

(51)Int.Cl.⁷

C 2 3 C 14/28

F I

C 2 3 C 14/28

請求項の数6 (全9頁)

(21)出願番号 特願2002-82289(P2002-82289)
 (22)出願日 平成14年3月25日(2002.3.25)
 (65)公開番号 特開2003-277918(P2003-277918A)
 (43)公開日 平成15年10月2日(2003.10.2)
 審査請求日 平成14年3月25日(2002.3.25)

特許法第30条第1項適用 2002年1月19 - 25
 日「Photonics West 2002」において
 ポスターセッションにて発表

(73)特許権者 390014306
 防衛庁技術研究本部長
 東京都新宿区市谷本村町5番1号
 (74)代理人 100079290
 弁理士 村井 隆
 (72)発明者 大越 昌幸
 神奈川県横須賀市走水2-21 D-304
 (72)発明者 井上 成美
 神奈川県横須賀市浦賀6-18-161
 (72)発明者 倉松 雅章
 神奈川県横須賀市走水1-10-20 研
 究科学生舎

審査官 新居田 知生

最終頁に続く

(54)【発明の名称】レーザーアブレーションを利用した光学膜の屈折率制御方法及び光学素子形成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

光学使用を目的とした膜の原材料となる化合物にレーザー光を照射し、アブレーションにより対向した基体上に光学膜を形成する場合に、前記光学膜の前記基体への堆積速度を変化させて前記光学膜の屈折率を制御することを特徴とするレーザーアブレーションを利用した光学膜の屈折率制御方法。

【請求項2】

前記化合物がSi-O-Si結合を含む化合物であって、前記基体上にSiO₂膜を形成する請求項1記載のレーザーアブレーションを利用した光学膜の屈折率制御方法。

【請求項3】

Si-O-Si結合を含む化合物にレーザー光を照射し、アブレーションにより対向した基体上にSiO₂膜を形成する場合に、雰囲気酸素ガス圧を変化させて前記光学膜の屈折率を制御することを特徴とするレーザーアブレーションを利用した光学膜の屈折率制御方法。

【請求項4】

光学使用を目的とした膜の原材料となる化合物にレーザー光を照射し、アブレーションにより対向した基体上に異なる堆積速度で光学膜を積層形成して、異なる屈折率を有する複数層の光学膜を前記基体上に設けることを特徴とするレーザーアブレーションを利用した光学素子形成方法。

【請求項5】

前記化合物が Si - O - Si 結合を含む化合物であって、前記基体上に異なる屈折率を有する複数層の SiO₂ 膜を形成する請求項 4 記載のレーザーアブレーションを利用した光学素子形成方法。

【請求項 6】

Si - O - Si 結合を含む化合物にレーザー光を照射し、アブレーションにより対向した基体上に雰囲気酸素ガス圧を変えて SiO₂ 膜を積層形成して、異なる屈折率を有する複数層の SiO₂ 膜を前記基体上に設けることを特徴とするレーザーアブレーションを利用した光学素子形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、フォトニクスを目的としたシリカガラス (SiO₂) 等の光学膜の屈折率制御に係り、とくにレーザーアブレーションにより膜厚と屈折率が制御された良質の SiO₂ 膜等の光学膜を室温で形成可能なレーザーアブレーションを利用した光学膜の屈折率制御方法及び光学素子形成方法に関するものであり、従来困難とされてきた熱影響を受けやすい基体 (高分子材料や生体材料、低融点材料、熱拡散しやすい材料等) への光導波路素子形成を例とした光インタコネクション素子形成や複雑な 3 次元構造の光インタコネクション素子形成も可能となり、その用途は電気電子のみならずあらゆる分野で有用である。

【0002】

【従来の技術】

20

従来、SiO₂ の屈折率制御法は、紫外線 (真空紫外線も含む) を発生するエキシマレーザーや、極めて高い尖頭出力を発生する超短パルス・チタンサファイヤレーザーのレーザー光を、バルクの SiO₂ 表面あるいはその内部に直接照射して、欠陥や密度変化を誘起する手法が主として利用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

従来の方法では、基本的にバルクの SiO₂ を扱うため、任意の基体上に屈折率を制御して SiO₂ 膜を形成することは困難であり、さらに異なる屈折率を有する複数層の SiO₂ 膜を前記基体上に設けて光学素子、例えば光インタコネクション素子を形成することも困難であった。また本発明のように、薄膜を部品として積層していく方法とは異なり、従来方法では複雑な構造の光学素子形成には制限があった。

30

【0004】

本発明の第 1 の目的は、上記の点に鑑み、膜厚と屈折率が制御された良質の SiO₂ 膜等の光学膜を、基体材料を選ばずに堆積、積層させることが可能なレーザーアブレーションを利用した光学膜の屈折率制御方法を提供することにある。

【0005】

本発明の第 2 の目的は、異なる屈折率を有する複数層の SiO₂ 等の光学膜を、レーザーアブレーションを利用して基体上に形成可能としたレーザーアブレーションを利用した光学素子形成方法を提供することにある。

【0006】

40

本発明のその他の目的や新規な特徴は後述の実施の形態において明らかにする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本願請求項 1 の発明に係るレーザーアブレーションを利用した光学膜の屈折率制御方法は、光学使用を目的とした膜の原材料となる化合物にレーザー光を照射し、アブレーションにより対向した基体上に光学膜を形成する場合に、前記光学膜の前記基体への堆積速度を変化させて前記光学膜の屈折率を制御することを特徴としている。

【0008】

本願請求項 2 の発明に係るレーザーアブレーションを利用した光学膜の屈折率制御方法は

50

、請求項 1 において、前記化合物が Si - O - Si 結合を含む化合物であって、前記基体上に SiO₂ 膜を形成することを特徴としている。

【 0 0 0 9 】

本願請求項 3 の発明に係るレーザーアブレーションを利用した光学膜の屈折率制御方法は、Si - O - Si 結合を含む化合物にレーザー光を照射し、アブレーションにより対向した基体上に SiO₂ 膜を形成する場合に、雰囲気酸素ガス圧を変化させて前記光学膜の屈折率を制御することを特徴としている。

【 0 0 1 0 】

本願請求項 4 の発明に係るレーザーアブレーションを利用した光学素子形成方法は、光学使用を目的とした膜の原材料となる化合物にレーザー光を照射し、アブレーションにより対向した基体上に異なる堆積速度で光学膜を積層形成して、異なる屈折率を有する複数層の光学膜を前記基体上に設けることを特徴としている。

10

【 0 0 1 1 】

本願請求項 5 の発明に係るレーザーアブレーションを利用した光学素子形成方法は、請求項 4 において、前記化合物が Si - O - Si 結合を含む化合物であって、前記基体上に異なる屈折率を有する複数層の SiO₂ 膜を形成することを特徴としている。

【 0 0 1 2 】

本願請求項 6 の発明に係るレーザーアブレーションを利用した光学素子形成方法は、Si - O - Si 結合を含む化合物にレーザー光を照射し、アブレーションにより対向した基体上に雰囲気酸素ガス圧を変えて SiO₂ 膜を積層形成して、異なる屈折率を有する複数層の SiO₂ 膜を前記基体上に設けることを特徴としている。

20

【 0 0 1 3 】

【 発明の実施の形態 】

以下、本発明に係るレーザーアブレーションを利用した光学膜の屈折率制御方法及び光学素子形成方法の実施の形態を図面に従って説明する。

【 0 0 1 4 】

図 1 は本発明に係るレーザーアブレーションを利用した光学膜の屈折率制御方法及び光学素子形成方法の実施の形態で用いる成膜装置の例であり、成膜容器 1 内に、光学使用を目的とした膜の原材料となる化合物のターゲット 2 及び基板としての基板 3 を対向配置し、合成石英ガラス等で形成された成膜容器 1 の入射窓 4 を通してレーザー装置で発生したパルスレーザー光 5 を前記ターゲット 2 に照射する。また、成膜容器 1 外部にレーザー光の収束のための光学系 6 及びレーザー光量を制限するアパーチャー # 1 , # 2 , ... を設ける。アパーチャー # 1 , # 2 , ... は方形等の開口を有する遮蔽板であり、開口部分のみレーザー光を透過させ、その他の部分では遮断するものである。ここでは、アパーチャー # 1 よりもアパーチャー # 2 の開口が小さく設定されているが、使用するアパーチャーは 2 個に限らず、レーザー光量を可変制御するために開口の異なるものを必要個数用意し、光学系 6 の手前に配置して光学系 6 への入射光量を可変調整する。前記ターゲット 2 は成膜容器 1 外部の回転手段としてのモータ 7 で回転されるようになっている。また、成膜容器 1 には酸素ガス供給バルブ 8 や減圧手段としての真空ポンプ 9 が接続され、さらに容器内部の真空度を測定するための真空ゲージ 10 が設けられている。成膜容器 1 内は真空ポンプ 9 で 4×10^{-5} Torr 以下の真空度に真空排気されており、さらに酸素ガス供給バルブ 8 から酸素ガスを所定圧力（後述するように 10^{-1} Torr 以下が望ましい）となるように供給しておく。

30

40

【 0 0 1 5 】

ここで、光学使用を目的とした膜、つまり光学膜形成の方法として、レーザーアブレーション法（Pulsed laser deposition; 以下 PLD 法と記す）を選択した。この方法は強力なレーザー光照射のため、ターゲット材料から電子励起された原子、分子あるいは一部イオン化されたもの等が高い運動エネルギーを有して飛散するため、堆積膜表面の局所加熱やマイグレーション効果等を誘起し、良質の膜を低温で形成できる。また成膜容器内にターゲット材料を溶融蒸発させるような熱源を必要としないため、クリーンな成膜を行うこ

50

とができ、膜中への不純物混入が極めて少ない。加えて装置が極めてシンプルである等、良質の膜を簡単に得る方法として産業利用もなされている。

【 0 0 1 6 】

前記光学膜として SiO_2 膜を形成する場合には、ターゲット材料としてシリコーン（シリコーンゴム、シリコーンオイル、シリコーン樹脂等）のような、 Si-O-Si 結合（シロキサン）を含む化合物を選択する。通常、PLD法では、コンポジショナル・フィデリティ（compositional fidelity；ターゲット材料の組成とそれを膜にしたときの組成ずれが少ないこと）という長所を利用した膜形成例がほとんどである。従って常識的には、 SiO_2 膜をPLD法で形成する場合、シロカガラスをターゲット材料として用いる。しかしこの場合、膜中にガラス片や粉のようなフラグメントの混入が顕著となり、また基板加熱も必要となる。そこで本発明ではコンポジショナル・フィデリティという常識に逆らい、多元組成の材料から所望の原子、分子もしくは結合部のみを選択的に膜堆積する新しいPLD法をシロキサンの場合で実証している。すなわちシリコーンのようなシロキサンを含む物質を図1のターゲット2として利用することにより、レーザー波長や照射エネルギー密度によってターゲットの開裂状態が制御できる。そして、雰囲気ガスの種類やガス圧を含めた最適な成膜条件を見出してシロキサン結合のみを選択的に膜堆積させ、室温（常温）、換言すれば非加熱雰囲気中で良好な SiO_2 膜を形成可能としている。

10

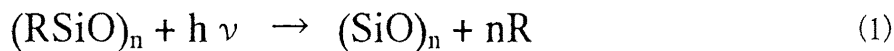
【 0 0 1 7 】

以下の式(1)及び式(2)は、PLD法でシロキサンを含む化合物からシロキサン結合のみを選択的に膜堆積させ、酸素ガス雰囲気にて SiO_2 膜を成膜する過程を示している。

20

【 0 0 1 8 】

【 数 1 】



ここで、 $(\text{RSiO})_n$ ：シロキサンを含む化合物であるターゲット、R：CH基等の側鎖、n：正の整数で通常1万以上の値、h：光のエネルギー（レーザー光の振動数、プランク定数h）である。

30

【 0 0 1 9 】

前記式(1)のようにターゲットの側鎖を開裂させるため、図1のターゲット2に照射されるレーザー光のhがターゲットにおける側鎖の結合エネルギーよりも大きいことが必要である。このため、紫外線乃至真空紫外線のレーザー光を発生可能なArFエキシマレーザー等のレーザー装置を光源として用いる。なお、シロキサン結合の結合エネルギーよりも前記レーザー光のhは小さいことが必要であるが、側鎖の結合エネルギーよりもシロキサン結合の結合エネルギーは十分大きいので、紫外線乃至真空紫外線のレーザー光であればこの条件を満足させ得る。

40

【 0 0 2 0 】

前記レーザー光の照射エネルギー密度については、 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 以上、好ましくは $10\text{J}/\text{cm}^2$ 以上であることが、透明で良好な SiO_2 膜を成膜するために望ましい。但しレーザー装置により上限値は制約され、現状では $100\text{J}/\text{cm}^2$ 以下である。

【 0 0 2 1 】

前記式(2)の反応が進むように、図1の成膜容器1内は酸素ガス雰囲気であり、紫外線乃至真空紫外線のレーザー光が酸素ガス雰囲気中で減衰しないように成膜容器1内は真空ポンプ9によって減圧された状態である。成膜容器1内の酸素ガス圧は、 10^{-4} Torr以上で 10^{-1} Torr以下の範囲が透明で良好な SiO_2 膜を成膜するために望ましい。

【 0 0 2 2 】

50

上記の基板への成膜は室温で実行可能であるから、基板材質は、スライドガラス、NaCl、石英、Si等の無機材料の他、熱影響を受けやすいポリエステル等の有機高分子材料、生体材料等も利用可能である。

【 0 0 2 3 】

実施の形態 1

この実施の形態 1 では、図 1 の成膜装置を使用し、光学膜の原材料となる化合物で構成されたターゲット 2 にレーザー光を照射し、アブレーションにより対向した基板 3 上に光学膜を形成する場合に、前記光学膜の前記基板 3 への堆積速度を変化させて前記光学膜の屈折率を制御する。ここでは、ターゲット 2 として Si-O-Si 結合を含む化合物を用い、基板 3 に Siウエハを用いて、基板 3 上に SiO₂ 膜を形成した。

10

【 0 0 2 4 】

図 2 に、4 種類の異なる堆積速度 (0.02 nm/pulse、0.05 nm/pulse、0.07 nm/pulse及び 0.1 nm/pulse) で形成した純粋な SiO₂ 膜の屈折率の測定結果を示す。基板には Siウエハを用いている。また、形成膜の膜厚は、約 120 ~ 140 nm の範囲で一定になるよう成膜時間により調整している。屈折率は波長 633 nm での値を測定している。その他、レーザー光の照射エネルギー密度 (レーザーフルエンス) は 10 J/cm²、成膜容器内の雰囲気酸素ガス圧は 4.4 × 10⁻² Torr一定である。SiO₂ 膜の堆積速度は、成膜容器外部においてレーザー光のパルスエネルギーを変化させることにより調整している (例えば、図 1 の開口の異なるアパーチャー # 1, # 2, ... の交換等による)。膜の堆積速度が 0.1 nm/pulse のとき、屈折率は 1.37 ~ 1.40 の範囲であるが、レーザー光のパルスエネルギーを低下させて堆積速度を低くするのに従って屈折率は高くなっていくことがわかる。そして 0.02 nm/pulse では膜の屈折率は 1.43 であり、膜の堆積速度を変化させることにより 10⁻² オーダーで屈折率が制御できることを示している。このような膜の堆積速度による屈折率変化は、膜の構造 (密度) 変化によることがわかった。すなわち、膜の堆積速度を低くしていくと、走査電子顕微鏡より、より緻密な膜が形成することが観察できた。

20

【 0 0 2 5 】

なお、膜の堆積速度は 0.02 ~ 0.1 nm/pulse と低いため、レーザーパルスの積算数により、ナノメートルオーダーでの膜厚制御が可能である。この手法は、光導波路素子等の製作に有効である。

30

【 0 0 2 6 】

実施の形態 2

この実施の形態 2 では、図 1 の成膜装置を使用し、Si-O-Si 結合を含む化合物で構成されたターゲット 2 にレーザー光を照射し、アブレーションにより対向した基板 3 上に SiO₂ 膜を形成する場合に、成膜容器 1 内の雰囲気酸素ガス圧を変化させて前記 SiO₂ 膜の屈折率を制御する。ここでは、基板 3 に Siウエハを用いた。

【 0 0 2 7 】

図 3 は、3 種類の異なる雰囲気酸素ガス圧 (4.4 × 10⁻⁵ Torr、4.4 × 10⁻³ Torr 及び 4.4 × 10⁻² Torr) で形成した SiO₂ 膜の屈折率の測定結果を示す。基板には Siウエハを用いている。また、形成膜の膜厚は、400 nm 一定としている。屈折率は先と同様波長 633 nm での値を測定している。レーザー光の照射エネルギー密度は 10 J/cm² 一定である。

40

【 0 0 2 8 】

酸素ガス圧が 4.4 × 10⁻⁵ Torr のとき、SiO₂ 膜の屈折率は 1.86 であるが、酸素ガス圧を高くしていくのに従って屈折率は低くなっていくことがわかる。そして、4.4 × 10⁻² Torr では膜の屈折率は 1.42 であり、雰囲気酸素ガス圧を変化させることにより 10⁻¹ オーダーで屈折率が制御できることを示している。このような雰囲気酸素ガス圧による屈折率変化は、形成膜中の微量な炭素混入量の変化によるものである。このことは、図 4 の形成膜のラマンスペクトルで示されている。この図 4 に示すように、雰囲気酸素ガス圧を増加するに従って、1585 cm⁻¹ 及び 1355 cm⁻¹ を中心とした二つ

50

のブロードなピークが減少していくことがわかった。この二つのピークは炭素の存在を示し、酸素ガス圧増加に伴って膜中に混入する炭素が減少していることを示唆している。すなわち、酸素ガス圧を高くしていくと、アブレーションによりターゲットから放出された炭素が酸化、ガス化され、成膜容器外へ排出される割合が高くなるからである。

【 0 0 2 9 】

なお、この手法は、形成膜同士に、より大きな屈折率差を持たせる必要がある場合にとくに有効であり、 SiO_2 膜の屈折率を連続的に制御可能である。この場合、 10^{-1} オーダーでの屈折率制御が可能であり、例えばフォトニック結晶等の製作に有効である。

【 0 0 3 0 】

実施の形態 3

この実施の形態 3 では、図 1 の成膜装置を用いて実施の形態 1 の方法を実施して、異なる屈折率を有する複数層の光学膜を基体上に設けることにより、光学素子としての光インタコネクション素子を形成する。ここでは、ターゲット 2 として Si-O-Si 結合を含む化合物を用い、基板 3 に Si ウエハを用いて、基板 3 上に SiO_2 膜を順次、積層形成することにより光導波路素子を作製した。

【 0 0 3 1 】

図 5 (A) において、図 2 の結果を基に、まず 0.1 nm/pulse の堆積速度で、膜厚約 $0.4 \mu\text{m}$ の SiO_2 クラッド層 1 1 を基板 3 の全面に形成し、その後堆積速度を 0.05 nm/pulse まで下げて、膜厚約 $1 \mu\text{m}$ の SiO_2 コア層 1 2 を線幅約 1 mm で形成させた。従って、 SiO_2 クラッド層 1 1 よりも SiO_2 コア層 1 2 の屈折率が大きくなっており、両者の境界面で光の反射面を構成している。

【 0 0 3 2 】

そして形成されたコア層 1 2 と、レンズ 1 3 を通して入射された He-Ne レーザー光とを BK - 7 製プリズム (屈折率 1.52) 1 4 により結合させた (プリズムとコア層の隙間に水を介在させた) 。さらに、もう一つの BK - 7 製プリズム 1 5 により、コア層 1 2 中を導波した He-Ne レーザー光をコア層 1 2 から取り出し (プリズムとコア層の隙間に水を介在させた) 、その導波光のスクリーンイメージを図 5 (B) のように撮影した。図 5 (B) の導波光のスクリーンイメージ図 (写真) から、単一モードで伝搬した導波光が確認できる。

【 0 0 3 3 】

図 5 は Si 基板を用いたときの結果であるが、厚さ $100 \mu\text{m}$ のポリエステルフィルム基板を用いても図 5 と同様 SiO_2 光導波路が形成できる。

【 0 0 3 4 】

なお、実施の形態 3 では、実施の形態 1 の屈折率制御により屈折率の異なる SiO_2 膜を形成したが、実施の形態 2 の屈折率制御により図 5 (A) の SiO_2 クラッド層 1 1 及び SiO_2 コア層 1 2 を形成してもよい。つまり、 Si-O-Si 結合を含む化合物にレーザー光を照射し、アブレーションにより対向した基体上に雰囲気酸素ガス圧を変えて SiO_2 膜を積層形成して、異なる屈折率を有する複数層の SiO_2 膜を前記基体上に設けた構成とする。

【 0 0 3 5 】

なお、図 1 の装置で成膜可能な光学膜としては、 SiO_2 層の他に Al_2O_3 膜、 TiO_2 膜があり、実施の形態 1 で述べた方法で屈折率を制御できる。また、光学膜は可視光を対象とするものだけでなく、赤外線や紫外線を透過させる材質であってもよい。

【 0 0 3 6 】

以上本発明の実施の形態について説明してきたが、本発明はこれに限定されることなく請求項の記載の範囲内において各種の変形、変更が可能なのは当業者には自明であろう。

【 0 0 3 7 】

【 発明の効果 】

以上説明したように、本発明によれば、膜厚と屈折率が制御された良質の SiO_2 膜等の光学膜を、基体材料を選ばずに堆積、積層させることができる。したがって、高分子フィ

10

20

30

40

50

ルム基体上に膜形成を行えば、光学素子としてフレキシブルな光インタコネクション素子も形成できる。光導波路やフォトニック結晶等の光インタコネクション素子形成は、現在の電気配線から将来の光配線へ移行するために必要不可欠な技術であり、本発明はこれらフォトニクス分野に多大に利用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施の形態において用いる成膜装置の概略構成図である。

【図 2】本発明の実施の形態 1 であって、レーザーアブレーションを利用した光学膜の屈折率制御法について、膜の堆積速度と屈折率（波長 633 nm における）との関係を示すグラフである。

【図 3】本発明の実施の形態 2 であって、レーザーアブレーションを利用した SiO₂ 膜の屈折率制御法について、雰囲気酸素ガス圧と膜の屈折率（波長 633 nm における）との関係を示すグラフである。

10

【図 4】本発明の実施の形態 2 における形成膜について、酸素ガス圧力をパラメータとしたラマンシフトと強度との関係を示すラマンスペクトル図である。

【図 5】本発明の実施の形態 3 に係るレーザーアブレーションを利用した光学素子形成方法について、(A) は異なる 2 種類の屈折率を有する SiO₂ 膜を堆積、積層させ形成した光導波路素子の構成及びその光導波実験例を示す構成図、(B) はそのときの導波光 (He-Ne レーザー光) のスクリーンイメージ図 (写真) である。

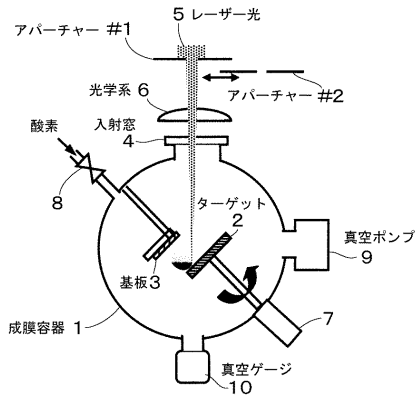
【符号の説明】

- 1 成膜容器
- 2 ターゲット
- 3 基板
- 4 入射窓
- 5 パルスレーザー光
- 6 光学系
- 7 モータ
- 8 酸素ガス供給バルブ
- 9 真空ポンプ
- 10 真空ゲージ
- 11 クラッド層
- 12 コア層
- 13 レンズ
- 14, 15 プリズム

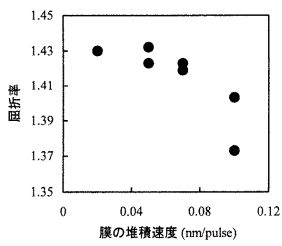
20

30

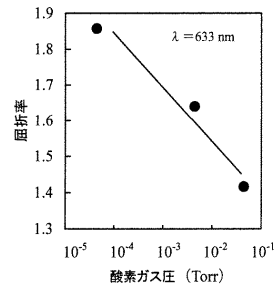
【 図 1 】



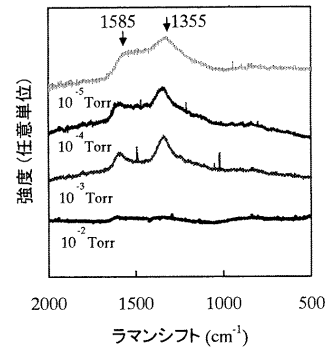
【 図 2 】



【 図 3 】

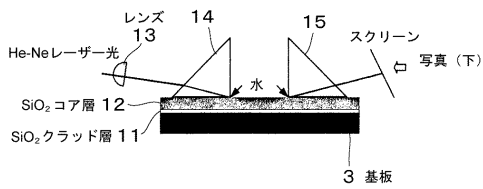


【 図 4 】



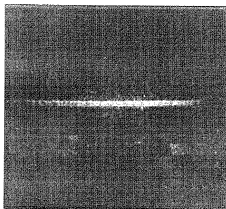
【 図 5 】

(A)



(B)

スクリーンイメージ図 (写真)



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平10-046322(JP,A)
特開平08-041631(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C23C 14/28