P2008-506776)
 (86) (22) 出願日 平成18年4月14日 (2006.4.14)
 (85) 翻訳文提出日 平成19年11月28日 (2007.11.28)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/014184
 (87) 国際公開番号 W02006/113492
 (87) 国際公開日 平成18年10月26日 (2006.10.26)
 (31) 優先権主張番号 60/671, 415
 (32) 優先日 平成17年4月14日 (2005.4.14)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 502333862
 プレジデント・アンド・フェローズ・オブ
 ・ハーバード・カレッジ
 アメリカ合衆国マサチューセッツ州02138
 ケンブリッジ・クインシーストリート17
 (74) 代理人 100078282
 弁理士 山本 秀策
 (74) 代理人 100062409
 弁理士 安村 高明
 (74) 代理人 100113413
 弁理士 森下 夏樹
 (72) 発明者 リンダー, ピンセント
 スイス国 ツェーハー 1020 レネン
 ス, リュド ベルドゥー 7ビー
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マイクロ加工のための犠牲層における調節可能な溶解度

(57) 【要約】

本発明は、重合体を含む犠牲材料を使用した製造方法を提供する。ある実施形態における重合体は、製造プロセスで使用される、少なくとも1つの溶媒（例えば、水溶液）に対する溶解度を変更するために処理され得る。犠牲材料の調製は、迅速かつ簡易であり、犠牲材料の溶解は、穏やかな環境で実行され得る。本発明の犠牲材料は、選択された対応する物理的構造のために犠牲層が使用される、表面マイクロ加工、バルクマイクロ加工および他のマイクロ加工プロセスに役立つ。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

マイクロ製造プロセスまたは他の小規模の製造プロセスの方法であって、
重合体を含む犠牲材料を基板に形成するステップであって、前記重合体は、前記製造プロセスで使用される、少なくとも1つの溶媒に対するある溶解度を持つステップと、
前記溶媒に対する前記重合体の前記溶解度を変更するために前記重合体を処理するステップと、
犠牲材料として前記重合体を使用して、製造プロセスを実行するステップと、
少なくとも部分的に前記重合体を前記溶媒に溶解することにより、前記重合体を除去するステップと、を含む方法。

10

【請求項 2】

最初に前記溶媒に対する前記重合体の前記溶解度を変更するために前記重合体を処理し、次に前記重合体をレジストとして使用するステップを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2】

最初に前記重合体をレジストとして使用し、次に前記溶媒に対する前記重合体の前記溶解度を変更するために前記重合体を処理するステップとを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記溶媒は、水溶液である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記重合体は、ポリ(アクリル酸)、デキストラン、ポリ(メタクリル酸)、ポリ(アクリルアミド)、ポリ(エチレンイミン)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(エチレンオキシド)、キトサンまたはスクロースである、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 6】

前記重合体は、ポリ(アクリル酸)、デキストランまたはポリ(メタクリル酸)である、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記重合体は、ポリ(アクリル酸)である、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 8】

前記基板は、接着層をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記接着層は、ポリ(アクリル酸)を含む、請求項 8 に記載の方法。

30

【請求項 10】

前記処置するステップは、二価のイオンを用いて処理するステップを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記二価のイオンは、 Ca^{2+} または Cu^{2+} である、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記二価のイオンは、 Ca^{2+} である、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 13】

マイクロ製造プロセスまたは他の小規模の製造プロセスの方法であって、
水溶液に可溶性である重合体を含む犠牲材料を基板に形成するステップと、
前記重合体が水溶液に実質的に不溶性になるように、二価のイオンで前記犠牲材料を処理するステップと、
前記重合体が水溶液に可溶となるように、前記犠牲材料から二価のイオンを除去するステップと、
前記犠牲材料を除去するステップと、を含む方法。

40

【請求項 14】

前記重合体が水溶液に実質的に不溶性の間に、水溶液中で製造プロセスを実行するステップをさらに含む、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

50

前記重合体は、ポリ(アクリル酸)、デキストラン、ポリ(メタクリル酸)、ポリ(アクリルアミド)、ポリ(エチレンイミン)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(エチレンオキシド)、キトサンまたはスクロースである、請求項13に記載の方法。

【請求項16】

前記重合体は、ポリ(アクリル酸)、デキストランまたはポリ(メタクリル酸)である、請求項15に記載の方法。

【請求項17】

前記重合体は、ポリ(アクリル酸)である、請求項15に記載の方法。

【請求項18】

前記基板に接着層を形成するステップをさらに含む、請求項13に記載の方法。

10

【請求項19】

前記接着層は、ポリ(アクリル酸)を含む、請求項18に記載の方法。

【請求項20】

前記処理するステップは、二価のイオンを用いて処理するステップを含む、請求項13に記載の方法。

【請求項21】

前記二価のイオンは、 Ca^{2+} または Cu^{2+} である、請求項20に記載の方法。

【請求項22】

前記二価のイオンは、 Ca^{2+} である、請求項20に記載の方法。

【請求項23】

20

マイクロ製造プロセスまたは他の小規模の製造プロセスの方法であって、ポリ(アクリル酸)を含む前記犠牲材料を基板に形成するステップであって、前記ポリ(アクリル酸)が一価のイオンと会合しており、前記犠牲材料が水溶液に可溶性である、ステップと、

前記ポリ(アクリル酸)が二価のイオンと会合し、犠牲材料が水溶液に実質的に不溶性になるように、前記二価のイオンで前記犠牲材料を処理するステップと、

犠牲材料として前記ポリ(アクリル酸)を使用して製造プロセスを実行するステップと、

前記犠牲材料が水溶液に可溶となるように、前記ポリ(アクリル酸)から二価のイオンを除去するステップと

30

前記犠牲材料を除去するステップと、を含む方法。

【請求項24】

前記一価のイオンは、 Na^+ である、請求項23に記載の方法。

【請求項25】

前記二価のイオンは、 Ca^{2+} または Cu^{2+} である、請求項23に記載の方法。

【請求項26】

前記二価のイオンは、 Ca^{2+} である、請求項25に記載の方法。

【請求項27】

前記溶媒は、水溶液であって、前記方法は、

前記重合体を第一のイオン交換反応に供することにより、前記溶媒に対する前記重合体の溶解度を下げるために、前記重合体を処理するステップと、

40

前記重合体を犠牲材料として使用して、前記製造プロセスを実行するステップと、

製造後、前記重合体を第二のイオン交換反応に供することにより、前記溶媒に対する前記重合体の溶解度を上げるために、前記重合体を処理するステップと、

少なくとも部分的に前記重合体を前記溶媒に溶解することにより、前記重合体を除去するステップと、を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項28】

前記第一のイオン交換反応は、前記重合体内の少なくともある一価のイオンを二価のイオンで置き換えることを含み、前記第二のイオン交換反応は、前記重合体内の少なくともある二価のイオンを一価のイオンで置き換えることを含み、請求項27に記載の方法。

50

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

(背景)

現在、マイクロ機械加工などのマイクロ製造プロセスに主に使用される犠牲層は、ほぼ独占的に無機材料であり、もっとも一般的に用いられているのは、シリカ、すなわち、二酸化ケイ素 (SiO_2) である。フッ化水素酸 (HF) 水溶液は、他の材料の中で、ケイ素および窒化ケイ素の存在下で選択的に SiO_2 を腐食する。この酸は、熱的に成長した SiO_2 より速くリンケイ酸ガラス (PSG) も腐食し、ケイ素または窒化ケイ素の微細構造にごくわずかの損傷を与えるだけで、最大 $2000\ \mu\text{m}$ の大きさまで PSG をアンダーエッチングできる。 HF はまた、金属酸化物および有機重合体を含めて、他の多くの材料を腐食する。例えば、チタンおよびアルミニウムなどのいずれかの非ケイ素系の素材が、 HF 腐食により除去される犠牲層として使用され得るが、酸化物を超えたこの腐食の低い選択性が、比較的脆弱なマイクロ電子材料の広い範囲にわたる実用性を制限している。さらに、 HF の毒性が、未経験のユーザーにとって不便および/または有害となり、廃棄の条件が厳しくなる。アルミニウム用 HF フリーの腐食液は、入手可能であり、酸と酸化物質、例えば、濃リン酸、濃硝酸、過酸化水素および酢酸などの混合物に基づくが、これらもまた、いくつかの脆弱な材料と適合しない。酸ベースの犠牲材料を除いて、多孔質ケイ素は、マイクロシステムの製造において犠牲材料として使用され得ることが示されている。これは、 KOH などのアルカリ性環境での最終的な溶解により除去され得る。

10

20

【0002】

有機重合体であるポリ(イミド)、 PMMA およびフォトレジストも、マイクロ機械加工用に犠牲層として使用されている。反応性イオン腐食 (RIE) によるポリ(イミド) フィルムの除去はほとんどの無機材料と適合するが、 RIE はほとんどの有機材料の腐食に関してあまり選択性がない。フォトレジストの犠牲層は、アセトンに溶解することにより、または熱分解により除去され得るが、これらの除去ステップは、他の多くの有機重合体と非適合性である。犠牲層として使用されるフォトレジストも、その熱感受性により制限される。つまり、フォトレジストフィルムは、高温に長期曝された後にアセトンに不溶性になる。従って、フォトレジストの犠牲層は、一般的に、無機材料のみを含むシステム、および高温への曝露が最小限であるプロセスに限定される。ポリカーボネート、ポリスチレンおよびポリノルボルネンは、封止されたナノチャネルの調製などの非常に特殊な用途の犠牲材料として報告されている。腐食または熱分解により除去されるポリ(ジメチルシロキサン)、ポリ(メチルメタクリレート) およびエポキシベースの重合体が、金属の熱交換器の製造のために犠牲テンプレートとして使用されている。

30

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0003】

(発明の要旨)

本発明は、犠牲層が選択された対応する物理的構造体を作製するために使用される、表面マイクロ機械加工、バルクマイクロ機械加工および他のマイクロ製造プロセス用の犠牲層としての水溶性重合体を提供する。水溶性 PAA およびデキストランは、犠牲層の背景で最も有用な性質の組み合わせを示すことが実験的に見出されたので、本発明によると、好ましい犠牲材料である。これらの犠牲層の調製は、迅速かつ簡易であり、それらの溶解は、水中または NaCl 水溶液中などの穏やかな環境で実行され得る。これらの犠牲材料は、マイクロ機械加工および他のマイクロ電子用途用の HF ベースの化学の代用物を提供し、選択的な犠牲材料の腐食を必要とする製造シーケンスのための有機重合体、容易に酸化される金属、 ITO および他の金属酸化物の使用を可能にする。

40

【0004】

本発明は、製造シーケンス中に犠牲材料の溶解度を調節する能力をさらに提供する。好ましくは、犠牲材料の溶解度は、本発明によると、完全に反転することが可能である。例

50

えば、本発明は、 Na^+ の Ca^{2+} でのイオン交換による、水中でのPAAの溶解度の可逆的修正を提供する。この可逆的溶解度修正技術は、シリコンウェハ上でのマイクロ機械加工に有用であり、多重レベルの製造を、以前にはHF、プラズマ酸化または他の過酷な化学物質へのその感受性に起因して除外されていた材料の範囲に拡大する。

【0005】

本発明は、金属微細構造体の調製方法をさらに提供する。このような一例として、金属構造体は、例えば、インジウムスズ酸化物（ITO）で被覆されたポリ（エチレンテレフタレート）（PET）ディスク上に電着により形成される。さらに、本発明は、プラスチック基板およびシリコンウェハ上で調製されたエポキシベースの重合体の自立構造体を製造するための技術を提供する。

10

【0006】

本発明のマイクロ製造方法は、MEMSの製造、ならびに代表的に SiO_2 および/またはアルミニウムのいずれかに被包されたCMOSチップの表面に直接MEMSを組み込むために特に有用である。

【0007】

本発明は、重合体が製造プロセスで使用される溶媒の少なくとも一つに対してある溶解度を有する重合体を含む犠牲材料を基板に形成するステップと、溶媒に対する重合体の溶解度を変更するために重合体処理するステップと、犠牲材料として重合体を使用して製造プロセスを実行するステップと、溶媒に重合体を少なくとも部分的に溶解して重合体を除去するステップを含む、マイクロ製造プロセスまたは他の小規模な製造プロセスの方法を提供する。

20

【0008】

本発明は、重合体が水溶液中に可溶である重合体を含む犠牲材料を基板に形成するステップと、重合体が水溶液中で実質的に不溶性になるように二価のイオンを用いて犠牲材料を処理するステップと、重合体が水溶液中で可溶性になるように犠牲材料から二価のイオンを除去するステップと、犠牲材料を除去するステップとを含む、マイクロ製造または他の小規模製造のプロセスの方法も提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

（発明の詳細な説明）

30

本発明によると、マイクロ加工または他のマイクロ製造プロセスにおいて、水溶性重合体が犠牲層として使用される。本明細書でいう用語「犠牲」とは、多様な材料が機械的な構造を製造するためにプロセスされる製造ステップのシーケンスで機械的なプレースホルダーとして使用される材料層を意味する。機械的構造とは、一度、所定の構造上の特徴が形成されると、他の材料がその位置に維持されている間に犠牲層が除去され、よって、所望する機械的構造を製造することができる。犠牲層は、例えば、基板に保留された構造だけでなく、例えば、可動要素および製造シーケンス最後の最終幾何学構造で開放される他の3次元の特徴を含む機械的構造を製造するための重要な製造ツールである。

【0010】

本発明は、マイクロ製造または他の製造プロセスで、材料がプロセスで使用される少なくとも一つの溶媒に関して溶解度を変更できる犠牲材料として使用するのに適切な材料を提供する。水溶性材料は、本明細書で本質的に記述されるが、他の溶媒に関して溶解度を有する材料が同様の方法で使用され得ることを理解されたい。本開示に基づき、当該分野の普通の習熟者は、必要以上の実験をせずに、プロセスで使用するための非水溶性ベースの溶媒および関連する材料を選択することができる。

40

【0011】

記述するように、ある特定の実施形態において、本発明は、周囲の材料にほとんどまたは全く影響を与えずに層を除去することができる犠牲層として、水溶性重合体材料を提供する。表1は、本発明でおよびその性質を使用するための水溶性重合体の候補をいくつか同定する。表1の水溶性重合体は、全てバルクで入手可能であり、よって、便宜上、大規

50

模な製造プロセス用に得ることができる。

【0012】

本発明で使用する材料は、当該分野において通常の技術を有する者により、必要以上の実験をせずを選択されることができる。これらの材料の選択において、材料の化学構造を最初に見たほうが良い。例えば、材料が水性ベースの溶媒の溶解度に関して調節するのが望ましい場合、イオン含量および/またはイオン交換が、材料中で材料をいくらか水で溶解状態になるかどうかを判断するために、材料の化学構造を見たほうが良い。他の材料も、溶解度の調節の可能性において分子レベルで同様に調査されることができる。さらに、簡単なスクリーニングテストも、材料が、プロセス中、構造で保留されるのが望ましい環境で溶解しにくい状態になり（例えば、犠牲材料としての使用のため）、次にシステムから除去するためにより溶解しやすい状態になるように、材料が特定の溶媒で溶解度を調節できるかを判断するために使用され得る。日常の検査環境で実行され得る、簡単なテストは、溶媒中の材料の溶解度を変更する可能性のある多様な候補の環境に材料に曝し、次に、変更後、候補の溶媒に材料を曝すことにより、溶解度を判断するためのプロセス溶媒の多様な候補に単に曝すことを含む。異なる材料のサンプルの一部が本テストの別々の段階で使用されるか、材料の単一分が本テストの全部に対象となり得る。材料のクラスが本発明の方法で使用するのに適切である可能性があると同定された場合、そのクラスの個々のメンバーは、その有効性を判断するために、実際のプロセス環境で使用する前にスクリーニングされ得る。

10

【0013】

本発明の有機重合体犠牲層のフィルムは、スピンコーティング、次に、残りの溶媒を除去するために焼くことによりフラット基板で調製され得る。実験的手順において、水中の5% (w/v) の重合体溶液が表1に挙げる各重合体のために調製され、代わりに1% w/vを用いて100kDaから調製されたポリ(エチレンオキシド)、1.7% w/vを用いて調製されたポリ(メタクリル酸)および2.5% w/vを用いて調製されたポリ(ビニルアルコール)を除き、対応する犠牲層が15秒間、3000rpmでスピンコーティングすることにより調製された。次に、基板をホットプレートに150°Cで2分間設置してフィルムを乾燥させた。

20

【0014】

次に、スピンおよび焼かれたフィルムの均一性が確認された。フィルムの均一性は、2つ以下の異質物が、3インチウェハ上で明視野モードの光学顕微鏡で検知された場合、「良好」と判断された。フィルムの溶解は、フィルムが1秒以下で水に溶解された場合、「良好」と判断された。リソグラフィステップ後の水中での溶解度は、SU8-2010レジストのディスクが、以下に記述する実験例後、水中で剥離された場合、「良好」と判断された。各フィルムの二乗平均根(RMS)の粗さは、AFMにより測定された。フィルムの調製前に、0.21nmのRMSの粗さは、ケイ素基板上で測定された。

30

【0015】

一連の実施形態において、ポリ(アクリル酸)(PAA)、デキストランおよびポリ(メタクリル酸)(PMA)は、本発明による犠牲材料として使用される。これらの材料は、i)スピンコーティング後のフィルムの均一性、ii)フォトリソグラフィ前および後の水溶性フィルムおよびiii)フォトリソグラフィ前および後の有機溶媒中の不溶性フィルムの製造を可能にする水溶性犠牲層を提供する材料の例である。しかし、PMAの水中での低い溶解度のため、1.7%(w/v)以上の濃度のこの重合体の水溶液は、調製できない。この制限は、スピンコーティングによる厚いフィルム(>500nm)を調製することを不可能にする。よって、多くの用途において、PAAおよびデキストランの犠牲層が最も好まれる。

40

【0016】

犠牲層を基板上にスピンコーティングした場合、フィルムの最終の厚さは、重合体溶液の粘度、つまり、重合体の濃度および分子量、およびスピンコーティングの速度に依存する。被覆パラメータの機能としてのフィルムの厚さの評価のために、フィルムは、100

50

0 rpmと4000 rpmの範囲の速度で、これらの溶液の平坦基板へのスピニングにより、2.5%と19% (w/v) PAAおよび2.5から20% (w/v) デキストランの範囲の水溶液から調製された。犠牲層は、水差しから水を流して基板の表面の約半分から溶解され、次に、基板を窒素ガス気流で乾燥させた。フィルムの厚さは、各基板の異なる3カ所での形状測定値の平均により判断された。

【0017】

図1Aおよび1Bは、それぞれ19%~2.5% (w/v) のPAA (50 kDa) の水溶液を使用したPAAフィルム、および20%~2.5% (w/v) のデキストラン (66 kDa) の水溶液を使用したデキストランフィルムのスピニング速度および重合体濃度の機能としてのフィルムの厚さの作図である。エラーバーは、 $n = 3$ を用いた平均偏差で示す。

10

【0018】

多様な被覆速度と溶液内容を用いて、PAA犠牲層の厚さは、約40 nmと9 μ mの間で調整され得、デキストラン犠牲層の厚さは、約40 nmと1.1 μ mの間で調整され得ることが分った。50 kDa PAA水溶液の粘度は、5%で $1.49 \cdot 10^{-2}$ Pa·s、19%で $3.67 \cdot 10^{-1}$ Pa·sであり、66 kDa デキストラン水溶液は、5%で $2.94 \cdot 10^{-3}$ Pa·s、20%で $2.85 \cdot 10^{-2}$ Pa·sであった。

【0019】

デキストランおよびPAA犠牲層は、ほとんどの有機溶媒で不溶性である。PAA層は、酢酸およびイソプロピルアルコールで不溶性であることが分っている。PAA層は、 γ -ブチロラクトン、1-メトキシ-2-プロパノール-アセテート (PGMEA) および1-メチル-2-ピロリジノン (NMP) でも不溶性である。これらの溶媒は、重要な3溶媒、つまり、それぞれ、初期重合体樹脂用の溶媒、展開剤および剥離用溶媒である。PAA層は、ビスフェノール-A-ホルムアルデヒドおよびMicroChem, Inc.製のSU8などのエポキシベースのフォトレジストで不溶性であることがさらに分った。PAAフィルムは、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ヘキサン、エタノールおよびジメチルスルホキシドで安定することも分った。PAAフィルムの厚さは、これらの溶媒の一つに1時間浸漬後、20%以上変化しない。しかし、デキストランフィルムは、破損される、つまり、エタノールに曝されるとmmスケールの穴がフィルムに現れ、ジメチルスルホキシドに完全に溶解されることが実験から分った。しかし、デキストランのフィルムは、他の溶媒、つまり、アセトン、イソプロピル、 γ -ブチロラクトン、PGMEA、NMP、アセトニトリルおよびヘキサンで安定することが分った。

20

30

【0020】

本発明によると、一度、水溶性犠牲層が形成され、関連構造材料が選択された位置で形成されると、犠牲層は、それから犠牲層を水と接触させ除去される。水への犠牲層の溶解は、SU8-2010フォトレジストディスクの配列が犠牲層に形成され、次に、犠牲層がディスクの剥離により除去されたプロセスを実行することにより実験的に検証された。図2Aに示すように、選択された水溶性重合体犠牲層30がケイ素基板20に沈着された後、SU8-2010フォトレジストのディスク40は、図2Aの断面図に示す構造10を形成するために、フォトリソグラフィーの単一ステップで犠牲層に直接パターン形成された。ディスク40の直径は、20 μ m~1200 μ mの範囲であった。構造10は、それから、犠牲層30を剥離するために、水に浸漬された (図2B)。図3は、(a) PAAおよび(b) 水中のデキストランの犠牲層の溶解により、SU8から作成された10 μ mの厚さのディスクを完全に剥離するために要する時間の作図である。エラーバーは、平均 ($n = 3$) からの偏差を示す。このデータは、PAA上に調製されたディスクが、デキストラン上に調製されたディスクより2倍速く剥離されたことを示す。

40

【0021】

表2は、SiO₂、リンケイ酸ガラス、ポリ(イミド) (例えば、HD Microsystems, Parlin, NJの熱的に加流されたP12610エポキシ樹脂) およびポジ形フォトレジスト (例えば、Clariant; Charlotte, NCのAZ

50

1518、AZ4400およびAZ4620などのノボラックジアズキノンに基づく樹脂)などの犠牲層として使用された他のタイプと、PAAおよびデキストランの腐食速度の比較を示す。フィルムは、ポリ(エチレンオキシド)100kDa(1%w/v)、ポリ(メタクリル酸)(1.7%w/v)およびポリ(ビニルアルコール)(2.5%w/v)を含む水への溶解度が低い重合体を除く、5%(w/v)重合体溶液からスピンコーティング(3000rpm,15s)により調製された。次に、基板を2分間、150°C

のホットプレートに設置して、フィルムを乾燥させたフィルムの均一性に関して、表2で使用されるように、用語「良い」は、3インチウェハ上に光学顕微鏡で検知可能な2つ以下の異質物の主観的な所見である。フィルム溶解度においては表2で使用されるように、用語「良い」は、1秒以下でフィルムが水に溶解することを示す。犠牲層の腐食速度は、剥離された物の幾何学構造に依存することを認識する。表2で表されるデータは、幾何学構造の依存を考慮に入れておらず、ガイドラインとしてのみ使用されるべきである。これらのデータは、水溶性犠牲層が、例えば、1%HF中のSiO₂など、個々の腐食剤の従来の犠牲材料より最大4桁分速く水に溶解することを示す。他の材料と比較した水のPAAおよびデキストランの選択性も、ケイ素窒化物へのHFなどの従来の腐食剤のそれよりも非常に良好である。

【0022】

水溶性犠牲層のこの高い腐食選択性は、PAAがプラスチックディスクまたはITO被覆された基板上の犠牲層として使用された、さらなる剥離プロセスにより実験的に例証された。図4は、水に浸漬中、様々な時間間隔で、ITOフィルムで被覆されたPETシートのエポキシフォトレジスト(SU8-2010)で調製された200×200μm²の正方形カンチレバーのフィルム60の画像を示す。溶解境界部70は、剥離プロセス中のフィルム60のPAA除去の進行を示す。図4に示すように、約27秒内に、構造は、完全に切り取られている。この迅速な犠牲層の除去は、デキストラン層上で形成された重合したSU8の4cm²個体シートを使用した剥離プロセスによりさらに実験的に例証された。SU8シートは、水に約12時間基板を浸した後、完全に除去された。

【0023】

本発明によると、この迅速な水溶性重合体犠牲層の溶解は、最大ウェハサイズの距離を包含する微細構造フィルムの剥離に使用され得る。この能力は、金属フィルムのシャドー蒸着のマスクとして使用されたPAAフィルムのcm規模の構造のSU8で実験的に例証された。図5A~Eは、プロセス中のステップの断面図を示す。図5Aに示すように、PAAフィルム100は、基板90に形成され、SU8層110は、PAAフィルム100にスピンコーティングされた後、構造80を形成するためにフォトリソグラフィにより構成された。図5Bに示すように、PAAフィルム100は、水に溶解され、SU8層110は、剥離により回収された。シャドーマスクとして作用するSU8構造フィルム110は、第二の基板120に設置された(図5C)。金属の薄い層は、層130を形成するために金属蒸着によりサンプルに堆積された。ここで、層130は、PAAフィルム110の表面に形成された金属構造140、および基板120の表面に形成された金属構造150を含む。図5E、SU8層110が除去され、シャドーマスクの開口部を通して堆積された金属構造140のパターンが明らかになったところを示す。

【0024】

図6A~Bは、図5のプロセスを使用して基板170に作られたAu形質の光学顕微鏡の画像を2つ示す。金の層は、五角形の開口部を有するマスク150に堆積された。マスク150は、図6Aに示すように、ピンセットで壊され、微便的に除去され、マスク150の開口部を通して基板170上に形成された金形質160を曝露した。図6Bは、金形質160を曝露するために部分的に除去されたマスク150の拡大画像を示す。金属堆積中、マスクと基板間に十分な接触を果たすために、広範囲(つまり、>10mm²)に渡り平面を維持するSU8シートを得ることが好まれることを認識する。

【0025】

本発明によると、水溶性重合体犠牲材料の溶解度は、イオン交換プロセスにより製造シ

10

20

30

40

50

一ケンス中に選択的に変更され得る。水溶性フィルムの溶解度の容易性は、i) 剥離による形質の迅速な剥離およびii) 現在使用される腐食剤と非適合性である材料を含む仕様に対して有利である。しかし、水溶性フィルムの溶解度の容易性は、意図する除去の前に水溶液に犠牲材料を曝すことを必要とするマイクロ加工または他の製造プロセスに制限がある。本発明によると、この制限は、例えば、フィルムの水溶解度を低くするまたは削除するための、フィルムの水溶解度を変更する適切な化学物質で犠牲層を処理することにより克服され得る。次に、以下に記述するように、フィルムの水溶解度は、当該製造シーケンスで所望されるように回復され得る。

【0026】

例えば、PAAを含む犠牲層は、PAAが水に溶解するように Na^+ などの一価のイオンと結合する(例えば、イオン結合などの結合の形成)側鎖を有し得る。PAA犠牲層は、PAAが水に不溶性になるように、PAAの側鎖が二価のイオンと結合するよう Ca^+ などの二価のイオンで処理され得る。犠牲材料が水溶液で可溶になり、よって、水溶液で処理することにより除去されるように、二価のイオンは、製造プロセス中、いつでも(例えば、 Na^+ などの一価のイオンで処理することにより)ポリ(アクリル酸)から除去され得る。例えば、PAA犠牲層を考慮した場合、PAA重合体の側鎖は、(Na^+)-カルボキシレート基を含む。 Na^+ イオンがカルシウムイオンに交換された場合、PAA鎖は、ブリッジとなり、実質的に水不溶性PAA- Ca^{2+} 重合体を作り出す。本発明によると、カルシウムイオン源へのPAA犠牲層の曝露は、一時的に水不溶性になる犠牲層を作り出すために実行される。この溶解度の変更は、 CuCl_2 および CuSO_4 水溶液の形態での Cu^{2+} などの他の二価のイオンでも達成することができる。しかし、 Cr^{3+} などの三価のイオンは、一般的に、PAAフィルムを水不溶性にしないことが実験的に分かった。

10

20

【0027】

PAA層の溶解度は、例えば、選択された溶液中に層を浸すことにより変更される。例えば、PAA層は、1分間、1Mの水性 CaCl_2 溶液に層を浸すことにより水不溶性になり得る。結果として生じたPAA- Ca^{2+} 層は、水中で少なくとも1時間安定することが分かった。

【0028】

700nm以下の厚さのPAA層は、 CaCl_2 の溶液に浸漬された場合、溶解せず、水不溶性であることが実験的に立証された。700nm以上の厚さのPAAフィルムも水不溶性であるが、下の基板または他の近くの材料への密着を失う可能性がある。例えば、シリコンウェハ上のPAAフィルムの接着を向上するために、例えば、酸性PAA(pH約2.5)溶液と調製された密着層を使用することが好ましい。

30

【0029】

本技術の実験的例証において、5%(w/v)のPAA溶液は、基板にスピンコーティングされ、ホットプレートで15分間、150°Cでベーキングされた。結果として生じた酸性PAAフィルムは、Siまたは石英で長時間ベーキング後、水不溶性になるが、一般的にガラスおよび金属被覆された表面でベーキングされた場合はそうではないことが分かった。これらの知見は、Siウェハがその表面で SiO_2 の自然層を有する場合、PAA鎖が SiO_2 表面と共有結合を形成することを示唆する。約100Å以上で、エステル形成は、蒸発による水の損失を通してケイ素のシラノールを用いたPAAのカルボキシル基の凝固により好まれることを理解されたい($\text{R}-\text{COOH} + \text{R}'-\text{SiOH} \rightarrow \text{R}-\text{COO}-\text{Si}-\text{R}' + \text{H}_2\text{O}$)。結果として生じたPAAフィルムは、もはや水に溶解されない。

40

【0030】

このような薄いベーキングされたPAAフィルムを適正位置に用いて、中性pH溶液から堆積した第二のPAAフィルムが、次に、第一フィルムの上に形成され得る。次に、上部PAAフィルムは、その溶解度を変更するために、 CaCl_2 溶液を用いて処理される。最大9μmの厚さのPAAフィルムの水性溶解は、この2ステップ手順により阻止さ

50

れ得ることが実験的に立証された。

【0031】

本発明によると、一度水溶性犠牲層が水に不溶性になると、製造ステップまたは層の水への曝露を伴うステップが実行され、次に、犠牲層が再び水溶性になり、それによって水への最終曝露により層が除去可能になる。例えば、不溶性 PAA - Ca²⁺ 層は、NaCl ([NaCl] = 10 mM ~ 1 M) 溶液に浸漬することにより再び水溶性になり得る。溶液中のナトリウムイオンの過剰は、PAA - Ca²⁺ フィルムのカルシウムイオンを置き換え、> 10 mM NaCl 溶液に 1 秒以内にカルシウム交換した PAA フィルムを溶解する。

【0032】

PAA - Ca²⁺ フィルムは、水に完全に不溶性であるが、100 μM の NaCl 5 pH 4 HCl または pH 9 NaOH などの塩類の水溶液中で、唯一、限られた安定性（例えば、約 5 分間の浸漬）をもつことが実験的に立証された。しかし、他の塩類の水性溶液にさらに CaCl₂ を追加すると、数桁分、PAA - Ca²⁺ フィルムの安定性を向上する。例えば、PAA - Ca²⁺ フィルムは、およそ等モル量の Ca²⁺ イオンを含む 500 mM の NaCl 溶液中で、数時間、不溶性を維持することができる。より一般的には、全ての一価カチオンの合計に対する溶液中の 0.1 等量 Ca²⁺ の存在は、PAA - Ca²⁺ フィルムの不溶性を維持するのに充分であることが分る。

【0033】

しかし、このアプローチは、カルシウムイオンが Ca(OH)₂ の形態で沈殿し、PAA イオンブリッジを維持するための高濃度を効果的に維持できないので、強いアルカリ溶液中で効果を立証しないかもしれない。結果として、12 ~ 13 の pH 値をもつアルカリ性展開剤（Shipley ポジ型フォトレジストに使用される 351 展開剤など）は、現在、PAA 犠牲フィルムと非適合性である。

【0034】

本発明によると、その水溶性を変更するための PAA などのイオンブリッジの水溶性重合体の有用性は、金属形質が PAA の構成されたフィルムを通してニッケルの電着により製造される実験的実施例により示される。この実施例は、犠牲層自体が選択された構造を作成するためにパターン形成されることをさらに示す。

【0035】

図 7A に示すように、ITO 被覆されたポリエチレンテレフタレート (PET) 基板 180 は、PAA - Ca²⁺ 層 190 を生成するために処理された PAA フィルムで被覆された。SU8 領域 200 および 202 は、構造を定義するためのフォトレジストとして形成された (図 7B)。図 7C に示すように、PAA - Ca²⁺ 層 190 は、PAA - Ca²⁺ 構造 192 および 194 を形成するために SU8 のフォトレジストされたフィルムの開口部を通して、NaCl を用いて選択的に PAA - Ca²⁺ 層 190 を溶解することによりパターン形成された。SU8 マスク (例えば、SU8 領域 200 および 202 を含む) は、次に、NMP に浸漬することにより除去された (図 7D)。水溶液が SU8 の表面を湿潤したことを確実にするために、洗剤 (0.05% Tween) を含んだ 1M NaCl として腐食剤を提供した。次に、PAA - Ca²⁺ (例えば、PAA - Ca²⁺ 構造 192 および 194 を含む) の曝露フィルムに達するために、生理用食塩水を SU8 の小さな直径 (つまり、< 50 μm) の開口部を通して浸透させた。一般的に、重合した SU8 の除去は難しく、剥離層の適用を必要とする。本実験的実施例において、SU8 は、シリコンウエハの表面からより非常に迅速 (つまり、1 時間以内) に PAA ベースフィルムから除去されることが分った。従って、本発明によると、SU8 を直接基板に使用するより、SU8 マスクを使用した PAA ベースフィルムなどの犠牲層をパターン形成するのがより簡単であることが理解される。これは、本発明の犠牲層の利点および有用性をさらに提供する。

【0036】

結果として得た PAA - Ca²⁺ 構造 192 および 194 を用いて、ニッケルは、ニッ

10

20

30

40

50

ケル層 210 を形成するために 1 または 20 mA cm⁻² の電流でスルファミン酸ニッケルの商業用溶液に基板を浸漬することにより電気メッキされた (図 7 E)。基板 180 は、パターン形成された PAA - Ca²⁺ (例えば、PAA - Ca²⁺ 構造 192 および 194 を含む) の開口部に金属の堆積に必要な電流を適切に導電することが分った。堆積が完了した後、PAA - Ca²⁺ 構造 192 および 194 は、上述の NaCl 溶液中で腐食することにより除去された (図 7 F)。

【0037】

図 8 A は、低倍率および高倍率の両方での、ニッケル層 210 のエッジ解析の SEM 画像を示す。図 8 B は、ニッケル層 210 の横方向解析の SEM 画像を示す。SEM 画像は、ニッケル形質のために処理されたエッジの粗さおよび横方向解析が、SU8 の初期層をパターン形成するのに使用された透明フォトマスクのそれに類似している (つまり、約 8 μm の解析) ことを示す。ニッケルイオンは、Ca²⁺ カチオンのように二価であり、PAA - Ca²⁺ 構造 192 および 194 を溶解できない。PAA - Ca²⁺ 構造層は、エレクトロニクス分野の用途用の「すぐに使用可能な」溶液の形で商業的に入手可能なスルファミン酸ニッケルの溶液中、40 で少なくとも 3 時間、安定した。PAA - Ca²⁺ 構造 192 および 194 のこの安定性は、図 8 C で示す 5 μm の厚さの構造などの厚い形質のニッケルの調製を可能にする。

10

【0038】

図 8 A の SEM 画像で示すようなニッケル形質のエッジ解析および図 8 B の SEM 画像で示すような横方向解析は、フォトリソグラフィーに使用された透明マスクにより判断された。ニッケルの領域は、SEM 画像で明るく見える。図 7 I の SEM により検証されるように、PAA - Ca²⁺ 構造は、厚いニッケル形質の電子構成中、長時間 (40 で > 3 時間)、スルファミン酸ニッケルの商業用溶液で安定した。

20

【0039】

本発明によると、例えば、マイクロ規模の表面マイクロ加工構造などの自立スタンド MEMS 構造は、犠牲層として PAA およびデキストランのような水溶性重合体のフィルムを使用して製造され得る。犠牲層の腐食状態が特に軽い場合、本発明の製造方法は、半導体、金属、重合体および他のマイクロエレクトロニクス材料を含む、多様なマイクロエレクトロニクス材料と適合する。

【0040】

図 9 は、PET、SU8 およびアルミニウムがカンチレバーおよび基板の表面に対する水溶性犠牲層により支持されたブリッジ構造の製造に使用される、自立スタンド構造製造の実験的実施例を示す。例示的な実施形態において、犠牲層 310 (例えば、PAA - Ca²⁺ 層) は、図 9 A に示すように、基板 300 上に形成される。SU8 フィルムは、犠牲層 310 上に形成され、SU8 領域 320 および 322 を形成するために、SU8 フォトリソグラフィーを使用してパターン形成される (図 9 B)。犠牲層 310 は、本明細書で記述されるように、それぞれ自立スタンド長 340 および 342 をもつ SU8 構造 330 および 332 を形成するために除去され得る。自立スタンド構造 330 および 332 は、それぞれスペース 350 および 352 により、基板 300 から分離される。いくつかの場合において、PET 基板上の距離が > 500 μm の範囲であるブリッジは、図 9 に示すように、形成され得る。

30

40

【0041】

本表面マイクロ加工技術において、犠牲層は、小さい形質が自立スタンドになる (約 40 s) まで、水中で腐食されるが、大きい構造は、下の無処理の犠牲層の基板に結合されたままである。図 10 は、19% w/v での PAA 溶液を用いた PAA 犠牲層を使用して PET シート上に作成された 80 μm 幅の SU8 ブリッジの SEM 画像を提供する。本プロセスで使用された全ての材料は、有機重合体を絶縁するため、10 nm の厚さの金フィルムが SEM の観察を可能にするため、サンプル上に提供された。図 11 は、20% w/v でのデキストラン溶液を用いたデキストランフィルムを使用して Si 上に調製された SU8 のカンチレバーの SEM 画像である。SU8 カンチレバーの形質は、図 4 のものと同

50

一である。

【0042】

柔軟な重合材料は、マイクロ製造に基板として使用される場合、Young率が製造構造の設計において考慮されなければならないことに留意されたい。例えば、 $10\mu\text{m}$ の厚さのPAA層の厚い犠牲層を焼く間に基板に生じるストレスは、PETシートなどの柔軟な基板を変形する可能性がある。基板の変形を削減するために、焼成中、基板のエッジに力を加え得る。例えば、約 50g の金属おもりが基板の周辺に沿って設置され得る。サブミクロンの厚さの犠牲層を使用した場合、基板の変形は生じない。

【0043】

剥離されたつり構造と基板の間のファンデルワールス力により生じる静摩擦の問題は、周知である。本発明によると、この静摩擦は、剥離に使用される水が蒸発する時、つり構造の基板への圧壊を避けるために、軽減または阻止され得る。静摩擦を避けるための例示的剥離方法において、一度水溶性犠牲層が構造から十分に除去されたら、腐食プロセスを停止するために、好ましくは即時に基板をイソプロパノールで洗浄し、それから、つり構造の剥離による表面張力を低下するためにヘキサンで洗浄することが望ましい場合、次に、さらなる圧壊を防止するために自立スタンド構造を乾燥させる。

10

【0044】

本発明は、導電性形質を含む自立スタンド構造の製造をさらに提供する。図9に示す技法に基づく本プロセスの実験的なデモンストレーションのマイクロ製造ステップの略図を図12に示す。犠牲層410は、基板400(図12A)上に形成され、領域420および422をもつパターン形成されたSU8層は、犠牲層410(図12B)上に形成される。導電性形質を生成するために、図12Cに示すように、金属層領域430、432および434を含む 50nm アルミニウムフィルムなどの金属フィルムを、構造材料(SU8など)または他の選択されたマイクロエレクトロニクス材料上で蒸発させた後、図12Dに示すように、犠牲層410が除去されると金属が剥離される腐食プロセスが実行される。図913は、 $19\%w/v$ でPAA犠牲層を使用してSiウエハ上に調製された導電性ブリッジおよびSU8微細構造上のフィルムの側面図を示すSEM図を提供する。

20

【0045】

アルミニウムフィルムは、PAAへの密着が不十分であるが、SU8構造材料には強固に密着するため、本プロセスは、特にPAA犠牲層の使用に適している。水との接触において、PAA層上のアルミニウムフィルムは、PAA表面から急速に分離するフレークを形成し、下にあるPAAフィルムを明らかにする。音波処理浴に基板を浸漬して、金属被覆されたSU8機械構造に損傷を与えることなくPAA層上の全てのアルミニウムを5秒以内で除去する。その後、図9Bに示すように、PAA犠牲層を腐食するために、自立スタンド構造が約40秒で基板から剥離されるまで、基板を水中に放置し得る。逆に、蒸発させたアルミニウムは、デキストランによく密着し、水中でのアルミニウムの剥離は、SU8の金属被覆された形質を剥離するのに必要とされる時間より遅い。これは、i)フィルムの厚さの可能範囲がデキストランよりPAAの方が大きい、ii)PAAフィルムの溶解度は、 Ca^{2+} または Cu^{2+} カチオンの添加により化学的に調節され得る、およびiii)金属フィルム密着がPAAに弱いいため導電性形質の調製が可能である、という3つがデキストランよりPAAを使用する主な利点であることを本発明により分ることを強調する。

30

40

【0046】

上述の実験的実施例において、材料を以下のように得た。PAA 50kDa およびポリ(メタクリル酸)は、Polysciences(Warrington, PA)から購入した。デキストラン 66kDa 、キトサン、ポリ(エチレンオキシド) 2kDa 、ポリ(ビニルアルコール)およびポリ(エチレンイミン)は、Sigma-Aldrich(St. Louis, MO)から得た。PAA 2kDa 、ポリ(エチレンオキシド) 100kDa およびポリ(アクリルアミド)は、 Sp^2 (Scientific Polymer Products Inc., Ontario, NY)から得た。SU8-2010

50

フォトレジストは、Microchem (Newton, MA) から購入した。ITO被覆PET基板 (200 μm の厚さ、 $R_s < 10$) は、Delta Technologies (Stillwater, MN) から得、非被覆PET基板 (約100 μm の厚さ) は、Polycrom (Bensalem, PA) から得た。

【0047】

実験的实施例で記述される形状測定結果は、Tencor (San Jose, CA) からのステップ200を用いて得た。電着のニッケル源は、Technic Inc. (Providence, RI) から購入したすぐに使用可能な(RTU)溶液、“S”スルファミン酸ニッケルであった。電着に適用される電流は、Princeton Applied Research (Oak Ridge, TN) の発電機Pentios t a t / Galvanostatモデル273を用いて調節された。フォトリソグラフィー用のフォトマスクは、CAD/Arts (Poway, CA) から得た。

10

【0048】

犠牲層調製の実験的实施例は、以下の手順を使用した。水中の25% (w/v) 溶液として購入したPAAは、pHインジケータバンドテストを用いて7.5のpHに達するまで、NaOHの飽和溶液で中和され、次に、適切な濃度に希釈された。デキストラン溶液は、適切なデキストランと水をバイアルで混合して調製され、デキストランの完全溶解は、バイアルを温水浴 (90~95) に設置して得た。シリコンウェハを、5%のHCl水溶液に5分間浸漬し、脱イオン水で洗浄して、窒素ガス流で乾燥させた。PET基板などの重合基板の表面は、酸素プラズマに短時間曝露して (30s, 18W) 親水性にした。これらの処理は、両方、PAA水溶液および基板上のデキストランの湿潤性を向上した。

20

【0049】

水溶性重合体の溶液を (5% (w/v) 以下または以上の重合体溶液に対して、それぞれ0.45 μm または5 μm の孔サイズ) 濾過し、表面の約90%が溶液で覆われるまで基板に分配した。犠牲層は、次に、15秒間、1000~4000 rpmで基板をスピニングすることにより調製され、ホットプレートで (ケイ素は150 で、重合体基板は95 で) 2分間フィルムをベーキングした。

【0050】

上の実験的实施例に記述するフォトレジスト構造は、製造者の説明書に従い調製された。PAAおよびデキストランの腐食速度の特性、Ni電着を用いた実験、および金属、犠牲層のシャドーマスク蒸発は、5% (w/v) の重合体溶液および3000 rpmでのスピニングにより調製された。自立スタンド犠牲層は、19%のPAAおよび20%デキストラン (w/v) の溶液、および1000 rpmでのスピニングにより調製された。犠牲層の腐食の特性は、脱イオン水を用いて実行された。他の全ての実験において、SU8形質上の水 (またはNaCl溶液) の湿潤性を向上するために、0.05%の濃度のTween 20が添加された。ニッケルは、1および20 mA cm^{-2} の間の一定の電流で電着された。自立スタンド形質は、40秒間水に浸漬することにより剥離された。

30

【0051】

40

【表 1】

表1. 犠牲層の水溶性重合体

重合体	フィルムの均一性	水中でのフィルムの溶解度	フォトリソグラフィ後の水中でのフィルムの溶解度	粗さ (nmでのRMS)
ポリ(アクリル酸)	良好	良好	良好	0.28
デキストラン	良好	良好	良好	0.27
ポリ(メタクリル酸)	良好	良好	良好	
ポリ(アクリルアミド)	良好	良好		
ポリ(エチレンイミン)	良好	酸性またはアルカリ性媒体で		
ポリ(ビニルアルコール)	良好			
ポリ(エチレンオキシド), 2kDa	良好	水性溶媒および不水性溶媒に可溶		
ポリ(エチレンオキシド), 100 kDa	半均一			
キトサン	半均一			
スクロース(砂糖)	半均一			

10

20

30

【 0 0 5 2 】

【表 2】

表2. 一般的に使用される犠牲層の腐食速度

材料	腐食剤	速度(ミクロン/分)
PAA, 50 kDa	水	750
デキストラン, 66 kDa	水	380
SiO ₂ (熱)	HF 1%	0.06
PSG (15wt% P)	HF 1%	2.4
SiO ₂ (熱)	濃 HF (24 M)	1.3
PSG (8wt% P)	濃 HF (24 M)	25
ポリ(イミド)	酸素プラズマ	4
ポジ型フォトレジスト	アセトン	1

40

本発明のいくつかの実施形態が、本明細書で記述および例示されたが、当該分野の技術者は、本明細書で記述された機能の実行および/または結果または利点を得るための様々な他の方法および構成を容易に想定でき、そのような変形、修正および改善のいずれも、本発明の範囲内であるとみなされる。より一般的に、本明細書に記述される当該分野の技

50

術者は、全てのパラメータ、材料、反応条件および構成は、実施例である、実際のパラメータ、材料、反応条件および構成は、本発明の教示が使用される本明細書に依存することを容易に理解する。当該分野の技術者は、単にルーチン実験を用いて、本明細書で記述された本発明の特定の実施形態の多くの等価物を認識または確認できる。従って、前述の実施形態は、単に例示であって、添付の特許請求の範囲およびその等価物の範囲内で、本発明は、詳細に記述されるような方法より別の方法で実践され得ることを理解する。本発明は、本明細書で記述される個々の特性、システム、材料および/または方法のそれぞれに方向づけされる。さらに、そのような特性、システム、材料および/または方法が互いに矛盾しない場合、そのような特性、システム、材料および/または方法の2つ以上の任意の組み合わせは、本発明の範囲内に含まれる。

10

【0053】

特許請求の範囲(上記明細書と同様)において、「構成する」、「含む」、「もつ」、「有する」、「含有する」、「からなる」、「作る」、「形成する」、「関与する」などの全ての移行句または含蓄の句は、制限がない、つまり、「含むが制限されない」という意味と解釈されるべきであり、よって、それ以降に挙げられる項目、およびその等価物だけでなく追加項目も含む。移行句または含蓄の慣用句である「一致する」および「本質的に一致する」のみが、それぞれ、制限または半制限と解釈されるよう明確に指示されなければ、本明細書および特許請求の本明細書で使用されるように、単数の表現は、「少なくとも1つ」の意味であることを理解するべきである。

20

【0054】

本明細書の記載および特許請求の範囲で使用されるように、句「および/または」は、そのように結合された要素の「いずれ、または、両方」、つまり、ある場合において結合的に存在し、また他の場合において選言的に存在する要素を意味することを理解するべきである。他の要素は、特に定義されたこれらの要素に関連するまたは関連しないに関わらず、「および/または」句により特に定義された要素以外に任意で存在し得る。従って、制限されない実施例として、「Aおよび/またはB」に参照は、ある実施形態において、Aのみ(任意にB以外の要素を含む)、他の実施形態において、Bのみ(任意にA以外の要素を含む)、また他の実施形態において、AおよびBの双方(任意に他の要素を含む)等を意味する。本明細書の記載および特許請求で使用されるように、「または」は、上述の「および/または」と同様の意味をもつことを理解するべきである。例えば、リストの項目を分類する場合、「または」または「および/または」は、包括的、つまり、要素の数またはリストの少なくとも1つを含むが、一つ以上も含み、任意に追加のリストされていない項目も含むと解釈され得る。逆に「一つのみ」または「まさに一つ」などの明確に示される唯一の用語は、要素の数またはリストのまさに一要素を含むことを意味する。一般的に、本明細書で使用されるように、用語「または」は、「いずれか」、「一つ」、「一つのみ」または「まさに一つ」などの排他性の用語に先行される場合、排他的な代替(つまり、「一方またはもう一方であるが、両方ではない」)を示すようにのみ解釈されるべきである。

30

【0055】

本明細書の記載および特許請求の範囲で使用されるように、句「少なくとも一つ」は、一つ以上の要素のリストに関して、特に示されない限り、要素リストの要素のいずれかまたは一つ以上から選択された少なくとも一つの要素だが、必ずしも要素リスト内に特定の挙げられた各および全ての要素の少なくとも一つを含むとは限らず、要素リストの要素のいずれの組み合わせを除外しないと理解されるべきである。この定義は、特定の同定された要素に関連するまたはしないに関わらず、要素が、句「少なくとも一つ」が意味する要素のリスト内で特定の同定された要素以外に任意に存在し得ることも可能にする。従って、制限されない実施形態のように、「少なくともAおよびBの一つ」(または同等に「AまたはB」、または同等に「Aおよび/またはB」)は、ある実施形態において、任意で一つ以上を含む少なくともBの存在を伴わないAの一つ(および任意でB以外の要素を含む)、他の実施形態において、任意で一つ以上を含む少なくともAの存在を伴わ

40

50

いBの一つ(および任意でA以外の要素を含む)、また他の実施形態において、任意で一つ以上を含む少なくともAの一つおよび任意で一つ以上を含む少なくともB(および任意で他の要素を含む)等を意味する。

【0056】

特許および開示された出願を含む本明細書で引用された参考文献の全ては、本明細書中に参考として援用される。本明細書および参考文献として引用したおよび/または本明細書で引用した資料が、開示に対立する、および/または矛盾した用語の使用および/または引用/参考文献の使用または本明細書で使用または定義されたものと異なる用語の定義を含む場合、本明細書が優先する。

【図面の簡単な説明】

10

【0057】

【図1A】図1Aは、19%から2.5%(w/v)のPAA水溶液(50kDa)を使用したポリ(アクリル酸)(PAA)フィルムを使用したデキストランフィルムにおけるスピコーティングの速度機能および重合体の濃度のフィルムの厚さを示す。エラーバーは、 $n = 3$ の標準偏差を示す。

【図1B】図1Bは、(b)20%から2.5%(w/v)のデキストラン水溶液(66kDa)を使用したデキストランフィルムにおけるスピコーティングの速度機能および重合体の濃度のフィルムの厚さを示す。エラーバーは、 $n = 3$ の標準偏差を示す。

【図2A】図2Aは、本発明のある実施形態による、SU8ディスク下のPAAフィルムの腐食の略図を示す。

20

【図2B】図2Bは、本発明のある実施形態による、SU8ディスク下のPAAフィルムの腐食の略図を示す。

【図3】図3は、(a)PAAおよび(b)水中のデキストランの犠牲層の溶解により、SU8ディスク径の機能として10ミクロンの厚さのSU8ディスクを剥離するために必要な時間を示す。

【図4】図4は、1ミクロンの厚さのデキストランの犠牲層の溶解の経時図を示す。

【図5A】図5は、本発明のある実施形態による、パターンマスクを通して電着による金属形質のマイクロ製造の略図を示す。

【図5B】図5は、本発明のある実施形態による、パターンマスクを通して電着による金属形質のマイクロ製造の略図を示す。

30

【図5C】図5は、本発明のある実施形態による、パターンマスクを通して電着による金属形質のマイクロ製造の略図を示す。

【図5D】図5は、本発明のある実施形態による、パターンマスクを通して電着による金属形質のマイクロ製造の略図を示す。

【図5E】図5は、本発明のある実施形態による、パターンマスクを通して電着による金属形質のマイクロ製造の略図を示す。

【図6A】図6Aは、本発明のある実施形態による、パターンマスクを使用して電着による金形質の光学顕微画像を示す。

【図6B】図6Bは、本発明のある実施形態による、パターンマスクを使用して電着による金形質の光学顕微画像を示す。

40

【図7A】図7は、パターンPAAのフィルムを通して電着によるニッケル形質のマイクロ製造の略図を示す。

【図7B】図7は、パターンPAAのフィルムを通して電着によるニッケル形質のマイクロ製造の略図を示す。

【図7C】図7は、パターンPAAのフィルムを通して電着によるニッケル形質のマイクロ製造の略図を示す。

【図7D】図7は、パターンPAAのフィルムを通して電着によるニッケル形質のマイクロ製造の略図を示す。

【図7E】図7は、パターンPAAのフィルムを通して電着によるニッケル形質のマイクロ製造の略図を示す。

50

【図 7 F】図 7 は、パターン P A A のフィルムを通して電着によるニッケル形質のマイクロ製造の略図を示す。

【図 8 A】図 8 A は、本発明のある実施形態による、I T O 被覆した P E T 基板上の電着したニッケルの S E M 画像を示す。

【図 8 B】図 8 B は、本発明のある実施形態による、I T O 被覆した P E T 基板上の電着したニッケルの S E M 画像を示す。

【図 8 C】図 8 C は、本発明のある実施形態による、I T O 被覆した P E T 基板上の電着したニッケルの S E M 画像を示す。

【図 9 A】図 9 は、本発明のある実施形態による、水溶性の犠牲層を使用した自立スタンド重合体構造の製造の略図を示す。

【図 9 B】図 9 は、本発明のある実施形態による、水溶性の犠牲層を使用した自立スタンド重合体構造の製造の略図を示す。

【図 9 C】図 9 は、本発明のある実施形態による、水溶性の犠牲層を使用した自立スタンド重合体構造の製造の略図を示す。

【図 1 0】図 1 0 は、本発明のある実施形態による、P A A 犠牲層を使用した P E T シート上に製造された S U 8 のブリッジの S E M 画像を示す。

【図 1 1】図 1 1 は、本発明のある実施形態による、S i ウェハ上に調製された S U 8 のカンチレバーの S E M 画像を示す。

【図 1 2 A】図 1 2 は、本発明のある実施形態による、伝導性の特徴を有する構造のマイクロ製造の略図を示す。

【図 1 2 B】図 1 2 は、本発明のある実施形態による、伝導性の特徴を有する構造のマイクロ製造の略図を示す。

【図 1 2 C】図 1 2 は、本発明のある実施形態による、伝導性の特徴を有する構造のマイクロ製造の略図を示す。

【図 1 2 D】図 1 2 は、本発明のある実施形態による、伝導性の特徴を有する構造のマイクロ製造の略図を示す。

【図 1 3】図 1 3 は、P A A (1 9 % w / v) 犠牲層を使用した S i ウェハ上に調製された伝導性ブリッジの断面図の S E M 図を示す。

10

20

【 図 1 A 】

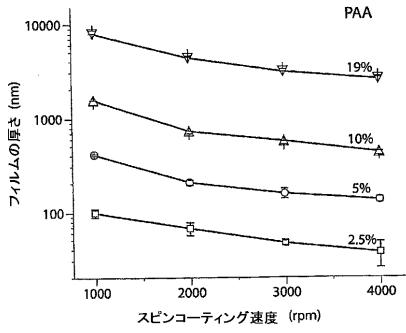


Fig. 1A

【 図 1 B 】

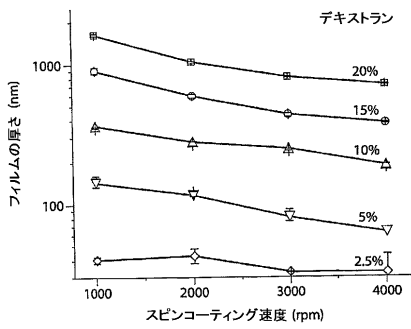


Fig. 1B

【 図 3 】

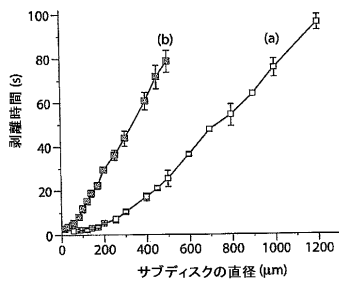


Fig. 3

【 図 4 】

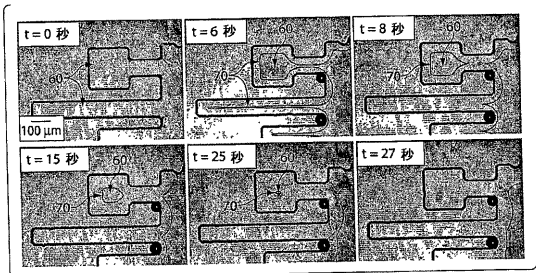


Fig. 4

【 図 2 A 】

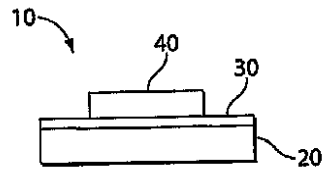


Fig. 2A

【 図 2 B 】

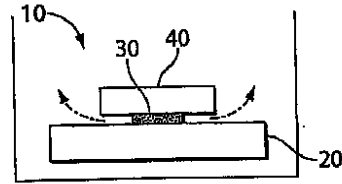


Fig. 2B

【 図 5 A 】

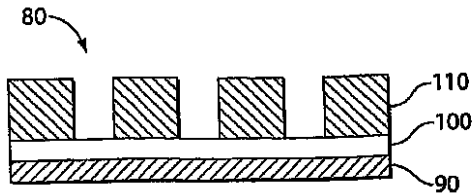


Fig. 5A

【 図 5 B 】

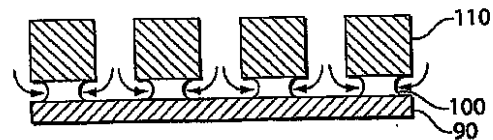


Fig. 5B

【 図 5 C 】

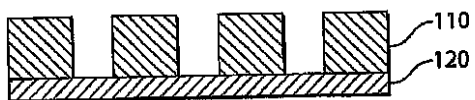


Fig. 5C

【 図 5 D 】

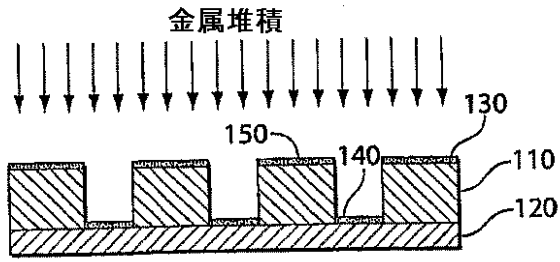


Fig. 5D

【 図 6 B 】

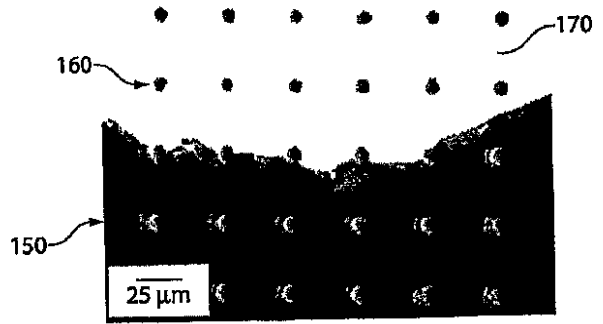


Fig. 6B

【 図 5 E 】

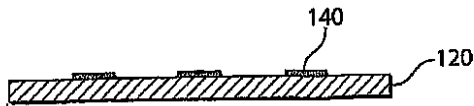


Fig. 5E

【 図 7 A 】

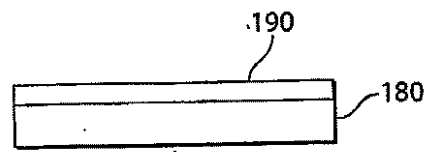


Fig. 7A

【 図 6 A 】

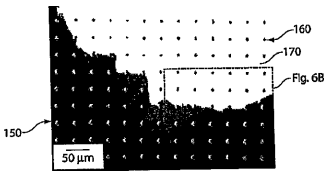


Fig. 6A

【 図 7 B 】



Fig. 7B

【 図 7 D 】

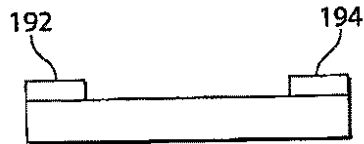


Fig. 7D

【 図 7 C 】

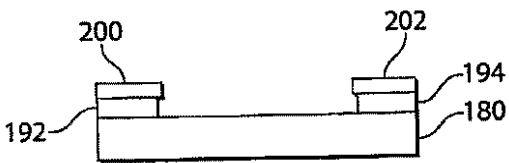


Fig. 7C

【 図 7 E 】

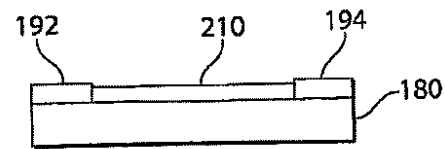


Fig. 7E

【 図 7 F 】

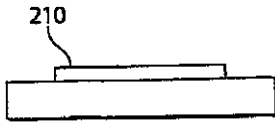


Fig. 7F

【 図 8 A 】

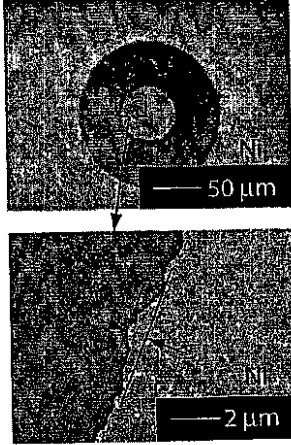


Fig. 8A

【 図 8 B 】

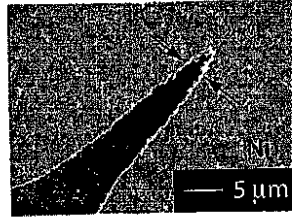


Fig. 8B

【 図 8 C 】

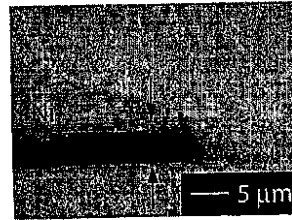


Fig. 8C

【 図 9 A 】

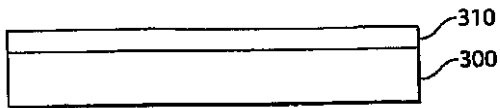


Fig. 9A

【 図 9 C 】

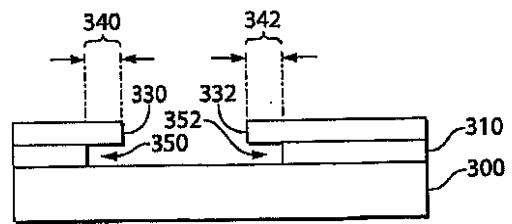


Fig. 9C

【 図 9 B 】

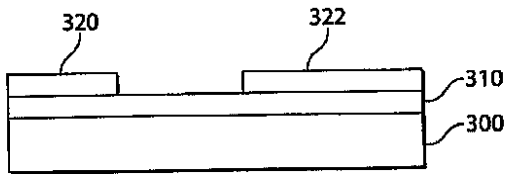


Fig. 9B

【 図 1 0 】

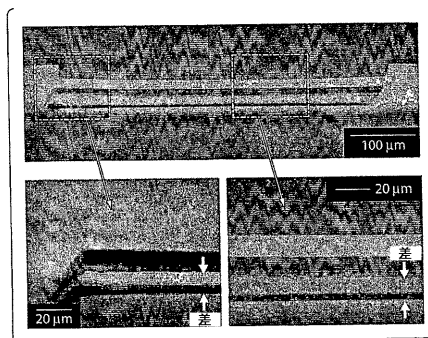


Fig. 10

【 図 1 1 】

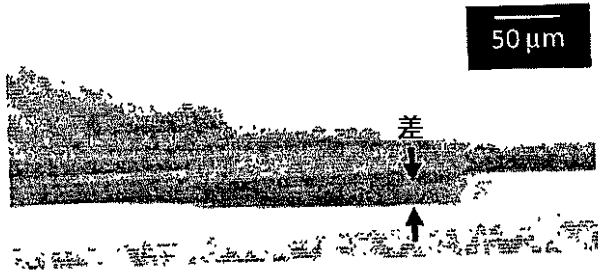


Fig. 11

【 図 1 2 A 】

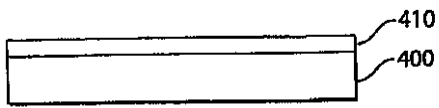


Fig. 12A

【 図 1 2 B 】

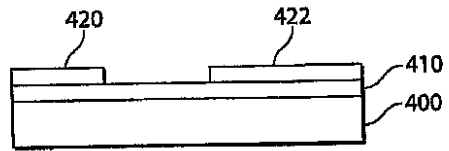


Fig. 12B

【 図 1 2 C 】

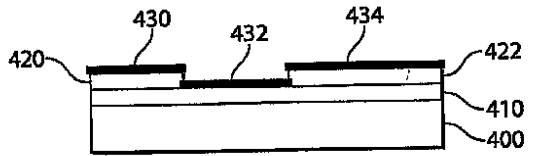


Fig. 12C

【 図 1 2 D 】

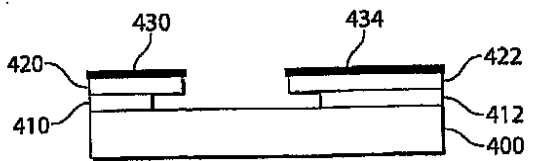


Fig. 12D

【 図 1 3 】

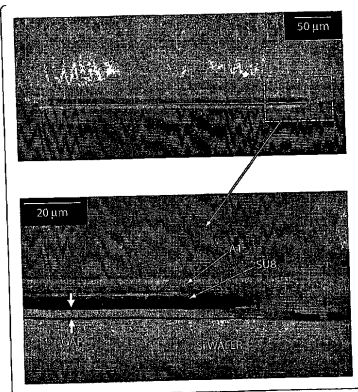


Fig. 13

【手続補正書】

【提出日】平成19年12月12日(2007.12.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

マイクロ製造プロセスまたは他の小規模の製造プロセスの方法であって、
重合体を含む犠牲材料を基板に形成するステップであって、前記重合体は、前記製造プロセスで使用される、少なくとも1つの溶媒に対するある溶解度を持つステップと、
前記溶媒に対する前記重合体の前記溶解度を、前記重合体が二価のイオンの存在によって前記製造プロセスにおいて前記溶媒による除去を防止される程度まで変更するために、前記重合体を前記二価のイオンで処理するステップと、
犠牲材料として前記重合体を使用して、前記溶媒が関与する製造プロセスを実行するステップと、
少なくとも部分的に前記重合体を前記溶媒に溶解することにより、前記重合体を除去するステップと、を含む方法。

【請求項2】

最初に前記溶媒に対する前記重合体の前記溶解度を変更するために前記重合体を処理し、次に前記重合体をレジストとして使用するステップを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

最初に前記重合体をレジストとして使用し、次に前記溶媒に対する前記重合体の前記溶解度を変更するために前記重合体を処理するステップとを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記溶媒は、水溶液である、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

前記重合体は、ポリ(アクリル酸)、デキストラン、ポリ(メタクリル酸)、ポリ(アクリルアミド)、ポリ(エチレンイミン)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(エチレンオキシド)、キトサンまたはスクロースである、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

前記重合体は、ポリ(アクリル酸)、デキストランまたはポリ(メタクリル酸)である、請求項5に記載の方法。

【請求項7】

前記重合体は、ポリ(アクリル酸)である、請求項5に記載の方法。

【請求項8】

前記基板は、接着層をさらに含む、請求項1に記載の方法。

【請求項9】

前記接着層は、ポリ(アクリル酸)を含む、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

前記二価のイオンは、 Ca^{2+} または Cu^{2+} である、請求項1に記載の方法。

【請求項11】

前記二価のイオンは、 Ca^{2+} である、請求項1に記載の方法。

【請求項12】

マイクロ製造プロセスまたは他の小規模の製造プロセスの方法であって、
水溶液に可溶性である重合体を含む犠牲材料を基板に形成するステップと、
前記重合体が水溶液に実質的に不溶性になるように、二価のイオンで前記犠牲材料を処理するステップと、
前記重合体が水溶液に可溶となるように、前記犠牲材料から二価のイオンを除去するス

テップと、

前記犠牲材料を除去するステップと、を含む方法。

【請求項 13】

前記重合体が水溶液に実質的に不溶性の間に、水溶液中で製造プロセスを実行するステップをさらに含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記重合体は、ポリ(アクリル酸)、デキストラン、ポリ(メタクリル酸)、ポリ(アクリルアミド)、ポリ(エチレンイミン)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(エチレンオキシド)、キトサンまたはスクロースである、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】

前記重合体は、ポリ(アクリル酸)、デキストランまたはポリ(メタクリル酸)である、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記重合体は、ポリ(アクリル酸)である、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記基板に接着層を形成するステップをさらに含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記接着層は、ポリ(アクリル酸)を含む、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記二価のイオンは、 Ca^{2+} または Cu^{2+} である、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 20】

前記二価のイオンは、 Ca^{2+} である、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 21】

マイクロ製造プロセスまたは他の小規模の製造プロセスの方法であって、
ポリ(アクリル酸)を含む前記犠牲材料を基板に形成するステップであって、前記ポリ(アクリル酸)が一価のイオンと会合しており、前記犠牲材料が水溶液に可溶性である、
ステップと、
前記ポリ(アクリル酸)が二価のイオンと会合し、犠牲材料が水溶液に実質的に不溶性になるように、前記二価のイオンで前記犠牲材料を処理するステップと、
犠牲材料として前記ポリ(アクリル酸)を使用して製造プロセスを実行するステップと、

前記犠牲材料が水溶液に可溶となるように、前記ポリ(アクリル酸)から二価のイオンを除去するステップと

前記犠牲材料を除去するステップと、を含む方法。

【請求項 22】

前記一価のイオンは、 Na^{+} である、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

前記二価のイオンは、 Ca^{2+} または Cu^{2+} である、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 24】

前記二価のイオンは、 Ca^{2+} である、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

前記溶媒は、水溶液であって、前記方法は、

前記重合体を第一のイオン交換反応に供することにより、前記溶媒に対する前記重合体の溶解度を下げるために、前記重合体を処理するステップと、

前記重合体を犠牲材料として使用して、前記製造プロセスを実行するステップと、

製造後、前記重合体を第二のイオン交換反応に供することにより、前記溶媒に対する前記重合体の溶解度を上げるために、前記重合体を処理するステップと、

少なくとも部分的に前記重合体を前記溶媒に溶解することにより、前記重合体を除去するステップと、を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 26】

前記第一のイオン交換反応は、前記重合体内の少なくともある一価のイオンを二価のイオンで置き換えることを含み、前記第二のイオン交換反応は、前記重合体内の少なくともある二価のイオンを一価のイオンで置き換えることを含む、請求項 2 5 に記載の方法。

【請求項 2 7】

前記犠牲材料が、第一の部分および第二の部分を含み、前記方法が、前記犠牲材料の第一の部分を前記二価のイオンで処理するステップを含み、その結果、前記第一の部分が水溶液中に実質的に不溶性になり、そして前記第二の部分が前記二価のイオンで処理されない、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 2 8】

前記犠牲材料の第一の部分を除去するステップをさらに包含する、請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 2 9】

前記犠牲材料の第二の部分を除去するステップをさらに包含する、請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 3 0】

マイクロ製造プロセスまたは他の小規模の製造プロセスの方法であって、重合体を含む犠牲材料を基板に形成するステップであって、前記犠牲材料は、第一の部分および第二の部分を含み、該重合体は、水溶液に可溶性である、ステップと、該重合体が水溶液中に実質的に不溶性になるように、前記犠牲材料の第一の部分を二価のイオンで処理するステップであって、該第二の部分を同時には処理しないステップと、前記犠牲材料の第二の部分を除去するステップと、を含む方法。

【請求項 3 1】

前記犠牲材料の第一の部分から前記二価のイオンを除去するステップと、前記犠牲材料の第一の部分を除去するステップと、をさらに含む、請求項 3 0 に記載の方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2006/014184
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. G03F7/00		
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) G03F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CA 2 140 001 A (UNIVERSITÉ LAVAL) 12 July 1996 (1996-07-12) page 12, lines 8-12 figure 1	1-12
X	EP 0 333 407 A (FUJITSU LIMITED) 20 September 1989 (1989-09-20) page 6; example 1	1-5
X	US 4 659 650 A (H. MORITZ ET AL.) 21 April 1987 (1987-04-21) claim 7	1-3
X	EP 0 363 210 A (MORTON INTERNATIONAL, INC.) 11 April 1990 (1990-04-11) page 6, lines 14-16 claim 1	1-28
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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 document 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		Date of mailing of the international search report
30 August 2006		25/09/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlean 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Dupart, J.-M.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/014184

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 547 456 A (Y. KOJIMA ET AL.) 15 October 1985 (1985-10-15) column 3, lines 16-28 column 4, lines 28-32 column 7; example 1 -----	1-28
A	US 4 332 879 A (A.C. PASTOR ET AL.) 1 June 1982 (1982-06-01) column 4, lines 55-70 column 5, lines 1-20 column 8; example 1 -----	1-28

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/014184

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CA 2140001	A	12-07-1996	NONE
EP 0333407	A	20-09-1989	JP 1233443 A 19-09-1989 KR 9105884 B1 06-08-1991 US 5017461 A 21-05-1991
US 4659650	A	21-04-1987	DE 3571161 D1 27-07-1989 EP 0195106 A1 24-09-1986 JP 1638530 C 31-01-1992 JP 3003378 B 18-01-1991 JP 61220328 A 30-09-1986
EP 0363210	A	11-04-1990	AT 120287 T 15-04-1995 AU 610761 B2 23-05-1991 AU 4262089 A 12-04-1990 CA 1334634 C 07-03-1995 DE 68921836 D1 27-04-1995 DE 68921836 T2 27-07-1995 DK 494889 A 08-04-1990 JP 2222953 A 05-09-1990 KR 9310773 B1 10-11-1993 NO 894009 A 09-04-1990 US 4943513 A 24-07-1990
US 4547456	A	15-10-1985	DE 3115860 A1 04-02-1982 GB 2077452 A 16-12-1981
US 4332879	A	01-06-1982	GB 2039678 A 13-08-1980 IL 58488 A 23-02-1983 JP 1483678 C 27-02-1989 JP 55079443 A 14-06-1980 JP 63033134 B 04-07-1988

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ゲイツ, バイロン
カナダ国 プイ5エー4ワイ5 プリティッシュ コロンビア, バーナビー, ユニバーシティ
クレセント 9319, ユニット 307

(72)発明者 ライアン, ディ克蘭
アメリカ合衆国 マサチューセッツ 02138, ケンブリッジ, マサチューセッツ アベニ
ュー 1200, ナンバー48ダブリュー

(72)発明者 アミアパービツ, ババク
アメリカ合衆国 ワシントン 98103, シアトル, ノース 34ティーエイチ ストリー
ト 620, アpartment ナンバー625

(72)発明者 ホワイトサイズ, ジョージ エム.
アメリカ合衆国 マサチューセッツ 02158, ニュートン, プラスメア ストリート 1
24

Fターム(参考) 3C081 AA18 CA03 CA13 CA31 DA45
4K024 AA03 AB08 BB28 FA06 FA07 FA08 GA16