

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年8月25日(25.08.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/133161 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/18 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
B29C 59/02 (2006.01) B29L 11/00 (2006.01)
G02B 1/18 (2015.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/054713
- (22) 国際出願日: 2016年2月18日(18.02.2016)
- (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 2015-031471 2015年2月20日(20.02.2015) JP
特願 2015-101102 2015年5月18日(18.05.2015) JP
- (71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 丹羽 孝介(NIWA Kousuke); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 浅井 圭一郎(ASAI

Keiichiro); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 山口 省一郎(YAMAGUCHI Shoichiro); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 近藤 順悟(KONDO Jungo); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 細田 益稔, 外(HOSODA Masutoshi et al.); 〒1080074 東京都港区高輪一丁目5番4号常和高輪ビル7階 Tokyo (JP).

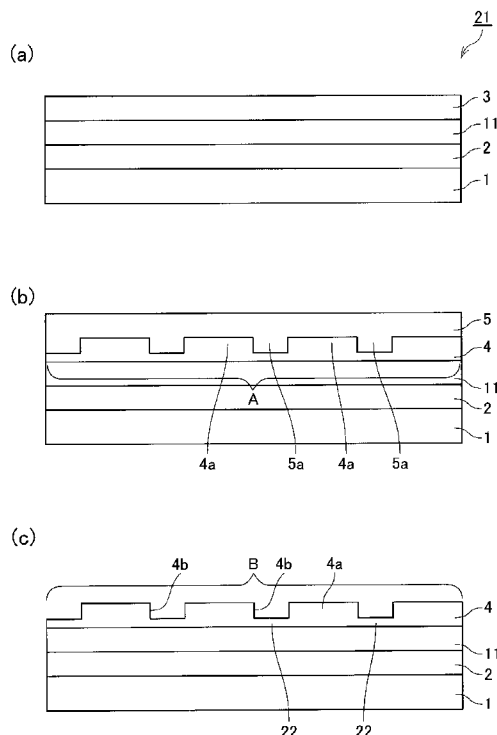
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

(54) Title: MANUFACTURING METHOD FOR OPTICAL ELEMENT

(54) 発明の名称: 光学素子の製造方法

[図4]



(57) Abstract: In the present invention, a design pattern is transcribed by contacting a mold 5 on which a design pattern A is formed, the design pattern A corresponding to a micro pattern, with a resin layer of an assembly comprising an optical material layer 2 having a metal oxide, an underlying layer 11 that has a metal or a metal silicide and that is provided on the optical material layer 2, and a resin layer 3 provided on the metal layer 11. By etching the resin layer 3 and the underlying layer 11, an aperture is formed in the resin layer and the underlying layer, exposing the optical material layer through this aperture. The optical material layer is etched with the underlying layer as a mask, forming a micro pattern.

(57) 要約: 金属酸化物からなる光学材料層2、光学材料層2上に設けられた金属または金属シリサイドからなる下地層11、およびこの金属11層上に設けられた樹脂層3を備えるアセンブリの樹脂層3に対して、微細パターンに対応する設計パターンAが形成されたモールド5を接触させて設計パターンを転写する。樹脂層3および下地層11をエッチングすることで樹脂層および下地層に開口を形成し、この開口から光学材料層を露出させる。下地層をマスクとして光学材料層をエッチングして微細パターンを形成する。

WO 2016/133161 A1



SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：光学素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、グレーティング素子などの光学素子の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 半導体レーザ素子が有する回折格子を形成する方法として、ナノインプリント（nano-imprinting）法を採用することが検討されている。回折格子の形成にナノインプリント法を採用することで、半導体レーザ等のデバイスの製造コストを低減させることができる等の利点がある。

[0003] ナノインプリント法によって回折格子を形成する際には、まず、回折格子を形成すべき半導体層上に樹脂層を形成する。そして、この回折格子の形状に対応した凹凸パターンを有するモールドをこの樹脂層に押し付け、その状態で樹脂層を硬化させる。これにより、モールドの凹凸パターンを樹脂層に転写する。その後、この樹脂層の形状を半導体層に転写することにより、半導体層に微細構造を形成する。

[0004] 特許文献 1 には、ナノインプリント法を用いた分布帰還型半導体レーザの製造方法が記載されている。この方法では、分布帰還型半導体レーザの回折格子のための半導体層のパターニングを、ナノインプリント法で行っている。

[0005] また、非特許文献 1、2 には、ナノインプリント技術を利用したサブ波長構造広帯域波長板の製作が記載されている。

[0006] 更に、非特許文献 3 には、光学デバイスを作製するためにナノインプリント技術を応用することが記載されている。こうした光学デバイスとしては、波長選択素子、反射制御素子、モス・アイ (Moth-Eye) 構造などが例示されている。

[0007] 例えば特許文献 3 には、ナノインプリント法によって回折格子を形成する

ための手順が述べられている。

ナノインプリント法によって例えば回折格子を形成する際には、まず、回折格子を形成すべき半導体層上に樹脂層を形成する。次に、この回折格子の形状に対応した凹凸パターンを有するモールドをこの樹脂層に押し付け、その状態で任意の波長のUV(紫外)光照射、または任意の温度条件下にさらすことにより、樹脂層を硬化させる。これにより、モールドの凹凸パターンを樹脂層に転写する。その後、ドライエッチング(アッシング: ashing)加工による樹脂の残膜除去の後、ドライエッチング加工を施すことでこの樹脂層の形状を半導体層に転写することにより、半導体層に微細構造を形成する。

[0008] この場合、前述したように、樹脂層にモールドのブラッググレーティングパターンを転写した後、ドライエッチング(アッシング)加工によって、樹脂の残膜を除去する必要がある。

[0009] 非特許文献4には、従来のナノインプリント技術においてはナノインプリント後の種々の工程の1つに樹脂残膜の除去が必要であることが述べられている。加工工程数を減らすための解決策として、ナノ電極リソグラフィ技術が提案されている(導電性モールドが基板にコンタクトした部分が酸化物パターンとして形成される)。

[0010] また、特許文献4には、従来の手順においてナノインプリント後の残膜除去(0003)および図8)を必要とすることを述べ、基材上に残膜がないか、または薄いパターンを形成可能な微細マスクパターンの形成方法を提供することを目的としている。具体的には、図1等記載の樹脂型の凹部にSOG等無機材料を埋め込めこんだもの(スピコート+エッチバック(etch back): 図1)を基材表面に吸着させ、樹脂型の離型を行うことで、従来のナノインプリントと残膜除去とを行うことと比べ、高精度な凹凸の形成を図っている。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1: 特開2013-016650

特許文献2: 特開2009-111423

特許文献3：特願2014-095138

特許文献4：特開2011-066273

非特許文献

- [0012] 非特許文献1：「KONICA MINOLTA TECHNOLOGY REPORT」 Vol. 2 (2005) 97～100頁「ナノインプリント技術を利用したサブ波長構造広帯域波長板の製作」
- 非特許文献2：「Synthesiology」 Vol. 1, No. 1 (2008) 24～30頁「高機能光学素子の低コスト製造へのチャレンジーガラスインプリント法によるサブ波長周期構造の実現ー」
- 非特許文献3：古田著、「ナノインプリント技術と光学デバイスへの応用」、月刊ディスプレイ 2007年6月号 54～61頁
- 非特許文献4：「新しい微細パターン転写技術」 NTT技術ジャーナル, 2008. 10, p 17-20

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] 本発明者は、支持基板上にクラッド層を介して光導波路層を形成し、光導波路層の表面に数百nmピッチの凹凸（ブラッググレーティングパターン）を形成することを試みた。
- [0014] しかし、樹脂層に微細パターンを転写した後の樹脂残膜をアッシングで除去し、次いで残留した樹脂マスクを利用して光学材料層をエッチングしてみると、微細パターンの転写精度が低下することがあった。すなわち、例えばブラッググレーティングを光学材料層に形成する場合には、凹部の形状精度が低くなり、また凹部を深く形成することが困難なことがあった。
- [0015] 本発明の課題は、インプリント法によって樹脂層にモールドの微細パターンを転写し、樹脂層をマスクとして光学材料層に微細パターンを形成するのに際して、光学材料層の形状精度を向上させ、より深い凹部を形成することを可能とすることである。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明は、微細パターンが形成された光学素子を製造する方法であって、金属酸化物からなる光学材料層、この光学材料層上に設けられた金属または金属シリサイドからなる下地層、およびこの下地層上に設けられた樹脂層を備えるアセンブリ(assembly)の前記樹脂層に対して、前記微細パターンに対応する設計パターンが形成されたモールドを接触させて前記設計パターンを転写する工程、

前記樹脂層および前記下地層をエッチングすることで前記樹脂層および前記下地層に開口を形成し、この開口から前記光学材料層を露出させる工程、および

前記下地層をマスクとして光学材料層をエッチングして前記微細パターンを形成する工程を有することを特徴とする。

発明の効果

[0017] 本発明者は、モールドの微細パターンが転写された樹脂層をマスクとして光学材料層をエッチングしたときに、光学材料層に形成される凹部の形状精度が低く、また凹部の深さに限界がある原因を検討した。この結果、光学材料層上に残留する不要な樹脂の残膜をアッシングで除去するときに、樹脂残膜の厚さに場所によるバラツキがあり、光学材料層のエッチング加工にもバラツキが生ずるものと考えられる。

[0018] しかも、これに加えて、光導波路などの光学素子には高い屈折率が要求されるので、光学材料層を構成する金属酸化物は、結果的に難加工性の材質からなるものが多い。このように、光学材料層が難加工性であることから、光学材料層をエッチングするときに、樹脂マスクの形状が劣化し易い。これらの原因があいまって、エッチングによって光学材料層に凹部を精度よく、深く形成することが困難となっていた。

[0019] 本発明者は、こうした知見を踏まえ、金属酸化物からなる光学材料層と、モールドの微細パターンを転写する樹脂層との間に、金属または金属シリサイドからなる下地層を介在させ、樹脂層と下地層とをエッチングして開口を

設け、下地層をマスクとしてその下の光学材料層をエッチングし、光学材料層に微細パターンを転写することを想到した。これによって、光学材料層上の樹脂残膜を除去するアッシングを実施する必要がなく、樹脂残膜の厚さの微細なバラツキや樹脂マスクの形状の劣化に起因する難加工性の光学材料層の凹部の形状の劣化を防止でき、凹部をより深く形成できるようになった。

[0020] なお、非特許文献4の方法では、新たなモールドの作製、電極、電源等の装置の導入が必要である。また、特許文献4の方法では、樹脂型の作製、樹脂型への材料の埋め込み、基材への吸着等の手間が生じる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1] (a) は、支持基板1、光学材料層2および樹脂層3からなるアセンブリ(ないし部品)20を示し、(b) は、樹脂層4にモールド5の設計パターンAを転写している状態を示し、(c) は、樹脂層に微細パターンBを転写した状態を示す。

[図2] (a) は、樹脂マスク7を利用して光学材料層をエッチングした状態を示し、(b) は、微細パターンCが形成された光学素子層6を示す。

[図3] 比較例で形成されたブラッググレーティングを示す写真である。

[図4] (a) は、支持基板1、光学材料層2、下地層11および樹脂層3からなるアセンブリ21を示し、(b) は、樹脂層にモールド5の設計パターンAを転写している状態を示し、(c) は、微細パターンBが転写された樹脂層4を示す。

[図5] (a) は、樹脂層13および下地層12をパターンニングし、開口13a、12aを形成した状態を示し、(b) は、下地層をマスクとして光学材料層15に微細パターンを形成した状態を示し、(c) は、下地層16を除去した状態を示す。

[図6] 実施例で形成されたブラッググレーティングを示す写真である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、適宜図面を参照しつつ、本発明を詳細に説明する。

図1～図3は比較例に係るものである。

まず、図 1 (a) に示すように、支持基板 1 上に光学材料層 2 を形成し、その上に樹脂層 3 を形成することで、アセンブリ 20 を得る。

[0023] 次いで、図 1 (b) に示すように、モールド 5 を樹脂層 3 に接させることで、モールドの設計パターン A を樹脂層に転写する。モールド 5 の設計パターン A は、例えば多数の周期的に形成された突起 5 a からなり、隣接する突起 5 a の間に樹脂 4 a が充填される。次いでモールド 5 を除去することにより、図 1 (c) に示すように、微細パターン B が転写された樹脂層 4 が得られる。4 a は突起であり、4 b は突起間の凹部である。

[0024] ここで、凹部 4 b 下には不要な樹脂が残膜 22 として残っているので、アッシングを行うことにより、樹脂残膜 22 を除去する。これによって樹脂層の凹部間から光学材料層を露出させる。次いで、図 2 (a) に示すように、樹脂層 7 をマスクとして光学材料層をエッチングし、光学材料層に凹部 6 b を形成する。次いで、樹脂層 7 を除去することにより、図 2 (b) に示すように、微細パターン C が転写された光学素子層 6 が得られる。6 a は突起である。

[0025] 図 3 には、比較例で得られたブラッググレーティングの形状を示す。凹部が湾曲した形状になっており、かつ深さにも限界があった。

[0026] ここで、樹脂残膜 22 の厚さに場所によるバラツキがあるため、光学材料層上に残留する不要な樹脂の残膜をアッシングで除去するときに、光学材料層まで到達する時間の変動し、高精度のエッチング加工の妨げとなっていると考えられる。更に、金属酸化物からなる光学材料層が難加工性であるので、樹脂マスク 7 のコーナーもエッチングされ、樹脂マスク 7 の形状精度が低くなる。このように、樹脂残膜の厚さにバラツキがあること、光学材料層 2 が難加工性であることと、樹脂マスクの形状が劣化することとがあいまって、エッチングによって光学材料層に凹部を精度よく、深く形成することが困難となっていた。

[0027] 図 4 ～図 6 は本発明実施例に係るものである。

まず、図 4 (a) に示すように、支持基板 1 上に光学材料層 2 を形成し、

その上に下地層 1 1 を形成し、その上に樹脂層 3 を形成することで、アセンブリ 2 1 を得る。

[0028] 次いで、図 4 (b) に示すように、モールド 5 を樹脂層に接させることで、モールドの設計パターン A を樹脂層に転写する。モールド 5 の設計パターン A は、例えば多数の周期的に形成された突起 5 a からなり、隣接する突起 5 a の間に樹脂 4 a が充填される。

[0029] 次いで、モールド 5 を除去することにより、図 4 (c) に示すように、微細パターン B が転写された樹脂層 4 が得られる。4 a は突起であり、4 b は突起間の凹部である。

ここで、凹部 4 b 下には不要な樹脂が残膜 2 2 として残っているが、本例では、樹脂残膜を除去するためのアッシングを行わない。

[0030] すなわち、この段階で樹脂層 4 および下地層 1 1 をエッチングする。エッチングによって、樹脂層 4 の全体が除去されていくが、残膜 2 2 のある凹部 4 b において最初に下地層 1 1 が露出し、下地層 1 1 のエッチングが始まる。この結果、図 5 (a) に示すように、樹脂層 1 3 には開口 1 3 b が形成され、開口 1 3 b 下では下地層 1 2 がエッチングされて開口 1 2 a が形成される。そして、開口 1 3 b、1 2 a から光学材料層 2 の表面 1 4 が露出する。

[0031] この段階では、樹脂残膜を除去するのと同時にその下の下地層の除去も進行させ、下地層のエッチングが主たる工程となる。従って、樹脂残膜の厚さにバラツキがあっても、下地層のエッチングを進行させる間にそのバラツキの影響が少なくなる。更に、金属または金属シリサイドからなる下地層は金属酸化物よりもエッチングし易いので、下地層のエッチングが進行する間に樹脂マスク 1 3 の形状が劣化することも防止できる。

[0032] 次いで、図 5 (b) に示すように、光学材料層をエッチングし、所定パターンの突起 1 5 b と凹部 1 5 a とを形成する。この段階のエッチングにより、樹脂層 1 3 が除去され、更にその下にあるマスクとして機能した下地層 1 2 も薄くなり、下地層 1 6 が残留している。下地層 1 6 には開口 1 6 a が形成されており、開口 1 6 a から凹部 1 5 a が露出している。

[0033] 次いで、残留した下地層 16 を除去することによって、図 5 (c) に示す光学素子層 15 を露出させる。光学素子層 15 には微細パターン D が形成されており、微細パターン D は、所定周期で形成された突起 15 b と凹部 15 a とからなる。

[0034] 本発明では、下地層 12 をマスクとして使用して金属酸化物をエッチングするが、この場合には金属または金属シリサイドのエッチングを抑制して金属酸化物のエッチングを促進するようなエッチング条件やエッチャントを利用できる。したがって、例えば図 6 に示すように、より深い凹部を高い形状精度で形成することができる。

[0035] 本発明の効果として、例えば凹部の形状については、ピッチ間距離が「想定ピッチ間距離 $\pm 0.5\text{nm}$ (1ピッチあたり平均)」に収まり、かつ金属酸化物のエッチング後の深さが「 100nm 以上の深さ $\pm 5\text{nm}$ 」、凹部テーパ角 70° 以上の構造を得ることができた。また、前述の通り、常法(ナノインプリント後のアッシングによる樹脂残膜の除去)を実施せずにエッチング工程を実施することが可能となった。

[0036] 以下、本発明の構成要素について更に述べる。

モールドの設計パターンのインプリントを行う際には、樹脂層 3 が熱可塑性樹脂からなる場合には、樹脂層 3 を樹脂の軟化点以上に加熱することによって樹脂層を軟化させ、モールドを押しつけて樹脂を変形させることができる。この後の冷却時に樹脂層 3 が硬化する。

[0037] 樹脂層 3 が熱硬化性樹脂からなる場合には、未硬化の樹脂層に対してモールドを押しつけて樹脂を変形させ、次いで樹脂層を樹脂の重合温度以上に加熱して硬化させることができる。樹脂層 3 を光硬化性樹脂によって形成した場合には、未硬化の樹脂層にモールドを押しつけて変形させ、設計パターンを転写し、樹脂層 3 に光を照射して硬化させることができる。

[0038] 支持基板の具体的材質は特に限定されず、ニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウム、 AlN 、 SiC 、 ZnO 、石英ガラスなどのガラス、合成石英、水晶、 Si などを例示することができる。ここで、支持基板の加工し易さと

いう観点からは、支持基板の材質は、石英ガラスなどのガラス、合成石英、水晶、Siであることが好ましい。

[0039] 支持基板の厚さは、ハンドリングの観点からは、 $250\mu\text{m}$ 以上が好ましく、また小型化という観点からは、 1mm 以下が好ましい。

光学材料層を構成する金属酸化物は、酸化珪素、酸化亜鉛、酸化タンタル、ニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、五酸化ニオブ、酸化マグネシウムの光学材料を例示できる。また、光学材料層の屈折率は、 1.7 以上が好ましく、 2 以上がさらに好ましい。

[0040] 光学材料層を構成する金属酸化物中には、光導波路の耐光損傷性を更に向上させるために、マグネシウム(Mg)、亜鉛(Zn)、スカンジウム(Sc)及びインジウム(In)からなる群より選ばれる1種以上の金属元素を含有させてもよく、この場合、マグネシウムが特に好ましい。また結晶中には、ドーパ成分として、希土類元素を含有させることができる。希土類元素としては、特にNd、Er、Tm、Ho、Dy、Prが好ましい。

[0041] 光学材料層の厚さは、特に限定されないが、光の伝搬損失を低減するという観点からは、 $0.5\sim 3\mu\text{m}$ が好ましい。

[0042] 光学材料層に接する下側クラッド層、上側クラッド層を設ける場合には、各クラッド層の厚さを厚くすることによって、伝搬光の支持基板への染み出しを抑制できるので、この観点からは、各クラッド層の厚さは $0.5\mu\text{m}$ 以上が好ましい。

[0043] 下側クラッド層および上側クラッド層を設ける場合には、光学材料層の材質よりも低い屈折率を有する材質から形成するが、たとえば酸化珪素、酸化タンタル、酸化亜鉛によって形成することができる。また、下側クラッド層や上側クラッド層にドーピングすることによって、その屈折率を調整することができる。こうしたドーパントとしては、P、B、Al、Gaを例示できる。

[0044] 樹脂層下に設ける下地層の材質は、金属または金属シリサイドである。

下地層を構成する金属としては、Ti、Cr、Mo、W、Ta、Si、Ni、Al、V、Fe、Nb、Re、Co、Pd、Ptおよびこれらの合金が挙げられる。

また、下地層を構成する金属シリサイドとしては、タングステンシリサイド、バナジウムシリサイド、鉄シリサイド、ニオブシリサイド、モリブデンシリサイド、レニウムシリサイド、クロムシリサイド、コバルトシリサイド、ニッケルシリサイド、パラジウムシリサイド、白金シリサイドが挙げられる。

特に好ましくは、下地層を構成する金属が、Ti, Cr, Ni, Alまたはこれらの合金である。

[0045] 光学材料層、下側クラッド層、上側クラッド層、下地層は、それぞれ、単層からなっていてよく、あるいは多層膜であっても良い。

[0046] また、光学材料層、下側クラッド層、上側クラッド層、下地層は、薄膜形成法によって成膜して形成してよい。こうした薄膜形成法としては、スパッタ、蒸着、CVDを例示できる。

[0047] 支持基板や光学材料層に形成する微細パターンとは、一周期が $10\mu\text{m}$ 以下のパターンを意味しており、一周期が $1\mu\text{m}$ 以下のパターンに対して特に効果的である。また、微細パターンの具体例としては、サブ波長構造広帯域波長板、波長選択素子、反射制御素子、モス・アイ構造、ブラッググレーティング、リッジ型光導波路などを例示できる。

[0048] 図5(a)に示すように、下地層をエッチングする際には、エッチング方法としては以下が好ましい。

すなわち、ドライエッチングをおこなう際のガス種を選択においては、樹脂のエッチレートと金属または金属シリサイドのエッチレートとの選択比が大きく、かつ金属酸化物層をエッチングしないものが好ましい。また、前記ガス種を用いたドライエッチング手法としては、ICP（誘導結合プラズマ）ドライエッチングを例示できる。ガス種としては、一例として、 BCl_3 、または Cl_2 等の塩素系ガスが候補として挙げられるが、フッ素系ガスを使用しても良い。

[0049] 本発明によれば、樹脂層および下地層をエッチングするのに際して、一回のエッチング工程で両者をエッチングすることができる。この際、樹脂層単

独で残膜処理（アッシング）は不要となる。ここで、一回のエッチング工程とは、アセンブリをエッチャントに接触させてエッチングを行い、アセンブリへのエッチャントの接触を終了するまでの工程を意味する。このエッチング工程中でガス種は同一であることが好ましいが、ガス種の種類や組成を変化させることも可能である。

[0050] また、図5（b）に示すように、下地層をマスクとして金属酸化物層をエッチングする際には、エッチング方法としては以下が好ましい。すなわちドライエッチングを行うのに際して、ガス種の選択においては、金属または金属シリサイドのエッチレートと金属酸化物のエッチレートとの選択比が大きいことが好ましい。また、前記ガス種を用いたドライエッチング手法としては、ICPドライエッチングがその手法として例示できる。一例として、CHF₃、またはC₂F₆等のフッ素系ガスが候補として挙げられるが、この限りではない。

実施例

[0051] （モールドの仕様）

モールドとして、以下のサンプルを準備した。具体的には、ArF液浸ステップ露光を使用してグレーティングモールドを作製した。グレーティングのピッチは200nmであり、深さは100nmであり、デューティー比は1:1である。また、転写領域の寸法は縦200 μ m×横200 μ mである。グレーティングのピッチ測定結果は、所望の200 $\pm$ 0.5nm以下となっている。

このモールドに対しては、HD-1101Z(ダイキン工業社製)を用いて、モールド表面に離型層を形成させた。

[0052] （実施例1）

図4、図5を参照しつつ説明した方法に従い、光学素子を試作した。

具体的には、 ϕ 6インチのSiからなる支持基板1上に、SiO₂からなる下側クラッド層を1.0 μ m成膜し、その上面にTa₂O₅からなる光学材料層2を1.0 μ m成膜した。更に、その上面にTiからなる下地層11（厚さ50nm）をスパッタにて成膜し、ナノインプリント樹脂層3を塗布してアセンブリ21を得た。

次いで、上記モールド5をプレス・紫外線硬化させ、離型させ、樹脂層にグレーティングマスクパターンBを形成した（図4（c））。

[0053] 次に、塩素系ガス(BCl_3)によるドライエッチングにて、樹脂マスクパターンをマスクとし、下地層11を光学材料層の表面までエッチングし、同時に樹脂の残膜を除去した（図5（a））。さらに、下地層12をマスクとし、光学材料層をフッ素系ガス(CHF_3)によってドライエッチングし、深さ100nmの深さまでエッチングを継続した。そして下地層の残りを除去した。

[0054] 以上により、200nmピッチ・深さ100nm・デューティ比1:1のブラッググレーティングが形成された。このグレーティング部については、Ta205表面基準から下方に有る形状となっている。

[0055] 縦 $200\mu\text{m}$ ×横 $200\mu\text{m}$ の転写領域内のピッチ測定を、 $\pm 0.04\text{nm}$ 以下の高精度測定が可能なAFM及びレーザーによる回折光を用いた測定機により実施した。この結果、 $\phi 6$ インチウェハ面内全てにおいて、転写領域の小さい（パターン密度が小さな）グレーティングでも、 $200\pm 0.2\text{nm}$ の超高精度な所望ピッチが得られた。

得られたブラッググレーティングのSEM写真を図6に示す（倍率100,000倍）。深い凹部が形成されており、かつ凹部の形状が矩形に近いことがわかる。

[0056] （比較例1）

図1、図2を参照しつつ説明した方法にしたがって、グレーティング素子を試作した。

すなわち、 $\phi 6$ インチのSiからなる支持基板1上に、 SiO_2 からなる下側クラッド層を $1.0\mu\text{m}$ 成膜し、その上面にTa205からなる光学材料層2（厚さ $1.0\mu\text{m}$ ）をスパッタにて成膜し、ナノインプリント樹脂層3を塗布してアセンブリ20を得た（図1（a））。次いで、上記モールドをプレス・紫外線硬化させ、離型させて、樹脂層4にグレーティングマスクパターンBを形成した後（図1（c））、プラズマアッシングにより、樹脂残膜22を除去した。

[0057] 次に、樹脂層7をマスクとしてフッ素系ガス(CHF_3)により光学材料層2のド

ライエッチングを実施した（図2（a））。

[0058] 以上の結果、縦 $200\mu\text{m}$ ×横 200nm の転写領域が点在したパターン密度が小さいブラッググレーティング(200nm ピッチ・深さ 100nm ・Duty比1:1)を形成することができなかった。

すなわち、得られたブラッググレーティングのSEMを図3に示す（倍率100,000倍）。凹部の深さが 50nm 程度しかなく、かつ凹部の輪郭が丸く湾曲していることがわかる。

[0059] このように、本発明によれば、従来のナノインプリント工程における残膜除去工程を経ることなく、ナノインプリント直後の樹脂の凹凸形状と同等の形状精度で凹凸が形成された回折格子を得ることが可能となった。

[0060] （実施例2）

実施例1において、下地層の材質をクロムに変更した。この結果、実施例1とほぼ同等の形状のブラッググレーティングが形成された。

[0061] （実施例3）

実施例1において、下地層の材質をニッケルに変更した。この結果、実施例1とほぼ同等の形状のブラッググレーティングが形成された。

[0062] （実施例4）

実施例1において、下地層の材質をアルミニウムに変更した。この結果、実施例1とほぼ同等の形状のブラッググレーティングが形成された。

[0063] （実施例5）

実施例1において、下地層の材質をタングステンシリサイド(WSi_x)に変更した。この結果、実施例1とほぼ同等の形状のブラッググレーティングが形成された。このグレーティング部については、Ta205表面基準から下方に有る形状となっている。

また、縦 $200\mu\text{m}$ ×横 $200\mu\text{m}$ の転写領域内のピッチ測定においても、実施例1と同等の所望ピッチが得られた。

請求の範囲

- [請求項1] 微細パターンが形成された光学素子を製造する方法であって、
金属酸化物からなる光学材料層、この光学材料層上に設けられた金属または金属シリサイドからなる下地層、およびこの下地層上に設けられた樹脂層を備えるアセンブリの前記樹脂層に対して、前記微細パターンに対応する設計パターンが形成されたモールドを接触させて前記設計パターンを転写する工程、
前記樹脂層および前記下地層をエッチングすることで前記樹脂層および前記下地層に開口を形成し、この開口から前記光学材料層を露出させる工程、および
前記下地層をマスクとして前記光学材料層をエッチングして前記微細パターンを形成する工程
を有することを特徴とする、光学素子の製造方法。
- [請求項2] 前記樹脂層を残膜処理することなくエッチングすることを特徴とする、請求項1記載の方法。
- [請求項3] 同一ガス種を用いて前記樹脂層および前記下地層をエッチングすることを特徴とする、請求項1または2記載の方法。
- [請求項4] 前記樹脂層が、紫外線硬化型樹脂、熱硬化型樹脂または電子線硬化型樹脂からなることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一つの請求項に記載の方法。
- [請求項5] 前記アセンブリが、前記光学材料層を支持する支持基板を備えていることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一つの請求項に記載の方法。
- [請求項6] 前記微細パターンが、サブ波長構造、広帯域波長板、波長選択素子、反射制御素子、モス・アイ構造またはブラッググレーティングを形成することを特徴とする、請求項1～5のいずれか一つの請求項に記載の方法。
- [請求項7] 前記下地層が金属からなることを特徴とする、請求項1～6のい

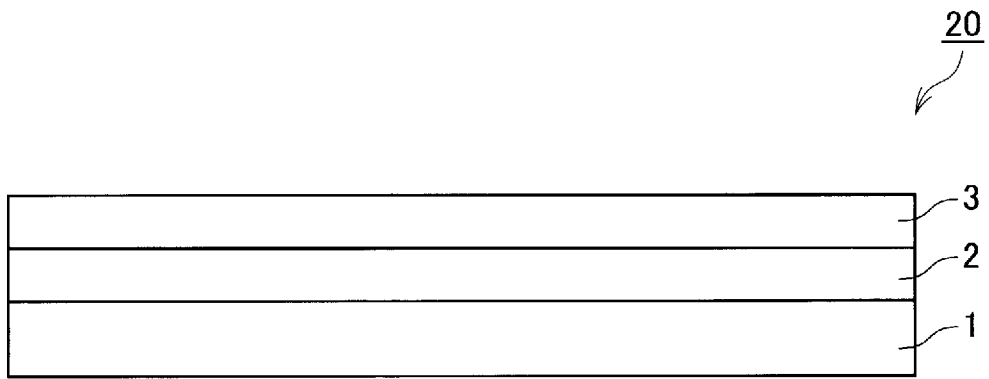
れか一つの請求項に記載の方法。

[請求項8] 前記下地層が金属シリサイドからなることを特徴とする、請求項 1～6 のいずれか一つの請求項に記載の方法。

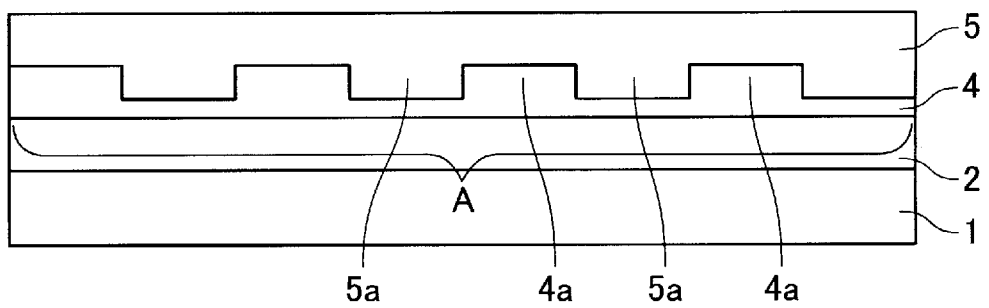
[請求項9] 前記下地層がタングステンシリサイドからなることを特徴とする、請求項 8 記載の方法。

[図1]

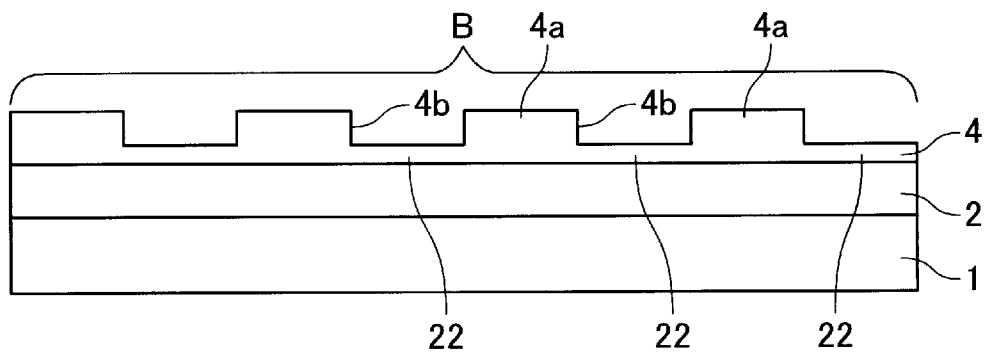
(a)



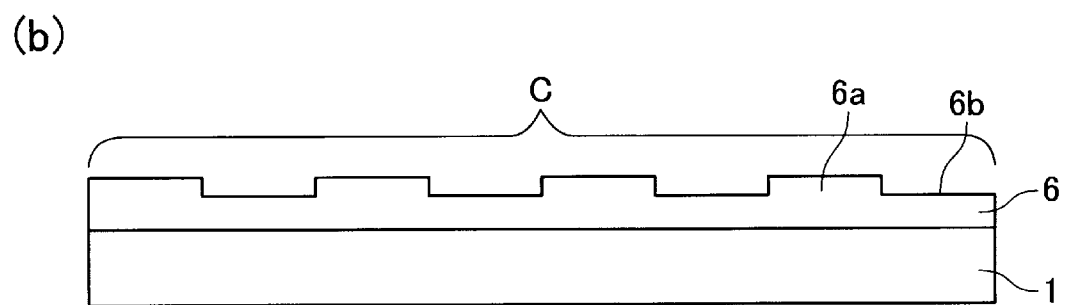
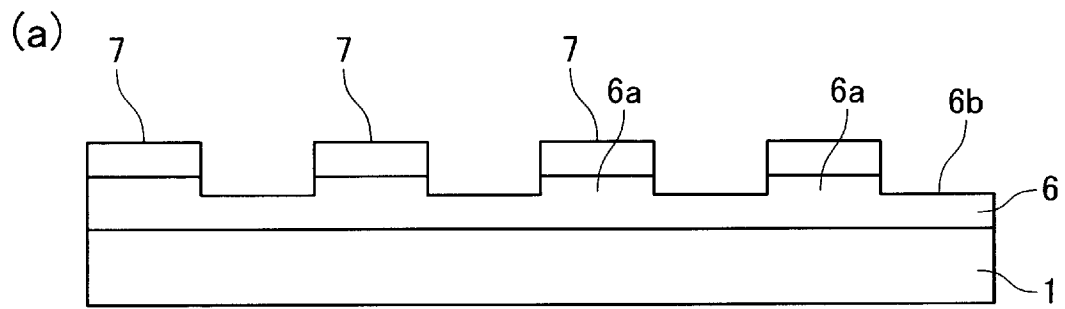
(b)



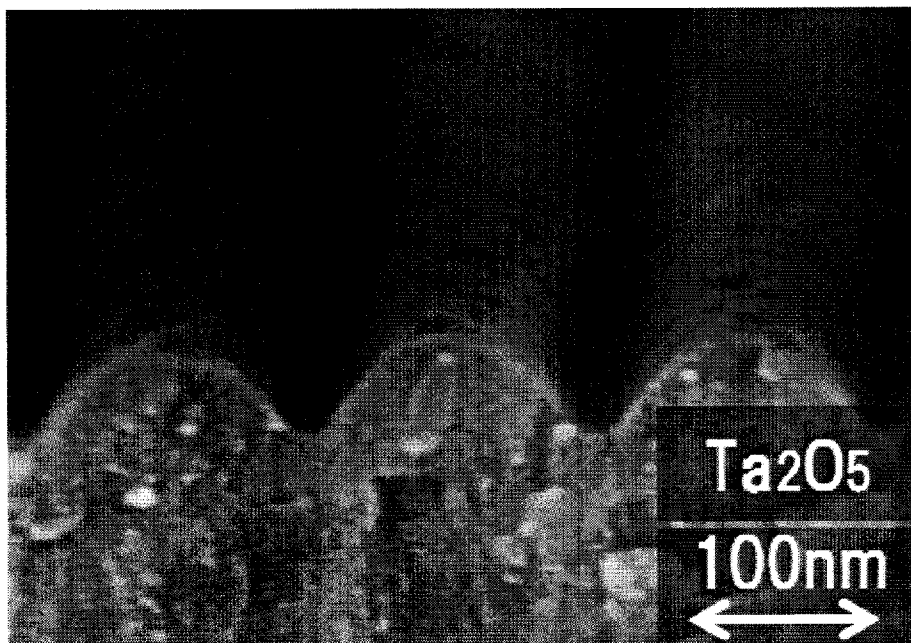
(c)



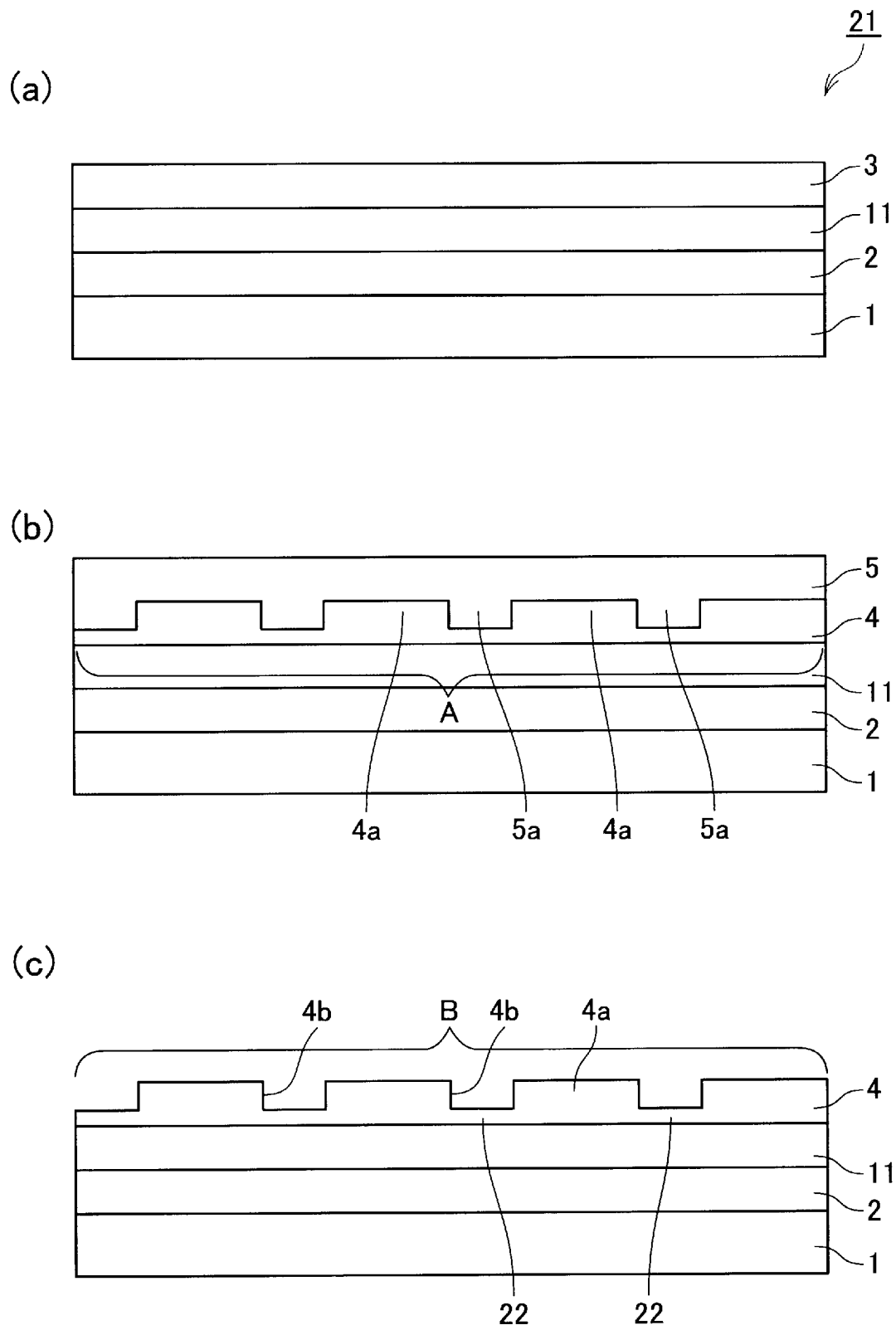
[図2]



[図3]

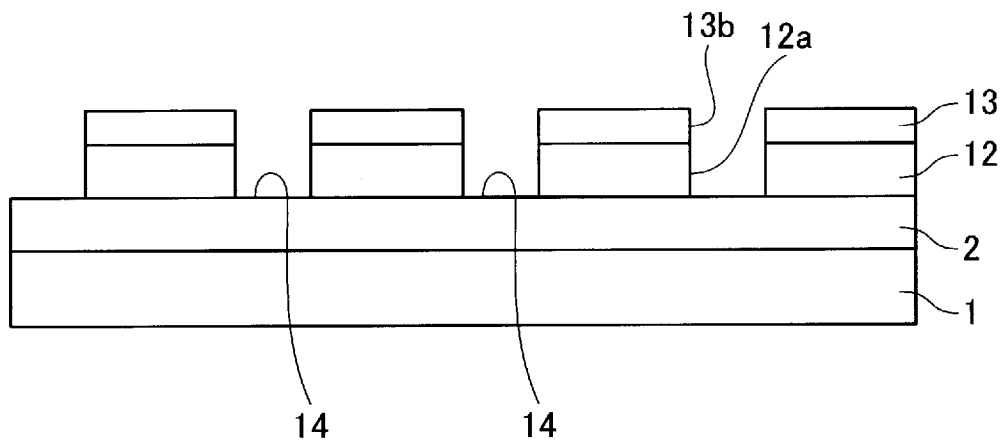


[図4]

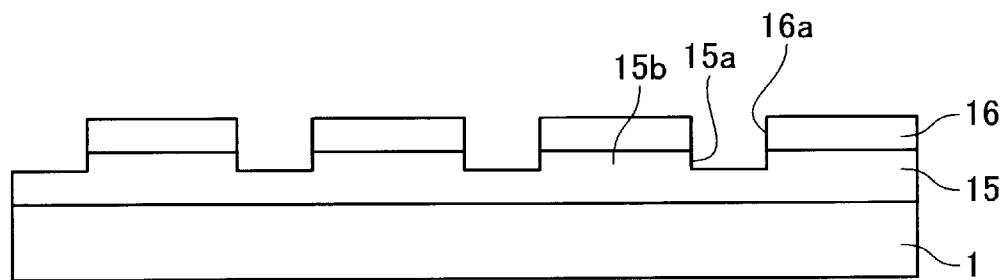


[図5]

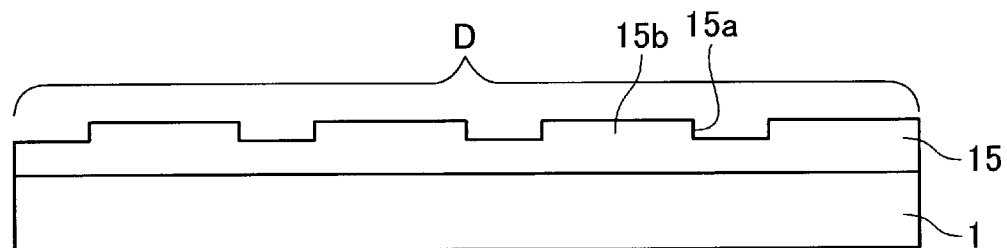
(a)



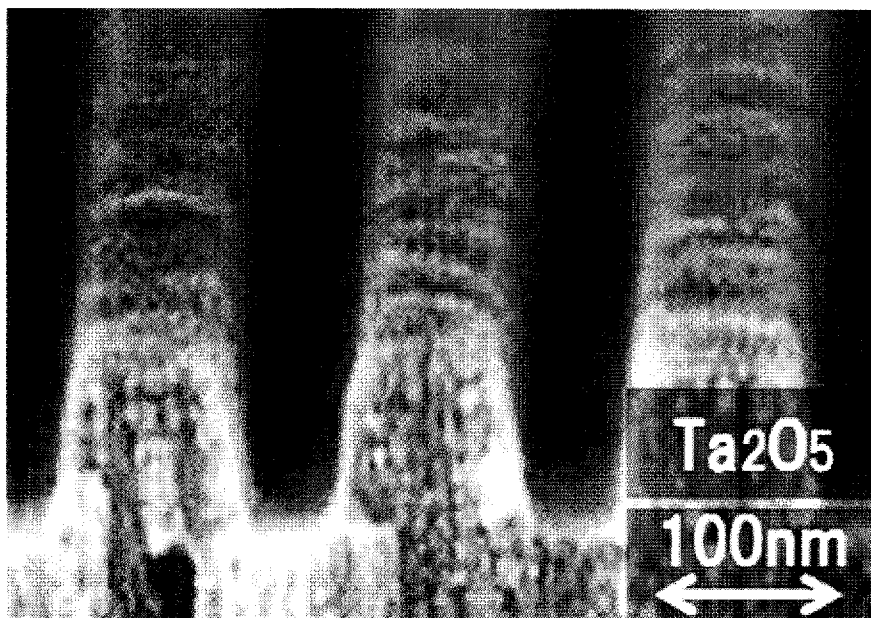
(b)



(c)



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/054713

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/18(2006.01)i, B29C59/02(2006.01)i, G02B1/118(2015.01)i, H01L21/027(2006.01)i, B29L11/00(2006.01)n

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)

G02B5/18, B29C59/02, G02B1/118, H01L21/027, B29L11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-067084 A (Tohoku University), 18 April 2013 (18.04.2013), paragraphs [0024], [0031], [0032], [0042], [0057], [0065], [0080]; fig. 3, 6 (Family: none)	1-7 8-9
X Y	JP 2014-103294 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 05 June 2014 (05.06.2014), paragraphs [0019], [0065] to [0068] (Family: none)	1-7 8-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family 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 application or patent 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
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 May 2016 (11.05.16)

Date of mailing of the international search report
24 May 2016 (24.05.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/054713

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	JP 2015-084408 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 30 April 2015 (30.04.2015), paragraphs [0022] to [0024], [0027], [0028], [0030]; examples; fig. 1, 2 & JP 2015-222836 A & WO 2016/021223 A	1-6, 8-9
P, Y	JP 2015-195278 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 05 November 2015 (05.11.2015), paragraphs [0003], [0038]; example 3 (Family: none)	1-6, 8-9
X Y	WO 2014/024423 A1 (Fujifilm Corp.), 13 February 2014 (13.02.2014), paragraphs [0088], [0089]; fig. 6 & JP 2014-36042 A & TW 201411695 A	1-7 8-9
X Y	JP 2014-112655 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 19 June 2014 (19.06.2014), paragraphs [0031] to [0041], [0045], [0061] to [0068]; fig. 1, 2 (Family: none)	1-7 8-9
X Y	JP 2015-019077 A (Hoya Corp.), 29 January 2015 (29.01.2015), paragraphs [0024] to [0049]; fig. 1 (Family: none)	1-7 8-9
Y	JP 2014-187240 A (Seiko Epson Corp.), 02 October 2014 (02.10.2014), paragraph [0076] (Family: none)	8-9
Y	JP 2011-251404 A (Robert Bosch GmbH), 15 December 2011 (15.12.2011), paragraphs [0020], [0021] & US 2011/0292529 A1 paragraphs [0045], [0046] & DE 102010029539 A	8-9
A	JP 2014-053407 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 20 March 2014 (20.03.2014), entire text; all drawings (Family: none)	1-9
A	JP 2015-035509 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 19 February 2015 (19.02.2015), entire text; all drawings (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/18(2006.01)i, B29C59/02(2006.01)i, G02B1/118(2015.01)i, H01L21/027(2006.01)i, B29L11/00(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. G02B5/18, B29C59/02, G02B1/118, H01L21/027, B29L11/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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）

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 請求項の番号
X Y	JP 2013-067084 A（国立大学法人東北大学）2013.04.18, [0024]、[0031]、[0032]、[0042]、[0057]、 [0065]、[0080]、図3、6（ファミリーなし）	1 - 7 8 - 9
X Y	JP 2014-103294 A（大日本印刷株式会社）2014.06.05, [0019]、[0065] - [0068]（ファミリーなし）	1 - 7 8 - 9

☑ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

1 1 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

吉川 陽吾

2 0

9 8 1 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

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 請求項の番号
P, Y	JP 2015-084408 A (大日本印刷株式会社) 2015. 04. 30, [0 0 2 2] - [0 0 2 4], [0 0 2 7], [0 0 2 8], [0 0 3 0], 実施例、図 1、2 & JP 2015-222836 A & WO 2016/021223 A	1 - 6、8 - 9
P, Y	JP 2015-195278 A (凸版印刷株式会社) 2015. 11. 05, [0 0 0 3], [0 0 3 8], 実施例 3 (ファミリーなし)	1 - 6、8 - 9
X Y	WO 2014/024423 A1 (富士フイルム株式会社) 2014. 02. 13, [0 0 8 8], [0 0 8 9], 図 6 & JP 2014-36042 A & TW 201411695 A	1 - 7 8 - 9
X Y	JP 2014-112655 A (大日本印刷株式会社) 2014. 06. 19, [0 0 3 1] - [0 0 4 1], [0 0 4 5], [0 0 6 1] - [0 0 6 8], 図 1、2 (ファミリーなし)	1 - 7 8 - 9
X Y	JP 2015-019077 A (HOYA株式会社) 2015. 01. 29, [0 0 2 4] - [0 0 4 9], 図 1 (ファミリーなし)	1 - 7 8 - 9
Y	JP 2014-187240 A (セイコーエプソン株式会社) 2014. 10. 02, [0 0 7 6] (ファミリーなし)	8 - 9
Y	JP 2011-251404 A (ローベルト ボツシュ ゲゼルシャフト ミット ベシユレンク テル ハフツング) 2011. 12. 15, [0 0 2 0], [0 0 2 1] & US 2011/0292529 A1, [0045], [0046] & DE 102010029539 A	8 - 9
A	JP 2014-053407 A (大日本印刷株式会社) 2014. 03. 20, 全文全図 (ファミリーなし)	1 - 9
A	JP 2015-035509 A (大日本印刷株式会社) 2015. 02. 19, 全文全図 (ファミリーなし)	1 - 9