

(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  
2014年3月6日(06.03.2014)

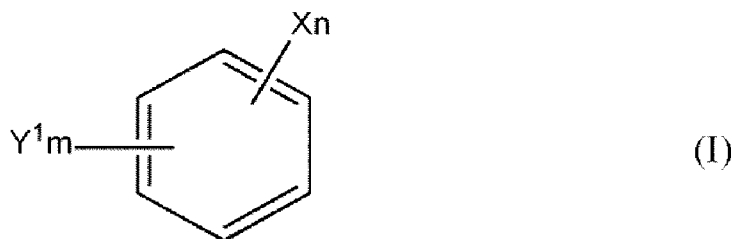


(10) 国際公開番号  
WO 2014/034563 A1

- (51) 国際特許分類:  
C09K 11/06 (2006.01) G01N 33/58 (2006.01)
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/072567
  - (22) 国際出願日: 2013年8月23日(23.08.2013)
  - (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 2012-187632 2012年8月28日(28.08.2012) JP
  - (71) 出願人: 三星ディスプレイ株式会社(SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) [KR/KR]; 京畿道龍仁市器興区三星二路95 Gyeonggi-Do (KR). 国立大学法人東京工業大学(TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山2-1-2-1 Tokyo (JP).
  - (72) 発明者: 湯浅 英哉(YUASA, Hideya); 〒1528550 東京都目黒区大岡山2-1-2-1 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 大谷 弘之(OHTANI, Hiroyuki); 〒1528550 東京都目黒区大岡山2-1-2-1 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 下山 敦史(SHIMOYAMA, Atsushi); 〒1528550 東京都目黒区大岡山2-1-2-1 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 久野 信一(KUNO, Shinichi); 〒1528550 東京都目黒区大岡山2-1-2-1 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP).
  - (74) 代理人: アイ・ピー・ディー国際特許業務法人(IPD INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1600004 東京都新宿区四谷3-1-3 第一富澤ビル 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, BN, 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITION COMPRISING LIGHT-EMITTING COMPOUND EXHIBITING AFTERGLOW

(54) 発明の名称: 残光を示す発光性化合物を含む組成物



(57) Abstract: Provided is a light-emitting composition comprising a light-emitting compound that exhibits afterglow and that is represented by formula (I). (In the formula, Xn represents 1-4 carboxyl groups, dihydroxyboryl groups, or the like, and Y<sup>1</sup>m represents 0-2 halogen atoms, methoxy groups, or phenyl groups.)

(57) 要約: 残光を示す発光性化合物であって、下記の一般式 (I) [式中、Xn は 1~4 個のカルボキシル基、ジヒドロキシボリル基などを表し、Y<sup>1</sup>m は 0~2 個のハロゲン原子、メトキシ基、又はフェニル基を表す。] で表される化合物を含む発光性組成物を提供する。

WO 2014/034563 A1

## 明 細 書

**発明の名称**：残光を示す発光性化合物を含む組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、残光を示す発光性化合物を含む組成物に関する。この組成物は、生体物質の標識、発光印刷物の作製、有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）、酸素センサー、及び太陽電池などに有用である。

### 背景技術

[0002] 燐光を発する化合物は、有機EL素子、酸素センサーなどに利用されるが、これまで知られている燐光物質の大部分は、有機錯体や無機化合物であり、室温で燐光を発する有機化合物はほとんど知られていなかった。室温で燐光を発する有機化合物に関しては、テトラフェニルメタンが紫外光照射後に青緑色光を発したという報告（非特許文献1）、カルバゾール誘導体を含む有機EL素子が赤色光を発したという報告（特許文献1）、第3級アミン又は第2級アミンが導入された芳香族化合物（フルオレンなど）が、複数のシクロ環同士が連結した塊状の分子からなる化合物を含むマトリックス中で、1秒程度の蓄光寿命の燐光を発したという報告（特許文献2）などがある程度である。

[0003] 燐光物質の発光寿命は、通常、1ミリ秒以下である。一方、夜光塗料などに用いられる蓄光物質の発光寿命は、通常、数分から数時間である。これら二種類の発光物質の中間的な発光寿命、即ち、数秒程度の発光寿命を持つ燐光物質はこれまでに知られていなかった。なお、特許文献2では、1秒程度の蓄光寿命の燐光が検出されているが、これは上述した特殊なマトリックス中で検出されたものであり、このマトリックスが存在しない条件では長寿命の燐光は検出されていない。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2005-48004号公報

特許文献2：国際公開W02009/069790

## 非特許文献

[0005] 非特許文献1：Daniel B. Clapp, Journal of the American Chemical Society, February 1939, Volume 61, issue 2, page 523

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 数秒の発光寿命は、認証化技術において重要である。蛍光物質は、光を当てている間だけ発光するが、そのような物質は身の回りにたくさんある。たとえば、白く見せるために、ほとんどの紙には蛍光塗料が含まれている。そのため、蛍光塗料を使った認証化は背景光の大きさから、SN比が低い。一方、燐光物質は光を遮ったあとも光るが、そのような物質は稀なため、背景光が皆無と考えられ、SN比が高いものと期待される。一方、蓄光物質は発光寿命が長すぎるため、暗号化に不向きである。

[0007] 本発明は、以上のような技術的背景の下になされたものであり、数秒程度の発光寿命を持つ物質を提供することを目的とする。

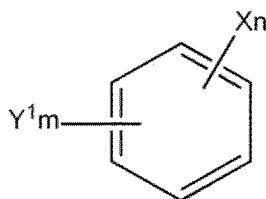
### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、ベンゼン環にカルボキシル基やジヒドロキシボリル基などを導入した化合物が発光性を示し、また、その発光寿命が、常温及び他の物質が存在しない条件下で、数秒程度であることを見出し、この知見に基づき、本発明を完成するに至った。

[0009] 即ち、本発明は、以下の(1)～(13)を提供するものである。

(1) 残光を示す発光性化合物であって、下記の一般式(I)

[化1]



(I)

[式中、 $X_n$ は1～4個のカルボキシル基、カルボキシメチル基、ジヒドロキシボリル基、 $-COOR^1$ で表される基（ここで、 $R^1$ は炭化水素基を表す。）、又は $-B(OR^2)(OR^3)$ で表される基（ここで、 $R^2$ 及び $R^3$ は同一又は異なって炭化水素基を表し、また、 $R^2$ 及び $R^3$ は酸素原子及びホウ素原子とともに環状基を形成してもよい。）を表し、 $Y^1_m$ は0～2個のハロゲン原子、メトキシ基、又はフェニル基を表す。]

で表される化合物を含む発光性組成物。

(2) 一般式 (I) における $X_n$ が1～4個のカルボキシル基、カルボキシメチル基、メトキシカルボニル基、ジヒドロキシボリル基、1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル基、又は1,3,2-ベンゾジオキサボロール-2-イル基を表すことを特徴とする (1) に記載の発光性組成物。

(3) 一般式 (I) で表される化合物が、イソフタル酸、ベンゼン-1,2,4,5-テトラカルボン酸、2-(4-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル-フェニル)-1,3,2-ジオキサボロラン、又は2-(4-クロロフェニル)-1,3,2-ジオキサボロランであることを特徴とする (1) に記載の発光性組成物。

(4) 発光性化合物の平均発光寿命が、0.07～2.5秒であることを特徴とする (1) 乃至 (3) のいずれかに記載の発光性組成物。

(5) (1) 乃至 (4) のいずれかに記載の発光性組成物で生体物質を標識することを特徴とする生体物質の標識方法。

(6) (1) 乃至 (4) のいずれかに記載の発光性組成物を含有するインクを用いて、基材に画像を印刷することを特徴とする発光印刷物の作製方法。

(7) 画像がバーコードであることを特徴とする (6) に記載の発光印刷物の作製方法。

(8) 陽極、陰極、及びこれらの上に設けられた有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記有機化合物層が (1) 乃至 (4) のいずれかに記載の発光性組成物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

(9) (8) に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いたディスプレイ

レイ。

(10) 支持体、酸素透過層、及びこれらに設けられた発光層を有する酸素センサーであって、前記発光層が(1)乃至(4)のいずれかに記載の発光性組成物を含有することを特徴とする酸素センサー。

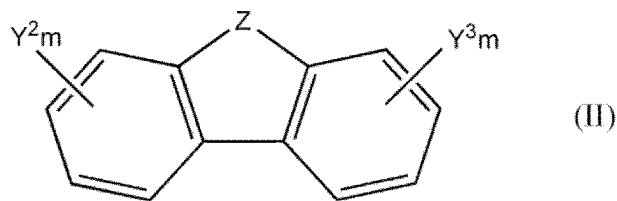
(11) (10)に記載の酸素センサーを試料と接触させる工程、前記酸素センサーに光を照射する工程、光の照射によって発光層から生じる燐光の発光寿命を測定する工程、及び発光寿命から試料中の酸素濃度を求める工程を含む酸素濃度の測定方法。

(12) 導電性支持体上に形成され、増感色素を吸着させた金属酸化物半導体電極、その対極、及び酸化還元電解液を有する太陽電池であって、前記増感色素が(1)乃至(4)のいずれかに記載の発光性組成物であることを特徴とする太陽電池。

(13) (1)乃至(4)のいずれかに記載の発光性組成物に光を照射し、この発光組成物を発光させる方法。

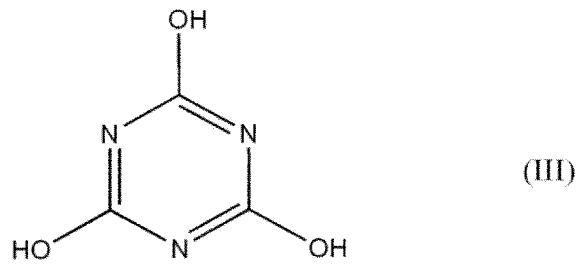
[0010] なお、本願明細書は、発光性化合物として、上述した一般式(I)で表される化合物を開示するほか、下記の一般式(II)又は(III)

[化2]



[式中、 $Y^{2m}$ 及び $Y^{3m}$ は同一又は異なって0~2個のハロゲン原子、メトキシ基、又はフェニル基を表し、Zは窒素原子又は酸素原子を表す。]

[化3]



で表される化合物も開示する。

### 発明の効果

[0011] 一般式 (I) で表される化合物（以下、「本発明の化合物」という。）は、数秒程度の発光寿命を持つので、励起光を遮断し、ノイズとなる蛍光を排除した条件下で、検出可能である。また、一般的に知られている燐光物質よりも発光寿命が長いため、検出に用いるスキャナー等も高精度のものは必要とされず、安価な機器で検出することができる。

### 図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例で使用した化合物の構造を示す図（1～21の化合物）。図中の番号は化合物の番号を示す。

[図2]実施例で使用した化合物の構造を示す図（22～37の化合物）。図中の番号は化合物の番号を示す。

[図3]化合物7（上）及び化合物28（下）の発光スペクトルと減衰曲線を示す図。

[図4]化合物30（上）及び化合物2（下）のUV照射時から8秒後までの発光状態を示す図。

### 発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0014] 本発明において、「ハロゲン原子」とは、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などである。

[0015] 本発明において、「炭化水素基」とは、例えば、直鎖又は分岐のアルキル

基、環状アルキル基、直鎖又は分岐のアルケニル基、アリアル基などである。ここで「直鎖又は分岐のアルキル基」とは、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基などであり、「環状アルキル基」とは、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などであり、「直鎖又は分岐のアルケニル基」とは、例えば、ビニル基、アリル基などであり、「アリアル基」とは、例えば、フェニル基などである。

[0016] 本発明において、「 $R^2$ 及び $R^3$ が酸素原子及びホウ素原子とともに形成してもよい環状基」とは、例えば、1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル基、1,3,2-ベンゾジオキサボロール-2-イル基などである。

[0017] 一般式 (I) において $X_n$ は、好適には、カルボキシル基、カルボキシメチル基、メトキシカルボニル基、ジヒドロキシボリル基、1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル基、又は1,3,2-ベンゾジオキサボロール-2-イル基であり、より好適には、カルボキシル基、又は1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル基である。また、 $X_n$ がジヒドロキシボリル基やそのエステル基 (1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル基など) である場合には、発光寿命が長くなる傾向があるので、そのような性質を求める場合は、前記した基を用いるのが好ましい。

[0018] 一般式 (I) において $Y^{1m}$ は、好適には、塩素原子である。 $Y^{1m}$ が塩素原子である場合には、発光強度が大きくなる傾向にあるので、そのような性質を求める場合は、特に塩素原子を用いるのが好ましい。

[0019] 一般式 (I) において $X_n$ の数は、好適には、2個である。

[0020] 一般式 (I) において $Y^{1m}$ の数は、好適には、1個である。

[0021] なお、 $X_n$ 、 $Y^{1m}$ 、 $Y^{2m}$ 、及び $Y^{3m}$ の数が二以上の場合、これらが表す基は同一のものであってもよいし、異なるものであってもよい。

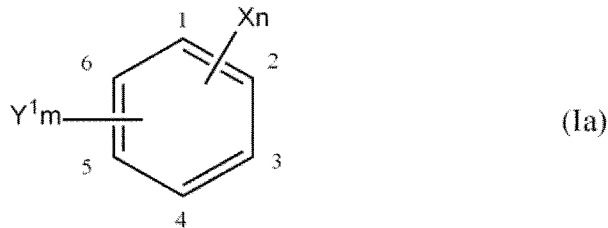
[0022] 一般式 (I) において $X_n$ の位置は、好適には、1位と3位または4位である。

[0023] 一般式 (I) において $Y^{1m}$ の位置は、好適には、4位である。

[0024] なお、上記の $X_n$ 及び $Y^{1m}$ の位置は、下記の一般式 (Ia) における位置で

ある。

[化4]



[0025] 本発明の化合物の具体例としては、図1及び図2に示す1～37の化合物を挙げることができる。これらの化合物の中でも特に好ましい化合物として、イソフタル酸（化合物2）、ベンゼン-1,2,4,5-テトラカルボン酸（化合物7）、2-(4-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル-フェニル)-1,3,2-ジオキサボロラン（化合物28）、又は2-(4-クロロフェニル)-1,3,2-ジオキサボロラン（化合物30）を挙げることができる。

[0026] 本発明の化合物は、公知の化合物であり、その入手方法としては、市販品を用いてもよく、また公知の方法に基づき製造することもできる。

[0027] 本発明の化合物は、励起光を遮断した後も光を発することのできる化合物、即ち、燐光を発する化合物（残光を示す発光性化合物）である。本発明の化合物の平均発光寿命は、化合物によって異なるが、通常、0.7～2.5秒であり、好適には、1.0～2.0秒である。ここでいう「平均発光寿命」の定義は、本願明細書の実施例に記載したとおりである。また、発光波長に複数のピークがある場合は、それぞれのピークの波長で測定した発光強度を考慮して、加重平均を求め、その加重平均値を平均発光寿命とする。本発明の化合物を発光させるための励起波長の範囲は、化合物によって異なるが、通常、250～400nmであり、好適には、280～320nmである。また、本発明の化合物の発光波長は、化合物によって異なるが、通常、440～550nmであり、好適には、490～510nmである。

[0028] 発光時の温度は特に限定されないが、通常、-196～30℃であり、好適には10～25℃である。

[0029] 本発明の化合物を含む発光性組成物は、発光という性質が求められる様々



な用途に利用することができる。例えば、以下の（１）～（５）の用途などに利用することができる。

[0030] （１）生体物質の標識

生体物質の標識には、従来から低分子の（非タンパク質性の）蛍光物質（例えば、フルオレセインイソチオシアネートやローダミンなど）が使われている。蛍光物質は、励起光の遮断とともに発光しなくなるので、標識した生体物質の画像は、励起光照射下で観察される必要がある。しかし、生体内には多くの蛍光物質が存在し、励起光照射下ではそれらが背景光となるため、得られる画像のSN比は低くなる。

[0031] これに対して、本発明の化合物で生体物質を標識した場合には、発光は励起光の遮断後も持続するので、励起光の遮断後も生体物質を観察することができる。生体内には残光を示す発光物質はほとんど存在しないと考えられるので、励起光の遮断後のSN比は高くなる。

[0032] 本発明の化合物による生体物質の標識は、従来から標識に用いられている蛍光物質の標識と同様に行うことができる。例えば、タンパク質を標識する場合、フルオレセインなどでは、イソチオシアネートなどのリンカーを用いてタンパク質と結合させるが、本発明の化合物もこのような一般的なリンカーを用いてタンパク質と結合させることができる。また、本発明の化合物の中にはカルボキシル基を含むものがあるので、そのような化合物については、カルボキシル基をタンパク質のアミノ基と結合させることにより、タンパク質を標識してもよい。

[0033] 標識の対象とする生体物質は特に限定されず、タンパク質、核酸、糖質、脂質などを例示できる。

[0034] （２）発光印刷物の作製

蛍光物質を含有するインクを用いて画像を印刷することは従来から行われている。蛍光物質は、励起光の遮断とともに発光しなくなるので、印刷された画像は励起光の照射下でしか発光しない。しかし、画像を印刷する基材（紙など）には、蛍光物質が含まれていることが多く、それらが背景光となる

ため、印刷される画像のSN比は低くなる。

[0035] また、燐光物質を含有するインクを用いてバーコードを印刷することも従来から行われている（例えば、米国特許番号5861618など）。このようにして印刷されたバーコードは、励起光遮断後も発光するので、そのSN比は高いものになる。しかし、燐光物質の発光寿命は通常1ミリ秒以下なので、そのような短時間の発光を認識するため、バーコード検出器機は高価なものにならざるを得ない。

[0036] これに対して、本発明の化合物は、励起光遮断後も数秒程度発光し続けるので、高いSN比の画像を得られるだけでなく、画像を検出するための機器も安価なものにすることができる。

[0037] 本発明の化合物を含むインクの調製は、従来から用いられている蛍光物質を含むインクと同様に行うことができる。印刷対象とする画像は特に限定されず、文字、記号、図形、バーコード、紙幣のすかしなどに用いられる人物像や風景などを例示できる。印刷する基材も特に限定されず、紙、布、木などを例示できる。

[0038] 一つの基材に対して、本発明の化合物を含むインクによる画像のほかに、既知の蛍光物質を含むインクによる画像を印刷してもよい。この場合、二種類の情報を基材に記録することができるので、紙幣の偽造防止などに有用である。

[0039] (3) 有機EL素子及びそれを用いたディスプレイ、照明

有機EL素子には、蛍光物質や燐光物質が使用されている（例えば、特開2005-48004号公報、特開2009-30038号公報、特開2009-209142号公報）。このような有機EL素子に使用されている従来の蛍光物質等の代わりに本発明の発光組成物を使用することができる。上述したように、本発明の発光組成物は燐光を発する。蛍光の場合、一重項励起状態のみが発光に寄与するのに対し、燐光の場合、三重項励起状態も発光に寄与するため、燐光の方が蛍光よりも発光効率が高くなる。従って、本発明の発光組成物を利用した有機EL素子（本発明の有機EL素子）は、蛍光物質を利用した有機EL素子よりも発光効率の

点で優れている。

- [0040] 本発明の有機EL素子としては、陽極、陰極、及びこれら間に設けられた有機化合物層を有する有機EL素子であって、前記有機化合物層が本発明の発光性組成物を含有することを特徴とする有機EL素子を例示できる。本発明の有機EL素子は、本発明の発光組成物を使用する点を除き、従来の有機EL素子と同様のものであってよい。具体的には、以下の通りである。
- [0041] 本発明の有機EL素子は、上記のように陽極、陰極、有機化合物層を有するが、これ以外にも、陽極を上に乗せるための基板、陽極と有機化合物層の間に設けられる正孔輸送層や陰極と有機化合物層の間に設けられる電子輸送層などを有していてもよい。
- [0042] 基板としては、本発明の発光組成物の発光波長に対して透明な絶縁性基板を用いることができる。具体的には、ガラス、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネートなどを例示できる。
- [0043] 有機化合物層は、例えば、本発明の発光組成物を適当な溶媒に溶解させて溶液を調製し、この溶液を、インクジェット法、スピンコート法、ディップコート法、印刷法などによって成膜することにより作製できる。有機化合物層は、バインダとして高分子材料（例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド）を混合して、形成されていてもよい。または、本発明の発光組成物を蒸発や昇華させて成膜する蒸着法によって形成されてもよい。
- [0044] 正孔輸送層は、TPD、 $\alpha$ -NPD、m-MTDATAなどの既知の正孔輸送材料から作製することができる。
- [0045] 電子輸送層は、キノリノール誘導体金属錯体（例えば、Alq<sub>3</sub>）などの既知の電子輸送材料から作製することができる。
- [0046] 陽極は、ITO（酸化インジウムスズ）、酸化錫、酸化亜鉛、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの既知の陽極材料から作製することができる。
- [0047] 陰極は、Li、Na、K、Csなどのアルカリ金属、Mg、Ca、Baなどのアルカリ土

類金属、アルミニウム、MgAg合金、ALLi合金、AlCa合金などの既知の陰極材料から作製することができる。

[0048] 本発明の有機EL素子は、ディスプレイ（有機ELディスプレイ）や照明などに用いることができる。

[0049] （４）酸素センサー及び酸素濃度の測定方法

燐光物質の発光寿命は酸素濃度に依存して短くなるので、これを利用した酸素センサーや酸素濃度の測定方法が以前から知られている（特表昭62-503191号公報、特開平11-3792号公報、特開2007-232716号公報、特開2013-53901号公報）。このような酸素センサーや酸素濃度の測定方法に使用されている燐光物質の代わりに本発明の発光組成物を使用することができる。本発明の発光組成物は、既知の燐光物質よりも発光寿命が長いので、発光寿命の測定のため必ずしも精度の高い機器を使用する必要はなく、安価な測定機器を使用することができる。

[0050] 本発明の発光組成物を利用した酸素センサー（本発明の酸素センサー）としては、支持体、酸素透過層、及びこれらの上に設けられた発光層を有する酸素センサーであって、前記発光層が本発明の発光組成物を含有することを特徴とする酸素センサーを例示できる。また、本発明の発光組成物を利用した酸素濃度の測定方法（本発明の酸素濃度の測定方法）としては、本発明の酸素センサーを試料と接触させる工程、本発明の酸素センサーに光を照射する工程、光の照射によって発光層から生じる燐光の発光寿命を測定する工程、及び発光寿命から試料中の酸素濃度を求める工程を含む酸素濃度の測定方法を例示できる。本発明の酸素センサー及び酸素濃度の測定方法は、本発明の発光組成物を使用する点を除き、従来の酸素センサー及び酸素濃度の測定方法と同様ののものであってもよい。具体的には、以下の通りである。

[0051] 支持体の素材としては、励起光を透過できる透明なものが好ましく、プラスチック、ガラス、石英などを例示できる。支持体の形状については特に制限はなく、板状、棒状、シート状、球状などの形状を例示できる。

[0052] 酸素透過層は、酸素を透過でき、一定の機械的強度を持つものであれば特

に限定されない。酸素透過層を構成する好適な素材としては、シリコンなどを例示できる。

[0053] 発光層は、通常、本発明の発光組成物を分散させたポリマーで薄膜を形成させることにより作製できる。使用するポリマーは特に限定されないが、透明なものが好ましく、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリシロキサンなどを例示できる。

[0054] 本発明の酸素センサーと試料との接触においては、試料中の酸素が本発明の発光組成物と接触する必要があるため、通常は、酸素透過層の側を試料と接触させる。

[0055] 光の照射及び発光寿命の測定は、市販の発光測定装置などを用いて行うことができる。

[0056] 上述したように酸素濃度に従って発光寿命は短くなるので、予め酸素濃度のわかっている試料の発光寿命を測定しておき、その数値から測定対象とする試料の酸素濃度を求める。

[0057] (5) 太陽電池

色素増感太陽電池の増感色素として燐光物質が使用されている（特開2005-255992号公報）。このような太陽電池に使用されている燐光物質の代わりに本発明の発光組成物を使用することができる。

[0058] 本発明の発光組成物を利用した太陽電池（本発明の太陽電池）としては、導電性支持体上に形成され、増感色素を吸着させた金属酸化物半導体電極、その対極、及び酸化還元電解液を有する太陽電池であって、前記増感色素が本発明の発光組成物であることを特徴とする太陽電池を例示できる。本発明の太陽電池は、本発明の発光組成物を使用する点を除き、従来の色素増感太陽電池と同様ののものであってもよい。具体的には、以下の通りである。

[0059] 導電性支持体としては、金属や表面に導電層を設けたガラスなどを用いることができる。導電層は、金、白金、銀、銅、インジウム、導電性カーボンなどの導電材料を用いて、常法により支持体表面に形成する。また、導電性支持体を受光面とする場合は、導電性支持体は透明であることが好ましい。

- [0060] 金属酸化物半導体電極を構成する材料としては、例えば、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化タングステン、酸化インジウムなどを挙げることができ、これらの中では、酸化チタンが好ましい。金属酸化物半導体電極の形成方法は特に限定されないが、例えば、金属酸化物半導体電極となるべき金属酸化物の微粒子を形成し、これを適当な溶媒に懸濁させて導電性支持体の上に塗布し、溶媒を除去した後に加熱する方法により製造することができる。
- [0061] 金属酸化物半導体電極に本発明の発光組成物を吸着させる方法は特に限定されず、例えば、金属酸化物半導体電極を、本発明の発光組成物を含有する溶液に浸漬して行うことができる。
- [0062] 酸化還元電解液としては、 $I^-/I^{3-}$ 系、 $Br^{2-}/Br^{3-}$ 系、 $Co^{2+}/Co^{3+}$ 系、 $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ 系の電解液を使用することができ、溶媒としては、アセトニトリル、プロピレンカーボネートなどを使用することができる。
- [0063] 対極は導電性を有しているものであれば特に限定されず、例えば、導電性支持体表面に白金を蒸着させたものや導電性カーボンを付着させたものなどを用いることができる。

## 実施例

- [0064] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

### [0065] (1) 実験方法

#### (1-1) 時間分解発光スペクトルの測定

図1及び図2に示す37種類の化合物の時間分解発光スペクトルを測定した。測定には、日本分光製時間分解発光測定装置FP-8500を用い、直径5 mmの粉末用セルを使って23°Cの室温下測定した。以下が詳細な設定である。

測定モード      りん光  
励起バンド幅    5 nm  
蛍光バンド幅    5 nm  
感度              very low

周期	100 ms
遅延時間	50 ms
積分時間	25 ms
レスポンス	0.2 s

発光寿命は同装置における時間変化測定を利用した。

励起バンド幅	20 nm
蛍光バンド幅	20 nm
レスポンス	10 ms

減衰曲線（横軸：時間、縦軸：発光強度）の縦軸を対数表示にし、直線になる場合は、

$$y = A \cdot \exp(-x/\tau)$$

にフィッティングすることにより、A値と $\tau$ 値を求めた。 $\tau$ 値は発光強度が37%まで減衰するのにかかる時間となる。

減衰曲線の対数プロットが一見曲線の場合は、次の式のフィッティングを行った。

$$y = \sum A_n \cdot \exp(-x/\tau_n)$$

この時 $A_n$ は $\tau_n$ 成分の配分率となるので、

$$\tau = \sum A_n \cdot \tau_n$$

により平均発光寿命 $\tau$ を求めた。

#### [0066] (1-2) 蛍光量子収率の測定

蛍光量子収率は、分光蛍光光度計FP-8500（日本分光株式会社）およびILF-835型100mm $\Phi$ 積分球ユニット（日本分光株式会社）を用いて測定した。

[0067] 試料の蛍光スペクトル測定は、固体状の試料を3mm粉末セル（日本分光株式会社）に入れ、これを上記の分光光度計に連結させた積分球ユニット内に挿入し、試料の蛍光強度が最大となるような励起波長を有する励起光を試料に照射して行った。また、測定パラメタとして、測定モードは蛍光、励起側バンド幅および蛍光側バンド幅は10nm、レスポンスは0.5secを選択した。

[0068] 上記の蛍光量子収率とは、試料から放出される蛍光の光子数 $N_{em}$ を、試料に

吸収される励起光の光子数 $N_{abs}$ で割った値である内部量子効率 $\epsilon_{in}$ （試料が吸収した光子が蛍光に変換された効率）を指す。なお、試料で散乱された励起光が積分球内部で拡散され、再び試料を励起する間接励起の影響を考慮し、間接励起補正を行った。すなわち、蛍光量子収率 $\epsilon_{in}$ を求める計算式は、下記の式で表される。

[数1]

$$\epsilon_{in} = \frac{N_{em}}{N_{abs}} = \frac{E1 - \frac{L2}{L3} E2}{L1 - \frac{L1}{L3} L2}$$

[0069] ただし、 $L1$ は励起光のスペクトルで囲われる面積、 $L2$ は試料によって散乱された励起光スペクトルで囲われる面積、 $L3$ は試料に励起光を間接的に照射し、散乱された励起光スペクトルで囲われる面積、 $E1$ は試料の蛍光スペクトルによって囲われる面積、 $E2$ は励起光を間接的に照射された試料の蛍光スペクトルで囲われる面積を表す。実際に蛍光量子収率を算出するにあたっては、量子収率計算プログラム（日本分光株式会社）を用いた。

[0070] (2) 実験結果

各化合物の最大励起波長、最大発光波長、平均発光寿命、蛍光量子収率を表1に示す。なお、表中の再結晶の有無の欄に、「試薬」又は「合成品」と記載されているものは、市販の試薬や合成品をそのまま測定対象とし、「水」、「メタノール」、「エタノール」と記載されているものは、試薬等を前述した溶媒に溶解させ、再結晶させたものを測定対象としている。表中の「n.d.」は未測定の意味である。

[0071] また、化合物7及び化合物28の発光スペクトルと減衰曲線を図3に、化合物30及び化合物2のUV照射時から8秒後までの発光状態を図4に示す。

[0072]



[表1]

No.	Pex (nm)	Pem (nm)	平均寿命					加重平均 平均寿命 (s)	再結晶の有無	蛍光量子収率 (%) (蛍光励起波長, nm)
			$\tau 1$ (s)	$\tau 2$ (s)	$\tau 3$ (s)	$\tau 4$ (s)	$\tau 5$ (s)			
1	304	498	1.5	0.67	0.31	0.11	-	0.33	試薬	14 (260)
2	309	500	2.5	1.5	0.33	0.096	-	0.81	メタノール	28 (313)
3	335	516	0.98	0.59	0.19	0.048	0.011	0.35	エタノール	18 (319)
4	319	500	1.1	0.56	0.21	0.047	-	0.37	メタノール	2.5 (295)
5	320	536	1.1	0.66	0.19	0.067	0.016	0.59	試薬	2.2 (303)
6	330	525	0.94	0.53	0.23	0.048	-	0.43	試薬	1.4 (300)
7	354	533	1.2	0.69	-	-	-	1.1	水	9.2 (338)
8	316	510	1.4	0.70	0.33	0.11	-	0.38	試薬	3.1 (303)
9	322	512	0.33	0.18	0.084	0.020	-	0.15	試薬	12 (327)
10	352	518	0.68	0.26	0.093	0.028	0.0091	0.074	試薬	6.7 (329)
11	279	496	1.6	0.36	0.14	0.074	0.032	0.075	試薬	0.95 (260)
12	322	540	1.0	-	-	-	-	1.0	試薬	n.d.
13	300	495	0.69	0.32	0.12	0.024	-	0.25	試薬	n.d.
14	333	512	0.39	0.16	0.075	0.016	-	0.14	試薬	13 (218)
15	318	526	3.1	1.2	0.52	0.17	-	0.58	試薬	n.d.
16	295	508	0.92	0.49	0.19	0.062	0.020	0.11	試薬	13 (302)
17	297	520	0.63	0.29	0.074	0.017	-	0.33	試薬	6.3 (292)
18	324	523	0.14	0.063	0.030	-	-	0.046	試薬	0.66 (320)
19	289	479	1.7	1.1	-	-	-	1.2	水	29 (250)
20	267	520	0.68	0.45	0.15	-	-	0.47	試薬	n.d.
21	257	495	1.5	0.91	0.31	0.089	-	0.87	水	75 (249)
22	283	497	3.0	1.8	-	-	-	2.1	試薬	34 (325)
23	282	484	1.8	0.71	0.28	0.13	-	0.20	試薬	9.0 (302)
24	302	513	1.3	0.27	0.13	0.045	-	0.095	試薬	2.1 (314)
25	307	480	3.0	1.8	-	-	-	2.2	試薬	n.d.
26	265	500	1.2	0.53	0.16	0.047	0.016	0.17	試薬	n.d.
27	300	527	2.3	0.75	0.32	0.11	-	0.35	試薬	n.d.
28	300	500	2.2	1.4	0.39	0.075	-	1.9	合成品	77 (252)
29	289	489	3.0	1.9	-	-	-	2.2	合成品	53 (313)
30	290	499	1.4	0.31	0.20	-	-	0.25	合成品	10 (302)
31	304	501	0.85	0.23	0.14	-	-	0.16	合成品	7.3 (309)
32	376	547	1.1	-	-	-	-	1.1	試薬	n.d.
33	323	530	1.1	0.42	0.094	0.031	-	0.088	試薬	n.d.
34	298	535	0.47	0.31	0.054	-	-	0.43	試薬	23 (328)
35	343	533	1.4	0.78	0.25	0.058	-	1.2	合成品	n.d.
36	335	520	2.0	0.90	0.34	0.11	-	0.55	試薬	6.1 (312)
37	310	440	2.2	1.1	0.43	0.12	0.032	0.66	試薬	n.d.

産業上の利用可能性

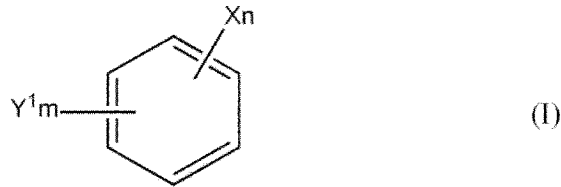
[0073] 本発明は、発光性物質が必要とされる各種産業分野において利用可能である。

[0074] 本明細書は、本願の優先権の基礎である日本国特許出願（特願2012-187632）の明細書および／または図面に記載されている内容を包含する。また、本明細書で引用した全ての刊行物、特許および特許出願をそのまま参考として本明細書にとり入れるものとする。

## 請求の範囲

[請求項1] 残光を示す発光性化合物であって、下記の一般式 (I)

[化1]



[式中、 $X_n$ は1～4個のカルボキシル基、カルボキシメチル基、ジヒドロキシボリル基、 $-COOR^1$ で表される基（ここで、 $R^1$ は炭化水素基を表す。）、又は $-B(OR^2)(OR^3)$ で表される基（ここで、 $R^2$ 及び $R^3$ は同一又は異なって炭化水素基を表し、また、 $R^2$ 及び $R^3$ は酸素原子及びホウ素原子とともに環状基を形成してもよい。）を表し、 $Y^{1m}$ は0～2個のハロゲン原子、メトキシ基、又はフェニル基を表す。]

で表される化合物を含む発光性組成物。

[請求項2] 一般式 (I) における $X_n$ が1～4個のカルボキシル基、カルボキシメチル基、メトキシカルボニル基、ジヒドロキシボリル基、1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル基、又は1,3,2-ベンゾジオキサボロール-2-イル基を表すことを特徴とする請求項1に記載の発光性組成物。

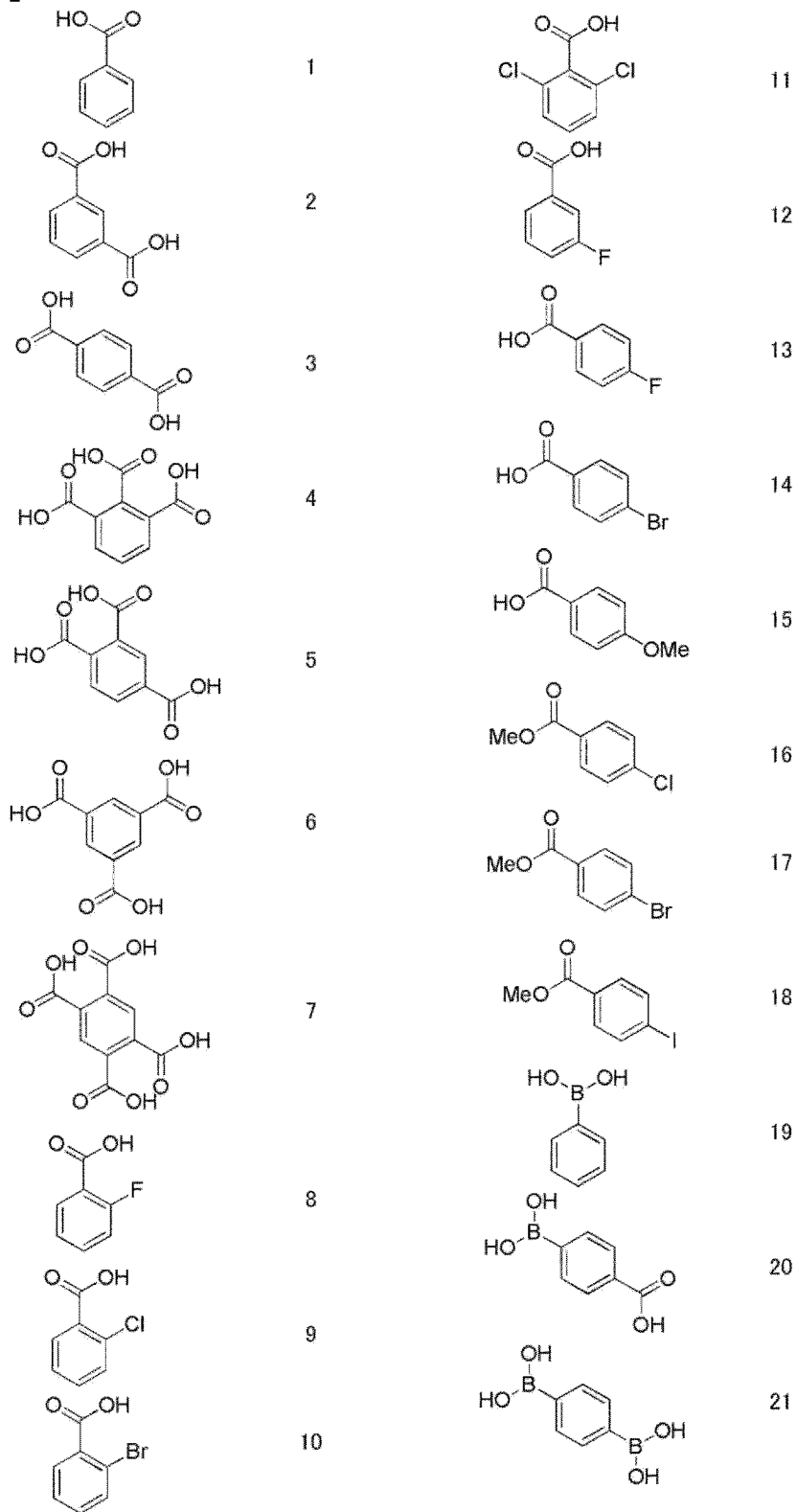
[請求項3] 一般式 (I) で表される化合物が、イソフタル酸、ベンゼン-1,2,4,5-テトラカルボン酸、2-(4-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル-フェニル)-1,3,2-ジオキサボロラン、又は2-(4-クロロフェニル)-1,3,2-ジオキサボロランであることを特徴とする請求項1に記載の発光性組成物。

[請求項4] 発光性化合物の平均発光寿命が、0.07～2.5秒であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の発光性組成物。

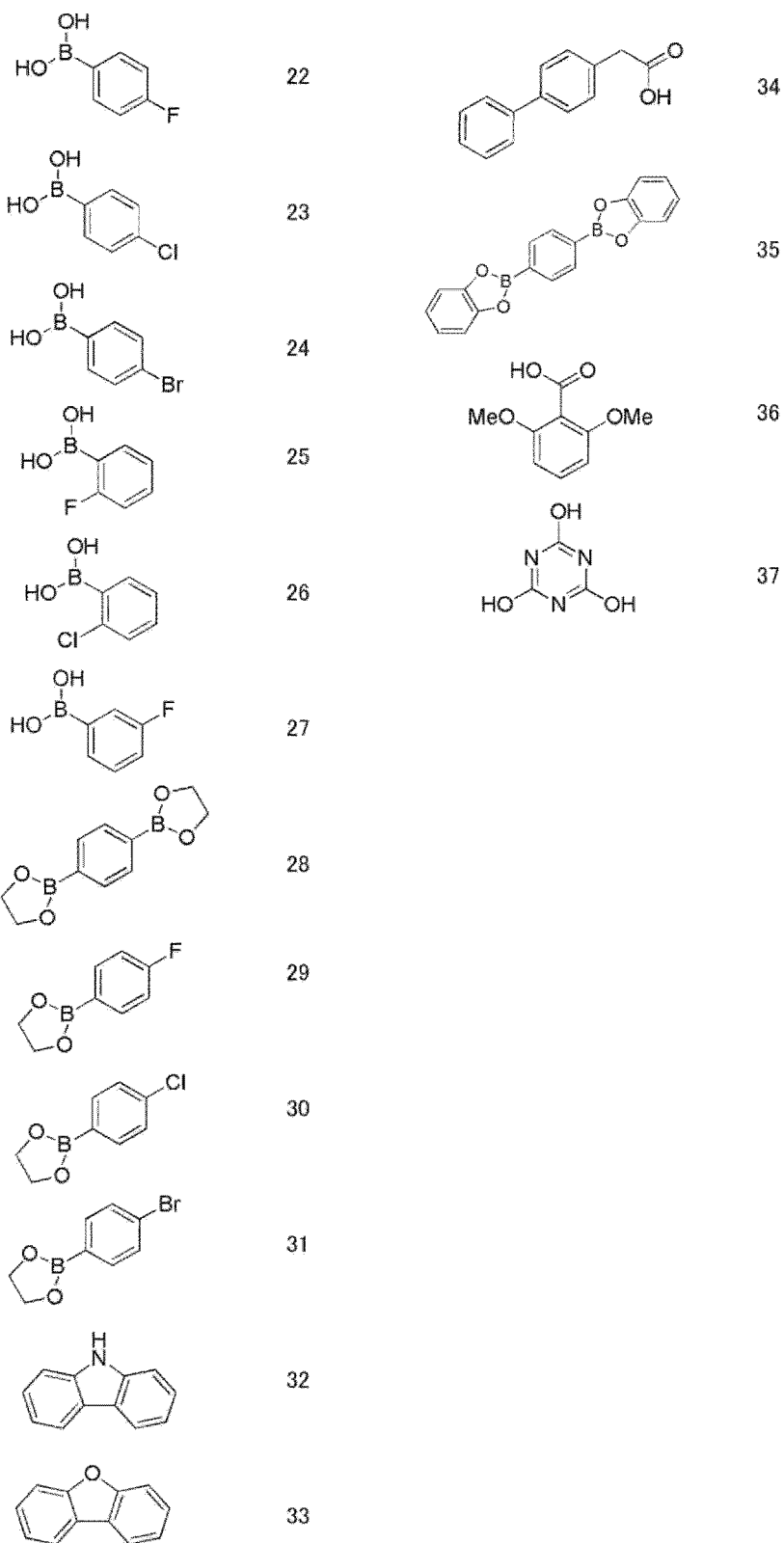
[請求項5] 請求項1乃至4のいずれか一項に記載の発光性組成物で生体物質を標識することを特徴とする生体物質の標識方法。

- [請求項6] 請求項1乃至4のいずれか一項に記載の発光性組成物を含有するインクを用いて、基材に画像を印刷することを特徴とする発光印刷物の作製方法。
- [請求項7] 画像がバーコードであることを特徴とする請求項6に記載の発光印刷物の作製方法。
- [請求項8] 陽極、陰極、及びこれらの上に設けられた有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記有機化合物層が請求項1乃至4のいずれか一項に記載の発光性組成物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項9] 請求項8に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いたディスプレイ。
- [請求項10] 支持体、酸素透過層、及びこれらの上に設けられた発光層を有する酸素センサーであって、前記発光層が請求項1乃至4のいずれか一項に記載の発光性組成物を含有することを特徴とする酸素センサー。
- [請求項11] 請求項10に記載の酸素センサーを試料と接触させる工程、前記酸素センサーに光を照射する工程、光の照射によって発光層から生じる燐光の発光寿命を測定する工程、及び発光寿命から試料中の酸素濃度を求める工程を含む酸素濃度の測定方法。
- [請求項12] 導電性支持体上に形成され、増感色素を吸着させた金属酸化物半導体電極、その対極、及び酸化還元電解液を有する太陽電池であって、前記増感色素が請求項1乃至4のいずれか一項に記載の発光性組成物であることを特徴とする太陽電池。
- [請求項13] 請求項1乃至4のいずれか一項に記載の発光性組成物に光を照射し、この発光組成物を発光させる方法。

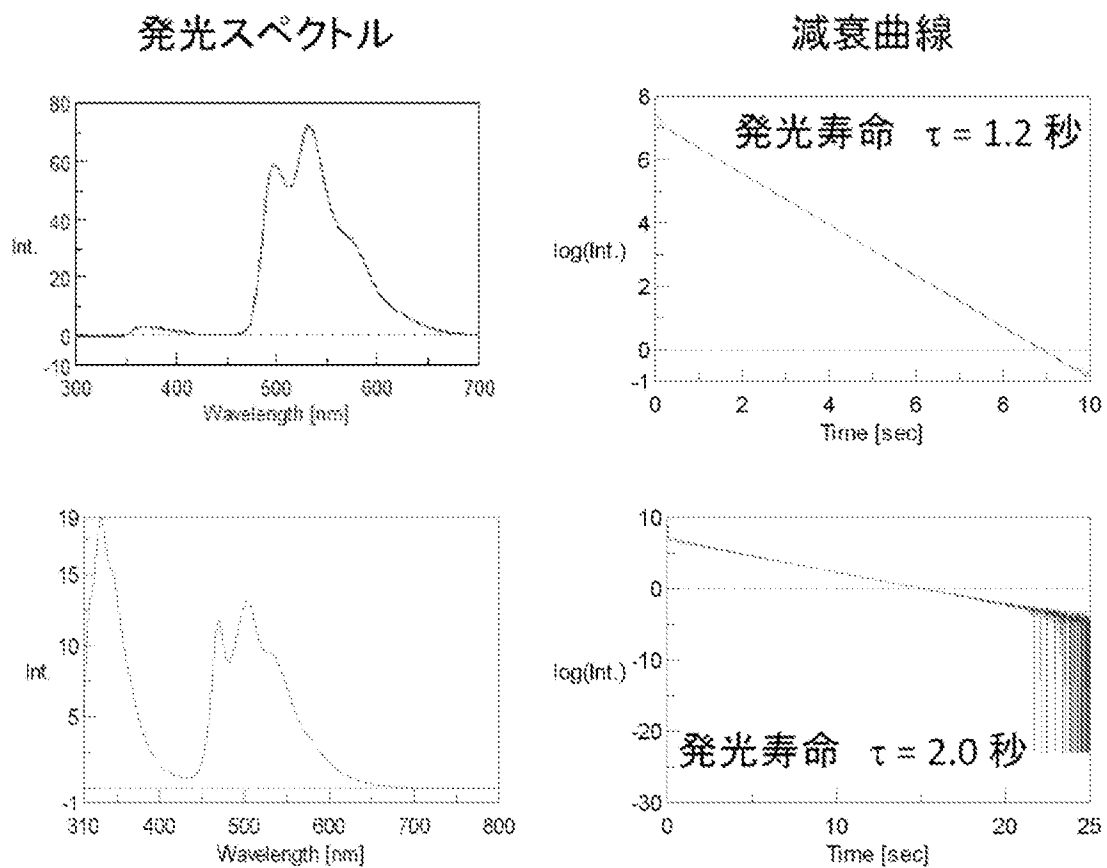
[図1]



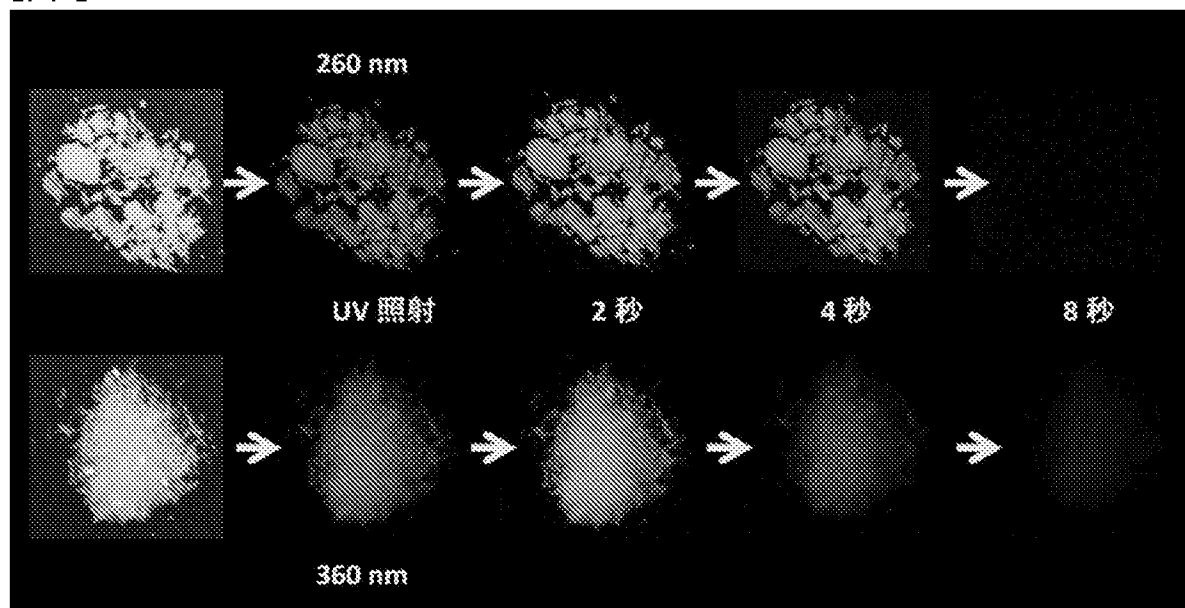
[図2]



[図3]



[図4]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2013/072567

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C09K11/06(2006.01) i, G01N33/58(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)  
C09K11/06, G01N33/58

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/155813 A1 (Kabushiki Kaisha Ruminasu), 24 December 2008 (24.12.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-13
A	JP 1-210489 A (The Post Office, a British Corp. Inc. by Statute), 24 August 1989 (24.08.1989), entire text & US 5100580 A1                      & GB 2194244 A & EP 325825 A1                        & DE 3874718 T & DE 3874718 D                        & AU 1141988 A & ZA 8800871 A                        & AT 80646 T & ES 2043799 T                        & AU 598095 B	1-13

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 30 October, 2013 (30.10.13)	Date of mailing of the international search report 12 November, 2013 (12.11.13)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/072567

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-48004 A (Canon Inc.), 24 February 2005 (24.02.2005), entire text; all drawings (Family: none)	1-13
A	WO 2009/069790 A1 (Tokyo University of Agriculture and Technology), 04 June 2009 (04.06.2009), entire text; all drawings & US 2010/0328412 A1 & EP 2223985 A1	1-13



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09K11/06(2006.01)i, G01N33/58(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 (IPC)) Int.Cl. C09K11/06, G01N33/58		
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 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2008/155813 A1 (株式会社ルミナス) 2008. 12. 24, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 1-210489 A (ザ ポスト オフィス、ア ブリチッシュ コーポレーション インコーポレーテッド バイ スタチュート) 1989. 08. 24, 全文 & US 5100580 A1 & GB 2194244 A & EP 325825 A1 & DE 3874718 T & DE 3874718 D & AU 1141988 A & ZA 8800871 A & AT 80646 T & ES 2043799 T & AU 598095 B	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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、一般的な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 30. 10. 2013	国際調査報告の発送日 12. 11. 2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 吉田 邦久 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	4Z 4750

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
A	JP 2005-48004 A (キヤノン株式会社) 2005.02.24, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-13
A	WO 2009/069790 A1 (国立大学法人東京農工大学) 2009.06.04, 全文, 全図 & US 2010/0328412 A1 & EP 2223985 A1	1-13