

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02019/098286

発行日 令和2年12月17日(2020.12.17)

(43) 国際公開日 令和1年5月23日(2019.5.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C07F 9/53 (2006.01)	C07F 9/53	2H148
C07F 19/00 (2006.01)	C07F 19/00 C S P	4H006
C07C 49/00 (2006.01)	C07C 49/00	4H048
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 6 6 0	4H050
G02B 5/20 (2006.01)	G02B 5/20	5F142
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全15頁) 最終頁に続く		

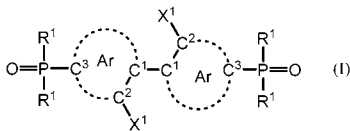
出願番号 特願2019-554282 (P2019-554282)	(71) 出願人 504173471 国立大学法人北海道大学 北海道札幌市北区北8条西5丁目
(21) 国際出願番号 PCT/JP2018/042320	
(22) 国際出願日 平成30年11月15日(2018.11.15)	
(31) 優先権主張番号 特願2017-221678 (P2017-221678)	(71) 出願人 000125370 学校法人東京理科大学 東京都新宿区神楽坂一丁目3番地
(32) 優先日 平成29年11月17日(2017.11.17)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(74) 代理人 100088155 弁理士 長谷川 芳樹
	(74) 代理人 100124800 弁理士 諏澤 勇司
	(74) 代理人 100140578 弁理士 沖田 英樹
	(72) 発明者 中西 貴之 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
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類化合物、発光体、発光デバイス、波長変換材料及びセキュリティ材料

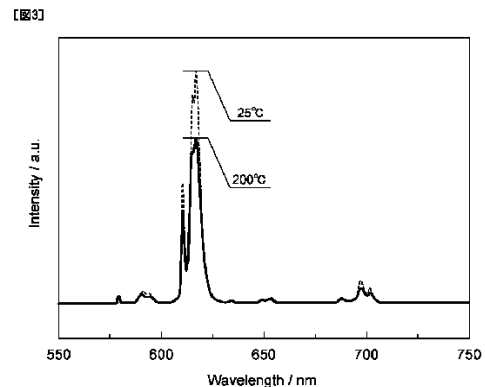
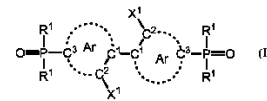
(57) 【要約】

2個の3価の希土類イオンと、下記式(I)：

【化1】



で表される2個のホスフィンオキシド配位子と、を含む希土類化合物が開示される。2個の希土類イオンが、それらの両方に配位した2個のホスフィンオキシド配位子によって連結されている。X¹はハロゲン原子又は炭素数1~20の炭化水素基等を示す。

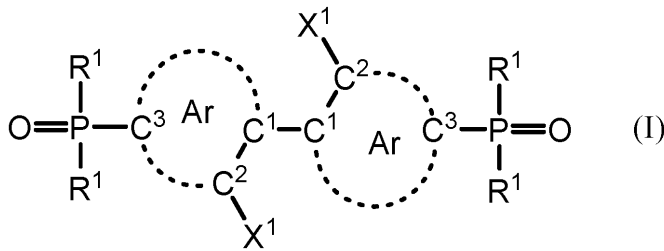


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2 個の 3 価の希土類イオンと、
下記式 (I) :

【化 1】



10

で表され、 C^1 、 C^2 及び C^3 は炭素原子を示し、 Ar は C^1 、 C^2 及び C^3 を含み X^1 以外の置換基を有していてもよい、2 価の単環芳香族基又は縮合多環芳香族基を示し、 X^1 はハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアルコシカルボニル基、置換基を有していてもよいアルカノイルオキシ基、置換基を有していてもよいアリアルオキシ基、置換基を有していてもよいアリアルオシカルボニル基、置換基を有していてもよいアリアルカルボニルオキシ基、水酸基、カルボキシル基又はシアノ基を示し、 R^1 は置換基を有していてもよい芳香族基、又は直鎖若しくは環状脂肪族基を示し、同一分子内の複数の Ar 、 X^1 及び R^1 は、それぞれ同一でも異なってもよい、2 個のホスフィンオキシド配位子と、を含み、

20

2 個の前記希土類イオンが、それらの両方に配位した 2 個の前記ホスフィンオキシド配位子によって連結されている、希土類化合物。

【請求項 2】

Ar が、 X^1 を有し X^1 以外の置換基を有していてもよい、ベンゼン、ピレン又はコロネンから、2 個の水素原子を除くことにより誘導される残基である、請求項 1 に記載の希土類化合物。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の希土類化合物を含む、発光体。

30

【請求項 4】

請求項 3 に記載の発光体を備える、発光デバイス。

【請求項 5】

請求項 1 又は 2 に記載の希土類化合物を含む、波長変換材料。

【請求項 6】

請求項 1 又は 2 に記載の希土類化合物を含む、セキュリティ材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、希土類化合物、並びに、これを用いた発光体、発光デバイス、波長変換材料及びセキュリティ材料に関する。

40

【背景技術】

【0002】

効率的に強く発光する蛍光材料は、発光デバイス、波長変換材料、セキュリティ材料のような種々の用途への適用が期待されている。蛍光材料としては、無機蛍光体（例えば、特許文献 1）の他、有機配位子による強い光吸収を利用した希土類化合物も提案されている（例えば、特許文献 2 及び特許文献 3）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

50

【特許文献1】特開2015-196717号公報

【特許文献2】国際公開第2012/150712号

【特許文献3】国際公開第2016/143561号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

発光体は、高温下で発光強度が低下する傾向を有する。発光体を利用した各種デバイスの温度は、例えば発光ダイオード素子の場合150程度となることがあるが、そのような高温での発光強度低下は、効率低下、色収差のずれ、デバイス寿命の低下等の種々の問題の原因となり得る。特に、有機配位子を有する従来の希土類化合物は、高効率な強発光の点では優れているものの、高温下での発光強度が不足し易い傾向があった。

10

【0005】

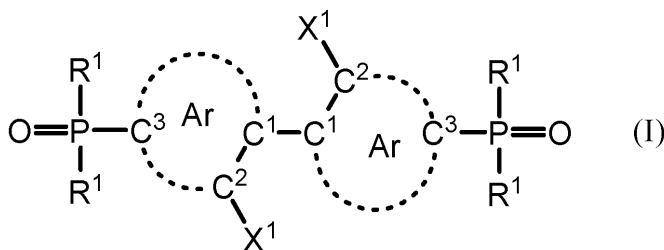
そこで、本発明の一側面の目的は、有機配位子を有する希土類化合物に関して、高温下での発光強度の低下を抑制することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の一側面は、2個の3価の希土類イオンと、
下記式(I)：

【化1】



20

で表される2個のホスフィンオキシド配位子と、を含み、2個の前記希土類イオンが、それらの両方に配位した2個の前記ホスフィンオキシド配位子によって連結されている、希土類化合物を提供する。式(I)において、C¹、C²及びC³は炭素原子を示し、ArはC¹、C²及びC³を含みX¹以外の置換基を有していてもよい、2価の単環芳香族基又は縮合多環芳香族基を示し、X¹はハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1~20の炭化水素基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアルカノイルオキシ基、置換基を有していてもよいアリーロキシ基、置換基を有していてもよいアリーロキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアリーロカルボニルオキシ基、水酸基、カルボキシル基又はシアノ基を示し、R¹は置換基を有していてもよい芳香族基、又は直鎖若しくは環状脂肪族基を示す。同一分子内の複数のAr、X¹及びR¹は、それぞれ同一でも異なってもよい。

30

【0007】

式(I)において、C²とC¹との結合は、便宜的に単結合として表記されているが、C²は単結合に限られず共有結合によってC¹と直接結合していればよい。C²とC¹との結合は、通常、芳香族基Arの共役系を構成する共有結合である。

40

【0008】

C¹と隣接するC²に置換基X¹がそれぞれ結合していることにより、平面性の芳香族基であるArが互いにねじれた配置となり易い。本発明者らの知見によれば、2個のホスフィンオキシド配位子が平面的な複数の芳香族基Arが互い違いにねじれた配置をとることで、安定したスタック構造を有する二核体が形成され、これが高温下での発光強度低下の抑制に寄与すると考えられる。

【0009】

本発明の別の一側面は、上記希土類化合物を含む、発光体及びセキュリティ材料を提供

50

する。発光体は、例えば発光デバイスの光源として利用することができる。

【発明の効果】

【0010】

本発明の一側面によれば、有機配位子を有する希土類化合物に関して、高温下での発光強度の低下を抑制することができる。本発明の一側面に係る希土類化合物は、半値幅の狭い発光スペクトルを示すため、発光スペクトルの安定性の点でも優れる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】Eu₂(hfa)₆(Fdpbp)₂の熱重量・示差熱分析の結果を示すグラフである。

【図2】Eu₂(hfa)₆(Fdpbp)₂の25℃における発光励起スペクトルである。

【図3】25℃及び200℃におけるEu₂(hfa)₆(Fdpbp)₂の発光スペクトルである。

【図4】希土類化合物の発光強度と、温度との関係を示すグラフである。

【図5】Eu₂(hfa)₆(Fdpbp)₂、Tb₂(hfa)₆(Fdpbp)₂及びYb₂(hfa)₆(Fdpbp)₂の25℃における発光励起スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

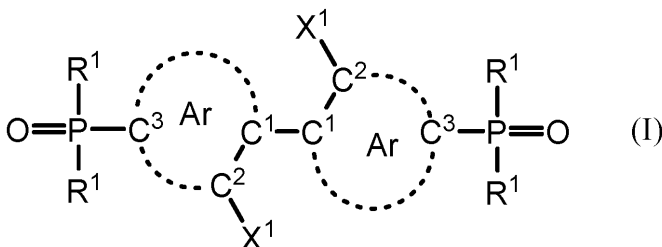
以下、本発明のいくつかの実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

【0013】

一実施形態に係る芳香族化合物は、2個の三価の希土類イオンと、

下記式(I)：

【化2】



で表される2個のホスフィンオキシド配位子を含む。2個の希土類イオンが、それらの両方に配位した2個のホスフィンオキシド配位子によって連結されている。

【0014】

式(I)において、C¹、C²及びC³は炭素原子を示す。ArはC¹、C²及びC³を含みX¹以外の置換基を有していてもよい、2価の単環芳香族基又は縮合多環芳香族基を示す。X¹はハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1~20の炭化水素基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアルカノイルオキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアリールカルボニルオキシ基、水酸基、カルボキシル基又はシアノ基を示す。R¹は置換基を有していてもよい芳香族基、又は直鎖若しくは環状脂肪族基を示す。同一分子内の複数のAr、X¹及びR¹は、それぞれ同一でも異なってもよい。

【0015】

X¹としてのハロゲン原子は、フッ素原子、臭素原子又は塩素原子であってもよい。X¹としての炭化水素基は、直鎖、分岐又は環状のアルキル基であってもよく、その例としてはメチル基及びエチル基が挙げられる。X¹としてのアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、及びアルカノイルオキシ基の炭素数は1~20であってもよい。X¹としてのアリールオキシ基、アリールオキシカルボニル基、又はアリールカルボニルオキシ基が有するアリール基は、フェニル基であってもよい。

【0016】

同一分子内の2個のArは、同一でも異なってもよいが、典型的には同一である。

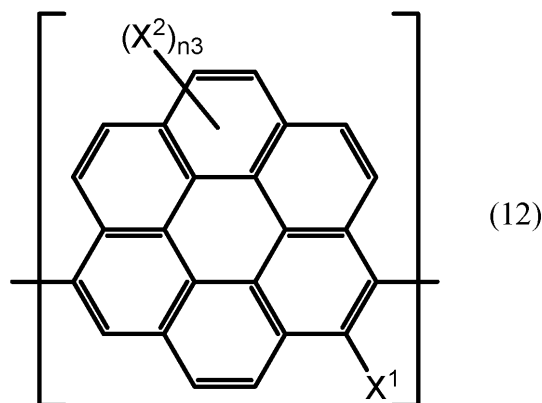
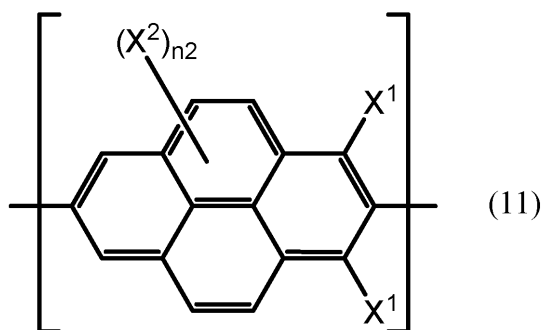
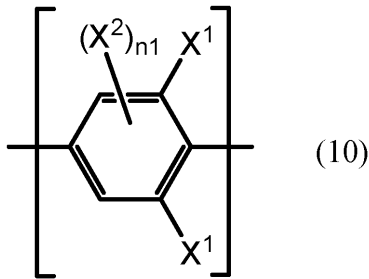
Arとしての単環芳香族基は、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基であることができる。単環芳香族基の例としては、ベンゼン、フラン、ピロール、又はチオフェンから2個の水素原子を除くことにより誘導される残基が挙げられる。Arとしての縮合多環芳香族基は、縮合多環芳香族炭化水素基又は縮合多環芳香族複素環基であることができる。縮合多環芳香族基の例としては、ピレン、コロネン、トリフェニレン、ナフタレン、又はフェナントレンから2個の水素原子を除くことにより誘導される残基が挙げられる。

【0017】

より具体的には、Arは、下記式(10)、(11)又は(12)で表される2価の芳香族基であってもよい。

【0018】

【化3】



【0019】

式(10)中、 X^1 は式(I)中の X^1 と同義であり、複数の X^1 は同一でも異なってもよい。 X^2 は芳香族環の X^1 が結合している炭素原子以外の炭素原子に結合した1価の置換基を示し、 n_1 は0~2の整数を示し、 n_2 は0~6の整数を示し、 n_3 は0~9の整数を示す。複数の X^2 は同一でも異なってもよい。 X^2 は、例えば、炭素数1~20の炭化水素基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホ基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基又はメルカプト基であってもよい。 X^1 と X^2 が同一の置換基であってもよい。これらの式において、 X^1 が結合した炭素原子に隣接し結合手を有する炭素原子が、式(I)中の炭素原子 C^1 に相当する。

【0020】

10

20

30

40

50

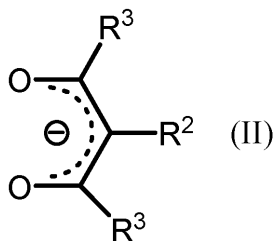
3価の希土類イオンは特に限定されず、発光色等に応じて、適宜選択することができる。希土類イオンは、例えば、Eu(III)イオン、Tb(III)イオン、Gd(III)イオン、Sm(III)イオン、Yb(III)イオン、Nd(III)イオン、Er(III)イオン、Y(III)イオン、Dy(III)イオン、Ce(III)イオン、及びPr(III)イオンからなる群より選ばれる少なくとも一種であることができる。なかでも、高い発光強度を得る観点から、希土類イオンは、Eu(III)イオン、Tb(III)イオン、Yb(III)イオン及びGd(III)イオンからなる群、又は、Eu(III)イオン、Tb(III)イオン及びGd(III)イオンからなる群より選ばれる少なくとも一種であってもよい。

【0021】

希土類化合物は、式(I)で表されるホスフィンオキシド配位子を2個以上有していればよく、希土類イオンに配位したその他の配位子を更に有し得る。その他の配位子は、例えば下記式(II)で表されるジケトン配位子であってもよい。

【0022】

【化4】



【0023】

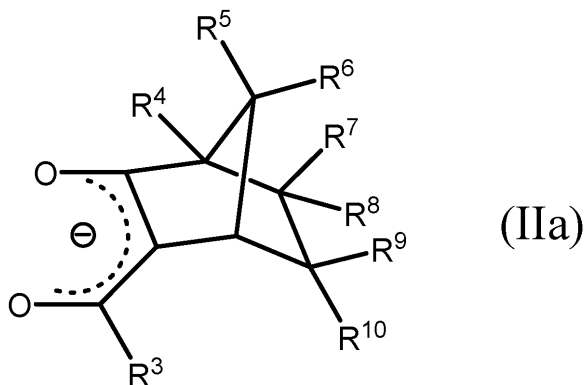
式(II)中、R²は水素原子又は重水素原子を示し、R³は置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、R²及びR³が連結して環状基を形成していてもよい。2個のR²は同一でも異なってもよい。R³はアルキル基又はハロゲン化アルキル基であってもよく、その炭素数は1~10であってもよい。R³は炭素数1~5のフルオロアルキル基(例えばトリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基)であってもよい。

【0024】

式(II)で表される化合物であって、R²及びR³が連結して環状基を形成している化合物の例として、下記式(IIa)で表されるカンファ-誘導体及びその鏡像異性体が挙げられる。2種の鏡像異性体を任意の比率で組み合わせてもよい。

【0025】

【化5】



【0026】

式(IIa)中、R³は式(II)のR³と同義である。R⁴、R⁵及びR⁶はそれぞれ独立に置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、R⁷、R⁸、R⁹及びR¹⁰はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。

。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 7 】

R⁴、R⁵ 及び R⁶ は置換基を有し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。R⁴、R⁵ 及び R⁶ の具体例としては、メチル基が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

R⁷、R⁸、R⁹ 及び R¹⁰ 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。R⁷、R⁸、R⁹ 及び R¹⁰ が水素原子であってもよい。

【 0 0 2 9 】

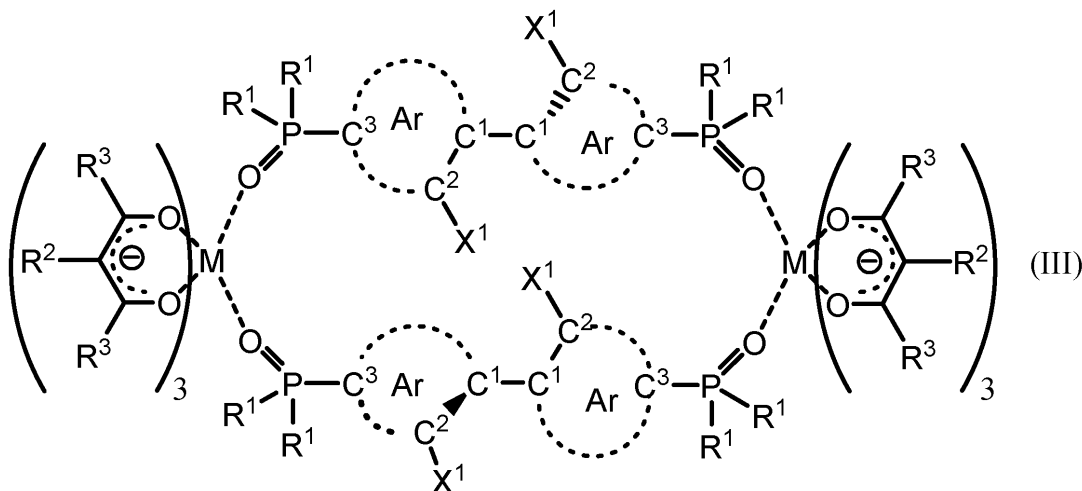
式 (I I a) で表される化合物及びその鏡像異性体の具体例としては、3 - (トリフルオロアセチル)カンホラート、及び 3 - (パーフルオロブチリル) - (±) - カンホラートが挙げられる。

【 0 0 3 0 】

2 個の希土類イオンと、2 個の式 (I) のホスフィンオキシド配位子と、式 (I I) のジケトン配位子とを有する希土類化合物は、例えば下記式 (I I I) で表される。式 (I I I) が示すように、芳香族基 Ar が、C¹ - C¹ 結合のまわりに互い違いにねじれた配置となり易い。

【 0 0 3 1 】

【化 6】



【 0 0 3 2 】

希土類化合物は、既存の希土類化合物の配位子を交換する反応など、通常の方法を組み合わせる方法により、合成することができる。

【 0 0 3 3 】

以上説明した実施形態に係る希土類化合物は、その蛍光特性を利用して、単独で又はその他の材料と組み合わせて、高温でも効率的に発光する発光体を構成することができる。発光体は、例えば LED、レーザー白色光源モジュールのような各種の発光デバイスにおいて用いることができる。発光デバイスの駆動温度は 100 を超えることが多く、高温で強い発光を維持する希土類化合物が非常に有用である。さらに、本実施形態に係る希土類化合物は、波長変換材料、又はプラスチック材料等の各種の材料に暗号情報を付与するセキュリティ材料としても有用である。

【実施例】

【 0 0 3 4 】

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。

検討 1

1 - 1 . 希土類化合物の合成

ホスフィンオキシド配位子 Fdppb

10

20

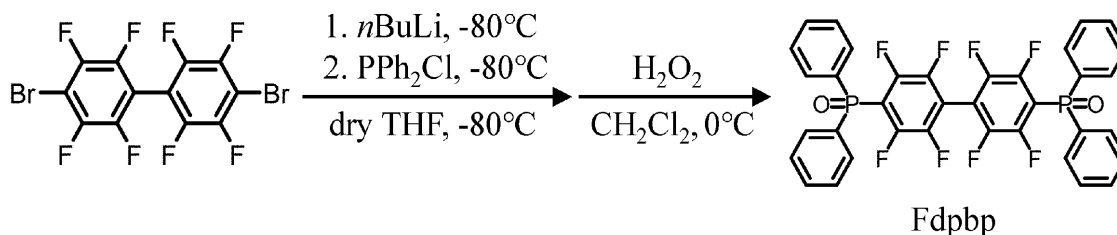
30

40

50

下記反応式に従って、ホスフィンオキシド配位子Fdpbpを合成した。

【化 7】



【 0 0 3 5 】

アルゴン雰囲気下、フレイムドライした三口フラスコに 4, 4' -ジブromoオクタフルオロビフェニル (5.2 g, 11.4 mmol) を入れ、これを超脱水 T H F (70 mL) に溶解させた。フラスコ内を - 8 0 まで冷却してから、n - ブチルリチウム (1.6 M in hexane, 14 mL) をゆっくり滴下し、反応液を 1 時間攪拌した。次いで、クロロジフェニルホスフィン (4.4 mL, 23.8 mmol) を加え、反応液を更に 1 時間攪拌した。反応液を室温に戻して 1 2 時間攪拌した後、溶媒を除去し、残渣から塩化メチレンと食塩水で 3 回抽出した。有機層を氷浴中で過酸化水を用いて酸化してから、有機層から食塩水で 3 回抽出した。ヘキサンで再沈殿することで Fdpbp (白色粉体、収率 4 0 ~ 5 0 %) を得た。

$^1\text{H-NMR}$: (270 MHz, CDCl_3 , 25) 7.76-7.85 (8H, Ar), 7.59-7.66 (4H, Ar), 7.50-7.58 (8H, Ar) ppm.

IR (ATR) : 1243 cm^{-1} (st, P=O)

【 0 0 3 6 】

希土類化合物 $\text{Eu}_2(\text{hfa})_6(\text{Fdpbp})_2$

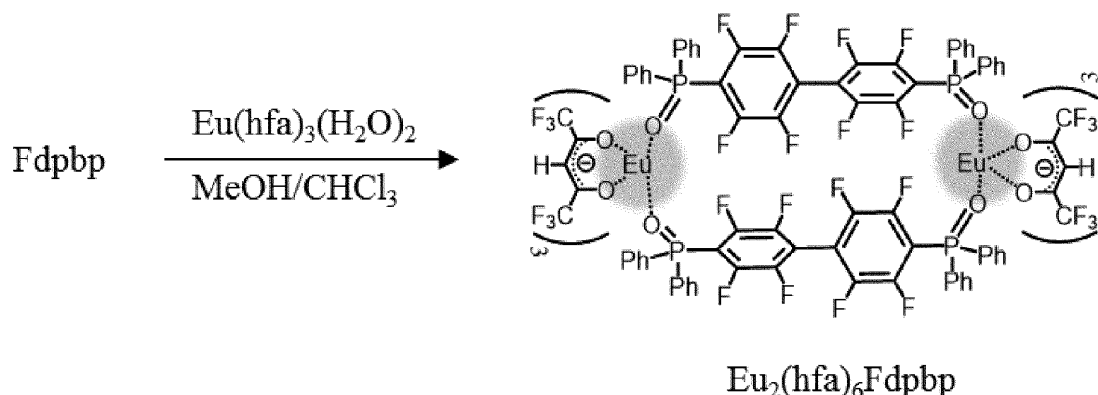
ナス型フラスコに Fdpbp (349.6mg, 0.5 mmol) を入れ、これを加熱したクロロホルム (20 mL) に溶解させた。別の容器内で $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (406.8 mg, 0.5 mmol) をメタノール (20 mL) に溶解させた。そのメタノール溶液を Fdpbp のクロロホルム溶液に滴下し、1 2 時間加熱還流した。その後、反応液からの再結晶により、 $\text{Eu}_2(\text{hfa})_6(\text{Fdpbp})_2$ (無色透明結晶、300 mg、収率 4 1 %) を得た。

IR (KBr) : 1655 cm^{-1} (st, C=O), 1255 cm^{-1} (st, P=O)

ESI-MS mass $m/z = 2965.92$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$

【 0 0 3 7 】

【化 8】



【 0 0 3 8 】

1 - 2 . X 線回析

$\text{Eu}_2(\text{hfa})_6(\text{Fdpbp})_2$ の単結晶の X 線回析の結果から、2 個の E u イオンに結合したホスフィンオキシド配位子 Fdpbp の 2 個のテトラフルオロフェニレン基が、上記式に示されるように互い違いにねじれた向きで配置されている安定した構造が形成されていることが示唆された。

【 0 0 3 9 】

10

20

30

40

50

1 - 3 . 熱重量・示差熱分析 (T G - D T A)

図 1 は、 $\text{Eu}_2(\text{hfa})_6(\text{Fdppb})_2$ の熱重量・示差熱分析の結果を示すグラフである。 $\text{Eu}_2(\text{hfa})_6(\text{Fdppb})_2$ が 300 を超える高い分解温度を示すことが確認された。

【 0 0 4 0 】

1 - 4 . 発光励起スペクトル

$\text{Eu}_2(\text{hfa})_6(\text{Fdppb})_2$ の発光励起スペクトルを測定した。図 2 は、 $\text{Eu}_2(\text{hfa})_6(\text{Fdppb})_2$ の 25 における発光励起スペクトルである。さらに、200 における発光スペクトルも測定した。図 3 は、25 及び 200 における $\text{Eu}_2(\text{hfa})_6(\text{Fdppb})_2$ の発光スペクトルである。 $\text{Eu}_2(\text{hfa})_6(\text{Fdppb})_2$ は、200 において、常温での値と比較して 70 % 以上の発光強度を維持した。

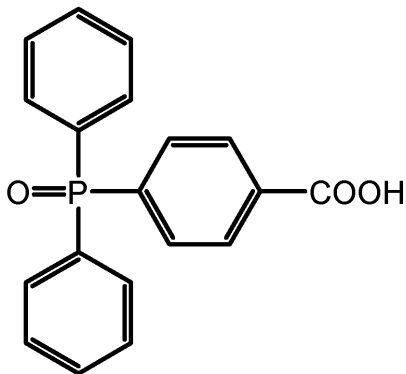
10

【 0 0 4 1 】

下記式で表される配位子 TCPO 及び dpbp と、配位子 hfa と、Eu イオンとで形成された繰り返し単位を有するユーロピウム錯体ポリマーを準備した。また、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) も準備し、これと hfa を配位子として有するユーロピウム錯体を準備した。これらと $\text{Eu}_2(\text{hfa})_6(\text{Fdppb})_2$ について、発光強度の温度による変化を測定した。

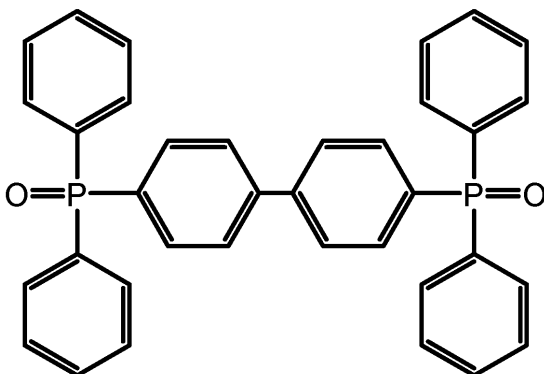
【 0 0 4 2 】

【 化 9 】



TCPO

20



dppb

30

40

【 0 0 4 3 】

図 4 は、各種の希土類化合物について、波長 613 nm における発光強度と、温度との関係を示すグラフである。縦軸は、25 における発光強度に対する相対値である。 $\text{Eu}_2(\text{hfa})_6(\text{Fdppb})_2$ は、他の希土類錯体と比較しても、高温での発光強度の減少が少ないことが確認された。

【 0 0 4 4 】

検討 2

2 1 . 希土類化合物の合成

希土類化合物 $\text{Tb}_2(\text{hfa})_6(\text{Fdppb})_2$

50

ナス型フラスコにFdpbp (349.6mg, 0.5 mmol)を入れ、これを加熱したクロロホルム (20 mL) に溶解させた。別の容器内でTb(hfa)₃(H₂O)₂ (407.0 mg, 0.5 mmol)をメタノール (20 mL) に溶解させた。そのメタノール溶液をFdpbpのクロロホルム溶液に滴下し、12時間加熱還流した。その後、反応液からの再結晶により、Tb₂(hfa)₆(Fdpbp)₂ (無色透明結晶、350 mg、収率47%)を得た。

IR (KBr) : 1655 cm⁻¹ (st, C=O), 1253 cm⁻¹ (st, P=O)

ESI-MS mass m/z = 2979.92 [M+Na]⁺

【0045】

希土類化合物Yb₂(hfa)₆(Fdpbp)₂

ナス型フラスコにFdpbp (349.6mg, 0.5 mmol)を入れ、これを加熱したクロロホルム (20 mL) に溶解させた。別の容器内でYb(hfa)₃(H₂O)₂ (407.5 mg, 0.5 mmol)をメタノール (20 mL) に溶解させた。そのメタノール溶液をFdpbpのクロロホルム溶液に滴下し、12時間加熱還流した。その後、反応液からの再結晶により、Yb₂(hfa)₆(Fdpbp)₂ (無色透明結晶、270 mg、収率35%)を得た。

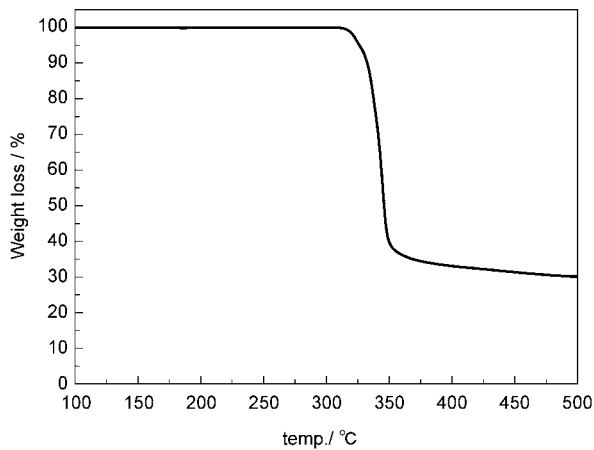
IR (KBr) : 1653 cm⁻¹ (st, C=O), 1253 cm⁻¹ (st, P=O)

【0046】

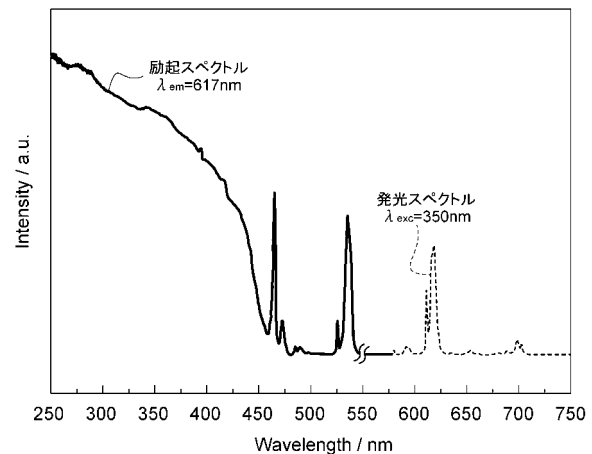
2 - 2 . 発光励起スペクトル

Tb₂(hfa)₆(Fdpbp)₂及びYb₂(hfa)₆(Fdpbp)₂の25における発光スペクトル(励起光: 350 nm)を測定した。図5は、Eu₂(hfa)₆(Fdpbp)₂、Tb₂(hfa)₆(Fdpbp)₂及びYb₂(hfa)₆(Fdpbp)₂の25における発光励起スペクトルである。Tb化合物は緑色、Eu化合物は赤色、Yb化合物は赤外域の発光を示した。

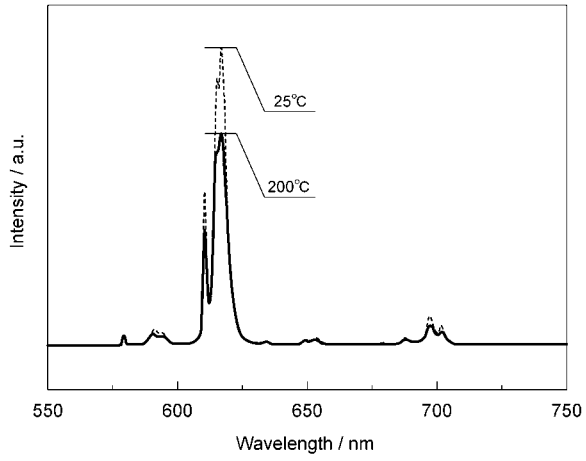
【図1】



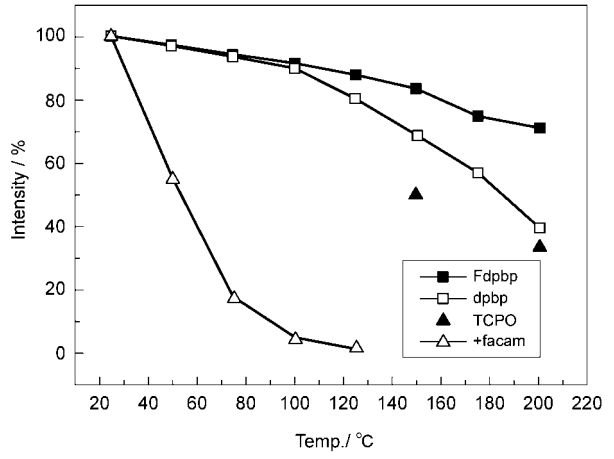
【図2】



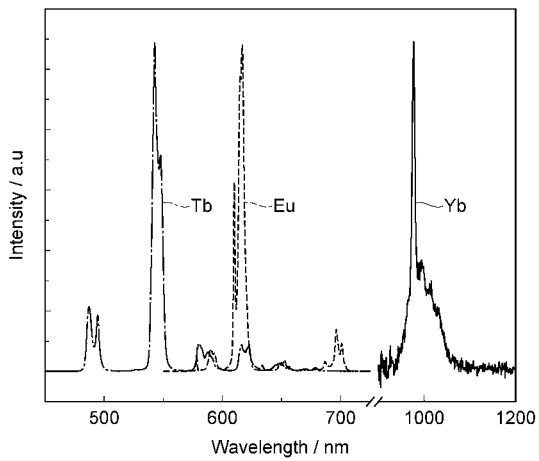
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2018/042320
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.Cl. C07F9/53(2006.01)i, C07F5/00(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L33/50(2010.01)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) Int.Cl. C07F9/53, C07F5/00, C09K11/06, H01L33/50		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Published examined utility model applications of Japan		1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan		1971-2019
Registered utility model specifications of Japan		1996-2019
Published registered utility model applications of Japan		1994-2019
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN), JSTplus/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103320117 A (INST. OF CHEMICAL MATERIAL, CHINA ACADEMY ENGINEERING PHYSICS) 25 September 2013 (Family: none)	1-6
A	WO 2008/111293 A1 (NARA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 18 September 2008 (Family: none)	1-6
A	JP 2007-210945 A (NICHIA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 23 August 2007 (Family: none)	1-6
A	HASEGAWA, Y. et al., "Effective Photo-and Triboluminescent Europium(III) Coordination Polymers with Rigid Triangular Ligands", Chemistry-A European Journal, 21 February 2017, vol. 23, no. 11, pp. 2666-2672	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 01 February 2019 (01.02.2019)		Date of mailing of the international search report 12 February 2019 (12.02.2019)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 4 2 3 2 0									
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, C07F5/00(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L33/50(2010.01)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. C07F9/53, C07F5/00, C09K11/06, H01L33/50											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2019年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2019年	日本国実用新案登録公報	1996-2019年	日本国登録実用新案公報	1994-2019年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2019年										
日本国実用新案登録公報	1996-2019年										
日本国登録実用新案公報	1994-2019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), JSTPlus/JST7580 (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	CN 103320117 A (中国工程物理研究員化工材料研究所) 2013. 09. 25, (ファミリーなし)	1-6									
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, (ファミリーなし)	1-6									
<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 01. 02. 2019		国際調査報告の発送日 12. 02. 2019									
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) 三上 晶子 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H 1151								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 4 2 3 2 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	JP 2007-210945 A (日亜化学工業株式会社) 2007.08.23, (ファミリーなし)	1-6
A	HASEGAWA, Y. et al., Effective Photo- and Triboluminescent Europium(III) Coordination Polymers with Rigid Triangular Ligands, Chemistry - A European Journal, 2017.02.21, vol.23, no.11, p.2666-2672	1-6

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード(参考)
H 0 1 L 33/50 (2010.01)	H 0 1 L	33/50	
C 0 7 F 5/00 (2006.01)	C 0 7 F	5/00	D

(81) 指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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

(72) 発明者 長谷川 靖哉
 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
 (72) 発明者 北川 裕一
 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
 (72) 発明者 伏見 公志
 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
 (72) 発明者 袴田 翔
 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

F ターム(参考) 2H148 AA05
 4H006 AA01 AA03 AB82 AB92
 4H048 AA01 AA03 AB92 VA70 VB10 VB80
 4H050 AA01 AA03 AB92
 5F142 AA48 DA49 HA01

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。