(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
2022年11月24日(24.11.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/244429 A1

(51) 国際特許分類:
*G11B 7/0045* (2006.01) *G11B 7/24035* (2013.01)
*G11B 7/005* (2006.01) *G11B 7/244* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/012113

(22) 国際出願日： 2022年3月17日(17.03.2022)

(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 2021-084183 2021年5月18日(18.05.2021) 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 大阪府大阪市中央区城見２丁目１番６１号 Osaka (JP).

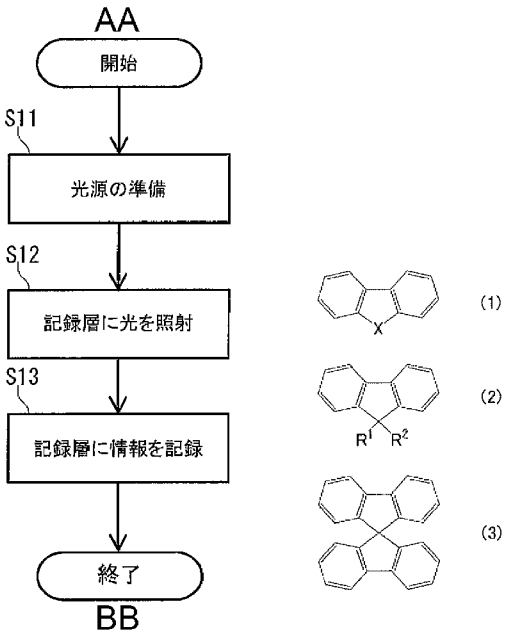
(72) 発明者：横山 麻紗子 (**YOKOYAMA Masako**). 安藤 康太 (**ANDO Kota**). 齊藤 輝彦 (**SAITO Teruhiko**). 荒瀬 秀和(**ARASE Hidekazu**).

(74) 代理人：鎌田 健司，外 (**KAMATA Kenji** et al.)；〒5406207 大阪府大阪市中央区城見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, JM, 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, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) **Title:** NONLINEAR LIGHT ABSORPTION MATERIAL, RECORDING MEDIUM, METHOD FOR RECORDING INFORMATION, AND METHOD FOR READING INFORMATION

(54) 発明の名称： 非線形光吸収材料、記録媒体、情報の記録方法及び情報の読出方法







S11 Prepare light source
S12 Radiate light onto recording layer
S13 Record information on recording layer
AA Start
BB Finish

(57) **Abstract:** A nonlinear light absorption material in one embodiment of the present disclosure has nonlinear light absorption properties in a wavelength of 390-420 nm, and comprises, as a main component, at least one compound selected from the group consisting of compound A represented by formula (1), compound B represented by formula (2), and compound C represented by formula (3). In formula (1), X is an oxygen atom or a sulfur atom. In formula (2), $R^1$ and $R^2$ are, independently of one another, aliphatic hydrocarbon groups.

WO 2022/244429 A1

［続葉有］

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)）

(57) 要約：本開示の一態様における非線形光吸収材料は、３９０ｎｍ以上４２０ｎｍ以下の波長において非線形光吸収特性を有し、下記式（１）で表される化合物Ａ、下記式（２）で表される化合物Ｂ、及び下記式（３）で表される化合物Ｃからなる群より選ばれる少なくとも１つを主成分として含む。式（１）において、Ｘは、酸素原子又は硫黄原子である。式（２）において、$R^1$及び$R^2$は、互いに独立して、脂肪族炭化水素基である。

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

# 非線形光吸収材料、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、非線形光吸収材料、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。本明細書では、二光子吸収などの多光子吸収を非線形光吸収と呼ぶことがある。非線形光吸収を行うことができる材料を非線形光吸収材料と呼ぶことがある。特に、二光子吸収を行うことができる材料を二光子吸収材料と呼ぶことがある。

[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：特許第４９０６３７１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

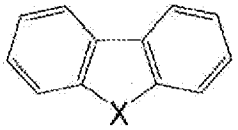
[0006] 従来の非線形光吸収材料は、短波長域の波長を有する光に対する非線形吸収特性について改善の余地がある。

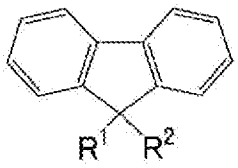
## 課題を解決するための手段

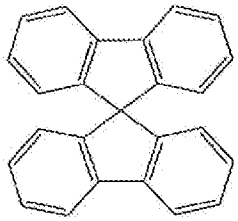
[0007] 本開示の一態様における非線形光吸収材料は、

３９０ｎｍ以上４２０ｎｍ以下の波長において非線形光吸収特性を有し、下記式（１）で表される化合物Ａ、下記式（２）で表される化合物Ｂ、及び下記式（３）で表される化合物Ｃからなる群より選ばれる少なくとも１つを主成分として含む。

[化1]


(1)


(2)


(3)

前記式（１）において、Ｘは、酸素原子又は硫黄原子であり、

前記式（２）において、$R^1$及び$R^2$は、互いに独立して、脂肪族炭化水素基である。

## 発明の効果

[0008] 本開示は、短波長域の波長を有する光に対する非線形吸収特性が改善された非線形光吸収材料を提供する。

## 図面の簡単な説明

[0009] [図1A]図１Ａは、本開示の一実施形態にかかる非線形光吸収材料を含む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１Ｂは、本開示の一実施形態にかかる非線形光吸収材料を含む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。

## 発明を実施するための形態

[0010] （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。二光子吸収としては、同時二光子吸収及び段階二光子

吸収が知られている。同時二光子吸収は、非共鳴二光子吸収と呼ばれることもある。同時二光子吸収は、一光子の吸収帯が存在しない波長域での二光子吸収を意味する。段階二光子吸収は、共鳴二光子吸収と呼ばれることもある。段階二光子吸収では、化合物が１つ目の光子を吸収してから、２つ目の光子をさらに吸収することによって、より高次の励起状態に遷移する。段階二光子吸収では、化合物は、２つの光子を逐次的に吸収する。

[0011] 同時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。化合物による光の吸収量は、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場合、例えば、高い電界強度を有するレーザー光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、同時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。

[0012] 二光子吸収材料では、二光子吸収の効率を示す指標として、二光子吸収断面積（ＧＭ値）が用いられる。二光子吸収断面積の単位は、ＧＭ（$10^{-50}$ｃｍ$^{4}$・ｓ・ｍｏｌｅｃｕｌｅ$^{-1}$・ｐｈｏｔｏｎ$^{-1}$）である。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。例えば、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。

[0013] 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、二光子吸収特性を発現する材料が必要とされる。例えば、三次元光メモリの分野において、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できるため、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。さらに、Ｂｌｕ－ｒａｙ（登録商標）ディスクの規格では、４０５ｎｍの中心波長を有するレーザー光が用いられる。このように、短い波長を有するレーザー光と同じ波長域の光に対して、優れた二光子吸収特性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。

[0014] さらに、光強度が大きい極短パルスレーザーを出射する発光装置は、大型であり、かつ、動作が不安定である傾向がある。そのため、このような発光装置は、汎用性及び信頼性の観点から産業用途に採用することが難しい。このことを考慮すると、二光子吸収材料を産業用途に応用するためには、光強度が小さいレーザー光を照射した場合であっても、二光子吸収特性を発現する材料が必要とされる。

[0015] 二光子吸収特性を有する化合物において、光強度と二光子吸収特性との関係は、以下の式（ｉ）で表される。本明細書では、二光子吸収特性を有する化合物を二光子吸収化合物と呼ぶことがある。式（ｉ）は、二光子吸収化合物を含み、かつ微小厚さｄｚを有する試料に対して、強度Ｉの光を照射したときの光強度の減少－ｄＩを算出するための計算式である。式（ｉ）からわかるとおり、光強度の減少－ｄＩは、試料に対する入射光の強度Ｉの１乗に比例する項と、強度Ｉの２乗に比例する項との和で表される。

[数1]

$$-\frac{dI}{dz} = \alpha I + \alpha^{(2)} I^2 \qquad \text{(i)}$$

[0016] 式（ｉ）において、αは、一光子吸収係数（ｃｍ$^{-1}$）である。$\alpha^{(2)}$は、二光子吸収係数（ｃｍ／Ｗ）である。式（ｉ）からは、試料において、一光子吸収量と二光子吸収量とが等しいときの入射光の強度Ｉがα／$\alpha^{(2)}$で表されることがわかる。すなわち、入射光の強度Ｉがα／$\alpha^{(2)}$よりも小さいときに、試料において、一光子吸収が優先して生じる。入射光の強度Ｉがα／$\alpha^{(2)}$よりも大きいときに、試料において、二光子吸収が優先して生じる。そのため、試料にお

ける$\alpha$／$\alpha^{(2)}$の値が小さければ小さいほど、光強度が小さいレーザー光によって、二光子吸収を優先して発現させることができる傾向がある。

[0017] さらに、$\alpha$及び$\alpha^{(2)}$は、それぞれ、下記式（ii）及び（iii）で表すことができる。式（ii）及び（iii）において、εは、モル吸光係数（ｍｏｌ$^{-1}$・Ｌ・ｃｍ$^{-1}$）である。Ｎは、試料の単位体積当たりの化合物の分子数（ｍｏｌ・ｃｍ$^{-3}$）である。$N_A$は、アボガドロ定数である。σは、二光子吸収断面積（ＧＭ）である。ｈ－（エイチバー）は、ディラック定数（Ｊ・ｓ）である。ωは、入射光の角周波数（ｒａｄ／ｓ）である。

[数2]

$$\alpha = 1000 \cdot ln10 \cdot \varepsilon \cdot \frac{N}{N_A} \qquad \text{(ii)}$$

$$\alpha^{(2)} = \frac{\sigma N}{\hbar \omega} \qquad \text{(iii)}$$

[0018] 式（ii）及び（iii）から、$\alpha$／$\alpha^{(2)}$は、ε／σによって定まることがわかる。すなわち、光強度が小さいレーザー光によって二光子吸収を優先して発現させるためには、照射するレーザー光の波長に対して、モル吸光係数εに対する二光子吸収断面積σの比σ／εが大きいことが望ましい。化合物について、特定の波長における比σ／εの値が大きい場合、その波長における光吸収の非線形性が高いと言える。

[0019] 特許文献１及び２には、４０５ｎｍ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には、４０５ｎｍ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、及び光情報記録媒体に含まれる化合物が開示されている。特許文献４には、８００ｎｍの波長を有するレーザー光を用いたときに、高い二光子吸収断面積を示す化合物が開示されている。

[0020] 特許文献１及び３には、大きいπ電子共役系を有する化合物が記載されている。さらに、特許文献２には、大きいπ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、化合物において、π電子共役系が拡大

すると、二光子吸収断面積が増加する一方、一光子吸収に由来するピークが長波長域にシフトする傾向がある。本明細書では、一光子吸収に由来するピークが長波長域にシフトすることを長波長シフト又はレッドシフトと呼ぶことがある。一光子吸収に由来するピークが長波長シフトした結果、一光子吸収が生じる波長域の一部が励起光の波長と重複することがある。なお、励起光の波長の具体例としては、Ｂｌｕ－ｒａｙ（登録商標）の規格で定められた４０５ｎｍが挙げられる。化合物において、励起光による一光子吸収が大きいと、光吸収の非線形性が低下する傾向がある。光吸収の非線形性が低い化合物は、多層化された三次元光メモリの記録層には適していない。

[0021] 特許文献４には、二光子吸収化合物としてフルオレン誘導体及びその重合体が開示されている。しかし、特許文献４に開示された二光子吸収化合物は、短波長域の波長を有する光に対する二光子吸収特性が十分ではない。

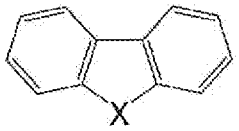
[0022] 本発明者らは、鋭意検討の結果、後述する式（１）で表される化合物Ａ、式（２）で表される化合物Ｂ、及び式（３）で表される化合物Ｃが、短波長域の波長を有する光に対して、高い非線形吸収特性を有することを新たに見出し、本開示の非線形光吸収材料を完成するに至った。詳細には、本発明者らは、化合物ＡからＣでは、短波長域の波長を有する光に対して、モル吸光係数εに対する二光子吸収断面積σの比σ／εの値が大きく、光吸収の非線形性が高いことを見出した。本明細書において、短波長域は、４０５ｎｍを含む波長域を意味し、例えば、３９０ｎｍ以上４２０ｎｍ以下の波長域を意味する。

[0023] （本開示に係る一態様の概要）

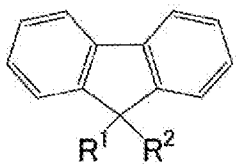
本開示の第１態様にかかる非線形光吸収材料は、

３９０ｎｍ以上４２０ｎｍ以下の波長において非線形光吸収特性を有し、下記式（１）で表される化合物Ａ、下記式（２）で表される化合物Ｂ、及び下記式（３）で表される化合物Ｃからなる群より選ばれる少なくとも１つを主成分として含む。

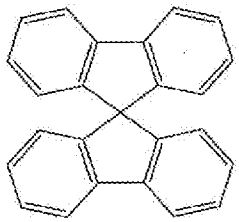
[化2]




(1)




(2)



(3)

前記式（１）において、Ｘは、酸素原子又は硫黄原子であり、

前記式（２）において、$R^1$及び$R^2$は、互いに独立して、脂肪族炭化水素基である。

[0024] 第１態様にかかる非線形光吸収材料は、短波長域の波長を有する光に対して、モル吸光係数εに対する二光子吸収断面積σの比σ／εが大きく、光吸収の非線形性が高い傾向がある。このように、非線形光吸収材料について、短波長域の波長を有する光に対する非線形吸収特性が改善されている。

[0025] 本開示の第２態様において、例えば、第１態様にかかる非線形光吸収材料では、前記式（２）において、前記$R^1$及び前記$R^2$は、互いに独立して、アルキル基であってもよい。

[0026] 本開示の第３態様において、例えば、第１又は第２態様にかかる非線形光吸収材料では、前記式（２）において、前記$R^1$及び前記$R^2$がメチル基であってもよい。

[0027] 本開示の第４態様において、例えば、第１から第３態様のいずれか１つにかかる非線形光吸収材料では、前記式（１）において、前記Ｘが酸素原子であってもよい。

[0028] 本開示の第５態様において、例えば、第１態様にかかる非線形光吸収材料

は、前記化合物Ｃを含んでいてもよい。

[0029] 本開示の第６態様にかかる記録媒体は、

第１から第５態様のいずれか１つにかかる非線形光吸収材料を含む記録層を備える。

[0030] 第６態様によれば、非線形光吸収材料において、短波長域の波長を有する光に対する非線形吸収特性が改善されている。このような非線形光吸収材料を含む記録媒体は、高い記録密度で情報を記録することができる。

[0031] 本開示の第７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集光して、第６態様にかかる記録媒体における前記記録層に照射することと、を含む。

[0032] 第７態様によれば、非線形光吸収材料において、短波長域の波長を有する光に対する非線形吸収特性が改善されている。このような非線形光吸収材料を含む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。

[0033] 本開示の第８態様にかかる情報の読出方法は、例えば、第７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層に対して光を照射することによって、前記記録層の光学特性を測定することと、

前記記録層から前記情報を読み出すことと、を含む。

[0034] 本開示の第９態様において、例えば、第８態様にかかる情報の読出方法では、前記光学特性は、前記記録層で反射した光の強度であってもよい。

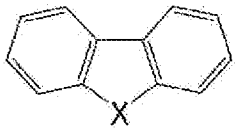
[0035] 第８又は第９態様によれば、容易に情報を読み出すことができる。

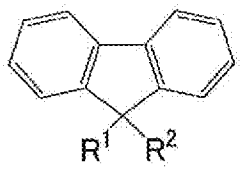
[0036] 以下、本開示の実施形態について、図面を参照しながら説明する。本開示は、以下の実施形態に限定されない。

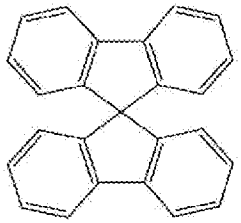
[0037] （実施形態）

本実施形態の非線形光吸収材料は、下記式（１）で表される化合物Ａ、下記式（２）で表される化合物Ｂ、及び下記式（３）で表される化合物Ｃからなる群より選ばれる少なくとも１つを含む。

[化3]

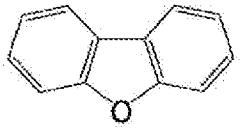

(1)

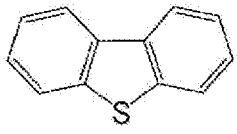

(2)


(3)

[0038] 式（１）において、Ｘは、酸素原子又は硫黄原子であり、酸素原子であってもよい。化合物Ａの具体例としては、下記式（４）のジベンゾフラン、及び下記式（５）のジベンゾチオフェンが挙げられる。

[化4]


(4)


(5)

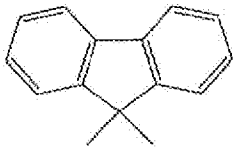
[0039] 式（２）において、$R^1$及び$R^2$は、互いに独立して、脂肪族炭化水素基である。脂肪族炭化水素基は、脂肪族飽和炭化水素基であってもよく、脂肪族不飽和炭化水素基であってもよい。脂肪族飽和炭化水素基の具体例は、アルキ

ル基である。$R^1$及び$R^2$は、互いに独立して、アルキル基であってもよい。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Ｂ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Ｂ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。

[0040] 脂肪族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。脂肪族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。脂肪族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。脂肪族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。脂肪族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。

[0041] $R^1$及び$R^2$は、互いに同じであってもよく、異なっていてもよい。一例として、$R^1$及び$R^2$の両方がメチル基であってもよい。すなわち、化合物Ｂの具体例としては、下記式（６）の９，９－ジメチルフルオレンが挙げられる。化合物Ｂの他の例としては、９，９－ジエチルフルオレン、９，９－ジプロピルフルオレンなどが挙げられる。

[化5]



(6)

[0042] 化合物ＡからＣ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、かつ一光子吸収が小さい傾向がある。一例として、４０５ｎｍの波長を有する光を化合物Ａ、Ｂ又はＣに照射したときに、当該化合物において、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。

[0043] ４０５ｎｍの波長を有する光に対する化合物ＡからＣの二光子吸収断面積は、１ＧＭを上回っていてもよく、１０ＧＭ以上であってもよい。化合物ＡからＣの二光子吸収断面積の上限値は、特に限定されず、例えば１０００ＧＭ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、測定試料が非線形光吸収を行う場合、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。

[0044] ４０５ｎｍの波長を有する光に対する化合物ＡからＣのモル吸光係数は、１００ｍｏｌ$^{-1}$・Ｌ・ｃｍ$^{-1}$以下であってもよく、１０ｍｏｌ$^{-1}$・Ｌ・ｃｍ$^{-1}$以下であってもよく、１ｍｏｌ$^{-1}$・Ｌ・ｃｍ$^{-1}$以下であってもよく、０．１ｍｏｌ$^{-1}$・Ｌ・ｃｍ$^{-1}$以下であってもよい。化合物ＡからＣのモル吸光係数の下限

値は、特に限定されず、例えば０．００００１ｍｏｌ$^{-1}$・Ｌ・ｃｍ$^{-1}$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からＣ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。さらに、モル吸光係数の測定では、測定対象の化合物の濃度を１００ｍｍｏｌ／Ｌ以上２ｍｏｌ／Ｌ以下に調整する。この濃度は、光吸収ピークのモル吸光係数の測定試験における濃度と比べて非常に高い値である。モル吸光係数は、一光子吸収の指標として利用できる。

[0045]　化合物ＡからＣでは、短波長域の波長を有する光に対して、モル吸光係数ε（ｍｏｌ$^{-1}$・Ｌ・ｃｍ$^{-1}$）に対する二光子吸収断面積σ（ＧＭ）の比σ／εが大きい。４０５ｎｍの波長を有する光に対する化合物ＡからＣの比σ／εは、１００以上であってもよく、３００以上であってもよく、５００以上であってもよく、７００以上であってもよく、８００以上であってもよい。化合物ＡからＣの比σ／εの上限値は、特に限定されず、例えば５０００である。

[0046]　化合物ＡからＣが二光子吸収するとき、化合物ＡからＣは、化合物ＡからＣに照射された光の約２倍のエネルギーを吸収する。４０５ｎｍ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、２００ｎｍである。２００ｎｍ付近の波長を有する光を化合物ＡからＣに照射したときに、化合物ＡからＣにおいて、一光子吸収が生じてもよい。さらに、化合物ＡからＣ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。

[0047]　上述のとおり、本実施形態の非線形光吸収材料は、化合物ＡからＣからなる群より選ばれる少なくとも１つを含む。非線形光吸収材料は、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、９，９－ジメチルフルオレン及び９，９’スピロビ［９Ｈ－フルオレン］からなる群より選ばれる少なくとも１つを含んでいてもよい。非線形光吸収材料は、化合物Ａとして、ジベンゾフランを含んでいてもよい。非線形光吸収材料は、化合物Ｂとして、９，９－ジメチルフ

ルオレンを含んでいてもよい。非線形光吸収材料は、化合物Ｃである９，９’スピロビ［９Ｈ－フルオレン］を含んでいてもよい。

[0048] 本実施形態の非線形光吸収材料は、化合物ＡからＣのいずれか１つを主成分として含んでいてもよい。「主成分」とは、非線形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。非線形光吸収材料は、例えば、実質的に化合物ＡからＣのいずれか１つからなる。「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、非線形光吸収材料は、化合物ＡからＣの他に不純物を含んでいてもよい。化合物ＡからＣからなる群より選ばれる少なくとも１つを含む本実施形態の非線形光吸収材料は、例えば、二光子吸収材料として機能する。

[0049] 一般的に、３９０ｎｍ以上４２０ｎｍ以下の波長域において、化合物による光吸収の非線形性を向上させるためには、化合物が当該波長域で非線形光吸収特性を有するだけでなく、当該波長域での化合物による一光子吸収が非常に小さい必要がある。非線形光吸収化合物の濃度が低い材料の光学特性を調節する場合は、当該化合物自体の光学特性を考慮すればよい。すなわち、３９０ｎｍ以上４２０ｎｍ以下の波長域よりも十分に短い波長を有する光のエネルギーに対応する最低一光子吸収許容準位を有し、かつ振動子強度が小さい化合物を採用すれば、３９０ｎｍ以上４２０ｎｍ以下の波長域におけるモル吸光係数を低下させることができる。しかし、産業用途では、非線形光吸収化合物の濃度が高い材料が必要とされることがある。非線形光吸収化合物の濃度が高い場合、当該化合物同士が近接し、π－π相互作用などによって会合することがある。会合が生じると、化合物自体の光学特性が変化することがある。

[0050] 無置換のフルオレンは、非極性であり、かつ高い平面性を有する炭化水素化合物である。無置換のフルオレンは、上記式（１）のＸがメチレン基である化合物に相当する。本明細書では、無置換のフルオレンを単にフルオレンと呼ぶことがある。材料におけるフルオレンの濃度が高い場合、フルオレン分子同士が互いに近接し、様々な形態で会合する。これにより、フルオレン

自体の最低一光子吸収許容準位より低いエネルギーの位置に、新たな準位が複数個形成される。そのため、高い濃度でフルオレンを有する材料の一光子吸収スペクトルを測定すると、一光子吸収に由来するピークがテーリングしていることを確認できる。これに対して、式（１）のＸが酸素原子又は硫黄原子である化合物Ａでは、化合物同士の会合体の形成が抑制される傾向がある。そのため、化合物Ａによれば、材料中に高い濃度で存在する場合であっても、一光子吸収に由来するピークのテーリングが抑制される。すなわち、化合物Ａは、材料中に高い濃度で存在する場合であっても、３９０ｎｍ以上４２０ｎｍ以下の波長域の光に対するモル吸光係数が小さく、光吸収の非線形性が高い傾向がある。

[0051] 置換基$R^1$及び$R^2$がフルオレンに導入された化合物Ｂでは、立体障害が生じる。そのため、材料における化合物Ｂの濃度が高い場合であっても、化合物同士の会合体の形成が抑制される傾向がある。すなわち、化合物Ｂが材料中に高い濃度で存在する場合であっても、一光子吸収に由来するピークのテーリングが抑制される。さらに、化合物Ｂでは、$R^1$及び$R^2$が脂肪族炭化水素基である。そのため、$R^1$及び$R^2$が導入されることによるフルオレンの電子状態の変化が抑制されている。すなわち、化合物Ｂでは、$R^1$及び$R^2$が導入されることによる、一光子吸収に由来するピークの長波長シフトが抑制されている。これにより、化合物Ｂにおいて、３９０ｎｍ以上４２０ｎｍ以下の波長域の光に対するモル吸光係数の増加が抑制されている。以上の理由により、化合物Ｂは、材料中に高い濃度で存在する場合であっても、３９０ｎｍ以上４２０ｎｍ以下の波長域の光に対するモル吸光係数が小さく、光吸収の非線形性が高い傾向がある。

[0052] 化合物Ｃは、フルオレンと比べて、大きい立体障害を有する。これにより、材料における化合物Ｃの濃度が高い場合であっても、化合物同士の会合体の形成が抑制される傾向がある。すなわち、化合物Ｃが材料中に高い濃度で存在する場合であっても、一光子吸収に由来するピークのテーリングが抑制される。以上の理由により、化合物Ｃは、材料中に高い濃度で存在する場合

であっても、３９０ｎｍ以上４２０ｎｍ以下の波長域の光に対するモル吸光係数が小さく、光吸収の非線形性が高い傾向がある。

[0053] 本実施形態の非線形光吸収材料は、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。一例として、本実施形態の非線形光吸収材料は、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。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、例えば、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、０．１Ｗ／ｃｍ$^2$以上１．０×１０$^{20}$Ｗ／ｃｍ$^2$以下である。この光の焦点付近でのパワー密度は、１．０Ｗ／ｃｍ$^2$以上であってもよく、１．０×１０$^2$Ｗ／ｃｍ$^2$以上であってもよく、１．０×１０$^5$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、又は、半導体レーザーなどのピコ秒からナノ秒のパルス幅を有するパルスレーザーを用いることができる。

[0054] 記録媒体は、例えば、記録層と呼ばれる薄膜を備えている。記録媒体において、記録層に情報が記録される。一例として、記録層としての薄膜が本実施形態の非線形光吸収材料を含んでいる。すなわち、本開示は、その別の側面から、上記の化合物ＡからＣからなる群より選ばれる少なくとも１つを含む非線形光吸収材料を備えた、記録媒体を提供する。

[0055] 記録層は、非線形光吸収材料以外に、バインダーとして機能する高分子化合物をさらに含んでいてもよい。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。

[0056] 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、又は、半導体レーザーなどのピコ秒からナノ秒のパルス幅を有するパルス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などで集光して、記録媒体における記録層に照射する。詳細には、光源からの光をレンズなどで集光して、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、０．１Ｗ／ｃｍ$^2$以上１．０×１０$^{20}$Ｗ／ｃｍ$^2$以下である。この光の焦点付近でのパワー密度は、１．０Ｗ／ｃｍ$^2$以上であってもよく、１．０×１０$^2$Ｗ／ｃｍ$^2$以上であってもよく、１．０×１０$^5$Ｗ／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。

[0057] 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る。例えば、光を吸収した化合物Ａ、Ｂ又はＣが遷移状態から基底状態に戻るときに熱が生じる。この熱によって、記録領域に存在するバインダーが変質する。これにより、記録領域の光学特性が変化する。例えば、記録領域で反射する光の強度、記録領域での光の反射率、記録領域での光の吸収率、記録領域での光の屈折率などが変化する。光が照射された記録領域では、記録領域から放射される蛍光の光の強度、又は蛍光の光の波長が変化することもある。これにより、記録層、詳細には記録領域、情報を記録することができる（ステップＳ１３）。

[0058] 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Ｓ２１において、記録媒体における記録層に対して光を照射する。詳細には、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Ｓ２１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、異なっていてもよい。次に、ステップＳ２２において、記録層の光学特性を測定する。詳細には、記録領域の光学特性を測定する。ステップＳ２２では、例えば、記録領域の光学特性として、記録領域で反射した光の強度を測定する。ステップＳ２２では、記録領域の光学特性として、記録領域での光の反射率、記録領域での光の吸収率、記録領域での光の屈折率、記録領域から放射された蛍光の光の強度、蛍光の光の波長などを測定してもよい。次に、ステップＳ２３において、記録層、詳細には記録領域、から情報を読み出す。

[0059] 情報の読出方法において、情報が記録された記録領域は、次の方法によって探すことができる。まず、記録媒体の特定の領域に対して光を照射する。この光は、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、異なっていてもよい。次に、光が照射された領域の光学特性を測定する。光学特性としては、例えば、当該領域で反射した光の強度、当該領域での光の反射率、当該領域での光の吸収率、当該領域での光の屈折率、当該領域から放射された蛍光の光の強度、当該領域から放射された蛍光の光の波長などが挙げられる。測定された光学特性に基づいて、光が照射された領域が記録領域であるか否かを判定する。例えば、当該領域で反射した光の強度が特定の値以下である場合に、当該領域が記録領域であると判定する。一方、当該領域で反射した光の強度が特定の値を上回っている場合に、当該領域が記録領域ではないと判定する。なお、光が照射された領域が記録領域であるか否かを判定する方法は、上記の方法に限定されない。例えば、当該領域で反射した光の強度が特定の値を上回っている場合に、当該領域が記録領域であると判定してもよい。また、当該領域で反射した光の強度が特定の値以下である場合に、当該領域が記録領域ではないと判定してもよい。記録領域ではないと判定した場合、記録媒体の他の領域に対して同様の操作を行う。これにより、記録領域を探すことができる。

[0060] 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。

[0061] 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非線形光吸収材料を含んでいる。光硬化性樹脂組成物は、例えば、非線形光吸収材料の他に、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いてもよい。光硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂を含んでいてもよい。

[0062] 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非線形光吸収材料を含んでいる。

## 実施例

[0063] 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。

[0064] まず、表１に示した実施例１から４及び比較例１から１３の化合物を準備した。比較例１から１３の化合物は、それぞれ、以下の式（７）から（１９）で表される。

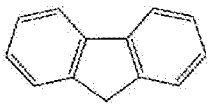
[0065] ここで、実施例１の化合物である９，９’スピロビ［９Ｈ－フルオレン］は東京化成工業社製、実施例２の化合物であるジベンゾフランはアルドリッチ社製、実施例３の化合物であるジベンゾチオフェンはアルドリッチ社製、実施例４の化合物である９，９－ジメチルフルオレンは東京化成工業社製のものを用いた。

[0066] また、比較例１の化合物であるフルオレンはアルドリッチ社製、比較例２の化合物である２，７－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフルオレンは東京化成工業社製、比較例３の化合物である１－フルオレンカルボン酸は東京化成工業社製、比較例４の化合物である９－フルオレニルメタノールは東京化成工業社製

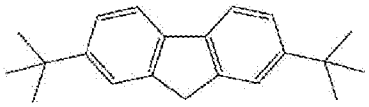
、比較例５の化合物である９－メチル－９Ｈ－フルオレン－９－オールは東京化成工業社製、比較例６の化合物である９－フルオレノンは東京化成工業社製、比較例７の化合物である９，９－ジメチルフルオレン－２－カルボン酸は東京化成工業社製、比較例８の化合物である９－（９，９－ジメチルフルオレン－２－イル）－９Ｈ－カルバゾールは富士フィルム和光純薬社製、比較例９の化合物である９，９－ジフェニルフルオレンは、東京化成工業社製、比較例１０の化合物である９，９’スピロビ［９Ｈ－フルオレン］－２－アミンは東京化成工業社製、のものを使用した。

[0067] また、比較例１１の化合物であるヘキサキス（フェニルエチニル）ベンゼン（ＨＰＥＢ）は、Ｋ．Ｋｏｎｏｄｏ ｅｔ ａｌ．，ｊ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，Ｃｈｅｍ．Ｃｏｍｍｕｎ．１９９５，５５－５６；Ｗ．Ｔａｏ，ｅｔ ａｌ．，ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．１９９０，５５，６３－６６に記載の方法に準じて合成したものを使用した。下記式（１８）に示す、比較例１２の化合物である化合物Ｄ２９は、特許第５６５９１８９号公報の段落［０２２２］から［０２３０］に記載の方法に準じて合成したものを使用した。下記式（１９）に示す、比較例１３の化合物である化合物１ｆは、特許第５８２１６６１号公報の段落［００８３］に記載の方法に準じて合成したものを使用した。

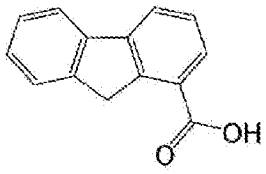
[化6]



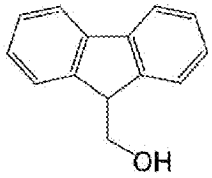
(7)



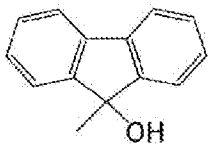
(8)



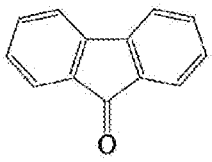

(9)



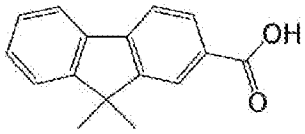

(10)



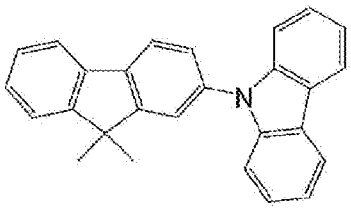

(11)



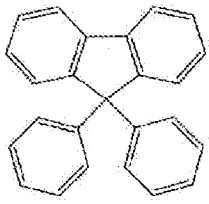

(12)



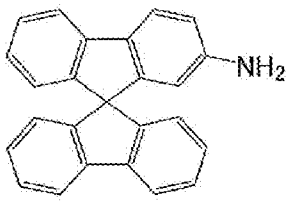

(13)




(14)

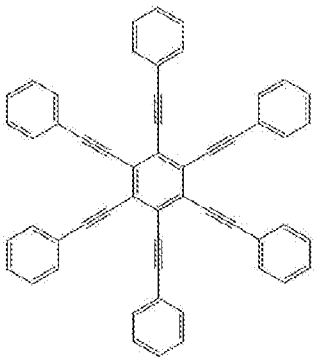


(15)

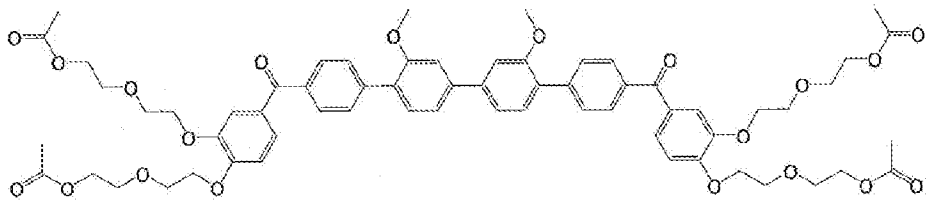



(16)

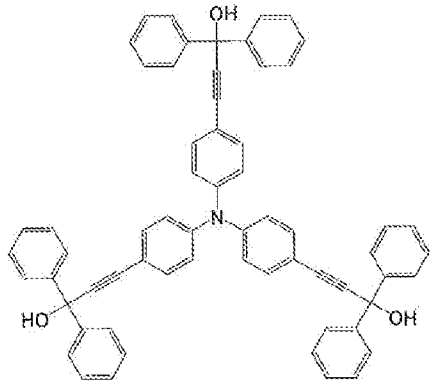
[化7]



(17)



(18)



(19)

[0068] ＜二光子吸収断面積の測定＞

実施例及び比較例の化合物について、４０５ｎｍ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調波を試料に照射した。レーザーのパルス幅は、８０ｆｓであった。レーザーの繰り返し周波数は、１ｋＨｚであった。レーザーの平均パワーは、０．０１ｍW以上０．０８ｍW以下の範囲で変化させた。レーザーからの光は、４０５ｎｍ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、

４０３ｎｍ以上４０５ｎｍ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、４ｎｍであった。

[0069] ＜モル吸光係数の測定＞

実施例及び比較例の化合物について、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、測定試料として、化合物を溶媒に溶解させた溶液を準備した。溶液における化合物の濃度は、測定対象の化合物の４０５ｎｍの波長での吸光度に応じて、１００ｍｍｏｌ／Ｌ以上２ｍｏｌ／Ｌ以下の範囲で適切に調整した。次に、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、４０５ｎｍ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。

[0070] 上述の方法によって得られた二光子吸収断面積σ（ＧＭ）、モル吸光係数ε（$mol^{-1}\cdot L\cdot cm^{-1}$）及び比σ／εを表１に示す。

[0071]

[表1]

| | 化合物 | | 二光子吸収断面積 σ (GM) | モル吸光係数 ε ($mol^{-1}\cdot L\cdot cm^{-1}$) | 比 σ / ε |
|---|---|---|---|---|---|
| | 名称 | 式 | | | |
| 実施例1 | 9,9'-スピロビ[9H-フルオレン] | (3) | 18 | 0.022 | 820 |
| 実施例2 | ジベンゾフラン | (4) | 5 | 0.007 | 710 |
| 実施例3 | ジベンゾチオフェン | (5) | 5 | 0.043 | 120 |
| 実施例4 | 9,9-ジメチルフルオレン | (6) | 7 | 0.022 | 350 |
| 比較例1 | フルオレン | (7) | 5 | 0.059 | 85 |
| 比較例2 | 2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン | (8) | 10 | 0.33 | 30 |
| 比較例3 | 1-フルオレンカルボン酸 | (9) | 6 | 3.0 | 2 |
| 比較例4 | 9-フルオレニルメタノール | (10) | 8 | 0.40 | 20 |
| 比較例5 | 9-メチル-9H-フルオレン-9-オール | (11) | 5 | 0.17 | 30 |
| 比較例6 | 9-フルオレノン | (12) | 18 | 90 | 0.2 |
| 比較例7 | 9,9-ジメチルフルオレン-2-カルボン酸 | (13) | 6 | 0.15 | 40 |
| 比較例8 | 9-(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)-9H-カルバゾール | (14) | 30 | 7.5 | 4 |
| 比較例9 | 9,9-ジフェニルフルオレン | (15) | 12 | 0.16 | 75 |
| 比較例10 | 9,9'-スピロビ[9H-フルオレン]-2-アミン | (16) | 37 | 12 | 3 |
| 比較例11 | ヘキサキス(フェニルエチニル)ベンゼン (HPEB) | (17) | 23000 | 2730 | 10 |
| 比較例12 | D29 | (18) | 570 | 35 | 15 |
| 比較例13 | 1f | (19) | 380 | 70 | 5 |

[0072] 表１からわかるとおり、化合物ＡからＣのいずれかに相当する実施例１か

ら４の化合物では、いずれも、４０５ｎｍの波長を有する光に対する比σ／εの値が、比較例の化合物よりも大きく、１００を上回っていた。この結果から、化合物ＡからＣでは、短波長域の波長を有する光に対して、光吸収の非線形性が高く、非線形光吸収特性が改善されていることがわかる。

[0073] 比較例１、４、５、６及び９の化合物は、式（２）のR[1]又はR[2]が脂肪族炭化水素基ではない化合物である。これらの化合物では、いずれも、４０５ｎｍの波長を有する光に対する比σ／εの値が１００を下回っていた。比較例１の化合物は、R[1]及びR[2]が水素原子であるため、化合物間での立体障害が小さく、化合物同士で互いに近接し、様々な形態で会合したと推定される。これにより、比較例１では、一光子吸収に由来するピークがテーリングし、モル吸光係数εが増加したことによって、比σ／εが小さい値であったと推定される。さらに、比較例４、５、６及び９の化合物では、フルオレンに導入された置換基によって、フルオレンの電子状態が変化し、ＨＯＭＯエネルギーが増加した、又はＬＵＭＯエネルギーが低下したと推定される。これにより、化合物を最低一光子吸収許容準位に励起するために必要なエネルギーが低下し、一光子吸収のピーク波長がレッドシフトしたと推定される。比較例４、５、６及び９では、一光子吸収のピーク波長がレッドシフトしたことによって、４０５ｎｍの波長を有する光に対するモル吸光係数εが大きく増加し、比σ／εが小さい値であったと推定される。

[0074] これに対して、化合物Ｂは、脂肪族炭化水素基であるR[1]及びR[2]がフルオレンに導入された構造を有する。化合物Ｂでは、フルオレンの電子状態を大きく変化させずに、立体障害を増加させて、化合物同士の会合を抑制できる。これにより、実施例４では、測定試料における化合物の濃度が高くても、モル吸光係数εが小さく、比σ／εが大きい値であったと推定される。

[0075] 比較例２、３、７、８及び１０の化合物は、フルオレンの芳香環に置換基が導入された化合物である。これらの化合物では、いずれも、４０５ｎｍの波長を有する光に対する比σ／εの値が１００を下回っていた。通常、芳香環への置換基の導入は、縮環構造を有するフルオレンの電子状態に大きい影

響を与える。そのため、芳香環への置換基の導入によって、フルオレンのＨＯＭＯエネルギーが増加する、又はＬＵＭＯエネルギーが低下する。比較例２、３、７、８及び１０では、置換基が芳香環に導入されたことによって、化合物を最低一光子吸収許容準位に励起するために必要なエネルギーが低下し、一光子吸収のピーク波長がレッドシフトしたと推定される。これにより、４０５ｎｍの波長を有する光に対するモル吸光係数εが大きく増加し、比σ／εが小さい値であったと推定される。

[0076] 比較例１１から１３の化合物は、フルオレン誘導体とは異なる化合物である。これらの化合物では、いずれも、４０５ｎｍの波長を有する光に対する比σ／εの値が１００を下回っていた。比較例１１から１３の化合物は、大きなπ電子共役系を有しているため、遷移双極子モーメントが大きい。そのため、比較例１１から１３では、二光子吸収断面積σが大きい値であった。しかし、拡張されたπ電子共役系を有する化合物では、一光子吸収に由来するピークが長波長域にシフトする傾向がある。比較例１１から１３の化合物では、一光子吸収が生じる波長域の一部が４０５ｎｍと重複することによって、モル吸光係数εが大きく増加し、これにより、比σ／εが小さい値であったと推定される。

## 産業上の利用可能性

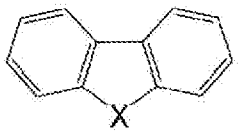
[0077] 本開示の非線形光吸収材料は、三次元光メモリの記録層、光造形用の光硬化性樹脂組成物などの用途に利用できる。本開示の非線形光吸収材料は、短波長域の波長を有する光に対して、高い非線形性を示す光吸収特性を有する傾向がある。そのため、本開示の非線形光吸収材料は、三次元光メモリ、造形機などの用途において、極めて高い空間分解能を実現しうる。本開示の非線形光吸収材料によれば、従来の非線形光吸収材料に比べて、小さい光強度のレーザー光を照射した場合でも、一光子吸収より二光子吸収を優位に起こすことが可能である。

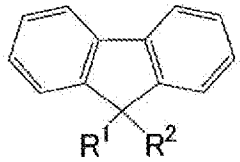
# 請求の範囲

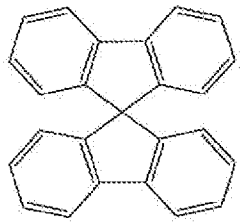
[請求項1] ３９０ｎｍ以上４２０ｎｍ以下の波長において非線形光吸収特性を有し、下記式（１）で表される化合物Ａ、下記式（２）で表される化合物Ｂ、及び下記式（３）で表される化合物Ｃからなる群より選ばれる少なくとも１つを主成分として含む、

非線形光吸収材料。

[化1]


(1)


(2)


(3)

前記式（１）において、Ｘは、酸素原子又は硫黄原子であり、

前記式（２）において、$R^1$及び$R^2$は、互いに独立して、脂肪族炭化水素基である。

[請求項2] 前記式（２）において、前記$R^1$及び前記$R^2$は、互いに独立して、アルキル基である、

請求項１に記載の非線形光吸収材料。

[請求項3] 前記式（２）において、前記$R^1$及び前記$R^2$がメチル基である、

請求項１又は２に記載の非線形光吸収材料。

[請求項4] 前記式（１）において、前記Ｘが酸素原子である、

請求項１から３のいずれか１項に記載の非線形光吸収材料。

[請求項5] 前記化合物Ｃを含む、

請求項１に記載の非線形光吸収材料。

[請求項6] 請求項１から５のいずれか１項に記載の非線形光吸収材料を含む記録層を備える、

記録媒体。

[請求項7] 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集光して、請求項６に記載の記録媒体における前記記録層に照射することと、を含む、

情報の記録方法。

[請求項8] 請求項７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、

前記読出方法は、

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

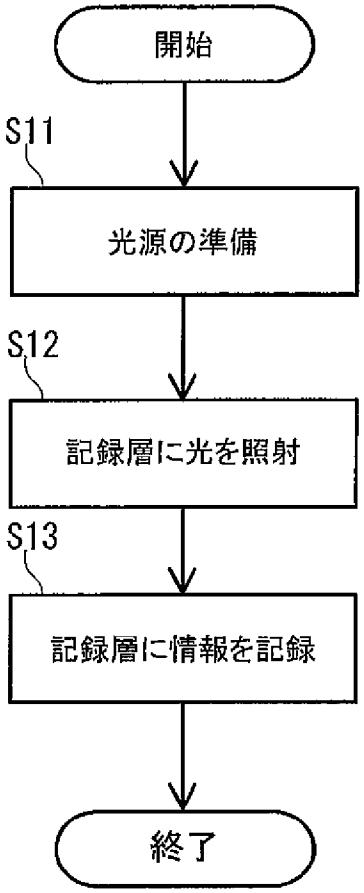
前記記録層から前記情報を読み出すことと、を含む、

情報の読出方法。

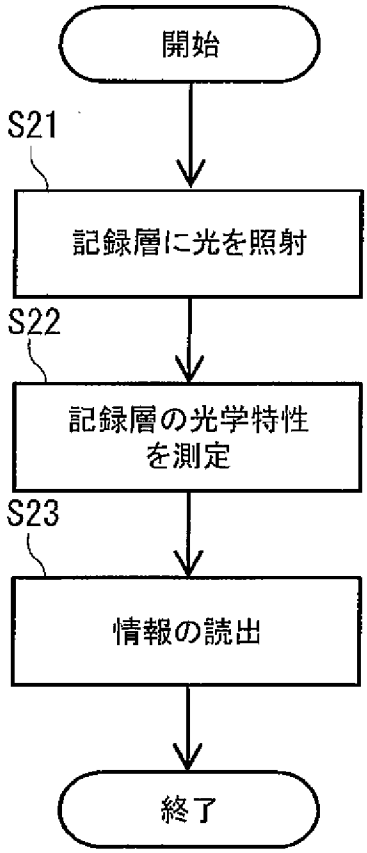
[請求項9] 前記光学特性は、前記記録層で反射した光の強度である、

請求項８に記載の読出方法。

[図1A]



[図1B]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/JP2022/012113**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

***G11B 7/0045***(2006.01)i; ***G11B 7/005***(2006.01)i; ***G11B 7/24035***(2013.01)i; ***G11B 7/244***(2006.01)i
FI: G11B7/24035; G11B7/244; G11B7/005 Z; G11B7/0045 Z

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)

G11B7/0045; G11B7/005; G11B7/24035; G11B7/244

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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. |
|---|---|---|
| X | JP 2011-054265 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 17 March 2011 (2011-03-17)<br>paragraphs [0040]-[0042], [0045] | 1, 6-9 |
| X | JP 2004-292744 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 21 October 2004 (2004-10-21)<br>claims1, 2, paragraph [0029] | 1-3 |
| X | JP 09-133936 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 20 May 1997 (1997-05-20)<br>claim 2 | 1, 5 |
| A | JP 05-088220 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 09 April 1993 (1993-04-09)<br>claim 1 | 1-9 |

☐ 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 application or patent 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| **03 June 2022** | **14 June 2022** |
| Name and mailing address of the ISA/JP<br>**Japan Patent Office (ISA/JP)**<br>**3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915**<br>**Japan** | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

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

International application No.
**PCT/JP2022/012113**

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|---|---|---|---|
| JP 2011-054265 A | 17 March 2011 | US 2011/0051586 A1<br>paragraphs [0042]-[0044], [0047]<br>US 2011/0081602 A1<br>EP 2290650 A1<br>CN 102005213 A | |
| JP 2004-292744 A | 21 October 2004 | (Family: none) | |
| JP 09-133936 A | 20 May 1997 | EP 768563 A1<br>claim 2<br>US 6504042 B1<br>DE 19537969 A1 | |
| JP 05-088220 A | 09 April 1993 | (Family: none) | |

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/012113

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

G11B 7/0045(2006.01)i; G11B 7/005(2006.01)i; G11B 7/24035(2013.01)i; G11B 7/244(2006.01)i
FI: G11B7/24035; G11B7/244; G11B7/005 Z; G11B7/0045 Z

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））

G11B7/0045; G11B7/005; G11B7/24035; G11B7/244

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 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０２２年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０２２年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０２２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 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X | JP 2011-054265 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ) 17.03.2011 (2011-03-17)<br>段落0040-0042,0045 | 1,6-9 |
| X | JP 2004-292744 A (東洋インキ製造株式会社) 21.10.2004 (2004-10-21)<br>請求項1,2,段落0029 | 1-3 |
| X | JP 09-133936 A (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト) 20.05.1997 (1997-05-20)<br>請求項2 | 1,5 |
| A | JP 05-088220 A (住友電気工業株式会社) 09.04.1993 (1993-04-09)<br>請求項1 | 1-9 |

☐ 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
"&" 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 |
|---|---|
| 03.06.2022 | 14.06.2022 |

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）
中野　和彦 5C 3564
電話番号 03-3581-1101 内線 3541

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/JP2022/012113

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|---|---|---|---|
| JP 2011-054265 A | 17.03.2011 | US 2011/0051586 A1<br>段落0042-0044,0047<br>US 2011/0081602 A1<br>EP 2290650 A1<br>CN 102005213 A | |
| JP 2004-292744 A | 21.10.2004 | （ファミリーなし） | |
| JP 09-133936 A | 20.05.1997 | EP 768563 A1<br>請求項2<br>US 6504042 B1<br>DE 19537969 A1 | |
| JP 05-088220 A | 09.04.1993 | （ファミリーなし） | |