



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117242519 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 15

(21) 申请号 202280032569.9

(22) 申请日 2022.03.17

(30) 优先权数据

2021-084182 2021.05.18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.11.02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/012114 2022.03.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/244430 JA 2022.11.24

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 横山麻纱子 坂田直弥 安藤康太

齐藤辉彦 荒濑秀和

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

专利代理师 陈建全

(51) Int.Cl.

G11B 7/24035 (2006.01)

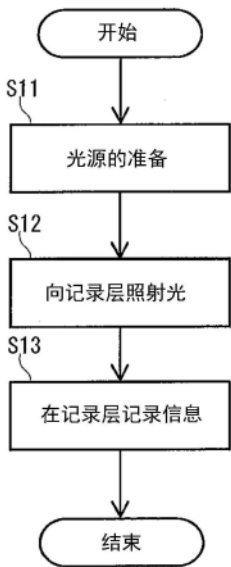
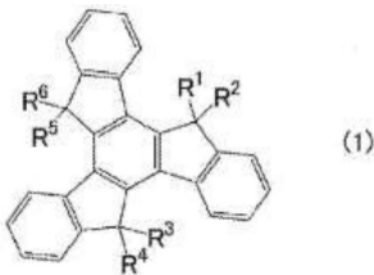
权利要求书1页 说明书14页 附图2页

(54) 发明名称

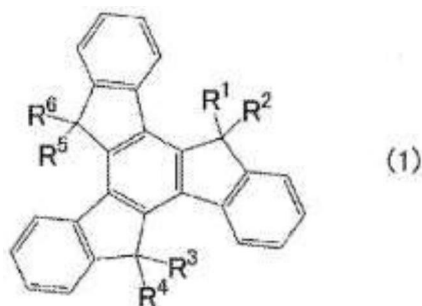
非线性光吸收材料、记录介质、信息的记录方法和信息的读出方法

(57) 摘要

本公开的一个方案中的非线性光吸收材料包含由下述式(1)表示的化合物作为主成分。式(1)中, R^1 至 R^6 相互独立地为烷基。



1. 一种非线性光吸收材料,其包含由下述式(1)表示的化合物作为主成分,
[化学式编号1]



- 在所述式(1)中, R^1 至 R^6 相互独立地为烃基。
2. 根据权利要求1所述的非线性光吸收材料,其中,所述 R^1 至所述 R^6 相互独立地为烷基。
3. 根据权利要求1或2所述的非线性光吸收材料,其中,所述 R^1 至所述 R^6 相互独立地为甲基或乙基。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的非线性光吸收材料,其中,所述 R^1 至所述 R^6 彼此相同,并且为甲基或乙基。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的非线性光吸收材料,其中,所述化合物具有非线性光吸收效果。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的非线性光吸收材料,其用于利用具有390nm以上且420nm以下的波长的光的器件。
7. 一种记录介质,其包含记录层,该记录层包含权利要求1至6中任一项所述的非线性光吸收材料。
8. 一种信息的记录方法,其包含:准备发出具有390nm以上且420nm以下的波长的光的光源;和将来自所述光源的所述光集聚,照射于权利要求7所述的记录介质中的所述记录层。
9. 一种信息的读出方法,其是采用权利要求8所述的记录方法记录的信息的读出方法,所述读出方法包含:通过对所述记录介质中的所述记录层照射光,从而测定所述记录层的光学特性;和从所述记录层将所述信息读出。
10. 根据权利要求9所述的读出方法,其中,所述光学特性为从所述记录层放射的荧光的光的强度。

非线性光吸收材料、记录介质、信息的记录方法和信息的读出方法

技术领域

[0001] 本公开涉及非线性光吸收材料、记录介质、信息的记录方法和信息的读出方法。

背景技术

[0002] 在光吸收材料等光学材料中的具有非线性光学 (Non-Linear Optical) 效应的材料称为非线性光学材料。所谓非线性光学效应,是指在将激光等强光照射于物质的情况下,在该物质中产生与照射光的电场的平方或比平方更高次地成比例的光学现象。作为光学现象,可列举出吸收、反射、散射、发光等。作为与照射光的电场的平方成比例的二次的非线性光学效应,可列举出二次谐波发生 (SHG)、波克尔斯效应、参量效应等。作为与照射光的电场的立方成比例的三次的非线性光学效应,可列举出双光子吸收、多光子吸收、三次谐波发生 (THG)、卡尔效应等。在本说明书中,有时将双光子吸收等多光子吸收称为非线性光吸收。有时将能够进行非线性光吸收的材料称为非线性光吸收材料。特别地,有时将能够进行双光子吸收的材料称为双光子吸收材料。

[0003] 对于非线性光学材料,目前为止积极地进行了大量的研究。特别地,作为非线性光学材料,开发了能够容易地制备单晶的无机材料。近年来,期待着由有机材料形成的非线性光学材料的开发。有机材料与无机材料相比,不仅具有高设计自由度,而且具有大的非线性光学常数。进而,就有机材料而言,以高速进行非线性响应。在本说明书中,有时将包含有机材料的非线性光学材料称为有机非线性光学材料。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利第5769151号公报

[0007] 专利文献2:日本专利第5659189号公报

[0008] 专利文献3:日本专利第5821661号公报

[0009] 非专利文献

[0010] 非专利文献1:Harry L.Anderson等,“Two-Photon Absorption and the Design of Two-Photon Dyes”,Angew.Chem.Int.Ed.2009,第48卷,第3244-3266页。

发明内容

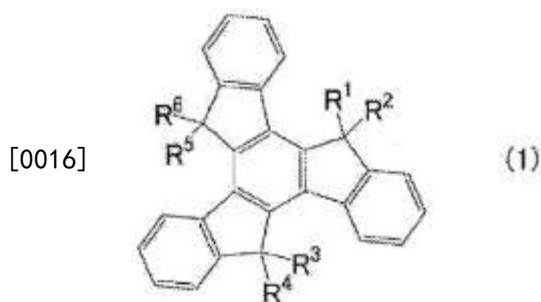
[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 现有的非线性光吸收材料关于对具有短波长范围的波长的光的非线性吸收特性有改善的余地。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本公开的一个方案中的非线性光吸收材料包含由下述式(1)表示的化合物作为主成分。

[0015] [化学式编号1]



[0017] 所述式(1)中, R^1 至 R^6 相互独立地为烷基。

[0018] 发明效果

[0019] 本公开提供对具有短波长范围的波长的光的非线性吸收特性得以改善的非线性光吸收材料。

附图说明

[0020] 图1A为与使用了包含本公开的一个实施方式涉及的非线性光吸收材料的记录介质的信息的记录方法有关的流程图。

[0021] 图1B为与使用了包含本公开的一个实施方式涉及的非线性光吸收材料的记录介质的信息的读出方法有关的流程图。

具体实施方式

[0022] (成为了本公开的基础的见解)

[0023] 就有机非线性光学材料而言,双光子吸收材料特别受到关注。所谓双光子吸收,是指化合物几乎同时吸收二个光子而过渡到激发状态的现象。作为双光子吸收,已知同时双光子吸收和阶段双光子吸收。同时双光子吸收有时也称为非共振双光子吸收。同时双光子吸收是指在单光子的吸收带不存在的波长范围的双光子吸收。阶段双光子吸收有时也称为共振双光子吸收。就阶段双光子吸收而言,在化合物吸收了第一个光子后进一步吸收第二个光子,从而过渡到更高次的激发状态。就阶段双光子吸收而言,化合物逐次地吸收2个光子。

[0024] 在同时双光子吸收中,由化合物产生的光的吸收量通常与照射光强度的平方成比例,显示非线性。由化合物产生的光的吸收量能够作为双光子吸收的效率的指标利用。在由化合物产生的光的吸收量显示非线性性的情况下,例如,能够只在具有高电场强度的激光的焦点附近产生由化合物引起的光的吸收。即,在包含双光子吸收材料的试样中,能够只在所需的位置将化合物激发。这样一来,发生同时双光子吸收的化合物带来极高的空间分辨率,因此研究了在三维光存储器的记录层、光造型用的光固化性树脂组合物等用途中的应用。在双光子吸收材料还具有荧光特性的情况下,双光子吸收材料也能够应用于双光子荧光显微镜等中使用的荧光色素材料。如果将该双光子吸收材料利用于三维光存储器,也有可能能够采用基于来自双光子吸收材料的荧光的变化读取记录层的开/关(ON/OFF)的状态的方式。就现有的光存储器而言,采用了基于双光子吸收材料中的光的反射率的变化和光的吸收率的变化来读取记录层的开/关的状态的方式。但是,在将该方式应用于三维光存储器的情况下,基于与应读取开/关的状态的记录层不同的其他记录层,有时发生串扰。

[0025] 就双光子吸收材料而言,作为表示双光子吸收的效率的指标,使用双光子吸收截面(GM值)。双光子吸收截面的单位为GM($10^{-50}\text{cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{分子}^{-1} \cdot \text{光子}^{-1}$)。目前为止,提出了为数众多的具有大的双光子吸收截面积的有机双光子吸收材料。例如,报道了为数众多的具有大至超过500GM的程度的双光子吸收截面积的化合物(例如非专利文献1)。但是,在几乎所有的报道中,双光子吸收截面使用具有比600nm长的波长的激光测定。特别地,作为激光,有时也利用具有比750nm长的波长的近红外线。

[0026] 但是,为了将双光子吸收材料应用于产业用途,需要在照射具有更短的波长的激光时显现双光子吸收特性的材料。例如,在三维光存储器的领域中,具有短波长的激光能够实现更微细的集聚点,因此能够提高三维光存储器的记录密度。在光造型的领域中,也是具有短波长的激光能够实现更高分辨率下的造型。进而,在Blu-ray(注册商标)盘的标准中,使用具有405nm的中心波长的激光。这样一来,如果对于与具有短波长的激光相同的波长范围的光,开发出具有优异的双光子吸收特性的化合物,则能够对产业的发展作出大的贡献。

[0027] 进而,射出光强度大的极短脉冲激光的发光装置为大型装置,并且具有动作不稳定的倾向。因此,这样的发光装置从通用性和可靠性的观点出发难以在产业用途中采用。如果考虑这一事项,为了将双光子吸收材料应用于产业用途,需要即使在照射了光强度小的激光的情况下也显现出双光子吸收特性的材料。

[0028] 在具有双光子吸收特性的化合物中,光强度与双光子吸收特性的关系用以下的式(i)表示。在本说明书中,有时将具有双光子吸收特性的化合物称为双光子吸收化合物。式(i)为用于计算对包含双光子吸收化合物且具有微小厚度dz的试样照射强度I的光时的光强度的减小-dI的计算式。由式(i)可知,光强度的减小-dI由与对于试样的入射光的强度I的一次方成比例的项和与强度I的平方成比例的项之和表示。

[0029] [数学式编号1]

$$[0030] \quad -\frac{dI}{dz} = \alpha I + \alpha^{(2)} I^2 \quad (i)$$

[0031] 式(i)中, α 为单光子吸收系数(cm^{-1})。 $\alpha^{(2)}$ 为双光子吸收系数(cm/W)。由式(i)可知,在试样中,单光子吸收量与双光子吸收量相等时的入射光的强度I由 $\alpha/\alpha^{(2)}$ 表示。即,在入射光的强度I比 $\alpha/\alpha^{(2)}$ 小时,在试样中,优先发生单光子吸收。在入射光的强度I比 $\alpha/\alpha^{(2)}$ 大时,在试样中,优先发生双光子吸收。因此,具有如下倾向:试样中的 $\alpha/\alpha^{(2)}$ 的值越小,利用光强度小的激光,越能够优先地使双光子吸收显现。

[0032] 进而, α 和 $\alpha^{(2)}$ 分别能够由下述式(ii)和(iii)表示。在式(ii)和(iii)中, ϵ 为摩尔吸光系数($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)。N为试样的每单位体积的化合物的分子数($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)。 N_A 为阿伏伽德罗常数。 σ 为双光子吸收截面(GM)。 h (h杠)为狄拉克常数($\text{J} \cdot \text{s}$)。 ω 为入射光的角频率(rad/s)。

[0033] [数学式编号2]

$$[0034] \quad \alpha = 1000 \cdot \ln 10 \cdot \epsilon \cdot \frac{N}{N_A} \quad (ii)$$

$$[0035] \quad \alpha^{(2)} = \frac{\sigma N}{h\omega} \quad (iii)$$

[0036] 由式(ii)和(iii)可知, $\alpha/\alpha^{(2)}$ 由 ϵ/σ 确定。即,为了采用光强度小的激光使双光子吸收优先地显现,对于照射的激光的波长,优选双光子吸收截面 σ 与摩尔吸光系数 ϵ 之比 σ/ϵ 大。关于化合物,在特定的波长下的比 σ/ϵ 的值大的情况下,可以说该波长下的光吸收的非线性形性高。

[0037] 在专利文献1和2中公开了对于具有405nm附近的波长的光具有大的双光子吸收截面积的化合物。在专利文献3中公开了使用具有405nm附近的波长的激光时能够缩短写入时间的光信息记录介质和光信息记录介质中所含的化合物。

[0038] 在专利文献1和3中记载了具有大的 π 电子共轭系的化合物。进而,在专利文献2中记载了具有大的 π 电子共轭系的二苯甲酮衍生物。但是,在化合物中,如果 π 电子共轭系扩大,则双光子吸收截面增加,另一方面,来自单光子吸收的峰具有向长波长区域迁移的倾向。本说明书中,有时将来自单光子吸收的峰向长波长区域迁移称为长波长迁移或红移。来自单光子吸收的峰长波长迁移的结果是,有时产生单光子吸收的波长范围的一部分与激发光的波长重叠。再有,作为激发光的波长的具体例子,可列举出Blu-ray(注册商标)的标准中规定的405nm。在化合物中,如果由激发光产生的单光子吸收大,则具有光吸收的非线性形性降低的倾向。光吸收的非线性形性低的化合物不适于多层化的三维光存储器的记录层。

[0039] 进而,就专利文献2中公开的二苯甲酮衍生物而言,项间交叉的量子产率几乎为100%。该二苯甲酮衍生物从单重激发状态迅速地过渡到三重激发状态,因此几乎没有放射荧光。

[0040] 本发明的发明者们进行深入研究的结果,新发现:后述的式(1)所表示的化合物对具有短波长范围的波长的光具有高的非线性光吸收特性,完成了本公开的非线性光吸收材料。具体地说,本发明的发明者们发现:对于由式(1)表示的化合物而言,对具有短波长范围的波长的光,双光子吸收截面 σ 与摩尔吸光系数 ϵ 之比 σ/ϵ 的值大,光吸收的非线性形性高。进而,该化合物也有具有荧光特性的倾向。在本说明书中,短波长范围是指包含405nm的波长范围,例如390nm以上且420nm以下的波长范围。

[0041] (本公开涉及的一个方案的概要)

[0042] 本公开的第一个方案涉及的非线性光吸收材料包含由下述式(1)表示的化合物作为主成分。

[0043] [化学式编号2]



[0045] 在上述式(1)中, R^1 至 R^6 相互独立地为烷基。

[0046] 根据第一个方案,就非线性光吸收材料而言,对具有短波长范围的波长的光,双光子吸收截面 σ 与摩尔吸光系数 ϵ 之比 σ/ϵ 大,具有光吸收的非线性形性高的倾向。这样一来,对于非线性光吸收材料,对具有短波长范围的波长的光的非线性光吸收特性得以改善。第

一个方案涉及的非线性光吸收材料也倾向于具有荧光特性。

[0047] 在本公开的第二方案中,例如,在第一个方案涉及的非线性光吸收材料中,所述 R^1 至所述 R^6 相互独立地可为烷基。

[0048] 根据本公开的第三方案,例如,在第一或第二方案涉及的非线性光吸收材料中,所述 R^1 至所述 R^6 相互独立地可为甲基或乙基。

[0049] 在本公开的第四方案中,例如,在第一至第三方案中任一项涉及的非线性光吸收材料中,所述 R^1 至所述 R^6 彼此相同,并且可为甲基或乙基。

[0050] 在本公开的第五方案中,例如,在第一至第四方案中任一项涉及的非线性光吸收材料中,所述化合物可具有非线性光吸收效果。

[0051] 在本公开的第六方案中,例如,第一至第五方案中任一项涉及的非线性光吸收材料可用于利用具有390nm以上且420nm以下的波长的光的器件。

[0052] 根据第二至第六方案,在非线性光吸收材料中,对具有短波长范围的波长的光的非线性光吸收特性得以改善。第二至第五方案涉及的非线性光吸收材料也倾向于具有荧光特性。该非线性光吸收材料适于利用具有390nm以上且420nm以下的波长的光的器件的用途。

[0053] 本公开的第七方案涉及的记录介质包含记录层,该记录层包含第一至第六方案中任一项涉及的非线性光吸收材料。

[0054] 根据第七方案,在非线性光吸收材料中,对具有短波长范围的波长的光的非线性吸收特性得以改善。第七方案中使用的非线性光吸收材料也倾向于具有荧光特性。包含这样的非线性光吸收材料的记录介质能够以高记录密度记录信息。

[0055] 本公开的第八方案涉及的信息的记录方法包含:准备发出具有390nm以上且420nm以下的波长的光的光源;和将来自所述光源的所述光集聚,照射于第七方案涉及的记录介质中的所述记录层。

[0056] 根据第八方案,在非线性光吸收材料中,对具有短波长范围的波长的光的非线性吸收特性得以改善。第八方案中使用的非线性光吸收材料也倾向于具有荧光特性。根据使用了包含这样的非线性光吸收材料的记录介质的信息的记录方法,能够以高记录密度记录信息。

[0057] 本公开的第九方案涉及的信息的读出方法例如为采用第八方案涉及的记录方法记录的信息的读出方法,所述读出方法包含:通过对所述记录介质中的所述记录层照射光,从而测定所述记录层的光学特性;和从所述记录层将所述信息读出。

[0058] 在本公开的第十方案中,例如,在第九方案涉及的信息的读出方法中,所述光学特性可为从所述记录层放射的荧光的光的强度。

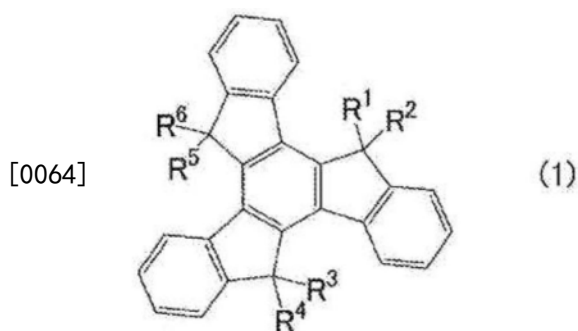
[0059] 根据第九或第十方案,在读出信息时,能够抑制基于其他记录层的串扰的发生。

[0060] 以下,对本公开的实施方式参照附图进行说明。本公开并不限于以下的实施方式。

[0061] (实施方式)

[0062] 本实施方式的非线性光吸收材料包含由下述式(1)表示的化合物A。

[0063] [化学式编号3]



[0065] 式(1)中, R^1 至 R^6 相互独立地为烃基。烃基可为脂肪族烃基,也可为芳族烃基。进而,脂肪族烃基可为脂肪族饱和烃基,也可为脂肪族不饱和烃基。脂肪族饱和烃基的具体例子为烷基。 R^1 至 R^6 相互独立地可为烷基。烷基可为直链状,可为分支链状,也可为环状。对烷基的碳数并无特别限定,例如为1以上且20以下。烷基的碳数从能够容易地合成化合物A的观点出发,可为1以上且10以下,可为1以上且5以下。通过调节烷基的碳数,对于化合物A,能够调节对于溶剂或树脂组合物的溶解性。烷基中所含的至少一个氢原子可被包含选自N、O、P和S中的至少一个原子的基团取代。作为烷基,可列举出甲基、乙基、丙基、丁基、2-甲基丁基、戊基、己基、2,3-二甲基己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、2-甲氧基丁基、6-甲氧基己基等。 R^1 至 R^6 相互独立地可为甲基或乙基。

[0066] 脂肪族不饱和烃基包含碳-碳双键、碳-碳三键等不饱和键。脂肪族不饱和烃基中所含的不饱和键的数例如为1以上且5以下。对脂肪族不饱和烃基的碳数并无特别限定,例如为2以上且20以下,可为2以上且10以下,可为2以上且5以下。脂肪族不饱和烃基可为直链状,也可为分支链状,也可为环状。作为脂肪族不饱和烃基,可列举出乙烯基、乙炔基等。

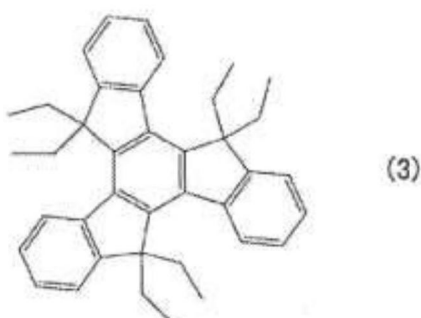
[0067] 芳族烃基包含芳环。芳环例如由碳原子构成。作为芳环,例如可列举出苯环、萘环、蒽环等。对芳族烃基的碳数并无特别限定,例如为6以上且20以下。作为芳族烃基,可列举出苯基、苄基等。

[0068] R^1 至 R^6 可彼此相同,也可不同。作为一个例子, R^1 至 R^6 可彼此相同,并且可为甲基或乙基。即,作为化合物A的具体例子,可列举出下述式(2)的10,15-二氢-5,5,10,10,15,15-六甲基-5H-二茚并[1,2-a:1',2'-c]茚和下述式(3)的10,15-二氢-5,5,10,10,15,15-六乙基-5H-二茚并[1,2-a:1',2'-c]茚。

[0069] [化学式编号4]



[0070]



[0071] 由式(1)表示的化合物A对具有短波长范围的波长的光具有优异的双光子吸收特性,并且具有单光子吸收小的倾向。作为一个例子,将具有405nm的波长的光照射化合物A时,在化合物A中,产生双光子吸收,另一方面,可几乎没有发生单光子吸收。

[0072] 对具有405nm的波长的光的化合物A的双光子吸收截面积可超过1GM,也可为10GM以上。对化合物A的双光子吸收截面积的上限值并无特别限定,例如为1000GM。双光子吸收截面积例如能够采用J.Opt.Soc.Am.B,2003,第20卷,第529页中记载的Z扫描法测定。Z扫描法作为用于测定非线性光学常数的方法已广泛地使用。就Z扫描法而言,在激光束集聚的焦点附近,沿着该射束的照射方向,使测定试样移动。此时,记录透过测定试样的光的光量的变化。就Z扫描法而言,根据测定试样的位置,入射光的功率密度变化。因此,在测定试样进行非线性光吸收的情况下,如果测定试样位于激光束的焦点附近,则透过光的光量衰减。通过对由入射光的强度、测定试样的厚度、测定试样中的化合物A的浓度等预测的理论曲线,对透过光量的变化进行拟合,从而能够算出双光子吸收截面积。

[0073] 对具有405nm的波长的光的化合物A的摩尔吸光系数可为 $100\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下,可为 $10\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下,可为 $1\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下,可为 $0.1\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下。对化合物A的摩尔吸光系数的下限值并无特别限定,例如为 $0.00001\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。摩尔吸光系数例如能够采用根据日本产业标准(JIS)K0115:2004的规定的测定。在摩尔吸光系数的测定中,使用照射几乎不产生由化合物A引起的双光子吸收的光子密度的光的光源。进而,在摩尔吸光系数的测定中,将化合物A的浓度调整到100mmol/L以上且500mmol/L以下。该浓度是与光吸收峰的摩尔吸光系数的测定试验中的浓度相比非常高的值。摩尔吸光系数能够作为单光子吸收的指标利用。

[0074] 在化合物A中,对具有短波长范围的波长的光,双光子吸收截面积 σ (GM)与摩尔吸光系数 ϵ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)之比 σ/ϵ 大。对具有405nm的波长的光的化合物A的比 σ/ϵ 可为100以上,可为300以上,可为500以上,可为700以上,可为900以上。对化合物A的比 σ/ϵ 的上限值并无特别限定,例如为5000。

[0075] 化合物A进行双光子吸收时,化合物A吸收照射于化合物A的光的约2倍的能量。有

具有405nm的波长的光的约2倍的能量的光的波长例如为200nm。将具有200nm附近的波长的光照射于化合物A时,在化合物A中,可产生单光子吸收。进而,在化合物A中,对具有产生双光子吸收的波长范围的附近的波长的光,也可产生单光子吸收。

[0076] 化合物A也有发出荧光的光的倾向。化合物A发出的荧光的光的波长可为405nm以上且660nm以下,有时可为300nm以上且650nm以下。化合物A中的荧光的量子产率 Φ_f 可为0.05以上,可为0.1以上,可为0.5以上。对化合物A中的荧光的量子产率 Φ_f 的上限值并无特别限定,例如为0.99。在本说明书中,“量子产率”详细而言是指内部量子产率。荧光的量子产率例如能够采用市售的绝对PL量子产率测定装置测定。

[0077] 本实施方式的非线性光吸收材料可包含由式(1)表示的化合物A作为主成分。所谓“主成分”,是指在非线性光吸收材料中以重量比计包含最多的成分。非线性光吸收材料例如实质上由化合物A形成。“实质上由.....形成”是指将改变提及的材料的其他成分排除。不过,非线性光吸收材料除了包含化合物A以外,还可包含杂质。包含化合物A的本实施方式的非线性光吸收材料例如作为双光子吸收材料发挥功能。

[0078] 一般地,在390nm以上且420nm以下的波长范围中,为了提高由化合物产生的光吸收的非线性,需要不仅化合物在该波长范围具有非线性光吸收特性,而且在该波长范围的由化合物引起的单光子吸收非常小。在调节非线性光吸收化合物的浓度低的材料的光学特性的情况下,只要考虑该化合物自身的光学特性即可。即,如果采用具有与具有比390nm以上且420nm以下的波长范围足够短的波长的光的能量对应的最低单光子吸收容许能级、并且振子强度小的化合物,则能够使390nm以上且420nm以下的波长范围中的摩尔吸光系数降低。但是,在产业用途中,有时需要非线性光吸收化合物的浓度高的材料。在非线性光吸收化合物的浓度高的情况下,有时该化合物彼此之间接近,利用 π - π 相互作用等而缔合。如果产生缔合,有时化合物自身的光学特性变化。

[0079] 未取代的三聚茛是非极性、并且具有高平面性的烃化合物。未取代的三聚茛相当于上述式(1)的 R^1 至 R^6 为氢原子的化合物。在本说明书中,有时将未取代的三聚茛简称为三聚茛。在三聚茛中,容易产生分子彼此之间的 π 堆叠,具有对溶剂或树脂单体的溶解性低的倾向。例如,在使用了氯仿作为溶剂的情况下,三聚茛的溶解度为几mmol/L左右。在材料中的三聚茛的浓度高的情况下,三聚茛分子彼此之间相互接近,以各种形态缔合。由此,在比三聚茛自身的最低单光子吸收容许能级低的位置形成多个新的能级。因此,如果测定以高浓度具有三聚茛的材料单光子吸收光谱,能够确认来自单光子吸收的峰拖尾。与此相对,对于式(1)的 R^1 至 R^6 为烃基的化合物A而言,几乎没有使三聚茛的 π 电子共轭系的大小变化,具有能够抑制化合物彼此之间的缔合体的形成的倾向。因此,根据化合物A,即使在材料中以高浓度存在的情况下,也抑制来自单光子吸收的峰的拖尾。即,化合物A即使在材料中以高浓度存在的情况下,对390nm以上且420nm以下的波长范围的光的摩尔吸光系数也小,具有光吸收的非线性高的倾向。进而,化合物A也具有对溶剂或树脂单体的溶解性高的倾向。例如,在使用氯仿作为溶剂的情况下,式(1)的 R^1 至 R^6 为甲基的化合物的溶解度为100mmol/L以上。

[0080] 本实施方式的非线性光吸收材料例如用于利用具有短波长范围的波长的光的器件。作为一个例子,本实施方式的非线性光吸收材料用于利用具有390nm以上且420nm以下的波长的光的器件。作为这样的器件,可列举出记录介质、造型机、荧光显微镜等。作为记录

介质,例如可列举出三维光存储器。三维光存储器的具体例子为三维光盘。作为造型机,例如可列举出3D打印机等光造型机。作为荧光显微镜,例如可列举出双光子荧光显微镜。这些器件中利用的光例如在其焦点附近具有高光子密度。在器件中所利用的光的在焦点附近的功率密度例如为 $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ 以上且 $1.0\times 10^{20}\text{W}/\text{cm}^2$ 以下。该光的在焦点附近的功率密度可为 $1.0\text{W}/\text{cm}^2$ 以上,可为 $1.0\times 10^2\text{W}/\text{cm}^2$ 以上,可为 $1.0\times 10^5\text{W}/\text{cm}^2$ 以上。作为器件的光源,例如能够使用钛蓝宝石激光器等飞秒激光器、或者半导体激光器等具有皮秒至纳秒的脉冲宽度的脉冲激光器。

[0081] 记录介质例如包含称为记录层的薄膜。在记录介质中,在记录层记录信息。作为一个例子,作为记录层的薄膜包含本实施方式的非线性光吸收材料。即,本公开从其另一方面提供记录介质,其包含含有上述的化合物A的非线性光吸收材料。

[0082] 记录层除了包含非线性光吸收材料以外,还可包含作为粘合剂发挥功能的高分子化合物。记录介质除了包含记录层以外,还可包含介电体层。记录介质例如包含多个记录层和多个介电体层。在记录介质中,可将多个记录层与多个介电体层交替地层叠。

[0083] 其次,对使用了上述的记录介质的信息的记录方法进行说明。图1A为与使用了上述的记录介质的信息的记录方法有关的流程图。首先,在步骤S11中,准备发出具有390nm以上且420nm以下的波长的光的光源。作为光源,例如,能够使用钛蓝宝石激光器等飞秒激光器或半导体激光器等具有皮秒至纳秒的脉冲宽度的脉冲激光器。其次,在步骤S12中,将来自光源的光用透镜等集聚,照射于记录介质中的记录层。详细地说,将来自光源的光用透镜等集聚,照射于记录介质中的记录区域。该光的焦点附近的功率密度例如为 $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ 以上且 $1.0\times 10^{20}\text{W}/\text{cm}^2$ 以下。该光的焦点附近的功率密度可为 $1.0\text{W}/\text{cm}^2$ 以上,也可为 $1.0\times 10^2\text{W}/\text{cm}^2$ 以上,也可为 $1.0\times 10^5\text{W}/\text{cm}^2$ 以上。在本说明书中,所谓记录区域,是指存在于记录层、通过照射光从而能够记录信息的点。

[0084] 在上述的光照射的记录区域中,发生物理变化或化学变化,该记录区域的光学特性变化。例如,从记录区域放射的荧光的光的强度降低。在光照射的记录区域中,有时在记录区域反射的光的强度、记录区域中的光的反射率、记录区域中的光的吸收率、记录区域中的光的折射率、从记录区域放射的荧光的光的波长等也变化。由此,能够在记录层详细而言在记录区域记录信息(步骤S13)。

[0085] 其次,对使用了上述的记录介质的信息的读出方法进行说明。图1B为与使用了上述的记录介质的信息的读出方法有关的流程图。首先,在步骤S21中,对记录介质中的记录层照射光。详细地说,对记录介质中的记录区域照射光。步骤S21中使用的光可与为了在记录介质记录信息而利用的光相同,也可不同。其次,在步骤S22中,测定记录层的光学特性。详细地说,测定记录区域的光学特性。在步骤S22中,例如,测定从记录区域放射的荧光的光的强度。在步骤S22中,作为记录区域的光学特性,可测定在记录区域反射的光的强度、记录区域中的光的反射率、记录区域中的光的吸收率、记录区域中的光的折射率、从记录区域放射的荧光的光的波长等。其次,在步骤S23中,从记录层、详细地说记录区域读出信息。

[0086] 在信息的读出方法中,记录了信息的记录区域能够采用以下的方法寻找。首先,对记录介质的特定的区域照射光。该光可与为了在记录介质记录信息而利用的光相同,也可不同。其次,测定照射了光的区域的光学特性。作为光学特性,例如可列举出从该区域放射的荧光的光的强度、在该区域反射的光的强度、该区域中的光的反射率、该区域中的光的吸

收率、该区域中的光的折射率、从该区域放射的荧光的光的波长等。基于测定的光学特性,判断照射了光的区域是否为记录区域。例如,在由该区域放射的荧光的光的强度为特定的值以下的情况下,判定该区域为记录区域。另一方面,在荧光的光的强度超过特定的值的情况下,判定该区域不是记录区域。再有,判定照射了光的区域是否为记录区域的方法并不限定于上述的方法。例如,在由该区域放射的荧光的光的强度超过了特定的值的情况下,可判断该区域为记录区域。另外,在由该区域放射的荧光的光的强度为特定的值以下的情况下,可判定该区域不是记录区域。在判定为不是记录区域的情况下,对记录介质的其他区域进行同样的操作。由此,能够寻找记录区域。

[0087] 使用了上述的记录介质的信息的记录方法和读出方法例如能够采用公知的记录装置进行。记录装置例如包含:向记录介质中的记录区域照射光的光源;测定记录区域的光学特性的测定器;和控制光源和测定器的控制器。

[0088] 造型机例如通过向光固化性树脂组合物照射光,使该树脂组合物固化,从而进行造型。作为一个例子,光造型用的光固化性树脂组合物包含本实施方式的非线性光吸收材料。光固化性树脂组合物例如除了包含非线性光吸收材料以外,还包含具有聚合性的化合物和聚合引发剂。光固化性树脂组合物可进一步包含粘合剂树脂等添加剂。光固化性树脂组合物可包含环氧树脂。

[0089] 采用荧光显微镜,例如,对包含荧光色素材料的生物体试样照射光,能够观察从该色素材料放射的荧光。作为一个例子,在生物体试样中应添加的荧光色素材料包含本实施方式的非线性光吸收材料。

[0090] 实施例

[0091] 以下采用实施例对本公开更详细地说明。需要说明的是,以下的实施例为一个例子,本公开并不限定于以下的实施例。

[0092] 首先,准备了表1所示的实施例1至2和比较例1至6的化合物。比较例1至6的化合物分别由以下的式(4)至(9)表示。

[0093] 其中,作为实施例1的化合物的10,15-二氢-5,5,10,10,15,15-六甲基-5H-二茚并[1,2-a:1',2'-c]茚和作为实施例2的化合物的10,15-二氢-5,5,10,10,15,15-六乙基-5H-二茚并[1,2-a:1',2'-c]茚使用了按照Mao-Sen Yuan等,“Donor-and-Acceptor Substituted Truxenes as Multifunctional Fluorescent Probes”,J.Org.Chem.2007,第72卷,第7915-7922页中记载的方法合成的产物。

[0094] 另外,作为比较例1的化合物的三聚茚(10,15-二氢-5H-二茚并[1,2-a:1',2'-c]茚)使用了东京化成工业株式会社制造的产品,作为比较例2的化合物的三聚茚酮(5H-二茚并[1,2-a:1',2'-c]茚-5,10,15-三酮)使用了东京化成工业株式会社制造的产品,作为比较例3的化合物的三氮杂三聚茚(10,15-二氢-5H-5,10,15-三氮杂-二茚并[1,2-a:1',2'-c]茚)使用了艾尔德里奇公司制造的产品。

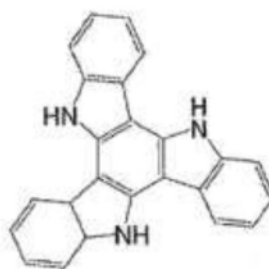
[0095] 作为比较例4的化合物的六(苯基乙炔基)苯(HPEB)使用了按照K.Konodo等,j.Chem.Soc.,Chem.Comm.1995,55-56;W.Tao等,j.Org.Chem.1990,55,63-66中记载的方法合成的产物。由下述式(8)表示的作为比较例5的化合物的化合物D29使用了按照日本专利第5659189号公报的第[0222]至[0230]段中记载的方法合成的产物。由下述式(9)表示的作为比较例6的化合物的化合物1f使用了按照日本专利第5821661号公报的第[0083]段中

记载的方法合成的产物。

[0096] [化学式编号5]

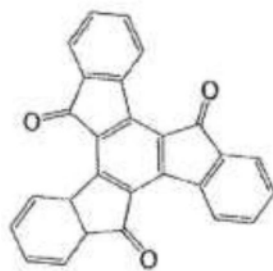


(4)



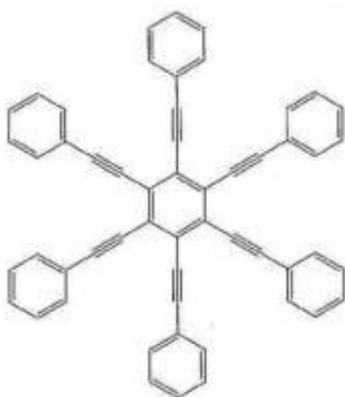
(6)

[0097]



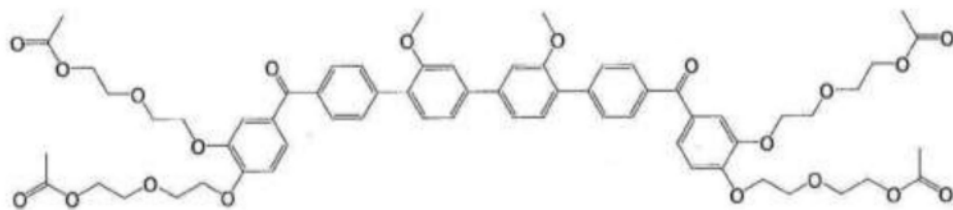
(5)

[0098] [化学式编号6]



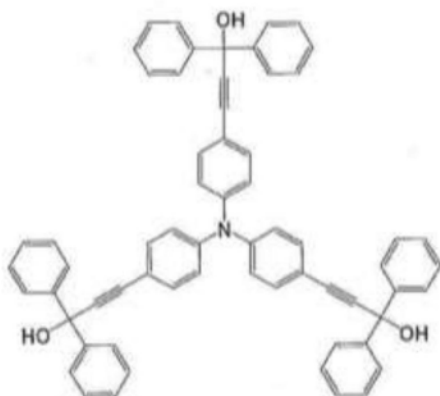
(7)

[0099]



(8)

[0100]



(9)

[0101] 对于实施例和比较例的化合物,采用以下的方法测定了光学特性。不过,比较例2的化合物在溶剂中的溶解性低,未能制备用于测定光学特性的试样。进而,比较例3的化合物对具有短波长范围的波长的光的稳定性低,未能测定光学特性。由这些结果可以说,比较例2和3的化合物不适于利用具有390nm以上且420nm以下的波长的光的器件的用途。

[0102] <双光子吸收截面积的测定>

[0103] 对于实施例和比较例的化合物,进行了对具有405nm的波长的光的双光子吸收截面积的测定。双光子吸收截面积的测定使用J. Opt. Soc. Am. B, 2003, 第20卷, 第529页中记载的Z扫描法进行。作为用于测定双光子吸收截面积的光源,使用了钛蓝宝石脉冲激光器。详细地说,将钛蓝宝石脉冲激光器的二次谐波照射于试样。激光器的脉冲宽度为80fs。激光器的重复频率为1kHz。激光器的平均功率在0.01mW以上且0.08mW以下的范围变化。来自激光器的光是具有405nm的波长的光。详细地说,来自激光器的光具有403nm以上且405nm以下的中心波长。来自激光器的光的半峰全宽为4nm。如上所述,对于实施例1和2的化合物和比较例1、4至6的化合物,进行了双光子吸收截面积的测定。

[0104] <摩尔吸光系数的测定>

[0105] 对于实施例和比较例的化合物,采用按照JIS K0115:2004的规定的测定了摩尔吸光系数。具体地说,首先,作为测定试样,准备了使化合物溶解于溶剂的溶液。溶液中的化合物的浓度根据测定对象的化合物的405nm的波长处的吸光度,在100mmol/L以上且500mmol/L以下的范围内适当地调整。其次,对于测定试样,测定了吸收光谱。由得到的光谱读取405nm的波长处的吸光度。基于测定试样中的化合物的浓度和测定中使用的池的光路长,算出摩尔吸光系数。如上所述,对于实施例1和2的化合物和比较例1、4至6的化合物,进行了摩尔吸光系数的测定。

[0106] <荧光的量子产率的测定>

[0107] 对于实施例和比较例的化合物,测定了荧光的内部量子产率。测定试样通过使化合物溶解于氯仿 (CLF) 溶剂或四氢呋喃 (THF) 溶剂中而制备。在测定中使用了绝对PL量子产率测定装置 (HAMAMATSU PHOTONICS K.K. 公司制造的C9920-02)。激发波长设定为化合物的单光子吸收的峰值波长。就测定波长而言,以不与化合物的吸收波长带重复的方式,在350nm以上且650nm以下的范围内适当地调节。作为参比,采用了为了溶解化合物而使用的溶剂。如上所述,对于实施例1和2的化合物和比较例1、4至6的化合物,进行了荧光的量子产率的测定。

[0108] 将采用上述的方法得到的双光子吸收截面积 σ (GM)、摩尔吸光系数 ϵ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)、比 σ/ϵ 和荧光量子产率 Φ_f (-) 示于表1。

[0109] [表1]

[0110]

	化合物		双光子吸收 截面积 σ (GM)	摩尔吸光系 数 ϵ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)	比 σ/ϵ	荧光量子产率 Φ_f (-)
	名称	式				
实施例 1	10, 15-二氢-5, 5, 10, 10, 15, 15-六甲基-5H-二茚并[1, 2-a: 1', 2'-c]茚	(2)	40	0.04	1000	0.1
实施例 2	10, 15-二氢-5, 5, 10, 10, 15, 15-六乙基-5H-二茚并[1, 2-a: 1', 2'-c]茚	(3)	43	0.08	540	0.1
比较例 1	三聚茚 (10, 15-二氢-5H-二茚并[1, 2-a: 1', 2'-c]茚)	(4)	180	24	8	0.1
比较例 2	三聚茚酮 (5H-二茚并[1, 2-a: 1', 2'-c]茚-5, 10, 15-三酮)	(5)	-	-	-	-
比较例 3	三氮杂三聚茚 (10, 15-二氢-5H-5, 10, 15-三氮杂-二茚并[1, 2-a: 1', 2'-c]茚)	(6)	-	-	-	-
比较例 4	六(苯基乙炔基)苯 (HPEB)	(7)	23000	2730	10	0.1 以上且 0.3 以下
比较例 5	D29	(8)	570	35	15	0
比较例 6	1f	(9)	380	70	5	0.3

[0111] 由表1可知,对于与由式(1)表示的化合物A相当的实施例1和2的化合物而言,均是对具有405nm的波长的光的比 σ/ϵ 的值比比较例的化合物大,超过500。由该结果可知,对于化合物A而言,对于具有短波长范围的波长的光,光吸收的非线性性高,改善了非线性光吸收特性。进而,实施例1和2的化合物也具有荧光特性。

[0112] 就比较例1的三聚茚而言,双光子吸收截面积 σ 超过100GM,另一方面,摩尔吸光系数 ϵ 是与实施例相比非常大的值。由此,在比较例1中,比 σ/ϵ 为小的值。如上所述,三聚茚具有高平面性,因此在高浓度的测定试样中,据推测由于 $\pi-\pi$ 相互作用,化合物彼此之间相互接近。因此,据推测在比三聚茚自身的最低单光子吸收容许能级低的位置形成了多个新的能级。由此推测,通过来自单光子吸收的峰拖尾,从而摩尔吸光系数 ϵ 增加。

[0113] 与此相对,在化合物A中,在与三聚茚骨架的平面扩展的方向不同的方向上,取代基 R^1 至 R^6 延伸。例如,在化合物A中,相对于三聚茚骨架的平面,取代基在上下延伸。在化合物A中,由于取代基 R^1 至 R^6 ,产生空间位阻,因此化合物彼此之间不易接近。由此,据推测:在实施例1和2中,即使测定试样中的化合物的浓度高,也能抑制来自单光子吸收的峰的拖尾,摩尔吸光系数 ϵ 为小的值。

[0114] 比较例4至6的化合物是与三聚茚衍生物不同的化合物。在这些化合物中,均是对具有405nm的波长的光的比 σ/ϵ 的值低于100。比较例4至6的化合物具有大的 π 电子共轭系,因此过渡偶极矩大。因此,在比较例4至6中,双光子吸收截面积 σ 为大的值。但是,就具有扩张的 π 电子共轭系的化合物而言,来自单光子吸收的峰具有向长波长范围迁移的倾向。据推测:在比较例4至6的化合物中,通过产生单光子吸收的波长范围的一部分与405nm重叠,从而摩尔吸光系数 ϵ 大幅地增加,由此,比 σ/ϵ 为小的值。

[0115] 产业上的可利用性

[0116] 本公开的非线性光吸收材料能够在三维光存储器的记录层、光造型用的光固化性树脂组合物等用途中利用。本公开的非线性光吸收材料对具有短波长范围的波长的光具有显示高非线性性的光吸收特性。因此,本公开的非线性光吸收材料在三维光存储器、造型机

等用途中,能够实现极高的空间分辨率。进而,对于本公开的非线性光吸收材料而言,也具有荧光的量子产率高的倾向。因此,如果将非线性光吸收材料在三维光存储器的记录层中利用,则能够采用基于来自非线性光吸收材料的荧光的变化来读取记录层的开/关的状态的方式。本公开的非线性光吸收材料也能够用于在双光子荧光显微镜等中使用的荧光色素材料。根据本公开的非线性光吸收材料,与现有的非线性光吸收材料相比,即使在照射了小的光强度的激光的情况下,也能够使双光子吸收比单光子吸收占优势地发生。



图1A

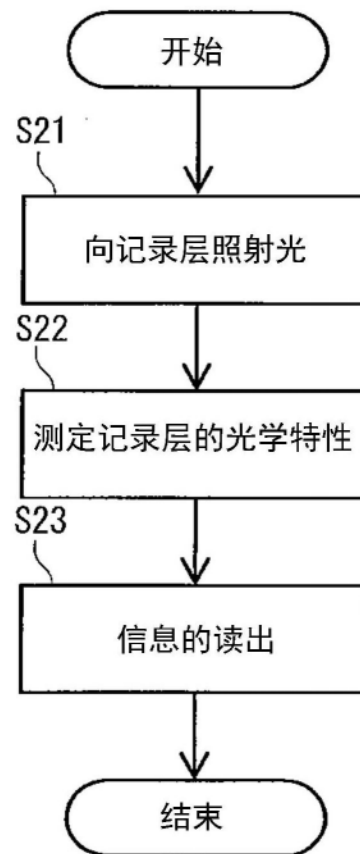


图1B