

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6809540号
(P6809540)

(45) 発行日 令和3年1月6日 (2021. 1. 6)

(24) 登録日 令和2年12月14日 (2020. 12. 14)

(51) Int. Cl. F I

C O 8 F 220/18	(2006. 01)	C O 8 F 220/18
C O 8 F 220/30	(2006. 01)	C O 8 F 220/30
G O 2 B 1/04	(2006. 01)	G O 2 B 1/04
G O 2 B 5/18	(2006. 01)	G O 2 B 5/18
C O 8 F 220/22	(2006. 01)	C O 8 F 220/22

請求項の数 8 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2018-562748 (P2018-562748)	(73) 特許権者	000004112
(86) (22) 出願日	平成29年1月17日 (2017. 1. 17)		株式会社ニコン
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/001357		東京都港区港南二丁目15番3号
(87) 国際公開番号	W02018/134871	(74) 代理人	110000198
(87) 国際公開日	平成30年7月26日 (2018. 7. 26)		特許業務法人湘洋内外特許事務所
審査請求日	令和1年8月9日 (2019. 8. 9)	(72) 発明者	春谷 昌克
			東京都港区港南二丁目15番3号 株式会
			社ニコン内
		(72) 発明者	井口 祥佑
			東京都港区港南二丁目15番3号 株式会
			社ニコン内
		(72) 発明者	西村 志保
			東京都港区港南二丁目15番3号 株式会
			社ニコン内

最終頁に続く

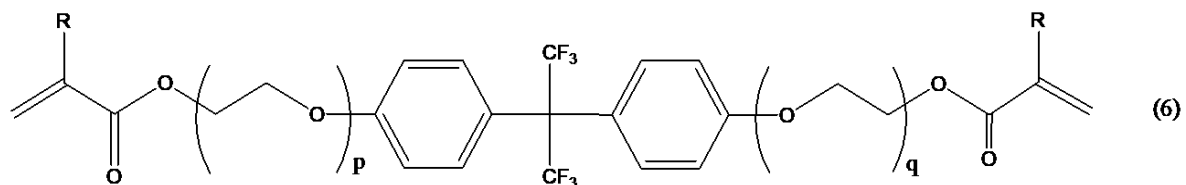
(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリレート化合物、光学用樹脂添加剤、光学素子、及び光学装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A成分として、下記一般式(6)で表される化合物を含有し、

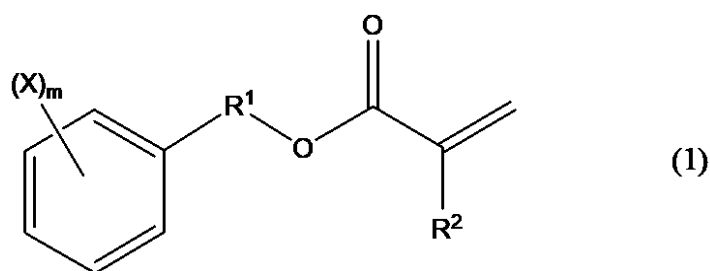
【化1】



〔一般式(6)中、Rは独立して、水素原子又はメチル基を表し、p及びqはそれぞれ独立して、1～3の整数を表す。〕

B成分として、下記一般式(1)で表される一官能(メタ)アクリレートを、7～12重量%含有する樹脂前駆体組成物。

【化 2】



〔一般式（１）中、Xはそれぞれ独立して、フッ素原子又は少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換されたメチル基を表し、mは０を表し、R¹は炭素数１～８のアルキレン基又はオキシアルキレン基を表し、R²は水素原子またはメチル基を表す。〕

10

【請求項 2】

C成分として、光重合開始剤を含有する請求項 1 に記載の樹脂前駆体組成物。

【請求項 3】

25℃における粘度が、500～5000 mPa・sである請求項 1 又は 2 に記載の樹脂前駆体組成物。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれか一項に記載の樹脂前駆体組成物を硬化させて得られ、d 線（587.56 nm）における屈折率 n_d が 1.53 以下であり、且つアッペ数 v_d が 39 以下である光学用樹脂。

20

【請求項 5】

25℃から70℃における線膨張係数が 2.0×10^{-4} （1/K）以下であることを特徴とする請求項 4 に記載の光学用樹脂。

【請求項 6】

請求項 4 または 5 に記載の光学用樹脂を含む光学素子。

【請求項 7】

請求項 4 または 5 に記載の光学用樹脂と、当該光学用樹脂よりも高屈折率低分散の光学用樹脂と、を含む光学素子。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の光学素子を含む光学装置。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光学用に用いられる化合物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、回折現象を利用して光の進行方向を変える回折光学素子（DOE）が注目されている。例えば、透過ブレード型回折光学素子には、入射光の全てを所望の方向（特定の回折次数）にだけ集中できるという優れた特徴がある。さらに、屈折面を有する屈折光学素子とは逆方向に強力な色収差を発生させるという特性を利用し、回折光学素子を一般的なガラスレンズと組み合わせた密着複層型の位相フレネルレンズが開発されている。

40

【0003】

しかしながら回折光学素子には、所望の回折次数の回折光以外の回折光が不要光となり、ぼけ像となってフレアの発生量が増大してしまうという問題点がある。従来、このようなフレアを抑制し、広い波長範囲で高い回折効率を有する構成を得るために、相対的に低屈折高分散の樹脂原料からなる回折光学素子と、高屈折低分散の樹脂原料からなる回折光学素子とを組み合わせる傾向にある。さらに、回折光学素子の樹脂材料として無機微粒子を分散させた複合材料を用いることが試みられてきた（例えば、特許文献 1）。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2008-203821号公報

【発明の概要】

【0005】

しかしながら、このような技術によっても十分なフレア抑制効果を得ることは難しく、また格子の形状が複雑になればなるほど、成形段階において別の問題が生ずる可能性が高い。即ち、一般的に低屈折高分散の樹脂原料は、粘度が高いことが多く、また、光学特性を良好なものとする為に微粒子等の添加を行うと、相対的に粘度が上昇してしまい、成形時に樹脂がレリーフパターンに対応できないという問題である。特に高粘度な樹脂原料は微細な型溝に入り込みづらいため、精緻なレリーフパターンを形成できない場合がある。

10

【0006】

本発明者らは、樹脂原料に対して良好な加工特性を付与する材料として利用可能な化合物を探索した。その結果、樹脂原料に添加すると、加工後の光学特性を損なわずに加工特性を向上し得る化合物群を見出し、本発明の実施様態を完成するに至った。

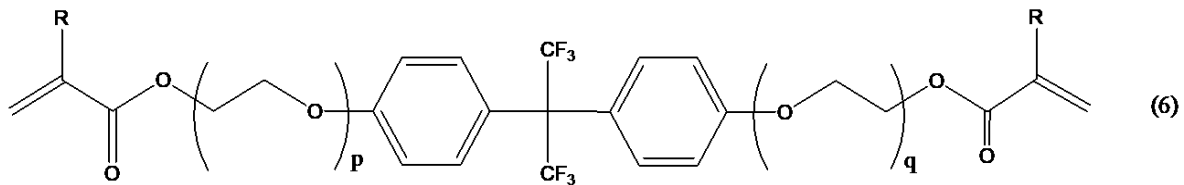
【0007】

本発明の実施態様は、A成分として、下記一般式(6)で表される化合物を含有し、B成分として、下記一般式(1)で表される一官能(メタ)アクリレートを、7～12重量%含有する樹脂前駆体組成物である。

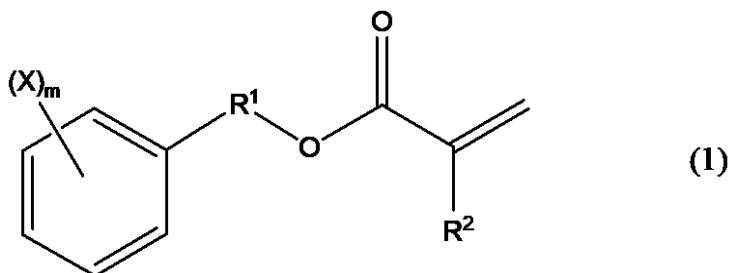
【0008】

【化3】

20



【化4】



30

【0009】

〔一般式(6)中、Rは独立して、水素原子又はメチル基を表し、p及びqはそれぞれ独立して、1～3の整数を表す。〕

40

〔一般式(1)中、Xはそれぞれ独立して、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたメチル基を表し、mは0を表し、R¹は炭素数1～8のアルキレン基又はオキシアルキレン基を表し、R²は水素原子またはメチル基を表す。〕

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】密着複層型の回折光学素子(DOE)の構造例についての断面図。

【図2】密着複層型の回折光学素子(DOE)のさらなる構造例を示す断面図。

【図3】本発明の実施様態に係る光学用樹脂前駆体組成物を母材とする密着複層型の回折光学素子(DOE)を搭載した撮像装置の説明図。

50

【図4】本発明の実施様態に係る光学用樹脂前駆体組成硬化物の屈折率波長特性についての測定結果のグラフ。

【図5】本発明の実施様態に係る光学用樹脂前駆体組成硬化物の屈折率波長特性についての測定結果のグラフ。

【図6】本発明の実施様態に係る密着複層型回折光学素子（DOE）についての光の波長とフレア量との関係についての測定結果のグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の実施様態について詳細に説明する。なお、この実施の形態により本発明の実施様態が限定されるものではない。また、本明細書中において、（メタ）アクリレートとは、アクリレートおよび／またはメタクリレートを意味し、（メタ）アクリル化とは、アクリル化および／またはメタクリル化を意味し、（オキシ）アルキレンとは、アルキレンおよび／またはオキシアルキレンを意味する。

10

【0012】

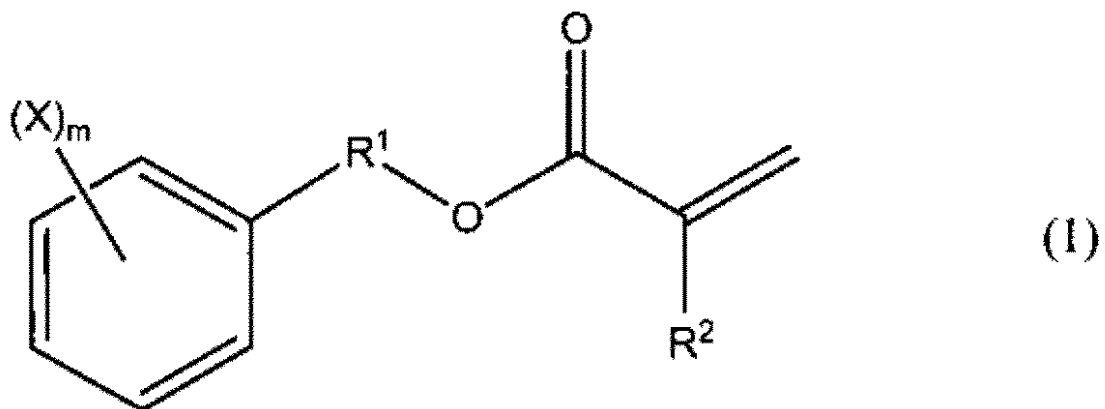
＜（a）（メタ）アクリレート化合物＞

本発明の実施様態の添加剤に含まれるフェニル（オキシ）アルキレン（メタ）アクリレート化合物（以下、単に（メタ）アクリレート化合物と称する）は、少なくとも一種の下記一般式（1）で表される構成単位を含む。

【0013】

【化2】

20



30

【0014】

一般式（1）中、Xはそれぞれ独立して、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたメチル基を表し、mは0～5の整数を表し、R¹は炭素数1～8のアルキレン基又はオキシアルキレン基を表し、R²は水素原子またはメチル基を表す。

【0015】

一般式（1）中、Xで表される置換基としては、それぞれ独立して、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたメチル基である。少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたメチル基とは、具体的には、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。これらの中でも、フッ素原子、トリフルオロメチル基が好適である。

40

【0016】

一般式（1）中、mは0～5の整数を表し、Xは芳香環上の置換可能な5箇所の炭素のうち任意の位置に置換し、その結合位置は問わない。

【0017】

一般式（1）中、R¹で表されるアルキレン基又はオキシアルキレン基としては、直鎖状、分枝状又は環状の、炭素数1～8のアルキレン基又はオキシアルキレン基が好ましい。炭素数1～8のアルキレン基としては、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、t-ブチレン基等が挙げられる。炭素

50

数1～8のオキシアルキレン基としては、具体的には、オキシメチレン基、オキシエチレン基、オキシn-プロピレン基、オキシイソプロピレン基、オキシn-ブチレン基、オキシt-ブチレン基等が挙げられる。これらの中でも特に、メチレン基、オキシエチレン基が好ましい。

【0018】

一般式(1)中、 R^2 は、水素原子またはメチル基を表す。

【0019】

このような一般式(1)で表される(メタ)アクリレート化合物の製造方法は、特に制限されるものではないが、例えば、以下のようにして製造することができる。

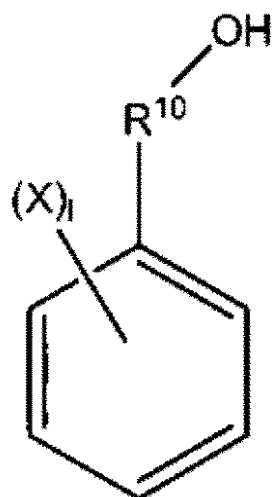
【0020】

<(メタ)アクリレート化合物の製造方法>

一般式(1)で表される(メタ)アクリレート化合物のうち、特にmが1～5、 R^1 がアルキレン基である含フッ素フェニルアルキル(メタ)アクリレート化合物は、例えば、下記一般式(2)で表される含フッ素フェニルアルコール化合物を原料にして得られる。

【0021】

【化3】



(2)

【0022】

一般式(2)中、Xはそれぞれ独立して、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたメチル基を表し、1は1～5の整数を表す。 R^{10} は、炭素数1～8のアルキレン基を表す。

【0023】

一般式(2)中、Xで表される置換基としては、それぞれ独立して、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたメチル基のいずれかを表す。少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたメチル基とは、具体的には、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。これらの中でも、フッ素原子、トリフルオロメチル基が好適である。

【0024】

一般式(2)中、1は1～5の整数を表し、Xは芳香環上の置換可能な5箇所の炭素のうち任意の位置に置換し、その結合位置は問わない。

【0025】

一般式(2)中、 R^1 で表されるアルキレン基としては、直鎖状、分枝状又は環状の、炭素数1～8のアルキレン基が好ましい。炭素数1～8のアルキレン基としては、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、t-ブチレン基等が挙げられる。これらの中でも特に、メチレン基が好ましい。

【0026】

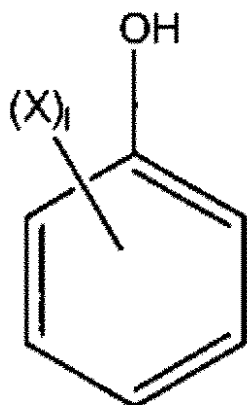
このような一般式(2)で表される含フッ素フェニルアルコール化合物は、例えば、2-フルオロベンジルアルコール、3-フルオロベンジルアルコール、4-フルオロベンジルアルコール、2,3-ジフルオロベンジルアルコール、2,4-ジフルオロベンジルアルコール、2,5-ジフルオロベンジルアルコール、2,6-ジフルオロベンジルアルコール、3,4-ジフルオロベンジルアルコール、3,5-ジフルオロベンジルアルコール、3,6-ジフルオロベンジルアルコール、2,3,4-トリフルオロベンジルアルコール、2,3,5-トリフルオロベンジルアルコール、2,3,6-トリフルオロベンジルアルコール、2,4,5-トリフルオロベンジルアルコール、2,4,6-トリフルオロベンジルアルコール、2,5,6-トリフルオロベンジルアルコール、3,4,5-トリフルオロベンジルアルコール、2,3,4,5-テトラフルオロベンジルアルコール、2,3,4,6-テトラフルオロベンジルアルコール、2,3,5,6-テトラフルオロベンジルアルコール、3,4,5,6-テトラフルオロベンジルアルコール、2-(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、3-(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、4-(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、2,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、2,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、2,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、2,6-ビス(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、3,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、3,6-ビス(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、2,3,4-トリリス(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、2,3,5-トリリス(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、2,3,6-トリリス(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、2,4,5-トリリス(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、2,4,6-トリリス(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、2,5,6-トリリス(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、3,4,5-トリリス(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、2,3,4,5-テトラキス(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、2,3,4,6-テトラキス(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、2,3,5,6-テトラキス(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、2,4,5,6-テトラキス(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、2,3,4,5,6-ペンタキス(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、2-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、2-フルオロ-4-(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、2-フルオロ-5-(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、2-フルオロ-6-(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、3-フルオロ-2-(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、3-フルオロ-4-(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、3-フルオロ-5-(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、3-フルオロ-6-(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、4-フルオロ-2-(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、4-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、等が挙げられる。

【0027】

また、一般式(1)で表される(メタ)アクリレート化合物のうち、特にmが1~5、R¹がオキシアルキレン基である含フッ素フェノキシアルキル(メタ)アクリレート化合物は、例えば、下記一般式(3)で表される含フッ素フェノール化合物を原料にして得られる。

【0028】

【化 4】



(3)

10

【0029】

一般式(3)中、Xはそれぞれ独立して、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたメチル基を表し、1は1～5の整数を表す。

【0030】

一般式(3)中、Xで表される置換基としては、それぞれ独立して、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたメチル基のいずれかを表す。少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたメチル基とは、具体的には、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。これらの中でも、フッ素原子、トリフルオロメチル基が好適である。

20

【0031】

一般式(3)中、1は1～5の整数を表し、Xは芳香環上の置換可能な5箇所の炭素のうち任意の位置に置換し、その結合位置は問わない。

【0032】

このような一般式(3)で表される含フッ素フェノール化合物は、例えば、2-フルオロフェノール、3-フルオロフェノール、4-フルオロフェノール、2,3-ジフルオロフェノール、2,4-ジフルオロフェノール、2,5-ジフルオロフェノール、2,6-ジフルオロフェノール、3,4-ジフルオロフェノール、3,5-ジフルオロフェノール、3,6-ジフルオロフェノール、2,3,4-トリフルオロフェノール、2,3,5-トリフルオロフェノール、2,3,6-トリフルオロフェノール、2,4,5-トリフルオロフェノール、2,4,6-トリフルオロフェノール、2,5,6-トリフルオロフェノール、3,4,5-トリフルオロフェノール、2,3,4,5-テトラフルオロフェノール、2,3,4,6-テトラフルオロフェノール、2,3,5,6-テトラフルオロフェノール、2,4,5,6-テトラフルオロフェノール、2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェノール、2-(トリフルオロメチル)フェノール、3-(トリフルオロメチル)フェノール、4-(トリフルオロメチル)フェノール、2,3-ビス(トリフルオロメチル)フェノール、2,4-ビス(トリフルオロメチル)フェノール、2,5-ビス(トリフルオロメチル)フェノール、2,6-ビス(トリフルオロメチル)フェノール、3,4-ビス(トリフルオロメチル)フェノール、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェノール、3,6-ビス(トリフルオロメチル)フェノール、2,3,4-トリス(トリフルオロメチル)フェノール、2,3,5-トリス(トリフルオロメチル)フェノール、2,3,6-トリス(トリフルオロメチル)フェノール、2,4,5-トリス(トリフルオロメチル)フェノール、2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)フェノール、2,5,6-トリス(トリフルオロメチル)フェノール、3,4,5-トリス(トリフルオロメチル)フェノール、2,3,4,5-テトラキス(トリフルオロメチル)フェノール、2,3,4,6-テトラキス(トリフルオロメチル)フェノール、2,3,5,6-テトラキス(トリフルオロメチル)フェノール、2,4,5,6-ペンタキス(トリフルオロメチル)フェノール、

30

40

50

、2-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェノール、2-フルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェノール、2-フルオロ-5-(トリフルオロメチル)フェノール、2-フルオロ-6-(トリフルオロメチル)フェノール、3-フルオロ-2-(トリフルオロメチル)フェノール、3-フルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェノール、3-フルオロ-5-(トリフルオロメチル)フェノール、3-フルオロ-6-(トリフルオロメチル)フェノール、4-フルオロ-2-(トリフルオロメチル)フェノール、4-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェノール、等が挙げられる。これらの中でも、特に、4-フルオロフェノール、3,4-ジフルオロフェノール、3-(トリフルオロメチル)フェノールが好ましい。

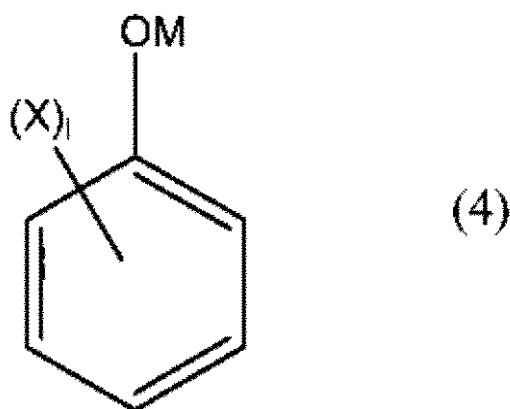
【0033】

10

一般式(3)で表される含フッ素フェノール化合物を塩基性化合物と反応させることで、下記一般式(4)で表される含フッ素フェノキシド化合物が得られる。

【0034】

【化5】



20

【0035】

一般式(4)中、Mはアルカリ金属原子又はアルカリ土類金属原子を表し、lは1～5の整数を表す。

30

【0036】

好適な塩基性化合物としては例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等の無機塩基が挙げられる。これらの中では、容易に入手可能かつ安価である水酸化カリウムが好ましい。なお、これらは単独で用いてもよく、二種類以上を混合して用いてもよい。

【0037】

使用される溶媒としては、原料に対する適当な溶解度があり、化合物に対して反応性を有さない溶媒であれば特に限定されないが、例えば、後述のハロゲン化アルキルアルコールと同様の炭素数を有するアルコールを用いることができる。

【0038】

40

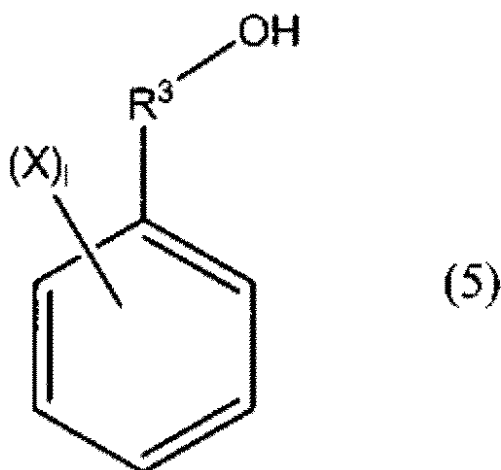
本反応の反応温度は、上記溶媒の温度等によって適宜調節することが可能であるが、反応時間と副反応の抑制の観点からは、0～100℃、好ましくは20～50℃の範囲であることが望ましい。

【0039】

一般式(4)で表される含フッ素フェノキシド化合物を求核剤としてハロゲン化アルキルアルコールと反応させることで、下記一般式(5)で表される含フッ素アルコール化合物が得られる。

【0040】

【化 6】



10

【0041】

一般式(5)中、 R^3 は炭素数1～8のオキシアルキレン基を表し、 l は1～5の整数を表す。

【0042】

一般式(5)中、 R^3 で表されるオキシアルキレン基としては、直鎖状又は分枝状の、炭素数1～8のオキシアルキレン基が好ましい。炭素数1～8のオキシアルキレン基としては、具体的には、オキシメチレン基、オキシエチレン基、オキシ n -プロピレン基、オキシイソプロピレン基、オキシ n -ブチレン基、オキシ t -ブチレン基等が挙げられる。これらの中でも特に、オキシエチレン基が好ましい。

20

【0043】

好適なハロゲン化アルキルアルコールとしては、直鎖状又は分枝状の、炭素数1～8のハロゲン化アルキルアルコールであり、具体的には、ブロモメタノール、クロロメタノール、ヨードメタノール、2-ブロモエタノール、2-クロロエタノール、2-ヨードエタノール、3-ブロモ-1-プロパノール、3-クロロ-1-プロパノール、3-ヨード-1-プロパノール、1-ブロモ-2-プロパノール、1-クロロ-2-プロパノール、1-ヨード-2-プロパノール、4-ブロモ-1-ブタノール、4-クロロ-1-ブタノール、4-ヨード-1-ブタノール、ブロモ- t -ブチルアルコール、クロロ- t -ブチルアルコール、ヨード- t -ブチルアルコール等が挙げられる。これらの中でも特に、2-ブロモエタノールが好ましい。なお、これらは単独で用いてもよく、二種類以上を混合して用いてもよい。

30

【0044】

本反応の反応温度は、反応時間と副反応の抑制の観点から、 $-20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $60 \sim 110^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが望ましい。

【0045】

一般式(2)および(5)で表される含フッ素アルコール化合物を、(メタ)アクリロイル化することで、上記一般式(1)で表される含フッ素フェニルアルキル(メタ)アクリレート化合物、および含フッ素フェノキシアルキル(メタ)アクリレート化合物を得ることができる。

40

【0046】

(メタ)アクリロイル化は、塩基の存在下または非存在下、(メタ)アクリロイル化剤と反応させることで行われる。(メタ)アクリロイル化剤としては、例えば、(メタ)アクリル酸クロリドや(メタ)アクリル酸無水物等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、二種類以上を混合して用いてもよい。

【0047】

上記(メタ)アクリロイル化剤の使用量としては、例えば、上記含フッ素アルコール化

50

合物に対して、1.0～2.0モル当量、好ましくは1.0～1.5モル当量程度である。

【0048】

塩基としては有機塩基が好ましく、特に第3級アミン類が好適に用いられる。具体的には、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N-メチルモルホリン、N-メチルピペリジン等の脂肪族アミン類や、ピリジン等の芳香族アミン類等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種類以上を混合して用いてもよい。

【0049】

上記塩基の使用量は、例えば、上記含フッ素アルコール化合物に対して、1.0～2.0モル当量、好ましくは1.0～1.5モル当量程度である。

10

【0050】

溶媒は特に限定されないが、化合物に対して反応性を有さないものが望ましく、例えば、THF、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン等のエーテル類や、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類が挙げられる。

【0051】

その他、必要に応じて他の化合物を添加してもよい。また、重合を防止するための重合禁止剤を用いてもよい。

【0052】

一般式(1)で表される(メタ)アクリレート化合物のうち、特にmが0、R¹がアルキレン基であるフェニルアルキル(メタ)アクリレート化合物は、例えば、以下のものが挙げられる。

20

【0053】

ベンジル(メタ)アクリレート、フェネチル(メタ)アクリレート、3-フェニルプロピル(メタ)アクリレート、4-フェニルブチル(メタ)アクリレート、5-フェニルペンチル(メタ)アクリレート、6-フェニルヘキシル(メタ)アクリレート、7-フェニルヘプチル(メタ)アクリレート、8-フェニルオクチル(メタ)アクリレート。この中でも特に、ベンジル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0054】

一般式(1)で表される(メタ)アクリレート化合物のうち、特にmが0、R¹がオキシアルキレン基であるフェノキシアルキル(メタ)アクリレート化合物は、例えば、以下のものが挙げられる。

30

【0055】

フェノキシメチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、4-フェノキシブチル(メタ)アクリレート、5-フェノキシペンチル(メタ)アクリレート、6-フェノキシヘキシル(メタ)アクリレート、7-フェノキシヘプチル(メタ)アクリレート、8-フェノキシオクチル(メタ)アクリレート。

【0056】

このようなフェニルアルキル(メタ)アクリレート化合物及びフェノキシアルキル(メタ)アクリレート化合物は、従来既知の合成方法により得ることができる。

40

【0057】

なお、上記一般式(1)で表される(メタ)アクリレート化合物は、その分子量が800以下であることが好ましい。より好ましくは600以下、より好ましくは400以下である。

【0058】

<(b) 光学用樹脂化合物>

本発明の実施態の一般式(1)で表される(a)(メタ)アクリレート化合物を含む添加剤が添加される光学用樹脂化合物としては、光学用の一般的な樹脂原料であればよく、特に限定されるものではない。挙げるとするならば、例えば、ABS(アクリロニトリルブタジエンスチレン)系樹脂、PS(ポリスチレン)系樹脂、PC(ポリカーボネート

50

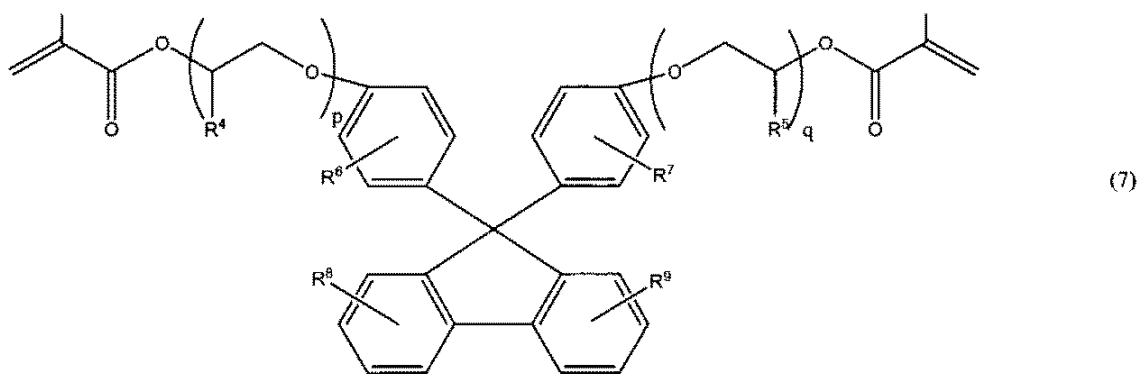
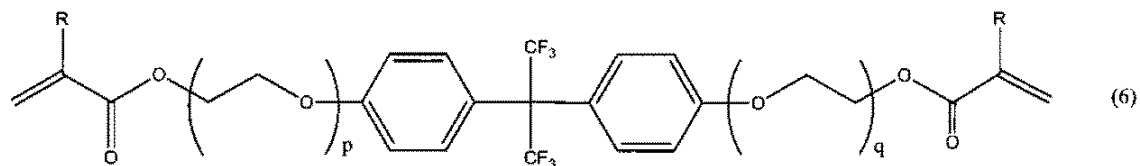
系樹脂、AS（アクリロニトリルスチレン）系樹脂、PMMA（ポリメチルメタクリレート）系樹脂、EP（エポキシ）系樹脂、フェノール（PF）系樹脂、PE（ポリエチレン）やPP（ポリプロピレン）等のオレフィン系樹脂、サイトップ樹脂等の樹脂原料であり、これらのモノマーや、モノマーを含む組成物である。

【0059】

なおこの中でも、高分散側の光学素子として利用可能な光学用樹脂化合物が効果的である。具体的には例えば、下記一般式（6）及び（7）で表される光学用樹脂化合物等が挙げられる。

【0060】

【化7】



【0061】

一般式（6）及び（7）中、Rはそれぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、p及びqはそれぞれ独立して、1～3の整数を表す。

【0062】

一般式（7）中、R⁴及びR⁵はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～2のアルキル基であり、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、又は、一部の水素原子が炭素数1～6のアルキル基によって置換されていてもよいフェニル基の何れかを表す。

【0063】

<光学用樹脂前駆体組成物>

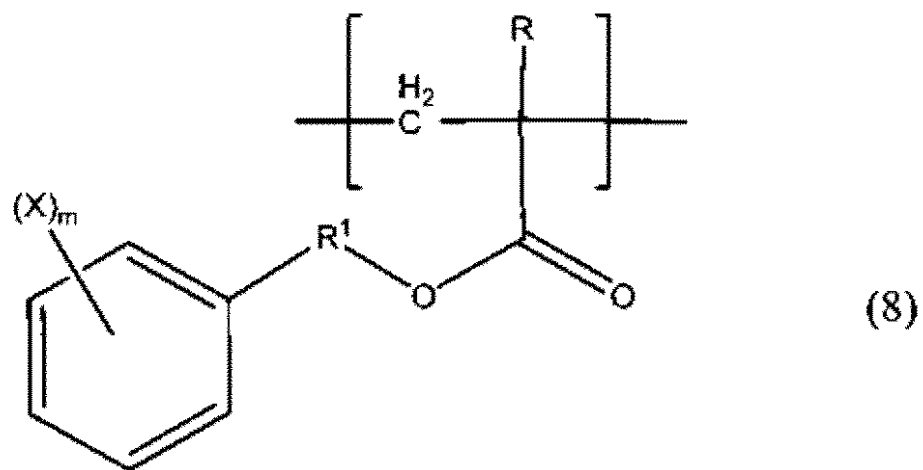
本発明の実施形態の光学用樹脂前駆体組成物は、本発明の実施形態の一般式（1）で表される（a）（メタ）アクリレート化合物を含む添加剤を、上記（b）光学用樹脂化合物に添加することで得られる。即ち、このような光学用樹脂組成物は、一般式（1）で表される（a）（メタ）アクリレート化合物と上記（b）光学用樹脂化合物とを含む混合物である。

<光学用樹脂組成物>

本発明の実施形態の光学用樹脂組成物は、本発明の実施形態の一般式（1）で表される（a）（メタ）アクリレート化合物を含む添加剤と、上記（b）光学用樹脂化合物とを含む樹脂前駆体化合物を重合することで得られる。即ち、このような光学用樹脂組成物は、一般式（8）で表される構成単位を含む。

【0064】

【化 8】



10

【0065】

一般式（8）中、Rはそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、Xはそれぞれ独立してフッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたメチル基を表し、mは0～5の整数を表し、R¹は炭素数1～8のアルキレン基又はオキシアリレン基を表す。

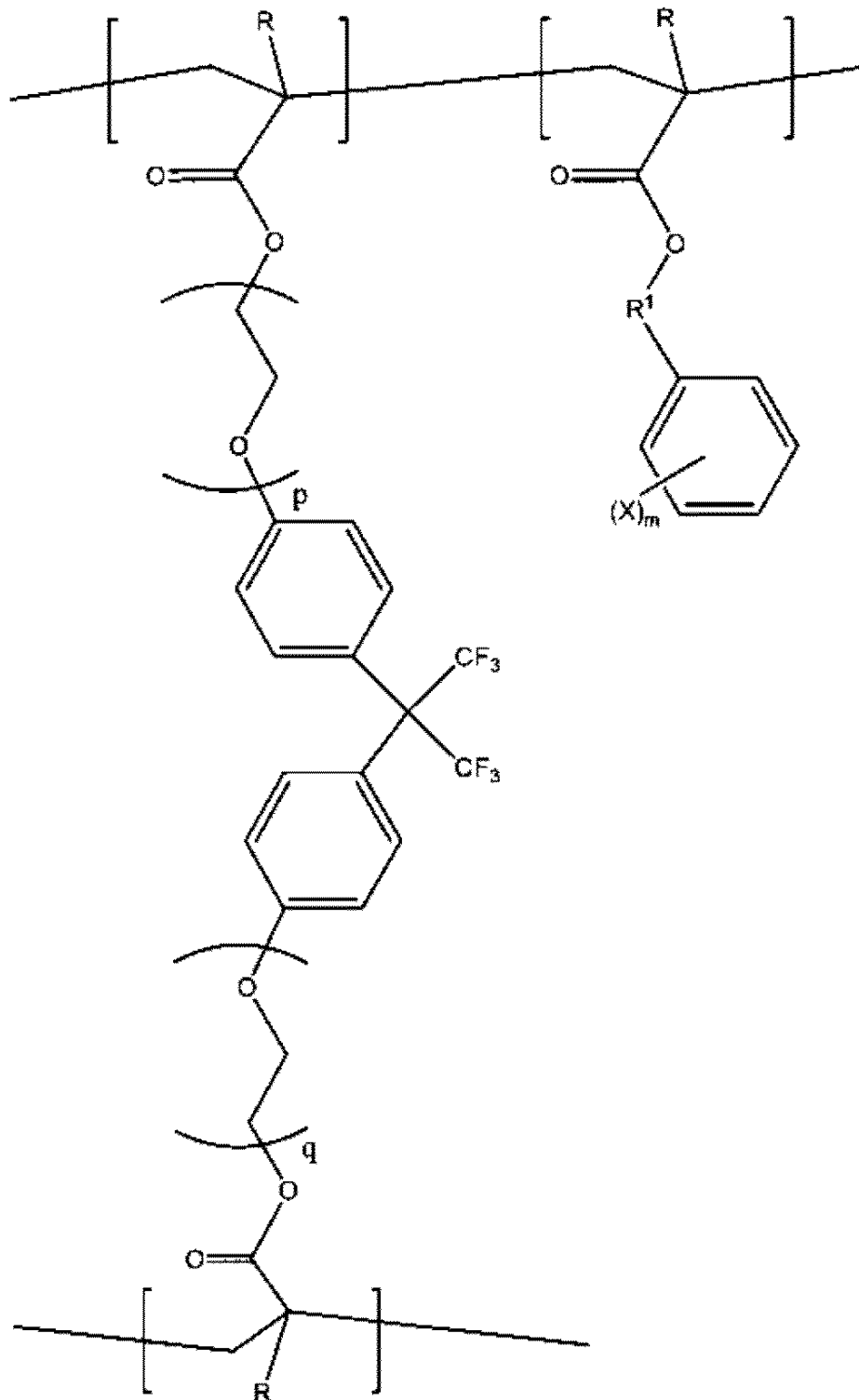
20

【0066】

一例として、本発明の実施様態の光学用樹脂組成物が含む、上記一般式（1）で表される化合物と上記一般式（6）で表される化合物との共重合体の構成単位を、下記一般式（9）に示す。

【0067】

【化 9】



(9)

【0068】

一般式(9)中、Rはそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、p及びqはそれぞれ独立して1～3の整数を表し、Xはそれぞれ独立してフッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたメチル基を表し、mは0～5の整数を表し、R¹は炭素数1～8のアルキレン基又はオキシアリレン基を表す。

【0069】

一般式(9)で表される共重合体の重合法は特に限定されないが、制御の容易性等の観点からラジカル重合法が好ましく、ラジカル重合の中でも、制御ラジカル重合がより好ま

10

20

30

40

50

しい。制御ラジカル重合法としては、連鎖移動剤法、リビング重合の一種であるリビングラジカル重合法等が挙げられるが、分子量分布の制御が容易であるリビングラジカル重合がさらに好ましい。なお、リビングラジカル重合法としては、ニトロキシラジカル重合法（NMP）、原子移動ラジカル重合法（ATRP）、可逆的付加解裂連鎖移動法（RAFT）等が挙げられる。

【0070】

<（c）重合開始剤>

なお、ラジカル重合を用いる場合には、従来公知の重合開始剤を適宜用いることができる。また、重合開始剤は、単独又は二種以上を使用してもよく、また、市販されているものをそのまま使用してもよい。

10

【0071】

具体的には、2，2-ジメトキシ-1，2-ジフェニルエタン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-〔4-〔4-（2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル）-ベンジル〕フェニル〕-2-メチル-プロパン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、1-〔4-（2-ヒドロキシエトキシ）-フェニル〕-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-メチル-1-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルフォリノプロパン-1-オン等のアルキルフェノン系光重合開始剤や、フェニルビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシド、2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド等のアシルフォスフィンオキシド系光重合開始剤等が挙げられる。この中では特に、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトンが好ましい。

20

【0072】

なお、その他の添加剤についても、適宜用いることができる。例えば、原料の製造工程に起因する屈折率のバラツキを抑制でき、硬化後の樹脂前駆体混合物の屈折率を所望の値に調整する屈折率調整成分を適宜添加することができる。これにより、回折光学素子の回折特性を安定させることができる。屈折率調整成分としては、少量の添加で効果を発揮するものが好ましく、さらに、主成分より屈折率の低い化合物であることが望ましい。屈折率調整成分の一例として、2，2，2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、1，6-ビス（アクリロイルオキシ）-2，2，3，3，4，4，5，5-オクタフルオロヘキサン（以下化合物Aと称す）などが挙げられる。なお、屈折率調整成分は、上記化合物に限定されるものではない。

30

【0073】

また、重合反応に用いる触媒を、重合法に応じて適宜用いることができる。また、金属触媒に応じた配位子についても、適宜用いることができる。

【0074】

さらに、密着性、塗布均一性、耐薬品性、耐熱性等の特性を付与するために、他の一般的な添加剤を加えることもできる。

【0075】

また、リビングラジカル重合法で得られた共重合体は、さらなる化学反応により官能基の変換を行うことができる。本発明の実施形態の光学用樹脂組成物は、このような変換後の共重合体についても含むものとする。官能基の変換としては、例えば、（メタ）アクリレート由来のカルボキシ基のエステル化等が挙げられる。

40

【0076】

さらに、本発明の実施形態の光学用樹脂前駆体組成物は、少なくとも一種の一般式（1）で示される構成単位を含む（メタ）アクリレート化合物を、二種以上含んでもよい。また、その他の任意の構成単位を、一種以上含んでもよい。

【0077】

一般的に、屈折率が低く分散が高い光学用樹脂前駆体組成物は、粘度が高いことで知られる。粘度の高い光学用樹脂前駆体組成物を金型を用いて成形加工する場合、硬化物に泡が混入する不具合が生じる。上述の添加剤をこの光学用樹脂前駆体組成物に所定の割合で

50

混合して光学用樹脂前駆体組成物を調製することにより、成形に適した粘度にする事ができる。なお、金型による成形加工に適した粘度の範囲は、適用する成形プロセスにより異なるものの、概ね $500 \sim 5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。

【0078】

また、このようにして合成される、一般式(8)で表される構成単位を有する共重合体は、透明性および熱特性に優れる。一般的に、光学用樹脂組成物には、高い透明性が求められ、 $400 \text{ nm} \sim 800 \text{ nm}$ の波長帯全域において $100 \mu\text{m}$ 厚での内部透過率が95%以上である事が望ましい。上述の光学用樹脂前駆体組成物を硬化させた樹脂組成物は $400 \text{ nm} \sim 800 \text{ nm}$ の波長帯全域にわたって、 $100 \mu\text{m}$ 厚での内部透過率が、96%以上(波長帯域 $430 \text{ nm} \sim 650 \text{ nm}$ では98.0%以上)であり、この内部透過率の条件を満たす。

10

【0079】

ところで、密着複層型回折光学素子を形成したレンズには、2枚のレンズで密着複層型回折光学素子を挟み込んだ接合タイプと、1枚のレンズの片面に密着複層型回折光学素子を成形し、回折光学素子の上にはレンズを接合しない非接合タイプとがある。回折光学素子の機能はどちらも同じだが、非接合タイプは接合タイプに比べ硝子レンズの枚数が一枚少なくて済むため、特に小型軽量化が要求される光学系で有利である。非接合成形タイプの回折光学素子では、回折光学要素を成形する際に、レンズ形状の金型を樹脂面に転写する事により回折光学要素の形状を球面若しくは非球面に成形できる。この場合、樹脂の硬化収縮により、成形後の樹脂面形状が金型の反転形状と異なる事があるが、その場合は樹脂成形面が所望の形状になる様、金型の形状を修正加工して形状の補正が可能である。さらに、場合によっては、回折光学素子の最上面を研磨して修正することも出来るため、最表面の形状を自由に選択でき、かつ高精度な樹脂面を形成する事ができる。

20

【0080】

一方、非接合タイプは樹脂成形面が空気に接しているので、表面反射を抑える場合は、回折光学素子の最上面に反射防止コート进行成膜する必要がある。しかし、樹脂材料からなる回折光学素子の上に無機材料からなる反射防止コートを施す際、材料同士の線膨張係数の差が大きいとコートにクラックが入りやすい。また、樹脂材料の貯蔵弾性率が低いと、反射防止コート等の工程で樹脂が加熱されたときに、反射防止コート層の圧縮応力により樹脂層が変形し、コート後の表面に微細な皺が発生するという不具合が生じる。これらのクラックや皺は、樹脂材料からなる回折光学素子層の上に更に異なる材料からなる回折光学素子層を積層した場合にも同様に発生し、下層の回折光学素子層の熱特性が最上層の反射防止コートに影響を及ぼす事が知られている。また、一般に、線膨張係数が大きいとされる樹脂を硝子レンズの上に成形すると、環境温度の変化により樹脂が膨張あるいは収縮し、一体化された硝子レンズの面形状を変化させてしまう。

30

【0081】

これらの観点から、硬化後の光学用樹脂組成物は、線膨張係数と貯蔵弾性率が所定条件をみたすことが望ましい、例えば、回折光学素子を構成する材料の線膨張係数は $2.0 \times 10^{-4} (1/K, 25 \sim 70^\circ\text{C})$ 以下であることが好ましい。さらに、回折光学要素がレンズ形状で、 $1000 \mu\text{m}$ 以上の樹脂厚差が存在する場合には、 $1.2 \times 10^{-4} (1/K, 25 \sim 70^\circ\text{C})$ 以下であることが好ましい。また 100°C における貯蔵弾性率が 19 MPa 以上であることが好ましい。上述の光学用樹脂組成物は、これら熱特性を満たす。

40

従来、回折光学特性と熱特性を両立させることは困難と考えられてきたが、上述の光学用樹脂前駆体組成物を硬化させた光学用樹脂組成物により、回折光学特性と熱特性とを両立させる光学用樹脂組成物を得ることができる。

【0082】

<回折光学素子>

このような本発明の実施様態に係る光学用樹脂前駆体組成物は例えば、多くの光学装置の備える回折光学素子として好適である。以下、本発明の実施様態に用いられる光学素子

50

及び光学装置について説明する。

【0083】

図1に、一般的な密着複層型の回折光学素子(DOE)の構造(断面形状)の一例を示す。この回折光学素子は、低屈折率高分散の樹脂からなる第1回折光学要素1と、高屈折率低分散の樹脂からなる第2回折光学要素2とから構成され、両回折光学要素の間に、鋸歯状のレリーフパターン5(回折格子パターン)が形成されている。

【0084】

図2に、密着複層型の回折光学素子(DOE)のさらなる構造例を7つ示す。密着複層型の回折光学素子(DOE)は、高屈折率低分散の樹脂と、その樹脂よりも低屈折率高分散の樹脂とを積層し、界面に回折格子を設けたいわゆる密着複層型の光学素子である。密着複層型の光学素子は、1枚の基板上に形成されてもよく、また2枚の基板に挟まれる構成であってもよい。基板は平行平板であってもよく、平凹形状、平凸形状あるいはメニスカス形状、両凸形状であってもよい。密着複層型の光学素子は平面上に形成されてもよいし、凸面上または凹面上に形成されてもよい。また、高屈折率低分散樹脂、低屈折率高分散樹脂のどちらかを1層目に形成してもよい。また、1枚の基板上に形成された密着複層型の光学素子の上面に反射防止膜を形成してもよい。

さらに、基板の前記凸面および凹面は非球面であってもよい。また、一枚の基板上に形成された光学素子の第2層目の空気層側の面が非球面であってもよい。

【0085】

本発明の実施様態の光学要素・光学素子は撮影光学系、顕微鏡用光学系、観察光学系用光学系等に幅広く用いられ、その用途や光学系の形態により適宜最適な構成を選択できる。

【0086】

光学機器の例として、図3に、本発明の実施様態に係る光学用樹脂組成物を母材とする密着複層型の回折光学素子(DOE)を搭載した撮像装置51を示す。

【0087】

この撮像装置51はいわゆるデジタル一眼レフカメラであり、カメラボディ52のレンズマウント(不図示)にレンズ鏡筒53が着脱自在に取り付けられる。そして、レンズ鏡筒53の撮像レンズ54を通した光がカメラボディ52の背面側に配置されたマルチチップモジュールのセンサチップ(固体撮像素子)55上に結像される。撮像レンズ54を構成する少なくとも1つのレンズ群56は、上述した密着複層型の回折光学素子(DOE)を含んでいる。

【0088】

なお、光学機器はこのような撮像装置に限らず、例えば、顕微鏡、双眼鏡、望遠鏡、防犯カメラ、プロジェクタ等を挙げることができる。

【実施例】

【0089】

以下に、実施例および比較例を示し、本発明の実施様態をより具体的に説明する。ただし、本発明の実施様態は、これらの実施例によって限定されるものではない。

【0090】

[(メタ) アクリレート化合物の合成]

下記に記載する方法により、(メタ)アクリレート化合物を合成した。

【0091】

<実施例1：EA2の合成>

フラスコに、水酸化カリウム5.40g(96.3mmol)、エタノール(100mL)、3,4-ジフルオロフェノール12.5g(96.3mmol)(東京化成工業製)を加え23℃で良く攪拌後、溶媒のエタノールと副生した水を減圧留去してカリウム3,4-ジフルオロフェノキシドを調製した。

【0092】

その後、2-ブロモエタノール15.1g(121mmol)(東京化成工業製)を加

10

20

30

40

50

えて90℃で24時間加熱攪拌した。反応終了後、析出した塩を除去し、得られた液体を分液漏斗に移した。分液漏斗にジクロロメタンを加え、有機相を水酸化カリウム水溶液、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した。有機相をフラスコに移して硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧濃縮して粗生成物12.4gを得た。シリカゲルを充填剤、ヘキサノーアセトンの混合溶媒を展開溶媒として用いたカラムクロマトグラフィーにより粗生成物を精製し、黄色透明液体として2-(3,4-ジフルオロフェノキシ)エタノール10.1g(57.7mmol)を得た。

【0093】

¹H-NMR(日本電子株式会社製、NM-ECA400)の測定結果を以下に示す。
なお、基準物質としてテトラメチルシランのSi-CH₃のプロトンのシグナルを基準(δ=0ppm)として行った。

【0094】

¹H-NMR(400MHz, TMS): δ=1.98(1H, s, -OH), 3.99(4H, m, -CH₂-CH₂-), 6.62(1H, m, Ph-H), 6.72(1H, m, Ph-H), 7.07(1H, q, Ph-H)

【0095】

得られた2-(3,4-ジフルオロフェノキシ)エタノール10.1g(57.7mmol)、トリエチルアミン5.83g(57.7mmol)、テトラヒドロフラン30mLをフラスコに加えた。フラスコを氷冷し、攪拌しながら塩化アクリロイル6.79g(75.0mmol)(東京化成工業製)を滴下し、滴下完了後1時間室温で攪拌を続けた。白色析出物を除去し、減圧濃縮した後、濃縮液体にジクロロメタンを加えて分液漏斗に移した。有機相を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧濃縮して粗生成物(淡黄色透明液体)6.96gを得た。シリカゲルを充填剤、ヘキサノーアセトンの混合溶媒を展開溶媒として用いたカラムクロマトグラフィーにより粗生成物を精製し、無色透明液体として、下記一般式(10)で表される2-(3,4-ジフルオロフェノキシ)エチルアクリレート5.15g(22.6mmol)を得た。

【0096】

¹H-NMR(400MHz, TMS): δ=4.16(2H, m, -CH₂-), 4.50(2H, m, -CH₂-), 5.88(1H, m, -CH=CH₂), 6.16(1H, q, -CH=CH₂), 6.45(1H, q, -CH=CH₂), 6.62(1H, m, Ph-H), 6.75(1H, m, Ph-H), 7.07(1H, q, Ph-H)

【0097】

<実施例2:EA1の合成>

上記実施例1の3,4-ジフルオロフェノールを4-フルオロフェノールに変えて、同様の処理を行い、下記一般式(11)で表される2-(4-フルオロフェノキシ)エチルアクリレートを得た。

【0098】

¹H-NMR(400MHz, TMS): δ=4.30(2H, m, -CH₂-), 4.53(2H, m, -CH₂-), 5.86(1H, dd, -CH=CH₂), 6.16(1H, dd, -CH=CH₂), 6.44(1H, dd, -CH=CH₂), 6.90-7.12(4H, m, Ph-H)

【0099】

<実施例3:EA3の合成>

上記実施例1の3,4-ジフルオロフェノールを3,4,5-トリフルオロフェノールに変えて、同様の処理を行い、下記一般式(12)で表される2-(3,4,5-トリフルオロフェノキシ)エチルアクリレートを得た。

【0100】

¹H-NMR(400MHz, TMS): δ=4.14(2H, m, -CH₂-), 4.49(2H, m, -CH₂-), 5.89(1H, dd, -CH=CH₂), 6.16

(1H, dd, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, 6.46 (1H, dd, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.54 (2H, m, Ph-H)

【0101】

<実施例4：EA4の合成>

上記実施例1の3, 4-ジフルオロフェノールを2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェノールに変えて、同様の処理を行い、下記一般式(13)で表される2-(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェノキシ)エチルアクリレートを得た。

【0102】

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, TMS) : δ = 4.48 (4H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 5.88 (1H, dd, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.14 (1H, dd, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.42 (1H, dd, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.80 (1H, m, Ph-H) 10

【0103】

<実施例5：EA5の合成>

上記実施例1の3, 4-ジフルオロフェノールを2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェノールに変えて、同様の処理を行い、下記一般式(14)で表される2-(パーフルオロフェノキシ)エチルアクリレートを得た。

【0104】

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, TMS) : δ = 4.40 (2H, t, $-\text{CH}_2-$), 4.49 (2H, t, $-\text{CH}_2-$), 5.88 (1H, dd, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.13 (1H, dd, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.43 (1H, dd, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) 20

【0105】

<実施例6：EM2の合成>

上記実施例1の塩化アクリロイルを塩化メタクリロイルに変えて、同様の処理を行い、下記一般式(15)で表される2-(3, 4-ジフルオロフェノキシ)エチルメタクリレートを得た。

【0106】

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, TMS) : δ = 1.95 (3H, s, $-\text{CH}_3$), 4.17 (2H, t, $-\text{CH}_2-$), 4.48 (2H, t, $-\text{CH}_2-$), 5.60 (1H, quin, $=\text{CH}_2$), 6.14 (1H, s, $=\text{CH}_2$), 6.62 (1H, m, Ph-H), 6.75 (1H, m, Ph-H), 7.07 (1H, q, Ph-H) 30

【0107】

<実施例7：EM1の合成>

上記実施例2の塩化アクリロイルを塩化メタクリロイルに変えて、同様の処理を行い、下記一般式(16)で表される2-(4-フルオロフェノキシ)エチルメタクリレートを得た。

【0108】

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, TMS) : δ = 1.95 (3H, t, $-\text{CH}_3$), 4.31 (2H, m, $-\text{CH}_3-$), 4.51 (2H, m, $-\text{CH}_3-$), 5.59 (1H, m, $=\text{CH}_3$), 6.14 (1H, s, $=\text{CH}_3$), 6.44 (1H, dd, $-\text{CH}=\text{CH}_3$), 6.90-7.12 (4H, m, Ph-H) 40

【0109】

<実施例8：EM3の合成>

上記実施例1の3, 4-ジフルオロフェノールを3-トリフルオロメチルフェノールに、また塩化アクリロイルを塩化メタクリロイルにそれぞれ変えて、同様の処理を行い、下記一般式(17)で表される2-(3-トリフルオロメチルフェノキシ)エチルメタクリレートを得た。

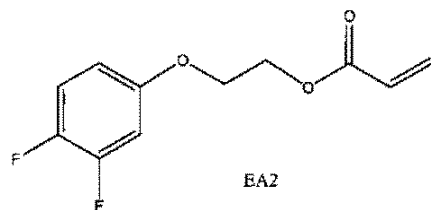
【0110】

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, TMS) : δ = 1.95 (3H, s, $-\text{CH}_3$), 4.27 (2H, t, $-\text{CH}_2-$), 4.52 (2H, t, $-\text{CH}_2-$), 5.60 (1H, q, $=\text{CH}_2$), 6.14 (1H, q, $=\text{CH}_2$), 7.09 (1H, dd, Ph-H) 50

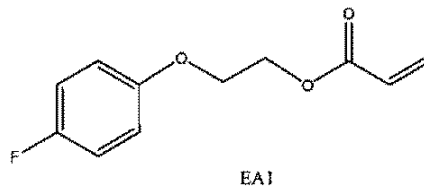
, 7.16 (1H, t, Ph-H), 7.23 (1H, d, Ph-H), 7.40 (1H, t, Ph-H)

【0111】

【化10】

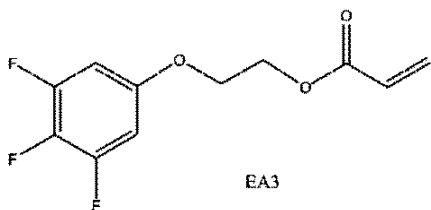


(10)

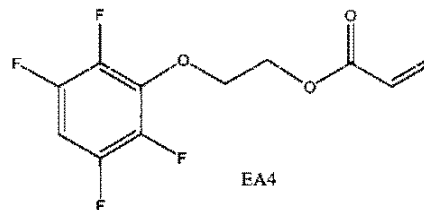


(11)

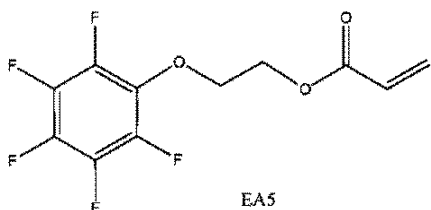
10



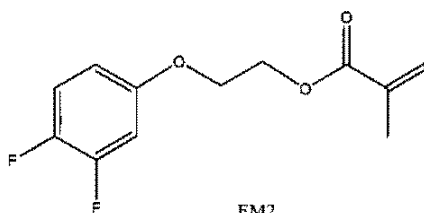
(12)



(13)

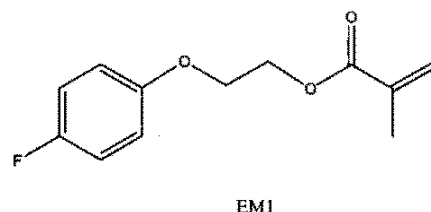


(14)

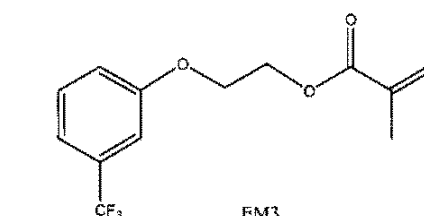


(15)

20



(16)



(17)

【0112】

<実施例9：BA3の合成>

2, 4, 5-トリフルオロベンジルアルコール6.5g (40mmol)、トリエチルアミン4.0g (40mmol)、ジクロロメタン20mLをフラスコに加えた。フラスコを氷冷し、攪拌しながらジクロロメタン(10mL)で希釈した塩化アクリロイル4.0g (44mmol) (東京化成工業製)溶液を滴下し、滴下完了後1時間室温で攪拌を続けた。白色析出物を除去し、分液漏斗に移した。有機相を塩酸(5mM)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し、溶液を硫酸ナトリウムで乾燥した。その後、減圧濃縮して粗生成物(淡黄色透明液体)6.9gを得た。シリカゲルを充填剤、ヘキサン/ジクロロメタン=1/1(vol/vol)の混合溶媒を展開溶媒として用いたカラムクロマトグラフィーにより粗生成物を精製し、無色透明液体として、下記一般式(18)で表される2, 4, 5-トリフルオロベンジルアクリレート4.7g (21mmol)を得た。

40

【0113】

¹H-NMR (400MHz, TMS) : δ = 5.20 (2H, s, -CH₂-), 5.90 (1H, dd, -CH=CH₂), 6.16 (1H, q, -CH=CH₂), 6.47 (1H, dd, -CH=CH₂),

6.96 (1H, m, Ph-H), 7.26 (1H, m, Ph-H)

【0114】

<実施例10：BA4の合成>

上記実施例9の2, 4, 5-トリフルオロベンジルアルコールを2, 3, 4, 5-テト

50

ラフルオロベンジルアルコールに変えて、同様の処理を行い、下記一般式（１９）で表される２，３，４，５－テトラフルオロベンジルアクリレートを得た。

【０１１５】

$^1\text{H-NMR}$ （４００MHz，TMS）： δ ＝５．２２（２H，s， $-\text{CH}_2-$ ），５．９２（１H，dd， $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ），６．１６（１H，q， $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ），６．４８（１H，dd， $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ），７．０７（１H，m，Ph-H）

【０１１６】

<実施例１１：BA５の合成>

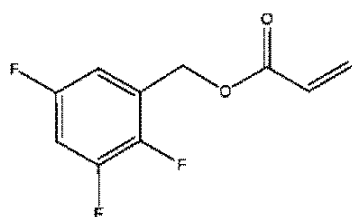
上記実施例９の２，４，５－トリフルオロベンジルアルコールをペンタテトラフルオロベンジルアルコールに変えて、同様の処理を行い、下記一般式（２０）で表されるパーフルオロベンジルアクリレートを得た。

【０１１７】

$^1\text{H-NMR}$ （４００MHz，TMS）： δ ＝５．２９（２H，s， $-\text{CH}_2-$ ），５．８９（１H，dd， $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ），６．１２（１H，q， $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ），６．４５（１H，dd， $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ）

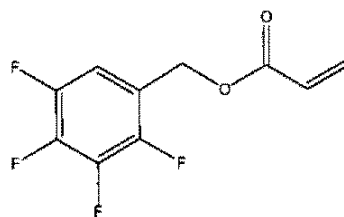
【０１１８】

【化１１】



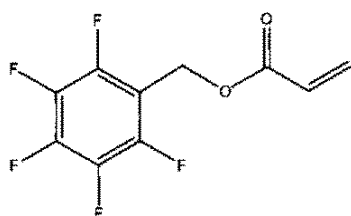
(18)

BA3



(19)

BA4



(20)

BA5

【０１１９】

[光学用樹脂前駆体組成物の調製]

下記に記載する方法により、光学用樹脂前駆体組成物を調製した。

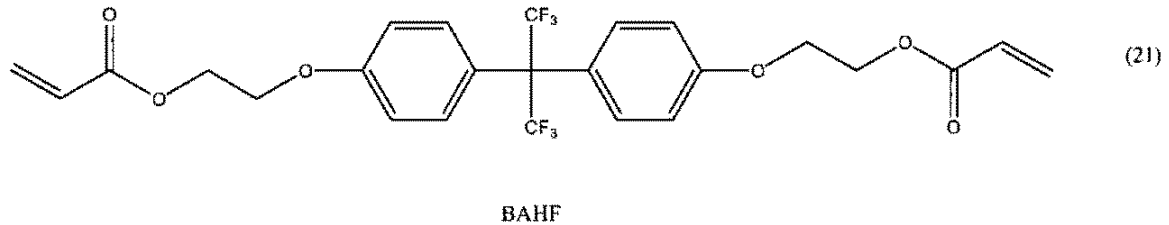
【０１２０】

<実施例１２：BAHFとEA２の樹脂前駆体（BAHF-EA２）の調製>

上記実施例１で得られた２－（３，４－ジフルオロフェノキシ）エチルアクリレート（EA２）１０質量部と、下記一般式（２１）で表わされる２，２－ビス（（（アクリロイルオキシ）エトキシ）フェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン（BAHF）９０質量部と、を混合して均一になるまで２３℃で攪拌した。なお、BAHFは、従来既知の合成方法により合成した（Chemical Papers, 2014, vol.68, #11, p1561-1572）。

【０１２１】

【化 1 2】



【0 1 2 2】

この混合物 100 質量部に、光重合開始剤として 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル（以下 HCPK と称す）（イルガキュア 184；BASF ジャパン株式会社製）を 0.5 質量部添加（BAHF：EA2：HCPK＝90：10：0.5）し、光学用樹脂前駆体組成物を調製した。これは、光硬化後に下記一般式（22）で表される構成単位を含むものとなる。さらに、BAHF：EA2＝80：20 質量部、及び 70：30 質量部として同様の処理を行い、それぞれの割合で光学用樹脂前駆体組成物を調製した。

10

【0 1 2 3】

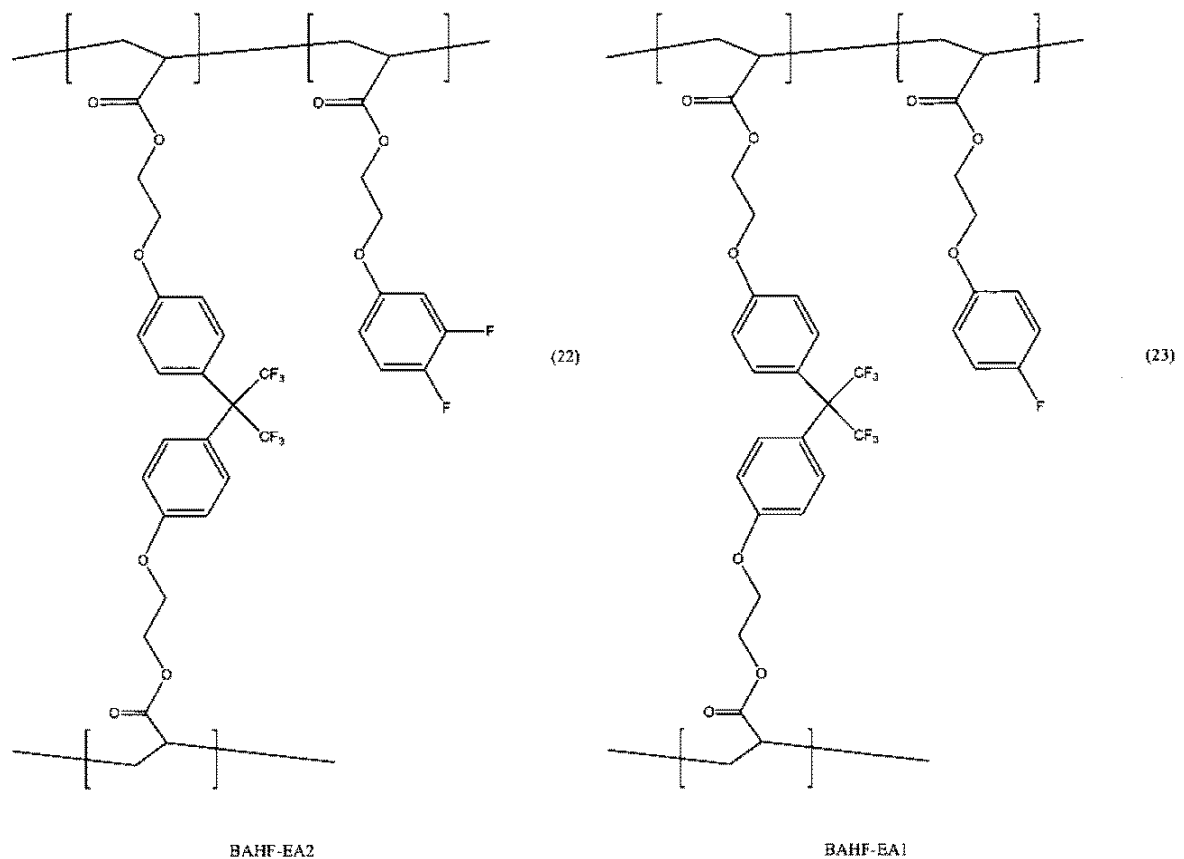
<実施例 13：BAHF と EA1 の樹脂前駆体組成物（BAHF-EA1）の調製>

上記実施例 12 の EA2 を、上記実施例 2 で得られた 2-（4-フルオロフェノキシ）エチルアクリレート（EA1）に変えて同様の処理を行い、光学用樹脂前駆体組成物を調製した（BAHF：EA1：HCPK＝90：10：0.5）。これは、光硬化後に下記一般式（23）で表される構成単位を含むものとなる。

20

【0 1 2 4】

【化 1 3】



30

40

【0 1 2 5】

<実施例 14：BAHF と EA3 の樹脂前駆体組成物（BAHF-EA3）の調製>

50

上記実施例 12 の EA2 を、上記実施例 3 で得られた 2- (3, 4, 5-トリフルオロフェノキシ) エチルアクリレート (EA3) に変えて同様の処理を行い、光学用樹脂前駆体組成物を調製した (BAHF: EA3: HCPK = 90: 10: 0.5)。これは、光硬化後に下記一般式 (24) で表される構成単位を含むものとなる。

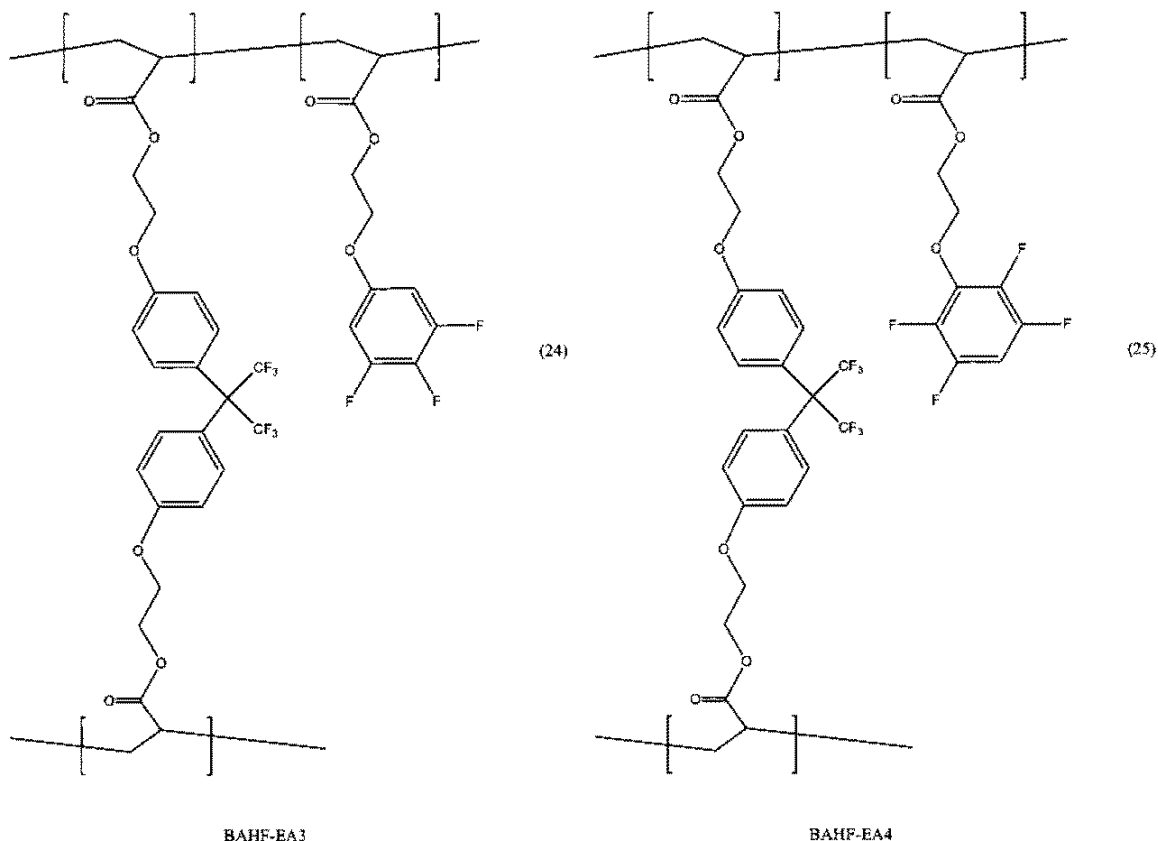
【0126】

＜実施例 15: BAHF と EA4 の樹脂前駆体組成物 (BAHF-EA4) の調製＞

上記実施例 12 の EA2 を、上記実施例 4 で得られた 2- (2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェノキシ) エチルアクリレート (EA4) に変えて同様の処理を行い、光学用樹脂前駆体組成物を調製した (BAHF: EA4: HCPK = 90: 10: 0.5)。これは、光硬化後に下記一般式 (25) で表される構成単位を含むものとなる。

【0127】

【化 14】



【0128】

＜実施例 16: BAHF と EA5 の樹脂前駆体組成物 (BAHF-EA5) の調製＞

上記実施例 12 の EA2 を、上記実施例 5 で得られた 2- (パーフルオロフェノキシ) エチルアクリレート (EA5) に変えて同様の処理を行い、光学用樹脂前駆体組成物を調製した (BAHF: EA5: HCPK = 90: 10: 0.5)。これは、光硬化後に下記一般式 (26) で表される構成単位を含むものとなる。

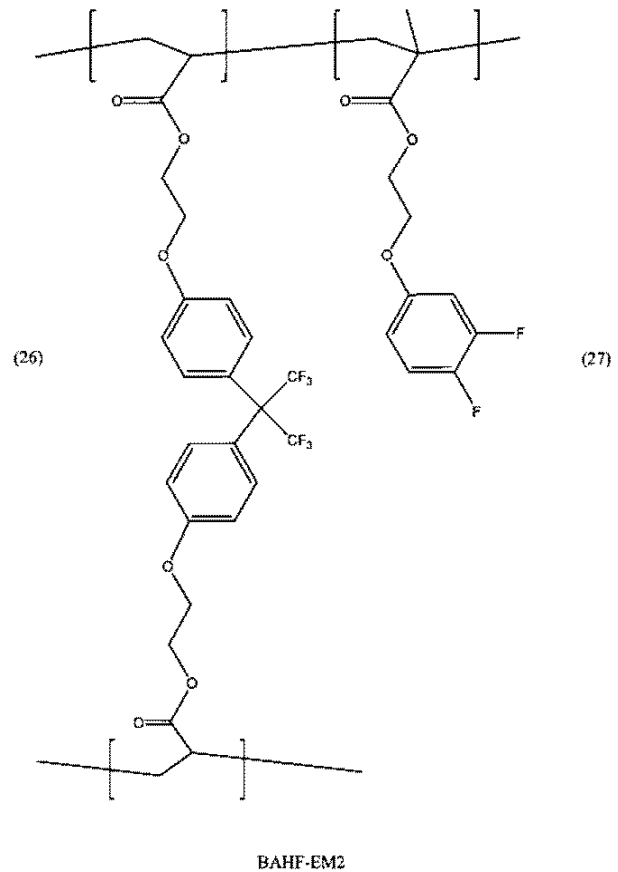
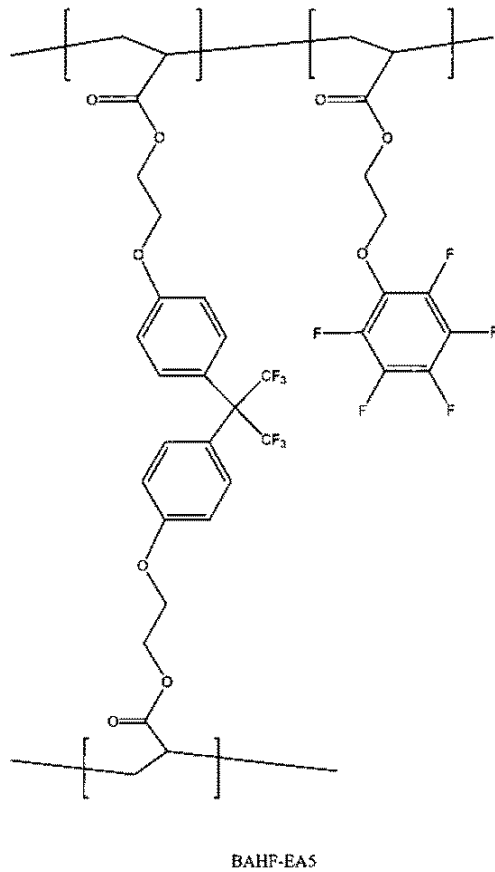
【0129】

＜実施例 17: BAHF と EM2 の樹脂前駆体組成物 (BAHF-EM2) の調製＞

上記実施例 12 の EA2 を、上記実施例 6 で得られた 2- (3, 4-ジフルオロフェノキシ) エチルメタクリレート (EM2) に変えて同様の処理を行い、光学用樹脂前駆体組成物を調製した (BAHF: EM2: HCPK = 90: 10: 0.5)。これは、光硬化後に下記一般式 (27) で表される構成単位を含むものとなる。さらに、BAHF: EM2: HCPK = 80: 20: 0.5 質量部の割合で同様の処理を行い、光学用樹脂前駆体組成物を調製した。

【0130】

【化 1 5】



10

20

【0131】

<実施例18：BAHFとEM1の樹脂前駆体組成物（BAHF-EM1）の調製>

上記実施例12のEA2を、上記実施例7で得られた2-（4-フルオロフェノキシ）エチルメタクリレート（EM1）に変えて同様の処理を行い、光学用樹脂前駆体組成物を調製した（BAHF：EM1：HCPK＝90：10：0.5）。これは、光硬化後に下

30

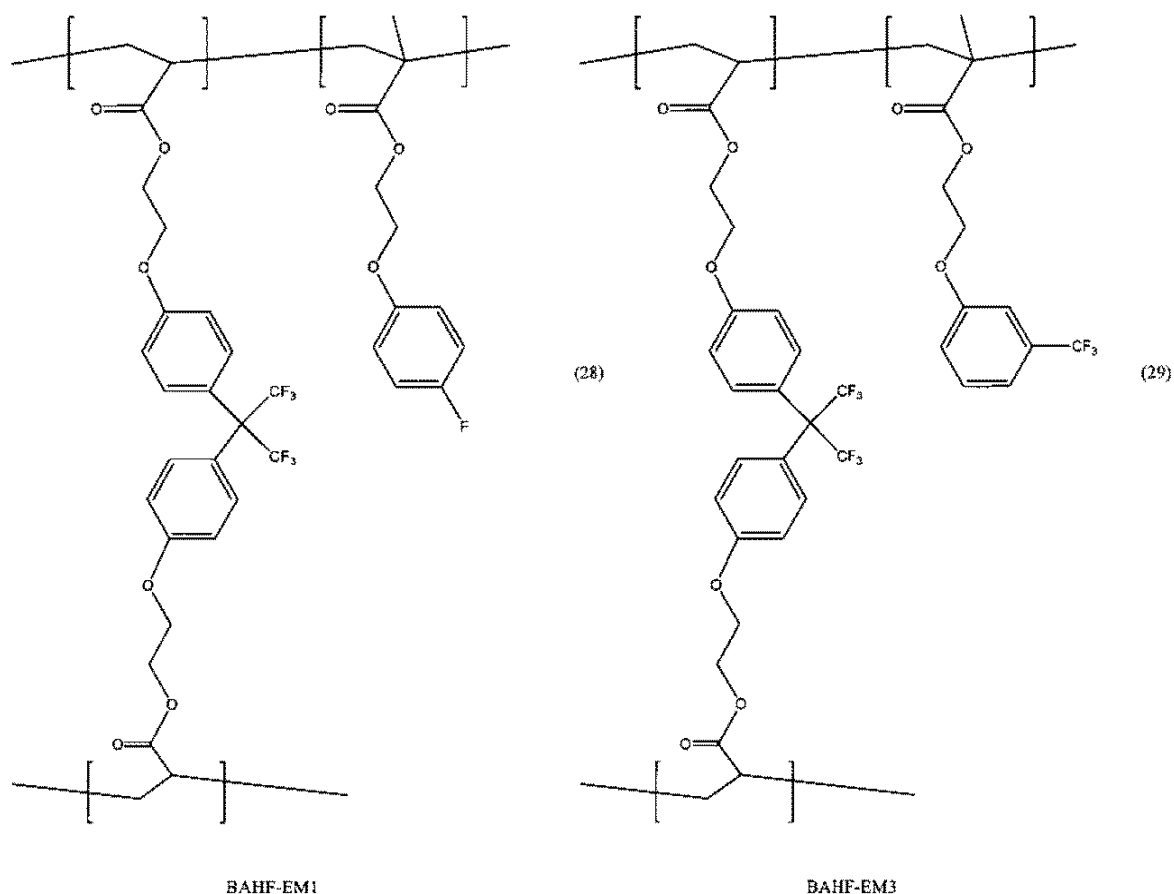
【0132】

<実施例19：BAHFとEA3の樹脂前駆体組成物（BAHF-EA3）の調製>

上記実施例12のEA2を、上記実施例8で得られた2-（3-トリフルオロメチルフェノキシ）エチルメタクリレート（EM3）に変えて同様の処理を行い、光学用樹脂前駆体組成物を調製した（BAHF：EM3：HCPK＝90：10：0.5）。これは、光硬化後に下記一般式（29）で表される構成単位を含むものとなる。

【0133】

【化 1 6】



【0134】

＜実施例 20：BAHFとEA0の樹脂前駆体組成物（BAHF-EA0）の調製＞

上記実施例 12 の EA2 を、下記一般式 (30) で表される既知の 2-フェノキシエチルアクリレート (EA0) (新中村化学製) に変えて同様の処理を行い、光学用樹脂前駆体組成物を調製した (BAHF:EA0:HCPK=90:10:0.5)。これは、光硬化後に下記一般式 (32) で表される構成単位を含むものとなる。

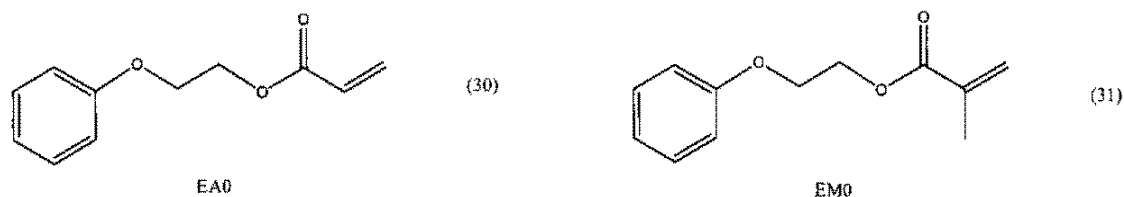
【0135】

＜実施例 21：BAHFとEM0の樹脂前駆体組成物（BAHF-EM0）の調製＞

上記実施例 1 で得られた 2-(3,4-ジフルオロフェノキシ)エチルアクリレート (EA2) を、下記一般式 (31) で表される既知の 2-フェノキシエチルメタクリレート (EM0) (新中村化学製) に変えて同様の処理を行い、光学用樹脂前駆体組成物を調製した (BAHF:EM0:HCPK=90:10:0.5)。これは、光硬化後に下記一般式 (33) で表される構成単位を含むものとなる。

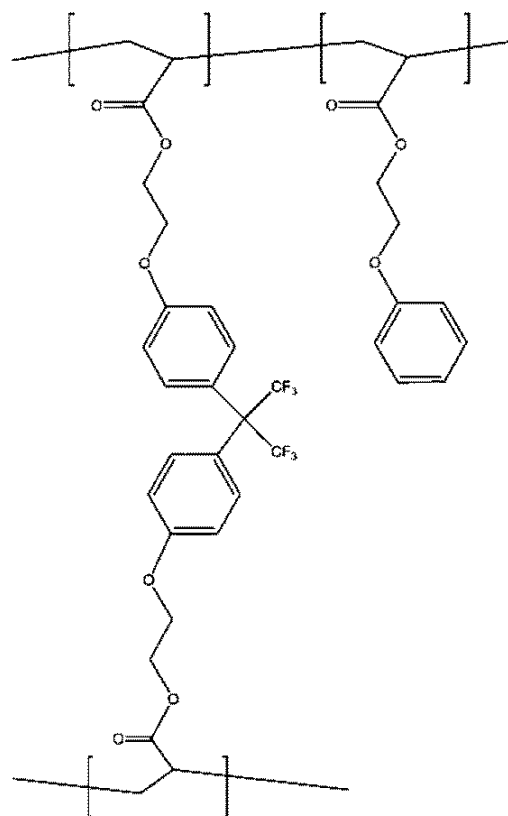
【0136】

【化 1 7】

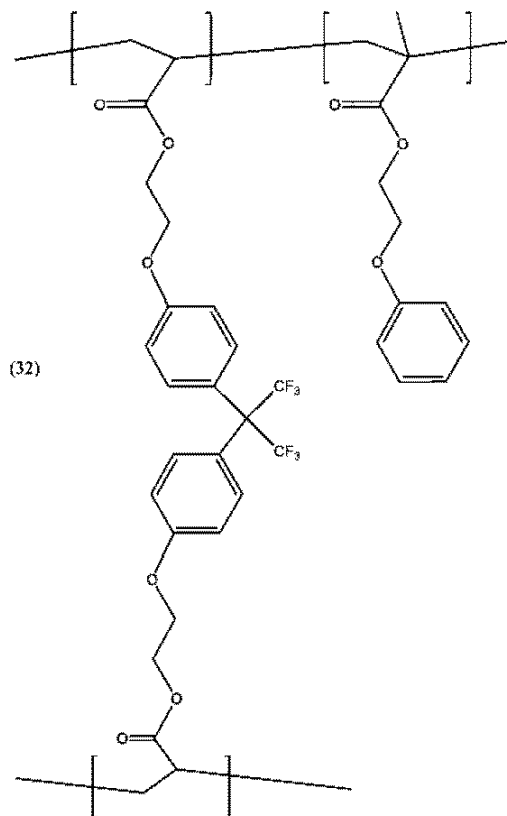


【0137】

【化 1 8】



BAHF-EA0



BAHF-EM0

【0138】

<実施例 2 2 : BAHF と EA 2 の樹脂前駆体組成物 (BAHF-EA 2-化合物 A) の調製>

屈折率調整成分として、1,6-ビス(アクリロイルオキシ)-2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロヘキサン(化合物 A)を加えて上記実施例 1 2 と同様の処理を行い、光学用樹脂前駆体組成物を調製した(BAHF:EA 0:化合物 A:HCPK=85:12:3:0.5)。さらに、BAHF:EM 2:化合物 A=85:12:3 質量部、及び 80:17:3 質量部として同様の処理を行い、それぞれの割合で光学用樹脂前駆体組成物を調製した。

【0139】

<実施例 2 3 : BAHF と EA 0 の樹脂前駆体組成物 (BAHF-EA 0-化合物 A) の調製>

屈折率調整成分として、1,6-ビス(アクリロイルオキシ)-2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロヘキサン(化合物 A)を加えて上記実施例 2 0 と同様の処理を行い、光学用樹脂前駆体組成物を調製した(BAHF:EA 0:化合物 A:HCPK=85:12:3:0.5)。さらに、BAHF:EA 0:化合物 A=85:12:3 質量部として同様の処理を行い、光学用樹脂前駆体組成物を調製した。

【0140】

<実施例 2 4 : BAHF と EM 0 の樹脂前駆体組成物 (BAHF-EM 0-化合物 A) の調製>

屈折率調整成分として、1,6-ビス(アクリロイルオキシ)-2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロヘキサン(化合物 A)を加えて上記実施例 2 1 と同様の処理を行い、光学用樹脂前駆体組成物を調製した(BAHF:EM 0:化合物 A:HCPK=85:12:3:0.5)。さらに、BAHF:EM 0:化合物 A=85:12:3 質量部として同様の処理を行い、光学用樹脂前駆体組成物を調製した。

【0141】

<比較例1：BAHFの樹脂前駆体組成物>

EA2を添加せずにBAHF：HCPK＝100：0.5の組成で同様の処理を行い、BAHFの光学用樹脂前駆体組成物（BAHF）を調製した。

【0142】

<光学用樹脂前駆体組成物の粘度測定>

[評価]

実施例12、14～17、20～24及び比較例1の光硬化前の光学用樹脂前駆体組成物について評価した。

【0143】

上記実施例12、14～17、20～24及び比較例1で調製した樹脂前駆体組成物の25℃における粘度を、粘度計（TVE-35H；東機産業株式会社製）を用いて計測した。これらの粘度測定の結果を下記表1に示す。

【0144】

【表1】

	組成比	粘度 (mPa・s)
実施例12	BAHF：EA2：HCPK	90：10：0.5 4110
		80：20：0.5 (1130)
		70：30：0.5 (400)
実施例14	BAHF：EA3：HCPK	90：10：0.5 4680
実施例15	BAHF：EA4：HCPK	90：10：0.5 4150
実施例16	BAHF：EA5：HCPK	90：10：0.5 4280
実施例17	BAHF：EM2：HCPK	90：10：0.5 (3770)
		80：20：0.5 (1290)
実施例20	BAHF：EA0：HCPK	90：10：0.5 3360
実施例21	BAHF：EM0：HCPK	90：10：0.5 3560
実施例22	BAHF：EA2：化合物A：HCPK	90：7：3：0.5 (4490)
		85：12：3：0.5 (2160)
		80：17：3：0.5 (1240)
実施例23	BAHF：EA0：化合物A：HCPK	90：7：3：0.5 (4040)
		85：12：3：0.5 (1910)
実施例24	BAHF：EM0：化合物A：HCPK	90：7：3：0.5 (4000)
		85：12：3：0.5 (1960)
比較例1	BAHF：HCPK	100：0.5 19800 (16500)

【0145】

なお、BAHFの粘度はロットにより相違する。

() 内の数値はBAHFロット1：粘度16500mPa・sの混合物、() 無しの数値はBAHFロット2：粘度19800mPa・sの混合物の測定結果である。

【0146】

上記結果から、BAHFの樹脂前駆体組成物に本実施例1、3～5（EA2、EA3、

EA4, EA5)、または本実施例6(EM2)及びEM0、及びEA0の添加剤を加えることによって、大幅に混合物の粘度が低減することがわかった。

上記表には示していないが、同様に本実施例2(EA1)および本実施例7, 8, 9, 10, 11(EM1, EM3, BA3, BA4, BA5)の添加剤についても、実施例1, 6と同等な粘度低減効果を確認した。

【0147】

＜実施例25：硬化物の作成(BAHF-EA2)＞

実施例12の光学用樹脂前駆体(BAHF-EA2)のうち、組成比がBAHF:EA2:HCPK=90:10:0.5の樹脂前駆体組成物に対し紫外線を照射して、厚さ5mmの樹脂組成物BAHF-EA2硬化物を作製した。紫外光照射は、365nmの紫外光を発生する高圧水銀ランプを備えた紫外光照射機(HOYA CANDEO OPTRONICS社製 UL-250)を使用して、すりガラス越しに、仮硬化として8mW/cm²で150秒(1200mJ/cm²)の照射を行った。さらに、すりガラスを外して8mW/cm²で75秒(600mJ/cm²)の照射を行った。なお、光源は365nmを含むものならメタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、LED等が使用可能である。次に、365nmの紫外光を発生するメタルハライドランプを備えた紫外光照射機(アイグラフィックス社製)を使用して、本硬化として31mW/cm²で233秒(約7000mJ/cm²)の照射を行った。

10

【0148】

＜実施例26：硬化物の作成(BAHF-EA0)＞

実施例22の光学用樹脂前駆体(BAHF-EA0-化合物A)にそれぞれ紫外線を照射して、厚さ5mmの樹脂組成物BAHF-EA0の硬化物を作製した。紫外光照射は、それぞれ、すりガラス越しに、仮硬化として8mW/cm²で75秒(600mJ/cm²)の照射を行った。さらに、すりガラスを外して8mW/cm²で150秒(1200mJ/cm²)の照射を行った。次に、365nmの紫外光を発生するメタルハライドランプを備えた紫外光照射機(アイグラフィックス社製)を使用して、本硬化として31mW/cm²で583秒(約18000mJ/cm²)の照射を行った。

20

【0149】

＜実施例27：硬化物の作成(BAHF-EM0)＞

実施例23の光学用樹脂前駆体(BAHF-EM0-化合物A)に、上記実施例22と同様の処理を行い、厚さ5mmの樹脂組成物BAHF-EM0の硬化物を作製した。

30

【0150】

＜比較例2：硬化物の作成(BAHF)＞

比較例1で調製した光学用樹脂前駆体組成物(BAHF)に紫外線を照射して、厚さ5mmの樹脂組成物BAHF硬化物を作製した。紫外光照射は、すりガラス越しに、仮硬化として8mW/cm²で150秒(1200mJ/cm²)の照射を行った。さらに、すりガラスを外して8mW/cm²で75秒(600mJ/cm²)の照射を行った。次に、365nmの紫外光を発生するメタルハライドランプを備えた紫外光照射機(アイグラフィックス社製)を使用して、本硬化として31mW/cm²で233秒(約7000mJ/cm²)の照射を行った。

【0151】

＜光学用樹脂前駆体組成物の屈折率測定＞

これら硬化物のg線, F線, d線に対する屈折率をカールツァイス・イエナ製屈折計(PR-2型)を用いて、22.5℃で測定した。その結果を下記表2に示す。

40

【0152】

【表 2】

	n _g	n _F	n _d	v _d
実施例25	1.5479	1.5391	1.5287	36.0
実施例26	1.5480	1.5394	1.5291	36.2
実施例27	1.5475	1.5388	1.5285	36.4
比較例2	1.5479	1.5390	1.5285	35.5

【0153】

また、図4に、実施例1から5で合成したEA1, EA2, EA3, EA4, EA5をそれぞれ添加物として、下記組成にてBAHFまたはBMHFに加えて上記と同様に調製した光学用樹脂前駆体組成硬化物の屈折率波長特性を示す。

10

組成比	アッベ数 v _d
BMHF : EA1 : HCPK (50 : 50 : 0.5質量部)	37.4
BMHF : EA2 : HCPK (50 : 50 : 0.5質量部)	38.0
BAHF : EA2 : HCPK (50 : 50 : 0.5質量部)	37.9
BAHF : EA3 : HCPK (50 : 50 : 0.5質量部)	37.8
BAHF : EA4 : HCPK (50 : 50 : 0.5質量部)	38.5
BAHF : EA5 : HCPK (50 : 50 : 0.5質量部)	38.9

【0154】

20

さらに、図5に、実施例6から8で合成したEM1, EM2, EM3をそれぞれ添加物として下記組成にてBAMFに加えて上記と同様に調製した光学用樹脂前駆体組成硬化物の屈折率波長特性を示す。

組成比	アッベ数 v _d
BMHF : EM1 : HCPK (50 : 50 : 0.5質量部)	37.9
BMHF : EM2 : HCPK (50 : 50 : 0.5質量部)	38.6
BMHF : EM3 : HCPK (50 : 50 : 0.5質量部)	38.5

【0155】

＜実施例28：回折光学素子の作成1＞

図1に示す第1回折光学要素（低屈折率高分散樹脂）1として上記実施例12において調製した光学用樹脂前駆体組成物のうちのBAHF : EA2 : HCPK (90 : 10 : 0.5質量部)の樹脂前駆体組成物と、第2回折光学要素（高屈折率低分散樹脂）2として調製したトリシクロデカンジメタノールジアクリレート（A-DCP）とジ（2-メルカプトジエチル）スルフィド（DMDS）（A-DCP : DMDS = 88 : 12）のマイケル付加反応物とHCPK (100 : 0.5質量部)の樹脂前駆体組成物とを用いて、回折光学素子を作成した。

30

【0156】

まず、図1に示す第1光学要素として調製した光学用樹脂前駆体組成物（低屈折率高分散樹脂）1として光学用樹脂前駆体組成物BAHF : EA2 : HCPK (90 : 10 : 0.5)をガラス基板に滴下した後、所定の金型を樹脂面に近接させて、樹脂厚が200 μmになる位置までガラス基板に近づけて樹脂を押し広げ紫外線を照射した。紫外光照射は、365 nmの紫外光を発生する高圧水銀ランプを備えた紫外光照射機（HOYA CANDEO OPTRONICS社製 UL-250）を使用して行った。このとき、すりガラス越しに、仮硬化として6 mW/cm²で167秒（1000 mJ/cm²）の照射を行った。さらに、すりガラスを外して7 mW/cm²で14秒（100 mJ/cm²）の照射を行った。なお、光源は365 nmを含むものならメタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、LED等が使用可能である。仮硬化後、金型から外し第1回折光学要素を作成した。なお、第1光学要素に用いた樹脂前駆体の粘度は3900 mPa・sと、十分に低く抑えられていた。

40

【0157】

次に、図1に示す第2光学要素として調製した光学用樹脂前駆体組成物（高屈折率低分

50

散樹脂) 2としてトリシクロデカンジメタノールジアクリレート (A-D C P) とジ (2-メルカプトジエチル) スルフィド (D M D S) (A-D C P : D M D S = 8 8 : 1 2 質量部) のマイケル付加反応物 : H C P K (1 0 0 : 0 . 5 質量部) の樹脂前駆体組成物を、成形した第1回折光学要素上に塗布した。そして、表面が平板形状に加工された金型を樹脂塗布面に近接させ、樹脂厚が3 0 0 μm になる位置までゆっくり下地レンズを近づけて樹脂を押し広げた後、紫外線を照射した。仮硬化として行った紫外線照射条件は第1光学要素の仮硬化の条件と同様であり、まず、すりガラス越しに、仮硬化として6 mW / c m²で1 6 7 秒 (1 0 0 0 m J / c m²) 照射し、すりガラスを外してさらに、7 mW / c m²で1 4 秒 (1 0 0 m J / c m²) 照射した。その後、樹脂から金型を離し、3 6 5 n mの紫外光を発生するメタルハライドランプを備えた紫外光照射機 (アイグラフィックス社製) を使用して、本硬化として2 0 mW / c m²で5 0 0 秒 (1 0 0 0 0 m J) の照射を行い、回折光学素子を成形した。なお、回折格子の格子高さは2 8 . 2 μm である。

【0 1 5 8】

<実施例 2 9 : 回折光学素子の作成 2 >

実施例 2 8 の低屈折率高分散用樹脂前駆体組成物 B A H F : E A 2 : H C P K (9 0 : 1 0 : 0 . 5 質量部) に変えて、実施例 2 2 において調製した B A H F : E A 2 : 化合物 A : H C P K (8 5 : 1 2 : 3 : 0 . 5 質量部) を用い、また実施例 2 8 の高屈折率低分散用樹脂前駆体組成物に変えて、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート (A-D C P) とジ (2-メルカプトジエチル) スルフィド (D M D S) (A-D C P : D M D S = 8 8 : 1 2 質量部) のマイケル付加反応物 : H C P K (1 0 0 : 0 . 5 質量部) を用い、A-D C P と D M D S とのマイケル付加反応物 (A-D C P : D M D S = 9 0 : 1 0) : H C P K (1 0 0 : 0 . 5 質量部) を用い、実施例 2 8 と同様の処理により回折光学素子を作成した。なお、回折格子の格子高さは2 8 . 1 μm である。また、第1光学要素に用いた樹脂前駆体の粘度は2 1 6 0 m P a · s と、十分低く抑えられていた。

【0 1 5 9】

<実施例 3 0 : 回折光学素子の作成 3 >

実施例 2 8 の低屈折率高分散用樹脂前駆体組成物 B A H F : E A 2 : H C P K (9 0 : 1 0 : 0 . 5 質量部) に変えて、実施例 2 3 の B A H F : E M 0 : 化合物 A : H C P K (8 5 : 1 2 : 3 : 0 . 5 質量部) を用い、また実施例 2 8 の高屈折率低分散用樹脂前駆体組成物に変えて、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート (A-D C P) とジ (2-メルカプトジエチル) スルフィド (D M D S) (A-D C P : D M D S = 8 8 : 1 2 質量部) のマイケル付加反応物 : H C P K (1 0 0 : 0 . 5 質量部) を用い、実施例 2 8 と同様の処理により回折光学素子を作成した。なお、回折格子の格子高さは2 8 . 8 μm である。また、第1光学要素に用いた樹脂前駆体の粘度は1 9 6 0 m P a · s であり、十分低く抑えられていた。

【0 1 6 0】

<比較例 3 : 回折光学素子の作成 4 >

実施例 2 8 の樹脂前駆体組成物 B A H F : E A 2 : H C P K (9 0 : 1 0 : 0 . 5 質量部) に変えて、比較例 1 の光学用樹脂前駆体組成物 B A H F : H C P K (1 0 0 : 0 . 5 質量部) を用い、実施例 2 8 と同様の処理により回折光学素子を作成した。なお、回折格子の格子高さは2 7 . 9 μm であった。

【0 1 6 1】

上記結果から、屈折率が低く分散が高い光学用樹脂前駆体組成物である B A H F に、一般式 (1) で示される本実施様態の添加剤を加えることによって、光学用樹脂前駆体組成物の粘度が大幅に低減し、回折光学素子の加工に際し、問題なく精緻なレリーフパターンを得ることができた。また、本実施例 2 ~ 8 の添加剤についても、粘度を低減する効果は実施例 1 と同様であり、回折光学素子の加工に際し、問題なく精緻なレリーフパターンを得ることができることを確認した。一方、上述の実施例と同様の方法で回折光学素子の作成を試みた結果、比較例 1 の樹脂前駆体組成物については、金型で樹脂を押し広げる工程において一般式 (1) で示される添加剤を加えた光学樹脂前駆体組成物を用いた成形工程

と比べて、金型を樹脂に接触させる速度を十分に低くおさえない限り泡が混入した。

【0162】

実施例28から30及び比較例3で作製した各回折光学素子のフレア量についてスカラー計算を行った。図6に、光の波長とフレア量との関係についてのグラフを示した。図6の横軸は光の波長（nm）、縦軸は、1次回折光に対する、ゼロ次回折光と2次回折光の和の比を（％）で示している。

【0163】

図6の点線はそれぞれ、上記実施例12, 22, 24の光学樹脂前駆体組成物を用いて作成した回折光学素子のフレア量を示している。また、図6の実線は、上記比較例2の光学樹脂前駆体組成物を用いて作成した回折光学素子のフレア量を示している。

10

【0164】

図示するように、低屈折率高分散特性を有する光学用樹脂化合物に本実施様態の（メタ）アクリレート化合物添加剤を加えても、BAHFのみの場合と比較してフレアの発生量には殆ど変化が無かった。また、一般式（1）で表される化合物の1つである、EMOの添加物を加えても、フレア発生量には殆ど変化が無かった。

【0165】

実施例28から30では、高屈折率低分散樹脂としてADC PとDMDSとの共重合体を用いたが、これに限られるものではない。高屈折率低分散樹脂として、例えば、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、デカンジオールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートなどをを用いることができる。高屈折率低分散側の樹脂は、図4や図5等にした屈折率特性に合わせて、適宜選択・調合して使用できる。例えば、フッ素の配合比が高く屈折率が全体として低くなる樹脂に対しては、相手方の高屈折率低分散樹脂として屈折率を抑えた材料を選択すればよい。

20

【0166】

また、本実施様態の（メタ）アクリレート化合物を添加することにより低屈折率高分散樹脂の粘度を低下させて加工特性を向上させるのみならず、選択した高屈折率低分散樹脂の挙動に合わせて、本発明の実施様態の添加剤である（メタ）アクリレート化合物の種類の選択および添加量の調整により、波長に対する屈折率挙動調整の自由度が増し、より精度の高い波長－屈折率挙動の制御が可能となるため、さらなるフレア光低減効果が期待できる。

30

【0167】

＜回折光学素子の熱特性評価＞

実施例28から30、および比較例3で用いた低屈折高分散樹脂および高屈折率低分散樹脂の物性を以下に示す。なお、上述のとおり、回折格子の厚みは第1回折光学素子が200 μm、第2回折光学素子が300 μmである。また、回折格子高さは約28 μmである。

【0168】

（実施例28）

○第1回折光学要素（低屈高分散）

40

・BAHF：EA2：HCPK＝（90：10：0.5質量部）の硬化物

硬化物貯蔵弾性率：110（MPa、@100℃）

硬化物線膨張係数： 1.0×10^{-4} （1/K、25－70℃）

○第2回折光学要素（高屈低分散）

・ADC P：DMDS（88：12質量部）のマイケル付加反応物：HCPK＝（1

00：0.5質量部）の硬化物

硬化物貯蔵弾性率：91（MPa、@100℃）

硬化物線膨張係数： 1.0×10^{-4} （1/K、25－70℃）

【0169】

（実施例29）

50

○第1回折光学要素（低屈高分散）

- ・BAHF：EA2：化合物A：HCPK＝（85：12：3：0.5質量部）
硬化物貯蔵弾性率：34（MPa、@100℃）
硬化物線膨張係数： 1.8×10^{-4} （1/K、25－70℃）

○第2回折光学要素（高屈低分散）

- ・ADC P：DMDS（90：10質量部）のマイケル付加反応物：HCPK＝（100：0.5質量部）
硬化物貯蔵弾性率：177（MPa、@100℃）
硬化物線膨張係数： 0.9×10^{-4} （1/K、25－70℃）

【0170】

10

（実施例30）

○第1回折光学要素（低屈高分散）

- ・BAHF：EMO：化合物A：HCPK＝（85：12：3：0.5質量部）
硬化物貯蔵弾性率：48（MPa、@100℃）
硬化物線膨張係数： 1.1×10^{-4} （1/K、25－70℃）

○第2回折光学要素（高屈低分散）

- ・ADC P：DMDS（83：17質量部）のマイケル付加反応物：HCPK（100：0.5質量部）
硬化物貯蔵弾性率：90（MPa、@100℃）
硬化物線膨張係数： 1.1×10^{-4} （1/K、25－70℃）

20

【0171】

（比較例3）

○第1回折光学要素（低屈高分散）

- ・BAHF：EA2：化合物A：HCPK＝（85：12：3：0.5質量部）
硬化物貯蔵弾性率：34（MPa、@100℃）
硬化物線膨張係数： 1.8×10^{-4} （1/K、25－70℃）

○第2回折光学要素（高屈低分散）

- ・ADC P：DMDS（80：20）のマイケル付加反応物：HCPK（100：0.5質量部）
硬化物貯蔵弾性率：8（MPa、@100℃）
硬化物線膨張係数： 2.5×10^{-4} （1/K、25－70℃）

30

【0172】

実施例28から30、および比較例3で作成した4種類回折光学素子の表面にそれぞれ真空蒸着法により、多層膜からなる無機酸化物を成膜し、反射防止膜を形成した。その結果、線膨張係数が 2.0×10^{-4} （1/K、25℃－70℃）以下である実施例28から30の樹脂を用いて作成された回折光学素子においては、膜にクラックが発生せず、良好な反射防止特性を有する膜を成膜できた。また、100℃における貯蔵弾性率が50MPa以上である硬化物を第2回折光学要素とする実施例28から30の回折光学素子は、耐熱試験、温度サイクル試験、耐湿試験などの環境試験を行っても、膜に皺が入る事が無かった。これは、加熱や吸湿により貯蔵弾性率が多少低下しても、実施例28から30においては、空気層に最も近い樹脂（第2光学要素）の100℃における貯蔵弾性率が90MPa以上と高いため、膜の応力による樹脂表面の変形を抑制できている事を意味する。

40

【0173】

一方、比較例3で作成した回折光学素子で同様の環境試験を行うと、膜に皺が入ってしまうという問題が生じた。これは、比較例3の第2回折光学要素の100℃における貯蔵弾性率が8MPaと低い為、膜の持つ応力により樹脂表面が変形した結果であると考えられる。

【0174】

なお、第2光学要素に100℃における貯蔵弾性率が19MPaの樹脂を用いた場合は、環境試験後に皺の入らない反射防止膜の形成が可能であった。従って、第2回折光学要

50

素樹脂の100℃における貯蔵弾性率は、少なくとも19MPa以上であれば反射防止膜の成膜は可能である。しかし、回折光学要素の大きさ（回折光学要素面の面積）や回折光学要素面内の樹脂硬化状態分布バラツキの影響を考慮すると貯蔵弾性率はより高い方が好ましく、安全係数を掛け合わせ、50MPa以上であることが望ましい。

【0175】

実施例28から30の回折光学素子では第2光学要素の厚さが場所によらず一定、すなわち等厚となっているが、半径方向の位置に応じ第2光学要素の厚さを変えて非球面形状にする事も可能である。回折光学素子の機能に加えて第2光学要素に非球面レンズ機能を持たせる事で、光学系の小型軽量化に更に大きな寄与をする事が可能になる。非球面レンズにする場合、第2回折光学要素の樹脂厚差は通常の場合の複合非球面レンズにおける樹脂厚差と同程度であれば良く、具体的には最も厚い部分と最も薄い部分の樹脂厚差は10μm以上1500μm以下とすればよい。この様に第2光学要素の樹脂厚を場所により変えると、表面に多層膜を成膜する際のクラックの発生や環境試験における皺の発生のリスクが高まる傾向にある。しかし、本発明の第1回折光学要素と第2回折光学要素の線膨張係数はともに 2.0×10^{-4} （1/K、25℃-70℃）以下と低く、かつ第2回折光学素子の100℃における貯蔵弾性率は50MPa以上と高い為、第2回折光学要素の厚さを変えて非球面形状にしても、膜のクラックや皺などの不具合の無い、耐環境性の高い光学素子を作製する事が可能である。さらに、線膨張係数を 1.2×10^{-4} （1/K、25℃-70℃）以下とすれば、1000μm以上の樹脂厚差を有する球面もしくは非球面レンズ形状を有する回折光学要素を安定して成形することが可能となる。

【0176】

以上の結果から、本発明の実施様態の添加剤によれば、光学特性を損なうことなく、加工特性を向上させることができる。

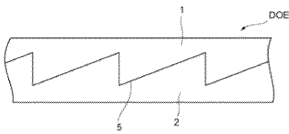
【符号の説明】

【0177】

1：第1回折光学要素、2：第2回折光学要素1、5：レリーフパターン、51：撮像装置、52：カメラボディ、53：レンズ鏡筒、54：撮像レンズ、55：センサチップ。

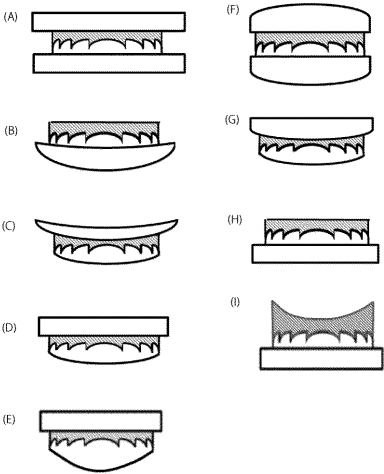
【図 1】

図 1



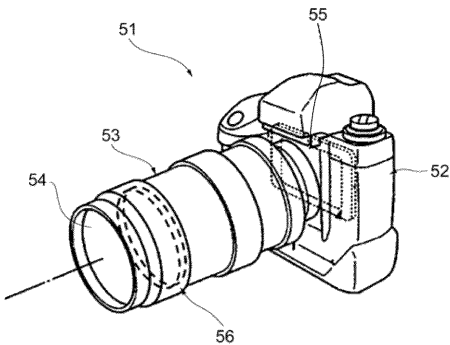
【図 2】

図 2



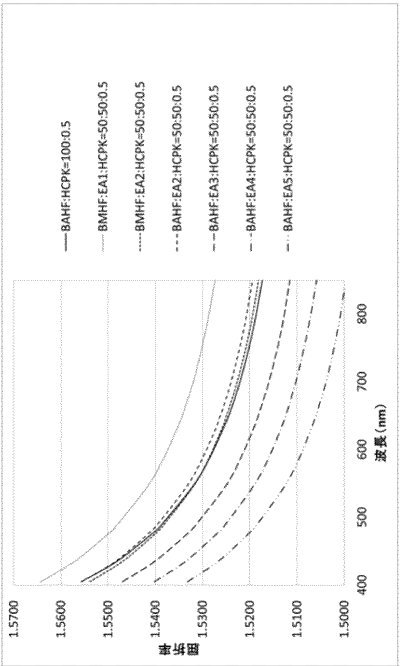
【図 3】

図 3



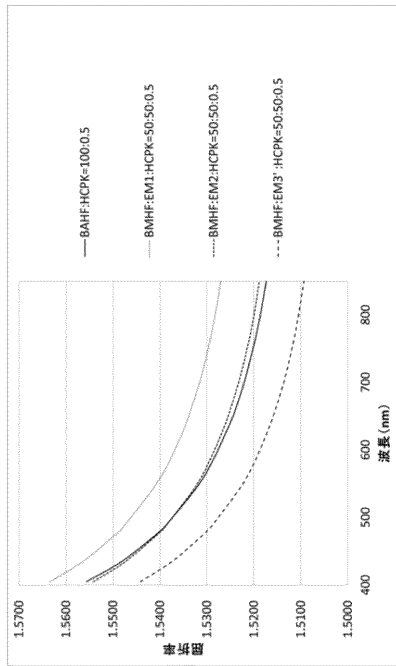
【図 4】

図 4



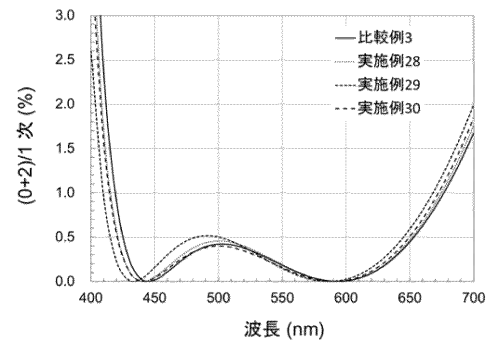
【図 5】

図 5



【図 6】

図 6



フロントページの続き

(72)発明者 中村 徹
東京都港区港南二丁目15番3号 株式会社ニコン内

審査官 二星 陽帥

(56)参考文献 国際公開第2011/010633 (WO, A1)
国際公開第2006/068137 (WO, A1)
国際公開第2016/031249 (WO, A1)
特開2010-007004 (JP, A)
特開2013-204034 (JP, A)
特開2016-098248 (JP, A)
特開2014-108983 (JP, A)
特開2013-227392 (JP, A)
特開2010-037525 (JP, A)
特開平01-234406 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 220/20
C08F 220/22
C08F 220/30
G02B 1/04
G02B 5/18
CAplus/REGISTRY (STN)