

平成 2 2 年 3 月 3 1 日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19560738

研究課題名(和文)サブミクロンサイズ依存無電解めっきによる近接場ナノ光プローブの作製

研究課題名(英文) Fabrication of a near-field optical probe by electroless plating with submicron size dependence

研究代表者

物部 秀二 (MONONOBE SHUJI)

東洋大学・理工学部・機械工学科・准教授

研究者番号：30270705

研究成果の概要(和文)：

窒素ガス環境下のサイズ依存無電解めっきにより近接場光学プローブを作製した。作製工程は光ファイバーの化学エッチング，アルゴンイオンスパッタによるパラジウムコーティング，無電解ニッケルめっきからなる。得られたプローブの開口径は 40nm 以下であった。

研究成果の概要(英文)：

We fabricated a near-field optical fiber probe based on size dependent electroless plating under nitrogen gas atmosphere. The process consists of etching an optical fiber, by palladium coat by argon ion sputtering, electroless nickel plating. The obtained probe has an aperture with a diameter less than 40 nm.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：近接場光学

科研費の分科・細目：マイクロ・ナノデバイス

キーワード：近接場光学，光ファイバー，めっき，エッチング，走査型プローブ顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

超高分解光学顕微鏡である近接場光学顕微鏡(NSOM)はトンネル顕微鏡(STM),原子間力顕微鏡(AFM)などと共に計測,分析,デバイス評価,加工など,基礎科学から産業応用まで,ナノサイエンス,ナノテクノロジーを開拓するための強力なツールとして広く知られており,また,分光,パルスレーザー,偏光などの従来光技術との融合や,STMなど他のプローブ顕微鏡との一体化により,より多機能な装置へと発展する潜在能力を持つ.しかし,プローブの供給に問題があり,AFMに比べても普及は遅い.一方,自己触媒的な酸化還元反応を原理とする無電解めっきは他の固液界面反応による液相堆積や乾式コーティングにおいて見られない,被めっき物体のサイズや形状に依存した選択性を示す.例えば,それは先細り(テーパ)状のガラス棒の無電解ニッケルめっきにおいて,ファイバーのある断面サイズ以下でニッケル膜が析出せず,その断面サイズ以上の部分にのみニッケルが堆積する.研究代表者は1994年頃に,サブマイクロからナノメートルの領域において選択的コーティングの臨界サイズが存在することを発見し,その後,このナノ領域のサイズ依存無電解金属めっきを先細り状のファイバープローブに応用すれば,サイズ効果に基づくナノ開口の自動形成する着想に至り,研究を始めた.最初の数年間は,繰り返し実験において,開口径のばらつきやファイバー全体にめっきされないなど,再現性向上の糸口を模索することに意を用い,光ファイバーのめっき前処理触媒化工程のすず溶液が化学的な不安定であり,それがめっき条件の変動よりも大きな要因であるという確信を得ていた.2001年末からの約3年間では,サイズ依存性の研究課題がJSTさきがけに採択されるという幸運に恵まれ,その前半においては,超音波照射によって誘起されるサイズ依存性の発見,後半では触媒化工程を塩化すず溶液を用いる従来法に代えて,スパッタに基づく新しい方法を考案した.新スパッタ法は超音波との組み合わせでは

めっき膜が破損,脱離するなど,触媒化工程としては問題を残したが,従来法に比べ,サブマイクロオーダーの精密めっきの再現性を飛躍的に向上させたことにより,ナノテクノロジーとしての位置づけることができたと確信する.以上のようにサブマイクロサイズ効果を発見以来,試行錯誤を繰り返して,再現性の向上に邁進しており,研究開示当初においては,さらなる再現性とサイズ依存性の制御性の向上が取り組むべき課題であった.

2. 研究の目的

前述の要素技術をもとに,近接場光学顕微鏡の心臓であるプローブの量産化を目指して,サイズ依存無電解ニッケルめっきにより,ファイバープローブの遮光金属化および微小開口化を行うことを提案し,めっき浴への極微量の鉛添加により,テーパ形状先端のみNiコートされないサイズ効果を表出することを既に見出している.[1]しかし,大気環境下の無電解Niめっきにおいては,しばしば先端付近にめっき膜の陥没構造が形成され,このことがプローブ形状の最適化を困難にすることが量産化へ向けて解決すべき問題であった.本研究では主としてこの問題への浴中溶存酸素の影響を調査することを目的とする.

3. 研究の方法

密閉型めっき反応器を試作し,不活性ガスである窒素ガス,アルゴンガスが満たされた酸素のない反応器内においてサイズ依存無電解めっきを行った.

プローブは化学エッチングとスパッタ,無電解Niめっきの3工程により作製される.第1工程として,分散補償ファイバーを 25.5 ± 0.2 の体積混合比 $40\% \text{NH}_4\text{F} : 50\% \text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1.7 : 1 : 1$ に約60分間浸漬し,続いて,体積混合比 $10:1:1$ の緩衝HFにより約60分間エッチングを行った.得られたプローブの先端角 20° ,クラッド径40

μm である。第2工程ではPdのAr⁺スパッタによりPd核付与を行い、最後に、 65 ± 2 に温度制御された0.2MPaのN₂ガス環境下において、Niめっきを10分間行った。Niめっき浴組成は0.3 mol/L -CH₃COONH₄ , 0.15 mol/L -NaH₂PO₂ · H₂O , 0.01 mol/L -NiSO₄ · 6H₂O , 0.03 mg/L -Pb(NO₃)₂である。浴pHは希硫酸添加により5.00に調整した。

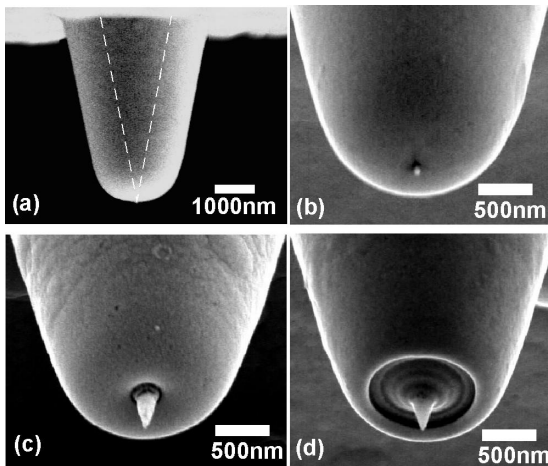


Fig. 1 窒素ガス環境下でNiめっきされたクラッド径40 μm のNiめっきプローブのSEM写真とその先端部SEM写真; (c) クラッド径25 μm のNiめっきプローブと (d) 大気中でめっきされたプローブの先端部SEM写真。

4. 研究成果

Fig. 1(a)と1(b)はそれぞれ、0.2MPaの純N₂ガス下でNiめっきされたクラッド径40 μm のファイバースプローブとその先端部分の拡大電子顕微鏡写真である。aにおける白の点線はテーパ化ファイバーの断面形状を示す。図bにおいて、先端付近に陥没構造は見られず、開口径は40nm以下である。Fig. 1(c)と1(d)は圧力0.2MPaのN₂ガス中と大気中のそれぞれにおいて、Niめっきされた25 μm のクラッド径を有するプローブのSEM写真である。これらのめっきにおいては、めっきの堆積速度を図aのプローブと同じ89nm/minに調整するため、めっき浴中鉛濃度を0.05mg/Lに増加した。大気中でめっきされた図dのプローブの陥没エリアに比べて、窒素ガス環境下でめっきされた図cのプローブのそれは小さく、金属から突出したテーパ

一の根元付近のみに限定される。このことから、めっき液中の溶存酸素が陥没生成の要因の一つであることがわかる。

【参考文献】

- [1] 石川薫, 阿部治, 三浦修平, 物部秀二, 大津元一, 本間英夫, エレクトロニクス実装学会誌, 第5巻, (2002), pp.171-176.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

S. Mononobe

Ultrasonically Induced Effects in Electroless Nickel Plating to Fabricate a Near Field Optical Fiber Probe
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 47, No. 5, May 2008, pp. 4317-4318.
査読有り

S. Mononobe and M. Ohtsu

Electroless Nickel Plating Aqueous Solution Containing Additive Ammonium Chloride to Fabricate a Near Field Optical Probe with a Tip Protruding from Nickel Film
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 46, No. 9B, Sep. 2007, pp. 6258-6259.
査読有り

[学会発表](計3件)

物部 秀二, 田中 宏之, 富岡 祐二, 寺本 一統, 増田 裕記, 小田 勇貴
窒素ガス雰囲気下の無電解めっきによる近接場光プローブの作製
第57回応用物理学関係連合講演会
2010年3月, 神奈川県平塚市

田中 宏之, 富岡 祐二, 物部 秀二
TRISを含む無電解ニッケルめっき溶液の光ファイバースプローブへの応用
第23回エレクトロニクス実装学会講演大会
2009年3月, 神奈川県横浜市

物部 秀二

塩素イオン添加無電解めっき浴を用いた近接場光学ティップ形成
第68回応用物理学会学術講演会
2007年9月, 北海道札幌市

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

物部 秀二 (MONONOBE SHUJI)

研究者番号: 30270705