

(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
2020年1月30日(30.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/022496 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) *G02B 5/18* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/029482
- (22) 国際出願日: 2019年7月26日(26.07.2019)
- (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 2018-141677 2018年7月27日(27.07.2018) 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: 篠田 克己 (SASATA, Katsumi); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 後藤 亮司 (GOTO, Ryoji); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 佐藤 寛 (SATO,

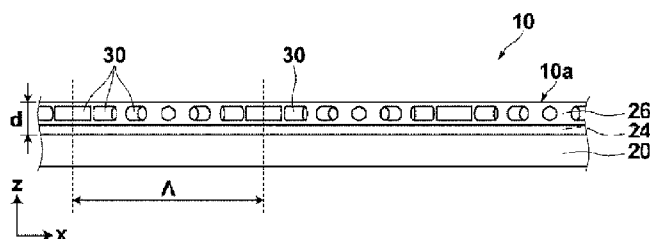
Hiroshi); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 齊藤 之人 (SAITOH, Yukito); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: OPTICAL ELEMENT, METHOD FOR FORMING PHOTO-ALIGNMENT PATTERN, AND METHOD FOR MANUFACTURING OPTICAL ELEMENT

(54) 発明の名称: 光学素子、光配向パターンの形成方法および光学素子の製造方法



(57) Abstract: The present invention provides an optical element, a method for forming a photo-alignment pattern, and a method for manufacturing an optical element. The optical element has a first optically anisotropic layer formed from a cured layer comprising a composition containing a first liquid crystal compound; the refractive index anisotropy Δn_{550} of the first optically anisotropic layer is 0.24 or greater, as measured with light having a wavelength of 550 nm; the first optically anisotropic layer includes a first liquid crystal alignment pattern in which the orientation of an optic axis pertaining to the liquid crystal compound changes while rotating continuously along at least one direction within a plane and in which, given that a length Λ equivalent to 180° rotation of the orientation of the optic axis within the plane corresponds to a single cycle, the length Λ of a single cycle is $1.6 \mu\text{m}$ or less.

(57) 要約: 第1の液晶化合物を含む組成物の硬化層からなる第1の光学異方性層を備え、第1の光学異方性層は、波長550nmの光で計測した屈折率異方性 Δn_{550} が0.24以上であり、第1の液晶化合物由来の光学軸の向きが面内の少なくとも一方向に沿って連続的に回転変化した第1の液晶配向パターンを有し、第1の液晶配向パターンにおいて、光学軸の向きが面内で 180° 回転する長さ Λ を1周期とした場合の、1周期の長さ Λ が $1.6 \mu\text{m}$ 以下である光学素子、光配向パターンの形成方法および光学素子の製造方法。

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, ST, 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:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

光学素子、光配向パターンの形成方法および光学素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、光学素子、光学素子を用いた光配向パターンの形成方法および光学素子を用いた新たな光学素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 多くの光学デバイスあるいはシステムにおいて、偏光が利用されており、偏光の反射、集光および発散などの制御を行うための光学素子の開発が進められている。

[0003] 特表 2 0 1 7 - 5 2 2 6 0 1 号公報（以下において、特許文献 1 という。）には、液晶化合物を含み光学的異方性を有する薄膜をパターンニングすることによって形成された光学回折素子が開示されている。

[0004] 特許第 5 6 5 1 7 5 3 号公報（以下において、特許文献 2 という。）には、ホログラフィによってパターン化された重合性液晶マスク層を用いたフォトリソグラフィにより、配向層をパターン化する方法が開示されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献 1 に記載されているような面内で棒状液晶化合物の配向パターンを変化させて光を回折させる素子は、仮想現実(Augmented Reality：AR)映像投影装置などの光学部材としての適用が期待される。しかしながら、従来知られている液晶化合物を用いた配向パターンでは、回折角度が大きくなると回折効率が低下する、すなわち回折光の強度が弱くなるという問題がある。従って、大きな回折角度で、かつ、高い回折効率の回折光を得ることができる光学素子が求められている。

また、特許文献 2 に開示されている重合性液晶マスク層を用いて配向層のパターンニングを行う場合、マスク層の厚みによって形成精度に差が生じるこ

とが本発明者らの検討により明らかになってきた。

[0006] 本開示は、上記事情に鑑みてなされたものであり、その課題は、大きな回折角度で、従来よりも高い回折効率の回折光を得ることができる光学素子を提供すること、その光学素子を用いた光配向パターンの形成方法およびその光学素子を用いた新たな光学素子の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 上記の課題を解決するための具体的手段には、以下の態様が含まれる。

<1> 第1の液晶化合物を含む組成物の硬化層からなる第1の光学異方性層を備え、

上記第1の光学異方性層は、波長550nmの光で計測した屈折率異方性 Δn_{550} が0.24以上であり、

上記第1の液晶化合物由来の光学軸の向きが面内の少なくとも一方向に沿って連続的に回転変化した第1の液晶配向パターンを有し、

第1の液晶配向パターンにおいて、上記光学軸の向きが面内で180°回転する長さ Λ を1周期とした場合の、1周期の長さ Λ が1.6 μm 以下である光学素子。

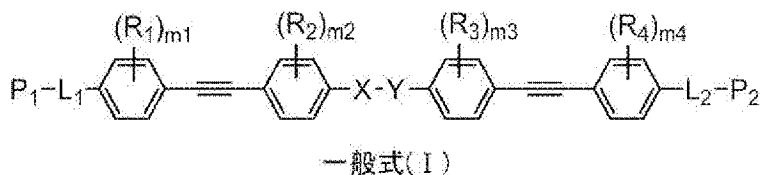
<2> 上記1周期の長さ Λ が1 μm 以下である<1>に記載の光学素子。

<3> 上記第1の光学異方性層の膜厚 d が1 μm 以下である<1>または<2>に記載の光学素子。

<4> 上記第1の光学異方性層は、最大モル吸光係数を示す波長 λ_{max} が310nm以下であり、かつ、モル吸光係数が1000を示す波長 λ （1000）が350nm以下である<1>から<3>のいずれかに記載の光学素子。

<5> 上記第1の液晶化合物が、一般式（I）で表される化合物である<1>から<4>のいずれかに記載の光学素子。

[化1]



一般式 (I) 中、 P_1 および P_2 は、それぞれ独立に、重合性基を表す。

L_1 および L_2 は、それぞれ独立に、単結合または 2 価の連結基を表す。

X は、 $-C(R_{xa})(R_{xb})-$ を表す。 R_{xa} および R_{xb} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。

Y は、 $-C(R_{ya})(R_{yb})-$ 、 $-O-$ 、 $-NR_{yn}-$ 、または、 $-S-$ を表す。 R_{ya} および R_{yb} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 R_{yn} は、水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表す。

$R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、置換基を表す。

$m_1 \sim m_4$ は、それぞれ独立に、0 ～ 4 の整数を表す。

$R_1 \sim R_4$ がそれぞれ複数存在する場合、複数存在する $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ同一でもよく異なってもよい。

<6> 上記第 1 の液晶化合物が厚み方向にコレステリック配向している<1>から<5>のいずれかに記載の光学素子。

<7> <1>から<6>のいずれかに記載の光学素子を、複屈折性マスクとして光配向膜に対向させて配置し、

複屈折性マスクを介して上記光配向膜に光を照射することにより、上記光配向膜の表面に、上記光学素子の上記第 1 の液晶配向パターンに応じた光配向パターンを形成する、光配向パターンの形成方法。

<8> <7>に記載の光配向パターンの形成方法を使用した光学素子の製造方法。

<9>支持体の一表面に光配向膜を形成し、

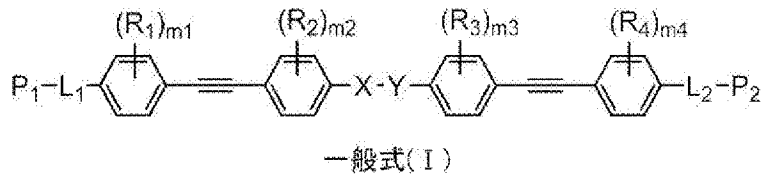
<1>から<6>のいずれかに記載の光学素子を、複屈折性マスクとして上記光配向膜に対向させて配置し、上記複屈折性マスクを介して上記光配向膜

に光を照射することにより、上記光配向膜の表面に、上記光学素子の上記第1の液晶配向パターンに応じた光配向パターンを形成し、

上記光配向パターンが形成された上記光配向膜の表面に、第2の液晶化合物を含む組成物を塗布し、組成物を硬化させることにより、組成物の硬化層からなる、上記光配向パターンに応じた第2の液晶配向パターンを有する第2の光学異方性層を形成し、第2の光学異方性層を備えた光学素子を製造する、光学素子の製造方法。

<10> 上記第2の液晶化合物として、一般式(1)で表される化合物を用いる<9>に記載の光学素子の製造方法。

[化2]



一般式(1)中、 P_1 および P_2 は、それぞれ独立に、重合性基を表す。

L_1 および L_2 は、それぞれ独立に、単結合または2価の連結基を表す。

X は、 $-C(R_{xa})(R_{xb})-$ を表す。 R_{xa} および R_{xb} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。

Y は、 $-C(R_{ya})(R_{yb})-$ 、 $-O-$ 、 $-NR_{yn}-$ 、または、 $-S-$ を表す。 R_{ya} および R_{yb} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 R_{yn} は、水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表す。

$R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、置換基を表す。

$m_1 \sim m_4$ は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。

$R_1 \sim R_4$ がそれぞれ複数存在する場合、複数存在する $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ同一でもよく異なってもよい。

発明の効果

[0008] 本開示によれば、大きな回折角度で、従来よりも高い回折効率の回折光を得る光学素子を提供することができる。また、その光学素子を用いた光配向

パターンの形成方法およびその光学素子を用いた新たな光学素子の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0009] [図1]本発明の光学素子の一実施形態を模式的に示す図である。
- [図2]図1に示す光学素子の光学異方性層の平面模式図である。
- [図3]図1に示す光学素子の光学異方性層の作用を示す概念図である。
- [図4]図1に示す光学素子の光学異方性層の作用を示す概念図である。
- [図5]配向膜に対して干渉光を照射する露光装置の概略構成図である。
- [図6]本発明の光学素子の他の一実施形態を模式的に示す図である。
- [図7]本発明の光学素子のさらに他の一実施形態の平面模式図である。
- [図8]本発明の光配向パターンの形成方法を説明するための概念図である。
- [図9]本発明の光配向パターンの形成方法において形成される光配向パターンを説明するための図である。
- [図10]本発明の光学素子の製造方法の一実施形態の工程を示す図である。
- [図11]光強度の測定方法を説明するための概念図である。

発明を実施するための形態

- [0010] 以下、本発明の光学素子の実施形態について図面を参照して説明する。なお、各図面においては、視認しやすくするため、構成要素の縮尺は実際のものとは適宜異ならせてある。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。また、角度について「直交」および「平行」とは、厳密な角度 $\pm 10^\circ$ の範囲を意味するものとする。
- [0011] 本明細書において、 $R_e(\lambda)$ は、波長 λ における面内のレターデーションを表す。特に記載がないときは、波長 λ は、 550nm とする。

本明細書において、 $R_e(\lambda)$ は、AxoScan(Axometrics社製)において、波長 λ で測定した値である。AxoScanにて平均屈折率 $((n_x + n_y + n_z) / 3)$ と膜厚 $(d(\mu\text{m}))$ を入力することにより、

遅相軸方向 ($^{\circ}$)

$$R_e(\lambda) = R_O(\lambda)$$

が算出される。

なお、 $R_O(\lambda)$ は、*A x o S c a n* で算出される数値として表示されるものであるが、 $R_e(\lambda)$ を意味している。

[0012] [光学素子]

図1および図2に、本発明の光学素子の一実施形態を模式的に示す。図1は、光学素子の積層構造を模式的に示す側面図であり、図2は図1に示す光学素子10の液晶配向パターンを模式的に示す平面図である。なお、図面において、シート状の光学素子10のシート面を $x-y$ 面、厚み方向を z 方向と定義している。

[0013] 図1に示す通り、一実施形態の光学素子10は、支持体20、配向膜24および第1の液晶化合物を含む組成物の硬化層からなる第1の光学異方性層26を備えている。なお、図示例の光学素子10は、支持体20および配向膜24を有しているが、支持体20を剥離して、配向膜および光学異方性層のみで、または、配向膜も剥離して、光学異方性層のみで、本開示の一例の光学素子を構成してもよい。

[0014] 第1の光学異方性層26は、波長550nmの光で計測した屈折率異方性 Δn_{550} が0.24以上であり、第1の液晶化合物30に由来する光学軸の向きが面内の少なくとも一方向に沿って連続的に回転変化した第1の液晶配向パターンを有する。そして、第1の液晶配向パターンにおいて、光学軸の向きが面内で 180° 回転する長さ Λ を1周期とした場合の、1周期の長さ Λ が $1.6\mu\text{m}$ 以下である。

[0015] 図1（および、後述する図3～図4）においては、図面を簡略化して光学素子10の構成を明確に示すために、第1の光学異方性層26においては、配向膜の表面の液晶化合物30（液晶化合物分子）のみを示している。しかしながら、第1の光学異方性層26は、通常の液晶化合物を含む組成物を用いて形成された光学異方性層と同様に、配向された液晶化合物30が積み重

ねられた構造を有する。なお、以下において、第1の光学異方性層26を単に光学異方性層26ともいう。

[0016] 既述の通り、光学異方性層26は、液晶化合物を含む組成物を用いて形成されたものである。光学異方性層26は、面内レターデーションの値を $\lambda/2$ に設定した場合に、一般的な $\lambda/2$ 板としての機能、すなわち、光学異方性層に入射した光に含まれる互いに直交する2つの直線偏光成分に半波長すなわち 180° の位相差を与える機能を奏する。

[0017] 図2に示すように、光学異方性層26は、その光学異方性層26の面内において、液晶化合物30に由来する光学軸30Aの向きが、一方向に連続的に回転しながら変化する液晶配向パターンを有する。ここでは、光学軸30Aが回転変化する一方向をxy平面におけるx軸の方向と一致させている。本実施形態において、光学軸30Aが回転変化する一方向をx方向として説明する。

[0018] なお、液晶化合物30に由来する光学軸30Aとは、液晶化合物30において屈折率が最も高くなる軸、いわゆる遅相軸である。図1に示すように、液晶化合物30が棒状液晶化合物である場合には、光学軸30Aは、棒形状の長軸方向に沿っている。

以下の説明では、液晶化合物30に由来する光学軸30Aを、液晶化合物30の光学軸30A、または単に、光学軸30Aとも言う。

[0019] 図2に示す光学素子10の平面模式図においては、光学素子10の構成を明確に示すために、図1と同様、配向膜24の表面の液晶化合物30のみを模式的に示している。

[0020] 光学軸30Aの向きがx方向に連続的に回転しながら変化しているとは、具体的には、x方向に沿って配列されている液晶化合物30の光学軸30Aと、x方向とが成す角度が、x方向における位置によって異なり、x方向に沿って、光学軸30Aとx方向とが成す角度が θ から $\theta + 180^\circ$ あるいは $\theta - 180^\circ$ まで、徐々に変化していることを意味する。ここで、「角度が徐々に変化する」とは、一定の角度間隔で変化するものであってもよ

いし、連続的に変化するものであってもよい。但し、 x 方向に互いに隣接する液晶化合物30の光学軸30Aの角度の差は、 45° 以下であるのが好ましく、 15° 以下であるのがより好ましく、より小さい角度であるのがさらに好ましい。

[0021] 一方、光学異方性層26を形成する液晶化合物30は、面内において x 方向と直交する y 方向、すなわち光学軸30Aが連続的に回転する一方向（ x 方向）と直交する y 方向では、光学軸30Aの向きが等しい液晶化合物30が等間隔で配列されている。

言い換えれば、光学異方性層26を形成する液晶化合物30において、 y 方向に配列される液晶化合物30同士では、光学軸30Aの向きと x 方向とが成す角度が等しい。

[0022] 光学素子10においては、このような液晶化合物30の液晶配向パターンにおいて、面内で光学軸30Aの向きが連続的に回転して変化する x 方向において、液晶化合物30の光学軸30Aが 180° 回転する長さ（距離）を、液晶配向パターンにおける1周期の長さ Λ とする。言い換えれば、液晶配向パターンにおける1周期の長さは、液晶化合物30の光学軸30Aと x 方向とのなす角度が θ から $\theta + 180^\circ$ となるまでの距離により定義される。具体的には、図2に示すように、 x 方向と光学軸30Aの方向とが一致する2つの液晶化合物30の、 x 方向の中心間の距離を、1周期の長さ Λ とする。以下の説明では、この1周期の長さ Λ を「1周期 Λ 」あるいは単に「周期 Λ 」とも言う。

本開示の光学素子10において、光学異方性層26の液晶配向パターンは、この1周期 Λ の液晶配向が、 x 方向に繰り返されたパターンである。

[0023] 前述のように光学異方性層26において、 y 方向に配列される液晶化合物30同士は、その光学軸30Aと液晶化合物30の光学軸の向きが回転する x 方向とが成す角度が等しい。この光学軸30Aと x 方向とが成す角度が等しい液晶化合物30が、 y 方向に配置された領域を、領域Rとする。

この場合に、それぞれの領域Rにおける面内レタデーション（ R_e ）の値

は、光学素子によって回折させたい光（以下において、対象光といい、）の半波長すなわち、対象光の波長が λ であるとき、面内レターデーション R_e は $\lambda/2$ であるのが好ましい。これらの面内レターデーションは、領域 R の屈折率異方性 Δn と光学異方性層の厚み（膜厚） d との積により算出される。ここで、光学異方性層における領域 R の屈折率異方性に伴う屈折率差とは、領域 R の面内における遅相軸の方向の屈折率と、遅相軸の方向に直交する方向の屈折率との差により定義される屈折率差である。すなわち、領域 R の屈折率異方性に伴う屈折率差 Δn は、光学軸 $30A$ の方向の液晶化合物 30 の屈折率と、領域 R の面内において光学軸 $30A$ に垂直な方向の液晶化合物 30 の屈折率との差に等しい。つまり、上記屈折率差 Δn は、液晶化合物に依存するものであり、各領域 R の面内レターデーションは略同等である。但し、既述の通り、各領域 R 間では光学軸 $30A$ の方向が異なっている。

[0024] 光学異方性層 26 においては、面内において光学軸 $30A$ の向きが回転しているため、その全体としての面内レターデーションの測定は困難である。光学異方性層 26 の原料である組成物を、別途に用意した測定用の配向膜付き支持体上に塗布し、液晶化合物の光学軸を支持体の面に水平配向して固定化して得た硬化層のレターデーション値およびその硬化層の膜厚を測定して求めることができる。

なお、光学異方性層 26 の面内レターデーションは周期および回折効率から推定することが可能である。

[0025] このような光学異方性層 26 に円偏光が入射すると、光は、屈折され、かつ、円偏光の方向が変換される。

この作用を、図 3 に光学異方性層 26 を例示して概念的に示す。なお、光学異方性層 26 の面内レターデーションが $\lambda/2$ であるとする。

この場合、図 3 に示すように、光学異方性層 26 に左円偏光 P_L である入射光 L_1 が入射すると、入射光 L_1 は、光学異方性層 26 を通過することにより 180° の位相差が与えられて、透過光 L_2 は、右円偏光 P_R に変換される。

また、入射光 L_1 は、光学異方性層 26 を通過する際に、それぞれの液晶化

合物30の光学軸30Aの向きに応じて絶対位相が変化する。このとき、光学軸30Aの向きは、x方向に沿って回転しながら変化しているため、光学軸30Aの向きに応じて、入射光 L_1 の絶対位相の変化量が異なる。さらに、光学異方性層26に形成された液晶配向パターンは、x方向に周期的なパターンであるため、光学異方性層26を通過した入射光 L_1 には、図3に示すように、それぞれの光学軸30Aの向きに対応したx方向に周期的な絶対位相 Q_1 が与えられる。これにより、x方向に対して逆の方向に傾いた等位相面 E_1 が形成される。

そのため、透過光 L_2 は、等位相面 E_1 に対して垂直な方向に向かって傾くように屈折され、入射光 L_1 の進行方向とは異なる方向に進行する。このように、左円偏光 P_L の入射光 L_1 は、入射方向に対してx方向に一定の角度だけ傾いた、右円偏光 P_R の透過光 L_2 に変換される。

[0026] 一方、図4に概念的に示すように、同様の面内レターデーションを有する光学異方性層26に右円偏光 P_R の入射光 L_4 が入射すると、入射光 L_4 は、光学異方性層26を通過することにより、 180° の位相差が与えられて、左円偏光 P_L の透過光 L_5 に変換される。

また、入射光 L_4 は、光学異方性層26を通過する際に、それぞれの液晶化合物30の光学軸30Aの向きに応じて絶対位相が変化する。このとき、光学軸30Aの向きは、x方向に沿って回転しながら変化しているため、光学軸30Aの向きに応じて、入射光 L_4 の絶対位相の変化量が異なる。さらに、光学異方性層26に形成された液晶配向パターンは、x方向に周期的なパターンであるため、光学異方性層26を通過した入射光 L_4 は、図4に示すように、それぞれの光学軸30Aの向きに対応したx方向に周期的な絶対位相 Q_2 が与えられる。

ここで、入射光 L_4 は、右円偏光 P_R であるので、光学軸30Aの向きに対応したx方向に周期的な絶対位相 Q_2 は、左円偏光で P_L ある入射光 L_1 とは逆になる。その結果、入射光 L_4 では、入射光 L_1 とは逆にx方向に傾斜した等位相面 E_2 が形成される。

そのため、入射光 L_4 は、等位相面 E_2 に対して垂直な方向に向かって傾くように屈折され、入射光 L_4 の進行方向とは異なる方向に進行する。このように、入射光 L_4 は、入射方向に対して x 方向とは逆の方向に一定の角度だけ傾いた左円偏光の透過光 L_5 に変換される。

[0027] 既述の通り、光学異方性層26において、面内レターデーションの値は、対象光の波長の半波長であるのが好ましい。面内レターデーションの値が対象光の半波長に近いほど対象光の回折において高い回折効率を得ることができるからである。 x 方向波長が λ nmである入射光に対する光学異方性層の面内レターデーション $R_e(\lambda) = \Delta n_x \times d$ は下記式に規定される範囲内であるのが好ましく、適宜設定することができる。

$$0.7 \times (\lambda / 2) \text{ nm} \leq \Delta n_x \times d \leq 1.3 \times (\lambda / 2) \text{ nm}$$

[0028] ここで、光学異方性層26に形成された液晶配向パターンの1周期 Λ を変化させることにより、透過光 L_2 および L_5 の屈折の角度を調節できる。具体的には、液晶配向パターンの1周期 Λ が短いほど、互いに隣接した液晶化合物30を通過した光同士が強く干渉するため、透過光 L_2 および L_5 を大きく屈折させることができる。さらに、 x 方向に沿って回転する、液晶化合物30の光学軸30Aの回転方向を逆方向にすることにより、透過光の屈折の方向を、逆方向にできる。周期 Λ は1 μ m以下であることが好ましく、0.8 μ m以下であることがより好ましい。

屈折率異方性 Δn が0.24以上であるので、周期 Λ が1.6 μ m以下と小さい範囲でも十分な回折効率を得ることができる。

[0029] 光学異方性層26の膜厚 d は、所望の面内レターデーションを得るために適宜設定すればよいが、1 μ m以下であることが好ましく、0.8 μ m以下であることがより好ましく、0.5 μ m以下であることがさらに好ましい。特に、光学素子を複屈折性マスクとして光配向パターンの形成に用いる場合には、膜厚 d が小さいほど好ましい。膜厚 d が小さいほど、光配向パターンの形成精度を向上させることができる。

なお、周期 Λ と光学異方性層の膜厚 d との比は Λ / d が1以上であること

が好ましい。

[0030] 光学異方性層 26 における液晶配向パターンの周期 Λ は、偏光顕微鏡にて、クロスニコル条件下で明部と暗部の明暗周期パターンを観察し、明暗の周期から求めることができる。観察される明暗周期パターンの周期の 2 倍が液晶配向パターンの周期 Λ に相当する。

また、光学異方性層 26 膜厚 d は例えば、光学異方性層の断面を走査型電子顕微鏡にて観察して測定することができる。

[0031] また、光学異方性層 26 に使用する液晶化合物は、最大モル吸光係数を示す波長 $\lambda_{\max}$ が 310 nm 以下であり、かつ、モル吸光係数 ε が 1000 を示す波長 λ (1000) が 350 nm 以下であることが好ましい。これを満たす光学異方性層 26 は、着色性を抑制することができ、好ましい。

液晶化合物の最大モル吸収係数を示す波長 $\lambda_{\max}$ およびモル吸光係数 ε が 1000 を示す波長 λ (1000) は次のようにして測定した溶液吸収スペクトルから算出することができる。

各化合物の溶液吸収スペクトルを、島津製作所（株）社製分光光度計 UV-3100PC を用いて測定した。溶媒としてクロロホルムを用い、所定量の化合物を溶かした溶液を、1 cm セルにて測定し、得られたスペクトルと分子量から $\lambda_{\max}$ および λ (1000) を算出する。

[0032] 支持体 20 上に配向膜を形成し、配向膜上に液晶化合物を含む組成物を塗布、硬化することにより、組成物の硬化層からなる光学異方性層を得ることができる。

[0033] 光学異方性層を形成するための組成物は、第 1 の液晶化合物を含み、さらにその他の液晶化合物、液晶化合物以外のレベリング剤、配向制御剤、重合開始剤および配向助剤などのその他の成分を含有していてもよい。以下に、組成物に含まれる成分について詳述する。

[0034] <<組成物>>

—第 1 の液晶化合物—

第 1 の液晶化合物は、その液晶化合物を含む組成物の硬化層からなる光学

異方性層の屈折率異方性 $\Delta n_{550} \geq 0$ 、24を実現できるものであれば、種類は特に制限されない。棒状液晶化合物であっても、円盤状液晶化合物であってもよい。また、2種以上の棒状液晶化合物、2種以上の円盤状液晶化合物、または、棒状液晶化合物と円盤状液晶化合物との混合物を用いてもよい。

[0035] なお、本明細書において、「(メタ)アクリロイルオキシ基」とは、アクリロイルオキシ基およびメタクリロイルオキシ基の両方を表す表記である。

[0036] 本明細書における基(原子団)の表記において、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さない基と共に置換基を有する基をも包含する。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基(無置換アルキル基)のみならず、置換基を有するアルキル基(置換アルキル基)をも包含する。

本明細書において、単に置換基という場合、置換基としては、例えば、下記置換基Tが挙げられる。

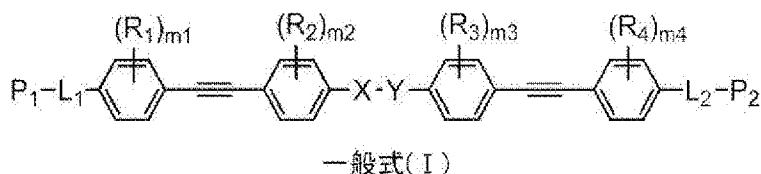
[0037] (置換基T)

置換基Tとしては、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アミノ基(アルキルアミノ基及びアニリノ基を含む)、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル又はアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル又はアリールスルフィニル基、アルキル又はアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール又はヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、及び、シリル基などが挙げられる。

[0038] 上記の置換基の中で、水素原子を有するものは、置換基中の水素原子の部分が、更に、上記いずれかの置換基で置換されていてもよい。

[0039] 第1の液晶化合物として、特に好ましい例について以下に説明する。第1の液晶化合物としては、一般式(I)で表される化合物(以下において、「化合物A」と称する。)が特に好ましい。この化合物Aを用いることにより、高い屈折率異方性 Δn と、着色性の抑制とを両立できる。このような効果を得られる理由は必ずしも明確ではないが、特定の連結基でトラン骨格を連結することにより、化合物の吸収波長を長波化することなく、屈折率異方性 Δn を向上させられていると考えられる。

[0040] [化3]



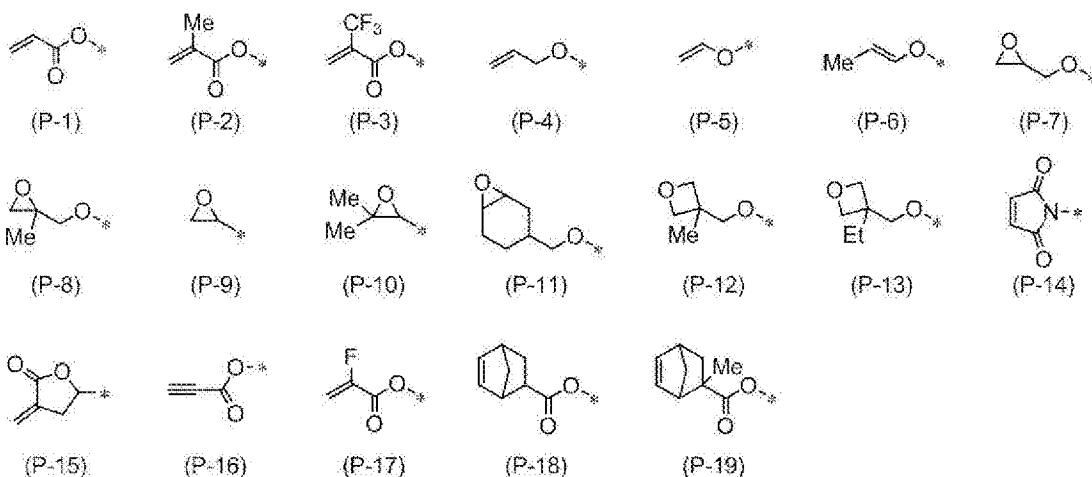
一般式(I)中、 P_1 および P_2 は、それぞれ独立に、重合性基を表す。

[0041] 重合性基の種類は特に制限されず、公知の重合性基が挙げられ、反応性の点から、付加重合反応が可能な官能基が好ましく、重合性エチレン性不飽和基または環重合性基がより好ましい。重合性基としては、例えば、(メタ)アクリロイルオキシ基、ビニル基、マレイミド基、アセチル基、スチリル基、アリル基、エポキシ基、オキシタン基、および、これらの基を含む基などが挙げられる。なお、上記各基中の水素原子は、ハロゲン原子など他の置換基で置換されていてもよい。

重合性基の好適な具体例としては、以下の一般式(P-1)～(P-19)で表される基が挙げられる。なお、以下式中の*は結合位置を表す。

[0042]

[化4]



[0043] L_1 および L_2 は、それぞれ独立に、単結合または 2 価の連結基を表す。

上記 2 価の連結基としては、例えば、エーテル基 ($-O-$)、カルボニル基 ($-C(=O)-$)、エステル基 ($-COO-$)、チオエーテル基 ($-S-$)、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ (R は、水素原子、または、アルキル基を表す)、2 価の炭化水素基 (例えば、アルキレン基等の飽和炭化水素基、アルケニレン基 (例: $-CH=CH-$)、アルキニレン基 (例: $-C\equiv C-$)、および、アリーレン基)、ならびに、これらを組み合わせた基が挙げられる。

上記 2 価の連結基のうちの一般式 (1) 中のベンゼン環基と直接結合する原子は、炭素原子が好ましく、上記炭素原子は sp^3 炭素原子 (一重結合のみを有する炭素原子) が好ましい。

上記 2 価の連結基としては、置換基を有していてもよい炭素数 1~20 の 2 価の炭化水素基が好ましい。上記 2 価の炭化水素基のうちの 1 個以上のメチレン基は、それぞれ独立に、 $-O-$ または $-C(=O)-$ で置換されていてもよい。なお、1 つのメチレン基が $-O-$ で置換され、それに隣り合うメチレン基が $-C(=O)-$ で置換されて、エステル基を形成してもよい。

上記 2 価の炭化水素基が有していてもよい置換基としては、例えば、フッ素原子が好ましい。

上記 2 価の炭化水素基の炭素数は、1~20 であり、1~10 が好ましく

、1～5がより好ましい。

上記2価の炭化水素基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、環状構造を有していてもよい。

[0044] 中でも、 L_1 は式(A)で表される基を表し、 L_2 は式(B)で表される基を表すのが好ましい。

式(A) $*-Z_1-Sp_1-**$

式(B) $*-Z_2-Sp_2-**$

Z_1 および Z_2 は、それぞれ独立に、 $-C(R_{za})(R_{zb})-$ を表す。

R_{za} および R_{zb} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表し、水素原子が好ましい。

Sp_1 および Sp_2 は、それぞれ独立に、フッ素原子を有していてもよい炭素数1～19の2価の炭化水素基、または、単結合を表す。上記2価の炭化水素基のうちの1個以上のメチレン基は、それぞれ独立に、 $-O-$ または $-C(=O)-$ で置換されていてもよい。なお、1つのメチレン基が $-O-$ で置換され、それに隣り合うメチレン基が $-C(=O)-$ で置換されて、エステル基を形成してもよい。

上記2価の炭化水素基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、環状構造を有していてもよい。

$*$ は、それぞれ、 L_1 または L_2 と直接結合するベンゼン環基との結合位置を表し、 $**$ は、それぞれ、 P_1 または P_2 との結合位置を表す。

[0045] X は、 $-C(R_{xa})(R_{xb})-$ を表す。 R_{xa} および R_{xb} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。

R_{xa} および R_{xb} は、水素原子が好ましい。

[0046] Y は、 $-C(R_{ya})(R_{yb})-$ 、 $-O-$ 、 $-NR_{yn}-$ 、または、 $-S-$ を表す。 R_{ya} および R_{yb} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 R_{yn} は、水素原子または炭素数1～6のアルキル基（直鎖状でも分岐鎖状でもよく、環状構造を有していてもよい。また、さらに置換基を有していてもよい）を表す。

中でも、Yは、 $-C(R_{ya})(R_{yb})-$ または $-O-$ が好ましく、化合物の着色をより抑制できる点からは、 $-C(R_{ya})(R_{yb})-$ がより好ましい。

[0047] $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、置換基を表す。

上記置換基としては、それぞれ独立に、炭素数1～20（好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数2～5）のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルカノイル基、炭素数1～20のアルカノイルオキシ基、炭素数1～20（好ましくは炭素数2～6）のアルコキシカルボニル基、炭素数1～20のアルキルアミノ基、炭素数1～20のアルキルアミノカルボニル基、炭素数1～20のアルカノイルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、または、重合性基を有する基（重合性基としては、例えば、 P_1 および P_2 の説明で例示した基が挙げられる）が好ましい。

上述した置換基が、直鎖状にも分岐鎖状にもなり得る場合、上述した置換基は、直鎖状であってもよく分岐鎖状であってもよい。また、可能な場合、環状構造を有していてもよい。

上記アルキル基および上述した置換基のアルキル基部分（例えば、上記アルコキシ基における $-O-$ 以外の部分）のうちの1個以上のメチレン基は、それぞれ独立に、 $-O-$ または $-C(=O)-$ で置換されていてもよい。

また、上述した置換基は、可能な場合、さらに置換基（好ましくはフッ素原子）を有していてもよい。例えば上記アルキル基が、フルオロアルキル基（例えば、トリフルオロメチル基などの炭素数1～10のパーフルオロアルキル基）となるのも好ましい。また、例えば、上述した置換基のアルキル基部分がフッ素原子を有するのも好ましい。

中でも、化合物の液晶性および溶解性が優れる点から、置換基としては、上記アルキル基、上記アルキルオキシカルボニル基、または、上記アルキルアミノカルボニル基が好ましく、炭素数が2以上のアルキル基、フルオロメチル基（好ましくはトリフルオロメチル基）、上記アルキルオキシカルボニル基、または、上記アルキルアミノカルボニル基がより好ましく、上記アル

キルオキシカルボニル基、または、上記アルキルアミノカルボニル基がさらに好ましく、上記アルキルオキシカルボニル基が特に好ましい。

[0048] $m_1 \sim m_4$ は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。 $m_1 \sim m_4$ が2以上であることによって対応する $R_1 \sim R_4$ がそれぞれ複数存在する場合、複数存在する $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ同一でもよく異なってもよい。

化合物の液晶性および溶解性が優れる点から、 $m_1 \sim m_4$ のうちの少なくとも1つが1以上の整数を表すのが好ましい。中でも、 m_3 が1以上の整数を表すのが好ましい。

中でも、 $m_1 \sim m_4$ のうちの少なくとも1つが1以上の整数を表し、1以上の整数を表す $m_1 \sim m_4$ のうちの少なくとも1つに対応する $R_1 \sim R_4$ のうちの少なくとも1つが、上記アルキル基、上記アルキルオキシカルボニル基、または、上記アルキルアミノカルボニル基であるのが好ましく、炭素数が2以上のアルキル基、フルオロメチル基（好ましくはトリフルオロメチル基）、上記アルキルオキシカルボニル基、または、上記アルキルアミノカルボニル基であるのがより好ましく、上記アルキルオキシカルボニル基、または、上記アルキルアミノカルボニル基であるのがさらに好ましく、上記アルキルオキシカルボニル基であるのが特に好ましい。特に、 m_3 が1以上の整数を表し、 R_3 のうちの少なくとも1つが、上記アルキル基、上記アルキルオキシカルボニル基、または、上記アルキルアミノカルボニル基であるのが好ましい。

なお、1以上の整数を表す $m_1 \sim m_4$ のうちの少なくとも1つに対応する $R_1 \sim R_4$ のうちの少なくとも1つとは、例えば、 m_1 が1以上の整数を表し、 $m_2 \sim m_4$ が0である場合、 m_1 に対応する R_1 が上述した基である態様が挙げられる。また、別の例としては、 $m_1 \sim m_2$ が1以上の整数を表し、 $m_3 \sim m_4$ が0である場合、 m_1 に対応する R_1 および m_2 に対応する R_2 の少なくとも1つが上述した基である態様が挙げられる。

[0049] 化合物Aの屈折率異方性 Δn は特に制限されないが、0.23以上が好ましく、0.28以上がより好ましく、0.30以上がさらに好ましい。上限は特に制限されないが、0.60以下の場合が多い。

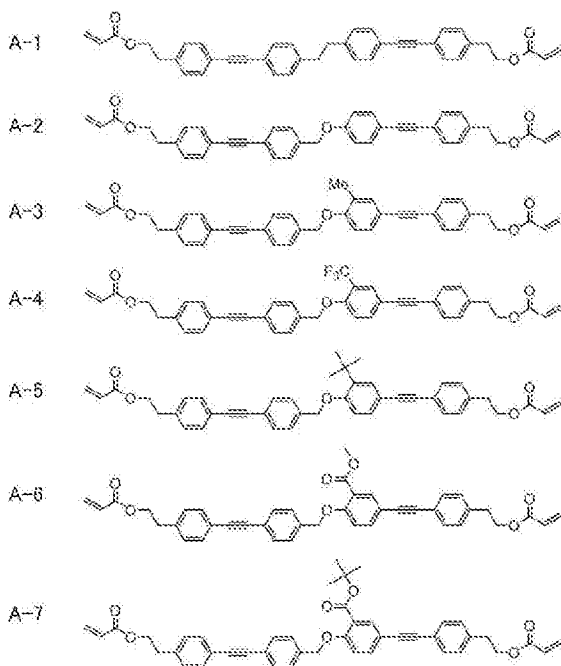
Δn の測定方法としては、液晶便覧（液晶便覧編集委員会編、丸善株式会社刊）202頁に記載の楔形液晶セルを用いた方法が一般的である。なお、結晶化しやすい化合物の場合は、他の液晶との混合物による評価を行い、その外挿値から Δn を見積もることもできる。

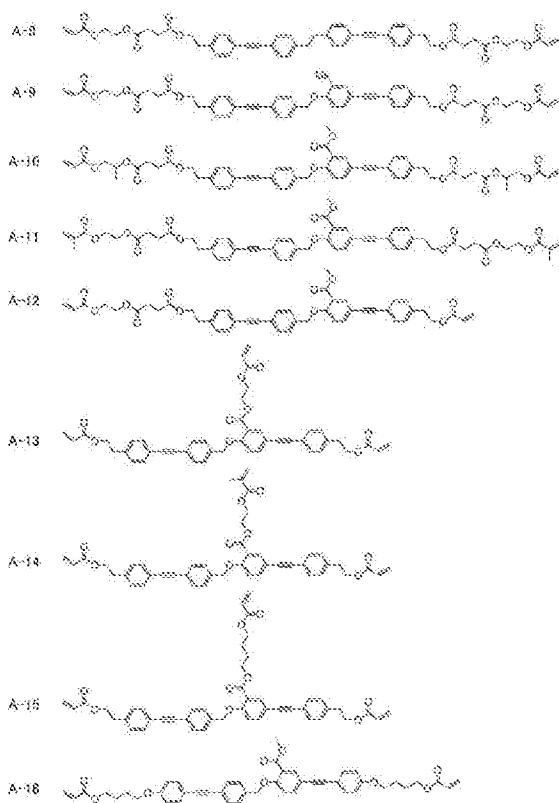
なお、上記 Δn は、30℃における波長550nmでの測定値に該当する。

。

[0050] 化合物Aの具体例としては、例えば、以下の化合物A-1～A-16が挙げられる。

[0051] [化5]





[0052] なお、組成物には、化合物A以外の成分が含まれていてもよい。

組成物中での化合物Aの含有量は特に制限されないが、組成物中の固形分の全質量に対して、20～100質量%が好ましく、40～100質量%がより好ましい。

なお、固形分とは、組成物A中の溶剤以外の成分（不揮発分）を意図する。溶剤以外であれば、その性状が液体状の成分であっても固形分とみなす。

組成物は、化合物Aを1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。2種以上使用する場合は、その合計含有量が上記範囲内であるのが好ましい。

以下、組成物に含まれる他の成分について詳述する。

[0053] <その他の液晶化合物>

組成物は、化合物A以外のその他の液晶化合物を含んでいてもよい。

その他の液晶化合物は、棒状液晶化合物であっても、円盤状液晶化合物であってもよいが、棒状液晶化合物であることが好ましい。また、その他の液

晶化合物は、重合性基を有する液晶化合物（その他の重合性液晶化合物）であるのが好ましい。

その他の液晶化合物である棒状液晶化合物の例としては、棒状ネマチック液晶化合物が挙げられる。上記棒状ネマチック液晶化合物としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類、または、アルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましい。低分子液晶化合物だけではなく、高分子液晶化合物も用いることができる。

[0054] 重合性基を有する液晶化合物は、重合性基を液晶化合物に導入することで得られる。重合性基の例には、一般式（１）の P_1 および P_2 において例示した重合性基が挙げられる。

重合性基を有する液晶化合物が有する重合性基の個数は、１～６が好ましく、１～３がより好ましい。

その他の液晶化合物は、屈折率異方性 Δn が高いことが好ましく、具体的には、０．１５以上が好ましく、０．１８以上がより好ましく、０．２２以上がさらに好ましい。上限は特に制限されないが、０．６０以下の場合が多い。

また、化合物Ａとその他の液晶化合物とを混合して使用することで、全体としての結晶化温度を大きく低下させることもできる。

その他の液晶化合物の例としては、Makromol. Chem., 190巻、2255頁（1989年）、Advanced Materials 5巻、107頁（1993年）、米国特許第4683327号明細書、米国特許第4983479号明細書、同5622648号明細書、同5770107号明細書、国際公開WO95/22586号公報、同95/24455号公報、同97/00600号公報、同98/23580号公報、同98/52905号公報、特開平1-272551号公報、同6-16616号

公報、同 7-110469 号公報、同 11-80081 号公報、および、特開 2001-328973 号公報などに記載の化合物が挙げられる。

組成物がその他の液晶化合物を含む場合、組成物中でのその他の液晶化合物の含有量は特に制限されないが、化合物 A 全質量に対して、10～200 質量%が好ましく、50～150 質量%がより好ましい。

組成物は、その他の液晶化合物を 1 種単独で使用してもよく、2 種以上使用してもよい。2 種以上使用する場合は、その合計含有量が上記範囲内であるのが好ましい。

[0055] <重合開始剤>

組成物は、重合開始剤を含んでいてもよい。

重合開始剤は、紫外線照射によって重合反応を開始可能な光重合開始剤であることが好ましい。光重合開始剤としては、例えば、 α -カルボニル化合物、アシロインエーテル、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物、多核キノン化合物、フェナジン化合物、および、オキサジアゾール化合物が挙げられる。また、オキシムエステル構造を有する化合物も好ましい。

組成物が重合開始剤を含む場合、組成物中での重合開始剤の含有量は特に制限されないが、化合物 A 全質量に対して（組成物がその他の重合性液晶化合物を含む場合は、化合物 A とその他の重合性液晶化合物との合計質量に対して）、0.1～20 質量%が好ましく、1～8 質量%がより好ましい。

組成物は、重合開始剤を 1 種単独で使用してもよく、2 種以上使用してもよい。2 種以上使用する場合は、その合計含有量が上記範囲内であるのが好ましい。

[0056] <界面活性剤>

組成物は、安定的または迅速な液晶相（例えば、ネマチック相、コレステリック相）の形成に寄与する界面活性剤を含んでいてもよい。

界面活性剤としては、例えば、含フッ素（メタ）アクリレート系ポリマー、WO 2011/162291 号に記載の一般式 (X1)～(X3) で表される化合物、特開 2014-119605 の段落 0082～0090 に記載

の一般式（１）で表される化合物、および、特開２０１３－４７２０４号の段落００２０～００３１に記載の化合物が挙げられる。これらの化合物は、層の空気界面において、液晶化合物の分子のチルト角を低減させる、または、液晶化合物を実質的に水平配向させることができる。

なお、本明細書で「水平配向」とは、液晶化合物の分子軸（液晶化合物が棒状液晶化合物である場合、液晶化合物の長軸に該当。）と膜面が平行であることをいうが、厳密に平行であることを要求するものではなく、本明細書では、膜面とのなす傾斜角が２０度未満の配向を意味するものとする。液晶化合物が空気界面付近で水平配向する場合、配向欠陥が生じ難いため、可視光領域での透明性が高くなる。一方、液晶化合物の分子が大きなチルト角で配向すると、例えば、コレステリック相とする場合は、その螺旋軸が膜面法線からずれるため、反射率が低下したり、フィンガープリントパターンが発生し、ヘイズの増大または回折性を示したりするため好ましくない。

界面活性剤として利用可能な含フッ素（メタ）アクリレート系ポリマーとしては、特開２００７－２７２１８５号公報の段落００１８～００４３に記載されるポリマーも挙げられる。

組成物が界面活性剤を含む場合、界面活性剤の含有量は特に制限されないが、化合物Ａ全質量に対して（組成物がその他の液晶化合物を含む場合は、本化合物Ａとその他の液晶化合物との合計質量に対して）、０．００１～１０質量％が好ましく、０．０５～３質量％がより好ましい。

組成物は、界面活性剤を１種単独で使用してもよく、２種以上使用してもよい。２種以上使用する場合は、その合計含有量が上記範囲内であるのが好ましい。

[0057] ＜キラル剤＞

組成物は、キラル剤を含んでいてもよい。組成物がキラル剤を含む場合、コレステリック相を形成できる。

キラル剤の種類は、特に制限されない。キラル剤は液晶性であっても、非液晶性であってもよい。キラル剤は、一般に不斉炭素原子を含む。ただし、

不斉炭素原子を含まない軸性不斉化合物または面性不斉化合物を、キラル剤として用いることもできる。軸性不斉化合物または面性不斉化合物としては、例えば、ビナフチル、ヘリセン、パラシクロファン、および、これらの誘導体が挙げられる。キラル剤は、重合性基を有していてもよい。

組成物がキラル剤を含む場合、組成物中でのキラル剤の含有量は特に制限されないが、化合物A全質量に対して（組成物がその他の液晶化合物を含む場合は、化合物Aとその他の液晶化合物との合計質量に対して）、0.1～15質量%が好ましく、1.0～10質量%がより好ましい。

組成物は、キラル剤を1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。2種以上使用する場合は、その合計含有量が上記範囲内であるのが好ましい。

[0058] <溶剤>

組成物は溶剤を含んでいてもよい。溶剤は、組成物の各成分を溶解できるのが好ましく、例えば、クロロホルムが挙げられる。組成物が溶剤を含む場合、組成物中の溶剤の含有量は、組成物の固形分濃度を0.5～20質量%とする量が好ましく、1～10とする量がより好ましい。

組成物は、溶剤を1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。2種以上使用する場合は、その合計含有量が上記範囲内であるのが好ましい。

[0059] 上記以外にも、組成物は、酸化防止剤、紫外線吸収剤、増感剤、安定剤、可塑剤、連鎖移動剤、重合禁止剤、消泡剤、レベリング剤、増粘剤、難燃剤、界面活性剤、分散剤、ならびに、染料および顔料などの色材、などの他の添加剤を含んでいてもよい。

[0060] また、組成物に捩れ成分を付与することにより、また、異なる位相差層を積層することにより、入射光の波長に対して光学異方性層を実質的に広帯域にすることも好ましい。例えば、光学異方性層において、捩れ方向が異なる2層の液晶を積層することによって広帯域のパターン化された $\lambda/2$ 板を実現する方法が特開2014-089476号公報等にも示されており、本開示

の光学素子において好ましく使用することができる。

[0061] <硬化方法>

上記組成物を硬化（重合硬化）する方法は特に制限されず、公知の方法を採用できる。例えば、所定の基板と組成物とを接触させて、基板上に組成物層を形成する工程Xと、組成物層に加熱処理を施し、化合物Aを配向させた後、硬化処理を施す工程Yとを有する態様が挙げられる。本態様によれば、化合物Aを配向させた状態で固定化することができ、光学異方性層を形成することができる。

[0062] 以下、工程Xおよび工程Yの手順について詳述する。

[0063] 工程Xは、所定の基板と組成物とを接触させて、基板上に組成物層を形成する工程である。使用される基板の種類は特に制限されず、公知の基板（例えば、樹脂基板、ガラス基板、セラミック基板、半導体基板、および、金属基板）が挙げられる。

基板と組成物とを接触させる方法は特に制限されず、例えば、基板上に組成物を塗布する方法、および、組成物中に基板を浸漬する方法が挙げられる。

なお、基板と組成物とを接触させた後、必要に応じて、基板上の組成物層から溶剤を除去するために、乾燥処理を実施してもよい。

[0064] 工程Yは、組成物層に加熱処理を施し、化合物Aを配向させた後、硬化処理を施す工程である。

組成物層に加熱処理を施すことにより、化合物Aが配向し、液晶相が形成される。例えば、組成物層にキラル剤が含まれる場合は、コレステリック液晶相が形成される。

加熱処理の条件は特に制限されず、化合物Aの種類に応じて最適な条件が選択される。

[0065] 硬化処理の方法は特に制限されず、光硬化処理および熱硬化処理が挙げられる。なかでも、光照射処理が好ましく、紫外線照射処理がより好ましい。

紫外線照射には、紫外線ランプなどの光源が利用される。

[0066] 上記処理により得られる硬化物は、液晶相を固定してなる層に該当する。特に、組成物がキラル剤を含む場合は、コレステリック液晶相を固定してなる層が形成される。

なお、これらの層は、もはや液晶性を示す必要はない。より具体的には、例えば、コレステリック液晶相を「固定化した」状態は、コレステリック液晶相となっている化合物Aの配向が保持された状態が最も典型的、且つ、好ましい態様である。より具体的には、通常0～50℃、より過酷な条件下では-30～70℃の温度範囲において、層に流動性が無く、また、外場もしくは外力によって配向形態に変化を生じさせることなく、固定化された配向形態を安定に保ち続けることができる状態であることが好ましい。

[0067] 次に、光学素子10の他の構成要素について説明する。

[0068] <<支持体>>

支持体20は、配向膜24、ならびに、光学異方性層26を支持するものである。

[0069] 支持体20は、配向膜および光学異方性層を支持できるものであれば、各種のシート状物（フィルム、板状物）が利用可能である。

支持体20としては、透明支持体が好ましく、ポリメチルメタクリレート等のポリアクリル系樹脂フィルム、セルローストリアセテート等のセルロース系樹脂フィルム、シクロオレフィンポリマー系フィルム（例えば、商品名「アートン」、JSR社製、商品名「ゼオノア」、日本ゼオン社製）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリカーボネート、および、ポリ塩化ビニル等を挙げることができる。支持体は、可撓性のフィルムに限らず、ガラス基板等の非可撓性の基板であってもよい。

[0070] 支持体20の厚さには、制限はなく、光学素子10の用途および支持体20の形成材料等に応じて、配向膜および光学異方性層を保持できる厚さを、適宜、設定すればよい。

支持体20の厚さは、1～1000μmが好ましく、3～250μmがより好ましく、5～150μmがさらに好ましい。

[0071] <<配向膜>>

光学素子 10 において、支持体 20 の表面には配向膜 24 が形成される。

配向膜 24 は光学異方性層 26 を形成する際に、液晶化合物 30 を所定の液晶配向パターンに配向するための配向膜である。既述の通り、光学素子 10 において、光学異方性層は、液晶化合物 30 に由来する光学軸 30A（図 2 参照）の向きが、面内の一方向（x 方向）に沿って連続的に回転しながら変化している液晶配向パターンを有する。従って、配向膜は、光学異方性層が、この液晶配向パターンを形成できるように、形成される。

[0072] 配向膜は、公知の各種のものが利用可能である。

例えば、ポリマーなどの有機化合物からなるラビング処理膜、無機化合物の斜方蒸着膜、マイクログループを有する膜、ならびに、ω-トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロライドおよびステアリン酸メチルなどの有機化合物のラングミュア・ブロジェット法による LB（Langmuir-Blodgett：ラングミュア・ブロジェット）膜を累積させた膜、等が例示される。

[0073] ラビング処理による配向膜は、ポリマー層の表面を紙または布で一定方向に数回こすることにより形成できる。

配向膜に使用する材料としては、ポリイミド、ポリビニルアルコール、特開平 9-152509 号公報に記載された重合性基を有するポリマー、特開 2005-97377 号公報、特開 2005-99228 号公報、および、特開 2005-128503 号公報記載の配向膜等の形成に用いられる材料が好ましく例示される。

[0074] 光学素子 10 においては、配向膜は、光配向性の素材に偏光または非偏光を照射して配向膜とした、いわゆる光配向膜が好適に利用される。すなわち、光学素子 10 においては、配向膜として、支持体 20 上に、光配向材料を塗布して形成した光配向膜が、好適に利用される。

偏光の照射は、光配向膜に対して、垂直方向または斜め方向から行うことができ、非偏光の照射は、光配向膜に対して、斜め方向から行うことができ

る。

[0075] 光配向膜に用いられる光配向材料としては、例えば、特開2006-285197号公報、特開2007-76839号公報、特開2007-138138号公報、特開2007-94071号公報、特開2007-121721号公報、特開2007-140465号公報、特開2007-156439号公報、特開2007-133184号公報、特開2009-109831号公報、特許第3883848号公報および特許第4151746号公報に記載のアゾ化合物、特開2002-229039号公報に記載の芳香族エステル化合物、特開2002-265541号公報および特開2002-317013号公報に記載の光配向性単位を有するマレイミドおよび／またはアルケニル置換ナジイミド化合物、特許第4205195号および特許第4205198号に記載の光架橋性シラン誘導体、特表2003-520878号公報、特表2004-529220号公報および特許第4162850号に記載の光架橋性ポリイミド、光架橋性ポリアミドおよび光架橋性エステル、ならびに、特開平9-118717号公報、特表平10-506420号公報、特表2003-505561号公報、国際公開第2010/150748号、特開2013-177561号公報および特開2014-12823号公報に記載の光二量化可能な化合物、特にシンナメート化合物、カルコン化合物およびクマリン化合物等が、好ましい例として例示される。

中でも、アゾ化合物、光架橋性ポリイミド、光架橋性ポリアミド、光架橋性エステル、シンナメート化合物、および、カルコン化合物は、好適に利用される。

[0076] 配向膜の厚さには制限はなく、配向膜の形成材料に応じて、必要な配向機能を得られる厚さを、適宜、設定すればよい。

配向膜の厚さは、0.01～5 μm が好ましく、0.05～2 μm がより好ましい。

[0077] 配向膜の形成方法には、制限はなく、配向膜の形成材料に応じた公知の方法が、各種、利用可能である。一例として、配向膜を支持体20の表面に塗

布して乾燥させた後、配向膜をレーザ光によって露光して、配向パターンを形成する方法が挙げられる。

[0078] 図5に、配向膜を露光して配向パターンを形成する露光装置の一例を概念的に示す。なお、図5に示す例では、一例として、第1の光学素子10の配向膜24の露光を例示している。

[0079] 図5に示す露光装置50は、レーザ52を備えた光源54と、レーザ52が出射したレーザ光70を光線72Aおよび72Bの2つに分離するビームスプリッター56と、分離された2つの光線72Aおよび72Bの光路上にそれぞれ配置されたミラー58Aおよび58Bと、 $\lambda/4$ 板60Aおよび60Bと、を備える。

なお、光源64は直線偏光 P_0 を出射する。 $\lambda/4$ 板60Aおよび60Bは、互いに直交する光学軸を備えている。 $\lambda/4$ 板60Aは、直線偏光 P_0 （光線72A）を右円偏光 P_R に、 $\lambda/4$ 板60Bは直線偏光 P_0 （光線72B）を左円偏光 P_L に、それぞれ変換する。

[0080] 配向パターンを形成される前の配向膜24を有する支持体20が露光部に配置され、2つの光線72Aと光線72Bとを配向膜24上において交差させて干渉させ、その干渉光を配向膜24に照射して露光する。

この際の干渉により、配向膜24に照射される光の偏光状態が干渉縞状に周期的に変化するものとなる。これにより、配向膜24において、配向状態が周期的に変化する配向パターンが得られる。

露光装置50においては、2つの光線72Aおよび72Bの交差角 β を変化させることにより、配向パターンの周期を調節できる。すなわち、露光装置50においては、交差角 β を調節することにより、液晶化合物30に由来する光学軸30Aが一方向に沿って連続的に回転する配向パターンにおいて、光学軸30Aが回転する1方向における、光学軸30Aが 180° 回転する1周期の長さ（1周期 Λ ）を調節できる。

このような配向状態が周期的に変化した配向パターンを有する配向膜上に、光学異方性層を形成することにより、後述するように、液晶化合物30に

由来する光学軸30Aが一方向に向かって連続的に回転する液晶配向パターンを有する、光学異方性層26を形成できる。

また、 $\lambda/4$ 板60Aおよび60Bの光学軸を各々90°回転することにより、光学軸30Aの回転方向を逆にすることができる。

[0081] なお、本開示の光学素子において、配向膜は、好ましい態様として設けられるものであり、必須の構成要件ではない。

例えば、支持体20をラビング処理する方法、支持体20をレーザ光等で加工する方法等によって、支持体20に配向パターンを形成することにより、光学異方性層26が、液晶化合物30に由来する光学軸30Aの向きが面内の少なくとも一方向に沿って連続的に回転しながら変化している液晶配向パターンを有する構成とすることも、可能である。

[0082] [光学素子の他の態様]

図6は、本発明の他の一実施形態の光学素子12を模式的に示した側面図である。

光学素子12は、第1の光学異方性層として、液晶化合物30が厚み方向にコレステリック配向した光学異方性層28を備えている。図6に示した光学素子12においても、支持体上に形成された配向膜上に光学異方性層28が備えられた構成であってもよい。

[0083] コレステリック液晶相は、特定の波長において選択反射性を示すことが知られている。選択反射の中心波長（選択反射中心波長） λ は、コレステリック液晶相における螺旋構造のピッチP（＝螺旋の周期）に依存し、コレステリック液晶相の平均屈折率nと $\lambda = n \times P$ の関係に従う。そのため、この螺旋構造のピッチを調節することによって、選択反射中心波長を調節することができる。

[0084] コレステリック液晶相は、特定の波長において左右いずれかの円偏光に対して選択反射性を示す。反射光が右円偏光であるか左円偏光であるかは、コレステリック液晶相の螺旋の捩れ方向（センス）による。コレステリック液晶相による円偏光の選択反射は、コレステリック液晶相の螺旋の捩れ方向が

右の場合は右円偏光を反射し、螺旋の捩れ方向が左の場合は左円偏光を反射する。

[0085] また、選択反射を示す選択反射帯域（円偏光反射帯域）の半値幅 $\Delta\lambda$ （nm）は、コレステリック液晶相の Δn と螺旋のピッチ P とに依存し、 $\Delta\lambda = \Delta n \times P$ の関係に従う。そのため、選択反射帯域の幅の制御は、 Δn を調節して行うことができる。

[0086] すなわち、光学異方性層28は、特定の円偏光（右円偏光もしくは左円偏光）の所定の波長域の光を選択的に反射する機能を奏する。

[0087] 一方で、光学素子12の面内方向における光学軸30Aの配向パターンは図2に示した光学素子10における配向パターンと同様であるため、光学素子10と同様の作用を生じる。すなわち、光学素子12は、既述の光学素子10と同様に、入射した光の絶対位相を変化させて所定の方向に屈曲させる作用を奏する。従って、光学素子12は、入射光を入射方向とは異なる方向に屈曲させる作用と上記コレステリック配向による作用とを併せ持ち、鏡面反射の反射方向に対して所定方向に角度を有して光を反射する。

[0088] 例えば、光学異方性層28のコレステリック液晶相が右円偏光を反射するように設計されているとする。この場合、図6に示すように、本光学素子12の光学異方性層28の主面に垂直に、すなわち法線に沿って右円偏光 P_R である光 L_0 を入射させると、法線方向に対して傾きを有する方向に反射光 L_7 が生じる。すなわち、光学素子12は反射型の回折格子として機能する。

[0089] 本構成の光学素子12においても、光学異方性層の屈折率異方性 Δn が0.24以上であることによって、大きな回折角度、例えば、30°以上の回折角度においても、屈折率異方性 Δn が0.24未満である光学異方性層を用いた場合と比較して良好な回折効率を得ることができる。

[0090] 図1～図4および図6に示す光学素子は、光学異方性層の液晶配向パターンにおける液晶化合物30の光学軸30Aは、面内においてx方向のみに沿って、連続して回転している。

しかしながら、本開示の光学素子は、これに制限はされず、光学異方性層

において、液晶化合物 30 の光学軸 30A が一方向に沿って連続して回転するものであれば、各種の構成が利用可能である。

[0091] 図 7 は、設計変更例の光学素子の光学異方性層 34 の平面模式図である。図 7 において、液晶配向パターンを液晶化合物の光学軸 30A によって示している。光学異方性層 34 は、光学軸 30A の向きが同一である領域が同心円状に設けられ、光学軸 30A の向きが連続的に回転しながら変化する一方向が、光学異方性層 34 の中心から放射状に設けられた液晶配向パターンを有する。

光学異方性層 34 では、光学軸 30A の向きは、光学異方性層 34 の中心から外側に向かう多数の方向、例えば、矢印 A_1 で示す方向、矢印 A_2 で示す方向、矢印 A_3 で示す方向…に沿って、連続的に回転しながら変化している。

この液晶配向パターンを有する光学異方性層 34 に入射した円偏光は、液晶化合物 30 の光学軸の向きが異なる個々の局所的な領域において、それぞれ、絶対位相が変化する。この際に、それぞれの絶対位相の変化量は、円偏光が入射した液晶化合物 30 の光学軸の向きに応じて異なる。

[0092] このような、同心円状の液晶配向パターン、すなわち、放射状に光学軸が連続的に回転して変化する液晶配向パターンを有する光学異方性層 34 は、液晶化合物 30 の光学軸の回転方向および入射する円偏光の方向に応じて、入射光を、発散光または集束光として透過できる。

すなわち、光学異方性層の液晶配向パターンを同心円状とすることにより、光学素子は、例えば、凸レンズまたは凹レンズとして機能を発現する。

[0093] ここで、光学異方性層の液晶配向パターンを同心円状として、光学素子を凸レンズとして作用させる場合には、液晶配向パターンにおいて光学軸が 180° 回転する 1 周期 Λ を、光学異方性層 34 の中心から、光学軸が連続的に回転する 1 方向の外方向に向かって、漸次、短くするのが好ましい。

前述のように、入射方向に対する光の屈折の角度は、液晶配向パターンにおける 1 周期 Λ が短いほど、大きくなる。従って、液晶配向パターンにおける 1 周期 Λ を、光学異方性層 34 の中心から、光学軸が連続的に回転する 1

方向の外方向に向かって、漸次、短くすることにより、光学異方性層 3 4 による光の集束力を、より向上でき、凸レンズとしての性能を、向上できる。

[0094] また、例えば凹レンズとする場合など、光学素子の用途によっては、液晶配向パターンにおいて光学軸が 180° 回転する 1 周期 Λ を、光学異方性層 3 4 の中心から、光学軸が連続的に回転する方向を逆方向に回転させ、1 方向の外方向に向かって、漸次、短くするのが好ましい。

前述のように、入射方向に対する光の屈折の角度は、液晶配向パターンにおける 1 周期 Λ が短いほど、大きくなる。従って、液晶配向パターンにおける 1 周期 Λ を、光学異方性層 3 4 の中心から、光学軸が連続的に回転する 1 方向の外方向に向かって、漸次、短くすることにより、光学異方性層 3 4 による光の発散力を、より向上でき、凹レンズとしての性能を、向上できる。

[0095] なお、例えば光学素子を凹レンズとする場合など、入射する円偏光の旋回方向を逆にするのも好ましい。

[0096] なお、逆に、同心円状の液晶配向パターンにおける 1 周期 Λ を、光学異方性層 3 4 の中心から、光学軸が連続的に回転する 1 方向の外方向に向かって、漸次、長くしてもよい。

さらに、例えば透過光に光量分布を設けたい場合など、光学素子の用途によって、光学軸が連続的に回転する 1 方向に向かって、1 周期 Λ を、漸次、変更するのではなく、光学軸が連続的に回転する 1 方向において、部分的に 1 周期 Λ が異なる領域を有する構成も利用可能である。

加えて、本開示の光学素子は、1 周期 Λ が全面的に均一な光学異方性層と、1 周期 Λ が異なる領域を有する光学異方性層とを有してもよい。

[0097] このように、光学軸が連続的に回転する 1 方向において、光学軸が 180° 回転する 1 周期 Λ を変更する構成は、図 1～5 に示す、x 方向の一方向のみに液晶化合物 3 0 の光学軸 3 0 A が連続的に回転して変化する構成でも、利用可能である。

例えば、液晶配向パターンの 1 周期 Λ を、x 方向に向かって、漸次、短くすることにより、集光するように光を透過する光学素子を得ることができる。

。また、液晶配向パターンにおいて、光学軸が 180° 回転する方向を逆にするにより、 x 方向にのみ拡散するように光を透過する光学素子を得ることができる。なお、入射する円偏光の旋回方向を逆にすることでも、矢印の x 方向にのみ拡散するように光を透過する光学素子を得ることができる。

さらに、例えば透過光に光量分布を設けたい場合など、光学素子の用途によって、 x 方向に向かって、1周期 Λ を漸次、変更するのではなく、 x 方向において、部分的に1周期 Λ が異なる領域を有する構成も利用可能である。

[0098] 「光配向パターンの形成方法」

本発明の「光配向パターンの形成方法」の一実施形態は、上記本発明の一実施形態の光学素子を、複屈折性マスクとして光配向膜に対向させて配置し、複屈折性マスクを介して光配向膜に光を照射することにより、光配向膜の表面に、光学素子の第1の液晶配向パターンに応じた光配向パターンを形成する、方法である。

[0099] 図8は、上記光学素子を用いた光配向パターンの形成方法の一実施形態を示す図であり、図9は、光配向パターン形成時の照射光の偏光パターンを説明するための模式図である。ここでは、先に説明した光学素子10を、複屈折性マスクとして用いている。光学素子10を、支持体120上に備えられた光配向膜124の表面と、光学素子10の光学異方性層側の面10aが対向するように配置する。光源装置150から平行光201を出力させて、この平行光201を、直線偏光子152を透過させることにより、直線偏光202に変換し、この直線偏光202を、光学素子10を介して光配向膜124に照射する。

光源装置150は、例えば、高圧水銀灯などの紫外線源と、線源から出射された光を平行光とするための平行ルーバーなどとの組み合わせにより構成することができる。

[0100] 図9においては、光学素子10および光配向膜124の面内における光学軸を、並びに、光学素子10入射前後における直線偏光の透過軸方位の変化を模式的に示している。

直線偏光子 152 を透過した光の偏光学軸は直線偏光子 152 の透過軸方位に沿っているため、光学素子 10 に入射する前の直線偏光の偏光学軸の向きは一様である。この直線偏光が通過する光学素子 10 の領域における液晶化合物の光学軸の向きによって出射時の偏光学軸の向きが変化する。入射時の偏光学軸が液晶化合物の光学軸の向きと一致している箇所では偏光学軸は変化せず、偏光学軸と光学軸とのなす角度が 45° の箇所では出射時の偏光学軸が入射時の偏光学軸と直交する方向となる、などである。光学素子 10 を通過した直線偏光の偏光学軸の x 方向における 180° 回転の周期 Λ_2 は光学素子 10 の第 1 の液晶配向パターンの一周期 Λ_1 の半分となる。そして、周期 Λ_2 で偏光学軸が x 軸方向に回転するパターンを有する光が光配向膜 124 に照射される。これによって、光配向膜 124 には、第 1 の液晶配向パターンに応じた光配向パターン、詳細には、第 1 の液晶配向パターンの周期 Λ_1 の $1/2$ の周期 $\Lambda_2 = \Lambda_1 / 2$ の光配向パターンが形成される。

[0101] 光学素子 10 は、光学異方性層 26 の屈折率異方性 Δn が大きいので、薄い膜厚で、 $\lambda/2$ の面内レターデーションを実現することができる。光学異方性層 26 が薄いほど、マスクとして利用した際の光配向パターンの形成精度を向上することができる。

[0102] 「光学素子の製造方法」

本発明の光学素子の製造方法の一実施形態は、上記光配向パターンの形成方法を使用することを特徴とする。

また、本発明の光学素子の製造方法の他の一実施形態は、支持体の一表面に光配向膜を形成し、上記本発明の一実施形態の光学素子を、複屈折性マスクとして光配向膜に対向させて配置し、複屈折性マスクを介して光配向膜に光を照射することにより、光配向膜の表面に、光学素子の第 1 の液晶配向パターンに応じた光配向パターンを形成し、

光配向パターンが形成された光配向膜の表面に、第 2 の液晶化合物を含む組成物を塗布し、組成物を硬化させることにより、組成物の硬化層からなる、光配向パターンに応じた第 2 の液晶配向パターンを有する第 2 の光学異方

性層を形成し、第2の光学異方性層を備えた光学素子を製造する、光学素子の製造方法である。

[0103] 上記光学素子の製造方法においては、第2の液晶化合物として、第1の液晶化合物として用いた上述の式(1)で表される化合物を用いることができる。この場合、光学素子の製造方法において製造される新たな光学素子は、上記式(1)で表される化合物を含む組成物の硬化層からなる光学異方性層を備えた光学素子となる。

すなわち、本発明の「光学素子の製造方法」は本発明の「光学素子」を用い、本発明の「光学素子」の製造にも適用できる。

[0104] 図10は本発明の「光学素子の製造方法」の一実施形態の工程を示す図である。図10に沿って、光学素子の製造方法の一実施形態を説明する。

まず、支持体120上に配向膜124aを塗布形成する(step1)。次に、上記光配向パターンの形成方法で説明したように、光学素子10を、配向膜124aの表面と光学素子10の光学異方性層が対向するように配置する。光学素子10の光学異方性層は配向膜124aと接触していてもよいし、所定距離で離隔されていてもよい。但し、距離が近いほど好ましく、両者を接触させることが特に好ましい。そして直線偏光の平行光201を光学素子10を介して光配向膜124aに照射する(step2)。本工程は、図8および図9を用いて説明した光配向膜への光配向パターンの形成工程である。ここで、光学素子10の第1の光学異方性層の液晶配向パターンにおける周期 Λ_1 の1/2の周期 Λ_2 の光配向パターンが形成され、パターン化された光配向膜124となる(step3)。

[0105] 次に、パターン化された光配向膜124の表面に第2の液晶化合物を含む組成物を塗布し組成物層126aを形成し(step4)、紫外線照射等により組成物層126aを硬化させ、硬化層126bとする(step5)。step4およびstep5は、既述の組成物層を形成する工程Xおよび工程Yを採用することができる。この組成物層126aの塗布および硬化を複数回繰り返し、所望の厚みの硬化層からなる第2の光学異方性層126を得

る（step 6）。工程Yにおいて液晶化合物を配向させる加熱処理により、組成物中の液晶化合物は、光配向膜124に形成された光配向パターンに応じた第2の液晶配向パターンに配向する。ここで、光配向パターンに応じた第2の液晶配向パターンは、光配向パターンと同等の周期 Λ_2 で液晶化合物の光学軸の向きが面内の一方向に沿って連続的に回転変化したパターンである。

[0106] 以上の工程により、第2の光学異方性層126を備えた光学素子110を製造することができる。

[0107] 光学素子10をマスクとする露光法を用いて新たな光学素子110を製造する方法は、光学素子10の作製方法において説明した、光干渉露光法を用いた光配向膜への光配向パターンの形成方法を用いた製造方法と比較して、光学軸調整等の煩雑な調整が不要であり、非常に簡便である。また、既述の通り、屈折率異方性が大きい光学異方性層を備えた光学素子10を用いているので、光配向パターンを精度良く形成することができる。そして、その結果として、第2の液相配向パターンを精度よく形成することができる。

実施例

[0108] 以下に実施例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、使用量、物質質量、割合、処理内容、および、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0109] まず、最初に本発明の実施例に好適な化合物Aのうち、上記具体例に挙げた液晶化合物A-1～A-7の合成および各化合物A-1～A-7の特性について説明する。

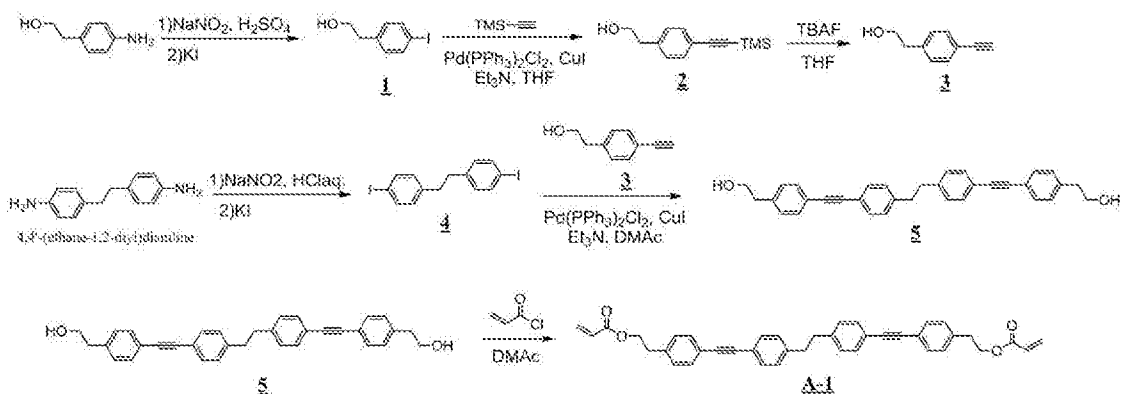
[0110] 〔化合物の合成〕

＜合成例1：化合物A-1の合成＞

化合物A-1を以下のスキームに従って合成した。

[0111]

[化6]



[0112] (1) 化合物 1 の合成

4-アミノフェニル-2-エタノール (132.1 g、0.96 mol) を水 (1056 mL) および濃硫酸 90 mL (1.69 mol) 中で溶解させた。温度を 5℃以下に保ちながら、この溶液に、亜硝酸ナトリウム (83.0 g、1.20 mol) を水 (264 mL) に溶かした水溶液を滴下し、ジアゾ化を行った。その後、この溶液に、ヨウ化カリウム (545.1 g、3.28 mol) を水 (660 mL) に溶かした水溶液を滴下し、室温で 2 時間攪拌した。得られた溶液を酢酸エチルで 2 回抽出した後、得られた有機相を合わせ、10 質量%チオ硫酸ナトリウム水溶液、および、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥後の有機相をろ過した後、溶剤を減圧留去し、得られた残渣をフラッシュカラムクロマトグラフィーにて精製して、淡黄色オイル状の化合物 1 (195.4 g、0.79 mol) を得た。収率は 81.8%であった。

[0113] (2) 化合物 2 の合成

窒素雰囲気下にて、化合物 1 (195.4 g、0.79 mol) およびトリメチルシリルアセチレン (116.0 g、1.18 mol) をテトラヒドロフラン (1974 mL) およびトリエチルアミン (796.9 g、7.88 mol) の混合溶液に溶解させた。得られた溶液に窒素バブリングを 30 分間行った後、Pd(PPh₃)₂Cl₂ (27.6 g、39.4 mmol) および CuI (15.0 g、78.8 mmol) を溶液に加えて、溶液を 55

℃で2時間攪拌した。溶液を室温に冷却後、溶液から不溶物をろ過により除いた。得られた溶液を飽和塩化アンモニウム水溶液で1回、水および飽和食塩水で1回それぞれ洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥後の有機相をろ過した後、溶剤を減圧留去し、得られた残渣をフラッシュカラムクロマトグラフィーにて精製して、淡黄色オイル状の化合物2（163.4 g、0.75 mol）を得た。収率は94.7%であった。

[0114] (3) 化合物3の合成

化合物2（163.4 g、0.75 mol）をテトラヒドロフラン（820 mL）に溶解させた。得られた溶液にテトラブチルアンモニウムフルオライドの1 Mテトラヒドロフラン溶液（822.9 mL、0.82 mol）を加えた後、溶液を室温にて1時間攪拌した。得られた溶液に1 N塩酸を加え、その後、酢酸エチルで4回抽出した。抽出により得られた有機相を食塩水で1回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥後の有機相をろ過した後、溶剤を減圧留去し、得られた残渣をフラッシュカラムクロマトグラフィーにて精製して、淡黄色オイル状の化合物3（103.7 g、0.71 mol）を得た。収率は94.6%であった。

[0115] (4) 化合物4の合成

4, 4'-エチレンジアニリン（2.00 g、9.42 mmol）を1 N塩酸水（113 mL中）で溶解させた。温度を5℃以下に保ちながら、この溶液に、亜硝酸ナトリウム（1.95 g、28.3 mmol）を水（10 mL）に溶かした水溶液を滴下し、ジアゾ化を行った。その後、ヨウ化カリウム（4.24 g、28.3 mmol）を水（10 mL）に溶かした水溶液を滴下し、室温で2時間攪拌した。析出した固体を一旦ろ過し、水で洗浄した後、酢酸エチルに再溶解させ、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥後の有機相をろ過した後、溶剤を減圧留去し、得られた残渣をフラッシュカラムクロマトグラフィーにて精製し、化合物4（0.45 g、1.04 mmol）を得た。収率は11.0%であった。

[0116] (5) 化合物5の合成

窒素雰囲気下にて、化合物4 (0.40 g、0.92 mmol) および化合物3 (0.30 g、2.05 mmol) をジメチルアセトアミド (10 mL) およびトリエチルアミン (0.93 g、9.18 mmol) の混合溶液に溶解させた。得られた溶液の窒素バブリングを30分間行った後、Pd (PPh₃)₂Cl₂ (32.3 mg、0.046 mmol) およびCuI (17.5 mg、0.092 mmol) を溶液に加えて、溶液を55℃で2時間撹拌した。溶液を室温に冷却後、溶液から不溶物をろ過により除いた。得られた溶液に水を加えて析出した固体をろ過した後、メタノール中で懸濁洗浄を行い、化合物5 (0.25 g、0.53 mmol) を得た。収率は57.7%であった。

[0117] (6) 化合物A-1の合成

化合物5 (0.25 g、0.53 mmol) をジメチルアセトアミド (10 mL) に溶解させた。氷冷下にて、塩化アクリル (0.37 mL、4.6 mmol) およびトリエチルアミン (0.64 mL、4.6 mmol) を加え、溶液を室温にて2時間撹拌した。得られた溶液に1N塩酸を加え、その後、酢酸エチルで抽出した。抽出により得られた有機相を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液および飽和食塩水で1回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥後の有機相をろ過した後、溶剤を減圧留去し、得られた残渣をフラッシュカラムクロマトグラフィーにて精製し、化合物A-1 (0.18 g、0.31 mmol) を得た。収率は58.7%であった。

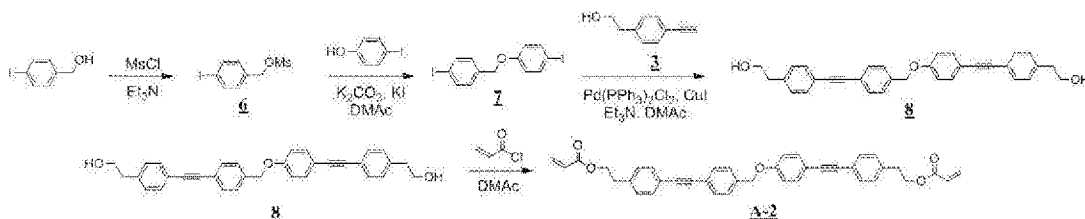
[0118] 得られた化合物A-1を¹H-NMR (Nuclear Magnetic Resonance) を用いて同定した結果は以下の通りであった。

¹H-NMR (CDCl₃) : δ = 2.82 (t、4H)、3.00 (t、4H)、4.37 (t、4H)、5.82 (d、2H)、6.10 (dd、2H)、6.38 (d、2H)、7.10 (d、4H)、7.20 (d、4H)、7.45 (m、8H)

[0119] <合成例2：化合物A-2の合成>

化合物A-2を以下のスキームに従って合成した。

[0120] [化7]



[0121] (7) 化合物6の合成

4-ヨードベンジルアルコール (30.0 g、0.128 mol) をテトラヒドロフラン (150 mL) に溶解させて溶液を得た。氷冷下にて、得られた溶液に、メタンスルホニルクロリド (15.4 g、0.135 mol) およびトリエチルアミン (14.3 g、0.141 mol) を加え、室温にて3時間撹拌した。得られた溶液に酢酸エチルおよび水を加えて抽出した後、有機相を水、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥後の有機相をろ過した後、溶剤を減圧留去し、得られた残渣にヘキサンを加えて懸濁洗浄した後、化合物6 (38.4 g、0.123 mol) を得た。収率は96.1%であった。

[0122] (8) 化合物7の合成

化合物6 (5.00 g、16.0 mmol) および4-ヨードフェノール (3.52 g、16.0 mmol) をジメチルアセトアミド (30 mL) に溶解させて溶液を得た。溶液に炭酸カリウム (2.65 g、19.2 mmol) およびヨウ化カリウム (0.27 g、1.63 mmol) を加え、85℃にて2時間撹拌した。溶液を室温に冷却後、酢酸エチルおよび水を加えて抽出した後、有機相を1 N塩酸水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液および飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥後の有機相をろ過した後、溶剤を減圧留去し、得られた残渣にメタノールを加えて懸濁洗浄した後、化合物7 (4.84 g、11.1 mmol) を得た。収率は69.4%であった。

[0123] (9) 化合物8の合成

化合物5の合成(5)における、化合物4の代わりに化合物7を用いること以外は(5)と同様にして、化合物8を合成した。

(10) 化合物A-2の合成

化合物A-1の合成(6)における、化合物5の代わりに化合物8を用いること以外は(6)と同様にして、化合物A-2を合成した。

[0124] 得られた化合物A-2を $^1\text{H-NMR}$ (Nuclear Magnetic Resonance) を用いて同定した結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 2.99$ (t, 4H)、4.38 (t, 4H)、5.10 (s, 2H)、5.81 (d, 2H)、6.10 (dd, 2H)、6.38 (d, 2H)、6.92 (d, 2H)、7.20 (m, 4H)、7.44 (m, 8H)、7.55 (d, 2H)

[0125] <合成例3：化合物A-3の合成>

化合物A-2の合成における4-ヨードフェノールの代わりに、2-メチルー4-ヨードフェノールを用いたこと以外は同様にして、化合物A-3を合成した。

[0126] 得られた化合物A-3を $^1\text{H-NMR}$ を用いて同定した結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 2.29$ (s, 3H)、2.99 (t, 4H)、4.38 (t, 4H)、5.10 (s, 2H)、5.81 (d, 2H)、6.10 (dd, 2H)、6.38 (d, 2H)、6.83 (d, 1H)、7.20 (m, 4H)、7.32 (d, 2H)、7.44 (m, 6H)、7.55 (d, 2H)

[0127] <合成例4：化合物A-4の合成>

化合物A-2の合成における4-ヨードフェノールの代わりに、2-トリフルオロメチルー4-ブロモフェノールを用いたこと以外は同様にして、化合物A-4を合成した。

[0128] 得られた化合物A-4を $^1\text{H-NMR}$ を用いて同定した結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 2.99$ (t, 4H)、4.38 (t, 4H)、5.23 (s, 2H)、5.81 (d, 2H)、6.10 (dd, 2H)、6.38 (d, 2H)、6.98 (d, 1H)、7.21 (m, 4H)、7.44 (m, 6H)、7.52 (d, 2H)、7.60 (d, 1H)、7.75 (s, 1H)

[0129] <合成例5：化合物A-5の合成>

化合物A-2の合成における4-ヨードフェノールの代わりに、下記の方法で合成した2-ターシャリーブチル-4-ブロモフェノールを用いること以外は同様にして、化合物A-5を合成した。

[0130] (11) 2-ターシャリーブチル-4-ブロモフェノールの合成

2-ターシャリーブチルフェノール (10.0g、66.6mmol) をクロロホルム (100mL) に溶解させた溶液を得た。溶液にテトラブチルアンモニウムトリブロミド (38.6g、80.0mmol) を添加した。溶液を、室温で1時間攪拌した後、1N塩酸水を加え、クロロホルムで抽出した。得られた有機相をさらに1N塩酸水、10%食塩水および飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥後の有機相をろ過した後、溶剤を減圧留去し、得られた残渣をフラッシュカラムクロマトグラフィーにて精製し、2-ターシャリーブチル-4-ブロモフェノール (6.60g、28.8mmol) を得た。収率は43.3%であった。

[0131] 得られた化合物A-5を $^1\text{H-NMR}$ を用いて同定した結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 1.40$ (s, 9H)、3.00 (t, 4H)、4.38 (t, 4H)、5.13 (s, 2H)、5.81 (d, 2H)、6.10 (dd, 2H)、6.38 (d, 2H)、6.88 (d, 1H)、7.21 (m, 4H)、7.35 (d, 1H)、7.45 (m, 7H)、7.56 (d, 2H)

[0132] <合成例6：化合物A-6の合成>

化合物A-2の合成における4-ヨードフェノールの代わりに、2-メト

キシカルボニル-4-ヨードフェノールを用いること以外は同様にして、化合物A-6を合成した。

[0133] 得られた化合物A-6を¹H-NMRを用いて同定した結果は以下の通りであった。

¹H-NMR (CDCl₃) : δ = 2.99 (t, 4H)、3.89 (s, 3H)、4.38 (t, 4H)、5.21 (s, 2H)、5.81 (d, 2H)、6.10 (dd, 2H)、6.38 (d, 2H)、6.98 (d, 1H)、7.21 (m, 4H)、7.48 (m, 6H)、7.52 (d, 2H)、7.60 (d, 1H)、8.00 (s, 1H)

[0134] <合成例7：化合物A-7の合成>

化合物A-2の合成における4-ヨードフェノールの代わりに、下記の方法で合成した2-ターシャリーブトキシカルボニル-4-ヨードフェノールを用いること以外は同様にして、化合物A-7を合成した。

[0135] (12) 2-ターシャリーブトキシカルボニル-4-ヨードフェノールの合成

2-カルボキシル-4-ヨードフェノール (5.00 g、18.9 mmol) およびジメチルアミノピリジン (0.12 g、0.95 mmol) をターシャリーブタノール (50 mL) に溶解させた溶液を得た。溶液に1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩 (5.44 g、28.4 mmol) をテトラヒドロフラン (25 mL) に溶かした溶液を滴下した。室温で2時間攪拌した後、蔭酸 (2.56 g、28.4 mmol) を加え、さらに1時間攪拌した。不溶物をろ過にて取り除いた後、溶媒を減圧留去し、得られた残渣を水および酢酸エチルで抽出した。有機相を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液および飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥後の有機相をろ過した後、溶剤を減圧留去し、得られた残渣にノルマルヘキサンを加えて、析出物をろ過にて取り除いた。ろ液を減圧留去し、結晶化した2-ターシャリーブトキシカルボニル-4-ヨードフェノール (2.70 g、8.43 mmol) を得た。収率は44.6%であつ

た。

[0136] 得られた化合物A-7を ^1H -NMRを用いて同定した結果は以下の通りであった。

^1H -NMR (CDCl_3) : $\delta = 1.55$ (s, 9H)、 2.99 (t, 4H)、 4.38 (t, 4H)、 5.17 (s, 2H)、 5.81 (d, 2H)、 6.10 (dd, 2H)、 6.38 (d, 2H)、 6.92 (d, 1H)、 7.21 (m, 4H)、 7.45 (m, 6H)、 7.53 (m, 3H)、 7.85 (s, 1H)

[0137] [特性評価]

上述した化合物A-1～A-7について、以下の特性評価を実施した。

[0138] < Δn (屈折率異方性) 測定>

各化合物の Δn は、液晶便覧 (液晶便覧編集委員会編、丸善株式会社刊) 202頁に記載の楔形液晶セルを用いた方法にて測定した。なお、結晶化しやすい化合物の場合は、他の液晶との混合物による評価を行い、その外挿値から Δn を見積もった。結果を表1に示す。表中の値は、550nm、30℃における Δn を表す。

[0139] <溶液吸収スペクトル測定 (着色性評価)>

各化合物の溶液吸収スペクトルを、島津製作所 (株) 社製分光光度計UV-3100PCを用いて測定した。溶媒としてクロロホルムを用い、所定量の化合物を溶かした溶液を、1cmセルにて測定し、得られたスペクトルと分子量から λ_{max} および $\lambda(1000)$ を算出した。なお、 λ_{max} は300nm以上の領域における最大吸光係数を示す波長を表し、 $\lambda(1000)$ は300nm以上の領域において、吸光係数 ϵ が1000を示す波長を表す。 λ_{max} および $\lambda(1000)$ の波長が小さいほど (短波側であるほど)、その化合物の着色性が抑制されていると評価できる。

例えば、 λ_{max} は310nm以下が好ましい。また、 $\lambda(1000)$ は、350nm以下が好ましく、325nm以下がより好ましい。

下記表に結果を記載する。

[0140] [表1]

化合物	分子量	Δn_{550}	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\lambda(1000)$ [nm]
A-1	579	0.3	309	320
A-2	581	0.34	309	327
A-3	595	0.34	308	327
A-4	649	0.36	309	325
A-5	637	0.33	308	329
A-6	639	0.37	308	343
A-7	681	0.33	309	339

[0141] 表1に示すように、化合物Aは、高い屈折率異方性 Δn と、着色性の抑制（ $\lambda_{\max}$ が310nm以下、 $\lambda(1000)$ が350nm以下）とを両立できることが確認された。

一般式(1)中、Yが $-C(R_{ya})(R_{yb})-$ である場合、本発明の化合物は、着色性をより抑制できることが確認された（化合物A-1の結果）。

[0142] 次に、本発明の光学素子の実施例および比較例について説明する。

[0143] [比較例1]

<光学素子の作製>

(支持体、および、支持体の鹼化処理)

支持体として、市販されているトリアセチルセルロースフィルム（富士フイルム社製、Z-TAC）を用意した。

支持体を、温度60℃の誘電式加熱ロールを通過させて、支持体の表面温度を40℃に昇温した。

その後、支持体の片面に、バーコーターを用いて下記に示すアルカリ溶液を塗布量14mL（リットル）/m²で塗布し、支持体を110℃に加熱し、さらに、スチーム式遠赤外ヒーター（ノリタケカンパニーリミテド社製）の下を、10秒間搬送した。

続いて、同じくバーコーターを用いて、支持体のアルカリ溶液塗布面に、純水を3mL/m²塗布した。次いで、ファウンテンコーターによる水洗およ

びエアナイフによる水切りを3回繰り返した後に、70℃の乾燥ゾーンを10秒間搬送して乾燥させ、支持体の表面をアルカリ鹼化処理した。

[0144] アルカリ溶液

水酸化カリウム	4.70質量部
水	15.80質量部
イソプロパノール	63.70質量部
界面活性剤	
SF-1 : $C_{14}H_{29}O(CH_2CH_2O)_2OH$	1.0 質量部
プロピレングリコール	14.8 質量部

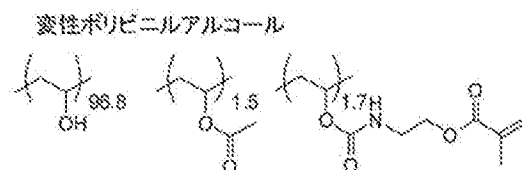
[0145] (下塗り層の形成)

支持体のアルカリ鹼化処理面に、下記の下塗り層形成用塗布液を#8のワイヤーバーで連続的に塗布した。塗膜が形成された支持体を60℃の温風で60秒間、さらに100℃の温風で120秒間乾燥し、下塗り層を形成した。

[0146] 下塗り層形成用塗布液

下記変性ポリビニルアルコール	2.40質量部
イソプロピルアルコール	1.60質量部
メタノール	36.00質量部
水	60.00質量部

[0147] [化8]



[0148] (配向膜の形成)

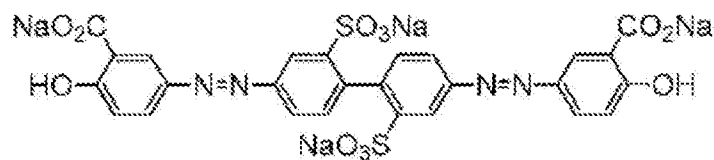
下塗り層を形成した支持体上に、下記の配向膜形成用塗布液を # 2 のワイヤーバーで連続的に塗布した。この配向膜形成用塗布液の塗膜が形成された支持体を 60℃ のホットプレート上で 60 秒間乾燥し、配向膜を形成した。

[0149] 配向膜形成用塗布液

光配向用素材	1.00 質量部
水	16.00 質量部
ブトキシエタノール	42.00 質量部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	42.00 質量部

[0150] ー光配向用素材 Dー

[化9]



[0151] (配向膜の露光)

図5に示した露光装置を用いて配向膜を露光して、配向パターンを有する配向膜 P-1 を形成した。

露光装置において、レーザとして波長 (325 nm) のレーザ光を出射するものを用いた。干渉光による露光量を 2000 mJ/cm²とした。なお、2つのレーザ光およびの干渉により形成される配向パターンの1周期 (液晶化合物由来の光学軸が 180° 回転する長さ) は、2つの光の交差角 (交差角 β) を変化させることによって制御した。

[0152] (光学異方性層の形成)

光学異方性層を形成する組成物として、下記の組成物 E-1 を調製した。

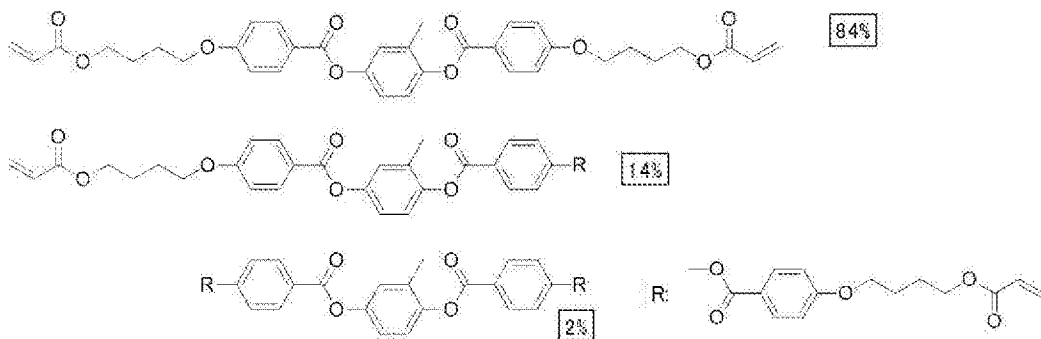
[0153] 組成物 E-1

液晶化合物 L-1	100.00 質量部
重合開始剤 (BASF 製、Irgacure (登録商標) 907)	3.00 質量部
レベリング剤 T-1	0.08 質量部
メチルエチルケトン	927.7 質量部

[0154] 液晶化合物 L-1

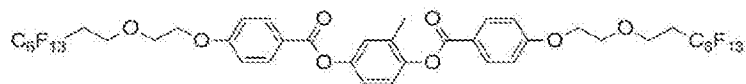
%は質量基準である。

[化10]



[0155] レベリング剤 T-1

[化11]



[0156] 光学異方性層は、組成物 E-1 を配向膜 P-1 上に多層塗布することにより形成した。多層塗布とは、先ず配向膜の上に 1 層目の組成物 E-1 を塗布、加熱、冷却後に紫外線硬化を行って液晶固定化層を作製した後、2 層目以降はその液晶固定化層に重ね塗りして塗布を行い、同様に加熱、冷却後に紫外線硬化を行うことを繰り返すことを指す。多層塗布により形成することに

より、液晶層の総厚が厚くなった時でも配向膜の配向方向が液晶層の下面から上面にわたって反映される。

[0157] まず1層目は、配向膜P-1上に上記の組成物E-1を塗布して、塗膜をホットプレート上で120℃に加熱し、その後、60℃に冷却した後、窒素雰囲気下で高圧水銀灯を用いて波長365nmの紫外線を2000mJ/cm²の照射量で塗膜に照射することにより、液晶化合物の配向を固定化した。この時の1層目の液晶層の膜厚は0.3μmであった。

[0158] 2層目以降は、この液晶層に重ね塗りして、上と同じ条件で加熱、冷却後に紫外線硬化を行って液晶固定化層（硬化層）を作製した。このようにして、総厚が1.8μmになるまで重ね塗りを繰り返し、光学異方性層を形成して、光学素子G-1を作製した。

[0159] なお、組成物E-1の硬化層の複素屈折率 Δn_{550} は、0.16であった。複素屈折率 Δn_{550} は、組成物E-1を別途に用意したレターデーション測定用の配向膜付き支持体上に塗布し、液晶化合物のダイレクタ（光学軸）が支持体の面に水平となるよう配向させた後に紫外線照射して固定化して得た液晶固定化層（硬化層）のレターデーション値および膜厚を測定して求めた。レターデーション値を膜厚で除算することにより Δn_{550} を算出できる。レターデーション値はAxometrix社のAxoscanで550nmの波長で測定し、膜厚は走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope、SEM）を用いて測定した。以降、レターデーション値は適宜目的の波長で測定を行った。

本例の光学異方性層の $\Delta n_{550} \times$ 厚さ（= $Re(550)$ ）が280nmであった。以下、特に記載が無い場合には、『 $\Delta n_{550} \times d$ 』等の測定は、同様に行った。

[0160] 本例の光学異方性層については、図3に示すような周期的な配向表面になっていることを偏光顕微鏡で確認した。なお、この光学異方性層の液晶配向パターンにおいて、液晶化合物由来の光学軸が180°回転する1周期 Λ は、1.0μmであった。周期 Λ は偏光顕微鏡を用いクロスニコル条件下で観

察される明暗パターンの周期を測定して求めた。

[0161] [比較例 2]

表 1 に記載の通り、膜厚を $0.9 \mu\text{m}$ となるようにした以外は比較例 1 と同様に、光学素子 G-2 を作製した。

[0162] [比較例 3]

表 1 に記載の通り、液晶配向パターン周期 Λ が $2.00 \mu\text{m}$ となるように、配向膜の露光時の交差角を調整した以外は比較例 1 と同様に、光学素子 G-3 を作製した。

[0163] [実施例 1 ~ 6]

液晶化合物 L-1 に代えて、前述の液晶化合物 A-2 ~ A-7 をそれぞれ用いた以外は比較例 1 と同様に、光学素子 G-4 ~ G-9 を作製した。

[0164] [実施例 7]

液晶配向パターン周期 Λ が $1.60 \mu\text{m}$ となるように、配向膜の露光時の交差角を調整した以外は比較例 6 と同様に、光学素子 G-9-2 を作製した。

[0165] [参考例 1]

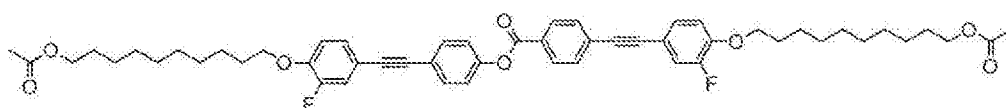
液晶配向パターン周期 Λ が $2.00 \mu\text{m}$ となるように、配向膜の露光時の交差角を調整した以外は比較例 6 と同様に、光学素子 G-9-3 を作製した。

[0166] [実施例 8]

液晶化合物 L-1 に代えて下記液晶化合物 B-1 を用いた以外は比較例 1 と同様に、光学素子 G-10 を作製した。

[0167] 液晶化合物 B-1

[化12]



[0168] なお、液晶化合物 B-1 は、特開 2005-15406 号の合成例 1 に従

って合成した。

[0169] 上記実施例 1 ～ 8、参考例 1 および比較例 1 ～ 3 の光学素子について、以下の評価を行った。

[0170] <回折角度、回折効率の測定>

回折角度および回折効率は以下のようにして求めた。

530nm に出力中心波長を持つレーザ光 L を出力する光源装置 100 を、レーザ光 L を光学素子 S の一面に垂直に入射させるように設置し（図 11 参照）、光学素子 S の他面から 100cm 離隔した位置に、他面に平行にスクリーンを配置した。光源装置 100 から出力したレーザ光 L を光学素子 S の一面に垂直に、すなわち法線に対する角度 0° で入射させ、透過した光をスクリーン上で捉えた。このスクリーン上の透過光の位置から透過光の出射角度 θ を算出した。透過光の出射角度 θ が回折角度 θ であり、透過角度 θ ともいう。

次に、図 11 に示すように、透過光を受光できる位置に光検出器 102 を設置し、透過角度 θ で透過された透過光 L_t の光強度を光検出器 102 で測定した。そして、透過光 L_t の光強度と入射光（レーザ光 L）の光強度との比をとり、透過光 L_t の入射光（レーザ光 L）に対する相対光強度値を求めた（透過光 L_t / レーザ光 L）。透過光 L_t の入射光に対する相対光強度値 $\times 100[\%]$ を回折効率とした。

[0171] なお、光強度は、光源から出力したレーザ光を、その波長に対応する円偏光板に垂直入射させて、円偏光にした後に、すなわち、円偏光したレーザ光を入射光 L として実施例および比較例の光学素子 S に入射させて測定した。

[0172] <溶液吸収スペクトル測定（着色性評価）>

各化合物の溶液吸収スペクトルを、島津製作所（株）社製分光光度計 UV-3100PC を用いて測定した。溶媒としてクロロホルムを用い、所定量の化合物を溶かした溶液を、1cm セルにて測定し、得られたスペクトルと分子量から λ_{max} および $\lambda(1000)$ を算出した。なお、 λ_{max} は 250nm ～ 700nm の領域における最大吸光係数を示す波長を表し、 $\lambda(1000)$

00) は吸収スペクトルにおいて、モル吸収係数 ε が最大値を示すピークの長波長側の裾部領域であって、モル吸光係数 ε が 1000 を示す波長を表す。 $\lambda_{\max}$ および $\lambda(1000)$ の波長が小さいほど（短波側であるほど）、その化合物の着色性が抑制されていると評価できる。

例えば、 $\lambda_{\max}$ は 310 nm 以下が好ましい。また、 $\lambda(1000)$ は、350 nm 以下が好ましく、325 nm 以下がより好ましい。

[0173] 実施例 1～7 および比較例 1～3 の光学素子について、光学異方性層の構成および評価結果を表 2 にまとめて示す。

[表2]

	光学素子	光学異方性層						評価			
		液晶化合物	液晶配向パターン周期 Λ [μm]	膜厚 d [μm]	Re(550) [nm]	Δn_{550}	Λ/d	回折角度 [deg.]	回折効率	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\lambda(1000)$ [nm]
比較例 1	G-1	L-1	1.00	1.8	280	0.16	0.57	33	59%	263	300
比較例 2	G-2	L-1	1.00	0.9	140	0.16	1.14	33	46%	263	300
比較例 3	G-3	L-1	2.00	1.8	280	0.16	1.14	16	97%	263	300
実施例 1	G-4	A-2	1.00	0.9	208	0.24	1.15	33	75%	309	327
実施例 2	G-5	A-3	1.00	0.9	260	0.30	1.15	33	86%	308	327
実施例 3	G-6	A-4	1.00	0.9	260	0.30	1.15	33	86%	309	325
実施例 4	G-7	A-5	1.00	0.9	225	0.26	1.15	33	81%	308	329
実施例 5	G-8	A-6	1.00	0.9	260	0.30	1.15	33	86%	308	343
実施例 6	G-9	A-7	1.00	0.9	234	0.27	1.15	33	83%	309	339
実施例 7	G-9-2	A-7	1.60	0.9	234	0.27	1.85	20	95%	309	339
参考例 1	G-9-3	A-7	2.00	0.9	234	0.27	2.31	16	97%	309	339
実施例 8	G-10	B-1	1.00	0.9	220	0.24	1.09	33	78%	315	364

[0174] 上記評価結果に示すように、光学異方性層の屈折率異方性 Δn が 0.24 以上を満たす実施例 1～8 および参考例 1 の光学素子では、いずれも 75% 以上と良好な回折効率を得られた。液晶配向パターン周期 Λ が小さくなると回折角度が大きくなり、回折効率が低下する傾向があるが、 33° という大きな回折角度においても良好な回折効率を得られた。特に屈折率異方性 Δn が 0.3 以上である場合には、特に好ましい回折効率を得られた。

一方、光学異方性層の屈折率異方性 Δn が小さい比較例 1～3 の光学素子の場合、比較例 3 のように周期が大きければ、良好な回折効率を得られるが

、比較例 1、2 のように、配向パターン周期 Λ が $1.0 \mu\text{m}$ と小さくなると、回折効率が大きく低下した。

[0175] さらに、本発明の光学素子の実施例および比較例を用いた第 2 の光学素子の製造方法に関する実施例および比較例について説明する。

[0176] [実施例 9]

＜複屈折マスクとなる光学素子の作製＞

複屈折マスクとして、光学素子 G-11 を作製した。この時、光学異方性層を形成する組成物としては以下の組成物を用いた。

液晶化合物 A-6	100.00 質量部
重合開始剤 (BASF 製、Irgacure (登録商標) 907)	3.00 質量部
レベリング剤 T-1	0.08 質量部
メチルエチルケトン	1369.5 質量部

[0177] 複屈折マスク (光学素子 G-11) の光学異方性層 (第 1 の光学異方性層) の面内レターデーションが露光波長である波長 365 nm に対して半波長となるように設定した。光学素子 G-11 における第 1 の光学異方性層の膜厚は $0.5 \mu\text{m}$ であった。また、この第 1 の光学異方性層の第 1 の液晶配向パターンにおいて、液晶化合物由来の光学軸が 180° 回転する 1 周期は、 $1.6 \mu\text{m}$ となるように設定した。その他は、実施例 5 の光学素子 G-8 と同様の方法で、光学素子 G-11 を作製した。

[0178] ＜第 2 の光学素子の作製＞

支持体、および支持体の鹼化処理、並びに、配向膜の形成までの工程は、上記実施例 1 の光学素子と同様とした。

[0179] (配向膜の露光)

得られた配向膜の上に、複屈折マスクとして作製した光学素子 G-11 を、光学異方性層が配向膜と接するように配置する。

この状態で、複屈折マスクを通して、高圧水銀灯を用いて波長365nmの紫外線を2000mJ/cm²の照射量で塗膜に照射することにより、複屈折マスクで作製した配向パターンに応じたパターンを、配向膜上に転写した。より詳細には、高圧水銀灯から出射された紫外線を平行ルーバーを介して平行光化し、さらに、直線偏光子を透過して、直線偏光子の透過軸に沿った偏光学軸の直線偏光として複屈折マスクに入射させた。

[0180] パターン化された配向膜上への光学異方性層の形成は実施例5の光学素子の製造工程と同様として、新たな光学素子G-12を作製した。

光学素子G-12について、上記実施例1～7と同様にして、回折角度および回折効率を求めた。新たな光学素子（第2の光学素子）G-12は、第2の液晶配向パターンとして、マスクとして用いた光学素子G-11の第1の液晶配向パターンの周期の半分の周期のパターンを容易に得ることができ、結果として非常に小さい周期の液晶回折パターンを得ることができ、40°を超える大きな回折角度を得ることができた。また、40°を超える大きな回折角度においても高い回折効率を得ることができた。

[0181] [比較例4]

<複屈折マスクの作製>

複屈折マスクとして用いる光学素子G-13を作製した。この時、光学異方性層を形成する組成物としては以下の組成物を用いた。

液晶化合物L-1	100.00質量部
重合開始剤（BASF製、Irgacure（登録商標）907）	3.00質量部
レベリング剤T-1	0.08質量部
メチルエチルケトン	1369.5 質量部

[0182] 複屈折マスク（光学素子G-13）の光学異方性層の面内レターデーションは、露光波長である波長365nmに対して半波長となるように設定した

。光学素子G-13における光学異方性層の膜厚は $0.8\ \mu\text{m}$ であった。

上記以外は、実施例9の光学素子と同様の方法で、比較例4の光学素子G-14を作製した。

[0183] 実施例9および比較例4の複屈折マスクとした第1の光学素子およびそのマスクを用いて製造された第2の光学素子の構成および評価を表3にまとめて示す。

[表3]

マスク 作製	第1の 光学素子 (複屈折 性マスク)	第1の光学異方性層		
		第1の 液晶 化合物	第1の液晶配向 パターン周期 Λ_1 [μm]	膜厚 d_1 [μm]
実施例9	G-11	A-6	1.60	0.5
比較例4	G-13	L-1	1.60	0.8

マスクを 用いた 光学素 子製造	第2の 光学素子	第2の光学異方性層						評価	
		第2の 液晶 化合物	第2の液晶配向 パターン周期 Λ_2 [μm]	膜厚 d_2 [μm]	Re(550) [nm]	Δn_{550}	Λ/d	回折 角度 [deg.]	回折 効率
実施例9	G-12	A-6	0.80	0.9	260	0.30	0.92	43	86%
比較例4	G-14	A-6	~	0.9	260	0.30	~	~	~

[0184] 比較例4において、光学素子G-13をマスクとして用いて製造した新たな光学素子G-14を偏光顕微鏡にて観察したところ、配向方向に周期性が見られなかった。すなわち、光学素子G-13において、第1の液晶配向パターンに応じた第2の液晶配向パターンが形成できていなかった。この要因は明確ではないが、マスク層の膜厚が厚いために、マスク層内での光の回折、及び拡散の影響により、正しい光学像が配向膜上に転写されなかったためと推定される。

[0185] 2018年7月27日に出願された日本出願特願2018-141677号の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的か

つ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

〔請求項1〕 第1の液晶化合物を含む組成物の硬化層からなる第1の光学異方性層を備え、

前記第1の光学異方性層は、波長550nmの光で計測した屈折率異方性 Δn_{550} が0.24以上であり、

前記第1の液晶化合物由来の光学軸の向きが面内の少なくとも一方向に沿って連続的に回転変化した第1の液晶配向パターンを有し、

該第1の液晶配向パターンにおいて、前記光学軸の向きが面内で 180° 回転する長さ Λ を1周期とした場合の、該1周期の長さ Λ が $1.6\mu\text{m}$ 以下である光学素子。

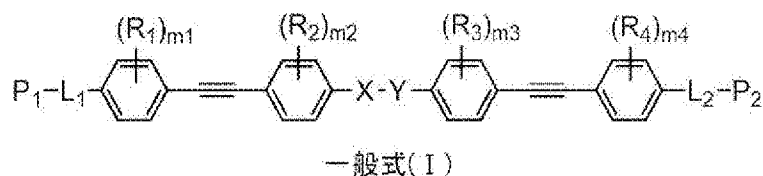
〔請求項2〕 前記1周期の長さ Λ が $1\mu\text{m}$ 以下である請求項1に記載の光学素子。

〔請求項3〕 前記第1の光学異方性層の膜厚 d が $1\mu\text{m}$ 以下である請求項1または請求項2に記載の光学素子。

〔請求項4〕 前記第1の光学異方性層は、最大モル吸光係数を示す波長 λ_{max} が310nm以下であり、かつ、モル吸光係数が1000を示す波長 $\lambda(1000)$ が350nm以下である請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の光学素子。

〔請求項5〕 前記第1の液晶化合物が、一般式(I)で表される化合物である請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の光学素子。

〔化1〕



一般式(I)中、 P_1 および P_2 は、それぞれ独立に、重合性基を表す。

L_1 および L_2 は、それぞれ独立に、単結合または2価の連結基を

表す。

Xは、 $-C(R_{xa})(R_{xb})-$ を表す。 R_{xa} および R_{xb} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。

Yは、 $-C(R_{ya})(R_{yb})-$ 、 $-O-$ 、 $-NR_{yn}-$ 、または、 $-S-$ を表す。 R_{ya} および R_{yb} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 R_{yn} は、水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表す。

$R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、置換基を表す。

$m_1 \sim m_4$ は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。

$R_1 \sim R_4$ がそれぞれ複数存在する場合、複数存在する $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ同一でもよく異なってもよい。

[請求項6] 前記第1の液晶化合物が厚み方向にコレステリック配向している請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の光学素子。

[請求項7] 請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の光学素子を、複屈折性マスクとして光配向膜に対向させて配置し、

該複屈折性マスクを介して前記光配向膜に光を照射することにより、前記光配向膜の表面に、前記光学素子の前記第1の液晶配向パターンに応じた光配向パターンを形成する、光配向パターンの形成方法。

[請求項8] 請求項7に記載の光配向パターンの形成方法を使用した光学素子の製造方法。

[請求項9] 支持体の一表面に光配向膜を形成し、

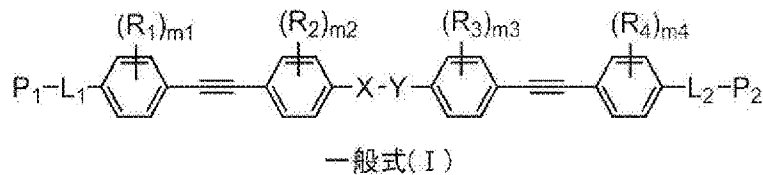
請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の光学素子を、複屈折性マスクとして前記光配向膜に対向させて配置し、前記複屈折性マスクを介して前記光配向膜に光を照射することにより、前記光配向膜の表面に、前記光学素子の前記第1の液晶配向パターンに応じた光配向パターンを形成し、

前記光配向パターンが形成された前記光配向膜の表面に、第2の液晶化合物を含む組成物を塗布し、該組成物を硬化させることにより、

該組成物の硬化層からなる、前記光配向パターンに応じた第2の液晶配向パターンを有する第2の光学異方性層を形成し、該第2の光学異方性層を備えた光学素子を製造する、光学素子の製造方法。

[請求項10] 前記第2の液晶化合物として、一般式(I)で表される化合物を用いる請求項9に記載の光学素子の製造方法。

[化2]



一般式(I)中、 P_1 および P_2 は、それぞれ独立に、重合性基を表す。

L_1 および L_2 は、それぞれ独立に、単結合または2価の連結基を表す。

X は、 $-C(R_{xa})(R_{xb})-$ を表す。 R_{xa} および R_{xb} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。

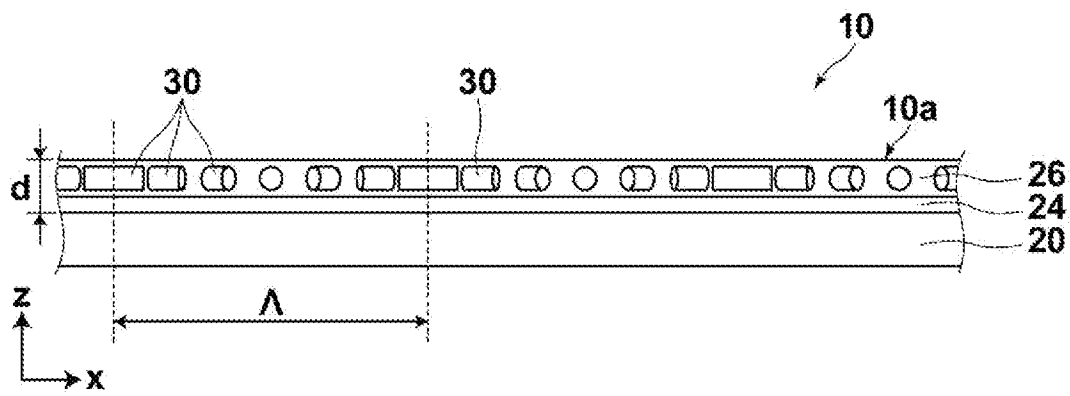
Y は、 $-C(R_{ya})(R_{yb})-$ 、 $-O-$ 、 $-NR_{yn}-$ 、または、 $-S-$ を表す。 R_{ya} および R_{yb} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 R_{yn} は、水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表す。

$R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、置換基を表す。

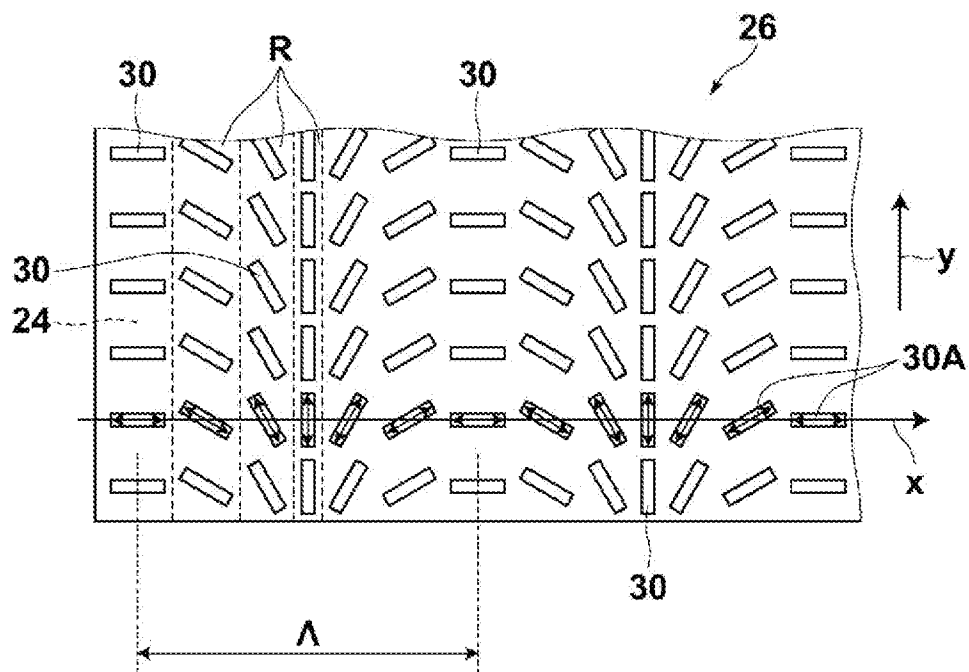
$m_1 \sim m_4$ は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。

$R_1 \sim R_4$ がそれぞれ複数存在する場合、複数存在する $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ同一でもよく異なってもよい。

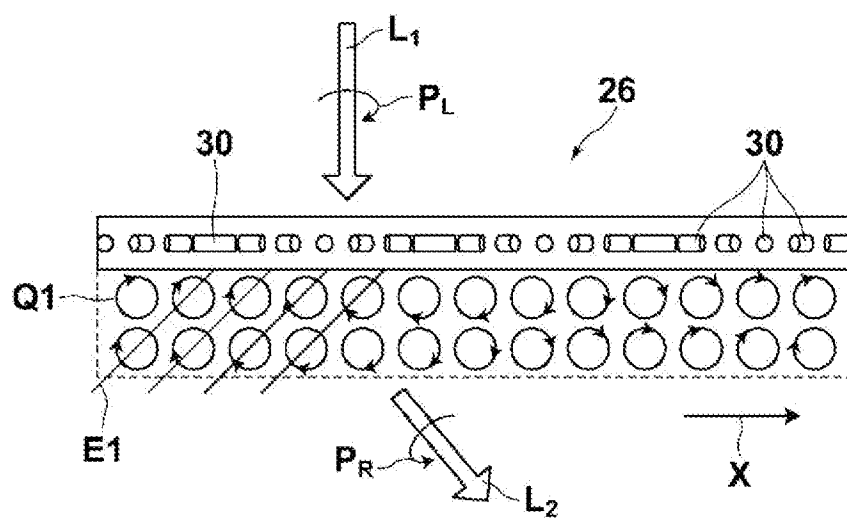
[図1]



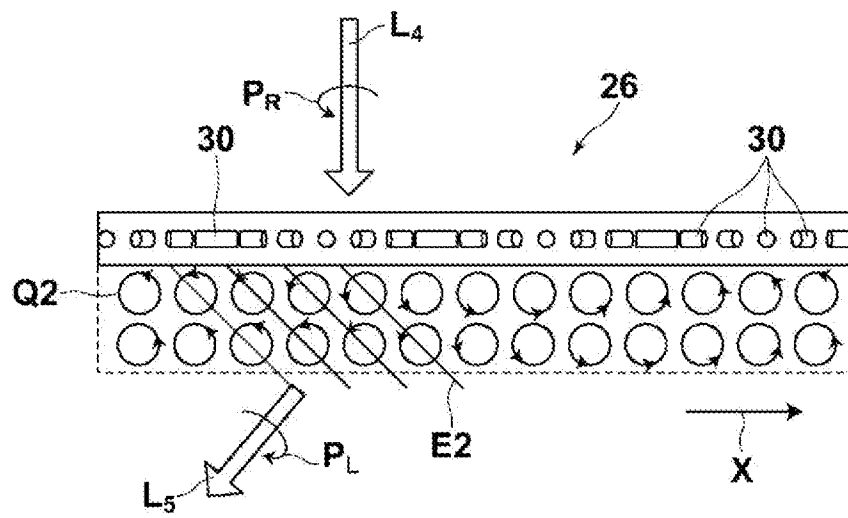
[図2]



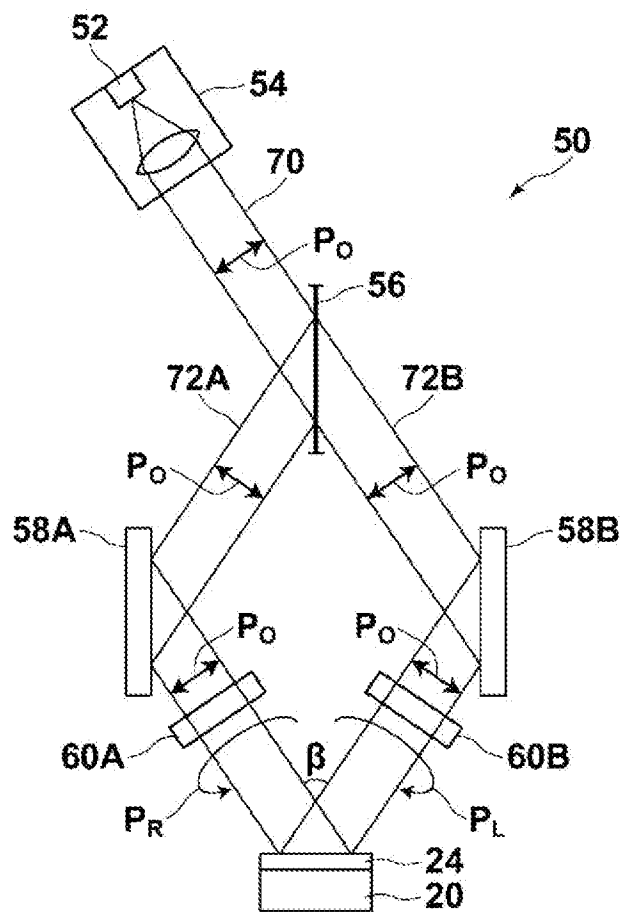
[図3]



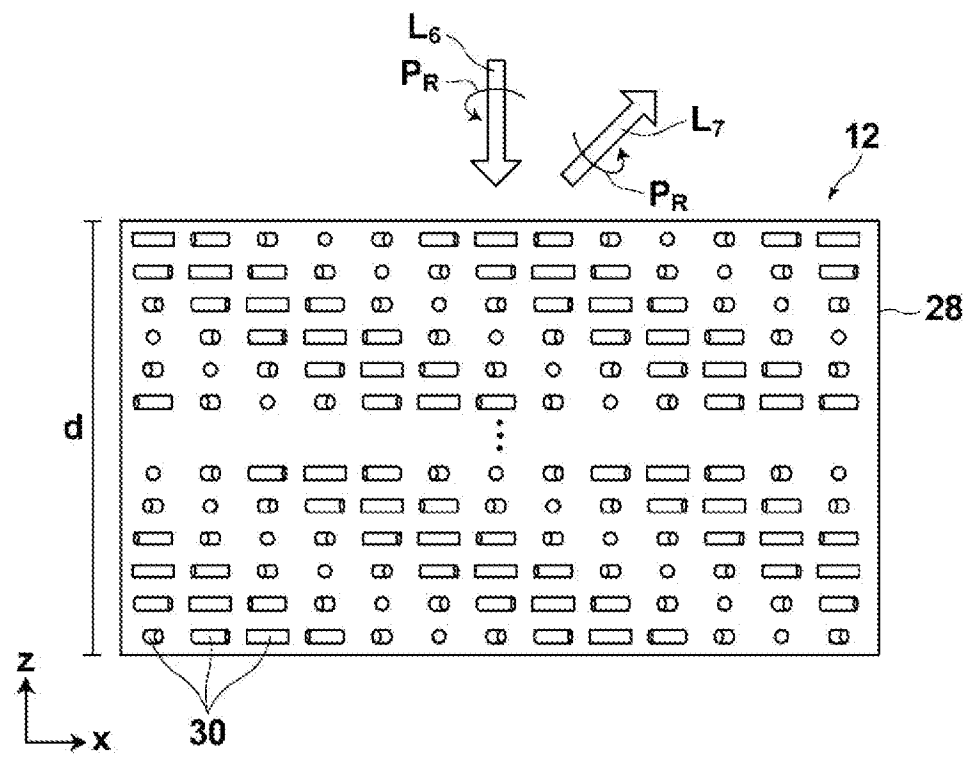
[図4]



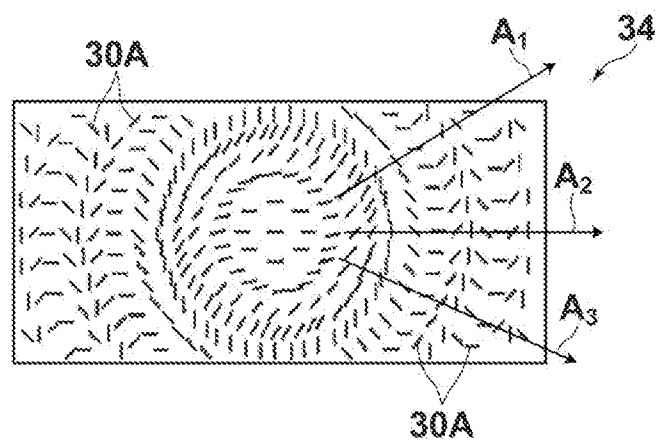
[図5]



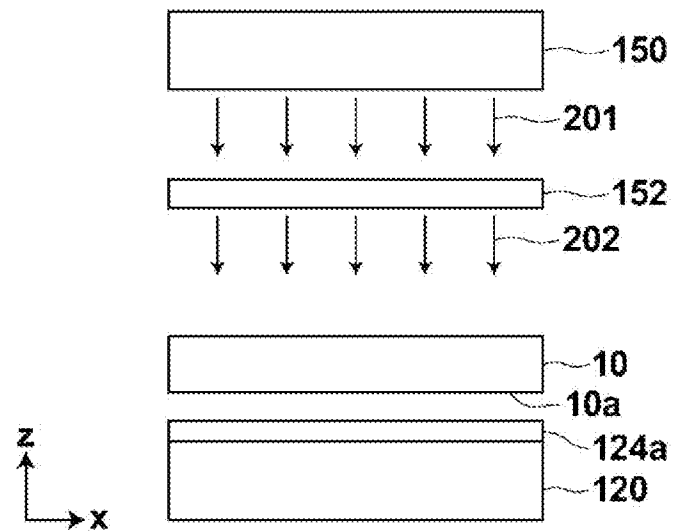
[図6]



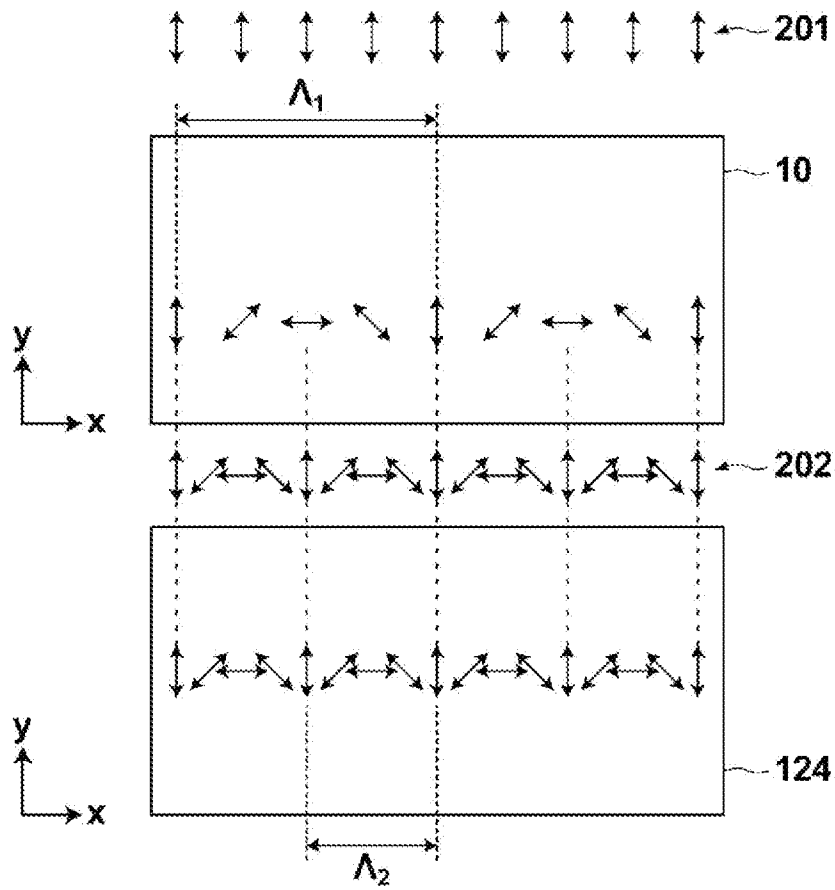
[図7]



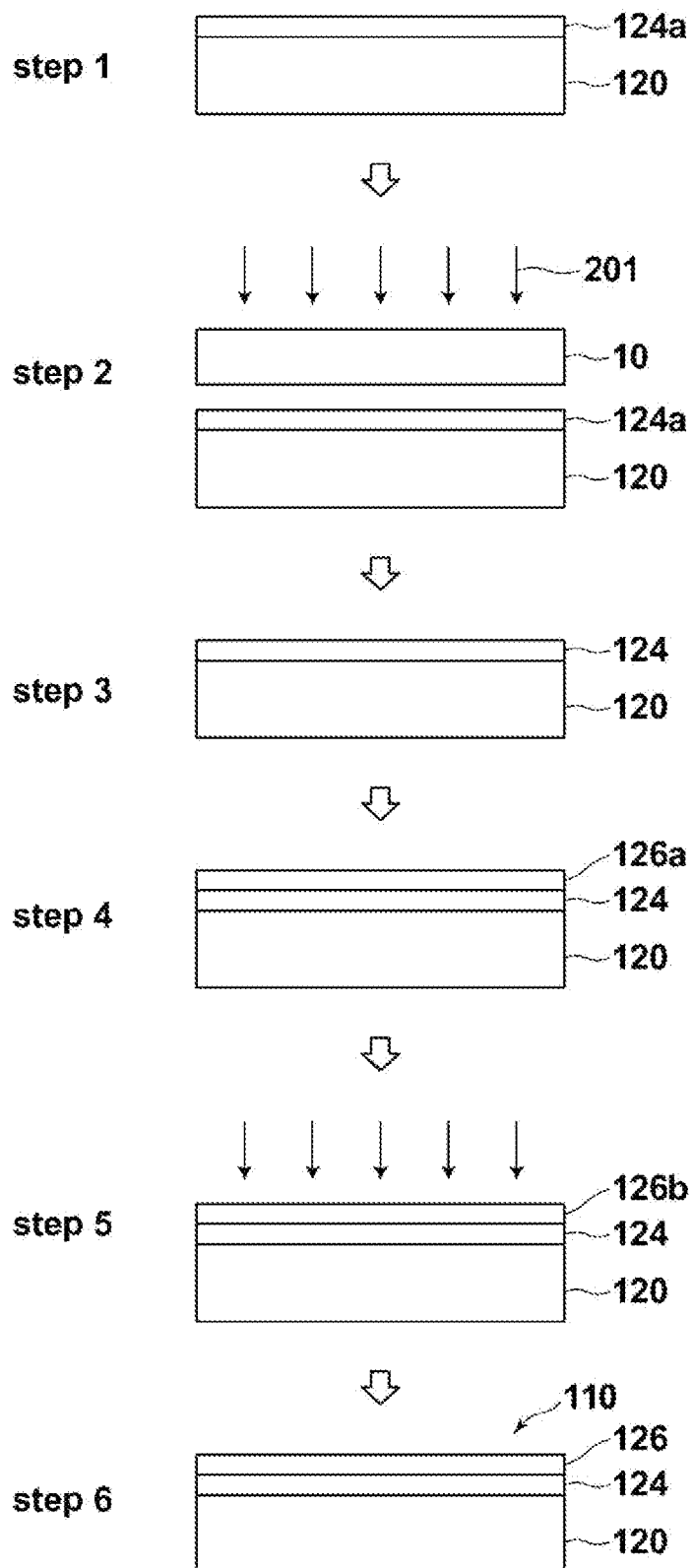
[図8]



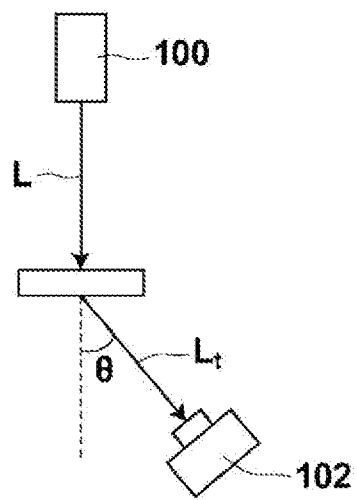
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/029482

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G02B5/30 (2006.01) i, G02B5/18 (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)

Int.Cl. G02B5/30, G02B5/18

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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	JP 2017-522601 A (NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY) 10 August 2017, paragraphs [0003]-[0007], [0052], [0067], fig. 6 & US 2016/0033698 A1, paragraphs [0003]-[0006], [0070]-[0071], [0086], fig. 6 & WO 2016/019123 A1 & CN 106575007 A & KR 10-2017- 0037884 A	1-3, 6 4-5, 7-10
X Y	US 2017/0373459 A1 (UNIVERSITY OF CENTRAL FLORIDA RESEARCH FOUNDATION, INC.) 28 December 2017, paragraphs [0005], [0032]-[0057], fig. 1-13 (Family: none)	1-3, 6 4-5, 7-10



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

"I" 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
18 September 2019 (18.09.2019)

Date of mailing of the international search report
08 October 2019 (08.10.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/029482

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 2005-15406 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 20 January 2005, paragraphs [0003]-[0004], [0021]-[0025], [0054]-[0055] (Family: none)	4-5, 10
Y	WO 2018/034216 A1 (FUJIFILM CORP.) 22 February 2018, paragraphs [0004]-[0005], [0024], [0027], [0079], [0082] & US 2019/0177268 A1, paragraphs [0006], [0008], [0076]-[0078], [0080], [0169]-[0170], [0175]	4-5, 10
Y	JP 2007-79534 A (FUJIFILM CORP.) 29 March 2007, paragraph [0094] & US 2007/0040963 A1, paragraphs [0143]-[0144]	4
Y	JP 2010-525395 A (NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY) 22 July 2010, paragraphs [0042]-[0043], fig. 4 & US 2010/0231847 A1, paragraphs [0045]-[0046], fig. 4A-4C & WO 2008/130559 A2 & CN 101681064 A & KR 10-2010-0024388 A	7-10
Y	US 2011/0262844 A1 (BEAM ENGINEERING FOR ADVANCED MEASUREMENT CO.) 27 October 2011, paragraphs [0065]-[0070], fig. 1A-3 (Family: none)	7-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, G02B5/18(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. G02B5/30, G02B5/18

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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	JP 2017-522601 A（ノース・キャロライナ・ステイト・ユニヴァーシティ）2017.08.10, 段落 0003-0007, 0052, 0067, 図 6 & US 2016/0033698 A1, 段落 0003-0006, 0070-0071, 0086, 図 6 & WO 2016/019123 A1 & CN 106575007 A & KR 10-2017-0037884 A	1-3, 6 4-5, 7-10
X Y	US 2017/0373459 A1（UNIVERSITY OF CENTRAL FLORIDA RESEARCH FOUNDATION, INC.）2017.12.28, 段落 0005, 0032-0057, 図 1-13 （ファミリーなし）	1-3, 6 4-5, 7-10

☒ 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

18.09.2019

国際調査報告の発送日

08.10.2019

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）

中村 説志

20

3206

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

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 2005-15406 A (富士写真フイルム株式会社) 2005. 01. 20, 段落 0003-0004, 0021-0025, 0054-0055 (ファミリーなし)	4-5, 10
Y	WO 2018/034216 A1 (富士フイルム株式会社) 2018. 02. 22, 段落 0004-0005, 0024, 0027, 0079, 0082 & US 2019/0177268 A1, 段落 0006, 0008, 0076-0078, 0080, 0169-0170, 0175	4-5, 10
Y	JP 2007-79534 A (富士フイルム株式会社) 2007. 03. 29, 段落 0094 & US 2007/0040963 A1, 段落 0143-0144	4
Y	JP 2010-525395 A (ノース・キャロライナ・ステイト・ユニヴァー シティ) 2010. 07. 22, 段落 0042-0043, 図 4 & US 2010/0231847 A1, 段落 0045-0046, 図 4A-4C & WO 2008/130559 A2 & CN 101681064 A & KR 10-2010-0024388 A	7-10
Y	US 2011/0262844 A1 (BEAM ENGINEERING FOR ADVANCED MEASUREMENT CO.) 2011. 10. 27, 段落 0065-0070, 図 1A-3 (ファミリーなし)	7-10