

(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  
2011年2月3日(03.02.2011)

(10) 国際公開番号  
WO 2011/013520 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C07F 9/53* (2006.01)      *C09K 11/06* (2006.01)  
*C07C 49/92* (2006.01)      *H01L 51/50* (2006.01)  
*C07F 9/655* (2006.01)      *C07F 5/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/061960
- (22) 国際出願日: 2010年7月15日(15.07.2010)
- (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 2009-176558 2009年7月29日(29.07.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION NARA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒6300192 奈良県生駒市高山町8916-5 Nara (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 長谷川 靖哉(HASEGAWA, Yasuchika). 河合 壯(KAWAI, Tsuyoshi). 中嶋 琢也(NAKASHIMA, Takuya). 中川 哲也(NAKAGAWA, Tetsuya). 宮田 康平(MIYATA, Kohei).
- (74) 代理人: 特許業務法人原謙三国際特許事務所(HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE-

MARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).

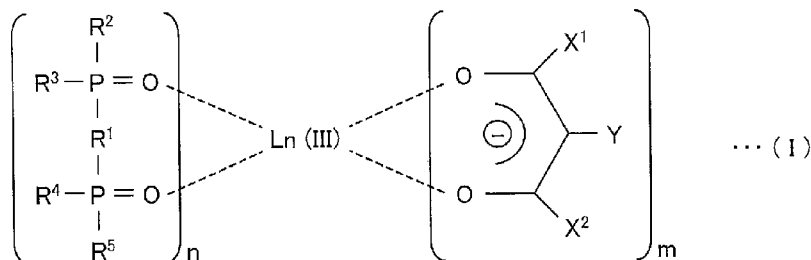
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, 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, 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: RARE-EARTH COMPLEX AND USES THEREOF

(54) 発明の名称: 希土類錯体及びその利用



(57) Abstract: Disclosed is a rare-earth complex which has a structure represented by general formula (I) and hence has a high luminescent efficiency.

(57) 要約: 本発明の希土類錯体は、一般式 (I) で表される構造を有するため、発光効率が低い。

WO 2011/013520 A1

## 明 細 書

**発明の名称**：希土類錯体及びその利用

### 技術分野

[0001] 本発明は、発光特性を有する希土類錯体及びその利用に関するものである。

### 背景技術

[0002] 希土類イオンには、紫外から赤外まで幅広い波長領域の発光を発するものがあることが知られている。これらの発光は、配位子場等の外界の影響を受けにくいf軌道に由来する電子遷移に基づくものである。そのため、発光帯の波長幅が有機蛍光体等に比べ非常に狭く、原理的に色純度が高い。また、熱や光、励起に対する安定性において有機蛍光体に引けを取らない。更には、希土類イオンは無毒であるため、産業上利用しやすい。

[0003] このように、希土類イオンは優れた特性を有しているため、希土類イオンに様々な配位子を配位させた希土類錯体は様々な用途に用いられている。具体的には、発光性インクや有機エレクトロルミネッセンス素子等様々な用途に用いられている。

[0004] また、このような優れた特性を有する希土類イオンをより幅広い分野に適用可能とするため、希土類イオンや希土類錯体について、様々な研究が行われている。

[0005] 例えば、本発明者らは、これまでに幾つかの希土類錯体を開発している（例えば、特許文献1～4、非特許文献1参照）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0006] 特許文献1：WO98/40388（1998（平成10）年9月17日国際公開）

特許文献2：日本国公開特許公報「特開2000-63682号（平成12年2月29日公開）」

特許文献3：日本国公開特許公報「特開2003-81986号（平成15年3月19日公開）」

特許文献4：日本国公開特許公報「特開2008-31120号（平成20年2月14日公開）」

### 非特許文献

[0007] 非特許文献1：Nakamura K. et al., J. Phys. Chem. A, Vol. 111, No.16, 3029-3037 (2007) .

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

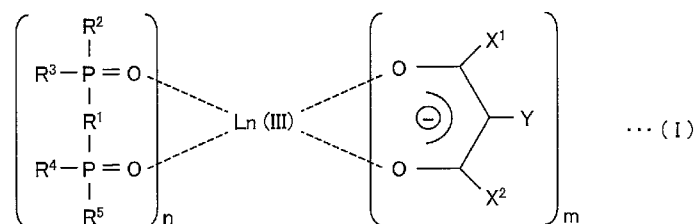
[0008] このように、これまでに種々の希土類錯体が開発されているが、高い発光効率を有する希土類錯体の数はまだ少ない。このため、希土類錯体をより広い用途で用いるため、高い発光効率を有する、より多くの種類の希土類錯体が求められている。

[0009] 本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、発光効率が高い希土類錯体を提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明に係る希土類錯体は、上記課題を解決するために、一般式（I）

[0011] [化1]

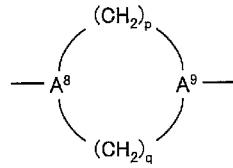


（式中、L<sub>n</sub>は希土類原子であり、

R<sup>1</sup>は、-A<sup>1</sup>-、-B<sup>1</sup>-A<sup>2</sup>-B<sup>2</sup>-、-A<sup>3</sup>-B<sup>3</sup>-A<sup>4</sup>-、-A<sup>5</sup>-B<sup>4</sup>-A<sup>6</sup>-B<sup>5</sup>-A<sup>7</sup>-、又は

[0012]

[化2]



であり、

$A^1$ は、脂環式炭化水素基、縮合多環式構造を有する芳香族炭化水素基、あるいは複素環基、又は遊離原子価を有する炭素原子間を結ぶ炭素鎖において1以上の不飽和結合を有し、直鎖若しくは分枝鎖を有する、アルケニレン基若しくはアルキニレン基であり、

$A^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $A^5$ 、 $A^6$ 、 $A^7$ 、 $A^8$ 及び $A^9$ は、それぞれ独立して、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基、又は遊離原子価を有する炭素原子間を結ぶ炭素鎖において1以上の不飽和結合を有し、直鎖若しくは分枝鎖を有する、アルケニレン基若しくはアルキニレン基であり、

$B^1$ 、 $B^2$ 、 $B^3$ 、 $B^4$ 及び $B^5$ は、それぞれ独立して、O及びNからなる群から選択される少なくとも1つの原子を含んでもよい、直鎖若しくは分枝鎖を有する、アルキレン基若しくはアルキニレン基、あるいは—O—であり、

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ は、それぞれ独立して、直鎖若しくは分枝鎖を有する、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基、あるいは脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基、あるいはハロゲン基、水酸基、スルホン酸基、カルボニル基、ニトロ基、シアノ基又はアミノ基であり、2つの隣り合う $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ は、一緒になって環状構造を形成してもよく、

$X^1$ 及び $X^2$ は、それぞれ独立して、直鎖若しくは分枝鎖を有するアルキル基、あるいは脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基、あるいは水素原子を含まない直鎖若しくは分枝鎖からなる基であり、

Yは、水素、重水素、ハロゲン基、水酸基、スルホン酸基、カルボニル基、ニトロ基、シアノ基又はアミノ基、あるいは直鎖若しくは分枝鎖を有するアルキル基、あるいは脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基、

あるいは水素原子を含まない直鎖若しくは分枝鎖からなる基であり、

nは1又は2であり、mは、2、3又は4であり、p及びqは、それぞれ独立して、2～10の整数である。）

にて表されることを特徴としている。

[0013] 本発明に係る希土類錯体は、上記構造を有しているため、希土類イオンを励起するための光エネルギーが熱エネルギーとして放出され難く、その結果、希土類イオンが十分に励起され、高い発光効率を示す。

[0014] つまり、上記構造では、ホスフィンオキシド系2座配位子（一般式（I）において、 $L_n$ （III）にn個配位する配位子）が、2つのP原子を結ぶ連結部分において、2以上の結合（例えば、不飽和結合、アリーレン基）を含んでいる。このため、ホスフィンオキシド系2座配位子における立体配置の変化が制限され、発光特性に寄与していることが推測される。尚、立体配置の変化が抑制されることにより発光効率が向上するという知見は、今までに知られていない。

[0015] 本発明に係る発光材料は、上述した本発明に係る希土類錯体を含有している。

[0016] 上記構成によれば、本発明に係る希土類錯体は優れた発光特性を示すため、発光性インクや有機エレクトロルミネッセンス素子に好適に用い得る発光材料を提供することができる。

[0017] 本発明に係る発光装置は、光源と、本発明に係る上記発光材料とを備えたことを特徴としている。

[0018] 上記構成によれば、本発明に係る希土類錯体は優れた発光特性を示すため、優れた発光特性を示す発光装置を提供することができる。

### 発明の効果

[0019] 本発明に係る希土類錯体は、以上のように、一般式（I）にて表される構造を有するため発光効率が高い。

### 図面の簡単な説明

[0020] [図1]実施例1及び2で作製した希土類錯体の発光スペクトルを示すグラフで

ある。

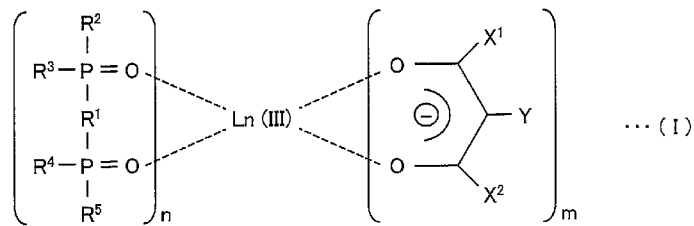
[図2]実施例3及び4で作製した希土類錯体の発光スペクトルを示すグラフである。

**発明を実施するための形態**

[0021] [I] 希土類錯体

本実施の形態に係る希土類錯体は、一般式 (I)

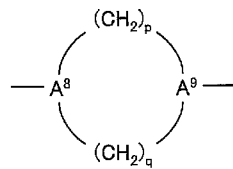
[0022] [化3]



(式中、L<sub>n</sub>は希土類原子であり、

R<sup>1</sup>は、-A<sup>1</sup>-、-B<sup>1</sup>-A<sup>2</sup>-B<sup>2</sup>-、-A<sup>3</sup>-B<sup>3</sup>-A<sup>4</sup>-、-A<sup>5</sup>-B<sup>4</sup>-A<sup>6</sup>-B<sup>5</sup>-A<sup>7</sup>-、又は

[0023] [化4]



であり、

A<sup>1</sup>は、脂環式炭化水素基、縮合多環式構造を有する芳香族炭化水素基、あるいは複素環基、又は遊離原子価を有する炭素原子間を結ぶ炭素鎖において1以上の不飽和結合を有し、直鎖若しくは分枝鎖を有する、アルケニレン基若しくはアルキニレン基であり、

A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>、A<sup>4</sup>、A<sup>5</sup>、A<sup>6</sup>、A<sup>7</sup>、A<sup>8</sup>及びA<sup>9</sup>は、それぞれ独立して、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基、又は遊離原子価を有する炭素原子間を結ぶ炭素鎖において1以上の不飽和結合を有し、直鎖若しくは分枝鎖を有する、アルケニレン基若しくはアルキニレン基であり、

B<sup>1</sup>、B<sup>2</sup>、B<sup>3</sup>、B<sup>4</sup>及びB<sup>5</sup>は、それぞれ独立して、O及びNからなる群から選択される少なくとも1つの原子を含んでいてもよい、直鎖若しくは分枝鎖を有する、アルキレン基若しくはアルキニレン基、あるいは—O—であり、

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、それぞれ独立して、直鎖若しくは分枝鎖を有する、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基、あるいは脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基、あるいはハロゲン基、水酸基、スルホン酸基、カルボニル基、ニトロ基、シアノ基又はアミノ基であり、2つの隣り合うR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、一緒になって環状構造を形成してもよく、

X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、直鎖若しくは分枝鎖を有するアルキル基、あるいは脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基、あるいは水素原子を含まない直鎖若しくは分枝鎖からなる基であり、

Yは、水素、重水素、ハロゲン基、水酸基、スルホン酸基、カルボニル基、ニトロ基、シアノ基又はアミノ基、あるいは直鎖若しくは分枝鎖を有するアルキル基、あるいは脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基、あるいは水素原子を含まない直鎖若しくは分枝鎖からなる基であり、

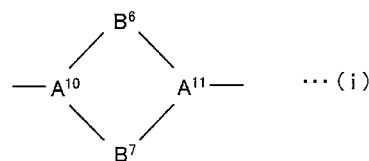
nは1又は2であり、mは、2、3又は4であり、p及びqは、それぞれ独立して、2～10の整数である。）

にて表される。

[0024] 上記希土類錯体は、上記構造を有するため、高い発光量子収率を有し、且つ鋭い発光スペクトルを示す。このため、発光性インク、有機エレクトロルミネッセンス素子、並びにレーザー発振装置等に好適に用いられ得る。

[0025] また、本実施の形態に係る希土類錯体では、R<sup>1</sup>は、下記一般式 (i)

[0026] [化5]



(式中、B<sup>6</sup>及びB<sup>7</sup>は、それぞれ独立して、O及びNからなる群から選択さ

れる少なくとも1つの原子を含んでいてもよい、直鎖若しくは分枝鎖を有する、アルキレン基、アルキレン基又はアルキニレン基、あるいは—O—又は結合手であり、

A<sup>10</sup>及びA<sup>11</sup>は、それぞれ独立して、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基である。) )

で表されることが好ましい。

[0027] 上記L<sub>n</sub>は希土類原子であり、希土類原子はそのイオン半径がほとんど同じであるため、L<sub>n</sub>は希土類原子であればその種類は特に限定されない。本実施の形態では、L<sub>n</sub> (III) は、特に、Eu<sup>3+</sup>、Sm<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>、Yb<sup>3+</sup>、Nd<sup>3+</sup>、Ce<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup>、Er<sup>3+</sup>、Pr<sup>3+</sup>又はTm<sup>3+</sup>であることが好ましい。

[0028] A<sup>1</sup>~A<sup>9</sup>、R<sup>2</sup>~R<sup>5</sup>、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びYにおける上記脂環式炭化水素基としては、芳香族以外の、炭素原子が環状に結合した環式構造を含む基であれば特に限定されず、当該環式構造は単環式であってもよいし、多環式であってもよい。また、上記脂環式炭化水素基の炭素数は3~20であることが好ましく、4~11であることがより好ましい。上記脂環式炭化水素として具体的には、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジシクロヘキサン等のシクロアルカン、シクロヘキセン、ビスシクロヘプテン等のシクロアルケン等が挙げられる。

[0029] A<sup>1</sup>における、縮合多環式構造を有する上記芳香族炭化水素基としては、芳香族性を有する多環式炭化水素を含む基であれば特に限定されない。上記芳香族炭化水素基の炭素数は、9~30であることが好ましく、9~20であることがより好ましい。上記芳香族炭化水素としては、例えば、インデン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレン、ビフェニレン、ナフタセン、ピレンが挙げられる。

[0030] A<sup>2</sup>~A<sup>9</sup>、R<sup>2</sup>~R<sup>5</sup>、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びYにおける芳香族炭化水素基としては、芳香族性を有する環式炭化水素を含む基であれば特に限定されず、単環式であってもよいし、多環式であってもよい。上記芳香族炭化水素基の炭素数



は、6～20であることが好ましく、6～18であることがより好ましく、6～10であることが更に好ましい。上記芳香族炭化水素としては、例えば、縮合多環式構造を有する上記芳香族炭化水素基で例示したものに加えて、ベンゼン、ビフェニル、ターフェニルが挙げられる。

[0031] A<sup>1</sup>～A<sup>9</sup>、R<sup>2</sup>～R<sup>5</sup>、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びYにおける複素環基としては、ヘテロ原子（例えば、N、O、P、S）を1以上含んだ環式構造を含む基であれば特に限定されず、芳香族性を有していてもよいし、芳香族性を有していなくてもよい。また、当該環式構造は単環式であってもよいし、多環式であってもよい。複素環基は、炭素数が3～30であることが好ましく、炭素数が3～20であることがより好ましい。

[0032] 複素環は5員環又は6員環の、単環又は2～6個の縮合環であることが好ましい。5員環の複素環としては、フラン、ピロール、オキサゾール、イソキサゾール、チアゾール、イミダゾール、ピラゾール、チオフェン、ビチオフェン等が挙げられ、6員環の複素環としては、ピリジン、ピラン、トリアジン等が挙げられ、5員環又は6員環の縮合環としては、ベンゾフラン、クマリン、ベンゾピラン、カルバゾール、キサントレン、9-ジメチルキサントレン、キノリン、ジベンゾフラン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0033] A<sup>1</sup>～A<sup>9</sup>における上記アルケニレン基としては、遊離原子価を有する炭素原子間を結ぶ炭素鎖において1以上の不飽和結合を有するものであれば特に限定されず、直鎖状であってもよく、分枝鎖を有していてもよい。また、上述した、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及び複素環基からなる群から選択される少なくとも1以上の基が置換されていてもよい。上記アルケレン基の炭素数は、2～30であることが好ましく、2～20であることがより好ましい。

[0034] 尚、本明細書における「遊離原子価を有する炭素原子間を結ぶ炭素鎖において1以上の不飽和結合を有するもの」とは、より具体的には、遊離原子価を有する炭素原子間を最短距離で結ぶ炭素鎖において1以上の不飽和結合を有することを意味し、例えば、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ は該当するが、 $-\text{CH}$

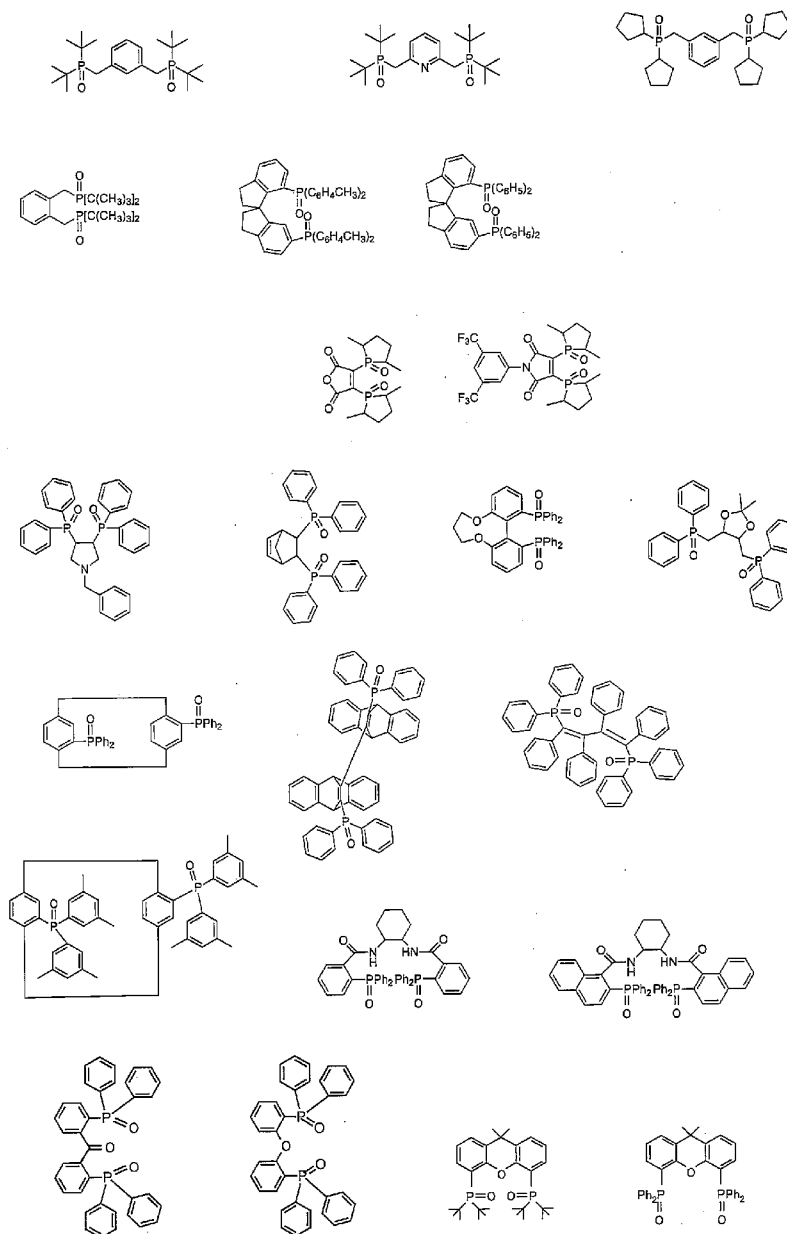
( $\text{CH}=\text{CH}_2$ )-は該当しない。

- [0035]  $\text{A}^1\sim\text{A}^9$ における上記アルキニレン基としては、遊離原子価を有する炭素原子間を結ぶ炭素鎖において1以上の不飽和結合を有するものであれば特に限定されず、直鎖状であってもよく、分枝鎖を有していてもよい。また、上述した、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及び複素環基からなる群から選択される少なくとも1以上の基が置換されていてもよい。上記アルキニレン基の炭素数は、2~30であることが好ましく、2~20であることがより好ましい。
- [0036]  $\text{B}^1\sim\text{B}^5$ における上記アルキレン基及びアルキニレン基としては、炭素数が1~20であることが好ましく、炭素数が1~8であることがより好ましい。また、これらは、O及びNからなる群から選択される少なくとも1つの原子を含んでいてもよく、例えば、エーテル、エステル、ケトン、 $-\text{NHCO}-$ 、等の結合を有していてもよい。
- [0037]  $\text{R}^2\sim\text{R}^5$ 、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 及びYにおける上記アルキル基は、炭素数が1~20であることが好ましく、炭素数が1~8であることがより好ましい。 $\text{R}^2\sim\text{R}^5$ における上記アルケニル基及びアルキニル基は、炭素数が2~20であることが好ましく、炭素数が2~8であることがより好ましい。
- [0038] 尚、本実施の形態では、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ の少なくとも1つが、分枝鎖を有する、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基であることが好ましく、分枝鎖を有するアルキル基であることがより好ましい。これにより、発光効率がより高くなり得る。
- [0039]  $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 及びYにおける、水素原子を含まない直鎖又は分枝鎖を有する基としては、その炭素数が1~20であることが好ましく、例えば、パーハロゲン化された、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、芳香族基、ヘテロ芳香族基又はアラルキル基等が挙げられるがこれらに限定されず、これらの任意のC-C結合間に-O-等が1個以上介在した、エーテル、エステル又はケトンであってもよい。また、パーハロゲン化芳香族基、パーハロゲン化ヘテロ芳香族基、パーハロゲン

化アルキル基の芳香環に結合したハロゲン原子の1つ以上が、水素原子を含まない置換基（例えば、シアノ、ニトロ、ニトロソ、 $C_1 \sim C_4$ パーハロゲン化アルコキシ、 $C_2 \sim C_5$ パーハロゲン化アルコキシカルボニル、 $C_2 \sim C_{20}$ パーハロゲン化アルキルカルボニルオキシ等）で置換されていてもよい。

- [0040] 上記水素原子を含まない直鎖又は分枝鎖を有する基は、パーフルオロ化アルキル基又はパーフルオロ化アルケニル基であることがより好ましく、炭素数が1～4であることがさらに好ましく、 $CF_3$ であることが最も好ましい。
- [0041]  $X^1$ 及び $X^2$ は、 $L_n$ がEu、Sm、Nd、Yb、Er、Pr又はDyである場合には、それぞれ独立して、水素原子を含まない $C_1 \sim C_{20}$ の直鎖若しくは分枝鎖を有する基であることが好ましい。
- [0042] 一方、 $L_n$ がTbである場合には、 $X^1$ 及び $X^2$ は、水素原子を含む、直鎖若しくは分枝鎖を有するアルキル基、あるいは脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基であることが好ましく、炭素数が1～4であるアルキル基であることがさらに好ましく、 $CH_3$ であることが最も好ましい。
- [0043] 式(i)における、アルキレン基、アルキレン基及びアルキニレン基は、 $C_1 \sim C_5$ の、アルキレン基、アルキレン基又はアルキニレン基であることが好ましい。また、 $B^6$ が $-O-$ であり、且つ $B^7$ が、O及びNからなる群から選択される少なくとも1つの原子を含んでいてもよい $C_1 \sim C_5$ のアルキレン基であることがより好ましい。
- [0044] 式(i)における、 $A^{10}$ 及び $A^{11}$ は、それぞれ独立して、 $C_3 \sim C_{10}$ の脂環式炭化水素基、 $C_6 \sim C_{10}$ の芳香族炭化水素基又は $C_3 \sim C_{10}$ の複素環基であることが好ましく、 $C_6 \sim C_{10}$ の芳香族炭化水素基であることがより好ましく、ベンゼンからなる基であることが更に好ましい。
- [0045] 本実施の形態に係る希土類錯体に用いられるホスフィンオキシド系2座配位子（一般式(I)において、 $L_n$  (III)にn個配位する配位子）として具体的には、以下の配位子を例示することができる。
- [0046]

[化6]



後述するように、上記配位子は、市販されているホスフィン化合物を酸化させることにより容易に合成することができ、また、上記ホスフィン化合物は比較的安価であるため、本実施の形態に係る希土類錯体は工業化する際に有利と成り得る。

[0047] 尚、非特許文献1 (Nakamura K. et al., J. Phys. Chem. A, Vol. 111, No. 16, 3029-3037 (2007)) に記載されている  $\text{Eu}(\text{hfa})_3$  (BIPHE

PO)は、優れた発光特性を示すが、BIPHEPOの配位子を合成するためには、高価な原料を用いる必要がある。

[0048] 尚、本明細書を読んだ当業者は、希土類錯体における上記各置換基が、ホスフィンオキシド系2座配位子の希土類金属への配位を妨げない範囲で適宜選択され得ることを容易に理解する。

[0049] 以上のように、本発明に係る希土類錯体は、上記構造を有していることにより、優れた発光特性を示す。このような構成は、本発明者らの創意工夫によって見いだされた独自の構成である。

[0050] [II] 希土類錯体の製造方法

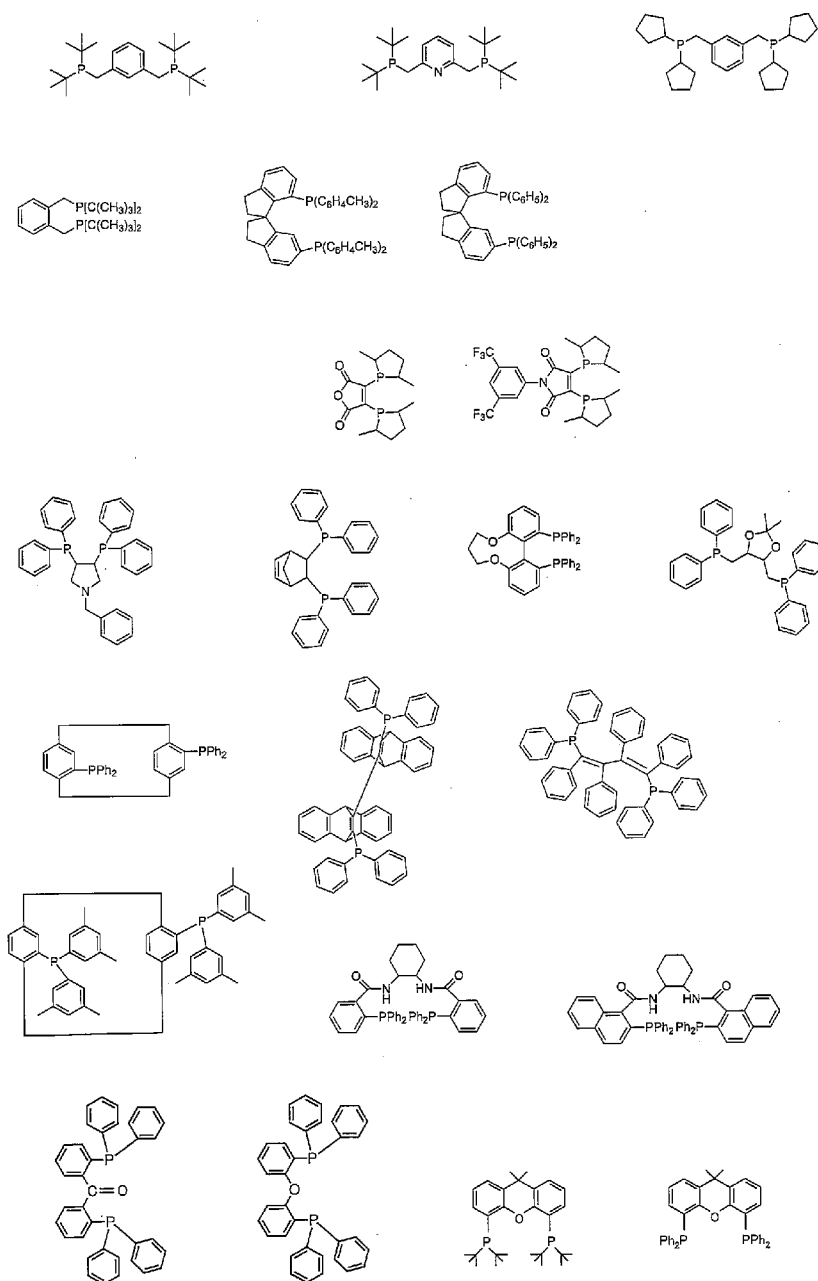
上述した希土類錯体は、例えば、非特許文献1 (Nakamura K. et al., J. Phys. Chem. A, Vol. 111, No. 16, 3029-3037 (2007) .) に記載の方法に従って、2種類の配位子を、希土類金属塩と反応させることにより合成し得る。

[0051] 上述したホスフィンオキシド系2座配位子は、例えば、対応するホスフィン化合物を過酸化水素等で酸化することにより合成することができる。

[0052] 好ましい上記ホスフィン化合物としては、市販されている以下の化合物を例示することができる。

[0053]

[化7]



尚、有機リン化合物は一般に安定であり、ホスフィンオキシドを合成することは容易であるため、上記以外のホスフィン化合物についても当業者であれば適宜合成し得る。

[0054] また、ジケトン系2座配位子（一般式（I）において、Ln（III）にm個配位する配位子）については、特許文献2（特開2000-63682号）、特許文献3（特開2003-81986号）に準じて、当業者であれば適

宜合成し得る。

[0055] [III] 発光材料

本実施の形態に係る発光材料は、上述した希土類錯体を含有する。上記発光材料は、上記希土類錯体を含有していれば特には限定されない。

[0056] 一実施形態において、上記発光性材料は、上述した希土類錯体のナノ結晶を分散して含有する組成物である。他の実施形態において、本発明に係る発光性材料は、上述した希土類錯体のナノ結晶を懸濁して含有する組成物である。このような組成物には、上述した希土類錯体を1種類単独で含有させてもよいし、複数種混合して含有させてもよい。上記希土類錯体をナノ結晶として用いることにより、分散媒の影響を受け難く、希土類錯体の発光特性が維持される。また、結晶状態の希土類錯体は酸素又は水の影響を受け難いので耐久性を高くすることができる。

[0057] 上記希土類錯体を、ナノ結晶として用いる場合、結晶サイズは200nm以下であることが好ましい。

[0058] 本実施形態に係る発光性材料における希土類錯体の含有量は、特に限定されず、具体的な用途や分散媒の種類に応じて適宜設定され得る。

[0059] 上記発光性材料に用いられる分散媒は、特に限定されるものではなく、用途に応じて、好ましい媒体が適宜選択され得る。好ましい媒体としては、例えば、樹脂、無機材料、有機-無機ハイブリッド材料等が挙げられる。

[0060] 樹脂としては、ポリイミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリメチルメタクリル系樹脂、ポリアクリレート、ポリスチレン系樹脂、ポリエチレンナフタレート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン、ポリカーボネート系樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）系樹脂、アクリロニトリルスチレン（AS）系樹脂、シクロオレフィン系樹脂、シロキサンポリマー、及びこれらのハロゲン化物若しくは重水素化物が挙げられる。これらの樹脂は単独で用いられてもよいし、2種以上の複数を混合して用いられてもよい。また、無機材料としては、ゾルーゲル法により

作製されるガラス等が挙げられる。

[0061] さらに、本実施形態に係る発光性材料には、その用途等に応じて、特定の機能を付与するための添加剤をさらに添加してもよい。このような添加剤としては、例えば、酸化防止剤、無機充填剤、安定剤、帯電防止剤、染料、顔料、難燃剤、無機充填剤、耐衝撃性改良用エラストマー等の添加剤を挙げることができる。また、本実施形態に係る発光性材料の加工性を向上させる目的で、滑剤等の添加剤を添加することもできる。さらに、本実施形態に係る発光性材料を流延してキャストフィルムを成形する場合には、レベリング剤が添加されてもよい。

[0062] 上記酸化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 2'-ジオキシ-3, 3'-ジ-*t*-ブチル-5, 5'-ジメチルフェニルメタン、テトラキス [メチレン-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル-ベンゼン、ステアリル- $\beta$ -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、2, 2'-ジオキシ-3, 3'-ジ-*t*-ブチル-5, 5'-ジエチルフェニルメタン、3, 9-ビス [1, 1-ジメチル-2-[ $\beta$ -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ] エチル]、2, 4, 8, 10-テトラオキスピロ [5, 5] ウンデカン、トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル) ホスファイト、2, 2-メチレンビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) オクチルホスファイト等が挙げられる。

[0063] 上記無機充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、カーボンファイバー、金属酸化物等が挙げられる。



- [0064] 上記レベリング剤としては、例えばフッ素系ノニオン界面活性剤、特殊アクリル樹脂系レベリング剤、シリコン系レベリング剤等が挙げられる。
- [0065] 本実施形態に係る発光性材料の形状は、特に限定されるものでなく、例えば、板状、粉状、粒状、顆粒状、ペースト状、液状、乳液状等の形状を挙げることができるが、結晶状態で存在することによって発光効率が改善されることから、板状、粉状、粒状、顆粒状が好ましい。
- [0066] 本実施形態に係る発光性材料の製造方法は、特に限定されるものではなく、その組成や、その形状、用途等に応じて、適宜、好適な方法を選択すればよい。例えば、発光性材料が粉末である場合、上記希土類錯体、上記媒体、及び必要に応じて上記例示したようなその他の添加物を、二軸押出機、ブラベンダー、ロール混練機等で混合し、押出機を用いてペレット化する方法又はさらにペレットを粉砕機により粉砕し粉末状とする方法により製造することができる。
- [0067] 他の実施形態において、本発明に係る発光性材料は、上述した希土類錯体のナノ結晶を表面上に担持している担体の形態であり得る。このような担体上に、上述した希土類錯体を1種類単独で担持させてもよいし、複数種混合して担持させてもよい。本実施形態に係る発光性材料に担持されている希土類錯体の量は、特に限定されず、具体的な用途や担体の種類に応じて適宜設定され得る。
- [0068] 本実施形態に係る発光性材料の製造方法は、特に限定されるものではない。例えば、発光性材料の分散液又は懸濁液を、担体（ポリマー又は基板）上に流延し、得られた溶液層に対して分散媒等の除去処理を行うことによって製造することができる。担体上に流延する方法は特に限定されない。
- [0069] また、担体の表面に、本実施形態に係る発光性材料の塗膜を形成することによって、製造することもできる。担体の表面に発光性材料の塗膜を形成するには、従来公知の方法（例えば、刷毛塗り法、浸漬塗布法、スプレーコーティング法、プレートコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、カーテンコーティング法等の湿式法、グラビア印刷法、スク

リーン印刷法、オフセット印刷法、凸版印刷法等の製膜法)が採用され得る。

[0070] 尚、本実施形態に係る発光性材料に用いられる担体は、特に限定されるものではなく、用途に応じて、好ましい担体が適宜選択され得る。好ましい担体としては、上述した樹脂、無機材料、有機-無機ハイブリッド材料等が挙げられる。

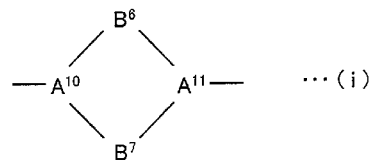
[0071] [IV] 発光装置

本実施の形態に係る発光装置は、光源と、上述した発光材料とを備えている。当該発光装置では、光源から照射する光を、上記発光材料に照射することにより、発光材料中の希土類錯体が励起し、発光する。このため、本実施の形態に係る発光装置は、優れた発光特性を示す。

[0072] 上記光源としては、従来公知の光源を採用することができ、例えば、重水素ランプ、タングステンランプ、紫外線LED、キセノンランプ、水銀ランプ、ブラックライト、ハロゲンランプ、短波長半導体レーザ等が挙げられる。

[0073] 以上のように、本発明に係る希土類錯体では、R<sup>1</sup>は、下記一般式(i)

[0074] [化8]



(式中、B<sup>6</sup>及びB<sup>7</sup>は、それぞれ独立して、O及びNからなる群から選択される少なくとも1つの原子を含んでいてもよい、直鎖若しくは分枝鎖を有する、アルキレン基、アルキレン基又はアルキニレン基、あるいは—O—又は結合手であり、

A<sup>10</sup>及びA<sup>11</sup>は、それぞれ独立して、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基である。)

で表されることが好ましい。

[0075] 上記構成によれば、上記構造を有しているため、より高い発光効率を示す

。上記構造では、ホスフィンオキシド系2座配位子における立体配置の変化がより制限されるため、上記構造が発光特性により寄与していることが推測される。

[0076] また、本発明に係る希土類錯体では、 $B^6$ 及び $B^7$ は、それぞれ独立して、O及びNからなる群から選択される少なくとも1つの原子を含んでいてもよい、直鎖若しくは分枝鎖を有する、 $C_1\sim C_5$ の、アルキレン基、アルキレン基又はアルキニレン基、あるいは $-O-$ 又は結合手であることが好ましい。

[0077] 更には、本発明に係る希土類錯体では、 $B^6$ は、 $-O-$ であり、 $B^7$ は、O及びNからなる群から選択される少なくとも1つの原子を含んでいてもよい $C_1\sim C_5$ のアルキレン基であり、 $A^{10}$ 及び $A^{11}$ は、それぞれ独立して、 $C_6\sim C_{10}$ の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

[0078] 上記構成によれば、上記構造を有しているため、より高い発光効率を示す。上記構造では、ホスフィンオキシド系2座配位子における立体配置の変化がより制限されるため、上記構造が発光特性により寄与していることが推測される。

[0079] また、本発明に係る希土類錯体では、 $R^1$ は、 $-A^3-B^3-A^4-$ であり、 $B^3$ は、 $-O-$ であることが好ましい。

[0080] 上記構成によれば、上記構造を有しているため、発光効率がより高くなる。

[0081] 更には、本発明に係る希土類錯体では、 $L_n$ は、Eu、Sm、Nd、Yb、Er、Pr又はDyであり、 $X^1$ 及び $X^2$ は、それぞれ独立して、水素原子を含まない $C_1\sim C_{20}$ の直鎖若しくは分枝鎖を有する基であることが好ましい。

[0082] 上記構成によれば、発光効率がより高くなる。これは、上記構成では、 $X^1$ 及び $X^2$ が水素原子を含まないため、分子振動が小さくなり、その結果、分子振動によって励起された電子が失活することが抑制され、発光効率がより高くなると考えられる。

[0083] また、本発明に係る希土類錯体では、 $L_n$ は、Tbであり、 $X^1$ 及び $X^2$ は

、それぞれ独立して、水素原子を含む、直鎖若しくは分枝鎖を有するアルキル基、あるいは脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基であることが好ましい。

[0084] 上記構成によれば、発光効率がより高くなる。これは、上記構成では、励起されたエネルギーの逆移動を抑制することができるため、励起したエネルギーを効率良く発光させることができ、その結果、発光効率がより高くなると考えられる。

[0085] 更には、本発明に係る希土類錯体では、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ の少なくとも1つが、分枝鎖を有する、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ のアルケニル基又は $C_2 \sim C_{20}$ のアルキニル基であることが好ましい。

[0086] 上記構成によれば、上記構造を有するため、発光効率がより高くなる。

[0087] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

[0088] 尚、本明細書中に記載された学術文献及び特許文献の全てが、本明細書中において参考として援用される。

## 実施例

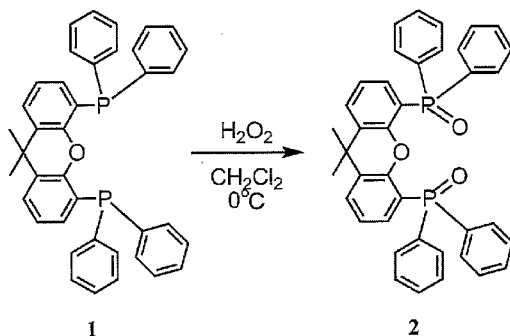
[0089] 以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。尚、以下、“hexafluoroacetylacetonato”を“hfa”と略す場合がある。

[0090] また、特に断らない限り、原料、および溶媒は市販品（ナカライテスク、和光純薬工業、東京化成、アルドリッチ社製）をそのまま用いた。各化合物の同定は $^1H$  NMR（JEOL, 300 MHz）、 $^{31}P$  NMR（JEOL, 200 MHz）、FAB-Massスペクトル（JEOL, JMS-700, MStation）、ESI-Massスペクトル（JEOL, JMS-700, MStation）、FT-IR測定（JASCO FT/IR-420）、元素分析（Perkin Elmer 2400II）で行った。

[0091] 〔実施例1〕

< (9,9-dimethyl-9H-xanthene-4,5-diyl) bis (diphenylphosphine oxide)  
(XANTPO) (化合物2) の合成 >

[0092] [化9]



化合物1 (1.0 g, 1.7 mmol) (東京化成工業株式会社から購入) を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  に溶かし、 $0^\circ\text{C}$  で冷却しながら  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%, 4.0 mL) を滴下し、2時間攪拌した。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  で反応溶液を分液し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸マグネシウムを取り除き、溶媒を留去した。得られた固体をヘキサンで洗い、ろ過することで、化合物2 (白色粉末, 1.06 g, 100%) を得た。

[0093] IR (ATR) 1190 (st, P=O), 1100–1229 (st, C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$

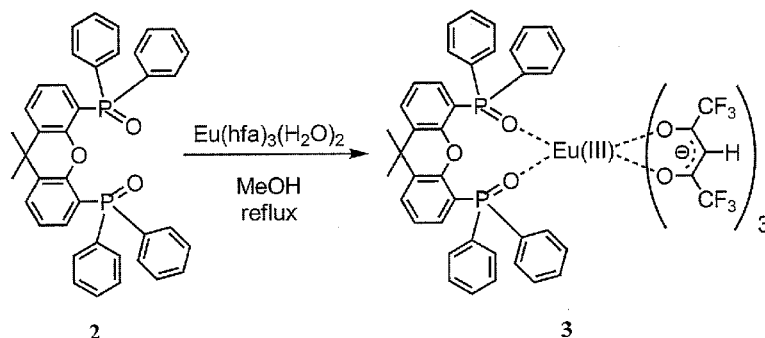
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$  7.58–7.60 (d,  $J = 6$  Hz, 2H), 7.30–7.47 (m, 20H), 6.94–7.00 (t,  $J = 6$  Hz, 2H), 6.78–6.85 (m, 2H), 1.69 (s, 6H) ppm.

$^{31}\text{P}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ )  $\delta$  33.55 (1P), 30.32 (1P) ppm

FAB–Mass ( $m/z$ ) = 611  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

[0094] <  $\text{Eu}(\text{hfa})_3$  (XANTPO) (化合物3) の合成 >

[0095] [化10]



0.20 g (0.33 mmol, 1.0当量)の化合物2と、0.32 g (0.39 mmol, 1.2当量)のEu(hfa)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>とをメタノール20 mLに溶かし、80°Cで12時間加熱還流を行った。減圧下でメタノールを留去した後、得られた固体をクロロホルムで洗い不純物をろ過により取り除いた。減圧下でろ液中の溶媒を留去することで、化合物3(黄白色の結晶, 0.20 g, 44%)を得た。

[0096] IR (ATR) 1653 (st, C=O), 1137 (st, P=O), 1095–1251 (st, C–O–C and st, C–F) cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS) δ 7.62–7.65 (d), 7.26 (br), 7.04 (br), 6.74 (br), 1.88 (s) ppm

<sup>31</sup>P NMR (200 MHz, acetone-d<sub>6</sub>, 25°C) δ -92.12 (2P), -98.86 (2P) ppm

ESI-Mass (m/z) [M]<sup>+</sup> calcd. for C<sub>49</sub>H<sub>34</sub>EuF<sub>12</sub>O<sub>7</sub>P<sub>2</sub><sup>+</sup>, 1177.081; found, 1177.081

ESI-Mass (m/z) [M-(hfa)]<sup>+</sup> calcd. for C<sub>88</sub>H<sub>66</sub>EuF<sub>12</sub>O<sub>10</sub>P<sub>4</sub>, 1787.264; Found, 1787.264

Anal. Calcd. for C<sub>93</sub>H<sub>67</sub>EuF<sub>18</sub>O<sub>12</sub>P<sub>4</sub> · 1.5CHCl<sub>3</sub>: C, 52.22; H, 3.18. Found: C, 52.11; H, 3.25。

[0097] <発光特性の評価>

吸収スペクトル測定はJASCO V-660、発光スペクトル測定はHITACHI F-4500を使用した。1.0 × 10<sup>-2</sup> Mの重アセトン溶液を調整し、測定に用いた。溶存酸素による消光を防ぐために、測定前にArバブリングを30分間行った。励起波長は465 nm (Eu(III)イオンの直接励起)で行った。発光量子収率の計算は、既知のEu(III)錯体 (Eu(hfa)<sub>3</sub>(BIPHEPO), 5.0 × 10<sup>-2</sup> Mの重アセトン溶液中でΦ = 0.60) を用いて比較法により行った。

[0098] 尚、Eu(hfa)<sub>3</sub>(BIPHEPO)は、非特許文献1 (Nakamura K. et al., J. Phys. Chem. A, Vol. 111, No. 16, 3029–3037 (2007).)に記載の方法により作製した。

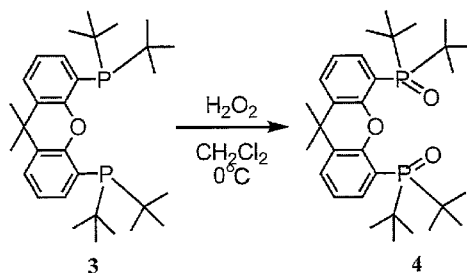
[0099] 図1にEu(hfa)<sub>3</sub>(XANTPO)の発光スペクトルを示し、表1に発光量子収率Φ、相対発光強度I<sub>rel</sub>、発光寿命τ<sub>obs</sub>、放射速度定数k<sub>r</sub>、無放射速度定数k<sub>nr</sub>を示す。その結果、Eu(hfa)<sub>3</sub>(XANTPO)がEu(hfa)<sub>3</sub>(BIPHEPO)と同程度の高い量子収率で発光することを確認した。

[0100] 尚、図1に示す各発光スペクトルは592nmの発光強度で規格化した。

[0101] [実施例2]

<(9,9-dimethyl-9H-xanthene-4,5-diyl) bis(di-tert-butylphosphine oxide) (tert-BuXANTPO) (化合物4)の合成>

[0102] [化11]



化合物3 (1.0g, 2.0mmol) (東京化成工業株式会社から購入)をCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>に溶かし、0°Cで冷却しながらH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%, 4.5mL)を滴下し、2時間攪拌した。CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>で反応溶液を分液し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた。その後、ろ過により硫酸マグネシウムを取り除き、溶媒を留去した。得られた固体をヘキサンで洗い、ろ過することで、化合物4 (白色粉末, 0.97g, 91%)を得た。

[0103] IR (ATR) 1180 (st, P=O), 1103–1200 (st, C–O–C) cm<sup>-1</sup>

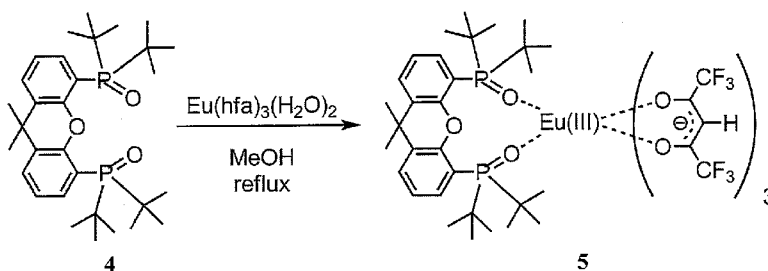
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS) δ 7.82–7.84 (d, J = 6 Hz, 2H), 7.53–7.60 (m, 2H), 7.40–7.46 (m, 2H), 1.67 (s, 6H), 1.35–1.46 (m, 36H) ppm

<sup>31</sup>P NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C) δ 69.53 (1P), 58.36 (1P) ppm

FAB–Mass (m/z) = 531 [M+H]<sup>+</sup>.

[0104] <Eu(hfa)<sub>3</sub>(tert-BuXANTPO) (化合物5)の合成>

[0105] [化12]



0.22 g (0.41 mmol, 1.0当量)の化合物4と、0.40 g (0.49 mmol, 1.2当量)のEu(hfa)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>とをメタノール20 mLに溶かし、80°Cで12時間加熱還流を行った。減圧下でメタノールを留去した後、得られた固体をクロロホルムで洗い不純物をろ過により取り除いた。減圧下でろ液中の溶媒を留去することで、化合物5 (無色透明のアモルファス状, 0.35 g, 66%)を得た。

[0106] IR (ATR) 1653 (st, C=O), 1138 (st, P=O), 1098–1249 (st, C–O–C and st, C–F) cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS) δ 7.41 (br, 2H), 7.07 (br, 2H), 6.83 (br, 2H), 1.68 (s, 6H), 1.41–1.46 (d, J = 15 Hz, 36H) ppm.

<sup>31</sup>P NMR (200 MHz, acetone-d<sub>6</sub>, 25°C) δ 68.41 (2P) ppm

ESI–Mass (m/z) [M]<sup>+</sup>calcd. for C<sub>41</sub>H<sub>50</sub>EuF<sub>12</sub>O<sub>7</sub>P<sub>2</sub><sup>+</sup>, 1097.206; found, 1097.206

Anal. Calcd. for C<sub>46</sub>H<sub>51</sub>EuF<sub>18</sub>O<sub>9</sub>P<sub>2</sub>: C, 42.38; H, 3.94. Found: C, 42.93; H, 4.00。

[0107] <発光特性の評価>

実施例1と同様の方法により、Eu(hfa)<sub>3</sub>(tert-BuXANTPO)の発光特性を評価した。図1に発光スペクトルを示し、表1に発光量子収率Φ、相対発光強度I<sub>rel</sub>、発光寿命τ<sub>obs</sub>、放射速度定数k<sub>r</sub>、無放射速度定数k<sub>nr</sub>を示す。その結果、Eu(hfa)<sub>3</sub>(tert-BuXANTPO)がEu(hfa)<sub>3</sub>(BIPHEPO)よりも高い量子収率で発光することを確認した。また、その発光強度は、Eu(hfa)<sub>3</sub>(BIPHEPO)

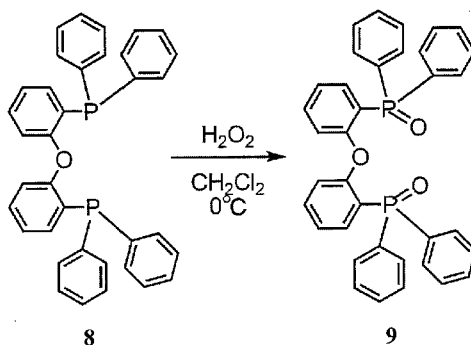


)と同程度であった。

[0108] [実施例3]

<bis[(2-diphenylphosphoryl) phenyl]ether (DPEPO) (化合物9)  
)の合成>

[0109] [化13]



化合物8 (5.0 g, 9.3 mmol) を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  100 mL に溶かし、氷浴下で  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%, 4.0 mL, 186 mmol) を滴下し、4時間攪拌した。攪拌後、蒸留水で反応をクエンチし、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  抽出を3回行った。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。得られた固体をヘキサンを用いて再沈殿法により精製することで、化合物9 (白色粉末, 5.0 g, 94%) を得た。

[0110] IR (ATR) 1183 (st, P=O), 1070–1226 (st, C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C)  $\delta$  7.06–7.71 (m, 26H, Ar), 6.02–6.07 (m, 2H, Ar) ppm

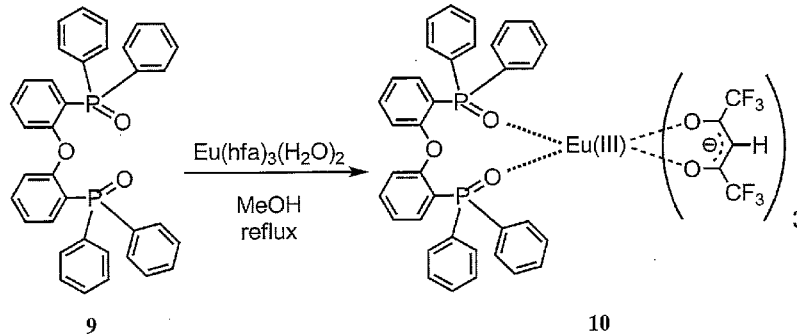
$^{31}\text{P}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C)  $\delta$  26.41 (2P) ppm

FAB–Mass (m/z) = 571  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

[0111] <Eu(hfa)<sub>3</sub> (DPEPO) (化合物10)の合成>

[0112]

[化14]



化合物9を1等量、およびEu(hfa)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 1.2等量をメタノールに溶かし、80℃で8時間加熱還流を行った。減圧下でメタノールを留去した後、得られた固体をクロロホルムで洗い不純物をろ過により取り除いた。減圧下でろ液中の溶媒を留去することで、黄白色の粉末を得た。メタノールで再結晶を行い、化合物10（無色で微小なブロック状結晶、0.62g, 74%）を得た。

[0113] IR (ATR) 1653 (st, C=O), 1135 (st, P=O), 1098–1251 (st, C–O–C and st, C–F) cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, acetone-d<sub>6</sub>, 25°C) δ 7.32–7.64 (m, 22H, Ar), 7.10–7.13 (t, J = 7.5 Hz, 2H, Ar), 6.90–6.95 (dd, J = 7.5 Hz, 2H, Ar), 6.73 (s, 3H, hfa-H), 6.29–6.30 (m, 2H, Ar) ppm

<sup>31</sup>P NMR (200 MHz, acetone-d<sub>6</sub>, 25°C) δ -113.42 (2P) ppm

ESI-Mass (m/z) Calcd. for C<sub>46</sub>H<sub>30</sub>EuF<sub>12</sub>O<sub>7</sub>P<sub>2</sub>[M-(hfa)]<sup>+</sup>: 1137.049. Found: 1137.049

Anal. Calcd. for C<sub>51</sub>H<sub>31</sub>EuF<sub>18</sub>O<sub>9</sub>P<sub>2</sub>: C, 45.59; H, 2.33. Found: C, 45.76; H, 2.11.

[0114] <発光特性の評価>

実施例1と同様の方法により、Eu(hfa)<sub>3</sub>(DPEPO)の発光特性を評価した。図1に発光スペクトルを示し、表1に発光量子収率Φ、発光寿命τ<sub>obs</sub>、放射速度定数k<sub>r</sub>、無放射速度定数k<sub>nr</sub>を示す。その結果、Eu(hfa)<sub>3</sub>(DPEPO)がEu(hfa)<sub>3</sub>(BIPHEPO)よりも高い

量子収率で発光することを確認した。

[0115] 表1に示すように、 $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{DPEPO})$  及び  $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{tert-BuXANTPO})$  の発光効率は、発光効率が高い希土類錯体として知られていた  $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{BIPHEPO})$  よりも高い値を示した。このため、このような希土類錯体を、例えば、発光性のセキュリティインクに用いた場合、発光能力が高く、高性能なセキュリティインクを実現することができる。

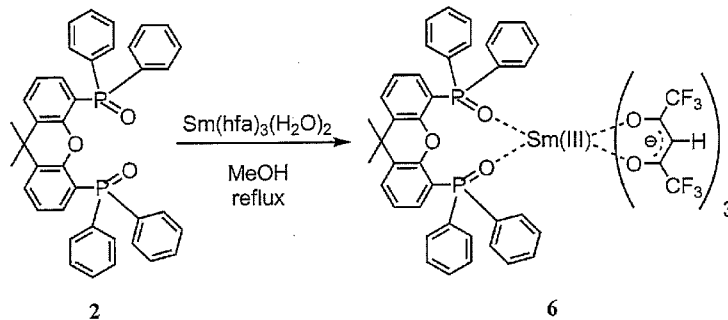
[0116] [表1]

実施例	錯体	量子収率 $\Phi/\%$	発光寿命 $\tau_{\text{obs}}/\text{ms}$	放射速度 定数 $k_r/\text{s}^{-1}$	無放射速度 定数 $k_{nr}/\text{s}^{-1}$	相対発光 強度 $I_{\text{rel}}$
1	$\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{XANTPO})$	54	1.3	$4.4 \times 10^2$	$3.6 \times 10^2$	18
2	$\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{tert-BuXANTPO})$	71	1.2	$5.5 \times 10^2$	$2.7 \times 10^2$	26
3	$\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{DPEPO})$	72	1.5	$4.7 \times 10^2$	$1.8 \times 10^2$	
—	$\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{BIPHEPO})$	60	1.3	$4.6 \times 10^2$	$3.4 \times 10^2$	28

[実施例4]

< $\text{Sm}(\text{hfa})_3(\text{XANTPO})$  (化合物6) の合成>

[0117] [化15]



0.50 g (0.85 mmol, 1.0 当量) の化合物 2 と、0.76 g (0.94 mmol, 1.1 当量) の  $\text{Sm}(\text{hfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  とをメタノール 30 mL に溶かし、80°C で 12 時間加熱還流を行った。減圧下でメタノールを留去した後、得られた固体をクロロホルムで洗い不純物をろ過により取り除いた。減圧下でろ液中の溶媒を留去することで、化合物 6 (白色の粉末, 0.79 g, 68%) を得た。

[0118] IR (ATR) 1653 (st, C=O) , 1138 (st, P=O) , 1100–1252 (st, C–O–C and st, C–F)  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$  6.41–7.94 (m) , 1.49–1.71 (t,  $J = 33$  Hz) ppm.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, acetone- $d_6$ , 25°C)  $\delta$  5.81–8.09 (m) , 1.67 (s, Me) , 1.52 (s, Me) ppm

$^{31}\text{P}$  NMR (200 MHz, acetone- $d_6$ , 25°C)  $\delta$  33.03 (2P) , 32.80 (2P) ppm

ESI–Mass (m/z)  $[\text{M}]^+\text{calcd. for } \text{C}_{49}\text{H}_{34}\text{F}_{12}\text{O}_7\text{P}_2\text{Sm}^+$ , 1176.079; found, 1176.081

ESI–Mass (m/z)  $[\text{M}-(\text{hfa})]^+\text{calcd. for } \text{C}_{88}\text{H}_{66}\text{SmF}_{12}\text{O}_{10}\text{P}_4$ , 1786.257; Found, 1786.261

Anal. Calcd. for  $\text{C}_{93}\text{H}_{78}\text{SmF}_{15}\text{O}_{15}\text{P}_4$ : C, 55.99; H, 3.94. Found: C, 55.54; H, 3.53。

[0119] <発光特性の評価>

発光スペクトル測定はHITACHI F-4500を使用した。 $1.0 \times 10^{-2}$ Mの重アセトン溶液を調整し、測定に用いた。溶存酸素による消光を防ぐために、測定前にArバブリングを30分間行った。励起波長は481 nm (Sm(III)イオンの直接励起)で行った。発光量子収率の計算は、既知のSm(III)錯体(Sm(hfa) $_3$ (H $_2$ O) $_2$ ,  $1.0 \times 10^{-1}$ Mの重DMISO溶液中で $\Phi = 0.031$ )を用いて比較法により行った。

[0120] 図2にSm(hfa) $_3$ (XANTPO)の発光スペクトルを示す。その結果、より純粋な赤色に近い650 nm付近において非常に強い発光を示すことを確認した。

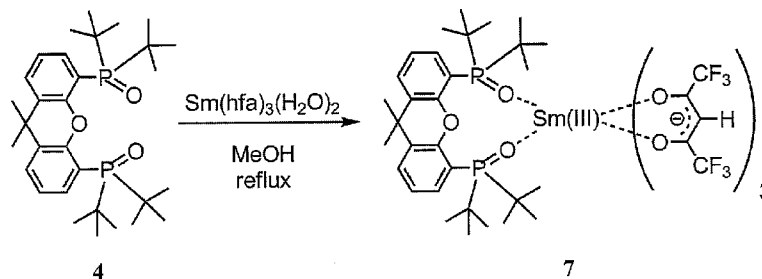
[0121] また、表2に発光量子収率 $\Phi$ 、発光寿命 $\tau_{obs}$ 、放射速度定数 $k_r$ 、無放射速度定数 $k_{nr}$ を示す。その結果、Sm(hfa) $_3$ (XANTPO)がSm(hfa) $_3$ (H $_2$ O) $_2$ よりも高い量子収率で発光することを確認した。

[0122] 尚、図1に示す各発光スペクトルは598 nmの発光強度で規格化した。

[0123] [実施例5]

<Sm(hfa)<sub>3</sub>(tert-BuXANTPO) (化合物7) の合成>

[0124] [化16]



0.30 g (0.57 mmol, 1.0当量)の化合物4と、0.55 g (0.68 mmol, 1.2当量)のSm(hfa)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>とをメタノール20 mLに溶かし、80°Cで12時間加熱還流を行った。減圧下でメタノールを留去した後、得られた固体をクロロホルムで洗い不純物をろ過により取り除いた。減圧下でろ液中の溶媒を留去することで、化合物7 (白色の粉末, 0.39 g, 53%)を得た。

[0125] IR (ATR) 1653 (st, C=O), 1137 (st, P=O), 1100–1252 (st, C–O–C and st, C–F) cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS) δ 7.82 (m), 7.26–7.60 (m), 1.26–1.79 (m) ppm.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, acetone-d<sub>6</sub>, 25°C) δ 8.06–8.08 (d, J = 7.5 Hz, 2H, Ar), 7.73–7.77 (m, 2H, Ar), 7.50–7.53 (t, J = 7.5 Hz, 2H, Ar), 6.73 (s, 3H, hfa-H), 1.83 (s, 6H, 2Me), 0.52–0.55 (d, J = 15 Hz, 36H, 4tBu) ppm

<sup>31</sup>P NMR (200 MHz, acetone-d<sub>6</sub>, 25°C) δ 62.37 (2P) ppm

ESI-Mass (m/z) [M]<sup>+</sup>calcd. for C<sub>41</sub>H<sub>50</sub>F<sub>12</sub>O<sub>7</sub>P<sub>2</sub>Sm<sup>+</sup>, 1096.204; found, 1096.200

Anal. Calcd. for C<sub>46</sub>H<sub>51</sub>SmF<sub>18</sub>O<sub>9</sub>P<sub>2</sub>: C, 42.43; H, 3.95. Found: C, 42.68; H, 3.71。

[0126] <発光特性の評価>

実施例4と同様の方法により、Sm(hfa)<sub>3</sub>(tert-BuXANT

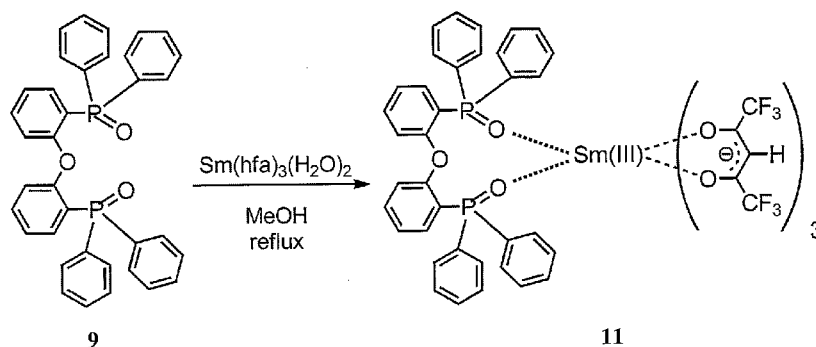
PO) の発光特性を評価した。図2にSm(hfa)<sub>3</sub>(tert-BuXANTPO) の発光スペクトルを示す。その結果、より純粋な赤色に近い650nm付近において非常に強い発光を示すことを確認した。

[0127] また、表2に発光量子収率Φ、発光寿命τ<sub>obs</sub>、放射速度定数k<sub>r</sub>、無放射速度定数k<sub>nr</sub>を示す。その結果、Sm(hfa)<sub>3</sub>(tert-BuXANTPO) がSm(hfa)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>と同程度の量子収率で発光することを確認した。

[0128] [実施例6]

<Sm(hfa)<sub>3</sub>(DPEPO) (化合物11) の合成>

[0129] [化17]



化合物9を1等量、およびSm(hfa)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>1.2等量をメタノールに溶かし、80°Cで8時間加熱還流を行った。減圧下でメタノールを留去した後、得られた固体をクロロホルムで洗い不純物をろ過により取り除いた。減圧下でろ液中の溶媒を留去することで、黄白色の粉末を得た。メタノールで再結晶を行い、化合物11(無色で微小なブロック状結晶, 0.66g, 79%)を得た。

[0130] IR (ATR) 1653 (st, C=O), 1134 (st, P=O), 1098–1250cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, acetone-d<sub>6</sub>, 25°C) δ 7.32–7.64 (m, 22H, Ar), 7.10–7.13 (t, J = 7.5 Hz, 2H, Ar), 6.90–6.95 (dd, J = 7.5 Hz, 2H, Ar), 6.73 (s, 3H, hfa-H), 6.29–6.30 (m, 2H, Ar) ppm

<sup>31</sup>P NMR (200 MHz, acetone-d<sub>6</sub>, 25°C) δ 29.17 (2P) ppm

ESI-Mass (m/z) Calcd. for C<sub>46</sub>H<sub>30</sub>SmF<sub>12</sub>O<sub>7</sub>P<sub>2</sub>[M-(hfa)]<sup>+</sup>: 1136.048. Found

d: 1136.044

Anal. Calcd. for  $C_{51}H_{31}SmF_{18}O_9P_2$ : C, 45.64; H, 2.33. Found: C, 45.54; H, 2.18。

[0131] <発光特性の評価>

実施例4と同様の方法により、 $Sm(hfa)_3(DPEPO)$ の発光特性を評価した。図2に $Sm(hfa)_3(DPEPO)$ の発光スペクトルを示す。その結果、より純粋な赤色に近い650nm付近において非常に強い発光を示すことを確認した。

[0132] また、表2に発光量子収率 $\Phi$ 、発光寿命 $\tau_{obs}$ 、放射速度定数 $k_r$ 、無放射速度定数 $k_{nr}$ を示す。その結果、 $Sm(hfa)_3(DPEPO)$ が $Sm(hfa)_3(H_2O)_2$ よりも高い量子収率で発光することを確認した。

[0133] 尚、実施例4~6で得られたSm錯体の量子収率は、2.4~5.0%であるが、これはSm錯体としては非常に高い値である（量子収率5.0%は、Sm錯体の中では世界最高値である）。Sm錯体はEu錯体よりも深い赤色発光を示すため、ディスプレイ用途の発光材料としては理想的な物質であるが、一般にSm錯体は発光し難く、発光量子収率は1%以下のものがほとんどであった。つまり、実施例4~6で得られたSm錯体は、従来報告されているSm錯体と比べて非常に強い発光を示している。

[0134] [表2]

実施例	錯体	量子収率 $\Phi/\%$	発光寿命 $\tau_{obs}/ms$	放射速度 定数 $k_r/s^{-1}$	無放射速度 定数 $k_{nr}/s^{-1}$
4	$Sm(hfa)_3(XANTPO)$	3.8	0.35	$1.1 \times 10^2$	$2.8 \times 10^3$
5	$Sm(hfa)_3(tBu-XANTPO)$	2.4	0.15	$1.6 \times 10^2$	$6.5 \times 10^3$
6	$Sm(hfa)_3(DPEPO)$	5.0	0.28	$1.8 \times 10^2$	$3.3 \times 10^3$

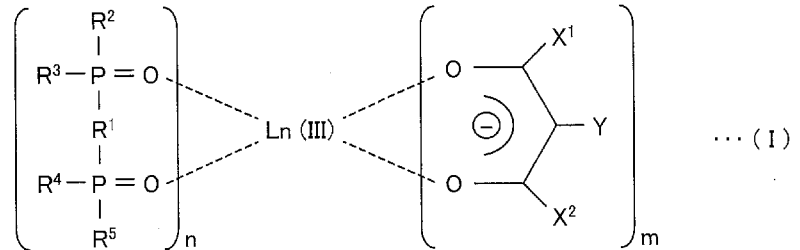
### 産業上の利用可能性

[0135] 本発明に係る希土類錯体は、優れた発光特性を有するため、発光性インク及び/又は有機エレクトロルミネッセンス素子に好適に使用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 一般式 (I)

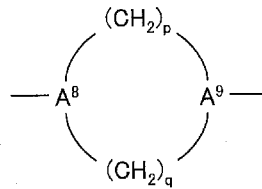
[化1]



(式中、Lnは希土類原子であり、

R<sup>1</sup>は、-A<sup>1</sup>-、-B<sup>1</sup>-A<sup>2</sup>-B<sup>2</sup>-、-A<sup>3</sup>-B<sup>3</sup>-A<sup>4</sup>-、-A<sup>5</sup>-B<sup>4</sup>-A<sup>6</sup>-B<sup>5</sup>-A<sup>7</sup>-、又は

[化2]



であり、

A<sup>1</sup>は、脂環式炭化水素基、縮合多環式構造を有する芳香族炭化水素基、あるいは複素環基、又は遊離原子価を有する炭素原子間を結ぶ炭素鎖において1以上の不飽和結合を有し、直鎖若しくは分枝鎖を有する、アルケニレン基若しくはアルキニレン基であり、

A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>、A<sup>4</sup>、A<sup>5</sup>、A<sup>6</sup>、A<sup>7</sup>、A<sup>8</sup>及びA<sup>9</sup>は、それぞれ独立して、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基、又は遊離原子価を有する炭素原子間を結ぶ炭素鎖において1以上の不飽和結合を有し、直鎖若しくは分枝鎖を有する、アルケニレン基若しくはアルキニレン基であり、



B<sup>1</sup>、B<sup>2</sup>、B<sup>3</sup>、B<sup>4</sup>及びB<sup>5</sup>は、それぞれ独立して、O及びNからなる群から選択される少なくとも1つの原子を含んでいてもよい、直鎖若しくは分枝鎖を有する、アルキレン基若しくはアルキニレン基、あるいは−O−であり、

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、それぞれ独立して、直鎖若しくは分枝鎖を有する、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基、あるいは脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基、あるいはハロゲン基、水酸基、スルホン酸基、カルボニル基、ニトロ基、シアノ基又はアミノ基であり、2つの隣り合うR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、一緒になって環状構造を形成してもよく、

X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、直鎖若しくは分枝鎖を有するアルキル基、あるいは脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基、あるいは水素原子を含まない直鎖若しくは分枝鎖からなる基であり、

Yは、水素、重水素、ハロゲン基、水酸基、スルホン酸基、カルボニル基、ニトロ基、シアノ基又はアミノ基、あるいは直鎖若しくは分枝鎖を有するアルキル基、あるいは脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基、あるいは水素原子を含まない直鎖若しくは分枝鎖からなる基であり、

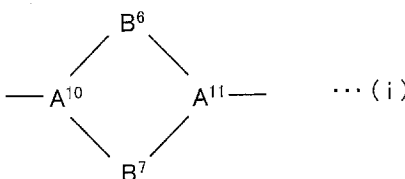
nは1又は2であり、mは、2、3又は4であり、p及びqは、それぞれ独立して、2～10の整数である。）

にて表される、希土類錯体。

[請求項2]

R<sup>1</sup>は、下記一般式(i)

[化3]



(式中、 $B^6$ 及び $B^7$ は、それぞれ独立して、O及びNからなる群から選択される少なくとも1つの原子を含んでもよい、直鎖若しくは分枝鎖を有する、アルキレン基、アルキレン基又はアルキニレン基、あるいは—O—又は結合手であり、

$A^{10}$ 及び $A^{11}$ は、それぞれ独立して、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基である。)

で表される、請求項1に記載の希土類錯体。

[請求項3]

$B^6$ 及び $B^7$ は、それぞれ独立して、O及びNからなる群から選択される少なくとも1つの原子を含んでもよい、直鎖若しくは分枝鎖を有する、 $C_1 \sim C_5$ の、アルキレン基、アルキレン基又はアルキニレン基、あるいは—O—又は結合手である、請求項2に記載の希土類錯体。

[請求項4]

$B^6$ は—O—であり、

$B^7$ は、O及びNからなる群から選択される少なくとも1つの原子を含んでもよい $C_1 \sim C_5$ のアルキレン基であり、

$A^{10}$ 及び $A^{11}$ は、それぞれ独立して、 $C_6 \sim C_{10}$ の芳香族炭化水素基である、請求項2に記載の希土類錯体。

[請求項5]

$R^1$ は、 $-A^3-B^3-A^4-$ であり、

$B^3$ は、—O—である、請求項1に記載の希土類錯体。

[請求項6]

$L_n$ は、Eu、Sm、Nd、Yb、Er、Pr又はDyであり、

$X^1$ 及び $X^2$ は、それぞれ独立して、水素原子を含まない $C_1 \sim C_{20}$ の直鎖若しくは分枝鎖を有する基である、請求項1～5の何れか1項

に記載の希土類錯体。

[請求項7]

$L_n$ は、 $T_b$ であり、

$X^1$ 及び $X^2$ は、それぞれ独立して、水素原子を含む、直鎖若しくは分枝鎖を有するアルキル基、あるいは脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基である、請求項1～5の何れか1項に記載の希土類錯体。

[請求項8]

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ の少なくとも1つが、分枝鎖を有する、 $C_1$ ～ $C_{20}$ のアルキル基、 $C_2$ ～ $C_{20}$ のアルケニル基又は $C_2$ ～ $C_{20}$ のアルキニル基である、請求項1～7の何れか1項に記載の希土類錯体。

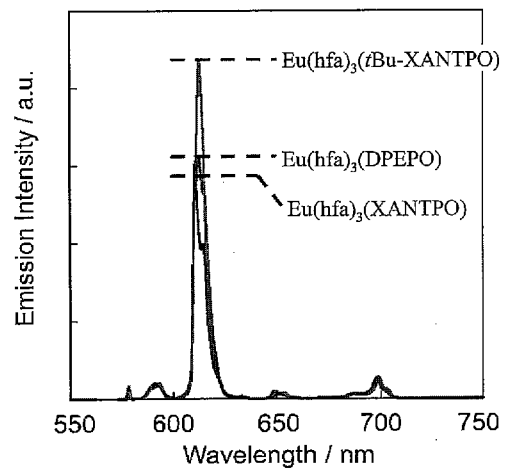
[請求項9]

請求項1～8の何れか1項に記載の希土類錯体を含有した発光材料。

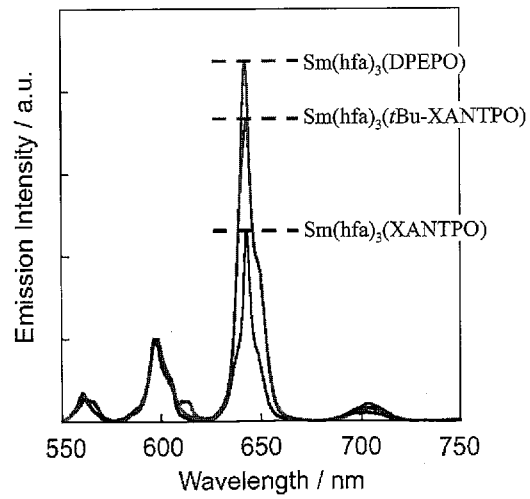
[請求項10]

光源と、請求項9に記載の発光材料とを備えた、発光装置。

[圖1]



[圖2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061960

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F9/53(2006.01)i, C07C49/92(2006.01)i, C07F9/655(2006.01)i, C09K11/06  
(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, C07F5/00(2006.01)n

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)

C07F9/53, C07C49/92, C07F9/655, C09K11/06, H01L51/50, C07F5/00

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

CAplus, REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 1749352 A (Fudan University), 22 March 2006 (22.03.2006), claims; examples (Family: none)	1-10
X	CN 1687080 A (Fudan University), 26 October 2005 (26.10.2005), claims; examples (Family: none)	1-10
X	XU, H. et al, Bright electroluminescence from a chelate phosphine oxide EuIII complex with high thermal performance, Thin Solid Films, 2008, Vol.516, No.23, p.8487-8492	1-10

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  
10 September, 2010 (10.09.10)

Date of mailing of the international search report  
21 September, 2010 (21.09.10)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/061960

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 2008-297250 A (Toshiba Corp.), 11 December 2008 (11.12.2008), & US 2008/0303426 A1	1-10
A	JP 2007-210945 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 23 August 2007 (23.08.2007), (Family: none)	1-10
A	JP 2005-97240 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 14 April 2005 (14.04.2005), & US 2008/0171858 A1 & EP 1659128 A1 & WO 2005/021561 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07F9/53(2006.01)i, C07C49/92(2006.01)i, C07F9/655(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, C07F5/00(2006.01)n

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. C07F9/53, C07C49/92, C07F9/655, C09K11/06, H01L51/50, C07F5/00

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	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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)

CAplus, REGISTRY (STN)

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	CN 1749352 A (Fudan University) 2006.03.22, 特許請求の範囲及び実施例 (ファミリーなし)	1-10
X	CN 1687080 A (Fudan University) 2005.10.26, 特許請求の範囲及び実施例 (ファミリーなし)	1-10
X	XU, H. et al, Bright electroluminescence from a chelate phosphine oxide EuIII complex with high thermal performance, Thin Solid Films, 2008, Vol.516, No.23, p.8487-8492	1-10

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

10.09.2010

国際調査報告の発送日

21.09.2010

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)

本堂 裕司

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4H

9049

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 2008-297250 A (株式会社東芝) 2008. 12. 11, & US 2008/0303426 A1	1-10
A	JP 2007-210945 A (日亜化学工業株式会社) 2007. 08. 23, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2005-97240 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2005. 04. 14, & US 2008/0171858 A1 & EP 1659128 A1 & WO 2005/021561 A1	1-10