(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102627706 A
(43)申请公布日 2012.08.08

(21)申请号 201210023593.4

(22)申请日 2012.02.03

(30)优先权数据
2011-021741 2011.02.03 JP

(71)申请人 佳能株式会社
地址 日本东京

(72)发明人 岩佐英史 宇久田秀雄

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 李帆

(51)Int.Cl.
C08F 2/44(2006.01)
C08K 9/04(2006.01)
C08K 3/22(2006.01)
C08L 101/02(2006.01)
G02B 5/18(2006.01)
G02B 1/04(2006.01)

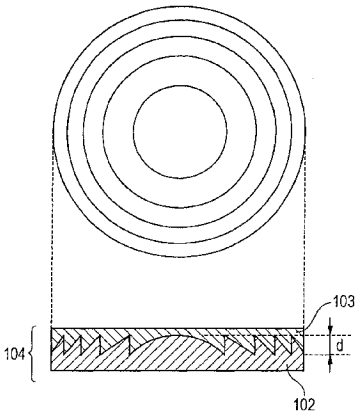
权利要求书 1 页 说明书 18 页 附图 6 页

(54)发明名称

有机-无机复合树脂组合物、有机-无机复合树脂材料、光学元件和层叠衍射光学元件

(57)摘要

本发明提供有机-无机复合树脂组合物和由其固化物制成的有机-无机复合树脂材料，该有机-无机复合树脂组合物至少含有具有可聚合的官能团的有机化合物、金属氧化物细颗粒和聚合引发剂。通过施加活性能量使该有机-无机复合树脂组合物固化而得到的固化物具有1.61-1.65的折射率nd、13-20的阿贝数νd和0.42-0.54的反常色散特性θg,F。还提供光学元件，其包括透明基材和在该透明基材上形成的有机-无机复合树脂材料。



CN 102627706 A

1. 有机 - 无机复合树脂组合物，包括：

具有可聚合的官能团的有机化合物；

金属氧化物细颗粒；和

聚合引发剂，其中

通过施加活性能量使该有机 - 无机复合树脂组合物固化而得到的固化物具有 1.61-1.65 的折射率 nd、13-20 的阿贝数 νd 和 0.42-0.54 的反常色散特性 θg，F。

2. 根据权利要求 1 的有机 - 无机复合树脂组合物，其中该有机化合物含有具有硫原子的基团和该可聚合的官能团，并且该可聚合的官能团包括丙烯酰基、甲基丙烯酰基、乙烯基和环氧基中的至少一种。

3. 根据权利要求 1 的有机 - 无机复合树脂组合物，其中该有机化合物含有芴基和该可聚合的官能团，并且该可聚合的官能团包括丙烯酰基、甲基丙烯酰基、乙烯基和环氧基中的至少一种。

4. 根据权利要求 1 的有机 - 无机复合树脂组合物，其中该金属氧化物细颗粒包括透明导电性物质。

5. 根据权利要求 4 的有机 - 无机复合树脂组合物，其中该透明导电性物质选自锡掺杂的氧化铟 (ITO)、锑掺杂的氧化锡 (ATO)、锌掺杂的氧化铟 (IZO)、铝掺杂的氧化锌 (AZO)、氟掺杂的氧化锡 (FTO) 和 SnO_2。

6. 根据权利要求 5 的有机 - 无机复合树脂组合物，其中该金属氧化物细颗粒的含量，相对于该有机 - 无机复合树脂组合物，以体积分数计，为 10 体积％ -23 体积％。

7. 根据权利要求 6 的有机 - 无机复合树脂组合物，其中该金属氧化物细颗粒具有 2nm-50nm 的平均颗粒直径。

有机－无机复合树脂组合物、有机－无机复合树脂材料、光学元件和层叠衍射光学元件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机－无机复合树脂组合物、有机－无机复合树脂材料、光学元件和层叠衍射光学元件。特别地，本发明涉及用于成像光学系统例如照相机的光学元件。

背景技术

[0002] 以往，在利用光的折射的折射光学系统中，将由具有不同色散特性的玻璃材料制成的透镜组合以减小色差。例如，在望远镜等的物镜中，将具有小色散的玻璃材料用于正透镜，将具有大色散的玻璃材料用于负透镜，并且将这些透镜组合用于校正轴上发生的色差。但是，如果透镜的结构或数目受到限制，或者如果使用的玻璃材料受到限制，可能难以实现色差的充分校正。

[0003] 因此，已知具有折射表面的折射光学元件和具有衍射光栅的衍射光学元件的组合使用能够用小数目的透镜抑制色差。

[0004] 这利用了如下物理现象：具有基准波长的光束中产生色差的方向在作为光学元件的衍射表面与折射表面之间相反。此外，通过改变以连续的方式在衍射光学元件上形成的衍射光栅的周期，能够获得与非球面透镜的特性同等的特性。

[0005] 但是，通过衍射作用将入射衍射光学元件的一条光束分为具有不同次数的多条光束。这种情况下，具有设计次数以外的次数的衍射光束可在与由设计次数的光束成像的位置不同的位置成像并且成为闪光产生的因素。

[0006] 美国专利 No.5,847,877 和 6,262,846 公开了通过使各光学元件的折射率色散和在光学元件的界面上形成的光栅的形状最优化，能够在宽波长范围内实现高衍射效率。通过将使用波长区域中的光束集中在预定的次数（以下称为设计次数），从而将其他衍射次数的衍射光束的强度控制得低以抑制闪光的产生。

[0007] 具体地，美国专利 No.5,847,877 记载了使用 BMS81(nd ＝ 1.64，νd ＝ 60.1，由 OHARA Inc. 制造）和塑料光学材料 PC(nd ＝ 1.58，νd ＝ 30.5，由 Teijin Chemicals Ltd. 制造）。此外，美国专利 No.6,262,846 记载了使用 COO1(nd ＝ 1.52，νd ＝ 50.8，由 DICCorporation 制造）、塑料光学材料 PC(nd ＝ 1.58，νd ＝ 30.5，由 Teijin Chemicals Ltd. 制造）、BMS81(nd ＝ 1.64，νd ＝ 60.1，由 OHARA Inc. 制造）等。

[0008] 应指出的是，由下式 (1) 计算阿贝数（νd)。

[0009] $$\nu d = (nd-1)/(nF-nC) \quad \ldots(1)$$

[0010] 其中，nd 表示对 d- 线 (587.6nm) 的折射率，nF 表示对 F- 线 (486.1nm) 的折射率和 nC 表示对 C- 线 (656.3nm) 的折射率。

[0011] 作为衍射光学元件的光学材料，本发明的发明人已研究了市场上可得到或者在研究开发的光学材料，并且已获得了图 2A 和 2B 中所示的分布坐标图。图 2A 是表示通常的光学材料的阿贝数和折射率的分布的坐标图。图 2B 是表示通常的光学材料的阿贝数和反常色散特性的分布的坐标图。美国专利 No.5,847,877 和 6,262,846 中记载的层叠衍射光学

元件的材料也包括在图 2A 和 2B 的分布中。

[0012] 此外，美国专利 No.5,847,877 也公开了由具有相对低的折射率色散的材料制成的衍射光学元件和由具有高折射率色散的材料制成的衍射光学元件的组合使用，为了获得在宽波长范围内具有高衍射效率的结构。

[0013] 换言之，随着具有高折射率色散的材料与具有低折射率色散的材料之间折射率色散之差变大，构成的光学元件的衍射效率变得更高，因此光学元件的视场角变得更宽。因此，为了以高精度校正色差，要求使用具有较高折射率色散（小阿贝数）和较低折射率色散（大阿贝数）的材料。

[0014] 美国专利 No.7,031,078 公开了光学材料，其具有满足 nd ＞ -6.667×10-3νd+1.70 的折射率 (nd) 与阿贝数 (νd) 之间的关系和满足 θg,F ≤ -2νd×10-3+0.59 的折射率的反常色散特性 (θg,F) 与阿贝数 (νd) 之间的关系。通过满足这些式，能够在整个可见光区域中改善衍射效率。

[0015] 应指出的是，由下式 (2) 计算折射率的反常色散特性 (θg,F)。

[0016] $\theta g,F = (ng-nF)/(nF-nC)$ ...(2)

[0017] 其中，ng 表示对 g- 线 (435.8nm) 的折射率，nd 表示对 d- 线 (587.6nm) 的折射率，nF 表示对 F- 线 (486.1nm) 的折射率，和 nC 表示对 C- 线 (656.3nm) 的折射率。

[0018] 美国专利 No.7,031,078 中公开的光学材料中，作为具有高折射率色散和低反常色散特性的透明导电性金属氧化物，例示了 ITO、ATO 或 SnO_2。

[0019] 美国专利 No.7,663,803 和日本专利申请公开 No.2009-197217 具体公开了由作为具有高折射率色散的材料含有金属氧化物细颗粒例如 ITO 的材料制成的衍射光学元件和由作为具有低折射率色散的材料含有金属氧化物细颗粒例如 ZrO_2 的材料制成的衍射光学元件的组合使用。

[0020] 参照图 3 对美国专利 No.7,663,803 中公开的层叠衍射光学元件的典型的整体结构进行说明。图 3 是层叠衍射光学元件 201 的示意图。图 3 的上部表示顶视图，并且图 3 的下部表示横截面图。该层叠衍射光学元件具有如下结构，该结构包括由玻璃或塑料材料制成的透明基材层 202，在其上将具有衍射光栅形状和高折射率低色散特性的层 203 以及具有低折射率高色散特性的层 204 以它们之间无间隙地层叠。应指出的是，具有高折射率低色散特性的层 203 和具有低折射率高色散特性的层 204 的层叠顺序可以颠倒。此外，透明基材层 202 的每一侧可以是平面、球面形状或非球面形状。此外，可将具有高折射率低色散特性的层 203 和具有低折射率高色散特性的层 204 夹持在透明基材层之间。

[0021] 关于层叠衍射光学元件的结构，如果将层叠衍射光学元件用于各种透镜系统，光栅的高度必须较低。例如，如果将层叠衍射光学元件用于广角透镜，由于宽视场角，倾斜入射光栅的光的部分增加。换言之，随着光栅的高度升高，光栅壁表面引起的入射光的阻挡率增加，因此闪光的量增加。

[0022] 为了减小光栅的高度，除了形成两个衍射光学元件的材料的折射率色散特性以外，折射率特性具有大的影响。随着两个衍射光学元件之间的折射率之差变大，能够将光栅的高度设计得较低。因此，能够使取决于光栅高度的光栅壁表面的产生闪光的量减小。

[0023] 通过使用美国专利 No.7,663,803 中记载的光学材料形成的衍射光学元件在可见光区域中具有 99％以上的高衍射效率，并且光栅的高度为 7.3μm 以上。结果，取决于光栅

高度的闪光的减少不足。

[0024] 此外，关于美国专利 No.7,663,803 中记载的材料，为了进一步减小光栅的高度，可想象增加的细颗粒的量引起折射率色散特性变化。但是，如果细颗粒的添加量增加，由于粘度的问题，变得难以制备该材料。此外，由于色散的增加，预期光学系统中的使用变得困难。此外，由于相对地增加分散剂，因此变得难以获得所需的光学特性。

[0025] 因此，在现有技术中，尚未发现如下材料：能够设计成在可见光区域中保持高衍射效率的同时使光栅的高度减小。

发明内容

[0026] 鉴于上述现有技术而完成了本发明，并且其目的是提供有机 - 无机复合树脂组合物和有机 - 无机复合树脂材料，它们用于制造光学元件，该光学元件在可见光区域中具有高衍射效率，能够使光栅的高度减小，因此具有减小的产生的闪光的量。

[0027] 此外，本发明的另一目的是提供光学元件和层叠衍射光学元件，它们在可见光区域中具有高衍射效率，能够使光栅的高度减小，因此具有减小的产生的闪光的量。

[0028] 为了解决上述问题，有机 - 无机复合树脂组合物至少包括：具有可聚合的官能团的有机化合物；金属氧化物细颗粒；和聚合引发剂，其中通过施加活性能量使该有机 - 无机复合树脂组合物固化而得到的固化物具有 1.61-1.65 的折射率 nd、13-20 的阿贝数 νd 和 0.42-0.54 的反常色散特性 θg,F。

[0029] 为了解决上述问题，有机 - 无机复合树脂材料由上述的有机 - 无机复合树脂组合物的固化物制成。

[0030] 为了解决上述问题，光学元件包括透明基材和在该透明基材上形成的上述有机 - 无机复合树脂材料。

[0031] 为了解决上述问题，层叠衍射光学元件包括：第一衍射光学元件，其由上述的有机 - 无机复合树脂材料制成，并且其一个表面为具有衍射形状的衍射表面；和第二衍射光学元件，其由具有比该第一衍射光学元件的折射率大的折射率和比该第一衍射光学元件的阿贝数大的阿贝数的玻璃制成，并且其一个表面为具有衍射形状的衍射表面，其中设置该第一衍射光学元件和该第二衍射光学元件以致它们的衍射表面彼此相对并且彼此紧密接触。

[0032] 根据本发明，能够提供有机 - 无机复合树脂组合物和有机 - 无机复合树脂材料，它们用于制造光学元件，该光学元件在可见光区域中具有高衍射效率，能够使光栅的高度减小，因此具有减小的产生的闪光的量。

[0033] 此外，根据本发明，能够提供光学元件和层叠衍射光学元件，它们在可见光区域中具有高衍射效率，能够使光栅的高度减小，因此具有减小的产生的闪光的量。

[0034] 由以下参照附图对例示实施方案的说明，本发明进一步的特点将变得清楚。

附图说明

[0035] 图 1 是表示根据本发明的层叠衍射光学元件的实施方案的示意图。

[0036] 图 2A 是表示通常的光学材料的阿贝数和折射率的分布的坐标图。

[0037] 图 2B 是表示通常的光学材料的阿贝数和反常色散特性的分布的坐标图。

[0038] 图 3 是表示常规的层叠衍射光学元件的示意图。

[0039] 图 4A 是表示折射率的评价样品的制造方法的示意图。

[0040] 图 4B 是表示折射率的评价样品的制造方法的示意图。

[0041] 图 4C 是表示折射率的评价样品的制造方法的示意图。

[0042] 图 4D 是表示折射率的评价样品的制造方法的示意图。

[0043] 图 5A 是表示根据本发明的层叠衍射光学元件的制造方法的示意图。

[0044] 图 5B 是表示根据本发明的层叠衍射光学元件的制造方法的示意图。

[0045] 图 5C 是表示根据本发明的层叠衍射光学元件的制造方法的示意图。

[0046] 图 5D 是表示根据本发明的层叠衍射光学元件的制造方法的示意图。

[0047] 图 5E 是表示根据本发明的层叠衍射光学元件的制造方法的示意图。

[0048] 图 6 是表示根据实施例 1 的层叠衍射光学元件 (P1) 的衍射效率的坐标图。

[0049] 图 7 是表示根据比较例 2 的层叠衍射光学元件 (S2) 的衍射效率的坐标图。

具体实施方式

[0050] 以下对本发明的实施方案详细说明。

[0051] 根据本发明的有机 - 无机复合树脂组合物至少含有分子中具有可聚合的官能团的有机化合物、金属氧化物细颗粒和聚合引发剂，并且具有如下特征 :通过施加活性能量使该有机 - 无机复合树脂组合物固化的固化物的折射率 nd、阿贝数 νd 和反常色散特性 θg，F 的值在下述的范围内。

[0052] 折射率 nd 优选为 1.61-1.65，更优选为 1.62-1.64。

[0053] 阿贝数 νd 优选为 13-20，更优选为 14-19。

[0054] 反常色散特性 θg，F 优选为 0.42-0.54，更优选为 0.43-0.52。

[0055] 本发明的有机 - 无机复合树脂材料由上述的有机 - 无机复合树脂组合物的固化物制成并且用作光学材料。

[0056] 根据本发明的光学元件包括透明基材和在该透明基材上形成的上述有机 - 无机复合树脂材料。

[0057] 以下，对用于形成本发明的有机 - 无机复合树脂组合物的各组分进行说明。

[0058] (有机化合物)

[0059] 用于形成本发明的有机 - 无机复合树脂组合物的有机化合物优选为含有具有硫原子的基团和可聚合的官能团的化合物。作为该可聚合的官能团，该化合物优选含有丙烯酰基、甲基丙烯酰基、乙烯基和环氧基中的至少一种。作为具有硫原子的基团，该化合物优选含有硫醚基、砜基、亚砜基、硫羟 (硫醇) 基和硫酯基中的至少一种。

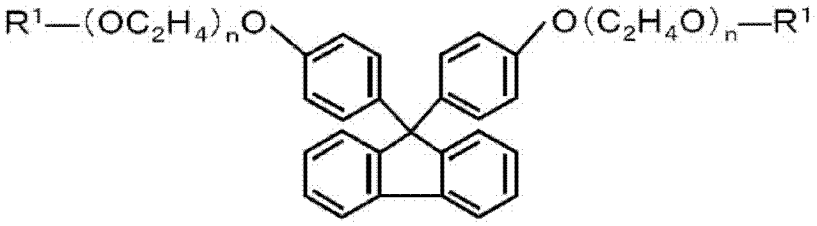
[0060] 本发明中使用的有机化合物的具体实例包括双 (4- 乙烯硫基苯基) 硫醚、双 (4- 苯乙烯基) 硫醚、双 (4- 丙烯酰硫基苯基) 硫醚、双 (4- 甲基丙烯酰硫基苯基) 硫醚、双 (4- 丙烯酰氧基乙硫基苯基) 砜、双 (4- 甲基丙烯酰氧基乙硫基苯基) 砜、双 (4- 乙烯氧基乙硫基苯基) 砜、双 (4- 丙烯酰硫基乙硫基苯基) 砜、双 (4- 甲基丙烯酰硫基乙硫基苯基) 砜和双 (4- 乙烯硫基乙硫基苯基) 砜。有机化合物不仅可以是作为单体的上述单体的任一种，而且可以是其低聚体和聚合物的任一种。其适合的实例包括 OPTOKLEB 系列的 HV153(由 ADELLCORPORATION 制造)、UV1000(由 Mitsubishi Chemical Corporation 制造)

以及 MPSMA 和 MPV（由 Sumitomo Seika Chemicals Company Limited 制造）。根据例如固化性和折射率特性，可只使用该有机化合物的一种，或者可将其两种以上组合使用。

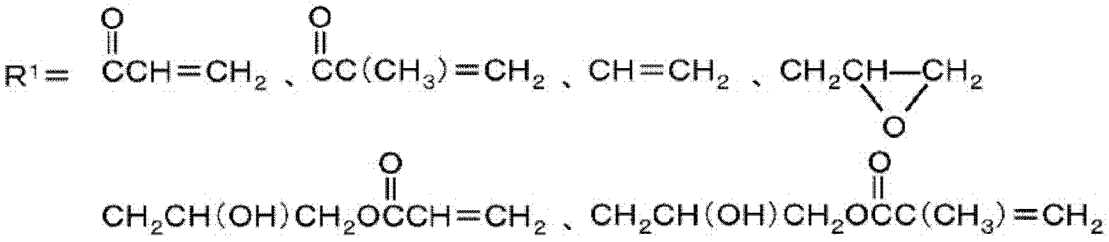
[0061] 此外，用于形成本发明的有机－无机复合树脂组合物的有机化合物优选为含有芴基和可聚合的官能团的化合物。该化合物优选含有丙烯酰基、甲基丙烯酰基、乙烯基和环氧基中的至少一种作为该可聚合的官能团。

[0062] 含有芴基和可聚合的官能团的有机化合物的具体实例包括均由下述化学式 (1) 表示的化合物。

[0063]



(1)



[0064] n 表示 1-5。

[0065] 特别地，在折射率特性和固化性方面，有机化合物更优选为在 R^1 具有丙烯酰基的 9,9- 双 [4-(2- 丙烯酰氧基乙氧基）苯基］芴。该有机化合物不仅可以是作为单体的上述单体的任一种，而且可以是其低聚物和聚合物中的任一种。其适合的实例包括 OGSOL 系列的 EA-0200、EA-0500、EA-1000、EA-F5003、EA-F5503、PG、PG-100、EG 和 EG-210（由 Osaka Gas Chemicals Co.，Ltd. 制造）。根据例如固化性和折射率特性，可只使用该有机化合物的一种，或者可将其两种以上组合使用。

[0066] 关于该有机化合物的固化物的折射率特性，折射率 nd 优选为 1.55-1.70，更优选为 1.59-1.66。此外，阿贝数 νd 优选为 16-35，更优选为 17-30。此外，反常色散特性 θg，F 优选为 0.50-0.72，更优选为 0.53-0.69。

[0067] 可根据需要将具有可聚合的官能团例如丙烯酰基、甲基丙烯酰基、乙烯基或环氧基的任何其他的单体、低聚物或聚合物添加到本发明中的有机化合物中。此外，其他的单体、低聚物或聚合物可不含任何可聚合的官能团。

[0068] 可添加到有机化合物中的其他的单体、低聚物或聚合物的具体实例包括（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸 2- 乙基己酯、（甲基）丙烯酸羟基乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、（甲基）丙烯酸月桂酯、（甲基）丙烯酸硬脂酯、（甲基）丙烯酸异冰片酯、（甲基）丙烯酸羟基丙酯、（甲基）丙烯酸羟基丁酯、聚乙二醇单（甲基）丙烯酸酯、甘油二（甲基）丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇二（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、一缩二季戊四醇五（甲基）丙烯酸酯、双酚 A 二缩水甘油醚（甲基）丙烯酸酯、聚（甲基）丙烯酸酯氨基甲酸酯、改性环氧丙烯酸酯、改性双酚 A

环氧（甲基）丙烯酸酯、1,6- 己二醇己二酸酯（甲基）丙烯酸酯、邻苯二甲酸酐氧化丙烯（甲基）丙烯酸酯、二甘醇偏苯三酸酯（甲基）丙烯酸酯、松香改性环氧二（甲基）丙烯酸酯、醇酸改性（甲基）丙烯酸酯和其他低聚物、二缩三丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,6- 己二醇二（甲基）丙烯酸酯、双酚 A 二缩水甘油醚二（甲基）丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、triacrylformal、季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、一缩二季戊四醇六（甲基）丙烯酸酯和一缩二季戊四醇五（甲基）丙烯酸酯。

[0069] （金属氧化物细颗粒）

[0070] 用于形成本发明的有机 - 无机复合树脂组合物的金属氧化物细颗粒优选为透明导电性物质。

[0071] 该透明导电性物质的适合的实例包括，但并不限于，锡掺杂的氧化铟 (ITO)、锑掺杂的氧化锡 (ATO)、锌掺杂的氧化铟 (IZO)、铝掺杂的氧化锌 (AZO)、氟掺杂的氧化锡 (FTO) 和 SnO_2。根据需要也可使用与 Si、Ti、Sn、Zr 等的复合氧化物细颗粒。

[0072] 有机 - 无机复合树脂组合物中引入的金属氧化物细颗粒的含量，相对于有机 - 无机复合树脂组合物，以体积分数计，为 10 体积％ -23 体积％。大于 23 体积％的含量是造成散射增加或透射率下降的原因。特别地，金属氧化物细颗粒是在可见光区域经历着色的物质例如 ITO 时，取决于使用的厚度，对透射率的影响变得显著。此外，粘度增加，结果成型性、处理性或材料制造性可能降低。分散时组合使用分散剂或表面处理剂时，随着金属氧化物细颗粒的量增加，分散剂或表面处理剂的量增加。因此，一些情况下难以获得所需的光学特性或所需的机械性能。小于 10 体积％的含量妨碍获得光学特性例如取决于细颗粒的折射率、阿贝数和反常色散特性。

[0073] 金属氧化物细颗粒的平均颗粒直径优选为对透射率、散射等不产生不利影响的尺寸的颗粒直径，并且落在优选 2nm-50nm、特别优选 2nm-30nm 的范围内。但是，即使平均颗粒直径为例如 30nm 以下时，在颗粒直径分布宽并且以体积分数计，均具有大于 30nm 的颗粒直径的颗粒与全部细颗粒之比为 5％以上，包括细颗粒凝聚的情形的情况下，对散射产生大的劣化影响。这样的情况下，优选在材料制备阶段通过用与要除去的颗粒尺寸相比具有小孔隙的过滤器进行过滤处理来将不必要大的细颗粒除去。

[0074] （聚合引发剂）

[0075] 将聚合引发剂引入例如具有可聚合的官能团的有机化合物时，通过施加活性能量以使该化合物聚合，能够将本发明的有机 - 无机复合树脂组合物转变为固化物。

[0076] 通过例如用光例如 ：从光源发出的紫外光 ；从典型地 20-2,000kV 的电子束加速器取出的电子束 ；活性能量射线例如 α - 射线、β - 射线或 γ - 射线 ；或红外线的照射而获得活性能量。光源的实例包括氙灯、低压水银灯、高压水银灯、超高压水银灯、金属卤化物灯、碳弧灯和钨灯。施加活性能量的方式还包括，但并不限于，热和超声波。

[0077] 将自由基聚合引发剂用作通过光照射进行聚合的情形下的聚合引发剂（以下称为“光聚合引发剂”）时，能够利用基于光照射的自由基生成机理。对于例如透镜的复制成型，通常优选该引发剂。在可聚合的组分中可利用的光聚合引发剂的实例可包括 2- 苄基 -2- 二甲基氨基 -1-(4- 吗啉代苯基)-1- 丁酮、1- 羟基 - 环己基 - 苯基酮、2- 甲基 -1-(4- 甲硫基苯基)-2- 吗啉代丙 -1- 酮、双 (2,4,6- 三甲基苯甲酰基)- 苯基氧化膦、4- 苯基二苯甲酮、4- 苯氧基二苯甲酮、4,4′ - 二苯基二苯甲酮和 4,4′ - 二苯氧基二苯甲

酮。光聚合引发剂并不限于自由基聚合引发剂，并且阳离子或阴离子聚合引发剂也可使用。应指出的是，可取决于光照射量和附加的加热，适当地选择光聚合引发剂的添加比例，并且可取决于要得到的聚合物的目标平均分子量来进行调节。

[0078] 将光聚合引发剂用于根据本发明的树脂的固化和成型时，其添加量优选选自0.01wt％-10.00wt％的范围，相对于可聚合的组分，尽管该添加量取决于使用的细颗粒的种类和添加量变化。取决于与可聚合的组分的反应性和施加的光的波长，可只使用一种光聚合引发剂，或者可将其两种以上组合使用。

[0079] 此外，作为通过加热进行聚合的情形下的聚合引发剂（以下称为“热聚合引发剂”），如上述那样使用自由基聚合引发剂时，能够利用基于加热的自由基生成机理。对于例如透镜的复制成型，通常优选该引发剂。在可聚合的组分中可利用的热聚合引发剂的实例可包括偶氮二异丁腈(AIBN)、过氧化苯甲酰、过氧新戊酸叔丁酯、过氧新己酸叔丁酯、过氧新己酸叔己酯、过氧新癸酸叔丁酯、过氧新癸酸叔己酯、过氧新己酸枯基酯和过氧新癸酸枯基酯。热聚合引发剂并不限于自由基聚合引发剂，并且阳离子或阴离子聚合引发剂也可使用。应指出的是，可取决于加热温度和附加的光照射，适当地选择热聚合引发剂的添加比例，并且可取决于要得到的成型体的目标聚合度来进行调节。

[0080] 将热聚合引发剂用于根据本发明的树脂的固化和成型时，其添加量优选选自0.01wt％-10.00wt％的范围，相对于可聚合的组分，尽管该添加量取决于使用的细颗粒的种类和添加量变化。取决于与可聚合的组分的反应性和施加的光的波长，可只使用一种光聚合引发剂，或者可将其两种以上组合使用。

[0081] （表面处理剂和分散剂）

[0082] 根据需要优选对本发明中的金属氧化物细颗粒进行表面处理。可在金属氧化物细颗粒的合成或制备阶段进行各表面处理，或者可在已经得到了金属氧化物细颗粒后另外进行各表面处理。

[0083] 用于使本发明中的金属氧化物细颗粒均匀地分散以致该细颗粒不凝聚的表面处理剂（表面活性剂）或分散剂优选为以下物质中的任一种。通常已知用表面处理剂或分散剂将细颗粒分散在溶剂、树脂等中时，取决于例如添加的表面处理剂或分散剂的种类、添加量、分子量、极性和亲合性，该细颗粒显示出完全不同的分散状态。颜料衍生物、树脂型物质、或活化剂型物质能够适合用作本发明中使用的表面处理剂或分散剂。其中，作为表面处理剂或分散剂，阳离子、弱阳离子、非离子或两性表面活性剂有效。特别地，可使用聚酯系、聚己内酯系、聚羧酸盐系、聚磷酸盐系、羟基硬脂酸盐系、酰胺磺酸盐系、聚丙烯酸盐系、烯烃-马来酸盐共聚物系、丙烯酸盐-马来酸盐共聚物系、烷基胺醋酸盐系、烷基脂肪酸盐系、脂肪酸聚乙二醇酯系、有机硅系和氟系表面活性剂。这些中，本发明中，适合使用选自聚己内酯系表面活性剂中的至少一种。也适合使用例如Disperbyk系列（由BYK JapanKK制造）中的Disperbyk 161、162、163和164以及Solsperse系列（由Zeneca Inc.制造）中的Solsperse 3000、9000、17000、20000、24000和41090。

[0084] 这样的表面处理剂或分散剂的添加量主要取决于例如表面处理剂或分散剂的种类、细颗粒的种类、细颗粒的表面积（细颗粒直径）和混合细颗粒的树脂或溶剂的种类而变化。本发明中，该添加量优选为0.1wt％-30.0wt％，优选为5.0wt％-25.0wt％，相对于金属氧化物细颗粒的重量。过大的分散剂的添加量导致乳浊，因此发生散射。因此，在比必要

程度大的程度上使引入细颗粒的最终组合物的特性（例如折射率、阿贝数、反常色散特性和弹性模量）降低。此外，可只使用一种分散剂，或者可将其两种以上组合使用。

[0085] （溶剂）

[0086] 本发明的有机－无机复合树脂组合物中使用的溶剂用于溶解有机化合物和聚合引发剂或者用于将金属氧化物细颗粒分散在溶剂中，并且根据需要用于溶解表面处理剂或分散剂。溶剂的实例包括，但并不限于，芳烃例如甲苯、苯和二甲苯，醇例如乙醇和异丙醇，脂环烃例如环己烷，醋酸酯例如醋酸乙酯和醋酸丁酯，酮例如丙酮和甲乙酮，酰胺类物质例如 DMF、DMAc 和 NMP，脂肪烃例如己烷和辛烷，醚例如二乙醚和丁基卡必醇，和卤代烃例如二氯甲烷和四氯化碳。可根据使用的有机化合物和聚合引发剂的每一个的溶解性、金属氧化物细颗粒的亲合性和表面处理剂或分散剂的亲合性来选择分散溶剂。此外，可只使用一种有机溶剂，或者在不损害溶解性和细颗粒的分散特性的程度上可将其两种以上组合使用。

[0087] 其次，本发明的有机－无机复合树脂材料的特征在于，由该有机－无机复合树脂组合物的固化物制成。

[0088] 以下对本发明中的有机－无机复合树脂材料的制备步骤进行说明。

[0089] 对采用光聚合机理的根据本发明的有机－无机复合树脂组合物的固化物的制备方法进行说明。

[0090] 首先，将适量的表面处理剂或分散剂溶解在溶剂中。其次，添加所需的金属氧化物细颗粒并且采用各种方法进行分散处理。于是，得到将该金属氧化物细颗粒均匀地分散在溶剂中的浆料。在分散处理中使用分散机例如超声波磨机、砂磨机、喷射磨机（jet mill）、盘磨机（disk mill）或珠磨机能够制备该浆料。在该分散处理方法中尤其用珠磨机分散处理装置进行处理，能够制备在极低程度上发生散射的浆料。尽管由各种材料例如二氧化硅、氧化铝和氧化锆制成的介质能够用作珠磨机处理中使用的介质，在硬度方面优选由氧化锆制成的介质。能够使用它们的平均颗粒直径为 10μm-500μm 的尺寸的介质。可取决于要分散的金属氧化物细颗粒的平均颗粒直径和分散程度来调节介质的颗粒直径，可更优选地使用它们的平均颗粒直径为 10μm-100μm 的尺寸的介质。

[0091] 接下来，将有机化合物、聚合引发剂等溶解在得到的浆料中。根据需要可将脱模剂、增感剂、抗氧化剂、稳定剂、增稠剂等同时引入。此时，希望溶剂、表面处理剂、分散剂的组合使得金属氧化物细颗粒的分散状态的劣化得到进一步抑制。此外，根据需要可通过进行过滤处理来将凝聚的细颗粒除去。已确认没有发生金属氧化物细颗粒的沉淀等并且适当地将细颗粒分散后，用蒸发器等将溶剂除去。于是，能够得到固化前的有机－无机复合树脂组合物。

[0092] 希望溶剂的除去时取决于例如溶剂的沸点和残留溶剂的量适当地调节减压度和加热温度。减压度过高时，减压同时包括过度的加热，或者长时间进行减压步骤，与溶剂一起添加的表面处理剂或分散剂以及任何其他的添加组分也可能通过蒸馏而除去。因此，必须考虑例如各物质的分子量、沸点和升华性来调节减压度、温度、时间等。此外，急剧的溶剂的蒸发或除去可使细颗粒的凝聚的程度恶化以损害它们的分散特性。

[0093] 此外，在上述中得到的固化前的有机－无机复合树脂组合物可含有不能完全除去的残留溶剂。认为取决于其含量，溶剂影响例如随后的成型品中的耐久性和光学特性。因此，残留溶剂的含量优选落在 0.01wt％ -0.50wt％的范围内，相对于总重量。

[0094] 接下来，通过施加活性能量使该有机－无机复合树脂组合物固化以得到由固化物制成的有机－无机复合树脂材料。

[0095] 作为具体实例，在根据本发明的衍射光学元件的制造中记载了通过采用通过光照射的聚合机理形成成型紧密层 (molded compact layer) 来得到固化物的方法。

[0096] 在用作基材的透明材料上形成薄膜的层结构时，例如将玻璃平板用作基材，并且将金属材料用作与微细的衍射光栅结构对应的模具。将固化前的有机－无机复合树脂组合物设置在两种材料之间，并且施加压力以致将该树脂以模具形状填充并且进行模成型 (model forming)。这种状态下，进行光照射以进行聚合。然后，将该树脂从该模具中脱模，因此得到由固化的有机－无机复合树脂材料制成的衍射光学元件。

[0097] 对应于起因于使用光聚合引发剂的自由基形成的机理，使用适当的波长光，通常紫外光或可见光进行用于这样的光聚合反应的光照射。例如，经由用作上述基材的玻璃基材对填充的树脂进行均匀的光照射。取决于起因于使用光聚合引发剂的自由基形成的机理，或者取决于含有的光聚合引发剂的百分率，适当地选择照射的光强度。

[0098] 另一方面，通过光聚合反应制造成型紧密层时，优选光均匀地照射填充的树脂组合物。因此，在采用的光照射中，更优选选择具有能够通过玻璃基材均匀照射的波长的光。此外，优选设定小的包括在用作基材的透明材料上形成的成型紧密层的衍射光栅的总厚度。

[0099] 同样地，也可使用加热聚合机理形成该成型紧密层。这种情况下，优选设定温度以在整个区域上更均匀并且设定小的包括在用作基材的透明材料上形成的成型紧密层的衍射光栅的总厚度。

[0100] 因此，利用使用根据本发明的有机－无机复合树脂组合物的上述方法，能够在基材上层叠由具有不同的折射率色散特性的材料制成的多个层。于是，能够在短时间内制造设计为在使用的整个波长区域中具有高的预定次数（设计次数）的衍射效率的衍射光学元件。

[0101] 本发明的光学元件具有如下特征：包括透明基材和在该透明基材上形成的上述的有机－无机复合树脂材料。优选该有机－无机复合树脂材料的表面是其上形成衍射形状的衍射表面。

[0102] 本发明的层叠衍射光学元件包括：第一衍射光学元件，其由上述的有机－无机复合树脂材料制成，并且具有衍射表面作为一个表面，该衍射表面具有衍射形状；和第二衍射光学元件，其由具有比该第一衍射光学元件的折射率大的折射率和比该第一衍射光学元件的阿贝数大的阿贝数的玻璃制成，并且具有衍射表面作为一个表面，该衍射表面具有衍射形状。第一衍射光学元件和第二衍射光学元件具有如下特征：它们的衍射表面彼此相对并且彼此紧密接触。

[0103] 第一衍射光学元件由本发明的有机－无机复合树脂材料制成。优选第一衍射光学元件具有 1.61-1.65 的折射率 nd、13-20 的阿贝数 νd 和 0.42-0.54 的反常色散特性 θg，F。

[0104] 第二衍射光学元件由玻璃制成。作为玻璃，例如使用由 HOYACorporation 制造的 M-NBF1。优选第二衍射光学元件具有 1.70-1.75 的折射率 nd、40-55 的阿贝数 νd 和 0.53-0.58 的反常色散特性 θg，F。

[0105] 参照图 1 对本发明的层叠衍射光学元件的典型的整体结构进行说明。

[0106] 图 1 是根据本发明的层叠衍射光学元件 101 的示意图。图 1 的上部表示顶视图，图 1 的下部表示横截面图。该层叠衍射光学元件具有如下结构，其中将具有衍射光栅形状的由玻璃制成的高折射率低色散特性层 102 和由根据本发明的有机 - 无机复合树脂材料制成的低折射率高色散特性层 103 彼此之间无间隙地层叠。应指出的是，高折射率低色散特性层 102 和低折射率高色散特性层 103 的层叠顺序可以颠倒。此外，高折射率低色散特性层 102 和低折射率高色散特性层 103 的每一个的每一侧可以是平面、球面形状或非球面形状。此外，可将低折射率高色散特性层 103 夹持在由玻璃、塑料材料等制成的透明基材层之间。

[0107] 用 d 表示光栅高度，并且光栅高度优选为 7.0μm 以下。

[0108] 本发明的有机 - 无机复合树脂材料用作光学材料。本发明的层叠衍射光学元件包括一方的衍射光学元件和另一方的衍射光学元件，该另一方的衍射光学元件具有比该一方的衍射光学元件低的折射率和比该一方的衍射光学元件高的折射率色散特性。因此，包括由有机 - 无机复合树脂材料制成的另一方的衍射光学元件和对应的一方的衍射光学元件的层叠衍射光学元件能够高效率地除去色差并且能够实现小尺寸和轻质。得到的光学元件的衍射效率极高，并且其光栅高度能够设计得小。因此，取决于光栅高度产生的闪光的量能够小。

[0109] 此外，本发明的有机 - 无机复合树脂组合物含有聚合引发剂作为材料的组成，因此能够将各种活性能量用于固化以得到固化物。因此，能够获得高加工性。因此，能够以低成本高效率地制造具有所需形状的光学元件。如果在制造中将模具用于转印形状，本发明的有机 - 无机复合树脂组合物是最佳的材料。

[0110] [实施例]

[0111] 以下对本发明的适合的实施例进行说明。但是，本发明不受这些实施例的任何限制。

[0112] 对由图 1 和图 3 中所示的结构构成的层叠衍射光学元件的实施例进行说明。

[0113] [构成低折射率高色散层 103 的低折射率高色散材料的制备]

[0114] 如下所述制备均用作根据本发明的有机 - 无机复合树脂组合物的低折射率高色散材料 A1-A15。

[0115] 首先，将 2.87g 的作为分散剂的聚己内酯分散在 126.28g 的二甲苯溶剂中。随后，添加 14.35g 的具有 15nm 的平均颗粒直径的 ITO 细颗粒作为金属氧化物细颗粒。于是，得到了将分散剂和 ITO 细颗粒混合的二甲苯溶液。用具有 30nm 的平均颗粒直径的氧化锆制成的珠粒对得到的二甲苯溶液进行珠磨机分散处理，然后用具有 100nm 的孔隙直径的过滤器进行过滤处理。于是，得到了以 10wt％将 ITO 细颗粒分散在二甲苯溶剂中的浆料。

[0116] 随后，在该浆料中将作为光聚合引发剂和有机化合物的混合物的 6.1g 的 UV- 固化性树脂 HV153(由 ADELL CORPORATION 制造)(固化后，折射率 nd ＝ 1.63，νd ＝ 25，θg，F ＝ 0.65) 混合。将该混合溶液装入蒸发器中，然后从 45℃下的 100hPa 将压力逐渐降低以致最终的压力为 3hPa。将二甲苯溶剂充分地除去 12 小时。于是，制备得到低折射率高色散材料 A1。

[0117] 通过改变作为金属氧化物细颗粒的 ITO 细颗粒的添加量，采用与上述相同的方法

制备各低折射率高色散材料 A2-A5。

[0118] 应指出的是，采用激光型粒度分布计 (ELS：由 Otsuka Electronics Co.，Ltd. 制造）测定平均颗粒直径。

[0119] 此外，代替 UV- 固化性树脂 HV153 而使用 UV- 固化性树脂 UV1000（由 Mitsubishi Chemical Corporation 制造）（固化后，折射率 nd ＝ 1.63，νd ＝ 23，θg，F ＝ 0.68），采用与上述相同的方法制备各低折射率高色散材料 A6 和 A7。

[0120] 此外，代替 UV- 固化性树脂 HV153 而使用将 3wt％的作为光聚合引发剂的 1- 羟基 - 环己基 - 苯基酮添加到 EA-0200（由 Mitsubishi Gas Chemical Company，Inc. 制造）中而得到的 UV- 固化性树脂（固化后，折射率 nd ＝ 1.63，νd ＝ 25，θg，F ＝ 0.62），采用与上述相同的方法制备各低折射率高色散材料 A8-A12。

[0121] 此外，代替 UV- 固化性树脂 HV153 而使用将 3wt％的作为光聚合引发剂的 1- 羟基 - 环己基 - 苯基酮添加到 EA-F5503（由 Mitsubishi Gas Chemical Company，Inc. 制造）中而得到的 UV- 固化性树脂（固化后，折射率 nd ＝ 1.61，νd ＝ 27，θg，F ＝ 0.62），采用与上述相同的方法制备各低折射率高色散材料 A13-A15。

[0122] 表 1 示出各低折射率高色散材料 A1-A15 的有机化合物和金属氧化物细颗粒的种类以及各低折射率高色散材料中的金属氧化物细颗粒的体积分数。

[0123] [构成高折射率低色散层 102 的高折射率低色散材料]

[0124] 制造层叠衍射光学元件时，将表 2 的玻璃材料（由 HOYA Corporation 制造）用作构成高折射率低色散层 102 的高折射率低色散材料 B1-B5。

[0125] 表 2 示出高折射率低色散材料 B1-B5 的玻璃种类。

[0126] [构成低折射率高色散层 204 的低折射率高色散材料的制备]

[0127] 基于美国专利 No. 7,663,803 和日本专利申请公开 No. 2009-197217 制备低折射率高色散材料 C1-C3。通过适当地改变金属氧化物细颗粒与有机化合物的比例来进行该制造方法。

[0128] 应指出的是，在将溶剂除去的同时 C1 具有高粘度，推测因为细颗粒的大体积分数，因此不能将溶剂完全地除去。

[0129] 表 3 示出各低折射率高色散材料 C1-C3 的有机化合物和金属氧化物细颗粒的种类以及各低折射率高色散材料中的金属氧化物细颗粒的体积分数。

[0130] [构成高折射率低色散层 203 的高折射率低色散材料的制备]

[0131] 基于美国专利 No. 7,663,803 和日本专利申请公开 No. 2009-197217 制备高折射率低色散材料 D1-D3。通过适当地改变金属氧化物细颗粒与有机化合物的比例来进行该制造方法。

[0132] 表 4 示出各高折射率低色散材料 D1-D3 的有机化合物和金属氧化物细颗粒的种类以及各高折射率低色散材料中的金属氧化物细颗粒的体积分数。

[0133] [折射率特性的评价]

[0134] 接下来，对低折射率高色散材料 A1-A15、高折射率低色散材料 B1-B5、低折射率高色散材料 C1-C3 和高折射率低色散材料 D1-D3 的折射率特性的评价方法进行说明。

[0135] 通过如下制造样品来测定低折射率高色散材料 A1-A15、低折射率高色散材料 C1-C3 和高折射率低色散材料 D1-D3 的折射率特性。

[0136] 首先，如图 4A-4D 中所示，将具有 10μm 的厚度的间隔物 302 和由上述方法制备的材料，例如，低折射率高色散材料 A1 设置在具有 1mm 的厚度的高折射率玻璃 301 上（图 4A）。在该材料上，经由该间隔物 302 设置具有 1mm 的厚度的合成石英玻璃 303，因此将低折射率高色散材料 A1 挤压铺展以成为样品（固化前）304（图 4B）。在 20mW/cm^2 和 1000 秒的条件下从高压水银灯 (EXECURE 250，HOYA CANDEOOPTRONICS CORPORATION) 对该用于评价折射率的样品（固化前）304 照射光，因此使低折射率高色散材料 A1 固化（图 4C）。于是，得到了用于测定折射率的样品（固化后）305（图 4D）。

[0137] 关于用于测定折射率的样品（固化后）305，通过使用折射计 (KPR-30，SHIMADZU CORPORATION) 来测定对 435.8nm 的 g- 线、486.1nm 的 F- 线、546.1nm 的 e- 线、587.6nm 的 d- 线和 656.3nm 的 C- 线的折射率。此外，由测定的折射率计算阿贝数 νd 和反常色散特性 θg，F。应指出的是，在 23℃的环境下进行折射率特性的评价。

[0138] 表 1、3 和 4 示出作为低折射率高色散材料 A1-A15 和 C1-C3 以及高折射率低色散材料 D1-D3 的折射率特性的折射率 nd、阿贝数和反常色散特性 θg，F。

[0139] 关于高折射率低色散材料 B1-B5，通过切割和抛光加工来制造 1cm 见方的块体作为样品，并且以与上述相同的方式进行折射率的测定和计算。

[0140] 表 2 示出作为高折射率低色散材料 B1-B5 的折射率特性的折射率 nd、阿贝数和反常色散特性 θg，F。

[0141]

[0142]

表 1

	有机化合物	金属氧化物细颗粒		折射率特性		
	种类	种类	体积分数（体积%）	折射率 nd	阿贝数 νd	反常色散特性 θg，F
低折射率高色散材料 A1	HV153	ITO	22.0	1.632	14.4	0.44
低折射率高色散材料 A2			20.7	1.632	14.7	0.45
低折射率高色散材料 A3			17.9	1.631	15.6	0.47
低折射率高色散材料 A4			12.3	1.630	17.7	0.51
低折射率高色散材料 A5			10.8	1.629	18.3	0.52
低折射率高色散材料 A6	UV1000		17.8	1.634	15.2	0.49
低折射率高色散材料 A7			16.6	1.634	15.6	0.50
低折射率高色散材料 A8	EA-0200		22.3	1.633	14.3	0.43
低折射率高色散材料 A9			21.0	1.633	14.6	0.44
低折射率高色散材料 A10			18.2	1.632	15.5	0.45
低折射率高色散材料 A11			12.6	1.631	17.5	0.49
低折射率高色散材料 A12			11.1	1.630	18.1	0.50
低折射率高色散材料 A13	EA-F5503		22.2	1.627	14.4	0.43
低折射率高色散材料 A14			18.0	1.624	15.9	0.45
低折射率高色散材料 A15			16.8	1.623	16.3	0.46

表 2

	玻璃	折射率特性		
	种类	折射率 nd	阿贝数 νd	反常色散特性 θg，F
高折射率低色散材料 B1	M-LAF81	1.731	40.5	0.57
高折射率低色散材料 B2	M-NBF1	1.743	49.3	0.55
高折射率低色散材料 B3	TAC2	1.741	52.6	0.54
高折射率低色散材料 B4	TAC8	1.729	54.7	0.54
高折射率低色散材料 B5	LAC10	1.720	50.4	0.55

表 3

	有机化合物	金属氧化物细颗粒		折射率特性		
	种类	种类	体积分数（体积%）	折射率 nd	阿贝数 νd	反常色散特性 θg，F
低折射率高色散材料 C1	UV-固化性氟树脂	ITO	24.5	由于不能将溶剂完全除去，因此不能测定		
低折射率高色散材料 C2			22.9	1.534	14.3	0.37
低折射率高色散材料 C3			16.2	1.503	17.4	0.39

[0143]

表 4

	有机化合物	金属氧化物细颗粒		折射率特性		
	种类	种类	体积分数（体积%）	折射率 nd	阿贝数 νd	反常色散特性 θg，F
高折射率低色散材料 D1	UV-固化性丙烯酸系树脂	ZrO_2	20.6	1.625	44.1	0.57
高折射率低色散材料 D2			17.9	1.612	44.6	0.57
高折射率低色散材料 D3			6.2	1.559	47.2	0.57

[0144] [层叠衍射光学元件 101]

[0145] 使用低折射率高色散材料 A1-A15 和高折射率低色散材料 B1-B5，制造具有图 1 中

所示的结构的层叠衍射光学元件。

[0146] 采用图 5A-5E 中所示的方法制造层叠衍射光学元件。实施例 1 是使用低折射率高色散材料 A1 和高折射率低色散材料 B1 的层叠衍射光学元件。

[0147] 首先，通过切割和抛光加工在高折射率低色散材料 B1 上形成衍射光栅以具有 6.0μm 的光栅高度 (d)、200μm 的节距宽度 (x) 和 2nm 的表面粗糙度 Ra(图 5A)。在本实施例中通过切割和抛光加工形成了衍射光栅，但取决于玻璃的类型可通过玻璃模具成型来形成衍射光栅。

[0148] 将低折射率高色散材料 A1 放置在得到的衍射光学元件 401 的衍射光栅表面上 (图 5B)。在低折射率高色散材料 A1 上，放置透明基材 402 以挤压和铺展低折射率高色散材料 A1(图 5C)。接下来，通过透明基材 402，在 20mW/cm^2 和 1000 秒的条件下由高压水银灯 (EXECURE250，HOYA CANDEO OPTRONICS CORPORATION) 照射光，因此使低折射率高色散材料 A1 固化 (图 5D)。于是，得到了由低折射率高色散材料 A1 和高折射率低色散材料 B1 制成的层叠衍射光学元件 P1(图 5E)。

[0149] 以相同的方式，也制造了其他的层叠衍射光学元件 P2-P15。

[0150] 表 5 示出根据实施例 1-15 的低折射率高色散材料与高折射率低色散材料的组合以及层叠衍射光学元件 P1-P15 的衍射光栅的形状 (光栅高度和节距宽度)。

[0151] 使用非接触三维表面形状和粗糙度测定仪器 (New View 5000，ZygoKK)，测定得到的衍射光学元件的光栅高度。结果，确认如设计那样形成了光栅高度。

[0152] [层叠衍射光学元件 201]

[0153] 使用低折射率高色散材料 C1-C3 和高折射率低色散材料 D1-D3 制造具有图 3 中所示的结构的层叠衍射光学元件。

[0154] 基于美国专利 No. 7,663,803 和日本专利申请公开 No. 2009-197217 制造层叠衍射光学元件。

[0155] 比较例 1 是使用低折射率高色散材料 C1 和高折射率低色散材料 D1 的层叠衍射光学元件。于是，得到了使用低折射率高色散材料 C1 和高折射率低色散材料 D1 的层叠衍射光学元件 S1。

[0156] 以相同的方式，制造了其他的层叠衍射光学元件 S2 和 S3。

[0157] 表 5 示出根据比较例 1-3 的低折射率高色散材料与高折射率低色散材料的组合以及层叠衍射光学元件 S1-S3 的衍射光栅的形状 (光栅高度和节距宽度)。

[0158] [衍射效率的评价]

[0159] 测定层叠衍射光学元件 P1-P15 和 S1-S3 的衍射效率。衍射效率是用层叠衍射光学元件的衍射光栅的设计次数的光强度照射下的透射率。将结果示于表 5 中。表 5 中的符号〇表示在 400-700nm 的波长范围中衍射效率为 99％以上。在 23℃的环境下进行衍射效率的评价。

[0160]

表 5

	低折射率高色散材料	高折射率低色散材料	衍射光学元件	衍射光栅的形状		衍射效率
				光栅高度（μm）	节距宽度（μm）	
实施例 1	低折射率高色散材料 A1	高折射率低色散材料 B1	层叠衍射光学元件 P1	6.0 ○	200	○
实施例 2	低折射率高色散材料 A2	高折射率低色散材料 B2	层叠衍射光学元件 P2	5.3 ○	200	○
实施例 3	低折射率高色散材料 A3	高折射率低色散材料 B3	层叠衍射光学元件 P3	5.4 ○	200	○
实施例 4	低折射率高色散材料 A4	高折射率低色散材料 B4	层叠衍射光学元件 P4	6.0 ○	200	○
实施例 5	低折射率高色散材料 A5	高折射率低色散材料 B5	层叠衍射光学元件 P5	6.6 ○	200	○
实施例 6	低折射率高色散材料 A6	高折射率低色散材料 B1	层叠衍射光学元件 P6	6.2 ○	200	○
实施例 7	低折射率高色散材料 A7	高折射率低色散材料 B2	层叠衍射光学元件 P7	5.5 ○	200	○
实施例 8	低折射率高色散材料 A8	高折射率低色散材料 B1	层叠衍射光学元件 P8	6.0 ○	200	○
实施例 9	低折射率高色散材料 A9	高折射率低色散材料 B2	层叠衍射光学元件 P9	5.4 ○	200	○
实施例 10	低折射率高色散材料 A10	高折射率低色散材料 B3	层叠衍射光学元件 P10	5.5 ○	200	○
实施例 11	低折射率高色散材料 A11	高折射率低色散材料 B4	层叠衍射光学元件 P11	6.1 ○	200	○
实施例 12	低折射率高色散材料 A12	高折射率低色散材料 B5	层叠衍射光学元件 P12	6.6 ○	200	○
实施例 13	低折射率高色散材料 A13	高折射率低色散材料 B3	层叠衍射光学元件 P13	5.2 ○	200	○
实施例 14	低折射率高色散材料 A14	高折射率低色散材料 B4	层叠衍射光学元件 P14	5.6 ○	200	○
实施例 15	低折射率高色散材料 A15	高折射率低色散材料 B5	层叠衍射光学元件 P15	6.1 ○	200	○
比较例 1	低折射率高色散材料 C1	高折射率低色散材料 D1	层叠衍射光学元件 S1			
比较例 2	低折射率高色散材料 C2	高折射率低色散材料 D2	层叠衍射光学元件 S2	7.4 ×	201	○
比较例 3	低折射率高色散材料 C3	高折射率低色散材料 D3	层叠衍射光学元件 S3	10.3 ×	200	○

[0161] [评价结果]

[0162] (实施例 1-15)

[0163] 由表 1 和 5 可知，实施例 1-15 中使用的低折射率高色散材料 A1-A15 的固化物具有 1.61-1.65 的折射率 nd、13-20 的阿贝数 νd 和 0.42-0.54 的反常色散特性 θg，F。此外，低折射率高色散材料的细颗粒的体积分数为 10 体积％ -23 体积％。

[0164] 如表 5 中所示，通过将表 1 中所示的各低折射率高色散材料 A1-A15 与表 2 中所示的各高折射率低色散材料 B1-B5 组合而制造的层叠衍射光学元件 P1-P15 的衍射效率，在可见光区域的 400-700nm 的波长范围中均良好，为 99％以上。此外，这种情况下，光栅高度均为 7

[0165] μm 以下以致取决于光栅高度而产生的闪光的量非常小且良好。

[0166] 图 6 是表示实施例 1 的层叠衍射光学元件 P1 的各波长下的衍射效率的坐标图。

[0167] (比较例 1-3)

[0168] 在将溶剂除去的同时低折射率高色散材料 C1 具有高粘度，推测因为细颗粒的大体积分数，因此不能将溶剂完全地除去。因此，不能评价低折射率高色散材料 C1 的折射率特性，并且不能制造使用低折射率高色散材料 C1 的衍射光学元件。

[0169] 由表 3 和 5 可知，用于比较例 2 和 3 的低折射率高色散材料 C2 和 C 3 的固化物的折射率 nd 在 1.50-1.54 的范围内，其小于实施例 1-15 中使用的低折射率高色散材料 A1-A15 的折射率。此外，低折射率高色散材料 C2-C3 的细颗粒的体积分数在 16.2 体积％ -22.9 体积％的范围内。

[0170] 如表 5 中所示，通过将表 3 中所示的各低折射率高色散材料 C2 和 C 3 与表 4 中所示的各高折射率低色散材料 D2 和 D 3 组合而制造的层叠衍射光学元件 S2 和 S 3 的衍射效率，在可见光区域中均良好，为 99％以上。但是，这种情况下，光栅高度均超过了 7μm。换言之，光栅高度均高于本实施例的层叠衍射光学元件的光栅高度，结果闪光的量也较大。

[0171] 图 7 是表示比较例 2 的层叠衍射光学元件 S2 的各波长下的衍射效率的坐标图。

[0172] 尽管已参照例示实施方案对本发明进行了说明，但应理解本发明并不限于所公开的例示实施方案。下述权利要求的范围应给予最宽泛的解释以包括所有这样的变形以及等同的结构和功能。

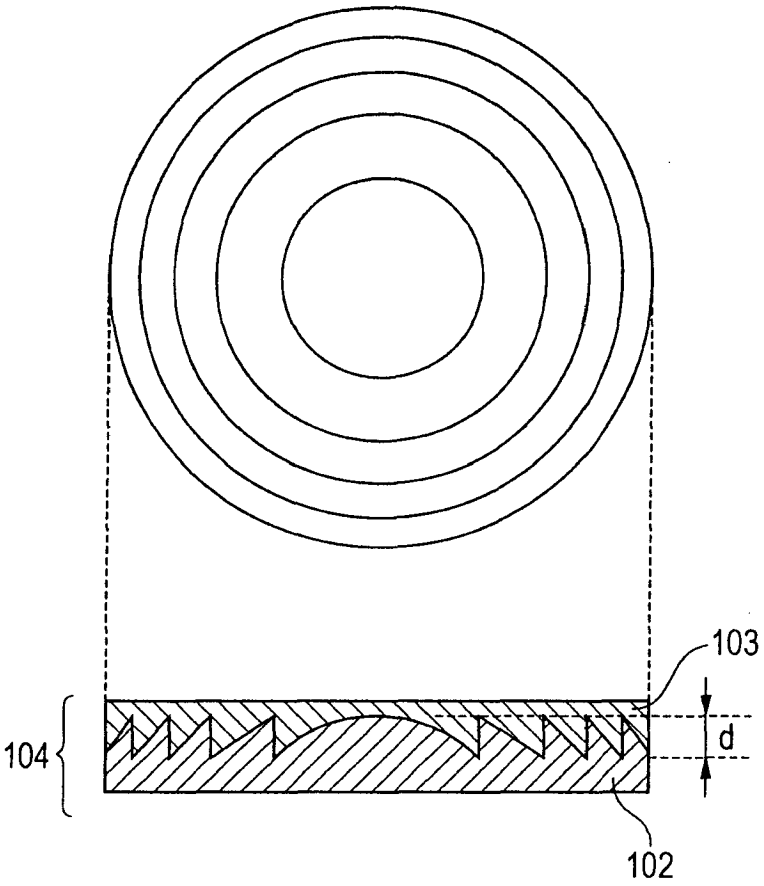

103
104
d
102

图 1

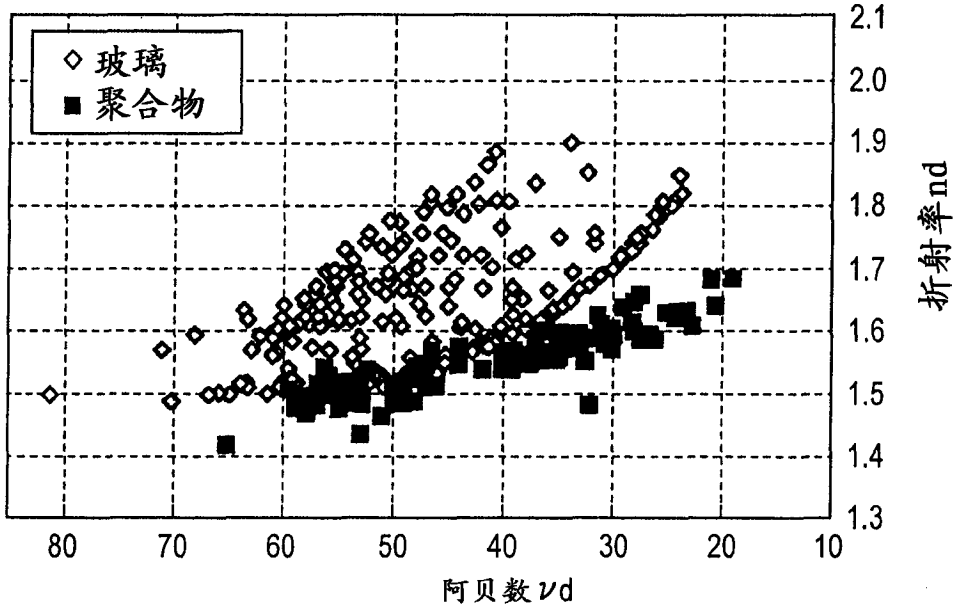

◇ 玻璃
■ 聚合物
2.1
2.0
1.9
1.8
1.7
1.6
1.5
1.4
1.3
折射率nd
80
70
60
50
40
30
20
10
阿贝数νd

图 2A

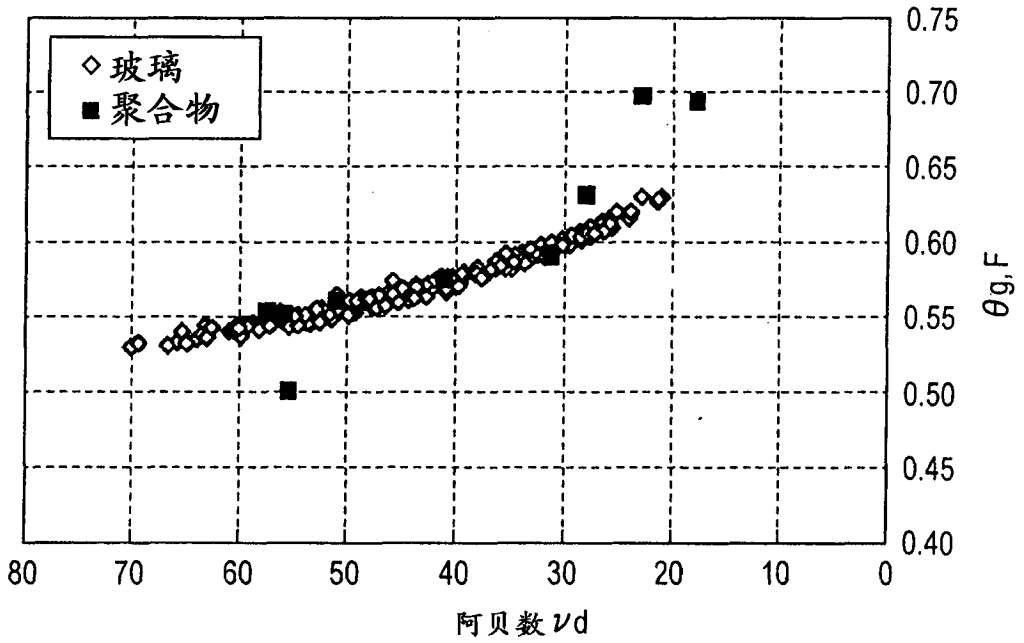

◇玻璃
■聚合物
0.75
0.70
0.65
0.60
0.55
0.50
0.45
0.40
θg,F
80
70
60
50
40
30
20
10
0
阿贝数νd

图 2B

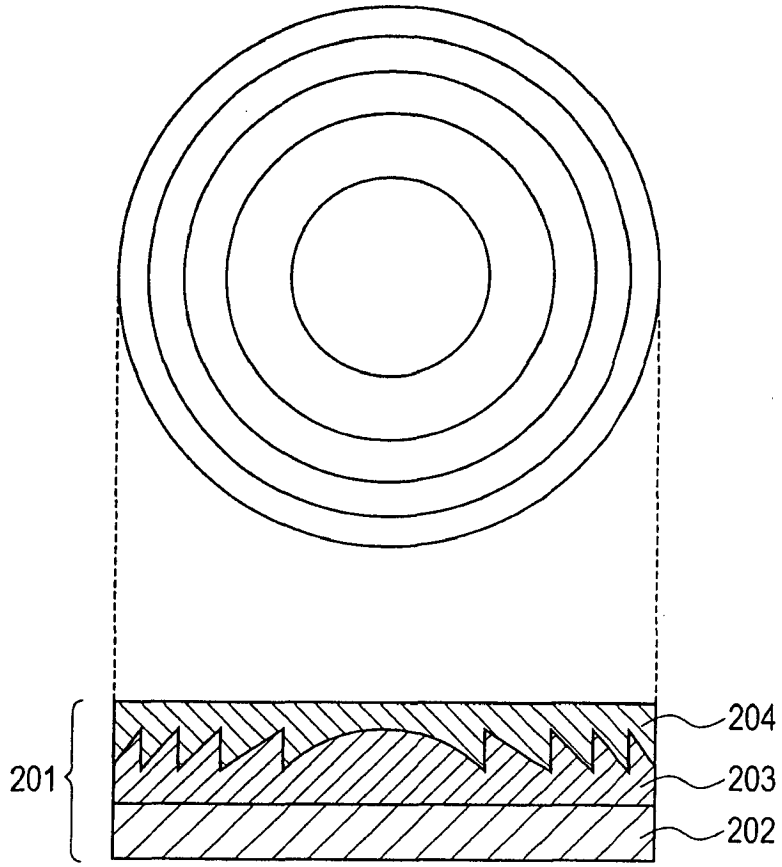

201
204
203
202

图 3

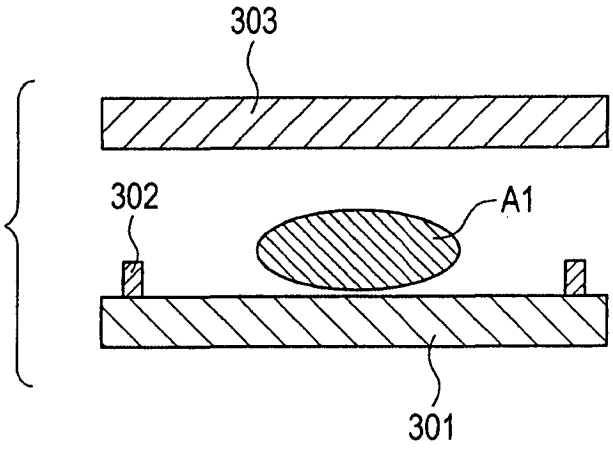


图 4A

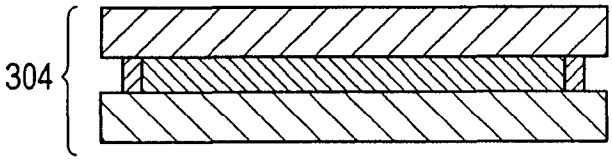


图 4B

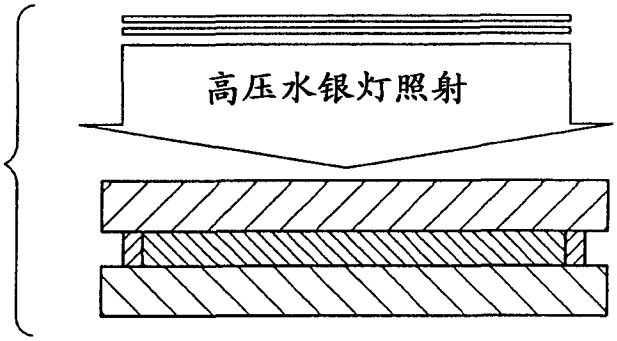


图 4C

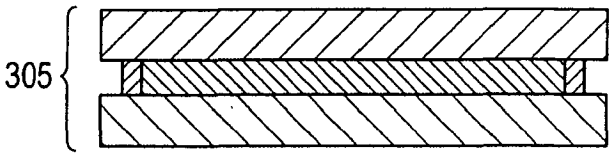


图 4D

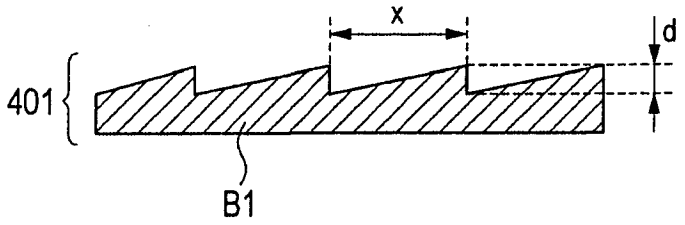


图 5A

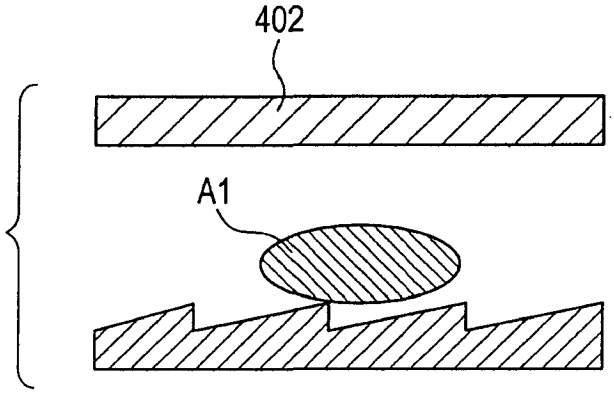


图 5B

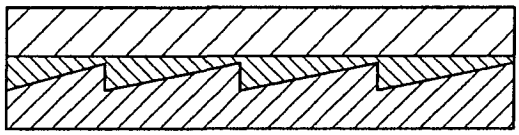


图 5C

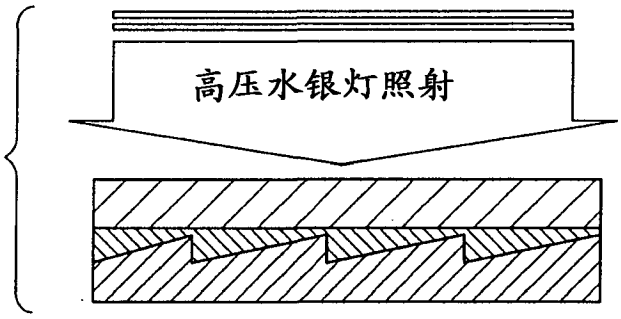


图 5D

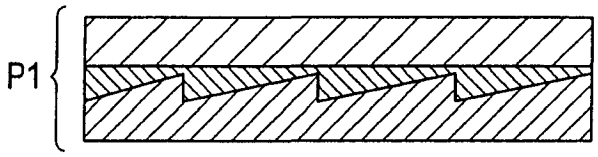

P1

图 5E

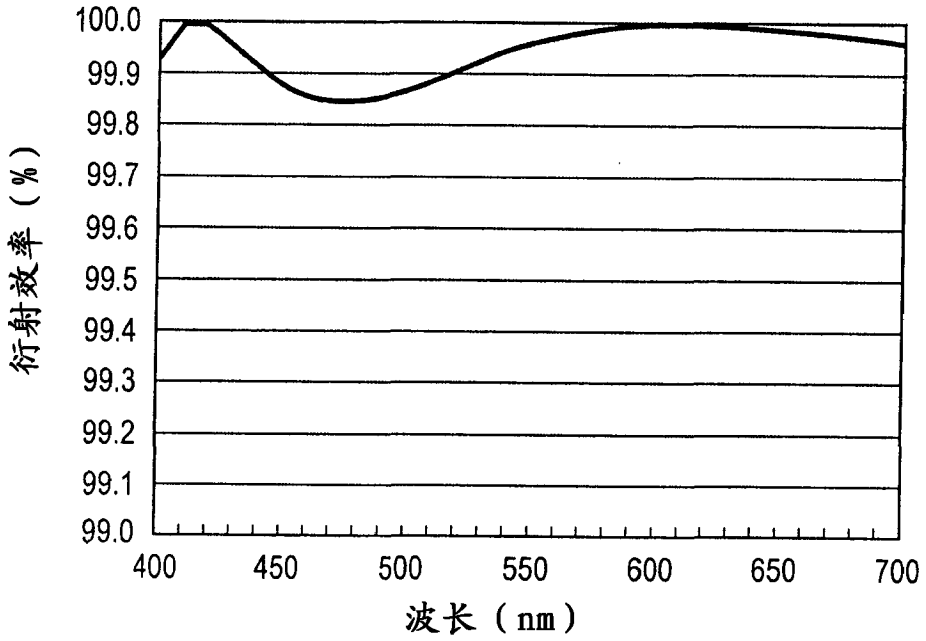

100.0
99.9
99.8
99.7
99.6
99.5
99.4
99.3
99.2
99.1
99.0
衍射效率（%）
400
450
500
550
600
650
700
波长（nm）

图 6

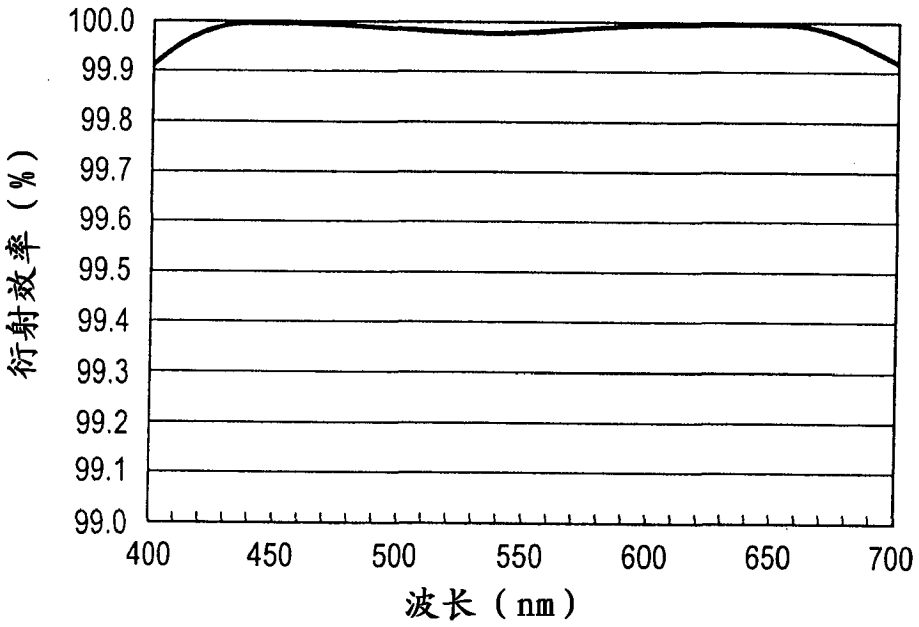

100.0
99.9
99.8
99.7
99.6
99.5
99.4
99.3
99.2
99.1
99.0
衍射效率（%）
400
450
500
550
600
650
700
波长（nm）

图 7