

(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  
2016 年 12 月 22 日(22.12.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/204301 A1

- (51) 国際特許分類:  
C09K 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/068308
- (22) 国際出願日: 2016 年 6 月 20 日(20.06.2016)
- (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:  
62/181,302 2015 年 6 月 18 日(18.06.2015) US
- (71) 出願人: 国立大学法人九州大学(KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 0 番 1 号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者: 君塚 信夫(KIMIZUKA Nobuo); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 0 番 1 号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 楊井 伸浩(YANAI Nobuhiro); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 0 番 1 号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). マハト プラセンジット(MAHATO Prasensjit); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 0 番 1 号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 細山田 将士(HOSOYAMADA Masanori); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 0 番 1 号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 佐々木 陽一(SASAKI Yoichi); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 0 番 1 号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). グプタ クマール ラケッシュ(GUPTA Rakesh Kumar); 〒8128581
- 福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 0 番 1 号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL, PHOTON UPCONVERSION MATERIAL, AND PHOTON UPCONVERTER

(54) 発明の名称: 複合材料、フォトンアップコンバージョン材料およびフォトンアップコンバーター

(57) Abstract: A photon upconversion material having donor sites on the surface or inside crystals with regularly arranged acceptor sites and a composite material obtained by dispersing the photon upconversion material in a solid matrix have high upconversion emission efficiency by triplet-triplet annihilation (TTA).

(57) 要約: アクセプター部位が規則的に配列した結晶内または結晶表面にドナー部位を有するフォトンアップコンバージョン材料や、そのフォトンアップコンバージョン材料を固体マトリックス内に分散した複合材料は、triplet-triplet annihilation(TTA)によるアップコンバージョン発光の効率が低い。



WO 2016/204301 A1

## 明 細 書

発明の名称：

複合材料、フォトンアップコンバージョン材料およびフォトンアップコンバーター

### 技術分野

[0001] 本発明は、フォトンアップコンバージョン材料とそれをマトリックス内に分散させた複合材料に関する。また本発明は、これらを用いたフォトンアップコンバーターにも関する。

### 背景技術

[0002] フォトンアップコンバージョンは、低いエネルギーの光を高いエネルギーの光に変換する技術である。フォトンアップコンバージョンを活用すれば、例えば近赤外光を可視光へ変換したり、可視光を紫外光へ変換したりすることができるため、これまでに十分に利用することができなかった光をより有効に活用することが可能になる。このため、フォトンアップコンバージョンは、太陽光を始めとする光の利用効率を飛躍的に向上させる技術として注目されており、太陽電池や人工光合成を始めとする様々な分野への応用が期待されている。

フォトンアップコンバージョンの機構として、多光子吸収などの非線形光学現象に基づく機構が知られている。しかし、多光子吸収を起こすためにはレーザー光などの非常に強い励起光 ( $10^3 \sim 10^7 \text{ mW/cm}^2$ ) を必要とするため、太陽光などの自然光 ( $\text{数 mW/cm}^2$ ) を利用する用途には応用できないという欠点があった。そこで近年では、弱い励起光でもアップコンバージョン発光を観測できる三重項-三重項消滅 (triplet-triplet annihilation; TTA) を経る機構が注目を集めている (非特許文献 1～4)。

[0003] TTA を利用してアップコンバージョン発光させる系として、ドナーとして機能する増感剤と、アクセプターとして機能する発光体を有機溶媒に溶解した溶液系が典型的な例として知られている。この溶液系では、まず光を吸

収して励起一重項状態となったドナー分子が、系間交差（ISC）を経て励起三重項状態となる。この励起三重項状態となったドナー分子からアクセプター分子に三重項エネルギーが移動し（三重項－三重項エネルギー移動（TTET））、これにより生じた励起三重項にある2つのアクセプター分子が溶液内を拡散し衝突してTTAが起こると、2分子のうち1分子が三重項状態よりも高い励起一重項状態となり、アップコンバージョン発光が生じる（図1参照）。これによって、低いエネルギーしか持たない2つの光子を用いて、より高いエネルギーの1つの光子を生み出すことができる。

[0004] このような溶液系では、ドナー分子とアクセプター分子の拡散を利用してエネルギーを受け渡すメカニズムをとっている。しかしながら、溶液系では産業的な応用先が極めて限られてしまうことから、固体系でTTAを利用したアップコンバージョン発光を実現することが望まれている。そこで近年では、固体系でTTAを利用したアップコンバージョン発光を試みる研究が幾つかなされるようになってきている。

[0005] 例えば、やわらかいポリマーマトリックス内にドナー分子とアクセプター分子を分散させた固体材料が提案されている（非特許文献5参照）。ここでは、ポリマーのガラス転移点（ $T_g$ ）以上の温度において、ポリマー内のドナー分子とアクセプター分子が移動しやすくなることを利用している。また、ポリマーマトリックス内にドナー分子とアクセプター分子を分散させる際にアクセプター分子の濃度を極めて大きくしてTTAによる発光効率の向上を試みた例もある（非特許文献3，6参照）。さらに、アクセプター部位を有するモノマーを重合させたポリマーに、ドナーを共有結合で結合させた非結晶性固体材料も提案されている（特許文献1参照）。また、ドナー分子とアクセプター分子の混合溶液から結晶化する試みもなされている（非特許文献3参照）。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2005-49824号公報

## 非特許文献

[0007] 非特許文献1: Singh-Rachford, T. N.; Castellano, F. N. *Coord. Chem. Rev.* 2010, 254, 2560.

非特許文献2: Zhao, J. Z.; Ji, S. M.; Guo, H. M. *RSC Adv.* 2011, 1, 937

非特許文献3: Monguzzi, A.; Tubino, R.; Hoseinkhani, S.; Campione, M.; Meinardi, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14, 4322.

非特許文献4: Liu, Q.; Yin, B. R.; Yang, T. S.; Yang, Y. C.; Shen, Z.; Yao, P.; Li, F. Y. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 5029.

非特許文献5: Singh-Rachford T. N.; Lott J; Weder C.; Castellano F. N., *J. AM. CHEM. SOC.* 2009, 131, 12007-12014

非特許文献6: Merkel P. B.; Dinnocenzo J. P., *J. Lumin.*, 2009, 129, 303

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] しかし上記の固体系は、いずれも太陽光程度の弱い光での作動が困難であり、高効率化も見込めないという課題を抱えている。例えば、非特許文献5に記載されているような、やわらかいポリマーマトリックス内にドナー分子とアクセプター分子を分散させた固体材料は、溶液系ほどの拡散の自由度がない。また、分子の拡散を利用してエネルギーを受け渡すメカニズムであるため、溶液系と同様に効率の大幅な改善は見込めない。一方、非特許文献3や非特許文献6に記載されているように、ポリマーマトリックス内のアクセプター分子の濃度を極めて大きくしても、太陽光のような弱い光ではほとんど作動しないことが確認されている。このため、単に濃度を大きくしても課題の解決は図れない。また、特許文献1に記載されるような非結晶性固体材料も、ポリマー状にアクセプターを濃縮した系であることから、同様の課題を抱えており、十分な解決を図ることはできない。さらに、特許文献3に記載されるように、ドナー分子とアクセプター分子の混合溶液から結晶化するこ

とも試みられているが、分晶してしまうため期待した成果は得られていない。

[0009] このような従来技術の課題に鑑みて、本発明者らは、太陽光程度の弱い光でもアップコンバージョン発光して、高効率化を達成しうる固体系の新しいフォトンアップコンバージョン材料を提供することを目的として検討を重ねた。

### 課題を解決するための手段

[0010] 鋭意検討を重ねた結果、アクセプター部位が規則的に配列した結晶内または結晶表面にドナー部位を有するフォトンアップコンバージョン材料であって、特定の条件を満たすものが目的を達成しうる材料であることを本発明者らは見いだした。本発明は、このような知見に基づいて提供されるものである。本発明には、少なくとも下記の事項が含まれる。

[0011] [1] アクセプター部位が規則的に配列した結晶内または結晶表面にドナー部位を有するフォトンアップコンバージョン材料が、固体マトリックス内に分散している複合材料。

[2] 前記ドナー部位と、前記ドナー部位に最も近いアクセプター部位の距離が5 nm以下であり、かつ、前記複数のアクセプター部位が、隣り合うアクセプター部位間の距離が5 nm以下となるように結晶構造内に配置されている、[1]に記載の複合材料。

[3] 前記結晶がMOF (metal-organic frameworks) を主とする結晶である、[1] または [2] に記載の複合材料。

[4] アクセプター部位が規則的に配列した結晶が、炭素原子と水素原子からなるアクセプター化合物の結晶であるか、炭素原子と水素原子と窒素原子とホウ素原子からなるアクセプター化合物の結晶である [1] または [2] に記載の複合材料。

[5] アクセプター部位が規則的に配列した結晶が、アルキル基を有さないアクセプター化合物の結晶である、[1]、[2] または [4] に記載の複合材料。

〔６〕 アクセプター部位が規則的に配列した結晶が、アルキル基を有するアクセプター化合物の結晶であって、前記アクセプター化合物分子内に存在するアルキル基の総炭素数が１０以下である、〔１〕、〔２〕または〔４〕に記載の複合材料。

〔７〕 前記フォトンアップコンバージョン固体粒子が、前記アクセプター部位からエネルギーを受容するコレクター部位をさらに有する、〔１〕～〔６〕のいずれか１項に記載の複合材料。

〔８〕 前記フォトンアップコンバージョン材料が粒子状である、〔１〕～〔７〕のいずれか１項に記載の複合材料。

〔９〕 前記固体マトリックスが、酸素透過係数が $1 \times 10^{-15} \text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2\text{s}$  Pa以下である材料からなる、〔１〕～〔８〕のいずれか１項に記載の複合材料。

〔１０〕 前記固体マトリックスが、ガラス状の材料からなる、〔１〕～〔９〕のいずれか１項に記載の複合材料。

〔１１〕 前記固体マトリックスが、ガラス転移点（ $T_g$ ）が $25^\circ\text{C}$ 以上であるか、ガラス転移点がない材料の場合は融点が $25^\circ\text{C}$ 以上である材料からなる、〔１〕～〔１０〕のいずれか１項に記載の複合材料。

〔１２〕 前記固体マトリックスが、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリビニルアルコール（PVOH）、ポリスチレン、ポリビニルアルコールーポリエチレン共重合体、またはポリビニルアルコール部分けん化体である、〔１〕～〔１１〕のいずれか１項に記載の複合材料。

〔１３〕 前記固体マトリックスが、 $100 \mu\text{m}$ 厚のフィルムにしたときのヘイズが５以下である、材料からなる、〔１〕～〔１２〕のいずれか１項に記載の複合材料。

〔１４〕 前記複合材料が溶媒を含まない、〔１〕～〔１３〕のいずれか１項に記載の複合材料。

〔１５〕 フィルム状である、〔１〕～〔１４〕のいずれか１項に記載の複合材料。

[16] アクセプター部位が規則的に配列した結晶内または結晶表面にドナー部位を有するフォトンアップコンバージョン材料であって、前記結晶は以下の(1)～(4)のいずれかの条件を満たすフォトンアップコンバージョン材料。

(1) MOFを主とする結晶である。

(2) 炭素原子と水素原子からなるアクセプター化合物を主とした結晶であるか、炭素原子と水素原子と窒素原子とホウ素原子からなるアクセプター化合物を主とした結晶である。

(3) アルキル基を有さないアクセプター化合物を主とした結晶である。

(4) アルキル基を有するアクセプター化合物を主とした結晶である（ただし、前記アクセプター化合物分子内に存在するアルキル基の総炭素数は10以下である）。

[17] 前記ドナー部位と、前記ドナー部位に最も近いアクセプター部位の距離が5 nm以下であり、かつ、前記複数のアクセプター部位が、隣り合うアクセプター部位間の距離が5 nm以下となるように結晶構造内に配置されている、[16]に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[18] 前記ドナー部位が、ドナー部位どうしで会合せずに前記結晶内または表面に分散して存在している、[16]または[17]に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[19] 前記結晶が、前記(1)の条件を満たす、[16]～[18]のいずれか1項に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[20] 前記MOFが、前記アクセプター部位を含むリガンドを有する、[19]に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[21] 前記MOF、前記アクセプター部位を含むリガンドの他に、アクセプター部位を含まないリガンドを有する、[20]に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[22] 前記アクセプター部位を含まないリガンドが、4, 4'-ビピリジン(bpy)、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン(dab

c o)、ピリジン、ピラジン、1, 4-ジ(ピリジン-4-イル)ベンゼン、4, 4'-ジ(ピリジン-4-イル)-1, 1'-ビフェニル、(E)-1, 2-ジ(ピリジン-4-イル)エタン、1, 2-ジ(ピリジン-4-イル)エチン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、シュウ酸、テレフタル酸、トリメシン酸、1, 3, 5-トリス(4-カルボキシフェニル)ベンゼン、ビフェニル-3, 3', 5, 5'-テトラカルボン酸、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、またはN, N-ジエチルホルムアミド(DEF)である、[21]に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[23] 前記MOFが金属としてZn、Al、Mg、Ca、Cd、ZrまたはLaを含む、[19]～[22]のいずれか1項に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[24] 前記MOFが、 $[Zn_2(adb)_2bpy]_n$ 、 $[Zn_2(adb)_2dabco]_n$ 、 $[Zn(adb)(DEF)_2]_n$ 、または $[Zn(adb)(dabco)_2]_n$ を含む、[19]に記載のフォトンアップコンバージョン材料(ここにおいて、adbは4, 4'-(アントラセン-9, 10-ジイル)ジ安息香酸を表し、bpyは4, 4'-ビピリジンを表し、dabcoは1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタンを表し、DEFはN, N-ジエチルホルムアミドを表す。)。

[25] 前記結晶が、前記(2)の条件を満たす、[16]～[18]のいずれか1項に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[26] 前記結晶が、前記(3)の条件を満たす、[16]～[18]のいずれか1項に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[27] 前記結晶が、前記(4)の条件を満たす、[16]～[18]のいずれか1項に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[28] 前記結晶が、前記ドナー部位以外に金属原子を含まない、[25]～[27]のいずれか1項に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[29] 前記結晶が、カチオン性界面活性剤とドナー分子の存在下でアクセプター分子を結晶化することにより得られる結晶である、[25]～[2

8] のいずれか1項に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[30] 前記結晶内にドナー部位を有する、[16]～[29]のいずれか1項に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[31] 前記結晶の表面にドナー部位を有する、[16]～[30]のいずれか1項に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[32] 前記ドナー部位が前記結晶の結晶構造に共有結合している、[30]または[31]に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[33] 前記共有結合が、C O O結合、アミド結合、C≡C結合、C=C結合、C-C結合、またはトリアゾール環結合を含む、[32]に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[34] 前記ドナー部位がPt、Pd、Zn、Ru、Re、Ir、Os、Cu、Ni、Co、Cd、Au、Ag、Sn、Sb、Pb、P、またはAsを含む、[16]～[33]のいずれか1項に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[35] 前記ドナー部位がポルフィリン構造、フタロシアニン構造または2-フェニルピリジナト構造を含む、[16]～[34]のいずれか1項に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[36] 前記アクセプター部位が芳香環を含む、[16]～[35]のいずれか1項に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[37] 前記アクセプター部位がナフタレン構造、アントラセン構造、テトラセン構造、ピレン構造、ペリレン構造、ビフェニル構造、ターフェニル構造、ペリレンジイミド構造、ナフタレンジイミド構造、BODIPY(boron-dipyrromethene; 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene)構造を含む、[36]に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[38] 前記アクセプター部位が、アントラセン構造を含む、[37]に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[39] 前記アクセプター化合物が、9,10-ジフェニルアントラセン構造を含む、[38]に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

〔４０〕 前記フォトンアップコンバージョン材料内に含まれる前記アクセプター部位の個数を１００としたとき、前記ドナー部位の個数が０．０１～１０である、〔１６〕～〔３９〕のいずれか１項に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

〔４１〕 前記アクセプター部位からのエネルギーを受容するコレクター部位をさらに有する、〔１６〕～〔４０〕のいずれか１項に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

〔４２〕 前記コレクターが前記結晶の表面に存在する、〔４１〕に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

〔４３〕 前記コレクター部位が発光する、〔４１〕または〔４２〕に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

〔４４〕 前記材料が最大径が５００ｎｍ以下の粒子である、〔１６〕～〔４３〕のいずれか１項に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

〔４５〕 〔１〕～〔１５〕のいずれか１項に記載の複合材料、または、〔１６〕～〔４４〕のいずれか１項に記載のフォトンアップコンバージョン材料を含む、フォトンアップコンバーター。

〔４６〕 光を照射することにより、その照射した光よりも波長が短い光を放射する、〔４５〕に記載のフォトンアップコンバーター。

〔４７〕 遅延蛍光を放射する、〔４５〕または〔４６〕に記載のフォトンアップコンバーター。

〔４８〕 青色光を放射する、〔４５〕～〔４７〕のいずれか１項に記載のフォトンアップコンバーター。

〔４９〕 可視光を照射することにより紫外光を放射する、〔４５〕～〔４７〕のいずれか１項に記載のフォトンアップコンバーター。

〔５０〕 １００ｍＷ／ｃｍ<sup>２</sup>以下の光を照射することにより発光する、〔４５〕～〔４８〕のいずれか１項に記載のフォトンアップコンバーター。

## 発明の効果

〔００１２〕 本発明の複合材料とフォトンアップコンバージョン材料は、太陽光程度の

弱い光でもアップコンバージョン発光し、高効率化を達成しうる固体系の材料である。また、本発明の複合材料は、大気中でも安定に作動する。さらに、本発明のアップコンバーターは、太陽光程度の弱い光でも機能し、高効率化を達成しうる。

### 図面の簡単な説明

[0013] [図1] TTAによるアップコンバージョン発光を説明する図である。 $S_d$ はドナー分子の励起一重項状態、 $T_d$ はドナー分子の励起三重項状態、 $S_A$ はアクセプター分子の励起一重項状態、 $T_A$ はアクセプター分子の励起三重項状態である。

[図2] MOFを利用したフォトンアップコンバージョン材料の発光を説明する図である。

[図3] コレクター部位を有するMOFを利用したフォトンアップコンバージョン材料の発光を説明する図である。

[図4] MOF 1～3のX線粉末回折パターン（順にa～c）である。各図において、上は実測パターンで、下は結晶構造に基づいてシミュレーションしたパターンである。

[図5] 単結晶X線回折により決定したMOF 1～3の構造である。aとdがMOF 1、bとeがMOF 2、cとfがMOF 3を示す。

[図6] 製造例1～3のMOF 1～3のSEM画像（順にa～c）と製造例5のMOF 3のTEM画像（d）である。

[図7] MOF 1～3とadbの発光スペクトルである。

[図8] MOF 1～3とadbの440nmの蛍光減衰スペクトルである。

[図9] PtOEPの燐光スペクトル（a）、燐光減衰スペクトル（b）、PtOEP@MOF 1の燐光減衰スペクトル（c）、PtOEP@MOF 2の燐光減衰スペクトル（d）、PtOEP@MOF 3の燐光減衰スペクトル（e）である。

[図10] PtOEP@MOF 1の発光スペクトル（a）、PtOEP@MOF 2の発光スペクトル（b）、PtOEP@MOF 3の発光スペクトル（c）

である。

[図11]MOF 1 (下)、MOF 2 (中)、MOF 3 (上)を分散させたPtOEP溶液の励起光強度とアップコンバージョン発光強度および燐光強度との関係を示すグラフである。

[図12]PdMesolX@MOF 3@PMMAの発光スペクトル (a)、励起光強度とアップコンバージョン発光強度の関係 (b)、励起光強度とアップコンバージョン量子収率 $\Phi_{uc}$ の関係 (c)、吸収スペクトル (d) である。

[図13]PdMesolX@PMMAの燐光減衰スペクトル (a)、PdMesolX@MOF 3@PMMAの燐光減衰スペクトル (b)、PdMesolX@MOF 3@PMMAのアップコンバージョン発光減衰スペクトル (c) である。

[図14]PtOEP@MOF 4の発光スペクトル (a)、励起光強度とアップコンバージョン発光の関係 (b)、発光減衰スペクトル (c) である。

[図15]PtOEP@MOF 4@PVOHの発光スペクトル (a)、吸収スペクトル (b)、発光減衰スペクトル (c)、励起光強度とアップコンバージョン発光強度の関係 (d) である。

[図16]ポリビニルアルコールに分散したPtOEPの発光減衰スペクトル (a) と、PtOEP@MOF 4@PVOHの発光減衰スペクトル (b) である。

[図17]PtOEP@MOF 4@PVOHの励起光強度とアップコンバージョン量子収率 $\Phi_{uc}$ の関係 (a) と、アップコンバージョン発光強度の時間変化 (b) である。

[図18]有機ナノ結晶1のSEM画像である。

[図19]有機ナノ結晶1@PVOHの発光スペクトル (a)、発光減衰スペクトル (b)、励起光強度とアップコンバージョン発光強度の関係 (c)、励起光強度とアップコンバージョン量子収率の関係 (d)、アップコンバージョン発光の時間変化 (e) である。

[図20]PtOEP@MOF 5@クマリン343、MOF 5、クマリン343

(NaOH存在下と非存在下)の蛍光スペクトルである。

[図21] PtOEP@MOF5の発光スペクトル(a右)とクマリン343の吸収スペクトル(a左)である。PtOEP@MOF5とPtOEP@MOF5@クマリン343の蛍光減衰スペクトルである(b)。

[図22] PtOEP@PVOHの燐光スペクトル(a)、PtOEP@PVOHの燐光減衰スペクトル(b)、PtOEP@MOF5@PVOHの燐光減衰スペクトル(c)である。

[図23] PtOEP@MOF5@クマリン343@PVOHの燐光減衰スペクトル(a)、PtOEP@MOF5@クマリン343@PVOHに532nmの励起光をパルス照射して得られた475nmの発光減衰スペクトル(b)である。

[図24] PtOEP@MOF5@クマリン343@PVOHの発光スペクトル(a)、アップコンバージョン発光効率の時間変化(b)、励起光強度とアップコンバージョン発光強度の関係(c)、励起光強度とアップコンバージョン量子収率の関係(d)である。

[図25] IRPPY@TERPHMOFの発光スペクトルである。

[図26] IRPPY@TERPHMOFの励起光強度とアップコンバージョン発光強度の関係(a)、励起光強度とアップコンバージョン量子収率の関係(b)、発光減衰スペクトル(c)、燐光の時間変化(d)である。

[図27] IRCOOH@TERPHMOFの紫外～青色領域の発光スペクトル(a)と燐光スペクトル(b)である。

## 発明を実施するための形態

### [0014] [1] 複合材料

(複合材料の構成)

本発明の複合材料は、アクセプター部位が規則的に配列した結晶内または結晶表面にドナー部位を有するフォトンアップコンバージョン材料が、固体マトリックス内に分散したものである。

TTAを利用したアップコンバージョン発光は、三重項状態にあるアクセ

プターどうしが衝突してエネルギーが高い励起三重項状態になって発光するものである。三重項状態では、分子の基底状態と励起状態の電子スピンの平行な状態になっている。酸素も基底状態では電子スピンの平行であることから、酸素は励起三重項状態を失活させる。このため、TTAを利用した従来のアップコンバージョン発光材料は、大気のように酸素が存在する環境下では効率良くアップコンバージョン発光させることができなかった。これに対して本発明の複合材料は、マトリックスが大気内の酸素に対するバリアとして機能するため、酸素が存在する環境下でも酸素の影響を抑えてアップコンバージョン発光することができる。本発明の複合材料は、大気内における効率低下を抑えてアップコンバージョン発光するものであることから、アップコンバージョン発光材料の応用範囲を著しく拡大するものである。

また、本発明の複合材料のマトリックスには様々な性質を有するポリマーを利用することが可能であることから、マトリックスの材料を適宜選択することにより、従来にない機能を複合材料に持たせることが可能である。例えば、折り曲げたり伸ばしたりすることができるフレキシブルな複合材料とすることが可能であり、フィルム状、粒状、棒状などの様々な形状にすることが可能であり、マトリックスに色素を混在させることによって所望の色をつけることも可能である。また、複合材料のヘイズ値もマトリックスの材料や添加剤（特に粒状添加剤）を選択することにより調整することができる。例えば、複合材料を100  $\mu\text{m}$ 厚のフィルムにしたときのヘイズが5以下、3以下、1以下となるように調整して、透明なフィルムを提供することも可能である。なお、本発明の複合材料は溶媒をまったく含まないものであることが好ましい（solvent-free）。

[0015] （固体マトリックス）

固体マトリックスは、25℃において固体状態にあり、フォトンアップコンバージョン材料を分散することができる材料から構成される。

固体マトリックスを構成する材料は、酸素透過係数が $1 \times 10^{-15} \text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2\text{sPa}$ 以下であることが好ましく、酸素透過係数が $1 \times 10^{-16} \text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2$

sPa以下であることがより好ましく、酸素透過係数が  $1 \times 10^{-17} \text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2$  sPa以下であることがさらに好ましい。また、固体マトリックスを構成する材料は、ガラス転移点 ( $T_g$ ) が  $25^\circ\text{C}$  以上であるか、ガラス転移点がない材料の場合は融点が  $25^\circ\text{C}$  以上である材料であることが好ましい。ガラス転位点や融点は、 $40^\circ\text{C}$  以上であることがより好ましく、例えば  $80^\circ\text{C}$  以上の材料や  $150^\circ\text{C}$  以上の材料を使用することもできる。マトリックスを構成する材料は、ガラス状の材料であってもよい。また、複合材料の使用目的や用途に応じて、透明な材料を選択することもできる。例えば、 $100 \mu\text{m}$  厚のフィルムにしたときのヘイズが 5 以下、3 以下、1 以下である材料をマトリックスとして使用して、透明なフィルムを提供することも可能である。

固体マトリックスを構成する材料としては、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、ポリビニルアルコール (PVOH)、ポリビニルアルコール部分けん化物、ポリスチレン、ポリビニルアルコール-ポリエチレン共重合体などを挙げることができる。

固体マトリックスには、添加剤を含有させることができる。例えば、増粘剤、可塑剤、着色剤（色素、顔料）などを複合材料の用途に応じて添加することが可能である。可塑剤や増粘剤を添加すれば、マトリックスや複合材料の加工性や使用性を良好にすることができる。着色剤を添加すれば、マトリックスや複合材料に所望の色をつけることができる。

#### [0016] (フォトンアップコンバージョン材料)

本発明の複合材料に用いるフォトンアップコンバージョン材料としては、アクセプター部位が規則的に配列した結晶内または結晶表面にドナー部位を有していて、励起光を照射したときに励起光よりも波長が短い光を放射する機能を有するものを広く採用することができる。

本発明における「ドナー部位」は、アクセプター部位にエネルギーを供給して、当該アクセプター部位に三重項励起子を生成する機能を有する部位である。典型的なドナー部位は、照射された励起光によって励起三重項状態となり、アクセプター部位にエネルギーを供給して、そのアクセプター部位を

励起三重項状態にする（三重項エネルギー移動：TTE）。。

本発明における「アクセプター部位」は、ドナー部位から供給されるエネルギーにより三重項励起子を生成する機能を有する部位である。典型的なアクセプター部位は、励起三重項状態にあるドナー部位からエネルギーを受容して、励起三重項状態になる。

本発明におけるドナー部位やアクセプター部位でいう「部位」は、原子団を意味する。部位は、分子の一部であってもよいし、分子全体であってもよい。このため、例えばドナー部位は、アクセプター部位が規則的に配列した結晶に結合している原子団であってもよいし、そのような結晶に結合していない独立した分子であってもよい。

本発明における「結晶」は、必ずしも単結晶である必要はなく、多結晶であっても構わない。好ましいのは単結晶である。

[0017] 本発明の複合材料に使用することができるフォトンアップコンバージョン材料は、ドナー部位と、ドナー部位に最も近いアクセプター部位の距離が5 nm以下であり、かつ、複数のアクセプター部位が、隣り合うアクセプター部位間の距離が5 nm以下となるように結晶構造内に配置されているものであることが好ましい。隣り合うアクセプター部位間の距離は、3 nm以下であることがより好ましく、1 nm以下であることがさらに好ましく、0.48～0.90 nmであることがさらに好ましい。ここでいうアクセプター部位間の距離は、アクセプター部位を構成する芳香環の重心間の距離を意味する。また、ドナー部位との間の距離をいうとき、ドナー部位が金属原子を有する場合は当該金属原子の重心からの距離（複数の金属原子を有する場合はアクセプター部位に近い方の金属原子の重心からの距離）を意味し、ドナー部位が金属原子を含まない有機ドナー部位である場合は、有機ドナー部位の重心からの距離を意味する。

本発明の複合材料には、上記の条件を満たすフォトンアップコンバージョン材料が少なくとも一部に含まれていることが好ましい。結晶に含まれるアクセプター部位は、その50%以上が隣り合うアクセプター部位間の距離が

5 nm以下であることが好ましく、90%以上が隣り合うアクセプター部位間の距離が5 nm以下であることがより好ましく、すべてが隣り合うアクセプター部位間の距離が5 nm以下であることがさらに好ましい。結晶内または結晶表面に存在するドナー部位は、その50%以上がアクセプター部位との距離が5 nm以下であることが好ましく、90%以上がアクセプター部位との距離が5 nm以下であることがより好ましく、すべてがアクセプター部位との距離が5 nm以下であることがさらに好ましい。

[0018] 本発明の複合材料に使用することができるフォトンアップコンバージョン材料は、固体であることが好ましく、粒子状であることがより好ましい。粒子状である場合は、最大径が1 mm以下であることが好ましく、1  $\mu$ m以下であることがより好ましく、500 nm以下であることがさらに好ましく、300 nm以下であることがさらに好ましく、100 nm以下であることがさらになお好ましく、70 nm以下であることが特に好ましい。粒径が小さければ、光散乱を防ぐことができるため、光学用途などに利用する際には有用である。例えば、本発明の複合材料に含まれるフォトンアップコンバージョン材料は、その50質量%以上が粒径500 nm以下であることが好ましく、90質量%以上が粒径500 nm以下であることがより好ましく、99質量%以上が粒径500 nm以下であることがさらに好ましく、すべてが500 nm以下であることが特に好ましい。

[0019] 本発明の複合材料に使用することができるフォトンアップコンバージョン材料は、アクセプター部位が規則的に配列した結晶が、MOF (metal-organic frameworks) であることが好ましい。しかし、本発明の複合材料に使用することができるフォトンアップコンバージョン材料はMOF結晶を含むものに限定されるわけではなく、フォトンアップコンバージョン発光をする有機結晶を含むものも使用することができる。MOFや有機結晶においては、ドナー部位が会合したり凝集したりせずに、結晶内や結晶表面に分散して存在していることが好ましい。特に好ましいのは、ドナー部位どうしが単分子としてそれぞれ離れて存在している場合である。隣り合うドナー部位の間には

、複数のアクセプター部位が存在しており、それらの複数のアクセプター部位はいずれも隣り合うアクセプター部位間の距離が5 nm以下となるように前記結晶内に配置されていることが好ましい。また、隣り合うドナー部位の距離は、それらの間に存在するアクセプター部位の三重項励起子の拡散長よりも長いことが好ましい。隣り合うドナー部位間の距離は、例えば5 nm超にしたり、10 nm超にしたり、100 nm超にしたりすることができる。ドナー部位が会合したり凝集したりせずに分散して存在していることは、会合したり凝集したりしたドナーに観測される燐光スペクトルの特有の波長の燐光が、結晶で観測される燐光スペクトルでは見られないことや、ドナーが溶解した溶液で観測される吸収スペクトルの吸収波長が、結晶で観測される吸収スペクトルでシフトしていないことをもって確認することができる。有機結晶としては、アクセプター部位を有するアクセプター化合物が規則的に配列した結晶を広く使用することが可能であり、例えば、炭素原子と水素原子のみからなるアクセプター化合物、アルキル基を有さないアクセプター化合物、アルキル基の総炭素数が1～10であるアクセプター化合物が規則的に配列した結晶などを好ましく採用することができる。

本発明の複合材料に使用することができるフォトンアップコンバージョン材料は、ドナー部位とアクセプター部位の他にコレクター部位を有するものであってもよい。「コレクター部位」とは、アクセプター部位からエネルギーを受容して、エネルギーを外部へ供給する部位をいう。コレクター部位については、後で詳述する。

[0020] 本発明の複合材料では、フォトンアップコンバージョン材料がマトリックス内に分散している。分散は、複合材料の全体にわたって均等であることが好ましいが、特定の箇所から集内的に光を放射したい場合などは、特定の領域のフォトンアップコンバージョン材料濃度を高くする等の濃度の濃淡を複合材料内につけてもよい。

本発明の複合材料におけるフォトンアップコンバージョン材料とマトリックスの使用割合は、使用目的や用途に応じて適宜決定することができる。例

例えば、フォトンアップコンバージョン材料 1 質量部に対して、マトリックスを 1 ～ 100 質量部、1 ～ 10 質量部、1 ～ 5 質量部といった範囲内で適宜使用することができる。

本発明の複合材料は、マトリックス溶液中にフォトンアップコンバージョン材料を分散させた分散液を用意して、所望の形状にして溶媒を除去することにより製造することができる。フィルム状にしたい場合は、基板上にキャストして溶媒を除去することにより製造することができる。

[0021] [2] フォトンアップコンバージョン材料

以下において、本発明の複合材料に使用することができるフォトンアップコンバージョン材料であって、特に好ましい材料について詳しく説明する。

[0022] (1) MOF

本発明のフォトンアップコンバージョン材料として、アクセプター部位が規則的に配列した MOF 構造を含む材料を好ましく採用することができる。

MOF は、金属イオンと架橋性の有機リガンドが連続的に配位結合してネットワーク構造を形成している多孔性材料であり、金属イオンの選択および有機リガンドの分子設計により、空孔の形状や大きさを比較的自由に構築することができるという利点がある。

[0023] MOF の金属イオンとしては、特に限定されないが、Al、Mg、Ca、Cd、Zn、La、Cu、Co、In、Fe、V、Mn、Ni、Ru、Mo、Cr、W、Rh および Pd から選択される金属元素のイオン等を挙げることができ、より好ましくは Al、Mg、Ca、Cd、Zn、La から選択される金属元素のイオンである。

[0024] MOF のリガンドとして、少なくともアクセプター部位を含むリガンドを用いる。このアクセプター部位を有するリガンドが MOF の骨格の一部として組み込まれ、アクセプター部位が規則的に配列した構造を形成する点に MOF を利用した本発明のフォトンアップコンバージョン材料の特徴がある。

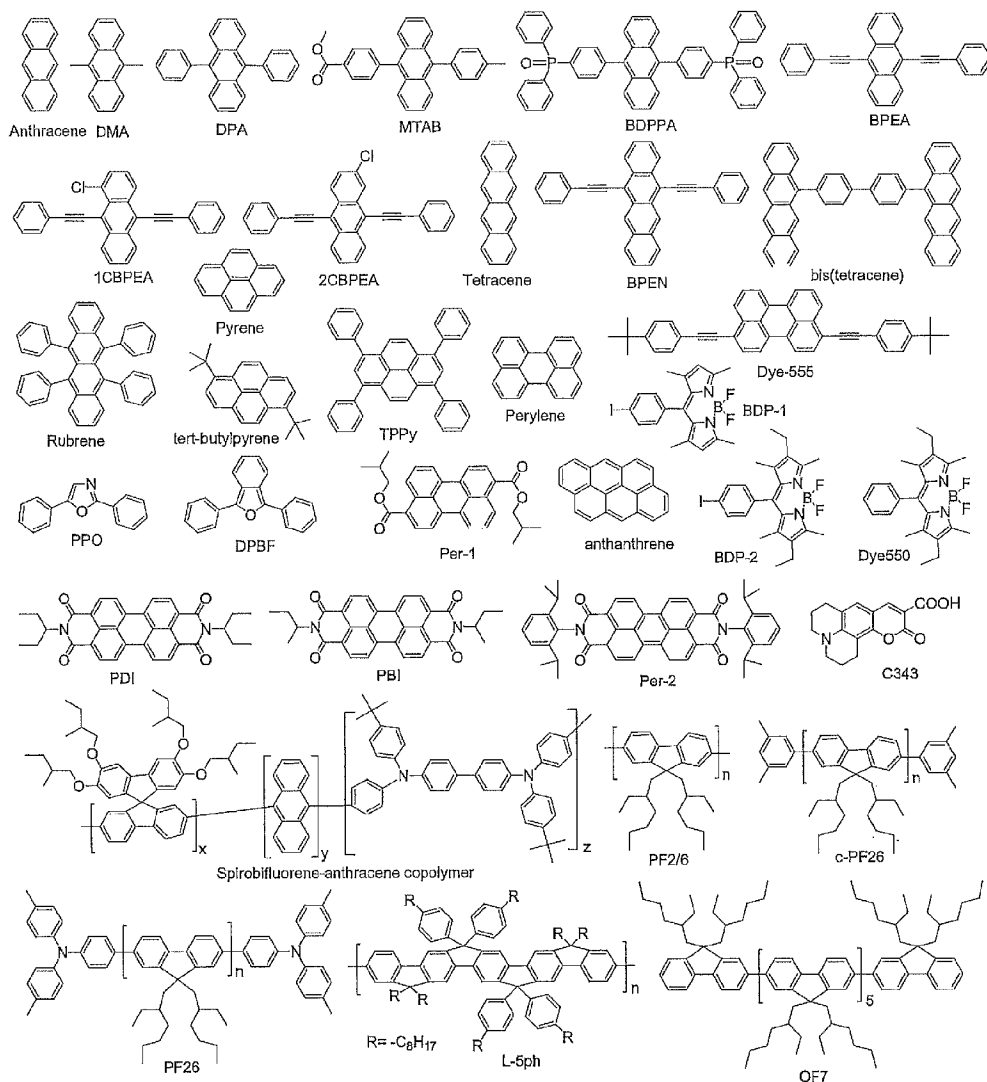
アクセプター部位は、ドナー部位からエネルギーを受容して三重項励起状態を形成しうるものであって、三重項励起状態をとるアクセプターどうして

T T Aにより励起一重項状態を形成しうるものであれば、その構造は特に制限されない。好ましいのは、芳香環を含むアクセプター部位であり、より好ましいのはベンゼン環を含むアクセプター部位である。より具体的には、ナフタレン構造、アントラセン構造、テトラセン構造、ピレン構造、ペリレン構造、ビフェニル構造、ターフェニル構造、ペリレンジイミド構造、ナフタレンジイミド構造、B O D I P Y (boron-dipyrromethene; 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene)構造を含むアクセプター部位を好ましく採用することができる。

[0025] 以下において、本発明においてアクセプター部位として好ましく採用することができる構造の具体例を挙げる。ただし、本発明で採用することができるアクセプター部位は、下記の具体例によって限定的に解釈されることはない。

[0026]

## [化1]



[0027] アクセプター部位そのものがリガンドとしてMOFの金属原子に配位することができるものであれば、上記のアクセプター部位をそのままリガンドとして採用することができる。アクセプター部位そのものがリガンドとしてMOFの金属原子に配位することができない場合は、MOFの金属原子に配位できるようにするために配位性基を有する置換基でアクセプター部位を修飾する。そのような配位性基として、カルボキシル基、3級アミノ基、イミノ窒素を有する基、ホルミルアミノ基などを挙げることができ、カルボキシル基を特に好ましく採用することができる。3級アミノ基は、3級アルキルアミノ基であることが好ましく、環状構造の環骨格構成原子としての3級アミ

ノ基であることがより好ましく、ビシクロ環構造の環骨格構成原子としての3級アミノ基であることがさらに好ましい。例えば1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクチル基等を挙げることができる。イミノ窒素を有する基としては、環状イミンの環骨格構成原子としてのイミノ窒素であることがより好ましい。例えばピリジル基、ピラジル基、イミダゾリル基を挙げることができる。このような配位性基を有する置換基は、リガンドとして機能しないアクセプター部位に1つ以上結合している必要があり、1~4つ結合していることが好ましく、2つまたは3つ結合していることが好ましい。また、2つ以上結合している場合は、分子全体が対称構造になるような位置に結合していることが好ましい。例えば、アクセプター部位が9, 10-ジフェニルアントラセンである場合は、リガンドとして4, 4'-(アントラセン-9, 10-ジイル)ジ安息香酸(a d b)などを採用することができる。

アクセプター部位を有するリガンドは、1種のみを採用してもよいし2種以上を採用してもよい。好ましいのはアクセプター部位を有するリガンドを1種のみ採用してMOFを作成する場合である。

[0028] MOFのリガンドとしては、アクセプター部位を含むリガンドだけを採用してもよいし、アクセプター部位を含まないリガンドを併せて採用してもよい。アクセプター部位を含まないリガンドを採用する場合は、アクセプター部位がMOF内で規則的に配列して三重項エネルギーの受け渡しや、TTAをスムーズに進行させることができるものを選択することが好ましい。具体的には、MOF内でアクセプター部位が互いに規則的に近接して配置されるようにすることが好ましい。

アクセプター部位を含まないリガンドは、MOFの金属原子に対する配位性基を有するものであることが好ましい。配位性基としては、上記のアクセプター部位を含むリガンドの説明における配位性基を挙げることができる。アクセプター部位を含まないリガンドの具体例として、例えば4, 4'-(ピリジン(b p y)、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン(d a b c o)、ピリジン、ピラジン、1, 4-ジ(ピリジン-4-イル)ベン

ゼン、4, 4'-ジ（ピリジン-4-イル）-1, 1'-ビフェニル、（E）-1, 2-ジ（ピリジン-4-イル）エタン、1, 2-ジ（ピリジン-4-イル）エタン、1, 2-ジ（ピリジン-4-イル）エチン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、シュウ酸、テレフタル酸、トリメシン酸、1, 3, 5-トリス（4-カルボキシフェニル）ベンゼン、ビフェニル-3, 3', 5, 5'-テトラカルボン酸、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、N, N-ジエチルホルムアミド（DEF）を挙げることができる。

[0029] MOFのリガンドとして、アクセプター部位を含むリガンドとアクセプター部位を含まないリガンドを併用する場合は、そのモル比を2:1~1:2にすることが好ましく、例えば、2:1、1:1、1:2のモル比を採用することができる。

本発明で採用することができるMOFの金属とリガンドの具体的な組成例として、 $[\text{Zn}_2(\text{adb})_2\text{bpy}]_n$ 、 $[\text{Zn}_2(\text{adb})_2\text{dabco}]_n$ 、 $[\text{Zn}(\text{adb})(\text{DEF})_2]_n$ 、 $[\text{Zn}(\text{adb})(\text{dabco})_2]_n$ を挙げることができる。

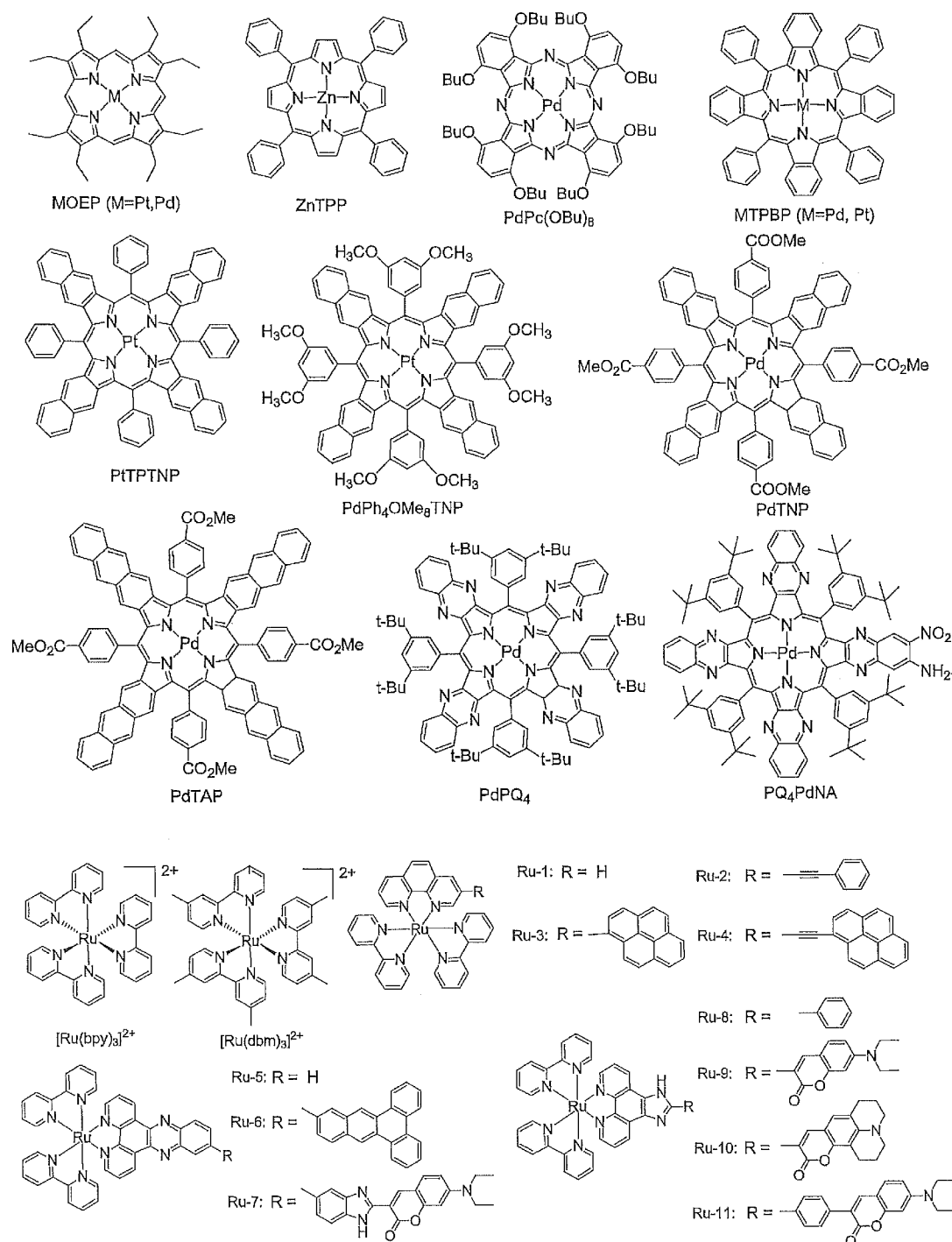
[0030] アクセプター部位が規則的に配列したMOF構造内またはMOF構造表面にはドナー部位が存在する。

ドナー部位は、アクセプター部位にエネルギーを供給してアクセプター部位に三重項励起状態を形成しうるものであれば、その構造は特に制限されない。例えば金属原子を有するドナー部位を挙げることができ、その金属原子としてPt、Pd、Zn、Ru、Re、Ir、Os、Cu、Ni、Co、Cd、Au、Ag、Sn、Sb、Pb、P、Asを挙げることができる。ドナー部位は、ポルフィリン構造、フタロシアニン構造、2-フェニルピリジナト構造を含むものであることが好ましいが、これら以外の構造を有するドナー部位も採用しうる。

[0031] 以下において、本発明においてドナー部位として好ましく採用することができる構造の具体例を挙げる。ただし、本発明で採用することができるドナー部位は、下記の具体例によって限定的に解釈されることはない。

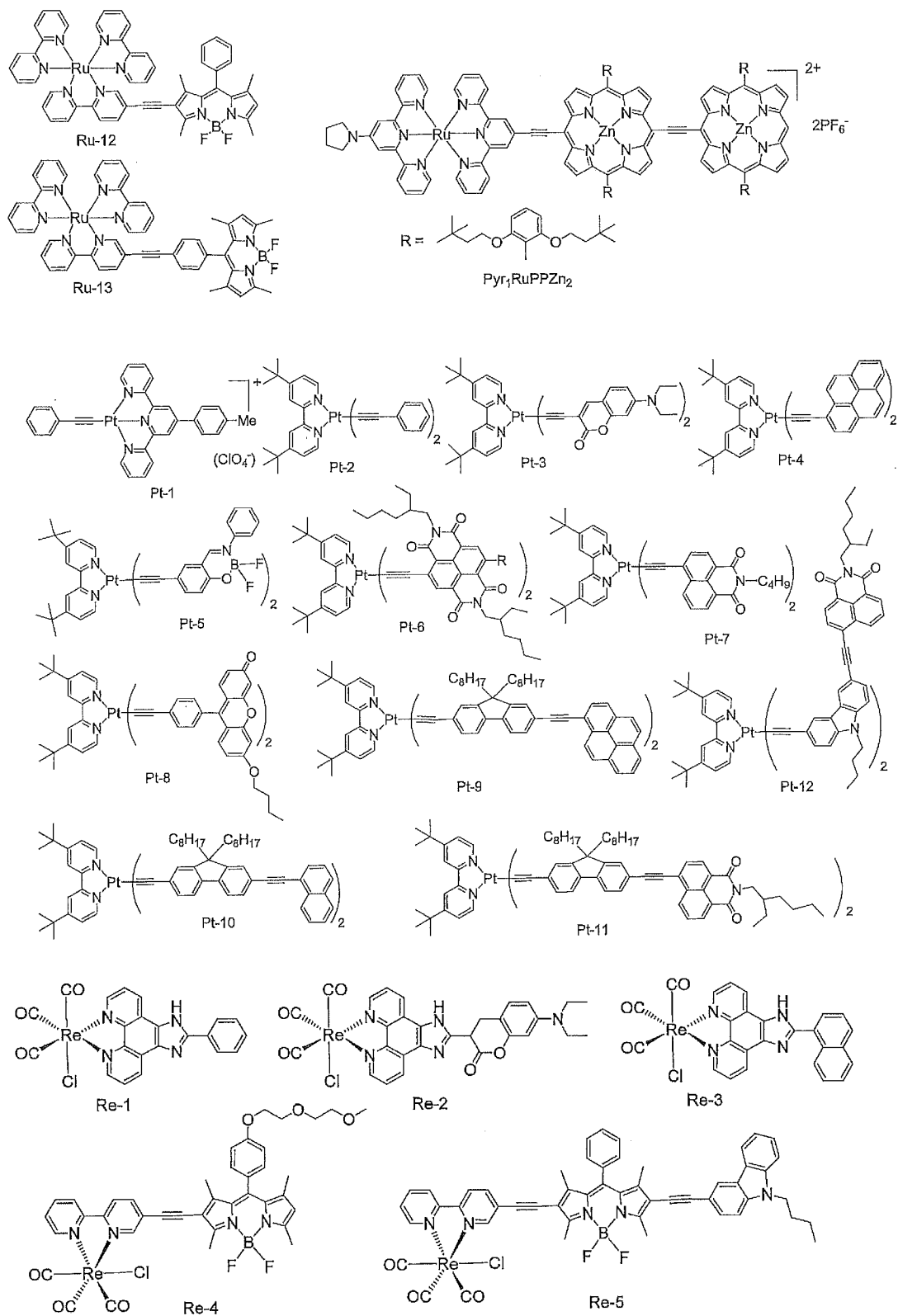
[0032]

## [化2]



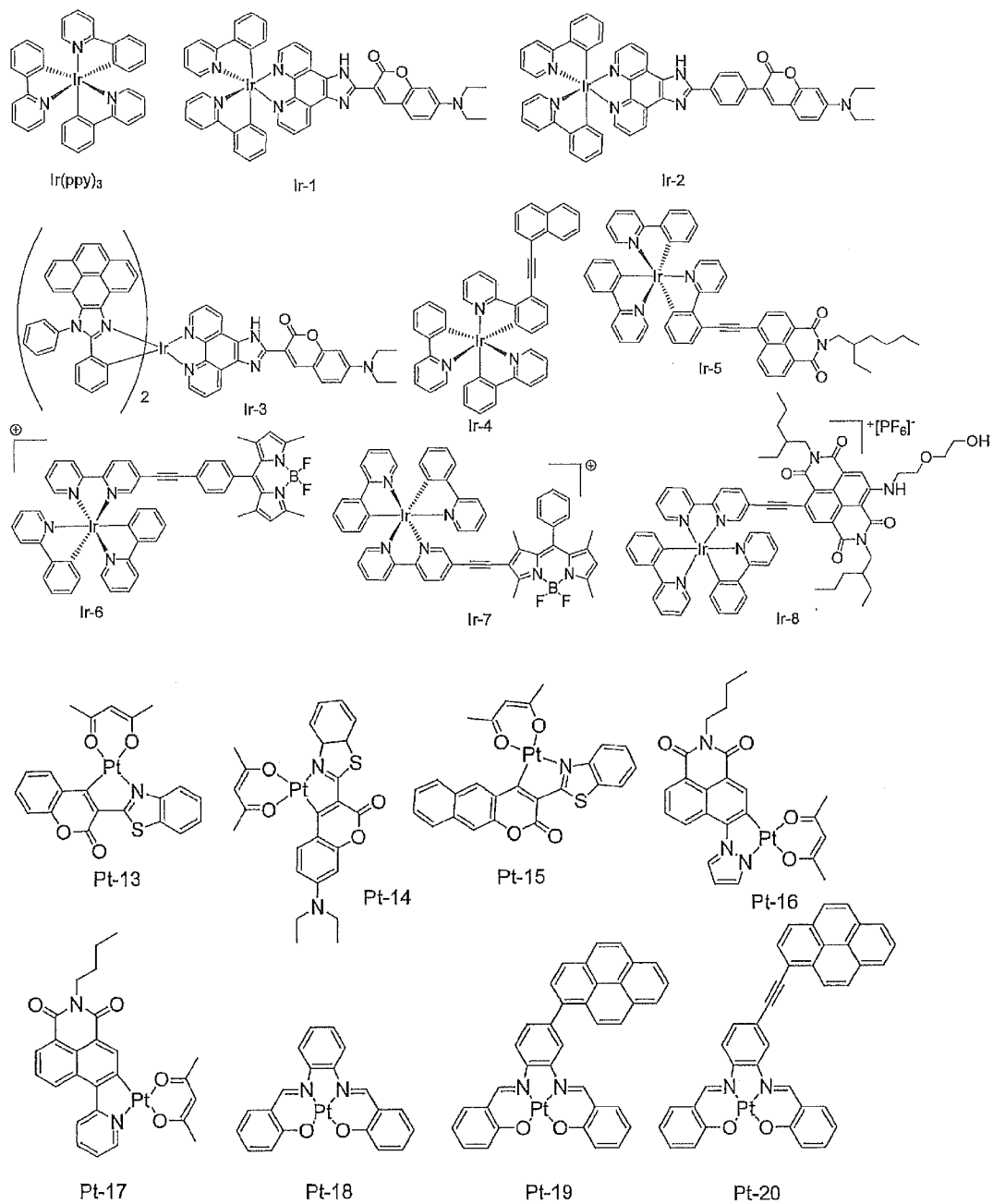
[0033]

[化3]



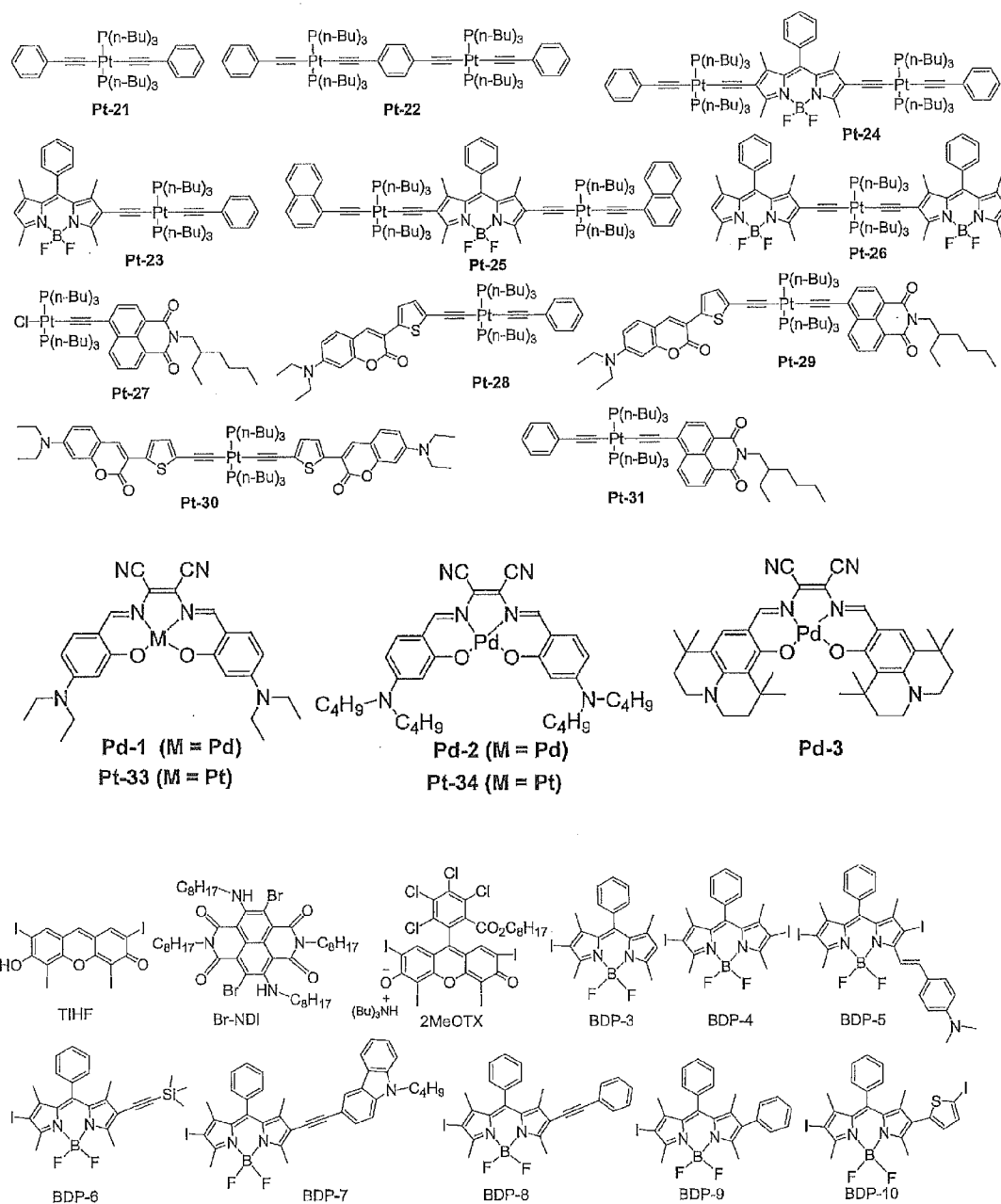
[0034]

## [化4]



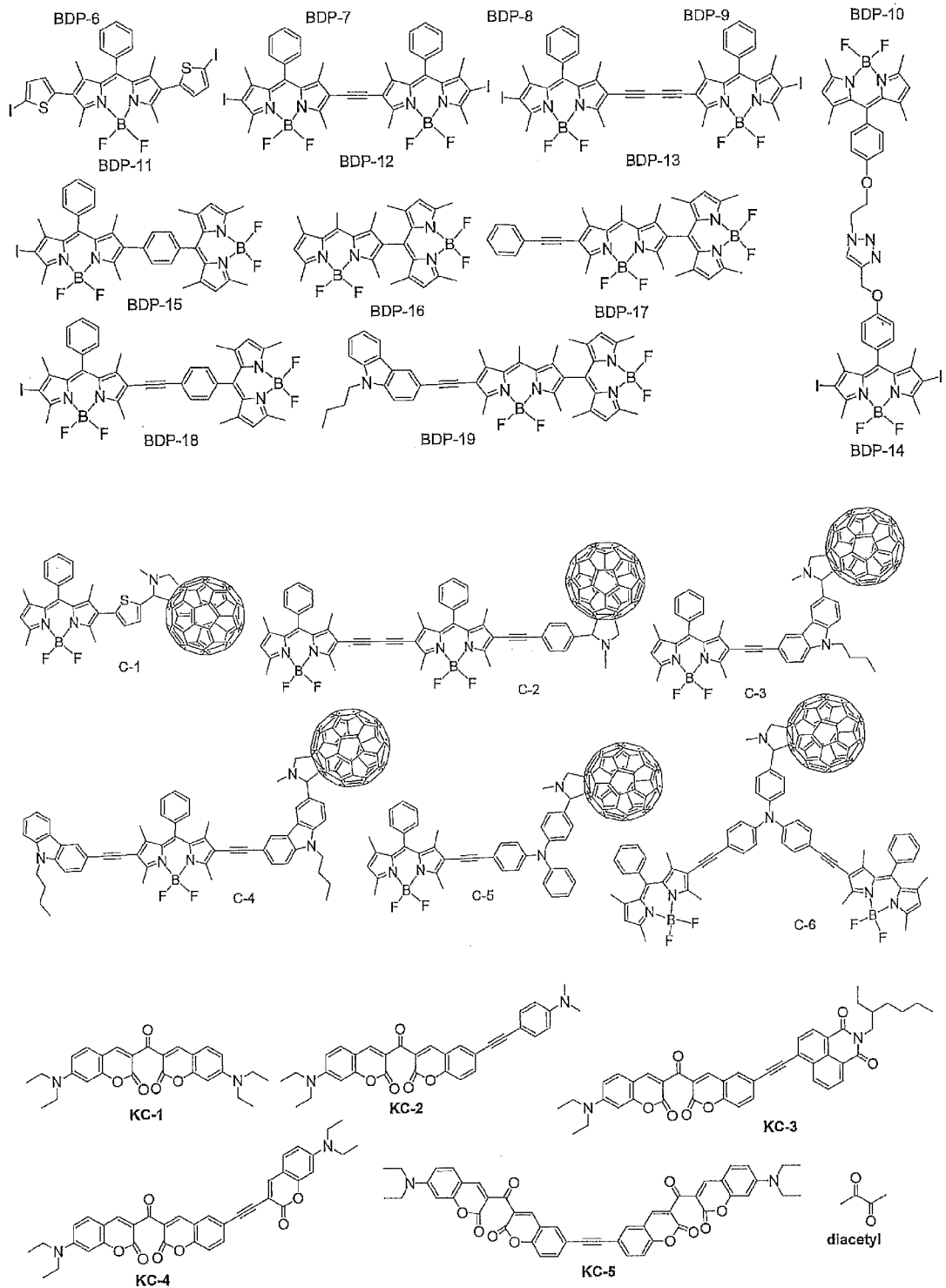
[0035]

[化5]



[0036]

## [化6]



[0037] ドナー部位は、ドナー部位を有する化合物としてMOF構造内またはMOF構造表面に存在するものであってもよいし、ドナー部位と連結基を有する化合物として、その連結基を介してMOF構造内またはMOF構造表面に結

合するものであってもよい。結合としては、共有結合や配位結合を挙げることができる。共有結合をするための連結基としては、C-O-O結合、アミド結合、C≡C結合、C=C結合、C-C結合、トリアゾール環結合を挙げることができる。また、MOFに表面電荷がある場合は、静電相互作用によりMOF表面にドナー部位を配置することもできる。

本発明のMOFを利用したフォトンアップコンバージョン材料では、アクセプター部位の個数を100としたとき、前記ドナー部位の個数が0.01～10であることが好ましく、0.05～2であることがより好ましく、0.1～1であることがさらに好ましい。ドナー部位は、ドナー部位どうしで会合したり凝集したりせずにMOF構造内またはMOF構造表面に分散して存在していることが好ましい。そのためには、多孔性のMOF構造内の孔にドナー部位を有する化合物を内包させることが好ましい。こうすることによって、互いに会合していないドナー化合物を高濃度で含むMOFを提供することができる。ドナー部位が会合したり凝集したりせずに分散して存在していることは、会合したり凝集したりしたドナーに観測される燐光スペクトルの特有の波長の燐光が、MOF結晶で観測される燐光スペクトルでは見られないことや、ドナーが溶解した溶液で観測される吸収スペクトルの吸収波長が、MOF結晶で観測される吸収スペクトルでシフトしていないことをもって確認することができる。

[0038] アクセプター部位が規則的に配列したMOF構造内にドナー部位を有する結晶は、MOFを製造するための原料の混合物にドナー部位を有する化合物を混在させておき、混合物からMOFを製造することにより得ることができる。このとき、多孔性のMOFの孔内におさまるサイズのドナー化合物を選択して用いることが好ましい。孔内にドナー化合物を内包するための条件は、使用材料に応じて決めることができる。例えば、金属酢酸塩を用いて速やかにマイクロ波加熱することが好ましい場合がある。例えば、昇温速度2～6℃/秒、加熱時間30秒～3分、加熱最高温度100～140℃といった条件で加熱し、加熱後は放冷することができる。あるいは金属硝酸塩を用い

てオートクレーブ中で長時間加熱する方法を採用することもできる。例えば 100～140℃で20～60時間加熱し、加熱後は放冷することができる。これらの方法により、ドナー化合物どうしが会合することなく、MOF構造内にドナー化合物を内包させることができる。一方、アクセプター部位が規則的に配列したMOF構造の表面にドナー部位を有する結晶は、アクセプター部位が規則的に配列したMOF結晶を通常の方法にしたがって製造した後に、ドナー部位を有する化合物の溶液内にMOF結晶を分散させる等の方法により得ることができる。

[0039] MOFを利用した本発明のフォトンアップコンバージョン材料の発光原理を図2を参照しながら説明する。ここでは、アクセプター部位が規則的に配列したMOF構造の表面にドナー部位が存在している態様を例にとる。図2に示すように、励起光を照射することによって、MOF構造表面のドナー部位が励起光のエネルギーを吸収して励起一重項状態になり、系間交差を経て励起三重項状態になる。この励起三重項状態になったドナー部位からアクセプター部位に三重項エネルギーがTTEにより移動する。アクセプター部位の三重項エネルギーは、MOF内のアクセプター部位を通して高速で拡散し、別の高速で拡散している三重項エネルギーと衝突してTTAにより励起一重項状態になり発光する。

[0040] MOFを利用した本発明のフォトンアップコンバージョン材料は、MOF結晶内にアクセプター部位が規則的に配列しているため、励起三重項エネルギーを高速に移動させることができる。このような励起三重項エネルギーの移動法は、溶液やポリマー内におけるアクセプター分子そのものの拡散によって励起三重項エネルギーを移動させる従来の方法とは発想が根本的に異なるものである。本発明によれば、アクセプター分子やアクセプター部位を空間的に拡散させることなく、極めて速やかな励起三重項エネルギーの移動を実現することができる。このため、MOFを利用した本発明のフォトンアップコンバージョン材料を用いれば、従来法では採用することができなかった固いポリマー等の固体マトリックス内に分散した複合材料を提供することも

可能になる。また、MOFを利用した本発明のフォトンアップコンバージョン材料では、会合や凝集をしやすいドナー部位を分散してMOF構造内やMOF構造表面に存在させることができる。このため、ドナー部位からアクセプター部へ励起三重項エネルギーを効率良く移動させることもできる。このような特徴を有することから、MOFを利用した本発明のフォトンアップコンバージョン材料は、太陽光程度の弱い光であってもアップコンバージョン効率を最大化することができる。

[0041] 本発明のフォトンアップコンバージョン材料を構成するMOFは、さらにコレクター部位を有するものであってもよい。コレクター部位は、TTAにより形成された励起一重項状態のアクセプター部位からエネルギーを受容して蛍光発光するものであることが好ましい。アクセプター部位が規則的に配列している状況で生じやすい非発光のエネルギー緩和は、コレクター部位がエネルギーを受容して発光することにより抑えられる。また、コレクター部位として、高い蛍光量子収率で発光するものを選択すれば、MOFを利用した本発明のフォトンアップコンバージョン材料全体の発光量子効率を一段と向上させることができる。特に、太陽光程度の弱い強度の励起光であっても、その系の最大発光効率を実現することができる。このようなコレクター部位を用いることによって、TTAアップコンバージョンで生成したエネルギーを定量的に利用できる道を開くことができる。なお、コレクター部位の発光波長は、必ずしも可視光である必要はなく、例えば紫外光であっても構わない。ただし、フォトンアップコンバーターとして利用する際には、励起光の波長よりも短い波長の光を発光するものであることが必要である。

コレクター部位は、MOF構造内に存在していても、MOF構造表面に存在していてもよい。好ましいのは、MOF構造表面に共有結合または配位結合によりコレクター部位が結合している態様である。MOF構造表面にコレクター部位が存在している場合は、ドナー部位はMOF構造内に内包させて、コレクター部位とドナー部位を空間的に隔離しておくことが好ましい。また、MOF構造内にコレクター部位が内包されている場合は、ドナー部位は

MOF構造表面に存在させて、コレクター部位とドナー部位を空間的に隔離しておくことが好ましい。コレクター部位もドナー部位と同様に、MOF構造に共有結合等で結合していてもよいし、結合していなくてもよい。結合や結合の態様等のドナー部位と共通する事項については、ドナー部位の対応する説明を参照することができる。コレクター部位は、MOFの表面の一部または全部を覆うように存在していることが好ましい。このような態様を採用することにより、コレクター部位からの発光効率をさらに上げることができる。

[0042] コレクター部位は、アクセプター部位の励起一重項エネルギーを受容することができるものであれば、その構造は特に制限されない。例えば、アクセプター部位の励起一重項エネルギーに相当する波長領域の光を吸収する発光体として知られているものをコレクター部位として採用することができる。具体的にはクマリンなど多数の発光体構造を採用することが可能である。

[0043] 図3は、コレクター部位を有するMOFを利用した本発明のフォトンアップコンバージョン材料の発光を説明した図である。ここでは、アクセプター部位が規則的に配列したMOF構造内にドナー部位が存在しており、MOF構造の表面にコレクター部位が存在している態様を例にとっている。図3に示すように、励起光を照射することによって、MOF構造内のドナー部位が励起光のエネルギーを吸収して励起一重項状態になり、系間交差を経て励起三重項状態になる。この励起三重項状態になったドナー部位からアクセプター部位に三重項エネルギーがTTEにより移動する。アクセプター部位の三重項エネルギーは、MOF内のアクセプター部位を通して高速で拡散し、別の高速で拡散している三重項エネルギーと衝突してTTAにより励起一重項状態になる。この励起一重項状態になったアクセプター部位からコレクター部位にエネルギーが移動し、コレクター部位から発光する。

[0044] (2) 有機結晶

フォトンアップコンバージョン材料として、有機結晶も用いることができる。

有機結晶は、アクセプター部位を有するアクセプター化合物が規則的に配列した結晶であって、結晶内または結晶表面にドナー部位が結合しているか、結晶内または結晶表面にドナー部位を有するドナー化合物が存在している結晶である。

本発明の有機結晶は、ドナー部位と、ドナー部位に最も近いアクセプター部位の距離が5 nm以下であり、かつ、複数のアクセプター部位が、隣り合うアクセプター部位間の距離が5 nm以下となるように結晶構造内に配置されているものであることが好ましい。有機結晶に含まれるアクセプター部位は、その50%以上が隣り合うアクセプター部位間の距離が5 nm以下であることが好ましく、90%以上が隣り合うアクセプター部位間の距離が5 nm以下であることがより好ましく、すべてが隣り合うアクセプター部位間の距離が5 nm以下であることがさらに好ましい。また、有機結晶内または有機結晶表面に存在するドナー部位は、その50%以上がアクセプター部位との距離が5 nm以下であることが好ましく、90%以上がアクセプター部位との距離が5 nm以下であることがより好ましく、すべてがアクセプター部位との距離が5 nm以下であることがさらに好ましい。なお、ここでいうドナー部位には、結晶に結合しているドナー部位のみならず、結晶内または結晶表面に存在しているドナー化合物に含まれるドナー部位も含まれる。

[0045] 本発明の有機結晶は、ドナー部位が会合したり凝集したりせずに、結晶内や結晶表面に分散して存在していることがより好ましい。特に好ましいのは、ドナー部位どうしが分子として離れて存在している場合である。

本発明の有機結晶として、炭素原子と水素原子からなるアクセプター化合物を主とした結晶、炭素原子と水素原子と窒素原子とホウ素原子からなるアクセプター化合物を主とした結晶、アルキル基を有さないアクセプター化合物を主とした結晶、分子内に存在するアルキル基の総炭素数が10以下である化合物を主とした結晶を挙げることができる。ここでいう「主とした」化合物とは、有機結晶の結晶構造を構成するのに必須不可欠な化合物であって、結晶内に最も多く含まれている化合物を意味する。結晶には、ドナー化合

物や添加剤が含まれることがあるため、これらが含まれる結晶を包含するために「主とした」という用語を採用している。有機結晶を構成する主たる化合物（アクセプター化合物）は、有機結晶の全質量の95%以上であることが好ましく、99%以上であることがより好ましく、99.9%以上や99.99%以上にすることもできる。本発明の有機結晶は、ドナー部位以外に金属原子を含まないものであることが好ましい。

[0046] 本発明の有機結晶を構成する主たる化合物（アクセプター化合物）は、芳香環を含む化合物であることが好ましい。中でも、ナフタレン構造、アントラセン構造、テトラセン構造、ピレン構造、ペリレン構造、ビフェニル構造、ターフェニル構造、ペリレンジイミド構造、ナフタレンジイミド構造、BODIPY (boron-dipyrromethene; 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene) 構造を含むものであることが好ましい。アントラセン構造としては、9,10-ジフェニルアントラセン構造を好ましい例として挙げることができる。本発明の有機結晶を構成する主たる化合物（アクセプター化合物）がアルキル基を含む場合、そのアルキル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよいが、直鎖状、分岐状であることが好ましい。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基などを挙げることができる。アクセプター化合物は金属原子を含まない化合物であることが好ましい。アクセプター化合物が有するアクセプター部位として好ましい構造については、上記のMOFの説明において記載した好ましいアクセプター部位の具体的な構造例を参照することができる。

本発明の有機結晶を構成するドナー化合物やドナー部位の説明と好ましい範囲と具体例、本発明の有機結晶に含まれていてもよいコレクター化合物やコレクター部位の説明と好ましい範囲と具体例、ドナー部位とアクセプター部位の比率などについても、上記のMOFの説明における対応する記載を参照することができる。なお、コレクター化合物は、有機結晶を界面活性剤で覆ってにおいて、静電相互作用によりその表面に付着させることもできる。

[0047] 本発明の有機結晶は、ドナー部位を有するドナー化合物とアクセプター部位を有するアクセプター化合物を含む溶液から結晶を析出させることにより得ることができる。このとき、アクセプター化合物は溶媒に溶解している必要があるが、ドナー化合物は溶媒に溶解せずに溶媒内に分散している状態であってもよい。分散している場合のドナー化合物の最大粒径は、500 nm以下であることが好ましく、50 nm以下であることがより好ましく、小さいほど良い。ドナー化合物とアクセプター化合物がともに溶解した溶液から結晶を析出させる場合は、溶液に界面活性剤を含ませておいてもよく、その場合はカチオン性界面活性剤を存在させておくことが好ましい。カチオン性界面活性剤としては、例えば炭素鎖長が10以上、好ましくは15以上のアルキル基と、そのアルキル基の一方の末端にのみカチオン性基を有する化合物を好ましく用いることができる。カチオン性基としては、例えば4級アンモニウム基を好ましく用いることができる。そのようなカチオン性界面活性剤の好ましい具体例として、例えば臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム（ $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$ ）等を挙げることができる。また、溶液には塩化ナトリウムを溶解させておくことも好ましい。溶液は、各化合物を溶媒と混合した後に例えば1000 rpm以上で攪拌したり、超音波処理を行ったりすることにより、各成分を完全に溶解させることが好ましい。使用するドナー化合物とアクセプター化合物の好ましい比率等については、MOFの説明における対応する記載を参照することができる。

[0048] [3] フォトンアップコンバーター

本発明のフォトンアップコンバーターは、上記の本発明の複合材料、または、上記の本発明のフォトンアップコンバージョン材料を含む。励起光を照射したときに、励起光よりもエネルギーが高い光を放射する機能を有する。

ここで放射する光は、本発明のフォトンアップコンバーターの使用態様によって、外部から観測できる場合と、外部から観測できない場合がある。外部から観測できる場合としては、例えば可視光や紫外光といった光が外部に放射される場合を挙げることができる。外部から観測できない場合としては

、例えばフォトンアップコンバーターから放射された光がフォトンアップコンバーターの近傍に存在するエネルギー吸収材料に吸収される場合を挙げることができる。このようなエネルギー吸収材料を除去すれば、本発明のフォトンアップコンバーターから放射された光を観測することができる。

[0049] 本発明のフォトンアップコンバーターから放出される光は、励起光の波長よりも短い光である。波長シフトの程度は特に制限されないが、例えば20 nm以上、50 nm以上、80 nm以上にすることが可能であり、例えば200 nm以下、150 nm以下、110 nm以下にすることができる。放射する光の波長は特に制限されず、例えば可視光（青色など）、紫外光とすることができる。

本発明のフォトンアップコンバーターから放出される光は、例えば通常の蛍光であっても、遅延蛍光であってもよい。遅延蛍光は、通常の蛍光よりも寿命が長い蛍光であり、例えば50 ns（ナノ秒）以上の寿命を有する蛍光を遅延蛍光と規定することができる。

[0050] 本発明のフォトンアップコンバーターは、強度が弱い励起光を照射したときであっても、励起光よりも波長が短い光を放射することができる。励起光の強度が例えば100 mW/cm<sup>2</sup>以下、好ましくは10 mW/cm<sup>2</sup>以下、さらに好ましくは5 mW/cm<sup>2</sup>以下、特に好ましくは2 mW/cm<sup>2</sup>以下の励起光で発光するものであることが好ましい。

[0051] 本発明は、低いエネルギーの光を高いエネルギーの光に変換することができる、これまで不可能とされていた弱い光の利用を可能にする革新的なエネルギー創生技術である。このため、本発明は様々な分野で応用しうるものである。例えば、人工光合成や太陽電池等に応用して、これらの効率を飛躍的に向上させることが期待される。

人工光合成は、可視光を用いて水を触媒により分解して水素と酸素を製造する技術である。水素を燃やすと水が発生するだけであることから、人工光合成は究極的にクリーンなエネルギーとして期待されている。可視光は、太陽光の約半分を占めていることから、太陽光の有効利用という点でも人工光

合成への応用には意義がある。

このように、本発明によれば、利用できる光の波長範囲を大幅に広げることが可能であり、これまで使うことができなかった波長の光も有効利用できる点で産業革新をもたらす技術である。例えば、太陽光エネルギーの約半分を占める近赤外光は、これまでほとんど利用されていなかったが、本発明によって近赤外光を可視光に変換することができれば様々な用途に利用することができる。

[0052] [ 4 ] その他

米国出願 62 / 181302 号明細書に記載される全事項を、本明細書の一部としてここに引用する。また、本発明において採用することが可能な技術的事項として、本明細書の一部としてここに全文を引用する WO 2015 / 068858 号公報、本明細書の一部としてここに全文を引用する特開 2016 - 56368 号公報、本明細書の一部としてここに全文を引用する特開 2016 - 74898 号公報に記載される技術的事項を挙げることができる。例えば、これらの文書に記載されるフォトンアップコンバージョン組成物 (photon upconversion composition) を本発明で採用することができ、これらの組成物を利用して本発明の複合材料を形成することなどが可能である。また、本願明細書に開示する発明とこれらの文書に記載される技術的思想を組み合わせることにより想到しうる発明も、本出願に開示する発明に含まれる。

[0053] 本明細書が開示する発明の中には、米国出願 62 / 181302 号明細書に記載されている下記の [ 1 ] ~ [ 122 ] の発明も含まれる。

[ 1 ] 複数のアクセプター部位を有する結晶部と、ドナー部位とを有する構造体であって、

前記ドナー部位と、前記ドナー部位に最も近いアクセプター部位の距離が 5 nm 以下であり、

前記複数のアクセプター部位はいずれも隣り合うアクセプター部位間の距離が 5 nm 以下となるように前記結晶内に配置されている、構造体。

〔２〕複数のアクセプター部位を有する結晶部と、第１ドナー部位と第２ドナー部位を含む複数のドナー部位とを有する構造体であって、

前記第１ドナー部位と、前記第１ドナー部位に最も近いアクセプター部位の距離が５ｎｍ以下であり、

前記第２ドナー部位と、前記第２ドナー部位に最も近いアクセプター部位の距離が５ｎｍ以下であり、

前記第１ドナー部位と前記第２ドナー部位の間には複数のアクセプター部位が存在しており、それらの複数のアクセプター部位はいずれも隣り合うアクセプター部位間の距離が５ｎｍ以下となるように前記結晶内に配置されている、構造体。

〔３〕前記第１ドナー部位と前記第２ドナー部位の距離が、それらの間に存在するアクセプター部位の三重項励起子の拡散長よりも長い〔２〕に記載の構造体。

〔４〕前記第１ドナー部位と前記第２ドナー部位の距離が５００～１ｎｍであり、好ましくは１００～１ｎｍであり、より好ましくは１０～１ｎｍである〔２〕に記載の構造体。

〔５〕前記結晶部内に前記アクセプター部位が規則的に配列している〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の構造体。

〔６〕複数のアクセプター部位を有する結晶部と、ドナー部位とを有する構造体であって、

前記ドナー部位が、励起光により励起子を生じ、その励起子のエネルギーを前記アクセプター部位へ移動させる機能を有し、

前記アクセプター部位が、前記ドナー部位の励起子からのエネルギー移動により三重項励起子を生じさせる機能を有し、

前記アクセプター部位の複数の三重項励起子がtriplet-triplet annihilation(TTA)により一重項励起子を生じさせる、構造体。

〔７〕前記結晶部が前記アクセプター部位を含む分子の結晶である〔１〕～〔６〕のいずれか１項に記載の構造体。

〔 8 〕 前記結晶部がMOF (metal-organic frameworks) である〔 1 〕 ～〔 6 〕 のいずれか 1 項に記載の構造体。

〔 9 〕 アクセプター部位を含むリガンドを有するMOF にドナー部位が結合または付着した構造体。

〔 1 0 〕 前記ドナー部位が励起光により励起子を生じ、その励起子のエネルギーを前記アクセプター部位へ移動させる機能を有する〔 9 〕 に記載の構造体。

〔 1 1 〕 前記ドナー部位と、前記ドナー部位に最も近いアクセプター部位の距離が5 nm以下である〔 9 〕 または〔 1 0 〕 に記載の構造体。

〔 1 2 〕 前記MOF が金属としてZn、Al、Mg、Ca、Cd、Zr、またはLaを含む〔 8 〕 ～〔 1 1 〕 のいずれか 1 項に記載の構造体。

〔 1 3 〕 前記MOF がリガンドとして、前記アクセプター部位を含むリガンドの他にアクセプター部位を含まないリガンドを有する〔 8 〕 ～〔 1 2 〕 のいずれか 1 項に記載の構造体。

〔 1 4 〕 前記アクセプター部位を含まないリガンドが、4, 4'-ビピリジン (bpy)、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン (dabco)、ピリジン、ピラジン、1, 4-ジ (ピリジン-4-イル) ベンゼン、4, 4'-ジ (ピリジン-4-イル) -1, 1'-ビフェニル、(E)-1, 2-ジ (ピリジン-4-イル) エタン、1, 2-ジ (ピリジン-4-イル) エタン、1, 2-ジ (ピリジン-4-イル) エチン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、シュウ酸、テレフタル酸、トリメシン酸、1, 3, 5-トリス (4-カルボキシフェニル) ベンゼン、ビフェニル-3, 3', 5, 5'-テトラカルボン酸、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、またはN, N-ジエチルホルムアミド (DEF) である〔 1 3 〕 に記載の構造体。

〔 1 5 〕 前記MOF が、 $[Zn_2(adb)_2bpy]_n$ 、 $[Zn_2(adb)_2dabco]_n$ 、または $[Zn(adb)(DEF)_2]_n$ である〔 8 〕 ～〔 1 4 〕 のいずれか 1 項に記載の構造体。

〔 1 6 〕 前記ドナー部位が前記結晶の内部に位置している〔 1 〕 ～〔 1 5 〕 のいずれか 1 項に記載の構造体。

〔１７〕前記結晶の結晶格子を形成する材料内に前記ドナー部位に相当する分子をドーピングした混合物を結晶化してなる〔１６〕に記載の構造体。

〔１８〕前記ドナー部位が前記結晶の表面に位置している〔１〕～〔１７〕のいずれか１項に記載の構造体。

〔１９〕前記ドナー部位が前記結晶に共有結合している〔１〕～〔１８〕のいずれか１項に記載の構造体。

〔２０〕前記共有結合が、ＣＯＯ結合、アミド結合、Ｃ≡Ｃ結合、Ｃ＝Ｃ結合、Ｃ－Ｃ結合、またはトリアゾール環結合である〔１９〕に記載の構造体。

〔２１〕前記ドナー部位がPt、Pd、Zn、Ru、Re、Ir、Os、Cu、Ni、Co、Cd、Au、Ag、Sn、Sb、Pb、P、またはAsを含む〔１〕～〔２０〕のいずれか１項に記載の構造体。

〔２２〕前記ドナー部位がポルフィリン構造またはフタロシアニン構造を含む〔１〕～〔２１〕のいずれか１項に記載の構造体。

〔２３〕前記アクセプター部位が芳香環を含む〔１〕～〔２２〕のいずれか１項に記載の構造体。

〔２４〕前記アクセプター部位がアントラセン構造、テトラセン構造、ピレン構造、ペリレン構造、ペリレンジイミド構造、ナフタレンジイミド構造、ナフタレン構造、またはBODIPY(boron-dipyrromethene; 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene)構造を含む〔２３〕に記載の構造体。

〔２５〕隣り合う前記アクセプター部位間の距離が３nm以下であり、好ましくは１nm以下であり、さらに好ましくは０．４８～０．９０nmである〔１〕～〔２４〕のいずれか１項に記載の構造体。

〔２６〕前記構造体内に含まれる前記アクセプター部位の個数を１００としたとき、前記ドナー部位の個数が０．０１～１０であり、好ましくは０．０５～２であり、より好ましくは０．１～１である〔１〕～〔２５〕のいずれか１項に記載の構造体。

〔２７〕前記構造体の最大径が５００nm以下であり、好ましくは３００nm

m以下であり、より好ましくは100nm以下であり、さらに好ましくは70nm以下である[1]～[26]のいずれか1項に記載の構造体。

[0054] [31] [1]～[27]のいずれか1項に記載の構造体を含む発光体。

[32] [1]～[27]のいずれか1項に記載の構造体を発光体として用いる方法。

[33] [1]～[27]のいずれか1項に記載の構造体の発光体としての使用。

[34] [1]～[27]のいずれか1項に記載の構造体を含む発光素子。

[35] [1]～[27]のいずれか1項に記載の構造体がマトリックス内に存在する複合材料。

[36] 前記マトリックスが、酸素透過係数が $1 \times 10^{-15} \text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2\text{sPa}$ 以下、好ましくは $1 \times 10^{-16} \text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2\text{sPa}$ 以下、さらに好ましくは $1 \times 10^{-17} \text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2\text{sPa}$ 以下である材料からなる[35]に記載の複合材料。

[37] 前記マトリックスが、ガラス状の材料からなる[35]または[36]に記載の複合材料。

[38] 前記マトリックスが、ガラス転移点( $T_g$ ) [ガラス転移点がない材料の場合は融点]が $25^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $50^\circ\text{C}$ 以上、さらに好ましくは $100^\circ\text{C}$ 以上の材料からなる[35]～[37]のいずれか1項に記載の複合材料。

[39] 前記マトリックスが、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリビニルアルコール(PVOH)、ポリスチレン、ポリビニルアルコール-ポリエチレン共重合体、またはポリビニルアルコール部分けん化体である[35]～[38]のいずれか1項に記載の複合材料。

[40] 前記マトリックスが透明な材料からなる[35]～[39]のいずれか1項に記載の複合材料。

[41] 前記複合材料に含まれる前記構造体を1質量部としたときに、前記マトリックスが100～1質量部、好ましくは10～1質量部、さらに好ましくは5～1質量部含まれている[35]～[40]のいずれか1項に記載

の複合材料。

[42] 前記複合材料がsolvent-freeである[35]～[41]のいずれか1項に記載の複合材料。

[43] 前記構造体が、最大径が500nm以下、好ましくは300nm以下であり、好ましくは100nm以下であり、さらに好ましくは70nm以下の1次粒子である[35]～[42]のいずれか1項に記載の複合材料。

[44] 前記構造体が、最大径が500nm以下、好ましくは300nm以下であり、好ましくは100nm以下であり、さらに好ましくは70nm以下の会合体である[35]～[42]のいずれか1項に記載の複合材料。

[45] 前記複合材料を100 $\mu$ m厚のフィルムにしたときのヘイズが5以下、好ましくは3以下、より好ましくは2以下、さらに好ましくは1以下である[35]～[44]のいずれか1項に記載の複合材料。

[46] フィルム状である[35]～[45]のいずれか1項に記載の複合材料。

[47] 前記フィルムの厚みが1 $\mu$ m～1cmである[46]に記載の複合材料。

[48] 前記フィルムがフレキシブルである[46]または[47]に記載の複合材料。

[49] 基板上に設けられている[35]～[48]のいずれか1項に記載の複合材料。

[50] 前記基板の曲面上に設けられている[49]に記載の複合材料。

[0055] [61] [1]～[27]のいずれか1項に記載の構造体、または[35]～[50]のいずれか1項に記載の複合材料からなるフォトンアップコンバーター。

[62] 100mW/cm<sup>2</sup>以下、好ましくは10mW/cm<sup>2</sup>以下、さらに好ましくは5mW/cm<sup>2</sup>以下、特に好ましくは2mW/cm<sup>2</sup>以下の励起光で発光する[61]に記載のフォトンアップコンバーター。

[63] 大気内で発光する[61]または[62]に記載のフォトンアップ

コンバーター。

[0056] [71] [1] ~ [27] のいずれか1項に記載の構造体に励起光を照射して前記構造体から前記励起光よりも波長が短い光を発光させる発光方法。

[72] 励起光の強度が  $100 \text{ mW/cm}^2$  以下、好ましくは  $10 \text{ mW/cm}^2$  以下である [71] に記載の発光方法。

[73] 前記光照射により前記ドナー部位でドナー一重項励起子が生じる [71] または [72] に記載の発光方法。

[74] 前記ドナー一重項励起子がドナー三重項励起子へ intersystem crossing (ISC) する [73] に記載の発光方法。

[75] 前記ドナー三重項励起子が前記アクセプター部位のアクセプター三重項励起子へ triplet-triplet energy transfer (TTET) する [74] に記載の発光方法。

[76] 前記アクセプター三重項励起子が前記構造体内を拡散する [75] に記載の発光方法。

[77] 前記アクセプター三重項励起子の拡散速度が  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  であり、好ましくは  $1 \times 10^{-3} \sim 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  である [76] に記載の発光方法。

[78] 前記アクセプター三重項励起子の拡散長が  $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$  であり、好ましくは  $1 \sim 100 \mu\text{m}$  である [76] または [77] に記載の発光方法。

[79] 前記構造体内の前記アクセプター三重項励起子が前記構造体内の別の前記アクセプター三重項励起子と triplet-triplet annihilation (TTA) する [75] ~ [78] のいずれか1項に記載の発光方法。

[80] 前記 triplet-triplet annihilation (TTA) により、アクセプター一重項励起子が生じる [79] に記載の発光方法。

[81] アクセプター一重項励起子が蛍光を放射する [80] に記載の発光方法。

[82] アクセプター一重項励起子が遅延蛍光を放射する [80] に記載の

発光方法。

[0057] [101] ガラス転移点 ( $T_g$ ) [ガラス転移点がない材料の場合は融点] が  $-60^{\circ}\text{C}$  以上のマトリックス内に、最大径が  $500\text{ nm}$  以下のフォトンアップコンバーターを含む複合材料。

[102] 前記マトリックスが、酸素透過係数が  $1 \times 10^{-15}\text{ cm}^3(\text{STP})\text{ cm}/\text{cm}^2\text{ sPa}$  以下、好ましくは  $1 \times 10^{-16}\text{ cm}^3(\text{STP})\text{ cm}/\text{cm}^2\text{ sPa}$  以下、さらに好ましくは  $1 \times 10^{-17}\text{ cm}^3(\text{STP})\text{ cm}/\text{cm}^2\text{ sPa}$  以下である材料からなる [101] に記載の複合材料。

[103] 前記マトリックスが、非ゴム状の材料からなる [101] または [102] に記載の複合材料。

[104] 前記マトリックスが、ガラス状の材料からなる [101] または [102] に記載の複合材料。

[105] 前記マトリックスが、ガラス転移点 ( $T_g$ ) [ガラス転移点がない材料の場合は融点] が、 $-50^{\circ}\text{C}$  以上、好ましくは  $-40^{\circ}\text{C}$  以上、より好ましくは  $-20^{\circ}\text{C}$  以上、さらに好ましくは  $0^{\circ}\text{C}$  以上、さらにより好ましくは  $15^{\circ}\text{C}$  以上、さらになお好ましくは  $30^{\circ}\text{C}$  以上、さらに一段と好ましくは  $50^{\circ}\text{C}$  以上、特に好ましくは  $100^{\circ}\text{C}$  以上の材料からなる [101] ~ [104] のいずれか1項に記載の複合材料。

[106] 前記マトリックスが、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、ポリビニルアルコール (PVOH)、ポリスチレン、ポリビニルアルコール-ポリエチレン共重合体、またはポリビニルアルコール部分けん化体である [101] ~ [105] のいずれか1項に記載の複合材料。

[107] 前記マトリックスが透明な材料からなる [101] ~ [106] のいずれか1項に記載の複合材料。

[108] 前記複合材料に含まれる前記構造体を1質量部としたときに、前記マトリックスが1~100質量部、好ましくは1~10質量部、さらに好ましくは1~5質量部含まれている [101] ~ [107] のいずれか1項に記載の複合材料。

[109] 前記最大径が  $500\text{ nm}$  以下のフォトンアップコンバーターが1

次粒子である〔101〕～〔108〕のいずれか1項に記載の複合材料。

〔110〕前記最大径が500nm以下のフォトンアップコンバーターが会合体である〔101〕～〔108〕のいずれか1項に記載の複合材料。

〔111〕前記最大径が300nm以下であり、好ましくは100nm以下であり、さらに好ましくは70nm以下である〔101〕～〔110〕のいずれか1項に記載の複合材料。

〔112〕前記複合材料を100 $\mu$ m厚のフィルムにしたときのヘイズが5以下、好ましくは3以下、より好ましくは2以下、さらに好ましくは1以下である〔101〕～〔111〕のいずれか1項に記載の複合材料。

〔113〕フィルム状である〔101〕～〔112〕のいずれか1項に記載の複合材料。

〔114〕前記フィルムの厚みが1 $\mu$ m～1cmである〔113〕に記載の複合材料。

〔115〕前記フィルムがフレキシブルである〔113〕または〔114〕に記載の複合材料。

〔116〕基板上に設けられている〔101〕～〔115〕のいずれか1項に記載の複合材料。

〔117〕前記基板の曲面上に設けられている〔116〕に記載の複合材料。

〔118〕前記フォトンアップコンバーターが複数のアクセプター部位とドナー部位とを有しており、前記ドナー部位と前記ドナー部位に最も近いアクセプター部位の距離が5nm以下であり、前記複数のアクセプター部位はいずれも隣り合うアクセプター部位間の距離が5nm以下となるように配置されている〔101〕～〔117〕のいずれか1項に記載の複合材料。

〔119〕前記フォトンアップコンバーターが複数のアクセプター部位とドナー部位とを有しており、前記ドナー部位が励起光により励起子を生じ、その励起子のエネルギーを前記アクセプター部位へ移動させる機能を有し、前記アクセプター部位が、前記ドナー部位の励起子からのエネルギー移動によ

り三重項励起子を生じさせる機能を有し、前記アクセプター部位の複数の三重項励起子がtriplet-triplet annihilation(TTA)により一重項励起子を生じさせる〔101〕～〔117〕のいずれか1項に記載の複合材料。

〔120〕前記フォトンアップコンバーターがsolvent-freeである〔101〕～〔119〕のいずれか1項に記載の複合材料。

〔121〕前記フォトンアップコンバーターが、結晶、液晶、ガラス、内性液体、イオン液体、超分子集合体、または配位高分子である〔101〕～〔120〕のいずれか1項に記載の複合材料。

〔122〕前記フォトンアップコンバーターが〔1〕～〔27〕のいずれか1項に記載の構造体である〔101〕～〔120〕のいずれか1項に記載の複合材料。

## 実施例

[0058] 以下に実施例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

以下の製造例におけるマイクロ波加熱は、加熱対象サンプルを連続的に攪拌しながらBiotage Initiator 2.5を用いて行った（31～33W、3～4℃／秒で昇温）。マイクロ波加熱中は、いずれの製造例でも圧力の増加は観測されなかった。以下の分析におけるX線粉末回折は、線源CuK $\alpha$ 源（ $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ）のBRUKER社のD2 PHASERを用いて行った。透過電子顕微鏡観察は、120kVの加速電圧でJEOL JEM-2010を用いて行った。紫外可視吸収スペクトルは、25℃においてJASCO V-670分光光度を用いて行った。溶液サンプルは、1mm長の石英セルに入れて測定した。蛍光スペクトルは、PerkinElmer社のLS55分光光度計を用いて測定した。時間分解蛍光分光法による寿命測定は、時間相関単一光子計数法による蛍光寿命測定装置である浜松ホトニクス株式会社製QuantaTaurus-Tau C11367-02（即時蛍光の寿命測定）とC11567-01（燐光と遅延蛍光の寿命測定）を用いて行った。アップコンバージョ

ン発光スペクトルは、大塚電子製のMCPD-7000により測定した（励起光源：532nm半導体レーザー）。

[0059] (1) 表面にドナー部位を有するMOF

(製造例1) MOF 1の製造

4, 4'-（アントラセン-9, 10-ジイル）ジ安息香酸（adb）（20mg、0.048mmol）、 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ （14mg、0.048mmol）、4, 4'-ビピリジン（bpy）（3.75mg、0.024mmol）およびN, N'-ジメチルホルムアミド（DMF）（2.5mL）をガラスバイアルに入れて密封し、120℃で3時間マイクロ波加熱した。200nmのフィルターで濾過し、DMFで数回洗浄して室温で減圧乾燥することによりMOF 1を20.5mg得た（収率35%）。

元素分析：[ $Zn_2(C_{28}H_{16}O_4)_2(C_{10}H_8N_2)$ ] · DMF ·  $H_2O$ の計算値（%）：C 68.44, H 4.08, N 3.47

実測値（%）：C 67.94, H 4.08, N 3.52.

X線粉末回折の結果を図4aに示す。図4aの上が実測パターンで、下が結晶構造に基づいてシミュレーションしたパターンである。両者がよく一致していることから、目的とする結晶が高純度で得られたことが確認された。

単結晶X線回折により決定した構造を図5aと図5dに示す。図には水素原子とゲスト分子は表示していない。アクセプター部位を構成するアントラセンの中心間距離は5.0オングストロームと7.6オングストロームであった。

MOF 1のSEM画像を図6aに示す。

[0060] (製造例2) MOF 2の製造

製造例1で用いた4, 4'-ビピリジン（bpy）のかわりに1, 4-ジアザビシクロ[2.2.

2] オクタン（dabco）を用いた点を変更したこと以外は製造例1と同じ方法によりMOF 2を18.2mg得た（収率32.3%）。

元素分析：[ $Zn_2(C_{28}H_{16}O_4)_2(C_6H_{12}N_2)$ ] · DMF ·  $H_2O$ の計算値（

%) : C 66.90, H 4.58, N 3.6 ;

実測値 (%) : C 66.53, H 4.47, N 3.62.

X線粉末回折の結果を図4 bに示す。図4 bの上が実測パターンで、下が結晶構造に基づいてシミュレーションしたパターンである。両者がよく一致していることから、目的とする結晶が高純度で得られたことが確認された。

単結晶X線回折により決定した構造を図5 bと図5 eに示す。図には水素原子とゲスト分子は表示していない。アクセプター部位を構成するアントラセンの中心間距離は4.8オングストロームであった。

MOF 2のSEM画像を図6 bに示す。

#### [0061] (製造例3) MOF 3の製造

4, 4' - (アントラセン-9, 10-ジイル) ジ安息香酸 (a d b) (20 mg, 0.048 mmol)、Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (14 mg, 0.048 mmol) およびN, N-ジエチルホルムアミド (DEF) (2.5 mL) をガラスバイアルに入れて密封し、マイクロ波により120℃で3時間加熱した。200 nmのフィルターで濾過し、DEFで数回洗浄して室温で減圧乾燥することによりMOF 3を11 mg得た (収率33%)。

元素分析: [Zn (C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>) (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NO)<sub>2</sub>] の計算値 (%) : C 66.72, H 5.6, N 4.1 ;

実測値 (%) : C 66.23, H 5.55, N 4.15.

X線粉末回折の結果を図4 cに示す。図4 cの上が実測パターンで、下が結晶構造に基づいてシミュレーションしたパターンである。両者がよく一致していることから、目的とする結晶が高純度で得られたことが確認された。

単結晶X線回折により決定した構造を図5 cと図5 fに示す。図には水素原子とゲスト分子は表示していない。アクセプター部位を構成するアントラセンの中心間距離は9.0オングストロームであった。

MOF 1のSEM画像を図6 cに示す。

#### [0062] (製造例4) Pt OEPで表面修飾したMOFの製造

乾燥したMOF 1~3の各結晶を、Pt (II) -オクタエチルポルフィ

リン (PtOEP) のベンゼン溶液中に分散させた (PtOEP濃度 18 ~ 30  $\mu$ M、MOF濃度 3 mg/mL)。得られた分散液を、1 mmの石英セルを備えた小さなシュレンクフラスコに接続しているセル中に入れ、凍結-減圧-解凍サイクルを繰り返すことによって脱酸素した。

[0063] (製造例5) PtOEPで表面修飾したMOF粒子を分散したPMMAフィルムの製造

Zn(OCCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (47.4 mM) のN, N-ジエチルホルムアミド (DEF) (100  $\mu$ L) 溶液と4, 4'-(アントラセン-9, 10-ジイル) ジ安息香酸 (adb) (1.59 mM) のDEF (3 mL) 溶液を室温で速やかに混合して1300 rpmで30秒間激しく攪拌し、素早く遠心分離してDEFで数回洗浄し、室温で減圧乾燥することによりナノサイズの結晶 (MOF3) を0.3 mg得た (収率10%)。MOF3のTEM画像を図6dに示す。粒径は約60 nmであることが確認された。また、得られた結晶のXRPDパターンは、MOF3のシミュレーションパターンとよく一致した。

MOF3 (3 mg) を濃度1.4 mMのPd(II) メソポルフィリンIX (PdMesox) のDEF溶液 (120  $\mu$ L) 中にて室温で24時間表面修飾し、その後DEFで数回洗浄して遠心分離し、室温で減圧乾燥した。これによって、PdMesoxで表面修飾されたMOF3のナノ粒子 (PdMesox@MOF3) を得た。

PdMesoxで表面修飾されたMOF3のナノ粒子をポリ (メチルメタクリレート) (PMMA、重量平均分子量約120,000、Tg105 °C) のトルエン溶液 (40 mg/mL) 中に室温で分散させた (MOF3 : PMMA = 1 : 10 (質量比))。分散液を石英プレート上にキャストして減圧乾燥することにより、PdMesoxで表面修飾されたMOF3のナノ粒子をPMMA中に分散したフィルムを得た (PdMesox@MOF3@PMMA)。

[0064] (分析1) 蛍光スペクトル分析

MOF 1～3を脱気ベンゼン中に0.2質量%濃度で分散させて、365 nmの励起光で蛍光スペクトルを測定した結果を図7に示す。図7には、対照としてadbのみの脱気ベンゼン溶液(10  $\mu$ M)の発光スペクトルも掲載している。いずれも440 nm付近にピークを持つ発光スペクトルであり、大きな違いは見られなかった。このことは、adbの一重項エネルギー準位がMOF 1～3においても基本的に維持されていることを示しており、三重項エネルギー準位も維持されていることを示唆している。

[0065] (分析2) 蛍光減衰スペクトル分析

分析1と同じMOF 1～3の脱気ベンゼン分散液とadbの脱気ベンゼン溶液のそれぞれに365 nmの励起光を照射して、440 nmの蛍光減衰スペクトルの測定を行った結果を図8に示す。縦軸を対数プロットしたグラフ上で、adbは $\tau = 4.1$  ns (ナノ秒)で直線的に減衰したのに対して、MOF 1～3は図示するように非直線的に減衰し、いずれも短寿命であった。MOF 1～3の分散液を遠心分離してMOFを除去した溶液からは蛍光が認められなかった。このため、MOF 1～3の分散液で観測される蛍光は、結晶構造内のリガンドから放射されているものであり、溶液内に溶出したりリガンドから放射されているものではないことが確認された。絶対蛍光量子収率 $\Phi_{FL}$ は、MOF 1が19%、MOF 2が17%、MOF 3が45%であった。

[0066] (分析3) 溶液中での $\Phi_{ET}$ の測定

PtOEPの脱気ベンゼン溶液(5  $\mu$ M)に532 nmの励起光を照射して燐光スペクトルと、645 nmの燐光減衰スペクトルを測定した(図9a、図9b)。このPtOEPの脱気ベンゼン溶液に、MOF 1、MOF 2、MOF 3をそれぞれ添加して、532 nmの励起光を照射して燐光減衰スペクトルを測定した(順に図9c、図9d、図9f)。

PtOEPの燐光は一重指数関数的に減衰し、 $\tau_0$ は85  $\mu$ sであった。一方、MOF 1～3を添加することによって、燐光寿命は短くなった。PtOEP@MOF 1の $\tau$ は75  $\mu$ s、PtOEP@MOF 2の $\tau$ は78  $\mu$ s、P

$t_{OEP@MOF3}$ の $\tau$ は $35 \mu s$ であった。ドナーであるPtOEPからアクセプター部位を含むMOF 1～3へのエネルギー移動効率を示す $\Phi_{ET}$ は、下記式に基づいて計算した。その結果、PtOEP@MOF 1の $\Phi_{ET}$ は12%、PtOEP@MOF 2の $\Phi_{ET}$ は8%、PtOEP@MOF 3の $\Phi_{ET}$ は59%であった。

$$\Phi_{ET} = 1 - \tau / \tau_0$$

[0067] (分析4) アップコンバージョン発光の観測

分析3で用いたPtOEPの脱気ベンゼン溶液にMOF 1、MOF 2、MOF 3をそれぞれ添加した分散液に対して、 $532 nm$ の励起光を照射して $400 \sim 500 nm$ 域の発光スペクトルを観測した（順に図10c、図10d、図10f）。いずれについても、励起光よりも波長が短いアップコンバージョン発光が観測された。

[0068] (分析5) 濾過試験

PtOEPの脱気ベンゼン溶液（ $500 \mu M$ ）中に、MOF 1～3粒子（ $3 mg/mL$ ）を分散させて12時間インキュベーションを行った。その後、濾過して得た粒子を脱気ベンゼン中に再分散した。その後、 $532 nm$ の励起光を $300 mW/cm^2$ で照射して燐光スペクトルを測定した。その結果、燐光もアップコンバージョン発光もまったく観測されなかった。このことは、アクセプター部位を有するMOFの孔中に、ドナーであるPtOEPが侵入していなかったことを示している。このことは、MOF 1～3の中で孔径が最大のMOF 3であっても最大孔径が $0.73 nm \times 0.46 nm$ である一方で、PtOEPの分子サイズが $1.5 nm \times 1.5 nm \times 0.66 nm$ であることから、当然の結果と考えることができる。MOF 3におけるドナーからアクセプターへのエネルギー移動効率が、MOF 2よりも小さいことも、この結果を支持している。

[0069] (分析6) 励起強度閾値 $I_{th}$ 等の検討

分析3で用いたPtOEPの脱気ベンゼン溶液にMOF 1、MOF 2、MOF 3をそれぞれ添加した分散液に対して、 $532 nm$ の励起光を強度を変

えて照射し、アップコンバージョン発光と燐光の強度変化を測定した。励起光強度と、アップコンバージョン発光強度および燐光強度との関係を二重対数プロットした（図11）。励起強度閾値  $I_{th}$  は、高強度領域の傾き  $\Delta 1$  のフィッティングラインと低強度領域の傾き  $\Delta 2$  のフィッティングラインとの交点から求めた。PtOEP@MOF1の  $I_{th}$  が  $2.4 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 、PtOEP@MOF2の  $I_{th}$  が  $1.5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 、PtOEP@MOF3の  $I_{th}$  が  $1.5 \text{ mW}/\text{cm}^2$  であった。ポリマーを用いた従来の系では、 $I_{th}$  が  $4.3 \sim 201.5 \text{ mW}/\text{cm}^2$  であったことを考慮すると、本発明の系の  $I_{th}$  は十分に低い。また太陽光の  $532 \text{ nm}$  における強度が  $1.6 \text{ mW}/\text{cm}^2$  であることから、本発明は太陽光のような弱い光でも作動する系の提供に道を開くものである。

低強度領域では、アクセプターの励起三重項の自然崩壊が主となり、グラフは1次関数となる。一方、高強度領域では、アクセプターの励起三重項のアップコンバージョン発光が主となり、グラフは2次関数となって、アップコンバージョン量子収率  $\Phi_{uc}$  が最大値をとる。励起強度閾値  $I_{th}$  では、アクセプターの励起三重項の自然崩壊速度とアップコンバージョン発光速度が等しくなり、アップコンバージョン量子収率  $\Phi_{uc}$  は最大値の半分となる。なお、 $I_{th}$  よりも十分に高い強度領域では、グラフは1次関数に近くなることがPtOEP@MOF2で確認されている。このことは、十分に高い強度領域ではアップコンバージョン発光以外に、単独分子消滅などの要因が大きくなっているためであると考えられる。

アップコンバージョン量子収率  $\Phi_{uc}$  は、高強度領域の傾きから求めた（図11の  $\Delta 1$ ）。PtOEP@MOF1の  $\Phi_{uc}$  が  $0.43\%$ 、PtOEP@MOF2の  $\Phi_{uc}$  が  $0.34\%$ 、PtOEP@MOF3の  $\Phi_{uc}$  が  $4.3\%$  であった。TTAによるアップコンバージョンでは2つの光子を使って1つの光子を生み出すものであることから、アップコンバージョン量子収率  $\Phi_{uc}$  は最大で  $50\%$  となる。

MOF1～3の内部パラメーターを抽出するために、 $\Phi_{uc}$  をノーマライズし

てドナーからアクセプターへのエネルギー移動効率 $\Phi_{ET}$ としたところ、MOF 1が3.6%、MOF 2が4.3%、MOF 3が7.3%であった。

三重項拡散定数 $D_T$ を式(1)および式(2)を用いて算出した。

[数1]

$$I_{th} = (\alpha \Phi_{ET} \gamma_{TT})^{-1} (\tau_T)^{-2}, \quad (1)$$

式(1)において、 $\alpha$ は励起波長での吸収係数( $\text{cm}^{-1}$ )である。吸収スペクトルの測定は、MOF粒子からの散乱光の影響を最小限にするために、12時間以上静置して粒状物を底に沈殿させてから行った。 $\tau_T$ はアクセプタの三重項励起子の寿命であり、 $\gamma_{TT}$ はTTAの二次元消滅定数である。経過時間が長い領域では三重項励起子の自然崩壊に比べてTTAは無視することができ、下記の式(1)

[数2]

$$I_{uo}(t) \propto \exp(-t/\tau_{uo}) = \exp(-2t/\tau_T) \quad \text{式(1)}$$

が成立することを考慮して、 $\tau_T$ 値はアップコンバート発光の減衰時間に基づいて決定した。式(1)にしたがって $\gamma_{TT}$ を決定することによって、三重項拡散定数 $D_T$ を下記の式(2)を用いて計算した。

[数3]

$$D_T = (\gamma_{TT})(8\pi a_0)^{-1}, \quad \text{式(2)}$$

式(2)において、 $a_0$ は三重項励起子の消滅距離である(DPA三重項励起子では9.1 Å)。三重項拡散定数 $D_T$ から、拡散長 $L_T$ を下記式により求めた。

[数4]

$$L_T = (D_T \tau_T)^{0.5}$$

三重項拡散定数 $D_T$ は、MOF 1が $1.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{秒}$ 、MOF 2が $2.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{秒}$ 、MOF 3が $1.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{秒}$ であり、いずれも低濃度溶媒中のDPAの分散性( $1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{秒}$ )よりも大きかった。拡散長 $L_T$ は、MOF 1が9.3  $\mu\text{m}$ 、MOF 2が1.3  $\mu\text{m}$ 、MOF 3が4

、 $0\ \mu\text{m}$ であった。

[0070] (分析7) マトリックスの効果確認

製造例5で製造したPdMesoxで表面修飾されたMOF3のナノ粒子(PdMesox@MOF3)を2枚の石英プレートの間に挟み込んで、Ar雰囲気グローブボックス内に入れた(酸素濃度 $0.1\ \text{ppm}$ 未満)。532nmの励起光を照射したところ、アップコンバージョン発光が認められたが、照射を繰り返すうちに発光強度は低下した。いかなる理論にも拘泥するものではないが、発光強度低下の一因は局所的な加熱やドナー部位の劣化によるものであると考えられる。

一方、PdMesoxで表面修飾されたMOF3のナノ粒子をPMMA中に分散したフィルム(製造例5参照)に対して、Ar雰囲気下で532nmの励起光を照射する試験を行ったところ、照射を繰り返しても上記のような発光強度の低下は見られなかった。この結果は、PMMAのようなマトリックス内に分散することにより、局所的な加熱による影響やドナー部位の劣化を抑えることができることを示している。

[0071] (分析8) 複合材料の分析と評価

PdMesoxで表面修飾されたMOF3のナノ粒子をPMMA中に分散したフィルム(複合材料:製造例5参照)に532nmの励起光を照射して発光スペクトルを測定した(図12a)。また、532nmの励起光の強度を変えてアップコンバージョン発光強度を測定し、二重対数プロットした(図12b)。532nmの励起光強度とTTAによるアップコンバージョン量子収率 $\Phi_{uc}$ の関係もプロットした(図12c)。低い励起光強度領域を含む全領域において、アップコンバージョン量子収率 $\Phi_{uc}$ は1.9%もの高い値を維持した。このことは、低い励起光強度領域において、すでにアップコンバージョン量子収率 $\Phi_{uc}$ が最大になっていることを示している。従来の固体アップコンバージョン材料が、励起光強度を高くしなければアップコンバージョン量子収率 $\Phi_{uc}$ を大きくすることができなかったことを考えると、このような本発明の性質は極めて特徴的である。PdMesoxで表面修飾された

MOF 3 のナノ粒子を PMMA 中に分散したフィルム（複合材料：製造例 5 参照）については、さらに吸収スペクトルも測定し、その測定結果から吸収係数  $\alpha$  が  $2.2 \text{ cm}^{-1}$  であることを導いた（図 12 d）。

ドナーである PdMesox の PMMA 溶液と PdMesox で修飾した MOF 3 のナノ結晶を PMMA に分散した分散液にそれぞれ  $650 \text{ nm}$  の励起光をパルス照射して燐光減衰スペクトルを測定した（図 13 a、図 13 b）。表面修飾ドナーである PdMesox からアクセプター部位を含む MOF 3 への三重項のエネルギー移動効率を示す  $\Phi_{ET}$  を分析 3 に記載の手法で計算したところ、 $61\%$  であった。PdMesox で表面修飾された MOF 3 のナノ粒子を PMMA 中に分散したフィルム（複合材料：製造例 5 参照）に  $532 \text{ nm}$  の励起光をパルス照射してアップコンバージョン発光減衰スペクトルを測定した（図 13 c）。テイル部分について単一对数フィッティングを行うことによって、アクセプターの三重項励起子の寿命（ $\tau_T = 2\tau_{UC}$ ）が  $4.0 \text{ ms}$  であることを確認した。このアクセプターの三重項励起子の寿命は、MOF 3 のベンゼン溶液の寿命（ $1.0 \text{ ms}$ ）よりも長かった。これは、マトリックスで周囲を覆うことによって、MOF 3 の準安定な励起子が振動緩和するのを抑えられることを示している。上記式（1）による励起強度閾値  $I_{th}$  は  $0.049 \text{ mW/cm}^2$  であり、太陽光（ $532 \text{ nm}$ ）の  $1.6 \text{ mW/cm}^2$  の  $30$  分の  $1$  である。このような低い  $I_{th}$  は、図 12 b の全領域にわたってリニアな関係が認められていることによっても支持されている。

#### [0072] (2) ドナー部位を内包した MOF

（製造例 6）PtOEP を内包した MOF 4 と複合材料の製造

4, 4' - (アントラセン-9, 10-ジイル) ジ安息香酸 (adb) (  $10 \text{ mg}$ 、 $0.024 \text{ mmol}$  )、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $7.1 \text{ mg}$ 、 $0.024 \text{ mmol}$  )、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン (dabco) ( $1.34 \text{ mg}$ 、 $0.012 \text{ mmol}$  )、Pt(II) - オクタエチルポルフィリン (PtOEP) ( $0.5 \text{ mg}$ 、 $0.0007 \text{ mmol}$  ) および N, N' - ジメチルホルムアミド (DMF) ( $1.3 \text{ mL}$ ) をオート

クレープ中に入れ、120℃で48時間加熱した。その後、室温まで1℃／分で冷却し濾過することにより、淡ピンク色の結晶を得た。DMFで数回洗浄し、室温で減圧乾燥することにより、結晶(PtOEP@MOF4)を11mg得た(収率37%)。

元素分析:  $[Zn(C_{28}H_{16}O_4)(C_5H_{11}NO)_2] \cdot 1.8C_3H_7ON \cdot 5H_2O \cdot 0.4NO_3 \cdot 0.011(C_{36}H_{44}N_4Pt)$  の計算値(%): C61.23, H5.08, N4.44;

実測値(%): C61.4, H5.05, N4.46.

乾燥したMOF4の結晶を、ポリビニルアルコール(分子量分布31,000~50,000)のDEF溶液(40mg/mL)中に質量比1:5で分散させた。得られた分散液を、石英プレート上にキャストして、室温で減圧乾燥することにより、MOF4を分散したポリビニルアルコールフィルム(PtOEP@MOF4@PVOH)を得た。

#### [0073] (分析9) PtOEP@MOF4の分析

製造例6で製造したMOF4の結晶(PtOEP@MOF4)を2枚の石英プレート間に挟み込んで、Ar雰囲気下(酸素濃度0.1ppm未満)で532nmの励起光を照射して発光スペクトルを測定した(図14a)。445nmをピークとする発光が認められ、スペクトルは9,10-ジフェニルアントラセン(DPA)に375nmの励起光を照射したときに観測される蛍光スペクトルと似ていた。532nmの励起光の強度を変えて、アップコンバージョン発光の強度変化を測定して二重対数プロットしたところ、1次関数の関係にあることがわかった(図14b)。このことは、 $I_{th}$ が測定限界である1mW/cm<sup>2</sup>以下であることを示唆している。また、532nmの励起光をパルス照射してアップコンバージョン発光減衰スペクトルを測定した結果(図14c)から、三重項励起子の寿命 $\tau_T$ は1.54msであることがわかった。

#### [0074] (分析10) PtOEP@MOF4@PVOHの分析

製造例6で製造したPtOEPを内包したMOF4を分散したPVOHフ

ィルム (P t O E P @ M O F 4 @ P V O H) に 5 3 2 n m の励起光を照射して発光スペクトルを測定した (図 1 5 a) 。また、吸収スペクトルも測定した (図 1 5 b) 。5 3 2 n m の励起光をパルス照射して 4 4 5 n m の発光減衰スペクトルも測定した (図 1 5 c) 。テイル部分について単一对数フィッティングを行うことによって、アクセプターの三重項励起子の寿命 ( $\tau_T = 2 \tau_{UC}$ ) が 3. 5 3 m s であることを確認した。励起光の強度とアップコンバージョン発光強度の関係についても測定し、二重対数プロットした (図 1 5 d) 。以上の測定は室温の大気中で密封せずに行った。また、ポリビニルアルコール中に分散した P t O E P の 6 4 5 n m の発光減衰スペクトル (図 1 6 a) と、P V O H フィルム中に分散した P t O E P を内包した M O F 4 (P t O E P @ M O F 4 @ P V O H) の 6 4 5 n m の発光減衰スペクトル (図 1 6 b) から、 $\Phi_{ET}$  が 3 4. 6 % であることがわかった。P t O E P の脱気ベンゼン溶液に M O F 4 を分散したサンプルの  $\Phi_{ET}$  が 1 0 % 程度であることから、M O F 4 にドナーである P t O E P が内包されていることによる改善効果が大きいことが裏づけられている。M O F 結晶中でドナー分子がアクセプター部位と近接した位置に配置されているため、溶液と比較して格段に効率的なデクスターエネルギー移動が可能になっているものと考えられる。

図 1 5 c より三重項励起子の寿命  $\tau_T = 3. 5 3 m s$  であることが読みとれる。分析 6 の式 (1) および式 (2) から、励起強度閾値  $I_{th}$  は 0. 0 0 6 m W / c m <sup>2</sup> もの低い値を示すことが導かれる。この値は、太陽光 (5 3 2 n m) の 1. 6 m W / c m <sup>2</sup> の 2 6 0 分の 1 である。このような低い  $I_{th}$  は、図 1 5 d の全領域にわたってリニアな関係が認められていることによっても支持されている。また、三重項拡散長  $L_T$  は、従来の最高値 ( $L_T = 5 \mu m$ ) を大幅に上回っている。

P t O E P @ M O F 4 @ P V O H に照射する 5 3 2 n m の励起光の強度を変えてアップコンバージョン量子収率  $\Phi_{UC}$  を測定した (図 1 7 a) 。アップコンバージョン発光強度の時間変化も測定した (図 1 7 b) 。大気中で密封していないにもかかわらず、低い励起光強度領域を含む全領域において、アッ

プロコンバージョン量子収率 $\Phi_{uc}$ は0.9%もの高い値を維持した。このことは、低い励起光強度領域において、すでにアップコンバージョン量子収率 $\Phi_{uc}$ が最大になっていることを示している。従来の固体アップコンバージョン材料が、励起光強度を高くしなければアップコンバージョン量子収率 $\Phi_{uc}$ を大きくすることができなかったことを考えると、このような本発明の性質は極めて特徴的である。

[0075] (3) 有機結晶を分散したフィルム

(製造例7) 有機ナノ結晶1と複合材料の製造

9,10-ジフェニルアントラセン(DPA)とPt(II)-オクタエチルポルフィリン(PtOEP)のジオキサン溶液(DPA濃度2mM、PtOEP濃度2 $\mu$ M)5mlを、濃度0.5mMの臭化セチルトリメチルアンモニウム(STBA)溶液50ml中に入れ、室温で3分間1200rpmで攪拌した。この溶液に10gの塩化ナトリウムを添加して、超音波処理によって溶解し、2時間放置した。蒸留し、遠心分離を行って、超純水で数回洗浄した後、室温で真空乾燥した。得られた結晶粉末のSEM画像(図18)より、幅がナノスケールの棒状結晶であることが確認された。

得られた結晶粉末(有機ナノ結晶1)をポリビニルアルコール水溶液(40mg/ml)中に、結晶:ポリマーの質量比1:5で分散した。分散液を石英プレート上にキャストし、100℃で真空乾燥して、ポリビニルアルコールでコーティングされたDPA-PtOEPフィルム(有機ナノ結晶1@PVOH)を得た。

[0076] (分析11) 有機ナノ結晶1@PVOHの分析

製造例7で得られた有機ナノ結晶1を分散したポリビニルアルコールフィルム(有機ナノ結晶1@PVOH)に、532nmの励起光を照射したときの発光スペクトルを測定した(図19a)。440nmをピークとするアップコンバージョン発光が認められた。この発光の波形は、9,10-ジフェニルアントラセン(DPA)の蛍光波形とよく一致していた。アップコンバージョン発光の寿命は $\mu$ 秒であったことから、この発光がアクセプターであ

る9, 10-ジフェニルアントラセン (DPA) からの遅延蛍光であることが示唆された (図19b)。励起光強度とアップコンバージョン発光強度の関係を示すグラフから  $I_{th}$  は  $22 \text{ mW/cm}^2$  であることが確認された (図19c)。アップコンバージョン発光の最大量子収率は約0.1%であった (図19d)。フィルムに大気中で励起光を照射し続けたときのアップコンバージョン発光は、30分以上にわたって安定であった (図19e参照)。このことは、ポリビニルアルコールが良好な酸素遮断能を持つことを示している。

[0077] (4) コレクター部位を有するMOF

(製造例8) PtOEPを内包したMOF5とコレクター付加体と複合材料の製造

4, 4' - (アントラセン-9, 10-ジイル) ジ安息香酸 (adb) (2.5 mg、0.006 mmol)、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1.31 mg、0.006 mmol)、1, 4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン (dabco) (0.33 mg、0.003 mmol)、Pt(II)-オクタエチルポルフィリン (PtOEP) (0.43 mg、0.006 mmol) およびN, N'-ジメチルホルムアミド (DMF) (6 mL) をガラスバイアル中に入れて密封し、マイクロ波により120℃まで30~40秒かけて加熱し、120℃で10秒間維持した (31~33W、昇温速度3~4℃/秒)。その後、室温まで14~15分かけて冷却し、遠心分離後にDMFで数回洗浄し、室温で減圧乾燥することによりPtOEPを内包したMOF5のナノ結晶 (PtOEP@MOF5) を0.4 mg得た (収率10%)。透過型電子顕微鏡観察の結果、ナノ結晶の粒径は120 nm以下であることが確認された。また、PtOEPの吸収スペクトルとPtOEP@MOF5の吸収スペクトルを対比したところシフトが見られず、PtOEP@MOF5の蛍光スペクトルにPtOEP会合体に特有の780 nmをピークとする発光は認められなかった。このことから、PtOEP@MOF5においてPtOEPは会合せずに分子的に拡散した状態で存在していることが

確認された。

元素分析： $[Zn_2(C_{28}H_{16}O_4)_2(C_6H_{12}N_2)] \cdot 2DMF \cdot 2H_2O$ の計算値(%)：C 64.92, H 4.97, N 4.45；

実測値(%)：C 65.0, H 4.99, N 4.48.

なお、MOF中に含まれるドナーの量は約0.1モル%であり、元素分析における影響が小さいため、元素分析では考慮対象外とした。

得られたMOFナノ結晶を、クマリン343のDMF溶液(10mM、500 $\mu$ L)中にて室温で24時間インキュベートした。その後、DMFで数回洗浄して遠心分離し、減圧乾燥することにより、コレクターで修飾したナノ結晶(PtOEP@MOF5@クマリン343)を得た。

ポリビニルアルコールのN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)溶液(40mg/mL)に、得られたMOF結晶を、ポリビニルアルコールの10質量%となる量で分散させた。その後、石英プレート上で室温にて減圧乾燥してフィルムを得た。このフィルムの分析は、周囲環境条件下で密封せずに行った(PtOEP@MOF5@クマリン343@PVOH)。

[0078] (製造例9) PtOEPを内包したMOF6とコレクター付加体と複合材料の製造

4,4'-(アントラセン-9,10-ジイル)ジ安息香酸(adb)(10mg、0.024mmol)、 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (7.1mg、0.024mmol)、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(dabco)(1.34mg、0.012mmol)、Pt(II)-オクタエチルポルフィリン(PtOEP)(1.7mg、0.0024mmol)およびN,N'-ジメチルホルムアミド(DMF)(1.3mL)をオートクレーブ中に入れ、120℃で48時間加熱した。その後、室温まで1℃/分で冷却し、孔径200nmのフィルターで濾過することにより、淡ピンク色の結晶を得た。DMFで数回洗浄し、室温で減圧乾燥することにより、PtOEPを内包したMOF5の結晶(PtOEP@MOF6)を11mg得た(収率70%)。

元素分析： $[\text{Zn}_2(\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)] \cdot 2.5\text{DMF} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の

計算値(%)：C 61.9, H 5.34, N 4.67

実測値(%)：C 61.9, H 5.29, N 4.62.

得られたMOFナノ結晶を、クマリン343のDMF溶液(10 mM、500  $\mu\text{L}$ ) 中にて室温で24時間インキュベートした。その後、DMFで数回洗浄して遠心分離し、減圧乾燥することにより、コレクターで修飾したナノ結晶(PtOEP@MOF6@クマリン343)を得た。

ポリビニルアルコールのN, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)溶液(40 mg/mL)に、得られたMOF結晶を、ポリビニルアルコールの10質量%となる量で分散させた。その後、石英プレート上で室温にて減圧乾燥してフィルムを得た。このフィルムの分析は、周囲環境条件下で密封せずに行った(PtOEP@MOF6@クマリン343@PVOH)。

[0079] (分析12) PtOEP@MOF5へのクマリンの結合の分析

カルボキシル基を有するクマリン343のかわりにカルボキシル基を有さないクマリン153を用いて製造例8と同様の方法にしたがってPtOEP@MOF5@クマリン153の製造を試みた。クマリン153のDMF溶液中でMOF5をインキュベートし、得られた結晶をDMFで数回洗浄したところ、クマリン153の蛍光が観測されなくなった。この結果は、製造例8で製造されたPtOEP@MOF5@クマリン343では、クマリン343のカルボキシル基とMOF5のZnイオンが配位結合していることを示している。

製造例8で製造したPtOEP@MOF5@クマリン343をベンゼン中に分散した分散液に370 nmの励起光を照射して蛍光スペクトルを測定した。また、MOF5をベンゼン中に分散した分散液も用意して370 nmの励起光を照射して蛍光スペクトルを測定した。さらに、クマリン343のメタノール溶液(10  $\mu\text{M}$ )の蛍光スペクトルも測定した。クマリン343のメタノール溶液については、NaOHが200  $\mu\text{M}$ 溶液中に含まれているサンプルと、NaOHが溶液中に含まれていないサンプルを用意して蛍光スペ

クトルを測定した。結果を図20に示す。MOF5には445 nmをピークとする発光が認められたが、PtOEP@MOF5@クマリン343では445 nmをピークとする発光は消失し、475 nmをピークとする発光が認められた。475 nmをピークとする発光は、脱プロトン化したクマリン343溶液（塩基性溶液）でも観測された。一方、中性クマリン343溶液では、482 nmをピークとする発光が認められ、PtOEP@MOF5@クマリン343のピーク波長とは異なる発光であった。これらの結果も、製造例8で製造されたPtOEP@MOF5@クマリン343では、クマリン343のカルボキシル基とMOF5のZnイオンが配位結合していることを示している。

[0080] （分析13）PtOEP@MOF5@クマリン343の分析

製造例8で製造したPtOEP@MOF5のベンゼン分散液（0.2質量%）を用意し、370 nmの励起光を照射して発光スペクトルを測定した。また、クマリン343のメタノール溶液（クマリン濃度10  $\mu$ M；NaOH濃度200  $\mu$ M）を用意して吸収スペクトルを測定した。結果を図21aに示す。PtOEP@MOF5の発光波長域とクマリン343の吸収波長域に重複があることが確認された。

製造例8で製造したPtOEP@MOF5@クマリン343のベンゼン分散液（0.2質量%）に365 nmの励起光をパルス照射して蛍光減衰スペクトルを測定した。PtOEP@MOF5のベンゼン溶液も用意し、同様に蛍光減衰スペクトルを測定した。結果を図21bに示す。寿命はクマリン343を配位結合させることによって短くなった。370 nmの絶対蛍光量子収率は、PtOEP@MOF5の6.5%から、PtOEP@MOF5@クマリン343では40%に上昇した。

これらの結果は、蛍光共鳴エネルギー移動（FRET）により一重項エネルギーがMOF5のリガンドからMOF表面のクマリン分子へ移動していることを示している。

[0081] （分析14）PtOEP@MOF5@クマリン343@PVOHの分析

P t O E P を分散した P V O H フィルム ( 2 0  $\mu$  M ) を作成し、 5 3 2 n m の励起光を照射して燐光スペクトルを大気中で測定した ( 図 2 2 a ) 。その結果、 P t O E P 会合体に由来する 7 8 0 n m をピークとする発光は観測されず、 P t O E P が分子状態で分散していることが確認された。この P t O E P の P V O H フィルム ( 2 0  $\mu$  M ) の 6 4 5 n m の燐光減衰スペクトルを測定したところ、  $\tau_0 = 93 \mu$  s であった ( 図 2 2 b ) 。また、製造例 8 で製造した P t O E P @ M O F 5 を分散した P V O H フィルムも作成し、 6 4 5 n m の燐光減衰スペクトルを測定したところ、  $\tau = 61 \mu$  s であった。ドナーからアクセプターへの三重項-三重項エネルギー移動効率  $\Phi_{ET}$  は、  $1 - \tau / \tau_0$  を計算して求めたところ 34 % であった。

製造例 8 で製造した P t O E P @ M O F 5 @ クマリン 3 4 3 @ P V O H の 6 4 5 n m の燐光減衰スペクトルを大気中で測定したところ、  $\tau = 61 \mu$  s であった ( 図 2 3 a ) 。 P t O E P @ M O F 5 @ P V O H の 6 4 5 n m の燐光減衰スペクトルも測定したところ、  $\tau_0 = 93 \mu$  s であった。ドナーからアクセプターへの三重項-三重項エネルギー移動効率  $\Phi_{ET}$  は、  $1 - \tau / \tau_0$  を計算して求めたところ 34 % であった。この値は、上記の P t O E P @ M O F 5 @ P V O H について測定した三重項-三重項エネルギー移動効率  $\Phi_{ET}$  ( 34 % ) と同レベルであった。

製造例 8 で製造した P t O E P @ M O F 5 @ クマリン 3 4 3 @ P V O H に 4 7 5 n m の励起光を照射したときの発光スペクトルを測定した ( 図 2 4 a ) 。 4 7 5 n m をピークとする発光が観測され、アップコンバージョン発光していることが認められた。また、発光スペクトルの波形が、脱プロトン化クマリン 3 4 3 の蛍光スペクトルの波形とよく一致していた。クマリン 3 4 3 と P t O E P の混合溶液や、クマリン 3 4 3 単独では、いずれもアップコンバージョン発光は観測されなかった。このことは、クマリン 3 4 3 はアップコンバートされた一重項エネルギーだけを受容し、三重項エネルギーは受容しないことを示している ( 三重項エネルギー準位は 2.2 e V で高い ) 。

製造例 8 で製造した P t O E P @ M O F 5 @ クマリン 3 4 3 @ P V O H に

532 nmの励起光をパルス照射して475 nmの発光減衰スペクトルを大気中で測定した(図23b)。 $\Phi_{\text{TTA}}=0.98$ 、三重項寿命 $\tau_T=3.3$  msであった。三重項寿命はPtOEP@MOF5とほぼ同じであった( $\tau_T=3.5$  ms)。

大気中でPtOEP@MOF5@クマリン343@PVOHに532 nmの励起光を35 mW/cm<sup>2</sup>で大気中にて連続的に照射したところ、475 nmのアップコンバージョン発光が長期にわたって安定に認められた(図24b)。また、PtOEP@MOF5@クマリン343@PVOHに大気中で532 nmの励起光を様々な強度で照射したときのアップコンバージョン発光強度を測定し、二重対数プロットをしたところリニアな関係が認められた(図24c)。また、PtOEP@MOF5@PVOHとPtOEP@MOF5@クマリン343@PVOHに532 nmの励起光を強度を変えて照射したときのアップコンバージョン量子収率 $\Phi_{\text{UC}}$ を測定した(図24d)。クマリンをコレクターとして採用することによって、アップコンバージョン量子収率 $\Phi_{\text{UC}}$ が6.6倍も高まることが確認された。また、PtOEP@MOF5@クマリン343@PVOHは、低い励起光強度領域において2.3%もの最大アップコンバージョン量子収率 $\Phi_{\text{UC}}$ を達成し、広い領域において維持していることも確認された。

#### [0082] (5) 紫外光をアップコンバージョン発光するMOF

(製造例10) IRPPY@TERPHMOFと複合材料の製造

[1, 1' ; 4', 1''-ターフェニル]-4, 4''-ジカルボン酸(TPDCA)(15.6 mg、0.048 mmol)、1, 4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(2.56 mg、0.024 mmol)、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(14 mg、0.048 mmol)、トリス(2-フェニルピリジナト)イリジウム(III)(IRPPY)(リガンドに対して10.0倍モル、5.0倍モル、2.0倍モル、または1.0倍モル)、DMF(3.0 ml)をガラスバイアルに入れて密封し、120℃で3時間マイクロ波加熱した。200 nmのフィルターで濾過し、DMFで数回洗浄して室

温で減圧乾燥することにより IRPPY@TERPHMOF を得た。

得られた IRPPY@TERPHMOF を用いて、IRPPY@TERPHMOF を分散した PVOH フィルムと、IRPPY@TERPHMOF を分散した PMMA フィルムを製造することができる。

[0083] (分析 15) IRPPY@TERPHMOF の分析

製造例 10 で製造した IRPPY@TERPHMOF (リガンドの 1% が IRPPY) に 445 nm の励起光を強度を変えて照射したときの発光スペクトルを測定した (図 25)。可視光を照射することによって、398 nm をピークとする紫外光のアップコンバージョン発光が観測された。398 nm をピークとする発光は TERPHMOF から観測される。一方、ターフェニルリガンド (TERPH リガンド) の発光ピーク波長は 425 nm 近辺であり、これらとは異なっている。絶対蛍光量子収率は、TERPH リガンドが 41.07%、TERPHMOF が 26.51%、IRPPY@TERPHMOF が 52.6% であった。

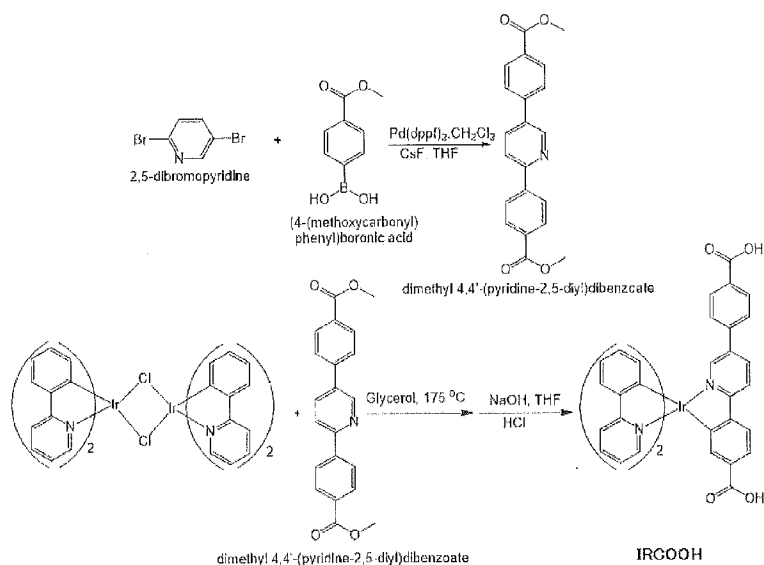
製造例 10 で製造した IRPPY@TERPHMOF に 445 nm の励起光を強度を変えて照射したときのアップコンバージョン発光強度を測定し、二重対数プロットをしたところリニアな関係が認められた (図 26 a)。また、IRPPY@TERPHMOF に 445 nm の励起光を強度を変えて照射したときのアップコンバージョン量子収率  $\Phi_{uc}$  を測定した (図 26 b)。低い励起光強度領域において 3.7~4.1% もの高いアップコンバージョン量子収率  $\Phi_{uc}$  を達成し、広い領域において維持していることも確認された。さらに IRPPY@TERPHMOF に 445 nm の励起光をパルス照射して 398 nm の発光減衰スペクトルを測定した (図 26 c)。また、IRPPY@TERPHMOF と IRF にそれぞれ 445 nm の励起光をパルス照射して 520 nm の燐光の時間変化を測定した (図 26 d)。IRPPY@TERPHMOF では  $\tau_T = 40.3 \mu s$  であり、ほぼ 100% の燐光がクエンチされていることが示された。

[0084] (製造例 11) IRCOOH@TERPHMOF の製造

[1, 1' ; 4', 1'' -ターフェニル] - 4, 4'' -ジカルボン酸 (TPDCA) (15.6 mg、0.048 mmol)、1, 4 -ジアザビスクロ [2. 2. 2] オクタン (2.56 mg、0.024 mmol)、Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (14 mg、0.048 mmol)、下記スキームにしたがって合成したIRCOOH (リガンドに対して1.0倍モル、0.1倍モル、または0.01倍モル)、DMF (3.0 ml) をガラスバイアルに入れて密封し、120℃で3時間マイクロ波加熱した。200 nmのフィルターで濾過し、DMFで数回洗浄して室温で減圧乾燥することによりIRCOOH@TERPHMOFを得た。

得られたIRCOOH@TERPHMOFを用いて、IRCOOH@TERPHMOFを分散したPVOHフィルムと、IRCOOH@TERPHMOFを分散したPMMAフィルムを製造することができる。

[化7]



#### [0085] (分析16) IRCOOH@TERPHMOFの分析

製造例11で製造したIRCOOH@TERPHMOF (リガンドの0.01%がIRCOOH) に445 nmの励起光を照射して発光スペクトルを測定した (図27a)。また、同じIRCOOH@TERPHMOFに445 nmの励起光を照射して燐光スペクトルも測定した (図27b)。

可視光を照射することによって、398 nmをピークとする紫外光のアップ  
コンバージョン発光が観測された。

## 請求の範囲

- [請求項1]       アクセプター部位が規則的に配列した結晶内または結晶表面にドナー部位を有するフォトンアップコンバージョン材料が、固体マトリックス内に分散している複合材料。
- [請求項2]       前記ドナー部位と、前記ドナー部位に最も近いアクセプター部位の距離が5 nm以下であり、かつ、前記複数のアクセプター部位が、隣り合うアクセプター部位間の距離が5 nm以下となるように結晶構造内に配置されている、請求項1に記載の複合材料。
- [請求項3]       前記結晶がMOF (metal-organic frameworks) を主とする結晶である、請求項1または2に記載の複合材料。
- [請求項4]       アクセプター部位が規則的に配列した結晶が、炭素原子と水素原子からなるアクセプター化合物の結晶であるか、炭素原子と水素原子と窒素原子と酸素原子からなるアクセプター化合物の結晶である、請求項1または2に記載の複合材料。
- [請求項5]       アクセプター部位が規則的に配列した結晶が、アルキル基を有さないアクセプター化合物の結晶である、請求項1、2または4に記載の複合材料。
- [請求項6]       アクセプター部位が規則的に配列した結晶が、アルキル基を有するアクセプター化合物の結晶であって、前記アクセプター化合物分子内に存在するアルキル基の総炭素数が10以下である、請求項1、2または4に記載の複合材料。
- [請求項7]       前記フォトンアップコンバージョン固体粒子が、前記アクセプター部位からエネルギーを受容するコレクター部位をさらに有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の複合材料。
- [請求項8]       前記フォトンアップコンバージョン材料が粒子状である、請求項1～7のいずれか1項に記載の複合材料。
- [請求項9]       前記固体マトリックスが、酸素透過係数が $1 \times 10^{-15} \text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2\text{sPa}$ 以下である材料からなる、請求項1～8のいずれか1項に記載

の複合材料。

[請求項10] 前記固体マトリックスが、ガラス状の材料からなる、請求項1～9のいずれか1項に記載の複合材料。

[請求項11] 前記固体マトリックスが、ガラス転移点（ $T_g$ ）が25℃以上であるか、ガラス転移点がない材料の場合は融点が25℃以上である材料からなる、請求項1～10のいずれか1項に記載の複合材料。

[請求項12] 前記固体マトリックスが、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリビニルアルコール（PVOH）、ポリスチレン、ポリビニルアルコールーポリエチレン共重合体、またはポリビニルアルコール部分けん化体である、請求項1～11のいずれか1項に記載の複合材料。

[請求項13] 前記固体マトリックスが、100  $\mu$ m厚のフィルムにしたときのヘイズが5以下である、材料からなる、請求項1～12のいずれか1項に記載の複合材料。

[請求項14] 前記複合材料が溶媒を含まない、請求項1～13のいずれか1項に記載の複合材料。

[請求項15] フィルム状である、請求項1～14のいずれか1項に記載の複合材料。

[請求項16] アクセプター部位が規則的に配列した結晶内または結晶表面にドナー部位を有するフォトンアップコンバージョン材料であって、前記結晶は以下の（1）～（4）のいずれかの条件を満たすフォトンアップコンバージョン材料。

（1）MOFを主とする結晶である。

（2）炭素原子と水素原子からなるアクセプター化合物を主とした結晶であるか、炭素原子と水素原子と窒素原子とホウ素原子からなるアクセプター化合物を主とした結晶である。

（3）アルキル基を有さないアクセプター化合物を主とした結晶である。

（4）アルキル基を有するアクセプター化合物を主とした結晶である

(ただし、前記アクセプター化合物分子内に存在するアルキル基の総炭素数は10以下である)。

[請求項17] 前記ドナー部位と、前記ドナー部位に最も近いアクセプター部位の距離が5 nm以下であり、かつ、前記複数のアクセプター部位が、隣り合うアクセプター部位間の距離が5 nm以下となるように結晶構造内に配置されている、請求項16に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[請求項18] 前記ドナー部位が、ドナー部位どうしで会合せずに前記結晶内または表面に分散して存在している、請求項16または17に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[請求項19] 前記結晶が、前記(1)の条件を満たす、請求項16～18のいずれか1項に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[請求項20] 前記MOFが、前記アクセプター部位を含むリガンドを有する、請求項19に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[請求項21] 前記MOF、前記アクセプター部位を含むリガンドの他に、アクセプター部位を含まないリガンドを有する、請求項20に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[請求項22] 前記アクセプター部位を含まないリガンドが、4, 4'-ビピリジン(bpy)、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン(dabco)、ピリジン、ピラジン、1, 4-ジ(ピリジン-4-イル)ベンゼン、4, 4'-ジ(ピリジン-4-イル)-1, 1'-ビフェニル、(E)-1, 2-ジ(ピリジン-4-イル)エタン、1, 2-ジ(ピリジン-4-イル)エタン、1, 2-ジ(ピリジン-4-イル)エチン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、シュウ酸、テレフタル酸、トリメシン酸、1, 3, 5-トリス(4-カルボキシフェニル)ベンゼン、ビフェニル-3, 3', 5, 5'-テトラカルボン酸、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、またはN, N-ジエチルホルムアミド(DEF)である、請求項21に記載のフォトンアップ

プコンバージョン材料。

[請求項23] 前記MOFが金属としてZn、Al、Mg、Ca、Cd、ZrまたはLaを含む、請求項19～22のいずれか1項に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[請求項24] 前記MOFが、 $[\text{Zn}_2(\text{adb})_2\text{bpy}]_n$ 、 $[\text{Zn}_2(\text{adb})_2\text{dabco}]_n$ 、 $[\text{Zn}(\text{adb})(\text{DEF})_2]_n$ 、または $[\text{Zn}(\text{adb})(\text{dabco})_2]_n$ を含む、請求項19に記載のフォトンアップコンバージョン材料（ここにおいて、adbは4，4'－（アントラセン－9，10－ジイル）ジ安息香酸を表し、bpyは4，4'－ビピリジンを表し、dabcoは1，4－ジアザビシクロ[2.2.2]オクタンを表し、DEFはN，N－ジエチルホルムアミドを表す。）。

[請求項25] 前記結晶が、前記（2）の条件を満たす、請求項16～18のいずれか1項に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[請求項26] 前記結晶が、前記（3）の条件を満たす、請求項16～18のいずれか1項に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[請求項27] 前記結晶が、前記（4）の条件を満たす、請求項16～18のいずれか1項に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[請求項28] 前記結晶が、前記ドナー部位以外に金属原子を含まない、請求項25～27のいずれか1項に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[請求項29] 前記結晶が、カチオン性界面活性剤とドナー分子の存在下でアクセプター分子を結晶化することにより得られる結晶である、請求項25～28のいずれか1項に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[請求項30] 前記結晶内にドナー部位を有する、請求項16～29のいずれか1項に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[請求項31] 前記結晶の表面にドナー部位を有する、請求項16～30のいずれか1項に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[請求項32] 前記ドナー部位が前記結晶の結晶構造に共有結合している、請求項

30または31に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[請求項33] 前記共有結合が、C-O-O結合、アミド結合、C≡C結合、C=C結合、C-C結合、またはトリアゾール環結合を含む、請求項32に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[請求項34] 前記ドナー部位がPt、Pd、Zn、Ru、Re、Ir、Os、Cu、Ni、Co、Cd、Au、Ag、Sn、Sb、Pb、P、またはAsを含む、請求項16～33のいずれか1項に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[請求項35] 前記ドナー部位がポルフィリン構造、フタロシアニン構造または2-フェニルピリジナト構造を含む、請求項16～34のいずれか1項に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[請求項36] 前記アクセプター部位が芳香環を含む、請求項16～35のいずれか1項に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[請求項37] 前記アクセプター部位がナフタレン構造、アントラセン構造、テトラセン構造、ピレン構造、ペリレン構造、ビフェニル構造、ターフェニル構造、ペリレンジイミド構造、ナフタレンジイミド構造、BODIPY (boron-dipyrromethene; 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene) 構造を含む、請求項36に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[請求項38] 前記アクセプター部位が、アントラセン構造を含む、請求項37に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[請求項39] 前記アクセプター化合物が、9,10-ジフェニルアントラセン構造を含む、請求項38に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[請求項40] 前記フォトンアップコンバージョン材料内に含まれる前記アクセプター部位の個数を100としたとき、前記ドナー部位の個数が0.01～10である、請求項16～39のいずれか1項に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[請求項41] 前記アクセプター部位からのエネルギーを受容するコレクター部位

をさらに有する、請求項 16～40 のいずれか 1 項に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[請求項42] 前記コレクターが前記結晶の表面に存在する、請求項 41 に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[請求項43] 前記コレクター部位が発光する、請求項 41 または 42 に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[請求項44] 前記材料が最大径が 500 nm 以下の粒子である、請求項 16～43 のいずれか 1 項に記載のフォトンアップコンバージョン材料。

[請求項45] 請求項 1～15 のいずれか 1 項に記載の複合材料、または、請求項 16～44 のいずれか 1 項に記載のフォトンアップコンバージョン材料を含む、フォトンアップコンバーター。

[請求項46] 光を照射することにより、その照射した光よりも波長が短い光を放射する、請求項 45 に記載のフォトンアップコンバーター。

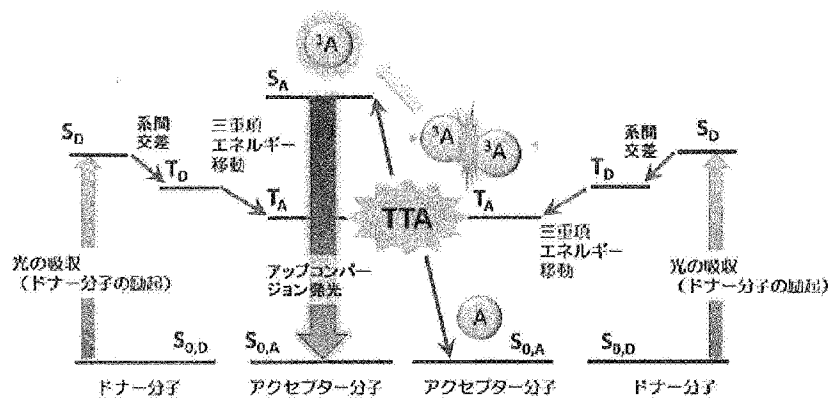
[請求項47] 遅延蛍光を放射する、請求項 45 または 46 に記載のフォトンアップコンバーター。

[請求項48] 青色光を放射する、請求項 45～47 のいずれか 1 項に記載のフォトンアップコンバーター。

[請求項49] 可視光を照射することにより紫外光を放射する、請求項 45～47 のいずれか 1 項に記載のフォトンアップコンバーター。

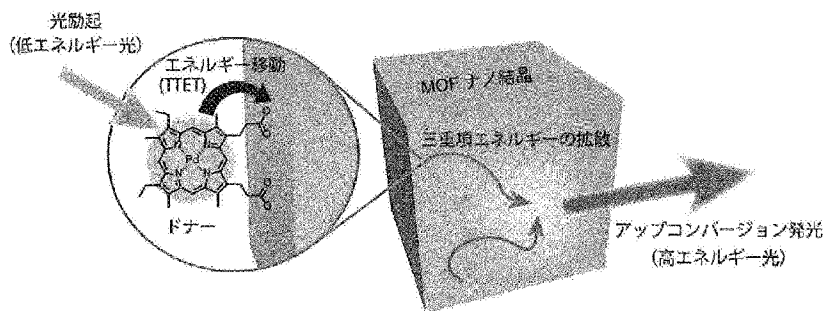
[請求項50] 100 mW / cm<sup>2</sup>以下の光を照射することにより発光する、請求項 45～48 のいずれか 1 項に記載のフォトンアップコンバーター。

[図1]

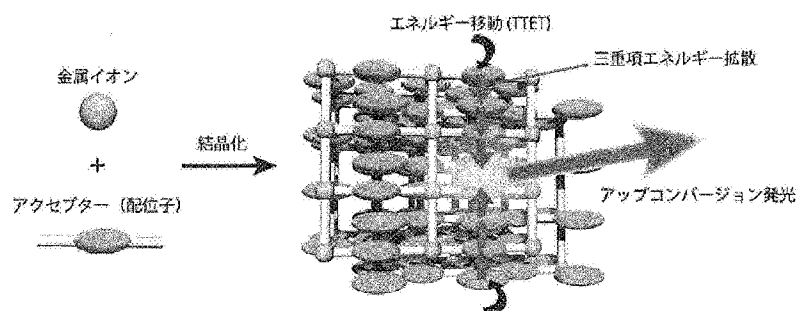


[図2]

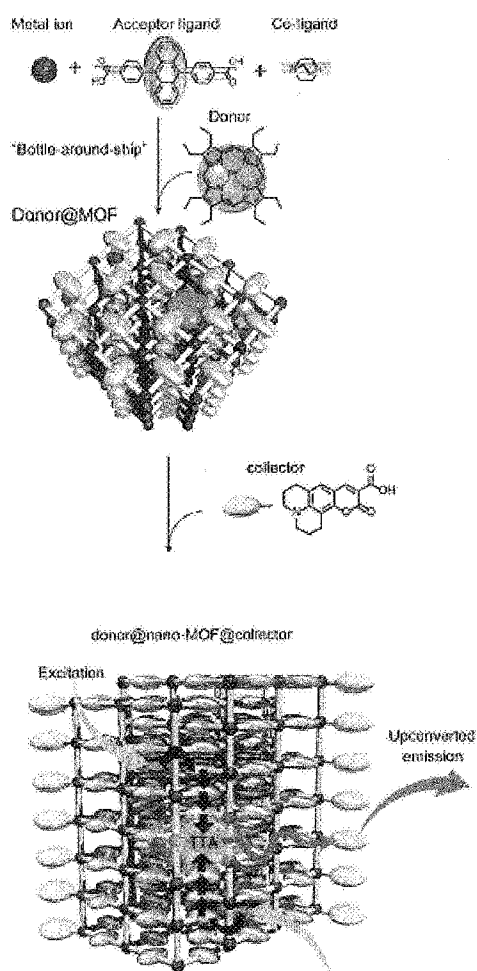
a



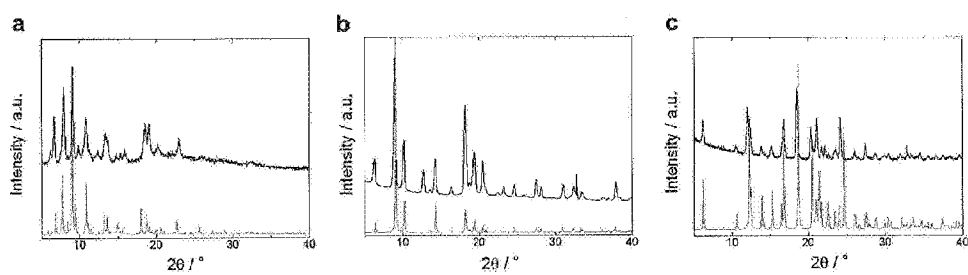
b



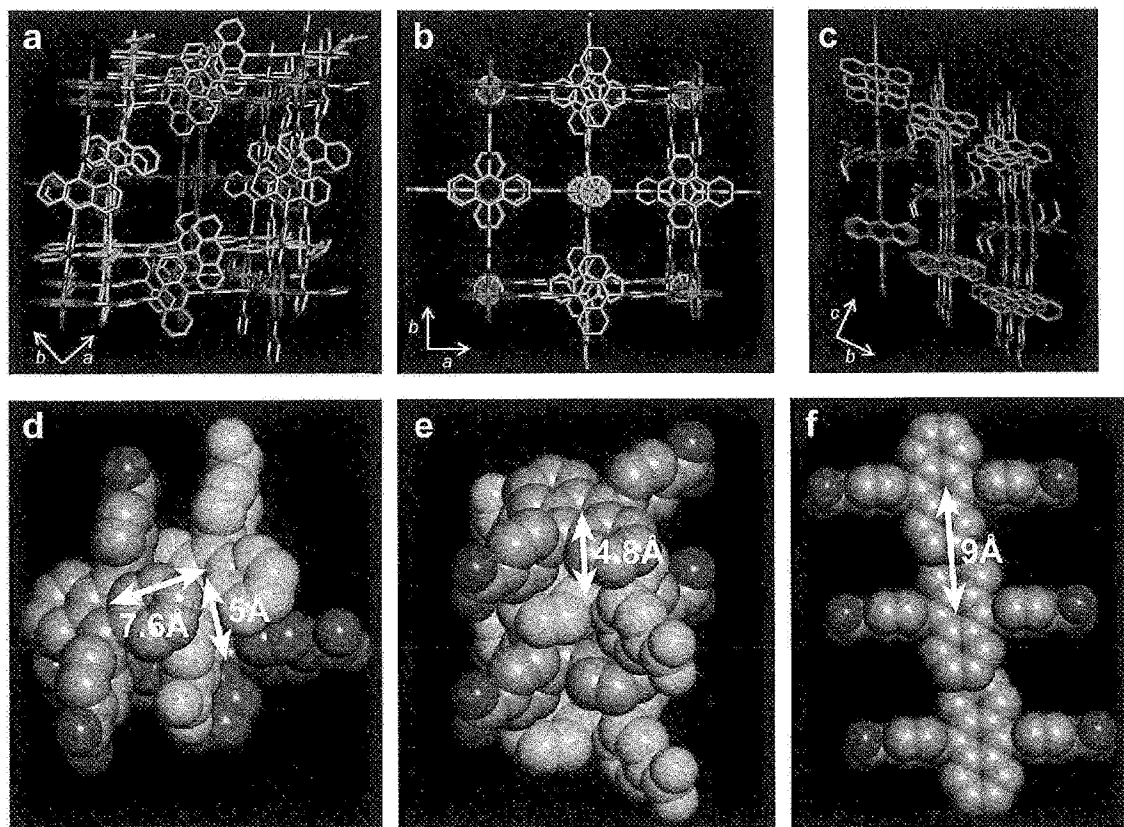
[図3]



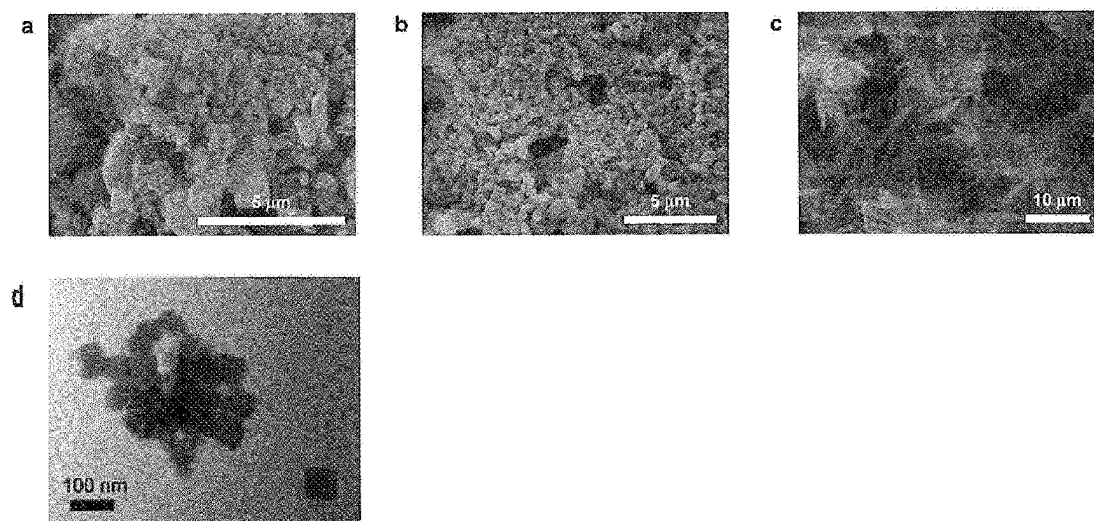
[図4]



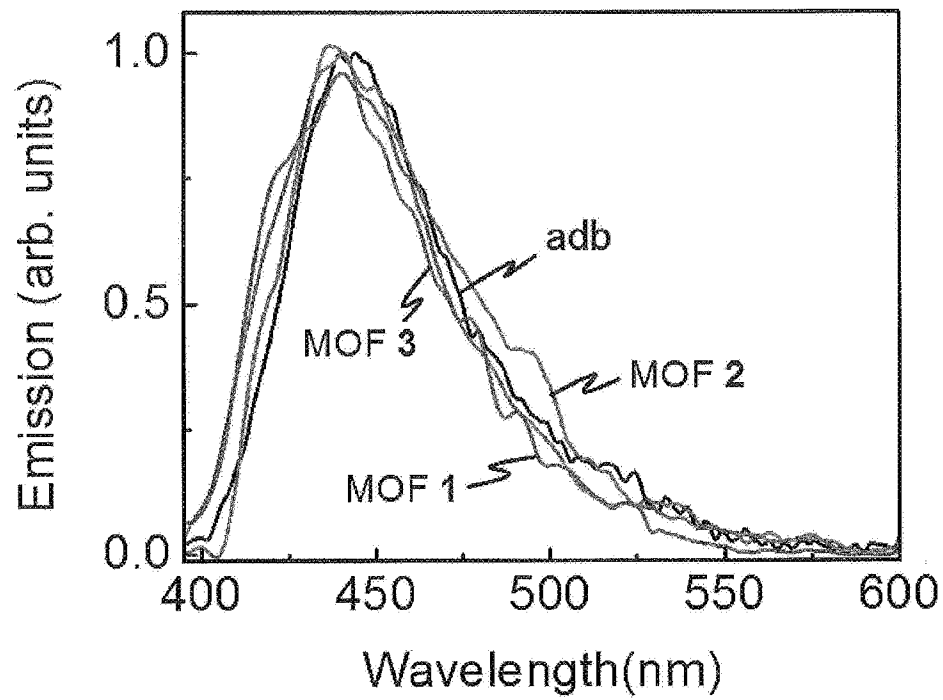
[図5]



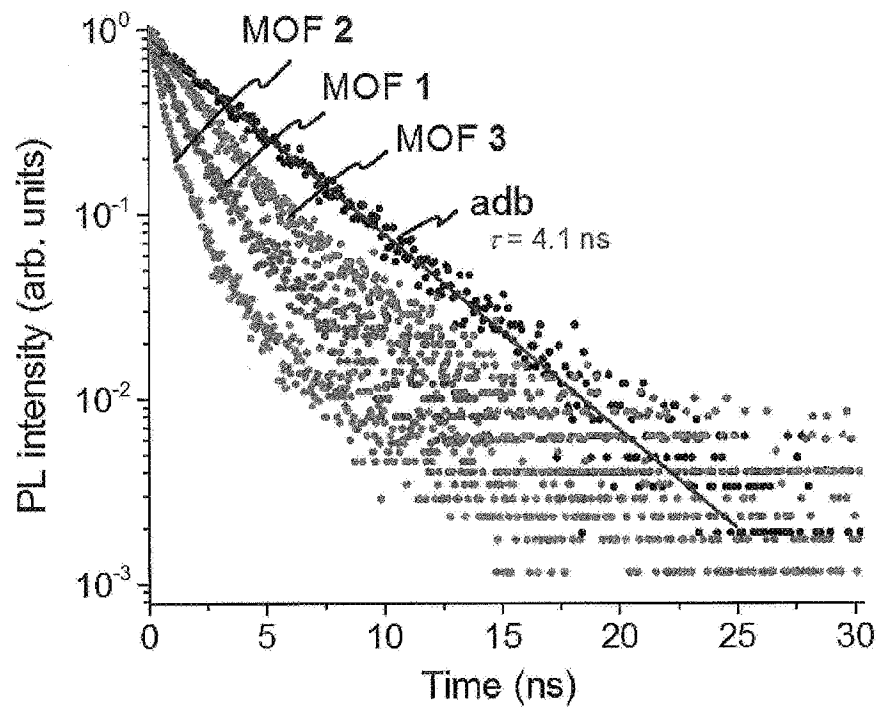
[図6]



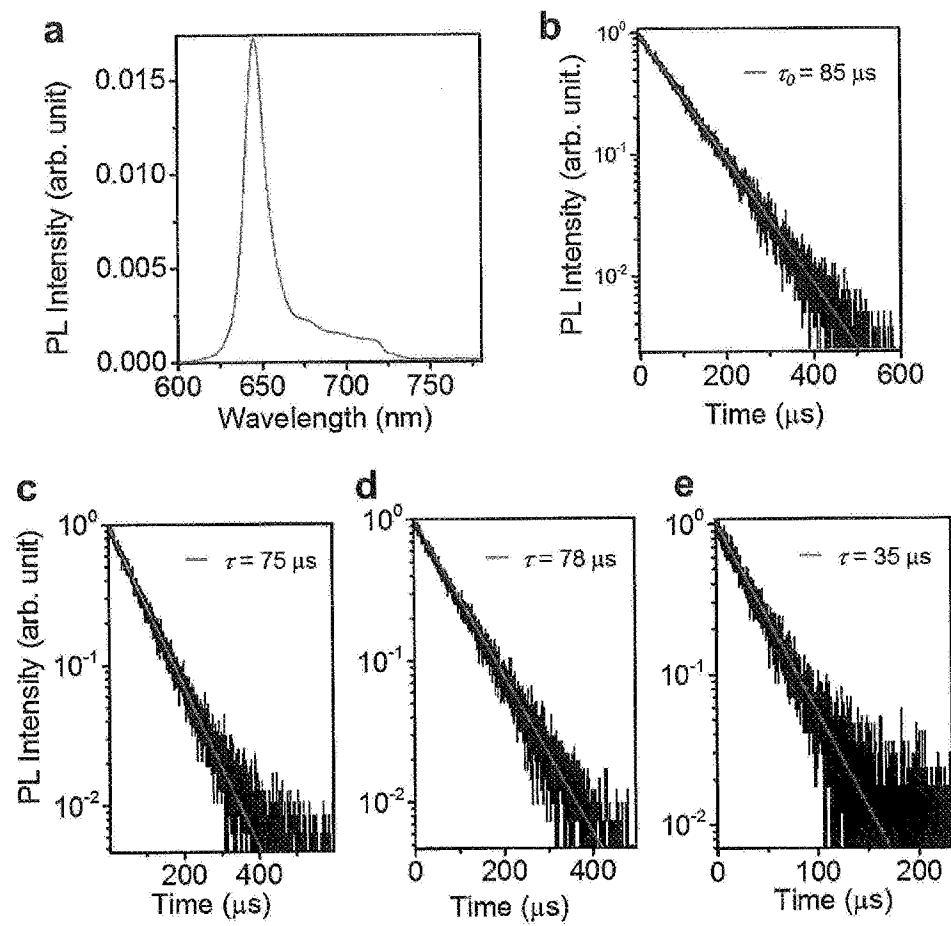
[図7]



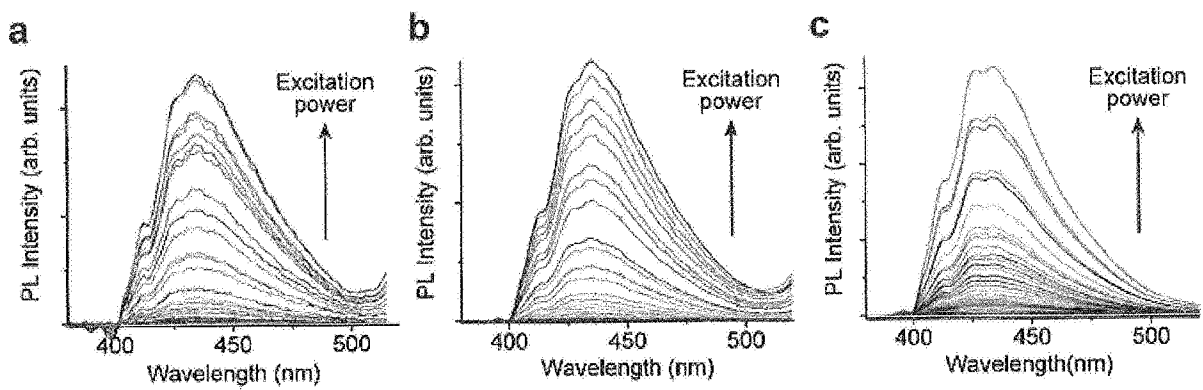
[図8]



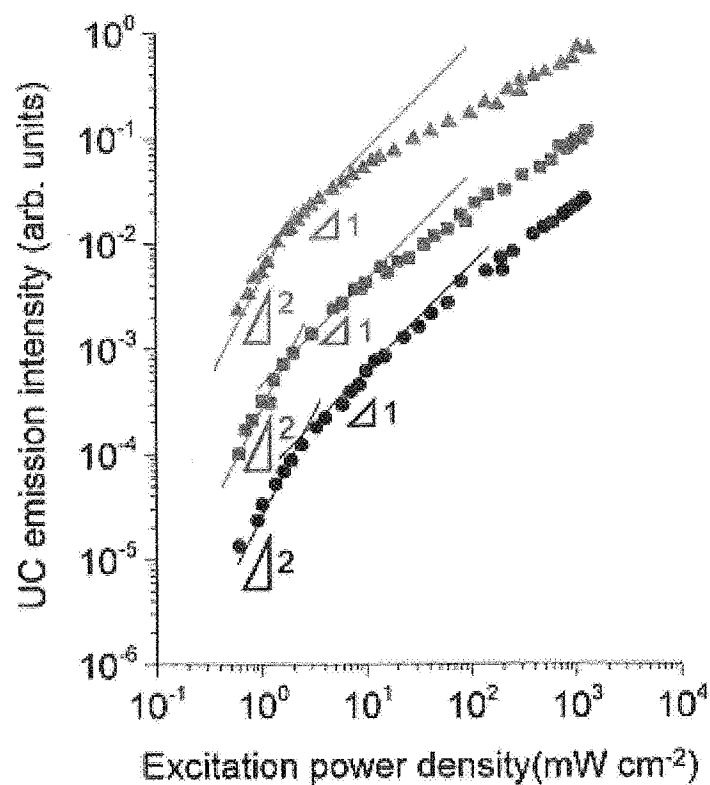
[図9]



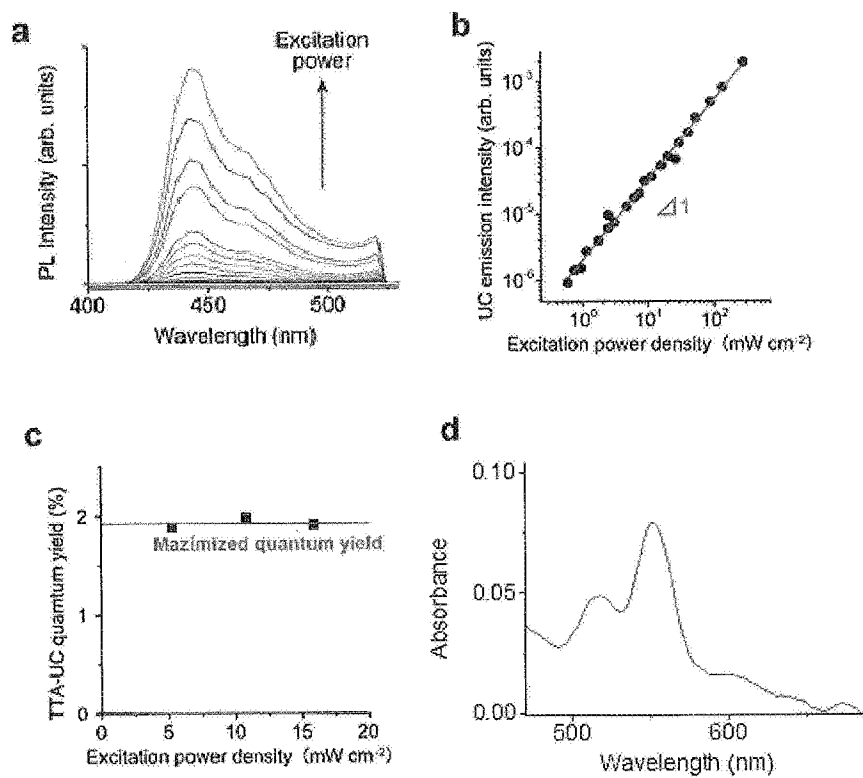
[図10]



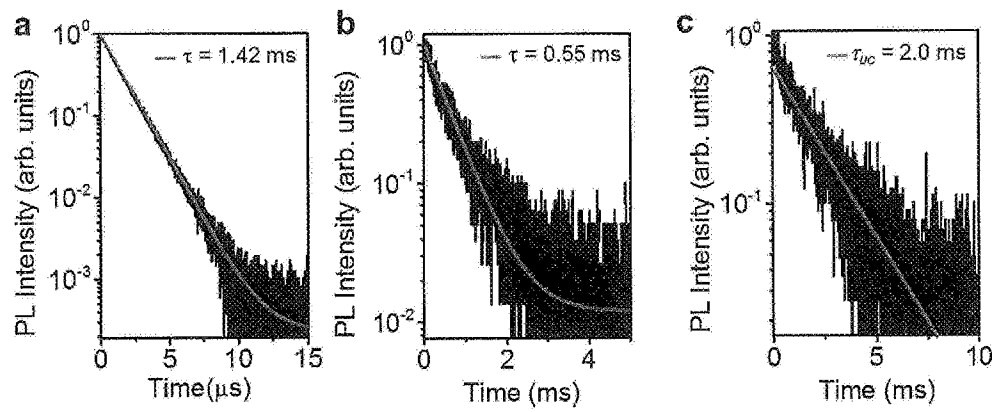
[Fig. 11]



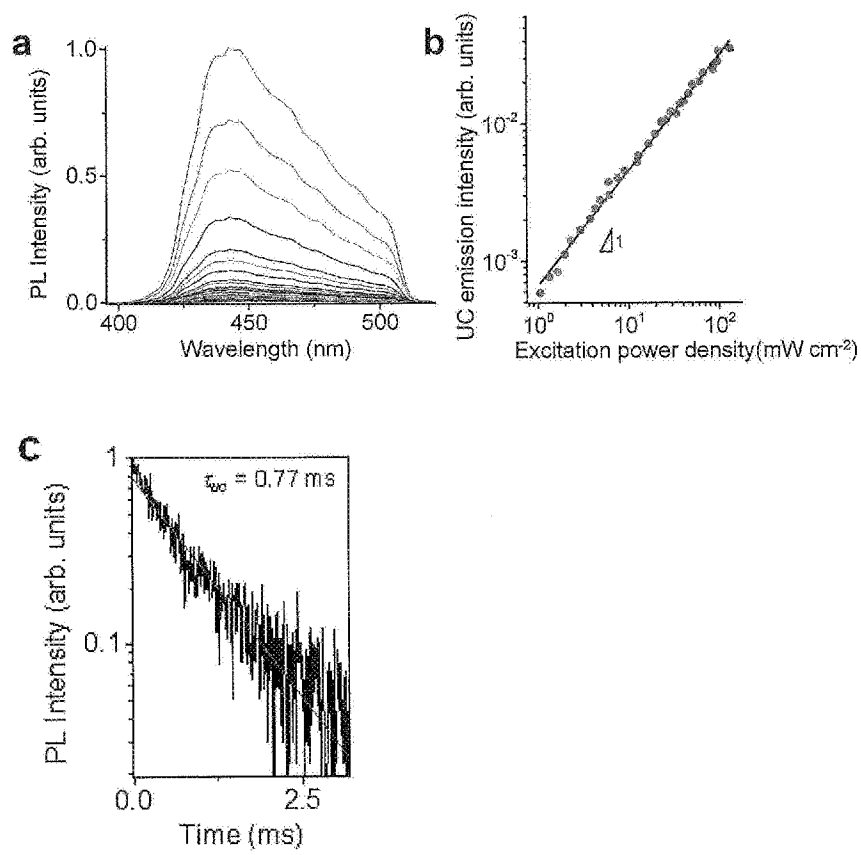
[Fig. 12]



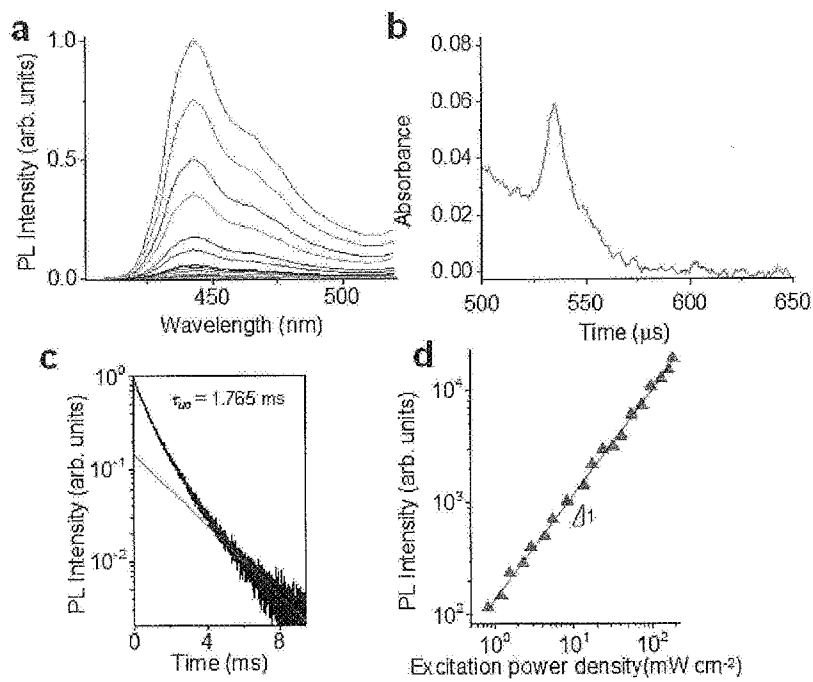
[図13]



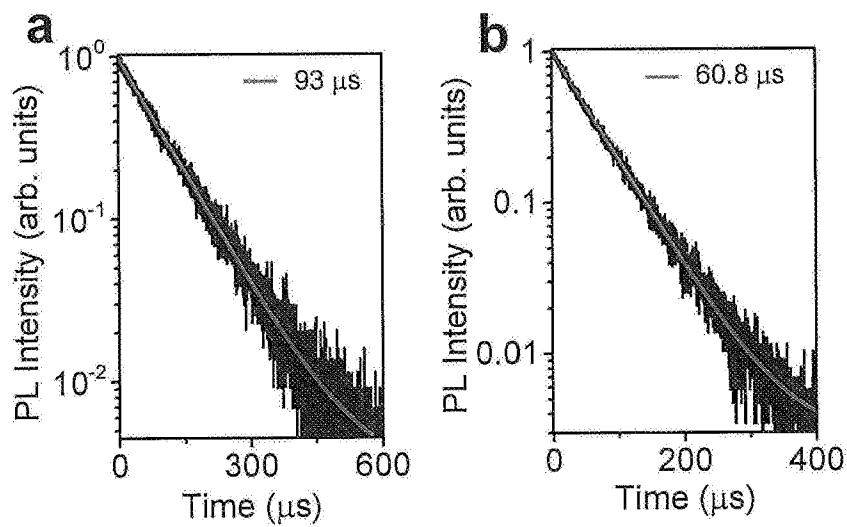
[図14]



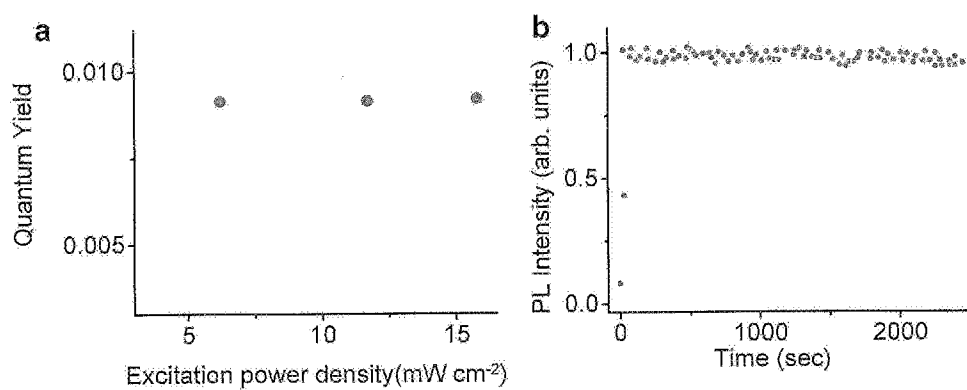
[図15]



[図16]



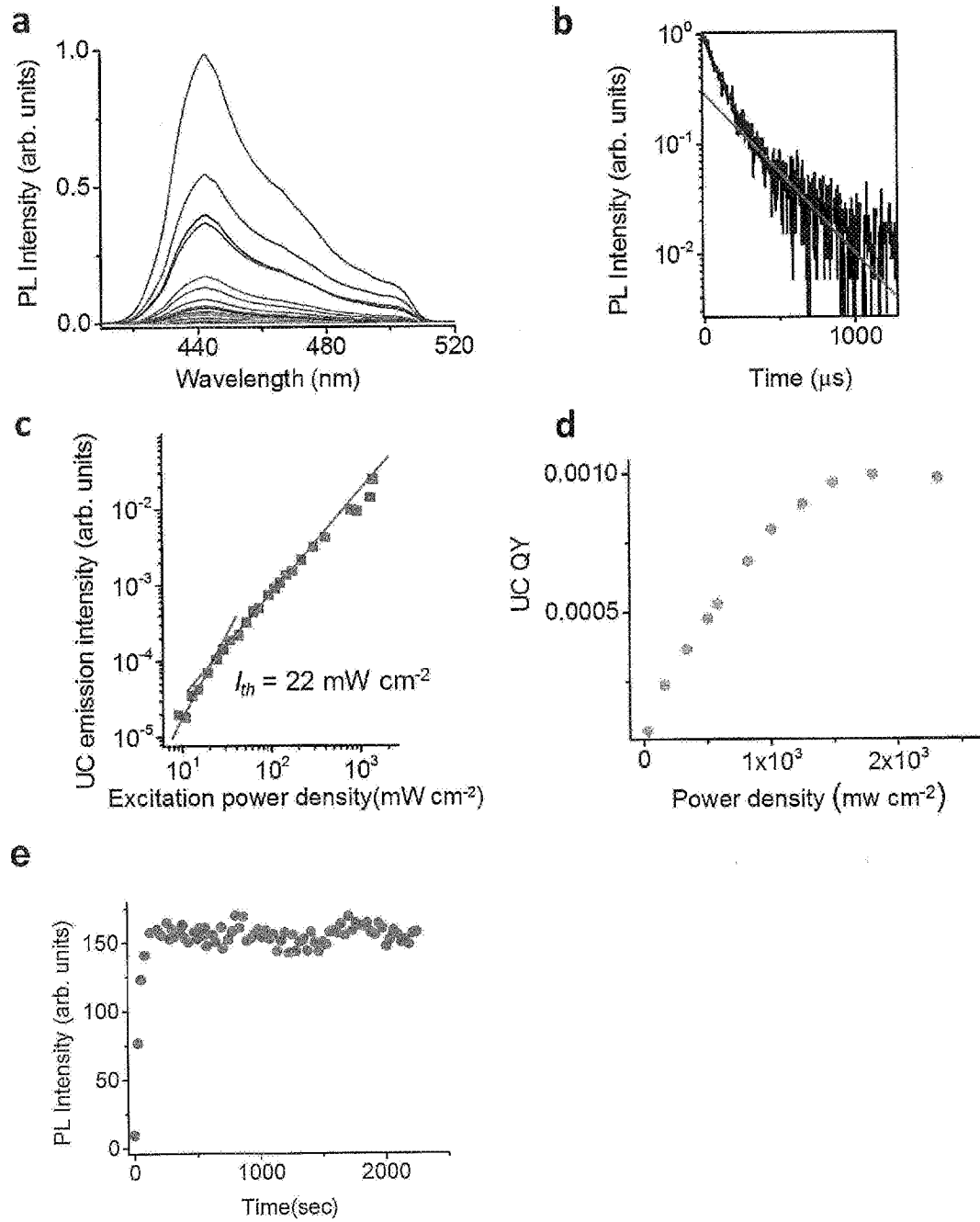
[図17]



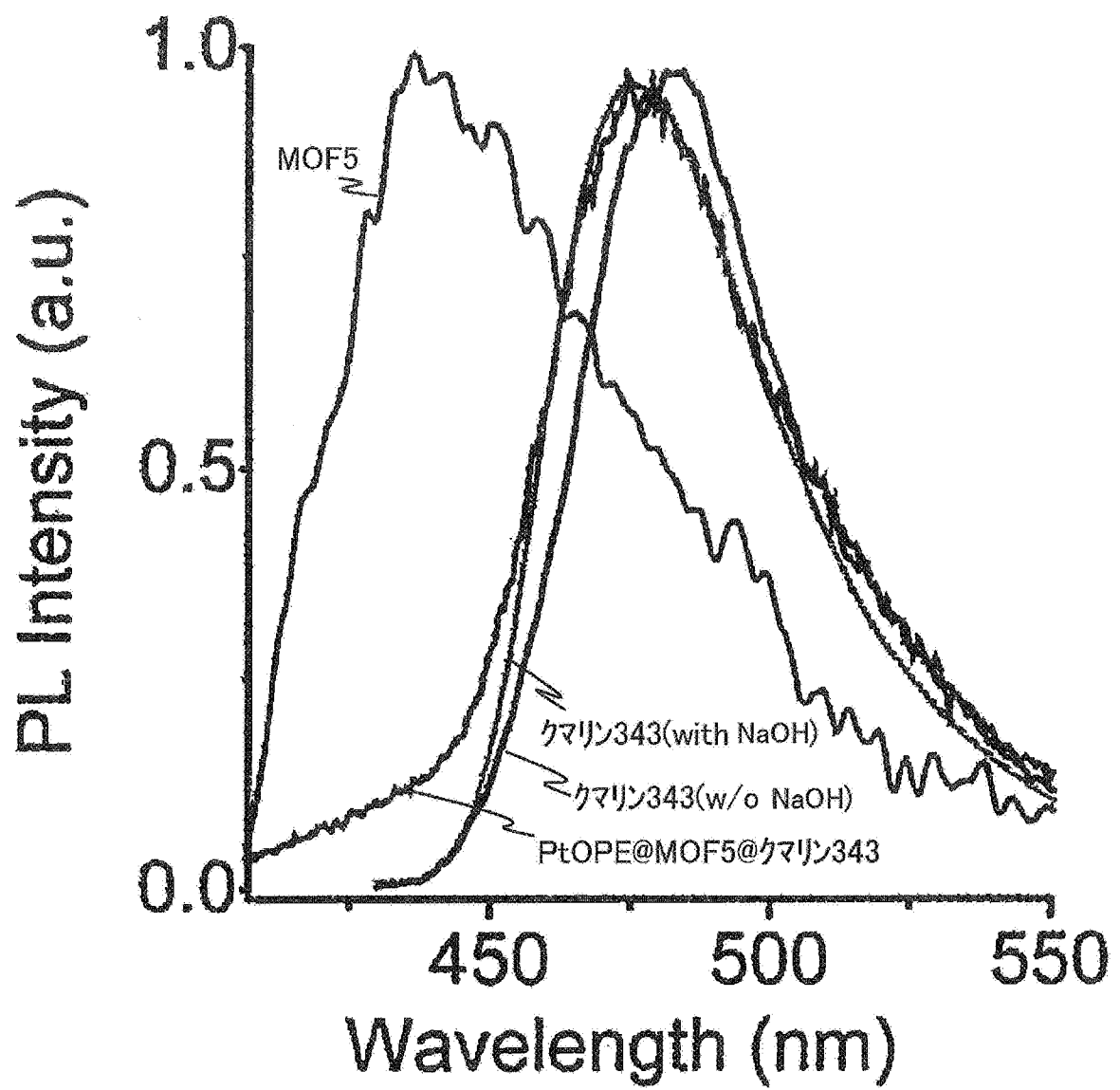
[図18]



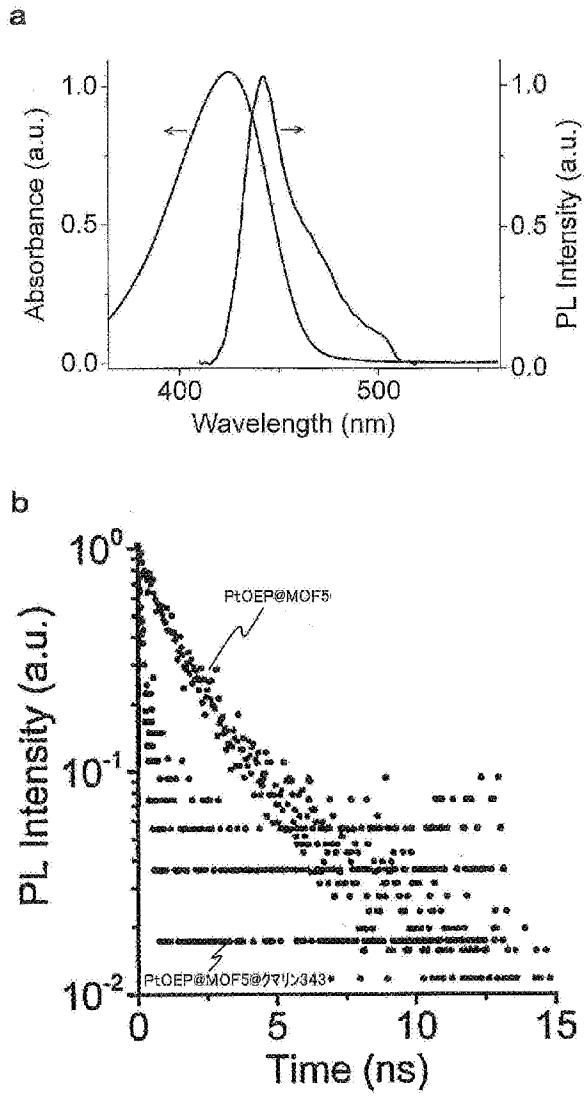
[図19]



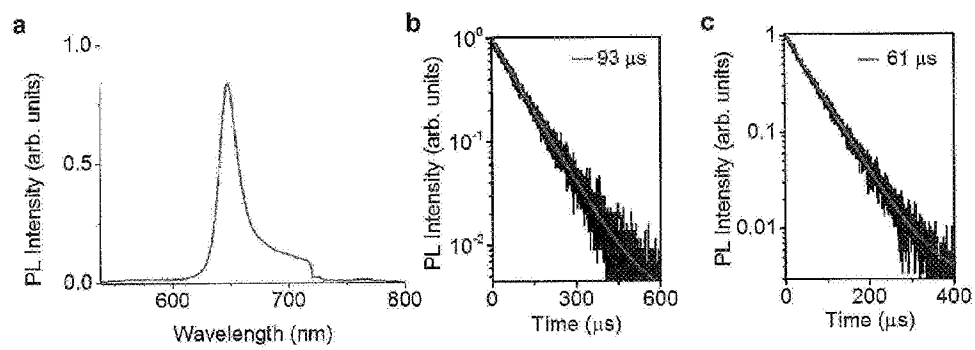
[図20]



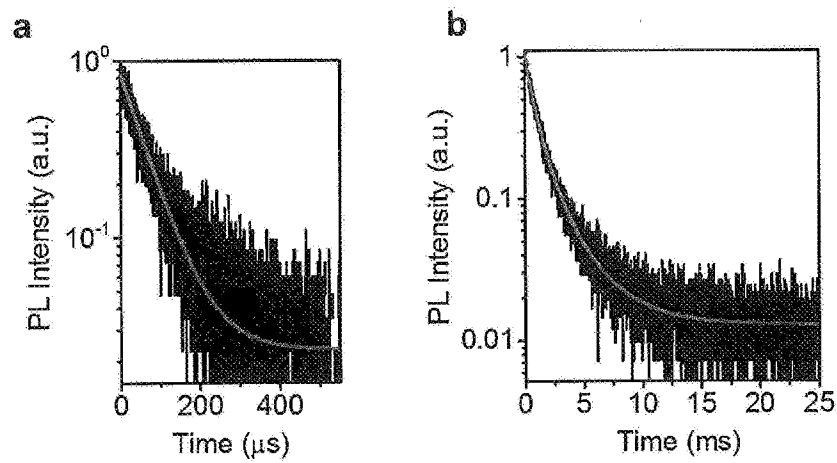
[図21]



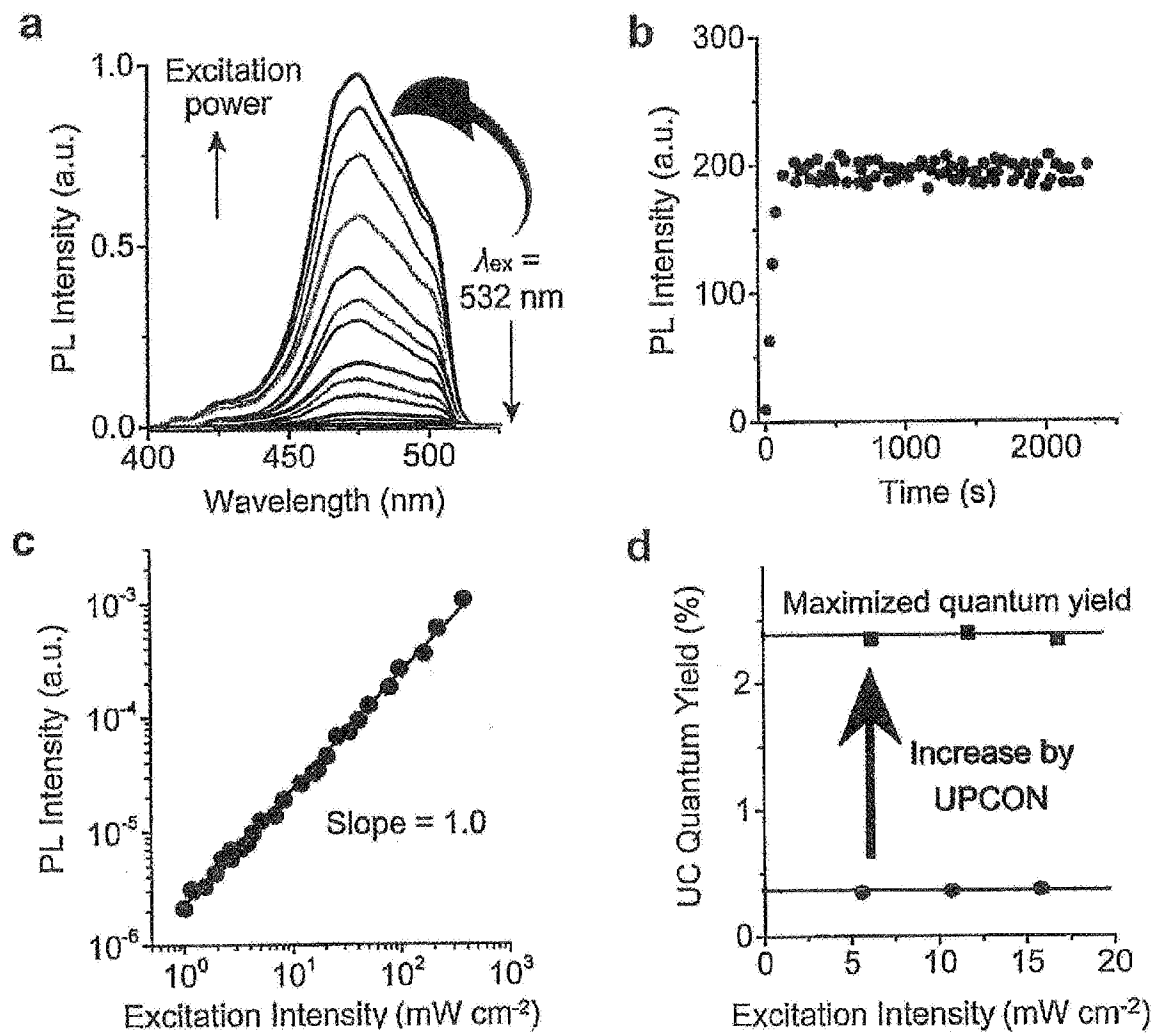
[図22]



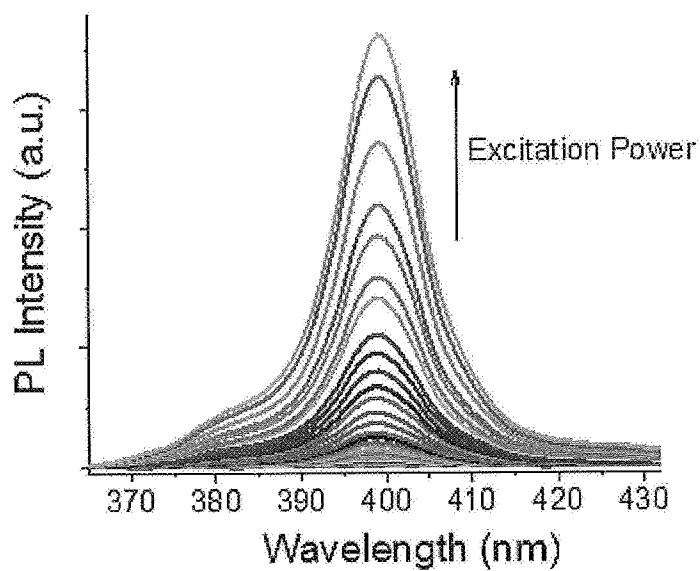
[図23]



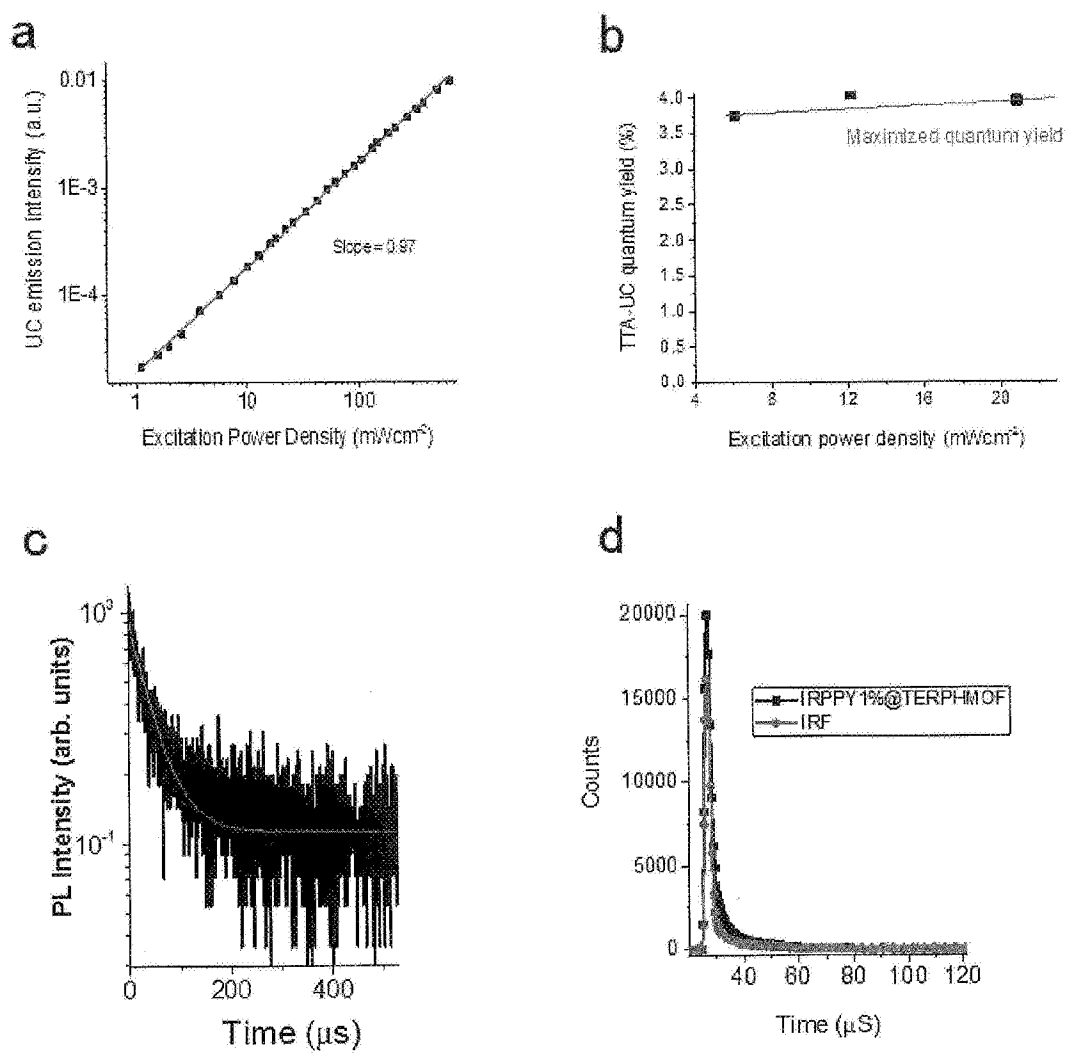
[図24]



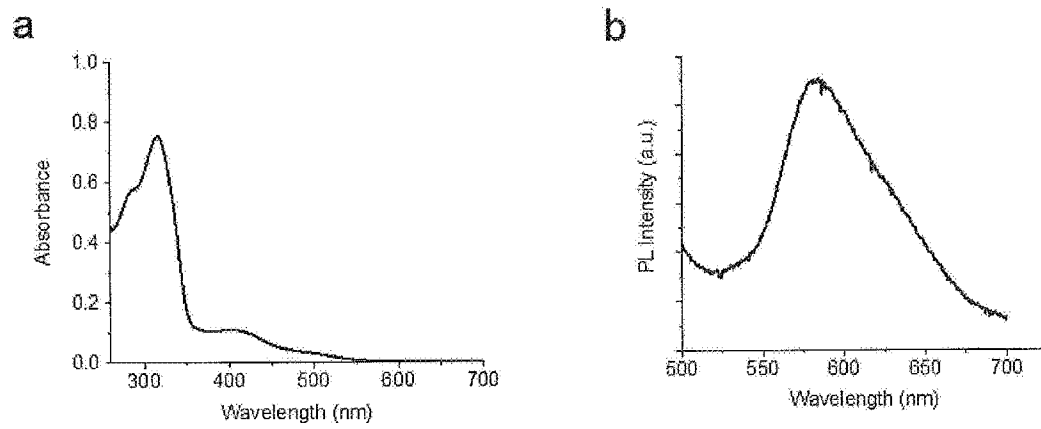
[図25]



[図26]



[図27]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068308

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/06(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K11/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2016 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2016 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2016 |

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

CAlplus/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         | SUGUNAN, SK et al., Efficiency of Noncoherent Photon Upconversion by Triplet-Triplet Annihilation: The C60 Plus Anthanthrene System and the Importance of Tuning the Triplet Energies, The Journal of Physical Chemistry A, 2013.06.11, 117, 5419-5427 | 1-2, 4-5, 8-18, 25-26, 28-31, 36-38, 40, 44-48, 50  |
| A         |                                                                                                                                                                                                                                                        | 3, 6-7, 19-24, 27, 32-35, 39, 41-43, 49             |
| X         | SINGH-RACHFORD, TN et al., Supra-Nanosecond Dynamics of a Red-to-Blue Photon Upconversion System, Inorganic Chemistry, 2009, Vol.48, No.6, 2541-2548                                                                                                   | 1-2, 5, 8-9, 13-18, 26, 29-31, 34-38, 40, 44-48, 50 |
| A         |                                                                                                                                                                                                                                                        | 3-4, 6-7, 10-12, 19-25, 27-28, 32-33, 39, 41-43, 49 |



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  
02 September 2016 (02.09.16)

Date of mailing of the international search report  
13 September 2016 (13.09.16)

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/JP2016/068308

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                          | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2013-151694 A (Merck Patent GmbH),<br>08 August 2013 (08.08.2013),<br>claims; examples<br>& US 2008/0103279 A1 & WO 2006/008068 A1<br>& EP 1766702 B1 & DE 102004034140 A<br>& KR 10-2007-0042147 A & CN 1984939 A<br>& AT 411622 T                      | 1-50                  |
| A         | JP 2007-326900 A (Tokyo University of Science),<br>20 December 2007 (20.12.2007),<br>claims; examples<br>(Family: none)                                                                                                                                     | 1-50                  |
| A         | CAO, X et al., High Upconversion Efficiency<br>from Hetero Triplet-Triplet Annihilation in<br>Multiacceptor Systems, The Journal of Physical<br>Chemistry Letters, 2013, 4, 2334-2338                                                                       | 1-50                  |
| A         | DUAN, P et al., Photon Upconversion in<br>Supramolecular Gel Matrixes: Spontaneous<br>Accumulation of Light-Harvesting Donor-Acceptor<br>Arrays in Nanofibers and Acquired Air Stability,<br>Journal of the American Society, 2015.01.19,<br>137, 1887-1894 | 1-50                  |
| A         | LI, Y et al., Core-Shell Upconversion<br>Nanoparticle@Metal-Organic Framework Nanoprobes<br>for Luminescent/Magnetic Dual-Mode Targeted<br>Imaging, Advanced Materials, 2015.06.05, 27,<br>4075-4080                                                        | 1-50                  |
| A         | PANDEY, AK Highly efficient spin-conversion<br>effect leading to energy up-converted<br>electroluminescence in singlet fission<br>photovoltaics, Scientific Reports, 2015.01.14,<br>1-6                                                                     | 1-50                  |
| P,A       | JP 2016-74898 A (Kyushu University),<br>12 May 2016 (12.05.2016),<br>claims<br>(Family: none)                                                                                                                                                               | 1-50                  |
| P,A       | JP 2016-56368 A (Kyushu University),<br>21 April 2016 (21.04.2016),<br>claims<br>(Family: none)                                                                                                                                                             | 1-50                  |

| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>Int.Cl. C09K11/06(2006.01)i                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                              |              |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））<br>Int.Cl. C09K11/06                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                              |              |
| 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<br>日本国実用新案公報                  1922-1996年<br>日本国公開実用新案公報        1971-2016年<br>日本国実用新案登録公報        1996-2016年<br>日本国登録実用新案公報        1994-2016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）<br>CAplus/REGISTRY (STN)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                              |              |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                              |              |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号                                                                                               |              |
| X<br><br><br><br><br><br><br><br><br><br>A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | SUGUNAN, SK et al.,<br>Efficiency of Noncoherent Photon Upconversion by<br>Triplet-Triplet Annihilation: The C60 Plus Anthanthrene System<br>and the Importance of Tuning the Triplet Energies,<br>The Journal of Physical Chemistry A,<br>2013.06.11, 117, 5419-5427 | 1-2, 4-5,<br>8-18, 25-26,<br>28-31, 36-38,<br>40, 44-48, 50<br>3, 6-7, 19-24,<br>27, 32-35, 39,<br>41-43, 49 |              |
| <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<br>「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<br>「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<br>「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）<br>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献<br>「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<br>「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<br>「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<br>「&」同一パテントファミリー文献 |                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                              |              |
| 国際調査を完了した日<br>02.09.2016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                       | 国際調査報告の発送日<br>13.09.2016                                                                                     |              |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ISA/J P）<br>郵便番号100-8915<br>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）<br>西澤 龍彦<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3483                                                        | 4V      5376 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                              |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号                                                                                                               |
| X<br><br>A            | SINGH-RACHFORD, TN et al.,<br>Supra-Nanosecond Dynamics of a Red-to-Blue Photon Upconversion System,<br>Inorganic Chemistry, 2009, Vol.48, No.6, 2541-2548                                                                                            | 1-2, 5, 8-9,<br>13-18, 26,<br>29-31, 34-38,<br>40, 44-48, 50<br>3-4, 6-7,<br>10-12, 19-25,<br>27-28, 32-33,<br>39, 41-43, 49 |
| A                     | JP 2013-151694 A<br>(メルク パテント ゲーエムベーハー) 2013.08.08,<br>特許請求の範囲, 例<br>& US 2008/0103279 A1<br>& WO 2006/008068 A1 & EP 1766702 B1<br>& DE 102004034140 A & KR 10-2007-0042147 A<br>& CN 1984939 A & AT 411622 T                                        | 1-50                                                                                                                         |
| A                     | JP 2007-326900 A<br>(学校法人東京理科大学) 2007.12.20,<br>特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)                                                                                                                                                                                | 1-50                                                                                                                         |
| A                     | CAO, X et al.,<br>High Upconversion Efficiency from Hetero Triplet-Triplet Annihilation in Multiacceptor Systems,<br>The Journal of Physical Chemistry Letters,<br>2013, 4, 2334-2338                                                                 | 1-50                                                                                                                         |
| A                     | DUAN, P et al.,<br>Photon Upconversion in Supramolecular Gel Matrixes: Spontaneous Accumulation of Light-Harvesting Donor-Acceptor Arrays in Nanofibers and Acquired Air Stability,<br>Journal of the American Society,<br>2015.01.19, 137, 1887-1894 | 1-50                                                                                                                         |
| A                     | LI, Y et al.,<br>Core-Shell Upconversion Nanoparticle@Metal-Organic Framework Nanoprobes for Luminescent/Magnetic Dual-Mode Targeted Imaging,<br>Advanced Materials, 2015.06.05, 27, 4075-4080                                                        | 1-50                                                                                                                         |

| C (続き) 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                         |                |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                   | PANDEY, AK<br>Highly efficient spin-conversion effect leading to energy<br>up-converted electroluminescence in singlet fission<br>photovoltaics,<br>Scientific Reports, 2015.01.14, 1-6 | 1-50           |
| P, A                | JP 2016-74898 A<br>(国立大学法人九州大学) 2016.05.12,<br>特許請求の範囲 (ファミリーなし)                                                                                                                        | 1-50           |
| P, A                | JP 2016-56368 A<br>(国立大学法人九州大学) 2016.04.21,<br>特許請求の範囲 (ファミリーなし)                                                                                                                        | 1-50           |