【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第６部門第２区分
【発行日】令和4年11月28日(2022.11.28)

【公開番号】特開2021-85948(P2021-85948A)
【公開日】令和3年6月3日(2021.6.3)
【年通号数】公開・登録公報2021-025
【出願番号】特願2019-213739(P2019-213739)
【国際特許分類】
Ｇ０２Ｂ　5/18(2006.01)
Ｇ０２Ｂ　3/08(2006.01)
Ｇ０２Ｂ　5/00(2006.01)
Ｂ２９Ｃ 39/12(2006.01)
【ＦＩ】
Ｇ０２Ｂ　5/18
Ｇ０２Ｂ　3/08
Ｇ０２Ｂ　5/00　　Ｚ
Ｂ２９Ｃ 39/12

【手続補正書】
【提出日】令和4年11月17日(2022.11.17)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
２つの樹脂が積層された回折光学素子であって、
前記２つの樹脂の一方が、回折格子形状を有し、チオール基およびスルフィド基を含有する第１樹脂であり、
前記２つの樹脂の他方が、回折格子形状を有する第２樹脂であり、
レーザーラマン分光法によって測定される、前記第１樹脂と前記第２樹脂との界面を含まない前記第１樹脂の第１領域における前記チオール基のピーク強度に対する前記スルフィド基のピーク強度の比をα、前記第１樹脂と前記第２樹脂との界面を含む前記２つの樹脂の総厚より小さい第２領域における前記チオール基のピーク強度に対する前記スルフィド基のピーク強度の比をβ、としたときに、
前記βが前記αより大きいことを特徴とする回折光学素子。
【請求項２】
前記αおよび前記βが
０．２≦α／β≦０．８
の関係を満たす請求項１に記載の回折光学素子。
【請求項３】
前記第１樹脂が、イソシアヌレートを含有する請求項１または２に記載の回折光学素子。
【請求項４】
前記第２樹脂が、ベンゼン環を有するアクリレートを含有する請求項１乃至３のいずれか１項に記載の回折光学素子。
【請求項５】
前記第２樹脂が、フルオレン及び／又はジフェニルエーテルを含有する請求項４に記載

の回折光学素子。
【請求項６】
前記第１樹脂の弾性率が、１ＧＰａ以上３ＧＰａ以下の範囲である請求項１乃至５のいずれか１項に記載の回折光学素子。
【請求項７】
前記第１樹脂の屈折率が前記第２樹脂の屈折率より大きく、前記第１樹脂のアッベ数が前記第２樹脂のアッベ数より大きい請求項１乃至６のいずれか１項に記載の回折光学素子。
【請求項８】
前記回折光学素子は第１基材を有し、
前記２つの樹脂が、前記第１基材の上に形成されている請求項１乃至７のいずれか１項に記載の回折光学素子。
【請求項９】
前記回折光学素子は第２基材を有し、
前記２つの樹脂が、前記第１基材と前記第２基材との間に形成されている請求項８に記載の回折光学素子。
【請求項１０】
筐体と、該筐体内に複数のレンズを有する光学系を備える光学機器であって、
前記複数のレンズの少なくとも１つが請求項１乃至９のいずれか１項に記載の回折光学素子であることを特徴とする光学機器。
【請求項１１】
筐体と、該筐体内に複数のレンズを有する光学系と、該光学系を通過した光を受光する撮像素子と、を備える撮像装置であって、
前記複数のレンズの少なくとも１つが請求項１乃至９のいずれか１項に記載の回折光学素子であることを特徴とする撮像装置。
【請求項１２】
前記撮像装置がカメラである請求項１１に記載の撮像装置。
【請求項１３】
第１基材上にチオール基を含有する第１樹脂組成物を設け、回折格子形状を有する第１樹脂を形成する工程と、
前記第１樹脂の上に第２樹脂組成物を設け、回折格子形状を有する第２樹脂を形成する工程と、を備え、
レーザーラマン分光法によって測定される、前記第１樹脂と前記第２樹脂との界面を含まない前記第１樹脂の第１領域における前記チオール基のピーク強度に対するスルフィド基のピーク強度の比をα、前記第１樹脂と前記第２樹脂との界面を含む前記第１樹脂及び第２樹脂の総厚より小さい第２領域における前記チオール基のピーク強度に対するスルフィドのピーク強度の比をβ、としたときに、
前記第２樹脂を形成する工程において、前記βが前記αより大きくなるように、前記第２樹脂組成物を硬化することを特徴とする回折光学素子の製造方法。
【請求項１４】
前記第１樹脂を形成する工程において、前記第１樹脂の回折格子形状を有する表面の硬化反応率を５０％以上８０％以下とする請求項１３に記載の回折光学素子の製造方法。
【請求項１５】
前記第１樹脂組成物が、チオール基を少なくとも３つ有する化合物と、エチレン性不飽和基を少なくとも３つ有する化合物と、を含有する請求項１３または１４に記載の回折光学素子の製造方法。
【請求項１６】
前記エチレン性不飽和基を少なくとも３つ有する化合物が、脂肪族ビニル基を含有する請求項１５に記載の回折光学素子の製造方法。
【請求項１７】

前記第２樹脂組成物が、芳香環を含有する請求項１３乃至１６のいずれか１項に記載の回折光学素子の製造方法。
【請求項１８】
前記第２樹脂組成物が、アクリル酸ベンジルおよび／又はフェノキシエチルアクリレートを含有する請求項１７に記載の回折光学素子の製造方法。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００６】
上記課題を解決するための回折光学素子は、２つの樹脂が積層された回折光学素子であって、前記２つの樹脂の一方が、回折格子形状を有し、チオール基およびスルフィド基を含有する第１樹脂であり、前記２つの樹脂の他方が、回折格子形状を有する第２樹脂であり、レーザーラマン分光法によって測定される、前記第１樹脂と前記第２樹脂との界面を含まない前記第１樹脂の第１領域における前記チオール基のピーク強度に対する前記スルフィド基のピーク強度の比をα、前記第１樹脂と前記第２樹脂との界面を含む前記２つの樹脂の総厚より小さい第２領域における前記チオール基のピーク強度に対する前記スルフィド基のピーク強度の比をβ、としたときに、前記βが前記αより大きいことを特徴とする。
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００７】
上記課題を解決するための回折光学素子の製造方法は、第１基材上にチオール基を含有する第１樹脂組成物を設け、回折格子形状を有する第１樹脂を形成する工程と、前記第１樹脂の上に第２樹脂組成物を設け、回折格子形状を有する第２樹脂を形成する工程と、を備え、レーザーラマン分光法によって測定される、前記第１樹脂と前記第２樹脂との界面を含まない前記第１樹脂の第１領域における前記チオール基のピーク強度に対するスルフィド基のピーク強度の比をα、前記第１樹脂と前記第２樹脂との界面を含む前記第１樹脂及び第２樹脂の総厚より小さい第２領域における前記チオール基のピーク強度に対するスルフィドのピーク強度の比をβ、としたときに、前記第２樹脂を形成する工程において、前記βが前記αより大きくなるように、前記第２樹脂組成物を硬化することを特徴とする。
【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２９】
なお、好ましいαとβの関係は、０．２≦α／β≦０．８である。αとβがこの関係を満たすと、２つの樹脂間の密着力はより高くなる。α／βが０．２未満であることは第２領域Ｒ２においてチオール基の残存量が多いことを意味し、プロセス上、第１樹脂の硬化物の格子形状の強度が不十分になるおそれがある。一方、α／βが０．８より大きいとは、第１領域Ｒ１と第２領域Ｒ２とでスルフィド基の量の差が少ないことを意味する。すなわち、第１樹脂の硬化物と第２樹脂の硬化物との界面をスルフィド基を介して結合する量が相対的に少なくなることを意味し、界面における密着力が不十分となるおそれがある。なお、特許文献１の回折光学素子において、基材上の紫外線硬化樹脂を硬化する際に硬化

反応を進めすぎると、第１領域Ｒ１と第２領域Ｒ２とでスルフィド基の量は同じになる。すなわちα／β＝１となる。
【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００４１】
第１樹脂の硬化物の表面の硬化反応率の調整方法は特に限定されないが、例えば、紫外線を照射し、第１樹脂組成物１２ａを硬化させる際に酸素雰囲気で加熱アニールすることによって５０％以上８０％以下の範囲に制御できる。第１樹脂の硬化物の表面は酸素に暴露させることによって、過剰な硬化反応を抑制することができる。加熱アニールの温度や時間は特に制限はないが、温度については５０℃以上１４０℃以下の範囲であることが好ましい。また、時間については１時間以上４８時間以下の範囲で行うことが好ましい。また、酸素を含む雰囲気における酸素濃度は２０％以上１００％以下の範囲であることが好ましい。また、硬化反応率の調整方法は、加熱アニール以外の方法で行うことも可能である。例えば、第１樹脂の硬化物の表面の硬化反応率を８０％以上にした後に、第１樹脂の硬化物の表面１２ｓに、第１樹脂組成物１２ａを塗布してから表面の硬化反応率が平均で８０％以下になるようにしてもよい。その後、紫外線照射や加熱アニールを行うことでもスルフィド結合の量を制御することが可能である。
【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００７２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００７２】

【表１】

	材料組成	第１樹脂の硬化物の硬化反応率［%］	α	β	α／β	第１樹脂の硬化物の弾性率［GPa］	回折効率［%］	回折効率評価	耐久試験評価
実施例１	処方１	65	3.2	4.8	0.7	1.5	97.0	A	B
実施例２	処方１	75	3.4	3.7	0.9	1.5	97.6	A	B
実施例３	処方１	50	3.3	9.1	0.4	1.5	96.4	A	B
実施例４	処方２	65	3.3	5.0	0.7	1.1	90.4	A	B
実施例５	処方３	65	3.4	5.3	0.7	1.5	97.2	A	A
実施例６	処方４	65	3.4	4.8	0.7	1.5	97.2	A	A
実施例７	処方５	65	3.3	5.0	0.7	3.2	98.0	A	B
実施例８	処方１	65	3.2	5.0	0.6	1.1	95.0	A	B
実施例９	処方１	65	3.4	4.8	0.7	1.1	95.1	A	B
比較例１	処方１	85	3.4	3.4	1.0	1.1	96.1	A	C
比較例２	処方１	85	3.2	3.2	1.0	1.1	96.0	A	C
比較例３	処方１	85	3.2	3.2	1.0	0.9	93.2	A	C