

(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
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/133920 A1

- (51) 国際特許分類:
H01S 3/17 (2006.01) C09B 67/44 (2006.01)
C09B 57/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/059278
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 29 日(29.03.2012)
- (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 2011-079740 2011 年 3 月 31 日(31.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立
大学法人九州大学 (KYUSHU UNIVERSITY, NA-
TIONAL UNIVERSITY CORPORATION) [JP/JP]; 〒
8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 0 番 1
号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉岡 宏晃
(YOSHIOKA, Hiroaki) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福
岡市東区箱崎六丁目 1 0 番 1 号 国立大学法人
九州大学内 Fukuoka (JP). 興 雄司 (OKI, Yuji)
[JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目
1 0 番 1 号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka
(JP). 楊 雨 (YANG, Yu) [CN/JP]; 〒8128581 福岡県
福岡市東区箱崎六丁目 1 0 番 1 号 国立大学法
人九州大学内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 小野 新次郎, 外 (ONO, Shinjiro et al.); 〒
1000004 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号
新大手町ビル 2 0 6 区 ユアサハラ法律特許事
務所 Tokyo (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SOLID-STATE DYE LASER MEDIUM AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 固体色素レーザー媒質およびその製造方法

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a solid-state dye laser medium having a long life. The problem is resolved by a solid-state dye laser medium which comprises both polydimethylsiloxane and a dye dissolved in the polydimethylsiloxane. The dye is preferably a pyromethene dye.

(57) 要約: 高寿命な固体色素レーザー媒質を提供することを課題とする。ポリジメチルシロキサンと、当該ポリジメチルシロキサン中に溶解した色素とを含む、固体色素レーザー媒質により、前記課題を解決する。前記色素はピロメテン系色素が好ましい。



WO 2012/133920 A1

明 細 書

固体色素レーザー媒質およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は固体色素レーザー媒質およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 色素を媒質とする色素レーザーは使用する色素によって発振波長を選択できる等の利点があり、工業的に幅広く使用されている。通常、色素レーザーには色素を有機溶媒に溶解させた媒質が使用されるが、近年、取扱性に優れることからガラスやポリマー等の固体媒体に色素を添加した固体色素レーザーが提案されている（非特許文献1～4）。しかしながら従来の固体色素レーザーは使用寿命が短いため、バイオチップ等の使い切りの用途には適するが、環境センシングや光通信などの高寿命が要求される用途には適さないという問題があった。

先行技術文献

非特許文献

[0003] [非特許文献1] Xiao-Lei Zhu et. al., Appl. Opt., 39, p.3104 (2000)

[非特許文献2] M. Ichikawa et. al., Jpn. J. Appl. Phys., 40, p.799 (2001)

[非特許文献3] Y. Oki et. al., Jpn. J. Appl. Phys., 41, p.6370 (2002)

[非特許文献4] Y. Oki et. al., Opt. Commun., 214, p.227 (2002)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記事情を鑑み、本発明は耐久性に優れた固体色素レーザー媒質を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] 発明者らは、従来の固体色素レーザーの使用寿命が短いことに関して検討した結果、励起光が照射された部分の色素が劣化してしまうことが原因であることを見出した。そこで固体色素レーザー媒質において、励起光が照射された部分に存在する劣化した色素を劣化していない色素と交換するような色素循環を行なうことができれば固体色素レーザーの耐久性を向上できるのではないかとこの着想を得た。そして鋭意検討した結果、

固体媒体としてナノポーラス構造を有するポリジメチルシロキサンを用いることで前記色素循環が可能となることを見出した。しかしながらポリジメチルシロキサンは極性を持つ色素分子をレーザー発振が可能な濃度まで単純に溶解することが非常に困難であり、そのままではレーザー媒質としては利用しにくい。そこで、ポリジメチルシロキサンに溶解し易い色素を選定し、かつその溶解方法を工夫することで、レーザー発振を可能とした。さらに、溶解性のより乏しい色素についても溶解性を高める工夫を見出し、本発明を完成させた。

[0006] すなわち、前記課題は以下の本発明により解決される。

(1) ポリジメチルシロキサンと、当該ポリジメチルシロキサン中に溶解した色素とを含む、固体色素レーザー媒質；

(2) 誘電率が5以下の非極性溶媒に色素を溶解して溶液を得る工程、
前記溶液を液状のジメチルシロキサンオリゴマーに混合して組成物を得る工程、
前記組成物中の前記非極性溶媒を除去する工程、および
基材の上に前記組成物を塗布して塗布膜を形成する工程、
前記塗布膜中の前記オリゴマーを重合または架橋してポリジメチルシロキサンを形成する工程、

を含む、固体色素レーザー媒質の製造方法；

(3) シリコーンオイルに色素を溶解して溶液を得る工程、
前記溶液を液状のジメチルシロキサンオリゴマーに混合して組成物を得る工程、
基材の上に前記組成物を塗布して塗布膜を形成する工程、および
前記塗布膜中の前記オリゴマーを重合または架橋してポリジメチルシロキサンを形成する工程、

を含む、固体色素レーザー媒質の製造方法；

(4) ポリジメチルシロキサンを準備する工程、
前記ポリジメチルシロキサンを膨潤させない媒体に色素を溶解して、色素含有媒体を得る工程、

前記媒体と前記ポリジメチルシロキサンとを接触させて、当該色素を当該ポリジメチルシロキサン中に拡散する工程、

を含む、固体色素レーザー媒質の製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明により、耐久性に優れた固体色素レーザー媒質が提供できる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1] 本発明の固体色素レーザー媒質の概要を示す図である。

[図2] 本発明の固体色素レーザー媒質を用いたDFBレーザーの概要を示す図である。

[図3] 実施例1の固体色素レーザー発振時のスペクトルを示す図である。

[図4] 実施例1の固体色素レーザーにおける励起および回復サイクルを示す図である。

[図5] 実施例2の固体色素レーザーにおける色素循環を示す図である。

[図6] 実施例2の固体色素レーザーにおける励起および回復サイクルを示す図である。

[図7] 本発明の固体色素レーザー媒質を用いたレーザーの他の態様を示す図である。

[図8] 溶液とポリジメチルシロキサン成形物とを接触させる態様を示す図である。

[図9] 実施例5および6で得た固体色素レーザー媒質を紫外光照明下で観察した像を示す図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下に本発明を詳細に説明する。本明細書において「～」はその両端の値を含む。

[0010] 1. 固体色素レーザー媒質

固体色素レーザー媒質とは、固体媒体と固体媒体に溶解した色素とを含むレーザー発振可能な部材である。固体媒体とはレーザーが使用される温度（通常は20～100℃）において形状を保つことができる媒体であり、本発明においては固体のポリジメチルシロキサンである。色素とはレーザー発振しうる有機色素である。以下、各成分等について説明する。

[0011] (1) ポリジメチルシロキサン

ポリジメチルシロキサンとは、 $-(CH_3)_2Si-O-$ を繰り返し単位とするポリマーである。

[0012] 本発明で用いるポリジメチルシロキサンは室温で固体である。このようなポリジメチルシロキサンは、ポリジメチルシロキサンの前駆体である液状のジメチルシロキサンオリゴマー（以下単に「オリゴマー」ともいう）を重合または架橋することにより形成できる。ジメチルシロキサンオリゴマーとは、前記繰り返し単位の2～10量体、好ましくは2～4量体であり、室温で液状である。重合および架橋については後で詳しく説明する。

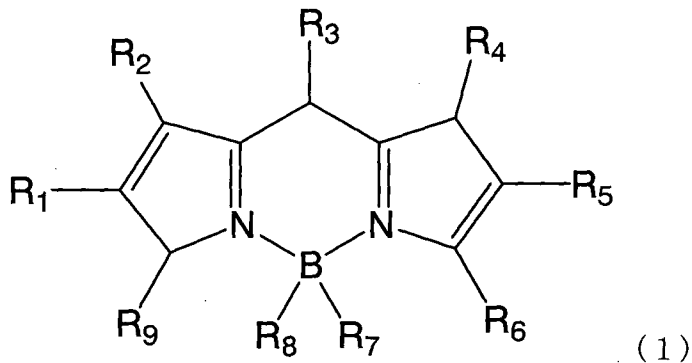
[0013] 後述するとおり、本発明の固体色素レーザー媒質は媒質内を色素が循環するので耐久性に優れるレーザーを与えるが、ポリジメチルシロキサンの空間密度により色素循環は影響を受ける。この空間密度は、後述するシリコンオイルを添加することで主として調整できるが、架橋密度や重合体の分子量とも相関が高い。空間密度は硬度と相関が高く、本発明で用いるポリジメチルシロキサンの25℃におけるデュロメーターA硬度は、60以下であることが好ましい。

[0014] (2) 色素

本発明においてはポリジメチルシロキサン中に溶解する色素を用いる。色素としては、当該分野で通常使用される有機色素であってポリジメチルシロキサン中に溶解する色素を使用できる。固体色素レーザー媒質中の色素濃度は、 2 mmol/L 以上が好ましく、出力を得るためには 3 mmol/L 以上であることがより好ましい。色素濃度の上限は、出力やコストを考慮して選択されるが、通常は、 200 mmol/L 以下が好ましい。ポリジメチルシロキサンに対する色素の溶解性は色素分子の極性と相関があり、ポリジメチルシロキサンは非極性であるので、本発明で用いる色素も非極性であることが好ましい。このような観点から、本発明においてはピロメテン系色素が好ましい。ピロメテン系色素とは下記式(1)で表される骨格を有する色素である。

[0015]

[化1]



式中、 $R_1 \sim R_6$ は水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、 R_7 と R_8 とはハロゲン原子である。

[0016] 本発明においては、 R_1 と R_5 が t -ブチル基、 R_2 、 R_4 、 R_6 および R_9 がメチル基、 R_3 が水素原子、 R_7 と R_8 がフッ素原子である色素、または R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_9 がメチル基、 R_3 が水素原子、 R_7 と R_8 がフッ素原子である色素が好ましい。前者は、商品名PM597、後者は商品名PM650として、米国エキシトン社から入手可能である。

[0017] PM597色素は、ジメチルシロキサンに最も高い濃度で溶解が可能であるので、本発明に用いる色素として好ましい。しかしながらその濃度は3mmol/Lであり、通常、レーザー発振を得る上で必要な2mmol/Lをкаろうじて上回る濃度である。PM650は、そのままではレーザー発振可能な下限濃度まで溶解することが困難であり、他のピロメテン色素も、そのままではレーザー発振に必要な濃度まで溶解できないものがある。しかしながら後述するシリコーンオイルを用いるとこのように溶解性が低い色素の溶解度を向上させることができる。

[0018] (3) シリコーンオイル

本発明の固体色素レーザー媒質はシリコーンオイルをさらに含んでもよい。シリコーンオイルにより、ポリジメチルシロキサンに対する色素の溶解性を大きく向上させられる。シリコーンオイルとは、室温で液体のケイ素化合物の総称である。

[0019] ポリジメチルシロキサン(PDMS)との相溶性、レーザー発振に影響する不純物の排除および入手容易性を考慮すると、本発明で用いるシリコーンオイルは、前述の

ポリジメチルシロキサン前駆体よりも粘度が低く、かつジメチルシロキサンを骨格に持つものが好ましい。末端にジグリシジルエーテル基（PDMS-DGEオイル）、エトキシ基、またはプロポキシ基を有するものは、色素の溶解性をより高めるので好ましい。この他に、3-トリメトキシシリル（メタ）アリレート等のケイ素含有（メタ）アリレート、N-[3-(トリメチルシリル)プロピル]エチレンジアミン等のケイ素含有アルキルアミン、または（3-グリシジルオキシプロピル）トリメトキシシラン等のエポキシ基含有トリアルコキシシランを用いてもよい。これらのシリコーンオイルは、前述のポリジメチルシロキサンと反応した状態で存在していてもよい。

[0020] シリコーンオイルによりポリジメチルシロキサンは膨潤した状態となるので、ポリジメチルシロキサンの空間密度は低下する。よって、色素分子がポリジメチルシロキサン中を容易に移動できるようになる。よって、シリコーンオイルの添加は、大きな色素分子を用いる際に特に効果を発揮する。

[0021] 一方でシリコーンオイルの添加は、レーザー発振のための励起光による不純物生成を促進することがあるため、レーザー発振特性あるいはその持続性を低下させる場合がある。そのため、必要な色素濃度と不純物生成のバランスを考慮してシリコーンオイルの使用量を決定する必要がある。例えば、PDMS-DGEオイルを用いた場合、ポリジメチルシロキサン1体積部に対してPDMS-DGEオイルを1体積部まで用いても十分なレーザー発振を得られるが、通常は、ポリジメチルシロキサン1体積部に対してシリコーンオイルは1体積部以下が好ましい。

[0022] 本発明の固体色素レーザー媒質がシリコーンオイルを含むかどうかは、シリコーンオイル由来の官能基の存在、硬度、空間密度等によって判断できる。

[0023] （4）特性

本発明の固体色素レーザー媒質は優れた耐久性を有する。その理由は以下のように考えられる。図1は本発明の固体色素レーザー媒質の概要を示す図である。図1において10は固体色素レーザー媒質、12はポリジメチルシロキサンの固体媒体、120はポリジメチルシロキサン内のナノポーラス構造における空洞、14は色素、矢印は色素の動きを示す。本発明で用いるポリジメチルシロキサンの固体媒体12は、内部にポリジメチルシロキサン鎖がスプリング状の形状になること等によって形成されるナノサイズ

の空洞 120 を有する、いわゆるナノポーラス構造を有する。本発明で使用する色素 14 はこの空洞 120 を介して固体媒体 12 中を次々と移動しうる。このため、励起光の照射により色素が劣化しても励起光の照射を中止して固体色素レーザー媒質 10 を放置すると、この劣化した色素は時間経過とともに他の部分へ移動し、光照射された部分には新たな色素 14 が運び込まれる。すなわち、色素循環が起こりレーザーとしての性能が回復する。さらにポリジメチルシロキサン鎖は柔軟であるため、室温ではポリジメチルシロキサン自体は固体であるものの空洞 120 は運動性を有しており色素循環をより一層促進する。従来の固体色素レーザー媒質において用いられるガラス等の固体媒体はナノポーラス構造を有していないので本発明の固体色素レーザー媒質のような色素循環が生じない。よって、本発明の固体色素レーザー媒質は従来の固体色素レーザー媒質に比べて極めて優れた耐久性を有する。

[0024] 2. 固体色素レーザー媒質の製造方法

本発明の固体色素レーザー媒質は以下の製造方法によって製造されることが好ましい。以下、製造方法について説明する。

[0025] 2-1. 第一の製造方法

第一の製造方法は、誘電率が 5 以下の非極性溶媒に色素を溶解して溶液を得る工程、前記溶液を液状のジメチルシロキサンオリゴマー（オリゴマー）に混合して組成物を得る工程、前記組成物中の前記非極性溶媒を除去する工程、基材の上に前記溶媒を除去した組成物を塗布して塗布膜を形成する工程、および前記溶媒が除去された塗布膜中のオリゴマーを重合または架橋してポリジメチルシロキサンとする工程、を含む。以下、各工程について説明する。

[0026] (1) 溶液調製工程

本工程では、誘電率が 5 以下の非極性溶媒に前述の色素を溶解して溶液を得る。一般にポリジメチルシロキサンは極性が低いので、液状のジメチルシロキサンオリゴマーとの相溶性を考慮して、本工程では誘電率が 5 以下の非極性溶媒を用いる。誘電率は非極性溶媒を誘電体として含むコンデンサの容量と、真空を誘電体とする同じコンデンサの容量との比で定義される値であり、有機溶媒においては極性を表す指標となる。すなわち、誘電率が低いほど極性の低い有機溶媒となる。通常、有機溶媒の誘電率は 20℃ま

たは25℃大気圧下で測定された値であり、「溶剤ハンドブック」(株式会社講談社)に記載されている。本発明で使用する誘電率が5以下の非極性溶媒としては、トルエン(約2.4)、ベンゼン(約2.3)、ヘキサン(約2.0)が含まれる。ここで使用する溶媒は、後の工程で蒸発により除去されるが、100℃以上で加熱して溶媒を除去すると色素等を劣化させる恐れがあるので、室温で揮発しやすいことが好ましい。さらに、わずかに残留した溶媒はレーザー動作時に色素分子と光化学反応して分子特性を変化させる可能性がある。本発明においては、色素分子に悪影響を与えにくいトルエンが最も好ましい。

[0027] 前述のとおり固体色素レーザー媒質中の色素濃度は2mmol/L以上が好ましいので、この濃度を達成するように、かつ非極性溶媒の添加量が最小になるように非極性溶媒の量は選択される。非極性溶媒は工程中でその大部分を蒸発させるため、固体色素レーザー媒質中の色素濃度には本質的に影響は与えないが、非極性溶媒が残留すると色素の特性を変化させたり色素の劣化を加速させたりする可能性がある。この観点から、非極性溶媒の使用量は極力少なくし、色素濃度を最も高くする飽和濃度で使うことが好ましい。

[0028] (2) 組成物調製工程

本工程では、前記溶液を液状のジメチルシロキサンオリゴマーに混合して組成物を得る。前記溶液とオリゴマーとの混合質量比は、前述の固体色素レーザー媒質としたときの色素濃度を達成できるように選択される。その体積比は1:(0.01~0.5)の範囲が好ましいが、できるだけ少ないことがより好ましい。混合は電動攪拌機等を用いて行なってよい。混合は加熱して行なってもよいが、色素の劣化等を考慮すると室温で行なうことが好ましい。

[0029] (3) 溶媒除去工程

本工程では前記組成物から前記非極性溶媒を蒸発させて除去する。蒸発を促進するために組成物を加熱してもよいが、色素が劣化する恐れがあるため室温でかつ減圧下にて蒸発させることが好ましい。除去に要する時間は適宜調整してよい。

[0030] (4) 固化剤混合工程

本工程では、前記組成物に、オリゴマーを反応させて固体のポリジメチルシロキサン

を形成するための架橋剤または硬化促進剤（以下これらを総称して「固化剤」ともいう）を添加する。本発明においては公知の固化剤が使用できるが、その例には、エチルシリケート等のアルコキシシランおよびスズ系硬化促進剤が含まれる。架橋剤または硬化促進剤の使用量は通常量としてよい。固化剤を混合すると、重合または架橋反応が開始する。反応は1～12時間程度で完了するが、反応の進行とともに組成物の流動性が低下するので、反応開始後は流動性があるうちに速やかに次工程に移行する必要がある。

[0031] ただし、ジメチルシロキサンオリゴマーが、後の固化工程において固化剤を用いなくても十分に反応が進行する場合は、固化剤混合工程は省略できる。

[0032] （5）塗布膜形成工程

本工程では、基材の上に前記組成物を塗布して塗布膜を形成する。基材としては、ガラス板またはプラスチックフィルム等の公知の基材を使用できる。塗布膜の形成には注型（モールドイング）、バーコート、ディスペンサーによる描画、またはスピコート等の公知の方法を使用できる。

[0033] （6）固化工程

本工程では、組成物中のオリゴマーを反応させて、固体のポリジメチルシロキサンを形成する。前述のとおり、ジメチルシロキサンオリゴマーとは、 $-(CH_3)_2Si-O$ 単位の2～10好ましくは2～4量体であり、室温で液状である。通常、ジメチルシロキサンオリゴマーは付加反応または架橋反応可能な官能基を分子内に有する。従って、本工程は、ジメチルシロキサンオリゴマー同士を付加重合させて高分子量化する、またはオリゴマー同士を架橋する、あるいはオリゴマー同士を付加重合かつ架橋させることで実施できる。より硬度の高いポリジメチルシロキサンを得るためには、前記オリゴマーを付加重合かつ架橋させることが好ましい。さらに、前記固化剤混合工程において固化剤が添加されていると、反応をより速やかに行なうことができる。

[0034] 固化反応は、乾燥塗布膜を50～100℃で加熱して行なってもよいし、室温で行なってもよい。また本工程を減圧することで、溶媒除去工程で残留した溶媒をさらに除去することを同時に行なってもよい。

[0035] 本工程において固体色素レーザー媒質が得られるが、その厚みは、5～200 μ mが好ましい。

[0036] 2-2. 第二の製造方法

第二の製造方法は、シリコーンオイルに色素を溶解して溶液を得る工程、前記溶液を液状のジメチルシロキサンオリゴマーに混合して組成物を得る工程、基材の上に前記組成物を塗布して塗布膜を形成する工程、および前記塗布膜中のオリゴマーを重合または架橋してポリジメチルシロキサンとする工程、を含む。以下、各工程について説明する。

[0037] (1) 溶液調製工程

本工程では、前述のシリコーンオイルに前述の色素を溶解して溶液を得る。シリコーンオイルの量は、色素の溶解性向上の度合いと媒質としたときの発振特性とのバランスによって調整されるが、前述のとおり、媒質としたときにポリジメチルシロキサン1体積部に対して1体積部以下となる量が好ましい。また、色素の溶解性が低い場合は、第一の製造方法と同様に非極性溶媒を併用することが好ましい。

[0038] (2) 組成物調製工程

本工程は、第一の方法において説明したとおりである。ただし色素の前述シリコーンオイルへの溶解度は、第一の製造方法で述べた非極性溶媒への溶解度よりもそれよりも低く、かつシリコーンオイルは蒸発しないので最終的な固体色素レーザー媒質にも残存する。従って、色素のシリコーンオイル溶液と前述のオリゴマーとの混合比率は、第一の製造方法における色素の非極性溶媒溶液とオリゴマーとの混合比率とは大きく異なる。本工程においては、最終的な固体色素レーザー媒質における色素濃度およびシリコーンオイル濃度を勘案して調整される。

[0039] (3) 溶媒除去工程

前記溶液調製工程で非極性溶媒を用いた場合は、第一の製造方法で説明したとおりに、溶媒を除去する。

[0040] (4) 固化剤混合工程および塗布膜形成工程

これらの工程は、第一の方法において説明したとおりである。

[0041] (5) 固化工程

本工程も第一の方法で説明したとおりである。本方法においては、色素を溶解したシリコーンオイルとジメチルシロキサンオリゴマーとは反応しなくてもよいし、互いに付加反応してポリジメチルシロキサンを形成してもよい。

[0042] 2-3. 第三の製造方法

第三の製造方法は、ポリジメチルシロキサンを準備する工程、前記ポリジメチルシロキサンを膨潤させない媒体に色素を溶解して色素含有媒体を得る工程、前記媒体と前記ポリジメチルシロキサンを接触させて、当該色素を当該ポリジメチルシロキサン中に拡散する工程、を含む。以下、各工程について説明する。

[0043] (1) ポリジメチルシロキサン準備工程

本工程では、任意の方法でポリジメチルシロキサンを準備してよいが、前述のとおり、ジメチルシロキサンオリゴマーに固化剤を添加して固化して調製することが好ましい。

[0044] (2) 色素含有媒体調製工程

本工程では、前述の色素を、ポリジメチルシロキサンを膨潤させない媒体に溶解して色素含有媒体を調製する。ポリジメチルシロキサンを膨潤させない媒体とは、極性が高いために非極性のポリジメチルシロキサン中に侵入できない溶媒、または分子量が高いためにポリジメチルシロキサン中に侵入できない液体または固体の物質である。前者の例としては、水または炭素数1～3のアルコール等が挙げられ、後者の例としては未硬化のジメチルシロキサンオリゴマー、またはポリジメチルシロキサンが挙げられる。

[0045] ポリジメチルシロキサンを膨潤させない媒体として水等の溶媒を用いる場合は、水に色素を分散または溶解して色素含有媒体を調製できる。この場合、媒体中の色素の濃度は、ポリジメチルシロキサンに導入したい濃度よりも高濃度にすることが好ましい。具体的には、ポリジメチルシロキサン中に 5×10^{-3} モル/リットルの色素を導入したい場合は、色素含有媒体における色素濃度はこれ以上とすることが好ましい。

[0046] ポリジメチルシロキサンを膨潤させない媒体として未硬化のジメチルシロキサンオリゴマーを用いる場合は、例えば第一の製造方法の溶液調製工程、組成物調製工程、および溶媒除去工程を経て得た組成物を色素含有媒体として使用できる。また、ポリジメチルシロキサンを膨潤させない媒体としてポリジメチルシロキサンを用いる場合は、例えば第一の製造方法で得た固体色素レーザー媒質を色素含有媒体として用いることができる。

[0047] (3) 接触工程

本工程では、前記色素含有媒体とポリジメチルシロキサンとを接触させて、色素を当

該ポリジメチルシロキサン中に拡散する。前記色素含有媒体が液体の場合は、当該媒体にポリジメチルシロキサンを浸漬する、または前記媒体をポリジメチルシロキサンに塗布する等により行なうことができる。また、前記色素含有媒体が固体の場合は、当該媒体とポリジメチルシロキサンの一部を接触させることが好ましい。

[0048] 接触時の媒体の温度は限定されないが、室温（23℃）～100℃が好ましく、25～80℃がより好ましく、50～75℃がさらに好ましい。接触時間は適宜調整してよいが3～24時間が好ましい。媒体の温度が高いほど接触時間を短縮できる。

[0049] 本方法によれば、色素が固化剤と反応することを避けることができるので、固化剤と反応して劣化する恐れのある色素でも使用できるという利点がある。また、第一および第二の方法において、色素が溶解したジメチルシロキサンオリゴマーを固化する際に150～200℃程度の高温が必要である場合、色素が劣化することがあるが、本方法によればこのようなことを避けることができる。

[0050] 3. 固体色素レーザー

本発明の固体色素レーザーは、前述の固体色素レーザー媒質、励起用光源、および共振手段を備える。励起用光源とは、色素を励起するための光源であり、例えばNd：YAGレーザー等の公知の光源を使用できる。共振手段とは一對のミラー等の光の定在波を作り出すための手段である。共振手段は、DFBレーザー（分布帰還型レーザー）においては回折格子に相当する。

[0051] 図2は本発明の固体色素レーザー媒質を用いたDFBレーザーの一例を示す図である。図中、(A)は発振しているDFBレーザーを示す。10は固体色素レーザー媒質、20は基板、30は励起光、40は出力光であり、固体色素レーザー媒質10の上面に設けられる回折格子の図示は省略してある。(B)は発振直後のレーザーを示し、16は励起光30の照射により色素が劣化した部分を示す。(C)は発振直後のレーザーをしばらく放置して、色素循環により劣化部分16が回復したDFBレーザーを示す。

[0052] 通常、室温で一晩放置することで劣化部分16を回復できるが、固体色素レーザー媒質10を加熱するとポリジメチルシロキサンの分子運動が活性化するので回復も促進される。ただし、過度に加熱すると色素の劣化が生じる恐れがあるため、加熱する温度は30～80℃が好ましい。加熱時間は1～12時間が好ましい。

[0053] 4. 固体色素レーザーの製造方法

本発明の固体色素レーザーは、前述の第一の製造方法で得た固体色素レーザー媒質に、公知の共振手段および励起用光源を、公知の方法で配置することにより製造できる。例えば、DFBレーザーとする場合は、固体色素レーザー媒質の上に、屈折率0.01から0.1ほど高くなるような最上部層を厚さ1～5ミクロンで形成し、次に紫外レーザー光等を用いた干渉露光などで、所望のレーザー発振波長となるような回折パターンを前述最上部層に形成することにより製造できる。

[0054] あるいは本発明の固体色素レーザーは、前述の第二または第三の製造方法で得た固体色素レーザー媒質に、公知の共振手段および励起用光源を、公知の方法で配置することにより製造できる。

[0055] また、前述のとおり、本発明の固体色素レーザー媒質と色素濃度の低いポリジメチルシロキサンとを接触させると、固体色素レーザー媒質から色素をポリジメチルシロキサン中に拡散することができる。すなわち、本発明の固体色素レーザーにおいては、別の固体色素レーザー媒質を準備しておき、これを色素タンクとして使用することも可能である。図7はこのような色素タンク付き固体色素レーザーの概念を示す。図7中、100は固体色素レーザー媒質の励起領域、102は色素タンクとしての固体色素レーザー媒質、104は交換カートリッジとしての固体色素レーザー媒質であり、基板等は省略してある。

[0056] 図7(A)に示すとおり、レーザー発振により固体色素レーザー媒質の励起領域100中の色素が劣化した後に、固体色素レーザー媒質の励起領域100に接触している色素タンク102から新鮮な色素を固体色素レーザー媒質の励起領域100に運ぶことができる。さらに図7(B)に示すとおり、色素タンク102内の色素が総て劣化した場合は、交換カートリッジ104を固体色素レーザー媒質の励起領域100に接触することで、新鮮な色素を固体色素レーザー媒質の励起領域100に運ぶこともできる。色素タンク102および交換カートリッジ104の体積は、入れ替えできる分子の量を多くするために、固体色素レーザー媒質の励起領域100の体積よりも大きいことが好ましい。具体的には、1体積部の固体色素レーザー媒質の励起領域に対して、色素タンクまたは交換カートリッジの体積は10～100000であることが好ましい。

実施例

[0057] [実施例 1] トルエンを用いた固体色素レーザーの製造

色素としてピロメテン 597 (PM597、エキシトン社製) をトルエンに溶解させ飽和濃度 (100~130 mmol/L) 溶液を調製した。ポリジメチルシロキサンの前駆体であるジメチルシロキサンオリゴマー (SIM-360、信越化学工業株式会社製) に混合比 40 : 1 (体積比) で前述の色素溶液を混合し、二日間攪拌して十分に分散させた後、これをさらに 72℃ で加熱してトルエンを蒸発させ、最終的な色素濃度が 3 mmol/L となる様に調整した。

[0058] トルエンを除去後、前述の混合溶液 10 体積部に固化剤 (CAT-360、信越化学工業株式会社製) を 1 体積部混合した。

[0059] ガラス基板の上に 2 cm × 2 cm の型枠を配置し、この型の空洞部分に前記組成物を注型して塗布膜を形成した。これを 72℃ で加熱して固化を行い、ジメチルシロキサンオリゴマーからポリジメチルシロキサンを形成した。固化に要した時間は 1 日であった。固化後、型枠を取り外して膜厚が 50 ~ 100 μm の固体色素レーザー媒質を得た。

[0060] 当該固体色素レーザー媒質の上に、ポリトリフルオロエチルメタクリレートの半重合ポリマー等をスピコートした後、72℃ で加熱・重合硬化して膜厚が 2 ~ 5 μm のポリトリフルオロエチルメタクリレート層を形成した。紫外レーザーとして Ar⁺レーザーの第二高波長 (SHG) : 244 nm による干渉露光を用いて、ポリトリフルオロエチルメタクリレート層にレーザー発振波長 580 nm の屈折率型 DFB 構造を形成した。

[0061] このようにして製造した DFB レーザーに、励起光として Nd : YAG レーザーの第二高波長 : 532 nm を、パルスエネルギー 28 μJ、繰り返し周波数 100 Hz の条件で照射した (第一励起サイクル)。励起光は固体色素レーザー媒質の一定箇所に照射されるようにした。

[0062] レーザー発振時のスペクトルを図 3 に示す。波長 582.5 nm のシングルモード発振が観測された。スペクトル幅は 0.11 nm であった。

[0063] 発振により出力強度が初期の出力の半分以下となったので、第一励起サイクルを終了した。励起光が照射された部分は脱色されていた。DFB レーザーを室温で放置し

て、色素循環によりDFBレーザーを回復させた（第一回復サイクル）。250分間放置した後、再び励起光を照射して出力強度を測定したところ、出力強度は初期出力の88%程度まで回復していた。同様にしてDFBレーザーを一定時間放置した後に出力強度を測定することを繰り返した。その結果を図4に示す。図4から、DFBレーザーを室温で9時間程度放置することで、回復の度合いは飽和し、回復後の出力強度はほぼ100%に達することが明らかとなった。

[0064] この後、第一励起サイクルと同じ励起条件（パルスエネルギー $28\mu\text{J}$ 、繰り返し周波数 100Hz ）で再び第二励起サイクルを実施した。耐久性は、第二励起サイクルにおける出力強度が、第一励起サイクルの初期強度の50%すなわち半値強度となるショット数で評価した。その結果、本実施例で得たDFBレーザーの耐久性は 5.2×10^5 ショットであった。

[0065] 図4の回復曲線において、立ち上がり部分の接線が飽和点（ 1.0au ）に達するときの時間として定義される時定数は124分であった。

[0066] なお、本例では、ガラス基板の上に一辺が 2cm の型枠を配置して固体色素レーザー媒質を形成したが、実際には、辺の長さを 0.1mm から 100cm として固体色素レーザー媒質を形成すること、すなわち大面積の固体色素レーザー媒質を形成することが可能である。

[0067] [実施例2]

トルエンの代わりにシリコーンオイル（KF-1065、信越化学工業株式会社製）を用い、トルエンを除去する工程を行なわなかった以外は、実施例1と同様にしてDFBレーザーを製造した。

[0068] 実施例1と同様にレーザー発振を行ったところ、波長 583.9nm のシングルモード発振が観測された。スペクトル幅は 0.19nm であった。本実施例においては、第一回復サイクル後に、第二励起サイクル、第二回復サイクル、および第三励起サイクルを実施した。結果を図5および6に示す。図5は本実施例で得たDFBレーザーの第一励起サイクル後の写真および第一回復サイクル後（12時間放置後）の写真である。図5から、第一励起サイクル後に観察された脱色部分が第一回復サイクル後には消失しており、色素循環が生じていることが明らかである。

[0069] 図6から、第一～第三励起サイクルにおいて、出力強度はサイクルを重ねる度に低下したことが分かる。実施例1と同様にして求めた耐久性は55000ショットであった。

[0070] 第一回復サイクルによって、出力強度は回復した（増加した）がその回復分は、第一励起サイクルの最小強度の67%であった。同様に第二回復サイクルにおける回復分は、第二励起サイクルの最小強度の72%であった。

[0071] 第一および第二回復サイクルでの回復の度合いは9時間で飽和し、時定数はそれぞれ120分および128分であった。

[0072] 実施例1と2との比較から、実施例1のレーザーは、耐久性および回復の度合いにおいて実施例2のレーザーより優れていることが明らかである。また、回復の度合いが飽和するのに要する時間は両者とも同程度であった。

[0073] 実施例1のレーザーは、シリコンオイルを含まないために耐久性および回復の度合いにおいて実施例2のレーザーより優れていると考えられる。

[0074] [実施例3]

ジメチルシロキサンオリゴマーとして、SIM-260（信越化学工業株式会社製）を使用し、固化剤としてCAT-260（信越化学工業株式会社製）を使用し、固化時間を72℃で3日とした以外は、実施例1と同様にして固体色素レーザー媒質を製造し、評価した。その結果、レーザー発振を得ることを確認した。

[0075] [参考例1]

以下の色素を用いて、実施例1および2と同様にしてポリジメチルシロキサン（PDMS）に溶解できる最大濃度を検討した。結果を表1に示す。

ピロメテン系色素（エキシトン社製）

PM650：赤

PM605：橙

PM597：橙

PM580：茶

PM567：黄

PM556：黄

ローダミン系色素（エキシトン社製）

Rh 6 G : 桃

クマリン系色素（エキシトン社製）

C 4 5 6 : 白

[0076] [表 1]

	トルエンを用いた場合の PDMS への溶解の挙動			シリコーンオイルを用いた場合の PDMS への溶解の挙動			Mw
	可溶性	状態	可溶濃度	可溶性	状態	可溶濃度	
PM650	×	-	-	△	溶解	2.5 mM 未満	301.15
PM605	×	-	-	○	溶解	6.0 mM 未満	376.25
PM597	○	溶解	3.0 mM + α	◎	溶解	6.0 mM + α	374.32
PM580	×	-	-	×	だま→拡散	-	374.32
PM567	×	-	-	△	溶解	2.4 mM 未満	318.22
PM556	×	-	-	×	拡散	-	466.19
Rh6G	×	-	-	×	だま→拡散	-	-
C456	×	-	-	×	だま→拡散	-	-

[0077] 表 1 に示すとおり、実施例 1 のようにトルエンを用いて色素をポリジメチルシロキサンに溶解させた場合、PM 5 9 7 のみが 3 mmol/L までの溶解性を示した。しかしこれ以外のピロメテン系色素を色素溶解濃度がレーザー発振可能な 2 mmol/L まで溶解させることはできなかった。

[0078] 実施例 2 のようにシリコーンオイルを用いて色素をポリジメチルシロキサンに

溶解させた場合、PM650、PM605、PM567およびPM597の色素をレーザー発振可能な濃度まで溶解できることがわかる。

[0079] 以上から、シリコンオイルを用いることで、色素のポリジメチルシロキサンへの溶解性を高めることができることが明らかである。

[0080] [実施例4]

色素として、PM650、PM605およびPM567を用い、実施例2と同様にして固体色素レーザー媒質を製造し、評価した。その結果、レーザー発振を得ることを確認した。

[0081] [実施例5]

ポリジメチルシロキサンの前駆体であるジメチルシロキサンオリゴマー（SIM-360、信越化学工業株式会社製）10体積部に固化剤（CAT-360、信越化学工業株式会社製）を1体積部混合した。ガラス基板の上に2cm×2cmの型枠を配置し、この型の空洞部分にジメチルシロキサンオリゴマー組成物を注型して塗布膜を形成した。これを72℃で加熱して固化を行い、ジメチルシロキサンオリゴマーからポリジメチルシロキサンを形成した。固化に要した時間は1日であった。固化後、型枠を取り外して膜厚が100μmのポリジメチルシロキサン成形物を得た。

[0082] 色素としてピロメテン597（PM597、エキシトン社製）をトルエンに溶解させ飽和濃度（100～130mmol/L）溶液を調製した。ポリジメチルシロキサンの前駆体であるジメチルシロキサンオリゴマー（SIM-360、信越化学工業株式会社製）に混合比40：1（体積比）で前述の色素溶液を混合し、二日間攪拌して十分に分散させた後、これをさらに72℃で加熱してトルエンを蒸発させ、最終的な色素濃度が3mmol/Lとなる様に調整し、色素含有媒体を得た。

[0083] 図8に当該媒体とポリジメチルシロキサン成形物とを接触させる態様を示す。図8中、50はポリジメチルシロキサン成形物、60は色素含有媒体である。図8に示すとおり、色素含有媒体60を容器に装入して媒体の温度を25℃に保ち、ポリジメチルシロキサン成形物50の一端と24時間接触させ、色素をポリジメチルシロキサン内に拡散して、固体色素レーザー媒質を製造した。当該媒質を用いて、実施例2と同様にしてレーザーを製造し評価した。その結果、レーザー発振を得ることを確認した。

[0084] [実施例 6]

接触時の媒体の温度を 75℃にした以外は、実施例 5 と同様にして固体色素レーザー媒質を製造し、評価した。その結果、レーザー発振を得ることを確認した。

[0085] 実施例 5 および 6 で得た固体色素レーザー媒質を紫外線照明下で観察した像を図 9 に示す。図 9 より、溶液の温度が高い方が、速やかに色素が拡散することが分かる。

符号の説明

[0086] 10 固体色素レーザー媒質

100 固体色素レーザー媒質の励起領域

102 色素タンク

104 交換カートリッジ

12 ポリジメチルシロキサンの固体媒体

120 ポリジメチルシロキサン内のナノポーラス構造における空洞

14 色素

16 色素が劣化した部分

20 基板

30 励起光

40 出力光

50 ポリジメチルシロキサン成形物

60 色素含有媒体

請求の範囲

- [1] ポリジメチルシロキサンと、当該ポリジメチルシロキサン中に溶解した色素とを含む、固体色素レーザー媒質。
- [2] 前記色素がピロメテン系色素である、請求項 1 に記載の媒質。
- [3] シリコーンオイルをさらに含む、請求項 1 に記載の媒質。
- [4] 誘電率が 5 以下の非極性溶媒に色素を溶解して溶液を得る工程、
前記溶液を液状のジメチルシロキサンオリゴマーに混合して組成物を得る工程、
前記組成物中の前記非極性溶媒を除去する工程、
基材の上に前記溶媒を除去した組成物を塗布して塗布膜を形成する工程、および
前記溶媒が除去された塗布膜中の前記オリゴマーを重合または架橋してポリジメチルシロキサンを形成する工程、を含む、固体色素レーザー媒質の製造方法。
- [5] シリコーンオイルに色素を溶解して溶液を得る工程、
前記溶液を液状のジメチルシロキサンオリゴマーに混合して組成物を得る工程、
基材の上に前記組成物を塗布して塗布膜を形成する工程、および
前記塗布膜中の前記オリゴマーを重合または架橋してポリジメチルシロキサンを形成する工程、
を含む、固体色素レーザー媒質の製造方法。
- [6] ポリジメチルシロキサンを準備する工程、
前記ポリジメチルシロキサンを膨潤させない媒体中に色素を溶解して、色素含有媒体を得る工程、
前記媒体と前記ポリジメチルシロキサンを接触させて、当該色素を当該ポリジメチルシロキサン中に拡散する工程、
を含む、固体色素レーザー媒質の製造方法。
- [7] 請求項 1 に記載の固体色素レーザー媒質、
励起用光源、および
共振手段、
を備える、色素レーザー。

[8] 誘電率が5以下の非極性溶媒に色素を溶解して溶液を得る工程、

前記溶液を液状のジメチルシロキサンオリゴマーに混合して組成物を得る工程、

前記組成物中の前記非極性溶媒を除去する工程、

基材の上に前記溶媒が除去された組成物を塗布して塗布膜を形成する工程、

前記溶媒が除去された塗布膜中の前記オリゴマーを重合または架橋してポリジメチルシロキサンとし、固体色素レーザー媒質を形成する工程、および

前記媒質に、共振手段および励起用光源を配置する工程、

を含む、色素レーザーの製造方法。

[9] シリコンオイルに色素を溶解して溶液を得る工程、

前記溶液を液状のジメチルシロキサンオリゴマーに混合して組成物を得る工程、

基材の上に前記組成物を塗布して塗布膜を形成する工程、

前記塗布膜塗中の前記オリゴマーを重合または架橋してポリジメチルシロキサンとし、固体色素レーザー媒質を形成する工程、および

前記媒質に、共振手段および励起用光源を配置する工程

を含む、色素レーザーの製造方法。

[10] ポリジメチルシロキサンを準備する工程、

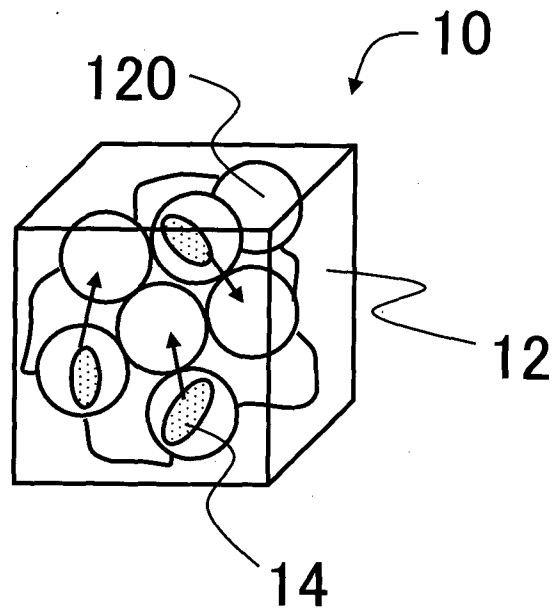
前記ポリジメチルシロキサンを膨潤させない媒体に色素を溶解して、色素含有媒体を得る工程、

前記媒体と前記ポリジメチルシロキサンを接触させて、当該色素を当該ポリジメチルシロキサン中に拡散して固体色素レーザー媒質を形成する工程、

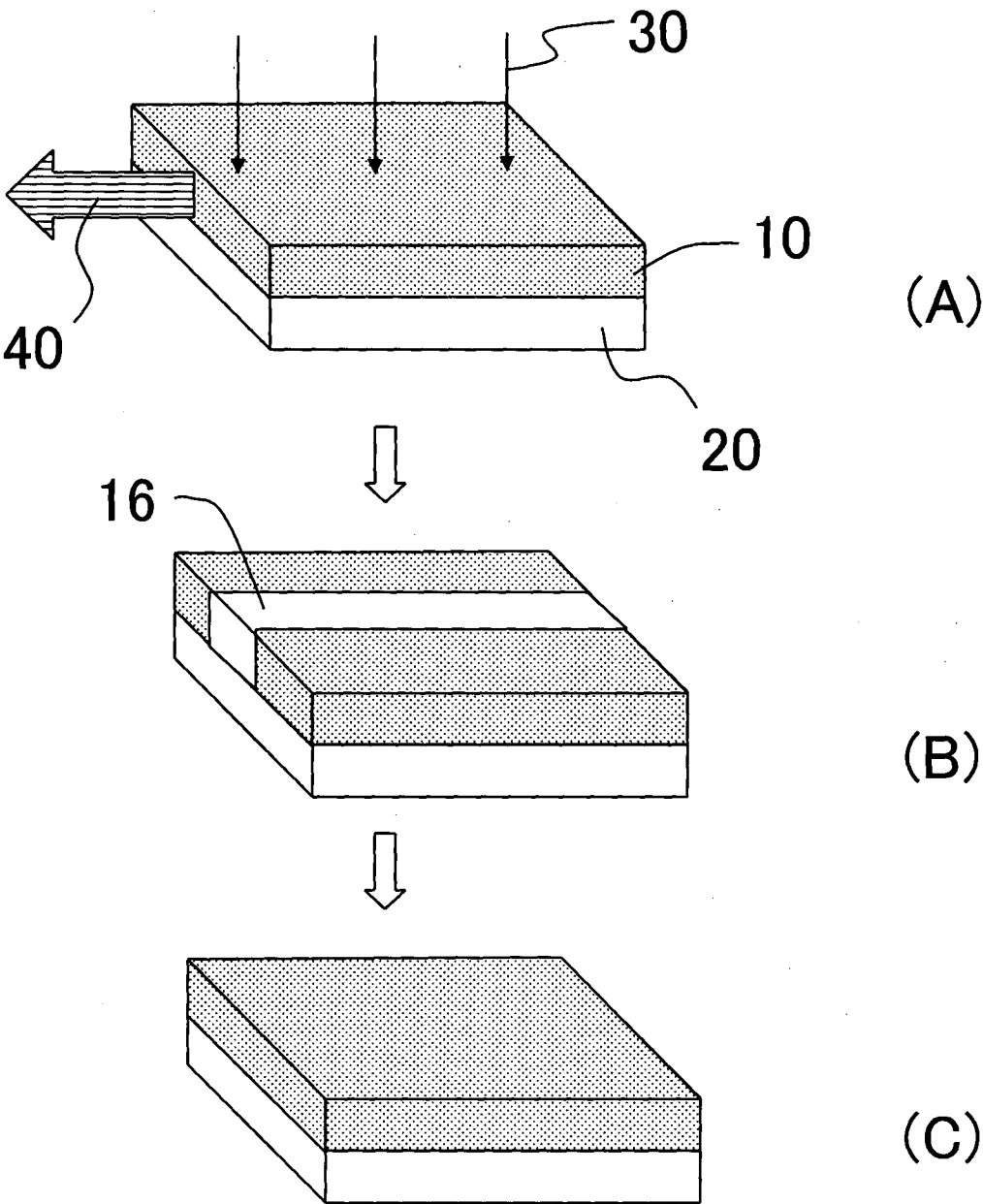
前記媒質に、共振手段および励起用光源を配置する工程

を含む、色素レーザーの製造方法。

[図 1]

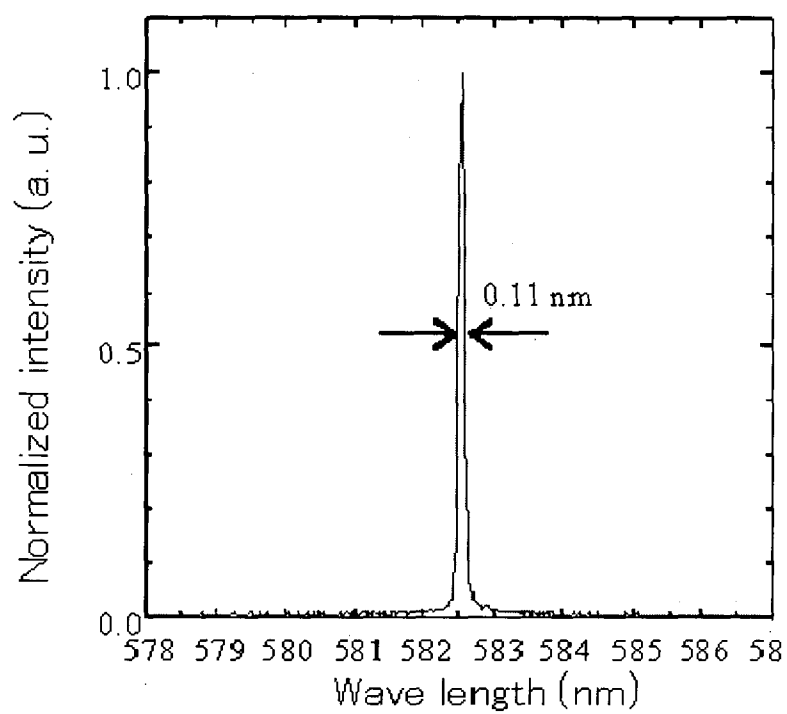


[図 2]

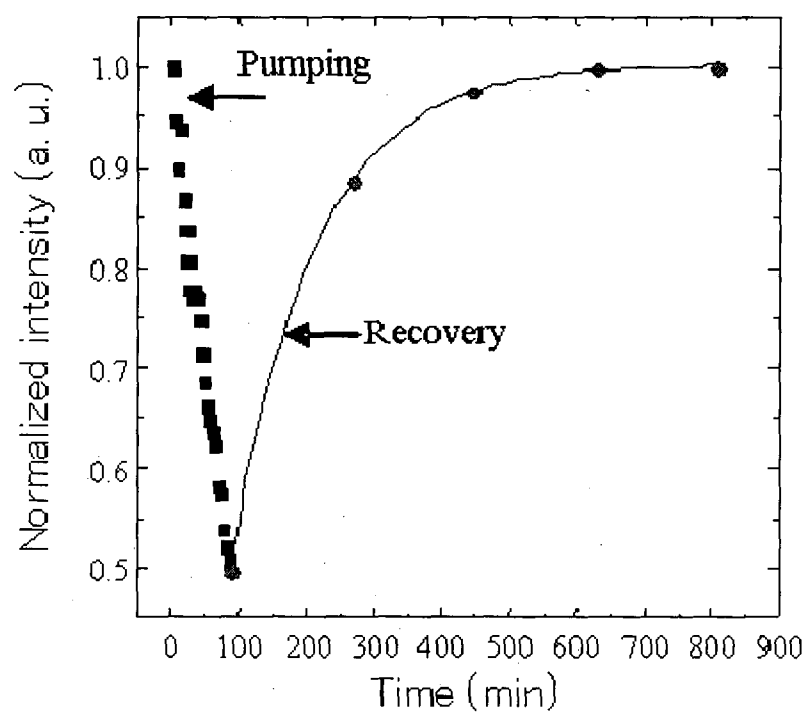


3/6

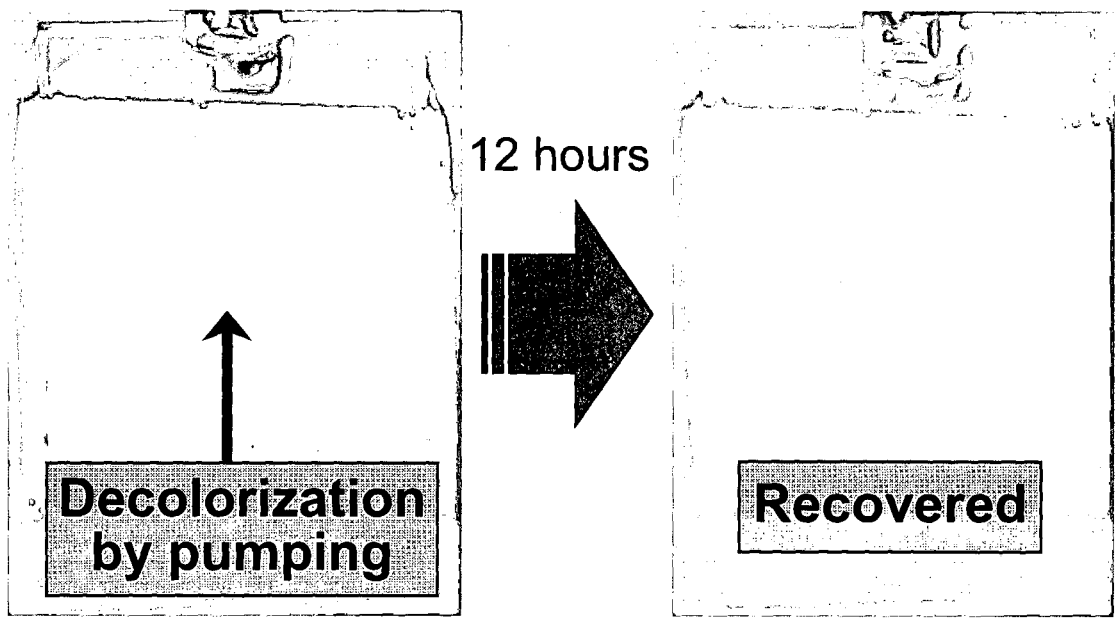
[図 3]



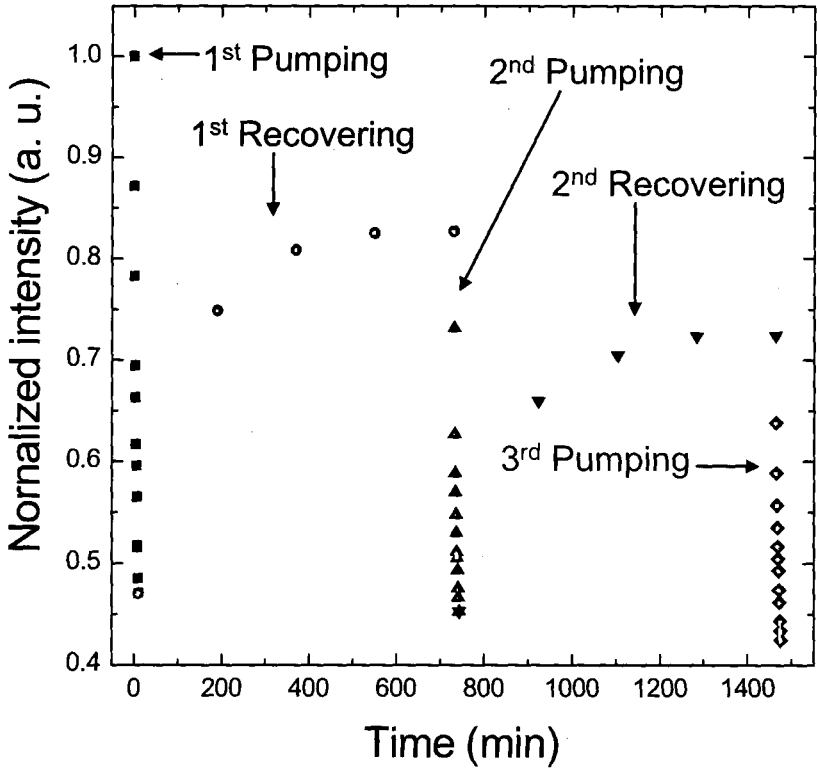
[図 4]



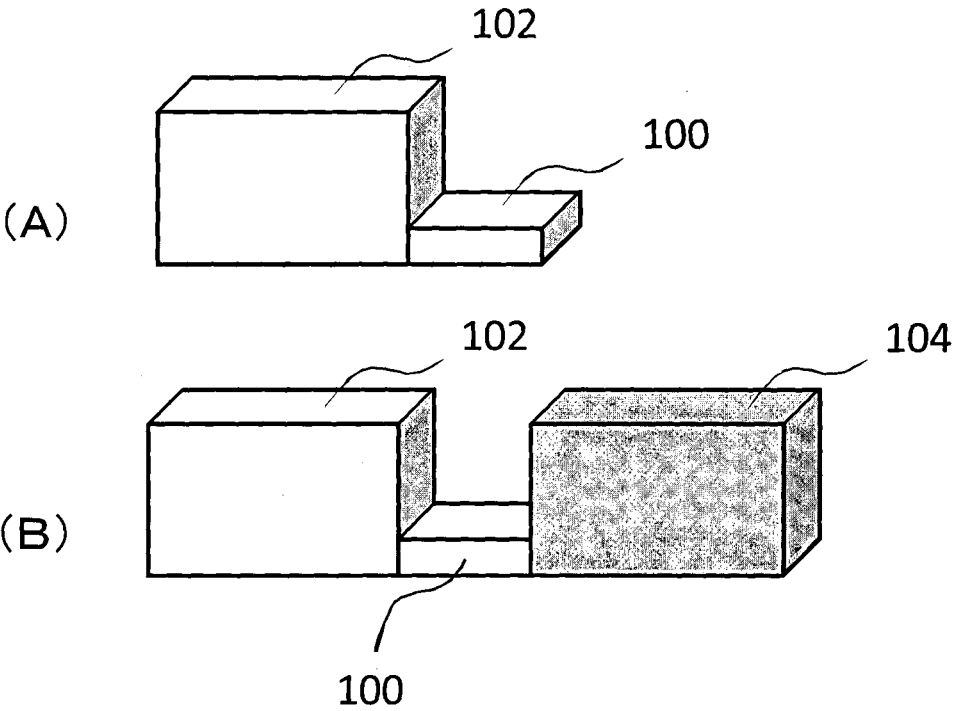
[図 5]



[図 6]

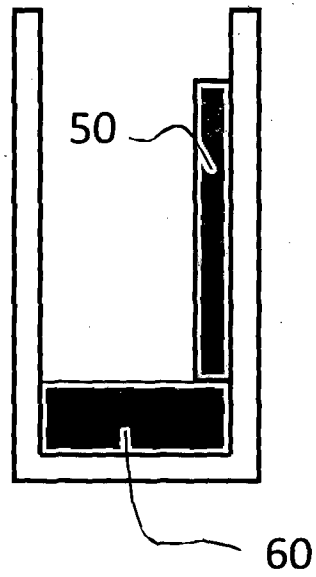


[図 7]

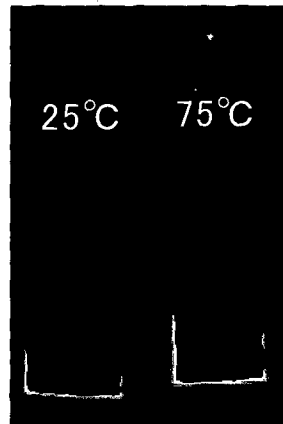


6/6

[図 8]



[図 9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059278

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01S3/17(2006.01) i, C09B57/10(2006.01) i, C09B67/44(2006.01) i

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)

H01S3/00-3/30, C09B57/10, C09B67/44

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

JSTPlus (JDreamII), WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-246661 A (Nippon Steel Corp.), 14 September 1999 (14.09.1999), claims; paragraphs [0001] to [0004], [0008], [0014] (Family: none)	1, 7 2-6, 8-10
X Y	JP 9-124794 A (Dow Corning Asia, Ltd.), 13 May 1997 (13.05.1997), claims; paragraphs [0001] to [0004], [0019] & US 5708099 A & EP 772060 A2 & TW 401446 B	1, 7 2-6, 8-10



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

28 June, 2012 (28.06.12)

Date of mailing of the international search report

10 July, 2012 (10.07.12)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059278

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-516162 A (Molecular Vision Ltd.), 16 April 2009 (16.04.2009), claims 12, 18; paragraphs [0050] to [0057], [0096] to [0098], [0014] & US 2008/0277606 A1 & EP 1965919 A2 & WO 2007/054710 A2	1, 4, 6 2, 3, 5, 7-10
Y	JP 2005-506438 A (The Victoria University of Manchester), 03 March 2005 (03.03.2005), claim 21; paragraphs [0031] to [0032], [0042] to [0043] & US 2005/0029931 A1 & EP 1442093 A2 & WO 2003/035795 A2	2
Y	WO 2009/111316 A2 (NORTHWESTERN UNIVERSITY), 11 September 2009 (11.09.2009), page 55, lines 21 to 29 & JP 2011-516034 A & US 2009/0246782 A1 & EP 2257802 A2 & AU 2009222181 A & CA 2716950 A & CN 102027367 A	2, 3, 5, 9
Y	JP 2002-264244 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 18 September 2002 (18.09.2002), paragraphs [0002] to [0005] (Family: none)	6, 10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01S3/17(2006.01)i, C09B57/10(2006.01)i, C09B67/44(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. H01S3/00-3/30, C09B57/10, C09B67/44

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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）

JSTPlus(JDreamII)
WPI

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 11-246661 A（新日本製鐵株式会社）1999.09.14, 特許請求の範囲, [0001]－[0004], [0008], [0014]	1, 7
Y	（ファミリーなし）	2-6, 8-10
X	JP 9-124794 A（ダウ コーニング アジア株式会社）1997.05.13, 特許請求の範囲, [0001]－[0004], [0019]	1, 7
Y	& US 5708099 A & EP 772060 A2 & TW 401446 B	2-6, 8-10

☒ 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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

杉山 輝和

2 K

9 6 0 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2009-516162 A (モレキュラー・ビジョン・リミテッド) 2009.04.16, 請求項 12, 18, [0050]-[0057], [0096]-[0098], [0014]	1, 4, 6
Y	& US 2008/0277606 A1 & EP 1965919 A2 & WO 2007/054710 A2	2, 3, 5, 7-10
Y	JP 2005-506438 A (ザ・ビクトリア・ユニバーシテイ・オブ・マン チエスター) 2005.03.03, 請求項 21, [0031]-[0032], [0042]- [0043] & US 2005/0029931 A1 & EP 1442093 A2 & WO 2003/035795 A2	2
Y	WO 2009/111316 A2 (NORTHWESTERN UNIVERSITY) 2009.09.11, 第 55 頁第 21-29 行 & JP 2011-516034 A & US 2009/0246782 A1 & EP 2257802 A2 & AU 2009222181 A & CA 2716950 A & CN 102027367 A	2, 3, 5, 9
Y	JP 2002-264244 A (旭硝子株式会社) 2002.09.18, [0002]-[0005] (ファミリーなし)	6, 10