(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
2022年1月6日(06.01.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/004608 A1

(51) 国際特許分類:
C25D 1/00 (2006.01)　*C25D 21/10* (2006.01)
C25D 1/08 (2006.01)　*B41J 2/16* (2006.01)
C25D 21/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2021/024216

(22) 国際出願日：　2021年6月25日(25.06.2021)

(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 2020-113520　2020年6月30日(30.06.2020)　JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

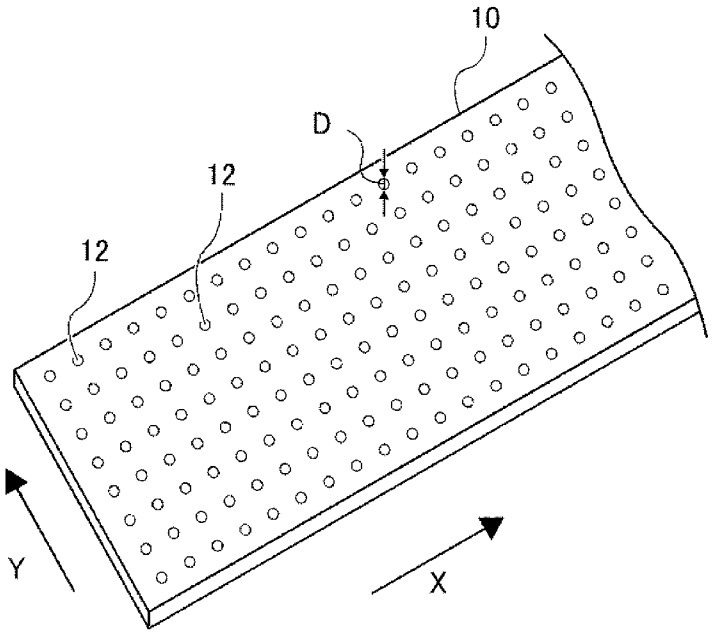
(72) 発明者: 梅澤　朋一 (**UMEZAWA, Tomokazu**); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼２１０番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７号 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,

(54) **Title:** METAL FORMED PRODUCT MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称：　金属成形物製造方法



(57) **Abstract:** Provided is a metal formed product manufacturing method which includes an electroforming process wherein with a substrate having electrically non-conductive masks partly formed on an electrically conductive surface being immersed in an electrolytic solution, a metal layer is grown on the electrically conductive surface using a metal deposited from the electrolytic solution, and openings are formed at positions corresponding to the masks, and which executes the electroforming process to manufacture the metal formed product having the openings. Provided that a posture

WO 2022/004608 A1

［続葉有］

HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, 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))

in which mask surfaces face downward in a vertical direction and are horizontal in the immersed state of the substrate in water is defined as a reference posture, when the mask surfaces are tilted from the reference posture, a movement start angle, that is, a tilt angle of the mask surfaces with respect to the reference posture at which 3 μL air bubbles adhered to the mask surfaces in the reference posture start moving along the mask surfaces due to buoyancy, is 20° or less.

(57) 要約:導電性表面の一部に非導電性のマスクが形成された基板を用い、基板を電解液中に浸漬させた状態で、電解液中から析出する金属によって導電性表面で金属層を成長させ、かつ、マスクに対応する位置に開口を形成する電鋳工程を含み、電鋳工程を実行することにより開口を有する金属成形物を製造する金属成形物製造方法であって、基板を水中に浸漬した状態で、マスクの表面が鉛直方向下向きでかつ水平な姿勢を基準姿勢とし、基準姿勢からマスクの表面を傾斜させる場合において、基準姿勢でマスクの表面に付着している３μＬの気泡が浮力によってマスクの表面に沿って移動を開始する際のマスクの表面の基準姿勢に対する傾斜角である移動開始角が２０°以下である。

明　細　書

発明の名称 ： 金属成形物製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、金属成形物製造方法に関する。

背景技術

[0002] 電鋳技術を用いて複数の開口を有する金属成形物を製造する金属成形物製造方法が知られている（例えば、特開２００８－２３７９２号公報参照）。特開２００８－２３７９２号公報に記載の金属成形物製造方法では、導電性表面の一部に非導電性のマスクが形成された基板を用い、基板を電解液中に浸漬させた状態で、電解液中から析出する金属によって導電性表面で金属層を成長させ、かつ、マスクに対応する位置に開口を形成する電鋳工程を含み、電鋳工程を実行することにより、開口を有する金属成形物を製造している。マスクは例えば感光性樹脂である。

[0003] 特開２００８－２３７９２号公報では、金属成形物として、インクジェットプリンタの記録ヘッドに用いられるノズルプレートを製造している。ノズルは、インクを吐出することにより、印刷する画像の構成要素である画素に対応するドットを記録する。

[0004] ノズルプレートは、金属製の薄板に、インク吐出用のノズルとして機能する複数の開口が一次元又は二次元に配列されたものである。このように配列された複数の開口を形成するために、特開２００８－２３７９２号公報においては、導電性表面に一次元又は二次元に複数のマスクが配列された基板が用いられる。

[0005] 特開２００２－８０９９５号公報には、電鋳技術を用いて回路基板に形成された溝及びスルーホールなどに金属配線を行う方法が記載されている。特開２００２－８０９９５号公報においては、電解液中において回路基板の表面に直径が１００μｍ程度の気泡が付着すること、及び付着した気泡によって配線パターンの欠落又は配線膜厚の減少が生じることが記載されている。

こうした課題の解決策として、特開２００２－８０９９５号公報においては、電解液中において回路基板を傾斜させた姿勢で配置することにより、回路基板の表面に付着した気泡を浮力によって表面から除去することが記載されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特開２００８－２３７９２号公報に記載のノズルプレートの複数の開口は、それぞれがインクを吐出するノズルとして機能するため、複数の開口の形状及びサイズに高い均一性が要求される場合がある。というのも、各ノズルからのインクの吐出量が不均一であると、記録ヘッドによって印刷する画像の画素に対応するドットの大きさが不均一となり、画質が低下する。画質を向上させるためには、各ノズルからのインクの吐出量を均一化する必要がある。そのためには、ノズルプレートにおいて各ノズルとして機能する開口には高い寸法精度が要求される。

[0007] 近年の画質向上の要請から、画像の解像度は高くなる傾向があり、その場合、ドットの大きさを小さくする必要があるため、ノズルプレートの開口のサイズも数十μｍ程度に小さくする必要がある。直径が数十μｍ程度の開口を形成する場合、特開２００８－２３７９２号公報に記載の方法によりノズルプレートを製造する場合は、例えば、基板の導電性表面には直径が１００μｍ程度のマスクが形成される。そして、導電性表面から成長する金属層をマスクの周縁の縁部に被さるように形成することにより、マスクの中央部分に数十μｍの開口を形成する。このように開口のサイズが小さなノズルプレートを製造する場合において、特開２００８－２３７９２号公報に記載の方法を単純に実施するだけでは、複数の開口のサイズ及び形状が不均一になるという開口の成形不良が生じる場合があった。

[0008] 本願の発明者は、分析の結果、直径が数十μｍ以下の気泡が非導電性のマスクに付着することが開口の成形不良の主要な原因であることを突き止めた。分析によれば、気泡に起因する開口の成形不良のメカニズムは次のように

推定される。マスクに気泡が付着すると、マスクの縁部に覆い被さるように成長する金属層が気泡を巻き込みながら成長する。金属層が気泡を巻き込むと、気泡を内包した金属層が他の部分よりも大きく膨らんで形成される。このように、マスクの縁部において金属層が膨らんで形成されると、金属層がマスクの縁部から中央部分に向かって膨出する。マスクの中央に向かって金属層が膨出する分、開口のサイズが小径になる、あるいは、円形となるべき開口の形状が三日月状になり、これが開口の成形不良となる。

[0009] 特開２００２－８０９９５号公報に記載されているように、電解液中において基板を傾斜させることにより、マスクの表面に付着した気泡を浮力によって基板から除去することが考えられる。直径が１００μｍ程度の比較的大きな気泡の場合は、その分浮力も大きいため、基板を傾斜させるだけで気泡を除去することが可能である。

[0010] しかしながら、直径が数十μｍ以下の比較的小さな気泡の場合は、浮力が比較的小さいため、単に基板を傾斜させるだけでは、マスクの表面から気泡を十分に除去することができず、開口の成形不良を抑制できないという問題があった。

[0011] 本開示は、上記事情に鑑みてなされたものであって、マスクを有する基板を用いて電鋳によって開口を有する金属成形物を製造する場合において、直径が数十μｍ以下の気泡に起因する開口の成形不良を抑制することが可能な金属成形物製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本開示の第１態様は、金属成形物製造方法であって、導電性表面の一部に非導電性のマスクが形成された基板を用い、基板を電解液中に浸漬させた状態で、電解液中から析出する金属によって導電性表面で金属層を成長させ、かつ、マスクに対応する位置に開口を形成する電鋳工程を含み、電鋳工程を実行することにより開口を有する金属成形物を製造する金属成形物製造方法であって、

基板を水中に浸漬した状態で、マスクの表面が鉛直方向下向きでかつ水平

な姿勢を基準姿勢とし、基準姿勢からマスクの表面を傾斜させる場合において、基準姿勢でマスクの表面に付着している、３μＬの気泡が浮力によってマスクの表面に沿って移動を開始する際のマスクの表面の基準姿勢に対する傾斜角である移動開始角が２０°以下である。

[0013] 本開示の第１態様においては、マスクの表面と導電性表面のそれぞれの移動開始角を同じ条件で比較した場合、移動開始角はマスクの表面の方が小さい、ことが好ましい。

[0014] 本開示の第１態様においては、基準姿勢においてマスクの表面に付着した気泡が、基準姿勢からマスクの表面を傾斜させることにより移動を開始する直前の気泡の接触角について、浮力によって気泡が移動する移動方向側の接触角を第１接触角とし、移動方向とは反対側の接触角を第２接触角とした場合において、第１接触角と第２接触角との差である角度差が３０°以下であることが好ましい。

[0015] 本開示の第２態様は、金属成形物製造方法であって、導電性表面の一部に非導電性のマスクが形成された基板を用い、基板を電解液中に浸漬させた状態で、電解液中から析出する金属によって導電性表面で金属層を成長させ、かつ、マスクに対応する位置に開口を形成する電鋳工程を含み、電鋳工程を実行することにより開口を有する金属成形物を製造する金属成形物製造方法であって、

基板を水中に浸漬した状態で、マスクの表面が鉛直方向下向きでかつ水平な姿勢を基準姿勢とし、基準姿勢においてマスクの表面に付着した３μＬの気泡が、基準姿勢からマスクの表面を傾斜させることにより移動を開始する直前の気泡の接触角について、浮力によって気泡が移動する移動方向側の接触角を第１接触角とし、移動方向とは反対側の接触角を第２接触角とした場合において、第１接触角と第２接触角との差である角度差が３０°以下である。

[0016] 本開示の第１態様及び第２態様においては、マスクの表面と導電性表面のそれぞれの角度差を同じ条件で比較した場合、角度差はマスクの表面の方が

小さいことが好ましい。

[0017] 本開示の第１態様及び第２態様においては、基準姿勢においてマスクに付着する気泡の接触角が１３０°以上であることが好ましい。

[0018] マスクの表面と導電性表面のそれぞれの接触角について、基準姿勢における接触角を同じ条件で比較した場合、接触角はマスクの表面の方が大きいことが好ましい。

[0019] 本開示の第１態様及び第２態様においては、電鋳工程の前に、マスクに対して親水化処理を行うことが好ましい。

[0020] 親水化処理は、プラズマ処理、あるいは紫外線オゾン処理であることが好ましい。

[0021] 本開示の第１態様及び第２態様においては、マスクの材料である非導電性材料は金属酸化物であってもよい。

[0022] 本開示の第１態様及び第２態様においては、マスクの材料である非導電性材料は感光性樹脂であってもよい。

[0023] 本開示の第１態様及び第２態様においては、被導電性材料が感光性樹脂である場合、導電性表面にマスクを形成するマスク形成工程を含んでおり、マスク形成工程は、導電性表面に一様に感光性樹脂を塗布する塗布工程と、感光性樹脂をマスクのパターンに応じて露光する露光工程と、露光済みの感光性樹脂を現像する現像工程とを有し、現像工程よりも前に、感光性樹脂に対して親水化処理が行われることが好ましい。

[0024] 親水化処理を、露光工程の後に行ってもよいし、露光工程の前に行ってもよい。

[0025] 本開示の第１態様及び第２態様においては、電鋳工程において、基板は、電解液中で、マスクを有する導電性表面が鉛直方向下向きの姿勢で配置されることが好ましい。

[0026] 鉛直方向下向きの姿勢は、マスクを有する導電性表面の水平方向に対する傾斜角が６０°以下であることが好ましい。

[0027] 本開示の第１態様及び第２態様においては、電鋳工程は、基板を、導電性

表面の面内の中心位置から法線方向に延びる軸回りに回転させながら実施することが好ましい。

[0028] 本開示の第１態様及び第２態様においては、電鋳工程は、マスクを有する導電性表面に向かって電解液の流体圧が加わる方向に電解液を流動させながら実施することが好ましい。

[0029] 本開示の第１態様及び第２態様においては、金属成形物はインクジェットプリンタの記録ヘッドに用いられるノズルプレートであってもよい。

発明の効果

[0030] マスクを有する基板を用いて電鋳によって開口を有する金属成形物を製造する場合において、直径が１０μｍ以下の気泡に起因する開口の成形不良を抑制することが可能な金属成形物製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]金属成形物の一例を示す斜視図である。

[図2]マスクが形成された基板を示す平面図である。

[図3]基板の全体を示す平面図である。

[図4]ノズルプレートの製造工程を示す図である。

[図5]電鋳装置の一例を示す図である。

[図6]気泡の移動開始角の説明図である。

[図7]ノズルプレート表面のノズル部分の欠陥を示す電子顕微鏡像である。

[図8]ノズルプレート表面のノズル部分の欠陥を示す電子顕微鏡像である。

[図9]ノズルプレート裏面のノズル部分を示す電子顕微鏡像である。

[図10]図９に示すノズルプレート裏面の一部を拡大した電子顕微鏡像である。

[図11]気泡の接触角測定の説明図である。

[図12]気泡の第１接触角及び第２接触角の説明図である。

[図13]マスク形成工程の一例を示す図である。

[図14]マスク形成工程の他の一例を示す図である。

[図15]各膜における気泡の接触角を示すグラフである。

[図16]各膜における移動開始角を示すグラフである。

[図17]各膜における角度差測定時の気泡の形状を模式的に示す図である。図１７ＡはＮｉスパッタ膜における気泡の形状を示す。図１７Ｂは親水化処理をしていない感光性樹脂膜における気泡の形状を示す。図１７Ｃは親水化処理済みの感光性樹脂膜における気泡の形状を示す。

[図18]実施例１のノズルプレートのノズル開口径の測定結果である。

[図19]比較例のノズルプレートのノズル開口径の測定結果である。

[図20]実施例２のノズルプレートのノズル開口径の測定結果である。

発明を実施するための形態

[0032] 以下、図面を参照して本開示の実施の形態について説明する。

[0033] 図１は、一実施形態の金属成形物製造方法によって作製される金属成形物の一例を示す図である。本例において金属成形物はインクジェットプリンタの記録ヘッドに用いられるノズルプレート１０である。

[0034] ノズルプレート１０はニッケル（Ｎｉ）等の電鋳金属で形成された、平面形状が矩形の板状部材である。ノズルプレート１０には、ノズルとして機能する略円形の複数の開口１２（以下においてノズル１２という。）が二次元に配列して形成されている。ノズル１２は略円形に形成されており、その直径Ｄは、例えば１００μｍ以下であり、好ましくは２０μｍ～５０μｍである。記録ヘッドにおいて、ノズルプレート１０は長尺方向がインクジェットプリンタの主走査方向Ｘに、短尺方向が副走査方向Ｙに対応する姿勢で配置される。ノズルプレート１０の主走査方向の長さは一例として１００ｍｍ、副走査方向の長さは一例として４０ｍｍである。また、本例では、ノズルプレート１０の主走査方向Ｘに一定間隔で配列された１３０個のノズル１２を含むノズル列が、副走査方向Ｙに８列備えられている。

[0035] 第１の実施形態の金属成形物製造方法について説明する。第１の実施形態の金属成形物製造方法は、導電性表面の一部に非導電性のマスクが形成された基板を用いた電鋳工程を含む。電鋳工程では、基板を電解液中に浸漬させた状態で、電解液中から析出する金属によって導電性表面で金属層を成長さ

せ、かつ、マスクに対応する位置に開口を形成する。この電鋳工程を実行することにより開口を有する金属成形物を製造する。本例においては、金属成形物としてノズルプレート１０を製造する製造方法を説明する。

[0036] 図２は、ノズルプレート１０を電鋳により形成する際の原盤として使用する基板２０の一部を示す平面図である。基板２０は、導電性表面２０ａを有する。基板２０の導電性表面２０ａにおいて、ノズルプレート１０となる金属層が成長する。ノズルプレート１０にはノズル１２が設けられるため、基板２０には、導電性表面２０ａ上にノズル１２を形成するノズル形成位置に対応する箇所に円形のマスク２５が形成される。マスク２５は非導電性の材料で形成される。そのためマスク２５の部分は、金属が成長せず、開口となり、ノズル１２が形成される。本例では、上述したノズルプレート１０のノズル１２の配列ピッチ及び数に対応して、基板２０の１００ｍｍ×４０ｍｍの領域に、１３０個×８列のマスク２５が形成される。マスク２５の直径ＤＭは、ノズル１２の直径Ｄより大きく、例えば、１５０μｍ～２００μｍである。また、マスク２５の厚みは、一例として、２μｍである。本例では、平坦な基板２０上にマスク２５が形成されているので、マスク２５が基板２０の導電性表面２０ａに対して凸となっている。図３は基板２０の全体を示す平面図である。図３に示すように、基板２０は、一例として、直径２００ｍｍの円盤状の基板である。基板２０は、１００ｍｍ×４０ｍｍのノズルプレート形成領域Ａ，Ｂ，Ｃに図２に示した１３０個×８列のマスク２５を備えている。ノズルプレート形成領域Ａ，Ｂ，Ｃは、基板２０の中心２０ｃを通る法線を回転軸とする３回回転対称に配置されている。すなわち、基板２０において、３つのノズルプレート形成領域Ａ、Ｂ、Ｃは、法線を回転軸として１２０°間隔で配置されている。

[0037] 基板２０には、一例として、ガラスウエハ２１上に、金属膜２２を備えている。この金属膜２２の表面は、基板２０の導電性表面２０ａとなる。導電性表面２０ａの一部に、非導電性のマスク２５が形成されている（図４参照）。

[0038] 図４はノズルプレート１０の製造工程を示す図である。図４においては、図２に示す基板２０のマスク２５を１つだけ含む一部断面を示している。まず、準備工程Ｓ０において、導電性表面２０ａの一部に非導電性のマスク２５が形成された基板２０を用意する。次に、電鋳工程Ｓ１において、基板２０を電解液中に浸漬させた状態で、電解液中から析出する金属によって導電性表面２０ａで金属層１１を成長させる。

[0039] 電鋳の際、導電性表面２０ａで金属層１１が成長する一方、非導電性マスク２５の表面には金属が析出されず、金属層１１は成長しない。金属層１１は導電性表面２０ａ上で徐々に成長する。その後、成長した金属層１１の厚みがマスク２５の厚みを超えると、先に成長した金属層１１の表面から非導電性のマスク２５側にもマスク２５の縁部に被さるように金属層１１が成長する。マスク２５の縁部から中央に向かって金属層１１が成長することにより、金属層１１には、マスク２５のほぼ中央位置を開口中心とする開口が形成される。この開口がノズル１２となる。金属層１１の厚みが増すと、金属層１１はマスク２５の中央に向かって成長するため、ノズル１２の開口径も徐々に小さくなっていく。金属層１１を所望の厚みまで成長させたときに、ノズル１２が所望の開口径となるように、マスク２５の径が決定されている。マスク２５上において、金属層１１の成長は、導電性表面２０ａに近いほど進む。そのため、図４に示すように、ノズル１２の開口径は、導電性表面２０ａに近いほど小さく、導電性表面２０ａから離れるほど大きくなり、ノズル１２の内壁面を構成する金属層１１の断面は、円弧状となる。例えば、目標となるノズル１２の開口径の基準は、導電性表面２０ａに近い方のノズル１２の開口径が設定される。そして、基準としたノズル１２の開口径が目標の開口径となるように、マスク２５の径が決定される。金属層１１の厚さｔは、一例として５０μｍ程度である。

[0040] 電鋳工程の後、金属層１１を基板２０から剥離する（剥離工程Ｓ２）。この際、マスク２５は金属層１１と共に基板２０から剥離される。

[0041] その後、マスク２５を除去する（マスク除去工程Ｓ３）。これにより、ノ

ズルプレート１０を得ることができる。

[0042] 上記電鋳工程Ｓ１の詳細について説明する。図５は、電鋳工程Ｓ１において用いられる電鋳装置３０の一例を示す。電鋳装置３０は、電鋳槽３２と、基板保持機構３５と、陽極３９と、電解液３４の循環機構４０とを備えている。

[0043] 電鋳槽３２は電解液３４を貯留する。電鋳槽３２の内壁面の一部には陽極３９が配置されている。電鋳の際には、電鋳槽３２の電解液３４中に基板２０が浸漬される。電解液３４中において、基板２０は、導電性表面２０ａが陽極３９と対向する姿勢で配置される。陽極３９は、ニッケルペレット等の電鋳金属を含んで構成されており、基板２０上の導電性表面２０ａの全領域と対向可能なサイズを有する。基板２０の導電性表面２０ａと陽極３９とを対向させた状態で、基板２０への電鋳がなされる。

[0044] 本例において、電鋳槽３２は、側壁の一部が傾斜している。側壁の傾斜方向は、側壁の傾斜によって電鋳槽３２の底面よりも上部開口が広がる方向であり、側壁の傾斜角度は、水平方向に対して、一例として約４０°から約５０°程度である。陽極３９は、傾斜した側壁の内壁面に沿って、水平方向に対して傾いた姿勢で配置される。

[0045] 基板保持機構３５は、保持部３６と、回転軸３７と、回転装置３８とを備える。保持部３６は、基板２０の導電性表面２０ａの反対の面側から基板２０を保持する。回転軸３７は、保持部３６の裏面に取り付けられており、保持部３６の裏面の法線方向に延びている。回転装置３８は、回転軸３７を介して保持部３６を回転させる。保持部３６は、電鋳槽３２において、基板２０の導電性表面２０ａが陽極３９に対向するように基板２０を保持する。すなわち、基板２０は、導電性表面２０ａが鉛直方向下向きの姿勢で配置される。ここで、鉛直方向下向きの姿勢とは、導電性表面２０ａの水平方向に対する傾斜角が０°以上９０°未満である姿勢をいう。本例においては、傾斜角が０°より大きく、導電性表面２０ａが水平方向から傾いた姿勢で配置されている。

[0046] 基板２０は、中心が回転軸３７に一致するように保持部３６に保持される。基板２０は、回転装置３８を駆動すると回転軸３７を介して保持部３６と一体的に、回転軸３７と一致した中心を回転中心として回転する。基板２０は電鋳槽３２の外部で保持部３６にセットされ、保持部３６により、保持された状態で電鋳槽３２に浸漬される。そして、基板２０を、導電性表面２０ａの面内の中心位置から法線方向に延びる軸回りに回転させながら電鋳を実施する。

[0047] 電鋳に際しては、基板２０の導電性表面２０ａを陰極とし、陰極となる導電性表面２０ａと電鋳金属を含む陽極３９とに通電する。これによって、陽極３９の電鋳金属が電気分解し、電気イオンとして電解液３４に溶け出す。そして、電解液３４中から析出する金属が、陰極となる導電性表面２０ａに電着することにより金属層１１が形成される。

[0048] 循環機構４０は、貯留槽４１と、排出管４２と、バルブ４３と、ポンプ４４と、フィルタ４６と、供給管４７と、ノズル４８を備える。循環機構４０は、電鋳槽３２に貯留される電解液３４を、電鋳槽３２と、電鋳槽３２の外部に配置された貯留槽４１との間で循環させる。この循環により、導電性表面２０ａと陽極３９との間において電解液３４を流動させる。

[0049] 排出管４２と供給管４７とは電鋳槽３２と貯留槽４１との間の電解液３４の循環路を構成する。排出管４２は、循環路において、電鋳槽３２内の電解液３４を排出し、排出した電解液３４を貯留槽４１に戻す戻し管路を構成する。供給管４７は、循環路において、貯留槽４１から電鋳槽３２へ電解液３４を供給する供給管路を構成する。

[0050] 排出管４２は、一端が電鋳槽３２内に配置されており、他端が貯留槽４１に接続されている。排出管４２は、電鋳槽３２内において予め設定された規定量を超えた電解液３４貯留槽４１に戻す。そのため、排出管４２の一端は、開口を上方に向けた状態で、規定量の電解液３４液面とほぼ同じ高さに配置されている。これにより、電鋳槽３２において規定量を超えた電解液３４が排出管４２に流入し、排出管４２を通じて貯留槽４１に戻される。

[0051] 供給管４７も、一端が電鋳槽３２内に配置されており、他端が貯留槽４１に接続されている。供給管４７の一端には、電解液３４を電鋳槽３２に噴射するノズル４８が接続されている。供給管４７の他端は、貯留槽４１の下部に接続される。供給管４７によって構成される供給管路上には、電解液３４の供給方向において上流側である貯留槽４１側から順に、バルブ４３、ポンプ４４及びフィルタ４６が配置されている。バルブ４３は供給路を開閉する。ポンプ４４を駆動した状態でバルブ４３によって供給路が開けられると、貯留槽４１から電鋳槽３２への電解液３４の供給が開始される。フィルタ４６は、電解液３４をろ過する。フィルタ４６を通過した電解液３４が供給管４７を通じて電鋳槽３２内に供給される。ノズル４８は、基板２０の導電性表面２０ａと陽極３９との間に向けて電解液３４を噴射する。

[0052] このように、電鋳工程Ｓ１においては、循環機構４０を用いて電鋳槽３２と貯留槽４１との間で電解液３４を循環させる。そして、電鋳槽３２において、ノズル４８によって、導電性表面２０ａと陽極３９との間に向けて電解液３４を噴射することにより、マスク２５を有する導電性表面２０ａに向かって電解液３４の流体圧が加わる方向に電解液３４を流動させる。電鋳工程Ｓ１は、このように電解液３４を流動させながら実施する。

[0053] 以上のようにして基板の導電性表面２０ａに電鋳を行う。

[0054] 本実施形態においては、非導電性のマスク２５が形成された基板２０として、マスク２５の表面に付着した気泡の移動開始角が２０°以下の基板を用いる。移動開始角は、マスク２５の表面特性を示す指標の１つであり、ここでは、以下のように定義される。移動開始角とは、基板２０を水中に浸漬した状態で、マスク２５の表面が鉛直方向下向きでかつ水平な姿勢を基準姿勢とし、基準姿勢からマスク２５の表面を傾斜させる場合において、基準姿勢でマスク２５の表面に付着している３μＬ（マイクロリットル）の気泡が浮力によってマスク２５の表面に沿って移動を開始する際のマスクの表面の基準姿勢に対する傾斜角である。なお、マスク２５の表面とマスク２５が形成されている基板２０の導電性表面２０ａとは平行であるので、基板２０を導

電性表面２０ａが鉛直方向下向きでかつ水平な姿勢となるように配置すれば上記基準姿勢となる。

[0055] ここで、移動開始角について、図６を参照して具体的に説明する。

[0056] 図６の上図に示すように、互いに平行な２つの主面ｓ１、ｓ２を有する平行平板である基材Ｓを、一方の主面ｓ１が鉛直下向き、かつ、水平となるように水中に配置する。具体的には、まず、基材Ｓを固定する固定台５４を水中に浸漬し、水中において固定台５４の固定面５４ａが水平になるように固定台５４を設置する。固定台５４の固定面５４ａに基材Ｓの他方の主面ｓ２が接触するように配置する。これにより、基材Ｓが基準姿勢で配置される。次に、この基準姿勢において、基材Ｓの主面ｓ１、ｓ２は水平面である。３μＬの気泡５０を基材Ｓの主面ｓ１に接触させる。基材Ｓの主面ｓ１の下方に分注用ノズル（図示せず。）を配置して、空気を３μＬ、基材Ｓに向けて排出させる。これにより、３μＬの気泡５０を発生させ、発生した気泡５０を基材Ｓの主面ｓ１接触させる。

[0057] 主面ｓ１に気泡５０を付着させた後、図６の上図に示す基準姿勢から基材Ｓを固定台５４ごと、固定面５４ａを徐々に傾けていく。この際、気泡５０が基材Ｓの主面ｓ１に沿って移動を開始した際の固定面５４ａが水平方向となす角度を測定する。基材Ｓの主面ｓ１は固定面５４ａと平行なので、測定した固定面５４ａの角度が基材Ｓの主面ｓ１の角度であり、主面ｓ１に沿って気泡５０が移動を開始する際の移動開始角度に相当する。具体的には、接触角測定装置のカメラを用い、固定台５４ごと基材Ｓを徐々に傾けていく様子を水平方向から撮影し、気泡５０が基材Ｓの主面ｓ１に沿って移動を開始した際の画像から固定面５４ａが水平方向となす角度を画像解析により求める。

[0058] 気泡５０が主面ｓ１に沿って移動を開始した際の固定面５４ａが水平方向とのなす角度の測定を、例えば、少なくとも３回行い、その平均値を、気泡の基材に対する移動開始角θとする。なお、測定に用いる水は蒸留水であり、気泡は空気である。基材Ｓの表面をマスク２５に置き換えれば同様にして

マスク２５の表面に対する気泡の移動開始角θが得られる。

[0059] マスク２５の表面から気泡が移動する移動開始角θは、上述のとおり、マスク２５の表面特性を示す指標の１つであり、マスク２５の表面への気泡５０の滞留し易さを図る目安となる。移動開始角θが大きいほどマスク２５の表面に気泡５０が滞留し易く、移動開始角θが小さいほどマスク２５の表面に気泡５０は留まりにくいことを意味する。３μＬの気泡の移動開始角θが２０°以下であれば、気泡５０のマスク２５の表面に対する付着性は弱いため、気泡５０は移動しやすい。なお、３μＬの気泡５０とは、直径４．６ｍｍの球状の気泡５０に相当する。気泡５０の大きさが小さいほど浮力が小さくなるために気泡５０は移動しにくくなる傾向にある。本発明者の検討によれば、３μＬの気泡５０の移動開始角θが２０°以下であるマスク２５の表面に対しては、直径が数十μｍ以下の微小な気泡５０であっても、移動しやすく、マスク２５の表面への微小な気泡５０の付着を抑制する効果があると推定される。また、ここでは水中での移動開始角θについて規定しているが、水中における気泡５０の移動開始角θと電鋳時の電解液中における気泡５０の移動開始角θには相関がある。すなわち、水中における移動開始角θが大きければ、電解液中における移動開始角θも大きく、水中における移動開始角θが大きければ、電解液中における移動開始角θも大きい。本発明者の検討によれば、水中におけるマスク２５の表面での３μＬの気泡５０の移動開始角θが２０°以下であれば、電鋳時の電解液中における同一のマスク２５の表面での気泡５０の滞留を抑制でき、直径が数十μｍ以下の微小な気泡５０の付着を抑制する効果があると推定される。

[0060] ここで、従来の手法で、インクジェットプリンタ用のノズル１２０を有するノズルプレートを電鋳によって作製した場合のノズル１２０の成形不良の様子を示す電子線顕微鏡画像を図７～図１０に示す。図７はノズル１２０を成長面側の正面から観察した画像であり、図８は図７で示したノズル１２０を斜め方向から観察した画像である。ノズル１２０は本来であれば開口形状が円形となるべきであるが、成形不良が生じたノズル１２０は、図７及び図

８に示すように、開口形状が三日月状となっている。図７及び図８において、黒く見える部分がノズル１２０である。ノズル１２０が三日月状となる理由は、マスク２５の縁部に覆いかぶさるように成長する金属層１１の一部が他の部分より異常に膨らんでいるためである。図９は、図７及び図８に示したノズル１２０を反対の面側から観察した画像である。図９では、ノズル１２０の開口形状が三日月状になっていることがより明確に示されている。また、図９において、三日月状のノズル１２０を取り囲む円形の白枠によって画定される白枠内の領域は、円形のマスク２５の形状に対応する領域であり、その周りの面よりもマスク２５の厚さ分だけ凹んだ面となっている。

[0061] また、図９において、白枠内の円形の領域において、三日月状のノズル１２０の近傍に、穴１２１が形成されている。穴１２１は、金属層１１の成長面側で金属層が盛り上がっている部分に対応する箇所に位置している。図１０は、穴１２１を拡大した画像である。図１０に示されているように、穴１２１は、金属層１１の内部に形成される空洞によって形成されている。つまり、図７、８に示されるように、金属層１１の成長面側において観察された異常に膨らんだ部分は、内部に空洞が形成されることに起因すると考えられる。そして、この空洞の開口部分が、図９、１０に示す穴１２１になると推察される。そして、金属層１１に空洞が生じる原因は、マスク２５の縁部上に付着した気泡５０であると考えられる。つまり、気泡５０が付着した状態で電鋳がなされることにより、気泡５０を巻き込んで金属層１１が成長する結果、金属層１１に空洞が生じ、この空洞によって金属層１１の異常な膨らみが生じると考えられる。

[0062] すなわち、マスク２５上に気泡５０が付着していなければ、ノズル１２の成形不良は抑えられる。既述の通り、非導電性のマスク２５が形成された基板２０として、基板２０を水中に浸漬した状態で、マスク２５の表面が鉛直方向下向きでかつ水平な姿勢を基準姿勢とし、基準姿勢からマスク２５の表面を傾斜させる場合において、基準姿勢でマスク２５の表面に付着している３μＬの気泡が浮力によってマスク２５の表面に沿って移動を開始する際の

マスク２５の表面の基準姿勢に対する傾斜角である移動開始角が２０°以下である基板２０を用いる。このような基板２０を用いるので、従来と比較してマスク２５の表面から気泡を除去し易くなるため、金属成形物の一例であるノズルプレート１０のノズル１２（金属成形物の開口の一例）の成形不良を低減することができる。特に、直径が数十μｍ以下の微小な気泡も除去しやすい。そのため、ノズルプレート１０のような１００μｍ以下のノズル１２（金属成形物の開口の一例）を有する金属成形物を製造する場合において、開口の成形不良を抑制する効果が高い。

[0063] なお、マスク２５の表面と導電性表面２０ａのそれぞれの移動開始角θを同じ条件で比較した場合、移動開始角θはマスク２５の表面の方が小さい基板２０を用いることが好ましい。

[0064] 導電性表面２０ａよりもマスク２５の表面の移動開始角を小さくすることで、マスク２５の表面と導電性表面２０ａで移動開始角が同じ場合と比較して、マスク２５の表面から導電性表面２０ａに向けて気泡５０が移動しやすくなるため、開口の成形不良をより確実に低減することができる。

[0065] 本例の基板２０は、導電性表面２０ａは平坦面とし、平坦な導電性表面２０ａ上にマスク２５が形成されており、結果としてマスク２５は導電性表面２０ａに対して凸となるように配置されている構成である。しかし、基板２０の導電性表面２０ａよりも、マスク２５が一段低い位置に形成され、マスク２５が形成される箇所が凹部とされていてもよい。また、導電性表面２０ａとマスク２５の表面の高さが同じで、両者が同一面となっていてもよい。

[0066] 次に、第２の実施形態の金属成形物製造方法について説明する。第２の実施形態の金属成形物製造方法も、第１の実施形態と同様に、導電性表面２０ａの一部に非導電性のマスク２５が形成された基板２０を用いた電鋳工程を含む。電鋳工程では、基板２０を電解液３４中に浸漬させた状態で、電解液３４中から析出する金属によって導電性表面２０ａで金属層１１を成長させ、かつマスク２５に対応する位置に開口を製造する。本例においても金属成形物としてノズルプレート１０を製造する製造方法を説明する。図４に示し

た製造工程の全体的な流れは基本的に先に説明した第１の実施形態と同一である。以下においては、異なる点のみ説明し、同一箇所については詳細な説明は省略する。

[0067] 本実施形態においては、非導電性のマスク２５が形成された基板２０として、マスク２５に対する気泡５０の接触角に関する条件として、以下の条件を満たす基板２０を用いる。まず、気泡５０の接触角を次のように定義する。すなわち、基板２０を水中に浸漬した状態で、マスク２５の表面が鉛直方向下向きでかつ水平な姿勢を基準姿勢とし、基準姿勢においてマスク２５の表面に付着した３μＬの気泡５０が、基準姿勢からマスク２５の表面を傾斜させることにより移動を開始する直前の気泡５０の接触角について、浮力によって気泡５０が移動する移動方向側の接触角を第１接触角φ１とし、移動方向とは反対側の接触角を第２接触角φ２とする。この場合において、基板２０として、第１接触角φ１と第２接触角φ２との差である角度差Δφ＝φ２－φ１が３０°以下である基板２０を用いる。

[0068] ここで、気泡５０の接触角φ、第１接触角φ１及び第２接触角φ２について、図１１及び図１２を参照して説明する。

[0069] まず、気泡５０の接触角φの測定方法について説明する。図１１に示すように、まず、水５２を貯留した水槽内に、互いに平行な２つの主面ｓ１、ｓ２を有する平行平板である基材Ｓを、一方の主面ｓ１が鉛直下向き、かつ、水平となるように水中に配置する。具体的には、図６に示した固定台５４（図１１では図示せず。）を用いて、その固定面５４ａに基材Ｓの他方の主面ｓ２が接触するように配置する。これにより、基材Ｓが基準姿勢で配置される。次に、この基準姿勢において、基材Ｓの主面ｓ１、ｓ２は水平面である。３μＬの気泡５０を基材Ｓの主面ｓ１に接触させる。

[0070] 気泡５０の接触角φとは、基材Ｓに接触した気泡５０を水平方向から観察した場合において、気泡５０が基材Ｓと接触している端部における気泡５０の接線と基材Ｓとのなす角度をいう。具体的には、接触角測定装置のカメラを用い、水平に配置された基材Ｓと基材Ｓの表面に接触した気泡５０を水平

方向から撮影し、気泡５０の接線と基材Ｓとのなす角度を画像解析により求める。なお、測定は、例えば、少なくとも３回行い、その平均値を接触角φとする。基材Ｓの表面をマスク２５に置き換えれば同様にしてマスク２５の表面に対する気泡の接触角φが得られる。

[0071] 次に第１接触角φ１、及び第２接触角φ２について説明する。図１２に示すように、第１接触角φ１は、既述の移動開始角θ（図６参照）において、気泡５０が移動する移動方向側の接触角であり、この接触角は前進接触角とも呼ばれる。また、第２接触角φ２は、移動開始角直前において、気泡が移動する移動方向とは反対側の接触角であり、この接触角は後進接触角とも呼ばれる。図６に示した移動開始角θの場合と同様に、３μＬの気泡５０を基材Ｓの表面に付着させ、基準姿勢から基材Ｓを固定台５４（図１２では図示せず。図６参照）ごと、固定面５４ａが水平となす角度が大きくなる方向に傾けていく。この際、基材Ｓの主面ｓ１の水平方向に対する傾斜角が移動開始角θになったとき、すなわち、気泡５０が移動し始める直前における気泡５０の接触角を測定する。具体的には、接触角測定装置のカメラを用い、固定台５４ごと基材Ｓを徐々に傾けていく様子を水平方向から撮影し、気泡５０が基材Ｓから離れる直前の画像における気泡の移動方向側の端部における接線と基材Ｓとのなす角度及び気泡５０の移動方向とは反対側の端部における接線と基材Ｓとのなす角度を画像解析により求める。

[0072] なお、それぞれの角度について測定は、例えば、少なくとも３回行い、その平均値をそれぞれ第１接触角φ１及び第２接触角φ２とする。このようにして求めた第１接触角φ１と第２接触角φ２の角度差Δφを求める。

[0073] マスク２５の表面から気泡５０が移動する移動開始角における第１接触角φ１及び第２接触角φ２の角度差Δφは、マスク２５の表面特性を示す指標の１つであり、マスク２５の表面への気泡５０の滞留し易さを図る目安となる。

[0074] なお、第１接触角φ１及び第２接触角φ２の角度差Δφは気泡５０の移動方向側と移動方向とは反対側との非対称性を示す。移動開始直前における非

対称性が小さいほど気泡５０が移動しやすく、非対称性が大きいほど気泡５０が移動しにくいことを意味する。すなわち、第１接触角φ１と第２接触角φ２との差である角度差Δφが大きいほどマスク２５の表面に気泡５０が滞留し易く、角度差Δφが小さいほどマスク２５の表面に気泡５０は留まりにくいことを意味する。角度差Δφが３０°以下であれば、気泡５０のマスク２５の表面に対する付着性は弱いため、気泡５０は移動しやすい。気泡５０の大きさが小さいほど浮力が小さくなるために気泡５０は移動しにくくなる傾向にある。本発明者の検討によれば、３μＬの気泡の角度差が３０°以下である表面に対しては、直径が数十μｍ以下の微小な気泡５０であっても、移動しやすく、マスク表面への微小な気泡の付着を抑制する効果がある。

[0075] また、ここでは水中で気泡５０がマスク２５の表面から移動開始する直前の気泡５０の角度差について規定しているが、水中における角度差と電鋳時の電解液中における角度差には相関がある。すなわち、水中における角度差が大きければ、電解液中における角度差も大きく、水中における角度差が大きければ、電解液中における角度差も大きい。本発明者の検討によれば、水中におけるマスク２５の表面で３μＬの気泡が移動を開始する直前での角度差が３０°以下であれば、電鋳時の電解液中における同一のマスク２５の表面での気泡の滞留を抑制でき、直径が数十μｍ以下の微小な気泡の付着を抑制する効果がある。

[0076] マスク２５上に気泡が付着していなければ、ノズルの成形不良は抑えられる。既述の通り、非導電性のマスク２５が形成された基板２０として、基板２０を水中に浸漬した状態で、マスク２５の表面が鉛直方向下向きでかつ水平な姿勢を基準姿勢とし、基準姿勢においてマスク２５の表面に付着した３μＬの気泡５０が、基準姿勢からマスク２５の表面を傾斜させることにより移動を開始する直前の気泡５０の第１接触角φ１と第２接触角φ２との差である角度差Δφが３０°以下である基板２０を用いる。このような基板２０を用いるので、従来と比較してマスク２５の表面から気泡を除去し易くなるため、金属成形物の開口の成形不良を低減することができる。特に、直径が

数十μｍ以下の微小な気泡も除去しやすいために、ノズルプレートのような１００μｍ以下の開口の金属成形物において、開口の成形不良を抑制する効果が高い。

[0077] なお、マスク２５の表面と導電性表面２０ａのそれぞれ角度差Δφを同じ条件で比較した場合、角度差Δφはマスク２５の表面の方が小さい基板２０を用いることが好ましい。

導電性表面２０ａよりもマスク２５の表面の角度差を小さくすることで、マスク２５の表面と導電性表面２０ａで角度差Δφが同じ場合と比較して、マスク２５の表面から導電性表面２０ａに向けて気泡５０が移動しやすくなるため、開口の成形不良をより確実に低減することができる。

[0078] 上述したとおり、第１の実施形態は、基板２０として、マスク２５の表面特性として、マスク２５の表面における気泡５０の移動開始角θが２０°以下である基板２０を用いる実施形態である。また、上述したとおり、第２の実施形態は、マスク２５の表面特性として、マスク２５の表面における気泡の第１接触角φ１と第２接触角φ２の差である角度差Δφが３０°以下である基板２０を用いる実施形態である。さらには、非導電性のマスク２５が形成された基板２０として、上記第１の実施形態及び第２の実施形態のそれぞれのマスク２５の表面特性を併せ持つ基板２０を用いることが好ましい。すなわち、基板２０を水中に浸漬した状態で、マスク２５の表面が鉛直方向下向きでかつ水平な姿勢を基準姿勢とし、基準姿勢からマスク２５の表面を傾斜させる場合において、基準姿勢でマスク２５の表面に付着している３μＬ（マイクロリットル）の気泡が浮力によってマスク２５の表面に沿って移動を開始する際のマスク２５の表面の基準姿勢に対する傾斜角である移動開始角が２０°以下の基板２０であって、基準姿勢においてマスク２５の表面に付着した３μＬの気泡が、基準姿勢からマスク２５の表面を傾斜させることにより移動を開始する直前の気泡の接触角について、浮力によって気泡が移動する移動方向側の接触角を第１接触角とし、移動方向とは反対側の接触角を第２接触角とした場合において、第１接触角と第２接触角との差である角

度差が３０°以下である基板を用いることが好ましい。このような基板２０を用いることにより、マスク２５上の気泡の付着をより効果的に抑制することができるので、ノズル１２の成形不良をより効果的に抑制できる。

[0079] 各実施形態においては、基準姿勢においてマスク２５に付着する気泡５０の接触角φが１３０°以上である基板を用いることが好ましい。基準姿勢においてマスク２５に付着する気泡の接触角φは１３０°以上がより好ましい。

[0080] 気泡５０の接触角が大きいほど、マスク２５の表面の気泡が移動しやすく、気泡５０の接触角が小さいほど、マスク２５の表面に気泡が滞留し易い。気泡５０の接触角φが１３０°以上であれば、気泡５０のマスク２５の表面に対する付着力は弱いため、気泡５０は移動し易い。本発明者の検討によれば、気泡５０の接触角φが１３０°以上である表面に対しては、直径が数十μｍ以下の微小な気泡５０であっても、移動しやすく、マスク２５の表面への微小な気泡５０の付着を抑制する効果がさらに向上する。また、ここでは水中での気泡５０の接触角について規定しているが、水中における気泡５０の接触角と電鋳時の電解液中における気泡５０の接触角には相関がある。すなわち、水中における気泡の接触角が大きければ、電解液中における気泡の接触角も大きく、水中における気泡の接触角が大きければ、電解液中における気泡の接触角も大きい。本発明者の検討によれば、基準姿勢においてマスク２５に付着する３μＬの気泡５０の接触角が１３０°以上であれば、電鋳時の電解液中における同一のマスク２５の表面での気泡５０の滞留を抑制でき、直径が数十μｍ以下の微小な気泡の付着を抑制する効果がある。

[0081] マスク２５上に気泡５０が付着していなければ、ノズル１２の成形不良は抑えられる。第１あるいは第２実施形態において、非導電性のマスク２５が形成された基板２０として、基準姿勢においてマスク２５に付着する気泡５０の接触角φが１３０°以上である基板２０を用いることにより、さらにマスクの表面から気泡５０を除去し易くなるため、金属成形物の開口の成形不良をさらに低減することができる。特に、直径が数十μｍ以下の微小な気泡

５０も除去しやすいために、ノズルプレート１０のような１００μｍ以下の開口の金属成形物において、開口の成形不良を抑制する効果がさらに高まる。

[0082] マスク２５の表面が親水的である場合、水中においてマスク２５の表面に対する気泡５０の接触角は大きくなる。また、マスク２５の表面が疎水的である場合、水中においてマスク表面に対する気泡５０の接触角は小さくなる。すなわち、マスク２５の表面が親水的であるほど気泡５０の接触角は大きくなり、気泡５０の付着を抑制する効果が高い。

[0083] なお、マスク２５の表面と基板２０の導電性表面２０ａのそれぞれにおける気泡５０の接触角について、基準姿勢における接触角φを同じ条件で比較した場合、接触角φはマスク２５の表面の方が大きい基板２０を用いることが好ましい。

[0084] 導電性表面２０ａよりもマスク２５の表面における気泡５０の接触角φを小さくすることで、マスク２５の表面と導電性表面２０ａで接触角φが同じ場合と比較して、マスク２５の表面から導電性表面２０ａに向けて気泡５０が移動しやすくなるため、金属成形物における開口の成形不良をより確実に低減することができる。

[0085] 既述の図５に示す電鋳装置３０を用いる場合、基板２０は、電解液中で、導電性表面２０ａが鉛直方向下向きの姿勢で配置されるが、基板２０は導電性表面２０ａが鉛直方向上向きの姿勢で配置されてもよい。導電性表面２０ａが鉛直方向上向きである場合、気泡５０は基板２０で押さえつけられないので、導電性表面２０ａが鉛直方向下向きである場合と比較して浮力による移動がしやすくなる。従って、マスク表面の気泡をより確実に低減することができる。他方、導電性表面２０ａが鉛直方向下向きに配置されている場合には、気泡５０に対して基板２０による押力がかかるため、導電性表面２０ａが鉛直方向上向きである場合と比較して移動し辛くなる。しかし、上記実施形態で述べた基板２０を用いることにより、導電性表面２０ａが鉛直方向下向きに配置されている場合であっても、気泡のマスク２５の表面への付着

を抑制することができ、結果として、金属成形物における開口の成形不良を低減することができる。また、導電性表面２０ａを鉛直方向下向きの姿勢とすることで、鉛直方向上向きの姿勢の場合と比較して、鉛直方向上方から落ちてくる電解液中の異物が導電性表面へ付着するのを抑制することができる。

[0086] 鉛直方向下向きの姿勢は、マスク２５を有する導電性表面の水平方向に対する傾斜角が６０°以下であることが好ましい。導電性表面異物の付着をより確実に抑制することができる。

[0087] 上記実施形態の金属成形物製造方法の電鋳工程においては、図５に示す電鋳装置を用い、基板２０を、電性表面の面内の中心位置から法線方向に延びる軸回りに回転させながら電鋳を実施するが、基板２０を回転させることなく、一定位置に保持したままで電鋳を行っても構わない。

[0088] しかし、電鋳工程を、基板２０を回転させながら実施することによって、基板２０の各位置での電鋳条件に偏りを生じさせず、全域に亘って均等な電鋳条件で金属層を形成することが可能となる。特に図３に示すように、１枚の基板２０中に複数のノズルプレート形成領域Ａ，Ｂ，Ｃが設けられている場合には、金属成形物間の個体差を抑制し、同等の金属成形物を製造することが可能となる。

[0089] 上記実施形態の金属成形物製造方法の電鋳工程は、基板２０の導電性表面２０ａに向かって電解液の流体圧が加わる方向に電解液を流動させながら実施しているが、電解液３４は流動させることなく電鋳工程を行ってもよい。しかし、電鋳工程を、導電性表面２０ａに向かって電解液の流体圧が加わる方向に電解液を流動させながら実施することにより、マスク２５の表面及び導電性表面２０ａへの異物の付着を抑制することができる。また、マスク２５の表面に残留する気泡５０を除去する効果も得ることができる。導電性表面２０ａへの異物の付着を抑制することにより、欠陥が抑制された金属成形物を得ることができる。また、マスク２５の表面への異物の付着、及びマスク２５の表面からの気泡５０の除去により開口不良を抑制した金属成形物を

得ることができる。

[0090] 次に、導電性表面２０ａの一部に非導電性のマスク２５が形成された基板２０の詳細について説明する。

[0091] 導電性表面２０ａを有する基板２０としては、上記実施形態で説明したように、例えば、ガラスウエハ２１の一面に金属膜２２を備えた構成とすることができる。ガラスウエハ２１にスパッタあるいは真空蒸着等によってニッケルあるいは銅などの金属膜２２を形成することによって得られる。また、導電性表面２０ａを有する基板２０としては、金属製の基板を用いてもよい。金属製の基板であれば、スパッタ等により別途に金属膜を形成する必要がない。

[0092] 非導電性のマスク２５の材料である非導電性材料は金属酸化物であってもよいし、感光性樹脂であってもよい。

[0093] 金属酸化物を非導電性材料として用いる場合、基板２０上に、所望のマスク形状の開口を有する蒸着マスクを基板２０の導電性表面２０ａに対向して配置し、真空蒸着することでマスク２５を形成することができる。金属酸化物としては、例えば、酸化シリコンが挙げられる。金属酸化物をマスク２５として用いた場合、上記実施形態の金属成形物製造方法で説明した剥離工程において、金属層剥離時にマスク２５は基板側に残留する。そのため、導電性表面の一部に非導電性のマスク２５が形成された基板を、複数回繰り返し使用することが可能である。

[0094] なお、非導電性のマスク２５に対しては、電鋳工程の前に、親水化処理を行うことが好ましい。親水化処理を行うことにより、マスク２５の表面に付着している３μＬの気泡５０が浮力によってマスク２５の表面に沿って移動を開始する際のマスク２５の表面の基準姿勢に対する傾斜角である移動開始角θを２０°以下とすることができる。あるいは、親水化処理を行うことにより、基準姿勢からマスク２５の表面を傾斜させることにより３μＬの気泡が移動を開始する直前の気泡の第１接触角φ１と第２接触角φ２との差である角度差Δφを３０°以下とすることができる。さらには、マスク２５の表

面に付着している３μＬの気泡５０が浮力によってマスク２５の表面に沿って移動を開始する際のマスク２５の表面の基準姿勢に対する傾斜角である移動開始角θが２０°以下とし、かつ、親水化処理を行うことにより、基準姿勢からマスク２５の表面を傾斜させることにより３μＬの気泡５０が移動を開始する直前の気泡５０の第１接触角φ１と第２接触角φ２との差である角度差Δφを３０°以下とすることができる。

[0095] 親水化処理の方法は、特に限定されないが、プラズマ処理、あるいは紫外線オゾン処理が好ましい。プラズマ処理あるいは紫外線オゾン処理を用いることにより、基板２０の全域に亘って、一括して均等に親水化処理を行うことができる。

[0096] マスク２５の材料として感光性樹脂を用いる場合、上記各実施形態の金属成形物製造方法においては、導電性表面２０ａにマスクを形成するマスク形成工程を含んでもよい。一例のマスク形成工程は、感光性樹脂の塗布工程と、露光工程と現像工程とを含み、さらに、塗布工程後のいずれかの段階にて感光性樹脂の親水化処理を行う。特には、塗布工程の後、現像工程よりも前に、感光性樹脂に対して親水化処理を行うことが好ましい。

[0097] 上記実施形態におけるマスク準備工程にマスク形成工程が含まれる。マスク形成工程の具体的な一例について、図１３を参照して説明する。

[0098] 図１３に示すように、本例においては、塗布工程Ｓ１１、親水処理Ｓ１２、露光工程Ｓ１３、及び現像工程Ｓ１４の順に実施する。すなわち、露光工程の前に親水処理を行う。

[0099] まず、塗布工程Ｓ１１において、ガラスウエハ２１上の金属膜２２上すなわち、基板２０の導電性表面２０ａに感光性樹脂膜２４を塗布形成する。

[0100] 次に、親水処理Ｓ１２として、感光性樹脂膜２４の表面の全域に対して親水化処理を施す。親水化処理として、プラズマ処理もしくは紫外線オゾン処理を行う。

[0101] その後、露光工程Ｓ１３において、感光性樹脂膜２４上にパターン形成用のマスク２６を配置して、感光性樹脂膜２４をパターン露光する。

[0102] そして、現像工程Ｓ１４において、露光済みの感光性樹脂膜２４を現像することにより、マスク２５を導電性表面２０ａに備えた基板２０を得る。

[0103] このように、感光性樹脂膜２４に対して親水化処理が施されているので、基板２０を水中に浸漬した状態で、基準姿勢からマスク２５の表面を傾斜させる場合において、基準姿勢でマスク２５の表面に付着している３μＬの気泡５０が浮力によってマスク２５の表面に沿って移動を開始する際のマスク２５の表面の基準姿勢に対する傾斜角である移動開始角θが２０°以下である。また、感光性樹脂膜２４、すなわちマスク２５の表面に対して親水化処理が施されているので、基板２０を水中に浸漬した状態で、マスク２５の表面が鉛直方向下向きでかつ水平な姿勢を基準姿勢とし、基準姿勢においてマスク２５の表面に付着した３μＬの気泡５０が、基準姿勢からマスク２５の表面を傾斜させることにより移動を開始する直前の気泡の接触角について、浮力によって気泡が移動する移動方向側の接触角を第１接触角φ１とし、移動方向とは反対側の接触角を第２接触角φ２とした場合において、第１接触角φ１と第２接触角φ２との差である角度差Δφが３０°以下である。

[0104] マスク形成工程の具体的な他の一例について、図１４を参照して説明する。

[0105] 図１３に示すように、本例においては、塗布工程Ｓ２１、露光工程Ｓ２２、親水処理Ｓ２３、及び現像工程Ｓ２４の順に実施する。すなわち、露光工程Ｓ２２の後、現像工程Ｓ２４の前に親水処理を行う。

[0106] まず、塗布工程Ｓ２１において、ガラスウエハ２１上の金属膜２２上すなわち、基板２０の導電性表面２０ａに感光性樹脂膜２４を一様に塗布する。

[0107] その後、露光工程Ｓ２２において、感光性樹脂膜２４上にパターン形成用のマスク２６を配置して、感光性樹脂膜２４をパターン露光する。

[0108] 次に、親水処理Ｓ２３として、感光性樹脂膜２４の表面の全域に対して親水化処理を施す。親水化処理として、プラズマ処理もしくは紫外線オゾン処理を行う。

[0109] そして、現像工程Ｓ２４において、露光済みの感光性樹脂膜２４を現像す

ることにより、マスク２５を導電性表面２０ａに備えた基板２０を得る。

[0110] 本例の場合についても、感光性樹脂膜２４に対して親水化処理が施されているので、基板２０を水中に浸漬した状態で、基準姿勢からマスク２５の表面を傾斜させる場合において、基準姿勢でマスク２５の表面に付着している３μＬの気泡５０が浮力によってマスク２５の表面に沿って移動を開始する際のマスク２５の表面の基準姿勢に対する傾斜角である移動開始角が２０°以下である。また、感光性樹脂膜２４すなわちマスク２５の表面に対して親水化処理が施されているので、基板２０を水中に浸漬した状態で、マスク２５の表面が鉛直方向下向きでかつ水平な姿勢を基準姿勢とし、基準姿勢においてマスク２５の表面に付着した３μＬの気泡５０が、基準姿勢からマスク２５の表面を傾斜させることにより移動を開始する直前の気泡５０の接触角について、浮力によって気泡が移動する移動方向側の接触角を第１接触角φ１とし、移動方向とは反対側の接触角を第２接触角φ２とした場合において、第１接触角φ１と第２接触角φ２との差である角度差Δφが３０°以下である。

[0111] 上記において、親水化処理を、露光工程前、あるいは、露光工程後現像工程前に行うこととしているが、親水化処理は、露光工程前、露光工程後現像工程前、現像工程後のいずれに行ってもよい。親水化処理はいずれの段階に行ってもマスク２５の表面を親水化し、上記の効果を得ることができる。但し、露光工程前、あるいは露光工程後現像工程前に親水化処理を行うことにより、電鋳中に金属層１１が導電性表面から剥離してしまうという現象による歩留りの低下を抑制することができる。

[0112] ここで、親水化処理による効果について説明する。

塗布形成後、露光、現像及び洗浄処理を施していない状態の塗布後の感光性樹脂膜と、露光、現像及び洗浄処理を施した現像洗浄後の感光性樹脂膜と、Ｎｉスパッタ膜を用意した。これらについて、親水化処理として紫外線オゾン処理を施す前後での水接触角を測定した。Ｎｉスパッタ膜は基板の導電性表面を構成する金属膜の一例である。紫外線オゾン処理として低圧水銀ラ

ンプ（発光主波長２５４ｎｍ、出力２００Ｗ）を用い、２０分間照射した。

[0113] 水接触角は共和界面科学株式会社製の接触角計ＤＭｏ－５０１を用いて測定し、１０点平均値を取った。結果を表１に示す。

[表1]

	親水化処理前 水接触角（°）	親水化処理後 水接触角（°）
塗布後の感光性樹脂膜	83.1	17.8
現像洗浄後の感光性樹脂膜	80.3	17.8
Ｎｉスパッタ膜	26.7	31.5

[0114] 表１に示すように、感光性樹脂は紫外線オゾン処理を施すことによって、親水化され、水接触角が大幅に小さくなった。紫外線オゾン処理に対する効果は現像洗浄後であっても、現像洗浄する前であっても大きく変化しなかった。他方Ｎｉスパッタ膜に対しては紫外線オゾン処理により親水化の効果はなく、若干程度、水接触角が大きくなるという結果であった。すなわち、親水化処理としては、露光、現像処理を行っていない状態であってもほぼ同等の親水化効果が得られた。

[0115] 水中における３μＬの気泡５０の接触角φ、移動開始角θ及び角度差Δφを測定した。

Ｎｉスパッタ膜、感光性樹脂膜、親水化処理として紫外線オゾン処理を施した感光性樹脂膜のそれぞれについて、水中における３μＬの気泡の接触角φを測定した結果を図１５に示す。各膜について、３回の接触角測定を行った。図中バーで示す範囲は３回の測定値のうちの最小値以上最大値以下の範囲であり、ドットは３回の測定値の平均値を示す。以下において、３回の測定値の平均値を各膜の接触角φとしている。

[0116] Ｎｉスパッタ膜に対する気泡の接触角φは１２５°、親水化処理をしていない感光性樹脂膜に対する気泡の接触角φは１１５°、紫外線オゾン処理を施した感光性樹脂膜に対する気泡の接触角φは１４５°であった。親水化処

理をしていない感光性樹脂膜に対する気泡の接触角φは、Ｎｉスパッタ膜よりも小さい。一方、親水化処理を施した感光性樹脂膜に対する気泡の接触角φは、親水化処理していない感光性樹脂膜及びＮｉスパッタ膜に対する気泡の接触角φよりも大きい。すなわち、親水化処理によって、気泡の接触角φを大きくする効果が得られた。

[0117] また、それぞれの膜について気泡移動開始角θ及び角度差Δφについても測定した。Ｎｉスパッタ膜、感光性樹脂膜、親水化処理として紫外線オゾン処理を施した感光性樹脂膜のそれぞれについて、気泡の移動開始角θを測定した結果を図１６に示す。各膜について、３回の移動開始角測定を行った。図中バーで示す範囲は３回の測定値のうちの最小値以上最大値以下の範囲であり、ドットは３回の測定値の平均値を示す。以下において、３回の測定値の平均値を各膜の移動開始角θとしている。

[0118] Ｎｉスパッタ膜の移動開始角θは３８°、親水化処理を施していない感光性樹脂膜の移動開始角θは４８°、紫外線オゾン処理を施した感光性樹脂膜の移動開始角θはほぼ０°であった。親水化処理を行っていない感光性樹脂膜についての移動開始角θは、Ｎｉスパッタ膜よりも大きく、６０°まで傾けても気泡が移動しない場合があった。一方、親水化処理を施した感光性樹脂についての移動開始角θは、ほぼ０°であった。親水化処理を施した感光性樹脂については、基板の角度を傾ける前から気泡が動いており親水化処理をすることによる感光性樹脂膜における気泡の移動性を向上させる高い効果が得られた。

[0119] 図１７は各膜について角度差測定時の気泡の形状を模式的に示す図である。図１７Ａは、Ｎｉスパッタ膜について角度差測定時の気泡の形状、図１７Ｂは親水化処理をしていない感光性樹脂膜について角度差測定時の気泡の形状、図１７Ｃは親水化処理をした感光性樹脂膜について角度差測定時の気泡の形状をそれぞれ示す。

角度差Δφは、親水化処理をしていない感光性樹脂膜が４４°、Ｎｉスパッタ膜が３６°、及び親水化処理をした感光性樹脂膜ほぼ０°であった。親

水化処理を行っていない感光性樹脂膜の角度差Δφは、Ｎｉスパッタ膜よりも大きい。一方、親水化処理を施した感光性樹脂の角度差Δφはほぼ０°であり、親水化処理をしていない感光性樹脂膜及びＮｉスパッタ膜よりも小さくなった。以上の通り、角度差Δφからも親水化処理をすることによる感光性樹脂膜における気泡の移動性向上の効果が示されている。

[0120] 本発明者の検討によれば、親水化処理として、紫外線オゾン処理に代えて酸素プラズマ処理を行った場合にも、親水化処理の効果として、紫外線オゾン処理の場合と同様の傾向が得られた。

実施例

[0121] 以下、実施例１、２及び比較例について説明する。

[0122] ［実施例１］

実施例１の金属成形物製造方法によりノズルプレート作製した。実施例１による製造方法は以下の通りとした。

[0123] ガラスウエハ上にＮｉ膜をスパッタ成膜し、Ｎｉ膜からなる導電性表面を有する基板を得た。そして、基板のＮｉ膜表面に以下のマスク形成工程によりノズル形成のためのマスクを形成し、図３に示すような、３つのノズルプレート形成領域Ａ，Ｂ，Ｃを有する基板を作製した。ノズルプレート形成領域Ａ，Ｂ，Ｃは１００ｍｍ×４０ｍｍとし、それぞれに直径１５０μｍ、マスク厚み２μｍのマスクを１３０個×８列配列した。

[0124] まず、ガラスウエハ上のＮｉ膜表面に感光性樹脂膜を塗布形成し（塗布工程）、感光性樹脂膜上にパターン形成用のマスクを配置して、感光性樹脂をパターン露光し（露光工程）、現像し（現像工程）、マスクを形成した。その後、マスク及びＮｉ膜表面に対して酸素プラズマによる親水化処理を行った。

[0125] 得られた基板について、マスク表面の水接触角は８．４°であった。水中におけるマスク表面における気泡の接触角は、１４８°、移動開始角は０°、第１接触角及び第２接触角の角度差は、０°であった。

[0126] 以上の工程より得られたＮｉ膜からなる導電性表面の一部に非導電性のマ

スクが形成された基板を用い、図５で説明した電鋳装置を用いて、ガラスウエハを電鋳槽中で回転させながらＮｉ電鋳を行い、基板のＮｉ膜上に金属層を成長させた（電鋳工程）。金属層が厚さ略５０μｍとなり、マスク上における開口径が所望の値（設計値４０μｍ）となるまで電鋳を行った。

[0127] その後、基板から金属層を剥離し（剥離工程）、剥離工程において、金属層の一部に付着しているマスクを除去し（マスク除去工程）、金属層からなる実施例１のノズルプレートを作製した。

[0128] ［比較例］

比較例の金属成形物製造方法によりノズルプレート作製した。

[0129] 比較例の製造方法では、上記実施例１の製造工程において、マスク形成工程で、親水化処理を施さなかった。その点以外は実施例１と同様にして比較例のノズルプレートを作製した。

[0130] なお、マスク形成工程で得られた基板について、マスク表面の水接触角は８０．３°であった。また、水中におけるマスク表面における気泡の接触角は、１１０°、移動開始角は３８°、第１接触角及び第２接触角の角度差は、４０°であった。

[0131] ［実施例２］

実施例２の金属成形物製造方法によりノズルプレート作製した。

[0132] 実施例２の製造方法では、上記実施例１の製造工程において、マスク形成工程で、親水化処理を、露光工程後、現像工程前に実施した。またノズル径の設計値を４１μｍとした、その点以外は実施例１と同様にして実施例２のノズルプレートを作製した。

[0133] なお、マスク形成工程で得られた基板について、マスク表面の水接触角は１８°であった。また、水中におけるマスク表面における気泡の接触角は、１４５°、移動開始角は２°、第１接触角及び第２接触角の角度差は、５°であった。

本実施例３の基板のマスク表面の条件は、実施例１のものとほぼ同等であった。

[0134] 各実施例及び比較例で得られたノズルプレートについて、ノズル直径を測定した。

実施例１及び比較例については、ノズルプレート形成領域Ａ，Ｂ，Ｃのそれぞれで得られたノズルプレート１０Ａ，１０Ｂ，１０Ｃについて、実施例２についてはノズルプレート形成領域Ａで得られたノズルプレート１０Ａについてのノズル直径を測定した。

[0135] 図１８は実施例１、図１９は比較例、図２０は実施例２についての測定結果である。図１８Ａ～図１８Ｈは、実施例１のノズルプレート１０Ａ，１０Ｂ，１０Ｃの副走査方向１列～８列の各列についての測定結果である。図１９Ａ～図１９Ｈは、比較例のノズルプレート１０Ａ，１０Ｂ，１０Ｃの副走査方向１列～８列の各列についての測定結果である。図２０Ａ～図２０Ｈは、実施例２のノズルプレート１０Ａの副走査方向１列～８列の各列についての測定結果である。各図において、縦軸はノズル開口であり、単位はｍｍである。また、横軸はノズルプレートの主走査方向におけるノズル位置である。

[0136] 図１９に示すように、比較例のノズルプレートには、いずれの列においても、また形成領域に拘わらず、径が大幅に小さくなったノズルが複数存在している。この径が小さくなる現象は、図７～図１０を用いて説明したとおり、金属層が膨らんで形成されて、ノズルが一部塞がってしまっていることに起因すると考えられる。図１８に示すように、実施例１のノズルプレートでは、径が大幅に小さくなったノズルの数が比較例に比べて非常に少なくなっている。また、図２０に示すように実施例２についても実施例１と同様に、径が大幅に小さくなったノズルの数が比較例に比べて非常に少なくなっている。

すなわち、実施例１、２の製造方法では電鋳によって開口を有する金属成形物を製造する際の開口の成形不良を抑制する効果が得られていることが明らかである。

[0137] ２０２０年６月３０日に出願された日本国特許出願２０２０－１１３５２

０の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 導電性表面の一部に非導電性のマスクが形成された基板を用い、前記基板を電解液中に浸漬させた状態で、前記電解液中から析出する金属によって前記導電性表面で金属層を成長させ、かつ、前記マスクに対応する位置に開口を形成する電鋳工程を含み、前記電鋳工程を実行することにより開口を有する金属成形物を製造する金属成形物製造方法であって、

前記基板を水中に浸漬した状態で、前記マスクの表面が鉛直方向下向きでかつ水平な姿勢を基準姿勢とし、前記基準姿勢から前記マスクの表面を傾斜させる場合において、前記基準姿勢で前記マスクの表面に付着している３μＬの気泡が浮力によって前記マスクの表面に沿って移動を開始する際の前記マスクの表面の前記基準姿勢に対する傾斜角である移動開始角が２０°以下である金属成形物製造方法。

[請求項2] 前記マスクの表面と前記導電性表面のそれぞれの前記移動開始角を同じ条件で比較した場合、前記移動開始角は前記マスクの表面の方が小さい、請求項１に記載の金属成形物製造方法。

[請求項3] 前記基準姿勢において前記マスクの表面に付着した前記気泡が、前記基準姿勢から前記マスクの表面を傾斜させることにより移動を開始する直前の前記気泡の接触角について、浮力によって前記気泡が移動する移動方向側の前記接触角を第１接触角とし、前記移動方向とは反対側の前記接触角を第２接触角とした場合において、前記第１接触角と前記第２接触角との差である角度差が３０°以下である、請求項１または２に記載の金属成形物製造方法。

[請求項4] 導電性表面の一部に非導電性のマスクが形成された基板を用い、前記基板を電解液中に浸漬させた状態で、前記電解液中から析出する金属によって前記導電性表面で金属層を成長させ、かつ、前記マスクに対応する位置に開口を形成する電鋳工程を含み、前記電鋳工程を実行することにより開口を有する金属成形物を製造する金属成形物製造方

法であって、

前記基板を水中に浸漬した状態で、前記マスクの表面が鉛直方向下向きでかつ水平な姿勢を基準姿勢とし、前記基準姿勢において前記マスクの表面に付着した３μＬの気泡が、前記基準姿勢から前記マスクの表面を傾斜させることにより移動を開始する直前の前記気泡の接触角について、浮力によって前記気泡が移動する移動方向側の前記接触角を第１接触角とし、前記移動方向とは反対側の前記接触角を第２接触角とした場合において、前記第１接触角と前記第２接触角との差である角度差が３０°以下である金属成形物製造方法。

[請求項5] 前記マスクの表面と前記導電性表面のそれぞれの前記角度差を同じ条件で比較した場合、前記角度差は前記マスクの表面の方が小さい、請求項３または４に記載の金属成形物製造方法。

[請求項6] 前記基準姿勢において前記マスクに付着する前記気泡の接触角が１３０°以上である、請求項１から５のいずれか１項に記載の金属成形物製造方法。

[請求項7] 前記マスクの表面と前記導電性表面のそれぞれの前記接触角について、前記基準姿勢における前記接触角を同じ条件で比較した場合、前記接触角は前記マスクの表面の方が大きい、請求項６に記載の金属成形物製造方法。

[請求項8] 前記電鋳工程の前に、前記マスクに対して親水化処理を行う請求項１から７のいずれか１項に記載の金属成形物製造方法。

[請求項9] 前記親水化処理は、プラズマ処理、あるいは紫外線オゾン処理である、請求項８に記載の金属成形物製造方法。

[請求項10] 前記マスクの材料である非導電性材料は金属酸化物である請求項１から９のいずれか１項に記載の金属成形物製造方法。

[請求項11] 前記マスクの材料である非導電性材料は感光性樹脂である請求項１から９のいずれか１項に記載の金属成形物製造方法。

[請求項12] 前記導電性表面にマスクを形成するマスク形成工程を含んでおり、

前記マスク形成工程は、前記導電性表面に一様に感光性樹脂を塗布する塗布工程と、前記感光性樹脂を前記マスクのパターンに応じて露光する露光工程と、露光済みの前記感光性樹脂を現像する現像工程とを有し、

前記現像工程よりも前に、前記感光性樹脂に対して親水化処理が行われる請求項１１に記載の金属成形物製造方法。

[請求項13] 前記親水化処理を、前記露光工程の後に行う請求項１２に記載の金属成形物製造方法。

[請求項14] 前記親水化処理を、前記露光工程の前に行う請求項１２に記載の金属成形物製造方法。

[請求項15] 前記電鋳工程において、前記基板は、前記電解液中で、前記マスクを有する前記導電性表面が鉛直方向下向きの姿勢で配置される、請求項１から１４のいずれか１項記載の金属成形物製造方法。

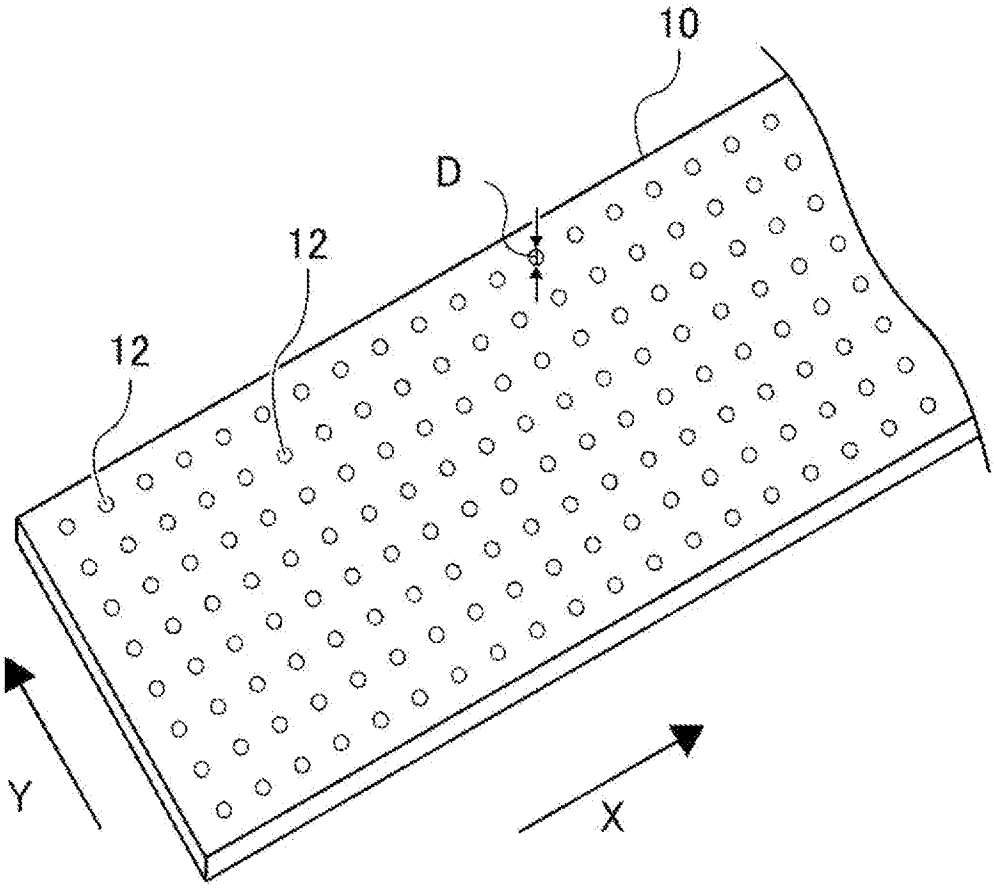
[請求項16] 前記鉛直方向下向きの姿勢は、前記マスクを有する前記導電性表面の水平方向に対する傾斜角が６０°以下である、請求項１５に記載の金属成形物製造方法。

[請求項17] 前記電鋳工程は、前記基板を、前記導電性表面の面内の中心位置から法線方向に延びる軸回りに回転させながら実施する、請求項１から１６のいずれか１項に記載の金属成形物製造方法。

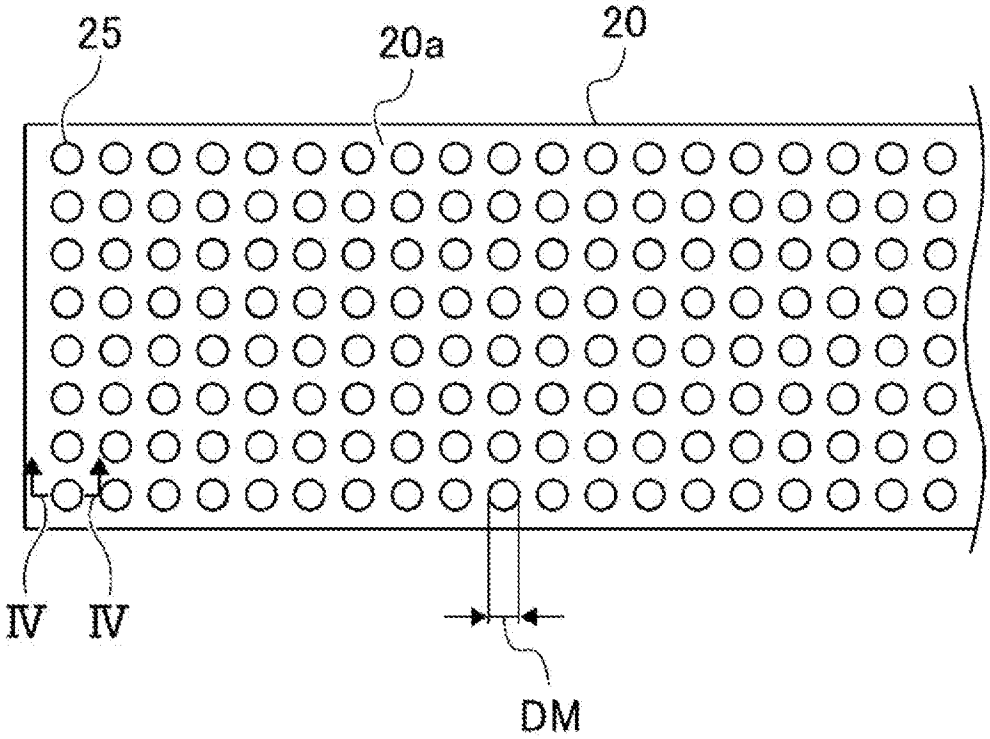
[請求項18] 前記電鋳工程は、前記マスクを有する前記導電性表面に向かって前記電解液の流体圧が加わる方向に前記電解液を流動させながら実施する、請求項１から１７いずれか１項に記載の金属成形物製造方法。

[請求項19] 前記金属成形物はインクジェットプリンタの記録ヘッドに用いられるノズルプレートである、請求項１から１８のいずれか１項に記載の金属成形物製造方法。

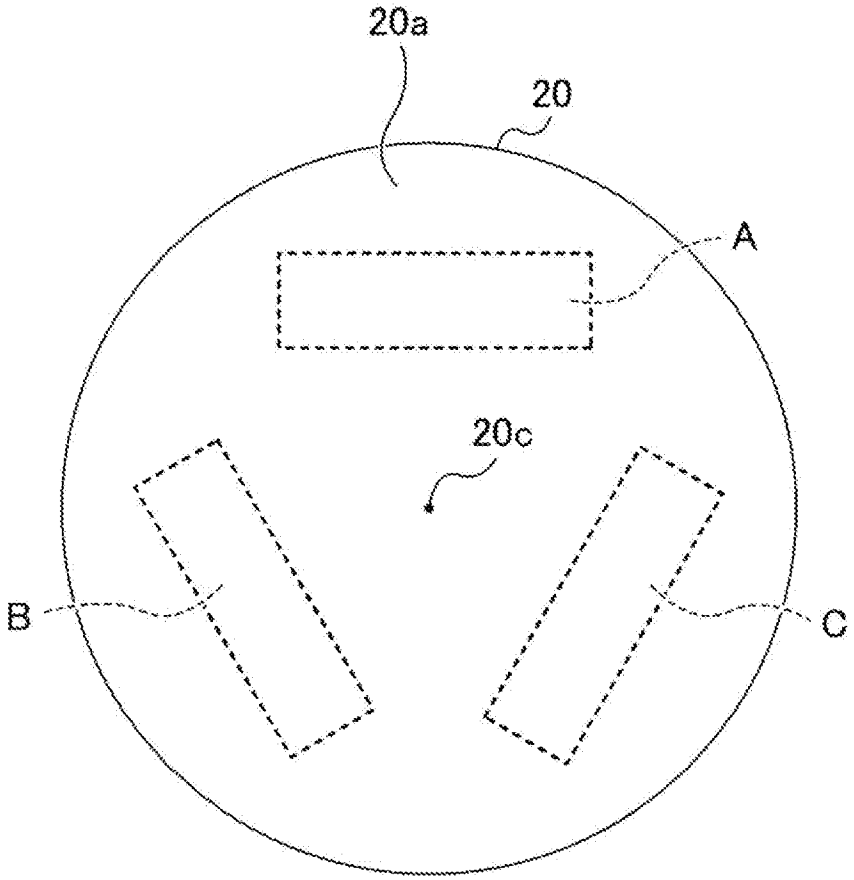
[図1]



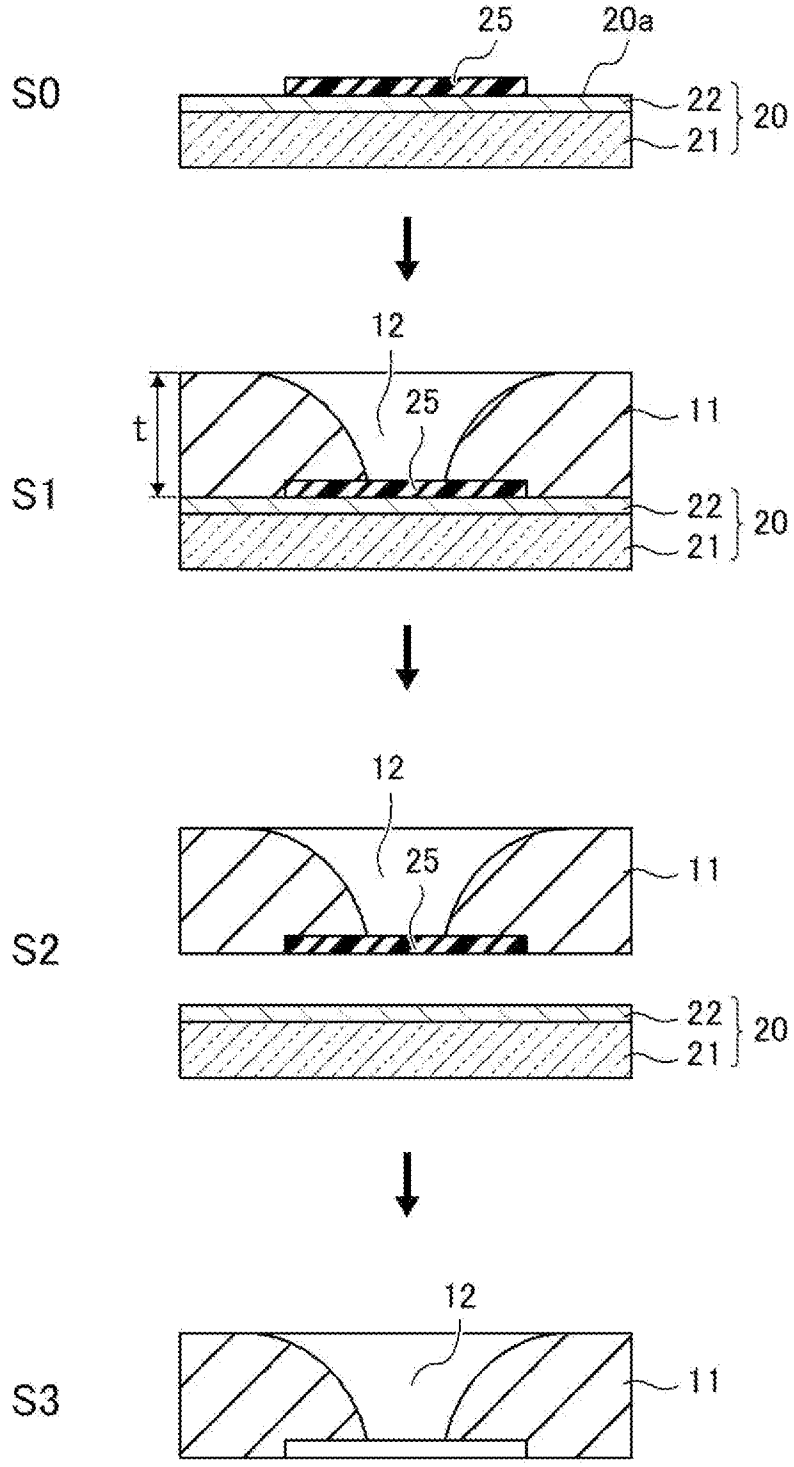
[図2]



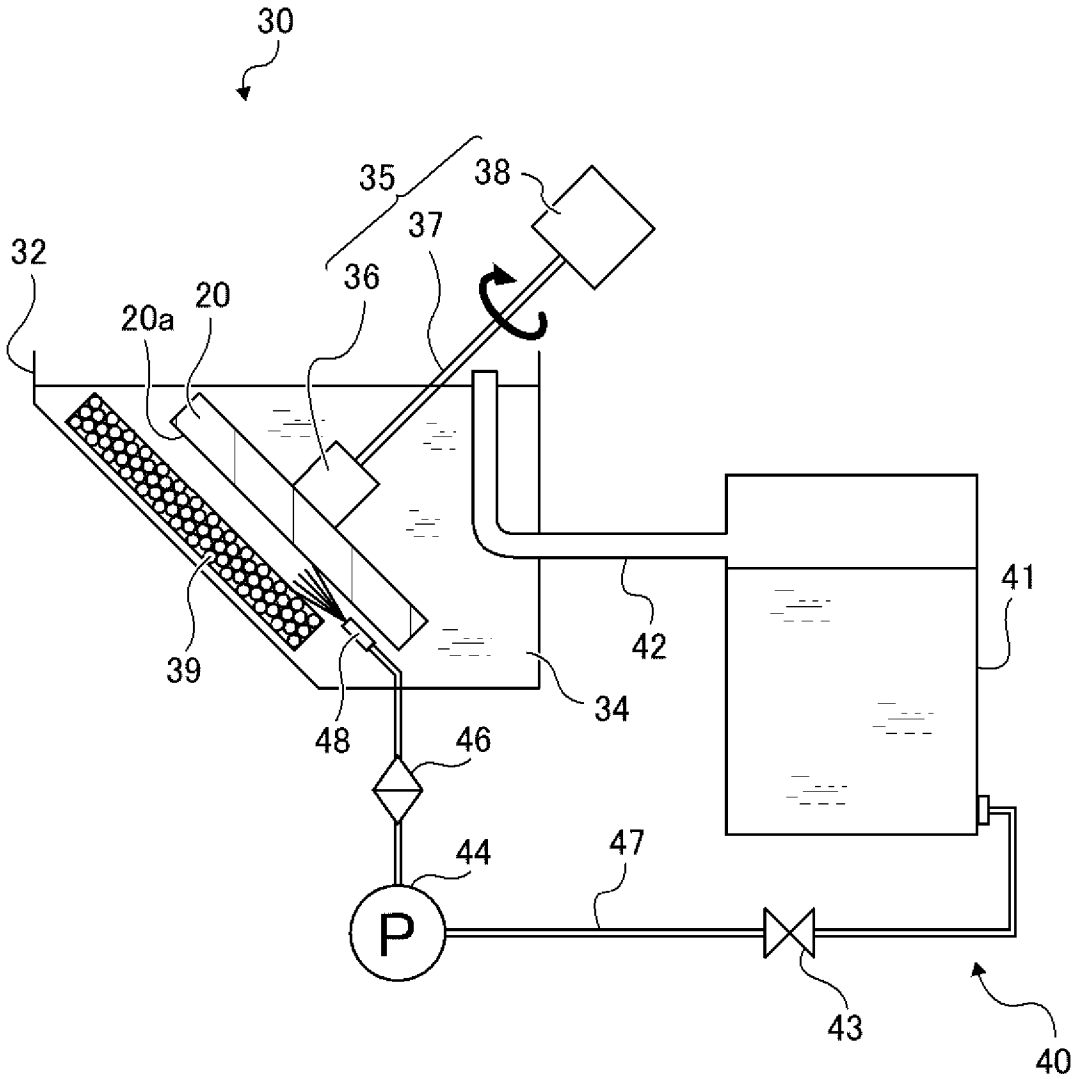
[図3]



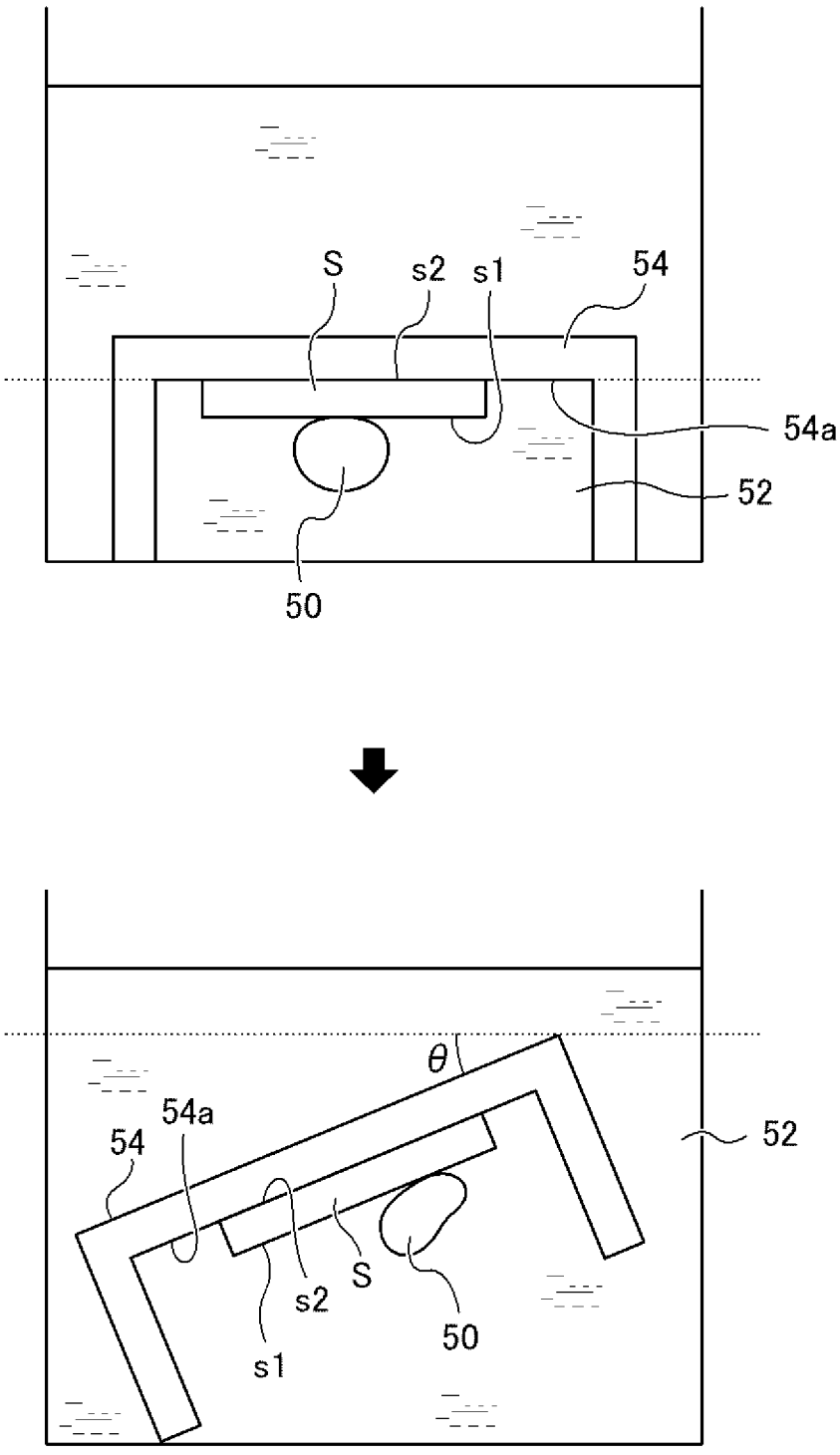
[図4]



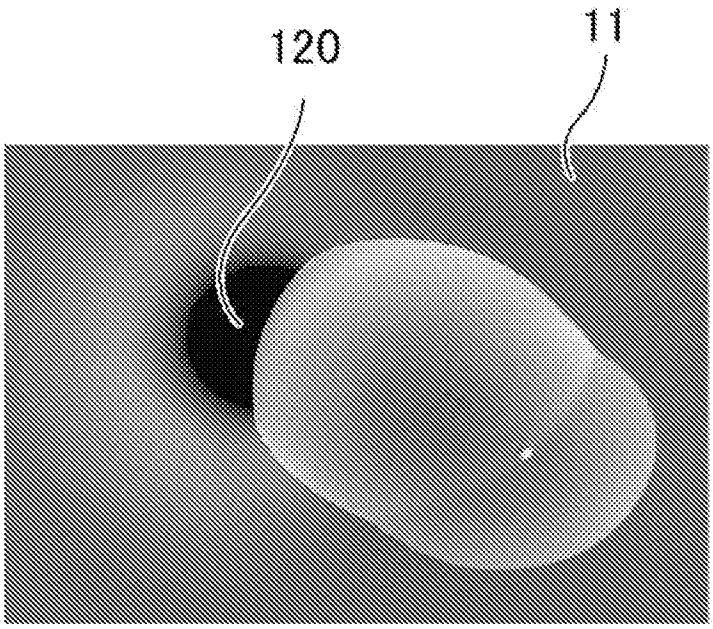
[図5]



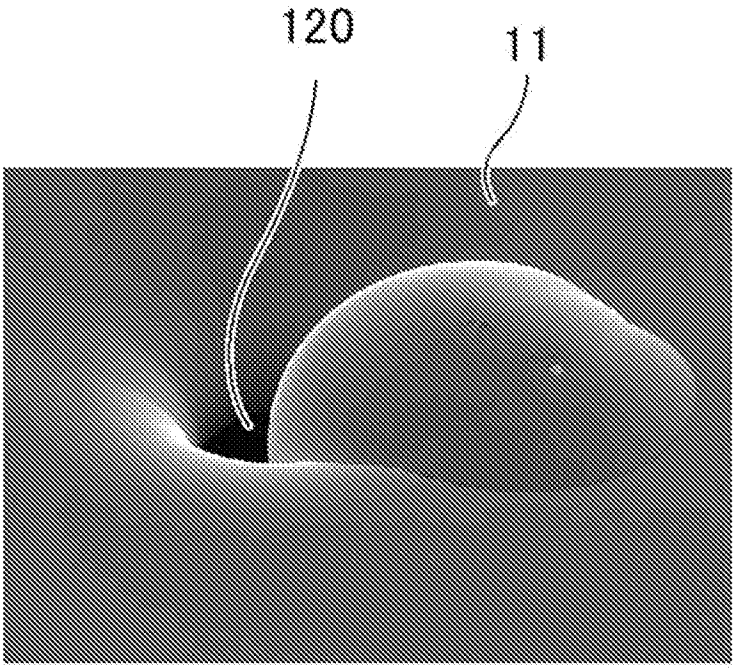
[図6]



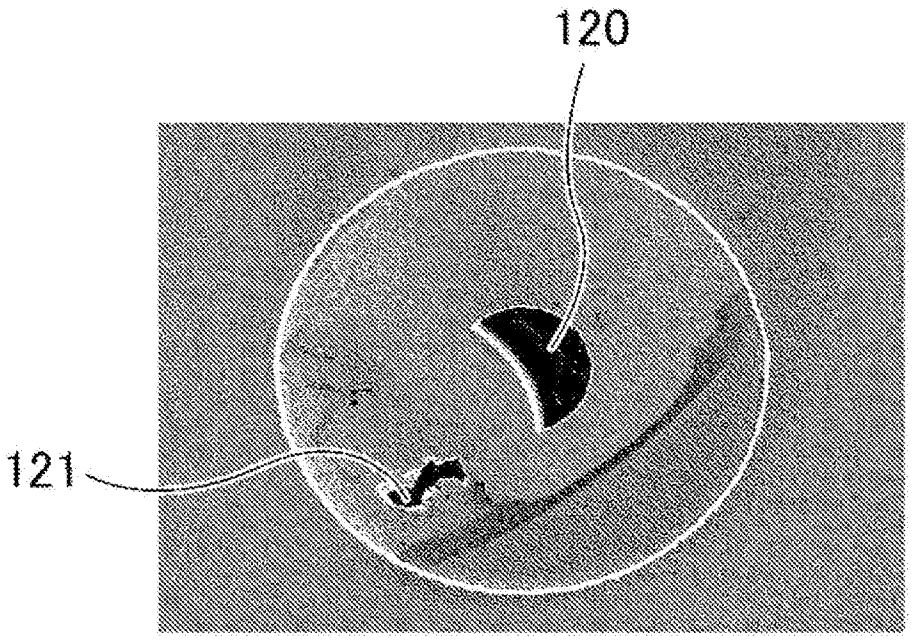
[図7]



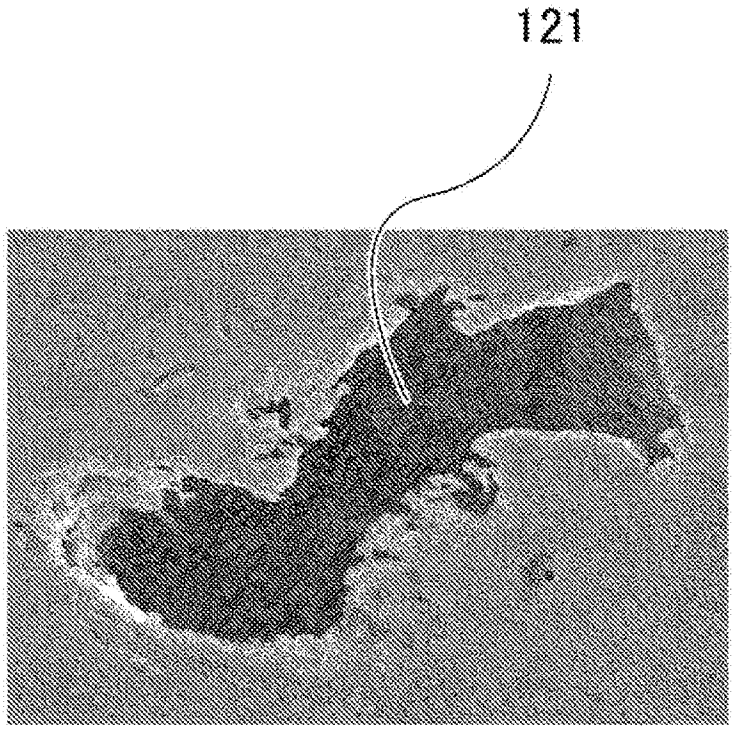
[図8]



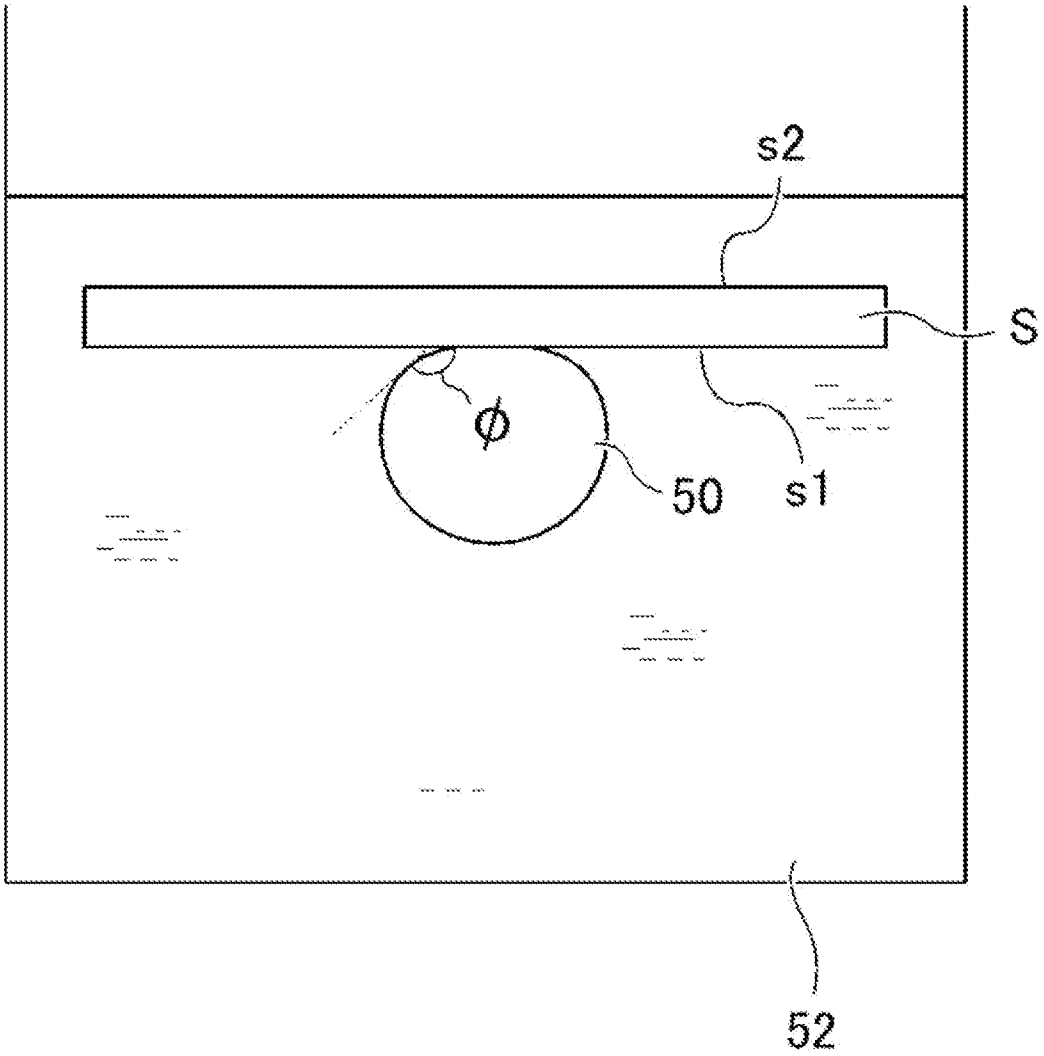
[図9]



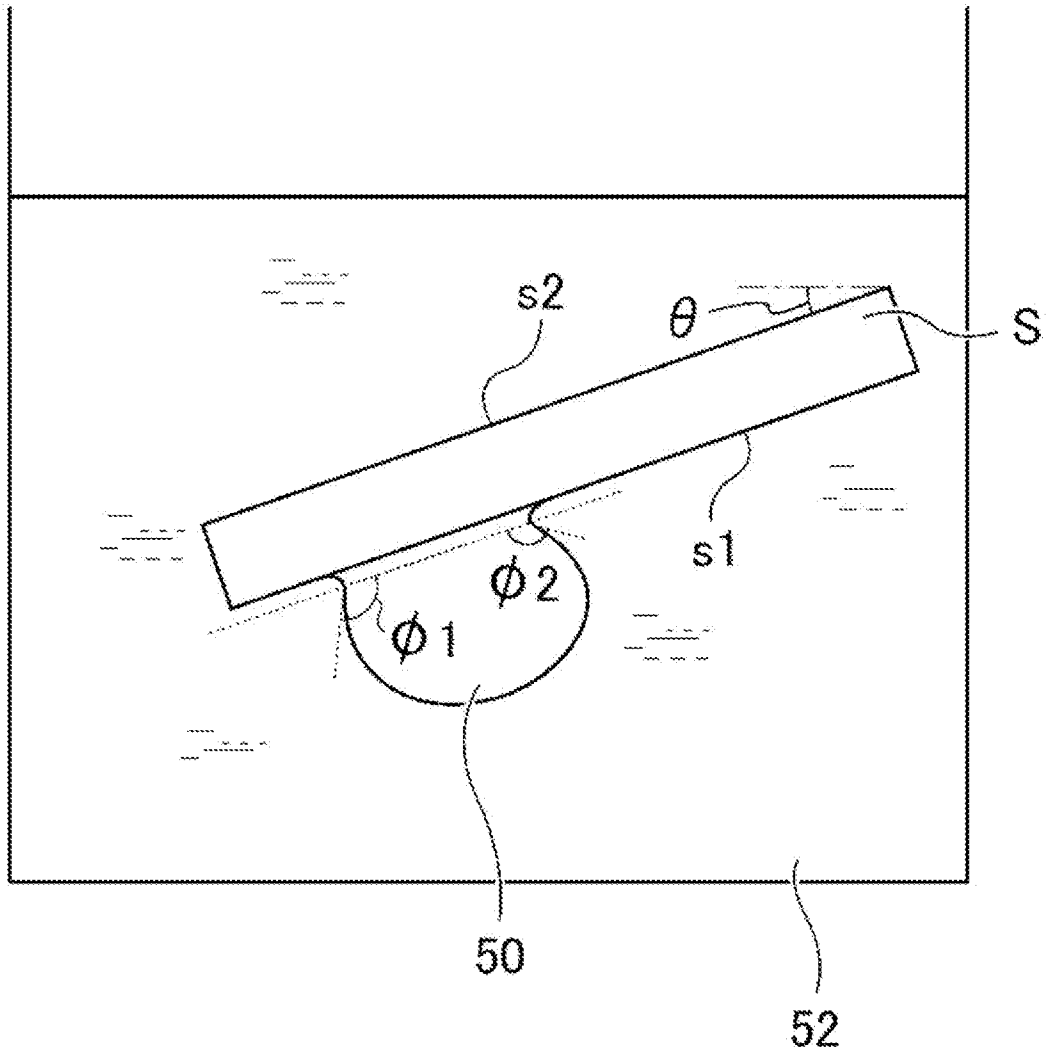
[図10]



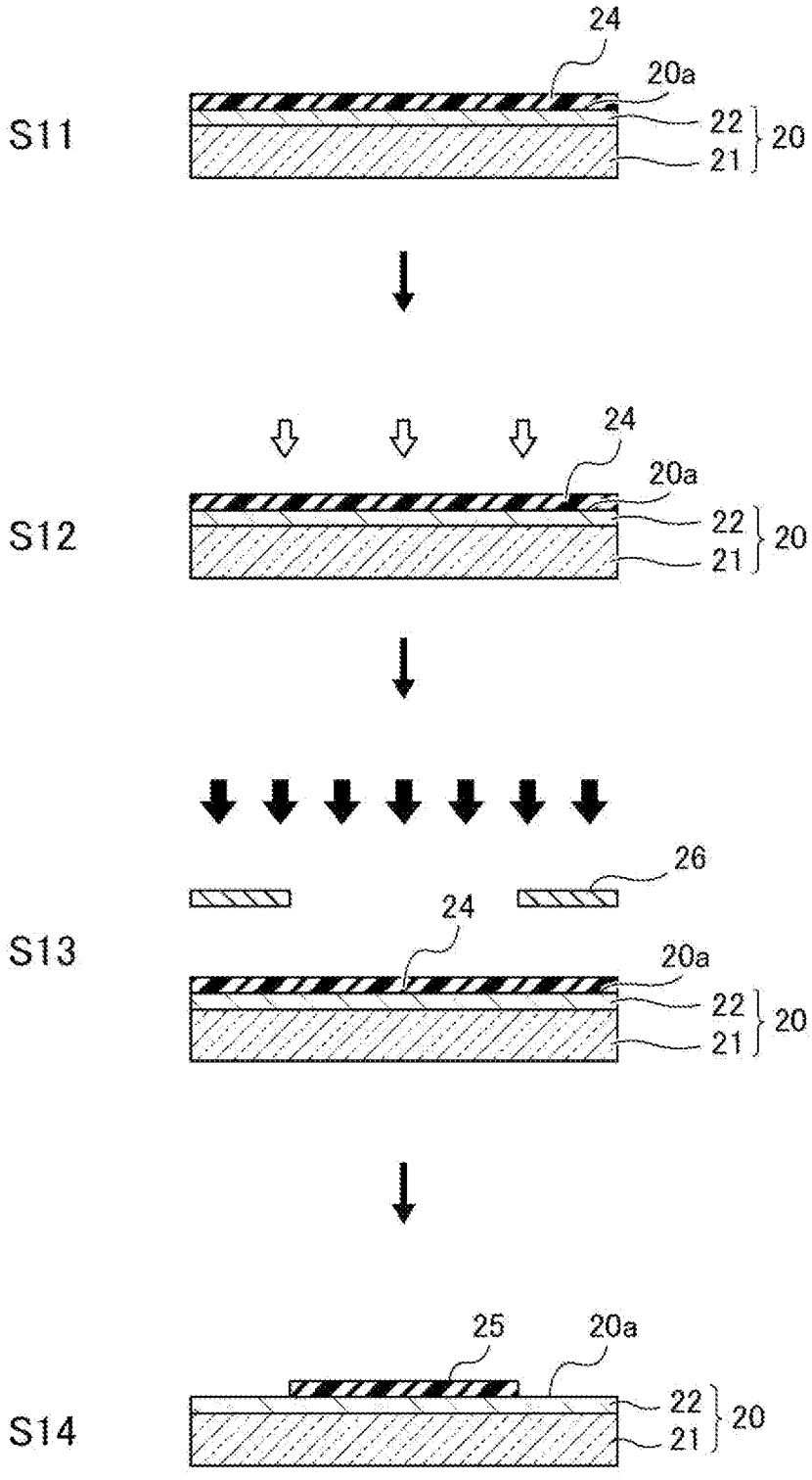
[図11]



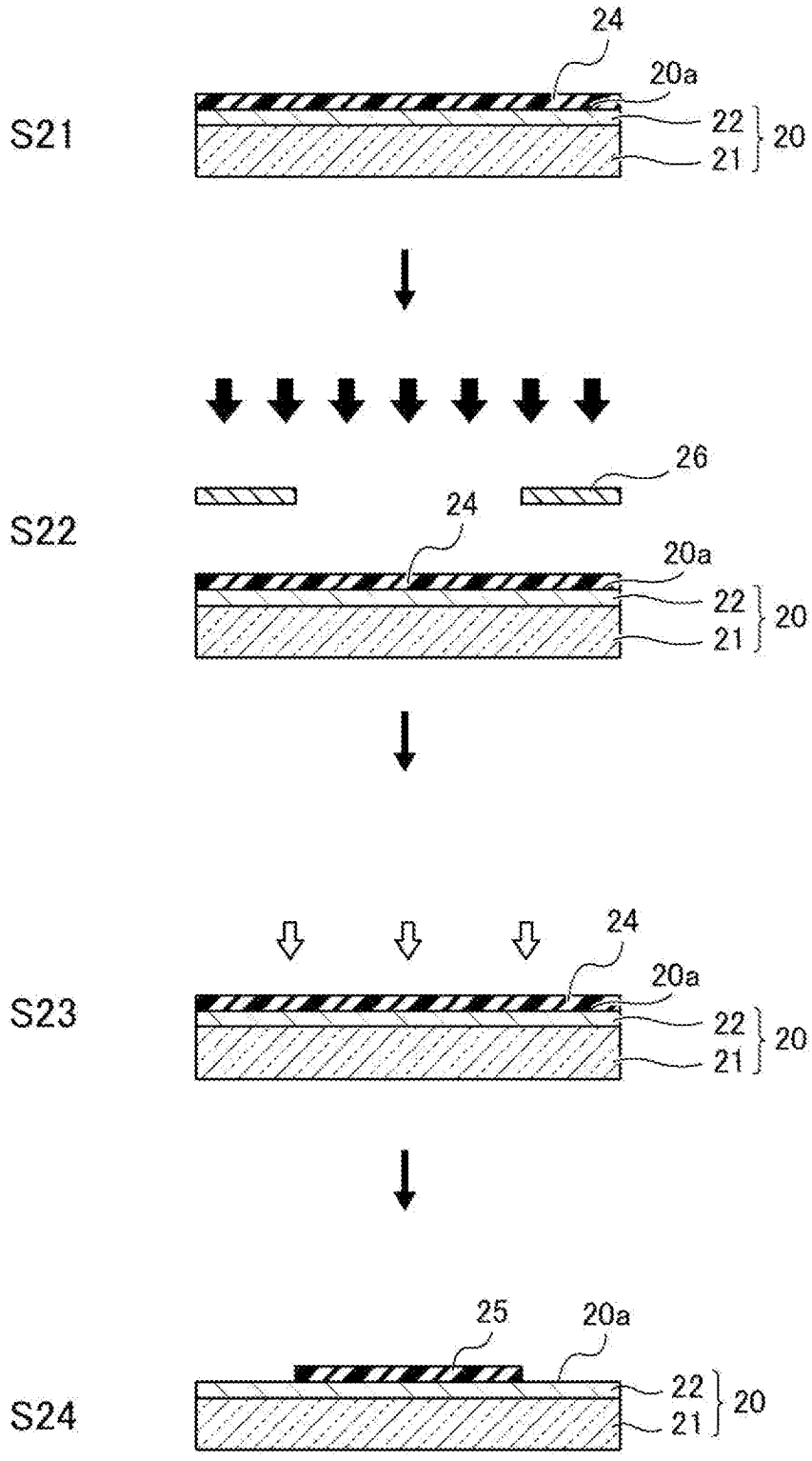
[図12]



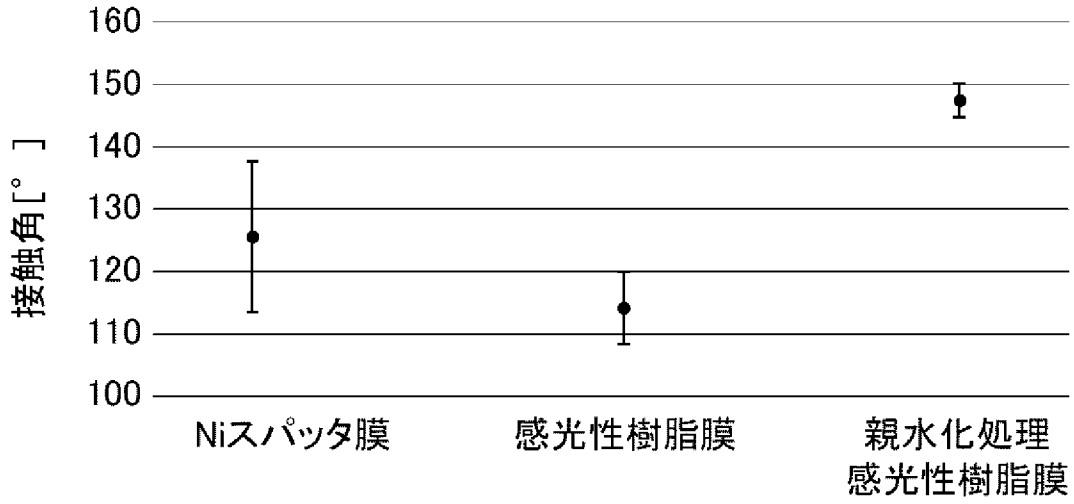
[図13]


S11
24
20a
22
21
20
S12
24
20a
22
21
20
S13
26
24
20a
22
21
20
S14
25
20a
22
21
20

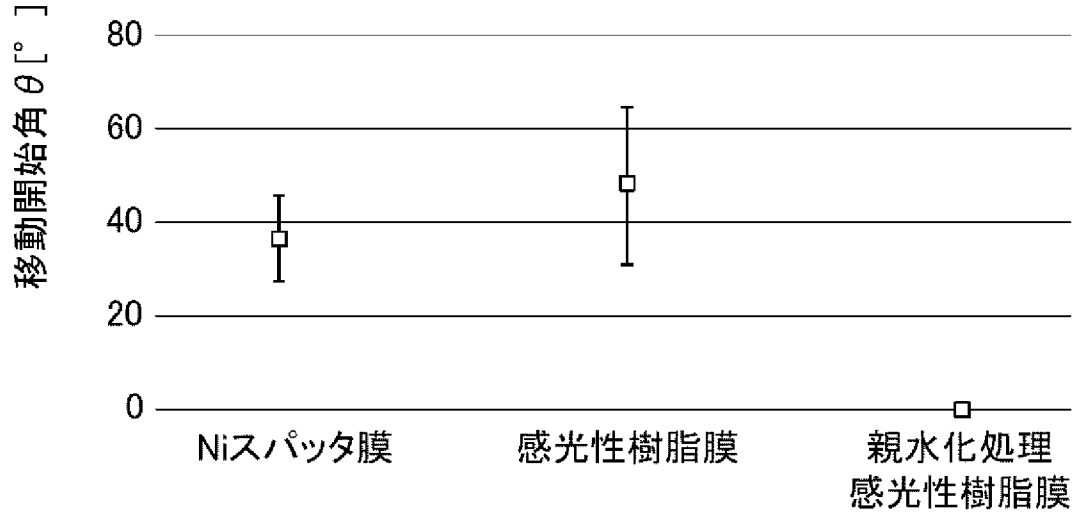
[図14]


S21
24
20a
22
21
20
S22
26
24
20a
22
21
20
S23
24
20a
22
21
20
S24
25
20a
22
21
20

[図15]



[図16]

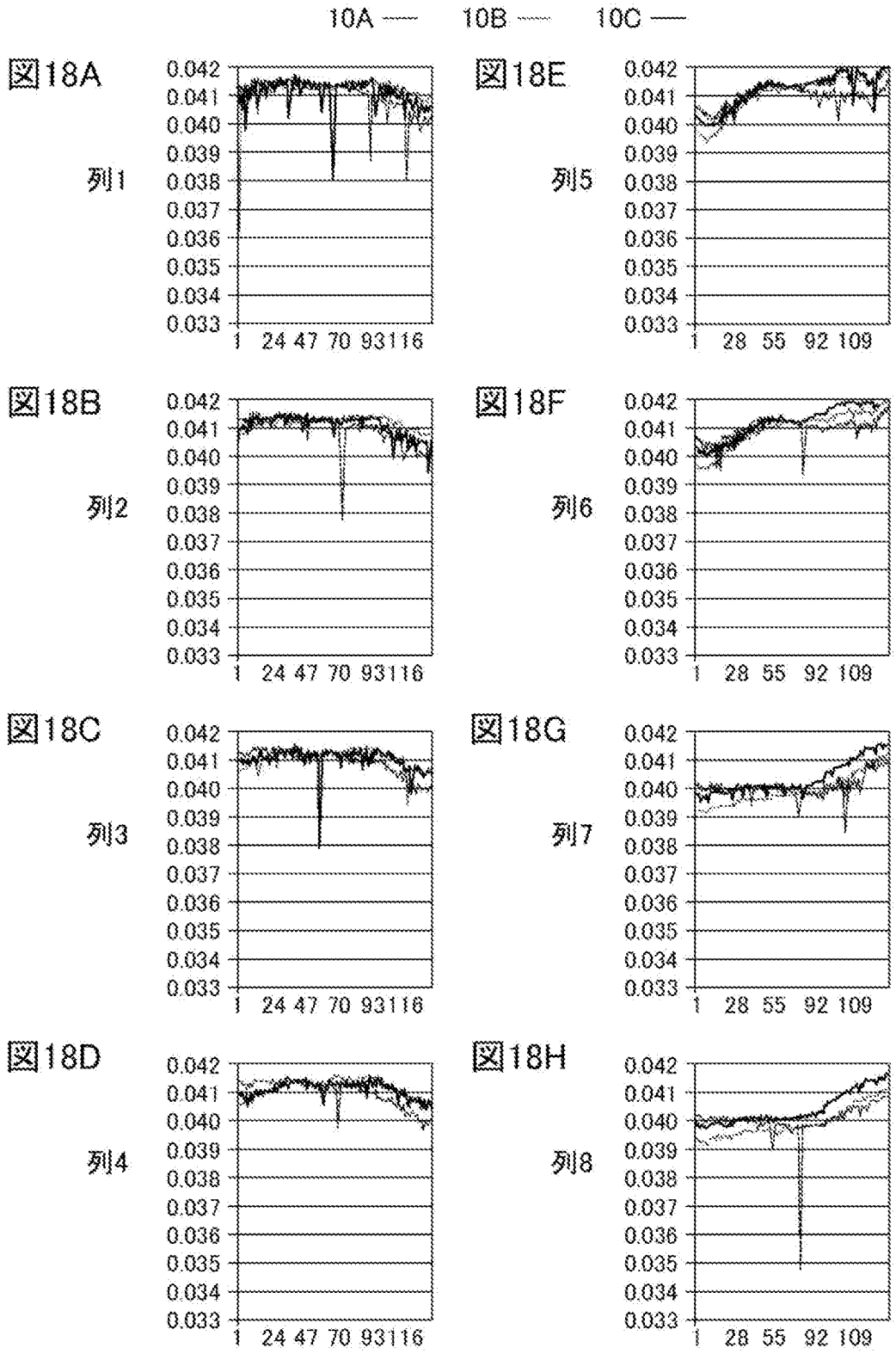


[図17]

図17A 図17B 図17C



[図18]


10A
10B
10C
図18A
列1
図18B
列2
図18C
列3
図18D
列4
図18E
列5
図18F
列6
図18G
列7
図18H
列8
0.042
0.041
0.040
0.039
0.038
0.037
0.036
0.035
0.034
0.033
1 24 47 70 93116
1 28 55 92 109

[図19]

10A ····· 10B ····· 10C ——

図19A

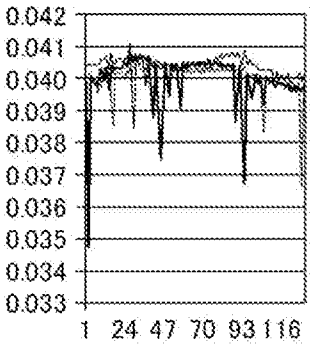


図19B

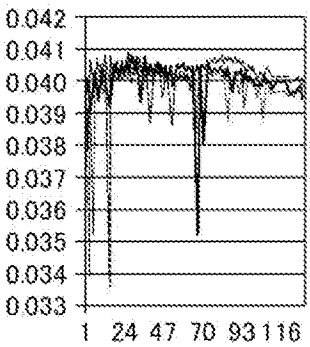


図19C

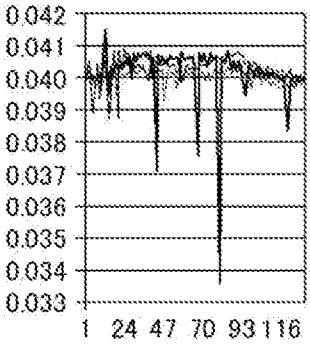


図19D

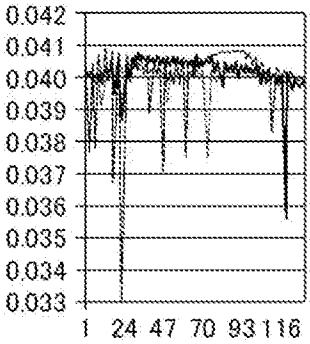


図19E

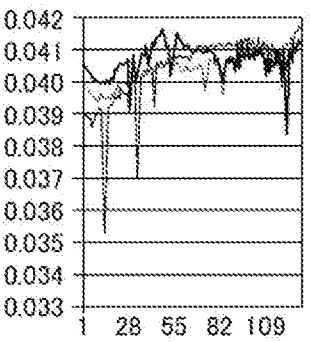


図19F

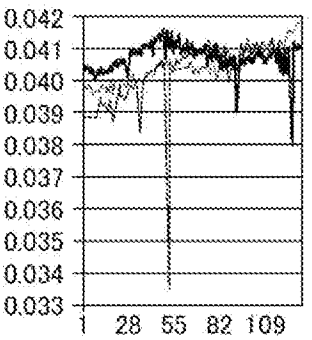


図19G

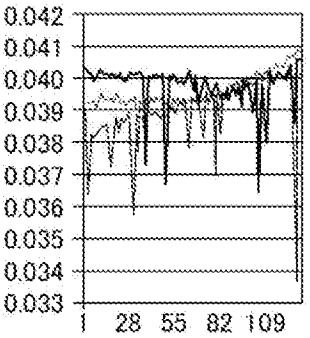
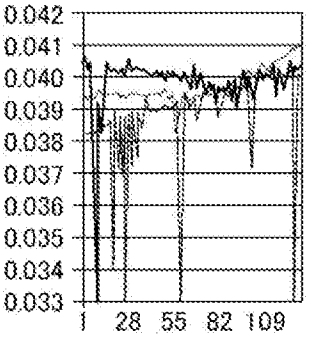
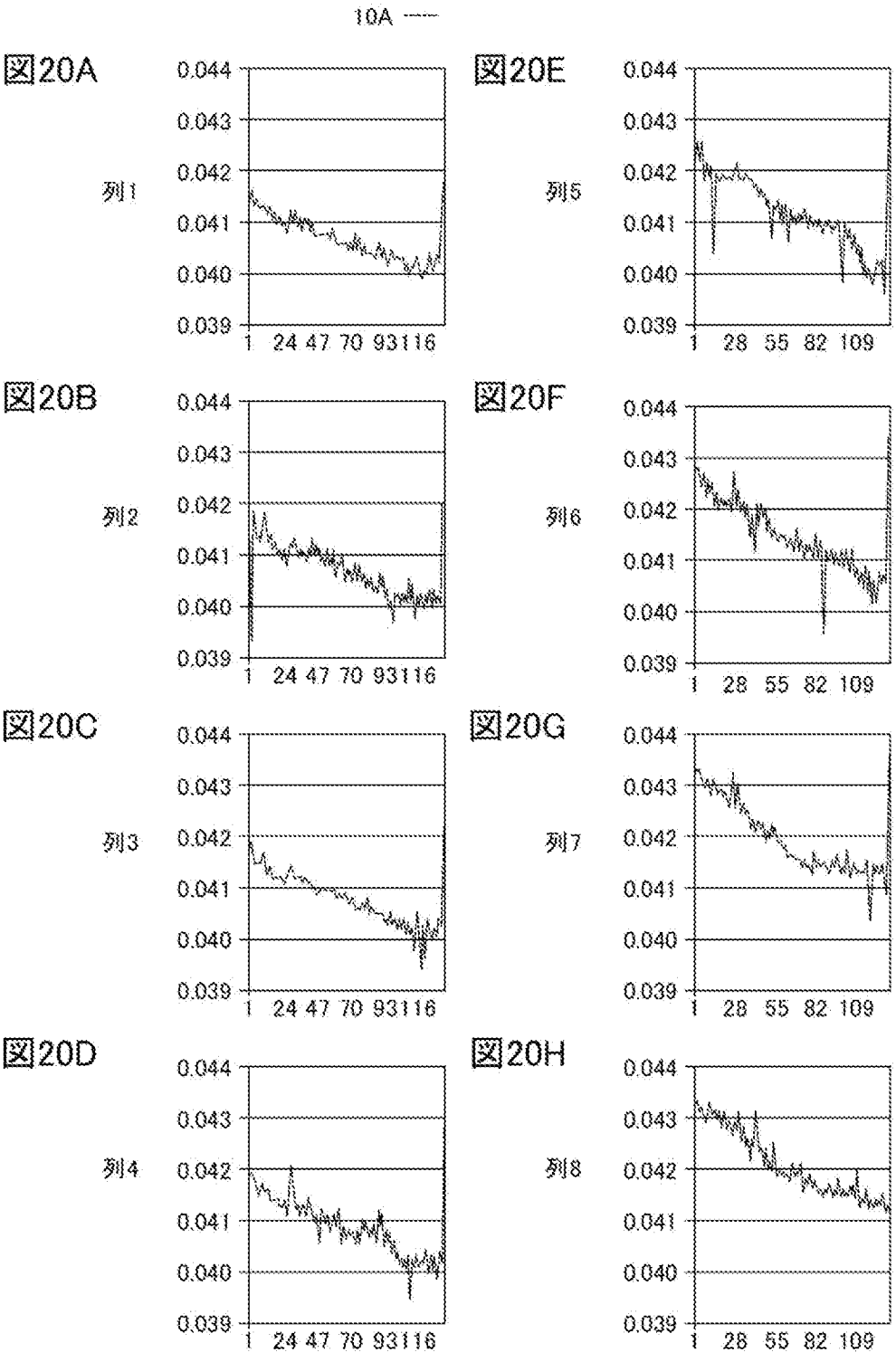


図19H



[図20]


10A
図20A
列1
図20B
列2
図20C
列3
図20D
列4
図20E
列5
図20F
列6
図20G
列7
図20H
列8
0.044
0.043
0.042
0.041
0.040
0.039
1 24 47 70 93116
1 28 55 82 109

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/024216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C25D1/00(2006.01)i, C25D1/08(2006.01)i, C25D21/04(2006.01)i, C25D21/10(2006.01)i, B41J2/16(2006.01)i
FI: C25D1/00381, B41J2/16505, C25D1/08311, C25D21/10301, C25D21/04
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. C25D1/00, C25D1/08, C25D21/04, C25D21/10, B41J2/16

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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	JP 2011-77433 A (ALPS ELECTRIC CO., LTD.) 14 April 2011 (2011-04-14), claims, paragraphs [0034], [0040]-[0051], [0061], fig. 1, 5	1-9, 11, 18
A	JP 2002-172789 A (KONICA CORPORATION) 18 June 2002 (2002-06-18), claims, paragraphs [0030]-[0035]	1-19
A	JP 7-6414 A (CANON INC.) 10 January 1995 (1995-01-10), claims, paragraphs [0011]-[0017], fig. 1	1-19
A	JP 9-106081 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 22 April 1997 (1997-04-22), entire text	1-19
A	JP 11-295903 A (TOKYO ELECTRON LTD.) 29 October 1999 (1999-10-29), entire text	1-19
A	JP 2008-23792 A (FUJIFILM CORPORATION) 07 February 2008 (2008-02-07), entire text	1-19

☐ 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	Date of mailing of the international search report
14 July 2021	27 July 2021

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

JP 2011-77433 A	14 April 2011	(Family: none)
JP 2002-172789 A	18 June 2002	(Family: none)
JP 7-6414 A	10 January 1995	(Family: none)
JP 9-106081 A	22 April 1997	(Family: none)
JP 11-295903 A	29 October 1999	(Family: none)
JP 2008-23792 A	07 February 2008	(Family: none)

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/024216

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C25D 1/00(2006.01)i; C25D 1/08(2006.01)i; C25D 21/04(2006.01)i; C25D 21/10(2006.01)i;
B41J 2/16(2006.01)i
FI: C25D1/00 381; B41J2/16 505; C25D1/08 311; C25D21/10 301; C25D21/04

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））

C25D1/00; C25D1/08; C25D21/04; C25D21/10; B41J2/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2011-77433 A (アルプス電気株式会社) 14.04.2011 (2011-04-14) 特許請求の範囲, [0034], [0040]-[0051], [0061], 図1, 図5	1-9, 11, 18
A	JP 2002-172789 A (コニカ株式会社) 18.06.2002 (2002-06-18) 特許請求の範囲, [0030]-[0035]	1-19
A	JP 7-6414 A (キヤノン株式会社) 10.01.1995 (1995-01-10) 特許請求の範囲, [0011]-[0017], 図1	1-19
A	JP 9-106081 A (大日本印刷株式会社) 22.04.1997 (1997-04-22) 全文	1-19
A	JP 11-295903 A (東京エレクトロン株式会社) 29.10.1999 (1999-10-29) 全文	1-19
A	JP 2008-23792 A (富士フイルム株式会社) 07.02.2008 (2008-02-07) 全文	1-19

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
14.07.2021	27.07.2021

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）
向井　佑 4E 5078

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

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/JP2021/024216

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2011-77433 A	14.04.2011	（ファミリーなし）	
JP 2002-172789 A	18.06.2002	（ファミリーなし）	
JP 7-6414 A	10.01.1995	（ファミリーなし）	
JP 9-106081 A	22.04.1997	（ファミリーなし）	
JP 11-295903 A	29.10.1999	（ファミリーなし）	
JP 2008-23792 A	07.02.2008	（ファミリーなし）	