

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5854593号
(P5854593)

(45) 発行日 平成28年2月9日(2016.2.9)

(24) 登録日 平成27年12月18日(2015.12.18)

(51) Int. Cl. F 1
G 0 2 B 5 / 1 8 (2 0 0 6 . 0 1) G 0 2 B 5 / 1 8

請求項の数 9 (全 16 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2010-257147 (P2010-257147) (22) 出願日 平成22年11月17日 (2010.11.17) (65) 公開番号 特開2012-108319 (P2012-108319A) (43) 公開日 平成24年6月7日 (2012.6.7) 審査請求日 平成25年11月15日 (2013.11.15)</p>	<p>(73) 特許権者 000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 (74) 代理人 100126240 弁理士 阿部 琢磨 (74) 代理人 100124442 弁理士 黒岩 創吾 (72) 発明者 岩佐 英史 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ ノン株式会社内 (72) 発明者 宇久田 秀雄 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ ノン株式会社内 審査官 南 宏輔</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層型回折光学素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

格子高さ X の回折格子面を有する第一の層と、前記第一の層の回折格子面に密着して積層している第二の層を有する積層型回折光学素子において、

前記第一の層を構成する材料 a と、前記第二の層を構成する材料 b との内部透過率 T_a 、 T_b (但し、光線の波長が $450\text{ nm} < \lambda < 650\text{ nm}$ の範囲における少なくとも一つの特定の波長における内部透過率) の関係が下記式(1)を満たし、

$$2.0\% \leq |T_a - T_b| \leq 10.0\% \quad \text{式(1)}$$

(式(1)中、 T_a : 波長 λ における厚み X の材料 a の内部透過率(%)、 T_b : 波長 λ における厚み X の材料 b の内部透過率(%)を示す。)

10

前記積層型回折光学素子における内部透過率 T_{MAX} 、 T_{MIN} の関係が、光線の波長が $450\text{ nm} < \lambda < 650\text{ nm}$ の範囲全般で、下記式(2)を満たし、

$$T_{MAX} - T_{MIN} \geq 8.0\% \quad \text{式(2)}$$

(式(2)中、 T_{MAX} : 波長 λ における積層型回折光学素子の透過率が最大となる部分の内部透過率(%)、 T_{MIN} : 波長 λ における積層型回折光学素子の透過率が最小となる部分の内部透過率(%)を示す。)

前記格子高さ X は、 $0.01\text{ }\mu\text{m} < X < 100\text{ }\mu\text{m}$ を満たすことを特徴とする積層型回折光学素子。

【請求項2】

前記第一の層の材料 a が含有する着色材が、染料および顔料から選択される少なくとも

20

一つであることを特徴とする請求項 1 に記載の積層型回折光学素子。

【請求項 3】

前記材料 a と材料 b の両方若しくはいずれか一方は、少なくとも樹脂と金属酸化物微粒子を含有する有機無機複合材料からなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の積層型回折光学素子。

【請求項 4】

前記金属酸化物微粒子は、少なくともスズをドーブした酸化インジウム (ITO)、アンチモンをドーブした酸化スズ (ATO)、亜鉛をドーブした酸化インジウム (IZO)、アルミニウムをドーブした酸化亜鉛 (AZO)、及びフッ素をドーブした酸化スズ (FTO) から選択されることを特徴とする請求項 3 に記載の積層型回折光学素子。

10

【請求項 5】

前記金属酸化物微粒子の平均一次粒径は 2 nm 以上 30 nm 以下の範囲であることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の積層型回折光学素子。

【請求項 6】

前記金属酸化物微粒子の含有量は、樹脂に対して 0.5 体積% 以上 40 体積% 以下であることを特徴とする請求項 3 乃至 5 のいずれかの項に記載の積層型回折光学素子。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の積層型回折光学素子を有することを特徴とする光学系。

【請求項 8】

投影光学系であることを特徴とする請求項 7 に記載の光学系。

20

【請求項 9】

撮像光学系であることを特徴とする請求項 7 に記載の光学系。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は積層型回折光学素子および光学系に関し、特にカメラ等の撮像光学系に用いる積層型回折光学素子に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から光の屈折を利用した屈折光学系では、分散特性の異なる硝材からなるレンズを組み合わせることによって色収差を減らしている。例えば、望遠鏡等の対物レンズでは分散の小さい硝材を正レンズ、分散の大きい硝材を負レンズとし、これらを組み合わせることで軸上に現れる色収差を補正している。しかしながら、レンズの構成や枚数が制限される場合や、使用される硝材が限られている場合などでは、色収差を十分に補正することが困難な場合があった。

30

【0003】

そこで、屈折面を有する屈折光学素子と回折格子を有する回折光学素子とを組み合わせることで、少ないレンズの枚数で色収差を抑制することが知られている。これは、光学素子としての屈折面と回折面とでは、ある基準波長の光線に対する色収差の発生する方向が逆になるという物理現象を利用したものである。また回折光学素子に連続して形成された回折格子の周期を変化させることで、非球面レンズと同等の特性を発現することができる。

40

【0004】

しかしながら、回折光学素子に入射した 1 本の光線は、回折作用により各次数の複数の光に分かれる。この時、設計次数以外の回折光は、設計次数の光線とは別な所に結像してしまいフレアの発生要因となる。

【0005】

そこで特許文献 1 には、各光学素子の屈折率分散と、光学素子の境界面に形成される格子の形状を最適化することで、広波長範囲で高い回折効率を実現することが示されている

50

。使用波長領域の光束を特定の次数（以後、設計次数と言う）に集中させることで、それ以外の回折次数の回折光の強度を低く抑え、フレアの発生を抑制している。

【0006】

具体的には、特許文献1では、BMS81（ $n_d = 1.64$ ， $d = 60.1$ ：オハラ製）とプラスチック光学材料PC（ $n_d = 1.58$ ， $d = 30.5$ ：帝人化成製）を用いている。また、特許文献2では、COO1（ $n_d = 1.5250$ ， $d = 50.8$ ：大日本インキ製）、プラスチック光学材料PC（ $n_d = 1.58$ ， $d = 30.5$ ：帝人化成製）、BMS81（ $n_d = 1.64$ ， $d = 60.1$ ：オハラ製）等を用いている。

【0007】

なお、アッペ数（ d ）は、以下の式（3）により算出される。

$$d = (n_d - 1) / (n_F - n_C) \quad \text{式(3)}$$

（式中、 n_d ： d 線（587.6nm）屈折率、 n_F ：F線（486.1nm）屈折率、 n_C ：C線（656.3nm）屈折率を示す。）

【0008】

本発明者が、前記回折光学素子の市販もしくは公知の光学材料を調べたところ、図8のような分布となっていた。図8（a）は一般の光学材料におけるアッペ数と屈折率の分布を示すグラフ、図8（b）は一般の光学材料におけるアッペ数と2次分散特性（ g, F ）の分布を示すグラフである。特許文献1に記載の積層回折光学素子の材料も図8の分布内にあてはまる。

【0009】

また、特許文献1には、広い波長範囲で高い回折効率を有する構成を得るために、相対的に屈折率分散の低い材料で形成された回折光学素子と、屈折率分散の高い材料で形成された回折光学素子を組み合わせることも開示されている。すなわち、屈折率分散の高い材料と低い材料との屈折率分散の差が大きいほど、構成される光学素子の回折効率は高くなり、光学素子の画角は広がる。従って、色収差を高精度に補正するには、より屈折率分散の高い（アッペ数が小さい）材料及びより屈折率分散の低い（アッペ数が大きい）材料を使用する事が必要である。

【0010】

特許文献2には、屈折率（ n_d ）とアッペ数（ d ）との関係が、 $n_d > -6.667 \times 10^{-3} d + 1.70$ であり、屈折率の2次分散特性（ g, F ）とアッペ数（ d ）との関係が、 $g, F = -2 d \times 10^{-3} + 0.59$ である光学材料が開示されている。これらの式を満足することで、可視領域全域における回折効率を向上させることが開示されている。

なお、2次分散特性（ g, F ）は、以下の式（4）により算出される。

$$g, F = (n_g - n_F) / (n_F - n_C) \quad \text{式(4)}$$

（式中、 n_g ： g 線（435.8nm）屈折率、 n_d ： d 線（587.6nm）屈折率、 n_F ：F線（486.1nm）屈折率、 n_C ：C線（656.3nm）屈折率を示す。）

【0011】

特許文献3には、屈折率分散の高い材料としてITO等の金属酸化物微粒子を含有した材料を、また屈折率分散の低い材料として ZrO_2 等の金属酸化物微粒子を含有した材料を用いて形成された回折光学素子を組み合わせることも開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開平09-127321号公報

【特許文献2】特開2004-145273号公報

【特許文献3】特開2009-197217号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

10

20

30

40

50

上述したように可視領域全域における回折効率を向上させるために、特許文献3には、屈折率分散の高い材料としてITOに代表される金属酸化物微粒子を含有した材料、屈折率分散の低い材料として透明な材料を用いる例が開示されている。

【0014】

図7は、光学素子内の内部透過率を説明するための模式図である。図7では、可視光領域に透明な材料102で形成された回折光学素子と、可視光領域に高い吸収を有する材料103で形成された回折光学素子が積層され、密着した二層の回折光学素子101を形成している。なお、材料102で形成された回折光学素子のベース厚をP1、材料103で形成された回折光学素子のベース厚をP2とし、格子高さはXとしている。

【0015】

特許文献3における前記金属酸化物は可視光領域において高い吸収を有している。そのため光線が通る個所は部分的に光学素子内の内部透過率に大きな差を生じる。すなわち、光線1は材料103からなる厚さP2の層と、材料102からなる厚さ(X+P1)の層を通過する。従って光線1の内部透過率1は、回折光学素子101の中で最も高い値となる。一方光線2は材料103からなる厚さ(X+P2)の層と、材料102からなる厚さP1の層を通過する。従って光線2の内部透過率2は、回折光学素子101の中で最も低い値となる。その結果、前記回折光学素子を通った光線がある面に像を結ぶ際、その像面に光学素子の透過率差に起因した濃淡を生じることとなる。

【0016】

本発明は、このような背景技術に鑑みてなされたものであり、光学素子の透過率差に起因した像面に生じる濃淡を小さくして、透過率ムラを減少した積層型回折光学素子およびそれを用いた光学系を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0017】

上記の課題を解決する積層型回折光学素子は、格子高さXの回折格子面を有する第一の層と、前記第一の層の回折格子面に密着して積層している第二の層を有する積層型回折光学素子において、

前記第一の層を構成する材料aと、前記第二の層を構成する材料bとの内部透過率 T_a 、 T_b （但し、光線の波長が450nm～650nmの範囲における少なくとも一つの特定の波長における内部透過率）の関係が下記式(1)を満たし、

$$2.0\% \leq |T_a - T_b| \leq 10.0\% \quad \text{式(1)}$$
(式(1)中、 T_a ：波長λにおける厚みXの材料aの内部透過率(%)、 T_b ：波長λにおける厚みXの材料bの内部透過率(%)を示す。)

前記積層型回折光学素子における内部透過率 T_{MAX} 、 T_{MIN} の関係が、光線の波長が450nm～650nmの範囲全般で、下記式(2)を満たし、

$$T_{MAX} - T_{MIN} \leq 8.0\% \quad \text{式(2)}$$
(式(2)中、 T_{MAX} ：波長λにおける積層型回折光学素子の透過率が最大となる部分の内部透過率(%)、 T_{MIN} ：波長λにおける積層型回折光学素子の透過率が最小となる部分の内部透過率(%)を示す。)

前記格子高さXは、 $0.01\mu\text{m} \leq X \leq 100\mu\text{m}$ を満たすことを特徴とする。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、光学素子の透過率差に起因した像面に生じる濃淡を小さくして、透過率ムラを減少した積層型回折光学素子およびそれを用いた光学系を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の積層型回折光学素子の一実施態様を示す模式図である。

【図2】回折格子構造の形状の転写に用いる金型の断面の模式図である。

10

20

30

40

50

【図3】積層型回折光学素子の製造方法を示す工程図である。

【図4】積層型回折光学素子の製造方法を示す工程図である。

【図5】屈折率の評価サンプルの作製方法を示す断面図である。

【図6】内部透過率の評価サンプルの作製方法を示す断面図である。

【図7】光学素子内の内部透過率を説明するための模式図である。

【図8】一般の光学材料におけるアッペ数と屈折率の分布、およびアッペ数と2次分散特性の分布を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。

10

【0021】

密着した二層の回折光学素子の透過率ムラを抑制するためには、図7における可視光領域に透明な材料102と、可視光領域に高い吸収を有する材料103との透過率の差を小さくすることが有効である。しかしながら、可視光領域に高い吸収を有する材料103の透過率は、屈折率およびアッペ数の特性を満足するために金属酸化物微粒子が分散されており、透過率を上げることは困難である。そこで本発明者は鋭意検討の結果、可視光領域に透明な材料102に着色剤を付与し透過率をあえて低下させることで、回折光学素子101（積層型回折光学素子）の透過率を所望の範囲に維持しつつ、透過率ムラを向上させたものである。

【0022】

20

本発明に係る積層型回折光学素子は、格子高さXの回折格子面を有する着色材を含有する第一の層と、前記第一の層の回折格子面に密着して積層している第二の層を有する積層型回折光学素子において、前記第一の層を構成する材料aと、前記第二の層を構成する材料bとの内部透過率 T_a 、 T_b （但し、光線の波長が450nm～650nmの範囲における少なくとも一つの波長における内部透過率）の関係が下記（式1）を満たし、前記積層型回折光学素子における内部透過率 T_{MAX} 、 T_{MIN} の関係が下記式（2）を満たすことを特徴とする。

$$2.0\% \leq |T_a - T_b| \leq 8.0\% \quad (\text{式1})$$

$$|T_{MAX} - T_{MIN}| \leq 8.0\% \quad (\text{式2})$$

（式中、格子高さX：0.01 μ m～100 μ m、

波長：450nm～650nm、

T_a ：波長の範囲において、厚みXの材料aの内部透過率（％）、

T_b ：波長の範囲において、厚みXの材料bの内部透過率（％）、

T_{MAX} ：波長の範囲において、積層型回折光学素子の透過率が最大となる部分の内部透過率（％）、

T_{MIN} ：波長の範囲において、積層型回折光学素子の透過率が最小となる部分の内部透過率（％））

内部透過率 T_{MAX} は、図7における内部透過率1に対応し、 T_{MIN} は、内部透過率2に対応する。

【0023】

40

前述の式1は、 T_a と T_b の差に関する規定である。本発明が解決する像面に光学素子の内部透過率の差に起因した濃淡が生ずる課題は、材料aと材料bに透過率差があることにより発生するものである。材料aと材料bの透過率差が2%よりも少ない場合は、本発明の前記課題が生じない。そのため式1により、本発明の課題を解決する範囲を規定している。前述の式2は、 T_{MAX} と T_{MIN} の差に関する規定である。 T_{MAX} と T_{MIN} の差が8%を超えると、像面に光学素子の内部透過率の差に起因した濃淡が生ずるので、8%よりも少なく規定している。

【0024】

本発明において、第一の層を構成する材料aと、第二の層を構成する材料bは、波長450nmから650nmの可視光領域における透過率が制御された光学材料として用いら

50

れる。そのため、前記積層型回折光学素子を通った光線がある面に像を結ぶ際、その像面に格子形状等に依存した透過率差をより小さくすることができる。それにより、前記積層型回折光学素子を撮像系や投影系の光学系に搭載した場合、格子形状等の影響を少なくした像（画像）が得られる。本現象は光学系において前記積層型回折光学素子を搭載する個所が結像面に近いほど顕著になる傾向があり、例えば撮像系では焦点距離の短いものが挙げられる。

【0025】

本発明の積層型回折光学素子の代表的な構成について、図1を用いて説明する。

【0026】

（積層型回折光学素子）

図1は、本発明の積層型回折光学素子の一実施態様を示す模式図である。図1(a)は上面図、図1(b)はAA線断面図である。本発明の積層型回折光学素子104は、ガラスやプラスチックからなる透明基板層105の上に、格子高さXの回折格子面を有する、着色材を含有する材料aから構成される高屈折率低分散特性の第一の層106と、前記第一の層106の回折格子面上に積層している材料bから構成される低屈折率高分散特性の第二の層107とが、空間無く密着して積層された構成を有している。

【0027】

なお、材料aから構成される高屈折率低分散特性の第一の層106と、材料bから構成される低屈折率高分散特性の第二の層107の積層の順序は逆であってもかまわない。また、透明基板層105の両面は、平面形状、球面形状、または非球面形状であってもよい。また高屈折率低分散特性の第一の層106と低屈折率高分散特性の第二の層107との積層体は、両方のとも透明基板層で挟まれた構成であってもよい。

【0028】

光学素子の回折効率を向上させるためには、高屈折率低分散特性の第一の層106のd線屈折率(n_{d1})は、低屈折率高分散特性の第二の層107のd線屈折率(n_{d2})よりも大きく、低屈折率高分散特性の第二の層107のアッペ数(d_2)は、高屈折率低分散特性の第一の層106のアッペ数(d_1)よりも小さいことが好ましい。

【0029】

本発明に係る積層型回折光学素子は、回折格子面の格子高さXは $0.01\mu\text{m} < X < 100\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\mu\text{m} < X < 30\mu\text{m}$ である。ピッチYは $1\mu\text{m}$ 以上 $2000\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下である。表面粗さRaは、 0.01nm 以上 100nm 以下、好ましくは 0.01nm 以上 100nm 以下である。

【0030】

上記の式1において、 $2.0\% < |T_a - T_b|$ である。

上記の式2において、 $T_{MAX} - T_{MIN} > 8.0\%$ 、好ましくは $T_{MAX} - T_{MIN} > 5.0\%$ である。

【0031】

本発明に係る材料a、材料bは、樹脂でも良いし、有機無機複合材料、またはガラス等の無機材料でも良い。本発明に係る材料aと材料bの両方若しくはいずれか一方は、少なくとも樹脂と金属酸化物微粒子を含有する有機無機複合材料からなることを特徴とする。

【0032】

（着色剤）

本発明において、第一の層の材料aは、着色材を含有するのが好ましい。また、第二の層の材料bは、着色材を含有しても含有していなくてもよい。着色材は、有機、無機成分に関わらず、染料、顔料から選択される少なくとも一つであることが好ましい。前記染料、顔料は可視光領域に吸収を有しており、樹脂や有機無機複合材料、無機材料に含有させて着色させる。

【0033】

着色材の含有量は、樹脂や有機無機複合材料、無機材料に対して、 0.001 重量%から 10.0 重量%、好ましくは 0.01 重量%から 5.0 重量%の範囲である。含有量が

10

20

30

40

50

0.001重量%未満で少なすぎると十分に着色することが出来ず、材料間の透過率差が大きくなる。また含有量が10.0重量%より多すぎても材料間の透過率差が大きくなる。対応する材料の透過率に応じて着色材の含有量を調整することが必要である。また材料間の透過率差が小さくても、それら材料を用いて形成された積層型回折光学素子の絶対透過率が下がることは光学系として好ましくない。そのため着色材は少ない含有量に調整することが望ましい。

【0034】

染料としては、黒色染料、青色染料、黄色染料、赤色染料のそれぞれを用いることができ、各染料の濃度を調整して所望の色合いにして含有させることが好ましい。より具体的には、日本化薬株式会社製のKAYASETシリーズのYellow G、Yellow 2G、Yellow GN、Yellow A-G、Yellow E-G、Yellow E-AR、Orange G、Orange A-N、Red G、Red 130、Red B、Red A-G、Red A-2G、Red A-BR、Red E-CG、Red E-BG、Violet A-R、Blue N、A-2R、Blue A-D、Blue A-CR、Green A-B、Black G、Black B、Black A-B、またKAYALightシリーズのB、OS、OSN、住化ケムテックス株式会社製のSumiplastシリーズのYellow FL7G、Yellow GC、Yellow R、Yellow HLR、Lemon Yellow HG N、Lemon Yellow HL、Orange HRP、Red AS、Red B-2、Red FB、Red 3B、Red HF4G、Red HFG、Red H 3G、Red H4GR、Red HL2B、Red HL5B、Violet RR、Violet B、Blue OR、Blue SR、Blue GP、Blue S、Blue OA、Turq Blue G、Green G、Bordeaux HBL、Black G-2、Black H3B、Black HLG、Black HB、またBlack A-H、Black A-N、Green A-B、SDO-7、SDO-13、SDO-45、大日精化工業株式会社製のダイカラードライ、ダイカラージュニユー、ダイカラーマスター、コンクペット、HMCシリーズ、PK-、PL-、PT-、PB-、PA-、HS-、ディスコールVTM、EM、VT、PMP、TFM、FCM、FCT、TFD、MA-、AT、レザミンCP、アースリーマスター、ST、ET、FTが挙げられる。

【0035】

顔料としては、黒色顔料、青色顔料、黄色顔料、赤色顔料のそれぞれを用いることができ、各顔料の濃度を調整して所望の色合いにして含有させることが好ましい。より具体的には、大日精化工業株式会社製のクロモファイン、セイカファスト、セイカライト、ダイピロキサイド、プルシアンブルー、ミロリブルー、ダイプロムナード、NAF、FPGK、FPGS、UTC-O、AF、MF、TF、ラブコロール、RML、RGP、TB、DP、EP、AM、セイカセブン、ダイミック、シーアイ化成株式会社製のNanoTekシリーズの Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 CeO_2 、 CoO 、 Fe_2O_3 ()、 Fe_2O_3 ()、 Ho_2O_3 、ITO、 In_2O_3 、 Mn_3O_4 、 SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 、Black、コバルトブルーが挙げられる。

【0036】

本発明に用いられる着色材は、上記の具体的に記載した着色材に限定されるものではなく、樹脂やガラスに着色が可能なものであれば有機、無機イオン等でも制限はない。着色材は染料、顔料それぞれ単独で用いてもよく、混合して用いても良い。また紫外線等に対し、耐光性の良いものが好ましい。耐光性の悪いものであると、使用環境に応じて経時的に色の変色や退色を発生するからである。また樹脂に着色材を含有させる場合は、使用する樹脂に着色材が溶解、または波長以下のサイズで均一に分散していることが必要である。不溶物や凝集体の存在により、散乱や透過率ムラが発生する恐れがあるからである。

【0037】

(樹脂)

本発明に係る材料 a、材料 b に用いられる樹脂は、モノマー、オリゴマー、ポリマーのいずれでも良く、それらを混合して用いることも出来る。また樹脂成分としてアクリル系、メタクリル系、エポキシ系、シクロオレフィン系等が挙げられるが、特に限定されることはない。

【0038】

樹脂として光または熱硬化性の樹脂を用いる場合は、不飽和官能基を有していると、金型等を用いて所望の形状に成形することが可能である。その際は光または熱等の活性エネルギー重合開始剤を添加した材料構成とすることができ、それにより加工性に優れた無溶媒系のエネルギー硬化性樹脂を得ることができる。

【0039】

エネルギー重合開始剤の含有量は、樹脂の種類、可視光に吸収を有する染料、顔料の含有量によっても異なるが、樹脂成分に対して、0.01重量%以上10.00重量%以下の範囲に選択することが好ましい。特に光重合開始剤は樹脂成分の反応性、光照射の波長によって1種類のみで使用することもできるし、2種類以上を併用して使用することもできる。

【0040】

また樹脂として熱可塑性樹脂とする場合は、特に不飽和官能基を有する必要はなく、単独で用いることもできるし、前記光硬化性樹脂や熱硬化性樹脂と混合して用いることもできる。

【0041】

樹脂には、必要に応じて、離型剤、難燃剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、酸化防止剤、増感剤、増粘剤等を添加することができる。

【0042】

(金属酸化物微粒子)

本発明に係る材料 a と材料 b の両方若しくはいずれか一方は、少なくとも樹脂と金属酸化物微粒子を含有する有機無機複合材料からなることを特徴とする。

【0043】

本発明に係る材料が含有する金属酸化物微粒子としては、少なくともスズをドーブした酸化インジウム (ITO)、アンチモンをドーブした酸化スズ (ATO)、亜鉛をドーブした酸化インジウム (IZO)、アルミニウムをドーブした酸化亜鉛 (AZO)、及びフッ素をドーブした酸化スズ (FTO) から選択されることが好ましい。これら金属酸化物微粒子は1種類で用いても良く、数種類を併用することもできる。必要に応じて Si、Ti、Sn、Zr 等との複合酸化物微粒子とすることもできる。

【0044】

前記金属酸化物微粒子の平均一次粒径は2nm以上30nm以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは2nm以上25nm以下の範囲である。平均一次粒径が大きすぎると散乱の要因となる。必要に応じて金属酸化物微粒子を表面処理剤や分散剤等で表面処理することで、均一分散させ易くなり散乱を抑制できる。ここで表面処理剤、分散剤としては、カチオン系、弱カチオン系、ノニオン系あるいは両性界面活性剤が有効である。

【0045】

また、金属酸化物微粒子の含有量は、樹脂に対して0.5体積%以上40体積%以下、好ましくは0.5体積%以上25体積%以下の範囲である。含有量が多すぎると微粒子の凝集による散乱が大きくなる。また前記金属酸化物微粒子は可視光領域に吸収を有しているため、含有量が増えると共に光学素子の絶対透過率が低下するため光学系として好ましくない。

【0046】

本発明の光学系は、上記の積層型回折光学素子を有することを特徴とする。光学系には、投影光学系、撮像光学系が挙げられる。

【0047】

本発明の積層型回折光学素子を用いた撮像光学系の具体例としては、焦点距離が短い広

10

20

30

40

50

角レンズが挙げられる。

【実施例】

【0048】

以下、本発明の好適な実施例について説明する。

【0049】

(実施例1)

高屈折率低分散特性の第一の層を形成する材料a、低屈折率高分散特性の第二の層を形成する材料bは、以下の様にして製造した。

【0050】

[高屈折率低分散特性の層を形成する材料aの製造方法]

平均一次粒径が3nmのZrO₂微粒子を表面処理剤とトルエン溶媒を用いて分散させ、ZrO₂微粒子が10重量%のスラリーを調製した。樹脂としては光硬化性のアクリル系樹脂を用意した。また着色材として、住化ケムテックス社製のSumipast Black HBとSDO-13を用意した。

10

【0051】

前記樹脂の体積に対して、ZrO₂微粒子が22.6体積%になるようにスラリーを配合し、混合、相溶させた。続いて前記樹脂およびZrO₂微粒子の合計の重量に対して、Sumipast Black HBが0.21重量%、SDO-13が0.26重量%になるように着色材をそれぞれ配合し、混合、相溶させた。その後、トルエン溶媒を減圧除去することで、高屈折率低分散特性の層を形成する材料a201を得た。

20

【0052】

[低屈折率高分散特性の層を形成する材料bの製造方法]

平均一次粒径が10nmのITO微粒子を表面処理剤とキシレン溶媒を用いて分散させ、ITO微粒子が10体積%のスラリーを調製した。樹脂としては光硬化性のフッ素含有アクリル系樹脂を用意した。

【0053】

前記樹脂の体積に対して、ITO微粒子が25.0体積%になるようにスラリーを配合し、混合、相溶させた。その後、キシレン溶媒を減圧除去することで、低屈折率高分散特性の層を形成する材料b301を得た。

【0054】

なお、微粒子の平均一次粒径は、レーザー方式の粒度分布計(ELS:大塚電子)で測定を行った。

30

【0055】

[積層型回折光学素子の製造]

次に、積層型回折光学素子の製造方法を示す。

【0056】

図2は、所望の回折格子構造の形状を転写するために用いる金型401の断面の一部を拡大した模式図である。金型401は下地層である金型基材層402とその上層の回折格子形状を有するメッキ層403とから構成される。メッキ層403の形状は、格子高さXが7.01μm、ピッチYが80μm、表面粗さがRaで2nm以下であるように設計した。

40

【0057】

格子高さは、材料a201と材料b301の屈折率特性をもとに、回折効率が波長450nmから650nmの全範囲において、99.8%以上になるように設計した。

【0058】

格子形状は非接触3次元表面形状・粗さ測定機(New View5000、サイゴ)にて観察した。

【0059】

図3(a)に示すように、金型401上に材料b301を滴下し、その上にガラス基板404をのせ、スペーサー405を用いて格子形状の高さX以外の厚み(ベース厚P)が

50

2 μm になるように押し広げた。次に図 3 (b) に示すように、ガラス基板 4 0 4 の上から、2 0 mW / c m ²、1 0 0 0 秒の条件で高圧水銀ランプ (E X E C U R E 2 5 0、H O Y A C A N D E O O P T R O N I C S (株)) を照射し、材料 b 3 0 1 を硬化させた。硬化後、図 3 (c) に示すように、金型からガラス基板 4 0 4 と一体になった材料 b 3 0 1 を離型した。

【 0 0 6 0 】

図 4 (a) に示すように、前述で得られたガラス基板 4 0 4 と一体になった材料 b 3 0 1 側の面に材料 a 2 0 1 を滴下し、その上にガラス基板 4 0 6 をのせ、スペーサー 4 0 7 を用いてベース厚 P が 2 μm になるように押し広げた。次に図 4 (b) に示すように、ガラス基板 4 0 6 の上から、2 0 mW / c m ²、1 0 0 0 秒の条件で高圧水銀ランプ (E X E C U R E 2 5 0、H O Y A C A N D E O O P T R O N I C S (株)) を照射し、材料 a 2 0 1 を硬化させた。硬化後、図 4 (c) に示すように、ガラス基板 4 0 4、ガラス基板 4 0 6 と一体となった材料 a 2 0 1、材料 b 3 0 1 からなる回折格子が密着した積層型回折光学素子 5 0 1 を得た。

【 0 0 6 1 】

次に、前述の材料 a 2 0 1、材料 b 3 0 1 の特性の評価方法を記載する。

【 0 0 6 2 】

[屈折率の評価方法]

屈折率は、次のようにして評価サンプルを作製して測定した。

【 0 0 6 3 】

図 5 (a) に示すように、厚さ 1 m m の高屈折ガラス 6 0 1 (n d = 1 . 7 8) の上に、厚さ 1 2 . 5 μm のスペーサー 6 0 2 と材料 a 2 0 1 を配置した。その上に厚みが 1 m m の合成石英 6 0 3 を前記スペーサー 6 0 2 を介してのせ、材料 a 2 0 1 を押し広げた。次に図 5 (b) に示すように、合成石英 6 0 3 の上から、2 0 mW / c m ²、1 0 0 0 秒の条件で高圧水銀ランプ (E X E C U R E 2 5 0、H O Y A C A N D E O O P T R O N I C S (株)) を照射し、材料 a 2 0 1 を硬化させ、図 5 (c) に示す評価サンプルを作製した。

【 0 0 6 4 】

評価サンプルは、屈折計 (K P R - 3 0、(株) 島津製作所) を用いて、g 線 4 3 5 . 8 n m、F 線 4 8 6 . 1 n m、e 線 5 4 6 . 1 n m、d 線 5 8 7 . 6 n m、C 線 6 5 6 . 3 n m の屈折率を測定した。また、測定した屈折率より、アッペ数 (d)、2 次分散特性 (g , F) を算出した。

【 0 0 6 5 】

表 1 に屈折率特性として、d 線の屈折率 n d、アッペ数 (d)、2 次分散特性 (g , F) を記載した。

【 0 0 6 6 】

また材料 b 3 0 1 に関しても、同様に行ない、結果を表 1 に記載した。

【 0 0 6 7 】

[内部透過率 T_a、T_b の評価方法]

内部透過率は、次のようにして評価サンプルを作製して測定した。

【 0 0 6 8 】

まず、図 6 (a) に示すように、厚さ 1 m m の B K ガラス 6 0 4 の上に、厚さ 1 2 . 5 μm のスペーサー 6 0 5 と材料 a 2 0 1 を配置した。その上に厚みが 1 m m の B K ガラス 6 0 6 をのせ、材料 a 2 0 1 を押し広げた。次に図 6 (b) に示すように、B K ガラス 6 0 6 の上から、2 0 mW / c m ²、1 0 0 0 秒の条件で高圧水銀ランプ (E X E C U R E 2 5 0、H O Y A C A N D E O O P T R O N I C S (株)) を照射し、図 6 (c) に示す材料 a 2 0 1 を硬化させ評価サンプルを作製した。

【 0 0 6 9 】

評価サンプルは、分光光度計 (U 4 0 0 0、日立製作所) にて波長 4 5 0 n m から 6 5 0 n m まで透過率を測定し、その値から B K ガラス 6 0 4、6 0 6 の反射率を考慮して、

前記格子高さ X の厚みに相当する内部透過率 T_{a} を算出した。

【0070】

また材料 $b301$ に関しても、同様に行ない、内部透過率 T_{b} を算出した。

【0071】

表1に材料 $a201$ と材料 $b301$ の内部透過率差 $|T_{a} - T_{b}|$ として、代表して波長 450 nm 、 550 nm 、 650 nm の値を記載した。合わせて式1を満たす場合を \circ 、満たさない場合を \times と評価した。

【0072】

[内部透過率 T_{MAX} 、 T_{MIN} の評価方法]

前述の内部透過率 T_{a} 、 T_{b} の評価結果とベース厚 P を元に積層型回折光学素子 501 の内部透過率 T_{MAX} 、 T_{MIN} を算出した。

【0073】

表1に積層型回折光学素子 501 の内部透過率差 $T_{MAX} - T_{MIN}$ として、代表して波長 450 nm 、 550 nm 、 650 nm の値を記載した。合わせて式2を満たす場合を \circ 、満たさない場合を \times と評価した。

【0074】

[回折効率の評価方法]

回折効率は、次のようにして測定した。

回折効率は、積層型回折光学素子 501 の回折格子の設計次数の光量を照射した場合の透過率である。

積層型回折光学素子 501 において、波長 400 nm から 650 nm の回折効率が 99.8% 以上であることを確認した。結果を表1に記載した。

【0075】

[透過率ムラの評価方法]

透過率ムラは、積層型回折光学素子 501 を撮像系の光学系に組み込んで評価した。像面に回折格子形状依存の透過率ムラを確認できなかった場合を \circ 、確認できた場合を \times と評価した。結果を表1に記載した。

【0076】

(実施例2から実施例5)

実施例2から実施例5は、材料 a の製造において、実施例1中、 ZrO_2 微粒子を樹脂の体積に対して、 5.4 、 0.0 、 20.0 、 10.1 体積%になるようにスラリを配合した。また $Sumipast\ Black\ HB$ を樹脂および ZrO_2 微粒子の合計の重量に対して、 0.19 、 0.12 、 0.15 、 0.08 重量%、 $SDO-13$ を樹脂および ZrO_2 微粒子の合計の重量に対して、 0.24 、 0.15 、 0.18 、 0.10 重量%になるようにした以外は実施例1と同様にして、材料 $a202$ から材料 $a205$ を得た。

【0077】

また実施例2から実施例5は、材料 b の製造において、実施例1中、 ITO 微粒子を樹脂の体積に対して、 15.0 、 7.5 体積%、樹脂を実施例4と実施例5においては光硬化性のフッ素含有アクリル系樹脂から光硬化性のアクリル系樹脂に変更した以外は実施例1と同様にして、材料 $b302$ から材料 $b305$ を得た。

【0078】

また実施例2から実施例5は、積層型回折光学素子の製造において、材料 $a202$ から材料 $a205$ 、材料 $b302$ から材料 $b305$ の屈折率特性をもとに、それぞれ回折効率が波長 400 nm から 650 nm の全範囲において、 99.8% 以上になるように格子高さ X を設計し、積層型回折光学素子 502 から積層型回折光学素子 505 を得た。積層型回折光学素子 502 から積層型回折光学素子 505 の格子高さは 11.02 、 21.39 、 12.02 、 $23.82\ \mu\text{m}$ とした。

【0079】

その他の評価も実施例1と同様に行なった。結果を表1に記載した。

【0080】

(比較例1から比較例5)

比較例1から比較例5は、材料aの製造において、実施例1から実施例5中、Sumipast Black HBおよびSDO-13を添加しなかった以外は同様にして、材料a206から材料a210を得た。

【0081】

また比較例1から比較例5は、材料bの製造において、実施例1から実施例5で得た材料b301から材料b305を使用した。

【0082】

また比較例1から比較例5は、積層型回折光学素子の製造において、材料a206から材料a210、材料b301から材料b305の屈折率特性をもとに、それぞれ回折効率が波長400nmから650nmの全範囲において、99.8%以上になるように格子高さXを設計し、積層型回折光学素子506から積層型回折光学素子510を得た。積層型回折光学素子506から積層型回折光学素子510の格子高さは7.01、11.02、21.39、12.02、23.82μmとした。

【0083】

その他の評価も実施例1と同様に行なった。結果を表1に記載した。

【0084】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5		
材料a	高屈折率 低分散特 性の層	材料	材料a201	材料a202	材料a203	材料a204	材料a205	材料a206	材料a207	材料a208	材料a209	材料a210	
		屈折率特性	n _d	1.6267	1.5500	1.4886	1.6153	1.5708	1.6264	1.5499	1.4885	1.6151	1.5707
			ν _d	44.2	49.1	53.9	44.8	47.5	44.3	49.2	54.0	44.8	47.5
		θ _g	0.60	0.58	0.57	0.60	0.58	0.60	0.58	0.57	0.60	0.58	
	着色剤	有					無						
材料b	低屈折率 高分散特 性の層	材料	材料b301	材料b302	材料b303	材料b304	材料b305	材料b301	材料b302	材料b303	材料b304	材料b305	
		ITO含有量(体積%)	25.0	15.0	7.5	15.0	7.5	25.0	15.0	7.5	15.0	7.5	
		屈折率特性	n _d	1.5434	1.4970	1.4613	1.5667	1.5463	1.5434	1.4970	1.4613	1.5667	1.5463
		ν _d	13.8	18.4	26.9	20.0	28.1	13.8	18.4	26.9	20.0	28.1	
	θ _g	0.38	0.40	0.43	0.42	0.46	0.38	0.40	0.43	0.42	0.46		
材料aと材料bの内部 透過率差		波長(λnm)	450	3.6	3.4	3.2	2.7	2.5	13.3	12.6	12.1	13.5	11.6
T _{λ,a} -T _{λ,b} (%) [*]			550	0.5	0.5	0.5	0.6	0.3	12.3	11.7	11.3	13.9	11.5
(式1) 2.0 ≤ T _{λ,a} -T _{λ,b} (%) [*]			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
積層型回折光学素子の 内部透過率差	波長(λnm)	450	3.3	3.3	3.1	2.6	2.5	12.7	12.3	11.9	13.2	11.5	
		550	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	11.9	11.4	11.2	13.6	11.4	
(式2) T _{λ,MAX} -T _{λ,MIN} ≤ 8.0 (%) [*]			○	○	○	○	○	x	x	x	x	x	
積層型回折光学素子			501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	
格子高さ(μm)			7.01	11.02	21.39	12.02	23.82	7.01	11.02	21.39	12.02	23.82	
回折効率(%)			≥99.8					≥99.8					
透過率ムラ			○					x					

【0085】

実施例1から実施例5で得られた材料a201から材料a205、材料b301から材料b305は式1を満たし、それらを用いて形成された積層型回折光学素子501から積層型回折光学素子505は式2を満たすことを確認した。また透過率ムラの発生は確認されなかった。

【0086】

一方、比較例1から比較例5で得られた材料a206から材料a210、材料b301から材料b305は式1を満たすものの、それらを用いて形成された積層型回折光学素子506から積層型回折光学素子510は式2を満たさないことを確認した。また透過率ムラの発生を確認した。

【0087】

本実施例で得られた積層型回折光学素子は耐光性にも優れているものであった。

【産業上の利用可能性】

【0088】

10

20

30

40

50

本発明の積層型回折光学素子は、像面に生じる透過率差（濃淡）を小さくして、透過率ムラを減少するので、投影光学系、撮像光学系の光学系に利用することができる。

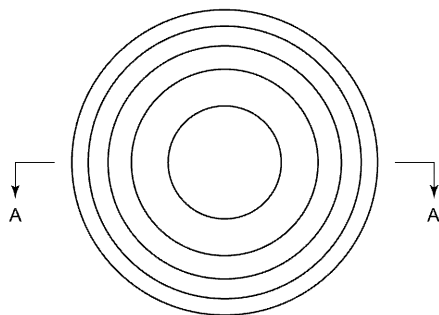
【符号の説明】

【0089】

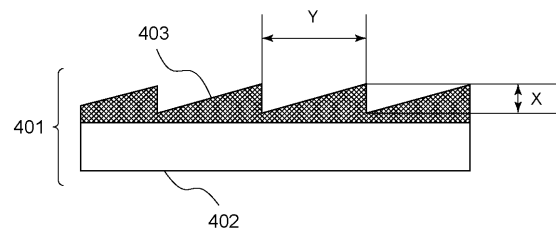
- 104 積層型回折光学素子
- 105 透明基板層
- 106 高屈折率低分散特性の第一の層
- 107 低屈折率高分散特性の第二の層

【図1】

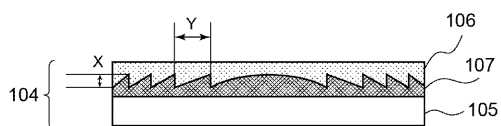
(a) 上面図



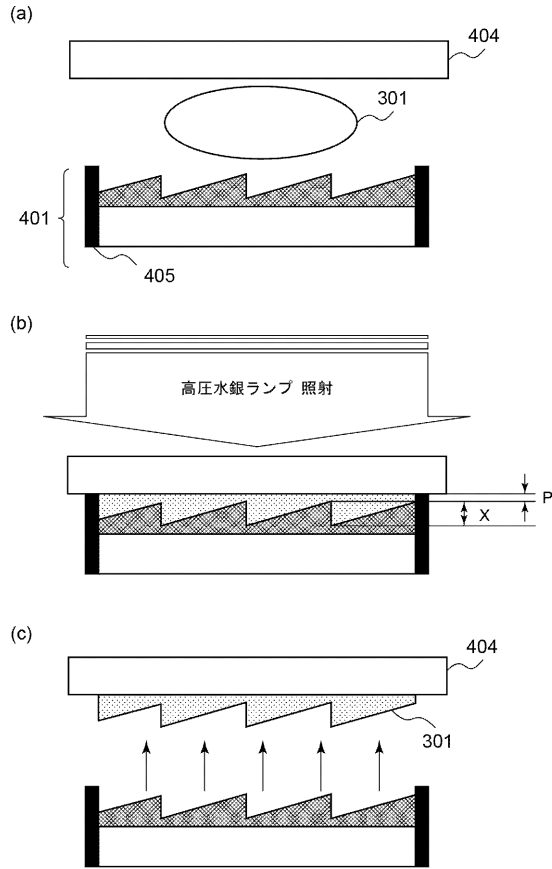
【図2】



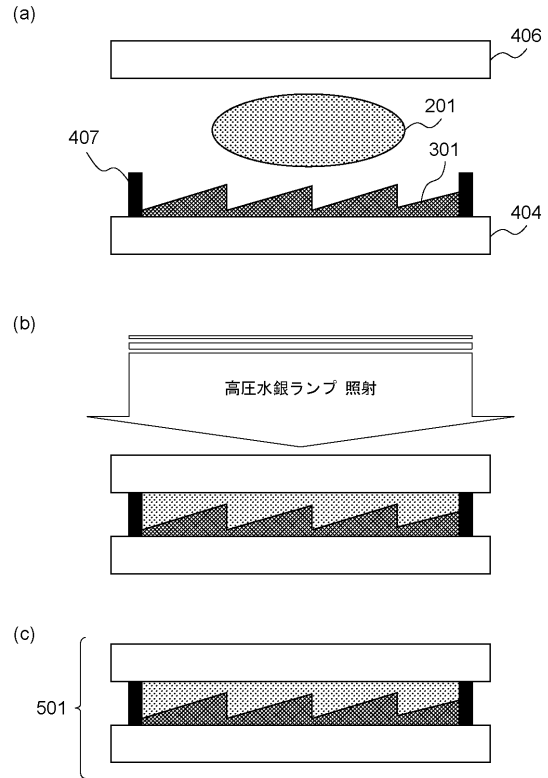
(b) 断面図



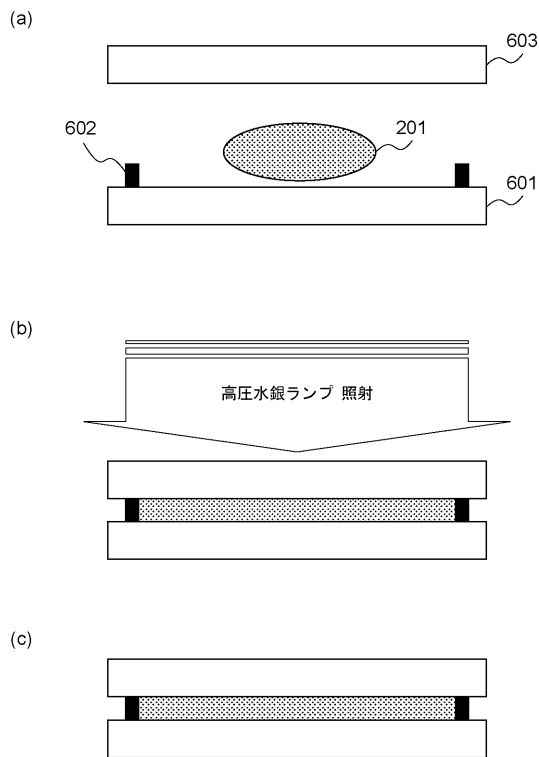
【図3】



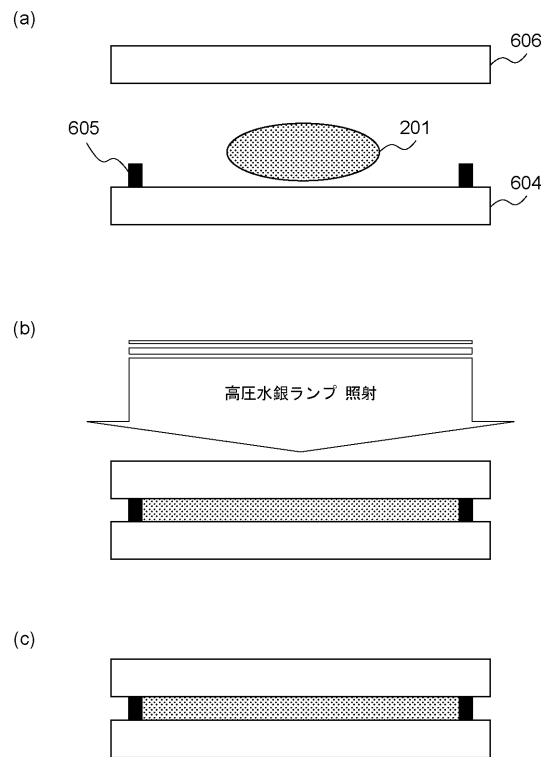
【図4】



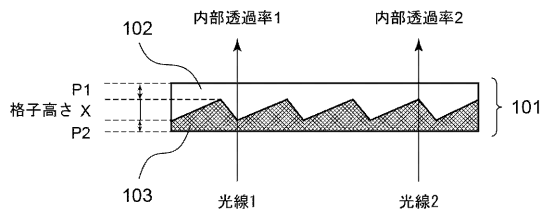
【図5】



【図6】

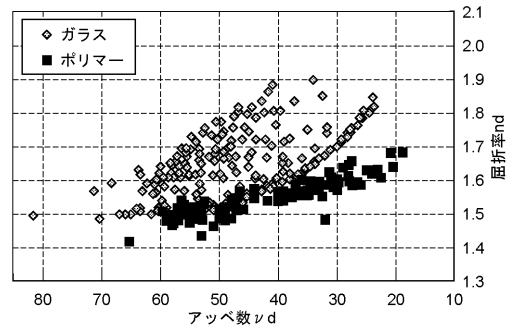


【図7】

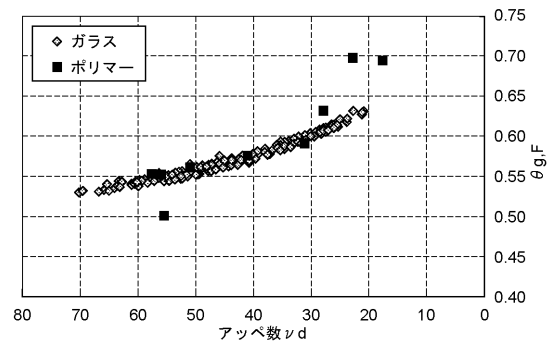


【図8】

(a)



(b)



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2009-197217(JP,A)
特開2001-042114(JP,A)
特開2001-074901(JP,A)
特開2001-176789(JP,A)
特開2005-316414(JP,A)
特開2008-203821(JP,A)
特開2008-242391(JP,A)
特開2009-192597(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 5/18