

(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2006-184624

(P2006-184624A)

(43) 公開日 平成18年7月13日(2006.7.13)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO2B 5/30 (2006.01)	GO2B 5/30	2H049
CO8K 7/00 (2006.01)	CO8K 7/00	2H099
CO8L 101/02 (2006.01)	CO8L 101/02	4J002
GO2B 27/28 (2006.01)	GO2B 27/28	A

審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2004-378744 (P2004-378744)	(71) 出願人	304021417 国立大学法人東京工業大学 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
(22) 出願日	平成16年12月28日(2004.12.28)	(74) 代理人	100104684 弁理士 関根 武
		(74) 代理人	100100413 弁理士 渡部 温
		(72) 発明者	松田 祥一 東京都目黒区大岡山2-12-1 国立大 学法人 東京工業大学内
		(72) 発明者	安藤 慎治 東京都目黒区大岡山2-12-1 国立大 学法人 東京工業大学内
		Fターム(参考)	2H049 BA02 BA45 BB42 BC01 BC03 BC25
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜型偏光子及びその製造方法並びにそれを用いた光デバイス

(57) 【要約】

【課題】 加工及び取扱いが容易で、耐熱性、耐湿性、柔軟性、機械的強度に優れ、しかも光通信波長域に対して使用することのできる偏光子を提供すること。

【解決手段】 本発明の薄膜型偏光子は、高分子マトリクス中に金属性微粒子が分散されている構造の薄膜型偏光子であって、上記高分子マトリクスを形成する高分子が、2種以上の高分子を含むポリマーブレンドであり、該ポリマーブレンドが海島型の微小な相分離構造を形成し得るものであることを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高分子マトリクス中に金属性微粒子が分散されている構造の薄膜型偏光子であって、上記高分子マトリクスを形成する高分子が、2種以上の高分子成分を含むポリマーブレンドであり、該ポリマーブレンドが海島型の微小な相分離構造を形成し得るものであることを特徴とする薄膜型偏光子。

【請求項 2】

上記金属性微粒子が一次元的な形状を有するか、又は一次元的に配列して微粒子凝集体を形成している、請求項 1 に記載の薄膜型偏光子。

【請求項 3】

上記ポリマーブレンドが、上記金属性微粒子との親和性の異なる2種以上の高分子成分を含有する、請求項 1 又は 2 に記載の薄膜型偏光子。

【請求項 4】

上記ポリマーブレンドが、150 以上の耐熱性を有する高分子成分又はその前駆体高分子成分を含有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の薄膜型偏光子。

【請求項 5】

上記ポリマーブレンドが、海島型の微小な相分離構造を形成した際の島状相の主成分として、分子構造内に硫黄原子を含有する高分子成分を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の薄膜型偏光子。

【請求項 6】

上記ポリマーブレンドが、海島型の微小な相分離構造を形成した際の島状相の主成分として、分子構造内にスルホン酸基を含有する高分子成分を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の薄膜型偏光子。

【請求項 7】

上記ポリマーブレンドが、海島型の微小な相分離構造を形成した際の島状相の主成分として、分子構造内にジスルフィド結合を含有する高分子成分を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の薄膜型偏光子。

【請求項 8】

上記金属性微粒子が、2 以上のアスペクト比を有する状態で分散している、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の薄膜型偏光子。

【請求項 9】

上記微粒子凝集体が、2 以上のアスペクト比を有する状態で分散している、請求項 2 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の薄膜型偏光子。

【請求項 10】

2 種以上の高分子成分を含有し、少なくとも 1 種の高分子成分が他の高分子成分に分散して海島型の微小な相分離構造を形成し得るポリマーブレンドの溶液に、

有機溶媒に可溶な無機金属化合物、有機金属化合物、無機金属化合物と有機金属化合物との錯体、及び有機金属化合物と有機金属化合物との錯体からなる群から選択される一種以上を溶解する工程、及び

上記ポリマーブレンドの溶液を製膜してフィルムとした後、一軸方向に延伸しながら加熱し、アスペクト比が 2 以上である金属性微粒子又は微粒子凝集体を析出させる工程を有することを特徴とする、薄膜型偏光子の製造方法。

【請求項 11】

上記ポリマーブレンドが、上記金属性微粒子との親和性の異なる2種以上の高分子成分を含有する、請求項 10 に記載の薄膜型偏光子の製造方法。

【請求項 12】

上記ポリマーブレンドが、150 以上の耐熱性を有する高分子成分又はその前駆体高分子成分を含有する、請求項 10 又は 11 に記載の薄膜型偏光子の製造方法。

【請求項 13】

上記ポリマーブレンドが、海島型の微小な相分離構造を形成した際の島状相の主成分とし

10

20

30

40

50

て、分子構造内に硫黄原子を含有する高分子成分を含む、請求項 10 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の薄膜型偏光子の製造方法。

【請求項 14】

上記ポリマーブレンドが、海島型の微小な相分離構造を形成した際の島状相の主成分として、分子構造内にスルホン酸基を含有する高分子成分を含む、請求項 10 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の薄膜型偏光子の製造方法。

【請求項 15】

上記ポリマーブレンドが、海島型の微小な相分離構造を形成した際の島状相の主成分として、分子構造内にジスルフィド結合を含有する高分子成分を含む、請求項 10 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の薄膜型偏光子の製造方法。

10

【請求項 16】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の薄膜型偏光子を用いて作製された光デバイス。

【請求項 17】

請求項 10 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の薄膜型偏光子の製造方法によって得られた薄膜型偏光子を用いて作製された光デバイス。

【請求項 18】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の薄膜型偏光子を用いて作製された光アイソレータ。

【請求項 19】

請求項 10 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の薄膜型偏光子の製造方法によって得られた薄膜型偏光子を用いて作製された光アイソレータ。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、薄膜型偏光子及びその製造方法に関し、特に近赤外光に対して有効な高分子系の薄膜型偏光子及びその製造方法に関する。

また、本発明は、上記薄膜型偏光子を用いた光デバイス及び光アイソレータに関する。

【背景技術】

【0002】

近年においては、光通信システムが急速に普及している。これらの光通信システムにおいて、その長距離伝送の部分では従来から用いられてきた光ファイバや、近年研究開発が盛んな光ファイバアンブが用いられている。しかし、このような光ファイバを種々の光学部品に接続した場合、接続界面で反射が生じ、戻り光と呼ばれる伝送方向と反対向きに進行する光が発生する。光通信においては、このような戻り光はノイズとなりシステム全体に悪影響を与えることが知られている。従って、光通信においては戻り光を除去する必要がある。従来より、戻り光を効率よく除去するために、光アイソレータと呼ばれる光学部品が用いられている。従来より用いられている多くの光アイソレータにおいては、主要な構成部品として偏光子が利用されている。

30

【0003】

また、光通信システムの高度化にともない、光信号を光のまま処理する光導波回路を用いた導波路型光デバイスが光受動部品として大いに期待されている。この導波路型光デバイスにおいて、導波する光の水平偏波成分 (TE 光) 又は垂直偏波成分 (TM 光) の一方を優先的に透過し、他方を減衰させあるいは透過させないために、偏光子がしばしば必要となってくる。

40

【0004】

上述したような、光アイソレータ又は光デバイスに組み込んで用いられる偏光子としては、ラミポールと呼ばれるシリコン酸化物とアルミニウムの交互多層膜が知られている (例えば、非特許文献 1 参照)。該非特許文献に開示された偏光子は、シリコン酸化物の基板上にシリコン酸化物及びアルミニウムの薄膜を厚さ数十 nm で交互に積層した後、積層面に垂直な方向に厚さ数 10 μm となるように切り出したものであり、消光比が最高で 60 dB となり、非常に高い消光比を有している。

50

【0005】

単一基板上に作製される導波型光デバイスは、それ自体が一つの部品として用いられるにとどまらず、他の光導波回路や電気回路と共に同一基板上に組み合わされ、「光電子混載実装配線板」として用いられる。このような光電子混載実装配線板の作製工程にはハンダで光デバイスを取り付ける必要がある。従って、使用される材料は、短時間ではあるが260以上の温度に曝されるため、260以上の耐熱性が要求される。

【0006】

ラミポールは耐熱性や耐湿性に優れ、安定した光学特性を示すことから、上記の光電子混載実装配線板に組み込んだ場合も、その高信頼性に寄与することができる。しかし、ラミポールは、シリコン酸化物及びアルミニウムの薄膜を厚さ数10nmで交互に積層して作成されるため、その作製に長い時間がかかること、各層の厚さをナノメートルの精度で精密に制御できる高性能の製膜装置が必要なこと、また、積層後に基板面に垂直な方向に厚さ数10 μ mで切り出し、さらに表面を精密に研磨する必要があることなどから、大量生産ができず高価であるという問題がある。また、得られたラミポールは、取扱い時に割れやすいため、切り出しや研磨には困難が伴い、完成したラミポールを光デバイスに設置、固定する際にも取扱いに細心の注意を要する。

10

【0007】

上述したラミポール以外の偏光子としては、例えば、特許文献1に、ハロゲン化銅を含有するガラスを延伸した後、還元することにより得られる偏光子が開示されている。該特許文献に開示された偏光子は、銅とハロゲンとを有するガラスを加熱してハロゲン化銅粒子を析出させ、ガラスが適当な粘度となるように温度を調節しながら延伸した後、ハロゲン化銅粒子の一部又は全部を還元することによって得られるもので、得られたガラス中にはアスペクト比(最大長/最小長)で2~15の金属銅粒子が分散しており、近赤外光に対して高い消光比を有することが明らかとなっている。該特許文献に開示された偏光子は、上述したラミポールに比べると作製工程が容易で大量生産が可能であるものの、割れやすいため切り出しや研磨には困難が伴うという問題がある。このため、完成した偏光子を光デバイスに設置、固定する際にも取扱いに細心の注意を要する。該特許文献に開示されているような無機系の偏光子は高性能なものであるが、必ずしも大量生産を目的として作製される導波型光デバイスに最適の偏光子とは言えない。

20

【0008】

一方、水溶性の有機高分子材料であるポリビニルアルコールにヨウ素や二色性色素を混入し、製膜してフィルムとした後、延伸処理を施すことによって可視光に対する偏光性を付加することが可能と考えられ、実際に、高分子材料であるポリビニルアルコールを用いた液晶ディスプレイ用の大型偏光子が作製されている。しかし、ポリビニルアルコール系の偏光子は導波型光デバイスに必要とされる260以上の耐熱性を有しておらず、また、これらの有機高分子材料により作製された偏光子は波長0.4~0.8 μ mの可視光に対しては偏光特性を有するが、中長距離の光通信に用いられる波長1.0~1.7 μ mの近赤外光に対しては全く偏光特性を有していない。従って、ポリビニルアルコール系の偏光子は近赤外光を通信光として用いる導波型光デバイスに適用することはできない。

30

また、媒質が水溶性高分子であるため、その表裏を非水溶性の膜で保護する必要があり、薄膜化が困難であるという問題もある。

40

【0009】

更に、特許文献2には、ほぼ等方的な形状を有する金属性微粒子を均一な有機高分子マトリクス中に分散し、一軸延伸処理することにより作製された偏光子が開示されている。しかし、該特許文献に開示された偏光子は、マトリクス高分子の面内複屈折による金属微粒子のプラズモン共鳴吸収の差異によって二色性を発現しているためにその二色性が乏しく、また二色性が発現する波長域が狭く高々50nm程度である。更に非特許文献2には、ほぼ等方的な形状を有する金属性微粒子を均一な有機高分子マトリクス中に一部が凝集した状態で分散し、一軸延伸処理することにより作製された二色性フィルムが開示されている。該非特許文献に開示された二色性フィルムは、凝集した金属性微粒子が延伸により

50

延伸方向に配列することによって二色性が発現するものである。しかし、金属性微粒子の凝集を効率的に制御できていないためにその二色性が乏しいという問題がある。従って、該特許文献および該非特許文献に開示された偏光子を、導波路型光デバイス等に組み込んで使用することのできる偏光子として用いることは困難である。

【0010】

更に、特許文献3には、ポリミドとその中に分散した金属性微粒子から構成される偏光性フィルムが開示されている。該公報に開示された偏光性フィルムは、加工性、耐熱性、経済性に優れるものではあるが、更に、製造及び加工が容易で、耐熱性、柔軟性、機械的強度等に優れ、かつ近赤外光に対して有効な偏光特性を有する偏光子が望まれている。

【特許文献1】特開平5-208844号公報

10

【特許文献2】特開2004-212942公報

【特許文献3】特開平8-184701号公報

【非特許文献1】S.カワカミ著(S. Kawakami)、アプライド オプティクス(Applied Optics)、第22巻、第2426~2428頁(1983)

【非特許文献2】Y. Dirix他著、アドバンスド マテリアルズ(Advanced Materials)、第11巻、第223~227頁(1999)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

上述したように、無機系の偏光子については、材料の加工のしにくさ、取扱いの困難さ、高価格の点で、またプラスチック材料を用いた偏光子については、材料の耐熱性、耐湿性、機械的強度と消光比の安定性、利用可能な波長域の点で問題があった。結果として、光導波路型デバイスに組み込んで十分な光透過性があり、耐熱性、耐湿性、加工性、機械的強度を合せ持つとともに、加工と取扱いが容易であり、しかも光通信波長域(1.0~1.7 μm)に対して使用することのできる偏光子は知られていなかった。本発明はこれらの問題点を解決し、加工及び取扱いが容易で、耐熱性、耐湿性、柔軟性、機械的強度に優れ、しかも光通信波長域に対して使用することのできる偏光子を提供することにある。また、本発明の目的は、上記偏光子を容易に製造することのできる製造方法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

30

【0012】

本発明者らは、上記目的を達成するため、鋭意検討を重ねた結果、特定のポリマーブレンドを用いた高分子マトリクス中に金属性微粒子を分散させることにより、上記目的を達成し得るという知見を得、本発明を完成するに至った。

【0013】

本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、高分子マトリクス中に金属性微粒子が分散されている構造の薄膜型偏光子であって、上記高分子マトリクスを形成する高分子が、2種以上の高分子成分を含むポリマーブレンドであり、該ポリマーブレンドが海島型の微小な相分離構造を形成し得るものであることを特徴とする薄膜型偏光子を提供する。

40

【0014】

上記金属性微粒子は、一次元的な形状を有するか、又は一次元的に配列して微粒子凝集体を形成していてもよい。

上記ポリマーブレンドは、上記金属性微粒子との親和性の異なる2種以上の高分子成分を含有するものであってもよい。

上記ポリマーブレンドとしては、150以上の耐熱性を有する高分子成分又はその前駆体高分子成分を含有するものが好ましく用いられる。

上記ポリマーブレンドとしては、海島型の微小な相分離構造を形成した際の島状相の主成分として、分子構造内に硫黄原子、スルホン酸基又はジスルフィド結合を含有する高分子成分が含まれるものが好ましい。

50

上記金属性微粒子は、2以上のアスペクト比を有する状態で分散していることが好ましい。

上記微粒子凝集体が、2以上のアスペクト比を有する状態で分散していることが好ましい。

【0015】

本発明は、また、2種以上の高分子成分を含有し、少なくとも1種の高分子成分が他の高分子成分に分散して海島型の微小な相分離構造を形成し得るポリマーブレンドの溶液に、有機溶媒に可溶な無機金属化合物、有機金属化合物、無機金属化合物と有機金属化合物との錯体、及び有機金属化合物と有機金属化合物との錯体からなる群から選択される一種以上を溶解する工程、及び上記ポリマーブレンドの溶液を製膜してフィルムとした後、一軸方向に延伸しながら加熱し、アスペクト比が2以上である金属性微粒子又は微粒子凝集体を析出させる工程を有することを特徴とする、薄膜型偏光子の製造方法を提供する。

10

【0016】

上記製造方法において、上記ポリマーブレンドが、上記金属性微粒子との親和性の異なる2種以上の高分子成分を含有するものであってもよい。

上記ポリマーブレンドとしては、150以上の耐熱性を有する高分子成分又はその前駆体高分子成分を含有するものが好ましく用いられる。

上記ポリマーブレンドとしては、海島型の微小な相分離構造を形成した際の島状相の主成分として、分子構造内に硫黄原子、スルホン酸基又はジスルフィド結合を含有する高分子成分を含むものが好ましい。

20

【0017】

また、本発明は、上記薄膜型偏光子又は上記製造方法によって製造された薄膜型偏光子を以て作製された光デバイスを提供する。

また、本発明は、上記薄膜型偏光子又は上記製造方法によって製造された薄膜型偏光子を以て作製された光アイソレータを提供する。

【発明の効果】

【0018】

本発明の薄膜型偏光子は、加工及び取扱いが容易であり、耐熱性、耐湿性、柔軟性、機械的強度に優れ、光通信波長に対して使用することのできるものである。また、本発明の薄膜型偏光子は、高い耐熱性を有しており、主に導波型光デバイスの低価格化及び作製プロセスの効率化に寄与し得る。また、光導波回路に、本発明の薄膜型偏光子を挿入することによって、その機能及び性能を向上させることが可能である。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明の薄膜型偏光子は、高分子マトリクス中に金属性微粒子が分散されている構造の薄膜型偏光子であり、上記高分子マトリクスを形成する高分子が、2種以上の高分子成分を含むポリマーブレンドであり、該ポリマーブレンドが海島型の微小な相分離構造を形成し得るものである。

【0020】

本発明の薄膜型偏光子を構成する高分子マトリクスを構成する高分子は、2種以上の高分子成分を含むポリマーブレンドであり、該ポリマーブレンドが海島型の微小な相分離構造を形成し得るものである。ポリマーブレンドが海島型の微小な相分離構造を形成し得るものであるので、海島型の微小な相分離構造を形成した際の島状相に金属性微粒子が効率的に取り込まれ、薄膜型偏光子としての性能を十分に発揮することが可能となる。

40

【0021】

従って、ポリマーブレンドは、薄膜型偏光子を構成する金属性微粒子との親和性の異なる2種以上の高分子成分を含有することが好ましい。また、海島型の微小な相分離構造を形成した際の島状相に金属性微粒子を効率よく取り込ませるためには、金属性微粒子との親和性の大きい高分子成分が島状相の主成分となるように用いることが好ましい。金属性

50

微粒子との親和性の高い高分子としては、例えば、分子構造内にスルホン酸基又はジスルフィド結合を含む高分子、すなわち、分子構造内に硫黄原子を含有する高分子が挙げられる。このような高分子は、後述する金属性微粒子との親和性が大きいいため、海島型の微小な相分離構造を形成した際の島状相に、効率よく金属性微粒子が取り込まれる。分子構造内に硫黄原子を含む高分子については後述する。

【0022】

後述するように、本発明の薄膜型偏光子は、加熱して金属性微粒子を析出させて製造されるので、上記高分子は、好ましくは150以上の耐熱性を有する高分子が好ましく、更に好ましくは、ハンダ耐熱性の目安となる260以上の耐熱性を有する有機系高分子又はその前駆体高分子であることが好ましい。このような高分子としては、例えば、芳香族系ポリイミド、芳香族系ポリアミド、芳香族系ポリベンゾオキサゾール、芳香族系ポリベンゾイミダゾール、芳香族系ポリベンゾチアゾール、芳香族系ポリカーボネート、及びこれらの前駆体高分子が挙げられる。本発明の薄膜型偏光子は、光デバイス、光アイソレータ等として用いられることを考慮すると、海島型の微小な相分離構造を形成した際の海状相に、分子構造内に多数のフッ素を含有する含フッ素ポリイミドを用いると、可視・近赤外域で優れた光学特性を示すので好ましい。また、海島型の微小な相分離構造を形成した際の島状には、分子構造内に硫黄原子をスルホン酸基又はジスルフィド結合の形で含有する高分子が、金属性微粒子との親和性が高いので好ましい。

10

【0023】

本発明において用いられる高分子としては、例えば、ポリイミドやその前駆体高分子であるポリアミド酸等が挙げられ、基本的に全てのポリアミド酸が使用可能であるが、上述した特性を有するものが好ましく用いられる。用いられる高分子としては、例えば、以下に示すテトラカルボン酸又はその誘導体とジアミンとから製造されるポリアミド酸、ポリアミド酸塩、ポリアミド酸エステル化物、ポリイミド等が挙げられる。テトラカルボン酸並びにその誘導体としての酸二無水物、酸塩化物、エステル化物等としては、以下のものが挙げられる。本発明の薄膜型偏光子においては、上述したように、海島型の微小な相分離構造を形成した際の海状相には、分子構造内にフッ素を含有する含フッ素ポリイミドが好ましく、島状相には含硫黄ポリイミドが好ましい。以下、それぞれについて説明する。

20

【0024】

分子構造内にフッ素を含有する含フッ素ポリイミドを得るためのテトラカルボン酸としては、例えば、(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、ジ(ヘプタフルオロプロピル)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、2,2-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)テトラキス(トリフルオロメチル)ベンゼン、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、ジフルオロピロメリット酸、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、ピロ

30

40

50

メリット酸、3, 4, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 2', 3' - 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、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)プロパン、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、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等が挙げられる。

10

【0025】

ジアミンとしては、例えば、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 - パーフフルオロ - 1 - ドデカノキシ) - 1, 3 - ジアミノベンゼン、2, 5 - ジアミノベンゾトリフルオリド、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、2, 2' - ビス(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル、オクタフルオロベンジジン、3, 3' - ビス(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル、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) - 4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、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、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、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、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、1, 3 - ジアミノテトラフルオロベンゼン、1, 4 - ジアミノテトラフルオロベンゼン、4, 4' - ビス(テトラフルオロアミノフェノキシ)オクタフルオロビフェニル、m - フェ

20

30

40

50

ニレンジアミン、p-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、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、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、4,4'-オキシジアニリン、3,4'-オキシジアニリン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、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、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、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、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、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)ジエチルシラン等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0026】

上述したように、本発明の薄膜型偏光子においては、海島型の微小な相分離構造を形成した際の海状相に、含フッ素ポリイミドを用いることが好ましいので、上述したテトラカルボン酸及びジアミンのうち、フッ素を含有するテトラカルボン酸又はフッ素を含有するジアミンを用いて得られる含フッ素ポリイミドが好ましい。テトラカルボン酸及びジアミンのいずれもがフッ素を含有するものであってもよく、いずれか一方がフッ素を含有するものであってもよい。

【0027】

分子構造内に硫黄原子を含有する、含硫黄ポリイミドを得るためのテトラカルボン酸としては、例えば、3,3',4,4'-テトラカルボキシジフェニルスルホン、チアスレン-2,3,7,8-テトラカルボン酸-5,5,10,10-テトラオキシド、2,2',3,3'-テトラカルボキシジフェニルチオエーテル、2,3,3',4'-テトラカルボキシジフェニルチオエーテル、3,3',4,4'-テトラカルボキシジフェニルチオエーテル、ピロメリット酸、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3,2',3'-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、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、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、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等が挙げられる。

【0028】

ジアミンとしては、例えば、2,2'-ベンジジンジスルホン酸、2,2'-ジチオジアニリン、4,4'-ジチオジアニリン、4,4'-チオジアニリン、2,2'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、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、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、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2,2-ビス[4-{2-(4

- アミノフェノキシ)エトキシ}フェニル]スルホン、3, 3' - ジスルホン酸 - ビス { 4 - (3 - アミノフェノキシ) - フェニル}スルホン、3, 3', 5, 5' - テトラメチル - ビス { 4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル}スルホン、3, 7 - ジアミノ - 2, 8 (6) - ジメチルジベンゾチオフェンスルホン、4, 4' - ビス (6 - アミノナフトキシ)ジフェニルスルホン、5, 5' - ジメチルベンジジン - 2, 2' - ジスルホン酸、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル - 2, 2' - ジスルホン酸、4, 4' - ビス (4 - イソシアナートフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4' - ビス (3 - イソシアナートフェノキシ)ジフェニルスルホン、3 - (2', 4' - ジアミノフェノキシ)プロパンスルホン酸、2, 2' - ビス (スルホプロポキシ) - 4, 4' - ジアミノピフェニル、3, 3' - ビス (スルホプロポキシ) - 4, 4' - ジアミノピフェニル、9, 9 - ビス (4 - アミノフェニル)フルオレン - 2, 7 - ジスルホン酸、2, 5 - ジアミノベンゼンスルホン酸、4, 5 - ジアミノ - 6 - ヒドロキシ - 2 - メルカプトピリミジン、2, 2' - ビス (4 - アミノフェノキシ)ピフェニル - 5, 5' - ジスルホン酸、4, 4' - ビス (4 - アミノフェノキシ)ピフェニル - 3, 3' - ジスルホン酸、2 - メチル - 3, 5 - ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3', 5, 5' - ベンジジントトラチオール、3, 3' - ベンジジンジチオール、4, 4' - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド、m - フェニレンジアミン、p - 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、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、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、4, 4' - オキシジアニリン、3, 4' - オキシジアニリン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、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、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、4, 4' - ジアミノ - p - クォーターフェニル、4, 4' - ビス (p - アミノフェノキシ)ピフェニル、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、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、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)ジエチルシラン等が挙げられる。

【0029】

上述したように、本発明の薄膜型偏光子においては、海島型の微小な相分離構造を形成した際の島状相に、硫黄原子を含む、含硫黄ポリイミドを用いることが好ましいので、上述したテトラカルボン酸及びジアミンのうち、硫黄原子を含有するテトラカルボン酸又は硫黄原子を含有するジアミンを用いて得られるポリイミドが好ましい。テトラカルボン酸及びジアミンのいずれもが硫黄原子を含有するものであってもよく、いずれか一方が硫黄原子を含有するものであってもよい。

【0030】

テトラカルボン酸とジアミンとからポリイミドを製造する方法に特に制限はないが、例えば、上記テトラカルボン酸とジアミンとを重縮合して得られるポリイミド酸を、加熱閉環することによって製造することができる。加熱閉環する方法に特に制限はなく、従来公知の方法が用いられる。本発明の薄膜型偏光子においては、後述するような方法で、テトラカルボン酸及びジアミンを用いてポリイミドとすることができる。

【0031】

次に、高分子マトリクス中に分散される金属性微粒子について説明する。

本発明の薄膜型偏光子の高分子マトリクス中に分散される金属性微粒子としては、上記高分子 (ポリイミドあるいはその前駆体であるポリイミド酸およびその誘導体) を溶解することのできる有機溶媒 (例えば、N - メチル - 2 - ピロリドン、N, N - ジメチルアセ

10

20

30

40

50

トアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、 ϵ -ブチロラクトンなどの極性有機溶媒が一般に適しているが、高分子と金属性ドーパントの双方が溶解すれば特に制限はない。)に可溶であり、かつ金属性微粒子として析出した際に、近赤外域に吸収能を有するものが挙げられ、例えば、金属のハロゲン化物、金属の硝酸化合物、金属の酢酸化合物、金属のトリフルオロ酢酸化合物、金属のアセチルアセトン化合物、金属のトリフルオロアセチルアセトン化合物、金属のヘキサフルオロアセチルアセトン化合物等が挙げられる。上記金属としては、例えば、銀、銅、金、アルミニウム、パラジウム、鉄、クロム、ニッケル、マンガン、スズ、コバルト、チタン、マグネシウム、リチウム等が挙げられる。また、上記化合物に、アセチルアセトン、1,1,1-トリフルオロアセチルアセトン、1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロアセチルアセトンを混合することによって得られた有機錯体等も使用可能である。 10

【0032】

上記金属性微粒子は、一次元的な形状を有するか、又は一次元的に配列して微粒子凝集体を形成していてもよい。

上記金属性微粒子、又は上記微粒子凝集体は、高分子マトリクス中に2以上のアスペクト比(長軸の長さを短軸の長さで除した値を意味する。)を有する状態で分散していることが好ましく、3以上のアスペクト比で分散していることが更に好ましく、6以上のアスペクト比で分散していることが最も好ましい。

なお、本明細書において、「一次元的な形状を有するか、又は一次元的に配列して微粒子凝集体を形成」するとは、一次元的(異方的)な形状を有する微粒子(群)が、一次元的に配列している場合をも含むものとする。 20

【0033】

異方的な形状を有する金属性微粒子及び微粒子凝集体はプラズモン共鳴を起こし、その長軸方向と短軸方向とで異なった波長域の光を吸収する。以下に述べるように、アスペクト比の大きな金属性微粒子や微粒子凝集体ほど吸収波長に大きな異方性が現れることから、これにより本発明の薄膜型偏光子は高い偏光特性を発現するものと思われる。プラズモン共鳴吸収は、微粒子界面における入射光の振動及び微粒子内の電子によるプラズマ振動の共振によるものであり、このとき金属性微粒子又は微粒子凝集体は大きな吸収特性を示す。この吸収波長は金属性微粒子の粒径および形状に大きく依存しているため、異形状を有する金属性微粒子および微粒子凝集体ではその長軸方向と短軸方向で吸収波長域が大きく異なり偏光特性が生じる。したがって、金属性微粒子および微粒子凝集体のアスペクト比を制御することで任意の波長域に偏光特性を有する偏光子が設計可能である。本発明においては、異形状を有する金属性微粒子及び微粒子凝集体を光の吸収物質としている。好ましくは2以上、更に好ましくは3以上、最も好ましくは6以上のアスペクト比を有する金属性微粒子および微粒子凝集体が透明媒体中に分散している場合には、可視・近赤外波長域に顕著な偏光特性を示すが、これらの金属性微粒子および微粒子凝集体は媒体中に均一に分散している必要はなく、光透過性低下の原因となる凝集を起こさなければ、表面近傍または薄膜中の厚さ方向の一部分に濃縮して存在していてもよい。 30

本発明の薄膜型偏光子の製造方法に特に制限はないが、後述する、薄膜型偏光子の製造方法によって製造することができる。 40

本発明の薄膜型偏光子の厚みには特に制限はされないが、通常は10~30 μ m程度である。

本発明の薄膜型偏光子は、加工及び取扱いが容易であり、耐熱性、耐湿性、柔軟性及び機械的強度に優れたものであり、例えば、光導波路又は導波型光デバイスの光路途中に挿入して用いることができる。

【0034】

次に、本発明の薄膜型偏光子の製造方法について説明する。

本発明の薄膜型偏光子の製造方法は、2種以上の高分子成分を含有し、少なくとも1種の高分子成分が他の高分子成分に分散して海島型の微小な相分離構造を形成し得るポリマーブレンドの溶液に、有機溶媒に可溶な無機金属化合物、有機金属化合物、無機金属化合 50

物と有機金属化合物との錯体、及び有機金属化合物と有機金属化合物との錯体からなる群から選択される1種以上を溶解する工程、及び上記ポリマーブレンドの溶液を製膜してフィルムとした後、一軸方向に延伸しながら加熱し、アスペクト比が2以上である金属性微粒子又は微粒子凝集体を析出させる工程を有することを特徴とする。

【0035】

本発明の薄膜型偏光子の製造方法においては、2種以上の高分子成分を含有し、少なくとも1種の高分子成分が他の高分子成分に分散して海島型の微小な相分離構造を形成し得るポリマーブレンドの溶液を用いる。

このようなポリマーブレンドとしては、上述した高分子成分を含有するものが用いられる。

10

【0036】

本発明の薄膜型偏光子の製造方法においては、上記高分子を原料として用い、これら的高分子又はその前駆体高分子を溶解することのできる溶媒としては、例えば、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、-ブチロラクトンなどの極性有機溶媒が一般に適しているが、高分子と金属性ドーパントの双方が溶解すれば特に制限はない。

【0037】

本発明の薄膜型偏光子の製造方法においては、分散して海島型の微小な相分離構造を形成した際の海状相（以下、本明細書において「海相」ともいう）を構成する高分子の溶液に、島状相（以下、本明細書において「島相」ともいう）を構成する高分子を添加し、ポリマーブレンドの溶液とすることが好ましい。

20

海状相を構成する高分子の溶液に、島相を構成する高分子を添加した後、攪拌して、見かけ上、相溶させる。攪拌は1時間以上行うことが好ましい。この攪拌によって、島相を構成する高分子がナノレベル～マイクロレベルで分散して、海島型の相分離構造が形成される。この時、重縮合系高分子を用いた場合には、この攪拌中に、一部がアミド交換反応やエステル交換反応に代表される主鎖の交換反応によりブロック共重合体となる可能性があるが得られる特性に大きな違いはない。また、得られる高分子が海島型の相分離構造を形成するのであれば、合成段階においてブロック共重合体とすることも可能である。すなわち、まず海相の高分子を重合させ、次いでその溶液に島相を形成する高分子の原料を投入することにより、海相の高分子との共重合体として島相の高分子を重合させることも有

30

【0038】

次いで、ポリマーブレンドの溶液に、有機溶媒に可溶な無機金属化合物、有機金属化合物、無機金属化合物と有機金属化合物との錯体、及び有機金属化合物と有機金属化合物との錯体からなる群から選択される1種以上（以下、本明細書において「金属性ドーパント」という）を溶解させる。金属性ドーパントとしては、上述した金属性微粒子において説明したものが挙げられる。

【0039】

ポリマーブレンドの溶液（以下、単に混合溶液ともいう）に金属性ドーパントを添加した後、見かけ上、相溶するまで攪拌する。攪拌は1時間以上行うことが好ましい。攪拌を行うことによって、金属性ドーパントが島相に優先的に取り込まれ、後に行う加熱時にポリマーブレンドの微小な相分離構造が鑄型の役割を果たす。このため、上述したように、ポリマーブレンドは、薄膜型偏光子を構成する金属性微粒子との親和性の異なる2種以上の高分子成分を含有することが好ましい。前駆体高分子を用いる場合、その前駆体高分子が、金属性微粒子との親和性の異なるような組み合わせを選択すればよい。なお、海島型の微小な相分離構造を形成した際の島状相に金属性微粒子を効率よく取り込ませるためには、金属性微粒子との親和性の大きい高分子が島状相の主成分となるように用いることが好ましい。金属性微粒子との親和性の高い高分子については、上述した通りである。

40

【0040】

海相を構成する高分子成分と、島相を構成する高分子成分と、金属性ドーパントとの混合

50

比率は、海相を構成する高分子成分 1 モルに対して、島相は 0.005 ~ 0.05 モル、金属性ドーパントは 0.05 ~ 0.30 モル程度であることが好ましい。金属性ドーパントの量が上記範囲未満であると、金属性微粒子あるいは微粒子凝集体による吸収が不十分となるため偏光特性が十分でなくなる場合があり、一方、上記範囲を超えると、金属性化合物が過度に凝集するため得られるフィルムの光透過性が極端に低下する場合がある。また、島相を構成する高分子成分の量が上記範囲未満であると、形成される島相が小さくなりすぎるため偏光特性が十分でなくなる場合があり、一方、上記範囲を超えると形成される島相が大きくなりすぎるため得られるフィルムの光透過性が極端に低下する場合がある。

【0041】

また、上記混合溶液は、上述した有機溶媒を含有するが、有機溶媒の含有量は、混合溶液中、70 ~ 95 質量%であることが好ましい。有機溶媒の含有量が上記範囲未満であると、高分子、金属性ドーパントの含有量が濃くなりすぎ、粘度が高くなりすぎるため攪拌が困難になる場合があり、一方、上記範囲を超えると、粘度が低くなりすぎるためフィルム成型が困難になる場合がある。

【0042】

また、上記と異なる方法として、両末端にチオール基を有する低分子化合物を、海相となる高分子の溶液に添加し、完全に相溶するまで攪拌し、次いで、この溶液に上記の金属性ドーパントを添加して攪拌すると、金属性ドーパントとチオール基を有する低分子化合物とがイオンの凝集して、ポリマーブレンドのような海島構造を形成することによって

【0043】

次いで、上記ポリマーブレンドの溶液（以下、混合溶液という）を製膜してフィルムとする。

製膜は、上記混合溶液をスピンコート法又はキャスト法により行うことができる。スピンコート法又はキャスト法により、溶液から薄膜化して製膜することができる。スピンコート法及びキャスト法は、従来公知の方法によって実施可能である。製膜に際しては加熱を行ってもよく、加熱を行う場合、その温度は室温（25）~ 70 程度でよい。

【0044】

上記混合溶液を製膜してフィルムとした後、一軸方向に延伸しながら加熱し、アスペクト比が 2 以上、好ましくは 3 以上、更に好ましくは 6 以上である金属性微粒子又は微粒子凝集体を析出させる。本発明の薄膜型偏光子の製造方法においては、上述のようにして混合溶液を製膜した後、ある程度の溶媒を含んだ状態で、一軸方向に延伸する処理及び加熱処理を同時又は連続的に行うことが好ましい。これにより、金属性ドーパントが優先的に濃縮された島相が延伸方向に引き延ばされた状態で金属性ドーパントが還元され、アスペクト比が 2 以上の金属性微粒子又は微粒子凝集体を析出させることが可能となる。なお、本明細書において、「一軸方向に延伸しながら加熱し」とは、一軸延伸と加熱とを同時に行うこと、及び混合溶液をフィルムとした後に一軸延伸し、その後延伸応力を加えた状態で加熱することのいずれをも意味する。なお、一軸延伸処理する方法は、空気中における延伸、金属ロールへの接触等による乾式延伸、又は湿式延伸でもよい。なお、熱により金属性ドーパントが還元され、金属性微粒子又は微粒子凝集体を析出させるため、加熱温度は可能な限り高温が好ましい。また、製膜の際に耐熱性高分子の前駆体高分子を用いた場合、この加熱によって閉環して耐熱性高分子に変換される。この場合の加熱温度は、閉環反応が開始される温度以上が好ましい。延伸倍率に特に制限はないが、通常は、1.1 ~ 2.5 倍程度、好ましくは 1.3 ~ 2 倍程度である。

【0045】

本発明の薄膜型偏光子の製造方法によれば、金属性ドーパントが島相に優先的に取り込

10

20

30

40

50

まれ、一軸延伸を行うことにより、金属性ドーパントのアスペクト比が2以上となり、薄膜型偏光子として優れたものを得ることができる。また、本発明の薄膜型偏光子の製造方法によれば、加工及び取扱いが容易であり、耐熱性、耐湿性、柔軟性及び機械的強度に優れた薄膜型偏光子を得ることができる。

【0046】

次に、本発明の薄膜型偏光子を用いた一例について図面を参照しつつ説明する。図1は、本発明の薄膜型偏光子を用いた導波路型偏光子の一例を模式的に示す斜視図である。

図1に示す導波路型偏光子は、シリコン基板10上に作成された1本のシングルモード光導波路12から構成される。シングルモード導波路12は、火炎堆積法及び反応性イオンエッチング法により作製された石英系の導波路であり、その断面は、図示していないが、シリコン基板10上に堆積された厚み60 μm のクラディング層13のほぼ中央に、寸法が7 μm ×7 μm であるコアが埋設された構造を有する。クラディング層13及びコアの比屈折率の差は0.75%である。導波路12の、偏光の透過方向の途中には、導波路12と垂直な方向に、幅20 μm 、深さ150 μm の溝14が設けられている。溝14の作成には、エッチング等の化学的な加工及びダイシングソー等の機械的な加工のいずれでも可能である。図1に示す導波路型偏光子では、15 μm 厚の歯(ブレード)を用いてダイシングソーによって加工している。図1に示すように、溝14の中には、本発明の薄膜型偏光子16が、その偏光の透過方向(図中、矢印で示す)が基板と垂直の方向をなすように挿入されている。図1における薄膜型偏光子の厚みは14.5 μm である。

【0047】

次に、本発明の光デバイス(光アイソレータ)について図面を参照しつつ説明する。図2は、本発明の光デバイスの一例である、導波路型光デバイスの一例を模式的に示す斜視図である。

図2に示す光デバイスは、シリコン基板22上に設けられたクラディング層23と、クラディング層23中に、偏光の透過方向に沿って設けられた石英系光導波路24とが設けられており、偏光の透過方向の中央部付近は、石英系光導波路24に代え、磁性光導波路26が設けられている。また、石英系光導波路24と磁性光導波路26との間には、1/2波長板28が挿入できる隙間が設置されており、ここに1/2波長板28が挿入されている。また、磁性光導波路26と1/2波長板28が挿入される隙間の前後には、本発明の薄膜型偏光子30が挿入できる隙間31が2カ所設置されており、この隙間31にそれぞれ薄膜型偏光子30が挿入される。また、磁性光導波路26の上部には、図2に示すように、磁石32が配置される。

なお、図2に示す光デバイスにおいては、導波路の寸法、作製条件、伝搬特性、溝と薄膜型偏光子の形状、薄膜型偏光子の特性等は図1に示す導波路型偏光子と同一である。

【0048】

磁性光導波路26の両側に配置された薄膜型偏光子30(入射光側を1段目の薄膜型偏光子、出射光側を2段目の薄膜型偏光子という)は、いずれも水平偏波を透過させ、垂直偏波を透過させないように光軸が設定されている。

その動作原理について図面を参照しつつ説明する。図2に矢印で示すように、入力導波路から入射された光は、薄膜型偏光子30によって水平偏波とされ、磁性導波路26中でファラデー回転を受けて偏波面が45度回転するように設計されている。しかし、図2に示すように、1/2波長板28がその主軸を導波路基板に対して22.5度傾けて配置されているため、透過光の偏波面は45度戻ってしまい、結果として2段目の薄膜型偏光子30をそのまま透過して水平偏波が出力導波路から出力される。次に入射ポートを逆にして手前側の入力導波路から入射した場合、薄膜型偏光子30によって水平偏波とされた光は、1/2波長板28で偏波面が45度回転される。ここまでは相反素子である光波長板の機能からリバーシブルな動作であるが、磁性導波路は非相反素子であるため、光が図2に示すように入射光側から出射光側へ光が透過する場合と、出射光側から入射光側へ光が透過する場合とでは偏波面の回転方向が反対になる。偏波面が45度傾いた状態で1/2波長板28を透過した光は、磁性導波路26を透過した後、垂直偏波に変換される。しかし

、垂直偏波は入射光側の薄膜型偏光子30を透過することができず、結果として出射光はゼロとなる。これが導波路型光アイソレータの動作原理である。

【実施例】

【0049】

以下に、実施例を記載して、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に制限されるものではない。

本実施例では、以下の方法で薄膜型偏光子の評価を行った。

(1) 偏光透過スペクトル 日立製作所製U-3500型自記分光光度計の光路中にグランテイラー偏光子(シグマ光機製)と本発明の薄膜偏光子を設置し、グランテイラー偏光子を回転させることで入射偏光面が本発明の薄膜偏光子の延伸方向に平行な場合の偏光透過スペクトル(MDスペクトル)と本発明の薄膜偏光子の延伸方向に垂直な場合の偏光透過スペクトル(TDスペクトル)を測定することにより求めた。

【0050】

(2) 消光比

消光比は次の式(1)で定義した。

$$\text{消光比 (dB)} = 10 \times \log (T_{\max} / T_{\min}) \quad (1)$$

上記式(1)において、 T_{\max} はTDスペクトルから得られた透過率であり、 T_{\min} はMDスペクトルから得られた透過率である。

【0051】

実施例1

ピロメリット酸二無水物(PMDA)と2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノピフェニル(TFDB)とから合成されるポリアミド酸(ポリイミドの前駆体、ポリイミドに閉環後の10%重量減少温度(耐熱性)は450以上)のN,N-ジメチルアセトアミド溶液(固形分濃度10%)に、PMDAとスルホン酸基を有するジアミンである2,2'-ベンジジンスルホン酸(BDSA)とから合成されるポリアミド酸シリルエステル粉末(ポリイミドの前駆体)を加え、室温で6時間、1.5rpmで撹拌した。なお、図示はしないが、海島構造を有する微小な相分離構造が形成され、PMDAとTFDBとから合成されたポリアミド酸が海相になり、PMDAとBDSAとから合成されたポリアミド酸シリルエステルが島相となった。

【0052】

次いで、この混合溶液に硝酸銀を加えて12時間、1.5rpmで撹拌した。混合比率はモル比でPMDA/TFDB:PMDA/BDSA:硝酸銀=1:0.015:0.0975である。次いで、上記混合溶液を直径が約10cmのシリコンウェハにスピンコート法により塗布し、窒素雰囲気下、70の温度で2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。シリコンウェハからはく離したフィルムを縦0.7cm、横2cmの短冊状に切り出し、引っ張り型加熱延伸装置(北野精機)を用いて大気中にてフィルム長手方向の両端に引っ張り応力30gをかけながら一軸延伸を行い、同時に加熱処理を行った。加熱処理は、10/分の昇温速度で最高温度445まで昇温し、その後445の温度で1分間保持することにより金属性微粒子および微粒子凝集体を析出させ、本発明の薄膜型偏光子を得た。なお、延伸比は1.69である。得られた薄膜型偏光子の偏光透過スペクトルを図3に示す。波長1.55 μm における消光比は21.5dB、TD偏光の透過率は76.8%であった。また、得られたフィルムの厚さは16 μm であった。

【0053】

上述のようにして得られた薄膜型偏光子について、析出した金属性微粒子及び微粒子凝集体の平均粒径およびアスペクト比を透過電子顕微鏡により測定した。図4にその像を示す。図4は、得られた薄膜型偏光子について、断面方向に切り出した薄膜の透過型電子顕微鏡写真像である。図4において、黒く写っている部分が銀微粒子である。図4から明らかのように、金属性微粒子及び微粒子凝集体の長軸粒径は230~420nmであり、アスペクト比は2~5であった。

10

20

30

40

50

【0054】

実施例 2

PMDAとTFDBとから合成されるポリアミド酸に変え、PMDAと4,4'-オキシジアニリン(ODA)から合成されるポリアミド酸(ポリイミドに閉環後の耐熱性は450以上)のN,N-ジメチルアセトアミド溶液(固形分濃度15%)を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行い、薄膜型偏光子を得た。延伸比は1.77である。図示はしないが、硝酸銀を加える前のポリアミド酸の状態は、海島型の微小な相分離構造であり、海相はPMDAとODAとから合成されるポリアミド酸であった。

得られた薄膜型偏光子の厚みは18 μm であった。得られた薄膜型偏光子の偏光透過スペクトルを図5に示す。得られた薄膜型偏光子の波長1.55 μm における消光比は22.4dB、TD偏光の透過率は76.5%であった。 10

【0055】

実施例 3

PMDAとBD SAとから合成されるポリアミド酸シリルエステル粉末に代え、PMDAとジスルフィド結合を有するジアミンである4,4'-ジチオジアニリン(DTDA)から合成されるポリアミド酸シリルエステル粉末(ポリイミドの前駆体)を用い、混合比率をモル比でPMDA/TFDB:PMDA/DTDA:硝酸銀=1:0.025:0.15とした実施例1と同様の操作を行い、薄膜型偏光子を得た。なお、延伸比は1.57である。得られた薄膜型偏光子の厚みは約15 μm であった。図示はしないが、硝酸銀を加える前のポリアミド酸の状態は、海島型の微小な相分離構造であり、海相はPMDAとTFDBとから合成されるポリアミド酸であった。 20

得られた薄膜型偏光子の偏光透過スペクトルを図6に示す。得られた薄膜型偏光子の波長1.55 μm における消光比は測定限界を超えた30dB以上であり、TD偏光の透過率は77.0%であった。

【0056】

実施例 4

実施例1~3で得られた薄膜型偏光子を、加熱炉に入れて、260の乾燥空気中で15分間放置した後、上述したのと同様にして光学特性を測定した。

実施例1~3のいずれにおいても、得られた薄膜型偏光子は、加熱の前後で光学特性に変化はなかった。このことより、本発明の薄膜型偏光子は、260以上の高い耐熱性を有することがわかる。 30

【0057】

実施例 5

実施例1と同様に操作を行い、厚みが14.5 μm であり、20 \times 3mmの大きさの薄膜型偏光子を得た。次いで、得られた薄膜型偏光子を図1に示す装置へ挿入し、導波路型偏光子を作製した。上記薄膜型偏光子は十分な柔軟性を有しており、曲げや撓みに対しても十分な強度を有している。また、はさみやカッターナイフ等で容易に、しかも正確に整形することができる。

得られた導波路型偏光子の入力導波路に偏波保存のシングルモード光ファイバを接続し、導波路基板に対して水平方向の電界をもつ偏光(水平偏波)を入射したところ、出力導波路からはほとんど光が出射されなかった。また同様に、垂直偏波を入射したところ、出力導波路からは垂直偏波が出射された。透過した垂直偏波と透過しなかった水平偏波の強度比を測定したところ、30dBであった。また、溝を加工して上記薄膜型偏光子を挿入したことにともなう過剰損失は1.0dBであった。 40

【0058】

実施例 6

実施例5で用いた薄膜型偏光子を、図2で示す光デバイスに挿入した。

導波回路の設計どおり、入射光側の入力導波路から入射した光は手前側の出射光として導波路から出力された。上記薄膜型偏光子を用いた光アイソレータを使用することによる合計の過剰損失は1.6dBであった。一方、図に示す出射光側の入力導波路から入射し 50

た光は、図に示す入射光側の出力導波路からは出力されず、透過損失は50dB以上であった。

【0059】

実施例1～3で得られた薄膜型偏光子はいずれも十分な柔軟性を有しており、曲げや撓みに対しても十分な強度を有している。また、はさみやカッターナイフ等で容易にしかも正確に整形することが可能であった。これらは無機ガラス系の偏光子では得られない特性であり、高分子系偏光子の特徴が遺憾なく発揮されている。また、これらの偏光子は実施例5及び6で示すように、導波型光デバイスの基幹部品として機能することができる。

【図面の簡単な説明】

【0060】

【図1】本発明の薄膜型偏光子を用いた導波路型偏光子の一例を模式的に示す斜視図である。

【図2】本発明の光デバイスの一例である、導波型光デバイスの一例を模式的に示す斜視図である。

【図3】実施例1で得られた薄膜型偏光子の偏光透過スペクトルである。

【図4】実施例1で得られた薄膜型偏光子について、断面方向に切り出した薄膜の透過型電子顕微鏡写真像である。

【図5】実施例2で得られた薄膜型偏光子の偏光透過スペクトルである。

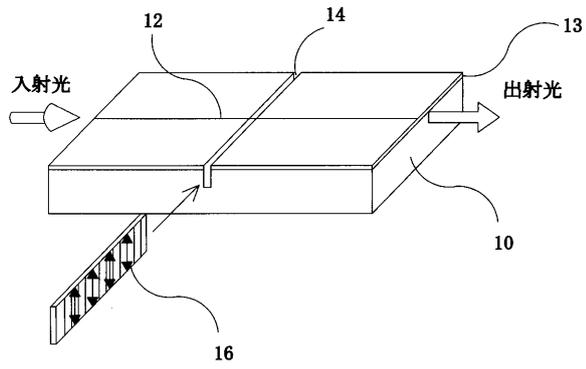
【図6】実施例3で得られた薄膜型偏光子の偏光透過スペクトルである。

【符号の説明】

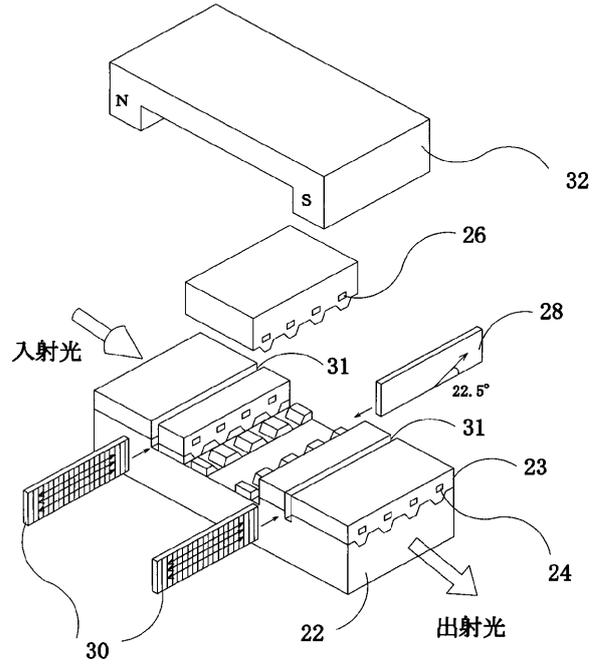
【0061】

10	シリコン基板	12	シングルモード光導波路
13	クラディング層	14	溝
16	薄膜型偏光子	22	シリコン基板
23	クラディング層	24	石英系光導波路
26	磁性光導波路	28	1/2波長板
30	薄膜型偏光子	31	隙間
32	磁石		

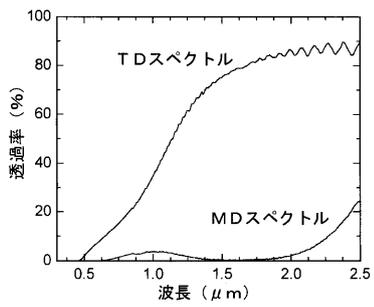
【 図 1 】



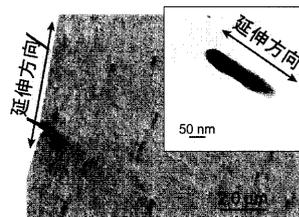
【 図 2 】



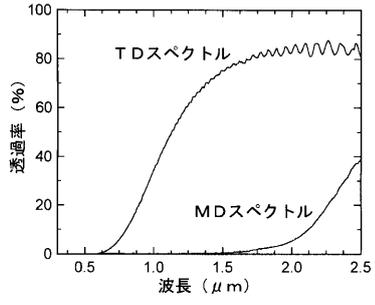
【 図 3 】



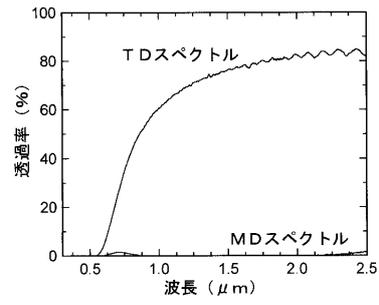
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H099 AA01 BA02 CA08 CA11 DA01

4J002 CM04W CM04X DD026 DF036 EG016 ET006 FA006 FD206 GP00