

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5397374号  
(P5397374)

(45) 発行日 平成26年1月22日(2014.1.22)

(24) 登録日 平成25年11月1日(2013.11.1)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>C07C</b>	<b>69/54</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C	69/54	CSPZ
<b>C07C</b>	<b>67/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C	69/54	B
<b>C07C</b>	<b>67/14</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C	67/08	
<b>C09K</b>	<b>19/38</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C	67/14	
<b>G02B</b>	<b>5/18</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K	19/38	

請求項の数 8 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-514562 (P2010-514562)  
 (86) (22) 出願日 平成21年5月29日 (2009.5.29)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2009/059905  
 (87) 国際公開番号 W02009/145321  
 (87) 国際公開日 平成21年12月3日 (2009.12.3)  
 審査請求日 平成24年2月6日 (2012.2.6)  
 (31) 優先権主張番号 特願2008-142147 (P2008-142147)  
 (32) 優先日 平成20年5月30日 (2008.5.30)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000000044  
 旭硝子株式会社  
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号  
 (74) 代理人 100120569  
 弁理士 大阿久 敦子  
 (72) 発明者 竹下 暢彦  
 福島県郡山市待池台1-8 郡山西部第二  
 工業団地 AGCエレクトロニクス株式会  
 社内  
 (72) 発明者 小西 哲平  
 福島県郡山市待池台1-8 郡山西部第二  
 工業団地 AGCエレクトロニクス株式会  
 社内

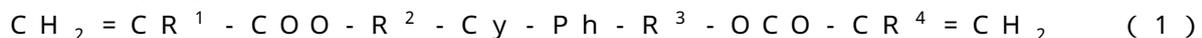
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化合物、重合性液晶性組成物、光学素子および光情報記録再生装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で表される化合物であって、

R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して水素原子またはメチル基を表し、R<sup>2</sup>は、単結合、または、環基と結合する末端に酸素原子を有する炭素数が1~15のアルキレン基を表し、R<sup>3</sup>は、環基と結合する末端に酸素原子を有するまたは有しない炭素数が1~15のアルキレン基を表し、

R<sup>2</sup>が単結合の場合を除いて、R<sup>2</sup>および/またはR<sup>3</sup>は、それぞれ独立してアルキレン基の炭素-炭素結合間にエーテル結合性の酸素原子を有していてもよく、さらに該基中の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていてもよく、Cyは、トランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、該基中の炭素原子に結合した水素原子がそれぞれ独立にフッ素原子、塩素原子またはメチル基に置換されていてもよく、Phは、1,4-フェニレン基を表し、該基中の炭素原子に結合した水素原子がそれぞれ独立にフッ素原子、塩素原子またはメチル基に置換されていてもよいことを特徴とする化合物。

【請求項2】

R<sup>2</sup>が単結合であることを特徴とする請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

10

20

R<sup>1</sup> および R<sup>4</sup> は水素原子であり、  
R<sup>3</sup> は、前記アルキレン基中の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていてもよいアルキレン基、または、環基と結合する末端に酸素原子を有するアルキレン基であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の化合物。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の化合物と、該化合物以外の重合性液晶性化合物とを含むことを特徴とする重合性液晶性組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の化合物を 1 質量% ~ 30 質量%、かつ他の架橋性化合物も合わせて架橋性化合物を合計で 1 質量% ~ 30 質量%と、

下記式 (2) で表される非架橋性化合物を 70 質量% ~ 99 質量% 含み、  

$$\text{CH}_2 = \text{CR}^5 - \text{COO} - \text{R}^6 - \text{A}^1 - \text{Y}^1 - \text{A}^2 - \text{A}^3 - \text{A}^4 - \text{R}^7 \quad (2)$$

R<sup>5</sup> は、水素原子またはメチル基を表し、

R<sup>6</sup> は、単結合または炭素数が 1 ~ 15 のアルキレン基を表し、アルキレン基の場合には、それぞれ独立してアルキレン基の炭素 - 炭素結合間または環基と結合する末端にエーテル結合性の酸素原子を有していてもよく、さらに該基中の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていてもよく、

R<sup>7</sup> は、炭素数が 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数が 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数が 1 ~ 12 のアルキルカルボニルオキシ基またはフッ素原子であり、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルカルボニルオキシ基の場合には該基中の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていてもよく、

Y<sup>1</sup> は、単結合または -COO- を表し、

A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup> および A<sup>4</sup> は、それぞれ独立して、単結合、トランス - 1, 4 - シクロヘキシレン基または 1, 4 - フェニレン基を表し、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup> および A<sup>4</sup> の内、単結合は 2 個以下であり、且つ、少なくとも 1 つはトランス - 1, 4 - シクロヘキシレン基であり、且つ、1, 4 - フェニレン基が 3 個連続していることはなく、トランス - 1, 4 - シクロヘキシレン基または 1, 4 - フェニレン基の水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていてもよいことを特徴とする請求項 4 に記載の重合性液晶性組成物。

【請求項 6】

請求項 4 または 5 に記載の重合性液晶性組成物を重合して得られる高分子液晶を有することを特徴とする光学素子。

【請求項 7】

光記録媒体に情報を記録する、および / または、光記録媒体に記録された情報を再生する光情報記録再生装置であって、

請求項 6 に記載の光学素子を有することを特徴とする光情報記録再生装置。

【請求項 8】

青色レーザを光源として使用することを特徴とする請求項 7 に記載の光情報記録再生装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化合物、重合性液晶性組成物、光学素子および光情報記録再生装置に関する。

【背景技術】

【0002】

CD (Compact Disk) および DVD (Digital Versatile Disk) などの光ディスクの表面には、ピットと呼ばれる凹凸が設けられている。光ヘッド装置は、光ディスクにレーザ光を照射し、その反射光を検出することによって、ピットに記録された情報を読み取ることのできる装置である。

【0003】

10

20

30

40

50

例えば、光源から出射された直線偏光は、ビームスプリッタ、コリメータレンズ、位相差板および対物レンズを経由して、光ディスクの情報記録面に到達する。ここで、往路の直線偏光は、ビームスプリッタをそのまま透過した後、位相差板で円偏光に変換される。この円偏光は、光ディスクの情報記録面で反射されて逆回りの円偏光となった後、往路とは逆に対物レンズ、位相差板およびコリメータレンズの順で復路を辿る。そして、復路の位相差板によって、入射前と直交する直線偏光に変換される。これにより、復路の光は、直線偏光の方向が往路の光とは90度ずれ、ビームスプリッタを通過する際に、進行方向が90度曲げられて光検出器に到達する仕組みとなっている。

#### 【0004】

光ヘッド装置では、情報の読み出しや書き込みの際に光ディスクに面ぶれなどが発生すると、ビームスポットのフォーカス位置が記録面からずれるので、これを検出し補正してビームスポットを記録面上の凹凸ピットに追従させるサーボ機構が必要になる。こうした機構は、レーザー光源によって照射されたビームスポットの焦点を記録面上に合わせてトラック位置を検出し、目的とするトラックを追従するよう構成される。また、光ヘッド装置では、記録面上でピットに当らずに反射されたレーザー光が、そのまま光源まで戻らないようにする必要もある。

#### 【0005】

こうしたことから、光ヘッド装置には、光源からのレーザー光を変調（偏光、回折、位相調整など）させる光学素子が必要となる。例えば、上記の位相差板は、位相差板の光軸と入射光の位相面とのなす角度により、入射光に異なる屈折率を与え、さらに複屈折により生じる2成分の光の位相をずらす効果を有している。位相のずれた2つの光は、位相差板から出射されるときに合成される。位相のずれの大きさは、位相差板の厚みによって決まるので、厚みを調節することにより、位相を  $\lambda/2$  だけずらす  $\lambda/4$  波長板、ずらす  $\lambda/2$  波長板などが作製される。例えば、 $\lambda/4$  波長板を通過した直線偏光は円偏光となるが、 $\lambda/2$  波長板を通過した直線偏光は、偏光面が90度傾いた直線偏光となる。このような性質を利用し、複数の光学素子を組み合わせることで、上記のサーボ機構が構成される。また、記録面上でピットに当らずに反射されたレーザー光が、そのまま光源まで戻らないようにする際にも、上記光学素子が利用されている。

#### 【0006】

上記の光学素子は、液晶材料を用いて作製できる。例えば、重合性官能基を有する液晶分子は、重合性モノマーとしての性質と液晶としての性質とを併せ持つ。したがって、重合性官能基を有する液晶分子を配向させた後に重合を行うと、液晶分子の配向が固定された光学異方性材料が得られる。光学異方性材料は、メソゲン骨格に由来する屈折率異方性などの光学異方性を有するので、この性質を利用して回折素子や位相差板などが作製される。光学異方性材料としては、例えば、特許文献1に、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} - \text{Ph} - \text{O} - \text{CO} - \text{Cy} - \text{Z}$  で表される化合物（Z：アルキル基）を含む液晶性組成物を重合してなる高分子液晶が開示されている。また、特許文献2にも、重合性官能基とメソゲン骨格を有するモノマーを含む液晶性組成物が開示されている。

#### 【0007】

ところで、上述した光学素子には、一般に次のような特性が求められる。

- 1) 使用波長や用途に応じて適正なリタレーション値（Rd値）を持っていること。
- 2) 面内の光学特性（Rd値、透過率など）が均一であること。
- 3) 使用波長において、散乱や吸収がほとんど無いこと。
- 4) 素子を構成する他の材料と光学特性を合わせやすいこと。
- 5) 使用波長において、屈折率や屈折率異方性の波長分散が小さいこと。

#### 【0008】

特に、1)の適正なRd値を有することは重要である。ここで、Rd値は、屈折率異方性（ $n$ ）と光の伝播方向の厚さ（ $d$ ）を用いて、 $Rd = n \times d$  の関係によって定まる値である。所望のRd値を得ようとした場合、光学素子を形成する液晶材料の  $n$  が小さいと、厚さ  $d$  を大きくする必要が生じる。しかし、厚さ  $d$  が大きくなると液晶が配向し難

10

20

30

40

50

くなるため、所望の光学特性を得ることが困難となる。一方、 $n$ が大きいと、厚さ $d$ を小さくする必要が生じるが、その場合には精密な厚さ制御が困難となる。したがって、液晶材料では、適正な $n$ 値を有することが非常に重要となる。

【0009】

近年、光学ディスクの大容量化を図るため、情報の書き込みや読み取りに使用するレーザー光を短波長化して、光学ディスク上の凹凸ピットサイズをより小さくすることが進められている。例えば、CDでは波長780nm、DVDでは波長650nm、BD(Blu-ray Disk)やHDDVD(High-Definition Digital Versatile Disk)では波長405nmのレーザー光が使用されている。次世代光記録メディアではさらに短波長化されることも考えられ、波長300~450nmのレーザー光(以下、青色レーザー光とも記す。)の使用は、今後益々増加する傾向にある。しかしながら、特許文献1や特許文献2に記載された高分子液晶では、青色レーザー光に対する耐性が十分でなかった。

10

【0010】

例えば、青色レーザー光を光源とする光ヘッド装置に、液晶を用いて作製された位相差板を配置すると、時間の経過に伴って収差が発生することがある。これは、青色レーザー光に曝露されたことにより、位相差板の構成材料にダメージが発生したためと考えられる。収差が発生すると、光源から出射してコリメータレンズや位相差板を通過した光(光束)が、対物レンズを通過して記録媒体の表面に到達したときに、1点に結像できなくなる。すると、光の利用効率が低下してしまい、情報の読み出しや書き込みの効率が低下する。

20

【0011】

ところで、通常、光学素子を小型化、高効率化するには、高い屈折率異方性を有する材料が必要とされる。一般に、高い屈折率異方性を有する材料は、高い屈折率を有するが、高屈折率材料は、屈折率の波長分散が大きいいため、短波長の光に対する吸収が大きい(すなわち、材料のモル吸光係数が大きい)という傾向を持つ。それ故、従来の高屈折率材料には、青色レーザー光のような短波長の光に対する耐性が低いという問題があった。

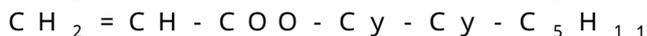
【0012】

耐光性の向上を図るには、材料のモル吸光係数を小さくするのがよく、例えば、全脂環構造などの芳香環を含まない構造の化合物とすることが考えられる。しかしながら、全脂環型液晶モノマーは、一般に $n$ が小さく、ポリマーにすることで $n$ がさらに小さくなったり、あるいは、等方性となったりして、所望の液晶性が得られ難くなるという問題があった。

30

【0013】

例えば、下記の2つの全脂環型液晶モノマーは、光学的異方性(複屈折性)を発現するものの、重合により等方性のポリマーとなる。



【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】特開2004-263037号公報

【特許文献2】特開2001-220583号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は、上記点に鑑みてなされたものである。すなわち、波長300nm~450nmのレーザー光を変調する光学素子には、この波長帯の光に曝されても劣化が少なく耐久性に優れ、且つ、液晶性にも優れた光学異方性材料が求められている。そして、こうした異方性材料には、液晶組成物に用いる化合物の構造が極めて重要となる。そこで、本発明は、青色レーザー光に対する耐光性が良好であって、液晶組成物として用いて重合後に所望の

40

50

液晶性が得られる液晶組成物に用いるのに好適な架橋性を有する化合物と、この化合物を含む重合性液晶性組成物とを提供することを目的とする。

【0016】

また、本発明は、青色レーザに対する耐光性の良好な光学素子と、これを用いた光情報記録再生装置とを提供することを目的とする。

【0017】

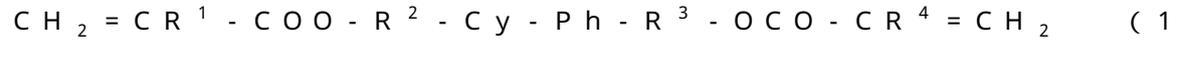
本発明の他の目的および利点は、以下の記載から明らかとなるであろう。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明の第1の態様は、下記式(1)で表される化合物に関する。

【0019】



【0020】

式(1)において、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^4$ は、それぞれ独立して水素原子またはメチル基を表す。 $\text{R}^2$ は、単結合、または、環基と結合する末端に酸素原子を有する炭素数が1~15の炭化水素基を表す。 $\text{R}^3$ は、環基と結合する末端に酸素原子を有するまたは有しない炭素数が1~15のアルキレン基を表す。 $\text{R}^2$ が単結合の場合を除いて、 $\text{R}^2$ および/または $\text{R}^3$ は、それぞれ独立してアルキレン基の炭素-炭素結合間にエーテル結合性の酸素原子を有していてもよく、さらにこのアルキレン基中の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていてもよい。 $\text{Cy}$ は、トランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、この基中の炭素原子に結合した水素原子がそれぞれ独立にフッ素原子、塩素原子またはメチル基に置換されていてもよい。 $\text{Ph}$ は、1,4-フェニレン基を表し、この基中の炭素原子に結合した水素原子がそれぞれ独立にフッ素原子、塩素原子またはメチル基に置換されていてもよい。

【0021】

本発明の第1の態様において、 $\text{R}^2$ が単結合であることが好ましい。

本発明の第1の態様において、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^4$ は水素原子であり、 $\text{R}^3$ は、前記アルキレン基中の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていてもよいアルキレン基、または、環基と結合する末端に酸素原子を有するアルキレン基であることが好ましい。

【0022】

本発明の第2の態様は、本発明の第1の態様の化合物と、この化合物以外の重合性液晶性化合物とを含むことを特徴とする重合性液晶性組成物に関する。

【0023】

本発明の第2の態様は、本発明の第1の態様の化合物を1質量%~30質量%、かつ他の架橋性化合物も合わせて架橋性化合物を合計で1質量%~30質量%と、

下記式(2)で表される非架橋性化合物を70質量%~99質量%含むことができる。

【0024】



【0025】

式(2)において、 $\text{R}^5$ は、水素原子またはメチル基を表す。 $\text{R}^6$ は、単結合または炭素数が1~15のアルキレン基を表し、アルキレン基の場合には、それぞれ独立してアルキレン基の炭素-炭素結合間または環基と結合する末端にエーテル結合性の酸素原子を有していてもよく、さらにこのアルキレン基中の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていてもよい。 $\text{R}^7$ は、炭素数が1~12のアルキル基、炭素数が1~12のアルコキシ基、炭素数が1~12のアルキルカルボニルオキシ基またはフッ素原子であり、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルカルボニルオキシ基の場合には、これらの基中の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていてもよい。 $\text{Y}^1$ は、単結合または $-\text{COO}-$ を表す。 $\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$ 、 $\text{A}^3$ および $\text{A}^4$

10

20

30

40

50

<sup>4</sup> は、それぞれ独立して、単結合、トランス - 1, 4 - シクロヘキシレン基または 1, 4 - フェニレン基を表し、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup> および A<sup>4</sup> の内、単結合は 2 個以下であり、且つ、少なくとも 1 つはトランス - 1, 4 - シクロヘキシレン基であり、且つ、1, 4 - フェニレン基が 3 個連続していることはなく、トランス - 1, 4 - シクロヘキシレン基または 1, 4 - フェニレン基の水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていてもよい。

【0026】

本発明の第 3 の態様は、本発明の第 2 の態様の重合性液晶性組成物を重合して得られる高分子液晶を有することを特徴とする光学素子に関する。

【0027】

本発明の第 4 の態様は、光記録媒体に情報を記録する、および / または、光記録媒体に記録された情報を再生する光情報記録再生装置であって、本発明の第 3 の態様の光学素子を有することを特徴とする光情報記録再生装置に関する。

【発明の効果】

【0028】

本発明の第 1 の態様によれば、青色レーザー光に対する耐光性が良好であって、相溶性がよく、重合性液晶組成物として適正な R d 値が得られる化合物とすることができる。

【0029】

本発明の第 2 の態様によれば、重合によって所望の液晶性を得ることのできる重合性液晶性組成物とすることができる。

【0030】

本発明の第 3 の態様によれば、青色レーザーに対する耐光性の良好な光学素子とすることができる。

【0031】

本発明の第 4 の態様によれば、大容量化に適した光情報記録再生装置とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0032】

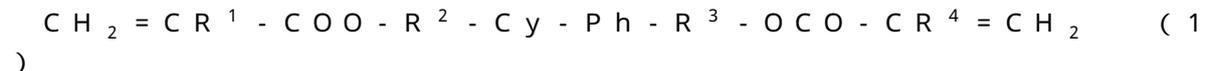
【図 1】本発明の光情報記録再生装置の構成図の一例である。

【発明を実施するための形態】

【0033】

本発明者は、鋭意研究した結果、式 ( 1 ) に示す多官能の化合物を用いることにより、青色レーザー光に対する耐光性を良好にするとともに、相溶性がよく、重合性液晶組成物の重合後にも所望の液晶性が得られることを見出した。

【0034】



【0035】

式 ( 1 ) において、R<sup>1</sup> および R<sup>4</sup> は、それぞれ独立して水素原子またはメチル基を表す。R<sup>2</sup> は、単結合、または、環基と結合する末端に酸素原子を有するアルキレン基を表す。このアルキレン基の炭素数は、重合後の分子の剛直性を考慮して 1 ~ 15 の範囲内とするのがよい。特に、重合を容易にする点から、3 ~ 10 の炭素数とするのがよい。

【0036】

R<sup>3</sup> は、環基と結合する末端に酸素原子を有するまたは有しない炭素数が 1 ~ 15 のアルキレン基を表す。R<sup>2</sup> が単結合の場合を除いて、R<sup>2</sup> および / または R<sup>3</sup> は、それぞれ独立してアルキレン基の炭素 - 炭素結合間にエーテル結合性の酸素原子を有していてもよく、さらにこのアルキレン基中の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていてもよい。

【0037】

Cy は、トランス - 1, 4 - シクロヘキシレン基を表し、この基中の炭素原子に結合し

10

20

30

40

50

た水素原子がそれぞれ独立にフッ素原子、塩素原子またはメチル基に置換されていてもよい。Phは、1,4-フェニレン基を表し、この基中の炭素原子に結合した水素原子がそれぞれ独立にフッ素原子、塩素原子またはメチル基に置換されていてもよい。

【0038】

式(1)に示すように、本発明の化合物では、ベンゼン環にシクロヘキシレン環が直結している。これは、一般に、多官能の架橋性化合物が重合後に液晶性を発現し難くなることを考慮したものである。すなわち、フェニル基やシクロヘキシレン基は液晶性を担う基であるので、これらを直結することにより、剛直性を保持しつつ液晶性の発現しやすいまたは液晶性化合物と相溶性が高くなる骨格としたものである。

【0039】

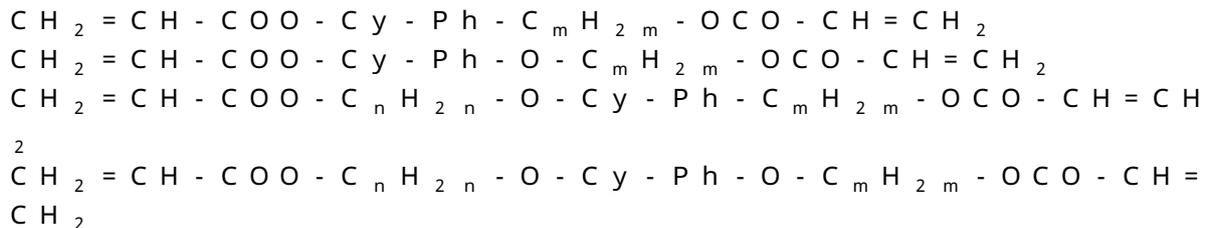
また、本発明の化合物は、共鳴構造をとらないように設計されている。例えば、-COO-Ph-、-OCO-Ph-および-Ph-Ph-などは共鳴構造となるため、これらの構造が分子中にあると、吸収帯が長波長側にシフトして耐光性が低下する。こうした共鳴構造を持たないように分子設計することにより、耐光性を向上させて、青色レーザに対しても良好な耐光性を有するようになることができる。

【0040】

本発明の化合物においては、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>を水素原子とすることが好ましい。官能基近傍に嵩高い分子があると重合し難くなるためである。また、R<sup>3</sup>は、アルキレン基中の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていてもよいアルキレン基、または、環基と結合する末端に酸素原子を有するアルキレン基であることが好ましい。これにより、融点、相転移温度(T<sub>c</sub>)および相溶性などを制御しやすくなる。また、アルキレン基の数を変えることにより、分子長を変えることができる。本発明の化合物を用いて重合性液晶性組成物を調製する場合、その分子長を、混合する他の重合性液晶性化合物の分子長にマッチングさせることで、架橋密度を高めて耐光性を一層向上させることができる。

【0041】

本発明の化合物としては、例えば、下記式の化合物が挙げられる。



【0042】

上記の化合物では、いずれもトランス-1,4-シクロヘキシレン基にエーテル結合またはエステル結合の酸素原子が結合している。こうした構造は、屈曲性を向上させるので、例えば、下記式の化合物に比較すると、重合の際に架橋が起こりやすくなる。尚、1,4-フェニレン基にエーテル結合が結合した構造も同様である。



【0043】

本発明の化合物は、他の重合性化合物と混合し、重合性液晶性組成物として用いられる。重合性液晶性組成物は、本発明の化合物を1質量%~30質量%、かつ他の架橋性化合物も合わせて架橋性化合物を合計で1質量%~30質量%と、下記式(2)で表される非架橋性化合物を70質量%~99質量%含むことが好ましい。尚、本発明の効果をより高く生じるためには、架橋性化合物の内、質量%で半分以上が本発明の化合物であることが好ましい。また、重合性液晶性組成物は、本発明の化合物を5質量%~30質量%含むのがより好ましく、10質量%~30質量%含むのが特に好ましい。

【0044】

10

20

30

40

50



【0045】

式(2)において、 $\text{R}^5$ は、水素原子またはメチル基を表す。

【0046】

$\text{R}^6$ は、単結合または炭素数が1~15のアルキレン基を表し、アルキレン基の場合には、それぞれ独立してアルキレン基の炭素-炭素結合間または環基と結合する末端にエーテル結合性の酸素原子を有していてもよく、さらにこのアルキレン基中の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていてもよい。

【0047】

$\text{R}^7$ は、炭素数が1~12のアルキル基、炭素数が1~12のアルコキシ基、炭素数が1~12のアルキルカルボニルオキシ基またはフッ素原子であり、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルカルボニルオキシ基の場合には、これらの基中の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていてもよい。

【0048】

$\text{Y}^1$ は、単結合または $-\text{COO}-$ を表す。

【0049】

$\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$ 、 $\text{A}^3$ および $\text{A}^4$ は、それぞれ独立して、単結合、トランス-1,4-シクロヘキシレン基または1,4-フェニレン基を表し、 $\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$ 、 $\text{A}^3$ および $\text{A}^4$ の内、単結合は2個以下であり、且つ、少なくとも1つはトランス-1,4-シクロヘキシレン基であり、且つ、1,4-フェニレン基が3個連続していることはなく、トランス-1,4-シクロヘキシレン基または1,4-フェニレン基の水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていてもよい。

【0050】

本発明の化合物以外の架橋性化合物としては、本発明の化合物と類似構造を有する液晶性示すが液晶との相溶性に優れた化合物で2官能以上の重合性基を有する化合物であって、本発明の特性を損しない化合物が使用可能である。具体的には下記式(3)で表される化合物がある。

【0051】



【0052】

式(3)において、 $\text{R}^8$ および $\text{R}^{11}$ は、それぞれ独立して水素原子またはメチル基を表す。

【0053】

$\text{R}^9$ および $\text{R}^{10}$ は、それぞれ独立して単結合または炭素数が1~15のアルキレン基を表し、アルキレン基の場合には、それぞれ独立してアルキレン基の炭素-炭素結合間または環基と結合する末端にエーテル結合性の酸素原子を有していてもよく、さらにこのアルキレン基中の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていてもよい。

【0054】

$\text{Y}^2$ は、単結合または $-\text{COO}-$ を表し、 $\text{Y}^4$ は、単結合または $-\text{OCO}-$ を表す。

$\text{Y}^3$ は、単結合または $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ を表す。

【0055】

$\text{A}^5$ 、 $\text{A}^6$ 、 $\text{A}^7$ および $\text{A}^8$ は、それぞれ独立して、単結合、トランス-1,4-シクロヘキシレン基または1,4-フェニレン基を表し、 $\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$ 、 $\text{A}^3$ および $\text{A}^4$ の内、単結合は2個以下であり、且つ、少なくとも1つはトランス-1,4-シクロヘキシレン基であり、且つ、1,4-フェニレン基が3個連続していることはなく、トランス-1,4-シクロヘキシレン基または1,4-フェニレン基の水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていてもよい。

【0056】

10

20

30

40

50

上記重合性液晶性組成物において、架橋性化合物の分子長と非架橋性化合物の分子長は、同程度とすることが好ましい。これにより、重合後の  $n$  を高くして、液晶性を保ちやすくすることができる。

【0057】

尚、本発明の重合性液晶性組成物には、光重合開始剤、酸化防止剤および色素などの添加剤が含まれていてもよい。

【0058】

次に、本発明の重合性液晶性組成物を重合して高分子液晶を得る例について述べる。

【0059】

高分子液晶は、上述の重合性液晶性組成物を、この液晶性組成物が液晶相を示す状態であって、且つ、液晶が配向した状態で重合することにより得られる。

10

【0060】

液晶性組成物が液晶相を示す状態に保つには、雰囲気温度を、ネマチック相 - 等方相転移温度 ( $T_c$ ) 以下にすればよい。但し、 $T_c$  に近い温度では、液晶性組成物の  $n$  が極めて小さいことから、雰囲気温度の上限は ( $T_c - 10$ ) 以下とすることが好ましい。

【0061】

重合方法としては、光重合や熱重合などが挙げられるが、液晶性を保持したまま硬化させやすい点から、光重合が好ましく用いられる。光重合に用いる光としては、紫外線または可視光線が好ましい。光重合を行う場合は、光重合開始剤を用いることが好ましく、特に、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ベンゾイン類、ベンジル類、ミヒラーケトン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンジルジメチルケタール類およびチオキサントン類などから適宜選択される光重合開始剤が好ましい。光重合開始剤は、1種または2種以上を組み合わせて使用できる。光重合開始剤の量は、重合性液晶性組成物の全体量に対して0.01質量% ~ 5質量%とすることが好ましく、0.01質量% ~ 2質量%とすることが特に好ましい。

20

【0062】

高分子液晶は、上記の重合性液晶性組成物を、表面に配向処理を施した一对の基板間に挟持した状態で重合することにより得られる。以下に、具体例を述べる。

【0063】

まず、透明基板を準備する。透明基板としては、例えば、可視光に対する透過率が高い材料からなる基板を用いることができる。具体的には、アルカリガラス、無アルカリガラスおよび石英ガラスなどの無機ガラスの他に、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリビニルアルコール、および、ポリフッ化ビニルなどのフッ素含有ポリマーなどの透明樹脂からなる基板が挙げられる。剛性が高い点で、無機ガラスからなる基板を用いることが好ましい。透明基板の厚みは、特に限定は無いが、通常は0.2mm ~ 1.5mmとすることができ、好ましくは0.3mm ~ 1.1mmである。この透明基板には、必要に応じて、アルカリ溶出防止、接着性向上、反射防止またはハードコートなどを目的とした、無機物または有機物などからなる表面処理層が設けられていてもよい。

30

【0064】

次に、透明基板の表面に配向処理を施す。例えば、透明基板の上に配向膜を形成し、配向膜に対して配向処理を行う。配向膜は、液晶を配向させる機能を有するものであればよく、例えば、ポリイミド、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルシナメートおよびポリスチレンなどの有機材料、または、 $SiO_2$  および  $Al_2O_3$  などの無機材料を用いることができる。配向処理は、具体的には、ラビング法などを用いて行うことができる。例えば、ナイロンやレーヨンなどのラビング布で、配向膜の表面を一方向に擦ることによって、その方向に液晶分子が配向するようにする。また、ラビング法以外にも、 $SiO$  の斜め蒸着、イオンビーム法または光配向膜などによって、液晶分子の配向を揃えることもできる。

40

【0065】

50

次に、配向膜の上に高分子液晶を形成する。上記の透明基板（以下、第1の基板と称す。）とは別に、表面に配向膜が形成された第2の基板を新たに準備する。この配向膜については、第1の基板と同様にして形成すればよい。次いで、配向膜が形成された側の第2の基板の表面に離型処理を行う。離型剤としては、例えば、フルオロシラン系または含フッ素脂肪族環構造を有する含フッ素重合体などを使用することができる。次に、この第2の基板に第1の基板を重ね合わせて間隔をおいて仮接着する。このとき、第2の基板の離型処理された面と、第1の基板の配向膜が形成された面とが互いに内側を向くようにする。また、外部から重合性液晶性組成物を充填可能な開口部を設けておく。次いで、この開口部を通じて、基板間に本発明の重合性液晶性組成物を注入する。注入には、真空注入法を用いてもよいし、大気中で毛細管現象を利用した方法を用いてもよい。重合性液晶性組成物を注入した後は、所定の波長の光を照射して重合性液晶性組成物を重合させる。必要に応じて、光照射の後でさらに加熱処理を行ってもよい。その後、仮接着していた第2の基板を取り除くことによって、第1の基板の上に、配向膜と高分子液晶とが形成された構造を得ることができる。本実施の形態では、重合性液晶性組成物は、第1の基板の表面と略平行な方向に配向し、高分子液晶は、この配向が固定された状態で得られる。

【0066】

また、高分子液晶の形成は、例えば、次のようにして行うこともできる。

【0067】

まず、配向膜が形成された第1の基板と、配向膜が形成された上に離型剤が施された第2の基板とを準備する。次いで、第1の基板に形成された配向膜の上に、本発明の重合性液晶性組成物を滴下する。その後、第2の基板を、離型剤の塗布面が重合性液晶性組成物の側になるようにして、第1の基板と重ね合わせる。次いで、所定の波長の光を照射して重合性液晶性組成物を重合させる。その後、第2の基板を除去すると、上記と同様に、第1の基板の上に、配向膜と高分子液晶とが形成された構造を得ることができる。

【0068】

本発明の重合性液晶性組成物より得られる高分子液晶は、光学素子用の材料として用いることができる。上記の説明では、説明を簡単にするため配向膜にしか触れなかったが、光学特性制御の目的で電極を設けたり、反射型素子として使用する目的で反射膜を設けたりすることにより、光学素子とすることができる。さらに、目的に応じて、基板の表面に、フレネルレンズ構成、回折格子用の格子、色調調整用の着色層または迷光抑制用の低反射層などを設けることが可能である。

【0069】

上記の高分子液晶を用いて、回折格子、位相差板または波面補正素子などを作製することができる。例えば、本発明の重合性液晶性組成物より得られた高分子液晶を含む第1の材料からなる第1の部材と、等方性の屈折率を有する第2の材料からなる第2の部材とが、交互に配置されて格子状を形成している回折格子とすることができる。第1の部材と第2の部材とを交互に配置することにより、これらを透過する光は、互いに干渉し合って回折を起こす。本発明では、第1の部材が高分子液晶であるので、等方性の第2の部材とを交互に配置することにより、これらを透過する光は、入射光の偏光方向により異なる回折を生じ、偏光依存性の回折格子となる。

【0070】

上記の例において、第1の材料を格子状に加工して第1の部材とする際には、一般に、プラズマエッチングによる加工方法が採られる。ここで、本発明の重合性液晶性組成物は、液晶性を保持しつつ架橋密度を高くすることができるので、得られる高分子液晶は耐光性に優れた材料となる。したがって、第1の材料をプラズマエッチングする際に高分子液晶が受けるダメージは、本発明の重合性液晶性組成物を用いない材料に比べて小さなものとなる。

【0071】

尚、本発明における光学素子は光ヘッド装置に限られるものではなく、例えば、プロジェクタ用途などにおけるイメージング素子や、波長可変フィルタ用途などにおける通信用

10

20

30

40

50

デバイスなどに利用されるものであってもよい。

【0072】

本発明の重合性液晶性組成物を重合して得られる高分子液晶を備えた光学素子は、光記録媒体に情報を記録する、および/または、光記録媒体に記録された情報を再生する光情報記録再生装置に用いるのに適している。具体的には、本発明による光学素子は、光情報記録再生装置のレーザ光の光路中に好ましく配置される。特に、BDやHDDVDのような青色レーザ光を用いた光情報記録再生装置用の光ヘッドに好適である。

【0073】

例えば、上記の回折格子を備えた光情報記録再生装置では、光記録媒体から反射された光は、回折格子によって回折される。尚、この光情報記録再生装置は、回折格子の他に、回折格子に入射する光を発生させる光源、光源から出射された光を光記録媒体に集光する対物レンズ、光記録媒体で反射された光を検出する検出器などを有することができる。

【0074】

図1に、本発明による光情報記録再生装置の一例を示す。図1において、光源1から出射された光は、回折格子2を透過し、対物レンズ3によって光ディスク4に集光される。次いで、光ディスク4で反射した光は、再び対物レンズ3を透過した後、回折格子2によって回折されて、光検出器5に到達する。光源1には、通常の光情報記録再生装置に使用される通常のレーザ光源が使用される。具体的には、半導体レーザが好適であるが、他のレーザであってもよい。本発明の回折格子は、青色レーザに対する耐光性が良好であるので、青色レーザを光源として使用することにより、光情報記録再生装置の大容量化を図ることができる。図1において、回折格子2は、ホログラムビームスプリッタとして機能する。そして、回折格子2と光ディスク4との間に、1/4波長板6を挿入することにより、光源1から出射された直線偏光の偏光方向を、往路と復路とで90度回転させることができる。これにより、往路の偏光方向の光に対しては透過率を高めることができ、復路の偏光方向の光に対しては回折効率を高めることができるので、光情報記録再生装置全体の光の利用効率をさらに向上させることができる。

【0075】

尚、本発明は上記実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内において、種々変形して実施することができる。

【0076】

以下、本発明の実施例と比較例を述べる。

【0077】

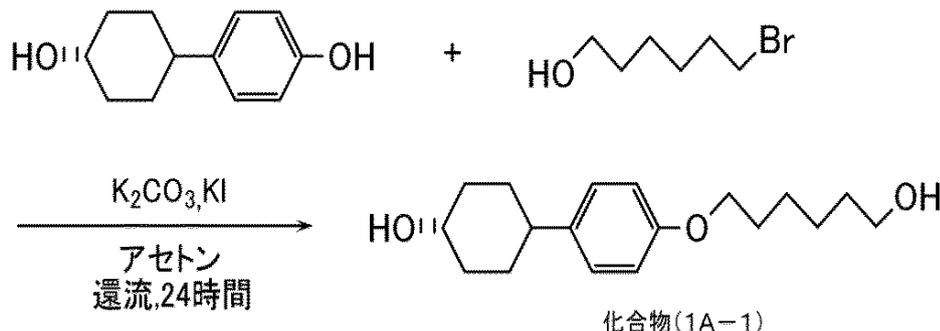
実施例1.

<化合物(1A)の合成>

まず、下記の反応式にしたがって、トランス-4-(4-(6-ヒドロキシヘキシロキシ)フェニル)シクロヘキサノール(化合物1A-1)を合成した。

【0078】

【化1】



【0079】

300mlのナス型フラスコに、5g(0.026mol)のトランス-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)フェノール、20g(0.13mol)の炭酸カリウム、0.86

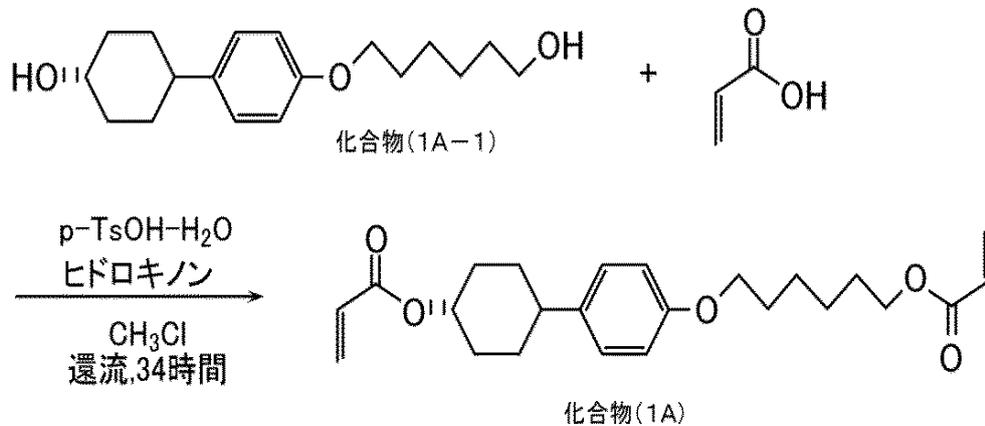
g ( 0 . 0 0 5 2 m o l ) のヨウ化カリウム、100 ml のアセトンおよび7.06 g ( 0 . 0 3 9 m o l ) の6 - プロモヘキサノールを加え、混合物を加熱還流下で24時間攪拌した。反応終了後、固体をろ過して得られた反応溶媒をロータリーエバポレータで留去した。さらに、析出した固体を50 ml のジエチルエーテルで2回洗浄し、白色固体の化合物(1A-1)を4.51 g 得た。収率は59%であった。

【0080】

次に、化合物(1A-1)を用い、下記反応式にしたがって化合物(1A)を合成した。

【0081】

【化2】



10

20

【0082】

窒素雰囲気下にて、300 ml の三口フラスコに、還流管、滴下ロートおよびモレキュラーシーブ4 を詰めたシリンダーを取り付け、4.51 g ( 0 . 0 1 5 4 m o l ) の化合物(1A-1)、0.76 g ( 0 . 0 0 4 m o l ) のパラトルエンスルホン酸一水和物、0.63 g ( 0 . 0 0 5 7 m o l ) のヒドロキノンおよび100 ml のクロロホルムを加え、5.56 g ( 0 . 7 7 1 m o l ) のアクリル酸を室温で滴下した。その後、加熱還流下で34時間攪拌した。攪拌後の混合物に200 ml の飽和食塩水を加え、100 ml のジクロロメタンで抽出した。得られた有機層を無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥し、ロータリーエバポレータで溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/酢酸エチル=8:1)で精製した。その結果、2.91 g の液晶性化合物(1A)を47%の収率で得た。さらにこの化合物を、ジクロロメタンとヘキサンを用いて再結晶したところ、1.7 g の白色固体を得た。収率は27%であった。化合物(1A)の融点は、53.4 ~ 57 の範囲にあった。

30

【0083】

化合物(1A)の同定は、<sup>1</sup>H-NMRにより行った。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): = 1.40 - 1.60 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-), 1.69 - 1.80 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.90 - 2.0 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 2.10 - 2.20 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 2.49 (m, 1H, Ar-CH), 3.93 (t, 2H, J = 6.6 Hz, -O-CH<sub>2</sub>-), 4.17 (t, 2H, J = 6.6 Hz, -O-CH<sub>2</sub>-), 4.80 - 4.90 (m, 1H, -O-CH), 5.79 - 5.82 (d, 2H, J = 12 Hz, アクリル), 6.08 - 6.38 (dd, 2H, アクリル), 6.37 - 6.44 (d, 2H, アクリル), 6.82 (d, 2H, J = 8.8 Hz 芳香族H), 7.10 (d, 2H, J = 8.8 Hz, 芳香族H)

40

【0084】

実施例2.

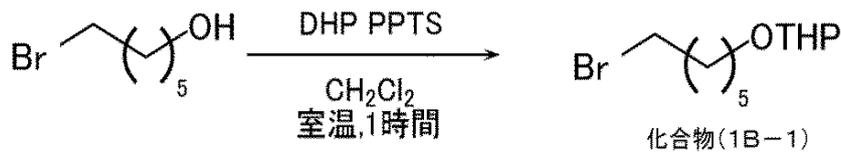
<化合物(1B)の合成>

まず、下記の反応式にしたがって、2-(6-プロモヘキシロキシ)-テトラヒドロ-2H-ピラン(化合物(1B-1))を合成した。

50

【0085】

【化3】



【0086】

500 ml のナス型フラスコに、25 g (0.139 mol) の6-ブロモヘキサノール、12.83 g (0.152 mol) のジヒドロピラン、1.74 g (0.007 mol) のピリジニウムパラトルエン sulfonate および 300 ml のジクロロメタンを加えて、混合物を室温で1時間攪拌した。反応終了後、ロータリーエバポレータで反応溶媒を留去した後、蒸留によって2-(6-ブロモヘキシロキシ)-テトラヒドロ-2H-ピラン(1B-1)の透明液体を30 g 得た。収率は82%であった。

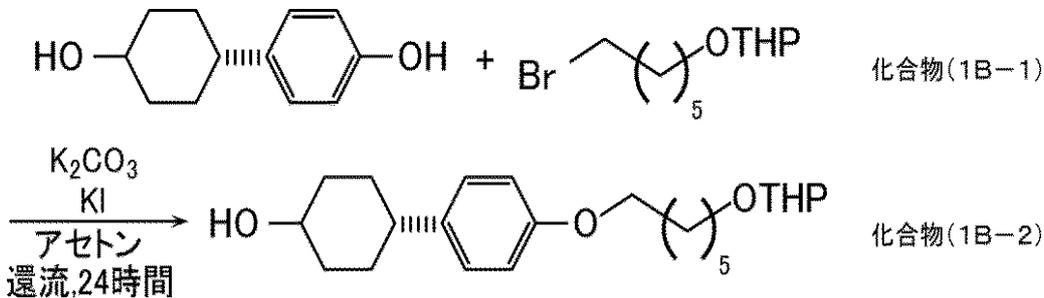
10

【0087】

次に、化合物(1B-1)を用い、下記反応式にしたがって、トランス-4-(4-(6-(テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イロキシ)ヘキシロキシ)フェニル)シクロヘキサノール(1B-2)を合成した。

【0088】

【化4】



20

【0089】

300 ml のナス型フラスコに還流管を取り付け、3 g (0.015 mol) のトランス-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)フェノール、10.8 g (0.078 mol) の炭酸カリウム、0.26 g (0.0016 mol) のヨウ化カリウム、50 ml のアセトンおよび 4.97 g (0.016 mol) の化合物(1B-1)を加え、混合物を加熱還流下で24時間攪拌した。反応終了後、固体をろ過して得られた反応溶媒をロータリーエバポレータを用いて留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/酢酸エチル=3:1)で精製した。その結果、5.6 g の化合物(1B-2)を白色固体として得た。収率は95%であった。

30

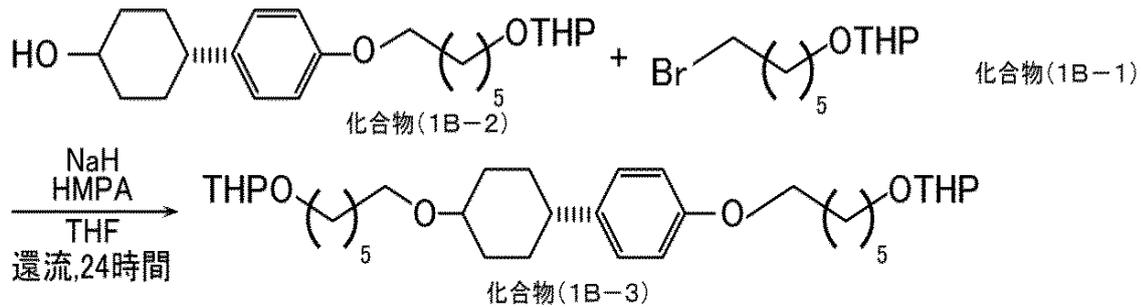
【0090】

次に、化合物(1B-1)と化合物(1B-2)を用い、下記反応式にしたがって、トランス-2-(6-(4-(4-(6-(テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イロキシ)ヘキシロキシ)フェニル)シクロヘキシロキシ)ヘキシロキシ)テトラヒドロ-2H-ピラン(1B-3)を合成した。

40

【0091】

## 【化5】



10

## 【0092】

100 ml のナス型フラスコに還流管を取り付け、窒素雰囲気下で、2 g (0.0053 mol) の化合物(1B-2)、20 ml のテトラヒドロフランおよび2 ml のヘキサメチルリン酸トリアミドを加え、さらに0.85 g (0.021 mol) の水素化ナトリウム(60% assay)を静かに加えた後、混合物を加熱還流下で30分間攪拌した。その後、5.07 g (0.019 mol) の化合物(1B-1)を加え、さらに加熱還流下で24時間攪拌した。反応終了後、得られた混合物に10 ml の飽和塩化アンモニウム水溶液を加えた後、50 ml の飽和食塩水を加えてから、200 ml の酢酸エチルで抽出を行った。得られた有機層を無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥し、ロータリーエバポレータで溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/酢酸エチル/ジクロロメタン=4:1:0.5)で精製した。その結果、2.31 g の化合物(1B-3)を78%の収率で得た。

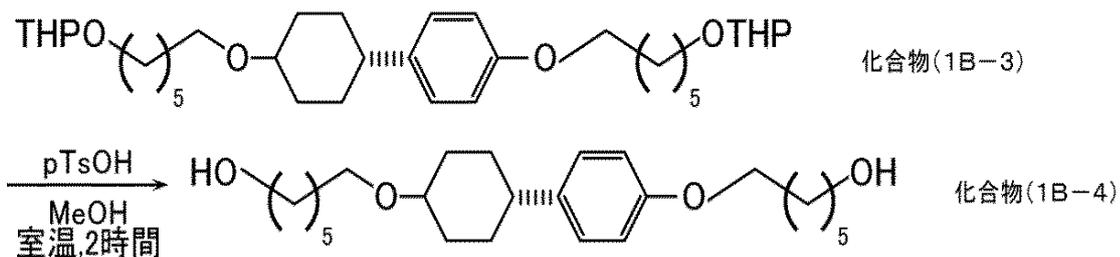
20

## 【0093】

次に、化合物(1B-3)を用い、下記反応式にしたがって、トランス-6-(4-(4-(6-ヒドロキシヘキシロキシ)フェニル)シクロヘキシロキシ)ヘキサン-1-オール(1B-4)を合成した。

## 【0094】

## 【化6】



30

## 【0095】

100 ml のナス型フラスコに、2.31 g (0.0041 mol) の化合物(1B-3)、20 ml のメタノールおよび0.08 g (0.0004 mol) のパラトルエンスルホン酸1水和物を加え、混合物を室温で2時間攪拌した。反応終了後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を数滴滴下し、さらにロータリーエバポレータで反応溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/酢酸エチル=1:1)にて精製を行った。その結果、1.19 g の化合物(1B-4)を74%の収率で得た。

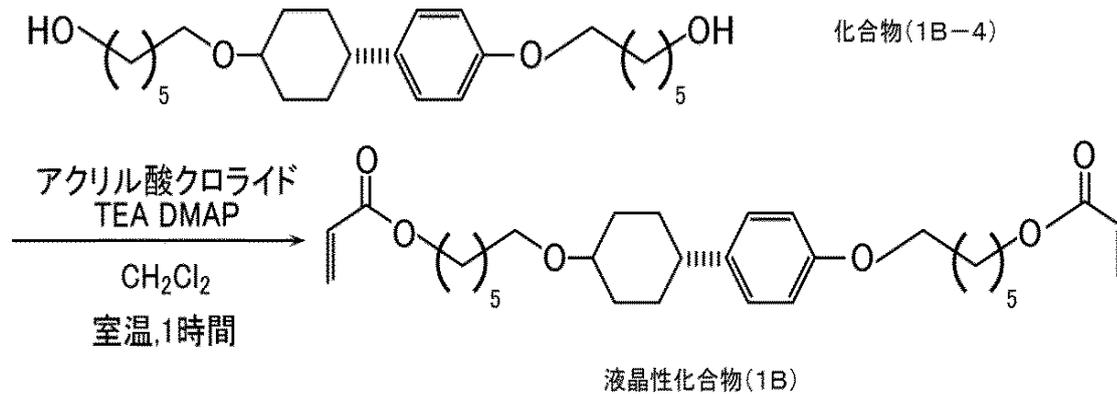
40

## 【0096】

次に、化合物B4を用い、下記反応式にしたがって化合物(1B)を合成した。

## 【0097】

## 【化7】



10

## 【0098】

1.19 g (0.00303 mol) の化合物(1B-4)、0.04 g (0.0003 mol) の4-ジメチルアミノピリジン、20 ml のジクロロメタンおよび0.67 g (0.0067 mol) のトリエチルアミンを加え、0.6 g (0.0067 mol) のアクリル酸クロライドを0 でゆっくり滴下した後、室温で1時間攪拌した。攪拌後の混合物に50 ml の飽和食塩水を加え、100 ml のジクロロメタンで抽出した。得られた有機層を無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥し、ロータリーエバポレータで溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/酢酸エチル=4:1)にて精製を行った。その結果、透明油状の化合物(1B)を1.3 g 得た。収率は86%であった。

20

## 【0099】

化合物(1B)の同定は、 $^1\text{H-NMR}$ により行った。

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.19 - 1.82 (m, 20H,  $-\text{CH}_2-$ )、1.90 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ )、2.13 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ )、2.45 (m, 1H, Ar-CH)、3.25 (m, 1H, O-CH-) 3.49 (t, 2H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ )、3.93 (t, 2H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ )、4.10 - 4.20 (m, 4H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ )、5.79 - 5.82 (d, 2H, アクリル)、6.08 - 6.16 (dd, 2H, アクリル)、6.37 - 6.44 (d, 2H, アクリル)、6.82 (d, 2H, 芳香族H)、7.10 (d, 2H, 芳香族H)

30

## 【0100】

実施例3.

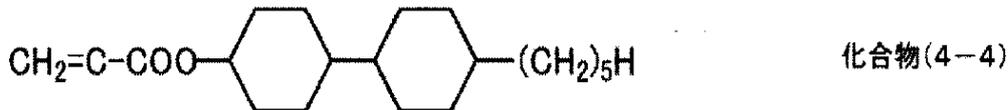
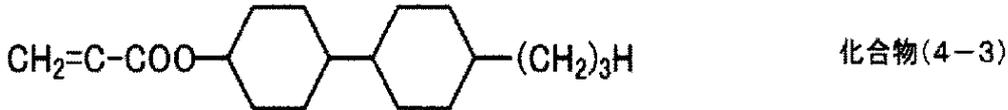
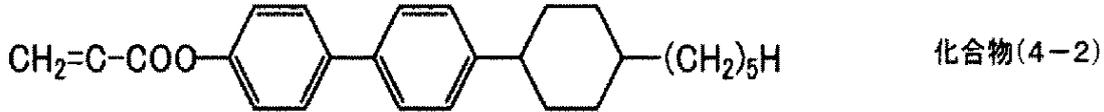
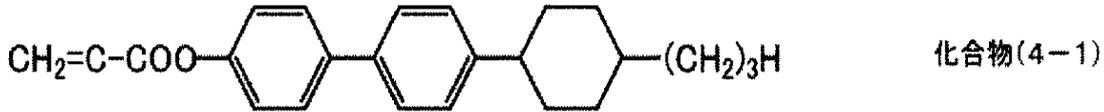
<重合性液晶性組成物(S1)の調製>

下記式で表される化合物(4-1)、(4-2)、(4-3)および(4-4)と、実施例1で合成した化合物(1A)とを、13:13:33.4:33.4:7.2のモル比で混合した後、重合開始剤(チバスペシャルティーカーミカルズ社製、商品名:イルガキュア754)を0.1質量%、下記の化合物(5-1)(ヒンダードアミン系の光安定化剤(旭電化工業社製、商品名:LA62))を0.3質量%、化合物(5-2)(ヒンダードフェノール系の重合禁止剤(旭電化工業社製、商品名:AO50))を0.4質量%加えた。これにより、重合性液晶性組成物(S1)を得た。化合物(1A):化合物(4-1)、(4-2)、(4-3)および(4-4)の合計は、9.1質量%:90.9質量%である。

40

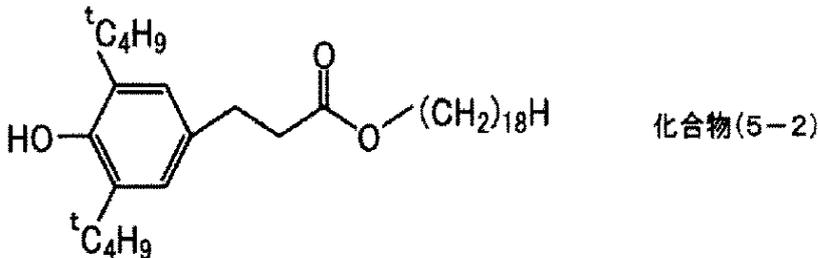
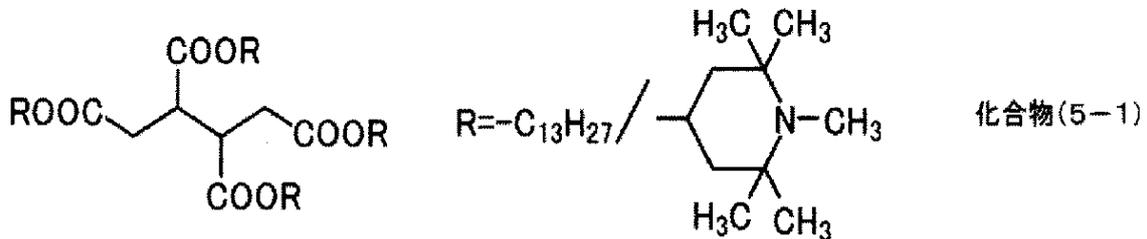
## 【0101】

## 【化 8】



## 【 0 1 0 2 】

## 【化 9】



## 【 0 1 0 3 】

## 実施例 4 .

## &lt; 回折格子 ( K 1 ) の作製 &gt;

まず、縦 5 cm、横 5 cm、厚さ 0.5 mm のガラス基板を 2 枚準備し、それぞれのガラス基板にポリイミド溶液をスピンコートで塗布して乾燥した。そして、得られたポリイミド膜の各々に対して、ナイロクロスで一定方向にラビング処理を行い、配向膜とした。次に、一方のガラス基板の配向膜の上に離型剤を塗布してから、この基板をエポキシ系のシール剤を介して他方のガラス基板に貼り合わせてセルとした。このとき、配向膜を形成した面が互いに内側を向くようにするとともに、それぞれのガラス基板に対して行った配向処理の方向が同じとなるようにした。また、ガラス基板の間には、直径 3.5 μm のガラスビーズを散布して、これらの間隔が 3.5 μm となるようにした。

## 【 0 1 0 4 】

上記で得たセルに、実施例 3 の重合性液晶性組成物 ( S 1 ) を 60 °C の温度で注入した。次いで、60 °C の温度で、強度 45 mW / cm<sup>2</sup> の紫外線を積算光量が 11,000 mJ / cm<sup>2</sup> となるように照射して、重合性液晶性組成物 ( S 1 ) の光重合を行った。その後、ホットプレートを用いて、145 °C で 60 分間の加熱処理を行った。これにより、高

10

20

30

40

50

分子液晶膜 ( P 1 ) が得られた。この高分子液晶膜 ( P 1 ) の波長 4 0 4 n m の光に対する常光屈折率  $n_o$  は 1 . 5 4 6、異常光屈折率  $n_e$  は 1 . 5 7 8 であった。

【 0 1 0 5 】

次に、離型剤が設けられた方のガラス基板をセルから取り外し、露出した高分子液晶膜 ( P 1 ) の上に、スパッタ法でクロム膜を形成した。その後、クロム膜の上にレジスト膜を設け、フォトリソグラフィ法によって、レジスト膜を所定の形状に加工した。次いで、レジスト膜をマスクとして、クロム膜を硝酸セリウムアンモニウム溶液を用いてウェットエッチングし、その後、高分子液晶膜 ( P 1 ) に対して反応性イオンエッチングを行って、断面が矩形格子形状となるように加工した。尚、格子のピッチは 6  $\mu$  m とした。

【 0 1 0 6 】

次に、高分子液晶膜 ( P 1 ) の上に硬化後に高分子液晶膜の常光屈折率  $n_o$  とほぼ等しくなるように 2 種類の光重合性アクリル系モノマーを用いて屈折率調整をした等方性充填剤を載せ、格子の間隙がこの媒質で充填されるようにした。そして、縦 5 c m、横 5 c m、厚さ 0 . 5 m m のガラス基板をさらに 1 枚用意し、このガラス基板を前記の高分子液晶膜 ( P 1 ) の上の等方性充填剤の上に載せて、高分子液晶膜 ( P 1 ) と等方性充填剤が 2 つのガラス基板によって挟み込まれるようにした。その後、強度 3 , 0 0 0 m W / c m <sup>2</sup> の紫外線を積算光量が 3 , 5 0 0 m J / c m <sup>2</sup> となるように照射し、等方性充填剤を光重合によって固化させてから、ダイサーを用いて、大きさが縦 2 c m  $\times$  横 2 c m になるように切り出した。以上の工程によって、回折格子 ( K 1 ) を得た。

【 0 1 0 7 】

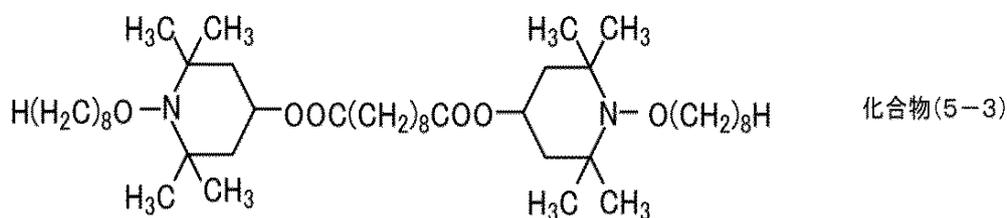
比較例 1 .

< 重合性液晶性組成物 ( S 2 ) の調製 >

実施例 3 で述べた化合物 ( 4 - 1 )、( 4 - 2 )、( 4 - 3 ) および ( 4 - 4 ) を、1 4 : 1 4 : 3 6 : 3 6 のモル比で混合した後、重合開始剤 ( チバスペシャリティーケミカルズ社製、商品名 : イルガキュア 7 5 4 ) を 0 . 1 質量 %、下記の化合物 ( 5 - 3 ) ( ヒンダードアミン系の光安定化剤 ( 旭電化工業社製、商品名 : Tinuvin123 ) ) を 0 . 3 質量 %、実施例 3 で述べた化合物 ( 5 - 2 ) ( ヒンダードフェノール系の重合禁止剤 ( 旭電化工業社製、商品名 : A O 5 0 ) ) を 0 . 4 質量 % 加えた。これにより、重合性液晶性組成物 ( S 2 ) を得た。

【 0 1 0 8 】

【 化 1 0 】



【 0 1 0 9 】

比較例 2 .

< 回折格子 ( K 2 ) の作製 >

実施例 4 と同様にして作製したセルに、比較例 1 で合成した重合性液晶性組成物 ( S 2 ) を 7 0 の温度で注入した。次いで、温度 6 6 において、強度 4 5 m W / c m <sup>2</sup> の紫外線を積算光量が 8 , 1 0 0 m J / c m <sup>2</sup> となるように照射し、重合性液晶性組成物 ( S 2 ) の光重合を行った。その後、ホットプレートを用いて、1 4 5 で 1 5 分間の加熱処理を行った。これにより、高分子液晶膜 ( P 2 ) が得られた。

【 0 1 1 0 】

次に、実施例 4 と同様にして、高分子液晶膜 ( P 2 ) の反応性イオンエッチングを行い、断面が矩形格子形状となるように加工した。尚、格子のピッチは 6  $\mu$  m とした。

【 0 1 1 1 】

次に、高分子液晶膜（P2）の上に等方性充填剤を載せ、格子の隙間がこの媒質で充填されるようにした。そして、縦5cm、横5cm、厚さ0.5mmのガラス基板をさらに1枚用意し、このガラス基板を等方性充填剤の上に載せて、高分子液晶膜と等方性充填剤が2つのガラス基板によって挟み込まれるようにした。その後、強度3,000mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を積算光量が3,500mJ/cm<sup>2</sup>となるように照射し、等方性充填剤を光重合によって固化させてから、ダイサーを用いて、大きさが縦1cm×横1cmになるように切り出した。以上の工程によって、回折格子（K2）を得た。

【0112】

<回折格子（K1）および（K2）の評価>

実施例4で作製した回折格子（K1）と、比較例2で作製した回折格子（K2）に対し、Krレーザ装置（コヒーレント社製、商品名：イノーバ302）を用いて、Krレーザ光（波長407、413nmのマルチモード）を最大回折する方位角に設定して垂直入射させた。尚、試験温度は80とし、積算光量は10Wh/mm<sup>2</sup>～60Wh/mm<sup>2</sup>とした。

【0113】

表1は、回折格子（K1）および（K2）について、積算光量を10Wh/mm<sup>2</sup>～60Wh/mm<sup>2</sup>まで曝露したときの単位位相差当たりの総合光量の変化量を示したものである。尚、総合光量は、0次光（透過光）と1次光（回折光）の和である。

【0114】

【表1】

表1

		積算光量 (Wh/mm <sup>2</sup> )	10	20	30	50	60
総合光量 の変化量 (%)	回折格子(K1) (実施例4)		0.4	-0.2	-0.5	0.1	-3.0
	回折格子(K2) (比較例2)		0.8	-3.0	-4.6	測定せず	測定せず

【0115】

表1から分かるように、本発明による回折格子（K1）では、積算光量50Wh/mm<sup>2</sup>まで総合光量に殆ど変化がなく、積算光量60Wh/mm<sup>2</sup>前後から総合光量が低下し始める。これに対して、比較例の回折格子（K2）では、積算光量10Wh/mm<sup>2</sup>までは積算光量に大きな変化はないものの、積算光量20Wh/mm<sup>2</sup>前後から総合光量が低下し始める。以上より、本発明によれば、耐光性に優れた回折格子が得られることが分かった。実施例3で用いた化合物（1A）を化合物（1B）に代えた重合性液晶性組成物を調製し、それを用いて実施例4と同様にして回折格子を得ることができる。

【産業上の利用可能性】

【0116】

本発明の化合物は青色光に対して高い耐光性を有し、重合性液晶組成物としたときに所望の液晶特性が得られ易いので、各種光学素子、特に、強い青色光を用いる光ディスク、光学素子等の高屈折率材料が必要とされる用途に好適に用いることができる。さらに、この光学素子は、回折格子、ホログラム素子、レンズ素子、収差補正素子、位相差板等に使用可能であり、特に、青色レーザ光を用いる光ヘッド装置に好適である。

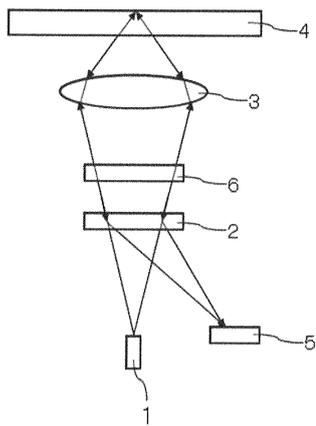
なお、2008年5月30日に出願された日本特許出願2008-142147号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

【符号の説明】

【0117】

- 1 光源
- 2 回折格子
- 3 対物レンズ
- 4 光ディスク
- 5 光検出器
- 6 1 / 4 波長板

【図1】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
G 0 2 B 5/18

(72)発明者 熊井 裕  
福島県郡山市待池台1-8 郡山西部第二工業団地 AGCエレクトロニクス株式会社内

審査官 水島 英一郎

(56)参考文献 国際公開第2006/001096(WO,A1)  
特開2004-263037(JP,A)  
特開2006-219533(JP,A)  
特開2001-220583(JP,A)  
特開2010-85534(JP,A)  
特開2009-300917(JP,A)  
特開2009-80450(JP,A)  
特開2009-265597(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)  
C 0 7 C 6 9 / 5 4  
C 0 7 C 6 7 / 0 8  
C 0 7 C 6 7 / 1 4  
C 0 9 K 1 9 / 3 8  
G 0 2 B 5 / 1 8  
C A p l u s ( S T N )  
R E G I S T R Y ( S T N )