

(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5-142602

(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1(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平3-328345

(22)出願日 平成3年(1991)11月18日

(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

(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

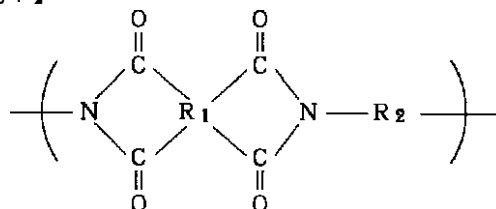
(54)【発明の名称】 光非線形材料

(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】 下記一般式(化1)の高分子化合物である光非線形材料。

【化1】



R₁ は1個以上のベンゼン環を有する基、R₂ は、電子吸引基及び/又は電子供与基が、必ず含フッ素アルキレン基又はアルキレン基を介して結合している2価の基であり、該吸引基及び供与基はπ電子共役系の環状化合物に結合している。そしてR₁ 及びR₂ の少なくとも一方にフッ素が含まれている。

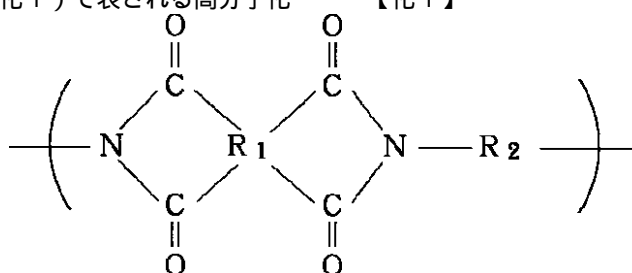
【効果】 2次又は3次光非線形効果を利用するものに有用である。

【特許請求の範囲】

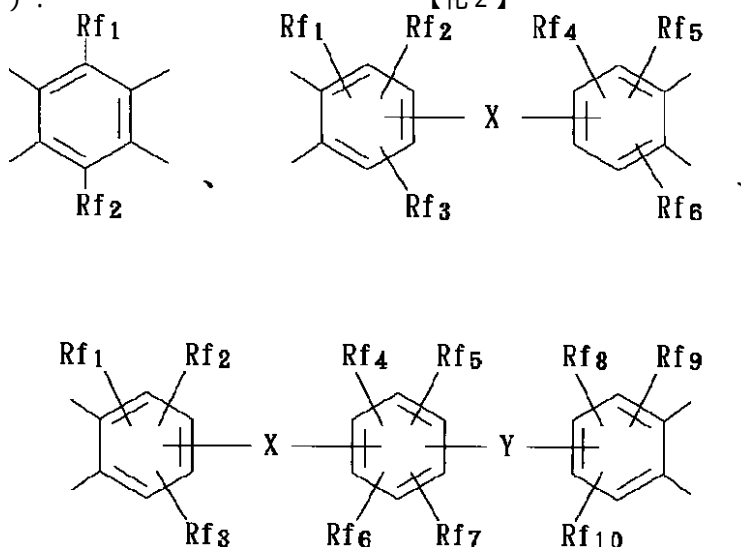
* 化合物であることを特徴とする光非線形材料。

【請求項 1】 下記一般式（化 1）で表される高分子化*

【化 1】

式中 R₁ は下記式（化 2）：

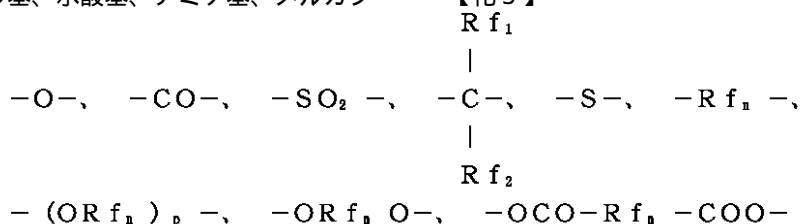
【化 2】



で表される基のうちの少なくとも 1 つの基である。ここで、式（化 2）中、R_{f1} ~ R_{f10} 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。X、Y は下記式（化 3）：

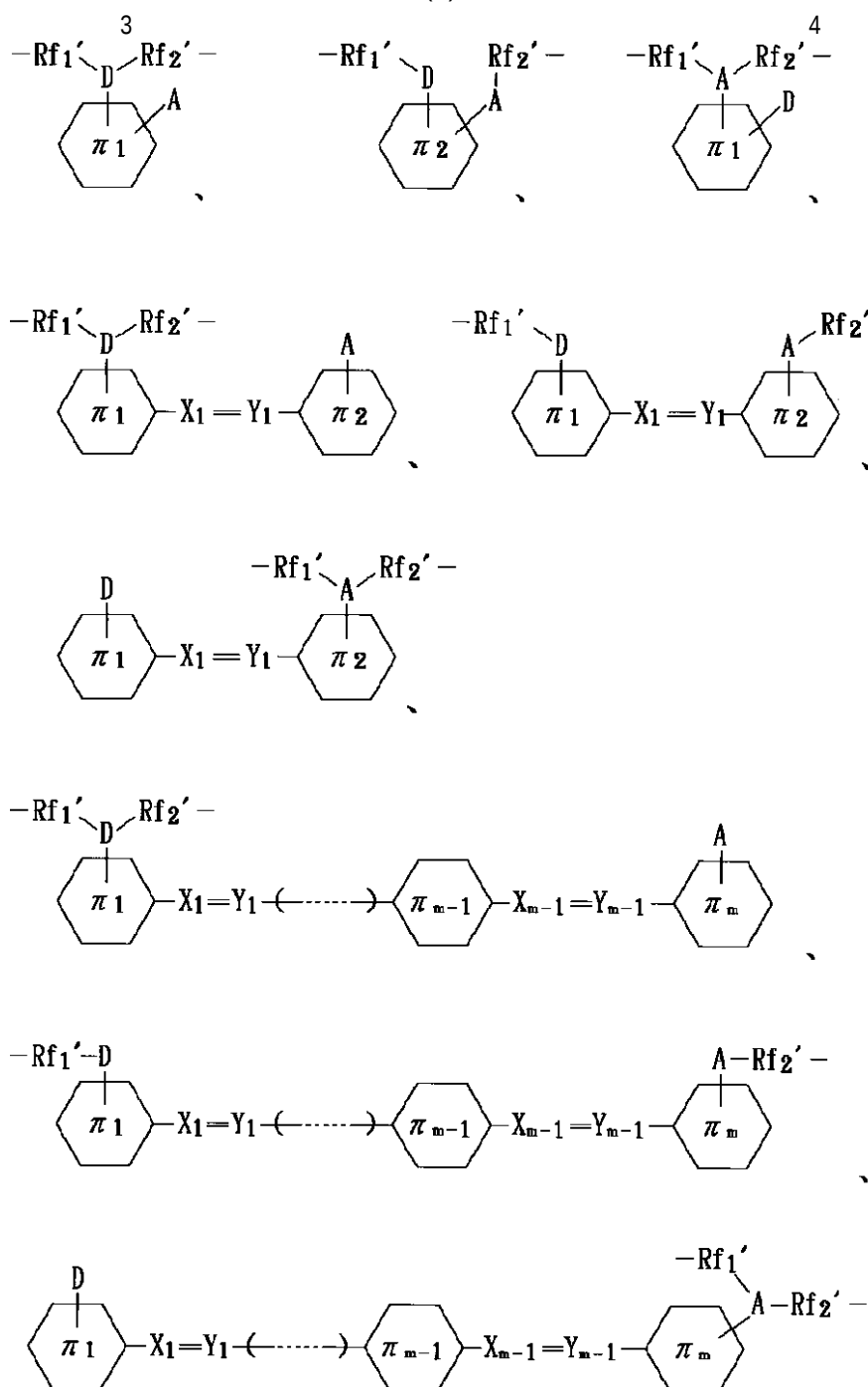
【化 3】



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 R_{f_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 は正の整数である。

R₂ は下記式（化 4）で表される基のうちの少なくとも 1 つの基である。

【化 4】



$X_1 \sim X_{m-1}$ 及び $Y_1 \sim Y_{m-1}$ は CH 、 N 及び $N \rightarrow O$ のうちのいずれかの組合せを示し、 $\pi_1 \sim \pi_m$ は π 電子共役系の環状化合物、又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、 π 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。 Rf_1' 及び Rf_2' は含フッ素アルキレン基又はアルキレン基を表す。ただし、一般式 (化 1) において、 R_1 及び R_2 の少なくとも一方にフッ素が含まれている。

【発明の詳細な説明】

【0001】

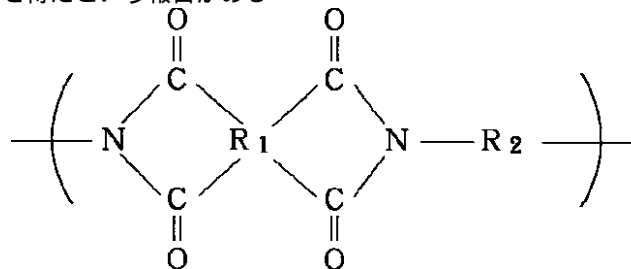
【産業上の利用分野】 本発明は、大きな光非線形性と耐

熱性及び低光損失率を有する高分子材料に関する。

【0002】

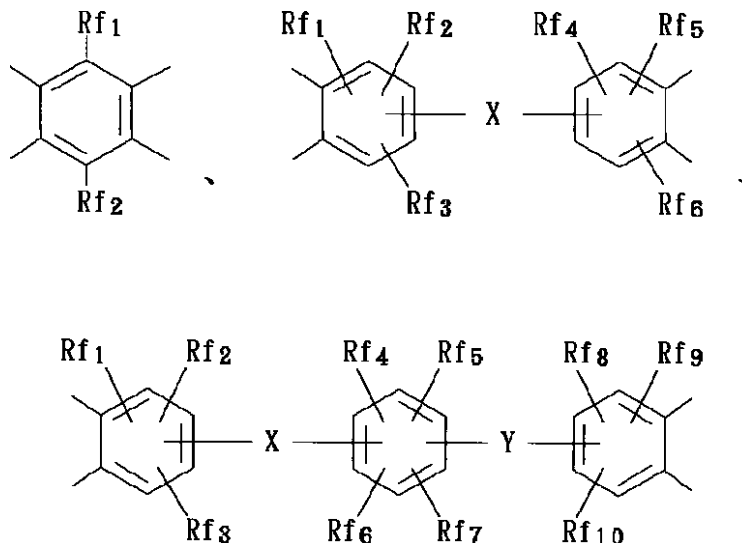
【従来の技術】 高分子材料は、無機材料系に比べ、加工しやすく、また、耐衝撃性に富む等の特徴を有しているため、光ファイバー、光ディスク用基板、レンズ等、様々な光学用材料として用いられている。しかしながら、光通信、光情報処理システムにおいて重要な近赤外域 (波長 $0.8 \sim 1.7 \mu m$) の光媒体として使用する場合には、高分子材料は、一般に、分子の吸収振動に由来する近赤外域の光損失が問題となる。この振動吸収を小さくかつ長波長側へ移動させるために、分子内の水素を重水素あるいはフッ素で置換した材料が検討されている (戒能俊邦、アプライド フィジックス レターズ (Ap

pl. 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行い、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(80~120)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 *



【0006】式中R₁は下記式(化2)：

【0007】



【0008】で表される基のうちの少なくとも1つの基である。ここで、式(化2)中、R_{f1} ~ R_{f10}はフッ

*〔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 (Appl. Phys. Lett.)、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、下記一般式(化1)で表される高分子化合物であることを特徴とする。

【0005】

【化1】

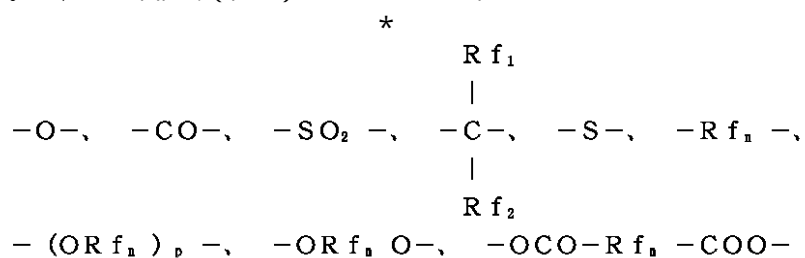
【化2】

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。X、Yは下記式(化3)：

【0009】

*【化3】



【0010】で表される基のうちの少なくとも1つの基

の少なくとも1つの基である。

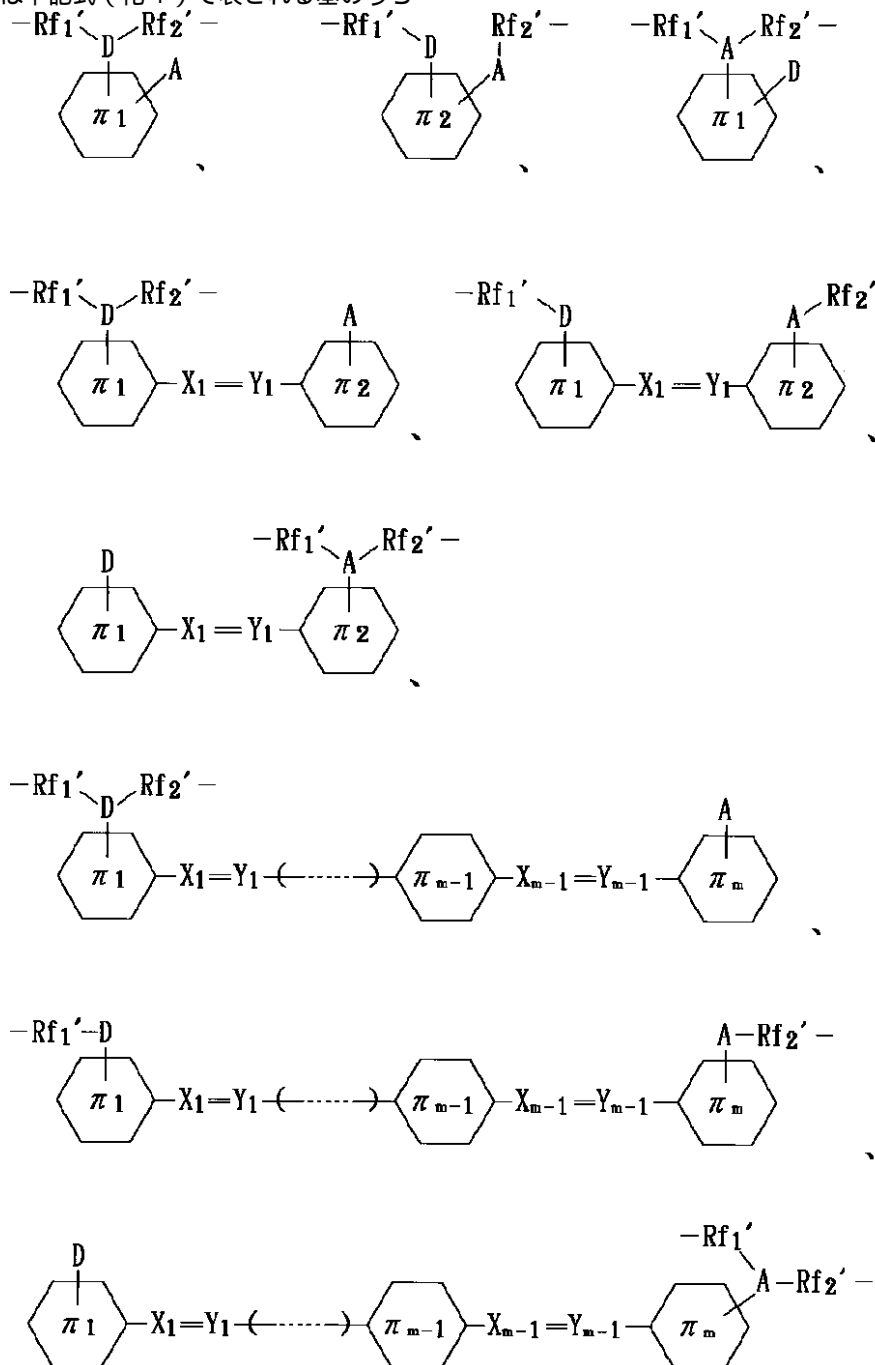
であり、ここで式中Rf_nは含フッ素アルキレン基、ア

10 【0011】

ルキレン基、あるいはそれらの誘導体を表す。pは正の

【化4】

整数である。R₂は下記式(化4)で表される基のうち



【0012】X₁ ~ X_{m-1}、及びY₁ ~ Y_{m-1}はCH、50 N及びN→Oのうちのいずれかの組合せを示し、π₁ ~

π_m は π 電子共役系の環状化合物、又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、 π 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。 Rf_1 ' 及び Rf_2 ' は含フッ素アルキレン基又はアルキレン基を表す。ただし、一般式 (化 1) において、 R_1 及び R_2 の少なくとも一方にフッ素が含まれている。

【0013】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ル基、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。

【0014】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としては、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'-ピ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。

【0015】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 π 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。

【0016】本発明は電子供与基と電子吸引基が π 共役結合を介して結合している光非線形成分を (化 4) に示した様式で導入するものである。該様式により、光非線形成分は従来に比べ高濃度にポリイミド中に導入することができるようになり、光非線形効果を従来より大きくすることができる。

【0017】構造式 (化 4) における $X=Y$ の具体例として、 $-C=C-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-CH=N \rightarrow O-$ 、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 π 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、 π 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、 $-SH$ 、 $-SA$ 、 $-OH$ 、 $-OA$ 、 $-NH_2$ 、 $-NA_1A_2$ 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。

【0018】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。

【0019】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 4) 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ることも、冷却により起ることもあるが、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。

【0020】

【実施例】以下、実施例により本発明の光非線形材料と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、 $\chi^{(2)}$ 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励起 YAG レーザ (1.3 μm 及び 1.55 μm) を用い、0.65 μm 及び 0.775 μm の SH 光又は 0.43 μm 及び 0.52 μm の TH 光を検出した。

【0021】実施例 1

下記式 (化 5) で表される高分子化合物を合成した。

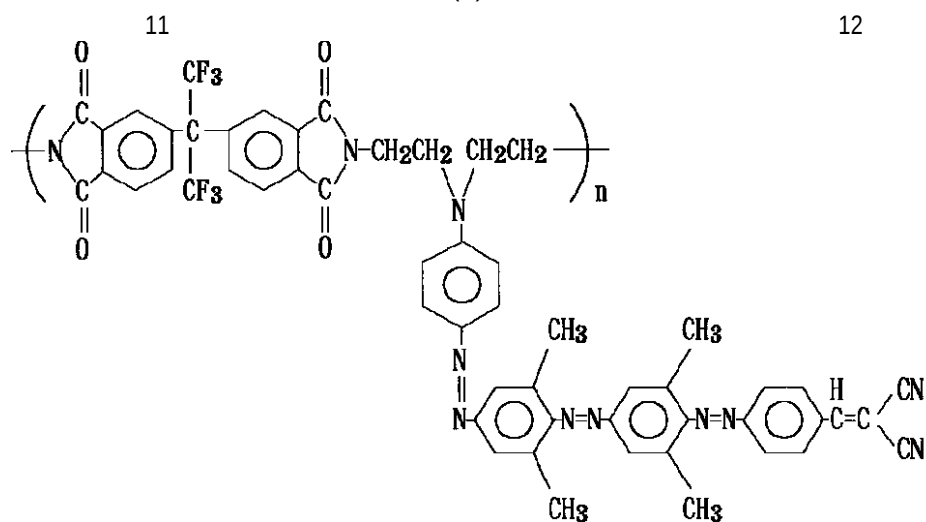
【0022】

【化 5】

(7)

特開平 5 - 1 4 2 6 0 2

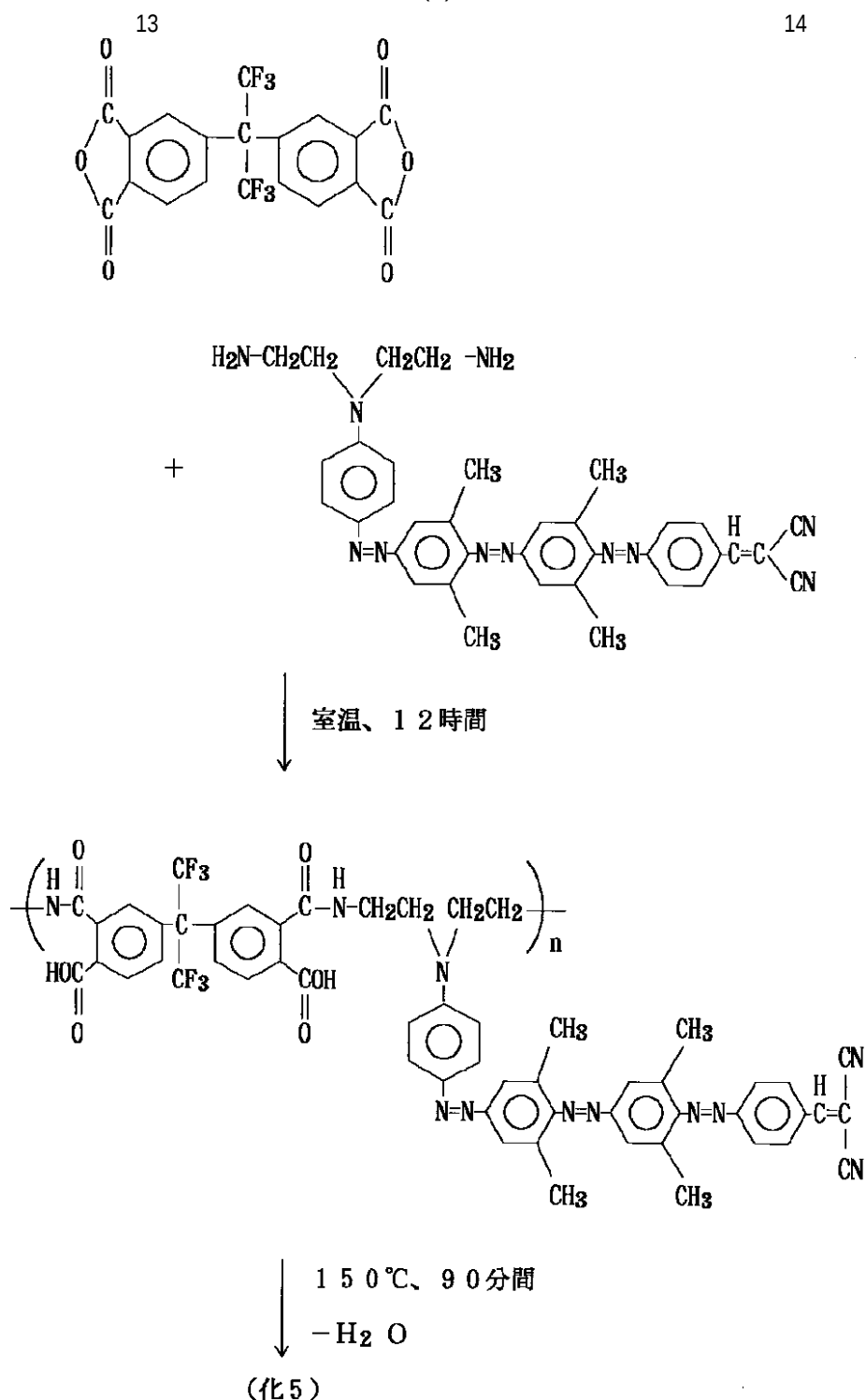
12



【 0 0 2 3 】 合成は以下の (化 6) で表される反応方程式に従って行った。

【 0 0 2 4 】

【 化 6 】



【0025】(化5)をスピンコートし、0.5 μmの薄膜とした。熱分解温度は240であった。このフィルムを電極に挟み、200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 $\chi^{(2)}$ はそれぞれ 0.7×10^{-6} esu 及び 0.5×10^{-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 $\chi^{(2)}$ 値は、150で数カ月以上安定に保った。

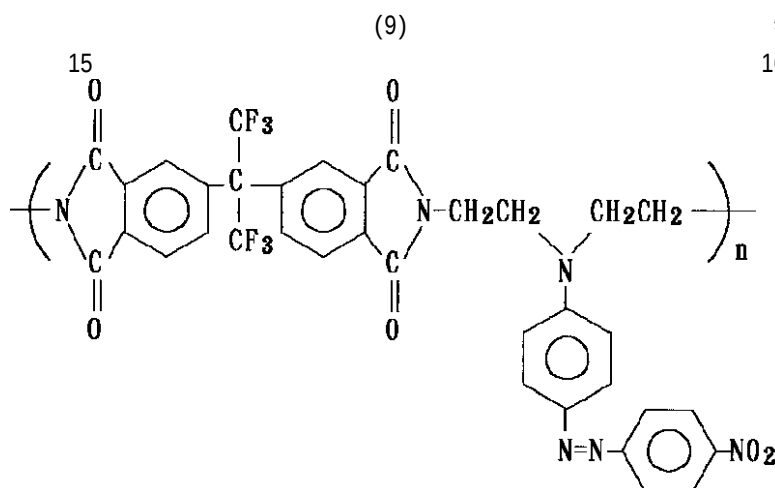
40 【0026】(化5)をスピンコートし、0.05 μmの薄膜とした。1.3 μm及び1.55 μmの $\chi^{(3)}$ はそれぞれ 0.9×10^{-10} esu 及び 0.7×10^{-10} esuであった。

【0027】実施例2

下記式(化7)で表される高分子化合物を合成した。合成は(化5)の合成方法に準じた。

【0028】

【化7】



【0029】(化7)をスピンコートし、 $0.5\mu\text{m}$ の薄膜とした。熱分解温度は 200°C であった。このフィルムを電極に挟み、 170°C に加熱して 1.2MV/cm の電界を印加した。電界を印加しながら冷却し、 40°C 以下で電界を切断した。 $1.3\mu\text{m}$ 及び $1.55\mu\text{m}$ の $\chi^{(2)}$ はそれぞれ $0.2 \times 10^{-6}\text{esu}$ 及び $0.1 \times 10^{-6}\text{esu}$ であった。また、 $1.3\mu\text{m}$ から $1.55\mu\text{m}$ の導波損失は 0.9dB/cm 以下であった。この $\chi^{(2)}$ 値は、 150°C で数カ月以上安定に保った。

【0030】(化7)をスピンコートし、 $0.05\mu\text{m}$ の薄膜とした。 $1.3\mu\text{m}$ 及び $1.55\mu\text{m}$ の $\chi^{(3)}$ は*

*それぞれ $0.2 \times 10^{-10}\text{esu}$ 及び $0.1 \times 10^{-10}\text{esu}$ であった。

【0031】

【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