

(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5-142601

(43)公開日 平成5年(1993)6月11日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/35	5 0 4	7246-2K		
C 0 8 G 73/10	N T F	9285-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全12頁)

(21)出願番号	特願平3-328289	(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3年(1991)11月18日	(72)発明者	天野 道之 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
		(72)発明者	戒能 俊邦 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
		(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
		(74)代理人	弁理士 中本 宏 (外2名) 最終頁に続く

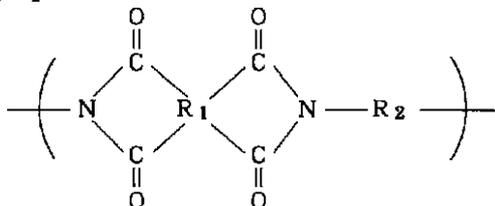
(54)【発明の名称】 光非線形材料

(57)【要約】

【目的】 大きな光非線形効果を有し、耐熱性に優れ、低光損失の高分子材料を提供する。

【構成】 光非線形材料が下記一般式(化1)の高分子化合物に結合している光非線形材料。

【化1】



R₁ 及びR₂ はベンゼン環を1個以上含有し、少なくとも一方にフッ素が含まれている。結合させる光非線形材料の例には、末端にある電子吸引基と電子供与基を、電子共役系の環状化合物と基X=Y(X、YはCH、N又はN O)とで連結したものである。

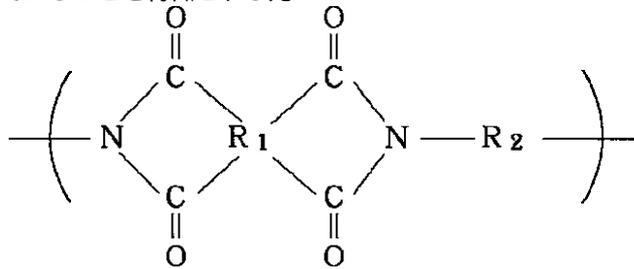
【効果】 2次又は3次光非線形効果を利用するものに有用である。

【特許請求の範囲】

* 非線形材料。

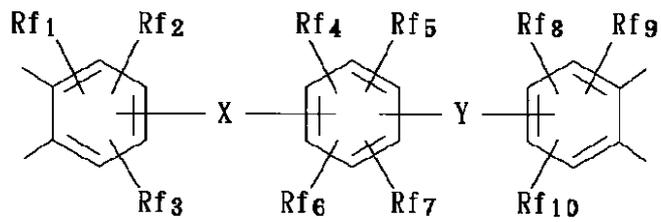
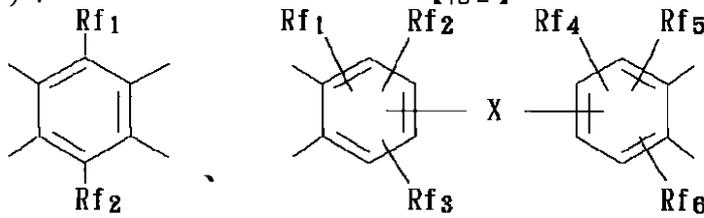
【請求項1】 光非線形材料が下記一般式(化1)で表される高分子化合物に結合していることを特徴とする光*

【化1】



式中R₁ は下記式(化2) :

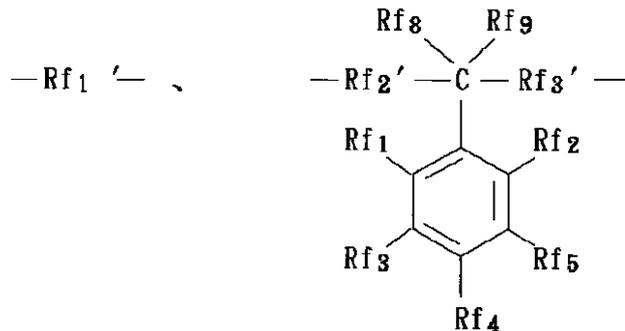
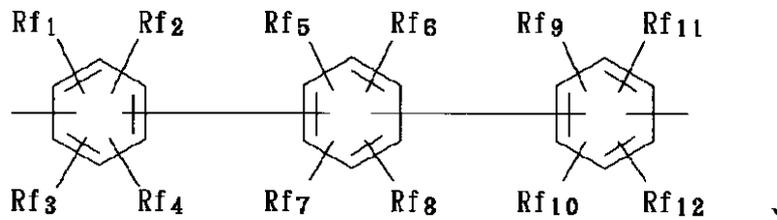
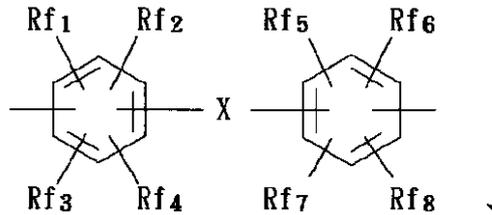
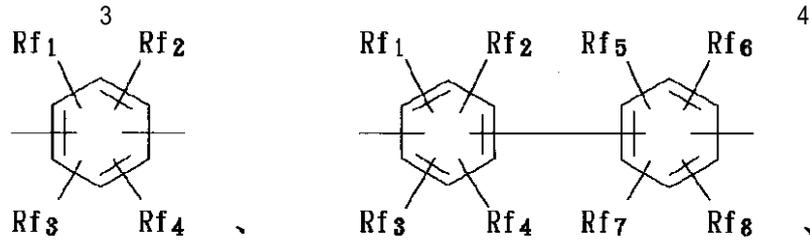
【化2】



で表される基のうちの少なくとも1つの基、R₂ は下記式(化3) :

【化3】

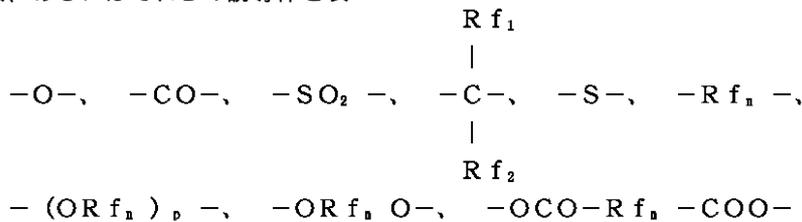
(3)



で表される基のうちの少なくとも1つの基であり、ここで、式中Rf₁ ~ Rf₁₂ はフッ素、含フッ素アルキル基、アルキル基、水酸基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基又は水素、あるいはそれらの誘導体を表す*

*し、Rf₁ ~ Rf₃ は含フッ素アルキレン基又はアルキレン基を表す。X、Yは下記式(化4)：

【化4】

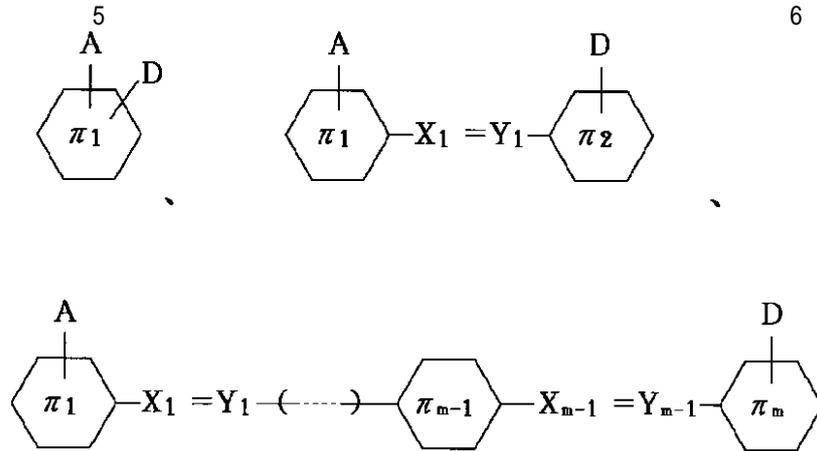


で表される基のうちの少なくとも1つの基であり、ここで式中Rf_n は含フッ素アルキレン基、アルキレン基、あるいはそれらの誘導体を表す。pは正の整数を表す。ただし、一般式(化1)において、R₁及びR₂の少なくとも一方にフッ素が含まれている。

【請求項2】 請求項1に記載の光非線形材料において、結合している該光非線形材料が、下記一般式(化5)：

【化5】

(4)



(式中、 $X_1 \sim X_{m-1}$ 及び $Y_1 \sim Y_{m-1}$ は C、H、N 及び N、O のうちのいずれかの組合せを示し、 $\pi_1 \sim \pi_m$ は電子共役系の環状化合物、あるいはそれらの誘導体であり、相互に等しい構造でも異なる構造でもよい。A 及び D はそれぞれ電子吸引基及び電子供与基を表し、電子共役系の環状化合物のいずれかの位置に結合している。m は 3 以上の整数を表す) で表される材料のいずれかである光非線形材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、大きな光非線形性と耐熱性及び低光損失率を有する高分子材料に関する。

【0002】

【従来の技術】高分子材料は、無機材料系に比べ、加工しやすく、また、耐衝撃性に富む等の特徴を有しているため、光ファイバー、光ディスク用基板、レンズ等、様々な光学用材料として用いられている。しかしながら、光通信、光情報処理システムにおいて重要な近赤外域 (波長 $0.8 \sim 1.7 \mu\text{m}$) の光媒体として使用するには、高分子材料は、一般に、分子の吸収振動に由来する近赤外域の光損失が問題となる。この振動吸収を小さくかつ長波長側へ移動させるために、分子内の水素を重水素あるいはフッ素で置換した材料が検討されている〔戒能俊邦、アプライド フィジックス レターズ (Appl. Phys. Lett.)、第 48 巻、第 757 頁 (1986 年)〕。一方、近年、大きな光非線形性を有する色素材料を含有した透明高分子を分極処理して用い、波長変換、光変調、光双安定素子等の光非線形素子材料の研究が盛んに行われている。用いる材料は大きな 2 次又は 3 次分子感受率を有する色素を透明高分子に化学結合したものが一般的である。これらの高分子主鎖構造は、透明性、加工性に優れたビニル系、エステル系、ウレタン系高分子が一般的である (特開平 2 - 104547 号、同 1 - 132612 号)。これらは、前記のように、近赤

外域に吸収を有しており、素子材料としては光損失が問題となり、更に、耐熱温度も、高々 120 程度である。また、これらを、3 次光非線形材料として用いる場合には特に処理を必要としないが、2 次光非線形材料として用いる場合には、分極処理を行うことが必要である。分極処理高分子の 2 次光非線形定数は、ガラス転移温度 (T_g) 以上では減衰するため、2 次光非線形性の耐熱性はその材料の T_g で決まる。したがって、上記現用の材料は光部品に要求される最高動作温度 ($80 \sim 120$) を満たすことができない。これに対し、極めて高いガラス転移温度を有するポリイミドに、大きな 2 次光非線形性を有する色素を含有させ、分極処理し、熱的に安定な 2 次光非線形定数を得たという報告がある〔J. W. Wu, J. F. Valley, S. Ermer, B. S. Pinkley, J. T. Kenney, G. F. Lipscomb 及び R. Lytel (J. W. Wu, J. F. Valley, S. Ermer, E. S. Binkley, J. T. Kenney, G. F. Lipscomb, R. Lytel)、アプライド フィジックス レターズ、第 58 巻、第 225 頁 (1991 年)〕。この場合、しかしながら、2 次光非線形材料の含有量が少ないため 2 次光非線形定数が小さく、また近赤外領域の光損失が大きいという欠点を有していた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点にかんがみてなされたものであり、大きな光非線形効果を有し、耐熱性に優れ、低光損失の高分子材料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、本発明は光非線形材料に関する発明であって、光非線形材料が下記一般式 (化 1) で表される高分子化合物に結合していることを特徴とする。

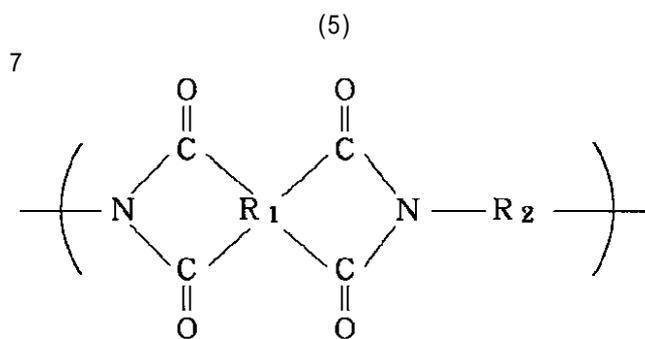
【0005】

【化 1】

20

30

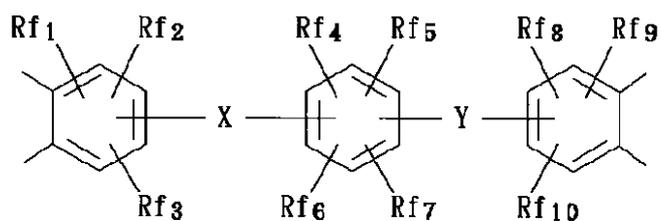
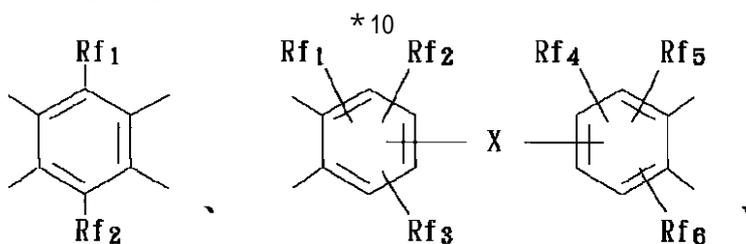
40



【0006】式中R₁ は下記式(化2)：

【0007】

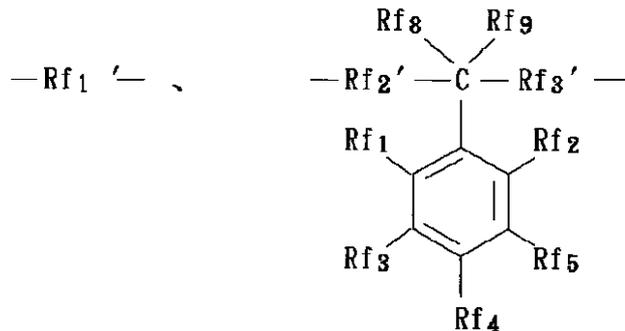
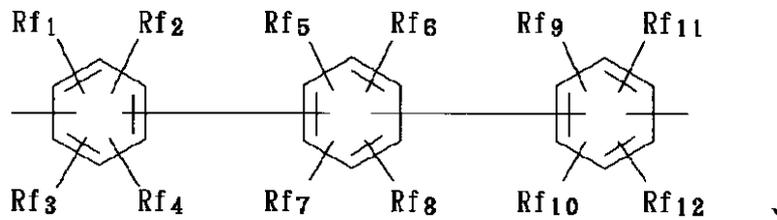
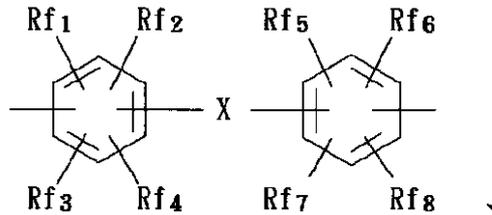
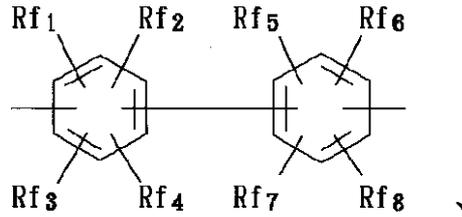
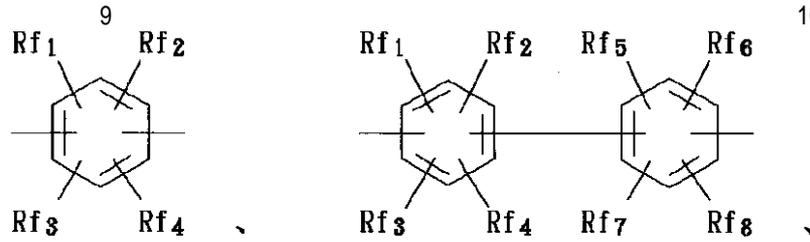
*【化2】



【0008】で表される基のうちの少なくとも1つの基、R₂ は下記式(化3)：

【0009】
【化3】

(6)

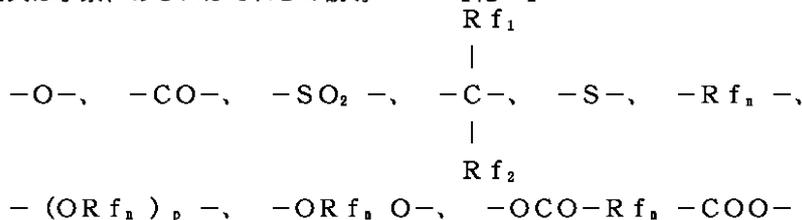


【0010】で表される基のうちの少なくとも1つの基であり、ここで式中Rf₁ ~ Rf₁₂ はフッ素、含フッ素アルキレン基、アルキレン基、水酸基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基又は水素、あるいはそれらの誘導*

* 体を表し、Rf₁ ~ Rf₃ は含フッ素アルキレン基又はアルキレン基を表す。X、Yは下記式(化4)：

【0011】

【化4】



【0012】で表される基のうちの少なくとも1つの基であり、ここで、式中Rf_n は含フッ素アルキレン基、アルキレン基、あるいはそれらの誘導体を表す。pは正の整数を表す。ただし、一般式(化1)において、R₁及びR₂の少なくとも一方にフッ素が含まれている。

【0013】(化2)及び(化3)中の芳香環に結合するRf₁からRf₁₂の少なくとも1原子が水酸基、アミ

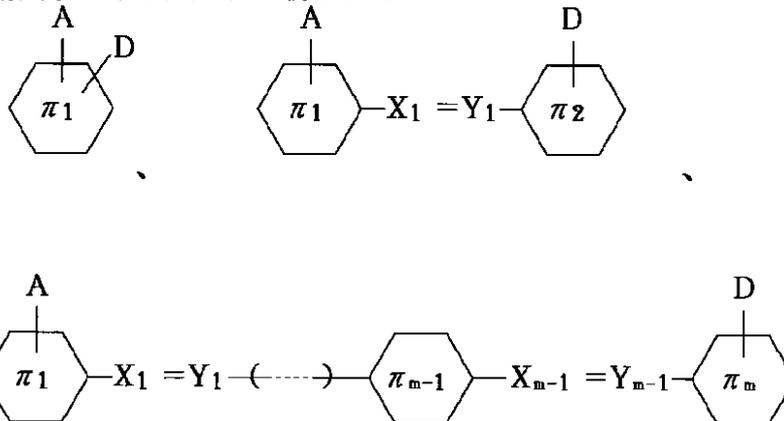
ノ基、メルカプト基、カルボキシル基等のいずれかであることが望ましい。これらの官能基を介して光非線形成分が結合する。

【0014】本発明は、高ガラス転移温度を有し、かつ近赤外域で光損失の小さなフッ素化ポリイミド材料に光非線形材料を結合した材料に関するものである。本発明においては、ポリイミド構造中のアルキレン基、フェニル

基等の炭素に結合する原子をフッ素に置き換えることで、近赤外域の光損失原因であるC-H結合に基づく振動吸収を減少させることができる。また、主鎖構造が芳香環を含むポリイミド構造を有しているため、ガラス転移温度が高く、耐熱性に優れ、また分極処理により得られる2次光非線形定数の安定性に富む。

【0015】本発明のフッ素化ポリイミドを製造するときに使用するテトラカルボン酸又はその誘導体の例には、次のようなものが挙げられる。ピロメリット酸、1-メチルピロメリット酸、1,4-ジメチルピロメリット酸、1,4-ジエチルピロメリット酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、1,3'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、1,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン、3,3' (又は4,4')-オキシビスフタル酸等又はこれらのフッ素化物等が挙げられる。

【0016】また本発明に用いられるジアミンの例とし*20



【0020】(式中、 $X_1 \sim X_{m-1}$ 及び $Y_1 \sim Y_{m-1}$ は C、H、N 及び O のうちのいずれかの組合せを示し、 $\pi_1 \sim \pi_m$ は電子共役系の環状化合物、あるいはそれらの誘導体であり、相互に等しい構造でも異なる構造でもよい。A 及び D はそれぞれ電子吸引基及び電子供与基を表し、電子共役系の環状化合物のいずれかの位置に結合している。m は 3 以上の整数を表す) で表される材料のいずれかが結合している光非線形材料が好ましい。

【0021】構造式(化5)における $X = Y$ の具体例として、 $-C=C-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-CH=N-O-$ 、また、 $\pi_1 \sim \pi_m$ は、ベンゼン環、ピリミジン環、オキサゾール環、フラン環、チアゾール環、ベンゾオキサチアゾール環、ナフタレン環、アントラセン環、イソキノリン環等の電子共役系の環状化合物、又はそれらの誘導体で、互いに等しい構造でも、相異なる構造であってもよい。ここで、それらの誘導体とは、電子共役系の水素がアルキル基、アルキル誘導体、フッ素、フッ素化アルキル基、フッ素化ア

* 20 では、1,2-フェニレンジアミン、1,3-フェニレンジアミン、1,4-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノビフェニル、ビス(4-アミノフェニル)エーテル、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、アルキレンジアミン、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル等又はこれらのフッ素化物等が挙げられる。

【0017】2次又は3次光非線形材料の分子構造は、電子供与基と電子吸引基が共役結合を介して結合している。代表的な材料は、1987年アカデミックプレス社(Academic Press Inc.)発行、「量子エレクトロニクス原理と応用」(Quantum Electronics Principles and Applications)のうちのD.S.ケムラ、及びJ.ジス(D.S.Chemla、J.Zyss)らによる「有機分子及び結晶の光非線形光学的性質」(Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals)、第1巻に開示されている。

【0018】本発明においては、下記一般式(化5)：

【0019】

【化5】

ルキル誘導体、フッ素以外のハロゲン、水酸基等に置換されている場合を言う。また電子吸引基Aとしては、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-COOH$ 、 $-COCH_3$ 、 $-CHO$ 、 $-CONH_2$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-C(CN)=C(CN)_2$ 、ハロゲン等があり、電子供与基Dとしては、 $-SH$ 、 $-SA$ 、 $-OH$ 、 $-OA$ 、 $-NH_2$ 、 $-NA_1$ 、 A_2 等が挙げられる。A、 A_1 、 A_2 はアルキル基若しくはアルキル誘導体である。

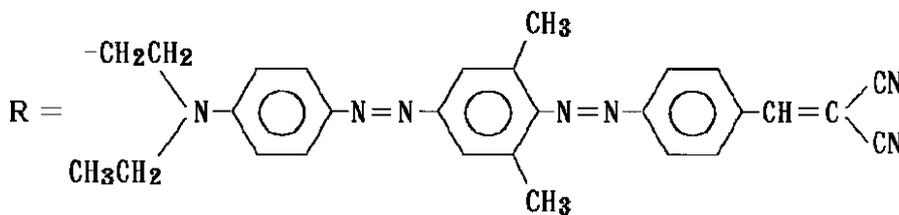
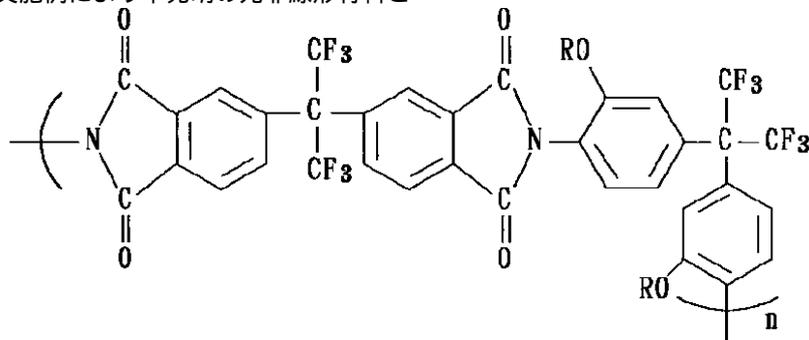
【0022】本発明における材料の2次光非線形発現に当っては、分極処理を行うことが必要である。分極処理は、本発明における材料の軟化状態若しくは流動状態、すなわち、ガラス転移温度以上の温度において、電極を装着して、若しくはコロナ放電等による電荷帯電により、直流電場を印加して行う。試料の固化は、冷却により行い、電場印加状態又は帯電状態で行うことが望ましい。3次光非線形材料としては特に処理をせずそのまま用いることができる。

【0023】更にまた、本発明の材料の合成中間体であ

るポリアミド酸に(化5)で表される2次光非線形材料を結合させ、これを分極処理しながら、ポリイミド化を同時に行うことができる。ここで、分極処理は、2次光非線形材料が結合したポリアミド酸の軟化状態若しくは流動状態において、電極を装着して、若しくはコロナ放電等による電荷帯電により、直流電場を印加して行う。試料の固化は、ポリイミド化により起こることも、冷却により起こることもあるが、いずれの場合も電場印加状態又は帯電状態で行うことが望ましい。光非線形成分は芳香環上のアミノ基、メルカプト基、カルボキシル基を介して結合するか、ポリイミド主鎖中に〔化(1)のR₂〕に導入される。

【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明の光非線形材料と*



【0027】上記式(化6)で表される化合物の合成は、下記の反応方程式(化7)~(化11)で表される方法で行った。

* して用いるフッ素化ポリイミドについて詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。光非線形性は、フッ素化ポリイミド膜からの第2次高調波(SH波)又は第3次高調波(TH波)を測定し、⁽²⁾を求めることにより評価した。入射基本波は、偏波面のそろった半導体レーザー励起YAGレーザー(1.3μm及び1.55μm)を用い、0.65μm及び0.775μmのSH光又は0.43μm及び0.52μmのTH光を検出した。

10 【0025】実施例1

下記式(化6)で表される高分子化合物を合成した。

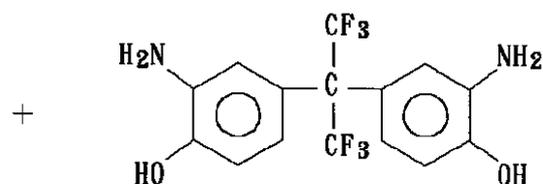
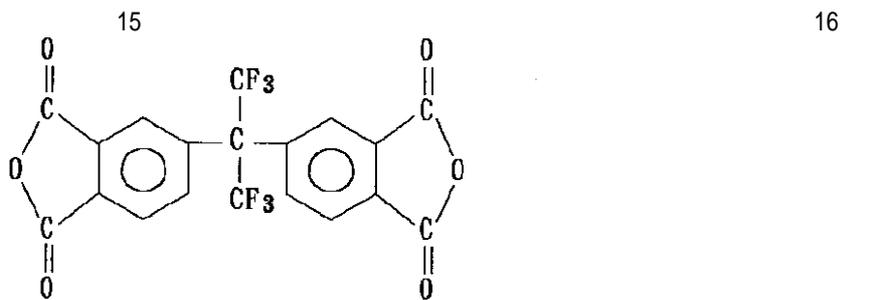
【0026】

【化6】

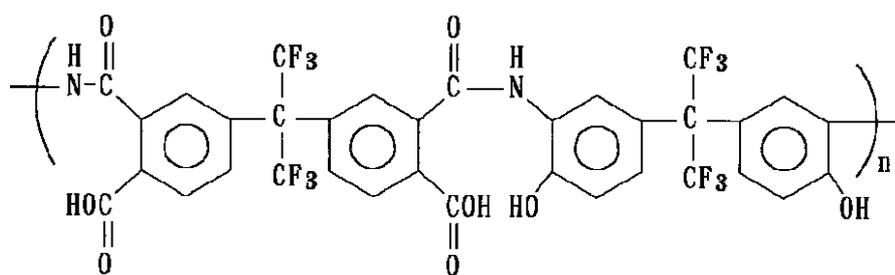
【0028】

【化7】

(9)

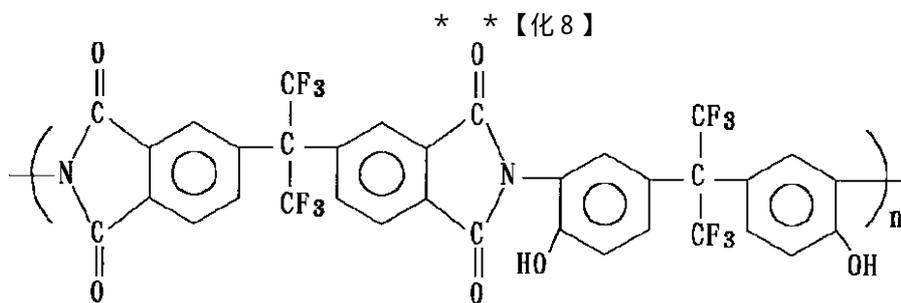


↓ 室温 / 1 2 時間



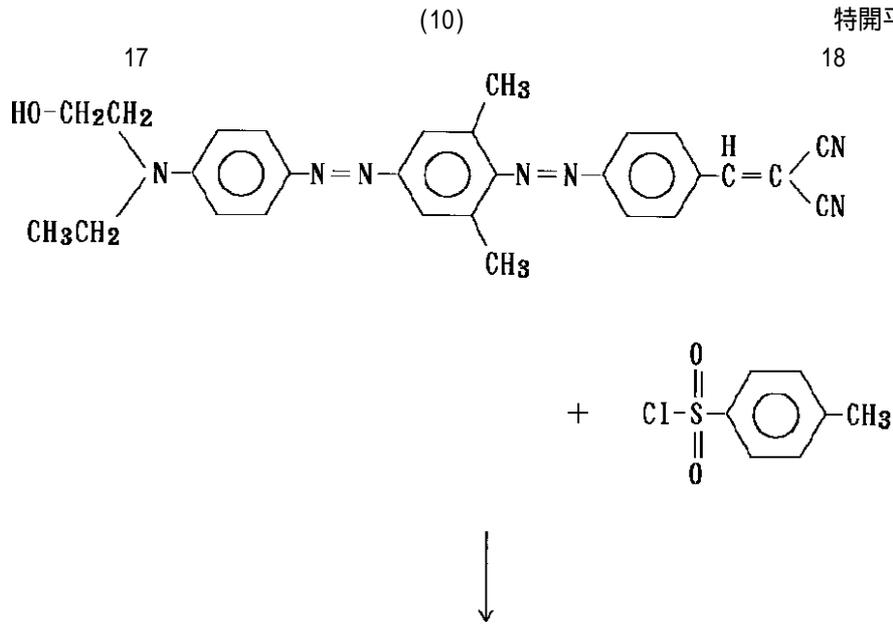
↓ 1 5 0 °C / 9 0 分間
- H₂O

【 0 0 2 9 】

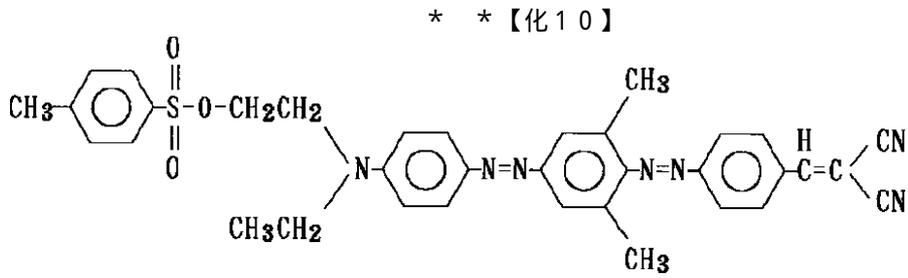


【 0 0 3 0 】

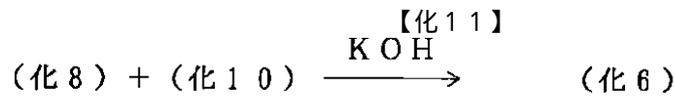
【化 9】



【0031】



【0032】

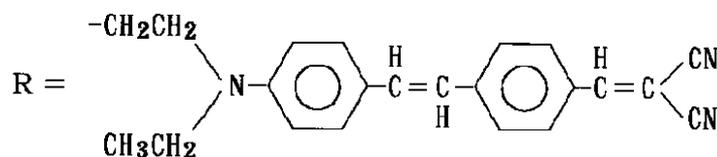
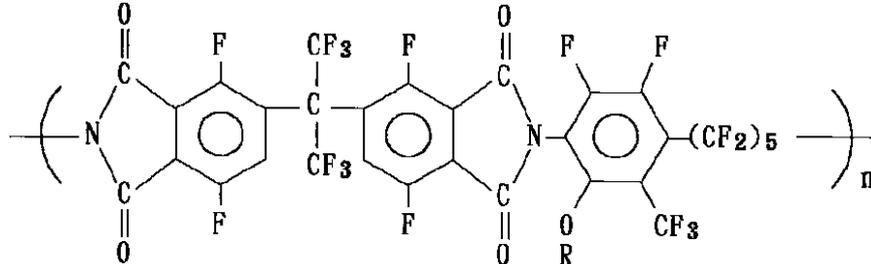


【0033】(化6)をスピコートし、0.5 μmの薄膜とした。熱分解温度は250であった。これを220に加熱しコロナ放電により分極処理した。初期放電電流は30 μAであった。コロナ放電しながら冷却し、40以下で放電を中止した。1.3 μm及び1.55 μmの⁽²⁾はそれぞれ0.8 × 10⁻⁸ esu及び0.6 × 10⁻⁶ esuであった。また、1.3 μmから1.55 μmの導波損失は0.9 dB/cm以下であった。得られた⁽²⁾値は150で数カ月以上安定を保つ

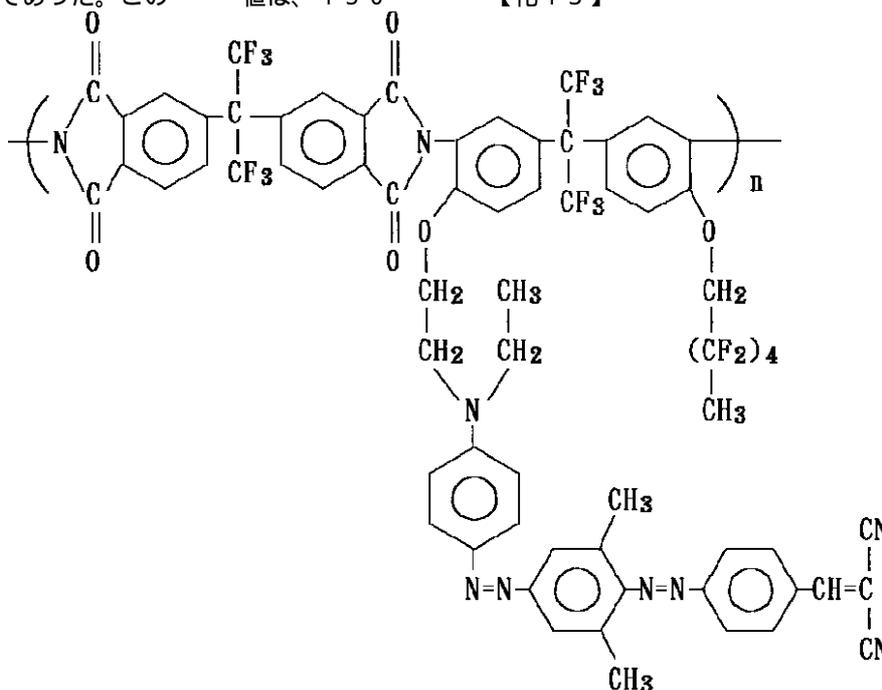
た。
【0034】(化6)をスピコートし、0.05 μmの薄膜とした。1.3 μm及び1.55 μmの⁽³⁾はそれぞれ0.7 × 10⁻¹⁰ esu及び0.5 × 10⁻¹⁰ esuであった。

【0035】実施例2
下記式(化12)で表される高分子化合物を合成した。

【0036】
【化12】



【0037】合成は(化6)の合成方法に準じた。(化12)をスピンコートし、0.5 μmの薄膜とした。熱分解温度は200であった。このフィルムを電極に挟み、170に加熱して1.2 MV/cmの電界を印加した。電界を印加しながら冷却し、40以下で電界を切断した。1.3 μm及び1.55 μmの⁽²⁾はそれぞれ 0.1×10^{-6} esu及び 0.08×10^{-6} esuであった。また、1.3 μmから1.55 μmの導波損失は0.9 dB/cm以下であった。この⁽²⁾値は、150*



【0041】合成は(化6)に合成方法に準じた。(化13)をスピンコートし、0.5 μmの薄膜とした。熱分解温度は200であった。このフィルムを電極に挟み、170に加熱して1.2 MV/cmの電界を印加した。電界を印加しながら冷却し、40以下で電界を切断した。1.3 μm及び1.55 μmの⁽²⁾はそれぞれ 1.0×10^{-6} esu及び 0.8×10^{-6} esuであった。また、1.3 μmから1.55 μmの導波損失は0.9 dB/cm以下であった。この⁽²⁾値は、150*

*で数カ月以上安定に保った。

【0038】(化12)をスピンコートし、0.05 μmの薄膜とした。1.3 μm及び1.55 μmの⁽³⁾はそれぞれ 0.2×10^{-10} esu及び 0.1×10^{-10} esuであった。

【0039】実施例3

下記式(化13)で表される高分子化合物を合成した。

【0040】

【化13】

で数カ月以上安定に保った。

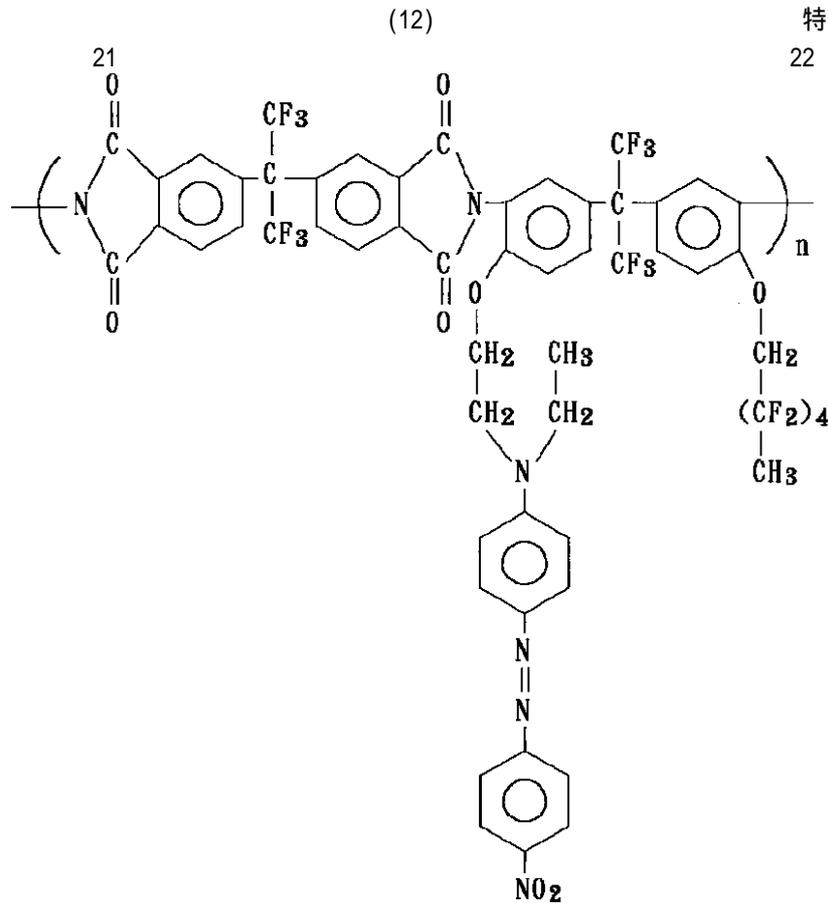
30 【0042】(化13)をスピンコートし、0.05 μmの薄膜とした。1.3 μm及び1.55 μmの⁽³⁾はそれぞれ 0.6×10^{-10} esu及び 0.4×10^{-10} esuであった。

【0043】実施例4

下記式(化14)で表される高分子化合物を合成した。

【0044】

【化14】



【0045】合成は(化6)の合成方法に準じた。(化14)をスピコートし、0.5 μmの薄膜とした。熱分解温度は200であった。このフィルムを電極に挟み、170 に加熱して1.2 MV/cmの電界を印加した。電界を印加しながら冷却し、40 以下で電界を切断した。1.3 μm及び1.55 μmの⁽²⁾ はそれぞれ0.2 × 10⁻⁶ esu 及び0.1 × 10⁻⁶ esu であった。また、1.3 μmから1.55 μmの導波損失は

【0046】(化14)をスピコートし、0.05 μ*

* mの薄膜とした。1.3 μm及び1.55 μmの⁽³⁾ はそれぞれ0.2 × 10⁻¹⁰ esu 及び0.1 × 10⁻¹⁰ esuであった。

【0047】

【発明の効果】以上説明したように、本発明で提供する材料は、耐熱性、大きな2次又は3次光非線形定数、低光損失、更に2次光非線形定数の優れた熱安定性を有しているため、光スイッチ、光変調器、光双安定素子等、2次又は3次光非線形効果を利用する光導波路型素子を始めとして、2次又は3次光非線形効果を利用するすべての用途に用いることができる。

フロントページの続き

(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 松浦 徹
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