

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4812251号
(P4812251)

(45) 発行日 平成23年11月9日(2011.11.9)

(24) 登録日 平成23年9月2日(2011.9.2)

(51) Int.Cl. F I
HO 1 L 21/027 (2006.01) HO 1 L 21/30 5 O 2 D
 HO 1 L 21/30 5 O 5

請求項の数 19 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2003-515917 (P2003-515917)	(73) 特許権者	594116183
(86) (22) 出願日	平成14年7月26日 (2002.7.26)		エシロール アテルナジオナル カンパ
(65) 公表番号	特表2004-536465 (P2004-536465A)		ニー ジェネラーレ デ オプティック
(43) 公表日	平成16年12月2日 (2004.12.2)		ESSILOR INTERNATION
(86) 国際出願番号	PCT/FR2002/002698		AL COMPAGNIE GENERA
(87) 国際公開番号	W02003/010604		LE D' OPTIQUE
(87) 国際公開日	平成15年2月6日 (2003.2.6)		フランス国 F-94227 シャラント
審査請求日	平成17年2月1日 (2005.2.1)	(74) 代理人	100080159
審査番号	不服2008-29870 (P2008-29870/J1)		弁理士 渡辺 望穂
審査請求日	平成20年11月25日 (2008.11.25)	(74) 代理人	100090217
(31) 優先権主張番号	0110019		弁理士 三和 晴子
(32) 優先日	平成13年7月26日 (2001.7.26)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光誘導される近距離場の安定構造をプリントする方法、および該方法を実施するための光ファイバチップ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

感光性の化合物を含む材料層に適当な偏光波を放射して、該光波の影響下で前記層の形状を改変させる工程を含んだ、リリース内に安定した構造を局所的にプリントする方法であって、

前記適当な偏光波は、伝播される光波の偏光特性を保持する特性を有し、チップの概略形状を有する端部を含む光ファイバによって伝達され、前記光ファイバの端部は連続熱延伸により得られ、前記連続熱延伸の後、等方性の化学エッチングが実施された光ファイバの端部であり、

前記適当な偏光波は、外部に前記光波が伝播するのを防止するために、その外周に不透明部分が結合された、最大径100nm以下の前記チップの末端に配置された開口部を通して前記材料層に放射され、

前記材料層は、前記開口部から100nm以下の距離に位置する表面を有し、

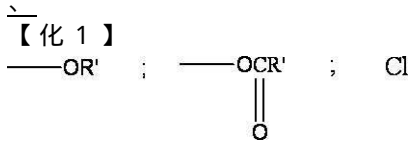
これにより、追加の現像段階を必要とせずに材料層中のリリース内に安定した構造をプリントすることを特徴とし、さらに

前記感光性の化合物は、前記適当な偏光波の影響下で、シス/トランス異性化、またはトランス/シス異性化される化合物であり、

前記構造がプリントされる前記材料層の材料は、シラン前駆体の加水分解組成物からゾル/ゲル法により得られるポリシロキサンマトリクスを含み、

前記ポリシロキサンマトリクスは、式A-Z-Bで表される少なくとも1つの前駆体の

加水分解物（式中、Aはアゾベンゼン基またはその置換された誘導体を表し、Zは少なくとも1つのウレタン基を挿入された2価の炭化水素鎖であり、Bは $-SiR_{(3-n)}(X)_n$ 基である。[式中、nは2または3であり、Xは下記のいずれかの加水分解性の基であり



式中、RおよびR'は、同一であってもよく、または異なってもよく、炭素数1~4のアルキル基である]）、

および、 $R_{(4-a)}Si(X)_a$ [式中、aは2~4であり、RおよびXは上記と同様である。]で表される少なくとも1つの前駆体の加水分解物を含む組成物の重合によって得られることを特徴とする方法。

【請求項2】

前記開口部は、60nm以下の大きさを有することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記チップの末端は、平坦な側部および外周面が結合された切頭円錐の形状であることを特徴とする請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

前記開口部は、前記切頭円錐の前記平坦な側部を形成することを特徴とする請求項3に記載の方法。

【請求項5】

前記不透明な部分は、前記切頭円錐の前記外周面であることを特徴とする請求項4に記載の方法。

【請求項6】

前記外周面は、少なくとも1つの金属層をコートした後、不透明となることを特徴とする請求項5に記載の方法。

【請求項7】

前記外周面は、真空中で少なくとも1つの金属層をコートした後、不透明となることを特徴とする請求項6に記載の方法。

【請求項8】

前記金属層の合計厚さは、50~200nmの範囲であることを特徴とする請求項6または7に記載の方法。

【請求項9】

前記金属層は、第1のクロムベースの層がコートされ、次にアルミニウムベースの層がコートされることを特徴とする請求項6ないし8のいずれかに記載の方法。

【請求項10】

前記クロムベースの層は、2~20nmの範囲の厚さを有し、前記アルミニウムベースの層は、50~180nmの範囲の厚さを有することを特徴とする請求項9に記載の方法

【請求項11】

前記感光性の材料を含んだ前記材料層は、50nm未満の厚さを有することを特徴とする請求項1ないし10のいずれかに記載の方法。

【請求項12】

前記材料層の前記表面は、前記開口部から50nm以下の距離に配置されることを特徴とする請求項1ないし11のいずれかに記載の方法。

【請求項13】

前記感光性の化合物は、アゾベンゼン基を含む化合物であることを特徴とする請求項1ないし12のいずれかに記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 14】

R' は、 C_2H_5 を表し、a は 4 であり、n は 3 である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

外部に前記光波が伝播するのを防止するために、その外周に不透明部分が結合された、最大径 100 nm 以下の少なくとも 1 つの開口部を通して放射される適当な偏光波の影響下で、層のトポロジー改変を誘導可能な感光性の化合物を含んだ材料層中のリリース内に、プロットにより表される安定なパターンを追加段階なしにプリントする請求項 1 または 2 に記載の方法であって、下記 a) ~ d) を特徴とする方法。

a) 第 1 のプロットは、請求項 1 または 2 の方法によりプリントされ、

b) 前記開口部の制御された横方向の移動が実施され、

c) 他のプロットは、上記工程 a) 操作によりプリントされ、

d) 前記パターンに対応する表面をプロットで覆うために、工程 b) および c) が繰り返される。

10

【請求項 16】

前記各プロットの大きさは、前記開口部の大きさと実質的に同一であることを特徴とする請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

2 つの前記プロット間の距離は、200 nm 未満であることを特徴とする請求項 15 に記載の方法。

【請求項 18】

前記プロットは、3 nm 以上の高さを有することを特徴とする請求項 15 ないし 17 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 19】

前記プロットの高さは、前記照射時間および / または前記材料上に放射される前記光波の強度により制御されることを特徴とする請求項 15 ないし 18 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感光性の化合物を含む材料に、放射される光の波長よりも大きさが小さい 1 またはそれ以上の局所化された光源から放射することにより、前記材料中のリリース内に安定な構造をプリントする方法に関する。

30

【0002】

コンピュータの処理能力の向上および情報交換の普及により、情報媒体における記憶密度を増加させるのに利用可能な手段を得ることが必要となっている。

【0003】

一般に、通常の媒体における情報は、屈折率の変化による、または局所的なトポロジー改変による繰り返しパターンの形でプリントされる。

【0004】

主要な 1 つの問題が、プリントの解像度を増加する際に存在する。

40

【0005】

例えば、アゾベンゼン基を含んだハイブリッドゾル / ゲル材料中で、表面のトポロジー改変を得ることが既知である。

【0006】

フィリップパートランドによる、“近距離場光学顕微鏡、サブマイクロメートルスケールでの光学反応”と題された論文(1999年1月22日付、仏国、91128、パレイソー(Palaisseau)、エコールポリテクニク(Ecole polytechnique)の大学図書館にて利用可能)には、連続熱延伸により得られた、酸による攻撃を受けていないチップをモル光ファイバを光源に使用して、ゾル / ゲル層中にトポロジー構造を光誘導する実験が開示されている。

50

【0007】

プリントされた構造は、縦横40nm×40nm、高さ15nmのプロットからなる文字である。

【0008】

同様の結果が、“ジチエニルエテンおよびアゾベンゼン誘導体を含んだフォトクロミックゾル-ゲルフィルム：光学コンポーネントの設計から光学データの記憶まで”と題された文献(Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2000年、第344巻、77-82頁)に開示されている。

【0009】

一般的に、これらの文献は、光源の強度だけではなく、光の偏光が層表面における変形の一端を担う場合には、他の従来技術の文献(“近距離場磁気光学および高密度データ記憶(E. Betzig等; Appl. Phys. Letters, 1992年、第61巻(2)、142-144頁)”)に見られるような、単純な熱作用によって生じるトポロジ-改変のようなものは除外されると指摘している。

10

【0010】

上記した先の2文献は、予備的な結果と、概略的に示された方法は再現性に欠けるといふ欠点を有することを開示している。

【0011】

すなわち、読み取り可能な記入(inscription)のための方法は、一方では、書き込まれるパターンの形状を完璧に制御することができ、他方では、パターン周辺の層構造の変質を防止し、範囲内の2つのパターンを正確に分離することが好ましい。

20

【0012】

さらに、実質的に同一形状のリリーフを有するパターンを得ることが望ましい。

【0013】

パターンレベルの変動が大きすぎると、情報の読み取りが確実に悪化する。

【0014】

最後に、経時的なプリント安定性を維持しつつ、プリントされるアレイの解像度を変化させることなく、リリーフ、すなわちパターンの高さを制御すること、特に増加することが望ましい。

【0015】

したがって、本発明の目的は、改善された局所的なプリント方法、特に上記した問題点を解決する方法を提供することである。

30

【0016】

本発明の方法は、感光性の化合物を含む材料層に適当な偏光波を放射して、該光波の影響下で前記層のトポロジ-を改変する工程を含んだ、リリーフ内に安定した構造を局所的にプリントする方法であって、該光波は、最大径が100nm以下であって、外部に前記光波が伝播するのを防止するために、その外周に不透明部分が結合された開口部を通して該層に放射され、該層は、該開口部から100nm以下の距離に位置する表面を有することを特徴とする。

【0017】

上記の不透明部分は、光の漏れを制限する。該不透明部分は、光放射が局所化された開口部と正確に結びつくこと、および該開口部の大きさを制御することを可能にする。それにより、電磁界はプリントされる部分の近くに制限され、プリントされるパターンおよびそのようなパターンを含むアレイの解像度は、完璧に制御される。

40

【0018】

上記した開口部の大きさ、および感光性の材料層に対する該開口部の配置により、本発明の方法は、近距離場の光放射を用いて構造をプリントすることを可能にする。

【0019】

公知であるように、近距離場の光照射では、電磁界コンポーネントからの照射は、光源を生じる場からの距離とともに、幾何級数的に減少する。

50

【0020】

さらに、そのようにして局所化された開口部は、該開口部から放射される光の偏光を保持することが可能であることが観察されている。

【0021】

好ましくは、該開口部は、60 nm以下、より好ましくは40 ~ 60 nmの大きさを有する。

【0022】

本発明の好適態様によれば、該開口部から放射される適当な偏光波は、その末端が該開口部に配置される、チップの概略形状をした端部を含む光ファイバにより伝達される。

【0023】

より正確には、チップの末端は、平坦な側部および外周面が結合された切頭円錐の形状を有し、該開口部が切頭円錐の平坦な側部を形成し、該不透明な部分が該切頭円錐の外周面である。

【0024】

好ましくは、該光ファイバの端部は、伝播する光波の偏光形状を維持する特性を有する。

【0025】

この目的のため、該光ファイバの端部は、連続熱延伸により得られる。

【0026】

開示の残りの部分は、添付した図面を参照する。

【0027】

本発明の方法の実施に有用な光ファイバの製造について、以下に詳細に示す。

【0028】

熱延伸により光ファイバを細径化するための一般原則は、生物学のマイクロピペットのために開発されたものに由来する。光ファイバにテンションをかけた状態での、CO₂レーザーから放射される赤外線吸収による局所的な加熱からなる。所定の温度超で、ファイバの加熱された部位を延伸して、より細径化する。ある条件において、これはファイバを破断に導き、チップが形成される。

【0029】

連続熱延伸は、チップの形態構造に関して、チップの形成時に原位置での制御を可能にする。この目的のため、ファイバの熱延伸は、ファイバの延伸および細径化を測定することにより制御される、加熱 - 冷却ステップのシーケンスにより行われる。

【0030】

連続延伸は、電子システムにより制御された、継続時間が異なる複数（通常は100）のレーザーパルスによる光ファイバの加熱からなる。継続時間 t_n のパルス数 n は、 $1/t_n$ の延伸を生じさせる。ファイバを冷却させるため、2つのパルス間で遅れが与えられる。本プロセスは、下記4ステージよりなる。

ステージ1は、初期の延伸条件を定義することを含み、

ステージ2は、連続的なステップによりファイバをある程度細径化させ、チップへの円錐状の形態構造を与え、

ステージ3は、チップを形成するためのファイバの径を正確に準備し、

ステージ4は、ファイバを破断させ、チップを形成させるような、ある継続時間を有する単一のレーザーパルスのみを含む。

【0031】

ステージ1の際、レーザーパルスの継続時間は、パルスにより生じる延伸が所定の閾値 t_1 を超えない限り、 t_1 により増加される。閾値 t_1 よりも高い延伸 t_i が測定されたパルス数 i の後、第1ステージが終了され、延伸の初期条件が定義される。そのようなパルスの継続時間 t_i が、全プロセスのタイムスケールを決定するためのレファレンス時間 t_{ref} として選択される。これは通常初期径 $D_1 = 125 \mu m$ のファイバを長さ l_1 だけ延伸させるのに必要なパルス継続時間である。延伸の閾値は、調節可能なパラメータであり、通

10

20

30

40

50

常選択される値は、 $l_1 = 3 \mu\text{m}$ である。上記した操作条件において、出力14W、2mm径のビームを伝達するCO₂レーザで、上記した $l_1 (+3 \mu\text{m})$ の場合に、レフランプパルス継続時間の値は、通常は $t_{ref} = 50 \text{ms}$ である。パルス継続時間の増分値 Δt_n は t_{ref} の値に対して小さくなるように選択され、 $\Delta t_n = 1 \text{ms}$ である。

【0032】

ステージ2は、細径化手順に相当し、該ステージでは、各パルスにより生じる延伸が一定であることが要求される。定義される第1のパラメータは、設定値、すなわち、得られることが要求される延伸値 l_c である。その後、パルス数 n に関して、延伸 $l_n = l_c$ を生じる n の値を選択することが必要となる。ファイバが細径化されるにつれて、延伸の固定値(fixed value)を得るために必要なパルス継続時間が減少することは明らかである。したがって、 n が $n-1$ より小さいことが必要である。

10

【0033】

パルス継続時間の減少は、繰り返し制御される。 n 回目のレーザパルスの継続時間を決定するため、まず初めに $n-1$ との差が、 $n-2$ および $n-1$ 間の差と等しくなるように、 n^0 が定義される。

$$n-2 - n-1 = n-1 - n^0 \quad (1)$$

【0034】

その後、 n 回目のパルスの有効継続時間が、 n^0 に、一方ではパルス $n-1$ の際に測定された設定値に対する差を、他方ではパルス $n-2$ とパルス $n-1$ との間で変化する延伸(または設定値に対する差)の有する傾斜を考慮した補正を加えることで決定される。

20

$$t_n = t_{n^0} + C \quad v_n = t_{n^0} + C \quad [(l_c - l_{n-1}) - (l_{n-1} - l_{n-2})] / l_c \quad (2)$$

【0035】

そのような補正は、過去のパルスによって生じた効果の測定に依存する値を、方法へのフィードバック特性として与えるものである。補正值は係数 C に依存する。そのような係数は、エラー信号 v_n に適用されるフィードバックゲインの一部を担う。

【0036】

その値は、エラー信号を可能な限り小さく保つように、すなわち l_n を可能な限り l_c の近くに保つように選択される。設定値 l_c およびフィードバック係数 C もまた調節可能なパラメータである。上記した操作条件において、通常各々の値は $l_c = 3 \mu\text{m}$ であり、 $C = 1, 3 \text{ms}$ である。式2により計算されるパルス継続時間の値が t_{ref} より小さくなった際に、ステージ2は終了する。

30

【0037】

係数 C は調節可能なパラメータであり、通常は0.45である。この時点で、ファイバの細径化は、ピッチ D_2 当たり径 D_2 まで到達させることが可能である(上記した操作条件において、 D_2 および D_2 の値は、通常 $20 \mu\text{m}$ および $1, 5 \mu\text{m}$ である。)。その後、所望の幾何学的形状を有するチップ端を形成することが可能なファイバ径を最大限の精度で準備するため、より細径化されたファイバを用いて方法を続けることが要求される。

【0038】

40

ステージ3は、その後パルス継続時間を段階的に減少させる際に定義される。このステージの際、これには、ステップの値を決定するのに使用されるファイバの延伸の測定だけではなく、顕微鏡を用いて径 D_3 を原位置で測定する。ファイバの細径化(すなわち、ファイバの径の変化 D_n が閾値 $D_3 = 0.5 \mu\text{m}$ より小さく、ファイバの延伸 l_n が閾値 $l_s = 1 \mu\text{m}$ よりも小さい限り、パルス継続時間を変更することなく手順が継続される。なお、閾値 $D_3 = 0.5 \mu\text{m}$ の選択は、ファイバの径を測定するのに使用される顕微鏡の最終的な解像度と直接関連する。計器の制約という点で、そのような解像度は改善することが困難で、 $0.5 \mu\text{m}$ 未満にはほとんどできない。延伸の閾値($1 \mu\text{m}$)は、細径化の閾値に対応する典型的な値として任意に決定される。ファイバが径 D_3 に達すると、ステージ3は終了となる。 D_3 は調節可能なパラメータである。上記した操作条件にお

50

いて、その通常の値は $D_3 = 15 \mu\text{m}$ である。

【0039】

フィードバック原理は、ステージ4のために再度変更される。最後のパルスの継続時間は、過去のパルスの結果の関数として固定されない。ファイバの延伸速度 V_e は、永続的に測定される。レーザがファイバを加熱しない限り、 V_e はゼロである。レーザ供給の電子制御は、 V_e が設定した閾値 V_{cs} を超過した場合にのみ、パルスを中断させる。延伸速度の閾値は調節可能なパラメータであり、所望されるチップを形成することに関して、上記した操作条件によれば、選択される通常の値は $V_{cs} = 0.002 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ である。この最後のパルスで得られたチップは、図1において、MEBにより、50,000倍に拡大されて、視覚化されている。該チップは、その端部が $0.5 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲の径 D_4 を有する切頭円錐の形状である。頂角 θ の対応する値は、40度～60度の範囲である。

10

【0040】

図2に D_4 および θ を示す。ここで、ファイバは図1と同一である。

【0041】

図1および図2のファイバに関して、正確な値は $\theta = 48$ 度であり、 $D_4 = 700 \text{ nm}$ である。

【0042】

そのような細径化手順を通して、ファイバは2つの同一のチップに分割される。それら2つのチップの1つは、制御チップとして使用され、他方は本発明による光ファイバまたはナノプローブを製造するのに使用される。

20

【0043】

連続熱延伸後、光ファイバの端部に対して、等方性の化学エッチング、好ましくは酸を用いた、より好ましくはフッ酸を用いた化学エッチングが実施される。

【0044】

化学エッチングステップは、フィードバックプロセスの最終ステップと考えるもよい。この方法の進行中の状況が測定され、そのような測定の結果に応じて、化学エッチングによりチップが調節される。この最終的なステップでは、チップの一般形状は変更されないが、その端部の大きさは正確に調節することができる。延伸終了時、本発明の方法の進行中の状況の特徴付けるプレフォームされたチップの形状および大きさが、コントロールチップのMEB写真を用いて測定される。

30

【0045】

連続熱細径化によりプレフォームされたチップの補足的な化学エッチングは、以下の3原則に基づいて実施される。

化学エッチングは等方性であり、チップの切頭円錐形状は維持される。切頭円錐のより高い側の径（プローブ開口部の径）は、チップの頂角 θ を変化させることなしに、値 D_4 から選択された値 D まで減少することができる。

化学エッチングの速度は、本発明の他のパラメータとは独立に、フッ酸濃度を選択することで調節することができる。

所望の最終的な径を得るのに要求される化学エッチングの継続時間は、化学エッチング速度ならびに、 D_4 および θ （コントロールチップで測定される）の値にのみ依存する。

40

【0046】

e が溶解される厚さとして定義し、線形エッチング速度または表面に対する通常方向のエッチング速度を $V = de/dt$ として定義する場合、開口部に関する最終値 D を得るために必要とされるエッチング速度は、 $[\cos(\theta/2)(D_4 - D)] / 2V [1 - \sin(\theta/2)]$ である。

【0047】

図3は、MEB（50,000倍拡大）により観察された化学エッチング前のチップの端部を示しており、図4は、12% HF、25℃ でエッチングした後の同じチップを示している。

【0048】

50

化学エッチングが等方性であり、プレフォームされたチップの切頭円錐形状が保持されていることが確認できる。さらに、補足的なエッチングは、そのようなスケールにおいて、表面粗さに測定可能な悪影響を及ぼさない。ある程度の不均一な形状ですら除去されると思われる。

【 0 0 4 9 】

次のステップにおいて、円錐の周辺の面が不透明にされる。

【 0 0 5 0 】

そのようなステップは、好ましくは少なくとも1つの金属層でコートすることで実施される。

【 0 0 5 1 】

コート手法がプレフォームされたチップの端部の形状に悪影響を及ぼさない限り、いかなるコート手法も使用することができる。

【 0 0 5 2 】

好ましくは、コートは真空中で実施される。

【 0 0 5 3 】

使用される金属の性質およびコートされるその厚さは調節可能であり、光に対する通路を残さないものであることが好ましく、切頭円錐の平坦な側部内に配置された開口部の外側への光の漏洩が防止される。

【 0 0 5 4 】

通常、金属層の合計厚さは、50 nm ~ 200 nmの範囲である。

【 0 0 5 5 】

好ましくは、第1のクロムベースの層がコートされ、次にアルミニウムベースの層がコートされる。

【 0 0 5 6 】

そのような場合において、クロムベースの層は2 nm ~ 20 nmの範囲の厚さを有し、アルミニウムベースの層は50 nm ~ 180 nmの範囲の厚さを有する。

【 0 0 5 7 】

エバポレーションは、二次的な真空下で、金属製のフィラメントからジュール効果によって加熱されることにより実施される。

【 0 0 5 8 】

エバポレーションエンクロージャ内には、チップの末端が、金属製のフィラメントの上方の、設計位置に与えられている。

【 0 0 5 9 】

チップの端部に形成された切頭円錐のより高い面がいかなる金属も受けなため、すなわち、プローブの開口部が維持されるため、通常、チップはわずかに上方向に傾斜、例えば、水平面に対して15度の角度で傾斜している。

【 0 0 6 0 】

均一のコーティングを得るため、エバポレーションの際にチップは下記2つの回転運動をする。

その軸を中心とする回転運動。

垂直軸、すなわち、以下に示すエバポレーションフローの平均方向の軸中心とする回転運動。

【 0 0 6 1 】

最終的に得られる光ファイバは、末端が不透明な外周面および平坦な側部が結合された切頭円錐の形状をした、チップの概略形状を有する端部を含み、近距離場プローブとして有用な光ファイバである。該平坦な側部は最大径が100 nmであり、光波を通過させる開口部を定義する。該端部は、伝播される光波の偏光特性を保持する。

【 0 0 6 2 】

図5は、上記したように細径化され、化学エッチングされ、金属化されたファイバの20,000倍に拡大した斜視図であり、図6は、同じファイバの103,920倍に拡大

10

20

30

40

50

した正面図である。

【0063】

図6では、プローブ開口部が示されている。

【0064】

その径は、約50nmである。プレフォームされたコートは、開口部の周縁部にはっきりと示されており、平均寸法100nmの小島状である。上記した金属のエバポレーション速度の増加は、より均整の取れたコートを得ることを可能にする。

【0065】

得られる金属層は、開口部外側へのいかなる光の漏れも防止する。

【0066】

そのようなチップは、本発明のプリント方法に使用されるよう準備されている。

【0067】

リリース内の安定な構造は、感光性の化合物を含む材料層内にプリントされ、通常は50nm未満の厚さを有する。

【0068】

好ましい感光性の化合物は、適当な光波の影響下で異性化される。

【0069】

好ましくは、そのような感光性の化合物は、適当な偏光波の影響下で、シス/トランス異性化、またはトランス/シス異性化された化合物であり、具体的にはアゾベンゼン基を含むフォトクロミック化合物である。

【0070】

好ましくは、感光性の化合物は、リリース内に安定な構造がプリントされる層の材料と、共有結合により結合されている。

【0071】

好ましくは、共有結合は、屈曲性を有する鎖により生じる。屈曲性を有する鎖は、好ましくは少なくとも1つのウレタン基を含む。

【0072】

構造がプリントされる層の材料として特に適した材料は、ポリシロキサンマトリクスである。

【0073】

ポリシロキサンマトリクスは、好ましくはシラン前駆体の加水分解組成物からゾル/ゲル法により得られる。

【0074】

シラン前駆体は、当業者にとって周知であり、Si-O-アルキル、Si-Clのような1またはそれ以上の加水分解可能な官能基を含む。

【0075】

1つの好適な群は、アルコキシシラン類、特にγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、エポキシシクロヘキシルトリメトキシシランのようなエポキシアルコキシシラン類および下記アルコキシシラン類を含む：

3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、テトラエトキシシラン。

【0076】

最も好適なアルコキシシラン類は、テトラアルコキシシラン類、より具体的にはテトラエトキシシラン(TEOS)である。そのようなアルコキシシラン類は、4官能の架橋剤の一部を担い、構造の剛性を増加させる。

【0077】

アゾベンゼン族のフォトクロミック分子は、ゾル/ゲルタイプのマトリクス中でほとんど溶解性を持たない。分子は、好ましくはそのアゾベンゼン基がシリコンアルコキシドの有機鎖の末端にグラフトされたものである。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 8 】

したがって、重合可能な組成物は、下記式 (I) で表される少なくとも 1 つの前駆体の加水分解物、

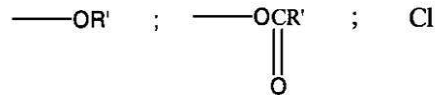
A - Z - B (I)

(式中 A は、アゾベンゼン基またはその置換された誘導体を表す。

Z は、少なくとも 1 つのウレタン基を挿入された 2 価の炭化水素鎖である。

B は - S i R _(3-n) (X)_n であり、 n は 2 または 3 であり、 X は下記のような加水分解可能な基である。

【 化 1 】



10

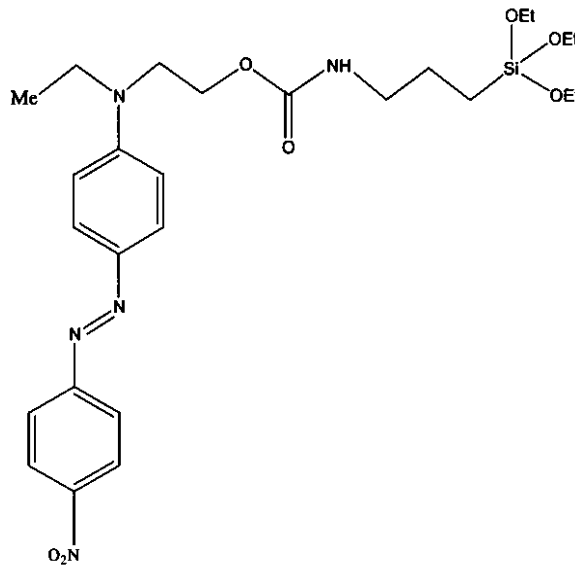
R および R ' は同一であってもよく、または異なってもよい炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。)

および、式 R _(4-a) S i X_a で表される少なくとも 1 つの前駆体の加水分解物を含むことが好ましい。ここで、 a は 2 ~ 4 の変数であり、 X は上記したのと同じ意味である。好ましくは、 R ' は C₂H₄ であり、 a = 4 および n = 3 である。

【 0 0 7 9 】

好ましいアゾベンゼン前駆体は、下記式で表される。

【 化 2 】



30

上記の化合物を以下、S i - D R 1 と呼ぶ。

【 0 0 8 0 】

凝集体の形成を防止し、フォトクロミック化合物のいづらか自由な動きを与えるため、組成物は式 (II) A ' - Z ' - B ' で表される前駆体の加水分解物を含んでもよい。

式中、A ' は随意に環内にヘテロ原子を含んでもよい、環状炭化水素である。

Z ' は、少なくとも 1 つのウレタン基を含む 2 価の炭化水素鎖である。

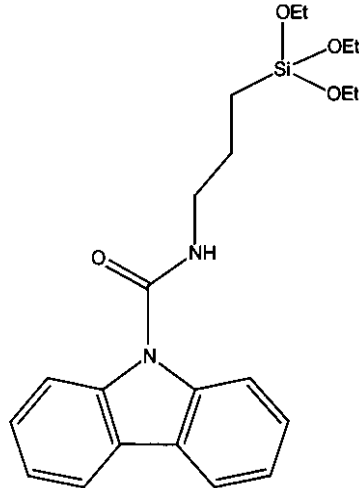
B ' は、式 - S i R _(3-n) X_n で表される基であり、X、R および n は上記した式 (I) と同様である。

【 0 0 8 1 】

凝集体の形成を防止する好ましい前駆体は、下記式で表されるカルバゾール単位を含んだトリアルコキシシランである。

50

【化3】



10

上記の化合物を以下、Si-Kと呼ぶ。

【0082】

加水分解可能なシラン類の加水分解方法は、従来の方法であり、当業者にとって公知である。

20

【0083】

これらは、例えば仏国特許第2,702,486号、第2,704,581号および米国特許4,211,823号明細書に示されている。

【0084】

例えば、開始時のシラン類を混合し、該混合物を加水分解することができる。

【0085】

鉍酸または有機酸のような触媒も使用してもよい。

【0086】

さらに、加水分解のために、少なくとも化学量論量の水、すなわちシラノール基を生成可能な官能基のモル数と対応するモル数の水を使用することが好ましい。

30

【0087】

好適なモードによれば、

A. 予めシリコンアルコキシド類の混合物を有機溶媒に溶解させた溶液を、 $pH = 1$ の酸水溶液で完全に加水分解させ、

B. 凝縮の際、およびサンプルを成形する前に、ゾルの生成をよりよく制御するため、塩基を添加することにより、加水分解に必要な酸の一部を中和して、ゾルの酸性度を減少させ、

C. その後、遠心分離手法を用いて基質上にゾルを適用する。

【0088】

フィルムはその後、室温で乾燥させるか、または熱処理、例えば、 $50 \sim 120$ の範囲の温度で、 $5 \sim 30$ 分間加熱される。

40

【0089】

コーティングの終了時、使用のために準備された状態の、厚さの薄いフィルムが得られる。

【0090】

安定な構造のプリントは、適当なデバイスを用いて、上記した方法により得られたファイバーのチップの開口部を、感光性の材料を含む層の表面に近接させて、 100 nm 未満の距離に、好ましくは 50 nm 未満の距離に、より好ましくは 10 nm 未満の距離に配置することで実施される。

【0091】

50

光ビームは、その後ファイバのチップ内に射出され、局所的なトポロジーの改変を得るのに必要な時間照射が行われる。

【0092】

局所的なトポロジーの改変は、照射段階から直接得られ、従来技術の文献に記載されているもののような、追加の現像段階は必要ではない。

【0093】

通常、照射の一般条件は、以下の通りである。

チップ端の開口部のレベルでの出力：1 nW (ナノワット) = 0 . 1

照射時間：1 ~ 30 秒

【0094】

本発明の方法の利点の1つは、書き込まれるプロットの高さを、照射時間および/または感光性の化合物を含む材料層に放射される光波の出力の関数として、正確に制御できることである。

【0095】

また、本発明は、上記で定義したもののよう少なくとも1つの開口部を通して放射される光波の影響下で、層のトポロジーの改変を引き起こすことができる感光性の化合物を含んだ材料の層中のリリース内にプロットにより表される安定なパターンをプリントする方法であって、下記を特徴とする方法に関する。

- a) 第1のプロットは上記した方法によりプリントされる、
- b) 該開口部の制御された横方向の移動が実施される、
- c) 他のプロットは、上記したステップ a) 操作によりプリントされる、
- d) 表面が該パターンに対応するプロットで覆われるように、ステップ b) および c) が繰り返される。

【0096】

通常は、得られるプロットは、少なくとも3 nm、好ましくは10 ~ 50 nm、の高さを有する。横方向の大きさは、開口部の大きさと実質的に同一である。2つの連続するプロットは、200 nm未満、好ましくは100 nm未満、より好ましくは50 nm未満の間隔が開けられている。

【0097】

大きな表面をより速やかに覆うため、不透明の表面を含んだ、通常はプリントされる表面と平行であって、上記した形状を有する1またはそれ以上の開口部が開けられた、マスクを使用することが好ましい。

【0098】

本発明は、多数の利点を与える。

具体的には、既に記載したものに加えて、本発明によれば、書き込まれる部位において、その平均高さよりも低いプロットを含んだ、高さの変化を持つプロットアレイを得ることができる。このようなプロットは、従来技術のアレイでは得ることができなかった。

【0099】

本発明は、ディスクへの情報の記憶、微細なマーキング、バイオテクノロジー、分子エレクトロニクスのような様々な分野に利用可能である。

【0100】

特に興味深い応用は、眼鏡レンズの分野である。

【0101】

実際、反射防止コーティングの製造に用いられる、ピッチ200 nm未満の微細構造アレイを実現することが可能である。

上記微細構造アレイは眼科用レンズの表面に直接プリントしてもよいし、成形用モールド部分の表面にプリントし、レンズ成形時に転写してもよい。

【0102】

また、裸眼では視認できないロゴなどの識別マークをプリントし、それによってレンズの供給元を同定できるようにすることにも適用可能である。

10

20

30

40

50

【0103】

さらに、貯蔵中のレンズや、製造工程途上に有るレンズの所在を確認するのに用いられる個別マークの付与などにも適用することができる。

【0104】

本発明を、以下の実施例によって詳述する。

実施例 1

1) 本発明による光ファイバの製造

末端が切頭円錐形状をしたチップの概略形状を有する端部を含んだ光ファイバを、3M社から市販されている、以下の諸特徴を具えた単一モード光ファイバから製造する。

保護用のプラスチックカバーを含めたファイバ径：250 μm

カバーを除いたファイバ径：125 μm

コア径：3.7 μm

コアおよびクラッド間の光学特性プロファイル：ステップ型

カットオフ波長：460 nm

10

【0105】

上記市販ファイバに、先に述べた一般的な方法に従い連続熱延伸を施し、その際以下のパラメータを用いる。

ステージ I

延伸閾値 $l_1 = 3 \mu\text{m}$

CO₂レーザー出力：14 W

レーザービーム径：約2 mm

基準パルス幅 $t_{ref} = 50 \text{ms}$

増分値 $t_1 = 1 \text{ms}$

20

ステージ II

$l_1 = 3 \mu\text{m}$

$C_r = 1.3 \text{ms}$

$= 0.45$

ステージ III

$D_3 = 15 \mu\text{m}$

ステージ IV

延伸速度閾値 $V_{es} = 0.002 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

30

【0106】

用いた連続延伸装置については、先に言及したフィリップ・ベルトランの1999年1月22日付論文に詳述されている。

要約すると、玉軸受上を水平方向に滑動する2本のレールによって光ファイバが挟持される。

レールの端部はプーリによって案内されるワイヤで互いに連結され、ワイヤには自由錘その他の、一定の張力を保証する手段が吊下されている。

この装置は、TTL制御によって出力調整されるレーザーと、ファイバの伸びを測定する装置とを含む。

40

延伸時、カメラを具備した顕微鏡によってファイバが画像表示される。

【0107】

連続熱延伸後に得られるファイバの、予備的に形成されたチップの諸特徴は以下のとおりである。

開口部の径：477 nm

頂角：46°

続いて、チップを超音波洗浄槽内のクロム酸混液中で3分間洗浄し、その後（やはり超音波洗浄槽内の）蒸留水中で3分間濯ぐ。

次いでチップに、12質量%のフッ化水素酸（HF）での化学エッチングを2分30秒間施す。その後チップを蒸留水中で濯ぎ、イソプロパノールで乾燥する。

50

【0108】

次に、金属化工程を実施する。この工程は、二次真空下で、ジュール効果により加熱された金属フィラメントによる蒸発によって、ファイバチップの表面にクロム層およびアルミニウム層を適用することを含む。

第1の層は、チップ表面全体に厚さ10nmでコートされた、クロムから成るプライマール層である。

クロムは速度0.23nm/sで蒸発させる。

やはり蒸発により、1.82nm/sの蒸発速度で、厚さ100nmのアルミニウム層がコートされる。

これらの層を設ける間、チップを回転させる。

方位角(アジマス)回転速度: 1 rps

軸回転速度: 5 rps

このようにして、使用可能な光ファイバを得る。

ファイバチップの開口部の径は約55nmである。

10

【0109】

2) 感光性サンプルの製造

ガラス基板の上に設けた薄層をサンプルとする。

薄層はゾル/ゲル法によって得る。

【0110】

2.1 - ゾルの調製

出発反応物は以下のとおりである。

0.207g 即ち 3.68×10^{-4} mol の Si-DRI

0.307g 即ち 7.37×10^{-4} mol の Si-K

1.2cm³ のテトラヒドロフラン (THF)、使用するアルコキシド類の有機溶媒

0.041cm³ 即ち 1.84×10^{-4} mol の TEOS

0.093cm³ 即ち 5.15×10^{-3} mol の、塩酸の添加により pH = 1 に調整した水溶液

いずれも粉末状である Si-DRI 化合物および Si-K 化合物を順次ピル製造機で秤量する。

次に、大気中で溶媒 (THF) を加え、溶液を磁気攪拌によって均質化する。

この溶液に TEOS および酸性水を添加し、混合物を暗所で2時間、再度磁気攪拌する。

加水分解が完了したら、0.0987cm³ 即ち 1.22×10^{-3} mol のピリジンを添加して媒質を中和する。

生成したゾルの粘度を低下させるために、0.5cm³ の溶媒 (THF) を含有させる。

ゾルを濾過し (フィルタ孔径: 0.45μm)、2.5質量%の界面活性剤を添加する。

このようにして、ゾルを付着可能にする (濃度 C₀ の原液)。

【0111】

2.2 - 層のコート

20秒間の遠心により、ガラス基板 (予め洗浄したスライドガラス) 上にコートを行なう。

回転運動中に凝縮が進行し、溶媒が蒸発して、最後に薄層が残り、その厚さは回転速度および用いたゾルの濃度に依存する。典型的には、層厚は10nmから約1μmとなる。層厚はプロフィルメーターで測定する。

【0112】

層厚の調整

回転速度 3,000rpm で原液をコートすることにより、厚さ約1μmのサンプルが得られる。

40

50

より小さい厚さを有する層を得るためには、原液を希釈し、かつ遠心速度を上昇させなければならない。

次表に、回転速度を6,000rpmに固定した場合の、原液の希釈と得られるサンプルの厚さとの対応関係を示す。

【0113】

【表1】

組成物	組成	濃度	厚さ (適用: 6,000rpm で20秒間)
A	母液	C_0	850nm
B	A 0.3cm ³ THF 0.3cm ³	$\frac{C_0}{2}$	323nm
C	B 0.3cm ³ THF 0.3cm ³	$\frac{C_0}{4}$	137nm
D	C 0.3cm ³ THF 0.3cm ³	$\frac{C_0}{8}$	45nm
E	D 0.3cm ³ THF 0.3cm ³	$\frac{C_0}{16}$	22nm
F	E 0.3cm ³ THF 0.3cm ³	$\frac{C_0}{32}$	12nm
G	B 0.3cm ³ THF 0.3cm ³	$\frac{C_0}{64}$	5nm

10

20

【0114】

厚さの測定は、コート直後のサンプルを、凝縮を完了させ、かつ残留溶媒を蒸発させるために、100のオープンに10分間入れた後に行なう。

以下の本発明の方法の実施では、Eに相当する試料を用いる。

【0115】

3) リリーフ内の安定な構造の書き込み

使用装置

用いる装置を図7に示す。

アルゴン-クリプトンレーザー(1)を(クリプトンが黄色光を発する)波長568.2nmで用いて、レーザービーム(3)を発生させる。

レーザー(1)の出口に、2mm厚の光学濃度フィルター(2)もしくは無色のフィルターG4を挿入する。光学濃度フィルター(2)を透過したレーザービーム(3)はミラー(4)によって反射されて1/4波長板(5)を透過し、その際1/4波長板はレーザー(1)からの垂直直線偏光を円偏光に変換して、偏光フィルター(6)へ送る。フィルター(6)は通常、HN22型ポラロイド偏光板とする。

偏光板(6)を透過したビームはミラー(7)に入射し、このミラーはビームを収束レンズ(8)($f' = 10\text{mm}$)へと向ける。

続いて、ビームは上記工程1で製造された光ファイバ(10)へ投射されるが、この光ファイバの端部(11)は表面に金属化を施された先細のチップを有する。

【0116】

レンズを透過したビームは、光ファイバ(10)の変更を加えられない方の端部に対応するコネクタ(9)を透過する。

光ファイバ(10)は顕微鏡ヘッド(12)を貫通して伸長し、顕微鏡ヘッドは光ファイバ(10)の、表面に金属化を施された先細のチップを有する端部(11)が三つの空間方向へ変位することを可能にする2個の圧電チューブ(図示せず)を有する。

30

40

50

このような圧電システムは、フィリップ・ベルトランの上記論文に詳細に開示されている。

ファイバの前記チップを有する端部(11)の開口(図示せず)から射出された光ビームは、上述の工程2)で製造されたサンプル(13)を透過する。

次いで、光ビームは、通常Zeiss製対物レンズ《Epiplan》LD20x/0.40である顕微鏡の対物レンズ(14)によって集められ、偏光解析器(15)を具備した光電子増倍管(16)、典型的にはHamamatsu R943 Ga-As 10段型によって検出される。

【0117】

アレイの書き込み

サンプルをファイバチップ(11)から5nm離して図7に示すように配置する。

予め、アレイを書き込む層の表面が清浄であるかどうか検査するべく第一の走査を行なう。

そのために、チップ端部の開口部を5nm離れた状態で面状に走査する。

次に、プリントされるように設計された $2\mu\text{m}^2$ の表面が制御される。

その後、圧電システムを作動させて、チップを走査済み表面の所定箇所の上方に位置決めする(開始位置)。

上記開口部を層表面から5nm離れた状態のまま、チップを層表面に平行な平面内で、直交するxおよびyの2方向に移動する。

第1のプロット列を、開口部レベルでのチップ出力が170pWとなる光ビームを各プロット毎に2秒間投射することによってプリントする。

光投射を中断する度に、チップをx軸沿いに116nm移動する。

第1列のプリント終了後、チップを開始位置に戻し、かつy軸に沿って136nm移動してから次のプロット列をプリントする。

上述の操作を、プリントを施すべき表面全体にアレイが得られるまで繰り返す。

最終的なネットワークにおいて、書き込まれたプロットは平均で5nmの高さと、半分の高さの位置で55nmの幅とを有する。

【0118】

書き込まれたアレイを図8に示す。

$1\mu\text{m}^2$ の領域内に80個のプロットを、光出力を制御せずに書き込みすると、プロットの平均高さ5nmに対して高さの変動は4nmであることが観察される。

全プロットを書き込みしても、照射されない中央領域はそのまま残ることを示すために、中心のプロットは意図的に書き込みしなかった。

【0119】

実施例2

プロットアレイを実施例1に述べた方法でプリントし、その際1回のプリント操作が終わる度にチップをx軸沿いに200nm変位させ、またチップ出口での平均出力を固定した状態で照射時間を漸次延長する(5秒間隔で5秒から35秒まで)。

図9は、得られるアレイの1プロット列に沿った断面図である。

プロット高さが照射時間に正比例することが知見される。

【図面の簡単な説明】

【0120】

【図1】図1は、本発明の方法の様々な段階で、光ファイバの端部を走査型電子顕微鏡(MEB)で観察した図である。

【図2】図2は、本発明の方法の様々な段階で、光ファイバの端部を走査型電子顕微鏡(MEB)で観察した図である。

【図3】図3は、本発明の方法の様々な段階で、光ファイバの端部を走査型電子顕微鏡(MEB)で観察した図である。

【図4】図4は、本発明の方法の様々な段階で、光ファイバの端部を走査型電子顕微鏡(MEB)で観察した図である。

10

20

30

40

50

【図5】図5は、本発明の方法の様々な段階で、光ファイバの端部を走査型電子顕微鏡（MEB）で観察した図である。

【図6】図6は、本発明の方法の様々な段階で、光ファイバの端部を走査型電子顕微鏡（MEB）で観察した図である。

【図7】図7は、本発明のプリント方法を実施するのに使用されるデバイスを図示している。

【図8】図8は、本発明の方法により得られたアレイの上面図である。

【図9】図9は、感光性の材料を含む層の表面にプリントされたリリーフ構造の断面図である。

【図1】

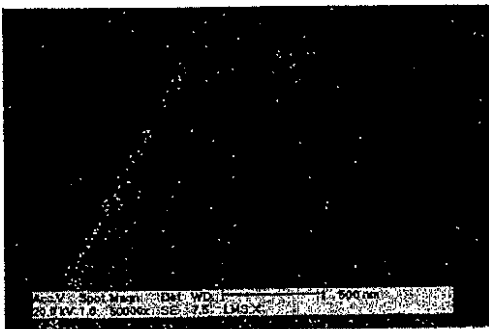


FIGURE 1

【図2】

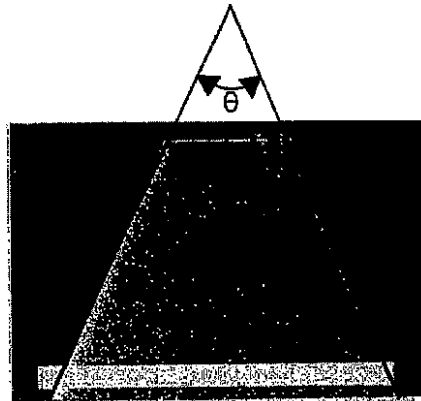


FIGURE 2

【図3】

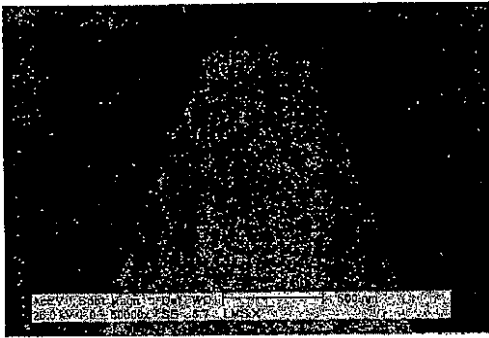


FIGURE 3

【図5】

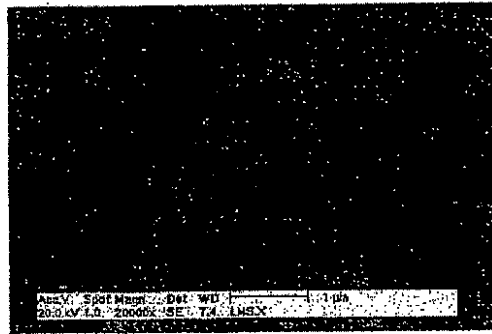


FIGURE 5

【図4】

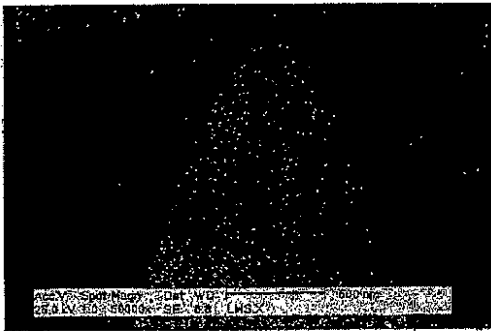


FIGURE 4

【図6】

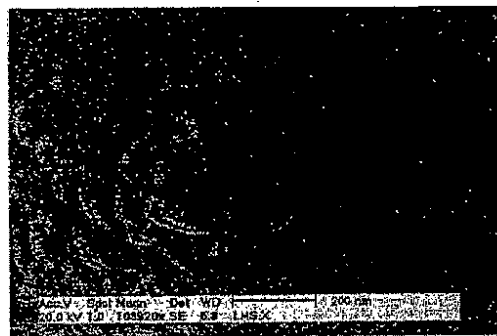


FIGURE 6

【図7】

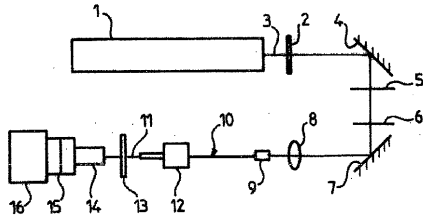
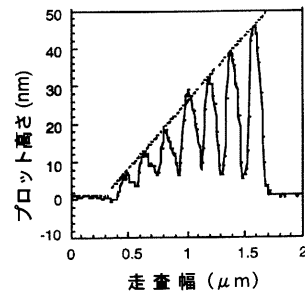


FIGURE 7

【図9】



【図8】



FIGURE 8

フロントページの続き

- (72)発明者 ランドロ ナタリー
フランス国 F - 6 9 0 0 2 リオン リュ ビクトル ユーゴー 4 8 シェ マダム ミシュ
リーヌ ランドローダ ビッド
- (72)発明者 プレティ ジャック
フランス国 F - 7 5 0 1 0 パリ リュ ド デュンケルク 2 2
- (72)発明者 シャピユ フレデリック
フランス国 F - 9 1 3 0 0 マシー アヴニユ ナシオナル 8
- (72)発明者 ランベル ジョルジュ
フランス国 F - 7 5 0 1 2 パリ リュ フェデルブ 3 2
- (72)発明者 ボアロ ジャン - ピエール
フランス国 F - 9 2 3 6 0 ムドン ラ フォレ アヴニユ ド ラートル ド タシニィ 2
0
- (72)発明者 ラリル カリ
フランス国 F - 9 1 4 0 0 オルセー リュ ド ラ フェルム 4 5 レシダンス モンデッ
ール
- (72)発明者 サファロフ ビアチェスラフ
フランス国 F - 9 4 1 1 0 アルクイユ ヴィラ モデルヌ 5 4

合議体

審判長 村田 尚英
審判官 神 悦彦
審判官 北川 清伸

- (56)参考文献 特開2002 - 197663 (JP, A)
特開2001 - 143267 (JP, A)
特開2000 - 231721 (JP, A)
特開平4 - 291310 (JP, A)
特開平8 - 248641 (JP, A)
S. DAVY et al., "Near field optics: Snapshot
of the field emitted by a nanosource using
a photosensitive polymer", Appl. Phys. Lett. Vol. 69, No. 22, 1996, p. 3306 - 3308
F. CHAPUT et al., "Photochromic Sol-Gel Films
Containing Dithienylethene and Azobenzene
Derivatives: From the Design of Optical Comp
onents to the Optical Data Storage", Mol. Cryst.
Liq. Cryst., 2000, Vol. 344, p. 77 - 82
N. C. R. HOLME et al., "Optically induced surfa
ce relief phenomena in azobenzene polymers"
, Appl. Phys. Lett. Vol. 74, No. 4, 1999, p. 519 - 521

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L21/027
G03F7/20-7/24