

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4838556号
(P4838556)

(45) 発行日 平成23年12月14日(2011.12.14)

(24) 登録日 平成23年10月7日(2011.10.7)

(51) Int.Cl.		F I	
B 2 9 C	67/00	(2006.01)	B 2 9 C 67/00
C 2 3 C	18/16	(2006.01)	C 2 3 C 18/16 A
C 2 3 C	18/31	(2006.01)	C 2 3 C 18/31 Z
B 8 1 C	99/00	(2010.01)	B 8 1 C 99/00

請求項の数 7 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2005-257503 (P2005-257503)
 (22) 出願日 平成17年9月6日(2005.9.6)
 (65) 公開番号 特開2007-69406 (P2007-69406A)
 (43) 公開日 平成19年3月22日(2007.3.22)
 審査請求日 平成20年8月28日(2008.8.28)

(73) 特許権者 503359821
 独立行政法人理化学研究所
 埼玉県和光市広沢2番1号
 (74) 代理人 100125450
 弁理士 河野 広明
 (74) 代理人 100130960
 弁理士 岡本 正之
 (72) 発明者 武安 伸幸
 埼玉県和光市広沢2番1号 独立行政法人
 理化学研究所内
 (72) 発明者 田中 拓男
 埼玉県和光市広沢2番1号 独立行政法人
 理化学研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 3次元金属微細構造体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

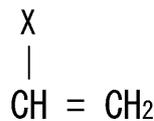
【請求項1】

任意の立体形状を備えた3次元金属微細構造体の製造方法において、
 光硬化性樹脂に対して短パルスレーザー光を照射する2光子吸収微細造形法により3次元微細構造を備えたポリマー構造体を形成する第1の工程と、
 前記第1の工程により形成されたポリマー構造体に無電解めっきにより金属膜を形成する第2の工程と

を含み、

前記光硬化性樹脂の少なくとも一部には、

【化1】



X=親水基

により特定される組成物が混入されており、

前記親水基は、アミノ基、ニトロ基、チオール基またはシアノ基であり、

前記第2の工程は、前記ポリマー構造体を遷移金属と反応させた後にめっき液と反応させる

3次元金属微細構造体の製造方法。

【請求項2】

請求項1に記載の3次元金属微細構造体の製造方法において、

前記光硬化性樹脂は、前記組成物が混入されている第1種の光硬化性樹脂と前記組成物が混入されていない第2種の光硬化性樹脂を含んでおり、

前記第2の工程において形成される前記金属膜が、前記ポリマー構造体の表面の前記第1種の光硬化性樹脂が配置された位置に選択的に形成される

3次元金属微細構造体の製造方法。

10

【請求項3】

任意の立体形状を備えた3次元金属微細構造体の製造方法において、

疎水性コーティングが表面に施されたガラス基板上に接して配置されている光硬化性樹脂に対して短パルスレーザー光を照射する2光子吸収微細造形法により3次元微細構造を備えたポリマー構造体を形成する第1の工程と、

前記疎水性コーティングにより前記ガラス基板の表面への金属のコーティングを防ぎながら、前記第1の工程により形成され、該ガラス基板の上に残されている前記ポリマー構造体の表面に無電解めっきにより選択的に金属膜を形成する第2の工程と

を含む

3次元金属微細構造体の製造方法。

20

【請求項4】

請求項3に記載の3次元金属微細構造体の製造方法において、

前記ガラス基板は、疎水性コーティングとしてシラン化合物がコーティングされたものである

ことを特徴とする3次元金属微細構造体の製造方法。

【請求項5】

請求項4に記載の3次元金属微細構造体の製造方法において、

前記シラン化合物は、ジクロロジメチルシランである

ことを特徴とする3次元金属微細構造体の製造方法。

【請求項6】

30

請求項1、2、3、4または5のいずれか1項に記載の3次元金属微細構造体の製造方法において、

前記第2の工程における無電解めっきの還元剤は、2,5-ジヒドロキシ安息香酸である

ことを特徴とする3次元金属微細構造体の製造方法。

【請求項7】

請求項6に記載の3次元金属微細構造体の製造方法において、

前記第2の工程は、

前記2,5-ジヒドロキシ安息香酸の飽和水溶液を50~100倍に薄めた第1の還元液と反応させる第1の処理と、

40

前記第1の処理の後に前記2,5-ジヒドロキシ安息香酸の飽和水溶液を5~10倍に薄めた第2の還元液と反応させる第2の処理と

を有することを特徴とする3次元金属微細構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、3次元金属微細構造体の製造方法に関し、さらに詳細には、nmオーダーの分解能で3次元金属微細構造体、例えば、0.1~数 μ m程度の大きさの微細な金属立体構造体を作製する際に用いて好適な3次元金属微細構造体の製造方法に関する。

【背景技術】

50

【0002】

一般に、3次元金属微細構造体を作製するにあたっては、主に集束イオンビーム装置が用いられている。

【0003】

ここで、集束イオンビーム装置とは、金属イオン源から得られたイオンビームを電磁界レンズやアパーチャなどを用いてそのビーム径が数 μm 以下となるように絞ったイオンビームたる集束イオンビーム(Focused Ion Beam)を発生する装置である。

【0004】

この集束イオンビームは、非常に高いエネルギーをもっており、金属表面に照射することにより金属を切削することができ、また、有機金属ガス雰囲気中で集束イオンビームを照射すると、ガスが分解されて物体表面に金属を成膜したり堆積したりすることができるものである。

10

【0005】

従って、こうした集束イオンビームを発生する集束イオンビーム装置を用いると、約10nm程度の分解能で3次元微細構造体を作製することができるものであった(非特許文献1参照)。

【0006】

しかしながら、上記した集束イオンビームを用いた3次元微細構造体の作製の手法においては、集束イオンビームの照射による金属の切削や物体表面における金属の成膜あるいは堆積などの処理は、真空中で集束イオンビームを照射することにより行う必要があるため装置の全体構成が大型化し、大きなスペースが必要になるとともにコストもかかることになるという問題点があった。

20

【0007】

さらに、この集束イオンビームを用いた3次元微細構造体の作製の手法においては、集束イオンビームの照射により切削されたり成膜あるいは堆積などが行われる領域が極めて微小な領域(例えば、直径10nm程度の領域である。)であるため、生産効率に劣り一つの3次元微細構造体を作製するには処理時間が長時間(例えば、数時間である。)に及ぶようになるので、大量生産には不向きであり産業上における利用が制限されるという問題点があった。

30

【0008】

なお、3次元微細構造を作製する他の手法としては、2光子吸収微細造形法も知られている(非特許文献2参照)。

【0009】

この2光子吸収微細造形法とは、以下の原理によるものである。即ち、短パルスレーザー光を光硬化性樹脂中に集光すると、光強度が高い集光点でのみ2光子吸収が起こる。従って、そこで局所的に光硬化性樹脂の硬化反応が進行し、ポリマーが得られことになる。このとき、2光子吸収が集光点の中でも特に光強度の強い中心部のみで起こるため、その硬化スポットは光の回折限界を超えたサイズで作製することができる。そのため、光硬化性樹脂中で3次的に集光点を走査することにより、任意形状の3次元ポリマー構造を作製することが可能である。

40

【0010】

なお、上記した2光子吸収微細造形法によれば、例えば、波長800nmのフェムト秒チタンサファイアレーザーを用いて2光子吸収微細造形法を行った際に得られる最小スポットは約100nmであるため、こうした短パルスレーザーを用いることにより、約100nmの分解能で3次元微細構造を作製することができる。

【0011】

ここで、図1(a)(b)(c)に示す体長8 μm の牛の立体模型を作製する場合を例にして、2光子吸収微細造形法による処理手順を具体的に説明すると、まず、光硬化性樹

50

脂に対して短パルスレーザー光を照射し、その集光点を3次的に走査しながら、光硬化性樹脂中における硬化スポットを1点ずつ並べた体長8 μm の牛の立体図を完成させる(図1(a)参照)。硬化スポットを1点ずつ並べた体長8 μm の牛の立体図が完成したならば、エタノールなどにより未硬化の光硬化性樹脂を取り除くと(図1(b)参照)、体長8 μm の牛の立体模型が得られることになる(図1(c)参照)。

【0012】

なお、短パルスレーザー光を照射して2光子吸収微細造形法を実施するためのシステムとしては、例えば、図2(a)(b)に示すような短パルスレーザー光としてフェムト秒レーザー光を照射するシステムが提案されている。この図2(a)(b)に示すような短パルスレーザー光を照射して2光子吸収微細造形法を実施するためのシステムは、非特許文献2にも開示されているように既に周知のものであるため、その詳細な構成ならびに作用の説明は省略する。

10

【0013】

しかしながら、上記した2光子吸収微細造形法においては、得られる3次元微細構造体がポリマー構造体に限定されるものであり、3次元金属微細構造を作製することができないという問題点があった。

【非特許文献1】Y. Hirayama, Y. Suzuki, S. Tarucha, H. Okamoto, J. J. Appl. Phys. Part 2 - Letter 24, L516 (1985)

20

【非特許文献2】S. Kawata, H. - B. Sun, T. Tanaka, and K. Takada, Nature 412, 697 (2001)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、従来の技術の有する上記したような種々の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、真空中での処理を行うことを必要としない3次元金属微細構造体の製造方法を提供しようとするものである。

【0015】

また、本発明の目的とするところは、生産効率ならびに加工自由度を向上させた3次元金属微細構造体の製造方法を提供しようとするものである。

30

【課題を解決するための手段】

【0016】

上記目的を達成するために、本発明による3次元金属微細構造体の製造方法は、2光子吸収微細造形法と無電解めっきとを組み合わせるようにしたものである。

【0017】

こうした本発明による3次元金属微細構造体の製造方法は、イオンビームを用いるものではないため真空中での処理を行うことを必要とせずに3次元金属微細構造を作製することができるものであり、しかも生産効率および加工自由度を著しく向上することができるものである。

40

【0018】

即ち、本発明による3次元金属微細構造体の製造方法においては、3次元金属微細構造を作製するために2光子吸収微細造形法と無電解めっきとを用いたものであるが、この2光子吸収微細造形法は、上記した「背景技術」の項で説明したとおり、短パルスレーザー光を光硬化性樹脂中に集光して2光子吸収を起こし、その部分でのみ硬化ポリマーが得られることを利用した3次元微細構造体の作製法である。

【0019】

この2光子吸収微細造形法により得られる構造体はポリマー構造体に限定されるものであるが、本発明による3次元金属微細構造体の製造方法においては、2光子吸収微細造形法により得られポリマー構造体に対して無電解めっきにより銀などの金属コーティングを

50

施し、これにより3次元金属微細構造を作製するものである。無電解めっきを用いると、3次元構造体のサイズに関わりなく、3次元構造体全体を均一に金属膜でコーティングすることができる。

【0020】

つまり、上記した集束イオンビームを用いた従来の3次元微細構造体の作製の手法においては、イオンビームを用いて造形を行っていたため真空中で当該造形を行う必要があったが、本発明による3次元金属微細構造体の製造方法においては、2光子吸収微細造形法を実施する際にレーザーを用いるために真空中での処理を必要としないものである。

【0021】

また、本発明による3次元金属微細構造体の製造方法においては、2光子吸収微細造形法によりポリマー構造体を作製する際に、レーザー干渉やマイクロレンズアレイを用いることにより、同時に複数の微細構造を作製することが容易である。

10

【0022】

さらに、本発明による3次元金属微細構造体の製造方法においては、無電解めっきにより金属膜を形成するポリマー構造体がいくら多くても、無電解めっきプロセスは溶液中に浸けるだけであるので、同時に複数かつ大面積にわたる金属コーティングを行うことが可能である。

【0023】

従って、本発明による3次元金属微細構造体の製造方法の生産効率は、全プロセスを通して従来集束イオンビーム装置と比較して格段に向上する。

20

【0024】

また、本発明による3次元金属微細構造体の製造方法によれば、一つの3次元金属微細構造体内で局所的に金属構造にしたり、あるいは、2次元平面上にパターン幅が100nm以下で高アスペクト比の金属のパターンを形成することも可能である。

【0025】

また、本発明による3次元金属微細構造体の製造方法は、2光子吸収微細造形法によりガラス基板上にポリマー構造体を形成して、無電解めっきによりポリマー構造体に金属をコーティングする場合に、ガラス表面にジクロロジメチルシランなどのシラン化合物をコートすることにより疎水性とし、選択的にポリマー構造体の表面に金属が析出されるようにして、ポリマー構造体のみを選択的に金属めっきによりコーティングするようにしたものである。

30

【0026】

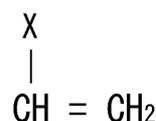
また、本発明による3次元金属微細構造体の製造方法は、光硬化性樹脂に親水性を示す物質を混合することにより、2光子吸収微細造形法により形成したポリマー構造体の表面における無電解めっきによる金属の析出をより促進させるようにしたものである。

【0027】

即ち、本発明のうち請求項1に記載の発明は、任意の立体形状を備えた3次元金属微細構造体の製造方法において、光硬化性樹脂に対して短パルスレーザー光を照射する2光子吸収微細造形法により3次元微細構造を備えたポリマー構造体を形成する第1の工程と、前記第1の工程により形成されたポリマー構造体に無電解めっきにより金属膜を形成する第2の工程とを含み、前記光硬化性樹脂の少なくとも一部には、

40

【化2】



X=親水基

50

により特定される組成物が混入されており、前記親水基は、アミノ基、ニトロ基、チオール基またはシアノ基であり、前記第2の工程は、前記ポリマー構造体を遷移金属と反応させた後にめっき液と反応させるようにしたものである。

【0028】

また、本発明のうち請求項2に記載の発明は、本発明のうち請求項1に記載の発明において、前記光硬化性樹脂を、前記組成物が混入されている第1種の光硬化性樹脂と前記組成物が混入されていない第2種の光硬化性樹脂を含んでおり、前記第2の工程において形成される前記金属膜が、前記ポリマー構造体の表面の前記第1種の光硬化性樹脂が配置された位置に選択的に形成されるようにしたものである。

【0030】

また、本発明のうち請求項3に記載の発明は、任意の立体形状を備えた3次元金属微細構造体の製造方法において、疎水性コーティングが表面に施されたガラス基板上に接して配置されている光硬化性樹脂に対して短パルスレーザー光を照射する2光子吸収微細造形法により3次元微細構造を備えたポリマー構造体を形成する第1の工程と、前記疎水性コーティングにより前記ガラス基板の表面への金属のコーティングを防ぎながら、前記第1の工程により形成され、該ガラス基板の上に残されている前記ポリマー構造体の表面に無電解めっきにより選択的に金属膜を形成する第2の工程とを含むようにしたものである。

【0031】

また、本発明のうち請求項4に記載の発明は、本発明のうち請求項3に記載の発明において、上記ガラス基板は、疎水性コーティングとしてシラン化合物をコーティングされたものである。

【0032】

また、本発明のうち請求項5に記載の発明は、本発明のうち請求項4に記載の発明において、上記シラン化合物は、ジクロロジメチルシランであるようにしたものである。

【0033】

また、本発明のうち請求項6に記載の発明は、本発明のうち請求項1、2、3、4または5のいずれか1項に記載の発明において、上記第2の工程における無電解めっきの還元剤を2,5-ジヒドロキシ安息香酸としたものである。

【0034】

また、本発明のうち請求項7に記載の発明は、本発明のうち請求項6に記載の発明において、上記第2の工程は、上記2,5-ジヒドロキシ安息香酸の飽和水溶液を50~100倍に薄めた第1の還元液と反応させる第1の処理と、上記第1の処理の後に上記2,5-ジヒドロキシ安息香酸の飽和水溶液を5~10倍に薄めた第2の還元液と反応させる第2の処理とを有するようになしたものである。

【発明の効果】

【0037】

本発明は、以上説明したように構成されているので、真空中での処理を行うことなしに3次元金属微細構造を作製することができるという優れた効果を奏する。

【0038】

また、本発明は、以上説明したように構成されているので、3次元金属微細構造を作製する際の生産効率ならびに加工自由度を著しく向上することができるという優れた効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0039】

以下、添付の図面を参照しながら、本発明による3次元金属微細構造体の製造方法の実施の形態の一例を詳細に説明する。

【0040】

図3には、本発明による3次元金属微細構造体の製造方法の実施の形態の一例の処理工程を示すフローチャートがあらわされており、この本発明による3次元金属微細構造体の製造方法は、2光子吸収微細造形法により微細なポリマー構造体を作製する第1の工程た

10

20

30

40

50

る2光子吸収微細造形プロセス(ステップS1)と、ステップS1で作製されたポリマー構造体の表面に無電解めっきにより金属コーティングを行う第2の工程たる無電解めっきプロセス(ステップS2)とを行うものであり、このステップS1とステップS2との2つのプロセスを行うことにより、3次元金属微細構造体を形成することができる。

【0041】

ここで、一般の光硬化性樹脂(例えば、「JSR株式会社製 ウレタンアクリル系光硬化性樹脂KC1102」を用いることができる。)を用いた2光子吸収微細造形プロセスにおいて形成されるポリマー構造体の表面にも金属を析出させることは可能ではあるが、2光子吸収微細造形プロセスにおいて形成されるポリマー構造体の材料である上記した光硬化性樹脂中に金属析出の核となる物質を引きつける物質を混入しておくこと、ポリマー構造体の表面に効率よく金属を析出することができるようになる。

10

【0042】

このため、2光子吸収微細造形プロセスにおいてポリマー構造体を形成する際に、金属析出の核となる物質を引きつける物質を混入した光硬化性樹脂とそれを混入していない光硬化性樹脂との2種類の光硬化性樹脂を使い分けることにより、一つの3次元微細構造体において金属コーティングされた部分と金属コーティングされていない非金属の部分とを混在させることができるようになる。

【0043】

一方、本発明による3次元金属微細構造体の製造方法の他の実施の形態によれば、光硬化性樹脂と無電解めっきプロセスとを組み合わせることにより、基板上に100nm以下の線幅でアスペクト比の高い金属パターンを描くことができるものである。

20

【0044】

次に、本発明の実施の形態の一例による3次元金属微細構造体の製造方法の第1の工程である2光子吸収微細造形プロセス(ステップS1)と第2の工程である無電解めっきプロセス(ステップS2)とについて、それぞれ詳細に説明する。

【0045】

はじめに、本発明による3次元金属微細構造体の製造方法の第1の工程である2光子吸収微細造形プロセス(ステップS1)について説明すると、まず、2光子吸収微細造形に用いるガラス基板に疎水性コーティングを施す。これは無電解めっきプロセスにおいて、金属のガラス基板へのコートを防ぐためである。このガラス基板表面への疎水性コーティングは、例えば、以下のように行う。

30

【0046】

即ち、ガラス基板をよく洗浄し、0.1mol/lの水酸化ナトリウムに約15分間浸ける。その後、水酸化ナトリウムに浸けたガラス基板を水でよく洗浄し、それから乾燥させる。次に、ジメチルジクロロシラン10gをトルエン20mlに混合した液(以下、「A液」と称する。)を準備する。こうして準備したA液とトルエンとを2:7の割合で混ぜ、その液に乾燥させたガラス基板を約1分間浸ける。その後、ガラス基板をエタノールでよく洗浄し、ガラス基板への疎水性コーティングの処理を終了する。これにより、表面に疎水性コーティングを施されたガラス基板を得ることができる。

40

【0047】

次に、3次元微細構造の作製に用いる光硬化性樹脂の準備を行う。一般的な光硬化性樹脂(例えば、「JSR株式会社製 ウレタンアクリル系光硬化性樹脂KC1102」を用いることができる。)でもめっきすることは可能ではあるが、図4に示す分子構造をもった物質を混入することにより、金属析出がより効果的に発生する。この図4に示す中で“X”の部分は、親水基であり、例えば、極性の強い官能基やアニオン性のものを指す。

【0048】

この実施の形態においては、図4に示すような分子構造をもった物質としてアニオン性を示す4-ピニルベンゼンスルフィン酸ナトリウムを用い、N,N'-ジメチルアセトアミドに溶かした飽和溶液を約20vol.%で光硬化性樹脂に混入した。そして、この光

50

硬化性樹脂を疎水性コーティングを施されたガラス基板上に1滴たらした。

【0049】

このガラス基板上に1滴たらされた光硬化性樹脂に対して、例えば、図2(a)(b)に示すようなシステムを用いて、フェムト秒チタンサファイアレーザーにより発生されるフェムト秒レーザー光(波長796nm, パルス幅140fs)を照射し、2光子吸収微細造形法により3次元ポリマー構造体を作製した。そして、フェムト秒レーザー光の照射終了後に、未硬化の光硬化性樹脂をアセトンまたはメタノールにより洗い流すと、硬化した3次元ポリマー構造体がガラス基板上に残る。図5には、こうしてガラス基板上に作製された3次元ポリマー構造体の一例の走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)写真が示されている。

10

【0050】

なお、フェムト秒レーザー光を用いた2光子吸収微細造形法による3次元ポリマー構造体の作製の手法自体は、例えば、非特許文献2などに開示された従来より周知の技術であるので、その詳細な説明は省略する。

【0051】

次に、本発明による3次元金属微細構造体の製造方法の第2の工程である無電解めっきプロセス(ステップS2)について説明するが、この第2の工程においては、上記した第1の工程において作製された3次元ポリマー構造体に対し、還元剤として安息香酸を用いて無電解めっきしたる化学めっき法により金属膜のコーティングを施すことになる。

20

【0052】

まず、第2の工程において用いられる4種類の溶液(以下、これら4種類の溶液を「第1溶液」、「第2溶液」、「第3溶液」、「第4溶液」とそれぞれ称する。)について説明する。

【0053】

第1溶液は、第一塩化スズ0.75gを水42mlと塩酸3mlの混合液に溶かしたものである。また、第2溶液は、0.3mol/lの硝酸銀水溶液にアンモニア水(5.5%)を透明になるまで加えた液である。また、第3溶液は、2,5-ジヒドロキシ安息香酸の飽和水溶液を10倍に薄めたものである。また、第4溶液は、2,5-ジヒドロキシ安息香酸の飽和水溶液を100倍に薄めたものである。

30

【0054】

この無電解めっきプロセス(ステップS2)においては、実際にめっきするための前処理として、ポリマー構造体の表面にスズを吸着させて、ポリマー構造体の表面をスズにより活性化させる。即ち、第1溶液中に作製したポリマー構造体を約1分間浸け、その後それを水で洗浄する。

【0055】

それから、約38℃の温度に保ちながら、第2溶液を100μlポリマー構造物上に滴下する。さらに、第4溶液を混ぜて約1分間待つ。その後洗浄し、今度は第2溶液と第3溶液とをやはり同じ量だけ、ポリマー構造上に滴下する。約1分後、アセトンおよび水で洗浄し、乾燥させる。乾燥後、走査型電子顕微鏡により観察すると、図6にその一例を示すようにガラス基板には銀がコーティングされず、ポリマー構造体のみが銀でコーティングされた様子を観察することができた。なお、図6は、図5に示すポリマー構造体に銀をコーティングしたものの走査型電子顕微鏡写真である。

40

【0056】

次に、本発明による3次元金属微細構造体の製造方法の他の実施の形態として、2種類の光硬化性樹脂を用いて同一のポリマー構造体内で選択的に金属をコーティングする手法について説明する。

【0057】

即ち、物質の表面特性をコントロールすると、金属の析出をコントロールすることがで

50

きる。従って、これを利用すると同一構造体内において選択的に金属をコーティングすることができるようになるので、同一構造体内で金属をコーティングした部位と金属をコーティングしない部位とを適宜に設定することができる。

【0058】

まず、準備する光硬化性樹脂について説明する。即ち、上記したような一般的な光硬化性樹脂を用意するとともに、上記したような一般的な光硬化性樹脂に図4の示す分子構造のXの部分にアミノ基やチオール基を含む分子を混入させたものを用意し、これら2種類の光硬化性樹脂を用いてポリマー構造体を作製する。

【0059】

なお、この実施の形態においては、図4の示す分子構造のXの部分にアミノ基やチオール基を含む分子として1-アシルベンゾトリアゾールを選択し、一般的な光硬化性樹脂に20vol.%混入した。

【0060】

上記した光硬化性樹脂の準備以外のポリマー構造体を作製するための操作は、上記した2光子吸収微細造形プロセス(ステップS1)と同じであるので省略する。

【0061】

無電解めっきプロセスは、以下のように行う。まず、ポリマー構造体の表面活性化用の試薬として、第一塩化パラジウム(0.03mol/l)水溶液(塩酸を6.5vol.%加える。)を準備する。作製したポリマー構造体上にこの塩化パラジウム溶液を滴下し、5分間以上待つ。その後、水で洗浄した後に乾燥させる。乾燥後、約38に保ちながら、上記した第2溶液を滴下し、グリセリン水溶液(75vol.%)を等量滴下する。このまま、約3分間待つ。その後に、アセトン・水でよく洗浄し、乾燥させる。

【0062】

ここで、図7には、上記した乾燥後に走査型電子顕微鏡により観察した像の一例が示されている。図7中の丸印をつけた部分には、特に銀の析出が見られることが分かる。つまり、2種類の光硬化性樹脂を用いると、同じポリマー構造体中でも金属の析出をコントロールできるものであった。

【0063】

なお、図7に示す例においては、ポリマー構造体が形成されたガラス基板に疎水性コーティングを施していないため、各ポリマー構造体間のガラス表面にも銀が析出している。従って、ガラス基板への金属のコーティングを防ぐためには、ガラス基板の表面に疎水性コーティングを施すことが好ましい。

【0064】

次に、本発明による3次元金属微細構造体の製造方法のさらに他の実施の形態として、アスペクト比の高い金属パターンを作製する手法について説明する。

【0065】

一般に、無電解めっきにより析出させた金属は、ポリマー表面には付着しにくく、ガラス基板表面の方に付着し易い。従って、上記した同様な一般的な光硬化性樹脂を用いて、ガラス基板にパターンを描き、無電解めっきを施すと、ポリマー部分を避けて金属が析出する(図8参照)。この現象を利用すると、100nm以下の線幅の金属パターンを容易に作製することができる。

【0066】

その処理手順は、第1の工程として、上記において説明したと同様な2光子吸収微細造形プロセスを行うものであるが、用いる光硬化性樹脂は図4に示す分子構造をもった物質を混入したもではなく、上記した同様な一般的な光硬化性樹脂(例えば、「JSR株式会社製ウレタンアクリル系光硬化性樹脂KC1102」)を用いることができる。)を用いる。2光子吸収微細造形プロセスによれば、この光硬化性樹脂を用いて、ガラス基板表面に約100nm以下の分解能でポリマーパターンを作製することが可能である。

【0067】

10

20

30

40

50

次に、第2の工程として、上記において説明したと同様な無電解めっきプロセスを行う。この第2の工程においては、ポリマーパターンの隙間に金属が析出するわけであるが、この隙間は上記したような100nm以下で制御可能である。

【0068】

従って、この本発明による3次元金属微細構造体の製造方法によれば、線幅が100nm以下の金属パターンを形成することが可能となり、しかも光硬化性樹脂の高さおよび析出させる金属の厚みをコントロールすることにより、非常にアスペクト比の高い、即ち、線幅に対して高さが高い金属パターンを作製することが可能となる。

【0069】

なお、図9には、上記した本発明による3次元金属微細構造体の製造方法により作製された非常にアスペクト比の高い金属パターンを示す走査型電子顕微鏡写真であり、白色に視認される部位が銀であり、ここでは線幅400nm、高さ700nmである。

【0070】

こうした本発明により作製することができるアスペクト比の高い金属パターンは、例えば、抵抗の少ない配線基板などに用いることができる。即ち、細かな配線を行うためには、非常に細い金属線でパターンを作る必要があるが、そうするとその配線の抵抗値が非常に大きくなる。その理由は、配線の断面積が非常に小さくなるからである。そこで、アスペクト比の高いパターンにすると金属部分の断面積が大きくなるので、抵抗値が少なくなるものである。

【0071】

なお、上記した実施の形態は、以下の(1)乃至(4)に示すように変形することができるものである。

【0072】

(1)上記した実施の形態においては、無電解めっきの還元剤として濃度の異なる2種類の安息香酸を用いるようにして、無電解めっきによりポリマー構造上に形成される金属膜の均質化を図るようにしたが、還元剤は安息香酸に限られるものではないことは勿論であり、また、還元剤として安息香酸を用いる場合においても、ポリマー構造上に形成したい金属膜の条件などによっては、1種類のみ安息香酸を用いるようにしてもよい。さらに、無電解めっきの還元剤として2種類の安息香酸を用いる場合のそれぞれの濃度は、上記した実施の形態に示すものに限られるものではないことは勿論であり、例えば、上記した実施の形態における第3溶液たる高濃度の安息香酸の濃度範囲は、例えば、飽和水溶液を約5~10倍程度に薄めたものとし、上記した実施の形態における第4溶液たる低濃度の安息香酸の濃度範囲は、例えば、飽和水溶液を約50~100倍程度に薄めたものとし、この濃度はめっきするポリマー構造体の表面積に依存するものと考えられる。一方、ポリマー構造体の表面に少しでも金属があると選択的にその上に金属が析出するため、2回目に用いる還元剤は十分に濃度の高いものも用いることが好ましい。

【0073】

(2)上記した実施の形態の形態において、図4の示す分子構造のXの親水基として、アミノ基やチオール基を示したが、これに限られるものではないことは勿論であり、例えば、ニトロ基、あるいはシアノ基なども用いることができる。また、上記した実施の形態においては、無電解めっきプロセスにおけるポリマー構造体の表面活性化用の試薬たるPd(パラジウム)として第一塩化パラジウムを用いた場合を示したが、これに限られるものではないことは勿論であり、遷移金属一般を用いることができる。具体的には、Sc(スカンジウム)、Ti(チタン)、V(バナジウム)、Cr(クロム)、Mn(マンガン)、Fe(鉄)、Co(コバルト)、Ni(ニッケル)、Cu(銅)、Zn(亜鉛)、Y(イットリウム)、Zr(ジルコニウム)、Nb(ニオブ)、Mo(モリブデン)、Tc(テクネチウム)、Ru(ルテニウム)、Rh(ロジウム)、Pd(パラジウム)、Ag(銀)あるいはCd(カドミウム)などの金属イオン溶液を用いるようにしてもよい。

10

20

30

40

50

【0074】

(3) 上記した実施の形態において、2光子吸収微細造形法によりポリマー構造体を作製する際に、レーザー干渉やマイクロレンズアレイ(Micro lens array)を用いると(図2(a)(b)参照)、同時に複数の微細なポリマー構造体を容易に作製することができるため、作業効率を一層向上することができる。

【0075】

(4) 上記した実施の形態ならびに上記した(1)乃至(3)に示す変形例は、適宜に組み合わせるようにしてもよい。

【産業上の利用可能性】

【0076】

本発明は、微細構造電子デバイスや微細構造光学デバイスの製造などに利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0077】

【図1】図1(a)(b)(c)は、体長8 μ mの牛の立体模型を作製する場合における2光子吸収微細造形法の処理手順を示す説明図である。

【図2】図2(a)(b)は、短パルスレーザー光を照射して2光子吸収微細造形法を実施するためのシステムの説明図であって、図2(a)は、全体構成説明図であり、図2(b)は、図2(a)における点線部の側面図である。

【図3】図3は、本発明による3次元金属微細構造体の製造方法の実施の形態の一例の処理工程を示すフローチャートである。

【図4】図4は、一般的な光硬化性樹脂に混入する物質の分子構造である。

【図5】図5は、2光子吸収微細造形プロセスによりガラス基板上に作製された3次元ポリマー構造体の一例の走査型電子顕微鏡写真である。

【図6】図6は、無電解めっきプロセスにより図5に示すポリマー構造体に銀をコーティングしたものの走査型電子顕微鏡写真である。

【図7】図7は、本発明による3次元金属微細構造体の製造方法により、2種類の光硬化性樹脂を用いて同一のポリマー構造体内で選択的に銀をコーティングした状態を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図8】図8は、本発明による3次元金属微細構造体の製造方法により、アスペクト比の高い金属パターンを作製する手法の説明図である。

【図9】図9は、本発明による3次元金属微細構造体の製造方法により作製された非常にアスペクト比の高い金属パターンを示す走査型電子顕微鏡写真である。

【符号の説明】

【0078】

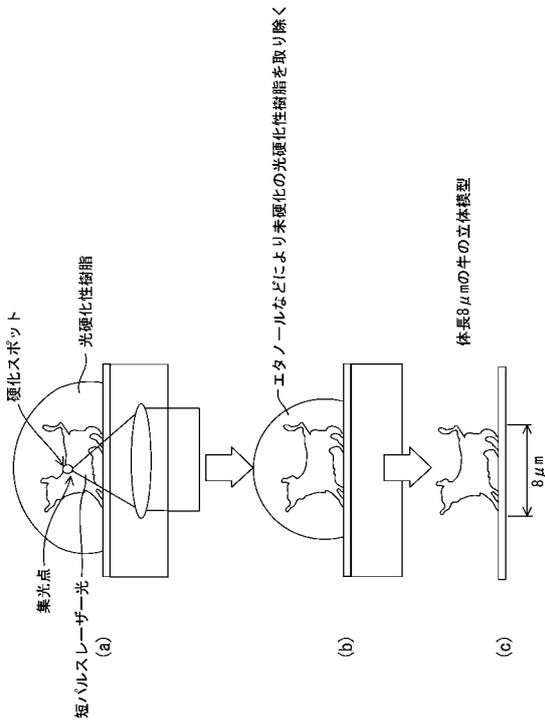
- S 1 2光子吸収微細造形プロセス
- S 2 無電解めっきプロセス

10

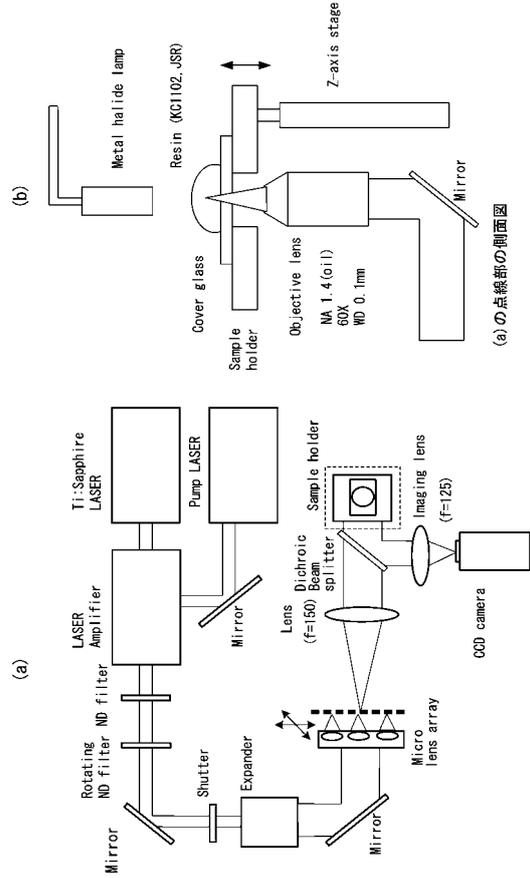
20

30

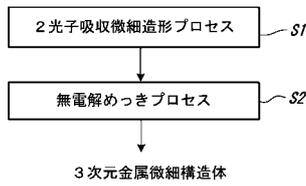
【図1】



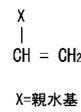
【図2】



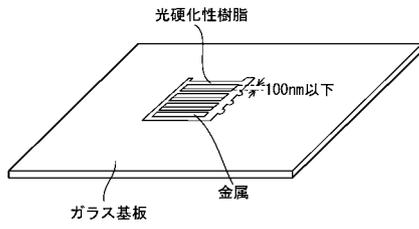
【図3】



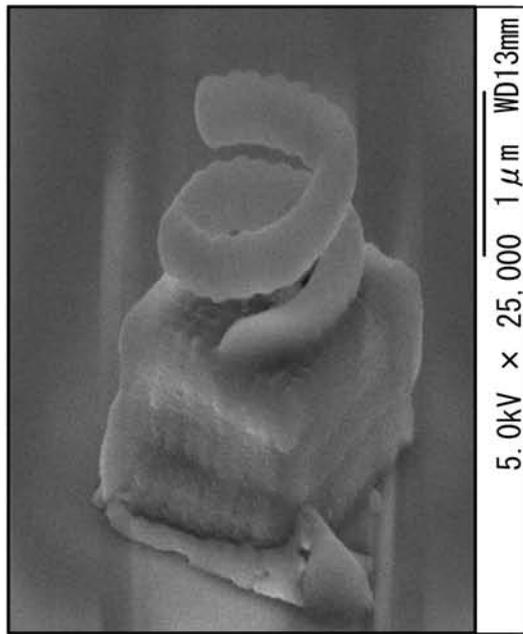
【図4】



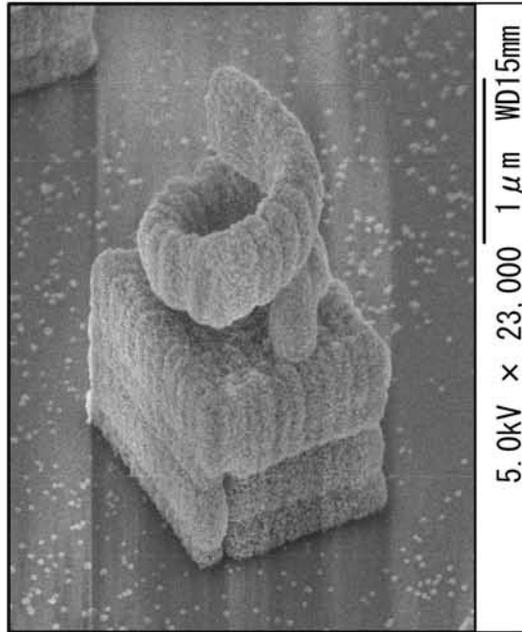
【図 8】



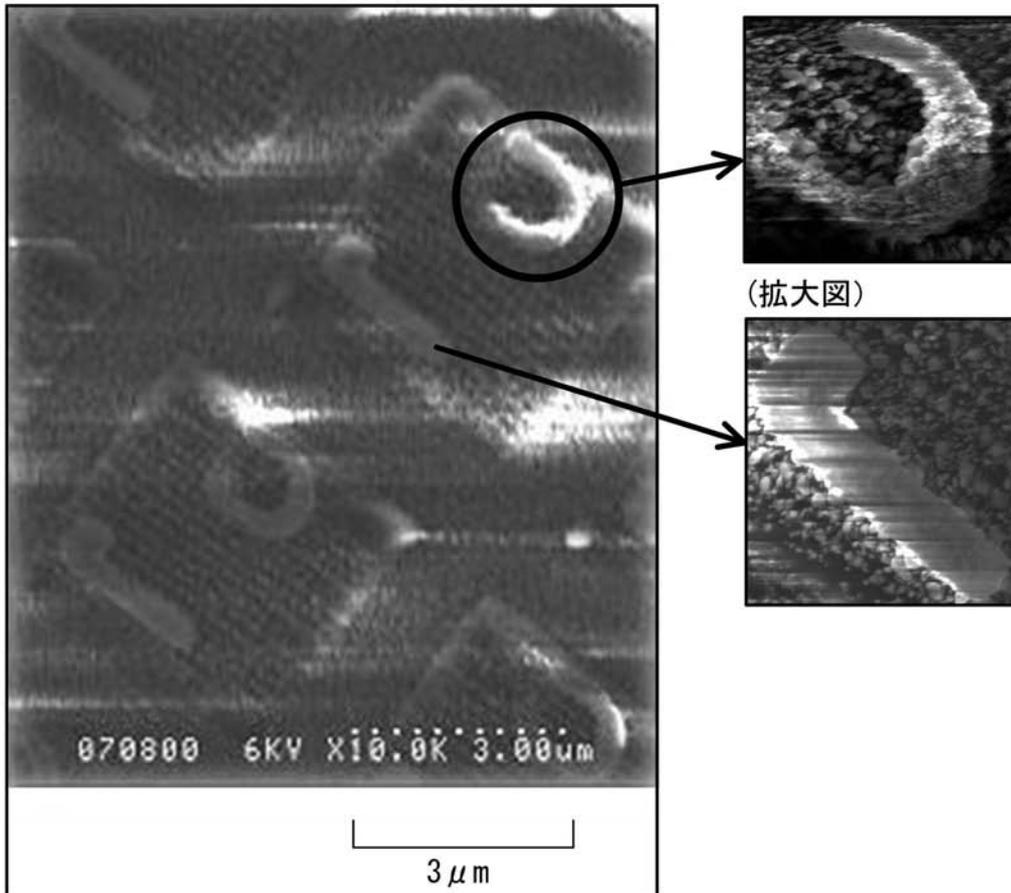
【 図 5 】



【 図 6 】



【図7】



【図 9】



フロントページの続き

(72)発明者 河田 聡
埼玉県和光市広沢2番1号 独立行政法人理化学研究所内

審査官 川端 康之

(56)参考文献 特開2003-344629(JP,A)
特開2006-035602(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B29C67/00
B81C99/00
C23C18/00-18/54