

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2021年9月30日(30.09.2021)

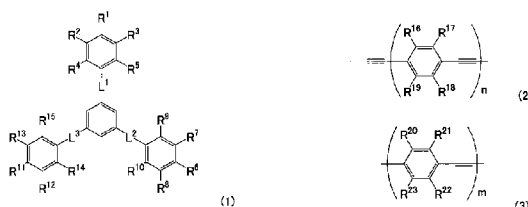


(10) 国際公開番号  
**WO 2021/193128 A1**

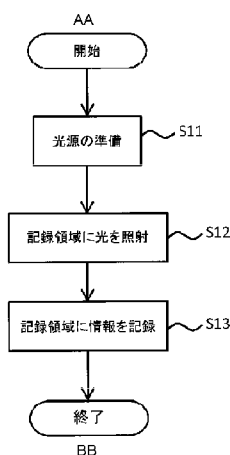
- (51) 国際特許分類:  
*C07C 22/08* (2006.01) *G11B 7/24035* (2013.01)  
*C07C 63/66* (2006.01) *G11B 7/244* (2006.01)  
*C09K 3/00* (2006.01) *C07C 69/76* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/009974
- (22) 国際出願日: 2021年3月12日(12.03.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
 特願 2020-059077 2020年3月27日(27.03.2020) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪府中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 横山 麻紗子(YOKOYAMA Masako). 坂田 直弥(SAKATA Naoya). 田頭 健司(TAGASHIRA Kenji). 安藤 康太(ANDO Kota).
- (74) 代理人: 鎌田 健司, 外(KAMATA Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪府中央区城見2丁目1番61号 パナソニックIPマネジメント株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) Title: LIGHT-ABSORBING MATERIAL, RECORDING MEDIUM EMPLOYING SAME, METHOD FOR RECORDING INFORMATION, AND METHOD FOR READING OUT INFORMATION

(54) 発明の名称: 光吸収材料、それを用いた記録媒体、情報の記録方法及び情報の読出方法



【図1A】



S11 Preparation of light source  
 S12 Irradiate recording area with light  
 S13 Record information in the recording area  
 AA Start  
 BB End

(57) Abstract: A light-absorbing material of one aspect according to the present invention includes a compound represented by formula (1). In formula (1), L<sup>1</sup> to L<sup>3</sup> are each independently represented by formula (2) or formula (3).

(57) 要約: 本開示の一態様における光吸収材料は、下記式(1)で表される化合物を含む。式(1)において、L<sup>1</sup>からL<sup>3</sup>は、互いに独立して、下記式(2)又は(3)で表される。

[続葉有]



WO 2021/193128 A1

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保  
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,  
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,  
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,  
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,  
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,  
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

光吸収材料、それを用いた記録媒体、情報の記録方法及び情報の読出方法

### 技術分野

[0001] 本開示は、光吸収材料、それを用いた記録媒体、情報の記録方法及び情報の読出方法に関する。

### 背景技術

[0002] 光吸収材料などの光学材料のうち、非線形光学 (Non-Linear Optical) 効果を有する材料は、非線形光学材料と呼ばれる。非線形光学効果とは、レーザー光などの強い光が物質に照射された場合に、その物質において、照射光の電場の2乗又は2乗より高次に比例した光学現象が生じることを意味する。光学現象としては、吸収、反射、散乱、発光などが挙げられる。照射光の電場の2乗に比例する二次の非線形光学効果としては、第二高調波発生 (SHG)、ポッケルス効果、パラメトリック効果などが挙げられる。照射光の電場の3乗に比例する三次の非線形光学効果としては、二光子吸収、多光子吸収、第三高調波発生 (THG)、カー効果などが挙げられる。

[0003] 非線形光学材料について、これまでに多くの研究が盛んに進められている。特に、非線形光学材料として、単結晶を容易に調製できる無機材料が開発されている。近年では、有機材料からなる非線形光学材料の開発が期待されている。有機材料は、無機材料と比較して、高い設計自由度を有するだけでなく、大きい非線形光学定数を有する。さらに、有機材料では、非線形応答が高速で行われる。本明細書では、有機材料を含む非線形光学材料を有機非線形光学材料と呼ぶことがある。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特許第5769151号公報

特許文献2：特許第5659189号公報

特許文献3：特許第5821661号公報

特許文献4：特開2013-242939号公報

### 非特許文献

[0005] 非特許文献1：Harry L. Anderson et al, "Two-Photon Absorption and the Design of Two-Photon Dyes", Angew. Chem. Int. Ed. 2009, Vol. 48, p. 3244-3266.

### 発明の概要

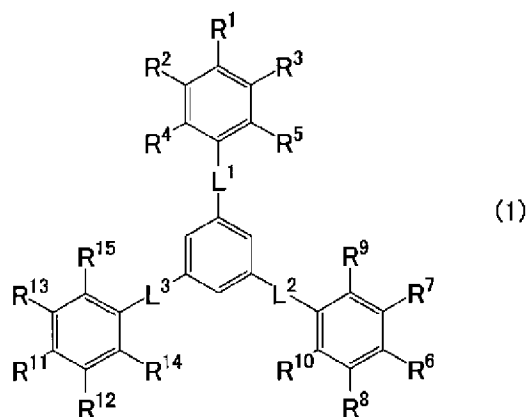
#### 発明が解決しようとする課題

[0006] 短波長域の波長を有する光に対して、高い非線形性を示す二光子吸収特性を有する光吸収材料が求められている。

#### 課題を解決するための手段

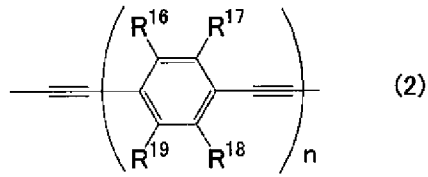
[0007] 本開示の一態様における光吸収材料は、下記式(1)で表される化合物を含む。

[化1]

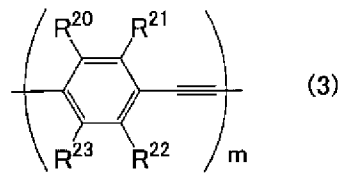


前記式(1)において、 $R^1$ から $R^{15}$ は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及びBrからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含み、 $L^1$ から $L^3$ は、互いに独立して、下記式(2)又は(3)で表される。

[化2]



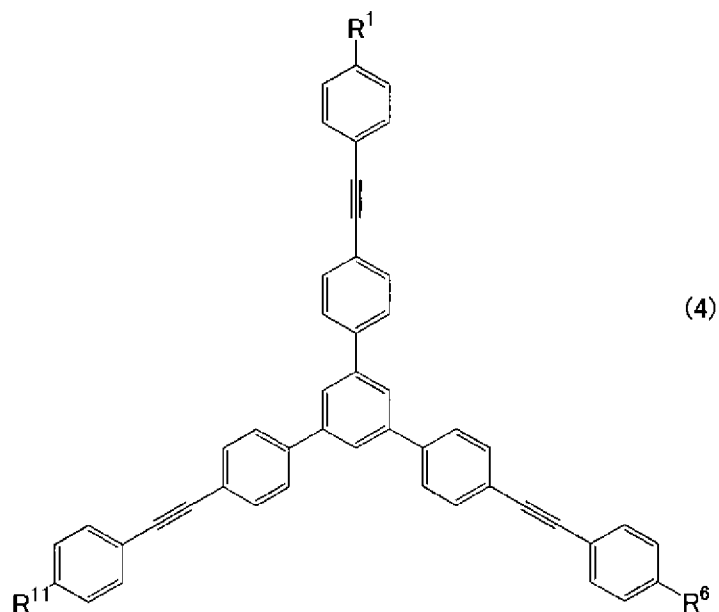
[化3]



前記式(2)において、R<sup>16</sup>からR<sup>19</sup>は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及びBrからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含み、nは、1から3の整数であり、前記式(3)において、R<sup>20</sup>からR<sup>23</sup>は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及びBrからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含み、mは、1から3の整数である。

[0008] ただし、前記化合物が下記式(4)で表される場合、R<sup>1</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>11</sup>からなる群より選ばれる少なくとも1つは、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、不飽和炭化水素基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アミド基、アシルオキシ基、チオール基、アルキルチオ基、スルホン酸基、アシルチオ基、アルキルスルホニル基、スルホンアミド基、1級アミノ基又は2級アミノ基である。

[化4]



### 発明の効果

[0009] 本開示は、短波長域の波長を有する光に対して、高い非線形性を示す二光子吸収特性を有する光吸収材料を提供する。

### 図面の簡単な説明

[0010] [図1A]図1 Aは、本開示の一実施形態にかかる光吸収材料を備えた記録媒体を用いた情報の記録方法に関するフローチャートである。

[図1B]図1 Bは、本開示の一実施形態にかかる光吸収材料を備えた記録媒体を用いた情報の読出方法に関するフローチャートである。

[図2]図2は、化合物(12)-1の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示すグラフである。

[図3]図3は、化合物(12)-7の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示すグラフである。

[図4]図4は、化合物(12)-9の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示すグラフである。

[図5]図5は、化合物(12)-10の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示すグラフである。

[図6]図6は、化合物(13)-7の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示すグラフである。

[図7]図7は、化合物(13)-10の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示すグラフである。

[図8]図8は、化合物(8)-5の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示すグラフである。

[図9]図9は、化合物(8)-7の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示すグラフである。

[図10]図10は、化合物(8)-9の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示すグラフである。

[図11]図11は、化合物(8)-10の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示すグラフである。

[図12]図12は、化合物(9)-7の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示すグラフである。

[図13]図13は、化合物(10)-9の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示すグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0011] (本開示の基礎となった知見)

有機非線形光学材料では、二光子吸収材料が特に注目を集めている。二光子吸収とは、化合物が二つの光子をほとんど同時に吸収して励起状態へ遷移する現象を意味する。一光子の吸収帯が存在しない波長域での二光子吸収を非共鳴二光子吸収という。一方、化合物が一つ目の光子を吸収してから、二つ目の光子をさらに吸収し、より高次の励起状態に遷移する二光子吸収を共鳴二光子吸収という。共鳴二光子吸収では、化合物は、二つの光子を逐次的に吸収する。

[0012] 非共鳴二光子吸収において、化合物による光の吸収量は、通常、照射光強度の2乗に比例し、非線形性を示す。光の吸収量は、二光子吸収の効率の指標として利用できる。化合物による光の吸収量が非線形性を示すとき、例え

ば、高い電界強度を有するレーザーの焦点付近のみで化合物による光の吸収を生じさせることができる。すなわち、二光子吸収材料を含む試料において、所望の位置のみで化合物を励起することができる。このように、非共鳴二光子吸収が生じる化合物は、極めて高い空間分解能をもたらすため、三次元光メモリの記録層、光造形用の光硬化性樹脂組成物などの用途への応用が検討されている。二光子吸収材料が蛍光特性をさらに有する場合、二光子吸収材料は、二光子蛍光顕微鏡などに用いられる蛍光色素材料に応用することも可能である。この二光子吸収材料を三次元光メモリに利用すれば、二光子吸収材料からの蛍光の変化に基づいて、記録層のON/OFFの状態を読み取る方式を採用できる可能性もある。現行の光メモリでは、光吸収材料における光の反射率の変化及び光の吸収率の変化に基づいて、記録層のON/OFFの状態を読み取る方式が採用されている。しかし、この方式を三次元光メモリに適用した場合、ON/OFFの状態を読み取るべき記録層とは異なる他の記録層に基づいて、クロストークが発生することがある。

[0013] これまでに、大きい二光子吸収断面積を有する有機二光子吸収材料が数多く提案されている。二光子吸収断面積は、二光子吸収の効率を示す指標である。二光子吸収断面積の単位は、GM ( $10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{photon}^{-1}$ ) である。これまでに、500GMを上回る程度に大きい二光子吸収断面積を有する化合物が多数報告されている（例えば、非特許文献1）。しかし、ほとんどの報告において、二光子吸収断面積は、600nmよりも長い波長を有するレーザー光を用いて測定されている。特に、レーザー光として、750nmよりも長い波長を有する近赤外線が利用されることもある。

[0014] しかし、二光子吸収材料を産業用途に応用するためには、より短い波長を有するレーザー光を照射したときに、大きい二光子吸収断面積を有する材料が必要とされる。例えば、三次元光メモリの分野では、短い波長を有するレーザー光は、より微細な集光スポットを実現するため、三次元光メモリの記録密度を向上させることができる。光造形の分野においても、短い波長を有

するレーザー光は、より高い解像度での造形を実現することができる。特に、Blu-ray（登録商標）ディスクの規格では、405 nmの中心波長を有するレーザー光が用いられる。そのため、このレーザー光と同じ波長域の光に対して、大きい二光子吸収断面積を有する化合物が開発されれば、産業の発展に大きく貢献できる。

[0015] 特許文献1及び2には、405 nm付近の波長を有する光に対して、大きい二光子吸収断面積を有する化合物が開示されている。特許文献3及び4には、405 nm付近の波長を有するレーザー光を用いたときに、書き込み時間を短縮できる光情報記録媒体に含まれる化合物が開示されている。

[0016] 特許文献1には、 $\pi$ 電子共役系が拡大された構造を有するベンゼン誘導体が記載されている。しかし、このベンゼン誘導体では、 $\pi$ 電子共役系が拡大することによって、二光子吸収断面積が増加する一方、一光子吸収ピークが長波長域にシフトする。その結果、一光子吸収ピークを生じさせる波長域の一部が励起光の波長と重複する。励起光の波長は、例えば、Blu-ray（登録商標）の規格で定められた405 nmである。励起光によって一光子吸収が生じると、化合物において、二光子吸収の非線形性が低下する。二光子吸収の非線形性が低下すると、例えば、三次元光メモリの記録層を多層化するにあたって大きな課題が生じる。特許文献2には、高い平面性を示す $\pi$ 電子共役系を有するベンゾフェノン誘導体が記載されている。しかし、このベンゾフェノン誘導体では、項間交差の量子収率がほとんど100%である。ベンゾフェノン誘導体は、一重項励起状態から速やかに三重項励起状態に遷移するため、蛍光をほとんど放射しない。

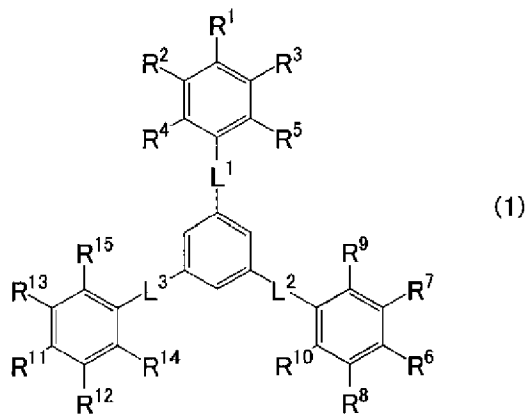
[0017] 本発明者らは、後述する式(1)で表される化合物が、短波長域の波長を有する光に対して、優れた二光子吸収特性を有し、かつ低い一光子吸収特性を有することを新たに見出し、本開示の光吸収材料を完成するに至った。本明細書において、短波長域は、405 nmを含む波長域を意味し、例えば、390 nm以上420 nm以下の波長域を意味する。特に、式(1)で表される化合物は、405 nm付近の波長を有する光に対して、大きい二光子吸

収断面積を有する。さらに、この化合物では、405 nm 付近の波長を有する光に対して、一光子での吸光度が小さい。言い換えると、この化合物は、405 nm 付近の波長を有する光に対して、高い非線形性を示す二光子吸収特性を有する。さらに、この化合物は、蛍光について高い量子収率を有する傾向もある。

[0018] (本開示に係る一態様の概要)

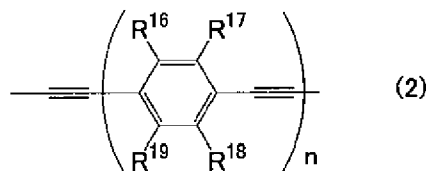
本開示の第1態様にかかる光吸収材料は、  
下記式(1)で表される化合物を含む。

[化5]

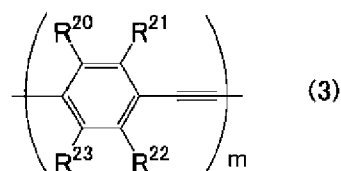


前記式(1)において、 $R^1$ から $R^{15}$ は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及びBrからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含み、 $L^1$ から $L^3$ は、互いに独立して、下記式(2)又は(3)で表される。

[化6]



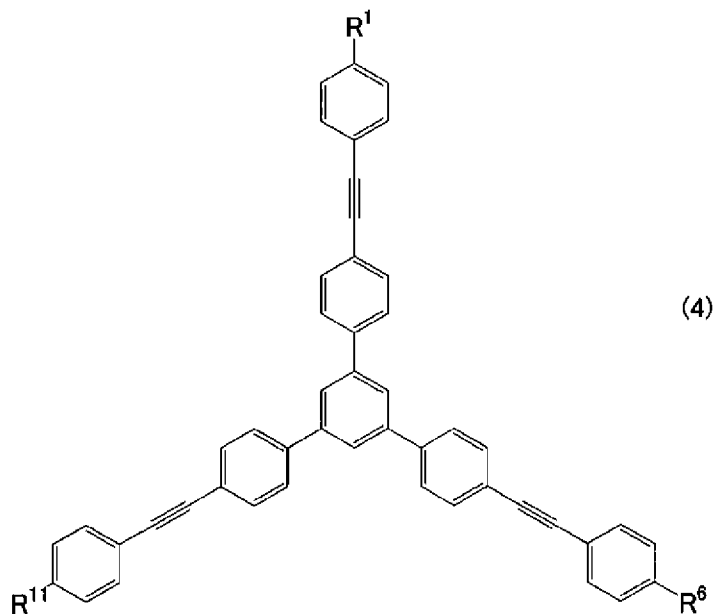
[化7]



前記式(2)において、 $R^{16}$ から $R^{19}$ は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及びBrからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含み、 $n$ は、1から3の整数であり、前記式(3)において、 $R^{20}$ から $R^{23}$ は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及びBrからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含み、 $m$ は、1から3の整数である。

[0019] ただし、前記化合物が下記式(4)で表される場合、 $R^1$ 、 $R^6$ 及び $R^{11}$ からなる群より選ばれる少なくとも1つは、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、不飽和炭化水素基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アミド基、アシルオキシ基、チオール基、アルキルチオ基、スルホン酸基、アシルチオ基、アルキルスルホニル基、スルホンアミド基、1級アミノ基又は2級アミノ基である。

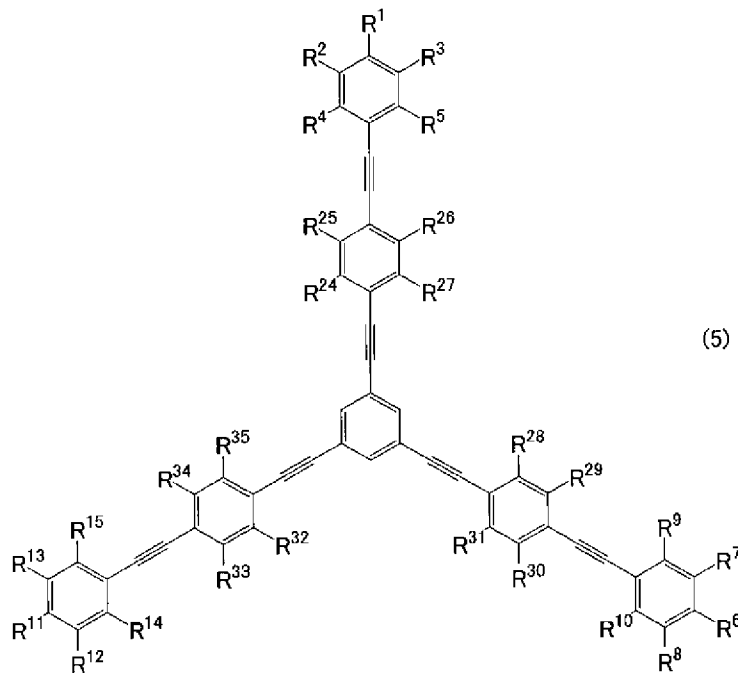
[化8]



[0020] 第1態様によれば、光吸収材料は、短波長域の波長を有する光に対して、優れた二光子吸収特性を有し、かつ低い一光子吸収特性を有する。すなわち、光吸収材料は、短波長域の波長を有する光に対して、高い非線形性を示す二光子吸収特性を有する。光吸収材料は、蛍光について高い量子収率を有する傾向もある。

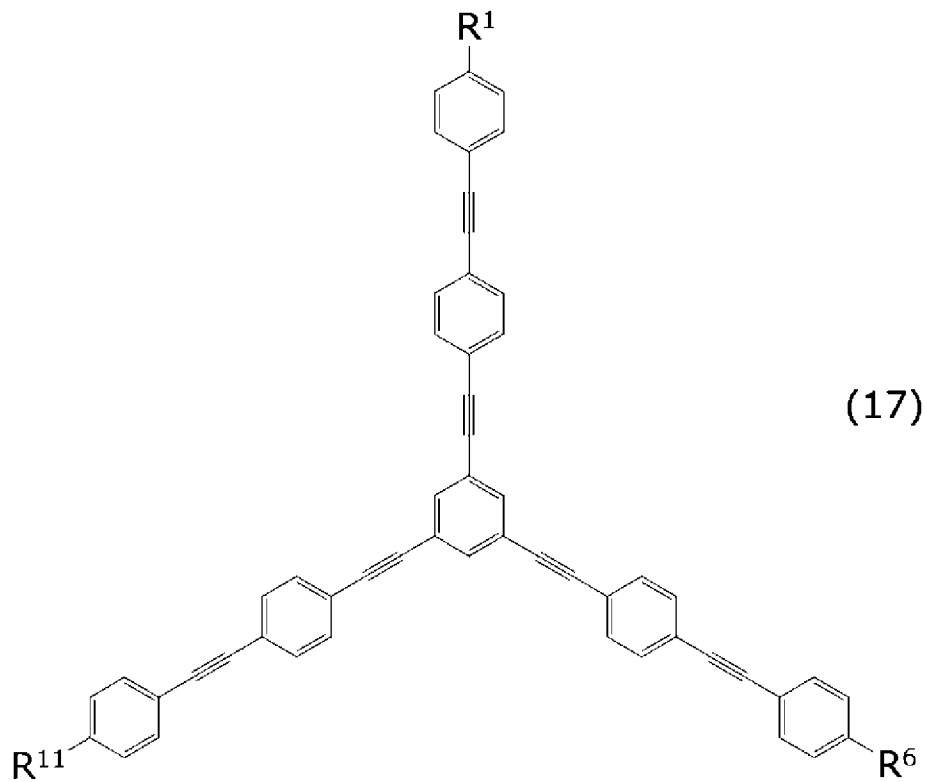
[0021] 本開示の第2態様において、例えば、第1態様にかかる光吸収材料では、前記化合物が、下記式(5)で表される場合、 $R^1$ 、 $R^6$ 及び $R^{11}$ からなる群より選ばれる少なくとも1つは、ハロゲン原子、炭素数2以上のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、ビニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アミド基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、スルホン酸基、アシルチオ基、アルキルスルホニル基、スルホンアミド基、1級アミノ基又は2級アミノ基であってもよい。

[化9]



本開示の第3態様において、例えば、第1態様にかかる光吸収材料では、前記化合物が、下記式(17)で表される場合、 $R^1$ 、 $R^6$ 及び $R^{11}$ からなる群より選ばれる少なくとも1つは、ハロゲン原子、炭素数2以上のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、ビニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アミド基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、スルホン酸基、アシルチオ基、アルキルスルホニル基、スルホンアミド基、シリル基、1級アミノ基又は2級アミノ基であってもよい。

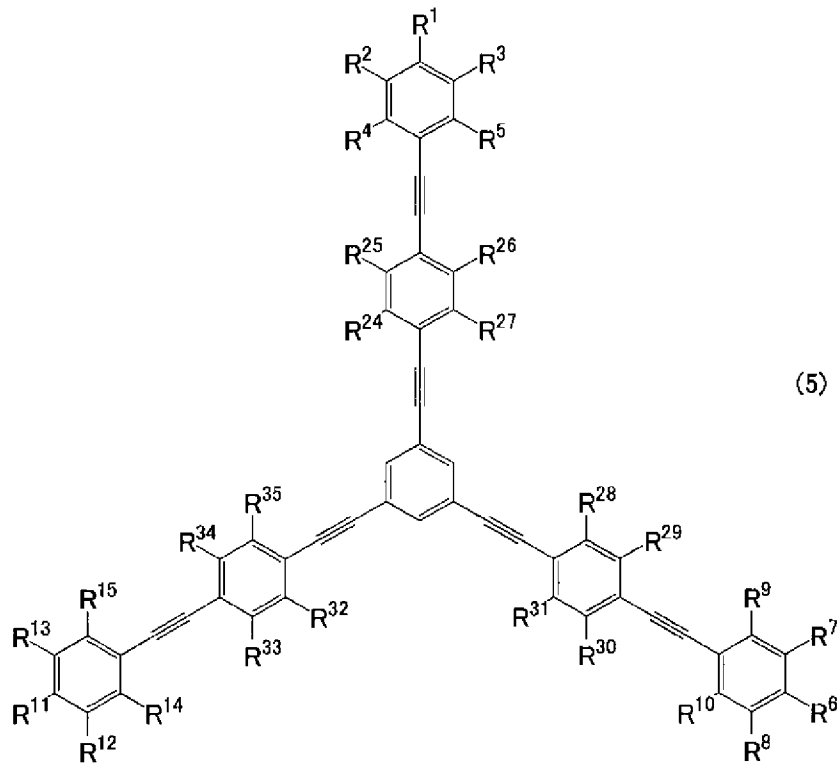
[化10]



[0022] 本開示の第4態様において、例えば、第1態様にかかる光吸収材料では、前記化合物において、前記L<sup>1</sup>から前記L<sup>3</sup>のそれぞれが前記式(2)で表されてもよい。

[0023] 本開示の第5態様において、例えば、第4態様にかかる光吸収材料では、前記化合物は、下記式(5)で表されてもよい。

[化11]

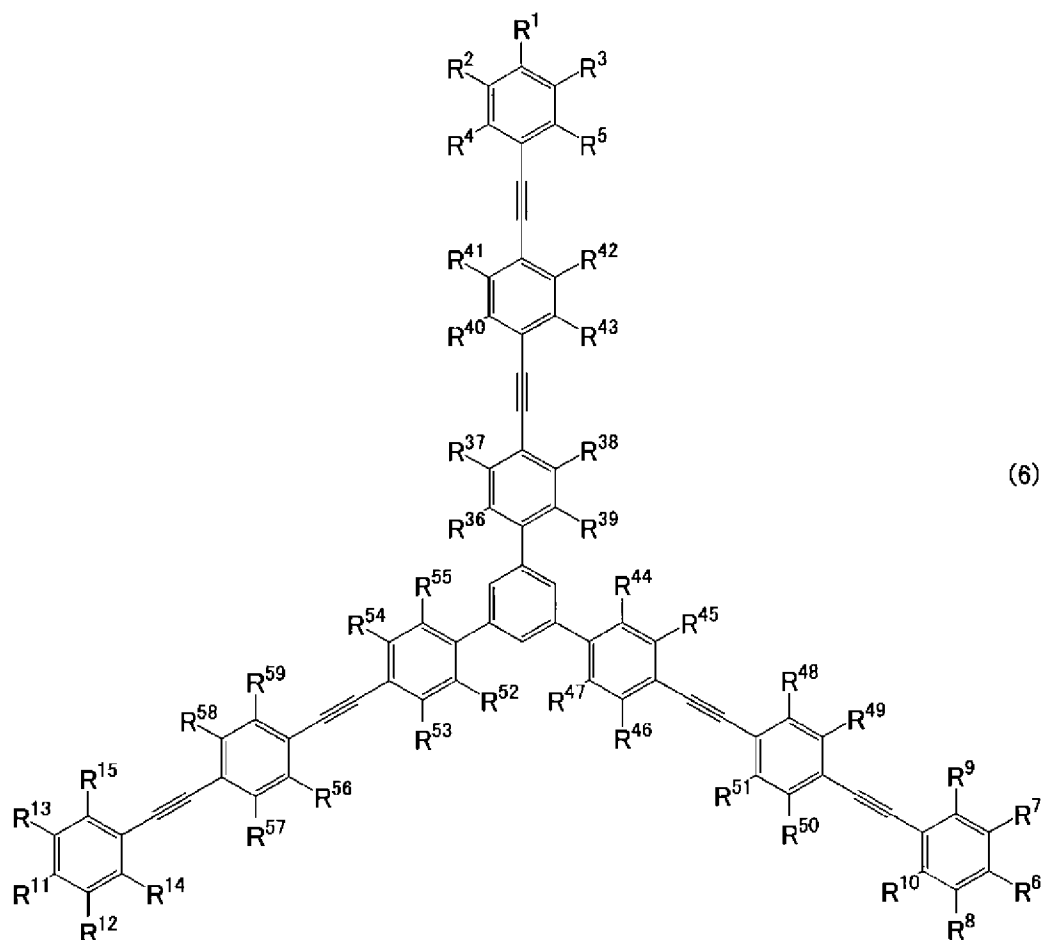


前記式 (5) において、 $R^{24}$  から  $R^{35}$  は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I 及び Br からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの原子を含む。

[0024] 本開示の第 6 態様において、例えば、第 1 態様にかかる光吸収材料では、前記化合物において、前記  $L^1$  から前記  $L^3$  のそれぞれが前記式 (3) で表されてもよい。

[0025] 本開示の第 7 態様において、例えば、第 6 態様にかかる光吸収材料では、前記化合物は、下記式 (6) で表されてもよい。

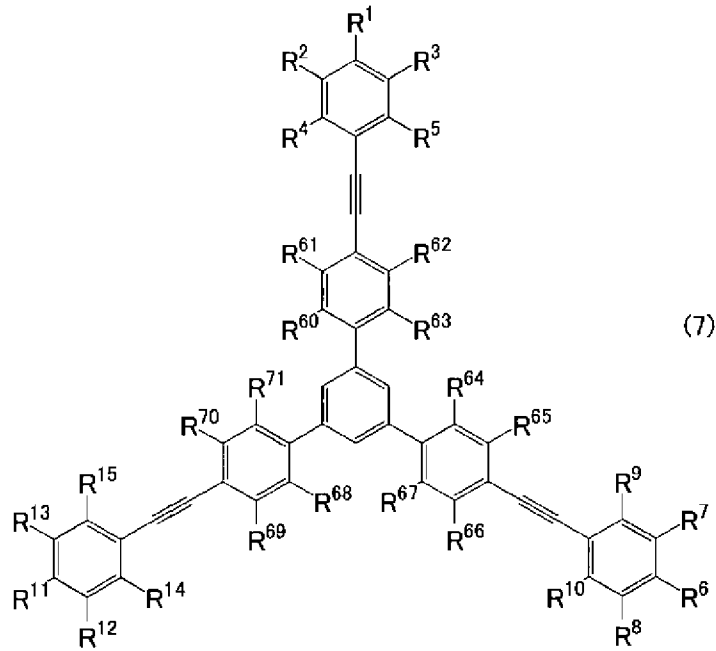
[化12]



前記式 (6) において、 $R^{36}$  から  $R^{59}$  は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I 及び Br からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの原子を含む。

[0026] 本開示の第 8 態様において、例えば、第 6 態様にかかる光吸収材料では、前記化合物は、下記式 (7) で表されてもよい。

[化13]



前記式 (7) において、 $R^{60}$  から  $R^{71}$  は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I 及び Br からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの原子を含む。

[0027] 本開示の第 9 態様において、例えば、第 1 から第 8 態様のいずれか 1 つにかかる光吸収材料では、前記  $R^1$  から前記  $R^{15}$  は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、不飽和炭化水素基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アミド基、ニトリル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、チオール基、アルキルチオ基、スルホン酸基、アシルチオ基、アルキルスルホニル基、スルホンアミド基、1 級アミノ基、2 級アミノ基、3 級アミノ基又はニトロ基であってもよい。

[0028] 第 2 から第 9 態様によれば、光吸収材料は、短波長域の波長を有する光に対して、高い非線形性を示す二光子吸収特性を有する。

[0029] 本開示の第 10 態様において、例えば、第 1 から第 9 態様のいずれか 1 つにかかる光吸収材料では、前記  $R^1$  から前記  $R^3$ 、前記  $R^6$  から前記  $R^8$ 、及び、前記  $R^{11}$  から前記  $R^{13}$  からなる群より選ばれる少なくとも 1 つは、電子供与基

又は電子吸引基であってもよい。

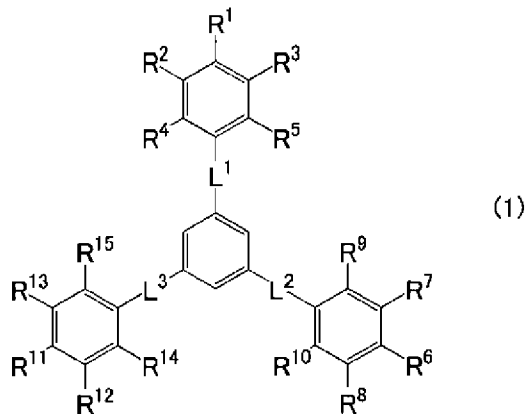
[0030] 本開示の第11態様において、例えば、第10態様にかかる光吸収材料では、前記電子吸引基は、カルボキシル基又はアルコキシカルボニル基であってもよい。

[0031] 本開示の第12態様において、例えば、第10又は第11態様にかかる光吸収材料では、前記電子吸引基は、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 又は $-\text{COO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ であってもよい。

[0032] 第10から第12態様によれば、光吸収材料は、短波長域の波長を有する光に対して、より優れた二光子吸収特性を有する。

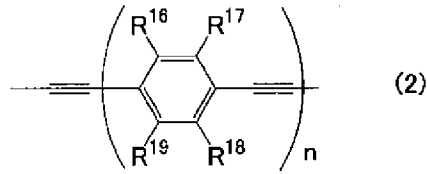
[0033] 本開示の第13態様にかかる光吸収材料は、  
390nm以上420nm以下の波長を有する光を利用するデバイスに用いられる光吸収材料であって、  
下記式(1)で表される化合物を含む。

[化14]

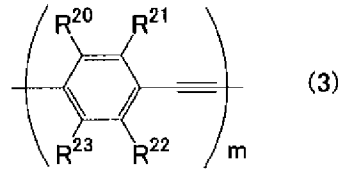


前記式(1)において、 $R^1$ から $R^{15}$ は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及びBrからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含み、 $L^1$ から $L^3$ は、互いに独立して、下記式(2)又は(3)で表される。

[化15]



[化16]

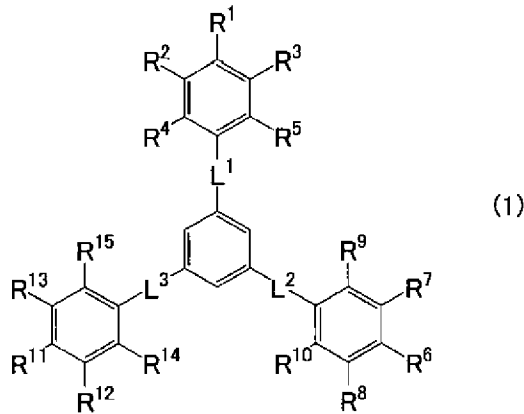


前記式(2)において、 $R^{16}$ から $R^{19}$ は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及びBrからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含み、 $n$ は、1から3の整数であり、前記式(3)において、 $R^{20}$ から $R^{23}$ は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及びBrからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含み、 $m$ は、1から3の整数である。

[0034] 第13態様によれば、光吸収材料は、短波長域の波長を有する光に対して、優れた二光子吸収特性を有し、かつ低い一光子吸収特性を有する。すなわち、光吸収材料は、短波長域の波長を有する光に対して、高い非線形性を示す二光子吸収特性を有する。光吸収材料は、蛍光について高い量子収率を有する傾向もある。

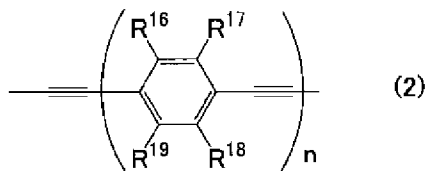
[0035] 本開示の第14態様にかかる記録媒体は、  
下記式(1)で表される化合物を含む光吸収材料を含む記録膜を備える。

[化17]

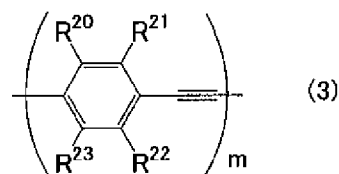


前記式 (1) において、 $R^1$  から  $R^{15}$  は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I 及び Br からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの原子を含み、 $L^1$  から  $L^3$  は、互いに独立して、下記式 (2) 又は (3) で表される。

[化18]



[化19]



前記式 (2) において、 $R^{16}$  から  $R^{19}$  は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I 及び Br からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの原子を含み、 $n$  は、1 から 3 の整数であり、前記式 (3) において、 $R^{20}$  から  $R^{23}$  は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I 及び Br からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの原子を含み、 $m$  は、1 から 3 の整数である。

[0036] 第 1 4 態様によれば、光吸収材料は、短波長域の波長を有する光に対して

、優れた二光子吸収特性を有し、かつ低い一光子吸収特性を有する。すなわち、光吸収材料は、短波長域の波長を有する光に対して、高い非線形性を示す二光子吸収特性を有する。光吸収材料は、蛍光について高い量子収率を有する傾向もある。このような光吸収材料を含む記録膜を備える記録媒体は、情報を記録したり情報の読み取りをしたりする記録媒体に適している。

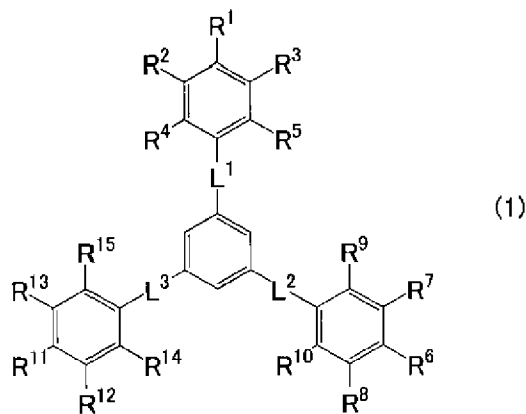
[0037] 本開示の第15態様にかかる情報の記録方法は、

390nm以上420nm以下の波長を有する光を発する光源を準備することと、

前記光源からの前記光をレンズで集光して、下記式(1)で表される化合物を含む光吸収材料を含む記録膜を備える記録媒体における記録領域に照射することと、

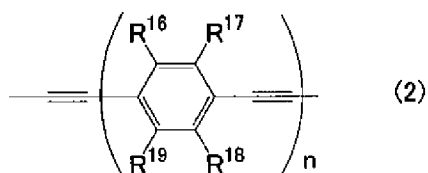
を含む。

[化20]

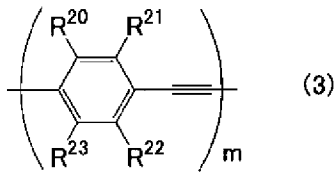


前記式(1)において、R<sup>1</sup>からR<sup>15</sup>は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及びBrからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含み、L<sup>1</sup>からL<sup>3</sup>は、互いに独立して、下記式(2)又は(3)で表される。

[化21]



[化22]



前記式(2)において、 $R^{16}$ から $R^{19}$ は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及びBrからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含み、 $n$ は、1から3の整数であり、前記式(3)において、 $R^{20}$ から $R^{23}$ は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及びBrからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含み、 $m$ は、1から3の整数である。

[0038] 第15態様によれば、光吸収材料は、短波長域の波長を有する光に対して、優れた二光子吸収特性を有し、かつ低い一光子吸収特性を有する。すなわち、光吸収材料は、短波長域の波長を有する光に対して、高い非線形性を示す二光子吸収特性を有する。このような光吸収材料を備えた記録媒体を用いた情報の記録方法によれば、高い記録密度で情報を記録することができる。

[0039] 本開示の第16態様にかかる情報の読出方法は、例えば、第15態様にかかる記録方法によって記録された情報の読出方法であって、

前記読出方法は、

前記記録媒体における前記記録領域に対して光を照射することによって、前記記録領域の光学特性を測定することと、

前記光学特性に基づいて、前記記録領域に情報が記録されているか否かを判定することと、

を含む。

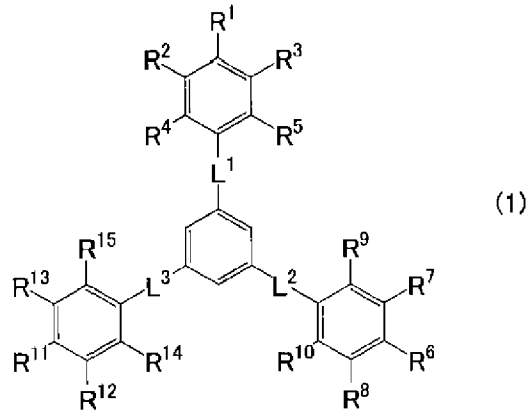
[0040] 本開示の第17態様において、例えば、第16態様にかかる情報の読出方法では、前記光学特性は、前記記録領域から放射された蛍光の強度であってもよい。

[0041] 第16または第17態様によれば、情報を読み出すときに、他の記録領域に基づくクロストークの発生を抑制できる。

[0042] 以下、本開示の実施形態について、図面を参照しながら説明する。本開示は、以下の実施形態に限定されない。

[0043] 本実施形態の光吸収材料は、下記式（1）で表される化合物Aを含む。

[化23]



[0044] 式（1）において、 $R^1$ から $R^{15}$ は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及びBrからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含む。 $R^1$ から $R^{15}$ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、不飽和炭化水素基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アミド基、ニトリル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、チオール基、アルキルチオ基、スルホン酸基、アシルチオ基、アルキルスルホニル基、スルホンアミド基、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基又はニトロ基であってもよい。また、 $R^1$ から $R^{15}$ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、不飽和炭化水素基、ヒドロキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アミド基、ニトリル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、チオール基、アルキルチオ基、スルホン酸基、アシルチオ基、アルキルスルホニル基、スルホンアミド基、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基又はニトロ基であってもよい。

[0045] ハロゲン原子としては、F、Cl、Br、Iなどが挙げられる。本明細書では、ハロゲン原子をハロゲン基と呼ぶことがある。

[0046] アルキル基の炭素数は、特に限定されず、例えば1以上20以下である。

アルキル基の炭素数は、化合物Aを容易に合成できる観点から、1以上10以下であってもよく、1以上5以下であってもよい。アルキル基の炭素数を調節することによって、化合物Aについて、溶媒又は樹脂組成物に対する溶解性を調節することができる。アルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよく、環状であってもよい。アルキル基に含まれる少なくとも1つの水素原子は、N、O、P及びSからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含む基によって置換されていてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、2-メチルブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、2,3-ジメチルヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、2-メトキシブチル基、6-メトキシヘキシル基などが挙げられる。

[0047] ハロゲン化アルキル基とは、アルキル基に含まれる少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子によって置換された基を意味する。ハロゲン化アルキル基は、アルキル基に含まれる全ての水素原子がハロゲン原子によって置換された基であってもよい。アルキル基としては、例えば、上述したものが挙げられる。ハロゲン化アルキル基の具体例は、 $-CF_3$ である。

[0048] 不飽和炭化水素基は、炭素-炭素二重結合、炭素-炭素三重結合などの不飽和結合を含む。不飽和炭化水素基に含まれる不飽和結合の数は、例えば1以上5以下である。不飽和炭化水素基の炭素数は、特に限定されず、例えば2以上20以下であり、2以上10以下であってもよく、2以上5以下であってもよい。不飽和炭化水素基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよく、環状であってもよい。不飽和炭化水素基に含まれる少なくとも1つの水素原子は、N、O、P及びSからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含む基によって置換されていてもよい。不飽和炭化水素基としては、ビニル基、エチニル基などが挙げられる。

[0049] ヒドロキシル基は、 $-OH$ で表される。カルボキシル基は、 $-COOH$ で

表される。アルコキシカルボニル基は、 $-\text{COOR}_a$ で表される。アシル基は、 $-\text{COR}_b$ で表される。アミド基は、 $-\text{CONR}_c\text{R}_d$ で表される。ニトリル基は、 $-\text{CN}$ で表される。アルコキシ基は、 $-\text{OR}_e$ で表される。アシルオキシ基は、 $-\text{OCOR}_f$ で表される。チオール基は、 $-\text{SH}$ で表される。アルキルチオ基は、 $-\text{SR}_g$ で表される。スルホン酸基は、 $-\text{SO}_3\text{H}$ で表される。アシルチオ基は、 $-\text{SCOR}_h$ で表される。アルキルスルホニル基は、 $-\text{SO}_2\text{R}_i$ で表される。スルホンアミド基は、 $-\text{SO}_2\text{NR}_j\text{R}_k$ で表される。1級アミノ基は、 $-\text{NH}_2$ で表される。2級アミノ基は、 $-\text{NHR}_l$ で表される。3級アミノ基は、 $-\text{NR}_m\text{R}_n$ で表される。ニトロ基は、 $-\text{NO}_2$ で表される。 $\text{R}_a$ から $\text{R}_n$ は、互いに独立して、アルキル基である。アルキル基としては、例えば、上述したものが挙げられる。ただし、アミド基の $\text{R}_c$ 及び $\text{R}_d$ 、並びに、スルホンアミド基の $\text{R}_j$ 及び $\text{R}_k$ は、互いに独立して、水素原子であってもよい。

[0050] アルコキシカルボニル基の具体例は、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 及び $-\text{COO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ である。アシル基の具体例は、 $-\text{COCH}_3$ である。アミド基の具体例は、 $-\text{CONH}_2$ である。アルコキシ基の具体例は、メトキシ基、エトキシ基、2-メトキシエトキシ基、ブトキシ基、2-メチルブトキシ基、2-メトキシブトキシ基、4-エチルチオブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、トリデシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、ペンタデシルオキシ基、ヘキサデシルオキシ基、ヘプタデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基、ノナデシルオキシ基及びエイコシルオキシ基である。アシルオキシ基の具体例は、 $-\text{OCOCH}_3$ である。アシルチオ基の具体例は、 $-\text{SCOCH}_3$ である。アルキルスルホニル基の具体例は、 $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ である。スルホンアミド基の具体例は、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ である。3級アミノ基の具体例は、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ である。

[0051]  $\text{R}^1$ から $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^6$ から $\text{R}^8$ 、及び、 $\text{R}^{11}$ から $\text{R}^{13}$ からなる群より選ばれる少なくとも1つは、電子供与基又は電子吸引基であってもよい。 $\text{R}^1$ から $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^6$ から

R<sup>8</sup>、及び、R<sup>11</sup>からR<sup>13</sup>について、電子供与性又は電子吸引性が大きければ大きいほど、化合物A内の電子の偏りが大きい。化合物A内の電子の偏りが大きい場合、化合物Aが励起されたときに、電子が化合物A内を大きく移動する傾向がある。このような化合物Aは、より優れた二光子吸収特性を有する傾向がある。言い換えると、R<sup>1</sup>からR<sup>3</sup>、R<sup>6</sup>からR<sup>8</sup>、及び、R<sup>11</sup>からR<sup>13</sup>からなる群より選ばれる少なくとも1つが電子供与基又は電子吸引基であるとき、化合物Aは、大きい二光子吸収断面積を有する傾向がある。

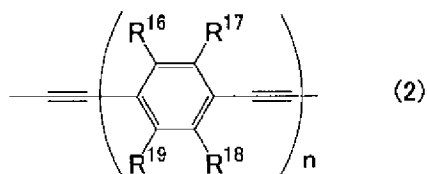
[0052] 電子吸引基とは、例えば、ハメット式における置換基定数である $\sigma_p$ 値が正の値である置換基を意味する。電子吸引基としては、ハロゲン原子、カルボキシル基、ニトロ基、チオール基、スルホン酸基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、スルホンアミド基、アシル基、アシルチオ基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン化アルキル基などが挙げられる。電子吸引基は、カルボキシル基又はアルコキシカルボニル基であってもよく、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 又は $-\text{COO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ であってもよい。

[0053] 電子供与基とは、例えば、上記の $\sigma_p$ 値が負の値である置換基を意味する。電子供与基としては、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、アミノ基などが挙げられる。

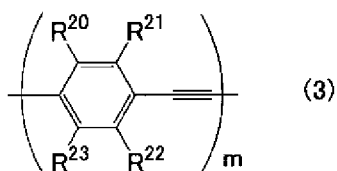
[0054] R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>14</sup>及びR<sup>15</sup>のそれぞれは、小さい体積を有していてもよい。このとき、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>14</sup>及びR<sup>15</sup>において、立体障害が生じにくい。そのため、化合物Aにおいて、 $\pi$ 電子共役系の平面性が向上する傾向がある。化合物Aの $\pi$ 電子共役系が高い平面性を有する場合、化合物Aは、大きい二光子吸収断面積を有する傾向がある。R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>14</sup>及びR<sup>15</sup>のそれぞれは、水素原子であってもよい。

[0055] 式(1)において、L<sup>1</sup>からL<sup>3</sup>は、互いに独立して、下記式(2)又は(3)で表される。

[化24]



[化25]



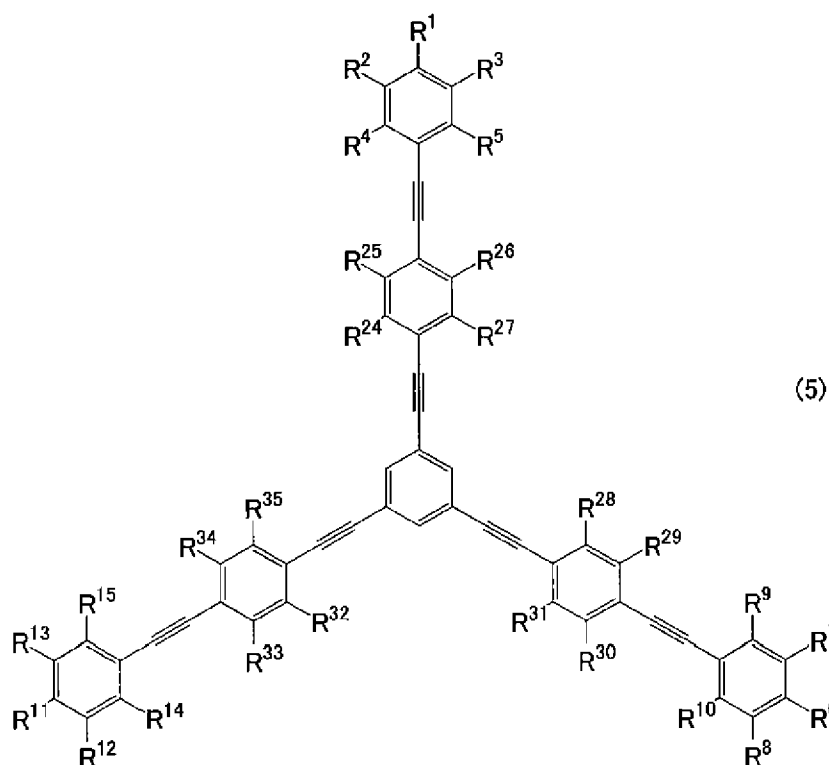
[0056] 式(2)において、 $R^{16}$ から $R^{19}$ は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及びBrからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含む。 $R^{16}$ から $R^{19}$ は、互いに独立して、水素原子又は $R^1$ から $R^{15}$ で上述した置換基であってもよい。 $R^{16}$ から $R^{19}$ のそれぞれは、小さい体積を有していてもよい。このとき、 $R^{16}$ から $R^{19}$ において、立体障害が生じにくい。そのため、化合物Aにおいて、 $\pi$ 電子共役系の平面性が向上することによって、化合物Aが大きい二光子吸収断面積を有する傾向がある。 $R^{16}$ から $R^{19}$ のそれぞれは、水素原子であってもよい。式(2)において、 $n$ は、1から3の整数である。 $n$ の値が大きければ大きいほど、 $\pi$ 電子共役系が拡大し、化合物Aの二光子吸収断面積が増加する傾向がある。化合物Aの溶解性を考慮すると、 $n$ は、1又は2であってもよく、1であってもよい。

[0057] 式(3)において、 $R^{20}$ から $R^{23}$ は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及びBrからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含む。 $R^{20}$ から $R^{23}$ は、互いに独立して、水素原子又は $R^1$ から $R^{15}$ で上述した置換基であってもよい。 $R^{20}$ から $R^{23}$ のそれぞれは、小さい体積を有していてもよい。このとき、 $R^{20}$ から $R^{23}$ において、立体障害が生じにくい。そのため、化合物Aにおいて、 $\pi$ 電子共役系の平面性が向上することによって、化合物Aが大きい二光子吸収断面積を有する傾向がある。 $R^{20}$ から $R^{23}$ のそれぞれは、水素原子であってもよい。式(3)において、 $m$ は、1から3の整数

である。mの値が大きければ大きいほど、 $\pi$ 電子共役系が拡大し、化合物Aの二光子吸収断面積が増加する傾向がある。化合物Aの溶解性を考慮すると、mは、1又は2であってもよい。

[0058] L<sup>1</sup>からL<sup>3</sup>のそれぞれは、互いに同じであってもよく、異なってもよい。一例として、L<sup>1</sup>からL<sup>3</sup>のそれぞれが式(2)で表されてもよい。化合物Aは、例えば、下記式(5)で表される化合物Bであってもよい。

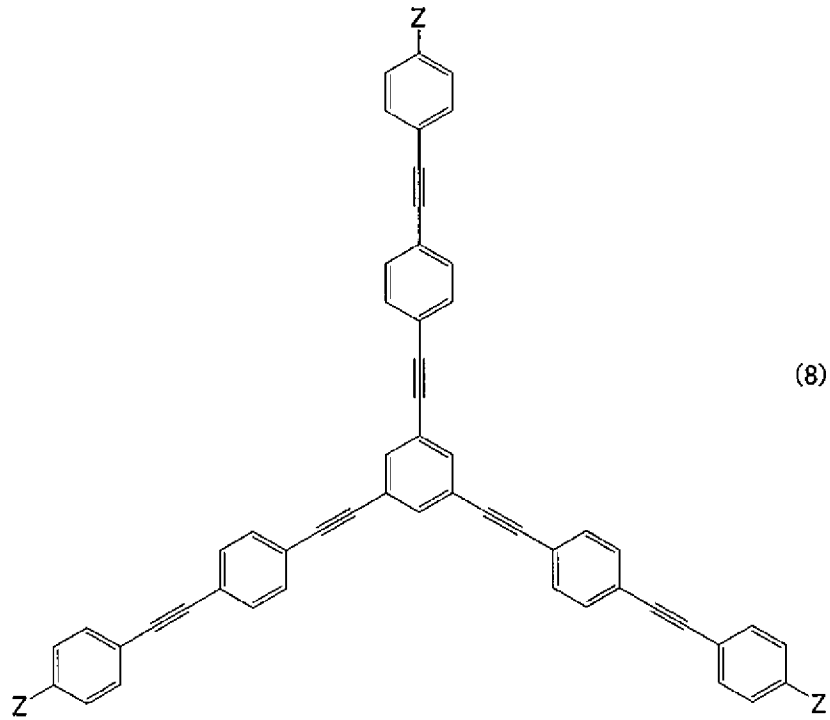
[化26]



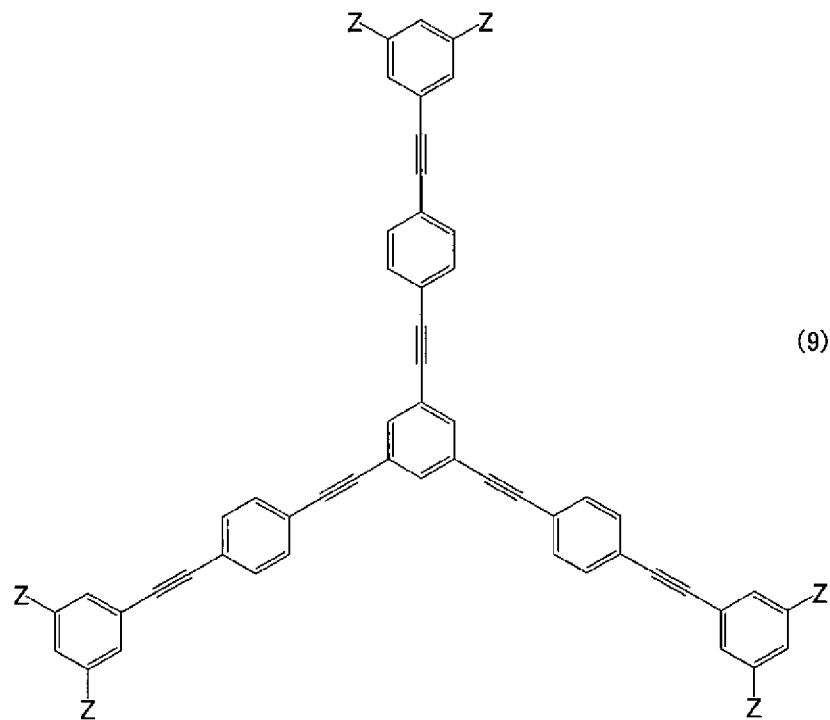
[0059] 式(5)において、R<sup>24</sup>からR<sup>35</sup>は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及びBrからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含む。R<sup>24</sup>からR<sup>35</sup>のそれぞれは、上述したR<sup>16</sup>からR<sup>19</sup>のいずれかに対応している。

[0060] 化合物Bの具体例としては、下記式(8)で表される化合物C及び下記式(9)で表される化合物Dが挙げられる。

[化27]



[化28]



[0061] 式(8)において、複数のZは、互いに同じである。複数のZは、それぞれ、式(5)のR<sup>1</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>11</sup>に対応する。複数のZは、下記の表1に示さ

れた水素原子又は置換基であってもよい。式（8）において、複数のZは、  
 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOC}_4\text{H}_9$ 又は $-\text{COOC}_8\text{H}_{17}$ であってもよい。

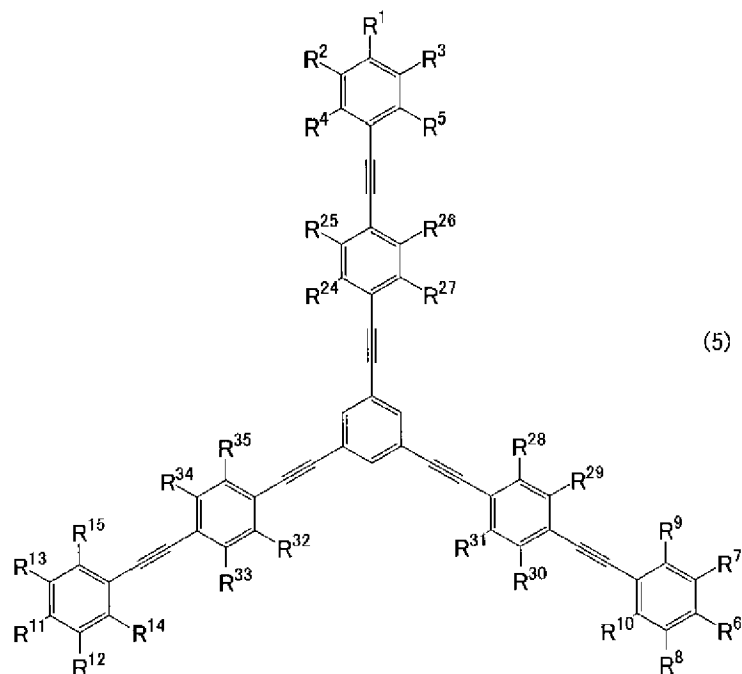
[0062] [表1]

	Z
1	$-\text{H}$
2	$-\text{F}$
3	$-\text{CH}_3$
4	$-\text{C}_2\text{H}_5$
5	$-\text{CF}_3$
6	$-\text{OH}$
7	$-\text{COOH}$
8	$-\text{COOCH}_3$
9	$-\text{COOC}_4\text{H}_9$
10	$-\text{COOC}_8\text{H}_{17}$
11	$-\text{COCH}_3$
12	$-\text{CONH}_2$
13	$-\text{CN}$
14	$-\text{OCH}_3$
15	$-\text{OCOCH}_3$
16	$-\text{SH}$
17	$-\text{SO}_3\text{H}$
18	$-\text{SCOCH}_3$
19	$-\text{SO}_2\text{CH}_3$
20	$-\text{SO}_2\text{NH}_2$
21	$-\text{NH}_2$
22	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
23	$-\text{NO}_2$

[0063] 式(9)において、複数のZは、互いに同じである。複数のZは、それぞれ、式(5)のR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>12</sup>及びR<sup>13</sup>に対応する。複数のZは、上記の表1に示された水素原子又は置換基であってもよい。式(9)において、複数のZは、-COOH、-COOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>又は-COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>であってもよい。

[0064] 前記化合物Aが、下記式(5)で表される場合、R<sup>1</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>11</sup>からなる群より選ばれる少なくとも1つは、ハロゲン原子、炭素数2以上のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、ビニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アミド基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、スルホン酸基、アシルチオ基、アルキルスルホニル基、スルホンアミド基、1級アミノ基又は2級アミノ基であってもよい。

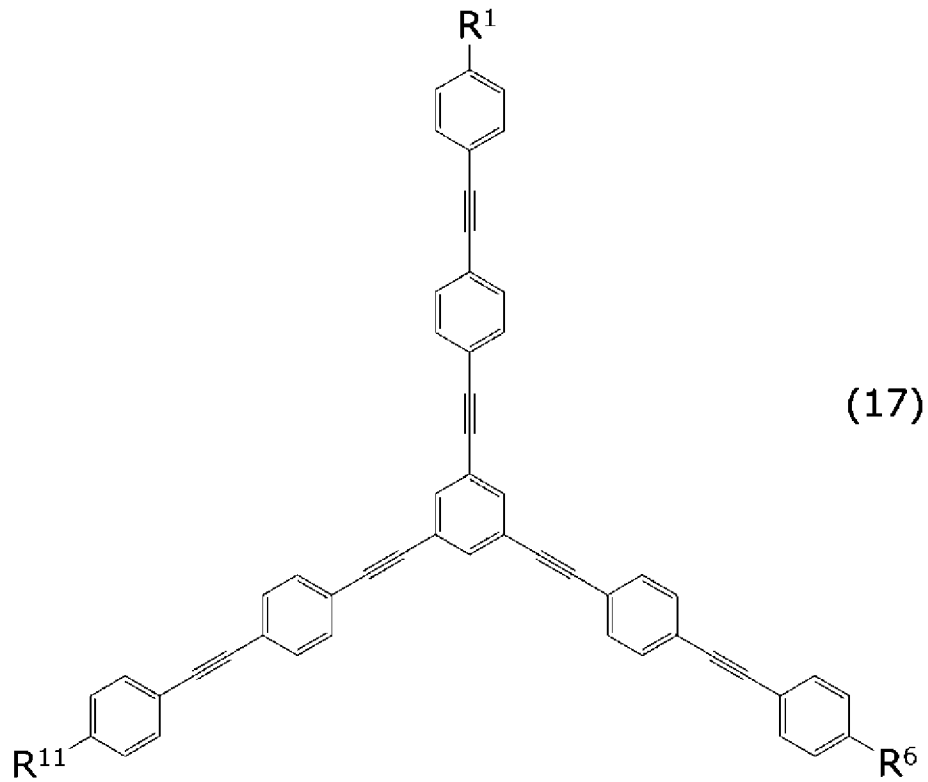
[化29]



前記化合物Aが、下記式(17)で表される場合、R<sup>1</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>11</sup>からなる群より選ばれる少なくとも1つは、ハロゲン原子、炭素数2以上のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、ビニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アミド基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、スルホン酸基、アシルチオ基、アルキルスルホニル基、スルホン

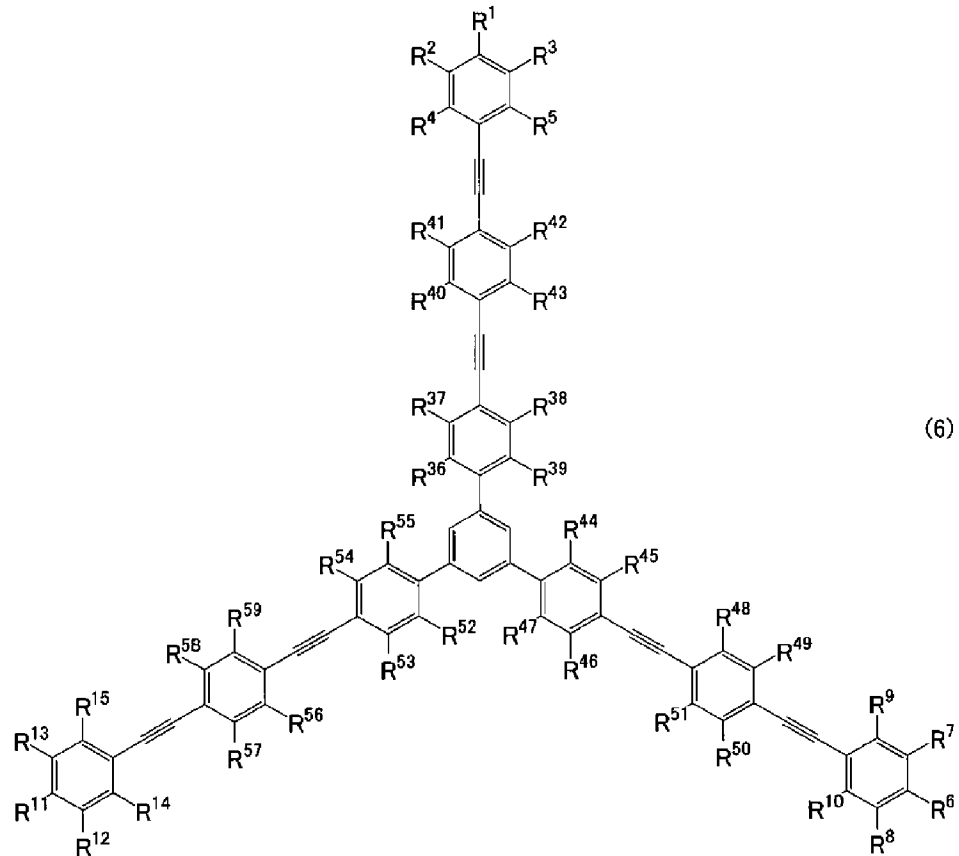
アミド基、シリル基、1級アミノ基又は2級アミノ基であってもよい。

[化30]



[0065] 式(1)のL<sup>1</sup>からL<sup>3</sup>のそれぞれは、式(3)で表されてもよい。化合物Aは、例えば、下記式(6)で表される化合物Eであってもよい。

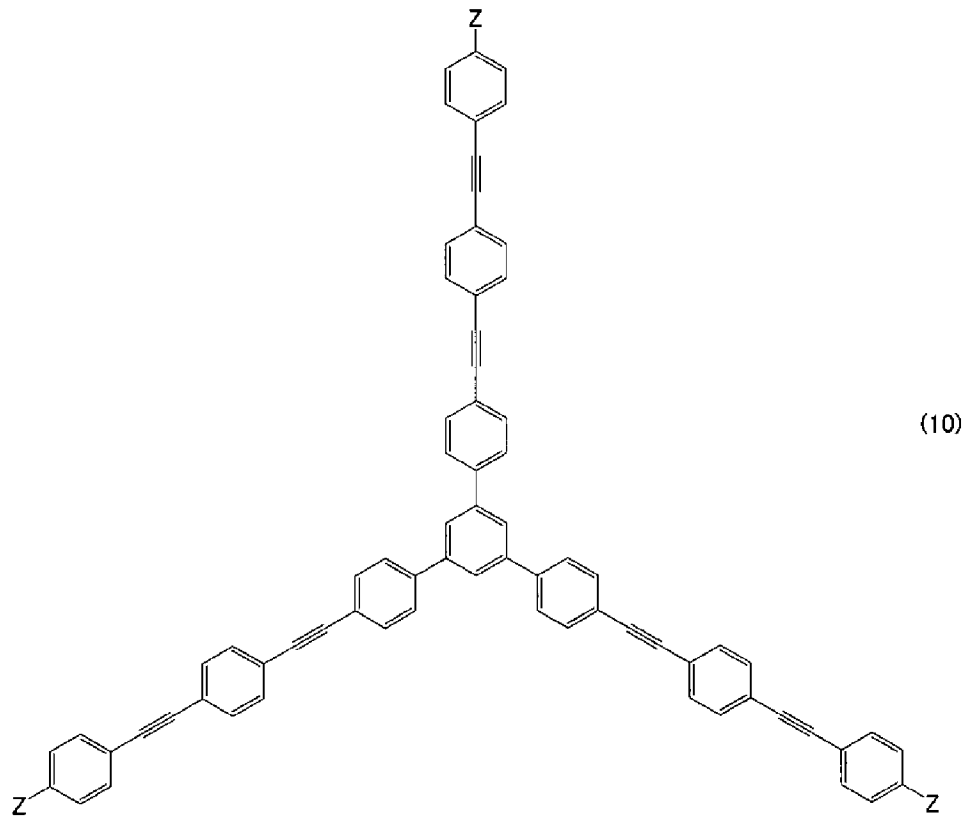
[化31]



[0066] 式(6)において、 $R^{36}$ から $R^{59}$ は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及びBrからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含む。 $R^{36}$ から $R^{59}$ のそれぞれは、上述した $R^{20}$ から $R^{23}$ のいずれかに対応している。

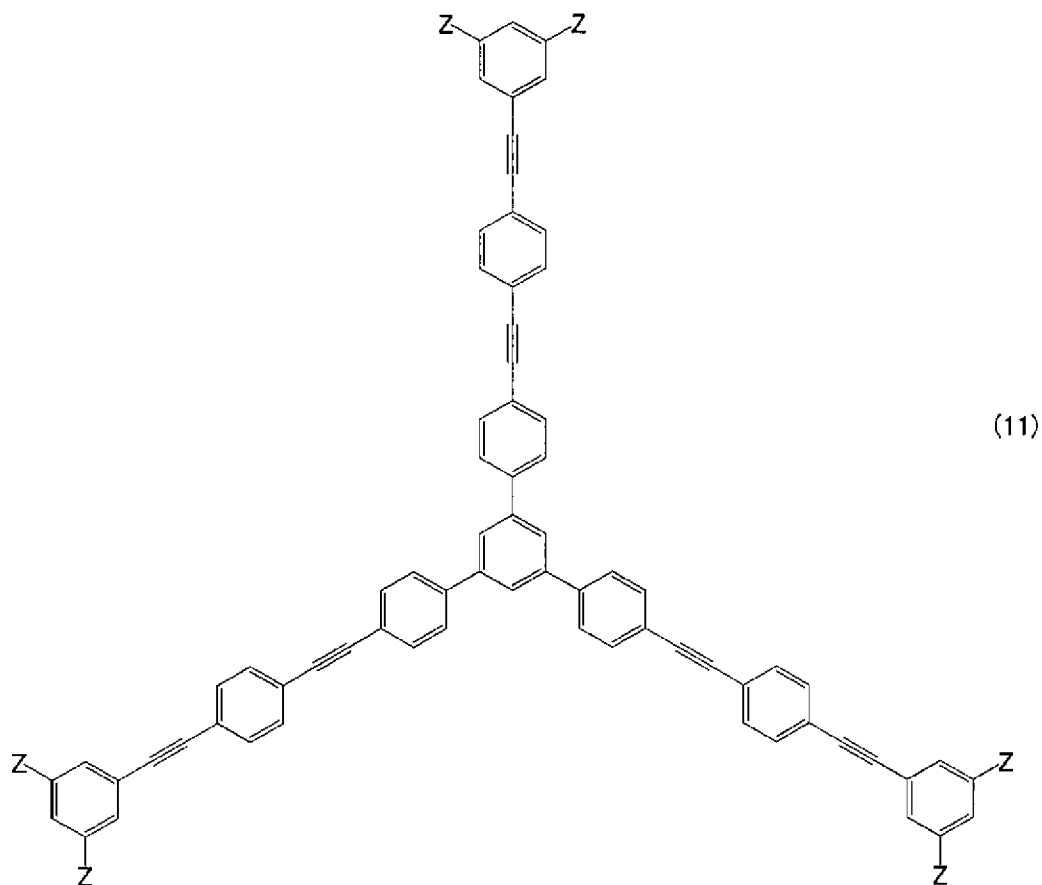
[0067] 化合物Eの具体例としては、下記式(10)で表される化合物F及び下記式(11)で表される化合物Gが挙げられる。

[化32]



【化 3 3】

[化33]

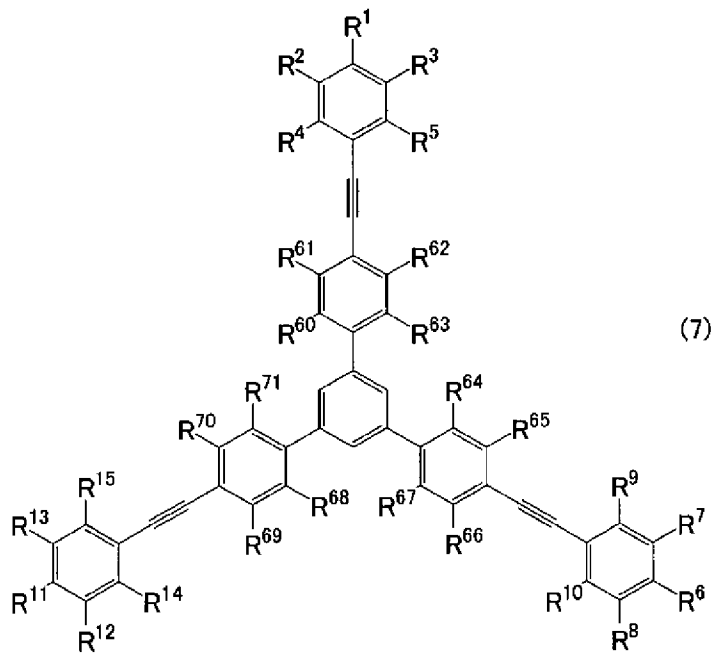


[0068] 式(10)において、複数のZは、互いに同じである。複数のZは、それぞれ、式(6)のR<sup>1</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>11</sup>に対応する。複数のZは、上記の表1に示された水素原子又は置換基であってもよい。式(10)において、複数のZは、-COOH、-COOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>又は-COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>であってもよい。

[0069] 式(11)において、複数のZは、互いに同じである。複数のZは、それぞれ、式(6)のR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>12</sup>及びR<sup>13</sup>に対応する。複数のZは、上記の表1に示された水素原子又は置換基であってもよい。

[0070] 化合物Aは、例えば、下記式(7)で表される化合物Hであってもよい。

[化34]

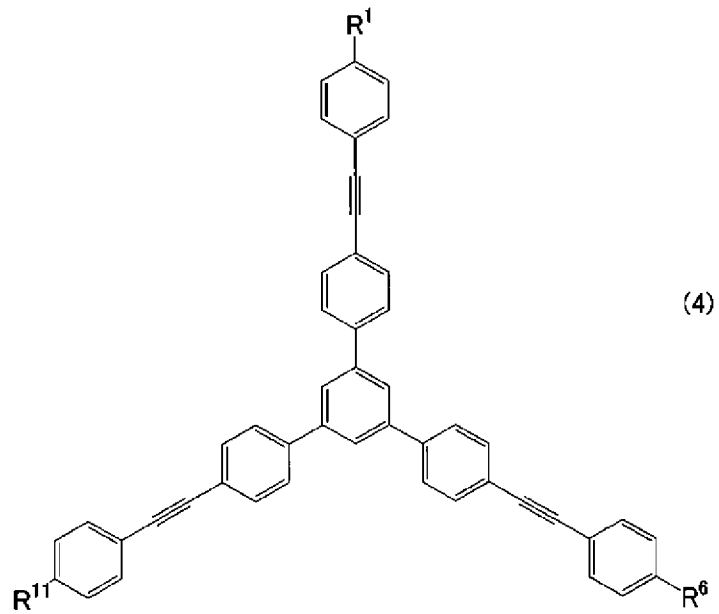


[0071] 式(7)において、 $R^{60}$ から $R^{71}$ は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及びBrからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含む。 $R^{60}$ から $R^{71}$ のそれぞれは、上述した $R^{20}$ から $R^{23}$ のいずれかに対応している。

[0072] ただし、化合物Aが下記式(4)で表される化合物Iである場合、 $R^1$ 、 $R^6$ 及び $R^{11}$ からなる群より選ばれる少なくとも1つは、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、不飽和炭化水素基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アミド基、アシルオキシ基、チオール基、アルキルチオ基、スルホン酸基、アシルチオ基、アルキルスルホニル基、スルホンアミド基、1級アミノ基又は2級アミノ基である。この場合において、 $R^1$ 、 $R^6$ 及び $R^{11}$ からなる群より選ばれる少なくとも1つは、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、不飽和炭化水素基、ヒドロキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アミド基、アシルオキシ基、チオール基、アルキルチオ基、スルホン酸基、アシルチオ基、アルキルスルホニル基、スルホンアミド基、1級アミノ基又は2級アミノ基であってもよい。ただし、場合によっては、式(4)の $R^1$ 、 $R^6$ 及び $R^{11}$ のそれぞれ

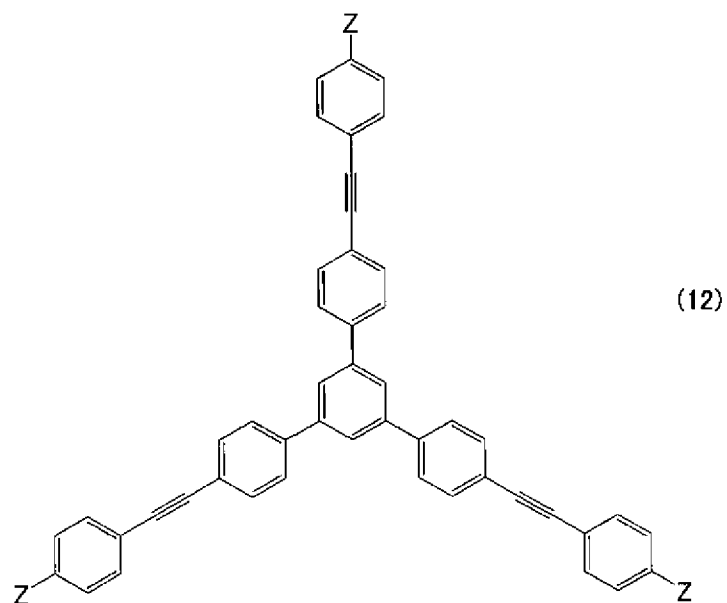
は、水素原子又は上述した置換基以外の他の置換基であってもよい。

[化35]

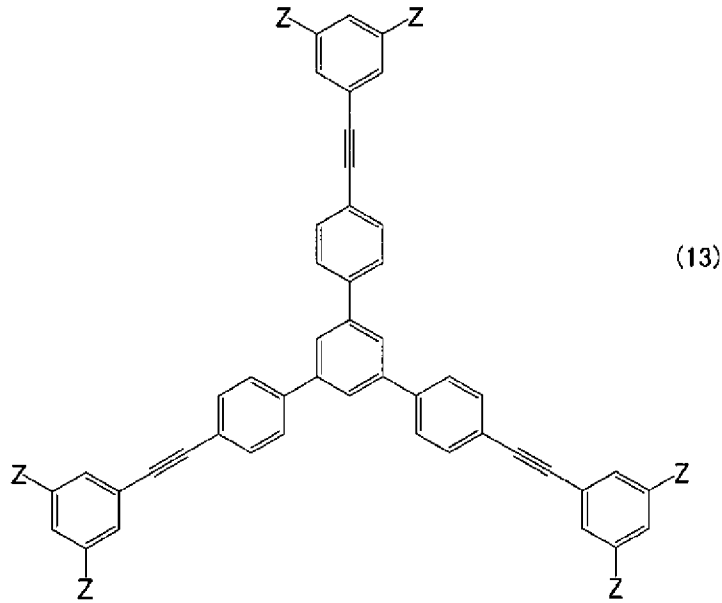


[0073] 式(7)で表される化合物Hの具体例としては、下記式(12)で表される化合物J及び下記式(13)で表される化合物Kが挙げられる。

[化36]



[化37]

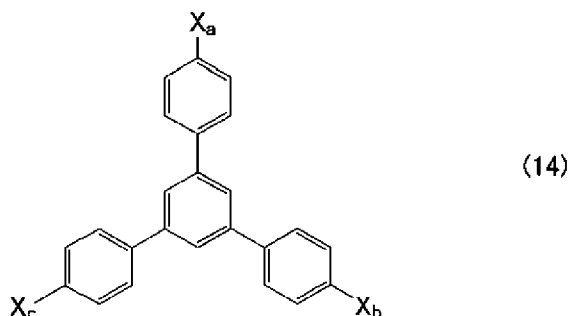


[0074] 式(12)において、複数のZは、互いに同じである。複数のZは、それぞれ、式(4)のR<sup>1</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>11</sup>に対応する。複数のZは、上記の表1に示された置換基2から12及び15から21から選ばれる少なくとも1つであってもよい。ただし、場合によっては、複数のZは、表1に示された水素原子、置換基13、置換基14、置換基22又は置換基23であってもよい。式(12)において、複数のZは、-COOH、-COOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>又は-COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>であってもよい。

[0075] 式(13)において、複数のZは、互いに同じである。複数のZは、それぞれ、式(7)のR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>12</sup>及びR<sup>13</sup>に対応する。複数のZは、上記の表1に示された水素原子又は置換基であってもよい。式(13)において、複数のZは、-COOH、-COOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>又は-COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>であってもよい。

[0076] 式(10)で表される化合物F、式(11)で表される化合物G、式(12)で表される化合物J及び式(13)で表される化合物Kの合成方法は、特に限定されない。化合物F、G、J及びKは、例えば、以下の方法によって合成することができる。まず、下記式(14)で表される化合物Lを準備する。

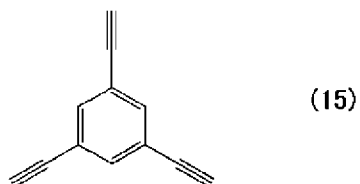
[化38]



[0077] 式(14)において、 $X_a$ から $X_c$ は、互いに独立して、カップリング反応に対して反応性を有する置換基である。このような置換基の代表例は、ハロゲン基である。 $X_a$ から $X_c$ は、エチニル基であってもよい。次に、化合物L及び適切な構造を有する化合物Mについて、カップリング反応を行うことによって、化合物F、G、J又はKを合成することができる。化合物Mの構造は、目的の化合物の構造に応じて定まる。カップリング反応の条件は、例えば、化合物L及びMの構造に応じて適切に調整することができる。

[0078] 式(8)で表される化合物C及び式(9)で表される化合物Dの合成方法は、特に限定されない。化合物C及びDは、例えば、以下の方法によって合成することができる。まず、下記式(15)で表される化合物Nを準備する。

[化39]



[0079] 次に、化合物N及び適切な構造を有する化合物Oについて、カップリング反応を行うことによって、化合物C又はDを合成することができる。化合物Oの構造は、目的の化合物の構造に応じて定まる。化合物Oは、例えば、カップリング反応に対して反応性を有する置換基を含む。このような置換基の代表例は、ハロゲン基である。カップリング反応の条件は、例えば、化合物

N及びOの構造に応じて適切に調整することができる。

[0080] 式(1)で表される化合物Aは、短波長域の波長を有する光に対して、優れた二光子吸収特性を有し、かつ低い一光子吸収特性を有する。本明細書において、短波長域は、405 nmを含む波長域を意味し、例えば、390 nm以上420 nm以下の波長域を意味する。一例として、405 nmの波長を有する光を化合物Aに照射したときに、化合物Aにおいて、二光子吸収が生じる一方、一光子吸収がほとんど生じなくてもよい。

[0081] 405 nmの波長を有する光に対する化合物Aの二光子吸収断面積は、500 GMを上回ってもよく、1000 GM以上であってもよく、1500 GM以上であってもよく、2000 GM以上であってもよい。化合物Aの二光子吸収断面積の上限値は、特に限定されず、例えば5000 GMである。二光子吸収断面積は、例えば、J. Opt. Soc. Am. B, 2003, Vol. 20, p. 529.に記載されたZスキャン法によって測定することができる。Zスキャン法は、非線形光学定数を測定するための方法として広く用いられている。Zスキャン法では、レーザービームが集光する焦点付近において、当該ビームの照射方向に沿って測定試料を移動させる。このとき、測定試料を透過した光の光量の変化を記録する。Zスキャン法では、測定試料の位置に応じて、入射光のパワー密度が変化する。そのため、測定試料が非線形吸収を行う場合、測定試料がレーザービームの焦点付近に位置すると、透過光の光量が減衰する。入射光の強度、測定試料の厚さ、測定試料における化合物Aの濃度などから予測される理論曲線に対して、透過光量の変化についてフィッティングを行うことによって二光子吸収断面積を算出することができる。

[0082] 二光子吸収断面積は、計算化学による計算値であってもよい。二光子吸収断面積を計算化学によって見積もる方法がいくつか提案されている。例えば、J. Chem. Theory Comput. 2018, Vol. 14, p. 807.に記載された二次非線形応答理論に基づいて、二光子吸収断面積の計算値を算出することができる。

[0083] 405 nmの波長を有する光に対する化合物Aのモル吸光係数は、650

L / (mol · cm) 以下であってもよく、500 L / (mol · cm) 以下であってもよく、250 L / (mol · cm) 以下であってもよく、100 L / (mol · cm) 以下であってもよい。化合物Aのモル吸光係数の下限値は、特に限定されず、例えば0.01 L / (mol · cm) である。モル吸光係数は、例えば、日本産業規格 (JIS) K0115:2004の規定に準拠した方法で測定することができる。モル吸光係数の測定では、化合物Aによる二光子吸収がほとんど生じない光子密度の光を照射する光源を用いる。モル吸光係数は、一光子吸収の指標として利用できる。

- [0084] モル吸光係数は、量子化学計算プログラムによる計算値であってもよい。量子化学計算プログラムとしては、例えば、Gaussian16 (Gaussian社製) を用いることができる。
- [0085] 二光子吸収において、化合物Aは、化合物Aに照射された光の約2倍のエネルギーを吸収する。405 nmの波長を有する光の約2倍のエネルギーを有する光の波長は、例えば、200 nmである。すなわち、200 nm付近の波長を有する光を化合物Aに照射したときに、化合物Aにおいて、一光子吸収が生じてもよい。さらに、化合物Aでは、二光子吸収が生じる波長域の近傍の波長を有する光について、一光子吸収が生じてもよい。
- [0086] 化合物Aは、蛍光について高い量子収率を有する傾向もある。本明細書において、「量子収率」は、詳細には、内部量子収率を意味する。化合物Aが発する蛍光の光の波長は、405 nm以上660 nm以下であってもよく、場合によっては、350 nm以上650 nm以下であってもよい。化合物Aにおける蛍光の量子収率は、35%以上であってもよく、40%以上であってもよく、50%以上であってもよい。化合物Aにおける蛍光の量子収率の上限値は、特に限定されず、例えば99%である。蛍光の量子収率は、例えば、市販の絶対PL量子収率測定装置によって測定することができる。
- [0087] 本実施形態の光吸収材料は、式(1)で表される化合物Aを主成分として含んでいてもよい。「主成分」とは、光吸収材料に重量比で最も多く含まれた成分を意味する。光吸収材料は、例えば、実質的に化合物Aからなる。「

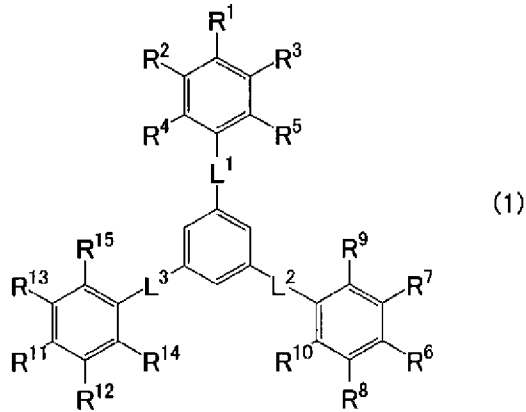
実質的に「～からなる」は、言及された材料の本質的特徴を変更する他の成分を排除することを意味する。ただし、光吸収材料は、化合物 A の他に不純物を含んでいてもよい。

[0088] 本実施形態の光吸収材料は、例えば、二光子吸収材料などの多光子吸収材料として機能する。特に、本実施形態の光吸収材料は、式 (1) で表される化合物 A を含むため、短波長域の波長を有する光に対して、高い非線形性を示す二光子吸収特性を有する。

[0089] 本実施形態の光吸収材料は、例えば、短波長域の波長を有する光を利用するデバイスに用いられる。このようなデバイスとしては、記録媒体、造形機、蛍光顕微鏡などが挙げられる。記録媒体としては、例えば、三次元光メモリが挙げられる。三次元光メモリの具体例は、三次元光ディスクである。造形機としては、例えば、3Dプリンタなどの光造形機が挙げられる。蛍光顕微鏡としては、二光子蛍光顕微鏡が挙げられる。これらのデバイスで利用される光は、例えば、その焦点付近において、高い光子密度を有する。デバイスで利用される光の焦点付近でのパワー密度は、例えば、 $0.1 \text{ W/cm}^2$  以上  $1.0 \times 10^{20} \text{ W/cm}^2$  以下である。この光の焦点付近でのパワー密度は、 $1.0 \text{ W/cm}^2$  以上であってもよく、 $1.0 \times 10^2 \text{ W/cm}^2$  以上であってもよく、 $1.0 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$  以上であってもよい。デバイスの光源としては、例えば、チタンサファイアレーザーなどのフェムト秒レーザーを用いることができる。

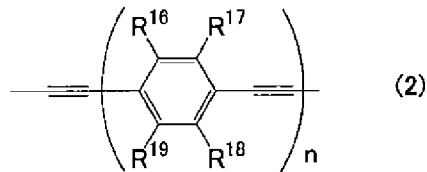
[0090] すなわち、本開示は、その別の側面から、 $390 \text{ nm}$  以上  $420 \text{ nm}$  以下の波長を有する光を利用するデバイスに用いられる光吸収材料であって、下記式 (1) で表される化合物を含む、光吸収材料を提供する。

[化40]

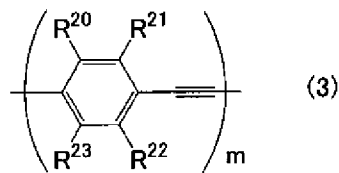


式(1)において、 $R^1$ から $R^{15}$ は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及びBrからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含む。 $L^1$ から $L^3$ は、互いに独立して、下記式(2)又は(3)で表される。

[化41]



[化42]



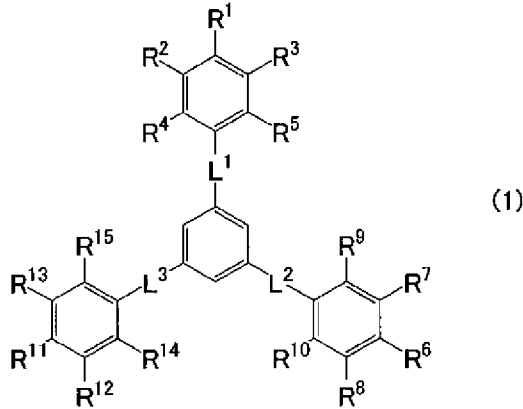
式(2)において、 $R^{16}$ から $R^{19}$ は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及びBrからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含む。 $n$ は、1から3の整数である。式(3)において、 $R^{20}$ から $R^{23}$ は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及びBrからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含む。 $m$ は、1から3の整数である。

[0091] 記録媒体は、例えば、記録層または記録膜と呼ばれる薄膜を備えている。記録媒体において、記録層または記録膜に情報が記録される。一例として、

記録層または記録膜としての薄膜が本実施形態の光吸収材料を備えている。

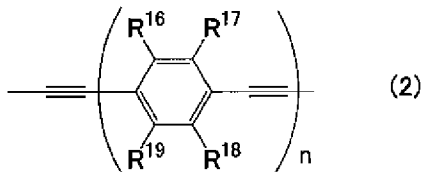
[0092] すなわち、本開示は、さらにその別の側面から、下記式(1)で表される化合物を含む光吸収材料を含む記録膜を備える記録媒体を提供する。

[化43]

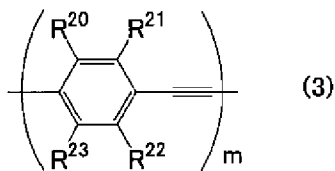


式(1)において、 $R^1$ から $R^{15}$ は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及びBrからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含む。 $L^1$ から $L^3$ は、互いに独立して、下記式(2)又は(3)で表される。

[化44]



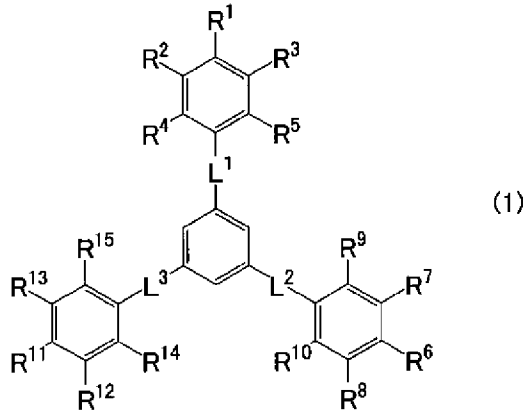
[化45]



式(2)において、 $R^{16}$ から $R^{19}$ は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及びBrからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含む。 $n$ は、1から3の整数である。式(3)において、 $R^{20}$ から $R^{23}$ は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及びBrからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含む。 $m$ は、1から3の整数である

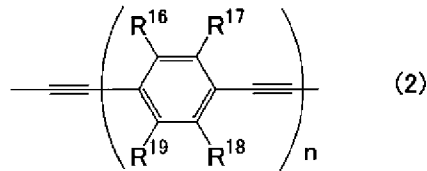
- 。
- [0093] 記録媒体は、記録層の他に誘電体層を備えていてもよい。記録媒体は、例えば、複数の記録層と複数の誘電体層とを備える。記録媒体において、複数の記録層と複数の誘電体層とが交互に積層されていてもよい。
- [0094] 次に、上記の記録媒体を用いた情報の記録方法について説明する。図1Aは、上記の記録媒体を用いた情報の記録方法に関するフローチャートである。まず、ステップS11において、390nm以上420nm以下の波長を有する光を発する光源を準備する。光源としては、例えば、チタンサファイアレーザーなどのフェムト秒レーザーを用いることができる。次に、ステップS12において、光源からの光をレンズで集光して、記録媒体における記録領域に照射する。この光の焦点付近でのパワー密度は、例えば、 $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ 以上 $1.0 \times 10^{20}\text{W}/\text{cm}^2$ 以下である。この光の焦点付近でのパワー密度は、 $1.0\text{W}/\text{cm}^2$ 以上であってもよく、 $1.0 \times 10^2\text{W}/\text{cm}^2$ 以上であってもよく、 $1.0 \times 10^5\text{W}/\text{cm}^2$ 以上であってもよい。本明細書において、記録領域とは、記録層に存在し、光が照射されることによって情報を記録できるスポットを意味する。
- [0095] 上記の光が照射された記録領域では、物理変化又は化学変化が生じ、当該記録領域の光学特性が変化する。例えば、記録領域から放射される蛍光の光の強度が低下する。これにより、記録領域に情報を記録することができる（ステップS13）。
- [0096] すなわち、本開示は、さらにその別の側面から、  
390nm以上420nm以下の波長を有する光を発する光源を準備することと、  
前記光源からの前記光をレンズで集光して、下記式（1）で表される化合物を含む光吸収材料を含む記録媒体における記録領域に照射することと、  
を含む、情報の記録方法を提供する。

[化46]

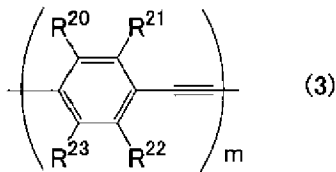


式(1)において、 $R^1$ から $R^{15}$ は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及びBrからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含み、 $L^1$ から $L^3$ は、互いに独立して、下記式(2)又は(3)で表される。

[化47]



[化48]



式(2)において、 $R^{16}$ から $R^{19}$ は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及びBrからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含む。 $n$ は、1から3の整数である。式(3)において、 $R^{20}$ から $R^{23}$ は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及びBrからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含む。 $m$ は、1から3の整数である。

[0097] 次に、上記の記録媒体を用いた情報の読出方法について説明する。図1Bは、上記の記録媒体を用いた情報の読出方法に関するフローチャートである。

。まず、ステップS 2 1において、記録媒体における記録領域に対して光を照射する。ステップS 2 1で用いる光は、記録媒体に情報を記録するために利用した光と同じであってもよく、異なってもよい。次に、ステップS 2 2において、記録領域の光学特性を測定する。ステップS 2 2では、例えば、記録領域から放射された蛍光の光の強度を測定する。

[0098] 次に、ステップS 2 3において、記録領域の光学特性に基づいて、記録領域に情報が記録されているか否かを判定する。例えば、記録領域から放射された蛍光の光の強度が特定の値以下である場合に、記録領域に情報が記録されていると判定する。一方、蛍光の光の強度が特定の値を上回っている場合に、記録領域に情報が記録されていないと判定する。記録領域に情報が記録されていないと判定した場合、ステップS 2 1に戻り、他の記録領域に対して同様の操作を行う。記録領域に情報が記録されていると判定した場合、ステップS 2 4において、情報の読出を行う。

[0099] 上記の記録媒体を用いた情報の記録方法及び読出方法は、例えば、公知の記録装置によって行うことができる。記録装置は、例えば、記録媒体における記録領域に光を照射する光源と、記録領域の光学特性を測定する測定器と、光源及び測定器を制御する制御器と、を備えている。

[0100] 造形機は、例えば、光硬化性樹脂組成物に光を照射し、その樹脂組成物を硬化させることによって造形を行う。一例として、光造形用の光硬化性樹脂組成物が本実施形態の光吸収材料を備えている。光硬化性樹脂組成物は、通常、光吸収材料の他に、重合性を有する化合物と、重合開始剤とを含む。光硬化性樹脂組成物は、バインダー樹脂などの添加剤をさらに含んでもよい。光硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂を含んでもよい。

[0101] 蛍光顕微鏡によれば、例えば、蛍光色素材料を含む生体試料に光を照射し、当該色素材料から放射された蛍光を観察することができる。一例として、生体試料に添加されるべき蛍光色素材料が本実施形態の光吸収材料を備えている。

## 実施例

[0102] 以下、実施例により本開示をさらに詳細に説明する。なお、以下の実施例は一例であり、本開示は以下の実施例に限定されない。本開示では、実施例で用いられた化合物を「化合物 (X) - Y」と表記する。「X」は、化合物の構造式を意味する。「Y」は、式 (X) における Z の種類を意味する。例えば、化合物 (12) - 7 とは、式 (12) で表され、かつ Z が表 1 に示された置換基 7 (-COOH) である化合物を意味する。

[0103] [化合物 (12) - 1 の合成]

まず、4'-ブromoアセトフェノンとエチニルベンゼンを、テトラヒドロフランとトリエチルアミンの混合溶液に溶解させた。得られた溶液に、触媒量の [1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン] ジクロロパラジウム (II)、ヨウ化銅 (I) をさらに加えた。次に、この溶液を室温下で 16 時間攪拌した。得られた反応溶液に塩酸を加えて中和処理を行った。次に、反応溶液について、酢酸エチルを用いて抽出処理を行った。得られた抽出液に硫酸マグネシウムを加え、抽出液を脱水した。次に、抽出液から硫酸マグネシウムを濾別した。得られた濾液は、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。得られた濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、化合物 (12) - 1 の前駆体を得た。

[0104] 次に、化合物 (12) - 1 の前駆体とホスホタングステン酸水和物を混合し、攪拌しながら一晩加熱還流した。溶液中での反応が終了してから、得られた固体をクロロホルムで抽出した。得られた抽出液に硫酸マグネシウムを加え、抽出液を脱水した。次に、抽出液から硫酸マグネシウムを濾別した。得られた濾液は、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。得られた濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、白色固体の化合物 (12) - 1 を得た。化合物 (12) - 1 は<sup>1</sup>H-NMRにより同定した。図 2 は、化合物 (12) - 1 の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示すグラフである。化合物 (12) - 1 の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルは、以下のとおりであった。  
<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CHLOROFORM-D) δ 7.82 (s, 3H), 7.69 (dd, J = 30.6, 8.6 Hz, 12H), 7.57 (dd, J = 7.6, 2.1 Hz, 6H), 7.34-7.39 (m, 9H).

## [0105] [化合物(12)-7の合成]

まず、1, 3, 5-トリス[4'-(エチニル)フェニル]ベンゼンと4-ヨード安息香酸メチルとをトリエチルアミンに溶解させた。得られた溶液に、触媒量のトリフェニルホスフィン、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド及びヨウ化銅(I)をさらに加えた。次に、この溶液を室温下で16時間攪拌した。得られた反応溶液に塩酸を加えて中和処理を行った。次に、反応溶液について、酢酸エチルを用いて抽出処理を行った。得られた抽出液に硫酸マグネシウムを加え、抽出液を脱水した。次に、抽出液から硫酸マグネシウムを濾別した。得られた濾液は、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。得られた濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、化合物(12)-7の前駆体を得た。

[0106] 次に、化合物(12)-7の前駆体をテトラヒドロフランとメタノールとの混合液(v/v=1:1)に溶解させた。得られた溶液に水酸化ナトリウム水溶液を添加し、攪拌しながら一晩加熱還流させた。溶液中での反応が終了してから、溶液に希塩酸を添加した。これにより、溶液が酸性化し、固体が析出した。この固体を純水で洗浄することによって白色固体の化合物(12)-7を得た。化合物(12)-7は、<sup>1</sup>H-NMRにより同定した。図3は、化合物(12)-7の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示すグラフである。化合物(12)-7の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルは、以下のとおりであった。

<sup>1</sup>H-NMR (600MHz, DMSO-D<sub>6</sub>) δ 8.06 (t, J=7.6Hz, 9H), 8.00 (d, J=8.3Hz, 6H), 7.73 (q, J=8.0Hz, 12H).

## [0107] [化合物(12)-9の合成]

まず、ブタノール溶媒に上記の化合物(12)-7を添加することによって懸濁液を作製した。次に、懸濁液に塩化チオニルを加えて、攪拌しながら一晩加熱還流させた。得られた反応溶液から白色固体を濾別し、メタノールで洗浄した。得られた固体について、クロロホルムを用いて抽出処理を行った。得られた抽出液に硫酸マグネシウムを加え、抽出液を脱水した。次に、抽出液から硫酸マグネシウムを濾別した。得られた濾液は、ロータリーエバ

ポレーターを用いて濃縮した。得られた濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、白色固体の化合物(12)-9を得た。化合物(12)-9は、<sup>1</sup>H-NMRにより同定した。図4は、化合物(12)-9の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示すグラフである。化合物(12)-9の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルは、以下のとおりであった。

<sup>1</sup>H-NMR (600MHz, CHLOROFORM-D) δ 8.05 (d, J=9.0Hz, 6H), 7.83 (s, 3H), 7.73 (d, J=8.3Hz, 6H), 7.68 (d, J=8.3Hz, 6H), 7.62 (d, J=8.3Hz, 6H), 4.35 (t, J=6.5Hz, 6H), 1.75-1.80 (m, 6H), 1.50 (td, J=14.8, 7.3 Hz, 6H), 1.00 (t, J=7.6Hz, 9H).

[0108] [化合物(12)-10の合成]

まず、オクタノール溶媒に上記の化合物(12)-7を添加することによって懸濁液を作製した。次に、懸濁液に塩化チオニルを加えて、攪拌しながら一晩加熱還流させた。得られた反応溶液から白色固体を濾別し、メタノールで洗浄した。得られた固体について、クロロホルムを用いて抽出処理を行った。得られた抽出液に硫酸マグネシウムを加え、抽出液を脱水した。次に、抽出液から硫酸マグネシウムを濾別した。得られた濾液は、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。得られた濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、白色固体の化合物(12)-10を得た。化合物(12)-10は、<sup>1</sup>H-NMRにより同定した。図5は、化合物(12)-10の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示すグラフである。化合物(12)-10の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルは、以下のとおりであった。

<sup>1</sup>H-NMR (600MHz, CHLOROFORM-D) δ 8.04 (d, J=8.3Hz, 6H), 7.83 (s, 3H), 7.73 (d, J=8.3Hz, 6H), 7.68 (d, J=8.3Hz, 6H), 7.62 (d, J=9.0Hz, 6H), 4.33 (t, J=6.9Hz, 6H), 1.76-1.81 (m, 6H), 1.43-1.48 (m, 6H), 1.26-1.39 (m, 24H), 0.89 (t, J=6.9Hz, 9H).

[0109] [化合物(13)-7の合成]

まず、1, 3, 5-トリス(4-ヨードフェニル)ベンゼンと5-ヨード-*o*-イソフタル酸ジメチルとをトリエチルアミンに溶解させた。得られた溶液

に、触媒量のトリフェニルホスフィン、ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（ $1/1$ ）ジクロリド及びヨウ化銅（ $1$ ）をさらに加えた。次に、この溶液を室温下で16時間攪拌した。得られた反応溶液に塩酸を加えて中和処理を行った。次に、反応溶液について、酢酸エチルを用いて抽出処理を行った。得られた抽出液に硫酸マグネシウムを加え、抽出液を脱水した。次に、抽出液から硫酸マグネシウムを濾別した。得られた濾液は、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。得られた濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、化合物（13）-7の前駆体を得た。

[0110] 次に、化合物（13）-7の前駆体をテトラヒドロフランとメタノールとの混合液（ $v/v = 1:1$ ）に溶解させた。得られた溶液に水酸化ナトリウム水溶液を添加し、攪拌しながら一晩加熱還流させた。溶液中での反応が終了してから、溶液に希塩酸を添加した。これにより、溶液が酸性化し、固体が析出した。この固体を純水で洗浄することによって白色固体の化合物（13）-7を得た。化合物（13）-7は、 $^1\text{H-NMR}$ により同定した。図6は、化合物（13）-7の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示すグラフである。化合物（13）-7の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは、以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$  (600MHz, DMSO- $D_6$ )  $\delta$  8.46 (s, 3H), 8.29 (s, 6H), 8.06 (t,  $J=8.6\text{ Hz}$ , 9H), 7.78 (d,  $J=6.9\text{ Hz}$ , 6H).

[0111] [化合物（13）-10の合成]

2-エチル-1-ヘキサノール溶媒に上記の化合物（13）-7を添加することで懸濁液を作製した。次に、懸濁液に硫酸を加えて、攪拌しながら12時間加熱還流させた。得られた反応溶液から溶媒を除去した後、酢酸エチルを用いて抽出処理を行った。得られた抽出液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、白色固体の化合物（13）-10を得た。化合物（13）-10は、 $^1\text{H-NMR}$ により同定した。図7は、化合物（13）-10の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示すグラフである。化合物（13）-10の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは、以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, CHLOROFORM- $D$ )  $\delta$  8.62 (t,  $J = 1.7\text{ Hz}$ , 3H), 8.38 (d,  $J$

= 1.4 Hz, 6H), 7.85 (s, 3H), 7.70–7.76 (m, 12H), 4.30 (dq, J = 18.9, 5.6 Hz, 12H), 1.76 (q, J = 6.0 Hz, 6H), 1.33–1.53 (m, 48H), 0.91–0.99 (m, 36H).

[0112] [化合物(8)–5の合成]

まず、(4–ヨードフェニルエチニル)トリメチルシランと1–エチニル–4–(トリフルオロメチル)ベンゼンをテトラヒドロフランに溶解させた。得られた溶液に、N,N–ジイソプロピルエチルアミン、触媒量のトリフェニルホスフィン、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド及びヨウ化銅(I)をさらに加えた。次に、この溶液を室温下で3日間攪拌した。得られた反応溶液に塩酸を加えて中和処理を行った。次に、反応溶液について、酢酸エチルを用いて抽出処理を行った。得られた抽出液に硫酸マグネシウムを加え、抽出液を脱水した。次に、抽出液から硫酸マグネシウムを濾別した。得られた濾液は、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。得られた濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、化合物(8)–5の前駆体Aを得た。

[0113] 次に、化合物(8)–5の前駆体Aとテトラブチルアンモニウムフルオリドをテトラヒドロフランに溶解させた。次に、この溶液を3時間攪拌した。得られた反応溶液について、飽和重曹水を加えた。次に、反応溶液について、酢酸エチルを用いて抽出処理を行った。得られた抽出液については、飽和食塩水で洗浄した。これにより、化合物(8)–5の前駆体Bを得た。

[0114] 次に、化合物(8)–5の前駆体B及び1,3,5–トリブロモベンゼンをジイソプロピルアミンと1,4–ジオキサンの混合液に溶解させた。得られた溶液に、触媒量の2–ジシクロヘキシルホスフィノ–2',4',6'–トリエイソプロピルピフェニル、ビス(アセトニトリル)パラジウム(II)ジクロリド及びヨウ化銅(I)をさらに加えた。次に、この溶液を80℃で20時間攪拌した。得られた反応溶液に塩酸を加えて中和処理を行った。次に、反応溶液について、酢酸エチルを用いて抽出処理を行った。得られた抽出液に硫酸ナトリウムを加え、抽出液を脱水した。次に、抽出液から硫

酸ナトリウムを濾別した。得られた濾液は、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。得られた濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、化合物(8)-5を得た。図8は、化合物(8)-5の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示すグラフである。化合物(8)-5の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルは、以下のとおりであった。

<sup>1</sup>H-NMR (600MHz, CHLOROFORM-D) δ 7.68 (s, 3H), 7.63 (dd, J=13.1, 9.0Hz, 12H), 7.56-7.52 (m, 12H).

[0115] [化合物(8)-7の合成]

まず、1, 3, 5-トリエチニルベンゼンと1-エチニル-4-ヨードベンゼンとをトリエチルアミンに溶解させた。得られた溶液に、触媒量のトリフェニルホスフィン、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド及びヨウ化銅(I)をさらに加えた。次に、この溶液を室温下で16時間攪拌した。得られた反応溶液に塩酸を加えて中和処理を行った。次に、反応溶液について、酢酸エチルを用いて抽出処理を行った。得られた抽出液に硫酸マグネシウムを加え、抽出液を脱水した。次に、抽出液から硫酸マグネシウムを濾別した。得られた濾液は、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。得られた濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、化合物(8)-7の前駆体Aを得た。

[0116] 次に、化合物(8)-7の前駆体Aと4-ヨード-安息香酸メチルとをトリエチルアミンに溶解させた。得られた溶液に、触媒量のトリフェニルホスフィン、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド及びヨウ化銅(I)をさらに加えた。次に、この溶液を室温下で16時間攪拌した。得られた反応溶液に塩酸を加えて中和処理を行った。次に、反応溶液について、酢酸エチルを用いて抽出処理を行った。得られた抽出液に硫酸マグネシウムを加え、抽出液を脱水した。次に、抽出液から硫酸マグネシウムを濾別した。得られた濾液は、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。得られた濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、化合物(8)-7の前駆体Bを得た。

[0117] 次に、化合物(8)-7の前駆体Bをテトラヒドロフランとメタノールとの混合液( $v/v = 1:1$ )に溶解させた。得られた溶液に水酸化ナトリウム水溶液を添加し、攪拌しながら一晩加熱還流させた。溶液中での反応が終了してから、溶液に希塩酸を添加した。これにより、溶液が酸性化し、固体が析出した。この固体を純水で洗浄することによって白色固体の化合物(8)-7を得た。化合物(8)-7は、 $^1\text{H-NMR}$ により同定した。図9は、化合物(8)-7の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示すグラフである。化合物(8)-7の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは、以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$  (600MHz, DMSO- $D_6$ )  $\delta$  7.99 (d,  $J=8.3\text{Hz}$ , 6H), 7.85 (s, 3H), 7.70 (t,  $J=7.9\text{Hz}$ , 18H).

[0118] [化合物(8)-9の合成]

まず、ブタノール溶媒に上記の化合物(8)-7を添加することによって懸濁液を作製した。次に、懸濁液に塩化チオニルを加えて、攪拌しながら一晩加熱還流させた。得られた反応溶液から白色固体を濾別し、メタノールで洗浄した。得られた固体について、クロロホルムを用いて抽出処理を行った。得られた抽出液に硫酸マグネシウムを加え、抽出液を脱水した。次に、抽出液から硫酸マグネシウムを濾別した。得られた濾液は、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。得られた濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、白色固体の化合物(8)-9を得た。化合物(8)-9は、 $^1\text{H-NMR}$ により同定した。図10は、化合物(8)-9の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示すグラフである。化合物(8)-9の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは、以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$  (600MHz, CHLOROFORM- $D$ )  $\delta$  8.04 (d,  $J=8.3\text{Hz}$ , 6H), 7.68 (s, 3H), 7.60 (d,  $J=8.3\text{Hz}$ , 6H), 7.53-7.56 (m, 12H), 4.34 (t,  $J=6.5\text{Hz}$ , 6H), 1.74-1.79 (m, 6H), 1.49 (td,  $J=15.0, 7.3\text{Hz}$ , 6H), 0.99 (t,  $J=7.6\text{Hz}$ , 9H).

[0119] [化合物(8)-10の合成]

まず、オクタノール溶媒に上記の化合物(8)-7を添加することによって懸濁液を作製した。次に、懸濁液に塩化チオニルを加えて、攪拌しながら

一晩加熱還流させた。得られた反応溶液から白色固体を濾別し、メタノールで洗浄した。得られた固体について、クロロホルムを用いて抽出処理を行った。得られた抽出液に硫酸マグネシウムを加え、抽出液を脱水した。次に、抽出液から硫酸マグネシウムを濾別した。得られた濾液は、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。得られた濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、白色固体の化合物(8)-10を得た。化合物(8)-10は、 $^1\text{H-NMR}$ により同定した。図11は、化合物(8)-10の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示すグラフである。化合物(8)-10の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは、以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$  (600MHz, CHLOROFORM-D)  $\delta$  8.04 (d,  $J=8.3\text{Hz}$ , 6H), 7.67 (s, 3H), 7.60 (d,  $J=8.3\text{Hz}$ , 6H), 7.54 (td,  $J=9.1, 2.8\text{Hz}$ , 12H), 4.33 (t,  $J=6.5\text{Hz}$ , 6H), 1.75-1.80 (m, 6H), 1.42-1.47 (m, 6H), 1.27-1.38 (m, 24H), 0.89 (t,  $J=6.9\text{Hz}$ , 9H).

[0120] [化合物(9)-7の合成]

まず、上述の方法によって、化合物(8)-7の前駆体Aを作製した。前駆体Aと5-ヨードイソフタル酸ジメチルとをトリエチルアミンに溶解させた。得られた溶液に、触媒量のトリフェニルホスフィン、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド及びヨウ化銅(I)をさらに加えた。次に、この溶液を室温下で16時間攪拌した。得られた反応溶液に塩酸を加えて中和処理を行った。次に、反応溶液について、酢酸エチルを用いて抽出処理を行った。得られた抽出液に硫酸マグネシウムを加え、抽出液を脱水した。次に、抽出液から硫酸マグネシウムを濾別した。得られた濾液は、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。得られた濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、化合物(9)-7の前駆体を得た。

[0121] 次に、化合物(9)-7の前駆体をテトラヒドロフランとメタノールとの混合液( $v/v=1:1$ )に溶解させた。得られた溶液に水酸化ナトリウム水溶液を添加し、攪拌しながら一晩加熱還流させた。溶液中での反応が終了

してから、溶液に希塩酸を添加した。これにより、溶液が酸性化し、固体が析出した。この固体を純水で洗浄することによって白色固体の化合物(9)-7を得た。化合物(9)-7は、<sup>1</sup>H-NMRにより同定した。図12は、化合物(9)-7の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示すグラフである。化合物(9)-7の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルは、以下のとおりであった。

<sup>1</sup>H-NMR (600MHz, DMSO-D6) δ 8.46 (s, 3H), 8.27 (d, J=1.4Hz, 6H), 7.84 (s, 3H), 7.72 (d, J=8.3Hz, 6H), 7.68 (d, J=8.3Hz, 6H).

[0122] [化合物(10)-9の合成]

まず、1,3,5-トリス[4'-(エチニル)フェニル]ベンゼンと1-エチニル-4-ヨードベンゼンとをトリエチルアミンに溶解させた。得られた溶液に、触媒量のトリフェニルホスフィン、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド及びヨウ化銅(I)をさらに加えた。次に、この溶液を室温下で16時間攪拌した。得られた反応溶液に塩酸を加えて中和処理を行った。次に、反応溶液について、酢酸エチルを用いて抽出処理を行った。得られた抽出液に硫酸マグネシウムを加え、抽出液を脱水した。次に、抽出液から硫酸マグネシウムを濾別した。得られた濾液は、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。得られた濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、化合物(10)-9の前駆体Aを得た。

[0123] 次に、化合物(10)-9の前駆体Aと4-ヨード-安息香酸メチルとをトリエチルアミンに溶解させた。得られた溶液に、触媒量のトリフェニルホスフィン、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド及びヨウ化銅(I)をさらに加えた。次に、この溶液を室温下で16時間攪拌した。得られた反応溶液に塩酸を加えて中和処理を行った。次に、反応溶液について、酢酸エチルを用いて抽出処理を行った。得られた抽出液に硫酸マグネシウムを加え、抽出液を脱水した。次に、抽出液から硫酸マグネシウムを濾別した。得られた濾液は、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。得られた濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し

、化合物(10) - 9の前駆体Bを得た。

[0124] 次に、化合物(10) - 9の前駆体Bをテトラヒドロフランとメタノールとの混合液(v/v = 1 : 1)に溶解させた。得られた溶液に水酸化ナトリウム水溶液を添加し、攪拌しながら一晩加熱還流させた。溶液中での反応が終了してから、溶液に希塩酸を添加した。これにより、溶液が酸性化し、固体が析出した。この固体を純水で洗浄することによって白色固体の化合物(10) - 9の前駆体C(化合物(10) - 7)を得た。

[0125] 次に、ブタノール溶媒に化合物(10) - 9の前駆体Cを添加することによって懸濁液を作製した。次に、懸濁液に塩化チオニルを加えて、攪拌しながら一晩加熱還流させた。得られた反応溶液から白色固体を濾別し、メタノールで洗浄した。得られた固体について、クロロホルムを用いて抽出処理を行った。得られた抽出液に硫酸マグネシウムを加え、抽出液を脱水した。次に、抽出液から硫酸マグネシウムを濾別した。得られた濾液は、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。得られた濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、白色固体の化合物(10) - 9を得た。化合物(10) - 9は、<sup>1</sup>H-NMRにより同定した。図13は、化合物(10) - 9の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示すグラフである。化合物(10) - 9の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルは、以下のとおりであった。

<sup>1</sup>H-NMR (600MHz, CHLOROFORM-D) δ 8.04 (d, J=8.3Hz, 6H), 7.83 (s, 3H), 7.73 (d, J=9.0Hz, 6H), 7.67 (d, J=8.3 Hz, 6H), 7.60 (d, J=8.3Hz, 6H), 7.56 (dd, J=11.7, 9.0Hz, 12H), 4.34 (t, J=6.5Hz, 6H), 1.75-1.79 (m, 6H), 1.49 (td, J=15.0, 7.3Hz, 6H), 1.00 (t, J=7.6Hz, 9H).

[0126] <二光子吸収断面積の測定>

合成した化合物について、405 nmの波長を有する光に対する二光子吸収断面積の測定を行った。二光子吸収断面積の測定は、J. Opt. Soc. Am. B, 2003, Vol. 20, p. 529.に記載されたZスキャン法を用いて行った。二光子吸収断面積を測定するための光源としては、チタンサファイアパルスレーザーを用いた。詳細には、チタンサファイアパルスレーザーの第二高周波を試

料に照射した。レーザーのパルス幅は、80 fsであった。レーザーの繰り返し周波数は、1 kHzであった。レーザーの平均パワーは、0.01 mW以上0.08 mW以下の範囲で変化させた。レーザーからの光は、405 nmの波長を有する光であった。詳細には、レーザーからの光は、402 nm以上404 nm以下の中心波長を有していた。レーザーからの光の半値全幅は、4 nmであった。

[0127] <二光子吸収断面積の予測>

合成した化合物について、405 nmの波長を有する光に対する二光子吸収断面積の予測を行った。詳細には、J. Chem. Theory Comput. 2018, Vol. 14, p. 807.に記載された二次非線形応答理論に基づく密度汎関数法(DFT)計算によって、二光子吸収断面積を算出した。DFT計算には、ソフトウェアとして、Turbomole version 7.3.1 (COSMOlogic社製)を用いた。基底関数としては、def2-TZVPを用いた。汎関数としては、B3LYPを用いた。

[0128] 合成した化合物の二光子吸収断面積の計算値及び実測値については、線形回帰を行った。線形回帰では、決定係数である $R^2$ 値が0.9であった。このことから、二光子吸収断面積の計算値及び実測値について、高い相関性が確認できた。次に、この線形回帰によって得られた回帰式を用いて、合成した化合物とはZの種類が異なる他の化合物について、二光子吸収断面積の計算値を算出した。

[0129] <蛍光の量子収率の測定>

合成した化合物について、蛍光の内部量子収率を測定した。測定試料は、化合物をジメチルスルホキシド(DMSO)溶媒に溶解させることによって調製した。測定には、絶対PL量子収率測定装置(浜松ホトニクス社製のC9920-02)を用いた。励起波長は、325 nmに設定した。測定波長は、350 nm以上650 nm以下の範囲に調節した。リファレンスとしては、DMSO溶媒を用いた。

[0130] <モル吸光係数の測定>

合成した化合物について、JIS K0115:2004の規定に準拠した方法でモル吸光係数を測定した。詳細には、まず、測定試料について、吸収スペクトルを測定した。得られたスペクトルから、405 nmの波長での吸光度を読み取った。測定試料における化合物の濃度、及び、測定に用いたセルの光路長に基づいて、モル吸光係数を算出した。

[0131] <モル吸光係数の予測>

合成した化合物について、モル吸光係数の予測を行った。モル吸光係数の予測には、DFT計算を利用した。詳細には、まず、量子化学計算プログラムであるGaussian16 (Gaussian社製)を用いて、化合物について、励起状態計算を行った。励起状態計算では、基底関数として、6-31++G(d,p)を用いた。汎関数としては、CAM-B3LYPを用いた。励起状態計算により、化合物を励起するためのエネルギー、及び、励起状態への遷移確率を算出した。さらに、これらの算出結果から、吸収波長と、各吸収波長での振動子強度  $f$  (oscillator strength) とを算出した。振動子強度は、モル吸光係数と相関している。次に、吸収スペクトルをガウス分布と仮定し、半値幅を規定した。詳細には、半値幅を0.4 eVと規定して、吸収波長及び振動子強度に基づいて、吸収スペクトルを描画した。得られた吸収スペクトルから405 nmの波長での吸光度を読み取った。この吸光度をモル吸光係数の計算値とみなした。

[0132] 化合物(12)-7、(13)-7、(8)-7、(9)-7及び(10)-9のモル吸光係数の計算値及び実測値については、線形回帰を行った。線形回帰では、決定係数である $R^2$ 値が0.9であった。このことから、モル吸光係数の計算値及び実測値について、高い相関性が確認できた。次に、この線形回帰によって得られた回帰式を用いて、合成した化合物とはZの種類が異なる他の化合物について、モル吸光係数の計算値を算出した。

[0133] 上述の方法によって得られた二光子吸収断面積の実測値及び計算値、蛍光の量子収率、並びに、モル吸光係数の実測値及び計算値を表2から4に示す。表2から4において、「No Data」は、データを取得していないこ

とを意味する。

[0134] [表2]

	化合物	二光子吸収断面積 (GM)		モル吸光係数 (L/(mol · cm) )		蛍光 量子収率(%)
		実測値	計算値	実測値	計算値	
参考例 1	(12)-1	940	840	1	3	44
実施例 1	(12)-2	No Data	850	No Data	2	No Data
実施例 2	(12)-3	No Data	1000	No Data	4	No Data
実施例 3	(12)-4	No Data	1050	No Data	4	No Data
実施例 4	(12)-5	No Data	910	No Data	4	No Data
実施例 5	(12)-6	No Data	880	No Data	4	No Data
実施例 6	(12)-7	1300	1110	10	17	83
実施例 7	(12)-8	No Data	1200	No Data	16	No Data
実施例 8	(12)-9	No Data	1290	75	16	67
実施例 9	(12)-10	1810	1330	75	16	No Data
実施例 10	(12)-11	No Data	1110	No Data	23	No Data
実施例 11	(12)-12	No Data	1100	No Data	10	No Data
参考例 2	(12)-13	No Data	1180	No Data	15	No Data
参考例 3	(12)-14	No Data	980	No Data	6	No Data
実施例 12	(12)-15	No Data	1120	No Data	4	No Data
実施例 13	(12)-16	No Data	1070	No Data	11	No Data
実施例 14	(12)-17	No Data	1080	No Data	9	No Data
実施例 15	(12)-18	No Data	1110	No Data	8	No Data

[0135]

[表3]

	化合物	二光子吸収断面積 (GM)		モル吸光係数 (L/(mol · cm) )		蛍光 量子収率(%)
		実測値	計算値	実測値	計算値	
実施例 16	(12)-19	No Data	1060	No Data	8	No Data
実施例 17	(12)-20	No Data	1180	No Data	8	No Data
実施例 18	(12)-21	No Data	950	No Data	15	No Data
参考例 4	(12)-22	No Data	1120	No Data	35	No Data
参考例 5	(12)-23	No Data	900	No Data	66	No Data
実施例 19	(13)-7	700	530	20	3	36
実施例 20	(13)-10	1200	1110	10	3	44
実施例 21	(8)-1	No Data	1980	No Data	99	No Data
実施例 22	(8)-2	No Data	1670	No Data	92	No Data
実施例 23	(8)-3	No Data	2230	No Data	126	No Data
実施例 24	(8)-4	No Data	2350	No Data	133	No Data
実施例 25	(8)-5	2740	2100	185	126	No Data
実施例 26	(8)-6	No Data	1670	No Data	137	No Data
実施例 27	(8)-7	2080	2330	110	252	47
実施例 28	(8)-8	No Data	2450	No Data	240	No Data
実施例 29	(8)-9	2570	2640	110	245	79
実施例 30	(8)-10	2720	3100	340	245	No Data

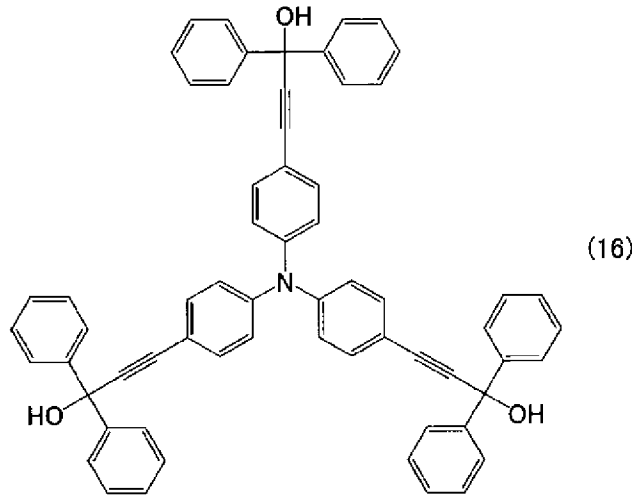
[0136]

[表4]

	化合物	二光子吸収断面積 (GM)		モル吸光係数 (L/(mol・cm))		蛍光 量子収率(%)
		実測値	計算値	実測値	計算値	
実施例 31	(8)-11	No Data	2310	No Data	287	No Data
実施例 32	(8)-12	No Data	2360	No Data	195	No Data
実施例 33	(8)-13	No Data	2380	No Data	239	No Data
実施例 34	(8)-14	No Data	2020	No Data	167	No Data
実施例 35	(8)-15	No Data	2480	No Data	148	No Data
実施例 36	(8)-16	No Data	2390	No Data	219	No Data
実施例 37	(8)-17	No Data	2400	No Data	190	No Data
実施例 38	(8)-18	No Data	2610	No Data	175	No Data
実施例 39	(8)-19	No Data	2450	No Data	174	No Data
実施例 40	(8)-20	No Data	2420	No Data	172	No Data
実施例 41	(8)-21	No Data	1630	No Data	311	No Data
実施例 42	(8)-22	No Data	1930	No Data	529	No Data
実施例 43	(8)-23	No Data	1580	No Data	491	No Data
実施例 44	(9)-7	1300	1080	70	102	35
実施例 45	(10)-9	3310	3280	650	475	84

[0137] 次に、式(1)で表される化合物Aとは異なる化合物として、下記の表5に示す化合物を準備した。なお、比較例3の化合物1fは、下記式(16)で表される。

[化49]



[0138] 次に、表5に示す化合物について、上述の方法によって、二光子吸収断面積、モル吸光係数及び蛍光の量子収率を測定した。比較例1の1, 3, 5-トリス(4-カルボキシフェニル)ベンゼンについては、二光子吸収断面積の予測も行った。結果を表5に示す。表5において、「No Data」は、データを取得していないことを意味する。

[0139] [表5]

	化合物	二光子吸収断面積 (GM)		モル吸光係数 (L/(mol · cm))		蛍光量子収率(%)
		実測値	計算値	実測値	計算値	
比較例 1	1,3,5-トリス(4-カルボキシフェニル)ベンゼン (H <sub>3</sub> BTB)	20	20	0	No Data	17
比較例 2	ヘキサキス(フェニルエチニル)ベンゼン (HPEB)	23000	No Data	4010	No Data	10 以上 30 以下
比較例 3	1f	380	No Data	70	No Data	30
比較例 4	4-フルオロ-4'-(フェニルエチニル)-ベンゾフェノン	120	No Data	0	No Data	No Data
比較例 5	1,1,3-トリフェニル-2-プロピン-1-オール	0	No Data	100	No Data	No Data
比較例 6	1,4-ジフェニルブタジイン	410	No Data	0	No Data	No Data
比較例 7	ベンゾ[h]キリン	10	No Data	0	No Data	No Data
比較例 8	2-イソプロペニルナフテン	10	No Data	0	No Data	No Data

[0140] 表2から4からわかるとおり、式(1)で表される化合物Aに相当する実施例1から45の化合物では、いずれも、405nmの波長を有する光に対する二光子吸収断面積が500GMを上回った。さらに、実施例1から45の化合物では、405nmの波長を有する光に対するモル吸光係数が650L/(mol·cm)以下であった。この結果から、実施例1から45の化合物は、短波長域の波長を有する光に対して、高い非線形性を示す二光子吸収特性を有することがわかる。

[0141] 6置換ベンゼンである比較例2のヘキサキス(フェニルエチニル)ベンゼンでは、405nmの波長を有する光に対する二光子吸収断面積が大きい値であった一方、モル吸光係数も大きい値であった。6置換ベンゼンでは、3置換ベンゼンに比べて、 $\pi$ 電子共役系が拡大することによって、一光子吸収ピークが長波長域にシフトする傾向がある。そのため、比較例2の化合物では、一光子吸収ピークが生じる波長域の一部が励起光の波長と重複し、モル吸光係数が増加したと推定される。式(1)で表される化合物Aは、3置換ベンゼンであり、かつ拡大された $\pi$ 電子共役系を有する。このような構造に起因して、化合物Aは、高い非線形性を示す二光子吸収特性を有すると推定される。

[0142] さらに、実施例6、8、19、27、29、44及び45の化合物では、いずれも、蛍光の量子収率が35%以上であった。このことから、式(1)で表される化合物Aは、蛍光について高い量子収率を有する傾向があることがわかる。

### 産業上の利用可能性

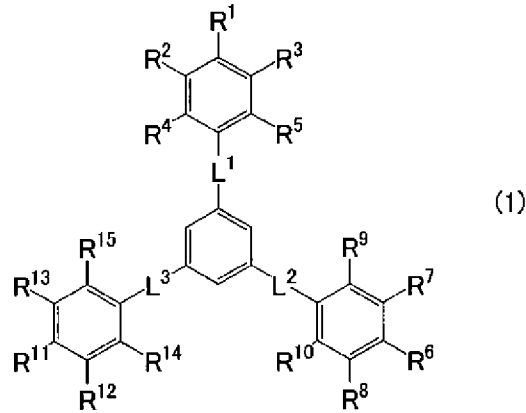
[0143] 本開示の光吸収材料は、例えば、三次元光メモリの記録層、光造形用の光硬化性樹脂組成物などの用途に利用できる。本開示の光吸収材料は、短波長域の波長を有する光に対して、高い非線形性を示す二光子吸収特性を有する。そのため、本開示の光吸収材料は、三次元光メモリ、造形機などの用途において、極めて高い空間分解能を実現することができる。さらに、本開示の光吸収材料では、蛍光の量子収率が高い傾向もある。そのため、光吸収材料

を三次元光メモリの記録層に利用すれば、光吸収材料からの蛍光の変化に基づいて、記録層のON/OFFの状態を読み取る方式を採用できる。本開示の光吸収材料は、二光子蛍光顕微鏡などに用いられる蛍光色素材料に用いることも可能である。

## 請求の範囲

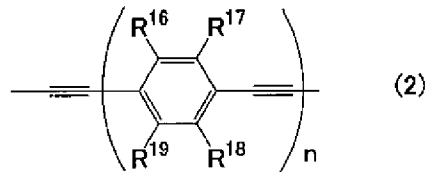
[請求項1] 下記式（1）で表される化合物を含む、光吸収材料。

[化1]

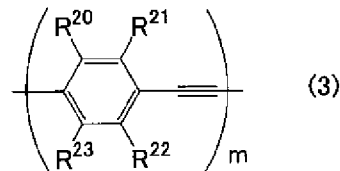


前記式（1）において、 $R^1$ から $R^{15}$ は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及びBrからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含み、 $L^1$ から $L^3$ は、互いに独立して、下記式（2）又は（3）で表される。

[化2]



[化3]

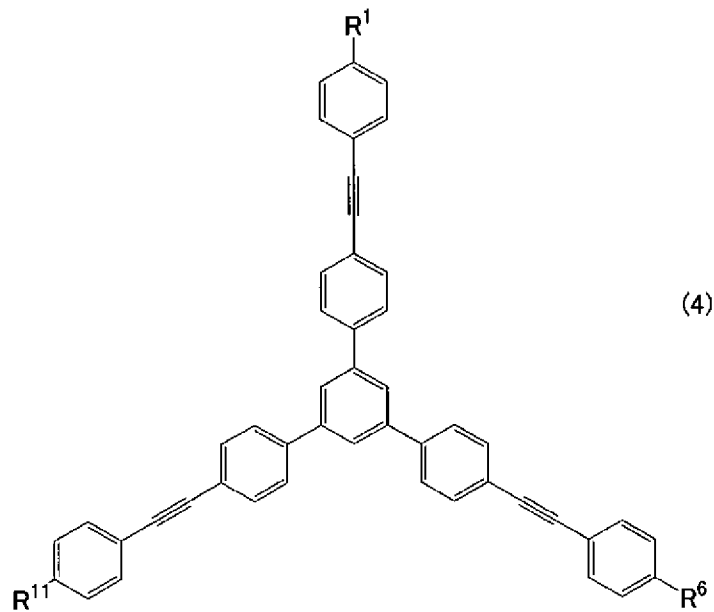


前記式（2）において、 $R^{16}$ から $R^{19}$ は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及びBrからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含み、 $n$ は、1から3の整数であり、前記式（3）において、 $R^{20}$ から $R^{23}$ は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I及びBrからなる群より選ばれる少なくとも1

つの原子を含み、 $m$ は、1から3の整数である。

ただし、前記化合物が下記式(4)で表される場合、 $R^1$ 、 $R^6$ 及び $R^{11}$ からなる群より選ばれる少なくとも1つは、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、不飽和炭化水素基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アミド基、アシルオキシ基、チオール基、アルキルチオ基、スルホン酸基、アシルチオ基、アルキルスルホニル基、スルホンアミド基、1級アミノ基又は2級アミノ基である。

[化4]

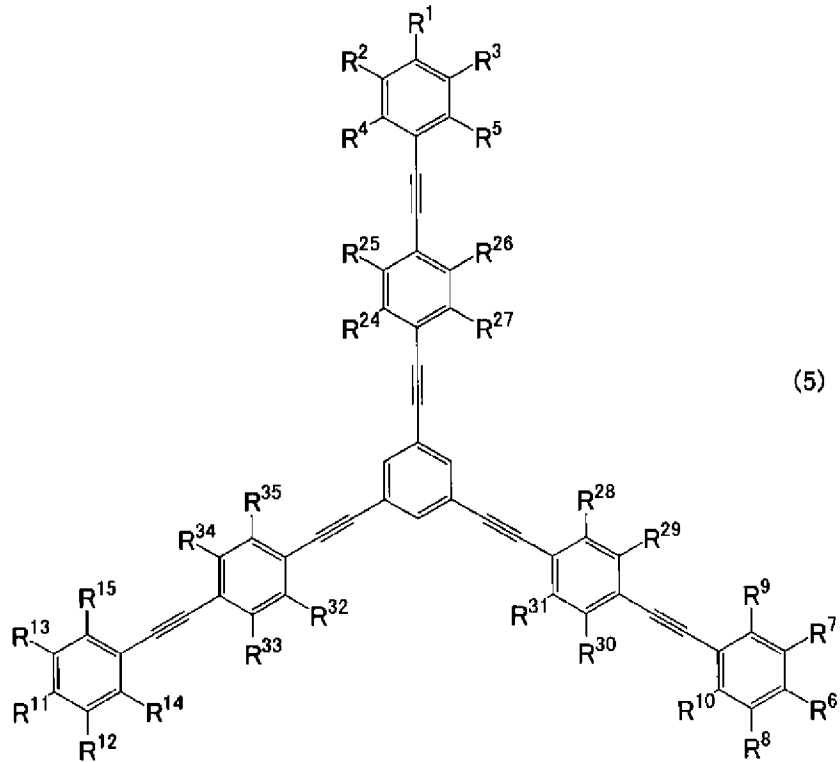


[請求項2]

前記化合物が、下記式(5)で表される場合、 $R^1$ 、 $R^6$ 及び $R^{11}$ からなる群より選ばれる少なくとも1つは、ハロゲン原子、炭素数2以上のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、ビニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アミド基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、スルホン酸基、アシルチオ基、アルキルスルホニル基、スルホンアミド基、1級アミノ基又は2級アミノ基である、

請求項1に記載の光吸収材料。

[化5]

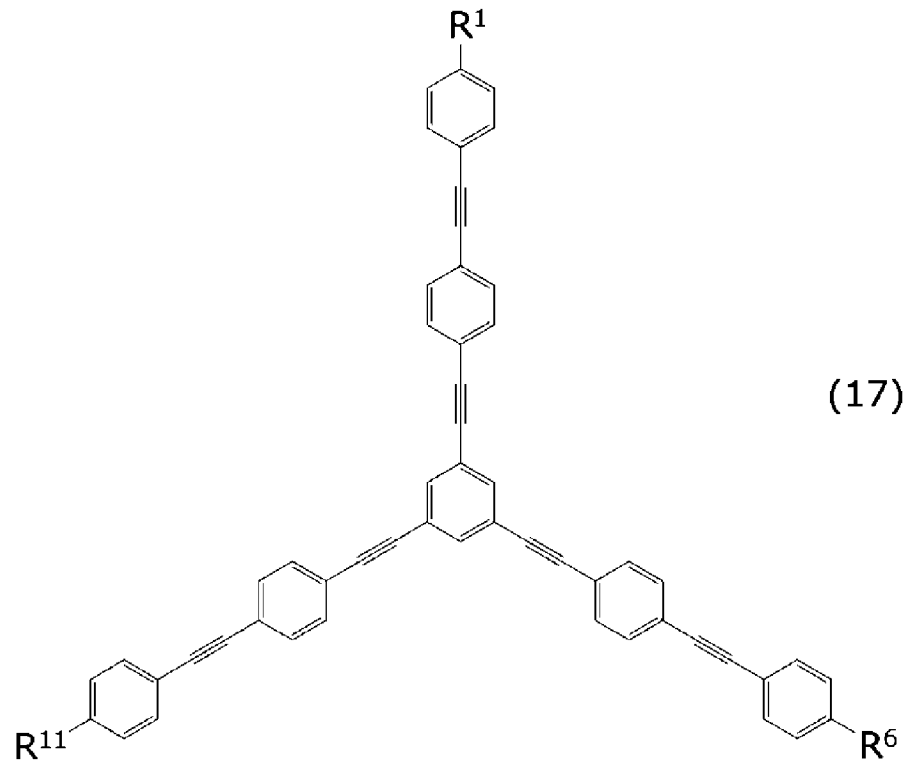


[請求項3]

前記化合物が、下記式(17)で表される場合、 $R^1$ 、 $R^6$ 及び $R^{11}$ からなる群より選ばれる少なくとも1つは、ハロゲン原子、炭素数2以上のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、ビニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アミド基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、スルホン酸基、アシルチオ基、アルキルスルホニル基、スルホンアミド基、シリル基、1級アミノ基又は2級アミノ基である、

請求項1に記載の光吸収材料。

[化6]



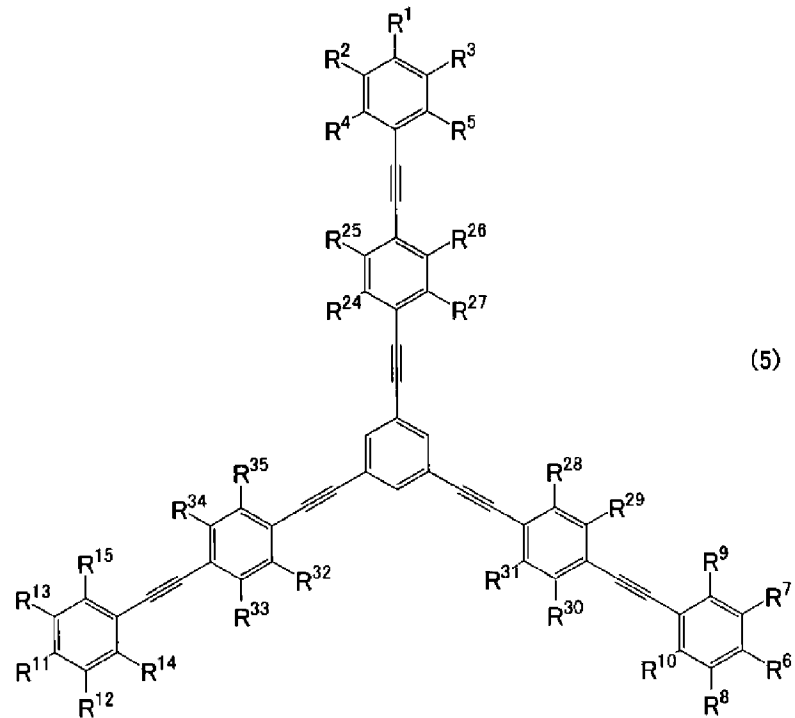
[請求項4] 前記化合物において、前記L<sup>1</sup>から前記L<sup>3</sup>のそれぞれが前記式(2)で表される、

請求項1に記載の光吸収材料。

[請求項5] 前記化合物は、下記式(5)で表される、

請求項4に記載の光吸収材料。

[化7]



前記式 (5) において、 $R^{24}$  から  $R^{35}$  は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I 及び Br からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの原子を含む。

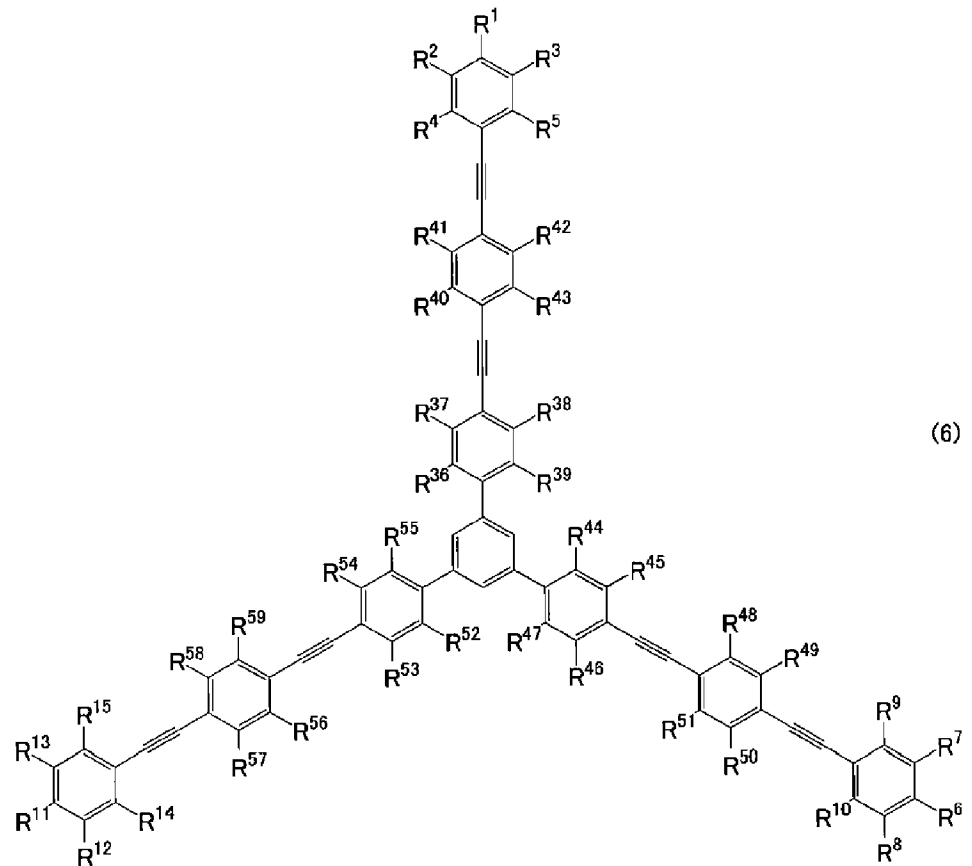
[請求項6] 前記化合物において、前記  $L^1$  から前記  $L^3$  のそれぞれが前記式 (3) で表される、

請求項 1 に記載の光吸収材料。

[請求項7] 前記化合物は、下記式 (6) で表される、

請求項 6 に記載の光吸収材料。

[化8]

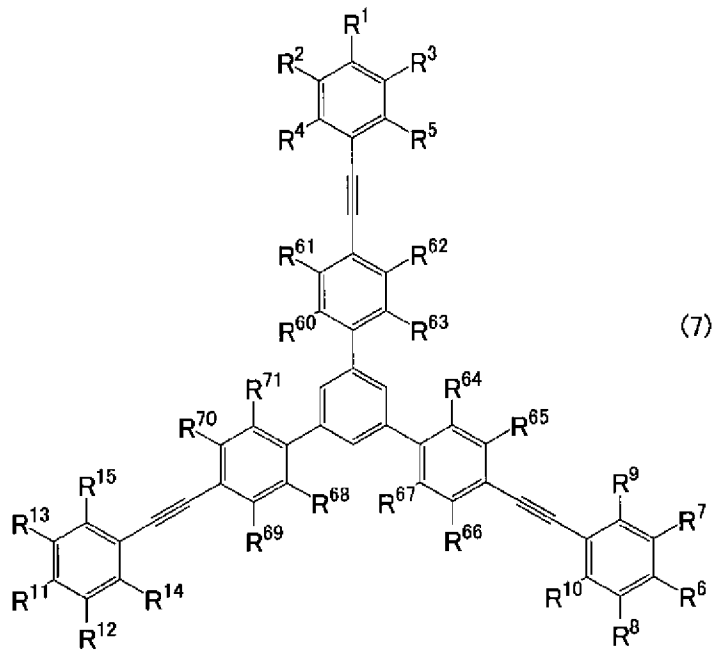


前記式 (6) において、 $R^{36}$  から  $R^{59}$  は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I 及び Br からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの原子を含む。

[請求項8]

前記化合物は、下記式 (7) で表される、  
請求項 6 に記載の光吸収材料。

[化9]



前記式 (7) において、 $R^{60}$  から  $R^{71}$  は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I 及び Br からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの原子を含む。

[請求項9]

前記  $R^1$  から前記  $R^{15}$  は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、不飽和炭化水素基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アミド基、ニトリル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、チオール基、アルキルチオ基、スルホン酸基、アシルチオ基、アルキルスルホニル基、スルホンアミド基、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基又はニトロ基である、

請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載の光吸収材料。

[請求項10]

前記  $R^1$  から前記  $R^3$ 、前記  $R^6$  から前記  $R^8$ 、及び、前記  $R^{11}$  から前記  $R^{13}$  からなる群より選ばれる少なくとも 1 つは、電子供与基又は電子吸引基である、

請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載の光吸収材料。

[請求項11]

前記電子吸引基は、カルボキシル基又はアルコキシカルボニル基で

ある、

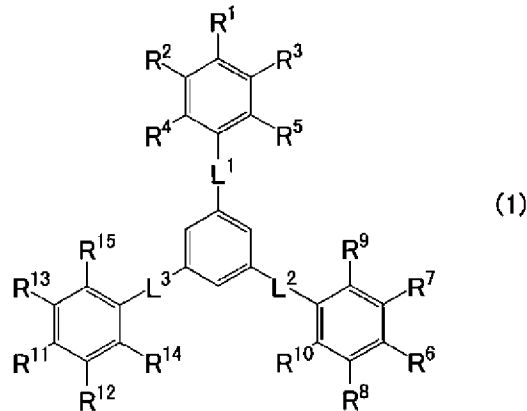
請求項 10 に記載の光吸収材料。

[請求項12] 前記電子吸引基は、 $-COOC_4H_9$  又は  $-COOC_8H_{17}$  である、  
請求項 10 又は 11 に記載の光吸収材料。

[請求項13] 390 nm 以上 420 nm 以下の波長を有する光を利用するデバイス  
に用いられる光吸収材料であって、

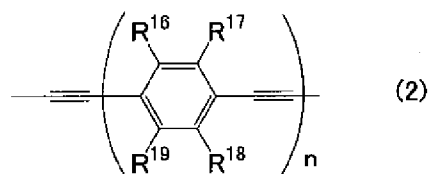
下記式 (1) で表される化合物を含む、光吸収材料。

[化10]

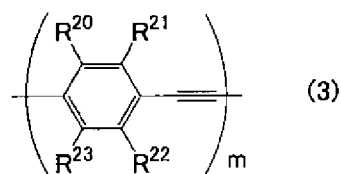


前記式 (1) において、 $R^1$  から  $R^{15}$  は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I 及び Br からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの原子を含み、 $L^1$  から  $L^3$  は、互いに独立して、下記式 (2) 又は (3) で表される。

[化11]



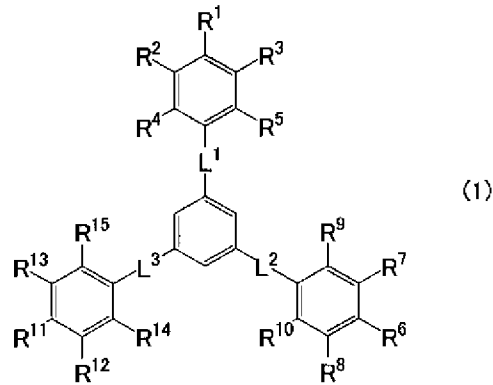
[化12]



前記式 (2) において、 $R^{16}$  から  $R^{19}$  は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I 及び Br からなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含み、 $n$  は、1 から3の整数であり、前記式 (3) において、 $R^{20}$  から  $R^{23}$  は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I 及び Br からなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含み、 $m$  は、1 から3の整数である。

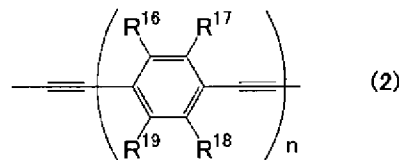
[請求項14] 下記式 (1) で表される化合物を含む光吸収材料を含む記録膜を備える、記録媒体。

[化13]

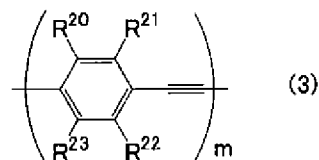


前記式 (1) において、 $R^1$  から  $R^{15}$  は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I 及び Br からなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含み、 $L^1$  から  $L^3$  は、互いに独立して、下記式 (2) 又は (3) で表される。

[化14]



[化15]



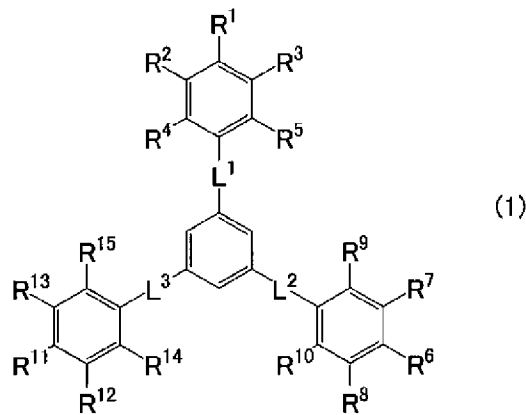
前記式 (2) において、 $R^{16}$  から  $R^{19}$  は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I 及び Br からなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含み、 $n$  は、1 から3の整数であり、前記式 (3) において、 $R^{20}$  から  $R^{23}$  は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I 及び Br からなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含み、 $m$  は、1 から3の整数である。

[請求項15]

390 nm 以上 420 nm 以下の波長を有する光を発する光源を準備することと、

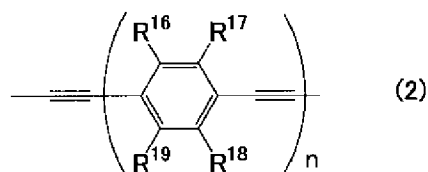
前記光源からの前記光をレンズで集光して、下記式 (1) で表される化合物を含む光吸収材料を含む記録膜を備える記録媒体における記録領域に照射することと、  
を含む、情報の記録方法。

[化16]

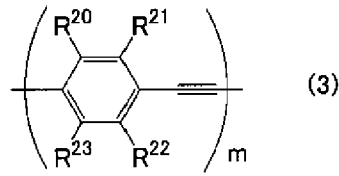


前記式 (1) において、 $R^1$  から  $R^{15}$  は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I 及び Br からなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含み、 $L^1$  から  $L^3$  は、互いに独立して、下記式 (2) 又は (3) で表される。

[化17]



[化18]



前記式 (2) において、 $R^{16}$  から  $R^{19}$  は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I 及び Br からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの原子を含み、 $n$  は、1 から 3 の整数であり、前記式 (3) において、 $R^{20}$  から  $R^{23}$  は、互いに独立して、H、C、N、O、F、P、S、Cl、I 及び Br からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの原子を含み、 $m$  は、1 から 3 の整数である。

[請求項16]

請求項 15 に記載の記録方法によって記録された情報の読出方法であって、

前記記録媒体における前記記録領域に対して光を照射することによって、前記記録領域の光学特性を測定することと、

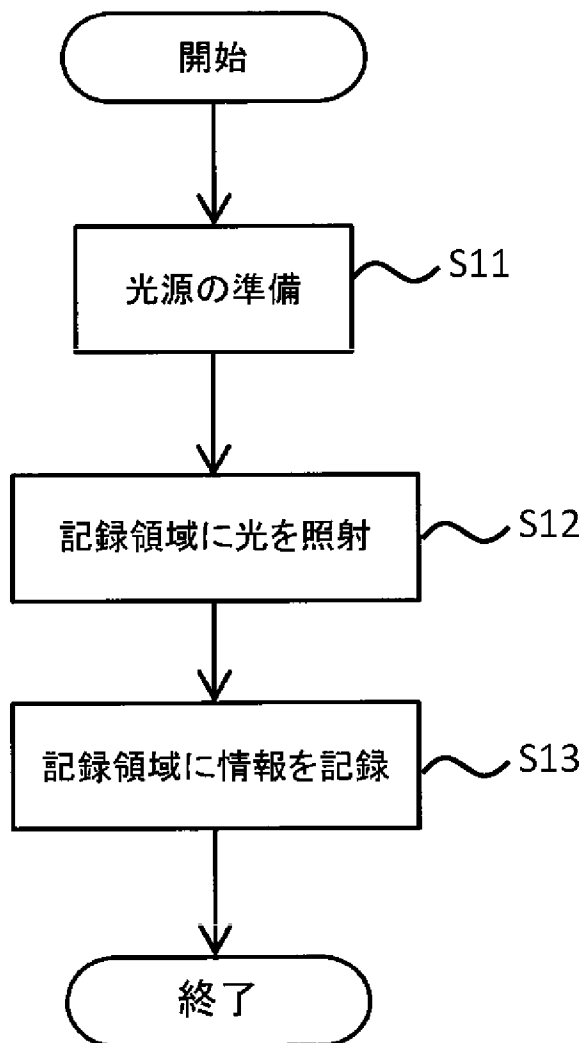
前記光学特性に基づいて、前記記録領域に情報が記録されているか否かを判定することと、

を含む、情報の読出方法。

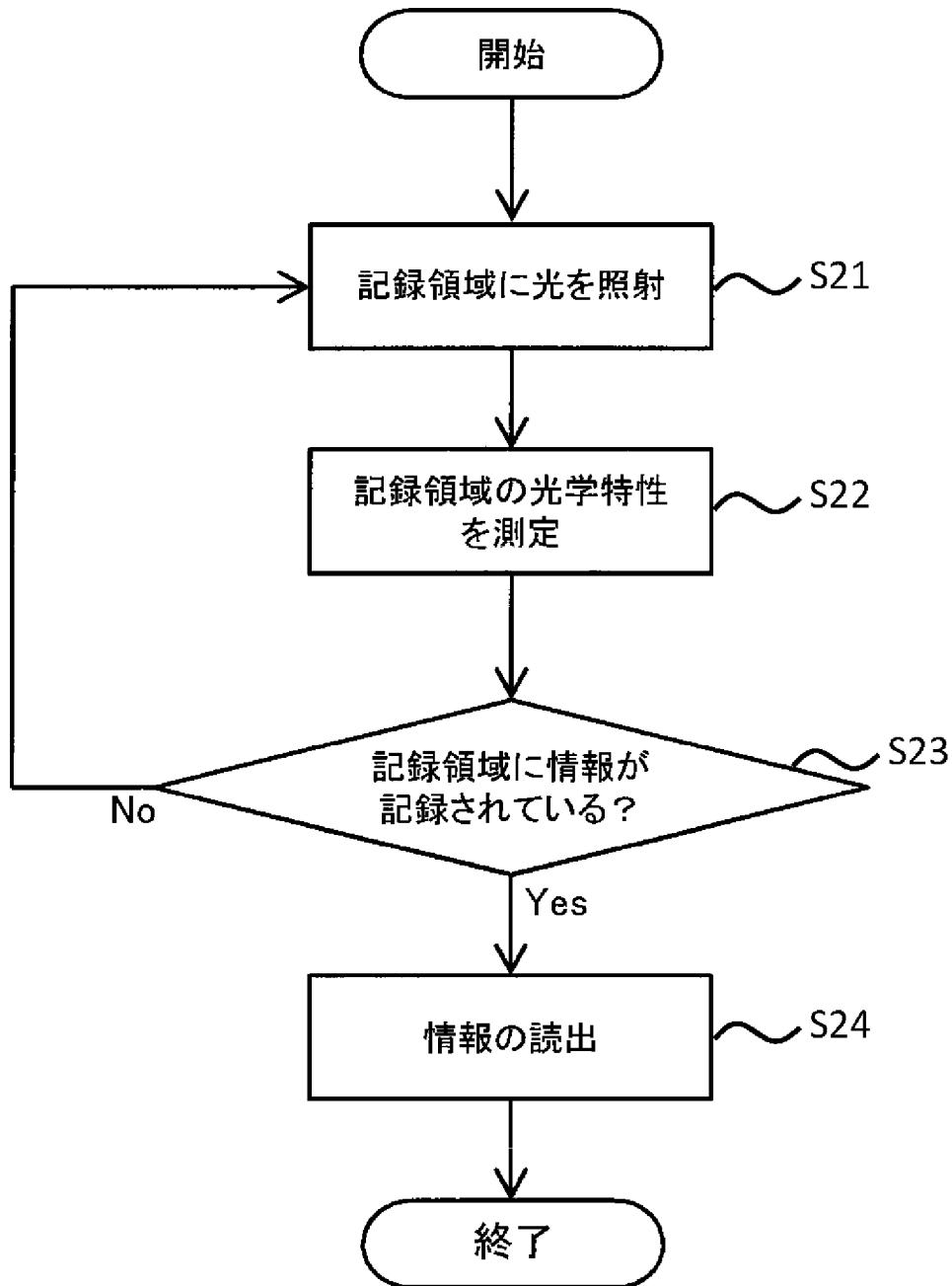
[請求項17]

前記光学特性は、前記記録領域から放射された蛍光の強度である、請求項 16 に記載の読出方法。

[図1A]

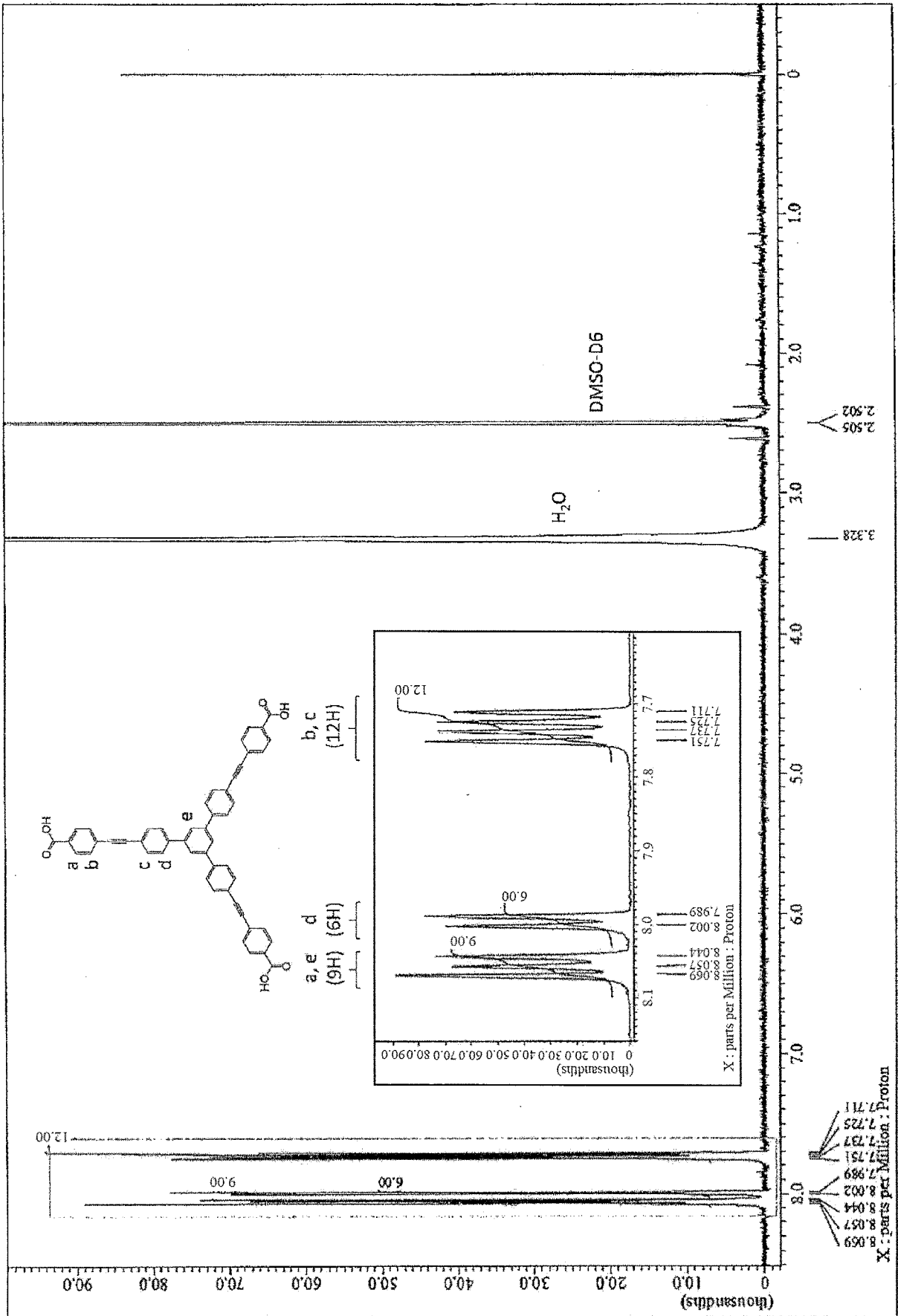


[図1B]

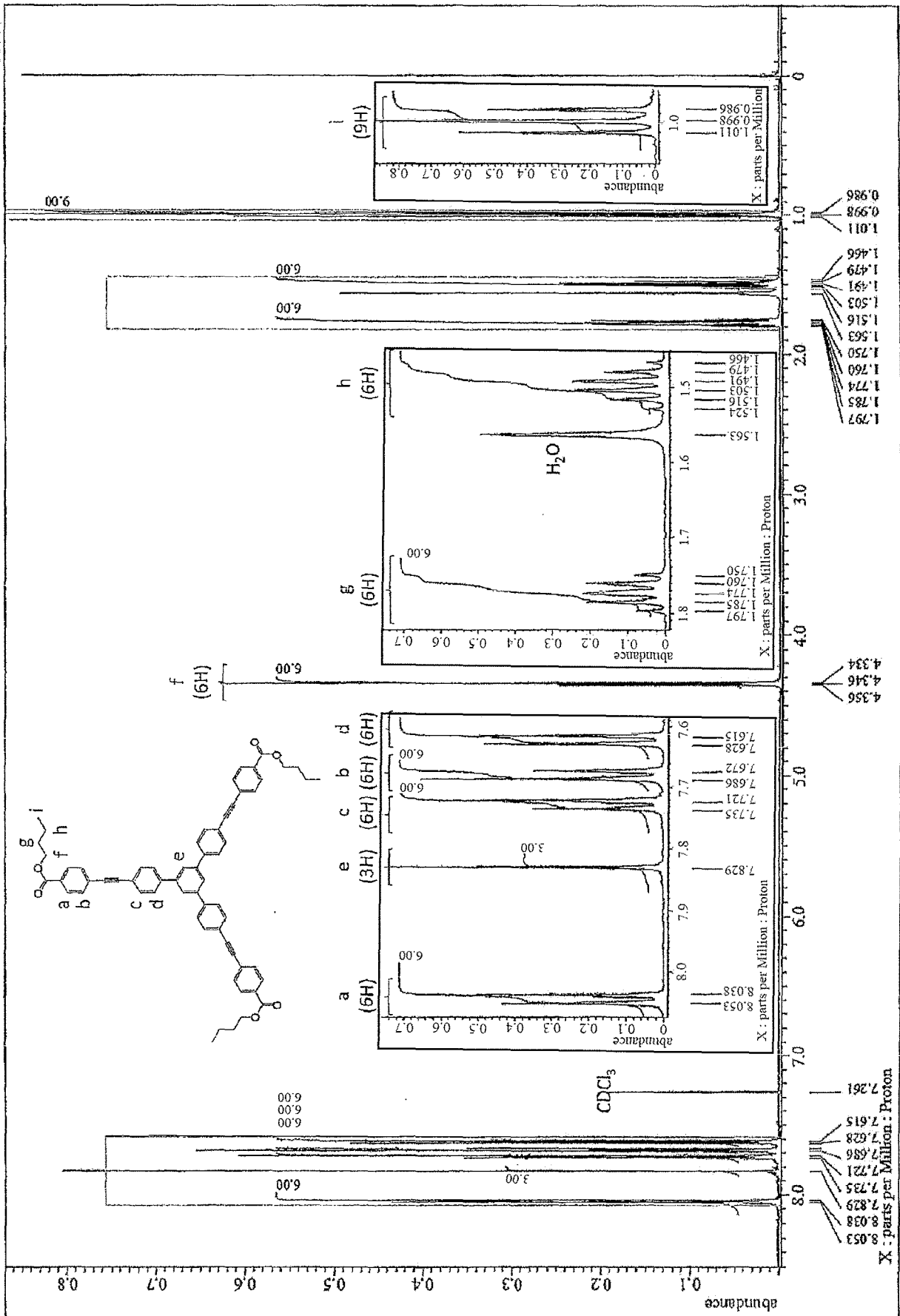




[図3]

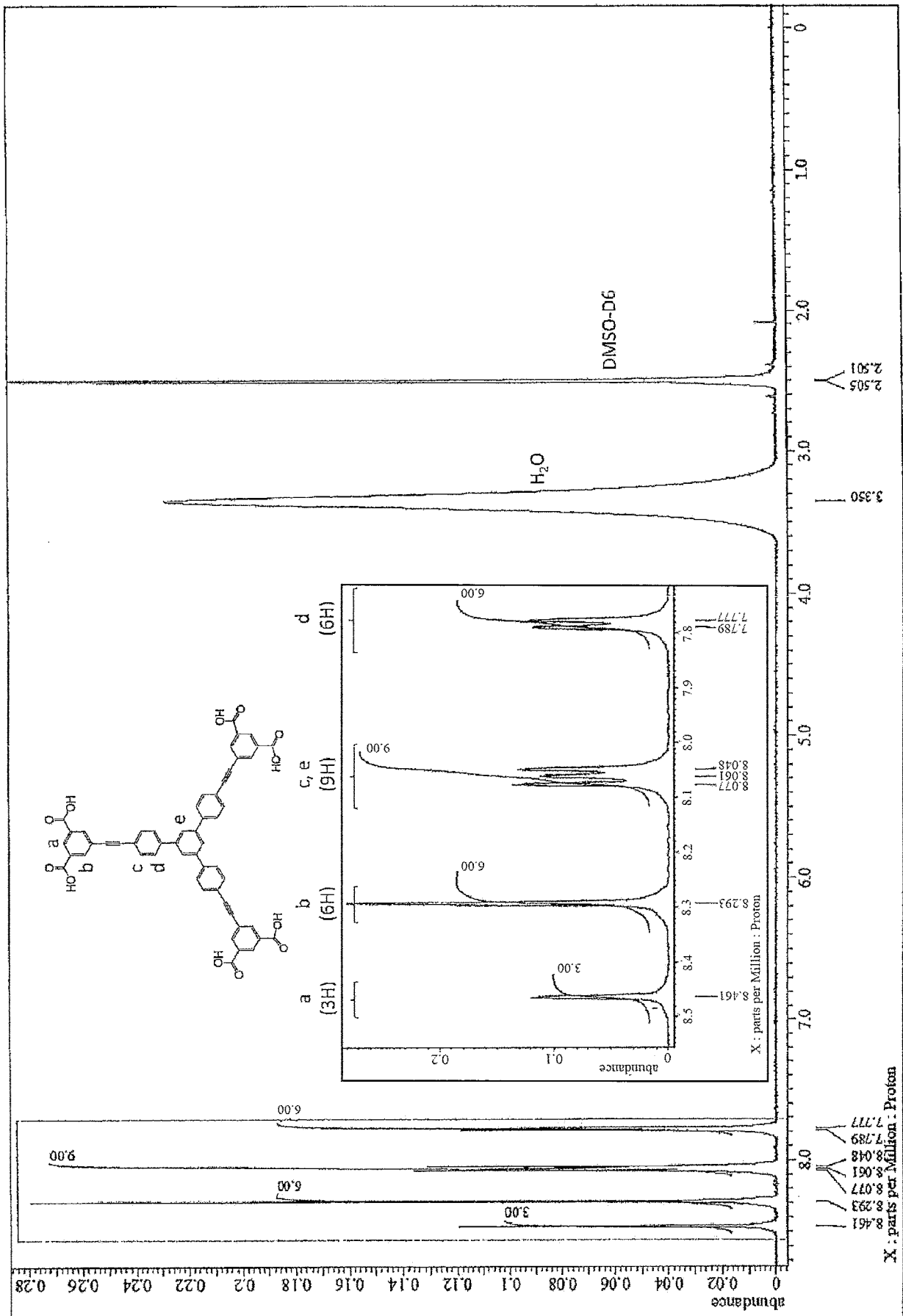


[ 4 ]

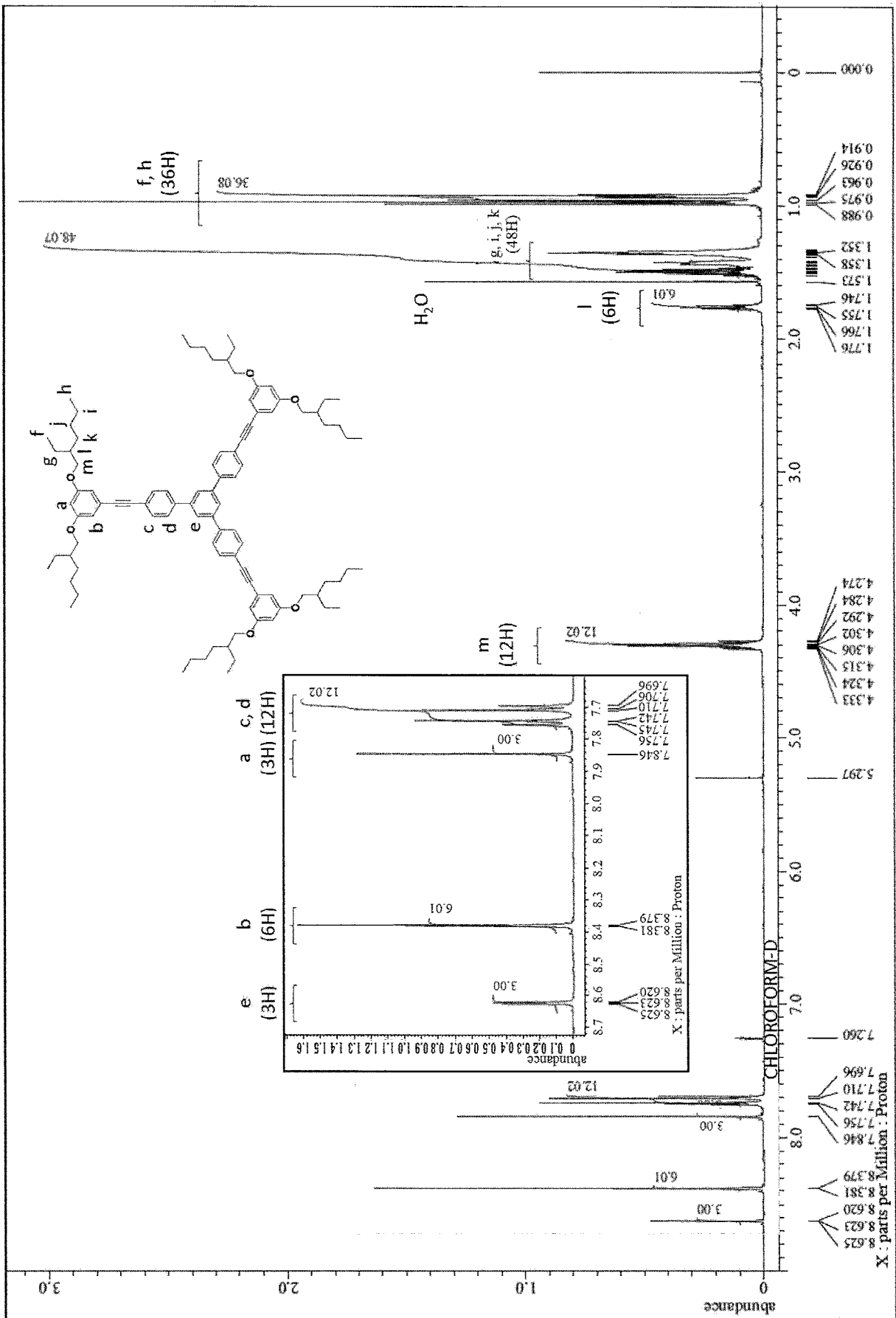




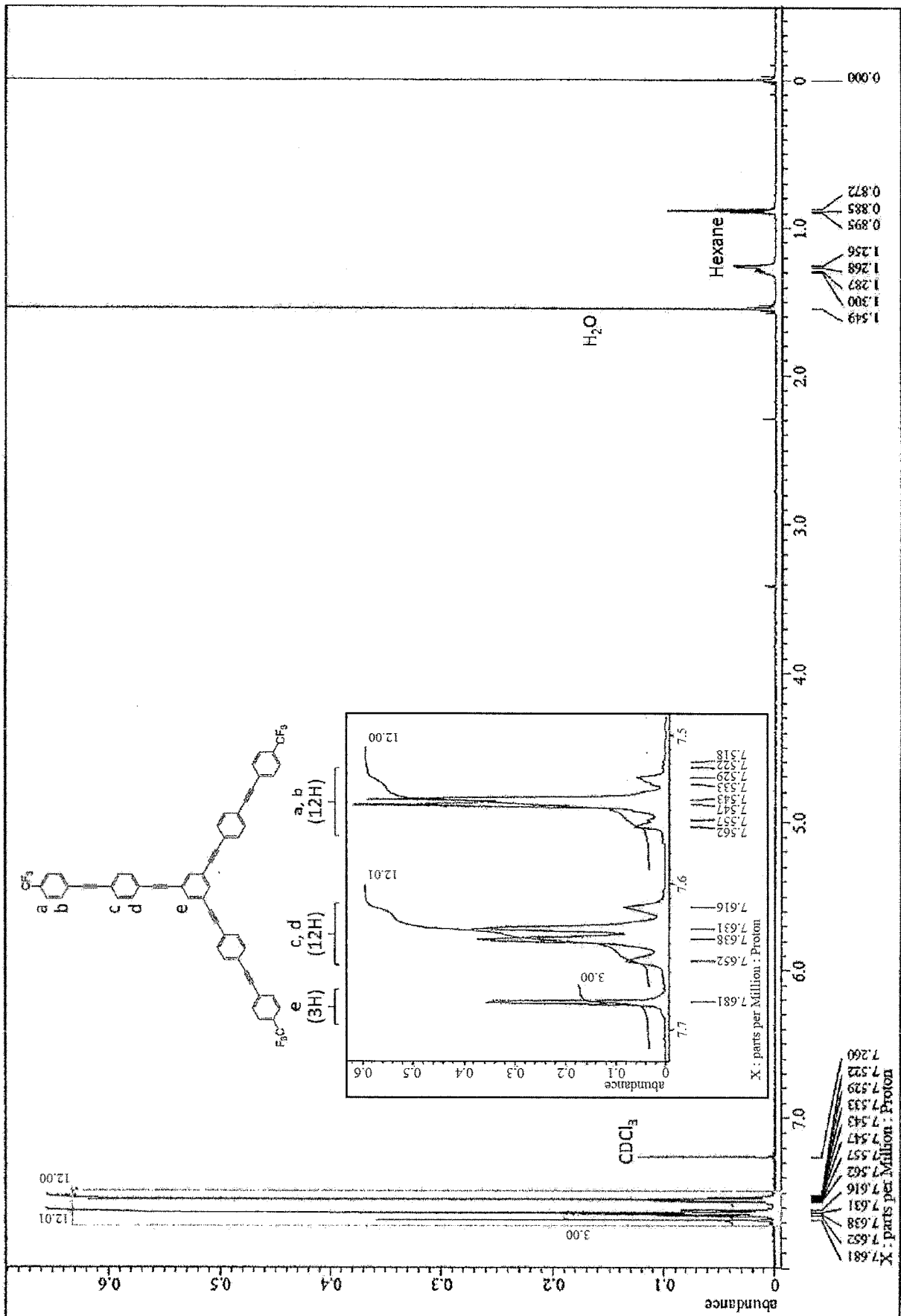
[9]



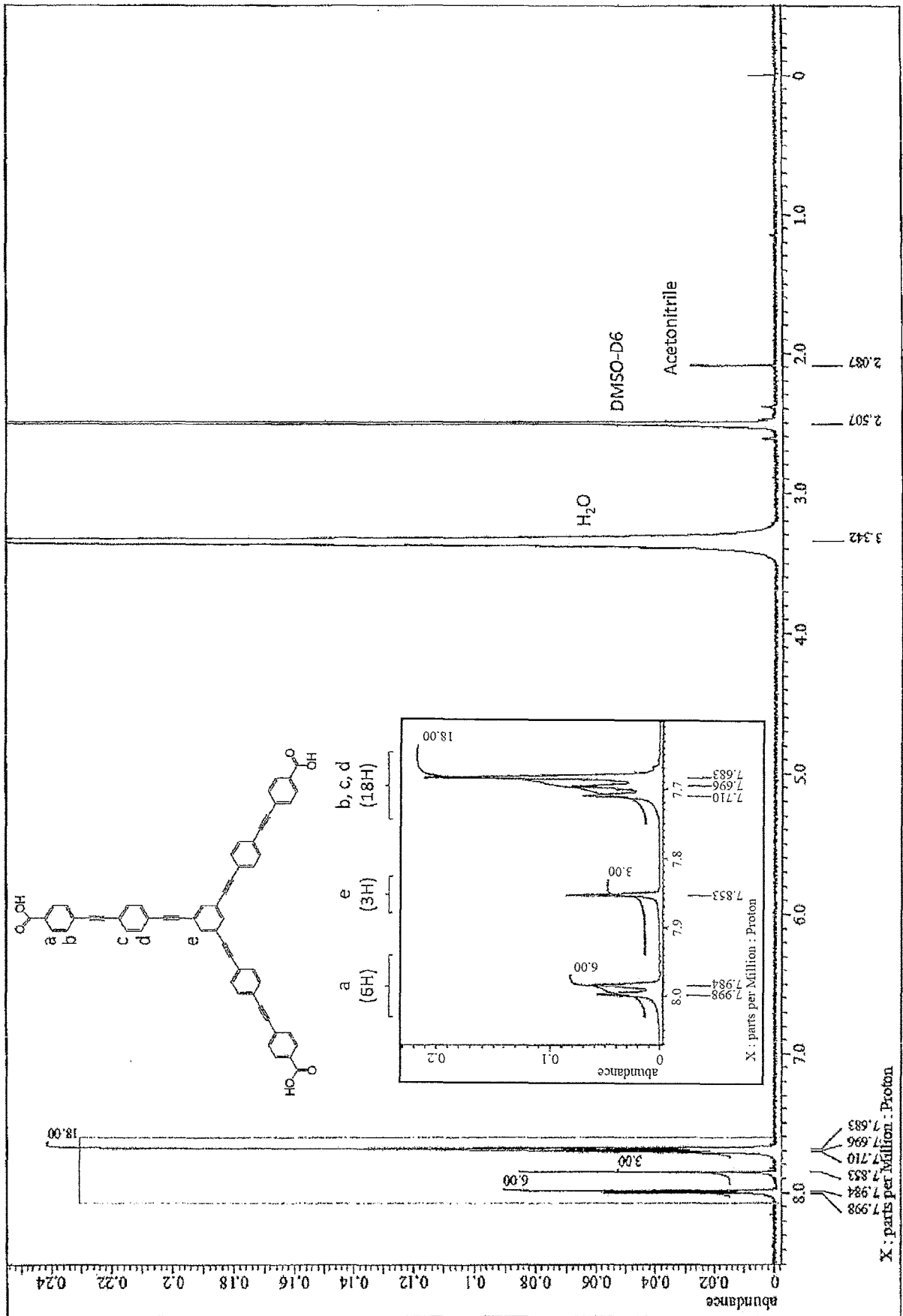
[27]



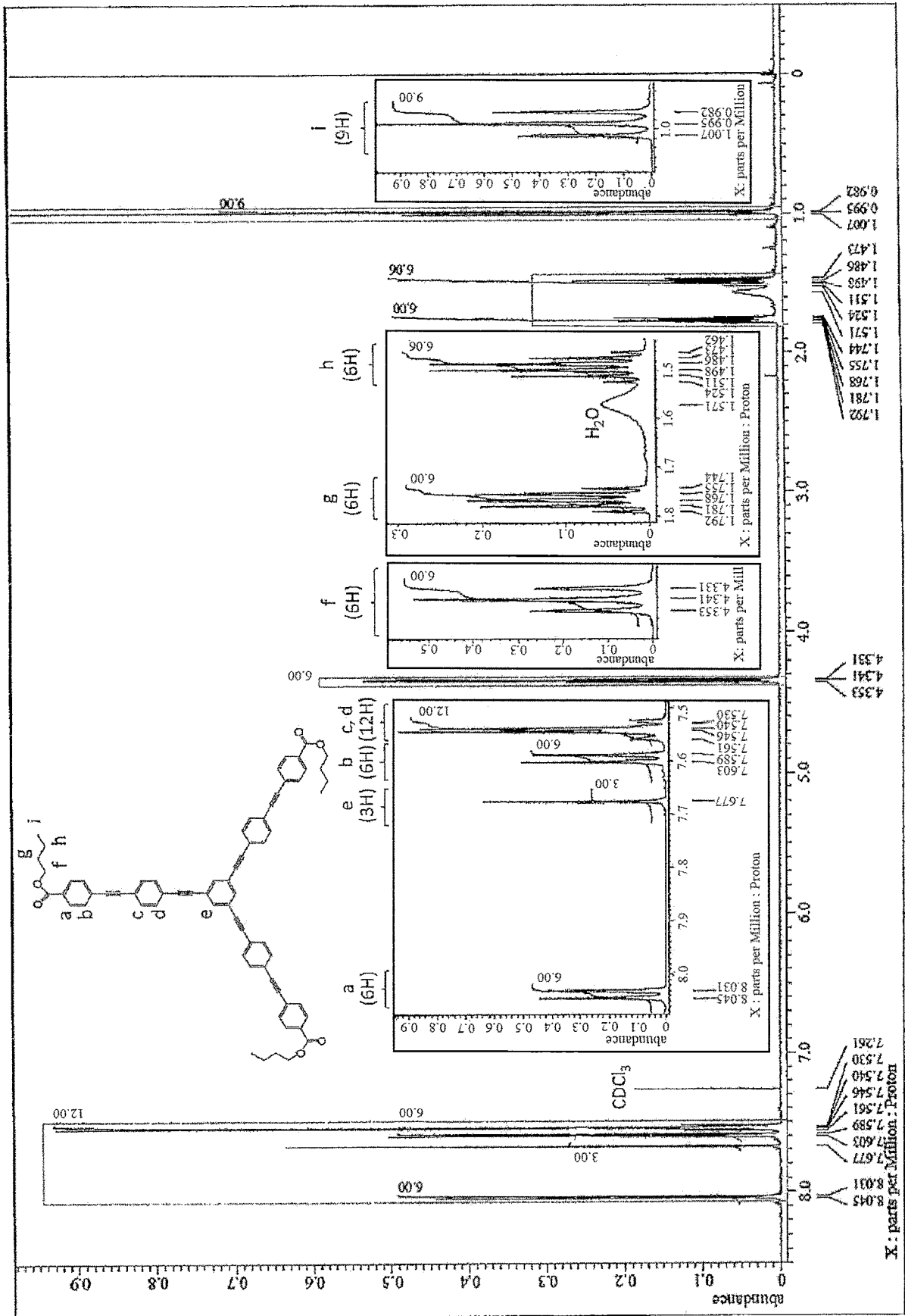
[ 8 ]



[9]

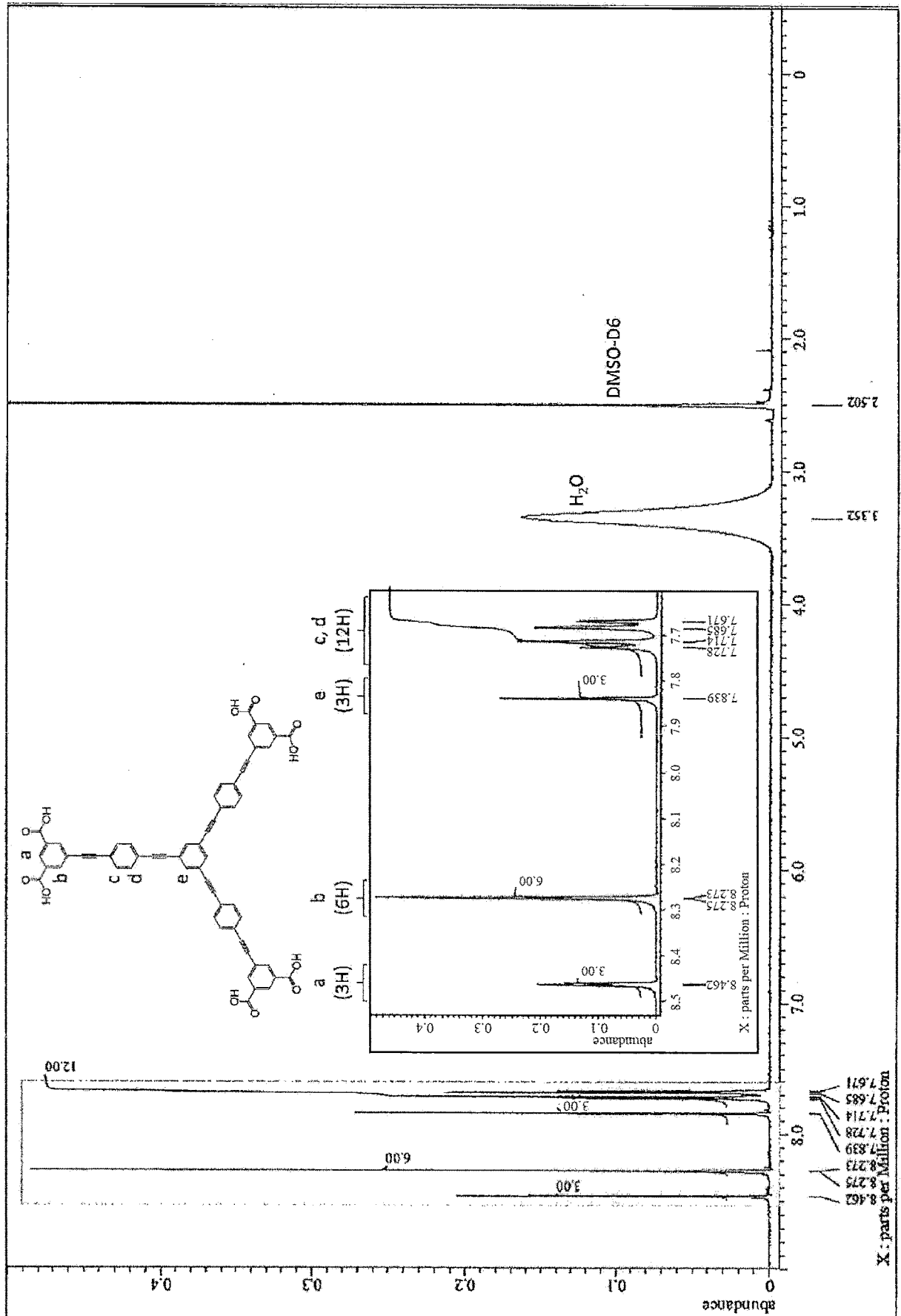


[010]

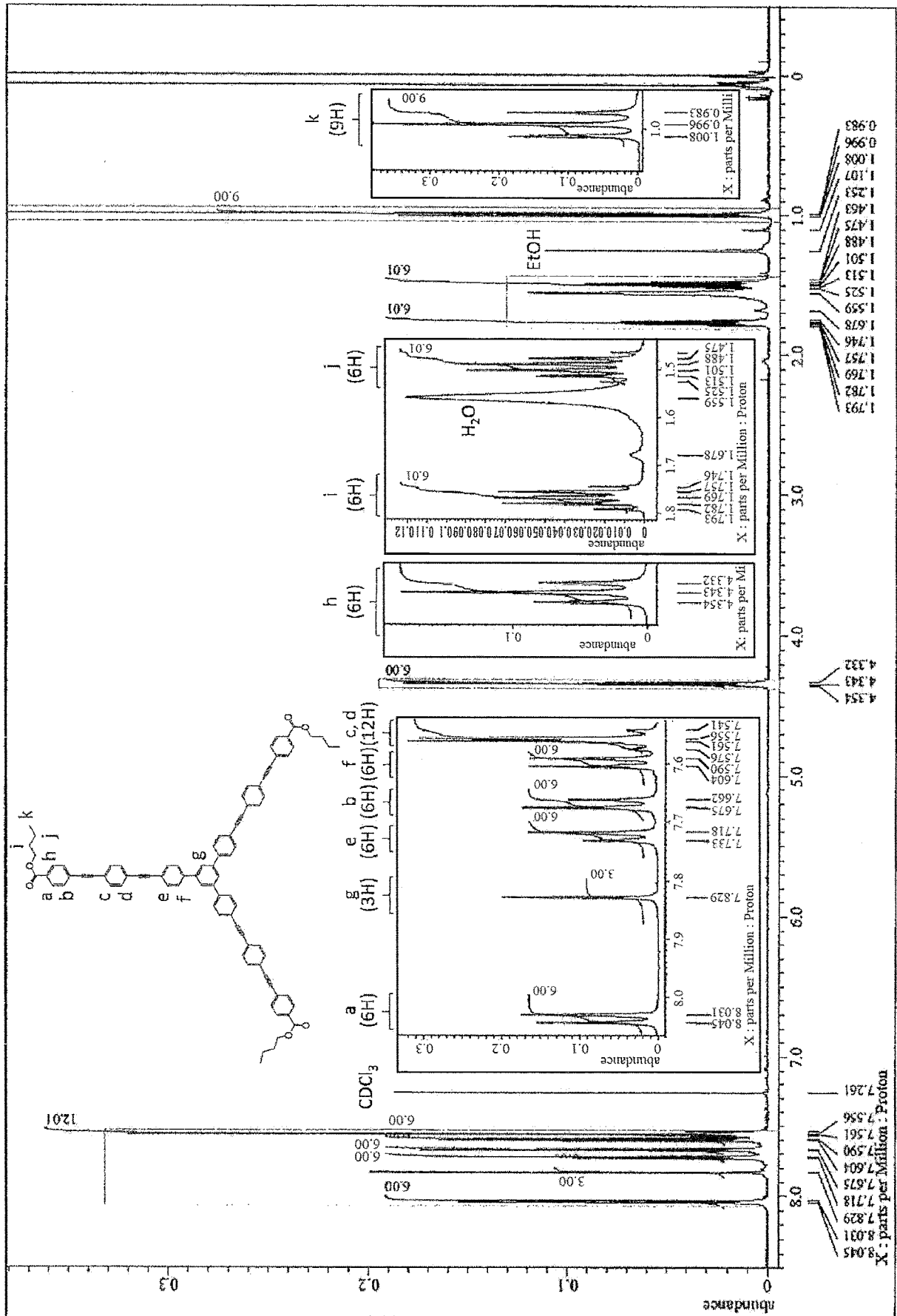




[12]



[図13]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2021/009974

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 Int.Cl. C07C22/08(2006.01)i, C07C63/66(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i, G11B7/24035(2013.01)i, G11B7/244(2006.01)i, C07C69/76(2006.01)i  
 FI: C09K3/00U, G11B7/244, G11B7/24035, C07C69/76A, C07C22/08, C07C63/66CSP  
 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.Cl. C07C22/08, C07C63/66, C09K3/00, G11B7/24035, G11B7/244, C07C69/76

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	STREATFIELD, S. L. et al, Electronic absorption, emission and two-photon absorption properties of some functional 1, 3, 5-triphenylbenzenes, (2017), 2(26), 8080-8085, 2017, (2017), 2(26), pp. 8080-8085, abstract, scheme 1. Synthesis of 3-X, table 1	1, 6, 8-10 14 2-5, 7, 11-13, 15-17
X Y A	SCHWICH, T. et al, Stellar multi-photon absorption materials: beyond the telecommunication wavelength band, Chemistry A European Journal, 2017, (2017), 23(35), pp. 8395-8399, fig. 1, tables 1, 2	1, 4-6 13-17 2-3, 7-12
Y	WO 2004/077424 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 10 September 2004 (2004-09-10), page 3, lines 35-46, etc.	13, 17

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 30 April 2021	Date of mailing of the international search report 18 May 2021
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2021/009974

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2006/057181 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 01 June 2006 (2006-06-01), paragraph [0011], etc.	13-17

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/009974

WO 2004/077424 A1 10 September 2004 US 2006/0120256 A1

WO 2006/057181 A1 01 June 2006 (Family: none)

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））                  C07C 22/08(2006.01)i; C07C 63/66(2006.01)i; C09K 3/00(2006.01)i; G11B 7/24035(2013.01)i;                  G11B 7/244(2006.01)i; C07C 69/76(2006.01)i                  FI: C09K3/00 U; G11B7/244; G11B7/24035; C07C69/76 A; C07C22/08; C07C63/66 CSP</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））                  C07C22/08; C07C63/66; C09K3/00; G11B7/24035; G11B7/244; C07C69/76</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年									
<p>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）                  CAplus/REGISTRY (STN)</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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 請求項の番号								
X Y A	STREATFIELD Suzy L. et al, Electronic Absorption, Emission and Two-Photon Absorption Properties of Some Functional 1,3,5-Triphenylbenzenes, (2017), 2(26), 8080-8085, 2017, (2017), 2(26), pp.8080-8085 Abstract, scheme 1, Syntesis of 3-X, Table 1	1, 6, 8-10  14 2-5, 7, 11-13, 15-17								
X Y A	SCHWICH Torsten, et al, Stellar Multi-Photon Absorption Materials: Beyond the Telecommunication Wavelength Band, Chemistry A European Journal, 2017, (2017), 23(35), pp.8395-8399, Figure 1, Table 1, 2 Figure 1, Table 1, 2	1, 4-6  13-17 2-3, 7-12								
Y	WO 2004/077424 A1 (松下電器産業株式会社) 10.09.2004 (2004 - 09 - 10) 3頁35行-46行等	13-17								
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー                  “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの                  “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、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抵触するものではなく、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                  “&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>										
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日									
30.04.2021	18.05.2021									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  青鹿 喜芳 4V 4040  電話番号 03-3581-1101 内線 3480									

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 請求項の番号
Y	WO 2006/057181 A1 (松下電器産業株式会社) 01.06.2006 (2006 - 06 - 01) 段落 0 0 1 1 等	13-17

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
PCT/JP2021/009974

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2004/077424 A1	10.09.2004	US 2006/0120256 A1 段落0010等	
WO 2006/057181 A1	01.06.2006	(ファミリーなし)	