# 小池フォトニクスポリマープロジェクトの研究成果

# 目次

2
8
15

## 1. 分子デザイングループ

# Design and Synthesis of Partially and Perflurinated Monomers and Polymers for Plastic Optical Fiber Materials

#### 研究成果の概要

POFs may have very large optical cores while maintaining acceptable minimum bend radii because plastic elastic moduli are typically many times lower than those of silica. Consequently, the installed cost of a POF system has been expected to be low, due to ease of installation and to relaxed tolerances of mechanical and optical couplings at end points. As POF materials, PMMA has excellent transparency, is weatherproof, admits mass production, and is a low cost resin. However, the carbon-hydrogen bonds in PMMA produce strong optical absorption at visible and near infrared wavelengths and thus, PMMA fiber has the best transparent windows at around 570 and 520 nm. Using a light source with this short wavelength makes the transmission length twice as long as at 650 nm. When the hydrogen atoms in PMMA are replaced with heavier atoms such as deuterium and fluorine, the optical absorption is decreased. The wavelengths of the low loss windows could be increased and the attenuation reduced. We have been investigating alternative materials which have possible application for POF materials. We focus on developing polymers having:

1) High Tg (> 130°C)

2) Thermally and mechanically stable

3) Lower manufacturing cost

# (1) Perfluoro 2-methylene-1, 3-dioxolane system 研究成果の概要

We have synthesized more than a dozen partially and perfluorinated monomers and their polymers. We have developed efficient and economical method for the preparation of perfluoro-2-methylene-1, 3-dioxolanes. The chemical structures of the related monomers and their reactivities, and the properties such as degradation temperature (Td), glass transition temperature (Tg), and refractive index of their polymers are shown in Figure 1. These polymer rods were clear and transparent form UV to near IR region, chemically and thermally stable and have low refractive index as well as low material dispersion. (Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3)





Fig. 2 Refractive index dispersion of amorphous purified A(○) (bulk sample), and Cytop (▲) (bulk sample)



Fig. 3 Material dispersion coefficient  $M(\lambda)$  plotted as a function of wavelength for purified polymer A and Cytop

Parts of polymerization Rp (x10<sup>4</sup> mol L<sup>-1</sup>S<sup>-1</sup>), in 1,1,2-trichloro trifluoroethane at 41 °C, perfluorodibenzoyl peroxide as an initiator.

Fig. 1 Chemical structures of perfluoro-2-methylene-1,3-dioxolane system

- 1) W. Liu, Y. Guo, Y. Koike and Y. Okamoto, Macromolecules, 37 (2), 254-255 (2004)
- W. Liu, K. Tang, Y. Guo, Y. Koike and Y. Okamoto, J. Fluorine Chemistry, 123, (1), 147-151 (2003).
- W. Liu, F. Mikes, Y. Guo, Y. Koike and Y. Okamoto, J. Poly Science Part A Polymer Chemistry, 42, 5180-5188 (2004).
- 4) F. Mikeš, Y. Yang, I. Teraoka, T. Ishigure, Y. Koike, Y. Okamoto, Macromolecules, 38, 4237-4245 (2005)
- 5) W. Liu, Y. Koike and Y. Okamoto, Macromolecules, 38 (23), 9466-9473 (2005)

#### 特許出願

 PCT/JP2004/017905"Fluorinated Polymers, Method for Producing the Fluorinated Compounds and Polymers"

出願人:JST

発明者:小池康博, 岡本善之, Yinzhong Guo, Wei-hong Liu

出願日:2004年11月25日

 PCT/JP2004/012866"Method For Fluorinated Compounds, Fluorinated Compounds Produced by the Method, Fluorinated Polymers of the Fluorinated Compounds, and Optical or Electrical Materials Using The Polymers"

出願人:JST

発明者:小池康博,岡本善之

- 出願日:2004年8月30日
- 3) 特願 2004- 238676 "全フッ素化 1,3-dioxoloane エーテル誘導体ポリマーおよびその製造 方法"

出願人:JST

- 発明者:小池康博, 岡本善之, Yu Yang, Wei-hong Liu
- 出願日:2005年8月19日

## (2) Partially fluorinated divinyl system

### 研究成果の概要

POF require polymers to have high enough glass transition temperature for high-temperature working conditions. It is well known that bulky rings along the polymer backbone would greatly increase the glass transition temperature of the polymer. Cyclopolymerization of diene monomers is one of the most effective methods for the preparation of polymers having cyclic structures in their main chain. The non-conjugated divinyl monomers are known to be cyclopolymerizable monomers. Thus, we have prepared bis(2,2-difluorovinyl difluoroformal and the deuterium substituted formal. They have outstanding optical clarity ranging from visible to near IR region. The material dispersion of polymer G estimated is shown in Figure 6 along with perfluoro-polymer Cytop and perdeuterated PMMA. Though G contains two hydrogen atoms in every monomer unit, the material dispersion was found to be comparable to the perfluorinated polymer CYTOP and much lower than per-deutero-PMMA. (Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6)

#### 主な原著論文、著書、総説等

1) Y. Yang, F. Mikeš, Y. Koike and Y. Okamoto, Macromolecules, 37 7913 (2004)



Fig. 4 Chemical structures of divinyl systems





Fig. 5 Transmittance spectra of G and H (film thickness 0.22 mm)

Fig. 6 Comparison of material dispersion of polymer G, Cytop and d8-PMMA

# (3) Copolymer system研究成果の概要

We have found that perfluoro(2-methyl-1,3-dioxole) I and the monomer A were readily copolymerized in bulk or in solution by a free radical initiator and their monomer reactivity ratios rI and rA were found to be 0.73 and 1.52 respectively. These data indicated that this copolymerization pair has a good copolymerization tendency and yields nearly ideal random copolymers.

We have also found that the reactively ratios for bulk copolymerization of monomers D and E were  $r_D = 0.97$  and  $r_E = 0.84$ . These data also showed that monomers D and E formed random copolymers. The Tg of copolymers can be adjusted from 100 to 168 ° C using different feed compositions. For all these copolymers, no melting points were observed under 350 ° C in their DSC trace. This indicates that copolymers with all compositions are amorphous and the refractive indexes of these monomers are similar. Thus, these copolymers are worth to be considered as plastic optical fiber materials. (Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9, Fig. 10)



Perfluoro (2-methyl-1,3-dioxole) [ Refractive Index n = 1.3061 (632.8 nm) Tg of the homopolymer 184 °C



Fig. 7 Chemical structure of perfluoro (2-methyl-1,3-dioxole)

Fig. 8 Refractive indexes of copolymers A and I at different wavelength



Fig. 9 Dependence of Tg on the copolymer composition; D and E

Fig. 10 Dependence of the refractive index on the copolymer composition at the wavelength of 532 nm.

## 主な原著論文、著書、総説等

 Y. Yang, F. Mikeš, L. Yang, W. Liu, Y. Koike and Y. Okamoto, J. Fluorine Chem. in press (2005)

#### 2. 光機能発現グループ

#### (1) 偏波保持機能とゼロ複屈折性光学ポリマー

#### 研究成果の概要

ナノサイズの複屈折性針状無機結晶を添加することにより、ポリマーの複屈折を相殺する 方法を提案し、実証した(Fig. 1、Fig. 2、Fig. 3 参照)。これは「ナノサイズの材料による 複屈折制御」という、学術的にも新たな領域を切り拓くものであり、米国科学誌

「Science」に掲載された。またナノ粒子を添加することによりポリマーの配向を抑制する 効果(配向抑制効果)を発見した。この方法は複屈折性の正負いずれの複屈折性を有するポ リマーに対しても、大きな複屈折低減を達成できることを実証した。さらに光弾性複屈折発 現のメカニズム解明に取り組み、光弾性複屈折には主にポリマー側鎖の動きが関与している ことを明らかにした。その知見に基づき、異方性低分子添加による光弾性複屈折消去法を提 案し、消去に成功した。



Fig. 1 複屈折性結晶添加によるポリマーの配向複屈折の相殺メカニズム (A)の完全なアモルファス状態においては、ポリマー分子鎖と複屈折性 結晶はランダムに配向しているため、複屈折を示さない。(B)の配向状態 では、ポリマー分子鎖と複屈折性結晶が延伸方向に配向している。しか し、ポリマーの複屈折は、結晶の複屈折により相殺されるため、複屈折 は生じない。





( $\bigcirc$ ) (bulk sample), and Cytop ( $\blacktriangle$ ) (bulk sample)





(B) Drawn film (Draw ratio: 2)

Fig. 3 炭酸ストロンチウム添加ポリマーフィル ムの TEM 観察写真。(A) 未延伸フィルム、(B) 2 倍延伸フィルム。延伸により、炭酸ストロン チウム結晶が、延伸方向に配向していることが わかる。

#### 成果展開可能な分野、用途等

複屈折を低減することが求められる光学デバイスの材料としての実用化が期待される。具体的には、液晶ディスプレイ用の種々の機能性ポリマーフィルム、レンズなど。

#### 特許出願

 1) 特願 2002-196394 "炭酸ストロンチウムの製造方法、非複屈折性光学樹脂材料並びに光 学素子"

出願人:JST

発明者:小池康博、多加谷明広、大喜田尚紀

出願日:2002年7月4日

- 2) 特願 2004-13611 "光弾性複屈折性を減殺した光学樹脂材料"
  出願人:JST、小池康博、多加谷明広
  発明者:小池康博、多加谷明広、大喜田尚紀、佐野和則
  - 出願日:2004年1月21日

- 1) A. Tagaya, H. Ohkita, M. Mukoh, R. Sakaguchi, Y. Koike, Science 301, 801 (2003).
- 2) H. Ohkita, Y. Abe, H. Kojima, A. Tagaya, Y. Koike, Appl. Phys. Lett. 84, 3534 (2004).
- H. Ohkita, K. Ishibashi, D. Tsurumoto, A. Tagaya, Y. Koike, Appl. Phys. A 81, 617 (2005).
- 4) H. Ohkita, A. Tagaya, Y. Koike, Macromolecules 37, 8342 (2004).
- 5)小池康博、多加谷明広、「高分子先端材料 One Point 1 フォトニクスポリマー」、 (社)高分子学会編、(共立出版、東京)、(2004).
- H. Ohkita, K. Ishibashi, R. Tanaka, A. Tagaya, Y. Koike, Jpn. J. Appl. Phys. 44, 3975 (2005).
- 7) 多加谷明広、小池康博、「ナノ粒子添加ゼロ複屈折性光学ポリマー」、月刊ディスプレイ、第11巻、第4号、19 (2005).
- 8) A. Tagaya, H. Ohkita, Y. Koike, Mater. Sci. Eng. C, in press.

研究者名:小池康博、多加谷明広、大喜田尚紀

#### (2) 光散乱機能と光散乱導光ポリマー

#### 研究成果の概要

Mie 散乱理論に基づき、モンテカルロ法を用いた手法により、光散乱導光ポリマーの多重 散乱現象を解析し、液晶ディスプレイ用バックライトなどに適した光散乱導光ポリマーの設 計を行った(Fig. 4、Fig. 5)。さらに単一散乱挙動の散乱子濃度の増加にともなう変化を実 測し、Mie 散乱理論がほぼ適用できる散乱子濃度の上限について明らかにした(Fig. 6)。 この上限を超えた領域での単一散乱挙動の実測結果に基づいて、Mie 散乱理論による計算値 を補正することにより、これまで困難であったより高濃度領域での多重散乱解析に成功し た。実際に用いられる光散乱導光ポリマーデバイスにはこのような高濃度領域に属するもの も多いことから、この研究成果はより多くのデバイスの性能向上に寄与するものと期待でき る。



Fig. 4 予測行路長 L と散乱角 $\theta$ 。



Fig. 5 モンテカルロ法を用いた多重散乱解析 の模式図。



Fig. 6 円柱状光散乱導光ポリマーからの光散乱光 強度角度分布。プロットは測定値、実線は Mie 散乱理論からの計算値を示す。粒子濃度 0.05wt%までは計算値と良い一致を示している が、より高濃度になるとずれが大きくなる。

#### 成果展開可能な分野、用途等

散乱機能を活用する光学デバイスの材料としての実用化が期待される。具体的には、液晶 ディスプレイ用の拡散板、導光板など。

- 1) T. Okumura, T. Ishikawa, A. Tagaya, Y. Koike, Appl. Phys. Lett. 82, 496 (2003).
- T. Okumura, T. Ishikawa, A. Tagaya, Y. Koike, J. Opt. A: Pure and Appl. Opt. 5, 269 (2003).
- T. Okumura, M. Horiguchi, H. Suzuki, A. Tagaya, Y. Koike, Appl. Phys. Lett. 83, 2515 (2003).
- 4) T. Okumura, M. Horiguchi, H. Suzuki, A. Tagaya, Y. Koike, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 418, 299 (2004).
- 5)小池康博、多加谷明広、「高分子先端材料 One Point 1 フォトニクスポリマー」、 (社)高分子学会編、(共立出版、東京)、(2004).

#### (3) 光増幅機能とポリマー光ファイバー増幅器

#### 研究成果の概要

光機能発現グループでは、Nd、Pr、Er、Tm キレートを合成し(Fig. 7)、全フッ素化ポ リマー溶液中での吸光スペクトルを測定した。その結果を基に Judd-Ofelt 理論から Nd<sup>3+</sup>、 Er<sup>3+</sup>の Judd-Ofelt パラメータを初めて求めた。Judd-Ofelt パラメータを用い、Nd<sup>3+</sup>と Er<sup>3+</sup> の各輻射遷移確率、全輻射遷移確率、輻射遷移寿命、branching ratios を計算した。 branching ratios の計算値および輻射遷移寿命の測定値は、すでにレーザー発振が達成され ているシリカガラスおよびリン酸塩ガラス中での値に近かった。これは全フッ素化ポリマー 光ファイバー中にこれらのキレートを添加することにより、屈折率分布型ポリマーファイバ ーレーザー・増幅器実現の可能性を示すものである。



1,1,1,5,5,5-hexafluoro -2,4-pentanedione (HFA)

1,1,1,5,5,6,6,7,7,7-decafluoro -2,4-heptanedione (DFA)

Fig. 7 フッ素化 $\beta$  -diketone 型配位子の構造。



Fig. 8 Er キレートの全フッ素化ポリマー溶液中での蛍光スペクトル。 励起波長は 355 nm。

#### 成果展開可能な分野、用途等

蛍光・光増幅機能を活用する光学デバイスの材料としての応用が期待される。具体的に は、光増幅器など。

#### 主な原著論文、著書、総説等

- K. Kuriki, S. Nishihara, Y. Nishizawa, A. Tagaya, Y. Okamoto, Y. Koike, Electron. Lett. 37, 415 (2001).
- K. Kuriki, S. Nishihara, Y. Nishizawa, A. Tagaya, Y. Okamoto, Y. Koike, J. Opt. Soc. Am. B. 19, 1844 (2002).
- 3) 多加谷明広、「ポリマー光ファイバー増幅器・レーザー」、高分子、52巻、10月号、 763 (2003).
- 4) K. Kuriki, T. Yoshinaga, S. Nishihara, Y. Nishizawa, A. Tagaya, Y. Okamoto, Y. Koike, Opt. Lett. 28, 570 (2003).
- 5)小池康博、多加谷明広、「高分子先端材料 One Point 1 フォトニクスポリマー」、 (社)高分子学会編、(共立出版、東京)、(2004).

3. 応用グループ

# (1) PMMA 系 GI POF の分散と伝搬モード特性

#### 研究成果の概要

GI POF (Graded Index Plastic Optical Fiber) は、一般に「光ファイバ」と呼ばれている 石英系シングルモード光ファイバに比べて、100 倍程の大コア径を有することを特徴とす る。従って、GI POF はマルチモードファイバに分類され、その伝送帯域を制限する最大の 要因(分散)は、伝搬モード間の伝送遅延であるモード分散である。モード分散に加えて分散 要因には、ファイバ構成材料に固有の波長分散、プロファイル分散が存在する。応用グルー プでは、これらの分散要因を解明し、GI POF の低分散化の限界を理論的に明らかにすると 共に、実際に GI POF 作製して、理論限界に近い広帯域性の実証に成功した。

PMMA 系 GI POF において、モード分散の低減を目指し、最適屈折率分布設計並びに製 法の検討を進めた結果、伝送帯域 3.80 GHz(100m)を有する理論的な最適設計仕様に合致し た GI POF の作製に成功した(Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3)。



Fig. 1 Refractive index profile of PMMA based GI POF (Fiber 1). Solid line: measured index profile. Open circle: approximated profile by a power-law form.





Fig. 2 Pulse broadening through 100-m Fiber 1. Closed circle: estimated output waveform from the measured index profile.

Fig. 3 Differential mode delay measurement results of 100-m Fiber 1.

また、大口径である GI POF の特徴、さらに、GI POF の適用領域として短距離ネットワ ークを照準にしている点を生かし「システム仕様に基づいた広帯域化の検討」を行った。こ れは、1Gbps を上回る高速光ネットワークにおける光源の特性及び励振条件(限定モード 励振-UFL-)を考慮した上での設計である。その中で、GI POF 中を伝搬する各モード間の エネルギー遷移、「モードカップリング」を制御することが重要であることを見出し、更 に、GI POF を高開口数化することにより、モードカップリングを大きく抑制出来ることを 初めて明らかにした(Fig.4)。本結果を元に、適切な NA の設計により伝搬モード特性の 制御を行った結果、新たな屈折率分布形状によって、限定モード励振(UFL)により、 2.14GHz(100m)と、完全理想分布形状の GI POF に近い広帯域化が実現できることを明ら かにした(Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7)。



Fig. 4 Comparison of launch conditions



Fig. 5 Relationship between numerical aperture of GI POF and near-field patterns of low-order and high-order mode groups.



Fig. 6 Multi g refractive index profile



Fig. 7 Bandwidth performance of GI POF with multi g profile

- T. Ishigure, M. Sato, A. Kondo, and Y. Koike, IEEE J. Lightwave Technol., 20 (8), 1443 (2002)
- T. Ishigure, M. Sato, A. Kondo, Y. Tsukimori, and Y. Koike, IEEE J. Lightwave Technol., 20 (10), 1818 (2002)
- T. Ishigure, K. Makino, S. Tanaka, Y. Koike, IEEE J. Lightwave Technol. 21 (11), 2923 (2003)
- T. Ishigure, S. Tanaka, E. Kobayashi, Y. Koike, IEEE J. Lightwave Technol. 20 (8), 1449 (2002)
- T. Ishigure, M. Hirai, M. Sato and Y. Koike, J. Applied Polymer Science, 91 (1), 404-409 (2004)
- T. Ishigure, M. Hirai, M. Sato and Y. Koike, J. Applied Polymer Science, 91 (1), 410-416 (2004)K. Ohdoko, T. Ishigure, and Y. Koike, IEEE Photon. Technol. Lett., 17 (1), 79 (2005)
- 7) K. Ohdoko, T. Ishigure, and Y. Koike, IEEE Photon. Technol. Lett., 17 (1), 79 (2005)
- T. Ishigure, K. Ohdoko, and Y. Koike, IEEE J. Lightwave Technol., 23 (12), 4155-4168 (2005)

(2) 全フッ素化(PF) ポリマー系 GI POF の分散と伝搬モード特性

#### 研究成果の概要

全フッ素化(PF) ポリマー系 GI POF は、PMMA 系 GI POF に比較して、低損失化が可 能であるという基本特性に加え、石英系無機材料に比較しても低材料分散であることを大き な特徴としている。これは、一波長に対応して最適屈折率分布が形成されていれば、他の異 なる波長帯で使用されても、広帯域性を維持できることを示している。我々は、この PF ポ リマー系 GI POF の超広帯域性を実証するべく、実験による屈折率分布形状の最適化実現を 試み、その結果、理想分布を有する PF ポリマー系 GI POF の試作にはじめて成功し、10 GHz を越える伝送帯域(100m)を実現した。更に、PF ポリマー系 GI POF の 100m リン クを実際に構築し、すなわち、実際のシステム導入時に近い状態において 10Gbps の伝送を 試み、その広帯域性の実証にも成功した(Fig. 8, Fig. 9, Fig. 10)。











Output pulses after 100 m POF transmission

Fig. 9 Comparison of bandwidth performances between the conventional and newly prepared PF GI POF.

#### 主な原著論文、著書、総説等

- T. Ishigure, Y. Koike, and J. W. Fleming, IEEE
  J. Lightwave Technol., 18 (2), 178 (2000)
- 2)石榑崇明、小池康博,レーザー研究第32巻9
  号,51 (2004)



Fig. 10 Eye diagram after 10 Gb/s, 100-m data transmission through the PF polymer based GI POF. Signal wavelength; 0.85  $\mu$  m

#### (3) GI POF によるギガビット光リンクとリアルタイムコミュニケーション

#### 研究成果の概要

GI POF によるギガビット超高速伝送の実証と併せ、この GI POF による高速光リンクの 性能を十分に発揮する、「高精細動画像によるリアルタイム双方向コミュニケーションシス テム」の提案を行ってきた。財団法人慶応工学会、ギガハウスタウンプロジェクトとの共同 研究の形を取り、実社会における GI-POF リンクの双方向性、リアルタイム性の検証と要 求仕様検討を目的とし、主に実証実験という形で研究を行った。平成 15 年度には、情報処 理推進機構(IPA)の重点領域情報開発事業「次世代遠隔教育・医療支援システム実現のた めの多地点間高品質(デジタルビデオ画質)リアルタイムコミュニケーションソフトウェア の開発 | に参画、このソフトウェアの実証の場となる高速通信インフラの整備の責務を担っ た。この事業にて開発されたシステムを用い、高精細動画像、双方向性、リアルタイム性が 要求され得る、遠隔医療ならびに遠隔教育の可能性を検討した結果、本システムが、遠隔医 療、遠隔教育の飛躍的な発展を支え得るものであることを実証するに至った。更に 2003 年 度より、GI-POF を家庭内に導入する実証実験を目的として進めている(財)慶応工学会主 催の「ギガハウスタウンプロジェクト」との共同研究においても、スター型トポロジーを用 いた病院内ネットワーク及びマンション内高速ネットワークを提案し、構築した。これは、 200~300mを無中継で数ギガビット以上の高速伝送を簡単に配線できる GI型 POF があって初めて可能となる新しい集中型ネットワークである。今後、撮像技術、ディスプレ イ技術が更に発展し、直視した視界との差が判別困難な程の高精細映像の授受が可能にな り、必要となる時代が到来するものと予想されるが、当プロジェクトにて検討を進めてきた GI POF による超高速通信技術がこの様な高精細映像の授受を支える最重要技術の一つにな るものと思われる(Fig. 11, Fig. 12, Fig. 13, Fig. 14)。



Fig. 11 A schematic representation of the multi-point interactive real-time communication system by a high resolution motion picture (Digital Video quality).



Fig.12 A schematic network diagram of the telemedicine and distance learning demonstration by using DV streaming data transmission system.



Fig. 13 Distance medical consultation by a dermatologist.



Fig.14 Proposal of centralized GI POF network

1) 石榑崇明、小池康博, レーザー研究 第 32 巻 9 号, 51 (2004)