

(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
2020年8月27日(27.08.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/171199 A1

(51) 国際特許分類:

C09K 11/06 (2006.01) C09B 57/00 (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01) H05B 33/12 (2006.01)
C09B 23/01 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/007000

(22) 国際出願日: 2020年2月21日(21.02.2020)

(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 2019-030899 2019年2月22日(22.02.2019) JP

(71) 出願人: コニカ ミノルタ 株式会社 (KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 宮田 康生(MIYATA, Yasuo); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカ ミノルタ 株式会社内 Tokyo (JP). 植田 則子(UEDA, Noriko); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカ ミノルタ 株式会社内 Tokyo (JP). 巽 大樹(TATSUMI, Hiroki);

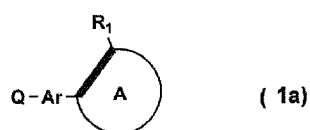
〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカ ミノルタ 株式会社内 Tokyo (JP). 中林 亮(NAKABAYASHI, Ryo); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカ ミノルタ 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 光陽国際特許事務所(KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番3号 東京宝塚ビル17階 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,

(54) Title: INFRARED-EMITTING COMPOUND, AND LUMINESCENT THIN FILM, LUMINESCENT PARTICLE, WAVELENGTH CONVERSION FILM AND INFRARED-EMITTING SURFACE LIGHT SOURCE CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: 赤外発光化合物、それを含有する発光性薄膜、発光性粒子、波長変換膜及び赤外発光面光源



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing an infrared-emitting compound enabling long wavelength luminescence and a high luminescent quantum yield. Another problem to be addressed by the present invention is to provide a luminescent thin film, a luminescent particle and a wavelength conversion film containing the compound; and an infrared-emitting surface light source equipped with the wavelength conversion film. This infrared-emitting compound is characterized by having a structure represented by formula (1a). (In formula (1a), Ar and ring A each denote an aryl ring, a heteroaryl ring or a fused ring of these. Q-Ar denotes an infrared-emitting residue. R₁ denotes a group for which the dihedral angle between Ar and ring A is 45° or more. The thick line denotes a single bond or a double bond.)

(57) 要約: 本発明の課題は、長波長の発光と高い発光量子収率を可能とする赤外発光化合物を提供することである。また、それを含有する発光性薄膜、発光性粒子、波長変換膜及び当該波長変換膜を具備する赤外発光面光源を提供することである。本発明の赤外発光化合物は、下記式(1a)で表される構造を有することを特徴とする。(式(1a)において、Ar及び環Aは、アリール環、ヘテロアリール環又はそれらの縮合環を表す。Q-Arは、赤外発光性残基を表す。R₁は、Arと環Aの二面角が45度以上となる基を表す。太線は、単結合又は二重結合を表す。)

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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))

明 細 書

発明の名称：

赤外発光化合物、それを含有する発光性薄膜、発光性粒子、波長変換膜及び赤外発光面光源

技術分野

[0001] 本発明は、赤外発光化合物、それを含有する発光性薄膜、発光性粒子、波長変換膜及び赤外発光面光源に関し、より詳しくは、長波長の発光と高い発光量子収率を可能とする赤外発光化合物等に関する。

背景技術

[0002] 近年、赤外発光材料は、赤外線カメラ、生体イメージング、生体センシング及び赤外線通信などへの利用の観点から大きく注目を集めている。例えば、生体センシングの一つであるパルスオキシメーターは、血中の酸素飽和度を算出するのに赤外光を用いている（非特許文献 1 参照）。また、有機太陽電池の増感剤として研究されている（非特許文献 2 参照）。こうした赤外光の利用分野拡大に伴い、赤外発光材料に求められる性能に関して、要求は厳しくなっている。

[0003] 例えば、用途により適した発光波長は様々だが、生体センシングに使用する場合、波長 650～900 nm の「生体の窓」と呼ばれる生体を透過しやすい波長帯に高い輝度を持つ材料が好ましく用いられる。外部から光励起する際は、モル吸光係数が高く、発光波長がより長波長で、かつ高い発光量子収率を有する赤外発光化合物が求められている。

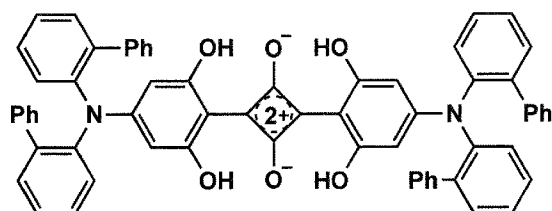
[0004] しかし、赤外発光する化合物は、励起状態と基底状態のエネルギー差が小さいため無輻射失活が生じやすく、可視光発光の蛍光材料と比較して発光量子収率が低いという問題を一般的に有している。発光波長が長波長になるほど、発光量子収率低下の傾向はより顕著になる。非特許文献 3 では、赤外発光の有機色素を用いた有機エレクトロルミネッセンス（有機 EL）においても、発光波長が長波長になるにしたがって、蛍光色素の低量子収率に起因す

る外部量子効率の低下が示されている。

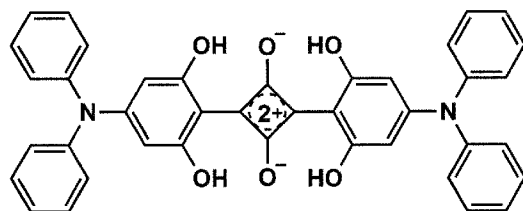
赤外発光の長波化と発光量子収率の向上に関する報告例は少ない。赤外発光を示す蛍光色素の例として、非特許文献2には、下記構造を有するスクアリウム化合物R-1～R-3が記載されている。

[0005] [化1]

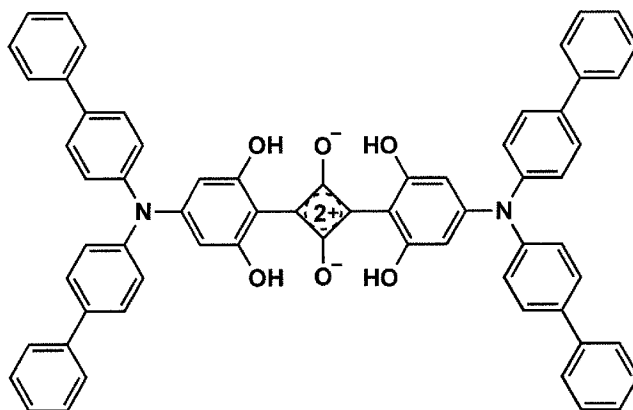
R-1



R-2



R-3



[0006] R-1の溶液（トルエン）中の極大発光波長は721nmで発光量子収率66%であるのに対し、R-2は750nmまで長波長化するが発光量子収率は半減以下の29%、R-3では786nmの極大発光波長であるが発光量子収率は2%と激減している。いかに赤外領域での長波長発光と高い量子収率を両立することが困難であるということが開示されている。

[0007] 生体窓と呼ばれる650～900nmの近赤外光中でも、900nmにより近づくにつれ近赤外光の生体透過性が増すことが知られており、光治療や静脈認証といった用途で、とりわけ、750nmを越える極大発光長波長を有し、かつ高い発光量子収率を両立することが可能な赤外発光化合物が求められていた。

先行技術文献

非特許文献

- [0008] 非特許文献1: T. Yamanaka, et al., *Applied Physics Express* 10, 074101 (2017).
非特許文献2: S. Wang, et al., *Chem. Mater.*, 2011, 23, 4789.
非特許文献3: D. H. Kim, et al., *Nat. Photon.* 2018, 12, 98. の Supplementary Fig. S1b.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、長波長の発光と高い発光量子収率を可能とする赤外発光化合物を提供することである。また、それを含有する発光性薄膜、発光性粒子、波長変換膜及び当該波長変換膜を具備する赤外発光面光源を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において赤外発光化合物に、特定の置換基を導入することで、上記課題を解決できることを見出し本発明に至った。

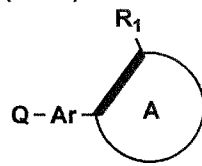
すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

- [0011] 1. 下記式(1a)で表される構造を有することを特徴とする赤外発光化合物。

[0012]

[化2]

(式1a)



[0013] (式(1a)において、

A r及び環Aは、それぞれ独立に、アリール環、ヘテロアリール環又はそれらの縮合環を表す。

Q-A rは、赤外発光性残基を表す。

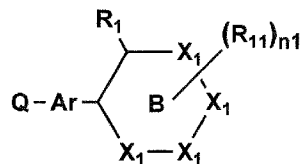
R₁は、A rと環Aの二面角が45度以上となる基を表す。

太線は、単結合又は二重結合を表す。)

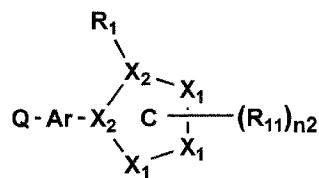
[0014] 2. 前記式(1a)で表される構造が、下記式(1b)又は式(1c)で表される構造であることを特徴とする第1項に記載の赤外発光化合物。

[0015] [化3]

(式1b)



(式1c)



[0016] (式(1b)及び式(1c)において、

A rは、アリール環、ヘテロアリール環又はそれらの縮合環を表す。

環Bは、芳香族六員環を表す。

環Cは、芳香族五員環を表す。

X₁は、それぞれ独立に、炭素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選ばれる原子を表す。

X_2 は、それぞれ独立に、炭素原子及び窒素原子から選ばれる原子を表す。

$Q-Ar$ は、赤外発光性残基を表す。

R_1 は、 Ar と環Bの二面角が45度以上となる基を表す。また R_1 は、 Ar と環Cの二面角が45度以上となる基を表す。

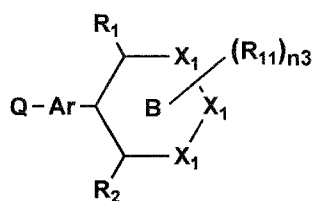
R_{11} は、置換基を表し、隣接する R_1 と、又は複数の R_{11} 同士が環を形成していてもよい。

n_1 は、0～4の整数を表す。 n_2 は、0～3の整数を表す。)

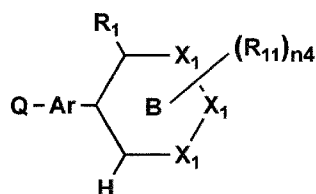
[0017] 3. 前記式(1a)で表される構造が、下記式(1d)又は式(1e)で表される構造であることを特徴とする第1項に記載の赤外発光化合物。

[0018] [化4]

(式1d)



(式1e)



[0019] (式(1d)及び式(1e)において、

Ar は、アリール環、ヘテロアリール環又はそれらの縮合環を表す。

環Bは、芳香族六員環を表す。

X_1 は、それぞれ独立に、炭素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選ばれる原子を表す。

$Q-Ar$ は、赤外発光性残基を表す。

R_1 は、 Ar と環Bの二面角が45度以上となる基を表す。

R_2 及び R_{11} は、それぞれ独立に、置換基を表し、 R_{11} と隣接する R_1 若しくは R_2 と、又は複数の R_{11} 同士が環を形成していてもよい。

n 3 及び n 4 は、それぞれ独立に、0～3の整数を表す。）

[0020] 4. 前記 R₁ が、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アリール基、ヘテロアリール基、フェノキシ基、アルキルチオ基、カルボニル基又はカルボキシ基を表すことを特徴とする第1項から第3項までのいずれか一項に記載の赤外発光化合物。

[0021] 5. 前記 R₁₁ が、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アリール基、ヘテロアリール基、フェノキシ基、アルキルチオ基、カルボニル基又はカルボキシ基を表すことを特徴とする第2項又は第3項に記載の赤外発光化合物。

[0022] 6. 前記 R₂ が、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アリール基、ヘテロアリール基、フェノキシ基、アルキルチオ基、カルボニル基又はカルボキシ基を表すことを特徴とする第3項に記載の赤外発光化合物。

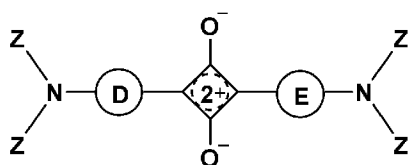
[0023] 7. 前記 Q-A_r で表される赤外発光性残基が、スクアリリウム色素、ベンゾビスチアジアゾールを含む色素、チアジアゾロキノキサリンを含む色素、ピロメテン色素又はシアニン色素の残基であることを特徴とする、第1項から第3項までのいずれか一項に記載の赤外発光化合物。

[0024] 8. 前記式 (1 a) で表される構造を有する化合物が、下記一般式 (2 a)、(3 a)、(4 a)、(5 a)、(6 a)、(7 a) 又は、(8 a) で表される構造を有する化合物であることを特徴とする、第1項に記載の赤外発光化合物。

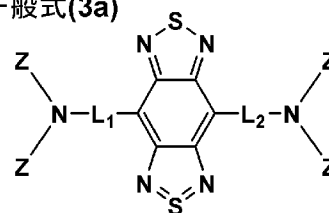
[0025]

[化5]

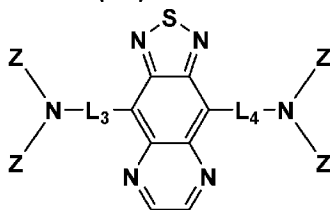
一般式(2a)



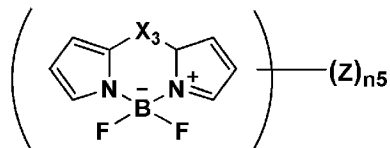
一般式(3a)



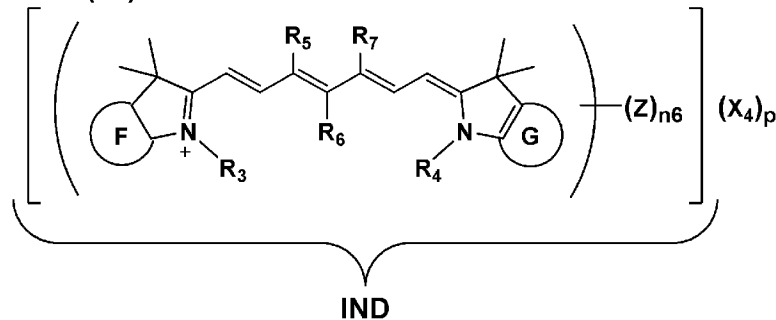
一般式(4a)



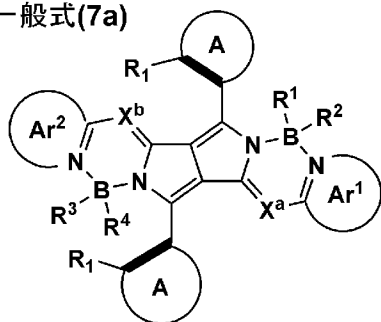
一般式(5a)



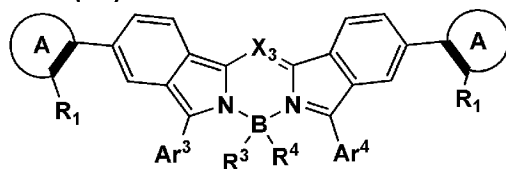
一般式(6a)



一般式(7a)



一般式(8a)



[0026] (一般式(2a)～一般式(8a)において、

環D及び環Eは、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、アルコキシ基、NHCO
 Ra (Raは炭化水素基を表す。)基、NHCO₂Rb (Rbは炭化水素基を
 表す。)基又はNHPO(ORf)(ORg) (Rf及びRgは、それぞれ
 独立に、炭化水素基を表す。)基で置換されていてもよいアリール環を表す

。

環F及び環Gは、それぞれ独立に、アリール環を表す。

$L_1 \sim L_4$ は、それぞれ独立に、アリール環、ヘテロアリール環又は単結合を表す。 X_3 は、アリール基で置換されていてもよい炭素原子又は窒素原子を表す。

R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、スルホ基で置換されていてもよいアルキル基を表す。 R_5 及び R_7 は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す

。

R_6 は、水素原子又はアリール基を表し、 R_5 又は R_7 がアルキル基を表すとき、 R_5 又は R_7 と連結してシクロアルケン環を形成してもよい。

IND で表される部分がカチオン部である場合、 X_4 は対アニオンを表し、 p は電荷を中和するために必要な数を表し、式中の IND で表される部分がアニオン部である場合、 X_4 は対カチオンを表し、 p は電荷を中和するために必要な数を表し、式中の IND で表される部位の電荷が分子内で中和されている場合、 p は0である。

Ar^1 及び Ar^2 は、6員環からなるアリール基又は5員環若しくは6員環からなるヘテロアリール基を表し、これらの基は2個以上の環からなっているもよい。

X^a 及び X^b は、それぞれ独立に、窒素原子又は CR^5 を表し、 R^5 は、水素原子又は電子吸引基を表す。

$R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、シアノ基、ハロゲン、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキニル基、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を表す。

Ar^3 及び Ar^4 は6員環からなるアリール基又は5員環若しくは6員環からなるヘテロアリール基を表し、これらの基は2個以上の環からなっているもよい。

環Aは、それぞれ独立に、アリール環、ヘテロアリール環又はそれらの縮合

環を表す。

R_1 は、それぞれ環Aが結合しているピロール環又はベンゼン環との二面角が45度以上となる基を表す。

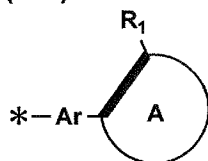
太線は、単結合又は二重結合を表す。

Zは、下記式(z)又は置換基を表し、少なくとも一つは、式(Z)を表す。

n_5 は、1～4の整数を表す。 n_6 は、1～4の整数を表す。)

[0027] [化6]

(式Z)



[0028] (式(Z)中、環Aは、アリール環、ヘテロアリール環又はそれらの縮合環を表す。

*は、式(1a)の発光性残基中のArとの結合部位を表す。

R_1 は、Arと環Aの二面角が45度以上となる基を表す。

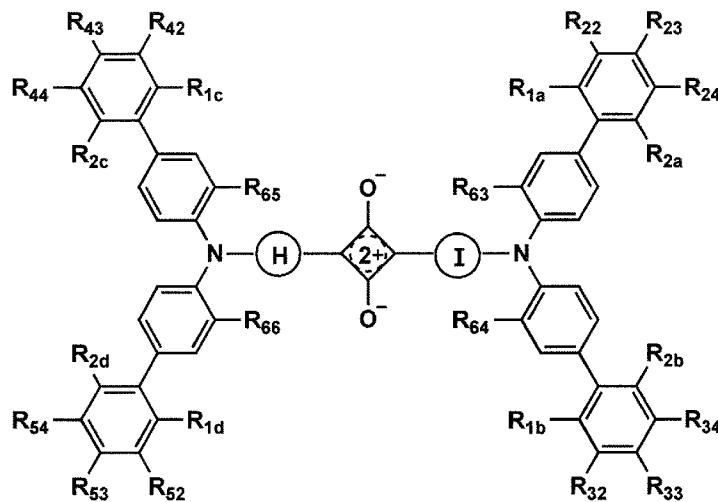
太線は、単結合又は二重結合を表す。)

[0029] 9. 前記式(1a)で表される構造が、下記一般式(2b)で表される構造を有するスクアリリウム化合物であることを特徴とする第1項に記載の赤外発光化合物。

[0030]

[化7]

一般式(2b)



[0031] (一般式(2b)において、

$R_{1a} \sim R_{1d}$ 、 $R_{2a} \sim R_{2d}$ 、 $R_{22} \sim R_{24}$ 、 $R_{32} \sim R_{34}$ 、 $R_{42} \sim R_{44}$ 、 $R_{52} \sim R_{54}$ 及び $R_{63} \sim R_{66}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、アミノ基、アリール基又はヘテロアリール基を表すが、 R_{1a} と R_{2a} 、 R_{1b} と R_{2b} 、 R_{1c} と R_{2c} 、及び R_{1d} と R_{2d} の組み合わせの少なくとも一つは、ともに水素原子であることはない。

R_{1a} は R_{22} と、 R_{2a} は R_{24} と、 R_{1b} は R_{32} と、 R_{2b} は R_{34} と、 R_{1c} は R_{42} と、 R_{2c} は R_{44} と、 R_{1d} は R_{52} と、及び R_{2d} は R_{54} と環構造を形成していてもよい。

環H及び環Iは、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、アルコキシ基、 NHCO R a (R a は炭化水素基を表す。)基、 $\text{NH SO}_2 \text{R b}$ (R b は炭化水素基を表す。)基又は $\text{NH PO (OR f) (OR g)}$ (R f 及び R g は、それぞれ独立に、炭化水素基を表す。)基で置換されていてもよいアリール環を表す。)

[0032] 10. 前記一般式(2b)で表される構造を有するスクアリリウム化合物において、前記 $R_{1a} \sim R_{1d}$ 及び $R_{2a} \sim R_{2d}$ は同一で、アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、アミノ基、アリール基又はヘテロアリール基を表

すことを特徴とする第9項に記載の赤外発光化合物。

[0033] 11. 前記一般式(2b)で表される構造を有するスクアリリウム化合物において、前記環Hと環Iは同一で、ヒドロキシ基を有するアリール基を表し、前記 R_{23} 、 R_{33} 、 R_{43} 及び R_{53} は、それぞれ $R_{1a} \sim R_{1d}$ 及び $R_{2a} \sim R_{2d}$ と同一又は水素原子を表すが、前記 R_{1a} と R_{2a} 、 R_{1b} と R_{2b} 、 R_{1c} と R_{2c} 、 R_{1d} と R_{2d} の組み合わせの少なくとも一つは、ともに水素原子であることはなく、前記 R_{22} 、 R_{24} 、 R_{32} 、 R_{34} 、 R_{42} 、 R_{44} 、 R_{52} 及び R_{54} は、水素原子を表すことを特徴とする第9項又は第10項に記載の赤外発光化合物。

[0034] 12. 前記一般式(2b)で表される構造を有するスクアリリウム化合物において、環Hと環Iは同一で、ヒドロキシ基を有するアリール基を表し、前記 R_{1a} は R_{22} と、 R_{2a} は R_{24} と、 R_{1b} は R_{32} と、 R_{2b} は R_{34} と、 R_{1c} は R_{42} と、 R_{2c} は R_{44} と、 R_{1d} は R_{52} と、 R_{2d} は R_{54} と、それぞれ結合し、炭素鎖で5員環又は6員環構造を形成していることを特徴とする第9項に記載の赤外発光化合物。

[0035] 13. 第1項から第12項までのいずれか一項に記載の赤外発光化合物を含有することを特徴とする発光性薄膜。

[0036] 14. 第1項から第12項までのいずれか一項に記載の赤外発光化合物を含有することを特徴とする発光性粒子。

[0037] 15. 第1項から第12項までのいずれか一項に記載の赤外発光化合物を含有することを特徴とする波長変換膜。

[0038] 16. 第15項に記載の波長変換膜を具備することを特徴とする赤外発光面光源。

発明の効果

[0039] 本発明の上記手段により、長波長の発光と高い発光量子収率を可能とする赤外発光化合物を提供することができる。また、それを含有する発光性薄膜、発光性粒子、波長変換膜及び当該波長変換膜を具備する赤外発光面光源を提供することができる。本発明の効果の発現機構又は作用機構については、

明確にはなっていないが、以下のように推察している。

[0040] 前記スクアリリウム化合物 R-1 を、R-2 及び R-3 のように発光を長波長化させると、極端に発光量子収率が低下する。赤外領域の発光での励起状態は基底状態とのエネルギー差が小さいため、分子の結合の伸縮や振動による無輻射失活の影響が大きくなるためである。本発明では、分子の安定構造に 2 面角を生じることのできる特定の芳香環を有する置換基を赤外発光部位に導入することにより、分子振動を抑制しながら π 共役系を拡張すること、つまり、赤外領域において高発光量子収率と長波長化発光とを両立できることを見いだした。分子の安定構造に 2 面角を生じさせることにより、一般式 (1 a) の Ar 基と環 A との間の回転・動きを抑制することで、無輻射失活が抑制されていると推察している。さらに、2 面角を生じさせる基と 2 面角を作る π 共役基 (一般式 (1 a) の Ar 基) との間で、 $\sigma-\pi$ 共役を形成させることで π 共役系を拡張することに成功している。本置換基を、例えば、スクアリリウム化合物に導入することで、発光量子収率向上と長波長発光とを両立できる赤外発光化合物を可能とすることができる。

[0041] さらに、置換基の嵩高さの効果により発光性薄膜としたときでも膜中での濃度消光が起きにくいため高い発光量子収率を示すことができる。

図面の簡単な説明

[0042] [図1]本発明の波長変換膜を具備する赤外発光面光源の構成の一例を示す概略断面図

[図2]封止構造を具備した本発明の波長変換膜の構成の一例を示す概略断面図

[図3]比較化合物 R-6 に対する、発光極大波長と相対発光量子収率を示すグラフ

発明を実施するための形態

[0043] 本発明の赤外発光化合物は、前記式 (1 a) で表される構造を有することを特徴とする。この特徴は、下記各実施態様に共通する又は対応する技術的特徴である。

本発明の実施態様としては、本発明の効果発現の観点から、前記式 (1 a

）で表される構造が、前記式（1 b）又は式（1 c）で表される構造であることが好ましい。

また、前記式（1 a）で表される構造が、前記式（1 d）又は式（1 e）で表される構造であることが好ましい。

[0044] さらに、本発明においては、前記 R_1 が、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アリール基、ヘテロアリール基、フェノキシ基、アルキルチオ基、カルボニル基又はカルボキシ基を表すことが好ましい。これにより、前記式（1 a）における A_r と環A、前記式（1 b）における A_r と環B、前記式（1 c）における A_r と環C、前記式（1 d）における A_r と環B、前記式（1 e）における A_r と環B、の間に2面角を生じさせ、分子振動抑制および π 共役拡張の効果が得られる。

本発明の実施態様としては、 R_{11} が、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アリール基、ヘテロアリール基、フェノキシ基、アルキルチオ基、カルボニル基又はカルボキシ基を表すことが好ましい。

[0045] また、 R_2 が、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アリール基、ヘテロアリール基、フェノキシ基、アルキルチオ基、カルボニル基又はカルボキシ基を表すことが、前記式（1 d）における A_r と環Bの間に2面角の固定をより強固にし、分子振動抑制増強の効果が得られることから、好ましい。

さらに、本発明においては、式（1 a）の $Q-A_r$ で表される赤外発光性残基が、スクアリリウム色素、ベンゾビスチアジアゾールを含む色素、チアジアゾロキノキサリンを含む色素、ピロメテン色素又はシアニン色素の残基であることが好ましい。

式（1 a）で表される構造を有する化合物が、前記一般式（2 a）、（3 a）、（4 a）、（5 a）、（6 a）、（7 a）又は（8 a）で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

また、式（1 a）で表される構造を有する化合物が前記一般式（2 b）で表される構造を有するスクアリリウム化合物であることが好ましい。

[0046] さらに、本発明においては、一般式（2 b）で表される構造を有するスク

アリリウム化合物において、前記 $R_1a \sim R_1d$ 及び $R_2a \sim R_2d$ は同一で、アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、アミノ基、アリール基又はヘテロアリール基を表すことが好ましい。

一般式(2b)で表される構造を有するスクアリリウム化合物において、前記環Hと環Iは同一で、ヒドロキシ基を有するアリール基を表し、前記 R_{23} 、 R_{33} 、 R_{43} 及び R_{53} は、それぞれ $R_1a \sim R_1d$ 及び $R_2a \sim R_2d$ と同一又は水素原子を表すが、前記 R_1a と R_2a 、 R_1b と R_2b 、 R_1c と R_2c 、 R_1d と R_2d の組み合わせの少なくとも一つは、ともに水素原子であることはなく、前記 R_{22} 、 R_{24} 、 R_{32} 、 R_{34} 、 R_{42} 、 R_{44} 、 R_{52} 及び R_{54} は、水素原子を表すことが好ましい。

さらに、前記一般式(2b)で表される構造を有するスクアリリウム化合物において、

環H及び環Iは、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、アルコキシ基、 $NHCORa$ (Ra は炭化水素基を表す。)基、 $NHSO_2Rb$ (Rb は炭化水素基を表す。)基又は $NHPO(ORf)(ORg)$ (Rf 及び Rg は、それぞれ独立に、炭化水素基を表す。)基で置換されていてもよいアリール環を表すことが好ましい。

環Hと環Iは同一で、ヒドロキシ基を有するアリール基を表し、前記 R_1a は R_{22} と、 R_2a は R_{24} と、 R_1b は R_{32} と、 R_2b は R_{34} と、 R_1c は R_{42} と、 R_2c は R_{44} と、 R_1d は R_{52} と、 R_2d は R_{54} と、それぞれ結合し、炭素鎖で5員環又は6員環構造を形成していることが好ましい。

また、本発明の赤外発光化合物を含有する発光性薄膜、発光性粒子又は波長変換膜であることが好ましい。さらに前記波長変換膜を具備する赤外発光面光源であることが好ましい。

[0047] 以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「 $\sim$ 」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

なお、本発明において、赤外発光化合物とは、700nm超に発光極大波

長を有する化合物をいう。

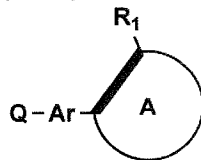
[0048] 《赤外発光化合物》

〔式（1 a）で表される構造について〕

本発明の赤外発光化合物は、下記式（1 a）で表される構造を有することを特徴とする。

[0049] [化8]

(式1a)



[0050] （式（1 a）において、

A r及び環Aは、それぞれ独立に、アリール環、ヘテロアリール環又はそれらの縮合環を表す。

Q-A rは、赤外発光性残基を表す。

R₁は、A rと環Aの二面角が45度以上となる基を表す。

太線は、単結合又は二重結合を表す。）

[0051] このような2面角を生じさせる、R₁が置換した環Aを有する基（本発明に係る置換基ともいう）を、A rを有する赤外発光性残基に導入することで、分子振動を抑制しながら共役系拡張を可能とし、長波長の発光と高い発光量子収率を可能とする本発明の赤外発光化合物を得ることができる。

[0052] 本発明の赤外発光化合物は、本発明に係る置換基を複数有することが好ましい。本発明に係る置換基の数は、例えば1分子に、1～8個有することができる。好ましくは、1～4個である。

[0053] 本発明においては、A rと環Aが形成する二面角が45度以上であり、更に好ましくは60度以上である。上限は90度である。

[0054] 式（1 a）において、A r及び環Aは、アリール環、ヘテロアリール環又はそれらの縮合環を表す。

[0055] 具体的にはアリール環としては、例えば、ベンゼン環、インデン環、ナフ

タレン環、アズレン環、フルオレン環、フェナントレン環、アントラセン環、アセナフチレン環、ビフェニレン環、クリセン環、ナфтаセン環、ピレン環、ペントレン環、アセアントリレン環、ヘプタレン環、トリフェニレン環、*a s*ーインダセン環、クリセン環、*s*ーインダセン環、プレイアデン環、フェナレン環、フルオランテン環、ペリレン環、アセフェナントリレン環、ビフェニル環、ターフェニル環、テトラフェニル環等が挙げられる。

[0056] ヘテロアリール環としては、例えば、ピリジン環、ピリミジン環、フラン環、ピロール環、イミダゾリン環、ベンゾイミダゾリン環、ピラゾール環、ピラジン環、トリアゾール環（例えば、1, 2, 4-トリアゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環等）、ピラゾロトリアゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、イソオキサゾール環、イソチアゾール環、フラザン環、チオフエン環、キノリン環、ベンゾフラン環、ジベンゾフラン環、ベンゾチオフエン環、ジベンゾチオフエン環、インドール環、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環（前記カルボリン環を構成する炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す）、キノキサリン環、ピリダジン環、トリアジン環、キナゾリン環、フタラジン環、9, 10-ジヒドロアクリジン環、フェノキサジン環、フェノチアジン環、ジベンゾシロール環等が挙げられる。

[0057] R_1 は、 A_r と環Aの二面角が45度以上となる基を表す。具体的には、 R_1 は、後述する二面角の測定により、二面角が45度以上となる基であれば、特に制限はない。好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アリール基、ヘテロアリール基、フェノキシ基、アルキルチオ基、カルボニル基又はカルボキシ基が挙げられる。

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-ブチルオクチル基、2-ヘキシルオクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、2

ーヘキシルデシル基、*n*ーウンデシル基、*n*ードデシル基、2ーオクチルドデシル基、*n*ートリデシル基、*n*ーテトラデシル基、2ーデシルテトラデシル基、*n*ーペンタデシル基、*n*ーヘキサデシル基、*n*ーヘプタデシル基、*n*ーオクタデシル基、*n*ーノナデシル基、*n*ーイコシル基等が挙げられる。

[0058] アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*ープロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*ーブチルオキシ基、*s*ーブチルオキシ基、*t*ーブチルオキシ基、2ーエチルブチルオキシ基、*n*ーペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、*n*ーヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、2ーエチルヘキシルオキシ基、*n*ーヘプチルオキシ基、*n*ーオクチルオキシ基、2ーブチルオクチルオキシ基、2ーヘキシルオクチルオキシ基、*n*ーノニルオキシ基、*n*ーデシルオキシ基、2ーヘキシルデシルオキシ基、*n*ーウンデシルオキシ基、*n*ードデシルオキシ基、2ーオクチルドデシルオキシ基、*n*ートリデシルオキシ基、*n*ーテトラデシルオキシ基、2ーデシルテトラデシルオキシ基、*n*ーペンタデシルオキシ基、*n*ーヘキサデシルオキシ基、*n*ーヘプタデシルオキシ基、*n*ーオクタデシルオキシ基、*n*ーノナデシルオキシ基、*n*ーイコシルオキシ基等が挙げられる。

[0059] アミノ基としては、アミノ基、アルキルアミノ基（例えば、エチルアミノ基）、ジアルキルアミノ基（例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジー*n*ープロピル基、ジー*n*ーブチルアミノ基、ジー*s*ーブチルアミノ基、ジー2ーエチルブチルアミノ基、ジー2ーエチルヘキシルアミノ基、ジドデシルアミノ基、ジシクロペンチルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基等）、アリールアミノ基（フェニルアミノ基等）、ジアリールアミノ基（ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基等）が挙げられる。

[0060] アリール基としては、上述したアリール環から水素原子を1個除いた基が挙げられる。

ヘテロアリール基としては、上述したヘテロアリール環から水素原子を1個除いた基が挙げられる。

[0061] アルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等が挙げられる。

[0062] カルボニル基としては、アシル基（例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、*n*-プロピルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基等）等が挙げられ、カルボキシ基としては、アルキルカルボキシ基（例えば、メチルカルボキシ基、エチルカルボキシ基等）、アリールカルボキシ基（フェニルカルボキシ基等）等が挙げられる。

[0063] また、これらの基は、上記の基によってさらに置換されていてもよい。これらのうち、 A_r 及び環Aは、アリール環、ヘテロアリール環又はそれらの縮合環を表すことが好ましく、さらに好ましくはアリール環が挙げられる。 R_1 は、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アリール基、ヘテロアリール基、フェノキシ基、アルキルチオ基、カルボニル基又はカルボキシ基を表すことを表すことが好ましく、さらに好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アミノ基が挙げられる。

[0064] $Q-A_r$ は、赤外発光性残基を表す。好ましい発光性残基として、それぞれ、スクアリリウム色素、ベンゾビスチアジアゾールを含む色素、チアジアゾロキノキサリンを含む色素、ピロメテン色素又はシアニン色素の骨格を有する基であることが好ましい。すなわち、前記式(1a)で表される構造を有する化合物が、スクアリリウム色素、ベンゾビスチアジアゾールを含む色素、チアジアゾロキノキサリンを含む色素、ピロメテン色素又はシアニン色素であることが好ましい。

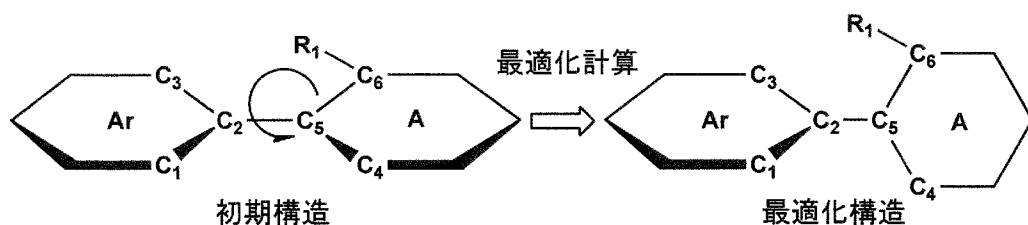
[0065] [二面角]

本発明において二面角は以下のようにして算出することができる。

一般式(1a)において、 R_1 は A_r と環Aの二面角が45度以上となる基を表す。本発明における A_r と環Aの二面角とは、分子軌道計算による構造最適化により算出される二面角をいう。具体的には、構造最適化を行う分子軌道計算において、汎関数としてB3LYP、基底関数として6-31G*

を用いて導かれる。分子軌道計算用ソフトウェアとしては、米国 Gaussian 社製の Gaussian09 (Revision C. 01, M. J. Frisch, et al, Gaussian, Inc., 2010.) を利用することができる。この計算方法で得られる二面角は、実際の分子での安定構造を表している。

[0066] [化9]



[0067] 例えば、上記したように Ar がベンゼン環で環 A がベンゼン環である場合、 $C_1-C_2-C_5-C_4$ の二面角、 $C_1-C_2-C_5-C_6$ の二面角、 $C_3-C_2-C_5-C_4$ の二面角、 $C_3-C_2-C_5-C_6$ の二面角は 0～90 度で示される。初期構造の 4 つの二面角の平均値が 0 度のものを用いて、上記構造最適化を施し、その結果得られた構造の、 $C_1-C_2-C_5-C_4$ の二面角、 $C_1-C_2-C_5-C_6$ の二面角、 $C_3-C_2-C_5-C_4$ の二面角、 $C_3-C_2-C_5-C_6$ の二面角を平均して本発明に係る二面角を算出することができる。

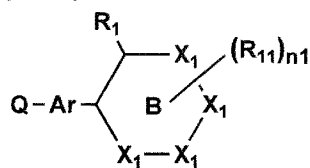
[0068] [式 (1 b) 又は式 (1 c) で表される構造について]

前記式 (1 a) で表される構造は、下記式 (1 b) 又は式 (1 c) で表される構造であることが好ましい。

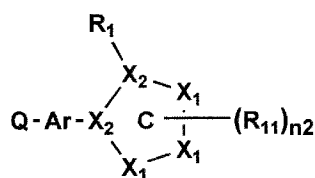
[0069]

[化10]

(式1b)



(式1c)



[0070] (式(1b)及び式(1c)において、

A rは、アリール環、ヘテロアリール環又はそれらの縮合環を表す。

環Bは、芳香族六員環を表す。

環Cは、芳香族五員環を表す。

X₁は、それぞれ独立に、炭素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選ばれる原子を表す。

X₂は、それぞれ独立に、炭素原子及び窒素原子から選ばれる原子を表す。

Q-A rは、赤外発光性残基を表す。

R₁は、A rと環Bの二面角が45度以上となる基を表す。またR₁は、A rと環Cの二面角が45度以上となる基を表す。

R₁₁は、置換基を表し、隣接するR₁と、又は複数のR₁₁同士が環を形成していてもよい。

n₁は、0～4の整数を表す。n₂は、0～3の整数を表す。)

[0071] A r、R₁及びQ-A rは、それぞれ、式(1a)におけるA r、R₁及びQ-A rと同義である。

環Bは、芳香族六員環を表す。具体的には、式(1a)で挙げた、アリール環、ヘテロアリール環のうちで六員環の基を表す。

環Cは、芳香族五員環を表す。具体的には、式(1a)で挙げた、ヘテロアリール環のうちで五員環の基を表す。

[0072] X_1 は、それぞれ独立に、炭素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選ばれる原子を表す。

X_2 は、それぞれ独立に、炭素原子及び窒素原子から選ばれる原子を表す。

R_{11} は、置換基を表し、隣接する R_1 と、又は複数の R_{11} 同士が環を形成していてもよい。

R_{11} が表す置換基としては、 R_1 と同様のものが挙げられ、同様のものが好ましい。

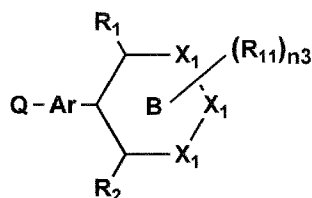
n_1 は、0～4の整数を表す。 n_2 は、0～3の整数を表す。

[0073] 〔式(1d)又は式(1e)について〕

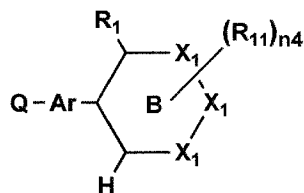
前記式(1a)で表される構造は、下記式(1d)又は式(1e)で表される構造であることが好ましい。

[0074] [化11]

(式1d)



(式1e)



[0075] (式(1d)及び式(1e)において、

A_r は、アリール環、ヘテロアリール環又はそれらの縮合環を表す。

環Bは、芳香族六員環を表す。

X_1 は、それぞれ独立に、炭素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選ばれる原子を表す。

$Q-A_r$ は、赤外発光性残基を表す。

R_1 は、 A_r と環Bの二面角が45度以上となる基を表す。

R_2 及び R_{11} は、それぞれ独立に、置換基を表し、 R_{11} と隣接する R_1 若しくは R_2 と、又は複数の R_{11} 同士が環を形成していてもよい。

n_3 及び n_4 は、それぞれ独立に、0～3の整数を表す。）

[0076] R_2 が表す置換基としては、 R_1 と同様のものが挙げられ、同様のものが好ましい。

A_r 、環B、 X_1 、 $Q-A_r$ 、 R_1 及び R_{11} は、式(1b)及び式(1c)で述べた A_r 、環B、 X_1 、 $Q-A_r$ 、 R_1 及び R_{11} と同義である。

R_2 は、置換基を表す。置換基としては、 R_{11} で述べた置換基を適用することができるが、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アリール基、ヘテロアリール基、フェノキシ基、アルキルチオ基、カルボニル基又はカルボキシ基を表すことが好ましい。

n_3 及び n_4 は、それぞれ0～3の整数を表す。

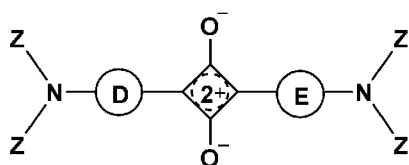
[0077] 〔一般式(2a)、(3a)、(4a)、(5a)、(6a)、(7a)及び(8a)で表される化合物について〕

式(1a)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(2a)、(3a)、(4a)、(5a)、(6a)、(7a)又は(8a)で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

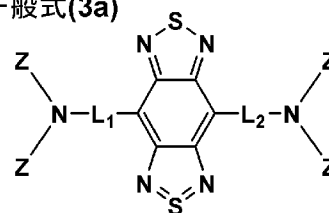
[0078]

[化12]

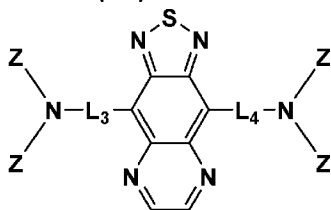
一般式(2a)



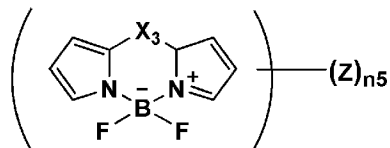
一般式(3a)



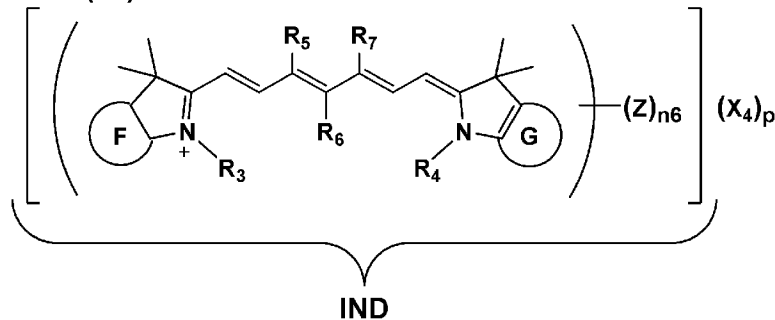
一般式(4a)



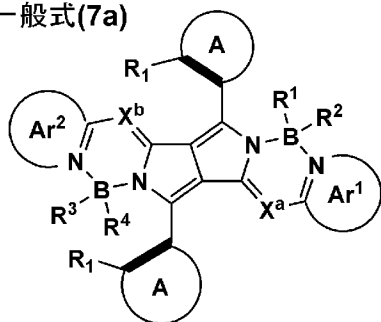
一般式(5a)



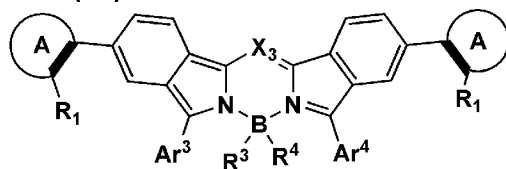
一般式(6a)



一般式(7a)



一般式(8a)



[0079] (一般式(2a)～一般式(8a)において、

環D及び環Eは、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、アルコキシ基、NHCO
 Ra (Raは炭化水素基を表す。)基、NH₂SO₂Rb (Rbは炭化水素基を
 表す。)基又はNHPO(ORf)(ORg) (Rf及びRgは、それぞれ
 独立に、炭化水素基を表す。)基で置換されていてもよいアリール環を表す

。

環F及び環Gは、それぞれ独立に、アリール環を表す。

$L_1 \sim L_4$ は、それぞれ独立に、アリール環、ヘテロアリール環又は単結合を表す。 X_3 は、アリール基で置換されていてもよい炭素原子又は窒素原子を表す。

R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、スルホ基で置換されていてもよいアルキル基を表す。 R_5 及び R_7 は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す

。

R_6 は、水素原子又はアリール基を表し、 R_5 又は R_7 がアルキル基を表すとき、 R_5 又は R_7 と連結してシクロアルケン環を形成してもよい。

IND で表される部分がカチオン部である場合、 X_4 は対アニオンを表し、 p は電荷を中和するために必要な数を表し、式中の IND で表される部分がアニオン部である場合、 X_4 は対カチオンを表し、 p は電荷を中和するために必要な数を表し、式中の IND で表される部位の電荷が分子内で中和されている場合、 p は0である。

Ar^1 及び Ar^2 は、6員環からなるアリール基又は5員環若しくは6員環からなるヘテロアリール基を表し、これらの基は2個以上の環からなっているもよい。

X^a 及び X^b は、それぞれ独立に、窒素原子又は CR^5 を表し、 R^5 は、水素原子又は電子吸引基を表す。

$R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、シアノ基、ハロゲン、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキニル基、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を表す。

Ar^3 及び Ar^4 は6員環からなるアリール基又は5員環若しくは6員環からなるヘテロアリール基を表し、これらの基は2個以上の環からなっているもよい。

環Aは、それぞれ独立に、アリール環、ヘテロアリール環又はそれらの縮合

環を表す。

R_1 は、それぞれ環Aが結合しているピロール環（一般式（7 a））又はベンゼン環（一般式（8 a））との二面角が45度以上となる基を表す。

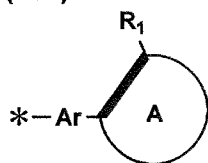
太線は、単結合又は二重結合を表す。

Zは、下記式（Z）又は置換基を表し、少なくとも一つは、式（Z）を表す。

n_5 は、1～4の整数を表す。 n_6 は、1～4の整数を表す。）

[0080] [化13]

(式Z)



[0081] （式（Z）中、環Aは、アリール環、ヘテロアリール環又はそれらの縮合環を表す。

*は、式（1 a）の発光性残基中のArとの結合部位を表す。

R_1 は、Arと環Aの二面角が45度以上となる基を表す。

太線は、単結合又は二重結合を表す。）

[0082] 環D及び環Eは、それぞれ独立に、ヒドロキシ基又はアルコキシ基で置換されていてもよいアリール環を表す。

環F及び環Gは、それぞれ独立に、アリール環を表す。

$L_1 \sim L_4$ は、それぞれ独立に、アリール環、ヘテロアリール環又は単結合を表す。以上の環D～Gで表されるアリール環、及び $L_1 \sim L_4$ はで表されるアリール環とヘテロアリール環は、式（1 a）で述べたアリール環、又はヘテロアリール環のものをを用いることができる。

X_3 は、アリール基で置換されていてもよい炭素原子又は窒素原子を表す。

R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、スルホ基で置換されていてもよいアルキル基を表す。 R_5 及び R_7 は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

。

R_6 は水素原子又はアリール基を表し、 R_5 又は R_7 がアルキル基を表すとき、 R_5 又は R_7 と連結してシクロアルケン環を形成してもよい。

n_5 は、1～4の整数を表す。 n_6 は、1～4の整数を表す。

[0083] 一般式(6a)中、INDで表される部分がカチオン部である場合、 X_4 は対アニオンを表し、 p は電荷を中和するために必要な数を表し、式中のINDで表される部分がアニオン部である場合、 X_4 は対カチオンを表し、 p は電荷を中和するために必要な数を表し、式中のINDで表される部位の電荷が分子内で中和されている場合、 p は0である。

[0084] 対カチオンの例としては、アルカリ金属イオン(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ など)、アルカリ土類金属イオン(Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} など)、遷移金属イオン(Ag^+ 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} など)、その他の金属イオン(Al^{3+} など)、アンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、トリブチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、グアニジニウムイオン、テトラメチルグアニジニウムイオン、ジアザビシクロウンデセニウムイオンなどが挙げられる。

[0085] 対アニオンの例としては、ハロゲンイオン(Cl^- 、 Br^- 、 I^-)、p-トルエンスルホン酸イオン、エチル硫酸イオン、 SO_4^{2-} 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 $B(C_6F_5)_4^-$ 、 ClO_4^- 、トリス(ハロゲノアルキルスルホニル)メチドアニオン(例えば、 $(CF_3SO_2)_3C^-$)、ジ(ハロゲノアルキルスルホニル)イミドアニオン(例えば $(CF_3SO_2)_2N^-$)、テトラシアノボレートアニオンなどが挙げられる。

[0086] Z は、上記式(z)又は置換基を表し、少なくとも一つは、式(Z)を表す。

式(Z)中、 Ar 、環A、 R_1 及び太線は、式(1a)の Ar 、環A、 R_1 及び太線と同義である。

*は、式(1a)の発光性残基中の Ar との結合部位を表す。

一般式(7a)において、 R^5 が電子吸引基の場合、電子吸引基として、特

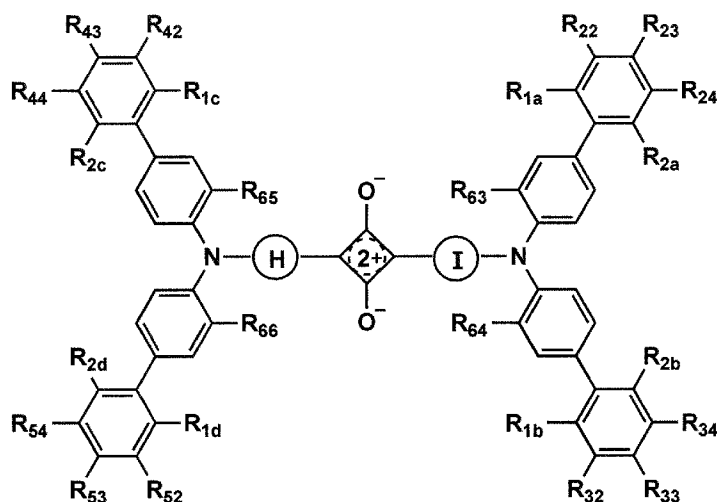
に制限はないが、シアノ基が好ましい。

[0087] 〔一般式（2b）で表される構造について〕

前記式(1a)で表される構造を有する化合物が下記一般式(2b)で表される構造を有するスクアリリウム化合物であることが好ましい。

[0088] [化14]

一般式(2b)



[0089] (一般式 (2 b) において、

$R_1a \sim R_1d$ 、 $R_2a \sim R_2d$ 、 $R_{22} \sim R_{24}$ 、 $R_{32} \sim R_{34}$ 、 $R_{42} \sim R_{44}$ 、 $R_{52} \sim R_{54}$ 及び $R_{63} \sim R_{66}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、アミノ基、アリール基又はヘテロアリール基を表すが、 R_1a と R_2a 、 R_1b と R_2b 、 R_1c と R_2c 、及び R_1d と R_2d の組み合わせの少なくとも一つは、ともに水素原子であることはない。

$R_1 a$ は R_{22} と、 $R_2 a$ は R_{24} と、 $R_1 b$ は R_{32} と、 $R_2 b$ は R_{34} と、 $R_1 c$ は R_{42} と、 $R_2 c$ は R_{44} と、 $R_1 d$ は R_{52} と、及び $R_2 d$ は R_{54} と環構造を形成していてもよい。

環H及び環Iは、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、アルコキシ基、 NHCO
 Ra (Ra は炭化水素基を表す。)基、 HSO_2Rb (Rb は炭化水素基を
表す。)基又は $\text{NHPO}(\text{ORf})(\text{ORg})$ (Rf 及び Rg は、それぞれ
独立に、炭化水素基を表す。)基で置換されていてもよいアリール環を表す

。)

[0090] 一般式(2b)で表される構造を有するスクアリリウム化合物において、 $R_{1a} \sim R_{1d}$ 及び $R_{2a} \sim R_{2d}$ は同一で、アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、アミノ基、アリール基又はヘテロアリール基を表すことが好ましい。

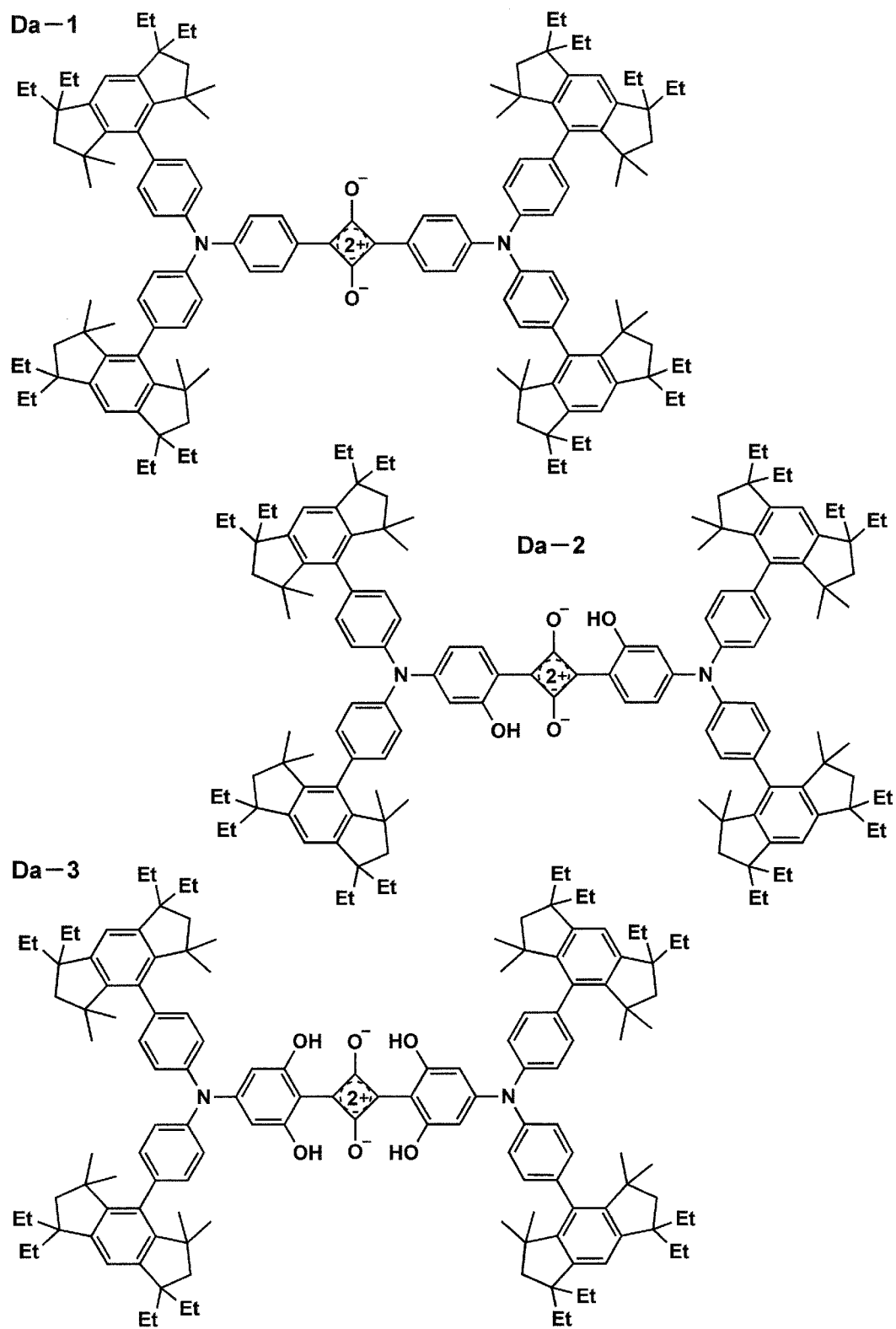
また、一般式(2b)で表される構造を有するスクアリリウム化合物において、環Hと環Iは同一で、ヒドロキシ基を有するアリール基を表し、前記 $R_{22} \sim R_{24}$ 、 $R_{32} \sim R_{34}$ 、 $R_{42} \sim R_{44}$ 及び $R_{52} \sim R_{54}$ は、前記 $R_{1a} \sim R_{1d}$ 及び $R_{2a} \sim R_{2d}$ と同一又は水素原子を表すが、前記 R_{1a} と R_{2a} 、 R_{1b} と R_{2b} 、 R_{1c} と R_{2c} 、 R_{1d} と R_{2d} の組み合わせの少なくとも一つは、ともに水素原子であることはなく、前記 R_{22} 、 R_{24} 、 R_{32} 、 R_{34} 、 R_{42} 、 R_{44} 、 R_{52} 及び R_{54} は、水素原子を表すことが好ましい。

さらに、環Hと環Iは同一で、ヒドロキシ基を有するアリール基を表し、前記 R_{1a} は R_{22} と、 R_{2a} は R_{24} と、 R_{1b} は R_{32} と、 R_{2b} は R_{34} と、 R_{1c} は R_{42} と、 R_{2c} は R_{44} と、 R_{1d} は R_{52} と、 R_{2d} は R_{54} と、それぞれ結合し、炭素鎖で5員環又は6員環構造を形成していることが好ましい。

[0091] 以下に本発明の式(1a)～(8a)で表される構造を有する赤外発光化合物の例を挙げるが、本発明はこれに限定されない。

[0092]

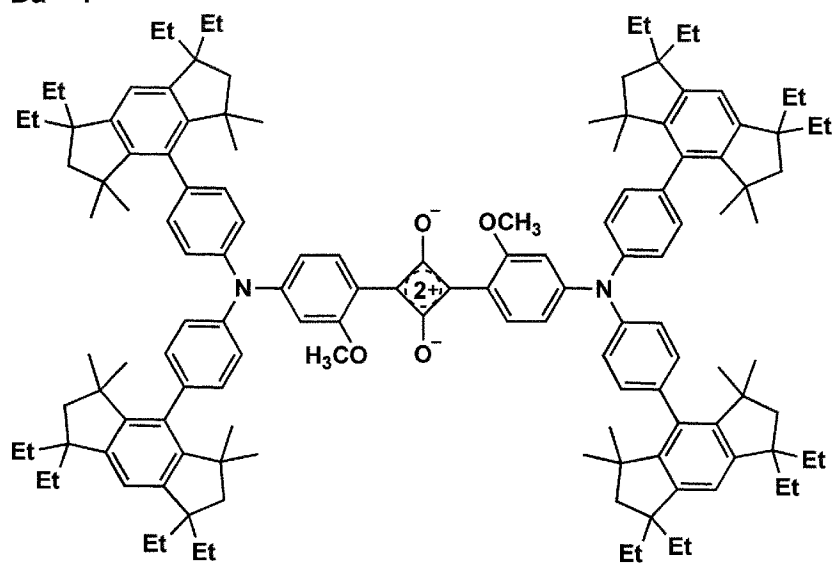
[化15]



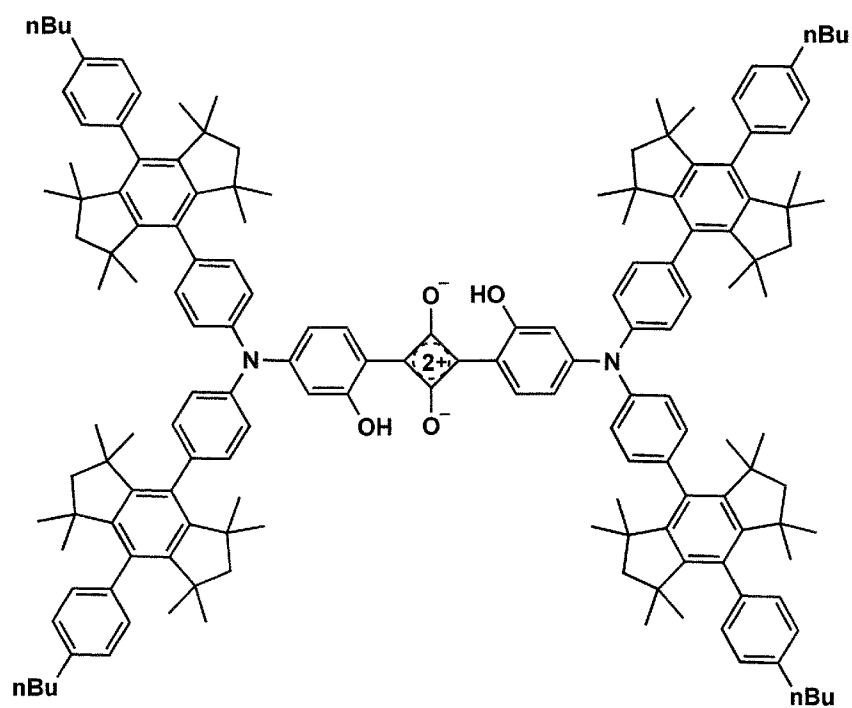
[0093]

[化16]

Da-4



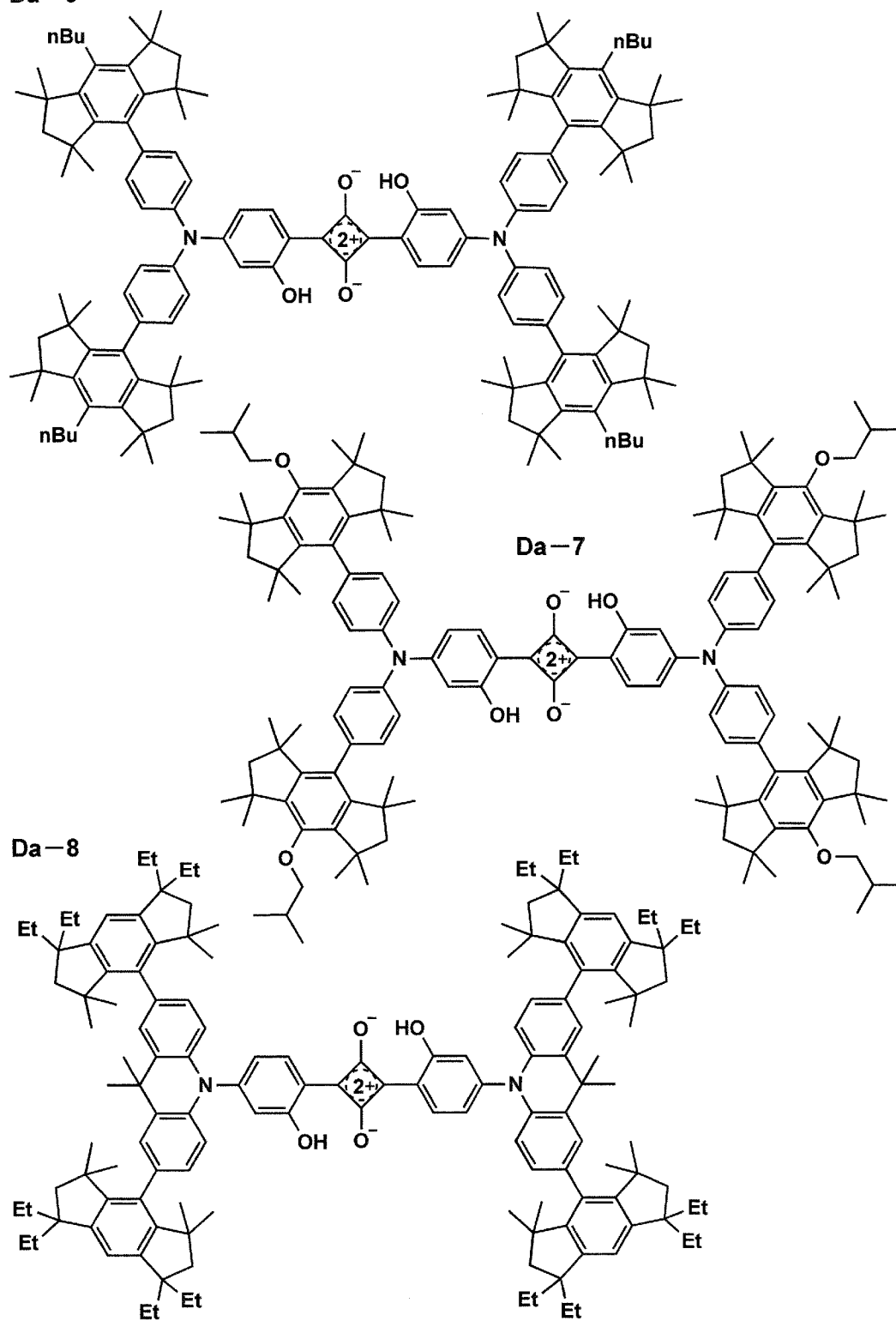
Da-5



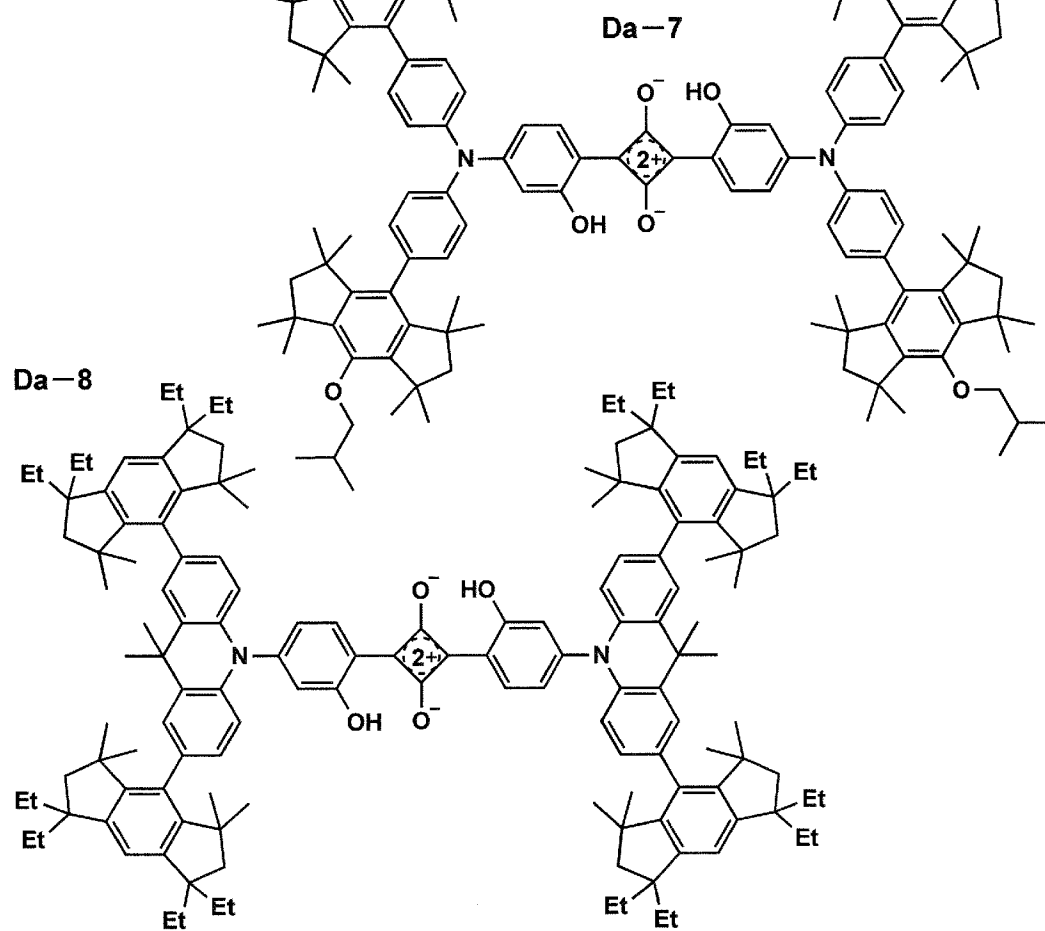
[0094]

[化17]

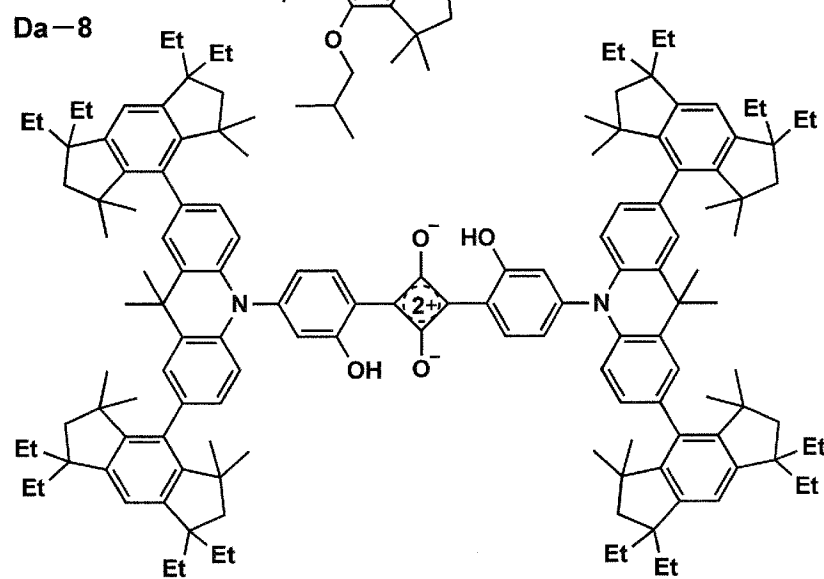
Da-6



Da-7

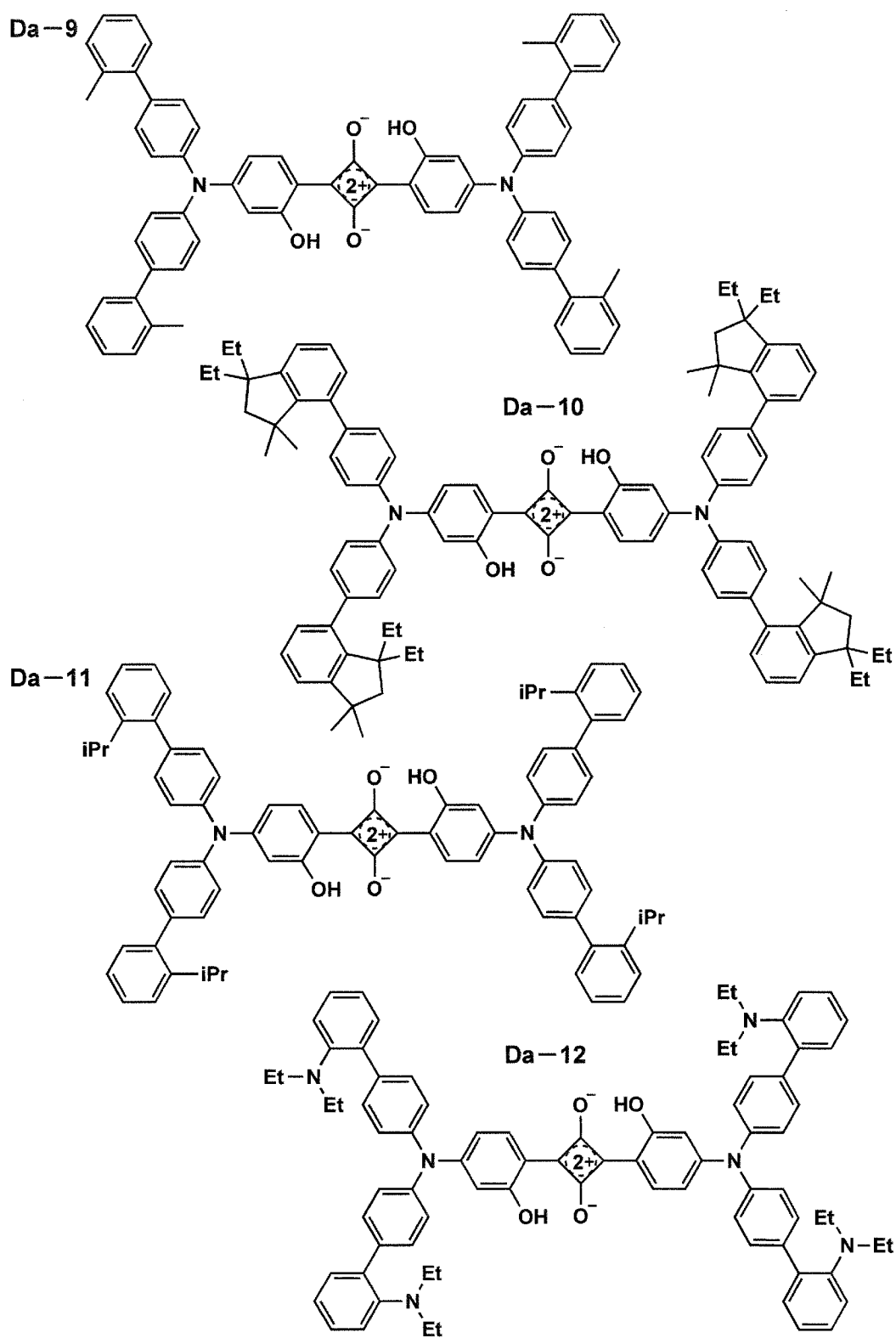


Da-8



[0095]

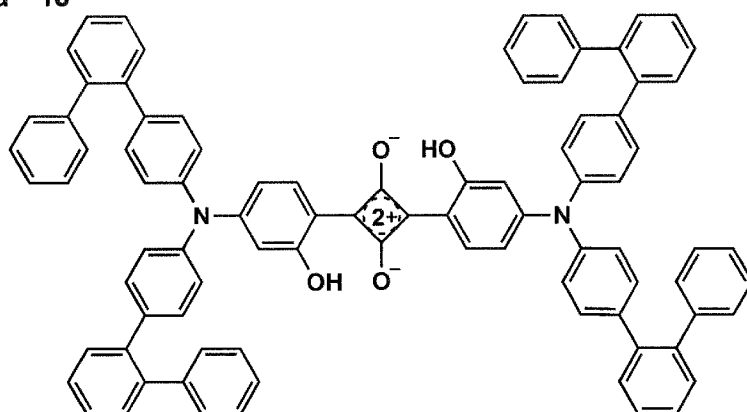
[化18]



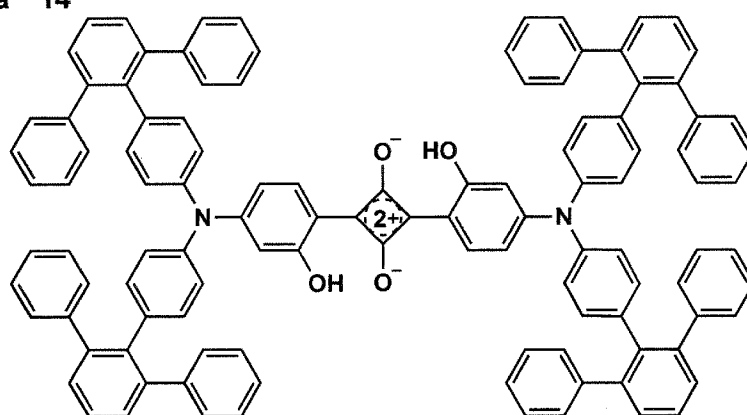
[0096]

[化19]

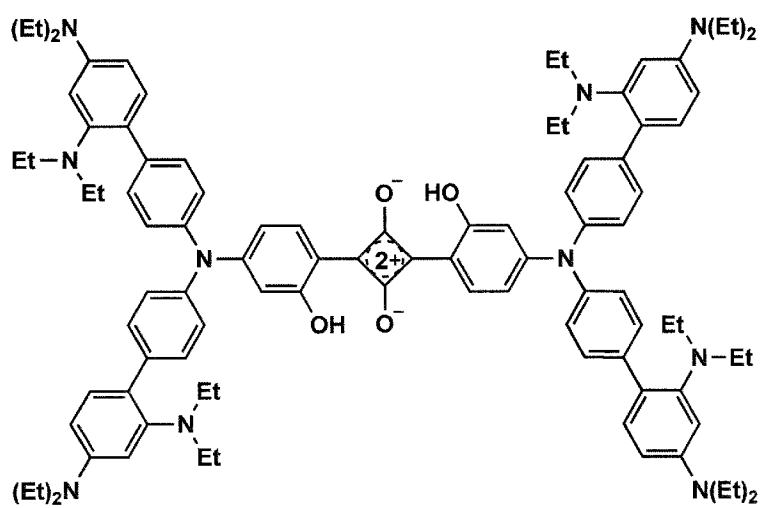
Da-13



Da-14

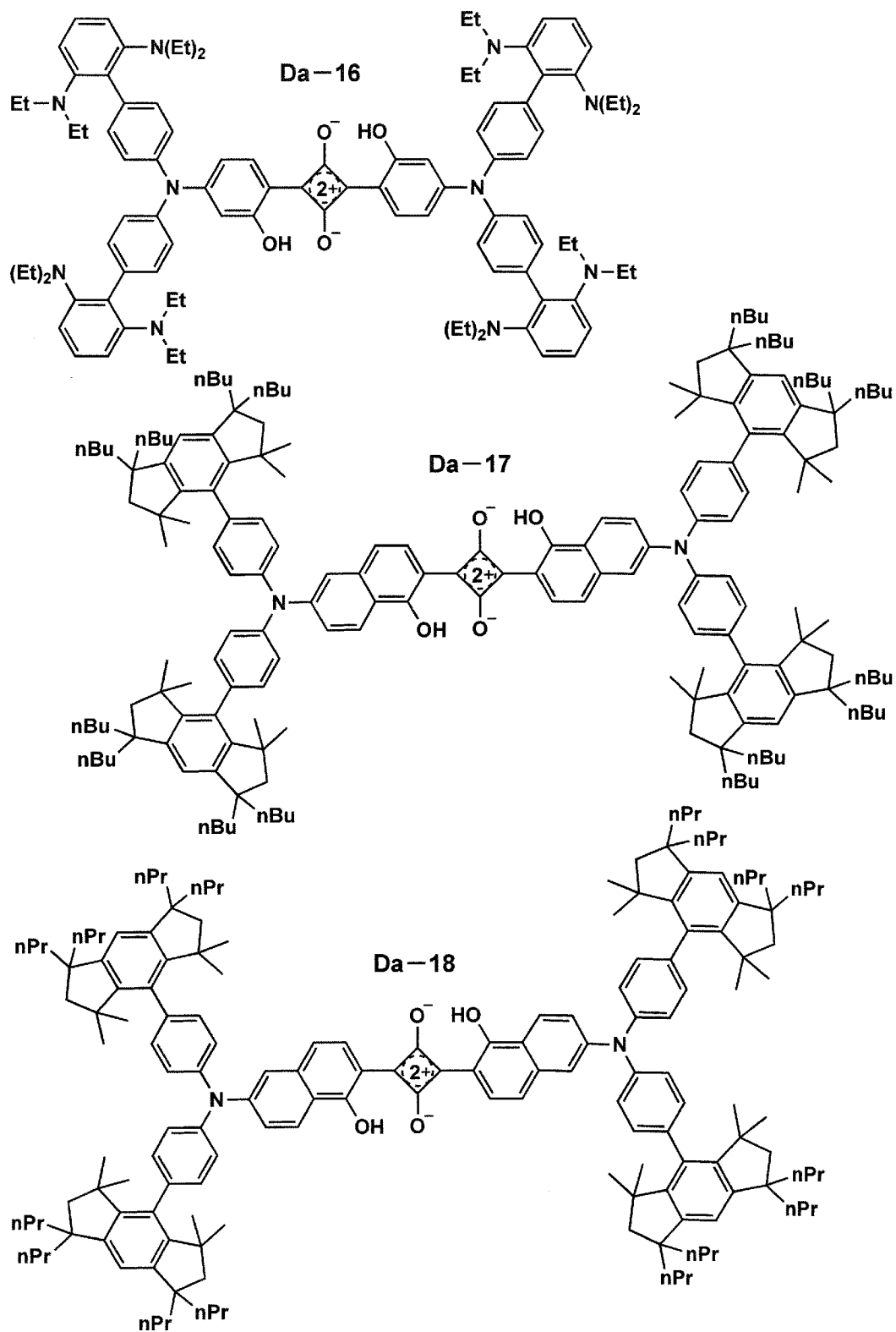


Da-15



[0097]

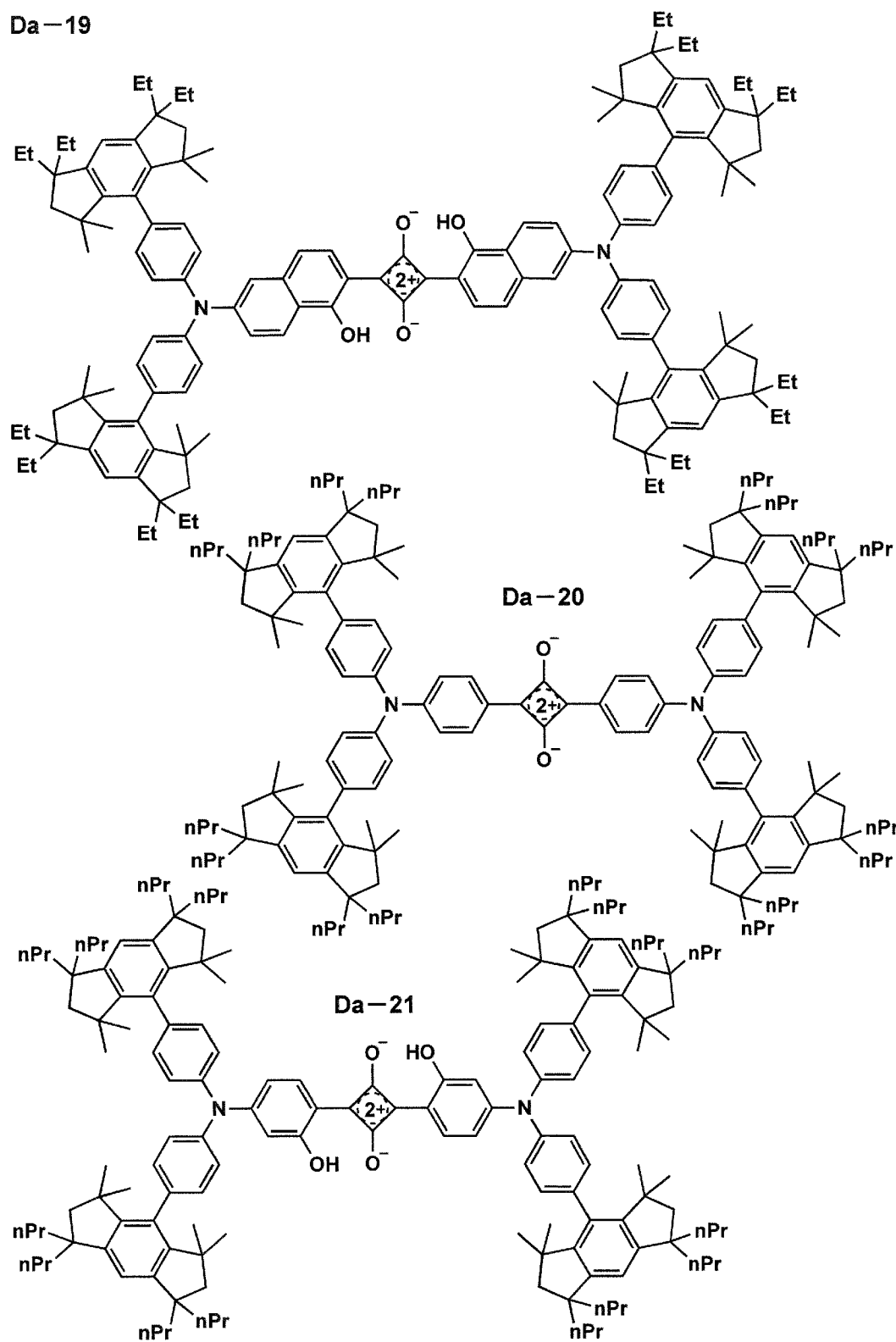
[化20]



[0098]

[化21]

Da-19

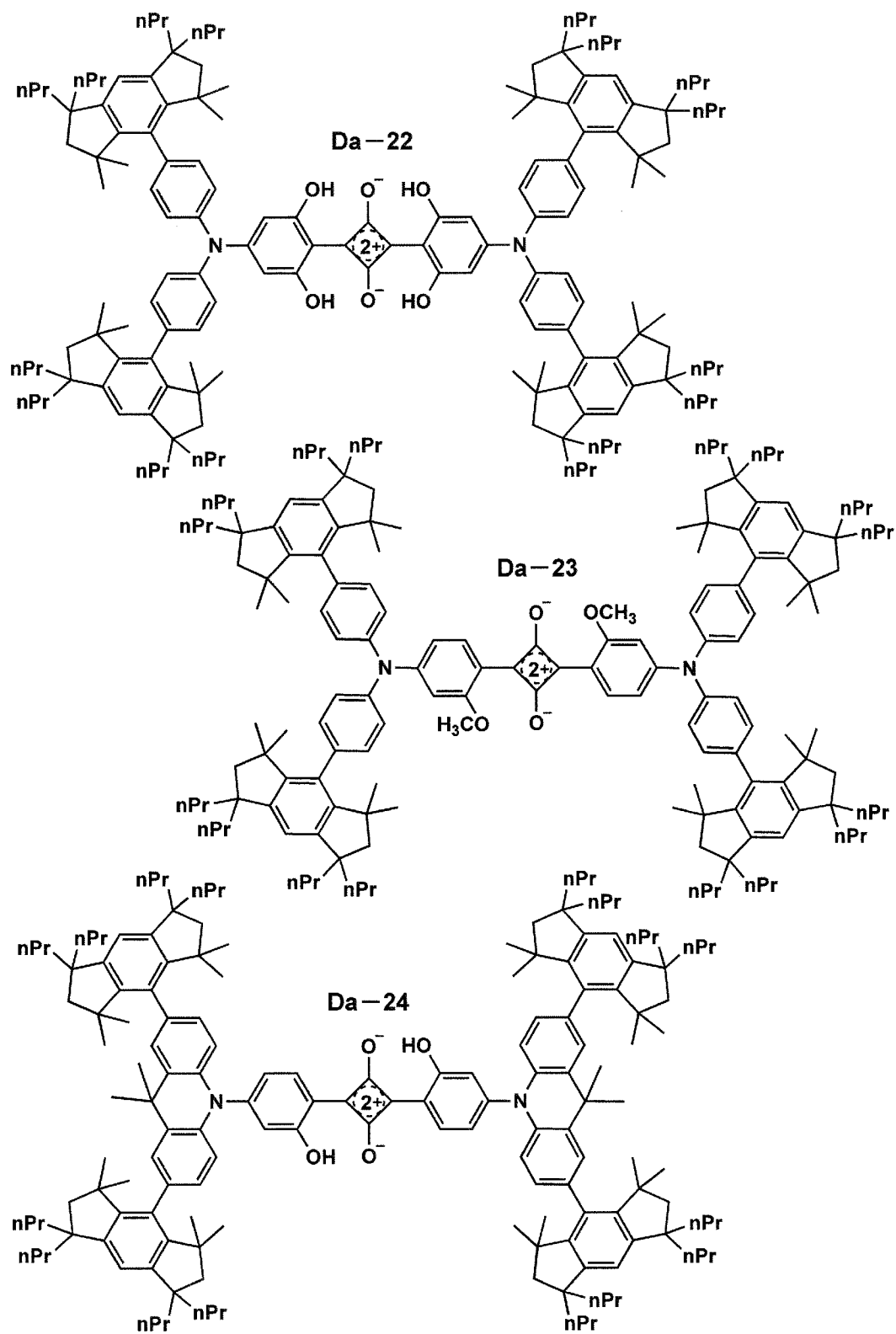


Da-20

Da-21

[0099]

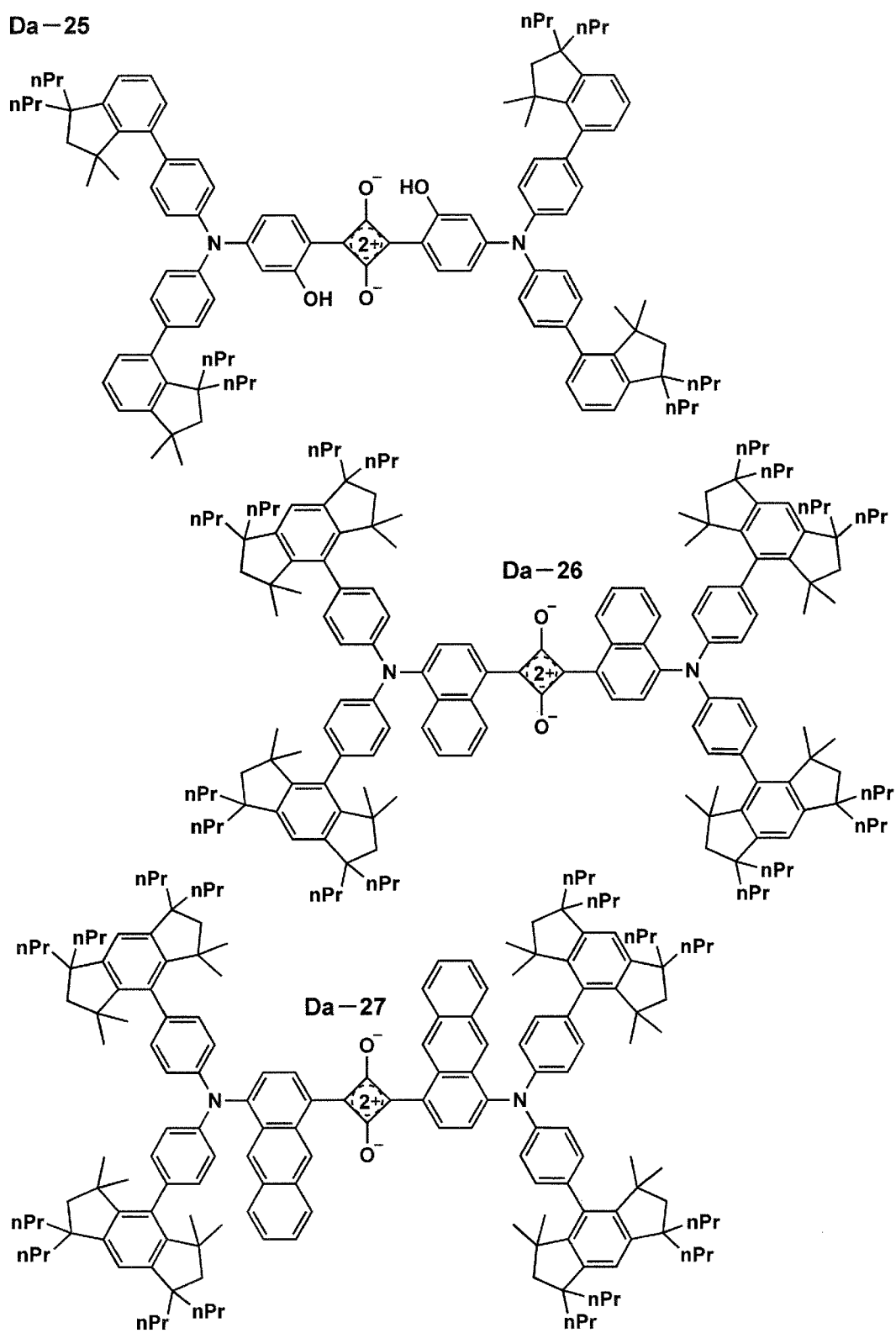
[化22]



[0100]

[化23]

Da-25

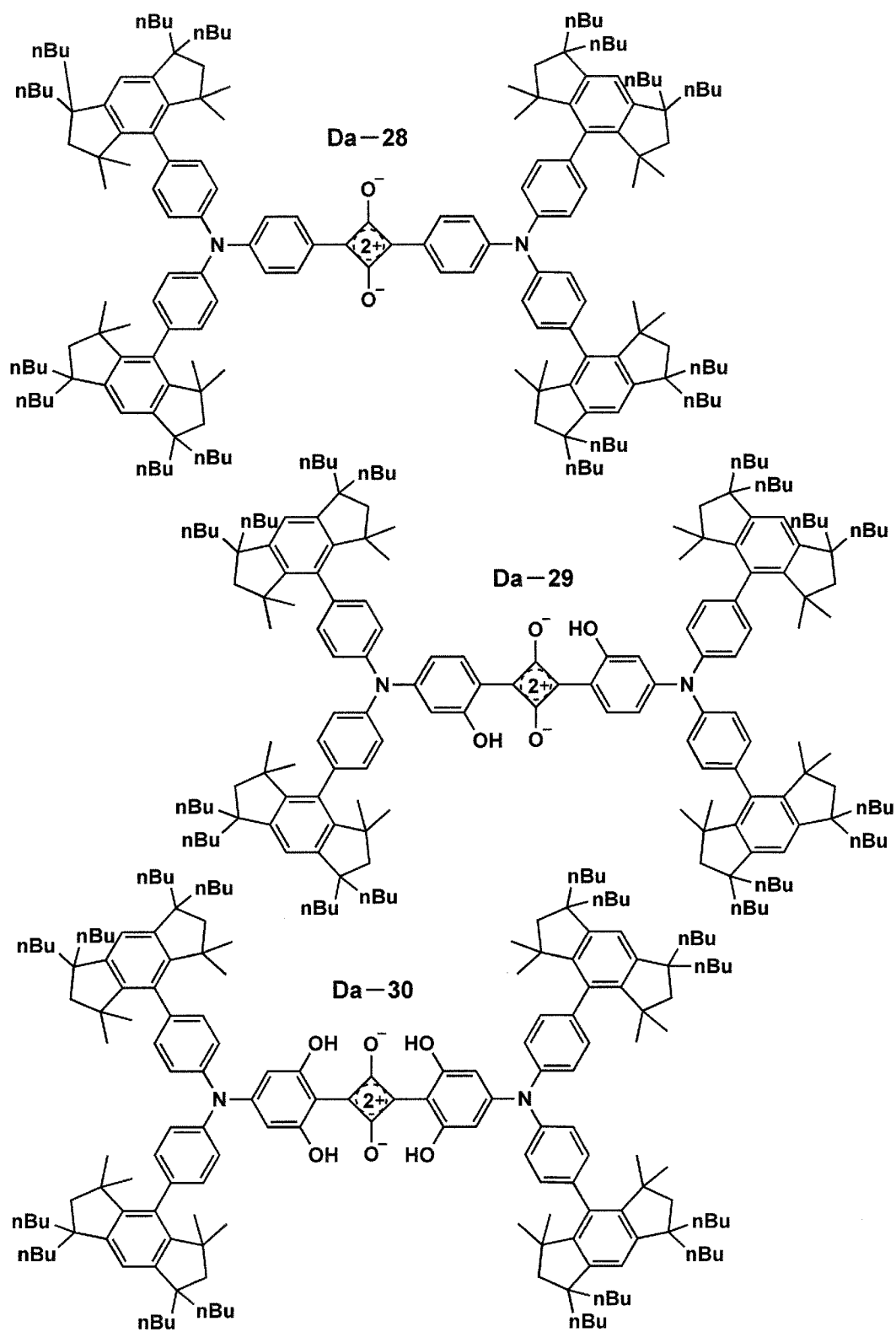


Da-26

Da-27

[0101]

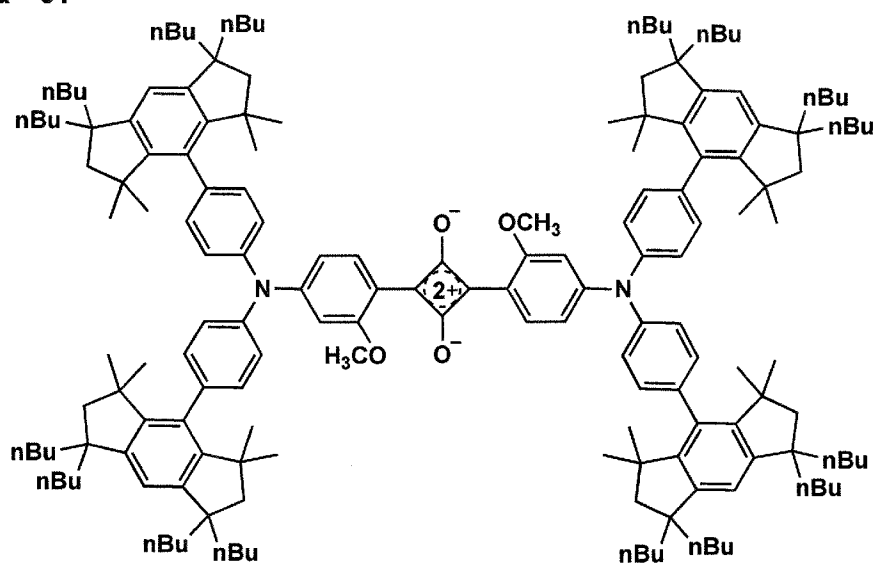
[化24]



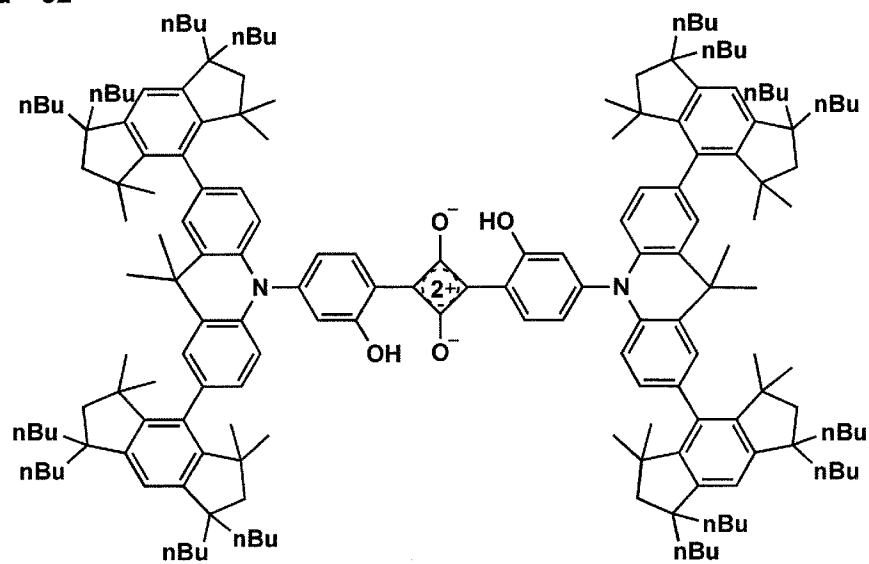
[0102]

[化25]

Da-31

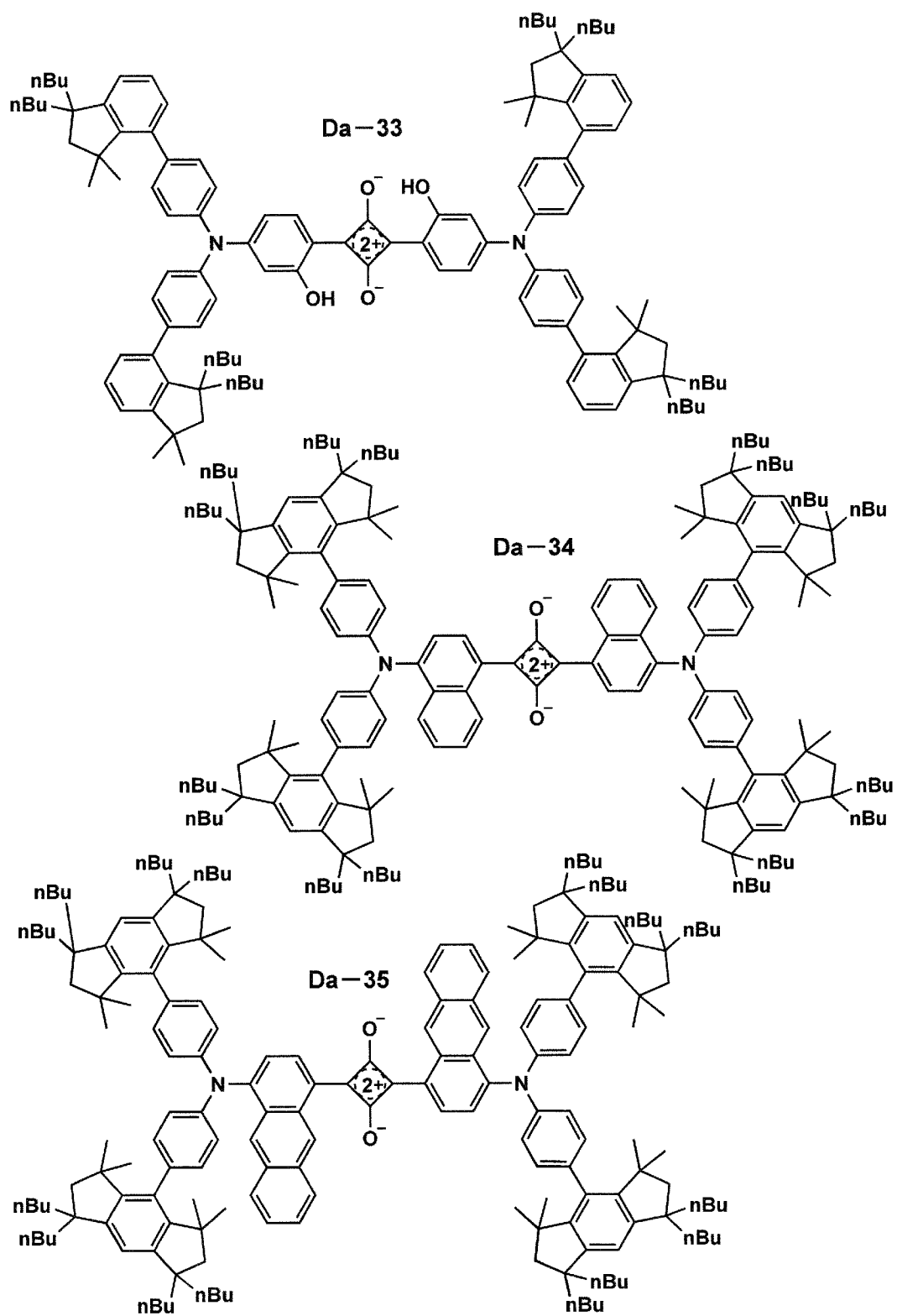


Da-32



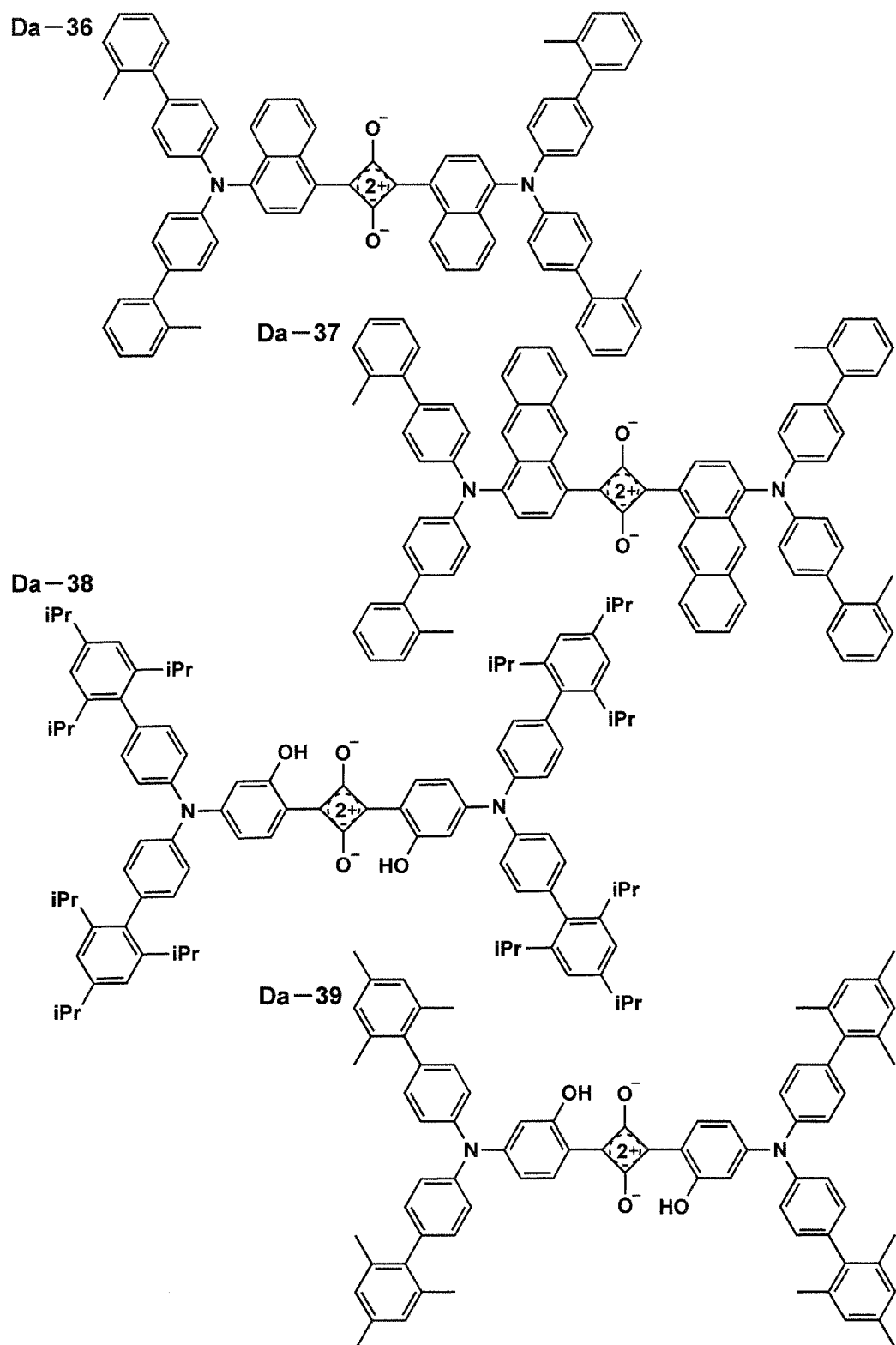
[0103]

[化26]



[0104]

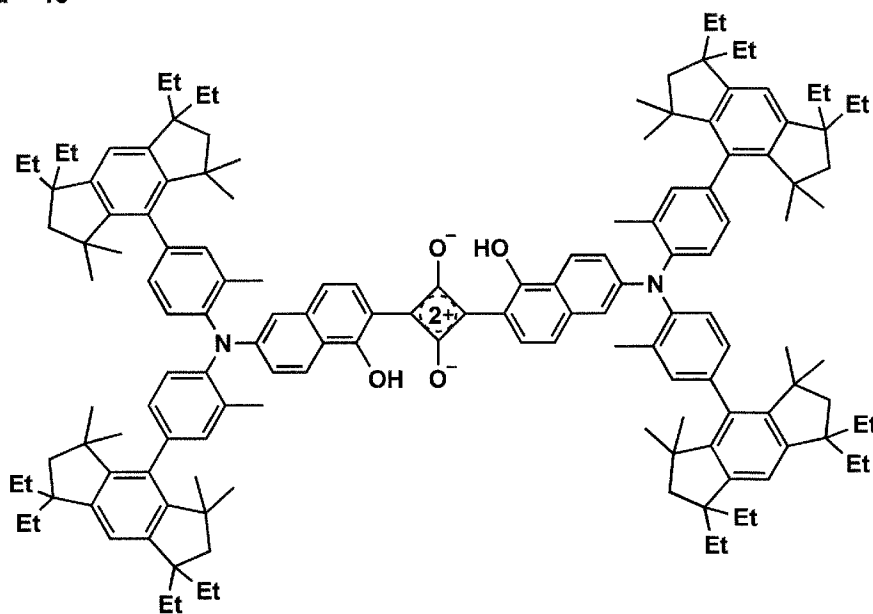
[化27]



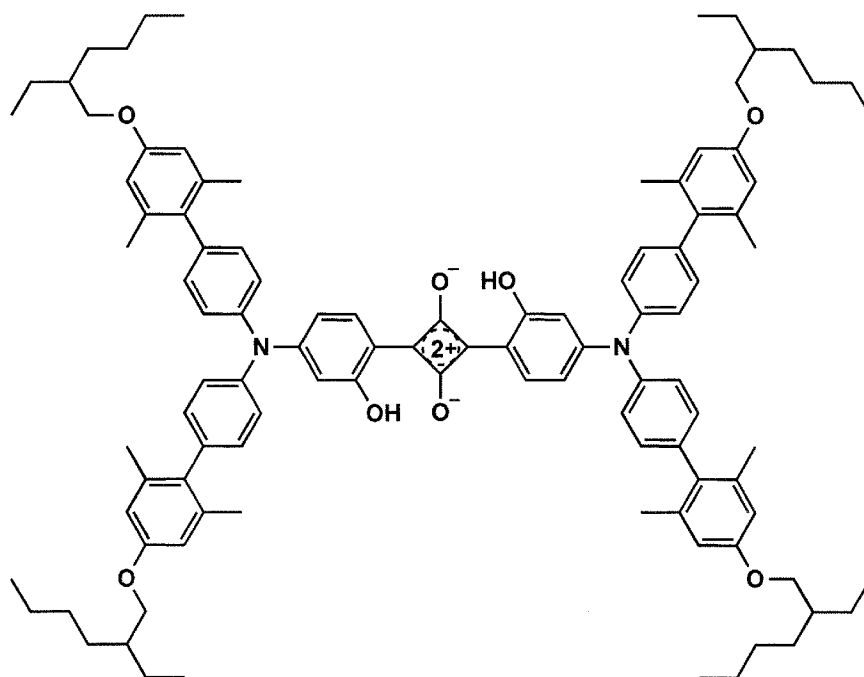
[0105]

[化28]

Da-40



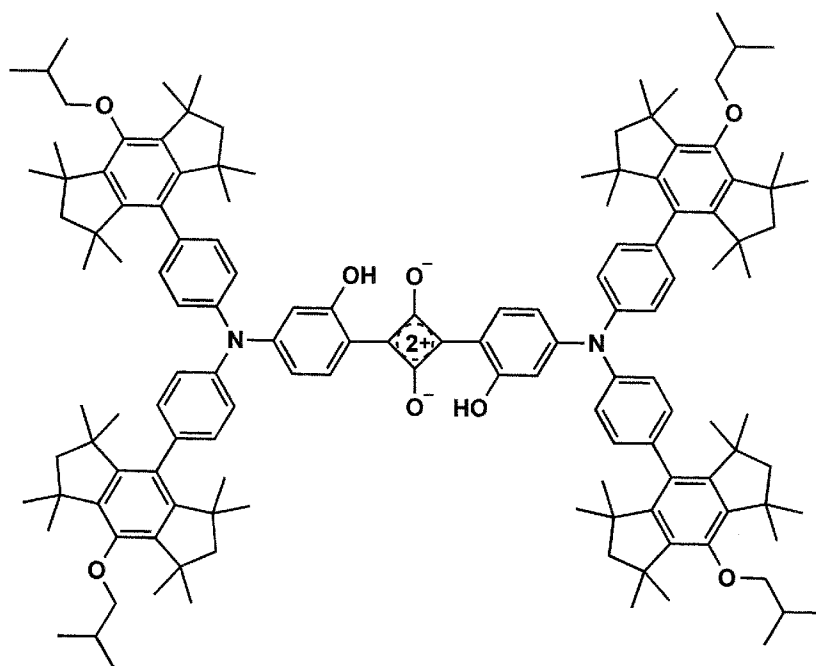
Da-41



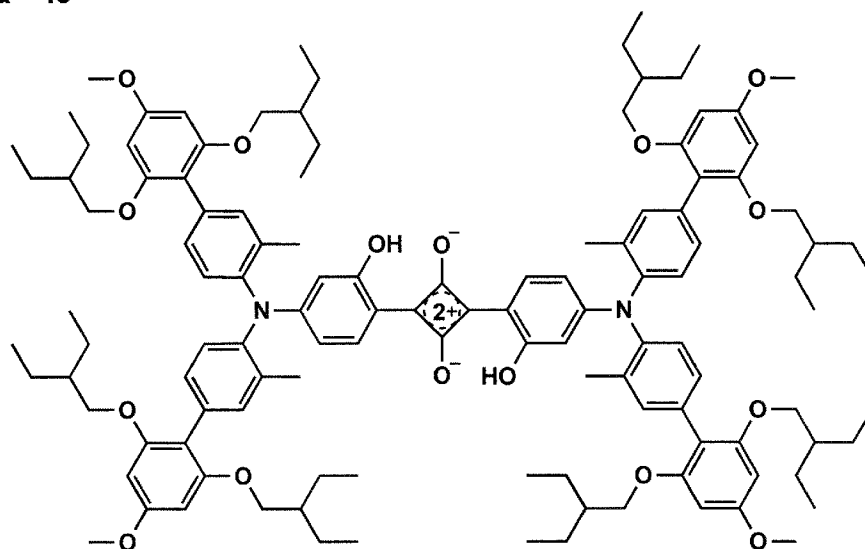
[0106]

[化29]

Da-42



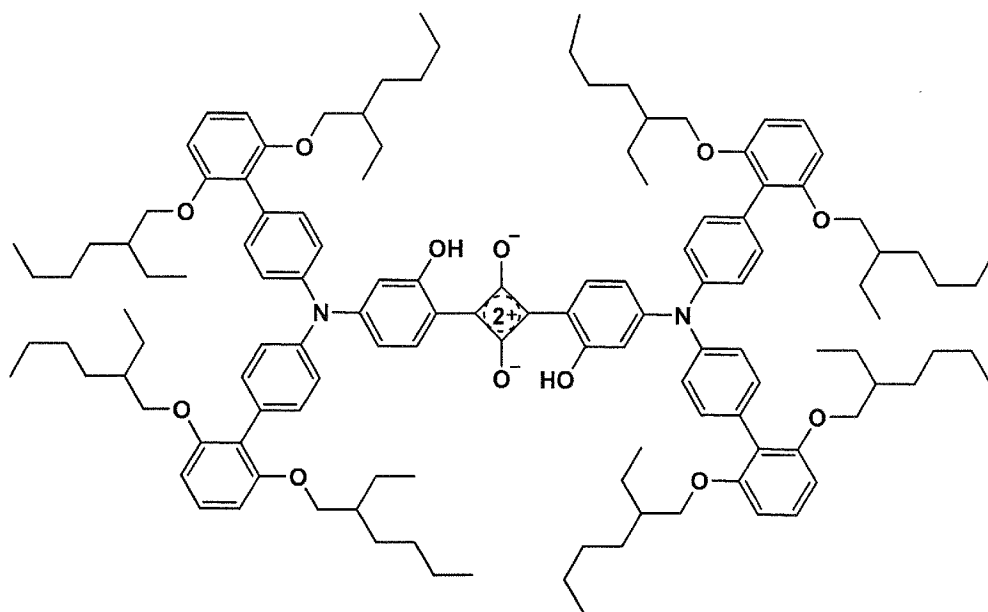
Da-43



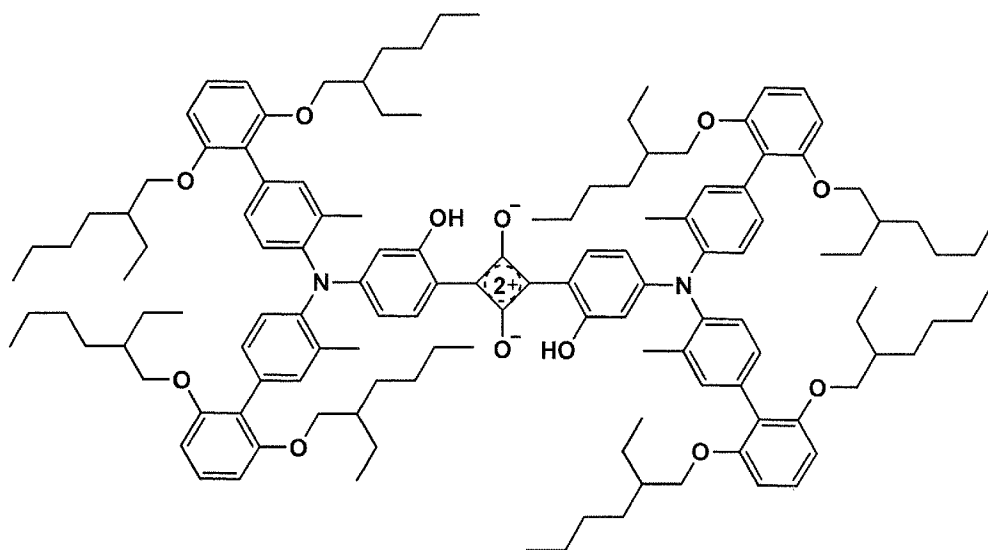
[0107]

[化30]

Da-44



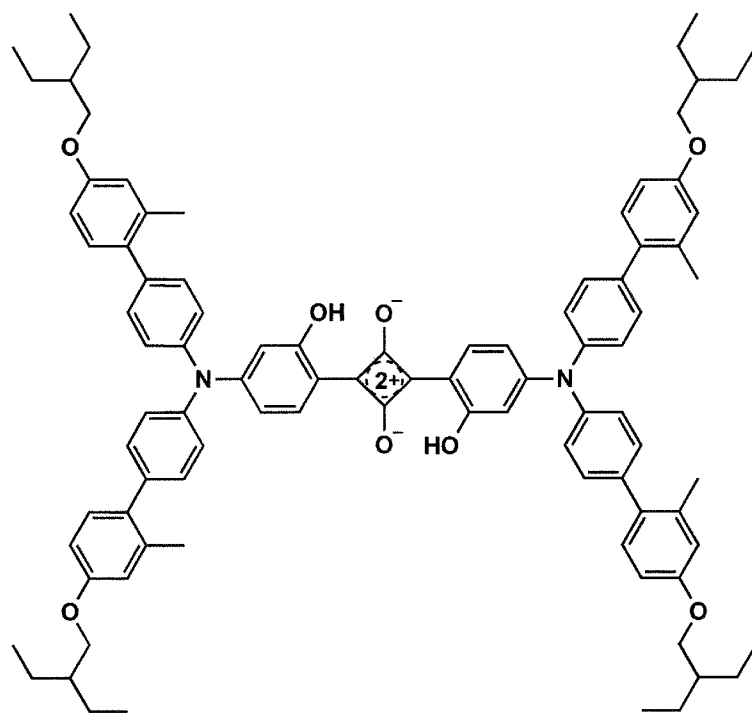
Da-45



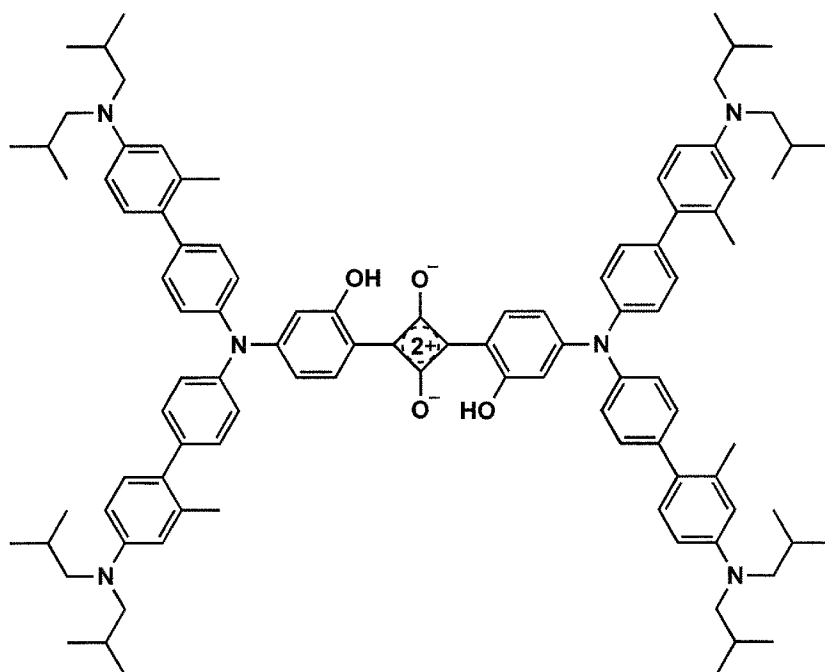
[0108]

[化31]

Da-46



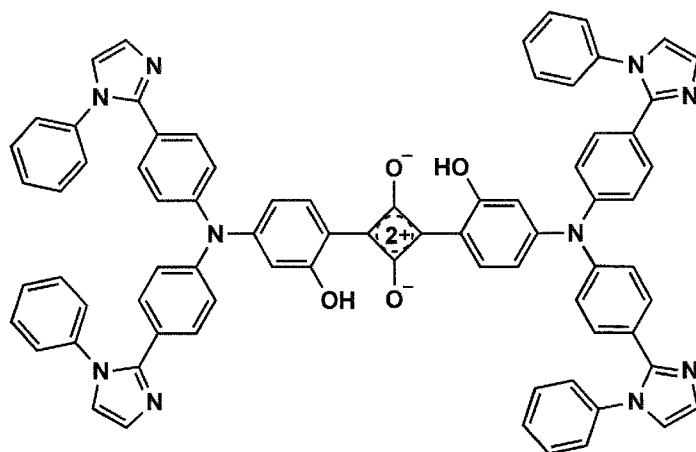
Da-47



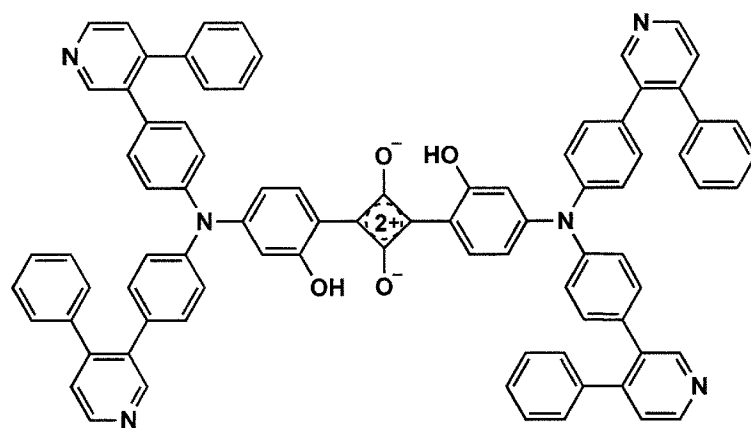
[0109]

[化32]

Da-48



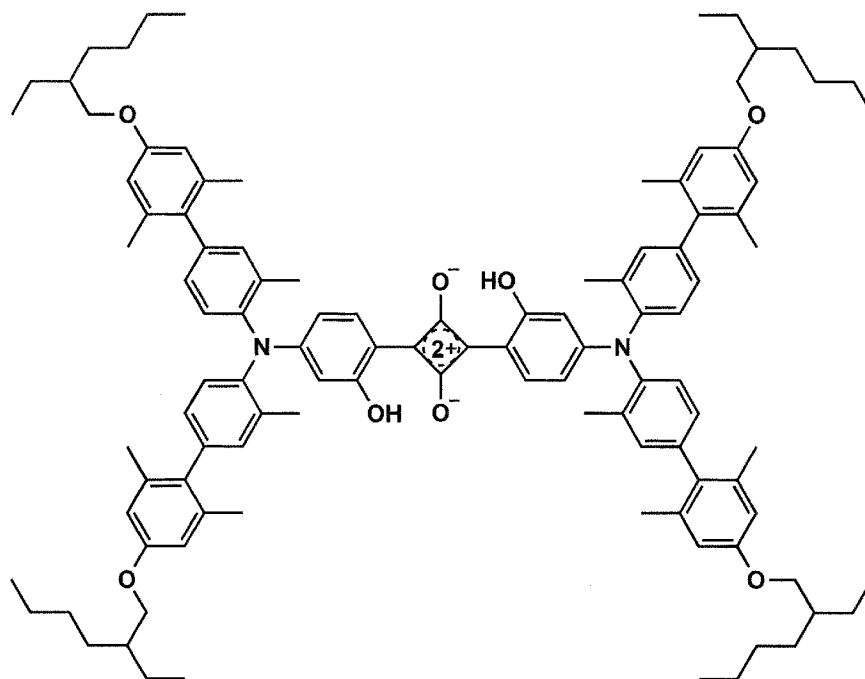
Da-49



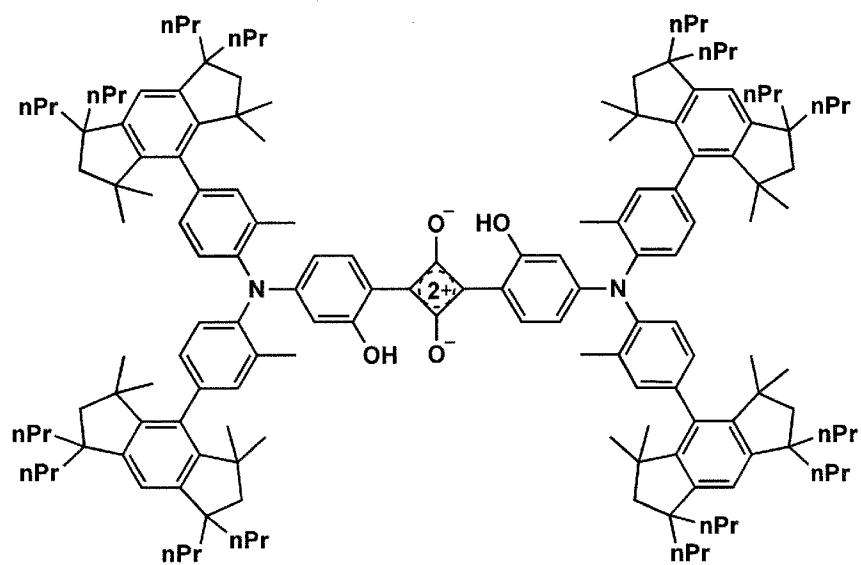
[0110]

[化33]

Da-50



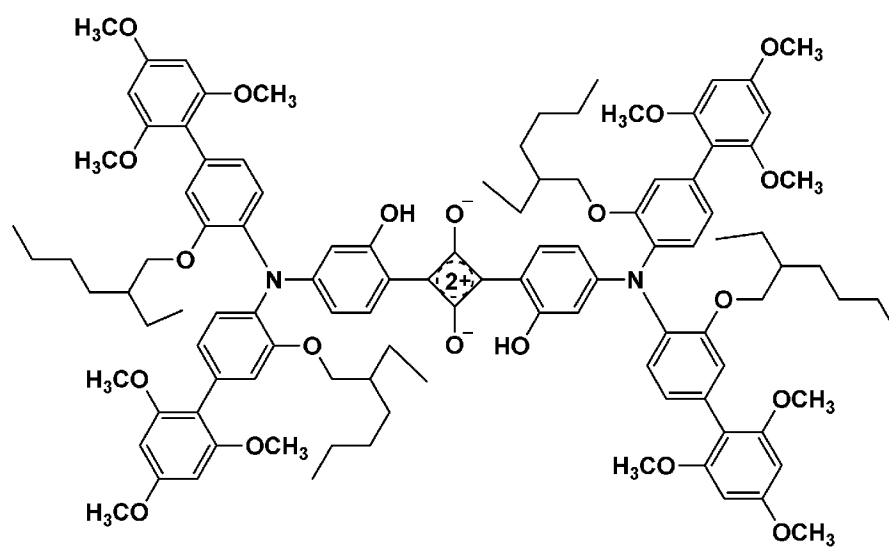
Da-51



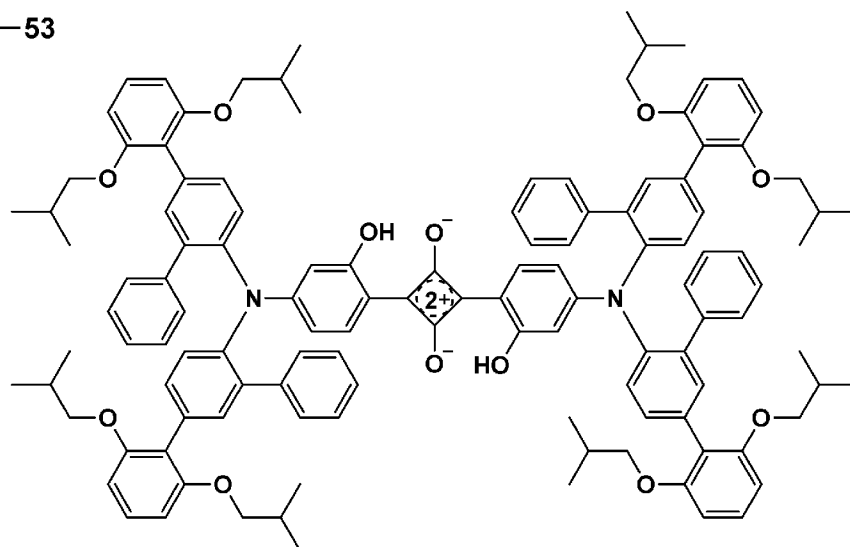
[0111]

[化34]

Da-52



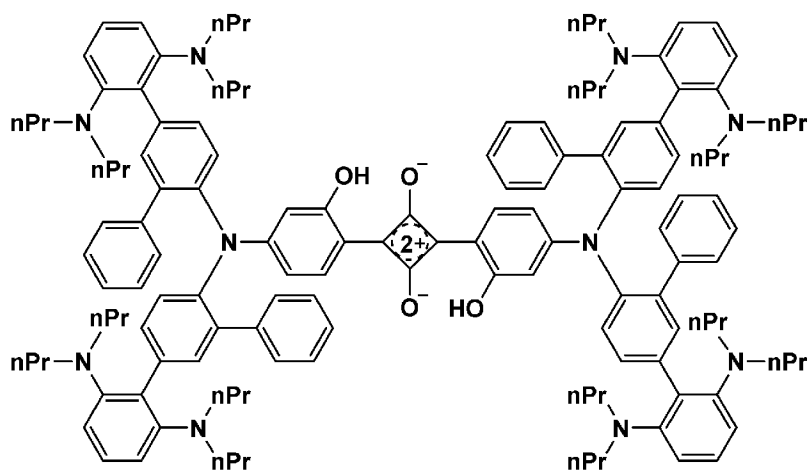
Da-53



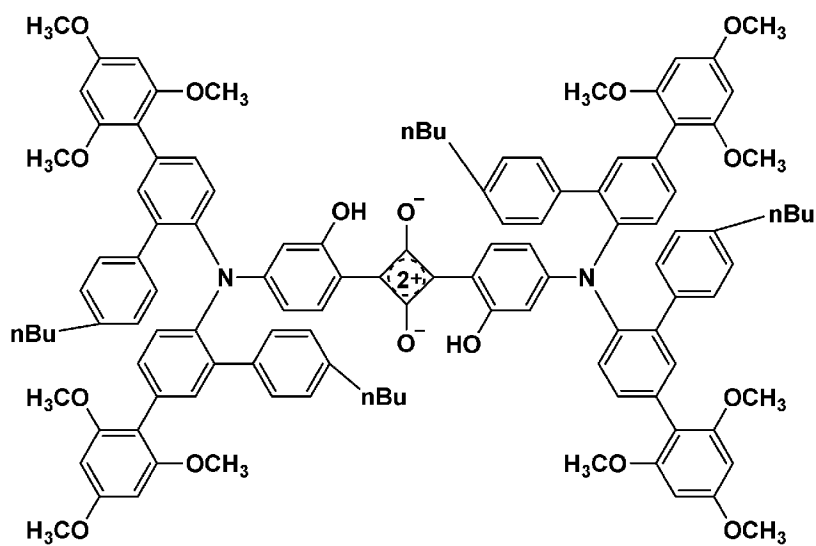
[0112]

[化35]

Da-54



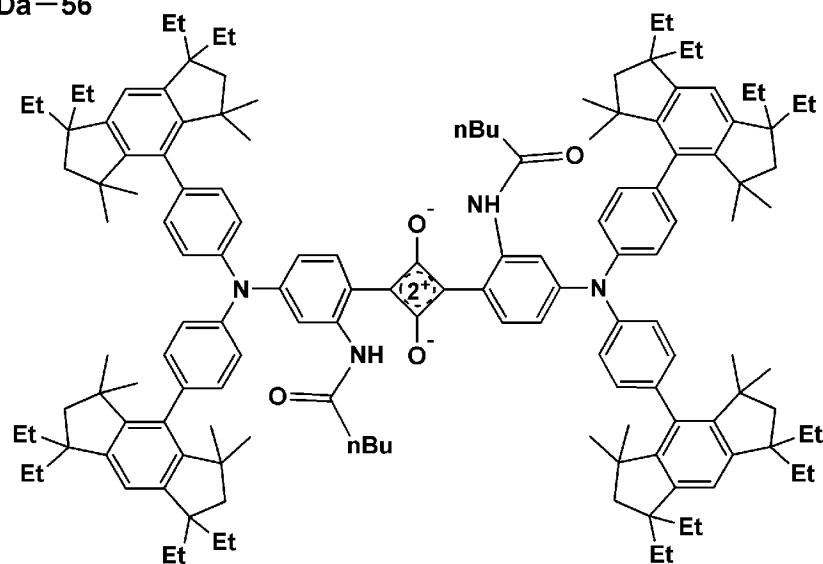
Da-55



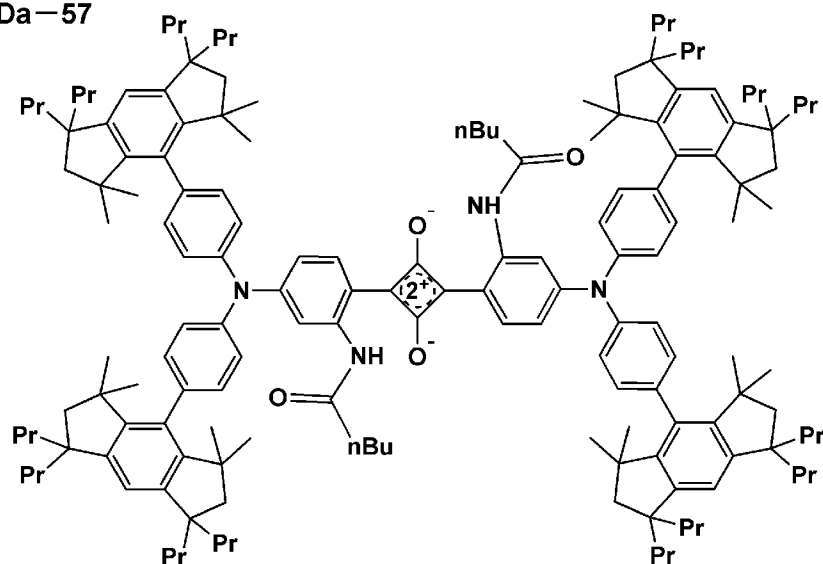
[0113]

[化36]

Da-56



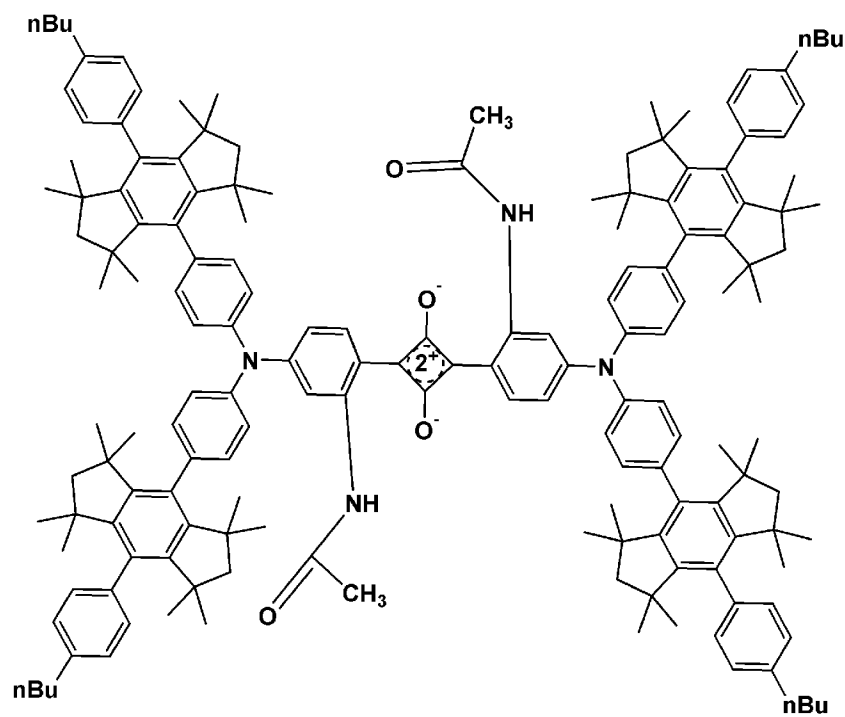
Da-57



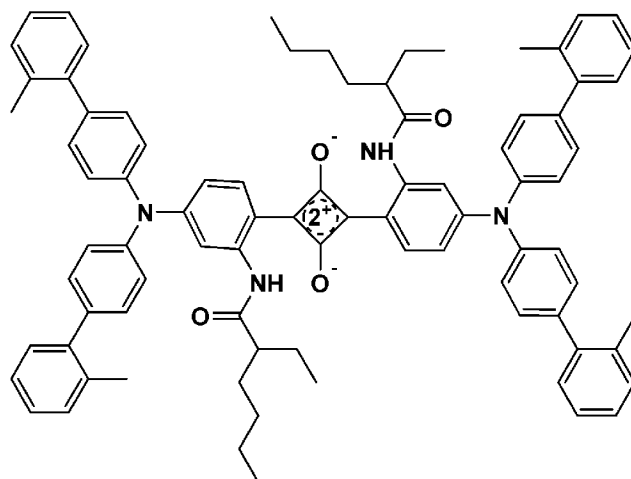
[0114]

[化37]

Da—58



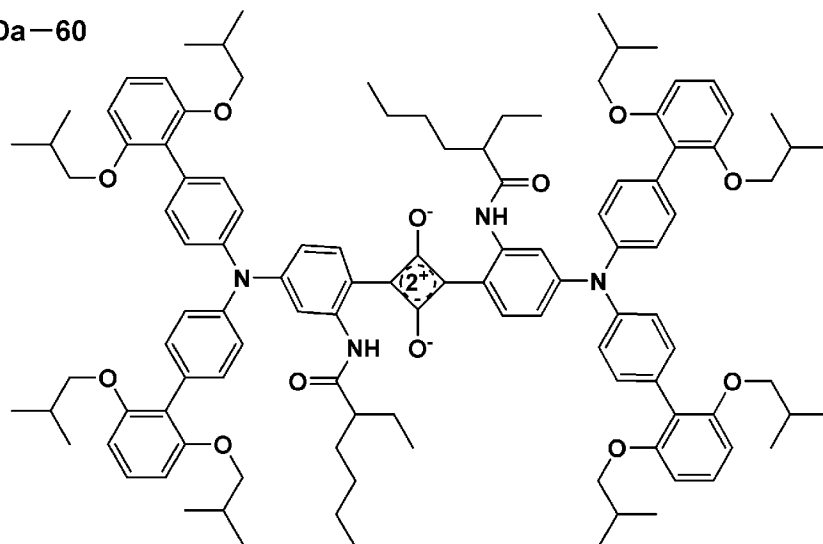
Da—59



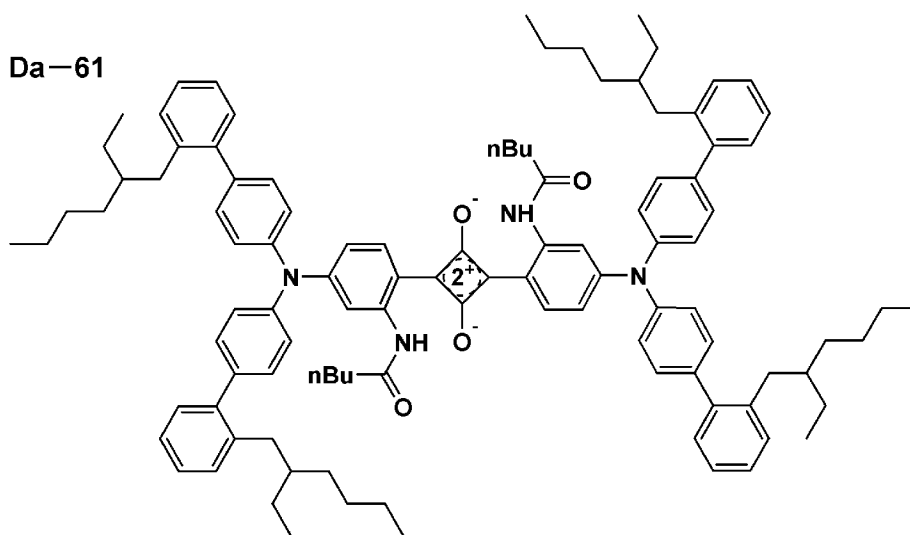
[0115]

[化38]

Da-60



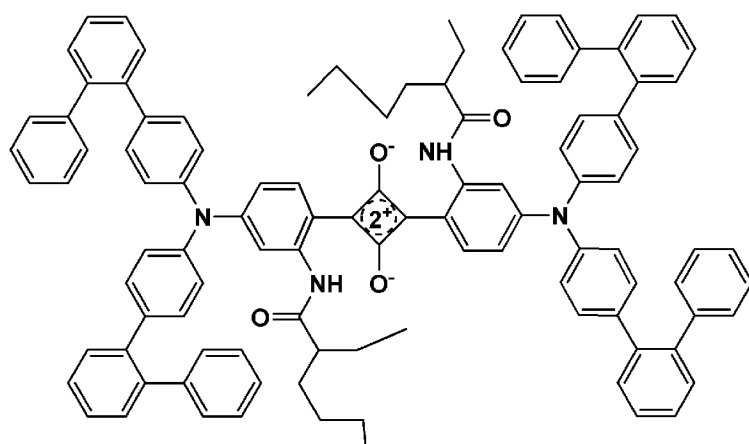
Da-61



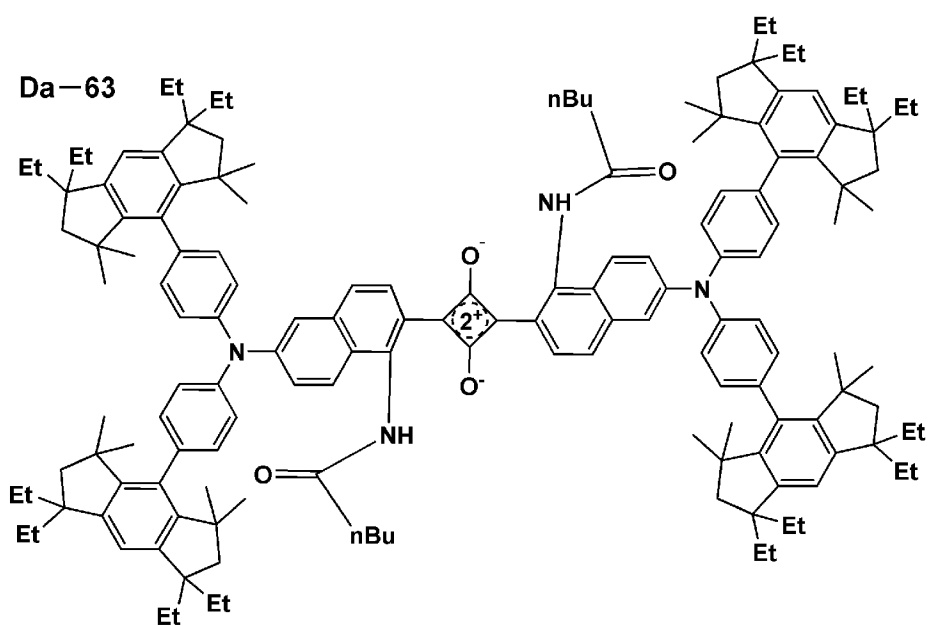
[0116]

[化39]

Da-62



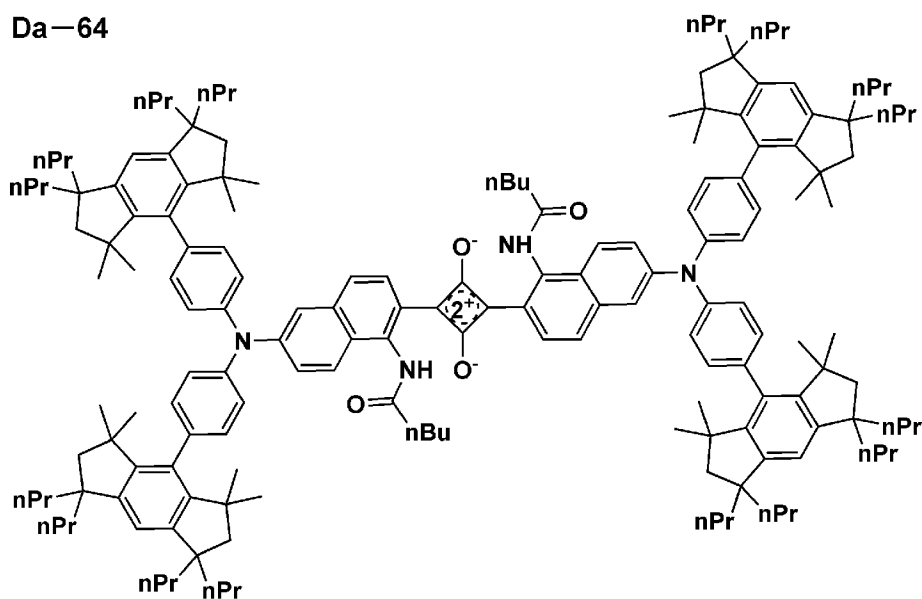
Da-63



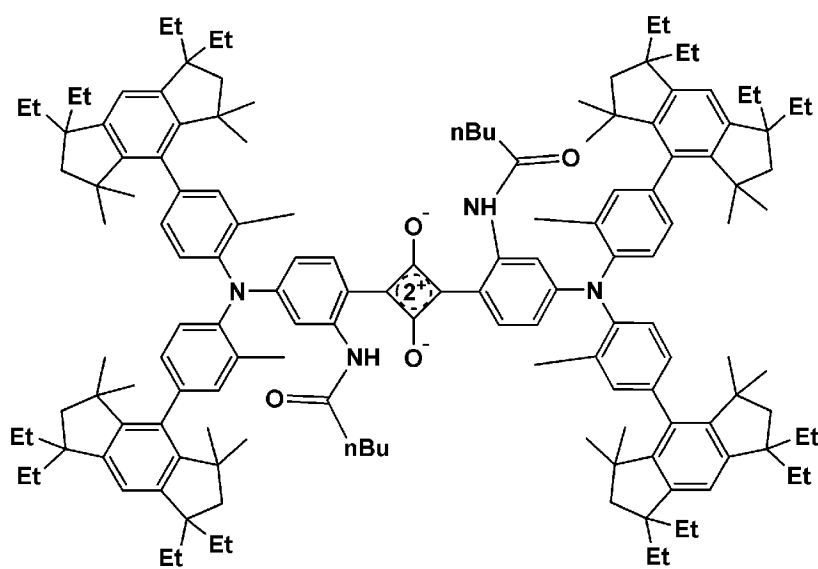
[0117]

[化40]

Da-64



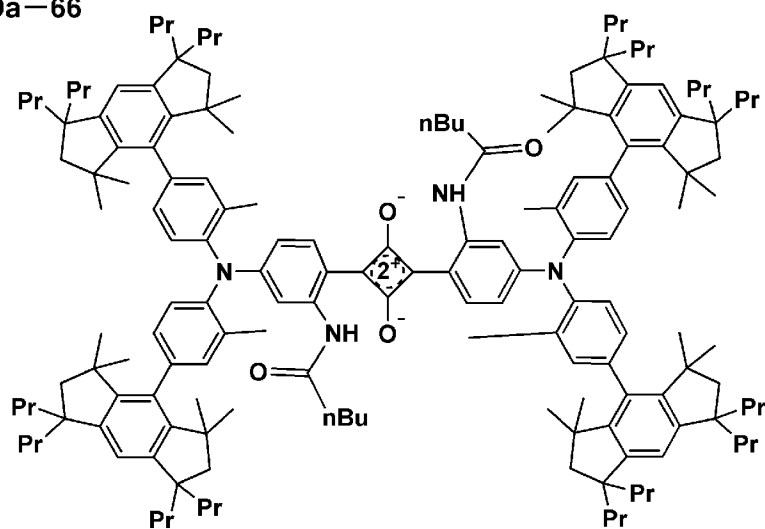
Da-65



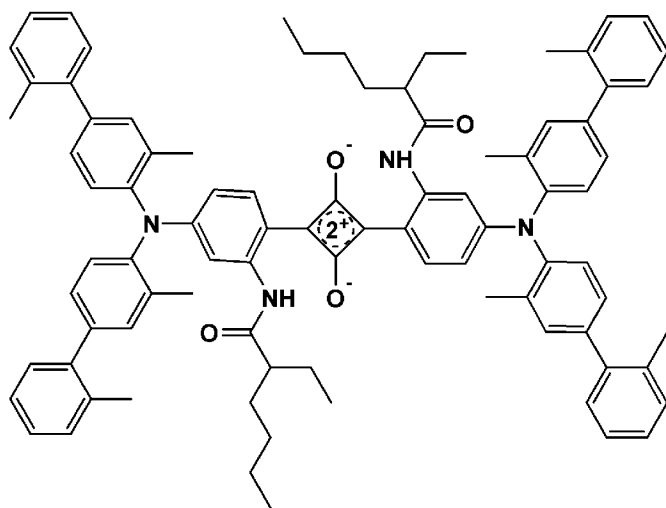
[0118]

[化41]

Da-66



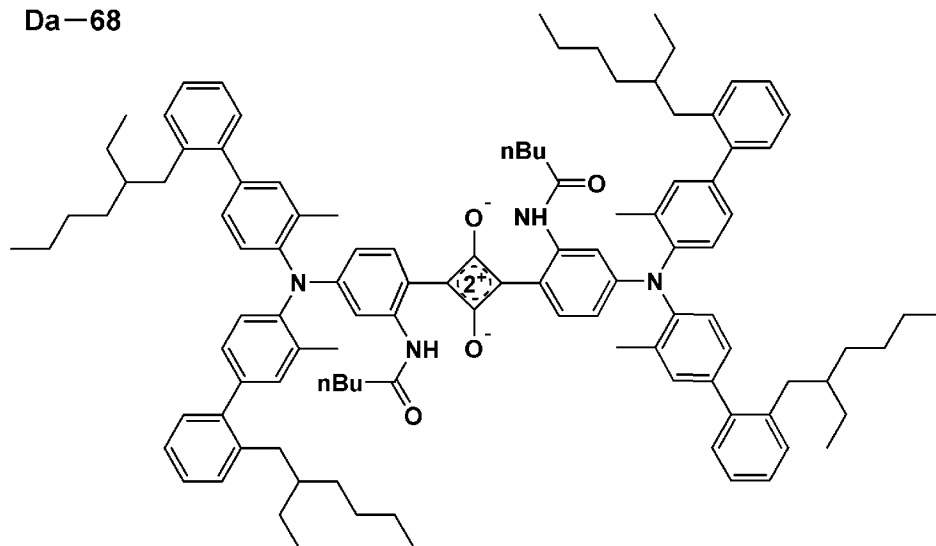
Da-67



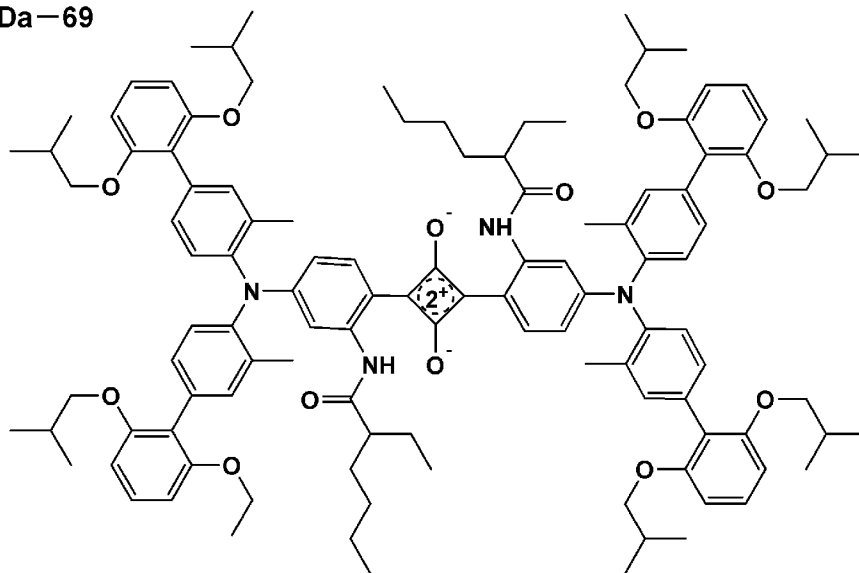
[0119]

[化42]

Da-68



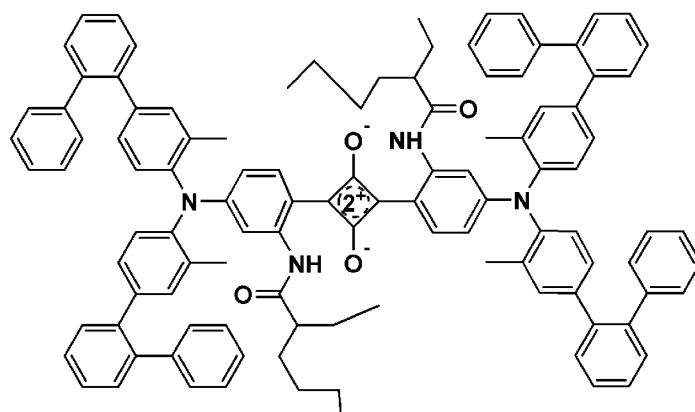
Da—69



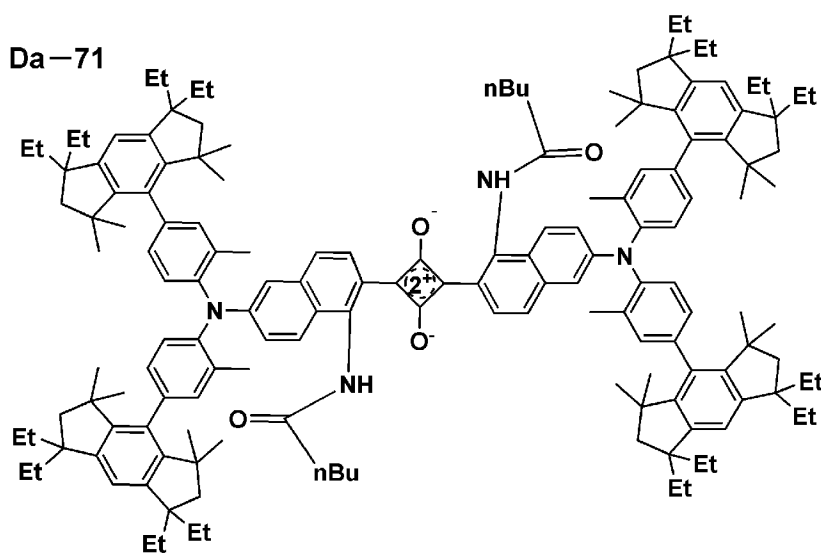
[0120]

[化43]

Da-70



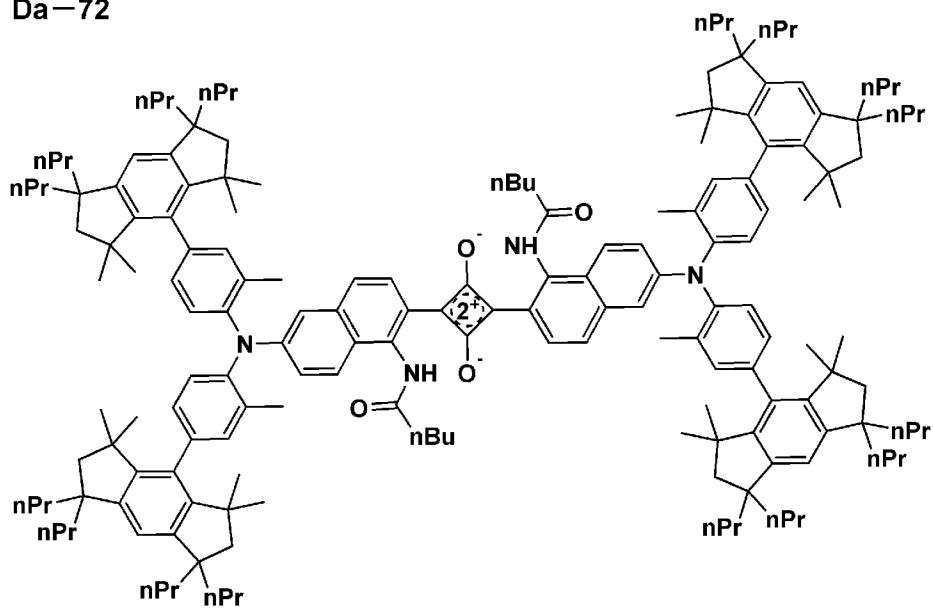
Da-71



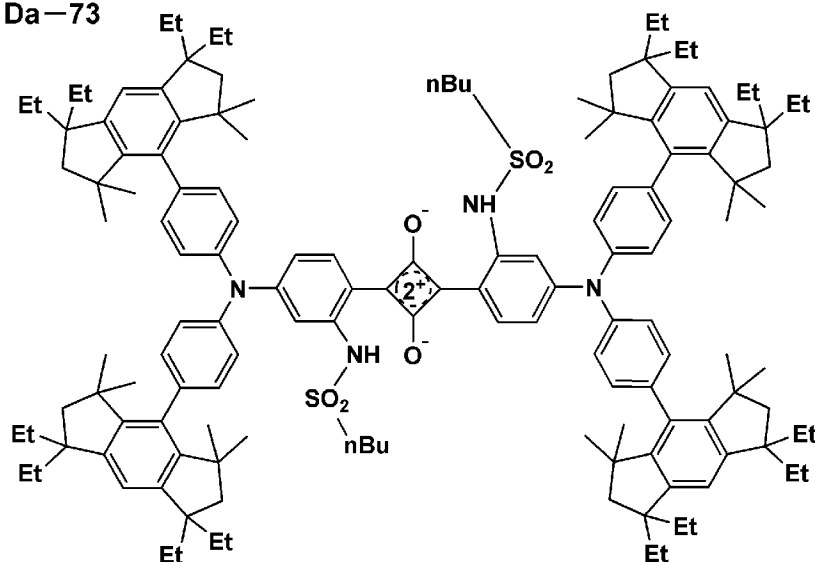
[0121]

[化44]

Da-72

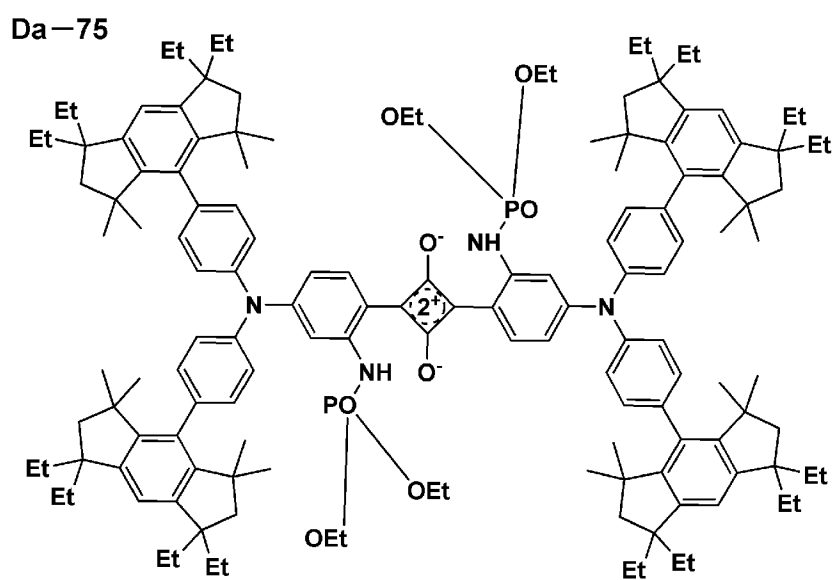
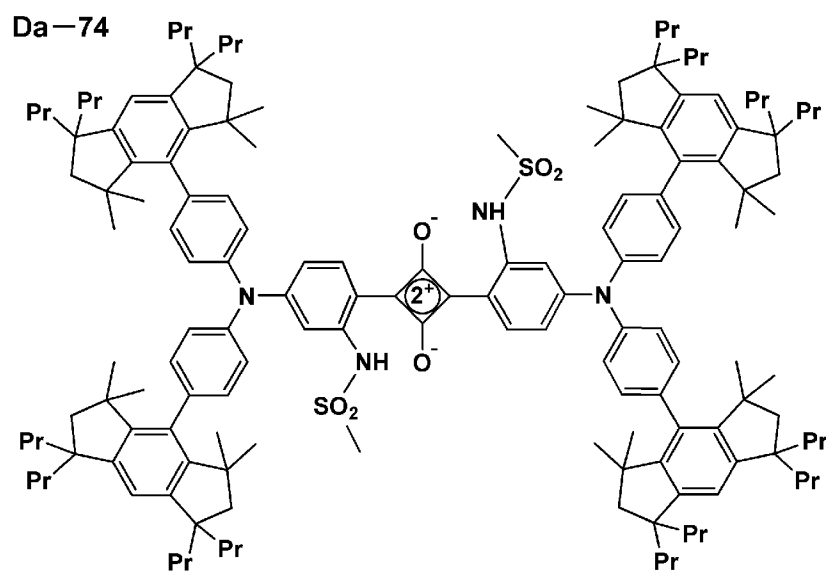


Da-73



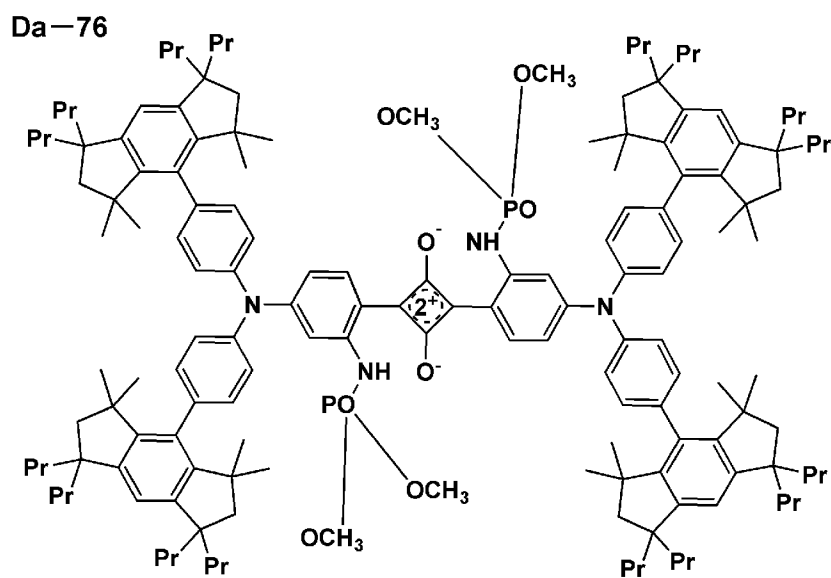
[0122]

[化45]



[0123]

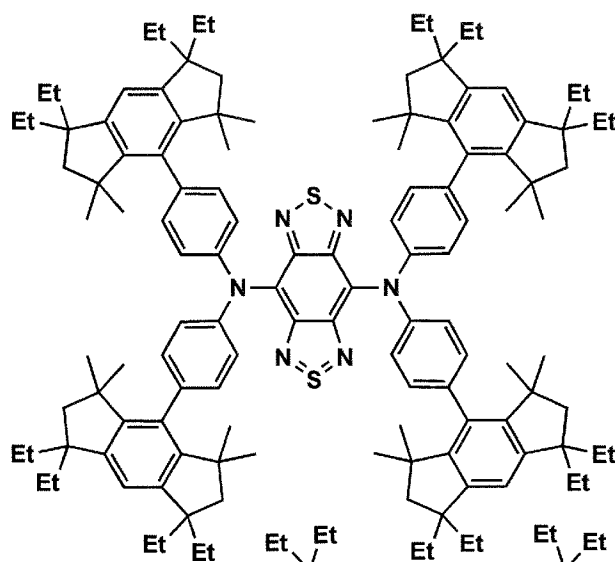
[化46]



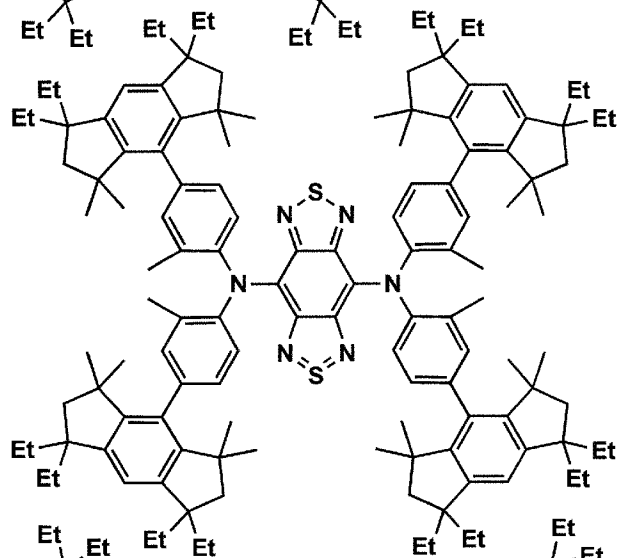
[0124]

[化47]

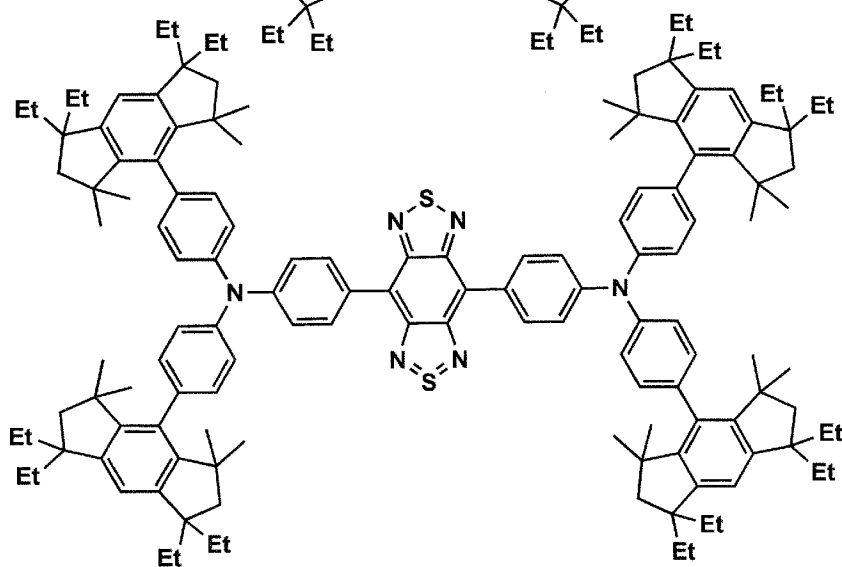
Db-1



Db-2



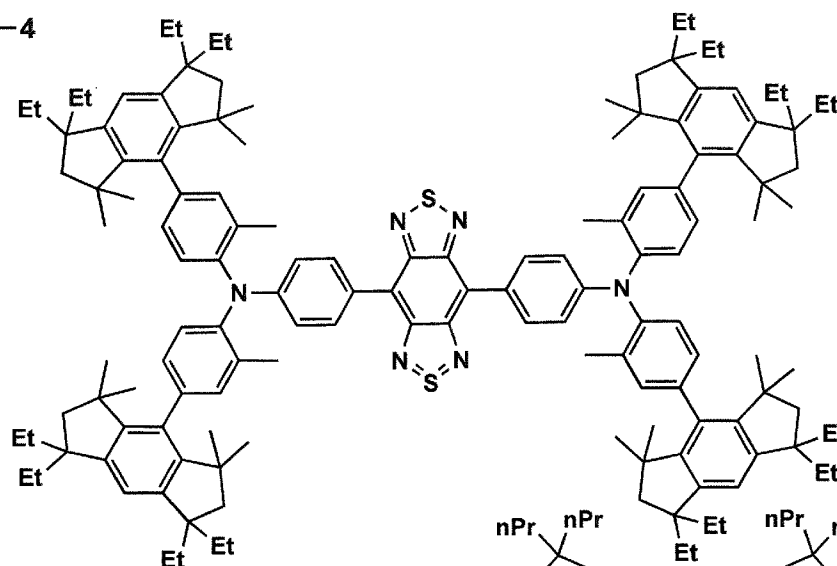
Db-3



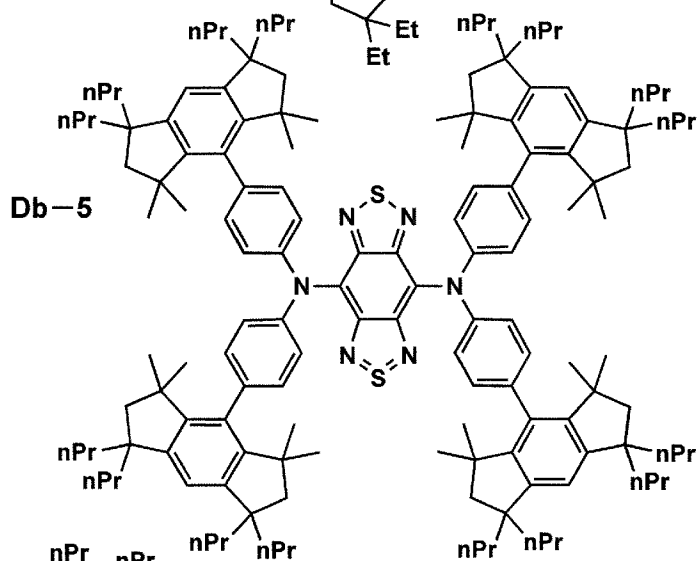
[0125]

[化48]

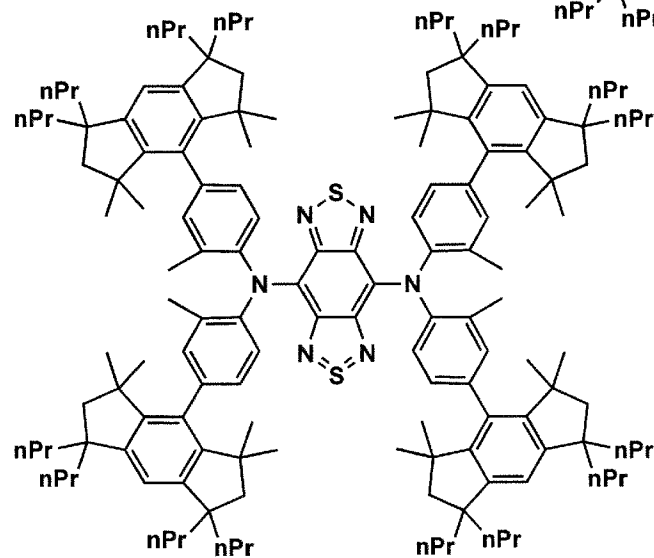
Db-4



Db-5



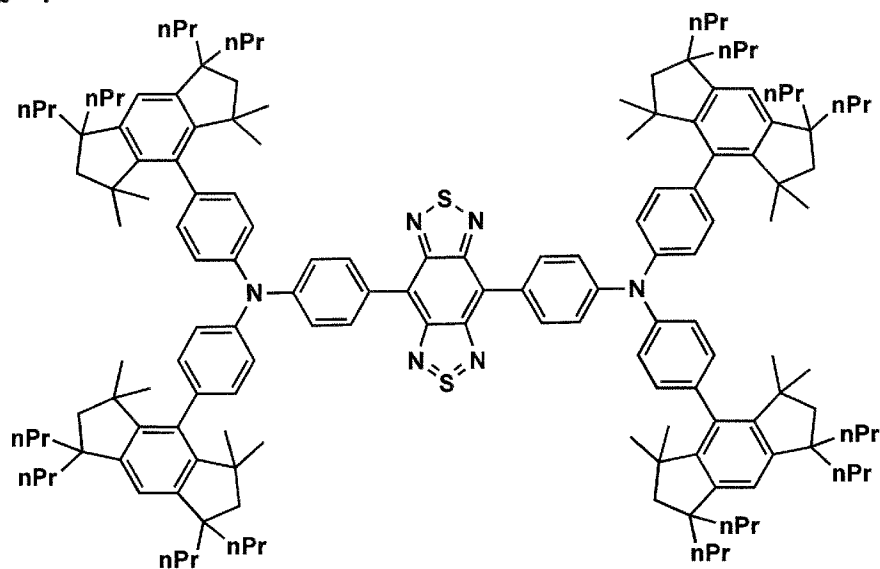
Db-6



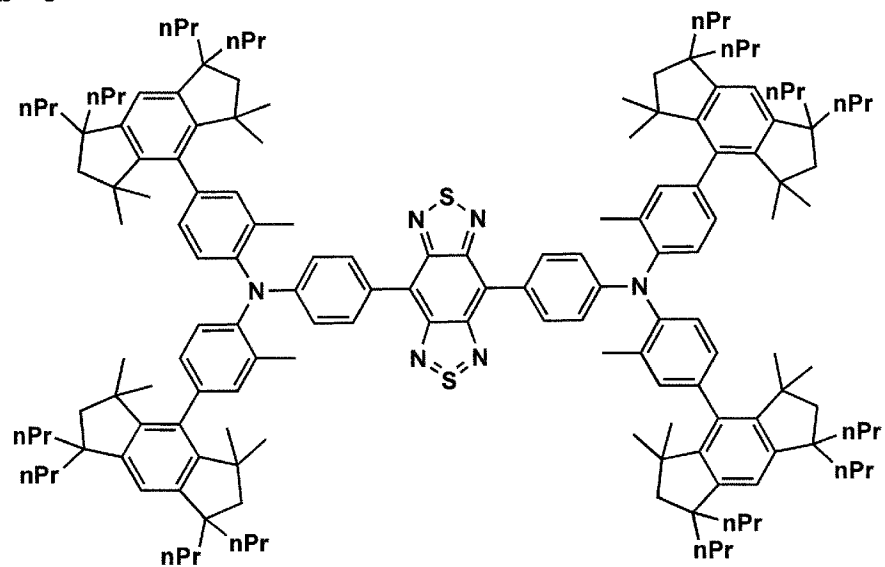
[0126]

[化49]

Db-7



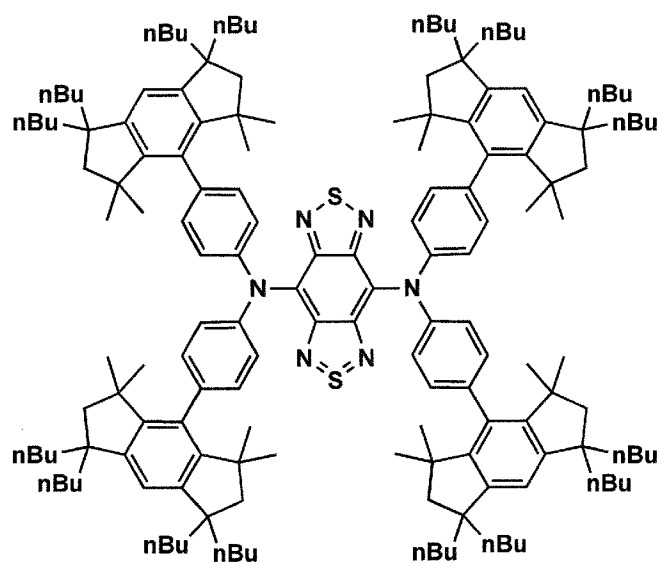
Db-8



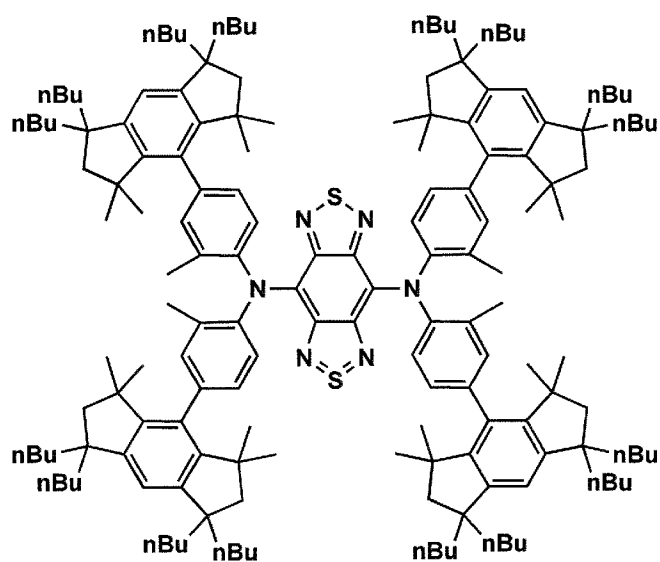
[0127]

[化50]

Db-9



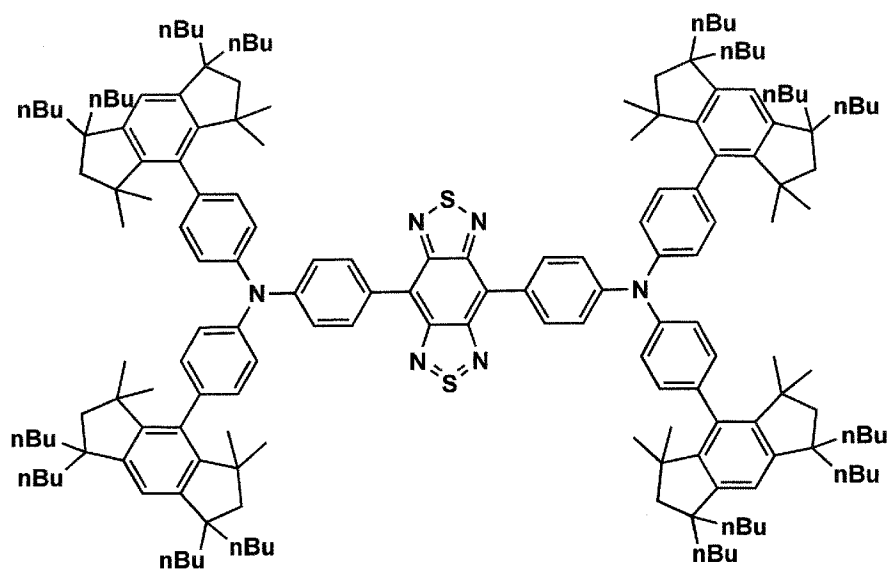
Db-10



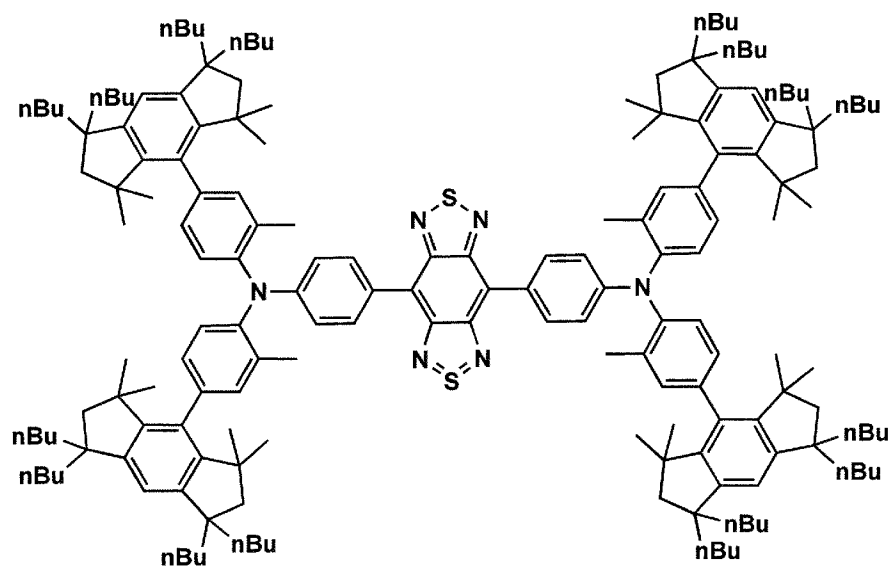
[0128]

[化51]

Db-11



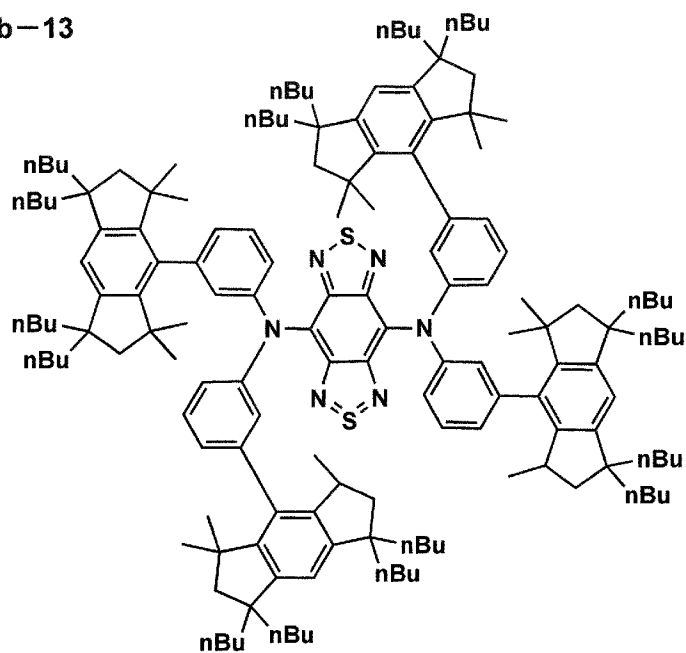
Db-12



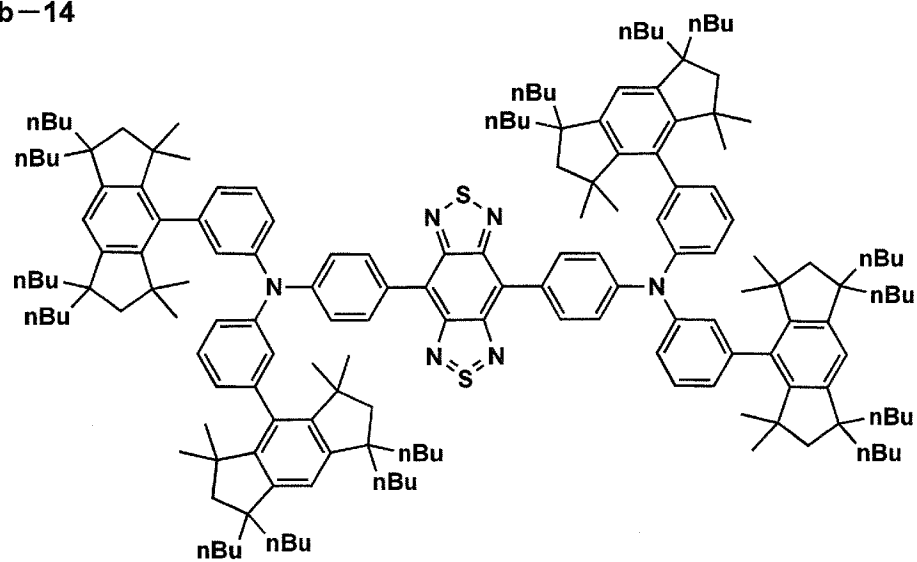
[0129]

[化52]

Db-13

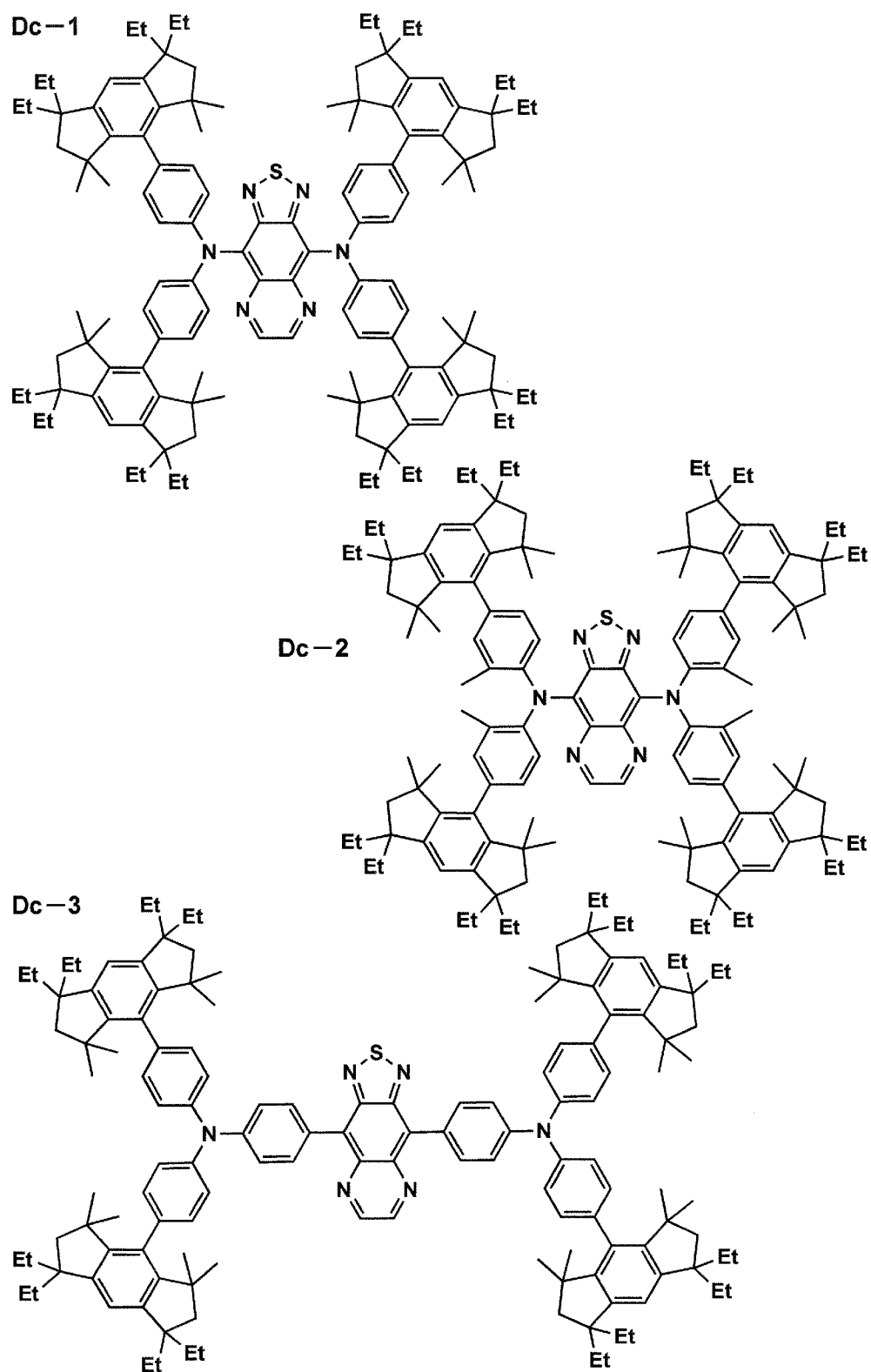


Db-14



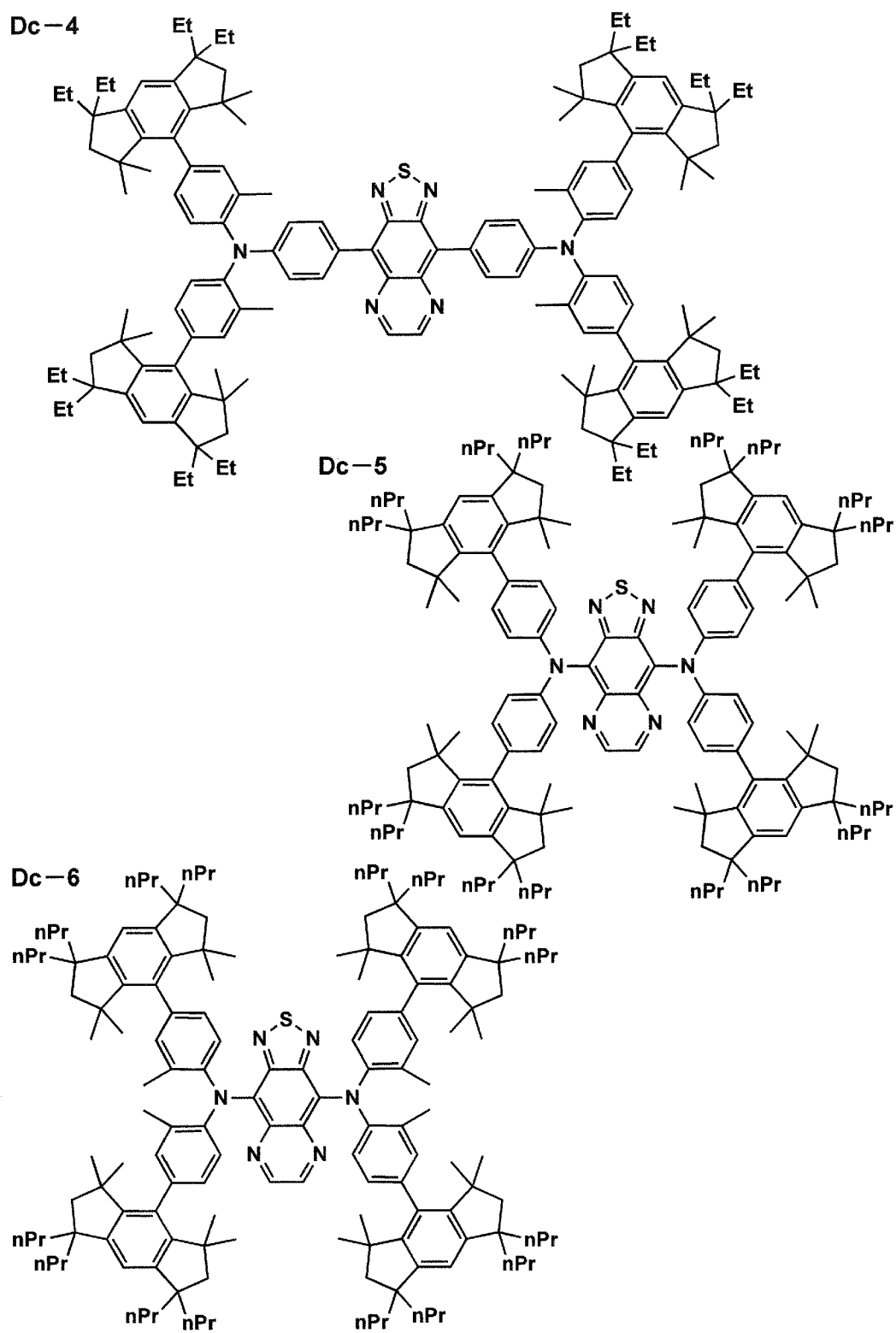
[0130]

[化53]



[0131]

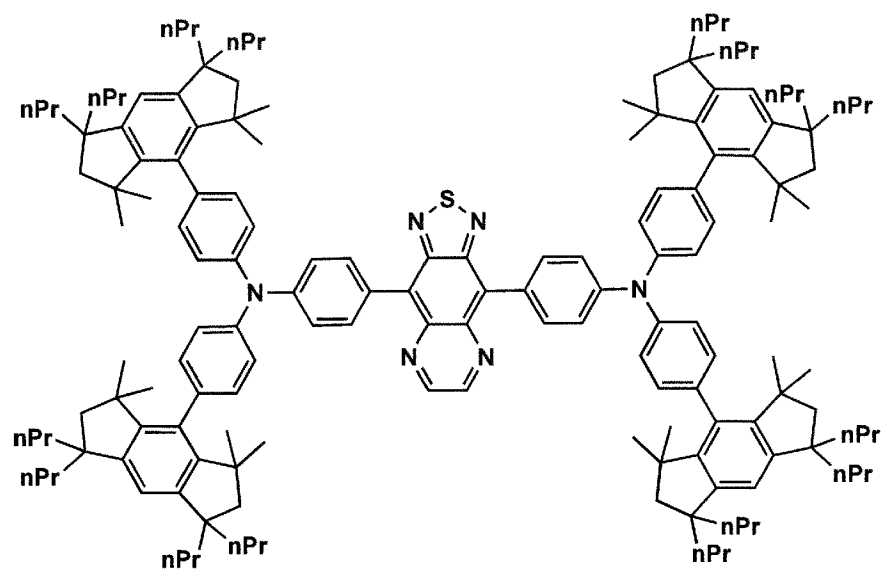
[化54]



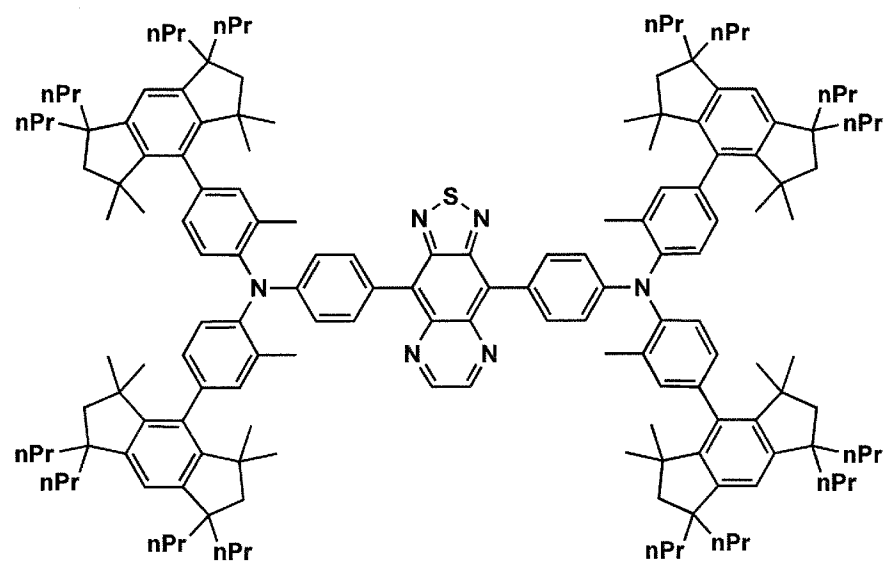
[0132]

[化55]

Dc-7



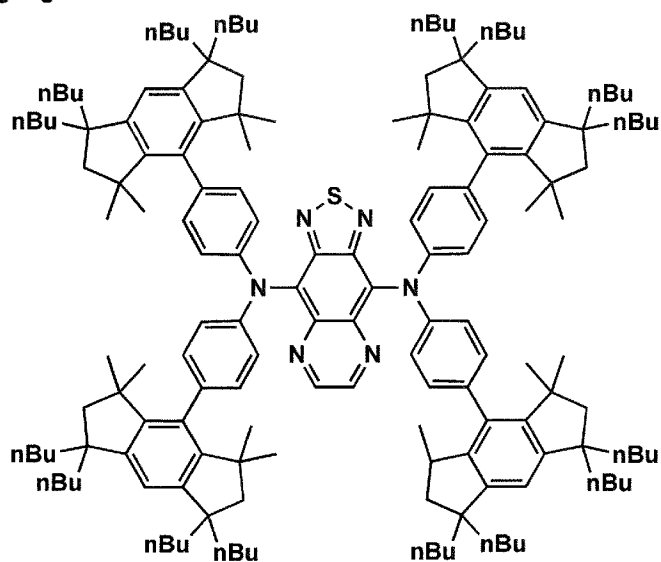
Dc-8



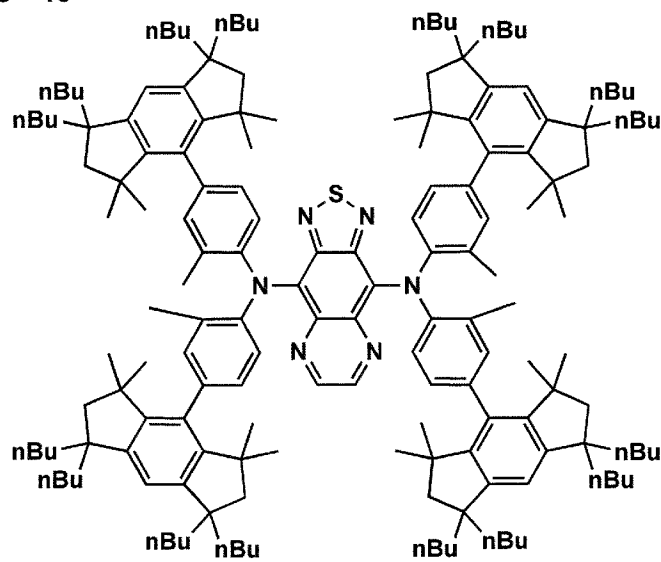
[0133]

[化56]

Dc-9



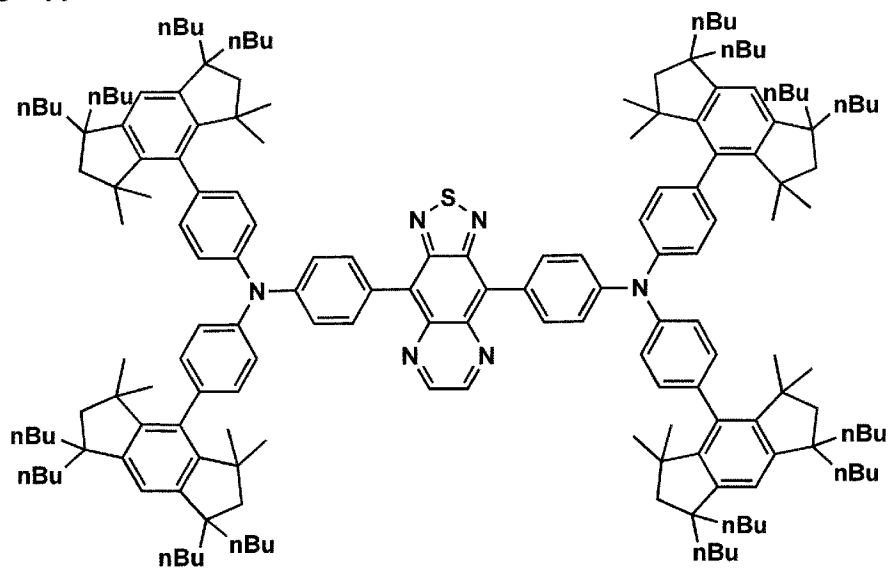
Dc-10



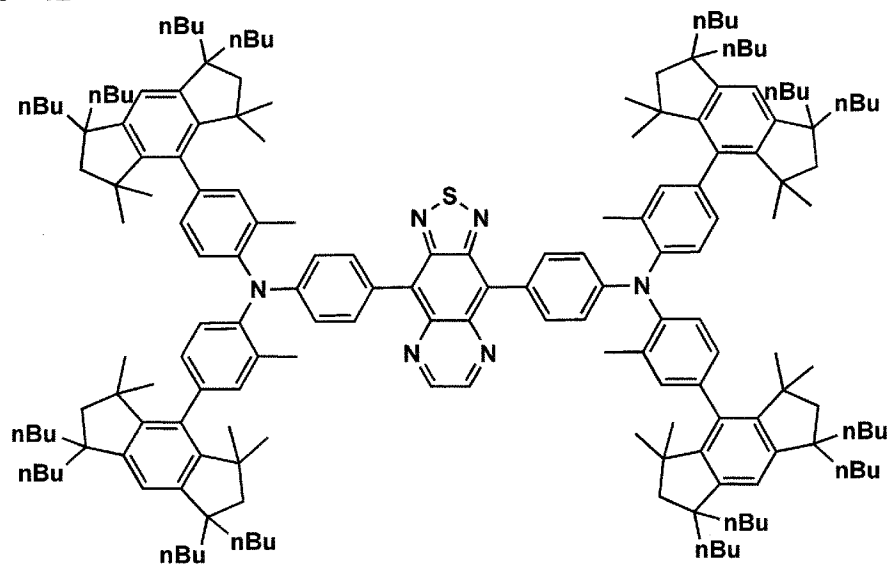
[0134]

[化57]

Dc-11



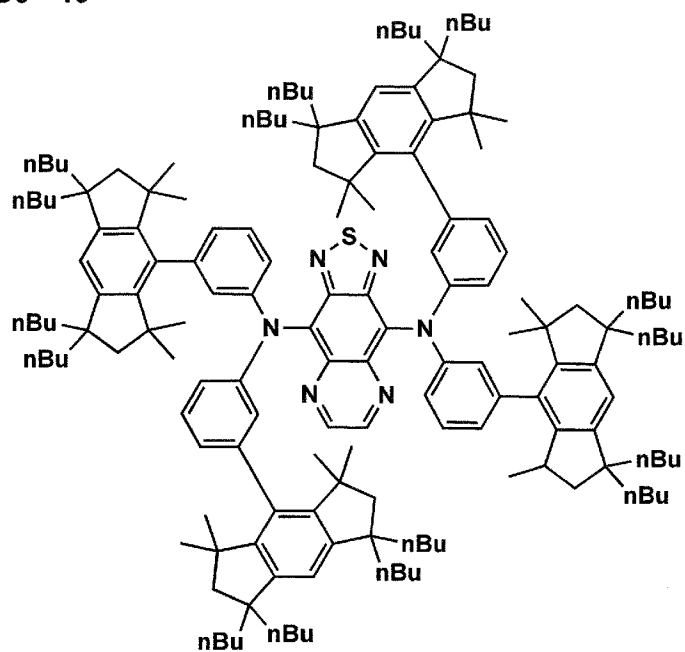
Dc-12



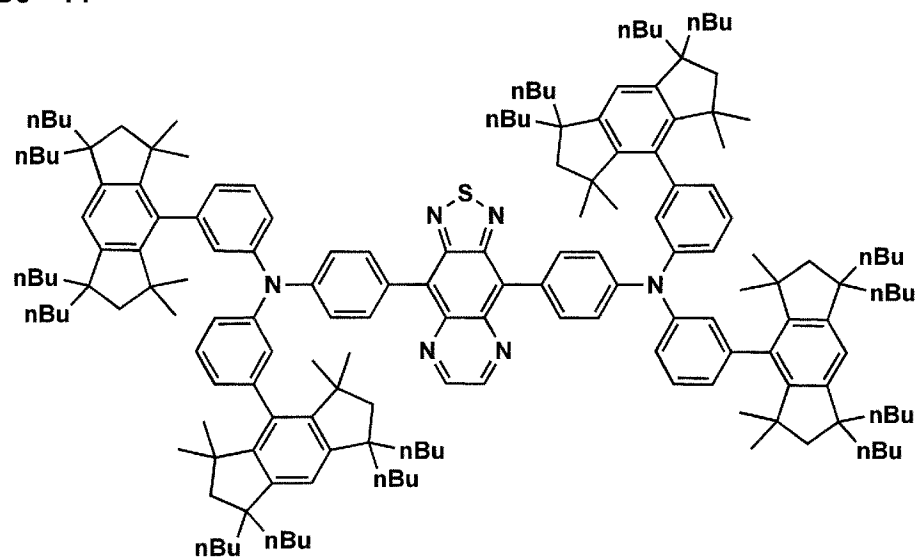
[0135]

[化58]

Dc-13

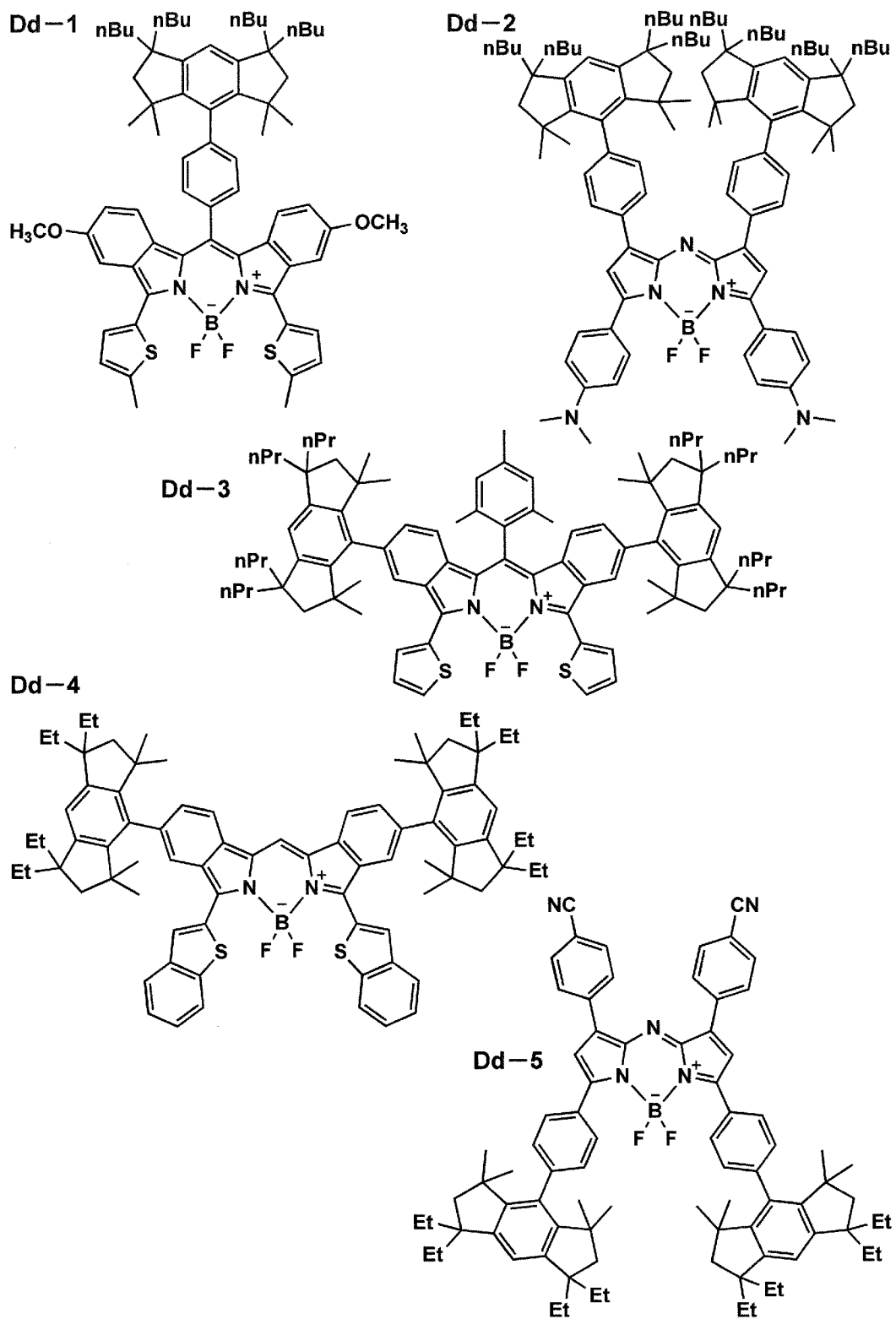


Dc-14



[0136]

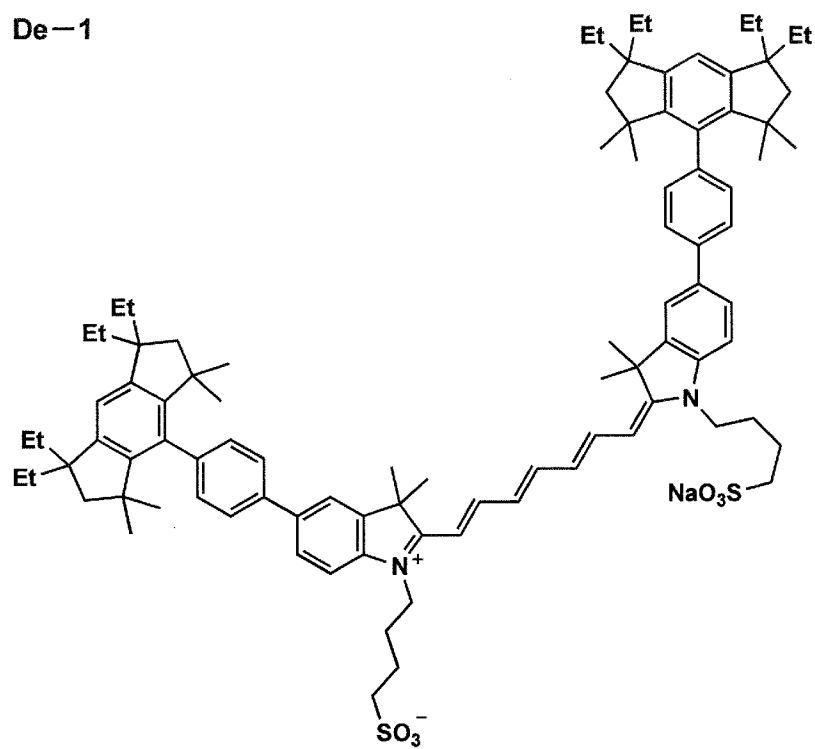
[化59]



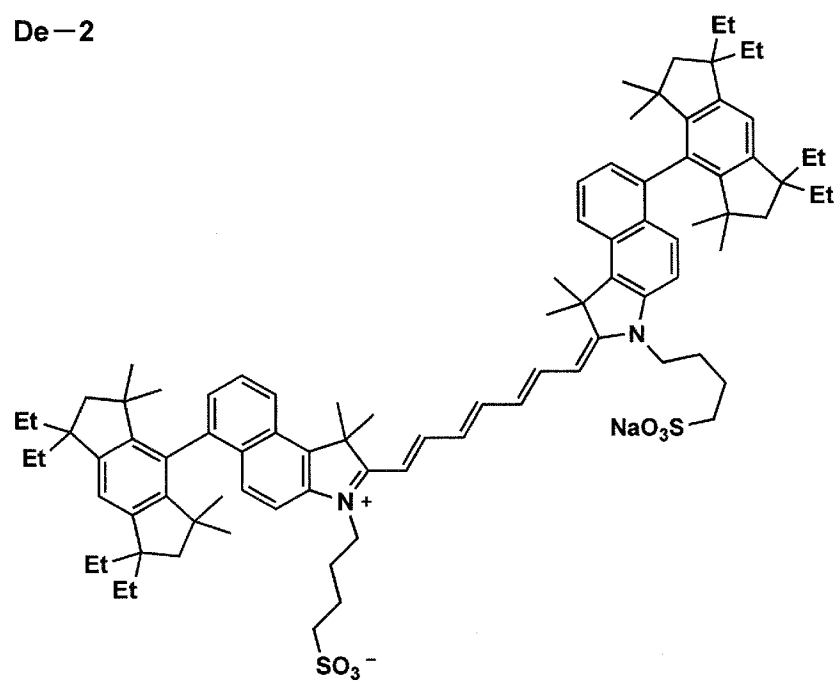
[0137]

[化60]

De-1



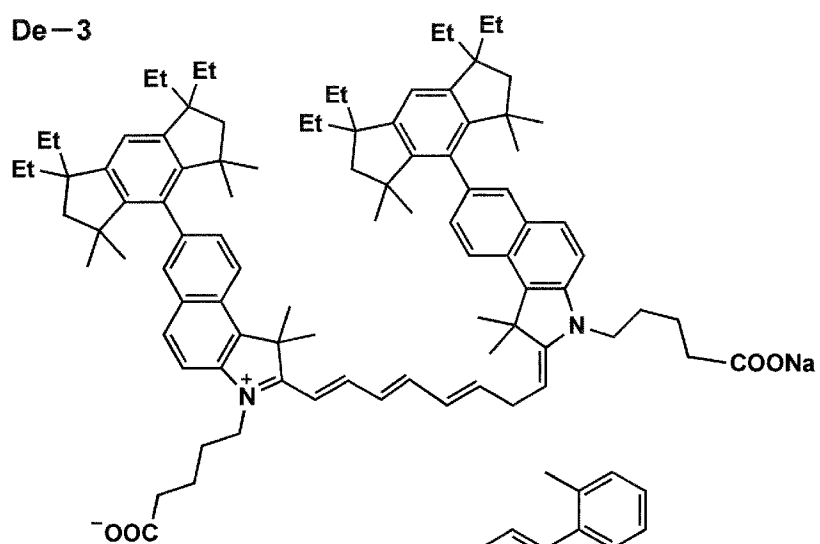
De-2



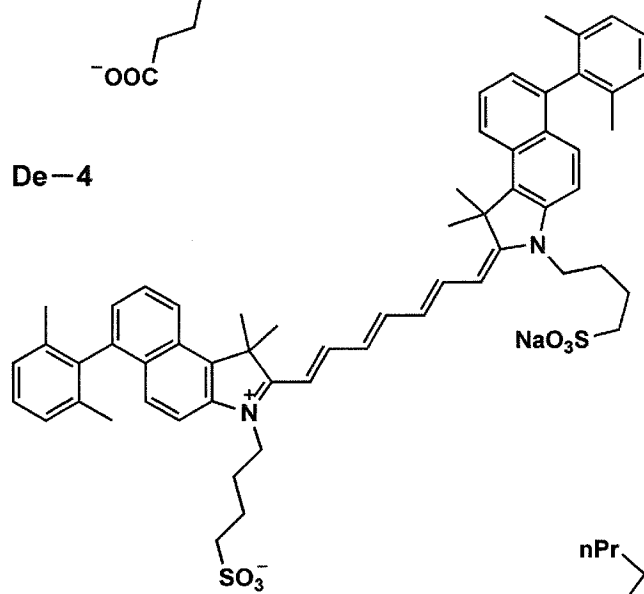
[0138]

[化61]

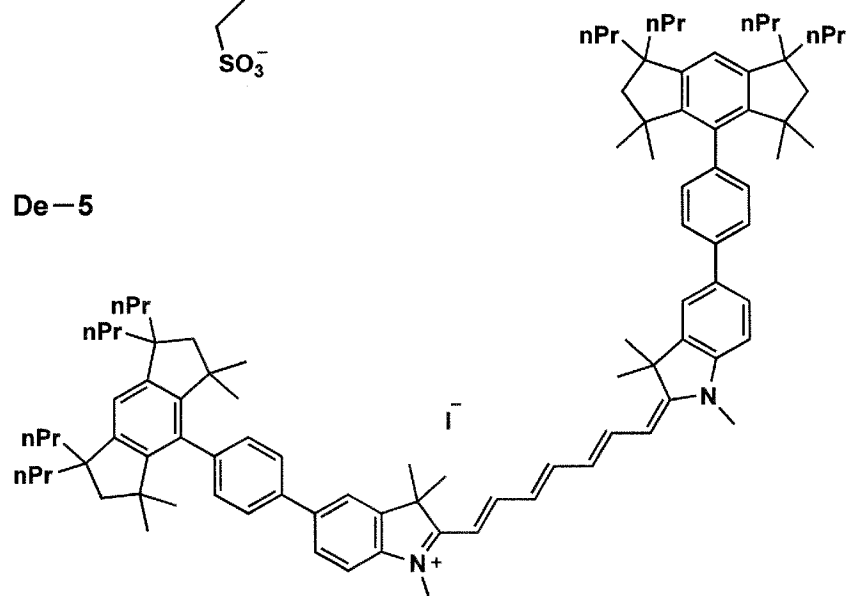
De-3



De-4



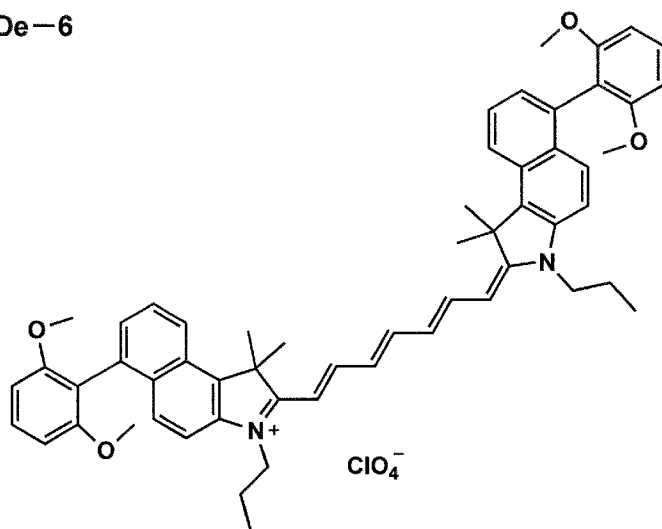
De-5



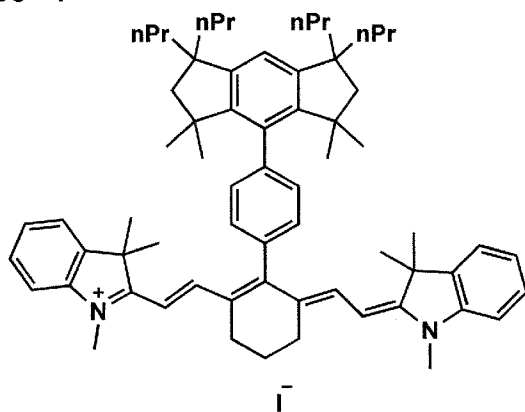
[0139]

[化62]

De-6

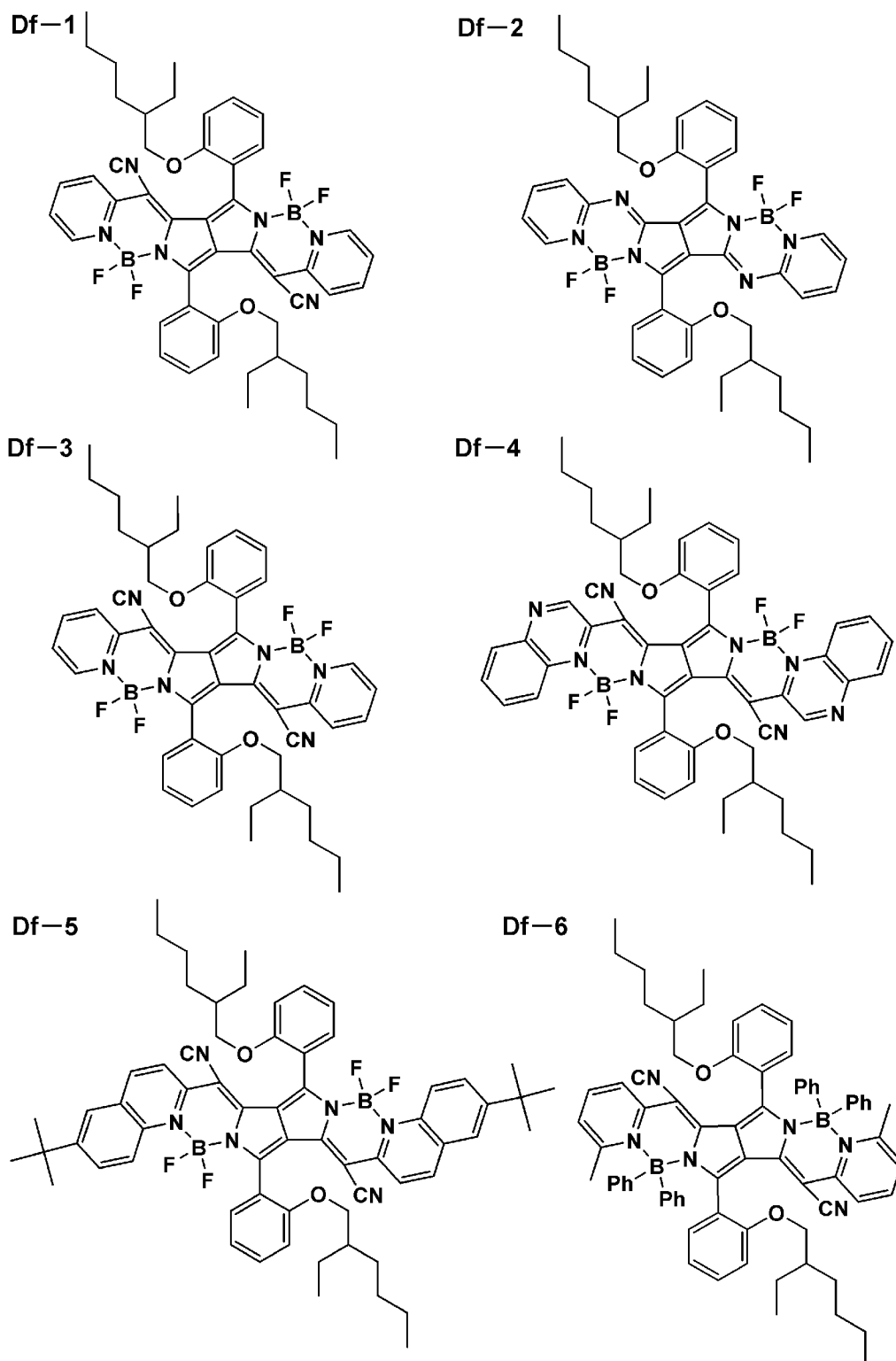


De-7



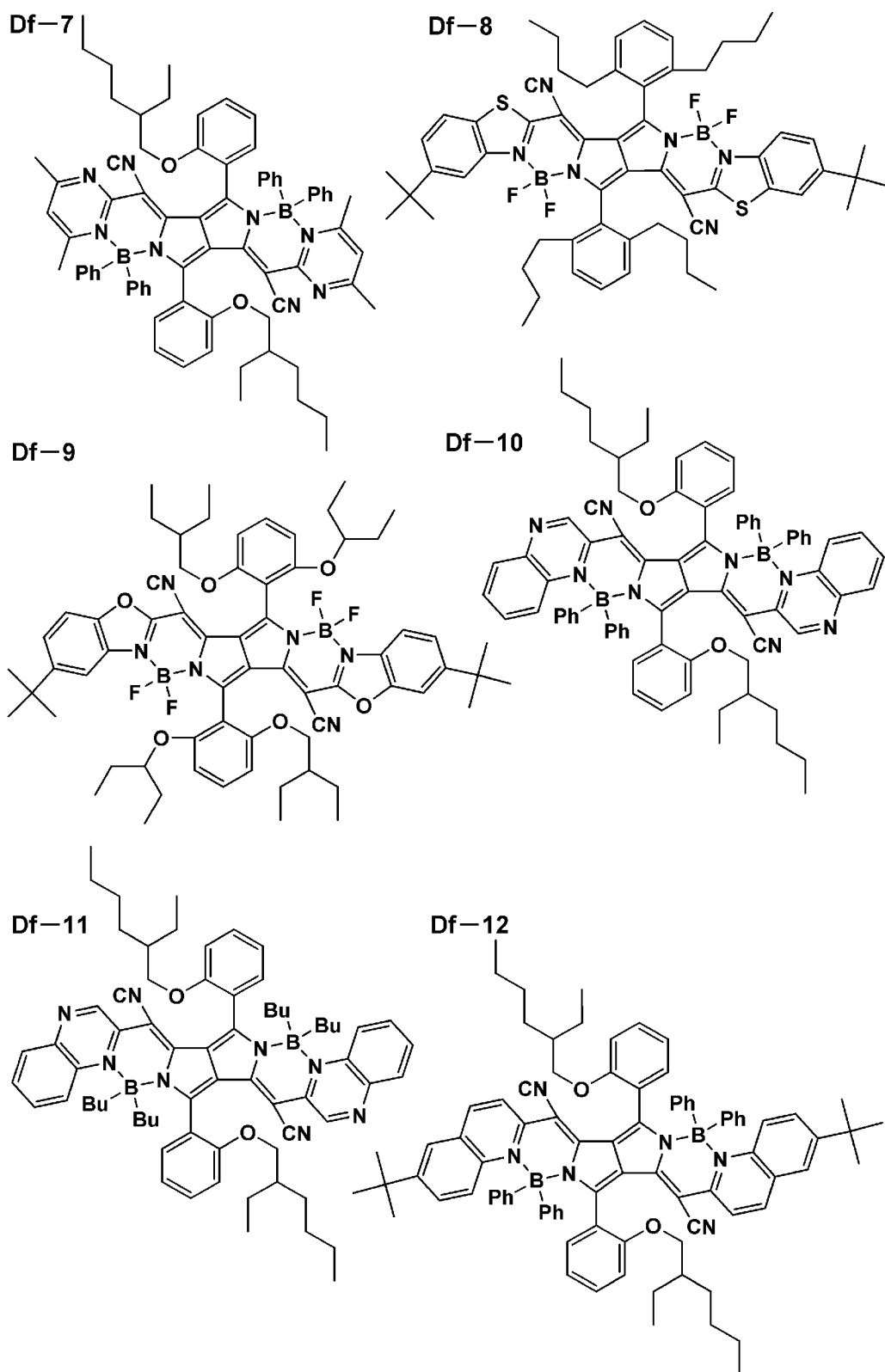
[0140]

[化63]



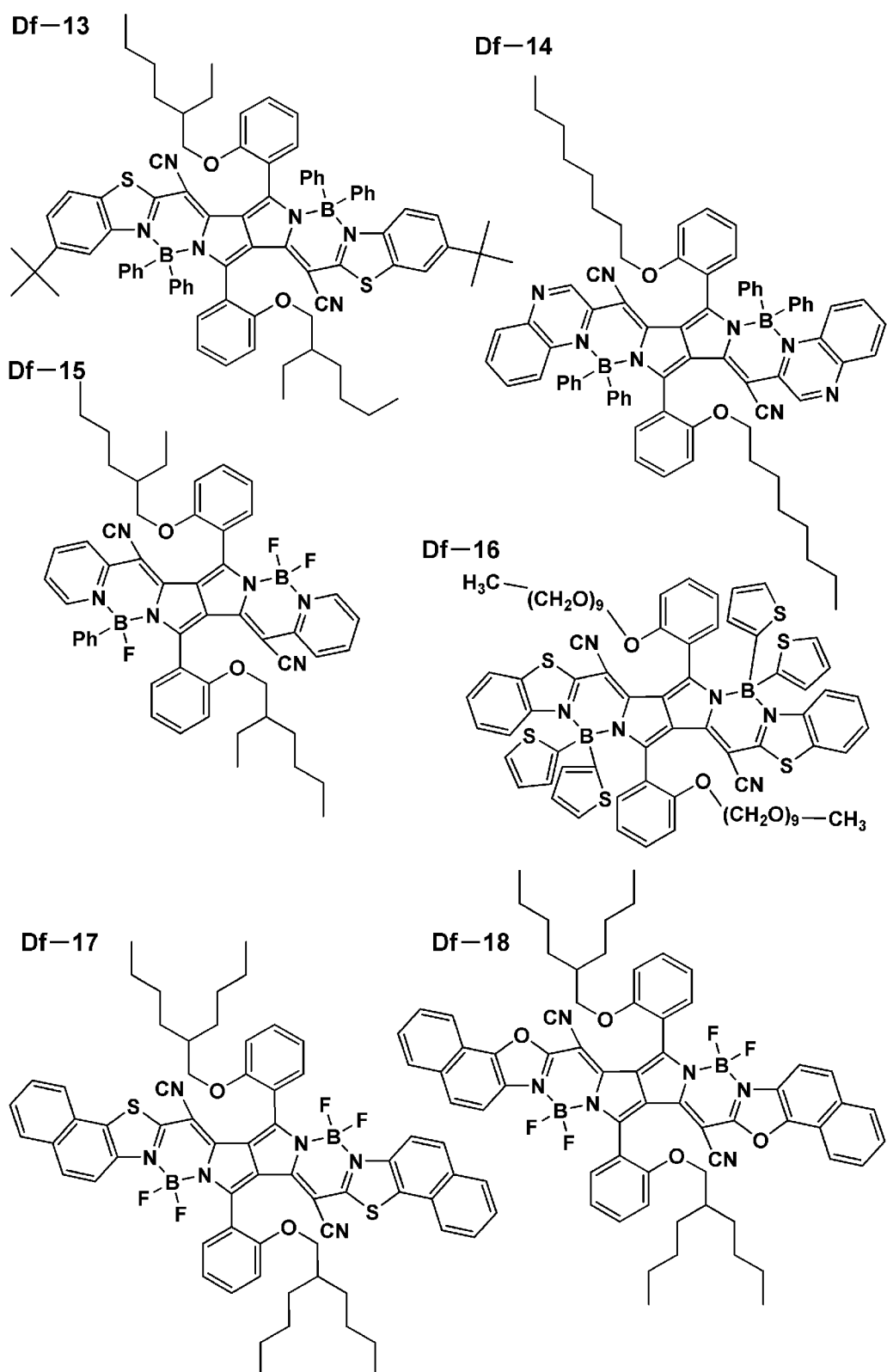
[0141]

[化64]



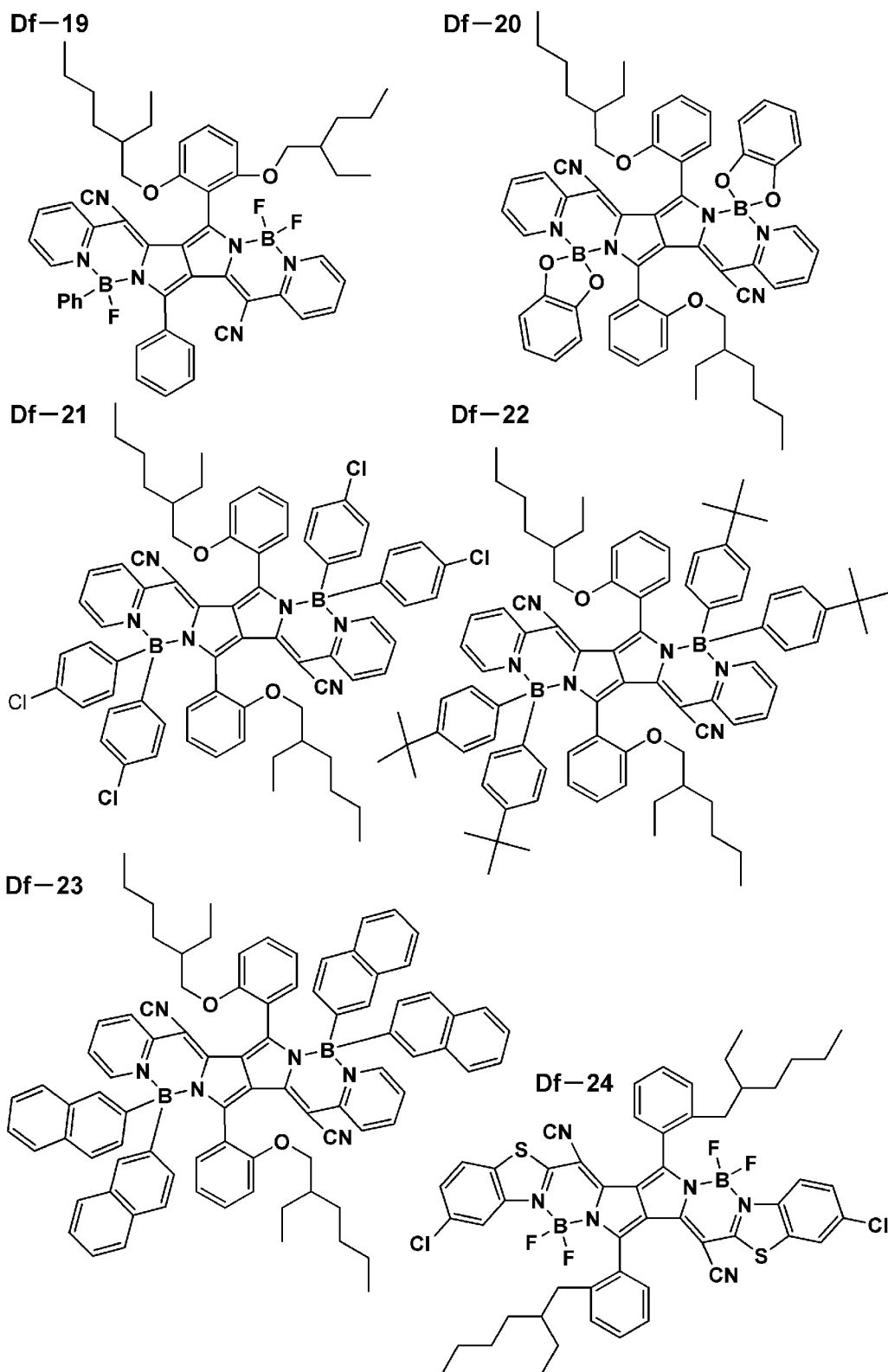
[0142]

[化65]



[0143]

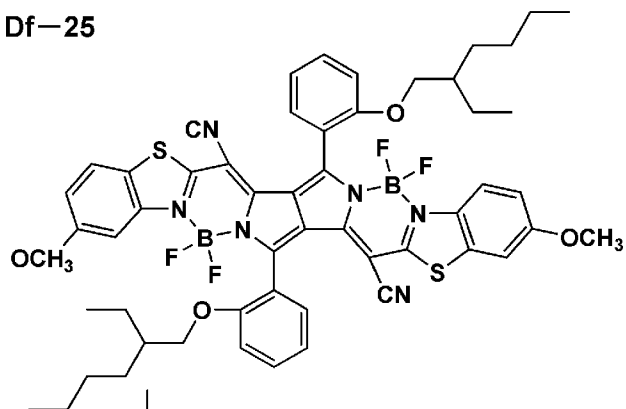
[化66]



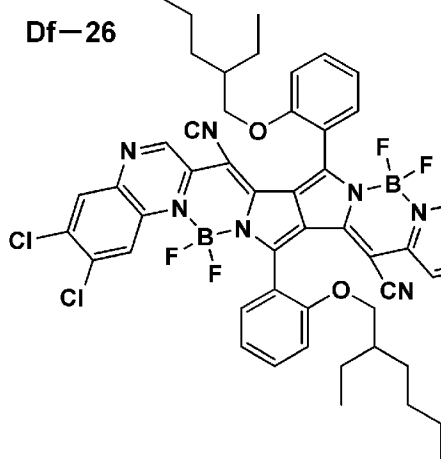
[0144]

[化67]

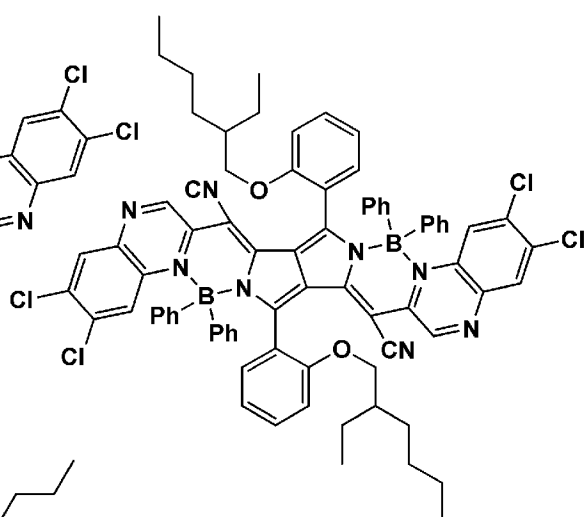
Df-25



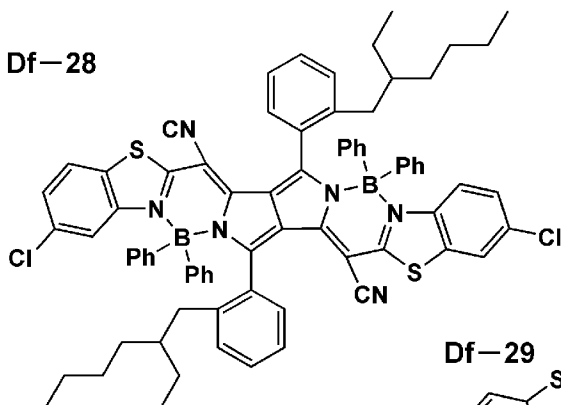
Df-26



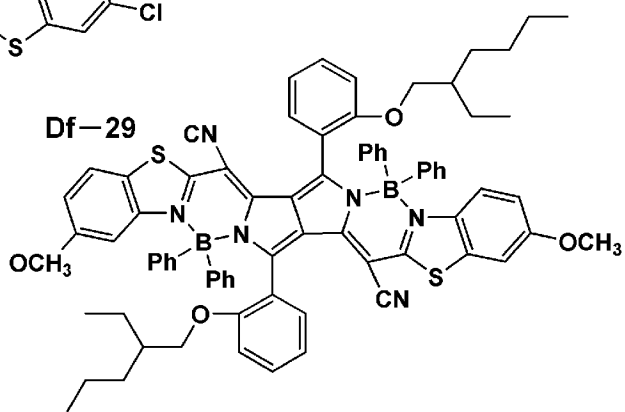
Df-27



Df-28



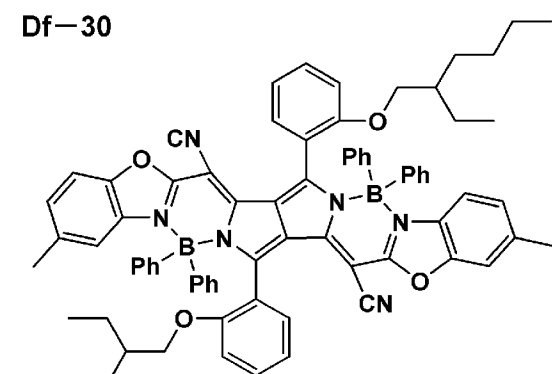
Df-29



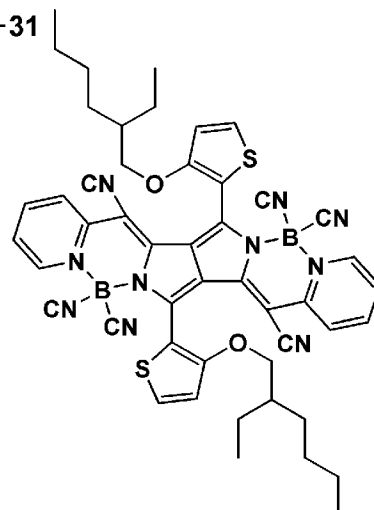
[0145]

[化68]

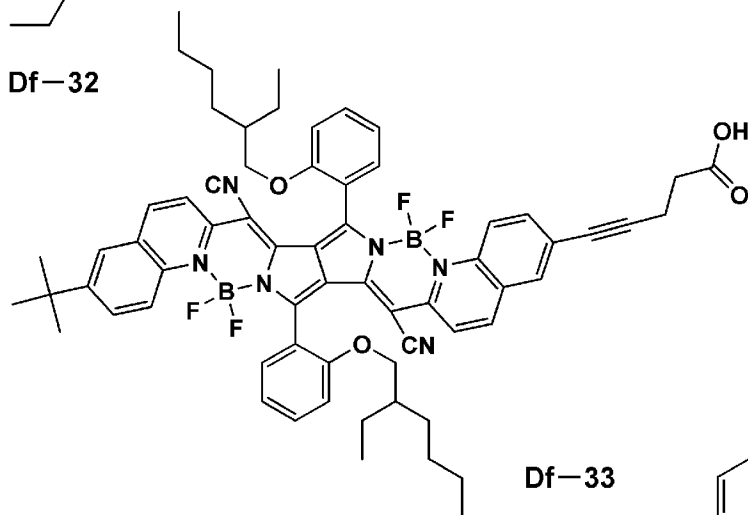
Df-30



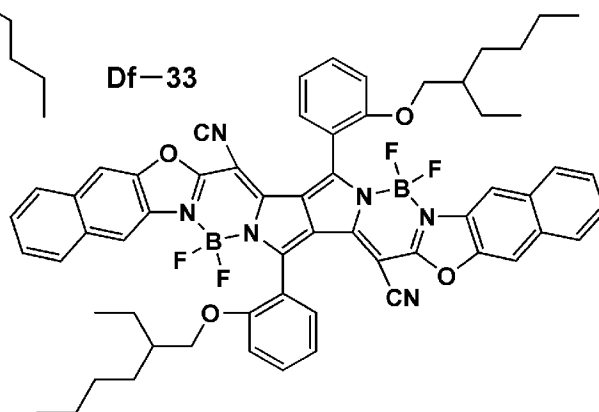
Df-31



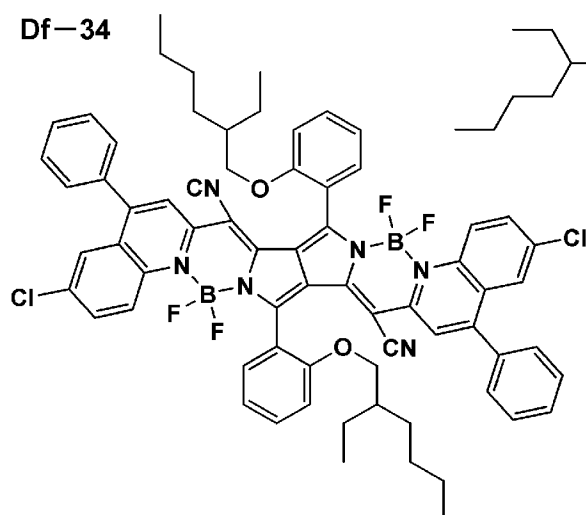
Df-32



Df-33



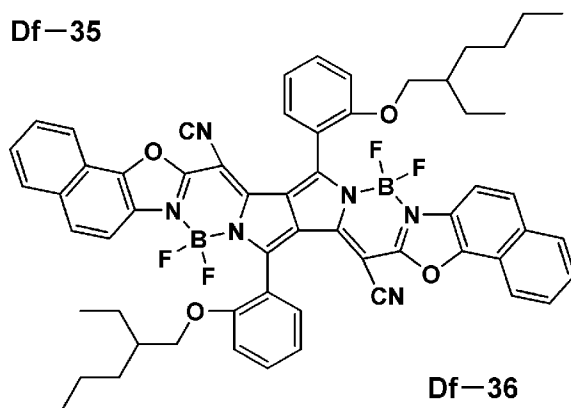
Df-34



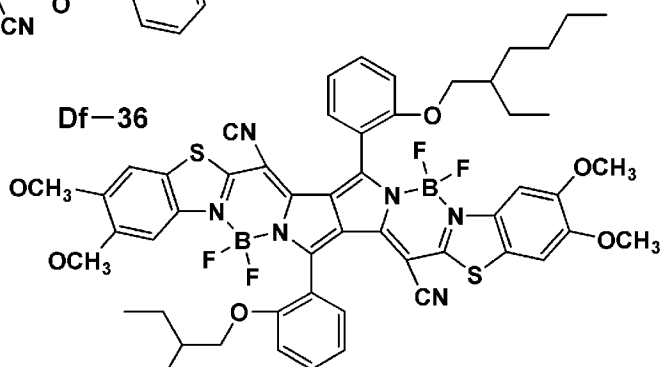
[0146]

[化69]

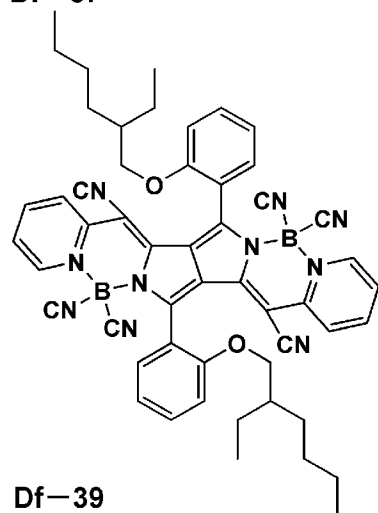
Df-35



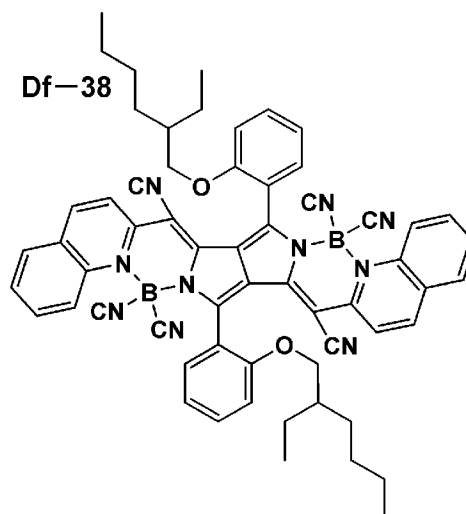
Df-36



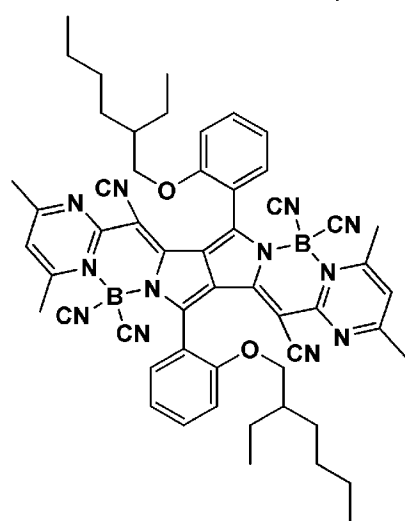
Df-37



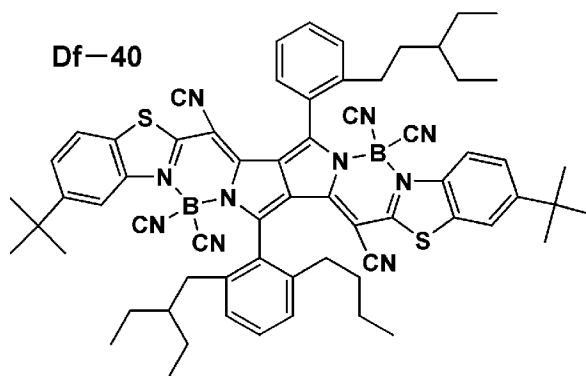
Df-38



Df-39

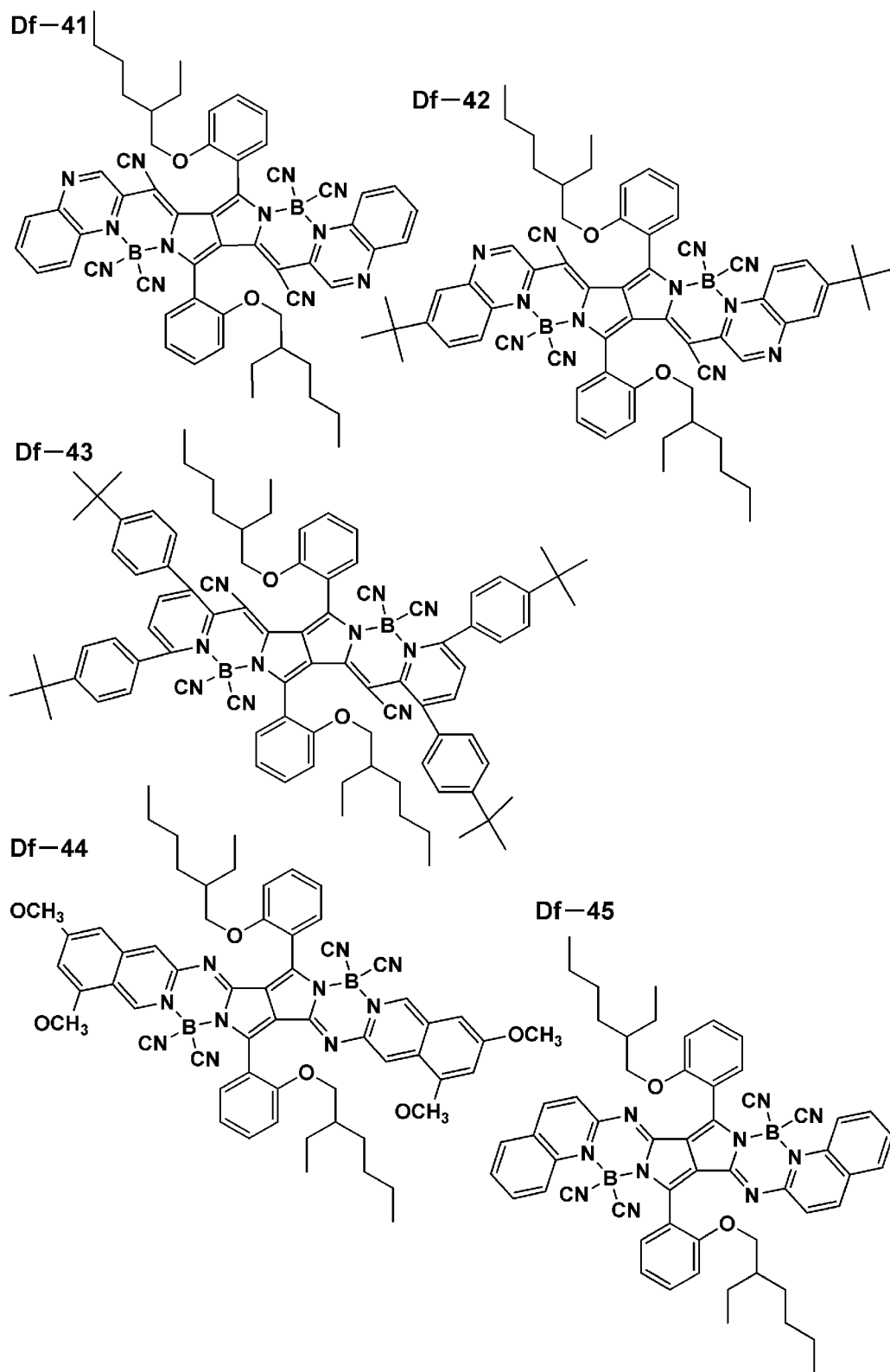


Df-40



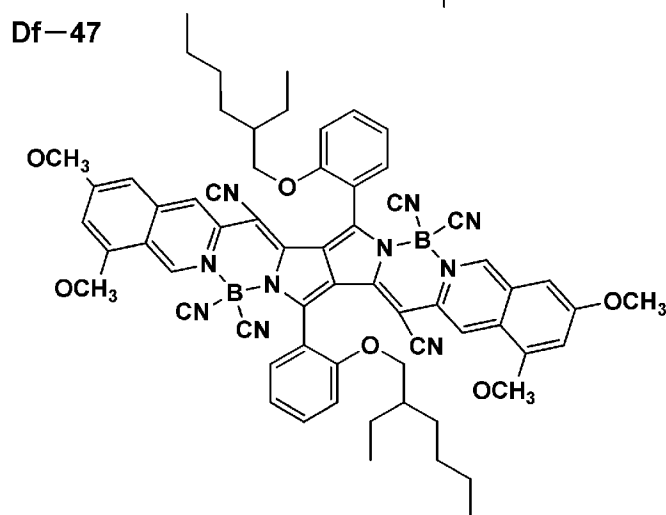
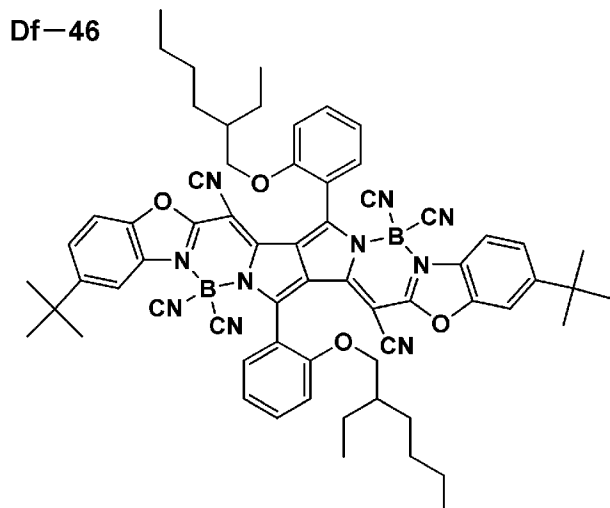
[0147]

[化70]



[0148]

[化71]



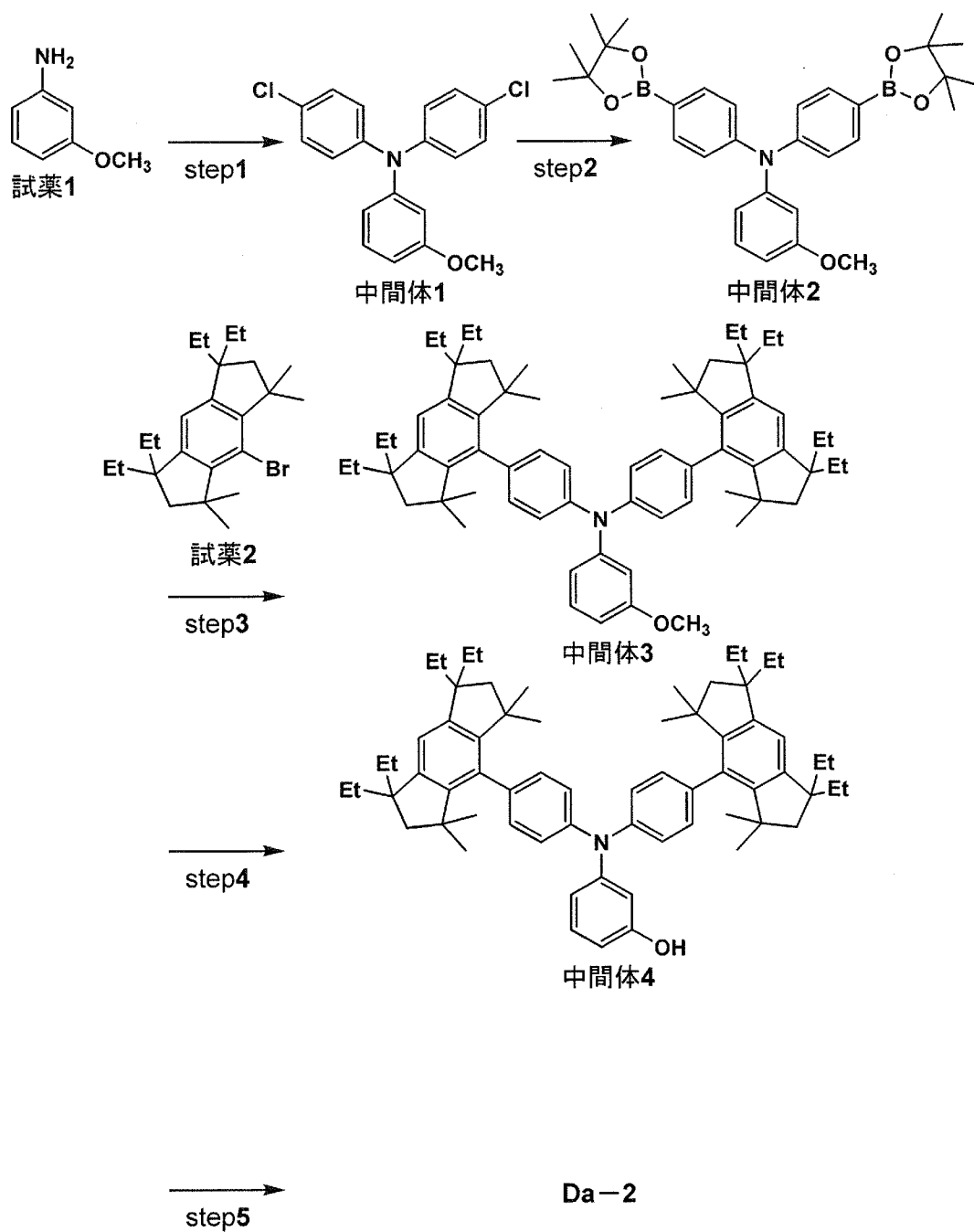
[0149] [合成方法]

本発明に係る一般式（2a）で表されるスクアリリウム化合物は、例えば、Chemistry of Materials, 第23巻、4789ページ（2011年）、The Journal of Physical Chemistry, 第91巻、5184ページ（1987年）に記載の方法、又は、これらの文献に記載の参考文献に記載の方法を参照することにより合成することができる。一例として、以下に例示化合物Da-2の合成例を示す。

[0150] <例示化合物Da-2の合成>

下記スキームにより合成することができる。

[0151] [化72]

[0152] Da-2の ^1H -NMRスペクトル測定装置：JNM-ECZ400S (400MHz, ^1H -NMR)測定条件：24.6度、 CDCl_3 溶媒使用、テトラメチルシラン基準 (0 ppm) δ /ppm=0.81 (48H, t, $J=7\text{Hz}$), 0.97 (48H, s

), 1.50–1.63 (m, 16H), 1.60–1.72 (m, 16H), 6.47–6.54 (4H, m), 6.68 (4H, s), 7.20 (8H, d, J=8Hz), 7.31 (8H, d, J=8Hz), 7.92 (0.8H, d, J=9Hz), 8.05 (0.2H, d, J=9Hz), 11.5 (0.2H, s), 12.2 (0.8H, s)

[0153] 本発明に係る一般式(3a)、一般式(4a)、一般式(5a)、一般式(6a)、一般式(7a)で表される化合物も、例えば以下に示す文献に記載の方法を参考に、本発明に係る置換基を同様にして導入することで合成することができる。

Nature Materials vol 15, 2016, p235–243

J. Phys. Chem. C 2009, 113, p1589–1595

Materials 2013, 6, p1779–1788

Molecules 2018, 23, p226

Chem. Commun., 2010, 46, p5289–5291

[0154] [発光量子収率]

発光量子収率Φ(%)は、吸収された光子数と放出された光子数の割合で表される。励起された分子の全てが蛍光によって基底状態に戻れば、発光量子収率Φ(%)は100%となるが、無輻射失活が生じると100%とはならない。

[0155] 無輻射失活とは、蛍光を発しないで基底状態に戻る遷移で、項間交差による三重項状態への緩和の他、電子状態のエネルギーが振動エネルギーなどに転化して最終的に熱エネルギーになる内部転換や、他の分子にエネルギーを移すエネルギー移動などがある。

励起状態にある分子の蛍光遷移と無輻射遷移の速度定数をそれぞれ K_f と K_{nr} とおくと、発光量子収率Φ(%)は、

[0156] $\Phi(\%) = (K_f / (K_f + K_{nr})) \times 100$

で表される。

[0157] したがって、発光量子収率を向上させるためには、励起状態にある分子の無輻射失活を抑えることが必要である。

[0158] [蛍光スペクトルの測定]

本発明の赤外発光化合物は蛍光発光する化合物である。本発明の赤外発光化合物の蛍光スペクトルは、以下の方法で確認することができる。

[0159] 本発明の赤外発光化合物をトルエン溶液中で 10^{-6} M に調整し、常温（300 K）でこの試料の蛍光スペクトルを測定する。発光スペクトルの測定には、分光蛍光光度計（日立ハイテクノス社製、F7000）を用いる。そして、極大発光波長（発光強度が最大となる波長；「発光ピーク波長」ともいう）が 700 nm を超える蛍光発光を示す赤外発光化合物である。

[0160] 《用途》

本発明の赤外発光化合物は、長波長の発光と高い発光量子収率を示すことができる。このような性質を有することから、本発明の赤外発光化合物は、発光性薄膜、発光性粒子及び波長変換膜として用いることができる。例えば、新たなタイプの蛍光プローブ用色素として生物学及び医学における標識体として、バイオイメージに利用することができる。また、励起した電子が、基底状態へ戻る際に余分なエネルギーとして蛍光を放射する本発明の赤外発光化合物は、吸収と放出のエネルギーの違いから波長変換能を有しており、色変換フィルターとして、染料、顔料、光学フィルター、農業用フィルム等に用いることもできる。

[0161] 《発光性薄膜》

本発明の発光性薄膜は、本発明の赤外発光化合物を含有することを特徴とする。本発明の発光性薄膜は、本発明の赤外発光化合物に、製膜安定性等のために分散剤を加えた組成物、又はこれにさらに溶媒を加えた組成物を薄膜状に形成することにより作製することができる。

[0162] 分散剤としては、（メタ）アクリレート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエポキシ系

樹脂、ポリエステル系樹脂、アミノ系樹脂、フッ素系樹脂、フェノール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリエーテルケトン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アラミド樹脂等が挙げられるが、好ましくはポリスチレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂等である。また、これらの共重合体も同様に好ましい。

[0163] (メタ) アクリレート系樹脂とは、種々のメタクリレート系モノマー、又はアクリレート系モノマーを単独重合、又は共重合することにより合成され、モノマー種及びモノマー組成比を種々変えることによって、望みの(メタ) アクリレート系樹脂を得ることができる。また本発明においては、(メタ) アクリレート系モノマーと一緒に(メタ) アクリレート系モノマー以外の不飽和二重結合を有する共重合可能なモノマーとともに共重合しても使用可能であり、さらに本発明においては、ポリ(メタ) アクリレート系樹脂と一緒に他の複数の樹脂を混合しても使用可能である。

[0164] 本発明において用いられる(メタ) アクリレート系樹脂を形成するモノマー成分としては、例えば、(メタ) アクリル酸、メチル(メタ) アクリレート、エチル(メタ) アクリレート、プロピル(メタ) アクリレート、ブチル(メタ) アクリレート、イソプロピル(メタ) アクリレート、イソブチル(メタ) アクリレート、*t*-ブチル(メタ) アクリレート、ステアシル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、アセトアセトキシエチル(メタ) アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、ジ(エチレングリコール)エチルエーテル(メタ) アクリレート、エチレングリコールメチルエーテル(メタ) アクリレート、イソボニル(メタ) アクリレート、塩化エチルトリメチルアンモニウム(メタ) アクリレート、トリフルオロエチル(メタ) アクリレート、オクタフルオロペンチル(メタ) アクリレート、2-アセトアミドメチル(メタ) アクリレート、2-メトキシエチル(メタ) ア

クリレート、2-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、3-トリメトキシシランプロピル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、2-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート等が挙げられるが、好ましくは（メタ）アクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレートである。

[0165] ポリスチレン系樹脂とは、スチレンモノマーの単独重合物、又はスチレンモノマーと共重合可能な他の不飽和二重結合を有するモノマーを共重合したランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体が挙げられる。さらに、かかるポリマーに他のポリマーを配合したブレンド物やポリマーアロイも含まれる。前記スチレンモノマーの例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -メチルスチレン-*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、等の核アルキル置換スチレン、*o*-クロルスチレン、*m*-クロルスチレン、*p*-クロルスチレン、*p*-ブロモスチレン、ジクロルスチレン、ジブロモスチレン、トリクロルスチレン、トリブロモスチレン等の核ハロゲン化スチレン等が挙げられるが、この中でスチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。

[0166] これらを単独重合又は共重合することによって本発明で用いられる樹脂は、例えば、ベンジルメタクリレート／エチルアクリレート、又はブチルアクリレート等の共重合体樹脂、またメチルメタクリレート／2-エチルヘキシ

ルメタクリレート等の共重合体樹脂、またメチルメタクリレート／メタクリル酸／ステアリルメタクリレート／アセトアセトキシエチルメタクリレートの共重合体樹脂、またスチレン／アセトアセトキシエチルメタクリレート／ステアリルメタクリレートの共重合体樹脂、また、スチレン／2-ヒドロキシエチルメタクリレート／ステアリルメタクリレートの共重合体、さらには、2-エチルヘキシルメタクリレート／2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の共重合体樹脂等が例として挙げられる。

[0167] 本発明の発光性組成物及び発光性薄膜における発光材料の含有量は、上記分散剤100質量部に対する好ましい下限が0.001質量部、好ましい上限が50質量部である。上記発光材料の含有量がこの範囲内であると、高い透明性を有し、かつ、光線が照射されることにより高い輝度の画像を表示することができる。上記発光材料の含有量のより好ましい下限は0.01質量部、より好ましい上限は10質量部、更に好ましい下限は0.05質量部、更に好ましい上限は8質量部、特に好ましい下限は0.1質量部、特に好ましい上限は5質量部である。また、本発明の発光性薄膜は、厚さ、0.1nm～1mmの範囲内で適宜用いることができる。

[0168] 《発光性粒子》

本発明の発光性粒子は、本発明の赤外発光化合物を含有することを特徴とする。赤外発光化合物を粒子表面に吸着させた発光性粒子であっても、赤外発光化合物を内包した発光性粒子であってもよい。

[0169] 例えば、液体中ポリマー粒子分散液中に赤外発光化合物を凝集させて発光性粒子を作製することができる。また、ポリマー粒子を溶媒に浸漬させた際に、該粒子が溶媒を吸収して体積が膨張する膨潤性ポリマーを用いて、赤外発光化合物を内包した発光性粒子であってもよい。

[0170] ポリマー粒子は、市販品を用いてもよく、従来公知の方法で合成したものを用いてもよい。前記従来公知の方法としては、特に制限されないが、分散重合法、懸濁重合法、乳化重合法等が挙げられ、乳化重合法が好ましい。ポリマーの原料となるモノマーは、前記分散剤として挙げた各種モノマーを使

用することができる。

[0171] また、液体中ポリマー分散液中に赤外発光化合物を凝集させる場合の溶媒は特に制限されない。公知の溶媒が使用できる。

[0172] 前記ポリマー粒子の体積平均粒子径は、 $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $0.02 \sim 1 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.04 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

[0173] 体積平均粒子径が前記範囲にあることで、得られる発光性粒子を様々な用途に適用できる。前記体積平均粒子径は、具体的には、レーザー回折散乱光粒度分布測定装置、LS13320型にて測定することができる。

[0174] 前記ポリマー粒子の重量平均分子量は、 $1000 \sim 1000000$ の範囲内にあることが好ましく、 $5000 \sim 800000$ であることがより好ましく、 $10000 \sim 600000$ であることがさらに好ましい。

[0175] 本発明の発光性粒子に含まれるポリマー粒子は、1種でもよく、2種以上でもよいが、通常は、1種である。

[0176] 《波長変換膜及び赤外発光面光源》

本発明の波長変換膜は、本発明の赤外発光化合物を含有することを特徴とする。波長変換膜は赤外発光する赤外発光面光源に適用することができる。

本発明の赤外発光面光源は、波長変換膜を具備することを特徴とする。本発明の赤外発光面光源は、赤外光を発光する発光部材であって、近赤光領域を含む可視光領域（ $380 \sim 1000 \text{ nm}$ ）、好ましくは近赤光領域を含む緑～赤色領域（ $495 \sim 900 \text{ nm}$ ）、特に好ましくは近赤光領域を含む赤色領域（ $600 \sim 850 \text{ nm}$ ）の範囲内の光を発光する有機EL素子、マイクロLED、又は拡散板と組み合わせたLEDなどの面光源の光を吸収して、近赤外光、例えば、 700 nm を超え、 1500 nm 以下の領域で発光することが好ましい。

[0177] 図1に、本発明の波長変換膜を有する赤外発光面光源の基本的な構成を示す。図1に示す赤外発光面光源1は、可視光発光する面光源2、例えば、赤色発光（R）の有機EL素子上に、赤色発光（R）する面光源2の可視光を

近赤外光（I R）に変換する本発明の波長変換膜 3 の配置した構成である。

[0178] 可視光（赤色）発光する面光源は、少なくとも赤色発光する特性を備えた光源であり、好ましくは、均一発光させたときに輝度均一性が 70 % 以上である面光源であり、具体的な面光源としては、有機エレクトロルミネッセンス素子であることが好ましい。

[0179] 本発明の波長変換膜を具備する赤外発光面光源の形態としては、可視光（赤色）発光する面光源発光する面光源とは別途に製造し波長変換膜を可視光（赤色）発光する面光源に重ねて用いてもよく、あるいは、波長変換膜を可視光（赤色）発光する面光源上に積層されていてもよい。あるいは、接着剤や封止膜と役割を兼ねていてもよい。本発明の波長変換膜を具備する赤外発光面光源の厚さについても、用途に応じて適宜決定されるが、0.1 ~ 1000 μm であることがフレキシブル性及び小型化の観点で好ましく、より好ましくは 1 ~ 500 μm の範囲内である。

本発明の波長変換膜を具備する赤外発光面光源は、生体計測装置、生体認証装置に好適に用いられる。

実施例

[0180] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」又は「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」又は「質量%」を表す。

[0181] 〔実施例 1〕

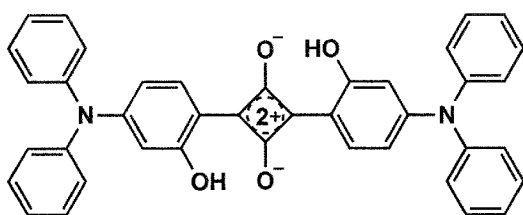
<二面角>

以下の実施例で用いた本発明の赤外発光化合物 13 種、比較用化合物 R-4 ~ R-6 の各々について、二面角を分子軌道計算用ソフトウェアとして Gaussian 社製 Gaussian 09 を用いて前述した条件で計算して求めた。結果を表 1 に示す。本発明に係る置換基を有しない化合物の場合は「-」と記した。

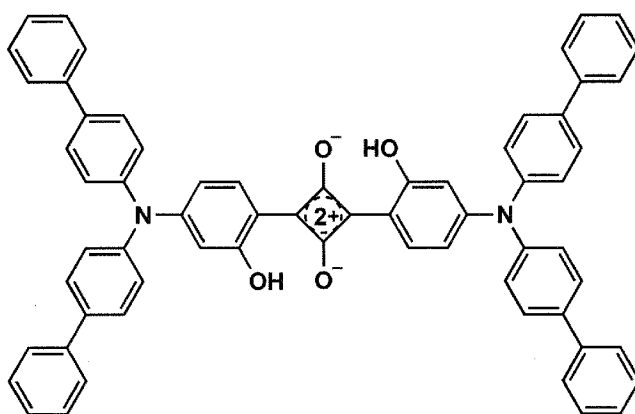
[0182]

[化73]

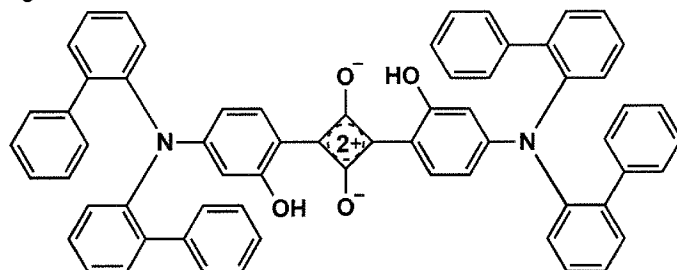
R-4



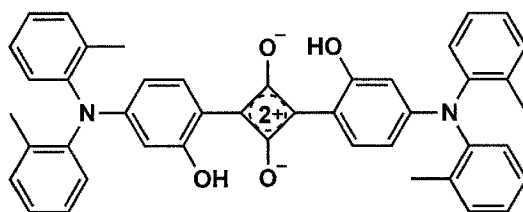
R-5



R-6



R-7



[0183]

[表1]

表I

化合物	二面角 [度]	備考
R-4	—	比較例
R-5	38.4	比較例
R-6	38.4	比較例
Da-21	86.4	本発明
Da-38	90	本発明
Da-2	86.4	本発明
Da-41	90	本発明
Da-44	58.8	本発明
Da-45	58.8	本発明
Da-46	55.1	本発明
Da-9	55.1	本発明
Da-50	90.0	本発明
Da-51	86.4	本発明
Da-18	86.4	本発明
Da-66	86.4	本発明
Da-69	58.8	本発明

[0184] <発光波長及び発光量子収率の測定>

表Iに示した本発明の赤外発光化合物13種及び比較用化合物R-4～R-6の各々について、溶液中での発光波長及び発光量子収率を、それぞれ以下の方法で評価した。

[0185] (1) 溶液中での発光波長及び発光量子収率の評価

本発明の赤外発光化合物をトルエン溶液中で 10^{-6} Mに調整し、常温（300K）でこの試料の発光波長（蛍光スペクトル）を測定した。発光波長の測定には、分光蛍光光度計（日立ハイテクノス社製、F7000）を用いた。また、この溶液の発光量子収率を、絶対PL量子収率測定装置（浜松ホトニクス社製：C11347）を用いて測定した。

発光波長に関しては、以下の基準で評価した。

$\Delta PL(\lambda_{max})$ を以下で定義し、

$\Delta PL(\lambda_{max}) [nm] = (\text{該当する化合物の発光極大波長}) - (\text{化$

合物 R-6 の発光極大波長)

発光量子収率は、R-6 の発光量子収率を 1.0 としたときの相対発光量子収率を用いた。測定結果を図 3 に示す。

図 3 は、比較化合物 R-6 に対する、 ΔPL と相対発光量子収率を示すグラフである。

[0186] 図 3 より、本発明の赤外発光化合物 13 種は比較の化合物 R-4 ~ R-6 よりも長波長域の発光でも相対発光量子収率の低下が少ないことが分かる。

[0187] (2) 薄膜中での発光波長及び発光量子収率の評価

(2) - 1 本発明の発光性薄膜の評価

マトリックス材料であるポリスチレン (ACROS ORGANICS 社製、重量平均分子量 $M_w = 260000$) と比較化合物の R-4 を、トルエン中に質量比で 99 : 1 となるように添加し、これらをナスフラスコに入れて 80℃ に加熱攪拌して十分に溶解させた。

[0188] 得られた溶液を、石英基板上に 500 rpm、30 秒の条件下スピンコート法により塗布して薄膜を形成した後、80℃ にて 10 分間乾燥させ、比較化合物 R-4 を含有する発光性薄膜を作製した。また、比較の R-4 を本発明の赤外発光化合物 Da-21 に変えた以外は同様にして、本発明の発光性薄膜を作製した。常温 (300 K) でこれらの試料の発光波長 (蛍光スペクトル) 及び絶対 PL 量子収率を測定した。発光波長の測定には分光蛍光光度計 (日立ハイテクノス社製、F7000) を、絶対 PL 量子収率の測定には絶対 PL 量子収率測定装置 (浜松ホトニクス社製 : C11347) を用いて測定した。比較の R-4 発光性薄膜のトルエン溶液中での絶対 PL 量子収率を 1.00 としたときのこれらの発光性薄膜の絶対 PL 量子収率を発光量子収率の相対値として以下に示す。

[0189]

[表2]

表 II

化合物	トルエン溶液中の 発光量子収率 (相対値)	発光性薄膜の 発光量子収率 (相対値)	備考
R-4	100	38	比較例
Da-21	192	153	本発明

[0190] 表IIより、比較の化合物 R-4 を用いた発光性薄膜は、溶液状態より発光量子収率が 0.38 維持されたのに対し、本発明の赤外発光化合物 Da-21 を用いた発光性薄膜は、発光量子収率が溶液状態の 0.80 維持を達成し、濃度消光が著しく抑えられることが分かった。更に、本発明の Da-21 の発光性薄膜は比較の R-4 の発光性薄膜より 20 nm 以上の長波長の発光を示し、かつ高い発光量子収率を示した。

[0191] (2) - 2 本発明の発光性薄膜の評価

比較化合物の R-4 を比較化合物の R-7 に変えた以外は (2) - 1 に記載の比較の発光性薄膜と同様にして、比較化合物の R-7 を含有する発光性薄膜を作製した。更に、比較の R-7 を本発明の赤外発光化合物 Da-50 と Da-51 に変えた以外は同様にして、それぞれ本発明の発光性薄膜膜を作製した。(2) - 1 と同様にこれらの試料の発光波長 (蛍光スペクトル) 及び発光量子収率を測定した。それぞれの発光性薄膜のトルエン溶液中での発光量子収率を 1.00 としたときのこれらの発光性薄膜の発光量子収率の相対値を以下に示す。

[0192]

[表3]

表 III

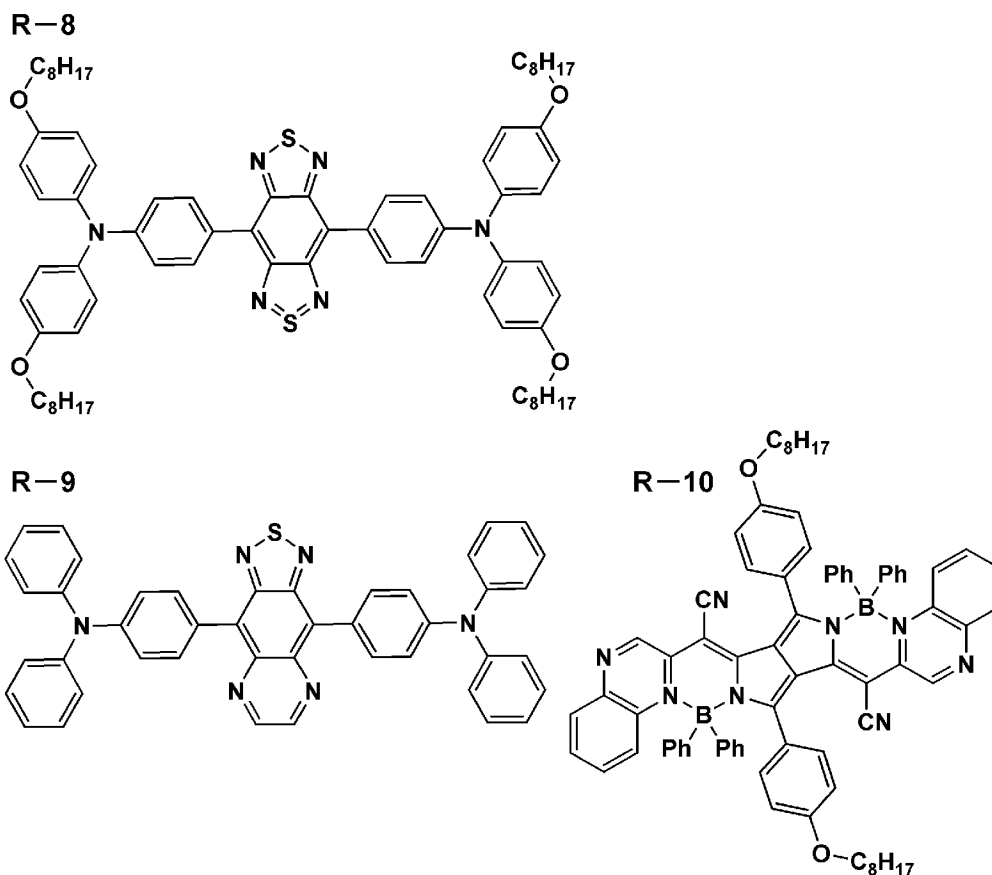
化合物	トルエン溶液中の 発光量子収率 (相対値)	発光性薄膜中の 発光量子収率 (相対値)	備考
R-7	1.00	0.46	比較例
Da-50	1.00	0.76	本発明
Da-51	1.00	0.81	本発明
R-8	1.00	0.14	比較例
Db-14	1.00	0.56	本発明
R-9	1.00	0.10	比較例
Db-7	1.00	0.59	本発明
R-10	1.00	0.32	比較例
Df-1	1.00	0.60	本発明
Df-13	1.00	0.63	本発明
Df-14	1.00	0.57	本発明
Df-17	1.00	0.61	本発明
Df-22	1.00	0.69	本発明
Df-36	1.00	0.67	本発明
Df-40	1.00	0.64	本発明
Df-46	1.00	0.59	本発明
Da-66	1.00	0.70	本発明
Da-69	1.00	0.65	本発明

[0193] 表IIIより、比較の化合物R-7を用いた発光性薄膜は、溶液状態より量子収率が0.46維持したのに対し、本発明の赤外発光化合物を用いた発光性薄膜は、それぞれ発光量子収率がDa-50のときで溶液状態の0.76維持、Da-51のときで0.81維持を達成し、濃度消光が著しく抑えられることが分かった。更に、本発明の発光性薄膜は比較の発光性薄膜より長波長の発光を示し、かつ高い発光量子収率を示した。

比較の化合物R-8～R-10と本発明の赤外発光化合物を用いた発光性薄膜との比較でも、同様の結果が得られた。

[0194]

[化74]



[0195] なお、比較化合物 R-8、R-9 及び R-10 は、それぞれ、以下の文献に記載の化合物である。

R-8 : Chem. Mater vol 20, 2008, 6208

R-9 : J. Phys. Chem. C, 2009, 113, 1589

R-10 : Chem. Eur. J. 2009, 15, 4857

[0196] [実施例 2]

<発光性粒子>

本発明の赤外発光化合物と比較化合物について、発光性粒子中での発光量子収率を測定した。

[0197] (1) 発光性粒子の作製

ポリスチレン (PS) 粒子分散液 (固形分 5.2 質量%、ポリスチレン粒子の体積平均粒子径 0.12 μm 、分散媒 : 水) 96 μL に、水 100 μL 、非イオン性界面活性剤 (Kolliphor P407 : シグマアルドリ

ッチ製)の2%水溶液50 μ L、表IVに示した各化合物の0.01mmol/L THF溶液100 μ Lを加え、ポリスチレン粒子と各化合物との混合液を調製した。この混合液を25℃で2分攪拌することでポリスチレン粒子を作製した。

[0198] 得られたポリスチレン粒子の分散液を用い、遠心精製法により粒子を沈降させ、上澄み液を除去した後、純水を加えて該粒子を再分散させた。この操作(遠心精製と再分散)を4回繰り返し、各化合物を含む発光性粒子分散液1～6を得た。

[0199] (2) 量子収率の評価

前項で得られたポリスチレン粒子を含む発光性粒子分散液1～6の絶対蛍光量子収率を、蛍光量子収率測定装置(浜松ホトニクス製C11347-01)を用い測定した。それぞれ、本発明のDa-21を含む分散液No.4の蛍光量子収率を1.0としたときの相対値を発光量子収率として評価した。

以上の結果を表IVに示す。

[0200] [表4]

表 IV

発光性 粒子分散液 No.	化合物	発光量子収率 (相対値)	備考
1	R-1	0.60	比較例
2	R-2	0.01	比較例
3	R-3	0.01	比較例
4	Da-21	1.00	本発明
5	Da-38	0.90	本発明
6	Da-18	1.00	本発明

[0201] 表IVから、本発明の化合物は、比較化合物に対してポリマー粒子中で高い発光量子収率を示すことがわかる。

[0202] [実施例3]

<波長変換膜>

[波長変換膜の作製]

(波長変換膜3の作製)

下記の方法に従って、図2に記載の構成からなる波長変換膜3を作製した。

[0203] 溶媒であるトルエンに、マトリックス材料であるポリスチレン（ACROS ORGANICS社製、重量平均分子量 $M_w = 260000$ ）と本発明の赤外発光化合物Da-53とを、質量比で99：1となるように添加し、これらをナスフラスコに入れて80℃に加熱攪拌して十分に溶解させた。

[0204] 次に、ポリエチレンナフタレートフィルム（帝人デュポン社製、以下、PENと略記する。）の片側の全面に、特開2004-68143号公報に記載の構成の大気圧プラズマ放電処理装置を用いて、 SiO_x からなる無機物のガスバリアー層を厚さ500nmとなるように形成したガスバリアーフィルム上に、得られた混合溶液をアプリケーションナーを用いて塗布した。室温で10分乾燥させた後、さらに80℃で10分加熱乾燥を行って発光色素層5を形成した。その後、ガスバリアーフィルム4B上に接着剤層6を塗布・形成し、塗布面と張り合わせ、90℃の加熱条件で真空ラミネーターを用いて封止を行った。その後、110℃で30分加熱処理を行うことにより接着剤を硬化させ、波長変換膜3を作製した。

[0205] （赤外発光面光源の作製）

赤色発光（R）する面光源である有機EL素子の発光面と、波長変換膜3とを密着させることにより、図1で示す構成の赤外発光面光源1を作製した。

[0206] 赤色発光（R）する面光源を発光させることにより、赤色発光（R）する面光源の赤色光が近赤外光に変換されることが確認できた。

産業上の利用可能性

[0207] 本発明の赤外発光化合物は、長波長の発光と高い発光量子収率を可能とすることができる。このため、本発明の赤外発光化合物を含有する発光性薄膜、発光性粒子、波長変換膜及び当該波長変換膜を具備する赤外発光面光源に好ましく適用できる。

符号の説明

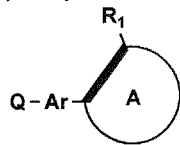
- [0208] 1 赤外発光面光源
 2 可視光発光する面光源
 3 波長変換膜
 4 A、4 B ガスバリアーフィルム
 5 発光色素層
 6 接着剤層
 I R 近赤外光
 R 赤色発光

請求の範囲

[請求項1] 下記式（1 a）で表される構造を有することを特徴とする赤外発光化合物。

[化1]

(式1a)



（式（1 a）において、

A r及び環Aは、それぞれ独立に、アリール環、ヘテロアリール環又はそれらの縮合環を表す。

Q－A rは、赤外発光性残基を表す。

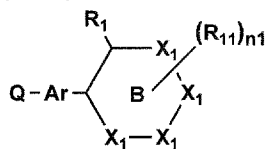
R₁は、A rと環Aの二面角が4 5度以上となる基を表す。

太線は、単結合又は二重結合を表す。）

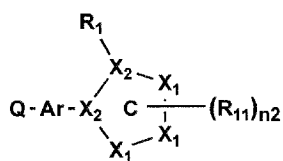
[請求項2] 前記式（1 a）で表される構造が、下記式（1 b）又は式（1 c）で表される構造であることを特徴とする請求項1に記載の赤外発光化合物。

[化2]

(式1b)



(式1c)



（式（1 b）及び式（1 c）において、

A rは、アリール環、ヘテロアリール環又はそれらの縮合環を表す。

環Bは、芳香族六員環を表す。

環Cは、芳香族五員環を表す。

X_1 は、それぞれ独立に、炭素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選ばれる原子を表す。

X_2 は、それぞれ独立に、炭素原子及び窒素原子から選ばれる原子を表す。

$Q-Ar$ は、赤外発光性残基を表す。

R_1 は、 Ar と環Bの二面角が45度以上となる基を表す。また R_1 は、 Ar と環Cの二面角が45度以上となる基を表す。

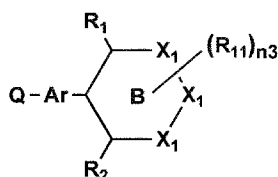
R_{11} は、置換基を表し、隣接する R_1 と、又は複数の R_{11} 同士が環を形成していてもよい。

n_1 は、0～4の整数を表す。 n_2 は、0～3の整数を表す。）

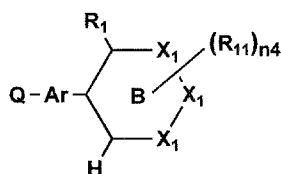
[請求項3] 前記式(1a)で表される構造が、下記式(1d)又は式(1e)で表される構造であることを特徴とする請求項1に記載の赤外発光化合物。

[化3]

(式1d)



(式1e)



(式(1d)及び式(1e)において、

Ar は、アリール環、ヘテロアリール環又はそれらの縮合環を表す。

環Bは、芳香族六員環を表す。

X_1 は、それぞれ独立に、炭素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選ばれる原子を表す。

$Q-A_r$ は、赤外発光性残基を表す。

R_1 は、 A_r と環 B の二面角が 45 度以上となる基を表す。

R_2 及び R_{11} は、それぞれ独立に、置換基を表し、 R_{11} と隣接する R_1 若しくは R_2 と、又は複数の R_{11} 同士が環を形成していてもよい。

n_3 及び n_4 は、それぞれ独立に、0～3 の整数を表す。）

[請求項4] 前記 R_1 が、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アリール基、ヘテロアリール基、フェノキシ基、アルキルチオ基、カルボニル基又はカルボキシ基を表すことを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれか一項に記載の赤外発光化合物。

[請求項5] 前記 R_{11} が、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アリール基、ヘテロアリール基、フェノキシ基、アルキルチオ基、カルボニル基又はカルボキシ基を表すことを特徴とする請求項 2 又は請求項 3 に記載の赤外発光化合物。

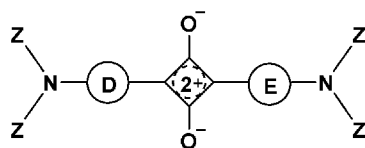
[請求項6] 前記 R_2 が、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アリール基、ヘテロアリール基、フェノキシ基、アルキルチオ基、カルボニル基又はカルボキシ基を表すことを特徴とする請求項 3 に記載の赤外発光化合物。

[請求項7] 前記 $Q-A_r$ で表される赤外発光性残基が、スクアリリウム色素、ベンゾビスチアジアゾールを含む色素、チアジアゾロキノキサリンを含む色素、ピロメテン色素又はシアニン色素の残基であることを特徴とする、請求項 1 から請求項 3 までのいずれか一項に記載の赤外発光化合物。

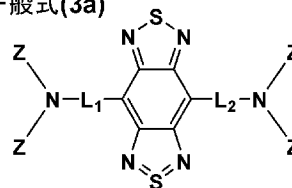
[請求項8] 前記式 (1 a) で表される構造を有する化合物が、下記一般式 (2 a)、(3 a)、(4 a)、(5 a)、(6 a)、(7 a) 又は (8 a) で表される構造を有する化合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載の赤外発光化合物。

[化4]

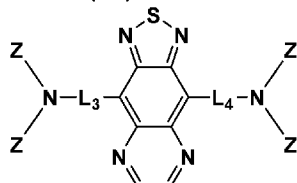
一般式(2a)



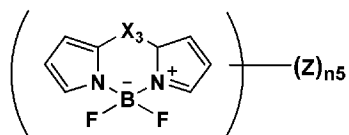
一般式(3a)



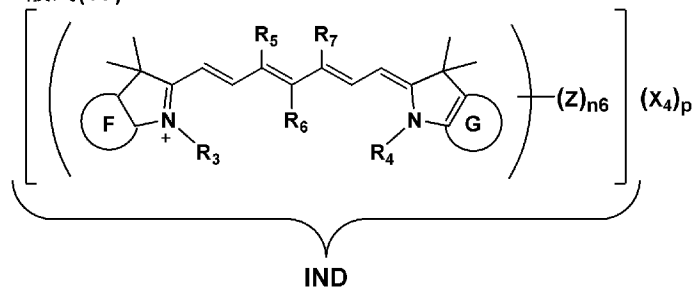
一般式(4a)



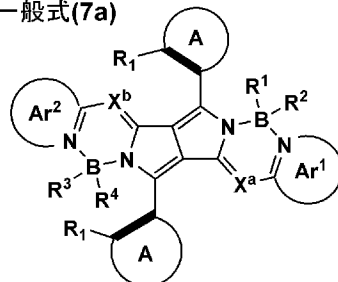
一般式(5a)



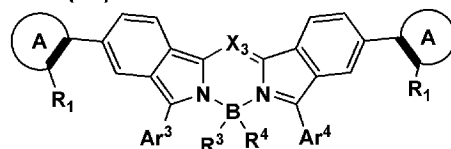
一般式(6a)



一般式(7a)



一般式(8a)



(一般式(2a)～一般式(8a)において、

環D及び環Eは、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、アルコキシ基、 NHCORa (Ra は炭化水素基を表す。)基、 $\text{NH}\text{SO}_2\text{Rb}$ (Rb は炭化水素基を表す。)基又は $\text{NHPO}(\text{ORf})(\text{ORg})$ (Rf 及び Rg は、それぞれ独立に、炭化水素基を表す。)基で置換されていてもよいアリール環を表す。

環F及び環Gは、それぞれ独立に、アリール環を表す。

$L_1 \sim L_4$ は、それぞれ独立に、アリール環、ヘテロアリール環又は単結合を表す。 X_3 は、アリール基で置換されていてもよい炭素原子又は窒素原子を表す。

R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、スルホ基で置換されていてもよいアルキル基を表す。 R_5 及び R_7 は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

R_6 は、水素原子又はアリール基を表し、 R_5 又は R_7 がアルキル基を表すとき、 R_5 又は R_7 と連結してシクロアルケン環を形成してもよい。

IND で表される部分がカチオン部である場合、 X_4 は対アニオンを表し、 p は電荷を中和するために必要な数を表し、式中の IND で表される部分がアニオン部である場合、 X_4 は対カチオンを表し、 p は電荷を中和するために必要な数を表し、式中の IND で表される部位の電荷が分子内で中和されている場合、 p は0である。

Ar^1 及び Ar^2 は、6員環からなるアリール基又は5員環若しくは6員環からなるヘテロアリール基を表し、これらの基は2個以上の環からなってもよい。

X^a 及び X^b は、それぞれ独立に、窒素原子又は CR^5 を表し、 R^5 は、水素原子又は電子吸引基を表す。

$R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、シアノ基、ハロゲン、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキニル基、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を表す。

Ar^3 及び Ar^4 は6員環からなるアリール基又は5員環若しくは6員環からなるヘテロアリール基を表し、これらの基は2個以上の環からなってもよい。

環Aは、それぞれ独立に、アリール環、ヘテロアリール環又はそれらの縮合環を表す。

R_1 は、それぞれ環Aが結合しているピロール環又はベンゼン環との二面角が45度以上となる基を表す。

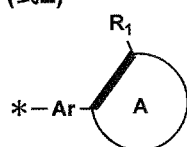
太線は、単結合又は二重結合を表す。

Zは、下記式(z)又は置換基を表し、少なくとも一つは、式(Z)を表す。

n_5 は、1～4の整数を表す。 n_6 は、1～4の整数を表す。)

[化5]

(式Z)



(式(Z)中、環Aは、アリール環、ヘテロアリール環又はそれらの縮合環を表す。

*は、式(1a)の発光性残基中のArとの結合部位を表す。

R_1 は、Arと環Aの二面角が45度以上となる基を表す。

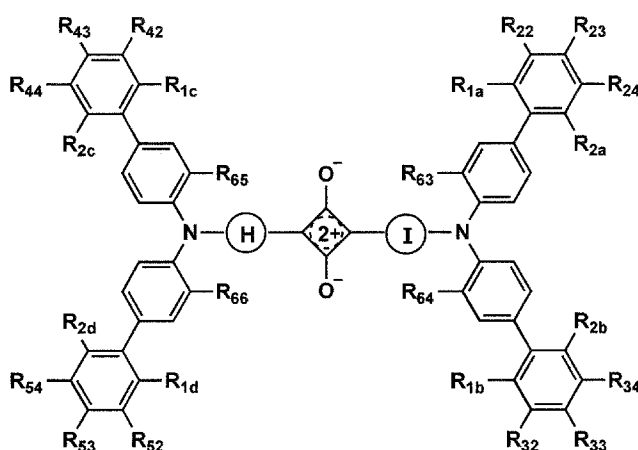
太線は、単結合又は二重結合を表す。)

[請求項9]

前記式(1a)で表される構造が、下記一般式(2b)で表される構造を有するスクアリリウム化合物であることを特徴とする請求項1に記載の赤外発光化合物。

[化6]

一般式(2b)



(一般式 (2 b) において、

$R_{1a} \sim R_{1d}$ 、 $R_{2a} \sim R_{2d}$ 、 $R_{22} \sim R_{24}$ 、 $R_{32} \sim R_{34}$ 、 $R_{42} \sim R_{44}$ 、 $R_{52} \sim R_{54}$ 及び $R_{63} \sim R_{66}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、アミノ基、アリール基又はヘテロアリール基を表すが、 R_{1a} と R_{2a} 、 R_{1b} と R_{2b} 、 R_{1c} と R_{2c} 、及び R_{1d} と R_{2d} の組み合わせの少なくとも一つは、ともに水素原子であることはない。

R_{1a} は R_{22} と、 R_{2a} は R_{24} と、 R_{1b} は R_{32} と、 R_{2b} は R_{34} と、 R_{1c} は R_{42} と、 R_{2c} は R_{44} と、 R_{1d} は R_{52} と、及び R_{2d} は R_{54} と環構造を形成していてもよい。

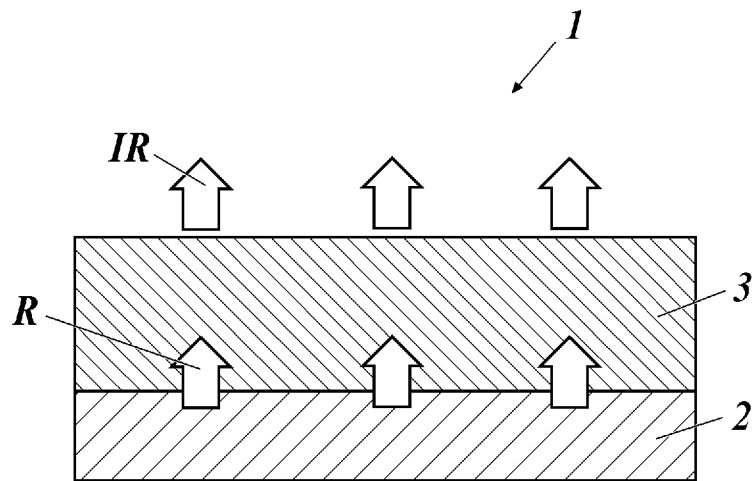
環 H 及び環 I は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、アルコキシ基、 NHCOR_a (R_a は炭化水素基を表す。) 基、 $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{R}_b$ (R_b は炭化水素基を表す。) 基又は $\text{NHPO}(\text{OR}_f)(\text{OR}_g)$ (R_f 及び R_g は、それぞれ独立に、炭化水素基を表す。) 基で置換されていてもよいアリール環を表す。)

[請求項10] 前記一般式 (2 b) で表される構造を有するスクアリリウム化合物において、前記 $R_{1a} \sim R_{1d}$ 及び $R_{2a} \sim R_{2d}$ は同一で、アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、アミノ基、アリール基又はヘテロアリール基を表すことを特徴とする請求項 9 に記載の赤外発光化合物。

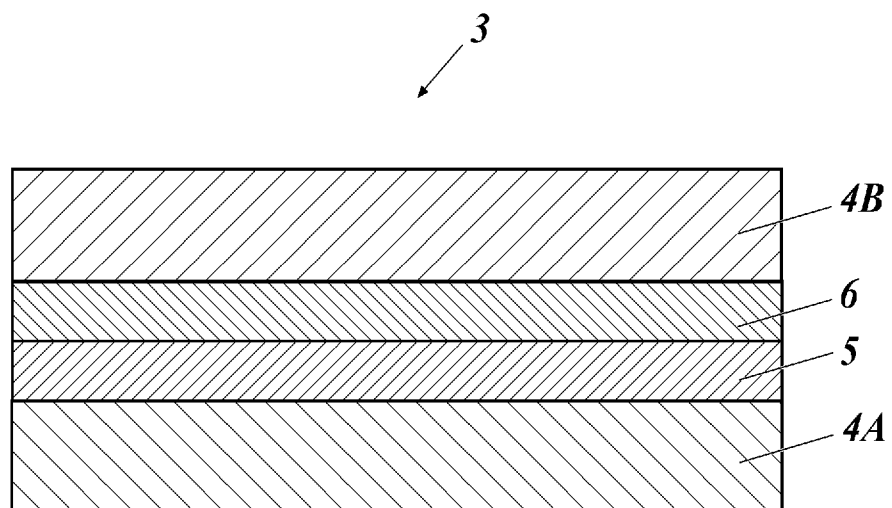
[請求項11] 前記一般式 (2 b) で表される構造を有するスクアリリウム化合物において、前記環 H と環 I は同一で、ヒドロキシ基を有するアリール基を表し、前記 R_{23} 、 R_{33} 、 R_{43} 及び R_{53} は、それぞれ $R_{1a} \sim R_{1d}$ 及び $R_{2a} \sim R_{2d}$ と同一又は水素原子を表すが、前記 R_{1a} と R_{2a} 、 R_{1b} と R_{2b} 、 R_{1c} と R_{2c} 、 R_{1d} と R_{2d} の組み合わせの少なくとも一つは、ともに水素原子であることはなく、前記 R_{22} 、 R_{24} 、 R_{32} 、 R_{34} 、 R_{42} 、 R_{44} 、 R_{52} 及び R_{54} は、水素原子を表すことを特徴とする請求項 9 又は請求項 10 に記載の赤外発光化合物。

- [請求項12] 前記式一般式 (2 b) で表される構造を有するスクアリリウム化合物において、環 H と環 I は同一で、ヒドロキシ基を有するアリール基を表し、前記 R_{1a} は R_{22} と、 R_{2a} は R_{24} と、 R_{1b} は R_{32} と、 R_{2b} は R_{34} と、 R_{1c} は R_{42} と、 R_{2c} は R_{44} と、 R_{1d} は R_{52} と、 R_{2d} は R_{54} と、それぞれ結合し、炭素鎖で 5 員環又は 6 員環構造を形成していることを特徴とする請求項 9 に記載の赤外発光化合物。
- [請求項13] 請求項 1 から請求項 12 までのいずれか一項に記載の赤外発光化合物を含有することを特徴とする発光性薄膜。
- [請求項14] 請求項 1 から請求項 12 までのいずれか一項に記載の赤外発光化合物を含有することを特徴とする発光性粒子。
- [請求項15] 請求項 1 から請求項 12 までのいずれか一項に記載の赤外発光化合物を含有することを特徴とする波長変換膜。
- [請求項16] 請求項 15 に記載の波長変換膜を具備することを特徴とする赤外発光面光源。

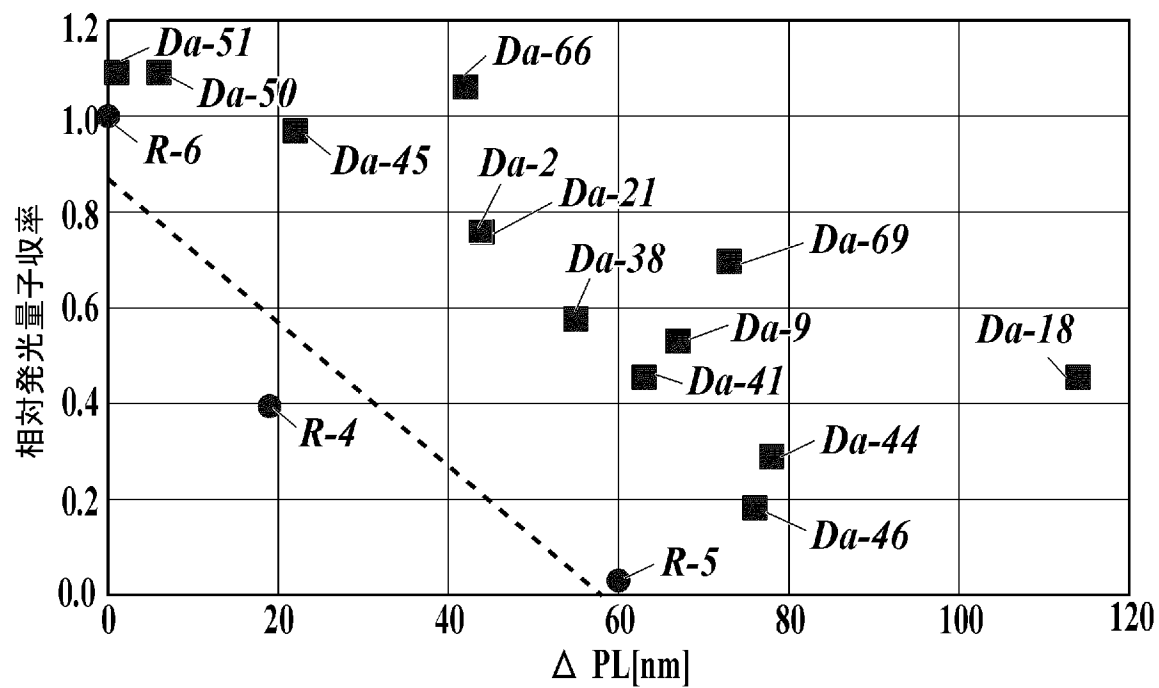
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/007000

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09K 11/06(2006.01)i; G02B 5/20(2006.01)i; C09B 23/01(2006.01)i; C09B 57/00(2006.01)i; H05B 33/12(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i FI: C09B23/01 CSP; G02B5/20; H05B33/14 A; H05B33/12 E; C09K11/06 620; C09B57/00 X		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K11/06; G02B5/20; C09B23/01; C09B57/00; H05B33/12; H01L51/50 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 1971-2020 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020 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	WO 2018/207776 A1 (KONICA MINOLTA, INC., KYUSHU UNIVERSITY) 15.11.2018 (2018-11-15) claims 1-7, paragraphs [0074]-[0082], examples 1, 2	1-16
E, X	WO 2020/054627 A1 (KONICA MINOLTA, INC.) 19.03.2020 (2020-03-19) claims 6-10, paragraph [0064] (compound D-16), 70 (compound D-41)	1-16
☐ 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 12 May 2020 (12.05.2020)		Date of mailing of the international search report 26 May 2020 (26.05.2020)
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/JP2020/007000

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

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

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

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

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

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: The invention relating to a compound represented by general formula (2a) in the invention in claims 9-12 and the invention in claims 1-16

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/007000

<Continuation of Box No. III>

This international application is recognized to set forth the following six inventions.

- Invention 1: The invention relating to a compound represented by general formula (2a) in the invention in claims 9-12 and claims 1-16
- Invention 2: The invention relating to a compound represented by general formula (3a) in the invention in claims 1-8 and 13-16
- Invention 3: The invention relating to a compound represented by general formula (4a) in the invention in claims 1-8 and 13-16
- Invention 4: The invention relating to a compound represented by general formulae (5a) and (8a) in the invention in claims 1-8 and 13-16
- Invention 5: The invention relating to a compound represented by general formula (6a) in the invention in claims 1-8 and 13-16
- Invention 6: The invention relating to a compound represented by general formula (7a) in the invention in claims 1-8 and 13-16

Since the invention in claim 1 is an invention of a compound, it cannot be said that, from the description in that "Q-Ar represents an infrared luminous residue," the chemical structure of the infrared luminous residue part is apparent. In addition, it is indicated that "R1 represents a group having a dihedral angle between Ar and ring A of 45° or greater," but the dihedral angle of two rings which are directly covalently bonded may vary dependent on the conditions (whether or not a crystal, or a state of crystal) of a compound or an ambient environment (temperature, presence/absence of a solvent, or polarity of a solvent), and thus the description cannot be said to be apparent as the definition of a chemical compound invention. Therefore, the number of inventions cannot be determined with respect to the invention in claim 1.

Thus, the number of the inventions described in this international application is determined to be six compound groups as described above in consideration of the description of paragraphs 78 and 92-148, examples, claim 8, and the like of the specification.

In addition, the common chemical structure of these six inventions is "Ar-ring A-R1," (however, Ar and ring A each independently represent an aryl ring, a heteroaryl ring, or a condensed ring thereof. R1 represents a group having a dihedral angle between Ar and ring A of 45° or greater.) but the structure of the part is not a special technical feature as disclosed in International Publication No. 2018-186462 (in particular, claims, paragraph 128-159).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/007000

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication ate
WO 2018/207776 A1	15 Nov. 2018	(Family: none)	
WO 2020/054627 A1	19 Mar. 2020	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09K 11/06(2006.01)i; G02B 5/20(2006.01)i; C09B 23/01(2006.01)i; C09B 57/00(2006.01)i; H05B 33/12(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i FI: C09B23/01 CSP; G02B5/20; H05B33/14 A; H05B33/12 E; C09K11/06 620; C09B57/00 X											
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）） C09K11/06; G02B5/20; C09B23/01; C09B57/00; H05B33/12; H01L51/50 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 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> 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)			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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 - 2020年										
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年										
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年										
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>W0 2018/207776 A1（コニカミノルタ株式会社、国立大学法人九州大学）15.11.2018 (2018 - 11 - 15) 請求項 1-7、段落 74-82、実施例 1、2</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>E, X</td> <td>W0 2020/054627 A1（コニカミノルタ株式会社）19.03.2020（2020 - 03 - 19） 請求項 6-10、段落 64（化合物 D-16）、70（化合物 D-41）</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table>			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	W0 2018/207776 A1（コニカミノルタ株式会社、国立大学法人九州大学）15.11.2018 (2018 - 11 - 15) 請求項 1-7、段落 74-82、実施例 1、2	1-16	E, X	W0 2020/054627 A1（コニカミノルタ株式会社）19.03.2020（2020 - 03 - 19） 請求項 6-10、段落 64（化合物 D-16）、70（化合物 D-41）	1-16
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	W0 2018/207776 A1（コニカミノルタ株式会社、国立大学法人九州大学）15.11.2018 (2018 - 11 - 15) 請求項 1-7、段落 74-82、実施例 1、2	1-16									
E, X	W0 2020/054627 A1（コニカミノルタ株式会社）19.03.2020（2020 - 03 - 19） 請求項 6-10、段落 64（化合物 D-16）、70（化合物 D-41）	1-16									
☐ 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抵触するものではなく、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 12.05.2020		国際調査報告の発送日 26.05.2020									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 桜田 政美 4H 3771 電話番号 03-3581-1101 内線 3443									

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

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

この国際出願は、下記の6つの発明が記載されているものと認められる。

- ・発明1：請求項9-12及び請求項1-16に係る発明のうち、一般式(2a)の化合物に係るもの
- ・発明2：請求項1-8、13-16に係る発明のうち、一般式(3a)の化合物に係るもの
- ・発明3：請求項1-8、13-16に係る発明のうち、一般式(4a)の化合物に係るもの
- ・発明4：請求項1-8、13-16に係る発明のうち、一般式(5a)、(8a)の化合物に係るもの
- ・発明5：請求項1-8、13-16に係る発明のうち、一般式(6a)の化合物に係るもの
- ・発明6：請求項1-8、13-16に係る発明のうち、一般式(7a)の化合物に係るもの

請求項1に係る発明は、化合物の発明であるところ、「Q-Arは、赤外発光性残基を表す。」という記載では、当該赤外発光性残基部分の化学構造が明確であるとはいえない。また、「R1は、Arと環Aの二面角が45度以上となる基を表す。」と記載されているが、直接共有結合した2つの環の2面角については、化合物の状態（結晶であるか否か、結晶状態）や周囲の環境（温度、溶媒の有無、溶媒の極性）等によって変わりうるものであるため、当該記載についても、化合物発明の定義として明確であるとはいえず、請求項1に係る発明は、発明の数を定めることができない。

そのため、この国際出願に記載された発明の数については、明細書の段落78、92-148、実施例、請求項8等の記載を考慮して、上記6の化合物群が記載されているものとした。

そして、これら6の発明に共通する化学構造は、「Ar-環A-R1」（ただし、Ar及び環Aは、それぞれ独立に、アリール環、ヘテロアリール環又はそれらの縮合環を表す。R1は、Arと環Aの二面角が45度以上となる基を表す。）となるが、当該部分構造は、例えば、国際公開第2018/186462号（特に、特許請求の範囲、段落128-159）で開示されているように、特別な技術的特徴ではない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。請求項9-12に係る発明、及び請求項1-16に係る発明のうち、一般式(2a)の化合物に係る発明

追加調査手数料の異議の
申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/007000

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2018/207776	A1	15.11.2018	(ファミリーなし)	
WO	2020/054627	A1	19.03.2020	(ファミリーなし)	