



(21) 申请号 202011349667.4

(22) 申请日 2020.11.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112946801 A

(43) 申请公布日 2021.06.11

(30) 优先权数据
2019-213739 2019.11.26 JP

(73) 专利权人 佳能株式会社
地址 日本东京

(72) 发明人 松本真持

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038
专利代理师 宋岩

(51) Int.Cl.

G02B 5/18 (2006.01)

G02B 1/04 (2006.01)

G02B 27/42 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 108780166 A, 2018.11.09

CN 110483700 A, 2019.11.22

CN 1338052 A, 2002.02.27

JP 2017215473 A, 2017.12.07

WO 2017179476 A1, 2017.10.19

WO 2018134871 A1, 2018.07.26

审查员 林兰兰

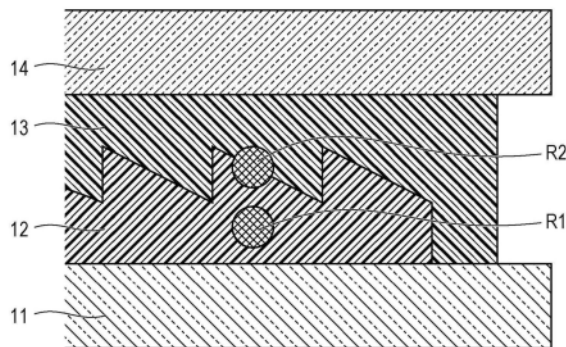
权利要求书2页 说明书14页 附图4页

(54) 发明名称

衍射光学元件及其生产方法、光学设备和图像拾取装置

(57) 摘要

本发明公开了衍射光学元件及其生产方法、光学设备和图像拾取装置。衍射光学元件包括堆叠在第一基板上的两个树脂层。两个树脂层中的一个包含硫醇基团和硫化物基团的第一树脂的固化制品,该固化制品具有衍射光栅形状。另一个是第二树脂的固化制品,该固化制品具有衍射光栅形状。当通过激光拉曼光谱法执行测量时, $\alpha < \beta$, 其中 α 是第一区域中的与硫醇基团对应的峰的强度和与硫化物基团对应的峰的强度的比率,该第一区域不包含第一树脂与第二树脂的固化制品之间的界面,并且 β 是包含该界面的第二区域中的与硫醇基团对应的峰的强度和与硫化物基团对应的峰的强度的比率。



1. 一种衍射光学元件,其特征在于,包括:
第一基板;以及
两个树脂层,所述两个树脂层被堆叠在第一基板上,
其中,所述两个树脂层中的一个是具有衍射光栅形状并包含硫醇基团和硫化物基团的第一树脂层,
其中,所述两个树脂层中的另一个是具有衍射光栅形状的第二树脂层,
其中,当通过激光拉曼光谱法执行测量时, $\alpha < \beta$,其中 α 是第一树脂层的第一区域中的与所述硫化物基团对应的峰的强度和与所述硫醇基团对应的峰的强度的比率,所述第一区域不包含第一树脂层与第二树脂层之间的界面,并且 β 是第二区域中的与所述硫化物基团对应的峰的强度和与所述硫醇基团对应的峰的强度的比率,所述第二区域包含第一树脂层与第二树脂层之间的界面,所述第二区域小于所述两个树脂层的总厚度,
其中, α 和 β 满足以下关系:
 $0.2 \leq \alpha/\beta \leq 0.8$ 。
2. 根据权利要求1所述的衍射光学元件,
其中,第一树脂层包括含异氰脲酸酯的树脂的固化制品。
3. 根据权利要求1所述的衍射光学元件,
其中,第二树脂层包括含有具有苯环的丙烯酸酯的树脂的固化制品。
4. 根据权利要求3所述的衍射光学元件,
其中,第二树脂层包括含有茚和/或二苯醚的树脂的固化制品。
5. 根据权利要求1所述的衍射光学元件,
其中,第一树脂层具有1GPa或更大且3GPa或更小的弹性模量。
6. 根据权利要求1所述的衍射光学元件,
其中,第一树脂层具有比第二树脂层高的折射率,并且第一树脂层具有比第二树脂层高的阿贝数。
7. 根据权利要求1所述的衍射光学元件,
其中,所述衍射光学元件还包括第二基板,
其中,所述两个树脂层被部署在第一基板和第二基板之间。
8. 一种光学设备,其特征在于,包括:
壳体;以及
光学系统,所述光学系统在所述壳体中包括多个透镜,
其中,所述多个透镜中的至少一个是根据权利要求1所述的衍射光学元件。
9. 一种图像拾取装置,其特征在于,包括:
壳体;
光学系统,所述光学系统在所述壳体中包括多个透镜;以及
图像拾取元件,所述图像拾取元件接收穿过所述光学系统的光,
其中,所述多个透镜中的至少一个是根据权利要求1所述的衍射光学元件。
10. 根据权利要求9所述的图像拾取装置,
其中,所述图像拾取装置是相机。
11. 一种用于生产衍射光学元件的方法,其特征在于,包括:

通过在第一基板上部署含硫醇基团的第一树脂组合物来形成具有衍射光栅形状并包含硫醇基团和硫化物基团的第一树脂层;以及

通过在所述第一树脂层上部署第二树脂组合物来形成具有衍射光栅形状的第二树脂层,

其中,在形成第二树脂层时,第二树脂组合物被固化以满足 $\alpha < \beta$,其中 α 是第一树脂层的第一区域中的与所述硫化物基团对应的峰的强度和与所述硫醇基团对应的峰的强度的比率,所述第一区域不包含第一树脂层与第二树脂层之间的界面,并且 β 是第二区域中的与所述硫化物基团对应的峰的强度和与所述硫醇基团对应的峰的强度的比率,所述第二区域包含第一树脂层与第二树脂层之间的界面,所述第二区域小于所述两个树脂层的总厚度,所述峰是通过激光拉曼光谱法测得的,

其中, α 和 β 满足以下关系:

$$0.2 \leq \alpha/\beta \leq 0.8。$$

12.根据权利要求11所述的方法,

其中,在形成第一树脂层时,第一树脂层的具有衍射光栅形状的表面处的固化程度为50%或更大且80%或更小。

13.根据权利要求11所述的方法,

其中,第一树脂组合物包含具有至少三个硫醇基团的化合物和具有至少三个烯属不饱和基团的化合物。

14.根据权利要求13所述的方法,

其中,所述具有至少三个烯属不饱和基团的化合物包含脂肪族乙烯基团。

15.根据权利要求11所述的方法,

其中,第二树脂组合物包含芳香环。

16.根据权利要求15所述的方法,

其中,第二树脂组合物包含丙烯酸苄酯和/或丙烯酸苯氧乙酯。

衍射光学元件及其生产方法、光学设备和图像拾取装置

技术领域

[0001] 本公开涉及用于相机和便携式摄像机的衍射光学元件以及用于生产衍射光学元件的方法。本公开还涉及包括衍射光学元件的光学设备和图像拾取装置。

背景技术

[0002] 迄今为止,已知包含具有不同光学特性的两个树脂的衍射光学元件作为用于透镜等的衍射光学元件。

[0003] 日本专利公开No.2005-107298公开了一种衍射光学元件,该衍射光学元件是用由具有脂肪族环的丙烯酸酯(acrylate)的硫醇-烯(thiol-ene)反应产物构成的紫外固化树脂和由具有多个苯环的丙烯酸酯和含氟丙烯酸酯构成的紫外固化树脂制成的。

发明内容

[0004] 根据本公开的第一方面,一种衍射光学元件包括:第一基板;以及两个树脂层,两个树脂层被堆叠在第一基板上,其中,两个树脂层中的一个是具有衍射光栅形状并包含硫醇基团和硫化物基团的第一树脂层,其中,两个树脂层中的另一个是具有衍射光栅形状的第二树脂层,其中,当通过激光拉曼光谱法执行测量时, $\alpha < \beta$,其中 α 是第一树脂层的第一区域中的与硫醇基团对应的峰的强度和与硫化物基团对应的峰的强度的比率,该第一区域不包含第一树脂层与第二树脂层之间的界面,并且 β 是第二区域中的与硫醇基团对应的峰的强度和与硫化物基团对应的峰的强度的比率,该第二区域包含第一树脂层与第二树脂层之间的界面,该第二区域小于两个树脂层的总厚度。

[0005] 根据本公开的第二方面,一种光学设备包括:壳体;以及光学系统,该光学系统在该壳体中包括多个透镜,其中,多个透镜中的至少一个是如第一方面指定的衍射光学元件。

[0006] 根据本公开的第三方面,一种图像拾取装置包括:壳体;光学系统,该光学系统在该壳体中包括多个透镜;以及图像拾取元件,该图像拾取元件接收穿过光学系统的光,其中,多个透镜中的至少一个是如第一方面指定的衍射光学元件。

[0007] 根据本公开的第四方面,一种用于生产衍射光学元件的方法包括:通过在第一基板上部署含硫醇基团的第一树脂组合物来形成具有衍射光栅形状的第一树脂层;以及通过在第一树脂层上部署第二树脂组合物来形成具有衍射光栅形状的第二树脂层,其中,在形成第二树脂层中,第二树脂组合物被固化以满足 $\alpha < \beta$,其中 α 是第一树脂层的第一区域中的与硫醇基团对应的峰的强度和与硫化物基团对应的峰的强度的比率,该第一区域不包含第一树脂层与第二树脂层之间的界面,并且 β 是第二区域中的与硫醇基团对应的峰的强度和与硫化物基团对应的峰的强度的比率,该第二区域包含第一树脂层与第二树脂层之间的界面,该第二区域小于两个树脂层的总厚度,这些峰是通过激光拉曼光谱法测得的。

[0008] 根据以下参考附图对示例性实施例的描述,本公开的更多特征将变得清楚。

附图说明

- [0009] 图1A和图1B是根据本公开的实施例的衍射光学元件的示意图。
- [0010] 图2是根据本公开的实施例的用于评估衍射光学元件的方法的示意图。
- [0011] 图3A至图3E是根据本公开的实施例的用于生产衍射光学元件的方法的示意图。
- [0012] 图4是根据本公开的实施例的衍射光学元件的示意图。
- [0013] 图5是根据本公开的实施例的图像拾取装置的示意图。

具体实施方式

[0014] 衍射光学元件

[0015] 第一实施例

[0016] 下面将参考附图来描述用于实施本公开的实施例。图1A和图1B是图示根据第一实施例的衍射光学元件20的示意性截面图。如图1A中图示的,衍射光学元件20可以包括堆叠在第一基板11上的第一树脂的固化制品12和第二树脂的固化制品13。下文中,为了便于说明,第一树脂的固化制品也可以被称为第一树脂层,并且第二树脂的固化制品也可以被称为第二树脂层。第一树脂的固化制品12和第二树脂的固化制品13可以以第二树脂的固化制品13和第一树脂的固化制品12的次序堆叠在第一基板11上。如图1B中图示的,可以使用第二基板14被设置在第二树脂的固化制品13上并且两种树脂的固化制品被插入在第一基板11和第二基板14之间的结构。

[0017] 基板

[0018] 可用于第一基板11和第二基板14的材料示例包括透明树脂和透明玻璃。作为第一基板11和第二基板14的材料,可以使用玻璃。可以使用的玻璃的示例包括以硅酸盐玻璃、硼硅酸盐玻璃和磷酸盐玻璃为代表的通用光学玻璃、二氧化硅玻璃和玻璃陶瓷。

[0019] 第一基板11和第二基板14中的每个可以具有任何形状。基板的与树脂的固化制品接触的表面的形状可以选自例如凹球面形状、凸球面形状、轴对称非球面形状和平面形状。第一基板11的与第一树脂的固化制品12接触的表面的形状可以与第二基板14的与第二树脂的固化制品13接触的表面的形状相同。每个基板的外部形状可以是圆形的。

[0020] 树脂的固化制品

[0021] 堆叠在第一基板11上的两个树脂层(第一树脂的固化制品12和第二树脂的固化制品13)中的每个具有衍射光栅形状。衍射光栅形状是指连续地设置多个衍射光栅的形状。光栅形状是倾斜表面15A和壁表面15B的重复图案,该倾斜表面15A从衍射光学元件20的中心朝着外圆周在径向方向上缓慢地倾斜,该壁表面15B在预定位置处在倾斜的相反方向上陡峭地延伸。重复图案的间隔从中心朝着外圆周连续地减小。步进(step)几乎相等。

[0022] 第一树脂的固化制品12和第二树脂的固化制品13是透明树脂的固化制品,这些固化制品具有不同的光学特性。可以设计折射率和阿贝数以使得衍射光学元件20具有期望的光学特性。为了在宽波长范围内获得高衍射效率,第一树脂的固化制品12和第二树脂的固化制品13中的一个可以具有低折射率和高色散(dispersion),并且另一个可以具有高折射率和低色散。这里使用的低折射率和高折射率是指第一树脂的固化制品12和第二树脂的固化制品13的折射率(d 线的折射率 n_d)之间的相对关系。类似地,高色散和低色散是指第一树脂的固化制品12和第二树脂的固化制品13的色散特性(阿贝数 v_d)之间的相对关系。具体

地,第一树脂的固化制品12相对于第二树脂的固化制品13具有高折射率和低色散的事实表明以下关系被满足: $nd_1 > nd_2$ 且 $v_1 > v_2$,其中 nd_1 是第一树脂的固化制品12的折射率, v_1 是第一树脂的固化制品12的阿贝数, nd_2 是第二树脂的固化制品13的折射率,并且 v_2 是第二树脂的固化制品13的阿贝数。

[0023] 第一树脂的固化制品12是通过固化由光固化树脂或热固性树脂构成的第一树脂组合物12a而获得的固化制品,并且包含硫醇基团(thiol group)。

[0024] 第一树脂组合物12a中的含硫醇基团的化合物(A)的非限制示例包括4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷、4,8-双(巯基甲基)-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、4,7-双(巯基甲基)-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷和5,7-双(巯基甲基)-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷。也可以使用通过使用已知方法对这些化合物进行低聚反应而获得的低聚物。从实现第一树脂的固化制品12的高折射率和低色散的观点来看,第一树脂组合物12a中的化合物(A)的百分比优选地在以质量计的40%或更大且以质量计的80%或更小的范围内。当化合物(A)的百分比小于以质量计的40%时,树脂的固化制品可能具有低硫含量,从而无法获得高折射率或低色散。化合物(A)的百分比更优选地在以质量计的50%或更大至以质量计的70%或更小的范围内。

[0025] 第一树脂组合物12a可以包括含烯属(ethylenically)不饱和基团的化合物(B)。作为含烯属不饱和基团的化合物(B),从实现第一树脂的固化制品12的高折射率和低色散的观点来看,可以使用不包含芳香环(aromatic ring)的烯化合物,并且该烯化合物可以包含脂肪族乙烯基团(aliphatic vinyl group)。其具体示例包括诸如三烯丙基异氰脲酸酯、三烯丙基氰尿酸酯、乙氧基化异氰脲酸三丙烯酸酯、四烯丙氧基乙烷和氢化偏苯三酸酯三烯丙酯这样的烯丙基化合物。其更多示例包括诸如低聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯和2,2'-硫代二甘硫醇二(甲基)丙烯酸酯这样的(甲基)丙烯酸化合物。这些化合物可以被单独使用或组合地作为混合物使用。从实现第一树脂的固化制品12的高折射率的观点来看,第一树脂的固化制品可以包含异氰脲酸酯(isocyanurate)。因此,作为第一树脂组合物12a中包含的化合物(B),可以使用三烯丙基异氰脲酸酯或三烯丙基氰尿酸酯。第一树脂组合物12a中的化合物(B)的百分比优选地在以质量计的20%或更大且以质量计的60%或更小的范围内,更优选地在以质量计的30%或更大且以质量计的50%或更小的范围内。

[0026] 第一树脂组合物12a可以包含具有至少两个硫醇基团的化合物(A)和具有至少两个烯属不饱和基团的化合物(B)。从增大第一树脂的固化制品12的机械强度的观点来看,第一树脂组合物12a可以包含具有至少三个硫醇基团的化合物(A)和具有至少三个烯属不饱和基团的化合物(B)。

[0027] 第一树脂组合物12a可以包含除了化合物(A)或化合物(B)之外的成分,只要光学特性不明显受损。这种成分的示例包括溶剂、聚合引发剂、表面活性剂、交联剂、聚合物成分、抗氧化剂和聚合抑制剂。

[0028] 第一树脂的固化制品12可以包含碳原子、氧原子和硫原子作为构成原子。基于这些构成原子的总数,硫原子的百分比优选地在5at%或更大且35at%或更小的范围内。从实现高折射率和低色散的观点来看,硫原子的百分比更优选地在10at%或更大且25at%或更

小的范围内。可以例如用能量色散X射线光谱仪(EDS)测量硫原子的百分比。

[0029] 第一树脂的固化制品12优选地具有1GPa或更大且3GPa或更小的弹性模量。大于3GPa的弹性模量可能导致第一树脂的固化制品的脆性减小。小于1GPa的弹性模量可能由于光栅变形而导致衍射效率减小。第一树脂的固化制品12更优选地具有1.3GPa或更大且2.0GPa或更小的弹性模量。

[0030] 第二树脂的固化制品13是通过固化由光固化树脂或热固性树脂构成的第二树脂组合物13a而获得的固化制品。

[0031] 第二树脂组合物13a可以包括含烯属不饱和基团的化合物(C)。从增大第二树脂的固化制品13的衍射效率的观点来看,化合物(C)可以是含芳香环的材料。化合物(C)的具体示例包括诸如(低聚)乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、(低聚)丙氧基双酚A二(甲基)丙烯酸酯、(低聚)乙氧基邻苯基苯酚(甲基)丙烯酸酯、9,9-双{4-[2-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基]苯基}茱、9,9-双(4-烯丙氧基苯基)茱和邻苯二甲酸双[2-(甲基)丙烯酰氧基乙基]酯这样的(甲基)丙烯酸酯化合物;诸如邻苯二甲酸二烯丙酯、二烯丙基萘2,3-二羧酸、二烯丙基萘-2,6-二羧酸和二烯丙基二苯酯这样的烯丙基化合物;丙烯酸3-苯氧基苄酯、丙烯酸邻苯基苯氧基乙酯;以及诸如双酚A、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)苯基)茱和9,9-双(4-羟基-3-苯基)茱这样的通过芳香二醇化合物的聚碳酸酯或聚酯而获得的热塑性树脂。这些化合物可以被单独使用或组合地作为混合物使用。从增大第二树脂的固化制品13的机械强度的观点来看,化合物(C)可以包含茱(fluorene)或二苯醚(diphenyl ether)。从增大将在下面描述的第一树脂与第二树脂之间的界面粘附的观点来看,化合物(C)可以包含丙烯酸苄酯(benzyl acrylate)或丙烯酸苯氧乙酯(phenoxyethyl acrylate)。

[0032] 第二树脂组合物13a可以包含除了化合物(C)之外的成分,只要光学特性不明显受损。这种成分的示例包括溶剂、聚合引发剂、表面活性剂、交联剂、聚合物成分、抗氧化剂和聚合抑制剂。

[0033] 第一树脂的固化制品与第二树脂的固化制品之间的界面

[0034] 第一树脂的固化制品12包含硫化物(sulfide)基团。在第一树脂的固化制品的厚度方向上,硫化物基团含量可以不同。位于第一树脂的固化制品12中并且不包含第一树脂的固化制品12与第二树脂的固化制品13之间的界面的区域被称为第一区域R1。包含第一树脂的固化制品12与第二树脂的固化制品13之间的界面的区域被称为第二区域R2。衍射光学元件20的第一区域R1和第二区域R2在图2中被图示,并且位于第一基板11与第一树脂的固化制品12之间的接触表面的法线上。第一区域R1比第二区域R2更靠近第一基板11。第一区域R1和第二区域R2中的每个可以具有圆形或椭圆形的形状。当第一区域R1和第二区域R2中的每个具有圆形形状时,其直径小于两个树脂层(即第一树脂的固化制品12和第二树脂的固化制品13)的总厚度。当第一区域R1和第二区域R2中的每个具有椭圆形形状时,其长边或主轴方向上的尺寸小于两个树脂层的总厚度。第一区域R1和第二区域R2中的每个的尺寸可以被定义为在激光拉曼光谱法中入射在两个树脂层上的光束的斑直径。与第一区域R1中相比,第二区域R2中的硫化物基团的数量与硫醇基团的数量比率更高。当通过激光拉曼光谱法执行测量时,以下关系被满足: $\alpha < \beta$,其中 α 是第一区域R1中的与硫化物基团对应的峰的强度和与硫醇基团对应的峰的强度的比率,并且 β 是第二区域R2中的与硫化物基团对应的峰的强度和与硫醇基团对应的峰的强度的比率。根据第一实施例的衍射光学元件20满足关

系 $\alpha < \beta$;因此,在第一树脂的固化制品12与第二树脂的固化制品13之间的界面处不太可能发生剥离。下面,将描述该机制。

[0035] 在日本专利公开No.2005-107298中公开的衍射光学元件中,包含具有脂肪族环和硫醇化合物的丙烯酸酯的紫外固化树脂以及由含氟丙烯酸酯和具有多个苯环的丙烯酸酯构成的紫外固化树脂被设置在玻璃基板上。然而,本发明的发明人已经发现,在日本专利申请公开No.2005-107298中公开的衍射光学元件中,当在基板上的紫外固化树脂的固化期间固化反应过度地进行时,在两个树脂层之间的界面处出现剥离。

[0036] 在日本专利公开No.2005-107298中公开的衍射光学元件中,通过由于衍射光栅的形状而引起的物理锚定效应来维持两个树脂层之间的界面处的粘附。然而,在该衍射光学元件被允许放置在高温高湿度的环境下(例如,温度为60℃且湿度为85%)的情况下,两个树脂层具有不同的溶胀度和不同的线性膨胀系数,因此可以在由于水的渗透或温度的变化而引起的体积变化方面存在差异。体积变化的差异可以使应力在使树脂层彼此分离的这样的方向上被施加到两个树脂层之间的界面;因此,可以发生剥离。

[0037] 本发明人已经发现,通过允许第一树脂的固化制品的固化反应适当地进行并且在第二树脂的固化制品的固化反应期间将第一树脂的固化制品与第二树脂的固化制品在其中的界面处化学接合在一起,可以抑制在两个树脂之间的界面处发生的剥离。具体地,发现第一树脂的固化制品与第二树脂的固化制品在它们之间的界面处通过硫化物基团彼此接合,以获得比由于单独的锚定效应而引起的粘附更高的粘附。上述的关系 $\alpha < \beta$ 表明第二区域R2具有比第一区域R1更多的硫化物基团,并且具有更少的未用于形成硫化物基团的剩余硫醇基团。下面将描述其生产方法。

[0038] α 和 β 可以满足关系 $0.2 \leq \alpha/\beta \leq 0.8$ 。当 α 和 β 满足该关系时,获得两个树脂之间的较高的粘附。当 α/β 小于0.2时,第二区域R2具有更多的剩余硫醇基团,由此在这种方法中可能导致光栅形状的程度不足。 α/β 大于0.8的事实表明第一区域R1与第二区域R2之间的硫化物基团的数量差异小。换句话说, α/β 大于0.8的事实表明第一树脂的固化制品与第二树脂的固化制品之间的界面处通过硫化物基团的接合相对较少;因此,界面粘附可能不足。在日本专利公开No.2005-107298中公开的衍射光学元件中,当在基板上的紫外固化树脂的固化期间固化反应过度进行时,第一区域R1和第二区域R2具有相同数量的硫化物基团,即, $\alpha/\beta = 1$ 。

[0039] 激光拉曼光谱法中的测量方法不受特别限制。可以适当地调整诸如物镜和空间分辨率这样的条件。考虑到第一树脂的固化制品12的厚度,可以调整第一区域R1中的测量点,使得从测量目标中排除第二树脂的固化制品13。第二区域R2的测量点的面积可以与第一区域R1的测量点的面积相同,并且可以被调整使得第一树脂的固化制品12与第二树脂的固化制品13之间的界面被包括在测量目标中。与硫醇基团对应的峰出现在约 2560cm^{-1} 处,并且与硫化物基团对应的峰出现在约 700cm^{-1} 处。

[0040] 用于生产衍射光学元件的方法

[0041] 下面将描述根据本公开的实施例的用于生产衍射光学元件的方法。下面将描述使用紫外固化树脂生产衍射光学元件的方法的示例,该衍射光学元件包括设置在两个玻璃基板之间的两个树脂层。

[0042] 为了提高玻璃基板与树脂层的粘附,可以使玻璃基板与树脂层接触的表面经受预

处理。用于玻璃表面的预处理可以是使用对于树脂层具有良好亲和性的硅烷偶联剂的偶联处理。偶联剂的具体示例包括六甲基二硅氮烷、甲基三甲氧基硅烷、三甲基氯硅烷和三乙基氯硅烷。

[0043] 在该生产方法中,首先形成第一树脂的固化制品12。如图3A中图示的,用作作为第一树脂的固化制品12的前体 (precursor) 的第一树脂组合物12a的紫外固化树脂被滴在金属模具1上。第一基板11被放置在喷射器4上并且布置为面对金属模具1。这里使用的金属模具1具有与期望的衍射光栅的形状相反的的形状的表面,并且可以例如通过使用精密机械工具切割镀有NiP或无氧铜的诸如不锈钢材料或钢材料这样的基体材料来生产。

[0044] 如图3B中图示的,然后喷射器4被降低,以用紫外固化树脂填充金属模具1与第一基板11之间的间隙。通过使用紫外光源5从第一基板11侧进行紫外照射来使紫外固化树脂固化,以提供第一树脂的固化制品12。

[0045] 如图3C中图示的,第一树脂的固化制品12被从金属模具1脱模。第一树脂的固化制品12可以经历热退火、额外的紫外照射或者氧气气氛中的加热或紫外照射。

[0046] 第一树脂的固化制品12的表面处的固化程度可以在50%或更大且80%或更小的范围内。如图4中图示的,第一树脂的固化制品的表面12s是指从具有衍射光栅的形状的第一树脂的固化制品12的表面延伸到第一树脂的固化制品12的厚度12A的10%的深度的部分。第一树脂的固化制品的厚度12A是指在光轴方向上从第一基板11的表面到第一树脂的固化制品12的光栅的顶点的距离。在第一树脂的固化制品12的表面处的固化程度在50%或更大且80%或更小的范围内时,作为反应官能团的一定数量的硫醇基团在第一树脂的固化制品的表面上剩余未反应。在第二树脂组合物13a的固化期间,剩余的硫醇基团与第二树脂组合物13a中包含的烯属不饱和基团反应,以在第一树脂的固化制品12和第二树脂的固化制品13之间形成硫键 (sulfide bond)。这样可以增强第一树脂的固化制品12与第二树脂的固化制品13之间的粘附。

[0047] 如果第一树脂的固化制品12的表面处的固化程度小于50%,那么在后续步骤中第二树脂的固化制品13被堆叠并通过抬起喷射器4而被脱模时,光栅可能变形以导致衍射效率不足。大于80%的固化程度可能导致所形成的硫化物基团数量不足,从而无法在第一树脂的固化制品12与第二树脂的固化制品13之间实现足够的粘附。

[0048] 第一树脂的固化制品12内部的固化程度可以高于表面12s处的固化程度。这是因为在形成第二树脂的固化制品时第二树脂的固化制品13的固化收缩被减小以抑制第一树脂的固化制品12的光栅形状的变形。

[0049] 可以用拉曼光谱仪测量第一树脂的固化制品12的表面处的固化程度。例如,可以通过在固化之前和之后测量约 1740cm^{-1} 处的与作为第一树脂的固化制品中的未反应基团的酯基 (CO) 对应的峰的强度以及约 2560cm^{-1} 处的与作为反应基团的硫醇基团 (SH) 对应的峰的强度并使用以下公式执行计算来确定固化程度。

$$\text{固化程度} = \frac{1 - (\text{SH}/\text{CO})_{\text{固化后}}}{1 - (\text{SH}/\text{CO})_{\text{固化前}}} \times 100\% \quad (\text{公式})$$

[0051] 用于调整第一树脂的固化制品的表面处的固化程度的方法不受特别限制。例如,可以通过当通过紫外照射使第一树脂组合物12a固化时在氧气气氛中执行热退火来将固化

程度控制在50%或更大且80%或更小的范围内。第一树脂的固化制品的表面暴露于氧气使得能够抑制过度的固化反应。热退火的温度和时间不受特别限制。温度可以在50℃或更高且140℃或更低的范围内。时间可以在1小时或更多至48小时或更少的范围内。含氧气氛中的氧浓度可以在20%或更大且100%或更小的范围内。可以通过除了热退火之外的方法来调整固化程度。例如,可以使用以下过程:第一树脂的固化制品的表面处的固化程度被设定为80%或更大,第一树脂组合物12a被施加到第一树脂的固化制品的表面12s,并且表面处的固化程度被设定为平均80%或更低。此后,可以通过紫外照射或热退火来控制硫键的数量。

[0052] 接下来,形成第二树脂的固化制品。如图3D中图示的,用作作为第二树脂的固化制品13的前体的第二树脂组合物的未固化紫外固化树脂被滴在第一树脂的固化制品12上。第二基板14被放置在喷射器9上并且布置为面对第一基板11。第二树脂组合物13a是在诸如折射率和阿贝数这样的光学特性方面与第一树脂组合物12a不同的另一树脂。

[0053] 如图3E中图示的,然后喷射器9被降低,以用未固化的紫外固化树脂填充第一基板11与第二基板14之间以及第一树脂的固化制品12与第二基板14之间的间隙。通过使用紫外光源5从第二基板14侧进行紫外照射来使紫外固化树脂固化,以形成第二树脂的固化制品13。此时,第一树脂的固化制品12与第二树脂的固化制品13在它们之间的界面处通过硫化物基团彼此化学接合。在第一树脂的固化制品12中,第二区域R2具有比第一区域R1高的硫化物基团含量。由此,生产了衍射光学元件20。在形成第二树脂的固化制品13之后,可以执行热退火、额外的紫外照射或不含氧气的气氛中的加热或紫外照射。

[0054] 在形成第二树脂的固化制品13之后,可以将第二基板14分离。

[0055] 图像拾取装置

[0056] 图5图示了根据本公开的实施例的作为图像拾取装置的示例的数字单透镜反射相机的结构。在图5中,作为光学设备的镜筒601被附接到相机主体602。然而,镜筒601是可从相机主体602拆卸的所谓的可更换透镜。

[0057] 来自被摄体的光穿过光学系统,并且然后由图像拾取元件610接收,该光学系统包括布置在镜筒601的壳体620中的成像光学系统的光轴上的多个透镜603和605以及其它透镜。根据本公开的实施例的衍射光学元件可以被用于例如透镜605。

[0058] 透镜605相对于镜筒601的外筒由壳体中的内筒604可移动地支撑,以用于聚焦和变焦。

[0059] 在拍摄之前的观察期间,来自被摄体的光被相机主体的壳体621中的主镜607反射并穿过棱镜611。所捕获的图像通过取景器透镜612投影到拍摄者。主镜607是例如半反射镜。穿过主镜的光被子镜608朝着自动聚焦(AF)单元613反射。该反射光被用于自动聚焦。主镜607通过接合等被附接到主镜保持器640并被支撑。在拍摄时,用驱动机构(未图示)将主镜607和子镜608移动到光路外,打开快门609,并且光穿过镜筒601以在图像拾取元件610上形成光学图像。光圈606被配置以使得可以通过改变孔径面积来改变拍摄时的亮度和焦深。

[0060] 示例

[0061] 通过示例更详细地描述本公开。

[0062] 示例1

[0063] 衍射光学元件的生产

[0064] 作为第一基板11,使用由S-TIM 8(得自Ohara有限公司)构成的玻璃透镜,该玻璃透镜具有60mm的直径、平坦的第一表面以及具有曲率半径R为190mm的凹球面形状的第二表面。作为第二基板14,使用由S-FSL 5(得自Ohara有限公司)构成的玻璃透镜,该玻璃透镜具有58mm的直径、具有曲率半径R为70mm的凸球面形状的第一表面以及具有曲率半径R为190mm的凸球面形状的第二表面。作为金属模具1,使用具有第一光栅及其圆周的期望形状的相反形状的构件,该相反形状是通过使用精密机械工具切割镀在基体金属上的NiP来形成的。

[0065] 如下地制备第一树脂组合物12a:使用自转和公转混合机ARV-310(得自Thinky公司)混合用作化合物(B)的成分的以质量计58份的4-巯甲基-3,6-二硫杂-1,8-辛二硫醇、用作化合物(A)的成分的以质量计40份的三烯丙基异氰脲酸酯以及用作聚合引发剂的以质量计2份的1-羟基环己基苯基酮,直到获得均匀的混合物,由此制备出第一树脂组合物12a。

[0066] 然后,如下地制备第二树脂组合物13a:使用自转和公转混合机ARV-310(得自Thinky公司)混合以质量计63份的乙氧基化双酚A二丙烯酸酯、用作化合物(C)的成分的以质量计35份的9,9-双[4-(2-丙烯氧基乙氧基)苯基]芴和用作聚合引发剂的以质量计2份的1-羟基环己基苯基酮,直到获得均匀的混合物,由此制备出第二树脂组合物13a。

[0067] 第一树脂组合物12a被填充到金属模具1与第一基板11之间的间隙中。第一树脂组合物12a通过用波长为365nm且强度为10mW/cm²的紫外辐射照射200秒来固化,并且被从模具脱模,以在第一基板11上形成第一树脂的固化制品12。在这种状态下第一树脂的固化制品12被放置在烘箱中,并且在80℃在真空中加热24小时。然后,通过喷涂将第一树脂组合物的稀释溶液施加到第一树脂的固化制品的表面。在喷涂施加之后,执行干燥。干燥的组合物被放置在氧气/氮气(1:1)气氛中的烘箱中,在80℃加热24小时。

[0068] 用激光拉曼分光光度计(得自Horiba有限公司)测量所得的第一树脂的固化制品12的表面的第一环形区处的固化程度,并且发现该固化程度为65%。其内部的固化程度被发现为85%。

[0069] 第二树脂组合物13a被填充到第一树脂的固化制品12与第二基板14之间的间隙中并被用紫外辐射照射200秒,从而使第二树脂组合物13a固化。然后,该组合物被用波长为365nm且强度为30mW/cm²的紫外辐射照射1000秒。最后,该组合物被放置在烘箱中,并且在真空中在80℃加热72小时,以提供示例1的衍射光学元件20。在所得的衍射光学元件中,排除了第一树脂的固化制品的光栅的厚度为30μm,排除了第二树脂的固化制品的光栅的厚度为50μm,并且光栅的高度为20μm。第一树脂的固化制品具有1.62的折射率和40的阿贝数。第二树脂的固化制品具有1.59的折射率和29的阿贝数。

[0070] 衍射光学元件的评估

[0071] 用激光拉曼分光光度计评估示例1的衍射光学元件20的第一树脂的固化制品12与第二树脂的固化制品13之间的界面处的硫键的状态。评估作为第一区域R1中的与硫醇基团对应的峰的强度和与硫化物基团对应的峰的强度的比率的 α 以及作为第二区域R2中的与硫醇基团对应的峰的强度和与硫化物基团对应的峰的强度的比率的 β 。测量条件如下:激光波长:532nm,物镜的倍率:×50,孔:117μm,狭缝:140μm,并且光栅:600个凹槽/mm。针对硫醇基团,测量在2560cm⁻¹处观察到的峰的强度。针对硫化物基团,测量在700cm⁻¹处观察到的峰的强度。关于硫化物基团的峰,通过用洛伦兹函数(Lorentz function)拟合的峰分辨率后的

强度被用于计算。

[0072] 用纳米压痕仪 (NanoIndenter) G-200 (得自Agilent Technologies有限公司) 测量示例1的衍射光学元件20的第一树脂的固化制品12的压痕弹性模量。第一基板11被研磨以暴露第一树脂的固化制品,然后执行测量。

[0073] 示例1的衍射光学元件20在高温高湿度环境 (60℃, 85RH%, 2000小时) 中经受耐久性测试,并且视觉上观察是否出现树脂剥离。在小于1000小时内发生剥离的元件被评为C。在1000小时后发生剥离的元件被评为B。直到2000小时才发生剥离的元件被评为A。

[0074] 评估示例1的衍射光学元件20的衍射效率。通过允许具有约2mm的直径和400nm至700nm的波长的测量光束入射在光栅形状的周边部上并检测主衍射光的强度来测量衍射光学元件的平均衍射效率。具有90%或更大的衍射效率的元件被评为A。具有小于90%的衍射效率的元件被评为B。

[0075] 表1表示示例1的衍射光学元件20的评估结果。表2总结了示例1中使用的化合物。

[0076] 示例2

[0077] 在与示例1中相同的条件下生产示例2的衍射光学元件,不同之处在于,在形成第一树脂的固化制品12的步骤中,不执行真空中的加热和树脂组合物12a的稀释溶液的喷涂施加,并且在烘箱中加热期间氧气与氮气的比率变为1:9。

[0078] 示例3

[0079] 在与示例1中相同的条件下生产示例3的衍射光学元件,不同之处在于,在形成第一树脂的固化制品12的步骤中,不执行真空中的加热和树脂组合物12a的稀释溶液的喷涂施加,并且在烘箱中加热期间氧气与氮气的比率变为8:2。

[0080] 示例4

[0081] 在与示例1中相同的条件下生产示例4的衍射光学元件,不同之处在于,在制备第一树脂组合物的步骤中,使用乙氧基化异氰尿酸三丙烯酸酯作为化合物 (A) 的成分。

[0082] 示例5

[0083] 在与示例1中相同的条件下生产示例5的衍射光学元件,不同之处在于,在制备第二树脂组合物的步骤中,相对于示例1中,化合物 (C) 的成分被改变,即,使用以质量计57份的乙氧基化双酚A二丙烯酸酯、以质量计26份的9,9-双[4-(2-丙烯氧基乙氧基) 苯基] 茛和以质量计15份的丙烯酸3-苯氧基苄酯。

[0084] 示例6

[0085] 在与示例1中相同的条件下生产示例6的衍射光学元件,不同之处在于,在制备第二树脂组合物的步骤中,使用以质量计48份的二烯丙基萘2,3-二羧酸、以质量计35份的9,9-双(4-烯丙氧基苯基) 茛和以质量计15份的丙烯酸3-苯氧基苄酯作为化合物 (C) 的成分。

[0086] 示例7

[0087] 在与示例1中相同的条件下生产示例7的衍射光学元件,不同之处在于,在制备第一树脂组合物12a的步骤中,使用以质量计58份的4,8-巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷作为化合物 (B) 的成分并且使用以质量计40份的四烯丙氧基乙烷作为化合物 (A) 的成分。

[0088] 示例8

[0089] 在与示例1中相同的条件下生产示例8的衍射光学元件,不同之处在于,在第二基

板14上形成第二树脂的固化制品之后,形成第一树脂的固化制品。

[0090] 示例9

[0091] 在与示例1中相同的条件下生产示例9的衍射光学元件,不同之处在于,在形成第二树脂的固化制品的步骤中,使用金属模具1代替第二基板14,并且金属模具1被脱模。

[0092] 比较例1

[0093] 在与示例8中相同的条件下生产比较例1的衍射光学元件,不同之处在于,在第二基板14上形成第二树脂的固化制品的步骤中,第二树脂组合13a被用金属模具1和第二基板14气密性密封并在80℃加热24小时,并且在第二树脂的固化制品的表面处的固化程度为85%。

[0094] 比较例2

[0095] 在与示例1中相同的条件下生产比较例2的衍射光学元件,不同之处在于,在形成第一树脂的固化制品的步骤中,第一树脂组合12a被用金属模具1和第一基板11气密性密封并通过在130℃加热2小时被固化,并且在形成第二树脂的固化制品的步骤中,通过从第一基板11侧用高压汞灯进行紫外照射2分钟来固化第二树脂组合。

[0096] 比较例3

[0097] 在与示例1中相同的条件下生产比较例3的衍射光学元件,不同之处在于,在形成第一树脂的固化制品的步骤中,通过紫外照射直到第一树脂的固化制品的表面处的固化程度达到85%来执行固化。

[0098] 表1

[0099]

	材料组 合物	第一 树脂的固 化制品的 固化程 度 [%]	α	β	α/β	第一树 脂的固 化制品 的弹性 模量 [GPa]	衍射 效率 [%]	衍射 效率的 评估	耐久 性评 估
示例 1	配方 1	65	3.2	4.8	0.7	1.5	97.0	A	B
示例 2	配方 1	75	3.4	3.7	0.9	1.5	97.6	A	B
示例 3	配方 1	50	3.3	9.1	0.4	1.5	96.4	A	B
示例 4	配方 2	65	3.3	5.0	0.7	1.1	90.4	A	B
示例 5	配方 3	65	3.4	5.3	0.7	1.5	97.2	A	A
示例 6	配方 4	65	3.4	4.8	0.7	1.5	97.2	A	A
示例 7	配方 5	65	3.3	5.0	0.7	3.2	98.0	A	B
示例 8	配方 1	65	3.2	5.0	0.6	1.1	95.0	A	B
示例 9	配方 1	65	3.4	4.8	0.7	1.1	95.1	A	B
比较例 1	配方 1	85	3.4	3.4	1.0	1.1	96.1	A	C
比较例 2	配方 1	85	3.2	3.2	1.0	1.1	96.0	A	C
比较例 3	配方 1	85	3.2	3.2	1.0	0.9	93.2	A	C

[0100] 表2

[0101]

	第一树脂组合物	质量份数	第二树脂组合物	质量份数
配方 1	4-巯甲基-3,6-二硫杂-1,8-辛二硫醇 Chemwill 亚洲有限公司	58	双酚 A 乙氧基化二丙烯酸酯 Shin-Nakamura 化学有限公司	63
	三烯丙基异氰脲酸酯 东京化学工业有限公司	40	9,9-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]芴 Shin-Nakamura 化学有限公司	35
	1-羟基环己基苯基酮 BASF 日本有限公司	2	1-羟基环己基苯基酮 BASF 日本有限公司	2
配方 2	4-巯甲基-3,6-二硫杂-1,8-辛二硫醇 Chemwill 亚洲有限公司	58	双酚 A 乙氧基化二丙烯酸酯 Shin-Nakamura 化学有限公司	63
	乙氧基化异氰脲酸酯三丙烯酸酯 Shin-Nakamura 化学有限公司	40	9,9-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]芴 Shin-Nakamura 化学有限公司	35
	1-羟基环己基苯基酮 BASF 日本有限公司	2	1-羟基环己基苯基酮 BASF 日本有限公司	2
配方 3	4-巯甲基-3,6-二硫杂-1,8-辛二硫醇 Chemwill 亚洲有限公司	58	双酚 A 乙氧基化二丙烯酸酯 Shin-Nakamura 化学有限公司	57
	三烯丙基异氰脲酸酯 东京化学工业有限公司	40	9,9-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]芴	26

[0102]				Shin-Nakamura 化学有限公司	
		1-羟基环己基苯基酮 BASF 日本有限公司	2	丙烯酸 3-苯氧基苄酯 Kyoeisha 化学有限公司	15
				1-羟基环己基苯基酮 BASF 日本有限公司	2
	配方 4	4-巯甲基-3,6-二硫杂-1,8-辛二硫醇 Chemwill 亚洲有限公司	58	二烯丙基萘 2,3-二羧酸 Nisshoku 技术精细化学有限公司	48
		三烯丙基异氰脲酸酯 东京化学工业有限公司	40	9,9-双(4-烯丙氧基苯基)芴 东京化学工业有限公司	35
		1-羟基环己基苯基酮 BASF 日本有限公司	2	丙烯酸 3-苯氧基苄酯 Kyoeisha 化学有限公司	15
				1-羟基环己基苯基酮 BASF 日本有限公司	2
	配方 5	4,8-巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷 通过日本专利 No.3444682 中描述的方法合成	58	双酚 A 乙氧基化二丙烯酸酯 Shin-Nakamura 化学有限公司	63
		四烯丙氧基乙烷 东京化学工业有限公司	40	9,9-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]芴 Shin-Nakamura 化学有限公司	35
		1-羟基环己基苯基酮 BASF 日本有限公司	2	1-羟基环己基苯基酮 BASF 日本有限公司	2

[0103] 如表1和表2中给出的,在满足关系 $\beta > \alpha$ 的示例1至9中,在耐久性测试中经过了1000小时之后没有发生剥离,而在 $\beta = \alpha$ 的比较例1至3中,在经过1000小时之前发生剥离。

[0104] 在示例1至9当中,在使用配方3和4的示例5和6中,在经过了2000小时之后没有发生剥离。据推测,这归因于通过使用丙烯酸3-苯氧基苄酯在第二树脂的固化制品中形成二苯醚。

[0105] 根据本公开的实施例,可以提供一种衍射光学元件,在该衍射光学元件中,即使该

元件被长时间暴露于高温和高湿度环境(例如,在60℃的温度和85%的湿度),在两个树脂之间的界面处也不太可能发生剥离。

[0106] 虽然已参考示例性实施例描述了本公开,但是要理解,本发明不限于所公开的示例性实施例。随附权利要求书的范围应被赋予最宽泛的解释,以包含所有这样的修改以及等同的结构和功能。

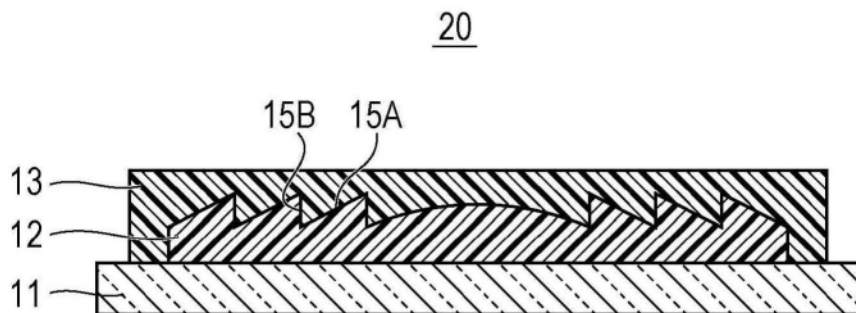


图1A

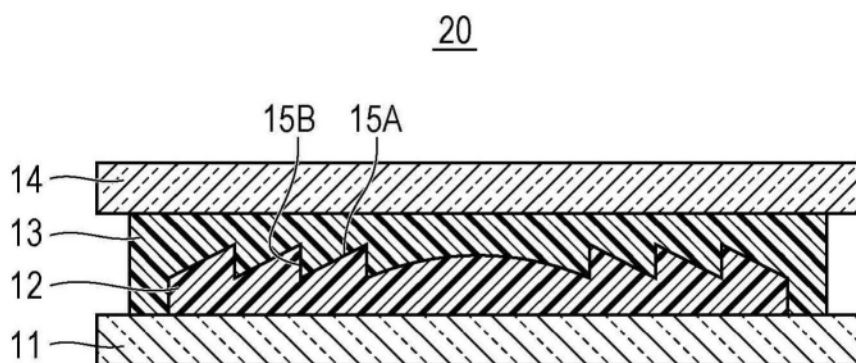


图1B

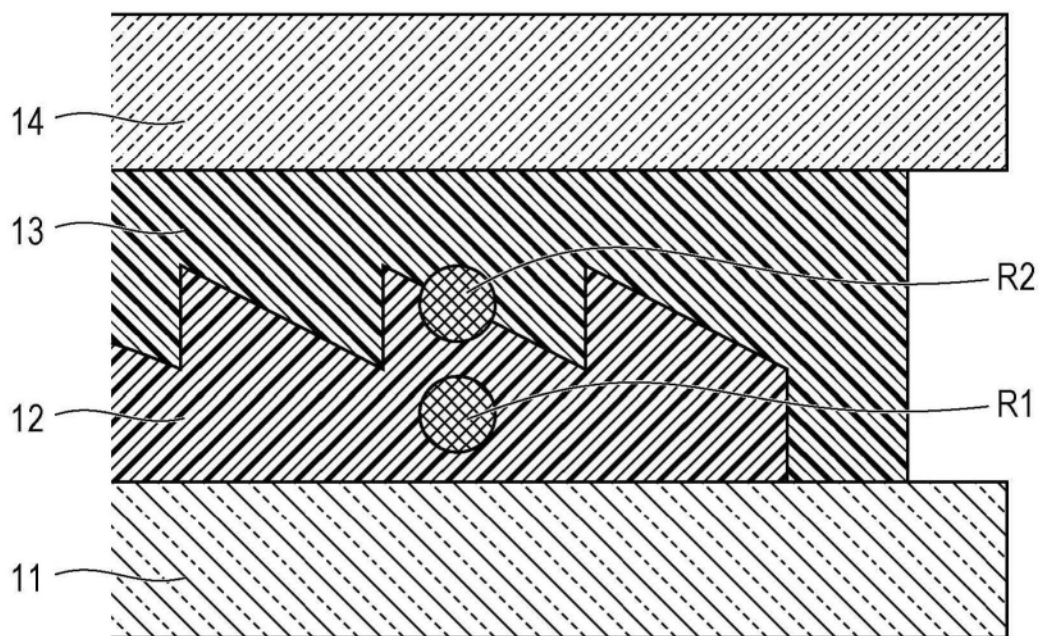


图2

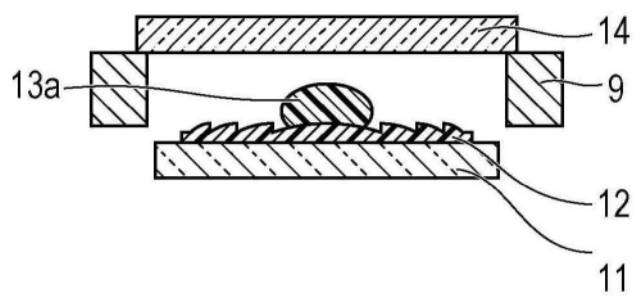


图3D

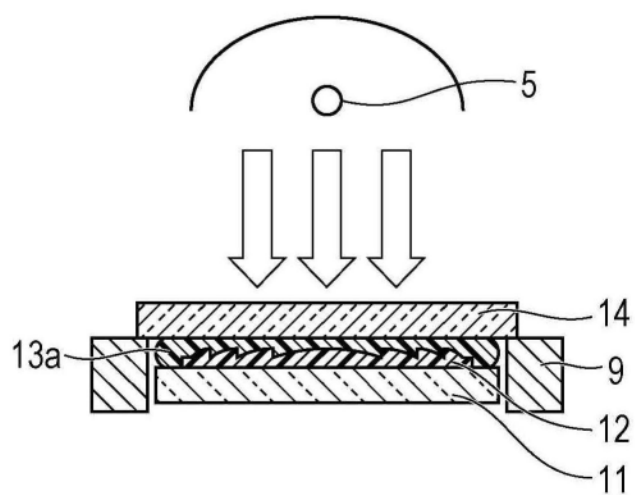


图3E

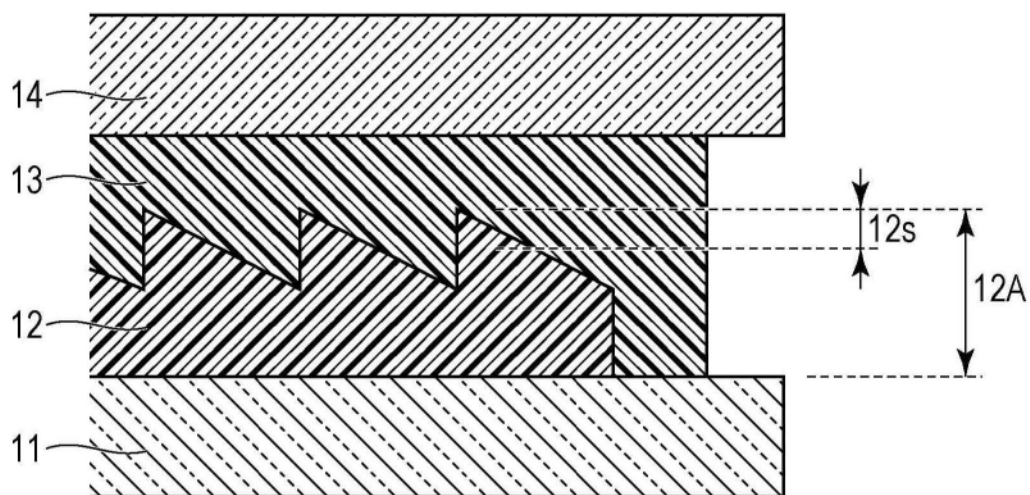


图4

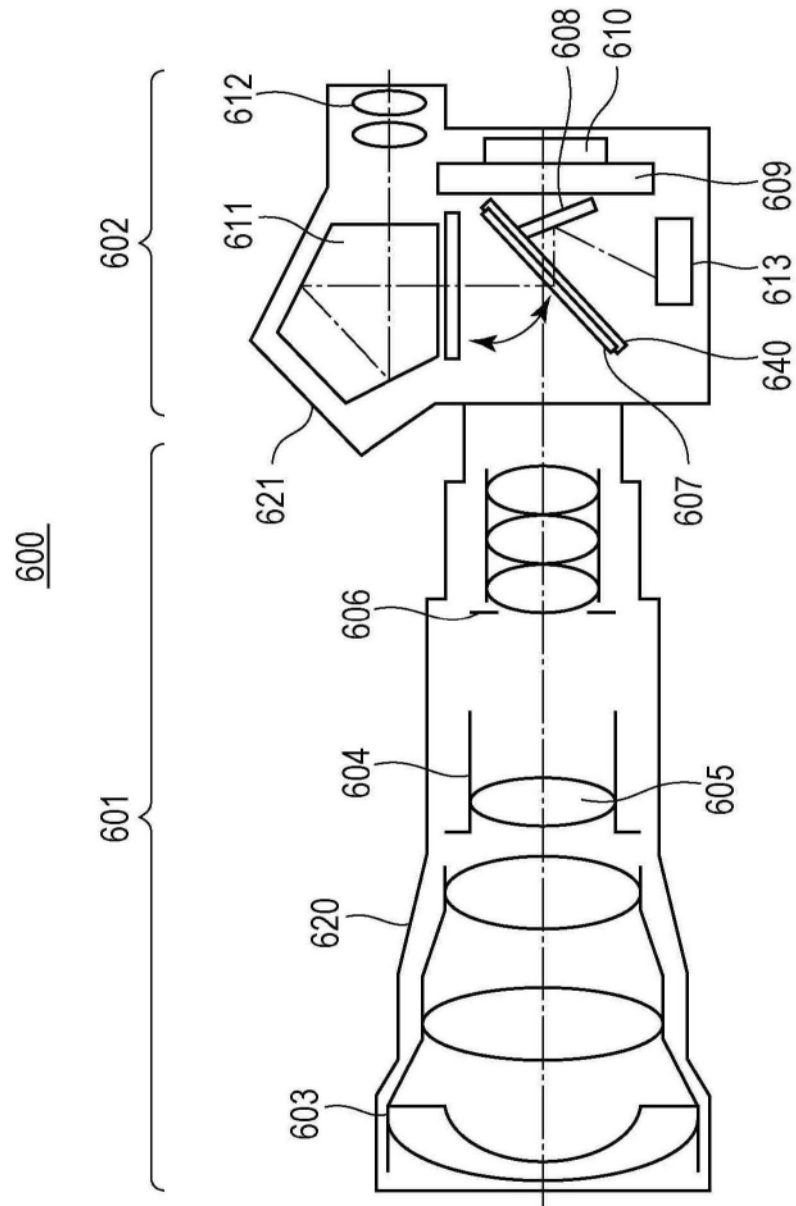


图5