

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 3 月 3 日 (03.03.2005)

PCT

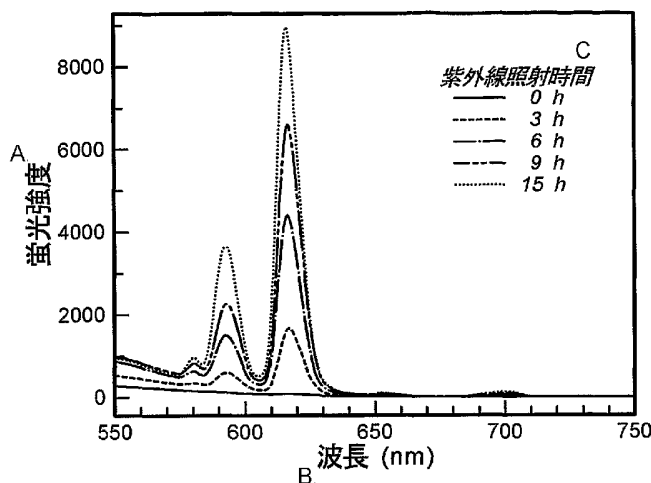
(10) 国際公開番号
WO 2005/019933 A1

- (51) 国際特許分類⁷: G03C 1/725, G11B 7/24, C08J 3/14 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/002273 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中西 八郎
(22) 国際出願日: 2004 年 2 月 26 日 (26.02.2004) (NAKANISHI, Hachiro) [JP/JP]; 〒980-0813 宮城県 仙
(25) 国際出願の言語: 日本語 台市 青葉区米ヶ袋 1-3-2-40 Miyagi (JP). 笠井
(26) 国際公開の言語: 日本語 均 (KASAI, Hitoshi) [JP/JP]; 〒982-0003 宮城県 仙台
(30) 優先権データ: 市 太白区郡山 6-5-10-505 Miyagi (JP). 石坂
特願2003-301774 2003 年 8 月 26 日 (26.08.2003) JP 孝之 (ISHIZAKA, Takayuki) [JP/JP]; 〒982-0021 宮城
特願2003-302322 2003 年 8 月 27 日 (27.08.2003) JP 県 仙台市 太白区緑ヶ丘 4-30-3 歩絵夢緑ヶ丘
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独 2-102号 Miyagi (JP).
立 行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND (74) 代理人: 宮本 晴視 (MIYAMOTO, Harumi); 〒105-0001
行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND 東京都港区虎ノ門一丁目 19 番 14 号 邦楽ビル 7 階
TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉 Tokyo (JP).
TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
川 川口市 本町 4 丁目 1 番 8 号 Saitama (JP). 可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
川 川口市 本町 4 丁目 1 番 8 号 Saitama (JP). BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

/ 続葉有 /

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FUNCTIONAL POLYIMIDE FINE PARTICLE, AND REWRITABLE MEMORY MATERIAL UTILIZING CHANGE IN FLUORESCENCE CHARACTERISTICS CAUSED BY LIGHT IRRADIATION OR HEAT TREATMENT

(54) 発明の名称: 機能性を有するポリイミド微粒子の製造方法および光照射または熱処理による蛍光特性の変化を利用する書き換え可能なメモリー材料



A...FLUORESCENCE INTENSITY
B...WAVELENGTH (nm)
C...ULTRAVIOLET LIGHT IRRADIATION TIME

(57) Abstract: A rewritable optical memory material obtained by combining a polymer carrying a carbonyl group in the main chain or a side chain with a function-imparting component such as a compound which produces rare earth ions is disclosed. The fluorescence intensity of the rewritable optical memory material can be enhanced by light irradiation, while the initial state can be recovered through a heat treatment. Fine particle materials imparted with functions such as fluorescence characteristics, magnetic characteristics, coloration or nonlinear characteristics are also disclosed, and particularly a fine particle material imparted with heat resistance through combination with polyimide is disclosed.

/ 続葉有 /



WO 2005/019933 A1



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

- CA, USの指定のための不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則4.17(v))

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: ポリマーの主鎖または側鎖にカルボニル基をもつポリマーと希土類元素イオンを生成する化合物などの機能性付与成分とを組み合わせた、光照射による蛍光強度の増強-熱処理による初期状態への回復が可能な書き換え可能な光メモリー材料、蛍光特性、磁性特性、着色または非線形特性などの機能性を付与された微粒子材料、特にポリイミドと組み合わせて耐熱性を付与した微粒子材料の提供。

1

明 細 書

機能性を有するポリイミド微粒子の製造方法 および 光照射または熱処理による蛍光特性の変化を利用する書き換え可能なメモリー材料

技術分野

本発明は、機能付与成分とポリマー成分を含有する溶液から、または前記溶液から再沈澱法により、前記ポリマー中に前記機能付与成分を含有させて前記成分の機能を発揮する膜または粒径5 nm以上10000 nm以下の粒子とした機能性材料および前記粒子を前記2成分を溶解させた溶液を前記2成分の貧溶媒に注入して再沈澱させて前記粒子を製造する方法である。より詳しくは、機能付与成分として希土類元素、特にランタノイドに属する元素のイオンをカルボニル基を有するポリマー中に含有させた光メモリー材料、及び前記希土類元素のイオンおよび前記ポリマーの溶液を用いて製造した光メモリー特性を有する希土類イオン含有ポリマー膜、あるいは前記溶液を貧溶媒に注入して、再沈澱により製造した粒径が5 nm～10000 nmの光メモリー特性を有する希土類イオン含有ポリマー微粒子又は前記ポリマー微粒子を含有する溶液から形成した前記希土類イオン含有ポリマー微粒子膜に関する。該ポリマー膜、微粒子または微粒子膜は、光照射エネルギー、換言すれば照射強度×照射時間の積の増加に伴い蛍光強度が増強し、熱処理温度の上昇に伴い蛍光強度が初期状態まで減少することから、前記蛍光の変化を利用した書き換え可能な光メモリー材料として利用できる。また、希

2

土類イオン又は遷移金属イオンを生成する化合物を含有するポリアミド酸の溶液またはポリアミド酸溶液に色素を溶解した溶液を貧溶媒に注入して前記希土類イオン、遷移金属イオンまたは色素を含有したポリアミド酸微粒子を再沈澱法により形成させ、前記希土類イオン、遷移金属イオンまたは色素を含有するポリアミド酸微粒子をイミド化することにより、希土類イオン、遷移金属イオンまたは色素を有するポリイミド微粒子、特に粒径 $5\text{ nm} \sim 10000\text{ nm}$ のポリイミド粒子を製造する方法に関する。

背景技術

近年の情報化社会の発達に伴い、情報の高密度・高速処理が可能な記録材料が求められており、記録に用いる光波長の短波長化が可能な記録媒体を開発することにより、前記短波長化によりビット幅を狭くして記録密度の向上を計ってきたが、さらなる高密度化の達成に際して、従来の1ビットにつき1ビットの記録ではなく、1ビットにつき数ビットの記録可能な多重記録材料が望まれている。また、環境に優しい技術の要求の観点から、前記記録特性に加えて書き換え可能な特性を持つ材料が望まれている。Shinya MAENOSONO, Ceco Danov DUSHKIN, Soichiro SAITA and Yukio YAMAGUCHI, 「Optical Memory Media Based on Excitation-Time Dependent Luminescence from a Thin Film of Semiconductor Nanocrystals」 Japanese Journal of Applied Physics 39, 4006-4012 (2000) (文献1) には tri-octylphosphine oxide に dimethylcadmium, selenium-tri-butylphosphine 溶液を添加し、得られた溶液を 300°C に維持し、アルゴン雰囲気下で攪拌下に作製した tri-octylphosphine oxide で表面をキャッピングされた CdSe 微粒子が波長 430 nm 、 15 mW

3

のレーザー光の照射時間の増加に伴い蛍光強度が増強して約500分で飽和して初期蛍光強度の7倍の強度を示すこと、増強した発光の強度は500時間以上ほぼ安定であることなどが記載されている。しかしながら蛍光の消去に関しては記載されていない。Masayuki Nogami, 「Room temperature persistent spectral hole burning of Eu^{3+} ions doped in sol-gel derived glasses」 *Journal of Luminescence* 98, 289-294 (2002) (文献2) はゾルゲル法で作製した Eu^{3+} イオンを含有したアルミノシリケートガラスに -196°C (77 K) で30分間300W、スポットサイズ1mmのローダミン6Gレーザーを幅照射することにより Eu^{3+} の励起スペクトルにホールが生成すること、また室温でX線を照射することで同様にホールが生成して温度を上昇させることでホールの深さが減少することが記載されており、ホールの深さを変化させることで数ビットの記録をすることを提案している。Nobuhiko Umezu, Tsunenori Asatsuma, Yoshihiro Takemoto, Masahiko Kaneko 「Multi-wavelength recording at room temperature by gated persistent spectral hole burning in $\text{SrFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}:\text{Sm}^{2+}$ 」 *Journal of Luminescence* 64, 195-199 (1995) (文献3) は Sm^{2+} イオンを含有した $\text{SrFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ の粉体に688nmから693nmの範囲の多波長の色素レーザーを照射して Sm^{2+} の励起スペクトルに多数のホールを生成させて波長多重記録することが記載されており、高密度記録を可能としている。しかしながら、いずれもホール深さは浅くブロードであり閾値があいまいとなる。

このことは、前記情報化社会において記録材料に要求される室温記録特性および高分解能特性において満足すべき記録材料とは言え

ない。また、記録材料の製造の容易性の観点からも充分とは言えない。また、微粒子、ここではおおよそ粒径 5 nm ~ 10000 nm の粒子を言う、という形態はそれらをつなぎ合わせるにより、一次元から三次元の様々な形態に容易に変化させ又は加工することができるため、材料として非常に扱いやすい形態であり、機能性を持った無機微粒子の製造技術は多く存在している。一方、ポリマーは穏和な条件で微粒子を作製することができ低コストで軽いという利点があるものの、多くのポリマーにおいては耐熱性、耐光性、耐薬品性に劣り、機械的強度が低いという欠点がある。これに対し、ポリイミドはこれら欠点を持たない優れたポリマーであり、ポリイミド自体の微粒子化の研究は行われている。しかしながら、ポリイミド微粒子に機能性を持たせる技術はないし、当然ながら、前記機能性を付与するものをポリイミド微粒子形成の溶液に配合するという発想は全くない。Jun Hu et al. Journal of Applied Polymer Science, 89, 1124-1131 (2003) (文献 4) には希土類イオンを含有するサブミクロンの PMMA 粒子を、希土類イオンと前記ポリマーを形成するモノマーを乳化剤を存在させないで、マイクロ波の照射下で重合して、製造する方法の発明が記載されている。また、浅尾克哉 他 2 名、高分子論文集 (Kobunshi Ronbunshue), Vol. 57, No. 5, pp271-276, May. 2000. 特に項目 2.3 ポリイミド微粒子の調製 (文献 5) にはテトラカルボン酸二無水物とジアミンとを非プロトン極性溶媒中で反応させてポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を製造し、前記ポリアミド酸溶液にトルエンを加えて環流して熱イミド化を進行させつつポリイミド微粒子を沈殿物として得るポリイミド微粒子の調製方法が記載されている。更に、平成 13 年 5 月 25 日の

高分子学会年次大会予稿集、Vol. 50, No. 3 (2001), pp484, III F08
演題「再沈法によるポリイミド微粒子の作成」(文献6)にはテトラカルボン酸二無水物とジアミンとを非プロトン極性溶媒中で反応させて得られたポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の溶液を用いて、先ず、再沈法によりポリアミド酸の微粒子を製造し、得られたポリアミド酸の微粒子を、熱的または化学的に架橋してポリイミド微粒子を製造する方法の発明が記載されている。また、特願2002-57683号(文献7)には前記文献6に記載の技術の改良方法が記載されている。特開2003-84322(平成15年3月19日公開)(文献8)には「金属微粒子、半導体微粒子、無機蛍光材料微粒子、無機発光材料微粒子から選択される50nm以下の無機微細粒子が分散する水性分散液中に π -共役結合を持つ有機材料を水に可溶な溶液として滴下し、核を形成する前記無機微細粒子と殻を形成する前記有機材料の微結晶を前記分散液中で共沈澱させることにより前記無機微粒子のサイズおよび前記有機材料の添加量を制御して前記無機微粒子の50nm以下の核の表面に前記有機材料の微結晶殻を形成させることにより無機微粒子-有機微結晶複合微結晶の製造方法。」の発明が記載され、無機蛍光材料微粒子または無機発光材料微粒子、具体的にはZnS(公報の[0007]を参照)などと有機材料、固相重合可能な有機材料、具体的にはジアセチレンなどを用いて、再沈法により無機蛍光材料微粒子または無機発光材料微粒子と有機材料からなる複合ナノ粒子を製造する方法が記載されている。前記複合微粒子化により、両物質の界面において相互作用が発現することについて言及している。

しかしながら、耐熱性に優れたポリイミド樹脂に、希土類イオン、

6

遷移金属イオン、色素を含有させた微粒子、特に粒径 5 nm ~ 10000 nm の微粒子とすることについて言及する文献は見当たらない。

本発明の第 1 の課題は、記録が室温で安定で、1 ビットに対して多ビットの多重記録が可能であり、かつ、記録の書き換え可能な、光照射による蛍光特性の変化を利用した光記録材料を提供することである。本発明者らはカルボニル基、例えば、イミド基、カルボキシ基あるいはそのエステル基を持つポリマーに含有させた希土類、特にランタノイドに属する元素のイオンが光照射量、すなわち照射光強度×照射時間に依存して希土類イオンの蛍光強度が増強し、特にポリイミド系では最大 400 倍にも増強すること、また、光照射停止後の発光強度特性が室温で数ヶ月間安定であることを見だし、多数照射量の閾値を設けることで高密度記録が可能である。また、ポリマーのフレキシブルな構造を利用して、熱処理により初期状態に戻すことで蛍光の強度の消去を実現した。更に、蛍光の消去後、光の再照射により再び蛍光強度の増強が光照射量に依存して増強することを見いだした。前記光記録は膜においてのみではなく 5 nm サイズの微粒子の形態でも可能であるため、高分解能の記録が可能であることを見出し前記本発明の第 1 の課題を解決することが出来た。

本発明の第 2 の課題は、耐熱性の優れたポリイミド樹脂を用いて、蛍光、非線形、発色特性などを有するポリイミドの微粒子、特に粒径が 5 nm ~ 10000 nm の微粒子を提供することである。前記課題を解決するために、先ず、前記機能性を付与する希土類イオン、遷移金属イオンなどを生成する化合物または染料をポリイミド樹脂

の微粒子の製造工程で含有させことにより、機能性付与材料が微粒子中に前記機能性を安定に付与した状態またはポリイミドとの複合化による新たな機能を発現させる状態で存在させることを考え、前記希土類イオンまたは遷移金属イオンなどを生成する化合物又は染料とポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミド酸との溶液を用いて、前記溶液から再沈法によりポリアミド酸と希土類イオンまたは遷移金属イオンからなる複合微粒子材料を製造し、次いで当該技術分野において公知の架橋手段、例えば加熱または化学的架橋手段によりポリアミド酸を架橋し希土類イオン、遷移金属イオンまたは染料とポリイミド樹脂の複合微粒子材料を得た。そして、希土類イオンを含有するポリイミド樹脂の蛍光特性などを調べたところ、複合微粒子は蛍光特性を示すことが分かり、ポリイミド樹脂と希土類イオンからなる複合微粒子材料の有用性を確認することができた。また、染料とポリイミド樹脂とからは前記染料の着色特性、非線形特性などを有する微粒子が得られること、また、ポリイミド樹脂と遷移金属イオンからなる複合微粒子においては、遷移金属の持つ特性が均一な微粒子であることの基づく特性、例えばナノサイズにおいてはその量子効果を発現する特性の微粒子を提供できることが分かった。上記のことにより、前記本発明の第2の課題を解決することができた。

発明の開示

前記第1の課題に関する第1の発明は、(1)ポリマーの主鎖または側鎖にカルボニル基をもつポリマー中に希土類元素イオンを含有させた照射光量に対応して蛍光強度が増強し、熱処理により初期

状態まで回復可能な光メモリー材料である。好ましくは、(2) 前記カルボニル基をもつポリマーがテトラカルボン酸またはその二無水物とジアミンとの反応で得られたポリイミドである前記(1)に記載の光メモリー材料または(3) 前記カルボニル基をもつポリマーが側鎖にカルボキシル基またはそのエステル基を有するポリマーである前記(2)に記載の光メモリー材料であり、更に好ましくは、(4) 側鎖にカルボキシル基またはそのエステル基を有するポリマーがエチレン系不飽和基の付加重合により得られたものである前記(3)に記載の光メモリー材料である。

より好ましくは、(5) 希土類元素が元素番号58～70までの元素から選択されるものである前記(1)、(2)、(3)または(4)に記載の光メモリー材料である。

本発明の前記第1の課題に関する第2の発明は、(6) 光メモリー材料がポリマーの主鎖または側鎖にカルボニル基をもつポリマーと希土類元素のイオンを生成する前記希土類元素の化合物を、少なくとも前記2成分を溶解する溶媒に溶解させ、該溶液から形成した前記ポリマー中に前記希土類元素イオンを含有させたポリマー膜、ポリマーの主鎖または側鎖にカルボニル基をもつポリマーと希土類元素のイオンを生成する前記希土類元素の化合物を、少なくとも前記2成分を溶解する溶媒に溶解させ、該溶液を少なくとも前記2成分の貧溶媒に注入することにより形成した粒径が5 nm～10000 nmの前記希土類元素イオン含有ポリマー微粒子または、ポリマーの主鎖または側鎖にカルボニル基をもつポリマーと希土類元素のイオンを生成する前記希土類元素の化合物を、少なくとも前記2成分を溶解する溶媒に溶解させ、該溶液を少なくとも前記2成分の貧

溶媒に注入することにより前記ポリマー中に前記希土類元素イオンを含有させた光メモリー特性を有する粒径が5 nm～10000 nmであるポリマー微粒子を生成させ、前記ポリマー微粒子を含有する溶液から形成した前記希土類元素イオン含有ポリマーの微粒子膜又はバルク成形体である。

前記第2の課題に関する第1の発明は、(2-1)希土類元素イオン又は遷移金属イオンを生成する化合物又は色素化合物を前記イオンを生成する溶媒に溶解させたポリアミド酸溶液を前記希土類元素イオン又は遷移金属イオン又は色素化合物とポリアミド酸の貧溶媒中に注入し希土類元素イオン又は遷移金属イオン又は色素を含有するポリアミド酸の微粒子を形成させ前記形成されたポリアミド酸微粒子にイミド化処理をして希土類元素イオン又は遷移金属イオン又は色素を含有する粒径5 nm～10000 nmのポリイミド微粒子を製造する方法である。好ましくは、(2-2)ポリアミド酸に対して0.1～10重量%の希土類元素イオン又は遷移金属イオンを生成する化合物又は色素化合物を溶解させたポリアミド酸溶液を用いた前記(2-1)に記載の希土類元素イオン、遷移金属イオンまたは色素を含有する粒径5 nm～10000 nmのポリイミド粒子を製造する方法であり、より好ましくは、(2-3)ポリアミド酸溶液を調製する溶媒としてアセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、クロロホルム、あるいは極性のアミド系溶媒を用いる前記(2-1)または(2-2)に記載の希土類元素イオン、遷移金属イオンまたは色素を含有する粒径5 nm～10000 nmのポリイミド粒子を製造する方法であり、一層好ましくは、(2-4)貧溶媒がデカリン、シクロヘキサン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、

10

水、アルコール系、 CS_2 またはこれらの2種以上の混合物である前記(2-1)、(2-2)または(2-3)に記載の希土類元素イオン、蛍光物質または有機色素を含有する粒径5 nm～10000 nmのポリイミドナノ粒子を製造する方法であり、より一層好ましくは、(2-5) 貧溶媒の温度を -20°C ～ 60°C に制御する前記(2-1)、(2-2)、(2-3)または(2-4)に記載の希土類元素イオン、遷移金属イオンまたは色素を含有する粒径5 nm～10000 nmのポリイミド粒子を製造する方法であり、更に一層好ましくは、(2-6) 希土類元素イオンが原子番号58～70までの元素のイオンから選択されるものである前記(2-1)、(2-2)、(2-3)、(2-4)または(2-5)に記載の希土類元素イオンを含有する粒径5 nm～10000 nmのポリイミド粒子を製造する方法である。

図面の簡単な説明

第1図は、実施例1で得られた Eu^{3+} 含有ポリイミド膜にUVランプを用いて6 Wの波長254 nm光を照射した時の照射時間と Eu^{3+} に帰属される蛍光強度の相関を示す。

第2図は、実施例1で得られた前記UV照射により蛍光強度が飽和した Eu^{3+} 含有ポリイミド膜の熱処理温度と蛍光強度の減少の相関を示す。200℃で前記蛍光が完全に消滅した。

第3図は、前記第2図の200℃での熱処理により蛍光を消去した後、さらにUV光を照射した時の照射時間と Eu^{3+} に帰属される蛍光強度の相関を示す。すなわち、書き換え可能な記憶材料として利用性を示す。

1 1

第4図は、実施例2で得られた Tb^{3+} 含有ポリイミド膜にUVランプを用いて6Wの波長254nm光を照射した時の照射時間と Eu^{3+} に帰属される蛍光強度の相関を示す。

第5図は、実施例4で得られた Eu^{3+} 含有ポリアミド酸膜にUVランプを用いて6Wの波長254nm光を照射した時の照射時間が約3時間で蛍光強度が飽和したことを示す。

第6図は、実施例5で得られた Eu^{3+} 含有ポリアクリル酸膜にUVランプを用いて6Wの波長254nm光を照射し、照射時間の増加に伴い Eu^{3+} に帰属される蛍光強度が増強し、約24時間で蛍光強度が飽和したことを示す。

第7図は、実施例7で得られた Eu^{3+} 含有ポリアクリル酸微粒子のSEM写真を示す。

第8図は、前記第2の課題に関する第1の発明の希土類元素イオン、蛍光物質、有機顔料など含有ポリイミド微粒子の再沈法による製造工程の工程図であり、A、B工程で、貧溶媒1中に、所定量の機能性付与成分を含有するポリアミド酸の溶液3を注入し、再沈法により所定量前記機能性付与物質を含有したポリアミド酸微粒子を得る。溶液3を注入する際、前記貧溶媒を攪拌子2で攪拌する。

第9図は、実施例8で得られた Eu^{3+} 含有ポリイミド微粒子のSEM写真を示す。

第10図は、実施例8で得られた Eu^{3+} 含有ポリイミド微粒子を波長280nmの励起光で照射した時の蛍光スペクトルである。

第11図は、実施例9で得られた Tb^{3+} (a)及び Ce^{3+} (b)含有ポリイミド微粒子を波長280nmの励起光で照射した時の蛍光スペクトルである。

1 2

第 1 2 図は、実施例 1 0 で得られた Eu^{3+} の配合量を 1 重量% (a)、5 重量% (b) および 1 0 重量% (c) / ポリアミド酸としたポリアミド酸- $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液を用いて調製した Eu^{3+} 含有ポリイミド微粒子の SEM 写真を示す。

第 1 3 図は、実施例 1 0 で得られた Eu^{3+} の配合量を 1 重量% (a)、5 重量% (b) および 1 0 重量% (c) / ポリアミド酸としたポリアミド酸- $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液を用いて調製した Eu^{3+} 含有ポリイミド微粒子を波長 2 8 0 n m の励起光で照射した時の蛍光スペクトルである。

第 1 4 図は、実施例 1 1 で得られたキナクリドン含有ポリイミド微粒子の SEM 写真を示す。

第 1 5 図は、実施例 1 3 で貧溶媒であるシクロヘキサンの温度を 1 0 °C (a)、2 5 °C (b) および 4 0 °C (c) として得られた Eu^{3+} 含有ポリイミド微粒子の SEM 写真を示す。

第 1 6 図は、実施例 1 5 で得られた、遷移金属含む化合物として (a) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (a) 又は FeCl_3 (b) 又は CuSO_4 (c) を含有させたポリイミド微粒子の SEM 写真を示す。

本発明をより詳細に説明する。

前記第 1 の課題に関する発明において、

A. 希土類イオンを構成する材料は、カルボニル基を持ったポリマー材料中に存在して、光照射により異なった配位状態を形成し、室温において安定にその状態を維持していることが大切である。前記配位状態を生成する希土類元素としては、ランタノイドに属する元素、好ましくは、原子番号 5 8 ~ 7 0 までの元素、より好ましく

13

は、E u、T b、G d および C e から選択される。特定の蛍光ピーク波長を持ち、蛍光強度の増強が異なる多重遷移に対応する記録が可能である。

B. ポリマー材料は、前記配位状態の希土類元素イオンを室温において安定に保持することが重要であり、希土類元素イオンと酸素との配位結合状態、希土類元素イオン—O が前記多重配位結合状態を維持するのに好ましいものと推測されるので、本発明において前記ポリマーの主鎖または側鎖にカルボニル基をもつポリマーを好ましいものとして用いた。

これを、配位結合状態と関連する電子論的な推測をすれば、ポリマーと希土類元素イオンとのエネルギー移動の実現のために、ポリマーのHOMO、LUMOのエネルギーギャップと希土類元素イオンの基底状態と励起状態のエネルギーギャップが前記条件に対応していることが重要である。

B-1. 好ましいポリマーとしては、先ず、ポリイミドを挙げることができる。

テトラカルボン酸またはその二無水物としては、3, 3' - 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸 (BTDA)、3, 3' - 4, 4' - テトラカルボキシビフェニル、2, 2 - (3, 4 - ジカルボキシフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、およびこれらの二無水物を例示できる。

B-2. 前記テトラカルボン酸またはその二無水物と反応してポリイミド前駆体のポリアミド酸を形成し、その後のイミド化などでポリイミドを形成するジアミンとしては、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ビス (4 - アミノフェノキシ) ビフェ

14

ニル、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ジアミノベンゼン、4, 4'-メチレンビス(メチルシクロヘキシルアミン)、4, 4'-メチレンビス(エチルシクロヘキシルアミン)などを挙げるることができる。

B-3. 他のポリマーとしては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)の様な、側鎖にカルボキシル基またはエステル基をもつ、エチレン系不飽和結合を有するモノマーの付加重合体を挙げるることができる。

C. 粒径は記録光の有効利用の観点から重要である。前記ポリマーおよび希土類元素化合物を溶解して前記希土類元素がイオンとして存在する溶液を調製し、該溶液を前記2成分の貧溶媒中に注入して微粒子を製造する再沈法を利用することにより粒径5 nmの前記希土類元素のイオンが均一に分散した粒子を得ることができる。

D. 記録材料の製造法

前記光メモリー材料の製造には、ポリマーの主鎖または側鎖にカルボニル基をもつポリマーに対して1~10重量%の希土類塩を配合し、前記ポリマーを0.1~15重量%の濃度で溶媒、好ましくは、前記希土類塩を溶液中でイオンとして存在させるために極性溶媒、に溶解したポリマー溶液を、ポリマー膜の形成手段としては公知の、スピンコーティング、ディップコーティング、キャストリングなどを適用して、希土類塩含有ポリマー膜とするか、或いは、前記ポリマー溶液を、脂肪族系溶剤(デカリン、ヘキサン)脂環式系溶剤(シクロヘキサン)、芳香族系溶剤(ベンゼン、トルエン)、CS₂及びこれらの2種以上の混合物から選択され、温度を-20℃~60℃

15

に制御した貧溶媒に注入することにより粒径が5 nm～10000 nmであるポリマー微粒子を生成させ、得られたポリマー微粒子分散用液を、前記ポリマー膜の形成手段と同様の手段を適用して、あるいは電着により希土類塩含有ポリマー微粒子膜を作製する。

前記極性溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、アルコール系（メタノール、エタノール、イソプロパノールなど）、N，N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン（NMP）などを挙げることができる。

ポリイミドをポリマー材料とする光メモリー材料の製造には、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸（アミック酸ともいう。）を用いて、膜または微粒子を製造後物理的または化学的イミド化するのが好ましい。

E. 前記製造方法により作成された希土類塩含有ポリマー膜あるいは希土類塩含有ポリマー微粒子膜には、前記B. に記載のカルボニル基を有するポリマーと希土類元素イオンと酸素との配位結合状態に対応する波長の光、例えば波長254 nmまたは304 nmの光を照射することにより前記照射光量に依存した希土類イオンの蛍光強度が増強された室温で安定な光記録をすることができる。また、前記希土類塩含有ポリマーのガラス転移点以下で熱処理を施すことによる、前記処理温度に対応する状態に蛍光強度を減少乃至消去することができる。

F. 好ましくは、前記光メモリー材料の製造に用いる希土類塩としては、Eu³⁺もしくはTb³⁺の塩化物塩、硝酸塩、シアン化合物などが好ましい。ポリマーがポリイミド、ポリアクリル酸、ポリメ

16

タクリル酸メチル（PMMA）であることを特徴とする前記膜に前記蛍光特性の増強を利用した多ビット記録可能な材料を製造する方法である。

前記第2の課題に関する発明において、

2-A. 本発明において、前記機能性付与成分を配合したポリアミド酸微粒子を形成する再沈法では、ポリアミド酸溶液中に前記機能性付与成分である希土類元素イオン又は遷移金属イオンを生成する化合物、又は色素を配合した（前記配合化合物類を代表した表現として、機能性付与成分という表現を使用する場合がある。）溶液を貧溶媒に注入する溶液として用いる点を除いて、既に確立されている再沈法により微粒子、特にポリイミドの微粒子を製造する方法を適用できる。再沈法の工程図1に示すとおりであり、A、B工程で、貧溶媒1中に、所定量、例えば0.1～10重量%（wt%）の機能性付与成分を含有するポリアミド酸の溶液3を注入し、再沈法により所定量の前記機能性付与成分を含有したポリアミド酸微粒子を得る。溶液3を注入する際の貧溶媒を攪拌する攪拌子2の攪拌条件は、スケールにより至適条件を確立する必要があるが、ビーカースケールにおいては、100～3000rpmで行うことが好ましい。また、作製した機能性付与成分を含有する複合微粒子の分散向上のため、注入する溶液にポリアクリル酸エステル系の中性高分子界面活性剤（アクリディック：大日本インキ製）を0.1重量%含有させることができる。次いでC工程で無水酢酸／ピリジン混合溶媒5を添加し、攪拌下、スケールにもよるがビーカースケールにおいては、100～3000rpm、で化学イミド化して、前記機能性付与物質を含有するポリイミド微粒子分散液6とする。イミド

17

化工程は熱イミド化としても良いし、前記化学イミド化、例えば無水酢酸－ピリジン混合溶媒を用いる化学イミド化を施した後、熱イミド化を行っても良い。

2－B．ポリアミド酸（ポリアミック酸ともいう。）の溶剤としては、再沈法に用いるポリアミド酸及び前記溶液に加える機能性付与物質などに対する貧溶媒であり、前記ポリアミド酸の溶媒と相溶性を有するものであれば汎用の有機溶媒を使用できる。これらのものとして、アセトン、クロロホルム、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、アルコール系（メタノール、エタノール、イソプロパノールなど）、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン（NMP）などを挙げることができるが、極性のアミド系溶媒である前記N,N-ジメチルアセトアミド、NMP、ジメチルホルムアミドが好ましい。

ポリアミド酸の溶液濃度は生成する粒子サイズに影響する大きなファクターである。特にポリアミド酸の分子量が大きいほど溶液濃度の粒子サイズに対する影響は大きい。ポリアミド酸の濃度は0.1～15.0重量％程度が良く、分子量が大きい場合には約0.5重量％が好ましい。また、4.0重量％と濃度が濃くなると、前記希土類イオン生成化合物を配合して得られる蛍光特性などを有する複合微粒子においては、凝集する傾向があった。

2－C．再沈法に使用される、前記ポリアミド酸の溶媒と相溶性を持ち前記ポリアミド酸の貧溶媒としては、ヘキサン（脂肪族系）、デカリン、シクロヘキサン（脂環式系）、ベンゼン、トルエン（芳香族系）、水、アルコール系、二硫化炭素、またはこれらの2種以

18

上の混合溶媒を利用できるが、脂環式系溶媒及びこれと二硫化炭素の混合溶媒が好ましい。

2-D. 貧溶媒の温度は、室温程度の条件で十分であるが、温度条件を制御することにより、生成する微粒子の粒径を制御でき、所望の粒径の蛍光特性などを有するポリアミド酸複合微粒子を製造することが可能である。ただ、30℃より低い温度の場合、蛍光特性などを有するポリアミド酸複合微粒子の粒径が大きくなる傾向にあり、最大で10000nmの蛍光特性などを有するポリアミド酸複合微粒子が生成した。

2-E. 本発明でポリイミド微粒子を形成するのに使用される、前記ポリイミドを形成するテトラカルボン酸またはその二無水物としては、3, 3'-4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸 (BTDA)、3, 3'-4, 4'-テトラカルボキシビフェニル、2, 2-(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、およびこれらの二無水物を例示できる。

また、前記テトラカルボン酸またはその二無水物と反応してポリイミド前駆体のイミド酸を形成し、その後のイミド化などでポリイミドを形成するジアミンとしては、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ジアミノベンゼン、4, 4'-メチレンビス(メチルシクロヘキシルアミン)、4, 4'-メチレンビス(エチルシクロヘキシルアミン)などを挙げることができる。

ポリイミドの分子量は、基本的には、前記機能性付与物質により

19

得られるポリイミド複合微粒子の用途との関連で適宜選択できるが、所望の粒径の微粒子を安定的に製造するためには、平均分子量（重量）が8000～220000の範囲にあることが好ましい。

F. 機能性付与化合物としては、希土類元素、好ましくはランタノイド系の元素、より好ましくは原子番号58～70までの元素の化合物、遷移金属の化合物、及びキナクリドン、チタニルフタロシアニンなどの有機染料（顔料）を挙げることができる。

実施例

以下本発明を実施例によって更に詳細に説明する。これは本発明の有用性を更に明確にすることを意図するものであって、本発明を限定するものではない。

実施例 1 ;

2, 2 - (3, 4 - ジカルボキシフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン二無水物と4, 4 - ジアミノジフェニルエーテルの重合により得られたポリアミド酸（平均分子量：122955）を、濃度0.7重量%になるようにアセトンに溶解させた。これに前記溶解させたポリアミド酸に対してEu³⁺の配合量が1重量%、5重量%、10重量%/ポリアミド酸となるようにEu(NO₃)₃を添加して、ポリアミド酸-Eu(NO₃)₃のアセトン溶液を調製した。次いで前記溶液0.01mlを20×10mmの石英板上にキャストイング、3000rpmでスピンコーティングまたはディップコーティングの後、乾燥することによりEu³⁺含有ポリアミド膜を作製した。これを350℃で2時間保持して熱イミド化を完了させEu³⁺含有ポリイミド膜を得た。前記作製した

20

Eu^{3+} 含有ポリイミド膜の光記録特性を調べるために、UVランプを用いて6Wの波長254nm光を照射すると、その照射時間の増加に伴い Eu^{3+} に帰属される蛍光強度が増強した。結果を図1に示す。飽和強度は5重量%の Eu^{3+} 含有ポリイミド微粒子が最も大きく、UVランプ照射前と比べて約400倍となった。蛍光強度が飽和した Eu^{3+} 含有ポリイミド微粒子膜に5分間の熱処理を施すと、熱処理温度の上昇に伴い蛍光強度は減少して、200℃で完全に消滅した。結果を図2に示す。蛍光の消去後さらにUV光を照射すると蛍光強度は増強した。結果を図3に示す。

このことから、前記 Eu^{3+} 含有ポリイミド微粒子膜が、書き込み―再生可能な光メモリー材料として有用であることが分かった。

実施例2；

2, 2-(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物と4, 4-ジアミノジフェニルエーテルの重合により得られたポリアミド酸(平均分子量: 122955)を、濃度0.7重量%になるようにNMPに溶解させた。これに前記溶解させたポリアミド酸に対する Tb^{3+} の配合量が5質量%/ポリアミド酸となるように $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ を添加して、ポリアミド酸- $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ のNMP溶液を調製した。次いで前記溶液0.01mlを20×10mmの石英板上にキャスト、3000rpmでスピンコーティングまたはディップコーティングの後、乾燥することにより Tb^{3+} 含有ポリアミド膜を作製した。これを350℃で2時間保持する熱イミド化を行った後、UVランプを用いて6Wの波長254nm光を照射すると、その照射時間の増加に伴い Tb^{3+} に帰属される蛍光強度が増強し、約15時間で飽和し

2 1

た。結果を図 4 に示す。蛍光強度が飽和した Tb^{3+} 含有ポリイミド微粒子膜に 5 分間の熱処理を施すと、熱処理温度の上昇に伴い蛍光強度は減少して、 $200^{\circ}C$ で完全に消滅した。蛍光の消去後さらに UV 光を照射すると蛍光強度は増強した。

このことから、前記 Tb^{3+} 含有ポリイミド微粒子膜が、書き込み－再生可能な光メモリー材料として有用であることが分かった。

実施例 3 ；

2, 2 - (3, 4 - ジカルボキシフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン二無水物と 4, 4 - ジアミノジフェニルエーテルの重合により得られたポリアミド酸（平均分子量：122955）を、濃度 0.7 重量% になるようにアセトンに溶解させた。これに前記溶解させたポリアミド酸に対する Eu^{3+} の配合量が 5 質量% / ポリアミド酸となるように $Eu(NO_3)_3$ を添加して、ポリアミド酸 - $Eu(NO_3)_3$ のアセトン溶液を調製した。次いで前記溶液 0.01 ml を 20×10 mm の石英板上にキャストイング、3000 rpm でスピンコーティングまたはディップコーティングの後、乾燥することにより Eu^{3+} 含有ポリアミド膜を作製した。これを $350^{\circ}C$ で 2 時間保持して熱イミド化を完了させ Eu^{3+} 含有ポリイミド膜を得た。前記作製した Eu^{3+} 含有ポリイミド膜の光記録特性を調べるために、UV ランプを用いて 6 W の波長 304 nm 光を照射すると、その照射時間の増加に伴い Eu^{3+} に帰属される蛍光強度が増強し、約 24 時間で蛍光強度が飽和した Eu^{3+} 含有ポリイミド膜に 5 分間の熱処理を施すと、熱処理温度の上昇に伴い蛍光強度は減少して、 $200^{\circ}C$ で完全に消滅した。蛍光の消去後さらに UV 光を照射すると蛍光強度は増強した。

2 2

このことから、前記 Eu^{3+} 含有ポリイミド膜が、書き込み－再生可能な光メモリー材料として有用であることが分かった。

実施例 4 ；

3, 3', 4, 4'－テトラカルボキシビフェニル二無水物と 1, 4－ジアミノベンゼンの重合により得られたポリアミド酸を、濃度 1 重量％になるように NMP に溶解させた。これに前記溶解させたポリアミド酸に対する Eu^{3+} 又は Tb^{3+} 又は Sm^{3+} 又は Er^{3+} の配合量が 5 質量％／ポリアミド酸となるように $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 又は $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 又は $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 又は $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ を添加して、ポリアミド酸－ $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 、ポリアミド酸－ $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 、ポリアミド酸－ $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 、及びポリアミド酸－ $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ の溶液を調製した。前記溶液 0.01 ml を $20 \times 10 \text{ mm}$ の石英板上にキャスト、3000 rpm でスピンコーティングまたはディップコーティングの後、乾燥することにより Eu^{3+} 含有ポリアミド酸膜を得た。前記作製した Eu^{3+} 含有ポリアミド膜の光記録特性を調べるために UV ランプを用いて 6 W の波長 254 nm 光を照射すると、その照射時間の増加に伴い Eu^{3+} に帰属される蛍光強度が増強し、約 3 時間で蛍光強度が飽和した。 Eu^{3+} 含有ポリアミド膜の結果を図 5 に示す。蛍光強度が飽和した Eu^{3+} 含有ポリアミド酸膜に 200°C で 5 分間の熱処理を施すと、完全に消滅した。蛍光の消去後さらに UV 光を照射すると蛍光強度は増強した。 Tb^{3+} 又は Sm^{3+} 又は Er^{3+} を含有ポリアミド膜においても Eu^{3+} の場合と同様の特性が発現した。

実施例 5 ；

ポリアクリル酸（分子量：450000）を、濃度 1 重量％とな

23

るようにNMPに溶解させた。これに前記溶解させたポリアクリル酸に対する Eu^{3+} の配合量が5重量%/ポリアクリル酸となるように $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ を加えポリアクリル酸- $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液を調製した。前記溶液0.01mlを $20 \times 10 \text{ mm}$ の石英板上にキャストイング、3000rpmでスピンコーティングまたはディップコーティングの後、乾燥することにより Eu^{3+} 含有ポリアクリル酸膜を作製した。前記作製した Eu^{3+} 含有ポリアクリル酸膜の光記録特性を調べるためにUVランプを用いて6Wの波長254nm光を照射すると、その照射時間の増加に伴い Eu^{3+} に帰属される蛍光強度が増強し、約24時間で蛍光強度が飽和した。結果を図6に示す。蛍光強度が飽和した Eu^{3+} 含有ポリイミド膜に5分間の熱処理を施すと、熱処理温度の上昇に伴い蛍光強度は減少して、140℃で完全に消滅した。蛍光の消去後さらにUV光を照射すると蛍光強度は増強した。

実施例6；

ポリメタクリル酸メチル(PMMA)(分子量:350000)を、濃度1重量%になるようにNMPに溶解させた。これに前記溶解させたポリメタクリル酸メチルに対して Eu^{3+} の配合量が5重量%/PMMAとなるように溶液を調製した。次いで前記溶液0.01mlを $20 \times 10 \text{ mm}$ の石英板上にキャストイング、3000rpmでスピンコーティングまたはディップコーティングの後、乾燥することにより Eu^{3+} 含有PMMA膜を作製した。前記作製した Eu^{3+} 含有PMMA膜の光記録特性を調べるためにUVランプを用いて6Wの波長254nm光を照射すると、その照射時間の増加に伴い Eu^{3+} に帰属される蛍光強度が増強し、約24時間で蛍光強

24

度が飽和した。蛍光強度が飽和した Eu^{3+} 含有 PMMA 膜に 5 分間の熱処理を施すと、熱処理温度の上昇に伴い蛍光強度は減少して、 160°C で完全に消滅した。蛍光の消去後さらに UV 光を照射すると蛍光強度は増強した。

実施例 7；

ポリアクリル酸（平均分子量：450000）を、濃度 1 重量%になるように NMP に溶解させた。これに前記溶解させたポリアクリル酸に対する Eu^{3+} の配合量が 5 重量% / ポリアクリル酸となるように $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ を加えポリアクリル酸 - $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液を調製した。前記溶液 0.1 ml を室温下、1500 rpm の攪拌条件下で、マイクロシリンジを用いて、10 ml のシクロヘキサン（アクリディック：0.1 重量% 含有）に注入することで Eu^{3+} 含有ポリアクリル酸微粒子を得た。走査電子顕微鏡（SEM）で観察した結果を図 7 に示す。前記 Eu^{3+} 含有ポリアクリル酸微粒子をキャスト法によりまたは電着（分散液の微粒子濃度：0.1 ~ 1 重量%、印加電圧：10 ~ 1000 V / cm^{-1} ）により膜をまた、乾燥した微粒子 0.2 g を直径 3 mm の成形器に入れプレスすることによりバルク成形体を作製した。次いで前記作製した膜の光記録特性を調べるために、前記 Eu^{3+} 含有ポリアクリル酸膜に UV ランプを用いて 6 W の波長 254 nm 光を照射すると、その照射時間の増加に伴い Eu^{3+} に帰属される蛍光強度が増強し、約 24 時間で蛍光強度が飽和した。蛍光強度が飽和した Eu^{3+} 含有ポリイミド膜に 5 分間の熱処理を施すと、熱処理温度の上昇に伴い蛍光強度は減少して、 140°C で完全に消滅した。蛍光の消去後さらに UV 光を照射すると蛍光強度は増強した。

25

実施例 8 ;

2, 2 - (3, 4 - ジカルボキシフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン二無水物と 4, 4 - ジアミノジフェニルエーテルの重合により得られたポリアミド酸 (平均分子量 : 122955) をアセトンに溶解させ 0.7 重量% のポリアミド酸 - アセトン溶液を調製した。前記ポリアミド酸 - アセトン溶液中のポリアミド酸に対して Eu^{3+} の配合量が 5 質量% / ポリアミド酸となるように $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ を添加して、ポリアミド酸 - $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ の溶液を調製した。次いで、前記ポリアミド酸 - $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ の溶液 0.1 ml を、マイクロシリンジを用いて、1500 rpm で攪拌した室温下の 10 ml のシクロヘキサン (前記アクリディック : 0.1 重量% 含有) に注入し、 Eu^{3+} 含有ポリアミド酸微粒子分散液を作製した。

前記 Eu^{3+} 含有ポリアミド酸微粒子分散液にピリジン / 無水酢酸のモル比が 1 / 1 の混合溶液 0.1 mL を攪拌下加えて、約 2 時間保持して化学イミド化を完了し、 Eu^{3+} 含有ポリイミド微粒子を得た。得られた Eu^{3+} 含有ポリイミド微粒子を走査電子顕微鏡 (SEM) で観察した。結果を図 9 に示す。得られた Eu^{3+} 含有ポリイミド微粒子に励起波長 280 nm の紫外線を照射すると、図 10 に示す蛍光スペクトルが得られた。

実施例 9 ;

2, 2 - (3, 4 - ジカルボキシフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン二無水物と 4, 4 - ジアミノジフェニルエーテルの重合により得られたポリアミド酸 (平均分子量 : 122955) をアセトンに溶解させ 0.7 重量% のポリアミド酸 -

26

アセトン溶液を調製した。前記ポリアミド酸－アセトン溶液中のポリアミド酸に対して Tb^{3+} (a)、又は Ce^{3+} (b) の配合量が 5 質量% / ポリアミド酸となるように $Tb(NO_3)_3$ 又は $Ce(NO_3)_3$ を添加してポリアミド酸－ Tb^{3+} (a)、又は Ce^{3+} (b) の溶液を調製した。前記ポリアミド酸－ Tb^{3+} (a)、又は Ce^{3+} (b) の溶液 0.1 ml を、マイクロシリンジを用いて、1500 rpm で攪拌した室温下の 10 ml のシクロヘキサン（前記アクリデイク：0.1 重量% 含有）に注入し Tb^{3+} 又は Ce^{3+} 含有ポリアミド酸微粒子分散液を作製した。

前記 Tb^{3+} 又は Ce^{3+} 含有ポリアミド酸微粒子分散液にピリジン／無水酢酸のモル比が 1 / 1 の混合溶液 0.1 mL を攪拌下加えて、約 2 時間保持して化学イミド化を完了し、 Tb^{3+} または Ce^{3+} 含有ポリイミド微粒子が得られた。得られた Tb^{3+} または Ce^{3+} 含有ポリイミド微粒子に励起波長 280 nm の紫外線を照射すると、図 11 に示す蛍光スペクトルが得られた。

実施例 10；

2, 2－(3, 4－ジカルボキシフェニル)－1, 1, 1, 3, 3, 3－ヘキサフルオロプロパン二無水物と 4, 4－ジアミノジフェニルエーテルの重合により得られたポリアミド酸（平均分子量：122955）を NMP に溶解させ 0.7 重量% のポリアミド酸－NMP 溶液を調製した。前記ポリアミド酸－NMP 溶液中のポリアミド酸に対して Eu^{3+} の配合量が 1 重量% (a)、5 質量% (b)、10 重量% (c) / ポリアミド酸となるように $Eu(NO_3)_3$ を添加してポリアミド酸－ $Eu(NO_3)_3$ 溶液を調製した。前記ポリアミド酸－ $Eu(NO_3)_3$ 溶液 0.1 ml を、マイクロシリンジを用いて、

27

1500 rpmで攪拌した室温下の10 mlのシクロヘキサン（前記アクリディック：0.1重量%含有）に注入し、前記各濃度のEu³⁺含有ポリアミド酸微粒子分散液を作製した。

前記Eu³⁺含有ポリアミド酸微粒子分散液にピリジン／無水酢酸のモル比が1／1の混合溶液0.1 mLを攪拌下加えて、約2時間保持して化学イミド化を完了し、更に270℃で3時間保持する熱イミド化を実施してEu³⁺含有ポリイミド微粒子を得た。得られたポリイミド微粒子の粒径はEu³⁺含有量に依存せずにはほぼ一定となった。各Eu³⁺含有ポリイミド微粒子を走査電子顕微鏡（SEM）で観察した。結果を図12に示す。励起波長280 nmによる蛍光スペクトルの測定の結果、5重量% Eu³⁺含有ポリイミド微粒子の蛍光強度が最も強かった。図13に励起波長280 nmにおける蛍光スペクトルを示す。

実施例11；

2, 2-（3, 4-ジカルボキシフェニル）-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物と4, 4-ジアミノジフェニルエーテルの重合により得られたポリアミド酸（平均分子量：122955）をNMPに溶解させ0.7重量%のポリアミド酸-NMP溶液を調製した。前記ポリアミド酸-NMP溶液中のポリアミド酸に対するキナクリドン又はチタニルフタロシアニンの配合量が10質量%/ポリアミド酸となるように溶液を調製した。前記ポリアミド酸-キナクリドン又はチタニルフタロシアニン溶液0.1 mlを、マイクロシリンジを用いて、1500 rpmで攪拌した室温下の10 mlのシクロヘキサン（前記アクリディック：0.1重量%含有）に注入し、キナクリドン又はペリレン又はチタニルフタロシア

28

ニン微粒子含有ポリアミド酸微粒子分散液を作製した。

前記キナクリドン又はペリレン又はチタニルフタロシアニン微粒子含有ポリアミド酸微粒子分散液にピリジン／無水酢酸のモル比が1／1の混合溶液0.1 mLを攪拌下加えて、約2時間保持する化学イミド化の後、270℃で3時間保持する熱イミド化を行った後、キナクリドン又はペリレン又はチタニルフタロシアニン含有ポリイミド微粒子が得られた。前記キナクリドン含有ポリイミド微粒子を走査電子顕微鏡（SEM）で観察した。結果を図14に示す。前記キナクリドン含有ポリイミド微粒子は赤色を呈し、吸収スペクトル測定を行ったところ500 nmから600 nmの範囲に吸収が観測された。

実施例12；

3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシビフェニル二無水物と1, 4-ジアミノベンゼンの重合により得られたポリアミド酸（平均分子量：90000）をNMPに溶解させ0.7重量%のポリアミド酸-NMP溶液を調製した。前記ポリアミド酸-NMP溶液中のポリアミド酸に対するEu³⁺の配合量が5質量%/ポリアミド酸となるようにEu(NO₃)₃を添加して溶液を調製した。前記ポリアミド酸-Eu(NO₃)₃溶液0.1 mLを、マイクロシリンジを用いて、1500 rpmで攪拌した室温下の10 mLのシクロヘキサン（前記アクリディック：0.1重量%含有）に注入し、Eu³⁺含有ポリアミド酸微粒子分散液を作製した。

前記Eu³⁺含有ポリアミド酸微粒子分散液にピリジン／無水酢酸のモル比が1／1の混合溶液0.1 mLを攪拌下加えて、約2時間保持する化学イミド化が完了し、Eu³⁺含有ポリイミド微粒子が得

29

られた。前記 Eu^{3+} 含有ポリイミド微粒子は 280 nm 励起により蛍光を示した。蛍光特性は実施例 10 の場合と差がなかった。

実施例 13；

2, 2- (3, 4-ジカルボキシフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物と 4, 4-ジアミノジフェニルエーテルの重合により得られたポリアミド酸 (平均分子量: 122955) を NMP に溶解させ 0.7 重量% のポリアミド酸-NMP 溶液を調製した。前記ポリアミド酸-NMP 溶液中のポリアミド酸に対する Eu^{3+} の配合量が 5 重量% /ポリアミド酸となるように EuCl_3 を添加してポリアミド酸- EuCl_3 溶液を調製した。前記ポリアミド酸- EuCl_3 溶液 0.1 ml を、マイクロシリンジを用いて、1500 rpm で攪拌した 10℃ (a)、25℃ (b)、40℃ (c) の 10 ml のシクロヘキサン (前記アクリディック: 0.1 重量% 含有) に注入し、 Eu^{3+} 含有ポリアミド酸微粒子分散液を作製した。 Eu^{3+} 含有ポリアミド酸微粒子の粒径は、高温下で作製した場合の方が微小化し 100 nm 程度であった。

前記 Eu^{3+} 含有ポリアミド酸微粒子分散液にピリジン/無水酢酸のモル比が 1 / 1 の混合溶液 0.1 ml を攪拌下加えて、約 2 時間保持して化学イミド化を完了し、前記粒径 100 nm を保った Eu^{3+} 含有ポリイミド微粒子を得た。前記各 Eu^{3+} 含有ポリイミド微粒子を走査電子顕微鏡 (SEM) で観察した。結果を図 15 に示す。前記各 Eu^{3+} 含有ポリイミド微粒子は 280 nm 励起により蛍光を示した。

実施例 14；

2, 2- (3, 4-ジカルボキシフェニル) -1, 1, 1, 3,

30

3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物と4, 4-ジアミノジフェニルエーテルの重合により得られたポリアミド酸（分子量：122955）をNMPに溶解させ0.7重量%のポリアミド酸-NMP溶液を調製した。前記ポリアミド酸-NMP溶液中のポリアミド酸に対して5重量%の Eu^{3+} となるように $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 添加してポリアミド酸- $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液を調製した。前記ポリアミド酸- $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液0.1mlを、マイクロシリンジを用いて、1000rpmで攪拌した室温下の様々な体積分率の CS_2 を加えたシクロヘキサン混合液（前記アクリディック：0.1重量%含有）（10ml）に注入し、 Eu^{3+} 含有ポリアミド酸微粒子分散液を作製した。形成される Eu^{3+} 含有ポリアミド酸微粒子の粒径は、前記 CS_2 の配合量の増大に伴って小さくなった。

前記 Eu^{3+} 含有ポリアミド酸微粒子分散液にピリジン／無水酢酸のモル比が1／1の混合溶液0.1mLを、攪拌下加えて、約2時間保持する化学イミド化を施した後、270℃で3時間保持する熱イミド化を行うことにより、前記 Eu^{3+} 含有ポリアミド酸微粒子の粒径を保持した、 Eu^{3+} 含有ポリイミド微粒子が得られた。前記 Eu^{3+} 含有ポリイミド微粒子は280nm励起により蛍光を示した。

得られた Eu^{3+} 含有ポリアミド酸微粒子の粒径の変化による蛍光特性の変化は認められなかった。

実施例15；

2, 2-(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物と4, 4-ジアミノジフェニルエーテルの重合により得られたポリアミド酸（分子量：122955）をNMPに溶解させ0.7重量%のポリアミド酸-NMP

31

P 溶液を調製した。前記ポリアミド酸-NMP 溶液中のポリアミド酸に対して5重量%の Fe^{3+} 、 Cu^{2+} となるように $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (a) 又は FeCl_3 (b) 又は CuSO_4 (c) を添加した溶液を調製した。前記調製した溶液0.1 mlを、マイクロシリンジを用いて、1500 rpmで攪拌した室温下の10 mlのシクロヘキサン（前記アクリディック：0.1重量%含有）に注入し、 Fe^{3+} 又は Cu^{2+} 含有ポリアミド酸微粒子分散液を作製した。

前記 Fe^{3+} 又は Cu^{2+} 含有ポリアミド酸微粒子分散液にピリジン／無水酢酸のモル比が1／1の混合溶液0.1 mLを、攪拌下加えて、約2時間保持する化学イミド化を施した後、270℃で3時間保持する熱イミド化を行うことにより、 Fe^{3+} は Cu^{2+} 含有ポリイミド微粒子が得られた。前記 Fe^{3+} は Cu^{2+} 含有ポリイミド微粒子を走査電子顕微鏡（SEM）で観察した。結果を図16に示す。 Fe^{3+} を含有するポリイミド微粒子は茶色に着色、 Cu^{2+} を含有するポリイミド微粒子は水色に着色された。また、全て常磁性を示した。

産業上の利用可能性

前記第1の課題に関する発明のように前記希土類元素イオン含有ポリマー材料は照射光量に対応して蛍光強度が増強し、その蛍光強度が室温条件において安定に維持されることから、光記録材料として利用可能である。更に、照射光量の閾値を区切った多重の記録も可能であるから記録密度の高い光記録材料とすることができる。また、前記光記録は、加熱などの手段により初期状態に回復可能であることから、書き換え可能な記録材料として利用可能である。また、

3 2

前記第2の課題に関する発明の製造方法によれば、希土類元素イオンを生成する化合物を用いた場合には、蛍光特性を示す粒径5 nm～10000 nmのポリイミド微粒子が、遷移金属イオンを生成する化合物を用いた場合には、磁性特性などを示す粒径5 nm～10000 nmのポリイミド微粒子が、また、有機色素を配合物質とした場合には、着色された、又は非線形特性を示す粒径5 nm～10000 nmのポリイミド微粒子が容易に得られる。これらの微粒子はポリイミドとの複合材料であるので、耐熱性を持つ有用な微粒子材料を提供できる。

3 3

請 求 の 範 囲

1. ポリマーの主鎖または側鎖にカルボニル基をもつポリマー中に希土類元素イオンを含有させた照射光量に対応して蛍光強度が増強し、熱処理により前記処理温度に対応する状態に回復する光メモリー材料。
2. 前記カルボニル基をもつポリマーがテトラカルボン酸またはその二無水物とジアミンとの反応で得られたポリイミドである請求の範囲 1 に記載の光メモリー材料。
3. 前記カルボニル基をもつポリマーが側鎖にカルボキシル基またはそのエステル基を有するポリマーである請求の範囲 1 に記載の光メモリー材料。
4. 側鎖にカルボキシル基またはそのエステル基を有するポリマーがエチレン系不飽和基の付加重合により得られたものである請求の範囲 3 に記載の光メモリー材料。
5. 希土類元素が原子番号 58 ～ 70 までの元素から選択されるものである請求の範囲 1、2、3 または 4 に記載の光メモリー材料。
6. 光メモリー材料がポリマーの主鎖または側鎖にカルボニル基をもつポリマーと希土類元素のイオンを生成する希土類元素の化合物を、少なくとも前記 2 成分を溶解する溶媒に溶解させ、該溶液から形成した前記ポリマー中に前記希土類イオンを含有させたポリマー膜、該溶液を少なくとも前記 2 成分の貧溶媒に注入することにより形成した粒径が 5 nm ～ 10000 nm の前記希土類イオン含有ポリマー微粒子、前記微粒子から形成した微粒子膜又は前記微粒子からのバルク成形体である光メモリー材料。
7. 希土類イオン元素又は遷移金属イオンを生成する化合物又は色

34

素化合物を前記イオンを生成する溶媒に溶解させたポリアミド酸溶液を前記希土類元素イオン又は遷移金属イオン又は色素化合物とポリアミド酸の貧溶媒中に注入し希土類元素イオン又は遷移金属イオン又は色素を含有するポリアミド酸の微粒子を形成させ前記形成されたポリアミド酸微粒子にイミド化処理をして希土類元素イオン又は遷移金属イオン又は色素を含有する粒径5 nm～10000 nmのポリイミド微粒子を製造する方法。

8. ポリアミド酸に対して0.1～10重量%の希土類元素イオン又は遷移金属イオンを生成する化合物又は色素化合物を溶解させたポリアミド酸溶液を用いた請求の範囲7に記載の希土類元素イオン、遷移金属イオンまたは色素を含有する粒径5 nm～10000 nmのポリイミド粒子を製造する方法。

9. ポリアミド酸溶液を調製する溶媒としてアセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、クロロホルム、あるいは極性のアミド系溶媒を用いる請求の範囲7または8に記載の希土類元素イオン、遷移金属イオンまたは色素を含有する粒径5 nm～10000 nmのポリイミド粒子を製造する方法。

10. 貧溶媒がデカリン、シクロヘキサン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、水、アルコール系、CS₂またはこれらの2種以上の混合物である請求の範囲7、8または9に記載の希土類イオン、蛍光物質または有機色素を含有する粒径5 nm～10000 nmのポリイミドナノ粒子を製造する方法。

11. 貧溶媒の温度を-20℃～60℃に制御する請求の範囲7、8、9または10に記載の希土類イオン、遷移金属イオンまたは色素を含有する粒径5 nm～10000 nmのポリイミド粒子を製造

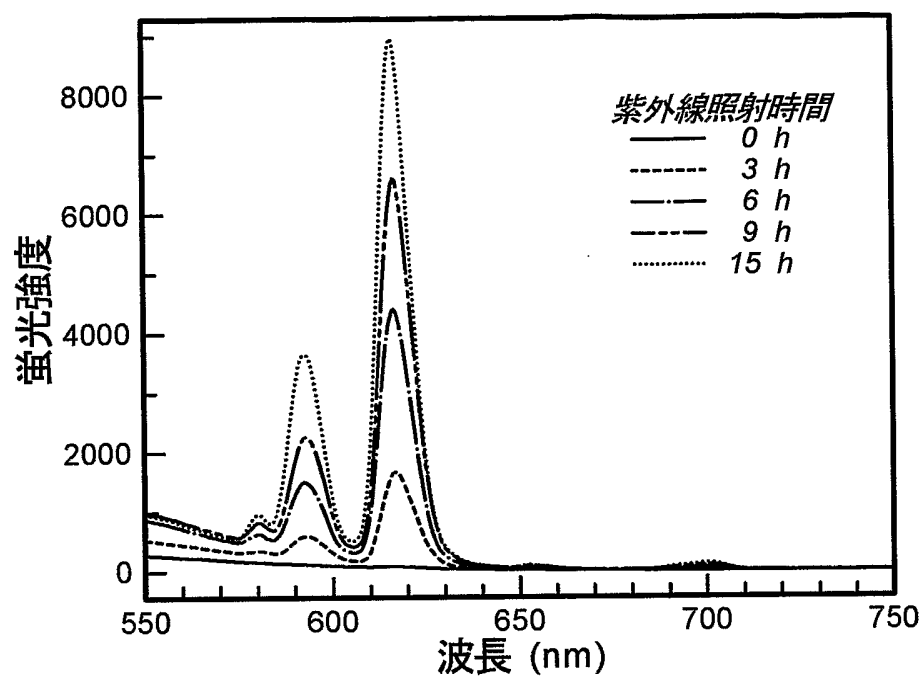
35

する方法。

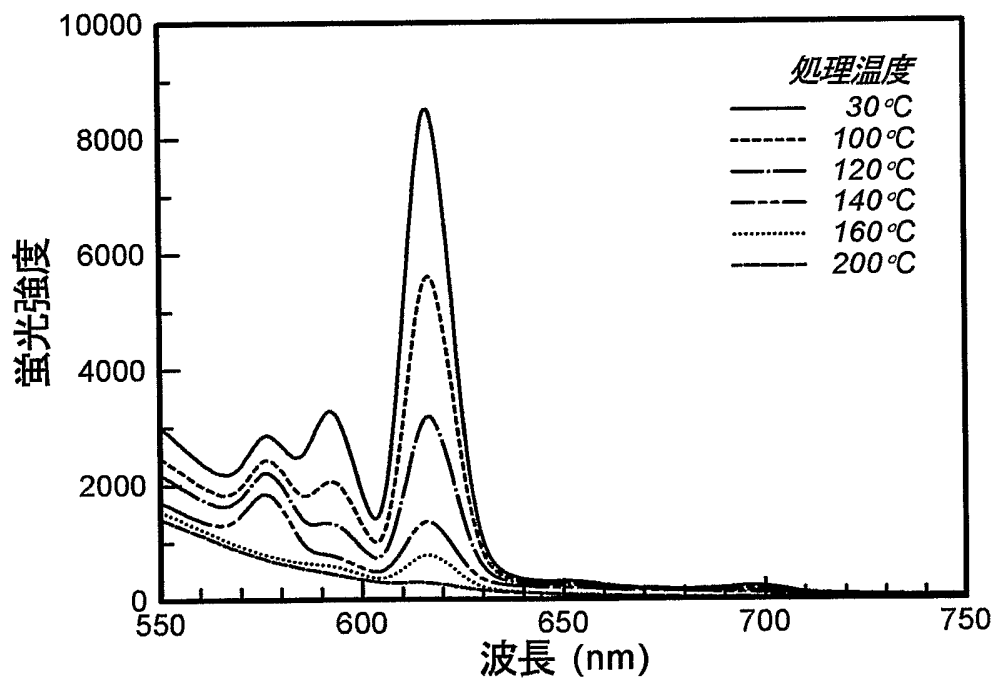
12. 希土類元素イオンが原子番号58～70までの元素のイオンから選択されるものである請求の範囲7、8、9、10または11に記載の希土類元素イオンを含有する粒径5 nm～10000 nmのポリイミド粒子を製造する方法。

1 / 11

第1図

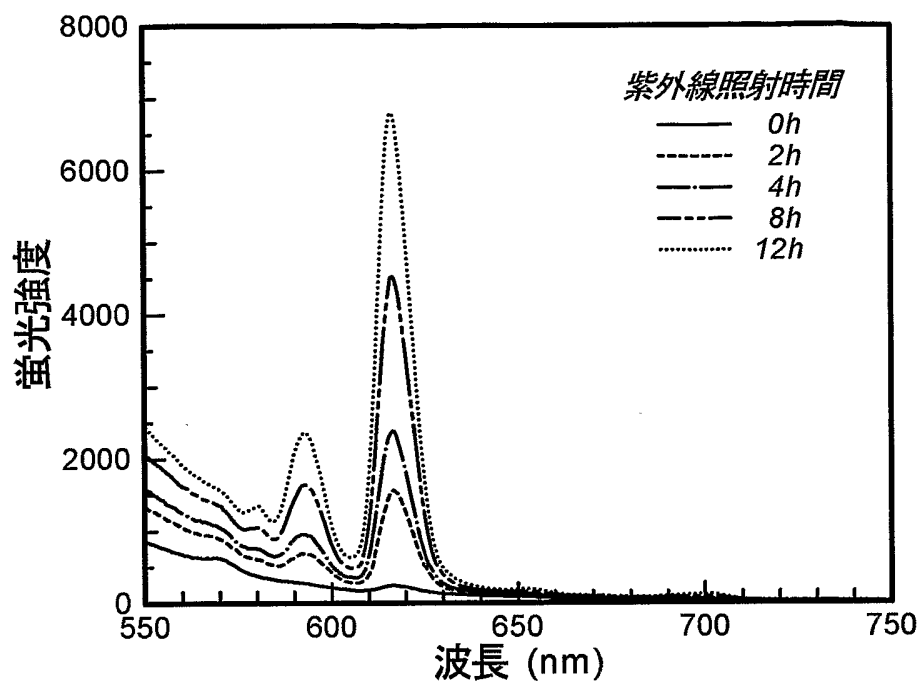


第2図

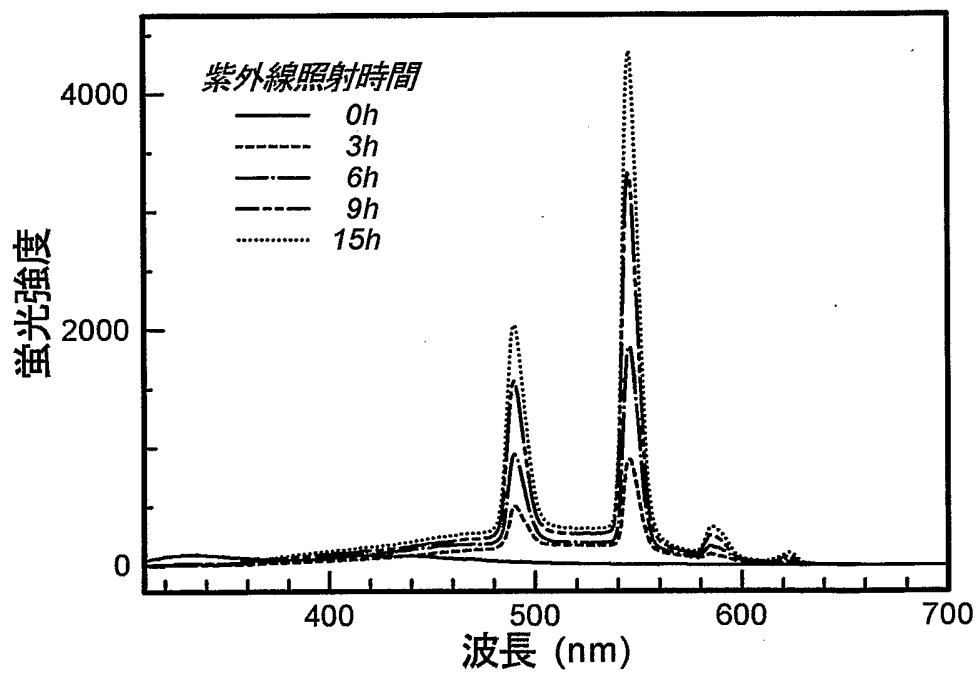


2 / 11

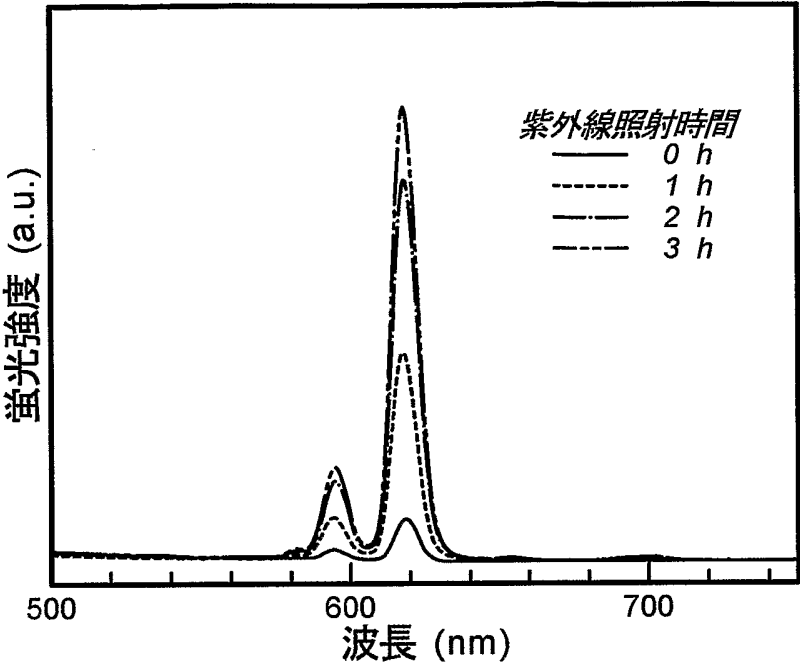
第3図



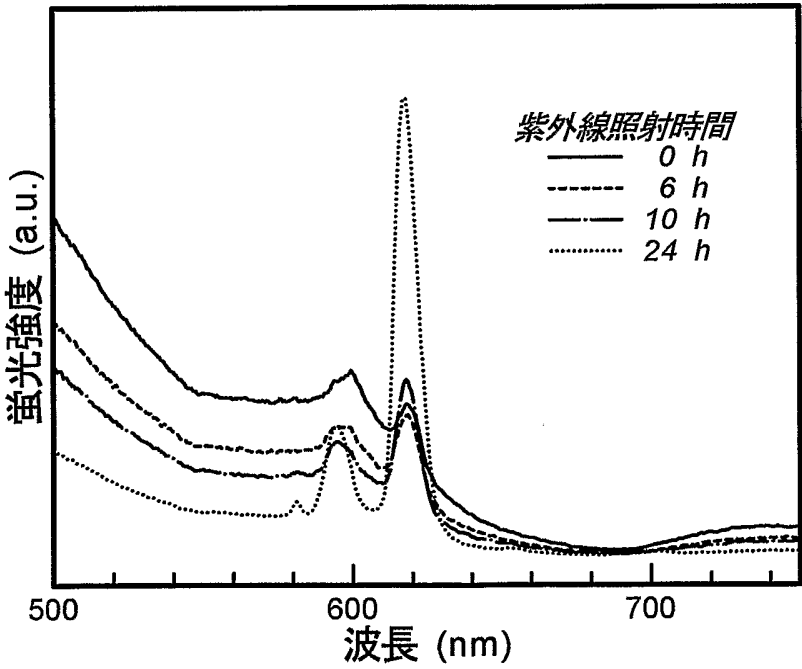
第4図



第5図

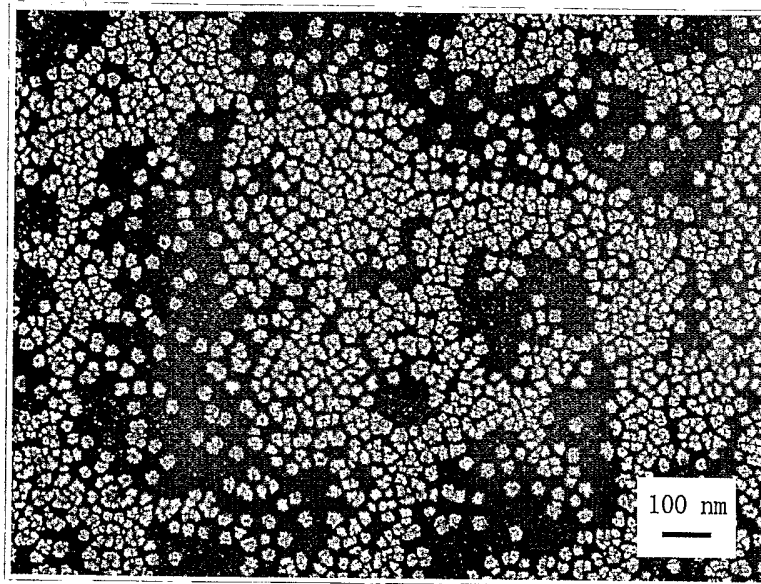


第6図



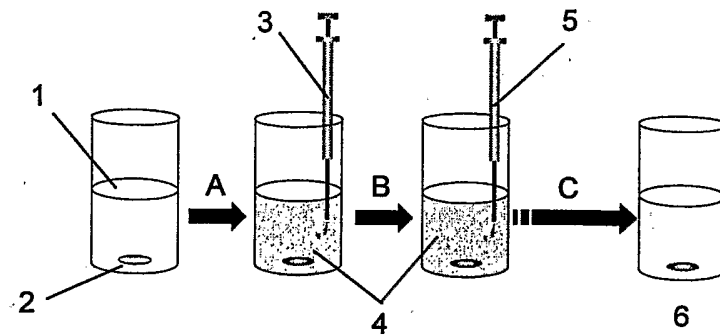
4 / 1 1

第7図

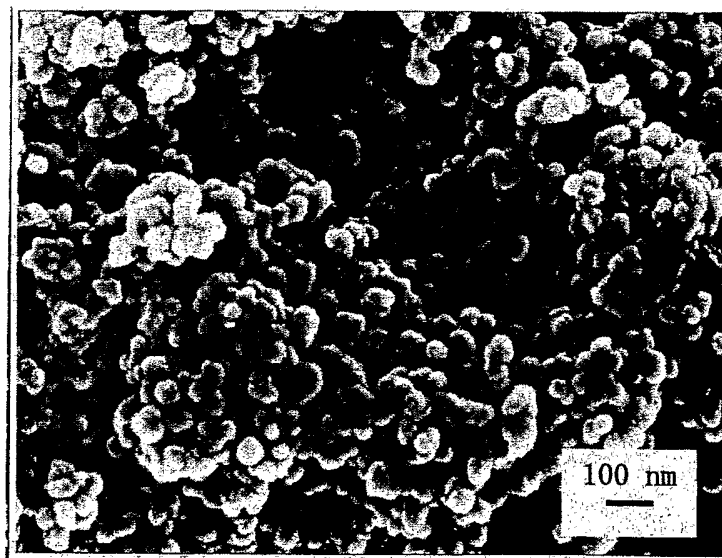


5 / 11

第8図

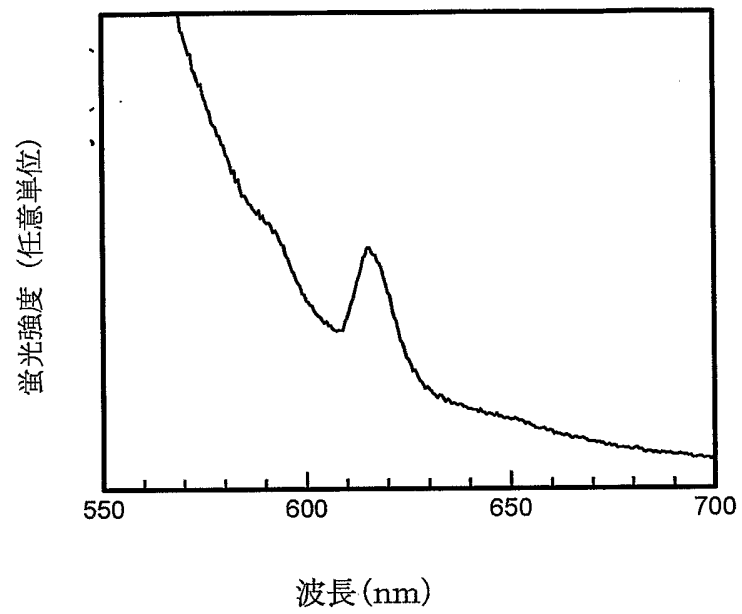


第9図



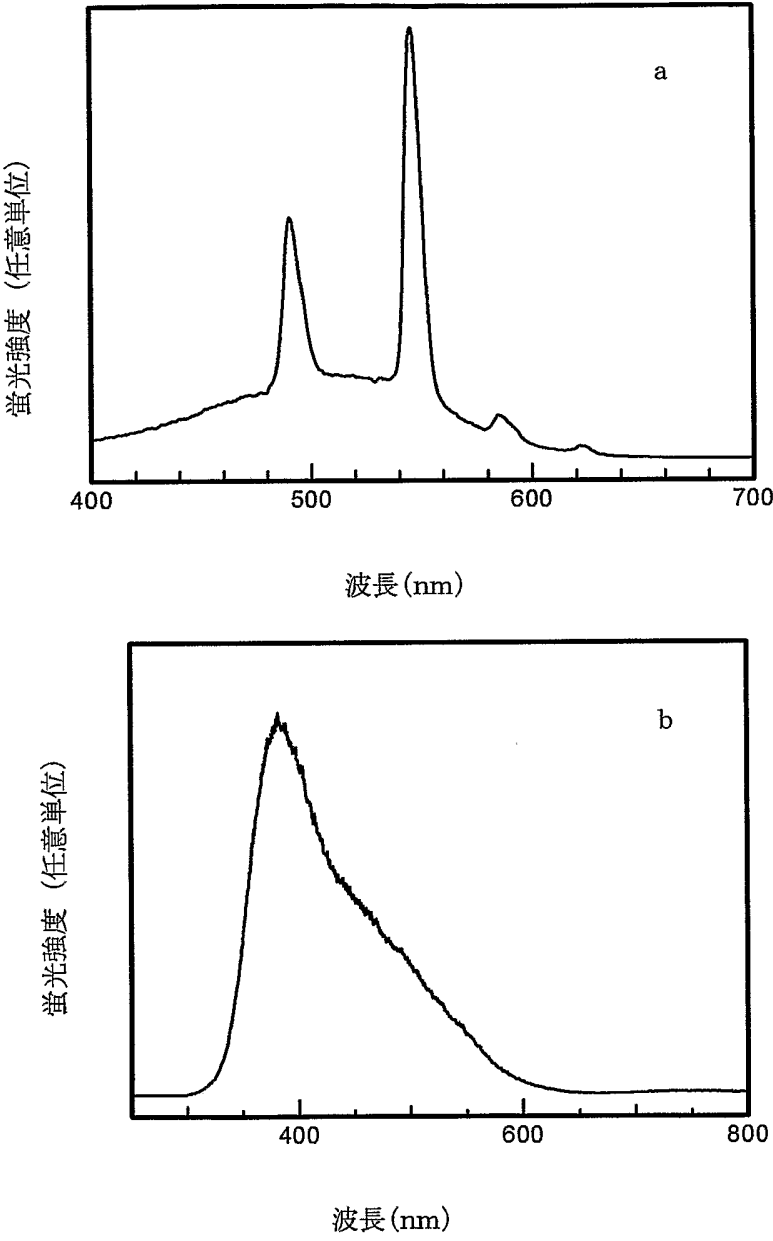
6 / 11

第10図



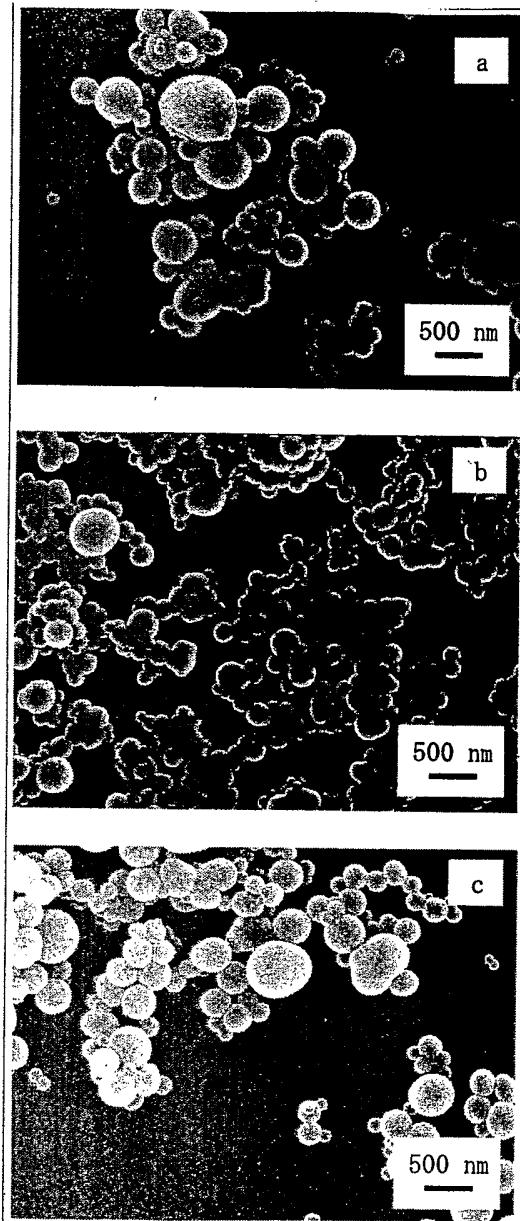
7 / 11

第 11 図



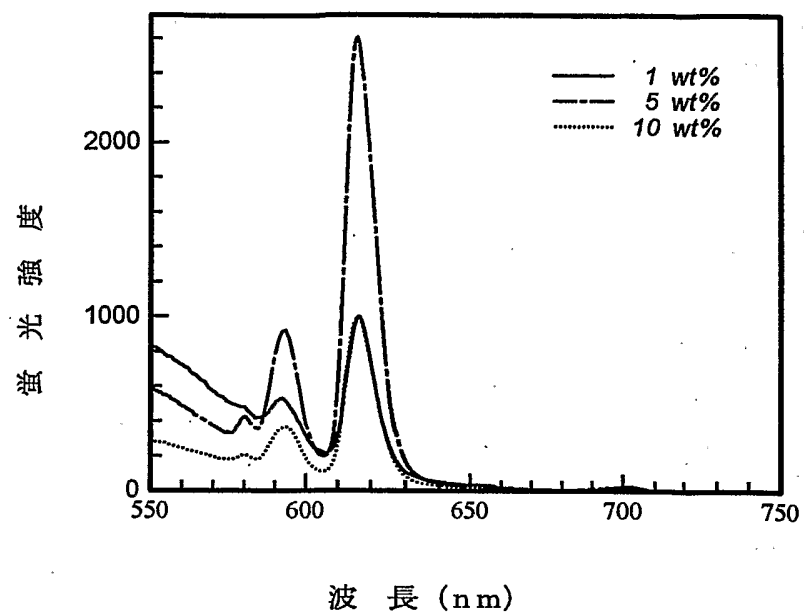
8 / 11

第12図

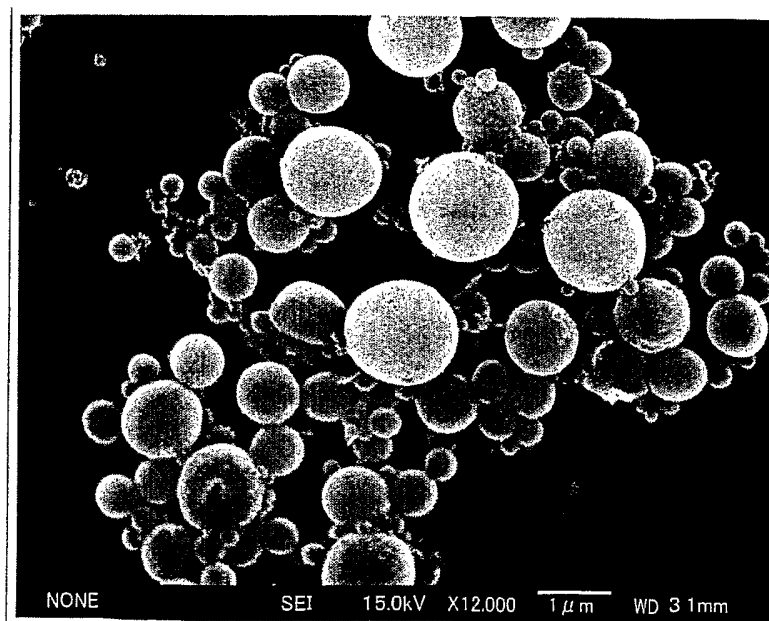


9 / 11

第 1 3 図

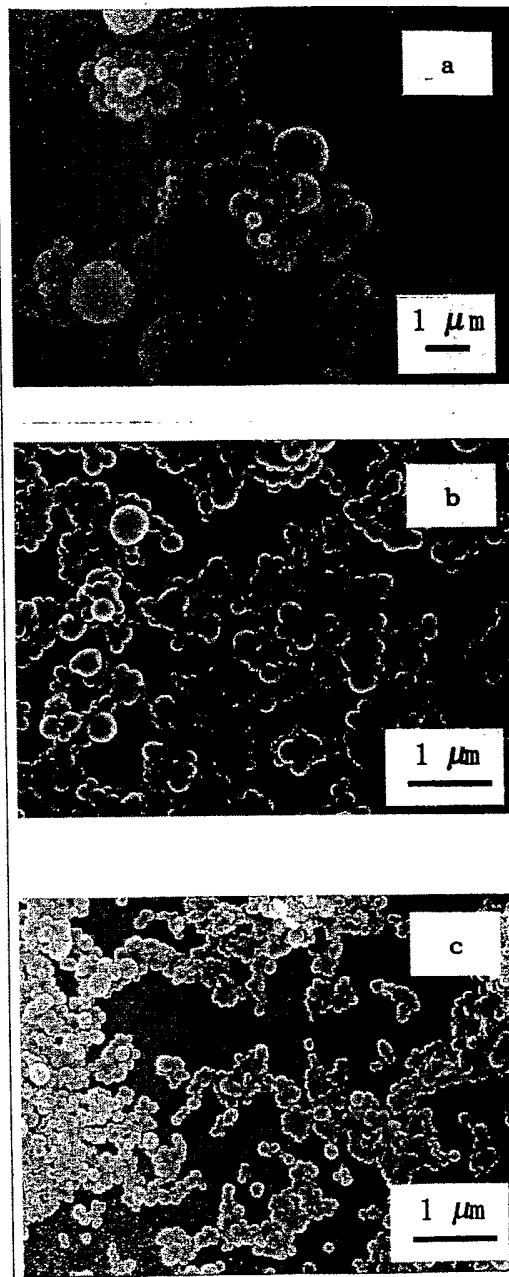


第 1 4 図



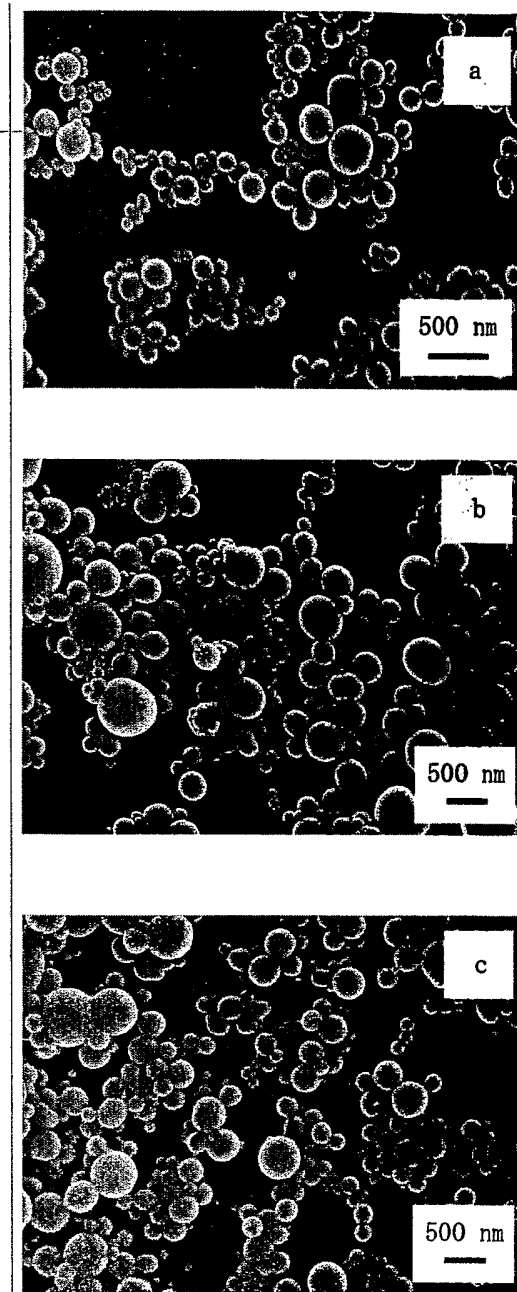
10/11

第15図



1 1 / 1 1

第 1 6 図



第 VIII 欄 (v) 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て

申立ては実施細則第 215 号に規定する標準文言を使用して作成しなければならない。第 VIII 欄と同欄(i)～(v)の備考の結論部分、及び本頁に特有の事項について第 VIII 欄(v)の備考を参照。この欄を使用しないときは、この用紙を願書に含めないこと。

不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て（規則 4.17(v)及び 51 の 2 1(a)(v)）

本国際出願に関し

中西 八郎、笠井 均及び石坂 孝之は、本出願の請求項に記載された対象が以下のように開示されたことを申し立てる。

(i) (b) 刊行物

(ii) 平成 15 年（2003 年）3 月 3 日

(iii) 日本化学会第 83 春季年会—講演予稿集 I

社団法人 日本化学会 発行

第 56 ページ

2B3-42

「希土類イオン（Eu³⁺、Tb³⁺）ドーブポリイミド微粒子の光誘起増強発光」

(iv) 平成 15 年 3 月 18 日（火）～3 月 21 日（金）

早稲田大学 西早稲田キャンパス

(v) US 米国 United States of America

CA カナダ Canada



この申立ての続葉として「第 VIII 欄(v)の続き」がある

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002273

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ G03C1/725, G11B7/24, C08J3/14

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.⁷ G03C1/725, G11B7/24, C08J3/14

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 1996-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

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

JSTPlus

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 57-144546 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 07 September, 1982 (07.09.82), Full text (Family: none)	1, 3-5
X	JP 11-344580 A (Seiko Instruments Inc.), 14 December, 1999 (14.12.99), Claims 1 to 4 & US 6569919 B	1, 3-6
X	TURUKHIN A.V., CARPENTER A.V., GOROKHOVSKY A.A., ALFANO R.R., CHU T-Y, OKAMOTO Y., Optical spectroscopy of Tm ³⁺ in organic matrices for hole-burning storage applications., Proc.SPIE Int.Soc.Opt.Eng., 1998, Vol.3468, pages 165 to 173	1, 3-6

☒ 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
18 May, 2004 (18.05.04)Date of mailing of the international search report
08 June, 2004 (08.06.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002273

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2003-262936 A (President of Osaka University), 19 September, 2003 (19.09.03), Claims 1 to 6 (Family: none)	1, 3-6
A	JP 2000-105949 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 11 April, 2000 (11.04.00), Claims 1 to 15 (Family: none)	1-6
A	JP 2003-84322 A (Japan Science and Technology Corp.), 19 March, 2003 (19.03.03), Claim 1 & WO 03/25664 A1	1-12
A	JP 04-272934 A (Toray Industries, Inc.), 29 September, 1992 (29.09.92), Claim 1 (Family: none)	6-12
A	JP 6-333236 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 02 December, 1994 (02.12.94), Claims 1 to 6 (Family: none)	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002273

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions of claims 1-6 relate to an optical memory material, while the inventions of claims 7-12 relate to a method for producing polyimide particles which contain rare earth ions, transition metal ions or a coloring matter and have a particle diameter of 5-10,000 nm. Consequently, the inventions of claims 1-6 and the inventions of claims 7-12 fall under different categories.

Even by referring to the description, the methods of claims 7-12 cannot be considered as such methods that are particularly applied for producing the materials of claims 1-6.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ G03C1/725、G11B7/24、C08J3/14			
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)) Int. Cl ⁷ G03C1/725、G11B7/24、C08J3/14			
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 1971-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004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			
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 請求の範囲の番号	
X	JP 57-144546 A (日本電信電話公社) 1982. 9. 7、全文 (ファミリー無し)	1、3-5	
X	JP 11-344580 A (セイコーインスツルメンツ株式会 社) 1999. 12. 14、請求項1-4 & US 65699 19 B	1、3-6	
☒ 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 18. 05. 2004		国際調査報告の発送日 08. 6. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 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) 大瀧 真理	2H 9812
		電話番号 03-3581-1101 内線 3231	

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 請求の範囲の番号
X	TURUKHIN A V, CARPENTER A V, GOROKHOVSKY A A, ALFANO R R, CH U T-Y, OKAMOTO Y, Optical spectroscopy of Tm^{3+} in organic mat rices for hole-burning storage applications. Proc SPIE Int Soc Opt Eng. 1998, VOL. 3468 PAGE. 165-173	1、3-6
PX	J P 2003-262936 A (大阪大学長) 2003. 9. 19、請求項1-6 (ファミリー無し)	1、3-6
A	J P 2000-105949 A (三菱化学株式会社) 200. 4. 11、請求項1-15 (ファミリー無し)	1-6
A	J P 2003-84322 A (科学技術振興事業団) 200 3. 3. 19、請求項1 & WO 03/25664 A1	1-12
A	J P 04-272934 A (東レ株式会社) 1992. 09. 29、請求項1 (ファミリー無し)	6-12
A	J P 6-333236 A (日本電信電話株式会社) 1994. 12. 2、請求項1-6 (ファミリー無し)	1-6

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1乃至6に係る発明は、光メモリー材料の発明であり、請求の範囲7乃至12に係る発明は、希土類イオン、遷移金属イオンまたは色素を含有する粒径5 nm～10000 nmのポリイミド粒子を製造する方法の発明であるから、請求項の範囲1乃至6に係る発明と、請求項の範囲7乃至12に係る発明とは、発明のカテゴリーが異なる。

そして、本願の明細書の記載を参照しても、請求項の範囲7乃至12に記載の方法が、請求項の範囲1乃至6の材料を製造するために特に適用した方法であると認められない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。