

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02015/166816

発行日 平成29年4月20日 (2017. 4. 20)

(43) 国際公開日 平成27年11月5日 (2015. 11. 5)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C23C 18/34 (2006.01)</b>	C23C 18/34	4K022
<b>C23C 18/36 (2006.01)</b>	C23C 18/36	5E321
<b>C23C 18/40 (2006.01)</b>	C23C 18/40	
<b>C23C 18/44 (2006.01)</b>	C23C 18/44	
<b>C23C 18/31 (2006.01)</b>	C23C 18/31	Z

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 27 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2016-515932 (P2016-515932)  
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2015/061796  
 (22) 国際出願日 平成27年4月17日 (2015. 4. 17)  
 (11) 特許番号 特許第6108256号 (P6108256)  
 (45) 特許公報発行日 平成29年4月5日 (2017. 4. 5)  
 (31) 優先権主張番号 特願2014-93361 (P2014-93361)  
 (32) 優先日 平成26年4月30日 (2014. 4. 30)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 304021417  
 国立大学法人東京工業大学  
 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号  
 (74) 代理人 100163119  
 弁理士 布施 卓哉  
 (72) 発明者 鎌田 香織  
 日本国東京都目黒区大岡山2-12-1  
 国立大学法人東京工業大学内  
 (72) 発明者 朴 貞子  
 日本国東京都目黒区大岡山2-12-1  
 国立大学法人東京工業大学内  
 (72) 発明者 彌田 智一  
 日本国東京都目黒区大岡山2-12-1  
 国立大学法人東京工業大学内

最終頁に続く

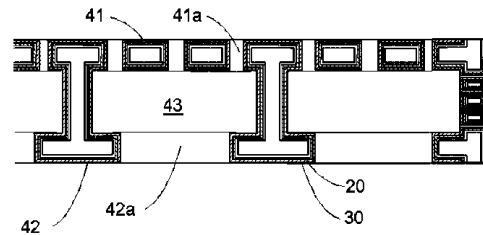
(54) 【発明の名称】 微小金属構造体

(57) 【要約】

【課題】 生物組織の表面に金属層を被覆することに基づいて得られる微小金属構造体において、精緻な形状を達成し得るものを提供すること。

【解決手段】 微小金属構造体を製造するに際し、テンプレートとして珪藻類を用い、その表面をメッキ処理にて金属被覆する。金属層20, 30にて形成される構造は、円形の第1面41、および第1面の径と同じ径をもつ円形の第2面42を有し、第1面41および第2面42が間隔をもって平行に相互離間した中空円盤となるよう構成される。その第1面41には、円形における中心から円周に向かう方向に沿って、第1細孔41aが規則的に複数配設される。このように構成される微小金属構造体では、金属被覆の質が向上し、精緻な形状が達成され得る。

【選択図】 図14



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

テンプレートとしての珪藻類の表面をメッキ処理にて被覆する金属層を備え、前記金属層にて所定の構造をなす微小金属構造体において、前記所定の構造は、円形の第 1 面、および前記第 1 面の径と同じ径をもつ円形の第 2 面を有し、前記第 1 面および前記第 2 面が間隔をもって平行に相互離間した中空円盤となるよう構成され、前記第 1 面は、前記円形における中心から円周に向かう方向に沿って、第 1 細孔が規則的に複数配設されるよう構成されることを特徴とする微小金属構造体。

10

**【請求項 2】**

請求項 1 に記載の微小金属構造体において、前記第 2 面は、前記第 1 細孔よりも径が大きい第 2 細孔が複数配設されているよう構成されることを特徴とする微小金属構造体。

**【請求項 3】**

請求項 1 又は請求項 2 に記載の微小金属構造体において、前記メッキ処理にて前記金属層を被覆する時間を、前記第 1 細孔の径または前記第 2 細孔の径と、前記金属層を被覆する速度とに基づいて設定し、前記設定された時間に基づいて、前記メッキ処理が実行されることを特徴とする微小金属構造体。

20

**【請求項 4】**

請求項 1 乃至請求項 3 の何れか一項に記載の微小金属構造体において、前記金属層は、金、銀、銅、ニッケル、コバルト、およびアルミニウムの群のうち、少なくとも 1 つ以上の金属で構成されることを特徴とする微小金属構造体。

**【請求項 5】**

請求項 4 に記載の微小金属構造体において、前記金属層は、前記テンプレートとしての珪藻類の表面から外側に向かう方向に沿って、第 1 層と、第 2 層とを少なくとも備え、前記第 1 層を構成する金属は、そのイオン化傾向が、前記第 2 層を構成する金属のものよりも大きい金属であることを特徴とする微小金属構造体。

30

**【請求項 6】**

請求項 5 に記載の微小金属構造体において、前記金属層が備える前記第 1 層が、前記ニッケルで構成され、前記金属層が備える前記第 2 層が、前記金で構成されることを特徴とする微小金属構造体。

**【請求項 7】**

請求項 1 乃至請求項 6 の何れか一項に記載の微小金属構造体において、前記テンプレートとしての珪藻類として、コアマイソウまたはエオリムナを用いることを特徴とする微小金属構造体。

40

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、金属層にて所定の構造をなす微小金属構造体に関する。

**【背景技術】****【0002】**

近年、生物組織をテンプレート（鋳型）とし、生物組織特有の形状をそのまま写し取る

50

、所謂バイオテンプレート技術が開発されてきている。生物組織は、複雑で秩序的形状を有しているため、このバイオテンプレート技術によれば、写し取った構造体形状に応じて、特有の性質発現が期待される。特に、生物として微生物を用いることで、構造体として、ナノまたはマイクロメートルスケールの精緻な形状が達成される可能性が大きい。

【0003】

一般に、種々産業分野において、微細かつ緻密な加工が要求される場合が多い。たとえば、光学分野では、偏光（偏波）の制御や電磁波の吸収（遮蔽）に対し、構造体を介して電磁波を処理する手法が知られている。その構造体においては、より高度な電磁波処理をめざして、より微小で精緻な形状が求められている。

【0004】

この観点から、これまでの機械的な精密加工に代えて、上述のバイオテンプレート技術の応用が、期待されている。たとえば、下記特許文献1には、微細な藍藻に金属被覆する事例が、開示されている。この藍藻は、単位構造として微小なコイル形状を呈しており、所定の線径・巻き数・ピッチ・巻き方向を有している。この藍藻の表面に金属層を被覆することにより、上記コイル形状がそのまま写し取られる。この被覆としては、無電解メッキ処理が用いられている。これにより、上記コイル形状を備えた、金属の微小な構造体を取得され得る。この取得された構造体を用い、電磁波遮蔽（吸収）体をアセンブリすることで、その構造特有の吸収特性が発現し得る旨が開示されている。以下、生物組織の表面に金属層を被覆することを、「金属被覆」と称呼する。また、この金属被覆にて得られる微小な構造体を、「微小金属構造体」と称呼する。

【0005】

また、下記非特許文献1および非特許文献2には、微細な珪藻に金属被覆する事例が、開示されている。この珪藻は、単位構造として所定の面に微小な細孔を有している。この珪藻への金属被覆により、上記細孔に対応する凸部を備えた面形状がそのまま写し取られ、微小金属構造体を取得され得る。上記2つの金属被覆には、無電解メッキ処理が用いられている。これらの微小金属構造体の特性として、電磁波のGHz帯周波数と誘電率との関係や、赤外領域の波長と透過率との関係が、開示されている。

【0006】

また、下記非特許文献3および非特許文献4には、微細な珪藻に金属被覆する事例が、開示されている。非特許文献1および2に記載のものと同様の面形状がそのまま写し取られ、微小金属構造体を取得され得る。これら2つの金属被覆には、化学蒸着処理が用いられている。これらの微小金属構造体に対し、光が照射されることで、構造特有の表面プラズモン共鳴や、表面増強ラマン散乱が発現し得る旨が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2013 150003号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】カイ（Cai J.）、外4名、「アプライドサーフェサイエンス（Applied Surface Science）」、（オランダ）、2012年、258、p.9680-9684

【非特許文献2】サンドハイジ（Sandhage K.）、外6名、「アドバンストファンクショナルマテリアルズ（Advanced Functional Materials）」、（ドイツ）、2012年、22、p.2550-2559

【非特許文献3】ロシック（Losic D.）、外2名、「ニュージャーナルオブケミストリ（New Journal of Chemistry）」、（フランス）、2006年、30、p.908-914

【非特許文献4】マーキン（Mirkin C.）、外3名、「アンゲヴァンテヘミー国際エディション（Angewandte Chemie International Edition）」、（ドイツ）、2007年、46、p.1238-1241

10

20

30

40

50

International Exhibition)」、(ドイツ)、2005年、44、p.5064 5067

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、上記特許文献1および上記非特許文献1～4に記載の微小金属構造体においては、精緻な形状や形状の規則性がたびたび消失する。従って、その金属被覆の質が十分に高いとは言えない。これは、金属被覆の際に、その金属層がテンプレートとなる生物組織へ十分に追従することが難しいことに基づく。また、金属が生物組織に追従した場合であっても、一旦金属が被覆された後に、金属被覆層の一部に剥離が生じたり、凝集が生じることにも基づく。従って、このようにして得られる微小金属構造体においては、バイオテンプレート技術にて期待される精緻な形状を、安定かつ大量に得ることが困難であった。このことが、実用化を妨げる1つの要因となっていた。このため、バイオテンプレート技術においては、金属被覆の質を向上させることが、待望されていた。

10

【0010】

以上を鑑み、本発明の目的は、生物組織の表面に金属層を被覆することに基づいて得られる微小金属構造体において、金属被覆の質を向上し、精緻な形状を達成し得るものを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明にかかる微小金属構造体は、テンプレートとしての珪藻類の表面をメッキ処理にて被覆(すなわち、金属被覆)する金属層を備え、前記金属層にて所定の構造をなすものである。

20

【0012】

ここにおいて、微小金属構造体においては、メッキ処理により金属層が被覆された後に、珪藻類を除去してもよい。また、金属層が被覆された後であっても、珪藻類を除去せず、微小金属構造体中にそのまま含有されるようにしてもよい。

【0013】

本発明にかかる微小金属構造体の特徴は、前記所定の構造が、円形の第1面、および前記第1面の径と同じ径をもつ円形の第2面を有し、前記第1面および前記第2面が間隔をもって平行に相互離間した中空円盤となるよう構成され、前記第1面が、前記円形における中心から円周に向かう方向に沿って、第1細孔が規則的に複数配設されるよう構成されることにある(請求項1)。

30

【0014】

ここにおいて、上記中空円盤は、上記第1,2面が金属層より成ることで、構成される。この金属層は、単層でも多層であってもよい。また、これら第1,2面は、たとえば、それぞれ壁や円盤側面が間に介装されることで、平行に相互離間するようにしてもよい。また、上記第1細孔は、たとえば、円形の第1面半径線上に、列を成し且つ等間隔に複数配設されてもよい。更に、上記第2面には、細孔が配設されてもよいし、配設されてなくてもよい。

40

【0015】

発明者は、金属被覆における金属層の剥離や凝集の態様は、金属層の形状に大きく依存することを明らかにした。発明者の鋭意研究によれば、上述した特有の形状となるよう金属層が構成されることで、上記剥離や凝集の抑制が達成され得た。上記構成は、かかる知見に基づく。この構成によれば、微小金属構造体において、金属被覆の質が向上され得、精緻な形状が達成され得る。

【0016】

また、本発明にかかる微小金属構造体においては、前記第2面が、前記第1細孔よりも径が大きい第2細孔が複数配設されているよう構成されると好適である(請求項2)。

【0017】

50

また、本発明にかかる微小金属構造体においては、前記メッキ処理にて前記金属層を被覆する時間を、前記第1細孔の径または前記第2細孔の径と、前記金属層を被覆する速度とに基づいて設定し、前記設定された時間に基づいて、前記メッキ処理が実行されると好適である（請求項3）。

【0018】

ここにおいて、被覆する時間を、第1および第2細孔の径のうち、何れか小さい方に着目して設定してもよい。また、金属層を被覆する速度は、メッキ処理の建浴における温度、pH（水素イオン濃度）、メッキ溶液に対する珪藻の固体濃度、およびメッキ溶液中の金属イオン濃度のうち、少なくとも1つの因子から推定してもよい。

【0019】

また、本発明にかかる微小金属構造体においては、前記金属層が、金、銀、銅、ニッケル、コバルト、およびアルミニウムの群のうち、少なくとも1つ以上の金属で構成されてもよい（請求項4）。

【0020】

この場合、前記金属層が、前記テンプレートとしての珪藻類の表面から外側に向かう方向に沿って、第1層と、第2層とを少なくとも備え、前記第1層を構成する金属が、そのイオン化傾向が、前記第2層を構成する金属のものよりも大きい金属であると好適である（請求項5）。

【0021】

これによれば、イオン化傾向がより大きい金属が、第1層として用いられるため、第2層の金属の下地となり得る。これにより、第1、2層は、相互に剥離することが抑制され得る。したがって、第1層を生物組織に追従させた後、第2層を、第1層上に対して金属被覆した場合であっても、精緻な形状が達成され得る。すなわち、第2層の金属単独では、生物組織に対し被覆の追従が困難な場合であっても、上記構成により、金属被覆の質を向上させることができる。

【0022】

より具体的には、たとえば、前記金属層が備える前記第1層が、前記ニッケルで構成され、前記金属層が備える前記第2層が、前記金で構成されてもよい（請求項6）。

【0023】

また、本発明にかかる微小金属構造体においては、前記テンプレートとしての珪藻類として、たとえば、コアミケイソウまたはエオリムナを用いてもよい（請求項7）。

【0024】

コアミケイソウやエオリムナは、比較的短期間にて、一定の質をもって大量培養が可能である。従って、上記構成によれば、テンプレートとしての珪藻類の培養プロセスも含み、精緻な形状の微小金属構造体を、安定かつ大量に得ることができる。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、微小金属構造体において、金属被覆の質を向上し、精緻な形状を達成し得る。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】本発明の実施形態にかかる微小金属構造体の、テンプレートとしての珪藻の構造を説明するための図である。

【図2】図1に記載の珪藻の珪藻が解体される様子を表した図である。

【図3】図1に記載の珪藻の詳細構造を説明するための図である。

【図4】図1に記載の珪藻の表面に触媒を吸着させるプロセスを説明するための、第1円盤および第2円盤の縦断面図である。

【図5】図1に記載の珪藻の表面に第1層を形成させるプロセスを説明するための、第1円盤および第2円盤の縦断面図である。

【図6】図1に記載の珪藻の表面において、第1層としての金属ニッケルが析出する際の

10

20

30

40

50

機構を説明するための図である。

【図 7】図 1 に記載の珪藻の表面における、第 1 層の被覆厚と、被覆時間との関係を説明するための図である。

【図 8】被覆速度と、溶液の温度および溶液の pH との関係を示すグラフである。

【図 9】図 1 に記載の珪藻の表面に第 2 層を形成させるプロセスを説明するための、第 1 円盤および第 2 円盤の縦断面図である。

【図 10】図 1 に記載の珪藻の表面において、第 2 層としての金が析出する際の機構を説明するための図である。

【図 11】図 1 に記載の珪藻の表面における、第 2 層の被覆厚と、被覆時間との関係を説明するための図である。

【図 12】図 1 に記載の珪藻を除去するプロセスを説明するための、第 1 円盤および第 2 円盤の縦断面図である。

【図 13】本発明の実施形態にかかる微小金属構造体の第 1 面側からの鳥瞰図である。

【図 14】本発明の実施形態にかかる微小金属構造体の縦断面図である。

【図 15】本発明の実施形態の変形例にかかる微小金属構造体の、テンプレートとしての珪藻の表面において、第 2 層としての金属銅が析出する際の機構を説明するための図である。

【図 16】本発明の実施例にかかる洗浄処理後におけるコアミケイソウの全体を示す SEM 像である。

【図 17】図 16 に示すコアミケイソウの拡大図を示す SEM 像である。

【図 18】図 17 の SEM 像に対応する EDX スペクトルを示すグラフである。

【図 19】本発明の実施例にかかるニッケルメッキ処理における、被覆速度と、溶液の温度との関係を示すグラフである。

【図 20】本発明の実施例にかかるニッケルメッキ処理後における微小金属構造体の全体を示す SEM 像である。

【図 21】図 20 に示す微小金属構造体の拡大図を示す SEM 像である。

【図 22】図 21 の SEM 像に対応する EDX スペクトルを示すグラフである。

【図 23】本発明の実施例にかかる金メッキ処理における、被覆速度と、溶液の温度との関係を示すグラフである。

【図 24】本発明の実施例にかかる金メッキ処理後における微小金属構造体の全体を示す SEM 像である。

【図 25】図 24 に示す微小金属構造体の拡大図を示す SEM 像である。

【図 26】図 25 の SEM 像に対応する EDX スペクトルを示すグラフである。

【図 27】本発明の実施例にかかる微小金属構造体をホールアレイとして用いた場合における光学特性を示す図である。

【符号の説明】

【0027】

- 10 珪藻
- 20 第 1 層
- 30 第 2 層
- 40 微小金属構造体
- 41 第 1 面
- 42 第 2 面
- 41 a 第 1 細孔
- 42 a 第 2 細孔

【発明を実施するための形態】

【0028】

以下、本発明による微小金属構造体の実施形態について説明する。本発明の実施形態にかかる微小金属構造体は、バイオテンプレート技術により得られるものである。具体的には、テンプレートとして珪藻を用い、その珪藻の表面に、金属層をメッキ処理にて被覆す

10

20

30

40

50

る。次いで、金属被覆した後に、珪藻を除去する。これにより、テンプレートとしての珪藻の形状が、金属層の所定の構造をもって、そのまま写し取られる。この写し取られた構造体が、微小金属構造体そのものとなる。

#### 【0029】

本発明の実施形態にかかる微小金属構造体の製造は、主に4つのプロセスにて構成される。そのプロセスは、それぞれ、「1.前処理プロセス」、「2.第1層形成プロセス」、「3.第2層形成プロセス」、「4.除去プロセス」である。「1.前処理プロセス」は、培養した珪藻に対し、金属被覆が生物組織に追従するよう前処理するものである。「2.第1層形成プロセス」は、前処理した珪藻を金属被覆して第1層(下地)を形成するものである。「3.第2層形成プロセス」は、第1層にて金属被覆された珪藻を、更に金属被覆して第2層を形成するものである。「4.除去プロセス」は、金属被覆された珪藻から生物組織(すなわち珪藻)のみを除去するものである。以下、テンプレートとしての珪藻の構造と、4つのプロセスを説明する。以下、本実施形態では、珪藻としてコアミケイソウが用いられるものとして説明する。

10

#### 【0030】

##### <珪藻の構造>

図1は、テンプレートとしての珪藻10(コアミケイソウ)の構造を説明するための図である。この珪藻10は、円柱形状を呈しており主成分はケイ素である。その円柱形状の珪藻10は、頂面11および底面12を備えている。頂面11および底面12を構成する円盤13は、それぞれ2層構造となっている。この2層構造については、後に詳述する。珪藻10は、原型として、2つの円盤13が、側面14を介して一体となっているが、各円盤13は、それぞれ別体として容易に解体され得る。

20

#### 【0031】

上記円柱形状の珪藻10は、各面において、細孔が配設されている。頂面11、底面12、および側面14においては、それらを通する細孔11a、細孔12a、および細孔14aが複数個配設されている。これら配設された細孔群は、所定の規則性をもって配列されている。頂面11および底面12においては、それらの中心から円周に向かう方向に沿って、細孔11aおよび細孔12aが、一列をなして配設されている。これらの細孔の列は、動径方向に沿うように、頂面11および底面12の全体に規則的に配設されている(図1においては、細孔の一部のみを記載している。)。換言すれば、頂面11および底面12において、細孔11aおよび細孔12aが、中心から円周に向かって放射状に配設されている。また、側面14においても、細孔14aは、側面14の全体に配設されている(図1においては、細孔の一部のみを記載している。))。

30

#### 【0032】

図2は、珪藻10が解体される様子を表した図である。珪藻10は、円柱形状の側面14を起点として、頂面11を含む上蓋と、底面12を含む下蓋とに容易に解体され得る。珪藻10においては、後述する微小金属構造体の製造プロセス中にて、頂面11側および底面12側に、それぞれ一つずつ円盤13が別体として解体される。図3は、珪藻10の詳細構造を説明するための図である。頂面11側の円盤13においては、頂面11から底面12に向かう方向に沿って、それぞれ第1円盤131、第2円盤132が備えられている。これら第1、第2円盤131、132により、2層構造が形成される。第1円盤131および第2円盤132には、これらを通するよう細孔131a(上記細孔11aに相当)および細孔132aが複数個それぞれ配設されている。第1円盤131の細孔131aの径は、第2円盤132の細孔132aの径よりも小さい。これら配設された細孔群も、上記細孔11aおよび細孔12aと同様に、所定の規則性をもって配列されている。第1円盤131および第2円盤132においては、それらの中心から円周に向かう方向に沿って、細孔131aおよび細孔132aが、一列をなして配設されている。これらの細孔の列は、動径方向に沿うように、第1円盤131および第2円盤132の全体に規則的に配設されている。換言すれば、第1円盤131および第2円盤132において、細孔131aおよび細孔132aが、中心から円周に向かって放射状に配設されている。

40

50

## 【0033】

第1円盤131と第2円盤132とは、所定高さの壁133が介装されることで、平行に相互離間するよう配設される。この壁133は、全体として八ニカム状となるよう構成されている。壁133は、第2円盤132の細孔132aの1つを、八ニカム1セルにて取り囲むように構成されている。すなわち、壁133が、第1円盤131、第2円盤132を接続する支柱として機能する。この支柱の一端は、第2円盤132と、1つの細孔132aを取り囲むように配設される。一方、この支柱の他端は、第1円盤131と、複数の細孔131aを取り囲むように配設される。なお、底面12側においても、底面12から頂面11に向かう方向に沿って、上述した第1円盤131と第2円盤132との関係と同様ものとなる構造が、形成されている。すなわち、底面12側の円盤13においては、底面12から頂面11に向かう方向に沿って、上記と同様に、それぞれ第1円盤131、第2円盤132が備えられ、これらを通るように細孔131a（上記細孔12aに相当）および細孔132aが複数個それぞれ配設されている。

10

## 【0034】

このように、珪藻10においては、頂面11および底面12が、それぞれ2つの円盤13にて構成されるとともに、内部にて、連通路が形成されることになる。すなわち、第1円盤131の細孔131a（頂面11の細孔11a）は、第2円盤132の細孔132aと連通している。従って、頂面11の細孔11aは、これらの細孔131a、132aを介して、底面12の細孔12aまで通じる。また、第1円盤131と第2円盤132の間における空間は、側面14の細孔14aとも連通することになる。従って、たとえば、珪藻10の外部にて流体が加圧される場合、上述のように形成された連通部位を経て、流体が珪藻10の内部空間に流入可能となっている。以上が、珪藻10の構造の説明である。

20

## 【0035】

< 微小金属構造体の製造 >

<< 1. 前処理プロセス >>

まず、培養された珪藻10を分取する。この培養方法としては、珪藻10の構成要素に則した培養媒体を用いて、培養するのが好適である。たとえば、珪藻10がコアミケイソウである場合、炭素源、窒素源、ミネラルの含有量を調整した人工海水や、天然の海水などが用いられてもよい。分取としては、所定の固液分離手段を用い、培養媒体と珪藻10とが分離される。固液分離手段は、たとえばメンブレンフィルタを用いた吸引ろ過でもよい。

30

## 【0036】

上記分取される珪藻10に対して、まず、洗浄処理が施される。具体的には、洗浄剤を所定の濃度に調整した溶液に、珪藻10を分散・振とうさせる。そこから、珪藻10のみを回収する。これらを数回繰り返すことで、珪藻10が洗浄される。次いで、洗浄された珪藻10に対し、界面活性剤での処理が施される。具体的には、界面活性剤を所定の濃度に調整した溶液に、珪藻10を含浸させる。この処理により、界面活性剤が、珪藻10の内部空間にも流入する。この結果、珪藻10の表面（円柱形状としての外表面、および内部空間を形成する表面（すなわち、第1円盤131、第2円盤132、および壁133の表面）も含む。図4を参照。）に対し、有効な脱脂が実行されるとともに、界面活性剤の分子層が形成される。なお、珪藻10に対する溶液による何れの処理において、それぞれ攪拌を伴うと好適である。攪拌の手法としては、攪拌子による機械的な攪拌や、エアレーション・パブリングに伴う攪拌などが挙げられる。これにより、溶液への珪藻10の分散、および珪藻10内部への溶液の拡散が促進され得る。

40

## 【0037】

図4は、珪藻10の表面に触媒を吸着させるプロセスを説明するための、第1円盤131および第2円盤132の縦断面図である。上述のように界面活性剤で処理された珪藻10に対し、触媒を吸着させる。具体的には、パラジウムスズ錯体から成る触媒を所定濃度に調整した溶液に、この珪藻10を含浸させる。この処理により、パラジウムスズ錯体が、上記界面活性剤処理された表面に、均一に吸着する。次いで、吸着した触媒から金

50



属パラジウムを生成させる。具体的には、スズ塩を溶解させ、触媒を金属パラジウムとして還元させる。この処理により、上記表面が、金属パラジウムにて被覆される。この結果、無電解メッキの核（金属パラジウム）が、珪藻10の表面に均一被覆されることになる。以上が、前処理プロセスの説明である。

#### 【0038】

<< 2 . 第1層形成プロセス >>

次に、第1層形成プロセスについて、説明する。上述のように、表面に金属パラジウムが均一被覆された珪藻10に対して、無電解メッキ処理を施す。無電解メッキ用の溶液は、第1層の金属種に応じて選択され得る。たとえば、この溶液として、ニッケルイオンおよびジメチルアミノボランを含むものが用いられる。なお、触媒下でニッケルに対し還元作用を呈するものであれば、ジメチルアミノボラン限られず、たとえば次亜リン酸塩等であってもよい。また、第1層20の金属は、ニッケルに限られないが、後述する第2層を形成する金属に比して、そのイオン化傾向が大きいものが好ましい。加えて、メッキ処理に用いるメッキ浴溶液の量は、珪藻10の総表面積100~200cm<sup>2</sup>に対して、1Lとなるよう調製されると好適である。

10

#### 【0039】

図5は、珪藻10の表面に第1層20を形成させるプロセスを説明するための、第1円盤131および第2円盤132の縦断面図である。先ず、上記被覆された珪藻10は、この無電解メッキ用の溶液に含浸される。この処理により、溶液が、上述した珪藻10の通路および空間に流入する。このため、被覆されている金属パラジウムと接触する。この状態において、所定の条件とすることで、このパラジウムが触媒として作用する。従って、溶液中のパラジウム近傍におけるニッケル（イオン）が、ジメチルアミノボランにより還元される。この還元に応じて、金属ニッケルがパラジウム表面にて均一に析出する。

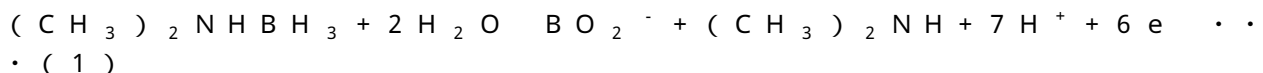
20

#### 【0040】

図6は、第1層20としての金属ニッケルが析出する際の機構を説明するための図である。上述の溶液においては、アノード反応およびカソード反応が同時に進行する。アノード反応として、下記(1)式に示すように、溶液中のジメチルアミノボラン(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NHBH<sub>3</sub>から電子e<sup>-</sup>が放出される。この反応は、開始時には上記金属パラジウムを触媒として進行する。カソード反応として、下記(2)式および(3)式に示すように、放出された電子e<sup>-</sup>が、溶液中のニッケルイオンNi<sup>2+</sup>および水素イオンH<sup>+</sup>に受け渡される。これらは、金属および気体としてそれぞれ還元し、この還元に応じて、金属ニッケルの析出が開始される。析出した金属ニッケルは、それ自身が触媒（無電解メッキの核）として作用する。このため、析出した金属ニッケルを触媒として、溶液中の新たなニッケルイオンNi<sup>2+</sup>が、ジメチルアミノボラン(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NHBH<sub>3</sub>により還元されていく。すなわち、一旦金属ニッケルが析出すると、その後は金属ニッケルの自己触媒性に基づき、下記(1)式、(2)式、および(3)式の反応が進行していく。なお、上述の各反応の進行に伴い、カソード反応においては、下記(4)に示すように、副反応としてニッケルボロンNi<sub>2</sub>Bも析出する。従って、第1層20を構成する材料は、ニッケルボロンを含む金属ニッケルとなる。このようにして、金属ニッケルは、所定の被覆速度をもって金属パラジウム上に堆積されていく。

30

40



#### 【0041】

図7は、第1層20の被覆厚と、被覆時間との関係を説明するための図である。ここにおいて、被覆厚は、珪藻10の表面から外側に向かい、かつ、同表面からみて垂直方向となる層の長さを示している。被覆時間は、第1層20の形成開始から完了までの時間を示

50

している。本実施形態では、第1円盤131の細孔131aが金属被覆により閉塞しないよう、第1層20の形成において、被覆時間が調整される。この観点より、第1層20の被覆厚は、以下のように設定される。細孔131aの直径をD、パラジウム層の被覆厚をt、第1層20の被覆厚をt1として、D、t、および下記(5)式に基づいて、t1が設定される。被覆時間は、このように設定されたt1に対応する被覆時間T1となるよう調整される。

$$t1 < D / 2 - t \cdots (5)$$

#### 【0042】

ここにおいて、無電解メッキにおける反応条件により、被覆速度v(=被覆厚t1/被覆時間T1)は変化する。このことを用いて、被覆時間T1は、被覆速度vに応じて調整されると好適である。被覆時間T1は、被覆速度vが大きいほどより短くなるよう調整される。被覆速度vを規定する反応条件としては、たとえば、溶液の温度、溶液のpHなどが挙げられる。

10

#### 【0043】

図8は、被覆速度vと、溶液の温度および溶液のpHとの関係を示すグラフである。被覆速度vは、温度が高いほど、また、pHが大きいほどより大きくなる。従って、溶液の温度、pH、およびこの関係に基づいて、被覆速度vが決定される。この決定された被覆速度vにて、上記設定された被覆厚t1を除することで、被覆時間T1が設定される。このようにして、被覆時間T1が、被覆速度v(すなわち、溶液の温度、pH、および図78の関係)にて調製されるようになっている。

20

#### 【0044】

この結果、金属パラジウムが被覆されていた表面全体に亘って、金属ニッケルの第1層20が形成される。換言すれば、金属ニッケルの無電解メッキは、コアミケイソウの生物組織に追従し、第1層20にて金属被覆が達成される。なお、第2円盤132の細孔131bの直径は、第1円盤131の細孔131aの直径Dよりも大きい。このため、上述のように、第1層20の被覆厚がt1に設定されることで、細孔132aが金属被覆により閉塞しない。以上が、第1層形成プロセスの説明である。

#### 【0045】

#### <<3. 第2層形成プロセス>>

次に、第2層形成プロセスについて、説明する。上述のように、第1層20にて金属被覆された珪藻10に対して、更に無電解メッキ処理を施す。無電解メッキ用の溶液は、第2層30の金属種に応じて選択され得る。たとえば、この溶液として、金イオンを含むもの(たとえば、亜硫酸金ナトリウム $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ 水溶液、シアン化金カリウム $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 水溶液など)を所定濃度に調整したものが用いられる。第2層30の金属は、金に限られないが、上記第1層20を形成するニッケルに比して、そのイオン化傾向が小さいものが好ましい。

30

#### 【0046】

図9は、珪藻10の表面に第2層30を形成させるプロセスを説明するための、第1円盤131および第2円盤132の縦断面図である。先ず、上記第1層20にて金属被覆された珪藻10は、上記無電解メッキ用の溶液に含浸される。この処理により、溶液が、上述した珪藻10の通路および空間に流入する。このため、被覆されている第1層20(すなわち、金属ニッケル)と接触する。この状態において、所定の条件とすることで、溶液中の第1層20近傍における金(イオン)が、金属ニッケルにより還元される。この還元に応じて、金(金属)が第1層20表面にて均一に析出する。

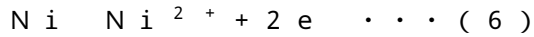
40

#### 【0047】

図10は、第2層30としての金が析出する際の機構を説明するための図である。上述の溶液においては、第1層形成プロセスと同様、アノード反応およびカソード反応が同時に進行する。アノード反応として、下記(6)式に示すように、第1層20の金属ニッケルの一部が酸化され、電子 $e^-$ が放出される。これは、ニッケルの標準電極電位(イオン化傾向)が、金のものに比してより卑である(大きい)ことに基づく。カソード反応とし

50

て、下記(7)式に示すように、金イオン  $Au^{3+}$  に放出された電子  $e^-$  が受け渡される。これにより、金イオン  $Au^{3+}$  は金属として還元し、この還元に応じて、金(金属)の析出が開始される。析出した金は、それ自身が触媒(無電解メッキの核)として作用する。このため、析出した金を触媒として、溶液中の新たな金イオン  $Au^{3+}$  が、金属ニッケルにより還元されていく。すなわち、一旦金が析出すると、その後は金の自己触媒性に基き、下記(6)式および(7)式の反応が進行していく。他方、第1層20は、反応の進行に応じて溶出していく。このようにして、金は、所定の被覆速度をもって第1層20上に堆積されていく。



【0048】

図11は、第2層30の被覆厚と、被覆時間との関係を説明するための図である。ここにおいて、被覆時間は、第2層30の形成開始から完了までの時間を示している。第2層30の形成においても、第1円盤131の細孔131aが金属被覆により閉塞しないよう、被覆時間が調製される。第2層30の被覆厚を  $t_2$  とし、 $t_2$  は、上記D、 $t$ 、 $t_1$  および下記(8)式に基づいて設定される。被覆時間は、このように設定された  $t_2$  に対応する被覆時間  $T_2$  となるよう調整される。なお、第2層30が、第1層20の溶出に基づいて析出する場合、第1層20が溶出する量も考慮に入れて、第2層30の被覆厚  $t_2$  および被覆時間  $T_2$  を設定すると好適である。

$$t_2 < D / 2 - (t + t_1) \dots (8)$$

【0049】

第2層形成プロセスにおいても、上述の第1層形成プロセスと同様に、被覆時間  $T_2$  が、被覆速度  $v$  (=被覆厚  $t_2$  / 被覆時間  $T_2$ ) に応じて調整されると好適である。すなわち、溶液の温度、pH、および図6に示す関係に基づいて、被覆速度  $v$  が決定される。この決定された被覆速度  $v$  にて、上記設定された被覆厚  $t_2$  を除することで、被覆時間  $T_2$  が設定される。

【0050】

この結果、第1層20が被覆されていた表面全体に亘って、金の第2層30が形成される。換言すれば、金の無電解メッキも、珪藻10(コアミケイソウ)の生物組織に追従し、第2層30にて金属被覆が達成される。なお、第1層形成プロセスと同様に、第2層30の被覆厚が  $t_2$  に設定されることで、第2円盤132の細孔132aは、金属被覆により閉塞しない。以上が、第2層形成プロセスの説明である。

【0051】

<<4. 除去プロセス>>

次に、除去プロセスについて、説明する。上述のように、第1層20および第2層30にて金属被覆された珪藻10から、珪藻10に相当する部位のみ除去する。すなわち、除去プロセスにより、金属層のみで構成された構造体を得られることになる。除去用の溶液としては、アルカリ性を呈する水溶液(たとえば、水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム水溶液)を、所定濃度に調製したものが用いられる。

【0052】

図12は、珪藻10を除去するためのプロセスを説明するための、第1円盤131および第2円盤132の縦断面図である。先ず、上記第1層20および第2層30にて金属被覆された珪藻10は、この除去用の溶液に含浸される。次いで、所定温度・所定時間にて加熱されることで、珪藻10由来のケイ素が溶液中に溶出する。そして、溶出が完了することで、金属層内側の珪藻10が占めていた部分が、空間となる。これにより、微小金属構造体40の光学的な透過率が、珪藻10の除去前に比して向上し得る。以上4つのプロセスを経ることで、第1層20および第2層30にて構成される構造体を得られる。

【0053】

<微小金属構造体の構造>

次に、上述のようにして得られた微小金属構造体40の構造を説明する。図13は、本

10

20

30

40

50

発明の実施形態にかかる微小金属構造体40の第1面41側からの鳥瞰図である。この微小金属構造体40は、上述の4つのプロセスを経て得られた構造体の一部である。この微小金属構造体40は、珪藻10全体に金属被覆した構造体から、第1円盤131および第2円盤132に対応する部分と、それらを繋ぐ壁133および側面14に対応する部分のみとを、抽出したものである。

【0054】

すなわち、微小金属構造体40は、円形の第1面41、および第1面41の径と同じ径をもつ円形の第2面42を有している。第1面41には、円形における中心から円周に向かう方向に沿って、第1細孔41aが規則的に複数配設される。この第1細孔41aは、上記第1円盤131の細孔131aに対応するものである。第2面42には、上記第1細孔41aよりも径が大きい第2細孔42aが複数配設される。この第2細孔42aは、上記第2円盤132の細孔132aに対応するものである。

10

【0055】

図14は、本発明の実施形態にかかる微小金属構造体40の縦断面図である。上記第1面41および第2面42は、上記壁133の高さに相当する間隔をもって、平行に相互離間している。このため、微小金属構造体40は、中空部43を備えた中空円盤となる。第1層20および第2層30は、テンプレートとしての珪藻10の表面から外側に向かう方向に沿って形成される。すなわち、第1層20が第2層30の下地として機能するようになっている。

【0056】

以上、本発明による微小金属構造体の実施形態によるによれば、上述した特有の形状となるよう金属層(第1層20および第2層30)が構成される。これにより、金属層の剥離や凝集の抑制が達成され得、微小金属構造体40において、金属被覆の質が向上され得る。この結果、精緻な形状が達成され得る。このように製造される微小金属構造体40は、珪藻10の全体または一部に対する金属被覆で構成される。この微小金属構造体40は、細孔配列に由来する電磁波の透過・吸収特性を有することになる。このため、微小金属構造体40は、偏光子や、Cavity Strong Couplingなどに応用され得る。

20

【0057】

より具体的には、この微小金属構造体40を、液媒体に懸濁・分散させることで、上述の透過・吸収特性が発現するようにしてもよい。微小金属構造体40の細孔径そのものや、細孔内への媒体の浸透率が推定できるため、たとえば、平均的に揃ったプラズモン特性が得られる。

30

【0058】

ここにおいて、第1層20は、イオン化傾向が大きいニッケルが用いられ、第2層30には、イオン化傾向が小さい金が用いられている。このため、第1層20が、第2層30の下地となり得る。これにより、第1, 2層20, 30は、相互に剥離することが抑制され得る。第2層30の金単独では、珪藻10に対し被覆の追従が困難であるが、上述した微小金属構造体40の構成により、金属被覆の質を向上させることができる。

【0059】

加えて、コアミケイソウは、比較的短期間にて、一定の質をもって大量培養が可能である。従って、テンプレートとしての珪藻10の培養プロセスも含み、精緻な形状の微小金属構造体を、安定かつ大量に得ることができる。以上が、本発明による微小金属構造体の実施形態の説明である。

40

【0060】

本発明による微小金属構造体においては、上記に限定されることなく、本発明の範囲内にて種々形態を採用することができる。以下、上記実施形態の変形例について、説明する。

【0061】

上記実施形態においては、第1, 第2層20, 30の金属として、ニッケルおよび金が

50

それぞれ用いられていたが、これに代えて、たとえば、銀、銅、コバルト、およびアルミニウムの群のうちから２種類を用いてもよい。この場合、第１層２０の金属のイオン化傾向が、第２層３０のものよりも大きくなるよう、第１、第２層２０、３０をそれぞれ選択すると好適である。

#### 【００６２】

たとえば、第２層３０の金属として、金に代えて銅が用いられる場合、第２層形成プロセスを下記のように構成してもよい。無電解メッキ用の溶液として、銅イオンおよびホルムアルデヒドを含むものが用いられる。第１層２０にて金属被覆された珪藻１０は、上記無電解メッキ用の溶液に含浸される。この処理により、溶液が、上述した珪藻１０の通路および空間に流入する。このため、被覆されている第１層２０（すなわち、金属ニッケル）と接触する。この状態において、所定の条件とすることで、この金属ニッケルが触媒として作用する。従って、溶液中の第１層２０近傍における銅（イオン）が、ホルムアルデヒドにより還元される。この還元に応じて、金属銅が第１層２０表面にて均一に析出する。

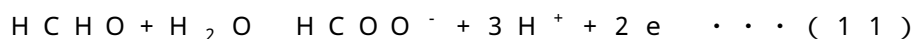
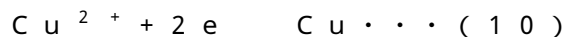
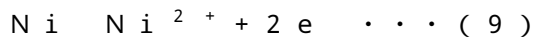
10

#### 【００６３】

図１５は、第２層３０としての金属銅が析出する際の機構を説明するための図である。上述の溶液においては、第１層形成プロセスと同様、アノード反応およびカソード反応が同時に進行する。アノード反応として、下記（９）式に示すように、第１層２０の金属ニッケルの一部が溶出し、電子 $e^-$ が放出される。これは、ニッケルの標準電極電位（イオン化傾向）が、銅のものに比してより卑である（大きい）ことに基づく。カソード反応として、下記（１０）式に示すように、銅イオン $Cu^{2+}$ に放出された電子 $e^-$ が受け渡される。これにより、銅イオン $Cu^{2+}$ は金属として還元し、この還元に応じて、金属銅の析出が開始される。析出した金属銅は、それ自身が触媒（無電解メッキの核）として作用する。このため、析出した金属銅を触媒として、溶液中の新たな銅イオン $Cu^{2+}$ が、ホルムアルデヒド $HCHO$ により還元されていく。この還元は、アノード反応であり、下記（１１）式に示すように、ホルムアルデヒド $HCHO$ が、上記ジメチルアミノボラン（ $CH_3$ ）<sub>2</sub>NHBH<sub>3</sub>に対応する機能を発現する。すなわち、一旦金属銅が析出すると、その後は金属銅の自己触媒性に基づき、下記（１０）式、（１１）式、および上記（３）式の反応が進行していき、他方、下記（９）式の反応が停止する。このようにして、金属銅は、所定の被覆速度をもって第１層２０上に堆積されていく。加え、第１層２０（金属ニッケル）の多量な溶出が抑制される。このようにして、第２層３０の金属として、銅を用いてもよい。

20

30



#### 【００６４】

また、上記実施形態においては、テンプレートとしての珪藻１０として、コアミケイソウが用いられていたが、これに代えて、たとえば、エオリムナが用いられてもよい。エオリムナも、上記コアミケイソウと同様に、比較的短期間にて、一定の質をもって大量培養が可能である。従って、これによっても、テンプレートとしての珪藻１０の培養プロセスも含み、精緻な形状の微小金属構造体を、安定かつ大量に得ることができる。

40

#### 【００６５】

また、上記実施形態においては、４．除去プロセスを経て、テンプレートとしての珪藻１０を除去していたが、このプロセスを省略してもよい。すなわち、３．第２層形成プロセスにて第２層３０が被覆された後であっても、珪藻１０を除去せず、微小金属構造体４０中にそのまま含有されるようにしてもよい。このことは、第１円盤１３１と第２円盤１３２との間隔に相当する光学的距離が短い場合には、珪藻１０がそのまま含有されていても十分に透過率が大きいことに基づく。これによれば、プロセスが１つ省略されるので、全工程としてより簡易に、微小金属構造体４０が製造され得る。

#### 【００６６】

50

また、上記実施形態においては、第2層30が、第1層20の表面に直接形成されている。すなわち、3.第2層形成プロセスにおいて、第1層20のニッケルを利用して、第2層30の金を析出させていた。これに代えて、たとえば、第1層20を形成した後であって、第2層30を形成する前において、第1層20の表面に、更に金属パラジウムを被覆させてもよい。そして、この金属パラジウムの被覆が完了した後に、第2層30の形成を開始してもよい。これによれば、第2層30を形成する際、この金属パラジウムが触媒として機能して、金イオンの還元・金(金属)の析出が達成される。このため、第1層20のニッケルの溶出が、より抑制され得る。この場合、細孔131aが閉塞しないよう、この金属パラジウムの被覆厚を考慮して、第1層20および第2層30の被覆厚 $t_1$ および $t_2$ がそれぞれ設定されると好適である。

10

## 【実施例】

## 【0067】

以下、本発明による微小金属構造体の実施例について説明する。上述の実施形態における4つのプロセスを用い、微小金属構造体を製造した。製造した微小金属構造体について、その構造を顕微鏡により確認した。この実施例においては、テンプレートの珪藻としてコアメイソウを用いた。

## 【0068】

表1、表2、表3、および表4は、上述の「1.前処理プロセス」、「2.第1層形成プロセス」、「3.第2層形成プロセス」、および「4.除去プロセス」の詳細をそれぞれ示す表である。ここにおいて、「工程」は、コアメイソウに対する溶液処理を示している。各溶液処理では、所定の温度・保持時間をもって、コアメイソウを溶液に分散させた。溶液への分散中、スターラにて攪拌を継続した。各工程の完了後には、それぞれ固体物をろ布にてろ過し、ろ過時に純水にて洗浄した。その後、次の工程に進めた。「薬品」は、各工程において、溶液に溶解させた薬品の物質名、または商品名を示している。「濃度」は、上記溶液における薬品の濃度である。なお、溶媒を純水とした。「処理条件」は、溶液処理にかかる温度・保持時間を示している。

20

## 【0069】

「1.前処理プロセス」を、表1を参照しながら説明する。まず、洗浄処理では、珪藻(コアメイソウ)を含む培養液をろ過し、固体物を回収した。ろ過には500~700メッシュの濾布を用いた。固体物である珪藻略2mgを、50mLビーカー内にて10mLの蒸留水に分散させた。そのビーカー内に、パイユニッシュ(商標、ジョンソン株式会社製)10mLを洗浄液として添加して、ビーカーを振とう攪拌した後に30分静置した。この溶液を再びろ過し、固体物を回収した後、蒸留水に分散させた。この回収と分散を5回繰り返した後、蒸留水とエタノールとを1:1の割合とした溶液中にて、洗浄したコアメイソウを保存した。

30

## 【表1】

工程	薬品	濃度	処理条件
洗浄処理	パイユニッシュ	500 mL/L	25°C
界面活性剤処理	OPC-370コンディクリーンMA	50 mL/L	40°C・5分
触媒吸着処理	OPC-50インデューサーA OPC-50インデューサーC	25 mL/L 25 mL/L	40°C・5分
活性化処理	OPC-150クリスターMU	75 mL/L	25°C・5分

40

## 【0070】

50

図16は、洗浄処理後におけるコアミケイソウの全体を示すSEM像である。図17は、そのコアミケイソウの拡大図を示すSEM像である。SEMによる撮像には、シリコンドリフト検出器EDAX APOLO（アメテック株式会社）、および超高分解能電解放出形走査電子顕微鏡SU8020（株式会社日立ハイテクノロジーズ）で構成されたEDX SEMを用いた。このコアミケイソウが円筒形状を呈していることを確認した。コアミケイソウの第1面に相当する部位には、小さな径をもつ細孔（第1細孔に相当）が存在することを確認した。この細孔は、209nm程度の平均直径を有していた。コアミケイソウの第2面に相当する部位には、大きな径をもつ細孔（第2細孔に相当）が存在することを確認した。この細孔は、略1171nmの平均直径を有していた。これらの平均直径は、各細孔の観測個数をそれぞれ20個とした場合の、各直径の測定値の平均値である。

10

【0071】

図18は、上記撮像したSEM像に対応するEDXスペクトルを示すグラフである。スペクトルの取得には、上述と同じEDX SEMを用い、プローブ電流「high」、1分間のスキャン条件とした。このコアミケイソウが、シリカで構成されていることを確認した。換言すると、メッキ処理前のコアミケイソウには、何れの金属も被覆されていないことを確認した。

【0072】

次に、界面活性剤処理（コアミケイソウの脱脂および表面調整）では、上記保存していた溶液10mLに対し、濃度50mL/LのOPC-370コンディクリーンMA（商標、奥野製薬工業株式会社製）を添加した。このとき、溶液のエタール分を、蒸留水に置換した。溶液への薬品添加は、トータル液量が500mLとなるようにした。なお、以降の各工程における薬品添加でも、トータル液量を500mLとした。ここにおいて、溶液中のコアミケイソウの量を、略0.15mgに調製し、固体物の濃度を、略0.30mg/L（溶液）とした。このコアミケイソウの比表面積の平均値は、 $3 \times 10^5 \text{ cm}^2 / \text{g}$ であった。従って、溶液（メッキ浴用の溶液も含む）1Lに対し、コアミケイソウの総表面積は、100 $\text{ cm}^2$ となる。以降の各工程では、このコアミケイソウの量がそれぞれ維持される。

20

【0073】

次に、触媒吸着処理では、上記界面活性剤処理したコアミケイソウに対し、濃度25mL/LのOPC-50インデューサーAおよび濃度25mL/LのOPC-50インデューサーC（商標、奥野製薬工業株式会社製）をpH12として添加した。次に、活性化処理では、上記触媒吸着処理したコアミケイソウに対し、濃度75mL/LのOPC-150クリスタルMU（商標、奥野製薬工業株式会社製）を添加した。

30

【0074】

「2.第1層形成プロセス」を、表2を参照しながら説明する。ニッケルメッキ処理では、上記活性化処理したコアミケイソウに対し、濃度90mL/Lのトップケミアロイ66-MLF、濃度15mL/Lのトップケミアロイ66-1LF、および濃度60mL/Lのトップケミアロイ66-2LF（商標、奥野製薬工業株式会社製）をpH6.5として添加した。

40

【表2】

工程	薬品	濃度	処理条件
ニッケルメッキ処理	トップケミアロイ66-MLF	90 mL/L	50°C・1分
	トップケミアロイ66-1LF	15 mL/L	
	トップケミアロイ66-2LF	60 mL/L	

50

## 【 0 0 7 5 】

図 1 9 は、ニッケルメッキ処理におけるニッケルの被覆速度 (  $\text{nm} / \text{min}$  ) と、温度 ( ) との関係の規定するグラフである。このグラフは、予め各温度に対応する被覆速度を取得し、データをプロットすることで作成されたものである。すなわち、このグラフは、上述の図 7 に記載のものに対応するものである。このプロットの際の条件は、コアミケイソウの総表面積が  $100 \text{ cm}^2 / \text{L}$  ( 溶液 )、且つ、 $\text{pH}$  が 6 . 5 である。ニッケルメッキ処理における温度 ( 5 0 ) と、このグラフとに基づけば、被覆速度は、 $60 \text{ nm} / \text{min}$  である。他方、被覆厚の予測値を、図 1 6 から読み取れる各細孔直径の平均値と、上述の式 ( 5 ) とに基づいて、 $60 \text{ nm}$  に設定した。この設定した被覆厚と、被覆速度とに基づいて、被覆時間を 1 分に調整した。

10

## 【 0 0 7 6 】

図 2 0 は、ニッケルメッキ処理後における微小金属構造体の全体を示す SEM 像である。図 2 1 は、その微小金属構造体の拡大図を示す SEM 像である。SEM による撮像には、上記洗浄処理後に使用したものと同一の EDX SEM を用いた。この微小金属構造体において、金属被覆が、上述のコアミケイソウの形状に良好に追従していることを確認した。小さな径をもつ細孔 ( 第 1 細孔に相当 ) は、略  $53 \text{ nm}$  の平均直径を有していた。大きな径をもつ細孔 ( 第 2 細孔に相当 ) は、略  $1412 \text{ nm}$  の平均直径を有していた。この大きな径をもつ細孔については、洗浄処理後の SEM 像より測定した平均直径よりも、大きい値を示した。これは、コアミケイソウの細孔直径のばらつきによるものであり、ニッケルの金属被覆時に、細孔の連結などで孔径が成長したものではない。このばらつきは、偏差として  $\pm 150 \text{ nm}$  程度であった。

20

## 【 0 0 7 7 】

図 2 2 は、上記撮像した SEM 像に対応する EDX スペクトルを示すグラフである。スペクトルの取得には、上述と同じ EDX SEM、条件を用いた。この微小金属構造体が、シリカおよびニッケルで構成されていることを確認した。すなわち、ニッケルメッキ処理により、コアミケイソウに、ニッケルが被覆されていることを確認した。

## 【 0 0 7 8 】

「 3 . 第 2 層形成プロセス」を、表 3 を参照しながら説明する。金メッキ処理では、上記活性化処理したコアミケイソウに対し、濃度  $2.0 \text{ g} / \text{L}$  ( この表においてのみ、金属 ( Au ) の質量に対する溶液の濃度を示す ) の NC ゴールド HS II ( 商標、小島化学薬品株式会社製 ) を添加した。

30

## 【 表 3 】

工程	薬品	濃度	処理条件
金メッキ処理	NC ゴールド HS II	$2.0 \text{ g} / \text{L}$	$50^\circ\text{C} \cdot 20 \text{ 分}$

## 【 0 0 7 9 】

図 2 3 は、金メッキ処理における金の被覆速度 (  $\text{nm} / \text{min}$  ) と、温度 ( ) との関係の規定するグラフである。このグラフは、予め各温度に対応する被覆速度を取得し、データをプロットすることで作成されたものである。すなわち、このグラフは、上述の図 8 に記載のものに対応するものである。このプロットの際の条件は、コアミケイソウの総表面積が  $100 \text{ cm}^2 / \text{L}$  ( 溶液 )、且つ、 $\text{pH}$  が 8 . 5 である。金メッキ処理における温度 ( 5 0 ) と、このグラフとに基づけば、被覆速度は、 $5 \text{ nm} / \text{min}$  である。他方、被覆厚の予測値を、図 1 6 から読み取れる各細孔直径の平均値と、ニッケルメッキの被覆厚と、上述の式 ( 8 ) と、ニッケル層の溶出量とに基づいて、 $100 \text{ nm}$  に設定した。この設定した被覆厚と、被覆速度とに基づいて、被覆時間を 2 0 分に調整した。なお、本設定の被覆厚は、ニッケルメッキ処理後の第 2 細孔の径よりも大きい。ここにおいて、金メ

40

50



ッキ処理では、金属被覆されたニッケル層が溶出する。この溶出量に応じてニッケルの被覆厚が低減し、細孔が広がる。このため、細孔を閉塞させないための余裕が生じ、本設定の被覆厚であっても、細孔の閉塞が抑制され得る。

【0080】

図24は、金メッキ処理後における微小金属構造体の全体を示すSEM像である。図25は、その微小金属構造体の拡大図を示すSEM像である。SEMによる撮像には、上記洗浄処理後およびニッケルメッキ処理後に使用したものと、同一のEDX SEMを用いた。この微小金属構造体において、金属被覆が、上述のコアミケイソウの形状に良好に追従していることを確認した。小さな径をもつ細孔（第1細孔に相当）は、略126nmの平均直径を有していた。大きな径をもつ細孔（第2細孔に相当）は、略1200nmの平均直径を有していた。この小さな径をもつ細孔については、ニッケルメッキ処理後のSEM像より測定した平均直径よりも、大きい値を示した。これは、ニッケルの溶出浸食が生じ、ニッケルの被覆厚が低減することによるものであり、金の金属被覆時に、細孔の連結などで孔径が成長したのではない。

10

【0081】

図26は、上記撮像したSEM像に対応するEDXスペクトルを示すグラフである。スペクトルの取得には、上述と同じEDX SEM、条件を用いた。この微小金属構造体が、シリカ、ニッケル、および金で構成されていることを確認した。すなわち、金メッキ処理により、ニッケル層上に金が被覆されていることを確認した。

20

【0082】

「4.除去プロセス」を、表4を参照しながら説明する。除去処理では、上記金メッキ処理したコアミケイソウに対し、濃度0.10mol/Lの水酸化ナトリウムを添加した。これらのプロセスを完了させた後、洗浄・乾燥させて微小金属構造体を得た。以上のプロセスに係る微小金属構造体においては、金属層の剥離や凝集が抑制されており、質の高い金属被覆が確認された。微小金属構造体にて、コアミケイソウの形状に由来した、精緻な形状が達成された。

【表4】

工程	薬品	濃度	処理条件
除去処理	水酸化ナトリウム	0.10 mol/L	80°C・30分

30

【0083】

図27は、上記プロセスにて得た微小金属構造体をホールアレイとして用いた場合における光学特性を示す図である。透過スペクトル波形のうち、「hole」と付記したものが、上記微小金属構造体を用いた場合のスペクトルである。透過スペクトルとして、450nmおよび670nmにて局所的に透過率が大きくなった。特に、670nmにおいては、1.5%の透過率を確認した。このように、上記プロセスにて得た微小金属構造体によれば、その規則正しい細孔配置に応じて、選択的な波長の透過が達成され得る。

40

【0084】

なお、本出願は、2014年4月30日に日本国に本出願人により出願された、特願2014-93361号に基づく。その全内容は、参照により本出願に組み込まれる。

【0085】

本発明の特定の実施形態についての上記説明は、例示を目的として提示したものである。それらは、網羅的であったり、記載した形態そのままに本発明を制限したりすること、意図したものではない。数多くの変形や変更が、上記の記載内容に照らして可能であることは、当業者に自明である。

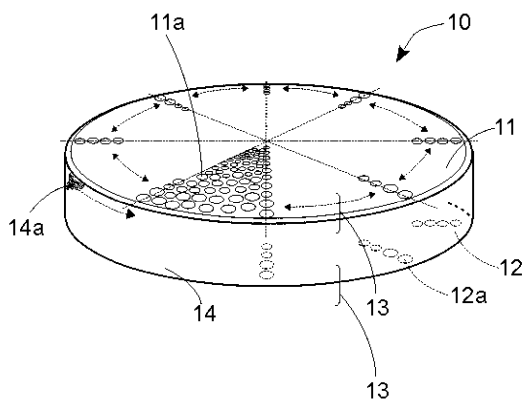
【産業上の利用可能性】

50

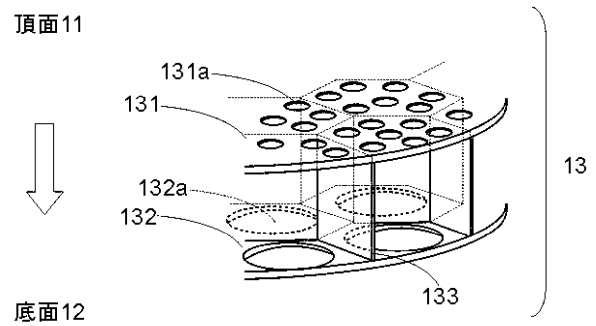
【 0 0 8 6 】

本発明の微小金属構造体は、生物組織の表面に金属層を被覆することに基づいて得られるものであり、これにより、金属被覆の質が向上され、精緻な形状が達成され得る。この微小金属構造体は、市場規模の大きい電波吸収体、空洞共振器などに応用され得るので、産業上有用である。

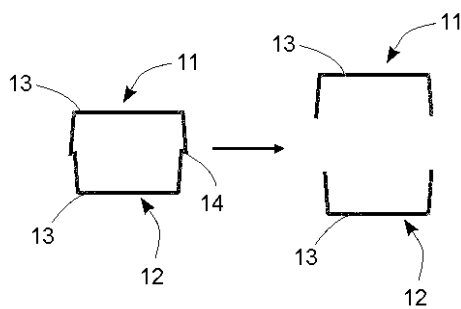
【 図 1 】



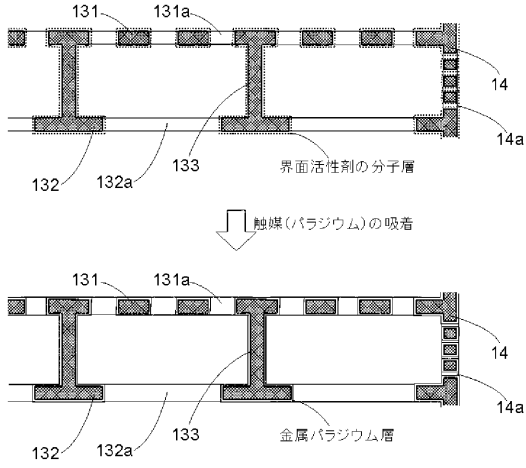
【 図 3 】



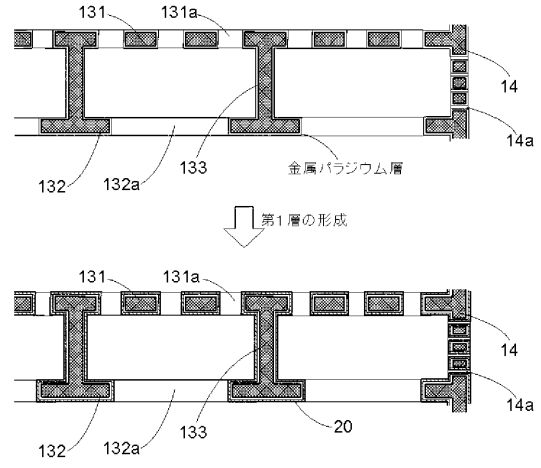
【 図 2 】



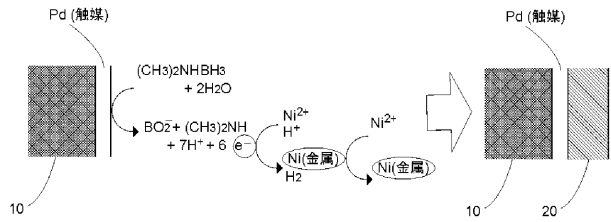
【図4】



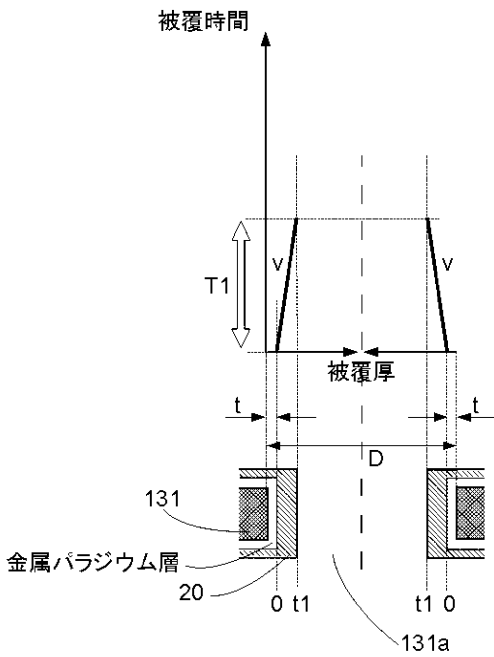
【図5】



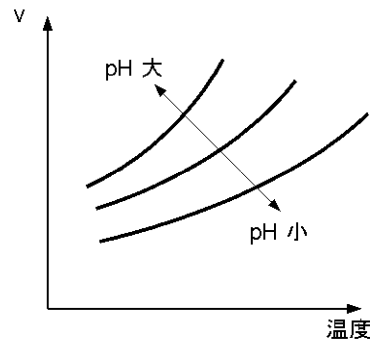
【図6】



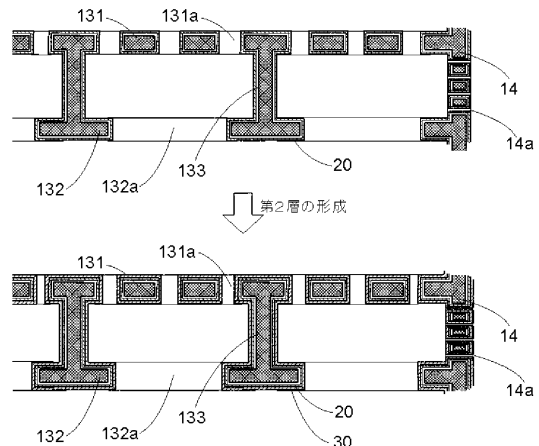
【図7】



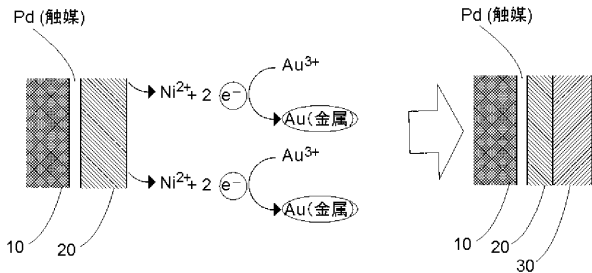
【図8】



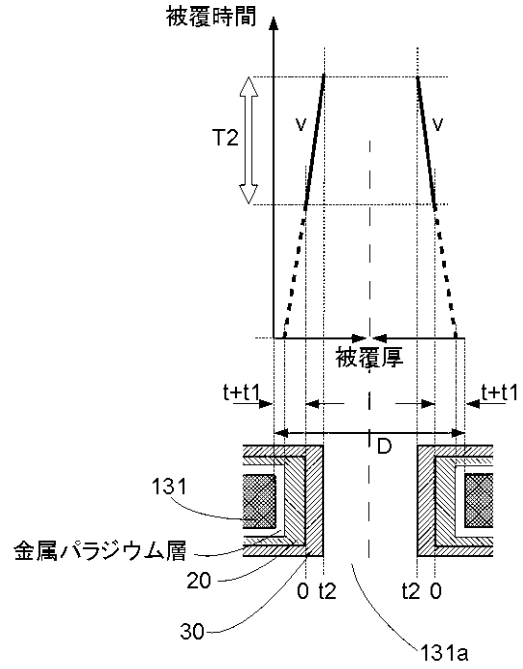
【図9】



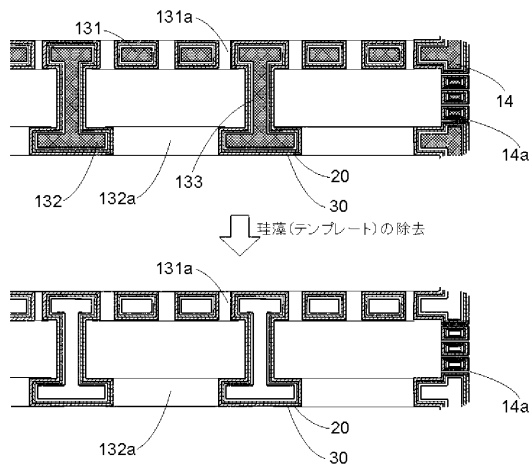
【図10】



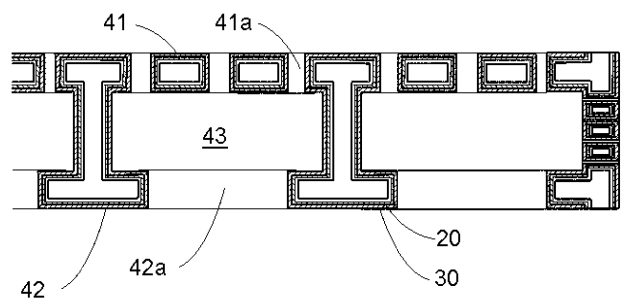
【図11】



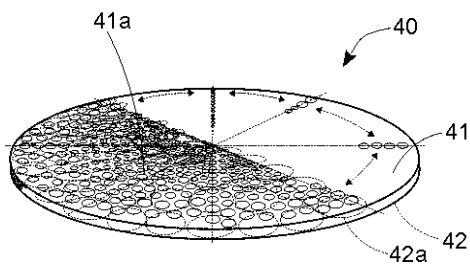
【図12】



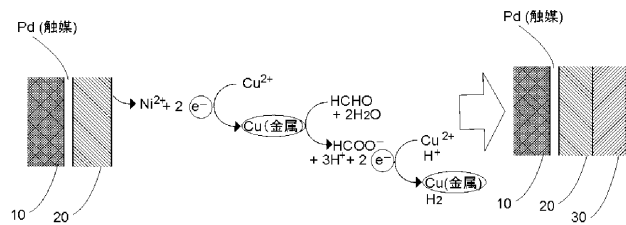
【図14】



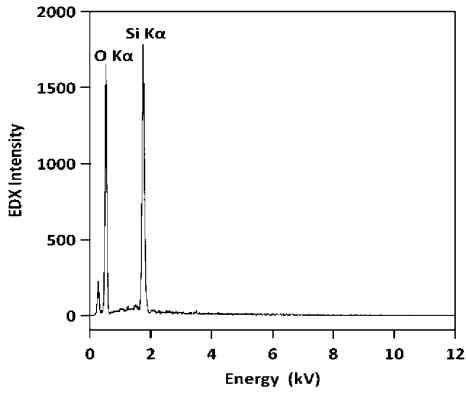
【図13】



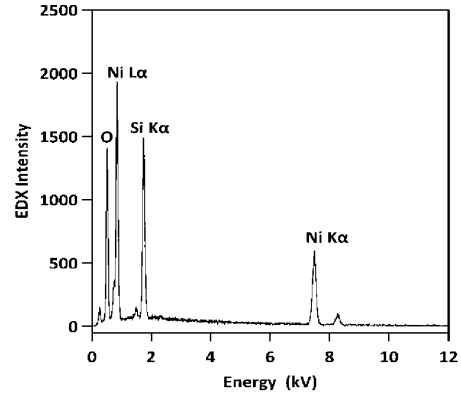
【図15】



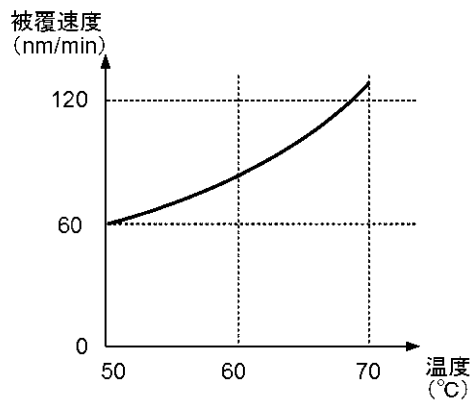
【 図 1 8 】



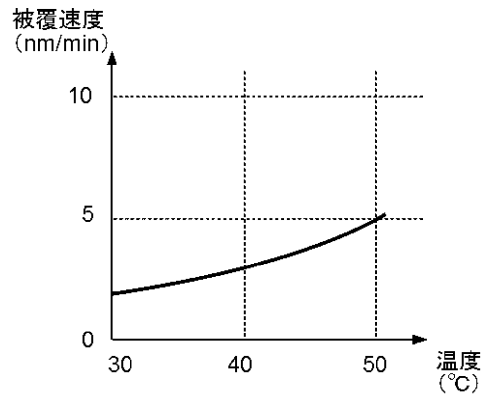
【 図 2 2 】



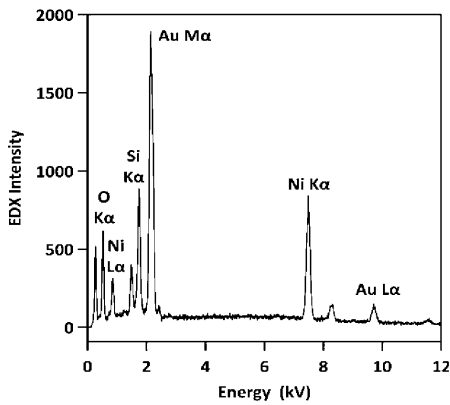
【 図 1 9 】



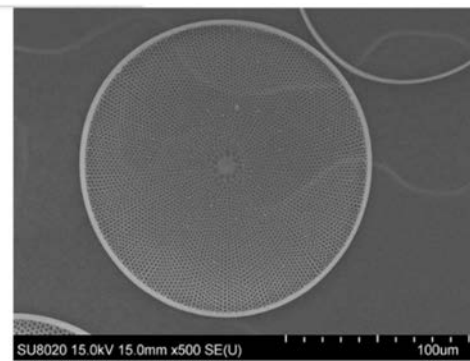
【 図 2 3 】



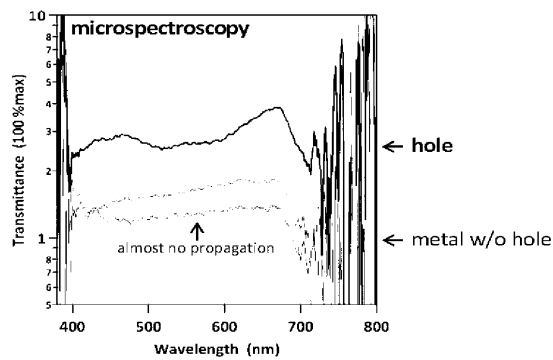
【 図 2 6 】



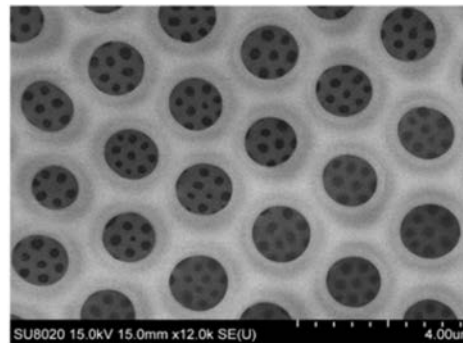
【 図 1 6 】



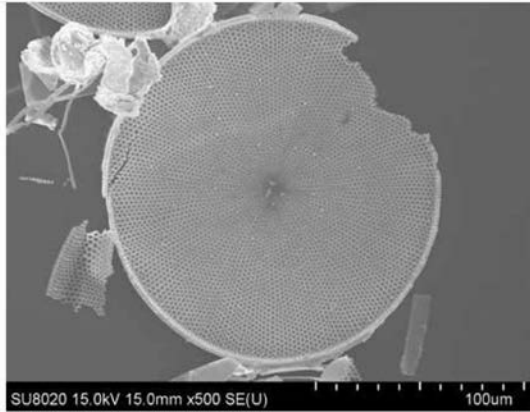
【 図 2 7 】



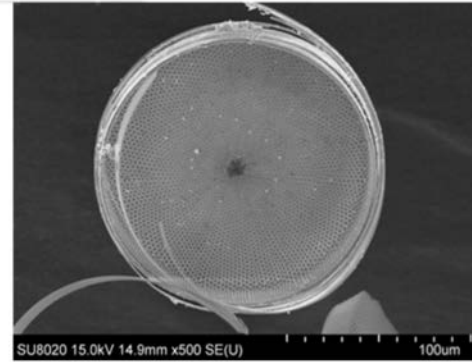
【 図 1 7 】



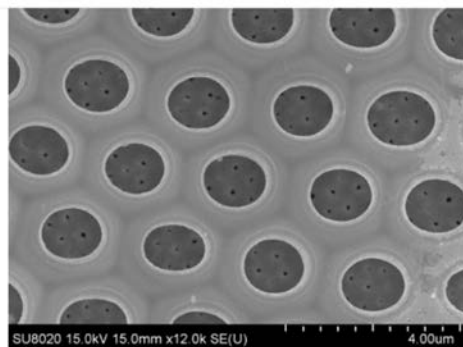
【図 2 0】



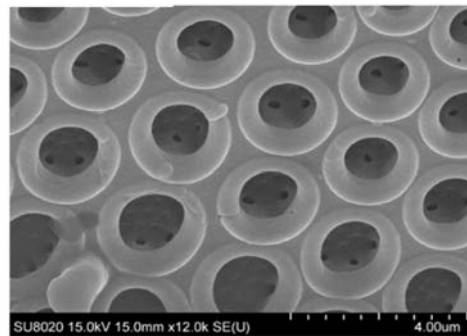
【図 2 4】



【図 2 1】



【図 2 5】



## 【手続補正書】

【提出日】平成28年9月21日(2016.9.21)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

テンプレートとしての珪藻類の表面をメッキ処理にて被覆する金属層を備え、  
前記金属層にて所定の構造をなす微小金属構造体において、  
前記所定の構造は、

円形の第 1 面、および前記第 1 面の径と同じ径をもつ円形の第 2 面を有し、前記第 1 面  
および前記第 2 面が間隔をもって平行に相互離間した中空円盤となるよう構成され、  
前記第 1 面は、

前記円形における中心から円周に向かう方向に沿って、第 1 細孔が規則的に複数配設さ  
れるよう構成されることを特徴とする微小金属構造体。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の微小金属構造体において、  
前記第 2 面は、

前記第 1 細孔よりも径が大きい第 2 細孔が複数配設されているよう構成されることを特  
徴とする微小金属構造体。

【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の微小金属構造体において、

前記金属層は、  
金、銀、銅、ニッケル、コバルト、およびアルミニウムの群のうち、少なくとも1つ以上の金属で構成されることを特徴とする微小金属構造体。

【請求項4】

請求項3に記載の微小金属構造体において、  
前記金属層は、  
前記テンプレートとしての珪藻類の表面から外側に向かう方向に沿って、第1層と、第2層とを少なくとも備え、  
前記第1層を構成する金属は、そのイオン化傾向が、前記第2層を構成する金属のものよりも大きい金属であることを特徴とする微小金属構造体。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

また、本発明にかかる微小金属構造体においては、前記メッキ処理にて前記金属層を被覆する時間を、前記第1細孔の径または前記第2細孔の径と、前記金属層を被覆する速度とに基づいて設定し、前記設定された時間に基づいて、前記メッキ処理が実行されると好適である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

また、本発明にかかる微小金属構造体においては、前記金属層が、金、銀、銅、ニッケル、コバルト、およびアルミニウムの群のうち、少なくとも1つ以上の金属で構成されてもよい（請求項3）。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

この場合、前記金属層が、前記テンプレートとしての珪藻類の表面から外側に向かう方向に沿って、第1層と、第2層とを少なくとも備え、前記第1層を構成する金属が、そのイオン化傾向が、前記第2層を構成する金属のものよりも大きい金属であると好適である（請求項4）。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

より具体的には、たとえば、前記金属層が備える前記第1層が、前記ニッケルで構成され、前記金属層が備える前記第2層が、前記金で構成されてもよい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

また、本発明にかかる微小金属構造体においては、前記テンプレートとしての珪藻類として、たとえば、コアミケイソウまたはエオリムナを用いてもよい。



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2015/061796
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C23C18/31(2006.01)i, C12P3/00(2006.01)i, H05K9/00(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C23C18/31, C12P3/00, H05K9/00  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-150003 A (Tokyo Institute of Technology), 01 August 2013 (01.08.2013), entire text & EP 2423308 A1 & JP 5274653 B & US 2012/0031663 A1 & WO 2010/123130 A1	1-7
A	WO 2010/123130 A1 (Tokyo Institute of Technology), 28 October 2010 (28.10.2010), entire text & EP 2423308 A1 & JP 5274653 B & US 2012/0031663 A1 & WO 2010/123130 A1	1-7
<input 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 11 May 2015 (11.05.15)		Date of mailing of the international search report 19 May 2015 (19.05.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 6 1 7 9 6									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C23C18/31(2006.01)i, C12P3/00(2006.01)i, H05K9/00(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. C23C18/31, C12P3/00, H05K9/00											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2015年										
日本国実用新案登録公報	1996-2015年										
日本国登録実用新案公報	1994-2015年										
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用了用語)											
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									
A	JP 2013-150003 A (国立大学法人東京工业大学) 2013.08.01, 全文 & EP 2423308 A1 & JP 5274653 B & US 2012/0031663 A1 & WO 2010/123130 A1	1-7									
A	WO 2010/123130 A1 (国立大学法人東京工业大学) 2010.10.28, 全文 & EP 2423308 A1 & JP 5274653 B & US 2012/0031663 A1 & WO 2010/123130 A1	1-7									
<input 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		の日の後に公表された文献									
「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		「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									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 11.05.2015		国際調査報告の発送日 19.05.2015									
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) 國方 康伸	4E 9442								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3425									

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)  
**H 0 5 K 9/00 (2006.01)** H 0 5 K 9/00 M

(81) 指定国 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, TZ, UA, UG, US

(出願人による申告)平成25年度、独立行政法人科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業 総括実施型研究 (ERATO)、彌田超集積材料プロジェクト、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

Fターム(参考) 4K022 AA11 AA37 BA01 BA02 BA03 BA06 BA08 BA14 CA06 DA01  
 DA03 DB02 DB03 DB06  
 5E321 AA50 BB01 BB23 GG11

(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。