(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7532020号
(P7532020)

(45)発行日　令和6年8月13日(2024.8.13)

(24)登録日　令和6年8月2日(2024.8.2)

(51)国際特許分類

		FI		
Ｇ０２Ｂ	*1/111(2015.01)*	Ｇ０２Ｂ	1/111	
Ｂ３２Ｂ	*15/085(2006.01)*	Ｂ３２Ｂ	15/085	Ｚ

請求項の数　11　（全21頁）

(21)出願番号　特願2019-163975(P2019-163975)
(22)出願日　令和1年9月9日(2019.9.9)
(65)公開番号　特開2020-166225(P2020-166225A)
(43)公開日　令和2年10月8日(2020.10.8)
審査請求日　令和4年5月17日(2022.5.17)
審判番号　不服2023-21485(P2023-21485/J1)
審判請求日　令和5年12月18日(2023.12.18)
(31)優先権主張番号　特願2019-60789(P2019-60789)
(32)優先日　平成31年3月27日(2019.3.27)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願2018-184258(P2018-184258)
(32)優先日　平成30年9月28日(2018.9.28)
最終頁に続く

(73)特許権者　000236436
浜松ホトニクス株式会社
静岡県浜松市中央区市野町１１２６番地の１
(73)特許権者　000003001
帝人株式会社
大阪府大阪市北区中之島三丁目２番４号
(74)代理人　100088155
弁理士　長谷川 芳樹
(74)代理人　100113435
弁理士　黒木 義樹
(74)代理人　100140442
弁理士　柴山 健一
(74)代理人　100186761
弁理士　上村 勇太
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　テラヘルツ波用光学素子及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
シリコン表面を有する光学部品と、
シクロオレフィン系ポリマーを主成分とする有機樹脂、及び当該有機樹脂に分散される無機粒子を有する反射防止膜と、
前記反射防止膜の厚さ方向において前記光学部品および前記反射防止膜の間に位置し、前記光学部品の前記シリコン表面および前記反射防止膜を接着する接着層と、
を備え、
前記接着層は、熱変性されたオレフィン系ポリマーを含み、
前記接着層に含まれる前記熱変性されたオレフィン系ポリマーの酸素含有量は、０．３％以上である、
テラヘルツ波用光学素子。
【請求項２】
光学部品と、
シクロオレフィン系ポリマーを主成分とする有機樹脂、及び当該有機樹脂に分散される無機粒子を有する反射防止膜と、
前記反射防止膜の厚さ方向において前記光学部品および前記反射防止膜の間に位置し、前記光学部品の表面および前記反射防止膜を接着する接着層と、
を備え、
前記接着層は、熱変性されたオレフィン系ポリマーを含み、

前記接着層に含まれる前記熱変性されたオレフィン系ポリマーの酸素含有量は、０．３％以上である、
テラヘルツ波用光学素子。
【請求項３】
前記反射防止膜の単位体積あたりにおいて前記無機粒子が占める体積の割合は、前記厚さ方向において前記光学部品に近いほど高い、請求項１又は２に記載のテラヘルツ波用光学素子。
【請求項４】
前記反射防止膜は、前記厚さ方向において互いに積層される複数の層を有し、
前記複数の層のそれぞれは、前記シクロオレフィン系ポリマーを主成分とする前記有機樹脂、及び当該有機樹脂に分散される前記無機粒子を含み、
前記層の単位体積あたりにおいて前記無機粒子が占める体積の割合は、前記厚さ方向において前記光学部品に近い前記層ほど高い、請求項３に記載のテラヘルツ波用光学素子。
【請求項５】
前記反射防止膜は、前記厚さ方向において前記光学部品に対向する第１表面と、前記第１表面の反対側に位置する第２表面とを有し、
前記第２表面上に位置し、複数の気泡を含む気泡含有層をさらに備える、請求項１～４のいずれか一項に記載のテラヘルツ波用光学素子。
【請求項６】
前記気泡含有層の表面は、凹凸形状を呈する、請求項５に記載のテラヘルツ波用光学素子。
【請求項７】
前記反射防止膜は、前記厚さ方向において前記光学部品に対向する第１表面と、前記第１表面の反対側に位置する第２表面とを有し、
前記第２表面は、凹凸形状を呈する、請求項１～４のいずれか一項に記載のテラヘルツ波用光学素子。
【請求項８】
前記接着層の厚さは、１ｎｍ以上１００μｍ以下である、請求項１～７のいずれか一項に記載のテラヘルツ波用光学素子。
【請求項９】
前記無機粒子は、シリコン粒子、酸化チタン粒子、もしくはダイヤモンド粒子である、請求項１～８のいずれか一項に記載のテラヘルツ波用光学素子。
【請求項１０】
シリコン表面を有する光学部品を準備する工程と、
前記光学部品の前記シリコン表面にオレフィン系ポリマーを含む接着層を形成する工程と、
前記接着層に含まれる前記オレフィン系ポリマーを加熱により熱変性させ、前記接着層を前記シリコン表面に密着させる工程と、
熱変性された前記オレフィン系ポリマーを含む前記接着層を介して、シクロオレフィン系ポリマーを主成分とする有機樹脂、及び当該有機樹脂に分散される無機粒子を有する反射防止膜を、前記光学部品に接着する工程と、
を備える、テラヘルツ波用光学素子の製造方法。
【請求項１１】
光学部品を準備する工程と、
前記光学部品の表面にオレフィン系ポリマーを含む接着層を形成する工程と、
前記接着層に含まれる前記オレフィン系ポリマーを加熱により熱変性させ、前記接着層を前記表面に密着させる工程と、
熱変性された前記オレフィン系ポリマーを含む前記接着層を介して、シクロオレフィン系ポリマーを主成分とする有機樹脂、及び当該有機樹脂に分散される無機粒子を有する反射防止膜を、前記光学部品に接着する工程と、

を備える、テラヘルツ波用光学素子の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、テラヘルツ波用光学素子及びその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、テラヘルツ帯の電磁波（テラヘルツ波）を用いる非破壊及び非接触検査技術などを実現するため、テラヘルツ帯で利用可能な光学素子（例えば、レンズ、偏光子等）が開発されている。下記非特許文献１には、テラヘルツ波の完全吸収体（アブソーバ）が開示されている。下記非特許文献１には、酸化チタン微粒子あるいは中空のポリスチレン小球体によって屈折率が調整された反射防止膜が、高ドープシリコン基板上に設けられる態様が開示されている。シリコン基板に反射防止膜を良好に密着させる観点から、反射防止膜の主成分としてエポキシ系ポリマーが用いられている。
【先行技術文献】
【非特許文献】
【０００３】
【文献】Gongjie Xu, et al., "0.1-20THz ultra-broadband perfect absorber via a flat multi-layer structure," Optics Express 24, 23177 (2016)
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
エポキシ系ポリマーは、テラヘルツ波を吸収する性質を示す。このため、テラヘルツ波を透過させるべき光学素子に対して上記非特許文献１にて開示される反射防止膜を適用すると、不都合が生じることがある。
【０００５】
本発明の一側面は、テラヘルツ波に対して良好な透過性を示す反射防止膜を有するテラヘルツ波用光学素子及びその製造方法を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
本発明の一側面に係るテラヘルツ波用光学素子は、シリコン表面を有する光学部品と、シクロオレフィン系ポリマーを主成分とする有機樹脂、及び当該有機樹脂に分散される無機粒子を有する反射防止膜と、反射防止膜の厚さ方向において光学部品および反射防止膜の間に位置し、光学部品のシリコン表面および反射防止膜を接着する接着層と、を備え、接着層は、熱変性されたオレフィン系ポリマーを含む。
【０００７】
このテラヘルツ波用光学素子によれば、反射防止膜に含まれる有機樹脂は、シクロオレフィン系ポリマーを主成分としている。この反射防止膜は、エポキシ系ポリマーを主成分とする有機樹脂を用いた場合よりも、テラヘルツ波に対して良好な透過性を示す。一方、シクロオレフィン系ポリマーは、エポキシ系ポリマーよりもシリコンに対する密着性が悪い傾向にある。このため、単にシリコン表面上に対してシクロオレフィン系ポリマーを主成分とする有機樹脂を有する反射防止膜を形成した場合、当該反射防止膜が良好に形成されないおそれがある。これに対して上記テラヘルツ波用光学素子によれば、反射防止膜と、光学部品のシリコン表面とは、熱変性されたオレフィン系ポリマーを含む接着層によって互いに接着されている。熱変性されたオレフィン系ポリマーは、テラヘルツ波に対する透過性を維持しつつ、シリコンに対する密着性が向上したものである。このような熱変性されたオレフィン系ポリマーを含む接着層を用いることによって、当該接着層によるテラヘルツ波の吸収を抑制しつつ、上記反射防止膜をシリコン表面上に良好に固定できる。したがって、テラヘルツ波に対して良好な透過性を示す反射防止膜を有するテラヘルツ波用光学素子を信頼性よく提供できる。

【０００８】
本発明の他の一側面に係るテラヘルツ波用光学素子は、光学部品と、シクロオレフィン系ポリマーを主成分とする有機樹脂、及び当該有機樹脂に分散される無機粒子を有する反射防止膜と、反射防止膜の厚さ方向において光学部品および反射防止膜の間に位置し、光学部品の表面および反射防止膜を接着する接着層と、を備え、接着層は、熱変性されたオレフィン系ポリマーを含む。
【０００９】
このテラヘルツ波用光学素子によれば、反射防止膜に含まれる有機樹脂は、シクロオレフィン系ポリマーを主成分としている。この反射防止膜は、エポキシ系ポリマーを主成分とする有機樹脂を用いた場合よりも、テラヘルツ波に対して良好な透過性を示す。一方、シクロオレフィン系ポリマーを主成分とする有機樹脂を有する反射防止膜を光学部品上に形成するとき、エポキシ系ポリマーを主成分とする有機樹脂を有する反射防止膜を用いる場合と異なり、光学部品の表面を構成する材料によっては、当該表面上に上記反射防止膜が良好に形成されないおそれがある。これに対して上記テラヘルツ波用光学素子によれば、反射防止膜と、光学部品の表面とは、熱変性されたオレフィン系ポリマーを含む接着層によって互いに接着されている。熱変性されたオレフィン系ポリマーは、オレフィン系ポリマー等の有機樹脂だけでなく、熱変性されていないオレフィン系ポリマーが密着しにくい材料に対しても良好な密着性を示す傾向にある。加えて、熱変性されたオレフィン系ポリマーは、テラヘルツ波に対して良好な透過性を示す。このような熱変性されたオレフィン系ポリマーを含む接着層を用いることによって、当該接着層によるテラヘルツ波の吸収を抑制しつつ、上記反射防止膜を光学部品の表面上に良好に固定できる。したがって、テラヘルツ波に対して良好な透過性を示す反射防止膜を有するテラヘルツ波用光学素子を信頼性よく提供できる。
【００１０】
反射防止膜の単位体積あたりにおいて無機粒子が占める体積の割合は、厚さ方向において光学部品に近いほど高くてもよい。この場合、厚さ方向において光学部品に近いほど反射防止膜の屈折率をシリコンに近づけることができるので、シリコン表面におけるテラヘルツ波の反射を抑制できる。
【００１１】
反射防止膜は、厚さ方向において互いに積層される複数の層を有し、複数の層のそれぞれは、シクロオレフィン系ポリマーを主成分とする有機樹脂、及び当該有機樹脂に分散される無機粒子を含み、層の単位体積あたりにおいて無機粒子が占める体積の割合は、厚さ方向において光学部品に近い層ほど高くてもよい。この場合、厚さ方向において光学部品に近いほど反射防止膜の屈折率をシリコンに近づけることができるので、シリコン表面におけるテラヘルツ波の反射を抑制できる。加えて、厚さ方向における反射防止膜の屈折率を、容易かつ確実に段階的に変化できる。
【００１２】
反射防止膜は、厚さ方向において光学部品に対向する第１表面と、第１表面の反対側に位置する第２表面とを有し、上記テラヘルツ波用光学素子は、第２表面上に位置し、複数の気泡を含む気泡含有層をさらに備えてもよい。この場合、反射防止膜の第２表面におけるテラヘルツ波の反射を気泡含有層によって良好に抑制できる。加えて、気泡含有層の表面は、凹凸形状を呈してもよい。この場合、気泡含有層の表面におけるテラヘルツ波の反射を良好に抑制できる。
【００１３】
反射防止膜は、厚さ方向において光学部品に対向する第１表面と、第１表面の反対側に位置する第２表面とを有し、第２表面は、凹凸形状を呈してもよい。この場合、反射防止膜の第２表面におけるテラヘルツ波の反射を抑制できる。
【００１４】
接着層の厚さは、１ｎｍ以上１００μｍ以下でもよい。この場合、接着層を介して反射防止膜をシリコン表面上に良好に固定すると共に、接着層によるテラヘルツ波の吸収を良

好に抑制できる。

【００１５】

無機粒子は、シリコン粒子もしくは酸化チタン粒子であってもよい。この場合、反射防止膜によるテラヘルツ波の吸収を抑制しつつ、無機粒子による反射防止膜の屈折率の調整が可能になる。

【００１６】

本発明のまた他の一側面に係るテラヘルツ波用光学素子の製造方法は、シリコン表面を有する光学部品を準備する工程と、光学部品のシリコン表面にオレフィン系ポリマーを含む接着層を形成する工程と、接着層に含まれるオレフィン系ポリマーを加熱により熱変性させ、接着層をシリコン表面に密着させる工程と、熱変性されたオレフィン系ポリマーを含む接着層を介して、シクロオレフィン系ポリマーを主成分とする有機樹脂、及び当該有機樹脂に分散される無機粒子を有する反射防止膜を、光学部品に接着する工程と、を備える。

【００１７】

シクロオレフィン系ポリマーは、エポキシ系ポリマーよりもテラヘルツ波に対して良好な透過性を示す一方で、シリコンとの密着性が悪い傾向にある。このため、単にシリコン表面上に対してシクロオレフィン系ポリマーを主成分とする有機樹脂を有する反射防止膜を形成した場合、当該反射防止膜が良好に形成されないおそれがある。これに対して上記製造方法によれば、加熱により熱変性されたオレフィン系ポリマーを含む接着層を光学部品のシリコン表面に密着させた後、当該接着層を介して上記反射防止膜を光学部品に接着する。熱変性されたオレフィン系ポリマーは、テラヘルツ波に対する透過性を維持しつつ、シリコンに対する密着性が向上したものである。このような熱変性されたオレフィン系ポリマーを含む接着層を用いることによって、当該接着層によるテラヘルツ波の吸収を抑制しつつ、上記反射防止膜をシリコン表面上に良好に固定できる。したがって、テラヘルツ波に対して良好な透過性を示す反射防止膜を有するテラヘルツ波用光学素子を信頼性よく製造できる。

【００１８】

本発明のさらに他の一側面に係るテラヘルツ波用光学素子の製造方法は、光学部品を準備する工程と、光学部品の表面にオレフィン系ポリマーを含む接着層を形成する工程と、接着層に含まれるオレフィン系ポリマーを加熱により熱変性させ、接着層を表面に密着させる工程と、熱変性されたオレフィン系ポリマーを含む接着層を介して、シクロオレフィン系ポリマーを主成分とする有機樹脂、及び当該有機樹脂に分散される無機粒子を有する反射防止膜を、光学部品に接着する工程と、を備える。

【００１９】

シクロオレフィン系ポリマーは、エポキシ系ポリマーよりもテラヘルツ波に対して良好な透過性を示す。一方、シクロオレフィン系ポリマーを主成分とする有機樹脂を有する反射防止膜を光学部品上に形成するとき、エポキシ系ポリマーを主成分とする有機樹脂を有する反射防止膜を用いる場合と異なり、光学部品の表面を構成する材料によっては、当該表面上に上記反射防止膜が良好に形成されないおそれがある。これに対して上記製造方法によれば、加熱により熱変性されたオレフィン系ポリマーを含む接着層を光学部品の表面に密着させた後、当該接着層を介して上記反射防止膜を光学部品に接着する。熱変性されたオレフィン系ポリマーは、オレフィン系ポリマー等の有機樹脂だけでなく、熱変性されていないオレフィン系ポリマーが密着しにくい材料に対しても良好な密着性を示す傾向にある。加えて、熱変性されたオレフィン系ポリマーは、テラヘルツ波に対して良好な透過性を示す。このような熱変性されたオレフィン系ポリマーを含む接着層を用いることによって、当該接着層によるテラヘルツ波の吸収を抑制しつつ、上記反射防止膜を光学部品の表面上に良好に固定できる。したがって、テラヘルツ波に対して良好な透過性を示す反射防止膜を有するテラヘルツ波用光学素子を信頼性よく提供できる。

【発明の効果】

【００２０】

本発明の一側面によれば、テラヘルツ波に対して良好な透過性を示す反射防止膜を有するテラヘルツ波用光学素子及びその製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【００２１】

【図１】図１は、実施形態に係る光学素子の概略断面図を示す。

【図２】図２は、実施形態に係る光学素子の製造方法を説明するためのフローチャートである。

【図３】図３は、第１変形例に係る光学素子の概略断面図を示す。

【図４】図４（ａ）は、第２変形例に係る光学素子の概略断面図を示し、図４（ｂ）は、第２変形例に係る光学素子の表面の一例を示す。

【図５】図５は、第３変形例に係る光学素子の概略断面図を示す。

【図６】図６は、第４変形例に係る光学素子の概略断面図を示す。

【図７】図７は、第５変形例に係る光学素子の概略断面図を示す。

【発明を実施するための形態】

【００２２】

以下、添付図面を参照して、本発明の一側面の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、以下の説明において、同一要素又は同一機能を有する要素には、同一符号を用いることとし、重複する説明は省略する。

【００２３】

図１は、本実施形態に係る光学素子の概略断面図を示す。図１に示される光学素子１は、テラヘルツ帯の電磁波（以下、単に「テラヘルツ波」とする）に対して利用可能な素子（テラヘルツ波用光学素子）であり、例えばレンズ、偏光子、分光器、吸収体、各種センサ等である。光学素子１は、光学部品２と、光学部品２上に位置する反射防止膜３と、反射防止膜３の厚さ方向Ｔにおいて光学部品２および反射防止膜３の間に位置する接着層４とを備える。なお、本実施形態におけるテラヘルツ波は、例えば０．１ＴＨｚ以上１０ＴＨｚ以下の周波数を有する電磁波あるいは光である。

【００２４】

光学部品２は、反射防止膜３を透過するテラヘルツ波を受信する部材であり、本体部１１と、厚さ方向Ｔにおいて反射防止膜３側に位置する主面１２とを有する。本体部１１は、テラヘルツ波を透過する部材でもよいし、テラヘルツ波を電気信号に変換する部材でもよい。光学部品２が受信したテラヘルツ波を検知するセンサである場合、本体部１１には、例えば、テラヘルツ波を受信するセンサ部、当該センサ部から出力される電気信号を増幅する増幅回路、各種配線等が設けられ得る。また、本体部１１には、上記センサ部等と、外部装置とを接続するための端子等が設けられ得る。主面１２は、光学部品２におけるテラヘルツ波の入射面である。本体部１１に上記センサ部等が設けられる場合、主面１２の一部は、例えば上記センサ部、各種配線等によって構成されてもよい。

【００２５】

本実施形態では、本体部１１は、テラヘルツ波を透過する部材である。具体的には、本体部１１は、テラヘルツ波に対して優れた透過性を示す単結晶のシリコン基板であり、主面１２は当該シリコン基板の一表面（シリコン表面）である。シリコン基板の少なくとも一部には不純物がドーピングされてもよい。シリコン表面は、例えば主面１２の少なくとも一部がシリコンによって構成される表面である。このため本実施形態のシリコン表面は、シリコンのみで形成されず、配線等の一部として機能する金属表面、化合物半導体表面、炭素材料表面、金属酸化物表面、金属窒化物表面等を含んでもよい。

【００２６】

反射防止膜３は、光学部品２の表面におけるテラヘルツ波の反射を防止若しくは抑制する単層膜である。反射防止膜３は、厚さ方向Ｔにおいて光学部品２に対向する第１表面３ａと、第１表面３ａの反対側に位置する第２表面３ｂとを有する。本実施形態では、第２表面３ｂは、光学素子１の最表面に相当する。反射防止膜３の厚さは、例えば４μｍ以上４００μｍ以下である。本実施形態では、反射防止膜３の屈折率は、空気の屈折率以上（

１以上）であってシリコンの屈折率以下（約３．４以下）である。反射防止膜３は、層形状を呈する有機樹脂３１と、有機樹脂３１内に含まれる無機粒子３２とを有する。反射防止膜３における有機樹脂３１と無機粒子３２との割合は、特に限定されない。例えば、反射防止膜３の単位体積あたりにおいて有機樹脂３１が占める体積の割合は、当該単位面積辺りにおいて無機粒子３２が占める割合よりも大きくてもよいし、小さくてもよい。

【００２７】

有機樹脂３１は、シクロオレフィン系ポリマーのみから構成される樹脂、もしくはシクロオレフィン系ポリマーを主成分とする樹脂である。本実施形態では、有機樹脂３１は、シクロオレフィン系ポリマーを主成分とする樹脂であり、シクロオレフィン系ポリマー以外の高分子有機化合物、低分子有機化合物等を含有し得る。例えば、有機樹脂３１は、架橋剤、重合開始剤等を含んでもよい。また、有機樹脂３１は、無機粒子３２以外の無機物を含有してもよい。本実施形態における「有機樹脂３１の主成分」は、有機樹脂３１において最も多く含有される物質に相当する。例えば、有機樹脂３１において５０質量％以上、６０質量％以上、もしくは７０質量％以上を占める物質が、有機樹脂３１の主成分に相当してもよい。

【００２８】

シクロオレフィン系ポリマーは、主鎖にシクロオレフィン部分を有するポリマーであり、テラヘルツ波に対して透過性を示す物質である。本実施形態では、テラヘルツ波に対して透過性を示す物質は、エポキシ系ポリマー（例えば、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等）よりもテラヘルツ波の吸収性能が低い物質に相当する。もしくは、テラヘルツ波に対して透過性を示す物質は、テラヘルツ波の吸収性能が、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレートの１０％以下である物質でもよい。

【００２９】

シクロオレフィン系ポリマーとしては、例えば、シクロオレフィンモノマーの開環重合体、シクロオレフィンモノマーの付加重合体、シクロオレフィンモノマーと鎖状オレフィンとの共重合体等が挙げられる。シクロオレフィン系ポリマーは、例えば、種々のポリスチレンである。シクロオレフィンモノマーは、炭素原子で形成される環構造を有し、当該環構造中に炭素－炭素二重結合を有する化合物である。シクロオレフィンモノマーとしては、例えば、２－ノルボルネン、ノルボルナジエン等の二環体、ジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエン等の三環体、テトラシクロドデセン、エチリデンテトラシクロドデセン、フェニルテトラシクロドデセン等の四環体、トリシクロペンタジエン等の五環体、テトラシクロペンタジエン等の七環体等のノルボルネン環を含むモノマーであるノルボルネン系モノマーが挙げられる。シクロオレフィンモノマーは、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロドデセン、１，５－シクロオクタジエン等の単環シクロオレフィンでもよい。シクロオレフィンモノマーは、有機樹脂３１の作用効果が阻害されない範囲で置換基を有してもよい。当該置換基は、例えば酸素、窒素等を含む。

【００３０】

シクロオレフィン系ポリマーは、例えば、日本ゼオン株式会社製のゼオネックス（登録商標）・シリーズもしくはゼオノア（登録商標）・シリーズでもよく、住友ベークライト株式会社製のスミライト（登録商標）・シリーズでもよく、ＪＳＲ株式会社製のアートン（登録商標）・シリーズでもよく、三井化学株式会社製のアペル（登録商標）・シリーズでもよく、Ｔｉｃｏｎａ社製のＴＯＰＡＳ（登録商標）でもよく、日立化成株式会社製のオプトレッツ・シリーズでもよい。

【００３１】

無機粒子３２は、反射防止膜３の屈折率を調整するために用いられており、有機樹脂３１に分散している。無機粒子３２は、例えばテラヘルツ波に対する透過性を示し、且つ、有機樹脂３１よりも高い屈折率を示す物質から構成される。無機粒子３２は、例えばシリコン粒子、酸化チタン粒子、ダイヤモンド粒子等である。シリコン粒子は、高抵抗シリコン粒子でもよい。高抵抗シリコン粒子は、例えば$1\times10^{3}\Omega\cdot cm$以上の抵抗値を有す

るシリコン粒子である。無機粒子３２の平均径は、例えば５ｎｍ以上３０００ｎｍ以下である。無機粒子３２の平均径の上限は、２００ｎｍでもよく、２０ｎｍでもよい。また、無機粒子３２の平均径の下限は、２００ｎｍでもよく、２０ｎｍでもよい。無機粒子３２の平均径は、例えばレーザ回折・散乱法、動的光散乱法、光子相関法等によって測定される。

【００３２】

無機粒子３２が有機樹脂３１に分散する濃度を調整することによって、反射防止膜３の屈折率を任意に設定できる。反射防止膜３内において、無機粒子３２は、均一に分散してもよいし、不均一に分散してもよい。本実施形態では、無機粒子３２は、反射防止膜３内を不均一に分散している。具体的には、反射防止膜３の単位体積あたりにおいて無機粒子３２が占める体積の割合は、厚さ方向Ｔにおいて光学部品２に近いほど高い。このため、厚さ方向Ｔにおいて光学部品２に近いほど、反射防止膜３の単位体積あたりにおける無機粒子３２の含有量が多くなる。反射防止膜３の単位体積あたりにおいて無機粒子３２が占める体積の割合は、例えば０％より大きく、５０％以下、６０％以下、もしくは７０％以下である。また、反射防止膜３の屈折率は、厚さ方向Ｔにおいて光学部品２に近いほど大きくなる。本実施形態では、反射防止膜３の屈折率は、厚さ方向Ｔにおいて光学部品２に近いほどシリコンの屈折率に近づいている。反射防止膜３の屈折率は、厚さ方向Ｔにおいて連続して変化してもよいし、段階的に変化してもよい。反射防止膜３内におけるテラヘルツ波の反射を防止する観点から、反射防止膜３の屈折率は、厚さ方向Ｔにおいて連続して変化してもよい。例えば、無機粒子３２を分散させた有機樹脂３１を硬化させずに静置することによって、反射防止膜３内における無機粒子３２の偏在状態（不均一分散状態）を実現できる。

【００３３】

反射防止膜３の屈折率は、例えば有効媒質近似にて導出される。例えば、反射防止膜３における所定部分の誘電率をε_{layer}とし、無機粒子３２の誘電率をε_aとし、有機樹脂３１の誘電率をε_bとし、上記所定部分の体積において無機粒子３２が占める体積の割合（体積分率）をf_aとした場合、以下の［数１］にて表される関係が成立する。また、屈折率をｎとし、誘電率をεとした場合、$n^2=\varepsilon$の関係が成立する。このため、下記数式によってε_{layer}を導出することによって、反射防止膜３の所定部分の屈折率を算出できる。なお、有効媒質近似は、膜表面および界面の粗さ、あるいは膜の不均質性・不連続性を実効的な均質膜に置き換えて解析し、実効的な均質膜の光学定数を求める手法である。

【００３４】

【数１】

$$f_a\frac{\varepsilon_a-\varepsilon_{layer}}{\varepsilon_a+2\varepsilon_{layer}}+(1-f_a)\frac{\varepsilon_b-\varepsilon_{layer}}{\varepsilon_b+2\varepsilon_{layer}}=0$$

【００３５】

接着層４は、光学部品２の主面１２と反射防止膜３とを接着するための層である。接着層４は、シクロオレフィン系ポリマーとシリコンとの両方に対する密着性を示す。接着層４の厚さは、例えば１ｎｍ以上１００μｍ以下である。接着層４の厚さは、５ｎｍ以上又は１０ｎｍ以上でもよい。また、接着層４の厚さは、３０μｍ以下、１０μｍ以下、１０００ｎｍ以下、５００ｎｍ以下、又は１００ｎｍ以下でもよい。接着層４の厚さが１ｎｍ以上であることによって、反射防止膜３を主面１２上に良好に固定できる。接着層４の厚さが１００μｍ以下であることによって、テラヘルツ波が接着層４によって吸収されることを良好に抑制できる。接着層４は、光学部品２の主面１２にて熱変性されたオレフィン系ポリマーを含む。

【００３６】

オレフィン系ポリマーは、オレフィンを主成分として含有するモノマーを重合させることによって得られるポリマーである。例えば、オレフィン由来のモノマー部分を５０質量

％以上、６０質量％以上、７０質量％以上、８０質量％以上、９０質量％以上、もしくは９５質量％以上含有するモノマーを重合させることによって得られるポリマーが、オレフィン系ポリマーに相当する。オレフィン系ポリマーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリメチルペンテン等が挙げられる。このため、接着層４として、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等が用いられてもよい。また、オレフィン系ポリマーは、共重合体でもよい。例えば、プロピレン－エチレン共重合体、プロピレン－ブテン共重合体等のα－オレフィンとエチレンもしくはプロピレンとの共重合体、スチレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合体、スチレン－ヘキサジエン－スチレン共重合体、スチレン－ペンタジエン－スチレン共重合体、もしくは、エチレン－プロピレン－ジエン共重合体（ＲＰＤＭ）がオレフィン系ポリマーでもよい。また、オレフィン系ポリマーは、シクロオレフィン系ポリマーでもよい。この場合、シクロオレフィン系ポリマーとしては、有機樹脂３１に用いられるポリマーの中から選択されてもよい。オレフィン系ポリマーは、複数のポリマーの混合物でもよい。熱変性されたオレフィン系ポリマーを含む接着層４と、反射防止膜３との接合性の観点から、接着層４に含まれるポリマーと、反射防止膜３に含まれると共に熱変性されていないポリマーとが同種のポリマーでもよい。

【００３７】

熱変性されたオレフィン系ポリマーは、加熱によって変性したオレフィン系ポリマーであり、加熱による変性前のオレフィン系ポリマーよりもシリコンに対して密着性を示す。これは、シリコン表面上の官能基（例えば水酸基等の親水基）と、熱変性されたオレフィン系ポリマーとが互いに結合するからと推察される。すなわち、当該結合がシリコンと熱変性されたオレフィン系ポリマーとの密着性を強めると推察される。熱変性されたオレフィン系ポリマーの化学構造、数平均分子量、及び重量平均分子量の少なくともいずれかは、加熱による変性前のオレフィン系ポリマーと異なってもよい。

【００３８】

オレフィン系ポリマーを熱変性するための加熱温度は、例えば１６０℃以上、１８０℃以上、２００℃以上、又は２４０℃以上である。また、当該加熱温度は、例えば５００℃以下、４００℃以下、３６０℃以下、３２０℃以下、又は２８０℃以下である。加熱温度が低すぎる場合、上記結合が十分に形成されないことがある。一方で加熱温度が高すぎる場合、オレフィン系ポリマーが熱分解されてしまうことがある。これらの不具合を確実に防止する観点から、加熱温度は、例えば２００℃以上３６０℃以下でもよく、２４０℃以上３２０℃以下でもよい。上記加熱は、例えば空気雰囲気下等の酸素含有雰囲気下にて実施される。上記加熱は、例えばオーブン、ホットプレート、赤外線、火炎、レーザ、又はフラッシュランプ等の加熱源を用いて実施される。なお、オレフィン系ポリマーを熱変性するための加熱に要する期間は、特に限定されないが、例えば１分以上１０分以下である。当該期間は、２分でもよい。

【００３９】

接着層４に含まれるオレフィン系ポリマーの熱変性の程度は、加熱温度、加熱中の酸素濃度等によって調節できる。例えば、オレフィン系ポリマーの熱変性の程度を大きくするためには、接着層４の加熱温度を高くする、及び／又は、加熱中の酸素濃度を高くすることが挙げられる。反対に、オレフィン系ポリマーの熱変性の程度を小さくするためには、接着層４の加熱温度を低くする、及び／又は、加熱中の酸素濃度を低くすることが挙げられる。

【００４０】

接着層４に含まれるオレフィン系ポリマーの熱変性の程度は、例えば、接着層４を構成する熱変性されたオレフィン系ポリマーの酸素含有量を用いて評価できる。具体例としては、接着層４に含まれる酸素原子数と炭素原子数との合計に対する、当該接着層４に含まれる酸素原子数の割合（酸素原子数／（酸素原子数＋炭素原子数）×１００（％））を算出することによって、接着層４に含まれるオレフィン系ポリマーの熱変性の程度を評価できる。この評価によれば、上記割合が大きいほど、オレフィン系ポリマーの熱変性の程度

が大きいとみなせる。例えば、上記割合が、０．３％以上、０．５％以上、１．０％以上、２．０％以上、又は５．０％以上であって、５０％以下、３０％以下、２０％以下、１０％以下、又は８％以下である場合、特にオレフィン系ポリマーの熱変性の程度を表す指標として用いることが適切である。ここで、接着層４の酸素原子及び炭素原子の含有量を評価する手法として、例えば、Ｘ線光電子分光（ＸＰＳ）が挙げられる。ＸＰＳ装置として、例えば「Ｋ－Ａｌｐｈａ（サーモフィッシャーサイエンティフィック社）」が用いられる。

【００４１】

接着層４に含まれるオレフィン系ポリマーの熱変性の程度は、例えば、接着層４を構成する熱変性されたオレフィン系ポリマーの赤外線吸収スペクトルによっても評価できる。具体例としては、接着層４におけるＣ－Ｈ伸縮振動の吸収ピークの積分値に対する、接着層４におけるＣ＝Ｏ伸縮振動の吸収ピークの積分値の割合（Ｃ＝Ｏ伸縮振動の吸収ピークの積分値／Ｃ－Ｈ伸縮振動の吸収ピークの積分値（無次元数））を算出することによって、接着層４に含まれるオレフィン系ポリマーの熱変性の程度を評価できる。この評価によれば、上記割合が大きいほど、オレフィン系ポリマーの熱変性の程度が大きいとみなせる。例えば、上記割合が０．０１以上、０．０２以上、０．０５以上、０．１以上、０．１５以上、又は０．２０以上であって、２０以下、１０以下、又は５以下である場合、特にオレフィン系ポリマーの熱変性の程度を表す指標として用いることが適切である。なお、接着層４の赤外線吸収スペクトルは、例えばフーリエ変換赤外分光光度計である「Ｎｉｃｏｌｅｔ６７００（サーモフィッシャーサイエンティフィック社）」を用いて測定される。

【００４２】

次に、図２を参照しながら本実施形態に係る光学素子１の製造方法の一例について説明する。図２は、本実施形態に係る光学素子の製造方法を説明するためのフローチャートである。

【００４３】

まず、主面１２を有する光学部品２を準備する（ステップＳ１）。ステップＳ１では、例えば加工済もしくは未加工のシリコン基板から構成される光学部品２を準備する。主面１２に水酸基等の親水基を増加させるため、主面１２にオゾン処理、紫外線処理等の表面処理を実施してもよい。

【００４４】

次に、光学部品２の主面１２上に熱変性されたオレフィン系ポリマーを含む接着層４を形成する（ステップＳ２）。ステップＳ２では、例えば、まず主面１２上にオレフィン系ポリマーを含む接着層４を形成する。続いて、接着層４に含まれるオレフィン系ポリマーを加熱により熱変性させて接着層４を形成する。例えば、接着層４が設けられた光学部品２を所定温度に加熱したホットプレート上に保持することによって、オレフィン系ポリマーを熱変性させる。これにより、主面１２に対して良好に密着する接着層４を形成する。

【００４５】

熱変性する前のオレフィン系ポリマーを含む接着層４は、例えば種々のコーティング法によって形成される。コーティング法を実施する場合、まず、溶媒（例えばトルエン、クロロホルム等）にオレフィン系ポリマーを溶解させた溶液を準備する。続いて、当該溶液を主面１２上にコーティングする。続いて、コーティングされた溶液を乾燥する。当該乾燥においては、溶媒を除去するための温度、加熱時間、圧力、及び雰囲気等の条件が適宜設定される。例えば、空気雰囲気下、常圧下にて光学部品２を所定温度に加熱したホットプレート上に保持することによって、上記溶液を乾燥する。具体例としては、１４０℃以下に加熱したホットプレート上に光学部品２を所定期間保持する。当該所定期間は、特に限定されないが、例えば最大１０分である。コーティング法としては、例えばスピンコート法、ロールコーター法、スプレーコーティング法、ダイコーター法、アプリケータ法、浸漬コーティング法、刷毛塗り法、ヘラ塗り法、ローラー塗り法、カーテンフローコーター法等が挙げられる。

【００４６】

熱変性する前のオレフィン系ポリマーを含む接着層４は、熱圧着法（例えば、熱プレス法、溶着法、粉体塗装法等）によって形成されてもよい。熱圧着法を実施する場合、例えばバルク固体、粉体、フィルム等の対象物を光学部品２の主面１２上に載置した後、当該対象物を加熱すると共に当該対象物に圧力を加える。これにより、主面１２に当該対象物を溶融又は溶着させる。

【００４７】

次に、接着層４上に反射防止膜３を形成することによって、接着層４を介して反射防止膜３を光学部品２の主面１２に接着する（ステップＳ３）。ステップＳ３では、例えば上記コーティング法、上記熱圧着法等によって、接着層４上に反射防止膜３を形成する。例えば上記コーティング法を採用する場合、まず、無機粒子３２及び有機樹脂３１を含む溶液を接着層４上に塗布する。そして、ホットプレート等の加熱源を用いて当該溶液を乾燥する。これにより、無機粒子３２が分散された有機樹脂３１を含む反射防止膜３を形成する。例えば上記熱圧着法を採用する場合、予め形成した反射防止膜３を接着層４に貼り付ける。

【００４８】

以上に説明した本実施形態に係る製造方法によって形成されたテラヘルツ波用の光学素子１によれば、反射防止膜３は、エポキシ系ポリマーよりもテラヘルツ波に対して良好な透過性を示すシクロオレフィン系ポリマーを主成分とする有機樹脂３１を有する。反射防止膜３は、エポキシ系ポリマーを主成分とする有機樹脂を用いた場合よりも、テラヘルツ波に対して良好な透過性を示す。一方、シクロオレフィン系ポリマーは、エポキシ系ポリマーよりもシリコンに対する密着性が悪い傾向にある。このため、単にシリコン表面上に対してシクロオレフィン系ポリマーを主成分とする有機樹脂３１を有する反射防止膜３を形成した場合、反射防止膜３が良好に形成されないおそれがある。これに対して本実施形態に係る光学素子１によれば、反射防止膜３と、光学部品２のシリコン表面である主面１２とは、熱変性されたオレフィン系ポリマーを含む接着層４によって互いに接着されている。熱変性されたオレフィン系ポリマーは、テラヘルツ波に対する透過性を維持しつつ、シリコンに対する密着性が向上したものである。このような熱変性されたオレフィン系ポリマーを含む接着層４を用いることによって、接着層４によるテラヘルツ波の吸収を抑制しつつ、反射防止膜３を上記シリコン表面上に良好に固定できる。したがって本実施形態によれば、テラヘルツ波に対して良好な透過性を示す反射防止膜３を有する光学素子１を信頼性よく製造できる。

【００４９】

本実施形態では、反射防止膜３の単位体積あたりにおいて無機粒子３２が占める体積の割合は、厚さ方向Ｔにおいて光学部品２に近いほど高い。このため、厚さ方向Ｔにおいて光学部品２に近いほど反射防止膜３の屈折率を高く設定できるので、主面１２におけるテラヘルツ波の反射を良好に抑制できる。

【００５０】

本実施形態では、接着層４の厚さは、１ｎｍ以上１００μｍ以下である。このため、接着層４を介して反射防止膜３を主面１２上に良好に固定すると共に、接着層４によるテラヘルツ波の吸収を良好に抑制できる。

【００５１】

本実施形態では、無機粒子３２は、シリコン粒子、酸化チタン粒子、もしくはダイヤモンド粒子であってもよい。この場合、反射防止膜３によるテラヘルツ波の吸収を抑制しつつ、無機粒子３２による反射防止膜３の屈折率の調整が可能になる。

【００５２】

次に、図３～図７を参照しながら、本実施形態の各変形例について説明する。各変形例の説明において、本実施形態と重複する記載は省略し、本実施形態と異なる部分を記載する。つまり、技術的に可能な範囲において、各変形例に本実施形態の記載を適宜用いてもよい。

【００５３】

（第１変形例）
図３は、第１変形例に係る光学素子の概略断面図を示す。図３に示される光学素子１Ａは、光学部品２、反射防止膜３、及び接着層４に加えて、反射防止膜３の第２表面３ｂ上に位置し、複数の気泡Ｂを含む気泡含有層５を備える。気泡含有層５は、反射防止膜３と同様に、シクロオレフィン系ポリマーを主成分として含む層状の有機樹脂であり、気泡Ｂに起因した空孔が設けられている。気泡含有層５の空孔率は、例えば０％より大きく１００％未満である。気泡含有層５内の気泡Ｂの一部は、一体化してもよい。気泡含有層５の屈折率は、空気の屈折率以上（１以上）であって、反射防止膜３の屈折率以下である。気泡Ｂは、気泡含有層５内に分散される空気の泡である。気泡Ｂの平均径は例えば１００ｎｍ以上３０００ｎｍ以下に設定され、このため第１変形例における気泡Ｂはいわゆるナノバブルと呼称できる。気泡Ｂは、例えば上記有機樹脂に気体を吹き込むことによって形成される。気泡含有層５内において、気泡Ｂは、均一に分散してもよいし、不均一に分散してもよい。なお、気泡含有層５は、無機粒子３２に相当する粒子が含まれてもよい。気泡含有層５に上記粒子が含まれる場合、気泡含有層５の体積あたりにおいて無機粒子が占める体積の割合は、反射防止膜３の単位体積あたりにおいて無機粒子３２が占める体積の割合よりも低い。
【００５４】
以上に説明した第１変形例においても、本実施形態と同様の作用効果が奏される。また、気泡Ｂは空気の泡であることから、気泡Ｂは空気と同じ屈折率を示すナノ粒子とみなすことができる。このため、気泡含有層５の屈折率を、反射防止膜３の第２表面３ｂにおける屈折率よりも容易に低くできる。このため第１変形例では、光学素子１Ａが気泡含有層５を備えることによって、反射防止膜３の第２表面３ｂにおけるテラヘルツ波の反射を良好に抑制できる。
【００５５】
第１変形例では、気泡Ｂは気泡含有層５内を不均一に分散してもよい。具体的には、気泡含有層５の単位体積あたりにおいて気泡Ｂが占める体積の割合は、厚さ方向Ｔにおいて第２表面３ｂに近いほど低い。このため、気泡含有層５の屈折率は、厚さ方向Ｔにおいて第２表面３ｂから離れるほど小さくなる。これによって、気泡含有層５の表面における屈折率を空気の実効屈折率に近づけ、気泡含有層５の表面におけるテラヘルツ波の反射を良好に抑制できる。なお、気泡含有層５の屈折率は、厚さ方向Ｔにおいて連続して変化してもよいし、段階的に変化してもよい。気泡含有層５内におけるテラヘルツ波の反射を防止する観点から、気泡含有層５の屈折率は、厚さ方向Ｔにおいて連続して変化してもよい。気泡含有層５の屈折率が段階的に変化する場合、気泡含有層５は、厚さ方向Ｔにおいて互いに積層される複数の層を有してもよい。この場合、各層において、厚さ方向Ｔにおいて反射防止膜３に近い層ほど、層の単位体積あたりにおいて気泡Ｂが占める体積の割合が低い。
【００５６】
（第２変形例）
図４（ａ）は、第２変形例に係る光学素子の概略断面図を示し、図４（ｂ）は、第２変形例に係る光学素子の表面の一例を示す。図４（ａ），（ｂ）に示される光学素子１Ｂの反射防止膜３Ａにおける第２表面３ｂは、凹凸形状を呈している。第２変形例では、第２表面３ｂが第１表面３ａよりも粗い場合、第２表面３ｂは凹凸形状を呈しているとしてもよい。もしくは、第２表面３ｂに対して凹凸を設けるための工程（例えば、ナノインプリント、エッチングなど）を実施した場合、第２表面３ｂは凹凸形状を呈しているとしてもよい。具体的には、反射防止膜３Ａには、第２表面３ｂの面方向に沿って連続する複数の凸部３３が設けられている。各凸部３３は、略四角錐形状を呈する。各凸部３３の頂点を含む断面は、三角形状を呈する。各凸部３３は、例えばナノインプリント等によって形成される。
【００５７】
以上に説明した第２変形例においても、本実施形態と同様の作用効果が奏される。また

、反射防止膜３Ａの第２表面３ｂがいわゆるモスアイ構造を呈することから、第２表面３ｂにおけるテラヘルツ波の反射を良好に抑制できる。

【００５８】

（第３変形例）

図５は、第３変形例に係る光学素子の概略断面図を示す。図５に示される光学素子１Ｃの反射防止膜３Ｂは、厚さ方向Ｔにおいて互いに積層される層５１～５５を有する。第３変形例では、層５１が厚さ方向Ｔにおいて光学部品２に最も近く、層５５が厚さ方向Ｔにおいて光学部品２から最も離れている。層５１～５５のそれぞれは、シクロオレフィン系ポリマーを主成分として含む有機樹脂と、当該有機樹脂に分散された無機粒子３２とを有する。すなわち、層５１～５５のそれぞれは、層形状を呈する有機樹脂３１と、無機粒子３２とを含む。

【００５９】

層５１～５５のそれぞれにおいて、厚さ方向Ｔにおいて光学部品２に近い層ほど、層の単位体積あたりにおいて無機粒子３２が占める体積の割合が高い。このため、層５１の無機粒子３２の含有量が最も多くなり、層５５の無機粒子３２の含有量が最も少ない。換言すると、厚さ方向Ｔにおいて光学部品２に近い層ほど屈折率が高い。隣り合う層同士の屈折率の差は、小さいほどよい。隣り合う層同士の屈折率の差が小さいほど、隣り合う層同士の界面におけるテラヘルツ波の反射が抑制され、テラヘルツ波が反射防止膜３Ｂ内を良好に透過できる。層５１～５５の厚さは、互いに同一でもよいし、互いに異なってもよい。もしくは、層５１～５５のうち一部の層の厚さが、他の層と異なってもよい。反射防止膜３Ｂは、例えば無機粒子３２の含有量が調整された層５１～５５を形成した後、層５１～５５を順に積層することによって形成される。もしくは、接着層４上に層５１～５５を構成する樹脂を順に塗布することによって、反射防止膜３Ｂを形成してもよい。

【００６０】

以上に説明した第３変形例においても、本実施形態と同様の作用効果が奏される。加えて、層５１～５５毎に無機粒子３２が占める体積の割合を設定できる。したがって、厚さ方向Ｔにおける反射防止膜３Ｃの屈折率を、容易かつ確実に段階的に変化できる。

【００６１】

（第４変形例）

図６は、第４変形例に係る光学素子の概略断面図を示す。図６に示される光学素子１Ｄは、上記第３変形例にて示された光学素子１Ｃに対して、上記第１変形例にて示された気泡含有層５を加えたものである。このような第４変形例においては、上記第１変形例と上記第３変形例とを合わせた作用効果が奏される。

【００６２】

（第５変形例）

図７は、第５変形例に係る光学素子の概略断面図を示す。図７に示される光学素子１Ｅの反射防止膜３Ｃの第２表面３ｂは、上記第２変形例と同様に凹凸形状を呈している。このため、反射防止膜３Ｃに含まれ、且つ、厚さ方向Ｔにおいて光学部品２から最も離れた層５５Ａは、第２表面３ｂの面方向に沿って連続する複数の凸部５６を有する。各凸部５６は、略四角錐形状を呈する。各凸部５６の頂点を含む断面は、三角形状を呈する。各凸部５６は、例えばナノインプリント等によって形成される。

【００６３】

以上に説明した第５変形例においても、上記第３変形例と同様の作用効果が奏される。加えて、反射防止膜３Ｃの第２表面３ｂがいわゆるモスアイ構造を呈することから、上記第２変形例と同様の作用効果も合わせて奏される。

【００６４】

以上、本発明の一側面を上記実施形態及び上記変形例に基づいて詳細に説明した。しかし、本発明の一側面は上記実施形態及び上記変形例に限定されるものではない。本発明の一側面は、その要旨を逸脱しない範囲でさらなる変形が可能である。また、上記実施形態及び上記変形例を適宜組み合わせてもよい。例えば、上記第１及び第２変形例を組み合わせ

、気泡含有層の表面が凹凸形状を呈してもよい。この場合、気泡含有層の表面におけるテラヘルツ波の反射を良好に抑制できる。

【００６５】

例えば、上記実施形態、並びに上記第１及び第２変形例では、無機粒子は反射防止膜内にて不均一に分散しているが、これに限られない。無機粒子は反射防止膜内にて均一に分散してもよい。この場合、反射防止膜は単層の反射防止コーティング膜として機能する。ここで、反射防止膜の屈折率をn_{flat}とし、反射防止膜の厚さをｄとし、最大の透過率を示す波長をλとすると、以下の［数２］にて表される関係が成立する。なお、［数２］におけるｍは整数である。加えて、光学部品がシリコン基板であり、この屈折率をn_{si}とし、反射防止膜が上記波長のテラヘルツ波を吸収しないと仮定する。この仮定条件下にて以下の［数３］を満たす場合、反射防止膜は、上記波長のテラヘルツ波に対して１００％の透過率を示すことができる。したがって、無機粒子は反射防止膜内にて均一に分散する場合、以下の［数３］を満たすように無機粒子の含有量を調整してもよい。

【００６６】

【数２】

$$d = \frac{m\lambda}{4n_{\mathrm{flat}}}$$

【００６７】

【数３】

$$n_{\mathrm{flat}} = \sqrt{n_{\mathrm{Si}}}$$

【００６８】

上記実施形態及び上記変形例では、接着層は単層構造を備えているが、これに限られない。接着層は、多層構造を備えてもよい。例えば、接着層は、熱変性されたオレフィン系ポリマーを含む第１層と、当該第１層上に形成される第２層とを有する。第２層は、第１層と反射防止膜とに対して良好な接着性を示す層であり、熱変性されたオレフィン系ポリマーを含む。このため、シリコンに対する第２層の密着性は、シリコンに対する第１層の密着性よりも小さい。一方、反射防止膜に対する第２層の密着性は、反射防止膜に対する第１層の密着性よりも大きい。第２層が上記密着性を示すため、第２層に含まれるオレフィン系ポリマーにおける熱変性の程度は、第１層に含まれるオレフィン系ポリマーにおける熱変性の程度よりも小さい。この熱変性の程度は、加熱温度、時間、周囲雰囲気等によって調整される。例えば、第１層に対する加熱温度を２４０℃以上３２０℃以下とし、第２層に対する加熱温度を１６０℃以上２４０℃未満、もしくは３２０℃より大きく５００℃以下とする。また、接着層は、上記第１層及び第２層に加えて第３層を有してもよい。この場合、シリコンに対する密着性は、第１層が最も大きい。一方、反射防止膜に対する密着性は、第３層が最も大きい。例えば、第１層に対する加熱温度を２８０℃以上３２０℃以下とし、第２層に対する加熱温度を２２０℃以上２８０℃未満とし、第３層に対する加熱温度を１６０℃以上２２０℃未満、もしくは３２０℃より大きく５００℃以下とする。なお、接着層が第１層及び第２層を備える場合、反射防止膜は、第１層及び第２層の両方に接してもよい。また、接着層が第１層、第２層、及び第３層を備える場合、反射防止膜は、第１層、第２層、及び第３層の全てに接してもよいし、第２層及び第３層に接してもよい。

【００６９】

接着層が多層構造を備える場合、各接着層に含まれるオレフィン系ポリマーの熱変性の程度は、上述した酸素含有量の割合、赤外線吸収スペクトル等によって評価されてもよい。例えば、酸素含有量に基づく評価の場合、上記第１層に含まれるオレフィン系ポリマーの熱変性の程度と、上記第２層に含まれるオレフィン系ポリマーの熱変性の程度との差は、上記第１層に含まれる酸素原子数と炭素原子数との合計に対する第１層の酸素原子数の

割合と、上記第２層に含まれる酸素原子数と炭素原子数との合計に対する第２層の酸素原子数の割合との差異によって示される。この差異は、例えば０．１％以上、０．２％以上、０．３％以上、０．４％以上、０．５％以上、０．８％以上、１．０％以上、２．０％以上、又は３．０％以上である。上記差異は、例えば１０．０％以下、７．０％以下、５．０％以下、３．０％以下、２．０％以下、１．０％以下、０．５％以下、０．３％以下、又は０．１％以下である。上記差異は、０．１％以上１０．０％以下でもよい。

【００７０】

もしくは、赤外線吸収スペクトルに基づく評価の場合、上記第１層に含まれるオレフィン系ポリマーの熱変性の程度と、上記第２層に含まれるオレフィン系ポリマーの熱変性の程度との差は、上記第１層におけるＣ―Ｈ伸縮振動の吸収ピークの積分値に対するＣ＝Ｏ伸縮振動の吸収ピークの積分値の割合と、上記第２層におけるＣ―Ｈ伸縮振動の吸収ピークの積分値に対するＣ＝Ｏ伸縮振動の吸収ピークの積分値の割合との差異によって示される。この差異は、例えば０．１以上、０．２以上、０．３以上、０．４以上、０．５以上、０．８以上、１．０以上、２．０以上、又は３．０以上である。上記差異は、例えば１０．０以下、７．０以下、５．０以下、３．０以下、２．０以下、１．０以下、０．５以下、０．３以下、又は０．１以下でもよい。上記差異は、０．１以上２０．０以下でもよい。

【００７１】

上記第２変形例及び上記第４変形例では、各凸部は略四角錐形状を呈しているが、これに限られない。例えば、各凸部は、多角錐形状を呈してもよいし、円錐形状を呈してもよい。また、各凸部は、半球形状を呈してもよいし、多角柱形状を呈してもよい。このため、各凸部は、断面多角形状を呈してもよいし、断面楕円形状を呈してもよいし、断面半円形状を呈してもよい。複数の凸部は第２表面の面方向に沿って連続しているが、これに限られない。隣り合う凸部同士は、互いに離間してもよい。すなわち、第２表面は、凸部が設けられる領域と、凸部が設けられない平坦領域との両方を有してもよい。各凸部は、頂面を有してもよい。すなわち、各凸部は、円錐台形状を呈してもよいし、多角錐台形状を呈してもよい。

【００７２】

上記第３～第５変形例において、反射防止膜は５つの層を有しているが、これに限られない。反射防止膜は、２つ以上の層を有していればよい。同様に、気泡含有層に含まれる層の数は限定されない。

【００７３】

上記実施形態及び上記変形例において、シリコン基板は、シリコンウェハに限られず、ＳＯＩ基板等でもよい。ＳＯＩ基板等が用いられる場合、本体部はシリコン基板であり、主面は絶縁層を介してシリコン基板上に設けられるシリコン層の表面であってもよい。すなわち、光学部品の主面は、本体部の構成要素とは異なる構成要素の表面であってもよい。

【００７４】

上記実施形態及び上記変形例において、光学部品の本体部は単結晶のシリコン基板であり、光学部品の表面はシリコン表面であるが、これに限られない。例えば、本体部は、ゲルマニウム、ダイヤモンド、テルル化亜鉛（ＺｎＴｅ）、ニオブ酸リチウム（ＬｉＮｂＯ$_3$）、ＤＡＳＴ（4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium tosylate）等でもよい。この場合、光学部品の表面は、シリコン表面ではなく、ゲルマニウム表面、ダイヤモンド表面等でもよい。すなわち、光学部品の表面は、シリコン表面に限られず、他の無機物から構成される表面でもよいし、有機物から構成される表面でもよいし、無機物と有機物との混合表面でもよい。このような場合であっても、熱変性されたオレフィン系ポリマーを含む接着層を用いることによって、上記実施形態及び上記変形例と同様の作用効果が奏される。

【００７５】

上記実施形態及び上記変形例において、反射防止膜は熱変性されたオレフィン系ポリマーを含む接着層に直接接合しているが、これに限られない。例えば、熱変性されたオレフ

ィン系ポリマーを含む接着層と、反射防止膜との間には、熱変性されていないポリマーを含む有機層が設けられ、反射防止膜は当該有機層を介して上記接着層に接合されてもよい。当該有機層は、例えば反射防止膜の一部でもよい。熱変性されていないポリマーは、例えばオレフィン系ポリマーである。

【実施例】

【００７６】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【００７７】

（実施例１）

まず、７質量％のシクロオレフィンポリマー（ＪＳＲ株式会社製、アートン（登録商標））と９３質量％のクロロホルムとを、室温において混合及び撹拌することによって、溶液を得た。続いて、シリコン基板上に、上記溶液をスピンコートした。当該スピンコートでは、２０００ｒｐｍの回転速度にて２０秒間、溶液が滴下されたシリコン基板を回転させた。続いて、上記溶液がコーティングされたシリコン基板を１２０℃に加熱したホットプレート上に保持した。これにより上記溶液を乾燥させ、シリコン基板の表面上にオレフィン系ポリマーを含む接着層（第１接着層）を形成した。続いて、接着層が形成された基板を２８０℃に加熱したホットプレート上に１分間保持した。これにより、熱変性された接着層が設けられたシリコン基板を得た。接着層の厚さは２３ｎｍであった。

【００７８】

続いて、熱変性された接着層上に、上記溶液をスピンコートした。当該スピンコートでは、２０００ｒｐｍの回転速度にて２０秒間、上記溶液が滴下されたシリコン基板を回転させた。続いて、接着層上に上記溶液がコーティングされたシリコン基板を、１４０℃に加熱したホットプレート上に１０分間にわたって保持した。これにより、上記溶液を乾燥させ、接着層上にオレフィン系ポリマーを含む有機樹脂層を形成した。有機樹脂層の厚さは２３ｎｍであった。

【００７９】

（実施例２）

実施例１と異なり、接着層を２層構造とした。具体的には、上記第１接着層を形成した後、上記溶液をスピンコートした。当該スピンコートでは、２０００ｒｐｍの回転速度にて２０秒間、溶液が滴下されたシリコン基板を回転させた。続いて、第１接着層上に上記溶液がコーティングされたシリコン基板を１２０℃に加熱したホットプレート上に保持した。これにより上記溶液を乾燥させ、第１接着層上にオレフィン系ポリマーを含む第２接着層を形成した。続いて、第２接着層が形成された基板を２００℃に加熱したホットプレート上に１分間保持した。これにより、熱変性された第１及び第２接着層が設けられたシリコン基板を得た。第２接着層の厚さは２３ｎｍであった。そして実施例２では、第２接着層上に上記有機樹脂層を形成した。

【００８０】

（実施例３）

実施例１，２と異なり、接着層を３層構造とした。具体的には、まず、上記第１接着層及び上記第２接着層を形成した。実施例３では、実施例２とは異なる温度にて第１及び第２接着層を形成した。具体的には、実施例３では、第１接着層を熱変性するときの温度を３００℃に設定し、第２接着層を熱変性するときの温度を２８０℃に設定した。続いて、上記溶液をスピンコートした。当該スピンコートでは、２０００ｒｐｍの回転速度にて２０秒間、溶液が滴下されたシリコン基板を回転させた。続いて、第２接着層上に上記溶液がコーティングされたシリコン基板を１２０℃に加熱したホットプレート上に保持した。これにより上記溶液を乾燥させ、第２接着層上にオレフィン系ポリマーを含む第３接着層を形成した。続いて、第３接着層が形成された基板を２００℃に加熱したホットプレート上に１分間保持した。これにより、熱変性された第１～第３接着層が設けられたシリコン基板を得た。第３接着層の厚さは２３ｎｍであった。そして実施例３では、第３接着層上

に上記有機樹脂層を形成した。
【００８１】
（実施例４）
実施例１～３と異なり、接着層として予め形成されたフィルムを用いた。具体的には、まず、シリコン基板上に厚さ３０μｍのポリエチレンフィルムを配置した。続いて、１２０℃にてシリコン基板を１分間加熱した。これにより、オレフィン系ポリマーを含む第１接着層が設けられたシリコン基板を得た。続いて、シリコン基板を２８０℃に加熱したホットプレート上に１分間保持した。これにより、熱変性された第１接着層が設けられたシリコン基板を得た。続いて、熱変性された第１接着層上に厚さ３０μｍのポリエチレンフィルムを配置した。続いて、１２０℃にてシリコン基板を１分間加熱した。これにより、オレフィン系ポリマーを含む第２接着層を、熱変性された第１接着層上に形成した。続いて、シリコン基板を２００℃に加熱したホットプレート上に２分間保持した。これにより、熱変性された第１及び第２接着層が設けられたシリコン基板を得た。
【００８２】
続いて、熱変性された第２接着層上に、厚さ３０μｍのポリエチレンフィルムを配置した。続いて、１２０℃にて１分間シリコン基板を加熱した。そして、１４０℃にてシリコン基板を１０分間加熱した。これにより、第２接着層上にオレフィン系ポリマーを含む有機樹脂層を形成した。
【００８３】
（比較例１）
実施例１～３と異なり、第１接着層及び第２接着層を形成することなく、上記溶液を用いてシリコン基板上にオレフィン系ポリマーを含む有機樹脂層を形成した。有機樹脂層は、シリコン基板の表面に直接接している。
【００８４】
（比較例２）
実施例４と異なり、第１接着層及び第２接着層を形成することなく、ポリエチレンフィルムをシリコン基板上に配置した。そして、１２０℃にて１分間シリコン基板を加熱した後、１４０℃にてシリコン基板を１０分間加熱した。これにより、比較例１と同様に、シリコン基板に直接接するオレフィン系ポリマーを含む有機樹脂層を形成した。
【００８５】
（クロスカット試験）
カッターナイフを用いて、シリコン基板上に形成した有機層（各接着層及び有機樹脂層）に対して、１mm間隔でシリコン基板に到達する切れ目を設けた。６本の切れ目を設けた後、当該切れ目に直交する６本の切れ目を上記有機層に設けた。これにより、格子状の切れ目を上記有機層に設けた。次に、スコッチ（登録商標）・メンディングテープ８１０（３Ｍｃｏｍｐｏｎｙ製、幅２４mm、長さ５０m）を、上記有機層の表面に貼り付け、当該テープを指で上記有機層にこすった。そして、当該テープを引きはがした。このようにしてテープの貼り付け及び剥離を行った領域を、実体顕微鏡にて観察した。
【００８６】
上記クロスカット試験の評価結果は、下記のように分類した。
Ａ：カットの縁が完全に滑らかで、どの格子の目にもはがれが認められなかった。
Ｂ：有機層の一部に剥離が生じたが、クロスカット部で影響を受けたのは、３５％未満であった。
Ｃ：有機層の全面に剥離が生じ、クロスカット部で影響を受けたのは、３５％以上であった。
【００８７】
実施例１，４におけるクロスカット試験の評価結果がＢであり、実施例２，３の評価結果はＡだった。一方、比較例１，２の評価結果はＣだった。これらの結果から、熱変性された接着層が設けられることによって、シリコン基板とオレフィン系ポリマーを含む有機樹脂層との接合が強固になることがわかる。

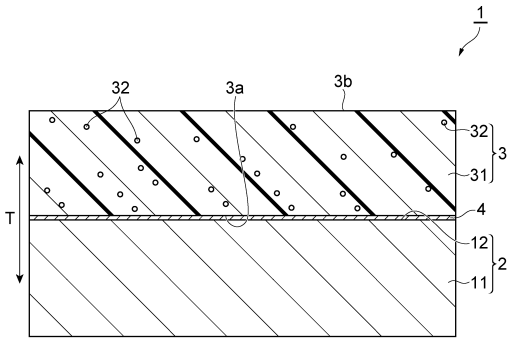
【００８８】
（参照例１～６）
実施例１と同様に、熱変性された接着層が設けられたシリコン基板を形成した。参照例１～６では、２０質量％のシクロオレフィンポリマー（ＪＳＲ株式会社製、アートン（登録商標））と８０質量％のクロロホルムとを、室温において混合及び撹拌することによって得た溶液を用いた。また、参照例１～６では、異なる温度に設定したホットプレート上に上記溶液がコーティングされたシリコン基板を１分間保持した。参照例１～６におけるホットプレートの温度は、以下の表１に示される通りである。
【００８９】
（ＸＰＳによる元素分析）
参照例２～５のそれぞれに対して「Ｋ－Ａｌｐｈａ」（サーモフィッシャーサイエンティフィック社）を用いて、接着層に含まれる酸素原子数と炭素原子数との合計に対する、当該接着層に含まれる酸素原子数の割合（酸素原子数／（酸素原子数＋炭素原子数）×１００（％））を求めた。これらの評価結果は、以下の表１に示される通りである。
【００９０】
（赤外吸収スペクトル測定）
参照例１～６のそれぞれに対して「Ｎｉｃｏｌｅｔ６７００」（サーモフィッシャーサイエンティフィック社）を用いて、接着層の赤外吸収スペクトルを測定した。そして、２９４７ｃｍ$^{-1}$にて示されるＣ－Ｈ伸縮振動の吸収ピークの積分値に対する、１７３２ｃｍ$^{-1}$にて示されるＣ＝Ｏ伸縮振動の吸収ピークの積分値の割合（Ｃ＝Ｏ伸縮振動の吸収ピークの積分値／Ｃ－Ｈ伸縮振動の吸収ピークの積分値（無次元数））を求めた。これらの評価結果は、以下の表１に示される通りである。
【００９１】
【表１】

	ホットプレートの温度（℃）	O原子数/(O原子数＋C原子数)(%)	積分値の割合（-）
参照例１	400	-	3.1
参照例２	320	7.1	0.25
参照例３	280	6.3	0.22
参照例４	240	0.1	0
参照例５	200	0.1	0
参照例６	160	-	0

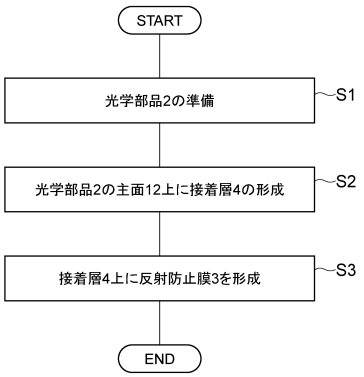
【００９２】
上記表１に示される通り、ホットプレートの温度が下がるほど、接着層に含まれる酸素原子数と炭素原子数との合計に対する、当該接着層に含まれる酸素原子数の割合が小さくなっている。また、ホットプレートの温度が下がるほど、Ｃ－Ｈ伸縮振動の吸収ピークの積分値に対するＣ＝Ｏ伸縮振動の吸収ピークの積分値の割合も小さくなっている。これらの結果から、接着層に含まれる酸素原子数と炭素原子数との合計に対する当該接着層に含まれる酸素原子数の割合、並びに、Ｃ－Ｈ伸縮振動の吸収ピークの積分値に対するＣ＝Ｏ伸縮振動の吸収ピークの積分値の割合のそれぞれは、接着層に含まれるオレフィン系ポリマーの熱変性の程度の指標として利用可能と理解される。
【符号の説明】
【００９３】
１，１Ａ～１Ｅ…光学素子（テラヘルツ波用光学素子）、２…光学部品、３，３Ａ～３Ｃ…反射防止膜、３ａ…第１表面、３ｂ…第２表面、４…接着層、５…気泡含有層、１１…本体部、１２…主面、３１…有機樹脂、３２…無機粒子、３３，５６…凸部、５１～５５，５５Ａ…層、Ｂ…気泡。

【図面】

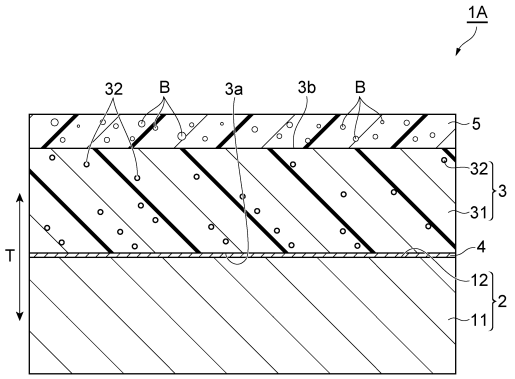
【図１】


1
32
3a
3b
32
3
31
T
4
12
2
11

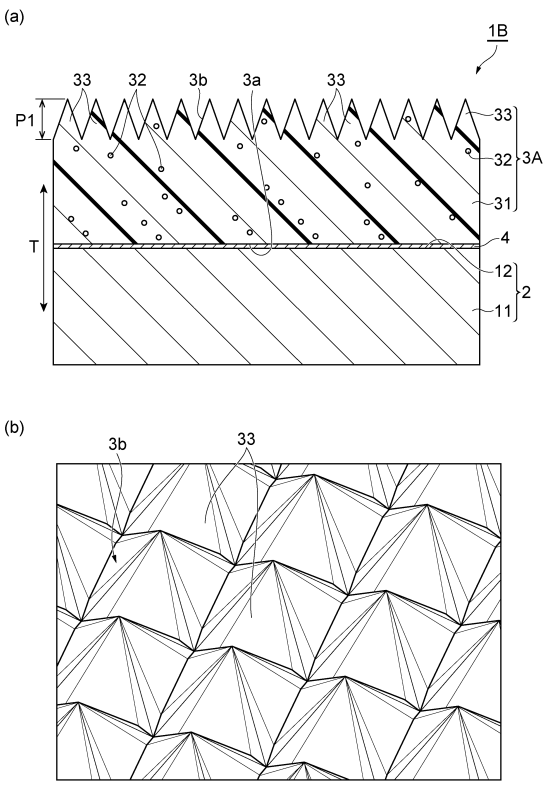
【図２】


START
光学部品2の準備
S1
光学部品2の主面12上に接着層4の形成
S2
接着層4上に反射防止膜3を形成
S3
END

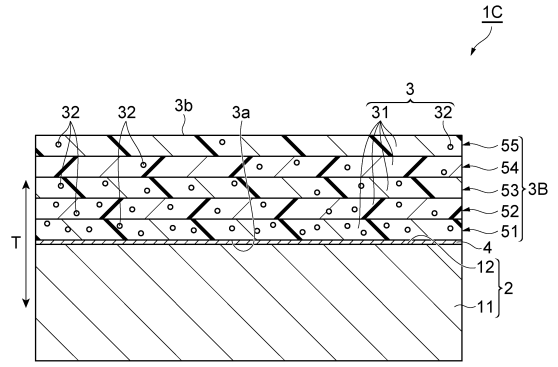
【図３】


1A
32
B
3a
3b
B
5
32
3
31
T
4
12
2
11

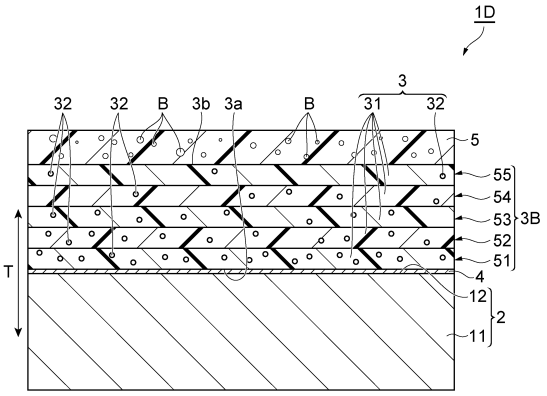
【図４】


(a)
1B
33
32
3b
3a
33
P1
33
32
3A
31
T
4
12
2
11
(b)
3b
33

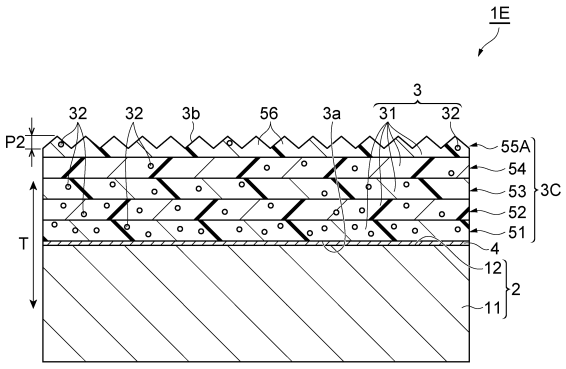
【図５】


1C
3
32
32
3b
3a
31
32
55
54
53
3B
52
51
4
12
2
11
T

【図６】


1D
3
32
32
B
3b
3a
B
31
32
5
55
54
53
3B
52
51
4
12
2
11
T

【図７】


1E
3
32
32
3b
56
3a
31
32
P2
55A
54
53
3C
52
51
4
12
2
11
T

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
(72)発明者 河田 陽一
静岡県浜松市東区市野町１１２６番地の１ 浜松ホトニクス株式会社内
(72)発明者 高橋 宏典
静岡県浜松市東区市野町１１２６番地の１ 浜松ホトニクス株式会社内
(72)発明者 池田 吉紀
大阪府大阪市北区中之島三丁目２番４号 帝人株式会社内
(72)発明者 添田 淳史
大阪府大阪市北区中之島三丁目２番４号 帝人株式会社内
合議体
審判長 神谷 健一
審判官 廣田 健介
審判官 河原 正
(56)参考文献 中国特許出願公開第１０５２８１０４３（ＣＮ，Ａ）
特開２０１８－６３９７２（ＪＰ，Ａ）
特開２０１８－６５９５３（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－２９３２１６（ＪＰ，Ａ）
特開２０１４－１０５３１６（ＪＰ，Ａ）
特開２０１４－２３１５３６（ＪＰ，Ａ）
(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
G02B1/11-1/118