



(21)申請案號：112136399

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 23 日

(51)Int. Cl.：

G02B3/00 (2006.01)**G02B5/00 (2006.01)****G02B5/18 (2006.01)****H01P1/00 (2006.01)****H01P11/00 (2006.01)****H01Q15/10 (2006.01)****H05K1/03 (2006.01)**

(30)優先權：2022/09/30

日本

2022-157964

(71)申請人：日商富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：漢那慎一 KANNA, SHINICHI (JP)；吉弘達矢 YOSHIHIRO, TATSUYA (JP)；兩角一真 MOROZUMI, KAZUMASA (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：6 共 45 頁

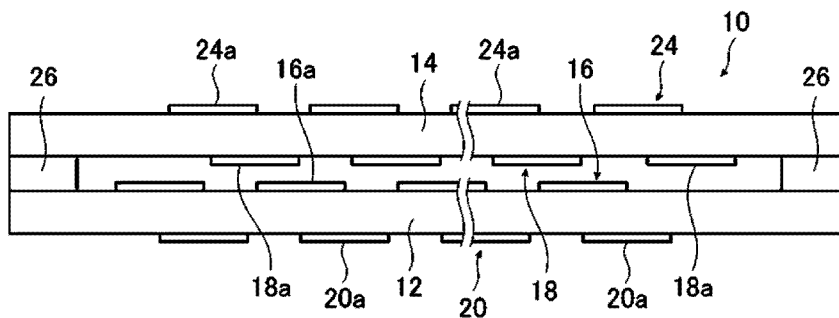
(54)名稱

多層超表面結構體的製造方法及多層超表面結構體

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種能夠製造超表面結構體彼此的位置精度優異的多層超表面結構體的製造方法。本發明的製造方法包括：製程 1、在包括第一基板、及設置於第一基板的至少一表面側且沿面內方向佈置複數個第一金屬微細結構體而成的第一結構體層上以圖案狀佈置含有聚合性化合物的間隔物部；製程 2、將包括第二基板、及設置於第二基板的至少一表面側且沿面內方向佈置複數個第二金屬微細結構體而成的第二結構體層與間隔物部粘貼，獲得包括第一超表面結構體、間隔物部及第二超表面結構體的積層體；以及製程 3、將聚合性化合物聚合。

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

10:多層超表面結構體

12:第一基板

14:第二基板

16:第一結構體層

16a:第一金屬微細結構體

18:第二結構體層

18a:第二金屬微細結構體

20:第三結構體層

20a:第三金屬微細結構體

24: 第四結構體層

24a: 第四金屬微細結構
體

26: 間隔物

【發明摘要】

【中文發明名稱】多層超表面結構體的製造方法及多層超表面結構體

【英文發明名稱】METHOD FOR PRODUCING MULTILAYER METASURFACE STRUCTURE AND MULTILAYER METASURFACE STRUCTURE

【中文】本發明之課題在於提供一種能夠製造超表面結構體彼此的位置精度優異的多層超表面結構體的製造方法。本發明的製造方法包括：製程1、在包括第一基板、及設置於第一基板的至少一表面側且沿面內方向佈置複數個第一金屬微細結構體而成的第一結構體層上以圖案狀佈置含有聚合性化合物的間隔物部；製程2、將包括第二基板、及設置於第二基板的至少一表面側且沿面內方向佈置複數個第二金屬微細結構體而成的第二結構體層與間隔物部粘貼，獲得包括第一超表面結構體、間隔物部及第二超表面結構體的積層體；以及製程3、將聚合性化合物聚合。

【指定代表圖】圖1

【代表圖之符號簡單說明】

10: 多層超表面結構體

12: 第一基板

14: 第二基板

16: 第一結構體層

16a: 第一金屬微細結構體

18: 第二結構體層

18a: 第二金屬微細結構體

20: 第三結構體層

20a: 第三金屬微細結構體

24: 第四結構體層

24a: 第四金屬微細結構體

26: 間隔物

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】多層超表面結構體的製造方法及多層超表面結構體

【英文發明名稱】METHOD FOR PRODUCING MULTILAYER METASURFACE STRUCTURE AND MULTILAYER METASURFACE STRUCTURE

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種將複數個超表面結構體積層而成的多層超表面結構體的製造方法、以及多層超表面結構體。

【先前技術】

【0002】 近年來，人造物質受到了關注，將金屬、電介質及磁性體等加工成波長小於電磁波的結構，例如對電磁波進行具有負折射率等自然界物質中所沒有的動作。

在此類人造物質中，作為平板狀的元件，已知有將由金屬等製作而成的金屬微細結構體排列於基板上的、所謂超表面結構體。

【0003】 超表面結構體可藉由排列於基板上的金屬微細結構體，例如透過向透射的電磁波施加相位差來將電磁波彎曲到所期望的方向。

因此，期待將超表面結構體應用於凸透鏡（聚光透鏡）、及偏轉元件等各種元件中。

【0004】 尤其，用於大容量無線通訊中的所謂的毫米波及太赫茲波（THz波）等高頻電磁波，具有高直進性。因此，由於需要控制朝向通訊設備的指向性，因此，強烈需要藉由具有凸透鏡效應的元件對自波源發射的電磁波施加相位差使之折射，從而進行準直（平面波化）。

【0005】 在此，如上所述，超表面結構體藉由排列的金屬微細結構體，

透過對電磁波施加相位差來例如使電磁波折射。

這種超表面結構體為平板狀，無需像通常的光學折射透鏡那樣的厚度，亦無需像衍射透鏡（菲涅耳透鏡）那樣形成具有陡峭的槽結構的凹凸等。

亦即，藉由使用超表面結構體，可實現非常薄的平板狀的凸透鏡等元件。

【0006】 然而，利用傳統的超表面結構體，特別是對於太赫茲波等高頻帶中的電磁波，因不能提供足夠的相位差而無法獲得足夠的折射率的情況亦很多，由此，在太赫茲區域中作為光學元件能夠實現的應用範圍是有限的。

為了解決現有技術的此等問題，考慮透過積層超表面結構體來改善特性。

【0007】 針對這樣的要求，例如，專利文獻 1 中記載了透過積層複數個超表面結構體來透射各種電磁波的多層超表面結構體（積層型超材料膜）。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】 專利文獻 1：日本特開 2017-175201 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0009】 如專利文獻 1 所記載，藉由積層複數層的超表面結構體，可獲得能夠對應各種電磁波的超表面結構體。

又，認為藉由積層複數層超表面結構體，可實現向電磁波賦予更大的相位差。

【0010】 在此，欲獲得目標性能，在積層複數層的超表面結構體而成的多層超表面結構體中，重要的是積層的超表面結構體彼此正確對位。

然而，在現有的積層複數層的超表面結構體而成的多層超表面結構體的製造中，難以將超表面結構體彼此對位，因此，超表面結構體彼此的位置

精度不夠充分的情況亦很多。

【0011】 本發明的目的在於解決現有技術的此等問題，提供一種在積層複數層超表面結構體而成的多層超表面結構體的製造中，能夠適當地將超表面結構體彼此對位而可製造超表面結構體彼此的位置精度優異的多層超表面結構體之製造方法、以及，以該製造方法製造而成的超表面結構體彼此的位置精度優異之多層超表面結構體。

[解決課題之手段]

【0012】 為了解決此問題，本發明具有以下構成。

[1] 一種多層超表面結構體的製造方法，包括：

製程 1、在第一超表面結構體上以圖案狀佈置含有聚合性化合物的間隔物部，其中，所述第一超表面結構體包括第一基板及設置於第一基板的至少一表面側且沿面內方向佈置複數個第一金屬微細結構體而成的第一結構體層；

製程 2、將第二超表面結構體與間隔物部粘貼，獲得包括第一超表面結構體、間隔物部及第二超表面結構體的積層體，其中，所述第二超表面結構體包括第二基板、及設置於第二基板的至少一表面側且沿面內方向佈置複數個第二金屬微細結構體而成的第二結構體層；以及

製程 3、將聚合性化合物聚合。

[2] 如[1]所述之多層超表面結構體的製造方法，其中，製程 1 具有：

製程 A、在第一超表面結構體上形成含有聚合性化合物的感光性層，其中，所述第一超表面結構體包括第一基板、以及佈置於第一基板上且沿面內方向佈置複數個第一金屬微細結構體而成的第一結構體層；

製程 B、將感光性層曝光成圖案狀；以及

製程 C、對曝光後的感光性層進行顯影處理，形成間隔物部。

[3] 如[1]所述之多層超表面結構體的製造方法，其中，製程 1 為將含有聚合性化合物的圖案狀感光性層積層於第一超表面結構體上以形成間隔物部之製程，其中，所述第一超表面結構體包括第一基板、以及佈置於第一基板上且沿面內方向佈置複數個第一金屬微細結構體而成的第一結構體層。

[4] 如[1]至[3]中任一項所述之多層超表面結構體的製造方法，其中，間隔物部在 23°C 下的熔融黏度為 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上，在 80°C 下的熔融黏度小於 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[5] 一種多層超表面結構體，其藉由[1]至[4]中任一項所述之多層超表面結構體的製造方法製造。

[6] 如[5]所述之多層超表面結構體，其中，其為透射型元件。

[7] 如[5]所述之多層超表面結構體，其中，其為片狀超透鏡。

[發明效果]

【0013】 根據本發明，在製造積層複數層超表面結構體而成的多層超表面結構體時，能夠獲得超表面結構體彼此的位置精度優異的多層超表面結構體。

【圖式簡單說明】

【0014】 圖 1 係概念性地示出根據本發明的製造方法所製造的超表面結構體之一例的圖。

圖 2 係概念性地示出根據本發明的製造方法所製造的超表面結構體之另一例的圖。

圖 3 係概念性地示出根據本發明的製造方法所製造的超表面結構體之另一例的圖。

圖 4 係用於說明本發明的製造方法的概念圖。

圖 5 係用於說明本發明的實施例的概念圖。

圖 6 係用於說明本發明的實施例的概念圖。

【實施方式】

【0015】 以下，基於附圖所示的較佳實施例，詳細描述多層超表面結構體的製造方法。

【0016】 在本說明書中，使用「～」表示的數值範圍意指將「～」前後記載之數值作為下限值及上限值而包含的範圍。

在本說明書中，「相同」包括本技術領域中通常允許的誤差範圍。

【0017】 以下示出的圖皆為用於說明多層超表面結構體的概念圖。因此，各部件的形狀、大小、厚度、以及，間隔及面內方向的位置等各層的位置關係等不一定與實際一致。

【0018】 圖 1 概念性地示出了多層超表面結構體之一例。

圖 1 所示的多層超表面結構體 10，具有第一基板 12、第二基板 14、第一結構體層 16、第二結構體層 18、第三結構體層 20、第四結構體層 24、及設置於第一基板 12 與第二基板 14 之間間隔物 26。

此外，圖 1（圖 2 至圖 3）概念性地示出了將多層超表面結構體沿厚度方向，即與第一結構體層 16 至第四結構體層 24 的積層方向一致且沿稍後說明的第一金屬微細結構體 16a 至第四金屬微細結構體 24a 的長度方向切斷的切口，但是為了明確示出多層超表面結構體的構成，皆省略了陰影線。

【0019】 第一結構體層 16，利用第一基板 12 的一個表面（圖中的上表面）形成，並且將複數個第一金屬微細結構體 16a 排列（佈置）在第一基板 12 的表面上而成。

第二結構體層 18，利用第二基板 14 的一個表面（圖中的下表面）形成，並且將複數個第二金屬微細結構體 18a 排列（佈置）在第一基板 12 的表面上而成。

第三結構體層 20，利用第一基板 12 的另一表面(圖中的下表面)形成，並且將複數個第三金屬微細結構體 20a 排列(佈置)在第一基板 12 的表面上而成。

第四結構體層 24，利用第二基板 14 的另一表面(圖中的上表面)形成，並且將複數個第四金屬微細結構體 24a 排列(佈置)在第二基板 14 的表面上而成。

【0020】 由第一基板 12 與第一結構體層 16 構成本發明的第一超表面結構體。

又，由第二基板 14 與第二結構體層 18 構成本發明的第二超表面結構體。

進一步地，作為較佳態樣，圖 1 所示的多層超表面結構體 10，具有由第一基板 12 與第三結構體層 20 所構成的第三超表面結構體、及由第二基板 14 與第四結構體層 24 所構成的第四超表面結構體。

此外，在本發明中，所謂超表面，意指在電介質薄膜表面排列複數個波長小於對應於設計頻率即對應的電磁波頻率的光學波長的金屬微細結構體，並利用對入射電磁波的宏觀響應之物。

【0021】 所謂第一基板 12 與第二基板 14，係指將第一結構體層 16 與第二結構體層 18 相互面對，該兩基板夾持間隔物 26 而積層並固定。在圖示例的多層超表面結構體 10 中，第一基板 12 與第二基板 14 夾持間隔物 26 而積層，藉此使得第一結構體層 16 與第二結構體層 18 相互分開積層。

此外，第一基板 12 與第二基板 14，透過間隔物 26 粘貼。關於這一點，將在後面詳細說明。

又，第一結構體層 16 與第三結構體層 20，藉由第一基板 12 相互分開積層，第二結構體層 18 與第四結構體層 24 藉由第二基板 14，相互分開積

層。

【0022】 此外，圖示例的多層超表面結構體具有第一結構體層 16 至第四結構體層 24 的四層結構體。

然而，本發明的多層超表面結構體，只要具有第一結構體層 16 及第二結構體層 18，可以如圖 3 所示僅具有兩層結構體層，亦可以具有三層結構體層，更進一步，可以具有五層以上結構體層。

其中，較佳為第一基板 12 與第二基板 14 中的至少一個在其兩面具有結構體層，更佳為如圖示例，第一基板 12 與第二基板 14 兩者均在其兩面具有結構體層。

在以下說明中，具有這些兩層至三層、五層以上結構體層的多層超表面結構體亦相同。

【0023】 作為較佳態樣，根據本發明的製造方法製造的多層超表面結構體 10，作用於頻率為 10THz 以下的電磁波、即波長為 30 μ m 以上的電磁波。亦即，多層超表面結構體 10 的設計電磁波，較佳為 10THz 以下。

具體而言，所謂作用於頻率為 10THz 以下的電磁波的多層超表面結構體，意指當入射 10THz 以下的某一頻率的電磁波時，針對此電磁波，作為高折射率體發揮作用，換言之，顯示作為可獲得高衍射角的結構體發揮作用。

【0024】 此外，多層超表面結構體 10 所作用的電磁波的頻率沒有下限，但多層超表面結構體 10 較佳為作用於頻率為 10GHz 以上、即波長為 30mm 以下的電磁波。更佳為，多層超表面結構體 10 作用於頻率為 100GHz 以上、即波長為 3mm 以下的電磁波。

亦即，多層超表面結構體 10，較佳為作用於頻率為 10GHz~10THz 的電磁波、即所謂的太赫茲波（THz 波）。

【0025】 如上所述，多層超表面結構體 10 透過間隔物 26 積層第一基

板 12 與第二基板 14 而成，其中，所述第一基板 12，在一個表面上具有第一結構體層 16，在另一個表面上具有第三結構體層 20；所述第二基板 14，在一個表面上具有第二結構體層 18，在另一個表面上具有第四結構體層 24。

此外，間隔物 26 為將第一基板 12 與第二基板 14 分開積層的圖案狀（並非實心狀）之物。作為圖案形狀，較佳為滿足以下要件。

- 不與第二金屬微細結構體 18a 接觸
- 不與第一金屬微細結構體 16a 接觸
- 具有能夠確保將第一基板 12 與第二基板 14 分開支撐的強度的尺寸

具體而言，間隔物 26，可舉出沿第一基板 12 及第二基板 14 的面內方向包圍第一結構體層 16 的第一金屬微細結構體 16a 的排列、及第二結構體層 18 的第二金屬微細結構體 18a 的排列而設置的框體狀。

此外，當間隔物 26 為框體狀時，其一部分可以被切掉。

例如，從確保將第一基板 12 與第二基板 14 分開支撐的強度的觀點考慮，較佳為將間隔物 26 設置於與沿第一基板 12 及第二基板 14 的面內方向包圍第一結構體層 16 的第一金屬微細結構體 16a 的排列、及第二結構體層 18 的第二金屬微細結構體 18a 的排列而設置的框體的外周長度的 50% 以上部分對應的區域中，更佳為將間隔物 26 設置於與 75% 以上部分對應的區域中，進一步較佳為將間隔物 26 設置於與 90% 以上部分對應的區域中。

【0026】 在多層超表面結構體 10 中，第一基板 12 與第二基板 14，均為由電介質而成的基板。

亦即，在圖示例的多層超表面結構體 10 中，第一基板 12 作為設置在第一結構體層 16 與第三結構體層 20 之間的電介質層發揮作用，第二基板 14 則作為設置在第二結構體層 18 與第四結構體層 24 之間的電介質層發揮作用。

又，間隔物 26 在第一結構體層 16 與第二結構體層 18 之間形成作為電介質發揮作用的空氣層。

【0027】 此外，圖示例的多層超表面結構體 10，係如此透過在一枚基板的兩面上設置金屬微細結構體，再將此基板分開成兩枚進行積層，將第一結構體層至第四結構體層相互分開積層而成者，但並不限制於此。

例如，多層超表面結構體可以為使用在一個表面上設置有第一結構體層的基板、在一個表面上設置有第二結構體層的基板、在一個表面上設置有第三結構體層的基板、及在一個表面上設置有第四結構體層的基板這四枚基板，以結構體層與基板相對的方式積層該四枚基板，從而使得第一結構體層至第四結構體層相互分開積層而成者。

又，可以在第一基板 12 與第一結構體層 16 之間、第一基板 12 與第三結構體層 20 之間、第二基板 14 與第二結構體層 18 之間、以及第二基板 14 與第四結構體層 24 之間，佈置另一層（例如，黏合層）。

【0028】 第一基板 12 和第二基板 14 係電介質樹脂膜。

電介質樹脂膜意指可以獨立處理且可形成金屬圖案的一個以上電介質基板。此外，電介質基板可以為單層結構，亦可以為積層結構。

作為較佳電介質基板，例如，可例示由聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）及聚萘二甲酸乙二醇酯（PEN）等聚酯類、聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚苯乙烯、乙烯醋酸乙烯酯（EVA）、環烯烴聚合物（COP）及環烯烴共聚物（COC）等聚烯烴類、乙烯基樹脂、聚碳酸酯（PC）、聚醯胺、聚醯亞胺、丙烯酸樹脂、以及三乙醯纖維素（TAC）等形成的電介質基板。

其中，可較佳使用由環烯烴聚合物（COP）、環烯烴共聚物（COC）所構成的基板。

【0029】 第一基板 12 及第二基板 14 的厚度並無限制，可以根據形成

材料等適當地設定厚度，使其能夠充分發揮作為電介質的作用，並且能夠支撐稍後說明的金屬微細結構體。第一基板 12 及第二基板 14 的厚度，較佳為 5~100 μm ，更佳為 10~80 μm ，進一步較佳為 15~50 μm 。

又，第一基板 12 及第二基板 14，較佳為對目標電磁波具有高透射率。具體而言，第一基板 12 及第二基板 14 的目標電磁波的透射率，較佳為 75% 以上，更佳為 85% 以上，進一步較佳為 95% 以上。電磁波的透射率的上限並無特別限制，通常小於 100%。

當第一基板 12 及第二基板 14 的厚度為規定厚度以上時，處理性優異。

又，當第一基板 12 及第二基板 14 的厚度為規定厚度以下時，和/或透射率為規定值以上時，容易用作超材料發揮作用。

【0030】 此外，形成第一基板 12 及第二基板 14 的材料，通常為相同，但亦可以不同。

又，第一基板 12 及第二基板 14 的厚度，通常為相同，但亦可以不同。

【0031】 如上所述，多層超表面結構體 10 由第一基板 12 及第二基板 14 透過間隔物 26 積層而成。

間隔物 26 形成為圖案狀。在圖示例中，如上所述，係沿第一基板 12 及第二基板 14 的面內方向包圍第一結構體層 16 的第一金屬微細結構體 16a 的排列、及第二結構體層 18 的第二金屬微細結構體 18a 的排列而設置的框體狀。

【0032】 此外，間隔物 26 並不限於具有包圍第一金屬微細結構體 16a 及第二金屬微細結構體 18a 的排列的框體狀圖案，可根據金屬微細結構體的排列而採用各種圖案。

例如，可例示由矩形框體與框體的對角線所組成的圖案、由圓形框體與沿直徑方向橫穿圓形的線所組成的圖案、及由矩形框體與平行於框體的線

所組成的圖案等。

【0033】 然而，當嘗試將間隔物佈置在金屬微細結構體的排列當中時，有可能會產生間隔物圖案化的難易度高等不良情況。

考慮到這一點，如圖示例，較佳採用具有包圍第一金屬微細結構體 16a 及第二金屬微細結構體 18a 的排列的框體狀圖案の間隔物 26。

【0034】 第一基板 12 與第二基板 14 之間的距離，即間隔物 26 的厚度並無限制，可以適當設定該距離，以能夠確保有足夠厚度的空氣層用作電介質層。

在此，當間隔物 26 的厚度遠比目標電磁波的波長薄很多時，由於第一金屬微細結構體 16a 與第二金屬微細結構體 18a 之間的靠近（耦合），可能會改變共振結構，共振峰亦可能會變形，但亦可積極利用此效果。其中，當減小間隔物 26 的厚度，並採用藉由第一金屬微細結構體 16a 與第二金屬微細結構體 18a 之間的靠近所產生的共振時，有需要注意，不會因為積層時所產生的對準誤差等而影響透射的電磁波。

相反地，間隔物 26 的厚度能夠設定為足夠大的距離，使得可以忽略第一金屬微細結構體 16a 與第二金屬微細結構體 18a 之間的共振，並避免因積層時所產生的對準誤差而對透射的電磁波的影響。

【0035】 以下將詳細描述間隔物 26。此外，如下所述，間隔物 26 中至少含有聚合性化合物的聚合物（硬化物）。

【0036】 如上所述，在多層超表面結構體 10 中，第一結構體層 16，透過在第一基板 12 的一個表面（圖中的上表面）上分開排列複數個第一金屬微細結構體 16a 而形成。第一結構體層 16，基本上由藉由一個第一金屬微細結構體 16a 與第一金屬微細結構體 16a 周圍的空間所形成的單位晶胞（unit cell）的排列所構成。

第二層結構體層 18，透過在第二基板 14 的一個表面（圖中的下表面）上分開排列複數個第二金屬微細結構體 18a 而形成。第二結構體層 18，基本上由藉由一個第二金屬微細結構體 18a 與第二金屬微細結構體 18a 周圍的空間所形成的單位晶胞的排列所構成。

第三結構體層 20，透過在第一基板 12 的另一表面（圖中下表面）上分開排列複數個第三金屬微細結構體 20a 而形成。第三結構體層 20，基本上由藉由一個第三金屬微細結構體 20a 與第三金屬微細結構體 20a 周圍的空間所形成的單位晶胞的排列所構成。

第四結構體層 24，透過在第二基板 14 的另一表面（圖中下表面）上分開排列複數個第四金屬微細結構體 24a 而形成。第四結構體層 24，基本上由藉由一個第四金屬微細結構體 24a 與第四金屬微細結構體 24a 周圍的空間所形成的單位晶胞的排列所構成。

【0037】 如上所述，在多層超表面結構體 10 中，第一結構體層 16 至第四結構體層 24 的基本結構相同，均利用對應的基板的表面，在該表面上排列第一金屬微細結構體 16a 至第四金屬微細結構體 24a。

因此，在以下的說明中，若無需區分第一結構體層 16 至第四結構體層 24，亦統稱為結構體層。同樣地，若無需區分第一金屬微細結構體 16a 至第四金屬微細結構體 24a，亦統稱為金屬微細結構體。

【0038】 在多層超表面結構體 10 中，結構體層從構成上，具有與通常的一般性超表面結構體（超材料、metamaterial）相同的構成，在基板的一個表面上排列金屬微細結構體（單位晶胞）而形成。

因此，金屬微細結構體的形狀、金屬微細結構體的排列、以及金屬微細結構體の間隔（間距）等並無限制。

【0039】 在多層超表面結構體 10 中，金屬微細結構體由金屬製成。

如上所述，多層超表面結構體 10，較佳為作用於頻率為 10THz 以下的電磁波。金屬，對於頻率為 10THz 以下的電磁波具有較高的導電率及透射率。

因此，多層超表面結構體 10，藉由使用金屬微細結構體，能夠有效折射頻率為 10THz 以下的電磁波。

【0040】 用於形成金屬微細結構體的材料並無特別限制，只要其係部分含有金屬、且藉由特定電磁波的人射引起共振之材料即可，金屬微細結構體除了金屬以外，亦可含有電介質、磁性體等。又，金屬微細結構體可以部分地包含導電性聚合物等導電性材料。

金屬的較佳例示為包括金、銀、鉑、銅、鋁、及含有這些中的一種以上的合金，更佳例示為銀及銅。

【0041】 同樣地，構成結構體層的金屬微細結構體的形狀亦無特別限制，在公知的超表面結構體中用作金屬微細結構體（共振器）的形狀有多種可採用。

作為金屬微細結構體，較佳為當入射電磁波時，透過與入射的電磁波的電場及磁場的相互作用，同時產生電共振與磁共振，從而能夠同時控制有效的介電常數或磁導率的結構及性狀。

金屬微細結構體的形狀，作為一例，可例示金屬切絲、猶如將金屬切絲交叉的十字形及鉤十字形、C 形、U 形、雙環形、V 形、L 形、H 形、格子型、螺旋型、矩形及圓形等形狀。除此之外，還可採用具有如「Appl. Sci. 2018, 8(9), 1689; <https://doi.org/10.3390/app8091689>」的圖 5 所示的底部形狀的立體等。

【0042】 其中，較佳採用金屬切絲（金屬棒狀體）。

金屬切絲的截面形狀並無限制，可採用四稜柱狀、三角柱狀、及圓柱狀

等各種柱狀。在四棱柱中，與長度方向正交的方向的截面，可採用正方形、長方形、平行四邊形及梯形等各種形狀。又，同樣地，在三角柱中，亦可採用等邊三角形及等腰三角形等各種形狀，在圓柱中，亦不僅可採用圓形，還可採用橢圓形。

【0043】 在一個結構體層中，金屬微細結構體可以僅使用一種，亦可以併用複數種。

又，各結構體層中所具有的金屬微細結構體，可以彼此相同或不同。

【0044】 在多層超表面結構體 10 中，金屬微細結構體的尺寸並無限制，與通常的超表面結構體（超材料）相同，為目標電磁波的波長以下，較佳為波長的 1.0 倍以下，更佳為 0.5 倍以下。

例如，在頻率為 0.1~10THz 的電磁波（太赫茲波）的情況下，金屬微細結構體的尺寸（長徑）較佳為 1~3000 μm ，更佳為 5~1000 μm 。

【0045】 圖 1 所示的多層超表面結構體 10，由第一金屬微細結構體 16a、第二金屬微細結構體 18a、第三金屬微細結構體 20a、及第四金屬微細結構體 24a，在第一基板 12 及第二基板 14 的面內方向上相互偏移排列而成。

換言之，多層超表面結構體 10，從基板的法線方向看時，第一金屬微細結構體 16a、第二金屬微細結構體 18a、第三金屬微細結構體 20a、第四金屬微細結構體 24a 之間不完全重疊。

【0046】 此外，所謂法線方向，係與片狀物主表面正交的方向，在多層超表面結構體 10 中，其為厚度方向，即為結構體層的積層方向，即為第一基板 12、間隔物 26 及第二基板 14 的積層方向。

又，所謂主表面，係片狀物最大的面，通常為厚度方向的兩面。

【0047】 根據本發明的製造方法所製造的多層超表面結構體並不限於此，如圖 2 概念性所示，第一金屬微細結構體 16a、第二金屬微細結構體 18a、

第三金屬微細結構體 20a、及第四金屬微細結構體 24a，可以在第一基板 12 及第二基板 14 的面內方向相互一致地佈置。

亦即，多層超表面結構體，從基板的法線方向看時，第一金屬微細結構體 16a、第二金屬微細結構體 18a、第三金屬微細結構體 20a、第四金屬微細結構體 24a 之間可以完全重疊

【0048】 進一步，根據本發明的製造方法所製造的多層超表面結構體，如圖 3 概念性所示，可以僅具有第一結構層 16 及第二結構層 18 兩個結構層。

【0049】 根據本發明的製造方法所製造的多層超表面結構體，即本發明的多層超表面結構體，可以為將電磁波會聚、擴散、或沿一個方向折射的結構。又，多層超表面結構體，可以為透射式或反射式，但較佳為透射式。

因此，多層超表面結構體，可用於各種公知的元件，例如凸透鏡及凹透鏡等超透鏡、以及使電磁波彎曲的偏轉元件等。

在此，多層超表面結構體利用結構層中的金屬微細結構所表現出的特徵光學響應，在該結構層中設置折射率分佈結構，並利用該折射率分佈使其成為片狀元件。因此，多層超表面結構體較佳為凸透鏡及凹透鏡等片狀超透鏡。

【0050】 以下，將詳細說明用於製造這種多層超表面結構體的本發明的多層超表面結構體的製造方法。

此外，本發明的多層超表面結構體，係根據具有以下所示製程 1 至製程 3 的本發明的製造方法所製造的多層超表面結構體。

【0051】 如圖 4 上段部分概念性所示，準備第一超表面結構體，其中，在第一基板 12 的一個表面上設置有由第一金屬微細結構體 16a 排列而成的第一結構層 16。此外，在本實施例中，具有第三超表面結構體，其中，

在第一基板 12 的另一表面上設置有由第三金屬微細結構體 20a 排列而成的第三結構體層 20。

同樣地，準備第二超表面結構體，其中，在第二基板 14 的一個表面上設置有由第二金屬微細結構體 18a 排列而成的第二結構體層 18。與前述同樣地，在本實施例中，具有第四超表面結構體，其中，在第二基板 14 的另一表面上設置有由第四金屬微細結構體 24a 排列而成的第四結構體層 24。

【0052】 此外，多層超表面結構體對頻率為 10THz 以下的電磁波的作用，可取決於適當地選擇並組合各結構體層中的金屬微細結構體的形狀及形成材料、金屬微細結構體的排列、以及金屬微細結構體彼此的間距等來設定。

【0053】 在多層超表面結構體中，所使用的金屬微細結構體及金屬微細結構體在各結構體層中的排列等，可以根據公知的方法設置，以獲得多層超表面結構體的目標特性。

作為一例，若超表面結構體為片狀透鏡（凸透鏡），則將金屬微細結構體的排列密度從中心向周邊逐漸降低，使得施加到透射的電磁波的相位差從中心向周邊逐漸減小。

對於這些設計，作為一例，可以使用市售的模擬軟體算出透射所使用的金屬微細結構體的電磁波的振幅及相位，並設置金屬微細結構體的排列，以獲得目標相位差（相位調製量（折射率））之分佈。

【0054】 對於藉由排列金屬微細結構體而成的結構體層的形成方法，並無限制，可採用用於製造超表面結構體各種公知的製造方法。

作為一例，可以藉由濺鍍等公知的成膜方法在基板的兩面（或一側）形成金屬層，並利用光刻技術在該金屬層上排列金屬微細結構體來形成結構體。

【0055】 在本發明的多層超表面結構體的製造方法中，首先，在製程 1 中，如圖 4 中段部分概念性所示，在第一超表面結構體（即，第一基板 12 的形成有第一結構體層 16 的表面）上，以在基板表面方向上包圍構成第一結構體層 16 的第一金屬微細結構體 16a 的排列方式，以圖案狀形成成為框體狀間隔物 26 的間隔物部 26a。

接下來，在製程 2 中，如圖 4 下段部分概念性所示，將間隔物部 26a 與第二超表面結構體，即第二基板 14 的形成有第二結構體層 18 的表面粘貼，獲得包括第一超表面結構體、間隔物部 26a 及第二超表面結構體的積層體。

【0056】 在此，間隔物部 26a 含有聚合性化合物，並且具有一定的黏性，直到其在隨後的製程 3 中被進行聚合處理為止。因此，在製程 2 中，即使將間隔物部 26a 與第二超表面結構體（即，第二基板 14 的形成有第二結構體層 18 的表面）積層並粘貼後，亦可容易將其兩者剝離並重新粘貼。

並且，在本發明的製造方法中，由於間隔物部 26a 佈置為圖案狀，因此，第一超表面結構體與第二超表面結構體並未全盤粘貼在一起。在圖示例中，作為較佳態樣，具有框體狀圖案。因此，積層並粘貼的間隔物部 26a 與第二超表面結構體的剝離變得更容易。

此外，當實施稍後說明的製程 3 時，間隔物部 26a 中的聚合性化合物發生聚合，使得第一超表面結構體與第二超表面結構體彼此的密合性提高。

由此，本發明的積層超表面結構體的製造方法，能夠製造出超表面結構體彼此的位置精度高的積層超表面結構體。

【0057】 如上所述，積層複數層的超表面結構體而成的多層超表面結構體，相比通常的單層超表面結構體，可向入射的電磁波施加更大的相位。

在此，在多層超表面結構體中，為了獲得目標性能，需要精確地將超表面結構體彼此對位，並進行積層及粘貼。

然而，形成超表面結構體的微細結構體非常小。例如，如上所述，在頻率為 0.1~10THz 的電磁波的情況下，微細結構體的尺寸例示為 1~3000 μm 。因此，需要極高的精度來以適當的位置關係積層超表面結構體彼此，而且藉由一次操作就能夠以適當的位置關係積層超表面結構體彼此的情況是很少見的。

【0058】 積層時，若超表面結構體彼此的位置關係不合適，則需要將超表面結構體剝離，重新對位並積層。

然而，在多層超表面結構體的傳統製造中，積層的超表面結構體藉由黏合劑來粘貼。因此，即使積層的超表面結構體彼此的位置關係不合適，也極難將積層後的超表面結構體剝離。

【0059】 與此相對，在本發明的製造方法中，如上所述，即使在將間隔物部 26a 與第二超表面結構體積層，已形成含有第一超表面結構體、間隔物部 26a 及第二超表面結構體的積層體之後，也能夠容易剝離第二超表面結構體。

因此，積層間隔物部 26a 與第二超表面結構體時，即使第一超表面結構體與第二超表面結構體彼此的位置關係不合適，也能夠容易剝離第二超表面結構體，重新進行對位並積層間隔物部 26a 與第二超表面結構體。

其結果，根據本發明的製造方法，能夠適當地進行超表面結構體彼此的對位，從而能夠製造超表面結構體彼此的位置精度優異的多層超表面結構體。

【0060】 以下，將更詳細地說明本發明的製造方法的製程 1 至 3 的步驟。

本發明的製造方法的製程 1 為在第一超表面結構體上以圖案狀佈置含有聚合性化合物的間隔物部之製程，其中，所述第一超表面結構體包括第一

基板及設置於所述第一基板的至少一表面側且沿面內方向佈置複數個第一金屬微細結構體而成的第一結構體層。

本製程所使用的包括第一結構體層的第一超表面結構體如上所述。

【0061】 本製程中所使用的間隔物部包含聚合性化合物。如上所述，由於間隔物部含有聚合性化合物，因此，產生一定的黏性。又，在稍後說明的製程 3 中的聚合處理中，進行聚合性化合物的聚合，使得第一超表面結構體與第二超表面結構體的密合性提高。

【0062】 間隔物部中所包含的聚合性化合物的種類並無特別限制，可使用公知的聚合性化合物。

聚合性化合物意指與稍後說明的樹脂不同的化合物。

【0063】 作為聚合性化合物所具有的聚合性基，只要為參與聚合反應的基團即可，例如，可舉出如乙烯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、苯乙烯基及馬來醯亞胺等具有乙烯性不飽和基的基團；如環氧基和氧雜環丁烷基等具有陽離子聚合性基的基團。

其中，作為聚合性基，較佳為具有乙烯性不飽和基的基團，更佳為丙烯醯基或甲基丙烯醯基。

【0064】 作為聚合性化合物，較佳為具有一個以上乙烯性不飽和基的化合物，更佳為分子內具有兩個以上乙烯性不飽和基的化合物。

又，從聚合性更優異這一點考慮，乙烯性不飽和化合物在分子內具有的乙烯性不飽和基的數量，較佳為 1~6，更佳為 1~3，進一步較佳為 2~3，特佳為 3。

【0065】 聚合性化合物可以具有伸烷氧基。

作為上述伸烷氧基，較佳為伸乙氧基或伸丙氧基，從本發明的效果更優異這一點考慮，更佳為伸乙氧基。聚合性化合物所具有的伸烷氧基數，較佳

為 2~30，更佳為 2~20。

【0066】 聚合性化合物，較佳為還包含聚合性化合物 X。

聚合性化合物 X，為上述聚合性化合物中的分子內具有一個以上芳香環的雙官能乙烯性不飽和化合物。

【0067】 作為聚合性化合物 X 所具有的芳香環，例如，可舉出苯環、萘環、及蒽環等芳香族烴環；噻吩環、呋喃環、吡咯環、咪唑環、三唑環、及吡啶環等芳香族雜環；以及它們的縮合環，較佳為芳香族烴環，更佳為苯環。上述芳香環可以具有取代基。

聚合性化合物 X 可以具有兩個以上芳香環。

【0068】 從透過抑制顯影液引起的感光性層的溶脹來提高解析度這一點考慮，聚合性化合物 X 較佳為具有雙酚結構。

作為雙酚結構，例如，可舉出衍生自雙酚 A(2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷)的雙酚 A 結構、衍生自雙酚 F(2,2-雙(4-羥基苯基)甲烷)的雙酚 F 結構、及由雙酚 B(2,2-雙(4-羥基苯基)丁烷)衍生的雙酚 B 結構，較佳為雙酚 A 結構。

【0069】 作為具有雙酚結構的聚合性化合物 X，例如，可舉出具有雙酚結構、以及在該雙酚結構的兩端鍵結有兩個聚合性基（較佳為(甲基)丙烯醯基）的化合物。

雙酚結構的兩端與兩個聚合性基，可以直接鍵結或透過一個以上伸烷氧基鍵結。作為加成至雙酚結構兩端的伸烷氧基，較佳為伸乙氧基或伸丙氧基，更佳為伸乙氧基。加成至雙酚結構的伸烷氧基（較佳為伸乙氧基）的加成數，較佳為每分子 2~30，更佳為 2~20。

【0070】 作為聚合性化合物，可舉出不含芳香環的雙官能乙烯性不飽和化合物、三官能以上的乙烯性不飽和化合物等。

作為不含芳香環的雙官能乙烯性不飽和化合物，例如，可舉出伸烷基二

醇二(甲基)丙烯酸酯、聚伸烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯、胺基甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯及三羥甲基丙烷二丙烯酸酯。

【0071】 作為聚合性化合物的分子量，較佳為 200~3,000，更佳為 280~2,200，進一步較佳為 300~2,200。

【0072】 聚合性化合物所具有的聚合性基的含量，較佳為 1.0mmol/g 以上，更佳為 2.0mmol/g 以上。作為上限，較佳為 10.0mmol/g 以下。

當間隔物部包含複數個聚合性化合物時，所包含的所有聚合性化合物所具有的聚合性基的含量，較佳為上述較佳態樣。

「聚合性基的含量」意指每 1g 聚合性化合物中所含的聚合性基的當量（莫耳）。

【0073】 聚合性化合物，可以單獨使用或兩種以上組合使用。

聚合性化合物的含量相對於間隔物部的總質量，較佳為 5~70 質量%，更佳為 10~60 質量%。

【0074】 間隔物部可以包含除了聚合性化合物之外的其他成分。

作為其他成分，可舉出樹脂。

作為樹脂，較佳為(甲基)丙烯酸系樹脂。

所謂(甲基)丙烯酸樹脂，係具有源自(甲基)丙烯酸化合物的結構單元的樹脂，所謂(甲基)丙烯酸化合物，例如，可舉出(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸醯胺、及(甲基)丙烯腈等。(甲基)丙烯酸樹脂中，源自(甲基)丙烯酸化合物的結構單元的含量，相對於樹脂的總結構單元，較佳為 50 質量%以上，更佳為 70 質量%以上，進一步較佳為 90 質量%以上。

又，(甲基)丙烯酸系樹脂，例如，亦較佳為包含：具有芳香環結構的結構單元（例如，源自苯乙烯的結構單元、及源自(甲基)丙烯酸苄酯的結構單元等）、具有脂肪族烴環結構的結構單元（例如，具有三環癸烷環、環己烷

環、環戊烷環、降冰片烷環、異硼酮環、及四氫二環戊二烯環等脂肪族烴環結構的結構單元)、具有酸基的結構單元(作為酸基,可舉出羧基、磺基、膦酸基、及磷酸基)、及具有反應性基(例如聚合性基)的結構單元。

【0075】 當(甲基)丙烯酸系樹脂含有具有芳香環結構的結構單元時,具有芳香環結構的結構單元的含量相對於(甲基)丙烯酸系樹脂的總結構單元,較佳為 10~90 質量%,更佳為 20~80 質量%。

當(甲基)丙烯酸系樹脂含有具有酸基的結構單元時,具有酸基的結構單元的含量相對於(甲基)丙烯酸系樹脂的總結構單元,較佳為 5~50 質量%,更佳為 5~40 質量%。

當(甲基)丙烯酸系樹脂含有具有反應性基的結構單元時,具有反應性基的結構單元的含量相對於(甲基)丙烯酸系樹脂的總結構單元,較佳為 5~70 質量%,更佳為 10~50 質量%。

【0076】 作為樹脂的重量平均分子量,較佳為 5,000~500,000,更佳為 10,000~100,000,進一步較佳為 10,000~60,000。

樹脂的 Tg,較佳為 60~135°C,更佳為 70~120°C。

【0077】 樹脂,可以單獨使用或兩種以上組合使用。

樹脂的含量相對於間隔物部的總質量,較佳為 10~85 質量%,更佳為 20~75 質量%。

【0078】 間隔物部可以含有界面活性劑、聚合引發劑、增感劑、顯色劑、及防銹劑以作為其他成分。

【0079】 間隔物部的厚度,較佳為 1~5000 μm ,更佳為 10~1000 μm 。

【0080】 間隔物部,被佈置為圖案狀。圖案的形狀並無特別限制,被佈置以形成上述間隔物的圖案。例如,如上所述,被佈置以獲得具有包圍第一金屬微細結構體及第二金屬微細結構體的排列的框體狀圖案的間隔物。亦

即，在製程 1 中，可以在第一超表面結構體上佈置框體狀間隔物部，以包圍第一金屬微細結構體的排列。

【0081】 間隔物部的熔融黏度並無特別限制，較佳為在 23°C 下的熔融黏度為 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上，在 80°C 下的熔融黏度小於 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 。當間隔物部的熔融黏度滿足上述特性時，將第二超表面結構體粘貼至間隔物部後，能夠更容易剝離，提高了多層超表面結構體的生產率。

間隔物部在 23°C 下的熔融黏度，較佳為 $1.0 \times 10^{10} \text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下。

間隔物部在 80°C 下的熔融黏度，較佳為 $1.0 \times 10^1 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上。

間隔物部在 23°C 及 80°C 下的熔融黏度 η_c 如下測量。

製作厚度約 0.5mm 的間隔物部後，使用 TA Instruments 公司製的流變儀 DHR-2 (20mm Φ 平行板及帕爾貼板 (Gap: 使用約 0.5mm))，在設定溫度 20~125°C、升溫速度 5°C/min、頻率 1Hz、應變 0.5% 下進行測量，根據 23°C 及 80°C 的測量值，計算各溫度下的熔融黏度。

【0082】 以圖案狀佈置間隔物部的步驟並無特別限制，可舉出公知的方法。

其中，作為製程 1 的一較佳態樣較佳為，製程 1 具有：製程 A、在第一超表面結構體上形成含有聚合性化合物的感光性層，其中，所述第一超表面結構體包括第一基板、以及佈置於第一基板上且沿面內方向佈置複數個第一金屬微細結構體而成的第一結構體層；製程 B、將感光性層曝光成圖案狀；以及，製程 C、對曝光後的感光性層進行顯影處理，形成間隔物部。

上述製程 A 至製程 C，在第一超表面結構體上形成感光性層後，去除不需要的部分以形成圖案狀的間隔物部。

以下將詳細描述製程 A 至製程 C。

【0083】 在製程 A 中，對感光性層的形成方法並無特別限制，只要能

夠在第一超表面結構體上形成含有聚合性化合物的感光性層即可，可舉出使用轉印膜的方法及塗佈感光性組成物的方法。作為使用轉印膜的方法，較佳為準備包括臨時支撐體及感光性層的轉印膜，並將轉印膜粘貼至第一超表面結構體上，從而使得轉印膜中的感光性層側面對第一結構體層之方法。作為塗佈感光性組成物的方法，係將感光性組成物塗佈於第一超表面結構體的第一結構體層上來形成感光性層的方法。其中，較佳為使用轉印膜的方法。

【0084】 作為轉印膜中所含的臨時支撐體，較佳為膜，更佳為樹脂膜。作為樹脂膜，例如，可舉出聚對苯二甲酸乙二醇酯膜（例如，雙軸取向聚對苯二甲酸乙二醇酯膜）、聚甲基丙烯酸甲酯膜、三乙酸纖維素膜、聚苯乙烯膜、聚醯亞胺膜、及聚碳酸酯膜等。

臨時支撐體的厚度，較佳為 $5\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $6\mu\text{m}$ 以上。上限較佳為 $200\mu\text{m}$ 以下，從易操作性和通用性的觀點考慮，更佳為 $150\mu\text{m}$ 以下，進一步較佳為 $50\mu\text{m}$ 以下。

為了提高臨時支撐體與感光性層之間的黏合性，可以對臨時支撐體與感光性層之間的接觸面進行表面改質處理。

作為表面改質處理，例如，可舉出使用 UV 照射、電暈放電、及電漿等的處理。

【0085】 感光性層，較佳為含有上述聚合性化合物，更佳為含有上述聚合性化合物及樹脂。

聚合性化合物的含量相對於感光性層的總質量，較佳為 5~70 質量%，更佳為 15~60 質量%。

樹脂的含量相對於感光性層的總質量，較佳為 10~85 質量%，更佳為 20~75 質量%。

【0086】 感光性層可以含有聚合性化合物及樹脂以外的其他成分。

作為其他成分，可舉出聚合引發劑。作為聚合引發劑，可根據聚合反應的形式來使用公知的聚合引發劑。

聚合引發劑，可以為自由基聚合引發劑及陽離子聚合引發劑中的任一種，較佳為自由基聚合引發劑。

作為自由基聚合引發劑，例如，可舉出具有肟酯結構的聚合引發劑、具有 α -胺基烷基苯酮結構的聚合引發劑、具有 α -羥基烷基苯酮結構的聚合引發劑、具有醯基氧化膦結構的聚合引發劑及具有 N-苯基甘胺酸結構的聚合引發劑。

從感光性、曝光部及非曝光部的可視性及解析度的觀點考慮，自由基聚合引發劑較佳為含有選自由 2,4,5-三芳基咪唑二聚體及其衍生物所組成之群組中的至少一種。

聚合引發劑的含量相對於感光性層的總質量，較佳為 0.1~20 質量%，更佳為 0.5~10 質量%。

【0087】 除了上述成分之外，感光性層亦可以包含阻聚劑、界面活性劑、增感劑、顯色劑、防銹劑等。

【0088】 將轉印膜粘貼至第一超表面結構體的方法並無特別限制，較佳為使用輥等的熱壓接方法。

【0089】 在上述製程 A 之後，實施對感光性層進行圖案狀曝光之製程 B。如下所述，保留感光性層的曝光部以作為間隔物部。此外，曝光時，較佳為設定曝光條件，使得感光性層中所含的聚合性化合物的一部分在曝光後殘留。

作為曝光方法，可使用公知的方法。例如，可舉出使用光遮罩的方法。透過在感光性層與曝光光源之間佈置光遮罩，可透過光遮罩對感光性層進

行圖案曝光。

作為曝光光源，例如，可舉出各種雷射、發光二極體（LED）、超高壓汞燈、高壓汞燈及金屬鹵化物燈。

曝光量較佳為 $5\sim 200\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，更佳為 $10\sim 200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。曝光量藉由光源照度及曝光時間決定。曝光量可以使用公知的測光計來測量。

此外，在上述曝光中，亦可以不使用光遮罩而使用直寫裝置對感光性層進行曝光。

【0090】 在上述製程 B 之後，實施製程 C、對曝光後的感光性層進行顯影處理，形成間隔物部。藉由實施本製程，去除未曝光部並形成圖案狀間隔物部。

作為顯影處理的方法，可使用利用了顯影液的公知的方法。例如，覆液顯影、噴灑顯影、旋塗顯影及浸漬顯影。

作為顯影液，較佳為鹼性水溶液。作為鹼性水溶液中所含的鹼性化合物（溶解於水且 pH 超過 7.0 的化合物），例如，可舉出氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、及碳酸氫鈉等。

【0091】 又，作為製程 1 的其他較佳態樣，亦較佳為將含有聚合性化合物的圖案狀感光性層積層於第一超表面結構體上以形成間隔物部之製程，其中，所述第一超表面結構體包括第一基板、以及佈置於第一基板上且沿面內方向佈置複數個第一金屬微細結構體而成的第一結構體層。

上述製程中，將含有聚合性化合物的圖案狀感光性層直接積層於第一超表面結構體上。此圖案狀感光性層相當於間隔物部。

作為上述製程的步驟，較佳為使用轉印膜的方法，該轉印膜包括臨時支撐體與佈置於臨時支撐體上且含有聚合性化合物的圖案狀感光性層。亦即，可舉出準備包括臨時支撐體及含有聚合性化合物的圖案狀感光性層的轉印

膜，並將轉印膜粘貼至第一超表面結構體上，使得轉印膜中的感光性層側面對第一結構體層的方法。

構成轉印膜的臨時支撐體及感光性層的結構如上所述。

又，作為含有聚合性化合物的圖案狀感光性層的形成方法，並無特別限制，可舉出去除轉印膜的感光性層中不需要的部分的方法。

在上述製程中，將轉印膜粘貼至第一超表面結構體的方法並無特別限制，較佳為使用輥等的熱壓接方法。

【0092】 在本發明的製造方法中，實施上述製程 1 之後，實施製程 2、將第二超表面結構體與間隔物部粘貼，獲得包括所述第一超表面結構體、間隔物部及第二超表面結構體的積層體，其中，所述第二超表面結構體包括第二基板、及設置於第二基板的至少一表面側且沿面內方向佈置複數個第二金屬微細結構體而成的第二結構體層。

間隔物部與第二超表面結構體的粘貼方法並無特別限制，可舉出公知的方法。

此外，如上所述，在本發明的製造方法中，由於將間隔物部與第二超表面結構體粘貼後，可容易地剝離第二超表面結構體，因此，位置精度優異，能夠將第二超表面結構體積層在間隔物部上。

【0093】 在本發明的製造方法中，實施上述製程 2 之後，實施製程 3、將聚合性化合物聚合。亦即，製程 3 為固化聚合性化合物的製程。藉由實施本製程，進行間隔物部中的聚合性化合物的聚合，使得第一超表面結構體與第二超表面結構體的密合性提高。藉由實施本製程，例如，可形成圖 1 中所描述の間隔物 26。

作為聚合性化合物的聚合方法，並無特別限制，可舉出加熱處理及光照射處理，從聚合性的觀點考慮，較佳為加熱處理。

加熱處理的條件並無特別限制，根據所使用的聚合性化合物的種類來選擇最佳條件。其中，作為加熱處理時的加熱溫度，較佳為 80~250°C，更佳為 90~160°C。又，作為加熱處理時的加熱時間，較佳為 1~180 分鐘，更佳為 5~60 分鐘。

【0094】 實施上述加熱處理之前或執行加熱處理的同時，根據需要，可以對積層體實施曝光處理（以下，亦稱為後曝光處理）。

作為後曝光處理中的曝光光源，例如，可舉出各種雷射、發光二極體（LED）、超高壓汞燈、高壓汞燈、及金屬鹵化物燈。

後曝光後處理中的曝光量，較佳為 100~5000mJ/cm²，更佳為 200~3000mJ/cm²。

【0095】 儘管上面詳細描述了本發明的多層超表面結構體的製造方法及多層超表面結構體，但毋庸置疑，本發明不限於上述示例，可以在不脫離本發明的主旨的範圍內進行各種改善或改變。

[實施例]

【0096】 以下，參考實施例更詳細地說明本發明的特徵。

此外，以下所示的實施例表示本發明的一例。因此，本發明不應被解釋為受限於下面所示的具體實施例。

【0097】 [組成物及轉印膜的製作]

<樹脂 A1 的合成>

將丙二醇單甲醚（67g）裝入燒瓶中並在氮氣流下加熱至 90°C。用 3 個小時向該溶液中滴加將苯乙烯（47.7g）、甲基丙烯酸甲酯（1.3g）、甲基丙烯酸（19g）、及聚合引發劑 V-601（富士軟片和光純藥公司製）（4g）溶解於丙二醇單甲醚（33g）中得到的溶液。滴加完成後，以 1 小時的間隔添加 3 次 1g 的 V-601。然後，將所得的反應溶液進一步反應 3 小時。反應後，將

反應溶液用丙二醇單甲醚乙酸酯（33g）及丙二醇單甲醚（100g）稀釋。將稀釋後的反應溶液，在空氣流下加熱至 100°C，並加入四乙基溴化銨（0.53g）及對甲氧基苯酚（0.26g）。用 20 分鐘向該液體中滴加甲基丙烯酸縮水甘油酯（Blenmar G，日本油脂公司製）（32g）。將所得的反應溶液在 100°C 下反應 7 小時後，再用丙二醇單甲醚乙酸酯稀釋，得到固體成分濃度 30% 的樹脂 A1 溶液。使用氣相層析法測定的殘留單體量，相對於任一單體中的聚合物固體成分，均小於 0.1 質量%。

【0098】 使用同樣的方法合成表 1 所示的樹脂 A2~A3。使用氣相層析法測定的各樹脂的殘留單體量，相對於任一單體中的聚合物固體成分，均小於 0.1 質量%。

【0099】 表 1 中，示出所合成的各樹脂的結構單元量、重量平均分子量、雙鍵含量及玻璃轉移溫度（T_g）。

表 1 中，各縮寫如下。

st：苯乙烯

MMA：源自甲基丙烯酸甲酯的結構單元

MAA：源自甲基丙烯酸的結構單元

GMA-MAA：在源自甲基丙烯酸的結構單元上加成甲基丙烯酸縮水甘油酯而得到的結構單元

BzMA：源自甲基丙烯酸苄酯的結構單元

【0100】 [表 1]

表 1	St (質量%)	MMA (質量%)	MAA (質量%)	GMA- MAA (質量%)	BzMA (質量%)	重量平均 分子量	雙鍵 含量 (mmol/g)	T _g (°C)
樹脂 A1	47.7	1.3	19.0	32.0	-	18000	1.40	82
樹脂 A2	31.7	1.3	19.0	48.0	-	16000	2.10	70
樹脂 A3	20.0	-	30.0	-	50.0	55000	0.00	120

【0101】 接下來，依照表 2 所示的組成來製備組成物 1 至 3。表 2 中所

記載的各成分的數值表示質量份。

表 2 中所示的各縮寫如下。

(聚合性化合物)

・ BPE-100：乙氧基化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯，新中村化學工業公司製
(雙鍵含量：4.30mmol/g)

・ M-270：Aronix M-270，聚丙二醇二丙烯酸酯 ($n \approx 12$)，東亞合成公司製 (雙鍵含量：2.50mmol/g)

・ BPE-500：乙氧基化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯，新中村化學工業公司製
(雙鍵含量：2.49mmol/g)

【0102】 (光聚合引發劑)

・ B-IMD：2-(鄰氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚體

【0103】 (增感劑)

・ EAB-F：4,4'-雙(二乙胺基)二苯甲酮

【0104】 (阻聚劑)

・ 吩噻嗪

・ 菲尼酮：菲尼酮 1% 甲乙酮 (MEK) 溶液

【0105】 (鏈轉移劑)

・ 化合物 A：N-苯基胺基甲醯基甲基-N-羥甲基苯胺 (富士軟片和光純藥公司製)

【0106】 (顯色劑)

・ LCV：無色結晶紫：東京化成工業公司製

【0107】 (防鏽劑)

・ CBT-1：羥基苯並三唑，城北化學公司製

【0108】 (界面活性劑)

- F-552：Megafac F-552、DIC 公司製

【0109】 (溶劑)

- MMPGAc：乙酸 1-甲氧基-2-丙酯
- MEK：甲乙酮
- MFG：丙二醇單甲醚

【0110】 [表 2]

表 2		組成物 1	組成物 2	組成物 3	組成物 4
樹脂 (固體成分： 30 質量%)	樹脂 A1	24.8			
	樹脂 A2		20.9		
	樹脂 A3			20.9	
聚合性 化合物	BPE-100	4.00	4		
	M-270	0.5	0.5	3.25	13.25
	BPE-500			2.4	13.3
光聚合 引發劑	B-IMD	0.89	0.6	0.89	0.89
增感劑	EAB-F	0.04	0.003	0.01	0.01
阻聚劑	吩噻嗪	0.03	0.03	0.03	0.03
	菲尼酮	0.14	0.14	0.14	0.14
鏈轉移劑	化合物 A	0.02	0.02	0.02	0.02
顯色劑	LCV	0.05	0.05	0.05	0.05
防銹劑	CBT-1	0.01	0.01	0.01	0.01
界面活性劑	F-552	0.14	0.14	0.14	0.14
溶劑	MMPGAc	19.3	19.3	19.3	19.3
	MEK	47.85	52.077	50.63	50.63
	MFG	2.23	2.23	2.23	2.23
合計量		100	100	100	100

【0111】 接下來，使用上述組成物製作轉印膜。

具體步驟如下。

首先，使用棒塗機，將組成物 1 塗佈於臨時支撐體（厚度 100 μ m 的聚對苯二甲酸乙二醇酯膜（E5001、東洋紡織公司製））的表面，形成塗佈膜，使得乾燥後的厚度為約 20 μ m。接下來，使用烘烤箱，在 90 $^{\circ}$ C 下乾燥塗佈膜。重複此操作 5 次，製膜以使感光性層的總厚度達到 100 μ m，然後，作為保護膜，粘貼聚丙烯膜（E-201F、王子 F-Tex 公司製），製作轉印膜 1。

將所使用的組成物 1 變更為組成物 2，依照與上述相同的步驟製作轉印

膜 2。

又，將所使用的組成物 1 變更為組成物 3，並且將感光性層的總厚度設定為 20 μm ，除此以外，依照與上述相同的步驟製作轉印膜 3。

又，將所使用的組成物 1 變更為組成物 4，並且將感光性層的總厚度設定為 20 μm ，除此以外，依照與上述相同的步驟製作轉印膜 4。

【0112】 [實施例 1]

<超表面結構體的製作>

以日本專利第 4991170 號公報中所記載的方法，製作環烯烴聚合物膜（COP 膜）（40 μm 厚）作為第一基板及第二基板。

將第一基板切割成 10 \times 10cm 的尺寸，並對表面進行超音波清洗（45kHz）。此後，將切出的第一基板放置在濺鍍裝置內。將裝置內減壓後，導入氬氣，以銅為靶材進行濺鍍。濺鍍條件為 Ar 氣壓：2mTorr（0.27Pa）、電源：3.3W/cm²。

依序在第一基板的每一面上執行此濺鍍，在第一基板的兩面上形成 100nm 厚的銅層。

【0113】 使用狹縫狀噴嘴，將負型光阻層形成用組成物塗佈至臨時支撐體（PET 膜，平均厚度 30 μm ，霧度 0.19%），使得乾膜厚度為 3 μm 、塗佈寬度為 1m。

此外，作為上述負型光阻層形成用組成物，使用日本特開 2020-204757 號公報之段落[0562]中所記載的負型光阻層形成用組成物 1B。

【0114】 使塗佈有負型光阻層形成用組成物的臨時支撐體通過 80 $^{\circ}\text{C}$ 的乾燥區 40 秒鐘，然後，藉由壓接保護膜（聚乙烯膜，Tredegar 公司製，OSM-N），製作負型轉印材料。

製作所得的負型轉印材料，依序具有臨時支撐體、負型光阻層、保護膜。

【0115】 將製作所得的負型轉印材料切成 9 \times 9cm 的尺寸，並從負型轉

印材料上剝離保護膜。

將第一基板與負型轉印材料粘貼，使得藉由保護膜的剝離而露出的負型光阻層的表面與銅層相接觸。依序將負型轉印材料粘貼至第一基板的每一個面，獲得積層體。此粘貼進行於輥溫度 100°C、線壓力 1.0MPa、線速度 4.0m/min 的條件下。

接下來，將形成有與金屬微細結構體（金屬切割線）互補的圖案的光遮罩，積層在所得積層體兩面的負型轉印材料兩面的臨時支撐體側上。然後，透過該光遮罩，以 100mJ/cm² 照射超高壓汞燈（大日本科研公司製，MAP-1200L，主曝光波長：365nm），對負型轉印材料的負型光阻層進行曝光。

此外，光遮罩的圖案僅形成在基板表面中心處的 1×1cm 區域中。又，第一基板兩面的圖案不同，設為一表面的設計對應於稍後說明的第一結構體層的圖案，另一表面的設計對應於稍後說明的第三結構體層的圖案。

將兩面的負型轉印材料的臨時支撐體從曝光的積層體上剝離。然後，使用液態 25°C、1.0%的碳酸鈉水溶液，對積層體進行噴灑顯影 30 秒鐘，在兩面的銅層上形成光阻圖案。

接下來，使用銅蝕刻液（關東化學公司製、Cu-02），在 23°C 下，對所得積層體的銅層進行 30 秒鐘的蝕刻。進一步，使用丙二醇單甲醚乙酸酯剝離光阻圖案。

【0116】 如上所述，在第一基板的一個表面的中心處的 1×1cm 區域中，如圖 5 及圖 6 中概念性所示，長度 L 為 0.4mm、寬度 W 為 0.05mm 的第一金屬微細結構體（金屬切割線）以沿長度方向間隔 g 為 0.02mm、沿寬度方向間隔 y 為 0.09mm 的方式排列成格子狀，形成第一結構體層（第一超表面結構體）。

又，在第一基板的另一表面上形成類似地排列有第三金屬微細結構體的第三結構體層（第三超表面結構體）。其中，第三結構體層被形成為使得第一金屬微細結構體與第三金屬微細結構體的長度方向上的偏移量 a 為 0.28mm。

進一步地，以與形成第一結構體層及第三結構體層完全相同的方式，在第二基板上形成第二結構層（第二超表面結構體）及第四結構體層（第四超表面結構體）。

【0117】 <間隔物部及多層超表面結構體的製作>

接下來，藉由模切，從轉印膜 1 切出 1×1cm 的區域。

接下來，將兩面形成有上述製作所得的金屬微細結構體的第一基板（COP 膜）的一面（第一結構體層側的面），與從轉印膜 1 上剝離保護膜而曝光的感光性層的面，粘貼在一起而使得它們相互接觸，以獲得積層體。此時，進行目視對位，使得第一基板上的第一結構體層所在的區域與轉印膜 1 的切割區域彼此重疊。藉由這樣的步驟，間隔物部被佈置為包圍第一基板上第一結構體層所在的區域。

此外，粘貼進行於輥溫度 100°C、線壓力 1.0MPa、及線速度 1.0m/min 的條件下。

【0118】 接下來，將所得積層體的轉印膜 1 中的剝離臨時支撐體而曝光的感光性層，與兩面上形成有另一金屬微細結構體的第二基板（COP 膜）的一面（第二結構體層側的面）粘貼在一起。粘貼時，一邊用光學顯微鏡觀察一邊粘貼或剝離，進行對位後，於輥溫度 100°C、線壓力 1.0MPa、及線速度 1.0m/min 的條件下進行粘貼，以使第二基板上的第二結構體層所在區域與感光性層的鏤空區域彼此重疊，又，使金屬微細結構體依照如圖 5 所示的位置關係佈置。

此外，進行上述對位時，可以一邊用光學顯微鏡觀察一邊順利地粘貼或剝離，粘貼至金屬微細結構體的佈置成為如圖 5 所示的位置關係。金屬微細結構體與設計的位置偏差在 $10\mu\text{m}$ 以內，並且，旋轉偏差在 3° 以內。

其後，將所得的積層體在 100°C 下加熱處理 5 分鐘，以使間隔物部中的聚合性化合物聚合，製作多層超表面結構體。

進一步，積層形成於第二基板上的第二結構體層，以使第一金屬微細結構體與第二金屬微細結構體的偏移量 b 為 0.07mm 。

由此，製作出如圖 5 所示的具有第一結構體層至第四結構體層的四個結構體層的多層超表面結構體。

【0119】 [實施例 2]

與實施例 1 相同，製作佈置有第一結構體層及第三結構體層的第一基板、以及佈置有第二結構體層及第四結構體層的第二基板。

接下來，將兩面形成有金屬微細結構體的第一基板的一面（第一結構體層側的表面），與剝離轉印膜 2 的保護膜而曝光的感光性層的表面，粘貼在一起而使得它們相互接觸，以獲得積層體。接下來，在所得的積層體的臨時支撐體上，安裝可阻擋形成有第一結構體層的 $1\times 1\text{cm}$ 區域中的光而不阻擋其他部分的遮罩，以 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射超高壓汞燈（主曝光波長： 365nm ），對感光性層進行圖案曝光。然後，剝離臨時支撐體，並使用液溫 25°C 、 1.0 質量%的碳酸鈉水溶液，對積層體進行噴灑顯影 30 秒鐘，形成間隔物部。藉由這樣的步驟，間隔物部被佈置為包圍第一基板上第一結構體層所在的區域。

間隔物部中含有聚合性化合物。間隔物部中的聚合性化合物的含量相對於間隔物部的總質量為 10 質量%。

然後，將間隔物部與兩面形成有另一金屬微細結構體的第二基板（COP

膜)的一個表面(第二結構體層側的表面),邊目視對位邊粘貼,以使間隔物部的開口(1cm×1cm 的區域)與第二基板上的第二結構體層所在區域彼此重疊。粘貼時,一邊用光學顯微細鏡觀察一邊粘貼或剝離,進行對位後,於輥溫度 100°C、線壓力 1.0MPa、及線速度 1.0m/min 的條件下進行粘貼,以使第二基板上的第二結構體層所在區域與間隔物部的開口彼此重疊,又,使金屬微細結構體依照如圖 5 所示的位置關係佈置。

此外,進行上述對位時,可以一邊用光學顯微細鏡觀察一邊順利地粘貼或剝離,粘貼至金屬微細結構體的佈置成為如圖 5 所示的位置關係。金屬微細結構體與設計的位置偏差在 10 μ m 以內,並且,旋轉偏差在 3°以內。

然後,將所得的積層體在 145°C下加熱處理 30 分鐘,並製作超表面積層體。

【0120】 [實施例 3]

除了使用轉印膜 3 來取代轉印膜 1 以外,其他均依照與實施例 1 相同的步驟製作多層超表面結構體。

此外,進行第二基板的對位時,可以與實施例 1 相同,一邊用光學顯微細鏡觀察一邊順利地粘貼或剝離,粘貼至金屬微細結構體的佈置成為如圖 5 所示的位置關係。金屬微細結構體與設計的位置偏差在 10 μ m 以內,並且,旋轉偏差在 3°以內。

【0121】 [實施例 4]

除了使用轉印膜 4 來取代轉印膜 1 以外,其他均依照與實施例 1 相同的步驟製作多層超表面結構體。

此外,關於第二基板的對位,當將第二基板從間隔物部剝離時,需要比實施例 1~3 更大的力,並產生剝離噪音,因此實行時需要更加慎重。金屬微細結構體與設計的位置偏差在 10 μ m 以內,並且,旋轉偏差在 3°以內。

【0122】 [比較例 1]

除了不以模切來切出轉印膜 1 以外，其他均依照與實施例 1 相同的步驟嘗試製作多層超表面結構體。

在此比較例 1 中，感光性層設置在第一基板的整個表面上。當與實施例 1 同樣地在感光性層上透過粘貼或剝離的方式對位第二基板時，將會損壞第二基板上的第二金屬微細結構體，從而無法製出多層超表面結構體。

【0123】 上述實施例 1~4 及比較例 1 的結果總結如下。

「間隔物部」欄表示間隔物部的形狀，「圖案狀」意指間隔物部被佈置為包圍結構體層，「實心狀」則意指間隔物部被佈置在整個基板上。

「熔融黏度」欄表示各實施例中所使用的間隔物部的熔融黏度的特性，「A」意指間隔物部在 23°C 下的熔融黏度為 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上，在 80°C 下的熔融黏度小於 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}\cdot\text{s}$ ，「B」意指不符合上述「A」的要求的情況。

此外，間隔物部在 23°C 及 80°C 下的熔融黏度 η_c 如下測量。

作為實施例 1、3 及 4 中的間隔物部熔融黏度的測量方法，首先，積層間隔物部，調整厚度為約 0.5mm 以製作評價樣品，然後，使用 TA Instruments 公司製的流變儀 DHR-2 (20mm Φ 平行板及帕爾貼板 (Gap: 約 0.5mm))，在設定溫度 20~125°C、升溫速度 5°C/min、頻率 1Hz、應變 0.5% 下進行測量，根據 23°C 及 80°C 的測量值，計算各溫度下的熔融黏度。

作為實施例 2 中的間隔物部的熔融黏度的測量方法，積層轉印膜 2 中的感光性層至厚度為約 0.5mm，並對所得積層體，作為相當於圖案曝光的曝光量，照射 100mJ/cm² 的超高壓汞燈 (主曝光波長: 365nm)，獲得評價樣品。使用所得的評價樣品，以上述 TA Instruments 公司製的流變儀 DHR-2 (20mm Φ 平行板及帕爾貼板 (使用 Gap: 約 0.5mm)) 進行測量。

【0124】 [表 3]

表 3	間隔物部	熔融黏度	製造多層超表面積層體時的評價
實施例 1	圖案狀	A	能夠順利地進行對位，毫無問題地成功製造
實施例 2	圖案狀	A	能夠順利地進行對位，毫無問題地成功製造
實施例 3	圖案狀	A	能夠順利地進行對位，毫無問題地成功製造
實施例 4	圖案狀	B	與實施例 1 至 3 相比，對位費工費力
比較例 1	實心狀	A	進行對位時，金屬微細結構體破損而未成功製造

【0125】 基於以上結果可知，本發明的效果是顯而易見的。

[產業上之可利用性]

【0126】 能夠適用於使用太赫茲波的通訊系統等。

【符號說明】

【0127】 10 多層超表面結構體

12 第一基板

14 第二基板

16 第一結構體層

16a 第一金屬微細結構體

18 第二結構體層

18a 第二金屬微細結構體

20 第三結構體層

20a 第三金屬微細結構體

24 第四結構體層

24a 第四金屬微細結構體

26 間隔物

26a 間隔物部

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】 一種多層超表面結構體的製造方法，包括：

製程 1、在第一超表面結構體上以圖案狀佈置含有聚合性化合物的間隔物部，其中，所述第一超表面結構體包括第一基板及設置於所述第一基板的至少一表面側且沿面內方向佈置複數個第一金屬微細結構體而成的第一結構體層；

製程 2、將第二超表面結構體與所述間隔物部粘貼，獲得包括所述第一超表面結構體、所述間隔物部及所述第二超表面結構體的積層體，其中，所述第二超表面結構體包括第二基板、及設置於所述第二基板的至少一表面側且沿面內方向佈置複數個第二金屬微細結構體而成的第二結構體層；以及

製程 3、聚合所述聚合性化合物。

【請求項 2】 如請求項 1 所述之多層超表面結構體的製造方法，其中，所述製程 1 具有：

製程 A、在第一超表面結構體上形成含有聚合性化合物的感光性層，其中，所述第一超表面結構體包括所述第一基板、以及佈置於所述第一基板上且沿面內方向佈置複數個所述第一金屬微細結構體而成的第一結構體層；

製程 B、將所述感光性層曝光成圖案狀；以及

製程 C、對所述曝光後的感光性層進行顯影處理，形成所述間隔物部。

【請求項 3】 如請求項 1 所述之多層超表面結構體的製造方法，其中，所述製程 1 為將含有聚合性化合物的圖案狀感光性層積層於第一超表面結構體上以形成所述間隔物部之製程，

其中，所述第一超表面結構體包括所述第一基板、以及佈置於所述第一基板上且沿面內方向佈置複數第一金屬微細結構體而成的第一結構體層。

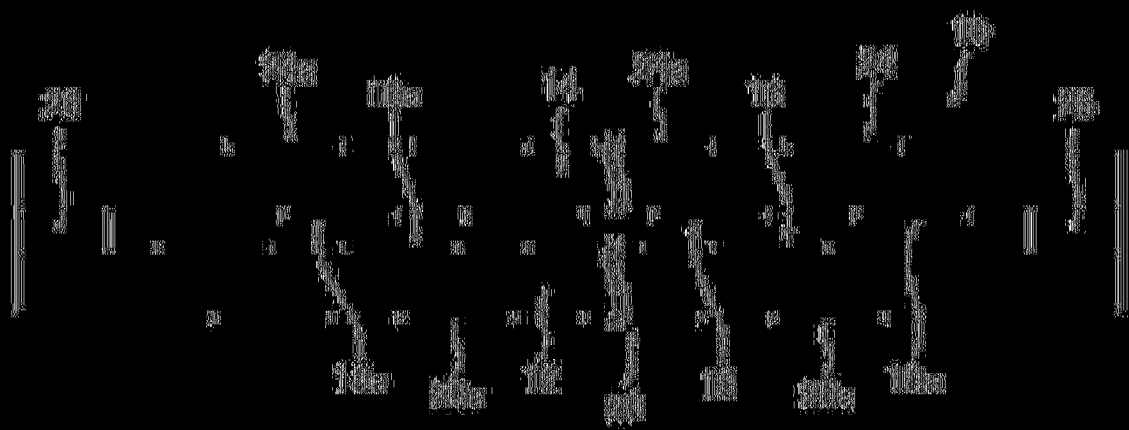
【請求項 4】 如請求項 1 至 3 中任一項所述之多層超表面結構體的製造方法，其中，所述間隔物部的 23°C 下的熔融黏度為 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上，80°C 下的熔融黏度小於 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

【請求項 5】 一種多層超表面結構體，其中，所述多層超表面結構體藉由請求項 1 至 4 中任一項所述之多層超表面結構體的製造方法所製造。

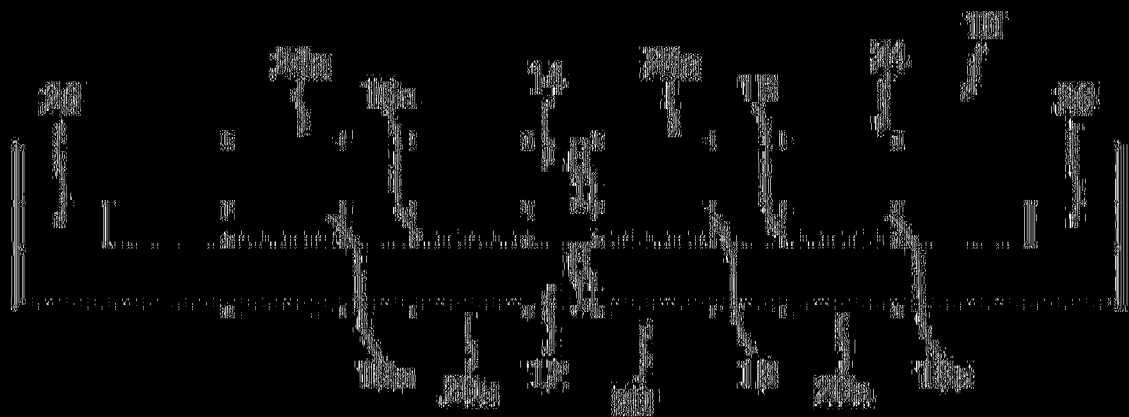
【請求項 6】 如請求項 5 所述之多層超表面結構體，其中，所述多層超表面結構體為透射型元件。

【請求項 7】 如請求項 5 所述之多層超表面結構體，其中，所述多層超表面結構體為片狀超透鏡。

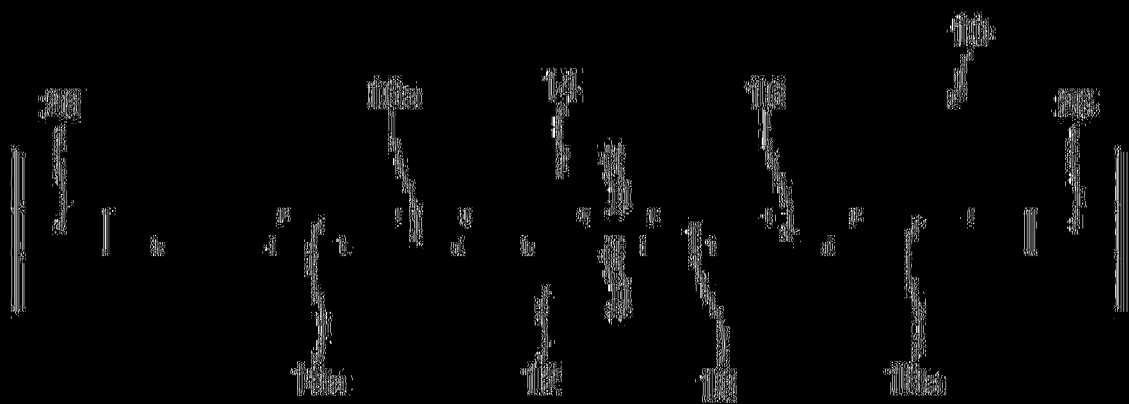
〔發明圖式〕



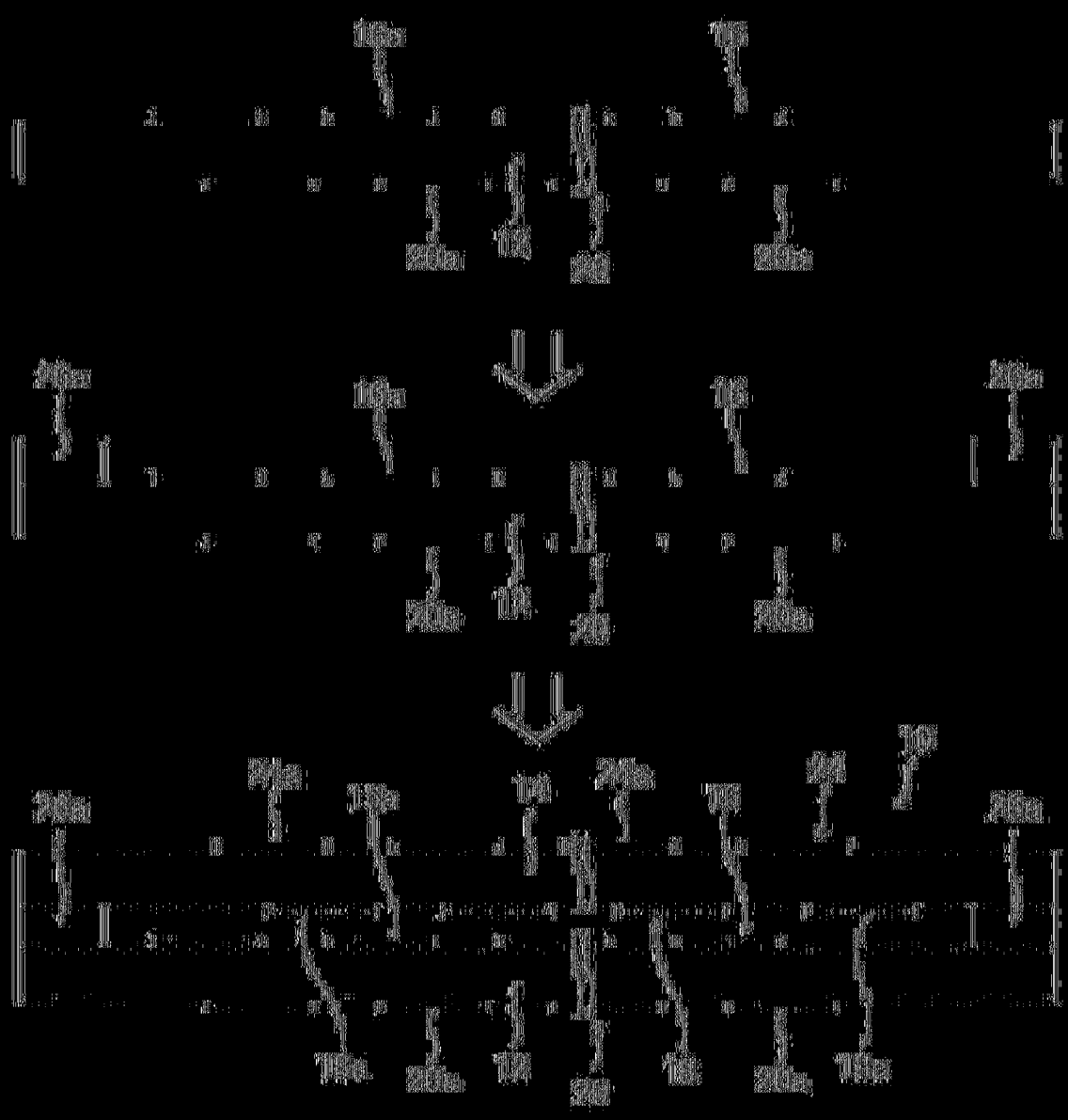
〔圖1〕



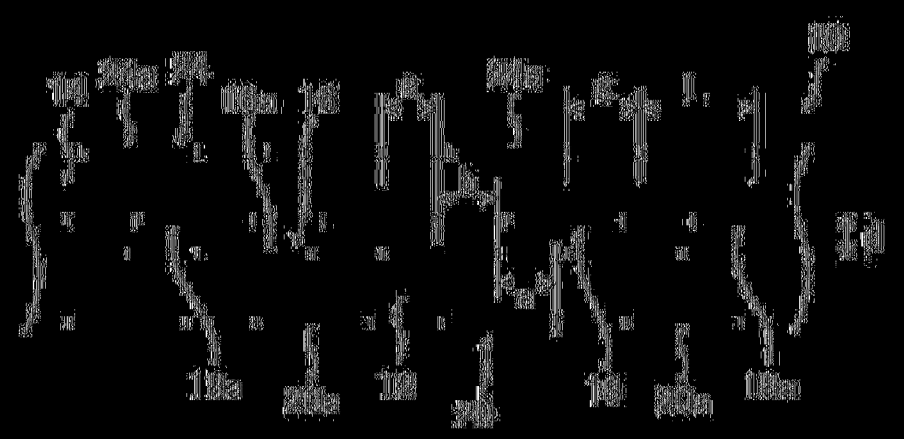
〔圖2〕



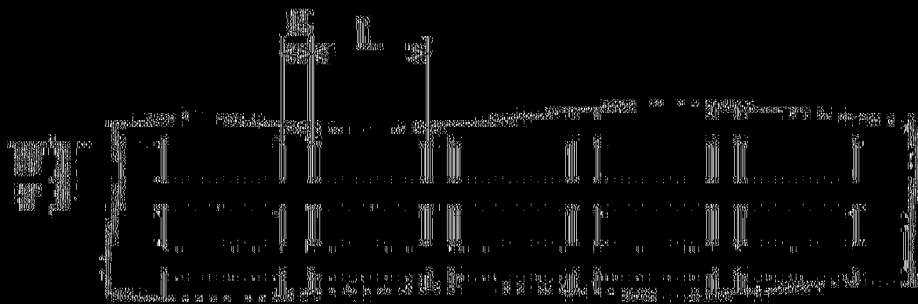
〔圖3〕



(圖4)



(圖5)



(圖6)

【發明說明書】

【中文發明名稱】多層超表面結構體的製造方法及多層超表面結構體

【英文發明名稱】METHOD FOR PRODUCING MULTILAYER METASURFACE STRUCTURE AND MULTILAYER METASURFACE STRUCTURE

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種將複數個超表面結構體積層而成的多層超表面結構體的製造方法、以及多層超表面結構體。

【先前技術】

【0002】 近年來，人造物質受到了關注，將金屬、電介質及磁性體等加工成波長小於電磁波的結構，例如對電磁波進行具有負折射率等自然界物質中所沒有的動作。

在此類人造物質中，作為平板狀的元件，已知有將由金屬等製作而成的金屬微細結構體排列於基板上的、所謂超表面結構體。

【0003】 超表面結構體可藉由排列於基板上的金屬微細結構體，例如透過向透射的電磁波施加相位差來將電磁波彎曲到所期望的方向。

因此，期待將超表面結構體應用於凸透鏡（聚光透鏡）、及偏轉元件等各種元件中。

【0004】 尤其，用於大容量無線通訊中的所謂的毫米波及太赫茲波（THz波）等高頻電磁波，具有高直進性。因此，由於需要控制朝向通訊設備的指向性，因此，強烈需要藉由具有凸透鏡效應的元件對自波源發射的電磁波施加相位差使之折射，從而進行準直（平面波化）。

【0005】 在此，如上所述，超表面結構體藉由排列的金屬微細結構體，

透過對電磁波施加相位差來例如使電磁波折射。

這種超表面結構體為平板狀，無需像通常的光學折射透鏡那樣的厚度，亦無需像衍射透鏡（菲涅耳透鏡）那樣形成具有陡峭的槽結構的凹凸等。

亦即，藉由使用超表面結構體，可實現非常薄的平板狀的凸透鏡等元件。

【0006】 然而，利用傳統的超表面結構體，特別是對於太赫茲波等高頻帶中的電磁波，因不能提供足夠的相位差而無法獲得足夠的折射率的情況亦很多，由此，在太赫茲區域中作為光學元件能夠實現的應用範圍是有限的。

為了解決現有技術的此等問題，考慮透過積層超表面結構體來改善特性。

【0007】 針對這樣的要求，例如，專利文獻 1 中記載了透過積層複數個超表面結構體來透射各種電磁波的多層超表面結構體（積層型超材料膜）。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】 專利文獻 1：日本特開 2017-175201 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0009】 如專利文獻 1 所記載，藉由積層複數層的超表面結構體，可獲得能夠對應各種電磁波的超表面結構體。

又，認為藉由積層複數層超表面結構體，可實現向電磁波賦予更大的相位差。

【0010】 在此，欲獲得目標性能，在積層複數層的超表面結構體而成的多層超表面結構體中，重要的是積層的超表面結構體彼此正確對位。

然而，在現有的積層複數層的超表面結構體而成的多層超表面結構體的製造中，難以將超表面結構體彼此對位，因此，超表面結構體彼此的位置

精度不夠充分的情況亦很多。

【0011】 本發明的目的在於解決現有技術的此等問題，提供一種在積層複數層超表面結構體而成的多層超表面結構體的製造中，能夠適當地將超表面結構體彼此對位而可製造超表面結構體彼此的位置精度優異的多層超表面結構體之製造方法、以及，以該製造方法製造而成的超表面結構體彼此的位置精度優異之多層超表面結構體。

[解決課題之手段]

【0012】 為了解決此問題，本發明具有以下構成。

[1] 一種多層超表面結構體的製造方法，包括：

製程 1、在第一超表面結構體上以圖案狀佈置含有聚合性化合物的間隔物部，其中，所述第一超表面結構體包括第一基板及設置於第一基板的至少一表面側且沿面內方向佈置複數個第一金屬微細結構體而成的第一結構體層；

製程 2、將第二超表面結構體與間隔物部粘貼，獲得包括第一超表面結構體、間隔物部及第二超表面結構體的積層體，其中，所述第二超表面結構體包括第二基板、及設置於第二基板的至少一表面側且沿面內方向佈置複數個第二金屬微細結構體而成的第二結構體層；以及

製程 3、將聚合性化合物聚合。

[2] 如[1]所述之多層超表面結構體的製造方法，其中，製程 1 具有：

製程 A、在第一超表面結構體上形成含有聚合性化合物的感光性層，其中，所述第一超表面結構體包括第一基板、以及佈置於第一基板上且沿面內方向佈置複數個第一金屬微細結構體而成的第一結構體層；

製程 B、將感光性層曝光成圖案狀；以及

製程 C、對曝光後的感光性層進行顯影處理，形成間隔物部。

[3] 如[1]所述之多層超表面結構體的製造方法，其中，製程 1 為將含有聚合性化合物的圖案狀感光性層積層於第一超表面結構體上以形成間隔物部之製程，其中，所述第一超表面結構體包括第一基板、以及佈置於第一基板上且沿面內方向佈置複數個第一金屬微細結構體而成的第一結構體層。

[4] 如[1]至[3]中任一項所述之多層超表面結構體的製造方法，其中，間隔物部在 23°C 下的熔融黏度為 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上，在 80°C 下的熔融黏度小於 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[5] 一種多層超表面結構體，其藉由[1]至[4]中任一項所述之多層超表面結構體的製造方法製造。

[6] 如[5]所述之多層超表面結構體，其中，其為透射型元件。

[7] 如[5]所述之多層超表面結構體，其中，其為片狀超透鏡。

[發明效果]

【0013】 根據本發明，在製造積層複數層超表面結構體而成的多層超表面結構體時，能夠獲得超表面結構體彼此的位置精度優異的多層超表面結構體。

【圖式簡單說明】

【0014】 圖 1 係概念性地示出根據本發明的製造方法所製造的超表面結構體之一例的圖。

圖 2 係概念性地示出根據本發明的製造方法所製造的超表面結構體之另一例的圖。

圖 3 係概念性地示出根據本發明的製造方法所製造的超表面結構體之另一例的圖。

圖 4 係用於說明本發明的製造方法的概念圖。

圖 5 係用於說明本發明的實施例的概念圖。

圖 6 係用於說明本發明的實施例的概念圖。

【實施方式】

【0015】 以下，基於附圖所示的較佳實施例，詳細描述多層超表面結構體的製造方法。

【0016】 在本說明書中，使用「 \sim 」表示的數值範圍意指將「 \sim 」前後記載之數值作為下限值及上限值而包含的範圍。

在本說明書中，「相同」包括本技術領域中通常允許的誤差範圍。

【0017】 以下示出的圖皆為用於說明多層超表面結構體的概念圖。因此，各部件的形狀、大小、厚度、以及，間隔及面內方向的位置等各層的位置關係等不一定與實際一致。

【0018】 圖 1 概念性地示出了多層超表面結構體之一例。

圖 1 所示的多層超表面結構體 10，具有第一基板 12、第二基板 14、第一結構體層 16、第二結構體層 18、第三結構體層 20、第四結構體層 24、及設置於第一基板 12 與第二基板 14 之間間隔物 26。

此外，圖 1（圖 2 至圖 3）概念性地示出了將多層超表面結構體沿厚度方向，即與第一結構體層 16 至第四結構體層 24 的積層方向一致且沿稍後說明的第一金屬微細結構體 16a 至第四金屬微細結構體 24a 的長度方向切斷的切口，但是為了明確示出多層超表面結構體的構成，皆省略了陰影線。

【0019】 第一結構體層 16，利用第一基板 12 的一個表面（圖中的上表面）形成，並且將複數個第一金屬微細結構體 16a 排列（佈置）在第一基板 12 的表面上而成。

第二結構體層 18，利用第二基板 14 的一個表面（圖中的下表面）形成，並且將複數個第二金屬微細結構體 18a 排列（佈置）在第一基板 12 的表面上而成。

第三結構體層 20，利用第一基板 12 的另一表面(圖中的下表面)形成，並且將複數個第三金屬微細結構體 20a 排列(佈置)在第一基板 12 的表面上而成。

第四結構體層 24，利用第二基板 14 的另一表面(圖中的上表面)形成，並且將複數個第四金屬微細結構體 24a 排列(佈置)在第二基板 14 的表面上而成。

【0020】 由第一基板 12 與第一結構體層 16 構成本發明的第一超表面結構體。

又，由第二基板 14 與第二結構體層 18 構成本發明的第二超表面結構體。

進一步地，作為較佳態樣，圖 1 所示的多層超表面結構體 10，具有由第一基板 12 與第三結構體層 20 所構成的第三超表面結構體、及由第二基板 14 與第四結構體層 24 所構成的第四超表面結構體。

此外，在本發明中，所謂超表面，意指在電介質薄膜表面排列複數個波長小於對應於設計頻率即對應的電磁波頻率的光學波長的金屬微細結構體，並利用對入射電磁波的宏觀響應之物。

【0021】 所謂第一基板 12 與第二基板 14，係指將第一結構體層 16 與第二結構體層 18 相互面對，該兩基板夾持間隔物 26 而積層並固定。在圖示例的多層超表面結構體 10 中，第一基板 12 與第二基板 14 夾持間隔物 26 而積層，藉此使得第一結構體層 16 與第二結構體層 18 相互分開積層。

此外，第一基板 12 與第二基板 14，透過間隔物 26 粘貼。關於這一點，將在後面詳細說明。

又，第一結構體層 16 與第三結構體層 20，藉由第一基板 12 相互分開積層，第二結構體層 18 與第四結構體層 24 藉由第二基板 14，相互分開積

層。

【0022】 此外，圖示例的多層超表面結構體具有第一結構體層 16 至第四結構體層 24 的四層結構體。

然而，本發明的多層超表面結構體，只要具有第一結構體層 16 及第二結構體層 18，可以如圖 3 所示僅具有兩層結構體層，亦可以具有三層結構體層，更進一步，可以具有五層以上結構體層。

其中，較佳為第一基板 12 與第二基板 14 中的至少一個在其兩面具有結構體層，更佳為如圖示例，第一基板 12 與第二基板 14 兩者均在其兩面具有結構體層。

在以下說明中，具有這些兩層至三層、五層以上結構體層的多層超表面結構體亦相同。

【0023】 作為較佳態樣，根據本發明的製造方法製造的多層超表面結構體 10，作用於頻率為 10THz 以下的電磁波、即波長為 30 μ m 以上的電磁波。亦即，多層超表面結構體 10 的設計電磁波，較佳為 10THz 以下。

具體而言，所謂作用於頻率為 10THz 以下的電磁波的多層超表面結構體，意指當入射 10THz 以下的某一頻率的電磁波時，針對此電磁波，作為高折射率體發揮作用，換言之，顯示作為可獲得高衍射角的結構體發揮作用。

【0024】 此外，多層超表面結構體 10 所作用的電磁波的頻率沒有下限，但多層超表面結構體 10 較佳為作用於頻率為 10GHz 以上、即波長為 30mm 以下的電磁波。更佳為，多層超表面結構體 10 作用於頻率為 100GHz 以上、即波長為 3mm 以下的電磁波。

亦即，多層超表面結構體 10，較佳為作用於頻率為 10GHz~10THz 的電磁波、即所謂的太赫茲波（THz 波）。

【0025】 如上所述，多層超表面結構體 10 透過間隔物 26 積層第一基

板 12 與第二基板 14 而成，其中，所述第一基板 12，在一個表面上具有第一結構體層 16，在另一個表面上具有第三結構體層 20；所述第二基板 14，在一個表面上具有第二結構體層 18，在另一個表面上具有第四結構體層 24。

此外，間隔物 26 為將第一基板 12 與第二基板 14 分開積層的圖案狀（並非實心狀）之物。作為圖案形狀，較佳為滿足以下要件。

- 不與第二金屬微細結構體 18a 接觸
- 不與第一金屬微細結構體 16a 接觸
- 具有能夠確保將第一基板 12 與第二基板 14 分開支撐的強度的尺寸

具體而言，間隔物 26，可舉出沿第一基板 12 及第二基板 14 的面內方向包圍第一結構體層 16 的第一金屬微細結構體 16a 的排列、及第二結構體層 18 的第二金屬微細結構體 18a 的排列而設置的框體狀。

此外，當間隔物 26 為框體狀時，其一部分可以被切掉。

例如，從確保將第一基板 12 與第二基板 14 分開支撐的強度的觀點考慮，較佳為將間隔物 26 設置於與沿第一基板 12 及第二基板 14 的面內方向包圍第一結構體層 16 的第一金屬微細結構體 16a 的排列、及第二結構體層 18 的第二金屬微細結構體 18a 的排列而設置的框體的外周長度的 50% 以上部分對應的區域中，更佳為將間隔物 26 設置於與 75% 以上部分對應的區域中，進一步較佳為將間隔物 26 設置於與 90% 以上部分對應的區域中。

【0026】 在多層超表面結構體 10 中，第一基板 12 與第二基板 14，均為由電介質而成的基板。

亦即，在圖示例的多層超表面結構體 10 中，第一基板 12 作為設置在第一結構體層 16 與第三結構體層 20 之間的電介質層發揮作用，第二基板 14 則作為設置在第二結構體層 18 與第四結構體層 24 之間的電介質層發揮作用。

又，間隔物 26 在第一結構體層 16 與第二結構體層 18 之間形成作為電介質發揮作用的空氣層。

【0027】 此外，圖示例的多層超表面結構體 10，係如此透過在一枚基板的兩面上設置金屬微細結構體，再將此基板分開成兩枚進行積層，將第一結構體層至第四結構體層相互分開積層而成者，但並不限制於此。

例如，多層超表面結構體可以為使用在一個表面上設置有第一結構體層的基板、在一個表面上設置有第二結構體層的基板、在一個表面上設置有第三結構體層的基板、及在一個表面上設置有第四結構體層的基板這四枚基板，以結構體層與基板相對的方式積層該四枚基板，從而使得第一結構體層至第四結構體層相互分開積層而成者。

又，可以在第一基板 12 與第一結構體層 16 之間、第一基板 12 與第三結構體層 20 之間、第二基板 14 與第二結構體層 18 之間、以及第二基板 14 與第四結構體層 24 之間，佈置另一層（例如，黏合層）。

【0028】 第一基板 12 和第二基板 14 係電介質樹脂膜。

電介質樹脂膜意指可以獨立處理且可形成金屬圖案的一個以上電介質基板。此外，電介質基板可以為單層結構，亦可以為積層結構。

作為較佳電介質基板，例如，可例示由聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）及聚萘二甲酸乙二醇酯（PEN）等聚酯類、聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚苯乙烯、乙烯醋酸乙烯酯（EVA）、環烯烴聚合物（COP）及環烯烴共聚物（COC）等聚烯烴類、乙烯基樹脂、聚碳酸酯（PC）、聚醯胺、聚醯亞胺、丙烯酸樹脂、以及三乙醯纖維素（TAC）等形成的電介質基板。

其中，可較佳使用由環烯烴聚合物（COP）、環烯烴共聚物（COC）所構成的基板。

【0029】 第一基板 12 及第二基板 14 的厚度並無限制，可以根據形成

材料等適當地設定厚度，使其能夠充分發揮作為電介質的作用，並且能夠支撐稍後說明的金屬微細結構體。第一基板 12 及第二基板 14 的厚度，較佳為 5~100 μm ，更佳為 10~80 μm ，進一步較佳為 15~50 μm 。

又，第一基板 12 及第二基板 14，較佳為對目標電磁波具有高透射率。具體而言，第一基板 12 及第二基板 14 的目標電磁波的透射率，較佳為 75% 以上，更佳為 85% 以上，進一步較佳為 95% 以上。電磁波的透射率的上限並無特別限制，通常小於 100%。

當第一基板 12 及第二基板 14 的厚度為規定厚度以上時，處理性優異。

又，當第一基板 12 及第二基板 14 的厚度為規定厚度以下時，和/或透射率為規定值以上時，容易用作超材料發揮作用。

【0030】 此外，形成第一基板 12 及第二基板 14 的材料，通常為相同，但亦可以不同。

又，第一基板 12 及第二基板 14 的厚度，通常為相同，但亦可以不同。

【0031】 如上所述，多層超表面結構體 10 由第一基板 12 及第二基板 14 透過間隔物 26 積層而成。

間隔物 26 形成為圖案狀。在圖示例中，如上所述，係沿第一基板 12 及第二基板 14 的面內方向包圍第一結構體層 16 的第一金屬微細結構體 16a 的排列、及第二結構體層 18 的第二金屬微細結構體 18a 的排列而設置的框體狀。

【0032】 此外，間隔物 26 並不限於具有包圍第一金屬微細結構體 16a 及第二金屬微細結構體 18a 的排列的框體狀圖案，可根據金屬微細結構體的排列而採用各種圖案。

例如，可例示由矩形框體與框體的對角線所組成的圖案、由圓形框體與沿直徑方向橫穿圓形的線所組成的圖案、及由矩形框體與平行於框體的線

所組成的圖案等。

【0033】 然而，當嘗試將間隔物佈置在金屬微細結構體的排列當中時，有可能會產生間隔物圖案化的難易度高等不良情況。

考慮到這一點，如圖示例，較佳採用具有包圍第一金屬微細結構體 16a 及第二金屬微細結構體 18a 的排列的框體狀圖案の間隔物 26。

【0034】 第一基板 12 與第二基板 14 之間的距離，即間隔物 26 的厚度並無限制，可以適當設定該距離，以能夠確保有足夠厚度的空氣層用作電介質層。

在此，當間隔物 26 的厚度遠比目標電磁波的波長薄很多時，由於第一金屬微細結構體 16a 與第二金屬微細結構體 18a 之間的靠近（耦合），可能會改變共振結構，共振峰亦可能會變形，但亦可積極利用此效果。其中，當減小間隔物 26 的厚度，並採用藉由第一金屬微細結構體 16a 與第二金屬微細結構體 18a 之間的靠近所產生的共振時，有需要注意，不會因為積層時所產生的對準誤差等而影響透射的電磁波。

相反地，間隔物 26 的厚度能夠設定為足夠大的距離，使得可以忽略第一金屬微細結構體 16a 與第二金屬微細結構體 18a 之間的共振，並避免因積層時所產生的對準誤差而對透射的電磁波的影響。

【0035】 以下將詳細描述間隔物 26。此外，如下所述，間隔物 26 中至少含有聚合性化合物的聚合物（硬化物）。

【0036】 如上所述，在多層超表面結構體 10 中，第一結構體層 16，透過在第一基板 12 的一個表面（圖中的上表面）上分開排列複數個第一金屬微細結構體 16a 而形成。第一結構體層 16，基本上由藉由一個第一金屬微細結構體 16a 與第一金屬微細結構體 16a 周圍的空間所形成的單位晶胞（unit cell）的排列所構成。

第二層結構體層 18，透過在第二基板 14 的一個表面（圖中的下表面）上分開排列複數個第二金屬微細結構體 18a 而形成。第二結構體層 18，基本上由藉由一個第二金屬微細結構體 18a 與第二金屬微細結構體 18a 周圍的空間所形成的單位晶胞的排列所構成。

第三結構體層 20，透過在第一基板 12 的另一表面（圖中下表面）上分開排列複數個第三金屬微細結構體 20a 而形成。第三結構體層 20，基本上由藉由一個第三金屬微細結構體 20a 與第三金屬微細結構體 20a 周圍的空間所形成的單位晶胞的排列所構成。

第四結構體層 24，透過在第二基板 14 的另一表面（圖中下表面）上分開排列複數個第四金屬微細結構體 24a 而形成。第四結構體層 24，基本上由藉由一個第四金屬微細結構體 24a 與第四金屬微細結構體 24a 周圍的空間所形成的單位晶胞的排列所構成。

【0037】 如上所述，在多層超表面結構體 10 中，第一結構體層 16 至第四結構體層 24 的基本結構相同，均利用對應的基板的表面，在該表面上排列第一金屬微細結構體 16a 至第四金屬微細結構體 24a。

因此，在以下的說明中，若無需區分第一結構體層 16 至第四結構體層 24，亦統稱為結構體層。同樣地，若無需區分第一金屬微細結構體 16a 至第四金屬微細結構體 24a，亦統稱為金屬微細結構體。

【0038】 在多層超表面結構體 10 中，結構體層從構成上，具有與通常的一般性超表面結構體（超材料、metamaterial）相同的構成，在基板的一個表面上排列金屬微細結構體（單位晶胞）而形成。

因此，金屬微細結構體的形狀、金屬微細結構體的排列、以及金屬微細結構體の間隔（間距）等並無限制。

【0039】 在多層超表面結構體 10 中，金屬微細結構體由金屬製成。

如上所述，多層超表面結構體 10，較佳為作用於頻率為 10THz 以下的電磁波。金屬，對於頻率為 10THz 以下的電磁波具有較高的導電率及透射率。

因此，多層超表面結構體 10，藉由使用金屬微細結構體，能夠有效折射頻率為 10THz 以下的電磁波。

【0040】 用於形成金屬微細結構體的材料並無特別限制，只要其係部分含有金屬、且藉由特定電磁波的人射引起共振之材料即可，金屬微細結構體除了金屬以外，亦可含有電介質、磁性體等。又，金屬微細結構體可以部分地包含導電性聚合物等導電性材料。

金屬的較佳例示為包括金、銀、鉑、銅、鋁、及含有這些中的一種以上的合金，更佳例示為銀及銅。

【0041】 同樣地，構成結構體層的金屬微細結構體的形狀亦無特別限制，在公知的超表面結構體中用作金屬微細結構體（共振器）的形狀有多種可採用。

作為金屬微細結構體，較佳為當入射電磁波時，透過與入射的電磁波的電場及磁場的相互作用，同時產生電共振與磁共振，從而能夠同時控制有效的介電常數或磁導率的結構及性狀。

金屬微細結構體的形狀，作為一例，可例示金屬切絲、猶如將金屬切絲交叉的十字形及鉤十字形、C 形、U 形、雙環形、V 形、L 形、H 形、格子型、螺旋型、矩形及圓形等形狀。除此之外，還可採用具有如「Appl. Sci. 2018, 8(9), 1689; <https://doi.org/10.3390/app8091689>」的圖 5 所示的底部形狀的立體等。

【0042】 其中，較佳採用金屬切絲（金屬棒狀體）。

金屬切絲的截面形狀並無限制，可採用四棱柱狀、三角柱狀、及圓柱狀

等各種柱狀。在四棱柱中，與長度方向正交的方向的截面，可採用正方形、長方形、平行四邊形及梯形等各種形狀。又，同樣地，在三角柱中，亦可採用等邊三角形及等腰三角形等各種形狀，在圓柱中，亦不僅可採用圓形，還可採用橢圓形。

【0043】 在一個結構體層中，金屬微細結構體可以僅使用一種，亦可以併用複數種。

又，各結構體層中所具有的金屬微細結構體，可以彼此相同或不同。

【0044】 在多層超表面結構體 10 中，金屬微細結構體的尺寸並無限制，與通常的超表面結構體（超材料）相同，為目標電磁波的波長以下，較佳為波長的 1.0 倍以下，更佳為 0.5 倍以下。

例如，在頻率為 0.1~10THz 的電磁波（太赫茲波）的情況下，金屬微細結構體的尺寸（長徑）較佳為 1~3000 μm ，更佳為 5~1000 μm 。

【0045】 圖 1 所示的多層超表面結構體 10，由第一金屬微細結構體 16a、第二金屬微細結構體 18a、第三金屬微細結構體 20a、及第四金屬微細結構體 24a，在第一基板 12 及第二基板 14 的面內方向上相互偏移排列而成。

換言之，多層超表面結構體 10，從基板的法線方向看時，第一金屬微細結構體 16a、第二金屬微細結構體 18a、第三金屬微細結構體 20a、第四金屬微細結構體 24a 之間不完全重疊。

【0046】 此外，所謂法線方向，係與片狀物主表面正交的方向，在多層超表面結構體 10 中，其為厚度方向，即為結構體層的積層方向，即為第一基板 12、間隔物 26 及第二基板 14 的積層方向。

又，所謂主表面，係片狀物最大的面，通常為厚度方向的兩面。

【0047】 根據本發明的製造方法所製造的多層超表面結構體並不限於此，如圖 2 概念性所示，第一金屬微細結構體 16a、第二金屬微細結構體 18a、

第三金屬微細結構體 20a、及第四金屬微細結構體 24a，可以在第一基板 12 及第二基板 14 的面內方向相互一致地佈置。

亦即，多層超表面結構體，從基板的法線方向看時，第一金屬微細結構體 16a、第二金屬微細結構體 18a、第三金屬微細結構體 20a、第四金屬微細結構體 24a 之間可以完全重疊

【0048】 進一步，根據本發明的製造方法所製造的多層超表面結構體，如圖 3 概念性所示，可以僅具有第一結構層 16 及第二結構層 18 兩個結構層。

【0049】 根據本發明的製造方法所製造的多層超表面結構體，即本發明的多層超表面結構體，可以為將電磁波會聚、擴散、或沿一個方向折射的結構。又，多層超表面結構體，可以為透射式或反射式，但較佳為透射式。

因此，多層超表面結構體，可用於各種公知的元件，例如凸透鏡及凹透鏡等超透鏡、以及使電磁波彎曲的偏轉元件等。

在此，多層超表面結構體利用結構層中的金屬微細結構體所表現出的特徵光學響應，在該結構層中設置折射率分佈結構，並利用該折射率分佈使其成為片狀元件。因此，多層超表面結構體較佳為凸透鏡及凹透鏡等片狀超透鏡。

【0050】 以下，將詳細說明用於製造這種多層超表面結構體的本發明的多層超表面結構體的製造方法。

此外，本發明的多層超表面結構體，係根據具有以下所示製程 1 至製程 3 的本發明的製造方法所製造的多層超表面結構體。

【0051】 如圖 4 上段部分概念性所示，準備第一超表面結構體，其中，在第一基板 12 的一個表面上設置有由第一金屬微細結構體 16a 排列而成的第一結構層 16。此外，在本實施例中，具有第三超表面結構體，其中，

在第一基板 12 的另一表面上設置有由第三金屬微細結構體 20a 排列而成的第三結構體層 20。

同樣地，準備第二超表面結構體，其中，在第二基板 14 的一個表面上設置有由第二金屬微細結構體 18a 排列而成的第二結構體層 18。與前述同樣地，在本實施例中，具有第四超表面結構體，其中，在第二基板 14 的另一表面上設置有由第四金屬微細結構體 24a 排列而成的第四結構體層 24。

【0052】 此外，多層超表面結構體對頻率為 10THz 以下的電磁波的作用，可取決於適當地選擇並組合各結構體層中的金屬微細結構體的形狀及形成材料、金屬微細結構體的排列、以及金屬微細結構體彼此的間距等來設定。

【0053】 在多層超表面結構體中，所使用的金屬微細結構體及金屬微細結構體在各結構體層中的排列等，可以根據公知的方法設置，以獲得多層超表面結構體的目標特性。

作為一例，若超表面結構體為片狀透鏡（凸透鏡），則將金屬微細結構體的排列密度從中心向周邊逐漸降低，使得施加到透射的電磁波的相位差從中心向周邊逐漸減小。

對於這些設計，作為一例，可以使用市售的模擬軟體算出透射所使用的金屬微細結構體的電磁波的振幅及相位，並設置金屬微細結構體的排列，以獲得目標相位差（相位調製量（折射率））之分佈。

【0054】 對於藉由排列金屬微細結構體而成的結構體層的形成方法，並無限制，可採用用於製造超表面結構體各種公知的製造方法。

作為一例，可以藉由濺鍍等公知的成膜方法在基板的兩面（或一側）形成金屬層，並利用光刻技術在該金屬層上排列金屬微細結構體來形成結構體。

【0055】 在本發明的多層超表面結構體的製造方法中，首先，在製程 1 中，如圖 4 中段部分概念性所示，在第一超表面結構體（即，第一基板 12 的形成有第一結構體層 16 的表面）上，以在基板表面方向上包圍構成第一結構體層 16 的第一金屬微細結構體 16a 的排列方式，以圖案狀形成成為框體狀間隔物 26 的間隔物部 26a。

接下來，在製程 2 中，如圖 4 下段部分概念性所示，將間隔物部 26a 與第二超表面結構體，即第二基板 14 的形成有第二結構體層 18 的表面粘貼，獲得包括第一超表面結構體、間隔物部 26a 及第二超表面結構體的積層體。

【0056】 在此，間隔物部 26a 含有聚合性化合物，並且具有一定的黏性，直到其在隨後的製程 3 中被進行聚合處理為止。因此，在製程 2 中，即使將間隔物部 26a 與第二超表面結構體（即，第二基板 14 的形成有第二結構體層 18 的表面）積層並粘貼後，亦可容易將其兩者剝離並重新粘貼。

並且，在本發明的製造方法中，由於間隔物部 26a 佈置為圖案狀，因此，第一超表面結構體與第二超表面結構體並未全盤粘貼在一起。在圖示例中，作為較佳態樣，具有框體狀圖案。因此，積層並粘貼的間隔物部 26a 與第二超表面結構體的剝離變得更容易。

此外，當實施稍後說明的製程 3 時，間隔物部 26a 中的聚合性化合物發生聚合，使得第一超表面結構體與第二超表面結構體彼此的密合性提高。

由此，本發明的多層超表面結構體的製造方法，能夠製造出超表面結構體彼此的位置精度高的多層超表面結構體。

【0057】 如上所述，積層複數層的超表面結構體而成的多層超表面結構體，相比通常的單層超表面結構體，可向入射的電磁波施加更大的相位。

在此，在多層超表面結構體中，為了獲得目標性能，需要精確地將超表面結構體彼此對位，並進行積層及粘貼。

然而，形成超表面結構體的微細結構體非常小。例如，如上所述，在頻率為 0.1~10THz 的電磁波的情況下，微細結構體的尺寸例示為 1~3000 μm 。因此，需要極高的精度來以適當的位置關係積層超表面結構體彼此，而且藉由一次操作就能夠以適當的位置關係積層超表面結構體彼此的情況是很少見的。

【0058】 積層時，若超表面結構體彼此的位置關係不合適，則需要將超表面結構體剝離，重新對位並積層。

然而，在多層超表面結構體的傳統製造中，積層的超表面結構體藉由黏合劑來粘貼。因此，即使積層的超表面結構體彼此的位置關係不合適，也極難將積層後的超表面結構體剝離。

【0059】 與此相對，在本發明的製造方法中，如上所述，即使在將間隔物部 26a 與第二超表面結構體積層，已形成含有第一超表面結構體、間隔物部 26a 及第二超表面結構體的積層體之後，也能夠容易剝離第二超表面結構體。

因此，積層間隔物部 26a 與第二超表面結構體時，即使第一超表面結構體與第二超表面結構體彼此的位置關係不合適，也能夠容易剝離第二超表面結構體，重新進行對位並積層間隔物部 26a 與第二超表面結構體。

其結果，根據本發明的製造方法，能夠適當地進行超表面結構體彼此的對位，從而能夠製造超表面結構體彼此的位置精度優異的多層超表面結構體。

【0060】 以下，將更詳細地說明本發明的製造方法的製程 1 至 3 的步驟。

本發明的製造方法的製程 1 為在第一超表面結構體上以圖案狀佈置含有聚合性化合物的間隔物部之製程，其中，所述第一超表面結構體包括第一

基板及設置於所述第一基板的至少一表面側且沿面內方向佈置複數個第一金屬微細結構體而成的第一結構體層。

本製程所使用的包括第一結構體層的第一超表面結構體如上所述。

【0061】 本製程中所使用的間隔物部包含聚合性化合物。如上所述，由於間隔物部含有聚合性化合物，因此，產生一定的黏性。又，在稍後說明的製程 3 中的聚合處理中，進行聚合性化合物的聚合，使得第一超表面結構體與第二超表面結構體的密合性提高。

【0062】 間隔物部中所包含的聚合性化合物的種類並無特別限制，可使用公知的聚合性化合物。

聚合性化合物意指與稍後說明的樹脂不同的化合物。

【0063】 作為聚合性化合物所具有的聚合性基，只要為參與聚合反應的基團即可，例如，可舉出如乙烯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、苯乙烯基及馬來醯亞胺等具有乙烯性不飽和基的基團；如環氧基和氧雜環丁烷基等具有陽離子聚合性基的基團。

其中，作為聚合性基，較佳為具有乙烯性不飽和基的基團，更佳為丙烯醯基或甲基丙烯醯基。

【0064】 作為聚合性化合物，較佳為具有一個以上乙烯性不飽和基的化合物，更佳為分子內具有兩個以上乙烯性不飽和基的化合物。

又，從聚合性更優異這一點考慮，乙烯性不飽和化合物在分子內具有的乙烯性不飽和基的數量，較佳為 1~6，更佳為 1~3，進一步較佳為 2~3，特佳為 3。

【0065】 聚合性化合物可以具有伸烷氧基。

作為上述伸烷氧基，較佳為伸乙氧基或伸丙氧基，從本發明的效果更優異這一點考慮，更佳為伸乙氧基。聚合性化合物所具有的伸烷氧基數，較佳

為 2~30，更佳為 2~20。

【0066】 聚合性化合物，較佳為還包含聚合性化合物 X。

聚合性化合物 X，為上述聚合性化合物中的分子內具有一個以上芳香環的雙官能乙烯性不飽和化合物。

【0067】 作為聚合性化合物 X 所具有的芳香環，例如，可舉出苯環、萘環、及蒽環等芳香族烴環；噻吩環、呋喃環、吡咯環、咪唑環、三唑環、及吡啶環等芳香族雜環；以及它們的縮合環，較佳為芳香族烴環，更佳為苯環。上述芳香環可以具有取代基。

聚合性化合物 X 可以具有兩個以上芳香環。

【0068】 從透過抑制顯影液引起的感光性層的溶脹來提高解析度這一點考慮，聚合性化合物 X 較佳為具有雙酚結構。

作為雙酚結構，例如，可舉出衍生自雙酚 A(2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷)的雙酚 A 結構、衍生自雙酚 F(2,2-雙(4-羥基苯基)甲烷)的雙酚 F 結構、及由雙酚 B(2,2-雙(4-羥基苯基)丁烷)衍生的雙酚 B 結構，較佳為雙酚 A 結構。

【0069】 作為具有雙酚結構的聚合性化合物 X，例如，可舉出具有雙酚結構、以及在該雙酚結構的兩端鍵結有兩個聚合性基（較佳為(甲基)丙烯醯基）的化合物。

雙酚結構的兩端與兩個聚合性基，可以直接鍵結或透過一個以上伸烷氧基鍵結。作為加成至雙酚結構兩端的伸烷氧基，較佳為伸乙氧基或伸丙氧基，更佳為伸乙氧基。加成至雙酚結構的伸烷氧基（較佳為伸乙氧基）的加成數，較佳為每分子 2~30，更佳為 2~20。

【0070】 作為聚合性化合物，可舉出不含芳香環的雙官能乙烯性不飽和化合物、三官能以上的乙烯性不飽和化合物等。

作為不含芳香環的雙官能乙烯性不飽和化合物，例如，可舉出伸烷基二

醇二(甲基)丙烯酸酯、聚伸烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯、胺基甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯及三羥甲基丙烷二丙烯酸酯。

【0071】 作為聚合性化合物的分子量，較佳為 200~3,000，更佳為 280~2,200，進一步較佳為 300~2,200。

【0072】 聚合性化合物所具有的聚合性基的含量，較佳為 1.0mmol/g 以上，更佳為 2.0mmol/g 以上。作為上限，較佳為 10.0mmol/g 以下。

當間隔物部包含複數個聚合性化合物時，所包含的所有聚合性化合物所具有的聚合性基的含量，較佳為上述較佳態樣。

「聚合性基的含量」意指每 1g 聚合性化合物中所含的聚合性基的當量（莫耳）。

【0073】 聚合性化合物，可以單獨使用或兩種以上組合使用。

聚合性化合物的含量相對於間隔物部的總質量，較佳為 5~70 質量%，更佳為 10~60 質量%。

【0074】 間隔物部可以包含除了聚合性化合物之外的其他成分。

作為其他成分，可舉出樹脂。

作為樹脂，較佳為(甲基)丙烯酸系樹脂。

所謂(甲基)丙烯酸樹脂，係具有源自(甲基)丙烯酸化合物的結構單元的樹脂，所謂(甲基)丙烯酸化合物，例如，可舉出(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯醯胺、及(甲基)丙烯腈等。(甲基)丙烯酸樹脂中，源自(甲基)丙烯酸化合物的結構單元的含量，相對於樹脂的總結構單元，較佳為 50 質量%以上，更佳為 70 質量%以上，進一步較佳為 90 質量%以上。

又，(甲基)丙烯酸系樹脂，例如，亦較佳為包含：具有芳香環結構的結構單元（例如，源自苯乙烯的結構單元、及源自(甲基)丙烯酸苄酯的結構單元等）、具有脂肪族烴環結構的結構單元（例如，具有三環癸烷環、環己烷

環、環戊烷環、降冰片烷環、異硼酮環、及四氫二環戊二烯環等脂肪族烴環結構的結構單元)、具有酸基的結構單元(作為酸基,可舉出羧基、磺基、膦酸基、及磷酸基)、及具有反應性基(例如聚合性基)的結構單元。

【0075】 當(甲基)丙烯酸系樹脂含有具有芳香環結構的結構單元時,具有芳香環結構的結構單元的含量相對於(甲基)丙烯酸系樹脂的總結構單元,較佳為 10~90 質量%,更佳為 20~80 質量%。

當(甲基)丙烯酸系樹脂含有具有酸基的結構單元時,具有酸基的結構單元的含量相對於(甲基)丙烯酸系樹脂的總結構單元,較佳為 5~50 質量%,更佳為 5~40 質量%。

當(甲基)丙烯酸系樹脂含有具有反應性基的結構單元時,具有反應性基的結構單元的含量相對於(甲基)丙烯酸系樹脂的總結構單元,較佳為 5~70 質量%,更佳為 10~50 質量%。

【0076】 作為樹脂的重量平均分子量,較佳為 5,000~500,000,更佳為 10,000~100,000,進一步較佳為 10,000~60,000。

樹脂的 Tg,較佳為 60~135°C,更佳為 70~120°C。

【0077】 樹脂,可以單獨使用或兩種以上組合使用。

樹脂的含量相對於間隔物部的總質量,較佳為 10~85 質量%,更佳為 20~75 質量%。

【0078】 間隔物部可以含有界面活性劑、聚合引發劑、增感劑、顯色劑、及防銹劑以作為其他成分。

【0079】 間隔物部的厚度,較佳為 1~5000 μm ,更佳為 10~1000 μm 。

【0080】 間隔物部,被佈置為圖案狀。圖案的形狀並無特別限制,被佈置以形成上述間隔物的圖案。例如,如上所述,被佈置以獲得具有包圍第一金屬微細結構體及第二金屬微細結構體的排列的框體狀圖案的間隔物。亦

即，在製程 1 中，可以在第一超表面結構體上佈置框體狀間隔物部，以包圍第一金屬微細結構體的排列。

【0081】 間隔物部的熔融黏度並無特別限制，較佳為在 23°C 下的熔融黏度為 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上，在 80°C 下的熔融黏度小於 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 。當間隔物部的熔融黏度滿足上述特性時，將第二超表面結構體粘貼至間隔物部後，能夠更容易剝離，提高了多層超表面結構體的生產率。

間隔物部在 23°C 下的熔融黏度，較佳為 $1.0 \times 10^{10} \text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下。

間隔物部在 80°C 下的熔融黏度，較佳為 $1.0 \times 10^1 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上。

間隔物部在 23°C 及 80°C 下的熔融黏度 η_c 如下測量。

製作厚度約 0.5mm 的間隔物部後，使用 TA Instruments 公司製的流變儀 DHR-2 (20mm Φ 平行板及帕爾貼板 (Gap: 使用約 0.5mm))，在設定溫度 20~125°C、升溫速度 5°C/min、頻率 1Hz、應變 0.5% 下進行測量，根據 23°C 及 80°C 的測量值，計算各溫度下的熔融黏度。

【0082】 以圖案狀佈置間隔物部的步驟並無特別限制，可舉出公知的方法。

其中，作為製程 1 的一較佳態樣較佳為，製程 1 具有：製程 A、在第一超表面結構體上形成含有聚合性化合物的感光性層，其中，所述第一超表面結構體包括第一基板、以及佈置於第一基板上且沿面內方向佈置複數個第一金屬微細結構體而成的第一結構體層；製程 B、將感光性層曝光成圖案狀；以及，製程 C、對曝光後的感光性層進行顯影處理，形成間隔物部。

上述製程 A 至製程 C，在第一超表面結構體上形成感光性層後，去除不需要的部分以形成圖案狀的間隔物部。

以下將詳細描述製程 A 至製程 C。

【0083】 在製程 A 中，對感光性層的形成方法並無特別限制，只要能

夠在第一超表面結構體上形成含有聚合性化合物的感光性層即可，可舉出使用轉印膜的方法及塗佈感光性組成物的方法。作為使用轉印膜的方法，較佳為準備包括臨時支撐體及感光性層的轉印膜，並將轉印膜粘貼至第一超表面結構體上，從而使得轉印膜中的感光性層側面對第一結構體層之方法。作為塗佈感光性組成物的方法，係將感光性組成物塗佈於第一超表面結構體的第一結構體層上來形成感光性層的方法。其中，較佳為使用轉印膜的方法。

【0084】 作為轉印膜中所含的臨時支撐體，較佳為膜，更佳為樹脂膜。作為樹脂膜，例如，可舉出聚對苯二甲酸乙二醇酯膜（例如，雙軸取向聚對苯二甲酸乙二醇酯膜）、聚甲基丙烯酸甲酯膜、三乙酸纖維素膜、聚苯乙烯膜、聚醯亞胺膜、及聚碳酸酯膜等。

臨時支撐體的厚度，較佳為 $5\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $6\mu\text{m}$ 以上。上限較佳為 $200\mu\text{m}$ 以下，從易操作性和通用性的觀點考慮，更佳為 $150\mu\text{m}$ 以下，進一步較佳為 $50\mu\text{m}$ 以下。

為了提高臨時支撐體與感光性層之間的黏合性，可以對臨時支撐體與感光性層之間的接觸面進行表面改質處理。

作為表面改質處理，例如，可舉出使用 UV 照射、電暈放電、及電漿等的處理。

【0085】 感光性層，較佳為含有上述聚合性化合物，更佳為含有上述聚合性化合物及樹脂。

聚合性化合物的含量相對於感光性層的總質量，較佳為 $5\sim 70$ 質量%，更佳為 $15\sim 60$ 質量%。

樹脂的含量相對於感光性層的總質量，較佳為 $10\sim 85$ 質量%，更佳為 $20\sim 75$ 質量%。

【0086】 感光性層可以含有聚合性化合物及樹脂以外的其他成分。

作為其他成分，可舉出聚合引發劑。作為聚合引發劑，可根據聚合反應的形式來使用公知的聚合引發劑。

聚合引發劑，可以為自由基聚合引發劑及陽離子聚合引發劑中的任一種，較佳為自由基聚合引發劑。

作為自由基聚合引發劑，例如，可舉出具有肟酯結構的聚合引發劑、具有 α -胺基烷基苯酮結構的聚合引發劑、具有 α -羥基烷基苯酮結構的聚合引發劑、具有醯基氧化膦結構的聚合引發劑及具有 N-苯基甘胺酸結構的聚合引發劑。

從感光性、曝光部及非曝光部的可視性及解析度的觀點考慮，自由基聚合引發劑較佳為含有選自由 2,4,5-三芳基咪唑二聚體及其衍生物所組成之群組中的至少一種。

聚合引發劑的含量相對於感光性層的總質量，較佳為 0.1~20 質量%，更佳為 0.5~10 質量%。

【0087】 除了上述成分之外，感光性層亦可以包含阻聚劑、界面活性劑、增感劑、顯色劑、防銹劑等。

【0088】 將轉印膜粘貼至第一超表面結構體的方法並無特別限制，較佳為使用輓等的熱壓接方法。

【0089】 在上述製程 A 之後，實施對感光性層進行圖案狀曝光之製程 B。如下所述，保留感光性層的曝光部以作為間隔物部。此外，曝光時，較佳為設定曝光條件，使得感光性層中所含的聚合性化合物的一部分在曝光後殘留。

作為曝光方法，可使用公知的方法。例如，可舉出使用光遮罩的方法。透過在感光性層與曝光光源之間佈置光遮罩，可透過光遮罩對感光性層進

行圖案曝光。

作為曝光光源，例如，可舉出各種雷射、發光二極體（LED）、超高壓汞燈、高壓汞燈及金屬鹵化物燈。

曝光量較佳為 $5\sim 200\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，更佳為 $10\sim 200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。曝光量藉由光源照度及曝光時間決定。曝光量可以使用公知的測光計來測量。

此外，在上述曝光中，亦可以不使用光遮罩而使用直寫裝置對感光性層進行曝光。

【0090】 在上述製程 B 之後，實施製程 C、對曝光後的感光性層進行顯影處理，形成間隔物部。藉由實施本製程，去除未曝光部並形成圖案狀間隔物部。

作為顯影處理的方法，可使用利用了顯影液的公知的方法。例如，覆液顯影、噴灑顯影、旋塗顯影及浸漬顯影。

作為顯影液，較佳為鹼性水溶液。作為鹼性水溶液中所含的鹼性化合物（溶解於水且 pH 超過 7.0 的化合物），例如，可舉出氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、及碳酸氫鈉等。

【0091】 又，作為製程 1 的其他較佳態樣，亦較佳為將含有聚合性化合物的圖案狀感光性層積層於第一超表面結構體上以形成間隔物部之製程，其中，所述第一超表面結構體包括第一基板、以及佈置於第一基板上且沿面內方向佈置複數個第一金屬微細結構體而成的第一結構體層。

上述製程中，將含有聚合性化合物的圖案狀感光性層直接積層於第一超表面結構體上。此圖案狀感光性層相當於間隔物部。

作為上述製程的步驟，較佳為使用轉印膜的方法，該轉印膜包括臨時支撐體與佈置於臨時支撐體上且含有聚合性化合物的圖案狀感光性層。亦即，可舉出準備包括臨時支撐體及含有聚合性化合物的圖案狀感光性層的轉印

膜，並將轉印膜粘貼至第一超表面結構體上，使得轉印膜中的感光性層側面對第一結構體層的方法。

構成轉印膜的臨時支撐體及感光性層的結構如上所述。

又，作為含有聚合性化合物的圖案狀感光性層的形成方法，並無特別限制，可舉出去除轉印膜的感光性層中不需要的部分的方法。

在上述製程中，將轉印膜粘貼至第一超表面結構體的方法並無特別限制，較佳為使用輥等的熱壓接方法。

【0092】 在本發明的製造方法中，實施上述製程 1 之後，實施製程 2、將第二超表面結構體與間隔物部粘貼，獲得包括所述第一超表面結構體、間隔物部及第二超表面結構體的積層體，其中，所述第二超表面結構體包括第二基板、及設置於第二基板的至少一表面側且沿面內方向佈置複數個第二金屬微細結構體而成的第二結構體層。

間隔物部與第二超表面結構體的粘貼方法並無特別限制，可舉出公知的方法。

此外，如上所述，在本發明的製造方法中，由於將間隔物部與第二超表面結構體粘貼後，可容易地剝離第二超表面結構體，因此，位置精度優異，能夠將第二超表面結構體積層在間隔物部上。

【0093】 在本發明的製造方法中，實施上述製程 2 之後，實施製程 3、將聚合性化合物聚合。亦即，製程 3 為固化聚合性化合物的製程。藉由實施本製程，進行間隔物部中的聚合性化合物的聚合，使得第一超表面結構體與第二超表面結構體的密合性提高。藉由實施本製程，例如，可形成圖 1 中所描述の間隔物 26。

作為聚合性化合物的聚合方法，並無特別限制，可舉出加熱處理及光照射處理，從聚合性的觀點考慮，較佳為加熱處理。

加熱處理的條件並無特別限制，根據所使用的聚合性化合物的種類來選擇最佳條件。其中，作為加熱處理時的加熱溫度，較佳為 80~250°C，更佳為 90~160°C。又，作為加熱處理時的加熱時間，較佳為 1~180 分鐘，更佳為 5~60 分鐘。

【0094】 實施上述加熱處理之前或執行加熱處理的同時，根據需要，可以對積層體實施曝光處理（以下，亦稱為後曝光處理）。

作為後曝光處理中的曝光光源，例如，可舉出各種雷射、發光二極體（LED）、超高壓汞燈、高壓汞燈、及金屬鹵化物燈。

後曝光後處理中的曝光量，較佳為 100~5000mJ/cm²，更佳為 200~3000mJ/cm²。

【0095】 儘管上面詳細描述了本發明的多層超表面結構體的製造方法及多層超表面結構體，但毋庸置疑，本發明不限於上述示例，可以在不脫離本發明的主旨的範圍內進行各種改善或改變。

[實施例]

【0096】 以下，參考實施例更詳細地說明本發明的特徵。

此外，以下所示的實施例表示本發明的一例。因此，本發明不應被解釋為受限於下面所示的具體實施例。

【0097】 [組成物及轉印膜的製作]

<樹脂 A1 的合成>

將丙二醇單甲醚（67g）裝入燒瓶中並在氮氣流下加熱至 90°C。用 3 個小時向該溶液中滴加將苯乙烯（47.7g）、甲基丙烯酸甲酯（1.3g）、甲基丙烯酸（19g）、及聚合引發劑 V-601（富士軟片和光純藥公司製）（4g）溶解於丙二醇單甲醚（33g）中得到的溶液。滴加完成後，以 1 小時的間隔添加 3 次 1g 的 V-601。然後，將所得的反應溶液進一步反應 3 小時。反應後，將

反應溶液用丙二醇單甲醚乙酸酯（33g）及丙二醇單甲醚（100g）稀釋。將稀釋後的反應溶液，在空氣流下加熱至 100°C，並加入四乙基溴化銨（0.53g）及對甲氧基苯酚（0.26g）。用 20 分鐘向該液體中滴加甲基丙烯酸縮水甘油酯（Blenmar G，日本油脂公司製）（32g）。將所得的反應溶液在 100°C 下反應 7 小時後，再用丙二醇單甲醚乙酸酯稀釋，得到固體成分濃度 30% 的樹脂 A1 溶液。使用氣相層析法測定的殘留單體量，相對於任一單體中的聚合物固體成分，均小於 0.1 質量%。

【0098】 使用同樣的方法合成表 1 所示的樹脂 A2~A3。使用氣相層析法測定的各樹脂的殘留單體量，相對於任一單體中的聚合物固體成分，均小於 0.1 質量%。

【0099】 表 1 中，示出所合成的各樹脂的結構單元量、重量平均分子量、雙鍵含量及玻璃轉移溫度（T_g）。

表 1 中，各縮寫如下。

St：苯乙烯

MMA：源自甲基丙烯酸甲酯的結構單元

MAA：源自甲基丙烯酸的結構單元

GMA-MAA：在源自甲基丙烯酸的結構單元上加成甲基丙烯酸縮水甘油酯而得到的結構單元

BzMA：源自甲基丙烯酸苄酯的結構單元

【0100】 [表 1]

表 1	St (質量%)	MMA (質量%)	MAA (質量%)	GMA- MAA (質量%)	BzMA (質量%)	重量平均 分子量	雙鍵 含量 (mmol/g)	T _g (°C)
樹脂 A1	47.7	1.3	19.0	32.0	-	18000	1.40	82
樹脂 A2	31.7	1.3	19.0	48.0	-	16000	2.10	70
樹脂 A3	20.0	-	30.0	-	50.0	55000	0.00	120

【0101】 接下來，依照表 2 所示的組成來製備組成物 1 至 3。表 2 中所

記載的各成分的數值表示質量份。

表 2 中所示的各縮寫如下。

(聚合性化合物)

• BPE-100：乙氧基化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯，新中村化學工業公司製
(雙鍵含量：4.30mmol/g)

• M-270：Aronix M-270，聚丙二醇二丙烯酸酯 ($n \doteq 12$)，東亞合成公司製
(雙鍵含量：2.50mmol/g)

• BPE-500：乙氧基化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯，新中村化學工業公司製
(雙鍵含量：2.49mmol/g)

【0102】 (光聚合引發劑)

• B-IMD：2-(鄰氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚體

【0103】 (增感劑)

• EAB-F：4,4'-雙(二乙胺基)二苯甲酮

【0104】 (阻聚劑)

• 吩噻嗪

• 菲尼酮：菲尼酮 1% 甲乙酮 (MEK) 溶液

【0105】 (鏈轉移劑)

• 化合物 A：N-苯基胺基甲醯基甲基-N-羥甲基苯胺 (富士軟片和光純藥公司製)

【0106】 (顯色劑)

• LCV：無色結晶紫：東京化成工業公司製

【0107】 (防鏽劑)

• CBT-1：羥基苯並三唑，城北化學公司製

【0108】 (界面活性劑)

- F-552：Megafac F-552、DIC 公司製

【0109】 （溶劑）

- MMPGAc：乙酸 1-甲氧基-2-丙酯
- MEK：甲乙酮
- MFG：丙二醇單甲醚

【0110】 [表 2]

表 2		組成物 1	組成物 2	組成物 3	組成物 4
樹脂 (固體成分： 30 質量%)	樹脂 A1	24.8			
	樹脂 A2		20.9		
	樹脂 A3			20.9	
聚合性 化合物	BPE-100	4.00	4		
	M-270	0.5	0.5	3.25	13.25
	BPE-500			2.4	13.3
光聚合 引發劑	B-IMD	0.89	0.6	0.89	0.89
增感劑	EAB-F	0.04	0.003	0.01	0.01
阻聚劑	吩噻嗪	0.03	0.03	0.03	0.03
	菲尼酮	0.14	0.14	0.14	0.14
鏈轉移劑	化合物 A	0.02	0.02	0.02	0.02
顯色劑	LCV	0.05	0.05	0.05	0.05
防銹劑	CBT-1	0.01	0.01	0.01	0.01
界面活性劑	F-552	0.14	0.14	0.14	0.14
溶劑	MMPGAc	19.3	19.3	19.3	19.3
	MEK	47.85	52.077	50.63	50.63
	MFG	2.23	2.23	2.23	2.23
合計量		100	100	100	100

【0111】 接下來，使用上述組成物製作轉印膜。

具體步驟如下。

首先，使用棒塗機，將組成物 1 塗佈於臨時支撐體（厚度 100 μ m 的聚對苯二甲酸乙二醇酯膜（E5001、東洋紡織公司製））的表面，形成塗佈膜，使得乾燥後的厚度為約 20 μ m。接下來，使用烘烤箱，在 90 $^{\circ}$ C 下乾燥塗佈膜。重複此操作 5 次，製膜以使感光性層的總厚度達到 100 μ m，然後，作為保護膜，粘貼聚丙烯膜（E-201F、王子 F-Tex 公司製），製作轉印膜 1。

將所使用的組成物 1 變更為組成物 2，依照與上述相同的步驟製作轉印

膜 2。

又，將所使用的組成物 1 變更為組成物 3，並且將感光性層的總厚度設定為 20 μm ，除此以外，依照與上述相同的步驟製作轉印膜 3。

又，將所使用的組成物 1 變更為組成物 4，並且將感光性層的總厚度設定為 20 μm ，除此以外，依照與上述相同的步驟製作轉印膜 4。

【0112】 [實施例 1]

<超表面結構體的製作>

以日本專利第 4991170 號公報中所記載的方法，製作環烯烴聚合物膜（COP 膜）（40 μm 厚）作為第一基板及第二基板。

將第一基板切割成 10 \times 10cm 的尺寸，並對表面進行超音波清洗（45kHz）。此後，將切出的第一基板放置在濺鍍裝置內。將裝置內減壓後，導入氬氣，以銅為靶材進行濺鍍。濺鍍條件為 Ar 氣壓：2mTorr（0.27Pa）、電源：3.3W/cm²。

依序在第一基板的每一面上執行此濺鍍，在第一基板的兩面上形成 100nm 厚的銅層。

【0113】 使用狹縫狀噴嘴，將負型光阻層形成用組成物塗佈至臨時支撐體（PET 膜，平均厚度 30 μm ，霧度 0.19%），使得乾膜厚度為 3 μm 、塗佈寬度為 1m。

此外，作為上述負型光阻層形成用組成物，使用日本特開 2020-204757 號公報之段落[0562]中所記載的負型光阻層形成用組成物 1B。

【0114】 使塗佈有負型光阻層形成用組成物的臨時支撐體通過 80 $^{\circ}\text{C}$ 的乾燥區 40 秒鐘，然後，藉由壓接保護膜（聚乙烯膜，Tredegar 公司製，OSM-N），製作負型轉印材料。

製作所得的負型轉印材料，依序具有臨時支撐體、負型光阻層、保護膜。

【0115】 將製作所得的負型轉印材料切成 9 \times 9cm 的尺寸，並從負型轉

印材料上剝離保護膜。

將第一基板與負型轉印材料粘貼，使得藉由保護膜的剝離而露出的負型光阻層的表面與銅層相接觸。依序將負型轉印材料粘貼至第一基板的每一個面，獲得積層體。此粘貼進行於輥溫度 100°C、線壓力 1.0MPa、線速度 4.0m/min 的條件下。

接下來，將形成有與金屬微細結構體（金屬切割線）互補的圖案的光遮罩，積層在所得積層體兩面的負型轉印材料兩面的臨時支撐體側上。然後，透過該光遮罩，以 100mJ/cm² 照射超高壓汞燈（大日本科研公司製，MAP-1200L，主曝光波長：365nm），對負型轉印材料的負型光阻層進行曝光。

此外，光遮罩的圖案僅形成在基板表面中心處的 1×1cm 區域中。又，第一基板兩面的圖案不同，設為一表面的設計對應於稍後說明的第一結構體層的圖案，另一表面的設計對應於稍後說明的第三結構體層的圖案。

將兩面的負型轉印材料的臨時支撐體從曝光的積層體上剝離。然後，使用液態 25°C、1.0%的碳酸鈉水溶液，對積層體進行噴灑顯影 30 秒鐘，在兩面的銅層上形成光阻圖案。

接下來，使用銅蝕刻液（關東化學公司製、Cu-02），在 23°C 下，對所得積層體的銅層進行 30 秒鐘的蝕刻。進一步，使用丙二醇單甲醚乙酸酯剝離光阻圖案。

【0116】 如上所述，在第一基板的一個表面的中心處的 1×1cm 區域中，如圖 5 及圖 6 中概念性所示，長度 L 為 0.4mm、寬度 W 為 0.05mm 的第一金屬微細結構體（金屬切割線）以沿長度方向間隔 g 為 0.02mm、沿寬度方向間隔 y 為 0.09mm 的方式排列成格子狀，形成第一結構體層（第一超表面結構體）。

又，在第一基板的另一表面上形成類似地排列有第三金屬微細結構體的第三結構體層（第三超表面結構體）。其中，第三結構體層被形成為使得第一金屬微細結構體與第三金屬微細結構體的長度方向上的偏移量 a 為 0.28mm。

進一步地，以與形成第一結構體層及第三結構體層完全相同的方式，在第二基板上形成第二結構層（第二超表面結構體）及第四結構體層（第四超表面結構體）。

【0117】 <間隔物部及多層超表面結構體的製作>

接下來，藉由模切，從轉印膜 1 切出 1×1cm 的區域。

接下來，將兩面形成有上述製作所得的金屬微細結構體的第一基板（COP 膜）的一面（第一結構體層側的面），與從轉印膜 1 上剝離保護膜而曝光的感光性層的面，粘貼在一起而使得它們相互接觸，以獲得積層體。此時，進行目視對位，使得第一基板上的第一結構體層所在的區域與轉印膜 1 的切割區域彼此重疊。藉由這樣的步驟，間隔物部被佈置為包圍第一基板上第一結構體層所在的區域。

此外，粘貼進行於輥溫度 100°C、線壓力 1.0MPa、及線速度 1.0m/min 的條件下。

【0118】 接下來，將所得積層體的轉印膜 1 中的剝離臨時支撐體而曝光的感光性層，與兩面上形成有另一金屬微細結構體的第二基板（COP 膜）的一面（第二結構體層側的面）粘貼在一起。粘貼時，一邊用光學顯微鏡觀察一邊粘貼或剝離，進行對位後，於輥溫度 100°C、線壓力 1.0MPa、及線速度 1.0m/min 的條件下進行粘貼，以使第二基板上的第二結構體層所在區域與感光性層的鏤空區域彼此重疊，又，使金屬微細結構體依照如圖 5 所示的位置關係佈置。

此外，進行上述對位時，可以一邊用光學顯微鏡觀察一邊順利地粘貼或剝離，粘貼至金屬微細結構體的佈置成為如圖 5 所示的位置關係。金屬微細結構體與設計的位置偏差在 $10\mu\text{m}$ 以內，並且，旋轉偏差在 3° 以內。

其後，將所得的積層體在 100°C 下加熱處理 5 分鐘，以使間隔物部中的聚合性化合物聚合，製作多層超表面結構體。

進一步，積層形成於第二基板上的第二結構體層，以使第一金屬微細結構體與第二金屬微細結構體的偏移量 b 為 0.07mm 。

由此，製作出如圖 5 所示的具有第一結構體層至第四結構體層的四個結構體層的多層超表面結構體。

【0119】 [實施例 2]

與實施例 1 相同，製作佈置有第一結構體層及第三結構體層的第一基板、以及佈置有第二結構體層及第四結構體層的第二基板。

接下來，將兩面形成有金屬微細結構體的第一基板的一面（第一結構體層側的表面），與剝離轉印膜 2 的保護膜而曝光的感光性層的表面，粘貼在一起而使得它們相互接觸，以獲得積層體。接下來，在所得的積層體的臨時支撐體上，安裝可阻擋形成有第一結構體層的 $1\times 1\text{cm}$ 區域中的光而不阻擋其他部分的遮罩，以 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射超高壓汞燈（主曝光波長： 365nm ），對感光性層進行圖案曝光。然後，剝離臨時支撐體，並使用液溫 25°C 、 1.0 質量%的碳酸鈉水溶液，對積層體進行噴灑顯影 30 秒鐘，形成間隔物部。藉由這樣的步驟，間隔物部被佈置為包圍第一基板上第一結構體層所在的區域。

間隔物部中含有聚合性化合物。間隔物部中的聚合性化合物的含量相對於間隔物部的總質量為 10 質量%。

然後，將間隔物部與兩面形成有另一金屬微細結構體的第二基板（COP

膜)的一個表面(第二結構體層側的表面),邊目視對位邊粘貼,以使間隔物部的開口(1cm×1cm 的區域)與第二基板上的第二結構體層所在區域彼此重疊。粘貼時,一邊用光學顯微細鏡觀察一邊粘貼或剝離,進行對位後,於輓溫度 100°C、線壓力 1.0MPa、及線速度 1.0m/min 的條件下進行粘貼,以使第二基板上的第二結構體層所在區域與間隔物部的開口彼此重疊,又,使金屬微細結構體依照如圖 5 所示的位置關係佈置。

此外,進行上述對位時,可以一邊用光學顯微細鏡觀察一邊順利地粘貼或剝離,粘貼至金屬微細結構體的佈置成為如圖 5 所示的位置關係。金屬微細結構體與設計的位置偏差在 10 μ m 以內,並且,旋轉偏差在 3°以內。

然後,將所得的積層體在 145°C下加熱處理 30 分鐘,並製作超表面積層體。

【0120】 [實施例 3]

除了使用轉印膜 3 來取代轉印膜 1 以外,其他均依照與實施例 1 相同的步驟製作多層超表面結構體。

此外,進行第二基板的對位時,可以與實施例 1 相同,一邊用光學顯微細鏡觀察一邊順利地粘貼或剝離,粘貼至金屬微細結構體的佈置成為如圖 5 所示的位置關係。金屬微細結構體與設計的位置偏差在 10 μ m 以內,並且,旋轉偏差在 3°以內。

【0121】 [實施例 4]

除了使用轉印膜 4 來取代轉印膜 1 以外,其他均依照與實施例 1 相同的步驟製作多層超表面結構體。

此外,關於第二基板的對位,當將第二基板從間隔物部剝離時,需要比實施例 1~3 更大的力,並產生剝離噪音,因此實行時需要更加慎重。金屬微細結構體與設計的位置偏差在 10 μ m 以內,並且,旋轉偏差在 3°以內。

【0122】 [比較例 1]

除了不以模切來切出轉印膜 1 以外，其他均依照與實施例 1 相同的步驟嘗試製作多層超表面結構體。

在此比較例 1 中，感光性層設置在第一基板的整個表面上。當與實施例 1 同樣地在感光性層上透過粘貼或剝離的方式對位第二基板時，將會損壞第二基板上的第二金屬微細結構體，從而無法製出多層超表面結構體。

【0123】 上述實施例 1~4 及比較例 1 的結果總結如下。

「間隔物部」欄表示間隔物部的形狀，「圖案狀」意指間隔物部被佈置為包圍結構體層，「實心狀」則意指間隔物部被佈置在整個基板上。

「熔融黏度」欄表示各實施例中所使用的間隔物部的熔融黏度的特性，「A」意指間隔物部在 23°C 下的熔融黏度為 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上，在 80°C 下的熔融黏度小於 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}\cdot\text{s}$ ，「B」意指不符合上述「A」的要求的情況。

此外，間隔物部在 23°C 及 80°C 下的熔融黏度 η_c 如下測量。

作為實施例 1、3 及 4 中的間隔物部熔融黏度的測量方法，首先，積層間隔物部，調整厚度為約 0.5mm 以製作評價樣品，然後，使用 TA Instruments 公司製的流變儀 DHR-2 (20mm Φ 平行板及帕爾貼板 (Gap: 約 0.5mm))，在設定溫度 20~125°C、升溫速度 5°C/min、頻率 1Hz、應變 0.5% 下進行測量，根據 23°C 及 80°C 的測量值，計算各溫度下的熔融黏度。

作為實施例 2 中的間隔物部的熔融黏度的測量方法，積層轉印膜 2 中的感光性層至厚度為約 0.5mm，並對所得積層體，作為相當於圖案曝光的曝光量，照射 100mJ/cm² 的超高壓汞燈 (主曝光波長: 365nm)，獲得評價樣品。使用所得的評價樣品，以上述 TA Instruments 公司製的流變儀 DHR-2 (20mm Φ 平行板及帕爾貼板 (使用 Gap: 約 0.5mm)) 進行測量。

【0124】 [表 3]

表 3	間隔物部	熔融黏度	製造多層超表面積層體時的評價
實施例 1	圖案狀	A	能夠順利地進行對位，毫無問題地成功製造
實施例 2	圖案狀	A	能夠順利地進行對位，毫無問題地成功製造
實施例 3	圖案狀	A	能夠順利地進行對位，毫無問題地成功製造
實施例 4	圖案狀	B	與實施例 1 至 3 相比，對位費工費力
比較例 1	實心狀	A	進行對位時，金屬微細結構體破損而未成功製造

【0125】 基於以上結果可知，本發明的效果是顯而易見的。

[產業上之可利用性]

【0126】 能夠適用於使用太赫茲波的通訊系統等。

【符號說明】

【0127】 10 多層超表面結構體

12 第一基板

14 第二基板

16 第一結構體層

16a 第一金屬微細結構體

18 第二結構體層

18a 第二金屬微細結構體

20 第三結構體層

20a 第三金屬微細結構體

24 第四結構體層

24a 第四金屬微細結構體

26 間隔物

26a 間隔物部