

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02019/124135

発行日 令和2年11月26日 (2020.11.26)

(43) 国際公開日 令和1年6月27日 (2019.6.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B05D 1/02 (2006.01)	B05D 1/02	Z 4D075
B05D 3/00 (2006.01)	B05D 3/00	C

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

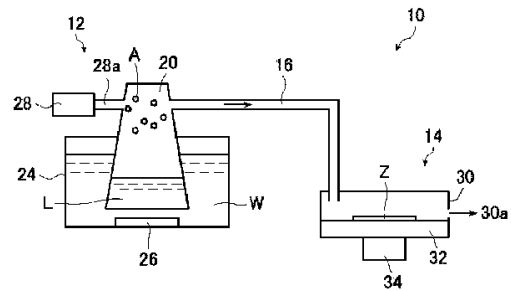
出願番号 特願2019-560979 (P2019-560979)	(71) 出願人 306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2018/045260	
(22) 国際出願日 平成30年12月10日 (2018.12.10)	
(31) 優先権主張番号 特願2017-246042 (P2017-246042)	(74) 代理人 100152984 弁理士 伊東 秀明
(32) 優先日 平成29年12月22日 (2017.12.22)	(74) 代理人 100148080 弁理士 三橋 史生
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)	(72) 発明者 長谷川 昌孝 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内
	(72) 発明者 金沢 勇人 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成膜方法

(57) 【要約】

エアロゾルデポジションによる成膜において、成膜速度を向上できる成膜方法の提供を課題とする。成膜材料を含む原料液をエアロゾル化、10kHz以下の周波数で振動する基材に生成したエアロゾルを供給して、基材に成膜材料を含む膜を成膜することにより、課題を解決する。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

成膜材料を含む原料液をエアロゾル化して、10kHz以下の周波数で振動する基材に前記エアロゾルを供給して、前記基材に前記成膜材料を成膜すること特徴とする成膜方法。

【請求項 2】

前記基材にエアロゾルを供給する前に、前記基材の振動を開始する、請求項 1 に記載の成膜方法。

【請求項 3】

前記基材に前記成膜材料を成膜した後に、前記成膜した膜に活性放射線を照射する、請求項 1 または 2 に記載の成膜方法。

10

【請求項 4】

前記基材を加熱しつつ、前記基材に前記エアロゾルを供給する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の成膜方法。

【請求項 5】

前記基材を表面の温度が100以上となるように加熱する、請求項 4 に記載の成膜方法。

【請求項 6】

前記基材の振動の速度が0.1mm/秒以上である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の成膜方法。

20

【請求項 7】

前記基材の振動を、前記基材への音波の照射、前記基材への送風、および、前記基材の支持手段の振動の1以上によって行う、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の成膜方法。

【請求項 8】

前記基材の被成膜面が、前記原料液に対する親液性を有する領域と、前記原料液に対する撥液性を有する領域と、を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の成膜方法。

【請求項 9】

前記基材に前記エアロゾルを供給する前に、前記基材の表面処理を行う、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の成膜方法。

【請求項 10】

前記基材の表面処理が、ラビング処理、親液化処理、撥液化処理、および、下地層の形成の1以上である、請求項 9 に記載の成膜方法。

30

【請求項 11】

前記成膜材料が液晶化合物である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の成膜方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、エアロゾルデポジションによる成膜方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

薄膜の製造技術として、成膜材料を含む原料液をエアロゾル化して、生成したエアロゾルをキャリアガスで搬送することで基材に供給して、基板に付着したエアロゾル中の溶媒を気化させることにより、成膜材料を成膜する技術が知られている。この成膜技術は、エアロゾルデポジションとも呼ばれている。

40

【0003】

例えば、特許文献 1 には、水、膜原料および膜原料を溶解する有機溶媒を含有するゾルゲル溶液を超音波振動等によって噴霧してゾルゲル溶液をエアロゾル化して、15kHz ~ 2MHz で振動する基板に、エアロゾルを付着させて薄膜層とする薄膜形成方法が記載されている。

【0004】

50

また、特許文献2には、有機エレクトロルミネッセンス薄膜の作製方法として、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層またはキャリア輸送層の原料となる有機材料が溶媒中に溶解または分散している原料液をエアロゾル化して、エアロゾル中の溶媒を気化させることにより生成する有機材料の微粒子を基材（基板）上に付着させることによって、基材に有機材料の薄膜を形成することが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平8-330303号公報

【特許文献2】特開2002-75641号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

エアロゾルデポジションは、インクジェットおよびスプレー塗布等の液滴に比して非常に小さいエアロゾルによって成膜を行う。

そのため、エアロゾルデポジションによれば、基材の凹凸等に対して高い追従性（カバレッジ性）で、厚さが均一な膜を精密に成膜できる。

【0007】

その反面、エアロゾルデポジションは、成膜速度が遅く、薄膜であっても、目的とする厚さの膜を成膜するまでに時間がかかるという問題がある。

20

【0008】

本発明の目的は、このような従来技術の問題点を解決することであり、エアロゾルデポジションによる成膜において、成膜速度を向上できる成膜方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

この課題を解決するために、本発明は、以下の構成を有する。

[1] 成膜材料を含む原料液をエアロゾル化して、10kHz以下の周波数で振動する基材にエアロゾルを供給して、基材に成膜材料を成膜すること特徴とする成膜方法。

[2] 基材にエアロゾルを供給する前に、基材の振動を開始する、[1]に記載の成膜方法。

30

[3] 基材に成膜材料を成膜した後に、成膜した膜に活性放射線を照射する、[1]または[2]に記載の成膜方法。

[4] 基材を加熱しつつ、基材にエアロゾルを供給する、[1]～[3]のいずれかに記載の成膜方法。

[5] 基材を表面の温度が100以上となるように加熱する、[4]に記載の成膜方法。

[6] 基材の振動の速度が0.1mm/秒以上である、[1]～[5]のいずれかに記載の成膜方法。

[7] 基材の振動を、基材への音波の照射、基材への送風、および、基材の支持手段の振動の1以上によって行う、[1]～[6]のいずれかに記載の成膜方法。

40

[8] 基材の被成膜面が、原料液に対する親液性を有する領域と、原料液に対する撥液性を有する領域と、を有する、[1]～[7]のいずれかに記載の成膜方法。

[9] 基材にエアロゾルを供給する前に、基材の表面処理を行う、[1]～[8]のいずれかに記載の成膜方法。

[10] 基材の表面処理が、ラビング処理、親液化処理、撥液化処理、および、下地層の形成の1以上である、[9]に記載の成膜方法。

[11] 成膜材料が液晶化合物である、[1]～[10]のいずれかに記載の成膜方法。

【発明の効果】

【0010】

50

本発明の成膜方法によれば、エアロゾルデポジションによる成膜の成膜速度を向上できる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、本発明の成膜方法の一例を説明するための概念図である。

【図2】図2は、本発明の成膜方法の別の例を説明するための概念図である。

【図3】図3は、本発明の成膜方法の別の例を説明するための概念図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明の成膜方法について、添付の図面に示される好適な実施形態を基に、詳細に説明する。

10

なお、以下に示す実施形態は本発明の一例を例示するものであり、本発明の範囲を制限するものではない。また、各構成部材の説明を明確に行うために、図中の各構成部材の寸法は、適宜、変更している。このため、図中の縮尺は実際とは異なっている。

さらに、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

【0013】

図1に、本発明の成膜方法を実施する成膜装置の一例を概念的に示す。

図1に示す成膜装置10は、前述のエアロゾルデポジションによって基材Zに成膜を行う装置であって、エアロゾル生成部12と、成膜部14とを有する。エアロゾル生成部12と成膜部14とは、誘導配管16によって接続されている。

20

【0014】

なお、本発明の成膜方法は、基材Zを10kHz以下で振動して、基材ZにエアロゾルAを供給する以外には、基本的に、公知のエアロゾルデポジション（ミストデポジション）による成膜を行うものである。

すなわち、本発明の成膜方法を実施する成膜装置10は、成膜部14が後述する加振装置34を有し、エアロゾルAの供給中に、基材Zを加振装置34によって10kHz以下の周波数で振動する以外には、基本的に、公知のエアロゾルデポジションによる成膜を行うものである。従って、成膜装置10は、図示した部材以外にも、原料液Lの供給手段、成膜に供されなかったエアロゾルA（原料液L）の回収手段、および、キャリアガスの浄化手段等、エアロゾルデポジションによって成膜を行う公知の装置が有する各種の部材を有してもよい。

30

【0015】

エアロゾル生成部12は、溶剤または分散媒に、成膜材料を溶解または分散してなる原料液Lをエアロゾル化して、生成したエアロゾルAを誘導配管16に供給する。エアロゾルAは、誘導配管16を通過して、成膜部14に送られる。

成膜装置10において、エアロゾル生成部12は、原料液Lを収容する原料容器20と、原料容器20の一部を収容する容器24と、容器24の底面に配置される超音波振動子26と、エアロゾルAを成膜部14に送るためのキャリアガスを供給するガス供給手段28と、を有する。

40

【0016】

容器24内には、水Wが収容されている。水Wは、超音波振動子26が発生した超音波を原料液Lに伝達するために、容器24に収容される。従って、超音波振動子26は、水Wに浸漬されている。また、原料容器20を収容する容器24も、少なくとも一部が水Wに浸漬される。

超音波振動子26が振動すると、水Wが超音波振動を伝播して、原料容器20を超音波振動させて、原料容器20に収容される原料液Lを超音波振動させる。原料液Lが超音波振動することにより、原料液Lがエアロゾル化され、原料液LのエアロゾルAが生成される。すなわち、原料容器20、容器24および超音波振動子26は、いわゆる超音波噴霧器（Ultrasonic Atomizer）を構成する。

50

【0017】

本発明の成膜方法において、原料液Lを超音波振動する方法は、水Wすなわち中間溶液を使って超音波を伝播して原料液Lを超音波振動するのに制限はされない。例えば、原料容器20の下面に超音波振動子26を配置して、原料容器20を介して原料液Lを超音波振動させる方法、原料容器20の底面に超音波振動子26を配置して、原料液Lを、直接、超音波振動させる方法等、エアロゾルデポジションにおける原料液Lの超音波振動に利用される公知の方法が利用可能である。

【0018】

本発明の成膜方法において、成膜材料（成膜する膜）には制限はなく、エアロゾルデポジションによって成膜が可能な材料が、各種、利用可能である。

一例として、液晶化合物、有機エレクトロルミネッセンス材料、金属アルコキシド化合物、二酸化ケイ素（シリカ）およびテトラエトキシシラン等のケイ素化合物、チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）および酸化アルミニウム（アルミナ）等のセラミック粉、亜鉛系、アルミナ系、ジルコニア系、シリカ系およびプロプスカイト系などの金属酸化物、酸化インジウムスズ（ITO）、ハロゲン化銀および金属ナノ粒子等の透明電極材料、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルプロリドンおよび澱粉等の多糖類、セルロースおよびその誘導体、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアミン、キトサン、ポリリジン、ポリアクリル酸、ポリアルギン酸、ポリヒアルロン酸およびカルボキシセルロース等の水溶性樹脂、ならびに、酸化物半導体や有機半導体となる分子やカーボンナノチューブを含む溶液等が例示される。

【0019】

原料液Lの調製に用いられる溶剤または分散媒にも制限はなく、成膜材料に応じて、成膜材料を溶解または分散できるものであれば、各種の液体が利用可能である。

一例として、メチルエチルケトン、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド、ピリジン等のヘテロ環化合物、ベンゼンおよび堀酸等の炭化水素、クロロホルムおよびジクロロメタン等のアルキルハライド、酢酸メチルおよび酢酸ブチル等のエステル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンおよびシクロヘキサノン等のケトン、テトラヒドロフランおよび1,2-ジメトキシエタン等のエーテル、ならびに、メタノール、エタノールおよびプロパノール等のアルキルアルコール等の有機溶剤が例示される。また、溶剤または分散剤としては、水も例示される。なお、水は、イオン交換水、蒸留水および純水のいずれかを用いるのが好ましい。

溶剤および分散媒は、2種以上を混合して使用して用いてもよい。

【0020】

原料液Lは、必要に応じて、成膜後の膜の密着性の向上および膜強度の改善等を目的として、各種のバインダーおよびカップリング剤等を含んでもよい。

また、原料液Lは、必要に応じて、成膜した膜の膜硬度を高めるために、重合性のモノマーを含んでもよい。

【0021】

超音波振動子26には制限はなく、エアロゾルデポジションにおいて、原料液Lのエアロゾル化（ミスト化）に用いられる超音波振動子（超音波振動の発生手段）が、各種、利用可能である。

超音波振動子26による超音波振動の周波数にも、制限はなく、原料液Lの組成等に応じて、原料液Lをエアロゾル化できる超音波振動の周波数を、適宜、設定すればよい。原料液Lをエアロゾル化するための超音波振動の周波数は、15kHz~3MHz程度である。

【0022】

エアロゾルデポジションでは、原料液Lの密度（濃度）、原料液Lの表面張力および超音波振動の周波数を調節することによって、エアロゾルAの粒径を調節できる。

具体的には、原料液Lの密度を、原料液Lの表面張力を、超音波振動の周波数をfとすると、エアロゾルの粒径dは、下記の式で求めることができる。

10

20

30

40

50

$$d = 0.68 [(\quad * \quad) / (\quad * f^2)]^{1/2}$$

なお、この式に関しては、J.Accoustical Soc.Amer.34(1962) 6.に記載されている。

【0023】

エアロゾルデポジションにおけるエアロゾルAの粒径は、誘導配管16の少なくとも一部を光透過材料で形成して、可視化用レーザーシート光源を用いて誘導配管16内にレーザーシート光を入射し、高速カメラで撮像して画像を解析することでも、測定できる。

さらに、市販の微粒子可視化システムを用いて、エアロゾルAを可視化して、エアロゾルAの粒径を測定してもよい。微粒子可視化システムとしては、例えば、新日本空調社製のV i E S Tなどが例示される。なお、エアロゾルAを可視化して直径を測定(算出)する際には、必要に応じて画像処理を行ってもよい。

10

【0024】

本発明の成膜方法において、エアロゾルAの粒径には制限はないが、20~50 μ mが好ましく、10~20 μ mがより好ましく、1~10 μ mがさらに好ましい。

なお、エアロゾルAの粒径は、エアロゾルA同士の衝突等によって不意に粒径が変わった場合を除き、エアロゾルAの生成~誘導配管16内の移動~基材Zに付着するまで、基本的に、同じと考えられる。

【0025】

本発明の成膜方法において、原料液Lのエアロゾル化は、原料液Lの超音波振動に制限はされず、エアロゾルデポジションで用いられる、公知の原料液Lのエアロゾル化方法が、各種、利用可能である。

20

エアロゾル化方法としては、一例として、加圧式、回転ディスク式、オリフィス振動式および静電式が例示される。加圧式とは、圧力を加え流速を増加させたガスを液体と衝突させることによりエアロゾル化する方法である。回転ディスク式とは、高速回転している円盤上に滴下された液体が遠心力で円盤の端でエアロゾル化する方法である。オリフィス振動式とは、微細な孔を持つオリフィスに液滴を通す際に振動を加えることで液滴を切断しエアロゾル化する方法である。静電式とは、液滴を通す細管に直流あるいは交流の電圧を負荷して液体をエアロゾル化する方法である。

【0026】

ガス供給手段28は、ガス供給管28aを介してキャリアガスを原料容器20に導入するものである。ガス供給手段28から供給されるキャリアガスによって、原料容器20内を浮遊しているエアロゾルAが原料容器20から搬送され、誘導配管16から成膜部14に搬送される。

30

【0027】

ガス供給手段28には制限はなく、ファン、ブロワ、ガスポンペ、および、圧縮空気等、エアロゾルデポジションにおいてキャリアガスの供給に用いられる公知のガス供給手段が、各種、利用可能である。あるいは、後述する成膜部14の排出口30aからの吸引によって、キャリアガスを原料容器20に供給してもよい。

ガス供給手段28によるガスの供給量にも制限はない。ここで、ガス供給手段28は、原料容器20、誘導配管16および成膜部14(後述するケーシング30内)におけるガス流が層流になるように、キャリアガスを供給するのが好ましい。キャリアガスによるガスを層流とすることにより、基材Zの表面に均一な厚さの膜を形成できる。

40

ガス供給手段28によるキャリアガスの供給量は、 $3 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{分}$ が好ましく、 $1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{分}$ がより好ましい。

【0028】

本発明の成膜方法においては、キャリアガスにも制限はなく、アルゴンおよび窒素等の不活性ガス、空気、成膜材料をエアロゾル化したガスそのもの、および、別の成膜材料をエアロゾル化したガス等、エアロゾルデポジションにおいてキャリアガスとして用いられる公知のガスが、各種、利用可能である。

【0029】

一方、成膜部14は、ケーシング30と、基材Zを支持する支持体32と、ケーシング

50

加振装置 34 とを有する。支持体 32 は、ケーシング 30 内に配置され、加振装置 34 は、ケーシング 30 の下面に当接して固定される。

【0030】

本発明の成膜方法において、基材 Z には制限はなく、エアロゾルデポジションによる成膜において、基材として用いられている各種のものが利用可能である。

一例として、ポリエチレン (PE)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリアミド (PA)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリアクリトニトリル (PAN)、ポリイミド (PI)、透明ポリイミド、ポリメタクリル酸メチル樹脂 (PMMA)、ポリカーボネート (PC)、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体 (ABS)、シクロオレフィン共重合体 (COC)、シクロオレフィンポリマー (COP)、トリアセチルセルロース (TAC)、および、エチレン-ビニルアルコール共重合体 (EVOH) 等の樹脂材料からなる樹脂フィルム、ならびに、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、キチン、および、キトサン等からなる生分解性フィルム等が例示される。

また、基材 Z としては、 μ TAS (micro-Total Analysis Systems) 等のマイクロ流路チップ基材、シリコンウェハー上の各種回路基材、および、バイオテンプレート基材等も利用可能である。すなわち、本発明の成膜方法は、表面に凹凸を有する各種の部材も、基材 Z として利用可能である。

【0031】

本発明の成膜方法においては、基材 Z への成膜に先立ち、必要に応じて、基材 Z の被成膜面に表面処理を行ってもよい。

基材 Z の表面処理は、原料液 L が含有する溶剤 (分散媒) および成膜材料の種類等に応じて、各種の処理が利用可能である。基材 Z の表面処理としては、例えば、親液性 (塗れ性) を改善するコロナ処理およびプラズマ処理が例示される。原料液 L の溶剤として水を用いる場合には、UV (ultraviolet) 照射、オゾン照射、および UV オゾン洗浄等による基材 Z の親水化処理も有効である。

また、液晶化合物を成膜する場合には、基材 Z に配向性を付与するためのラビング処理を施してもよい。ラビング処理の一般的な方法については、例えば、「液晶便覧」(丸善社発行、平成 12 年 10 月 30 日)に記載されている。

このような基材 Z の表面処理は、いずれも、公知の方法で行えばよい。

さらに、基材 Z の表面処理としては、密着性の改善、親液性の改善または付与、撥液性の改善または付与、および、表面平滑性の確保等を目的とする、下地層の形成も利用可能である。下地層の形成は、形成する下地層に応じて、塗布法および印刷法等の公知の方法で行えばよい。

【0032】

本発明の成膜方法においては、基材 Z の被成膜面が、原料液 L に対して親液性を有する領域と、原料液 L に対して撥液性を有する領域とを有してもよい。

なお、本発明において、親液性を有するとは、基材 Z の被成膜面と原料液 L との接触角が 90° 未満であることを示す。他方、撥液性を有するとは、基材 Z の被成膜面と原料液 L との接触角が 90° 以上であることを示す。

以下の説明では、基材 Z の被成膜面における、原料液 L に対して親液性を有する領域を『親液領域』、原料液 L に対して撥液性を有する領域を『撥液領域』、ともいう。

【0033】

エアロゾルデポジションは、基本的に、基材 Z の全面に、ほぼ均一にエアロゾル A が供給される。すなわち、エアロゾルデポジションでは、基材 Z 上に、選択的に部分的な成膜を行うことはできない。

これに対して、基材 Z の成膜面に親液領域と撥液領域とをパターンングして形成することにより、撥液領域からエアロゾル A を除去し、かつ、親液領域に選択的にエアロゾル A を付着させて、エアロゾルデポジションによってパターンングして基材 Z に成膜を行うこ

10

20

30

40

50

とが可能になる。例えば、親液領域で配線パターンを形成し、それ以外の領域を撥液領域として、エアロゾルデポジションによって成膜を行うことにより、目的とする配線パターンを形成できる。

後述するが、特に、本発明の成膜方法では、基材 Z を振動しつつエアロゾルを基材 Z に供給するので、エアロゾル A を撥液領域から親液領域に効率よく移動させて、パターンニングした成膜を好適に行うことが可能である。

【0034】

基材 Z への親液領域の形成すなわち親液処理、および、撥液領域の形成すなわち撥液処理は、原料液 L の組成、特に原料液 L に用いる溶剤に応じて、公知の方法が利用可能である。

例えば、原料液 L の溶剤として水を用いる場合には、基材 Z の表面全面を UV オゾン処理して親水化処理し、その後、撥水領域にマイクロコンタクトプリント等によってフッ素系界面活性剤をコーティングする方法等で撥水パターンを形成する方法が例示される。

【0035】

支持体 32 は、基材 Z を載置して支持する支持手段である。

なお、本発明の成膜方法において、基材 Z の支持手段は、基材 Z を載置する支持体 32 に制限はされず、シート状物の端部を挟持する支持手段等、公知のシート状物（板状物、フィルム状物）の支持手段が、各種、利用可能である。

なお、後述するロール・トゥ・ロールの場合には、エアロゾル A の供給部において基材 Z を搬送するローラ、および、エアロゾル A の供給部において基材 Z を巻き掛けて搬送するドラム（キャン）等が、基材 Z の支持手段として作用する。基材 Z を搬送するローラとは、例えば、搬送ローラおよび搬送ローラ対などである。

【0036】

加振装置 34 は、基材 Z にエアロゾル A を供給する際に、基材 Z を 10 kHz 以下の周波数で振動させるためのものである。

成膜部 14 において、支持体 32 は、ケーシング 30 の底面（内壁面）に当接して設けられている。加振装置 34 は、ケーシング 30 の下面に当接して設けられている。従って、加振装置 34 がケーシング 30 を振動することで、支持体 32 が振動し、支持体 32 に支持された基材 Z が振動する。本発明においては、基材 Z を 10 kHz 以下の周波数で振動しつつ、基材 Z にエアロゾル A を供給する。本発明の成膜方法は、このような構成を有することにより、エアロゾルデポジションによる成膜速度を向上している。

【0037】

前述のように、エアロゾルデポジションによる成膜は、高い追従性（カバレッジ）で、均一な厚さの膜を、精密に成膜できる。

その反面、エアロゾルデポジションによる成膜は、成膜速度すなわち成膜レートが低く、目的とする厚さの膜を成膜するまでに時間がかかり、生産性が低いという問題がある。

【0038】

これに対して、本発明の成膜方法は、エアロゾルデポジションによる成膜において、基材 Z を 10 kHz 以下の周波数で振動させつつ、基材 Z にエアロゾル A を供給する。

本発明の成膜方法は、これにより、エアロゾルデポジションによる成膜における成膜速度を向上している。

【0039】

基材 Z を 10 kHz 以下の周波数で振動させつつ、基材 Z にエアロゾル A を供給することによって成膜速度が向上する理由は明らかではないが、以下のように推測される。

エアロゾルデポジションによる成膜では、エアロゾル A が基材 Z に付着して、溶剤が蒸発することで、エアロゾル A に含まれる成膜材料による成膜が行われる。

エアロゾルデポジションでは、エアロゾル A が基材 Z に付着して、乾燥して海島状に成膜が行われる。ここで、基材 Z に固定されなかったエアロゾル A は、そのまま、転げ落ちるようにして、基材 Z から排出される。そのため、従来のエアロゾルデポジションでは、多くのエアロゾル A が有効に成膜に供されず、成膜速度が遅いと考えられる。

10

20

30

40

50

これに対して、基材 Z を振動しつつエアロゾル A を供給する本発明の成膜方法では、基材 Z の往復動によって、エアロゾル A が基材から転げ落ちることを抑制できると共に、エアロゾル A が基材 Z 上で移動して、エアロゾル A 同士が衝突することで、エアロゾル A の液滴が大きくなって、基材 Z 上に固定されやすくなり、その結果、成膜速度が向上すると考えられる。

【0040】

本発明の成膜方法において、基材 Z の振動の周波数は 10 kHz 以下である。

エアロゾル A が基材 Z に付着すると、溶剤が蒸発する前の状態では、エアロゾル A 同士が結合して原料液 L に近い液体になる。ここで、基材 Z を 10 kHz 超の周波数で振動すると、基材 Z に付着した原料液 L に近い液体が超音波振動された状態になり、再度、エアロゾル A 化して、基材 Z の表面から離脱してしまう。そのため、基材 Z を 10 kHz 超の周波数で振動すると、成膜速度が遅くなってしまふ。

本発明の成膜方法において、基材 Z の振動の周波数は 10 kHz 以下が好ましく、5 kHz 以下がより好ましく、1 kHz 以下がさらに好ましい。

【0041】

本発明の成膜方法において、基材 Z の振動の周波数の下限は制限されない。

より好適に成膜速度の向上効果を得るためには、基材 Z の振動の周波数は 50 Hz 以上が好ましく、100 Hz 以上がより好ましく、200 Hz 以上がさらに好ましい。

【0042】

本発明の成膜方法において、基材 Z の振動の速度にも制限はない。

しかしながら、より好適に成膜速度の向上効果を得るためには、ある程度の速度以上で、基材 Z を振動するのが好ましい。基材 Z の振動の速度は、0.1 mm/秒以上が好ましく、0.5 mm/秒以上がより好ましく、1 mm/秒以上がさらに好ましい。

逆に、基材 Z の振動の速度が速すぎると、装置にかかる負担が大きくなる、基材 Z にかかる負担が大きくなる、エアロゾル A が基材 Z から転げ落ちやすくなる、エアロゾル A が移動する前に乾燥してしまう等の問題が生じる可能性がある。従って、基材 Z の振動の振幅は、10 mm/秒以下が好ましく、8 mm/秒以下がより好ましく、5 mm/秒以下がさらに好ましい。

【0043】

加振装置 34 には制限はなく、基材 Z を支持する支持体 32 に応じて、支持体 32 を振動可能な公知の加振手段が、各種、利用可能である。なお、本発明において、基材 Z を支持する支持体（支持手段）には、ロール・トゥ・ロールにおけるローラ等を含むのは、前述のとおりである。

加振装置 34 としては、一例として、 piezo 素子を用いる振動手段、振動モータ（偏心モータ）、可動コイルを用いる振動手段、ならびに、空気アクチュエーターおよび油圧アクチュエーター等を用いる振動手段等が例示される。また、加振装置 34 は、市販の加振器（加振装置）も好適に利用可能である。

【0044】

本発明の成膜方法において、基材 Z の振動方法は、基材 Z の支持手段を振動する方法に制限はされない。

例えば、端部を挟持する支持手段で基材 Z が支持されている場合、および、後述するロール・トゥ・ロールにおいて搬送ローラ対で基材 Z を搬送する場合など、基材 Z へのエアロゾル A の供給位置すなわち成膜位置において、基材 Z が単体で振動可能な状態になっている場合には、基材 Z の振動手段として、基材 Z に送風して振動させる送風手段、および、スピーカーなどの基材 Z に音波を照射して振動させる手段等も、基材 Z の振動手段として、好適に利用可能である。

【0045】

本発明の成膜方法は、基材 Z にエアロゾル A を供給する際に、基材 Z を 10 kHz 以下の周波数で振動する。

基材 Z の振動を開始するタイミングには制限はないが、基材 Z へのエアロゾル A の供給

10

20

30

40

50

を開始する前に、基材 Z の振動を開始するのが好ましい。例えば、図 1 に示す成膜装置 10 であれば、加振装置 34 による基材 Z (支持体 32) の振動を開始した後に、超音波振動子 26 の駆動を開始して、原料液 L のエアロゾル化を開始するのが好ましい。

本発明の成膜方法において、成膜速度を好適に向上するためには、基材 Z にエアロゾル A を供給している状態では、常に、基材 Z を 10 kHz 以下の周波数で振動しているのが好ましい。基材 Z へのエアロゾル A の供給を開始する前に、基材 Z の振動を開始することで、エアロゾル A の供給時には、確実に基材 Z が振動している状態にできる。

【0046】

なお、本発明の成膜方法において、基材 Z の振動は、基材 Z の主面の面方向でもよく、基材 Z の主面と直交する方向でもよく、基材 Z の主面の面方向と基材 Z の主面と直交する方向との両方向を含む振動でもよい。主面とは、シート状物 (フィルム、板状物) の最大面である。

また、基材 Z の振動は、直線的な往復動でもよく、円、楕円および多角形等の形状を描くような軌跡の振動でもよい。

【0047】

本発明の成膜方法では、エアロゾル A を供給している際に、基材 Z を加熱するのが好ましい。

基材 Z を加熱しつつ、エアロゾル A を基材 Z に供給することにより、ライデンフロスト現象 (ライデンフロスト効果) によって、エアロゾル A が基材 Z 上を移動するので、成膜効率を向上して、成膜速度を、より向上できる。

基材 Z の加熱温度には、制限はなく、原料液 L に用いる溶剤に応じて、ライデンフロスト現象が生じる温度を、適宜、設定すればよい。基材 Z の加熱は、基材 Z の表面の温度が 100 以上となるように行うのが好ましく、150 以上となるように行うのがより好ましい。

なお、加熱温度の上限は、基材 Z の形成材料に応じて、基材 Z が損傷しない温度とすればよい。

【0048】

基材 Z の加熱は、ヒータ等を用いる方法等、公知のシート状物の加熱方法が、各種、利用可能である。

【0049】

以下、図 1 に示す成膜装置 10 の作用を説明する。

図 1 に示す成膜装置 10 において、原料容器 20 に原料液 L を収容した状態で超音波振動子 26 が超音波振動すると、超音波が水 W を介して原料液 L に伝達され、原料液 L が超音波振動する。

原料液 L が超音波振動することにより、原料液 L がエアロゾル化する。これにより、原料容器 20 の内部では、原料液 L のエアロゾル化で生成されたエアロゾル A が上方で浮遊した状態になる。

なお、原料液 L のエアロゾル化するなわち超音波振動子 26 の駆動開始に先立ち、加振装置 34 を駆動して、基材 Z の振動を開始するのが好ましいのは、前述のとおりである。

【0050】

次いで、原料容器 20 内に、ガス供給管 28a を介して、ガス供給手段 28 からキャリアガスが供給される。原料容器 20 内を浮遊しているエアロゾル A は、キャリアガスによって原料容器 20 から誘導配管 16 に搬送され、誘導配管 16 から成膜部 14 のケーシング 30 内に搬送される。なお、必要に応じて、例えば、誘導配管 16 を加熱することにより、エアロゾル A を濃縮してもよい。

成膜部 14 のケーシング 30 内にエアロゾル A が搬送されると、支持体 32 に載置された基材 Z にエアロゾル A が供給される。さらに、基材 Z に供給 (付着) されたエアロゾル A から、溶剤が蒸発して、エアロゾル A (原料液 L) に含まれる成膜材料が基材 Z に成膜される。なお、成膜に供されなかったエアロゾル A は、ケーシング 30 の排出口 30a から排出される。

10

20

30

40

50

ここで、本発明の成膜方法では、基材 Z が加振装置 34 によって 10 kHz 以下の周波数で振動しているため、成膜速度を向上でき、通常のエアロゾルデポジションに比して、迅速に、目的とする膜厚の膜を得られる。また、同じ成膜時間であれば、より厚い膜を得られる。

【0051】

なお、本発明の成膜方法では、必要に応じて、基材 Z に成膜を行った後、膜に、紫外線、電子線、ならびに、線、線および線などの放射線等の活性放射線を照射してもよい。

例えば、成膜材料が重合性液晶化合物である場合には、基材 Z に成膜を行った後、膜に紫外線を照射して、重合性液晶化合物の硬化（重合）を行ってもよい。紫外線を発生する光源としては、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、および、LED 等が例示される。

【0052】

前述のように、本発明の成膜方法によれば、エアロゾルデポジションの成膜速度を向上できる。そのため、本発明の成膜方法は、従来エアロゾルデポジションでは利用が困難であった、ロール・トゥ・ロールによる成膜も利用可能である。

周知のように、ロール・トゥ・ロールとは、長尺な基材 Z をロール状に巻回した基材ロールから基材 Z を送り出し、長尺な基材 Z を長手方向に搬送しつつ、連続的に基材 Z に成膜等の処理を行い、処理済の基材 Z を、再度、ロール状に巻回する製造方法である。ロール・トゥ・ロールを利用することにより、生産性を大幅に向上できる。

以下の説明では、ロール・トゥ・ロールを『R to R』ともいう。

【0053】

図 2 に、本発明の成膜方法を R to R に利用した一例を概念的に示す。なお、図 2 に示す成膜装置は、図 1 に示す成膜装置 10 と同じ部材を多用するので、同じ部材には同じ符号を付し、説明は異なる部位を主に行う。

【0054】

図 2 に示す成膜装置 40 において、長尺な基材 Z は、搬送ローラ 42 および搬送ローラ 46 によって、長手方向（図中矢印 x 方向）に搬送される。なお、搬送ローラに代えて、搬送ローラ対を用いてもよい。

成膜部 14A のケーシング 30A は、下面が開放された矩形の筐体である。また、加振装置 34 は、ケーシング 30A と共に基材 Z を挟むように、基材 Z の下方に配置される。ケーシング 30A は、基材 Z の搬送方向において、搬送ローラ 42 と搬送ローラ 46 との間に設けられる。従って、成膜装置 40 においては、搬送ローラ 42 および搬送ローラ 46 が、基材 Z の支持手段となる。

【0055】

成膜装置 40 において、基材 Z は、搬送ローラ 42 および搬送ローラ 46 によって、長手方向に搬送されつつ、ケーシング 30A の下方を通過する際に、エアロゾル A を供給されて、成膜される。

ここで、基材 Z は、ケーシング 30A の下方に配置される加振装置 34 によって 10 kHz 以下の周波数で振動される。そのため、前述のように、エアロゾルデポジションによる成膜速度を向上でき、R to R による成膜にも好適に対応できる。

R to R では、加振装置 34 として、基材 Z に送風して振動させる送風手段、および、スピーカーなどの基材 Z に音波を照射して振動させる手段が好適に利用可能であるのは、前述のとおりである。また、支持手段である搬送ローラ 42 および / または搬送ローラ 46 を振動させることにより、基材 Z を振動させてもよい。

【0056】

前述のように、本発明においては、エアロゾル A の供給を開始する前に、基材 Z の振動を開始するのが好ましい。

従って、R to R を利用する図示例の成膜装置 40 では、加振装置 34 は、ケーシング 30A よりも上流から、基材 Z を振動させるのが好ましく、具体的には、上流側の搬送口

10

20

30

40

50

ーラ 4 2 の直下流から、基材 Z を振動させるのが好ましい。

【 0 0 5 7 】

前述のように、本発明の成膜方法では、基材 Z へのエアロゾル A の供給に先立ち、基材の表面処理、親液化処理および撥液化処理等を行ってもよい。

本発明を R t o R に利用する場合には、ケーシング 3 0 A の上流に、これらの処理を施す装置（処理部材）を配置して、表面処理、親液化処理および撥液化処理等を施した基材 Z に、本発明による成膜を行ってもよい。

【 0 0 5 8 】

例えば、図 3 に概念的に示すように、成膜装置 4 0（ケーシング 3 0 A）の上流に、撥水パターン転写装置 5 4 を設け、さらに、撥水パターン転写装置 5 4 の上流に UV オゾン処理装置 5 2 を設ける。また、原料液 L の溶剤として、水を用いる。

この際には、基材 Z を長手方向（矢印 x 方向）に搬送しつつ、まず、UV オゾン処理装置 5 2 によって基材 Z の全面に UV オゾン処理を施して、基材 Z の全面を親水化する。次いで、撥水パターン転写装置 5 4 によって、マイクロコンタクトプリント等によって形成した撥水パターンを、転写ローラ 5 4 a から全面を親水化した基材 Z の表面に転写する。これにより、基材 Z の表面に親水領域および撥水領域のパターンが形成される。

その後、基材 Z を搬送しつつ、このような親水領域および撥水領域のパターンが形成された基材 Z に、本発明の成膜方法を行う成膜装置 4 0 によって、成膜を行う。これにより、親水領域のみにパターン化してエアロゾル A を付着して、成膜材料をパターン化して成膜できる。

【 0 0 5 9 】

なお、図 3 に示すような製造方法は、ベルトコンベアおよびローラコンベア等の搬送手段を用い、図 1 に示すような枚葉型（カットシート状）の基材 Z を、搬送方向に、複数枚、配列して、搬送手段で搬送しつつ、搬送される基材 Z に、順次、UV オゾン処理装置 5 2 による親水化処理、撥水パターン転写装置 5 4 による撥水パターンの転写を行って、本発明の成膜方法を行う成膜装置 4 0 で成膜を行う製造方法にも、利用可能である。

【 0 0 6 0 】

以上、本発明の成膜方法について詳細に説明したが、本発明は上述の例に限定はされず、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、各種の改良や変更を行ってもよいのは、もちろんである。

【実施例】

【 0 0 6 1 】

以下に実施例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。ただし、本発明の範囲は、以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【 0 0 6 2 】

[実施例 1]

下記の組成の原料液を調製した。

調製した原料液の密度は 0.89 g / cm^3 、表面張力は 22 mN / m であった。なお、原料液の密度は J I S Z 8 8 0 4 : 2 0 1 2 に準拠して測定した。また、原料液の表面張力は、懸滴法（ペンダント・ドロップ法）によって測定した。

・重合性液晶化合物（LC - 1 - 1）	80 質量部
・重合性液晶化合物（LC - 2）	20 質量部
・光重合開始剤（チバ・ジャパン社製、イルガキュア 9 0 7）	3 質量部
・フッ素系ポリマー（下記の化合物 1）	0.3 質量部
・メチルエチルケトン	170 質量部

【 0 0 6 3 】

重合性液晶化合物（LC - 1 - 1）

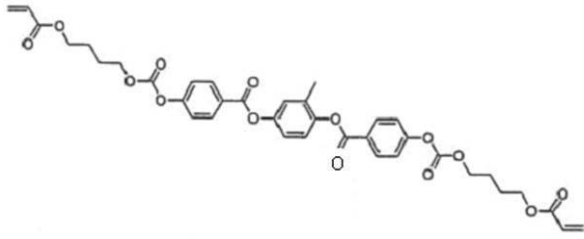
10

20

30

40

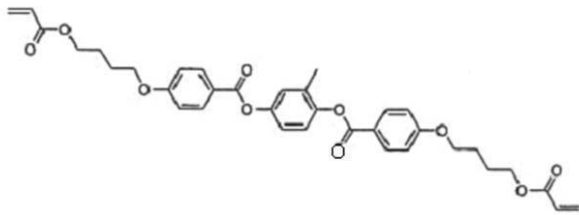
【化 1】



10

重合性液晶化合物 (LC - 2)

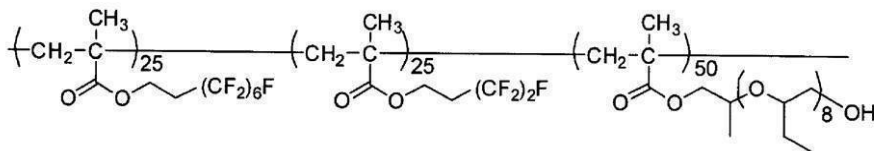
【化 2】



20

化合物 1

【化 3】



30

【 0 0 6 4 】

厚さ 100 μm の PET フィルム (東洋紡社製、コスモシャイン A 4 1 0 0) を用意した。この PET フィルムを 257 × 182 mm に切断して、基材とした。

基材に、ラビング処理を施した。ラビング処理は、レーヨン布を用い、圧力：0.1 kgf、回転数 1000 rpm、搬送速度 10 m/分の条件で行った。

ラビング処理した基材を、図 1 に示すような成膜装置の成膜部の支持体に載置した。

また、先に調製した原料液を、エアロゾル生成部の原料容器に収容した。

【 0 0 6 5 】

成膜部の加振装置は、エア・ブラウン社製の LW 139.141-75 を用いた。この加振装置によって、基材 (支持体) を、周波数 10000 Hz、振動速度 2 mm/秒で振動した。

40

基材の振動を開始した後、エアロゾル生成部の超音波振動子を 1.7 MHz で振動させて、原料液のエアロゾル化を開始した。従って、本例では、先の式で算出したエアロゾルの粒径は、2.5 μm である。なお、超音波振動子は、星光技研社製の IM 4-36D を用いた。

【 0 0 6 6 】

次いで、ガス供給手段から原料容器に、キャリアガスとして空気を供給した。キャリアガスの供給量は流量で $2.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{分}$ とした。

このようにして、支持体に載置した基材 (PET フィルム) に、60 秒間、エアロゾル

50

を供給して、基材の表面（ラビング処理面）に成膜を行った。

【0067】

60秒間の成膜を行った後、基材を成膜部から取り出し、温度80℃、風速2m/分の熱風を60秒照射して加熱した。

その後、30℃のホットプレート上に置き、紫外線照射器（フュージョンUVシステムズ社製、無電極ランプ「Dバルブ」、照度60mW/cm²）によって紫外線を6秒間、照射して、液晶層を固定し、液晶膜を形成した。

形成した液晶膜の厚さは、4.0μmであった。なお、液晶膜の膜厚は、反射分光膜厚計（大塚電子製、FE3000）によって測定した。

【0068】

[実施例2～実施例5、比較例1]

基材の振動の周波数を、1000Hz（実施例2）、500Hz（実施例3）、50Hz（実施例4）、5Hz（実施例5）、および、15000Hz（比較例1）、に変更した以外は、実施例1と同様に液晶膜を形成し、膜厚を測定した。

[比較例2]

基材を振動しなかった以外は、実施例1と同様に液晶膜を形成し、膜厚を測定した。

【0069】

[実施例6]

支持体を加熱することにより、表面の温度が100℃となるように基材を加熱した以外は、実施例1と同様に実施例1と同様に液晶膜を形成し、膜厚を測定した。

その結果、形成した液晶膜の厚さは、4.5μmであった。すなわち、基材を加熱することで、常温の基材に成膜を行った実施例1に比して厚い液晶膜を成膜できた。なお、常温とは、25℃である。

【0070】

[実施例7]

キャリアガスの供給すなわち成膜を開始した20秒後に、基材の振動を開始した以外は、実施例1と同様に実施例1と同様に液晶膜を形成し、膜厚を測定した。

その結果、形成した液晶膜の厚さは、2.8μmであった。すなわち、基材の振動を開始した後に、エアロゾル生成部の超音波振動子を振動させて原料液のエアロゾル化を開始した実施例1に比して薄いものの、厚い膜を成膜できた。

【0071】

結果を下記の表に示す。

なお、以下の評価では、液晶膜の膜厚が

3μm以上の場合を『十分に厚い（very good）』、

1μm以上3μm未満の場合を『厚い（good）』

1μm未満の場合を『薄い（bad）』

とした。

【0072】

10

20

30

【表 1】

	基材の振動周波数 [Hz]	基材の振動開始 (成膜開始前/後)	基材加熱 [°C]	膜厚 [μm]	評価
実施例1	10000	前	無し	4.0	十分に厚い
実施例2	1000	前	無し	3.5	十分に厚い
実施例3	500	前	無し	3.3	十分に厚い
実施例4	50	前	無し	3.0	十分に厚い
実施例5	5	前	無し	2.5	厚い
実施例6	10000	前	100	4.5	十分に厚い
実施例7	10000	後	無し	2.8	厚い
比較例1	15000	前	無し	0.8	薄い
比較例2	振動無し	—	無し	0.3	薄い

10

【0073】

表1に示されるように、エアロゾルの供給時に基材を10kHz以下の周波数で振動する本発明によれば、エアロゾルデポジションによる成膜の成膜速度を向上できる。特に、基材を50Hz以上の周波数で振動することにより、従来に比して、十分に厚い膜が形成できる。また、実施例6に示されるように、基材を加熱することにより、より厚い膜を形成でき、すなわち、エアロゾルデポジションによる成膜の成膜速度を向上できる。さらに、実施例1に示されるように、原料液のエアロゾル化を開始する前に、基材の振動を開始することにより、より厚い膜を形成でき、すなわち、エアロゾルデポジションによる成膜の成膜速度を向上できる。

20

これに対して、基材を15000kHzで振動した比較例1は、基材に付着したエアロゾルが液体として保持されずに、再度、エアロゾルとして離脱したと考えられ、基材を振動したにもかかわらず、本発明に比して、形成した液晶膜の膜厚が非常に薄く、すなわち、成膜速度が遅い。

また、基材を振動しなかった比較例2も、十分な成膜速度での成膜はできていない。

以上の結果より、本発明の効果は明らかである。

30

【産業上の利用可能性】

【0074】

例えば、光学素子の製造、半導体素子の製造、電気素子の製造および太陽電池の製造等に、好適に利用可能である。

【符号の説明】

【0075】

- 10, 40 成膜装置
- 12 エアロゾル生成部
- 14, 14A 成膜部
- 16 誘導配管
- 20 原料容器
- 24 容器
- 26 超音波振動子
- 28 ガス供給手段
- 28a ガス供給管
- 30, 30A ケーシング
- 32 支持体
- 34 加振装置
- 42, 46 搬送ローラ
- 52 UVオゾン処理装置

40

50

5 4 撥水パターン転写装置

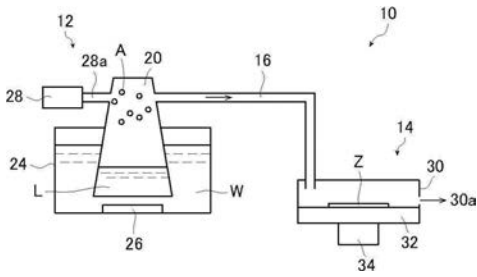
A エアロゾル

L 原料液

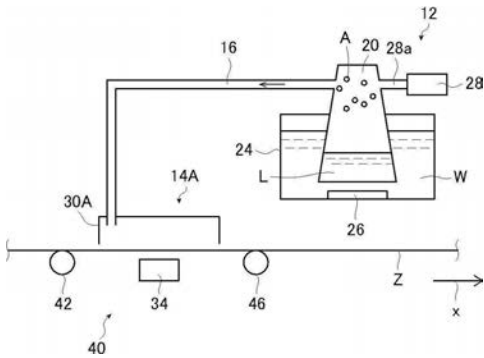
W 水

Z 基材

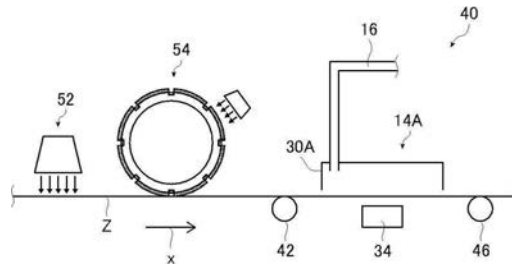
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【手続補正書】

【提出日】令和2年6月1日(2020.6.1)

【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】請求項1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項1】

成膜材料を含む原料液を気体中に浮遊する液体粒子とすることにより、前記液体粒子と周囲の前記気体との混合体であるエアロゾルとして、10kHz以下の周波数で振動する基材に前記エアロゾルを供給して、前記基材に前記成膜材料を成膜すること特徴とする成膜方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2018/045260									
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. B05D1/02(2006.01)i, B05D3/00(2006.01)i, B05D3/02(2006.01)i, B05D3/06(2006.01)i, B05D3/10(2006.01)i, B05D3/12(2006.01)i, C23C24/04(2006.01)i, G02F1/13(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC											
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. B05D1/00-7/26, C23C24/04, G02F1/13 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 1971-2019 Registered utility model specifications of Japan 1996-2019 Published registered utility model applications of Japan 1994-2019 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII)											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category*</th> <th style="width: 70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width: 20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">Y</td> <td>JP 2007-27536 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 01 February 2007, claims 1, 5-6, paragraphs [0001], [0014]-[0024], fig. 1, 4 (Family: none)</td> <td style="text-align: center;">1-11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Y</td> <td>JP 2004-195340 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) 15 July 2004, claims 1, 4, 8, paragraphs [0005], [0010] & WO 2004/054704 A1 & AU 2003284666 A1</td> <td style="text-align: center;">1-11</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	JP 2007-27536 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 01 February 2007, claims 1, 5-6, paragraphs [0001], [0014]-[0024], fig. 1, 4 (Family: none)	1-11	Y	JP 2004-195340 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) 15 July 2004, claims 1, 4, 8, paragraphs [0005], [0010] & WO 2004/054704 A1 & AU 2003284666 A1	1-11
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
Y	JP 2007-27536 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 01 February 2007, claims 1, 5-6, paragraphs [0001], [0014]-[0024], fig. 1, 4 (Family: none)	1-11									
Y	JP 2004-195340 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) 15 July 2004, claims 1, 4, 8, paragraphs [0005], [0010] & WO 2004/054704 A1 & AU 2003284666 A1	1-11									
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family											
Date of the actual completion of the international search 28.01.2019		Date of mailing of the international search report 05.02.2019									
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/045260

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-216411A (FUJIFILM CORPORATION) 08 November 2012, claims 1-5, paragraphs [0091]-[0107] & WO 2012/133355 A1	1-11
Y	JP 2009-91604 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 30 April 2009, claim 1, paragraphs [0001], [0030] (Family: none)	3
Y	JP 2004-46153 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 12 February 2004, paragraphs [0008], [0039], etc. (Family: none)	11
A	JP 2003-142398 A (TOKYO ELECTRON LTD.) 16 May 2003, whole document (Family: none)	1-11

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 4 5 2 6 0	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B05D1/02(2006.01)i, B05D3/00(2006.01)i, B05D3/02(2006.01)i, B05D3/06(2006.01)i, B05D3/10(2006.01)i, B05D3/12(2006.01)i, C23C24/04(2006.01)i, G02F1/13(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B05D1/00-7/26, C23C24/04, G02F1/13			
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 1971-2019年 日本国実用新案登録公報 1996-2019年 日本国登録実用新案公報 1994-2019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) JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII)			
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	
Y	JP 2007-27536 A (セイコーエプソン株式会社) 2007.02.01, 請求項 1, 5-6, [0001], [0014] - [0024], 図1, 図4 (ファミリーなし)	1-11	
Y	JP 2004-195340 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2004.07.15, 請求項 1, 4, 8, [0005], [0010] & WO 2004/054704 A1 & AU 2003284666 A1	1-11	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 28.01.2019		国際調査報告の発送日 05.02.2019	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 伊藤 寿美	4 S 4 1 4 3
		電話番号 03-3581-1101 内線 3474	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 4 5 2 6 0
C (続き) . 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
Y	JP 2012-216411 A (富士フイルム株式会社) 2012. 11. 08, 請求項 1 - 5, [0091] - [0107] & WO 2012/133355 A1	1-11
Y	JP 2009-91604 A (関西ペイント株式会社) 2009. 04. 30, 請求項 1, [0001], [0030] (ファミリーなし)	3
Y	JP 2004-46153 A (セイコーエプソン株式会社) 2004. 02. 12, [00 08], [0039] 等 (ファミリーなし)	11
A	JP 2003-142398 A (東京エレクトロン株式会社) 2003. 05. 16, 文献 全体 (ファミリーなし)	1-11

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

Fターム(参考) 4D075 AA01 AA59 BB02X BB12X BB12Y BB13Y BB23Y BB42Z BB49X BB57Y
BB91Y BB93Y BB95Y CA36 CA37 DA04 DB33 DB34 DB36 DB37
DB38 DB40 DB42 DB43 DB48 DB53 DC22 DC24 EB22

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。