

(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
2014 年 6 月 26 日(26.06.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/097943 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/58 (2006.01) *C23C 14/14* (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01) *G01N 21/41* (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/083189
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 11 日(11.12.2013)
- (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 2012-275634 2012 年 12 月 18 日(18.12.2012) JP
特願 2013-116601 2013 年 6 月 3 日(03.06.2013) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁
目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 二宮裕一(NINOMIYA Hirokazu); 〒5208558
滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会
社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 川端裕介
(KAWABATA Yusuke); 〒5208558 滋賀県大津市園
山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場

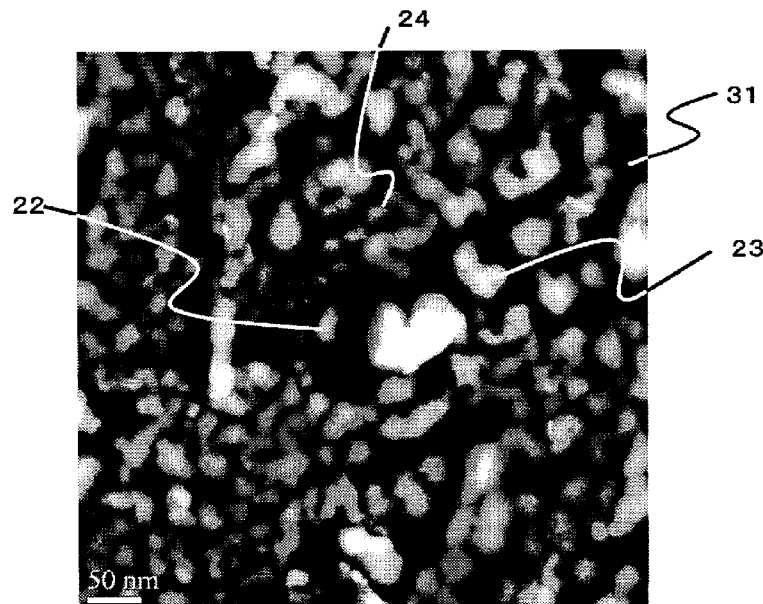
内 Shiga (JP). 伊藤喜代彦(ITO Kiyohiko); 〒5208558
滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会
社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 片山豊(KATAYAMA
Yutaka); 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番
1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).

- (74) 代理人: 伴俊光, 外(BAN Toshimitsu et al.); 〒
1600023 東京都新宿区西新宿 8 丁目 1 番 9 号
シンコービル オネスト国際特許事務所 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, 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, LR, LS,
LT, 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, UZ, VC, VN, 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,

[続葉有]

(54) Title: METAL DOT SUBSTRATE AND METHOD FOR MANUFACTURING METAL DOT SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 金属ドット基板および金属ドット基板の製造方法



(57) Abstract: Provided is a metal dot substrate that is characterized in that, on a substrate, there are a plurality of metal-containing metal dots in an island shape, where the maximum outer diameter and height of the metal dots are both within the 0.1nm-1,000nm range. Further, provided is an electrical circuit substrate using the same. The metal dot substrate and the method for manufacturing the metal dot substrate allow for mass production at low cost, without requiring a complicated process and without limitation of the heat resistance of the substrate material.

(57) 要約: 基板上に、金属が含まれる金属ドットが、最大外径および高さがいずれも 0.1nm~1,000nm の範囲で、島状に複数存在していることを特徴とする金属ドット基板。また、これを用いた電子回路基板。煩雑なプロセスを必要とせず、基板材質の耐熱性に制限が無く、低コストで大量生産可能な金属ドット基板および金属ドット基板の製造方法を提供する。



WO 2014/097943 A1



MZ, NA, RW, SD, SL, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 金属ドット基板および金属ドット基板の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、ナノメートルサイズの金属ドットが基板上に形成された金属ドット基板、および金属ドット基板の製造方法に関する。本発明でいう金属ドットとは、金属を含む微細な突起、粒状物、量子ドットおよび／またはナノクラスタが、十分小さい面積に密集して存在するものであり、金属ドット基板とは、少なくとも基板の片面に前記金属ドットが形成されてなる基板である。

背景技術

[0002] 近年、金属ドットおよび／または金属ドット基板を、光電子デバイス、発光素材、太陽電池の素材、電子回路基板等へ適用することが注目されている。この金属ドットは、特定のエネルギー状態に電子を集中させることができるため、局在表面プラズモン共鳴（Localized Surface Plasmon Resonance、以下、LSPRと略す）による分析に用いるチップ素材や表面増強ラマン散乱（Surface Enhanced Raman Scattering、以下、SERSと略す）による分析に用いるチップ素材としても利用価値が高く、金属ドットの低コスト化は、次世代デバイスの開発等に不可欠なものである。

[0003] この金属ドットおよび／または金属ドット基板の製造方法は、従来、種々検討されている。例えば、基板上に物理的蒸着法（以下、PVDと略す）もしくは化学的蒸着法（以下、CVDと略す）により金属薄膜層を形成し、次にレジスト層を設ける。これをプリベークした後、電子ビームリソグラフィ（Electron Beam Lithography、以下、EBLと略す）にて所望のパターンを描画し、ポストエクスポージャーベークを行ない現像してレジスト層のパターニングを行なう。パターニングされたレジスト層をマスクとして、ドライエッチングを行ない、金属薄膜層がパターン

グされたら、最後に、リムーバー等の処理を行ない、金属ドット上のレジスト層除去を行ない、金属ドットを形成することができる（特許文献1参照）。

[0004] また別の手法としては、基板上にレジスト層を形成し、紫外線（UV）または電子線（EB）等の露光放射によるリソグラフィ法により微細開口を形成する。次いで、PVDもしくはCVDにより金属薄膜層を形成する。続いて、リムーバー等の処理を行ない、レジスト層の除去をし、金属ドットを形成することができる（特許文献2参照）。

[0005] また別の手法としては、基板上にPVDもしくはCVDにより金属薄膜層を形成後、金属薄膜層を構成する材料の融点以下の温度で焼鈍（アニール）することによって金属ドットを形成することができる。これは、基板となる下地結晶材料と金属薄膜層となる堆積結晶材料の格子定数の違いによる歪みエネルギーと表面エネルギーによって金属薄膜層が分離し、金属薄膜層が分離後に自己組織化により金属ドットを形成するという、いわゆるSK（Stranski-Krastnov）モードを利用した製造方法がある（特許文献3参照）。

[0006] 一方、金属ドットを形成する基板がプラスチックフィルムであれば、フレキシブルな金属ドットフィルムを得ることができ、電子機器の曲面部分に使用できたり、屈曲が必要な電子部品に使用したりすることができる。さらに、ロール状に巻かれたプラスチックフィルムを用いると、ロールツーロールで金属ドット基板の製造が実施でき、連続的に金属ドット基板を生産することにつながり、コスト面でメリットがある。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2007-218900号公報

特許文献2：特開2010-210253号公報

特許文献3：特開2012-30340号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、公知技術であるフォトリソグラフィ法やEBリソグラフィ法による金属ドット基板の製造方法は、金属ドットの形成プロセスが煩雑であり大量生産による低コスト化には適さないことと、分解能の制約から、より微細な構造の形成には適さないという問題があった。また特許文献3に記載の金属ドット基板の製造方法は、「金属薄膜の融点以下の温度で焼鈍（アニール）する」（請求項1）と記載されているが、実施例では、石英基板上に形成された金薄膜（融点＝1,063℃）を、電気炉を用いて700℃の高温で10分間の焼鈍をすることで金ドットが基板上に形成されることが開示されている。しかし、耐熱性のある基板（石英の耐熱性は1,600℃前後）上に形成された金属薄膜を非常に高い温度、且つ非常に長い時間焼鈍処理することが開示されているにすぎず、耐熱性が700℃以下の基板、特にプラスチックフィルム等に適用することができないという問題があった。

[0009] 本発明は、かかる問題点に鑑み、煩雑なプロセスを必要とせず、基板材質の耐熱性に制限が無く、低コストで大量生産可能な金属ドット基板、および金属ドット基板の製造方法を提供せんとするものである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、かかる課題を解決する為に、次のような手段を採用するものである。すなわち、本発明の金属ドット基板は、基板上に金属が含まれる金属ドットが、最大外径および高さがいずれも0.1nm～1,000nmの範囲で、島状に複数存在している金属ドット基板であることを特徴とする。

[0011] かかる金属ドット基板の好ましい態様は、

- (1) 前記基板が、
少なくともプラスチックフィルムを含むこと、
- (2) 前記プラスチックフィルムの厚みが20μm～300μmであること、
- (3) 前記プラスチックフィルムが、ポリエステルフィルムであること、
- (4) 前記金属ドットの単位面積当たりの占有率が10%～90%であるこ

と、

- (5) 前記基板が、導電層および／または半導体層を含むこと、
- (6) 前記基板上に金属薄膜を形成する工程と、金属薄膜層が形成された基板にエネルギーパルス光を照射する工程とを含むこと、
- (7) 前記金属薄膜層が形成された基板にエネルギーパルス光を照射する工程のエネルギーパルス光が、キセノンフラッシュランプより発せられる可視光帯領域光であること、
- (8) 前記金属薄膜層が形成された基板にエネルギーパルス光を照射する工程のエネルギーパルス光を照射する面積が、 1 mm^2 以上であること、
- (9) 前記金属薄膜層が形成された基板にエネルギーパルス光を照射する工程のエネルギーパルス光を照射する照射エネルギーが、 0.1 J/cm^2 以上 100 J/cm^2 以下であること、
- (10) 前記金属薄膜層が形成された基板にエネルギーパルス光を照射する工程のエネルギーパルス光を照射する総時間が、50マイクロ秒以上100ミリ秒以下であること、
- (11) 前記金属薄膜層が、スパッタリング法および／または蒸着法により形成されたこと、

また本発明の金属ドット基板を用いた電子回路基板も本発明に含まれる。

発明の効果

- [0012] 本発明によれば、煩雑なプロセスを必要とせず、基板材質の耐熱性に制限が無く、低コストで大量生産可能な金属ドット基板、および前記金属ドット基板を用いた電子回路基板を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]本発明の金属ドット基板の代表的な構成を示す断面図である。
[図2]本発明の金属薄膜積層基板を示す断面図である。
[図3]本発明の金属薄膜積層基板にエネルギーパルス光を照射する方法 (a) および (b) を示す説明図である。
[図4]本発明に用いるキセノンフラッシュランプより照射されるエネルギーパ

ルス光のスペクトルの一例である。

[図5]本発明に用いるキセノンフラッシュランプより照射されるエネルギーパルス光のスペクトルの一例である。

[図6]本発明の実施例1における金属ドット基板の電界放出型電子顕微鏡によるH A A D F - S T E M像である。

[図7]本発明の実施例4におけるロールツーロールで金属ドット基板を作成する図の簡略図である。

[図8]本発明の実施例における走査電子顕微鏡で撮影した金属ドットを示し、(a)はその撮影画像であり、(b)はその拡大図である。

[図9]本発明の実施例8～10における金属ドット基板による光電変換測定セルを示し、(a)は斜視図、(b)は断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 図を用いて説明する。

[0015] [基板]

図1において、本発明に用いる基板3は、低コストで大量生産を行う目的を達成するためには、有機合成樹脂であることが好ましいが、特に限定するものではなく、ガラス、石英、サファイア、シリコン、金属等幅広い範囲から選ぶことができる。有機合成樹脂としては、例えば、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステルアミド、ポリエーテル、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリ- p -フェニレンスルファイド、ポリエーテルエステル、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、アセテート系、ポリ乳酸系、フッ素系、シリコーン系等が挙げられる。また、これらの共重合体やブレンド物、さらに架橋した化合物を用いることができる。有機合成樹脂であることが好ましいが、特に限定するものではなく、ガラス、石英、サファイア、シリコン、金属等幅広い範囲から選ぶことができる。有機合成樹脂としては、例えば、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステルアミド、ポリエーテル、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスチレン、ポリカ

ーボネート、ポリー ρ -フェニレンスルファイド、ポリエーテルエステル、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、アセテート系、ポリ乳酸系、フッ素系、シリコン系等が挙げられる。また、これらの共重合体やブレンド物、さらに架橋した化合物を用いることができる。

[0016] さらに上記有機合成樹脂の中でも、ポリエステル、ポリイミド、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリー ρ -フェニレンスルファイド、ポリ（メタ）アクリル酸エステルなどからなるものが好ましく、作業性や、経済性などを総合的に勘案すると、ポリエステル、中でもポリエチレンテレフタレートよりなる合成樹脂が好ましく用いられる。

[0017] なお、基板3がフィルムであれば本発明の金属ドット基板の製造方法によりフレキシブルな金属ドット基板を得ることができ、電子機器の曲面部分に使用できたり、屈曲が必要な電子部品に使用したりすることができるため好ましい。さらに、ロール状に巻かれたフィルムを用いると、ロールツーロールで本発明の金属ドットの形成方法が実施でき、連続的に金属ドット基板を生産することにつながり、コスト面でメリットがあるため好ましい。

[0018] プラスチックフィルムの厚みは、ハンドリングの観点やフレキシブル性の観点から20 μ m～300 μ mの範囲が好ましく、30 μ m～250 μ mの範囲がより好ましく、50 μ m～200 μ mの範囲がさらに好ましい。

[0019] また、本発明の金属ドット基板1に用いられる基板3は、用途に応じて複数の材料が積層されたもの、表面を物理的、および／または化学的処理を施したものをを用いることもできる。例えば、金属ドットと光により発生するプラズモンエネルギーを電気エネルギーに変換し、電気を取り出す目的を達成する為にベース基板層31と、導電層32および／または半導体層33を含む基板3などが挙げられる。

[0020] [導電層]

本発明の導電層32は、移動可能な電荷を含み電気を通しやすい材料であれば特に限定するものではなく、具体的には、電気伝導率が、グラファイト

($1 \times 10^6 \text{ S/m}$) と同等以上のものであればよく、例えば、銅、アルミニウム、錫、鉛、亜鉛、鉄、チタン、コバルト、ニッケル、マンガン、クロム、モリブデン、リチウム、バナジウム、オスミウム、タングステン、ガリウム、カドミウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、金、銀、白金、パラジウム、イットリウム等の金属、合金、導電性高分子、カーボン、グラファイト、グラフェン、カーボンナノチューブ、フラーレン、ボロンドープダイヤモンド(BDD)、窒素ドープダイヤモンド、錫ドープ酸化インジウム(以下、ITOと略す)フッ素ドープ酸化錫(以下、FTOと略す)、アンチモンドープ酸化錫(以下、ATOと略す)、アルミニウムドープ酸化亜鉛(以下、AZOと略す)、ガリウムドープ酸化亜鉛(以下、GZOと略す)等や公知の材料を用いることができる。前記導電層32の厚さは、問題なく電気を通電させることができれば特に限定するものではなく、数nmから数mmの範囲にて選択することができる。導電性やハンドリングの観点やフレキシブル性の観点から、1nmから300 μm の範囲が好ましく、3nmから100 μm の範囲がより好ましく、10nmから50 μm の範囲が更に好ましい。厚さが1nmより小さくなると、抵抗値が高くなってしまったり、通電において物理的に短絡してしまったりする場合があります、300 μm より厚くなるとハンドリング性が低下する場合がある。

[0021] 用途に応じて透明性が求められる場合は、例えば、ITO、FTO、ATO、AZO、GZO、カーボンナノチューブ、グラフェン、金属ナノワイヤー等の公知の透明導電材料を適宜選択することができる。前記導電層32は、公知の方法で前記ベース基板層31と積層されればよく、特に限定するものではない。例えば、銅やアルミニウムよりなる金属箔を、接着剤を介して前記ベース基板層31と積層する方法、めっき法、スパッタリング法、蒸着法や、導電性を有するペースト等の液体をコーティングし、乾燥し、場合によっては焼成処理を行なうことにより前記ベース基板層31と積層する方法等、公知の方法で積層することができる。

[0022] [半導体層]

本発明の半導体層 33 の材料は、特に限定するものではないが、光電変換材料として用いられるものが好ましい。例えば金属酸化物が好ましく用いられる。具体的には、例えば、酸化チタン (TiO_2)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化ニオブ (Nb_2O_5)、酸化スズ (SnO)、酸化タングステン (WO_3)、およびチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3)、酸化グラフェン (GO) から選ばれる 1 種以上を用いることが、光電変換効率の観点から好ましい。特に、安定性、安全性の観点から酸化チタンが好ましい。なお、本発明で使用する酸化チタンは、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、ブルッカイト型酸化チタン、無定形酸化チタン、メタチタン酸、オルソチタン酸などの種々の酸化チタン、あるいは水酸化チタン、含水酸化チタンなどが挙げられる。

[0023] 半導体層の材料に酸化チタンを用いる場合、酸化チタンの伝導帯の状態密度が大きいほど効率的に励起されたプラズモンエネルギーから電子を受け取ることができるので、アナターゼ型の酸化チタンが特に好ましい。

[0024] 前記半導体層 33 の厚さは、特に限定するものではなく、数 nm から数 mm の範囲にて選択することができる。光電変換材料として用いる場合、1 nm から $100\ \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、5 nm から $10\ \mu\text{m}$ の範囲がより好ましく、10 nm から $1\ \mu\text{m}$ の範囲が更に好ましい。用途によって光の透過性が求められる場合は、300 nm 以下の範囲が好ましく、100 nm 以下の範囲がより好ましい。

[0025] 前記半導体層 33 は、公知の方法で前記ベース基板層 31 と積層されればよく、特に限定するものではない。例えば、銅やアルミニウム、チタン、錫等の金属を含む金属箔の表面を酸化処理し、接着剤を介して前記基板と積層する方法、スパッタリング法、蒸着法、金属アルコキシドゾルをコーティングして積層する方法等、公知の方法で積層することができる。

[0026] 前記導電層 32 および／または前記半導体層 33 をベース基板層 31 に積層した金属ドット基板の用途としては、例えば、プラズモンによる光電場増強場を利用した量子ドット太陽電池や電子回路基板等様々なものに使用する

ことができる。

[0027] [金属ドット]

本発明で言う金属ドット2とは、金属を含む微細な突起、粒状物、量子ドットおよび／またはナノクラスタ、金属が含まれる凸部が、十分小さい面積に密集して存在するものであり、金属が含まれる凸部とは基板に含有された粒子により形成された凸部に金属が被覆されたものや、逆に基板に含有された前記粒子により、細分化された金属膜や金属粒子を示す。また、島状に存在するとは金属ドットが独立してドットとして存在することをいう（すなわち、金属ドットであっても金属膜の上に金属ドットが形成されており、すべての金属ドットが金属膜を介してつながっているようなものは島状に存在するとはいわない）。

[0028] 金属ドット1つの寸法は、最大外径および高さがいずれも0.1 nm～1,000 nmの範囲であることが好ましい。なお、金属ドットは最大外径および高さがいずれも0.1 nm～1,000 nmの範囲であればその形状は特に制限されるものではない。

[0029] 前記最大外径とは、金属ドットを真上から観察した際に1つの金属ドットをすべて含むことができる最小の円の半径をいう。なお、複数の金属ドットが連なっているもの（[図6]の符号23、24など）は、連なった状態で1つの金属ドットとみなし、それらをすべて含むことができる最小の円の半径を最大外径とする。また、最大外径および高さがいずれも0.1 nm～1,000 nmの範囲で存在するとは、金属ドットの最大外径および高さの最大値、最小値および平均値がいずれも0.1 nm～1,000 nmの範囲にあることをいう。

[0030] 金属ドットの最大外径（ここでの最大外径とは個々の金属ドットの最大外径の平均値をいう）は0.1 nm～1,000 nmが好ましく、1 nm～100 nmがより好ましい。また、金属ドットの高さ（ここでの高さとは個々の金属ドットの高さの平均値をいう）は0.1 nm～1,000 nmが好ましく、1 nm～100 nmがより好ましい。

[0031] 前記金属ドット2の単位面積当たりの占有率は10%～90%の範囲が好ましい。単位面積当たりの金属ドットの占有率が10%より小さいと金属ドット間距離が広がりすぎ、表面プラズモンが励起しにくくなる場合がある。また、占有率が90%より大きいと逆に金属ドット間距離が小さくなったり、金属ドット自身が大きくなったりすることから前記と同様に表面プラズモンが励起しにくくなる場合がある。

なお、表面プラズモン励起の観点から、占有率は20%～90%の範囲がより好ましく、30%～90%の範囲がさらに好ましい。

[0032] [金属ドット基板の製造方法]

本発明の金属ドット基板1の製造方法について説明する。本発明の金属ドット基板1は、基板3を準備する工程と、基板上に金属薄膜層21を形成する工程（[図2]参照）と、金属薄膜が形成された金属薄膜積層基板11にエネルギーパルス光41を照射する工程（[図3a][図3b]参照）とを含む。

[0033] [金属薄膜層の形成]

本発明において金属薄膜層21を形成する工程では、スパッタリング法、および／または蒸着法等で金属薄膜層21を積層することができる。

[0034] 蒸着法としては、例えば、PVD、プラズマ化学気相蒸着法（PACVD）、CVD、電子ビーム物理蒸着法（EBPVD）および／または有機金属気相蒸着法（MOCVD）を含むが、これらに限定されない。これらの技術は、周知であり、基板に金属を含む均一で薄い被覆を選択的に設けるために使用可能である。

[0035] スパッタリング法としては、例えば、直流（DC）二極スパッタリング法、三極（又は四極）スパッタリング法、高周波（RF）スパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、対向ターゲットスパッタリング法、デュアルマグネトロンスパッタ（DMS）法等が挙げられ、中でもマグネトロンスパッタリング法は、金属を比較的大面積の基板に高速成膜でき好ましい。

[0036] [金属]

本発明における金属薄膜層 2 1 を構成する材料は、特に限定するものではなく、種々の金属を用いることができる。例えば、A l、C a、N i、C u、R h、P d、A g、I n、I r、P t、A u、P b等の単一金属やこれらの合金等用途に応じて様々な物質が挙げられる。L S P Rセンサー等に用いられる場合は、可視光領域に特異なピークを示す A gおよび A uが特に好ましい。

[0037] 本発明の金属薄膜層 2 1 の厚さは、0. 1 n m以上 1 0 0 n m以下であることが好ましい。より好ましくは、0. 5 n m以上 5 0 n m以下であり、更に好ましくは、1 n m以上 3 0 n m以下である。金属薄膜層 2 1 の厚さが、0. 1 n mより小さいと、均一な金属を含む薄膜を形成することが難しくなる場合があり、また、本発明のエネルギーパルス光 4 1 を照射する工程後、金属ドット 2 を形成しない場合がある。金属薄膜層 2 1 の厚さが、1 0 0 n mより大きいと、金属薄膜層 2 1 が緻密な構造になり、前記金属薄膜層 2 1 の表面が光沢のある鏡面状態になる場合がある。すると、本発明のエネルギーパルス光 4 1 を照射する工程において、前記金属薄膜層 2 1 に照射されたエネルギーパルス光 4 1 の多くが反射されてしまい、前記金属薄膜層 2 1 に吸収されるエネルギー量が少なくなる為、金属ドット 2 を形成しない場合があったり、金属ドット 2 の 1 ドットあたりの大きさが大きくなってしまったりする場合がある。

[0038] [エネルギーパルス光]

本発明のエネルギーパルス光 4 1 は、レーザーやキセノンフラッシュランプ等の光源 4 により照射される光のことであり、特にキセノンフラッシュランプより発せられる可視光帯域光であることが好ましい。

[0039] キセノンフラッシュランプは、内部にキセノンガスが封入され、その両端部に電源ユニットのコンデンサーに接続された陽極および陰極が配線された棒状のガラス管（放電管）と、該ガラス管の外周面上に付設されたトリガー電極とを備えている。キセノンガスは、電氣的に絶縁性であることから、コンデンサーに電荷が蓄積されていたとしても通常の状態では、ガラス管内に

電気は流れない。しかしながら、トリガー電極に高電圧を印加して絶縁を破壊した場合には、コンデンサーに蓄えられた電気が両端電極間の放電によってガラス管内に瞬時に流れ、そのときのキセノン原子あるいは分子の励起によって可視光帯域光、すなわち、 $200\text{ nm} \sim 800\text{ nm}$ の広帯域のスペクトルをもつフラッシュ光が放出される。図4、図5は、キセノンフラッシュランプより照射されるエネルギーパルス光41のスペクトルの一例である。このようなキセノンフラッシュランプにおいては、予めコンデンサーに蓄えられていた静電エネルギーが1マイクロ秒ないし100ミリ秒という極めて短いエネルギーパルス光に変換されることから、連続点灯の光源に比べて極めて強い光を照射し得るという特徴を有している。すなわち本発明においては、金属薄膜層21にエネルギーパルス光41を照射することにより、基板3をほとんど温度上昇させずに、金属薄膜層21を高速に加熱することができる。また極めて短い時間しか金属薄膜層21は加熱されないため、エネルギーパルス光41が消灯すると直ちに冷却され、基板3上に金属ドット2が形成される。この原理は定かではないが、前記金属薄膜層21が、連続被膜である場合、エネルギーパルス光41の照射によって金属薄膜層21が加熱されることにより、金属薄膜層21が分離し、分離後に金属が自己組織化することによって金属ドット2を形成している（いわゆるSK（Stranskii-Krastnov）モード）ものと推測される

[0040] 本発明の金属薄膜層21が形成された金属薄膜積層基板11にエネルギーパルス光41を照射する工程では、通常、金属薄膜層21表面側よりエネルギーパルス光41が照射（図3a）されるが、ベース基板層31に透明材料を選択した場合、基板の裏（金属薄膜層21が積層されていない面）側から照射し、ベース基板層31にエネルギーパルス光41を透過させて、金属薄膜層21に照射してもよい（図3b）。

[0041] 本発明における金属薄膜層21が形成された金属薄膜積層基板11にエネルギーパルス光41を照射する工程のエネルギーパルス光41を照射する面積は、特に限定するものではないが、最小照射面積は、 1 mm^2 以上であるこ

とが好ましく、より好ましくは、 100 mm^2 以上である。最大照射面積は、特に条件を設けるものではないが、好ましくは 1 m^2 以下である。

[0042] エネルギーパルス光41の1回の照射面積が 1 mm^2 より小さいと、生産性が低下してしまう場合がある。 1 mm^2 以上であると、生産性が良好であり、経済的にも有利となる。1回の照射面積が 1 m^2 を超えると、エネルギーパルス光照射装置の光源を広範囲に並べなければならず、またバッテリーやコンデンサーなど大容量のエネルギーを蓄えるための装置も必要となるばかりでなく、エネルギーを一瞬で放出するのでそれに伴う付帯装置も大掛かりなものとしなければならない場合がある。

[0043] 本発明の金属薄膜積層基板11にエネルギーパルス光41を照射する工程のエネルギーパルス光41を照射する照射エネルギーは、特に限定するものではないが、 0.1 J/cm^2 以上 100 J/cm^2 以下であることが好ましく、より好ましくは、 0.5 J/cm^2 以上 20 J/cm^2 以下である。照射エネルギーが 0.1 J/cm^2 より小さいと、照射範囲全域にわたって均一な金属ドット2を形成することができない場合がある。照射エネルギーが 100 J/cm^2 より大きいと、金属薄膜層21が必要以上に加熱されてしまい、蒸発してしまったり、金属薄膜層21の加熱によって基板3が間接的に加熱されダメージを受けてしまう場合があったり、エネルギー量が過剰であることにより経済的にも不利になる場合がある。照射エネルギーが 0.1 J/cm^2 以上 100 J/cm^2 以下であると、照射領域全域にわたって均一な金属ドット2を形成することができ、経済的にも好ましい。

[0044] 本発明の金属薄膜積層基板11にエネルギーパルス光41を照射する工程では、エネルギーパルス光41を1回または複数回照射することが好ましい。通常、1回の照射で前記金属薄膜層21を加熱することによって金属ドット2を形成することができるが、所望の大きさや分布または、基板3の熱的ダメージを最小限に留めるために1回の照射エネルギーを下げ、1秒間に照射する回数(Hz)を設定することにより、複数回連続照射(パルス照射)することで所望の金属ドット基板1を得ることもできる。

[0045] 本発明の金属薄膜層 2 1 が形成された金属薄膜積層基板 1 1 にエネルギーパルス光 4 1 を照射する工程のエネルギーパルス光 4 1 を照射する総時間は、50 マイクロ秒以上 100 ミリ秒以下が好ましい。より好ましくは、100 マイクロ秒以上 20 ミリ秒以下であり、更に好ましくは、100 マイクロ秒以上 5 ミリ秒以下である。50 マイクロ秒より短いと照射範囲全域にわたって金属ドット 2 を形成することができない場合がある。100 ミリ秒より大きいと、金属薄膜層 2 1 を加熱する時間が長くなり、基板 3 に熱的ダメージを与える場合があり、また生産性が低下したりする場合がある。50 マイクロ秒以上 100 ミリ秒以下であると、照射領域全域にわたって均一な金属ドットを形成することができ、生産性も良好であり、経済的にも好ましい。

[0046] 本発明の金属薄膜積層基板 1 1 にエネルギーパルス光 4 1 を照射する工程は、ロールツーロールで行うことができる。具体的には、図 7 に示すフィルム状の金属薄膜積層基板 1 1 を巻き出し、エネルギーパルス光 4 1 を照射するユニット 7 を通過させ、基板の表面に金属ドット 2 を形成し、金属ドット基板 1 とし、巻き取ることによりロール状の金属ドット基板 1 のフィルムロールを形成することもできる。

[0047] [表面プラズモン]

本発明の金属ドット基板 1 は、LSPR を利用した LSPR センサおよび LSPR センサ用電極基板に用いることができる。

[0048] 前記 LSPR センサ等は光の波長程度またはそれ以下の大きさの金属ドットの表面に表面プラズモンを励起することにより、吸収、透過、反射などの光学特性、非線形光学効果、磁気光学効果、表面ラマン散光を制御したり向上させたりすることを利用して検知している。光の波長より金属ドットが大きい場合は表面プラズモンを励起させることが難しくなる場合がある。

[0049] プラズモンは、バルク状の金属中で自由電子ガス・プラズマが集団運動して発生する電荷密度の振動波であり、通常のプラズモンである体積プラズモンは縦波即ち疎密波であるため、光波、すなわち横波である電磁波によっては励起されないが、表面プラズモンはエバネッセント光（近接場光）で励起

することができる。これは表面プラズモンがエバネッセント光を伴っており、それと入射したエバネッセント光との相互作用でプラズマ波を励起できるためである。ここで入射光からエバネッセント光を発生させて、表面プラズマ波のエバネッセント光と相互作用させるには、作製方法の容易さから金属を微小化する方法が好ましい。

実施例

[0050] 次に実施例を示して、本発明の金属ドット基板の製造方法について具体的に説明する。

[0051] [金属ドットの最大外径、および金属ドット間距離の測定方法]

走査電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジーズ製「S-3400N」）を用い、金属ドット基板表面を $500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$ 面積が入るように二次電子像（ $\times 200$, 000 倍）を撮影した（図8a）。このときの画像サイズは $650\text{ nm} \times 500\text{ nm}$ 、ピクセル数は $1,280$ ピクセル $\times 1,024$ ピクセル、1ピクセルの大きさは $0.48\text{ nm} \times 0.48\text{ nm}$ であった。その撮影画像の $100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$ に相当する部分を抜き出し（図8b）、SPM画像解析用ソフトウェア（Image Metrology A/S社製SPIPTM）を使用しGRAIN解析を実施し、撮影画像面積 $100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$ の範囲にある10点の金属ドットを抜き出し、前記10点の金属ドットそれぞれについて最大外径、および各金属ドット間距離を測定した。1つの金属ドットの最大外径が 100 nm を超える場合は、 $500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$ に相当する部分を抜き出し、同様に最大外径、および各金属ドット間距離を測定した。ここで最大外径とは、金属ドットを真上から観察した際に1つの金属ドットをすべて含むことができる最小の円の半径をいう。なお、最大外径については、金属ドットが2連状物や複数連なった数珠状物等の場合は、2連状物や数珠状物等が含まれる最大の半径を最大外径とした。また、金属ドット間距離は任意の1つの金属ドットの周辺に存在する金属ドットのうち、任意の1つの金属ドットの外縁から最も距離の短い金属ドットの外縁までの距離を測定した。

[0052] なお、1枚の撮影画像中に金属ドットが10点未満の場合はさらに画像を撮影し、複数の画像中の金属ドットの合計が10点となるようにした。その作業を合計10回行ない平均し、表1の値とした（すなわち、表1の最大外径の最大値は個々の最大値10点の平均値であり、表1の平均値は10点×10回＝合計100点の平均値であり、表1の最小値は個々の最小値10点の平均値を表している）。

[0053] また、撮影画像100nm×100nm、または500nm×500nmの枠外に一部切れている金属ドットについては、各測定項目の算出が不可能なため、前記10点の金属ドットに含めなかった。

[0054] [金属ドット占有率の測定方法]

走査電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジーズ製「S-3400N」）を用い、金属ドット基板表面を500nm×500nmの面積が入る様に二次電子像（×200,000倍）を撮影した。このときの画像サイズは650nm×500nm、ピクセル数は1,280ピクセル×1,024ピクセル、1ピクセルの大きさは0.48nm×0.48nmであった。その撮影画像の100nm×100nmに相当する部分を抜き出し、SPM画像解析用ソフトウェア（Image Metrology A/S社製SPIPTM）を使用しGRAIN解析を実施し、面積100nm×100nmの金属ドット部分の占有率を算出した。1つの金属ドットの最大外径が100nmを超える場合は、500nm×500nmに相当する部分を抜き出し、同様に面積500nm×500nmの金属ドット部分の占有率を算出した。なお、n数は10にて行った（すなわち、任意の金属ドット基板表面の撮影画像を10枚抜き出しそれぞれについて占有率を算出し、それら10枚の平均値を表1の値とした）。

[0055] [金属ドットの高さの測定方法]

原子間力顕微鏡（BRUCEK社製、Dimension (R) Icon (TM) ScanAsyst）を用いて、100nm×100nmの金属ドット基板表面形状測定を行なった。1つの金属ドットの最大外径が100nm

mを超える場合は、面積 $500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$ の金属ドット基板表面形状測定を行なった。その測定画面から任意の金属ドットを10点抜き出し、高さを計測して高さの最大値、最小値および平均値を算出した。その作業を合計10回行ない平均し、表1の値とした（すなわち、表1の最大値は個々の最大値10個の平均値であり、表1の平均値は10点 $\times$ 10回＝合計100点の平均値であり、表1の最小値は個々の最小値10点の平均値を表している）。

[0056] （実施例1）

基板として $50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ の大きさの $100\text{ }\mu\text{ m}$ の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（以下PETという）（“ルミラー”（登録商標）、タイプT60、東レ（株）製）を用意した。次いで、99.999質量%白金（Pt）をターゲットとし、スパッタリング装置IB-3（（株）エイコー・エンジニアリング製）を用いて膜厚さ 10 nm のPt薄膜層を基板の上に形成した。次に、Pt薄膜層側から $30\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ の範囲に、図4で示されるスペクトルを放出するキセノンガスランプLH-910（Xenon製）を用いて、2,500Vの電圧をコンデンサーに蓄えたのち、トリガーに高電圧の印加を加え、エネルギーパルス光を2ミリ秒間で1回照射を行なった。このときの基板とパルス光光源の距離は、 20 mm であった。同じ照射条件でエネルギーメーター（Ophir社製VEGA）を用いて照射エネルギーの測定を行なったところ、 $5.0\text{ J}/\text{cm}^2$ であった。

[0057] （実施例2）

基板として $50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ の大きさの $50\text{ }\mu\text{ m}$ のポリイミドフィルム（以下PIという）（“カプトン”（登録商標）、タイプH、東レ・デュポン（株）製）を用意した。次いで、99.999質量%金（Au）をターゲットとし、実施例1と同様にスパッタリングを行ない、膜厚さ 20 nm のAu薄膜層を基板の上に形成した。次にAu薄膜層と反対側（基板側）から $30\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ の範囲に、エネルギーパルス光を、キセノンガスランプLH-910（Xenon製）を用いて、2,500Vの電圧をコンデンサー

に蓄えたのち、トリガーに高電圧の印加を加え、エネルギーパルス光を2ミリ秒間の照射を、5秒おきに行ない、合計20回の連続照射を行なった。このときの照射エネルギーの測定を行なったところ、合計 98.0 J/cm^2 であった。

[0058] (実施例3)

基板として $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ の大きさの $188 \mu\text{m}$ のシクロオレフィンコポリマーフィルム（以下COPという）（“ゼオノア”（登録商標）、タイプZF16、日本ゼオン（株）製）を用意した。次いで、99.99質量%銀（Ag）をターゲットとし、実施例1と同様にスパッタリングを行ない、膜厚さ 3 nm のAg薄膜層を基板の上に形成した。次に、Ag薄膜層側から $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ の範囲に、エネルギーパルス光を、キセノンガスランプLH-910（Xenon製）を用いて、2,500Vの電圧をコンデンサーに蓄えたのち、トリガーに高電圧の印加を加え、エネルギーパルス光を、100マイクロ秒で1回の照射を行なった。このときの照射エネルギーの測定を行なったところ、 3.8 J/cm^2 であった。

[0059] (実施例4)

基板として幅 350 mm の $100 \mu\text{m}$ のPET（“ルミラー”（登録商標））、タイプT60、東レ（株）製のロールを用意した。次いで、99.9999質量%銅（Cu）を用いて、ロールツーロールのマグネトロンスパッタ装置（UBMS-W35、（株）神戸製鋼所製）でスパッタリングを行ない、膜厚さ 50 nm のCu薄膜層を形成した。次に、図5で示されるスペクトルを放出するパルス光照射装置（PulseForge3300、米国Novacentrix社製）を用いて、800Vの電圧をコンデンサーに蓄えたのち、 $150 \text{ mm} \times 75 \text{ mm}$ の範囲に200マイクロ秒のエネルギーパルス光が、10回照射されるようにパルス周波数を 20 Hz 、フィルム搬送速度を 9 m/分 とし、ロールツーロールでフィルムロールの幅中央部 150 mm 部分をエネルギーパルス光照射したフィルムロールを30m作成した。同じ照射条件でエネルギーメーターを用いて照射エネルギーの測定を行なっ

たところ、 25.2 J/cm^2 であった。

[0060] (実施例5)

基板として $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ の大きさの $100 \mu\text{m}$ のPET (“ルミラー” (登録商標)、タイプU34、東レ (株) 製) を用意した。次いで、99.999質量%白金 (Pt) をターゲットとし、実施例1と同様にスパッタリングを行ない、膜厚さ 10 nm のPt薄膜層を基板の上に形成した。次に、Pt薄膜層側から、図5で示されるスペクトルを放出するパルス光照射装置 (Pulse Forge 1200、NoveCentrix社製) を用いて、 450 V の電圧をコンデンサーに蓄えたのち、 $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ の範囲に、エネルギーパルス光を2ミリ秒間で1回照射を行なった。同じ照射条件でエネルギーメーターを用いて照射エネルギーの測定を行なったところ、 7.7 J/cm^2 であった。

[0061] (実施例6)

スパッタリングのターゲットに99.999質量%銀 (Ag) を使用した以外は実施例5と同様に照射を行なった。

[0062] (実施例7)

基板として $50 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$ の大きさの $100 \mu\text{m}$ の薄板ガラス (日本電気硝子 (株) 製) を用いた以外は実施例5と同様に $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ の範囲に、エネルギーパルス光を2ミリ秒間で1回照射を行なった。

実施例1～3、5～7で、煩雑なプロセスを必要とせず、基板材質の耐熱性に制限が無く、低コストで金属ドットを形成することができた。また実施例4でロールツーロールでも形成することができ、短時間で大量の金属ドット基板を提供することができることがわかった。

[0063] (実施例8)

基板として、 $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ の大きさの $100 \mu\text{m}$ のPET (“ルミラー” (登録商標)、タイプT60、東レ (株) 製) を用意した。次いでITOをスパッタリングし、表面抵抗値が $300 \Omega/\square$ の導電層32を形成した。次いで、酸化チタンゾル溶液 (石原産業株式会社製、タイプSLS-2

1、粒子径20ナノメートル)を、スピンドーターを用いて塗布し、100℃で30分間の乾燥処理を行なった。続いて、99.999質量%金(Au)をターゲットとし、実施例1と同様にスパッタリングを行ない、膜厚さ5nmのAu薄膜層を基板の上に形成した。次に、Au薄膜層側から50mm×50mmの範囲に、パルス光照射装置(PF-1200、NovaCentrix社製)を用いて、350Vの電圧をコンデンサーに蓄えたのち、トリガーに高電圧の印加を加え、Au膜側にエネルギーパルス光を1ミリ秒間で1回照射を行なった。エネルギーメーターを用いて照射エネルギーの測定を行なったところ、2.3J/cm²であった。

[0064] (実施例9)

基板として、50mm×50mmの大きさの100μmのPET(“ルミラー”(登録商標)、タイプT60、東レ(株)製)を用意した。次いでITOをスパッタリングし、表面抵抗値が300Ω/□の導電層32を形成した。続いて、スパッタリング法により200nmの酸化ニオブによる半導体層31を形成した。さらに、実施例8と同法で20nmのAu金属膜を形成し、実施例8と同様にして、350Vの電圧をコンデンサーに蓄えたのち、Au膜側にエネルギーパルス光を1.8ミリ秒間で1回照射を行なった。エネルギーメーターを用いて照射エネルギーの測定を行なったところ、3.8J/cm²であった。

[0065] (実施例10)

基板として、50mmφ、厚さ2mmのパイレックス(登録商標)ガラス板(東京硝子器械製)を用意した。次いでITOをスパッタリングし、表面抵抗値が300Ω/□の導電層32を形成した。次いで、酸化チタンゾル溶液(石原産業株式会社製、タイプSLS-21、粒子径20ナノメートル)を、スピンドーターを用いて塗布し、100℃で30分間の乾燥処理を行なった。続いて、99.999質量%銀(Ag)をターゲットとし、実施例1と同様にスパッタリングを行ない、膜厚さ8nmのAg薄膜層を基板の上に形成した。次に、Ag薄膜層側から50mmφの範囲に、実施例8と同様に

して、300Vの電圧をコンデンサーに蓄えたのち、トリガーに高電圧の印加を加え、エネルギーパルス光を1ミリ秒間で1回照射を行なった。エネルギーメーターを用いて照射エネルギーの測定を行なったところ、 3.4 J/cm^2 であった。

[0066]

[表1]

	基板	金属	厚さ (nm)	照射エネルギー (J/cm ²)	金属ドット							占有率 (%)
					最大外径 (nm)			高さ (nm)			金属ドット間距離 (nm)	
					最大値	平均値	最小値	最大値	平均値	最小値		
実施例1	PETフィルム	Pt	10	5.0	44	30	7	22	15	5	36	18
実施例2	PIフィルム	Au	20	98.0	48	39	16	35	29	10	59	66
実施例3	COPフィルム	Ag	3	3.8	20	18	5	8	6	1	15	20
実施例4	PETフィルム	Cu	50	25.2	87	56	20	90	72	30	10	65
実施例5	PETフィルム	Pt	10	7.7	69	53	23	20	16	4	17	31
実施例6	PETフィルム	Ag	10	7.7	113	74	48	21	14	6	24	36
実施例7	ガラス	Pt	10	7.7	76	64	24	19	13	3	22	40
実施例8	PETフィルム/ITO/TiO ₂	Au	5	2.3	35	21	2	31	19	2	31	19
実施例9	PETフィルム/ITO/Nb ₂ O ₅	Au	20	3.8	51	44	12	41	29	11	8	73
実施例10	ガラス/ITO/TiO ₂	Ag	8	3.4	18	11	4	13	10	4	4	81

[0067] 実施例 2、および実施例 6 から実施例 10 の金属ドット積層フィルムを分光光度計（島津製作所製 UV-3150）を用いて吸光度の測定を行ない、表 2 に示す波長に表面プラズモン共鳴に由来する吸光ピークを示していることが確認できた。

[0068] [表2]

	吸光度ピーク波長(nm)	吸光度
実施例2	632	0.43
実施例6	410	0.55
実施例7	597	0.63
実施例8	584	0.49
実施例9	403	0.76
実施例10	571	0.81

[0069] 実施例 8 から実施例 10 で作成した金属ドット基板 1 と、スペーサーのベース基板 511 の両面にスペーサーの粘着層 512、および中心部に円形抜き加工し、液体注入スペース、電解液 53 を有する厚さ $140\mu\text{m}$ のスペーサー 51、対極のベース基板 521 の片面に $300\mu\text{m}$ の対極の金属層 522（Pt 金属板）を配した対極 52 を用いてセルを作成した。次いで、スペーサー 51 の液体注入スペース 53 に、硫酸鉄 7 水和物を 0.1 M、硫酸鉄（III） n 水和物（ $n=6\sim 9$ ）を 0.025 M、硫酸ナトリウム 1.0 M を含む電解液を注入し、光電変換測定セル 5 を作成した（図 9 a，図 9 b）。

[0070] 次いで、金属積層基板 1 の導電層 32 と対極 52 の金属層 522 からリード線を取り出し、電流計 6 を接続した。

[0071] 続いて、光電変換測定セル 5 の金属積層基板側から光源 4（英弘精機株式会社製、SS-200X1L、2,500W キセノンランプ、放射照度 10

0 mW/cm²) より光を照射したところ、表3に示す電流が流れていることが確認できた。

[0072] [表3]

	電流値(μ A/cm ²)
実施例8	85
実施例9	125
実施例10	60

[0073] [金属ドット基板の用途]

本発明の金属ドットの製造方法では、均一な金属ドット基板が得られるため、得られた金属ドット基板は微細なドットパターンが必要とされる電子デバイス部品に好ましく用いられる。例えば、金属ドットを光電変換素子として用いることにより、太陽電池の電極部材として利用することができる。また、微細な金属ドットを、微細配線パターンを印刷する印刷基材として用いることもできる。さらに、金属ドットに特定の酵素と反応するタンパク質やDNA等を結合させる、いわゆるリガンドを修飾することにより、生体分子を検出するLSPRセンサやLSPRセンサ電極用基板を作成することもできる。

[0074] また、本発明の金属ドットの製造方法では、エネルギーパルス光の照射により、簡便に所望の面積の金属ドット基板を短時間で得られるため、生産コスト面や環境面でも優れており、様々な電子機器や光学機器等に広く用いることができる。

産業上の利用可能性

[0075] 本発明の金属ドット基板の製造方法により得られる金属ドット基板は、光

電子デバイス、発光素材、太陽電池の素材、電子回路基板等の電子デバイス部品に好適に用いることができる。

符号の説明

- [0076] 1 : 金属ドット基板
- 1 1 : 金属薄膜積層基板
 - 2 : 金属ドット
 - 2 1 : 金属薄膜層
 - 2 2 : 単体の金属ドット
 - 2 3 : 2 連状物の金属ドット
 - 2 4 : 数珠状物の金属ドット
 - 3 : 基板
 - 3 1 : ベース基板層
 - 3 2 : 導電層
 - 3 3 : 半導体層
 - 4 : 光源
 - 4 1 : エネルギーパルス光
 - 5 : 光電変換測定セル
 - 5 1 : スペーサー
 - 5 1 1 : スペーサーのベース基板
 - 5 1 2 : スペーサーの粘着層
 - 5 2 : 対極
 - 5 2 1 : 対極のベース基板
 - 5 2 2 : 対極の金属層
 - 5 3 : 液体注入スペース、電解液
 - 6 : 電流計
 - 7 : エネルギーパルス光を照射するユニット

請求の範囲

- [請求項1] 基板上に、金属が含まれる金属ドットが、最大外径および高さがいずれも $0.1\text{ nm} \sim 1,000\text{ nm}$ の範囲で、島状に複数存在していることを特徴とする金属ドット基板。
- [請求項2] 前記基板が、少なくともプラスチックフィルムを含むことを特徴とする請求項1に記載の金属ドット基板。
- [請求項3] 前記プラスチックフィルムの厚みが $20\text{ }\mu\text{m} \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項2に記載の金属ドット基板。
- [請求項4] 前記プラスチックフィルムが、ポリエステルフィルムであることを特徴とする請求項2または3に記載の金属ドット基板。
- [請求項5] 前記金属ドットの単位面積当たりの占有率が $10\% \sim 90\%$ であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の金属ドット基板。
- [請求項6] 前記基板が、導電層および／または半導体層を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の金属ドット基板。
- [請求項7] 前記基板上に金属薄膜層を形成する工程と、金属薄膜層が形成された基板にエネルギーパルス光を照射する工程とを含むことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の金属ドット基板の製造方法。
- [請求項8] 前記金属薄膜層が形成された基板にエネルギーパルス光を照射する工程のエネルギーパルス光が、キセノンフラッシュランプより発せられる可視光帯領域光であることを特徴とする請求項7に記載の金属ドット基板の製造方法。
- [請求項9] 前記金属薄膜層が形成された基板にエネルギーパルス光を照射する工程のエネルギーパルス光を照射する面積が、 1 mm^2 以上であることを特徴とする請求項7または8に記載の金属ドット基板の製造方法。
- [請求項10] 前記金属薄膜層が形成された基板にエネルギーパルス光を照射する工程のエネルギーパルス光を照射する照射エネルギーが、 0.1 J/cm^2 以上 100 J/cm^2 以下であることを特徴とする請求項7～

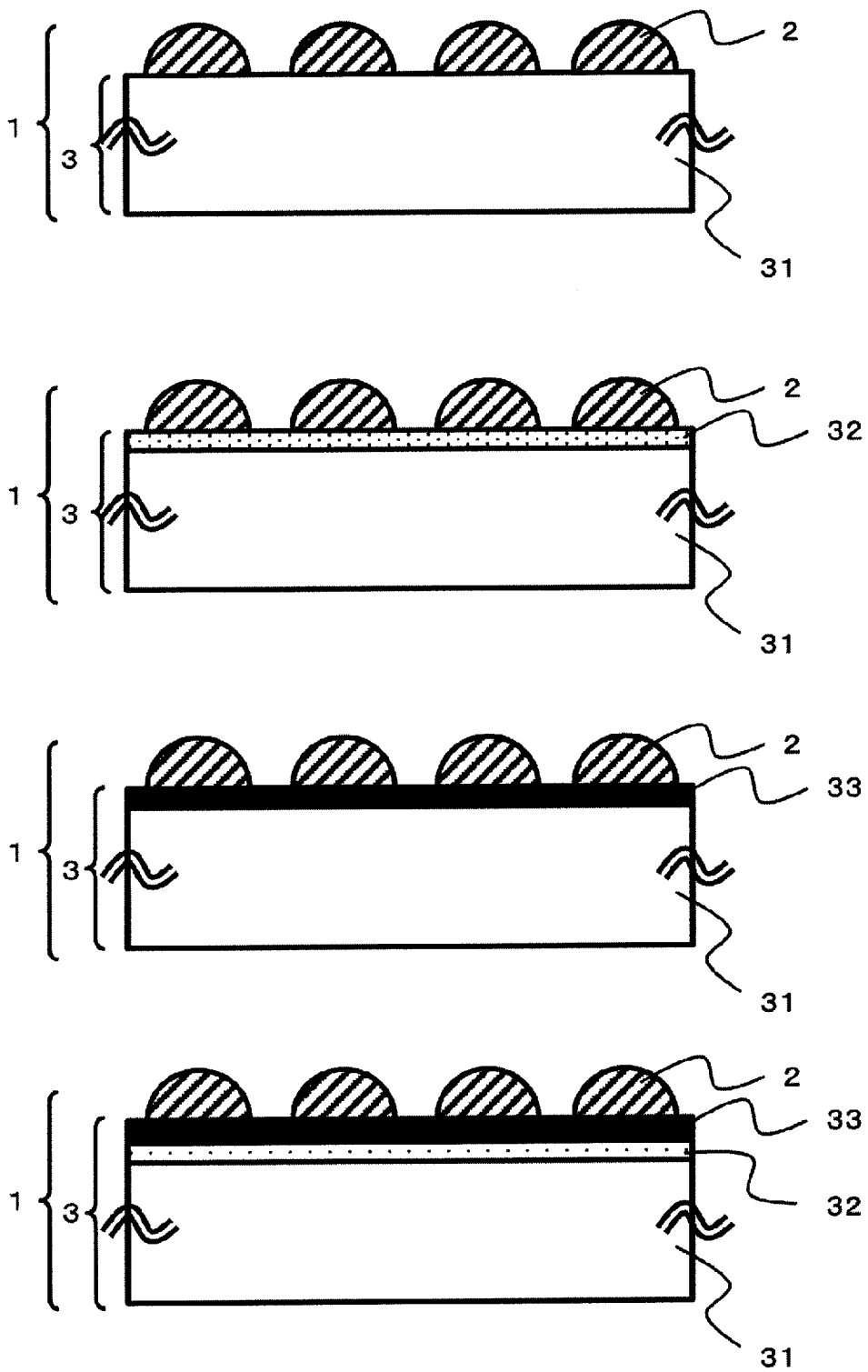
9のいずれかに記載の金属ドット基板の製造方法。

[請求項11] 前記金属薄膜層が形成された基板にエネルギーパルス光を照射する工程のエネルギーパルス光を照射する総時間が、50マイクロ秒以上100ミリ秒以下であることを特徴とする請求項7～10のいずれかに記載の金属ドット基板の製造方法。

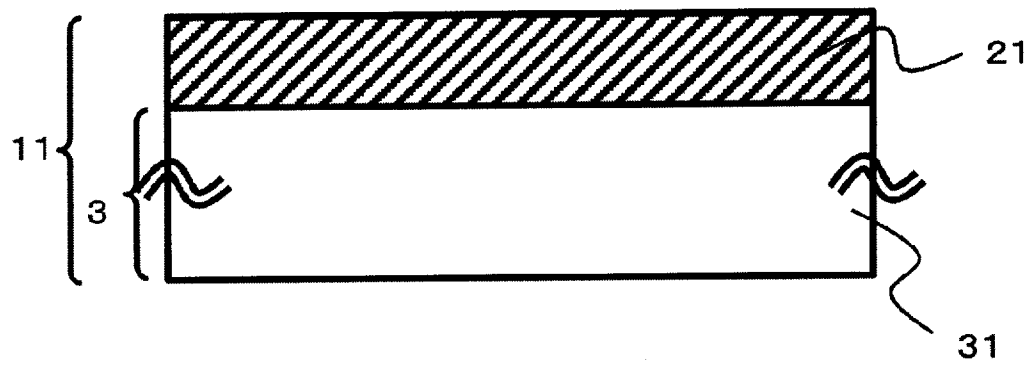
[請求項12] 前記金属薄膜層が、スパッタリング法および／または蒸着法により形成されたことを特徴とする請求項7～11のいずれかに記載の金属ドット基板の製造方法。

[請求項13] 請求項1～12のいずれかに記載の金属ドット基板を用いた電子回路基板。

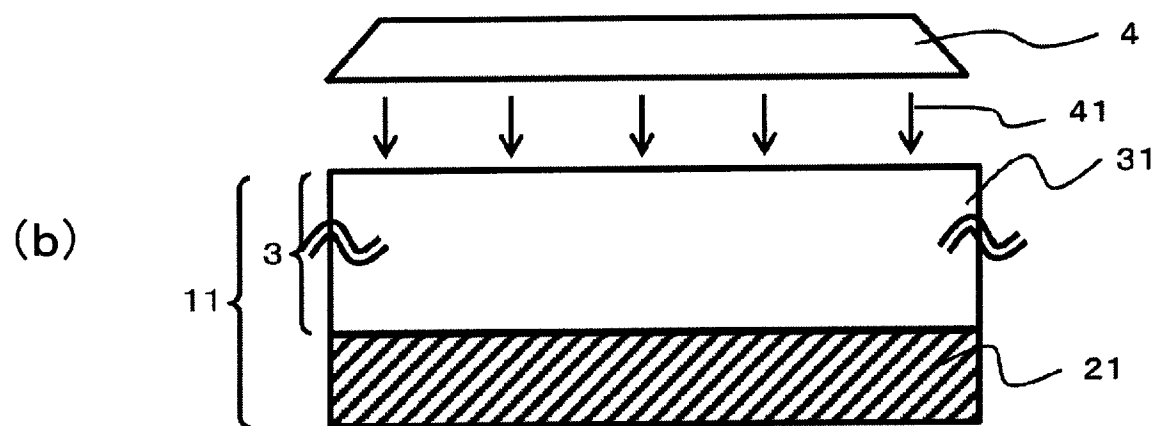
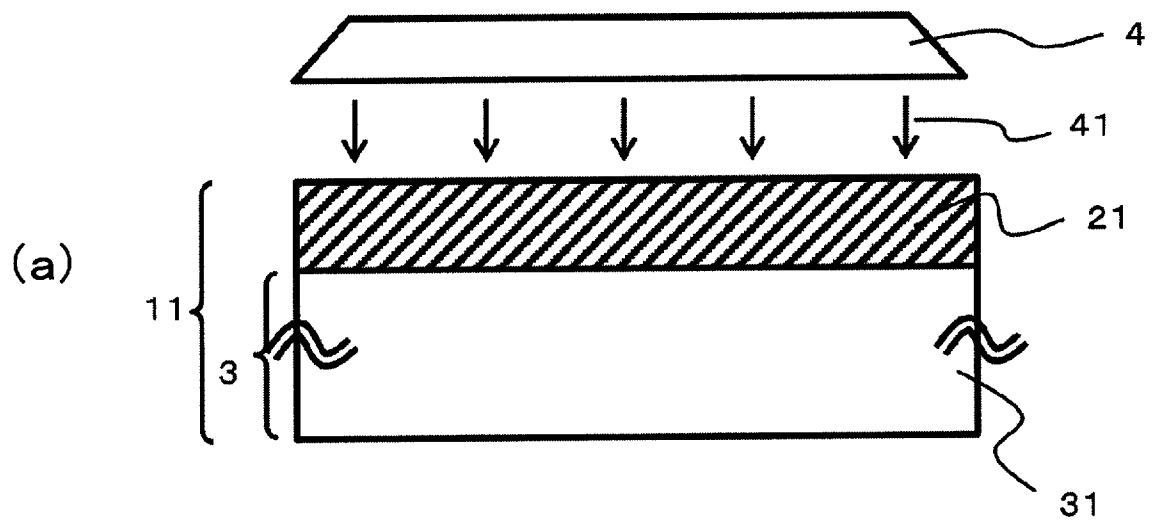
[図1]



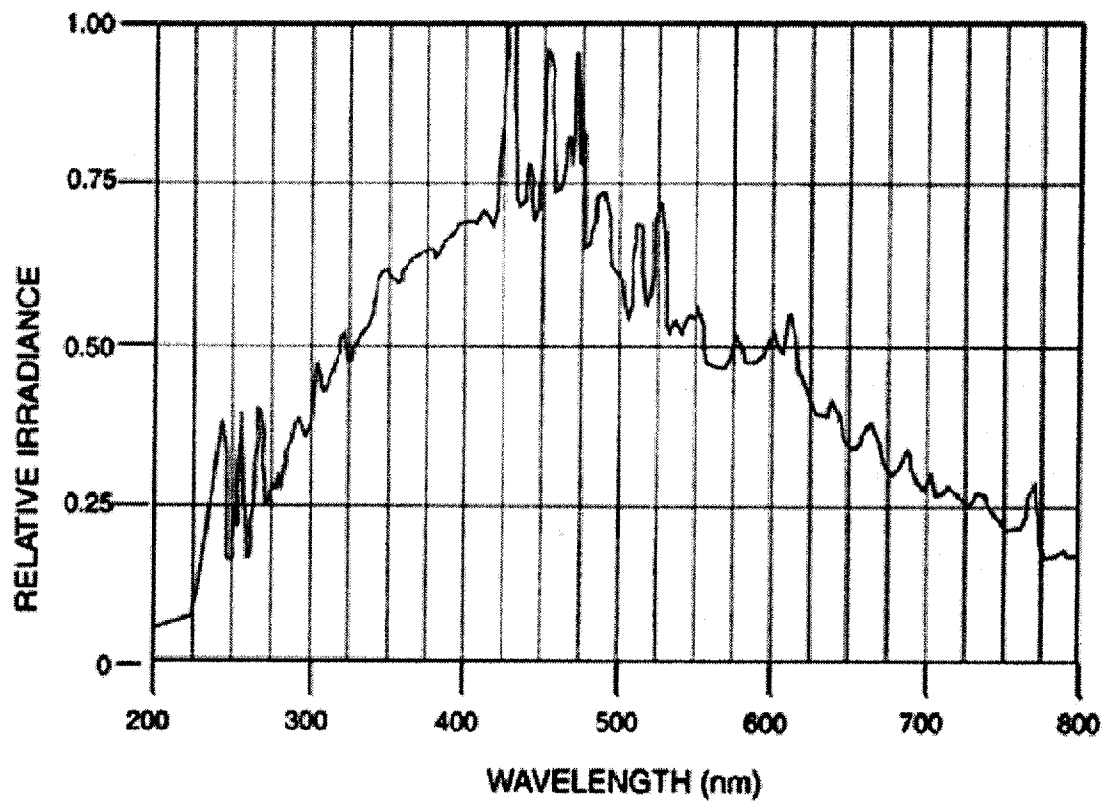
[図2]



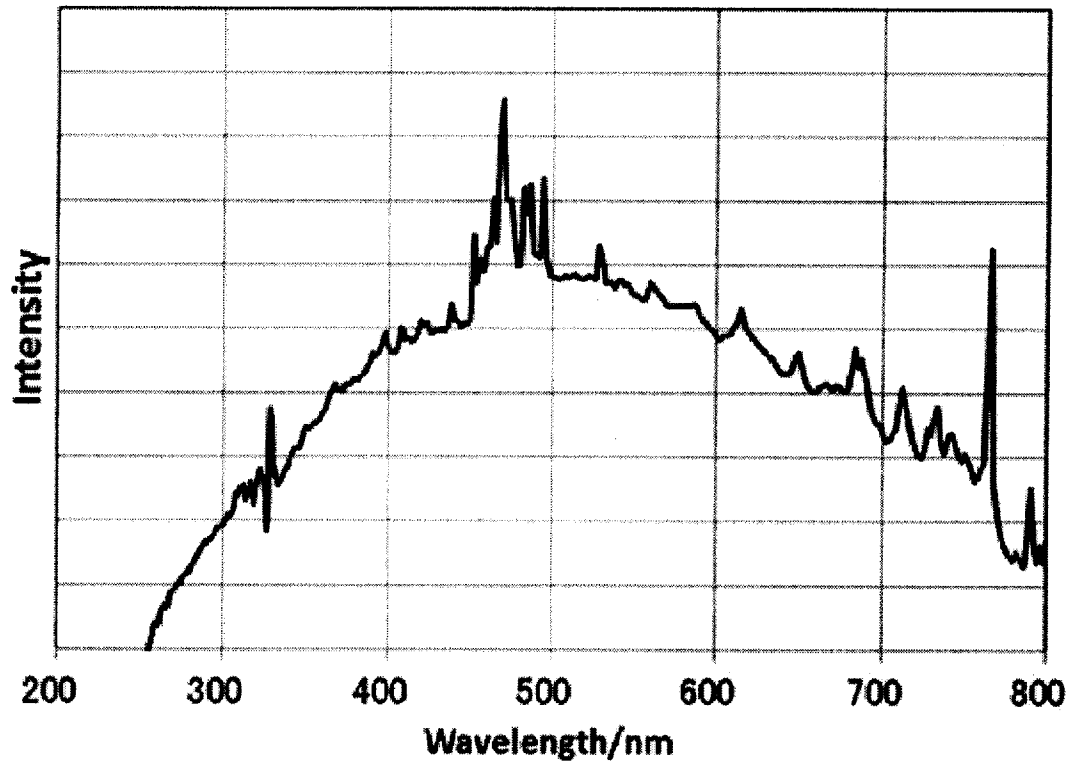
[図3]



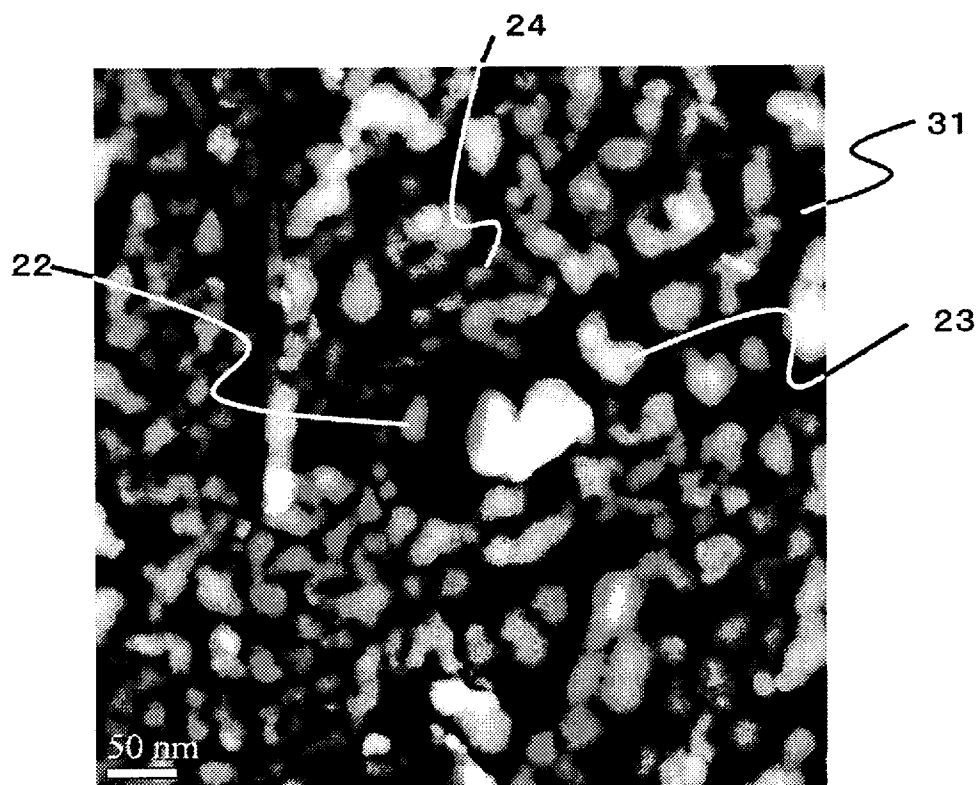
[図4]



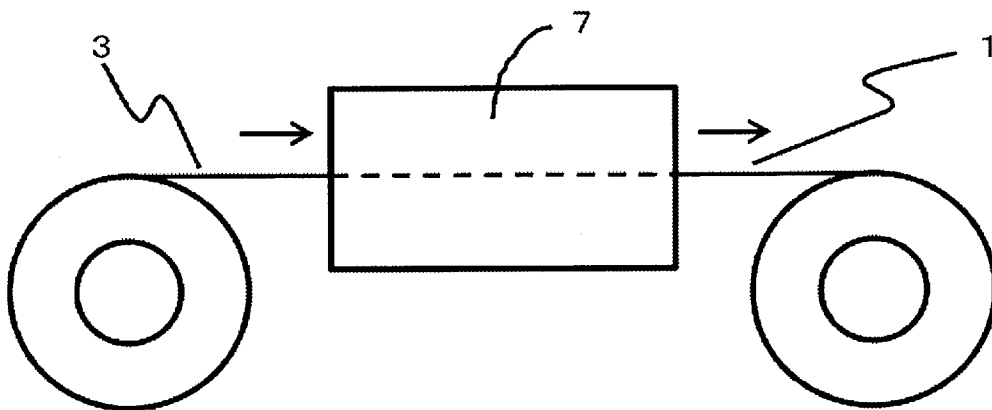
[図5]



[図6]

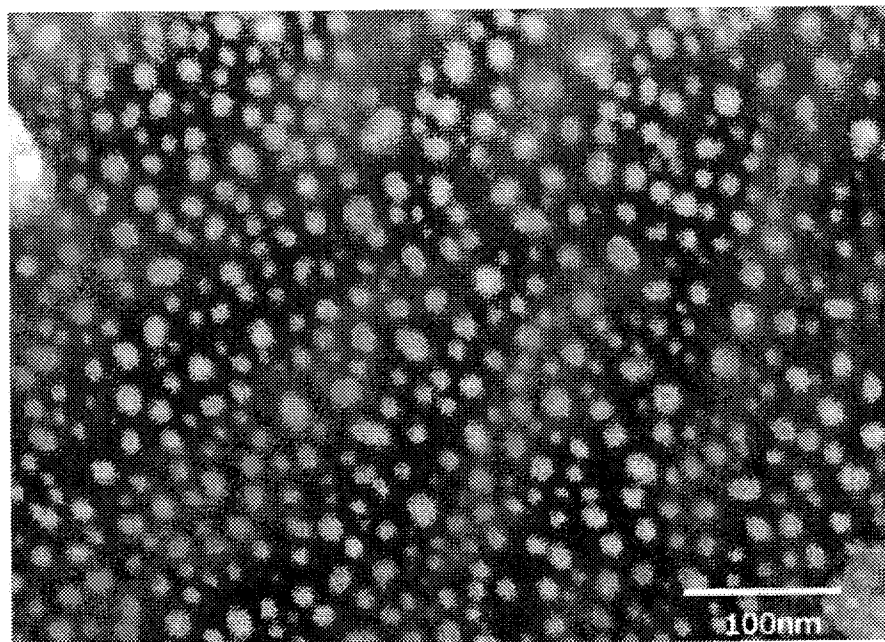


[図7]

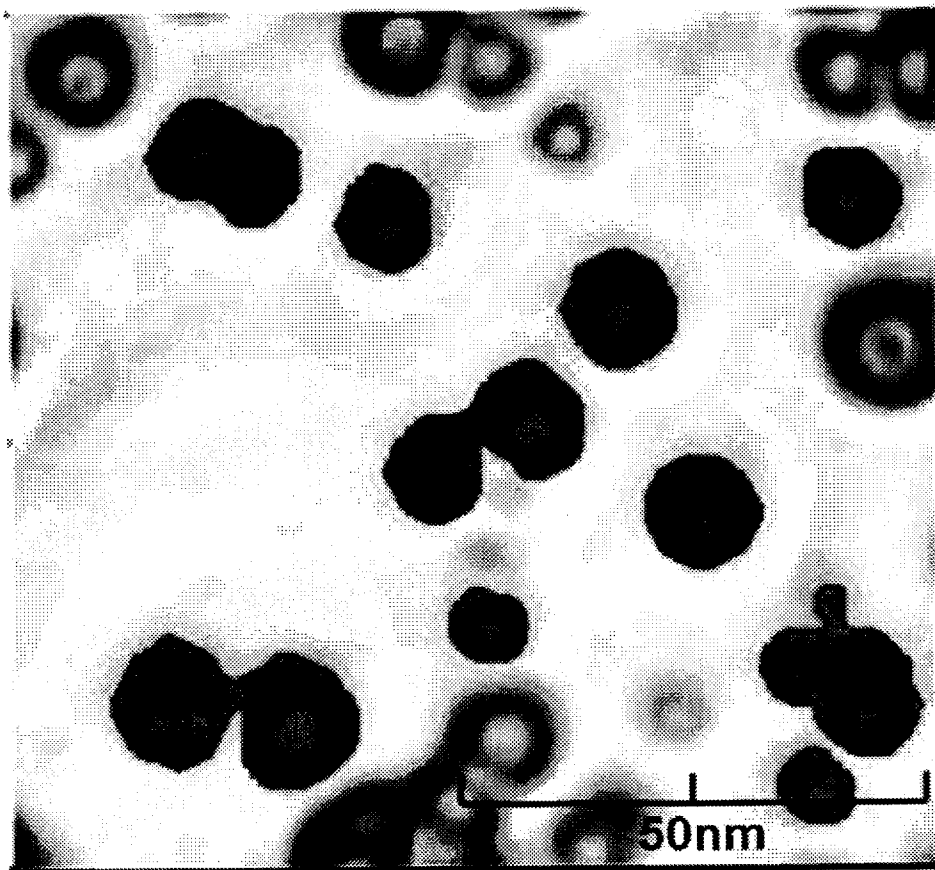


[図8]

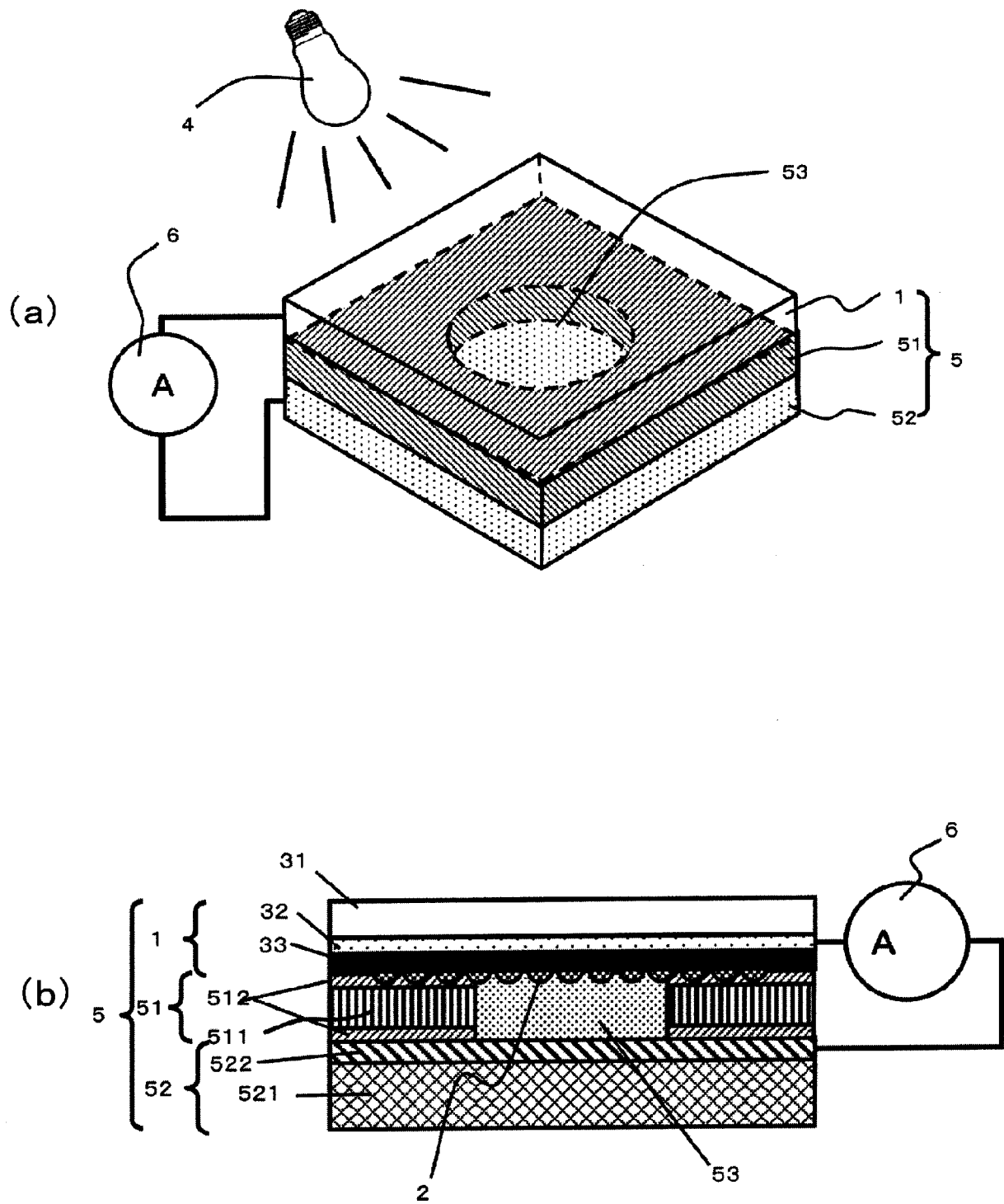
(a)



(b)



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083189

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/58(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C23C14/14(2006.01)i, G01N21/41(2006.01)n

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)

C23C14/58, B82Y30/00, B82Y40/00, C23C14/14, G01N21/41

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2007-218900 A (Canon Inc.), 30 August 2007 (30.08.2007), paragraphs [0020], [0025], [0026], [0044] & US 2010/0178713 A1 & WO 2007/083817 A1	1, 5, 6, 13 2-4, 7-12
X	JP 2012-30340 A (Tokyo Institute of Technology), 16 February 2012 (16.02.2012), paragraphs [0002], [0010], [0016], [0019], [0021] (Family: none)	1, 5, 6, 13
X	JP 2010-153612 A (Hiroshima University), 08 July 2010 (08.07.2010), claims; paragraphs [0001], [0047], [0061] (Family: none)	1, 5, 6, 13

☒ 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
21 January, 2014 (21.01.14)

Date of mailing of the international search report
28 January, 2014 (28.01.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083189

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-223016 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 09 August 2002 (09.08.2002), claims; paragraphs [0013], [0016] (Family: none)	1-6, 13
X	JP 8-186245 A (Sony Corp.), 16 July 1996 (16.07.1996), claims; paragraphs [0002], [0034], [0035] (Family: none)	1, 5, 7, 9-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C14/58(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C23C14/14(2006.01)i, G01N21/41(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. C23C14/58, B82Y30/00, B82Y40/00, C23C14/14, G01N21/41

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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)

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 A	JP 2007-218900 A（キヤノン株式会社）2007.08.30, 段落【0020】 , 【0025】 , 【0026】 , 【0044】 & US 2010/0178713 A1 & WO 2007/083817 A1	1, 5, 6, 13 2-4, 7-12
X	JP 2012-30340 A（国立大学法人東京工業大学）2012.02.16, 段落【0002】 , 【0010】 , 【0016】 , 【0019】 , 【0021】（ファミリーなし）	1, 5, 6, 13
X	JP 2010-153612 A（国立大学法人広島大学）2010.07.08, 特許請求の範囲, 段落【0001】 , 【0047】 , 【0061】（ファミリーなし）	1, 5, 6, 13

☒ 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

2 1 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

田中 則充

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

9 7 3 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
X	JP 2002-223016 A (松下電器産業株式会社) 2002. 08. 09, 特許請求の範囲, 段落【0013】, 【0016】 (ファミリーなし)	1-6, 13
X	JP 8-186245 A (ソニー株式会社) 1996. 07. 16, 特許請求の範囲, 段落【0002】, 【0034】, 【0035】 (ファミリーなし)	1, 5, 7, 9-13