

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-113910

(43)公開日 平成7年(1995)5月2日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/30		9018-2K		
27/28	Z	9120-2K		

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平5-282140	(71)出願人	000004226 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町一丁目1番6号
(22)出願日	平成5年(1993)10月18日	(72)発明者	安藤 慎治 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日 本電信電話株式会社内
		(72)発明者	澤田 孝 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日 本電信電話株式会社内
		(72)発明者	井上 靖之 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日 本電信電話株式会社内
		(74)代理人	弁理士 中本 宏 (外2名)

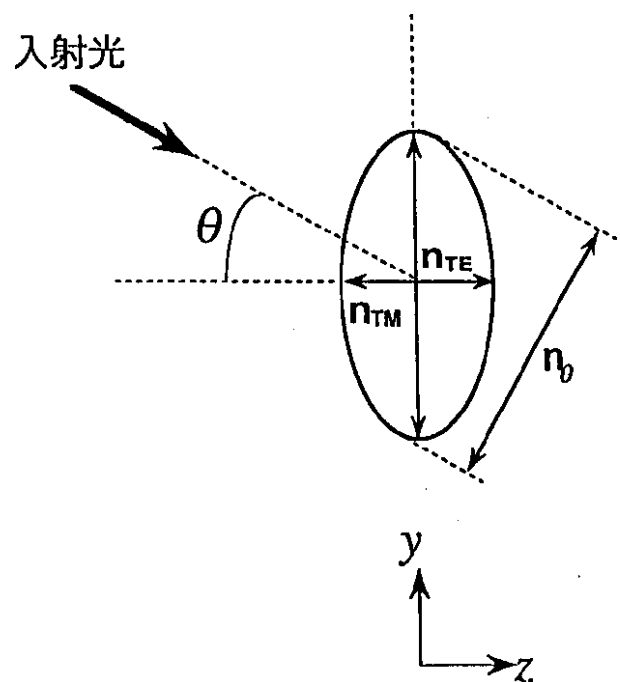
(54)【発明の名称】 波長板の使用方法

(57)【要約】

【目的】 一軸延伸を必要とせず、製造が容易で、耐熱性、柔軟性に優れ、しかも膜厚の薄い波長板の使用方法を提供する。

【構成】 ポリイミド薄膜からなる波長板を光路中に挿入し、該波長板を通過する光の偏光状態を変化させる、波長板の使用方法において、前記波長板に入射する光の入射方向と、前記ポリイミド薄膜表面に垂直な方向とのなす角 θ が、 $0^\circ < \theta < 90^\circ$ であるように波長板を用いる波長板の使用方法。

【効果】 光導波回路の低価格化と作製プロセスの効率化に寄与する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリイミド薄膜からなる波長板を光路中に挿入し、該波長板を通過する光の偏光状態を変化させる、波長板の使用方法において、前記波長板に入射する光の入射方向と、前記ポリイミド薄膜表面に垂直な方向とのなす角 θ が、 $0^\circ < \theta < 90^\circ$ であるように波長板を用いることを特徴とする波長板の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は光の偏光状態を変化させる光波長板に関し、特に作製が容易で、加工性、耐熱性、経済性に優れ、光導波回路等に使用した場合に過剰損失の少ない波長板の使用方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、情報通信の容量拡大と通信コスト低減のために、光通信システムの高度化が望まれている。そのための新しい方法として、光波長多重方式や光クロスコネクタ方式の研究開発が進められているが、これらのシステムのノードの部分では、光信号を光のまま処理する光導波回路が用いられようとしている。中でも石英系の光導波路を用いた光導波回路は、光損失が少なく実用的な光受動部品として期待されているが、その実用化に当たっての問題点として光回路の偏波依存性が指摘されている。これは石英系の光導波路を用いて光導波路回路を作製した場合に、光導波路の複屈折に起因した信号品質の低下（TE 偏波成分と TM 偏波成分との位相ずれ）として現れてくる。高橋らはこの問題を解決する方法として、光路長の丁度中間地点に水晶からなる 1/2 波長板を挿入することにより、出射端における TE 偏波と TM 偏波の位相ずれを補償する方法を開発した〔高橋浩ほか、オプティックス レターズ (Opt. Lett.)、第 17 巻、第 7 号、第 499~501 頁 (1992)〕。この方法は水晶波長板の挿入により 5 dB 程度の過剰損失が生ずるものの、光導波路の上面に非晶質シリコンを装荷する従来の方法に比べて製造が簡易であり実用性に優れている。本発明者らは特願平 5-130127 号明細書において、ポリイミド薄膜による光波長板とその製造方法を明らかにし、これを上記の用途に用いることにより、波長板挿入による過剰損失を 0.5 dB に抑えることが可能であることを示した。ポリイミドの光波長板は水晶に比べて加工が容易であり、柔軟性があるため取扱いやすく、300℃以上の耐熱性を持ち、しかも膜厚を水晶波長板の 1/4 以下にすることができる。光導波回路の途中に波長板を挿入する場合、それによって起こされる過剰損失は膜厚に対して指数関数的に増加することが知られているので、波長板はできるだけ薄いことが好ましく、その点からもポリイミド波長板は優れている。但し、従来の水晶波長板やポリイミド波長板は、すべて光線の垂直入射を前提としているため、面内方向の複屈折を利用している。ポリイミド波長板の

作製工程でポリイミド酸薄膜に一軸延伸を施すのも、通常の作製法では発現しない面内方向の複屈折を生起させるためである。しかし、この工程では精密な温度制御や応力制御が必要なことのほかに、延伸途中で膜が切れてしまう等の問題もあり、更に作製の簡単な光波長板が望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従来の技術で説明したように、従来の光波長板は面内方向の複屈折を利用して、ポリイミド光波長板の製造においてはポリイミド酸薄膜の一軸延伸が必要であった。本発明は面内方向と面に垂直な方向の複屈折を利用するため一軸延伸を必要とせず、製造が容易で、耐熱性、柔軟性に優れ、しかも膜厚の薄い、すなわち減衰の少ない波長板の使用方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明を概説すれば、本発明は波長板の使用方法に関する発明であって、ポリイミド薄膜からなる波長板を光路中に挿入し、該波長板を通過する光の偏光状態を変化させる、波長板の使用方法において、前記波長板に入射する光の入射方向と、前記ポリイミド薄膜表面に垂直な方向とのなす角 θ が、 $0^\circ < \theta < 90^\circ$ であるように波長板を用いることを特徴とする。

【0005】 本発明は、ポリイミド薄膜の作製工程で生ずる面内方向の屈折率と面に垂直な方向の屈折率の違いを利用するため、従来の技術で必要とされた一軸延伸の処理が不要となる点が従来の技術と異なる。

【0006】 ポリイミドの薄膜に対してその面内方向の屈折率 (n_{TE}) と面に垂直な方向の屈折率 (n_{TM}) を測定すると、ほぼすべての場合において n_{TE} が n_{TM} よりも大きく、屈折率の異方性（複屈折）を示すことが知られている。本発明者らは、シリコンの単結晶基板上で作製後はく離れたポリイミドの薄膜に対して光を入射した場合、膜面に垂直な方向の入射では複屈折が現れないが、膜面に垂直な方向からある角度をもって入射した場合には、波長板として十分な大きさの複屈折が現れることを見だし、その後、光の入射角とポリイミドのリターデーションの関係、及びイミド化後の膜厚を制御する方法について検討を行った結果、本発明を完成するに至った。

【0007】

【作用】 図 1 は本発明の波長板による偏光状態の変化方法の原理、すなわちポリイミド薄膜の屈折率楕円体と光の入射方向による複屈折の変化を説明する図であって、図の左方に示した屈折率楕円体により表される屈折率の異方性を持ったポリイミド薄膜に、2つの角度から光を入射した場合の複屈折の様子を示している。ポリイミドには一軸延伸を施していないため、薄膜の面内方向には屈折率の異方性が存在せず、従って入射方向 1（膜面に

垂直の方向から入射、入射角 $\theta = 0^\circ$) の場合には複屈折は観測されない。一方、入射方向2のように、膜面に垂直な方向からある角度 θ をもって入射した場合には、y軸方向の屈折率が n_{TE} よりも小さな n_θ となり、複屈折として $n_{TE} - n_\theta$ が観測される。図2は、図1において入射方向2から光を入射した場合の屈折率楕円体の断面を示した図であり、 n_θ は次式(数1)で表される。

【0008】

【数1】 $n_\theta = 1 / \sqrt{[(\cos^2 \theta / n_{TE}^2) + (\sin^2 \theta / n_{TM}^2)]}$

【0009】図1に示したy軸の方向に直線偏光が入射した場合と、x軸方向に直線偏光が入射した場合との、光路長に屈折率を乗じた値の差を制御することによって、入射光の偏光状態を変化させることができる。この値はリターデーション(R)と呼ばれ、複屈折を考慮した光路長の計算から、膜厚dを用いて次式(数2)で表される。

【0010】

【数2】 $R = d \{ \{ n_{TE} / \sqrt{(1 - \sin^2 \theta / n_{TE}^2)} \} - \{ n_\theta / \sqrt{(1 - \sin^2 \theta / n_{TM}^2)} \} \}$

【0011】この式(数2)は、ポリイミドの n_{TE} と n_{TM} が既知の場合、dと θ を選択することによってリターデーションが制御できることを示している。このリターデーションが光の波長の $1/2$ や $1/4$ に合致した場合には、それぞれ $1/2$ 波長板、 $1/4$ 波長板として使用することができ、また更に大きなリターデーションとなるよう屈折率、膜厚、入射角を制御することによって高次の波長板とすることもできる。

【0012】本発明にかかる光波長板を実現する手順は以下の通りである。まず、各種テトラカルボン酸あるいはその誘導体と各種のジアミンの組合せからポリアミド酸の溶液を作製する。本発明に用いるテトラカルボン酸及びその誘導体としての酸無水物、酸塩化物、エステル化物等としては、例えば以下のようなものが挙げられる。ここではテトラカルボン酸としての名称を示す。

【0013】ピロメリット酸、トリフルオロメチルピロメリット酸、ペンタフルオロエチルピロメリット酸、ビス{3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェノキシ}ピロメリット酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、2, 3', 3, 4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-テトラカルボキシナフタレン、1, 4, 5, 7-テトラカルボキシナフタレン、1, 4, 5, 6-テトラカルボキシナフタレン、3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシジフェニルメタン、3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシジフェニルスルホン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4-ジカル

ボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、5, 5'-ビス(トリフルオロメチル)-3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシビフェニル、2, 2', 5, 5'-テトラキス(トリフルオロメチル)-3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシビフェニル、5, 5'-ビス(トリフルオロメチル)-3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、5, 5'-ビス(トリフルオロメチル)-3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシベンゾフェノン、ビス{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}ベンゼン、ビス{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}(トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(ジカルボキシフェノキシ)(トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(ジカルボキシフェノキシ)ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(ジカルボキシフェノキシ)テトラキス(トリフルオロメチル)ベンゼン、3, 4, 9, 10-テトラカルボキシペリレン、2, 2-ビス{4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル}プロパン、ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、2, 2-ビス{4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン、ビス{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}ビフェニル、ビス{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、ビス{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}ジフェニルエーテル、ビス(ジカルボキシフェノキシ)ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)テトラメチルジシロキサン、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)オクタフルオロビフェニル、1, 4-ジフルオロピロメリット酸、1-トリフルオロメチル-4-フルオロピロメリット酸、1, 4-ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、1-ペンタフルオロエチル-4-フルオロピロメリット酸、1-ペンタフルオロエチル-4-トリフルオロメチルピロメリット酸、1, 4-ジ(ペンタフルオロエチル)ピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェニル-4-トリフルオロメチルピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェニル-4-トリフルオロエチルピロメリット酸、1, 4-ジ(ペンタフルオロフェニル)ピロメリット酸、1-トリフルオロメトキシ-4-フルオロピロメリット酸、1-トリフルオロメトキシ-4-トリフルオロメチルピロメリット酸、1-トリフルオロメトキシ-4-ペンタフルオロエチルピロメリット酸、1-トリフルオロメトキシ-4-ペンタフルオロフェニルピロメリット酸、1, 4-ジ(トリフルオロメトキシ)ピロメリット酸、1-ペンタフルオロエトキシ-4-フル

10

20

30

40

50

オロピロメリット酸、1-ペンタフルオロエトキシ-4-トリフルオロメチルピロメリット酸、1-ペンタフルオロエトキシ-4-ペンタフルオロエチルピロメリット酸、1-ペンタフルオロエトキシ-4-ペンタフルオロフェニルピロメリット酸、1-ペンタフルオロエトキシ-4-トリフルオロメトキシピロメリット酸、1, 4-ジ(ペンタフルオロエトキシ)ピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェノキシ-4-フルオロピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェノキシ-4-トリフルオロメチルピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェノキシ-4-ペンタフルオロエチルピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェノキシ-4-ペンタフルオロフェニルピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェノキシ-4-トリフルオロメトキシピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェノキシ-4-ペンタフルオロエトキシピロメリット酸、1, 4-ジ(ペンタフルオロフェノキシ)ピロメリット酸、ヘキサフルオロ-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、ヘキサフルオロ-3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、ヘキサフルオロ-3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)スルフィド、ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)ジフルオロメタン、1, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)テトラフルオロエタン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)テトラフルオロベンゼン、3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル-3', 4'-ジカルボキシトリフルオロフェノキシジフルオロメタン、ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)ジフルオロメタン、1, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロエタン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン、2, 3, 6, 7-テトラカルボキシ-テトラフルオロナフタレン、2, 3, 6, 7-テトラカルボキシ-ヘキサフルオロアントラセン、2, 3, 6, 7-テトラカルボキシ-ヘキサフルオロフェナントレン、2, 3, 6, 7-テトラカルボキシ-テトラフルオロビフェニレン、2, 3, 7, 8-テトラカルボキシ-テトラフルオロジベンゾフラン、2, 3, 6, 7-テトラカルボキシ-テトラフルオロアントラキノン、2, 3, 6, 7-テトラカルボキシ-ペンタフルオロアントロン、2, 3, 7, 8-テトラカルボキシ-テトラフルオロフェノキサチン、2, 3, 7, 8-テトラカルボキシ-テトラフルオロチアントレン、2, 3, 7, 8-テトラカルボキシ-テトラフルオロジベンゾ [b, e] 1, 4-ジ

オキサン等である。

【0014】また、本発明に用いるジアミンとしては、例えば以下のようなものが挙げられる。m-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノキシレン、2, 4-ジアミノデュレン、4-(1H, 1H, 11H-エイコサフルオロウンデカノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、4-(1H, 1H-パーフルオロ-1-ブタノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、4-(1H, 1H-パーフルオロ-1-ヘプタノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、4-(1H, 1H-パーフルオロ-1-オクタノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、4-ペンタフルオロフェノキシ-1, 3-ジアミノベンゼン、4-(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、4-(4-フルオロフェノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、4-(1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロ-1-ヘキサノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、4-(1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロ-1-ドデカノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、p-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-p-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノベンゾトリフルオライド、ビス(トリフルオロメチル)フェニレンジアミン、ジアミノテトラ(トリフルオロメチル)ベンゼン、ジアミノ(ペンタフルオロエチル)ベンゼン、2, 5-ジアミノ(パーフルオロヘキシル)ベンゼン、2, 5-ジアミノ(パーフルオロブチル)ベンゼン、ベンジジン、2, 2'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、2, 2'-ジメトキシベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、3, 3'-ジアセチルベンジジン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス(p-アミノフェニル)プロパン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 2-ビス(アニリノ)エタン、2, 2-ビス(p-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(アニリノ)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(アニリノ)オクタフルオロブタン、1, 5-ビス(アニリノ)デカフルオロペンタン、1, 7-ビス(アニリノ)テトラデカフルオロヘプタン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトラキス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)

ル) -4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4''-
 ジアミノ-p-テルフェニル、1, 4-ビス (p-ア
 ミノフェニル) ベンゼン、p-ビス (4-アミノ-2-
 トリフルオロメチルフェノキシ) ベンゼン、ビス (アミ
 ノフェノキシ) ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン、
 ビス (アミノフェノキシ) テトラキス (トリフルオロメ
 チル) ベンゼン、4, 4'''-ジアミノ-p-クオー
 ターフェニル、4, 4'-ビス (p-アミノフェノキ
 シ) ビフェニル、2, 2-ビス {4- (p-アミノフェ
 ノキシ) フェニル} プロパン、4, 4'-ビス (3-ア
 ミノフェノキシフェニル) ジフェニルスルホン、2, 2
 -ビス {4- (4-アミノフェノキシ) フェニル} ヘキ
 サフルオロプロパン、2, 2-ビス {4- (3-アミノ
 フェノキシ) フェニル} ヘキサフルオロプロパン、2,
 2-ビス {4- (2-アミノフェノキシ) フェニル} ヘ
 キサフルオロプロパン、2, 2-ビス {4- (4-アミ
 ノフェノキシ) -3, 5-ジメチルフェニル} ヘキサフ
 ルオロプロパン、2, 2-ビス {4- (4-アミノフェ
 ノキシ) -3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル} ヘ
 キサフルオロプロパン、4, 4'-ビス (4-アミノ-
 2-トリフルオロメチルフェノキシ) ビフェニル、4,
 4'-ビス (4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェ
 ノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス (4-アミノ-2
 -トリフルオロメチルフェノキシ) ジフェニルスルホ
 ン、4, 4'-ビス (3-アミノ-5-トリフルオロメ
 チルフェノキシ) ジフェニルスルホン、2, 2-ビス
 {4- (4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキ
 シ) フェニル} ヘキサフルオロプロパン、ビス { (トリ
 フルオロメチル) アミノフェノキシ} ビフェニル、ビス
 [{ (トリフルオロメチル) アミノフェノキシ} フェニ
 ル] ヘキサフルオロプロパン、ジアミノアントラキノ
 ン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナ
 フタレン、ビス {2- [(アミノフェノキシ) フェニ
 ル] ヘキサフルオロイソプロピル} ベンゼン、ビス
 (2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニ
 ル) エーテル、ビス (2, 3, 5, 6-テトラフルオロ
 -4-アミノフェニル) スルフィド、1, 3-ビス (3
 -アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン、1, 4
 -ビス (3-アミノプロピルジメチルシリル) ベンゼ
 ン、ビス (4-アミノフェニル) ジエチルシラン、テト
 ラフルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、テトラフル
 オロ-1, 3-フェニレンジアミン、テトラフルオロ-
 1, 4-フェニレンジアミン、ヘキサフルオロ-1, 5
 -ジアミノナフタレン、ヘキサフルオロ-2, 6-ジア
 ミノナフタレン、3-トリフルオロメチル-トリフルオ
 ロ-1, 2-フェニレンジアミン、4-トリフルオロメ
 チル-トリフルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、2
 -トリフルオロメチル-トリフルオロ-1, 3-フェニ
 レンジアミン、4-トリフルオロメチル-トリフルオロ
 -1, 3-フェニレンジアミン、5-トリフルオロメチ

10

20

30

40

50

ル-トリフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、2-
 トリフルオロメチル-トリフルオロ-1, 4-フェニレ
 ンジアミン、3, 4-ビス (トリフルオロメチル) -ジ
 フルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、3, 5-ビス
 (トリフルオロメチル) -ジフルオロ-1, 2-フェニ
 レンジアミン、2, 4-ビス (トリフルオロメチル) -
 ジフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、4, 5-ビ
 ス (トリフルオロメチル) -ジフルオロ-1, 3-フェ
 ニレンジアミン、4, 6-ビス (トリフルオロメチル)
 -ジフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、2, 3-
 ビス (トリフルオロメチル) -ジフルオロ-1, 4-フ
 エニレンジアミン、2, 5-ビス (トリフルオロメチ
 ル) -ジフルオロ-1, 4-フェニレンジアミン、3,
 4, 5-トリス (トリフルオロメチル) -フルオロ-
 1, 2-フェニレンジアミン、3, 4, 6-トリス (ト
 リフルオロメチル) -フルオロ-1, 2-フェニレンジ
 アミン、2, 4, 5-トリス (トリフルオロメチル) -
 フルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、2, 4, 6-
 トリス (トリフルオロメチル) -フルオロ-1, 3-フ
 エニレンジアミン、4, 5, 6-トリス (トリフルオロ
 メチル) -フルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、テ
 トラキス (トリフルオロメチル) -1, 2-フェニレン
 ジアミン、テトラキス (トリフルオロメチル) -1, 3
 -フェニレンジアミン、テトラキス (トリフルオロメチ
 ル) -1, 4-フェニレンジアミン、3-ペンタフルオ
 ロエチル-トリフルオロ-1, 2-フェニレンジアミ
 ン、4-ペンタフルオロエチル-トリフルオロ-1, 2
 -フェニレンジアミン、2-ペンタフルオロエチル-ト
 リフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、4-ペンタ
 フルオロエチル-トリフルオロ-1, 3-フェニレンジ
 アミン、5-ペンタフルオロエチル-トリフルオロ-
 1, 3-フェニレンジアミン、2-ペンタフルオロエチ
 ル-トリフルオロ-1, 4-フェニレンジアミン、3-
 トリフルオロメトキシ-トリフルオロ-1, 2-フェニ
 レンジアミン、4-トリフルオロメトキシ-トリフルオ
 ロ-1, 2-フェニレンジアミン、2-トリフルオロメ
 トキシ-トリフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、
 4-トリフルオロメトキシ-トリフルオロ-1, 3-フ
 エニレンジアミン、5-トリフルオロメトキシ-トリフ
 ルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、2-トリフルオ
 ロメトキシ-トリフルオロ-1, 4-フェニレンジアミ
 ン、3, 3'-ジアミノ-オクタフルオロビフェニル、
 3, 4'-ジアミノ-オクタフルオロビフェニル、4,
 4'-ジアミノ-オクタフルオロビフェニル、2, 2'
 -ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノ-
 ヘキサフルオロビフェニル、3, 3'-ビス (トリフル
 オロメチル) -4, 4'-ジアミノ-ヘキサフルオロビ
 フェニル、ビス (3-アミノ-テトラフルオロフェニ
 ル) エーテル、3, 4'-ジアミノ-オクタフルオロジ
 フェニルエーテル、ビス (4-アミノ-テトラフルオロ

フェニル) エーテル、3, 3'-ジアミノ-オクタフル
 オロベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-オクタフル
 オロベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-オクタフル
 オロベンゾフェノン、ビス(3-アミノ-テトラフル
 オロフェニル) スルホン、3, 4'-ジアミノ-オクタ
 フルオロジフェニルスルホン、ビス(4-アミノ-テ
 トラフルオロフェニル) スルホン、ビス(3-アミノ-テ
 トラフルオロフェニル) スルフィド、3, 4'-ジアミ
 ノ-オクタフルオロジフェニルスルフィド、ビス(4-ア
 ミノ-テトラフルオロフェニル) スルフィド、ビス(4-
 アミノ-テトラフルオロフェニル) ジフルオロメタ
 ン、1, 2-ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェニ
 ル) テトラフルオロエタン、2, 2-ビス(4-アミ
 ノ-テトラフルオロフェニル) ヘキサフルオロプロ
 パン、4, 4'-ジアミノ-ドデカフルオロ-p-テルフェ
 ニル、4-アミノ-テトラフルオロフェノキシ-4'-
 アミノ-テトラフルオロフェニル-ジフルオロメタ
 ン、ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェノキシ)-ジ
 フルオロメタン、1, 2-ビス(4-アミノ-テトラフル
 オロフェノキシ)-テトラフルオロエタン、2, 2-ビ
 ス(4-アミノ-テトラフルオロフェノキシ)-ヘキサ
 フルオロプロパン、1, 4-ビス(4-アミノ-テトラ
 フルオロフェノキシ)-テトラフルオロベンゼン、2,
 6-ジアミノ-ヘキサフルオロナフタレン、2, 6-ジ
 アミノ-オクタフルオロアントラセン、2, 7-ジア
 ミノ-オクタフルオロフェナントレン、2, 6-ジア
 ミノ-ヘキサフルオロピフェニレン、2, 7-ジア
 ミノ-ヘキサフルオロジベンゾフラン、2, 6-ジ
 アミノ-オクタフルオロアントロン、2, 7-ジア
 ミノ-ヘキサフルオロフェノキサチン、2, 7-ジ
 アミノ-ヘキサフルオロチアントレン、2, 7-ジ
 アミノ-テトラフルオロジ
 ベンゾ [b, e] 1, 4-ジオキサンなどである。

【0015】中でも得られるポリイミドの吸水率を低く
 保ち、光透過性の高い領域を近赤外域から可視域へ広げ
 るためには、原料としてテトラカルボン酸又はその誘導
 体とジアミンのいずれか、又はその双方にフッ素原子が
 結合したものをを用いることが好ましい。また、光通信波
 長を含む近赤外光に対する波長板を作製するためには、
 原料としてテトラカルボン酸又はその誘導体とジアミン
 のいずれか、又はその双方がアミノ基を除いてすべてフ
 ッ素化されたものをを用いることが好ましい。

【0016】上記のテトラカルボン酸又はその誘導体と
 ジアミンを反応させることによりポリアミド酸を製造す
 る。ポリアミド酸の製造方法は、通常ポリアミド酸の
 製造条件と同じでよく、一般的にはN-メチル-2-ピ
 ロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジ
 メチルホルムアミドなどの極性有機溶媒中で反応させ
 る。本発明においては、ジアミン及びテトラカルボン酸
 又はその誘導体とも単一化合物で用いるばかりではな

く、複数のジアミン、テトラカルボン酸又はその誘導体
 を混合して用いることが可能である。その場合は、複数
 又は単一のジアミンのモル数の合計と複数又は単一のテ
 トラカルボン酸又はその誘導体のモル数の合計が等しい
 かほぼ等しくするようにする。次いで、得られたポリア
 ミド酸のイミド化によるポリイミドの合成については、
 通常ポリアミドの合成法が使用できる。その代表的な
 ものは、シリコン単結晶基板やガラス基板上にスピスコ
 ート等により塗布し、それを空气中、窒素雰囲気中ある
 いは真空中で、最終温度300℃~400℃において熱
 処理するものである。加えて本発明においては、単一の
 ポリアミド酸のイミド化のほか、複数のポリアミド酸を
 混合した状態でイミド化を行い、ポリイミドの混合体を
 得ることも可能である。

【0017】基板上に作製したポリイミド薄膜の n_{TE} 、
 n_{TM} 及び d を、プリズムカプラー等を用いて測定する。
 この n_{TE} 、 n_{TM} 、 d から式(数2)を用いて、 θ を変化
 させた場合に得られるリターデーションの範囲を計算す
 ることができる。目的とするリターデーションがその範
 囲にある場合には、本発明の方法による波長板として使
 用することができる。しかしそうでない場合には、テ
 トラカルボン酸又はジアミンの分子構造、ポリアミド酸を
 塗布する基板の材質、スピスコート条件、熱処理温度等
 を変えて、目的とするリターデーションが得られるよう
 にしなければならない。得られたポリイミドの n_{TE} 、 n_{TM} 、
 d が上記の条件を満たす場合には、式(数2)の計
 算結果を用いて入射角 θ を決定する。ここで、この波長
 板を光導波路に適用する場合には、過剰損失を抑えるた
 めにポリイミド薄膜の膜厚はできるだけ薄いことが好ま
 しい。そのためには本質的に大きな複屈折を持つポリイ
 ミドを用いることが有効である。ポリイミドの分子構造
 と複屈折の関係については、既にいくつかの報告例があ
 り〔例えば、T. P. ラッセル (T. P. Russel) ほ
 か、ジャーナル オブ ポリマー サイエンス ポリマ
 ー フィジックス エディション (J. Polym. Sci. Po
 iym. Phys. Ed.), 第21巻、第1745~56頁 (1
 983)〕、分子内に折れ曲がりの少ない剛直な構造を
 持つポリイミドが大きな複屈折を示すことが知られてい
 る。これまでに報告されたものの中で最も大きな複屈折
 を示すポリイミドはBPDA-PDAと呼ばれるもの
 で、波長632.8nmにおいて0.24という測定値
 が得られている〔S. ヘルミングハウス (S. Hermingh
 aus) ほか、アプライド フィジックス レターズ (A
 ppl. Phys. Lett.), 第59巻、第1043~5頁 (1
 991)〕。

【0018】波長板を作製するためには、ポリイミド薄
 膜のリターデーションを使用波長の1/2や1/4に合
 せる必要があるため、複屈折の制御とともに膜厚の制御
 が重要となる。ポリイミドの膜厚制御は一般にポリア
 ミド酸溶液のスピスコート条件を最適化することによって

行われるが、更に高精度の膜厚制御が求められるものについては、設計値よりもやや厚めに作製したポリイミドの薄膜を、反応性イオンエッチングやUVアッシャー、酸素アッシャー等を用いて所定の膜厚まで削っていくことにより作製が可能である。

【0019】なお、本発明に係るポリイミド波長板は、そのリターデーションを波長の $1/2$ や $1/4$ ではなく、任意の値に調整した位相差板として使用することもできる。

【0020】

【実施例】引続き、実施例を用いて本発明を更に詳しく説明する。なお種々のポリイミドの組合せにより数限りない本発明の光波長板が得られることは明らかであり、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0021】実施例で作製したポリイミド薄膜の屈折率は、(株)メトリコン社のプリズムカプラー(PC-2000型)を用い、室温 23°C 、波長 $1.523\mu\text{m}$ 及び $1.320\mu\text{m}$ で測定した。複屈折(Δn)はTE偏波に対する屈折率(n_{TE})とTM偏波に対する屈折率

(n_{TM})の差から求めた。ポリイミド薄膜のリターデーションは2つのグラムトムソン偏光子を用いた平行ニコル法により測定した。実施例で用いたフッ素化ポリイミドが、 300°C を超える耐熱性と0.7%以下の吸水率を持つことは、特開平3-72528号公報、及びマクロモルキュールズ(Macromolecules)誌[T. Matsura(1991)、及びT. Matsuraほか、第24巻、第5001頁(1991)、及びT. Matsuraほか、第25巻、第3540頁(1992)]で明らかにしたとおりである。また、実施例で用いたフッ素化ポリイミドは柔軟性に富み、かつ光学部品に組込んで使用する目的に十分な機械的な強度を有していた。

【0022】実施例1

直径3インチのシリコンウェハに、ピロメリット酸二無水物と2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアニソビフェニルから合成されたポリアミド酸のN,N-ジメチルアセトアミド溶液(濃度15wt%,粘度430ポアズ)をスピンコート法により塗布した。この塗膜を窒素雰囲気下、 70°C 1時間、 160°C 30分、 250°C 1時間、 350°C 1時間の順で熱処理し、室温まで自然冷却した。得られたポリイミドの膜厚は $12.0\mu\text{m}$ 、波長 $1.523\mu\text{m}$ における n_{TE} は1.6115、 n_{TM} は1.4894であった。この薄膜を基板からはく離し、波長 $1.523\mu\text{m}$ の光を $\theta=40^{\circ}$ 、 50° 、 60° 、 70° で入射した場合のリターデーションの実測値(丸印)と、膜厚(d)を $10\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ 、 $14\mu\text{m}$ 、 $16\mu\text{m}$ とした時のリターデーションの計算値(実線)を図3に示す。d= $12\mu\text{m}$ において実測値と計算値はよく一致しており、 θ を変化させることによって、0から0.762の間の任意のリターデーションを得ることができることがわかる。ま

た、この薄膜を波長 $1.523\mu\text{m}$ の $1/2$ 波長板とするためには、 θ を 60° にすればよいことがわかる。そこでこのポリイミド薄膜を2つのグラムトムソン偏光子の間に、入射角が 60° となるように薄膜を傾斜させ、かつ入射光の偏光方向が図1におけるx方向から 45° 傾くように入射したところ、透過光の偏波面が 90° 回転したことから、この薄膜が $1/2$ 波長板としての機能を持つことが明らかとなった。 $1/2$ 波長板としての消光比を測定したところ20dB以上であった。次いで、導波光が上記と同じ条件で入射するように石英系の光導波路に幅 $15\mu\text{m}$ の溝を切っておき、このポリイミド薄膜を挿入して過剰損失を測定したところ0.5dBであった。一方、この薄膜を波長 $1.523\mu\text{m}$ の $1/4$ 波長板とするためには、 θ を 30° にすればよいことがわかる。そこで θ を 30° とする以外は上記と同じ条件で直線偏光を入射したところ、透過後の光がほぼ完全な円偏光となったことから、この薄膜が $1/4$ 波長板としての機能も持つことが明らかとなった。

【0023】図3からも明らかのように、リターデーションは $\theta=60^{\circ}$ の近傍で極大値をとると共に、 θ の変化に対して小さな変化しか示さないようになる。このことは、目的とするリターデーションが $\theta=60^{\circ}$ の近傍で得られるように複屈折と膜厚を制御することができれば、 θ を厳密に制御しなくても波長板のリターデーションを高精度に制御できることを示している。加えて、薄膜に入射する直線偏光の表面反射率が原理的に0となるブリュースター角は、ポリイミドの場合約 57.5° であるので、入射角 θ を 60° 近傍に設定することができれば、波長板としての透過率も向上させることができる。

【0024】実施例2

実施例1におけるピロメリット酸無水物の代りにトリフルオロメチルピロメリット酸無水物を用い、実施例1と同様の方法でポリイミドの薄膜を作製したところ、得られたポリイミドの膜厚は $9.2\mu\text{m}$ 、波長 $1.320\mu\text{m}$ における n_{TE} は1.5940、 n_{TM} は1.4701であった。この薄膜を波長 $1.320\mu\text{m}$ の $1/2$ 波長板とし、かつ入射角を 60° とするためには、膜厚を $10.5\mu\text{m}$ にすればよいことが式(数2)の計算からわかる。そこでイミド化後の膜厚が $10.5\mu\text{m}$ となるようにスピンコートの条件を変えて再度、ポリイミドの薄膜を作製したところ、膜厚は $10.5\mu\text{m}$ 、波長 $1.320\mu\text{m}$ における n_{TE} は1.5939、 n_{TM} は1.4700であった。そこでこの波長板を2つのグラムトムソン偏光子の間に、入射角が 60° となるように薄膜を傾斜させ、かつ入射光の偏光方向が図1におけるx方向から 45° 傾くように入射したところ、透過光の偏波面が 90° 回転したことから、この薄膜が $1/2$ 波長板としての機能を持つことが明らかとなった。 $1/2$ 波長板としての消光比を測定したところ20dB以上であっ

た。次いで、石英系の光導波路に、導波光が上記と同じ条件で入射するように幅 $15\mu\text{m}$ の溝を切っておき、このポリイミドフィルムを挿入して光損失を測定したところ 0.5dB であった。

【0025】比較例1

光学用高分子材料の中では比較的大きな複屈折を持つことで知られるポリカーボネートをジクロロメタンに溶解し、3インチのシリコンウェハにスピンコート法により塗布した。この塗膜を窒素雰囲気中で 70°C 24時間、次いで真空中 70°C 24時間乾燥し、室温まで自然冷却した。得られたポリカーボネート薄膜の膜厚は $10.2\mu\text{m}$ 、波長 $1.523\mu\text{m}$ における n_{TE} は 1.548 、 n_{TM} は 1.544 であった。この薄膜を波長 $1.523\mu\text{m}$ の $1/2$ 波長板として使用するためには膜厚を $340\mu\text{m}$ 以上にする必要があり、このような厚膜の膜厚を精密に制御して作製することが困難なこと、そして導波路に挿入した場合の過剰損失が 30dB 以上と試算されることから、光波長板としての使用には適さないことが*

*判明した。

【0026】

【発明の効果】本発明によれば、水晶を用いた光波長板に比べて挿入損失が少なく、従来のポリイミド光波長板に比べて製造が容易な光波長板を提供することができ、主に光導波回路の低価格化と作製プロセスの効率化といった点に寄与することができる。

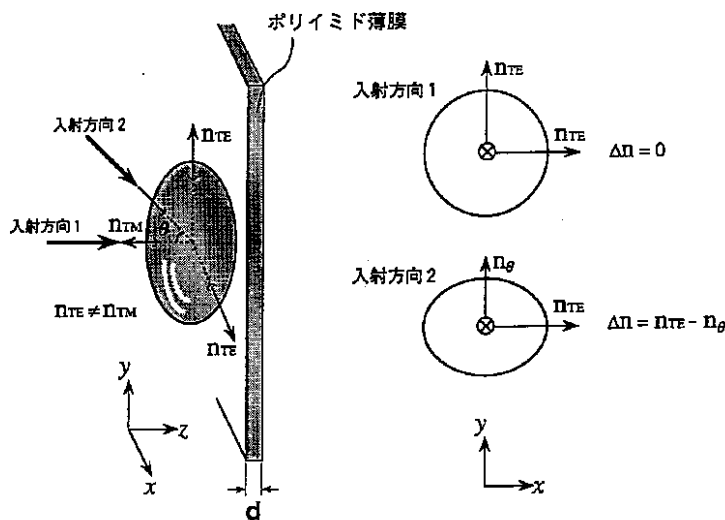
【図面の簡単な説明】

【図1】ポリイミド薄膜の屈折率楕円体と光の入射方向による複屈折の変化を説明する図である。

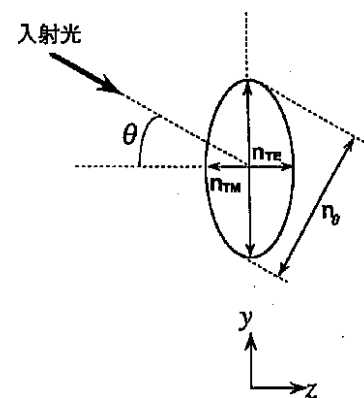
【図2】図1において入射方向2から光を入射した場合の屈折率楕円体の断面を示す図である。

【図3】実施例1において、ポリイミドの薄膜に波長 $1.523\mu\text{m}$ の光を $\theta = 40^\circ$ 、 50° 、 60° 、 70° で入射した場合のリターデーションの実測値と、膜厚と入射角を変化させた場合のリターデーションの計算値を示した図である。

【図1】



【図2】



【図3】

