(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 4 月 3 日(03.04.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/050308 A1

(51) 国際特許分類:
G02B 5/18 (2006.01) *G03H 1/02* (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/070992

(22) 国際出願日: 2013 年 8 月 2 日(02.08.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-213635 2012 年 9 月 27 日(27.09.2012) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 佐々木俊央(SASAKI Toshio); 〒2500001 神奈川県小田原市扇町２丁目１２番１号 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 望月英宏(MOCHIZUKI Hidehiro); 〒2500001 神奈川県小田原市扇町２丁目１２番１号 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 小川啓輔, 外(OGAWA Keisuke et al.); 〒1020074 東京都千代田区九段南３丁目４番５号 フタバ九段ビル５階小川松江特許法律事務所内 Tokyo (JP).

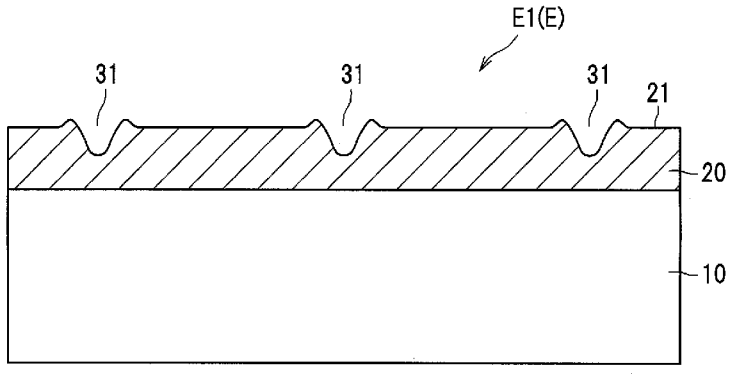
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: DIFFRACTION OPTICAL ELEMENT AND METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING DIFFRACTION OPTICAL ELEMENT

(54) 発明の名称 : 回折光学素子ならびに回折光学素子の製造方法および製造装置



(57) **Abstract**: A diffraction optical element (E) provided with a polymer material layer (20), wherein: the polymer material layer (20) comprises a polymer material and a pigment, said pigment being dispersed in the polymer material layer (20) or covalently bonded to the polymer material in the polymer material layer (20); and a diffraction optical element pattern configured of dot-shaped openings (concave portions (31)) and/or convex portions is arranged at the interface of the polymer material layer (20). To produce the diffraction optical element (E), the interface of the polymer material layer (20) is deformed by irradiating the neighborhood of the interface with a laser light having a wavelength that is absorbed by the pigment, and the irradiation is conducted at the interface in a preset pattern so as to form the dot-shaped openings and/or convex portions constituting the diffraction optical element pattern at the interface.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/050308 A1

回折光学素子（Ｅ）は、高分子材料層（２０）を有し、高分子材料層（２０）は、高分子材料と、高分子材料層（２０）中に分散され、または、高分子材料層（２０）中の高分子材料に共有結合された色素とを有し、高分子材料層（２０）の界面に、ドット状の開口（凹部３１）および／または凸部による回折光学素子パターンが配列されてなる。この回折光学素子（Ｅ）の製造の際には、高分子材料層（２０）の界面近傍に色素が吸収する波長のレーザ光を照射して界面を変形させ、この照射を界面において所定のパターンで行うことで界面に回折光学素子パターンを構成するドット状の開口および／または凸部を形成する。

明　細　書

発明の名称 ：

回折光学素子ならびに回折光学素子の製造方法および製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、画像表示デバイスやセキュリティ素子、光学フィルタ素子などとして利用することが可能な回折光学素子ならびに回折光学素子の製造方法および製造装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、回折光学素子を製造する方法として、フォトレジストに微細露光を行ってマスクを作成し、エッチングにより凹凸を形成する方法が知られている（特許文献１）。また、高分子材料の表面にレーザ光を照射することで、レーザアブレーションにより微細な凹凸形状を形成し、回折光学素子を製造する方法も知られている（特許文献２）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２００３－２２０４７８号公報

特許文献2：特開２０００－１４７２２８号公報

[0004] しかし、特許文献１の方法のようにマスクを作成してエッチングを行うのは、多くの工程を必要とする。一方、特許文献２の方法のように、レーザアブレーションで加工をする場合、エッチングは不要であるが、加工に多くのエネルギが必要であるから、パルスレーザや紫外レーザを用いる必要があり、加工時間も長いという問題がある。また、レーザアブレーションによる加工は、所望のパターンで微細な加工をしたり、より高精度な回折光学素子を実現する多段階の形状に階調制御したパターンを実現するのが困難であるという問題がある。

発明の概要

[0005] 簡易かつ高速に製造することができる回折光学素子ならびに回折光学素子

の製造方法および製造装置を提供することが本発明の諸態様の一つの側面である。

[0006] 本発明の一態様としての回折光学素子は、高分子材料層を有し、当該高分子材料層は、高分子材料と、高分子材料層中に分散され、または、高分子材料層中の高分子材料に共有結合された色素とを有し、高分子材料層の界面に、ドット状の開口および／または凸部による回折光学素子パターンが配列されてなることを特徴とする。

[0007] このような回折光学素子によれば、製造時には、高分子材料層に含まれる色素にレーザ光を吸収させることで、高い効率で高分子材料層にエネルギを与え、高分子材料層の界面に開口および／または凸部を形成して回折光学素子パターンを形成することが可能である。そのため、エッチングが不要な上、短い照射時間で簡単に製造することが可能である。また、レーザアブレーションのように材料を剥離させるのではなく、界面を変形させることで開口および／または凸部を形成するので、微細かつ階調制御が可能な回折光学素子パターンを形成することができる。なお、本発明においていう開口は、底のある凹部であってもよいし高分子材料層を貫通していてもよい。

[0008] 前記した回折光学素子において、色素は、１光子吸収色素を含むことができる。色素が１光子吸収色素を含むと、半導体レーザなど低エネルギのレーザで加工をすることが可能である。

[0009] 前記した回折光学素子において、色素は、多光子吸収色素を含んでもよい。多光子吸収色素を含む場合、可視波長域で透過性の高い回折光学素子とすることができる。

[0010] 前記した回折光学素子は、高分子材料層を支持する支持体を有することができる。支持体を備えることで、高分子材料層を薄くしてコストダウンを図ることができる。

[0011] 前記した回折光学素子は、高分子材料層の開口および／または凸部が配列された側に、カバー層を備えることが望ましい。開口および／または凸部が配列された側にカバー層を備えると、開口および／または凸部を保護して回

折光学素子の機能を保持することができる。

[0012] 前記した回折光学素子において、開口および／または凸部は、深さまたは高さの異なる複数種類があり、当該複数種類の開口および／または凸部により、多値の回折光学素子パターンが形成されている構成とすることができる。このように多値の回折光学素子パターンを構成することで、不要な回折像の除去をするなど、回折光学素子の機能を高めることができる。そして、開口および／または凸部の、深さまたは高さを異ならせるためには、レーザ光の照射時間を調整すればよいだけであるので、簡単に高機能な回折光学素子を製造することができる。

[0013] 前記した回折光学素子において、色素は、吸収波長帯域が、主として４５０ｎｍ以下にあり、かつ、４５０～８００ｎｍの波長の光透過率が５０％以上であることが望ましい。すなわち、色素が主として４５０ｎｍ以下の波長域の光を吸収することで、比較的無色の（可視波長域で透過性が高い）回折光学素子にすることができる。

[0014] 本発明の他の態様としての回折光学素子の製造方法は、色素が分散された高分子材料または色素が共有結合された高分子材料を有する高分子材料層を準備し、高分子材料層の界面近傍に色素が吸収する波長のレーザ光を照射して界面を変形させ、この照射を界面において、所定のパターンで行うことで界面に回折光学素子パターンを構成するドット状の開口および／または凸部を形成することを特徴とする。

[0015] このような製造方法によれば、高分子材料層に含まれる色素にレーザ光を吸収させることで、高い効率で高分子材料層にエネルギを与えることができる。そのため、エッチングが不要な上、短い照射時間で簡単に回折光学素子を製造することができる。また、レーザ光を界面に走査させることで界面に回折光学素子パターンを形成するので、従来のようにマスクを用いる必要が無くなる。さらに、レーザアブレーションのように材料を剥離させるのではなく、界面を変形させることで開口および／または凸部を形成するので、微細かつ階調制御が可能な光学素子パターンを形成することができる。

[0016] 前記した方法において、１つの開口または凸部を形成するためのレーザ光の照射時間は、１２０μｓｅｃ以下であることが望ましい。照射時間を短くすることで、高速に回折光学素子を製造することができる。

[0017] 前記した方法においては、レーザ光の照射中に、界面からの反射光をセンサにより検出し、当該センサの出力信号に基づいてレーザ光の焦点位置を所定位置に調整することが望ましい。このように、界面からの反射光に基づいて焦点位置を調整することで、開口または凹部の大きさを揃えて、所望の性能の回折光学素子を得ることができる。

[0018] 本発明のさらに他の態様としての回折光学素子の製造装置は、色素が分散された高分子材料または色素が共有結合された高分子材料を有する高分子材料層に回折光学素子パターンを形成するための回折光学素子の製造装置であって、色素が吸収する波長のレーザ光を発する光源と、光源から出射されたレーザ光を偏向させる偏向器と、偏向器で偏向されたレーザ光を高分子材料層の界面近傍に結像させるための結像光学系と、光源の出力および偏向器を制御する制御装置とを備え、制御装置は、高分子材料層の界面に回折光学素子パターンを構成するドット状の開口および／または凸部を形成するように、偏向器を制御して高分子材料層の界面にレーザ光を走査するのに同期させて、光源の出力を変化させるように構成されたことを特徴とする。

[0019] このような製造装置によれば、偏向器によりレーザ光を走査させつつ光源の出力を変化させ、高分子材料層の界面に開口および／または凸部を形成して光学回折素子を製造することができる。また、レーザ光を界面に走査させることで界面に回折光学素子パターンを形成するので、従来のようにマスクを用いる必要が無くなる。さらに、この製造装置では、偏向器でレーザ光を界面上に走査させることで、回折光学素子パターンを形成するので、高分子材料層を加工中に移動させる必要がない。そして、この製造装置は、色素を含む高分子材料層にレーザ光を照射して開口および／または凸部を形成するので、レーザ光の出力を小さくでき、また、高速で加工をすることができる。

[0020] 前記した製造装置において、結像光学系は、対物レンズと、少なくとも２枚の集光レンズとを含むことが望ましい。このような、対物レンズと２枚の集光レンズとを含む光学系にすることで、シンプルな構成で縮小された微細な光学回折素子パターンを形成することができる。

[0021] 前記した製造装置においては、１つの開口または凸部を形成するためのレーザ光の照射時間が１２０μｓｅｃ以下であることが望ましい。照射時間を短くすることで、高速に回折光学素子を製造することができる。

[0022] 前記した製造装置において、結像光学系は、対物レンズを含み、対物レンズは、開口数が０．１３以上であることが望ましい。これにより、レーザ光を小さく集光して、開口および／または凸部を形成することができる。

[0023] 前記した製造装置は、界面で反射したレーザ光を検出するセンサをさらに備え、制御装置は、センサの出力信号に基づいて結像光学系を制御してレーザ光の焦点位置を所定位置に調整するように構成されることが望ましい。

[0024] このように、界面で反射したレーザ光に基づいて焦点位置を調整することで、開口または凹部の大きさを揃えて、所望の性能の回折光学素子を得ることができる。

[0025] 前記した製造装置において、光源が発するレーザ光の波長は４５０ｎｍ以下であることが望ましい。このような波長のレーザを用いることで、色素として、可視光をあまり吸収しないものを用いることができるので、回折光学素子を比較的無色にすることができる。

[0026] 前記した製造装置においては、高分子材料層を、レーザ光に対して移動させる搬送装置を有することが望ましい。搬送装置により高分子材料層を移動させることで、複数の回折光学素子を連続的に製造することが可能となる。

[0027] 上述のような態様の回折光学素子ならびにその製造方法および製造装置によれば、回折光学素子を短い時間で簡単に製造することができる。回折光学素子の製造方法および製造装置によれば、レーザ光を界面に走査させることで界面に回折光学素子パターンを形成するので、従来のようにマスクを用いる必要が無くなる。さらに、回折光学素子の製造装置によれば、偏向器でレ

ーザ光を界面上に走査させることで、回折光学素子パターンを形成するので、高分子材料層を加工中に移動させる必要がない。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]回折光学素子の斜視図である。

[図2]回折光学素子の使用方法を説明する図である。

[図3]回折光学素子の他の使用方法を説明する図である。

[図4]第１実施形態の回折光学素子の断面図である。

[図5]第２実施形態の回折光学素子の断面図である。

[図6]第３実施形態の回折光学素子の断面図である。

[図7]第４実施形態の回折光学素子の断面図である。

[図8]第５実施形態の回折光学素子の断面図である。

[図9]第６実施形態の回折光学素子の断面図である。

[図10]第７実施形態の回折光学素子の断面図である。

[図11]第８実施形態の回折光学素子の断面図である。

[図12]回折光学素子の製造装置の構成図である。

[図13]搬送装置を説明する斜視図である。

[図14]製造装置の結像光学系を説明する図である。

[図15]回折像で画像を表示する実施例１の回折光学素子における、（ａ）設計上の原画像と、（ｂ）位相パターンと、（ｃ）（ｂ）の位相パターンを使用した再生画像のシミュレーション結果である。

[図16]実施例１の回折光学素子のレーザ顕微鏡像である。

[図17]図１６の視野の一部を拡大した、実施例１の回折光学素子のレーザ顕微鏡像である。

[図18]実施例１の回折光学素子の凹部の断面プロファイルである。

[図19]実施例１の回折光学素子を使用した再生画像である。

[図20]２値の回折格子を構成した実施例２の回折光学素子の再生画像である。

[図21]３値の回折格子を構成した実施例２の回折光学素子の再生画像である

。

[図22]実施例３の回折光学素子の原子間力顕微鏡像である。

[図23]実施例３の回折光学素子の凸部の断面プロファイルである。

発明を実施するための形態

[0029] 次に、本発明の実施形態について、図面を参照しながら説明する。

図１に示すように本発明の回折光学素子Ｅは、シート状の部材の所定範囲に微細なドット状の開口および／または凸部を形成することで回折光学素子パターンを形成したものである。図１において、回折光学素子パターンが形成されたパターン領域ＰＡは、一例として正方形を有しているが、パターン領域ＰＡの形状は特に限定されない。もっとも、少ない材料（後述する高分子材料層）から多くの回折光学素子Ｅを得る観点からは、パターン領域ＰＡを正方形として、隣接する回折光学素子と所定の隙間を開けて形成するのが、効率的である。

[0030] 本実施形態においては、回折光学素子Ｅとして、レーザ光を当てることにより、所定の画像となる回折像を得るものを例示する。この回折光学素子Ｅは、例えば、図２に示すように、再生用レーザＬ２、回折光学素子Ｅ、スクリーンＳＣの順に配置して、再生用レーザＬ２から再生用レーザ光ＬＢ２を出射し、この再生用レーザ光ＬＢ２をパターン領域ＰＡに通過させて回折光ＤＢを得るように使用する。このように、パターン領域ＰＡに再生用レーザ光ＬＢ２を照射することで、回折光ＤＢが所定の画像を表示するようになっている。

また、回折光学素子Ｅは、図３に示すように使用することもできる。すなわち、再生用レーザＬ２、スクリーンＳＣ、回折光学素子Ｅの順に配置し、スクリーンＳＣに孔ＳＣ１を形成しておく。そして、再生用レーザＬ２から出射した再生用レーザ光ＬＢ２をこの孔ＳＣ１を通して回折光学素子Ｅのパターン領域ＰＡに当てる。このようにすることで、再生用レーザ光ＬＢ２は回折光学素子Ｅの回折光学素子パターンが形成された界面で反射されつつ、その回折光学素子パターンで回折され、スクリーンＳＣに所定の画像を表示

することができる。

[0031] 次に、本発明の回折光学素子Ｅの様々な実施形態について、それぞれ断面図を参照して説明する。

[0032] ［第１実施形態］

図４に示すように、第１実施形態に係る回折光学素子Ｅは、支持体１０の上に、高分子材料層２０が設けられた２層からなる構造を有する。

[0033] 支持体１０は、高分子材料層２０を支持するための部材である。

支持体１０の材料は、特に限定されないが、再生用レーザ光ＬＢ２を透過させて使用するため、一例として、再生用レーザＬ２の再生用レーザ光ＬＢ２が透過可能な材料からなる。もっとも、支持体１０は、再生用レーザ光ＬＢ２に対し不透明な部材であってもよい。例えば、支持体１０を金属板にして、支持体１０の高分子材料層２０側の面を反射面として利用してもよい。

支持体１０の厚さは、高分子材料層２０を支持するのに十分な力学的性質を有すれば特に制限はなく、例えば、１ｍｍ以下程度のフィルムであってもよいし、１ｍｍ以上程度の板状の部材であってもよい。

[0034] 高分子材料層２０は、界面、ここでは、空気層との界面２１にドット状の開口および／または凸部（以下、これを「格子点」と呼ぶことがある。）による回折光学素子パターンが形成される層である。図４の例では、開口の一例として凹部３１が複数形成されている。図４の凹部３１は、平面的に見たときにドット状であり、いずれも深さおよび直径が略同じである。回折光学素子パターンは、所望の再生画像に応じて設計され、例えば、図１６、図１７のレーザ顕微鏡像のようなパターンとなっている。

[0035] 高分子材料層２０は、分散された色素または高分子材料層２０中の高分子材料に共有結合された色素を有している。色素が高分子材料に共有結合されている場合、長期間の保存による色素の析出や溶出を防止し、透過率、反射率などの光学的特性の経時変化を小さくでき、長期保存性に優れた回折光学素子を構成することができる。

[0036] ここでの色素は、１光子吸収色素および／または多光子吸収色素を含むこ

とができる。１光子吸収色素を含む場合、半導体レーザなど低エネルギのレーザで加工をすることが可能である。一方、多光子吸収色素を含む場合、可視波長域で透過性の高い回折光学素子Ｅ１を構成することができる。１光子吸収色素は、再生用レーザ光ＬＢ２の波長に線形吸収帯を持たない１光子吸収化合物であることが好ましく、多光子吸収色素は、再生用レーザ光ＬＢ２の波長に線形吸収帯を持たない多光子吸収化合物であることが好ましい。

[0037] 高分子材料層２０の、格子点を形成するためのレーザ光（記録用レーザ光）に対する吸収率（一光子吸収率）は、厚み１μｍ当たり５％以上であるのが望ましく、１０％以上であるのがより望ましい。吸収率が大きいほど、記録用レーザ光の照射時に迅速に高分子材料を昇温することができ、短い時間で回折光学素子Ｅ１を形成することができ、また、低エネルギのレーザ光源を使用することができる。

[0038] 高分子材料層２０の形成方法は、特に限定されないが、色素材料と高分子材料を溶媒に溶解させた液を用いてスピンコートやブレードコートなどにより形成することができる。このときの溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、アセトン、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）、トルエン、ヘキサンなどを用いることができる。

[0039] 高分子材料層２０に用いる高分子材料としては、ポリ酢酸ビニル（ＰＶＡｃ）、ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）、ポリエチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリベンジルメタクリレート、ポリイソブチルメタクリレート、ポリシクロヘキシルメタクリレート、ポリカーボネート（ＰＣ）、ポリスチレン（ＰＳ）、ポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）などを用いることができる。

高分子材料層２０中の高分子材料（または色素が共有結合された高分子材料）の分子量Ｍｗの範囲は、１０，０００～１，０００，０００が好ましい。分子量が１０，０００より低いと、高分子材料自身の流動性が高くなり支持体やカバー層などの隣接層への染み出し（拡散）が生じ、保存安定性に問題を生じる可能性がある。また、分子量が１，０００，０００より高いと、

高分子材料層の塗布形成時に、粘度が高くなりすぎて均一な成膜が困難になる可能性がある。なお、分子量Ｍｗは、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定可能である。

高分子材料のガラス転移点Ｔｇは６０℃以上であることが好ましく、１００℃以上であることがより好ましい。ガラス転移点Ｔｇが高いことで、熱的な安定性を向上させ、特に加工後の界面の形状変化が抑制され、長期間、安定して回折光学素子の特性を維持することができる。また、高分子材料のガラス転移点Ｔｇは、高速な格子点の加工を実現するために３００℃以下であることが好ましい。

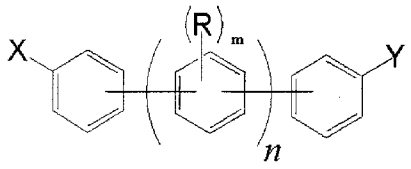
[0040] また、高分子材料に分散される色素または高分子材料に共有結合される色素としては、１光子吸収色素であれば、メチン色素（シアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素、オキソノール色素、メロシアニン色素など）、大環状色素（フタロシアニン色素、ナフタロシアニン色素、ポルフィリン色素など）、アゾ色素（アゾ金属キレート色素含む）、アリリデン色素、錯体色素、クマリン色素、アゾール誘導体、トリアジン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、ベンゾフェノン誘導体、フェノキサジン誘導体、フェノチアジン誘導体、１－アミノブタジエン誘導体、桂皮酸誘導体、キノフタロン系色素などを使用することができる。このうち、トリアジン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、ベンゾフェノン誘導体は、紫外線吸収色素であり、吸収波長帯域が主として４５０ｎｍ以下にあり、かつ、４５０～８００ｎｍの波長の光透過率が５０％以上である。そのため、これらの色素を使用した場合、主として４５０ｎｍ以下の波長域の光を吸収するので、比較的無色の回折光学素子Ｅ１を構成することができる。

[0041] また、多光子吸収色素を用いる場合、色素化合物は、再生用レーザ光ＬＢ２の波長に線形吸収帯を持たないものであれば、特に限定されないが、例えば、下記一般式（１）で表される構造を有する化合物が挙げられる。

[0042]

[化1]

一般式（1）



[0043] （一般式（１）中、ＸおよびＹはハメットのシグマパラ値（σｐ値）が共にゼロ以上の値を有する置換基を表し、同一でもそれぞれ異なってもよく、ｎは１～４の整数を表し、Ｒは置換基を表し、同一でもそれぞれ異なってもよく、ｍは０～４の整数を表す。）

[0044] 一般式（１）中、ＸおよびＹはハメット式におけるσｐ値が正の値を取るもの、所謂電子吸引性の基を指し、好ましくは例えばトリフルオロメチル基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、カルバモイル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、などが挙げられ、より好ましくはトリフルオロメチル基、シアノ基、アシル基、アシルオキシ基、またはアルコキシカルボニル基であり、最も好ましくはシアノ基、ベンゾイル基である。これらの置換基のうち、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、カルバモイル基、アシル基、アシルオキシ基、およびアルコキシカルボニル基は、溶媒への溶解性の付与等の他、様々な目的で、更に置換基を有してもよく、置換基としては、好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アリールオキシ基、などが挙げられる。

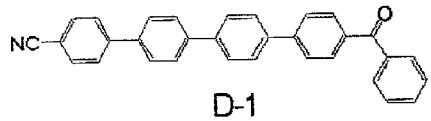
[0045] ｎは好ましくは２または３であり、最も好ましくは２である。ｎが５以上になるほど、線形吸収が長波長側に出てくるようになり、７００ｎｍよりも短波長の領域の記録光を用いての非共鳴２光子吸収記録ができなくなる。

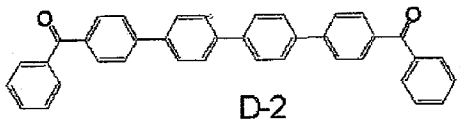
Ｒは置換基を表し、置換基としては、特に限定されず、具体的には、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アリールオキシ基、などが挙げられる。

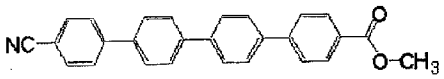
[0046] 一般式（１）で表される構造を有する化合物の具体例としては、特に限定されないが、下記の化学構造式Ｄ－１～Ｄ－２１の化合物を使用することができる。

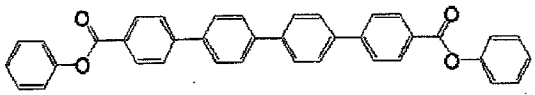
[0047]

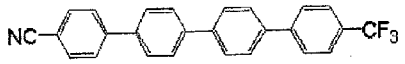
[化2]

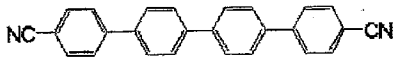

D-1

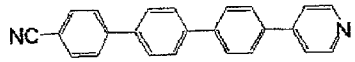

D-2

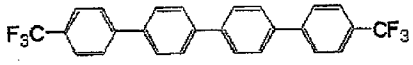

D-3

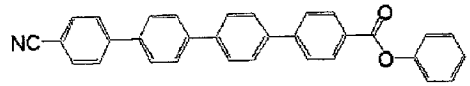

D-4

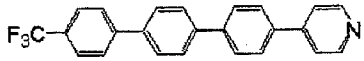

D-5

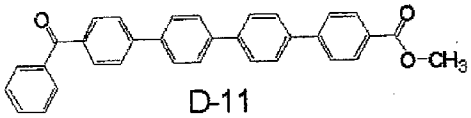

D-6

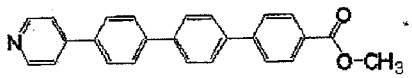

D-7

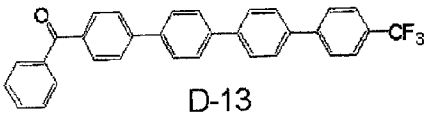

D-8

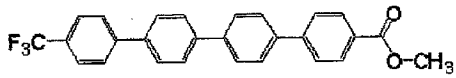

D-9

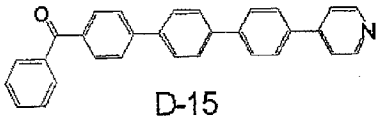

D-10

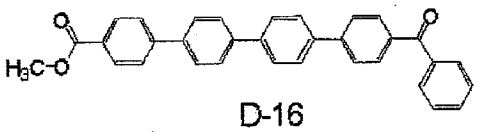

D-11

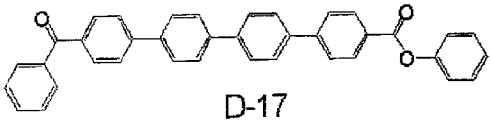

D-12

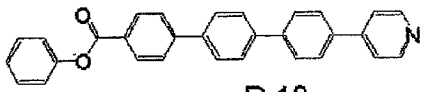

D-13

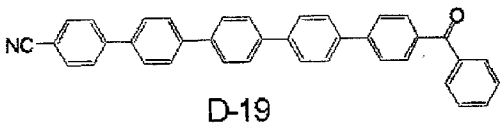

D-14

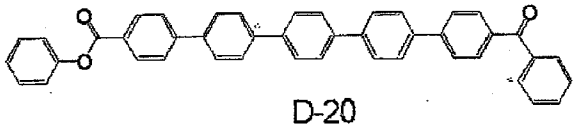

D-15

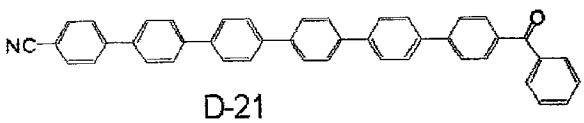

D-16


D-17


D-18


D-19


D-20

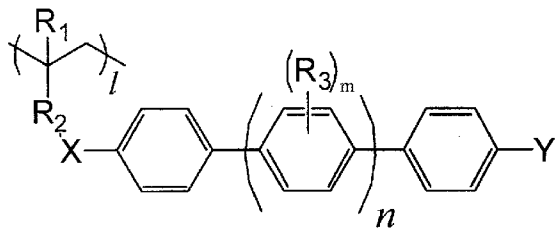

D-21

[0048] また、色素が共有結合された高分子材料としては、例えば、下記の一般式

（２）で示す化合物を使用することができる。

[0049] [化3]

一般式（２）



[0050] （一般式（２）中、Ｙはハメットのシグマパラ値（σp値）が共にゼロ以上の値を有する置換基を表し、Ｘも同種の置換基を表す。ＸおよびＹは同一種でもそれぞれ異なってもよく、ｎは１～４の整数を表し、Ｒ１、Ｒ２、Ｒ３は置換基を表し、同一種でもそれぞれ異なってもよく、ｌは１以上、ｍは０～４の整数を表す。）

[0051] 以上の構成による回折光学素子Ｅ１によれば、高分子材料層２０に記録用レーザ光を集光して照射することで凹部３１を形成し、回折光学素子Ｅ１を製造することができる。このとき、高分子材料層２０に含まれる色素に記録用レーザ光を吸収させることで高い効率で高分子材料層２０にエネルギを与え、短い時間で回折光学素子Ｅ１を製造することができる。また、回折光学素子Ｅ１は、製造時にエッチングが不要であることからも短い時間で製造することができる。また、レーザアブレーションのように材料を剥離させるのではなく、界面を変形させることで凹部３１を形成するので、微細かつ階調制御可能な光学素子パターンを形成することができる。さらに、支持体１０に高分子材料層２０を支持させることで高分子材料層２０を薄くすることができ、コストダウンを図ることができる。

[0052] [第２実施形態]

次に、回折光学素子Ｅの第２実施形態について説明する。なお、以下の各実施形態において、高分子材料層２０および支持体１０は、第１実施形態と同様の構成を採用することができる。

図５に示すように、第２実施形態の回折光学素子Ｅ２は、支持体１０と、

高分子材料層２０を有するとともに、高分子材料層２０の支持体１０とは反対側の格子点が配列された側に、カバー層４１を備えている。カバー層４１は、格子点の形状を、力学的または化学的に保護するためのものである。カバー層４１の構成は、格子点に悪影響が無ければ特に限定されず、例えば、紫外線硬化樹脂を塗布して硬化させることで設けることができる。また、図示は省略するが、粘着剤のついたフィルム（ポリカーボネートなど）を貼り付けてカバー層４１を構成してもよい。

[0053] また、第２実施形態の回折光学素子Ｅ２は、第１実施形態と異なり、格子点が凸部３２により構成されている。格子点を開口にするか凸部にするかは、記録用レーザ光を照射したときの高分子材料層２０の吸収エネルギ（出力、照射時間および吸収率）によって決まり、吸収エネルギが小さいと凸部になりやすく、大きいと開口になりやすい。

[0054] 以上の構成による回折光学素子Ｅ２によれば、カバー層４１により、格子点を保護し、長期保存も可能である。なお、格子点は、カバー層４１を設けた後に形成するのが望ましい。こうすることにより、カバー層４１を設ける際に格子点の形状が乱れることがなく、また、カバー層４１と高分子材料層２０の間に空気などが介在することを抑制することができる。

[0055] ［第３実施形態］

図６に示すように、第３実施形態に係る回折光学素子Ｅ３は、第１実施形態に対し、格子点が、高分子材料層２０を貫通した穴３３とした形態である。このような穴３３は、高分子材料層２０を薄く形成し、格子点の形成の際に大きなエネルギで高分子材料層２０を露光すればよい。このような穴３３を格子点としても、第１実施形態と同様に、回折光学素子の機能を発揮することができ、また、簡単かつ短い時間で製造することができる。

[0056] なお、このような高分子材料層２０を貫通した穴３３を形成した形態においては、高分子材料層２０の色素が可視波長域の光を多く（例えば、５０％以上）吸収するようにすれば、再生時において、穴３３に再生用レーザ光ＬＢ２を通過させ、穴３３を通過した光の回折光を利用することができる。

[0057] ［第４実施形態］

図７に示すように、第４実施形態に係る回折光学素子Ｅ４は、第１実施形態に対し、支持体１０を無くしたもので、支持体１０を備える代わりに高分子材料層２０の厚さを厚くして、回折光学素子Ｅ４の形状を維持するように構成したものである。高分子材料層２０は、１ｍｍ以下程度のフィルムであってもよいし、１ｍｍ以上程度の板状の部材であってもよい。

[0058] このような構成の回折光学素子Ｅ４によれば、支持体を省略することで、製造工程を簡略化することができる。

[0059] ［第５実施形態］

図８に示すように、第５実施形態に係る回折光学素子Ｅ５は、第１実施形態に対し、高分子材料層２０の空気との界面ではなく、支持体側の内側の界面に格子点としての凹部３１を形成したものである。この形態においては、内側の界面が変形しやすいように、支持体１０と高分子材料層２０の間に、高分子材料層２０よりも軟らかい（例えば、ガラス転移点Ｔｇが低い）層である粘着層４２が介在されている。このように、高分子材料層２０の内側の界面に格子点を形成する場合、記録用レーザ光を、この内側の界面付近に集光して照射すればよい。なお、当然のことであるが、格子点は、高分子材料層２０を基準に見て凸部となっていてもよい（高分子材料層２０から突出していてもよい）。

[0060] このような構成の回折光学素子Ｅ５によれば、支持体１０がカバー層として機能して格子点が最外表面に露出しないので、別途、カバー層４１を設けなくても、格子点の形状を保護することができる。

[0061] ［第６実施形態］

図９に示すように、第６実施形態に係る回折光学素子Ｅ６は、第１実施形態に対し、高分子材料層２０の外側の表面に、反射層４３を設けたものである。反射層４３は、金属の薄膜であってもよいし、高分子材料層２０に比較して屈折率が大きく異なる材料からなる層であってもよい。このような構成の回折光学素子Ｅ６によると、図９に矢印で示したように、再生用レーザ光

ＬＢ２を反射層４３で反射させ、回折光学素子Ｅ６に対し再生用レーザ光ＬＢ２が入射する側に再生画像を形成することができる。なお、図９では、反射層４３の外側（図の上側）から再生用レーザ光ＬＢ２を照射するように示したが、反対側（図の下側）から再生用レーザ光ＬＢ２を照射しても構わない。

[0062] ［第７実施形態］

図１０に示すように、第７実施形態に係る回折光学素子Ｅ７は、第１実施形態に対し、格子点を、一定深さの凹部３１だけでなく、異なる深さ、例えば、凹部３１よりも深い凹部３１Ｂを混在させて配置したものである。凹部の深さを異ならせるには、製造時に、記録用レーザ光の照射時間を異ならせればよい。記録用レーザ光を短い時間照射すれば浅い凹部となり、長い時間照射すれば深い凹部となる。

[0063] このように、深さが異なる凹部３１、凹部３１Ｂがあると、使用時に再生用レーザ光ＬＢ２が各格子点で回折したときに、格子点ごとに回折した光の光路長に違いがでることから、複数の格子点により回折した再生用レーザ光ＬＢ２が干渉することで決定される進行方向である回折角を調整することができる。このため、凹部３１、凹部３１Ｂを用いた多値化された回折格子により、反転画像や、２次の回折像を淡くするなど、画像にバリエーションを持たせることができる。

なお、ここでは、格子点に、２種類の深さの凹部３１、凹部３１Ｂを混在させる場合を例示したが、３種類以上の深さの凹部を混在させてもよい。

[0064] ［第８実施形態］

図１１に示すように、第８実施形態に係る回折光学素子Ｅ８は、第１実施形態に対し、格子点を、凹部３１だけではなく、凸部３２を混在させて配置したものである。

このように、凹部３１と凸部３２があると、第７実施形態と同様に、使用時に再生用レーザ光ＬＢ２が各格子点で回折したときに、格子点ごとに回折した光の光路長に違いがでることから、複数の格子点により回折した再生用

レーザ光ＬＢ２が干渉することで決定される進行方向である回折角を調整することができる。このため、凹部３１、凸部３２を用いた多値化された回折格子により、反転画像や、２次の回折像を淡くするなど、画像にバリエーションを持たせることができる。

[0065] なお、ここでは、格子点に、凹部３１、凸部３２を混在させる場合を例示したが、凹部３１の深さや、凸部３２の高さを異ならせたものをさらに混在させて、さらに多値化された回折格子を構成してもよい。

[0066] 第７、第８実施形態の説明から分かるように、格子点を構成する開口および／または凸部は、深さまたは高さの異なる複数種類があり、当該複数種類の格子点により、多値の回折光学素子パターンが形成されている構成とすることができる。そして、開口および／または凸部の、深さまたは高さを異ならせるためには、記録用レーザ光の照射時間を調整すればよいだけであるので、簡単に高機能な回折光学素子を製造することができる。

[0067] 以上に、様々な形態の回折光学素子Ｅを例示したが、上記の各回折光学素子Ｅの特徴は、互いに組み合わせて適用することが可能である。

[0068] ［回折光学素子の製造装置］

次に、回折光学素子Ｅの製造装置について説明する。

図１２に示すように、製造装置５０は、光源である記録用レーザ５１と、偏向器５２と、ステージ５７と、結像光学系６０と、制御装置５９とを主に備えている。

[0069] 記録用レーザ５１は、記録用レーザ光ＬＢ１を出射するレーザであり、半導体レーザであることが望ましい。記録用レーザ光ＬＢ１の波長は、高分子材料層２０中の色素が吸収する（１光子吸収および／または多光子吸収）波長であり、回折光学素子Ｅの使用時に使用する再生用レーザ光ＬＢ２の波長と異なることが望ましい。これにより、再生時に回折光学素子Ｅが再生用レーザ光ＬＢ２により加熱されることが抑制されるので、再生時に大きな出力の再生用レーザ光ＬＢ２を使用することができる。

特に画像表示の用途の回折光学素子Ｅを製造する場合には、回折光学素子

Ｅの可視波長域での透明性が高いことが望ましく、そのため、記録用レーザ５１としては、４５０ｎｍ以下の波長の記録用レーザ光ＬＢ１を発するものであることが望ましい。

[0070] 微細な回折パターン（再生画像）を描画するためには、記録用レーザ５１は、記録用レーザ光ＬＢ１のスポットサイズを小さくすることが可能な短波長レーザであることが望ましく、特に、４００～４１０ｎｍの半導体レーザであるとよい。

[0071] 高分子材料層２０中の色素として多光子吸収色素を用いる場合には、記録用レーザ５１は、ピークパワーが大きい短パルスレーザを用いることが望ましい。そして、色素に吸収されるエネルギが大きいことが望ましく、ピークパワーとパルス幅と繰り返し周期の積である平均パワーが大きいパルスレーザがよい。例えば、記録用レーザ５１は、平均パワーが、１０ｍＷ以上、より好ましくは１００ｍＷ以上の出力を有しているとよい。なお、高分子材料層２０中の色素として多光子吸収色素を用いる場合には、線形吸収の無い波長を用いるため、特に可視波長域における透明性が高い回折光学素子Ｅを作りやすい。

[0072] 偏向器５２は、記録用レーザ５１から出射された記録用レーザ光の進行方向を偏向する器械であり、ガルバノミラーや、ポリゴンミラー、レゾナントミラーなどを使用することができる。もしくは、偏向器５２は、電気光学素子（ＥＯ素子）を採用して、記録用レーザ光ＬＢ１の進行方向を偏向させてもよい。

[0073] 偏向器５２は、少なくとも１方向について記録用レーザ光ＬＢ１を偏向すればよい。もっとも、２軸のガルバノミラーなど、２方向に偏向させる偏向器を用いる場合には、ステージ５７に載置される回折光学素子Ｅの素材ＥＭ（格子点が未記録のもの）を動かさなくても、回折光学素子パターンを製造することができる。なお、１方向についてのみ偏向する偏向器５２を用いる場合には、その１方向に直交する方向に、素材ＥＭを搬送できるようにステージ５７を構成するとよい。

[0074] ステージ５７は、素材ＥＭが載置される台である。ステージ５７は、素材ＥＭを固定したまま移動させないものであってもよいが、図１３に示すように、一方向に素材ＥＭを搬送できるように構成されている搬送ステージであることが望ましい。例えば、搬送ステージ５７０は、帯状の素材ＥＭを巻き取る巻取ローラ５７１と巻き出す巻出ローラ５７２とを有し、巻取ローラ５７１と巻出ローラ５７２の間で素材ＥＭを張りながら搬送するものである。このような搬送ステージ５７０を採用することで、素材ＥＭを搬送するとともに、偏向器５２で、少なくとも搬送ステージ５７０の搬送方向に交差する方向（例えば、直交する方向）に記録用レーザ光ＬＢ１を走査することで、連続的に回折光学素子Ｅを製造することができる。なお、このとき、偏向器５２は、搬送ステージ５７０の搬送方向に交差する方向にのみ記録用レーザ光ＬＢ１を偏向するのでもよいし、搬送ステージ５７０の搬送方向に交差する方向と、搬送方向の両方の方向に偏向するのでもよい。後者の場合、一列の回折光学素子Ｅを製造する間は、搬送ステージ５７０を停止させておき、一列の回折光学素子Ｅを製造する度に搬送ステージ５７０を作動させて素材ＥＭを１列分搬送するとよい。

[0075] 図１２に示すように、結像光学系６０は、第１集光レンズ６１と、第２集光レンズ６２と、対物レンズ６３を有して構成されている。第１集光レンズ６１と第２集光レンズ６２は、ともに同じ焦点距離ｆを持つレンズであり、これらにより、いわゆる４ｆ光学系を構成している。偏向器５２の反射面は、第１集光レンズ６１の前側の焦点位置近傍に配置されている。対物レンズ６３は、第２集光レンズ６２を通過した記録用レーザ光ＬＢ１を高分子材料層２０の界面近傍に結像させる集光レンズであり、第２集光レンズ６２の焦点位置に配置されている。対物レンズ６３には、フォーカスアクチュエータ６３Ａが設けられている。対物レンズ６３は、走査範囲において、偏向角に対して像高が比例関係になるように補正されるｆθレンズであることが望ましい。また、対物レンズ６３は、開口数が０．１３以上であることが望ましい。これにより、記録用レーザ光ＬＢ１を小さく集光して、微細な格子点を

形成することができる。

[0076] 図１４に示すように、４ｆ光学系を採用することで、偏向器５２により偏向された所定のビーム径を有する記録用レーザ光ＬＢ１は、第１集光レンズ６１を通過して、偏向されていない記録用レーザ光ＬＢ１の進行方向と平行になり、第１集光レンズ６１と第２集光レンズ６２の中間点で一度、結像する。そして、第２集光レンズ６２を通過した後、第２集光レンズ６２の後側の焦点位置において、偏向器５２を出たときと同じビーム径で、同じ偏向角となる。さらに、この後側の焦点位置にある対物レンズ６３により、記録用レーザ光ＬＢ１は絞られて、像面ＩＭにおいて微小なスポット状に結像するようになっている。このような結像光学系６０により、簡易な構成で、偏向器５２で偏向した記録用レーザ光ＬＢ１を、高分子材料層２０の界面に沿って走査することができる。

[0077] 図１４においては、最も簡易な構成となる４ｆ光学系を例示したが、例えば、偏向器５２の２軸の反射ミラー間を４ｆ光学系で構成することで、レーザ走査範囲で集光スポットの収差をより低減させたり、非球面レンズを採用するなどして、結像光学系６０を小さく構成することも可能である。

[0078] 図１２に戻り、記録用レーザ５１と偏向器５２の間にはＰＢＳ（偏光ビームスプリッタ）５４と、１／４波長板５５がこの順に配置されている。また、ＰＢＳ５４の側方にはフォーカス用の受光素子５３（センサ）が配置されている。

ＰＢＳ５４は、特定の偏光の光を反射して分離する光学素子であり、記録用レーザ５１から出射された記録用レーザ光ＬＢ１を通過させて１／４波長板５５へ向けて進めるとともに、１／４波長板５５から返ってきた光を反射して受光素子５３へ向けて進める機能を果たす。

[0079] １／４波長板５５は、直線偏光を円偏光に変換し、円偏光を回転方向に応じた向きの直線偏光に変換する光学素子であり、記録用レーザ光ＬＢ１が偏向器５２に向かって進むときと、素材ＥＭで反射した後、偏向器５２から返ってくるときとで偏光の向きを９０°異ならせる役割を果たす。

[0080] 制御装置５９は、受光素子５３からの信号を受信して、フォーカスアクチュエータ６３Ａを制御し、素材ＥＭにおける高分子材料層２０の界面付近に記録用レーザ光ＬＢ１の焦点を調整する機能を果たす。このフォーカスの調整は、反射光の強度が最大になるように、対物レンズ６３と高分子材料層２０の相対的な距離を調整したり、記録用レーザ光ＬＢ１の走査によって得られる1次元もしくは２次元の光強度プロファイルのコントラストを最大化したり、また、いわゆる非点収差法などを用いたりすることができる。また、制御装置５９は、偏向器５２を作動させて記録用レーザ光ＬＢ１を高分子材料層２０に沿って走査させるとともに、予め記憶してある露光データに基づいて記録用レーザ５１の出力を制御して記録用レーザ光ＬＢ１の出力を変調させる。なお、記録用レーザ５１としてパルスレーザを採用する場合には、メカニカルシャッターを制御して記録用レーザ光ＬＢ１を遮断するか、好ましくは、高速に変調を行うため電気光学変調素子（ＥＯＭ）を制御して記録用レーザ光ＬＢ１を偏向させることで変調するとよい。

[0081] 偏向器５２の動作とこれらの変調とは、タイミングを同期させることが望ましい。この同期は、例えば、偏向器５２で偏向された記録用レーザ光ＬＢ１の一部を図示しないセンサで検出して行うことができる。

そして、高分子材料層２０の界面の格子点を形成すべき箇所ごとに、記録用レーザ光ＬＢ１の照射時間と照射強度の一方または双方を制御することで、格子点の大きさと、開口の深さまたは凸部の高さを調整することができる。

[0082] なお、１つの格子点を形成するためのレーザ光の照射時間は、１２０μｓｅｃ以下であることが望ましい。１２０μｓｅｃ以下程度に照射時間を短くすることで、高速に回折光学素子を製造することができる。例えば、格子点が２５万個の回折光学素子Ｅを１分程度で製造することができる。

[0083] 以上のような製造装置５０を用いた回折光学素子Ｅの製造方法について説明する。

まず、ステージ５７に格子点を記録する前の素材ＥＭを載置する。そして

、偏向器５２を作動させるとともに、偏向器５２の動作に同期させて、予め記憶してある露光データに基づいて記録用レーザ５１の出力を変調させる。記録用レーザ光ＬＢ１は、記録用レーザ５１から、ＰＢＳ５４、１／４波長板５５を通過して偏向器５２に進み、偏向器５２で偏向されて結像光学系６０に入る。結像光学系６０では、偏向された記録用レーザ光ＬＢ１は、第１集光レンズ６１、第２集光レンズ６２および対物レンズ６３を通過し、素材ＥＭの高分子材料層２０の界面近傍で微細なドット状に結像される。このとき、高分子材料層２０において、偏向角に応じた位置に焦点が結像される。この際、高分子材料層２０の界面で反射した一部のレーザ光は、結像光学系６０、偏向器５２および１／４波長板５５の順に戻り、偏光の向きが行きに対し９０°回転され、ＰＢＳ５４で反射して受光素子５３に入る。制御装置５９は、受光素子５３で受光した信号に基づいてフォーカスアクチュエータ６３Ａを制御することで記録用レーザ光ＬＢ１の焦点が所定の位置になるように調整する。

[0084] このようにして、偏向器５２で高分子材料層２０を走査しつつ、高分子材料層２０の界面付近に記録用レーザ光ＬＢ１を集光させて照射すると、色素が記録用レーザ光ＬＢ１を吸収することで高分子材料層２０の記録用レーザ光ＬＢ１が照射された部分が効率的に昇温し、界面が変形する。具体的には、加熱による熱膨張と記録用レーザ光ＬＢ１の照射停止後の急冷により、開口または凸部が形成される。凸部の高さおよび幅は照射エネルギが大きいほど大きくなり、さらに照射エネルギが大きくなると、高温溶融した材料が冷却時に凸形状の中心から周囲に移動することで開口が形成される。このとき、高分子材料層２０の厚さが薄い場合には、高分子材料層２０を貫通する穴が形成される。こうして、高分子材料層２０の界面に開口または凸部を形成することができる。この記録用レーザ光ＬＢ１の照射を、前記した露光データに対応したパターンで行うことで、高分子材料層２０の界面に回折光学素子パターンを構成するドット状の格子点を形成することができる。すなわち、所望のパターン領域ＰＡに所望の回折光学素子パターンを形成することが

できる。

[0085] なお、回折光学素子パターンは、例えば、「デジタル回折光学」丸善出版、２００５などに開示されている方法により、所望の再生画像を形成するレーザ強度分布を得るように計算することができる。例えば、反復フーリエ変換アルゴリズム（ＩＦＴＡ法）を使えば、計算機によって簡易かつ高速に所望の回折光学素子パターンの設計を行うことが可能である。設計した回折格子面の位相分布を複数のピクセルに分割し、各ピクセルに必要な位相変化量を量子化し、これを実際に加工する微小開口の大きさや凹凸のサイズに対応させて記録用レーザ光ＬＢ１の照射エネルギを決定すればよい。位相変化量の量子化は、最も簡易には、加工と未加工の２値のバイナリパターンとすればよく、加工されたピクセルと、加工されていないピクセルによる位相差は使用波長の１／２波長分であることが望ましい。量子化の階調をさらに細かいステップとすることで、高次の回折光を抑制し、回折パターンをより設計に近づけることが可能である。通常４～８階調、より好ましくは１６～３２階調のステップに分割することが望ましい。

[0086] 以上のようにして、本実施形態の製造装置５０および製造方法によれば、高分子材料層２０の界面を変形させることで回折光学素子パターンを形成するので、現像を要することなく簡易に回折光学素子Ｅを製造することができる。また、色素を含む高分子材料層２０にこの色素が吸収する波長の記録用レーザ光ＬＢ１を照射して格子点を形成するので、記録用レーザ光ＬＢ１の出力を小さくでき、また、高速で加工をすることができる。さらに、本実施形態の製造方法は、レーザアブレーションのように材料を剥離させるのではなく、界面を変形させることで開口および／または凸部を形成するので、微細かつ階調制御可能な回折光学素子パターンを形成することができる。

[0087] また、製造装置５０は、結像光学系６０が、対物レンズ６３と２枚の集光レンズ６１，６２とを含む光学系なので、シンプルな構成で縮小された微細な光学回折素子パターンを形成することができる。

そして、制御装置５９は、受光素子５３の出力信号に基づいて対物レンズ

６３を制御して記録用レーザ光ＬＢ１の焦点位置を所定位置に調整するので、格子点の大きさを揃えて、所望の性能の回折光学素子Ｅを得ることができる。

[0088] さらに、製造装置５０が、搬送ステージ５７０を有する場合、搬送ステージ５７０により高分子材料層２０を移動させることで、複数の回折光学素子Ｅを連続的に製造することが可能となる。

[0089] 以上に本発明の実施形態について説明したが、本発明は、前記した実施形態に限定されることなく適宜変形して実施することが可能である。

実施例

[0090] 次に、本発明の回折光学素子の素材に格子点を形成した実験について説明する。

[実施例１]

実施例１は、「ＡＢＣ」の文字画像を表示するような回折光学素子パターンを２値のバイナリパターンで構成した例である。

[0091] ＜サンプルの準備＞

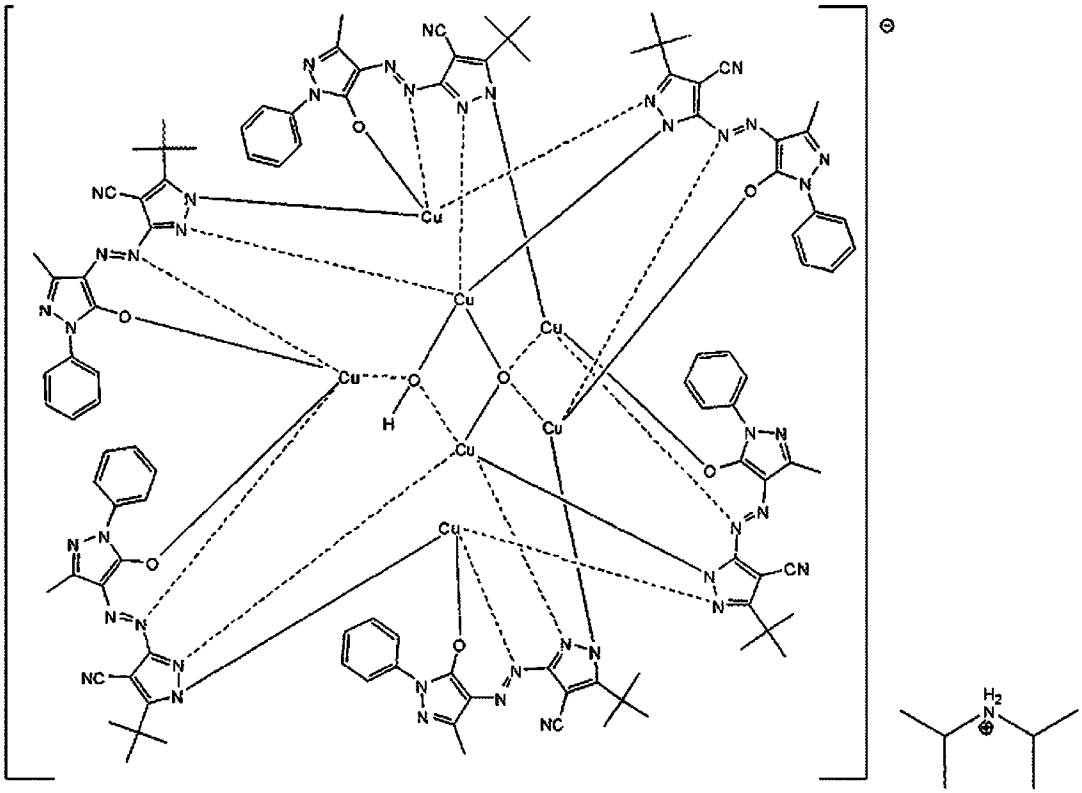
下記の構造のアゾ金属錯体色素化合物Ａとポリメチルメタクリレート（シグマアルドリッチ製Ｍｗ：１００，０００）を４５：５５の質量比でメチルエチルケトンに溶解させ、固形分濃度３質量％の塗布液を準備した。

化合物Ａは、特開２０１０－１０００２９号公報に記されている手法により合成した。

[0092]

［化4］

化合物Ａ



［0093］ この塗布液を支持体となる厚み１００μｍのトリアセチルセルロースフィルム上にスピンコートにより厚さ０．１μｍで塗布し、高分子材料層を形成した。

このサンプルを分光光度計（島津製作所製ＵＶ－３１００ＰＣ）で吸光度を測定し、得られた吸光度（λ＝４０５ｎｍ）から光吸収率を算出したところ、３０％であることを確認した。なお、光吸収率は、

光吸収率［％］＝（１－１０$^{-（吸光度）}$）×１００

で算出した。

［0094］＜回折格子の形成＞

高分子材料層に加工する回折光学素子パターンは、ＩＦＴＡ法により２５０×２５０ピクセルの微小エリアに分割して設計し、加工するピクセル、加工しないピクセルの２値バイナリパターンとした。図１５（ａ）は、元となる画像であり、図１５（ｂ）は、図１５（ａ）の画像を再生するための回折

光学素子パターンをＩＦＴＡ法で計算したものである。そして、図１５（ｃ）は、図１５（ｂ）の回折光学素子パターンを再生したシミュレーション結果である。この図１５（ｂ）の回折光学素子パターンを、前記した実施形態と同様の製造装置により、高分子材料層の０．５ｍｍ×０．５ｍｍの走査エリア（パターン形成領域）に加工した。

[0095] 製造装置において、偏向器としては、２軸のガルバノミラーを用い、記録用レーザ光としては、４０５ｎｍの半導体レーザを使用した。加工時のレーザ強度は高分子材料層の表面で２．８ｍＷとした。高分子材料層は記録用レーザ光の光軸方向および、直交する２軸に移動可能なステージ上に固定されており、回折光学素子パターンを加工する適切な位置に調節することができる。

対物レンズとしては、ＮＡ（開口数）０．６、焦点距離１０ｍｍの無限遠対物レンズ（倍率×２０）を使用し、４ｆ光学系を構成する２枚の集光レンズは、焦点距離１００ｍｍの凸レンズを使用した。

１ピクセル当たりの記録用レーザ光の照射時間は５０μｓｅｃとした。記録用レーザ光は２０Ｈｚのスキャン速度でラスタースキャンを行い、制御データの転送時間やタイミングの同期に要する遅延等を考慮し、０．５ｍｍ×０．５ｍｍの走査エリアを約２０秒で加工した。なお、格子点のピッチは、２μｍとした。

[0096] 加工を完了した高分子材料層をレーザ顕微鏡（図１６および図１７参照）およびＡＦＭ（図１８の断面プロファイル参照）にて観察したところ、加工した位置に直径１μｍ未満の微小な開口が形成されていることを確認した。

[0097] ０．５ｍｍ角のパターン形成領域に波長６３３ｎｍのＨｅ－Ｎｅレーザを、図２に示したように、回折光学素子を透過させるように照射し、スクリーンに投影したしたところ、図１９に示すように、設計した「ＡＢＣ」の文字が回折パターンにより表示された。すなわち、所望の回折光学素子が作製されていることが確認できた。

[0098] ［実施例２］

実施例２は、「ＡＢＣ」の文字画像を表示するような回折光学素子パターンを２値と３値の回折光学素子パターンで構成した例である。

[0099] ＜サンプルの準備＞

ベンゾトリアゾール誘導体であるＴＩＮＵＶＩＮ３２６（ＢＡＳＦ製）とポリメチルメタクリレート（シグマアルドリッチ製Ｍｗ：１００，０００）を１５：８５の質量比でメチルエチルケトンに溶解させ、固形分濃度１０質量％の塗布液を準備した。

[0100] この塗布液を支持体となるスライドガラスにスピンコートして厚さ１μｍの高分子材料層を形成した。

このサンプルを分光光度計（島津製作所製ＵＶ－３１００ＰＣ）で吸光度を測定し、得られた吸光度（λ＝４０５ｎｍ）から光吸収率を算出したところ、１３％であることを確認した。

[0101] ＜回折格子の形成＞

そして、実施例１と同様に、高分子材料に加工する回折光学素子パターンを、ＩＦＴＡ法により２５０×２５０ピクセルの微小エリアに分割して設計し、２値と３値の２種類で量子化した回折光学素子パターンを計算した。なお、図３のように反射させて回折パターンを投影するため、原画像の「ＡＢＣ」の文字は反転させた。そして、実施例１と同様の装置および条件で高分子材料層を露光した。

なお、２値の場合には、各ピクセルの記録露光時間が０と３０μｓｅｃ、３値の場合には、０，１４μｓｅｃ，３０μｓｅｃとした。

[0102] ２値の場合、図２０に示す画像がスクリーン上に表示され、３値の場合、図２１に示す画像がスクリーン上に表示され、いずれもシミュレーション計算で予測されたパターンが表示された。図２１に示すように、３値とした場合は、一次回折画像のうち、反転された「ＡＢＣ」の文字を抑制することができた。

[0103] ［実施例３］

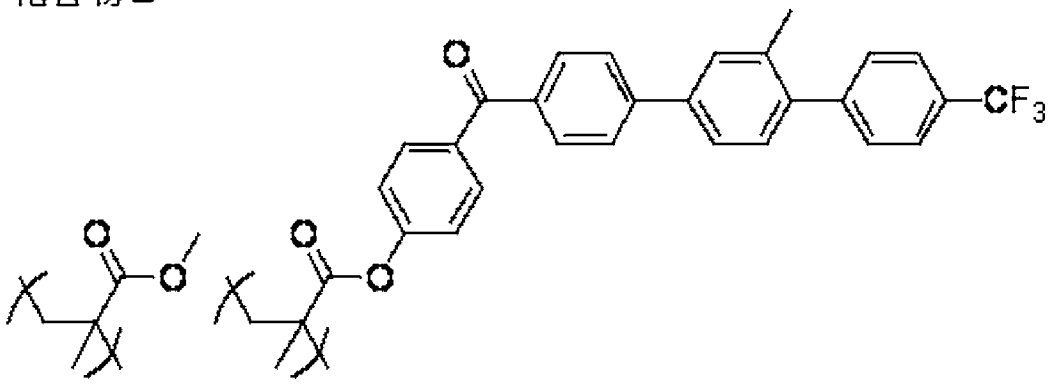
実施例３は、色素に２光子吸収色素を用い、光源としてパルスレーザを用

いて回折光学素子を製造した。

[0104] 下記構造の高分子二光子吸収化合物Ｂをメチルエチルケトンに溶解させ、固形分濃度９質量％の塗布液を準備した。

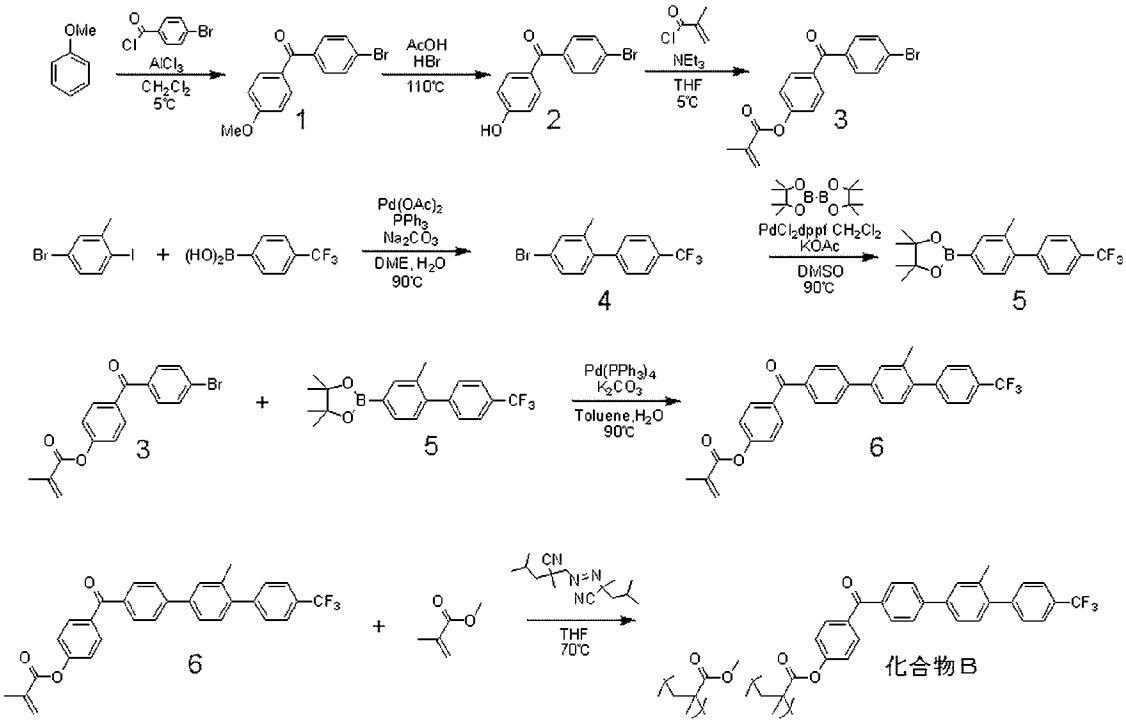
[0105] [化5]

化合物Ｂ



[0106] ＜化合物Ｂの合成法＞ なお、化合物Ｂは以下に示した方法で合成した。

[0107] [化6]



[0108] ＜原料化合物１の合成＞ アニソール２７．０ｇ（２５０ｍｍｏｌ）と４－ブロモベンゾイルクロリド４２．９ｇ（２００ｍｍｏｌ）を塩化メチレン５００ｍｌに溶解させ、内温５℃まで冷却した後、６回に分けて塩化アルミニ

ウムを３３．４ｇ（２５０ｍｍｏｌ）添加して窒素雰囲気下で８時間攪拌した。反応溶液を水に注ぎ込んだ後に塩化メチレンで抽出し、ロータリーエバポレーターで蒸発乾固させて白色の化合物２を定量的に得た。得られた化合物１は^{1}Ｈ　ＮＭＲにより目的生成物であることを確認した。

[0109] ＜原料化合物２の合成＞　原料化合物１　３５．０ｇ（１２０ｍｍｏｌ）に対して臭化水素酸１４０ｍｌ、酢酸２２０ｍｌを加えて内温１１０℃で１２時間半攪拌した。室温まで放冷した後、反応溶液を水に注ぎ込み室温で２０分間攪拌した。沈殿をろ過した後に純水、ヘキサン：酢酸エチル＝５：１で洗浄し減圧乾燥させて白色の化合物３を定量的に得た。得られた化合物２は^{1}Ｈ　ＮＭＲにより目的生成物であることを確認した。

[0110] ＜原料化合物３の合成＞　原料化合物２　９．７４ｇ（３５．１ｍｍｏｌ）をテトラヒドロフラン７０ｍｌに溶解させトリエチルアミン７．１０ｇ（７０．２ｍｍｏｌ）を加えて内温５℃まで冷却した。その後メタクリル酸クロリド３．６７ｇ（３５．１ｍｍｏｌ）を滴下しながら窒素雰囲気下で２時間攪拌した。反応溶液を水に注ぎ込み、室温で２０分間攪拌した。析出した沈殿をろ別、室温乾燥して白色の化合物３を定量的に得た。得られた化合物３は^{1}Ｈ　ＮＭＲにより目的生成物であることを確認した。

[0111] ＜原料化合物４の合成＞　５－ブロモ－２－ヨードトルエン６３．５ｇ（２１４ｍｍｏｌ）、パラトリフルオロメチルフェニルボロン酸４４．７ｇ（２３５ｍｍｏｌ）、酢酸パラジウム２．４０ｇ（１０．７ｍｍｏｌ）、炭酸ナトリウム６８．０ｇ（６４２ｍｍｏｌ）に対して１，２－ジメトキシエタン３５０ｍｌ、水７０ｍｌを加え、窒素雰囲気下、外温９０℃で７２時間攪拌した。室温まで放冷した後、酢酸エチルで抽出しロータリーエバポレーターで濃縮した後にシリカゲルカラム（ヘキサン）で精製して白色の化合物４を５７．９ｇ（収率８６％）得た。得られた化合物４は^{1}Ｈ　ＮＭＲにより目的生成物であることを確認した。

[0112] ＜原料化合物５の合成＞　原料化合物４を５７．９ｇ（１８４ｍｍｏｌ）、ビスピナコラートジボロン５６．１ｇ（２２１ｍｍｏｌ）、［１、１’－ビ

ス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン］パラジウム（ＩＩ）ジクロリドジクロロメタン付加物４．２５ｇ（５．２０ｍｍｏｌ）、酢酸カリウム５４．２ｇ（５５２ｍｍｏｌ）に対してジメチルスルホキシド４００ｍｌを加え、窒素雰囲気下、内温９０℃で５時間攪拌した。室温まで放冷した後、酢酸エチルで抽出しロータリーエバポレーターで濃縮した後にシリカゲルカラム（ヘキサン：酢酸エチル＝１０：１）で精製して白色の化合物５を５７．５ｇ（収率８６％）得た。得られた化合物５は^{1}Ｈ　ＮＭＲにより目的生成物であることを確認した。

[0113] ＜原料化合物６の合成＞　原料化合物３を１４．８ｇ（４２．９ｍｍｏｌ）、原料化合物５を１８．６ｇ（５１．５ｍｍｏｌ）、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム２．４８ｇ（２．１５ｍｍｏｌ）、炭酸カリウム１７．８ｇ（１２９ｍｍｏｌ）、ジブチルヒドロキシトルエン１ｍｇに対してトルエン１７０ｍｌ、水２０ｍｌを加え、窒素雰囲気下、外温９０℃で１２時間攪拌した。室温まで放冷した後、酢酸エチルで抽出しロータリーエバポレーターで濃縮した後にシリカゲルカラム（酢酸エチル：ヘキサン＝１：５）で精製し、酢酸エチル／ヘキサンで再結晶してろ別・乾燥して白色の化合物６を６．８ｇ（収率３２％）得た。得られた化合物６は^{1}Ｈ　ＮＭＲにより目的生成物であることを確認した。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ３）　７．９２（ｄ，４Ｈ）、７．７６（ｄｄ，２Ｈ）、７．７１（ｄ，２Ｈ）、７．５９－７．５５（ｍ，２Ｈ）、７．５０（ｄ，２Ｈ）、７．３４（ｄ，１Ｈ）、７．２９（ｄｄ，２Ｈ）、６．４１（ｓ，１Ｈ）、５．８２（ｔ，１Ｈ）、２．３７（ｓ，３Ｈ）

[0114] ＜化合物Ｂの合成＞

テトラヒドロフラン５ｇを窒素雰囲気下で外温７０℃で攪拌した。そこにテトラヒドロフラン２６．７ｇに溶解させた原料化合物６　２．００ｇ（４．００ｍｍｏｌ）、メタクリル酸メチル１１．６ｇ（１１６ｍｍｏｌ）、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）２９．８ｍｇ（０．１２ｍｍｏｌ）を２時間かけて滴下し、その後８時間攪拌した。室温まで放

冷した後、アセトンで希釈して、アセトン／ヘキサンで再結晶し、ろ別・乾燥して化合物Ｄ－１を４．７７ｇ得た。得られたポリマーは^{1}Ｈ　ＮＭＲによって組成を確認し、ＧＰＣによって分子量測定を行った。（組成比　原料化合物６／メタクリル酸メチル＝１２／８８（モル比），Ｍｗ＝３６７，０００）

[0115] ＜高分子材料層の形成＞

得られた塗布液を支持体となるスライドガラスにスピンコートして厚さ１μｍの高分子材料層を形成した。

このサンプルを分光光度計（島津製作所製ＵＶ－３１００ＰＣ）で吸光度を測定し、得られた吸光度（λ＝４０５ｎｍ）から光吸収率を算出したところ、０％であることを確認した。

[0116] ＜回折格子の形成＞

記録用レーザとして、波長４０５ｎｍ、パルス幅２．０ｐｓ、繰り返し速度７６ＭＨｚのパルスレーザを用いた。レーザ照射エネルギの制御には、光路中に電気光学変調器（ＥＯＭ）を使用してパルス強度を制御した。対物レンズとしてはＮＡ０．８５の無限遠対物レンズ（倍率×６０）を使用した。パルスレーザを、高分子材料層表面でのピークパワーが６０Ｗになるように設定し３００ｎｍ間隔のドットが形成されるように照射パルス数をＥＯＭにて制御した。加工後の高分子材料層表面をＡＦＭにて観察したところ、図２２のＡＦＭ像および図２３の断面プロファイルに示すように、高さ約３０～４０ｎｍの突起が形成されていることを確認し、微小な位相変調用のピクセルを加工可能であることを確認した。

請求の範囲

[請求項1] 高分子材料層を有する回折光学素子であって、

該高分子材料層は、高分子材料と、前記高分子材料層中に分散され、または、前記高分子材料層中の前記高分子材料に共有結合された色素とを有し、

前記高分子材料層の界面に、ドット状の開口および／または凸部による回折光学素子パターンが配列されてなることを特徴とする回折光学素子。

[請求項2] 前記色素は、１光子吸収色素を含むことを特徴とする請求項１に記載の回折光学素子。

[請求項3] 前記色素は、多光子吸収色素を含むことを特徴とする請求項１に記載の回折光学素子。

[請求項4] 前記高分子材料層を支持する支持体を有することを特徴とする請求項１に記載の回折光学素子。

[請求項5] 前記高分子材料層の前記開口および／または前記凸部が配列された側に、カバー層を備えることを特徴とする請求項１に記載の回折光学素子。

[請求項6] 前記開口および／または前記凸部は、深さまたは高さの異なる複数種類があり、当該複数種類の開口および／または凸部により、多値の回折光学素子パターンが形成されていることを特徴とする請求項１に記載の回折光学素子。

[請求項7] 前記色素は、吸収波長帯域が、主として４５０ｎｍ以下にあり、かつ、４５０～８００ｎｍの波長の光透過率が５０％以上であることを特徴とする請求項１に記載の回折光学素子。

[請求項8] 色素が分散された高分子材料または色素が共有結合された高分子材料を有する高分子材料層を準備し、

前記高分子材料層の界面近傍に前記色素が吸収する波長のレーザ光を照射して前記界面を変形させ、この照射を前記界面において所定の

パターンで行うことで前記界面に回折光学素子パターンを構成するドット状の開口および／または凸部を形成することを特徴とする回折光学素子の製造方法。

[請求項9] １つの前記開口または前記凸部を形成するためのレーザ光の照射時間が１２０μｓｅｃ以下であることを特徴とする請求項８に記載の回折光学素子の製造方法。

[請求項10] レーザ光の照射中に、前記界面からの反射光をセンサにより検出し、当該センサの出力信号に基づいてレーザ光の焦点位置を所定位置に調整することを特徴とする請求項８に記載の回折光学素子の製造方法。

[請求項11] 色素が分散された高分子材料または色素が共有結合された高分子材料を有する高分子材料層に回折光学素子パターンを形成するための回折光学素子の製造装置であって、

前記色素が吸収する波長のレーザ光を発する光源と、

前記光源から出射されたレーザ光を偏向させる偏向器と、

前記偏向器で偏向されたレーザ光を前記高分子材料層の界面近傍に結像させるための結像光学系と、

前記光源の出力および前記偏向器を制御する制御装置とを備え、

前記制御装置は、前記高分子材料層の界面に回折光学素子パターンを構成するドット状の開口および／または凸部を形成するように、前記偏向器を制御して前記高分子材料層の界面にレーザ光を走査するのに同期させて、前記光源の出力を変化させるように構成されたことを特徴とする回折光学素子の製造装置。

[請求項12] 前記結像光学系は、対物レンズと、少なくとも２枚の集光レンズとを含むことを特徴とする請求項１１に記載の回折光学素子の製造装置。

[請求項13] １つの前記開口または前記凸部を形成するためのレーザ光の照射時間が１２０μｓｅｃ以下であることを特徴とする請求項１１に記載の

回折光学素子の製造装置。

[請求項14] 前記結像光学系は対物レンズを含み、当該対物レンズは、開口数が０．１３以上であることを特徴とする請求項１１に記載の回折光学素子の製造装置。

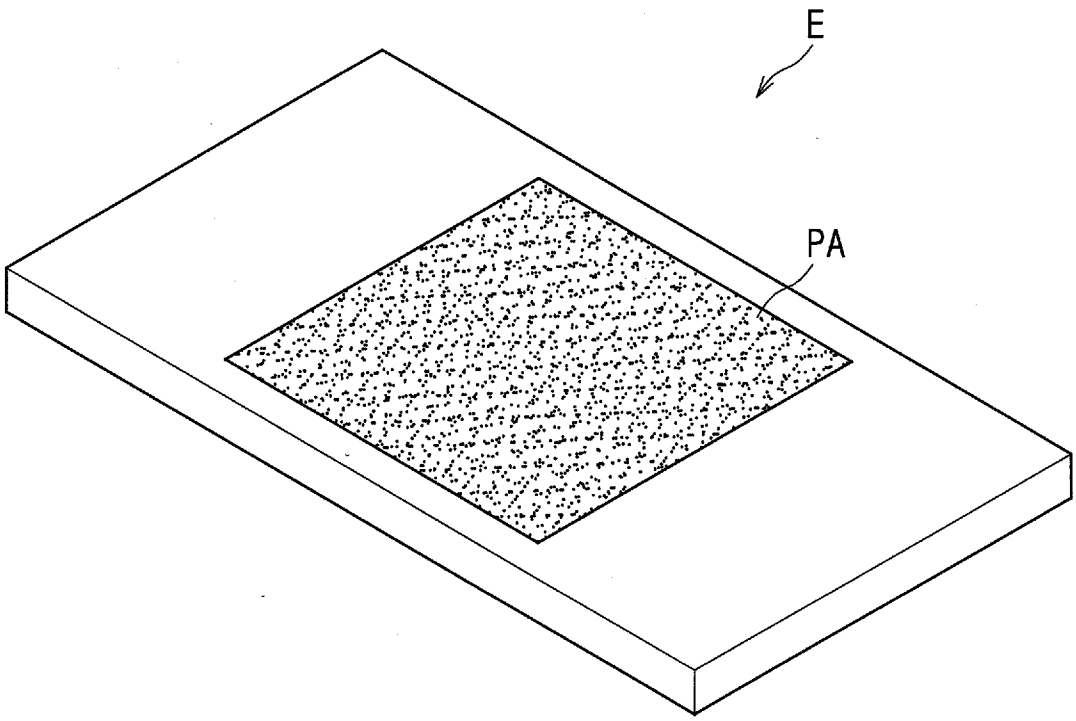
[請求項15] 前記界面で反射したレーザ光を検出するセンサをさらに備え、

前記制御装置は、前記センサの出力信号に基づいて前記結像光学系を制御してレーザ光の焦点位置を所定位置に調整するように構成されたことを特徴とする請求項１１に記載の回折光学素子の製造装置。

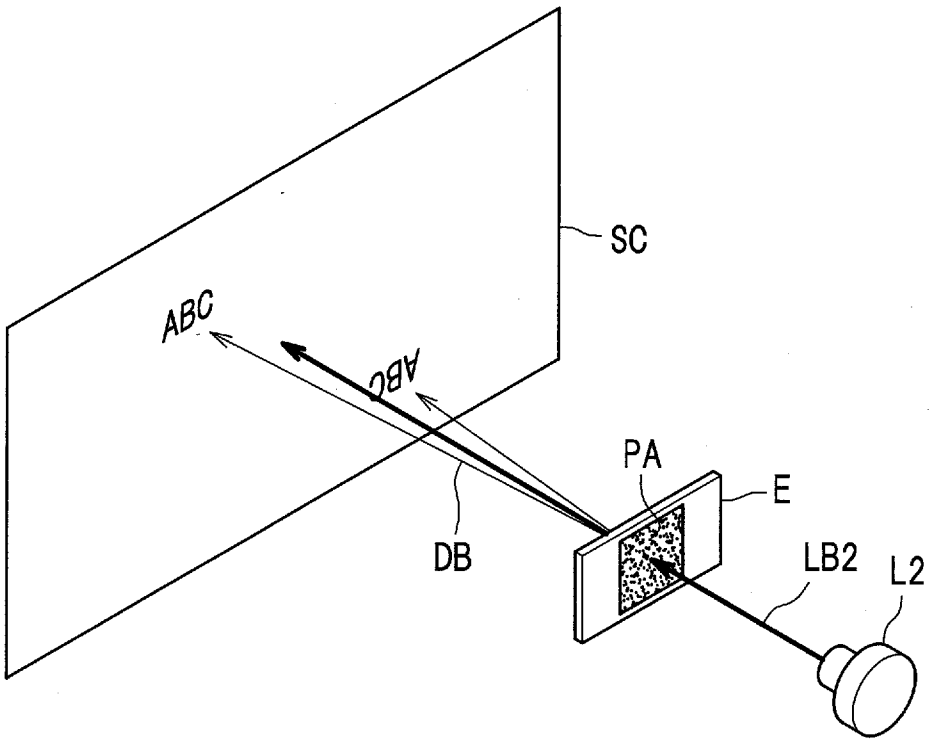
[請求項16] 前記光源が発するレーザ光の波長が４５０ｎｍ以下であることを特徴とする請求項１１に記載の回折光学素子の製造装置。

[請求項17] 前記高分子材料層を、レーザ光に対して移動させる搬送装置を有することを特徴とする請求項１１に記載の回折光学素子の製造装置。

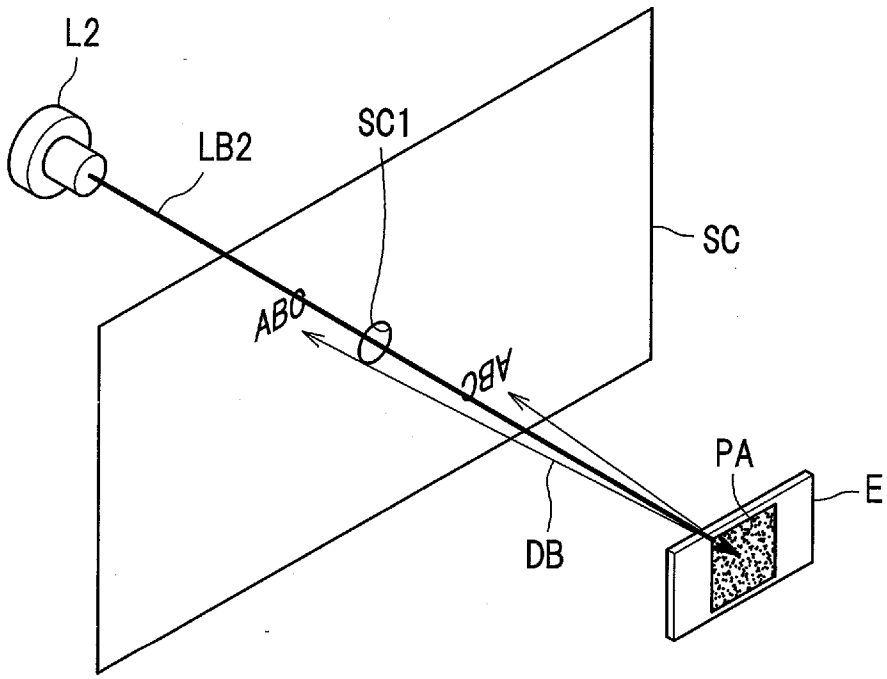
[図1]



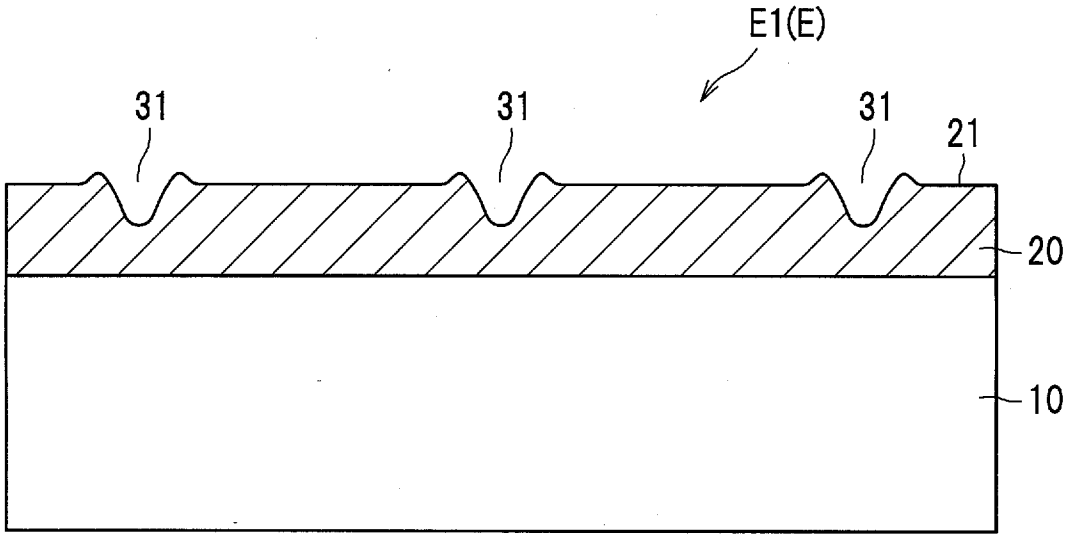
[図2]



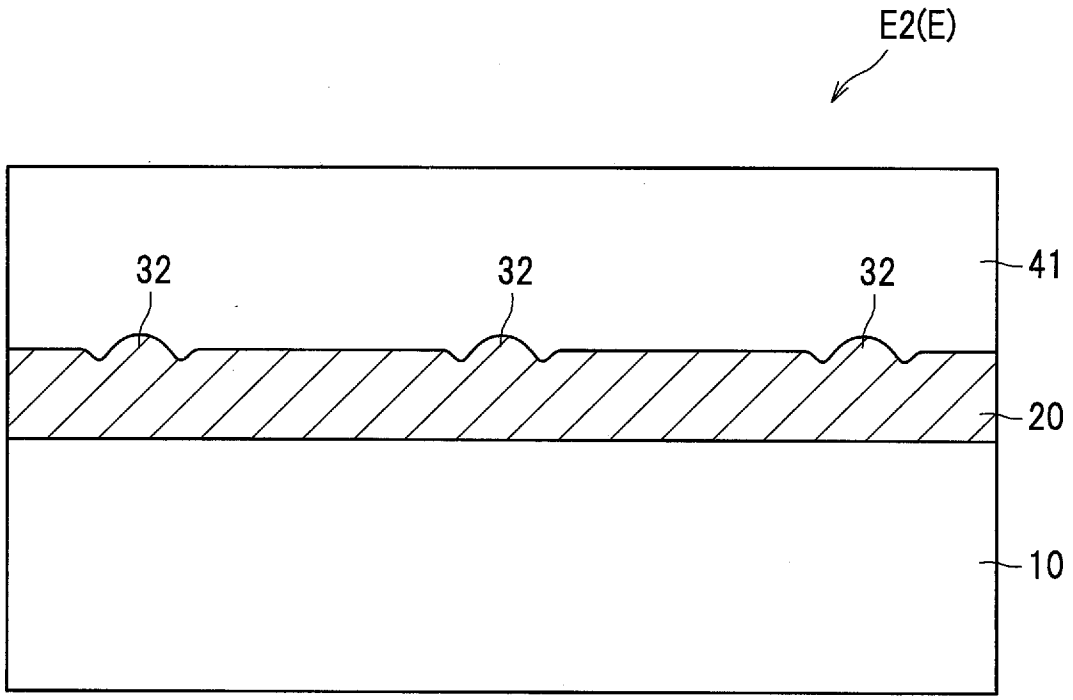
[図3]



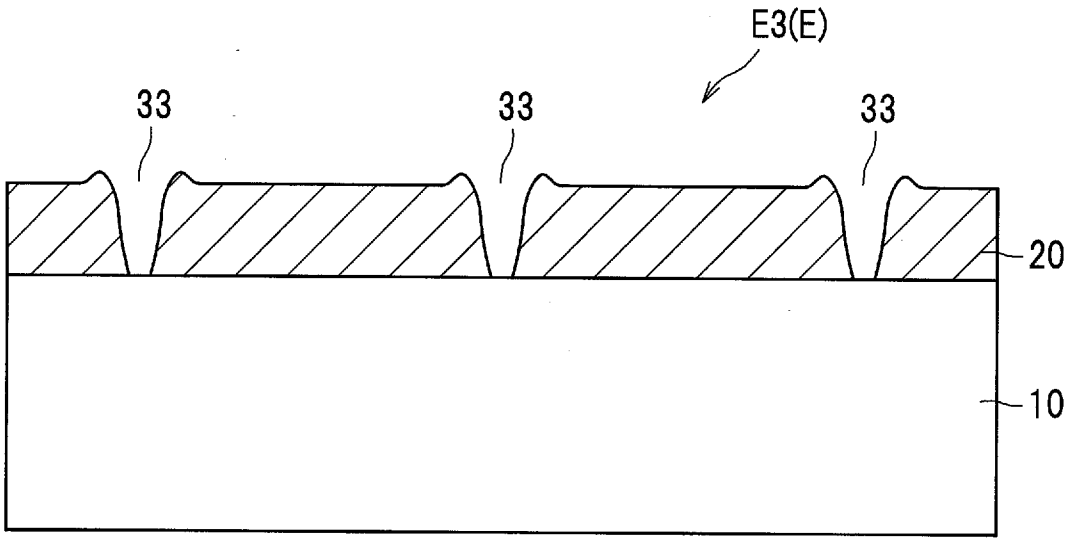
[図4]



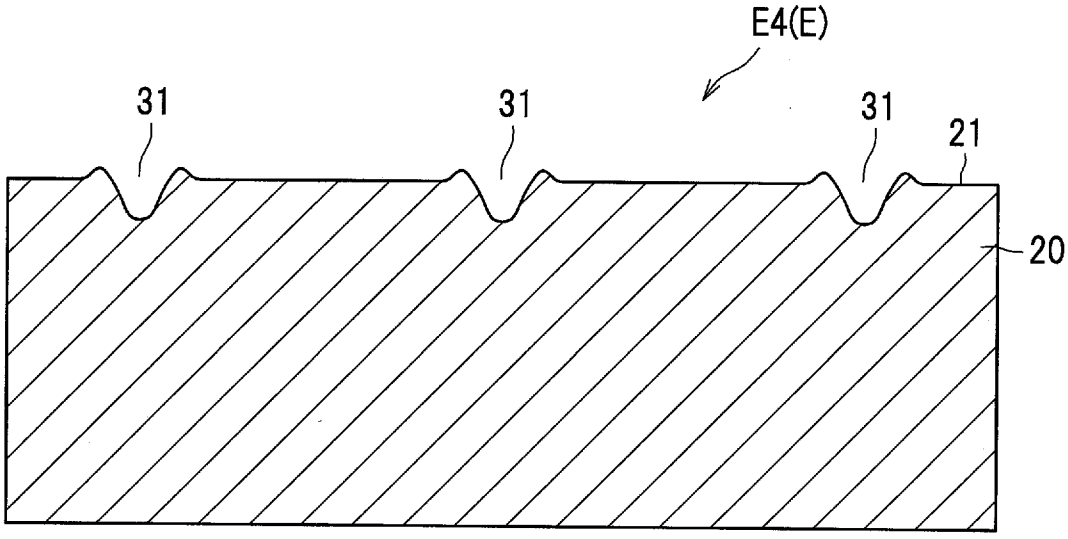
[図5]



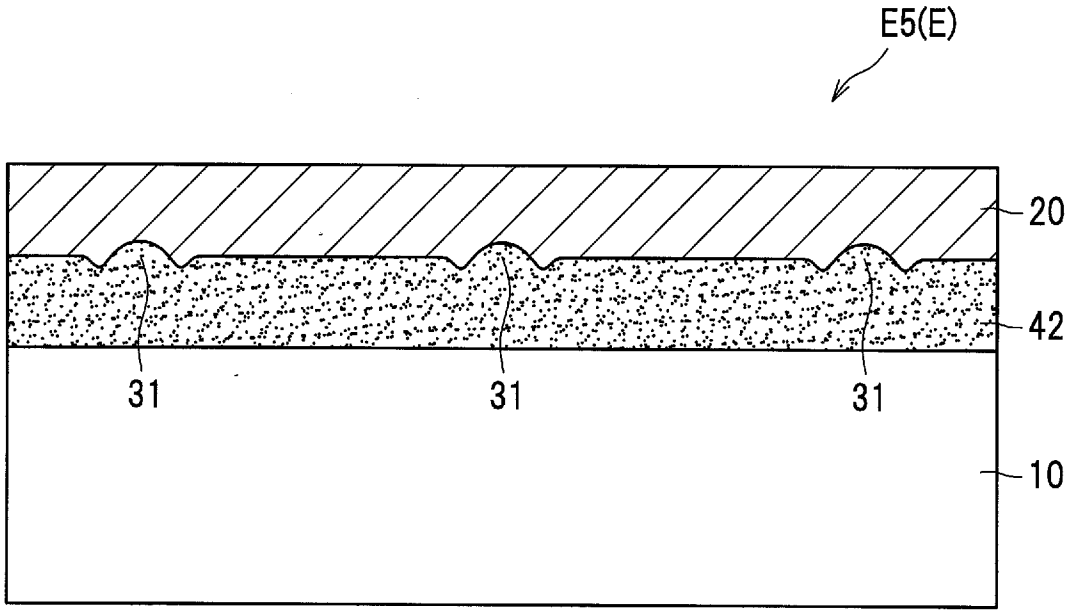
[図6]



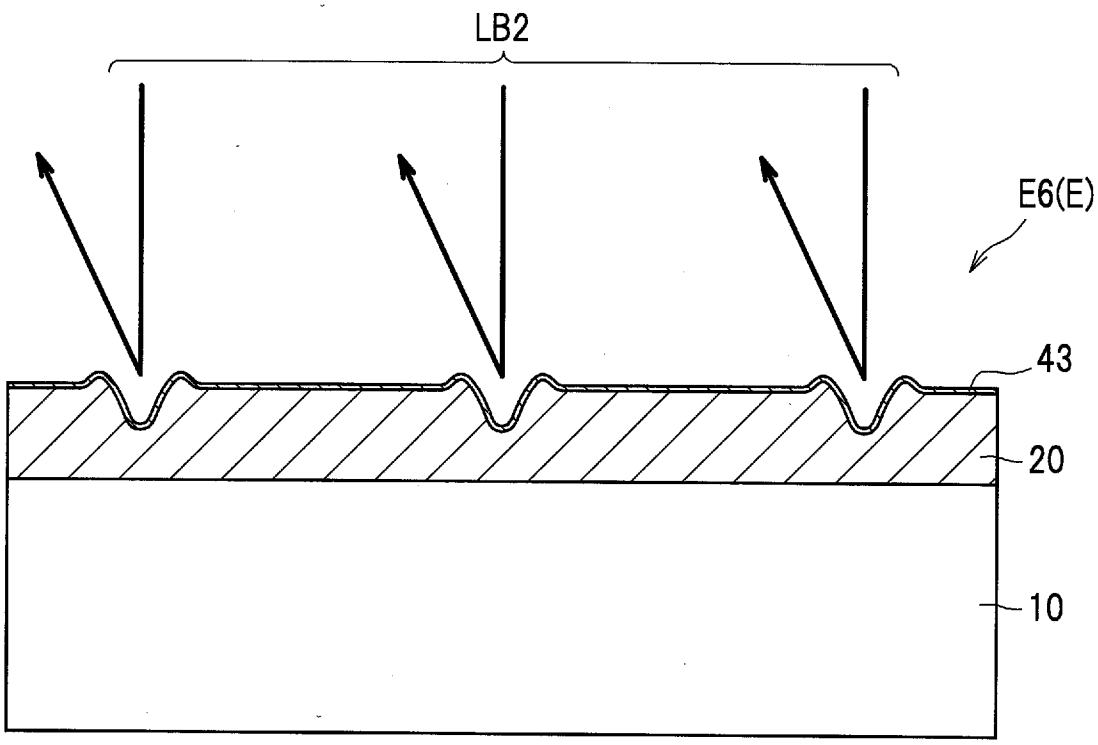
[図7]



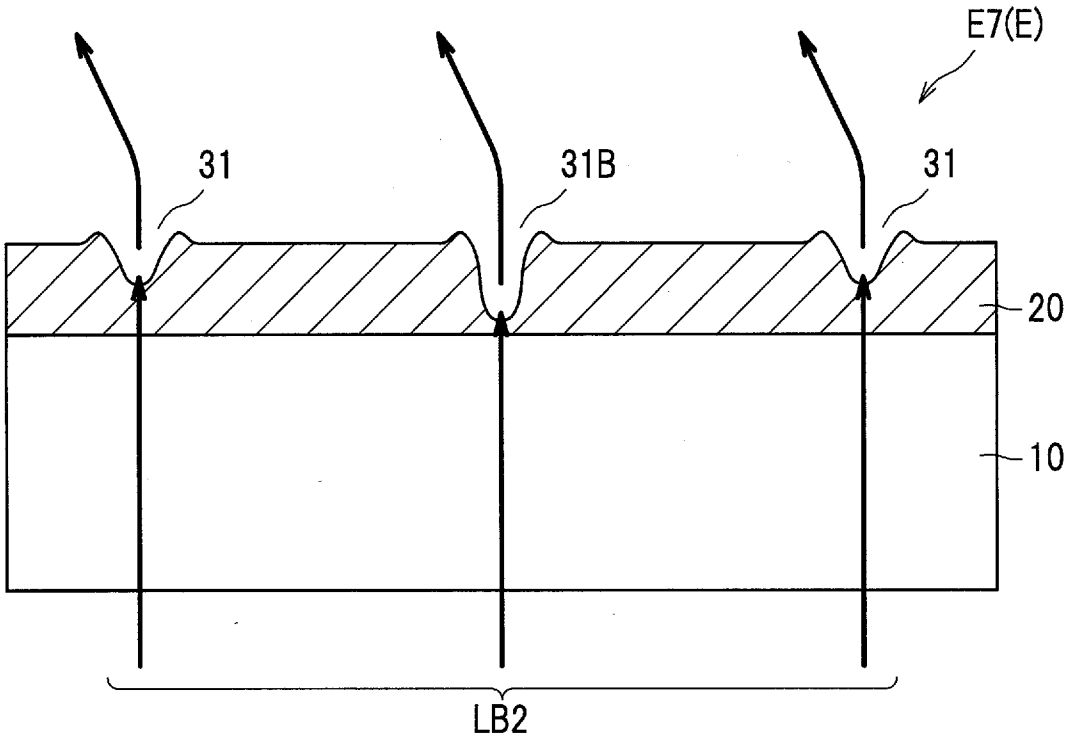
[図8]



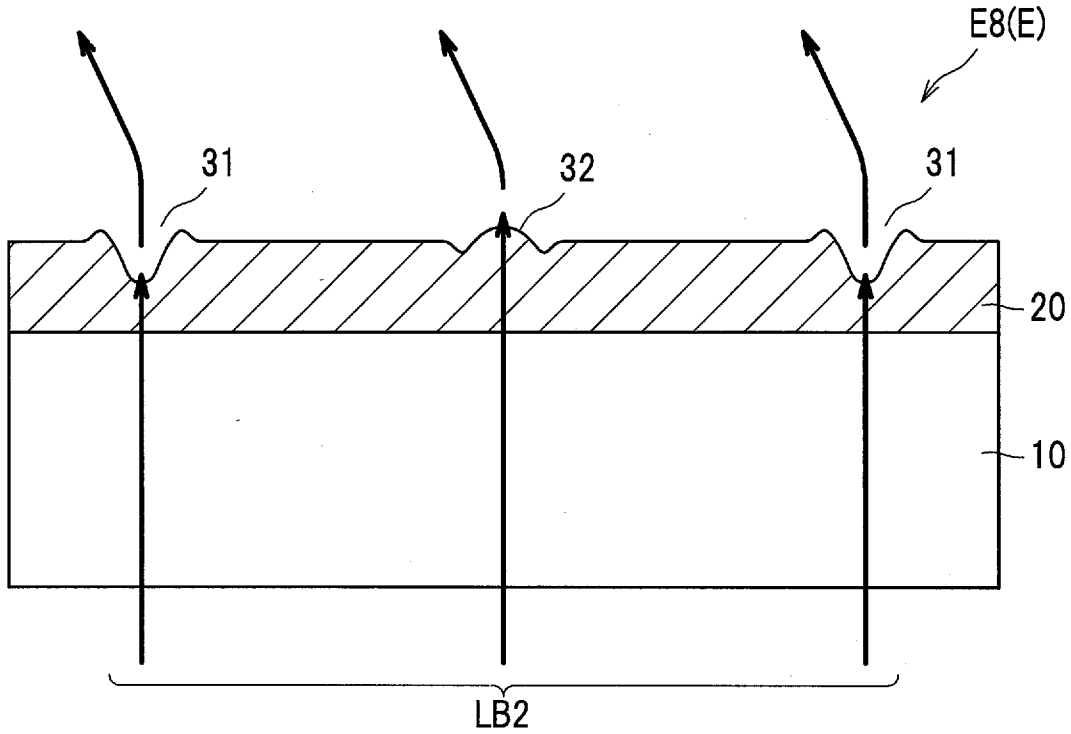
[図9]



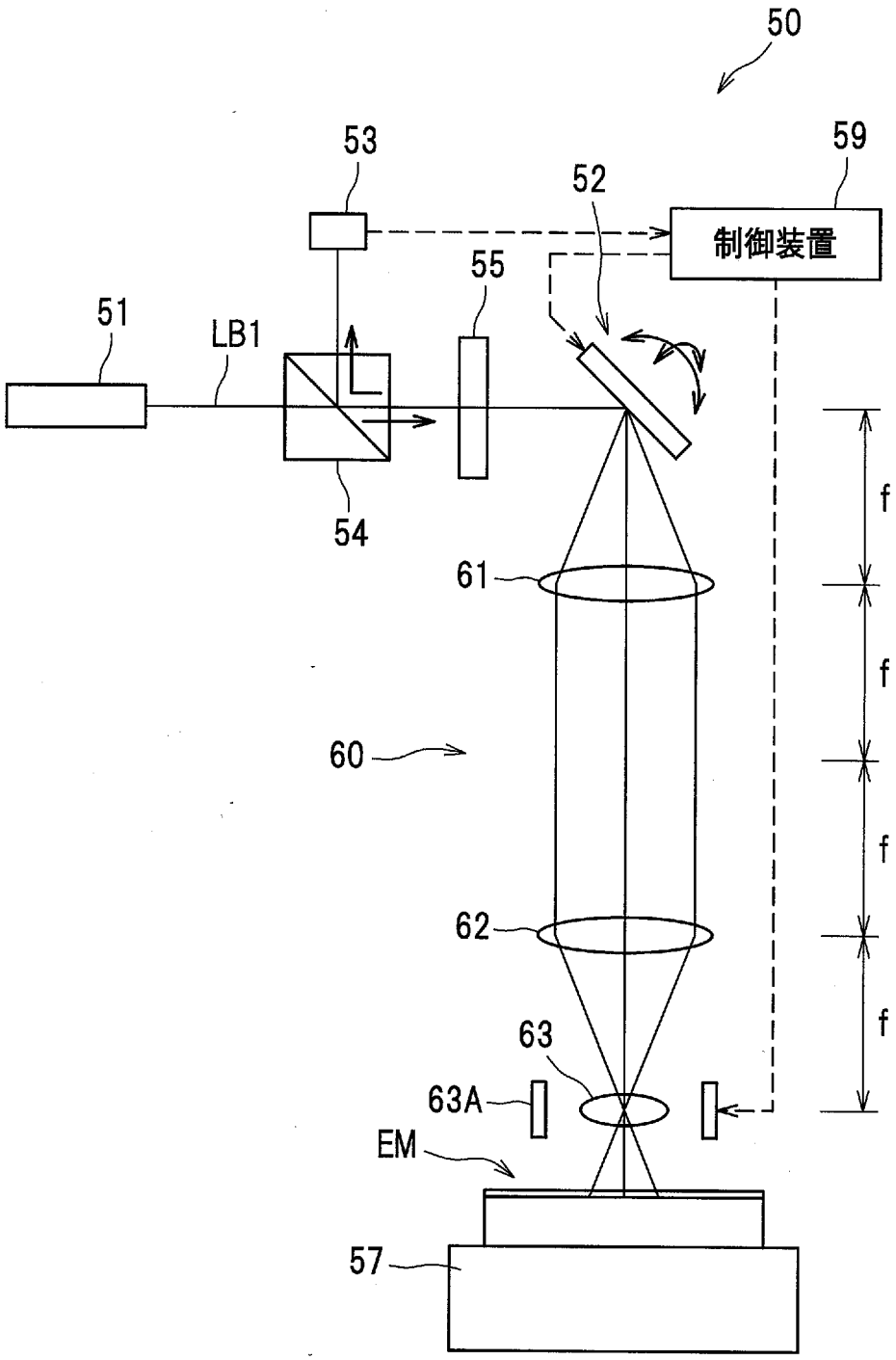
[図10]



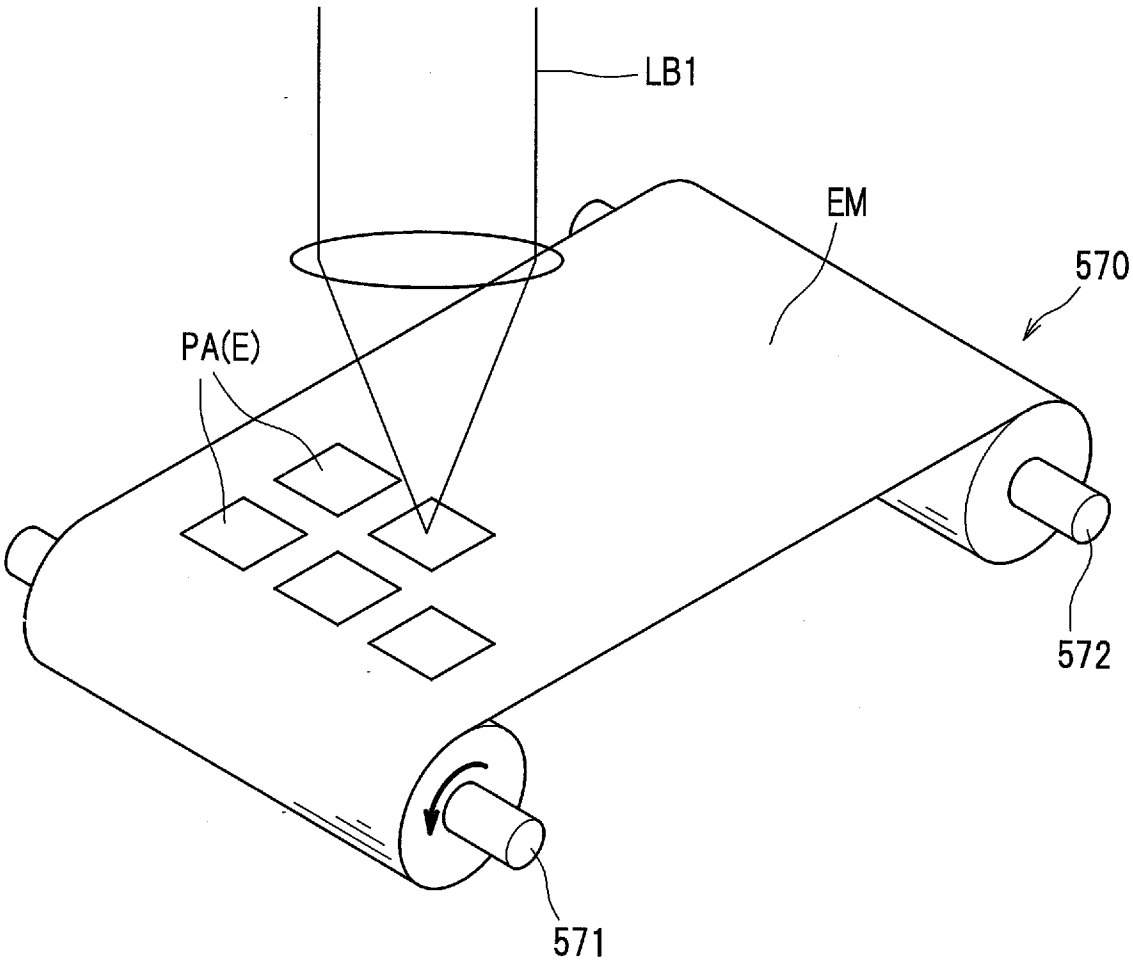
[図11]



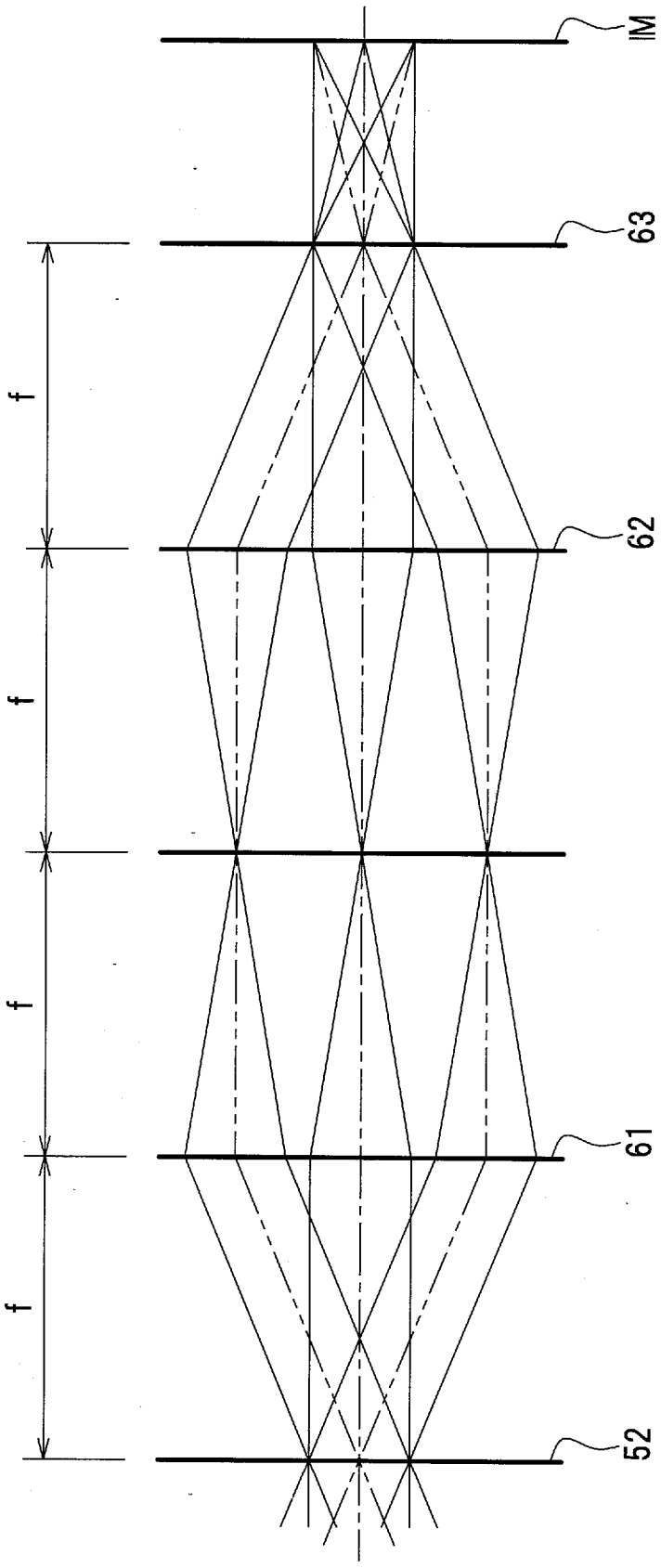
[図12]



[図13]

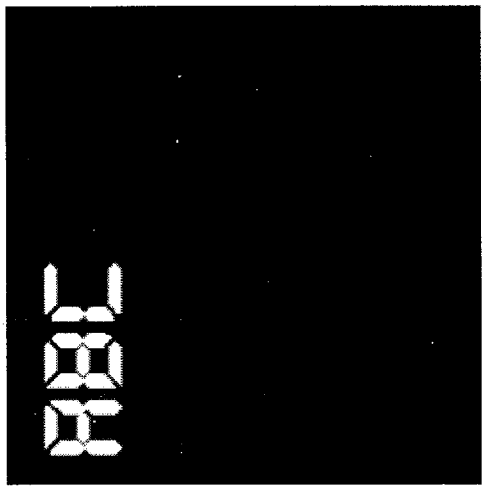


[図14]

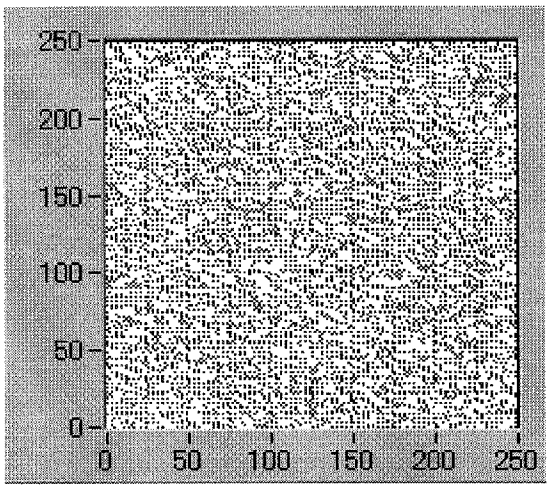


[図15]

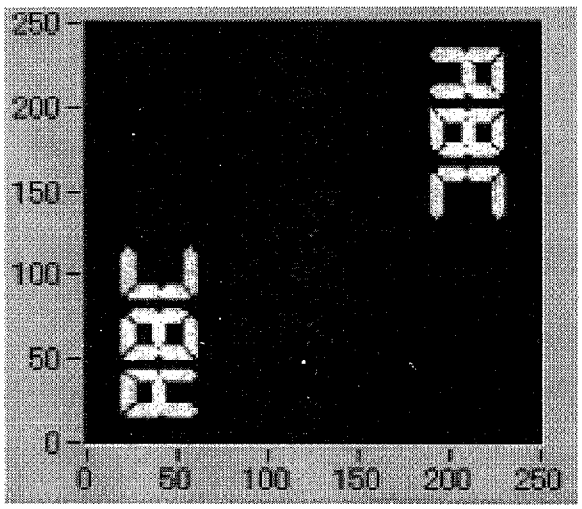
(a)



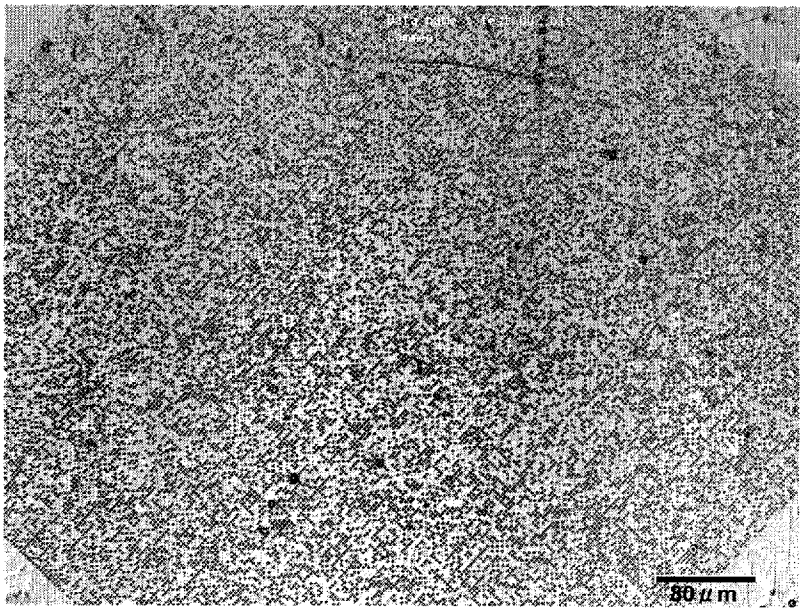
(b)


250
200
150
100
50
0
0
50
100
150
200
250

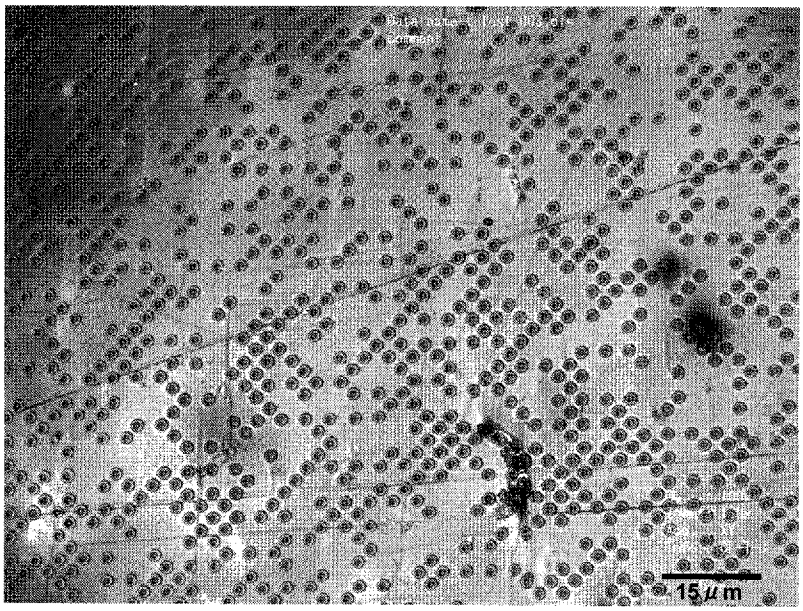
(c)


250
200
150
100
50
0
0
50
100
150
200
250

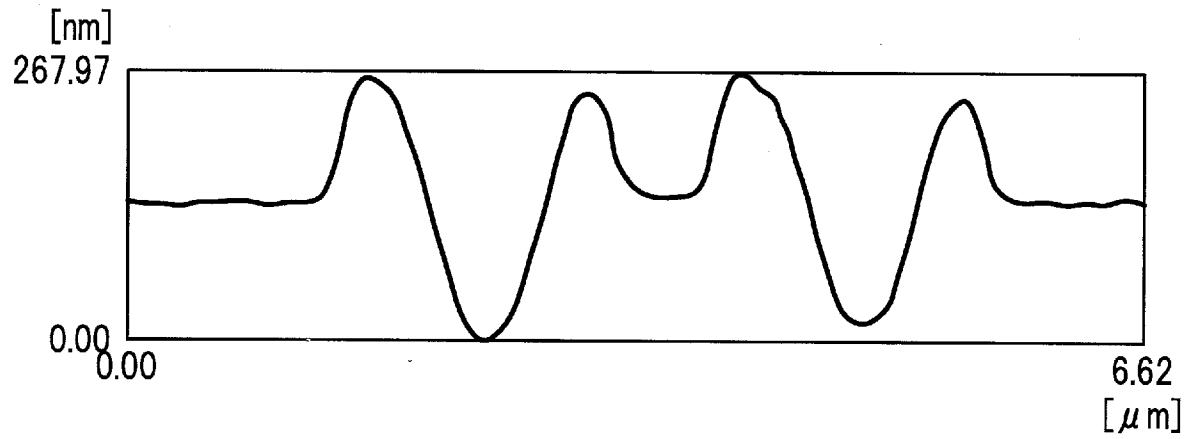
[図16]



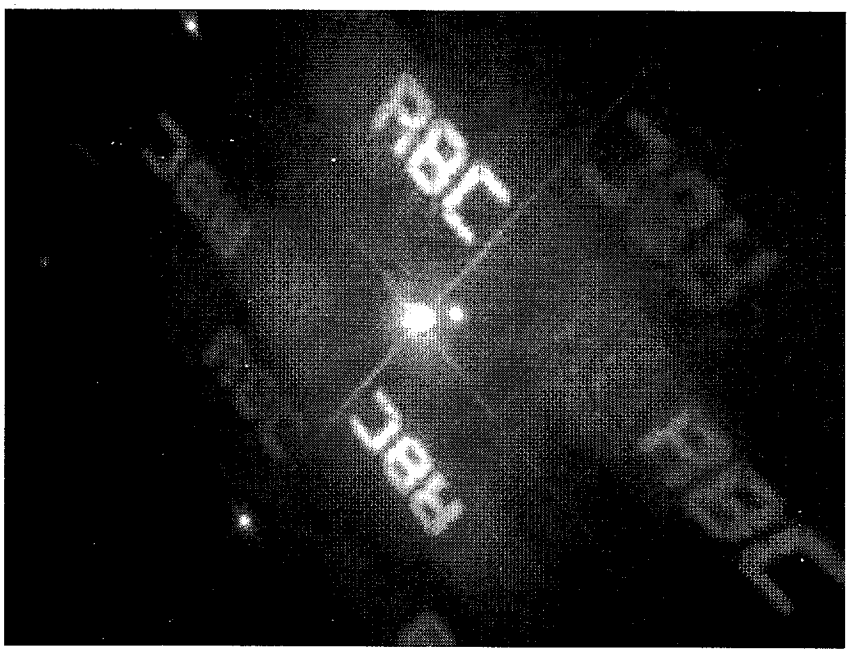
[図17]



[図18]



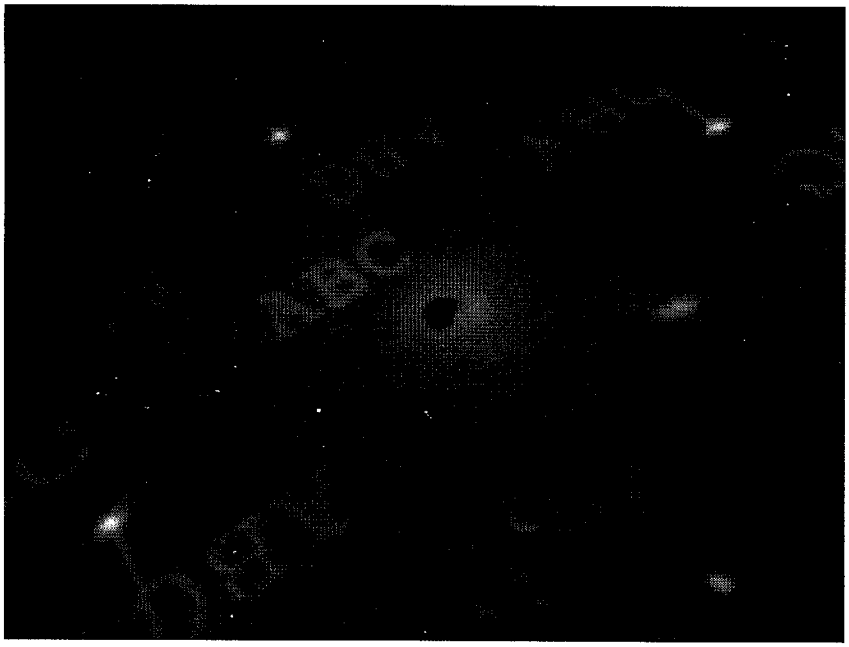
[図19]



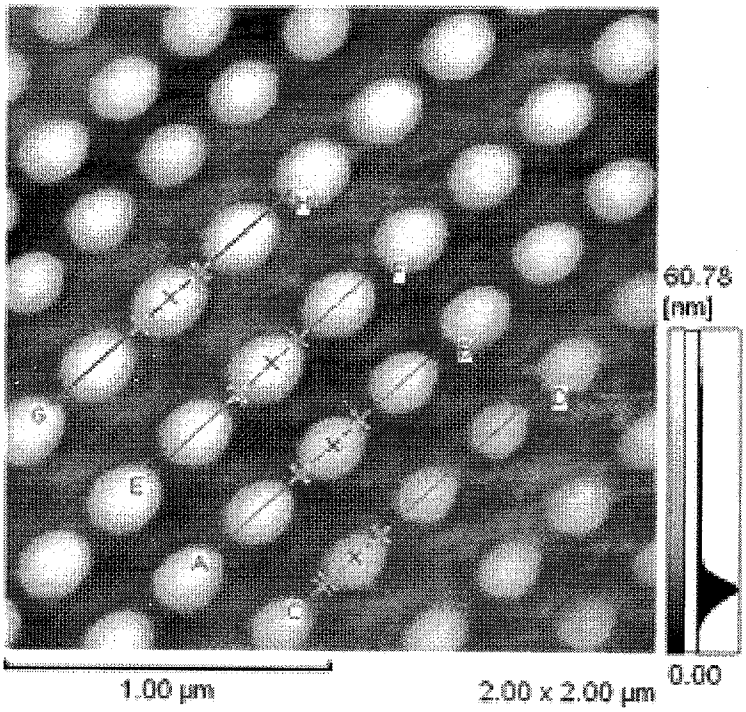
[図20]



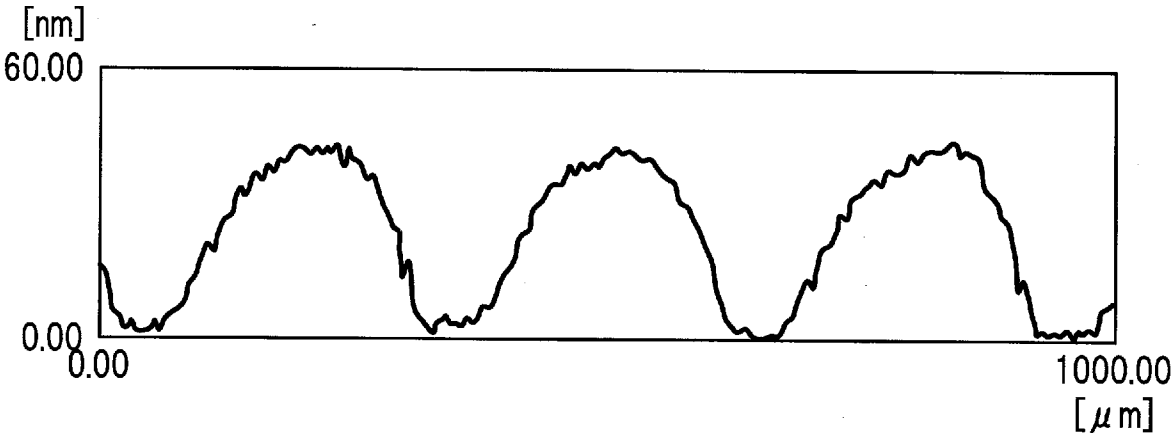
[図21]



[図22]



[図23]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/070992

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02B5/18(2006.01)i, *G03F7/20*(2006.01)i, *G03H1/02*(2006.01)i, *H01L21/027*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G02B5/18, G02B5/32, G03F7/20, G03H1/00-G03H1/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2009/050857 A1 (Fujifilm Corp.), 23 April 2009 (23.04.2009), paragraphs [0001], [0017] to [0043], [0050], [0061] to [0081], [0095] to [0098], [0105], [0126]; fig. 1, 4 to 6, 8, 10 & JP 2009-117806 A & US 2010/0233631 A1 & EP 2202742 A1 & CN 101828228 A & KR 10-2010-0065353 A & TW 200931410 A	1-5,7-10 6,11-17
X	JP 7-98870 B2 (Teijin Ltd.), 25 October 1995 (25.10.1995), column 1, line 6 to column 2, line 5; column 5, line 5 to column 6, line 41 & US 5175043 A & EP 346485 A1 & WO 1989/005330 A1	1,8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
01 October, 2013 (01.10.13)	15 October, 2013 (15.10.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/070992

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-95465 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 12 May 2011 (12.05.2011), paragraphs [0025], [0082] to [0085]; fig. 6 to 8 (Family: none)	6
A	JP 2005-99416 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 April 2005 (14.04.2005), paragraphs [0080] to [0090] (Family: none)	3
Y	JP 2007-57622 A (Ricoh Co., Ltd.), 08 March 2007 (08.03.2007), paragraphs [0128] to [0140], [0149]; fig. 10, 22 to 24, 29 (Family: none)	11-17
Y	JP 2007-212485 A (Ricoh Co., Ltd.), 23 August 2007 (23.08.2007), paragraphs [0074] to [0078]; fig. 8 to 9 (Family: none)	11-17
Y	WO 2007/043451 A1 (Pioneer Corp.), 19 April 2007 (19.04.2007), page 13, line 19 to page 14, line 1; fig. 20 & US 2010/0128333 A1	12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/070992

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Document 1: WO 2009/050857 A1 (Fujifilm Corp.)
Document 2: JP 7-98870 B1 (Teijin Ltd.)
(Continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Document 1 discloses "A diffraction optical element provided with a polymer material layer (an optical element having a periodic concave-convex structure that is capable of improving the light-emitting efficiency of a light-emitting element), wherein the polymer material layer (a recording material layer 12) comprises a polymer material (a synthetic organic polymer) and a pigment (a pigment), said pigment being dispersed in the polymer material layer or covalently bonded to the polymer material in the polymer material layer, and a diffraction optical element pattern configured of dot-shaped openings (concave portions 15) and/or convex portions (the concave-convex structure that is capable of improving the light-emitting efficiency of a light-emitting element) is arranged at the interface of the polymer material layer".

The invention, which is similar to the invention in the document 1, is also disclosed in the document 2.

Therefore, claims 1 and 8 have no special technical feature, since said claims are lack in novelty in the light of the documents 1-2.

Accordingly, claims are classified into two inventions each of which has a special technical feature indicated below.

Also claims 2-5, 7 and 9-10 are lack in novelty in the light of the document 1.

Meanwhile, claims 1-5 and 7-10 having no special technical feature are classified into invention 1.

(Invention 1) claims 1-5, 7-10 and claim 6

Since the examination can be efficiently performed by putting together claim 1 and claim 6 "A diffraction optical element, wherein a pigment is contained in a polymer material layer and a diffraction optical element pattern configured of dot-shaped openings and/or convex portions is arranged at the interface of the polymer material layer", claim 6 is regarded as belonging to invention group 1.

(Invention 2) claims 11-17

"A device for producing a diffraction optical element in which a diffraction optical element pattern is formed in a polymer material layer containing a pigment, said device being provided with a deflector that deflects a laser light emitted from a light source."

The inventions in claims 11 to 17 substantially relate to a device for producing the diffraction optical element according to claim 1 and the technical feature added thereto is "being provided with a deflector that deflects a laser light emitted from a light source".

However, the technical feature of claims 11-17 and the technical feature of the afore-said claims 1-10 have a low technical relationship therebetween, and further, it cannot be considered that it is efficient to carry out a search with respect to both of said two groups of claims.

Therefore, it is impossible to classify claims 11-17 into invention 1.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７０９９２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B5/18(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i, G03H1/02(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B5/18, G02B5/32, G03F7/20, G03H1/00 - G03H1/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	WO 2009/050857 A1 (富士フイルム株式会社) 2009.04.23, [0001], [0017]-[0043], [0050], [0061]-[0081], [0095]-[0098], [0105], [0126], 図 1, 4-6, 8, 10 & JP 2009-117806 A & US 2010/0233631 A1 & EP 2202742 A1 & CN 101828228 A & KR 10-2010-0065353 A & TW 200931410 A	1-5,7-10 6,11-17
X	JP 7-98870 B2 (帝人株式会社) 1995.10.25, 第 1 欄第 6 行-第 2 欄第 5 行, 第 5 欄第 5 行-第 6 欄第 41 行 & US 5175043 A & EP 346485 A1 & WO 1989/005330 A1	1,8

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０１．１０．２０１３	１５．１０．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｏ　９６１０
後藤　亮治
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２２９

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2011-95465 A (凸版印刷株式会社) 2011.05.12, 【0025】, 【0082】-【0085】, 図 6-8 (ファミリーなし)	6
A	JP 2005-99416 A (富士写真フイルム株式会社) 2005.04.14, 【0080】-【0090】 (ファミリーなし)	3
Y	JP 2007-57622 A (株式会社リコー) 2007.03.08, 【0128】-【0140】, 【0149】, 図 10, 22-24, 29 (ファミリーなし)	11-17
Y	JP 2007-212485 A (株式会社リコー) 2007.08.23, 【0074】-【0078】, 図 8-9 (ファミリーなし)	11-17
Y	WO 2007/043451 A1 (パイオニア株式会社) 2007.04.19, 第 13 頁第 19 行-第 14 頁第 1 行, 図 20 & US 2010/0128333 A1	12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７０９９２

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

文献１：WO 2009/050857 A1（富士フイルム株式会社）
文献２：JP 7-98870 B1（帝人株式会社）

文献１には、「高分子材料層を有する回折光学素子（発光素子の発光効率を向上することができる凹凸周期構造を有する光学素子）であって、該高分子材料層（記録材料層１２）は、高分子材料（合成有機高分子）と、前記高分子材料層中に分散され、または、前記高分子材料層中の前記高分子材料に共有結合された色素（色素）とを有し、前記高分子材料層の界面に、ドット状の開口（凹部１５）および／または凸部による回折光学素子パターン（発光素子の発光効率を向上することができる凹凸構造）が配列されてなる回折光学素子。」が記載されている。

（特別ページへ続く）

１．☑ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
☑ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

（第 III 欄の続き）
　文献２にも、同様の発明が記載されている。
　よって、請求項１、８は、文献１－２により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。そして、請求の範囲は、各々下記の特別な技術的特徴を有する２の発明に区分される。請求項２－５、７、９－１０も、文献１により新規性が欠如している。
　なお、特別な技術的特徴を有しない請求項１－５、７－１０は、発明１に区分する。

（発明１）請求項１－５、７－１０及び請求項６
［高分子材料層中に色素を有し、高分子材料層の界面にドット上の開口および／または凸部による回折光学素子パターンが配列されている回折光学素子］
請求項６は、請求項１とまとめて調査を行うことが効率的であるため、発明１に区分する。

（発明２）請求項１１－１７
［色素を有する高分子材料層に回折光学素子パターンを形成する回折光学素子の製造装置であって、光源から出射されたレーザ光を偏向する偏向器を有すること］
　請求項１１－１７は、実質的に、請求項１の回折光学素子の製造装置の発明であって、追加された技術的特徴は［光源から出射されたレーザ光を偏向する偏向器を有すること］である。しかしながら、該技術的特徴と、上記した請求項１－１０の技術的特徴とは技術的関連性が低く、また、両者をまとめて調査を行うことが効率的であるとも認められない。したがって、請求項１１－１７を発明１に区分することはできない。