

(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6-3713

(43)公開日 平成 6 年(1994) 1 月14日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 2 F 1/35

識別記号

5 0 4

庁内整理番号

8106-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平3-123054

(22)出願日 平成 3 年(1991) 4 月26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一丁目 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一丁目 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一丁目 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

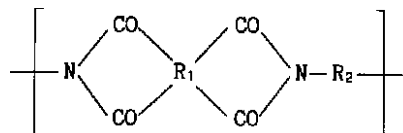
(54)【発明の名称】 2次光非線形材料及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 近赤外域において光透過損失の極めて少ない
2次光非線形材料、及びその製造方法を提供する。

【構成】 一般式(化5)：

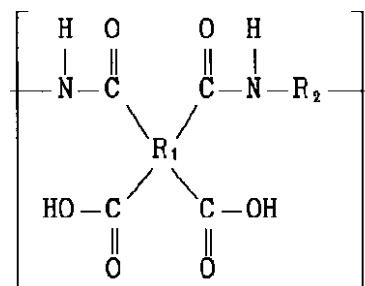
【化5】



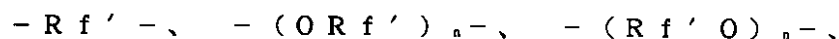
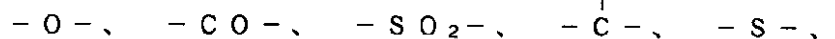
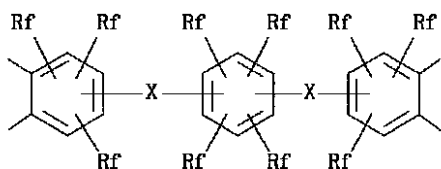
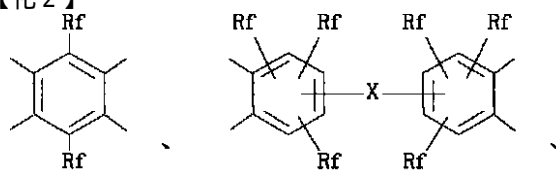
(式中R₁ 及びR₂ は、ベンゼン環の1～3個からなり、2 以上の場合には、R₁ では間接に、R₂ では直接又は間接に結合しており、このポリイミド中の水素は、すべてフッ素又はパーフルオロアルキル基で置換されている)で表される全フッ素化ポリイミド又は中間体のポリアミド酸中に2次光非線形性構造単位を含有する2次光非線形材料。該単位の存在下におけるポリアミド酸化又はポリイミド化、あるいは分極処理によるその製造方法。

2

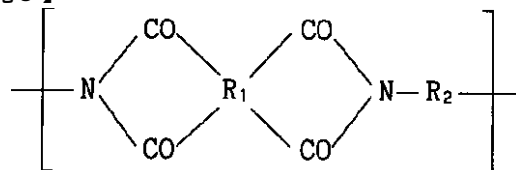
【化 1】



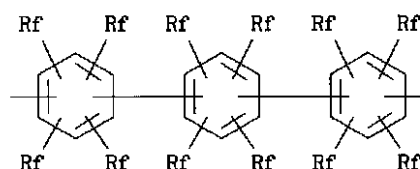
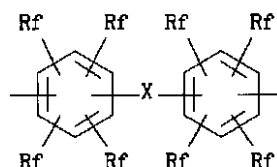
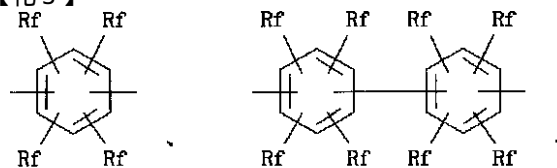
【化2】



【化5】

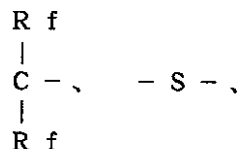


【化3】



で表される基のうちのいずれかの基であり、ここで式中 R f はフッ素、又はパーフルオロアルキル基、X は下記式(化4)：

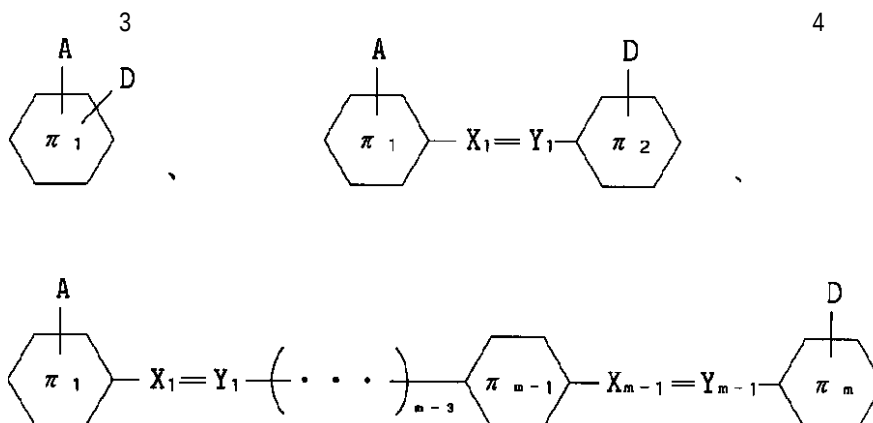
* 【化4】



40

【請求項 2】 請求項 1 に記載の 2 次光非線形材料において、該 2 次光非線形性構造単位が、下記一般式（化 6）：

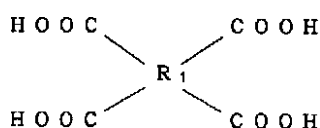
【化 6】



〔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 π 電子共役系の環状化合物であり、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、結合している 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以上の数を示す〕で表される材料のいずれかである2次光非線形材料。

【請求項3】 下記一般式(化7)：

【化7】



〔式中 R_1 は一般式(化1)中の R_1 と同義である〕で表されるテトラカルボン酸、又はその誘導体と、下記一般式(化8)：

【化8】： $H_2N-R_2-NH_2$

〔式中 R_2 は一般式(化1)中の R_2 と同義である〕で表されるジアミンとを、2次光非線形性構造単位が存在下で反応させることを特徴とする2次光非線形材料の製造方法。

【請求項4】 請求項1に記載の全フッ素化ポリアミド酸、あるいは全フッ素化ポリイミド中に、2次光非線形性構造単位を含有する材料を、該ポリアミド酸又はポリイミドのガラス転移温度以上の温度において、直流電場を印加することにより、該2次光非線形性構造単位に分極処理を行うことを特徴とする2次光非線形材料の製造方法。

【請求項5】 請求項1に記載の全フッ素化ポリアミド酸中に、2次光非線形性構造単位を含有させ、これを分極処理しながら、同時にポリイミド化を行うことを特徴とする2次光非線形材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はC-H結合を有しない全フッ素化ポリイミドを用いた2次光非線形材料、及びその製造方法に関し、特に光電子集積回路(OEIC)における光非線形導波路の光学材料として使用可能な低光

損失率2次光非線形材料、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチック材料は、無機系の材料に比べて軽量であり、耐衝撃性、加工性に優れ、取扱いが容易であるなどの優れた特徴を有しているため、これまで光ファイバーや光ディスク用基板、光学用レンズなど様々な光学用途に用いられてきた。中でもプラスチックをOEICにおける光導波路など、近赤外域(波長=0.8~2.5 μ m)での光学材料として用いる場合、無機系の材料と比較してまず問題となるのは大きな光損失である。プラスチックにおける損失原因には大きく分けて光の散乱と光の吸収の2つがあるが、光通信に用いられる波長が今後、長波長域へ移る(0.85 μ mから1.3 μ m~1.5 μ mへ)に従って、後者の原因、つまり分子構造に本質的な振動吸収による損失が支配的となり、プラスチック光学材料の光導波特性に大きな制約をもたらすものと考えられる。特にPMMAやPSのように、分子鎖内に炭素-水素結合(C-H結合)を有するものは高調波の吸収強度が減衰しにくいこともあって、近赤外域での光損失は大きなものとなっている。このC-H結合に起因する高調波を小さくしかつ長波長側へシフトさせるためには、分子鎖内の水素を重水素(D)あるいはフッ素(F)で置換することが提案されており、PMMAやPS中の水素を重水素あるいはフッ素で置換した材料については具体的な検討が既になされている〔例えば戒能俊邦、アプライド フィジクス レターズ(Appl. Phys. Lett.)第48巻、第757頁(1986年)参照〕。しかし、これらのプラスチック光学材料は、例えば基板上でのOEIC作製に必要な耐熱性(260)を持たないため、光電子集積回路等に適用するには工程上の種々の工夫が必要である。一方、ポリイミド樹脂はプラスチックの中で最も耐熱性の優れたものの一つとして知られており、光学材料への適用も最近検討(IBM、ハネウェル、NTT)され始めている。しかしこれまでに検討されたすべてのポリイミドは分子鎖中にフェニル基のC-H結合を有するため、C-H結合の伸縮振動の高調波あるいはC-H結合の伸縮振動の高調波と変角振動の結合音が表れ、近赤外域にはなお大きな吸収損失が存在している。これまで全フッ素化

20

30

40

50

5

ポリイミドは明らかにされていない。また一方、分極処理により作製した 2 次光非線形材料を含有するガラス状高分子においては、通常、そ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、ウレタン系高分子等が用いられる。一方、光部品に要求される一般的な耐熱性条件は 80 ～ 120 とされ、上記、現用の材料では、誘起される 2 次光非線形定数がガラス転移温度付近以上では減衰するため、長期的に使用する場合、2 次光非線形定数の安定性は保証されない。このため、透明性加工性に優れた高ガラス転移温度を有する高分子主鎖構造が望まれている。このため、極めて高いガラス転移温度を有するポリイミドに、2 次光非線形性を有する色素を含有させ、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 . ウ、 J . F . バレー、 S . エルマー、 B . S . ピンクレ、 J . T . ケネー、 G . F . リプスコム、及び R . ライテル (J . W . Wu , J . F . Valley , S . Ermer , E . S . Binkley , J . T . Kenney , G . F . Lipscomb , R . Lytel) ほか、アブライド フィジクス レターズ、第 5 8 巻、第 2 2 5 ～ 2 2 7 頁 (1 9 9 1) 〕。ただし、この場合、光通信、光情報処理に使用される近赤外領域で大きな光損失を有しているため、実際に、光部品に使用することはできなかった。

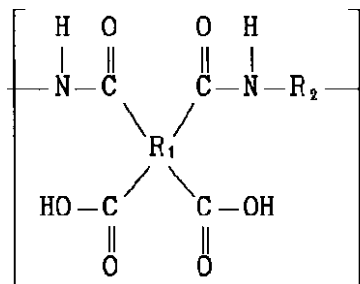
【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような現状にかんがみてなされたものであり、その目的は近赤外領域において光透過損失の極めて少ない 2 次光非線形材料、及びその製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明の第 1 の発明は 2 次光非線形材料に関する発明であって、下記一般式 (化 1) :

【化 1】

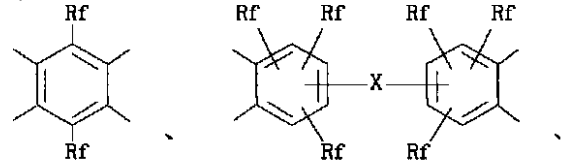


40

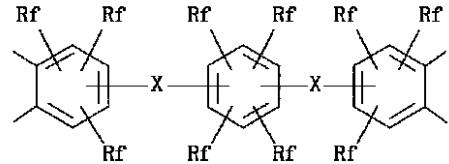
6

〔式中 R₁ は下記式 (化 2) :

【化 2】

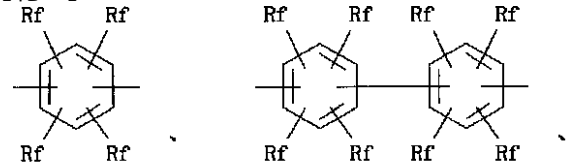


10

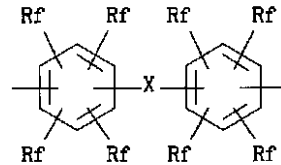


で表される基のうちのいずれかの基、R₂ は下記式 (化 3) :

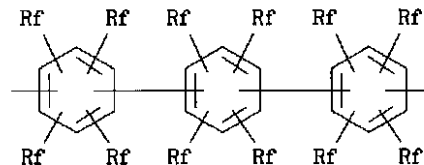
【化 3】



20

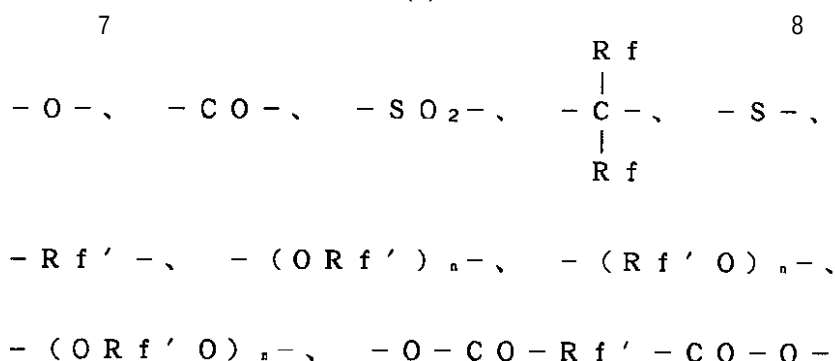


30



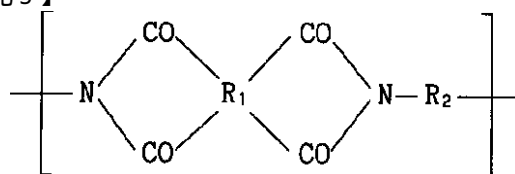
で表される基のうちのいずれかの基であり、ここで式中 R_f はフッ素、又はパーフルオロアルキル基、X は下記式 (化 4) :

【化 4】



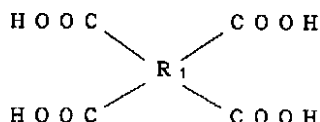
(ここで式中 Rf' はパーフルオロアルキレン基、n は 1 ~ 10 の数を示す) で表される基のうちのいずれかの基である) で表される繰返し単位を含有する全フッ素化ポリアミド酸、あるいは下記一般式 (化 5) :

【化 5】



〔式中 R₁ 及び R₂ は一般式 (化 1) 中の R₁ 及び R₂ と同義である〕で表される繰返し単位を含有する全フッ素化ポリイミド中に、2 次光非線形性構造単位を含有していることを特徴とする。本発明の第 2 の発明は、2 次光非線形材料の製造方法に関する発明であって、下記一般式 (化 7) :

【化 7】



〔式中 R₁ は一般式 (化 1) 中の R₁ と同義である〕で表されるテトラカルボン酸、又はその誘導体と、下記一般式 (化 8) :

【化 8】 H₂N - R₂ - NH₂

〔式中 R₂ は一般式 (化 1) 中の R₂ と同義である〕で表されるジアミンとを、2 次光非線形性構造単位の存在下で反応させることを特徴とする。また本発明の第 3 の発明は他の 2 次光非線形材料の製造方法に関する発明であって、前記第 1 の発明における全フッ素化ポリアミド酸、あるいは全フッ素化ポリイミド中に、2 次光非線形性構造単位を含有する材料を、該ポリアミド酸又はポリイミドのガラス転移温度以上の温度において、直流電場を印加することにより、該 2 次光非線形性構造単位の分極処理を行うことを特徴とする。更に、本発明の第 4 の発明は、更に他の 2 次光非線形材料の製造方法に関する発明であって、前記第 1 の発明における全フッ素化ポリアミド酸中に、2 次光非線形性構造単位を含有させ、これを分極処理しながら、同時にポリイミド化を行うこと

を特徴とする。

【0005】本発明は、高ガラス転移温度を有し、かつ光伝送媒体として優れた低損失性を有する全フッ素化ポリイミド材料に 2 次光非線形材料を含有した材料に関するものである。また、該材料を分極処理し、大きな 2 次光非線形定数を得る製造方法に関するものである。

【0006】本発明者は、種々の既存のポリイミド及びポリイミド光学材料について、その赤外域、近赤外域の吸収スペクトルを測定し、近赤外域での光損失を算出すると共に、その原因について鋭意検討した。その結果、近赤外域で大きな光損失を引起す原因の第 1 は、アルキル基やフェニル環等における C - H 結合の伸縮振動の高調波吸収、及び C - H 結合の伸縮振動の高調波と変角振動の結合音による吸収であることが明らかとなった。

【0007】本発明の全フッ素化ポリイミドはアルキル基、フェニル環等の炭素に結合するすべての 1 価元素をフッ素、又はパーフルオロアルキル基とし、繰返し単位内に C - H 結合を持たない構造とすることによって、近赤外域での最大の光損失原因である C - H 結合に基づく振動吸収を無くし、またイミド結合を主鎖構造に導入してポリイミドとすることによって、光電子集積回路を作製する上での十分な耐熱性 (260 以上) を持たせることができる。

【0008】本発明の全フッ素化ポリイミドを製造する時に使用するテトラカルボン酸又はその誘導体としては、分子内のアルキル基、フェニル環等の炭素に結合するすべての 1 価元素をフッ素、又はパーフルオロアルキル基としたものであればどのようなものでもよい。テトラカルボン酸並びにその誘導体としての酸無水物、酸塩化物、エステル化物等としては次のようなものが挙げられる。ここではテトラカルボン酸としての例を挙げると 1, 4 - ジフルオロピロメリット酸、1 - トリフルオロメチル - 4 - フルオロピロメリット酸、1, 4 - ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、1, 4 - ジ(ペンタフルオロエチル)ピロメリット酸、ヘキサフルオロ - 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸、ヘキサフルオロ - 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 - ジカルボキシトリフルオロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,

20

30

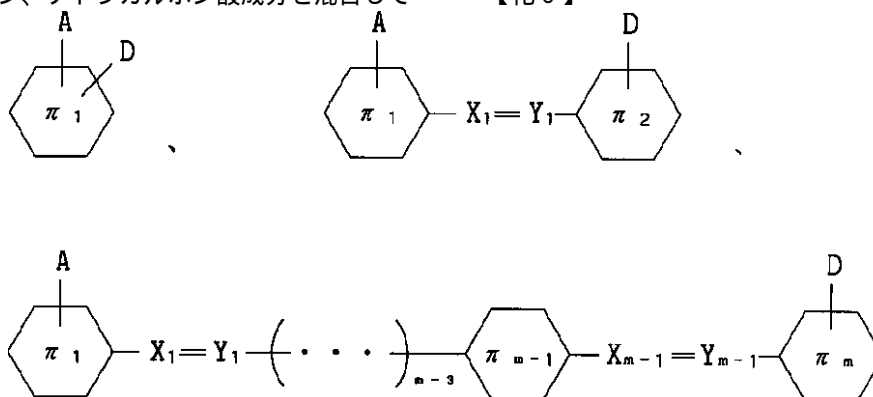
40

50

3 - ビス (3 , 4 - ジカルボキシトリフルオロフェニル) ヘキサフルオロプロパン、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、ヘキサフルオロ - 3 , 3 ' (又は 4 , 4 ') - オキシビスフタル酸等が挙げられる。この中でピロメリット酸二無水物のベンゼン環にフルオロアルキル基を導入した含フッ素酸二無水物である 1 , 4 - ジ (トリフルオロメチル) ピロメリット酸二無水物、1 , 4 - ジ (ペンタフルオロエチル) ピロメリット酸二無水物等の製造方法は特願昭 6 3 - 1 6 5 0 5 6 号明細書に記載されている。

【 0 0 0 9 】また本発明に用いることのできるジアミンの例としては、分子内のアミノ基を除くアルキル基、フェニル環等の炭素に結合するすべての 1 価元素をフッ素、又はパーフルオロアルキル基としたものであればどのようなものでもよく、3 , 4 , 5 , 6 - テトラフルオロ - 1 , 2 - フェニレンジアミン、2 , 4 , 5 , 6 - テトラフルオロ - 1 , 3 - フェニレンジアミン、2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロ - 1 , 4 - フェニレンジアミン、4 , 4 ' - ジアミノオクタフルオロビフェニル、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、ビス (2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロ - 4 - アミノフェニル) スルホン、ヘキサフルオロ - 2 , 2 ' - ビス (トリフルオロメチル) - 4 , 4 ' - ジアミノビフェニル等が挙げられる。

【 0 0 1 0 】本発明に使用する全フッ素化ポリイミド前駆体である全フッ素化ポリアミド酸の製造方法は、通常のポリアミド酸の製造条件と同じでよく、一般的には 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などの極性有機溶媒中で反応させる。本発明においてはジアミンまたテトラカルボン酸成分とも単一化合物で用いるばかりではなく、複数のジアミン、テトラカルボン酸成分を混合して *



〔式中、 $X_1 \sim X_{n-1}$ 及び $Y_1 \sim Y_{n-1}$ 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 π 電子共役系の環状化合物であり、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、結合している 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

* 用いる場合がある。その場合は、複数又は単一のジアミンのモル数の合計と複数又は単一のテトラカルボン酸成分のモル数の合計が等しいかほぼ等しくなるようにする。前述のポリアミド酸などの重合溶液において、その溶液の濃度は 5 ~ 4 0 重量 % (1 0 ~ 2 5 重量 % であることが好ましい)、また前記ポリマー溶液の回転粘度 (2 5) は、5 0 ~ 5 0 0 0 ポアズであることが好適である。

【 0 0 1 1 】本発明の低光損失率全フッ素化ポリイミドのフィルム製造法としては、通常のポリイミドの製造法が使用できる。例えばポリアミド酸溶液を、アルミ板上にスピンコートし、窒素雰囲気下で 7 0 から 2 0 0 まで段階的に加熱 (7 0 2 時間、1 6 0 1 時間、2 5 0 3 0 分、3 5 0 1 時間) し、イミド化する。その後、このアルミ板を 1 0 % 塩酸に浸し、アルミ板を溶解して全フッ素化ポリイミドフィルムを得ることができる。

【 0 0 1 2 】本発明は上記の全フッ素化ポリイミドにおいて 2 次光非線形材料を含有することを特徴とする 2 次光非線形材料に関するものである。ここで、含有する 2 次光非線形材料とは、2 次光非線形分子感受率 (β) が少なくとも $1 0^{-30}$ esu 以上である材料を言う。これらの分子構造は、通常、電子供与基と電子吸引基が π 共役構造を介して結合しており、代表的な高 β 材料は、1 9 8 7 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 . ツァイス (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。本発明では 2 次光非線形材料

【化 6】

の数を示す〕で表される材料が望ましい。

【 0 0 1 3 】本発明は更に、分極処理を行うことを特徴とする 2 次光非線形材料の製造方法に関するものである。ここで、分極処理は、2 次光非線形材料を含む全フッ素化ポリイミド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。

【0014】更にまた、本発明は全フッ素化ポリイミドの合成中間体であるポリアミド酸に例えば一般式(化6)で表される2次光非線形材料を含有させ、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を特徴とする2次光非線形材料の製造方法に関するものである。ここで、分極処理は、2次光非線形材料を含む全フッ素化ポリアミド酸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、ポリイミド化により起ることも、冷却により行うこともあるが、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。

【0015】構造式(化6)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、 $\pi_1 \sim \pi_n$ 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、ベンゾオキサジアゾール環、ナフタレン環、アントラセン環、イソキノリン環などの π 電子共役系の環状化合物で、互いに等しい構造でも、相異なる構造であってもよい。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。

【0016】

【実施例】以下、実施例により本発明の2次光非線形材料として用いる全フッ素化ポリアミド酸、全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。下記各例中、イミド化の確認は赤外吸収スペクトルにおけるカルボニル基の対称、及び非対称伸縮振動による特性吸収から行った。また、光透過性は紫外-可視吸収スペクトルを測定することで行った。2次の光非線形性は、全フッ素化ポリイミド薄膜からの第2高調波(SHG)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、偏光面のそろった半導体レーザー励起YAGレーザー(1.3 μm 及び1.55 μm)を用い、0.65 μm 及び0.775 μm のSHGを検出した。 $\chi^{(2)}$ は、入射基本波とSHGの偏光方向を電圧印加方向(上記の光非線形分子の配向方向)に一致させ、 $\chi^{(2)}_{111}$ として、次の数式(数1)により決定した。標準試料としては、 α -石英結晶($\chi q^{(2)}_{111} : 1.6 \times 10^{-9}$ esu)を用いた。

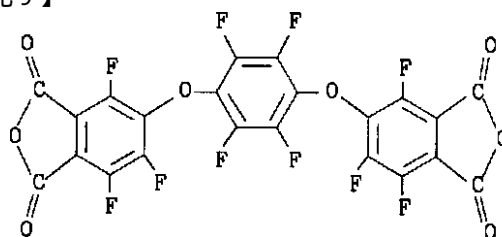
【数1】 $\chi^{(2)}_{111} = 2 / \pi \cdot \chi q^{(2)}_{111} \cdot (I / I_q)^{1/2} \cdot L_{cq} / L$

ここで、I及び I_q は、それぞれポリイミド試料及び α -石英のSHG強度、 L_{cq} 及びLは、それぞれ α -石英のコヒーレント長(20.6 μm)及び試料膜厚である。なお、Lは試料自体のコヒーレント長より薄いものを用いた。

【0017】実施例1

三角フラスコに以下の構造式(化9)を持つ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二無水物：

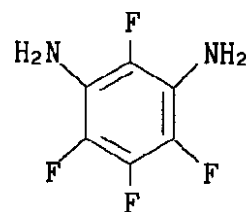
10 【化9】



11.644 g (20.0 mmol)と以下の構造式(化10)で示される2,4,5,6-テトラフルオロ-1,3-フェニレンジアミン：

20

【化10】



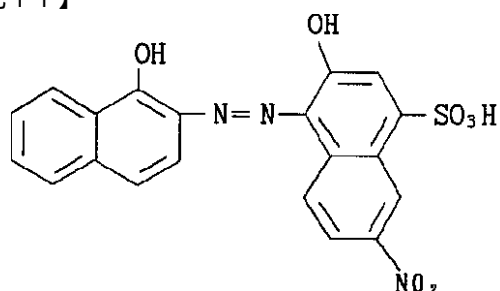
3.602 g (20.0 mmol)、及びN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)86 gを加えた。この溶液を窒素雰囲気中、室温で3日間かくはんし、ポリアミド酸のDMAc溶液を得た。このものをアルミ板上にスピンコーティングし、窒素雰囲気下で70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、350℃で1時間加熱イミド化を行った。この試料を10%塩酸水溶液に浸し、アルミ板を溶解してポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの赤外吸収スペクトルを測定するとイミド基に特有の吸収が、1790 cm^{-1} に現れ、イミド化が完全に進行したことを確認できた。このポリイミドフィルムの波長0.8~1.7 μm の範囲での光の吸収を測定したところ、図1に示すとおり、水の吸収以外に光の吸収はなかった。以下に示す比較例1で作製した従来のポリイミドフィルムに比べて小さかった。すなわち図1は、実線は実施例1の全フッ素化ポリイミド、破線は比較例1のポリイミドにおける、それぞれ光の吸光度の波長依存性を示すグラフである。図1の縦軸は吸光度、横軸は波長(μm)を表す。

40

【0018】上記のポリアミド酸DMAc溶液中に、下記の構造式(化11)で表されるエリオクロムブラックT〔Eriochrome Black T(アルドリッチ ケミカル社<Aldrich Chem. Co>)〕：

50

【化 1 1】

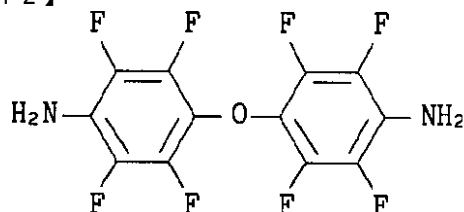


を溶かし 2.0 wt% 溶液とし、スピンコートによりアルミ板上に薄膜を形成した。これを、160 1 時間、250 30 分、350 1 時間加熱しながら、コロナ放電を行い、イミド化を行った。放電電流は 10 μ A に保ち、コロナ放電を行いながら冷却した。得られたフィルムの 2 次光非線形定数は波長 1.3 μ m で 0.9×10^{-7} esu であり、この値は 120 下で 1 年以上、常温下で 3 年以上変化がなかった。

【0019】実施例 2

三角フラスコに 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二無水物 1.644 g (2.0 mmol) と以下の構造式 (化 12) で示されるビス (2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 4 - アミノフェニル) エーテル:

【化 1 2】



6.883 g (2.0 mmol)、及び DMAc 10.5 g を加え、以下実施例 1 と同様の方法でポリイミドフィルムを得た。このフィルムの吸収スペクトルを測定したところ、波長 0.8 ~ 1.7 μ m の範囲で水の吸収以外に吸収ピークは見られなかった。

【0020】上記の反応中間体のポリアミド酸 DMAc 溶液中に p - ニトロアニリンを溶かし 2.0 wt% 溶液とし、スピンコートによりアルミ板上に薄膜を形成した。薄膜上に金属電極を装着し、該電極とアルミ板との間に 1 MV/cm の電界を印加しながら、160 1 時間、250 30 分、350 1 時間加熱して、イミド化を行った。更に、電界を印加しながら試料を冷却した。得られたフィルムの 2 次光非線形定数は波長 1.55 μ m で 0.8×10^{-7} esu であり、この値は 120 下で 1 年以上、常温下で 3 年以上変化がなかった。

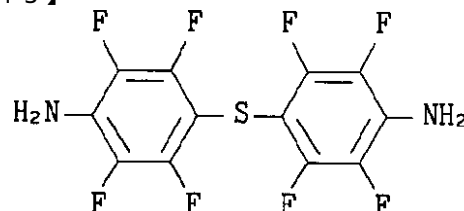
【0021】実施例 3

三角フラスコに 1, 4 - ビス (3, 4 - ジカルボキシト

14

リフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼン二無水物 1.644 g (2.0 mmol) と以下の構造式 (化 13) で示されるビス (2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 4 - アミノフェニル) スルフィド:

【化 1 3】



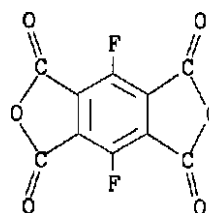
7.205 g (2.0 mmol)、及び DMAc 10.7 g を加え、以下実施例 1 と同様の方法でポリイミドフィルムを得た。このフィルムの吸収スペクトルを測定したところ、波長 0.8 ~ 1.7 μ m の範囲で水の吸収以外に吸収ピークは見られなかった。

【0022】上記の反応中間体のポリアミド酸 DMAc 溶液中にジメチルアミノニトロスチルベンを溶かし 2.0 wt% 溶液とし、スピンコートによりアルミ板上に薄膜を形成した。これを、160 1 時間、250 30 分、350 1 時間加熱しながら、コロナ放電を行い、イミド化を行った。放電電流は 10 μ A に保ち、コロナ放電を行いながら冷却した。得られたフィルムの 2 次光非線形定数は波長 1.55 μ m で 1.0×10^{-7} esu であり、この値は 120 下で 1 年以上、常温下で 3 年以上変化がなかった。

【0023】実施例 4

三角フラスコに以下の構造式 (化 14) を持つ 1, 4 - ジフルオロピロメリット酸二無水物:

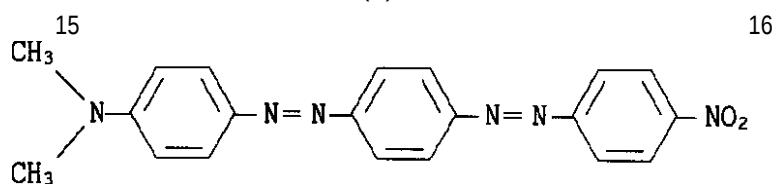
【化 1 4】



5.082 g (2.0 mmol) と 2, 4, 5, 6 - テトラフルオロ - 1, 3 - フェニレンジアミン 3.602 g (2.0 mmol)、及び DMAc 4.9 g を加え、以下実施例 1 と同様の方法でポリイミドフィルムを得た。このフィルムの吸収スペクトルを測定したところ、波長 0.8 ~ 1.7 μ m の範囲で水の吸収以外に吸収ピークは見られなかった。

【0024】上記の反応中間体のポリアミド酸 DMAc 溶液中に、下記の構造式 (化 15)

【化 1 5】

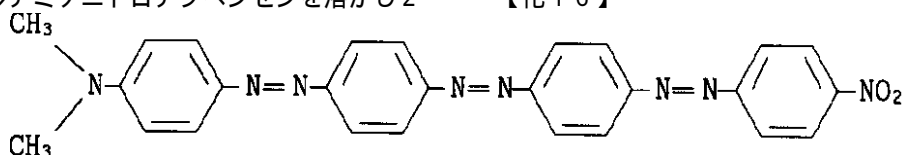


で表される化合物を溶かし 20 wt% 溶液とし、スピンコートによりアルミ板上に薄膜を形成した。薄膜上に金属電極を装着し、該電極とアルミ板との間に 1 MV/cm の電界を印加しながら、160 1 時間、250 30 分、350 1 時間加熱して、イミド化を行った。更に、電界を印加しながら試料を冷却した。得られたフィルムの 2 次光非線形定数は波長 1.3 μm で 1.8×10^{-7} esu であり、この値は 120 下で 1 年以上、常温下で 3 年以上変化がなかった。

【0025】実施例 5

三角フラスコに 1, 4 - ジフルオロピロメリット酸二無水物 5.082 g (20.0 mmol) とビス (2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 4 - アミノフェニル) エーテル 6.883 g (20.0 mmol)、及び DMAc 68 g を加え、以下実施例 1 と同様の方法でポリイミドフィルムを得た。このフィルムの吸収スペクトルを測定したところ、波長 0.8 ~ 1.7 μm の範囲で水の吸収以外に吸収ピークは見られなかった。

【0026】上記の反応中間体のポリアミド酸 DMAc 溶液中にジメチルアミノニトロアゾベンゼンを溶かし 2 *



で表される化合物を溶かし 20 wt% 溶液とし、スピンコートによりアルミ板上に薄膜を形成した。薄膜上に金属電極を装着し、該電極とアルミ板との間に 1 MV/cm の電界を印加しながら、160 1 時間、250 30 分、350 1 時間加熱して、イミド化を行った。更に、電界を印加しながら試料を冷却した。得られたフィルムの 2 次光非線形定数は 1.55 μm で 1.8×10^{-7} esu であり、この値は 120 下で 1 年以上、常温下で 3 年以上変化がなかった。

【0029】実施例 7

三角フラスコに 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二無水物 11.644 g (20.0 mmol) とビス (2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 4 - アミノフェニル) エーテル 6.883 g (20.0 mmol)、及び DMAc 105 g を加えた。この溶液にエリクロム ブラック T を溶かし、20 wt% 溶液とした。以下実施例 1 と同様の方法でポリイミドフィルムを得た。このフィルムの吸収スペクトルを測定したところ、波長 0.8 ~ 1.7 μm の範囲で水の吸収以外に吸収ピークは見られなかった。

* 0 wt% 溶液とし、スピンコートによりアルミ板上に薄膜を形成した。これを、160 1 時間、250 30 分、350 1 時間加熱しながら、コロナ放電を行い、イミド化を行った。放電電流は 10 μA に保ち、コロナ放電を行いながら冷却した。得られたフィルムの 2 次光非線形定数は波長 1.55 μm で 1.2×10^{-7} esu であり、この値は 120 下で 1 年以上、常温下で 3 年以上変化がなかった。

【0027】実施例 6

三角フラスコに 1, 4 - ジフルオロピロメリット酸二無水物 5.082 g (20.0 mmol) とビス (2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 4 - アミノフェニル) スルフィド 7.205 g (20.0 mmol)、及び DMAc 70 g を加え、以下実施例 1 と同様の方法でポリイミドフィルムを得た。このフィルムの吸収スペクトルを測定したところ、波長 0.8 ~ 1.7 μm の範囲で水の吸収以外に吸収ピークは見られなかった。

【0028】上記の反応中間体のポリアミド酸 DMAc 溶液中に、下記構造式 (化 16)

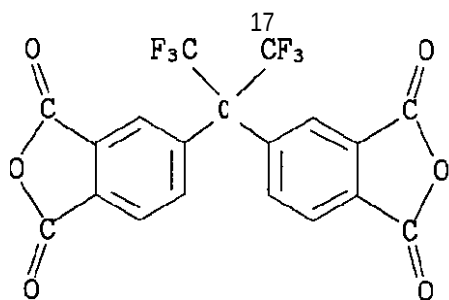
【化 16】

【0030】上記の反応中間体のポリアミド酸 DMAc 溶液を用い、スピンコートによりアルミ板上に薄膜を形成した。薄膜上に金属電極を装着し、該電極とアルミ板との間に 1 MV/cm の電界を印加しながら、160 1 時間、250 30 分、350 1 時間加熱して、イミド化を行った。更に、電界を印加しながら試料を冷却した。得られたフィルムの 2 次光非線形定数は波長 1.55 μm で 1.2×10^{-7} esu であり、この値は 130 下で 1 年以上、常温下で 3 年以上変化がなかった。

40 【0031】比較例 1

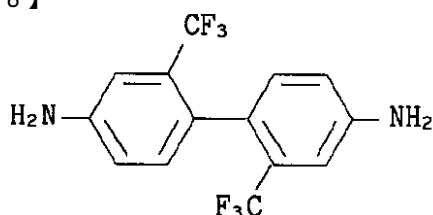
三角フラスコに、以下の構造式 (化 17) を持つ 2, 2 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物:

【化 17】



8.885 g (20.0 mmol) と以下の構造式 (化 18) で示される 2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル: 10

【化 18】



6.405 g (20.0 mmol) 及び DMAc 87 g を加え、実施例 1 と同様の方法でポリアミド酸の DMAc 溶液を得た。このものを用い、以下実施例 1 と同様の方法でポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの波長 0.8 ~ 1.7 μm の範囲での光の吸収を測定したところ、図 1 の破線で示すとおり、1.1 μm 付近に C-H 結合の伸縮振動の 3 倍音による吸収が、また 1.1 μm 付近に *

* 4 μm 付近には C-H 結合の伸縮振動の高調波と変角振動の結合音による吸収が、また 1.65 μm 付近では C-H 結合の伸縮振動の 2 倍音による吸収が現れた。

【0032】上記のポリアミド酸溶液中に、エリクロムブラック T を溶かして 20 wt% 溶液とし、スピンコートによりアルミ板上に薄膜を形成した。これを、160 1 時間、250 30 分、350 1 時間加熱しながら、コロナ放電を行い、イミド化を行った。放電電流は 10 μA に保ち、コロナ放電を行いながら冷却した。得られたフィルムの 2 次光非線形定数は波長 1.3 μm で 0.9×10^{-8} esu、波長 1.55 μm では 0.2×10^{-8} esu であり、実施例に比べて 1 桁以上も小さい光非線形であった。これは入射レーザー光がポリイミドに吸収され、効率が低下したものと推定される。

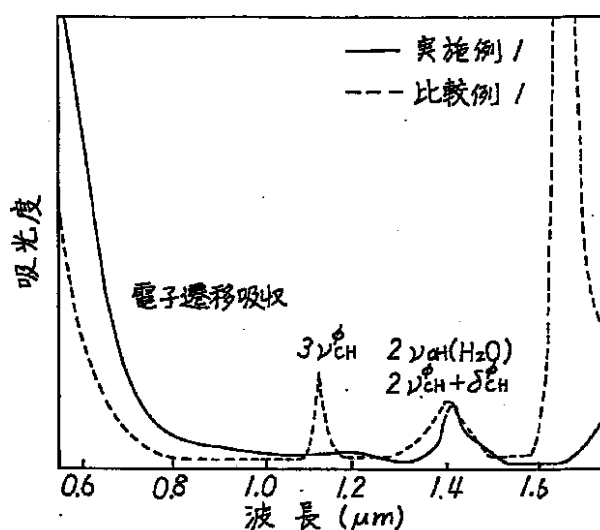
【0033】

【発明の効果】これらの結果から、本発明の 2 次光非線形材料として用いる全フッ素化ポリイミドは従来のものと比較して、近赤外領域での光透過損失率が極めて小さく、近赤外光を光源とする 2 次光非線形材料として優れていることが明らかとなった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実線は実施例 1 の全フッ素化ポリイミド、破線は比較例 1 のポリイミドにおける、それぞれ光の吸光度の波長依存性を示すグラフである。

【図 1】



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一丁目 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一丁目 1 番 6 号 日
本電信電話株式会社内