

研究課題別評価

1 研究課題名:無電解めっきのサイズ依存性とナノ光デバイスへの応用

2 研究者氏名:物部 秀二

3 研究の狙い:

90年代半ば頃まで、金属堆積法として広く応用される無電解めっきにおいては、制御可能なその臨界面サイズはサブミリメートルオーダーであるとされていたが、研究者はサブマイクロからナノメートルの領域においても選択的コーティングの臨界面サイズが存在すること、すなわち、ナノメートルサイズの先端径を持つよう先細り加工されたガラスファイバーに無電解めっきにより金属コーティングを行うと、サブミクロンサイズの末梢部分にのみ金属析出が生じないという現象を発見した。このナノ領域のサイズ依存無電解金属めっきをテーパ構造を持つ石英ガラスに適用すれば、サイズ効果は金属開口を自己形成する役割を果たし、テーパ先端にナノオーダーの開口を自動的に組織することができる。しかし、このようなサイズ依存性を示す無電解めっきについては、メカニズムや時間的ダイナミクス、その制御方法も、いまだよく知られていない。本研究においては、それらの解明を通して、無電解めっきのサイズ依存効果を制御する物理的・化学的技術の創出を目指す。また、この制御技術は、ナノ光学デバイス製造技術への応用が期待される。具体的には回折限界を超える高分解能近接場光学顕微鏡の必須デバイスである光プローブの光開口形成技術の開発を行う。

4 研究成果:

(1) サイズ依存性制御技術

① 化学的手法:重金属イオンのめっき浴への添加効果

重金属 Pb イオンを無電解ニッケルめっき浴に添加し、濃度を 0.01~1mg/L で変化させることにより、pH5~7の十分な堆積速度を持つ種々のニッケルめっき液に対して、先端がニッケルめっき膜から突出したニッケルコート先鋭化ファイバーが得られた。最小開口径は 20nm である。また、その濃度を変化させることにより、サブミクロンオーダーでの臨界面サイズの制御が可能であった。ここで、Pb は先端の未析出部分においては、持続的な自己触媒ニッケルめっきが立ち上がる前に析出して、触媒能を失わせ、めっき領域においては水素発生反応を抑制する効果を持つ。先鋭化ファイバーにサイズ依存めっきを行うための効果的な添加剤として Pb のほかに Bi が確認されている。

② 物理的手法:超音波攪拌

めっき浴組成を変化させないでサイズ依存性を創出する手法として超音波攪拌法を提案した。底部に 1MHz 圧電セラミック振動子を組み込んだめっき浴装置を開発し、セラミック板を入力電力 225~375W で励振させたとき、ファイバーのクラッド平坦面からコア先鋭部先端に向かって、堆積速度が単調減少するという特異なサイズ依存性をもってめっきが行われた。このようなニッケルコーティングを先鋭化ファイバーに応用した場合、10nm オーダーの先端径と遮光機能を持つ近接場光学プローブを実現できる。[論文[1]]

③表面触媒化工程の開発

先鋭化光ファイバー表面をめっき活性にするために、従来、塩化スズと塩化パラジウムの 2 水溶液に浸漬し、スズとパラジウムを吸着させる手法が使用されてきたが、特に塩化スズの吸着力が塩化スズおよびスズ溶液のエージング時間に関して劣化し、また微小径部位のめっきにおいては、その影響が顕著に表れる。この問題を避けるため、Pd スパッタと触媒能制御表面処理からなる手法を新たに開発し、従来法に比べ、サイズ依存効果の実験再現性を飛躍的に向上させることに成功した。表面処理としては、Na₂S 水溶液、チオ硫酸塩水溶液、アセチレングリコール、ヒドラジ

ン、スズ塩水溶液などが有効であった。表面処理をしない場合、一部の浴組成を除いて、ファイバー表面から15nm程度の距離の部分に鋭い水素ピークが現れ、ニッケル膜にクラックが生じる。

(2) サイズ依存無電解めっき機構の仮説

サイズ依存無電解ニッケルめっきのモデルに、めっき部位から発生しめっき液中に拡散する水素を導入し、めっき進行部の近傍領域が溶存水素によって飽和した領域で覆われた水素拡散モデルを提案した。ここでは、Pd触媒核において誘起されためっき反応が立ち上がり、副反応により生成した水素によってその近傍水素濃度が飽和すると、堆積速度がめっき液のpH、温度、組成等によって決定される一定の値まで増加しめっきが進行する。拡散が効率よく行われる微小径部位で、溶存酸素や微量な不純物イオンの反応、外力による攪拌などによりめっき反応の抑制が生じる場合、サイズ依存性が生じる。クラッドからコアが先鋭角 20 度で円錐状に突出した直径 25 μ m、コア径 2 μ m の先鋭化光ファイバーの例では、平坦なクラッド端部のめっき反応に伴って発生する水素によってファイバー端面近傍に水素飽和層が形成されるため、断面直径 2 μ m から 10nm の微小部位であるコア先鋭部においても水素分子拡散層内では端部と同程度の堆積速度でめっき反応が進行する。この水素拡散モデルは前述の超音波攪拌実験などの結果をよく説明する。

(3) 近接場光学プローブへの応用

近接場光学用プローブの実用化を目指したプロセスを構築するために、(1)の技術のうち、①③の組み合わせを中心に再現性向上とその検証を行い、モデルケースとなるめっき浴の開発を行った。この浴の特徴はニッケル塩の濃度を 0.005~0.01mol/L と小さく設定し、廃液処理の環境負荷の低減をはかるとともに、クラックおよびピンホールの問題に関して、錯化剤、還元剤を最適化したものである。同じめっき浴の繰り返し使用および同じ組成を持つ2つのめっき浴において、開口径 50nm 以下でその再現性を確認した。また、600nm で単一モードで機能する近接場光学プローブ用光ファイバーを独自の設計評価技術により開発した。これを用いて可視偏光近接場光学顕微鏡が開発されている。[論文[2]]

5 自己評価:

研究計画において示した課題は、サイズ依存性制御技術の創出、サイズ依存性の起源の探求、近接場光学ナノ光デバイス作製への応用の3つに大別される。サイズ依存性制御技術に関しては、重金属イオン添加と超音波攪拌という2つの異なるサイズ依存性を示す手法をそれぞれ 1 年目、2 年目で見出し、ほぼ計画通りであった。重金属添加法については、その後は実用化へ向けたモデルケースとするために、2年目から再現性向上などに力点をおいて研究を行ったが、当初半年程度と目論んでいた触媒化プロセスの改良に手間取り、結局 Pd スパッタ法の開発に至るまでに一年以上を要したため、デバイス作製への取り組みが遅れる結果となった。現状、プロセスのモデルケースとなるべき重金属イオン添加めっきの最適化はほぼ完成しつつあるものの、めっきプローブの計測応用は未達となってしまったことは残念である。これについては、研究期間終了後、共同研究等を通じてチャレンジしていきたいと考える。サイズ依存性の起源の探求に関しては、申請当初に比べると必ずしもビジョンが明確であったわけではなく、申請時の優先順位は高くなかったが、その後アドバイザーの先生方からの後押しもあり、1、2年目の取り組みで水素拡散モデルを提唱することができた。検証については、選択的樹脂コーティング法の結果等から現象論的に帰着させることを試みたが、それはアドバイザーの先生方の期待を必ずしも上回るものではなかったかもしれない。研究期間後も、サイズ依存現象に関する再現性のよいデータを蓄積し、このモデルに関する議論を深めていきたいと考える。

6 研究総括の見解:

物部秀二研究員はナノサイズで無電解めっきを行う新規な方法を開発し、その最適化を検討しており、今後の展開が大いに期待される。また、その応用として近接場顕微鏡の光プローブの光

開口形成技術への利用が可能となり、ナノ光学デバイス製造技術開発への展開が期待される。

7 主な論文等:

【論文】

- [1] S. Mononobe, Y. Saito, M. Ohtsu, H. Honma, “Fabrication of a near-field optical fiber probe based on electroless nickel plating under ultrasonic irradiation”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 43, No. 5B, May 2004, pp. 2862–2863.
- [2] M. Sakai, S. Mononobe, A. Sasaki, M. Yoshimoto, T. Saiki, “High-contrast imaging of NiO nano-channels using a polarization near-field scanning optical microscope”, *Nanotechnology*, Vol. 16, pp. S362–S364, in press.

【書籍】

- [1] S. Mononobe, “Near-field optical probes and the imaging applications”, In: *Progress in Nano-Electro-Optics III*, M. Ohtsu ed., (Springer-Verlag, Berlin, 2004 年出版予定), Chapter 1, 分担執筆.
- [2] 物部秀二, “ファイバースコープ”, In: *ナノテクノロジーハンドブック*, ナノテクノロジーハンドブック編集委員会編, (オーム社, 東京, 2003 年 5 月 25 日), II 編 2.2 節, 分担執筆.
- [3] 物部秀二, “エッチング技術”, In: *ナノ光工学ハンドブック*, 大津元一, 河田聡, 堀裕和編, (朝倉書店, 東京, 2002 年 11 月 25 日), 4.1 節, 分担執筆.

【特許】

- [1] 物部秀二, “無電解めっき方法及び光プローブ”, 特開 2004-84013, 2002 年 8 月 27 日出願, 2004 年 3 月 18 日公開.
- [2] 物部秀二, 特願 2004-58781, 2004 年 3 月 4 日出願.

【受賞】

- [1] 齋藤裕一, 物部秀二, 大津元一, 本間英夫, 第 24 回超音波エレクトロニクス基礎と応用に関するシンポジウム ポスター奨励賞
- [2] 齋藤裕一, 物部秀二, 渡邊新吾, 三浦修平, 本間英夫, 大津元一, 第 17 回エレクトロニクス実装学会 研究奨励賞受賞