

(43) 国際公開日
2006年6月29日 (29.06.2006)

PCT

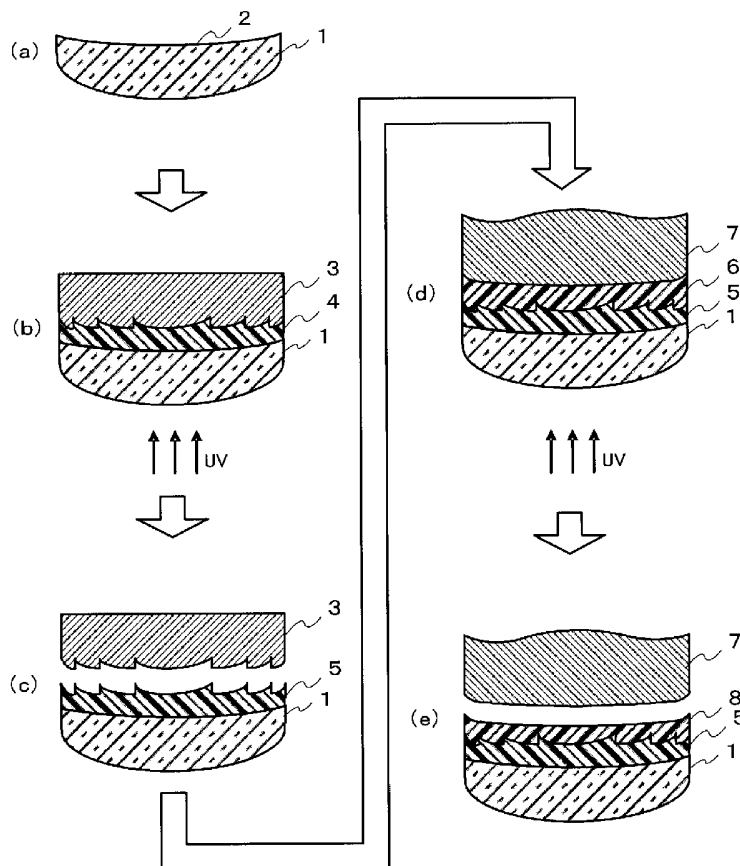
(10) 国際公開番号
WO 2006/068137 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/18 (2006.01) C08F 220/22 (2006.01)
C08F 220/20 (2006.01) C08F 220/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/023363
- (22) 国際出願日: 2005年12月20日 (20.12.2005)
- (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 2004-367608
2004年12月20日 (20.12.2004) JP
特願2005-237573 2005年8月18日 (18.08.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ニコン (NIKON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008331 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮川 晶子
- (54) 代理人: 特許業務法人 湘洋内外特許事務所 (THE PATENT CORPORATE BODY SHOWYOU INTERNATIONAL); 〒2200004 神奈川県横浜市区北幸二丁目9-10 横浜HSビル7階 Kanagawa (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD,

[続葉有]

(54) Title: CLOSE-BONDED DIFFRACTIVE OPTICAL ELEMENT, OPTICAL MATERIAL USED THEREFOR, RESIN PRECURSOR, AND RESIN PRECURSOR COMPOSITION

(54) 発明の名称: 密着複層型回折光学素子、それに用いられる光学材料、樹脂前駆体及び樹脂前駆体組成物



(57) Abstract: A close-bonded multilayer diffractive optical element, which comprises a uniform resin layer having low refractive index and high dispersion, can be manufactured with good workability. One of two optical members constituting the diffraction plane, which has low refractive index and high dispersion, is formed by using a resin precursor composition containing a bifunctional fluorine-containing (meth)acrylate and a bifunctional (meth)acrylate having a fluorene structure.

(57) 要約: 均質な低屈折率高分散の樹脂層を備える密着複層型回折光学素子を作業性よく製造する。回折面を構成する二つの光学部材のうちの低屈折率高分散の部材を、2官能含フッ素(メタ)アクリレートとフルオレン構造を有する2官能(メタ)アクリレートを含む樹脂前駆体組成物を用いて形成する。



SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

密着複層型回折光学素子、それに用いられる光学材料、樹脂前駆体及び樹脂前駆体組成物

技術分野

[0001] 本発明は、密着複層型回折光学素子と、それに好適な低屈折率高分散の紫外線硬化樹脂と、その前駆体と、該前駆体を含む組成物とに関する。

背景技術

[0002] 光学材料からなる2つの光学部材が密着し、その界面が回折格子を構成している密着複層型回折光学素子は、使用波長の広帯域化が可能であり、さらに格子と格子との位置合わせが容易であるという長所を備えている。

[0003] この密着複層型回折光学素子では、たとえば特開平9-127322号公報に記載されているように、回折光学面を挟む2つ光学部材の光学特性が、相対的に高屈折率低分散及び低屈折率高分散であることが求められる。なお、一般的な既存の高屈折率低分散の光学材料としては、例えば、ガラスを用いることができる。密着複層型回折光学素子の2つの光学部材は、一方をこのような高屈折率低分散ガラスとした場合、他方にはこのガラスに対して相対的に低屈折率高分散な光学材料を用いる必要がある。

[0004] 特許文献1:特開平9-127322号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] この密着複層型回折光学素子の光学部材に用いられる光学材料には、素子を軽量化できる上に、量産性が向上し低コストでの製造を実現することができるため、樹脂が適している。特に紫外線硬化樹脂は、転写性に優れ、硬化に要する時間が短く、熱源が不要であるなどの理由により、更にコストを低減することができるため望ましい。しかし、光学分野において従来から用いられてきた樹脂では、低屈折率でありながら高分散であるという特殊な光学特性を実現することが困難である。

[0006] そこで本発明は、密着複層型回折光学素子に用いられる光学材料に好適な、低屈

折率高分散の紫外線硬化樹脂と、その前駆体と、該前駆体を含む組成物と、それを用いた密着複層型回折光学素子とを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

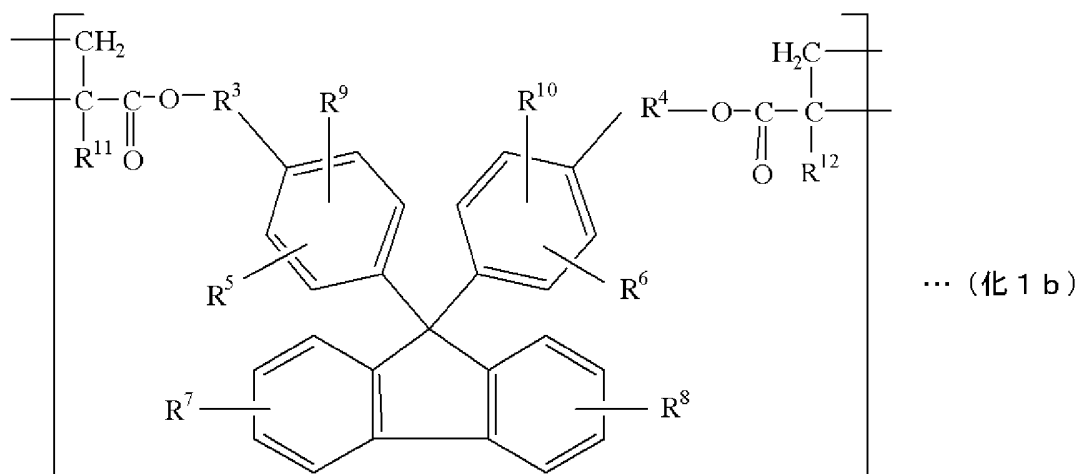
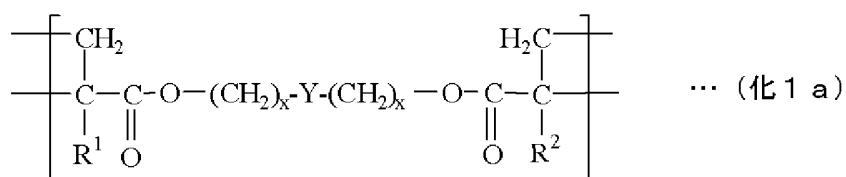
- [0007] 上記目的を達成するため、種々の構造の樹脂について、化学構造及び組成と、屈折率及び分散との関係を調査した結果、フッ素原子を含む樹脂は屈折率が小さいことが分かった。また芳香環を有する樹脂は分散が高いことが分かった。そこで、双方の構造を有する紫外線硬化樹脂を用いればよいと考えられる。しかし一般にフッ素原子を含む樹脂は他の樹脂との相溶性が悪いため、フッ素原子を含む樹脂を用いると樹脂内に屈折率のむらができ、光学的に均一にならないことから、光学特性を悪化させる原因になる。例えば、本発明者らは、入手容易な1官能含フッ素アクリレートである、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート($\text{CH}_2=\text{CR}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$; $\text{R}=\text{H}$ or CH_3)や、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート($\text{CH}_2=\text{CR}-\text{COO}-\text{C}_8\text{H}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{F}$; $\text{R}=\text{H}$ or CH_3)を使用して光学素子の製造を試みたが、所望の光学特性を有するものは得られなかった。さらに、前記硬化物は所望の強度を有していなかった。
- [0008] これを解決するために、鋭意検討した結果、本発明者らはフッ素原子を含有する2官能のアクリレート及び／又はメタアクリレート(以下、単に(メタ)アクリレートと呼ぶ)と、フルオレン構造を有する2官能の(メタ)アクリレートとを用いることで、均質な低屈折率高分散の樹脂層を形成することができるとの新たな知見を得、本発明に至った。
- [0009] 2官能含フッ素(メタ)アクリレートを用いることにより相溶性が向上する作用機序は明らかではないが、分子中に π 電子に富む極性基であるアクリロイル基又はメタクリロイル基を2つ備えることが、分子間力に何らかの影響を与えていると考えられる。
- [0010] また芳香環を多く含むフルオレン構造は、高分散特性の実現に有効であるが、一般に粘性が非常に高く、作業性が悪い。しかし、本発明では、粘性の低い2官能含フッ素(メタ)アクリレートを併用することにより、低屈折率でありながら高分散であり、しかも適度な粘性のため作業性の高い、優れた樹脂前駆体組成物を実現することができた。
- [0011] そこで本発明では、2官能含フッ素(メタ)アクリレート、フルオレン構造を有する2官

能(メタ)アクリレート、及び、光重合開始剤を含む樹脂前駆体組成物(第1の樹脂前駆体組成物)と、これを硬化させて得られる紫外線硬化樹脂と、互いに密接した2つの光学部材を備え、該光学部材の界面が回折格子を構成する密着複層型回折光学素子であって、光学部材の一方がこの紫外線硬化樹脂(第1の樹脂)からなる密着複層型回折光学素子とが提供される。

[0012] なお、光学部材の他方は、2官能チオールに過剰の2官能アクリレートを反応させて得られる末端アクリレートオリゴマーと光重合開始剤とを含む第2の樹脂前駆体組成物の硬化物である第2の樹脂からなることが望ましい。

[0013] さらに本発明では、下記一般式(化1a)で表される第1の繰り返し単位と、下記一般式(化1b)で表される第2の繰り返し単位とを備える共重合体であるアクリル樹脂が提供される。

[0014] [化1]



(ここでR¹及びR²は、それぞれ水素原子又はメチル基であり、R³及びR⁴はそれぞれ
 $-(\text{CH}_2)_p\text{O}-$ 又は $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})_m-$ であり(ただしmは1~3の整
 数、pは2~4の整数)、R⁵~R¹⁰はそれぞれ、水素原子、フッ素原子、炭素数1~6の
 炭化水素基、フェニル基、フッ化フェニル基、及び、炭素数1~6の炭化水素基が置

換されたフェニル基のいずれかであり、 $R^{11} \sim R^{12}$ は水素原子又はメチル基であり、 x は1～2の整数であり、 Y は炭素数2～12のパーフルオロアルキル基又は $-(CF_2 - O - CF_2)_z -$ である(ただし z は1～4の整数)。

また、本発明では、 d 線の波長587.56nmにおける屈折率 n_d が1.54以下であり、平均分散すなわち F 線の波長486.13nmにおける屈折率 n_F と C 線の波長656.27nmにおける屈折率 n_C との差($n_F - n_C$)が0.0145以上である密着複層型回折光学素子用光学材料と、硬化後の樹脂の屈折率 n_d が1.54以下であり、硬化後の樹脂の平均分散($n_F - n_C$)が0.0145以上である密着複層型回折光学素子用樹脂前駆体組成物が提供される。

発明の効果

- [0015] 本発明によれば、2官能含フッ素(メタ)アクリレートを用いることにより、分子中にフッ素原子を存在させることで低屈折率を実現し、また、フルオレン構造を有する2官能(メタ)アクリレートを用いることにより高分散を実現しながら、均質な低屈折率高分散の樹脂層を形成することができ、また、樹脂前駆体組成物の適度な粘性も付与できることから、光学特性に優れた密着複層型回折光学素子を作業性よく製造することができる。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1]図1は、実施例1における密着複層型回折光学素子の製造工程を示す説明図である。
- [図2]図2は、樹脂前駆体組成物aのIRスペクトルである。
- [図3]図3は、樹脂前駆体組成物bのIRスペクトルである。
- [図4]図4は、樹脂前駆体組成物cのIRスペクトルである。
- [図5]図5は、樹脂前駆体組成物aの硬化物のIRスペクトルである。
- [図6]図6は、樹脂前駆体組成物bの硬化物のIRスペクトルである。
- [図7]図7は、樹脂前駆体組成物cの硬化物のIRスペクトルである。

符号の説明

- [0017] 1…ガラス製母材、2…樹脂層成形面、3…金型、4…低屈折率高分散樹脂前駆体組成物、5…低屈折率高分散樹脂からなる光学部材(第1の樹脂層)、6…高屈折率

低分散樹脂前駆体組成物、7…金型、8…高屈折率低分散樹脂からなる光学部材（第2の樹脂層）。

発明を実施するための最良の形態

[0018] 密着複層型回折光学素子では、回折光学面を挟む光学部材の光学特性が、相対的に高屈折率低分散と低屈折率高分散であることが求められる。ここで高屈折率低分散の光学材料としては、低融点ガラスを用いることが多い。この場合、ガラスモールド法でガラスに回折面を成形し、その上に紫外線硬化樹脂を積層することで、密着複層型回折光学素子を作製することができる。このような用途に用いられる低融点ガラスの一つとして、K-PSK60(株式会社住田光学ガラス)がある。

[0019] 波長 λ_0 で m_0 次回折効率が100%になるように最適化した格子高 d_0 は、高屈折率低分散と低屈折率高分散の材料の λ_0 における屈折率をそれぞれ $n_{1(\lambda_0)}$ 、 $n_{2(\lambda_0)}$ とすれば、下記のように表される。

$$(n_{1(\lambda_0)} - n_{2(\lambda_0)}) \times d_0 = m_0 \times \lambda_0$$

すなわち、格子高 d_0 は高屈折率低分散の材料と低屈折率高分散の材料との屈折率差に反比例する。

[0020] また、 m 次の回折効率 η_m は、 $a = \{(n_1 - 1)d - (n_2 - 1)d\} / \lambda$ とすると下記のように表される。

$$\eta_m = \{\sin(a - m) \pi / (a - m) \pi\}^2$$

一般に、回折光学素子は、画角依存性を小さくするためには格子高が低いことが望ましく、フレアを小さくするためには使用波長域に渡って回折効率が高いことが望ましい。そこで、K-PSK60と本発明の低屈折率高分散樹脂($n_d = 1.54$ 、 $n_F - n_C = 1.5502 - 1.5367 = 0.0145$)とを組み合わせると、格子高が $11.55 \mu m$ と低く、また回折効率はF線(波長486.13nm)で95%、d線(波長587.56nm)で100%、C線(波長656.27nm)で98%と、可視光域に渡り回折効率95%以上という優れた回折効率をもつ密着複層型回折光学素子の実現できることがわかる。

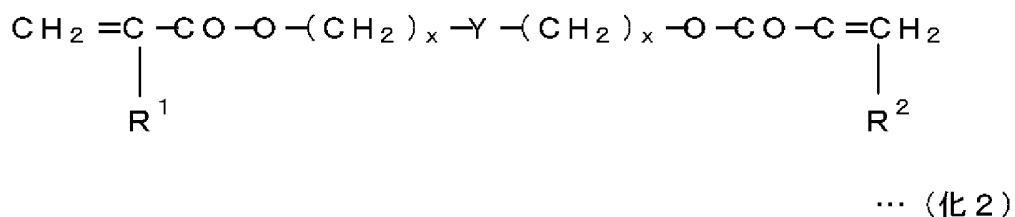
[0021] そこで本発明における第1の樹脂の屈折率 n_d は1.54以下であり、第1の樹脂の平均分散($n_F - n_C$)は0.0145以上であるが望ましい。また、第2の樹脂の屈折率 n_d が1.55以上、第2の樹脂の平均分散($n_F - n_C$)が0.013以下であれば、従来実現でき

なかった低格子高、高回折効率の良好な光学特性を備える光学部材に全て樹脂を用いた密着複層型回折光学素子を得ることができるためさらに望ましい。

[0022] 本発明の第1の樹脂前駆体組成物は、2官能含フッ素(メタ)アクリレート、フルオレン構造を有する2官能(メタ)アクリレート、及び、光重合開始剤を含む。2官能含フッ素(メタ)アクリレートの含有量を多くすれば屈折率は低くなるが、分散が小さくなる。またフルオレン構造を有する2官能(メタ)アクリレートの含有量を多くすれば分散は大きくなるが、屈折率が高くなる。そこで、密着複層型回折光学素子に好適な低屈折率高分散の光学特性を得るため、2官能含フッ素(メタ)アクリレートの含有量は10～80wt%、フルオレン構造を有する2官能(メタ)アクリレートの含有量は10～80wt%とすることが望ましい。

[0023] 本発明に好適な2官能含フッ素(メタ)アクリレートとしては、下記構造式(化2)で表される化合物が挙げられる。

[0024] [化2]



[0025] (ここで R^1 及び R^2 は、それぞれ水素原子又はメチル基であり、 x は1～2の整数、 Y は炭素数2～12のパーフルオロアルキル基又は $-(\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2)_z -$ 、 z は1～4の整数である。)

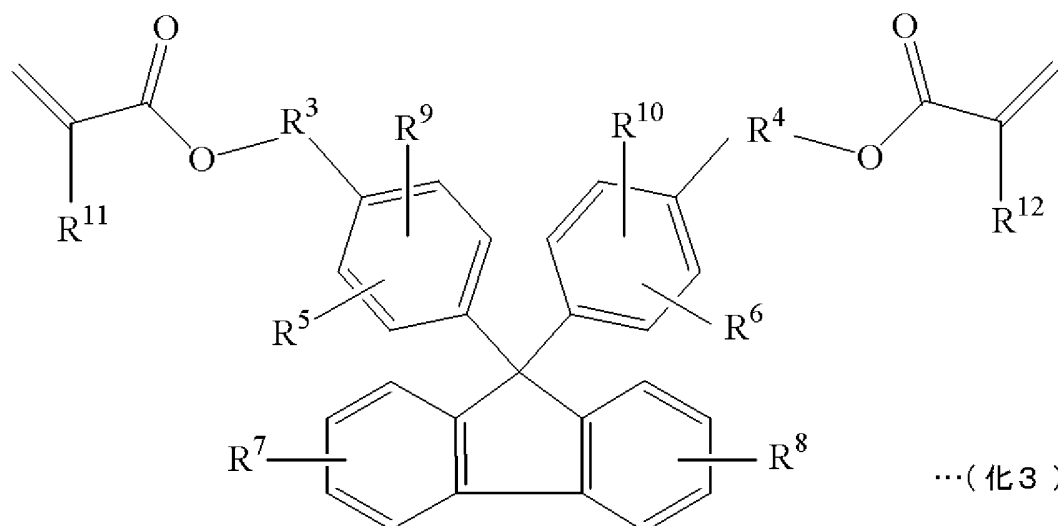
具体的には、1, 4-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 3, 3-テトラフルオロブタン、1, 6-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-3, 3, 4, 4-テトラフルオロヘキサン、1, 6-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロヘキサン、1, 8-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-オクタフルオロオクタン、1, 8-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカフルオロオクタン、1, 9-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-テトラデカフルオロノナン、1, 10-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ヘキサデカフルオロデカン、1, 12-ジ(メタ

)アクリロイルオキシ-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11-イコサフルオロドデカンを用いることができる。さらに、エチレンオキシド変性ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性ビスフェノールFジ(メタ)アクリレートなども、含フッ素(メタ)アクリレートとして用いることができる。

[0026] これら2官能含フッ素(メタ)アクリレートは単一の化合物であってもよく、2種以上の化合物を併用しても構わない。

[0027] フルオレン構造を含む2官能(メタ)アクリレートには、例えば、下記一般式(化3)で表される化合物などが挙げられる。これらフルオレン構造を含む2官能(メタ)アクリレートは単一の化合物であってもよく、2種以上の化合物を併用しても構わない。

[0028] [化3]



[0029] (ここで、 R^3 及び R^4 はそれぞれ $-(CH_2)_pO-$ 又は $-(CH_2CH(OH)CH_2O)_m-$ であり(ただし m は1~3の整数、 p は2~4の整数)、 $R^5 \sim R^{10}$ はそれぞれ、水素原子、フッ素原子、炭素数1~6の炭化水素基、フェニル基、フッ化フェニル基、及び、炭素数1~6の炭化水素基が置換されたフェニル基のいずれかであり、 $R^{11} \sim R^{12}$ は水素原子又はメチル基である。)

なお、本発明の第1の樹脂前駆体組成物は、上記した2つのアクリレートとは別に第3の成分として、両者と共重合可能な1~4官能(メタ)アクリレートを必要に応じて含有させることができる。これにより、粘度調整が可能となるとともに、硬化物の透明性を向上させることができる。

- [0030] 第3の成分として含有させる1～4官能(メタ)アクリレートは、分子中になるべく硫黄、塩素、臭素、ヨウ素、脂環構造のいずれも含まないことが望ましい。これらの原子または構造を含むと分散が小さくなるからである。また、低屈折高分散の光学特性を得るため、1～4官能(メタ)アクリレートの添加量は40%以下とすることが望ましい。
- [0031] 以下、第3の成分として含有させることができる1～4官能(メタ)アクリレートの例を挙げるが、本発明はこれに限られるものではなく、1種又は2種以上の(メタ)アクリレートを適宜選択して用いることができる。
- [0032] 1官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、パラクミルフェノキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、
ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ラウロキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、アクリロキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ステアロキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、オクトキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリ(プロピレングリコール-テトラメチレングリコール)(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール-テトラメチレングリコール)(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール-プロピレングリコール)(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。
- [0033] 2官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、2-エチル、2-ブチル-プロパンジオ

ール(メタ)アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 10-デカンジオールジ(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、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド・プロピレンオキシド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ブチルエチルプロパンジオールジ(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0034] 3官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレート、エピクロルヒドリン変性グリセロールトリアクリレート、エチレンオキシド変性グリセロールトリアクリレート、プロピレンオキシド変性グリセロールトリアクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートが挙げられる。

[0035] 4官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレートなどが上げられる。

[0036] これらの中でも、第3の成分として含有させるアクリレートとしては、1官能(メタ)アクリレートである、フェノキシエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、ベンジルメタクリレート、メトキシトリプロピレングリコールアクリレート；2官能(メタ)アクリレートであるネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレートが好ましい。

[0037] 本発明の樹脂前駆体組成物に含まれる光重合開始剤はとくに限定されるものではなく、紫外線硬化型樹脂に通常使用されているものを適宜選択して使用することがで

きる。

- [0038] なお、樹脂の成形時の硬化工程は、気泡の混入を防止するために、真空中で行うことができるが、かかる場合に成分の一部が揮発してしまうと、組成が不均一になってしまう。そこで、上述した樹脂前駆体組成物の分子量は全て180以上であるのが好ましい(ただし、光重合開始剤を除く)。

実施例 1

- [0039] A. 低屈折率高分散樹脂前駆体組成物の調製

(1) 樹脂前駆体組成物aの調製

2官能含フッ素アクリレートである2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, -オクタフルオロヘキサ-1, 6-ジアクリレート57重量部と、フルオレン構造を有する2官能アクリレートである9, 9-ビス[4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]フルオレン43重量部と、光重合開始剤であるイルガキュア184(チバスペシャルティーケミカルズ)0.5wt%とを混合し、樹脂前駆体組成物aを得た。

(2) 樹脂前駆体組成物b

2官能含フッ素アクリレートである2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, -オクタフルオロヘキサ-1, 6-ジアクリレート53重量部と、フルオレン構造を有する2官能アクリレートである9, 9-ビス[4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]フルオレン42重量部と、1官能アクリレートである2-フェノキシエチレングリコールアクリレート5重量部と、光重合開始剤イルガキュア184(チバスペシャルティーケミカルズ)0.5wt%とを混合し、樹脂前駆体組成物bを得た。

(3) 樹脂前駆体組成物c

2官能含フッ素アクリレートである2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, -オクタフルオロヘキサ-1, 6-ジアクリレート52重量部と、フルオレン構造を有する2官能アクリレートである9, 9-ビス[4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]フルオレン43重量部と、1官能アクリレートであるメトキシポリプロピレングリコールアクリレート5重量部と、光重合開始剤であるイルガキュア184(チバスペシャルティーケミカルズ)0.5wt%とを混合し、樹脂前駆体組成物cを得た。

(4) 樹脂の調製

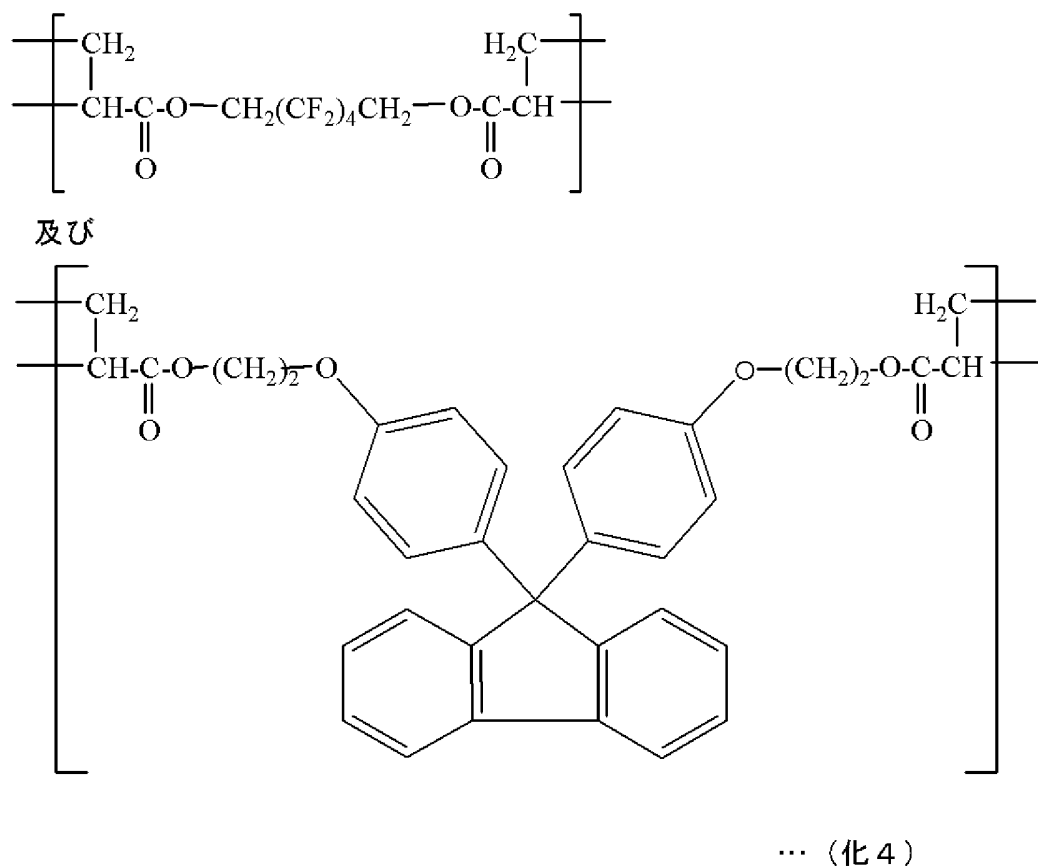
得られた樹脂前駆体組成物a～cのそれぞれに、紫外線を8000mJ/cm²照射して硬化させ、その屈折率を測定したところ、表1に示すような密着複層型回折光学素子の低屈折率高分散光学部材として好適な光学特性が実現されたことがわかった。なお、硬化物は光学的に均一で、組成の不均一による外観不良は見られなかった。

[0040] [表1]

樹脂前駆体組成物	屈折率 n_d (22.5℃)	平均分散 $n_F - n_C$ (22.5℃)
a	1.528	0.0150
b	1.528	0.0150
c	1.528	0.0150

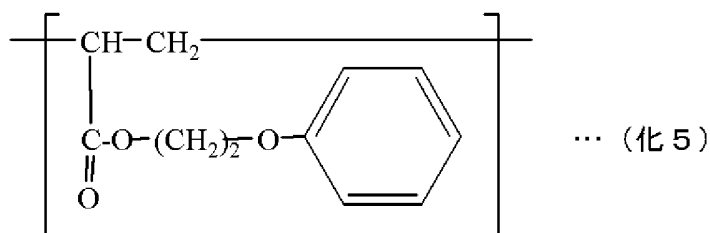
[0041] なお、樹脂前駆体組成物aを硬化させて得られた樹脂は、つぎの構造式(化4)により表される二つの繰り返し単位を備える網目状のランダム共重合体であると考えられる。

[0042] [化4]



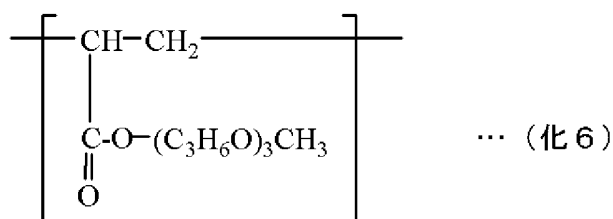
[0043] また、樹脂前駆体組成物bを硬化させて得られた樹脂は、上記構造式(化4)により表される二つの繰り返し単位に加えて、下記構造式(化5)により表される繰り返し単位をさらに備える網目状のランダム共重合体であると考えられる。

[0044] [化5]



[0045] 樹脂前駆体組成物cを硬化させて得られた樹脂は、上記構造式(化4)により表される二つの繰り返し単位に加えて、下記構造式(化6)により表される繰り返し単位をさらに備える網目状のランダム共重合体であると考えられる。

[0046] [化6]



[0047] B. 高屈折率低分散樹脂前駆体組成物の調製

2官能アクリレートであるトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカンジメタノールジアクリレートと、2官能チオールであるジ(2-メルカプトジエチル)スルフィドとを、2官能アクリレート:2官能チオール=3:1又は2. 5:1のモル比で混合した。均一になったところで触媒として0. 1wt%のトリエチルアミンを加えて室温で更に攪拌を続けたところ、混合物は次第に増粘した。

[0048] 4日間経過後、触媒を除くために吸着剤トミターAD700NS(富田製薬株式会社)を加え攪拌し、ろ過により吸着剤を取り除いた後、光重合開始剤としてイルガキュア184(チバスペシアルティークェミカルズ)を0. 5wt%添加して更に攪拌し、紫外線硬化性樹脂前駆体組成物d, eを得た。この紫外線硬化性樹脂前駆体組成物は、チオールの臭気が殆どしなかった。

[0049] 得られた樹脂前駆体組成物に、紫外線を8000mJ/cm²照射して硬化させ、その

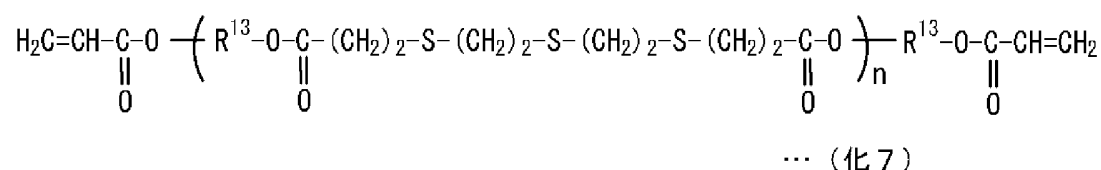
屈折率を測定したところ、表2に示すような密着複層型回折光学素子の高屈折率低分散光学部材として好適な光学特性が実現されたことがわかった。なお、硬化物には光学的不均質による特性劣化は見られなかった。

[0050] [表2]

樹脂前駆体組成物	モル比	硬化物屈折率 n_d (22.5℃)	硬化物平均分散 $n_F - n_C$ (22.5℃)
d	3 : 1	1.554	0.0110
e	2.5 : 1	1.557	0.0110

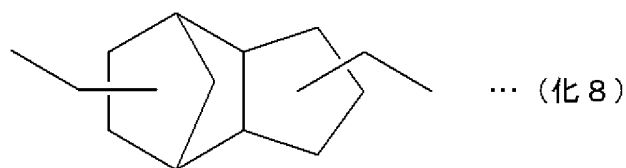
[0051] 得られたオリゴマーは、つぎの構造式(化7)により表される構造を備える末端アクリレートオリゴマーであると考えられる。なお、この生成物は、 $n=0$ としたとき構造式(化7)で表される2官能アクリレート(すなわち、未反応の原料アクリレート)を20モル%程度含有していた。

[0052] [化7]



[0053] (ただし、 R^{13} は下記構造式(化8)で表される、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン骨格を備える炭化水素基であり、 n は1~3の整数である。)

[0054] [化8]



[0055] C. 密着複層型回折光学素子の作製

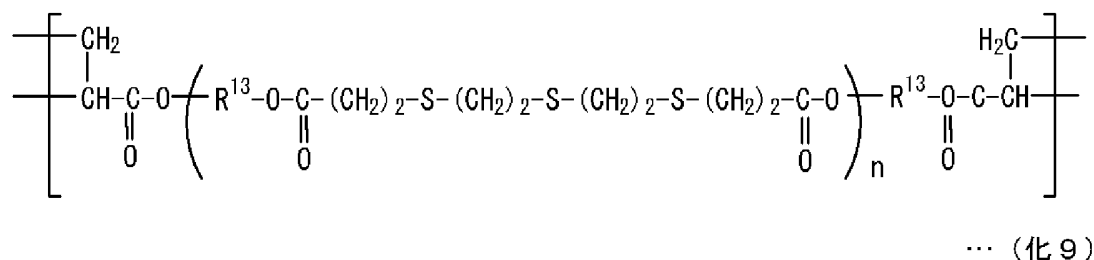
上述の工程により得られた低屈折率高分散樹脂前駆体組成物として樹脂前駆体組成物a、b又はcを用い、高屈折率低分散樹脂前駆体組成物として樹脂前駆体組成物eを用いて外径50mm、格子高20 μm の密着複層型回折光学素子を作成した。なお、素子の格子ピッチは中心付近で3.5mm、外周付近で0.17mmとし、外周(周辺)に近いほどピッチが小さくなるようにした。

[0056] まず、ガラス製母材1の、樹脂層を成形する面2にシランカップリング処理をした(図1(a))。次に、図1(b)に示すように、処理面2と上述した格子形状の成型面を備える金型3とを対向させ、その間に低屈折率高分散樹脂前駆体組成物4を充填し、紫外線を照射して硬化させ低屈折率高分散樹脂からなる光学部材5とした後、離型した(図1(c))。続いて、図1(d)に示すように、この光学部材5と回折格子の無い連続面の形状の成型面を備える金型7とを対向させ、その間に上述の工程により得られた高屈折率低分散樹脂前駆体組成物6を充填し、紫外線を照射して硬化させ高屈折率低分散樹脂からなる光学部材8とした後、離型した(図1(e))。

[0057] 得られた密着複層型回折光学素子は、いずれの樹脂前駆体組成物を用いた場合も良好な光学特性を備えていた。

[0058] なお、本実施例において形成された光学部材8を構成する樹脂は、つぎの構造式(化9)により表される繰り返し単位からなる網目状の共重合体であると考えられる。

[0059] [化9]



[0060] D. 上記実施例1記載の低屈折率高分散樹脂前駆体組成物a～cおよび低屈折率高分散光学部材a～cのIRスペクトルを測定した。

図2は、樹脂前駆体組成物aのIRスペクトルである。

図3は、樹脂前駆体組成物bのIRスペクトルである。

図4は、樹脂前駆体組成物cのIRスペクトルである。

図5は、樹脂前駆体組成物aの硬化物のIRスペクトルである。

図6は、樹脂前駆体組成物bの硬化物のIRスペクトルである。

図7は、樹脂前駆体組成物cの硬化物のIRスペクトルである。

産業上の利用可能性

[0061] 本発明によれば、光学的に均質な低屈折率高分散の樹脂層を備える密着複層型

回折光学素子を製造することができる。

請求の範囲

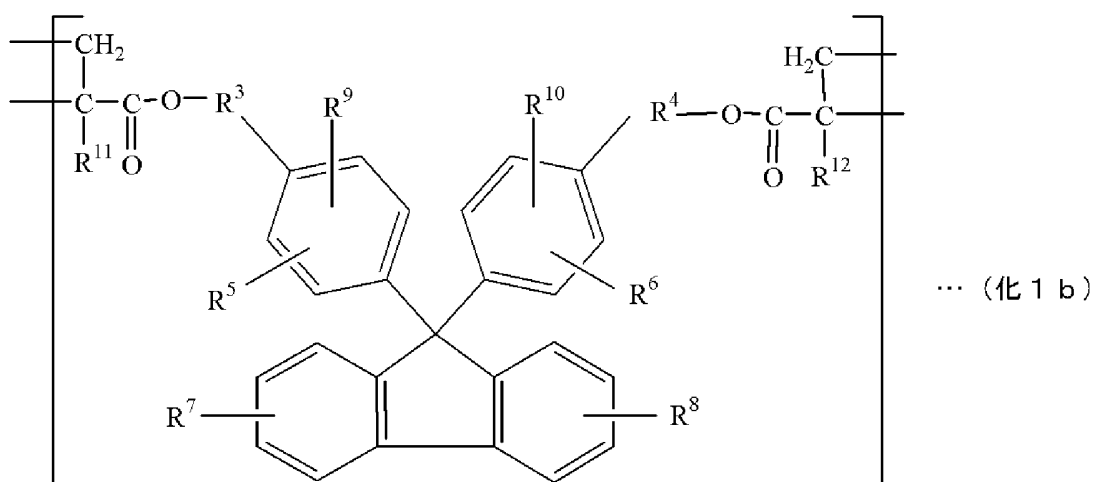
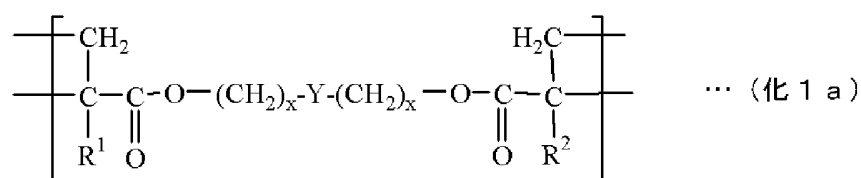
- [1] 互いに密接した2つの光学部材を備え、該光学部材の界面が回折格子を構成する密着複層型回折光学素子であって、
上記光学部材の一方は、
2官能含フッ素アクリレート及び／又は2官能含フッ素メタアクリレートと、フルオレン構造を有する2官能アクリレート及び／又はフルオレン構造を有する2官能メタアクリレートと、光重合開始剤とを含む第1の樹脂前駆体組成物の硬化物である第1の樹脂からなることを特徴とする密着複層型回折光学素子。
- [2] 上記光学部材の他方は、
2官能チオールに過剰の2官能アクリレートを反応させて得られる末端アクリレートオリゴマーと光重合開始剤とを含む第2の樹脂前駆体組成物の硬化物である第2の樹脂からなることを特徴とする請求項1記載の密着複層型回折光学素子。
- [3] 上記第1の樹脂の屈折率 n_d は1.54以下であり、
上記第1の樹脂の平均分散($n_F - n_C$)は0.0145以上であることを特徴とする請求項1又は2記載の密着複層型回折光学素子。
- [4] 上記第2の樹脂の屈折率 n_d は1.55以上であり、
上記第2の樹脂の平均分散($n_F - n_C$)は0.013以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の密着複層型回折光学素子。
- [5] 上記第1の樹脂前駆体組成物は、
2官能含フッ素アクリレート及び2官能含フッ素メタアクリレートの総含有量が10～80wt%であり、
フルオレン構造を有する2官能アクリレート及びフルオレン構造を有する2官能メタアクリレートの総含有量が10～80wt%であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の密着複層型回折光学素子。
- [6] 上記第1の樹脂前駆体組成物は、
上記2官能含フッ素アクリレート及び／又は2官能含フッ素メタアクリレートと、上記フルオレン構造を有する2官能アクリレート及び／又はフルオレン構造を有する2官能メタアクリレートと共重合可能な(メタ)アクリレートをさらに含んでいる

ことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の密着複層型回折光学素子。

- [7] 2官能含フッ素アクリレート及び／又は2官能含フッ素メタアクリレートと、
フルオレン構造を有する2官能アクリレート及び／又はフルオレン構造を有する2官能メタアクリレートと、
光重合開始剤と
を含むことを特徴とする樹脂前駆体組成物。
- [8] 2官能含フッ素アクリレート及び／又は2官能含フッ素メタアクリレートと、
フルオレン構造を有する2官能アクリレート及び／又はフルオレン構造を有する2官能メタアクリレートと、
光重合開始剤と
を含む樹脂前駆体組成物を硬化させて得られることを特徴とする紫外線硬化型樹脂。

- [9] 下記一般式(化1a)で表される第1の繰り返し単位と、下記一般式(化1b)で表される第2の繰り返し単位とを備える共重合体であることを特徴とするアクリル樹脂。

[化1]



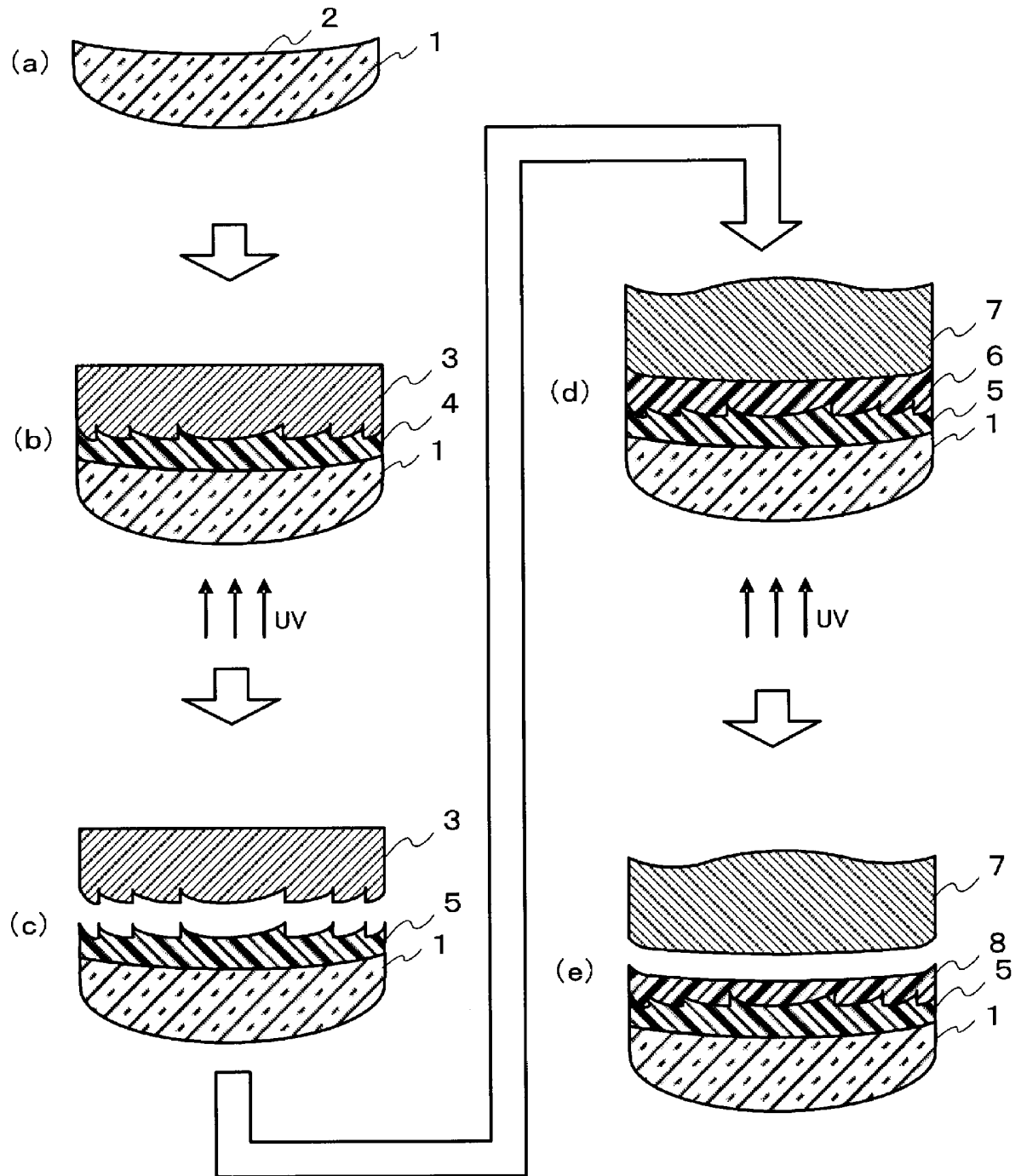
(ここで R^1 及び R^2 は、それぞれ水素原子又はメチル基であり、 R^3 及び R^4 はそれぞれ $-(\text{CH}_2)_p\text{O}-$ 又は $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)_m-$ であり(ただし m は1～3の整

数、 p は2～4の整数)、 $R^5 \sim R^{10}$ はそれぞれ、水素原子、フッ素原子、炭素数1～6の炭化水素基、フェニル基、フッ化フェニル基、及び、炭素数1～6の炭化水素基が置換されたフェニル基のいずれかであり、 $R^{11} \sim R^{12}$ は水素原子又はメチル基であり、 x は1～2の整数であり、 Y は炭素数2～12のパーフルオロアルキル基又は $-(CF_2 - O - CF_2)_z -$ である(ただし z は1～4の整数)。

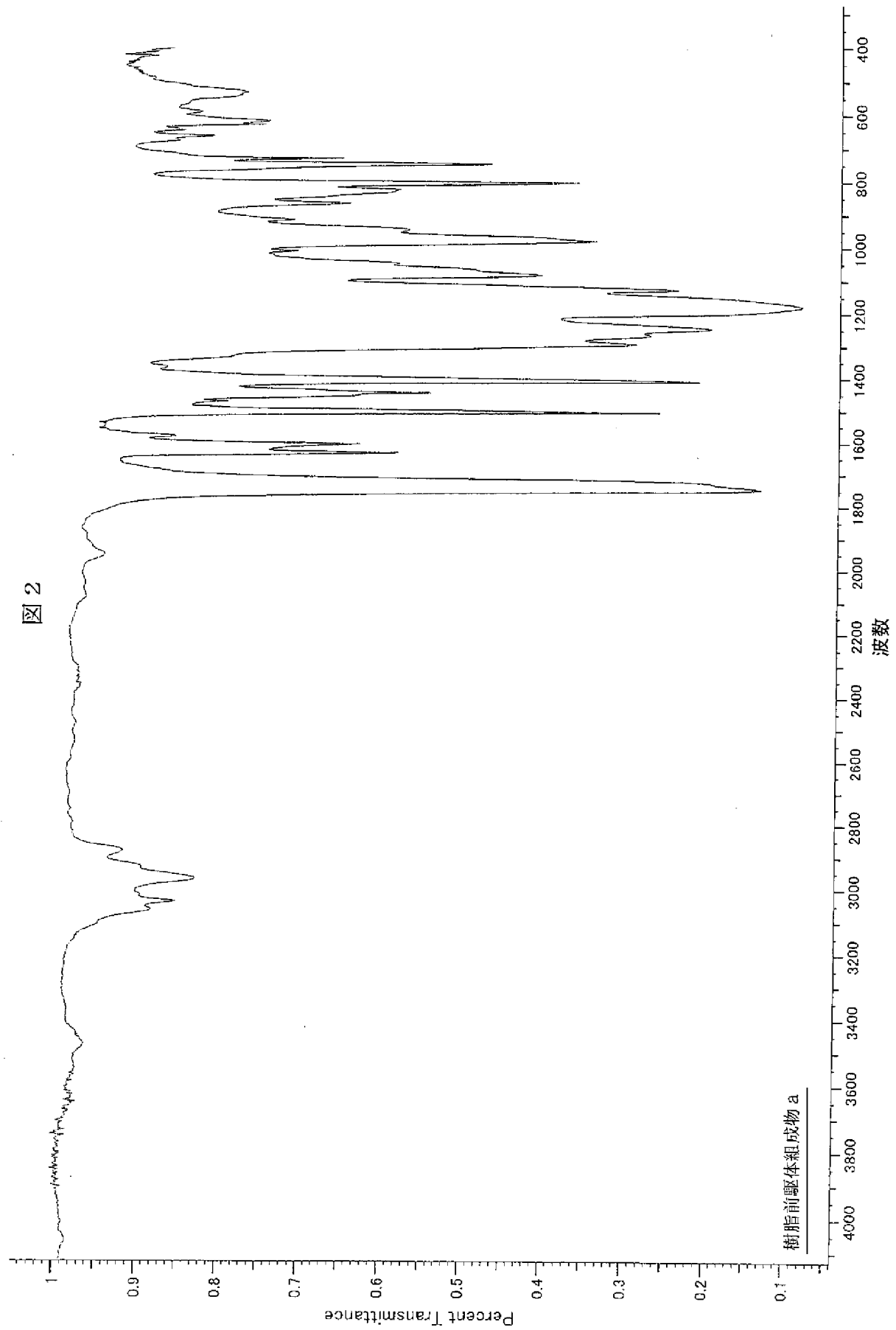
- [10] 硬化後の樹脂の屈折率 n_d が1.54以下であり、
硬化後の樹脂の平均分散($n_F - n_C$)が0.0145以上であることを特徴とする密着複層型回折光学素子用樹脂前駆体組成物。
- [11] 屈折率 n_d が1.54以下であり、
平均分散($n_F - n_C$)が0.0145以上であることを特徴とする密着複層型回折光学素子用紫外線硬化型樹脂。
- [12] 硬化後の樹脂の屈折率 n_d が1.54以下であり、
硬化後の樹脂の平均分散($n_F - n_C$)が0.0145以上であることを特徴とする密着複層型回折光学素子用樹脂前駆体組成物。

[図1]

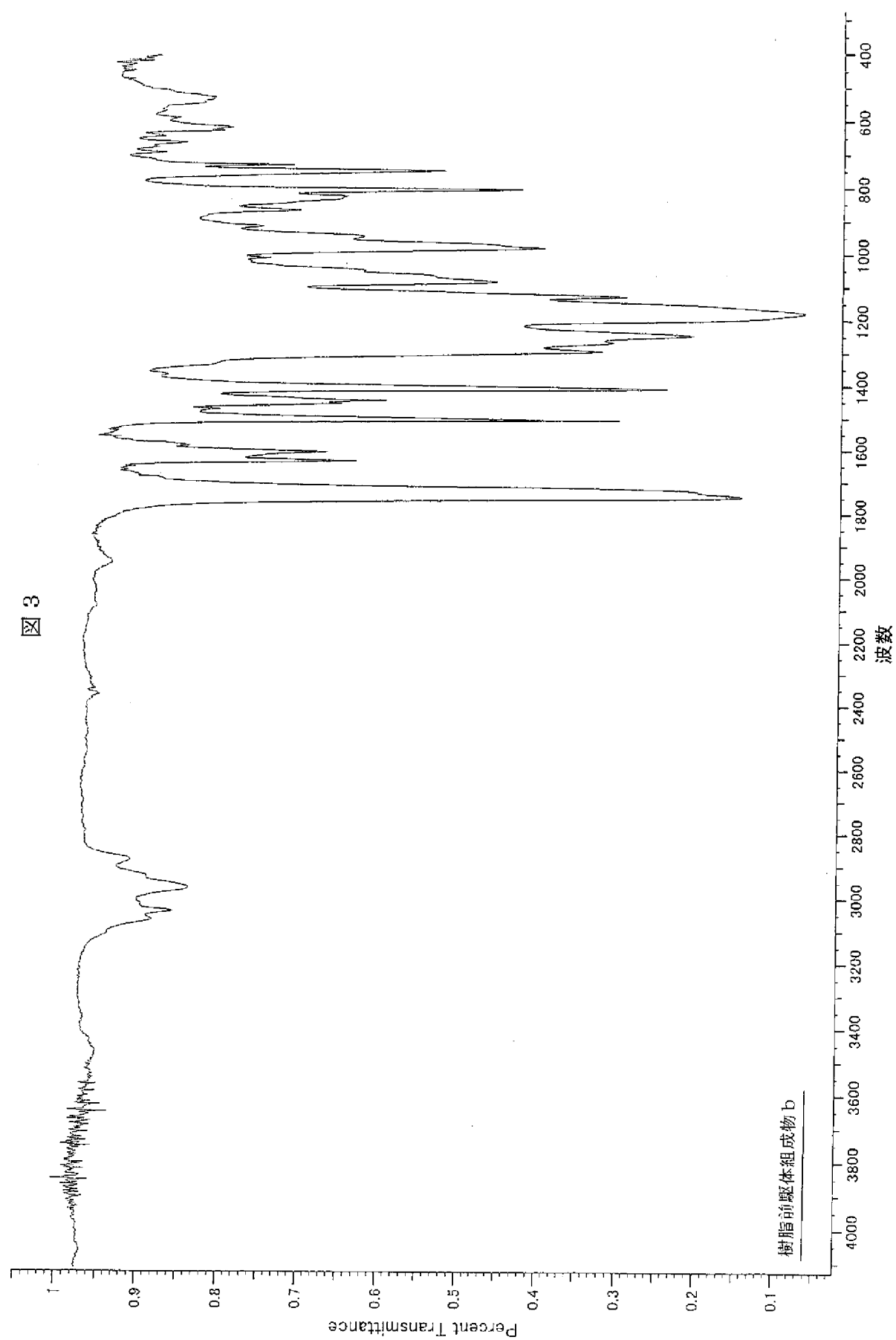
図1



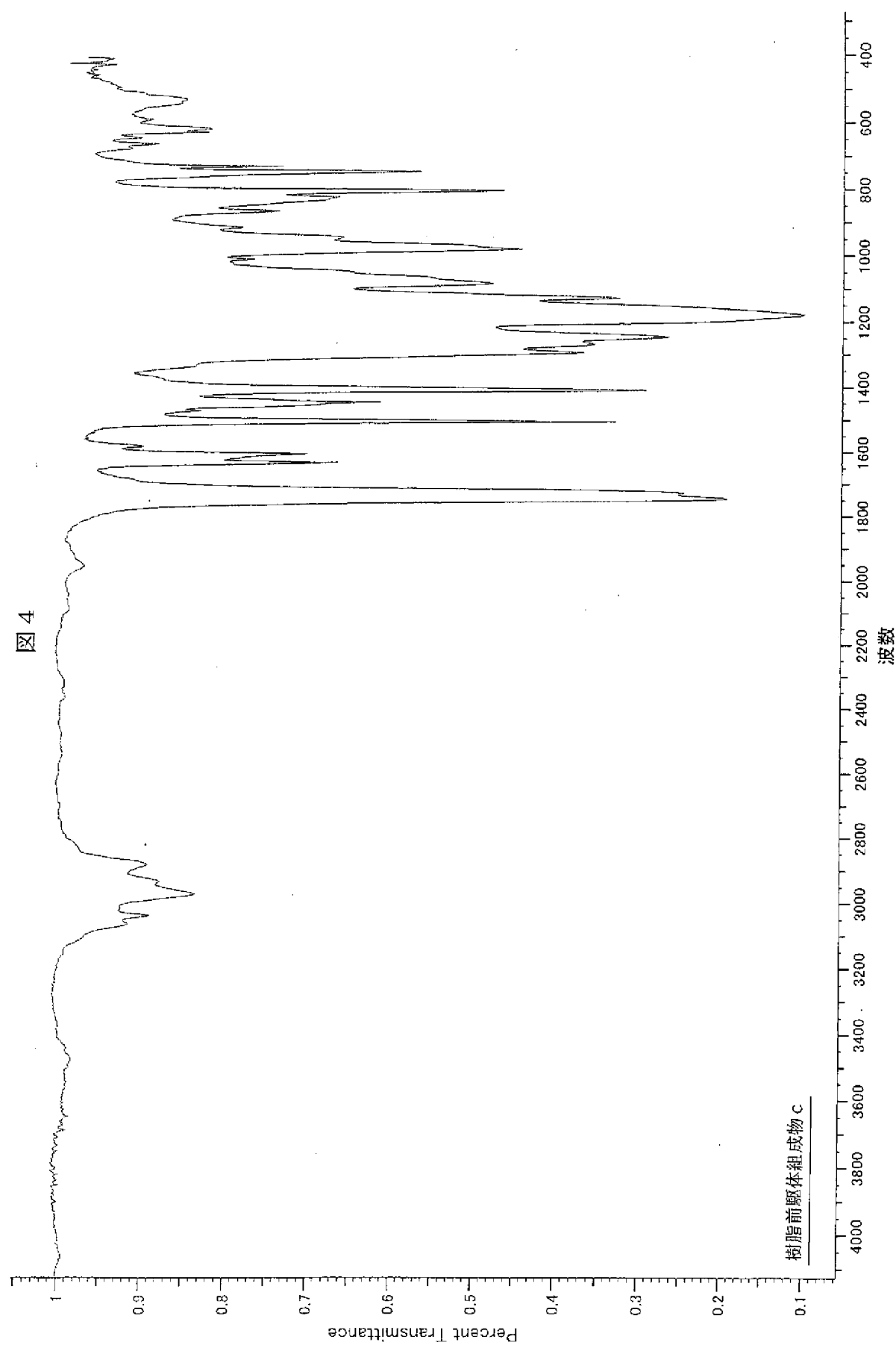
[図2]



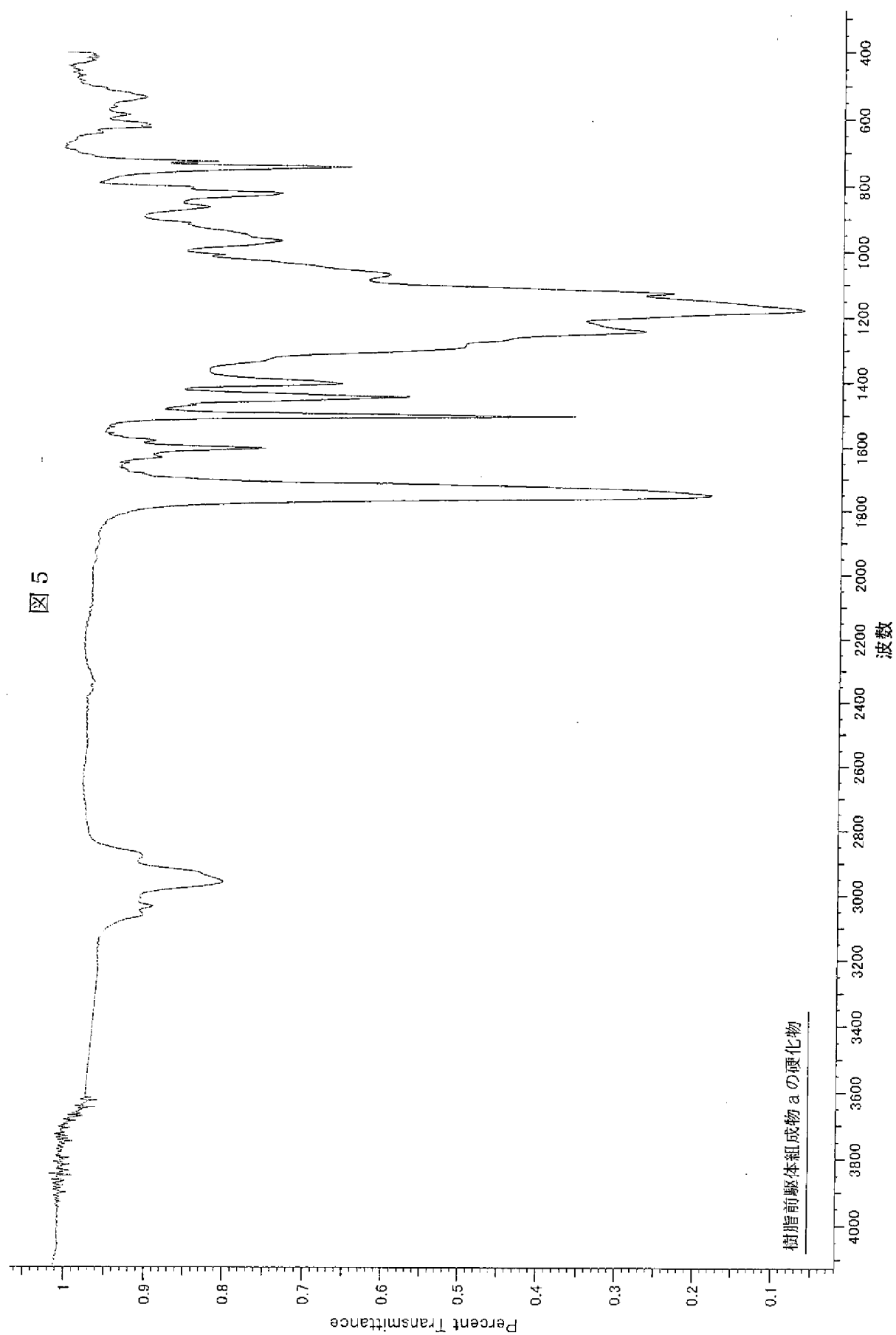
[図3]



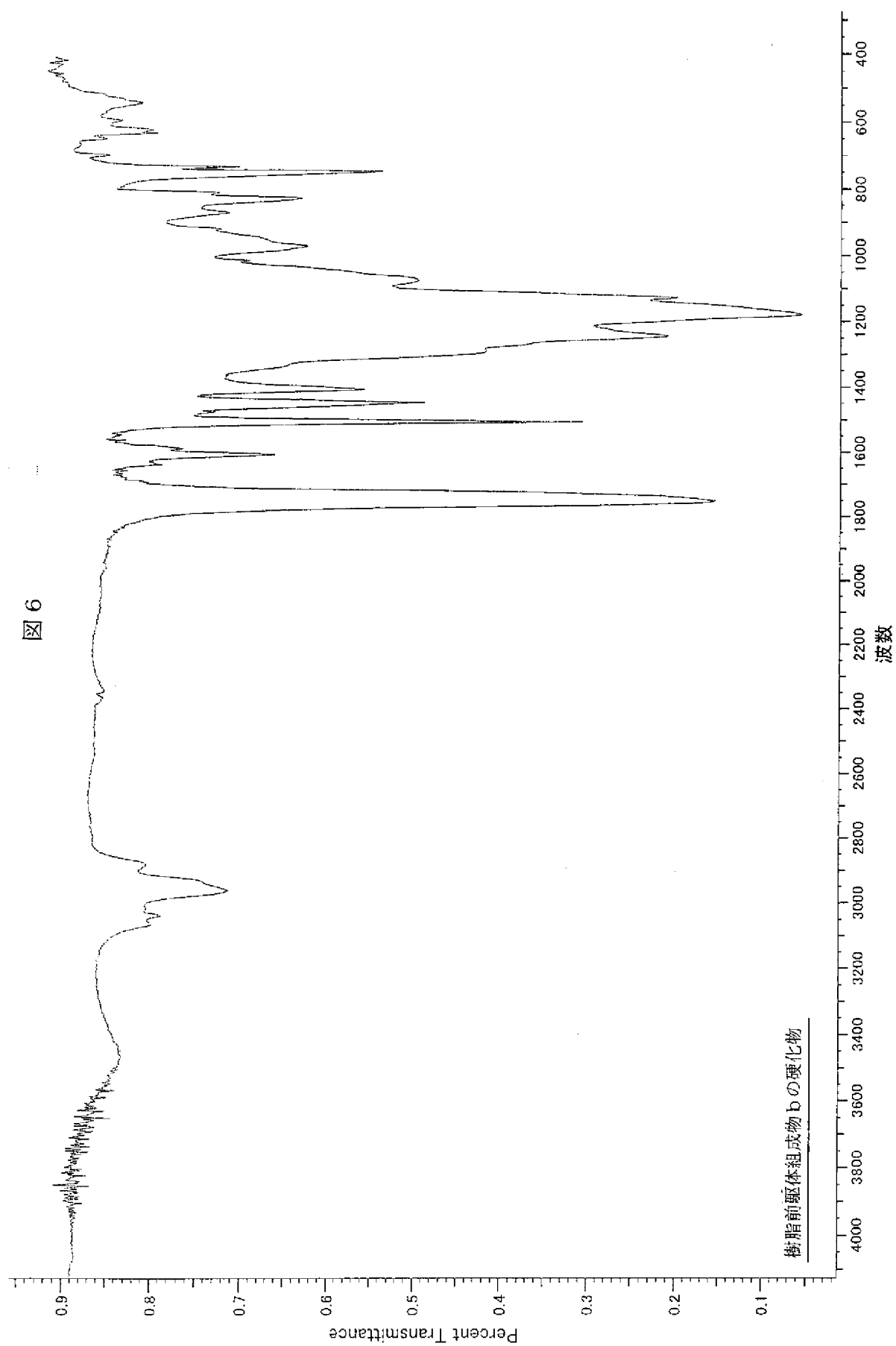
[図4]



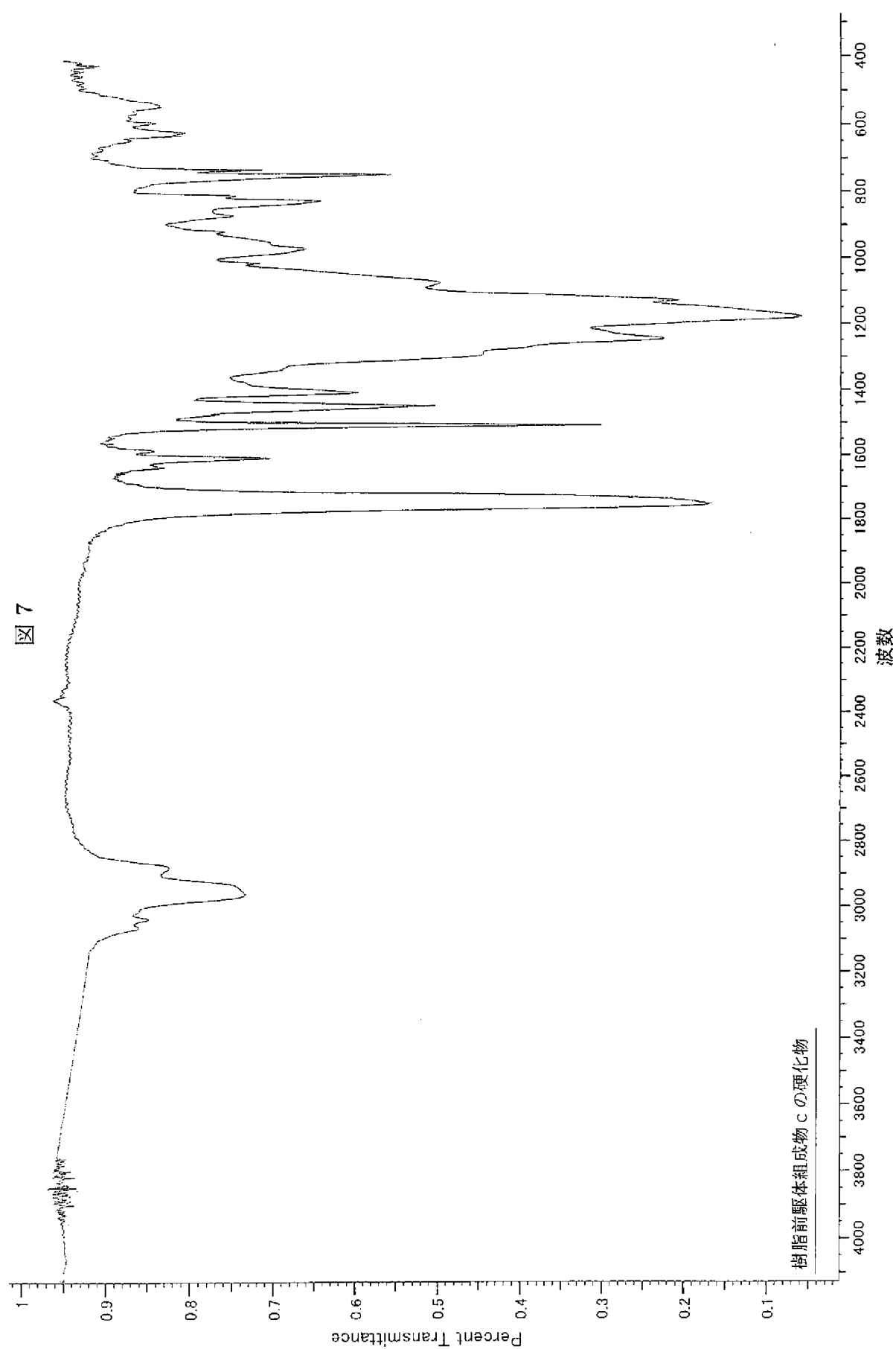
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023363

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/18 (2006.01), **C08F220/20** (2006.01), **C08F220/22** (2006.01), **C08F220/38** (2006.01)

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 (2006.01), **C08F220/20** (2006.01), **C08F220/22** (2006.01), **C08F220/38** (2006.01)

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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.
A	JP 9-127321 A (Olympus Optical Co., Ltd.), 16 May, 1997 (16.05.97), Full text; all drawings & US 5847877 A1	1-12
A	JP 9-127321 A (Solar International Holdings Ltd.), 06 January, 1995 (06.01.95), Full text; all drawings & US 5502139 A1 & EP 598552 A	1-12

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
14 March, 2006 (14.03.06)

Date of mailing of the international search report
28 March, 2006 (28.03.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023363

Although claims 10-12 simply defines a technical feature of having desired refractive index and average dispersion, only the specific compositions and resins mentioned in the description are disclosed within the meaning of PCT Article 5. Consequently, claims 10-12 are not fully supported within the meaning of PCT Article 6.

This international search report therefore covers the scope of invention which is disclosed and supported by the description, namely specific compositions and resins specifically mentioned in the description.

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), C08F220/20(2006.01), C08F220/22(2006.01), C08F220/38(2006.01)

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(2006.01), C08F220/20(2006.01), C08F220/22(2006.01), C08F220/38(2006.01)

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	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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 請求の範囲の番号
A	JP 9-127321 A (オリンパス光学工業株式会社) 1997.05.16, 全文, 全図 & US 5847877 A1	1-12
A	JP 9-127321 A (ソーラ インターナショナル ホールディングズ リミテッド) 1995.01.06, 全文, 全図 & US 5502139 A1 & EP 598552 A	1-12

☐ 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

14.03.2006

国際調査報告の発送日

28.03.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

山村 浩

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

2V

9219

請求の範囲10-12は、屈折率及び平均分散が所望の特性を有することしか記載されていないが、PCT第5条の意味において開示されているのは、明細書に記載された特定の組成物、樹脂のみであり、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。

よって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている範囲、すなわち、明細書に具体的に特定されている特定の組成物、樹脂について行った。