

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年7月18日 (18.07.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/056070 A1

- (51) 国際特許分類: G02B 6/02, 6/44, G01N 13/14
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/00123
- (22) 国際出願日: 2002年1月11日 (11.01.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-7111 2001年1月16日 (16.01.2001) JP
特願2001-248684 2001年8月20日 (20.08.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本町4丁目1番8号 Saitama (JP). 昭和電線電纜株式会社 (SHOWA ELECTRIC WIRE & CABLE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒210-0843 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号 Kanagawa (JP). 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(HOSONO,Hideo) [JP/JP]; 〒242-0001 神奈川県大和市下鶴間2786-4-212 Kanagawa (JP). 平野正浩 (HIRANO,Masahiro) [JP/JP]; 〒156-0043 東京都世田谷区松原5-5-6 Tokyo (JP). 大登正敬 (OTO,Masanori) [JP/JP]; 〒210-0843 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号 昭和電線電纜株式会社内 Kanagawa (JP). 栃谷元 (TOCHITANI,Gen) [JP/JP]; 〒210-0843 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号 昭和電線電纜株式会社内 Kanagawa (JP). 大根田進 (OHNEDA,Susumu) [JP/JP]; 〒210-0843 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号 昭和電線電纜株式会社内 Kanagawa (JP). 菊川信也 (KIKUGAWA,Shinnya) [JP/JP]; 〒236-0057 神奈川県横浜市金沢区能見台2-24-7 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 守谷一雄 (MORIYA,Kazuo); 〒103-0023 東京都中央区日本橋本町3丁目1番13号 ロッツ和興ビル 守谷内外特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

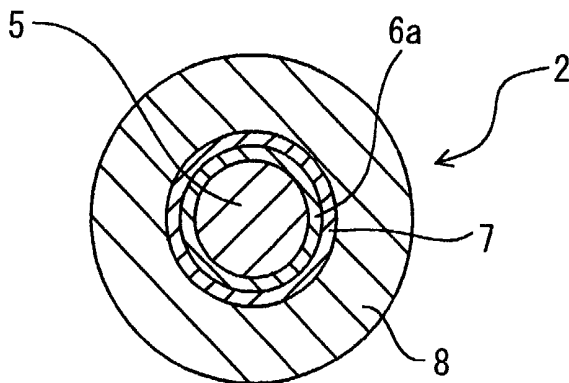
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 細野 秀雄

添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: OPTICAL FIBER FOR TRANSMITTING ULTRAVIOLET RAY, OPTICAL FIBER PROBE, AND METHOD OF MANUFACTURING THE OPTICAL FIBER AND OPTICAL FIBER PROBE

(54) 発明の名称: 紫外光伝送用光ファイバ、光ファイバプローブおよびこれらの製造方法



(57) Abstract: An optical fiber for transmitting ultraviolet ray, comprising a core (5) formed of a silica glass containing a specified amount of fluorine and a clad (6a) formed of a silica glass containing a specified amount of fluorine or boron, a clad (6b) using an ultraviolet ray transmitting resin, or a clad (6c) having hollow holes (H), a protective layer installed on the outer periphery of the clad, and a protective layer covering layer further installed on the protective layer, wherein hydrogen treatment is applied to the core, clad, and protective layer so that the core, clad, and protective cover are not deteriorated, particularly, by the radiation of ultraviolet ray with high transmittance, whereby first the transmittance of ultraviolet ray of the optical fiber can be increased and the deterioration of the optical fiber by the radiation of ultraviolet ray thereon can be eliminated and second vacuum ultraviolet ray and deep ultraviolet ray can be propagated with a high transmittance, the deterioration by the radiation of

ultraviolet ray thereon can be reduced, and a prescribed sharp part can be formed at the tip part of the optical fiber by etching; an optical fiber probe (1), comprising a sharp part (3) formed by sharpening the tip part of the optical fiber (2) with etchant and a metallic film (4) for light shielding formed on the outer peripheral surface of the sharp part (3).

[続葉有]



WO 02/056070 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

第1には、光ファイバの紫外光の透過率を高め、また、紫外光の照射による劣化を排除する。第2には、真空紫外光および深紫外光を高透過率で伝播させることができ、また、紫外線照射による劣化が少なく、さらに、エッチングにより、光ファイバの先端部に所望の尖鋭部を形成する。

コア5として、所定量のフッ素を含有させたシリカガラスを用い、所定量のフッ素またはホウ素を含有させたシリカガラスからなるクラッド6a、または紫外線透過樹脂を用いたクラッド6b、あるいは中空孔Hを有するクラッド6cとする。また、クラッドの外周に保護層を設け、更に、保護被覆層を設けたものとすることができる。コア、クラッド、保護層について、水素処理を行なうことにより、特に、紫外光の透過率の高い、紫外光照射による劣化を受けないものとすることができる。

光ファイバプローブ1は、光ファイバ2の先端部をエッチング液で尖鋭化して成る尖鋭部3を備えており、尖鋭部3の外周面には、遮光用の金属被膜4が設けられている。

明細書

紫外光伝送用光ファイバ、光ファイバプローブおよびこれらの製造方法

5 技術分野

本発明は、紫外光伝送用光ファイバ、光ファイバプローブおよびこれらの製造方法に係わり、特に、300nm以下の波長の紫外光を伝送することができる紫外光伝送用光ファイバおよび近接場顕微鏡のプローブとして好適する光ファイバプローブ並びにこれらの紫外光伝送用光ファイバおよび光ファイバプローブの製造方法に関する。

背景技術

従来から、光ファイバは情報通信等に使用される他、医療機器の分野、半導体製造装置等に使用されており、半導体製造工程のリソグラフィーにおいて使用されるエキシマレーザーにも採用されている。

光ファイバは、シリカガラス等で形成され、屈折率の高いコアの外周に屈折率の低いクラッドを設けたものであり、コアには屈折率を高めるため、ゲルマニウム、リン等がドーパされ、クラッドには屈折率を低くするため、ホウ素やフッ素等がドーパされている。

一方、エキシマレーザー、例えば、ArFレーザー、KrFレーザーは193nm、248nmの高エネルギーの紫外光を発光する。これらの高エネルギーの紫外光、200～300nmの所謂、深紫外光、あるいは200nm以下の所謂、真空紫外光は、空气中を伝播させると、 H_2O や O_2 の存在により吸収されるため、損失が大きく伝送が不可能であった。このため、真空中または不活性ガスを充填した光路を確保する必要から、エキシマレーザーを用いた露光装置は大掛かりな装置となっていた。このようなエキシマレーザーを用いた露光装置の小型化を図るため、取り扱いが容易となる光ファイバの適用の要請があった。

また、深紫外光、真空紫外光を利用したものとしてエキシマランプがあった。エ

キシマランプ、例えば、Xe₂ランプ、KrClランプ、XeClランプはそれぞれ172 nm、222 nm、308 nmの深紫外光、真空紫外光を発光する。このようなエキシマランプは半導体ウェハや液晶用ディスプレイガラスの表面に付着した汚れを紫外光照射により光学的に分解、除去する表面洗浄装置に使用されているが、エキシマランプを用いた表面洗浄装置においても、露光装置におけると同様の理由により小型化を図り、取り扱いを容易とする光ファイバの適用の要請があった。ここで、光ファイバは、図13に示すように、伝送する深紫外光、真空紫外光の波長により透過率が変化するものである。

しかしながら、従来の光ファイバにおいては、紫外光の照射により劣化が生じていた。紫外光の伝送による光ファイバの劣化は、図14に示すように、口径200 μmのコアを有する長さ1mのシリカガラスを重水素ランプ（波長214 nm）で照射したときの経時に伴う透過率T6の低減という現象となって現れていた。このため、水素処理を施し、透過特性の劣化を防止したものもあったが、透過率T5に示すように低減は回避できなかった。従って、紫外光の伝送に光ファイバを適用した場合、透過による劣化が著しく、使用に耐えるものではなかった。

一方、近時においては、いわゆる近接場光を検出する近接場顕微鏡が開発され、この近接場顕微鏡によって、細胞やDNA等の微小体を観察したり、破壊すること等が行なわれている。

かかる近接場顕微鏡においては、測定すべき試料は逆三角形の全反射プリズム上に配置され、この全反射プリズムには試料の裏面から試料表面で全反射条件を満たすように光が入射され、これにより試料の表面付近に近接場光と称する表面波が発生する。そして、この表面波の中に先端部が先鋭化されたプローブを差込むと、近接場光が散乱され、また、散乱光の一部がプローブ内に進入し、検出部材に導光される。これにより、試料からの光学情報がナノ・メートル・オーダーの分解能で測定される。

従来、このような構成の近接場顕微鏡のプローブとしては、所定量のゲルマニウムを含有させたシリカガラスから成るコアの外周に、シリカガラスから成るクラッドを設けて成る光ファイバプローブが使用されていた。

しかしながら、このような構成の光ファイバプローブにおいては、波長領域が200 nm以下のいわゆる真空紫外光および波長領域が200～300 nmのいわゆる深紫外光を伝播させることが困難であり、また真空紫外光および深紫外光の透過による劣化が著しく使用に耐え得ることができないという難点があった。

- 5 ところで、光ファイバを近接場顕微鏡のプローブとして使用するためには、光ファイバの先端部を光の波長以下にまで先鋭化する必要がある。かかる光ファイバの先端部を先鋭化する方法としては、例えば、特開平10-104244号公報に示されるように、光ファイバの先端部をエッチング液に浸漬する方法が知られている。ここで、エッチング液中における溶解速度は、エッチング液の組成と
- 10 光ファイバを構成する各層の材料によって決定される。

しかしながら、従来のエッチング方法においては、光ファイバがシリカガラスから成るコアおよびクラッドで形成されていることから、エッチングを効率良く進ませることができず、ひいては光ファイバの先端部に所望の尖鋭部を形成することが困難であるという難点があった。

- 15 本発明は、このような難点を解消するためになされたものであって、第1には、深紫外光、真空紫外光等の紫外光に対して高い透過率を有し、また、紫外光の照射による劣化が少ない紫外光伝送用光ファイバおよびその製造方法を提供すること、
- 第2には、真空紫外光および深紫外光を高透過率で伝播させることができ、また、紫外線照射による劣化が少なく、さらに、エッチングにより、光ファイバの先
- 20 端部に所望の尖鋭部を形成し得る光ファイバプローブおよびその製造方法を提供することを目的としている。

発明の開示

- 上記第1の目的を達成するため、本発明の紫外光伝送用光ファイバは、フッ素の
- 25 含有量が100から1000 ppmであるシリカガラスからなるコアを有するものである。

また、本発明の紫外光伝送用光ファイバは、フッ素の含有量が1000から7000 ppmであるシリカガラス、またはホウ素の含有量が2000 ppmから10

000 ppmであるシリカガラスからなるクラッドを有するものである。

さらに、本発明の紫外光伝送用光ファイバは、紫外線透過樹脂からなるクラッドを有するものである。

5 本発明の紫外光伝送用光ファイバは、光軸に平行な複数の中空孔を備えたクラッドを有するものである。

また、本発明の紫外光伝送用光ファイバは、クラッドの外周に保護被覆層を設けたものである。

10 これらの本発明の紫外光伝送用光ファイバによれば、コアに所定量のフッ素を含有させたシリカガラスを用い、クラッドに所定量のフッ素またはホウ素を含有させたシリカガラス、または、紫外線透過樹脂を用い、あるいは中空孔を有するものとしたため、紫外光に対し高い透過率を有し、また、紫外光の照射による劣化を防止することができる。このため、紫外光を使用するエキシマレーザー、エキシマランプ等に好適に使用することができ、エキシマレーザー露光装置、エキシマランプ表面洗浄装置等の小型化を図ることができる。

15 本発明の紫外光伝送用光ファイバの製造方法は、フッ素の含有量が100から1000 ppmであるシリカガラスからなるコアを有する光ファイバを紡糸後、水素の含浸処理を行うものである。

20 また、本発明の紫外光伝送用光ファイバの製造方法は、中心に1の中空孔を有する細管をコアの周囲に配列させた後外周を被覆して一体化し、紡糸した後、水素の含浸処理を行うものである。

さらに、本発明の紫外光伝送用光ファイバの製造方法は、紡糸時にクラッドの外周に保護層を被覆するものである。

また、本発明の紫外光伝送用光ファイバの製造方法は、水素の含浸処理をした後保護被覆層を形成するものである。

25 これらの本発明の紫外光伝送用光ファイバの製造方法によれば、紡糸後水素の含浸処理をすることにより、特に、紫外光の照射による劣化に対する防止効果を高めることができ、深紫外光、真空紫外光の伝送に適用することができる。

上記第2の目的を達成するため、本発明の光ファイバプローブは、光ファイバ

の先端部を尖鋭化して成る光ファイバプローブにおいて、光ファイバは、フッ素の含有量が100～1000ppmであるシリカガラスから成るコアを備えるものである。

また、本発明の光ファイバプローブにおける光ファイバは、コアの外周にフッ素の含有量が1000～7000ppmであるシリカガラス、またはホウ素の含有量が2000～10000ppmであるシリカガラスから成るクラッドを備えるものである。

さらに、本発明の光ファイバプローブにおける光ファイバは、コアの外周に紫外線透過樹脂からなるクラッドを備えるものである。

10 本発明の光ファイバプローブにおける光ファイバは、コアの外周に光軸に平行な複数の中空孔を有するクラッドを備えるものである。

さらに、本発明の光ファイバプローブにおける光ファイバは、クラッドの外周に保護層を備えるものである。

また、本発明の光ファイバプローブにおける光ファイバは、保護層の外周に保護被覆層を備えるものである。

これらの本発明の光ファイバプローブによれば、光ファイバとして、所定量のフッ素を含有させたシリカガラスから成るコアの外周に所定量のフッ素を含有させたシリカガラスから成るクラッドを備える光ファイバ等を使用していることから、深紫外光および真空紫外光を高透過率で伝播させることができ、また、深紫外光および真空紫外光の照射による劣化を防止することができ、ひいては長期にわたって安定した光ファイバプローブを提供することができる。

本発明の光ファイバプローブの製造方法は、光ファイバの先端部をエッチング液で尖鋭化するものである。

また、本発明の光ファイバプローブの製造方法におけるエッチング液は、2～46%の弗化水素酸水溶液である。

これらの本発明の光ファイバプローブの製造方法によれば、コアおよびクラッドにフッ素が含有され、かつエッチング液として弗化水素酸水溶液を使用していることから、従来のゲルマニウムを含有するシリカガラスから成るコアを備える

光ファイバよりも、エッチングを効率良く進ませることができ、ひいては光ファイバの先端部を所望の形状に尖鋭化することができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の紫外光伝送用光ケーブルの一実施例を示す横断面図である。図2は、本発明の紫外光伝送用光ケーブルの他の実施例を示す横断面図である。図3は、本発明の紫外光伝送用光ケーブルの他の実施例を示す横断面図である。図4は、本発明の紫外光伝送用光ファイバの製造方法を示す工程図である。図5は、本発明の紫外光伝送用光ファイバの製造方法を示す工程図である。図6は、本発明の紫外光伝送用光ファイバの製造方法を示す工程図である。図7は、本発明の紫外光伝送用光ファイバの特性を示す説明図である。図8は、本発明の紫外光伝送用光ファイバの特性を示す説明図である。図9は、本発明の光ファイバプローブの縦断面図である。図10は、本発明における光ファイバの先端部の処理状況を示す縦断面図である。図11は、本発明における光ファイバのエッチングの状況を示す説明図である。図12は、本発明における光ファイバのエッチング率の比較を示す説明図である。図13は、従来の光ファイバの特性を示す説明図である。図14は、従来の光ファイバの特性を示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の紫外光伝送用光ファイバ、光ファイバプローブおよびこれらの製造方法を適用した好ましい実施の形態について図面を参照して説明する。

図1は、本発明の紫外光伝送用光ファイバの横断面図、図2および図3は、本発明の紫外光伝送用光ファイバの他の実施例に係る横断面図を示している。なお、図2および図3において、図1と共通する部分には同一の符号が付されている。

図1において、本発明の紫外光伝送用光ファイバ2は、コア5と、このコア5の外周に設けられるクラッド6aとを備えており、クラッド6aの外周には、必要により保護層7および保護被覆層8が設けられている。

コア5は、フッ素含有量が100~1000ppmであるシリカガラスから構成されている。かかるフッ素は、従来、屈折率を低減させるものとしてクラッドにド

ープされていたものであるが、本発明の紫外光伝送用光ファイバにおいては、コア5を形成するシリカガラスにフッ素を100～1000ppm含有させることにより、光ファイバ中を伝送する紫外光の透過率を高くすることができる。ここで、フッ素のシリカガラスに対する含有量を100ppm以上としたのは、100ppm未満では、光ファイバ中を伝送する紫外光の透過率が低減し、また、1000ppm以下としたのは、後述するクラッドに含有するフッ素の含有量を考慮したものである。また、フッ素含有量が100～1000ppmであるシリカガラスとしては、紫外光照射に起因する光ファイバの劣化を防止する観点から、OH基を4～7ppmの範囲で含有させることが好ましい。ここで、OH基の範囲を4～7ppmとしたのは、4ppm未満であると、光ファイバ中を伝送する紫外光の透過率の低減を防止することができず、反対に、7ppmを超えると、透過率の低減が生じることになるからである。

クラッド6aは、フッ素含有量が1000～7000ppmであるシリカガラスまたはホウ素含有量が2000～10000ppmであるシリカガラスから構成されている。かかるフッ素またはホウ素の所定量をシリカガラスに含有させることにより、光ファイバ中を伝送する光の透過率の低下を防止することができる。ここで、フッ素のシリカガラスに対する含有量を1000ppm以上としたのは、コア5に含有するフッ素の含有量を考慮したものであり、また7000ppm以下としたのは、フッ素のシリカガラスに対する飽和量を考慮したものである。

一方、ホウ素のシリカガラスに対する含有量を2000ppmとしたのは、2000ppm未満であると、コア5の屈折率との関係から、光ファイバ中を伝送する光の透過率の低下を防止することが困難となり、また10000ppm以下としたのは、ホウ素のシリカガラスに対する飽和量を考慮したものである。

ここで、前述の実施例においては、コア5の外周に、所定量のフッ素またはホウ素を含有するシリカガラスから成るクラッド6aを設けているが、このクラッド6aに代えて、図2に示すように、コア5の外周に紫外線透過樹脂から成るクラッド6bを形成してもよい。かかる紫外線透過樹脂としては、フッ素系樹脂が好ましいが、光透過性の観点からは、非結晶性フッ素樹脂が好ましい。結晶性を有するフッ素樹脂は、光散乱により透過率が低下するため、クラッド6bとして用いる場合に

は、フッ素系樹脂の結晶化度は30%以下であることが好ましい。なお、非結晶性フッ素樹脂の場合は、結晶化度を20%以下にすることが好ましい。このようなフッ素樹脂としては、特に主鎖に脂肪族環構造を有するフッ素ポリマー、例えば、アモルファスパーフロ樹脂（商品名：サイトップ（旭硝子（株）社製））が好適に使用される。

また、図3に示すように、クラッド6aに代えて、コア5の外周に、多数の中空孔Hを有するクラッド6cを形成してもよい。かかる中空孔Hは、光ファイバの光軸と平行に形成されおり、その全断面積は光ファイバの断面積に対して10~60%程度となるように設けられている。なお、多数の中空孔Hはクラッド6cの断面に対して均一に配置されるように設けられている。

この実施例においては、中空孔H内の空気存在により、コア5の屈折率に対して、光の伝送を最適となるように屈折率を低くすることができる。

ここで、クラッド6a、6b、6cの口径は、口径が150 μ mのコア5に対して200 μ mとされ、また、口径が800 μ mのコア5に対して1000 μ mとされている。

保護層7は、光ファイバを機械的に保護すると共に、環境から保護するために設けられる。保護層7としては、シリコン樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン系樹脂およびアクリレート系樹脂等が使用される。ここで、保護層7は、100~250 μ mの厚さで設けられる。保護層7の厚さが100 μ m未満となると、コア5およびクラッド6a、6b、6cを十分に保護することができないからである。

保護被覆層8は、光ファイバの強度を高めるために設けられる。保護被覆層8の材質としてはナイロン樹脂が好適する。ここで、保護被覆層8は、400~600 μ mの厚さで設けられる。保護被覆層8の厚さが400 μ m未満となると、十分な強度が得られないからである。

次に、このような構成の紫外光伝送用光ファイバの製造方法について、以下に説明する。

①コア5の作成

コアは、石英ガラス上に所定量のSiO₂の粒子を堆積させて火炎加水分解によってガラス化させて作成する直接ガラス化法や、別の焼結工程により作成する所謂ス

ート法等で形成することができる。

②フッ素またはホウ素の所定量を含有したシリカガラスのクラッドを有する紫外光伝送用光ファイバの製造

フッ素またはホウ素の所定量を含有したシリカガラスのクラッドを有する紫外光
5 伝送用光ファイバは、VAD法（気相軸付け法）、OVD法（外付け法）、MCVD
D法（内付け法）等により製造することができるが、所定量のフッ素あるいはホウ
素を含有させたシリカガラスから、外径30mm程度の中空のドープ管を形成し、
先に形成されたコアロッドを挿入して、プレフォームを作成することができる。そ
して、このプレフォームを紡糸して紫外光伝送用光ファイバを製造する。

10 紡糸は、図4に示すように、プレフォームを炉24で加熱溶融し、巻取機25に
より、所定の口径となるように、巻取り速度を調整することにより行うことができ
る。また、保護層26を形成するには、保護層26を形成する樹脂を炉24の下流
において、ダイス機27からクラッドの周囲に所定量押し出し、架橋装置28によ
り樹脂を加熱架橋、あるいはUV照射架橋させ、固化または溶液を除去して保護層
15 を形成する。この場合、保護層としてシリコン樹脂、ポリアミド樹脂を使用する
場合は加熱架橋がなされ、ウレタン系樹脂、アクリレート系樹脂を使用する場合は
UV照射架橋がなされる。

③紫外線透過樹脂のクラッド有する紫外光伝送用光ファイバの製造

上述の方法により形成したコアロッドを、図5に示すように、炉29により加熱
20 溶融し、所定の口径となるように、巻取機30により巻取り速度を調整し、ダイス
11から紫外線透過樹脂を押し出し、架橋装置12により紫外線透過樹脂のUV架橋
を行う。更に、上述の②に記載する保護層と同様に、ダイス13から紫外線透過樹
脂の外周に保護層14を形成する樹脂を所定量押し出し、架橋装置15により樹脂
を加熱架橋、あるいはUV照射架橋させ、保護層14を作成し、紫外光伝送用光フ
25 ァイバを製造することができる。

④クラッドに中空孔を有する紫外光伝送用光ファイバの製造

コアの作成と同様にして、図6に示すように、石英ガラス上に所定量のSiO₂の
粒子を堆積させて火炎加水分解によってガラス化させて作成する直接ガラス化法や

、別の焼結工程により作成する所謂スート法等で、口径30mm程度の石英ロッド16（図6a）を作成する。このとき、石英ロッド16の材質はコアの材質と同様のシリカガラスを用いることができる。尚、石英ロッド16は必ずしも六角柱である必要はなく、円管を用いることもできる。この石英ロッド16の中心に孔17（図6b）を穿設する。孔17を設けた石英ロッド16を伸線し、口径1mm程度とし、この伸線した石英ロッド16aの中央にコアとなるコアロッド18を組み込む（図6c）。このコアロッド18を組み込んだものを石英パイプ19で覆い、外径30mm程度のプレフォーム40を形成する（図6d）。その後、プレフォーム40を、紡糸し、所定の口径の紫外光伝送用光ファイバとする。保護層は、上述の方法と同様の方法で形成することができる。

⑤水素処理

紡糸後、水素処理がなされる。水素処理は紫外光の照射による光ファイバの劣化を防止するために行うものである。水素処理は光ファイバを水素に含浸することにより行うことができる。水素含浸処理は、圧力0.5から15Mpa、温度20から100℃の水素中に放置することにより行うことができる。水素処理は長時間行うことができるが、例えば、50時間以上行うこともできるが、50時間の処理により光ファイバの紫外線照射による劣化防止に有効な結果を得ることができる。上記条件による水素処理が2時間未満であると、十分な紫外線照射劣化防止の効果を得られない。

⑥保護被覆層の作成

更に、光ファイバの水素含浸処理後、保護被覆層を設ける。保護被覆層はナイロン樹脂等を熔融し、ダイスから光ファイバの外周に押し出し、冷却して形成することができる。

その後、光ファイバの端末加工が行われ、最終製品を完成させる。端末加工は要求に応じて、端面の研磨、コネクタ等の取付処理がなされる。

【実施例1】

コアとしてフッ素含有量が100～200ppm、OH基含有量が4～7ppmのフッ素ドーブシリカガラス（商品名：AQX、旭硝子社製）を用い、フッ素含有

量が2000ppmのシリカガラスのクラッドを形成した。コア径は600 μ m、クラッド径は750 μ mに形成した。水素処理を行った後、ArFエキシマレーザーを用いて、紫外光照射の前後における、紫外光伝送用光ファイバ1mを透過する各波長の紫外光の透過率を測定した。

- 5 図7はその測定結果を示している。同図より、紫外光照射前の透過率T1と紫外光照射後の透過率T2は、殆ど同等であり、紫外光伝送用光ファイバの透過率は、紫外光を照射しても殆ど劣化していないことが理解できる。

- また、水素処理を行わず、ArFエキシマレーザーを用いて、紫外光を照射した前後における、紫外光伝送用光ファイバ1mを透過する各波長の紫外光の透過率を測定した。図8はその測定結果を示している。同図より、紫外光照射前の透過率T3が、紫外光照射後の透過率T4のように低下していることから、水素処理を施すことにより、紫外線照射による劣化を防止し得ることが理解できる。

- 10 なお、上記のArFエキシマレーザーによる照射条件は、光密度20mJ/cm²の/pulse、繰り返し周波数20Hz、パルス数6000pulseであり、透過率は反復照射した前後の、紫外光伝送用光ファイバ1mを透過する各波長の紫外光の透過率を測定した。

- 以上の結果より、本発明の紫外光伝送用光ファイバは、紫外光の透過率を高めることができ、また、紫外光照射による透過率の低減を改善することができ、劣化の影響を減少させることができる。特に、水素処理を行ったものは、紫外光照射による透過率の低減が見られず、その特性が著しく改善されていることがわかった。

次に、本発明の光ファイバプローブおよびその製造方法を適用した好ましい実施の形態例について、図面を参照して説明する。

図9は、本発明の光ファイバプローブの縦断面図を示している。なお、同図において、図1～図3と共通する部分には同一の符号が付されている。

- 25 図9において、本発明の光ファイバプローブ1は、光ファイバ2の先端部を尖鋭化して成る尖鋭部3を備えており、尖鋭部3の外周面には、図中一点鎖線で示すように遮光用の金属被膜4が設けられている。ここで、尖鋭部3の角度(θ)は、約20～150度とされている。

光ファイバ2としては、前述の紫外光伝送用光ファイバが使用される。このような構成の光ファイバを近接場顕微鏡のプロープとして利用すれば、深紫外光および真空紫外光を高透過率で伝播させることができ、また、深紫外光および真空紫外光の照射による劣化を防止することができ、ひいては長期にわたって安定した光ファイバプロープを提供することができる。

なお、このような構成の光ファイバプロープは、深紫外光および真空紫外光を使用するエキシマレーザーを用いた露光装置、エキシマランプを用いた表面洗浄装置にも適用することができる。

次に、このような構成の光ファイバ2の先端部を先鋭化する方法について説明する。

まず、図10に示すように、光ファイバ2の所定部分を光軸に対して垂直に切断し、この切断部の末端から所定長の保護被覆層8および保護層7を剥離して、クラッド6a、6b、6cの外表面を清浄にする。次に、図11に示すように、容器9内に2～46%の弗化水素酸水溶液10を充填し、この弗化水素酸水溶液10に図10に示す光ファイバ2の先端部を浸漬し、所定時間放置する。ここで弗化水素酸水溶液を2～46%としたのは、規定値未満では光ファイバの先端部を効率良くエッチングできず、規定値を超えると、コア5の外表面が粗くなるからである。

しかして、このままの状態で120分程度放置すると、エッチングが進んで光ファイバの先端部が自然に尖鋭化し、図9に示すように、尖鋭角(θ)が20～150度程度の光ファイバの尖鋭部3が得られる。このようにして得られた光ファイバの尖鋭部3の透過光部を除く外表面に、真空蒸着やスパッタリング法等により、遮光用の金属被膜4(図9参照)が施され、これにより本発明の光ファイバプロープが得られる。

【実施例2】

実施例として、コア5としてフッ素含有量が100～200ppm、OH基含有量が4～7ppmのフッ素ドーピングシリカガラス(商品名:AQX、旭硝子社製)を用い、フッ素含有量が2000ppmのシリカガラスのクラッド6aを形成した。コア径は10 μ m、クラッド径は125 μ mに形成した。比較例として、

口径が10 μ mのシリカガラスから成るコアと、口径が125 μ mのシリカガラスから成る光ファイバを準備した。そして、これらの光ファイバの先端部を光軸に対して垂直に切断し、この切断部の末端から1cm程度に亘って保護被覆層8および保護層7を剥離して、クラッド6aの外表面を清浄にした。次に、容器9
5 内に30%の弗化水素酸水溶液10を充填し、この弗化水素酸水溶液10に、実施例および比較例の光ファイバの先端部を浸漬してエッチングを行なった。その結果を図12に示す。

図12より、実施例の光ファイバT5は、120分程度でエッチングが100%程度進み、比較例の光ファイバT6は40%程度しかエッチングが進行しないことが理解できる。
10

なお、前述の実施例においては、光ファイバの先端部をエッチング液で尖鋭化しているが、本発明はこれに限定されず、例えば、機械研磨若しくはガスによるエッチングによって、光ファイバの先端部を尖鋭化してもよい。また、光ファイバ径も任意であり、20 μ m~2mmのものでプローブを形成してもよい。

15

産業上の利用の可能性

以上の説明からも明らかなように、本発明の紫外光伝送用光ファイバおよびその製造方法によれば、コアに所定量のフッ素を含有させたシリカガラスを用い、クラッドに所定量のフッ素またはホウ素を含有させたシリカガラス、または、紫外線透過樹脂を用い、あるいは中空孔を有するものとしたため、深紫外光、真空紫外光の伝送において透過率を高くさせ、また、紫外光の照射による透過率の低減を防止することができる。特に、水素処理を行った紫外光伝送用光ファイバは、その特性を著しく改善することができる。このため、深紫外光、真空紫外光を使用するエキシマレーザーを用いた露光装置、エキシマランプを用いた表面洗浄装置にも好適に適用
20 することができる。これらの露光装置、表面洗浄装置等の小型化を図ることができる。

25

また、本発明の光ファイバプローブによれば、プローブとして、所定量のフッ素を含有させたシリカガラスから成るコアの外周に、所定量のフッ素またはホウ

素を含有させたシリカガラスから成るクラッドを設けて成る等の光ファイバを使用していることから、深紫外光および真空紫外光を高透過率で伝播させることができ、また、深紫外光および真空紫外光の照射による劣化を防止することができ、ひいては、長期にわたって安定した光ファイバプローブを提供することができる。

5

さらに、本発明の光ファイバプローブの製造方法によれば、コアおよびクラッドにフッ素が含有され、かつエッチング液として弗化水素酸水溶液を使用していることから、従来のゲルマニウムを含有するシリカガラスから成るコアを備える光ファイバよりも、効率良くエッチングを進ませることができ、所望の尖鋭部を

10

請求の範囲

1. フッ素の含有量が100～1000ppmであるシリカガラスから成るコアを備えることを特徴とする紫外光伝送用光ファイバ。
- 5 2. フッ素の含有量が1000～7000ppmであるシリカガラス、またはホウ素の含有量が2000～10000ppmであるシリカガラスから成るクラッドを備えることを特徴とする請求項1記載の紫外光伝送用光ファイバ。
3. 紫外線透過樹脂からなるクラッドを備えることを特徴とする請求項1記載の
- 10 紫外光伝送用光ファイバ。
4. 光軸に平行な複数の中空孔を有するクラッドを備えることを特徴とする請求項1記載の紫外光伝送用光ファイバ。
- 15 5. 前記クラッドの外周に保護層を備えることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか1項記載の紫外光伝送用光ファイバ。
6. 前記保護層の外周に保護被覆層を備えることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれか1項記載の紫外光伝送用光ファイバ。
- 20 7. フッ素の含有量が100～1000ppmであるシリカガラスから成るコアを有する光ファイバを紡糸後、水素の含浸処理を行うことを特徴とする紫外光伝送用光ファイバの製造方法。
- 25 8. 中心に1の中空孔を有する細管をコアの周囲に配列させ、外周を被覆して一体化し、紡糸した後、前記水素の含浸処理を行うことを特徴とする請求項7記載の紫外光伝送用光ファイバの製造方法。

9. 紡糸時にクラッドの外周に保護層を被覆することを特徴とする請求項7または請求項8記載の紫外光伝送用光ファイバの製造方法。

10. 前記水素の含浸処理後に、保護被覆層を形成することを特徴とする請求項7乃至請求項9のいずれか1記載の紫外光伝送用光ファイバの製造方法。

11. 光ファイバの先端部を尖鋭化して成る光ファイバプローブにおいて、前記光ファイバは、フッ素の含有量が100～1000ppmであるシリカガラスから成るコアを備えることを特徴とする光ファイバプローブ。

10

12. 前記コアの外周にフッ素の含有量が1000～7000ppmであるシリカガラス、またはホウ素の含有量が2000～10000ppmであるシリカガラスから成るクラッドを備えることを特徴とする請求項11記載の光ファイバプローブ。

15

13. 前記コアの外周に紫外線透過樹脂からなるクラッドを備えることを特徴とする請求項11記載の光ファイバプローブ。

14. 前記コアの外周に光軸に平行な複数の中空孔を有するクラッドを備えることを特徴とする請求項11記載の光ファイバプローブ。

20

15. 前記クラッドの外周に保護層を備えることを特徴とする請求項12乃至請求項14のいずれか1項記載の光ファイバプローブ。

16. 前記保護層の外周に保護被覆層を備えることを特徴とする請求項15記載の光ファイバプローブ。

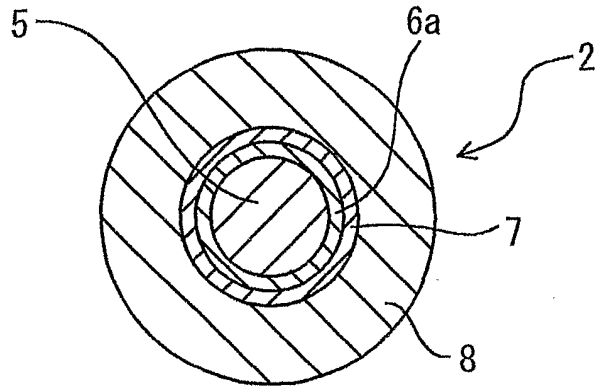
25

17. 請求項11乃至請求項14のいずれか1項記載の光ファイバの先端部をエ

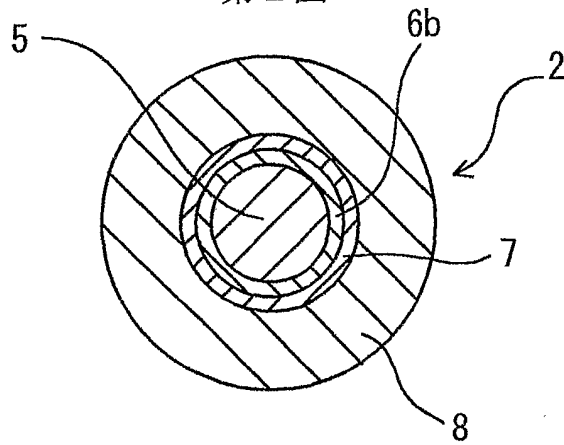
ッチング液で尖鋭化することを特徴とする光ファイバプロープの製造方法。

18. 前記エッチング液は、2～46%の弗化水素酸水溶液であること特徴とする請求項17記載の光ファイバプロープの製造方法。

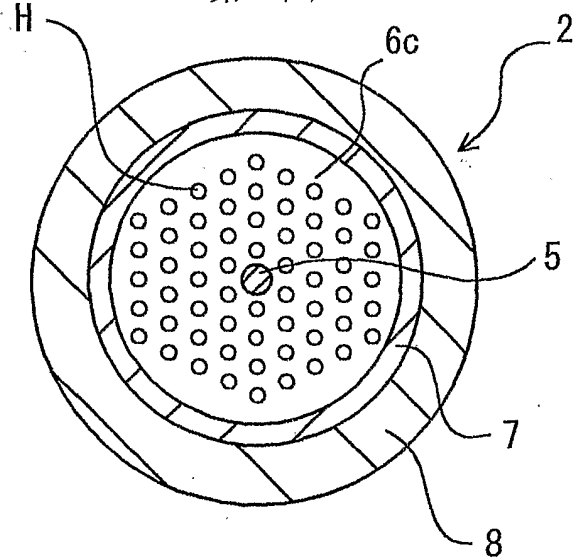
第1図



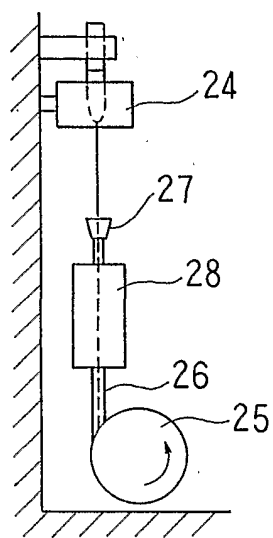
第2図



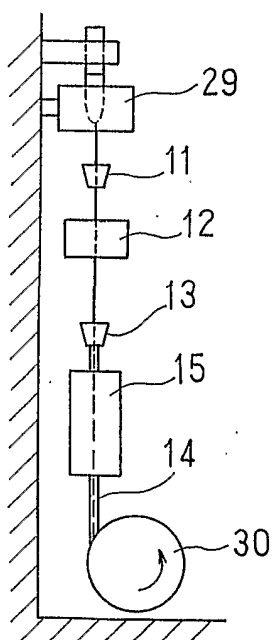
第3図



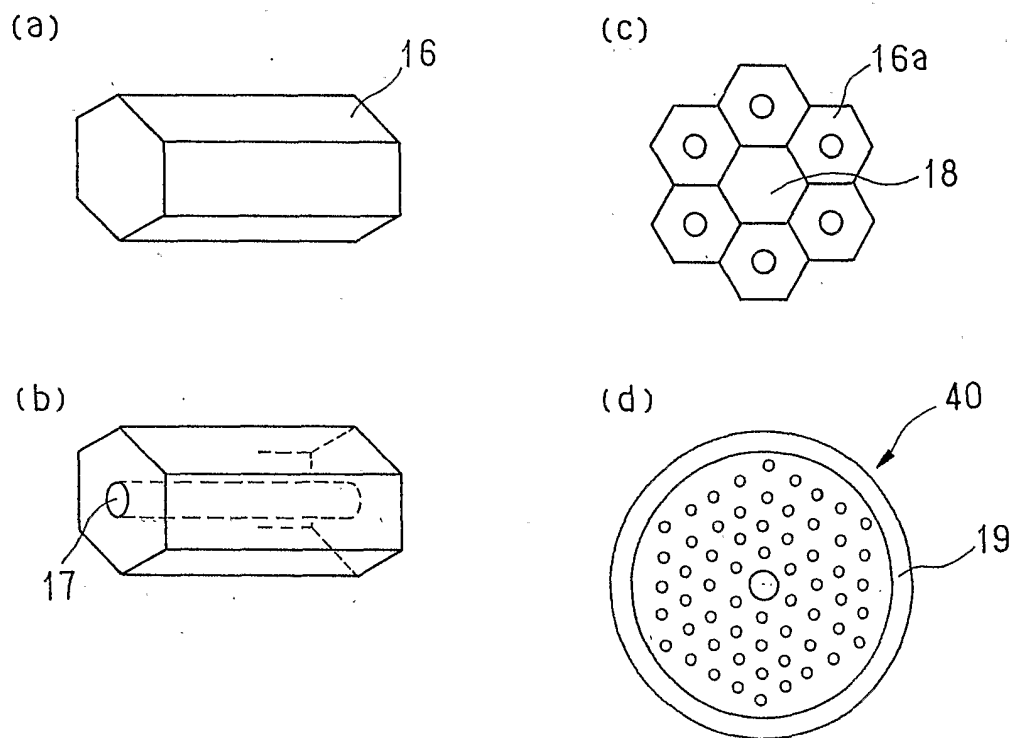
第4図



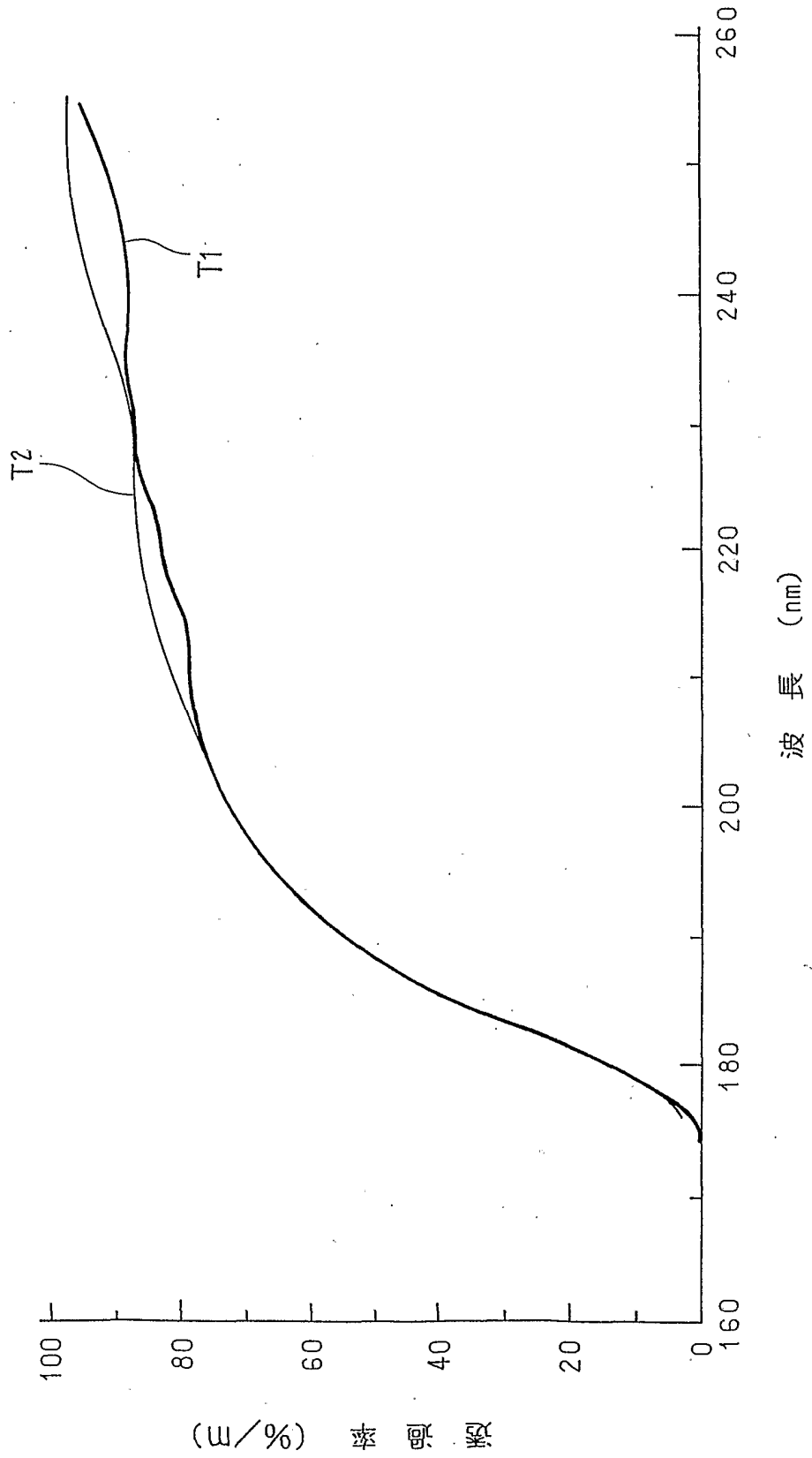
第5図



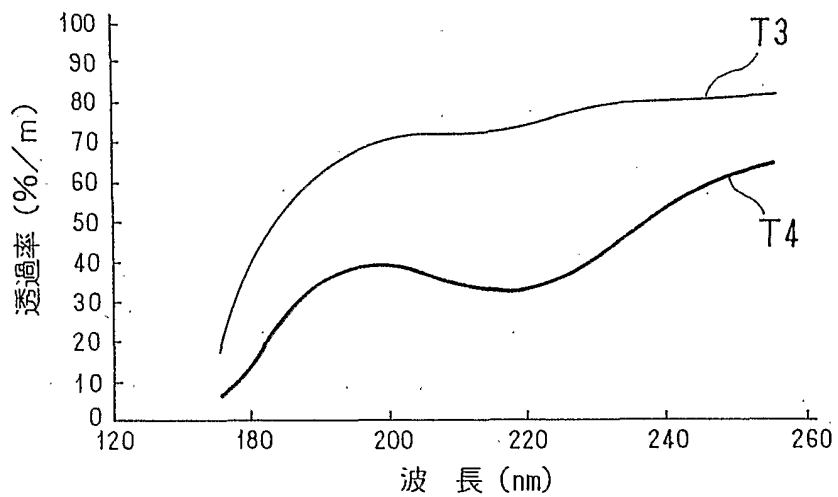
第6図



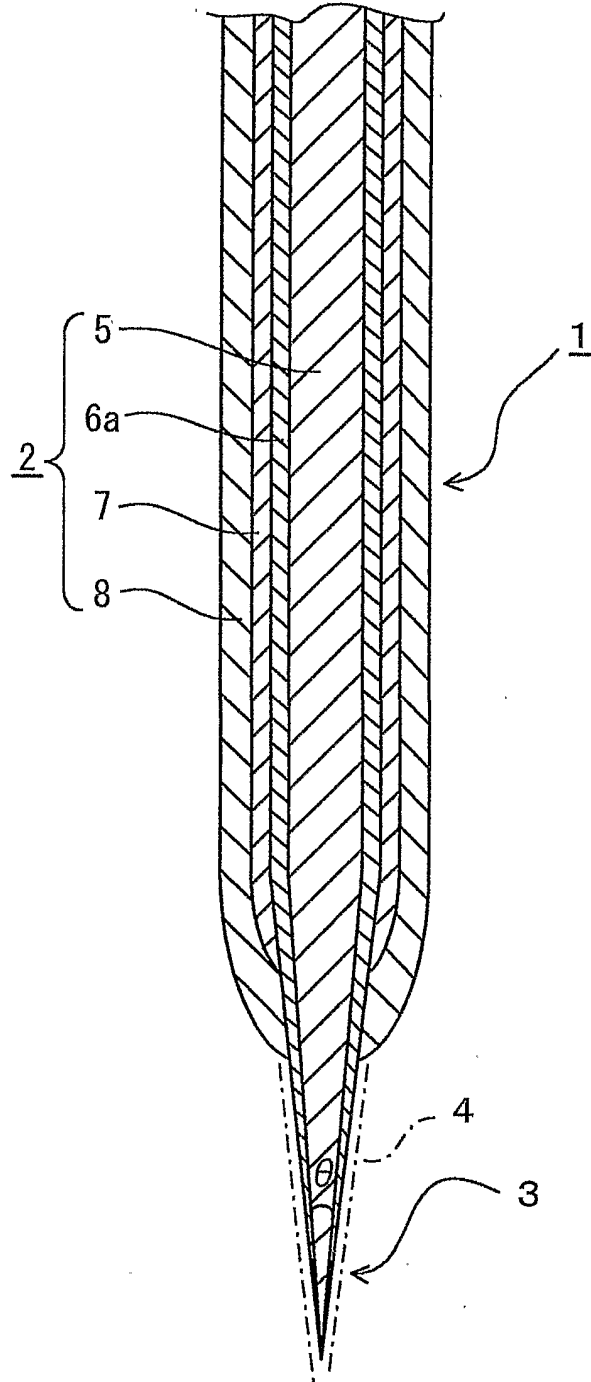
第7図



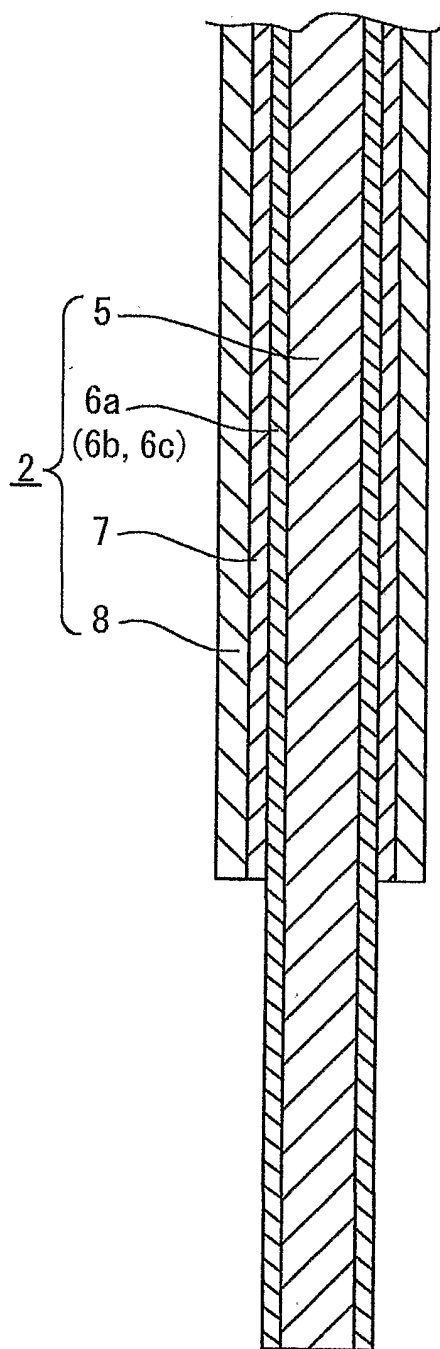
第8図



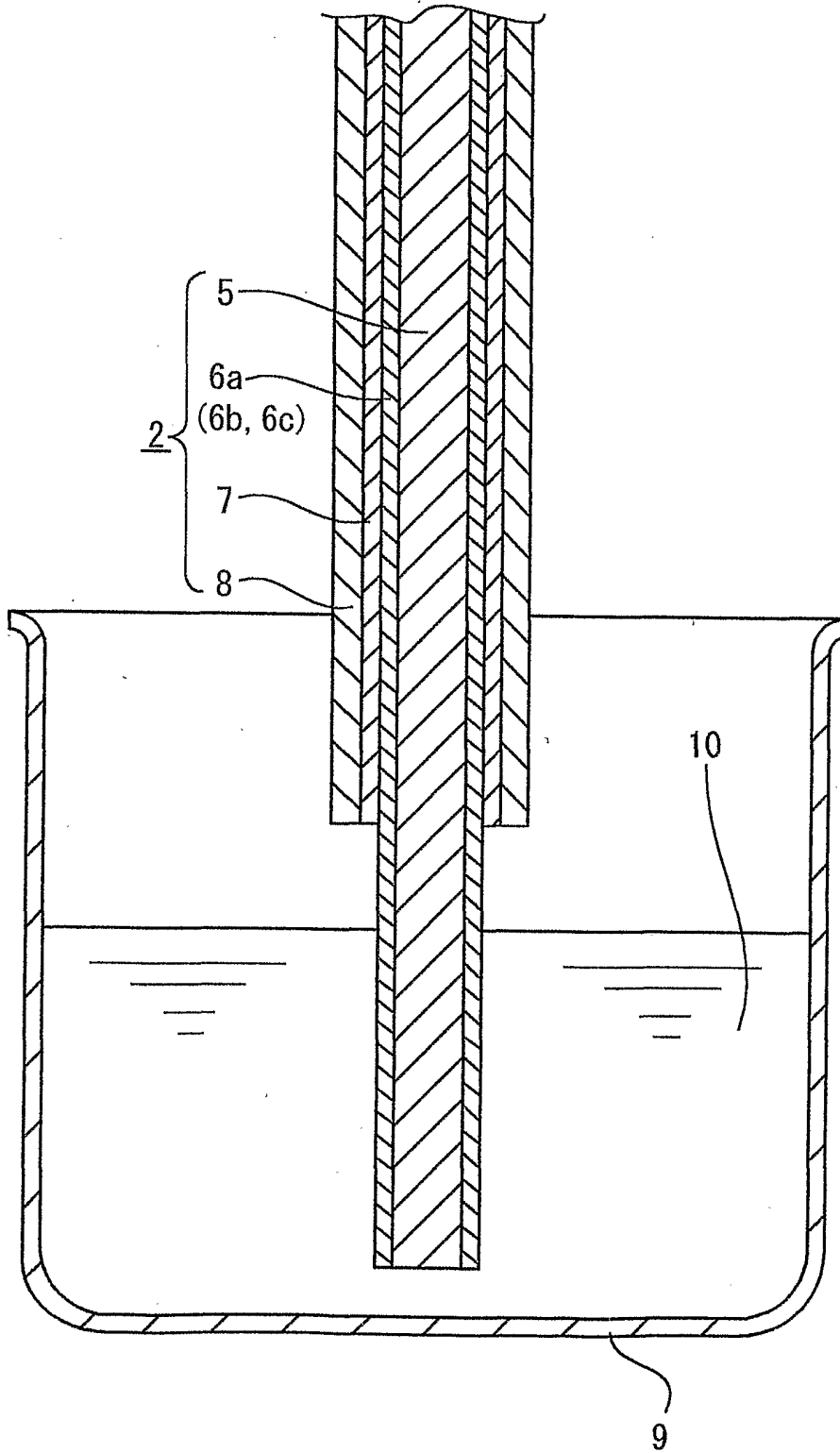
第9図



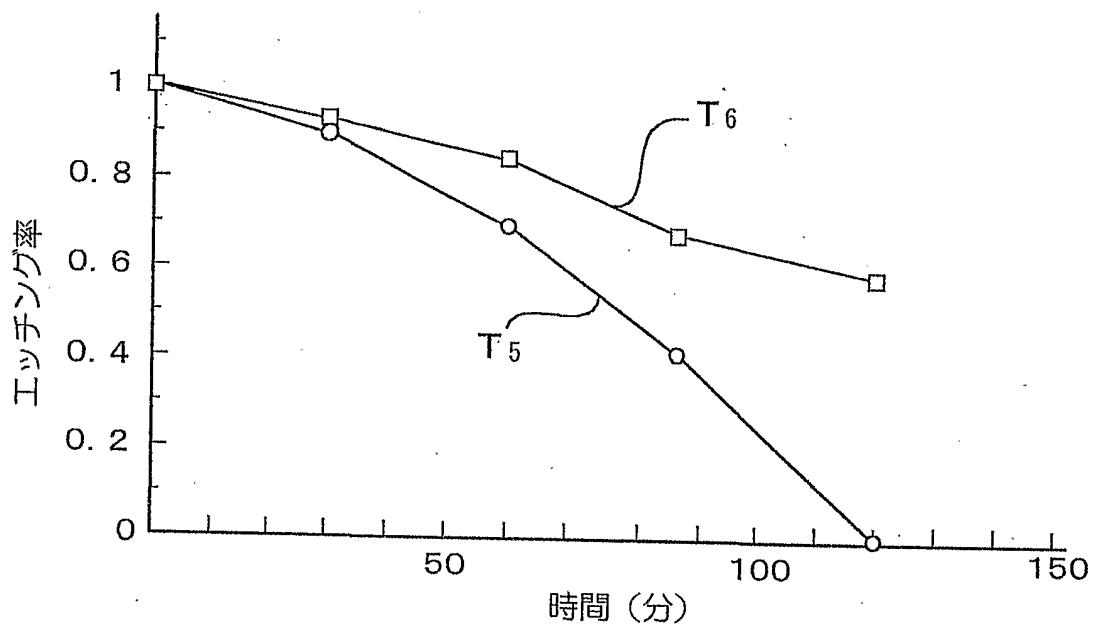
第10図



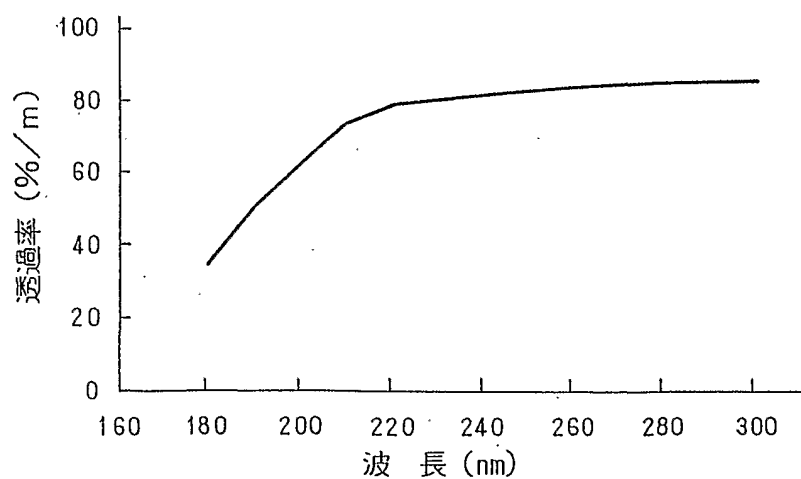
第 1 1 図



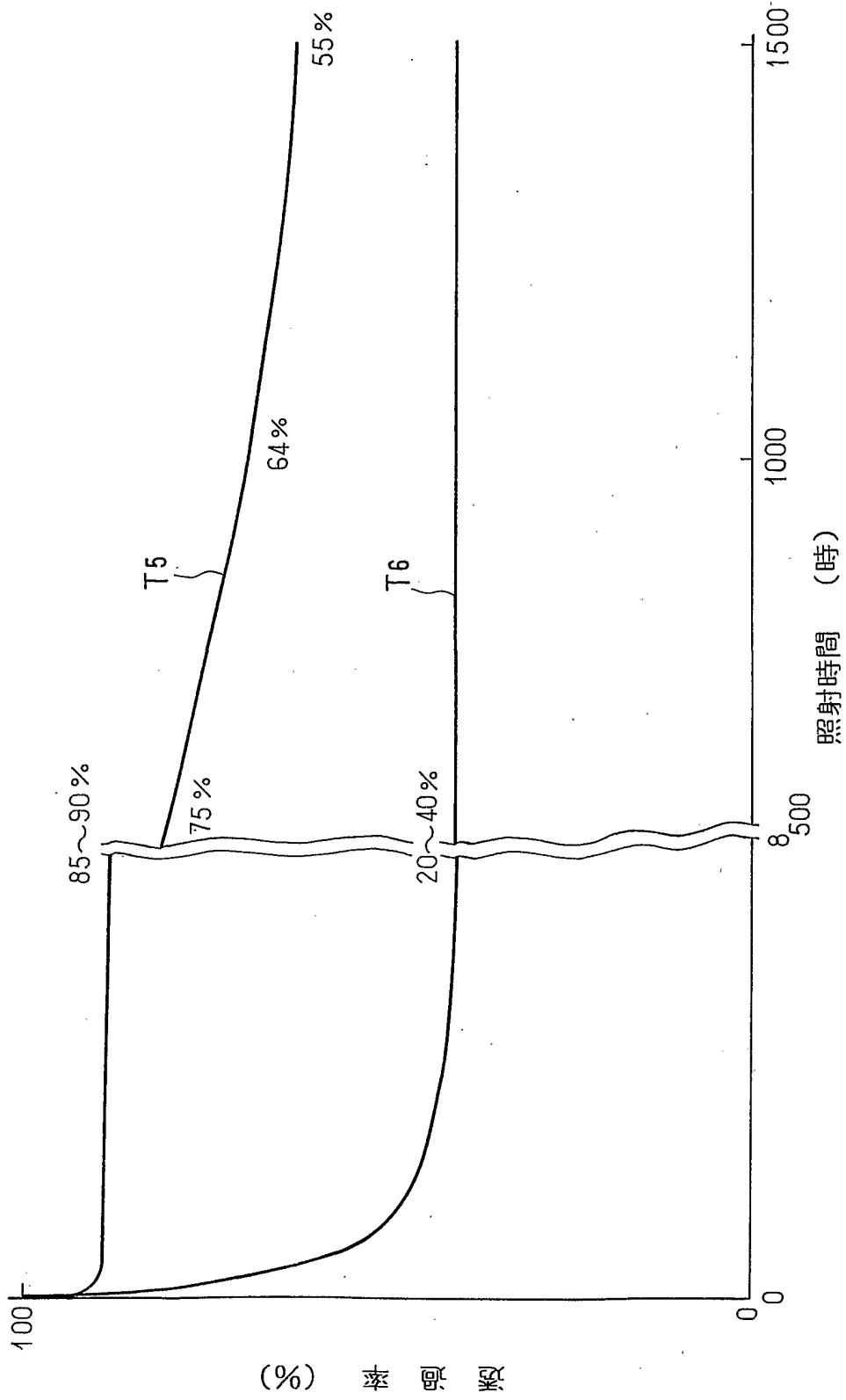
第12図



第13図



第14図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00123

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ G02B6/02, G02B6/44, G01N13/14		
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) Int.Cl ⁷ G02B6/00-6/54, G01N13/14		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JICST(JOIS), JQUICK(JOIS)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 590199 A1 (Shin'etsu-Chemical Co., Ltd.), 06 April, 1994 (06.04.94), Claims; tables 1-1, 1-2, 3-1, 3-2 Claims; tables 1-1, 1-2, 3-1, 3-2; page 3, lines 26 to 28; Fig. 1 & US 5335306 A & JP 5-147966 A & DE 69227993 C	1, 5 2-4, 6-18
Y	US 5983673 A (Sumitomo Electric Industries Ltd.), 16 November, 1999 (16.11.99), Column 13, lines 12 to 15; column 15, line 39 to column 16, line 16 & EP 879799 A2 & CN 1209420 A & JP 2000-103629 A & JP 2980094 B & KR 268559 B	2, 5-7, 9, 12, 15-16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:	"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	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"&" document member of the same patent family	
"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		
Date of the actual completion of the international search 09 April, 2002 (09.04.02)	Date of mailing of the international search report 23 April, 2002 (23.04.02)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00123

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-309742 A (Heraeus Quarzglas GmbH), 02 December, 1997 (02.12.97), Claim 1; Par. No. [0061] & EP 780707 A1 & DE 19547904 A & US 6220059 B	2, 5-7, 9, 12, 15-16
Y	JP 1-126602 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 18 May, 1989 (18.05.89), Claims (Family: none)	3, 13
Y	US 5802236 A (Lucent Technologies Inc.), 01 January, 1998 (01.09.98), Full text; all drawings; particularly, Figs. 1 to 2, 5, column 4, lines 11 to 19 & EP 810453 A1 & JP 10-95628 A	4, 8, 14
Y	US 5405481 A (LICOPPE, Christian et al.), 11 April, 1995 (11.04.95), Figs. 1 to 2; column 6, lines 12 to 16; column 7, lines 59 to 68 & DE 69206106 C & EP 546921 A1 & FR 2685127 A & JP 6-11441 A	11-16
Y	EP 801318 A2 (Seiko Instruments Inc.), 15 October, 1997 (15.10.97), Claims 20 to 21; Fig. 1 & CA 2200992 A1 & JP 10-104244 A & US 5960147 A1	17
Y	JP 11-271337 A (Seiko Instruments Inc.), 08 October, 1999 (08.10.99), Par. No. [0010] (Family: none)	17-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00123

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1 to 10 relate to an optical fiber for transmitting ultraviolet ray and a method of manufacturing the optical fiber.

Claims 11 to 18 relate to an optical fiber probe and a method of manufacturing the optical fiber probe.

As described in a document specified in Column C of the International Survey Report, the matter "core formed of a silica glass of 100 to 1000 ppm in fluorine content" commonly pertaining to both Claims is not a novel matter and, therefore, not considered to be a special technical feature in the meaning of the second sentence of PCT Rule 13.2.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B6/02; G02B6/44, G01N13/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B6/00-6/54, G01N13/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
JICST (JOIS)、JQUICK (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 590199 A1 (SHINETSU-CHEMICAL CO., LTD.) 1994.04.06 特許請求の範囲、表1-1, 1-2, 3-1, 3-2	1, 5
Y	特許請求の範囲、表1-1, 1-2, 3-1, 3-2、第3頁第26-28行、第1図 & US 5335306 A & JP 5-147966 A & DE 69227993 C	2-4, 6-18

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
09.04.02

国際調査報告の発送日
23.04.02

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
笹野 秀生
電話番号 03-3581-1101 内線 3253



C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 5983673 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES LTD.) 1999. 11. 16、第13欄第12-15行及び第15欄第39行-第16欄第16行 & EP 879799 A2 & CN 1209420 A & JP 2000-103629 A & JP 2980094 B & KR 268559 B	2,5-7,9,12,15-16
Y	JP 9-309742 A (ヘレウス・クアルツグラス・ゲゼルシャフト・ミット・ペシュレンクテルハフツング) 1997. 12. 02、請求項1、段落【0061】 & EP 780707 A1 & DE 19547904 A & US 6220059 B	2,5-7,9,12,15-16
Y	JP 1-126602 A (旭硝子株式会社) 1989. 05. 18、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3,13
Y	US 5802236 A (LUCENT TECHNOLOGIES INC.) 1998. 09. 01、全文、全図；特に第1-2, 5図及び第4欄第11-19行 & EP 810453 A1 & JP 10-95628 A	4,8,14
Y	US 5405481 A (LICOPPE, Christian et al) 1995. 04. 11、第1-2図、第6欄第12-16行及び第7欄第59-68行 & DE 69206106 C & EP 546921 A1 & FR 2685127 A & JP 6-11441 A	11-16
Y	EP 801318 A2 (SEIKO INSTRUMENTS INC.) 1997. 10. 15、請求項20-21, 第1図 & CA 2200992 A1 & JP 10-104244 A & US 5960147 A1	17
Y	JP 11-271337 A (セイコーインスツルメンツ株式会社) 1999. 10. 08、段落【0010】 (ファミリーなし)	17-18

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-10は紫外光伝送用光ファイバ及びその製造方法に関するものである。
請求の範囲11-18は光ファイバプローブ及びその製造方法に関するものである。

両者に共通する「フッ素の含有量が100~1000ppmであるシリカガラスからなるコア」という事項は、本国際調査報告のC欄に記載した文献に記載されているように、新規な事項ではないから、PCT規則13.2の第2文の意味における特別な技術的特徴とは認められない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。