

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4058786号  
(P4058786)

(45) 発行日 平成20年3月12日(2008.3.12)

(24) 登録日 平成19年12月28日(2007.12.28)

(51) Int.Cl.	F 1
G02B 5/30	(2006.01)    G02B 5/30
C08F 220/30	(2006.01)    C08F 220/30
C08F 220/20	(2006.01)    C08F 220/20
C08F 220/36	(2006.01)    C08F 220/36
C09K 19/38	(2006.01)    C09K 19/38

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平9-328815
(22) 出願日	平成9年11月28日(1997.11.28)
(65) 公開番号	特開平10-265531
(43) 公開日	平成10年10月6日(1998.10.6)
審査請求日	平成16年9月30日(2004.9.30)
(31) 優先権主張番号	特願平9-10558
(32) 優先日	平成9年1月23日(1997.1.23)
(33) 優先権主張国	日本国(JP)

前置審査

(73) 特許権者	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(72) 発明者	佐藤 弘昌 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
(72) 発明者	郡島 友紀 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
(72) 発明者	保高 弘樹 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

審査官 中島 芳人

最終頁に続く

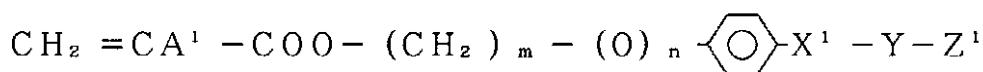
(54) 【発明の名称】液晶高分子を用いてなる光学素子、光学素子の製造方法および光ヘッド

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式1で表される非架橋性液晶性モノマーを50~95重量%、および、下記式2で表される架橋性モノマーを5~50重量%含む液晶性組成物を重合させた液晶高分子であつて、前記式1で表される非架橋性液晶性モノマーが下記式3で表される非架橋性液晶性モノマーを含むことを特徴とする液晶高分子を用いてなる光学素子。

## 【化1】

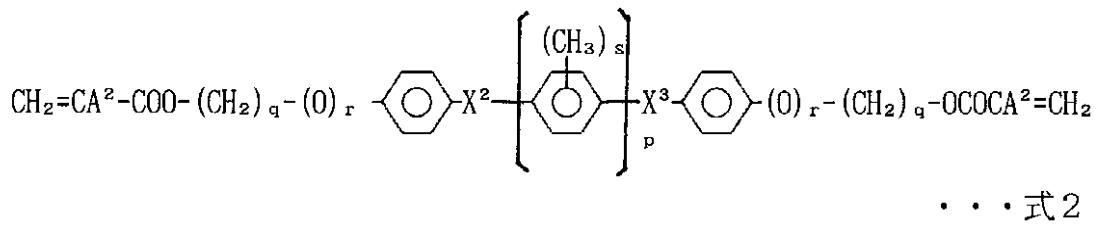


10

・・・式1

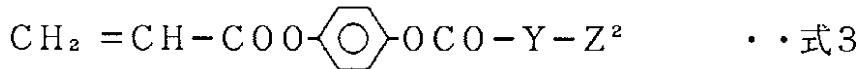
(式1中、A<sup>1</sup>はフッ素原子、塩素原子、水素原子、またはメチル基であり、mは0~8の整数であり、mが0または1である場合のnは0であり、mが2~8の整数である場合のnは1であり、X<sup>1</sup>は単結合、-COO-、-OCO-、または-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-であり、Yは1,4-フェニレン基または1,4-トランス-シクロヘキシレン基であり、Z<sup>1</sup>は炭素数1~8の直鎖アルキル基、炭素数1~8の直鎖アルコキシリル基、フッ素原子、塩素原子、またはシアノ基である。)

## 【化2】



(式2中、A<sup>2</sup>は、フッ素原子、塩素原子、水素原子、またはメチル基であり、qは0～8の整数であり、qが0または1である場合のrは0であり、qが2～8の整数である場合のrは1であり、X<sup>2</sup>は単結合、-COO-、-OCO-、または-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-であり、sは0または1であり、pは0または1であり、pが0である場合のX<sup>3</sup>は単結合であり、pが1である場合のX<sup>3</sup>はX<sup>2</sup>と同一構造である。)

## 【化3】



(式3中、Yは1,4-フェニレン基または1,4-トランス-シクロヘキシレン基であり、Z<sup>2</sup>は炭素数1～8の直鎖アルキル基を示す。)

## 【請求項2】

前記式1で表される非架橋性液晶性モノマーを60～90重量%、および、前記式2で表される架橋性モノマーを10～30重量%含む液晶性組成物を重合させた液晶高分子を用いてなる請求項1に記載の光学素子。

## 【請求項3】

液晶高分子の複屈折率の温度依存性(50での複屈折率(n50)と60での複屈折率(n60)の比をT=(n60)/(n50)としたとき)Tが0.90以上である請求項1または2記載の光学素子。

## 【請求項4】

光学素子が偏光ホログラム素子である請求項1、2または3記載の光学素子。

## 【請求項5】

請求項1、2、3または4記載の光学素子を用いた光ヘッド。

## 【請求項6】

前記式1で表される非架橋性液晶性モノマーを50～95重量%、および、前記式2で表される架橋性モノマーを5～50重量%含む液晶性組成物を、配向処理を施した2枚の支持体間に注入し、融点[T<sub>m</sub>( )]以上で、ネマチック-等方性相転位温度[T<sub>c</sub>( )]-10以下で重合させることを特徴とする請求項1、2、3または4に記載の光学素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、複屈折率の温度依存性が小さい液晶高分子を用いてなる光学素子、光学素子の製造方法および光ヘッドに関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

光ヘッド装置は光源の光を光ディスク上に収束させ、光ディスク上に情報の書き込みを行ったり、光ディスクからの反射光を受光素子に受光することにより、光ディスク上の情報の読み取りを行うようにした装置であり、これに用いられる光ヘッドはビームスプリッタとして機能する。

## 【0003】

従来、光ヘッドとしては、ガラスやプラスチック上に矩形格子(レリーフ型)をドライ

10

20

30

40

50

エッティングしたもの、または射出成形によって等方性格子を形成したものや、複屈折結晶表面に異方性格子を形成し、1/4波長板と組み合わせて偏光選択性をもたせたものが知られている。

【0004】

光重合性液晶モノマーは、液晶配向状態を制御した後、光重合により液晶高分子することにより、複屈折結晶と同等の高い往復効率が得られることが知られている。液晶高分子は材料が安価であるため、民生分野へ適用でき、位相差フィルムや光ヘッド装置に用いられる光ヘッド等への応用が期待されている。

【0005】

また、表示素子に用いられる通常の非重合系の液晶も同様の目的に採用されうる。非重合系の液晶では、その複屈折率が高温では小さくなるか場合によっては0となる。つまり、複屈折率が温度によって大きく変わる傾向があるので、偏光ホログラム素子の回折効率の温度依存性が大きくなる欠点がある。

【0006】

一方、光重合性液晶モノマーを重合させた液晶高分子を用いた偏光ホログラム素子においては、回折効率の温度依存性はかなり小さいが、温度環境が大きく変化する車載用等の用途では、回折効率の低下に伴う信号/雑音比の劣化が問題になることがある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、複屈折率の温度依存性の小さな液晶高分子を用いてなる光学素子、光学素子の製造方法および光ヘッドの提供にある。

【0008】

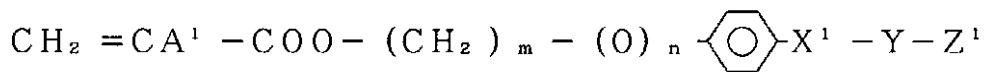
【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するために、鋭意検討した結果、特定の非架橋性液晶性モノマーおよび特定の架橋性モノマーの2種を特定割合で含む液晶性組成物を重合させた液晶高分子を用いてなる光学素子が上記課題を解決することを見い出した。

【0009】

すなわち、本発明は、下記式1で表される非架橋性液晶性モノマーを50~95重量%、および、下記式2で表される架橋性モノマーを5~50重量%含む液晶性組成物を重合させた液晶高分子であって、前記式1で表される非架橋性液晶性モノマーが下記式3で表される非架橋性液晶性モノマーを含むことを特徴とする液晶高分子を用いてなる光学素子を提供する。また、該光学素子を偏光ホログラム素子として用いること、該光学素子の製造方法、さらに、該光学素子を用いた光ヘッドを提供する。

【化4】



・・・式1

(式1中、A<sup>1</sup>はフッ素原子、塩素原子、水素原子、またはメチル基であり、mは0~8の整数であり、mが0または1である場合のnは0であり、mが2~8の整数である場合のnは1であり、X<sup>1</sup>は単結合、-COO-、-OCO-、または-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-であり、Yは1,4-フェニレン基または1,4-トランス-シクロヘキシレン基であり、Z<sup>1</sup>は炭素数1~8の直鎖アルキル基、炭素数1~8の直鎖アルコキシル基、フッ素原子、塩素原子、またはシアノ基である。)

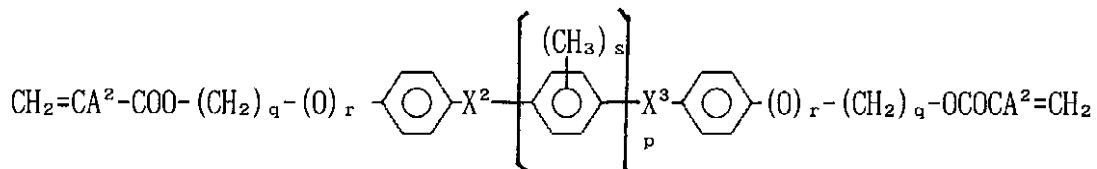
【化5】

10

20

30

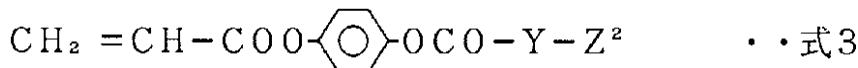
40



・・・式2

(式2中、 $\text{A}^2$ は、フッ素原子、塩素原子、水素原子、またはメチル基であり、 $q$ は0～8の整数であり、 $q$ が0または1である場合の $r$ は0であり、 $q$ が2～8の整数である場合の $r$ は1であり、 $\text{X}^2$ は単結合、-COO-、-OCO-、または-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-であり、 $s$ は0または1であり、 $p$ は0または1であり、 $p$ が0である場合の $\text{X}^3$ は単結合であり、 $p$ が1である場合の $\text{X}^3$ は $\text{X}^2$ と同一構造である。)

【化6】



(式3中、 $\text{Y}$ は1,4-フェニレン基または1,4-トランス-シクロヘキシレン基であり、 $\text{Z}^2$ は炭素数1～8の直鎖アルキル基を示す。)

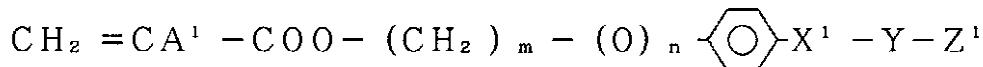
【0010】

【発明の実施の形態】

本発明における非架橋性液晶性モノマーとは、重合性部位を1個有し、かつ、液晶性を有する重合性単量体であり、下式1で表される液晶性アクリル酸誘導体化合物である。ただし、式1中、 $\text{A}^1$ はフッ素原子、塩素原子、水素原子、またはメチル基であり、 $m$ は0～8の整数であり、 $m$ が0または1である場合の $n$ は0であり、 $m$ が2～8の整数である場合の $n$ は1であり、 $\text{X}^1$ は単結合、-COO-、-OCO-、または-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-であり、 $\text{Y}$ は1,4-フェニレン基または1,4-トランス-シクロヘキシレン基であり、 $\text{Z}^1$ は炭素数1～8の直鎖アルキル基、炭素数1～8の直鎖アルコキシル基、フッ素原子、塩素原子、またはシアノ基である。

【0011】

【化7】



・・・式1

【0012】

アクリル酸誘導体化合物(式1)中のそれぞれの記号において、 $\text{A}^1$ は水素原子が好ましく、 $m$ は0または1が好ましく、特に0が好ましく、 $\text{X}^1$ は-OCO-が好ましい。 $\text{Z}^1$ がアルキル基またはアルコキシル基である場合には直鎖の構造とされる。また、 $\text{Z}^1$ は炭素数1～8の直鎖のアルキル基である。

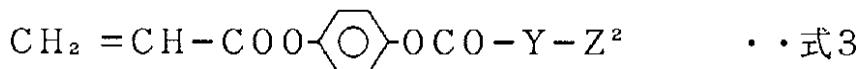
【0013】

さらに、液晶性アクリル酸誘導体化合物(式1)としては、下式3で表される化合物を含む。ただし、式3中、 $\text{Y}$ は上記と同じ意味を示し、 $\text{Z}^2$ は炭素数1～8の直鎖アルキル基を示す。

非架橋性液晶性モノマーは、1種のみを用いてもよく、2種以上を組合せて用いてよい。

【0014】

【化8】



## 【0015】

化合物(式3)の好適な具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

4-(トランス-4'-n-プロピルシクロヘキシルカルボニルオキシ)フェニルアクリレート、

4-(トランス-4'-n-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシ)フェニルアクリレート、

4-(トランス-4'-n-ペンチルシクロヘキシルカルボニルオキシ)フェニルアクリレート、  
10

4-(4'-n-プロピルフェニルカルボニルオキシ)フェニルアクリレート、

4-(4'-n-ブチルフェニルカルボニルオキシ)フェニルアクリレート、4-(4'-n-ペンチルフェニルカルボニルオキシ)フェニルアクリレート。

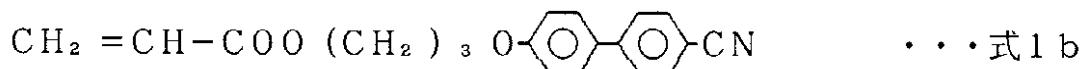
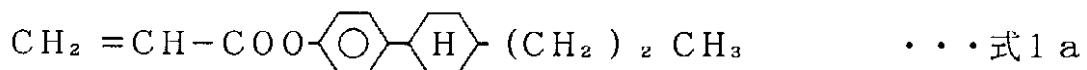
## 【0016】

また、化合物(式3)以外の液晶性アクリル酸誘導体化合物(式1)の例としては、下式1aで表される4-(トランス-4'-n-プロピルシクロヘキシル)フェニルアクリレート(高津、長谷部、第106回フォトポリマー懇話会例会資料、I I I - 1)、下式1bで表される4-[3-(アクリロイルオキシ)プロピルオキシ]-4'-シアノビフェニル等が挙げられる。

20

## 【0017】

## 【化9】



30

## 【0018】

本発明における架橋性モノマーとは、下式2で表される重合性部位を2個以上有する重合性化合物をいう。架橋性モノマーは液晶性であっても非液晶性であってもよい。

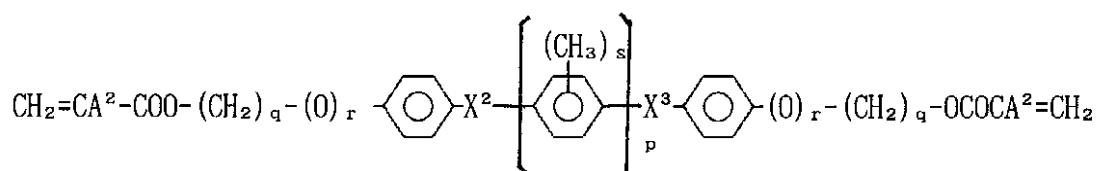
## 【0019】

架橋性モノマーとしては、下式2で表されるジアクリル酸誘導体化合物である。ただし、式2中、 $\text{A}^2$ は、フッ素原子、塩素原子、水素原子、またはメチル基であり、 $q$ は0~8の整数であり、 $q$ が0または1である場合の $r$ は0であり、 $q$ が2~8の整数である場合の $r$ は1であり、 $\text{X}^2$ は単結合、-COO-、-OCO-、または-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-であり、 $s$ は0または1であり、 $p$ は0または1であり、 $p$ が0である場合の $\text{X}^3$ は単結合であり、 $p$ が1である場合の $\text{X}^3$ は $\text{X}^2$ と同一である。

40

## 【0020】

## 【化10】



•••式2

50

## 【0021】

ジアクリル酸誘導体化合物（式2）中のそれぞれの記号において、A<sup>2</sup>は水素原子が好ましく、qは0～3の整数が好ましく、X<sup>2</sup>は-O-CO-または単結合が好ましく、pは0が好ましい。

また、pが1であり、かつ、sが1である場合のメチル基が結合した1,4-フェニレン基の構造としては特に限定されず、メチル基はどの位置に結合していてもよい。

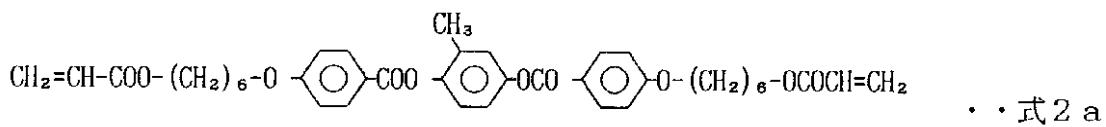
## 【0022】

式2で表される化合物の具体例としては、下式2aで示される2-メチル-1,4-フェニレンビス(4-(6-アクリロイルオキシ)ヘキシリオキシ)ベンゾエート)（D.J. Broer等、Makromol. Chem. 190, 3201 (1989)）、下式2bで示される1,4-フェニレンビス(4-(6-アクリロイルオキシ)ヘキシリオキシ)ベンゾエート)、下式2cで示される4,4'-ビスアクリロイルオキシビフェニル等が好ましい。

架橋性モノマーは、1種のみを用いてもよく、2種以上を組合せて用いてもよい。

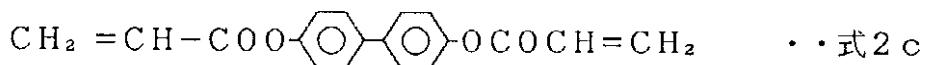
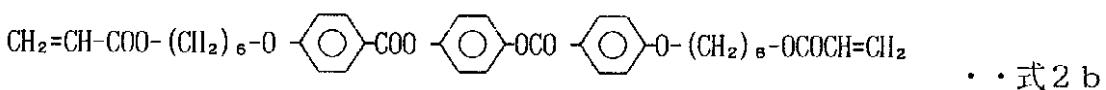
## 【0023】

## 【化11】



10

20



## 【0024】

30

本発明の液晶高分子は、上記非架橋性液晶性モノマーを50～95重量%、好ましくは60～90重量%、および上記架橋性モノマーを5～50重量%、好ましくは10～40重量%含む液晶性組成物を重合させて得られる液晶高分子である。

非架橋性液晶性モノマーが95重量%を超えると、液晶高分子の複屈折率の温度依存性が大きくなり、架橋性モノマーが50重量%を超えると、液晶高分子の融点が高くなり作業性が悪くなる。

## 【0025】

本発明の液晶性組成物中には、用途、要求性能等に応じて、架橋性液晶性モノマーおよび架橋性モノマー以外の他のモノマー成分を、適宜含ませてもよい。他のモノマー成分としては、低温で液晶性を示すモノマー成分、低温用の低粘性モノマー成分、屈折率異方性を調整するモノマー成分、誘電率異方性を調整するモノマー成分、コレステリック性を付与するモノマー成分、またはその他各種添加剤としてのモノマー成分が挙げられる。

40

## 【0026】

上記液晶性組成物の重合は、光重合法によるのが好ましい。光重合においては、光重合開始剤を用いて重合させるのが効率的であり好ましい。光重合開始剤としては特に限定されず、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ベンゾイン類、ベンジル類、ミヒラーズケトン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンジルジメチルケタール類、チオキサントン類等が好ましく使用できる。また必要に応じ、2種以上の光重合開始剤を混合使用してもよい。光重合開始剤は、上記液晶性組成物に対して、0.1～10重量%を含ませるのが好ましく、特に0.5～2重量%を含ませるのが好ましい。また、光重合には放射線を照

50

射するのが好ましく、紫外線を照射するのが好ましい。

【0027】

本発明の液晶高分子は、複屈折率の温度依存性が低い利点がある。この複屈折率( $n$ )の温度依存性( $T$ )は、50での複屈折率( $n_{50}$ )と60での複屈折率( $n_{60}$ )によって、 $T = (n_{60}) / (n_{50})$ で定義された場合の $T$ 値が0.90以上であることが好ましい。複屈折率( $n$ )とは、異常光屈折率( $n_e$ )と常光屈折率( $n_0$ )との差の絶対値をいう。

【0028】

本発明においては、上記液晶性組成物を重合させて液晶高分子とする。

重合に際しては、支持体としてガラス、プラスチック等を使用するのが好ましい。また、支持体面には配向処理を施すのが好ましい。配向処理の方法は、支持体面を、綿、羊毛等の天然繊維、ナイロン、ポリエステル等の合成繊維などで直接ラビングする方法、またはポリイミド、ポリアミド等を塗布しその面を上記繊維等でラビングする方法等が挙げられる。

【0029】

さらに2枚の支持体に、ガラスピーブルなどのスペーサを配置し、所望のギャップに調節し、この支持体間に挟まれた部分に組成物を注入し、充填するのが好ましい。この際、液晶高分子を液晶状態に保つためには露囲気温度を融点 [ $T_m$ ] 以上でネマチック-等方性相転位温度 [ $T_c$ ] 以下にすればよいが、 [ $T_c$ ] に近い温度では複屈折率がきわめて小さいので、露囲気温度の上限は ( $T_c - 10$ ) 以下とするのが好ましい。そして、該露囲気下で重合させるのが好ましい。

該方法で液晶高分子を得た場合、液晶高分子は、支持体に挟んだまま用いてもよく、支持体から剥離して用いてもよい。

【0030】

本発明の液晶高分子は、光学素子に好適である。具体的には、位相差フィルムとして使用できる。また、格子状に配向制御した液晶高分子と1/4波長板とを組み合わせたり、格子凹部に液晶高分子を充填したものと1/4波長板と組み合わせることにより、偏光依存性をもつ往復効率の高い偏光ホログラムビームスプリッタを作製できる。また1/4波長板のない構造により、温度特性の優れた偏光素子を作製できる。さらに、得られた光学素子を用いて光利用効率の高い光ヘッドを作製できる。

【0031】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの例によつて限定されない。

【0032】

【例1(実施例)】

ピッチ30μm、深さ3μmの矩形格子をもつガラス板上に、配向剤としてポリイミドをスピニコータで塗布し、熱処理した後、ナイロンクロスで格子と平行方向にラビング処理を行ったものと、配向処理を同様に行つたガラス平板を、配向処理面が向かい合うように接着剤を用いて貼り合わせた。その際、配向方向が平行になるようにしたセルを準備した。

【0033】

式1aで示される4-(トランス-4'-n-プロピルシクロヘキシル)フェニルアクリレート( $T_c = 39$ )、式1bで示される4-[3-(アクリロイルオキシ)プロピルオキシ]-4'-シアノビフェニル( $T_c = 45$ )、および4-(4'-n-ペンチルフェニルカルボニルオキシ)フェニルアクリレート( $T_c = 70$ )をそれぞれ等重量ずつ混合した組成物を調製し、該組成物の全重量の25重量%となるように、架橋性モノマーとしての前記式2cで示される4,4'-ビスアクリロイルオキシビフェニルを混合し液晶性組成物とした。

【0034】

10

20

30

40

50

液晶性組成物、および、光重合開始剤としての 2 - メチル - 1 - [ 4 - ( メチルチオ ) フェニル ] - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オンを液晶組成物中に 1 重量 % 添加したものを、上記で準備したセルに 130 で注入し、格子状凹部を該液晶組成物で充填した。使用した架橋性液晶組成物の  $T_c$  は 61 を示し、30 以上で液晶性を示した。

【 0035 】

次に、35 で 10 mW / cm<sup>2</sup> の強度の紫外線を 150 秒照射し、光重合を行った。得られたセルの片面に 1 / 4 波長板を積層し、偏光ホログラムビームスプリッタを作製した。この偏光ホログラムビームスプリッタを光ヘッドに用いたところ、波長 650 nm のレーザ光源で、20 % の光利用効率を得た。光利用効率の温度特性は、25 では 20 % 、60 では 18.5 % まで変化した。

10

【 0036 】

また、得られた液晶高分子の複屈折率の温度依存性  $T$  は、0.93 であった。さらに、液晶高分子を用いた偏光ホログラム素子の回折効率温度依存性は小さく、温度環境を大きく変化させた用いたところ、回折効率の低下に伴う信号 / 雑音比の劣化がほとんどなかつた。

【 0037 】

【 例 2 ( 比較例 ) 】

架橋性モノマーを用いなかつた以外は例 1 と同様にして光重合を行い光ヘッドを製造した。得られた光ヘッドの光利用効率の温度特性は、25 では 20 % 、60 では 17 % まで変化した。

20

【 0038 】

【 発明の効果 】

本発明の液晶高分子は、複屈折率の温度依存性が小さいため、位相差フィルムや光ヘッドに使用できる。また、この液晶高分子を用いて、偏光依存性をもつ往復効率の高い偏光ホログラム素子である偏光ホログラムビームスプリッタを作製でき、同素子を用いて光利用効率の高い光ヘッドを作製できる。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平01-234414 (JP, A)  
特開平08-313729 (JP, A)  
特表2000-507932 (JP, A)  
特開平10-036847 (JP, A)  
特開平09-087336 (JP, A)  
特開平09-258180 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 220/00 ~ 220/40

CA(STN)