

(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
2022年10月20日(20.10.2022)



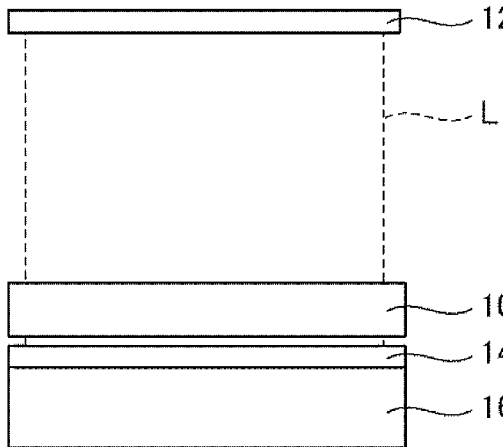
(10) 国際公開番号

WO 2022/220185 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) G02F 1/1337 (2006.01)
G02B 5/18 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/017178
- (22) 国際出願日: 2022年4月6日(06.04.2022)
- (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 2021-067286 2021年4月12日(12.04.2021) 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2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 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). 米本 隆(YONEMOTO Takashi); 〒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). 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).
- (74) 代理人: 米倉 潤造, 外 (YONEKURA Junzo et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松1250番地 F F T P M O 棟6F Kanagawa (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, 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, IT, JM, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) Title: OPTICAL ALIGNMENT LAYER EXPOSURE METHOD

(54) 発明の名称: 光配向層の露光方法



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing an optical alignment layer exposure method whereby an alignment pattern that is free of disorder can be formed. This optical alignment layer exposure method includes an exposure step for arranging an exposure mask and a substrate that has a coating film including a compound having a photo-aligning group so that the exposure mask and the coating film face each other, and exposing the coating film via the exposure mask by irradiating the exposure mask with light to which the compound is sensitive, the exposure mask being a polarized light diffraction element having an alignment pattern in which the optical axis thereof changes along at least one in-plane direction while continuously rotating, an image of a cross section cut in the thickness direction along one direction observed by scanning electron microscope having a bright part and a dark part extending from one main surface to the other main surface, the dark part having a region that is inclined relative to the normal direction of the main surface, and the exposure step comprising exposing the coating film with light diffracted by the exposure mask.

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)）

(57) 要約：乱れの無い配向パターンを形成できる光配向層の露光方法の提供を課題とする。光配向層の露光方法は、露光マスクと、光配向性基を有する化合物を含む塗膜を有する基板とを、露光マスクと塗膜とを対面して配置し、露光マスクに対して化合物が感光性を有する光を照射することで、露光マスクを介して、塗膜を露光する、露光工程を含み、露光マスクは、面内の少なくとも一方向に沿って光学軸が連続的に回転しながら変化している配向パターンを有する偏光回折素子であって、一方向に沿って厚さ方向に切断した断面を走査型電子顕微鏡で観察した画像において、一方の主面から他方の主面に延在する明部および暗部を有し、暗部が、主面の垂線方向に対して傾斜している領域を有し前記露光工程は、前記露光マスクで回折された光で、前記塗膜を露光する。

明 細 書

発明の名称：光配向層の露光方法

技術分野

[0001] 本発明は、偏光回折素子の製造等に用いられる光配向層の露光方法に関する。

背景技術

[0002] 液晶化合物を、液晶化合物由来の光学軸の向きが面内の一方向に沿って連続的に回転する液晶配向パターンで配向した光学異方性層を有する、液晶回折素子が知られている。

このような液晶回折素子の光学異方性層は、一例として、基板に、配向パターンを形成した配向層を形成し、この配向層に、液晶化合物を有する組成物を、塗布、乾燥して、液晶化合物を配向することで、作製される。

[0003] 配向パターンを有する配向層として、光配向層が知られている。光配向層は、光配向性基を有する化合物を含む塗料を、基板に塗布、乾燥することで感光性の塗膜を形成し、この塗膜を、形成する配向パターンに応じた光で露光することで、形成される。

露光による光配向層の配向パターン形成は、例えば、旋回方向が逆方向である2つの円偏光を重ね合わせることで干渉させ、この干渉光を感光性の塗膜に入射することで、塗膜に干渉縞による干渉パターンを生成する。この干渉光によって塗膜に露光することで、干渉パターンに応じた配向パターンを塗膜に形成して、光配向層となる。

[0004] 感光性の塗膜の露光は、例えば、以下に示す干渉系の露光装置で行われる。

この露光装置では、平行光のレーザ光を、偏光ビームスプリッタによって、直交する2本の直線偏光に分割する。直線偏光の一方を凸レンズで集光した後、ハーフミラーの一面に一方の直線偏光を、他方の面に他方の直線偏光を入射することで、2つの直線偏光を重ね合わせる。その後、重ね合わせ

た2つの直線偏光を、 $1/4$ 波長板によって旋回方向が異なる円偏光に変換する。重なり合う2つの円偏光が干渉することで、塗膜に入射した円偏光は、凸レンズの焦点距離等に応じた干渉縞による干渉パターンを生成する。

[0005] このような露光装置を用いずに、簡便に感光性の塗膜に配向パターンを形成する方法として、上述のような液晶配向パターンを有する光学異方性層を用いる液晶回折素子を露光マスクとして用い、この露光マスクを介して塗膜を露光する方法が知られている。

この露光方法によれば、露光マスクとして用いる液晶回折素子の液晶配向パターンに応じた配向パターンを、感光性の塗膜すなわち光配向層に形成できる。

[0006] 例えば、特許文献1には、ホログラフィックパターンを有する複屈折性マスクを用いてフォトリソグラフィによりある配向表面をパターン化して、ホログラフィックパターンに基づき配向表面に配向状態を作り出すステップと、配向表面に有る層を形成し、層の局所的な光軸の方向が配向表面の配向状態により定められるようにするステップと、を含む、露光方法（光学素子の製造方法）が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第5651753号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1に記載される露光方法の具体例を、図14に概念的に示す。

この露光方法は、基板106の表面に、光配向性基を有する化合物を含む感光性の塗膜104を形成し、液晶回折素子を露光マスク100として用いて、光源102から照射した光（直線偏光Lp）を、露光マスク100を介して塗膜104に照射する。

これにより、塗膜104に、露光マスク100である液晶回折素子の液晶

配向パターンを露光し、液晶配向パターンに応じた配向パターンを形成した光配向層を形成する。

[0009] 露光マスク100として用いる液晶回折素子は、一例として、図15に概念的に示すように、液晶化合物30の向きが、面内の一方向に沿って連続的に回転する液晶配向パターンを有する。

なお、図15では、液晶化合物30として棒状液晶化合物を例示しているので、光学軸は、液晶化合物30の長手方向と一致する。

[0010] 特許文献1では、液晶回折素子の光学異方性層を構成する液晶化合物の屈折率差 Δn と、光学異方性層の厚さ d との積である $\Delta n \times d$ が、入射光の波長 λ に対して、約 $1/2$ 波長($\lambda/2$)となるように、露光マスク100を設計している。

このような露光マスク100に、直線偏光 L_p を入射すると、図16に概念的に示すように、直線偏光 L_p が回折されて、プラス1次光である円偏光 $+C_p$ と、マイナス1次光である円偏光 $-C_p$ とに分割される。

[0011] ここで、プラス1次光である円偏光 $+C_p$ と、マイナス1次光である円偏光 $-C_p$ とは、波長は同じで、円偏光の旋回方向が逆である。そのため、隣接する円偏光 $+C_p$ と円偏光 $-C_p$ とが干渉して、干渉パターン（干渉縞）を塗膜104に形成する。

その結果、塗膜104には、露光マスク100である液晶回折素子の液晶配向パターンと同じ配向パターンを有し、かつ、回折周期が $1/2$ の干渉パターンが形成される。この干渉パターンが露光されることで、塗膜104には、液晶回折素子の液晶配向パターンに応じた配向パターンが形成される。

[0012] ここで、本発明者らの検討によれば、このような液晶回折素子を露光マスクとして用いる従来の露光方法では、図16に破線で示す0次光、すなわち、露光マスク100を、そのまま抜けてしまう直線偏光 L_p が、塗膜104に入射することが避けられないことがわかった。

このような0次光は、塗膜104を不要に露光するノイズとなるため、形成される配向パターンが乱れてしまう可能性がある。

特に、露光マスク 100 の配向パターンのピッチ、すなわち回折周期が短い場合には、0 次光が抑制できず、ノイズによる配向パターンの乱れが大きくなる可能性がある。

[0013] 本発明の目的は、このような従来技術の問題点を解決することにより、配向パターンのピッチが短い場合であっても、露光マスクを用いた簡便な方法で、乱れの無い配向パターンを有する光配向層を形成できる光配向層の露光方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] この課題を解決するために、本発明は、以下の構成を有する。

[0015] [1] 露光マスクと、光配向性基を有する化合物を含む塗膜を有する基板とを、露光マスクと塗膜とを対面して配置し、露光マスクに対して化合物が感光性を有する光を照射することで、露光マスクを介して、塗膜を露光する、露光工程を含み、

露光マスクは、面内の少なくとも一方向に沿って光学軸の向きが連続的に回転しながら変化している配向パターンを有する偏光回折素子であって、一方向に沿って厚さ方向に切断した断面を走査型電子顕微鏡で観察した画像において、一方の主面から他方の主面に延在する明部および暗部を有し、暗部が、主面の垂線方向に対して傾斜している領域を有し、

露光工程は、露光マスクで回折された光で、塗膜を露光する、光配向層の露光方法。

[2] 露光マスクの配向パターンにおいて、光学軸の向きが面内で 180° 回転する長さを 1 周期とした際に、露光工程を適用された塗膜が、1 周期の長さが 5 μm 以下の領域を有する、[1]に記載の光配向層の露光方法。

[3] 光学軸の向きが面内で 180° 回転する長さを 1 周期とした際に、露光マスクの配向パターンは、1 周期が、一方向に沿って、漸次、変化する領域を有し、かつ、

一方向において、暗部の傾斜角度が異なる領域を有する、[1]または[2]に記載の光配向層の露光方法。

[4] 露光マスクに、楕円率が0.5以下の偏光を照射する、[1]～[3]のいずれかに記載の光配向層の露光方法。

[5] 露光マスクに、部分偏光を照射する、[1]～[3]のいずれかに記載の光配向層の露光方法。

[6] 露光マスクに、無偏光を照射する、[1]～[3]のいずれかに記載の光配向層の露光方法。

[7] 露光マスクに、時間的に偏光状態が変化する光を照射する、[1]～[3]のいずれかに記載の光配向層の露光方法。

[8] 露光マスクで回折された光におけるマイナス1次光およびプラス1次光が、楕円率が0.6～2の円偏光であり、

マイナス1次光とプラス1次光とは、逆の旋回方向を有する円偏光である、[1]～[7]のいずれかに記載の光配向層の露光方法。

[9] 露光マスクが、液晶化合物を含む液晶組成物を用いて形成された光学異方性層を有する液晶回折素子であって、

光学異方性層は、面内の少なくとも一方向に沿って、液晶化合物に由来する光学軸の向きが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、[1]～[8]のいずれかに記載の光配向層の露光方法。

[10] 露光マスクは、主面の垂線方向に対する暗部の角度が、厚さ方向において異なる領域を有する、[1]～[9]のいずれかに記載の光配向層の露光方法。

[11] 露光マスクは、暗部が1以上の角度の変曲点を有する、[1]～[10]のいずれかに記載の光配向層の露光方法。

[12] 暗部が2以上の角度の変曲点を有する、[11]に記載の光配向層の露光方法。

[13] 光学軸の向きが面内の一方向に沿って180°回転する長さを1周期とした際に、露光マスクは、一方向に沿って1周期が短くなる領域を有し、

露光マスクの配向パターンは、1周期が短くなるにしたがって、主面の垂

線方向に対する暗部の角度が大きくなる領域を有する、[1]～[12]のいずれかに記載の光配向層の露光方法。

[14] 露光マスクは、厚さ方向の中心線に対して、明部および暗部の形状が対称な領域を有する、[1]～[13]のいずれかに記載の光配向層の露光方法。

[15] 露光マスクは、厚さ方向の中心線に対して、明部および暗部の形状が非対称な領域を有する、[1]～[13]のいずれかに記載の光配向層の露光方法。

[16] 露光マスクの配向パターンが、面内の少なくとも一方向に沿って光学軸の向きが連続的に回転しながら変化している一方向を、中心から外側に向かう放射状に有するパターンである、[1]～[15]のいずれかに記載の光配向層の露光方法。

[17] [1]～[16]のいずれかに記載の光配向層の露光方法を用いて製造された、光配向層。

発明の効果

[0016] 本発明の光配向層の露光方法によれば、配向パターンのピッチが短い場合であっても、露光マスクを用いた簡便な方法で、乱れの無い配向パターンを有する光配向層を形成できる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の光配向層の露光方法の一例を概念的に示す図である。

[図2]露光マスクの一例を概念的に示す図である。

[図3]光学異方性層の一例の概略平面図である。

[図4]光学異方性層の断面の走査型電子顕微鏡画像の概念的に示す図である。

[図5]本発明の光配向層の露光方法を説明するための概念図である。

[図6]塗膜の露光装置の一例を概念的に示す図である。

[図7]光学異方性層の別の例の概略平面図である。

[図8]塗膜の露光装置の別の例を概念的に示す図である。

[図9]光学異方性層の別の例を概念的に示す図である。

[図10]光学異方性層の別の例を概念的に示す図である。

[図11]光学異方性層の別の例を概念的に示す図である。

[図12]光学異方性層の別の例を概念的に示す図である。

[図13]光学異方性層の別の例を概念的に示す図である。

[図14]従来の光配向層の露光方法を説明するための概念図である。

[図15]従来の光配向層の露光方法を説明するための概念図である。

[図16]従来の光配向層の露光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

[0018] 以下、本発明の光配向層の露光方法について、添付の図面に示される好適実施例をもとに、詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

また、以下に示す図は、いずれも、本発明を説明するための概念的な図であって、各部材および部位などの大きさ、厚さ、および、位置関係等は、必ずしも、現実の物と一致しない。

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。

[0019] 図1に、本発明の光配向層の露光方法を実施する露光装置の一例を、概念的に示す。

なお、以下の説明では、『本発明の光配向層の露光方法』を『本発明の露光方法』ともいう。

[0020] 図1に示すように、本発明の露光方法は、基板16の表面に形成した塗膜14に、光源12が照射した光Lを露光マスク10で回折して、照射するものである。

このような本発明の露光方法を実施する露光装置は、公知の露光装置が、各種、利用可能である。一例として、プロキシミティ露光を行う露光装置、レーザー光源を用いた露光装置、および、平行光源を用いた露光装置等が好

適に例示される。

[0021] 基板 16 は、後述する露光マスク 10 の支持体 20 と同様のものである。

また、塗膜 14 は、後述する露光マスク 10 の配向層 24 における光配向層を形成する塗膜と同様のものである。すなわち、塗膜 14 は、光配向性基を有する化合物を含む塗料を、基板 16 の表面に塗布して乾燥した、感光性の塗膜である。以下の説明では、『光配向性基を有する化合物』を『光配向性材料』ともいう。

[0022] 光源 12 は、塗膜 14 が含む光配向性材料が感光性を有する波長の光を照射する。

露光マスク 10 は、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しながら変化している配向パターンを有する偏光回折素子である。

図示例において、露光マスク 10 は、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を有する液晶回折素子である。この光学異方性層は、液晶化合物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しながら変化している液晶配向パターンを有する。

[0023] 後に詳述するが、本発明の露光方法は、光源 12 が照射した光を、露光マスク 10 を介して塗膜 14 に照射する。これにより、塗膜 14 が有する光配向性材料を配向して、露光マスク 10 すなわち液晶回折素子（光学異方性層）における液晶配向パターンに応じた配向パターンを、塗膜 14 すなわち光配向層に形成する。

[0024] 本発明の露光方法においては、光源 12 が照射した光 L が有する直線偏光成分を、液晶回折素子である露光マスク 10 によって回折すると共に円偏光に変換し、この回折光による干渉光によって、塗膜 14 を露光する。

従って、光源 12 が露光マスク 10 に照射する光は、直線偏光の成分を含むものであれば、各種の光が利用可能である。

[0025] 光源 12 が照射する光 L としては、一例として、楕円率が 0.5 以下の光、すなわち、直線偏光が例示される。楕円率の下限值は特に限定されず、0 であってもよい。

[0026] また、光源 1 2 が照射する光 L としては、部分偏光 (Partially Polarized Light) も利用可能である。部分偏光とは、特定方向の振動面をもった光が、それ以外の方向の振動面をもつ光より強くなった状態、すなわち、非偏光 (自然光) と偏光とが混ざった (合成された) 状態の光である。

光源 1 2 が照射する光 L としては、無偏光も利用可能である。

さらに、光源 1 2 が照射する光 L としては、時間的に状態が変化する偏光も、利用可能である。時間的に状態が変換する偏光とは、例えば、直線偏光であって、偏光方向が、時間によって変化する光である。

[0027] 上述のように、液晶回折素子等の偏光回折素子を露光マスクとして用いる、感光性の塗膜の露光では、露光マスクを、そのまま抜ける 0 次光が、ノイズとなる。

後述するが、本発明の露光方法は、特許文献 1 等に記載される従来の露光方法に比して、ノイズとなる 0 次光を大幅に抑制できる。しかしながら、露光マスク 1 0 に入射した光 L が、そのまま抜けて 0 次光としてノイズになることは、完全に防止はできない。

ここで、直線偏光は、光配向性材料の配向に寄与しやすい。

これに対して、露光マスク 1 0 に照射する光 L として、部分偏光、無偏光、および、時間的に状態が変化する偏光等を用いることにより、光 L が露光マスク 1 0 を抜けて 0 次光になってしまっても、この光は、光配向性材料の配向への寄与が大きな直線偏光ではないので、ノイズとなる 0 次光による悪影響を、低減できる。

[0028] なお、光源 1 2 は、平行光を出射可能であれば、露光マスクに照射する光 L に応じた、公知の光源 (光照射手段) を用いればよい。

[0029] 図 2 に、露光マスク 1 0 の一例を概念的に示す。

図 2 に示す露光マスク 1 0 は、一例として、支持体 2 0 と、配向層 2 4 と、光学異方性層 2 6 とを有する、液晶回折素子である。

なお、本発明の露光方法において、露光マスク 1 0 は、図 2 に示す構成に制限はされない。例えば、露光マスクは、図 2 に示す露光マスク 1 0 から支

持体 20 を剥離した、光学異方性層 26 と配向層 24 とからなるものでもよく、露光マスク 10 から支持体 20 および配向層 24 を剥離した、光学異方性層 26 のみからなるものでもよい。あるいは、露光マスクは、光学異方性層 26 に、別の支持体を貼着したものであってもよい。

[0030] 上述のように、光学異方性層 26 は、液晶化合物 30 を含む組成物を用いて形成されるものであり、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。

また、図 2 に示すように、光学異方性層 26 において、液晶化合物 30 は、厚さ方向に螺旋状に捩れ配向されている。

このような液晶配向パターンを有し、かつ、液晶化合物 30 が厚さ方向に捩れ配向された光学異方性層は、例えば、図 4 に示すように光学軸 30A が回転しながら変化する一方向に沿って切断した断面を走査型電子顕微鏡（SEM（Scanning Electron Microscope））で観察した画像において、主面の垂線方向に対して傾斜する明部と暗部の縞模様が観察される。

この点に関しては、後に詳述する。

[0031] <<支持体>>

露光マスク 10 において、支持体 20 は、配向層 24、および、光学異方性層 26 を支持するものである。

支持体 20 は、配向層 24 および光学異方性層 26 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。

[0032] 支持体20の厚さには、制限はなく、露光マスク10の用途および支持体20の形成材料等に応じて、配向層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、1～2000 μm が好ましく、3～500 μm がより好ましく、5～150 μm がさらに好ましい。

[0033] <<配向層>>

露光マスク10において、支持体20の表面には配向層24が形成される。

配向層24は、液晶回折素子である露光マスク10の光学異方性層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層である。

なお、図2等においては、液晶化合物30として、棒状液晶化合物を例示している。

[0034] 上述のように、図示例の透過型の露光マスク10において、例えば、図3に示すように光学異方性層26は、液晶化合物30に由来する光学軸30Aの向きが、面内の一方向（図中の矢印A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、露光マスク10の配向層24は、光学異方性層26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。

なお、本発明において、液晶化合物30が棒状液晶化合物である場合、液晶化合物30の光学軸30Aは、棒状液晶化合物の分子長軸を意図する。一方、液晶化合物30が円盤状液晶化合物である場合、液晶化合物30の光学軸30Aは、円盤状液晶化合物の円盤面に対する法線方向（直交方向）に平行な軸を意図する。

以下の説明では、『光学軸30Aの向きが回転』を単に『光学軸30Aが回転』とも言う。

[0035] 配向層24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。

[0036] ラビング処理による配向層は、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。

配向層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号公報記載の配向層等の形成に用いられる材料が好ましく例示される。

[0037] 露光マスク10においては、配向層は、光配向性の素材に偏光または非偏光を照射して配向層とした、いわゆる光配向層が好適に利用される。

すなわち、露光マスク10においては、配向層24として、支持体20に、光配向性材料を含む塗料を塗布、乾燥して、感光性の塗膜を形成し、この塗膜に配向パターンに応じた光を照射して配向した光配向層が、好適に利用される。なお、『光配向性材料』とは、上述のように、『光配向性基を有する化合物』である。

[0038] 光配向性材料としては、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、好ましく例示される。

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。

[0039] 配向層24の厚さには制限はなく、配向層24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。配向層24の厚さは、0.01~5 μ mが好ましく、0.02~2 μ mがより好ましい。

[0040] 配向層24の形成方法には、制限はなく、配向層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、光配向性材料を含む塗料を支持体20の表面に塗布、乾燥して、塗膜を形成する。その後、塗膜をレーザ光によって露光して配向パターンを形成して、光配向層とする方法が例示される。

[0041] 図6に、配向層24を露光して、上述した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。

図6に示す露光装置60は、レーザ62を備えた光源64と、レーザ62が出射したレーザ光Mの偏光方向を変える $\lambda/2$ 板65と、レーザ62が出射したレーザ光Mを光線MAおよびMBの2つに分離する偏光ビームスプリッタ68と、分離された2つの光線MAおよびMBの光路上にそれぞれ配置されたミラー70Aおよび70Bと、 $\lambda/4$ 板72Aおよび72Bと、を備える。

なお、光源 6 4 は直線偏光 P_0 を出射する。 $\lambda/4$ 板 7 2 A は、直線偏光 P_0 (光線 M A) を右円偏光 P_R に、 $\lambda/4$ 板 7 2 B は直線偏光 P_0 (光線 M B) を左円偏光 P_L に、それぞれ変換する。

[0042] 配向パターンを形成される前の配向層 2 4 を有する支持体 2 0 が露光部に配置され、2つの光線 M A と光線 M B とを配向層 2 4 上において交差させて干渉させ、その干渉光を配向層 2 4 に照射して露光する。

この際の干渉により、配向層 2 4 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、配向状態が周期的に変化する配向パターンを有する配向層（以下、パターン配向層ともいう）が得られる。

露光装置 6 0 においては、2つの光線 M A および M B の交差角 α 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 6 0 においては、交差角 α を調節することにより、液晶化合物 3 0 に由来する光学軸 3 0 A 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 3 0 A が回転する 1 方向における、光学軸 3 0 A が 180° 回転する 1 周期の長さ（後述する 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層 2 4 上に、光学異方性層 2 6 を形成することにより、後述する、液晶化合物 3 0 に由来する光学軸 3 0 A が一方向に沿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 2 6 を形成できる。

また、 $\lambda/4$ 板 7 2 A および 7 2 B の光学軸を、それぞれ、 90° 回転することにより、光学軸 3 0 A の回転方向を逆にすることができる。

[0043] 上述のとおり、パターン配向層は、パターン配向層の上に形成される光学異方性層 2 6 の液晶化合物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しながら変化している液晶配向パターンとなるように、液晶化合物を配向させる配向パターンを有する。

パターン配向層が、液晶化合物を配向させる向きに沿った軸を配向軸とすると、パターン配向層は、配向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しながら変化している配向パターンを有するといえる。

パターン配向層の配向軸は、吸収異方性を測定することで検出することができる。例えば、パターン配向層に直線偏光を回転させながら照射して、パターン配向層を透過する光の光量を測定した際に、光量が最大または最小となる向きが、面内の一方向に沿って漸次変化して観測される。

[0044] なお、露光マスク 10 において、配向層 24 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のは、上述のとおりである。

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 等が、液晶化合物 30 に由来する光学軸 30A の向きが、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。

[0045] <<光学異方性層>>

図 2 に示す露光マスク 10 において、配向層 24 の表面には、光学異方性層 26 が形成される。

[0046] 前述のように、液晶回折素子である露光マスク 10 において、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。

[0047] 光学異方性層 26 は、光学異方性層の面内において、液晶化合物 30 に由来する光学軸 30A の向きが一方向（図 3 等の矢印 A 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。

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。例えば、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『光学軸 30A』とも言う。

[0048] 図 3 に、光学異方性層 26 の主面の面内における液晶化合物 30 の配向状態を示す模式図である。なお、主面とは、シート状物（フィルム、板状物、層）の最大面である。

上述のように、光学異方性層 26 は、面内において、光学軸 30A が矢印 A で示す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ものである。

[0049] 光学異方性層 26 において、液晶化合物 30 は、矢印 A で示す一方向と、この矢印 A 方向と直交する Y 方向とに平行な面内に二次元的に配向している。

以下の説明では、『矢印 A で示す一方向』を単に『矢印 A 方向』とも言う。

[0050] なお、平面図とは、光学異方性層 26 を厚さ方向（＝各層（膜）の積層方向）から見た図である。言い換えれば、光学異方性層 26 を主面と直交する方向から見た図である。

また、図 3 では、露光マスク 10 の構成を明確に示すために、液晶化合物 30 は配向層 24 の表面の液晶化合物 30 のみを示している。しかしながら、この光学異方性層 26 も、厚さ方向には、図 2 に示されるように、この配向層の表面の液晶化合物 30 から、液晶化合物 30 が積み重ねられた構造を有する。

[0051] 光学異方性層 26 は、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、矢印 A 方向に沿って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。

液晶化合物 30 の光学軸 30A の向きが矢印 A 方向（所定の一方向）に連続的に回転しながら変化しているとは、具体的には、矢印 A 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、矢印 A 方向とが成す角度が、矢印 A 方向の位置によって異なっており、矢印 A 方向に沿って、光学軸 30A と矢印 A 方向とが成す角度が θ から $\theta + 180^\circ$ あるいは $\theta - 180^\circ$ まで、順次、変化していることを意味する。

なお、矢印 A 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。

[0052] 一方、光学異方性層 26 を形成する液晶化合物 30 は、矢印 A 方向と直交する Y 方向、すなわち光学軸 30 A が連続的に回転する一方向と直交する Y 方向では、光学軸 30 A 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 30 A の向きと矢印 A 方向とが成す角度が等しい。

[0053] 光学軸 30 A が一方向に沿って連続的に回転する液晶配向パターンを有する、露光マスク 10 の光学異方性層 26 においては、液晶化合物 30 の光学軸 30 A が一方向に沿って 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 Λ とする。

すなわち、図 2 および図 3 に示す光学異方性層 26 であれば、面内で光学軸 30 A の向きが連続的に回転して変化する矢印 A 方向において、液晶化合物 30 の光学軸 30 A 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 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 Λ は、液晶化合物 30 の光学軸 30 A と矢印 A 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。

すなわち、矢印 A 方向に対する角度が等しい 2 つの液晶化合物 30 の、矢印 A 方向の中心間の距離を、1 周期 Λ とする。具体的には、図 3 に示すように、矢印 A 方向と光学軸 30 A の方向とが一致する 2 つの液晶化合物 30 の、矢印 A 方向の中心間の距離を、1 周期 Λ とする。

露光マスク 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 を、矢印 A 方向すなわち光学軸 30 A の向きが連続的に回転して変化する一方向に繰り返す。

また、露光マスク 10（光学異方性層 26）は液晶回折素子であり、この 1 周期 Λ が、回折構造の周期（1 周期）となる。

[0054] また、この 1 周期 Λ が短いほど、光学異方性層 26 による回折角度が大きくなる。

すなわち、露光マスク 10（光学異方性層 26）に光 L を入射した際に、1 周期 Λ が短いほど、光 L の入射方向と、後述する光学異方性層 26 による回折光であるプラス 1 次光の円偏光 $+C_p$ およびマイナス 1 次光の円偏光 $-C_p$ とが成す角度が大きくなる。なお、光 L の入射方向は、通常、光学異方性層 26 の法線方向である。しかしながら、必要に応じて、光 L を法線方向に対して傾斜して入射してもよい。法線方向とは、面に対して直交する方向（面の垂線方向）である。

[0055] 本発明の露光方法において、液晶回折素子である露光マスク 10 を構成する光学異方性層 26 は、上述のような面内方向の液晶配向パターンを有するのみならず、図 2 に示すように、液晶化合物 30 が、厚さ方向に螺旋状に振れ配向されている。

ここで、光学異方性層 26 を、光学軸 30 A が回転しながら変化する一方向に沿って切断した断面を、SEM で観察した画像を、便宜的に『断面 SEM 画像』ともいう。

このように、光学異方性層 26 が、面内に、一方向に沿って光学軸 30 A の向きが連続的に回転しながら変化する液晶配向パターンを有し、かつ、厚さ方向に、液晶化合物 30 が螺旋状に振れ配向する構成を有すると、断面 SEM 画像において、図 4 に概念的に示すように、一方の主面から他方の主面に延在し、かつ、主面の垂線方向に対して傾斜する、明部 42 と暗部 44 の縞模様が観察される。すなわち、明部 42 および暗部 44 は、光学異方性層 26 の主面に対しても傾斜する。

光学異方性層 26 の断面 SEM 画像において観察される明部および暗部は、液晶化合物 30 の光学軸 30 A の向きに由来する。なお、光学異方性層 26 の断面 SEM 画像を観察する際の測定条件は、適宜設定することができる。

[0056] このように、光学異方性層 26 が、断面 SEM 画像において、一方の主面から他方の主面に延在する明部および暗部を有し、厚さ方向において、暗部が光学異方性層 26 の主面の垂線方向に対して傾斜している領域を有すると

、光の回折効率の低下を抑制できる。

その結果、本発明の露光方法によれば、微細な配向パターンを形成する場合であっても、ノイズとなる０次光に起因する配向パターンの乱れおよび歪み等を抑制し、塗膜１４すなわち光配向層に、綺麗な配向パターンを形成できる。

以上の点に関しては、後に詳述する。

[0057] このような光学異方性層２６は、棒状液晶化合物または円盤状液晶化合物と、液晶化合物３０を厚さ方向に螺旋配向するキラル剤をとを含む液晶組成物を用いて形成できる。

具体的には、支持体２０上に、上述した液晶配向パターンに応じた配向パターンを有する配向層２４を形成する。この配向層２４上に液晶組成物を塗布する。なお、液晶組成物の塗布は、公知の方法が利用可能であり、また、後に実施例で示す多層塗布も、好適に利用可能である。

次いで、加熱等によって液晶化合物３０を厚さ方向に螺旋配向させた後に、塗膜を乾燥する。さらに、必要に応じて、液晶化合物を紫外線等によって重合することにより、光学異方性層２６を形成できる。

[0058] なお、光学異方性層２６を形成するための液晶組成物には、さらに、必要に応じて、レベリング剤、配向制御剤、界面活性剤、重合開始剤、架橋剤、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。

[0059] また、光学異方性層２６は、入射光の波長に対して広帯域であることが望ましく、複屈折率が逆分散となる液晶材料を用いて構成されていることが好ましい。また、液晶組成物に振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２６において、振れ方向が異なる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号公報等々に示されており、本発明において好ましく使用することができる。

[0060] 一棒状液晶化合物－

棒状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、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。以上のような低分子液晶性分子だけではなく、高分子液晶性分子も用いることができる。

[0061] 光学異方性層 26 では、棒状液晶化合物を重合によって配向を固定することがより好ましく、重合性棒状液晶化合物としては、Makromol. Chem., 190 巻、2255 頁 (1989 年)、Advanced Materials 5 巻、107 頁 (1993 年)、米国特許 4683327 号明細書、同 5622648 号明細書、同 5770107 号明細書、国際公開第 95/22586 号、同 95/24455 号、同 97/00600 号、同 98/23580 号、同 98/52905 号、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を用いることができる。

さらに棒状液晶化合物としては、例えば、特表平 11-513019 号公報および特開 2007-279688 号公報に記載のものも好ましく用いることができる。

[0062] 円盤状液晶化合物—

円盤状液晶化合物としては、例えば、特開 2007-108732 号公報および特開 2010-244038 号公報に記載のものを好ましく用いることができる。

なお、光学異方性層に円盤状液晶化合物を用いた場合には、光学異方性層において、液晶化合物 30 は厚さ方向に立ち上がっており、液晶化合物に由来する光学軸 30A は、円盤面に垂直な軸、いわゆる進相軸として定義される。

[0063] キラル剤

キラル剤（カイラル剤）は、厚さ方向に液晶化合物を捩じれ配向する、螺旋構造を誘起する機能を有する。キラル剤は、化合物によって、誘起する螺旋の捩れ方向および／または捩じれの程度（螺旋ピッチ）が異なるため、目的に応じて選択すればよい。

キラル剤としては、特に制限はなく、公知の化合物（例えば、液晶デバイスハンドブック、第3章4-3項、TN（Twisted Nematic）、STN（Super Twisted Nematic）用キラル剤、199頁、日本学術振興会第142委員会編、1989に記載）、イソソルビド（イソソルビド構造を有するキラル剤）、および、イソマンニド誘導体等を用いることができる。

また、キラル剤は、光の照射によって、戻り異性化、二量化、ならびに、異性化および二量化等を生じて、螺旋誘起力（HTP：Helical Twisting Power）が低下するキラル剤も、好適に利用可能である。

[0064] キラル剤は、一般に不斉炭素原子を含むが、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もキラル剤として用いることができる。軸性不斉化合物または面性不斉化合物の例には、ビナフチル、ヘリセン、パラシクロファン、および、これらの誘導体が含まれる。キラル剤は、重合性基を有していてもよい。キラル剤と液晶化合物とがいずれも重合性基を有する場合は、重合性キラル剤と重合性液晶化合物との重合反応により、重合性液晶化合物から誘導される繰り返し単位と、キラル剤から誘導される繰り返し単位とを有するポリマーを形成することができる。この態様では、重合性キラル剤が有する重合性基は、重合性液晶化合物が有する重合性基と、同種の基であるのが好ましい。従って、キラル剤の重合性基も、不飽和重合性基、エポキシ基またはアジリジニル基であるのが好ましく、不飽和重合性基であるのがより好ましく、エチレン性不飽和重合性基であるのがさらに好ましい。

また、キラル剤は、液晶化合物であってもよい。

[0065] キラル剤が光異性化基を有する場合には、塗布、配向後に活性光線などの

フォトマスク照射によって、発光波長に対応した所望の反射波長のパターンを形成することができるので好ましい。光異性化基としては、フォトクロミック性を示す化合物の異性化部位、アゾ基、アゾキシ基、または、シナモイル基が好ましい。具体的な化合物として、特開2002-080478号公報、特開2002-080851号公報、特開2002-179668号公報、特開2002-179669号公報、特開2002-179670号公報、特開2002-179681号公報、特開2002-179682号公報、特開2002-338575号公報、特開2002-338668号公報、特開2003-313189号公報、および、特開2003-313292号公報等に記載の化合物を用いることができる。

[0066] 液晶組成物における、キラル剤の含有量は、目的とする厚さ方向の螺旋状の捩れ量に応じて、キラル剤の種類等に応じて、適宜、設定すればよい。

液晶組成物における、キラル剤の含有量は、液晶化合物の含有モル量に対して0.01～200モル%が好ましく、1～30モル%がより好ましい。

[0067] 上述のように、露光マスク10の光学異方性層26は、液晶化合物30に由来する光学軸30Aが、矢印A方向に沿って連続的に回転する液晶配向パターンを有し、かつ、断面SEM画像において、主面の垂線方向に対して暗部44が傾斜している。

図示例の露光マスク10は、好ましい態様として、光学異方性層26を構成する液晶化合物30の屈折率差 Δn と、光学異方性層26の厚さ d との積である $\Delta n \times d$ が、露光マスク10に照射する光の波長 λ に対して、約 $1/2$ 波長($\lambda/2$)となるように、光学異方性層26を設計する。

具体的には、光学異方性層26は、露光マスク10に照射する光の波長 λ [nm] に対して、 $\Delta n \times d$ が、 $0.4\lambda \sim 0.6\lambda$ [nm] であるのが好ましく、 $0.45\lambda \sim 0.55\lambda$ [nm] であるのがより好ましい。

[0068] 以下、図5の概念図を参照して、露光マスク10すなわち光学異方性層26による、塗膜14の露光の作用を説明する。

上述のように、塗膜14は、光配向性材料を含む塗料を基板16に塗布し

て、乾燥したものである。この塗膜 14 は、上述した露光マスク 10 の配向層 24 における光配向層における塗膜と同様のものであるのも、上述のとおりである。なお、光配向性材料とは、光配向性基を有する化合物である。

[0069] 上述のように、液晶回折素子である露光マスク 10 を構成する光学異方性層 26 は、液晶化合物 30 に由来する光学軸 30A の向きが、矢印 A 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。

また、光学異方性層 26 は、好ましい態様として、 $\Delta n \times d$ が、入射光の波長 λ に対して、約 $1/2$ 波長となっている。

[0070] このような光学異方性層 26 を有する露光マスク 10 に光源 12 が照射した光 L が入射すると、図 5 に示すように、光 L が光学異方性層 26 によって回折されて、プラス 1 次光である円偏光 +Cp と、マイナス 1 次光である円偏光 -Cp とに分割される。

[0071] プラス 1 次光である円偏光 +Cp と、マイナス 1 次光である円偏光 -Cp とは、波長は同じで、円偏光の旋回方向が逆である。そのため、隣接する円偏光 +Cp と円偏光 -Cp とが干渉して、干渉パターン（干渉縞）を塗膜 14 に形成する。

その結果、塗膜 14 には、液晶回折素子である露光マスク 10 における光学異方性層 26 の液晶配向パターンと同じ配向パターンを有し、かつ、1 周期 Λ すなわち回折周期が約 $1/2$ の干渉パターンが形成される。この干渉パターンが露光されることで、塗膜 14 すなわち光配向層には、液晶回折素子である露光マスク 10 の液晶配向パターンに応じた配向パターンが形成される。

[0072] ここで、特許文献 1 等に表示される従来の露光方法では、図 16 に示すように、破線で示す 0 次光、すなわち、露光マスク 100 を、そのまま抜けてしまう直線偏光 Lp が、塗膜 104 に入射することが避けられない。このような 0 次光は、不要に塗膜 104 を露光するノイズとなるため、形成される配向パターンが乱れてしまう。

特に、光学異方性層の配向パターンが微細な場合、すなわち 1 周期 Λ が短

い場合には、0次光を抑制できず、ノイズによる配向パターンの乱れが大きくなる。すなわち、上述のように、1周期 Λ が短いほど、光学異方性層26による回折角度が大きくなる。そのため、1周期 Λ が短いほど、回折効率が低下して0次光が多くなり、その結果、ノイズによる配向パターンの乱れが大きくなる。

[0073] これに対して、本発明の露光方法では、液晶回折素子である露光マスク10を構成する光学異方性層26が、断面SEM画像において、暗部44が主面の垂線方向に対して傾斜する領域を有する。すなわち、本発明において、光学異方性層26は、上述のように、厚さ方向に向かって液晶化合物30が螺旋状に捩れ配向している。

光学異方性層26の断面SEM画像において、一方の主面から他方の主面に延在する明部42および暗部44を有し、厚さ方向において、暗部44が光学異方性層26の主面の垂線方向に対して傾斜している領域を有すると、入射した光Lの回折効率の低下を抑制できる。

従って、本発明の露光方法では、光学異方性層26の液晶配向パターンが、1周期 Λ が短い微細な液晶配向パターンであっても、0次光の発生を、大幅に抑制できる。

[0074] そのため、本発明の露光方法では、液晶回折素子である露光マスク10、すなわち、光学異方性層26が、1周期 Λ が短い微細な液晶配向パターンを有する場合であっても、ノイズとなる0次光による配向パターンの乱れを抑制できる。

その結果、本発明によれば、微細な配向パターンを形成する場合であっても、露光マスクを用いた簡便な方法で、ノイズとなる光に起因する乱れおよび歪み用の無い、綺麗な配向パターンを有する光配向層を形成できる。従って、本発明の露光方法で露光した光配向層を用いることにより、高い回折効率を有する液晶回折素子を得ることができる。

[0075] 本発明の露光方法において、液晶回折素子である露光マスク10を構成する光学異方性層26における厚さ方向への液晶化合物30の螺旋状の捩れ角

には、制限はない。すなわち、光学異方性層 26 における厚さ方向への液晶化合物 30 の捩れ角は、液晶配向パターンの 1 周期 Λ 、および、露光波長等に応じて、適宜、設定すればよい。

[0076] 上述のように、従来の露光マスクを用いる塗膜への配向パターンの形成では、配向パターンが微細になるほど、すなわち、配向パターンにおける 1 周期 Λ が短くなるほど、回折角が大きくなるため、回折効率が低下して、ノイズとなる 0 次光が多くなり、配向パターンの乱れが生じる。

これに対して、液晶回折素子である露光マスク 10 を構成する光学異方性層 26 が、断面 SEM 画像において、暗部 44 が主面の垂線方向に対して傾斜する領域を有する本発明では、1 周期 Λ が短い微細な液晶配向パターンであっても、回折効率の低下は少なく、すなわち、配向パターンの乱れは小さい。

この点を考慮すると、本発明の露光方法では、塗膜 14（光配向層）に形成する配向パターンが、1 周期 Λ の長さが $5\ \mu\text{m}$ 以下の領域を有するのが好ましい。すなわち、本発明の露光方法は、塗膜 14 への微細な配向パターンの形成に、より好適に用いられる。

塗膜 14（光配向層）に形成する配向パターンは、1 周期 Λ が $3\ \mu\text{m}$ 以下の領域を有するのがより好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以下の領域を有するのがさらに好ましい。

[0077] なお、塗膜 14 すなわち光配向層における 1 周期 Λ は、光学異方性層 26 と同様に、液晶化合物 30 の光学軸 30A に対応する配向軸が、一方向に沿って 180° 回転する長さが、配向パターンにおける 1 周期 Λ となる。

なお、光配向層の 1 周期 Λ は、一例として、光配向層に、同様に光学異方性層を形成し、この光学異方性層の 1 周期 Λ を測定することで、知見すればよい。

[0078] プラス 1 次光である円偏光 +C_p、および、マイナス 1 次光である円偏光 -C_p は、いずれも円偏光である。円偏光 +C_p および円偏光 -C_p は、いずれも、楕円率が 0.6 ~ 2 の円偏光であるのが好ましい。

円偏光＋C_pおよび円偏光－C_pの楕円率を0.6～2とすることにより、より乱れの無い綺麗な配向パターンを形成できる等の点で好ましい。

なお、円偏光＋C_pおよび円偏光－C_pの楕円率は、0.8～1.3がより好ましく、0.9～1.2がさらに好ましい。

[0079] さらに、円偏光＋C_pおよび円偏光－C_pは、好ましくは、上述のように、旋回方向が逆の円偏光である。

円偏光＋C_pと円偏光－C_pとを、旋回方向が逆の円偏光とすることにより、より乱れの無い綺麗な配向パターンを形成できる等の点で好ましい。

[0080] 露光マスク10の光学異方性層26は、図3に示すように、液晶化合物30に由来する光学軸30Aの方向が、一方向のみに沿って連続的に回転するものである。

本発明の露光方法において、液晶回折素子である露光マスク10（光学異方性層26）が有する液晶配向パターン、すなわち、塗膜14に形成する配向パターンは、これに制限はされず、各種の液晶配向パターンが利用可能である。

[0081] 一例として、図7の平面図に概念的に示すような液晶配向パターンを有する光学異方性層26を有する露光マスクが例示される。

この光学異方性層26は、液晶化合物に由来する光学軸の向きが、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、内側から外側に向かう放射状に有する。すなわち、図7に示す光学異方性層26の液晶配向パターンは、液晶化合物30に由来する光学軸の向きが連続的に回転しながら変化する一方向を内側から外側に向かう同心円状に有する、同心円状のパターンである。

以下、図7に示す、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、内側から外側に向かう放射状に有する液晶配向パターンを、単に『放射状の配向パターン』ともいう。

[0082] 光学異方性層26では、液晶化合物30の光学軸の向きは、光学異方性層26の中心から外側に向かう多数の方向、例えば、矢印A₁で示す方向、矢印

A₂で示す方向、矢印A₃で示す方向、矢印A₄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。

従って、光学異方性層26において、液晶化合物30の光学軸の回転方向は、全ての方向（一方向）で同じ方向である。図示例では、矢印A₁で示す方向、矢印A₂で示す方向、矢印A₃で示す方向、および、矢印A₄で示す方向の全ての方向で、液晶化合物30の光学軸の回転方向は、反時計回りである。

すなわち、矢印A₁と矢印A₄とを1本の直線と見なすと、この直線上では、光学異方性層26の中心で、液晶化合物30の光学軸の回転方向が逆転する。一例として、矢印A₁と矢印A₄とが成す直線が、図中右方向（矢印A₁方向）に向かうとする。この場合には、液晶化合物30の光学軸は、最初は、光学異方性層26の外方向から中心に向かって時計回りに回転し、光学異方性層26の中心で回転方向が逆転し、その後は、光学異方性層26の中心から外方向に向かって反時計回りに回転する。

[0083] このような液晶配向パターンの光学異方性層26を露光マスク10も、上述の例と同様、回折によって、プラス1次光である円偏光+C_pと、マイナス1次光である円偏光-C_pとを生成して、両者の干渉光によって塗膜14を露光する。

これにより、露光マスク10の光学異方性層26の液晶配向パターンと同じ、放射状に光学軸が連続的に回転して変化する配向パターンを有し、かつ、1周期 Λ すなわち回折周期が約 $1/2$ の配向パターンを、塗膜14に形成できる。

[0084] 図8に、光学異方性層26を形成するための配向層24（光配向層）となる塗膜を露光して、図7に示す、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に対応する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。

図8に示す露光装置80は、レーザ82を備えた光源84と、レーザ82からのレーザ光MをS偏光MSとP偏光MPとに分割する偏光ビームスプリッタ86と、P偏光MPの光路に配置されたミラー90AおよびS偏光MS

の光路に配置されたミラー 90B と、S 偏光 MS の光路に配置されたレンズ 92 と、偏光ビームスプリッタ 94 と、 $\lambda/4$ 板 96 とを有する。

[0085] 偏光ビームスプリッタ 86 で分割された P 偏光 MP は、ミラー 90A によって反射されて、偏光ビームスプリッタ 94 に入射する。他方、偏光ビームスプリッタ 86 で分割された S 偏光 MS は、ミラー 90B によって反射され、レンズ 92 によって集光されて偏光ビームスプリッタ 94 に入射する。

P 偏光 MP および S 偏光 MS は、偏光ビームスプリッタ 94 で合波されて、 $\lambda/4$ 板 96 によって偏光方向に応じた右円偏光および左円偏光となって、支持体 20 の上の配向層 24 に入射する。

ここで、右円偏光と左円偏光の干渉により、配向層 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。同心円の内側から外側に向かうにしたがい、左円偏光と右円偏光の交差角が変化するため、内側から外側に向かってピッチが変化する露光パターンが得られる。これにより、配向層 24 において、配向状態が周期的に変化する放射状（同心円状）の配向パターンが得られる。

[0086] この露光装置 80 において、液晶化合物 30 の光軸が一方向に沿って連続的に 180° 回転する液晶配向パターンの 1 周期 Λ は、レンズ 92 の屈折力、レンズ 92 の焦点距離、および、レンズ 92 と配向層 24 との距離等を変化させることで、制御できる。

また、レンズ 92 の屈折力（レンズ 92 の F ナンバー）を調節することによって、光軸が連続的に回転する一方向において、液晶配向パターンの 1 周期の長さを変更できる。

具体的には、平行光と干渉させる、レンズ 92 で広げる光の広がり角によって、光軸が連続的に回転する一方向において、液晶配向パターンの 1 周期の長さを変えることができる。より具体的には、レンズ 92 の屈折力を弱くすると、平行光に近づくため、液晶配向パターンの 1 周期の長さ Λ は、内側から外側に向かって緩やかに短くなる。逆に、レンズ 92 の屈折力を強めると、液晶配向パターンの 1 周期の長さ Λ は、内側から外側に向かって急に短

くなる。

[0087] このように、露光マスク 10 となる液晶回折素子を構成する光学異方性層 26 は、液晶配向パターンにおける 1 周期 Λ が、光学軸 30A が連続的に変化する一方向に沿って、変化する領域を有してもよい。この際には、この一方向に沿って、暗部 44 の角度（平均傾斜角）が、異なる領域を有する。

具体的には、1 周期 Λ が短いほど、主面に対する暗部 44 の角度が大きくなる。

液晶配向パターンにおける 1 周期 Λ は、漸次、変化するのが好ましい。従って、暗部 44 の角度も、漸次、変化するのが好ましい。

[0088] さらに、光学異方性層 26 が、液晶配向パターンにおける 1 周期 Λ が変化する領域を有する場合には、それに応じて、厚さ方向への液晶化合物 30 の螺旋状の捩れ角も、異なるのが好ましい。

具体的には、1 周期 Λ が短いほど、厚さ方向への液晶化合物 30 の捩れ角を大きくするのが好ましい。

[0089] 例えば、上述のように、図 8 に示す露光装置 80 によって形成される、図 7 に示す放射状の配向パターンでは、図 9 に概念的に示す光学異方性層 26a のように、中心から外方向に向かう一方向（矢印 A 方向）において、液晶配向パターンの 1 周期 Λ が、1 周期 Λ_1 、1 周期 Λ_2 、1 周期 $\Lambda_3 \dots$ と、漸次、短くなる。

上述のように、液晶配向パターンの 1 周期 Λ が短いほど、光の回折角度が大きくなり、その分、回折効率が低下し、0 次光を抑制できなくなる。

一方で、暗部 44 が主面の垂線方向に対して傾斜する領域を有する光学異方性層、すなわち、液晶化合物 30 が、厚さ方向に螺旋状に捩れ配向されている光学異方性層は、上述のように、1 周期 Λ が短くても、回折効率の低下を抑制でき、0 次光の発生を抑制できる。この回折効率の低下抑制効果は、厚さ方向への液晶化合物 30 の捩れ角が大きいほど高く、20 度～160 度（絶対値）が好ましい。

[0090] 従って、図 9 に示す光学異方性層 26a のように、一方向（矢印 A 方向）

に向かって、液晶配向パターンの1周期 Λ が、漸次、短くなる場合には、1周期 Λ に応じて、厚さ方向への液晶化合物30のねじれ角も、一方向に向かって、漸次、大きくするのが好ましい。

これにより、液晶配向パターンの1周期 Λ の長さによらず、好適に回折効率の低下、すなわち、0次光の発生を抑制して、塗膜14すなわち光配向層に、乱れおよび歪み等の無い、綺麗な配向パターンを形成できる。

[0091] このように、上述のような光学異方性層26が、面内方向において、液晶配向パターンの1周期 Λ が異なる領域を有し、かつ、厚さ方向の液晶化合物のねじれ角の大きさが異なる領域を有し、かつ、液晶配向パターンの1周期 Λ が短い領域ほど厚さ方向のねじれ角が大きくなる構成の場合には、一方向に沿って厚さ方向に切断した断面を走査型電子顕微鏡で観察した画像において、液晶配向パターンの1周期 Λ の長さが短くなるにしたがって、主面の垂線方向に対する暗部の角度が大きくなるものとして観察される。

[0092] 面方向に、液晶化合物30の厚さ方向のねじれ角が異なる構成は、液晶組成物に光反応型キラル剤を添加して、配向層上に液晶組成物を塗布した後に、領域毎に異なる照射量の光を照射して、領域毎に光反応型キラル剤のHTP（螺旋誘起力）を異ならせることで、形成することができる。

[0093] 具体的には、光学異方性層において、厚さ方向のねじれ角が面内の領域毎に異なる構成は、光の照射によって、戻り異性化、二量化、ならびに、異性化および二量化等を生じて、HTPが変化するキラル剤を用い、光学異方性層を形成する液晶組成物の硬化前、または、液晶組成物の硬化時、キラル剤のHTPを変化させる波長の光を、領域毎に照射量を変えて照射することで形成できる。

例えば、光の照射によってHTPが小さくなるキラル剤を用いることにより、光の照射によってキラル剤のHTPが低下する。ここで、領域毎に光の照射量を変えることで、例えば、照射量が多い領域では、HTPが大きく低下し、螺旋の誘起が小さくなるのでねじれ構造のねじれ角が小さくなる。一方、照射量が少ない領域では、HTPの低下が小さいため、ねじれ構造のね

じれ角は大きくなる。

[0094] 領域毎に光の照射量を変える方法には特に限定はなく、グラデーションマスクを介して光を照射する方法、領域毎に照射時間を変える方法、および、領域毎に照射強度を変える方法等が利用可能である。

なお、グラデーションマスクとは、照射する光に対する透過率が面内で変化しているマスクである。

[0095] 一光反応型キラル剤一

光反応型キラル剤は、例えば、下記一般式（I）で表される化合物からなり、液晶化合物の配向構造を制御し得ると共に、光の照射により液晶化合物の螺旋ピッチ、即ち螺旋構造の捻れ力（HTP：ヘリカルツイスティングパワー）を変化させることができる特質を有する。即ち、液晶化合物、好ましくはネマチック液晶化合物に誘起する螺旋構造の捻れ力の変化を光照射（紫外線～可視光線～赤外線）によって起こさせる化合物であり、必要な部位（分子構造単位）として、カイラル部位（キラル部位）と光の照射によって構造変化を生じる部位とを有する。しかも、下記一般式（I）で表される光反応型キラル剤は、特に液晶分子のHTPを大きく変化させることができる。

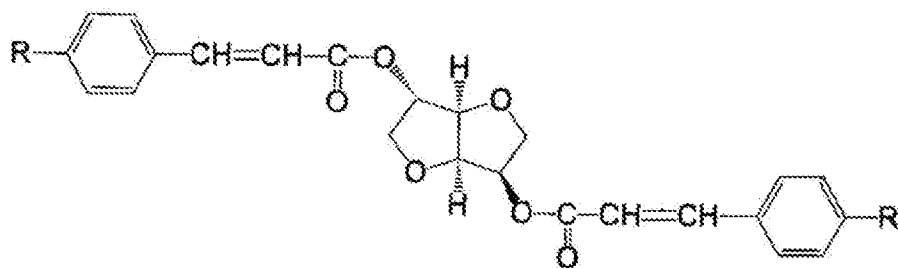
[0096] 尚、前述のHTPは、液晶の螺旋構造の捻れ力、即ち、 $HTP = 1 / (\text{ピッチ} \times \text{キラル剤濃度} [\text{質量分率}])$ を表し、例えば、ある温度での液晶分子の螺旋ピッチ（螺旋構造の1周期； μm ）を測定し、この値をキラル剤（キラル剤）の濃度から換算 [μm^{-1}] して求めることができる。光反応型キラル剤により光の照度により選択反射色を形成する場合、前述のHTPの変化率（＝照射前のHTP／照射後のHTP）としては、照射後にHTPがより小さくなる場合には1.5以上が好ましく、更に2.5以上がより好ましく、照射後にHTPがより大きくなる場合には0.7以下が好ましく、更に0.4以下がより好ましい。

[0097] 次に、一般式（I）で表される化合物について説明する。

一般式（I）

[0098]

[化1]



[0099] 前述の式中、Rは、水素原子、炭素数1～15のアルコキシ基、総炭素数3～15のアクリロイルオキシアルキルオキシ基、総炭素数4～15のメタクリロイルオキシアルキルオキシ基を表す。

前述の炭素数1～15のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基等が挙げられ、中でも、炭素数1～12のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～8のアルコキシ基が特に好ましい。

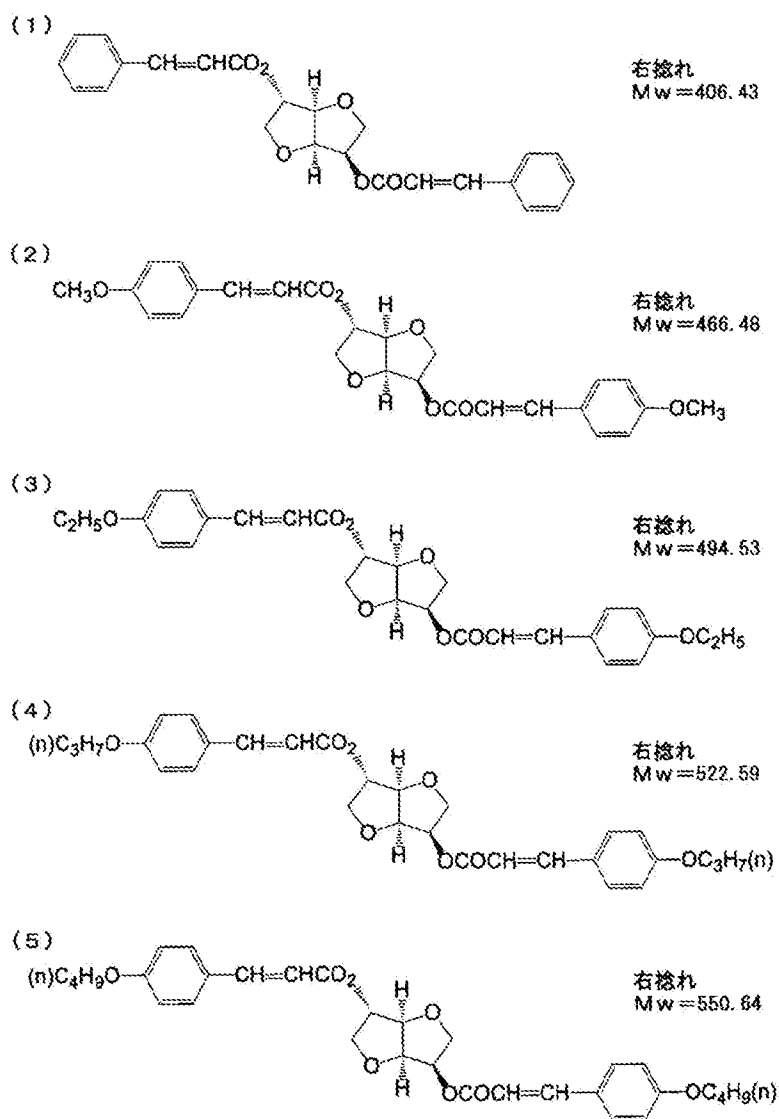
[0100] 前述の総炭素数3～15のアクリロイルオキシアルキルオキシ基としては、例えば、アクリロイルオキシエチルオキシ基、アクリロイルオキシブチルオキシ基、アクリロイルオキシデシルオキシ基等が挙げられ、中でも、炭素数5～13のアクリロイルオキシアルキルオキシ基が好ましく、炭素数5～11のアクリロイルオキシアルキルオキシ基が特に好ましい。

[0101] 前述の総炭素数4～15のメタクリロイルオキシアルキルオキシ基としては、例えば、メタクリロイルオキシエチルオキシ基、メタクリロイルオキシブチルオキシ基、メタクリロイルオキシデシルオキシ基等が挙げられ、中でも、炭素数6～14のメタクリロイルオキシアルキルオキシ基が好ましく、炭素数6～12のメタクリロイルオキシアルキルオキシ基が特に好ましい。

[0102] 前述の一般式(1)で表される光反応型キラル剤の分子量としては、300以上が好ましい。また、後述する液晶化合物との溶解性の高いものが好ましく、その溶解度パラメータSP値が、液晶化合物に近似するものがより好ましい。

[0103] 以下、前述の一般式（１）で表される化合物の具体例（例示化合物（１）～（１５））を示すが、本発明においてはこれらに制限されるものではない。

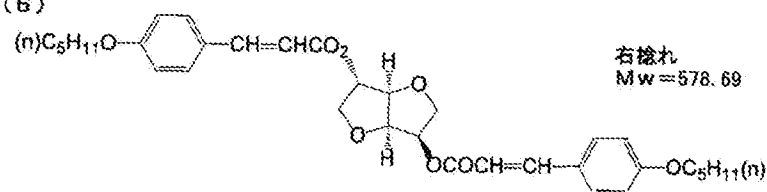
[0104] [化2]



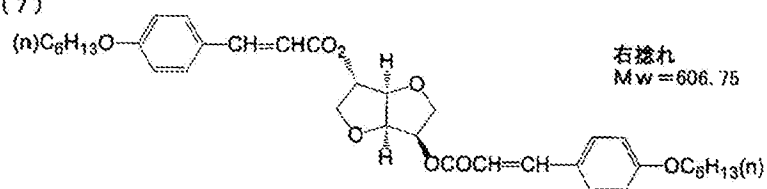
[0105]

[化3]

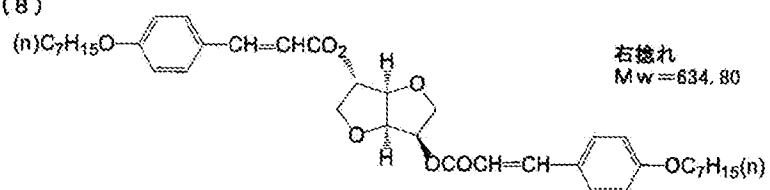
(6)



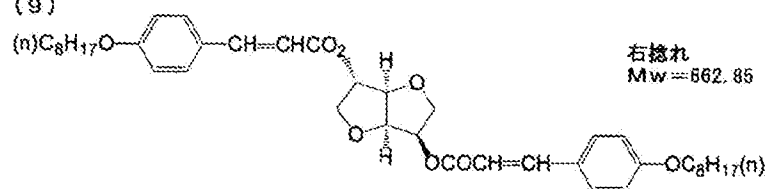
(7)



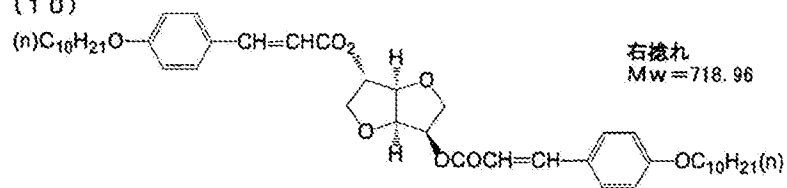
(8)



(9)



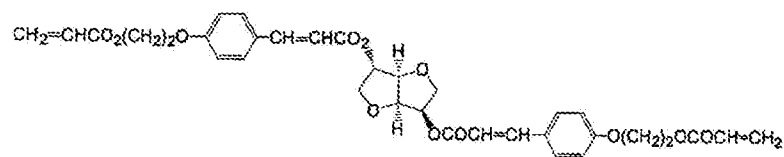
(10)



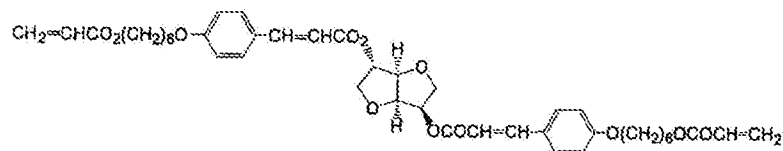
[0106]

[化4]

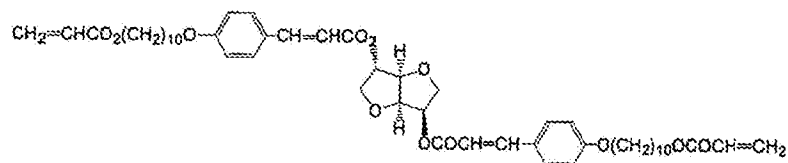
(11)



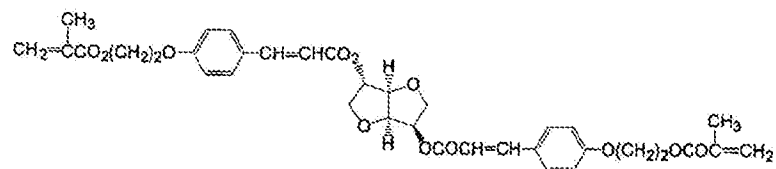
(12)



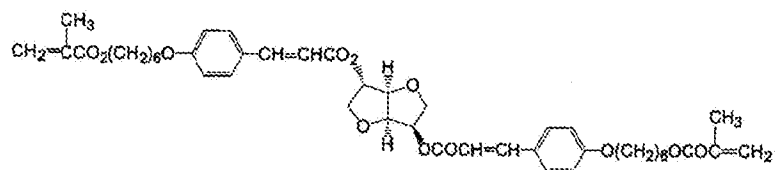
(13)



(14)



(15)

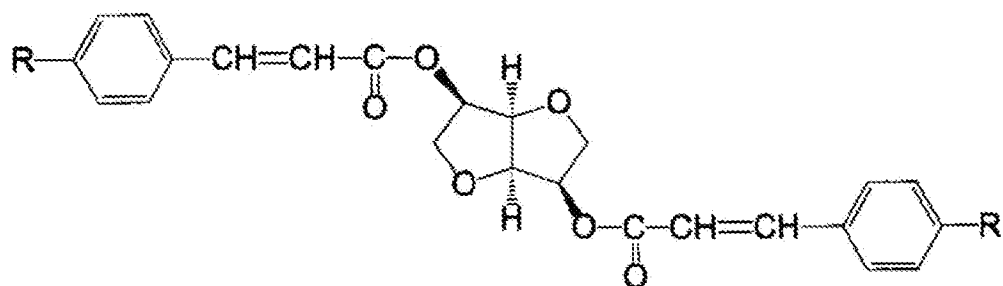


[0107] 本発明において、光反応型キラル剤としては、例えば、下記一般式 (II) で表される光反応型光学活性化合物も用いられる。

[0108] 一般式 (II)

[0109]

[化5]



[0110] 前述の式中、Rは、水素原子、炭素数1～15のアルコキシ基、総炭素数3～15のアクリロイルオキシアルキルオキシ基、総炭素数4～15のメタクリロイルオキシアルキルオキシ基を表す。

前述の炭素数1～15のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等が挙げられ、中でも、炭素数1～10のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～8のアルコキシ基が特に好ましい。

[0111] 前述の総炭素数3～15のアクリロイルオキシアルキルオキシ基としては、例えば、アクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシエチルオキシ基、アクリロイルオキシプロピルオキシ基、アクリロイルオキシヘキシルオキシ基、アクリロイルオキシブチルオキシ基、アクリロイルオキシデシルオキシ基等が挙げられ、中でも、炭素数3～13のアクリロイルオキシアルキルオキシ基が好ましく、炭素数3～11のアクリロイルオキシアルキルオキシ基が特に好ましい。

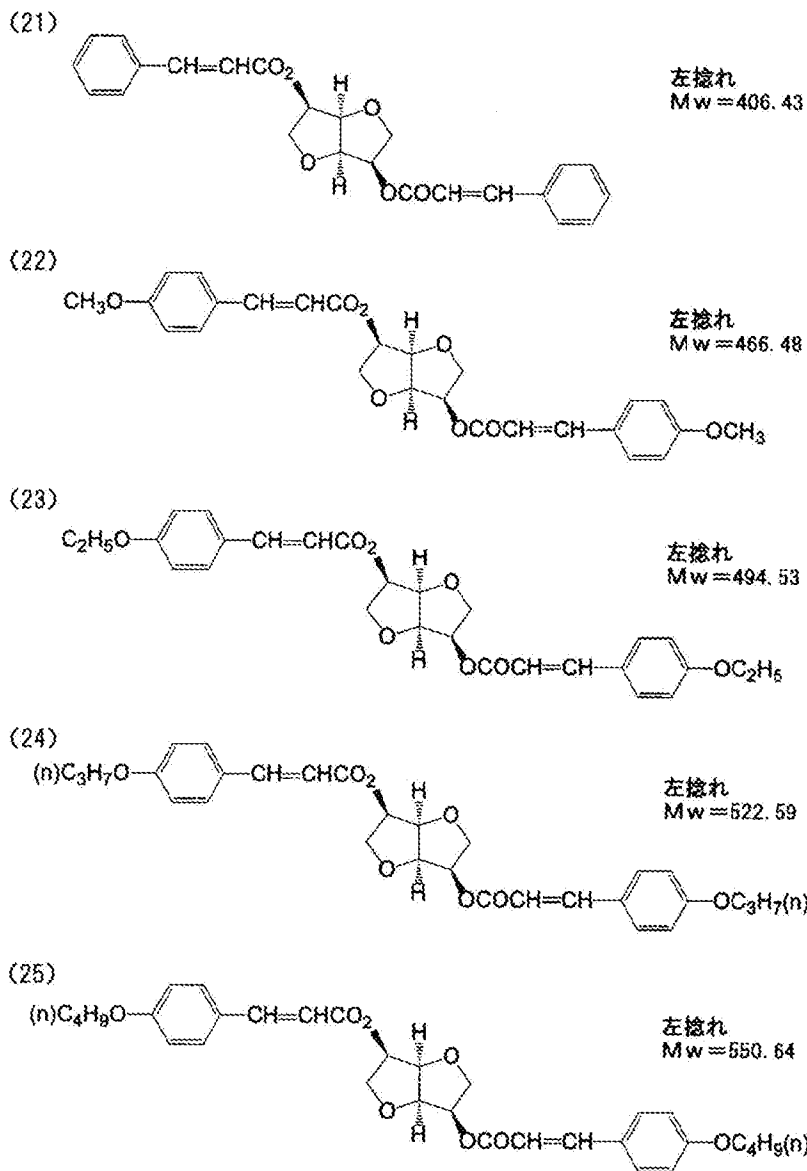
[0112] 前述の総炭素数4～15のメタクリロイルオキシアルキルオキシ基としては、例えば、メタクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシエチルオキシ基、メタクリロイルオキシヘキシルオキシ基等が挙げられ、中でも、炭素数4～14のメタクリロイルオキシアルキルオキシ基が好ましく、炭素数4～12のメタクリロイルオキシアルキルオキシ基が特に好ましい。

[0113] 前述の一般式(II)で表される光反応型光学活性化合物の分子量としては、300以上が好ましい。また、後述する液晶化合物との溶解性の高いもの

が好ましく、その溶解度パラメータ $S P$ 値が、液晶化合物に近似するものがより好ましい。

[0114] 以下、前述の一般式 (II) で表される光反応型光学活性化合物の具体例（例示化合物 (21) ~ (32)）を示すが、本発明においてはこれらに制限されるものではない。

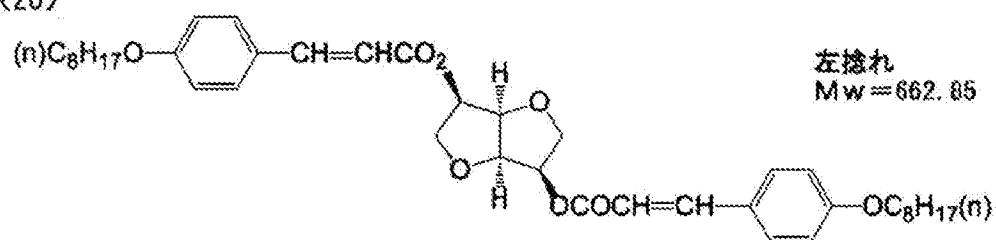
[0115] [化6]



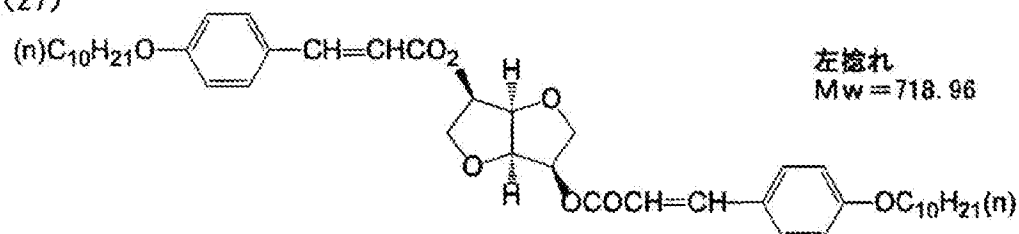
[0116]

[化7]

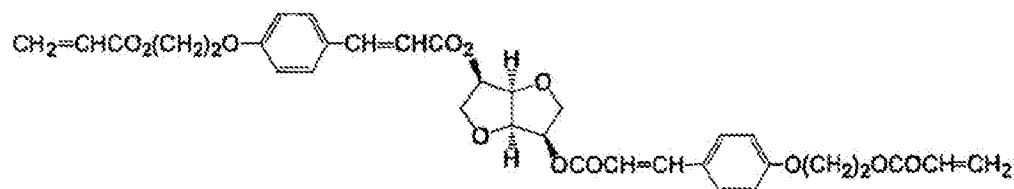
(26)



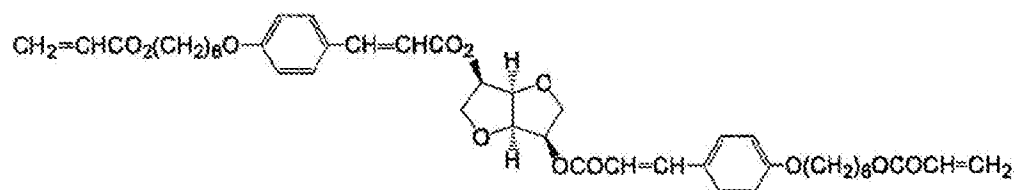
(27)



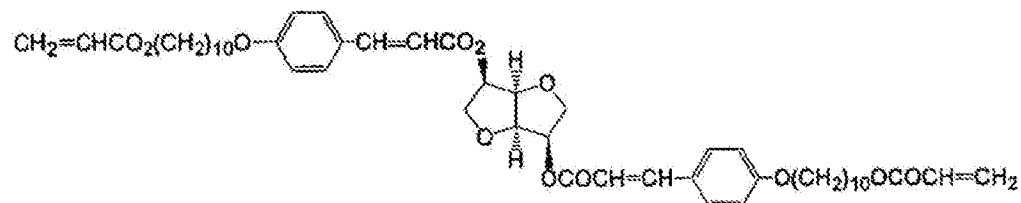
(28)



(29)



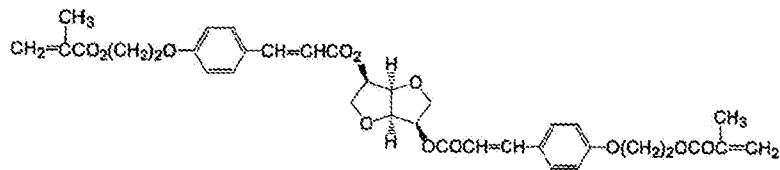
(30)



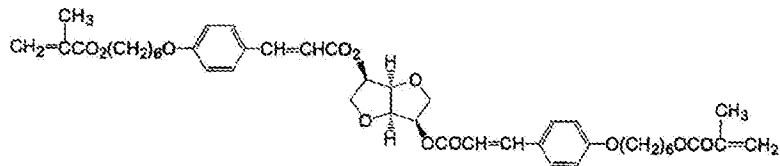
[0117]

[化8]

(31)



(32)



[0118] また、光反応型キラル剤は、捻れ力の温度依存性が大きいカイラル化合物など、光反応性のないキラル剤と併用することもできる。前述の光反応性のない公知のキラル剤としては、例えば、特開2000-44451号、特表平10-509726号、WO98/00428、特表2000-506873号、特表平9-506088号、Liquid Crystals (1996、21、327)、Liquid Crystals (1998、24、219) 等に記載のキラル剤が挙げられる。

[0119] 露光マスク10となる液晶回折素子を構成する、断面SEM画像において、主面の垂線方向に対して暗部44が傾斜する光学異方性層は、断面SEM画像において、一方の主面から他方の主面に延在する明部および暗部が観察され、暗部が1つ以上あるいは2つ以上の角度の変曲点を有するのが好ましい。

[0120] このような光学異方性層の一例を図10に示す。なお、図10では、明部42および暗部44を、光学異方性層26bの断面に重ねて示している。

図10に示す光学異方性層26bは、断面SEM画像において、暗部44は、角度が変化する変曲点を、2か所、有する。すなわち、光学異方性層26は、暗部44の変曲点に応じて、厚さ方向に、領域27a、領域27bおよび領域27cの、3つの領域を有することもできる。

[0121] 光学異方性層26bは、厚さ方向のどの位置においても、面内方向におい

て、液晶化合物 30 に由来する光学軸が、図中左方向に向かって、時計回りに回転する液晶配向パターンを有する。また、液晶配向パターンの 1 周期は、厚さ方向に一定である。

[0122] また、図 10 に示すように、液晶化合物 30 は、厚さ方向の下側の領域 27c では、厚さ方向に図中上側から下側に向かって時計回り（右回り）に螺旋状に捩じれるように、捩じれ配向されている。

厚さ方向の真ん中の領域 27b では、液晶化合物 30 は、厚さ方向に捩じれておらず、厚さ方向に積み重ねられた液晶化合物 30 は、光学軸が同じ方向を向いている。すなわち、面内方向の同じ位置に存在する液晶化合物 30 は、光学軸が同じ方向を向いている。

厚さ方向の上側の領域 27a では、液晶化合物 30 は、厚さ方向に図中上側から下側に向かって反時計回り（左回り）に螺旋状に捩じれるように捩じれ配向されている。

すなわち、図 8 に示す光学異方性層 26 は、領域 27a、領域 27b、および、領域 27c における液晶化合物 30 の厚さ方向の捩じれの状態がそれぞれ異なっている。

[0123] 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において、光学異方性層の断面 SEM 画像における明部および暗部は、同じ向きの液晶化合物を結ぶように観察される。

一例として、図 10 では、光学軸が紙面に直交する方向を向いている液晶化合物 30 を結ぶように暗部 44 が観察されることを示している。

厚さ方向の一番下の領域 27c では、暗部 44 は、図中左上方に向かうように傾斜している。真ん中の領域 27b では、暗部 44 は厚さ方向に延在している。一番上の領域 27a では、暗部 44 は、図中右上方に向かうように傾斜している。

すなわち、図 10 に示す光学異方性層 26 は、暗部 44 の角度が変わる、角度の変曲点を 2 つ有している。また、一番上の領域 27a では、暗部 44

は右上方に向かうように傾斜しており、一番下の領域 27b では、暗部 44 は左上方に向かうように傾斜している。すなわち、領域 27a と領域 27c とでは、暗部 44 の傾斜方向が異なる。

[0124] さらに、図 10 に示す光学異方性層 26b は、暗部 44 は、傾斜方向が逆方向に折り返される変曲点を 1 か所、有している。

具体的には、光学異方性層 26b の暗部 44 は、領域 27a における傾斜方向と、領域 27b における傾斜方向とが逆方向である。そのため、領域 27a および領域 27b の界面に位置する変曲点が、傾斜方向が逆方向に折り返される変曲点である。すなわち、光学異方性層 26b は、傾斜方向が逆方向に折り返される変曲点を、1 か所、有している。

[0125] また、光学異方性層 26b は、領域 27a および領域 27c は、一例として厚さが等しく、かつ、上述のように、液晶化合物 30 の厚さ方向の捩じれの状態がそれぞれ異なっている。そのため、図 10 に示すように、断面 SEM 画像における明部 42 および暗部 44 は、略 C 字状をなしている。

従って、光学異方性層 26b は、暗部 44 の形状が厚さ方向の中心線に対して、対称である。

[0126] 本発明の液晶回折素子は、このような光学異方性層 26b、すなわち、断面 SEM 画像において、一方の表面から他方の表面まで延在する明部 42 および暗部 44 を有し、暗部 44 が、1 つ以上あるいは 2 つ以上の角度の変曲点を有することにより、回折効率の波長依存性を小さくして、波長によらず、同様の回折効率で光を回折できる。

[0127] なお、図 10 に示す例では、暗部 44 が、2 つの角度の変曲点を有する構成としたがこれに限定はされず、暗部 44 が 1 つの角度の変曲点を有する構成であってもよいし、3 つ以上の角度の変曲点を有する構成であってもよい。

例えば、光学異方性層の暗部 44 が 1 つの角度の変曲点を有する構成の場合には、例えば、図 11 に示すように、図 10 における領域 27a と領域 27c とからなるものであってもよいし、領域 27a と領域 27b とからなる

構成であってもよいし、領域 27b と領域 27c とからなる構成であってもよい。あるいは、例えば、光学異方性層の暗部 44 が 3 つの角度の変曲点を有する構成の場合には、図 10 に示す領域 27a と領域 27c とを交互に 2 つずつ有する構成とすればよい。

[0128] 図 10 に示すような構成は、光学異方性層が、図 7 に示す放射状の配向パターンを有する場合でも、利用可能である。

[0129] このような光学異方性層の例を図 12 に概念的に示す。

図 12 に示す光学異方性層 26c は、液晶配向パターンが液晶化合物 30 の光学軸の向きが連続的に回転しながら変化する一方向を、光学異方性層 26 の中心から放射状に有し、かつ、各方向において、中心から外側に向かうにしたがって、液晶配向パターンの 1 周期 Λ が漸次、短くなる構成を有する。

[0130] また、光学異方性層 26c は、断面 SEM 画像において、一方の表面から他方の表面に延在する明部 42 および暗部 44 の縞模様を有し、各暗部 44 はそれぞれ 2 つの変曲点を有している。また、いずれの暗部 44 においても、図中上側の領域における傾斜方向と、図中下側の領域における傾斜方向とが互いに逆である。すなわち、各暗部 44 は、傾斜方向が異なる領域を有している。

具体的には、図 12 に示す光学異方性層 26c は、面方向の中心より右側の部分では、図中上側の領域では、暗部 44 は、右方向に傾斜しており、図中下側の領域では、暗部 44 は、左方向に傾斜している。一方、光学異方性層 26c の中心より左側の部分では、図中上側の領域では、暗部 44 は、左方向に傾斜しており、図中下側の領域では、暗部 44 は、右方向に傾斜している。

[0131] また、光学異方性層 26c は、各暗部 44 の一方の表面との接点と他方の表面との接点とを結んだ線が光学異方性層 26c の主面の垂線となす角度を角度とすると、暗部 44 の角度は、液晶化合物 30 の光学軸の向きが連続的に回転しながら変化する一方向（矢印 A_1 、 A_2 、 A_3 等）に沿って漸次変化して

いる。具体的には、図12に示す例では、中心付近における暗部44の角度は略0°であり、中心から外側に向かうにしたがって、角度が漸次大きくなっている。すなわち、図示例の光学異方性層26cは、液晶配向パターンの1周期Λが漸次、短くなるにしたがって、暗部44の角度が漸次、大きくなっている。

なお、本発明において、暗部の角度が漸次変化するとは、角度が連続的に変化するもの、および、角度が段階的に変化するものを意図している。

[0132] このような光学異方性層26cは、厚さ方向に3つの領域(27a、27b、27c)を有しており、それぞれの領域で、面方向の同じ位置における暗部44の傾斜角度が異なっている、ということもできる。

[0133] ここで、図12に示す光学異方性層26cの放射状の中心部分(図12のAで示す領域部分)における断面SEM画像は、図10に示すような図となる。

図13に示すように、中心部分において、液晶化合物30は、厚さ方向の下側の領域27cでは、厚さ方向に図中上側から下側に向かって時計回り(右回り)に振じれるように配向されている。

一方、厚さ方向の真ん中の領域27bでは、液晶化合物30は、厚さ方向に振じれておらず、厚さ方向に積み重ねられた液晶化合物30は、光学軸が同じ方向を向いている。すなわち、面方向の同じ位置に存在する液晶化合物30は、光学軸が同じ方向を向いている。

また、厚さ方向の上側の領域27aでは、液晶化合物30は、厚さ方向に図中上側から下側に向かって反時計回り(左回り)に振じれるように配向されている。

[0134] 光学異方性層26cの放射状の中心部分において、領域27a、領域27b、および、領域27cにおける液晶化合物30の厚さ方向の振じれの状態がそれぞれ異なっているため、図10に示すように、SEM画像における明部42および暗部44は、略C字状をなしている。

[0135] また、図10に示す例では、領域27aの厚さと領域27cの厚さとが略

同じであり、かつ、領域 27 a における液晶化合物 30 の厚さ方向の捩じれ角と、領域 27 c における液晶化合物 30 の厚さ方向の捩じれ角とが略同じである。従って、領域 27 a の暗部 44 と領域 27 c の暗部 44 とは、傾斜方向が逆で、傾斜角度が同じである。領域 27 b では、液晶化合物 30 は厚さ方向に捩じれていないため、暗部 44 は傾斜していない。従って、光学異方性層 26 の中心部分における暗部 44 の角度は、略 0° となる。

[0136] すなわち、光学異方性層 26 c は、放射状の中心部分の断面においては、光学異方性層 26 c の厚さ方向の中心線に対して、明部 42 および暗部 44 の形状が対称である、ということができる。

[0137] 一方、図 12 に示す光学異方性層 26 c の放射状の端部（外側部分、図 12 の B で示す領域部分）における断面 SEM 画像は、図 13 に示すような図となる。

[0138] 図 13 に示す外側部分においては、液晶化合物 30 は、厚さ方向の下側の領域 27 c では、厚さ方向に図中上側から下側に向かって時計回り（右回り）に捩じれるように配向されている。領域 27 c の外側部分では、中心部分に比べて厚さ方向の捩じれ角が大きくなっている。

また、厚さ方向の真ん中の領域 27 b でも、液晶化合物 30 は、厚さ方向に図中上側から下側に向かって時計回り（右回り）に捩じれるように配向されている。

また、領域 27 c における厚さ方向の捩じれ角と領域 27 b における厚さ方向の捩じれ角とは異なっている。従って、領域 27 c の暗部 44 と、領域 27 b の暗部 44 とは、傾斜方向は同じであるが、傾斜角度が異なっている。

[0139] 一方、厚さ方向の上側の領域 27 a では、液晶化合物 30 は、厚さ方向に図中上側から下側に向かって反時計回り（左回り）に捩じれるように配向されている。従って、領域 27 a の暗部 44 は、領域 27 c および領域 27 b とは逆方向に傾斜する。また、領域 27 a の外側部分では、中心部分に比べて厚さ方向の捩じれ角が小さくなっている。そのため、領域 27 a における

暗部 4 4 の傾斜角度の絶対値は、領域 2 7 c における暗部 4 4 の傾斜角度の絶対値よりも小さい。

[0140] 従って、光学異方性層 2 6 c の外側部分における暗部 4 4 の角度は、 0° ではない、或る値となる。

[0141] すなわち、光学異方性層 2 6 c は、放射状の端部の断面において光学異方性層 2 6 c の厚さ方向の中心線に対して、明部 4 2 および暗部 4 4 の形状が非対称である、ということができる。

[0142] 図 1 2 に示す例では、光学異方性層 2 6 c の領域 2 7 a、領域 2 7 b および領域 2 7 c は、中心から外側に向かうにしたがって、液晶配向パターンの 1 周期 Λ が漸次、短くなる構成を有している。また、領域 2 7 c では、厚さ方向の右回りの捩じれが、中心から外側に向かうにしたがって大きくなり、領域 2 7 b では、厚さ方向の右回りの捩じれが、中心から外側に向かうにしたがって大きくなり、領域 2 7 a では、厚さ方向の左回りの捩じれが、中心から外側に向かうにしたがって小さくなる。

これは、各領域において、中心における厚さ方向の捩じれに対して、外側に向かうにしたがって、右回りの捩じれを付与したものということができる。このような構成により、光学異方性層 2 6 c は、図 1 2 に示すように、放射状の中心部分の断面において光学異方性層 2 6 c の厚さ方向の中心線に対して、明部 4 2 および暗部 4 4 の形状が対称であり、放射状の端部の断面において光学異方性層 2 6 c の厚さ方向の中心線に対して、明部 4 2 および暗部 4 4 の形状が非対称である構成となる。

[0143] 光学異方性層がこのような構成を有することで、回折角度が大きくなる領域においても回折効率の低下を抑制することができる。これにより、回折角度によらず回折効率が高く、透過した光の光量が均一になる液晶回折素子とすることができ、また、回折効率の波長依存性を小さくして、波長によらず、同様の回折効率で光を回折できる。

[0144] ここで、図 1 2 に示す例では、光学異方性層 2 6 c は、各暗部 4 4 の傾斜角度が変化する変曲点を 2 つ有する構成としたがこれに限定はされず、各暗

部44は、1つの変曲点を有する構成であってもよいし、3つ以上の変曲点を有する構成としてもよい。

[0145] また、図12に示す例では、光学異方性層26cは、放射状の中心部分の断面において光学異方性層26cの厚さ方向の中心線に対して、明部42および暗部44の形状が対称であり、放射状の端部の断面において光学異方性層26cの厚さ方向の中心線に対して、明部42および暗部44の形状が非対称である。すなわち、この光学異方性層26cは、面方向において、厚さ方向の中心線に対して、明部と暗部の形状が対称な領域と、非対称な領域とが混在する。

しかしながら、本発明は、これに制限はされず、光学異方性層が、面方向の全域で、厚さ方向の中心線に対して非対称であってもよい。

[0146] 上述した露光マスク10は、液晶化合物30に由来する光学軸30Aの向きが、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、かつ、断面SEM画像において、暗部44が主面の垂線方向に対して傾斜する光学異方性層を有する、液晶回折素子である。

しかしながら、本発明の露光方法において、露光マスクは、液晶回折素子を用いるものに制限はされない。すなわち、本発明の露光方法では、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変化する配向パターンを有し、かつ、断面SEM画像において、暗部44が主面の垂線方向に対して傾斜する光学異方性層を有するものであれば、公知の各種の部材が露光マスクとして利用可能である。

一例として、メタサーフェス等が例示される。

[0147] 上述のように、本発明の露光方法は、基板16の上に形成した、光配向性材料を含む感光性の塗膜14を、例えば、液晶回折素子である光学異方性層26を有する露光マスク10を用いて露光する。本発明の露光方法は、これにより、露光マスク10すなわち光学異方性層26が有する液晶配向パターンを、配向パターンとして塗膜14に露光して、基板16の上に光配向層を形成する。

このようにして作製した光配向層に、例えば、上述した光学異方性層 2 6 等と同様にして、液晶組成物を用いて光学異方性層を形成することにより、透過型の液晶回折素子を製造できる。

あるいは、液晶組成物にキラル剤を添加して、光配向層に液晶組成物を塗布した後、加熱して液晶化合物を厚さ方向に螺旋状に旋回して配向することにより、特定の波長域の特定の円偏光を選択的に反射するコレステリック液晶層を形成して、反射型の液晶回折素子を製造できる。

[0148] 以上、本発明の光配向層の露光方法について詳細に説明したが、本発明は上述の例に制限はされず、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、各種の改良および変更等を行ってもよいのは、もちろんである。

実施例

[0149] 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。

[0150] [比較例 1]

＜露光マスクの作製＞

(支持体)

支持体として、ガラス基板を用意した。

[0151] (塗膜の形成)

支持体上に、下記の配向層形成用塗布液をスピンコートで塗布した。この配向層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、配向層形成用塗布液の塗膜を形成した。

[0152] 配向層形成用塗布液

光配向用素材 A

1.00 質量部

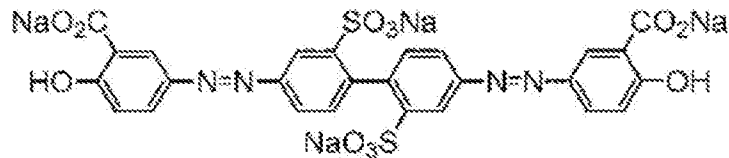
水

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

[0153] ー光配向用素材 A ー

[化9]



[0154] (塗膜の露光 (配向層の形成))

図8に示す露光装置を用いて塗膜を露光して、図7に示すような放射状の配向パターンを有する配向層P-1を形成した。

露光装置において、レーザとして波長(325nm)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1000mJ/cm²とした。なお、図8に示す露光装置を用いることによって、配向パターンの1周期が、中心から外方向に向かって、漸次、短くなるようにした。

[0155] (光学異方性層の形成)

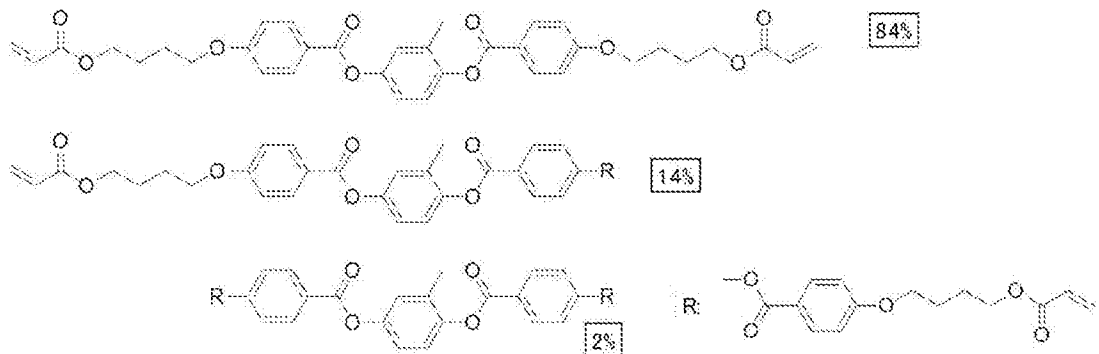
第1の光学異方性層を形成する液晶組成物として、下記の組成物A-1を調製した。

組成物A-1

液晶化合物L-1	100.00質量部
重合開始剤 (BASF社製、Irgacure OXE01)	1.00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	1050.00質量部

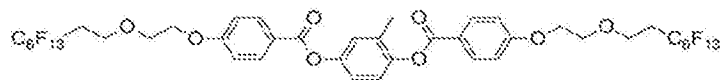
[0156] 液晶化合物L-1

[化10]



[0157] レベリング剤 T-1

[化11]



[0158] 光学異方性層は、組成物 A-1 を配向層 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、先ず配向層の上に 1 層目の組成物 A-1 を塗布、加熱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、光学異方性層の総厚が厚くなった場合でも配向層の配向方向が光学異方性層の下面から上面にわたって反映される。

[0159] 先ず 1 層目は、配向層 P-1 上に下記の組成物 A-1 を塗布して、塗膜をホットプレート上で 80℃ に加熱し、その後、窒素雰囲気下で高圧水銀灯を用いて波長 365 nm の紫外線を 300 mJ/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。

[0160] 2 層目以降は、この液晶固定化層に重ね塗りして、上記と同じ条件で加熱後に紫外線硬化を行って液晶固定化層を作製した。このようにして、総厚が所望の膜厚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、露光マスクとなる液晶回折素子を作製した。

[0161] なお、組成物 A-1 の硬化層の複素屈折率 Δn は、組成物 A-1 を別途に用意したリターデーション測定用の配向層付き支持体上に塗布し、液晶化合

物のダイレクタが基材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）のリターデーション値および膜厚を測定して求めた。リターデーション値を膜厚で除算することにより Δn を算出できる。リターデーション値はAxometrix社のAxoscanを用いて目的の波長で測定し、膜厚はSEMを用いて測定した。

[0162] 光学異方性層は、最終的に液晶の $\Delta n_{365} \times$ 厚さ（Re（365））が183 nmになり、かつ、図7に示すような放射状（同心円状）の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、液晶化合物の光学軸が 180° 回転する1周期は、中心から約3 mmの距離での1周期が $20 \mu\text{m}$ 、中心から25 mmの距離での1周期が $2 \mu\text{m}$ であり、外方向に向かって1周期が短くなる液晶配向パターンであった。また、光学異方性層の厚さ方向のねじれ角は $\sim 0^\circ$ であった。

以下、特に記載が無い場合には、『 $\Delta n_{365} \times d$ 』等の測定は、同様に行った。

また、SEMで観察した光学異方性層の断面においては、暗部は光学異方性層の主面の垂線方向と平行であった。

[0163] <液晶回折素子の作製>

（塗膜の形成）

上述した露光マスク（液晶回折素子）の作製と同様にして、ガラス基板上に配向層形成用塗布液の塗膜を形成した。

[0164] （塗膜の露光（光配向層の形成））

図1に示す露光装置を用いて、上記作製した露光マスク越しに塗膜を露光して、同心円状の配向パターンを有する光配向層PA-1を形成した。

露光装置は、波長（365 nm）の平行光を射出する、プロキシミティ露光装置を用いた。露光量を $1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ とした。なお、露光マスクへは直線偏光（楕円率0.1未満）を入射した。

[0165] （光学異方性層の形成）

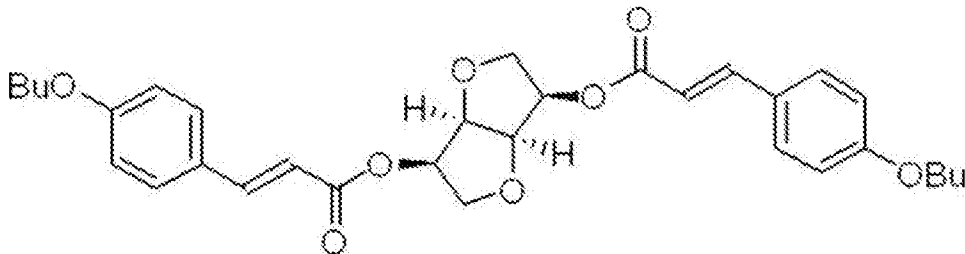
第1の光学異方性層を形成する液晶組成物として、下記の組成物B-1を調製した。

組成物B-1

液晶化合物L-1	100.00質量部
カイラル剤C-1	0.32質量部
重合開始剤（BASF社製、Irgacure OXE01）	1.00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	1050.00質量部

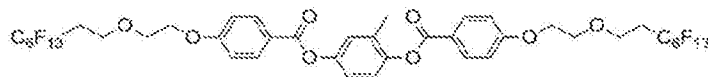
[0166] カイラル剤C-1

[化12]



[0167] レベリング剤T-1

[化13]



[0168] 第1の光学異方性層は、組成物B-1を光配向層PA-1上に多層塗布することにより形成した。多層塗布とは、先ず配向層の上に1層目の組成物B-1を塗布、加熱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、光学異方性層の総厚が厚くなった場合でも配向層の配向方向が光学異方性層の下面から上面にわたって反映される。

[0169] 先ず1層目は、光配向層PA-1上に下記の組成物B-1を塗布して、塗膜をホットプレート上で80℃に加熱し、その後、窒素雰囲気下で高圧水銀灯を用いて波長365nmの紫外線を300mJ/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。

[0170] 2層目以降は、この液晶固定化層に重ね塗りして、上記と同じ条件で加熱後に紫外線硬化を行って液晶固定化層を作製した。このようにして、総厚が所望の膜厚になるまで重ね塗りを繰り返し、第1の光学異方性層を形成して、液晶回折素子を作製した。

[0171] なお、組成物B-1の硬化層の複素屈折率 Δn は、組成物B-1を別途に用意したリターデーション測定用の配向層付き支持体上に塗布し、液晶化合物のダイレクタが基材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）のリターデーション値および膜厚を測定して求めた。リターデーション値を膜厚で除算することにより Δn を算出できる。リターデーション値はAxometrics社のAxoscanを用いて目的の波長で測定し、膜厚はSEMを用いて測定した。

[0172] 第1の光学異方性層は、最終的に液晶の $\Delta n_{550} \times$ 厚さ（Re(550)）が275nmになり、かつ、図7に示すような放射状（同心円状）の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、液晶化合物の光学軸が180°回転する1周期は、中心から約3mmの距離での1周期が10 μ m、中心から25mmの距離での1周期が1 μ mであり、外方向に向かって周期が短くなる液晶配向パターンであった。また、第1の光学異方性層の厚さ方向のねじれ角は、左回りに70°（-70°）であった。

[0173] 第2の光学異方性層を形成する液晶組成物として、下記の組成物B-2を調製した。

組成物B-2

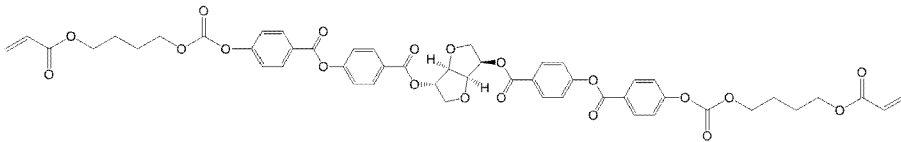
液晶化合物L-1

100.00質量部

カイラル剤C-2	0.18質量部
重合開始剤（BASF社製、Irgacure OXE01）	1.00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	1050.00質量部

[0174] カイラル剤C-2

[化14]



[0175] 組成物B-2を用い、光学異方性層の膜厚を調節した以外は、第1の光学異方性層と同様にして第2の光学異方性層を形成した。

[0176] 第2の光学異方性層は、最終的に液晶の $\Delta n_{550} \times$ 厚さ（Re（550））が275nmになり、かつ、図7に示すような放射状（同心円状）の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、この第2の光学異方性層の液晶配向パターンは、外方向に向かって周期が短くなる液晶配向パターンであった。また、第2の光学異方性層の厚さ方向のねじれ角は、右回りに70°であった。

[0177] [実施例1]

<露光マスクの作製>

（基板の用意、および、塗膜の形成）

比較例1と同様のガラス板を基板として、比較例1と同様に配向層形成用塗布液の塗膜を形成した。

[0178] （塗膜の露光（光配向層の形成））

比較例1と同様にして塗膜を露光して、放射状（同心円状）の配向パターンを有する光配向層P-2を形成した。

[0179] （光学異方性層の形成）

比較例 1 の液晶回折素子の作製における第 1 および第 2 の光学異方性層の形成において、カイラル剤の添加量および膜厚を調節した以外は同様にして、光学異方性層を形成し、露光マスクとなる液晶回折素子を作製した。

(光学異方性層の形成)

第 1 の光学異方性層を形成する液晶組成物として、下記の組成物 A-2 を調製した。

組成物 A-2

液晶化合物 L-1	100.00 質量部
カイラル剤 C-1	0.65 質量部
重合開始剤 (BASF 社製、Irgacure OXE01)	1.00 質量部
レベリング剤 T-1	0.20 質量部
メチルエチルケトン	2000.00 質量部

[0180] 第 1 の光学異方性層は、組成物 A-2 を配向層 P-2 上に多層塗布することにより形成した。

第 1 の光学異方性層は、最終的に液晶の $\Delta n_{365} \times$ 厚さ (Re (365)) が 183 nm になり、かつ、図 7 に示すような放射状 (同心円状) の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、液晶化合物の光学軸が 180° 回転する 1 周期は、中心から約 3 mm の距離での 1 周期が 20 μ m、中心から 25 mm の距離での 1 周期が 2 μ m であり、外方向に向かって 1 周期が短くなる液晶配向パターンであった。また、光学異方性層の厚さ方向のねじれ角は左回りに 70° (-70°) であった。

[0181] 第 2 の光学異方性層を形成する液晶組成物として、下記の組成物 A-3 を調製した。

組成物 A-3

液晶化合物 L-1	100.00 質量部
カイラル剤 C-2	0.36 質量部
重合開始剤 (BASF 社製、Irgacure OXE01)	1.00 質量部
レベリング剤 T-1	0.20 質量部
メチルエチルケトン	2000.00 質量部

第2の光学異方性層は、組成物 A-3 を第1の光学異方性層上に多層塗布することにより形成した。

第2の光学異方性層は、最終的に液晶の $\Delta n_{365} \times$ 厚さ (Re (365)) が 183 nm になり、かつ、図7に示すような放射状 (同心円状) の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、液晶化合物の光学軸が 180° 回転する1周期は、中心から約 3 mm の距離での1周期が $20 \mu\text{m}$ 、中心から 25 mm の距離での1周期が $2 \mu\text{m}$ であり、外方向に向かって周期が短くなる液晶配向パターンであった。また、光学異方性層の厚さ方向のねじれ角は右回りに 70° であった。

光学異方性層の断面を SEM で観察したところ、いずれも、暗部は、主面の垂線方向に対して傾斜する領域を有していた。

[0182] <液晶回折素子の作製>

(塗膜の形成)

上記露光マスクの作製と同様にして、ガラス基板上に配向層形成用塗布液の塗膜を形成した。

[0183] (塗膜の露光 (光配向層の形成))

図1に示す露光装置を用いて、上記作製した露光マスク越しに光配向層を露光して、同心円状の配向パターンを有する光配向層 PA-2 を形成した。

露光装置は、波長 (365 nm) の平行光を射出する、プロキシミティ露

光装置を用いた。露光量を $1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ とした。なお、露光マスクへは直線偏光（楕円率 0.1 未満）を入射した。

[0184] （光学異方性層の形成）

比較例 1 の液晶回折素子の作製と同様にして、光学異方性層を形成した。

[0185] 第 1 の光学異方性層は、最終的に液晶の $\Delta n_{550} \times$ 厚さ（Re (550)）が 275 nm になり、かつ、図 7 に示すような放射状（同心円状）の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、液晶化合物の光学軸が 180° 回転する 1 周期は、中心から約 3 mm の距離での 1 周期が $10 \mu\text{m}$ 、中心から 25 mm の距離での 1 周期が $1 \mu\text{m}$ であり、外方向に向かって周期が短くなる液晶配向パターンであった。また、光学異方性層の厚さ方向のねじれ角は、左回りに 70° （ -70° ）であった。

[0186] 第 2 の光学異方性層は、最終的に液晶の $\Delta n_{550} \times$ 厚さ（Re (550)）が 275 nm になり、かつ、図 7 に示すような放射状（同心円状）の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は、外方向に向かって周期が短くなる液晶配向パターンであった。また、光学異方性層の厚さ方向のねじれ角は、右回りに 70° であった。

[0187] [実施例 2]

＜露光マスクの作製＞

（光配向層の形成）

実施例 1 と同様にして配向層形成用塗布液の塗膜を形成し、塗膜の露光を行って、光配向層を形成した。

[0188] （光学異方性層の形成）

以下に示すように第 1 および第 2 の光学異方性層を形成して、露光マスクとなる液晶回折素子を作製した。

実施例 1 の第 1 の光学異方性層の形成において、カイラル剤の添加量を変更して組成物を調製した。

光学異方性層の形成において、配向層上に組成物を塗布して、塗膜をホットプレート上で80℃に加熱し、その後、LED-UV露光機の波長365nmの紫外線を塗膜に照射した。このとき、塗膜の面内で紫外線の照射量を変化させて塗膜に照射した。具体的には中心部から端部に向けて照射量が増加するように塗膜の面内で照射量を変化させて塗膜への照射を行った。

その後、ホットプレート上で80℃に加熱した塗膜を、窒素雰囲気下で高圧水銀灯を用いて波長365nmの紫外線を300mJ/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。

[0189] 2層目以降は、この液晶固定化層に重ね塗りして、上記と同じ条件で液晶固定化層を作製した。このようにして、総厚が所望の膜厚になるまで重ね塗りを繰り返し、光学異方性層の1つ目の領域を形成した。

[0190] 光学異方性層は、最終的に液晶の $\Delta n_{365} \times$ 厚さ (Re (365)) が183nmになり、かつ、図7に示すような放射状（同心円状）の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、液晶化合物の光学軸が180°回転する1周期は、中心から約3mmの距離での1周期が20μm、中心から25mmの距離での1周期が2μmであり、外方向に向かって周期が短くなる液晶配向パターンであった。また、光学異方性層の厚さ方向のねじれ角は、中心から約3mmの距離でのねじれ角が左回りに70°（-70°）、中心から25mmの距離でのねじれ角が左回りに75°（-75°）であり、外方向に向かってねじれ角が大きくなっていた。

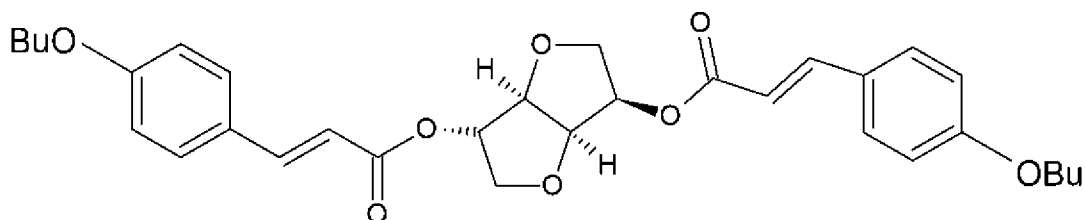
以上のようにして面内でねじれ角が変化する光学異方性層を形成した。

[0191] （光学異方性層の形成）

実施例1の第2の光学異方性層の形成において、カイラル剤を下記カイラル剤C-3に変更し、添加量を変更して組成物を調製した。

[0192] カイラル剤C-3

[化15]



[0193] 光学異方性層の形成において、配向層上に組成物を塗布して、塗膜をホットプレート上で80℃に加熱し、その後、LED-UV露光機の波長365nmの紫外線を塗膜に照射した。このとき、面内で紫外線の照射量を変化させて塗膜に照射した。具体的には中心部から端部に向けて照射量が増加するように面内で照射量を変化させて塗膜への照射を行った。その後、ホットプレート上で80℃に加熱した塗膜を、窒素雰囲気下で高圧水銀灯を用いて波長365nmの紫外線を300mJ/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。

[0194] 2層目以降は、この液晶固定化層に重ね塗りして、上記と同じ条件で液晶固定化層を作製した。このようにして、総厚が所望の膜厚になるまで重ね塗りを繰り返し、光学異方性層の1つ目の領域を形成した。

[0195] 光学異方性層は、最終的に液晶の $\Delta n_{365} \times$ 厚さ(Re(365))が183nmになり、かつ、図7に示すような放射状(同心円状)の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、液晶化合物の光学軸が180°回転する1周期は、中心から約3mmの距離での1周期が20μm、中心から25mmの距離での1周期が2μmであり、外方向に向かって周期が短くなる液晶配向パターンであった。また、光学異方性層の厚さ方向のねじれ角は、中心から約3mmの距離でのねじれ角が右回りに70°、中心から25mmの距離でのねじれ角が右回りに75°であり、外方向に向かってねじれ角が大きくなっていた。

以上のようにして面内でねじれ角が変化する光学異方性層を形成した。

光学異方性層の断面をSEMで観察したところ、いずれも、暗部は、主面の垂線方向に対して傾斜する領域を有していた。

[0196] <液晶回折素子の作製>

(塗膜の形成)

上述の露光マスクの作製と同様にして、ガラス基板上に配向層形成用塗布液の塗膜を形成した。

(塗膜の露光（光配向層の形成）)

図1に示す露光装置を用いて、作製した露光マスク越しに光配向層を露光して、同心円状の配向パターンを有する光配向層PA-3を形成した。

露光装置は、波長（365nm）の平行光を射出する、プロキシミティ露光装置を用いた。露光量を1000mJ/cm²とした。なお、露光マスクへは直線偏光（楕円率0.1未満）を入射した。

[0197] (光学異方性層の形成)

比較例1の液晶回折素子の作製と同様にして、光学異方性層を形成した。

[0198] 第1の光学異方性層は、最終的に液晶の $\Delta n_{550} \times$ 厚さ（Re（550））が275nmになり、かつ、図7に示すような放射状（同心円状）の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、液晶化合物の光学軸が180°回転する1周期は、中心から約3mmの距離での1周期が10μm、中心から25mmの距離での1周期が1μmであり、外方向に向かって周期が短くなる液晶配向パターンであった。また、光学異方性層の厚さ方向のねじれ角は、左回りに70°（-70°）であった。

[0199] 第2の光学異方性層は、最終的に液晶の $\Delta n_{550} \times$ 厚さ（Re（550））が275nmになり、かつ、図7に示すような放射状（同心円状）の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は、外方向に向かって周期が短くなる液晶配向パターンであった。また、光学異方性層の厚さ方向のねじれ角は、右回りに70°であった。

[0200] [実施例3]

<露光マスクの作製>

(光配向層の形成)

実施例1と同様にして配向層形成用塗布液の塗膜を形成し、塗膜の露光を行って、光配向層を形成した。

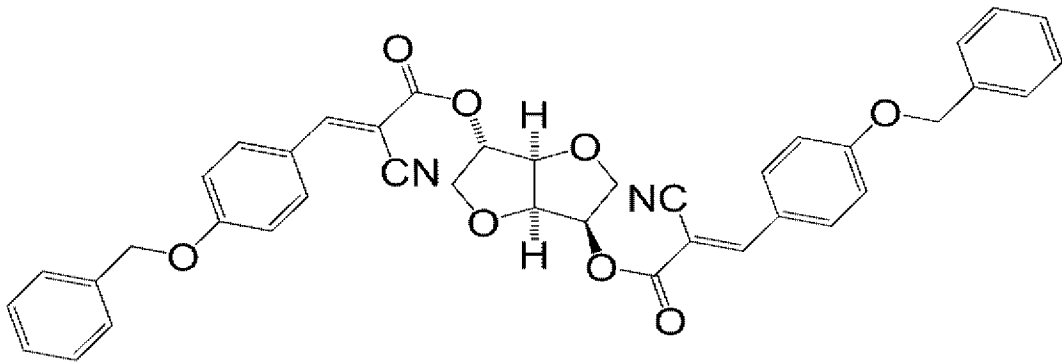
[0201] (光学異方性層の形成)

以下に示すように第1、第2および第3の光学異方性層を形成して、露光マスクとなる液晶回折素子を作製した。

実施例1の第1の光学異方性層の形成において、カイラル剤を下記のカイラル剤C-4およびカイラル剤C-5に変更し、添加量を調節して組成物を調製した。

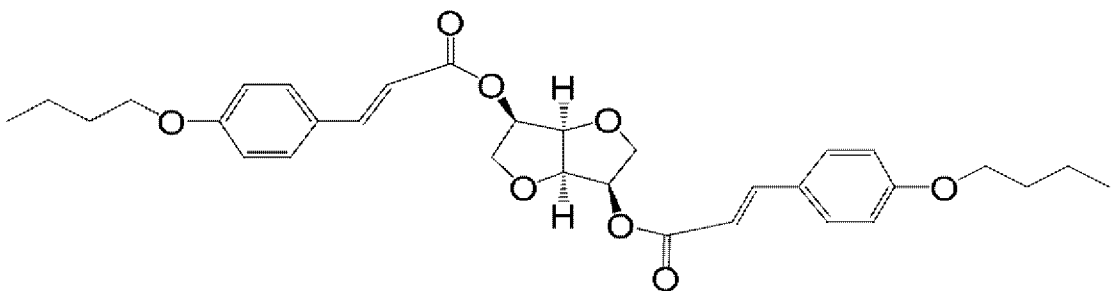
[0202] カイラル剤C-4

[化16]



[0203] カイラル剤C-5

[化17]



[0204] 第2の光学異方性層を形成する液晶組成物として、第1の光学異方性層の形成における組成物の調製において、カイラル剤C-4およびカイラル剤C

－ 5 の添加量を変更し、組成物を調製した。

[0205] 第 3 の光学異方性層を形成する液晶組成物として、第 1 の光学異方性層の形成における組成物の調製において、カイラル剤 C－ 4 およびカイラル剤 C－ 5 の添加量を変更し、組成物を調製した。

[0206] 実施例 1 の液晶回折素子の作製における第 1 の光学異方性層の形成において、上述の組成物を変更し、膜厚を調節した以外は同様にして、光学異方性層を形成し、露光マスクとなる液晶回折素子を作製した。

[0207] 第 1 の光学異方性層は、最終的に液晶の $\Delta n_{365} \times$ 厚さ (Re (365)) が 106 nm になり、かつ、図 7 に示すような放射状 (同心円状) の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、液晶化合物の光学軸が 180° 回転する 1 周期は、中心から約 3 mm の距離での 1 周期が $20 \mu\text{m}$ 、中心から 25 mm の距離での 1 周期が $2 \mu\text{m}$ であり、外方向に向かって 1 周期が短くなる液晶配向パターンであった。また、光学異方性層の厚さ方向のねじれ角は左回りに 80° (-80°) であった。

[0208] 第 2 の光学異方性層は、最終的に液晶の $\Delta n_{365} \times$ 厚さ (Re (365)) が 222 nm になり、かつ、図 7 に示すような放射状 (同心円状) の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、液晶化合物の光学軸が 180° 回転する 1 周期は、中心から約 3 mm の距離での 1 周期が $20 \mu\text{m}$ 、中心から 25 mm の距離での 1 周期が $2 \mu\text{m}$ であり、外方向に向かって周期が短くなる液晶配向パターンであった。また、光学異方性層の厚さ方向のねじれ角はおよそ 0° であった。

[0209] 第 3 の光学異方性層は、最終的に液晶の $\Delta n_{365} \times$ 厚さ (Re (365)) が 106 nm になり、かつ、図 7 に示すような放射状 (同心円状) の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、液晶化合物の光学軸が 180° 回転する 1 周期は、中心から約 3 mm の距離での 1 周期が 20

μm 、中心から25mmの距離での1周期が2 μm であり、外方向に向かって周期が短くなる液晶配向パターンであった。また、光学異方性層の厚さ方向のねじれ角は右回りに80°であった。

光学異方性層の断面をSEMで観察したところ、いずれも、暗部は、主面の垂線方向に対して傾斜する領域を有していた。

[0210] <液晶回折素子の作製>

(塗膜の形成)

上述の露光マスクの作製と同様にして、ガラス基板上に配向層形成用塗布液の塗膜を形成した。

[0211] (塗膜の露光(光配向層の形成))

図1に示す露光装置を用いて、作製した露光マスク越しに光配向層を露光して、同心円状の配向パターンを有する光配向層PA-4を形成した。

露光装置は、波長(365nm)の平行光を射出する、プロキシミティ露光装置を用いた。露光量を1000mJ/cm²とした。なお、露光マスクへは直線偏光(楕円率0.1未満)を入射した。

[0212] (光学異方性層の形成)

比較例1の液晶回折素子の作製と同様にして、光学異方性層を形成した。

[0213] 第1の光学異方性層は、最終的に液晶の $\Delta n_{550} \times$ 厚さ(Re(550))が275nmになり、かつ、図7に示すような放射状(同心円状)の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、液晶化合物の光学軸が180°回転する1周期は、中心から約3mmの距離での1周期が10 μm 、中心から25mmの距離での1周期が1 μm であり、外方向に向かって周期が短くなる液晶配向パターンであった。また、光学異方性層の厚さ方向のねじれ角は、左回りに70°(-70°)であった。

[0214] 第2の光学異方性層は、最終的に液晶の $\Delta n_{550} \times$ 厚さ(Re(550))が275nmになり、かつ、図7に示すような放射状(同心円状)の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は、外方向に向かって周期が短くなる液晶配向パターンであった。また、光学異方性層の厚さ方向のねじれ角は、右回りに 70° であった。

[0215] [実施例 4]

＜露光マスクの作製＞

(光配向層の形成)

実施例 1 と同様にして配向層形成用塗布液の塗膜を形成し、塗膜の露光を行って、光配向層を形成した。

[0216] (光学異方性層の形成)

以下に示すように第 1、第 2 および第 3 の光学異方性層を形成して、露光マスクとなる液晶回折素子を作製した。

実施例 3 と同様にして、第 1、第 2 および第 3 の光学異方性層の組成物を調製した。

第 1 の光学異方性層の形成において、配向層上に組成物を塗布して、塗膜をホットプレート上で 80°C に加熱し、その後、LED-UV 露光機の波長 365 nm の紫外線を塗膜に照射した。このとき、面内で紫外線の照射量を変化させて塗膜に照射した。具体的には中心部から端部に向けて面内で照射量を変化させて塗膜への照射を行った。

その後、ホットプレート上で 80°C に加熱した塗膜を、窒素雰囲気下で高圧水銀灯を用いて波長 365 nm の紫外線を 300 mJ/cm^2 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。

[0217] 2 層目以降は、この液晶固定化層に重ね塗りして、上記と同じ条件で液晶固定化層を作製した。このようにして、総厚が所望の膜厚になるまで重ね塗りを繰り返し、光学異方性層を形成した。

[0218] 第 1 の光学異方性層は、最終的に液晶の $\Delta n_{365} \times$ 厚さ ($\text{Re}(365)$) が 106 nm になり、かつ、図 7 に示すような放射状 (同心円状) の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、液晶化合物の光学

軸が 180° 回転する1周期は、中心から約3mmの距離での1周期が $20\mu\text{m}$ 、中心から25mmの距離での1周期が $2\mu\text{m}$ であり、外方向に向かって周期が短くなる液晶配向パターンであった。また、光学異方性層の厚さ方向のねじれ角は、中心から約3mmの距離でのねじれ角が左回りに 80° (-80°)、中心から25mmの距離でのねじれ角が左回りに 90° (-90°)であり、外方向に向かってねじれ角が大きくなっていた。

以上のようにして面内でねじれ角が変化する光学異方性層を形成した。

[0219] 実施例3と同様にして、第2の光学異方性層を形成した。

[0220] 第2の光学異方性層は、最終的に液晶の $\Delta n_{365} \times$ 厚さ (Re (365)) が 222nm になり、かつ、図7に示すような放射状 (同心円状) の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、液晶化合物の光学軸が 180° 回転する1周期は、中心から約3mmの距離での1周期が $20\mu\text{m}$ 、中心から25mmの距離での1周期が $2\mu\text{m}$ であり、外方向に向かって周期が短くなる液晶配向パターンであった。また、光学異方性層の厚さ方向のねじれ角はおよそ 0° であった。

[0221] 第3の光学異方性層の形成において、配向層上に組成物を塗布して、塗膜をホットプレート上で 80°C に加熱し、その後、LED-UV露光機の波長 365nm の紫外線を塗膜に照射した。このとき、面内で紫外線の照射量を変化させて塗膜に照射した。具体的には中心部から端部に向けて面内で照射量を変化させて塗膜への照射を行った。

その後、ホットプレート上で 80°C に加熱した塗膜を、窒素雰囲気下で高圧水銀灯を用いて波長 365nm の紫外線を $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 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。

[0222] 2層目以降は、この液晶固定化層に重ね塗りして、上記と同じ条件で液晶固定化層を作製した。このようにして、総厚が所望の膜厚になるまで重ね塗りを繰り返し、光学異方性層を形成した。

[0223] 第3の光学異方性層は、最終的に液晶の $\Delta n_{365} \times$ 厚さ (Re (365)) が

106 nmになり、かつ、図7に示すような放射状（同心円状）の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、液晶化合物の光学軸が180°回転する1周期は、中心から約3 mmの距離での1周期が20 μm、中心から25 mmの距離での1周期が2 μmであり、外方向に向かって周期が短くなる液晶配向パターンであった。また、光学異方性層の厚さ方向のねじれ角は、中心から約3 mmの距離でのねじれ角が右回りに80°、中心から25 mmの距離でのねじれ角が右回りに90°であり、外方向に向かってねじれ角が大きくなっていた。

以上のようにして面内でねじれ角が変化する光学異方性層を形成した。

光学異方性層の断面をSEMで観察したところ、いずれも、暗部は、主面の垂線方向に対して傾斜する領域を有していた。

[0224] <液晶回折素子の作製>

（塗膜の形成）

上記露光マスクの作製と同様にして、ガラス基板上に配向層形成用塗布液の塗膜を形成した。

[0225] （塗膜の露光（光配向層の形成））

図1に示す露光装置を用いて、上記作製した露光マスク越しに光配向層を露光して、同心円状の配向パターンを有する光配向層PA-5を形成した。

露光装置は、波長（365 nm）の平行光を射出する、プロキシミティ露光装置を用いた。露光量を1000 mJ/cm²とした。なお、露光マスクへは直線偏光（楕円率0.1未満）を入射した。

[0226] （光学異方性層の形成）

比較例1の液晶回折素子の作製と同様にして、光学異方性層を形成した。

[0227] 第1の光学異方性層は、最終的に液晶の $\Delta n_{550} \times$ 厚さ（Re（550））が275 nmになり、かつ、図7に示すような放射状（同心円状）の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、液晶化合物の光学

軸が 180° 回転する1周期は、中心から約3mmの距離での1周期が $10\mu\text{m}$ 、中心から25mmの距離での1周期が $1\mu\text{m}$ であり、外方向に向かって周期が短くなる液晶配向パターンであった。また、光学異方性層の厚さ方向のねじれ角は、左回りに 70° (-70°) であった。

[0228] 第2の光学異方性層は、最終的に液晶の $\Delta n_{550} \times$ 厚さ (Re (550)) が 275nm になり、かつ、図7に示すような放射状 (同心円状) の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は、外方向に向かって周期が短くなる液晶配向パターンであった。また、光学異方性層の厚さ方向のねじれ角は、右回りに 70° であった。

[0229] [評価]

<液晶回折素子の配向パターンの評価>

作製した液晶回折素子の偏光顕微鏡画像を評価した。なお、液晶化合物の光学軸が 180° 回転する1周期が $1\mu\text{m}$ での液晶配向パターンを観察して評価した。

[0230] その結果、比較例1で作製した液晶回折素子の液晶配向パターンは偏光顕微鏡で観察したときの明暗線のパターンに歪みが見られたが、実施例1～4で作製した液晶回折素子は、明暗線の歪みが改善されていた。

[0231] <回折効率の評価>

作製した液晶回折素子に正面 (法線に対する角度 0° の方向) から光を入射した際における、出射光の、回折効率を評価した。

具体的には、光源から 532nm に出力中心波長を持つレーザ光を照射し、作製した液晶回折素子に垂直入射させた。

出射光のうち、液晶回折素子からの所望の方向に回折した回折光 (1次光) とその他方向へ出射した0次光 (入射光と同一方向へ出射)、 -1 次光 (0次光に対する1次光の回折角度を θ としたときに、 $-\theta$ 方向へ回折する光) の光強度を光検出器で測定し、各波長における回折効率を下記式で算出した。なお、液晶回折素子の評価において、液晶化合物の光学軸が 180° 回

転する 1 周期が $1\ \mu\text{m}$ の箇所に円偏光を入射して評価を行った。

$$\text{回折効率} = 1\text{次光} / (1\text{次光} + 0\text{次光} + (-1\text{次光}))$$

[0232] その結果、比較例 1 で作製した液晶回折素子に対し、実施例 1 ～ 4 で作製した液晶回折素子は 5 % 以上高い回折効率を得られた。

以上の結果より、本発明の効果は、明らかである。

符号の説明

- [0233] 1 0 露光マスク
- 1 2 光源
- 1 4 塗膜
- 1 6 基板
- 2 0 支持体
- 2 4 配向層
- 2 6, 2 6 a, 2 6 b, 2 6 c 光学異方性層
- 3 0 液晶化合物
- 3 0 A 光学軸
- 4 2 明部
- 4 4 暗部
- 6 0 露光装置
- 6 2 レーザ
- 6 4 光源
- 6 5 $\lambda/2$ 板
- 6 8 偏光ビームスプリッタ
- 7 0 A, 7 0 B ミラー
- 7 2 A, 7 2 B $\lambda/4$ 板
- 8 0 露光装置
- 8 2 レーザ
- 8 4 光源
- 8 6, 9 4 偏光ビームスプリッタ

90A, 90B ミラー

92 レンズ

96 $\lambda/4$ 板

請求の範囲

- [請求項1] 露光マスクと、光配向性基を有する化合物を含む塗膜を有する基板とを、前記露光マスクと前記塗膜とを対面して配置し、前記露光マスクに対して前記化合物が感光性を有する光を照射することで、前記露光マスクを介して、前記塗膜を露光する、露光工程を含み、
- 前記露光マスクは、面内の少なくとも一方向に沿って光学軸の向きが連続的に回転しながら変化している配向パターンを有する偏光回折素子であって、前記一方向に沿って厚さ方向に切断した断面を走査型電子顕微鏡で観察した画像において、一方の主面から他方の主面に延在する明部および暗部を有し、前記暗部が、主面の垂線方向に対して傾斜している領域を有し、
- 前記露光工程は、前記露光マスクで回折された光で、前記塗膜を露光する、光配向層の露光方法。
- [請求項2] 前記露光マスクの前記配向パターンにおいて、前記光学軸の向きが面内で 180° 回転する長さを1周期とした際に、前記露光工程を適用された前記塗膜が、前記1周期の長さが $5\mu\text{m}$ 以下の領域を有する、請求項1に記載の光配向層の露光方法。
- [請求項3] 前記光学軸の向きが面内で 180° 回転する長さを1周期とした際に、前記露光マスクの前記配向パターンは、前記1周期が、前記一方向に沿って、漸次、変化する領域を有し、かつ、
- 前記一方向において、前記暗部の傾斜角度が異なる領域を有する、請求項1または2に記載の光配向層の露光方法。
- [請求項4] 前記露光マスクに、楕円率が0.5以下の偏光を照射する、請求項1～3のいずれか1項に記載の光配向層の露光方法。
- [請求項5] 前記露光マスクに、部分偏光を照射する、請求項1～3のいずれか1項に記載の光配向層の露光方法。
- [請求項6] 前記露光マスクに、無偏光を照射する、請求項1～3のいずれか1項に記載の光配向層の露光方法。

- [請求項7] 前記露光マスクに、時間的に偏光状態が変化する光を照射する、請求項1～3のいずれか1項に記載の光配向層の露光方法。
- [請求項8] 前記露光マスクで回折された光におけるマイナス1次光およびプラス1次光が、楕円率が0.6～2の円偏光であり、
前記マイナス1次光と前記プラス1次光とは、逆の旋回方向を有する円偏光である、請求項1～7のいずれか1項に記載の光配向層の露光方法。
- [請求項9] 前記露光マスクが、液晶化合物を含む液晶組成物を用いて形成された光学異方性層を有する液晶回折素子であって、
前記光学異方性層は、面内の少なくとも一方向に沿って、前記液晶化合物に由来する光学軸の向きが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、請求項1～8のいずれか1項に記載の光配向層の露光方法。
- [請求項10] 前記露光マスクは、主面の垂線方向に対する前記暗部の角度が、厚さ方向において異なる領域を有する、請求項1～9のいずれか1項に記載の光配向層の露光方法。
- [請求項11] 前記露光マスクは、前記暗部が1以上の角度の変曲点を有する、請求項1～10のいずれか1項に記載の光配向層の露光方法。
- [請求項12] 前記暗部が2以上の角度の変曲点を有する、請求項11に記載の光配向層の露光方法。
- [請求項13] 前記光学軸の向きが面内の一方向に沿って180°回転する長さを1周期とした際に、前記露光マスクは、前記一方向に沿って前記1周期が短くなる領域を有し、
前記露光マスクの配向パターンは、前記1周期が短くなるにしたがって、前記主面の垂線方向に対する前記暗部の角度が大きくなる領域を有する、請求項1～12のいずれか1項に記載の光配向層の露光方法。
- [請求項14] 前記露光マスクは、厚さ方向の中心線に対して、前記明部および前

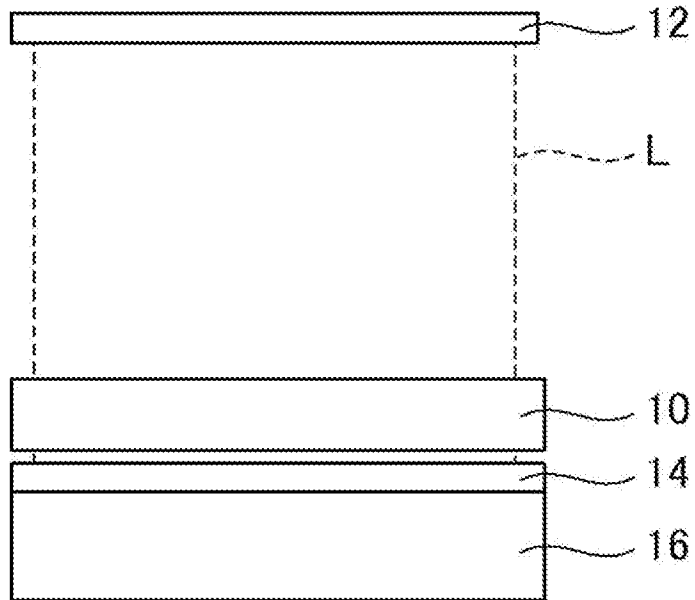
記暗部の形状が対称な領域を有する、請求項 1 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載の光配向層の露光方法。

[請求項15] 前記露光マスクは、厚さ方向の中心線に対して、前記明部および前記暗部の形状が非対称な領域を有する、請求項 1 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載の光配向層の露光方法。

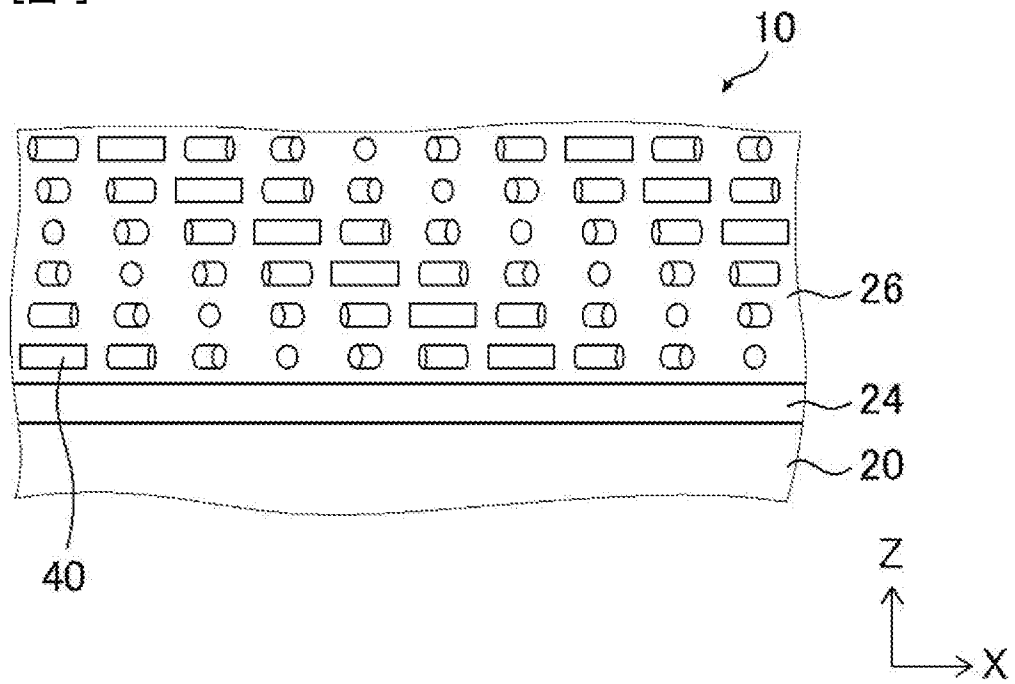
[請求項16] 前記露光マスクの前記配向パターンが、前記面内の少なくとも一方向に沿って光学軸の向きが連続的に回転しながら変化している前記一方向を、中心から外側に向かう放射状に有するパターンである、請求項 1 ～ 1 5 のいずれか 1 項に記載の光配向層の露光方法。

[請求項17] 請求項 1 ～ 1 6 のいずれか 1 項に記載の光配向層の露光方法を用いて製造された、光配向層。

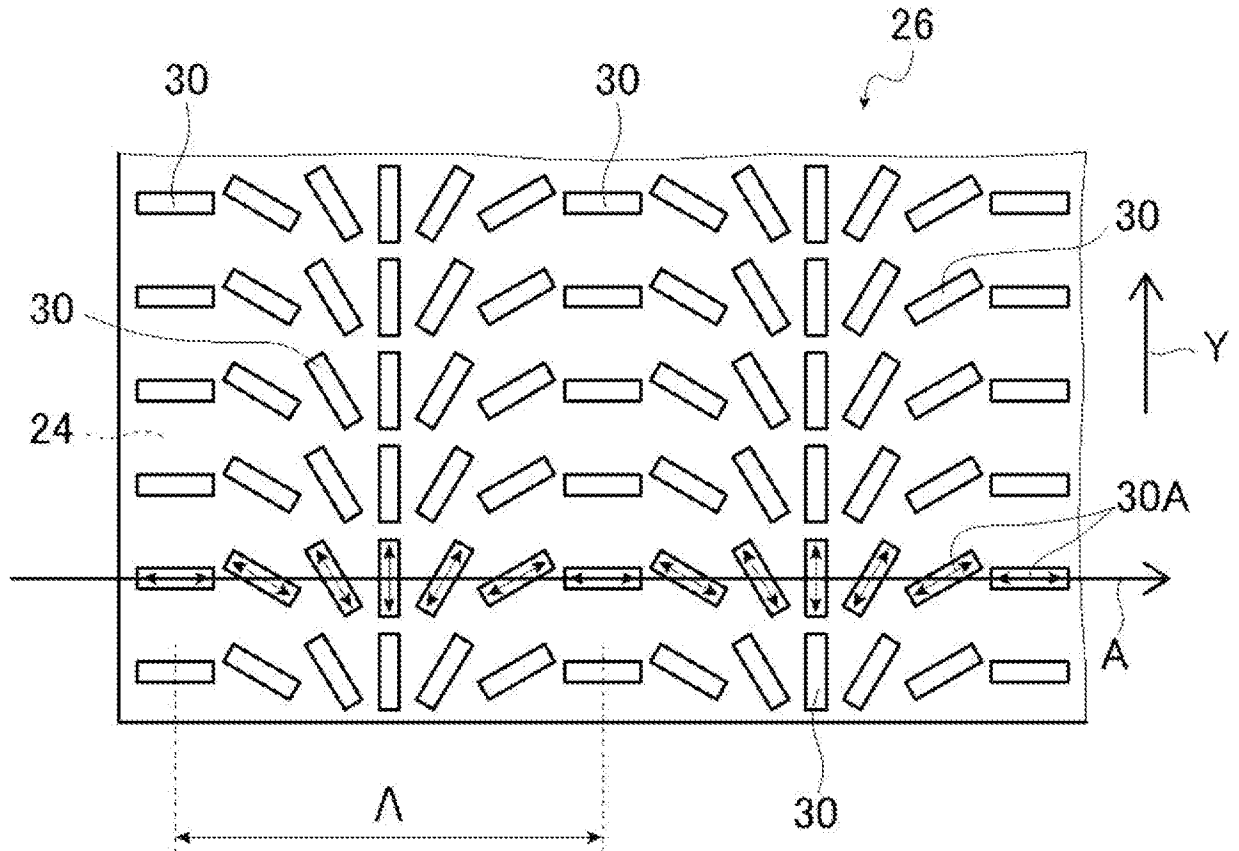
[図1]



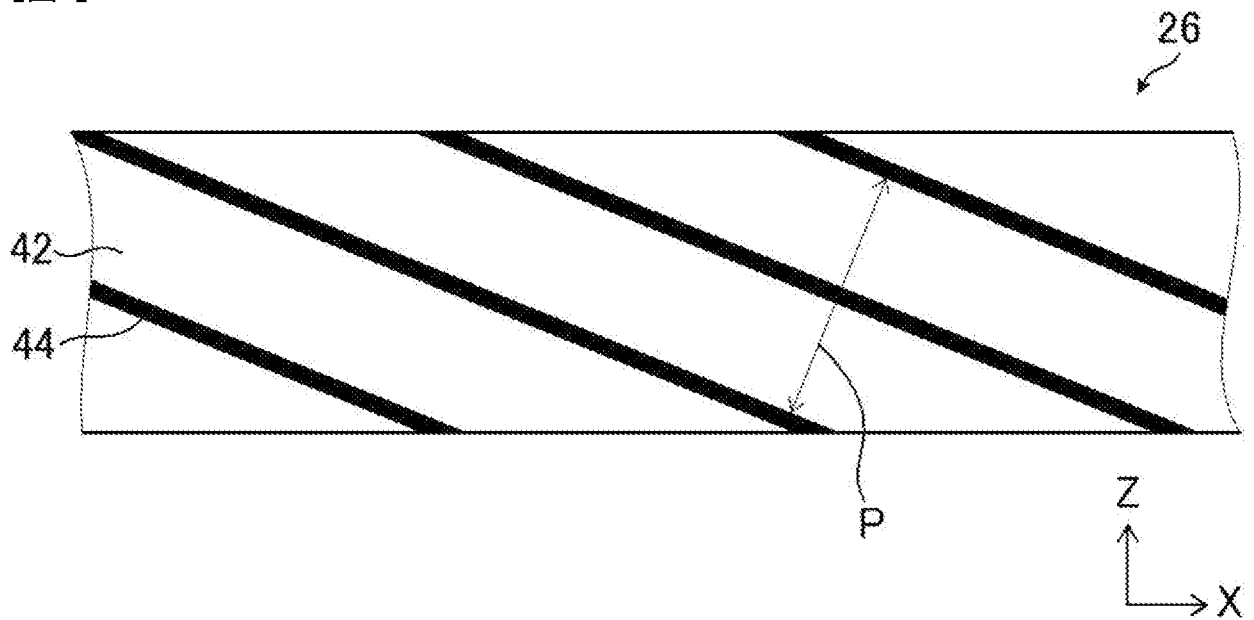
[図2]



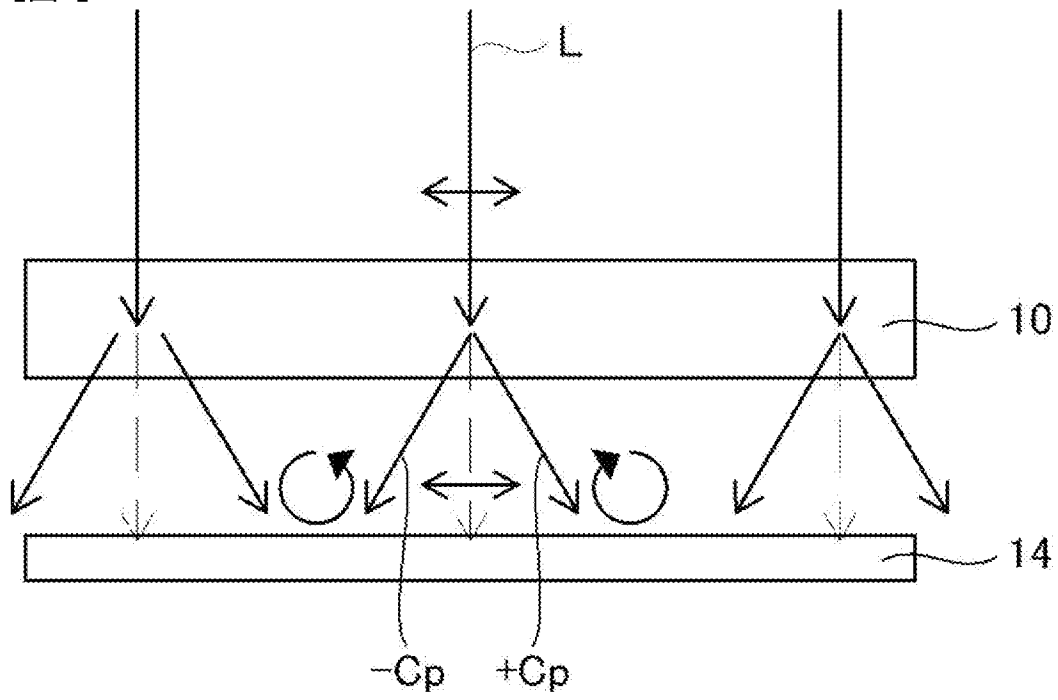
[図3]



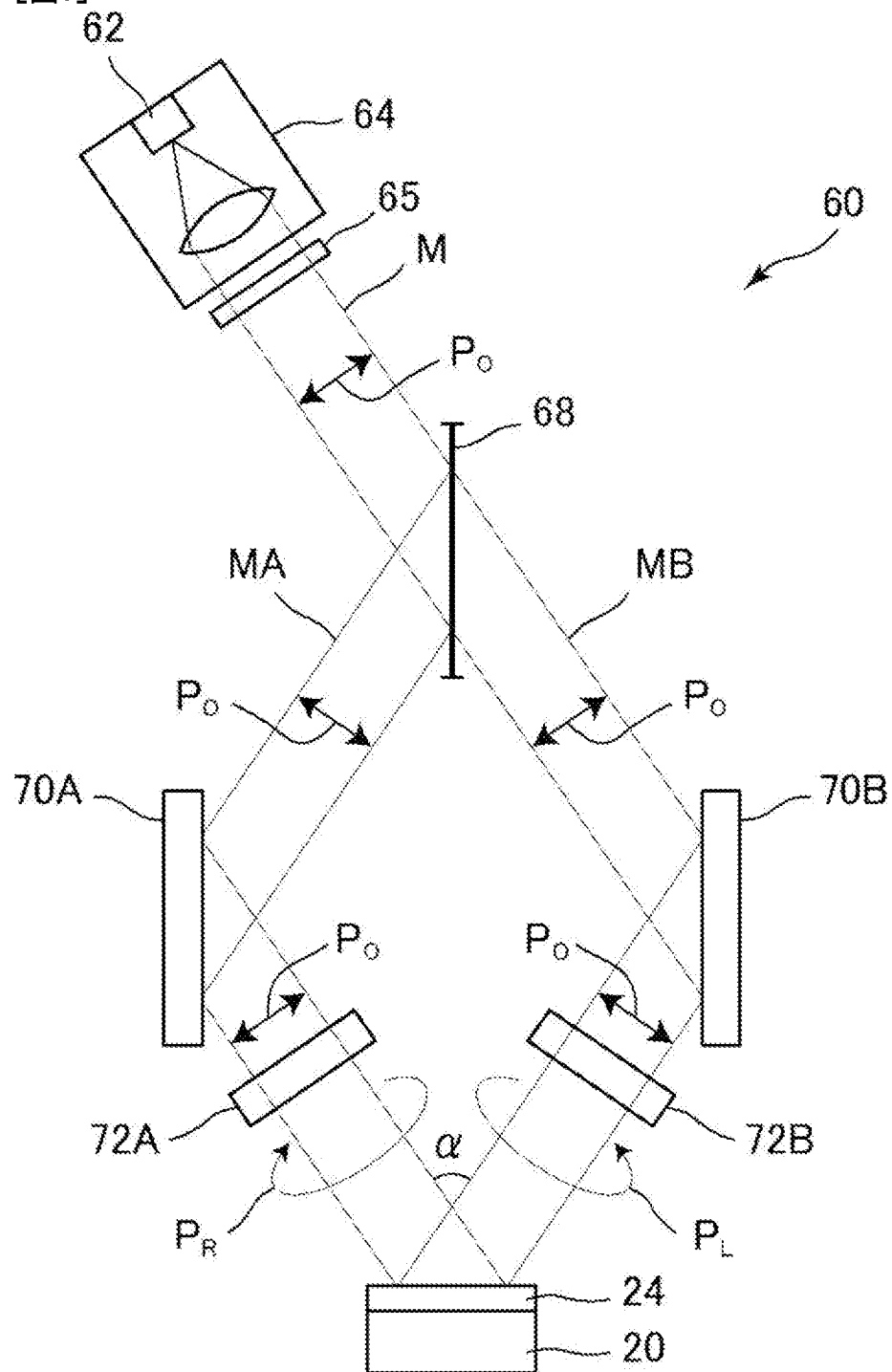
[図4]



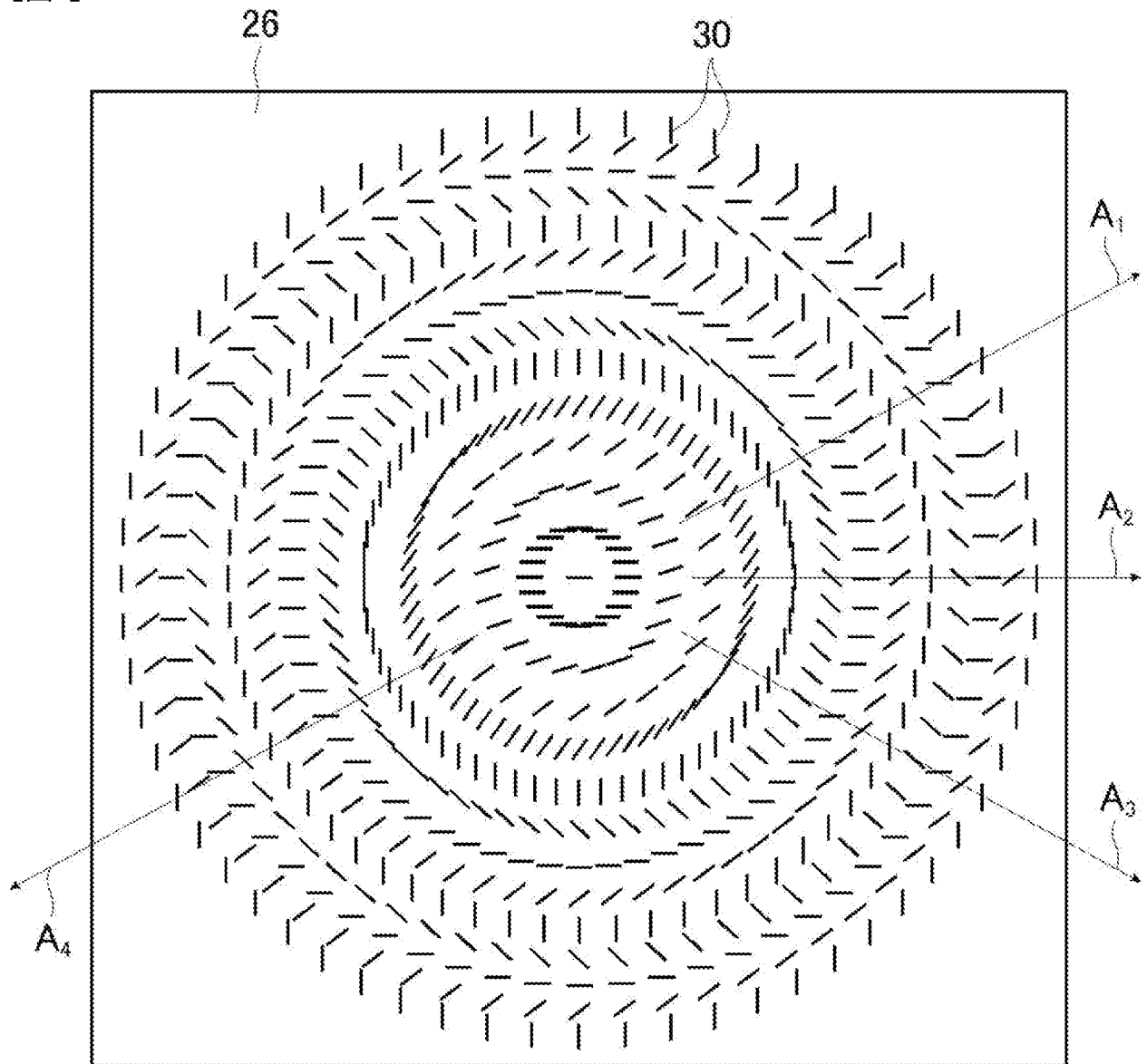
[図5]



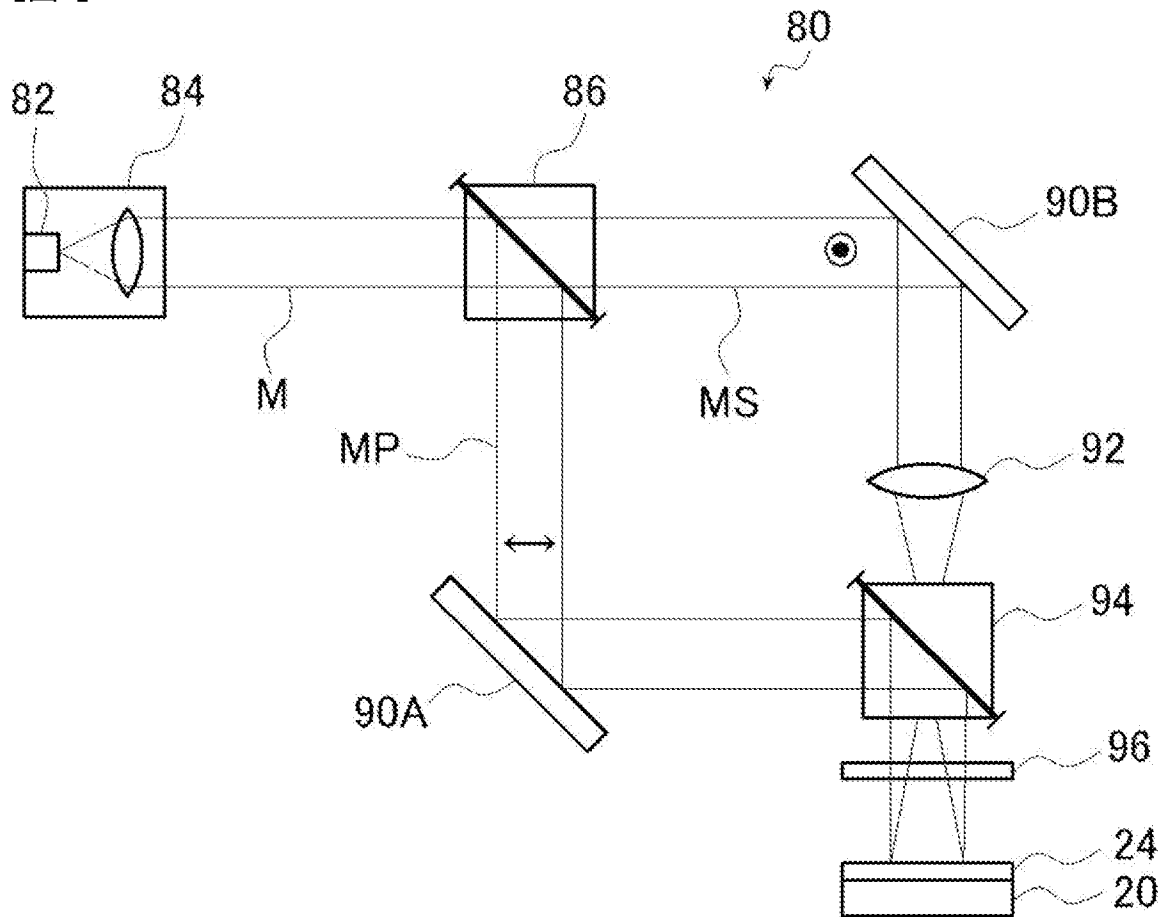
[図6]



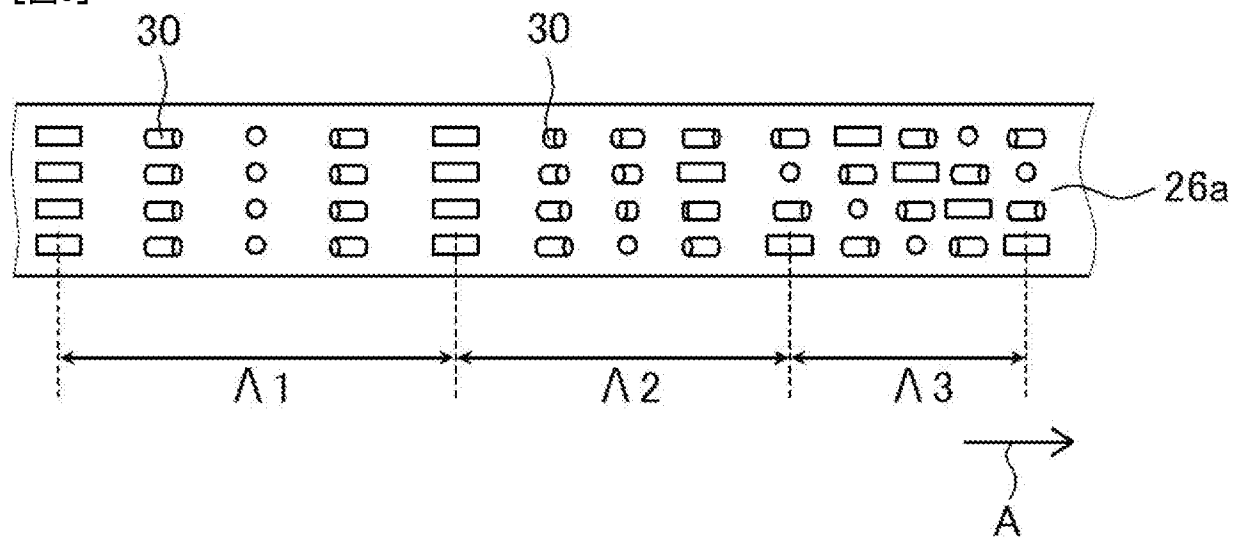
[図7]



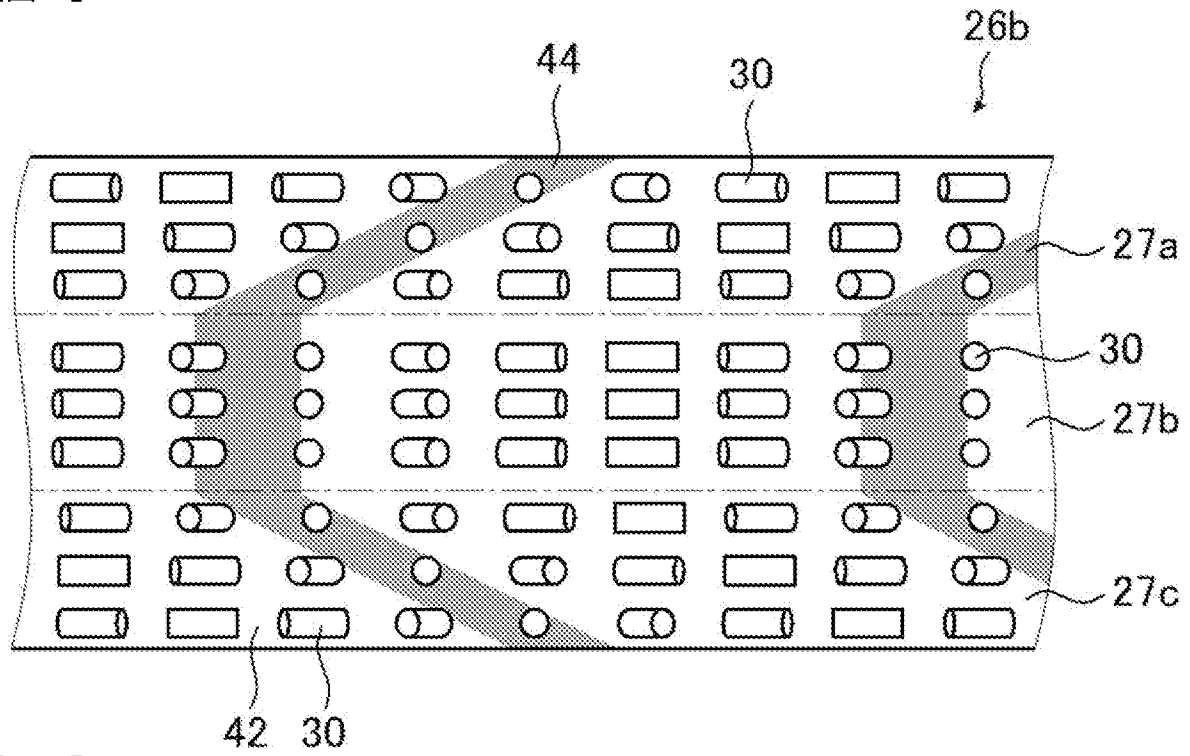
[図8]



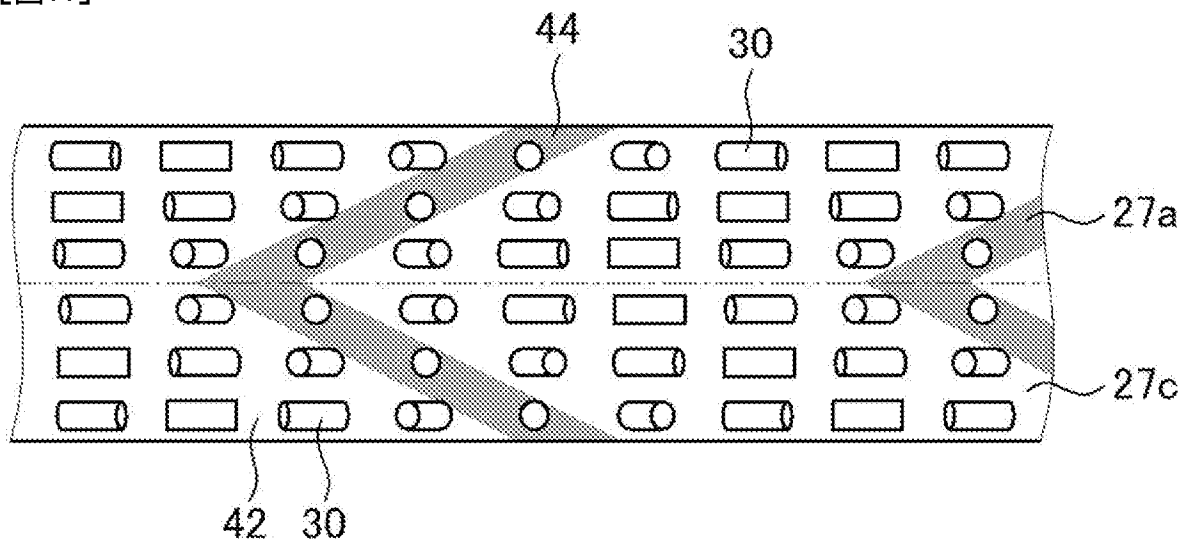
[図9]



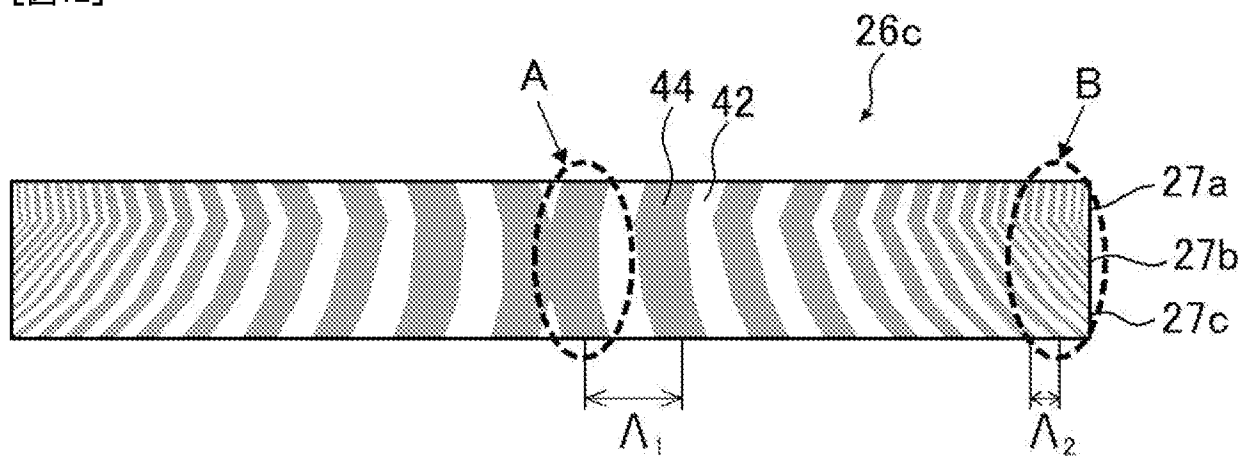
[図10]



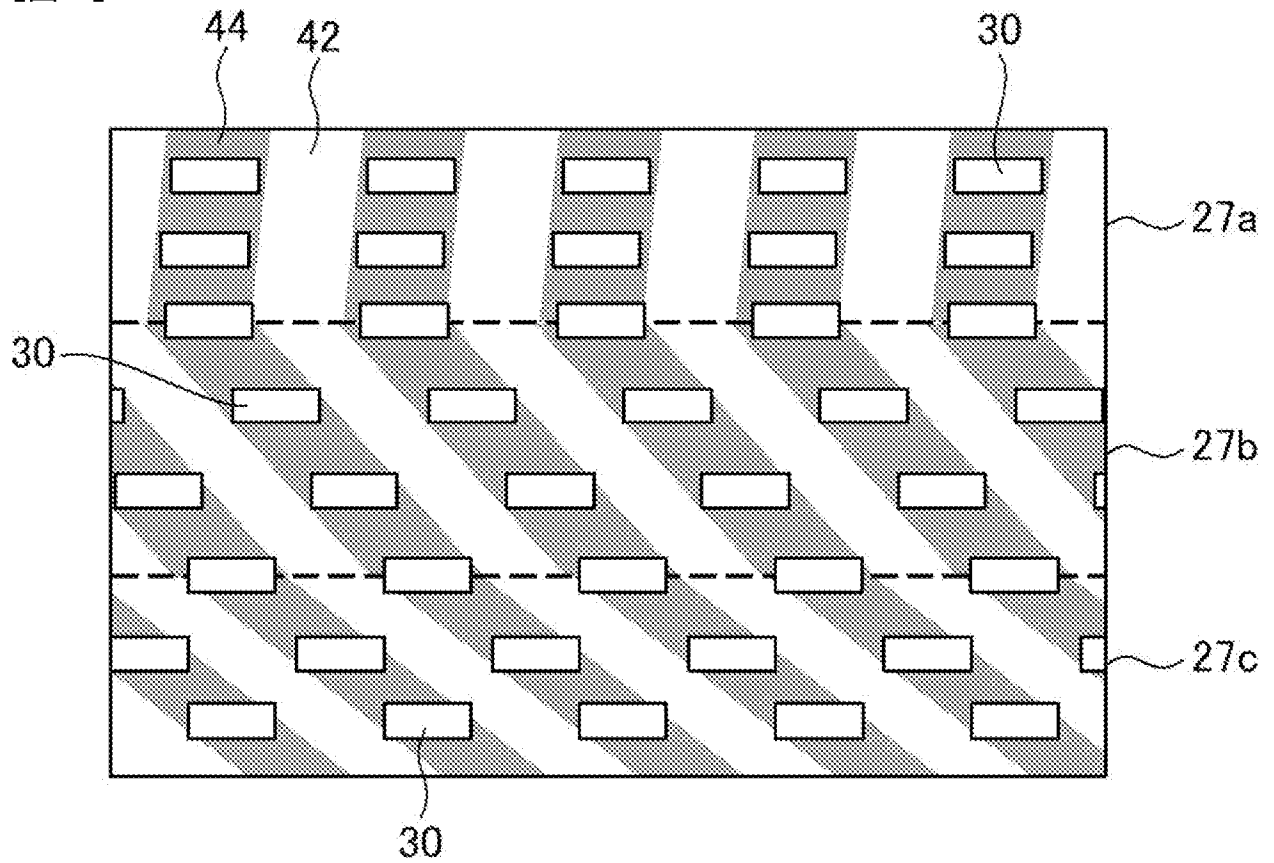
[図11]



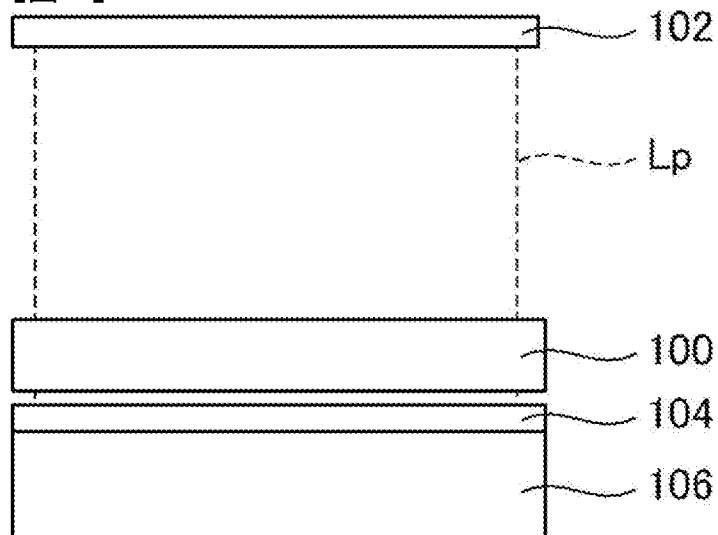
[図12]



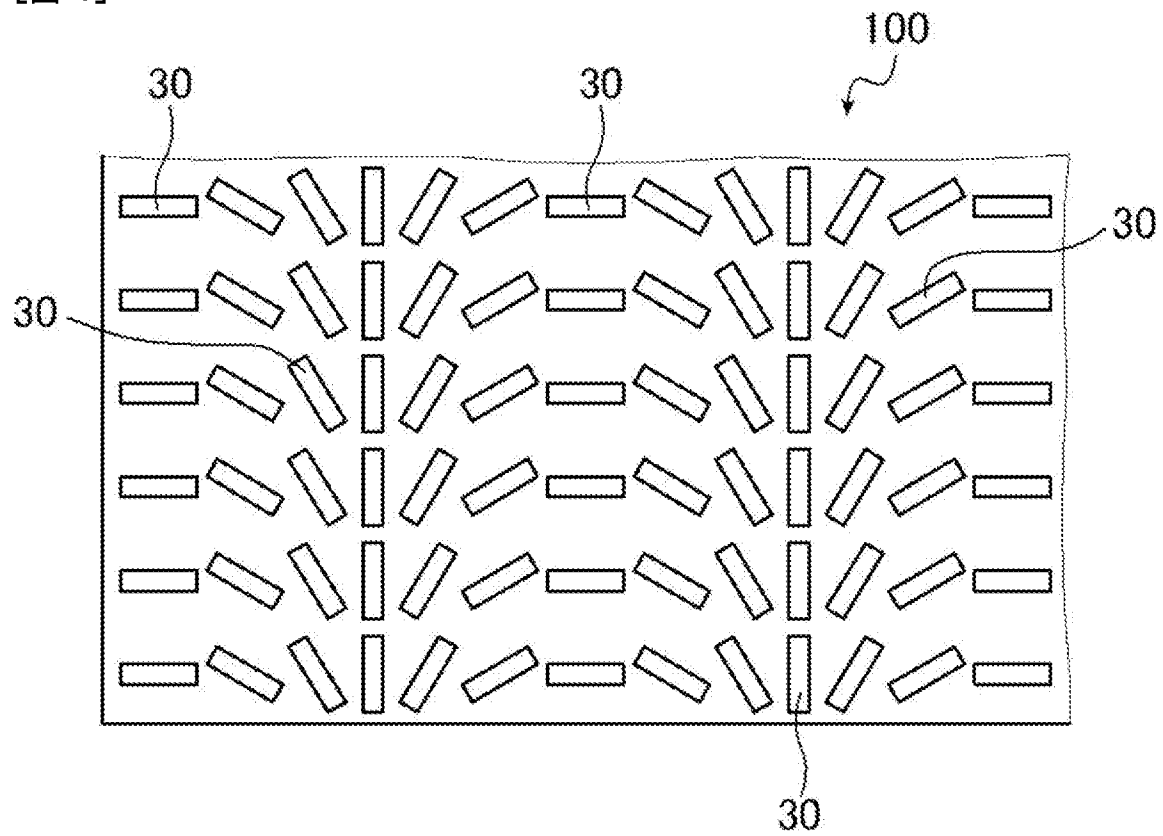
[図13]



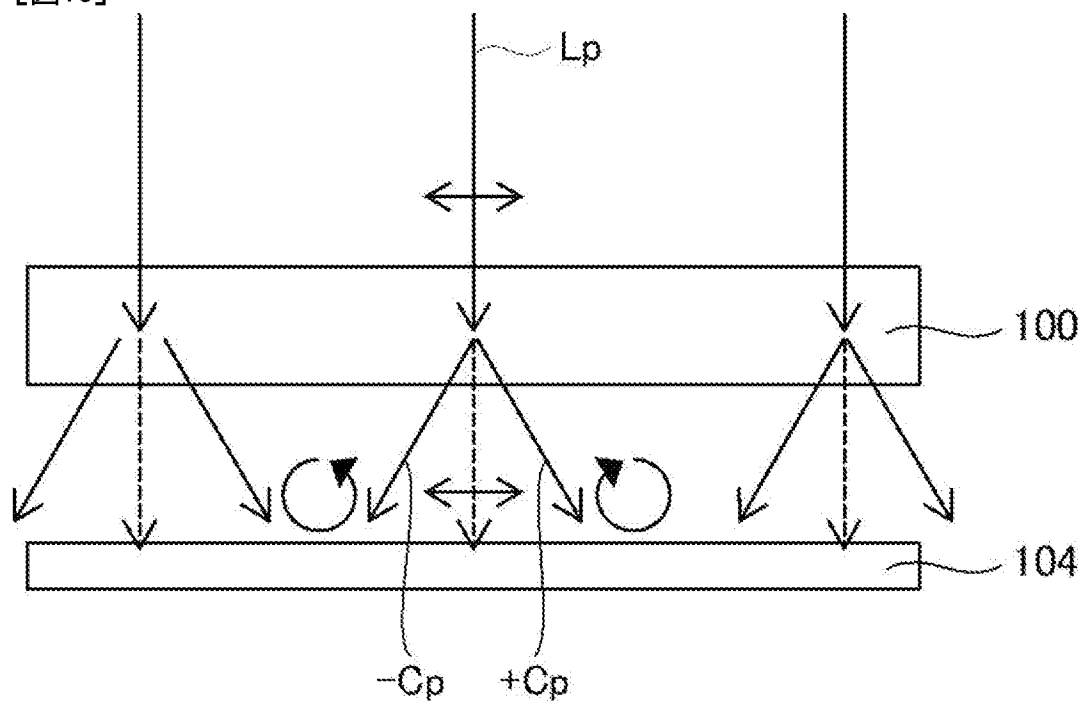
[図14]



[図15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/017178

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**G02B 5/30**(2006.01)i; **G02B 5/18**(2006.01)i; **G02F 1/1337**(2006.01)i; **G03F 7/20**(2006.01)i

FI: G02B5/30; G02F1/1337; G02F1/1337 500; G02F1/1337 515; G02F1/1337 505; G02F1/1337 525; G02B5/18; G03F7/20 505

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/30; G02B5/18; G02F1/1337; G03F7/20

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 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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	WO 2020/022496 A1 (FUJIFILM CORP.) 30 January 2020 (2020-01-30) paragraphs [0082], [0098]-[0106], [0132], [0140], [0163], [0173], [0176]-[0184], tables 1-3, fig. 6, 8-10	1-2, 4-6, 9, 17
Y	paragraphs [0082], [0098]-[0106], [0132], [0140], [0163], [0173], [0176]-[0184], tables 1-3, fig. 6, 8-10	3, 7-8, 10-16
Y	WO 2020/122127 A1 (FUJIFILM CORP.) 18 June 2020 (2020-06-18) paragraph [0014], fig. 1, 3	3
Y	WO 2020/071169 A1 (FUJIFILM CORP.) 09 April 2020 (2020-04-09) paragraph [0053], fig. 14, 24	3
Y	JP 2012-148034 A (HITACHI MAXELL, LTD.) 09 August 2012 (2012-08-09) paragraph [0027], fig. 1	7
Y	JP 2010-525394 A (NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY) 22 July 2010 (2010-07-22) paragraphs [0059], [0068], [0074], fig. 5	8

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

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 June 2022

Date of mailing of the international search report

28 June 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/017178**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2020/066429 A1 (FUJIFILM CORP.) 02 April 2020 (2020-04-02) paragraphs [0022], [0041], [0144], fig. 2, 5, 6, 16	10-16
Y	WO 2019/189675 A1 (FUJIFILM CORP.) 03 October 2019 (2019-10-03) paragraphs [0154], [0163], fig. 14, 15	10-16
A	US 2017/0373459 A1 (UNIVERSITY OF CENTRAL FLORIDA RESEARCH FOUNDATION, INC.) 28 December 2017 (2017-12-28) whole document, fig. 1-14	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/017178

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/022496	A1	30 January 2020	US 2021/0149098 A1 paragraphs [0234], [0261]- [0276], [0291], [0252], [0370]- [0385], tables 1-3, fig. 6, 8-10	
WO	2020/122127	A1	18 June 2020	CN 113196118 A	
WO	2020/071169	A1	09 April 2020	US 2021/0255497 A1 paragraph [0152], fig. 14, 24 CN 112805622 A	
JP	2012-148034	A	09 August 2012	(Family: none)	
JP	2010-525394	A	22 July 2010	US 2010/0225876 A1 paragraphs [0066], [0071], [0077], fig. 5A-5E WO 2008/130555 A1 EP 2137558 A1 CN 101688937 A KR 10-2010-0024387 A	
WO	2020/066429	A1	02 April 2020	US 2021/0208316 A1 paragraphs [0057], [0079], [0258], fig. 2, 5, 6, 16 CN 112771420 A	
WO	2019/189675	A1	03 October 2019	US 2021/0041610 A1 paragraphs [0389], [0409], fig. 14, 15	
US	2017/0373459	A1	28 December 2017	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G02B 5/30(2006.01)i; G02B 5/18(2006.01)i; G02F 1/1337(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i FI: G02B5/30; G02F1/1337; G02F1/1337 500; G02F1/1337 515; G02F1/1337 505; G02F1/1337 525; G02B5/18; G03F7/20 505		
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）） G02B5/30; G02B5/18; G02F1/1337; G03F7/20 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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	WO 2020/022496 A1 (富士フイルム株式会社) 30.01.2020 (2020-01-30) [0082], [0098]-[0106], [0132], [0140], [0163], [0173], [0176]-[0184], [表1]- [表3], 図6, 8-10	1-2, 4-6, 9, 17
Y	[0082], [0098]-[0106], [0132], [0140], [0163], [0173], [0176]-[0184], [表1]- [表3], 図6, 8-10	3, 7-8, 10-16
Y	WO 2020/122127 A1 (富士フイルム株式会社) 18.06.2020 (2020-06-18) [0014], 図1, 3	3
Y	WO 2020/071169 A1 (富士フイルム株式会社) 09.04.2020 (2020-04-09) [0053], 図14, 24	3
Y	JP 2012-148034 A (日立マクセル株式会社) 09.08.2012 (2012-08-09) [0027], 図1	7
Y	JP 2010-525394 A (ノース・キャロライナ・ステイト・ユニヴァーシティ) 22.07.2010 (2010-07-22) [0059], [0068], [0074], 図5	8
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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抵 触するものではなく、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 16.06.2022		国際調査報告の発送日 28.06.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 小西 隆 20 4081 電話番号 03-3581-1101 内線 3271

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
Y	WO 2020/066429 A1 (富士フイルム株式会社) 02.04.2020 (2020 - 04 - 02) [0022], [0041], [0144], 図2, 5-6, 16	10-16
Y	WO 2019/189675 A1 (富士フイルム株式会社) 03.10.2019 (2019 - 10 - 03) [0154], [0163], 図14-15	10-16
A	US 2017/0373459 A1 (UNIVERSITY OF CENTRAL FLORIDA RESEARCH FOUNDATION, INC.) 28.12.2017 (2017 - 12 - 28) the whole document, FIGs.1-14	1-17

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/017178

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2020/022496	A1	30.01.2020	US 2021/0149098 A1 [0234], [0261]-[0276], [0291], [0252], [0370]-[0385], [TABLE 1]-[TABLE 3], FIGs. 6, 8-10	
WO	2020/122127	A1	18.06.2020	CN 113196118 A	
WO	2020/071169	A1	09.04.2020	US 2021/0255497 A1 [0152], FIGs. 14, 24 CN 112805622 A	
JP	2012-148034	A	09.08.2012	(ファミリーなし)	
JP	2010-525394	A	22.07.2010	US 2010/0225876 A1 [0066], [0071], [0077], FIGs. 5A-5E WO 2008/130555 A1 EP 2137558 A1 CN 101688937 A KR 10-2010-0024387 A	
WO	2020/066429	A1	02.04.2020	US 2021/0208316 A1 [0057], [0079], [0258], FIGs. 2, 5-6, 16 CN 112771420 A	
WO	2019/189675	A1	03.10.2019	US 2021/0041610 A1 [0389], [0409], FIGs. 14-15	
US	2017/0373459	A1	28.12.2017	(ファミリーなし)	