

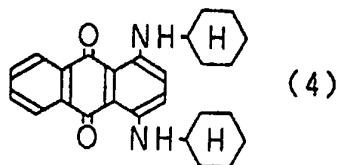
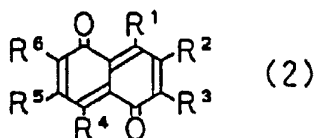
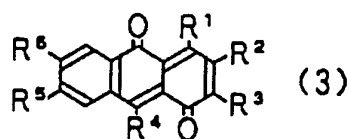
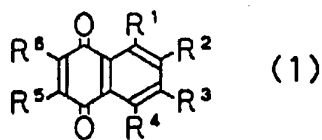


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 G02F 1/35, 1/504	A1	(11) 国際公開番号 WO 94/18601 (43) 国際公開日 1994年8月18日(18.08.94)
(21) 国際出願番号 PCT/JP94/00177 (22) 国際出願日 1994年2月4日(04. 02. 94) (30) 優先権データ 特願平5/19012 1993年2月5日(05. 02. 93) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 溝口 晃 (MIZOGUCHI, Akira) [JP/JP] 服部康弘 (HATTORI, Yasuhiro) [JP/JP] 久畑 満 (KUBATA, Michiru) [JP/JP] 〒554 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 亀井弘勝, 外 (KAMEI, Hirokatsu et al.) 〒542 大阪府大阪市中央区西心斎橋2丁目2番3号 第3松豊ビル4F あい特許事務所内 Osaka, (JP) (81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).		添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title: THIRD-ORDER NONLINEAR OPTICAL MATERIAL

(54) 発明の名称 3次の非線形光学材料

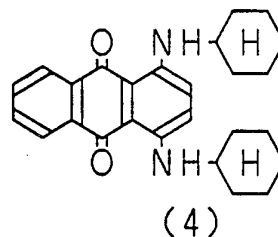
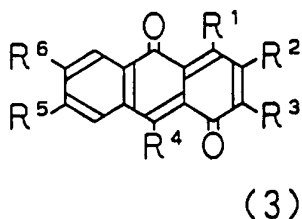
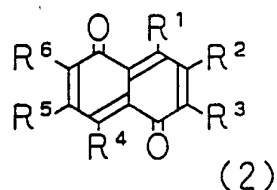
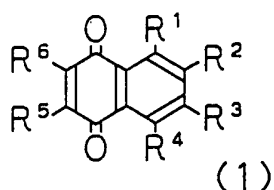


(57) Abstract

A third-order nonlinear optical material comprising any of the quinone derivatives represented by general formulae (1) through (3) and formula (4): wherein R¹, R², R³, R⁴, R⁵ and R⁶ are each as defined in the specification. The material has a large third-order nonlinear susceptibility and a quick response at the same time.

(57) 要約

本発明は、一般式(1)～(3)、または式(4)：



〔式(1)～(3)中 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 および R^6 は、明細書に記載のとおり。〕のいずれかで表されるキノン誘導体からなる、3次の非線形光学材料である。

かかる3次の非線形光学材料は、大きな3次の非線形感受率と高速応答性とを両立することができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	CZ	チェッコ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド
AT	オーストリア	DE	ドイツ	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	ES	スペイン	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナ・ファソ	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BR	ブラジル	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TD	チャード
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トーゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TT	トリニダードトバゴ
CI	コート・ジボアール	IT	イタリア	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	JP	日本	NE	ニジェール	US	米国
CN	中国	KE	ケニア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CS	チェコスロヴァキア	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	VN	ベトナム

明 細 書

3 次の非線形光学材料

〈技術分野〉

本発明は、非線形光学効果を利用した各種素子の製造に使用される新規な有機
5 非線形光学材料に関し、より詳しくは、3 次の非線形光学効果を利用した超高速
光情報処理や光通信分野に利用される各種素子に好適に用いられる3 次の非線形
光学材料に関するものである。

〈背景技術〉

非線形光学効果とは、下記式(i) に示すように、結晶内部にかかる電場によっ
10 て誘起される分極Pが、2 次以上の項を有することによって生じる非線形性に伴
って発現する光学的効果である。

$$P = X^{(1)} E + X^{(2)} E \cdot E + X^{(3)} E \cdot E \cdot E + \dots X^{(n)} E^n \quad (i)$$

〔但し、 $X^{(n)}$ はn 次の非線形感受率、Eは電場ベクトルを表す。〕

そして、非線形光学材料が示す2 次の非線形光学現象としては、第2 高調波発
15 生、光整流、光混合、パラメトリック増幅およびポッケルス効果があり、3 次の
非線形光学現象としては、第3 高調波発生、光双安定性、カー効果等がある。

このうち3 次の非線形光学現象としての光双安定性を利用すると、高速光ス
20 ャッチや光双安定素子等の将来的な光情報処理システムにおける、キーデバイスと
なりうる素子が得られるため、近年、非線形光学材料の研究開発が盛んに行われ
ている。

光双安定性を示す非線形光学材料としては、多重量子井戸構造を有する半導体
や、CuCl、CdS等の半導体の超微粒子を分散させたガラス、 π 電子共役系を有す
る有機化合物等が知られている〔たとえば固体物理〈非線形光学特集号〉，24，
(11)，1989等参照〕。

25 これら非線形光学材料の中で、多重量子井戸構造を有する半導体や、半導体の
超微粒子を分散させたガラスは、光吸収に起因する非線形光学効果を利用してい
るため、応答速度が $10^{-8} \sim 10^{-11}$ 秒と遅く、超高速情報処理用の素子には利
用できない。

一方、 π 電子共役系を有する有機化合物は、光吸収や分子の再配列による非線

形光学効果を利用したものではなく、純粹な電子分極によるものであるため、応答速度が $10^{-12} \sim 10^{-14}$ 秒と速く、超高速光情報処理用の素子に有望な材料である。

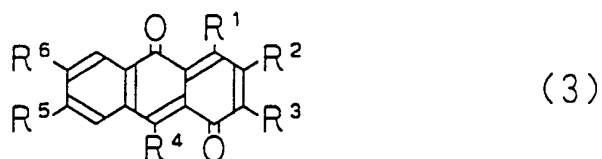
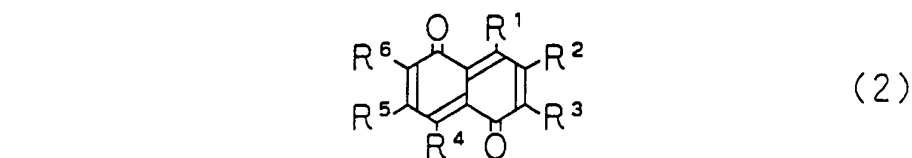
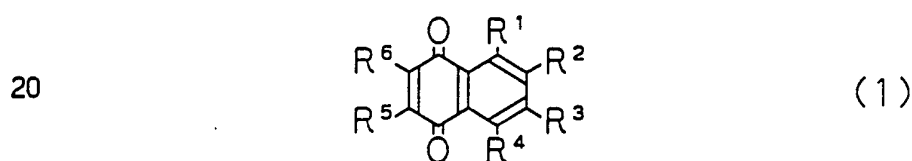
このような3次の非線形光学効果を有する有機化合物としては、ポリジアセチレン、ポリアセチレン、ポリベンゾチアゾール等の高分子材料、アゾ色素等の分子内電荷移動構造を有する低分子化合物、あるいは金属フタロシアニン等の遷移金属錯体等が知られている。

ところが、現在報告されているこれら π 電子共役系を有する有機化合物の、3次の非線形感受率 $X^{(3)}$ は $10^{-9} \sim 10^{-11}$ esu と小さいため、形成した素子を動作させるには強い入力光強度が必要となる。このため、出力数 10 mW 程度の半導体レーザを光源として利用することができず、実用性に欠けるという問題がある。また有機化合物における3次の非線形感受率 $X^{(3)}$ を大きくする分子設計指針についても明確でないのが現状である。

本発明の目的は、大きな3次の非線形感受率と高速応答性とを両立しうる3次の非線形光学材料を提供することにある。

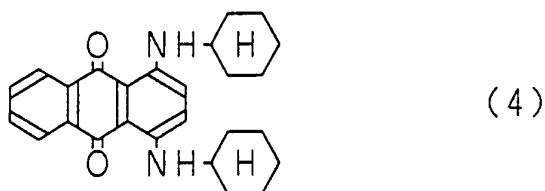
〈発明の開示〉

本発明の3次の非線形光学材料は、下記一般式(1)～(3)：



〔式(1)～(3)中 R^1 は電子供与性基を示し、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、同一または異なって、水素原子、または上記電子供与性基を含む有機性置換基を示す。〕、または式(4)：

5



10 のいずれかで表されるキノン誘導体からなることを特徴とする。

本発明者らは、本質的に高速応答性を備えた、前記 π 電子共役系を有する有機化合物について、その3次の非線形感受率を向上すべく検討を行った。

15 一般に有機化合物は、分子同士が弱いファンデルワールス力によって結合した分子性結晶を形成するため、3次の非線形光学効果の大きな材料を開発するには、各分子レベルの分子分極 μ を表す下記式(ii)中の、3次の分子超分極率 γ の大きい分子を見出す必要がある。

$$\mu = \alpha E + \beta E \cdot E + \gamma E \cdot E \cdot E + \dots \quad (\text{ii})$$

〔但し、 α は分極率、 β 、 $\gamma \dots$ はそれぞれ2次、3次…の分子超分極率、 E は電場ベクトルを表す。〕

20 3次の分子超分極率 γ を大きくするには、共役 π 電子骨格に、電子供与性基と電子吸引性基を置換した、分子内電荷移動構造を構成すればよい。分子内電荷移動構造を持つ化合物は、電荷移動構造を持たない化合物に比べて大きな3次の分子超分極率 γ を有することが知られている〔J.L. Oudar et al., J.Chem.Phys., 66, 2664(1977); ibid. 67, 1626(1978)〕。

25 前記一般式(1)～(3)および式(4)で表されるキノン誘導体は、いずれも、 π 電子共役系を有するため、本質的に高速応答性を備えているとともに、電子吸引性基としてのカルボニル基を有するナフトキノン骨格またはアントラキノン骨格の所定の位置に電子供与性基を置換した、いわゆる分子内電荷移動構造を有するため、大きな3次の分子超分極率 γ を有している。

したがって、上記各キノン誘導体からなる本発明の3次の非線形光学材料は、上記ナフトキノン骨格またはアントラキノン骨格の各置換位置に置換させる置換基を種々選択することにより、大きな3次の非線形感受率と高速応答性とを両立できる。

- 5 なお、本発明の3次の非線形光学材料においては、前記一般式(1)～(3)で表されるキノン誘導体における各置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 のうちの少なくとも1つを、分子内または分子間でカルボニル基の酸素と水素結合を形成しうる基にするのが好ましい。

- 10 かかる構成によれば、結晶中において各分子が協奏的に配列され、その結果、ネットワーク構造が形成されて分子内の電荷移動軸が揃うため、より大きな非線形光学特性が得られる。

さらにまた本発明の3次の非線形光学材料においては、前記一般式(2)で表されるナフトキノン誘導体における各置換基のうち、 R^1 と R^4 、 R^2 と R^5 、 R^3 と R^6 をそれぞれ同一の基とするのが好ましい。

- 15 かかる構成によれば、分子構造の対称性が高いナフトキノン誘導体は、遷移を許容する励起準位が少なくなるものの、個々の遷移モーメントが大きくなり、やはり大きな非線形光学特性が得られる。

〈図面の簡単な説明〉

- 20 第1図は、本発明の3次の非線形光学材料のうち、実施例1のBAHNQの分子構造を模式的に示す図、第2図は、上記BAHNQの分子内および分子間に形成される水素結合構造を模式的に示す図である。

〈発明を実施するための最良の形態〉

以下に本発明を説明する。

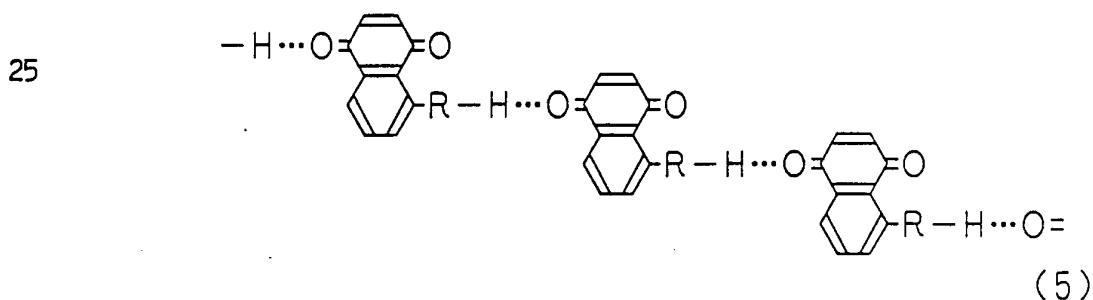
- 25 本発明の3次の非線形光学材料のうち、前記一般式(1)～(3)で表されるキノン誘導体の各置換基中、 R^1 に相当する電子供与性基としては、たとえばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル等のアルキル基；ヒドロキシル基；メチロール、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル等のヒドロキシア

- ルキル基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ウンデシルオキシ、ドデシルオキシ、トリデシルオキシ、テトラデシルオキシ、ペンタデシルオキシ等のアルコキシル基；メルカプト基；メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、ブチルチオ、ヘキシルチオ、オクチルチオ等のアルキルチオ基；ベンジルチオ、フェニルチオ、p-フェニルチオ等の置換基を有していてもよいアラルキルチオ基またはアリールチオ基；アミノ、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、ブチルアミノ、ヘキシルアミノ、ジメチルアミノ、メチルエチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ等のアルキル基を有していてもよいアミノ基；ベンジルアミノ、ベンズヒドリルアミノ、トリチルアミノ等のアラルキルアミノ基；フェニルアミノ等のアリールアミノ基；フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子が置換したフェニル基およびこれらの誘導体等があげられる。
- また R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 としては、上記電子供与性基および水素原子があげられる他、たとえばホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、ペンタノイル、ヘキサノイル、オクタノイル、ベンゾイル等のアシル基；カルバモイル、メチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、エチルカルバモイル、プロピルカルバモイル、ヘキシルカルバモイル、ラウリルカルバモイル、ベンジルカルバモイル、フェニルカルバモイル等の置換基を有していてもよいカルバモイル基；カルボキシ基；アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル等）、置換基を有していてもよいアリールオキシカルボニル基（フェノキシカルボニル、p-ニトロフェニルオキシカルボニル等）、アラルキルオキシカルボニル基（ベンジルオキシカルボニル、ベンズヒドリルオキシカルボニル等）などのエステル化されたカルボキシ基；メタンスルホンル、エタンスルホンル、プロパンスルホンル、ブタンスルホンル、トリフルオロメタンスルホンル、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホンル等のハロゲン原子を有していてもよいアルカンスルホンル基；ホルムアミド、アセトアミド、プロピオンアミ

ド、ブチリルアミノ、ヘキサノイルアミノ、ベンゾイルアミノ等のアシルアミノ基；シアノ基；ニトロ基；ニトロソ基；スルホ基；アルコキシスルホニル基（メトキシスルホニル、エトキシスルホニル、プロポキシスルホニル、ブトキシスルホニル、ペンチルオキシスルホニル、ヘキシルオキシスルホニル、オクチルオキシスルホニル等）、置換基を有していてもよいフェノキシスルホニル基（フェノキシスルホニル、p-シアノフェノキシスルホニル等）などのエステル化されたスルホ基；スルファモイル、メチルスルファモイル、エチルスルファモイル、フェニルスルファモイル、ベンジルスルファモイルなどの置換基を有していてもよいスルファモイル基；チオカルボキシ基；テトラメチルアンモニオ、エチルトリメチルアンモニオ等の第4級アンモニウム基；スルフィノ基；フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子等の有機性置換基があげられる。

また前記のように、一般式(1)～(3)で表されるキノン誘導体は、式中の置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 のうちの少なくとも1つが、分子内または分子間でカルボニル基の酸素と水素結合を形成しうる基であるのが好ましい。

たとえば一般式(1)で表されるナフトキノン誘導体のうち、置換基 $R^2 \sim R^6$ がいずれも水素原子で、かつ置換基 R^1 が、カルボニル基の酸素と水素結合しうる基- $R-H$ である化合物を例にとると、下記式(5)に示すように、結晶中において、上記基- $R-H$ の水素原子が、分子間でカルボニル基の酸素と水素結合（式(5)において…で示す）を形成するため、各分子が協奏的に配列される。その結果、ネットワーク構造が形成されて分子内の電荷移動軸が揃うため、より大きな非線形光学特性が得られる。



分子内または分子間でカルボニル基の酸素と水素結合を形成しうる基としては、たとえば前記例示の基の中のヒドロキシル基；メチロール、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル等のヒドロキシアルキル基；チオール、メタンチオール、エタンチオール、プロパンチオール等のアルキルチオール基；アミノ、

5 メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、ブチルアミノ、ヘキシルアミノ、ジメチルアミノ、メチルエチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ等のアルキル基を有していてもよいアミノ基；ベンジルアミノ、ベンズヒドリルアミノ、トリチルアミノ等のアラルキルアミノ基；フェニルアミノ等のアリールアミノ基等があげられる。

10 なお本発明の3次の非線形光学材料における3次の非線形感受率 $X^{(3)}$ は、前記のように、電子供与性基と電子吸引性基とから構成される分子内電荷移動構造に起因するため、一般式(1)～(3)中の置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はいずれも、あまり大きな基であるのは望ましくなく、上記例示の基の中でも相対的に小さい基であるほど、大きな3次の非線形感受率 $X^{(3)}$ を得る上

15 で有利である。また同様の理由により、上記置換基 R^1 に相当する電子供与性基、および置換基 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 のうちの電子供与性基の電子供与性は、強いほど好ましい。

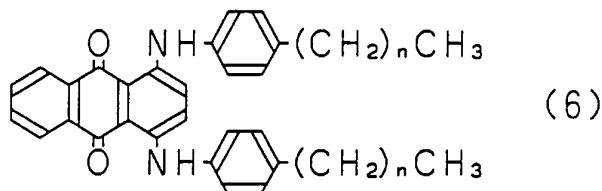
また、前記一般式(2)で表されるナフトキノ誘導体は、前記のように式中の R^1 と R^4 、 R^2 と R^5 、 R^3 と R^6 がそれぞれ同一の基であることが望ましく、

20 R^1 および R^4 は前記例示の電子供与性基の中から選択され、 R^2 と R^5 、 R^3 と R^6 はそれぞれ、水素原子、電子供与性基または上記例示の有機性置換基の中から選択される。

また、本発明の3次の非線形光学材料のうち、式(4)で表されるアントラキノ誘導体は、先の一般式(I)で表されるものに比べて第2高調波発生が全く見られず、かつ第3高調波発生

25 の効率が高いために、前記一般式(1)～(3)で表されるキノ誘導体と同様にすぐれた材料である。

なお特開平2-63025号公報には、式(4)のアントラキノ誘導体に類似した、一般式(6)：



〔式中 n は 0 または正の整数。〕で表されるアントラキノン系材料の報告があるが、この材料は、第 3 高調波とともに第 2 高調波も発生するため、素子とした際に動作の信頼性に問題がある。すなわち上記材料における第 3 高調波の発生効率

10 は、第 2 高調波が混在することにより不安定となるため、たとえば波長変換素子として用いる場合に好ましくない。よって上記一般式(6)で表されるアントラキノン系材料は、3 次の非線形光学材料として使用できない。

上記の各キノン誘導体からなる本発明の 3 次の非線形光学材料は、高分子、クラスレート化合物（包接化合物）、固溶体、液晶等の宿主格子中に包有した状態

15 、支持体上に沈積した薄層の状態（ラングミュアープロジェクトの単分子層）、単結晶、粉末、蒸着膜、溶液等の種々の形態で利用できる。

本発明の 3 次の非線形光学材料は高い 3 次の非線形光学効果を示すため、たとえば位相変調素子、位相共役光学素子、振幅変調素子、周波数変調素子、パルス変調素子、偏面波変調素子等の光変調素子や、光記憶素子、光パルス波形制御素子、光リミッタ、微分増幅素子、光トランジスタ、A/D 変換素子、光論理素子

20 、光マルチバイブレータ、光フリップフロップ回路等の光双安定素子、あるいは第 3 高調波発生素子等に好適に利用できる。

本発明の非線形光学材料から、上記各種の素子を製造するには、通常、当該非線形光学材料そのものを素子として用いればよい。また導波路型の素子を形成す

25 れば、当該導波路内に光を閉じ込めることができるため、光パワー密度が大きくなり、しかも相互作用長を長くすることができるので、素子の作動パワーを低くすることができる。

光導波路を形成するには、たとえば本発明の 3 次の非線形光学材料を、等方性媒質からなる光導波路基板上もしくは基板間で薄膜化する必要がある。非線形光

学材料の薄膜は、結晶またはアモルファス状のいずれかに形成されるが、本発明の非線形光学材料の有する非線形性を最大限に発揮させるには、結晶化するのが好ましい。

5 非線形光学材料の結晶を、上記光導波路基板上もしくは基板間で成長させて薄膜化する方法としては、非線形光学材料を加熱溶融した後、ゆっくりと冷却して結晶を析出させる方法、非線形光学材料を適当な有機溶媒に溶解した溶液から、溶媒蒸発に伴って結晶を析出させる方法、基板上に、真空蒸着法、高周波スパッタリング法等によって結晶を析出させる方法等が採用される。

10 さらに場合によっては、基板の表面を配向処理剤で処理した後、上記の各法で非線形光学材料の結晶を成長させてもよい。配向処理剤としては、無機塩および有機塩（たとえば臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム等）、適当な高分子（たとえばポリアミド等）からなる薄膜、金属錯体、金属薄膜（たとえば斜め蒸着した金属薄膜等）などが例示される。

15 また上記配向処理に代えて、表面にグレーティングを形成した基板を用いることもできる。グレーティングは、フォトリソグラフィにより形成したマスクを用いて、気相もしくは液相エッチングにより形成される他、ラビング法によって形成したり、あるいはラングミュアプロジェクト法によって基板上に薄膜層を形成する方法によって形成したりすることができる。

20 なお本発明の3次の非線形光学材料を光導波路に使用した非線形光学素子は、上記例に限定されるものではなく、たとえば光変調素子としては、振幅変調することができる縦型動作の光導波路型光変調素子でもよく、また結晶などの非線形媒質自体に直接電圧を印加する形態とすることもできる。なお光変調素子においては、非線形媒質の対称性、結晶軸の方向等により、位相変調を効率よく行うための電界印加方向が異なるので、これらのデータに基づいて、電極の構成を適宜
25 変更するのがよい。

〈産業上の利用可能性〉

以上のように、本発明にかかる3次の非線形光学材料は、大きな3次の非線形感受率と高速応答性とを両立しうるものであるため、3次の非線形光学効果を利用した各種の非線形光学素子に好適に使用することができる。

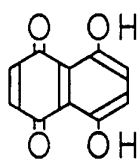
〈実施例〉

以下に、実施例に基づいて本発明を説明する。

実施例 1

1, 5-ジニトロナフタレン 20 g を 400 g の 100% 硫酸に加えた後、攪拌下、液温を 30~45℃ に維持しつつ、10 g の硫黄を 100 g の発煙硫酸に溶解したものを徐々に滴下した。その後 2 時間、液温を上記範囲に維持しつつ攪拌を続けた後、反応液を 1 リットルの氷水に加えた。そして析出した固体をろ別、除去した後のろ液を、ロータリーエバポレータを用いて容積が 100 ml になるまで濃縮し、放冷して、固体状の反応生成物を析出させた。得られた反応生成物について核磁気共鳴 (NMR) 法、赤外分光分析 (IR) 法、元素分析法および質量分析法により化合物の同定を行ったところ、下記式 (a) で表されるナフタザリンであることが確認された。

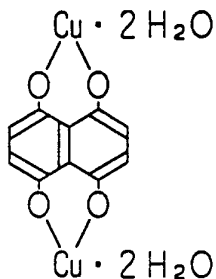
15



(a)

得られたナフタザリン 10 g を 100 ml のエタノールに溶解し、攪拌下、酢酸銅 30 g を加えた。そして冷却下で 1 昼夜放置して、固体状の反応生成物を析出させた。得られた反応生成物について、上記各法により化合物の同定を行ったところ、下記式 (b) で表されるナフタザリン-銅錯体であることが確認された。

25

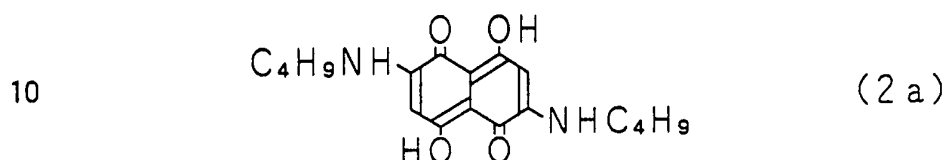


(b)

つぎに、上記ナフタザリン-銅錯体 10 g を 30 ml の n-ブタノールに溶解し

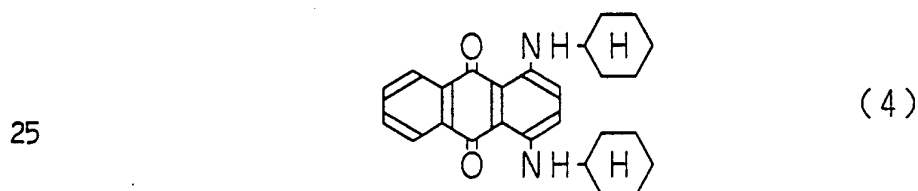
- 11 -

、氷冷下、80mlのn-ブチルアミンを徐々に滴下した後、液温を50℃に上げて、攪拌下、一昼夜反応させた。反応終了後、溶媒を留去して得た固体を、クロロホルムを展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラムにより分離、精製し、さらにアセトニトリルから再結晶させて、金属様の光沢を持つ結晶を得た。前記各法による分析の結果この結晶は、下記式(2a)で表される2,6-ジ-n-ブチルアミノ-4,8-ジヒドロキシ-1,5-ナフトキノン（以下「BAHNQ」という）であることが確認された。



実施例 2

15 キニザリン10gを30mlのn-ブタノールに溶解し、室温下、100mlのシクロヘキシルアミンを徐々に滴下した後、液温を50℃に上げて、攪拌下、一昼夜反応させた。反応終了後、溶媒を留去して得た固体を、クロロホルムを展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラムにより分離、精製し、さらにアセトニトリルから再結晶させて、結晶を得た。前記NMR法、IR法、元素分析法および質量分析法の各法による分析の結果この結晶は、下記式(4)で表される1,4-ジシクロヘキシルアミノ-9,10-アントラキノン（以下「CHAAQ」という）であることが確認された。

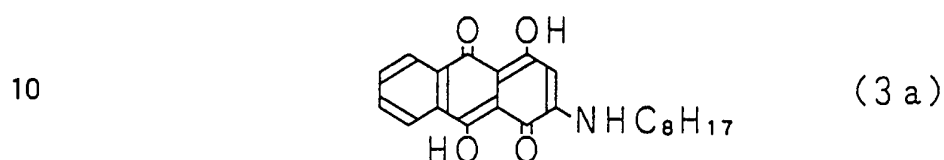


実施例 3

キニザリン10gを60mlのn-オクタノールに溶解し、室温下、60mlのn

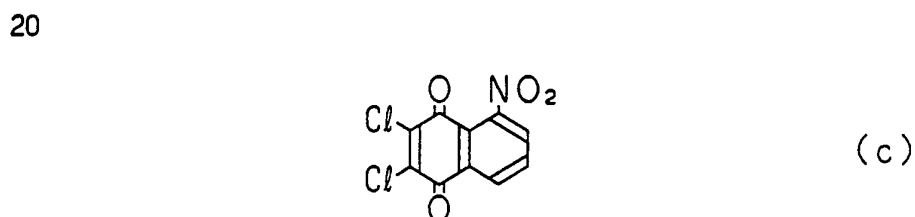
- 12 -

5 一オクチルアミンを徐々に滴下した後、液温を100℃に上げて、攪拌下、一昼夜反応させた。反応終了後、溶媒を留去して得た固体を、クロロホルムを展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラムにより分離、精製し、さらにアセトニトリルから再結晶させて、結晶を得た。前記NMR法、IR法、元素分析法および質量分析法の各法による分析の結果この結晶は、下記式(3a)で表される2-*n*-オクチルアミノ-4,9-ジヒドロキシ-1,10-アントラキノン（以下「OAH AQ」という）であることが確認された。



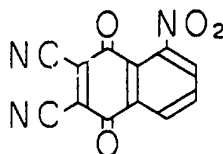
実施例 4

15 2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノン20gを、氷冷下、100mlの濃硫酸に溶解し、さらにこの溶液を攪拌しつつ20mlの発煙硝酸を徐々に滴下した後、攪拌下、さらに5時間反応させた。反応終了後、反応液を500mlの氷水に加えた。そして析出した固体をろ別し、ジクロロメタンを展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラムにより分離、精製して、下記式(c)で表されるニトロ体を得た。



25 このニトロ体10gを、5gのシアン化銅、10gのシアン化ナトリウムとともに100mlのN,N-ジメチルホルムアミドに加え、攪拌下、160℃で一昼夜反応させた。反応終了後、反応液を1000mlの氷水に加えた。そして析出した固体をろ別し、ジクロロメタンを展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラムにより分離、精製して、下記式(d)で表されるジシアノ体を得た。

- 13 -

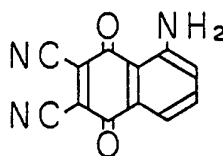


(d)

5

このジシアノ体 5 g を 500 ml のエタノールに溶解し、水素雰囲気下で 2 g のパラジウムカーボンを加えて、攪拌下で一昼夜反応させた。反応終了後、溶媒を留去して得た固体を、ジクロロメタンを展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラムにより分離、精製し、さらにアセトニトリルから再結晶させて、結晶を得た。前記 NMR 法、IR 法、元素分析法および質量分析法の各法による分析の結果この結晶は、下記式 (1a) で表される 5-アミノ-2,3-ジシアノ-1,4-ナフトキノン (以下「ADCNQ」という) であることが確認された。

10



(1a)

15

評価試験 1

上記実施例 1～4 で得た化合物から、真空蒸着法によって石英基板上に薄膜を形成し、以下に示すメーカーフリッジ法により、第 3 高調波の THG 強度を測定した後、標準試料としての石英ガラスの THG 強度と、上記 THG 強度の測定値との比較から、 $X^{(3)}_{\text{THG}}$ を算出した。

20

<THG 強度の測定 (メーカーフリッジ法)>

上記 4 種の化合物の薄膜に、Nd:YAG レーザの基本波と、色素レーザー光との差周波発生により得た波長 1.5 μm 、1.7 μm 、1.9 μm および 2.1 μm の光を照射し、薄膜から発生する波長 0.5～0.7 μm の第 3 高調波によるフリッジパターンを測定して、THG 強度を求めた。

25

評価試験 2

上記実施例 1～4 で得た化合物の粉末をガラスセルに詰め、S.K.Kurtz, T.T.P

erry, J. Apply. Phys., 39 3798(1968) 所載の方法に準じて、以下のようにして、第2高調波のSHG強度を測定した。

〈SHG強度の測定〉

上記4種の化合物の粉末を詰めたガラスセルに、Nd:YAGレーザの基本波と、色素レーザ光との差周波発生により得た波長1.9 μm の光を照射し、セルから発生する波長0.95 μm の第2高調波のSHG強度を、光電子倍增管を用いて測定した。

以上の評価試験の結果を表1に示す。

10

表 1

15

	$X^{(3)}_{\text{THG}} \times 10^{12} \text{ (esu)}$				SHG 強度
	励起波長 (μm)				
	1. 5	1. 7	1. 9	2. 1	
実施例 1	3 9	1 8	4 8	1. 3	発生せず
実施例 2	5. 7	3. 9	2. 6	1. 6	発生せず
実施例 3	—	—	0. 6	—	発生せず
実施例 4	2. 8	3. 0	2. 8	1. 4	発生せず

上記表1の結果から明らかなように、実施例1～4の化合物はいずれも、 $X^{(3)}_{\text{THG}}$ が 10^{-13} esu 以上の高い値を示し、大きな3次の非線形感受率を有することがわかった。またこれらの化合物はいずれも、SHG強度の測定結果からわかるように第2高調波を発生せず、このことから上記 $X^{(3)}_{\text{THG}}$ の値は、第2高調波のカスケード過程によるものでないことが確認された。

なお上記各実施例の化合物の中でもとくに実施例1のBAHNQは、励起波長1.9 μm のときに $4.8 \times 10^{-11} \text{ esu}$ というきわめて大きな $X^{(3)}_{\text{THG}}$ を示し、3次の非線形光学材料として極めて実用性の高い化合物であることがわかった。

このBAHNQは、前記式(2a)に示すように対称性の高い分子構造を有しており、前述したように個々の遷移モーメントが大きくなることで、大きな非線形光

学特性が得られたものと推測される。

また上記BAHNQをアセトニトリルに溶解した溶液から、溶媒蒸発により製造した結晶の結晶構造をX線回折により解析したところ、第1図中のカルボニル基の酸素 O^1 と水酸基の水素 H^4 との距離が $1.348 \text{ \AA}$ で、かつ上記酸素 O^1

5 と、隣接する他の分子のアミノ基の水素 H^6 との距離が $1.959 \text{ \AA}$ であり、BAHNQは、第2図において…で示すように、結晶中で分子内および分子間水素結合を形成していることが確認された。そしてこのことからBAHNQは、第2図にみるように、結晶中において各分子が協奏的に配列されて、分子内の電荷移動軸が揃っているものと推測された。そしてこのことが、大きな非線形光学特性
10 が得られたもう一つの原因であることが予測された。

なお、第1図中の符号 $C^1 \sim C^{18}$ は、上記BAHNQの分子を構成する炭素原子、 $H^1 \sim H^{24}$ は水素原子、 $O^1 \sim O^4$ は酸素原子、 N^1 、 N^2 は窒素原子である。また、第2図中の各記号は、それぞれ、○：炭素原子、●：水素原子、◎：酸素原子、●：窒素原子である。

15

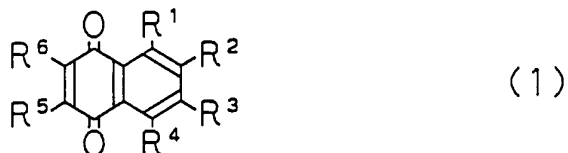
20

25

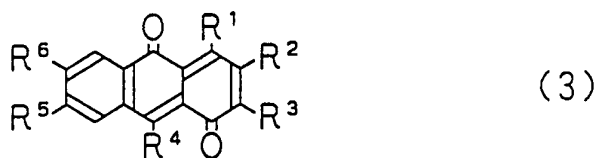
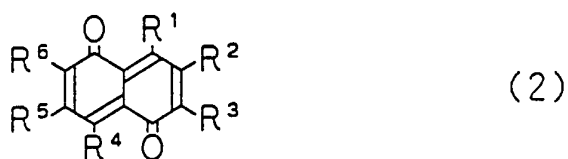
請 求 の 範 囲

1. 一般式(1) ~ (3) :

5

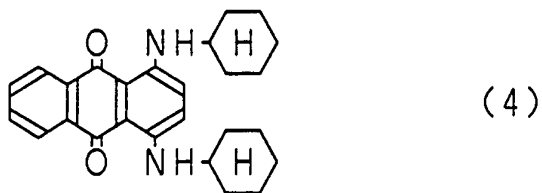


10



15 (式(1) ~ (3) 中 R^1 は電子供与性基を示し、 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 および R^6 は、同一または異なって、水素原子、または上記電子供与性基を含む有機性置換基を示す。) 、または式(4) :

20



25 のいずれかで表されるキノン誘導体からなることを特徴とする3次の非線形光学材料。

2. 上記一般式(1) ~ (3) のいずれかで表されるキノン誘導体からなり、式中の置換基 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 および R^6 のうちの少なくとも1つが、分子内または分子間でカルボニル基の酸素と水素結合を形成しうる基である請求項1記載の3次の非線形光学材料。

3. 上記一般式(2) で表されるキノン誘導体からなり、式中の R^1 と R^4 、 R^2 と R^5 、 R^3 と R^6 がそれぞれ同一の基である請求項1記載の3次の非線形光学材料。

5

10

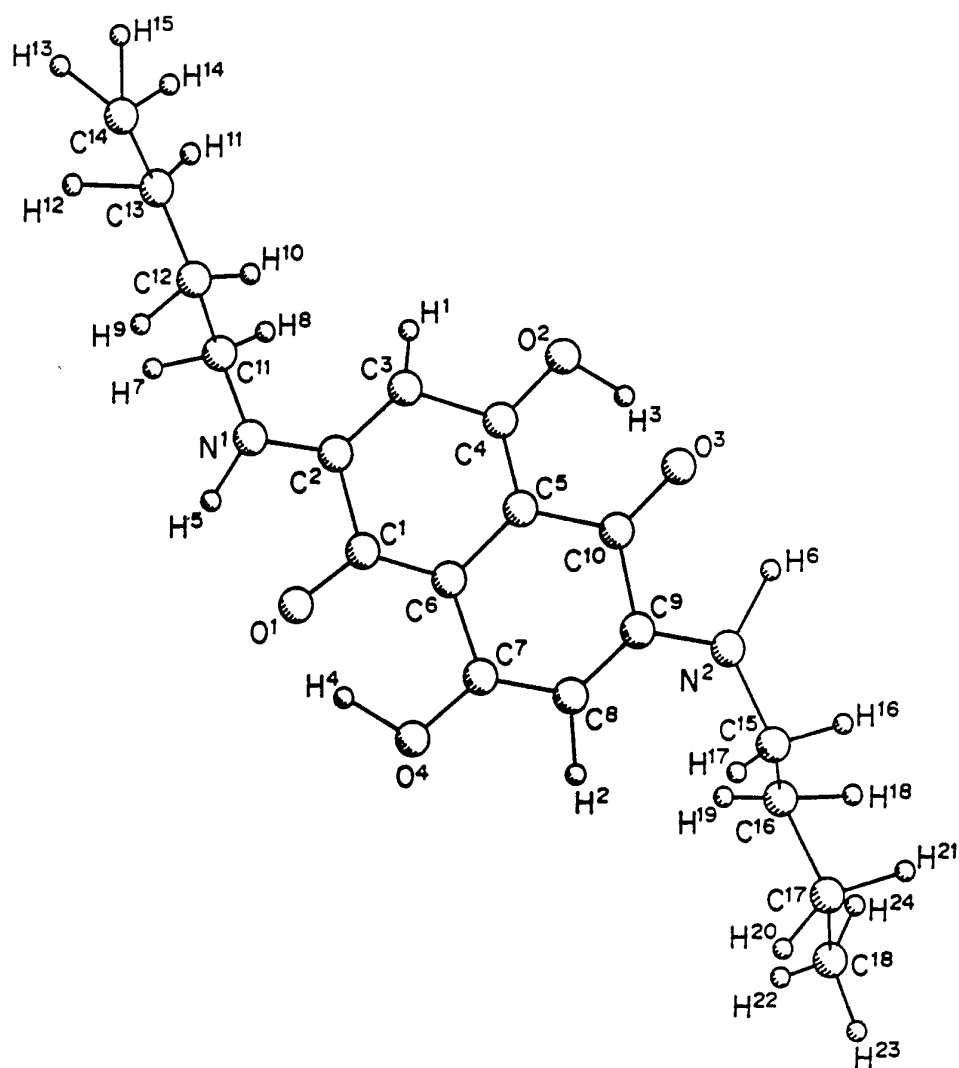
15

20

25

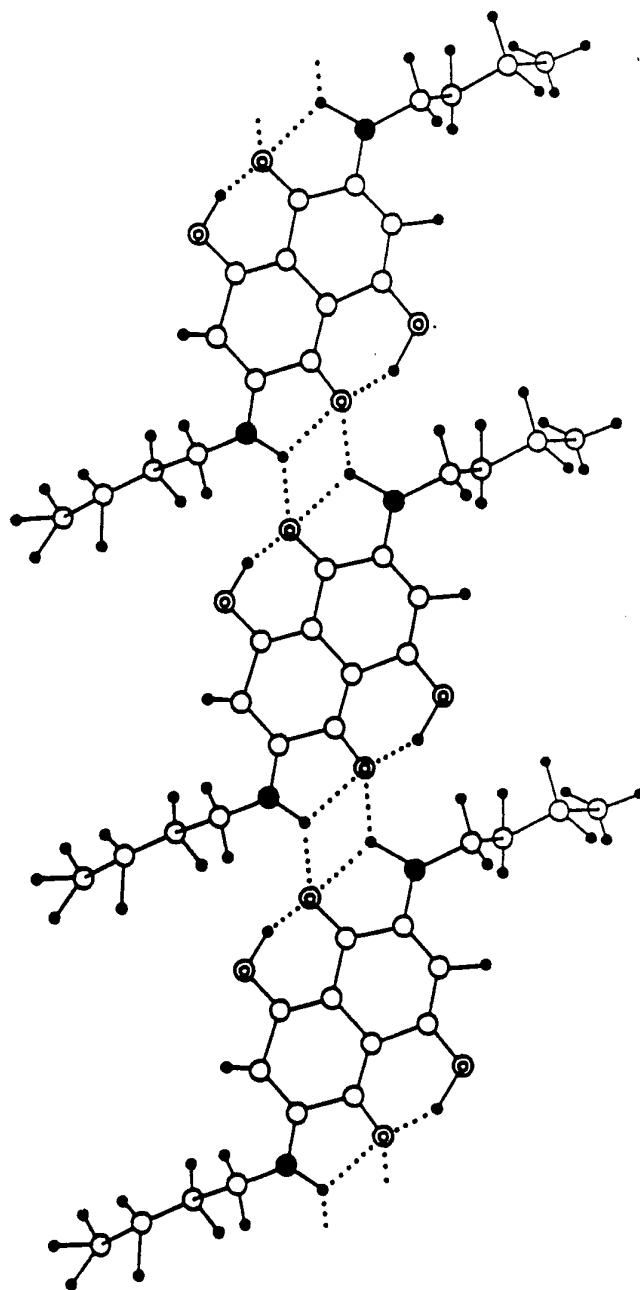
1 / 2

第 1 図



2 / 2

第 2 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/00177

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ G02F1/35 504

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ G02F1/35 504

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1967 - 1993

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1993

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A, 2-63025 (Oki Electric Industry Co., Ltd.), March 2, 1990 (02. 03. 90), Left column, page 147, (Family: none)	1-3
Y	JP, A, 2-27 (Toray Industries, Inc. Nippon Telegraph & Telephone Corp.), January 5, 1990 (05. 01. 90), Left column, page 295, (Family: none)	1-3
Y	JP, A, 63-291039 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), November 28, 1988 (28. 11. 88), Line 3, upper left column, pages 279 to 280	1-3
Y	Lines 16 to 18, upper left column, page 281	2



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

April 20, 1994 (20. 04. 94)

Date of mailing of the international search report

May 17, 1994 (17. 05. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁵ G 02 F 1 / 35 504		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁵ G 02 F 1 / 35 504		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1967-1993年 日本国公開実用新案公報 1971-1993年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 2-63025 (沖電気工業株式会社), 2. 3月. 1990 (02. 03. 90), 第 147 頁, 左欄 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP, A, 2-27 (東レ株式会社, 日本電信電話株式会社), 5. 1月. 1990 (05. 01. 90), 第 295 頁, 左欄 (ファミリーなし)	1-3
	JP, A, 63-291039 (住友電気工業株式会社),	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
20. 04. 94	17.05.94	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 吉 野 公 夫	2 K 9 3 1 6
	電話番号 03-3581-1101 内線	3253

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y Y	28.11月.1988(28.11.88), 第279頁—第280頁, 左上欄第3行, 第281頁, 左上欄第16—18行	1—3 2