

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-522400

(P2005-522400A)

(43) 公表日 平成17年7月28日(2005.7.28)

(51) Int. Cl. ⁷	F I		テーマコード (参考)
C03C 27/10	C03C 27/10	Z	2H043
C03C 3/091	C03C 3/091		4G059
C03C 21/00	C03C 21/00	Z	4G061
G02B 7/00	G02B 7/00	F	4G062

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2003-583966 (P2003-583966)	(71) 出願人	397068274 コーニング インコーポレイテッド アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 31 コーニング リヴァーフロント プ ラザ 1
(86) (22) 出願日	平成15年3月24日 (2003.3.24)	(74) 代理人	100073184 弁理士 柳田 征史
(85) 翻訳文提出日	平成16年12月8日 (2004.12.8)	(74) 代理人	100090468 弁理士 佐久間 剛
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/009149	(72) 発明者	マン, ラリー ジー アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 70 ペインテッド ポスト ヴァージニ ア ロード 15
(87) 国際公開番号	W02003/087006		
(87) 国際公開日	平成15年10月23日 (2003.10.23)		
(31) 優先権主張番号	10/118,780		
(32) 優先日	平成14年4月8日 (2002.4.8)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムを用いた直接結合法

(57) 【要約】

製品の直接結合を改善する方法が開示されている。リチウムは、製品の内の一つの組成中に含めても差し支えない、および/またはリチウムは、イオン交換、吸収、イオン注入、コーティング、または堆積により結合表面に加えても差し支えない。結合は、接着剤または高温融着を使用せずに行われる。本発明は、光学成分、光ファイバおよび異なる熱膨張係数または屈折率を有する製品などの様々な製品と一緒に結合するのに有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも二つの表面を結合させる方法であって、
前記表面の一方の少なくとも一部にリチウムを含ませ、
接着剤を含まない状態で、前記表面の軟化点未満の温度で該表面を直接接触するように配置する、
各工程を有してなることを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記表面の少なくとも一方がケイ素を含むことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

結合されている前記表面が二つのガラス製品の表面であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の方法。

10

【請求項 4】

前記接触工程中の温度が 400 未満、好ましくは、200 未満であることを特徴とする請求項 1 から 3 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

前記表面間の結合強度が 90 p s i (約 6 2 0 k P a) を超えることを特徴とする請求項 1 から 4 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

前記表面の少なくとも一方がガラスであり、リチウムが該ガラスの組成中に含まれていることを特徴とする請求項 1 から 5 いずれか 1 項記載の方法。

20

【請求項 7】

前記表面の一方の少なくとも一部に、該表面の一部を、リチウム塩、硝酸リチウムおよび硫酸リチウムからなる群より選択される混合物と接触させることにより、リチウムを含ませることを特徴とする請求項 1 から 5 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

前記表面の一方の少なくとも一部に、該表面の一部にリチウムイオンを注入することにより、リチウムを含ませることを特徴とする請求項 1 から 5 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

前記表面の一方の少なくとも一部に、該表面の一部にリチウム金属の層を堆積させることにより、リチウムを含ませることを特徴とする請求項 1 から 5 いずれか 1 項記載の方法。

30

【請求項 10】

前記表面の一方の少なくとも一部に、前記表面を接触した状態に配置する工程の前に、該表面の一部にリチウムイオンを含有する液体混合物を吸着させることにより、リチウムを含ませることを特徴とする請求項 1 から 5 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】

前記表面の一方の少なくとも一部に、該表面の一部にリチウムイオンを含有するゾルゲルをコーティングすることにより、リチウムを含ませることを特徴とする請求項 1 から 5 いずれか 1 項記載の方法。

40

【請求項 12】

前記結合される表面の一方の少なくとも一部がアルカリ元素を含み、該表面の一部に、前記アルカリ元素をリチウムイオンとイオン交換することにより、リチウムを含ませることを特徴とする請求項 1 から 5 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 13】

前記表面の少なくとも一方に、 $-OH$ 、 $Si-OH$ 、 $=Si-(OH)_2$ 、 $-Si-(OH)_3$ および $-O-Si-(OH)_3$ 、並びにそれらの組合せからなる群より選択される末端基を提供する工程をさらに含むことを特徴とする請求項 1 から 12 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 14】

50

少なくとも一方の表面を酸と接触させる工程をさらに含むことを特徴とする請求項 1 3 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は直接係合に関する。本発明は、より詳しくは、表面の内の少なくとも一方にリチウムを含ませることにより、表面の直接結合を改善する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

二つのガラス表面間または金属表面間に直接化学結合を形成することにより、結合されるバルク材料と同じ固有の物理的性質を持つ不透性シールが得られる。文献には、ソーダ石灰ケイ酸塩ガラスを結合するため、および結晶質石英を結合するための低温結合技術が報告されてきた（例えば、非特許文献 1 および非特許文献 2 を参照のこと）。サヤー (Sayah) およびラングステン (Rangsten) の両方の文献には、結合表面に接触するための酸の使用が開示されている。別の文献である非特許文献 3 には、最初に結合表面をフッ化水素酸と接触させることによる、熔融 SiO_2 の低温結合が開示されている。これらの結合プロセスは特定の用途には有用であるが、結合強度は改善させることができるであろう。

【非特許文献 1】 A.Sayah, D.Solignac, T.Cueni, "Development of novel low temperature bonding technologies for microchip chemical analysis applications," Sensors and Actuators, 84 (2000) pp.103-108、

【非特許文献 2】 P.Rangsten, O.Vallin, K.Hermansson, Y.Backlund, "Quartz-to-Quartz Direct bonding," J.Electrochemical Society, V.146, N. 3, pp.1104-1105, 1999

【非特許文献 3】 H.Nakanishi, T.Nishimoto, M.Kani, T.Saitoh, R.Nakamura, T.Yoshida, S.Shoji, "Condition Optimization, reliability Evaluation of SiO_2 - SiO_2 HF Bonding and Its Application for UV Detection Micro Flow Cell," Sensors and Actuators, V.83, pp.136-141, 2000

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

特に、熔融結合に必要な高温（例えば、200 を超える温度）に耐えることのできないポリマーを含む系において、改善された結合強度を与える化学結合法を提供することが望ましいであろう。さらに、結合すべき製品の軟化温度に近い温度または接着剤を必要としないガラス製品およびケイ素含有製品のための結合方法を提供することが都合よいであろう。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明のある実施の形態は、表面の少なくとも一方がケイ素を含んでいる表面を結合させる方法に関する。これらの実施の形態は、表面の内の一つの少なくとも一部にリチウムを含ませ、接着剤を用いずに、表面の軟化点未満の温度で表面を直接接触するように配置する各工程を有してなる。ある実施の形態において、結合中の温度は約 400 未満であるが、本発明の別の実施の形態によれば、結合は約 200 未満で行うこともでき、また別の実施の形態において、結合は室温でも行うことができる。ケイ素を含む表面としては、以下に限られるものではないが、セラミック材料、ガラス材料、およびガラスセラミックが挙げられる。ここで用いているように、表面という用語は、物体または製品の外部を含み、あるいは、この用語は、製品の外部にある外部コーティングまたは外部層を称してもよい。ある実施の形態において、製品の内の少なくとも一方の表面にリチウムを含めることにより、表面間の結合強度が約 90 psi (約 620 kPa) を超える。

【0005】

リチウムは、製品の表面の内の少なくとも一方の内部または上にいくつかの様式で含ませることができる。表面の一方がガラスを含む実施の形態において、リチウムは、ガラス

の組成中に含ませても差し支えない。ガラス表面を含む特定の実施の形態において、ガラス表面は、例えば、ナトリウムおよび/またはカリウムなどの他のアルカリ元素を含んでもよい。これらの実施の形態において、リチウムは、リチウムイオンを前述したアルカリのイオンと交換することによりガラス表面に含ませても差し支えない。イオン交換は、ガラス表面をリチウム含有混合物と接触させることにより行ってもよい。特定の実施の形態において、この混合物は、例えば、硝酸リチウム、硫酸リチウムなどのリチウム塩、または塩の混合物を含有する。ある実施の形態において、硝酸リチウムおよび硫酸リチウムの混合物を含有する混合物が、400 を超える温度でガラス表面と接触して配置されたときに、イオン交換が行われる。

【0006】

10

他の実施の形態において、リチウムイオンをガラス表面中に注入することにより、少なくとも一方の表面にリチウムが含まれる。さらに他の実施の形態において、リチウム金属の層を、例えば、蒸発またはスパッタリングプロセスを用いることにより、ガラス表面に堆積させても差し支えない。他の実施の形態によれば、表面を接触した状態に配置する前に、リチウムイオンを含有する液体混合物を少なくとも一方の表面上に吸着させることにより、表面の内の一にリチウムが含ませてもよい。さらに他の実施の形態において、リチウムは、表面の内の一を、リチウムイオンを含有するゾルゲル層でコーティングすることにより、表面の内の一に含ませてもよい。

【0007】

本発明の方法は、様々な表面および製品を結合させるのに有用である。本発明は、以下に限られるものではないが、光ファイバ、光フェルール、レンズアレイ、平面導波路、グレーティング、増幅器、フィルタ、プリズム、偏光子、複屈折結晶、ファラデー回転子およびレンズを含む光学成分を結合するのに使用できる。本発明の方法は、異なる屈折率または異なる熱膨張係数を有する表面を結合させるのに使用することができる。本発明の方法は、ガラス製品間の結合界面にリチウムが含まれている、ガラス製品と一緒に結合するのに特に有用である。結合界面は一般に、製品の表面部分を含む。ある実施の形態において、製品の内の少なくとも一方の表面部分が、8より大きいpHを持つ溶液に接触させられる。8より大きいpHを持つ溶液の例としては、水酸化アンモニウムなどの水酸化物溶液が挙げられる。ある実施の形態において、製品の内の少なくとも一方の表面部分に末端基が設けられる。末端基の例としては、 $-OH$ 、 $Si-OH$ 、 $=Si-(OH)_2$ 、 $-Si-(OH)_3$ および $-O-Si-(OH)_3$ 、およびそれらの組合せが挙げられる。さらに他の実施の形態において、製品の内の少なくとも一方の表面部分に親水性表面を設けても差し支えない。ある実施の形態において、製品の内の少なくとも一方の表面部分は酸に接触させられる。

20

30

【0008】

本発明は、製品の内の少なくとも一方の表面部分にリチウムを含ませることにより、ケイ素含有製品について結合強度を増大させる、信頼性のある単純な低温結合方法を提供する。特定の動作理論により拘束することを意図するものではないが、リチウムは、100未満の温度で接触しているときに表面間に移行して表面間に非常に強力なシールを形成することが観察された。光学製品を結合するのに本発明の方法を用いた実施の形態において、光学成分間に光学的に透明な結合が提供される。結合は、製品の軟化温度または変形温度より低い温度、ある実施の形態においては、100より低い温度で行うことができる。本発明の追加の利点が、以下の詳細な説明に述べられている。前述の一般的な説明および以下の詳細な説明の両方は、例示であり、特許請求の範囲に述べられた本発明をさらに説明することを意図したものであることが理解されよう。

40

【発明を実施するための最良の形態】**【0009】**

発明者としてロバート・サビア (Robert Sabia) の名前を挙げた、2001年10月26日に出願された、共に譲渡された同時係属出願である米国特許出願第10/035564号には、ケイ素を含有するガラス製品を直接結合させる改良方法が開示されている。直接

50

結合の分野におけるさらに別の実験により、結合すべき製品の表面内または上にリチウムを含ませることにより、または製品の組成にリチウムを含ませることにより、結合を改善できるという発見に至った。

【0010】

本発明は特定の動作理論により制限すべきではないが、本出願人は現在、堆積層により表面にリチウムを加えると、および/または表面の内一つの組成にリチウムを加えると、何故低温封止結合が改善されるかについて以下の理解を提示する。リチウムは、最も易動性の高いイオンの内一つであり、100未満の温度でガラスなどの固体材料内を容易に移動する。この挙動は、リチウムイオンのサイズ、電荷、および拡散定数によるものである。移動は拡散プロセスであり、これは、一つの成分のバルク移動により組成勾配が生じない均一な組成の材料にとって重要ではない。言い換えれば、均一材料中で一つのリチウムイオンがA地点からB地点に移動するときに、統計的に、別のイオンがB地点からA地点に移動する。

10

【0011】

しかしながら、表面をリチウムでコーティングすることにより、および/またはリチウムを表面内または上に含ませることにより、物理的組成勾配が生じ、このため、加熱により、リチウムが、リチウムの豊富な区域からリチウムの不足した区域にバルク拡散することになる。リチウムと接触した表面(一方または両方)が接触させられ、加熱されたときに、リチウムは、一方の表面から別の表面に界面を横切って移行し、したがって、表面間に共有結合を形成する。二つの表面間にリチウム濃度に関して勾配が存在する場合、リチウムは、たいていはナトリウムやカリウムなどのそれほど易動性ではないイオンが交換されずに、リチウムの豊富な表面からリチウムの不足した表面に移行する。リチウム金属または酸化リチウムの層が、表面が接触し加熱される前に、一方の表面に配置されると、リチウムはその層から各表面に拡散する。

20

【0012】

直接化学結合は、比較的低い温度、例えば、200未満の温度で、高分子接着剤や真空を使用せずに、表面間に高強度の結合を生成するプロセスに関する。手短かに言えば、表面を洗浄し、わずかしかまたはほとんど力が加えずに接触した状態に配置し、穏やかに加熱して、シールを形成する。このプロセスにおいて表面は約100より高い温度まで加熱されるので、吸着水は表面間から除去され、表面基間の水素結合により結合が生じる。約95重量%より多くシリカを含有するガラス組成物について、このシーリング温度は、剥離しない結合強度を生じるのに十分である。しかしながら、約50重量%から約95重量%のシリカを含有するガラス組成物については、この化学結合プロセスでは、一般に、約10~30psi(約69~207kPa)の結合強度が生じ、結合は典型的に、剥離により破損してしまう。結合強度を高くするには、結合プロセスの後に、約600までの温度へのアニール周期を施し、したがって、水素結合を共有結合に転化させることが一般的である。そのようにアニールされたシールは、剥離によっては破損しなが、むしろ、シールからバルクガラスが割れることにより破損してしまう。この破壊強度は一般に、約100~200psi(約690kPa~1.4MPa)である。しかしながら、そのようなアニール周期は、表面構造に低温材料(例えば、光ファイバのコーティングおよび接着剤)が組み込まれている用途にとっては実際的ではない。

30

40

【0013】

パイレックス(登録商標)の表面の結合を含む最初の実験により、低い結合強度が達成されることが分かった。「パイレックス」は、約81重量%のシリカを含有し、光ファイバフェルールを含むフォトニック成分の製造に用いられる標準材料である。本発明のある実施の形態によれば、「パイレックス」と他の材料における結合強度は、結合のために調製された表面の内少なくとも一方の内部またはその上にリチウムを含ませることにより改善される。リチウムは、様々な方法により表面内または上に含ませることができる。例えば、リチウムは、結合のために調製された表面に、交換、堆積、または注入することができ、したがって、化学結合を、ガラスまたはケイ素含有材料が不十分な結合強度を持っ

50

ている用途にも直接実施できるようになる。さらに、特定の実施の形態において、新規のガラス組成が、化学結合を使用すべき特定の用途のためにリチウムを含む。

【0014】

実験により、「パイレックス」ガラス製品は、約400 を超える温度までのその後のアニールなしでは強力な結合は形成しないことが確認された。むしろ、200 でシールされた「パイレックス」表面は、約20 psi (約140 kPa) より低い負荷で剥離することが分かった。比較として、その後の高温アニールのない、高純度溶融シリカ (HPFS (登録商標)) および Fotof orm (登録商標) の同等の結合では、125 psi (約862 kPa) より高いガラス破壊により破損した。本発明はどのような特定の理論によっても制限されるべきものではないが、Fotof orm表面間のリチウム移行は、「パイレックス」はリチウムを含まないので、「パイレックス」表面の結合をより強力にするための機構であると仮定した。Fotof ormおよび「パイレックス」の両方は、高濃度でアルカリを含有する複合ケイ酸塩ガラスである。

10

【0015】

本発明のある実施の形態によれば、「パイレックス」シール強度は、結合前にガラス製品の表面においてナトリウムをリチウムとイオン交換することにより、約90 psi (約620 kPa) より大きく増加する。このようなシールには、高強度のシールを生成するために結合後のアニールを必要とせず、したがって、約150 から200 より高い温度で劣化してしまう高分子コーティングおよび接着剤を含む複合系を結合することができる。破損は、剥離よりむしろ、ガラスの破壊により生じた。

20

【0016】

本発明の他の実施の形態は、両方の表面がリチウムを含んでいる、リチウム含有ガラスまたはガラスセラミックのシーリングを含む。そのような用途の特別な一例としては、コーニング社 (Corning, Inc.) から得られる Fotof ormガラスから製造されたファイバアレイを、これもまたコーニング社から得られる Fotof orm Opal (登録商標) または Fotoceram (登録商標) から製造されたマイクロレンズアレイにシールする工程を含む。本発明のさらに他の実施の形態は、一方の表面がリチウムを含有するガラスまたはガラスセラミックであり、他方の表面がリチウムを含んでいない二つの表面のシーリングまたは結合に関する。そのような用途の特別な一例は、一方の成分が Fotof orm、Fotof orm Opal、または Fotoceramのいずれかであり、他方の成分が、コーニング社から得られるHPFSなどの高純度溶融シリカ製品である、ファイバアレイのマイクロレンズへのシーリングを含む。

30

【0017】

他の実施の形態において、アルカリを含有するガラス表面のシーリングまたは結合は、イオン交換プロセスによりガラス表面にリチウムを含ませることにより行われる。このタイプのプロセスの一例は、リチウムによりイオン交換され、その後結合された「パイレックス」ガラスから製造されたファイバフェルール内に取り付けられるファイバを含む。さらに他の実施の形態において、リチウムは、リチウムイオン注入を用いることにより、アルカリをわずかしかまたは全く含有しないガラス表面に含ませることができる。イオン注入後、リチウムを含む表面を結合させることができる。他の実施の形態は、化学結合用途のために新規のガラスおよびガラスセラミックの製造にリチウムを取り入れることを含む。

40

【0018】

本発明のある実施の形態によれば、様々な製品間の結合は、結合すべき製品の内の少なくとも一方の表面上または内にリチウムを含ませることにより改善できる。そのような製品の例としては、従来のガラス製品、電子部品および光学製品が挙げられる。光学製品としては、以下に限られるものではないが、光導波路、平面導波路、光導波路ファイバ、レンズ、プリズム、グレーティング、ファラデー回転子、複屈折結晶、フィルタ、偏光子から光学成分が挙げられる。ここで用いているように、「直接結合」という用語は、二つの表面間の結合が、原子レベルまたは分子レベルで行われ、結合表面間に接着剤などの追加

50

の材料が存在せず、表面が加熱による表面の溶融を用いずに結合されていることを意味する。ここで用いているように、「溶融」または「融着」という用語は、結合表面および/または結合表面に隣接した材料を、結合すべき製品の軟化温度または変形温度まで加熱する工程を含む工程を称する。本発明の方法では、光学成分を結合するための接着剤または融着は使用しない。その代わりに、本発明は、ガラス材料を変形点または軟化点まで軟化させ、その結果、一般に、光学的に透明ではない界面を形成する高温を用いずに、表面間の直接結合を形成する工程を含む方法を利用する。本発明は、結合された表面の界面を通過する光の拡散が実質的にゼロであることを意味する、不透性の光学的に透明なシールを提供する結合方法を提供する。二つのガラス、結晶質または金属の表面間の直接結合の形成により、結合されたバルク材料と同じ固有の物理的性質を持つ不透性シールが得られる。

10

【0019】

本発明のある実施の形態によれば、結合すべき製品の対向表面に末端基が設けられる。対向する表面を結合させる前に、接着剤や、高温処理や、腐食性フッ化水素酸処理は全く必要ない。本発明のある実施の形態において、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたは水酸化アンモニウムなどの高pH塩基混合物による表面処理を用いて、製品の結合表面に末端基を提供する。特別な実施の形態において、最初に表面を、洗浄剤を用いて洗浄し、続いて、硝酸溶液などの酸溶液で濯いで、粒状汚染物および可溶性重金属をそれぞれ除去する。

【0020】

本発明の実施の形態によれば、対向する表面に高pH溶液を接触させ、それらを濯ぎ、接触するように押し付け、所望の温度に、好ましくは、約300未満の温度に徐々に加熱する。結合を強化するために、前もって洗浄し、乾燥させた試料を接触するように押し付けることにより決定されるので、表面が平らであることが好ましい。

20

【0021】

好ましい実施の形態において、結合プロセスは、シールすべき各表面を適切な平面度に機械加工する工程を含む。特に好ましい平面度レベルは約1マイクロメートル未満であり、表面粗さレベルは約2.0nmRMS未満である。研磨後、リチウムイオンは、アルカリイオンを含有するガラス表面中に、ガラスの表面を、リチウムイオンを含有する混合物と接触させることにより交換することができる。そのような混合物としては、特定のリチウム塩またはリチウム塩の混合物が挙げられる。例えば、硫酸リチウムと硝酸リチウムの1:5の比率の混合物を用いて、結合のための調製した表面を浸漬するのに用いても差し支えない。ある実施の形態において、浸漬中に混合物を約500の温度まで加熱し、表面を約16時間に亘り浸漬することが望ましいであろう。その後、イオン交換後の表面の粗さに応じて、表面を約100nmRMSまで再研磨することが望ましいであろう。研磨後、各表面を、洗浄剤などの適切な洗浄溶液により洗浄し、10体積パーセントの硝酸などの低pH酸性溶液中に浸漬し、それらを濯ぎ、15体積パーセントの水酸化アンモニウム溶液などの高pH塩基性溶液中に浸漬して、ケイ酸状(すなわち、 Si-OH 、 $=\text{Si-(OH)}_2$ 、 $-\text{Si-(OH)}_3$ および $-\text{O-Si-(OH)}_3$)末端表面基を持つ清浄な表面が生成されることが好ましい。好ましい実施の形態において、表面を、乾燥させずに組み合わせる。次いで、吸着水分子が蒸発し、ケイ酸状表面基が凝縮して、共有結合界面を形成するように、表面を300未満、例えば、100~200の温度まで加熱しながら、低から中位の荷重(1psi(約6.9kPa)ほど低い)をかける。圧力は、ポリマーにとって有害ではない低真空または圧縮ガスの使用を含んでもよい様々な取付器具を用いて加えても差し支えない。ある実施の形態において、特に、空隙なく結合表面をシールするのに支援するために低真空(例えば、約 10^{-3} hPa)を用いた場合、結合表面を穏やかに乾燥させて、吸着水分子を除去することが許容されるであろう。

30

40

【0022】

本発明のある実施の形態によれば、平らな結合表面を提供することが望ましい。結合すべき表面において、表面を、約2マイクロメートルの平面度またはそれより良好に、好ま

50

しくは、約0.5マイクロメートルの平面度またはそれより良好に仕上げるのが好ましい。

【0023】

高い比率でシリカを有するガラス表面に関して、高強度の結合を形成するために、高温加熱は必ずしも必要ではない。シリカ含有量の高い系について、高強度の結合を形成するには、通常300未満の加熱で十分である。一方で、ガラス組成中にシリカの量が少ない試料は、満足な結合を形成するのにより高い温度まで加熱することが必要であろう。例えば、ホウケイ酸ガラスである、「パイレックス」ガラス(約81%のシリカを含有する)およびPolarcor(商標)(約56%のシリカを含有する)には、高い結合強度を必要とする用途のために十分な結合強度を提供するために、追加の加熱が必要であろう。異なる結合表面およびガラス表面に関する加熱の度合いは、一部には、結合すべき表面のタイプ(例えば、ファイバまたは平らな表面)および特定の用途のための所望の結合強度に依存する。光ファイバ導波路などの高分子材料を含む系において、表面を、高分子材料が損傷を受ける点まで加熱することは望ましくない。

10

【0024】

化学結合したガラス表面の好ましい実施の形態に関する追加の情報および結合強度についての詳細が、「Direct Bonding of Articles Containing Silicon」と題し、本特許出願の譲受人に共に譲渡され、発明者としてロバート・サビアの名前を挙げた同時係属出願である米国特許特許出願に見られるであろう。しかしながら、本発明は、この同時係属出願に開示された化学結合方法に限られず、本発明に他の化学結合技法を用いても差し支えない。

20

【0025】

イオン交換は、リチウムが、他のアルカリ添加物を含有するケイ素をベースとするガラス中に拡散するとき生じる。リチウムは表面中に拡散し、一方で、このイオンのリチウムは、バルク表面に向かって交換していく。ある実験において、約16時間に亘り約500で、リチウム(硝酸/硫酸リチウムの混合物からの)により「パイレックス」ガラス中のナトリウムをイオン交換した。表面がひび割れ、したがって、シーリングに必要な最小の平面度および表面粗さを超えて劣化したので、表面を再研磨して、研磨された表面に確実にリチウムが存在するようにしながら、浅い深さの材料を除去した。高温での後のアニールまたは熱処理を行わずに約200の温度でこれらの試料をシーリングした結果は、引張試験により決定されたシール強度の増加および剥離よりもむしろ破壊によるシール破損を示した。

30

【0026】

結合すべき製品の表面内または上にリチウムを含ませる別の様式は、イオン注入によるものである。リチウムイオン注入は、純粋な材料、例えば、高純度溶融シリカガラス中へのリチウムの拡散または注入に関する。交換するイオンがないので、リチウムが拡散するであろう深さや速度は限られている。このプロセスを使用することにより、高純度溶融シリカは、低量のケイ酸塩ベースのガラスに結合またはシールできる。リチウムは後者のガラス中に一層容易に拡散するので、最初にリチウムを高純度溶融シリカ中に注入し、次いで、シーリングまたは結合中に界面を横切って拡散させ、したがって、表面間に共有結合を形成するのを援助する。低温での改善されたシーリングまたは結合の性能の機構は、表面間のリチウムの移行と共に、凝縮による水生成物が界面からバルクガラス中に除去されることによるものと推測される。

40

【0027】

イオン交換の上述した実施例は、リチウムベースの溶融塩の使用を含んでいた。しかしながら、イオン交換または注入のために調製された表面上または内にリチウムを含ませる代替りの方法は、リチウム金属の固体層を堆積させることにある。以下に限られるものではないが、熱蒸発や電子ビーム蒸発などの蒸発およびスパッタリングを含む方法を用いて、リチウム金属を堆積させても差し支えない。リチウム金属は、蒸着室から取り出されるとすぐに酸化するが、これは、リチウムの拡散に悪影響を及ぼさず、したがって、結合に

50

は悪影響が及ぼされない。表面をリチウムでコーティングする他の潜在的な方法は、洗浄後、およびシーリングまたは結合のための界面の組合せの直前の一方または両方の表面への、液体混合物からのリチウムイオンの吸着を含む。また、一方または両方の表面を、リチウムベースのケイ酸塩ゾルゲル層でコーティングしても差し支えない。この層は非常に薄く、凝縮後、この層は表面の物理的延長部となるであろう。薄い層により、堆積したりリチウムが一方または両方の表面に移行することができ、したがって、シーリング後に明確な金属層が存在する場合に存在したかもしれない物理的かつ光学的バリアが除去される。この層の厚さは、シールされるガラスの組成、シーリング温度、および膜の堆積とシーリングとの間に行われる熱処理を含む多くの要因に依存する。

【0028】

特に、結合すべき製品を、材料の一方または両方の軟化温度より少し低い温度までアニールできない場合、本発明の特定の実施の形態を使用できる特別な用途が数多くある。これらの用途の内の一は、二つの薄い部品のシーリングまたは結合を含む。二つの薄い部品のシーリングまたは結合は、均一な厚さを持つ薄い部品は、研削および研磨からの応力誘発反りのために、一般に平らではないという事実により複雑になり、これは、「トワイマン現象」と称される。これらの部品をシーリングまたは結合したときに、両方の部品にかけられる圧力が両方の表面を一緒にし、シーリングが界面で生じるが、圧力が除かれた後も、応力は残っている。このことをさらに複雑にしているのは、部品は薄いので、それらは弾性的に変形し、曲がることである。言い換えれば、二つの平らではない表面をシーリングのために一緒にプレスできるようにする同じ性質が、シールを機械的に試験したときに、結合も妨げ、シール強度を弱める。実験により、約200 で一緒に結合された二つのHPFS製品により、機械的試験により部品が曲がり、したがって、こじ開いて剥離するほど部品が薄く（それぞれ2mm厚未満）ない限りは、剥離しない界面が得られる。そのような剥離が、結合またはシーリング後に小さな試料へのダイスカットに耐えられなかった0.5mm厚のPolarcor片に観察されている。一方の試料表面にリチウムを熱的に堆積させ、同じ結合工程を繰り返すことにより、Polarcor試料に改善されたシール強度が得られ、ダイスカットに耐えたシールされた表面が得られた。さらに別の実験により、ダイスカット操作に耐えるほど十分に強力なシールを達成しながら、シーリングプロセスを100 未満の温度で繰り返せることが示された。

【0029】

半導体産業において、後にダイスカットしなければならないシリコンウェハの真空結合にも同様の問題がある。これらの問題は、シールされたウェハを1000 を超える温度まで加熱し、融着を形成することにより避けられる。強力な界面シールを促進するのに必要なこのような高いアニール温度に加熱することのできない用途が多くある。例えば、高温で安定ではない、または高温に耐えられないポリマーを含む構成部材がある。結合すべき表面の少なくとも一方の上または内にリチウムを含ませることにより、表面を低温で結合することができる。

【0030】

本発明は、大幅に異なる熱膨張係数（CTE）を持つ二つの異なる材料の結合またはシーリングにも有用である。CTEの差による二つの表面間の応力は、結合またはシールを形成するために表面をアニールすべき場合に、強力な結合を形成するのを妨げることがあり、一般には妨げる。本発明により、高温を用いずに、より具体的には、100 未満の温度で、結合またはシールを形成できる。

【0031】

本発明を利用できる別の特定の実施の形態は、シールされた界面が光路の一部である、大幅に異なる屈折率（RI）を持つ表面の結合またはシーリングである。一般に、表面間に反射防止（AR）コーティングが必要とされ、ほとんどのARコーティングは、少なくとも三層の、異なるRI材料である。これらの様々なARコーティング材料は、大幅に異なるCTE値を有し、したがって、結合またはシールを形成するための高温アニール処理を使用すると、結合された表面間に応力が生じ、結合強度が損なわれる。結合またはシー

10

20

30

40

50

リングは、堆積されたか成長した二つのシリカの外側ARコーティング層（結合すべき各表面に一つ）の間またはAR被覆表面と第二の材料の基礎ガラス組成物の間に行うことができる。結合すべき製品の最も外側の表面にリチウムを加えることにより、高温アニーリングは必要なく、応力の加えられた結合界面を含まない結合またはシールが形成される。結合される材料間の屈折率差に関してARコーティングを設計することにより、一方の表面のみを被覆する必要があり、リチウムを含むシーリングは、外側のARコーティング層がシリカであるならばうまくいくであろう。シリカの外側層を低シリカ組成ガラスにシーリングするために、反対のシール側にあるアルカリとのイオン交換により、界面を横切って拡散が容易に進行するように、シリカコーティングに最初にリチウムを堆積させても差し支えない。

10

【実施例】

【0032】

本発明をいかようにも制限することを意図するものではなく、以下の実施例を参照して、本発明をより詳しく説明する。

【0033】

（実施例1および2）

試料の調製

以下の表Iに列記した試料の各々について、表面を200の温度で結合させた。表面のシーリング前に、表面を約0.5マイクロメートル未満の平面度まで研磨し、「Direct Bonding of Articles Containing Silicon」と題し、本特許出願の譲受人に共に譲渡され、発明者としてロバート・サビアの名前を挙げた同時係属出願における方法にしたがって試料を洗浄した。具体的には、Microclean CA05などの洗浄剤を用いて試料を洗浄し、水で濯いだ後、試料を1時間に亘り10体積%の硝酸中に浸漬した。酸に浸漬した試料を再び水で濯ぎ、次いで、試料を60分間に亘り15体積%の水酸化アンモニウム溶液中に浸漬した。試料を再び濯ぎ、結合表面を湿潤条件に維持し、上述した温度で約1psi（約6.9kPa）より大きい圧力下で結合した。その結果が以下の表Iに示されている。

20

【0034】

表I

この表は、張力下で試験した化学結合表面の破壊挙動を列記しており、全てのシールは 200 ± 5 で生成し、その後のアニーリング周期は行わなかった。ガラスの破壊により破損した結合について得られた強度値は、結合強度の上限を表すものではないが、その代わりに、バルク材料中の構造欠陥のために表記の荷重でシール界面から離れたところで破損が生じたことを示している。

30

【表1】

シールされた表面	結合強度	破壊挙動
1 Pyrex [®] とPyrex [®]	16.4 PSI	剥離
2 Li 注入 Pyrex [®] とLi 注入 Pyrex [®]	92.8 PSI	ガラスの破壊
3 Fotoform [®] とFotoform [®]	128.8 PSI	ガラスの破壊
4 Fotoform [®] とFotoform Opal [®]	204.5 PSI	ガラスの破壊
5 Fotoform Opal [®] とFotoform Opal [®]	151.7 PSI	ガラスの破壊

40

【0035】

50

「パイレックス」試料を硫酸リチウムと硝酸リチウムとの溶液（硫酸リチウム対硝酸リチウムの比は、1：5であった）中に500 で16時間に亘り浸漬することにより、Li注入「パイレックス」試料の表面に酸化リチウムを配置した。「パイレックス」のようにFotoformは低シリカガラス、すなわち、約80%未満しかシリカを含有しないガラスである。Fotoformは約9.7%の酸化リチウムを含有し、「パイレックス」は酸化リチウムを全く含有しない。Fotoform Opalは、ガラスセラミックにセラミック化されたFotoformガラスである。表Iの結果は、リチウムを含有した試料の全てが、バルク材料のガラス破壊強度よりも高い結合強度を有したことを示している。ガラスの表面または全体にリチウムを有さない「パイレックス」試料は、剥離によりシールのところで破損した。これらの結果は、リチウムをガラスまたはガラスセラミック製品の少なくとも表面部分に含ませることにより、製品間の結合強度が改善されることを示している。結合強度は、リチウムの注入による表面にリチウムを含ませることによって、またはガラスまたはガラスセラミック製品のバルク組成中にリチウムを含ませることによって、改善することができる。

10

【0036】

結合強度を改善するためにリチウムを使用することには、いくつかの利点がある。リチウムは100 未満の温度で拡散することができ、したがって、低温結合プロセスを促進させる。実験結果は、この低温の効果は、他のいずれかのアルカリイオンで生じたことは示さなかった。本発明の別の利点は、少量のリチウムは、ガラスの光学的性質に干渉しないことである。したがって、光路の一部であるシールまたは結合を生成するためにリチウムを使用することは、光学的性能にとって有害ではない。本発明のある実施の形態のさらに別の利点は、実質的に任意のシリカベースのガラス組成中にリチウムをイオン交換したり、注入できることである。さらに、通常より低い（24時間未満に亘り約100 未満の）温度でのシーリングを促進することにより、大幅に異なる熱膨張係数（CTE）値を持つ材料間の結合を促進および/または改善するために、リチウムを使用することができる。大幅に異なるRIを持つ材料上の反射防止コーティング間の低温結合を促進するためにリチウムを用いても差し支えない。

20

【0037】

本発明の精神または範囲から逸脱せずに、本発明の様々な改変および変更を行うことができる。それが当業者には明らかである。それゆえ、本発明は、添付した特許請求の範囲およびその同等物に本発明の改変および変更が含まれるという条件でそれらを包含することが意図されている。

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International Application No PCT/US 03/09149
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C03C27/06 C04B37/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C03C C04B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ONISHI K ET AL: "A novel temperature compensation method for SAW devices using direct bonding techniques" ULTRASONICS SYMPOSIUM, 1997. PROCEEDINGS., 1997 IEEE TORONTO, ONT., CANADA 5-8 OCT. 1997, NEW YORK, NY, USA, IEEE, US, 5 October 1997 (1997-10-05), pages 227-230, XP010271301 ISBN: 0-7803-4153-8 abstract	1,4
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 306 (C-0856), 6 August 1991 (1991-08-06) & JP 03 115178 A (NATL RES INST FOR METALS), 16 May 1991 (1991-05-16) abstract	1

	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
13 August 2003		21/08/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2250 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Van Bommel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 03/09149

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 989 372 A (BENI RUTH E ET AL) 23 November 1999 (1999-11-23) claims ---	1-14
A	WO 01 98225 A (SCHOTT GLASS TECH INC ;CONZONE SAMUEL DAVID (US); MARKER ALEXANDER) 27 December 2001 (2001-12-27) abstract ---	1-14
A	DE 21 30 905 A (SIEMENS AG) 11 January 1973 (1973-01-11) claims ---	1-14
A	DE 197 31 075 A (INST MIKROTECHNIK MAINZ GMBH) 21 January 1999 (1999-01-21) the whole document -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US 03/09149

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 03115178	A	16-05-1991	JP 1902044 C JP 6049618 B	08-02-1995 29-06-1994
US 5989372	A	23-11-1999	NONE	
WO 0198225	A	27-12-2001	AU 7359901 A EP 1296904 A1 WO 0198225 A1 US 2002192422 A1	02-01-2002 02-04-2003 27-12-2001 19-12-2002
DE 2130905	A	11-01-1973	DE 2130905 A1	11-01-1973
DE 19731075	A	21-01-1999	DE 19731075 A1	21-01-1999

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), AE, AG, AL, AM, AN, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 サビア, ロバート

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 3 0 コーニング ゴフ ロード 3 0 5 2

(72) 発明者 スミス, デニス ダブリュ

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 3 0 コーニング ウィルソン ハロー ロード 4 4
3 8

Fターム(参考) 2H043 AE00

4G059	AA11	AB01	AB09	AB11	AC30	HB03	HB15			
4G061	AA02	AA13	AA20	BA07	BA12	CA02	CD02	CD05	CD06	CD10
		CD19	DA23	DA28	DA32					
4G062	AA03	AA04	AA06	BB05	DA05	DA06	DA07	DB03	DB04	DC03
		DC04	DD01	DE01	DF01	EA01	EA02	EA03	EB01	EB02
		EB03	EC01	EC02	EC03	ED01	ED02	ED03	EE01	EE02
		EE03	EF01	EG01	FA01	FB01	FC01	FD01	FE01	FF01
		FG01	FH01	FJ01	FK01	FL01	GA01	GA10	GB01	GC01
		GD01	GE01	HH01	HH03	HH05	HH07	HH09	HH11	HH13
		HH15	HH17	HH20	JJ01	JJ03	JJ05	JJ07	JJ10	KK01
		KK03	KK05	KK07	KK10	MM02	NN01	NN31	NN33	