



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117321685 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 29

(21) 申请号 202280034378.6

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002

(22) 申请日 2022.03.17

专利代理师 白丽

(30) 优先权数据

2021-084183 2021.05.18 JP

(51) Int.Cl.

G11B 7/24035 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.11.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/012113 2022.03.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/244429 JA 2022.11.24

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 横山麻纱子 安藤康太 齐藤辉彦

荒濑秀和

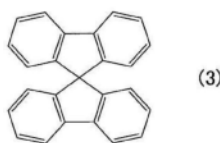
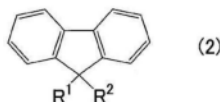
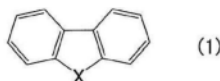
权利要求书1页 说明书14页 附图2页

(54) 发明名称

非线性光吸收材料、记录介质、信息的记录方法及信息的读出方法

(57) 摘要

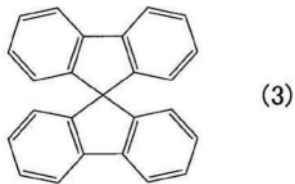
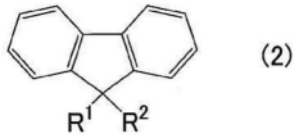
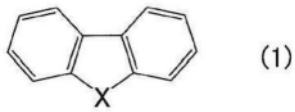
本公开的一个方案中的非线性光吸收材料在390nm以上且420nm以下的波长下具有非线性光吸收特性,包含选自由下述式(1)所表示的化合物A、下述式(2)所表示的化合物B、及下述式(3)所表示的化合物C构成的组中的至少1者作为主要成分。在式(1)中,X为氧原子或硫原子。在式(2)中,R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>彼此独立地为脂肪族烃基。



CN 117321685 A



1. 一种非线性光吸收材料,其在390nm以上且420nm以下的波长下具有非线性光吸收特性,包含选自由下述式(1)所表示的化合物A、下述式(2)所表示的化合物B、及下述式(3)所表示的化合物C构成的组中的至少1者作为主要成分,



在所述式(1)中,X为氧原子或硫原子,

在所述式(2)中,R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>彼此独立地为脂肪族烃基。

2. 根据权利要求1所述的非线性光吸收材料,其中,在所述式(2)中,所述R<sup>1</sup>及所述R<sup>2</sup>彼此独立地为烷基。

3. 根据权利要求1或2所述的非线性光吸收材料,其中,在所述式(2)中,所述R<sup>1</sup>及所述R<sup>2</sup>为甲基。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的非线性光吸收材料,其中,在所述式(1)中,所述X为氧原子。

5. 根据权利要求1所述的非线性光吸收材料,其包含所述化合物C。

6. 一种记录介质,其具备包含权利要求1~5中任一项所述的非线性光吸收材料的记录层。

7. 一种信息的记录方法,其包含:

准备发出具有390nm以上且420nm以下的波长的光的光源;和

将来自所述光源的所述光进行聚光,对权利要求6所述的记录介质中的所述记录层进行照射。

8. 一种信息的读出方法,其是通过权利要求7所述的记录方法而记录的信息的读出方法,

所述读出方法包含:

通过对所述记录介质中的所述记录层照射光,测定所述记录层的光学特性;和

由所述记录层读出所述信息。

9. 根据权利要求8所述的读出方法,其中,所述光学特性为在所述记录层中反射的光的强度。

## 非线性光吸收材料、记录介质、信息的记录方法及信息的读出方法

### 技术领域

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

### 背景技术

[0002] 光吸收材料等光学材料中的具有非线性光学 (Non-Linear Optical) 效应的材料被称为非线性光学材料。所谓非线性光学效应是指在对物质照射激光等强光的情况下,在该物质中产生与照射光的电场的平方或平方更高次元地成比例的光学现象。作为光学现象,可列举出吸收、反射、散射、发光等。作为与照射光的电场的平方成比例的二次的非线性光学效应,可列举出二次谐波产生 (SHG)、普克尔斯效应、参数化效应等。作为与照射光的电场的三次方成比例的三次的非线性光学效应,可列举出双光子吸收、多光子吸收、三次谐波产生 (THG)、克尔效应等。本说明书中,有时将双光子吸收等多光子吸收称为非线性光吸收。有时将可进行非线性光吸收的材料称为非线性光吸收材料。特别是有时将可进行双光子吸收的材料称为双光子吸收材料。

[0003] 对于非线性光学材料,迄今为止积极地开展了许多研究。特别是作为非线性光学材料,开发了可容易地制备单晶的无机材料。近年来,正期待开发包含有机材料的非线性光学材料。有机材料与无机材料相比,不仅具有高的设计自由度,而且具有大的非线性光学常数。进而,就有机材料而言,以高速进行非线性响应。本说明书中,有时将包含有机材料的非线性光学材料称为有机非线性光学材料。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利第5769151号公报

[0007] 专利文献2:日本专利第5659189号公报

[0008] 专利文献3:日本专利第5821661号公报

[0009] 专利文献4:日本专利第4906371号公报

[0010] 非专利文献

[0011] 非专利文献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.

### 发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

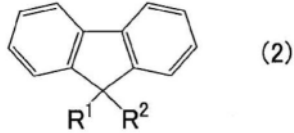
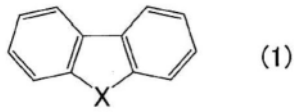
[0013] 以往的非线性光吸收材料关于相对于具有短波长区域的波长的光的非线性吸收特性存在改善的余地。

[0014] 用于解决课题的手段

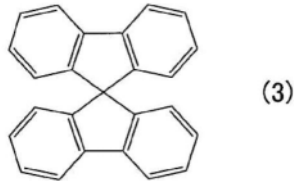
[0015] 本公开的一个方案中的非线性光吸收材料在390nm以上且420nm以下的波长下具有非线性光吸收特性,包含选自由下述式(1)所表示的化合物A、下述式(2)所表示的化合物

B、及下述式 (3) 所表示的化合物C构成的组中的至少1者作为主要成分。

[0016] [化学式1]



[0017]



[0018] 在上述式 (1) 中, X为氧原子或硫原子,

[0019] 在上述式 (2) 中, R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>彼此独立地为脂肪族烃基。

[0020] 发明效果

[0021] 本公开提供相对于具有短波长区域的波长的光的非线性吸收特性改善的非线性光吸收材料。

### 附图说明

[0022] 图1A是关于使用了包含本公开的一个实施方式的非线性光吸收材料的记录介质的信息的记录方法的流程图。

[0023] 图1B是关于使用了包含本公开的一个实施方式的非线性光吸收材料的记录介质的信息的读出方法的流程图。

### 具体实施方式

[0024] (成为本公开的基础的见识)

[0025] 有机非线性光学材料中, 双光子吸收材料特别受到关注。所谓双光子吸收是指化合物将两个光子几乎同时吸收而过渡为激发态的现象。作为双光子吸收, 已知有同时双光子吸收及阶段双光子吸收。同时双光子吸收有时也被称为非共振双光子吸收。同时双光子吸收是指不存在单光子的吸收带的波长区域中的双光子吸收。阶段双光子吸收有时也被称为共振双光子吸收。在阶段双光子吸收中, 通过化合物吸收第一个光子后、进一步吸收第二个光子, 从而过渡为更高次的激发态。在阶段双光子吸收中, 化合物将两个光子逐次吸收。

[0026] 在同时双光子吸收中, 由化合物产生的光的吸收量通常与照射光强度的平方成比例, 显示出非线性性。由化合物产生的光的吸收量可以作为双光子吸收的效率的指标来利用。在由化合物产生的光的吸收量显示出非线性性的情况下, 例如仅在具有高电场强度的激光的焦点附近处能够由化合物产生光的吸收。即, 在包含双光子吸收材料的试样中, 仅在所期望的位置处能够激发化合物。像这样, 产生同时双光子吸收的化合物由于带来极高的空间分辨率, 因此研究了在三维光存储器的记录层、光造型用的光固化性树脂组合物等用

途中的应用。

[0027] 就双光子吸收材料而言,作为表示双光子吸收的效率的指标,使用双光子吸收截面积(GM值)。双光子吸收截面积的单位为GM( $10^{-50}\text{cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{photon}^{-1}$ )。迄今为止,提出了许多具有大的双光子吸收截面积的有机双光子吸收材料。例如,报道了许多具有大到超过500GM的程度的双光子吸收截面积的化合物(例如非专利文献1)。但是,在大部分的报道中,双光子吸收截面积使用具有比600nm长的波长的激光进行了测定。特别是作为激光,有时还利用具有比750nm长的波长的近红外线。

[0028] 但是,为了将双光子吸收材料应用于产业用途,在照射具有更短的波长的激光时,视为需要表现出双光子吸收特性的材料。例如,在三维光存储器的领域中,具有短波长的激光由于能够实现更微细的聚光点,因此能够提高三维光存储器的记录密度。在光造型的领域中,具有短波长的激光也能够实现更高的析像度的造型。进而,在Blu-ray(注册商标)光盘的标准中,使用具有405nm的中心波长的激光。像这样,如果开发相对于与具有短波长的激光相同的波长区域的光具有优异的双光子吸收特性的化合物,则能够大大贡献于产业的发展。

[0029] 进而,射出光强度大的极短脉冲激光的发光装置为大型,并且,存在动作不稳定的倾向。因此,这样的发光装置从通用性及可靠性的观点出发难以采用于产业用途。若考虑该情况,则为了将双光子吸收材料应用于产业用途,即使是照射光强度小的激光的情况下,也视为需要表现出双光子吸收特性的材料。

[0030] 在具有双光子吸收特性的化合物中,光强度与双光子吸收特性的关系以以下的式(i)来表示。本说明书中,有时将具有双光子吸收特性的化合物称为双光子吸收化合物。式(i)为用于算出对包含双光子吸收化合物并且具有微小厚度dz的试样照射强度I的光时的光强度的减少-dI的计算式。如由式(i)获知的那样,光强度的减少-dI以与相对于试样的入射光的强度I的一次方成比例的项和与强度I的平方成比例的项之和来表示。

[0031] [数学式1]

$$[0032] \quad -\frac{dI}{dz} = \alpha I + \alpha^{(2)} I^2 \quad (i)$$

[0033] 在式(i)中, $\alpha$ 为单光子吸收系数( $\text{cm}^{-1}$ )。 $\alpha^{(2)}$ 为双光子吸收系数( $\text{cm/W}$ )。由式(i)获知,在试样中,单光子吸收量与双光子吸收量相等时的入射光的强度I以 $\alpha/\alpha^{(2)}$ 表示。即,在入射光的强度I小于 $\alpha/\alpha^{(2)}$ 时,在试样中,优先产生单光子吸收。在入射光的强度I大于 $\alpha/\alpha^{(2)}$ 时,在试样中,优先产生双光子吸收。因此,试样中的 $\alpha/\alpha^{(2)}$ 的值越小,则存在通过光强度小的激光越能够优先表现出双光子吸收的倾向。

[0034] 进而, $\alpha$ 及 $\alpha^{(2)}$ 可以分别以下述式(ii)及(iii)来表示。在式(ii)及(iii)中, $\varepsilon$ 为摩尔吸光系数( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ )。N为试样的每单位体积的化合物的分子数( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ )。 $N_A$ 为阿伏伽德罗常数。 $\Sigma$ 为双光子吸收截面积(GM)。h-(h拔)为狄拉克常数( $\text{J} \cdot \text{s}$ )。 $\omega$ 为入射光的角频率( $\text{rad/s}$ )。

[0035] [数学式2]

$$[0036] \quad \alpha = 1000 \cdot \ln 10 \cdot \varepsilon \cdot \frac{N}{N_A} \quad (ii)$$

$$[0037] \quad \alpha^{(2)} = \frac{\sigma N}{\hbar \omega} \quad (iii)$$

[0038] 由式(ii)及(iii)获知, $\alpha/\alpha^{(2)}$ 由 $\epsilon/\sigma$ 来规定。即,为了通过光强度小的激光而优先表现出双光子吸收,相对于照射的激光的波长,双光子吸收截面 $\sigma$ 相对于摩尔吸光系数 $\epsilon$ 之比 $\sigma/\epsilon$ 优选大。关于化合物,可以说在特定的波长下的比 $\sigma/\epsilon$ 的值大的情况下,该波长下的光吸收的非线性性高。

[0039] 在专利文献1及2中,公开了相对于具有405nm附近的波长的光具有大的双光子吸收截面积的化合物。在专利文献3中,公开了在使用具有405nm附近的波长的激光时可缩短写入时间的光信息记录介质、及光信息记录介质中包含的化合物。在专利文献4中公开了一种化合物,其在使用具有800nm的波长的激光时,显示出高的双光子吸收截面。

[0040] 在专利文献1及3中,记载了具有大的 $\pi$ 电子共轭系的化合物。进而,在专利文献2中,记载了具有大的 $\pi$ 电子共轭系的二苯甲酮衍生物。但是,在化合物中,存在下述倾向:若 $\pi$ 电子共轭系扩大,则双光子吸收截面增加,另一方面,来源于单光子吸收的峰向长波长区域位移。本说明书中,有时将来源于单光子吸收的峰向长波长区域位移称为长波长位移或红移。来源于单光子吸收的峰发生长波长位移的结果是,有时产生单光子吸收的波长区域的一部分与激发光的波长重复。需要说明的是,作为激发光的波长的具体例子,可列举出以Blu-ray(注册商标)的标准规定的405nm。在化合物中,存在若由激发光产生的单光子吸收大则光吸收的非线性性降低的倾向。光吸收的非线性性低的化合物不适于多层化的三维光存储器的记录层。

[0041] 在专利文献4中,作为双光子吸收化合物,公开了茚衍生物及其聚合物。但是,专利文献4中公开的双光子吸收化合物相对于具有短波长区域的波长的光的双光子吸收特性不充分。

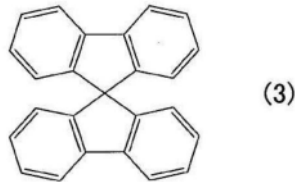
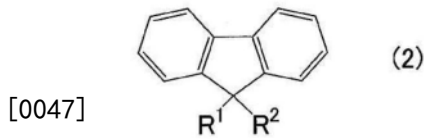
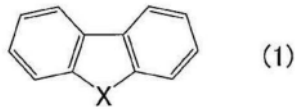
[0042] 本发明者们进行了深入研究,结果新发现:后述的式(1)所表示的化合物A、式(2)所表示的化合物B、及式(3)所表示的化合物C相对于具有短波长区域的波长的光具有高的非线性吸收特性,从而完成本公开的非线性光吸收材料。详细而言,本发明者们发现:就化合物A~C而言,相对于具有短波长区域的波长的光,双光子吸收截面 $\sigma$ 相对于摩尔吸光系数 $\epsilon$ 之比 $\sigma/\epsilon$ 的值大,光吸收的非线性性高。本说明书中,短波长区域是指包含405nm的波长区域,例如是指390nm以上且420nm以下的波长区域。

[0043] (本公开的一个方案的概要)

[0044] 本公开的第1方案的非线性光吸收材料

[0045] 在390nm以上且420nm以下的波长下具有非线性光吸收特性,包含选自由下述式(1)所表示的化合物A、下述式(2)所表示的化合物B、及下述式(3)所表示的化合物C构成的组中的至少1者作为主要成分。

[0046] [化学式2]



[0048] 在上述式(1)中,X为氧原子或硫原子,

[0049] 在上述式(2)中, $R^1$ 及 $R^2$ 彼此独立地为脂肪族烃基。

[0050] 第1方案的非线性光吸收材料存在下述倾向:相对于具有短波长区域的波长的光,双光子吸收截面积 $\sigma$ 相对于摩尔吸光系数 $\epsilon$ 之比 $\sigma/\epsilon$ 大,光吸收的非线性性高。像这样,关于非线性光吸收材料,相对于具有短波长区域的波长的光的非线性吸收特性改善。

[0051] 在本公开的第2方案中,例如根据第1方案的非线性光吸收材料,在上述式(2)中,上述 $R^1$ 及上述 $R^2$ 也可以彼此独立地为烷基。

[0052] 在本公开的第3方案中,例如根据第1或第2方案的非线性光吸收材料,在上述式(2)中,上述 $R^1$ 及上述 $R^2$ 也可以为甲基。

[0053] 在本公开的第4方案中,例如根据第1~第3方案中任一项所述的非线性光吸收材料,在上述式(1)中,上述X也可以为氧原子。

[0054] 在本公开的第5方案中,例如第1方案的非线性光吸收材料也可以包含上述化合物C。

[0055] 本公开的第6方案的记录介质具备:包含第1~第5方案中任一项所述的非线性光吸收材料的记录层。

[0056] 根据第6方案,在非线性光吸收材料中,相对于具有短波长区域的波长的光的非线性吸收特性改善。包含这样的非线性光吸收材料的记录介质能够以高的记录密度记录信息。

[0057] 本公开的第7方案的信息的记录方法包含:

[0058] 准备发出具有390nm以上且420nm以下的波长的光的光源;

[0059] 将来自上述光源的上述光进行聚光,对第6方案的记录介质中的上述记录层进行照射。

[0060] 根据第7方案,在非线性光吸收材料中,相对于具有短波长区域的波长的光的非线性吸收特性改善。根据使用了包含这样的非线性光吸收材料的记录介质的信息的记录方法,能够以高的记录密度记录信息。

[0061] 本公开的第8方案的信息的读出方法例如为通过第7方案的记录方法而记录的信息的读出方法,上述读出方法包含:

[0062] 通过对上述记录介质中的上述记录层照射光,测定上述记录层的光学特性;和

[0063] 由上述记录层读出上述信息。

[0064] 在本公开的第9方案中,例如根据第8方案的信息的读出方法,上述光学特性也可以为在上述记录层中反射的光的强度。

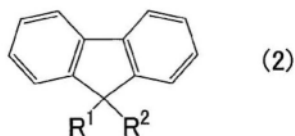
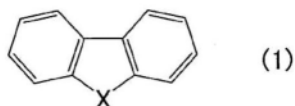
[0065] 根据第8或第9方案,能够容易地读出信息。

[0066] 以下,对于本公开的实施方式,在参照附图的同时进行说明。本公开并不限定于以下的实施方式。

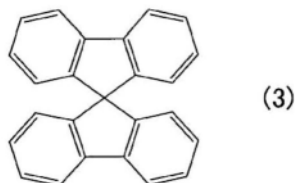
[0067] (实施方式)

[0068] 本实施方式的非线性光吸收材料包含选自由下述式(1)所表示的化合物A、下述式(2)所表示的化合物B、及下述式(3)所表示的化合物C构成的组中的至少1者。

[0069] [化学式3]

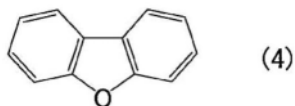


[0070]

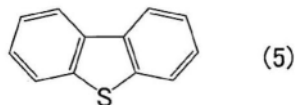


[0071] 在式(1)中,X为氧原子或硫原子,也可以为氧原子。作为化合物A的具体例子,可列举出下述式(4)的二苯并呋喃、及下述式(5)的二苯并噻吩。

[0072] [化学式4]



[0073]



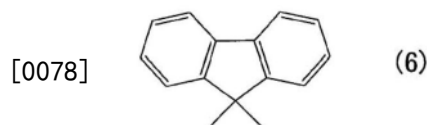
[0074] 在式(2)中, $R^1$ 及 $R^2$ 彼此独立地为脂肪族烃基。脂肪族烃基可以为脂肪族饱和烃基,也可以为脂肪族不饱和烃基。脂肪族饱和烃基的具体例子为烷基。 $R^1$ 及 $R^2$ 也可以彼此独立地为烷基。烷基可以为直链状,也可以为支链状,还可以为环状。烷基的碳数没有特别限定,例如为1以上且20以下。从能够容易地合成化合物B的观点出发,烷基的碳数可以为1以上且10以下,也可以为1以上且5以下。通过调节烷基的碳数,对于化合物B,能够调节相对于溶剂或树脂组合物的溶解性。烷基中包含的至少1个氢原子也可以被包含选自由N、O、P及S构成的组中的至少1个原子的基团取代。作为烷基,可列举出甲基、乙基、丙基、丁基、2-甲基丁基、戊基、己基、2,3-二甲基己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、2-甲氧基丁基、6-甲

氧基己基等。

[0075] 脂肪族不饱和烃基包含碳-碳双键、碳-碳三键等不饱和键。脂肪族不饱和烃基中包含的不饱和键的数目例如为1以上且5以下。脂肪族不饱和烃基的碳数没有特别限定,例如为2以上且20以下,也可以为2以上且10以下,还可以为2以上且5以下。脂肪族不饱和烃基可以为直链状,也可以为支链状,还可以为环状。作为脂肪族不饱和烃基,可列举出乙烯基、乙炔基等。

[0076]  $R^1$ 及 $R^2$ 可以彼此相同,也可以不同。作为一个例子,也可以 $R^1$ 及 $R^2$ 这两者为甲基。即,作为化合物B的具体例子,可列举出下述式(6)的9,9-二甲基茈。作为化合物B的其他例子,可列举出9,9-二乙基茈、9,9-二丙基茈等。

[0077] [化学式5]



[0079] 化合物A~C存在下述倾向:相对于具有短波长区域的波长的光,具有优异的双光子吸收特性,并且单光子吸收小。作为一个例子,在对化合物A、B或C照射具有405nm的波长的光时,在该化合物中,也可以产生双光子吸收,另一方面,基本不产生单光子吸收。

[0080] 相对于具有405nm的波长的光的化合物A~C的双光子吸收截面积可以超过1GM,也可以为10GM以上。化合物A~C的双光子吸收截面积的上限值没有特别限定,例如为1000GM。双光子吸收截面积例如可以通过J. Opt. Soc. Am. B, 2003, Vol. 20, p. 529. 中记载的Z扫描法来进行测定。Z扫描法作为用于测定非线性光学常数的方法被广泛使用。在Z扫描法中,在激光束聚光的焦点附近处,使测定试样沿着该束的照射方向移动。此时,记录透过测定试样后的光的光量的变化。在Z扫描法中,根据测定试样的位置,入射光的功率密度发生变化。因此,在测定试样进行非线性光吸收的情况下,若测定试样位于激光束的焦点附近处,则透射光的光量衰减。相对于由入射光的强度、测定试样的厚度、测定试样中的化合物的浓度等预测的理论曲线,通过对透射光量的变化进行拟合,能够算出双光子吸收截面积。

[0081] 相对于具有405nm的波长的光的化合物A~C的摩尔吸光系数可以为 $100\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下,也可以为 $10\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下,也可以为 $1\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下,还可以为 $0.1\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下。化合物A~C的摩尔吸光系数的下限值没有特别限定,例如为 $0.00001\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。摩尔吸光系数例如可以通过依据日本产业标准(JIS)K0115:2004的规定的方来进行测定。在摩尔吸光系数的测定中,使用照射由化合物A~C基本不产生双光子吸收的光子密度的光的光源。进而,在摩尔吸光系数的测定中,将测定对象的化合物的浓度调整为 $100\text{mmol/L}$ 以上且 $2\text{mol/L}$ 以下。该浓度为与光吸收峰的摩尔吸光系数的测定试验中的浓度相比非常高的值。摩尔吸光系数可以作为单光子吸收的指标来利用。

[0082] 就化合物A~C而言,相对于具有短波长区域的波长的光,双光子吸收截面积 $\sigma$ (GM)相对于摩尔吸光系数 $\epsilon$ ( $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ )之比 $\sigma/\epsilon$ 大。相对于具有405nm的波长的光的化合物A~C的比 $\sigma/\epsilon$ 可以为100以上,也可以为300以上,也可以为500以上,也可以为700以上,还可以为800以上。化合物A~C的比 $\sigma/\epsilon$ 的上限值没有特别限定,例如为5000。

[0083] 在化合物A~C进行双光子吸收时,化合物A~C会吸收对化合物A~C照射的光的约2倍的能量。具备具有405nm的波长的光的约2倍的能量光的波长例如为200nm。在对化合

物A~C照射具有200nm附近的波长的光时,在化合物A~C中,也可以产生单光子吸收。进而,就化合物A~C而言,对于具有产生双光子吸收的波长区域的附近的波长的光,也可以产生单光子吸收。

[0084] 如上所述,本实施方式的非线性光吸收材料包含选自由化合物A~C构成的组中的至少1者。非线性光吸收材料也可以包含选自由二苯并呋喃、二苯并噻吩、9,9-二甲基芴及9,9'螺二[9H-芴]构成的组中的至少1者。非线性光吸收材料也可以包含二苯并呋喃作为化合物A。非线性光吸收材料也可以包含9,9-二甲基芴作为化合物B。非线性光吸收材料也可以包含作为化合物C的9,9'螺二[9H-芴]。

[0085] 本实施方式的非线性光吸收材料也可以包含化合物A~C中的任1者作为主要成分。所谓“主要成分”是指在非线性光吸收材料中以重量比计最多包含的成分。非线性光吸收材料例如实质上由化合物A~C中的任1者形成。“实质上由……形成”是指将变更言及的材料的其他成分排除。但是,非线性光吸收材料除了包含化合物A~C以外还可以包含杂质。包含选自由化合物A~C构成的组中的至少1者的本实施方式的非线性光吸收材料例如作为双光子吸收材料发挥功能。

[0086] 一般而言,在390nm以上且420nm以下的波长区域中,为了提高由化合物产生的光吸收的非线性性,不仅需要化合物在该波长区域中具有非线性光吸收特性,而且需要该波长区域中的由化合物产生的单光子吸收非常小。在调节非线性光吸收化合物的浓度低的材料的光学特性的情况下,只要考虑该化合物自身的光学特性即可。即,如果采用具有与具有比390nm以上且420nm以下的波长区域充分短的波长的光的能量对应的最低单光子吸收容许能级、并且振子强度小的化合物,则能够降低390nm以上且420nm以下的波长区域中的摩尔吸光系数。但是,在产业用途中,有时被视为需要非线性光吸收化合物的浓度高的材料。在非线性的光吸收化合物的浓度高的情况下,有时该化合物彼此靠近,通过 $\pi$ - $\pi$ 相互作用等而缔合(assembly)。若产生缔合,则有时化合物自身的光学特性发生变化。

[0087] 无取代的芴是为非极性、并且具有高的平面性的烃化合物。无取代的芴相当于上述式(1)的X为亚甲基的化合物。本说明书中,有时将无取代的芴简称为芴。在材料中的芴的浓度高的情况下,芴分子彼此互相靠近,以各种形态缔合。由此,在比芴自身的最低单光子吸收容许能级低的能量的位置,形成多个新的能级。因此,若测定以高浓度具有芴的材料的光谱,则能够确认来源于单光子吸收的峰发生拖尾。与此相对,就式(1)的X为氧原子或硫原子的化合物A而言,存在可抑制化合物彼此的缔合体的形成的倾向。因此,根据化合物A,即使是在材料中以高浓度存在的情况下,也可抑制来源于单光子吸收的峰的拖尾。即,化合物A即使是在材料中以高浓度存在的情况下,也存在相对于390nm以上且420nm以下的波长区域的光的摩尔吸光系数小、光吸收的非线性性高的倾向。

[0088] 就在芴中导入了取代基 $R^1$ 及 $R^2$ 的化合物B而言,产生空间位阻。因此,即使是材料中的化合物B的浓度高的情况下,也存在可抑制化合物彼此的缔合体的形成的倾向。即,即使是化合物B在材料中以高浓度存在的情况下,也可抑制来源于单光子吸收的峰的拖尾。进而,在化合物B中, $R^1$ 及 $R^2$ 为脂肪族烃基。因此,可抑制因导入 $R^1$ 及 $R^2$ 而引起的芴的电子状态的变化。即,就化合物B而言,可抑制因导入 $R^1$ 及 $R^2$ 而引起的来源于单光子吸收的峰的长波长位移。由此,在化合物B中,抑制了相对于390nm以上且420nm以下的波长区域的光的摩尔吸光系数的增加。由于以上的理由,化合物B即使是在材料中以高浓度存在的情况下,也存在

相对于390nm以上且420nm以下的波长区域的光的摩尔吸光系数小、光吸收的非线性性高的倾向。

[0089] 化合物C与茱相比,具有大的空间位阻。由此,即使是材料中的化合物C的浓度高的情况下,也存在可抑制化合物彼此的缔合体的形成的倾向。即,即使是化合物C在材料中以高浓度存在的情况下,也可抑制来源于单光子吸收的峰的拖尾。由于以上的理由,化合物C即使是在材料中以高浓度存在的情况下,也存在相对于390nm以上且420nm以下的波长区域的光的摩尔吸光系数小、光吸收的非线性性高的倾向。

[0090] 本实施方式的非线性光吸收材料例如被用于利用具有短波长区域的波长的光的器件。作为一个例子,本实施方式的非线性光吸收材料被用于利用具有390nm以上且420nm以下的波长的光的器件。作为这样的器件,可列举出记录介质、造型机、荧光显微镜等。作为记录介质,例如可列举出三维光存储器。三维光存储器的具体例子为三维光盘。作为造型机,例如可列举出3D打印机等光造型机。作为荧光显微镜,例如可列举出双光子荧光显微镜。这些器件中利用的光例如在该焦点附近处具有高的光子密度。器件中利用的光的焦点附近处的功率密度例如为 $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ 以上且 $1.0 \times 10^{20}\text{W}/\text{cm}^2$ 以下。该光的焦点附近处的功率密度可以为 $1.0\text{W}/\text{cm}^2$ 以上,也可以为 $1.0 \times 10^2\text{W}/\text{cm}^2$ 以上,也可以为 $1.0 \times 10^5\text{W}/\text{cm}^2$ 以上。作为器件的光源,例如可以使用钛蓝宝石激光器等飞秒激光器(Femtosecond Laser)、或半导体激光器等具有皮秒~纳秒的脉冲幅度的脉冲激光器。

[0091] 记录介质例如具备被称为记录层的薄膜。在记录介质中,在记录层中记录信息。作为一个例子,作为记录层的薄膜包含本实施方式的非线性光吸收材料。即,本公开从其另一方面出发,提供一种记录介质,其具备包含选自上述的化合物A~C构成的组中的至少1者的非线性光吸收材料。

[0092] 记录层除了包含非线性光吸收材料以外,还可以进一步包含作为粘合剂发挥功能的高分子化合物。记录介质除了具备记录层以外还可以具备电介体层。记录介质例如具备多个记录层和多个电介体层。在记录介质中,多个记录层与多个电介体层也可以交替层叠。

[0093] 接着,对使用了上述的记录介质的信息的记录方法进行说明。图1A是关于使用了上述的记录介质的信息的记录方法的流程图。首先,在步骤S11中,准备发出具有390nm以上且420nm以下的波长的光的光源。作为光源,例如可以使用钛蓝宝石激光器等飞秒激光器、或半导体激光器等具有皮秒~纳秒的脉冲幅度的脉冲激光器。接着,在步骤S12中,将来自光源的光通过透镜等进行聚光,对记录介质中的记录层进行照射。详细而言,将来自光源的光通过透镜等进行聚光,对记录介质中的记录区域进行照射。该光的焦点附近处的功率密度例如为 $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ 以上且 $1.0 \times 10^{20}\text{W}/\text{cm}^2$ 以下。该光的焦点附近处的功率密度可以为 $1.0\text{W}/\text{cm}^2$ 以上,也可以为 $1.0 \times 10^2\text{W}/\text{cm}^2$ 以上,还可以为 $1.0 \times 10^5\text{W}/\text{cm}^2$ 以上。本说明书中,所谓记录区域是指存在于记录层中、通过照射光而能够记录信息的斑点。

[0094] 在上述的照射了光的记录区域中,产生物理变化或化学变化。例如,吸收了光的化合物A、B或C在从过渡状态恢复至基态时产生热。通过该热,记录区域中存在的粘合剂发生变质。由此,记录区域的光学特性发生变化。例如在记录区域中反射的光的强度、记录区域中的光的反射率、记录区域中的光的吸收率、记录区域中的光的折射率等发生变化。在照射光后的记录区域中,从记录区域放射的荧光的光的强度、或荧光的光的波长有时也发生变化。由此,能够记录记录层、详细而言记录区域、信息(步骤S13)。

[0095] 接着,对使用了上述的记录介质的信息的读出方法进行说明。图1B是关于使用了上述的记录介质的信息的读出方法的流程图。首先,在步骤S21中,对记录介质中的记录层照射光。详细而言,对记录介质中的记录区域照射光。步骤S21中使用的光可以与为了在记录介质中记录信息而利用的光相同,也可以不同。接着,在步骤S22中,测定记录层的光学特性。详细而言,测定记录区域的光学特性。在步骤S22中,例如作为记录区域的光学特性,测定记录区域中反射的光的强度。在步骤S22中,作为记录区域的光学特性,也可以测定记录区域中的光的反射率、记录区域中的光的吸收率、记录区域中的光的折射率、从记录区域放射的荧光的光的强度、荧光的光的波长等。接着,在步骤S23中,从记录层、详细而言记录区域读出信息。

[0096] 在信息的读出方法中,记录有信息的记录区域可以通过下述的方法来寻找。首先,对记录介质的特定的区域照射光。该光可以与为了在记录介质中记录信息而利用的光相同,也可以不同。接着,测定照射光后的区域的光学特性。作为光学特性,例如可列举出该区域中反射的光的强度、该区域中的光的反射率、该区域中的光的吸收率、该区域中的光的折射率、从该区域放射的荧光的光的强度、从该区域放射的荧光的光的波长等。基于所测定的光学特性,判定照射光后的区域是否为记录区域。例如在该区域中反射的光的强度为特定的值以下的情况下,判定该区域为记录区域。另一方面,在该区域中反射的光的强度超过特定的值的情况下,判定该区域不为记录区域。需要说明的是,判定照射光后的区域是否为记录区域的方法并不限定于上述的方法。例如在该区域中反射的光的强度超过特定的值的情况下,也可以判定该区域为记录区域。此外,在该区域中反射的光的强度为特定的值以下的情况下,也可以判定该区域不为记录区域。在判定不为记录区域的情况下,对记录介质的其他区域进行同样的操作。由此,可以寻找记录区域。

[0097] 使用了上述的记录介质的信息的记录方法及读出方法例如可以通过公知的记录装置来进行。记录装置例如具备对记录介质中的记录区域照射光的光源、测定记录区域的光学特性测定器、和控制光源及测定器的控制器。

[0098] 造型机例如通过对光固化性树脂组合物照射光而使该树脂组合物固化来进行造型。作为一个例子,光造型用的光固化性树脂组合物包含本实施方式的非线性光吸收材料。光固化性树脂组合物例如除了包含非线性光吸收材料以外,还包含具有聚合性的化合物和聚合引发剂。光固化性树脂组合物也可以进一步包含粘合剂树脂等添加剂。光固化性树脂组合物也可以包含环氧树脂。

[0099] 如果利用荧光显微镜,例如可以对包含荧光色素材料的生物试样照射光,对从该色素材料放射的荧光进行观察。作为一个例子,应该添加至生物试样中的荧光色素材料包含本实施方式的非线性光吸收材料。

[0100] 实施例

[0101] 以下,通过实施例对本公开进一步进行详细说明。需要说明的是,以下的实施例为一个例子,本公开并不限定于以下的实施例。

[0102] 首先,准备表1中所示的实施例1~4及比较例1~13的化合物。比较例1~13的化合物分别以以下的式(7)~(19)来表示。

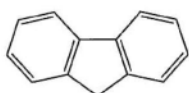
[0103] 其中,实施例1的化合物即9,9'螺二[9H-芴]使用东京化成工业社制的化合物,实施例2的化合物即二苯并呋喃使用Aldrich公司制的化合物,实施例3的化合物即二苯并噻

吩使用Aldrich公司制的化合物,实施例4的化合物即9,9-二甲基芴使用东京化成工业社制的化合物。

[0104] 此外,比较例1的化合物即芴使用Aldrich公司制的化合物,比较例2的化合物即2,7-二叔丁基芴使用东京化成工业社制的化合物,比较例3的化合物即1-芴羧酸使用东京化成工业社制的化合物,比较例4的化合物即9-芴基甲醇使用东京化成工业社制的化合物,比较例5的化合物即9-甲基-9H-芴-9-醇使用东京化成工业社制的化合物,比较例6的化合物即9-芴酮使用东京化成工业社制的化合物,比较例7的化合物即9,9-二甲基芴-2-羧酸使用东京化成工业社制的化合物,比较例8的化合物即9-(9,9-二甲基芴-2-基)-9H-咪唑使用FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制的化合物,比较例9的化合物即9,9-二苯基芴使用东京化成工业社制的化合物,比较例10的化合物即9,9'-螺二[9H-芴]-2-胺使用东京化成工业社制的化合物。

[0105] 此外,比较例11的化合物即六(苯基乙炔基)苯(HPEB)使用依据K.Konodo et al., j.Chem.Soc., Chem. Commun. 1995, 55-56; W.Tao, et al., j.Org.Chem. 1990, 55, 63-66中记载的方法而合成的化合物。下述式(18)中所示的比较例12的化合物即化合物D29使用依据日本专利第5659189号公报的段落[0222]~[0230]中记载的方法而合成的化合物。下述式(19)中所示的比较例13的化合物即化合物1f使用依据日本专利第5821661号公报的段落[0083]中记载的方法而合成的化合物。

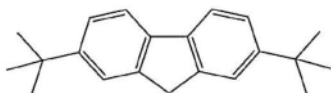
[0106] [化学式6]



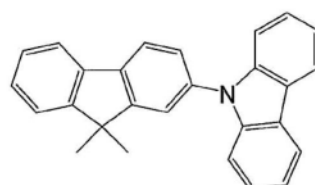
(7)



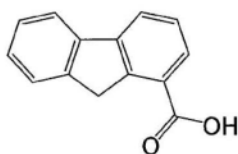
(13)



(8)



(14)

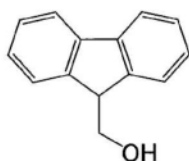


(9)

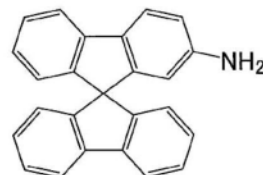


(15)

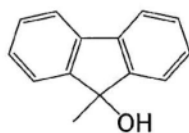
[0107]



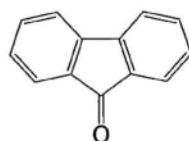
(10)



(16)

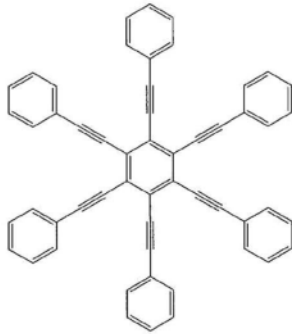


(11)



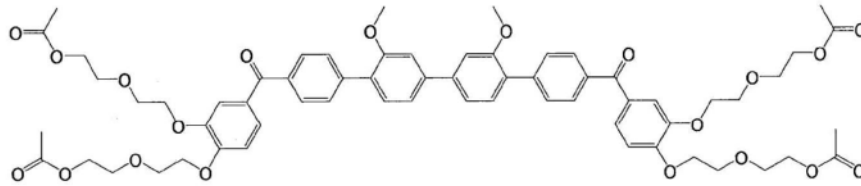
(12)

[0108] [化学式7]

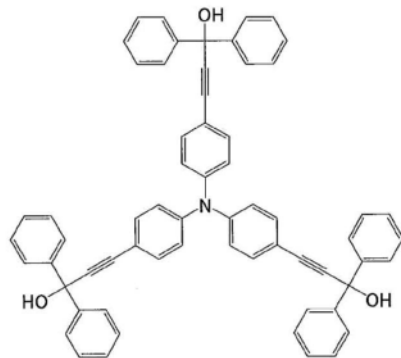


(17)

[0109]



(18)



(19)

[0110] &lt;双光子吸收截面积的测定&gt;

[0111] 对于实施例及比较例的化合物,进行了相对于具有405nm的波长的光的双光子吸收截面积的测定。双光子吸收截面积的测定使用J.Opt.Soc.Am.B,2003,Vol.20,p.529.中记载的Z扫描法来进行。作为用于测定双光子吸收截面积的光源,使用了钛蓝宝石脉冲激光器。详细而言,对试样照射钛蓝宝石脉冲激光器的二次谐波。激光的脉冲幅度为80fs。激光的重复频率为1kHz。激光的平均功率在0.01mW以上且0.08mW以下的范围内变化。来自激光器的光为具有405nm的波长的光。详细而言,来自激光器的光具有403nm以上且405nm以下的中心波长。来自激光器的光的半值全宽(full width at half maxim)为4nm。

[0112] &lt;摩尔吸光系数的测定&gt;

[0113] 对于实施例及比较例的化合物,通过依据JIS K0115:2004的规定的的方法来测定摩尔吸光系数。详细而言,首先,作为测定试样,准备使化合物溶解于溶剂中而得到的溶液。溶液中的化合物的浓度根据测定对象的化合物的405nm的波长下的吸光度在100mmol/L以上且2mol/L以下的范围内适当调整。接着,对于测定试样,测定吸收光谱。由所得到的光谱读取405nm的波长下的吸光度。基于测定试样中的化合物的浓度、及用于测定的池的光路长,算出摩尔吸光系数。

[0114] 将通过上述的方法而得到的双光子吸收截面积 $\sigma$  (GM)、摩尔吸光系数 $\epsilon$  ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ )及比 $\sigma/\epsilon$ 示于表1中。

[0115] 表1

	化合物		双光子吸收 截面积 $\sigma$ (GM)	摩尔吸光 系数 $\epsilon$ ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	比 $\sigma/\epsilon$
	名称	式			
实施例 1	9,9' 螺二[9H-芴]	(3)	18	0.022	820
实施例 2	二苯并咪喃	(4)	5	0.007	710
实施例 3	二苯并噻吩	(5)	5	0.043	120
实施例 4	9,9-二甲基芴	(6)	7	0.022	350
比较例 1	芴	(7)	5	0.059	85
比较例 2	2,7-二叔丁基芴	(8)	10	0.33	30
比较例 3	1-芴羧酸	(9)	6	3.0	2
比较例 4	9-芴基甲醇	(10)	8	0.40	20
比较例 5	9-甲基-9H-芴-9-醇	(11)	5	0.17	30
比较例 6	9-芴酮	(12)	18	90	0.2
比较例 7	9,9-二甲基芴-2-羧酸	(13)	6	0.15	40
比较例 8	9-(9,9-二甲基芴 -2-基)-9H-咪唑	(14)	30	7.5	4
比较例 9	9,9-二苯基芴	(15)	12	0.16	75
比较例 10	9,9' 螺二[9H-芴]-2-胺	(16)	37	12	3
比较例 11	六(苯基乙炔基)苯 (HPEB)	(17)	23000	2730	10
比较例 12	D29	(18)	570	35	15
比较例 13	1f	(19)	380	70	5

[0116]

[0117] 如由表1获知的那样,就相当于化合物A~C中的任一者的实施例1~4的化合物而言,相对于具有405nm的波长的光的比 $\sigma/\epsilon$ 的值都大于比较例的化合物,超过100。由该结果获知,就化合物A~C而言,相对于具有短波长区域的波长的光,光吸收的非线性性高,非线性光吸收特性改善。

[0118] 比较例1、4、5、6及9的化合物是式(2)的 $R^1$ 或 $R^2$ 不为脂肪族烃基的化合物。就这些化合物而言,相对于具有405nm的波长的光的比 $\sigma/\epsilon$ 的值都低于100。比较例1的化合物由于 $R^1$ 及 $R^2$ 为氢原子,因此推定化合物间的空间位阻小,化合物彼此相互靠近,以各种形态缔合。由此,就比较例1而言,推定通过来源于单光子吸收的峰发生拖尾,摩尔吸光系数 $\epsilon$ 增加,从而比 $\sigma/\epsilon$ 为小的值。进而,就比较例4、5、6及9的化合物而言,推定通过导入苄中的取代基,苄的电子状态发生变化,HOMO能量增加、或LUMO能量降低。由此,推定为了将化合物激发至最低单光子吸收容许能级所需的能量降低,单光子吸收的峰波长发生红移。就比较例4、5、6及9而言,推定通过单光子吸收的峰波长发生红移,相对于具有405nm的波长的光的摩尔吸光系数 $\epsilon$ 大大增加,比 $\sigma/\epsilon$ 为小的值。

[0119] 与此相对,化合物B具有在苄中导入了脂肪族烃基即 $R^1$ 及 $R^2$ 的结构。就化合物B而言,未使苄的电子状态发生较大变化,能够增加空间位阻,抑制化合物彼此的缔合。由此,就实施例4而言,推定即使测定试样中的化合物的浓度高,摩尔吸光系数 $\epsilon$ 也小,比 $\sigma/\epsilon$ 为大的值。

[0120] 比较例2、3、7、8及10的化合物为在苄的芳香环中导入了取代基的化合物。就这些化合物而言,相对于具有405nm的波长的光的比 $\sigma/\epsilon$ 的值都低于100。通常,芳香环中的取代基的导入对具有缩环结构的苄的电子状态造成大的影响。因此,通过芳香环中的取代基的导入,苄的HOMO能量增加、或LUMO能量降低。就比较例2、3、7、8及10而言,推定通过在芳香环中导入取代基,为了将化合物激发至最低单光子吸收容许能级所需的能量降低,单光子吸收的峰波长发生红移。由此,推定相对于具有405nm的波长的光的摩尔吸光系数 $\epsilon$ 大大增加,比 $\sigma/\epsilon$ 为小的值。

[0121] 比较例11~13的化合物为不同于苄衍生物的化合物。就这些化合物而言,相对于具有405nm的波长的光的比 $\sigma/\epsilon$ 的值都低于100。比较例11~13的化合物由于具有大的 $\pi$ 电子共轭系,因此跃迁偶极矩大。因此,就比较例11~13而言,双光子吸收截面积 $\sigma$ 为大的值。但是,就具有扩张的 $\pi$ 电子共轭系的化合物而言,存在来源于单光子吸收的峰向长波长区域位移的倾向。就比较例11~13的化合物而言,推定通过产生单光子吸收的波长区域的一部分与405nm重复,从而摩尔吸光系数 $\epsilon$ 大大增加,由此,比 $\sigma/\epsilon$ 为小的值。

[0122] 产业上的可利用性

[0123] 本公开的非线性光吸收材料可以利用于三维光存储器的记录层、光造型用的光固化性树脂组合物等用途。本公开的非线性光吸收材料存在相对于具有短波长区域的波长的光具有显示出高的非线性性的光吸收特性的倾向。因此,本公开的非线性光吸收材料在三维光存储器、造型机等用途中可实现极高的空间分辨率。如果利用本公开的非线性光吸收材料,则与以往的非线性光吸收材料相比,即使是照射小的光强度的激光的情况下,也能够比单光子吸收更优势地引起双光子吸收。

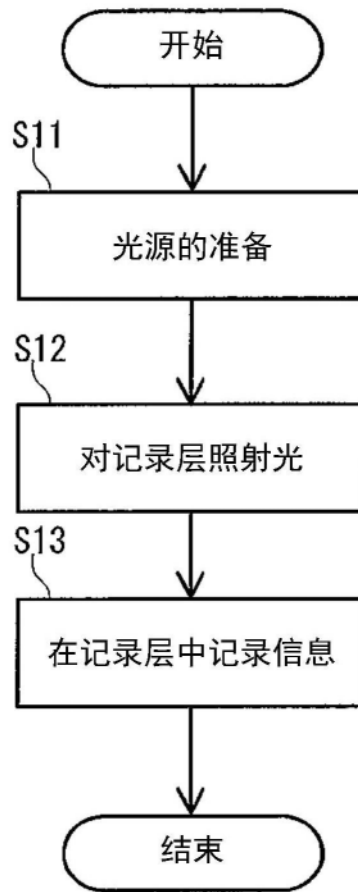


图1A

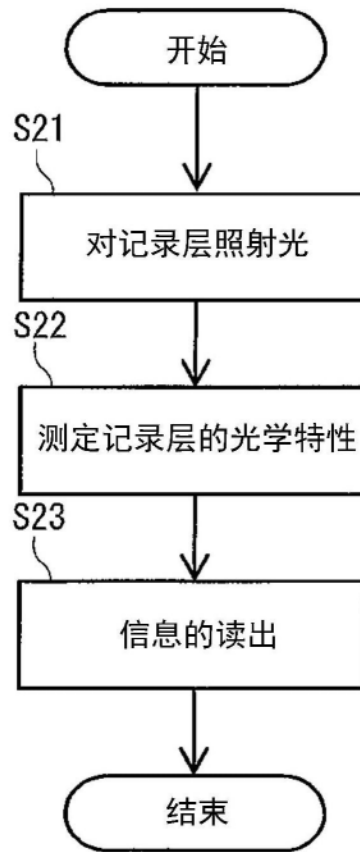


图1B