

(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
2018年3月15日(15.03.2018)



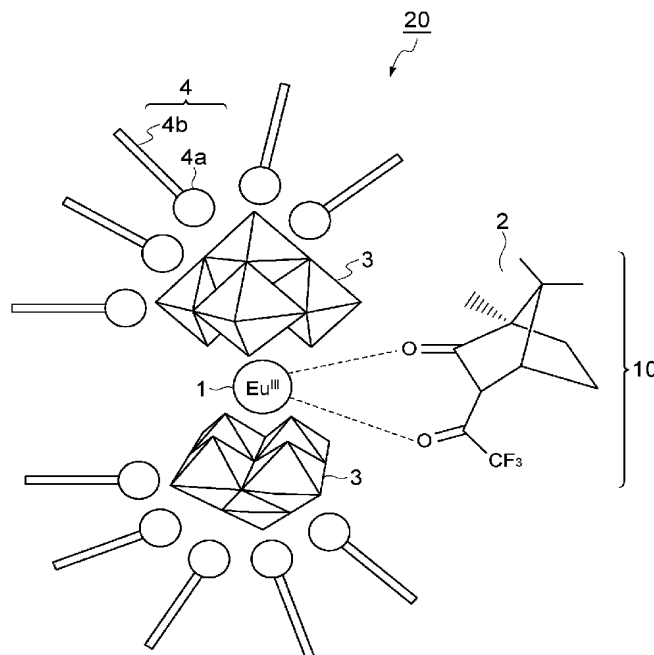
(10) 国際公開番号

WO 2018/047951 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/06 (2006.01) *C09D 11/00* (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/032523
- (22) 国際出願日: 2017年9月8日(08.09.2017)
- (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 2016-176913 2016年9月9日(09.09.2016) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人北海道大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 Hokkaido (JP). 国立大学法人京都大学(KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 中西 貴之(NAKANISHI Takayuki); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 岡井 翼(OKAI Tsubasa); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 長谷川 靖哉(HASEGAWA Yasuchika); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 北川 裕一(KITAGAWA Yuichi); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 伏見 公志(FUSHIMI Koji); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 田中 一生(TANAKA Kazuo);

(54) Title: LIGHT EMITTING MATERIAL, INK AND LIGHT EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: 発光材料、インク、及び発光デバイス



(57) Abstract: Disclosed is a light emitting material containing a rare earth complex that has: a rare earth atom; a polyoxometalate that is coordinated to the rare earth atom and contains a metal atom and an oxygen atom; and an organic ligand that is coordinated to the rare earth atom. The organic ligand contains an optically active compound; and the amount of substance of one enantiomer of a pair of enantiomers of the optically active compound in the light emitting material is larger than the amount of substance of the other enantiomer.



WO 2018/047951 A1

〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 権正行(GON Masayuki); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 中條 善樹(CHUJO Yoshiki); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 希土類原子と、金属原子及び酸素原子を含み希土類原子に配位しているポリオキソメタレートと、希土類原子に配位している有機配位子と、を有する希土類錯体を含む、発光材料が開示される。有機配位子が光学活性化合物を含み、当該発光材料中の光学活性化合物の一組の鏡像異性体のうち一方の物質量が他方の物質量よりも大きい。

明 細 書

発明の名称：発光材料、インク、及び発光デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、発光材料、並びにこれを用いたインク及び発光デバイスに関する。

背景技術

[0002] 円偏光発光は、通常、直線偏光フィルタと円偏光フィルタを組み合わせることにより作り出されている。これに代えて、フィルター無しに円偏光発光を供給できる発光材料が提案されている（例えば、非特許文献1）。

先行技術文献

非特許文献

[0003] 非特許文献1：J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 13814-13815

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の一側面に係る目的は、高い異方性因子の円偏光発光特性を示す発光材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明の一側面は、希土類原子と、金属原子及び酸素原子を含み前記希土類原子に配位しているポリオキソメタレートと、前記希土類原子に配位している有機配位子と、を有する希土類錯体を含む、発光材料を提供する。前記有機配位子が光学活性化合物を含み、当該発光材料中の前記光学活性化合物の一組の鏡像異性体のうち一方の物質量が他方の物質量よりも大きい。

[0006] 本発明者らの知見によれば、ポリオキソメタレートと、光学活性化合物であって一方の鏡像異性体の割合が多い有機配位子とを組み合わせることにより、希土類錯体が顕著に高い異方性因子の円偏光発光特性を示すことができる。

[0007] 本発明の一側面において、前記希土類錯体が、400～550nmの範囲の波長を有する励起光によって発光するものであってもよい。一般に、有機配位子を有する希土類錯体は有機配位子から希土類原子への電荷移動に基づく吸収（CTS吸収）を示すが、本発明者らの知見によれば、発光を生じるCTS吸収の波長と異方性因子とが関係している。発光を生じるCTS吸収が400～550nmの範囲にあるとき、希土類錯体が高い異方性因子の円偏光発光特性を示すと考えられる。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、高い異方性因子の円偏光発光特性を示す発光材料が提供され得る。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]発光材料の一実施形態を示す模式図である。

[図2]発光材料の赤外吸収スペクトルである。

[図3]発光材料のXRDパターンである。

[図4]発光材料の励起スペクトルである。

[図5]発光材料の円偏光発光スペクトルである。

[図6]発光材料の円偏光発光スペクトルである。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明のいくつかの実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0011] 図1は、発光材料の一実施形態を示す模式図である。図1に示す発光材料20は、希土類錯体10と、希土類錯体10を囲む複数の両親媒性化合物4とから構成される。希土類錯体10は、希土類原子1と、希土類原子1に配位しているポリオキソメタレート3及び有機配位子2とを有する。有機配位子2が少なくとも一組の鏡像異性体を構成し得る光学活性化合物であり、発光材料20全体において光学活性化合物の少なくとも一組の鏡像異性体のうち一方の割合が他方よりも多い。両親媒性化合物4はミセルのような構造を形成しており、個々のミセルの内部に希土類錯体10の複数の分子が含まれ

得る。発光材料 20 は、希土類錯体 10 及び両親媒性化合物 4 から構成される結晶を含んでいてもよい。図 1 の希土類錯体 10 は、対向する 2 個のポリオキシメタレート 3 の間に希土類原子 1 が挟まれている、いわゆるサンドイッチ構造を有している。2 個のポリオキシメタレートの間に 2 個の希土類原子が挟まれているもよい。ただし、希土類錯体は必ずしもサンドイッチ構造を形成していなくてもよい。

[0012] 希土類原子 1 は、図 1 の三価のユーロピウム (Eu) に限られず、例えば、Sc、Y 及びランタノイド (La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu) から選択することができる。発光波長及び発光強度の観点から、希土類原子 1 はランタノイドであってもよく、Eu、Tb、Sm、Nd、Yb、Tm、Ce、Er 及び Pr からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であってもよく、Eu であってもよい。希土類原子は、希土類錯体中では通常イオンの形で存在する。希土類原子の原子価は、特に制限されるものではなく、適宜選択することができる。

[0013] 希土類原子 1 に配位しているポリオキシメタレート 3 (POM) は、一般に、複数の金属原子 (M) 及びこれに配位した複数の酸素原子 (O) から構成される。ポリオキシメタレートは、例えば、リンドクヴィスト型又はケギン型のポリ酸であることができる。

[0014] ポリオキシメタレートは、例えば、金属原子及び酸素原子によって形成された MO_4 四面体、 MO_5 五面体、又は MO_6 八面体の構造を含む。ポリオキシメタレートは、1 個の金属原子と、金属原子に配位している 6 個の酸素原子とを含む八面体構造 (MO_6 八面体) の部分を有していてもよい。ポリオキシメタレートは、一種類の金属原子及び酸素原子から構成されるイソポリオキシメタレート、又は、イソポリオキシメタレートに更にヘテロ原子を含むヘテロポリオキシメタレートであってもよい。ポリオキシメタレートは、複数の上記多面体構造の部分を含みそれらが互いに結合している複合体であってもよい。

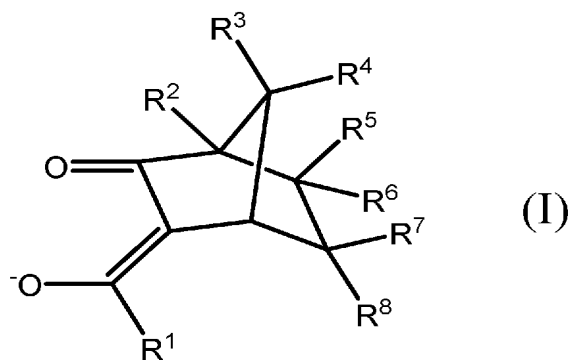
[0015] ポリオキシメタレートに含まれる金属原子は、特に制限されないが、例え

ば、Mo、W、V、Si、P、Ge、Al、及びAsからなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。ポリオキソメタレートに含まれる金属原子は、Mo及びWのような六価の金属原子であってもよく、これらは八面体構造を形成することができる。

[0016] 希土類錯体は、図1に具体的に示される化合物に限られず、任意の光学活性化合物を有機配位子として含むことができる。複数の希土類錯体を含む発光材料20の全体において、光学活性化合物の一組の鏡像異性体のうち一方の物質量（モル数）が他方の物質量（モル数）よりも大きい。言い換えると、光学活性化合物の鏡像異性体過剰率（ e_e ）が0%を超える。この鏡像異性体過剰率は、10%以上、20%以上、30%以上、40%以上、50%以上、60%以上、70%以上、80%以上、90%以上、又は95%以上であってもよい。鏡像異性体過剰率が高いと発光材料中にキラリティが生じ、その結果円偏光発光における異方性因子がより大きくなると考えられる。

[0017] 有機配位子としての光学活性化合物は、アニオン又は中性の配位子であることができる。希土類錯体の発光強度向上等の観点から、光学活性化合物は、希土類原子を効果的に励起することができる光増感作用を有する配位子であってもよく、その例としては、1,3-ジケトンから誘導されるエノラートがある。光学活性化合物であるエノラートの具体例としては、下記式（I）で表される化合物及びその鏡像異性体が挙げられる。

[0018] [化1]



[0019] 式中、 R^1 は置換されていてもよい炭化水素基を示し、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に置換されていてもよい炭化水素基を示し、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び

R⁸はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子又は置換されていてもよい炭化水素基を示す。

[0020] R¹は、置換されていてもよいアルキル基であってもよく、その炭素数は1～10であってもよい。R¹は、フッ素化アルキル基であってもよく、その例としてはトリフルオロメチル基(-CF₃)、及びパーフルオロペンチル基(-CF₂CF₂CF₃)が挙げられる。

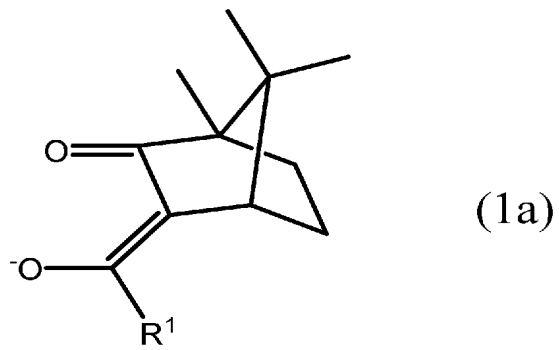
[0021] R²、R³及びR⁴は置換されていてもよいアルキル基であってもよく、その炭素数は1～5であってもよい。R²、R³及びR⁴の具体例としては、メチル基が挙げられる。

[0022] R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸はそれぞれ独立に置換されていてもよいアルキル基であってもよく、その炭素数は1～5であってもよい。R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸が水素原子であってもよい。

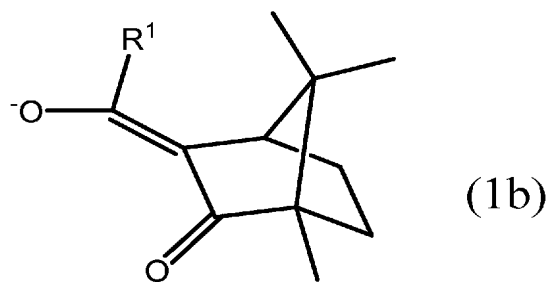
[0023] 式(1)で表される光学活性化合物の鏡像異性体の組の例としては、下記式(1a)で表される化合物及び下記式(1b)で表される化合物の組み合わせがある。これら式中のR¹は上記と同義であり、特にフッ素化アルキル基であってもよい。発光材料に含まれる式(1a)の化合物の物質量が、発光材料に含まれる式(1b)の化合物の物質量よりも大きいてもよく、その逆でもよい。

[0024]

[化2]



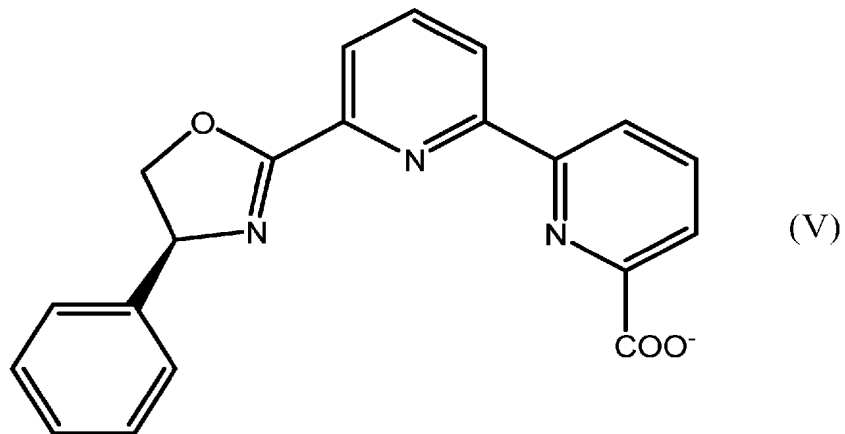
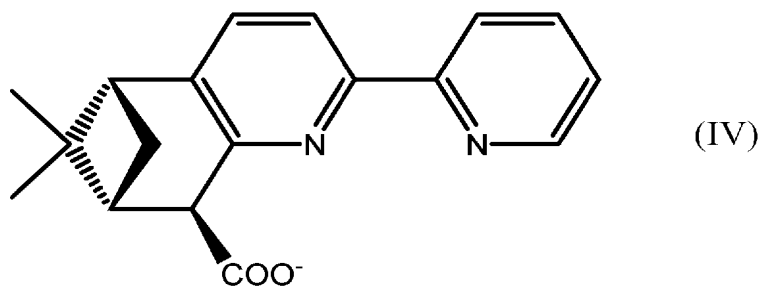
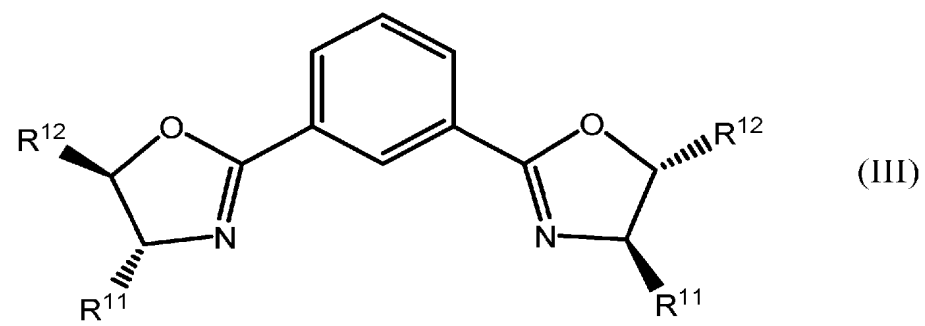
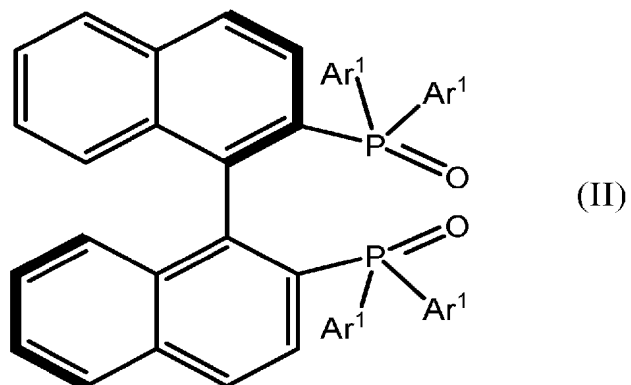
(1a)



(1b)

[0025] 有機配位子として用いられ得る光学活性化合物の他の例としては、下記式 (I I)、(I I I)、(I V) 又は (V) で表される化合物及びその鏡像異性体が挙げられる。

[化3]



- [0026] 式(11)中の Ar^1 は置換されていてもよいアリール基を示し、その具体例としてはフェニル基が挙げられる。式(11)中、 R^{11} は置換されていてもよいアルキル基又は置換されていてもよいアリール基を示し、 R^{12} は水素原子、置換されていてもよいアルキル基又は置換されていてもよいアリール基を示す。 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ独立に炭素数1~5のアルキル基であってもよく、その具体例としてはメチル基及びイソプロピル基が挙げられる。 R^{11} 又は R^{12} としてのアリール基の具体例としてはフェニル基が挙げられる。
- [0027] 有機配位子を、有機配位子から希土類原子への電荷移動に基づく吸収(CTS吸収)を生じる波長に基づいて、選択することもできる。可視光域の発光を生じるCTS吸収波長が青帯色(400~550nm)の範囲にあるとき、希土類錯体が特に高い異方性因子を示す傾向がある。したがって、青帯色のCTS吸収を希土類錯体が示すような光学活性化合物を有機配位子として用いることにより、異方性因子増大の効果がより一層顕著なものとなり得る。有希土類錯体が青帯色のCTS吸収によって発光することは、希土類錯体が溶解した溶液を試料として用いた励起スペクトルにおいて、励起光400~550nmの範囲に可視光域(380~750nm)の蛍光が観測されることにより、確認できる。
- [0028] 1個の希土類原子に配位する酸素原子の数(酸素配位数)が大きいと、希土類錯体に青帯色のCTS吸収を有し易い傾向がある。具体的には、希土類錯体における酸素配位数が7~11であってもよい。更に、有機配位子のHOMO及びLUMOのエネルギー準位が高いと希土類錯体に青帯色のCTS吸収を有し易い傾向があるため、HOMO及びLUMOのエネルギー準位に着目して有機配位子を選択することによっても、青帯色のCTS吸収を有する希土類錯体を設計することが可能である。
- [0029] 希土類錯体中の1個の希土類原子に対して、1個又は2個以上の光学活性化合物が配位することができる。希土類錯体は、光学活性化合物に加えて、他の有機配位子を更に含んでいてもよい。両親媒性化合物4は、その親水性

基 4 a が希土類錯体 10 側となる向きで、希土類錯体 10 の周囲に配置されており、親水性基 4 a と希土類錯体 10 とが相互作用している。発光材料における両親媒性化合物の含有量は、希土類錯体の質量に対して、1～100、又は2～20であってもよい。

[0030] 両親媒性化合物 4 は、親水性基 4 a 及び疎水性基 4 b を有し、界面活性剤とも呼ばれるミセル形成剤として機能する分子である。希土類錯体が両親媒性化合物と複合体を形成することにより、希土類錯体が溶媒に対する良好な溶解性を有することができる。

[0031] 両親媒性化合物の親水性基が、カチオン基であってもよい。親水性基としては、例えば、アンモニウム基、ピリジニウム基、カルボキシラート基、サルフェート基、及びスルホネート基が挙げられる。親水性基は、アンモニウム基、及びピリジニウム基から選ばれるカチオン基であってもよい。疎水性基としては、例えば、炭素数 6～18 のアルキル基、炭素数 6～16 のアルキルベンゼン基、アルキルナフタレン基、炭素数 4～9 のペルフルオロアルキル基、ポリプロピレンオキサイド、及びポリシロキサンが挙げられる。アルキル基は、直鎖又は分岐アルキルであってもよい。

[0032] 両親媒性化合物は、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド (CTA)、ジメチルジオクタデシルアンモニウムブロマイド (DODA)、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド (DDTA)、ドデシル 11 メタクリルオキシウンデシルジメチルアンモニウムブロミド (DMDA)、及びジ 11 ヒドロキシウンデシルジメチルアンモニウムブロミド (DODHA) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であってもよい。

[0033] 発光材料は、希土類錯体及び両親媒性化合物を主成分として含有する。発光材料における希土類錯体及び両親媒性化合物の合計の含有量は、発光材料の質量を基準として、80 質量%以上、90 質量%以上、又は 95 質量%以上であってもよい。

[0034] 発光材料は、例えば、希土類原子及びこれに配位したポリオキソメタレートを有する無機希土類錯体と両親媒性化合物との複合体を有機溶媒に溶解さ

せる工程と、有機溶媒中で希土類原子に光学活性化合物を含む有機配位子を配位させる工程と、をこの順に備える方法により、得ることができる。光学活性化合物として、通常の方法により予め光学分割されたものを用いることができる。

[0035] 希土類原子及びポリオキソメタレートを含む無機希土類錯体は、当業者が理解する通常の方法により調製することができる。例えば、ユーロピウム-ポリオキソメタレート錯体の調製方法が、参考文献：Yamaseら、Chem. Rev. 1998、vol 98、p 307-325に記載されている。無機希土類錯体と両親媒性化合物との複合体は、例えば、溶液中で無機希土類錯体と両親媒性化合物とを反応させることにより、得ることができる。生成した複合体は、再結晶等により精製してもよい。

[0036] 次いで、複合体を有機配位子と反応させる。この反応に用いる有機溶媒は、ハロゲン系の有機溶媒であってもよく、その例としては、クロロホルム、ジクロロメタンが挙げられる。生成した発光材料（希土類錯体と両親媒性化合物との複合体）は、再結晶等により精製してもよい。

[0037] 発光材料は、優れた円偏光発光特性を有することから、例えば、発光層を形成するためのインク、発光性フィルム、又は、円偏光発光デバイスのような各種用途への応用が想定される。インクは、例えば、発光材料と、発光材料を溶解又は分散する溶媒とを含有することができる。発光材料を含む発光層又は発光性フィルムは、例えば、発光材料と、発光材料が溶解又は分散するポリマーマトリックスとを含有することができる。

実施例

[0038] 以下、実施例を挙げて本発明についてさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0039] 1. 発光材料の合成

1-1. Eu(+)-facam (POM)

ユーロピウム (Eu) と、タングステン (W) を含むポリオキソメタレートと、有機配位子としての3-(トリフルオロメチルヒドロキシメチレン)

— (+) —カンホラートとを有するユーロピウム錯体、並びに、両親媒性分子としてのセチルトリメチルアンモニウムブロマイドから構成される発光材料 (Eu ((+) — f a c a m) (POM)) を以下の手順で合成した。

[0040] ガラス容器に、0.3 g (0.09 mmol) の $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (Eu-POM)、及び5 mLの蒸留水を入れ、攪拌した。Eu-POMが蒸留水に溶解した後、0.6 g (0.9 mmol) のセチルトリメチルアンモニウムブロマイド (CTA) を含むクロロホルム溶液5 mLを、攪拌しながら滴下した。次いで、オイルバスを用いて、60°Cで加熱還流しながら、6時間かけてEu-POMとCTAとの反応を進行させた。反応終了後、分液漏斗を用いて反応液からクロロホルム層を回収し、そこに硫酸マグネシウムを加え、脱水した。硫酸マグネシウムを除去した後、エバポレーターを用いてクロロホルムを留去した。残渣にクロロホルムを加え、再結晶により、Eu-POMとCTAとの複合体 (CTA-Eu-POM、白色固体) を得た。

[0041] 得られたCTA-Eu-POM200 mgと、クロロホルム10 mLとをガラス容器に入れ、攪拌した。CTA-Eu-POMが溶解した後、3-(トリフルオロメチルヒドロキシメチレン) — (+) —カンホラート ((+) — f a c a m) 25 mg (0.1 mmol) をガラス容器に攪拌しながら滴下した。次いで、オイルバスを用いて、60°Cで加熱還流しながら、CTA-Eu-POMと (+) — f a c a mとの反応を一晩かけて進行させた。反応終了後、エバポレーターを用いてクロロホルムを留去した。残渣にクロロホルムを加え、再結晶により、透明な結晶である発光材料 (Eu ((+) — f a c a m) (POM)) を得た。

[0042] 得られたEu ((+) — f a c a m) (POM) を、X線回折 (XRD)、及び赤外分光法により分析した。図2はEu ((+) — f a c a m) (POM) の赤外吸収スペクトルを示し、図3はEu ((+) — f a c a m) (POM) のXRDパターンを示す。これらを含む分析結果から、 (+) — f a c a mが配位した希土類錯体とCTAとの複合体が形成されていることが

確認された。また、Eu ((+) - fac am) (POM) は、ジクロロメタン及びクロロホルムに溶解して透明な溶液を形成することが確認された。

[0043] 図4は、Eu ((+) - fac am) (POM) の励起スペクトルを示す。希土類錯体 (Eu ((+) - fac am) (POM)) の粉末を測定試料として用い、250~575 nmの範囲の励起光に対する波長613 nmの蛍光強度を測定した。Eu ((+) - fac am) (POM) は青色域 (400~550 nm) の励起光を吸収して可視光域で蛍光を発することが確認された。

[0044] 1-2. Eu ((-) - fac am) (POM)

(+) - fac amに代えて3-(トリフルオロメチルヒドロキシメチレン) - (-) -カンホラート ((-) - fac am) を用いたこと以外は (+) 体と同様の手順で、ユーロピウム (Eu) と、タングステン (W) を含むポリオキソメタレートと、有機配位子としての3-(トリフルオロメチルヒドロキシメチレン) - (-) -カンホラートとを有するユーロピウム錯体、並びに、両親媒性分子としてのセチルトリメチルアンモニウムブロマイドから構成される発光材料 (Eu ((-) - fac am) (POM)) を合成した。得られたEu ((-) - fac am) (POM) についても、Eu ((+) - fac am) (POM) と同様の分析により、希土類錯体とCTAとの複合体が形成されていることが確認された。

[0045] 1-3. Eu ((+) - fpc am) (POM)、Eu ((-) - fpc am) (POM)

(+) - fac amに代えて3-(パーフルオロプロピルヒドロキシメチレン) - (+) -カンホラート ((+) - fpc am)、又は3-(パーフルオロプロピルヒドロキシメチレン) - (-) -カンホラート ((-) - fpc am) を用いたこと以外はEu ((+) - fac am) (POM) と同様の手順で、ユーロピウム (Eu) と、タングステン (W) を含むポリオキソメタレートと、有機配位子としての3-(パーフルオロプロピルヒドロキシメチレン) - (+) -カンホラート又は3-(パーフルオロプロピルヒド

ロキシメチレン) - (-) -カンホラートとを有するユーロピウム錯体、並びに、両親媒性分子としてのセチルトリメチルアンモニウムブロマイドから構成される発光材料 (Eu ((+) - f p c a m) (POM) 及び Eu ((-) - f p c a m) (POM)) を合成した。得られた (Eu ((+) - f p c a m) (POM) 及び Eu ((-) - f p c a m) (POM)) についても、Eu ((+) - f a c a m) (POM) と同様の分析により、希土類錯体と C T A との複合体が形成されていることが確認された。

[0046] 2. 評価

得られた各発光材料に関して、円偏光発光スペクトルを測定した。発光材料 20 mg をクロロホルム 5 mL に溶解して調製した溶液を測定試料とした。測定条件は以下のとおりである。

- ・測定装置：日本分光製、CPL-200 (製品名)
- ・励起スリット幅：3000 μ m
- ・発光スリット幅：50 μ m
- ・データ取り込み間隔：0.2 nm
- ・掃引速度：20 nm/分

[0047] 図5は、Eu ((+) - f a c a m) (POM) 及び Eu ((-) - f a c a m) (POM) の円偏光発光スペクトルを示す。図6は、Eu ((+) - f p c a m) (POM) 及び Eu ((-) - f p c a m) (POM) の円偏光発光スペクトルを示す。表1は、これら円偏光発光スペクトルから得られた、 ${}^7F_0 - {}^5D_1$ 遷移又は ${}^7F_0 - {}^5D_2$ 遷移に対応する g 値 (g_{CPL}) を示す。表に示されるように、発光材料は、1.0 を超える非常に高い g 値を示した。

[0048] [表1]

発光材料	遷移	g_{CPL} (波長)
Eu((+)-facam)(POM)	${}^7F_0 - {}^5D_1$	-1.67 (587.6 nm)
	${}^7F_0 - {}^5D_2$	0.22 (605.6 nm)
Eu((-)-facam)(POM)	${}^7F_0 - {}^5D_1$	1.37 (587.6 nm)
	${}^7F_0 - {}^5D_2$	-0.21 (605.6 nm)
Eu((+)-fpcam)(POM)	${}^7F_0 - {}^5D_1$	1.43 (587.6 nm)
	${}^7F_0 - {}^5D_2$	-0.23 (605.2 nm)

符号の説明

[0049] 1…希土類原子、2…有機配位子、3…ポリオキソメタレート、4…両親媒性化合物、4 a…親水性基、4 b…疎水性基、1 0…希土類錯体、2 0…発光材料。

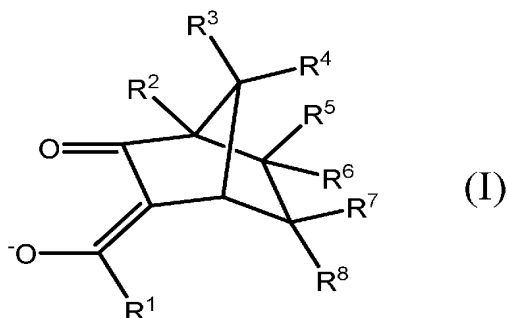
請求の範囲

[請求項1] 希土類原子と、
金属原子及び酸素原子を含み前記希土類原子に配位しているポリオキソメタレートと、
前記希土類原子に配位している有機配位子と、
を有する希土類錯体を含む、発光材料であって、
前記有機配位子が光学活性化合物を含み、
当該発光材料中の前記光学活性化合物の一組の鏡像異性体のうち一方の物質量が他方の物質量よりも大きい、
発光材料。

[請求項2] 前記希土類錯体が、400～550nmの範囲の波長を有する励起光によって発光する、請求項1に記載の発光材料。

[請求項3] 前記光学活性化合物が下記式(I)で表される化合物及び／又はその鏡像異性体である、請求項1又は2に記載の発光材料。

[化1]



[式中、R¹は置換されていてもよい炭化水素基を示し、R²、R³及びR⁴は置換されていてもよい炭化水素基を示し、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子又は置換されていてもよい炭化水素基を示す。]

[請求項4] 前記希土類原子がランタノイドである、請求項1～3のいずれか一項に記載の発光材料。

[請求項5] 前記希土類錯体が2個の前記ポリオキソメタレートを有しており、

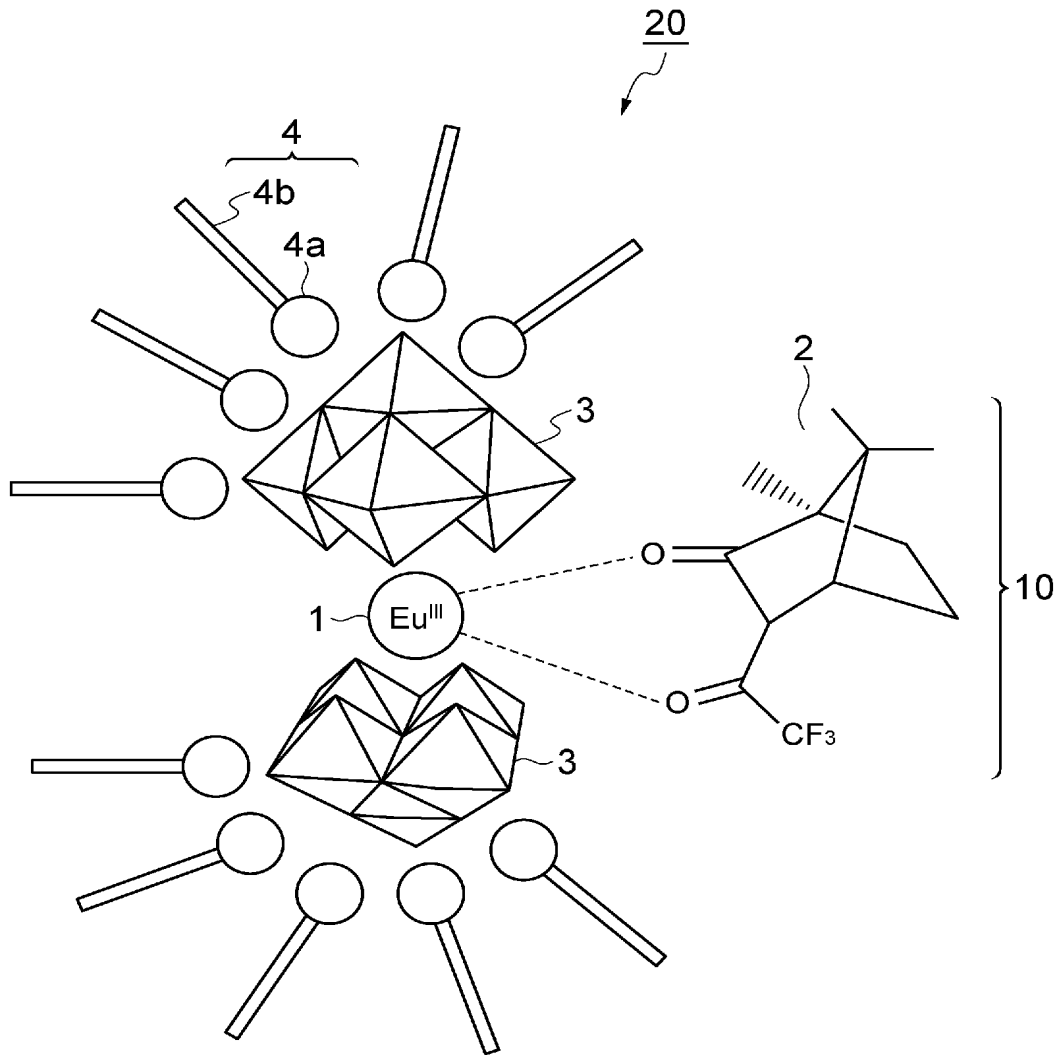
2個の前記ポリオキソメタレートの中に1個又は2個の前記希土類原子が配置されている、請求項1～4のいずれか一項に記載の発光材料。

[請求項6] 親水性基及び疎水性基を有する両親媒性化合物を更に含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の発光材料。

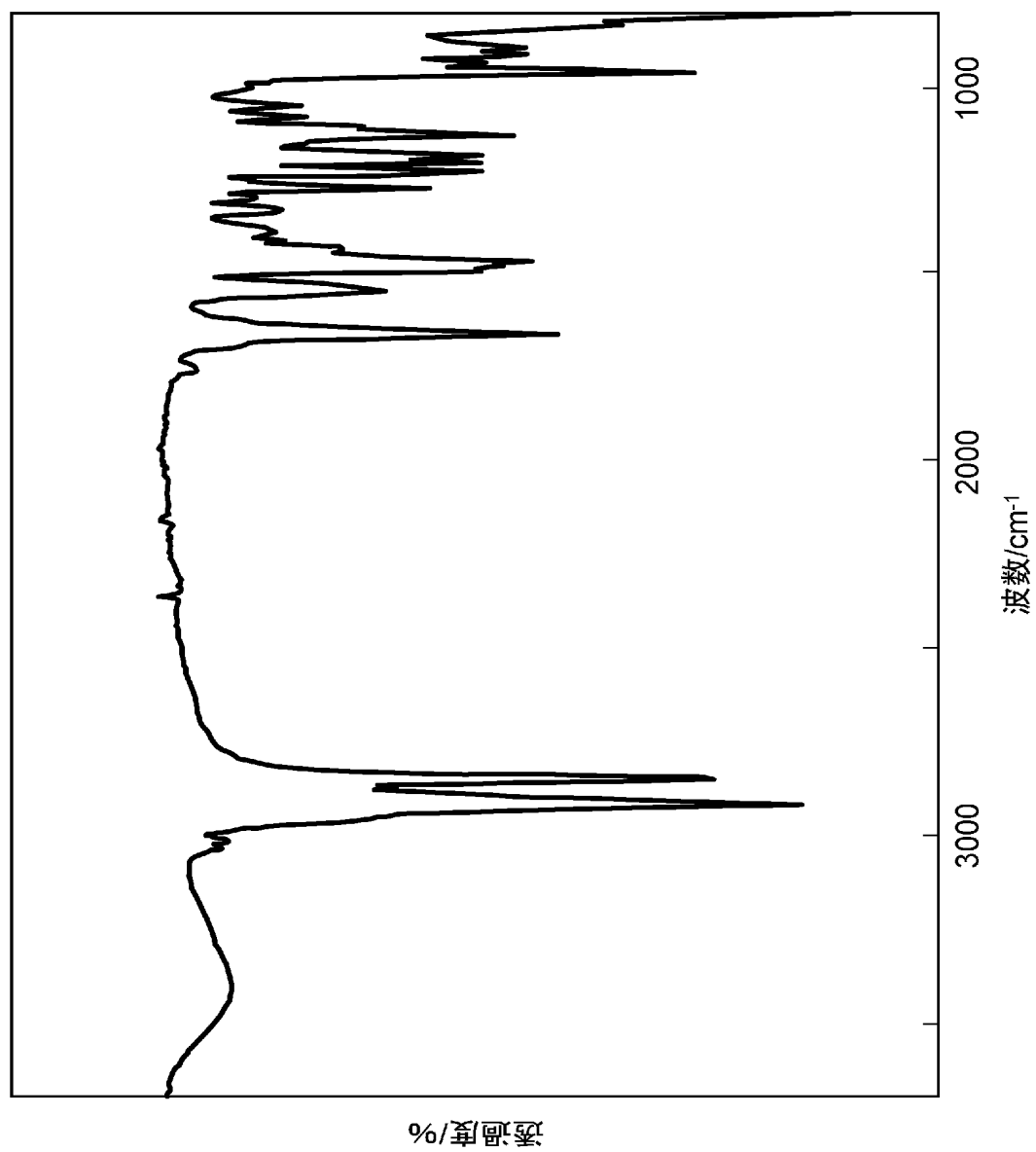
[請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載の発光材料を含む、インク。

[請求項8] 請求項1～6のいずれか一項に記載の発光材料を含む発光層を備える、発光デバイス。

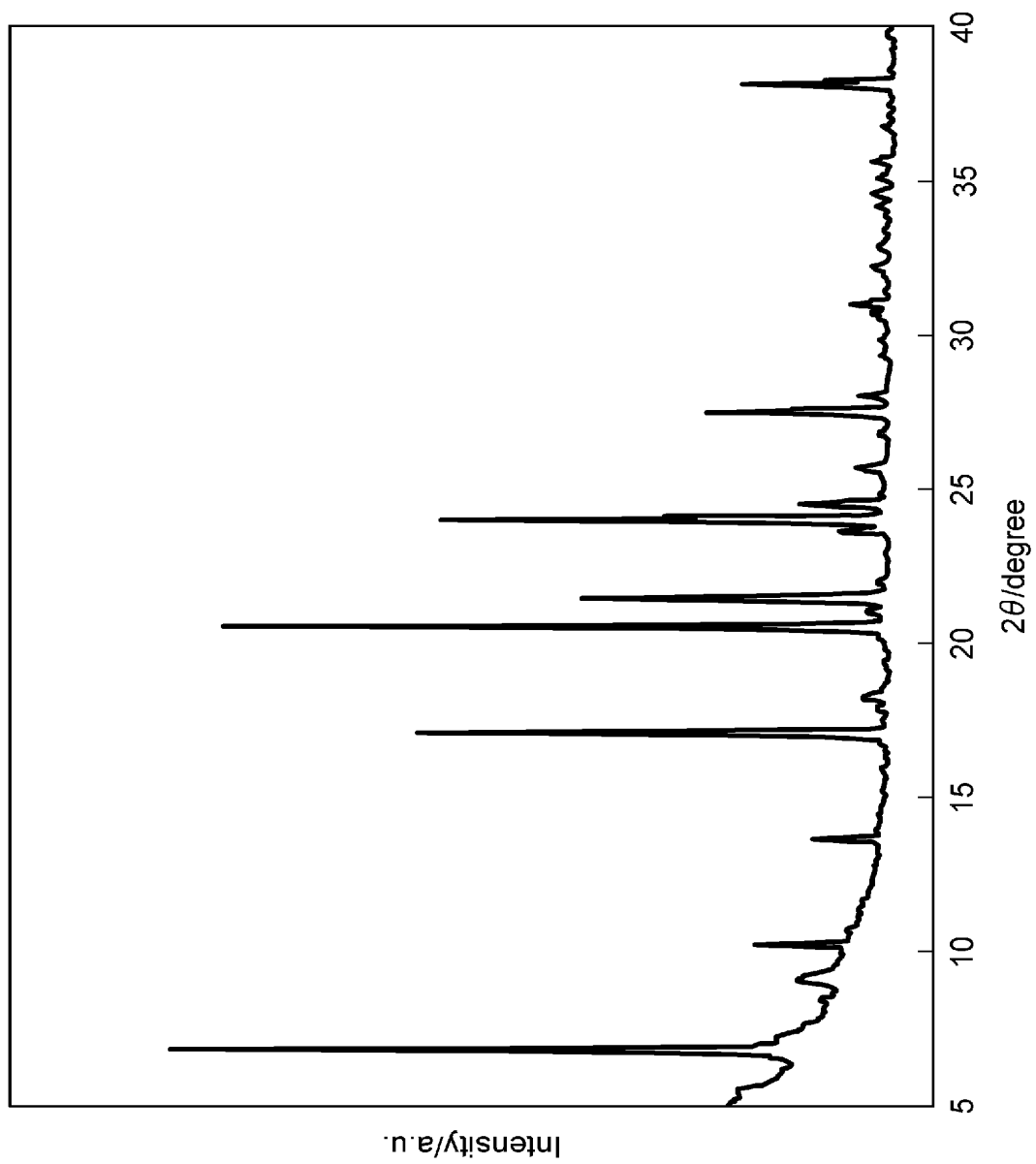
[図1]



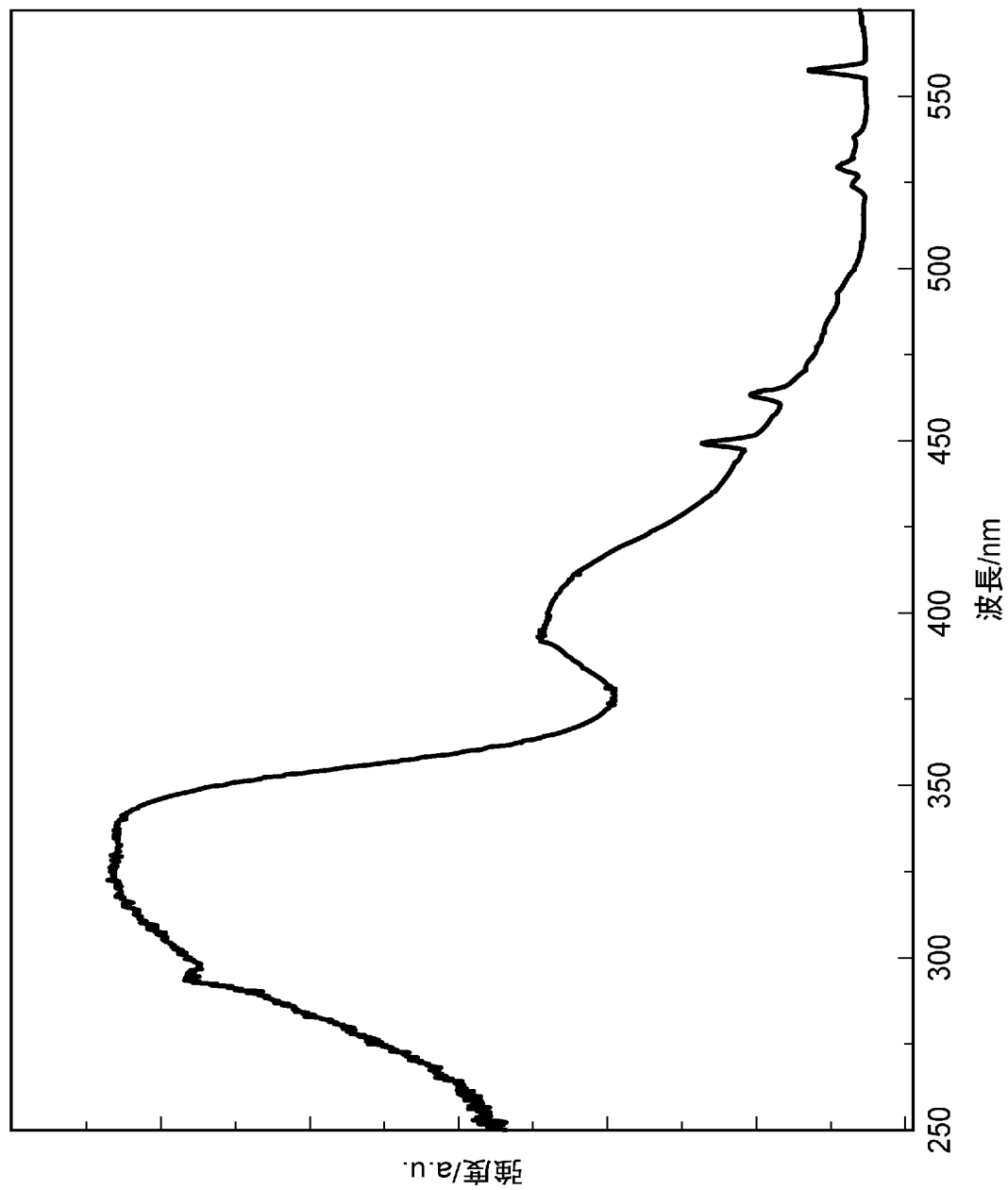
[図2]



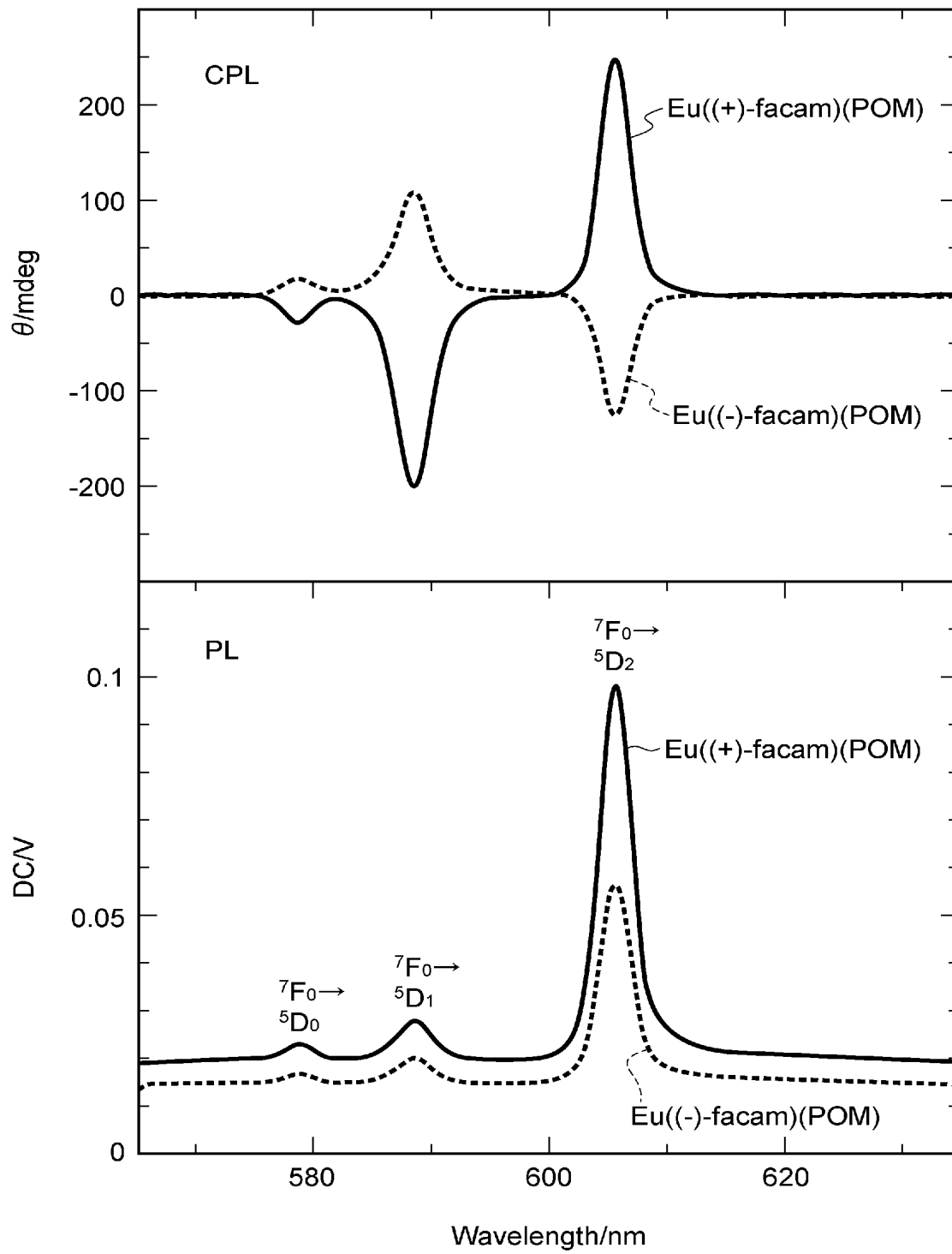
[圖3]



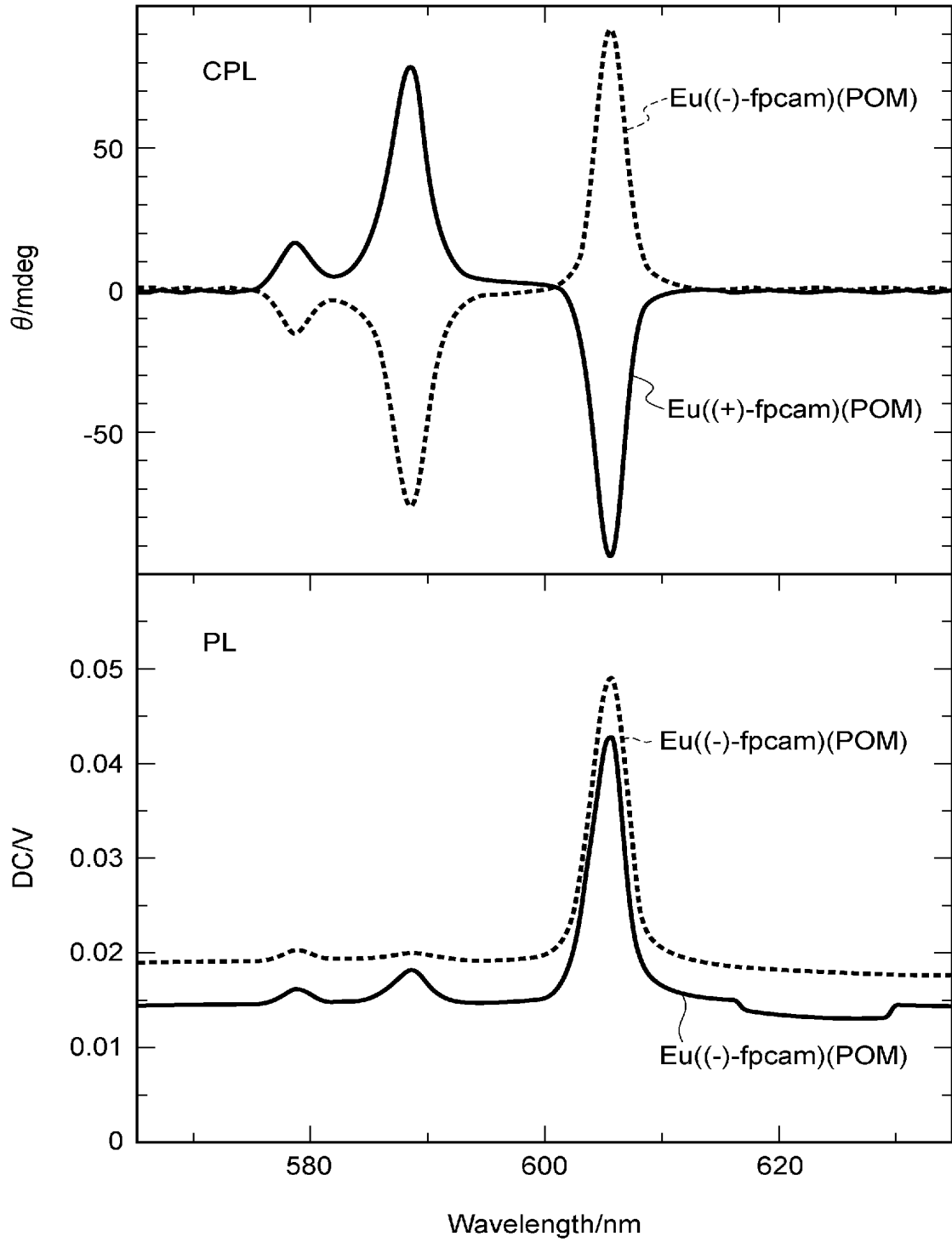
[図4]



[圖5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/032523

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/06(2006.01)i, C09D11/00(2014.01)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, C09D11/00

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

CAplus (STN), JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BOGLIO Cecile et al, Sensing the Chirality of Dawson Lanthanide Polyoxometalates [alpha-LnP2W17O61]7- by Multinuclear NMR Spectroscopy, Chemistry A European Journal, 2008, 14(5), 1532-1540, ISSN:0947-6539	1-8
A	Yuichi KITAGAWA et al., "Kidorui Sakutai no Haiishi ni Izon shita Jiki En Henko Nishokusei Kyodo", Annual Meeting on Photochemistry Koen Yoshishu, 08 September 2015 (08.09.2015), lecture no.3C13	1-8

 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

27 October 2017 (27.10.17)

Date of mailing of the international search report

14 November 2017 (14.11.17)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/032523

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/002295 A1 (National University Corporation Hokkaido University), 08 January 2015 (08.01.2015), paragraph [0020] & US 2016/0160121 A1 paragraph [0038]	1-8
A	JP 2013-121921 A (Nara Institute of Science and Technology), 20 June 2013 (20.06.2013), entire text (Family: none)	1-8
A	WO 2011/111607 A1 (Nara Institute of Science and Technology), 15 September 2011 (15.09.2011), entire text (Family: none)	1-8
A	WO 2008/111293 A1 (Nara Institute of Science and Technology), 18 September 2008 (18.09.2008), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2005-114909 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 28 April 2005 (28.04.2005), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2005-112947 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 28 April 2005 (28.04.2005), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2005-111704 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 28 April 2005 (28.04.2005), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2003-327590 A (Kansai Technology Licensing Organization Co., Ltd.), 19 November 2003 (19.11.2003), entire text (Family: none)	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/032523

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 2007-523890 A (Trustees of Tufts College), 23 August 2007 (23.08.2007), claim 41; paragraph [0125] & WO 2005/101993 A2 claim 41; page 35 & EP 1730169 A1	1-8
P,A	WO 2016/143562 A1 (National University Corporation Hokkaido University), 15 September 2016 (15.09.2016), entire text (Family: none)	1-8
P,A	JP 2017-137415 A (Tosoh Corp.), 10 August 2017 (10.08.2017), entire text (Family: none)	1-8

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, C09D11/00(2014.01)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, C09D11/00

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 (STN)
 JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

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	BOGLIO Cecile et al, Sensing the Chirality of Dawson Lanthanide Polyoxometalates [alpha1-LnP2W17O61]7- by Multinuclear NMR Spectroscopy, Chemistry A European Journal, 2008, 14(5), 1532-1540, ISSN:0947-6539	1-8
A	北川 裕一ら, 希土類錯体の配位子に依存した磁気円偏光二色性強度, 光化学討論会講演要旨集, 2015.09.08, 講演番号 3C13	1-8

☞ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
 27. 10. 2017

国際調査報告の発送日
 14. 11. 2017

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)	4 Z	3 4 4 4
安孫子 由美		
電話番号 03-3581-1101 内線	3 4 8 0	

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	WO 2015/002295 A1 (国立大学法人北海道大学) 2015. 01. 08, [0020] & US 2016/0160121 A1 [0038]	1-8
A	JP 2013-121921 A (国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学) 2013. 06. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2011/111607 A1 (国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学) 2011. 09. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2008/111293 A1 (国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学) 2008. 09. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2005-114909 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2005. 04. 28, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2005-112947 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2005. 04. 28, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2005-111704 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2005. 04. 28, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2003-327590 A (関西ティール・エル・オー株式会社) 2003. 11. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2007-523890 A (トラスティーズ オブ タフツ カレッジ) 2007. 08. 23, 請求項41、【0125】 & WO 2005/101993 A2 Claim 41, page 35 & EP 1730169 A1	1-8
P, A	WO 2016/143562 A1 (国立大学法人北海道大学) 2016. 09. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-8
P, A	JP 2017-137415 A (東ソー株式会社) 2017. 08. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-8