

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3629544号
(P3629544)

(45) 発行日 平成17年3月16日(2005.3.16)

(24) 登録日 平成16年12月24日(2004.12.24)

(51) Int. Cl. ⁷	F I
C 2 3 C 14/28	C 2 3 C 14/28
C 0 8 J 7/00	C 0 8 J 7/00 3 0 2
H 0 1 L 21/316	H 0 1 L 21/316 A
// C 0 8 L 83:04	C 0 8 L 83:04

請求項の数 6 (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2002-286932 (P2002-286932)</p> <p>(22) 出願日 平成14年9月30日 (2002.9.30)</p> <p>(65) 公開番号 特開2004-123816 (P2004-123816A)</p> <p>(43) 公開日 平成16年4月22日 (2004.4.22)</p> <p>審査請求日 平成14年9月30日 (2002.9.30)</p> <p>特許法第30条第1項適用 第63回応用物理学学会学術講演会 講演予稿集第3分冊 第979頁</p>	<p>(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</p> <p>(74) 代理人 100079290 弁理士 村井 隆</p> <p>(72) 発明者 大越 昌幸 神奈川県横須賀市走水2-21-D-304</p> <p>(72) 発明者 井上 成美 神奈川県横須賀市浦賀町6-18-161</p> <p>(72) 発明者 高尾 寛弘 神奈川県横須賀市東浦賀町1-49-2-501</p> <p>審査官 森川 聡</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	---

(54) 【発明の名称】 レーザー光を用いたSi-O-Si結合を含む固体化合物の表面改質法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Si-O-Si結合を含む固体化合物表面に、真空紫外若しくはそれ以下の波長のレーザー光を照射し、SiO₂隆起層を形成することを特徴とするSi-O-Si結合を含む固体化合物の表面改質法。

【請求項2】

前記SiO₂隆起層を除去した後、再度前記固体化合物表面にSiO₂隆起層を形成する請求項1記載のSi-O-Si結合を含む固体化合物の表面改質法。

【請求項3】

Si-O-Si結合を含む筒状の固体化合物の筒内壁に、真空紫外若しくはそれ以下の波長のレーザー光を照射し、前記筒内壁をSiO₂層に改質することを特徴とするSi-O-Si結合を含む固体化合物の表面改質法。

【請求項4】

前記筒内壁のSiO₂層を除去した後、再度前記筒状の固体化合物の筒内壁をSiO₂層に改質する請求項3記載のSi-O-Si結合を含む固体化合物の表面改質法。

【請求項5】

Si-O-Si結合を含む固体化合物を任意の形状に保持した状態で、当該固体化合物表面に真空紫外若しくはそれ以下の波長のレーザー光を照射して、前記固体化合物表面にSiO₂化した改質層を形成して硬化させることを特徴とするSi-O-Si結合を含む固体化合物の表面改質法。

10

【請求項6】

前記改質層を除去した後、前記固体化合物を任意の形状に保持した状態で、再度前記固体化合物表面に SiO_2 化した改質層を形成して硬化させる請求項5記載の Si-O-Si 結合を含む固体化合物の表面改質法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【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(SiO_2)の形成法に係り、とくに Si-O-Si 結合を含む固体化合物(例、ポリシロキサン)表面への真空紫外若しくはそれ以下の波長のレーザー光照射により、前記固体化合物表面に直接良質の SiO_2 層を室温で形成可能な Si-O-Si 結合を含む固体化合物の表面改質法に関するものであり、従来困難とされてきたフレキシブル基体への光導波路やフォトニック結晶の形成が可能となり、また化学エッチング等による SiO_2 層除去後、再度同一固体化合物上の任意の位置に SiO_2 層の再形成が可能という特徴も有する。そのため、本発明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。

10

【0002】**【従来の技術】**

SiO_2 膜を形成する方法は枚挙にいとまがないが、主に高温の電気炉内にケイ素基板を設置し、酸素ガスや水蒸気等の雰囲気中で熱酸化させる方法と、加熱した基板上に反応ガスの分解によって膜形成する方法とに大別される。

20

【0003】**【発明が解決しようとする課題】**

従来の方法では、いずれも膜形成のために高温を必要とするため、その基体使用に制限があった。つまり、熱影響を受けやすい高分子基体への膜形成は困難であった。また低温で膜形成を行うと、膜中に欠陥や不純物混入が生じ良質の膜を得ることは困難であった。

【0004】

本発明は、上記の点に鑑み、炭素混入のない良質の SiO_2 層を室温で形成可能なレーザー光を用いた Si-O-Si 結合を含む固体化合物の表面改質法を提供することを目的とする。

【0005】

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。

30

【0006】**【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 Si-O-Si 結合を含む固体化合物の表面改質法は、 Si-O-Si 結合を含む固体化合物表面に、真空紫外若しくはそれ以下の波長のレーザー光を照射し、 SiO_2 隆起層を形成することを特徴としている。

【0007】

本願請求項2の発明に係る Si-O-Si 結合を含む固体化合物の表面改質法は、請求項1において、前記 SiO_2 隆起層を除去した後、再度前記固体化合物表面に SiO_2 隆起層を形成することを特徴としている。

40

【0008】

本願請求項3の発明に係る Si-O-Si 結合を含む固体化合物の表面改質法は、 Si-O-Si 結合を含む筒状の固体化合物の筒内壁に、真空紫外若しくはそれ以下の波長のレーザー光を照射し、前記筒内壁を SiO_2 層に改質することを特徴としている。

【0009】

本願請求項4の発明に係る Si-O-Si 結合を含む固体化合物の表面改質法は、請求項3において、前記筒内壁の SiO_2 層を除去した後、再度前記筒状の固体化合物の筒内壁を SiO_2 層に改質することを特徴としている。

【0010】

本願請求項5の発明に係る Si-O-Si 結合を含む固体化合物の表面改質法は、 Si-O-Si

50

O - Si 結合を含む固体化合物を任意の形状に保持した状態で、当該固体化合物表面に真空紫外若しくはそれ以下の波長のレーザー光を照射して、前記固体化合物表面にSiO₂化した改質層を形成して硬化させることを特徴としている。

【0011】

本願請求項6の発明に係るSi-O-Si結合を含む固体化合物の表面改質法は、請求項5において、前記改質層を除去した後、前記固体化合物を任意の形状に保持した状態で、再度前記固体化合物表面にSiO₂化した改質層を形成して硬化させることを特徴としている。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係るレーザー光を用いたSi-O-Si結合を含む固体化合物の表面改質法の実施の形態を図面に従って説明する。

【0013】

図1は本発明に係るレーザー光を用いたSi-O-Si結合を含む固体化合物の表面改質法の第1の実施の形態を示す。図中、1はSi-O-Si結合を含む固体化合物であるポリシロキサン（例えばシリコーンゴム）であり、このポリシロキサン1の表面に所定パターンの透孔を有する金属マスク2を重ねた状態において、真空紫外若しくはそれ以下の波長（190nm以下の波長）のレーザー光を照射する。ここで、レーザー光の照射エネルギー密度はポリシロキサンのアブレーション閾値（約140mJ/cm²）以下とするが、ポリシロキサンを構成している側鎖を光開裂により完全に除去できる波長及び照射エネルギー密度に設定する。レーザー光の照射は、酸素ガスによる光吸収を避けるため、窒素ガス又は真空中で行う。これにより、金属マスク2の透孔を通してレーザー光が照射されたポリシロキサン表面部分の側鎖を光開裂により完全に除去し、かつその部分を膨張させることによりSiO₂隆起層を形成する。

【0014】

このSiO₂隆起層はポリシロキサン1で構成されるフレキシブル基体（例えばフィルム基体）上に形成された光導波路あるいはフォトニック結晶として機能する。

【0015】

また、前記SiO₂隆起層をフッ酸等の薬品を用いた化学エッチングで除去した後、再度図1のようにレーザー光をポリシロキサン1の表面に照射すれば、その表面の任意の位置にSiO₂隆起層を再度形成することができる。この結果、再書き込み可能な光学素子としても機能する。

【0016】

図2は本発明に係るレーザー光を用いたSi-O-Si結合を含む固体化合物の表面改質法の第2の実施の形態を示す。図中、11はSi-O-Si結合を含む固体化合物である筒状ポリシロキサン（例えばシリコーンゴム）であり、この筒状ポリシロキサン11の内周側に真空紫外透過材料等からなる円柱状光透過棒材12を配し、その端面から真空紫外若しくはそれ以下の波長（190nm以下の波長）のレーザー光を照射して、円柱状光透過棒材12を通して筒状ポリシロキサン11の内壁にレーザー光を照射する。この場合も、筒状ポリシロキサン11の内壁に対するレーザー光の照射エネルギー密度はポリシロキサンのアブレーション閾値（約140mJ/cm²）以下とするが、ポリシロキサンを構成している側鎖を光開裂により完全に除去できる波長及び照射エネルギー密度に設定する。また、レーザー光の照射は、酸素ガスによる光吸収を避けるため、窒素ガス又は真空中で行う。これにより、円柱状光透過棒材12を通してレーザー光が照射されたポリシロキサン内壁の側鎖を光開裂により完全に除去してSiO₂層（改質層）を形成する。

【0017】

このSiO₂層は、ポリシロキサン11で構成された筒状基体の内壁に形成された光導波路あるいはフォトニック結晶として機能する。

【0018】

また、前記SiO₂層をフッ酸等の薬品を用いて化学エッチングで除去した後、再度図2

10

20

30

40

50

のようにレーザー光を筒状ポリシロキサン 11 の内壁に照射すれば、その内壁に SiO_2 層を再度形成することができる。この結果、再書き込み可能な光学素子としても機能する。

【0019】

図3は本発明に係るレーザー光を用いた Si-O-Si 結合を含む固体化合物の表面改質法の第3の実施の形態を示す。図中、21は Si-O-Si 結合を含む固体化合物であるシート状ポリシロキサン（例えばシリコーンゴム等の弾性や可撓性のある部材）であり、任意の形状に曲げられた状態に保持して当該シート状ポリシロキサン 21 の片側面に真空紫外若しくはそれ以下の波長（190nm以下の波長）のレーザー光を照射する。この場合も、シート状ポリシロキサン 21 の内壁に対するレーザー光の照射エネルギー密度はポリシロキサンのアブレーション閾値（約 140 mJ/cm^2 ）以下とするが、ポリシロキサンを構成している側鎖を光開裂により完全に除去できる波長及び照射エネルギー密度に設定する。また、レーザー光の照射は、酸素ガスによる光吸収を避けるため、窒素ガス又は真空中で行う。これにより、任意の形状に曲げられた状態のシート状ポリシロキサン 21 の表面が SiO_2 化され、つまり SiO_2 改質層が形成され、表面が硬化することでシート状ポリシロキサン 21 がレーザー光照射時の形状を保持する。

10

【0020】

これにより、 SiO_2 改質層が形成されたシート状ポリシロキサン 21 は形状記憶材料を構成する。

【0021】

また、前記 SiO_2 改質層をフッ酸等の薬品を用いて化学エッチングで除去すれば、シート状ポリシロキサン 21 は再び弾性や可撓性のある部材に戻るが、再度図3のようにレーザー光を、任意形状に保持されたシート状ポリシロキサン 21 の表面に照射すれば、その表面に SiO_2 改質層を再度形成して硬化させることができる。すなわち、再利用可能な形状記憶材料を構成できる。

20

【0022】

【実施例】

以下、レーザー光を用いた Si-O-Si 結合を含む固体化合物の表面改質法を実施例で詳述する。

【0023】

図4に、 Si-O-Si 結合を含む固体化合物としてのポリシロキサン（シリコーンゴム）上に形成された SiO_2 隆起層の走査電子顕微鏡写真を示す。光源として波長 157nm の F_2 レーザーを用い、 $30 \mu\text{m}$ メッシュの金属マスクを通して、ポリシロキサン表面上にレーザー光を照射した。そのときのレーザーエネルギー密度は約 14 mJ/cm^2 、パルス繰り返し周波数 20 Hz 及び照射時間 10 分であった。これによりポリシロキサン表面部分の側鎖を光開裂により完全に除去し、かつその部分を膨張させることにより SiO_2 隆起層を形成した。形成された SiO_2 隆起層の高さは約 $3 \mu\text{m}$ であった。レーザー照射は、酸素ガスによる光吸収を避けるため、主として窒素ガス中で行った。また、真空中（ 10^{-6} Torr ）においても、同様の結果が得られた。

30

【0024】

図5は、X線光電子分光法による SiO_2 隆起層の分析結果である。図5中曲線（b）示すように、レーザー未照射部分（ポリシロキサン表面）では $\text{Si } 2p$ 光電子信号は 102.2 eV にピークを示すが、 SiO_2 隆起層からは図5中曲線（a）に示すように 103.5 eV をピークとする $\text{Si } 2p$ 光電子信号が得られた。この 103.5 eV のピーク位置は熱酸化シリコン膜（ SiO_2 ）の場合と一致し、従って形成された隆起層は良質の SiO_2 であることが示された。また、同分析において深さ方向の組成を調べた結果、隆起層の高さに相当する深さまで SiO_2 に改質されていることがわかった。従って、 SiO_2 隆起層とポリシロキサンとの界面は明瞭であることが判明した。

40

【0025】

図6は、フーリエ変換赤外分光法（FT-IR）による SiO_2 隆起層の分析結果である

50

。レーザー未照射時のポリシロキサン₂のFT-IRスペクトルには、その側鎖構造のSi-CH₃結合による吸収ピークが1260 cm⁻¹及び1400 cm⁻¹に現れ、2900 cm⁻¹付近にはCH₃結合自身の吸収ピークもみられる[図6中曲線(a)]。一方、図6中曲線(b)に示すように、ポリシロキサン表面にF₂レーザー光を照射することにより、側鎖が効果的に光開裂されるため、これら吸収ピークは全くみられなくなった。そして、SiO₂隆起層が形成されるため、1058 cm⁻¹にSi-O-Si結合を示す吸収ピークが測定された。この吸収ピーク的位置は、合成石英ガラスの場合と一致し、従って形成された隆起層は良質のSiO₂であることがFT-IRからも示された。また、図6中曲線(c)に示すように、波長193 nmのArFレーザーをエネルギー密度27 mJ/cm²で照射した場合には、ポリシロキサン表面にはSiO₂隆起層が形成されないことがわかった(曲線(a)と同じ所に吸収ピークが現れた。)

10

【0026】

側鎖(CH₃)の光開裂による、SiO₂隆起層中の炭素残留の有無を確認するために、ラマン分光分析を行った。その結果、炭素の存在を示す1355 cm⁻¹及び1580 cm⁻¹のピークは全くみられなかった。従って、形成されたSiO₂隆起層は炭素フリーであることが判明した。

【0027】

図7は、レーザーエネルギー密度が9(印)、14(印)、21(印)mJ/cm²の3種類で形成されたSiO₂隆起層を、1重量%のフッ酸で化学エッチングしたときの関係を示している。このように、レーザーエネルギー密度を高くていくと、より良質のSiO₂層ができるため、エッチング時間が長くなることがわかった。また、21 mJ/cm²のレーザーエネルギー密度のときにも、60秒の浸漬でSiO₂隆起層が完全に除去できることが判明した。1重量%のフッ酸中60秒の浸漬では、ポリシロキサン表面は全くエッチングされなかった。

20

【0028】

図8は、レーザーエネルギー密度21 mJ/cm²、パルス繰り返し周波数20 Hz、照射時間10分でポリシロキサン上に形成したSiO₂隆起層を、1重量%のフッ酸で化学エッチングした後のポリシロキサン表面のFT-IRスペクトルを示している。図8中曲線(a)は化学エッチング前、曲線(b)は化学エッチング30秒後、曲線(c)は化学エッチング60秒後、曲線(d)はレーザー未照射のポリシロキサンを示している。図7の結果と対応して、60秒の化学エッチングを行うと、SiO₂隆起層は完全に除去され、ポリシロキサンのオリジナルな表面が現れることが判明した。

30

【0029】

図9は、形成されたSiO₂隆起層の表面粗さを示している。レーザーエネルギー密度を14 mJ/cm²、パルス繰り返し周波数1 Hz一定として、レーザーショット数を(a)0(未照射)、(b)30、(c)60、(d)300、(e)600及び(f)1800ショットまで増加させた。その結果、図9に示すように、SiO₂化に伴って表面が平坦化されていくことが明らかとなった。そしてそれに伴って、表面の硬度も高くなっていくことがわかった。

【0030】

以上本発明の実施の形態及び実施例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。

40

【0031】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明に係るレーザー光を用いたSi-O-Si結合を含む固体化合物の表面改質法によれば、ポリシロキサンからなる高分子フィルム等の基体上に直接良質のSiO₂膜が隆起層として形成でき、しかもそれ自体フレキシブルな素子となる。このSiO₂隆起層を利用して、光導波路やフォトニック結晶などが形成可能であるため、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となり、本発明はこ

50

れらフォトニクス分野に多大に利用可能である。また、フィルム基体に限らず、筒状基体の内壁面にも SiO_2 層を形成することも可能である。さらに、シート状基体を任意の形状に保持して表面を SiO_2 化して硬化させることで、形状記憶材料としても利用でき、マイクロマシンの分野への応用も可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係るレーザー光を用いた Si-O-Si 結合を含む固体化合物の表面改質法の第 1 の実施の形態を示す正断面図である。

【図 2】本発明の第 2 の実施の形態を示す斜視図である。

【図 3】本発明の第 3 の実施の形態を示す正断面図である。

【図 4】本発明の実施例において、真空紫外レーザーを用いてポリシロキサンの表面改質を行った場合、真空紫外レーザー光をポリシロキサン表面に照射することによって形成された SiO_2 隆起層の例を示す走査電子顕微鏡写真図である。

10

【図 5】本発明の実施例において、形成された隆起層が SiO_2 であることを X 線光電子分光分析から示す説明図である。

【図 6】本発明の実施例において、形成された隆起層が SiO_2 であることをフーリエ変換赤外分光分析から示し、また波長 193nm の ArF レーザーでは本発明には至らないことを示す説明図である。

【図 7】本発明の実施例において、形成された SiO_2 隆起層が化学的に除去できることを示す説明図である。

【図 8】本発明の実施例において、形成された SiO_2 隆起層が化学的に除去できるとともに、除去後には再びポリシロキサンのオリジナルな表面が現れることをフーリエ変換赤外分光分析から示す説明図である。

20

【図 9】本発明の実施例において、改質層の SiO_2 化に伴って表面が平坦化することを示す説明図である。

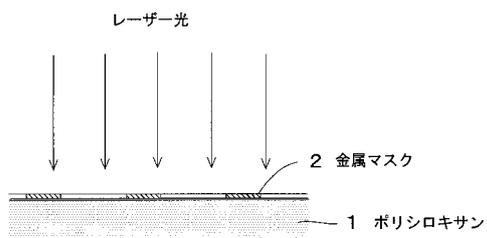
【符号の説明】

1, 11, 21 ポリシロキサン

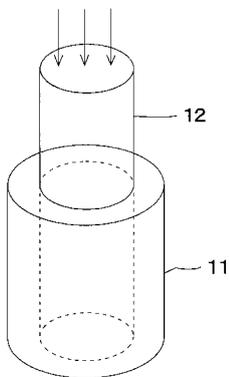
2 金属マスク

12 円柱状光透過棒材

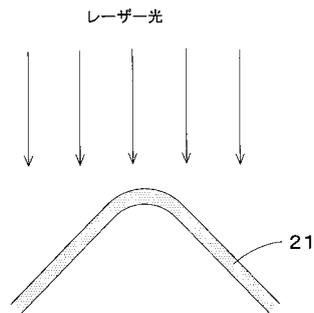
【図1】



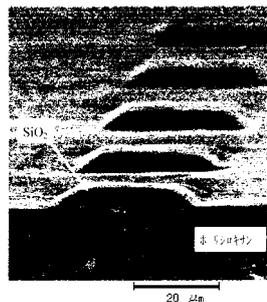
【図2】



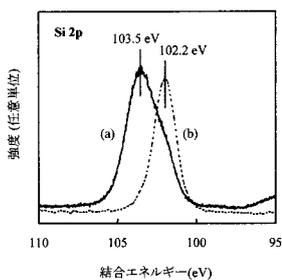
【図3】



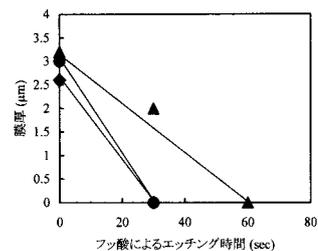
【図4】



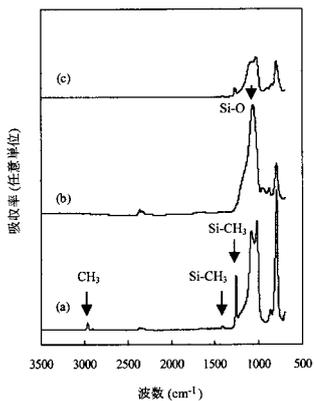
【図5】



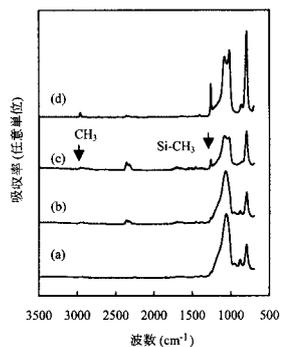
【図7】



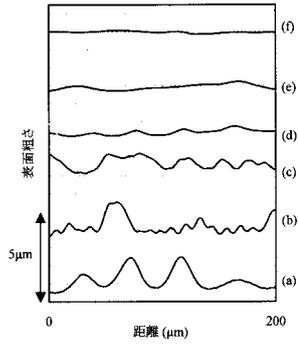
【図6】



【図8】



【 図 9 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-277918(JP,A)
特開2002-249869(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08J 7/00

C23C 14/28

JICSTファイル(JOIS)