## (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

## 特開平8-240711

(43)公開日 平成8年(1996)9月17日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> **識別記号 庁内整理番号** F I G 0 2 B 5/30 G 0 2 B 5/30

技術表示箇所

最終頁に続く

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全 6 頁)

(71)出願人 000004226 (21)出願番号 特願平7-68859 日本電信電話株式会社 (22)出願日 平成7年(1995)3月3日 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 (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 岩澤 晃 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】 光波長板の製造方法

#### (57)【要約】

【目的】 延伸操作に供するフィルムの形状を最適化し、偏波変換度の高いポリイミド波長板をできるだけ効率的に製造する方法を提供する。

【構成】 テトラカルボン酸又はその誘導体とジアミンから合成されるポリアミド酸のフィルムを縦横比1.5以上の長方形又は中央部が縦横比1.5以上の長方形からなるダンベル形状に切り出し、それを(1)長軸方向を固定した状態で熱イミド化するか、(2)長軸方向に延伸した後、金属枠等で固定した状態で熱イミド化するか、あるいは(3)長軸方向に延伸しながら熱イミド化する、ポリイミド膜により構成される光波長板の製造方法。

【効果】 製造が容易で柔軟性があり、水晶を用いた光波長板に比べて膜厚が薄いため挿入損失が少なく、高い耐熱性を持った光波長板を高い生産性で提供することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトラカルボン酸又はその誘導体とジア ミンから合成されるポリアミド酸のフィルムを縦横比 1.5以上の長方形又は中央部が縦横比1.5以上の長 方形からなるダンベル形状に切り出し、長軸方向を固定 した状態で熱イミド化することを特徴とするポリイミド 膜により構成される光波長板の製造方法。

【請求項2】 テトラカルボン酸又はその誘導体とジア ミンから合成されるポリアミド酸のフィルムを縦横比 1.5以上の長方形又は中央部が縦横比1.5以上の長 10 方形からなるダンベル形状に切り出し、長軸方向に延伸 した後、金属枠等で固定した状態で熱イミド化すること を特徴とするポリイミド膜により構成される光波長板の 製造方法。

【請求項3】 テトラカルボン酸又はその誘導体とジア ミンから合成されるポリアミド酸のフィルムを縦横比 1.5以上の長方形又は中央部が縦横比1.5以上の長 方形からなるダンベル形状に切り出し、長軸方向に延伸 しながら熱イミド化することを特徴とするポリイミド膜 により構成される光波長板の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

## [0001]

【産業上の利用分野】本発明は光波長板の製造方法に関 し、特に加工性、耐熱性、経済性に優れ、可視光と近赤 外光に対して有効なプラスチック系の光波長板の製造方 法に関する。

【従来の技術】石英系の光導波路を用いた導波型光デバ

イスは、光損失が少なく実用的な光受動部品として期待

## [0002]

されているが、その実用化に当っての最大の問題として 30 光導波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(水平偏波成 分と垂直偏波成分との位相ずれ)として現われてくる。 この原因は、石英系の光導波路を作製する際に1000 を超える高温を使用するためであり、基板であるシリ コンと石英導波路の熱膨張率差により生じた残留応力に 起因している。この複屈折を排除するため、光路の丁度 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、光信号の出射端での水平偏波成分と垂直偏波成分 の位相ずれを補償する方法が知られている〔高橋 浩ほ か、オプティックス レターズ (Optics Letters)、第 17巻、第7号、第499~501頁(1992)〕。 この方法は構成が簡単であり、しかも導波型光デバイス の偏波依存性解消には極めて効果的である。但し、光波 長板とその挿入溝の部分では導波光が閉じ込められずに 放射してしまい、これが信号強度の減衰を引き起こすと いう問題を有している。高橋らは特開平4-24130 4号公報において、水晶の光波長板を用いた場合に光波 長板部分での損失(過剰損失)が4dBにも上ることを 50

明らかにしている。本発明者らは、特願平6-3936 8号明細書において、テトラカルボン酸又はその誘導体 とジアミンから合成されるポリアミド酸のフィルムに熱 イミド化と一軸延伸を行うことにより、水晶に比べて大 きな複屈折を有するポリイミドフィルムを作製すること ができ、このフィルムから作製した光波長板を導波型光 デバイスに組込むことによって、光波長板挿入に伴う過 剰損失を0.3dBまで低減できることを明らかにし た。ここに見られる過剰損失の大幅な低減は、ポリイミ ド波長板の膜厚が水晶波長板の1/6以下であることに 起因している。ポリイミド波長板は、300 以上の耐 熱性を持ち、加工性や経済性の点からも水晶波長板に比 して優れている。本発明者らは前記明細書において、ポ リイミド波長板の製造方法として以下の6つの方法が有 効であることを明らかにした。すなわち、テトラカルボ ン酸又はその誘導体とジアミンから合成されるポリアミ ド酸の溶液を基板上に塗布し、短時間乾燥させた後、溶 媒を含んだ状態のまま基板からはく離してフィルムと し、これを一軸延伸した後、金属枠等で固定した状態で 20 熱イミド化する方法、上記と同様の方法で作製したポリ アミド酸のフィルムを、一軸方向に延伸しながら熱イミ ド化する方法、上記と同様の方法で作製したポリアミド 酸のフィルムを、金属枠等で一軸方向のみを固定した状 態で熱イミド化する方法、テトラカルボン酸又はその誘 導体とジアミンから合成されるポリアミド酸の溶液を面 内に熱膨張率異方性を有する基板に塗布し、それを熱イ ミド化する方法、上記いずれかの方法により作製された ポリイミド膜を300 以上の高温下において一軸方向 に延伸する方法、同じく上記いずれかの方法により作製 されたポリイミド膜を、300 以上の高温下において 熱処理する方法である。ポリイミドを用いた光波長板を 得るためには、面内複屈折(n)x膜厚(d)で定義 されるリターデーションの値(R)を導波光波長の1/ 2や1/4に正確に合せることが必要である。上記の方 法のうち初めの3つの方法から得られるポリイミド波長 板は、延伸操作を行ったポリイミドフィルムの全域から 得られるわけではなく、リターデーションの調整が行わ れたフィルムの中央部分から得られるのであって、その 他の部分ではリターデーションが目的値からずれている ために光波長板として使用することができない。導波型 光デバイスに用いられるポリイミド波長板の代表的な形 状は5 mm × 2 mmであり、延伸操作を行った 1 枚のポ リイミドフィルムからできるだけ多くのポリイミド波長

【0003】導波型光デバイスに用いられるポリイミド 波長板には、通常30dB以上の偏波変換度が要求され る。ここで偏波変換度とは、入射光の偏光状態を光波長

板を得ることが、生産性向上の観点から重要である。こ

のことは、1枚のフィルム中に占める一定のリターデー ションを持つ領域の面積を広げることの重要性を示して

板によって変換した場合、変換されずに残ってしまった 偏光成分に対する変換された偏光成分の割合を示してい る。本発明者らは前記明細書において、ポリイミド波長 板作製に用いるフィルム形状として縦6cmx横3cm を採用したが、延伸に供するフィルムの形状がそこから 切り出すことのできるポリイミド波長板の枚数に及ぼす 影響、すなわちフィルムの形状が偏波変換度30dB以 上のリターデーション精度を持つ面積分率に対して及ぼ す効果については検討を行わなかった。また、これまで 同様の検討が行われたという報告はなされていない。し 10 かし上述の理由によって、ポリイミド波長板の生産性を 更に向上するためにはフィルム形状の最適化が不可欠で ある。

#### [0004]

【発明が解決しようとする課題】従来の技術で述べたよ うに、ポリイミド波長板の製造工程において、ポリイミ ドフィルム中に占める所定の値以上のリターデーション 精度を持つ面積の割合をできるだけ増加させることが、 ポリイミド波長板の製造工程を効率化し、生産性を向上 する上で重要である。本発明は延伸操作に供するフィル 20 ムの形状を最適化し、偏波変換度の高いポリイミド波長 板をできるだけ効率的に製造することを目的としてい る。

## [0005]

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本 発明は光波長板の製造方法に関する発明であって、その 1は、テトラカルボン酸又はその誘導体とジアミンから 合成されるポリアミド酸のフィルムを縦横比1.5以上 の長方形又は中央部が縦横比1.5以上の長方形からな るダンベル形状に切り出し、長軸方向を固定した状態で 30 熱イミド化することを、その2はテトラカルボン酸又は その誘導体とジアミンから合成されるポリアミド酸のフ\*

\*ィルムを縦横比1.5以上の長方形又は中央部が縦横比 1.5以上の長方形からなるダンベル形状に切り出し、 長軸方向に延伸した後、金属枠等で固定した状態で熱イ ミド化することを、その3はテトラカルボン酸又はその 誘導体とジアミンから合成されるポリアミド酸のフィル ムを縦横比1.5以上の長方形又は中央部が縦横比1. 5以上の長方形からなるダンベル形状に切り出し、長軸 方向に延伸しながら熱イミド化することを特徴としてい

【0006】本発明者らはまず、ほぼ同一の面積でしか も形状の異なる種々の長方形フィルムに加重をかけ延伸 した場合の応力分布を有限要素法により計算し、偏波変 換度の面積的広がりが最も大きくなる形状を探索した。 (図1)に縦8cm×横6cmのフィルムについて計算 した場合のモデルを示す。フィルムの下辺には 0 . 5 c m置きに1kg重の下向きの応力がかかっており、フィ ルムの単位断面積当りの加重がほぼ等しくなるように設 定されている。ポリイミドフィルムのヤング率は100 kg/mm<sup>1</sup>、ポアソン比は0.33、膜厚は25μm と仮定した。有限要素法における計算要素は、図中に示 すように0.5mm間隔のメッシュを更に対角線で2等 分したものであり、例えば図1のフィルムにおける計算 要素の総数は384個である。ここで、フィルムの上辺 は固定されているが、他のすべての点は下辺に加えられ た応力に応じて自由に移動することができる。計算に用 いたモデルの縦横比(延伸方向の長さ:延伸方向と直角 方向の長さ:以後 で表す)と実際の形状(縦Acmx 横Bcm)を(表1)に示す。 が大きくなるほど延伸 方向に細長い形状となっている。

[0007]

【表1】

1 表

縦横比: 7	A (cm)	B (cm)	加重 (kg)	面積(c m²)
4. 0	2 0	5	11	100
2.67	1 6	6	1 3	9 6
2. 0	1 4	7	1 5	9 8
1. 5	1 2	8	1 7	9 6
1. 22	11	9	1 9	9 9
1. 0	1 0	1 0	2 1	100
0.82	9	1 1	2 3	9 9
0.67	8	1 2	2 5	9 6
0.50	7	1 4	2 9	9 8
0.37	6	1 6	3 3	9 6

【0008】また、 = 1 すなわち正方形のフィルムに 延伸を行った場合の形状変化を(図2)に示す。すなわ ち、図2は、

た場合に生ずる形状の変化と応力楕円を示す図である。 (図2)において、 印は延伸前の各点の位置、 = 1の計算モデルの下辺に荷重を印可し 50 延伸後の各点の位置を模式的に示している。延伸によっ

40

50

て下辺の各点が下方に変位すると共に、左右辺の各点には内向きの応力がかかるため、フィルムは全体としてくびれた形状となる。フィルム面内における応力楕円の形状変化も併せて示した。また、フィルム中心部のリターデーションが波長の1/2に丁度合致したと仮定した場合の、各点での1/2波長板としての偏波変換度(単位dB)を計算し、その分布形状を等高線で(図3)に示した。フィルムの面内複屈折発現に寄与するのは延伸軸方向の主応力 2の差(

) であることから、 が最も大きくなるフィルムの 中心部付近で最大の nが発現することがわかる。全体 のフィルム面積に対するこの領域の割合を増やすことが 生産性の向上につながる。 を0.375から4.0ま で変化させた場合の偏波変換度の面内分布をまとめた結 果を(図4)に示す。図中において、 印はフィルムの 中心位置における面内応力異方性( )、 印は偏波 変換度が30dB以上の計算単位が全計算単位に占める 割合を示している。 は < 1 において の増加と共 に急速に増加し、 1.5でほぼ一定値を示してい る。これは < 1.5の形状を持つフィルムに均等な荷 重をかけても、中心部で得られる面内複屈折が 5に比べてかなり小さいことを意味している。一方、3 0 d B 以上の偏波変換度を有する領域の割合は < 1. 5まではほぼ一定であり、一方、 1.5で増加傾向 にある。このことは、ポリイミド波長板の生産性向上の ために 1.5の形状が適しており、特に 果的であることを意味している。 3を満たす形状と して、フィルムの力学試験に用いられるダンベル形状が よく知られている。ダンベル状の試験片形状にはいくつ もの型が規定されている。そのほとんどは中央の の長方形部分に平均的な引張り応力が印可される形状と なっている。例えば、日本工業規格K6301の1号型 と呼ばれるダンベル形状では、中央部は = 4の長方形 であり、しかもチャック部分へつながる形状は漸次幅広 になっているため、効果的な延伸が可能であると共に、 チャック部分でのフィルム切断を防止する上で効果的で ある。このことは、延伸フィルムの形状としてダンベル 3の長方形に比べ更に優れていることを示し 形状が ている。すなわち、偏波変換度が30dB以上である領 域の面積が50%以上であることが、コスト、量産性の 観点からは必要であることを示している。

#### [0009]

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。なお、ポリイミドフィルムのリターデーション(R)は、波長1.55µmのレーザーダイオードを光源とし、2つのグラントムソンプリズムを偏光子、検光子として「平行ニコル回転法」により測定した。またポリイミドフィルムの偏波変換度は、同様の測定系において検光子を偏光子に対して90度回転させることにより測定し

た。偏波変換度の単位はすべてデシベル ( d B ) 表示とした。

## 【0010】実施例1

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 - ジアミノ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(D MAc)溶液を直径6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、70、1時間の熱処理をして はく離できる程度に溶媒を蒸発させた。はく離したフィ ルムを縦10.5cm×横4.25cmに切り出し、金 属枠に縦方向だけを固定して、最高温度350で熱イ ミド化を行った。縦方向の両端に1cmのチャック部分 を確保したことにより、延伸フィルムの大きさは縦8. 5 c m x 横 4 . 2 5 c m ( = 2)、面積は3 6 c m<sup>2</sup> となる。ポリアミド酸フィルムは熱処理によるイミド化 過程で収縮するため、縦方向に引張り応力がかかりフィ ルムは延伸される。得られたポリイミドフィルムの中心 部における nは0.053であった。これを波長1. 5 5 μ mの 1 / 2 波長板として使用するためには、膜厚 が14.6 µ mである必要がある。そこでポリアミド酸 溶液のスピンコートの条件を、熱イミド化後の膜厚が1 4 . 6 μ m となるように変えて上記の処理を再度繰り返 = 2 の場合について計算した偏波変換度の分布 形状を(図5)に、また得られたフィルムについて測定 した偏波変換度の分布形状を等高線で(図6)に示す。 実測と計算の結果は、比較的良く一致している。すなわ ち、(図5)は、 = 2の計算モデルにおいて、フィル ム中心部のリターデーションが波長の1/2に丁度合致 したと仮定した場合の、各点での1/2波長板としての 偏波変換度(単位dB)を計算し、その分布形状を等高 線で示した図である。また、(図6)は、 = 2の延伸 ポリイミドフィルムにおける1/2波長板としての偏波 変換度(単位dB)の分布形状を等高線で示した図であ

【0011】全体のフィルム面積に占める30dB以上の偏波変換度を有する領域の面積の割合は、計算値が26%、実測値が18%であった。縦10.4cm×横3.46cm(=3)、面積36cm $^2$ のフィルムに対しても同様の操作を行い、偏波変換度の計算と実測を行ったところ、全体のフィルム面積に占める30dB以上の偏波変換度を有する領域の面積の割合は、計算値が57%、実測値が41%であった。また、同様の操作により作製した縦7.4cm×横4.9cm(=1.5)、面積36cm $^2$ のフィルムについて偏波変換度の計算と実測を行ったところ、偏波変換度30dB以上を示す面積の割合は、計算値が13%、実測値が10%であった。以上に示したように、フィルムの面積は一定であっても、1枚のフィルムから得られるポリイミド波長板の枚数はによって大きく異なり、しかもそれは

1.5において の増加と共に急速に増加することが明

らかである。次いで、上記と同様の方法により得られた ポリアミド酸フィルムを、日本工業規格K6301(加 硫ゴム物理試験方法)試験片1号型の打ち抜き型(東洋 精機製作所製、長さ12cm、チャック部分の幅:2. 5 c m、中央部の形状: 4 c m x 1 c m ) を用いて打ち 抜き、ダンベル形状のフィルムを得た。これを金属枠に 長軸方向(縦方向)だけを固定して、最高温度350 で熱処理を行った。引張り応力が均等にかかる中央の長 方形部分について偏波変換度の計算と実測を行ったとこ ろ、30dB以上の偏波変換度を有する領域の面積の割 合は、計算値が73%、実測値が60%であった。全体 のフィルム面積に占める30dB以上の偏波変換度を有 する領域の面積比は、 = 1.5、2、3の各形状につ いて計算値:実測値=1:約0.7であったが、ダンベ ル形状では計算値:実測値=1:0.82となり、実測 値が計算値に近づく傾向が見られた。このことは延伸フ ィルムの形状として、ダンベル形状が 3の長方形よ りも更に優れていることを示している。

#### 【0012】実施例2

実施例1と同様の方法で得たポリアミド酸フィルムをシ リコン基板からはく離し、縦10cm×横5cmに切り 出し後、縦方向の両端をチャックで押えて延伸し、縦1 2 c m x 横 5 c mのフィルムを得た。このフィルムを金 属枠に縦方向だけを固定して最高温度350で熱処理 を行った。両端に長さ1 c mのチャック部分を確保した ため、フィルムの大きさは縦10cm×横5cm(= 2)であった。得られたポリイミドフィルムの厚さは1 3 . 2 µ m、中心部のリターデーションは 0 . 7 7 µ m であり、全体のフィルム面積に占める30dB以上の偏 波変換度の割合は19%であった。次いで同様の方法に 30 より、縦7.5cm×横5cmの延伸ポリイミドフィル ム(=1.5)を作製した。得られたポリイミドフィ ルムの厚さは13.3μm、中心部のリターデーション は0.76 μ m であり、30 d B 以上の偏波変換度の割 合は10%であった。また、実施例1で用いた打ち抜き 型を用いて上記の延伸ポリアミド酸フィルム (縦12 c m×横5cm)を打ち抜き、ダンベル形状のフィルムを 得た。これを金属枠に縦方向だけを固定して、最高温度 350 で熱処理を行った。得られたポリイミドフィル ムの厚さは13.1μm、リターデーションは0.77 であった。引張り応力が均等にかかる中央の長方形部分 について偏波変換度30dB以上を有する領域の面積の 割合を測定したところ58%であった。

## 【0013】実施例3

実施例1と同様の方法で得たポリアミド酸フィルムを基 板からはく離し、縦12cm×横5cmに切り出し後、 縦方向の上部 1 c mをチャックで固定した。次いでフィ ルムの縦方向の長さが10cm( = 2)となるように フィルムの下部に300gの重りを固定し、フィルムを 重力方向に垂らし、フィルムに均一荷重をかけながら最 50

高温度350 で熱処理を行った。得られたポリイミド フィルムの厚さは13 µm、中心部のリターデーション は0.78であり、偏波変換度30dB以上の面積の割 合は21%であった。次いで同様の方法により縦方向の 長さが7.5cm( = 1.5)となるように300g の重りを付け、フィルムを垂直方向に垂らし、フィルム に均一荷重をかけながら最高温度350 で熱処理を行 った。得られたポリイミドフィルムの厚さは13.1µ m、中心部のリターデーションは0.77であり、偏波 変換度30dB以上の面積の割合は11%であった。更 に実施例1で用いた打ち抜き型を用いてダンベル形状に

切り出したポリアミド酸フィルムの縦方向上部を固定

し、下部に60gの重りをぶら下げ、均一荷重をかけな

がら最高温度350 で熱処理を行った。得られたポリ

イミドフィルムの膜厚は13μm、中心部のリターデー

ションは0.78であり、偏波変換度30dB以上の部

【0014】比較例1

分の割合は62%であった。

実施例1と同様の方法により、基板からはく離したポリ アミド酸フィルムを縦8cm×横6cmに切り出し、金 属枠に縦方向だけを固定して、最高温度350で熱処 理を行った。縦方向の両端に1 c mのチャック部分を確 保したことにより、延伸フィルムの大きさは縦6cm× 横6 c m ( = 1)、面積は36 c m となる。得られ たフィルムについて測定した1/2波長板としての偏波 変換度(単位 d B)の分布形状を等高線で(図7)に示 す。実施例1で示した = 2の場合と同様、この実測結 果と(図3)に示した計算結果はよく一致しており、本 発明で用いた計算手法に妥当性を示している。全体のフ ィルム面積に占める30dB以上の偏波変換度を有する 領域の面積の割合は、計算値が10%、実測値が7%で あった。

## 【0015】比較例2

実施例3と同様の方法により、基板からはく離したポリ アミド酸フィルムを縦7cmx横5cmに切り出し、縦 方向の上部 1 c mをチャック部分で固定した。次いでフ ィルムの縦方向の長さが5cm(=1)となるように フィルムの下部に300gの重りを固定し、フィルムを 重力方向に垂らし、フィルムに均一荷重をかけながら最 高温度350 で熱処理を行った。得られたポリイミド フィルムの厚さは13.3μm、中心部のリターデーシ ョンは0.75であり、30dB以上の偏波変換度の割 合は5%であった。

## [0016]

40

【発明の効果】本発明によれば、製造が容易で柔軟性が あり、水晶を用いた光波長板に比べて膜厚が薄いため挿 入損失が少なく、しかも300 以上の高い耐熱性を持 った光波長板を高い生産性で提供することができ、主に 導波型光デバイスの高性能化、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】有限要素法の計算に用いたモデルを示す図である。

【図2】 = 1の計算モデルの下辺に荷重を印可した場合に生ずる形状の変化と応力楕円を示す図である。

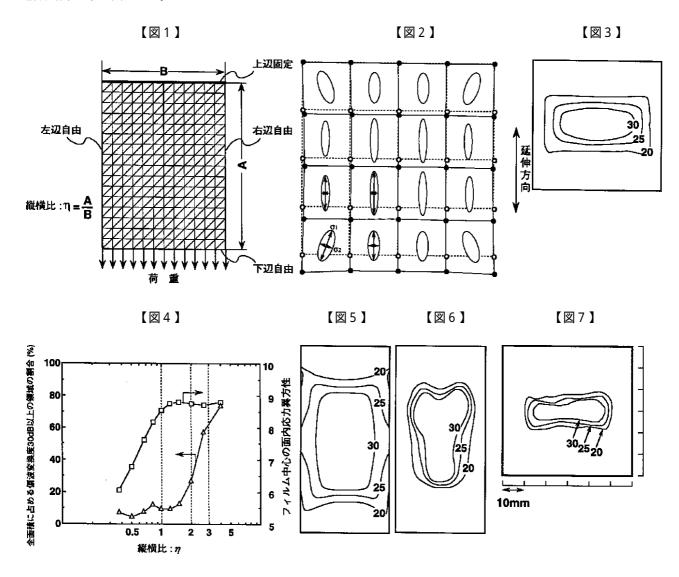
【図3】 = 1の計算モデルにおいて、フィルム中心部のリターデーションが波長の1/2に丁度合致したと仮定した場合の、各点での1/2波長板としての偏波変換度(単位dB)を計算し、その分布形状を等高線で示した図である。

【図4】 を変化させた場合の偏波変換度の面内分布の計算結果を示す図である。

\*【図5】 = 2の計算モデルにおいて、フィルム中心部のリターデーションが波長の1/2に丁度合致したと仮定した場合の、各点での1/2波長板としての偏波変換度(単位dB)を計算し、その分布形状を等高線で示した図である。

【図6】 = 2の延伸ポリイミドフィルムにおける1/2波長板としての偏波変換度(単位dB)の分布形状を等高線で示した図である。

【図7】 = 1の延伸ポリイミドフィルムにおける1/ 10 2波長板としての偏波変換度(単位dB)の分布形状を 等高線で示した図である。



フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 重邦 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