

光科学重点研究室 近接場光学グループ

グループリーダー 大津 元一

【基本構想】

本研究室は平成10年に終了した「フォトン制御」プロジェクトの成果展開をはかるべく、光科学重点研究室 第2研究グループとして平成13年まで活動をした。さらに、先に終了した「光極微機能」プロジェクトの成果展開事業を統合して大津・斎木グループとして再編し、近接場光プローブ技術を中心とするナノフォトニクスに関する研究活動を展開している。また、平成14年度よりナノ光システム研究コンソーシアムを発足させ実用化開発を開始した。

1. 平成15年度の研究目的

昨年度からの継続により近接場光技術開発、それに基づくナノフォトニクス技術開発、およびその実用化にむけて下記のように大津、斎木グループが一部連携し、また必要に応じて独立に研究を行った。

- (1) 近接場光学顕微計測システムの開発
- (2) ファイバプローブの高性能化

以上の実験研究は当初予定したスケジュール通りに推移している。

特に(1)はファイバプローブとその応用システムの実用化を通して神奈川県内の産業の振興に貢献する目的のために昨年来実施しているナノ光システム研究コンソーシアムにおける活動内容である。また、このシステムを開発する際に最も重要かつ基本となるデバイスはファイバプローブである。ファイバプローブについては本グループがかねてより世界をリードする性能のものを開発しているが、ここでは(1)の目的のために(2)においてさらに高性能化を推進している。

2. 平成15年度の研究成果

2.1 近接場光学顕微計測システムの開発

信頼性が高く実用的な近接場光学顕微計測システムを開発するためにナノ光システム研究コンソーシアムに参画している企業と集中的に共同開発を行った。また、同コンソーシアムの活動として、ナノテクノロジーの最近の動向、さらに産業界での展開の動向を探るために、平成15年5月～8月の間に外部機関の講師を招いて講演会を三回行った。すなわち

- (1) (株)野村総合研究所チーフ・インダストリー・スペシャリスト 池澤直樹氏
「ナノテクノロジーが日本を救う」
- (2) 東北大学科学技術共同研究センター 江刺正喜教授
「ナノテクノロジー、マイクロマシンの最近の研究開発動向」
- (3) 東京農工大学工学部電子情報工学科 越田信義教授
「シリコンナノドットの応用」

これらの講演後の質疑応答、意見交換、情報貢献をもとに同コンソーシアムの今後の活動方向を検討した。また、平

成15年11月には、同コンソーシアムの研究成果報告会を開催し、これまでの研究開発の進捗状況を説明し、今後の活動のための助言を頂いた。

2.2 ファイバプローブの高性能化

ファイバプローブの高性能化のためにはファイバ表面に金属膜を塗布する必要がある。このための優れた方法として前年度より無電解めっき法を開発している。今年度はその再現性を向上させるために、パラジウムスパッタに基づく新しい触媒化法の開発を行った。従来、ファイバプローブのガラス表面をめっき反応活性にするためには、塩化スズ、塩化パラジウム処理が用いられてきた。しかし、平板と異なり小径ファイバプローブのめっきの場合にはその再現性がスズ塩およびその溶液のエージング時間に大きく影響されることがわかった。この問題を解決するため、スズ塩を用いない触媒代替法としてパラジウムスパッタが考えられるが、この手法に関しては純パラジウムスパッタの後、形成しためっき膜にクラックが生じ、容易に破損するという問題も生じた。この問題を解決するためにパラジウムスパッタとパラジウム触媒能を制御する表面処理による触媒化法を新たに考案した。その結果、ニッケル膜にはクラックが観測されず、新手法の有効性が確認された。

今後これらの手法と組み合わせて、すでに開発開始している超音波照射法、重金属イオン添加などを行うことにより、多種多様なプローブ作成に応用し、ナノフォトニクスの基板構築に寄与することを目指す。

3. 今後の展望

昨今のナノテクノロジー研究開発の活性化に伴い、光によるナノテクノロジーとしての近接場光応用、すなわちナノフォトニクスに対する関心が急速に高まっている。

計測技術に於いて、特に分光計測を目指して本グループの成果としては、すでに世界初の分光分析装置が市販に至っている。光メモリへの応用については経済産業省がプロジェクトが発足し、順調に進捗している。

さらに光微細加工などの分野に対しても産業界の関心が高まっている。特に光リソグラフィの限界が見え始めた今、先端光デバイスを安価な光微細加工方法により作成す

るために近接場光のナノ加工への応用が期待されている。このように、計測、メモリのみでなく関心の幅が急速に広がっているため、今後はナノ光システム研究コンソーシア

ムの活動を中心に新産業の振興、経済の活性化の一助を担えるよう努力したい。

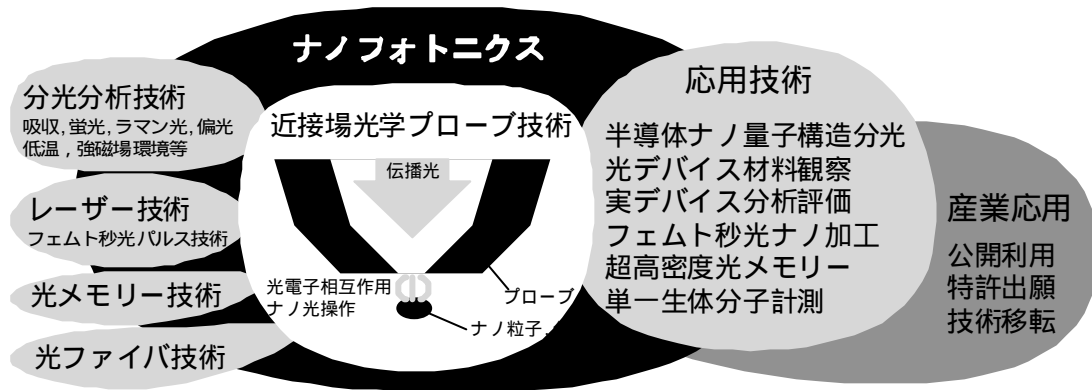


図 1 近接場光学プローブ技術を中心とするナノフォトニクス

サイズ依存無電解ニッケルめっきのための パラジウムスパッタに基づく触媒化工程の開発

物部 秀二, 加藤 育洋

1. はじめに

開口型金属コートファイバースプローブを用いる近接場光学顕微鏡 [1,2] はナノメートル ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$) 領域の光学顕微鏡技術として広く使用され始めており、生体試料の形状や微細構造の観測、半導体素子分光研究、一分子蛍光検出、近接場偏光検出、フェムト秒光加工など裾野の広い応用研究が展開している。また、多くの分野において、プローブを含む技術の向上により、サブミクロンからサブサブミクロンさらにはナノメートルレベルへの分解能向上が実現している。しかし、このような多彩な応用可能性を有している反面、原子間力顕微鏡などに比べて、未だ一般ユーザーの広がりはいかぬといえない。プローブが金属コートとナノ開口などの要素からなる複雑な構造を持つため、未だプローブの量産化技術が確立されていないことがそれを阻む最も大きな問題の一つであろう。金属コートファイバースプローブを作製するためには、まず、光ファイバーを先鋭化し、次にその側面を金属でコーティングするのが効果的な方法として知られるが、複数の 10nm の先端径を持つ先鋭化ファイバーに対して金属コーティングを真空蒸着やスパッタリングによって行った場合、ファイバー先端が金属によって覆われることを完全に防ぐことは困難であり、プローブ 1 本毎に、機械的な精密さが要する剥離工程を追加せねばならない。我々は剥離工程不要のナノ開口形成技術の基盤構築および量産可能な近接場光学プローブ作製法の開発を目的として、サイズ依存無電解金属めっきについて研究を推進しており、[3-6] 本稿においては、その再現性の向上に効果的な触媒化工程の開発を中心に、サイズ依存無電解めっき技術について詳述する。

2. サイズ依存無電解ニッケルめっき

無電解ニッケルめっきは触媒能を有する固体表面 (Pd, Pt 核) において、溶液内の還元剤である次亜りん酸イオンの酸化とニッケルイオンの還元を双方を生じるものである。還元された金属ニッケル自身が触媒能を有するので、連続的な金属堆積が行われるが、エッジにコートされないなど、他の固液界面反応には見られない特異なサイズ依存性を示すことが知られている。このサイズ依存無電解めっきを先鋭化ファイバーに適用すれば、先端に微小開口を有するニッケルコートプローブが実現される。

我々はめっき副反応によって生成する水素が平面部に比べてエッジでは拡散しやすいことに着目し、物体のある点において、堆積速度が一定の値に達するためには、その近傍での溶存気体に関して水素分圧が支配的であり、表面

での水素吸着量変化がこの現象の原因であるという水素拡散説を提案している。すなわち、エッジや突出先鋭部の先端では、平面部に比べて、安定的な溶存水素の飽和濃度領域を形成する立ち上がりが遅く、またその飽和領域層の厚さが相対的に薄くなっており、溶存酸素、添加物イオンの競合的還元反応や水素拡散を促進する攪拌などを導入することにより、先鋭先端部のニッケルコーティングが局部的に抑制されるとするものである。ここでは、サイズ依存性を表出させるために、めっき液に微量添加される溶存酸素や重金属イオンが溶液内にほぼ均一に分散していると仮定し、サイズ依存性の起源を近傍水素濃度分布が支配的である。実際、この水素拡散モデルはめっき液の超音波攪拌を用いた先端に向かってニッケル膜厚が減少するプローブの作製結果 [4] をよく説明している。また、めっき液に鉛イオンを添加し先端でのめっき抑制が生じる場合にも、鉛イオンのために、水素発生によるニッケル析出量に対する比が減少しており、このモデルは矛盾を生じない。ただし、先鋭部における浸漬直後の鉛の吸着および析出のプロセスに関して、未だ未解明な部分があり、今後この問題に関しては、鉛の吸着プロセスを含めた検証と議論が必要であろう。水素拡散の他には、溶存酸素がエッジ部に集まるとする溶存酸素非線形拡散説 [7] などがあるが、乱雑さ増大の法則に反するなど矛盾がある。

表 1. 無電解ニッケルめっき液の成分

成分	濃度
ニッケル塩 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	$1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$
酢酸塩 ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)	$4.0 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$
次亜りん酸塩 ($\text{NaPH}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	$2.0 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$
水素イオン (at 25)	pH=5.00
溶存酸素	1 ppm

3. Pd スパッタと表面処理による触媒化

従来、めっきプローブ作製を、(A) 光ファイバー先鋭化、(B) 塩化スズ (SnCl_2) 水溶液と塩化パラジウム (PdCl_2) 水溶液による感受性化・触媒化、(C) 無電解ニッケルめっきの 3 つの工程で行ってきた。A 工程に関してはほぼ 100% に近い再現性が実現されているので、B 工程で、Sn-Pd 触媒核を均一に付与し、ファイバー表面を一定の触媒能を持つように制御されていたのであれば、再現性の問題は主として C 工程のめっきの堆積速度やサイズ依存性の制御技術の問題に帰着するはずである。しかし、よく知られた

この湿式 Sn-Pd 処理法をプローブ作製に用いた場合、スズ塩およびその水溶液のエージングタイムがプローブのめっきの再現性に、大きな影響を与えるという問題が生じている。この再現性の低下は、スズのファイバーガラスへの吸着力劣化を意味し、また、スズ塩濃度、pH 等のパラメーター調整によってこれを効果的に抑制することはできなかった。それゆえ、無電解めっきをプローブの量産に応用するためには、新たな Pd 触媒化工程の開発がサイズ依存性制御技術と同様に最重要課題となっている。

まず、我々は乾式 Pd スパッタによる触媒化を試行したが、表 1 のような典型的なニッケルめっき浴でコーティングを行った場合、プローブおよび平板両方において、めっき膜にクラックが生じるという問題を生じた。湿式 Sn-Pd 処理した試料上のめっき膜ではクラックを生じなかったため、このクラックは膜全体に存在する応力よりむしろ純パラジウム(Pd)の触媒能の高さに起因するものと考えられる。それゆえ、次に、Si 基板上のニッケルめっき膜におけるシリコンとの境界近傍の SIMS 分析によりその原因を調査し、Pd スパッタと触媒能制御のための表面処理からなるクラック問題を回避するための新たな触媒化法を開発を行った。

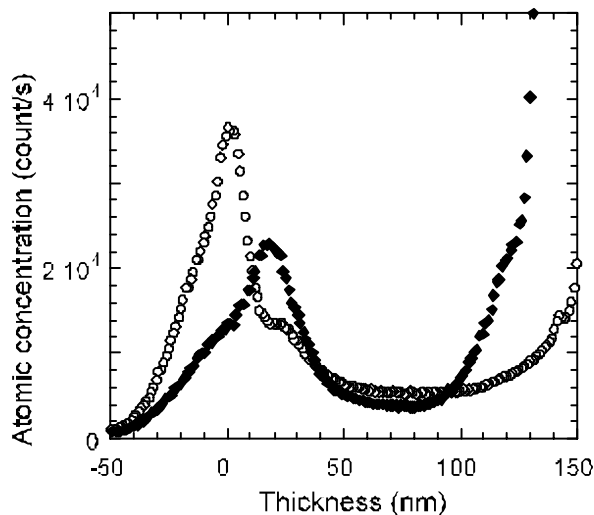


図 2 SIMS による Sn-Pd 湿式処理 (○) および Pd スパッタ (◇) された Si ウェハ-の上に堆積された無電解ニッケル膜の厚さ方向膜内水素原子濃度変化。ここで、横軸のゼロが Si とニッケル膜の境界に相当する。

3.1 Si 上ニッケルめっき膜の水素原子分布

Sn-Pd 浸漬処理および Pd スパッタリングにより触媒化した Si ウェハ-を表 1 の無電解めっき浴に浸漬し約 100nm の Ni 膜を形成した。図 1 はその厚さ方向水素濃度分布に関する SIMS 分析の結果である。ここで、膜厚の横軸の厚さ 0 は Si と Pd の境界に相当する。Sn-Pd 処理では Ni 膜のクラックは無く、Pd スパッタでは試料において Ni 膜にクラックが発生した。Pd スパッタを施した基板では水素含有量が厚さ 0 から 30nm 付近まで増加しており、厚さ約 20nm 付近にピークがシフトしている。このことから、

Pd スパッタした際のクラックは Ni 膜の 20nm 付近に局在した水素によって生じたと考えられる。

3.2 Na₂S 処理によるプローブ作製

Pd スパッタ試料において生じたニッケル膜内局在水素を抑制しクラックの発生を回避するため、Pd スパッタ後の触媒能を制御するための表面処理として、Na₂S 水溶液を用いた。この処理は Pd 上に硫黄またはチオ基による吸着を生じ、浸漬時間の増加に従って触媒能を低下させ、クラッド

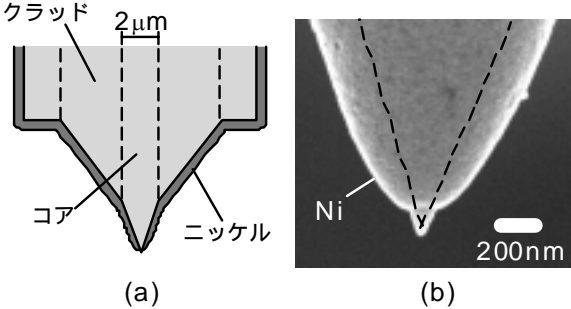


図 2 .パラジウム(Pd)スパッタと Na₂S 処理による触媒化を用いて作製されたプローブの (a) 断面概略図と (b) 電子顕微鏡写真。b における点線は先鋭化ファイバーの断面形状を示す。

らには消失させることができる。スパッタにより付与された Pd 触媒を Na₂S 処理することにより、ファイバーにクラックのないめっき膜を堆積することに成功した。

3.3 プローブ作製

A 工程において、コア径 2.6 μm、クラッド径 26 μm、屈折率差 1.7% の 2 重クラッドファイバー [8] を室温の 40 重量% NH₄F 水溶液 : 50 重量% HF 酸 : H₂O = 1.7:1:1, 10:1:1 中にてそれぞれ 25 分間と 40 分間浸漬することにより、図 2 (a) の明るいグレーの部分に相当する先端径 10nm 以下のテーパ-化ファイバープローブが得られた。6 ~ 10Pa の Ar 雰囲気中でマグネトロンスパッタにより Pd 核をプローブ表面に付与し、10mg/L の Na₂S 水溶液 (pH=12) に 10 秒間処理した後、表 1 の無電解ニッケルめっきを温度 60 °C、時間 15 分間浸漬した。このとき、先端部でのみ溶存酸素によるめっき抑制効果を発現させるため、めっき進行の間、プローブに気泡が接触しないように、めっき液に分圧 8 % 相当の酸素を含有するアルゴンガスを通気した。図 2 (b) は得られた 100nm の開口構造を持つ金属コートプローブの電子顕微鏡写真である。他のニッケルコート部においても割れは見られず、Na₂S 処理の効果を確認することができた。また、触媒化工程における Pd 吸着力に関する問題も解消された。しかし、湿式の Sn-Pd 処理したものでは同じ酸素分圧でのめっきは困難であり、これと比較すると、Na₂S 処理されたプローブでは、酸素分圧に対する先端部のめっき抑制効果は小さくなっていると考えられる。処理液として、チオ硫酸 Na やチオ尿素を用いたものでは酸素による抑制効果はさらに顕著でなくなり、溶存酸素による抑制効果の低下はチオ基(-S-)による化学吸着を生じる処理剤に共通の特徴と考えられる。チオ基のような強力な吸

着なしに、クラック抑制に効果がある処理剤として、既
にアセチレングリコール、ヒドラジンなどを見出して
おり、今後は、これらと鉛添加しためっき浴などの組み
合わせなどにより、プローブの量産技術の確立を目指す。

4. まとめ

量産化が容易な近接場光学顕微鏡用プローブの作製
法として期待されるサイズ依存無電解ニッケルめっき
に関して、水素拡散を特徴するモデルを概説し、その再
現性向上のため、Pd スパッタと表面処理からなる新た
に触媒化法を提案した。その表面処理剤として、 Na_2S 、
チオ硫酸 Na のような強力なチオ基の吸着を誘起するも
のに加え、アセチレングリコール、ヒドラジンなどを見
出し、これらによって Pd スパッタのみの場合に顕著な
クラックを抑制可能であることを確認した。また、SIMS
分析により、このクラックがめっき初期に生じる膜内水
素ピークに起因することが分かった。

【参考文献】

1. 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).
2. ナノテクノロジーハンドブック, 同編集委員会編,
(オーム社, 東京, 2002), 編 2 章.
3. 物部秀二, 学位論文 (東京工業大学, 1999);
<http://www.kast.or.jp/Mononobe.pdf/>.
4. S. Mononobe, Y. Saito, M. Ohtsu, and H. Honma, *Jpn. J.
Appl. Phys.*, **43** (5B), 2862 (2004).
5. 小林健, 石橋純一, 稲葉裕之, 物部秀二, 大津元一,
本間英夫, *表面技術*, **51** (2), 193 (2000).
6. T. Kobayashi, J. Ishibashi, S. Mononobe, M. Ohtsu, and
H. Honma, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (3), 1046 (2000).
7. J. W. M. Jacobs and J. M. G. Rikken, *J. Electrochem.
Soc.*, **135** (11), 2822 (1988).
8. http://www02.so-net.ne.jp/~hskmecha/nano_2.html

業 績

【書籍】

1. 物部秀二
Progress in Nano-Electro-Optics III
Springer-Verlag, Berlin, 2004 年出版予定
Chapter 1, 分担執筆
2. S. Mononobe, Y. Saito, M. Ohtsu, and 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, (2004), pp. 2862-2863

【口頭発表】

1. 物部秀二
化学エッチングによる光ファイバーの評価基準：コア突出部終端面の真円性
2003 年秋季 第 64 回応用物理学会学術講演会、
2003 年 8 月、福岡
2. 物部秀二、齋藤裕一、加藤育洋、本間英夫、大津元一
超音波照射下での無電解ニッケルめっきによる近接場光学ファイバープローブの開発
第 12 回ソノケミストリー討論会、
2003 年 10 月、福岡
3. 齋藤裕一、物部秀二、大津元一、本間英夫
超音波反射を用いた無電解 NiP めっきによるナノ光ファイバープローブの作製
第 24 回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム、
2003 年 11 月、東京
4. 齋藤裕一、横山大輔、物部秀二、大津元一、本間英夫
パラジウム触媒能制御による無電解ニッケルコート光ファイバープローブの作製
表面技術協会・第 109 回講演大会
2004 年 3 月、東京
5. 齋藤裕一、加藤育洋、横山大輔、齋藤裕一、本間英夫、大津元一
無電解 NiP めっきによる SNOM プローブの作製法のための触媒化工程
電気化学会第 71 回大会
2004 年 3 月、神奈川

【特許】

国外特許出願 2 件

【発表に関する受賞】

1. 齋藤裕一
超音波反射を用いた無電解 NiP めっきによるナノ光ファイバープローブの作製
第 24 回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム
ポスター奨励賞受賞
2. 齋藤裕一
ナノ突起を持つ 25 μm ファイバーの無電解ニッケルめっき
第 17 回エレクトロニクス実装学会
研究奨励賞受賞