

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5472950号
(P5472950)

(45) 発行日 平成26年4月16日(2014.4.16)

(24) 登録日 平成26年2月14日(2014.2.14)

(51) Int.Cl.	F 1		
C25D 5/02	(2006.01)	C 25 D 5/02	B
C09D 123/00	(2006.01)	C 09 D 123/00	
C09D 7/12	(2006.01)	C 09 D 7/12	
C23C 18/16	(2006.01)	C 23 C 18/16	Z
C25D 11/00	(2006.01)	C 25 D 11/00	308

請求項の数 13 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-198563 (P2012-198563)	(73) 特許権者	512161789 J E インターナショナル株式会社 愛知県名古屋市中区丸の内二丁目3番31号
(22) 出願日	平成24年9月10日(2012.9.10)	(74) 代理人	110000671 八田国際特許業務法人
(65) 公開番号	特開2014-25142 (P2014-25142A)	(72) 発明者	小西 幸雄 福岡県筑紫野市原田5丁目1-28 株式会社エー・アイ・テック内
(43) 公開日	平成26年2月6日(2014.2.6)	(72) 発明者	金 敏秀 愛知県長久手市蟹原2302番地 サンハウス長久手4F
審査請求日	平成25年12月17日(2013.12.17)		
(31) 優先権主張番号	特願2012-137975 (P2012-137975)		
(32) 優先日	平成24年6月19日(2012.6.19)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
早期審査対象出願		審査官	瀧口 博史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】マスキング剤および表面処理基材の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

パラフィンを含むマスキング剤を前記パラフィンの融点以上に加熱してマスキング液を作製する工程と、

前記マスキング液を基板上にパターニングしてマスクパターンを形成する工程と、

前記マスクパターンを有する基板を表面処理する工程と、

前記マスクパターンを構成するマスキング剤を、前記パラフィンの融点未満の温度の冷媒によって除去して表面処理基材を得る工程と、
を含む表面処理基材の製造方法。

【請求項2】

パラフィンを含むマスキング剤を前記パラフィンの融点以上に加熱してマスキング液を作製する工程と、

前記マスキング液を基板上にパターニングしてマスクパターンを形成する工程と、

前記マスクパターンを有する基板をめっき処理して前記マスクパターンの非形成部に金属層を形成する工程と、

前記マスクパターンを構成するマスキング剤を、前記パラフィンの融点未満の温度の冷媒によって除去する工程と、

を含む、請求項1に記載の表面処理基材の製造方法。

【請求項3】

金属層が表面に形成されてなる基板を準備する工程と、

10

20

パラフィンを含むマスキング剤を前記パラフィンの融点以上に加熱してマスキング液を作製する工程と、

前記金属層上に前記マスキング液をパターニングしてマスクパターンを形成する工程と、

前記マスクパターンを有する基板をエッチングする工程と、

前記マスクパターンを構成するマスキング剤を、前記パラフィンの融点未満の温度の冷媒によって除去する工程と、

を含む、請求項1に記載の表面処理基材の製造方法。

【請求項4】

前記冷媒によって除去したマスキング剤を回収する工程をさらに含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。 10

【請求項5】

前記回収する工程は、前記除去したマスキング剤を前記マスキング剤よりも比重が大きい中性の液体中に浮遊させて回収することを含む、請求項4に記載の製造方法。

【請求項6】

前記冷媒は中性の液体および/または冷風である、請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項7】

前記冷媒は水である、請求項6に記載の製造方法。

【請求項8】

前記冷媒は純水である、請求項7に記載の製造方法。 20

【請求項9】

前記マスクパターンを形成する工程は、40～50に加熱または保温されている基板上に、前記マスキング液を、塗布する工程を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項10】

前記マスクパターンを形成する工程は、前記マスキング液を基板上に塗布する工程と、前記マスキング液が塗布された基板を70～110に加熱する工程を含む、請求項1～9のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項11】

前記マスキング剤を除去する工程において、前記マスクパターンを冷却した後に前記パラフィンの融点未満の温度の冷媒によって前記マスキング剤を除去する、請求項1～10のいずれかに記載の製造方法。 30

【請求項12】

前記マスキング液のパターニングをインクジェット方式により行う、請求項1～11のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項13】

前記マスキング剤は着色剤をさらに含む、請求項1～12のいずれか1項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、めっき、エッチング、電解研磨、陽極酸化等の表面処理をする際にその表面処理をされずに保護されるべき部分を被覆(マスク)するのに使用されるマスキング剤、および該マスキング剤を用いたパターン形成法に関する。

【背景技術】

【0002】

めっき、エッチング等の表面処理においては、所望のパターンを形成するためにマスキング剤が使用される。

【0003】

50

例えば、めっき処理は、通常、めっきを施す部分を除いた基板の表面部分をマスキングテープで覆い、その後めっきを施す方法により行われる。具体的なマスキングテープとしては、加工性、耐薬品性などの観点から P P (ポリプロピレン)、P E (ポリエチレン)などのポリオレフィン系樹脂や P E T (ポリエチレンテレフタレート)等の基材の一方の面に粘着剤層が形成されてなるものが一般的に用いられている。

【0004】

かのようなマスキングテープには、処理中にマスキングテープの浮きや剥がれがなくメッキ液等が侵入しないこと、メッキラインの鮮明性が優れていること、使用後に貼付面に糊残りを生じることがなく容易に剥離し得ること、粘着剤がメッキ液を汚染しないこと等が要求される。かような観点から、マスキングテープの粘着剤としては、イソシアネート化合物やメチロール化合物で架橋三次元化して凝集力を高めた粘着剤や、天然ゴム、または変性天然ゴムに、適量の粘着付与剤等を配合した粘着剤が使用されている。10

【0005】

一方、近年の環境意識の高まりからテープ廃材をリサイクル(再生)することが進められており、例えば、特許文献1には、ブロック共重合体および軟化点が70～140である粘着性付与樹脂および常温で液状の粘着性付与樹脂を含有する粘着剤を用いることにより、メッキマスキング性やめっき後の剥離性に優れ、しかも使用後の廃材処理が容易でリサイクル適性にも優れるメッキ用マスキングテープが開示されている。

【0006】

また、エッチング処理によるパターン形成は、通常、(1)金属基板に感光性樹脂組成物を塗布し、パターン露光することにより金属基板上のフィルムレジストにパターンを焼き付け；(2)炭酸ナトリウム水溶液などのアルカリ性水溶液により現像処理し、金属基板上にレジストパターンを形成し；(3)このレジストパターンをマスクにして金属基板をエッチングした後レジストパターンを水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ性水溶液によって剥離・除去することにより行われる。この感光性樹脂組成物を基板上に塗布する方法として、例えばプリント配線板の製造においては、支持フィルム、感光性樹脂組成物層、および必要に応じて保護層、を順次積層した感光性樹脂積層体(ドライフィルムレジスト)が使用されることが多い。20

【0007】

一方、近年のプリント配線板における配線間隔の微細化に伴い、狭ピッチのパターンを歩留り良く製造するため、ドライフィルムレジストには高解像性と硬化レジスト膜の除去が容易なものが求められている。これに対して、例えば、特許文献2には、アルカリ可溶性高分子、光重合性化合物および光重合開始剤を含む感光性樹脂組成物が開示されている。30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2003-119441号公報

【特許文献2】特開2011-081031号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、特許文献1のようなマスキングテープを用いためっき法では、めっき後に使用済みのマスキングテープが廃材として発生する。特許文献1に記載の方法ではリサイクル性が向上され、プラスチック材料(再生プラスチック)化が図られるものの、廃材をマスキングテープとして再生することは困難である。40

【0010】

この他、従来のようなマスキングテープを用いためっき処理では、マスキングテープの密着性および剥離性の両立が必ずしも十分ではないため、メッキ仕上がりの精度が不十分であるという問題もある。50

【0011】

また、特許文献2のようなドライフィルムを用いたエッチング法においても、エッチング処理後に使用済みのドライフィルムが廃材として発生し、環境への負荷が大きい。

【0012】

さらに、エッチング処理においては、エッチング後硬化レジスト膜の除去に用いるアルカリ性水溶液が金属パターンの変色等の悪影響を及ぼすという問題もある。

【0013】

このように、めっきやエッチングなどの表面処理の精度を維持しつつ、環境負荷の小さい表面処理は従来知られていなかった。

【0014】

そこで本発明は、表面処理後に、形成パターンに悪影響を与えることなく、マスキング剤を容易に除去できる手段を提供することを目的とする。また、本発明の他の目的は除去したマスキング剤を回収・再利用しうる手段を提供することである。また、本発明のさらに他の目的は十分な解像度を有しあつ除去が容易であるマスクパターンを簡便に得る手段を提供することである。

【課題を解決するための手段】**【0015】**

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた。その結果、表面処理のためのマスキング剤としてパラフィンを含むマスキング剤を使用することにより、上記課題が解決されうることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0016】

すなわち、本発明の一形態によれば、パラフィンを含むマスキング剤を前記パラフィンの融点以上に加熱してマスキング液を作製する工程と、前記マスキング液を基板上にパターニングしてマスクパターンを形成する工程と、前記マスクパターンを有する基板を表面処理する工程と、前記マスクパターンを構成するマスキング剤を、前記パラフィンの融点未満の温度の冷媒によって除去して表面処理基材を得る工程と、を含む表面処理基材の製造方法が提供される。

【0017】

また、本発明の他の一形態によれば、パラフィンを含むマスキング剤を前記パラフィンの融点以上に加熱してマスキング液を作製する工程と、前記マスキング液を基板上にパターニングしてマスクパターンを形成する工程と、を含むマスクパターン形成方法が提供される。

30

【0018】

さらに、本発明のさらに他の一形態によれば、パラフィンを含むマスキング剤が提供される。

【発明の効果】**【0019】**

本発明によれば、耐薬品性に優れるパラフィンを含むマスキング剤を表面処理後に冷媒によって容易に除去することができるため、形成パターンへの悪影響を防止しうる。さらに、使用後のマスキング剤を容易に回収し再利用することができるため、環境負荷の小さい表面処理が可能となる。さらに、当該パラフィンを含むマスキング剤で形成したマスクパターンは十分な解像度を有し、除去も容易である。したがって、高精度かつ簡便な表面処理が可能となる。

40

【図面の簡単な説明】**【0020】**

【図1】本発明の一実施形態に係る表面処理基材の製造工程を示す概略図である。

【図2】本発明の一実施形態に係る表面処理基材の製造方法を示す概略図である。

【図3】本発明の一実施形態に係る表面処理基材の製造工程を示す概略図である。

【図4】本発明の一実施形態に係る表面処理基材の製造方法を示す概略図である。

【図5】実施例1-1で得たマスクパターンの写真である。図5中、マスクパターン部(

50

黒い部分)の外寸は幅37mm×長さ95mmである。

【図6】実施例1-2で得たマスクパターンの光学顕微鏡写真であり、(A)はエッジ部のマスクパターンの光学顕微鏡写真であり、(B)はライン部のマスクパターンの光学顕微鏡写真である。

【図7】実施例1-3で得たマスクパターンの光学顕微鏡写真である。

【図8】実施例1-4で得たマスクパターンの光学顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、添付した図面を参照しながら、本発明の実施形態を説明する。図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。なお、本発明は、以下の実施形態のみには制限されない。図面の寸法比率は、説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。

10

【0022】

本発明の一形態によれば、パラフィンを含むマスキング剤を前記パラフィンの融点以上に加熱してマスキング液を作製する工程と、前記マスキング液を基板上にパターニングしてマスクパターンを形成する工程と、前記マスクパターンを有する基板を表面処理する工程と、前記マスクパターンを構成するマスキング剤を、前記パラフィンの融点未満の温度の冷媒によって除去して表面処理基材を得る工程と、を含む表面処理基材の製造方法が提供される。

20

【0023】

本明細書において「表面処理」とは基板の表面を物理的または化学的な方法で改質することをいう。表面処理の方法は特に制限されないが、例えば、めっき、エッチング、めっき電鍍、表面粗化等の化学的改質方法；ポリッキング、スパッタリング等の物理的改質方法が挙げられる。本形態では、上記表面処理のいずれであっても適用可能であるが、以下では代表的な実施形態としてめっきおよびエッチングを行う場合について詳細に説明する。

【0024】

〔第一実施形態〕

本発明の一実施形態において、表面処理はめっき処理である。すなわち、本発明の一実施形態によれば、パラフィンを含むマスキング剤を前記パラフィンの融点以上に加熱してマスキング液を作製する工程(マスキング液の作製工程)と、前記マスキング液を基板上にパターニングしてマスクパターンを形成する工程(マスキング液のパターニング工程)と、前記マスクパターンを有する基板をめっき処理して前記マスクパターンの非形成部に金属層を形成する工程(めっき処理工程)と、前記マスクパターンを構成するマスキング剤を、前記パラフィンの融点未満の温度の冷媒によって除去する工程(マスキング剤の除去工程)と、を含む表面処理基材の製造方法が提供される。

30

【0025】

本形態では、マスキング剤としてパラフィンを含むマスキング剤を用いる点を特徴とする。すなわち、本発明の一形態によれば、パラフィンを含むマスキング剤が提供される。上述のように、従来のマスキングテープを用いためっき方法では、めっき使用後のマスキングテープの廃材を再利用することは困難であり、また、産業廃棄物になってしまうため環境的にも負担になった。また、テープ剥ぎ取りの後の表面洗浄において化学処理を行う場合もあり、有機溶剤、酸アルカリ洗浄液の産業廃棄物が発生する。また、マスキングテープの密着性および剥離性の両立が必ずしも十分ではないため、めっき時にめっき溶液がマスキングテープの浮き・剥離部分に浸入してメッキ仕上がりの精度が不十分である問題もあった。

40

【0026】

これに対して、本形態で用いるパラフィンを含むマスキング剤はめっき液等に対する耐薬品性に優れ、かつ、マスキング剤を塗布した時に塗布部と基材とが密着する。このため、めっき時にめっき溶液がマスクパターンと基板との間に浸入せず、メッキ仕上がりの精

50

度を向上できる。また、本形態のマスキング剤はめっき後に冷媒を用いて容易に除去することができる。さらにはめっき処理後の該マスキング剤を回収し、再利用することができる。したがって、形成パターンに悪影響を与えることなく、環境負荷の小さいめっき処理が可能となる。

【0027】

まず、本形態の製造方法において用いられるマスキング剤について以下に説明する。

【0028】

(マスキング剤)

本発明に係るマスキング剤はパラフィンと、必要に応じて着色剤および他の添加剤を含んで構成される。

10

【0029】

本明細書において、パラフィンとは、炭素原子の数が20以上のアルカン（一般式が $C_n H_{2n+2}$ の鎖式飽和炭化水素）をいう。パラフィンは化学的安定性が高く、腐食性の高いエッティング液やめっき液等の表面処理剤への耐薬品性（耐アルカリ性・耐酸性）に優れる。このため、パラフィンを含む組成物をエッティングやめっき処理等の表面処理の際のマスキング剤として用いることができる。パラフィンを含むマスキング剤を用いた表面処理は、後述のように、溶融状態のマスキング剤を塗布してマスクパターンを形成した後に、エッティングやめっき処理等の表面処理を施し、その後融点未満に冷却することによりマスキング剤が除去される。また、パラフィンは人体への安全性も高いという利点も有し、パラフィンを用いてマスキング剤を製造することで、マスキング剤の取り扱い性が向上する。

20

【0030】

本発明において使用可能なパラフィンは特に制限されず、炭素数20～80の鎖式飽和炭化水素であることが好ましく、炭素数20～40の鎖式飽和炭化水素であることがより好ましい。また、該パラフィンは直鎖状であっても、分岐状であってもよい。パラフィンは、均一の物質から構成されていてもよいが、通常は炭素鎖が異なる2種類以上の鎖式飽和炭化水素（パラフィン）の混合物である。

【0031】

前記パラフィンの数平均分子量 M_n は220～480であることが好ましく、220～300であることがより好ましく、220～260であることがさらに好ましい。これによりパラフィンの融点を所望の範囲とすることができます、基板との密着性および冷却時の剥離性を向上させることができる。

30

【0032】

また、パラフィンの平均炭素数は20～40であることが好ましい。一般に、炭素数が多いほどパラフィンの融点が上昇する。したがって、含有炭素数を変化させることにより、パラフィンの融点を所望の範囲とすることができます、基板との密着性および冷却時の剥離性を向上させることができる。

【0033】

パラフィンの融点はマスキング剤の用途により異なるが、常温（25）で固体状であるパラフィンが好ましい。より好ましくは、パラフィンの融点が40以上であり、さらには50以上である。さらに好ましくは60以上であり、一層好ましくは65以上である。後述するマスキング剤の除去や表面処理（めっき処理、エッティング処理）はパラフィンの融点未満の温度で行う必要がある。したがって、かかる場合には、パラフィンを含んで構成されるマスキング剤の除去や表面処理を容易に行うことができ、これらの処理温度の選択幅が広いため好ましい。また、融点が低いほど、表面処理時のマスクパターンの欠損や剥離が生じやすい。これらを防止する観点から、融点は、特に好ましくは75以上である。一方、融点の上限は特に制限されないが、融点が200以下であれば該パラフィンを含んで構成されるマスキング剤の塗布を温和な条件で行うことができるとともに、多様な塗布装置および塗布方法を採用しうるため好ましい。一般にパラフィンの融点が上がると温度低下時の収縮率が大きくなり、パラフィンが割れやすくなる。かかる観点

40

50

から、融点はより好ましくは 150 以下である。さらに好ましくは、表面処理後のマスキング剤の剥離性が良好である点から、融点が 100 以下であり、特に好ましくは 85 以下である。

【0034】

パラフィンとしては、JIS K 2235：2009 に規定される石油の減圧蒸留留出油から分離精製して製造されるパラフィンワックス、または、石油鉱物由来の合成パラフィン、合成ワックス等を使用できる。市販品としては、日本精工株式会社製「PARAFIN WAX」シリーズを好適な例に挙げることができる。

【0035】

マスキング剤は、上記パラフィンのみから構成されていてもよい。ただし、マスキング剤は、パラフィンならびに必要に応じて着色剤および他の添加剤を含むマスキング組成物であってもよい。10

【0036】

マスキング剤は着色剤を含むことが好ましい。パラフィンは常温において半透明～白色であるため、着色剤を添加することで、マスキング剤によって形成されるマスキングパターンの視認性が向上する。着色剤としては特に制限されず、従来公知の顔料および／または染料を使用できる。

【0037】

顔料としては例えば、Pigment Red 3、5、19、22、31、38、43、48：1、48：2、48：3、48：4、48：5、49：1、53：1、57：1、57：2、58：4、63：1、81、81：1、81：2、81：3、81：4、88、104、108、112、122、123、144、146、149、166、168、169、170、177、178、179、184、185、208、216、226、257、Pigment Violet 3、19、23、29、30、37、50、88、Pigment Orange 13、16、20、36などのマゼンタ顔料；Pigment Blue 1、15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：6、16、17-1、22、27、28、29、36、60などのシアン顔料、Pigment Green 7、26、36、50などの緑顔料；Pigment Yellow 1、3、12、13、14、17、34、35、37、55、74、81、83、93、94、95、97、108、109、110、137、138、139、153、154、155、157、166、167、168、180、185、193などの黄顔料；Pigment Black 7、28、26などの黒顔料；Pigment White 6、18、21などの白色顔料などを目的に応じて使用できる。20

【0038】

染料としては、水に実質的に不溶な油溶性染料であることが好ましく、例えば、C.I. ソルベント・ブラック 3, 7, 27, 29 及び 34；C.I. ソルベント・イエロー-14, 16, 19, 29, 30, 56, 82, 93 及び 162；C.I. ソルベント・レッド 1, 3, 8, 18, 24, 27, 43, 49, 51, 72, 73, 109, 122, 132 及び 218；C.I. ソルベント・バイオレット 3；C.I. ソルベント・ブルー 2, 11, 25, 35, 38, 67 及び 70；C.I. ソルベント・グリーン 3 及び 7；並びに C.I. ソルベント・オレンジ 2；等が挙げられる。なお、本明細書において、油溶性染料とは、25 % での水への溶解度（水 100 g に溶解できる染料の質量）が 1 g 以下であるものをいい、好ましくは 0.5 g 以下、より好ましくは 0.1 g 以下であるものが好ましい。30

【0039】

これらの顔料および／または染料は 1 種単独で用いてもよく、また、2 種類以上を混合して用いてもよい。

【0040】

マスキング剤中において固体のまま存在する顔料などの着色剤を使用する際には、着色剤粒子の平均粒径を、好ましくは 1 ~ 20 μm、より好ましくは 1 ~ 10 μm、より好ま50

しくは1～5μm、さらに好ましくは1～2μmとすることが好ましい。かかる範囲であれば、マスキング剤をインクジェット方式により塗布する場合にヘッドノズルの詰まりを抑制し、インクの保存安定性を維持することができるので好ましい。

【0041】

マスキング剤は必要に応じて、着色剤の分散性を向上させるための分散剤、マスキング剤の表面張力を調節するための界面活性剤、粘度調整剤、接着性向上のための接着性付与材、可撓性付与のための可塑剤、あるいは熱安定性を付与するための酸化防止剤等の添加剤の添加剤を含んでもよい。

【0042】

マスキング剤としてのマスキング組成物におけるパラフィンの含有量は、耐薬品性を十分に発揮させる面から、マスキング剤（マスキング組成物）の全重量に対して、85重量%以上100重量%未満であることが好ましく、メッキ液との化学反応を防止する点から90重量%以上99.99重量%以下であることがより好ましく、メッキ液との化学反応をより一層防止する点から95重量%以上99.99重量%以下であることがさらに好ましい。

10

【0043】

マスキング組成物における着色剤の含有量は使用目的により適宜選択されるが、マスキング剤の塗布性および着色性を考慮すれば、マスキング組成物全体の重量に対し、0.01～10質量%であることが好ましく、0.01～5質量%含有することがより好ましく、0.01～1質量%含有することがさらに好ましい。

20

【0044】

マスキング組成物におけるその他の添加剤の含有量は本発明の効果を損なわない範囲であれば特に制限されないが、通常、パラフィンおよび着色剤の合計重量（100重量部）に対して、0.1重量部以上10重量部以下が好ましい。

【0045】

着色剤および／または添加剤を含むマスキング剤（マスキング組成物）の作製は、溶融状態のパラフィンと、着色剤および／または添加剤とを、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波モジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカー等の各分散装置を用いて混合することにより行うことができる。

30

【0046】

マスキング剤は80において粘度が5～30mPa・sであることが好ましい。かかる範囲であれば、インクジェット方式を含む多様な塗布装置および塗布方法を採用できる。例えば、インクジェット方式により塗布する場合、吐出・着弾後のマスキング剤の粘性は、対象物（リードフレーム等の材質・表面仕上げ）により変化する。一般には、吐出後のインクダレを防ぐ面からは粘度が高い方が良いが、粘度が高すぎるとインクの伸びが悪く、解像度を上げても、均一な塗布面が形成しにくい場合がある。かかる観点から、該粘度は5～20mPa・sであることが好ましく、8～20mPa・sであることがより好ましい。マスキング剤の粘度は、マスキング剤を構成するパラフィンの組成（鎖式飽和炭化水素の種類および含有比率）を調整したり、粘度調整剤を添加したりすることにより所望の範囲に調整することができる。

40

【0047】

本発明において、マスキング剤の粘度は、温度可変型の回転式粘度計（例えば東機産業社製TVB-35等）で所定温度にした後、100秒ごとに5回粘度を測定した値の平均をいう。測定条件としては、ずり速度10（1/s）、上昇温度は5/5秒とする。

【0048】

以下、図1および図2を参照して上記マスキング剤を用いた製造方法を構成する各工程について説明する。なお、上記マスキング液の作製工程およびマスキング液のパターニング工程により、マスクパターンが形成される。したがって、本発明の他の一形態によれば、パラフィンを含むマスキング剤を前記パラフィンの融点以上に加熱してマスキング液を

50

作製する工程（マスキング液の作製工程）と、前記マスキング液を基板上にパターニングしてマスクパターンを形成する工程（マスキング液のパターニング工程）と、を含むマスクパターン形成方法が提供される。

【0049】

（1）マスキング液の作製工程（図1の101）

本形態では、まず、パラフィンを含むマスキング剤を前記パラフィンの融点以上に加熱してマスキング液を作製する。具体的には、上記パラフィンのみからなるマスキング剤またはパラフィンを含むマスキング組成物としてのマスキング剤を、パラフィンの融点（融点）以上の温度に加熱することによりマスキング液を得る。なお、マスキング組成物を用いる場合、パラフィンを加熱して溶融状態とした後、これに上記着色剤および／またはその他の添加剤を添加して混合分散装置で混合したものをそのままマスキング液として用いてもよい。マスキング剤の加熱手段は特に制限されず、従来公知の加熱装置を用いることができる。例えば、ホットメルトインク印刷装置に付属する加熱溶融機能を備えたインク供給装置を用いてマスキング剤を加熱溶融することができる。加熱溶融の際には、必要に応じて攪拌してもよい。

10

【0050】

加熱温度はパラフィンの融点以上であれば特に制限されない。ここで、マスキング剤が複数の種類のパラフィンを含有する場合には、「パラフィンの融点」とは、マスキング剤に含まれるパラフィンのうちで最も融点の低いものの融点をいう。好ましくは、表面張力の点から融点 + 20 以上的温度まで加熱することが好ましく、粘性の点から融点 + 30

20

以上の温度まで加熱することがより好ましい。一方、加熱温度の上限はパラフィンの沸点未満であれば特に制限されないが、塗布装置（例えばインクジェットヘッド）の耐熱性の面から 180 以下であることがより好ましい。

【0051】

（2）マスキング液のパターニング工程（図1の102）

続いて、図2の（2）に示すように、前記マスキング液を基板 21 上にパターニングしてマスクパターン 22 を形成する。具体的には、前工程で得られた溶融状態のマスキング液を基板 21 上に選択的に塗布し乾燥することによってマスクパターン 22 を形成する。

【0052】

マスキング液の塗布手段は特に制限されず、インクジェット方式、グラビア印刷、グラビアオフセット印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷などの一般的に使用される印刷技術を用いることができるが、好ましくは印字対象物に対し非接触であるインクジェット方式（より具体的にはピエゾ方式のインクジェット方式）のような電子機器からの直接の出力により印刷が可能な方法が挙げられる。

30

【0053】

塗布時のマスキング液の温度は、塗布性を向上させる面から融点 + 20 以上の温度であることが好ましく、融点 + 30 以上の温度であることがより好ましい。一方、上限はパラフィンの沸点未満であれば特に制限されないが、塗布装置（例えばインクジェットヘッド）の耐熱性の面から 180 以下であることが好ましく、塗布装置の点から 140 であることがより好ましい。また、これに加えてまたは代えて、マスキング剤の（融点 + 50 ）以下であることがさらに好ましい。

40

【0054】

基材上にマスキング液を塗布（印刷）した後は、必要に応じて冷却を行って、乾燥させることによって容易に基材上にパターン化されたマスキング剤の塗膜であるマスクパターンを形成させることができる。マスクパターンの乾燥温度は特に制限されないが、急激な収縮によるマスキングパターンの剥離を抑制する観点から好ましくは 24 ~ 60 であり、塗布後のインク伸びを向上させる観点からは 50 ~ 60 である。一方、上限はマスキング剤を構成するパラフィンの融点未満であれば特に制限されないが、パラフィンの伸びの点で好ましくは 24 ~ 50 であり、エッジの形成の点でより好ましくは 24 ~ 30 である。

50

【0055】

また、基板上にマスキング液を塗布し乾燥させた後に、マスキング液が塗布された基板を加熱することも好ましい形態の一つである。すなわち、本発明の一実施形態において、前記マスクパターンを形成する工程は、前記マスキング液を基板上に塗布する工程と、前記マスキング液が塗布された基板を加熱する工程を含む。かかる構成により、塗布されたマスキング液（マスキング剤）のインクの流動性が増してドット形のインクがインク間の空隙（隙間・溝）に流れ込み、当該空隙（隙間・溝）を低減・縮小、さらには消失させることが可能となり、これによりマスクパターンの解像度が向上しうる。特に、エッジ部のマスクパターンを滑らかなものとすることができますため、滑らかなエッジを形成することができる。特に、ピンコネクタへ形成されたマスクパターンではシャープなエッジを形成することができ、端子形状の欠損の防止、直線性の向上、滑らかな曲線の形成が可能となる。これに加えて、マスキング液（マスキング剤）と基板との密着性も向上しうる。一般に、パラフィンワックスのようなホットメルトインクを塗布する際には、着弾されたインク間の空隙（隙間）を低減、縮小または消失させる（塗布密度を向上させる）ために数回に分けてインクを厚く着弾（塗布）させる方法が好ましい。しかし、本形態によれば、上記のようにマスキング剤（マスキング液）を塗布した基板を加熱するという非常に簡便な方法によって、かかる多層塗布を行わなくてもインク間の空隙（隙間）を低減または防止することができるため、マスキング液の使用量を有意に低減でき、かつ、塗布処理の時間を飛躍的に短縮することができる。10

【0056】

前記マスキング液が塗布された基板の加熱温度（基板の表面温度）は70～110であることが好ましい。110以下であれば塗布されたマスキング液（マスキング剤）の流動性が高くなりすぎてマスクパターンの形状が崩れてパターン精度が低下することを防止できる。70以上であれば、マスキング液（マスキング剤）が局所的に広がってインク間の空隙（隙間）を低減・縮小するのに十分な流動性を付与できる。前記マスキング液が塗布された基板の加熱温度（基板の表面温度）はより好ましくは75～105であり、さらに好ましくは78～103である。特に好ましくは、マスキング剤を構成するパラフィンの融点以上パラフィンの融点+5以下の温度に基板を加熱する。上記基板の加熱時間は、加熱温度にもよるが、塗布密度向上の効果を十分に得るうえで10秒以上が好ましい。また、当該加熱時間の上限は、特に制限されないが、目標設計形状と値の制御の点から15秒以下であることが好ましい。2030

【0057】

上記マスキング液が塗布された基板を加熱する手段としては特に制限されないが、例えば赤外線ヒーターやハロゲンヒーター等の熱源を用いて基板を局所的に加熱または保温する方法が挙げられる。

【0058】

マスクパターンの厚さは特に制限されないが、0.1μm～100μmであるのが好ましく、1μm～50μmであるのがより好ましい。マスクパターンの厚さが前記下限値以上であればピンホールの発生を抑制できる。このため、後述するめっき処理工において、マスクとしての機能を十分に果たすことができる。一方、マスクパターンの厚さが前記上限値以下であれば、内部応力の増大によるマスクパターンと基板との密着性の低下やクラックの発生を抑制することができる。なお、例えばマスキング剤をインクジェット方式により塗布する場合には、着弾されたインク間の空隙（隙間）を低減または防止する（塗布密度を向上させる）ために、数回に分けてインクを厚く（多層に）着弾（塗布）させることができが好ましく、かかる観点から、マスクパターンの厚さは10μm～100μmであるのが好ましく、10μm～50μmであるのがより好ましい。ただし、前述したように基板上にマスキング液を塗布し乾燥させた後にマスキング液が塗布された基板を加熱する場合、または、後述するようにマスキング液を加熱または保温されている基板上に塗布する場合、または、その両方を行う場合には、着弾されたインク間の空隙（隙間）を有意に低減または防止する（塗布密度を向上させる）ことができる。したがって、かかる場合には4050

マスクパターンがより薄い厚さであっても着弾されたマスキング剤の隙間にめっき処理が施されるという不具合を防ぐことができ、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上の厚さであれば十分であり、より好ましくはインク量の低減および塗布時間の削減との観点から $1 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ の厚さである。

【0059】

また、マスクパターンの幅は特に制限されず、形成するパターンに応じて設定される。パターン形成の幅は、インクジェットヘッドを多連することにより、任意の幅まで形成できる。

【0060】

基板としては特に制限されないが、ガラスエポキシ材、ポリイミド系フィルム、ポリアミド系フィルム、ポリエステル系フィルム、ポリテトラフルオロエチレン系フィルム、ポリフェニレンサルファイド系フィルム、ポリエチレンナフタレート系フィルム、液晶ポリマー系フィルムなどの樹脂フィルム、B T レジン、シリコンウエハ、ガラス、液晶フィルム、アラミド、セラミック、銅、銀、錫、ニッケル、金などからなる金属板等が挙げられる。また、これらの基板に銅、銀、錫、ニッケル、金などの導電層が形成されてなるもの、例えば、ポリイミドフィルムなどの樹脂フィルム表面に金属薄膜を形成した金属薄膜付樹脂フィルムなど、を基板として用いることもできる。該導電層は金属配線として機能することができ、基板の全面に設けられても、パターン状に形成されてもよい。導電層の厚さは特に制限されない。すなわち、本形態では、配線基板や電子部品を基板として用いることができ、該配線基板または電子部品上にめっきによる金属パターン（金属層）を形成することができる。なお、本明細書において「配線基板」とは、マザーボードに代表されるプリント配線板、中央演算回路（CPU）、チップセット、セラミック基板、タッチパネル基板等に代表されるパッケージ基板等を示す。また、「電子部品」とは、半導体チップ、コネクタ類、ソケット類等を示す。さらに、配線基板に電子部品が備わっているものも、配線基板または電子部品に含むものとする。

【0061】

基板の形状は特に制限されず、シート状、プレート状、ロール状、フープ状でありうる。ロール状の場合は、シート状、プレート状のものを回転体（ロール）に取り付けたものであってもよい。フープ状の場合は、フープの内側の2箇所から数箇所にロールを設置し、そのロールにフープ状の導電性基材を通すような形態等が考えられる。ロール状、フープ状ともに表面処理基材を連続的に生産することができるため、シート状、プレート状に比較すると、生産効率が高く、好ましい。

【0062】

基板の厚さは特に制限されないが、 $5 \mu\text{m} \sim 3 \text{mm}$ の範囲であることが好ましい。また、導電層を有する場合、その厚さは通常 $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。

【0063】

マスキング塗布時の基板の温度は特に制限されず、周囲の環境温度であればよいが、好ましくは $18 \sim 60$ の範囲である。なお、マスキング塗布時の基板の温度とは、マスキング液を塗布する基板の表面（塗布面）の温度をいう。マスキング塗布時に基板を上記範囲に管理することによりマスクパターンの精度を向上させることができる。特にインクジェット方式を用いる場合には、着弾するマスキング液の表面張力を制限でき、パターンニングの精度を向上させることができる。より好ましくは、急激な収縮によるマスキング液（マスキング剤）の剥離を抑制する観点から好ましくは $24 \sim 60$ である。

【0064】

他の好ましい一実施形態において、マスキング塗布時の基板が加熱または保温されている。すなわち、本発明の好ましい一実施形態において、前記マスクパターンを形成する工程は、加熱または保温されている基板上に、前記マスキング液を、塗布する工程を含む。かかる構成により、塗布されたマスキング液（マスキング剤）のインク伸びが向上し、着弾されたインク間の空隙（隙間）を低減・縮小、さらには防止することが可能となり、マスクパターンの解像度が向上しうる。特に、エッジ部のマスクパターンを滑らかなものと

することができるため、滑らかなエッジを形成することができる。これに加えて、マスキング液（マスキング剤）と基板との密着性も向上しうる。一般に、ホットメルトインクを塗布する際には、着弾されたインク間の空隙（隙間）を低減または防止する（塗布密度を向上させる）ために数回に分けてインクを厚く（多層に）着弾（塗布）させる方法が好ましい。しかし、本形態によれば、上記のようにマスキング剤を着弾させる基板を加熱または保温させるという非常に簡便な方法によって、かかる多層塗布を行わなくてもインク間の空隙（隙間）を低減または防止することができるため、マスキング液の使用量を有意に低減でき、かつ、塗布処理の時間を飛躍的に短縮することができる。

【0065】

前記加熱または保温されている基板の温度は40～50が好ましい。¹⁰ 50以下であれば塗布されたマスキング液（マスキング剤）の流動性が高くなりすぎてマスクパターンの形状が崩れてパターン精度が低下することを防止できる。40以上であれば、マスキング液（マスキング剤）のインク伸びが向上しインク間の空隙（隙間）を低減・縮小できる。

【0066】

なお、本発明において「加熱」とは、積極的に熱を与えることを指す。したがって、加熱した状態には、初期状態において基板に熱を与えて一定温度まで昇温し、その後は熱を与えない場合や、初期状態だけでなく恒常的に基板に熱を与える場合等が含まれる。一方、「保温」とは、熱は与えないで熱を逃しにくくすること、すなわち温度を下がりにくくすることを指す。²⁰

【0067】

マスキング塗布時の基板を加熱または保温する手段としては特に制限されないが、例えば赤外線ヒーターやハロゲンヒータ等の熱源を用いて基板を局所的に加熱または保温する方法や、一定温度に保たれた恒温槽内に基板を配置させ、熱的平衡に達した基板（すなわち加熱または保温された基板）を用いる方法が挙げられる。

【0068】

（3）めっき処理工程（図1の103）

次いで、図2の（3）に示すように、上記工程で得たマスクパターン22を有する基板21をめっき液に浸漬して前記マスクパターンの非形成部に金属層23を形成する。

【0069】

なお、基板21と金属層23との密着性の向上等を目的として、めっき液への浸漬処理に先立ち、基板に対して前処理を施してもよい。前処理としては、例えば、プラスト処理、アルカリ洗浄、酸洗浄、水洗、有機溶剤洗浄、ボンバード処理等の清浄化処理、エッチング処理、下地層の形成等が挙げられる。³⁰

【0070】

金属層の構成材料としては、例えば、Ni、Cu、Ag、Au、Cr、Zn、Sn、Sn-Pb合金等が挙げられる。

【0071】

めっき処理により形成される金属層の厚さは特に制限されないが、十分な導電性を示すためには0.5μm以上が好ましい。一方、上限は特に制限されない。⁴⁰

【0072】

めっき処理の方法は特に制限されず、例えば、電解めっき法、無電解めっき法等の処理を行うことができる。

【0073】

通常、無電解めっき法は、（1）親水化工程、（2）触媒化工程、（3）無電解めっき工程、の3工程からなる。親水化工程は、基板の種類に応じて、省略することができる。

【0074】

親水化工程（エッチング工程）では、基板をクロム酸、無水クロム酸・硫酸混合液、過マンガン酸などの酸化剤；塩酸、硫酸、フッ酸、硝酸などの強酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの強アルカリ溶液等を用いて基板の表面に微小な凹凸を形成させ、その⁵⁰

凹凸のアンカー効果によって、後述する無電解めっき後の基板と金属層の密着性の向上を図る目的で行なわれる。

【0075】

触媒化工程では、基板の表面に、次工程で行う無電解めっきの基点となる触媒層を形成する。触媒層を形成する方法は特に限定されず、無電解めっき用として市販されている触媒化試薬を用いて行なえばよい。例えば、塩化パラジウムと塩化第一スズとを含む溶液を触媒化試薬とし、これに基板を浸漬することにより基板表面に触媒金属を吸着させ、その後、硫酸や塩酸などの酸や水酸化ナトリウムなどのアルカリ溶液で前記パラジウムイオンを還元することにより、基板表面にパラジウムを析出させる方法（キャタリスト・アクセレーション法）や、基板を塩化第一スズと接触させることによりスズイオンを基板表面に吸着させた後、塩化パラジウム溶液に浸漬させることにより、基板表面にパラジウムを析出させる方法（センシタイジング・アクチベーション法）等が挙げられる。10

【0076】

次いで、金属塩、還元剤、錯化剤などを含んだ無電解めっき浴に、上記で基板を浸漬させ、無電解めっきを行なう。

【0077】

金属塩としては、例えば、金属層を構成する金属として上述した金属の塩が挙げられる。例えば、ニッケル塩を用いる場合、塩化ニッケル、硫酸ニッケル、酢酸ニッケル等が挙げられる。無電解めっき浴中における上記金属塩の濃度は、所望の厚みの金属層が形成されるように、基板のサイズ（表面積）に応じて適宜設定すればよい。20

【0078】

還元剤としては、次亜磷酸ナトリウム、ジメチルアミンボラン、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、ヒドラジンなどが挙げられる。

【0079】

錯化剤としては、例えば、クエン酸、ヒドロキシ酢酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸、またはそれらのアルカリ金属塩やアンモニウム塩などのカルボン酸塩、グリシンなどのアミノ酸、エチレンジアミン、アルキルアミンなどのアミン酸、アンモニウム化合物、EDTA、ピロリン酸（塩）などが挙げられる。上記錯化剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0080】

無電解めっき法における無電解めっき浴のpHは、好ましくは4～14である。30

【0081】

無電解めっき法においては、基板を添加すると、速やかに反応が始まり、水素ガスの発生を伴う。無電解めっき法における、無電解めっき工程の終了は、その水素ガスの発生が完全に認められなくなった時点をもって判定することができる。反応終了後、反応系内からめっき物を取り出し、必要に応じて洗浄、乾燥を行なう。

【0082】

無電解めっき工程は、複数回繰り返してもよい。このようにすることで、基板上に複層の金属層を被覆することができる。例えば、基板にニッケルめっきを施した後に、無電解金めっきを施すことにより、基板上にニッケル層および金層が積層された形態が得られる。40

【0083】

一方、電解めっき法は、めっき液としての金属塩および必要に応じて光沢剤および界面活性剤などを溶解させた水溶液または非水溶液中に、カソードの一部として被めっき物を浸漬し、電極により通電を行い、該めっき液からの電気分解によりカソードの被めっき物上に金属、例えば、ニッケル、クロム、銅などを析出させるものである。

【0084】

したがって、電解めっき法を用いる場合には被めっき物は導電性を有する必要があり、例えば、上述したような基板上に導電層が形成されてなるものを被めっき部材として用いることができる。金属塩としては、金属層を構成する金属の塩であれば特に制限されず、50

めっき液中における上記金属塩の濃度は、所望の厚みの金属層が形成されるように、基板のサイズ(表面積)に応じて適宜設定すればよい。

【0085】

めっき処理の温度は、めっき溶液の種類およびめっき方法(電解めっき、無電解めっき)により異なる。通常、めっき溶液の温度は、無電解めっきの場合には40~80であり、電解めっきの場合には20~70であり、好ましくは50~65である。ただし、一般的にアルカリ系、シアン系の溶液を用いる場合には電解めっき処理温度は50以上である。また、無電解めっき処理は50以上で行うことが多い。本発明においては、めっき処理時にマスキング剤の溶融が防止できる温度であれば特に制限されず、マスキング剤を構成するパラフィンの融点未満とすればよい。好ましくは、パラフィンの融点-10以下でめっき処理を行うことが好ましい。特に好ましい態様としては、めっき処理の温度(めっき溶液の温度)+10~+50、さらに好ましくはめっき処理の温度(めっき溶液の温度)+10~+30の融点のパラフィンを用いてマスキング剤を構成する。すなわち、マスキング剤を構成するパラフィンの融点-10~-50の温度、さらに好ましくはパラフィンの融点-10~-30の温度でめっき処理を行うことが特に好ましい。

【0086】

めっき処理の時間はめっき処理の温度、めっき溶液の種類等によって適宜調整される。一例を挙げると、めっき液の液温65で、60分間である。めっき溶液としては、例えば、シアン化銅めっき液、ピロ磷酸銅めっき液、硫酸銅めっき液、ニッケルめっき液、スルファミン酸ニッケルめっき液、クロムめっき液、シアン化亜鉛めっき液、ノーシアン亜鉛めっき液、アルカリ性錫めっき液、酸性錫めっき液、銀めっき液、シアン化金めっき液、酸性金めっき液等の従来公知のめっき溶液を使用できる。

【0087】

(4) マスキング剤の除去工程(図1の104)

次いで、上記工程で得られたマスクパターンを構成するマスキング剤を、前記パラフィンの融点未満の温度の冷媒によって除去する。これにより、図2の(4)に示すように、基板21上にパターン状の金属層23が形成された表面処理基材24が形成される。パラフィンは冷却する際の収縮率が高いため、パラフィンを含むマスキングパターンをパラフィンの融点未満の温度に冷却することで、基板から容易に剥離することができる。本形態のマスキング剤(マスキングパターン)は、マスキング剤の塗布温度、めっき処理温度、およびマスキング剤の除去温度を制御することにより、マスクパターンの優れた密着性および剥離性を達成できる。したがって、従来のめっき処理において使用されるマスキングテープに比べて密着性および剥離性に優れ、メッキ仕上がりの精度が向上しうる。

【0088】

冷媒としては、パラフィンの融点未満の液体または気体の媒体であればよい。液体としては酸性、アルカリ性、中性のいずれであってもよいが、酸性およびアルカリ性である場合には、めっき等の表面処理により形成された金属層(金属パターン)に変色等の悪影響を及ぼすおそれがある。したがって、液体を用いる場合には中性であることが好ましい。すなわち、冷媒は、冷風および/または中性の液体であることが好ましい。より好ましくは中性の液体である。通常、めっき装置にはめっき後の基板を洗浄するための洗浄装置が付属されており、中性の液体を用いる場合には既存の洗浄装置をマスキングの除去に用いることができる。したがって、マスキング剤の除去のための新たな装置・設備を設ける必要がない。さらに、従来行っていた基板の洗浄と同時にマスキング剤の除去を行うことが可能となり、製造工程面でも有利である。

【0089】

冷風としては、空気、窒素、二酸化炭素等の冷却気体が挙げられる。

【0090】

中性の液体としては、パラフィンを溶解させない中性の液体であれば特に限定されることなく、使用するパラフィンにあわせて公知のものを適宜選択して使用することができ

10

20

30

40

50

る。例えば、水；メチルエチルケトン、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサン、3-ヘプタノンおよび4-ヘプタノン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、1-ペントノール、2-ペントノール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、2-メトキシエタノール、アリルアルコール、フルフリルアルコールおよびフェノール等のアルコール系溶媒；食塩水（塩化ナトリウム水溶液）等が挙げられる。中でも好ましくは水である。水は、純水、水道水、地下水、蒸留水、イオン交換水等から適宜選択することができ、これらのうち、不純物の混入を防止し、また、後述するマスキング剤の回収工程において回収されるマスキング剤の純度の低下を防止する観点から、純水が好ましく使用される。なお、これらは、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0091】

本明細書において、中性とは、pHが5～9の範囲をいい、好ましくはpHが6～8の範囲であり、より好ましくはpHが6～7の範囲である。かかる中性の液体を用いることにより、アルカリ性溶液などへの浸漬による金属層への悪影響を防止することができる。

【0092】

冷媒の温度としては、パラフィンの融点未満であり、パラフィンの収縮により剥離可能な温度であれば特に制限されない。パラフィンの収縮率はパラフィンの融点に依存するため、マスキング剤に用いるパラフィンの融点に応じて適宜設定できる。具体的には、剥離性を良好とするためには、(パラフィンの融点 - 60)以下であることが好ましく、(パラフィンの融点 - 70)以下であることがより好ましく、(パラフィンの融点 - 80)以下であることがより好ましい。一例をあげると、冷媒の温度は、簡便性の点から25以下であることが好ましく、より好ましくは10以下であり、さらに好ましくは5以下であり、特に好ましくは剥離時間短縮の点から0以下である。冷媒の温度の下限は特に制限されない。例えば、液体窒素を用いる場合には、-196とすることができる。

【0093】

上記冷媒による除去は常圧下でも加圧下でも減圧下でも行うことができ、特に限定されない。好ましくは、費用対効果の観点から、常圧またはその前後±5%、さらには±1%（日常の気圧変化の範囲内）の圧力下で行うことが好ましい。

【0094】

冷媒を用いてマスクパターンを構成するマスキング剤を除去する方法は特に制限されないが、例えば、冷風を用いる場合には冷風をマスクパターンの表面に吹き付ける方法が挙げられる。また、液体を用いる場合には、マスクパターンに冷媒を噴射またはシャワーする方法、液体中にマスクパターンを形成した基板を浸漬させる方法等が挙げられる。これらの方法を併用してもよいし、複数回繰り返してもよい。好ましくは、中性の液体中にマスクパターンを有する基板を浸漬させる方法である。また、冷風および中性の液体を併用する場合には、冷風を吹き付けた後に中性の液体を噴射・シャワーまたは中性の液体中に浸漬する方法が好ましい。

【0095】

冷風を吹き付ける場合、その吹付け速度は200～800m/sの範囲が好ましく、吹付け時間は冷風の温度や吹付け速度によっても異なるが5秒～1分間とすることが好ましい。

【0096】

液体中に基板を浸漬させる場合、浸漬時間は、液体の温度によっても異なるが、通常、30秒～50分間とすることが好ましく、5分～30分間とすることがより好ましい。また、浸漬中に必要に応じて、超音波振動等を加えてもよい。より、正確に剥離ができるのは、純水・蒸留水である。

【0097】

10

20

30

40

50

液体を噴射・シャワーする場合、噴射・シャワー時間は、液体の温度によって適宜設定される。

【0098】

なお、マスキング剤の剥離性を一層向上させるために、本形態の方法は、冷媒によりマスキング剤を除去する工程において、前記マスクパターンを冷却した後に前記パラフィンの融点未満の温度の冷媒によって前記マスキング剤を除去してもよい。マスクパターンの冷却方法は特に制限されず、空冷、水冷等を行えばよい。

【0099】

(5) マスキング剤の回収工程(図1の105)

次いで、必要に応じて冷媒によって除去したマスキング剤を回収する。めっき処理後に除去されたマスキング剤はそのまま廃棄されてもよいが、環境負荷を低減する観点から、除去したマスキング剤は回収され、好ましくは、回収したマスキング剤を再利用される。

【0100】

マスキング剤の回収方法は特に制限されないが、例えば、除去されたマスキング剤を液体(回収液体)中に沈殿または浮遊させ、これを回収する方法が挙げられる。冷媒により冷却されて除去されたマスキング剤は固体状の塊物の状態である。したがって、これらの塊状のマスキング剤の固形物を沈殿または浮遊させることで容易に回収することができる。

【0101】

使用可能な液体(回収液体)としては、マスキング剤を溶解しないものであれば特に制限されない。

【0102】

好ましくは、当該回収する工程は、前記除去したマスキング剤を前記マスキング剤よりも比重が大きい中性の液体中に浮遊させて回収することを含む。かかる場合には、冷却して収縮することにより基板から剥離したマスキング剤が中性の液体中に浮遊するため、後述するマスキング剤の回収を簡便に行うことができる。さらに好ましくは、回収液体として水、特に好ましくは純水を用いる。かかる場合には、回収されるマスキング剤への不純物の混入を防止でき、回収されたマスキング剤の純度の低下を防止できる。例えば、通常、パラフィンの密度は20において $0.85 \sim 0.89 \text{ g/cm}^3$ 程度であり、水よりも比重が小さい。したがって、水を回収液体として使用することで簡便かつ安価にマスキング剤を回収することができる。加えて、使用後の水の廃棄も容易であり、環境保全上も好ましい。

【0103】

また、前記マスキング剤の除去を中性の液体を用いて行う場合に、マスキング剤の除去用の中性液体(除去用液体)とマスキング剤の回収用の回収液体とは同一であっても異なっていてもよい。好ましくは、コスト面および製造工程の簡便化の面から、除去用液体と回収液体とは同一であることが好ましい。さらに好ましくは、前工程におけるマスキング剤の除去を、中性の液体中にマスクパターンを有する基板を浸漬させることにより行い、当該工程の後に、該中性の液体中に沈殿または浮遊する、マスクパターンを構成していたマスキング剤を回収する。かかる場合には、同一の中性の液体によってマスクパターンの除去およびマスキング剤の回収を行うことができる。特に好ましくは、除去用液体および回収液体として、前記マスキング剤よりも比重が大きい中性の液体を用いる。好ましくは、該中性の液体は水であり、特に好ましくは純水である。

【0104】

回収液体の温度はパラフィンの融点未満であれば特に制限されない。好ましくは簡便性の点から25以下であり、より好ましくは10以下であり、さらに好ましくは5以下であり、特に好ましくは剥離時間短縮の点から0以下である。一方、回収液体の下限は特に制限されない。

【0105】

上記で回収されたマスキング剤は、そのままマスキング液の作製のために再利用するこ

10

20

30

40

50

とができる。すなわち、回収されたマスキング剤をそのまま融点以上に加熱してマスキング液を作製することができる。あるいは、必要に応じて、回収したマスキング剤中の不純物、例えば、めっき処理等により生じた金属片や金属粒子、ゴミ・埃など、を除去して再利用してもよい。したがって、本形態のマスキング剤を用いた表面処理基材の製造方法は、簡便かつ低成本な方法で、マスキング剤を実質的に完全に再利用することができるため、従来のマスキングテープなどの廃材を顕著に低減または撤廃することができる画期的な方法である。ただし、必要に応じて、回収されたマスキング剤を精製し、再利用してもよい。

【0106】

〔第二実施形態〕

本発明の一実施形態において、表面処理はエッティング処理である。すなわち、本発明の一実施形態によれば、金属層が表面に形成されてなる基板を準備する工程(基板の準備工程)と、パラフィンを含むマスキング剤を前記パラフィンの融点以上に加熱してマスキング液を作製する工程(マスキング液の作製工程)と、前記金属層上に前記マスキング液をパターニングしてマスクパターンを形成する工程(マスキング液のパターニング工程)と、前記マスクパターンを有する基板をエッティングする工程(エッティング工程)と、前記マスクパターンを構成するマスキング剤を、前記パラフィンの融点未満の温度の冷媒によって除去する工程(マスキング剤の除去工程)と、を含む表面処理基材の製造方法が提供される。

【0107】

上述したマスキング剤をエッティング処理のためのマスクパターンを形成するために使用してもよい。従来のようなドライフィルムレジストを用いたエッティング処理では、エッティング処理後に使用済みのドライフィルムの廃材を再利用することは困難であり、環境への負荷が大きいという問題があった。さらに、エッティング処理においては、エッティング後硬化レジスト膜の除去に用いるアルカリ性水溶液が金属パターンの変色等の悪影響を及ぼすという問題もあった。

【0108】

これに対して、めっき後に該マスキング剤を非アルカリ性である冷媒を用いて容易に除去、さらには回収および再利用することができる。したがって、形成パターンに悪影響を与えることなく、環境負荷の小さいエッティング処理が可能となる。

【0109】

以下、図3および図4を参照して本実施形態に係る製造方法を構成する各工程について説明する。

【0110】

(1) 基板の準備工程(図3の201)

まず、図4の(1)に示すように、金属層43が表面に形成されてなる基板41を準備する。

【0111】

基板41としては特に制限されず、上記めっき処理による表面処理基材の製造方法に係る実施形態における基板21として例示したものが同様に好ましく例示される。基板の厚さは特に制限されないが、5μm～10mmの範囲であることが好ましい。

【0112】

金属層43の構成材料としては特に制限されないが、例えば、Ni、Cu、Ag、Au、Cr、Zn、Sn、Sn-Pb合金等が挙げられる。金属層の厚さは特に制限されないが、十分な導電性を示すためには0.5μm以上が好ましい。また、上限は特に制限されない。

【0113】

金属層は、(真空)蒸着法、スパッタリング法、CVD法、マグネットロンスパッタリング法、めっき法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法等によって形成してもよい。いずれの方法を用いても良いが、生産効率が高いことから、工業的にはマグネ

10

20

30

40

50

トロンスパッタ法が一般的に用いられる。または、予め金属層の形成された基板、例えば金属化樹脂金属薄膜付樹脂フィルムなどの配線基板や電子部品を用いてもよい。

【0114】

なお、金属層43が表面に形成されてなる基板41に代えて金属板から構成される基板を用いて、金属板自体のエッチングを行ってもよい。金属板としては、基板21の金属板として例示したものを使用できる。

【0115】

(2) マスキング液の作製工程(図3の202)

続いて、マスキング液を作製する。マスキング液の作製方法は上記めっき処理による表面処理基材の製造方法に係る実施形態における方法と同様であるため、具体的な説明を省略する。

10

【0116】

(3) マスキング液のパターニング工程(図3の203)

次いで、図4の(2)に示すように、前記マスキング液を金属層43上にパターニングしてマスクパターン42を形成する。マスキング液の具体的なパターニング方法は、基板21に代えて金属層43上にマスキング液をパターニングすることを除き上記めっき処理による表面処理基材の製造方法に係る実施形態における方法と同様であるため、具体的な説明を省略する。

【0117】

なお、マスキング塗布時の基板を加熱または保温する場合には、マスキング液を塗布する塗布表面、すなわち、金属層43の表面が上述した温度に加熱または保温されていることが好ましい。また、基板上にマスキング液を塗布し乾燥させた後に、マスキング液が塗布された基板を加熱する場合にも、マスキング剤が塗布された塗布表面、すなわち、金属層43の表面を上述した温度に加熱することが好ましい。

20

【0118】

(4) エッチング工程(図3の204)

続いて、図4の(3)に示すように、前記マスクパターン42を有する基板41をエッチングする。

【0119】

エッチング方法としては特に制限されず、マスクパターンを有する基板をエッチング液に浸漬する方法またはエッチング液でスプレーする方法等が挙げられる。エッチング液としては、エッチングする金属層の種類に応じて決定すればよく、種々の組成の酸エッチング液、アルカリエッティング液、銅アンモニウム溶液、塩化第二鉄溶液、塩化第二銅溶液等が挙げられる。

30

【0120】

酸エッティング液としては、例えば、硫酸、塩酸、フッ酸、リン酸、硝酸、有機酸等を少なくとも1種含む一般の酸水溶液を用いることができる。中でも、硫酸または塩酸を含む酸水溶液が好ましく、特に好ましくは、硫酸および塩酸を併用することである。硫酸および塩酸を併用する場合、硫酸のエッティング液全体に対する割合は、エッティング速度の点から1~50質量%の範囲が好ましく、より好ましくは、3~30質量%の範囲であり、特に好ましくは12.5~20質量%の範囲であり、塩酸のエッティング液全体に対する割合は、エッティング速度の点から0.1~20質量%の範囲が好ましく、より好ましくは0.5~15質量%の範囲であり、特に好ましくは7~10質量%の範囲である。

40

【0121】

アルカリエッティング液としては特に制限はないが。例えば、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア、水酸化テトラメチルアンモニウム、コリン等の一般的のアルカリ水溶液、またそれらの過酸化水素水との混合液を用いることができる。具体的には水酸化ナトリウム水溶液やアンモニウム水溶液であって、その濃度は、40質量%以上、より好ましくは45質量%以上のものが好ましい。さらに濃度を高めるためにはこれらのアルカリ水溶液から水分を蒸発させればよい。

50

【0122】

前記エッティング液は、前記の各成分を水に溶解させることにより容易に調製することができる。前記水としては、イオン交換水、純水などのイオン性物質や不純物を除去した水が好ましい。

【0123】

エッティング液の温度は特に制限されないが、エッティング処理時にマスキング剤の溶融が防止できる温度であれば特に制限されず、マスキング剤を構成するパラフィンの融点未満とすればよい。好ましくは、パラフィンの融点 -10 以下でエッティング処理を行うことが好ましい。一方、下限は特に制限されないが、好ましくは 25 以上である。特に好ましくは、マスキング剤を構成するパラフィンの融点 -10 ~ -50 の温度、さらに好ましくはパラフィンの融点 -10 ~ -30 の温度でエッティング処理を行う。10

【0124】

エッティング液には、さらに他の成分を適宜配合してもよい。その他の成分としては、例えば、金属層に対する濡れ性を向上させる界面活性剤、スプレー法でエッティングする際の泡立ちを抑制する消泡剤、銅の変色を防止する防錆剤などが挙げられる。

【0125】

エッティング処理の時間はエッティング液の種類やエッティング液の温度や噴射圧力等によって適宜調整される。一例を挙げると、通常エッティング液の液温が 50 で 10 分間である。20

【0126】

(5) マスキング剤の除去工程(図3の205)

次いで、前記マスクパターン42を構成するマスキング剤を、前記パラフィンの融点未満の温度の冷媒によって除去する。これにより、基板41上にパターン状の金属層43が形成された表面処理基材44が形成される。マスキング剤の除去工程は上記めっき処理による表面処理基材の製造方法に係る実施形態における方法と同様であるため、具体的な説明を省略する。

【0127】

(6) マスキング剤の回収工程(図3の206)

次いで、必要に応じて冷媒によって除去したマスキング剤を回収する。回収されたマスキング剤は上記めっき処理による表面処理基材の製造方法に係る実施形態と同様に、再利用することができる。当該回収工程の具体的な方法は、上記めっき処理による表面処理基材の製造方法に係る実施形態と同様であるため具体的な説明を省略する。30

【0128】

〔他の実施形態〕

本発明においては、上述しためっき処理やエッティング処理などの表面処理を複数回繰り返し、および／または、上述しためっき処理およびエッティング処理などの複数の表面処理を組み合わせて、積層形態のパターンを形成することができる。

【0129】

例えば、めっき処理工程後に、基板上に形成された金属層の表面に選択的にマスキング液をパターニングして、再度めっき処理をし、マスキング剤の除去を行う方法；めっき処理およびマスキング剤の除去工程後に、基板上に形成された金属層および／または基板の表面に選択的にマスキング液をパターニングして、再度めっき処理をし、マスキング剤の除去を行う方法；エッティング処理工程後に基板のマスキング剤の非形成部の表面に選択的にマスキング液をパターニングして、再度エッティング処理を行い、マスキング剤の除去を行う方法；エッティング処理およびマスキング剤の除去工程後に基板および／または金属層の表面に選択的にマスキング液をパターニングして、再度エッティング処理を行い、マスキング剤の除去を行う方法；めっき処理工程後に、必要に応じてマスキング剤の除去を行い、基板上に形成された金属層の表面に選択的にマスキング液をパターニングして、エッティング処理を行い、マスキング剤の除去を行う方法；エッティング処理工程後に、必要に応じてマスキング剤の除去を行い、基板および／または金属層の表面に選択的にマスキング液40
50

をパターニングして、めっき処理を行う方法などを行うことができる。

【実施例】

【0130】

以下、実施例および比較例に従って本発明を説明するが、本発明はこれらに限定され解釈されるものではない。

【0131】

[実施例1-1：マスクパターンの形成]

(1) マスキング剤の作製

パラフィンワックス（融点：95）を100質量部、着色剤として顔料を5質量部を混合し、マスキング剤を作製した。マスキング剤の粘度を回転式粘度計（例えば東機産業社製TVB-35等）を用いて測定したところ、80において12mPa·sであった。

【0132】

(2) マスキング液の作製

得られたマスキング剤を、インクジェット装置に付属の加熱溶融機能を備えるインク供給器に投入し、140まで加熱して溶融させ、マスキング液を作製した。

【0133】

(3) マスキング液のパターニング

インクジェット装置（JEインターナショナル株式会社製jeton）のインクジェットヘッドから溶融状態のマスキング液（120）を、ポリイミドフィルム上に厚さ0.5mmの銅層を有する基板上に、基板を25に保持しながら滴下し、選択的に印刷した。これにより基板上に30μmの厚さのマスク層（マスクパターン）を形成した。

【0134】

[実施例1-2：マスクパターンの形成]

(1) マスキング剤の作製

実施例1-1のパラフィンワックスに代えて、パラフィンワックス（融点：85）を使用したこと以外は、実施例1-1と同様にマスキング剤を作製した。マスキング剤の粘度を回転式粘度計（例えば東機産業社製TVB-35等）を用いて測定したところ、80において13mPa·sであった。

【0135】

(2) マスキング液の作製

次いで、上記で得たマスキング剤を用いて、実施例1-1と同様に、マスキング液を作製した。

【0136】

(3) マスキング液のパターニング

インクジェット装置（JEインターナショナル株式会社製jeton）のインクジェットヘッドから溶融状態のマスキング液（120）を、ポリイミドフィルム上に厚さ0.5mmの銅層を有する基板上に、基板を25に保持しながら滴下し、選択的に印刷した。

【0137】

次いで、パターンが印刷された基板をヒートブロックを用いて90で10秒間加熱し、インクを溶解させ、ドット形のインク間の隙間を埋めた。これにより基板上に15μmの厚さのマスク層（マスクパターン）を形成した。

【0138】

[実施例1-3：マスクパターンの形成]

(1) マスキング剤の作製

実施例1-2と同様にマスキング剤を作製した。

【0139】

(2) マスキング液の作製

次いで、上記で得たマスキング剤を用いて、実施例1-1と同様に、マスキング液を作

10

20

30

40

50

製した。

【0140】

(3) マスキング液のパターニング

上記マスキング液を選択的に印刷した後に基板の加熱を行わなかったこと以外は実施例1-2と同様にして基板上に15μmの厚さのマスク層(マスクパターン)を形成した。

【0141】

[実施例1-4:マスクパターンの形成]

(1) マスキング剤の作製

実施例1-2と同様にマスキング剤を作製した。

【0142】

(2) マスキング液の作製

次いで、上記で得たマスキング剤を用いて、実施例1-1と同様に、マスキング液を作製した。

【0143】

(3) マスキング液のパターニング

インクジェット装置(JEインターナショナル株式会社製jeton)のインクジェットヘッドから溶融状態のマスキング液(120)を、ポリイミドフィルム上に厚さ0.5mmの銅層を有する基板上に、基板をヒートブロックを用いて40に保持しながら滴下し、選択的に印刷した。これにより基板上に15μmの厚さのマスク層(マスクパターン)を形成した。

【0144】

(考察)

実施例1-1~1-4で得たマスクパターンの光学顕微鏡写真をそれぞれ図5~図8に示す。図5は実施例1-1で得たマスクパターンの写真である。図6は実施例1-2で得たマスクパターンの光学顕微鏡写真であり、(A)はエッジ部のマスクパターンの光学顕微鏡写真であり、(B)はライン部のマスクパターンの光学顕微鏡写真である。図7は実施例1-3で得たマスクパターンの光学顕微鏡写真である。図8は実施例1-4で得たマスクパターンの光学顕微鏡写真である。

【0145】

図5~8から本発明に係るパラフィンを含むマスキング剤を用いてマスクパターンを形成することができる事がわかる。また、図7に示されるように、実施例1-3で得られたマスクパターンはドット形のマスキング剤(インク)から形成されており、インク間に隙間(溝)が存在していることが確認される。これに対して、マスクパターンを厚く形成した実施例1-1(図5)や、マスクパターンの形成後に基板を加熱した実施例1-2(図6)や、マスキング液の塗布時に基板を加熱した実施例1-4(図8)で得られたマスクパターンにおいては、マスキング剤のインク間に隙間(溝)は確認されなかった。特に、マスクパターンの形成後に基板を加熱した実施例1-2(図6)や、マスキング液の塗布時に基板を加熱した実施例1-4(図8)ではマスクパターンを薄く形成した場合であってもファインエッジが形成されていることが確認される。

【0146】

上記から、本発明に係るパラフィンを含むマスキング剤を用い、マスキング塗布時の基板を加熱または保温する、または、マスキング液を塗布後にマスキング液が塗布された基板を加熱するという簡便な方法により、マスクパターンを薄く形成した場合であってもインク間の空隙(隙間)が低減され、インクのドットピッチの解像度を有意に向上させるとともにファインエッジを形成することができる事が確認される。

【0147】

[実施例2-1:表面処理基材の製造(エッチング処理)]

(1) マスキング剤の作製

実施例1-1と同様に、マスキング剤を作製した。

【0148】

10

20

30

40

50

(2) マスキング液の作製

次いで、実施例1-1と同様に、マスキング液を作製した。

【0149】

(3) マスキング剤の作製、マスキング液の作製、およびマスキング液のパターニング
実施例1-1と同様の方法で、マスキング液のパターニングを行い、基板上にマスク層
(マスクパターン)を形成した。

【0150】

(4) エッティング処理

得られたマスクパターンを有する基板を50 の下記塩化第二銅液に10分間浸漬した

10

。

【0151】

(塩化第二銅液)

- ・ 比重 : 1.354
- ・ 塩酸濃度 : 1.6N
- ・ 温度 : 50
- ・ 圧力 : 2 kgf/cm²
- ・ 2価銅濃度 : 200 g/L
- ・ 1価銅濃度 : 0.5 g/L 以下

浸漬後の基板を観察したところ、マスクパターンの剥離や溶解等はなく、当該マスキング剤が酸性溶液に対して耐性を有することが確認された。また、マスクパターンの非形成部(銅露出部)の銅はエッティングされて溶解していた。

20

【0152】

(5) マスキング剤の除去・回収

その後、5 の純水(pH = 6 ~ 7)が貯溜された水槽内で基板を5分間超音波洗浄し、マスクパターンを構成するマスキング剤を除去した。これにより、銅のパターンを有する表面処理基板が得られた。

【0153】

洗浄後、除去されたマスキング剤は純水中に浮遊していた。浮遊したマスキング剤を回収し、乾燥させた。この回収したマスキング剤を140 に加熱して溶融し、マスキング剤を再生した。当該再生マスキング剤はそのまま再利用可能である。

30

【0154】

[実施例2-2: 表面処理基材の製造(めっき処理)]

(1) マスキング剤の作製

実施例1-1と同様に、マスキング剤を作製した。

【0155】

(2) マスキング液の作製

次いで、実施例1-1と同様に、マスキング液を作製した。

【0156】

(3) マスキング液のパターニング

40

インクジェット装置(JEインター・ナショナル株式会社製jeton)のインクジェットヘッドから溶融状態のマスキング液(120)を、基板としてのコネクタフレーム(基板の構成:銅板上に厚み5 μm ~ 10 μmのエッティング及びプレス成型による金属パターンが形成されたもの)上に、基板を25 に保持しながら滴下し、選択的に印刷した。これにより基板上に30 μmの厚さのマスクパターンを形成した。

【0157】

(4) めっき処理

上記でマスクパターンを形成した基板を65 のめっき液(pH = 4、下記表に示す酸性金めっき溶液)中に1時間浸漬し、0.2 ~ 1 μmの厚さの14K金メッキ層を形成した。

50

【0158】

【表1】

酸性金めっき液

	高濃度浴
シアン化金カリウム	10~30g/L
クエン酸塩類	NH4塩40g/L
クエン酸	40g/L
スルファミン酸ニッケル	
酢酸亜鉛	
陰極電流密度 A/dm ²	0.1~0.8

【0159】

(5)マスキング剤の除去・回収

その後、5 の純水 (pH = 6 ~ 7) が貯溜された水槽内で基板を 5 分間超音波洗浄し、マスクパターンを構成するマスキング剤を除去した。これにより、めっきパターンを有する表面処理基板が得られた。

【0160】

洗浄後、除去されたマスキング剤は純水中に浮遊していた。浮遊したマスキング剤を回収し、乾燥させた。この回収したマスキング剤を 140 に加熱して溶融し、マスキング剤を再生した。当該再生マスキング剤はそのまま再利用可能である。

【符号の説明】

【0161】

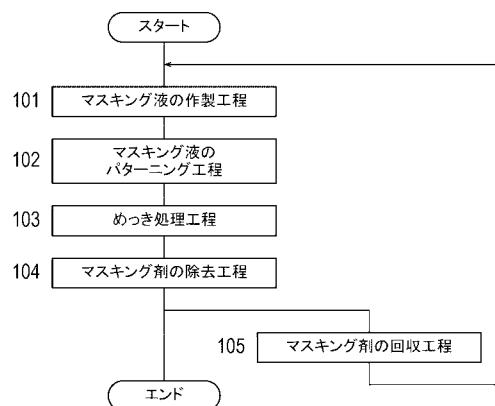
- 20 40、表面処理基材、
- 21、41 基板、
- 22、42 マスクパターン、
- 23、43 金属層。

10

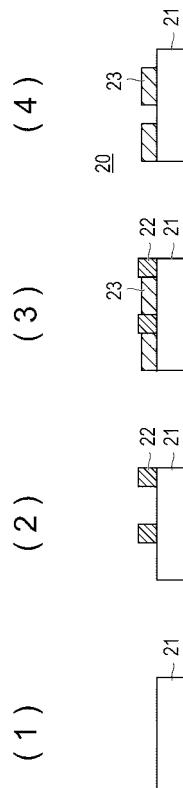
20

30

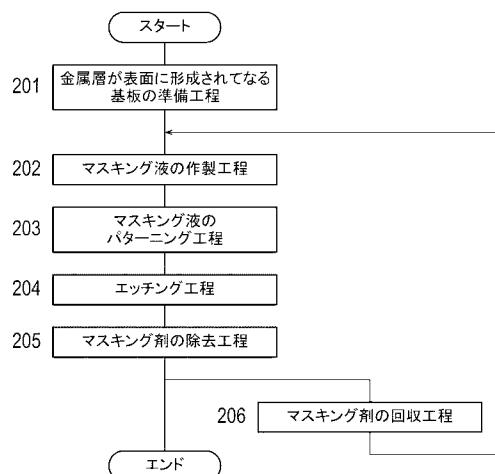
【図1】



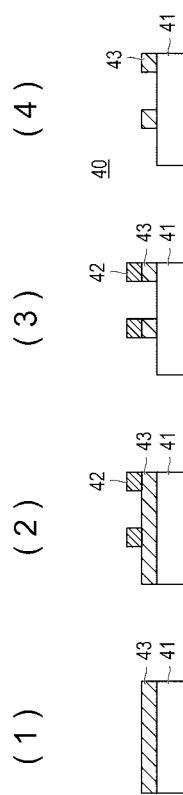
【図2】



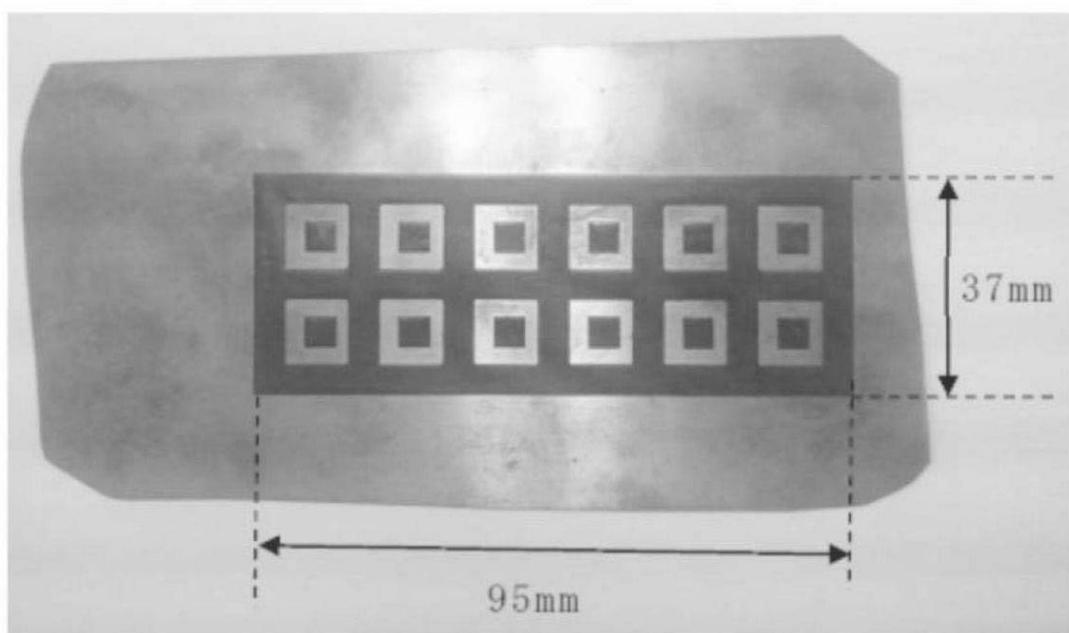
【図3】



【図4】

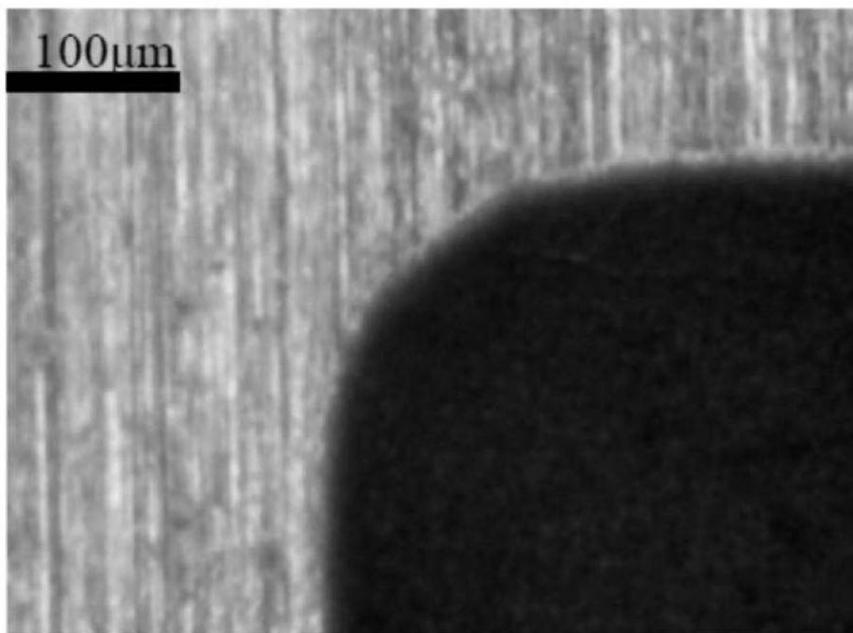


【図5】

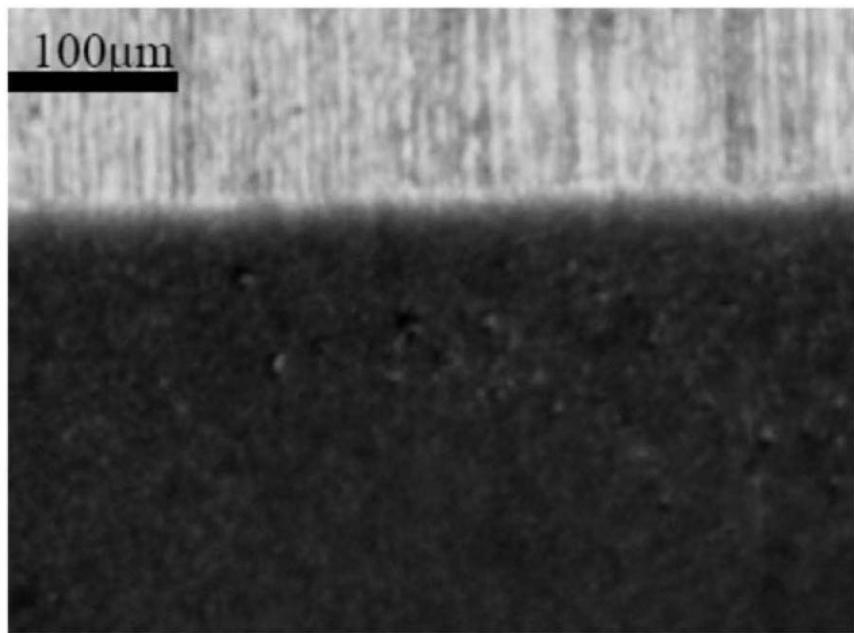


【図6】

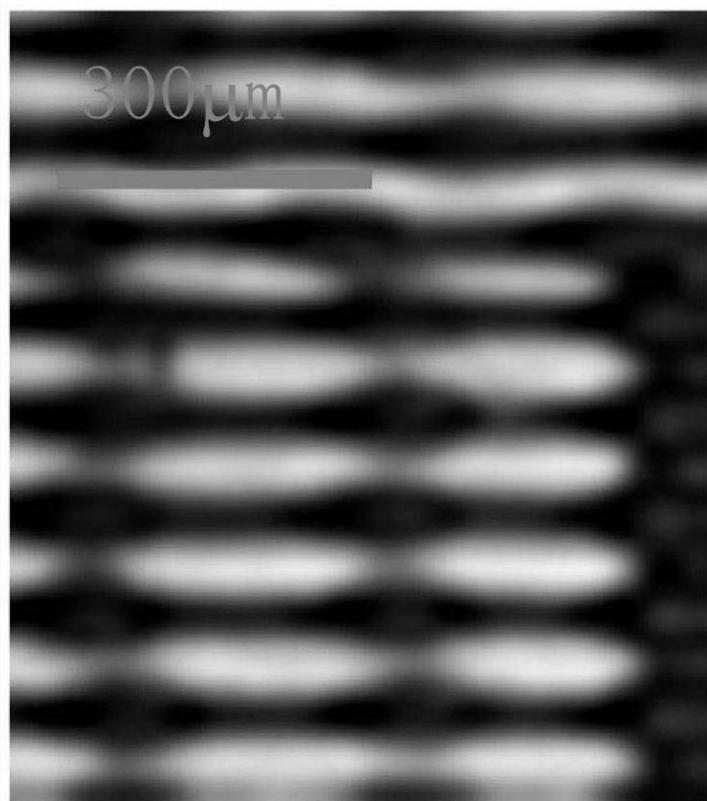
(a)



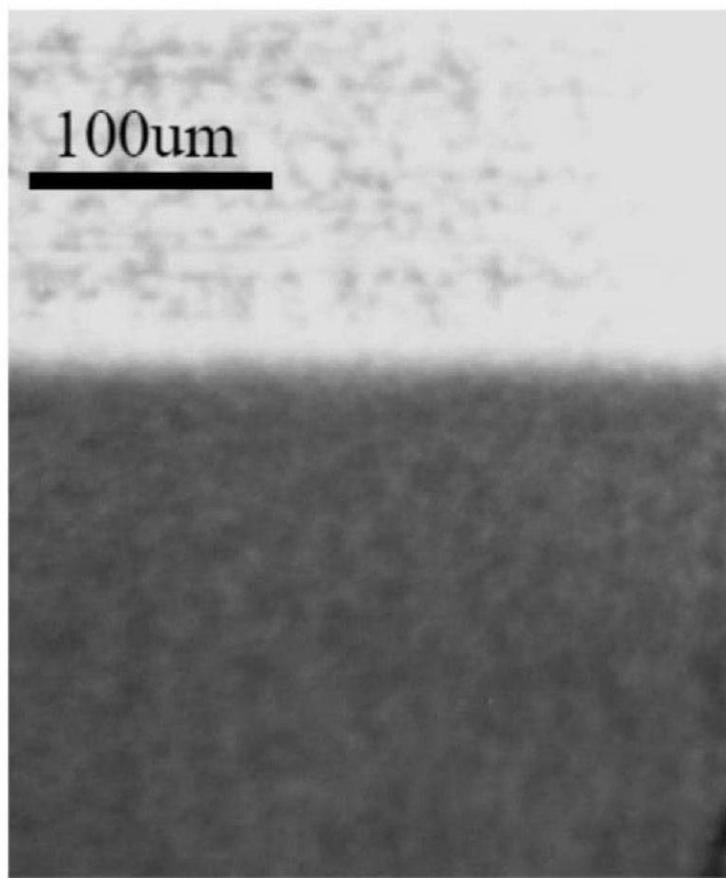
(b)



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51) Int.CI.			F I		
C 2 5 F	3/00	(2006.01)	C 2 5 F	3/00	Z
C 2 3 F	1/00	(2006.01)	C 2 3 F	1/00	1 0 2
C 2 3 F	1/02	(2006.01)	C 2 3 F	1/02	

(56)参考文献 特開平1 - 1 8 4 2 8 2 (JP, A)
特開平7 - 4 2 0 0 0 (JP, A)
特開平7 - 2 2 4 3 9 5 (JP, A)
特開平8 - 1 4 4 0 9 9 (JP, A)
特開昭4 9 - 1 8 2 7 7 (JP, A)
特開2 0 0 5 - 3 4 9 4 7 6 (JP, A)
特開2 0 0 6 - 2 0 7 6 8 1 (JP, A)
特開2 0 0 7 - 1 8 2 6 2 9 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

C 2 5 D	5 / 0 2
C 0 9 D	1 2 3 / 0 0
C 2 3 C	1 8 / 1 6
C 2 3 F	1 / 0 2
C 2 5 D	1 1 / 0 0
C 2 5 F	3 / 0 0