

(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
2019年10月3日(03.10.2019)



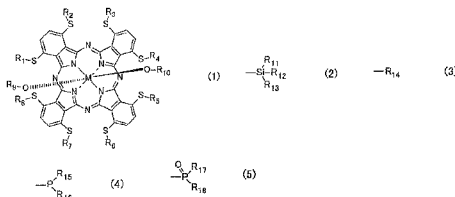
(10) 国際公開番号

WO 2019/188118 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 7/10 (2006.01) *H01L 27/30* (2006.01)
C07F 7/22 (2006.01) *H01L 51/42* (2006.01)
C07F 9/6561 (2006.01) *H04N 5/33* (2006.01)
H01L 27/146 (2006.01) *C07D 487/22* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/009322
- (22) 国際出願日: 2019年3月8日(08.03.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2018-066166 2018年3月29日(29.03.2018) JP
 特願 2018-215834 2018年11月16日(16.11.2018) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 飯島 浩章 (IJIMA Hiroaki). 平出 雅哉 (HIRADE Masaya). 中田 学 (NAKATA Manabu). 古山 溪行 (FURUYAMA Taniyuki).
- (74) 代理人: 鎌田 健司, 外 (KAMATA Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 パナソニックIPマネジメント株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

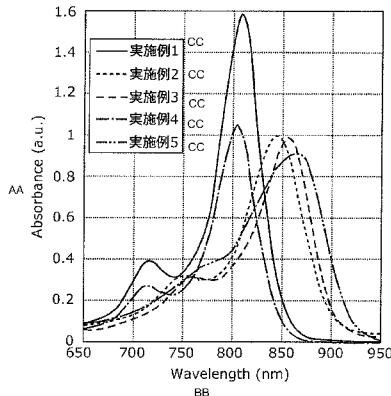
(54) Title: COMPOSITION, PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, AND IMAGING DEVICE

(54) 発明の名称: 組成物、光電変換素子および撮像装置



(57) Abstract: A composition pertaining to an embodiment of the present invention includes a phthalocyanine derivative represented by general formula (1). In the formula, R₁ through R₈ are each independently an alkyl group or an aryl group, M is a tetravalent metal, and R₉ and R₁₀ are each any one of the substituents represented by general formulas (2) through (5). Moreover, R₁₁ through R₁₃ are each independently an alkyl group, and R₁₄ through R₁₈ are each independently an alkyl group or an aryl group.

(57) 要約: 本開示の一態様に係る組成物は、下記一般式(1)で表されるフタロシアニン誘導体を含む組成物。但し、R₁からR₈は、それぞれ独立して、アルキル基またはアリアル基であり、Mは4価の金属であり、R₉およびR₁₀の各々は下記一般式(2)から(5)で表される置換基のうちのいずれか1つである。また、R₁₁からR₁₃は、それぞれ独立してアルキル基であり、R₁₄からR₁₈は、それぞれ独立して、アルキル基またはアリアル基である。



AA Absorbance
BB Wavelength
CC Example



WO 2019/188118 A1

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：組成物、光電変換素子および撮像装置

技術分野

[0001] 本開示は、フタロシアニン誘導体を含む組成物、光電変換素子および撮像装置に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1、特許文献2に開示されているように、フタロシアニン誘導体およびナフタロシアニン誘導体は、近赤外光領域に光吸収特性を有する物質として、有機半導体材料に限らず、製品のマーキング材など様々な分野に利用可能な物質として研究されている。

[0003] 例えば、非特許文献1および非特許文献2には、より長波長の近赤外光領域に光吸収特性を有するフタロシアニン誘導体の合成方法が開示されている。

[0004] また、特許文献1には、フタロシアニン誘導体を薄膜化し、光電変換材料として用いることにより、半導体素子および電子素子を実現することが開示されている。また、非特許文献3には、低分子量の有機薄膜を用いた光検出器および太陽電池について開示されている。これらの特許文献1、非特許文献3には、吸収極大波長が600nmから800nmであるフタロシアニン誘導体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特許第5405719号公報
特許文献2：米国特許第5525516号明細書
特許文献3：特許第5553727号公報
特許文献4：特開2016-225456号公報
特許文献5：特開平4-53713号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1: Samson Khene et. al., "Synthesis, electrochemical characterization of tetra- and octa-substituted dodecyl-mercaptopot in phthalocyanines in solution and as self-assembled monolayers", *Electrochimica Acta*, Elsevier, 2008年, vol. 54, pp. 183-191

非特許文献2: Taniyuki Furuyama et. al., "Design, Synthesis, and Properties of Phthalocyanine Complexes with Main-Group Elements Showing Main Absorption and Fluorescence beyond 1000 nm", *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society, 2014年, vol. 136, No. 2, pp. 765-776

非特許文献3: Peter Peumans et. al., "Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells", *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, 2003年, Vol. 93, No. 7, pp. 3693-3723

非特許文献4: 白井汪芳、小林長夫編・著、「フタロシアニン—化学と機能—」、アイピーシー社、1997年、第1から62頁

非特許文献5: Gcineka Mbambisa et. al., "Synthesis and electrochemical properties of purple manganese (III) and

red titanium (IV) phthalocyanine complexes octa-substituted at non-peripheral positions with pentylthio groups”, Polyhedron, 2007年, vol. 26, Issue 18, pp. 5355-5364

非特許文献6: Jian-Yong et. al., “Switching the photo-induced energy and electron-transfer processes in BODIPY-phthalocyanine conjugates”, Chemical Communications, Royal Society of Chemistry, 2009年, pp. 1517-1519

発明の概要

発明が解決しようとする課題

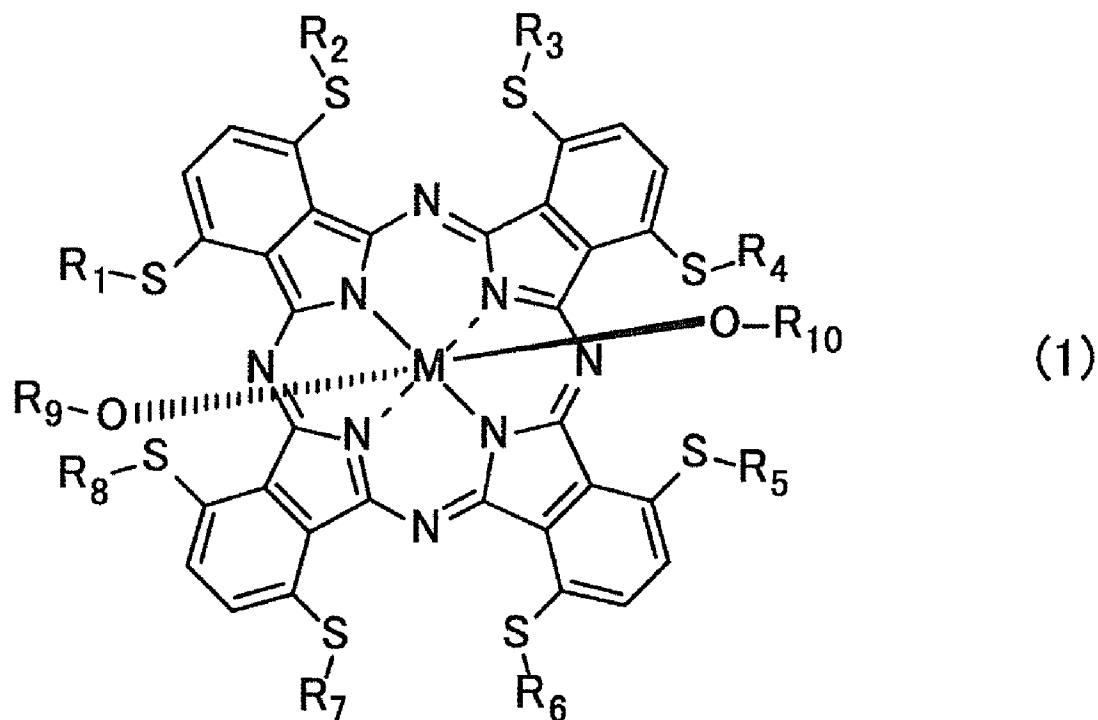
[0007] 本開示では、より波長の長い近赤外光領域において高い光吸収特性を有する組成物、光電変換素子および撮像装置を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 本開示の一様態に係る組成物は、下記一般式(1)で表されるフタロシアニン誘導体を含む。

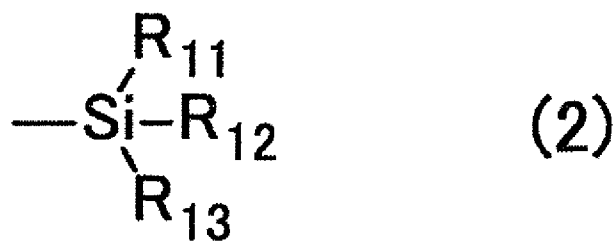
[0009]

[化1]



[0010] 但し、 R_1 から R_8 は、それぞれ独立して、アルキル基またはアリール基であり、 M は4価の金属であり、 R_9 および R_{10} の各々は下記一般式(2)から(5)で表される置換基のうちいずれか1つである。また、 R_{11} から R_{13} は、それぞれ独立してアルキル基であり、 R_{14} から R_{18} は、それぞれ独立して、アルキル基またはアリール基である。

[0011] [化2]

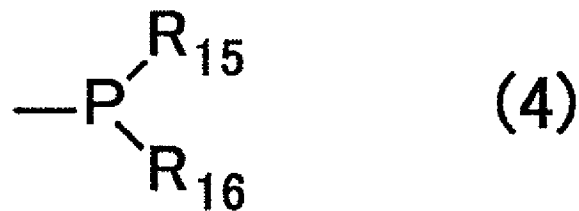


[0012]

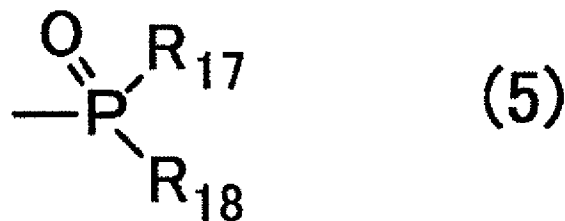
[化3]



[0013] [化4]



[0014] [化5]



[0015] また、本開示の一態様に係る光電変換素子は、一对の電極と、前記一对の電極の間に設けられ、前記のいずれかの組成物を含み、近赤外光領域において光吸収特性を有する光電変換膜と、を備える。

[0016] また、本開示の一態様に係る撮像装置は、基板と、前記基板表面に設けられた電荷検出回路、前記基板上に設けられた光電変換部、および前記電荷検出回路と前記光電変換部とに電氣的に接続された電荷蓄積ノードを含む画素と、を備え、前記光電変換部は上記の光電変換素子を含む。

発明の効果

[0017] 本開示によれば、より波長の長い近赤外光領域において高い光吸収特性を有する組成物、光電変換素子および撮像装置が提供される。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図1は、本実施の形態に係る近赤外光電変換素子の一例を示す概略断面

図である。

[図2]図2は、本実施の形態に係る近赤外光電変換素子の他の例を示す概略断面図である。

[図3]図3は、図2に示される近赤外光電変換素子のエネルギーバンド図の一例を示す図である。

[図4]図4は、本実施の形態に係る撮像装置の回路構成の一例を示す図である。

[図5]図5は、本実施の形態に係る撮像装置における画素のデバイス構造の一例を示す概略断面図である。

[図6A]図6Aは、実施例1から実施例5のフタロシアニン誘導体の吸収スペクトルの図である。

[図6B]図6Bは、実施例6から実施例9のフタロシアニン誘導体の吸収スペクトルの図である。

[図7A]図7Aは、実施例10の近赤外光電変換膜の吸収スペクトルの図である。

[図7B]図7Bは、実施例10の近赤外光電変換膜の光電子分光測定の測定結果を示す図である。

[図8A]図8Aは、実施例11の近赤外光電変換膜の吸収スペクトルの図である。

[図8B]図8Bは、実施例11の近赤外光電変換膜の光電子分光測定の測定結果を示す図である。

[図9A]図9Aは、実施例12の近赤外光電変換膜の吸収スペクトルの図である。

[図9B]図9Bは、実施例12の近赤外光電変換膜の光電子分光測定の測定結果を示す図である。

[図10A]図10Aは、実施例13の近赤外光電変換膜の吸収スペクトルの図である。

[図10B]図10Bは、実施例13の近赤外光電変換膜の光電子分光測定の測定

結果を示す図である。

[図11A]図11Aは、実施例14の近赤外光電変換膜の吸収スペクトルの図である。

[図11B]図11Bは、実施例14の近赤外光電変換膜の光電子分光測定の測定結果を示す図である。

[図12A]図12Aは、実施例15の近赤外光電変換膜の吸収スペクトルの図である。

[図12B]図12Bは、実施例15の近赤外光電変換膜の光電子分光測定の測定結果を示す図である。

[図13A]図13Aは、実施例16の近赤外光電変換膜の吸収スペクトルの図である。

[図13B]図13Bは、実施例16の近赤外光電変換膜の光電子分光測定の測定結果を示す図である。

[図14A]図14Aは、実施例17の近赤外光電変換膜の吸収スペクトルの図である。

[図14B]図14Bは、実施例17の近赤外光電変換膜の光電子分光測定の測定結果を示す図である。

[図15A]図15Aは、実施例18の近赤外光電変換膜の吸収スペクトルの図である。

[図15B]図15Bは、実施例18の近赤外光電変換膜の光電子分光測定の測定結果を示す図である。

[図16]図16は、実施例19の近赤外光電変換素子の分光感度特性の測定結果を示す図である。

[図17]図17は、実施例20の近赤外光電変換素子の分光感度特性の測定結果を示す図である。

[図18]図18は、実施例21の近赤外光電変換素子の分光感度特性の測定結果を示す図である。

[図19]図19は、実施例22の近赤外光電変換素子の分光感度特性の測定結

果を示す図である。

[図20]図20は、実施例23の近赤外光電変換素子の分光感度特性の測定結果を示す図である。

[図21]図21は、実施例24の近赤外光電変換素子の分光感度特性の測定結果を示す図である。

[図22]図22は、実施例25の近赤外光電変換素子の分光感度特性の測定結果を示す図である。

[図23]図23は、実施例26の近赤外光電変換素子の分光感度特性の測定結果を示す図である。

[図24]図24は、実施例27の近赤外光電変換素子の分光感度特性の測定結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0019] (本開示に至った知見)

有機半導体材料では、使用する有機化合物の分子構造を変えると、エネルギー準位が変化し得る。このため、例えば、有機半導体材料を光電変換材料として用いる場合、吸収波長の制御が可能であり、Siが感度を有さない近赤外光領域においても感度を持たせることができる。つまり、有機半導体材料を用いれば、従来、光電変換に用いられることのなかった波長領域の光を活用することが可能であり、太陽電池の高効率化及び近赤外光領域での光センサを実現することが可能となる。このため、近年、波長範囲が650nm以上3.0 μ m以下である近赤外光領域に感度を有する有機半導体材料を用いた光電変換素子および撮像素子が活発に検討されている。

[0020] 近年、近赤外光領域で感度を有する撮像素子が検討されており、フタロシアニン誘導体は、 π 共役系が広く、 $\pi-\pi^*$ 吸収に由来する近赤外光領域での強い吸収を有することから材料の有力な候補となる。しかしながら、従来のフタロシアニン誘導体の吸収極大波長は大きいもので700から800nm程度であり、更なる長波長化と撮像素子特性を両立する分子構造が求められている。つまり、従来技術では、800nm以上の近赤外光領域において光

吸収特性を有する近赤外光電変換膜が得られていない。

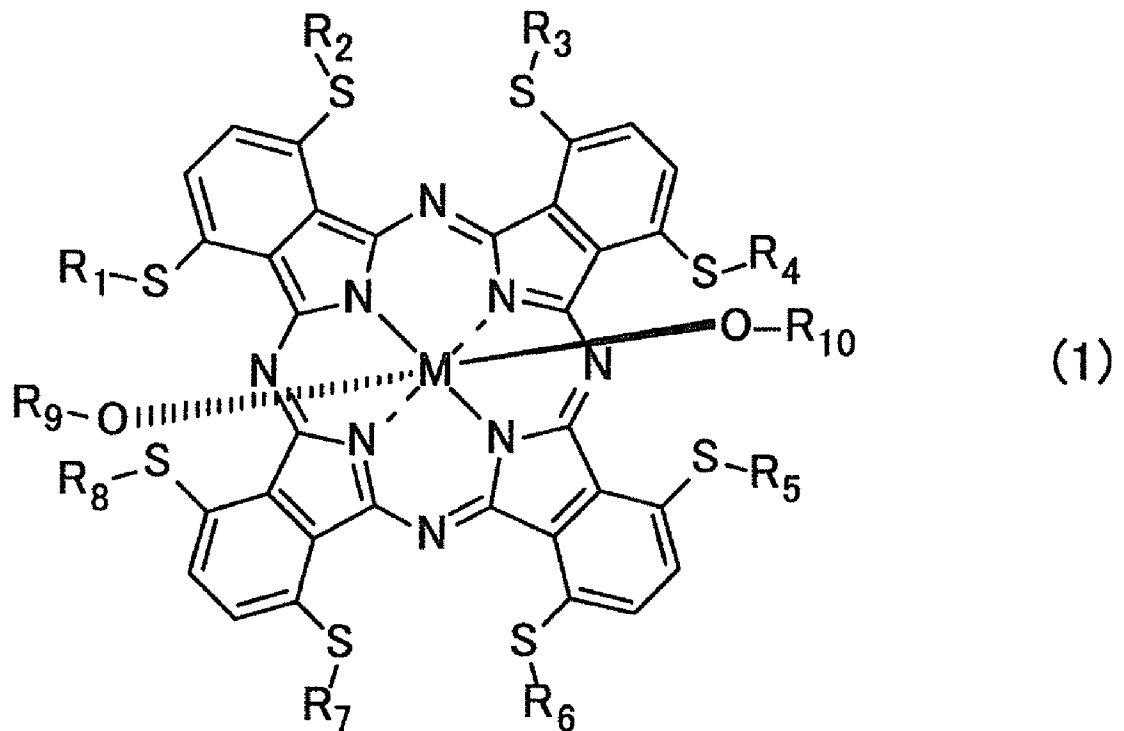
[0021] 本発明者らは、フタロシアニン環の電子状態を制御することにより、有機材料光電変換膜の応答波長を制御できることを見出した。

[0022] そこで、本開示では、より波長の長い近赤外光領域において高い光吸収特性を有する組成物、光電変換素子および撮像装置を提供する。

[0023] 本開示の一態様の概要は、以下の通りである。

[0024] 本開示の一様態に係る組成物は、下記一般式(1)で表されるフタロシアニン誘導体を含む。

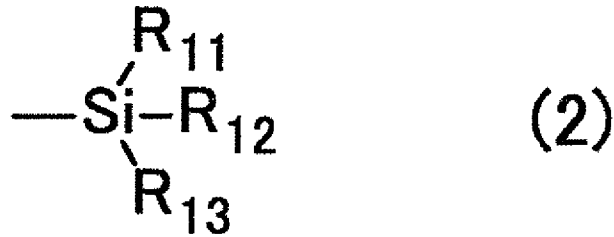
[0025] [化6]



[0026] 但し、 R_1 から R_8 は、それぞれ独立して、アルキル基またはアリール基であり、 M は4価の金属であり、 R_9 および R_{10} の各々は下記一般式(2)から(5)で表される置換基のうちいずれか1つである。 R_{11} から R_{13} は、それぞれ独立してアルキル基であり、 R_{14} から R_{18} は、それぞれ独立して、アルキル基またはアリール基である。

[0027]

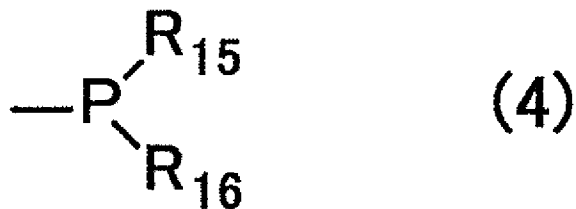
[化7]



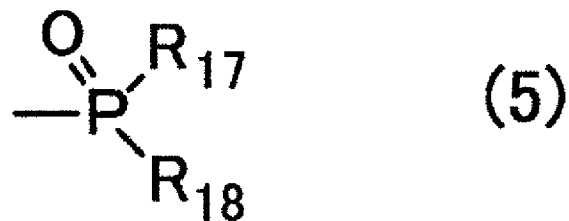
[化8]



[化9]



[化10]



[0028] このように、本開示の一態様に係る組成物は、前記一般式(1)で表されるフタロシアニン誘導体が電子求引性の軸配位子を有するため、フタロシアニン環の電子密度が低下し、HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) エネルギー準位およびLUMO (

Lowest Unoccupied Molecular Orbital) エネルギー準位が共に深くなる。さらに、当該組成物は、当該フタロシアニン誘導体が電子供与性の α 位側鎖を有するため、LUMOエネルギー準位のみが低下する。そのため、当該組成物は、HOMOエネルギー準位が深くなると同時に、HOMOエネルギー準位とLUMOエネルギー準位の差であるエネルギーギャップ (E_g) が狭くなる。

[0029] これにより、本開示の一態様に係る組成物は、上記一般式(1)で表されるフタロシアニン誘導体を含むため、エネルギーギャップが狭くなることから、より波長の長い近赤外光領域において高い光吸収特性を有し、かつ、HOMOエネルギー準位が深くなり真空準位とHOMOエネルギー準位との差であるイオン化ポテンシャルの数値は大きくなることから、近赤外光電変換素子に用いた場合に暗電流を低減することができる。そのため、当該組成物を用いることにより、より波長の長い近赤外光領域において高い光吸収特性を有し、かつ、暗電流の発生が低減された近赤外光電変換素子および撮像装置を得ることができる。

[0030] また、上記の軸配位子の効果については、中心金属と結合している酸素原子が電子求引性の役割を主に担っている。そのため、 R_9 から R_{10} を上記一般式(1)から(5)とした場合のいずれにおいても、近赤外光領域に高い光吸収特性を有し、かつ、暗電流を低減することができる。

[0031] また、例えば、本開示の一態様に係る組成物では、前記一般式(1)において、 R_1 から R_8 は炭素数5以下のアルキル基であってもよい。

[0032] これにより、本開示の一態様に係る組成物では、前記一般式(1)で表されるフタロシアニン誘導体が室温で固体となり、合成が容易となる。

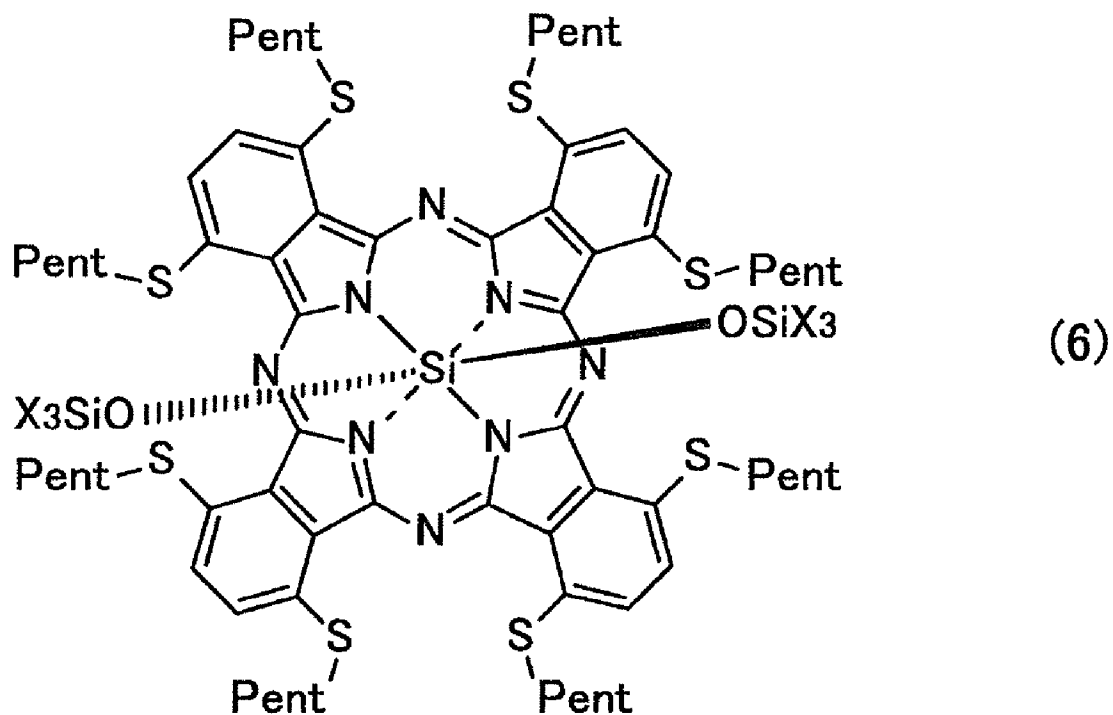
[0033] また、例えば、本開示の一態様に係る組成物では、前記一般式(1)において、 M は S_i または S_n であってもよい。

[0034] これにより、本開示の一態様に係る組成物では、4価の金属のうち S_i または S_n を用いることにより、合成が比較的容易になる。

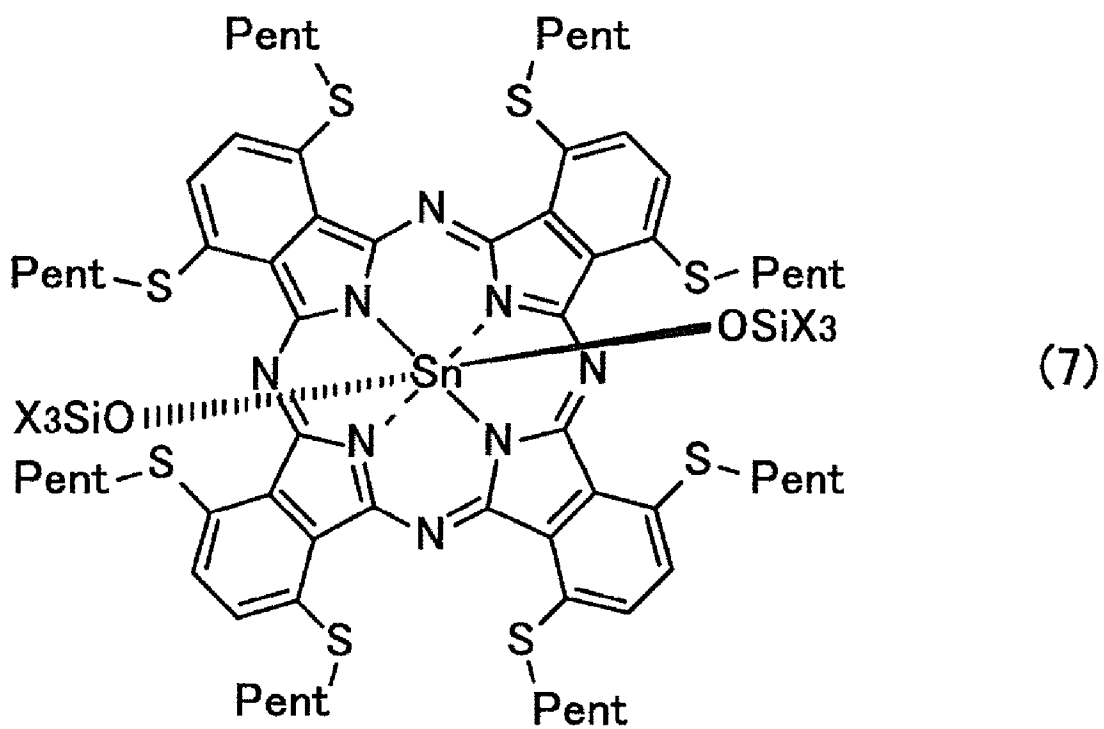
[0035] また、例えば、本開示の一態様に係る組成物では、前記フタロシアニン誘

導体は、下記一般式（6）から（11）で表される化合物のいずれか1つであってよい。但し、Arはアリール基であり、Xは炭素数10以下のアルキル基である。

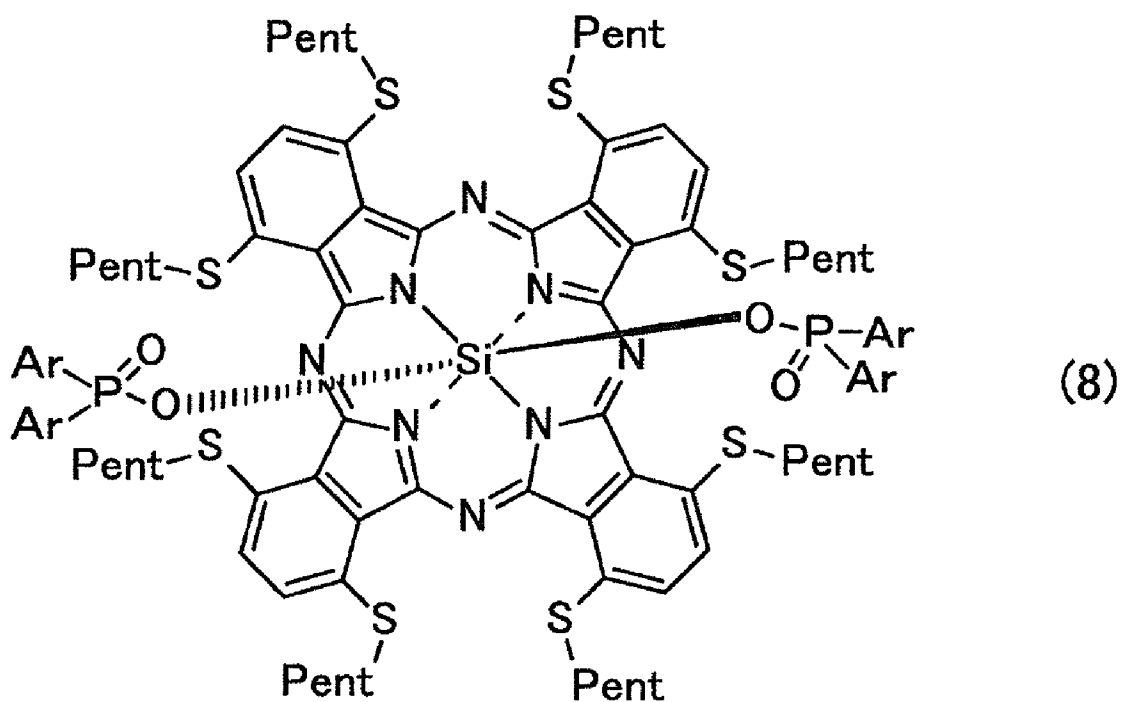
[0036] [化11]



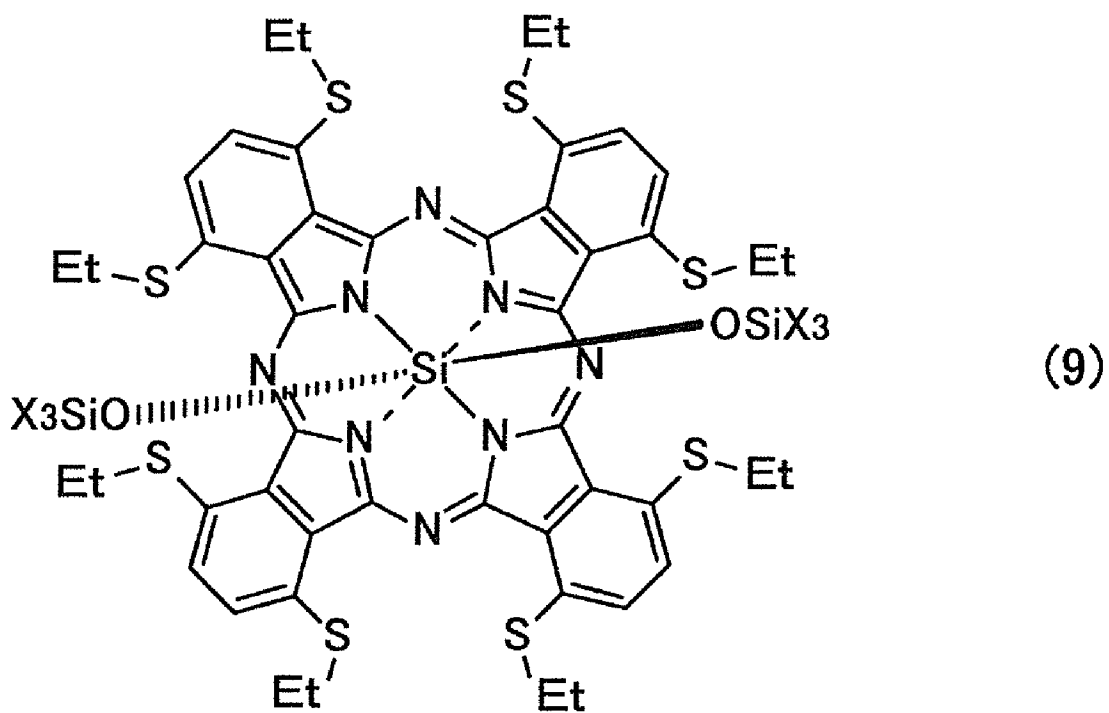
[化12]



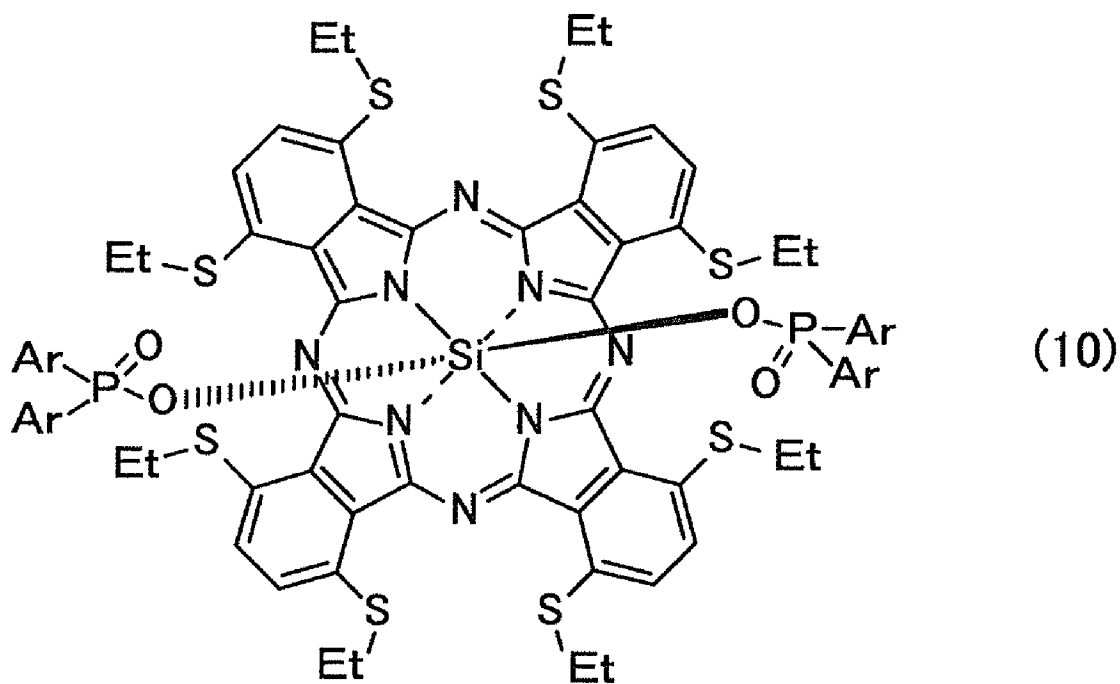
[化13]



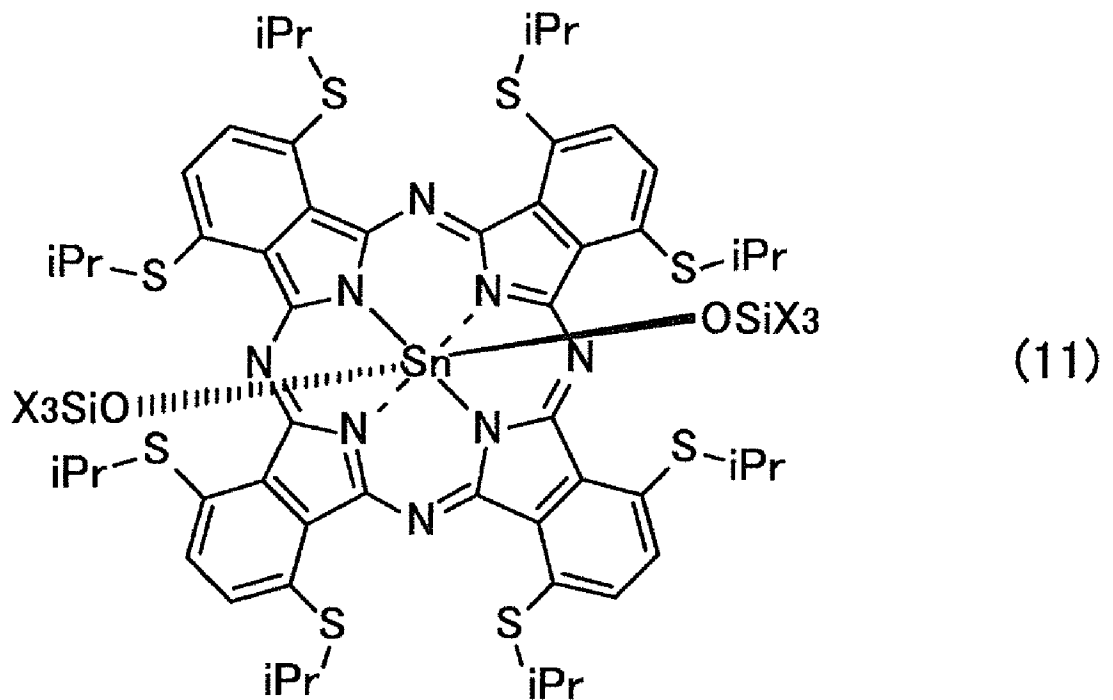
[化14]



[化15]



[化16]



[0037] これにより、前記一般式（1）で表されるフタロシアニン誘導体を容易に合成することができる。

[0038] また、例えば、本開示の一態様に係る組成物では、前記一般式（1）において、 R_9 および R_{10} からなる群から選択される少なくとも1つに含まれる少なくとも1つの水素原子が、フッ素原子または含フッ素基で置換されていてもよい。

[0039] これにより、本開示の一態様に係る組成物では、フタロシアニン誘導体が有する軸配位子の電子求引性がさらに高くなるため、フタロシアニン環の電子密度がさらに低下し、HOMOエネルギー準位およびLUMOエネルギー準位が共にさらに深くなる。そのため、前記一般式（1）で表されるナフタロシアニン誘導体のイオン化ポテンシャルがさらに下がり、暗電流をさらに抑制することができる。また、HOMOエネルギー準位に比べ、LUMOエネルギー準位の方が深くなることから、エネルギーギャップ（ E_g ）がさらに狭くなる。よって、本開示の一態様に係る組成物は、エネルギーギャップ

がさらに狭くなり、近赤外光領域における吸収ピークがさらに長波長化する。

[0040] また、例えば、本開示の一態様に係る組成物では、前記一般式（1）において、 R_9 および R_{10} は、前記一般式（5）であり、前記一般式（5）において R_{17} および R_{18} は、それぞれ独立してアリール基であり、 R_{17} および R_{18} からなる群から選択される少なくとも1つに含まれる少なくとも1つの水素原子が、フッ素原子または含フッ素基で置換されていてもよい。

[0041] これにより、本開示の一態様に係る組成物では、軸配位子の導入が容易になり、合成が比較的容易になる。

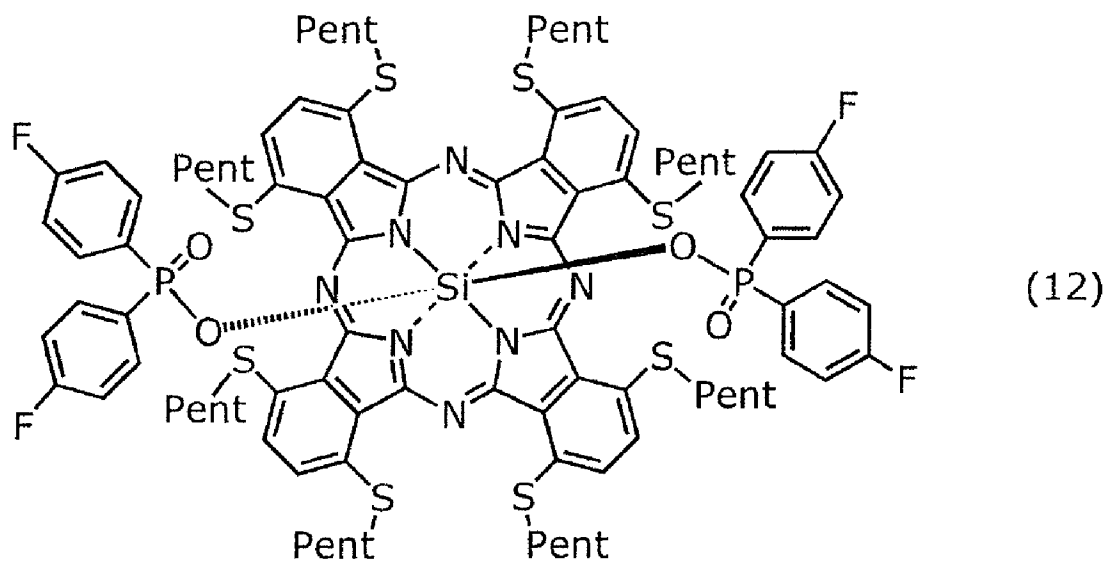
[0042] また、例えば、本開示の一態様に係る組成物では、前記一般式（5）において R_{17} および R_{18} は、それぞれ独立してフェニル基であり、 R_{17} および R_{18} からなる群から選択される少なくとも1つに含まれる少なくとも一つの水素原子が、フッ素原子またはトリフルオロメチル基で置換されていてもよい。

[0043] これにより、本開示の一態様に係る組成物では、軸配位子の導入が容易になり、合成が比較的容易になる。

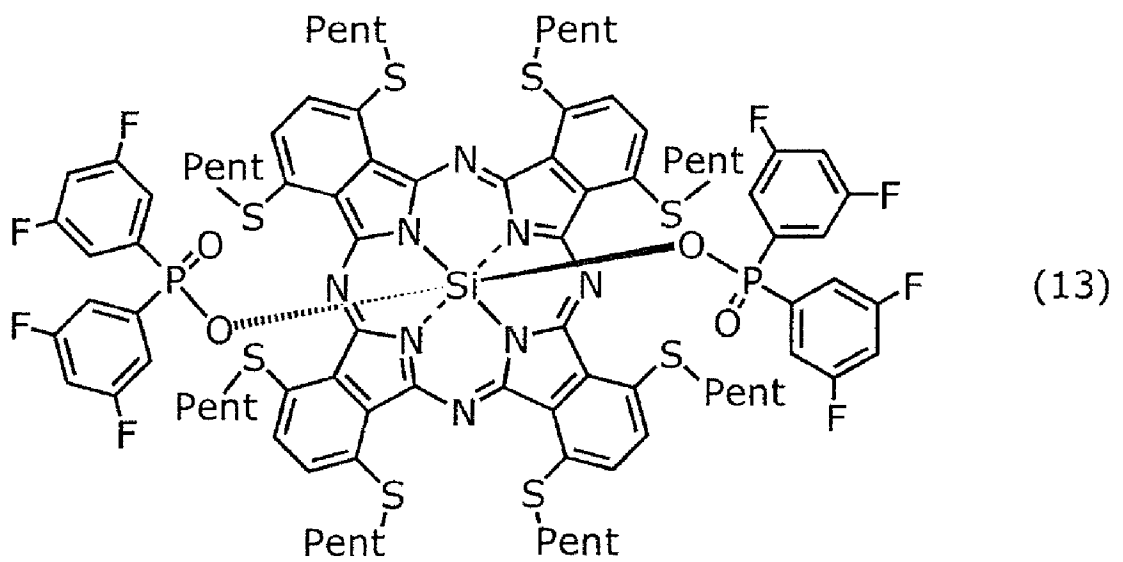
[0044] また、例えば、本開示の一態様に係る組成物において、前記フタロシアニン誘導体は、下記構造式（12）から（15）で表される化合物のいずれか1つであってもよい。

[0045]

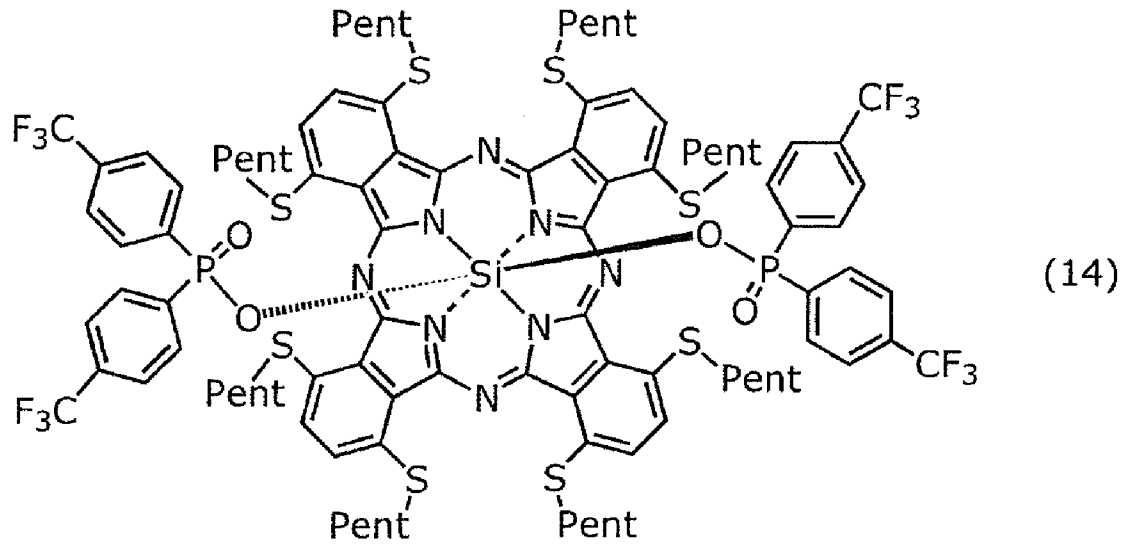
[化17]



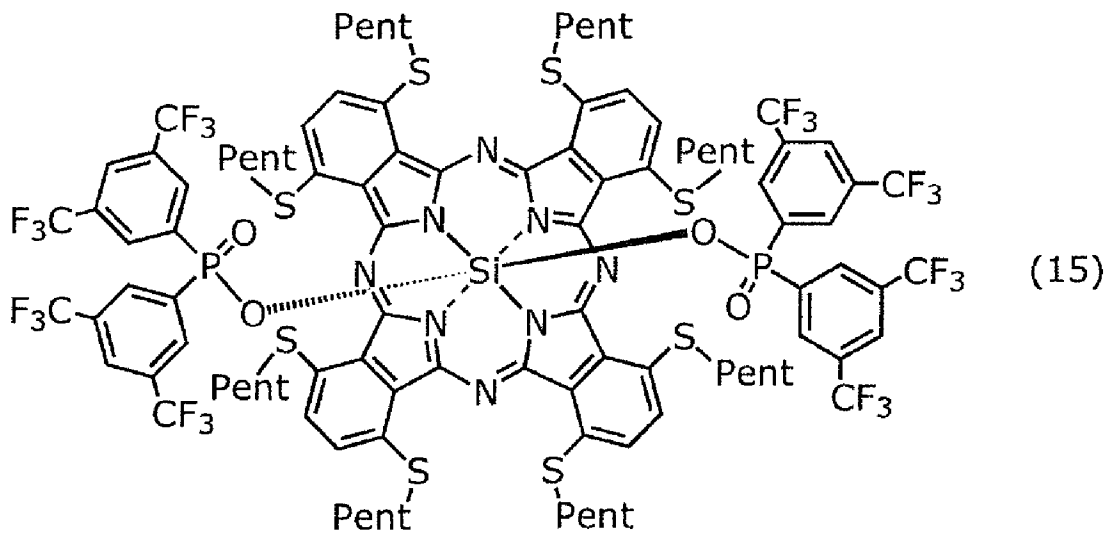
[化18]



[化19]



[化20]



[0046] これにより、本開示の一態様に係る組成物では、容易に準備できる軸配位子を用いることができるため、合成が比較的容易になる。

[0047] また、本開示の一態様に係る光電変換素子は、一对の電極と、前記一对の電極の間に設けられ、前記のいずれかの組成物を含み、近赤外光領域において光吸収特性を有する光電変換膜と、を備える。

[0048] これにより、本開示の一態様に係る光電変換素子では、上記組成物を含むため、光電変換膜はより波長の長い近赤外光領域において高い光吸収特性を

有し、かつ、暗電流を低減することができる。そのため、本開示の一態様に係る光電変換素子は、近赤外光領域の広い範囲において高い光吸収特性を発現することができる。

[0049] また、例えば、本開示の一態様に係る光電変換素子において、前記光電変換膜のイオン化ポテンシャルは5.1 eV以上であってもよい。

[0050] これにより、本開示の一態様に係る光電変換素子では、暗電流が低減される。

[0051] また、例えば、本開示の一態様に係る光電変換素子において、前記光電変換膜における前記組成物の濃度は、5重量%以上25重量%以下であってもよい。

[0052] これにより、本開示の一態様に係る光電変換素子は、暗電流の低減と近赤外光領域における感度とを両立させることができる。

[0053] また、例えば、本開示の一態様に係る光電変換素子において、前記光電変換膜の吸収スペクトルは、803 nm以上の波長範囲において吸収ピークを含んでいてもよい。

[0054] これにより、本開示の一態様に係る光電変換素子は、近赤外光領域の広範囲に亘り高い光吸収特性を有することができる。

[0055] また、本開示の一態様に係る撮像装置は、基板と、前記基板表面に設けられた電荷検出回路、前記基板上に設けられた光電変換部、および前記電荷検出回路と前記光電変換部とに電氣的に接続された電荷蓄積ノードを含む画素と、を備え、前記光電変換部は前記のいずれかの光電変換素子を含む。

[0056] これにより、本開示の一態様に係る撮像装置は、より波長の長い近赤外光領域に高い光吸収特性を有し、かつ、暗電流を低減することができる。

[0057] 以下、本実施の形態について、図面を参照しながら具体的に説明する。

[0058] なお、以下で説明する実施の形態は、いずれも包括的または具体的な例を示すものである。以下の実施の形態で示される数値、形状、材料、構成要素、構成要素の配置位置および接続形態、ステップ、ステップの順序などは、一例であり、本開示を限定する主旨ではない。また、以下の実施の形態にお

ける構成要素のうち、最上位概念を示す独立請求項に記載されていない構成要素については、任意の構成要素として説明される。また、各図は、必ずしも厳密に図示されたものではない。各図において、実質的に同一の構成については同一の符号を付し、重複する説明は省略または簡略化することがある。

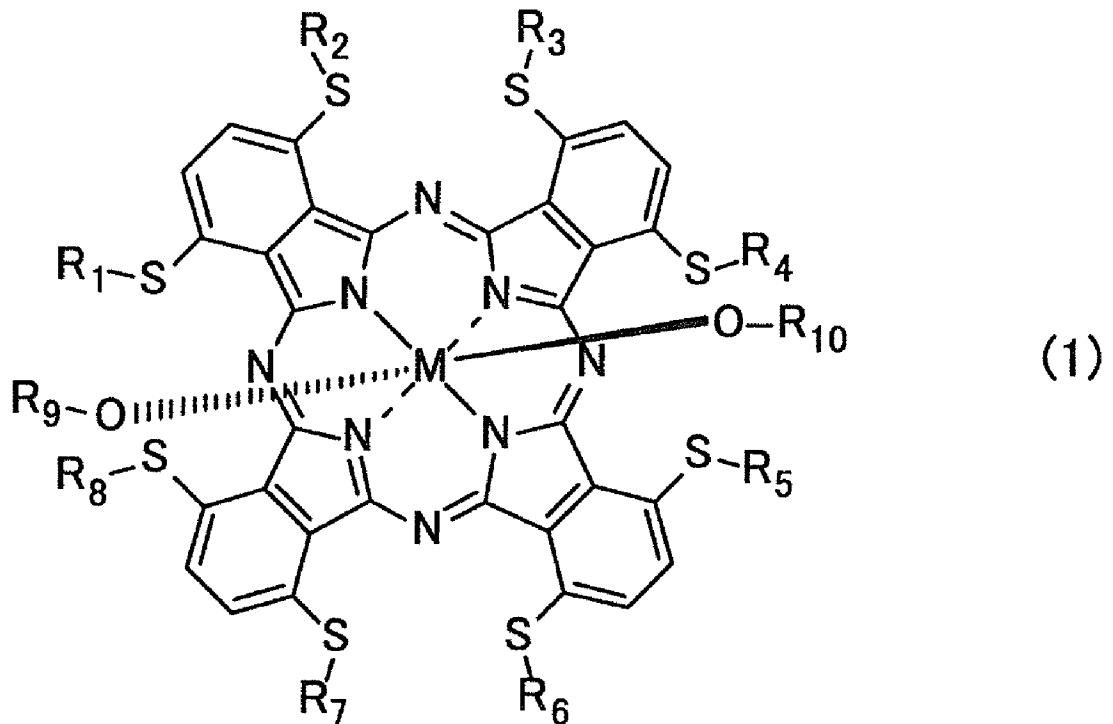
[0059] (実施の形態)

以下、本開示に係る組成物、光電変換素子および撮像装置の実施の形態について説明する。

[0060] [組成物]

まず、本実施の形態に係る組成物について説明する。本実施の形態に係る組成物は、下記一般式(1)で表されるフタロシアニン誘導体を含む。

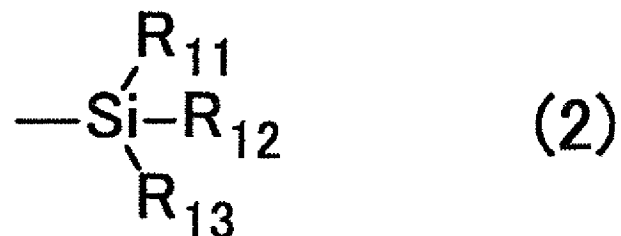
[0061] [化21]



[0062] 但し、 R_1 から R_8 は、それぞれ独立して、アルキル基またはアリール基であり、 M は4価の金属であり、 R_9 および R_{10} の各々は下記一般式(2)から(5)で表される置換基のうちのいずれか1つである。また、 R_{11} から R_{13}

は、それぞれ独立してアルキル基であり、 R_{14} から R_{18} は、それぞれ独立して、アルキル基またはアリール基である。

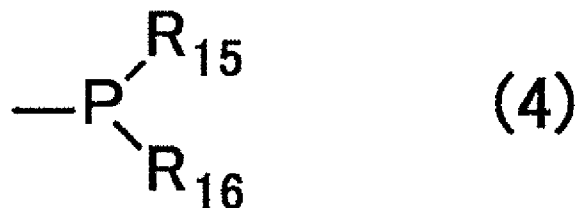
[0063] [化22]



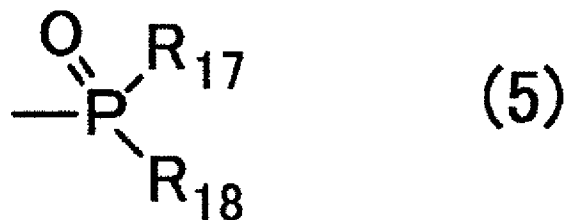
[化23]



[化24]



[化25]



[0064] 本実施の形態に係る組成物は、上記一般式(1)で表されるフタロシアニン誘導体を含むことにより、近赤外光領域に高い光吸収特性を有し、かつ、暗電流を抑制することができる。

[0065] 上記一般式(1)で表されるフタロシアニン誘導体は、中心金属として4

価の金属を有し、分子平面に対して上下に2つの軸配位子を有する軸配位子型の構造を有する。これにより、分子間の相互作用が緩和されるため、蒸着による成膜が容易になる。また、上記一般式(1)で表されるフタロシアニン誘導体が電子求引性の軸配位子を有するため、フタロシアニン環の電子密度が低下し、HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) エネルギー準位 (以下、HOMO準位) およびLUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) エネルギー準位 (以下、LUMO準位) が共に深くなる。さらに、当該フタロシアニン誘導体は、電子供与性の α 位側鎖を有することにより、LUMO準位のみが低下する。当該フタロシアニン誘導体は、上述の中心金属、軸配位子および α 位側鎖を有することによる効果の組み合わせにより、HOMO準位およびLUMO準位が深くなるとともに、LUMO準位のみがさらに深くなる。そのため、当該フタロシアニン誘導体は、LUMO準位の下げ幅がHOMO準位の下げ幅よりも大きくなる。これにより、当該フタロシアニン誘導体は、そのHOMO準位が大きくなると共に、HOMO準位とLUMO準位との間のエネルギーギャップ (Eg) が狭くなる。したがって、本実施の形態に係る組成物は、当該フタロシアニン誘導体を含むことにより、近赤外光領域に高い光吸収特性を有し、かつ、HOMOエネルギー準位が深くなりイオン化ポテンシャルが下がり、イオン化ポテンシャルの数値は大きくなることにより、近赤外光電変換素子等に用いた場合に暗電流を低減することができる。

[0066] 上記一般式(1)において、 R_1 から R_8 は、同じであっても異なってもよく、光電変換効率の観点から、アルキル基であってもよい。また、アルキル基は、直鎖または分岐のアルキル基を含む。中でも、 R_1 から R_8 は、炭素数5以下であってもよい。 R_1 から R_8 としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。

[0067] 本実施の形態に係る組成物は、上記一般式(1)で表されるフタロシアニン誘導体が α 位に硫黄元素を含むアルキルチオ基またはアリールチオ基を有

することにより、803 nm以上の近赤外光領域に吸収波長のピーク、すなわち吸収極大波長を有する。すなわち、 α 位に硫黄元素を有さないフタロシアニン誘導体に比べて、高波長側に吸収波長のピークを有し、近赤外光領域の広範囲に亘り高い光吸収特性を有することができる。

[0068] さらに、本実施の形態に係る組成物は、上記一般式(1)で表されるフタロシアニン誘導体が R_1 から R_8 に炭素数5以下のアルキル基を有することにより、室温で固体となり、合成が容易となる。

[0069] また、 R_{11} から R_{13} は、同じであっても異なってもよく、それぞれ独立してアルキル基である。また、 R_{14} から R_{18} は、同じであっても異なってもよく、それぞれ独立して、アルキル基またはアリアル基である。また、アルキル基は、直鎖、分岐、もしくは環状の無置換または置換のアルキル基を含んでもよい。

[0070] 無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、および*n*-ドデシル基等の直鎖のアルキル基、イソプロピル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*iso*-ペンチル基、*neo*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、*iso*-ヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*tert*-ヘキシル基、*iso*-ヘプチル基、*sec*-ヘプチル基、*tert*-ヘプチル基、*iso*-オクチル基、*sec*-オクチル基、*tert*-オクチル基、イソノニル基、*sec*-ノニル基、*tert*-ノニル基、*iso*-デシル基、*sec*-デシル基、*tert*-デシル基、*iso*-ウンデシル基、*sec*-ウンデシル基、*tert*-ウンデシル基、*iso*-ドデシル基、*sec*-ドデシル基、および*tert*-ドデシル基等の分岐鎖アルキル基、または、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、およびシクロドデシル基等の環状アルキル基が挙げられる。

[0071] 上記アルキル基は、さらに置換基を有していてもよい。かかる置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、チオール基、シリル基、エステル基、アリール基、ヘテロアリール基、およびその他の公知の置換基が挙げられる。ハロゲン原子で置換されたアルキル基としては、例えば、 ω -ブromoアルキル基、パーフルオロアルキル基などが挙げられる。水酸基で置換されたアルキル基としては、メチロール基、ブチロール基等を挙げられる。アミノ基で置換されたアルキル基としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基等の1級または2級のアミノ基が挙げられる。チオール基で置換されたアルキル基としては、例えば、メルカプト基、アルキルチオ基等が挙げられる。シリル基で置換されたアルキル基としては、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、ジメチルイソプロピルシリル基、ジメチルtert-ブチルシリル基等が挙げられる。エステル基で置換されたアルキル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。

[0072] また、アリール基とは、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントリル基、ターフェニル基、ピレニル基、フルオレニル基、ペリレニル基などの芳香族炭化水素基、または、ヘテロアリール基であり、無置換でも置換されていてもよい。置換される場合の置換基の例としては、上記アルキル基が有する置換基の例として挙げた置換基等である。

[0073] R_{11} から R_{13} は、溶解性および合成の容易性の観点から、炭素数10以下のアルキル基であってもよく、炭素数4以下であってもよい。また、 R_{14} は、炭素数10以下のアルキル基であってもよい。また、 R_{15} から R_{18} はフェニル基またはフルオロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基であって

もよい。

[0074] また、上記一般式(1)において、合成の容易性の観点から、中心金属Mは、SiまたはSnであってもよい。

[0075] また、上記一般式(1)において、R₉およびR₁₀からなる群から選択される少なくとも1つに含まれる少なくとも1つの水素原子が、フッ素原子または含フッ素基で置換されていてもよい。ここで、フッ素原子で置換されることは、R₉およびR₁₀に含まれるアルキル基またはアリール基の骨格を形成する炭素に、直接フッ素原子が置換されていることを示す。また、ここで、含フッ素基で置換されることは、R₉およびR₁₀に含まれるアルキル基またはアリール基の骨格を形成する炭素に更に別の置換基を有し、当該別の置換基にフッ素原子が置換されていることを示す。

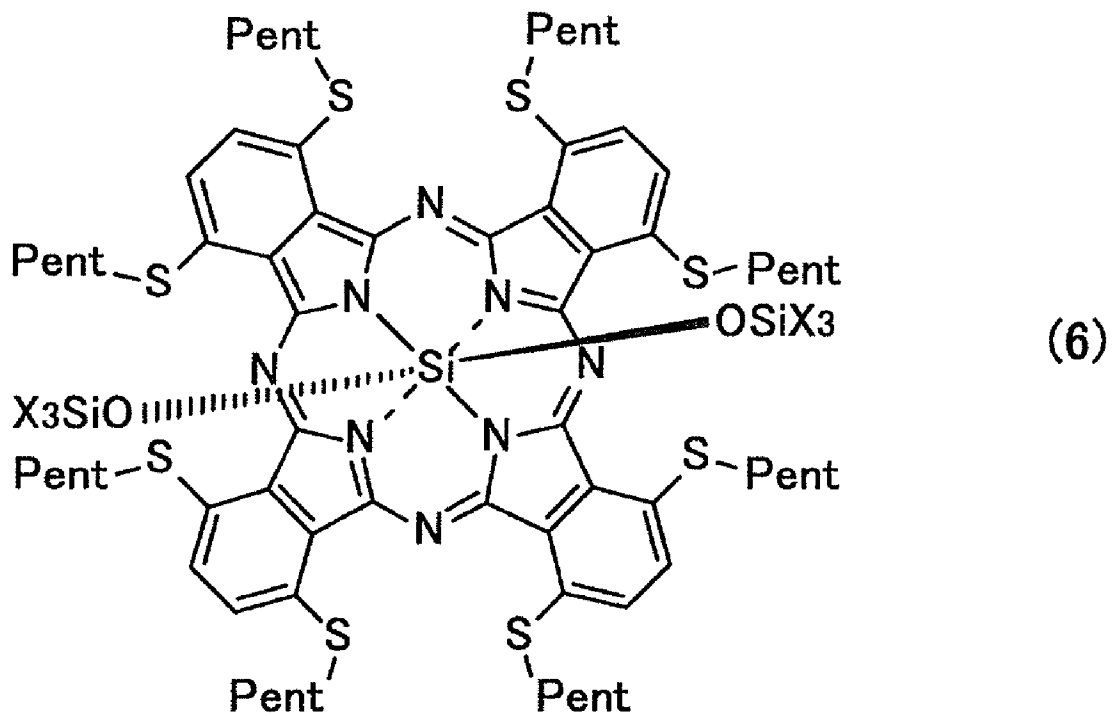
[0076] 本実施の形態に係る組成物は、上記一般式(1)で表されるフタロシアニン誘導体が、R₉およびR₁₀において少なくとも1つの水素原子がフッ素原子または含フッ素基で置換されていることにより、フタロシアニン誘導体が有する軸配位子の電子求引性がさらに高くなることにより、フタロシアニン環の電子密度がさらに低下し、HOMO準位およびLUMO準位が共に更に深くなる。従って、上記一般式(1)で表され、R₉およびR₁₀における少なくとも1つの水素原子がフッ素原子または含フッ素基で置換されたフタロシアニン誘導体は、光電変換素子に用いた場合に暗電流をさらに低減することができる。

[0077] 含フッ素基としては、例えば、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子に置換されたアルキル基、アリール基、アルケニル基等が挙げられる。アルキル基およびアリール基の例としては、上述の通りである。具体的な含フッ素基の例としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、フルオロフェニル基、ジフルオロフェニル基、トリフルオロフェニル基、トリフルオロフェニル基、テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。

- [0078] また、含フッ素基は、さらに、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、チオール基、シリル基、エステル基、アリール基、ヘテロアリール基、およびその他の公知の置換基を有してもよい。
- [0079] また、上記一般式(1)において、合成の容易性の観点から、 R_9 および R_{10} は、上記一般式(5)であり、上記一般式(5)において R_{17} および R_{18} は、それぞれ独立してアリール基であり、 R_{17} および R_{18} からなる群から選択される少なくとも1つに含まれる少なくとも1つの水素原子が、フッ素原子または含フッ素基で置換されていてもよい。中でも、 R_{17} および R_{18} は、それぞれ独立してフェニル基であり、 R_{17} および R_{18} からなる群から選択される少なくとも1つに含まれる少なくとも1つの水素原子が、フッ素原子またはトリフルオロメチル基で置換されていてもよい。 R_{17} および R_{18} としては、例えば、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、3,5-ジフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、3,5-ビストリフルオロフェニル基等が挙げられる。
- [0080] 以下、上記一般式(1)で表されるフタロシアニン誘導体について、より具体的に説明する。上記一般式(1)で表されるフタロシアニン誘導体は、下記一般式(6)から(11)で表される化合物であることにより、容易に合成され得る。これにより、より波長の長い近赤外光領域に高い吸収特性を有し、かつ、暗電流を低減することができる組成物を比較的容易に得ることができる。また、上記一般式(1)で表され、 R_9 および R_{10} における少なくとも1つの水素原子がフッ素原子または含フッ素基で置換されたフタロシアニン誘導体は、下記構造式(12)から(15)で表される化合物であることにより、容易に合成され得る。これにより、暗電流をさらに低減することができる組成物を比較的容易に得ることができる。
- [0081] 本実施の形態では、上記一般式(1)において、 R_1 から R_8 は炭素数5のペンチル基であり、 M はSiであり、 R_9 から R_{10} は、上記一般式(2)で表される置換基であってもよい。また、上記一般式(2)において、 R_{11} から

R₁₃は、それぞれ独立して、炭素数10以下のアルキル基であってもよい。また、R₁₁からR₁₃は、それぞれ同一のアルキル基であってもよい。この場合、R₁₁からR₁₃をXで表すと、上記一般式(1)で表されるフタロシアニン誘導体は、下記一般式(6)で表される化合物である。例えば、R₁₁からR₁₃がそれぞれ炭素数4のブチル基である場合、上記一般式(1)で表されるフタロシアニン誘導体は、下記一般式(6)中のXがブチル基である化合物である。

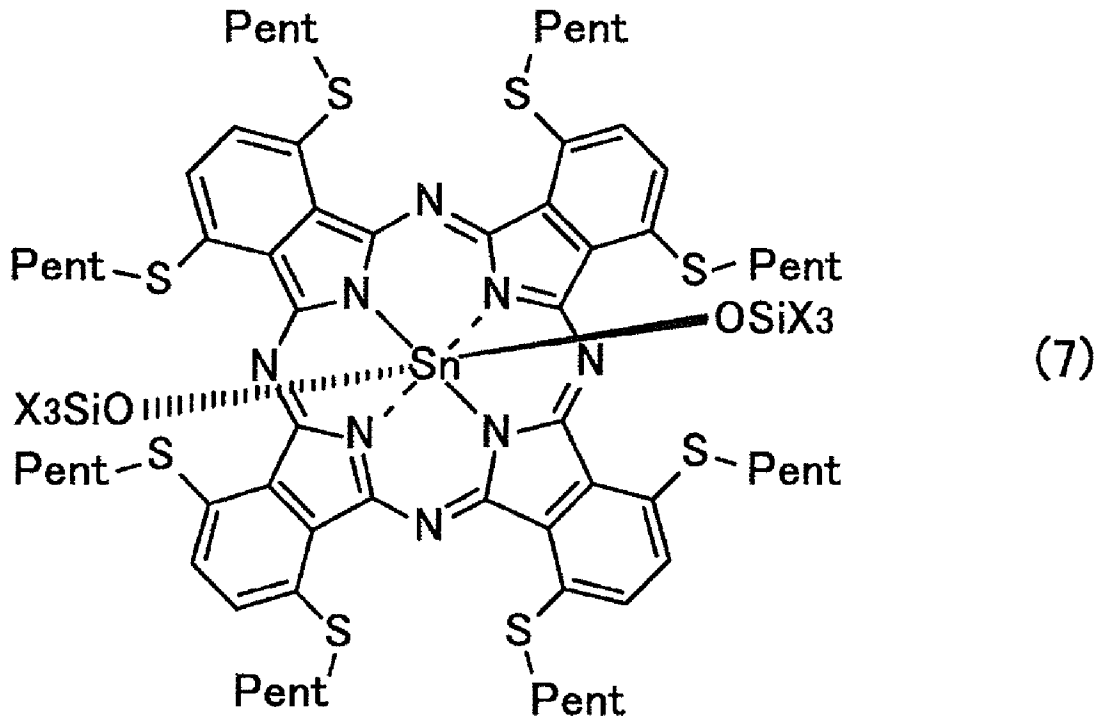
[0082] [化26]



[0083] また、本実施の形態では、上記一般式(1)において、R₁からR₈は炭素数5のペンチル基であり、MはS_nであり、R₉からR₁₀は、上記一般式(2)で表される置換基であってもよい。また、上記一般式(2)において、R₁₁からR₁₃は、それぞれ独立して、炭素数10以下のアルキル基であってもよい。また、R₁₁からR₁₃は、それぞれ同一のアルキル基であってもよい。この場合、R₁₁からR₁₃をXで表すと、上記一般式(1)で表されるフタロシアニン誘導体は、下記一般式(7)で表される化合物である。例えば、R₁₁からR₁₃がそれぞれ炭素数6のヘキシル基である場合、上記一般式(1)で

表されるフタロシアニン誘導体は、下記一般式（7）中のXがヘキシル基である化合物である。

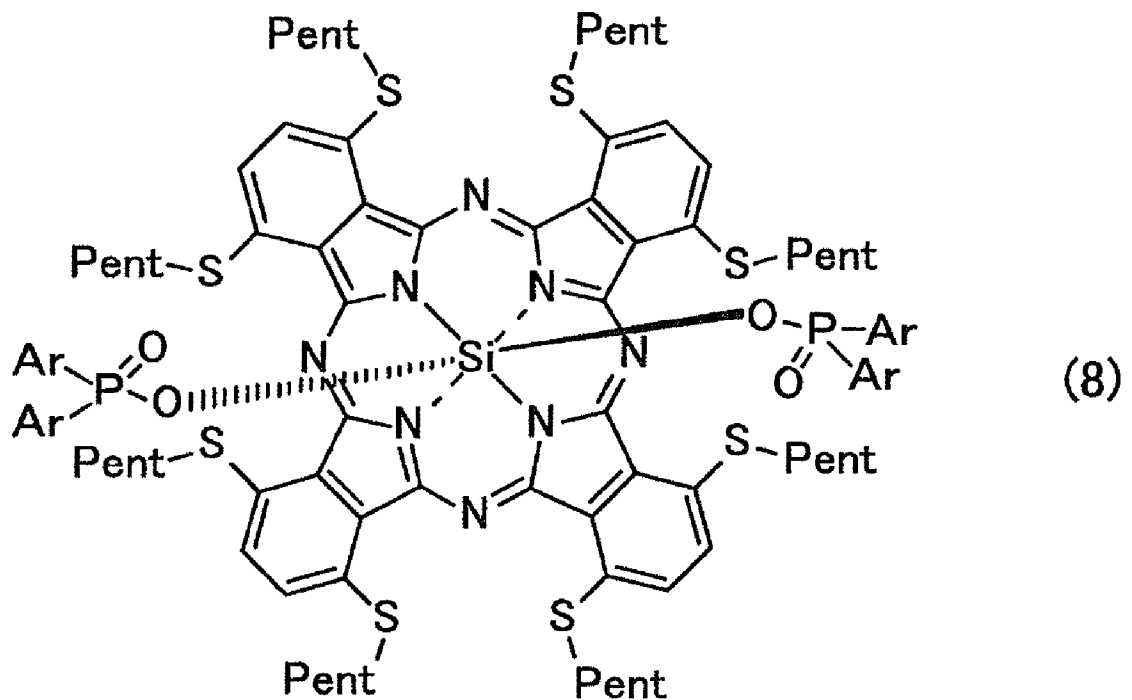
[0084] [化27]



[0085] また、本実施の形態では、上記一般式（1）において、 R_1 から R_8 は炭素数5のペンチル基であり、MはSiであり、 R_9 から R_{10} は、上記一般式（5）で表される置換基であってもよい。また、上記一般式（5）において、 R_{17} から R_{18} は、それぞれ独立して、アリール基であってもよい。また、 R_{17} から R_{18} は、それぞれ同一のアリール基であってもよい。この場合、 R_{17} から R_{18} をArで表すと、上記一般式（1）で表されるフタロシアニン誘導体は、下記一般式（8）で表される化合物である。例えば、 R_{17} から R_{18} がそれぞれフェニル基である場合、上記一般式（1）で表されるフタロシアニン誘導体は、下記一般式（8）中のArがフェニル基である化合物である。

[0086]

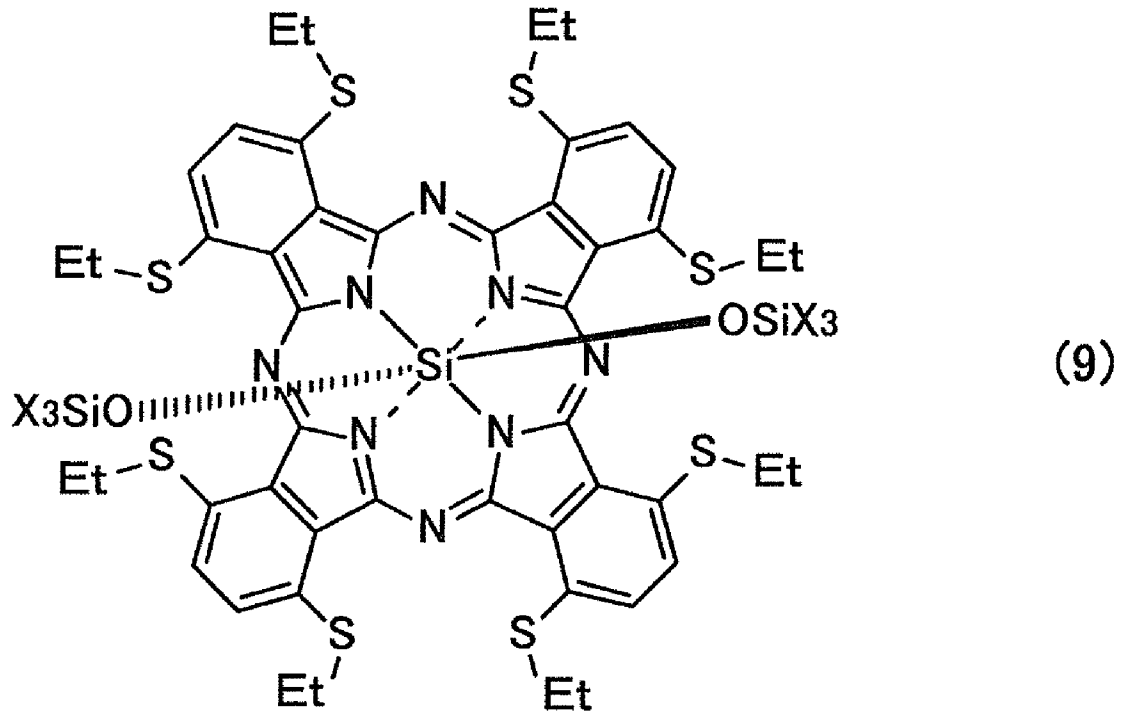
[化28]



[0087] また、本実施の形態では、上記一般式(1)において、 R_1 から R_8 は炭素数2のエチル基であり、 M はSiであり、 R_9 から R_{10} は、上記一般式(2)で表される置換基であってもよい。また、上記一般式(2)において、 R_{11} から R_{13} は、それぞれ独立して、炭素数10以下のアルキル基であってもよい。また、 R_{11} から R_{13} は、それぞれ同一のアルキル基であってもよい。この場合、 R_{11} から R_{13} をXで表すと、上記一般式(1)で表されるフタロシアン誘導体は、下記一般式(9)で表される化合物である。例えば、 R_{11} から R_{13} がそれぞれ炭素数4のブチル基である場合、上記一般式(1)で表されるフタロシアン誘導体は、下記一般式(9)中のXがブチル基である化合物である。

[0088]

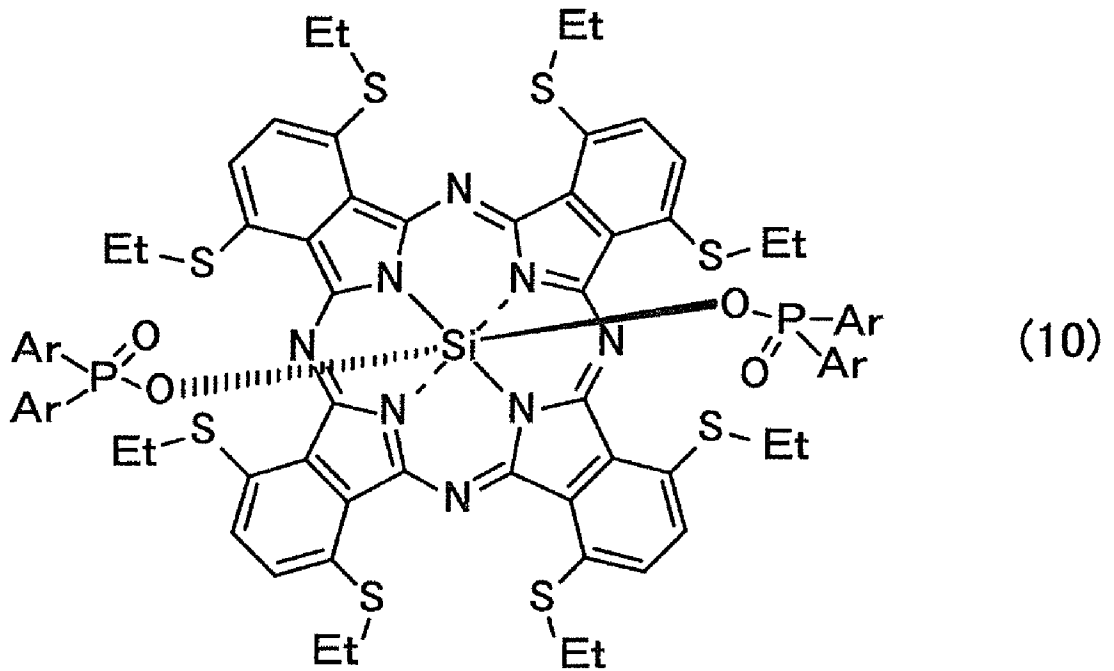
[化29]



[0089] また、本実施の形態では、上記一般式(1)において、 R_1 から R_8 は炭素数2のエチル基であり、 M はSiであり、 R_9 から R_{10} は、上記一般式(5)で表される置換基であってもよい。また、上記一般式(5)において、 R_{17} から R_{18} は、それぞれ独立して、アリアル基であってもよい。また、 R_{17} から R_{18} は、それぞれ同一のアリアル基であってもよい。この場合、 R_{17} から R_{18} をArで表すと、上記一般式(1)で表されるフタロシアニン誘導体は、下記一般式(10)で表される化合物である。例えば、 R_{17} から R_{18} がそれぞれフェニル基である場合、上記一般式(1)で表されるフタロシアニン誘導体は、下記一般式(10)中のArがフェニル基である化合物である。

[0090]

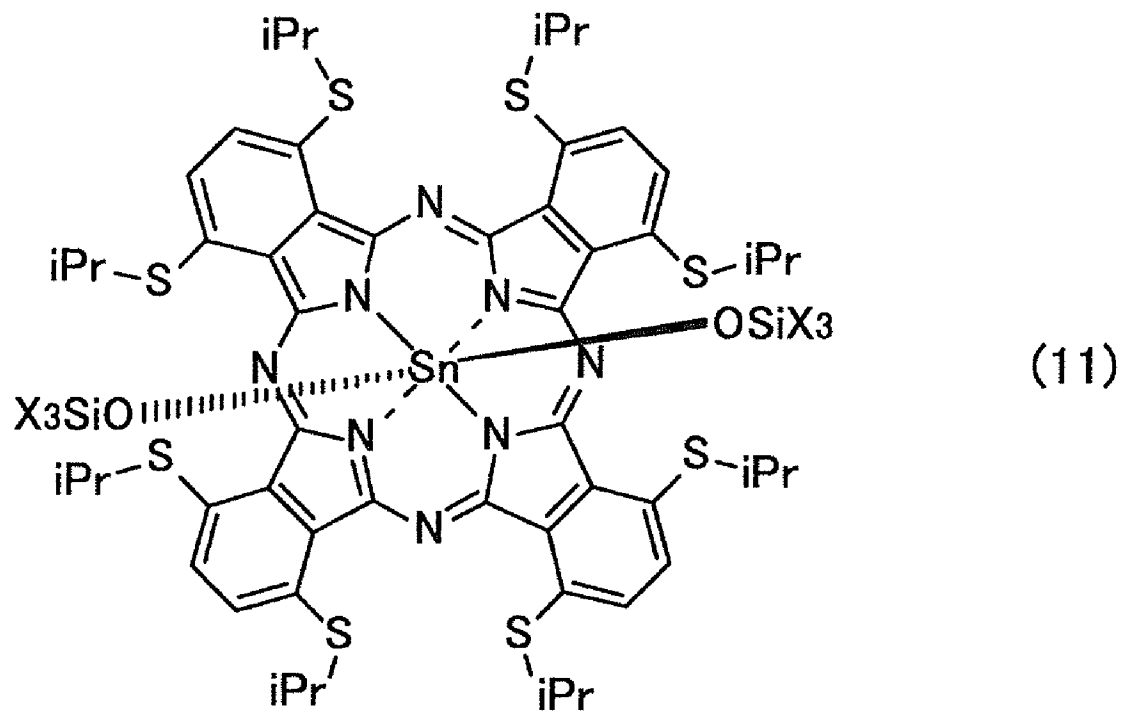
[化30]



[0091] また、本実施の形態では、上記一般式(1)において、 R_1 から R_8 は炭素数3のイソプロピル基であり、 M は S_n であり、 R_9 から R_{10} は、上記一般式(2)で表される置換基であってもよい。また、上記一般式(2)において、 R_{11} から R_{13} は、それぞれ独立して、炭素数10以下のアルキル基であってもよい。また、 R_{11} から R_{13} は、それぞれ同一のアルキル基であってもよい。この場合、 R_{11} から R_{13} を X で表すと、上記一般式(1)で表されるフタロシアニン誘導体は、下記一般式(11)で表される化合物である。例えば、 R_{11} から R_{13} がそれぞれ炭素数6のヘキシル基である場合、上記一般式(1)で表されるフタロシアニン誘導体は、下記一般式(11)中の X がヘキシル基である化合物である。

[0092]

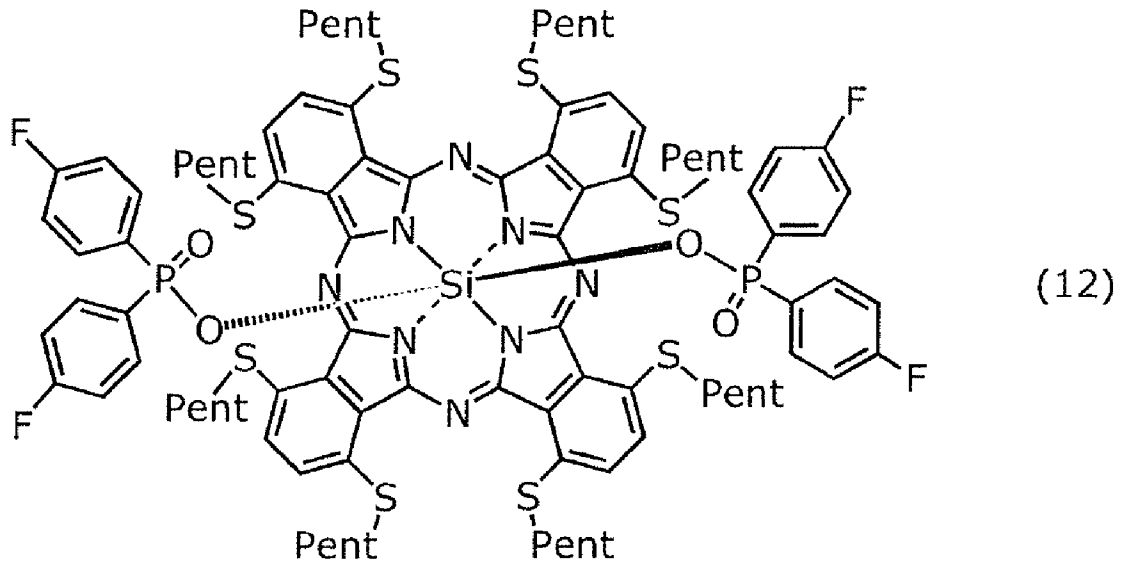
[化31]



[0093] また、本実施の形態では、上記一般式(1)において、 R_1 から R_8 は炭素数5のペンチル基であり、 M は Si であり、 R_9 から R_{10} は、上記一般式(5)で表される置換基であってもよい。また、上記一般式(5)において、 R_{17} から R_{18} は、4-フルオロフェニル基であってもよい。この場合、上記一般式(1)で表されるフタロシアニン誘導体は、下記構造式(12)で表される化合物である。

[0094]

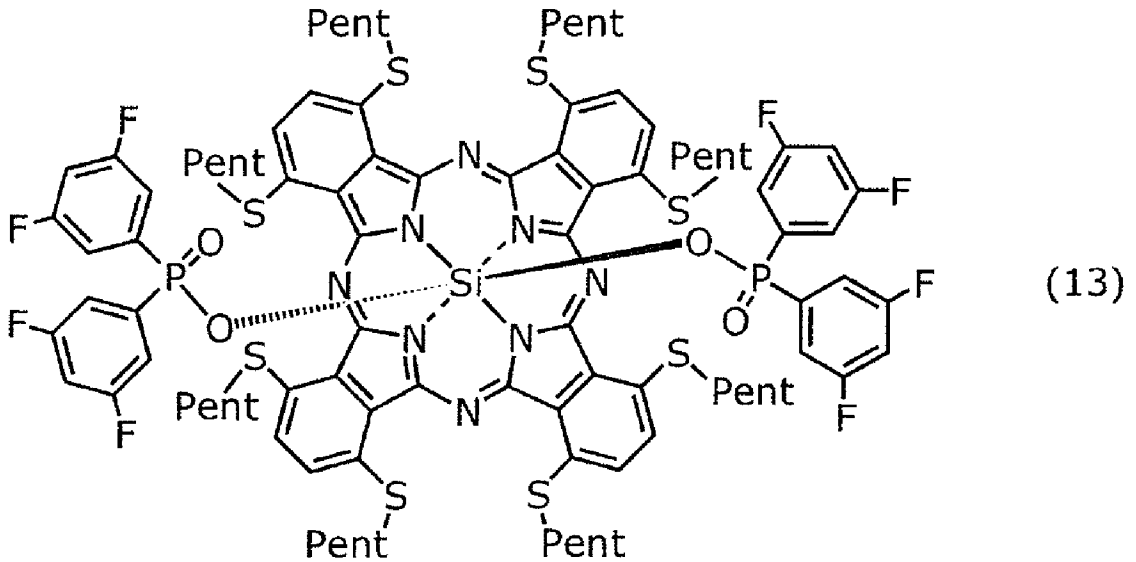
[化32]



[0095] また、本実施の形態では、上記一般式（1）において、 R_1 から R_8 は炭素数5のペンチル基であり、 M はSiであり、 R_9 から R_{10} は、上記一般式（5）で表される置換基であってもよい。また、上記一般式（5）において、 R_{17} から R_{18} は、3, 5-ジフルオロフェニル基であってもよい。この場合、上記一般式（1）で表されるフタロシアニン誘導体は、下記構造式（13）で表される化合物である。

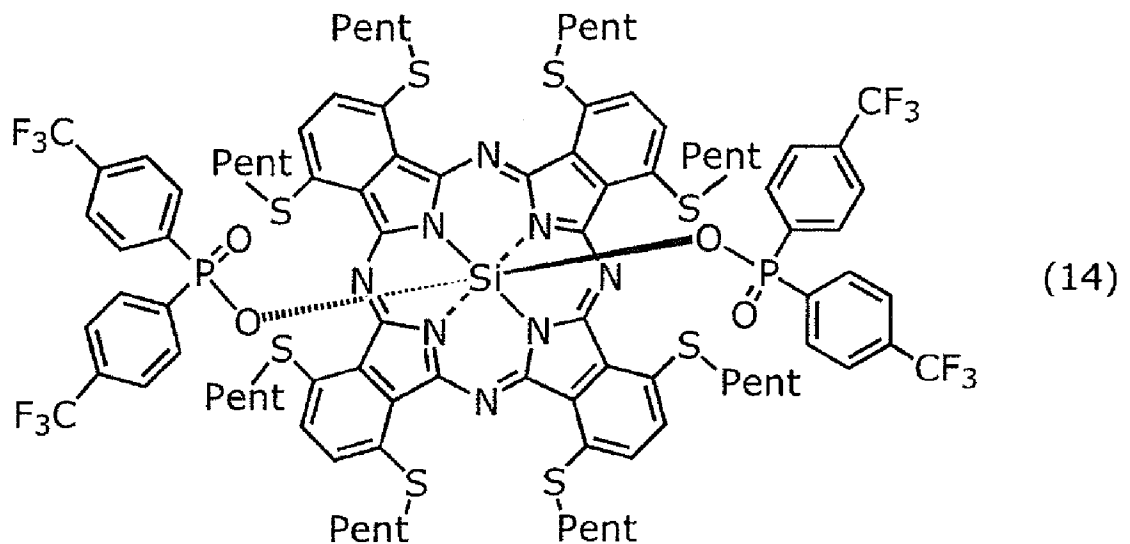
[0096]

[化33]



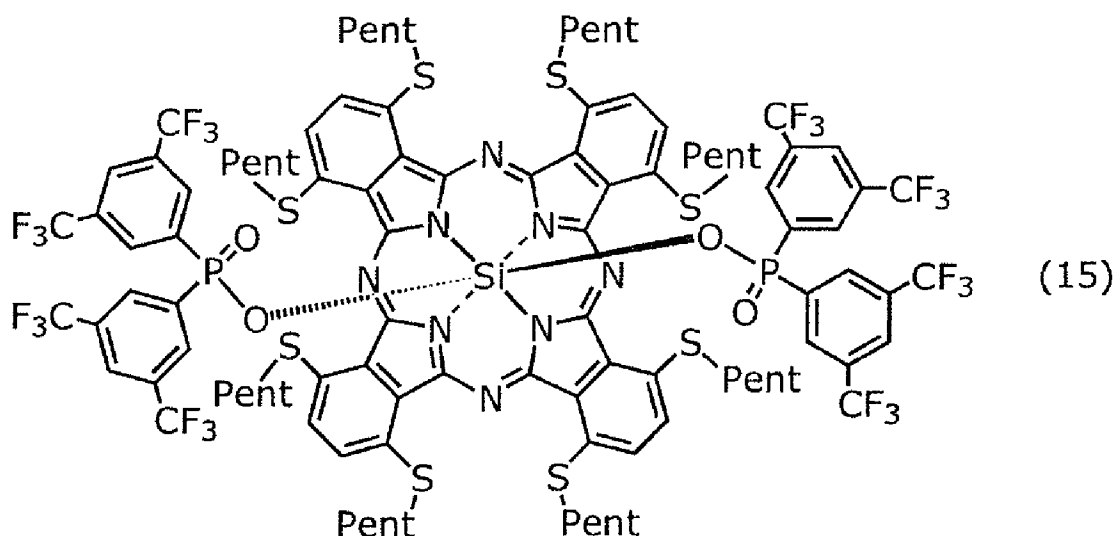
[0097] また、本実施の形態では、上記一般式(1)において、 R_1 から R_8 は炭素数5のペンチル基であり、 M はSiであり、 R_9 から R_{10} は、上記一般式(5)で表される置換基であってもよい。また、上記一般式(5)において、 R_{17} から R_{18} は、4-トリフルオロメチルフェニル基であってもよい。この場合、上記一般式(1)で表されるフタロシアニン誘導体は、下記構造式(14)で表される化合物である。

[0098] [化34]



[0099] また、本実施の形態では、上記一般式（１）において、 R_1 から R_8 は炭素数５のペンチル基であり、 M は Si であり、 R_9 から R_{10} は、上記一般式（５）で表される置換基であってもよい。また、上記一般式（５）において、 R_{17} から R_{18} は、３，５－ビストリフルオロフェニル基であってもよい。この場合、上記一般式（１）で表されるフタロシアニン誘導体は、下記構造式（１５）で表される化合物である。

[0100] [化35]



[0101] 以下、本実施の形態における上記一般式（１）で表される化合物の合成法について説明する。

[0102] 上記一般式（１）で表される化合物のフタロシアニン環形成反応は、白井汪芳、小林長夫編・著「フタロシアニン—化学と機能—」（アイピーシー社、１９９７年刊）の第１から６２頁（非特許文献４）に準じて行うことができる。

[0103] フタロシアニン誘導体の代表的な合成方法としては、上記の非特許文献４に記載のワイラー法、フタロニトリル法、リチウム法、サブフタロシアニン法、および塩素化フタロシアニン法などが挙げられる。本実施の形態では、フタロシアニン環形成反応において、いかなる反応条件を用いてもよい。環形成反応においては、フタロシアニンの中心金属となる S_n 金属または Si 金属を添加してもよいが、中心金属を持たないフタロシアニン誘導体を合成

した後に、Sn金属またはSi金属を導入してもよい。

[0104] 反応溶媒としては、いかなる溶媒を用いてもよいが、高沸点の溶媒であるとよい。また、環形成反応促進のために、酸または塩基を用いてもよく、特に、塩基を用いるとよい。最適な反応条件は、目的とするフタロシアニン誘導体の構造により異なるが、上記の非特許文献4に記載された具体的な反応条件を参考に設定することができる。

[0105] 上記のフタロシアニン誘導体の合成に使用する原料としては、無水フタル酸、フタルイミド、フタル酸およびその塩、フタル酸ジアミド、フタロニトリル、1,3-ジイミノベンゾイソインドリンなどの誘導体を用いることができる。これらの原料は公知のいかなる方法で合成してもよい。

[0106] 本実施の形態では、Sn金属を中心金属にした場合は、中心金属を持たないフタロシアニン誘導体を合成した後に、 SnCl_2 を含む試薬を組み合わせることでフタロシアニン環の中心にSn金属を導入した。一方、Si金属を中心金属にした場合は、イソインドリン誘導体と SiCl_4 を含む試薬を組み合わせることで、フタロシアニン環を形成しながら中心にSi金属を導入した。

[0107] [近赤外光電変換素子]

以下、本実施の形態に係る近赤外光電変換素子について図1を用いて説明する。図1は、本実施の形態に係る近赤外光電変換素子の一例である近赤外光電変換素子10Aの概略断面図である。

[0108] 本実施の形態に係る近赤外光電変換素子10Aは、一对の電極である上部電極4および下部電極2と、一对の電極の間に設けられ、上述のいずれかの組成物を含む近赤外光電変換膜3と、を備える。

[0109] 本実施の形態に係る近赤外光電変換素子10Aは、例えば支持基板1に支持されている。

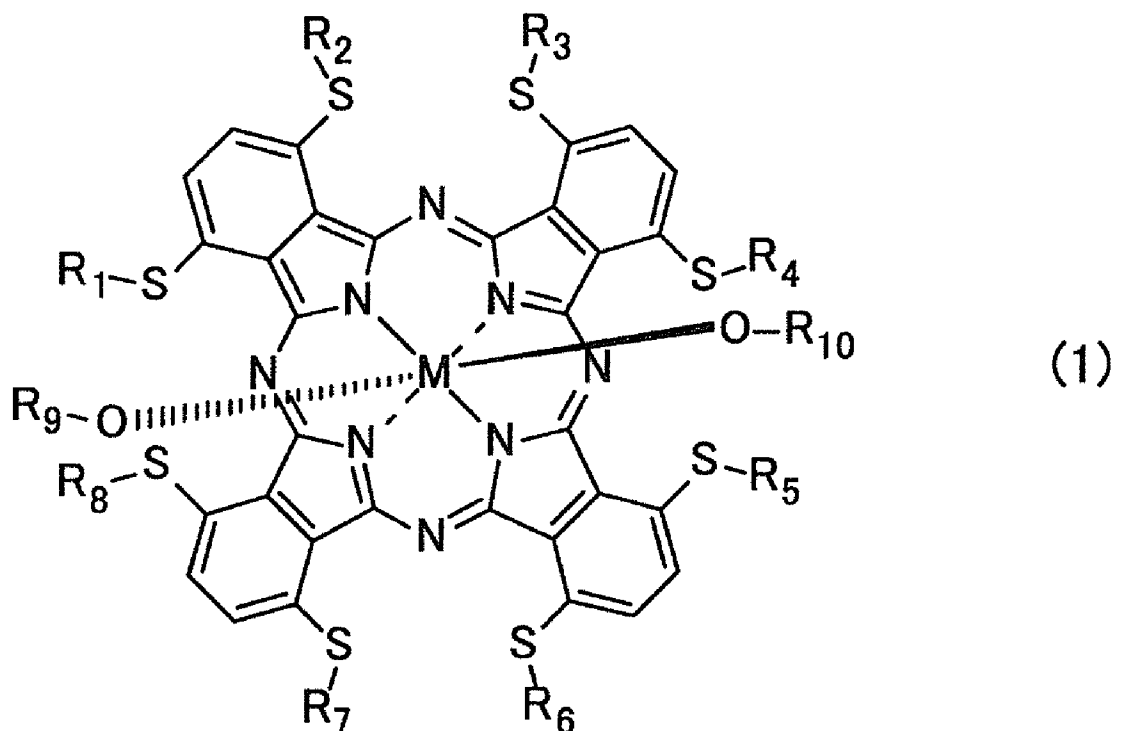
[0110] 支持基板1は近赤外光に対して透明であり、支持基板1を介して近赤外光電変換素子10Aに光が入射する。支持基板1は、一般的な光電変換素子にて使用される基板であればよく、例えば、ガラス基板、石英基板、半導体基

板、または、プラスチック基板等であってもよい。なお、「近赤外光に対して透明である」とは、近赤外光に対して実質的に透明であることをいい、例えば、近赤外光領域の光の透過率が60%以上であり、80%以上であってもよく、90%以上であってもよい。

[0111] 以下、本実施の形態に係る近赤外光電変換素子10Aの各構成要素について説明する。

[0112] 近赤外光電変換膜3は、例えば、下記一般式(1)で表されるフタロシアニン誘導体を含む組成物を用いて作製される。

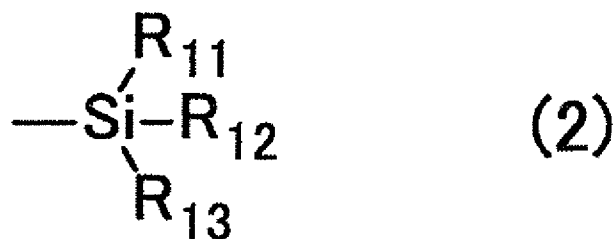
[0113] [化36]



[0114] 但し、 R_1 から R_8 は、それぞれ独立して、アルキル基またはアリール基であり、 M は4価の金属であり、 R_9 および R_{10} の各々は下記一般式(2)から(5)で表される置換基のうちいずれか1つである。 R_{11} から R_{13} は、それぞれ独立してアルキル基であり、 R_{14} から R_{18} は、それぞれ独立して、アルキル基またはアリール基である。

[0115]

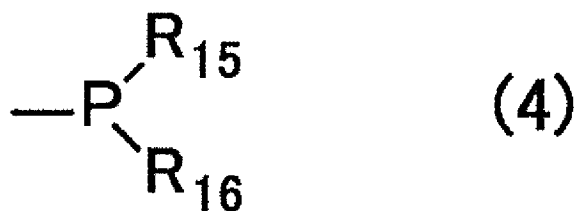
[化37]



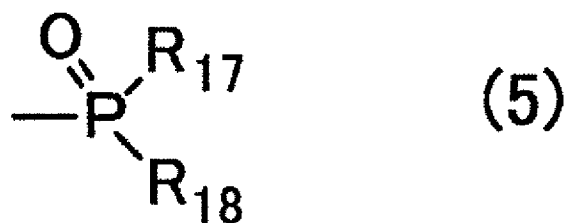
[化38]



[化39]



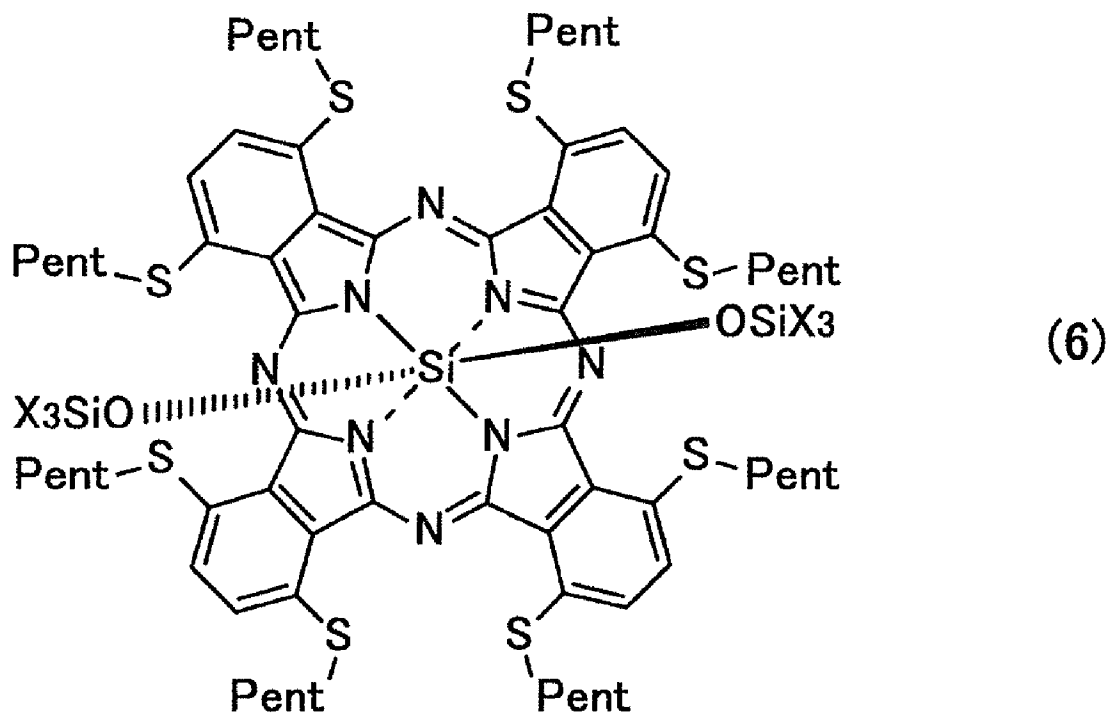
[化40]



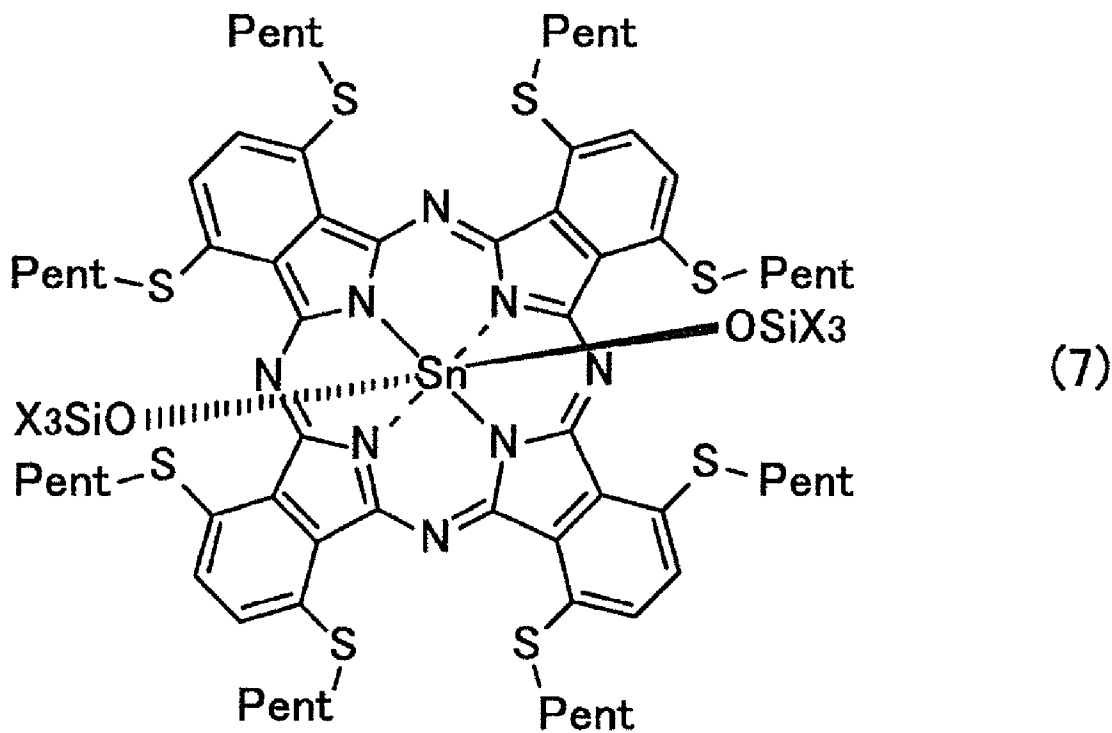
[0116] 本実施の形態では、上記一般式(1)で表されるフタロシアニン誘導体は、例えば、下記一般式(6)から(11)、および、下記構造式(12)から(15)で表される化合物のうちのいずれか1つであってもよい。これにより、本実施の形態に係る組成物は、近赤外光領域において高い光吸収特性を有することができる。

[0117]

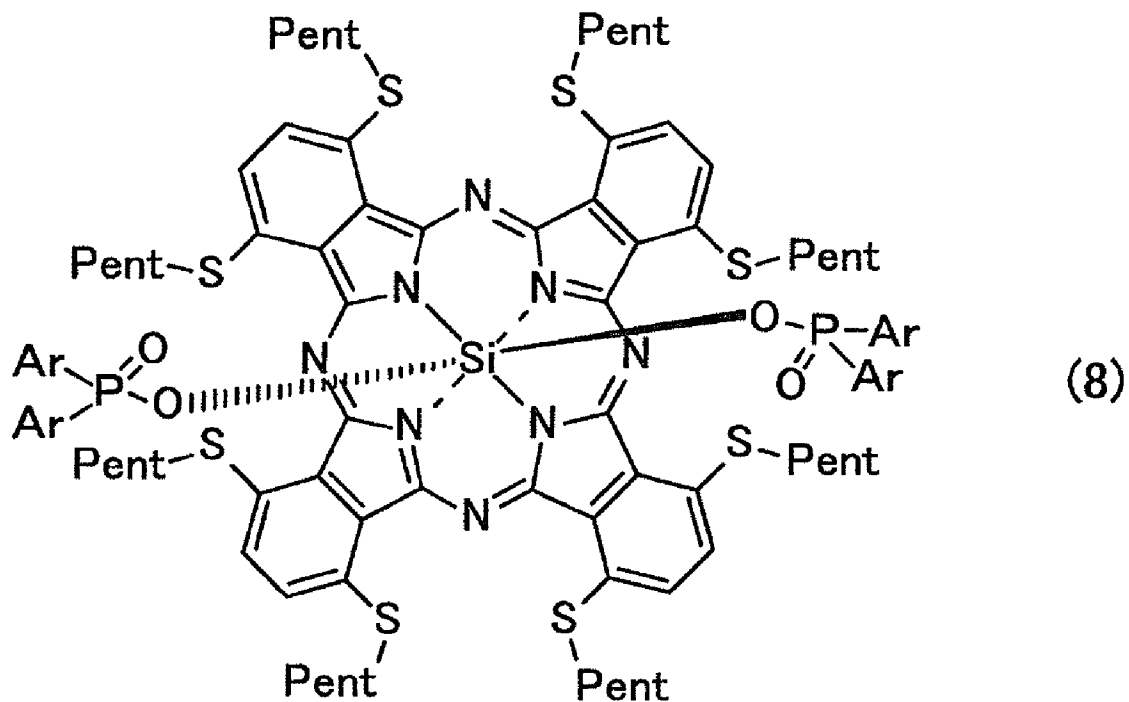
[化41]



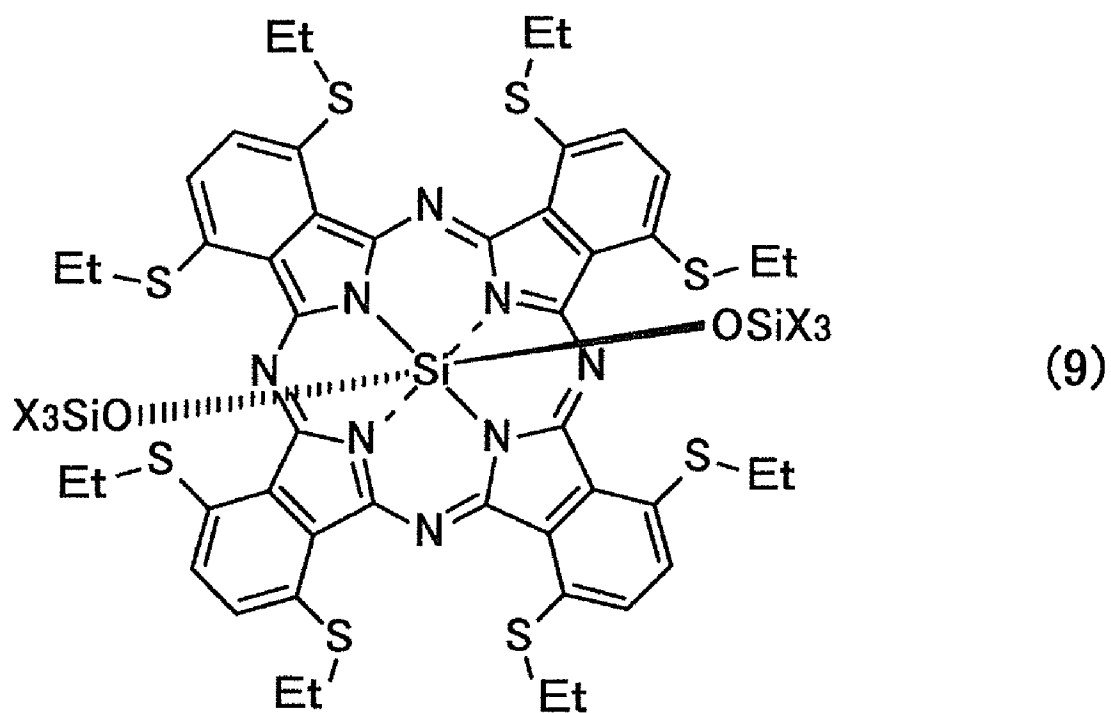
[化42]



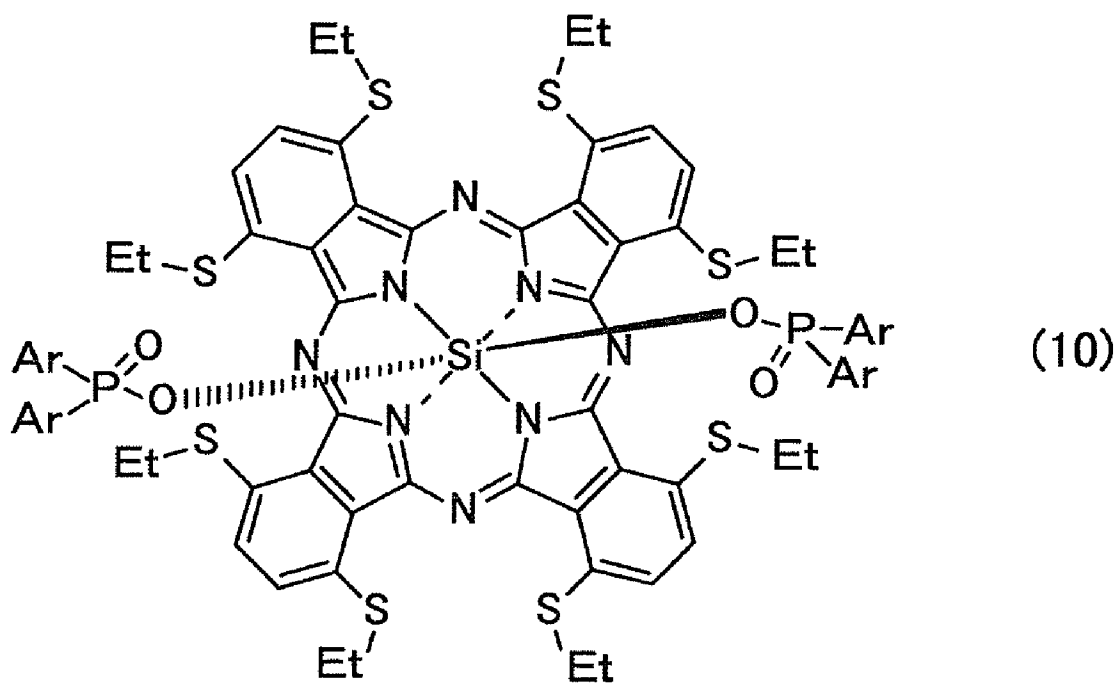
[化43]



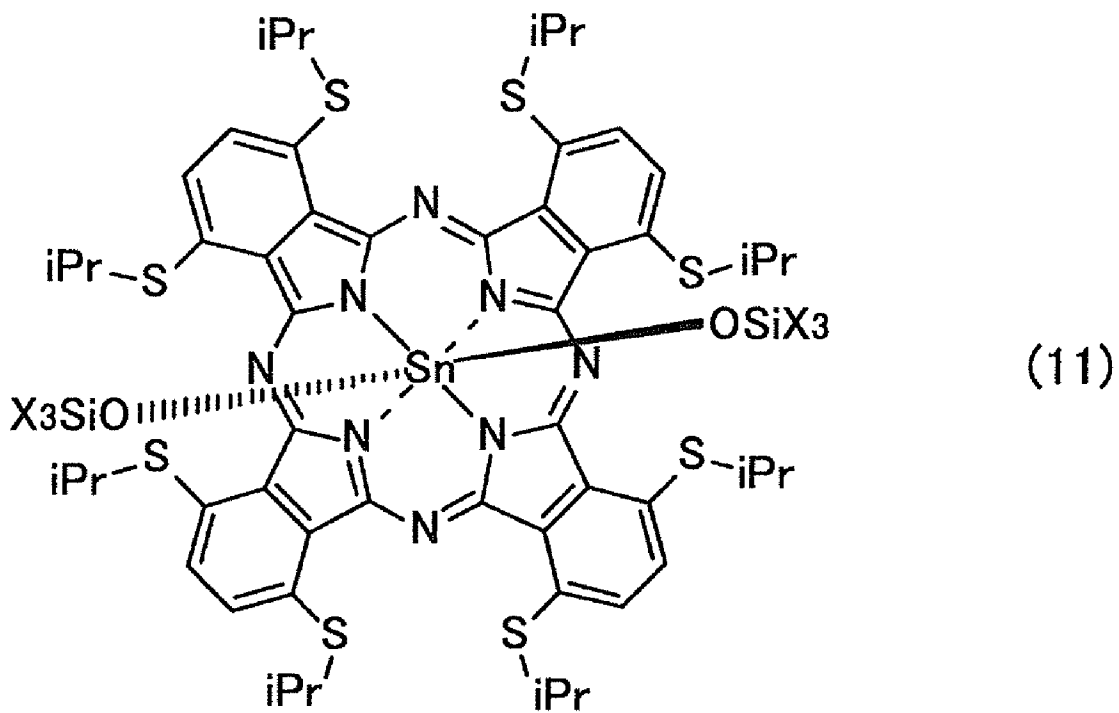
[化44]



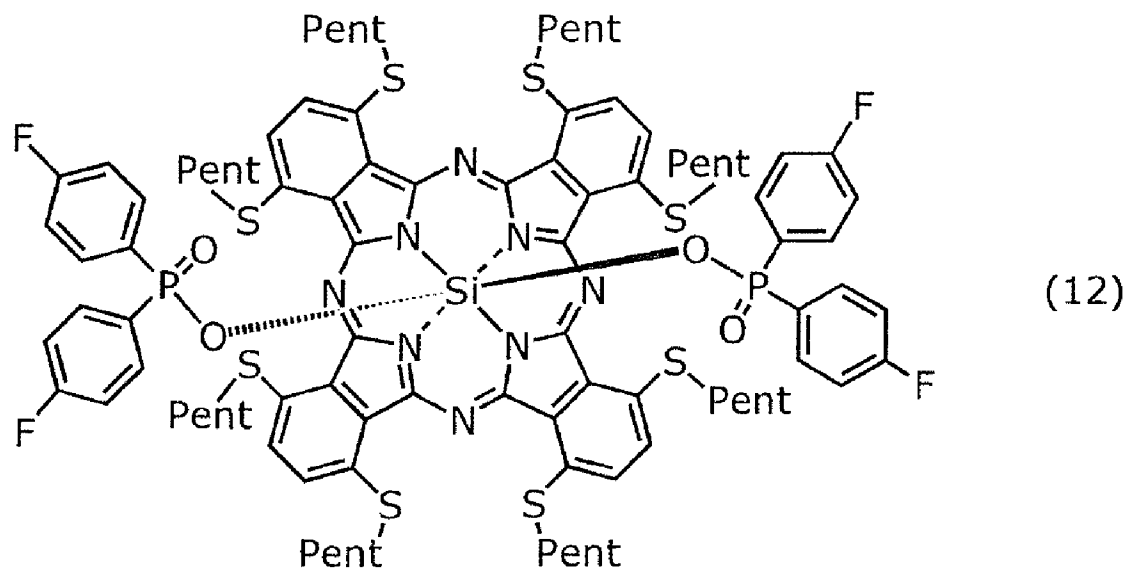
[化45]



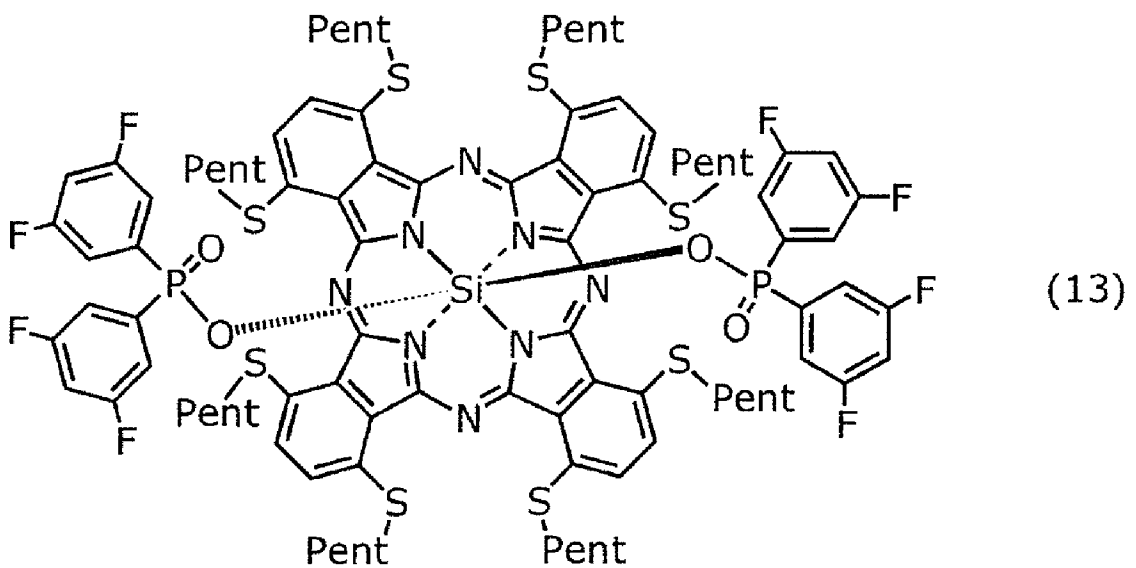
[化46]



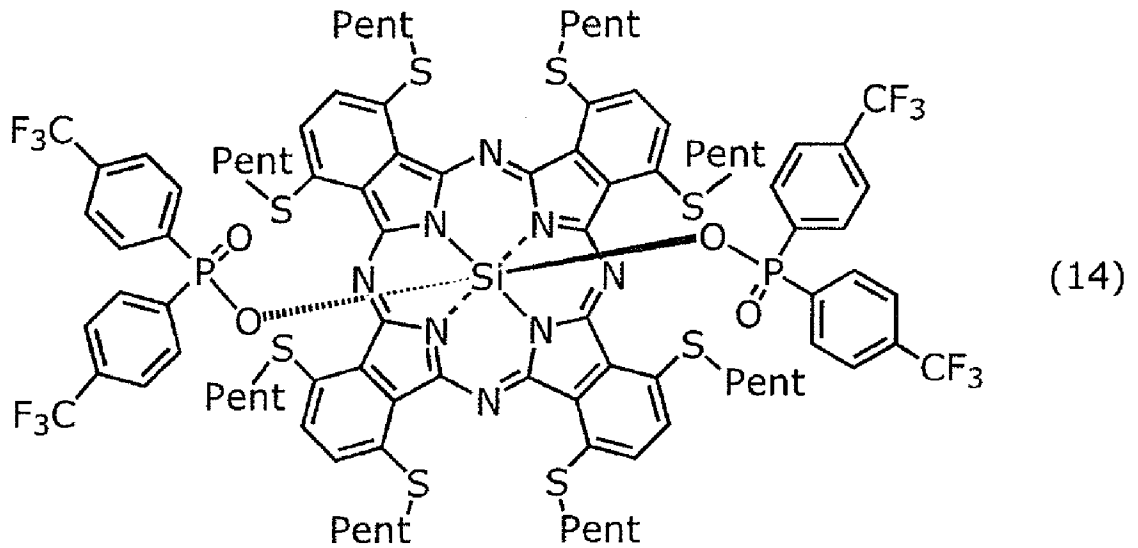
[化47]



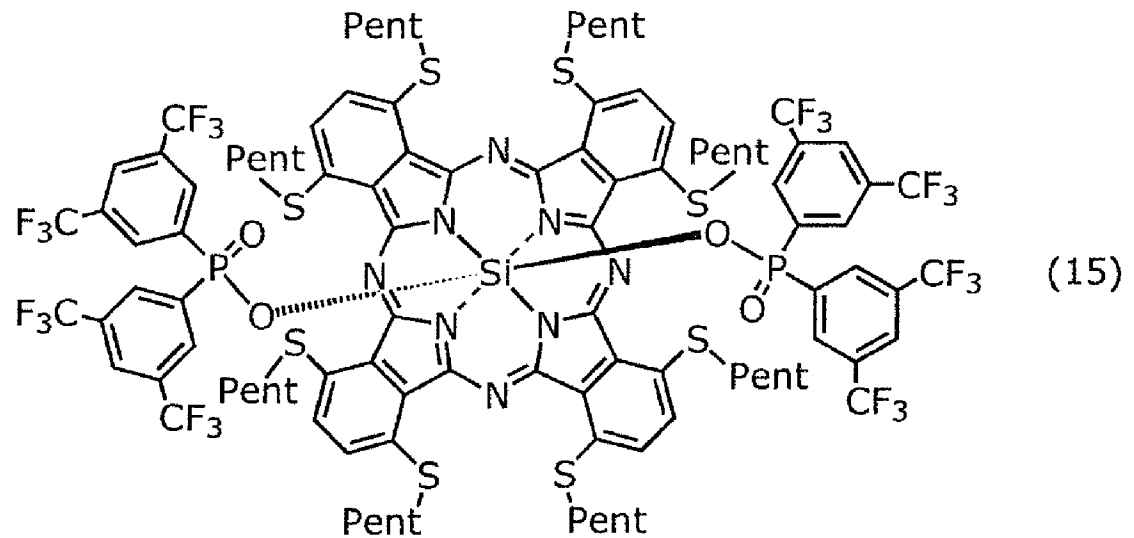
[化48]



[化49]



[化50]



[0118] 近赤外光電変換膜3の作製方法は、例えば、スピコートなどによる塗布法、真空下で加熱することにより膜の材料を気化し、基板上に堆積させる真空蒸着法などを用いることができる。不純物の混入を防止し、高機能化のための多層化をより自由度を持って行うことを考慮する場合には蒸着法を用いてもよい。蒸着装置は、市販の装置を用いてもよい。蒸着中の蒸着源の温度は、100℃から500℃であってもよく、150℃から400℃であってもよい。蒸着時の真空度は、 1×10^{-6} Paから1 Paであってもよく、1

$\times 10^{-6} \text{ Pa}$ から $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ であってもよい。また、蒸着源に金属微粒子等を添加して蒸着速度を高める方法を用いてもよい。

[0119] 近赤外光電変換膜 3 の材料の配合割合は、塗布法では重量比、蒸着法では体積比で示される。より具体的には、塗布法では、溶液調整時の各材料の重量で配合割合を規定し、蒸着法では、蒸着時に膜厚計で各材料の蒸着膜厚をモニタリングしながら各材料の配合割合を規定する。

[0120] 上記材料の配合割合は、例えば、近赤外光電変換素子 10 A および 10 B (後述、図 2 参照) では、近赤外光電変換膜 3 における上記組成物の濃度は、5 重量%以上 25 重量%以下であってもよい。これにより、近赤外光電変換素子 10 A および 10 B は、暗電流の抑制と近赤外光領域における感度とを両立させることができる。

[0121] 本願発明者らの研究により、中心金属に Sn (スズ) を有し、 α 位側鎖および軸配位子を有するナフトロシアニン誘導体を含む組成物では、近赤外光電変換膜における組成物の濃度は、5 体積%以上 25 体積%以上であるとよいことが分かっている。ナフトロシアニン誘導体では、電子は、ナフトロシアニン全体に広がる電子雲からアクセプター性有機化合物 (例えばフラレーン (C60)) 側に移動する。そのため、ナフトロシアニン環をフトロシアニン環に置き換えても、光電変換効率に大きな影響を与えないと考えられる。

[0122] また、本実施の形態では、近赤外光電変換膜 3 の吸収スペクトルにおける吸収極大波長は 803 nm 以上であり、820 nm 以上であってもよく、860 nm 以上であってもよい。これにより、本実施の形態に係る近赤外光電変換素子は、近赤外光領域の広範囲に亘り高い光吸収特性を有することができる。

[0123] また、近赤外光電変換膜 3 のイオン化ポテンシャルは 5.1 eV 以上である。これにより、本実施の形態に係る近赤外光電変換素子では、暗電流が低減される。

[0124] 上部電極 4 および下部電極 2 の少なくとも一方は、近赤外光に対して透明

な導電性材料で構成された透明電極である。下部電極2および上部電極4には配線（不図示）によってバイアス電圧が印加される。例えば、バイアス電圧は、近赤外光電変換膜3で発生した電荷のうち、電子が上部電極4に移動し、正孔が下部電極2に移動するように、極性が決定される。また、近赤外光電変換膜3で発生した電荷のうち、正孔が上部電極4に移動し、電子が下部電極2に移動するように、バイアス電圧を設定してもよい。

[0125] また、バイアス電圧は、印加する電圧値を下部電極2と上部電極4との間の距離で割った値、つまり近赤外光電変換素子10Aに生じる電界の強さが、 $1.0 \times 10^3 \text{ V/cm}$ から $1.0 \times 10^7 \text{ V/cm}$ の範囲内となるように印加されてもよく、 $1.0 \times 10^4 \text{ V/cm}$ から $1.0 \times 10^7 \text{ V/cm}$ の範囲内となるように印加されてもよい。このようにバイアス電圧の大きさを調整することにより、上部電極4に電荷を効率的に移動させ、電荷に応じた信号を外部に取り出すことが可能となる。

[0126] 下部電極2および上部電極4の材料としては、近赤外光領域の光の透過率が高く、抵抗値が小さい透明導電性酸化物（TCO: Transparent Conducting Oxide）を用いてもよい。Auなどの金属薄膜を透明電極として用いることもできるが、近赤外光領域の光の透過率を90%以上得ようとする、透過率を60%から80%得られるように透明電極を作製した場合に比べ、抵抗値が極端に増大することがある。そのため、Auなどの金属材料よりもTCOの方が近赤外光に対する透明性が高く、かつ、抵抗値が小さい透明電極を得ることができる。TCOは、特に限定されないが、例えば、ITO (Indium Tin Oxide)、IZO (Indium Zinc Oxide)、AZO (Aluminum-doped Zinc Oxide)、FTO (Fluorine-doped Tin Oxide)、 SnO_2 、 TiO_2 、 ZnO_2 等を用いることができる。なお、下部電極2および上部電極4は、所望の透過率に応じて、適宜、TCOおよびAuなどの金属材料を単独または複数組み合わせで作製してもよい。

- [0127] なお、下部電極 2 および上部電極 4 の材料は、上述した近赤外光に対して透明な導電性材料に限られず、他の材料を用いてもよい。
- [0128] 下部電極 2 および上部電極 4 の作製には、使用する材料によって種々の方法が用いられる。例えば ITO の場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、ゾルーゲル法などの化学反応法、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法を用いてもよい。この場合、ITO 膜を成膜した後に、さらに、UV-オゾン処理、プラズマ処理などを施してもよい。
- [0129] 近赤外光電変換素子 10A によれば、支持基板 1 および下部電極 2 を介して入射した近赤外光によって、近赤外光電変換膜 3 において、光電変換が生じる。これにより生成した正孔電子対のうち、正孔は下部電極 2 に集められ、電子は上部電極 4 に集められる。よって、例えば、下部電極 2 の電位を測定することによって、近赤外光電変換素子 10A に入射した近赤外光を検出することができる。
- [0130] なお、近赤外光電変換素子 10A は、さらに、後述する電子ブロッキング層 5 および正孔ブロッキング層 6 を備えてもよい。電子ブロッキング層 5 および正孔ブロッキング層 6 により近赤外光電変換膜 3 を挟むことにより、下部電極 2 から近赤外光電変換膜 3 に電子が注入されること、および、上部電極 4 から近赤外光電変換膜 3 に正孔が注入されることを抑制することができる。これにより、暗電流を抑制することができる。なお、電子ブロッキング層 5 および正孔ブロッキング層 6 の詳細については、後述する。
- [0131] 次に、本実施の形態に係る近赤外光電変換素子の他の例について図 2 および図 3 を用いて説明する。図 2 は、本実施の形態に係る近赤外光電変換素子の他の例である近赤外光電変換素子 10B の概略断面図である。図 3 は、近赤外光電変換素子 10B のエネルギーバンド図の一例を示す。なお、図 2 に示される近赤外光電変換素子 10B において、図 1 に示される近赤外光電変換素子 10A と同じ構成要素には同じ参照符号を付している。
- [0132] 図 2 に示されるように、近赤外光電変換素子 10B は、少なくとも、下部電極 2、上部電極 4、および下部電極 2 と上部電極 4 との間に配置される光

電変換層 3 A を備えている。光電変換層 3 A は、例えば、近赤外光電変換膜 3 と、正孔輸送層として機能する p 型半導体層 7 と、電子輸送層として機能する n 型半導体層 8 とを含んでおり、近赤外光電変換膜 3 は、p 型半導体層 7 および n 型半導体層 8 の間に配置される。さらに、近赤外光電変換素子 10 B は、下部電極 2 と光電変換層 3 A との間に配置される電子ブロッキング層 5、および上部電極 4 と光電変換層 3 A との間に配置される正孔ブロッキング層 6 を備える。なお、近赤外光電変換膜 3 については、図 1 に示される近赤外光電変換素子 10 A の説明で上述した通りであるため、ここでの説明は省略する。

[0133] 光電変換層 3 A は、近赤外光電変換膜 3、p 型半導体層 7、および n 型半導体層 8 を含む。ここで、p 型半導体層 7 に含まれる p 型半導体、および n 型半導体層 8 に含まれる n 型半導体の少なくともいずれかが後述する有機半導体であってもよい。

[0134] また、光電変換層 3 A は、上述した組成物と、有機 p 型半導体および有機 n 型半導体の少なくとも一方とを含んでいてもよい。

[0135] また、光電変換層 3 A は、p 型半導体と n 型半導体とを混合したバルクヘテロ接合構造層を含んでいてもよい。光電変換層 3 A は、バルクヘテロ接合構造層を含むことにより、光電変換層 3 A におけるキャリア拡散長が短いという欠点を補い、光電変換効率を向上させることができる。

[0136] さらに、光電変換層 3 A は、p 型半導体層 7 および n 型半導体層 8 の間にバルクヘテロ接合構造層を配置してもよい。バルクヘテロ接合構造層を p 型半導体層 7 および n 型半導体層 8 で挟むことにより、正孔および電子の整流性がバルクヘテロ接合構造層よりも高くなり、電荷分離した正孔および電子の再結合などによるロスが低減され、さらに高い光電変換効率を得ることができる。なお、バルクヘテロ接合構造層については、特許第 5 5 5 3 7 2 7 号（特許文献 3）においてバルクヘテロ型活性層について詳細に説明されている通りである。

[0137] バルクヘテロ接合構造層では、p 型半導体と n 型半導体とが接触すること

により、暗状態においても電荷が発生する場合がある。そのため、p型半導体とn型半導体との接触を少なくすることにより、暗電流を抑制することができる。電荷移動度の観点から、バルクヘテロ接合構造層がフラレン誘導体などのn型半導体を多く含む場合、素子抵抗を抑制することができる。この場合、バルクヘテロ接合構造層におけるp型半導体に対するn型半導体の体積比、および重量比率は、4倍以上であってもよい。しかしながら、バルクヘテロ接合構造層において、p型半導体の割合が少なくなると、近赤外光領域における感度が低下する。そのため、感度の観点から、バルクヘテロ接合構造層において、p型半導体に対するn型半導体の体積比率が大きすぎなくてもよい。例えば、20倍以下であってもよい。特許文献4に開示されているように、バルクヘテロ接合構造層におけるp型半導体に対するn型半導体の体積比率が4倍以上20倍以下であれば、暗電流の抑制と近赤外光領域における感度とを両立させることができる。

[0138] 有機化合物のp型半導体は、ドナー性有機半導体であり、主に、正孔輸送性有機化合物に代表され、電子を供与しやすい性質がある有機化合物をいう。さらに詳しくは、2つの有機材料を接触させて用いたときにイオン化ポテンシャルの小さい方の有機化合物をいう。したがって、ドナー性有機半導体は、電子供与性のある有機化合物であればいずれの有機化合物も使用可能である。例えば、トリアリールアミン化合物、ベンジジン化合物、ピラゾリン化合物、スチリルアミン化合物、ヒドラゾン化合物、トリフェニルメタン化合物、カルバゾール化合物、ポリシラン化合物、チオフェン化合物、フタロシアニン化合物、シアニン化合物、メロシアニン化合物、オキソノール化合物、ポリアミン化合物、インドール化合物、ピロール化合物、ピラゾール化合物、ポリアリレン化合物、縮合芳香族炭素環化合物（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体）、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体等を用いることができる。なお、これに限らず、上記したように、アクセプター性半導体として用いた有機化合物よりも

イオン化ポテンシャルの小さい有機化合物であればドナー性有機半導体として用いてよい。

[0139] 有機化合物のn型半導体は、アクセプター性有機半導体であり、主に、電子輸送性有機化合物に代表され、電子を受容しやすい性質がある有機化合物をいう。さらに詳しくは、2つの有機化合物を接触させて用いたときに電子親和力の大きい方の有機化合物をいう。したがって、アクセプター性有機化合物は、電子受容性のある有機化合物であればいずれの有機化合物も使用可能である。例えば、フラレン、フラレン誘導体、縮合芳香族炭素環化合物（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体）、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含有する5ないし7員のヘテロ環化合物（例えばピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、キノキサリン、キナゾリン、フタラジン、シンノリン、イソキノリン、プテリジン、アクリジン、フェナジン、フェナントロリン、テトラゾール、ピラゾール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、カルバゾール、プリン、トリアゾロピリダジン、トリアゾロピリミジン、テトラザインデン、オキサジアゾール、イミダゾピリジン、ピロリジン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、ジベンズアゼピン、トリベンズアゼピン等）、ポリアリーレン化合物、フルオレン化合物、シクロペンタジエン化合物、シリル化合物、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体などが挙げられる。なお、これに限らず、上記したように、ドナー性有機化合物として用いた有機化合物よりも電子親和力の大きな有機化合物であればアクセプター性有機半導体として用いてよい。

[0140] 電子ブロッキング層5は、下部電極2から電子が注入されることによる暗電流を低減するために設けられており、下部電極2から電子が光電変換層3Aに注入されることを抑制する。電子ブロッキング層5には上述のp型半導体または正孔輸送性有機化合物または金属酸化物などの無機物を用いること

もできる。図3に示されるように、電子ブロッキング層5は、光電変換層3Aのp型半導体層7よりも低いHOMOエネルギー準位および高いLUMOエネルギー準位を有する。言い換えると、光電変換層3Aは、電子ブロッキング層5との界面近傍において、電子ブロッキング層5よりも高いエネルギー準位のHOMOおよび電子ブロッキング層5よりも低いエネルギー準位のLUMOを有する。

[0141] 正孔ブロッキング層6は、上部電極4から正孔が注入されることによる暗電流を低減するために設けられており、上部電極4からの正孔が光電変換層3Aに注入されるのを抑制する。正孔ブロッキング層6の材料は、例えば、銅フタロシアニン、PTCDA (3, 4, 9, 10-Perylene tetracarboxylic dianhydride)、アセチルアセトネート錯体、BCP (Bathocuproine)、Alq (Tris (8-quinolinolate) aluminum) などの有機物、もしくは、有機-金属化合物、または、MgAg、MgOなどの無機物を用いてもよい。また、正孔ブロッキング層6は、近赤外光電変換膜3の光吸収を妨げないために、近赤外光の透過率が高くてもよく、可視光領域に吸収を持たない材料を選択してもよく、正孔ブロッキング層6の厚さを小さくしてもよい。正孔ブロッキング層6の厚さは、光電変換層3Aの構成、上部電極4の厚さ等に依存するが、例えば、2nmから50nmの厚さであってもよい。正孔ブロッキング層6は上述のn型半導体または電子輸送性有機化合物を用いることもできる。

[0142] 電子ブロッキング層5を設ける場合、下部電極2の材料には、上述した材料の中から電子ブロッキング層5との密着性、電子親和力、イオン化ポテンシャル、および安定性等を考慮して選ばれる。なお、上部電極4についても同様である。

[0143] 図3に示されるように、上部電極4の仕事関数が比較的大きい（例えば、4.8eV）と、バイアス電圧印加時に正孔が近赤外光電変換膜3へと移動する際の障壁が低くなる。そのため、上部電極4から光電変換層3Aへの正

孔注入が起こりやすくなり、結果として暗電流が大きくなると考えられる。

[0144] [撮像装置]

以下、本実施の形態に係る撮像装置について図4および図5を用いて説明する。図4は、本実施の形態に係る撮像装置100の回路構成の一例を示す図である。図5は、本実施の形態に係る撮像装置100における画素24のデバイス構造の一例を示す概略断面図である。

[0145] 図4および図5に示されるように、本実施の形態に係る撮像装置100は、基板である半導体基板40と、半導体基板40表面に設けられた電荷検出回路35、半導体基板40上に設けられた光電変換部10C、および電荷検出回路35と光電変換部10Cとに電気的に接続された電荷蓄積ノード34を含む画素24と、を備え、画素24の光電変換部10Cは上記の近赤外光電変換素子10Aまたは10Bを含む。

[0146] 図4に示されるように、撮像装置100は、複数の画素24と、垂直走査回路25および水平信号読出し回路20などの周辺回路と、を備えている。撮像装置100は、1チップの集積回路で実現される有機イメージセンサであり、2次元に配列された複数の画素24を含む画素アレイを有する。

[0147] 複数の画素24は、半導体基板40上に2次元、すなわち行方向および列方向に配列されて、感光領域（いわゆる、画素領域）を形成している。図4では、画素24は、2行2列のマトリックス状に配列される例を示している。なお、図4では、図示の便宜上、画素24の感度を個別に設定するための回路（例えば、画素電極制御回路）を省略している。また、撮像装置100は、ラインセンサであってもよい。その場合、複数の画素24は、1次元に配列されていてもよい。なお、行方向および列方向とは、行および列がそれぞれ伸びる方向をいう。つまり、図4において、紙面における縦方向が列方向であり、横方向が行方向である。

[0148] 図4に示されるように、各画素24は、光電変換部10Cと、電荷検出回路35とに電気的に接続された電荷蓄積ノード34とを含む。電荷検出回路35（図5参照）は、増幅トランジスタ21と、リセットトランジスタ22

と、アドレストランジスタ 23 とを含む。

[0149] 光電変換部 10C は、画素電極として設けられた下部電極 2 および対向電極として設けられた上部電極 4 を含む。光電変換部 10C には上述した近赤外光電変換素子 10A (図 1 参照) または 10B (図 2 参照) を用いてもよい。上部電極 4 には、対向電極信号線 26 を介して所定のバイアス電圧が印加される。

[0150] 下部電極 2 は、増幅トランジスタ 21 のゲート電極に接続され、下部電極 2 によって集められた信号電荷は、下部電極 2 と増幅トランジスタ 21 のゲート電極との間に位置する電荷蓄積ノード 34 に蓄積される。本実施の形態では、信号電荷は正孔であるが、信号電荷は電子であってもよい。

[0151] 電荷蓄積ノード 34 に蓄積された信号電荷は、信号電荷の量に応じた電圧として増幅トランジスタ 21 のゲート電極に印加される。増幅トランジスタ 21 は、この電圧を増幅し、信号電圧として、アドレストランジスタ 23 によって、選択的に読み出される。リセットトランジスタ 22 は、そのソース／ドレイン電極が、下部電極 2 に接続されており、電荷蓄積ノード 34 に蓄積された信号電荷をリセットする。換言すると、リセットトランジスタ 22 は、増幅トランジスタ 21 のゲート電極および下部電極 2 の電位をリセットする。

[0152] 複数の画素 24 において上述した動作を選択的に行うため、撮像装置 100 は、電源配線 31 と、垂直信号線 27 と、アドレス信号線 36 と、リセット信号線 37 とを有し、これらの線が画素 24 にそれぞれ接続されている。具体的には、電源配線 31 は、増幅トランジスタ 21 のソース／ドレイン電極に接続され、垂直信号線 27 は、アドレストランジスタ 23 のソース／ドレイン電極に接続される。アドレス信号線 36 は、アドレストランジスタ 23 のゲート電極に接続される。またリセット信号線 37 は、リセットトランジスタ 22 のゲート電極に接続される。

[0153] 周辺回路は、垂直走査回路 25 と、水平信号読出し回路 20 と、複数のコラム信号処理回路 29 と、複数の負荷回路 28 と、複数の差動増幅器 32 と

を含む。垂直走査回路 25 は、行走査回路とも称される。水平信号読出し回路 20 は、列走査回路とも称される。カラム信号処理回路 29 は、行信号蓄積回路とも称される。差動増幅器 32 は、フィードバックアンプとも称される。

[0154] 垂直走査回路 25 は、アドレス信号線 36 およびリセット信号線 37 に接続されており、各行に配置された複数の画素 24 を行単位で選択し、信号電圧の読出し下部電極 2 の電位のリセットを行う。電源配線 31 は、各画素 24 に所定の電源電圧を供給する。水平信号読出し回路 20 は、複数のカラム信号処理回路 29 に電氣的に接続されている。カラム信号処理回路 29 は、各列に対応した垂直信号線 27 を介して、各列に配置された画素 24 に電氣的に接続されている。負荷回路 28 は、各垂直信号線 27 に電氣的に接続されている。負荷回路 28 と増幅トランジスタ 21 とは、ソースフォロア回路を形成する。

[0155] 複数の差動増幅器 32 は、各列に対応して設けられている。差動増幅器 32 の負側の入力端子は、対応した垂直信号線 27 に接続されている。また、差動増幅器 32 の出力端子は、各列に対応したフィードバック線 33 を介して画素 24 に接続されている。

[0156] 垂直走査回路 25 は、アドレス信号線 36 によって、アドレストランジスタ 23 のオンおよびオフを制御する行選択信号をアドレストランジスタ 23 のゲート電極に印加する。これにより、読出し対象の行が走査され、選択される。選択された行の画素 24 から垂直信号線 27 に信号電圧が読み出される。また、垂直走査回路 25 は、リセット信号線 37 を介して、リセットトランジスタ 22 のオンおよびオフを制御するリセット信号をリセットトランジスタ 22 のゲート電極に印加する。これにより、リセット動作の対象となる画素 24 の行が選択される。垂直信号線 27 は、垂直走査回路 25 によって選択された画素 24 から読み出された信号電圧をカラム信号処理回路 29 へ伝達する。

[0157] カラム信号処理回路 29 は、相関二重サンプリングに代表される雑音抑圧

信号処理およびアナログーデジタル変換などを行う。

- [0158] 水平信号読出し回路20は、複数のカラム信号処理回路29から水平共通信号線（不図示）に信号を順次読み出す。
- [0159] 差動増幅器32は、フィードバック線33を介してリセットトランジスタ22のドレイン電極に接続されている。したがって、差動増幅器32は、アドレストランジスタ23とリセットトランジスタ22とが導通状態にあるときに、アドレストランジスタ23の出力値を負端子に受ける。増幅トランジスタ21のゲート電位が所定のフィードバック電圧となるように、差動増幅器32はフィードバック動作を行う。このとき、差動増幅器32の出力電圧値は、0Vまたは0V近傍の正電圧である。フィードバック電圧とは、差動増幅器32の出力電圧を意味する。
- [0160] 図5は、本実施の形態に係る撮像装置100における画素24のデバイス構造の一例を示す概略断面図である。
- [0161] 図5に示されるように、画素24は、半導体基板40と、電荷検出回路35と、光電変換部10Cと、電荷蓄積ノード34（図4参照）とを含む。
- [0162] 半導体基板40は、感光領域（いわゆる、画素領域）が形成される側の表面に半導体層が設けられた絶縁性基板などであってもよく、例えば、p型シリコン基板である。半導体基板40は、不純物領域（ここではn型領域）21D、21S、22D、22Sおよび23Sと、画素24間の電氣的な分離のための素子分離領域41とを有する。ここでは、素子分離領域41は、不純物領域21Dと不純物領域22Dとの間にも設けられている。これにより、電荷蓄積ノード34で蓄積される信号電荷のリークが抑制される。なお、素子分離領域41は、例えば、所定の注入条件の下でアクセプターのイオン注入を行うことによって形成される。
- [0163] 不純物領域21D、21S、22D、22Sおよび23Sは、典型的には、半導体基板40内に形成された拡散層である。図5に示すように、増幅トランジスタ21は、不純物領域21Sおよび21Dと、ゲート電極21Gとを含む。不純物領域21Sおよび21Dは、それぞれ、増幅トランジスタ2

1の例えばソース領域およびドレイン領域として機能する。不純物領域21Sおよび21Dの間に、増幅トランジスタ21のチャンネル領域が形成される。

[0164] 同様に、アドレストランジスタ23は、不純物領域23Sおよび21Sと、アドレス信号線36に接続されたゲート電極23Gとを含む。この例では、増幅トランジスタ21およびアドレストランジスタ23は、不純物領域21Sを共有することによって互いに電氣的に接続されている。不純物領域23Sは、アドレストランジスタ23の例えばソース領域として機能する。不純物領域23Sは、図4に示す垂直信号線27との接続を有する。

[0165] リセットトランジスタ22は、不純物領域22Dおよび22Sと、リセット信号線37に接続されたゲート電極22Gとを含む。不純物領域22Sは、リセットトランジスタ22の例えばソース領域として機能する。不純物領域22Sは、図4に示されるリセット信号線37との接続を有する。

[0166] 半導体基板40上には、増幅トランジスタ21、アドレストランジスタ23およびリセットトランジスタ22を覆うように層間絶縁層50が積層されている。

[0167] また、層間絶縁層50中には、配線層（不図示）が配置され得る。配線層は、典型的には、銅などの金属から形成され、例えば、上述の垂直信号線27などの配線をその一部に含み得る。層間絶縁層50中の絶縁層の層数、および、層間絶縁層50中に配置される配線層に含まれる層数は、任意に設定可能である。

[0168] 層間絶縁層50中には、リセットトランジスタ22の不純物領域22Dと接続されたコンタクトプラグ54、増幅トランジスタ21のゲート電極21Gと接続されたコンタクトプラグ53、下部電極2と接続されたコンタクトプラグ51、およびコンタクトプラグ51とコンタクトプラグ54とコンタクトプラグ53とを接続する配線52が配置されている。これにより、リセットトランジスタ22のドレイン電極として機能する不純物領域22Dが増幅トランジスタ21のゲート電極21Gと電氣的に接続されている。

- [0169] 電荷検出回路35は、下部電極2によって捕捉された信号電荷を検出し、信号電圧を出力する。電荷検出回路35は、増幅トランジスタ21と、リセットトランジスタ22と、アドレストラジスタ23とを含み、半導体基板40表面に形成されている。
- [0170] 増幅トランジスタ21は、半導体基板40内に形成され、それぞれドレイン電極およびソース電極として機能する不純物領域21Dおよび21Sと、半導体基板40上に形成されたゲート絶縁層21Xと、ゲート絶縁層21X上に形成されたゲート電極21Gとを含む。
- [0171] リセットトランジスタ22は、半導体基板40内に形成され、それぞれドレイン電極およびソース電極として機能する不純物領域22Dおよび22Sと、半導体基板40上に形成されたゲート絶縁層22Xと、ゲート絶縁層22X上に形成されたゲート電極22Gとを含む。
- [0172] アドレストラジスタ23は、半導体基板40内に形成され、それぞれドレイン電極およびソース電極として機能する不純物領域23Sと、半導体基板40上に形成されたゲート絶縁層23Xと、ゲート絶縁層23X上に形成されたゲート電極23Gとを含む。不純物領域21Sは、増幅トランジスタ21とアドレストラジスタ23とに共用されており、これにより、増幅トランジスタ21とアドレストラジスタ23とが直列に接続される。
- [0173] 層間絶縁層50上には、上述の光電変換部10Cが配置される。換言すれば、本実施の形態では、画素アレイを構成する複数の画素24が、半導体基板40上に形成されている。そして、半導体基板40上に2次元に配列された複数の画素24は、感光領域を形成する。隣接する2つの画素24間の距離である画素ピッチは、例えば2 μ m程度であってもよい。
- [0174] 光電変換部10Cは、上述した近赤外光電変換素子10Aまたは10Bの構造を備える。
- [0175] 光電変換部10Cの上方には、カラーフィルタ60、その上方にマイクロレンズ61が設けられている。カラーフィルタ60は、例えば、パターン

グによるオンチップカラーフィルタとして形成され、染料及び顔料が分散された感光性樹脂等が用いられる。マイクロレンズ61は、例えば、オンチップマイクロレンズとして設けられ、紫外線感光材等が用いられる。

[0176] 撮像装置100は、一般的な半導体製造プロセスを用いて製造することができる。特に、半導体基板40としてシリコン基板を用いる場合には、種々のシリコン半導体プロセスを利用することによって製造することができる。

[0177] 以上から、本実施の形態によれば、より波長の長い近赤外光領域において高い光吸収特性を有し、かつ暗電流を低減可能な組成物を用いることにより、近赤外光領域の広範囲に亘り高い光吸収特性を有する光電変換素子および撮像装置を実現することができる。

実施例

[0178] 以下、実施例にて本開示に係る組成物および光電変換素子を具体的に説明するが、本開示は以下の実施例のみに何ら限定されるものではない。

[0179] なお、実施例1、実施例2、実施例3、実施例4、実施例5、実施例6、実施例7、実施例8、および実施例9で得られた化合物を含む組成物を成膜した近赤外光電変換膜を、それぞれ実施例10、実施例11、実施例12、実施例13、実施例14、実施例15、実施例16、実施例17、および実施例18とする。また、実施例10、実施例11、実施例12、実施例13、実施例14、実施例15、実施例16、実施例17、および実施例18で得られた近赤外光電変換膜を用いた近赤外光電変換素子を、それぞれ実施例19、実施例20、実施例21、実施例22、実施例23、実施例24、実施例25、実施例26、および実施例27とする。

[0180] 以下、 C_2H_5 をEt、 $iso-C_3H_7$ をiPr、 C_4H_9 をBu、 C_5H_{11} をPent、 C_6H_{13} をHex、 $C_{32}H_{18}N_8$ をPcと表すことがある。

[0181] [フタロシアニン誘導体]

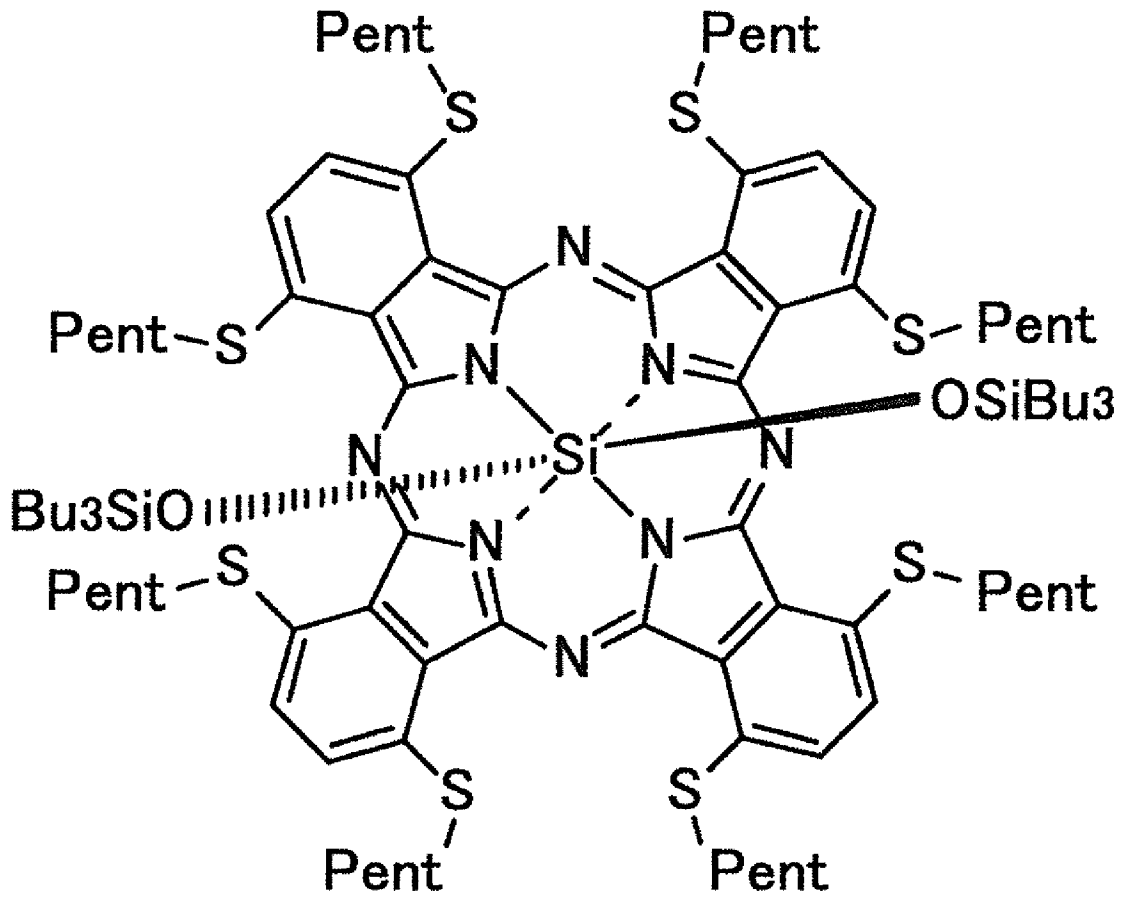
以下、実施例1から実施例9を示し、本開示に係る組成物に含まれるフタロシアニン誘導体についてより具体的に説明する。

[0182] (実施例1)

< (S-Pent)₈Si(OSiBu₃)₂Pcの合成 >

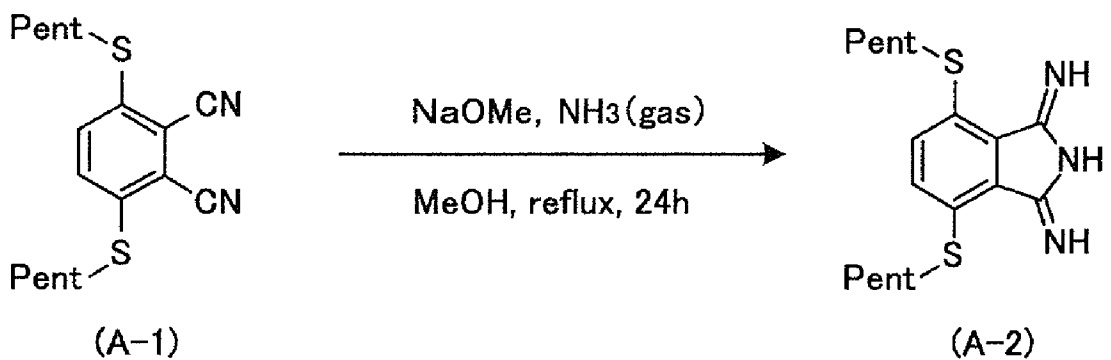
以下に説明するステップ(1)から(3)に従い、下記構造式で表される化合物(S-Pent)₈Si(OSiBu₃)₂Pcを合成した。

[0183] [化51]



[0184] (1) 化合物(A-2)の合成

[0185] [化52]



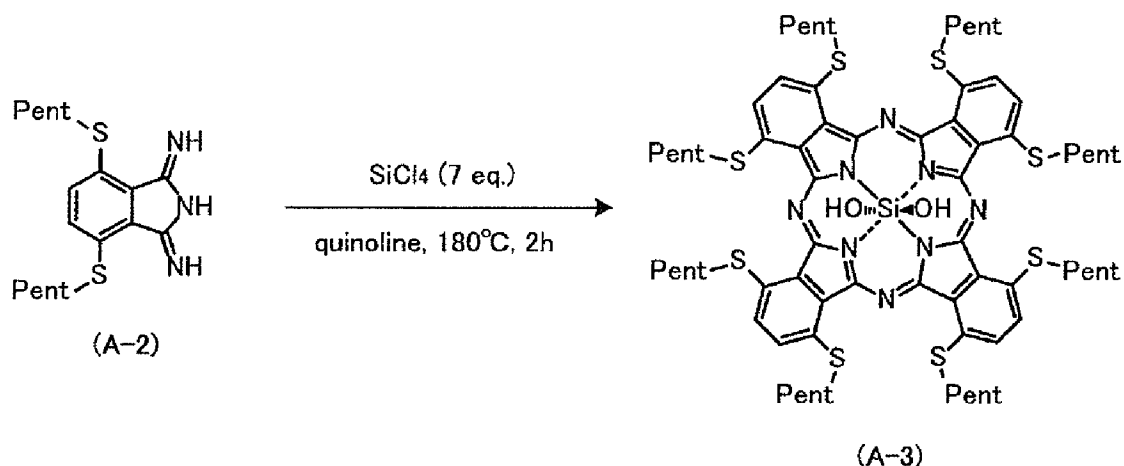
[0186] 原料となる3, 6-ジペンタチオ-4, 5-ジシアノベンゼン (化合物 (A-1)) については、Gcineka Mbambisa et. al., “Synthesis and electrochemical properties of purple manganese (III) and red titanium (IV) phthalocyanine complexes octa-substituted at non-peripheral positions with pentylothio groups”, Polyhedron, 2007年, vol. 26, Issue 18, pp. 5355-5364 (非特許文献5) の合成法を参照し合成した。

[0187] 1000 mL 反応容器に、3, 6-ジペンタチオ-4, 5-ジシアノベンゼン (化合物 (A-1)) 7.2 g、脱水メタノール450 mL、38% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 (MeONa/MeOH) 1.5 g を加えた後、アンモニア (NH₃) ガスを吹き込みながら加熱還流下で24時間攪拌した。薄層クロマトグラフィ (TLC) にて反応の進行を確認した後、室温まで冷却した。次いで、市水を加え、分液洗浄を行った。その後、溶媒を冷却し結晶を析出させ、ろ取した。次いで、ろ取した結晶をメタノール (MeOH) で洗浄し、固体を得た。得られた固体を減圧下60°Cで2日間加熱乾燥させ、固体状の目的化合物 (A-2) を得た。目的化合物の収量は2.4 g、収率は32%であった。

[0188] (2) 化合物 (A-3) の合成

[0189]

[化53]

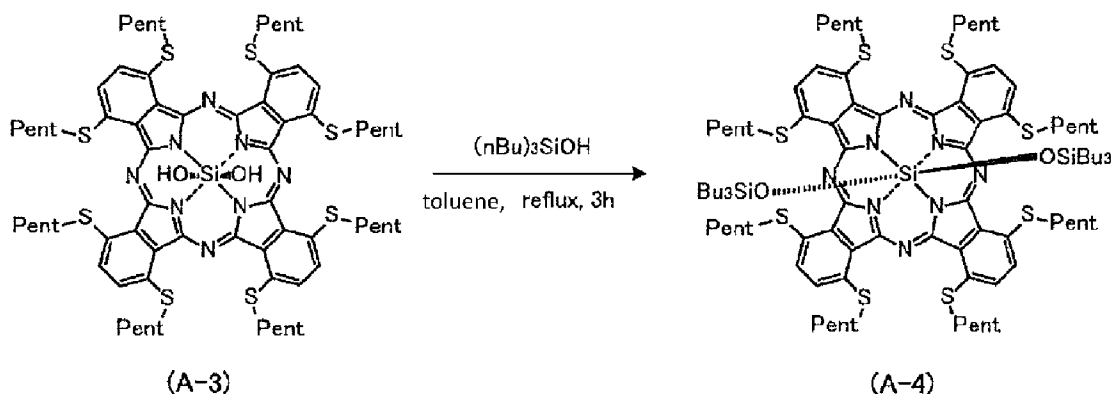


[0190] アルゴン雰囲気下、S-Pentイソインドリン誘導体（化合物（A-2））1.05g（3mmol）をキノリン6mLに溶解させた後、四塩化ケイ素2.4mL（21mmol）を室温に加えた。反応系を180°Cまで昇温させた後、2時間攪拌した。反応2時間後の反応溶液のUV-visスペクトル（紫外可視吸収スペクトル）を測定し、生成物の濃度を確認した。次いで、反応溶液を室温まで冷却し、少量の水を加え反応を停止した。次いで、反応溶液に少量のメタノールおよび大量（～50mL）のクロロホルムを加え、室温で1時間攪拌した。次いで、生成した不溶性の混合物をセライトろ過して除去し、さらに、クロロホルムでろ液が透明になるまで洗浄した。得られたろ液から抽出操作で有機層を集め、水で洗浄した。次いで、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、綿栓ろ過して硫酸マグネシウムを除去した後、濃縮した。得られた濃縮物にメタノール（～30mL）を加え、約半日放置した後、沈殿物をろ取した。この沈殿物をメタノールで良く洗浄した後、乾燥させた。紫色粉末の目的化合物（A-3）を得た。目的化合物の収量は420mg、収率は40%であった。

[0191] (3) (S-Pent)₈Si(OSiBu₃)₂Pc（化合物（A-4））の合成

[0192]

[化54]



[0193] アルゴン雰囲気下、Pcケイ素錯体 ($(S-Pent)_8PcSi(OH)_2$) (化合物 (A-3)) 70 mg ($50.0 \mu\text{mol}$) を脱水トルエン 1.7 mL に溶解させ、 $(nBu)_3SiOH$ 320 mg (1.5 mmol) を加えた後、3時間加熱還流した。反応の終了をTLCにより確認した後、反応溶液をエバポレーターで濃縮し、粗生成物を得た。得られた粗生成物をアルミナカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン/クロロホルム = 2/1 (v/v)) で2回精製し、暗紫色の粉末の目的化合物 (A-4) を得た。目的化合物の収量は48.7 mg、収率は55%であった。

[0194] 得られた化合物の同定は $^1\text{H NMR}$ (proton nuclear magnetic resonance: プロトン核磁気共鳴分光法)、MALDI-TOF-MS Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Time Of Flight Mass Spectrometry: マトリックス支援レーザー脱離イオン化-飛行時間型質量分析) にて行った。結果を以下に示す。

[0195] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.85 (s, 8H)、3.34 (t, 16H, $J=7.6 \text{ Hz}$)、2.02–1.96 (m, 16H)、1.65–1.59 (m, 16H)、1.48–1.41 (m, 16H)、0.95 (t, 24H, $J=7.6 \text{ Hz}$)、0.20–0.16 (m, 12H)、0.13–0.09 (

m、 1.8 H)、 -1.03—1.05 (m、 1.2 H)、 -2.22—
-2.26 (m、 1.2 H)。

[0196] MALDI-TOF-MS 実測値： $m/z = 1787.18$ (M^-)。

[0197] 目的化合物の化学式が $C_{96}H_{150}N_8O_2S_8Si_3$ であり、Exact Massが1786.90である。

[0198] 以上の結果から、上記合成手順により、目的化合物が得られたことが確認できた。

[0199] 得られた化合物をクロロホルムに溶解させ、吸収スペクトルを測定した。結果を図6Aに示す。図6Aに示すように、得られた化合物の近赤外光領域での吸収ピークの波長は、806.5 nmであった。したがって、実施例1で得られた化合物は、近赤外光領域に吸収極大波長を持つ材料であることが分かった。

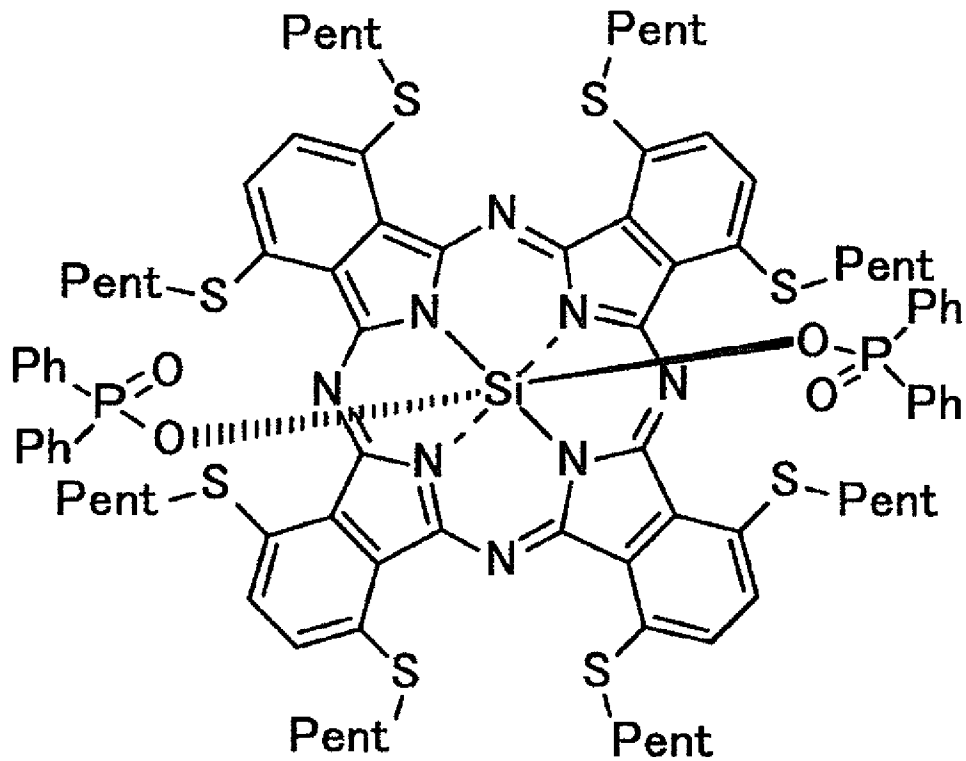
[0200] (実施例2)

<(S-Pent)₈Si(OPh)₂Pcの合成>

以下に説明するステップ(1)から(2)、およびステップ(4)に従い、下記構造式で表される化合物(S-Pent)₈Si(OPh)₂Pcを合成した。

[0201]

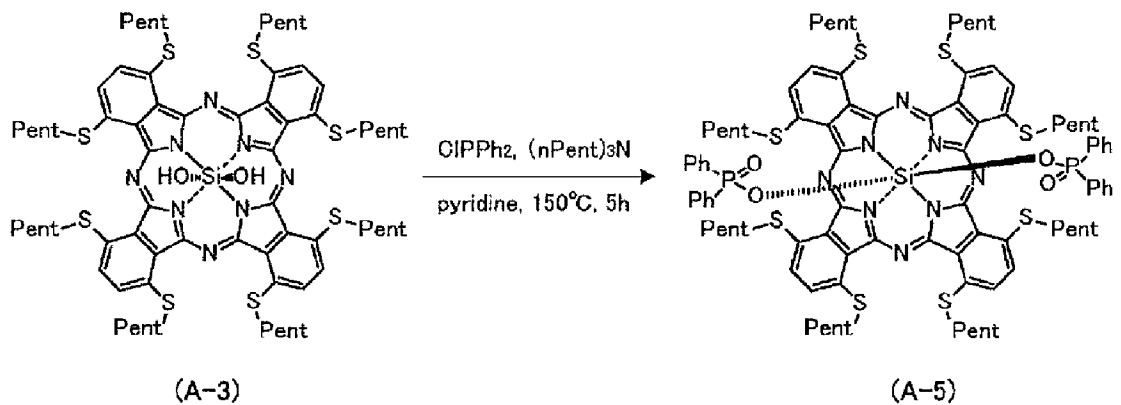
[化55]



[0202] $(S-Pent)_8SiPc(OH)_2$ (化合物 (A-3)) の合成までのステップ (1) から (2) は、実施例 1 と同様の方法で行った。

[0203] (4) $(S-Pent)_8Si(OPOPh_2)_2Pc$ (化合物 (A-5)) の合成

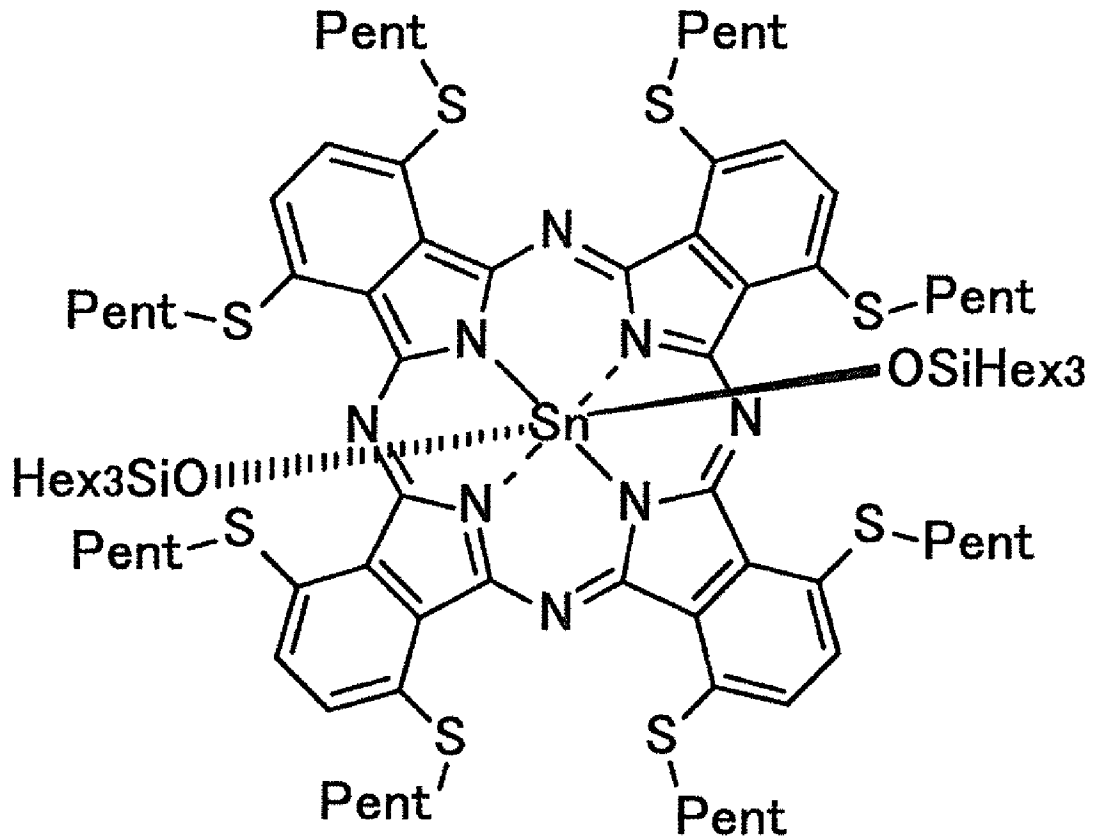
[0204] [化56]



- [0205] アルゴン置換された200 mL反応容器に、上記ステップ(2)で合成された $(S-Pent)_8SiPc(OH)_2$ (化合物(A-3))0.3gと、クロロジフェニルホスフィン3.0gとを加え、トリペンチルアミン3.0g、脱水ピリジン20 mLに溶解させ、150°Cで5時間攪拌した。UV-visスペクトルにより反応が進行したことを確認した後、室温まで冷却した。次いで、ジクロロメタンで抽出し、市水100 mLを加えて、分液漏斗にて有機層を分取した。分取した有機層の溶媒を留去させたところ固体が析出した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:トルエン/酢酸エチル=2/1(v/v))で精製し、目的化合物(A-5)を得た。目的化合物の収量は80 mg、収率は21%であった。
- [0206] 得られた化合物の同定は 1H NMR、MALDI-TOF-MSにて行った。結果を以下に示す。
- [0207] 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 7.883 (8H)、6.63 (4H)、6.41 (8H)、5.15 (8H)、3.37 (16H)、2.03 (16H)、1.66 (16H)、1.50 (16H)、0.99 (24H)。
- [0208] MALDI-TOF-MS 実測値: $m/z = 1790.92$ (M^-)。
- [0209] 目的化合物の化学式が $C_{96}H_{116}N_8O_4S_8P_2Si$ であり、Exact Massが1790.61である。
- [0210] 以上の結果から、上記合成手順により、目的化合物が得られたことが確認できた。
- [0211] 得られた化合物をテトラヒドロフランに溶解させ、吸収スペクトルを測定した。結果を図6Aに示す。図6Aに示すように、得られた化合物の近赤外光領域での吸収ピークの波長は、842 nmであった。したがって、実施例2で得られた化合物は、近赤外光領域に吸収極大波長を持つ材料であることが分かった。
- [0212] (実施例3)
<(S-Pent) $_8Sn(OSiHex_3)_2Pc$ の合成>

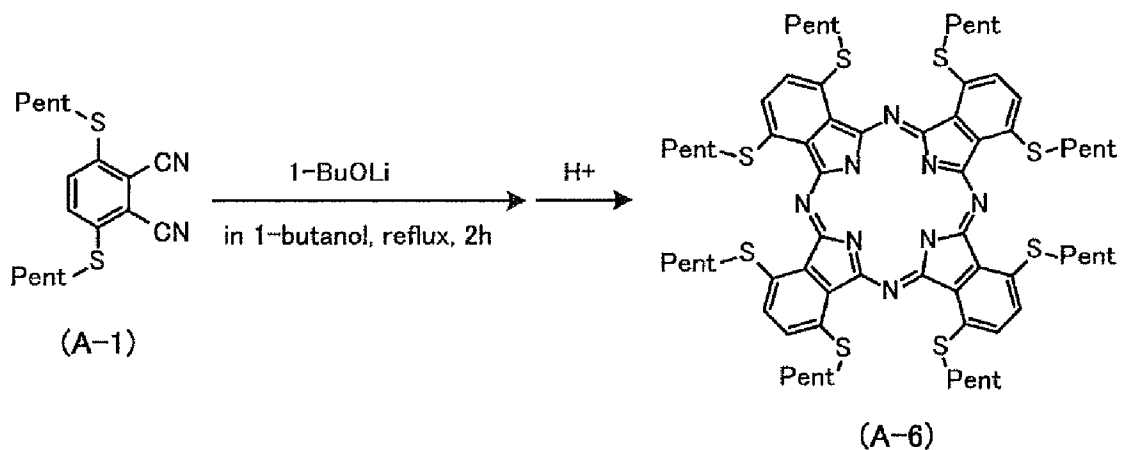
以下に説明するステップ（５）から（７）に従い、下記構造式で表される化合物 $(S-Pent)_8Sn(OSiHex_3)_2Pc$ を合成した。

[0213] [化57]



[0214] （５）化合物（A-6）の合成

[0215] [化58]



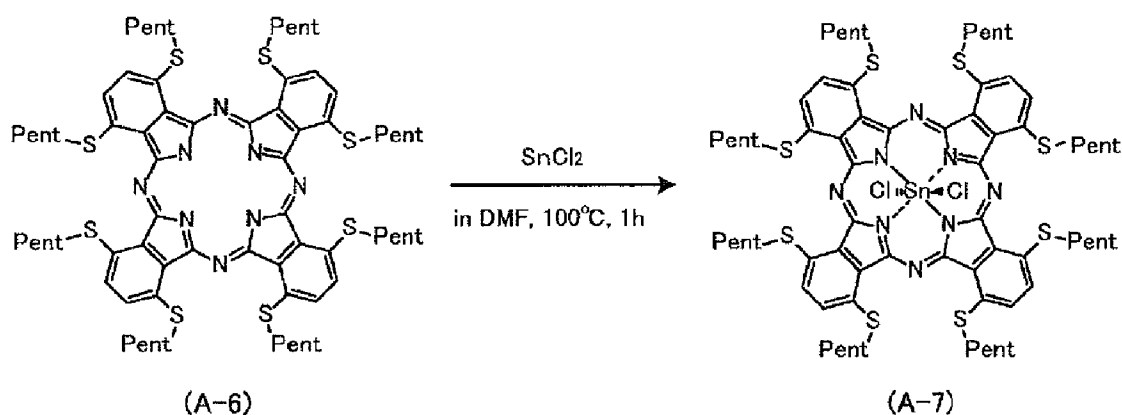
[0216] アルゴン置換された500mL反応容器に、1-ブタノール（無水）を5

0 mL 入れ、金属リチウム 1.0 g を投入し、よくかき混ぜた。氷冷しながら金属リチウムの塊がなくなるまで反応が進行したら、湯浴をオイルバスに付け替え、金属リチウムが全て反応し、透明均一溶液になるまで 30 分間加熱還流した。

[0217] その後、90℃程度までオイルバスの温度を下げ、その溶液に (S-Pent)₂CN₂Ph (化合物 (A-1)) 6.5 g を加え、2 時間加熱還流した。次いで、室温に冷却した後、メタノール：水：濃硫酸 (150 : 5 : 0.5 (v/v)) 混合液を加え Li⁺ を H⁺ に置換し、目的化合物を含む沈殿物を析出させた。析出した沈殿物をろ取した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒：トルエン) で精製し、目的化合物 (A-6) を得た。目的化合物の収量は 3.8 g、収率は 62% であった。

[0218] (6) 化合物 (A-7) の合成

[0219] [化59]

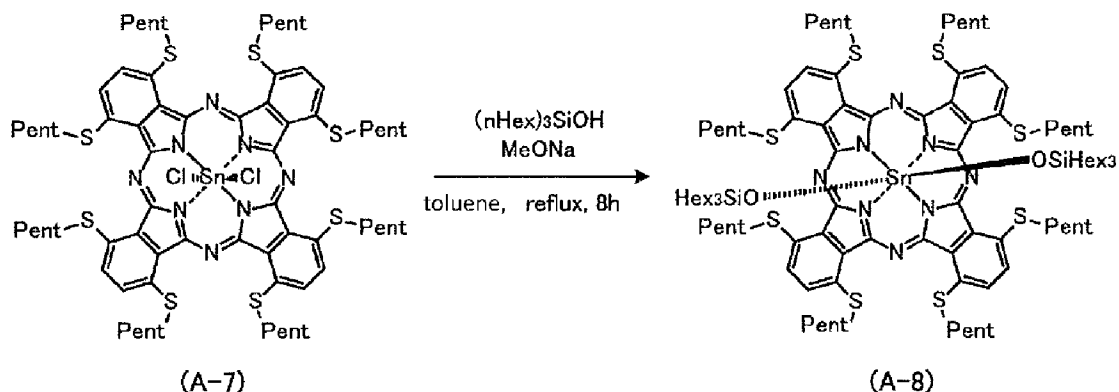


[0220] アルゴン置換された 500 mL 反応容器に、無水 DMF (N, N-ジメチルホルムアミド) を 150 mL 入れ、ステップ (5) で得られた化合物 (A-6) 3.8 g を加え、よく攪拌した。ここに、塩化スズ (SnCl₂) (無水物) 8.0 g を投入し、100℃で 1 時間加熱した。室温に冷却した後、メタノールと水を入れ、目的化合物を含む沈殿物を析出させた。析出した沈殿物をろ取し、メタノール 100 mL を用いて 70℃で 2 回洗浄し、ヘキサン 50 mL で 60℃で 1 回洗浄した。洗浄後、減圧下 100℃で 2 時間加熱

乾燥させ、目的化合物 (A-7) を得た。目的化合物の収量は 1.5 g、収率は 82% であった。

[0221] (7) $(S-Pent)_8Sn(OSiHex_3)_2Pc$ (化合物 (A-8)) の合成

[0222] [化60]



[0223] アルゴン置換された 500 mL 反応容器に、脱水トルエンを 200 mL 入れ、トリヘキシルシラノール 5.1 mL とナトリウムメトキシド 510 mg を加えた。次いで、トルエン還流を 1 時間実施し、室温に冷却した。これに、化合物 (A-7) 1.5 g を加え、8 時間還流させた。室温に冷却した後、水 10 mL を加え、分液し有機層を取り分けた。有機層をできるだけ留去した後、メタノールを加え、固体を析出させた。析出した固体を、メタノール 100 mL を用いて 60°C で洗浄し、減圧下 70°C で 3 時間加熱乾燥して、目的化合物 (A-8) を得た。目的化合物の収量は 1.6 g、収率は 78% であった。

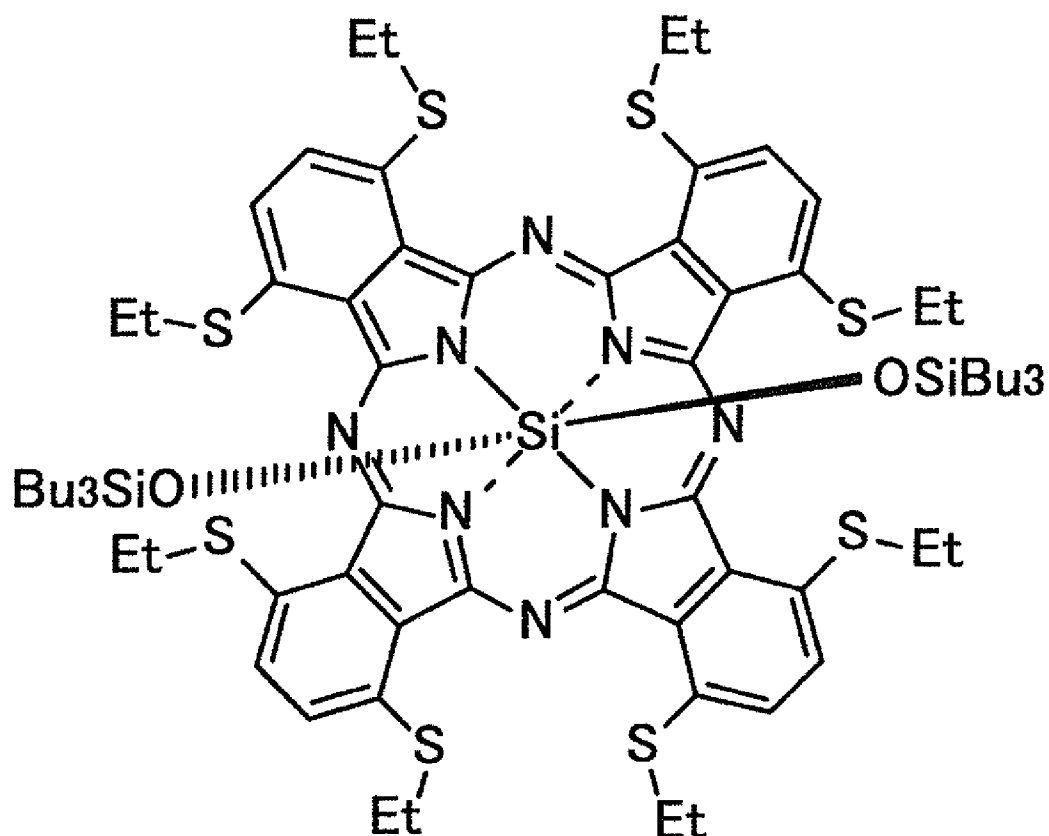
[0224] 得られた化合物の同定は 1H NMR、MALDI-TOF-MS にて行った。結果を以下に示す。

[0225] 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 7.95 (8H)、3.41 (16H)、2.05 (16H)、1.68 (16H)、1.50 (16H)、1.00 (24H)、0.83 (12H)、0.67 (18H)、0.43 (12H)、0.17 (12H)、-0.96 (12H)、-2.08 (12H)。

- [0226] MALDI-TOF-MS 実測値： $m/z = 2047.17$ (M^-)。
- [0227] 目的化合物の化学式は $C_{108}H_{174}N_8O_2S_8Si_2Sn$ であり、Exact Massは2047.01である。
- [0228] 以上の結果から、上記合成手順により、目的化合物が得られたことが確認できた。
- [0229] 得られた化合物をクロロホルム溶解させ、吸収スペクトルを測定した。結果を図6Aに示す。図6Aに示すように、得られた化合物の近赤外光領域での吸収ピークの波長は、854 nmであった。したがって、実施例3で得られた化合物は、近赤外光領域に吸収極大波長を持つ材料であることが分かった。
- [0230] (実施例4)
<(S-Et)₈Si(OSiBu₃)₂Pcの合成>
以下に説明するステップ(8)から(11)に従い、下記構造式で表される化合物(S-Et)₈Si(OSiBu₃)₂Pcを合成した。

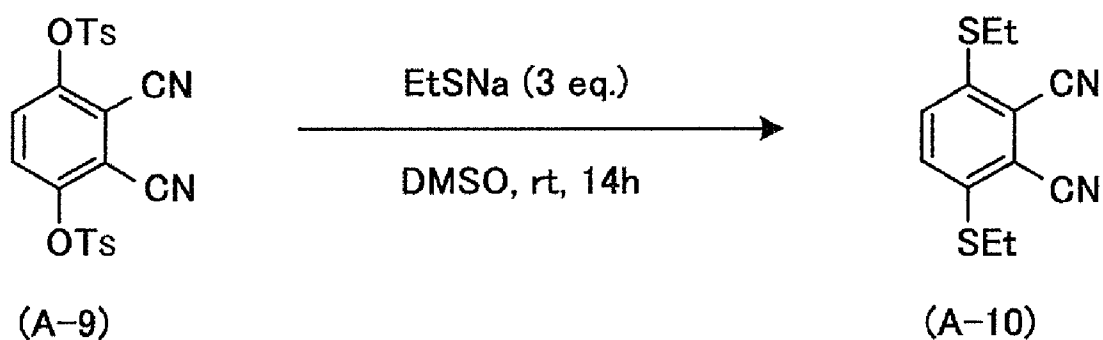
[0231]

[化61]



[0232] (8) 化合物 (A-10) の合成

[0233] [化62]



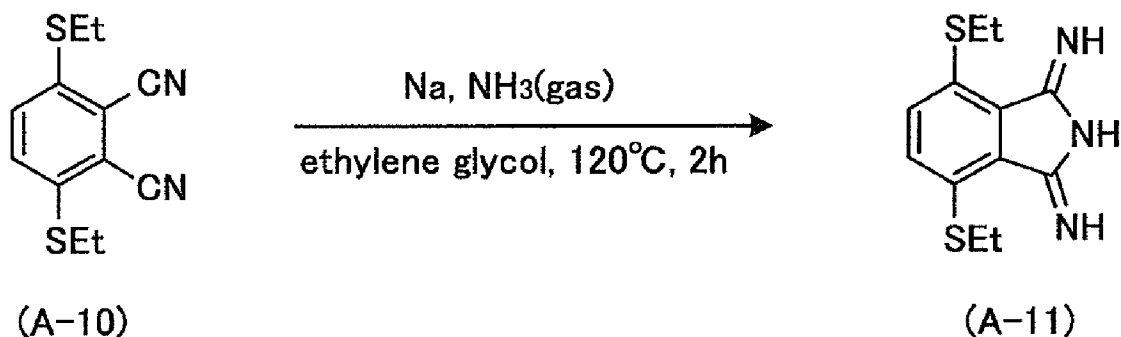
[0234] 3, 6-ジトシルオキシ-4, 5-ジシアノベンゼン (化合物 (A-9))
) 2.81 g (6 mmol) の DMSO (ジメチルスルホキシド) 20 mL 溶液
 液に対し、ナトリウムエタンチオラート 1.51 g (18 mmol) を室温

で徐々に加え、14時間攪拌した。反応溶液を酢酸エチルで抽出した後、有機層を水および飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧濃縮した。粗生成物をメタノールより再結晶することで、黄土色針状結晶の目的化合物（A-10）を得た。目的化合物の収量は371mg、収率は25%であった。

[0235] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 7.49 (s, 2H)、3.04 (q, 4H, $J=7.3$ Hz)、1.35 (t, 6H, $J=7.3$ Hz)。

[0236] (9) 化合物（A-11）の合成

[0237] [化63]

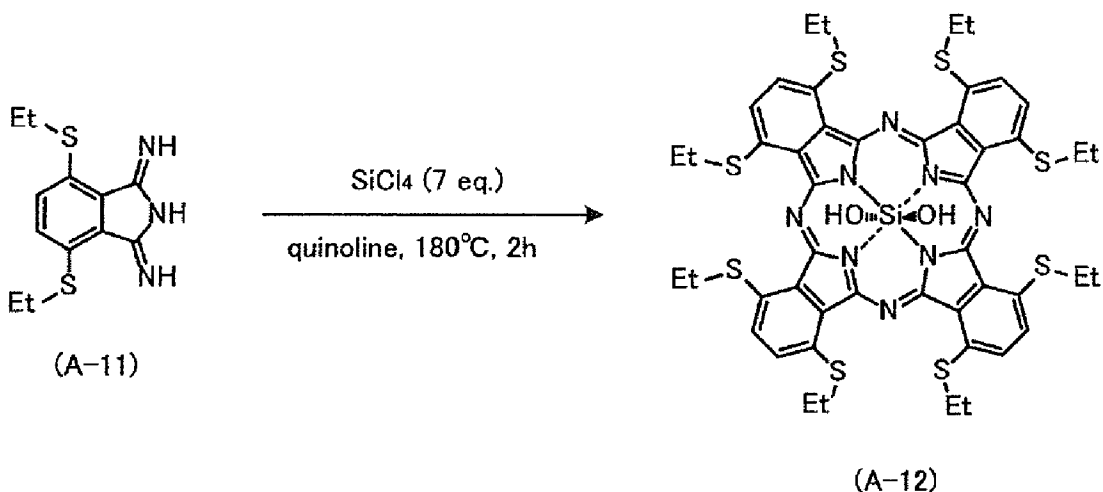


[0238] ナトリウム（3かけら）を溶解させたエチレングリコール（10mL）に化合物（A-10）347mg（1.4mmol）を加えた。反応溶液を120°Cまで昇温し、アンモニアガスを通気しながら2時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、氷水100mLに注ぎ、沈殿をろ過により集め、水でよく洗浄した後、乾燥して、黄色の粉末の目的化合物（A-11）を得た。目的化合物の収量は345mg、収率は93%であった。この粉末は不純物を含むと考えられるが、これ以上の精製を行うことなく次の反応に使用した。

[0239] (10) 化合物（A-12）の合成

[0240]

[化64]



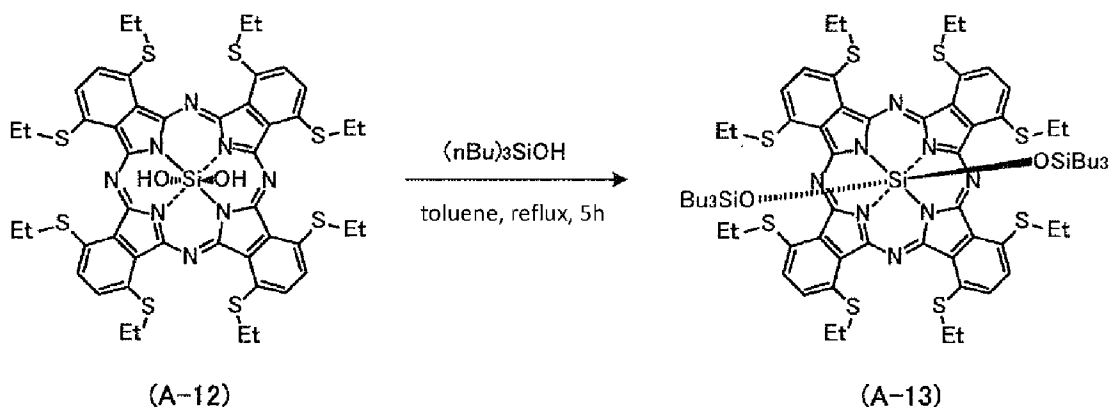
[0241] アルゴン雰囲気下、化合物 (A-11) 135 mg (0.50 mmol) のキノリン 1 mL 溶液に対し、四塩化ケイ素 0.45 mL (4.0 mmol) を室温で徐々に加えた。反応溶液を 180°C まで昇温させ、2 時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、水 1 mL、メタノール 1 mL の順に加え反応を停止した後、クロロホルム (~30 mL) を加え室温で 1 時間攪拌した。不溶物をセライトろ過により除いた後、ろ液をクロロホルムで抽出し、有機層を水および飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧濃縮し、粗生成物を得た。得られた粗生成物に対し、メタノール (~10 mL) を加え、室温で 1 日静置した。生じた沈殿をろ取り、メタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、暗紫色の粉末の目的化合物 (A-12) を得た。目的化合物の収量は 54 mg、収率は 36% であった。

[0242] UV-vis (CHCl₃): λ_{max} (nm) = 297、359、539、718、807。

[0243] (11) (S-Et)₈Si(OSiBu₃)₂Pc (化合物 (A-13)) の合成

[0244]

[化65]



[0245] アルゴン雰囲気下、化合物 (A-12) 50 mg (47 μ mol) を脱水トルエン 1.5 mL に溶解させ、トリブチルシラノール ($n\text{Bu}_3\text{SiOH}$) 307 mg (1.4 mmol) を加えた後、5時間加熱還流した。反応の終了を TLC により確認した後、反応溶液をエバポレーターで濃縮し、粗生成物を得た。得られた粗生成物に対しメタノール (~5 mL) を加え、室温で 1日静置した。生じた沈殿物をろ取し、メタノールで洗浄した後、減圧下乾燥して、暗紫色の粉末の目的化合物 (A-13) を得た。目的化合物の収量は 57.3 mg、収率は 84% であった。

[0246] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 7.87 (s, 8H)、3.41 (q, 16H, $J=7.3$ Hz)、1.62 (t, 24H, $J=7.3$ Hz)、0.20–0.16 (m, 12H)、0.11 (t, 18H, $J=6.4$ Hz)、-1.03–-1.07 (m, 12H)、-2.22–-2.27 (m, 12H)。

[0247] UV-vis (CHCl_3) : λ_{max} (nm) = 296、357、532、715、803。

[0248] 以上の結果から、上記合成手順により、目的化合物が得られたことが確認できた。

[0249] 得られた化合物をクロロホルムに溶解させ、吸収スペクトルを測定した。

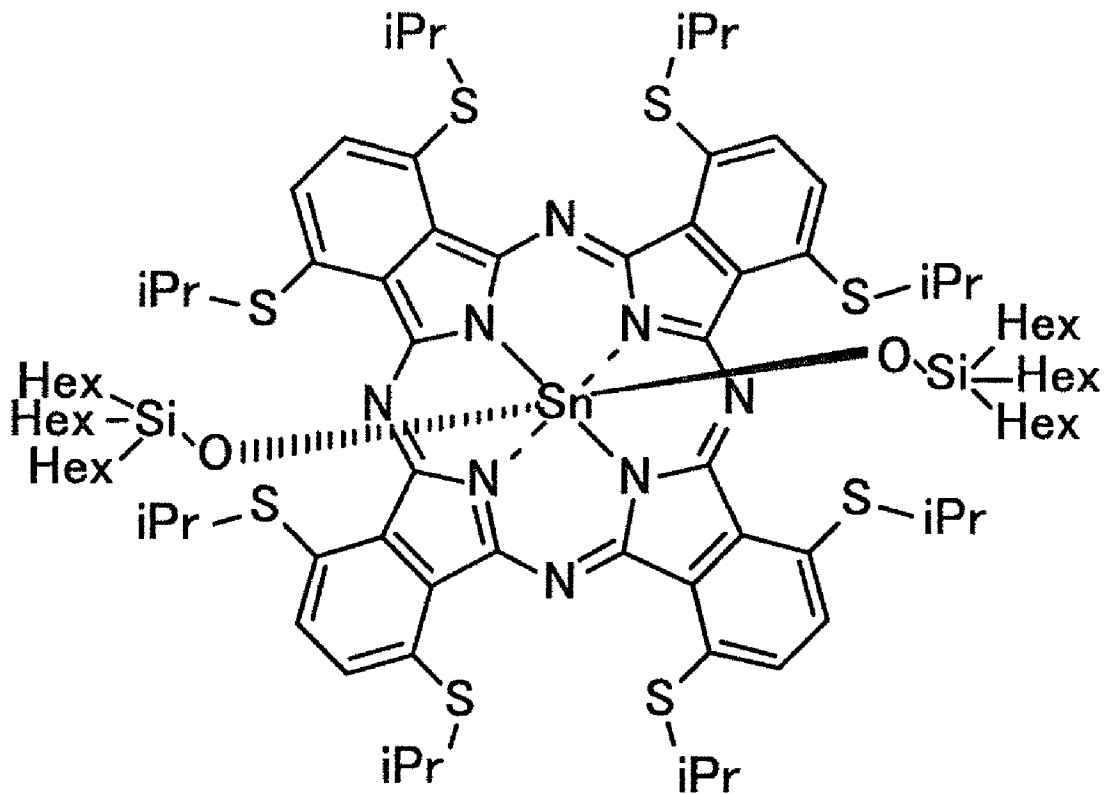
結果を図6Aに示す。図6Aに示すように、得られた化合物の近赤外光領域での吸収ピークの波長は、802.5nmであった。したがって、実施例4で得られた化合物は、近赤外光領域に吸収極大波長を持つ材料であることが分かった。

[0250] (実施例5)

<(S-iPr)₈Sn(OSiHex₃)₂Pcの合成>

以下に説明するステップ(12)から(16)に従い、下記構造式で表される化合物(S-iPr)₈Sn(OSiHex₃)₂Pcを合成した。

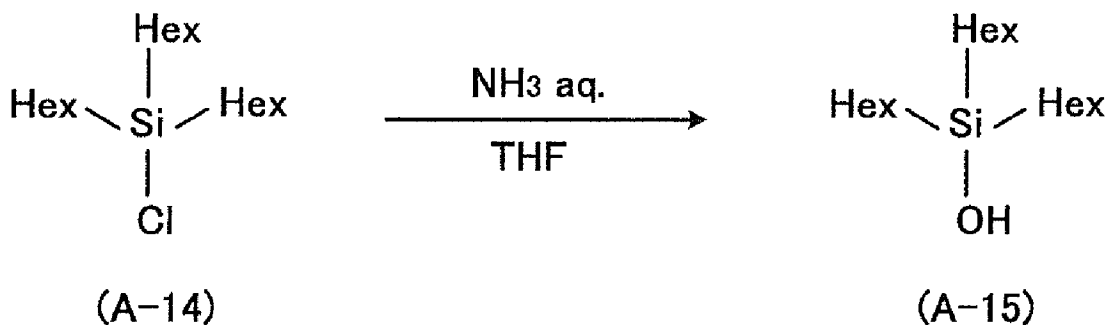
[0251] [化66]



[0252] (12) 化合物(A-15)の合成

[0253]

[化67]

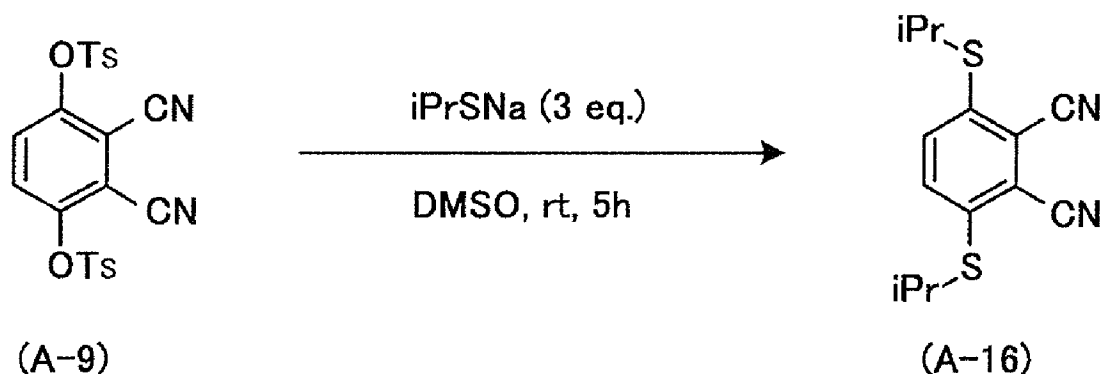


[0254] ミツロフラスコに $\text{SiCl}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$ (化合物 (A-14)) 15 g、THF (テトラヒドロフラン) 75 mL を入れ、ミツロフラスコを水と氷の入った冷却バスに入れて 10°C 以下に冷やした。滴下ろうとにアンモニア水 75 mL を入れ、10 分かけてミツロフラスコ内へ全量滴下し、室温で 2 時間攪拌した。次いで、酢酸エチル 150 mL と市水 150 mL を添加し、10 分間攪拌した後、分液ロートで分液し、有機層を分取した。分液された水層に酢酸エチルを 150 mL 加え、酢酸エチルで水層中の反応生成物を抽出した。この酢酸エチルによる抽出は、2 回行った。分取および抽出により得られた有機層に飽和塩化アンモニウム水溶液 150 mL を加え、分液洗浄を 3 回行った後、市水 150 mL を加え、分液洗浄を 1 回行った。続いて、有機層に飽和食塩水 150 mL を加え、分液洗浄を行った。洗浄により得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた後、硫酸マグネシウムをろ過した。得られたろ液を減圧下濃縮し、得られた残渣を 60°C で減圧乾燥させることにより、 $(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{SiOH}$ (化合物 (A-15)) を得た。目的化合物の収量は 13.8 g、収率は 97% であった。

[0255] (13) 化合物 (A-16) の合成

[0256]

[化68]



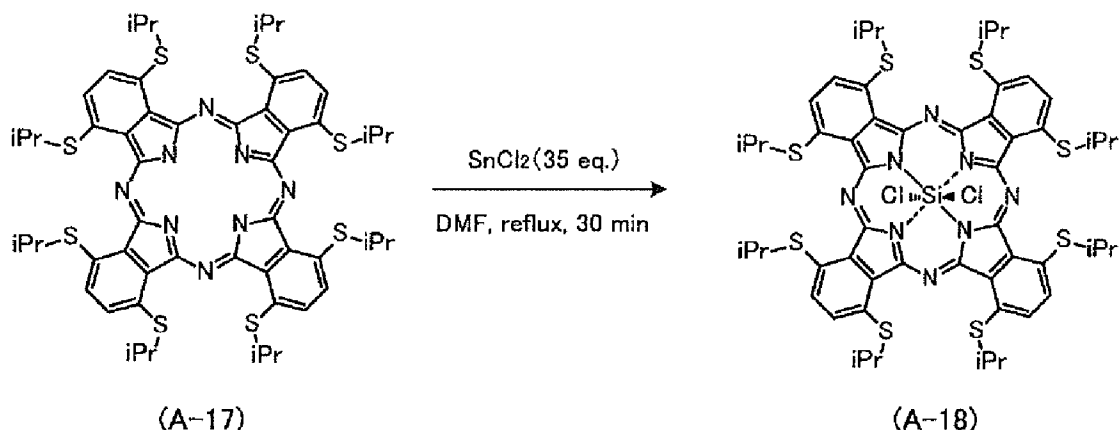
[0257] アルゴン雰囲気下、3,6-ジトシルオキシ-4,5-ジシアノベンゼン (化合物 (A-9)) 937 mg (2.0 mmol) を DMSO 8 mL に溶解させた後、iPrSNa 654 mg (6.0 mmol) を加え、室温で5時間攪拌した。これに、水を加え反応を停止させた後、酢酸エチルで抽出し、有機層を水および飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで脱水した後、濃縮して粗生成物を得た。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィ (展開溶媒: ヘキサン/酢酸エチル = 3/1 (v/v)) で精製し、黄色の粉末の目的化合物 (A-16) を得た。目的化合物の収量は 340 mg、収率は 62% であった。

[0258] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.56 (s, 2H)、3.57 (septet, 2H, $J = 6.8$ Hz)、1.35 (d, 12H, $J = 6.8$ Hz)。

[0259] (14) 化合物 (A-17) の合成

[0260]

[化70]

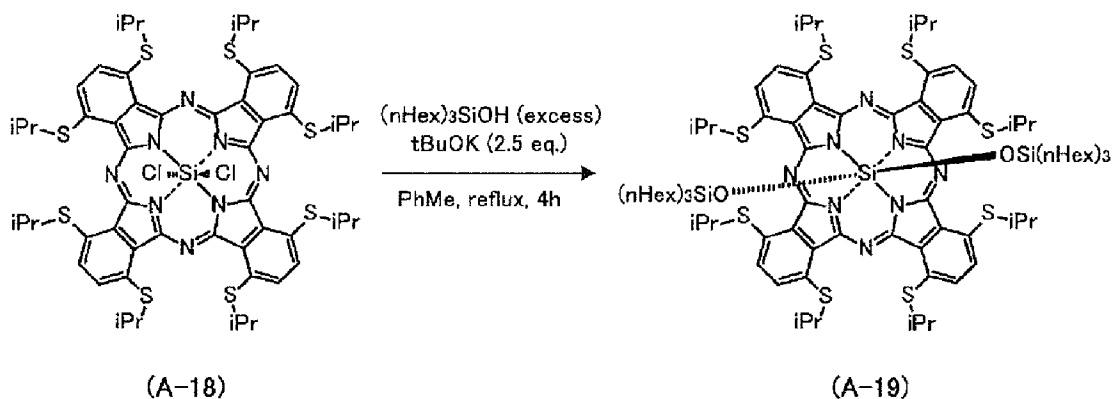


[0266] アルゴン雰囲気下、化合物 (A-17) 28.6 mg を無水 DMF 0.7 mL に溶解させた後、 $\text{SnCl}_2 \cdot 0.1 \text{ mL}$ を加え、30 分間加熱還流させた。水を加え反応を停止させた後、クロロホルムで抽出し、有機層を水および飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで脱水した後、濃縮して粗生成物を得た。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー ($\text{CHCl}_3 / \text{MeOH} = 20 / 1$ (v/v)) で精製し、暗青色の粉末の目的化合物 (A-18) を得た。目的化合物の収量は 14 mg であった。

[0267] UV-vis (CHCl_3): λ_{max} (nm) = 883.

[0268] (16) $(\text{S-iPr})_8\text{Sn}(\text{OSiHex}_3)_2\text{Pc}$ (化合物 (A-19)) の合成

[0269] [化71]



[0270] アルゴン雰囲気下、化合物 (A-18) 50 mg (38.6 μmol) を

脱水トルエン2 mLに溶解させ、 $(n\text{Hex})_3\text{SiOH}$ 、25 mL、 $t\text{BuOK}$ 12.5 mg (0.1 mmol)を順次加えた後、4時間加熱還流した。反応の終了を吸収スペクトル、TLCにより確認した後、反応溶液をエバポレーターで濃縮し、残渣にメタノールを加えた。次いで、不溶物をろ取り、ろ取した不溶物を粘性が無くなるまでメタノールで洗浄し、暗青色の粉末の目的化合物(A-19)を得た。目的化合物の収量は32.7 mg、収率は48%であった。

[0271] $^1\text{HNMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 8.03 (s, 8H)、4.10 (septet, 8H, $J=6.0$ Hz)、1.67 (d, 48H, $J=6.0$ Hz)、0.84–0.79 (m, 12H)、0.62 (t, 18H, $J=7.0$ Hz)、0.43–0.40 (m, 12H)、0.14–0.11 (m, 12H)、–0.98––1.01 (m, 12H)、–2.13––2.16 (m, 12H)。

[0272] UV-vis (CHCl_3) : λ_{max} (nm) (ϵ (モル吸光係数) $\times 10^{-4}$) = 304 (6.4)、351 (4.9)、773 sh (3.8)、865 (9.2)。

[0273] 以上の結果から、上記合成手順により、目的化合物が得られたことが確認できた。

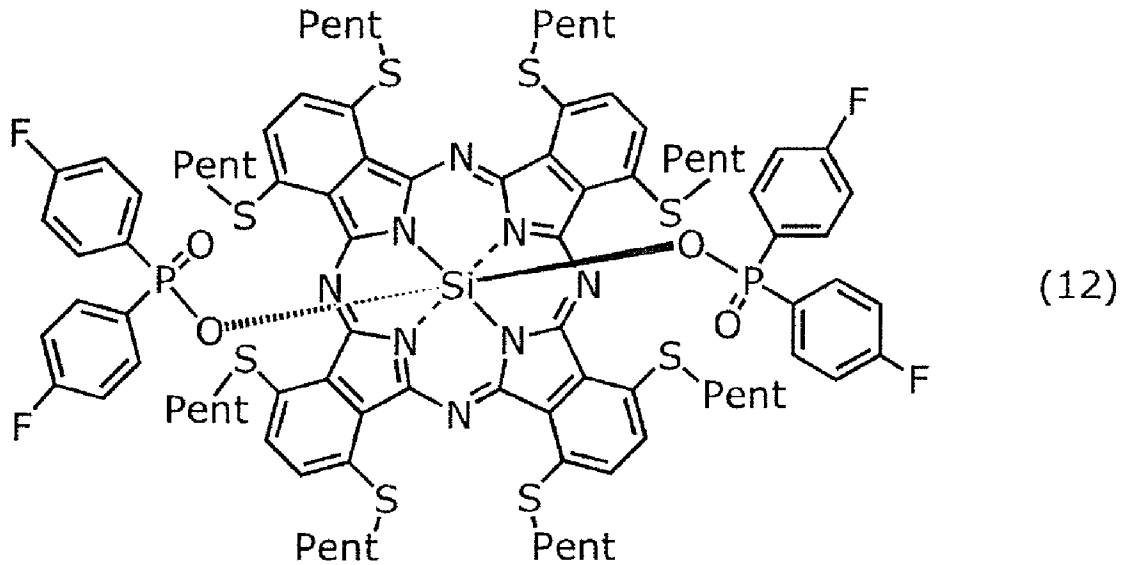
[0274] 得られた化合物をクロロホルムに溶解させ、吸収スペクトルを測定した。結果を図6Aに示す。図6Aに示すように、得られた化合物の近赤外光領域での吸収ピークの波長は、865 nmであった。したがって、実施例5で得られた化合物は、近赤外光領域に吸収極大波長を持つ材料であることが分かった。

[0275] (実施例6)

<(S-Pent) $_8$ Si(OPO(Ph-4-F) $_2$) $_2$ Pcの合成>

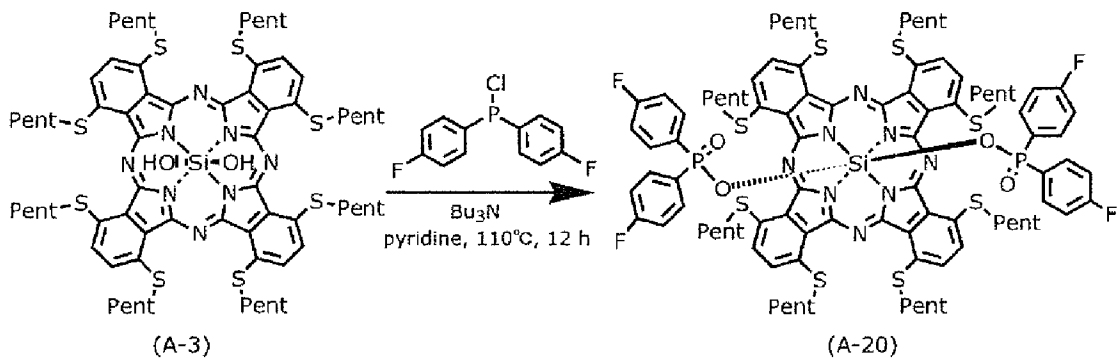
以下に説明するステップ(17)に従い、下記構造式(12)で表される化合物(S-Pent) $_8$ Si(OPO(Ph-4-F) $_2$) $_2$ Pcを合成した

[0276] [化72]



[0277] (17) $(S-Pent)_8Si(OPO(Ph-4-F)_2)_2Pc$ (化合物(A-20))の合成

[0278] [化73]



[0279] アルゴン置換された10 mL反応容器に、上記ステップ(2)で合成された $(S-Pent)_8SiPc(OH)_2$ (化合物(A-3))0.050 gと、クロロビス(4-フルオロフェニル)ホスフィン0.20 gとを加え、さらに、トリブチルアミン0.5 mLおよび脱水ピリジン2 mLを加え、110°Cで12時間攪拌した。次いで、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液

にジクロロメタン、蒸留水を加えて、分液漏斗にて有機層を分取した。分取した有機層の溶媒を留去させ濃縮した。

[0280] 得られた濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒 トルエン：酢酸エチル＝10：1）で精製し、目的化合物（A-20）を得た。目的化合物の収量は48mg、収率は71%であった。

[0281] 得られた化合物の同定は¹H NMR、MALDI-TOF-MSにて行った。結果を以下に示す。

[0282] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7.875 (8H)、6.167 (8H)、5.22 (8H)、3.36 (16H)、2.03 (16H)、1.65 (16H)、1.50 (16H)、1.01 (24H)

MALDI-TOF-MS 実測値 : m/z = 1863.60 (M⁺)

[0283] 目的化合物の化学式がC₉₆H₁₁₂F₄N₈O₄P₂S₈Siであり、Exact Massが1862.58である。

[0284] 以上の結果から、上記合成手順により、目的化合物が得られたことが確認できた。

[0285] 得られた化合物をクロロホルムに溶解させ、吸収スペクトルを測定した。結果を図6Bの実線に示す。図6Bの実線に示すように、得られた化合物の近赤外光領域での吸収ピークの波長は、868nmであった。したがって、実施例6で得られた化合物は、近赤外光領域に吸収極大波長を持つ材料であることが分かった。

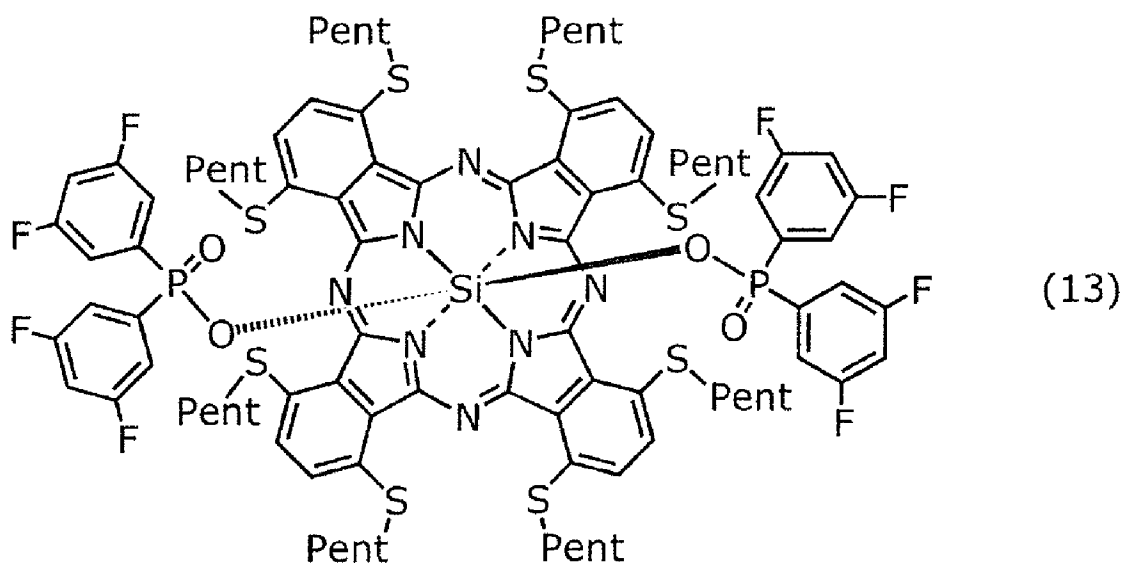
[0286] (実施例7)

<(S-Pent)₈Si(OPO(Ph-3,5-diF)₂)₂Pcの合成>

以下に説明するステップ(18)から(20)に従い、下記構造式(13)で表される化合物(S-Pent)₈Si(OPO(Ph-3,5-diF)₂)₂Pcを合成した。

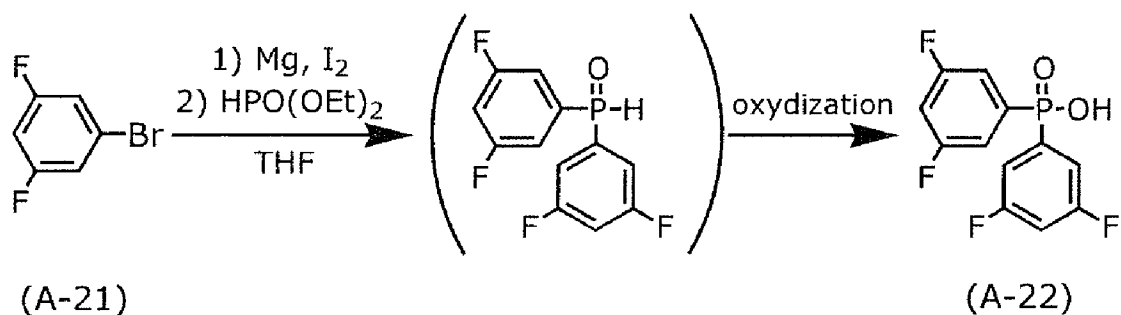
[0287]

[化74]



[0288] (18) 化合物 (A-22) の合成

[0289] [化75]



[0290] アルゴン置換された200 mL反応容器に、THF（無水）を40 mL入れ、次いで金属マグネシウム0.85 gを投入し、さらにヨウ素7 mgを加えかき混ぜた。次に1-ブromo-3,5-ジフルオロベンゼン（化合物（A-21））3.7 mLとジエチルエーテル16.3 mLとを混ぜた溶液を、25分間かけて、反応容器内に滴下した。滴下終了後、反応溶液を室温にて2時間攪拌した。その後反応容器を-5℃に冷却し、亜リン酸ジエチル1.9 mLとTHF（無水）とを混ぜた溶液を25分間かけて、反応容器内に滴下した。そのまま、反応溶液を14時間攪拌した。

[0291] その後、反応溶液に0.3MのHCl水溶液を約100mL加え、次いで、酢酸エチルを約100mL加えて、分液漏斗にて分液し、水層から酢酸エチルにより反応生成物を抽出した。抽出した有機層をMgSO₄で脱水し、有機層の溶媒を留去させて濃縮した。

[0292] その後、濃縮物をジエチルエーテルに溶解し、室温で4時間空気バブリングした後、濃縮した。濃縮液を冷暗所で保管すると固体が析出した。析出した固体をろ取り、目的化合物(A-22)を得た。目的化合物の収量は512mg、収率は12%であった。

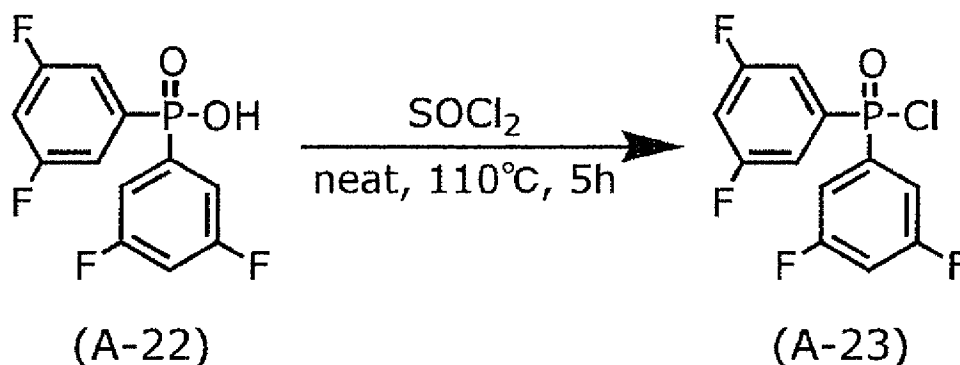
[0293] 得られた化合物の同定は¹H NMR、¹⁹F NMRにて行った。結果を以下に示す。

[0294] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.45 (6H)

¹⁹F NMR (376 MHz, DMSO): δ (ppm) = 108.3 (4F)

[0295] (19)化合物(A-23)の合成

[0296] [化76]



[0297] アルゴン置換された10mL反応容器に、上記ステップ(18)で合成された化合物(A-22)150mgと塩化チオニル3mLとを入れ、反応容器を110°Cで5時間加熱還流させた。その後、反応溶液を放冷し、反応溶液を濃縮して、更に脱水トルエンを加え、反応溶液と共沸させる操作を5回繰り返し、透明液体の目的化合物(A-23)を得た。目的化合物の収量は

139 mg、収率は82%であった。

[0298] 得られた化合物の同定は¹H NMR、¹⁹F NMR、³¹P NMRにて行った。結果を以下に示す。

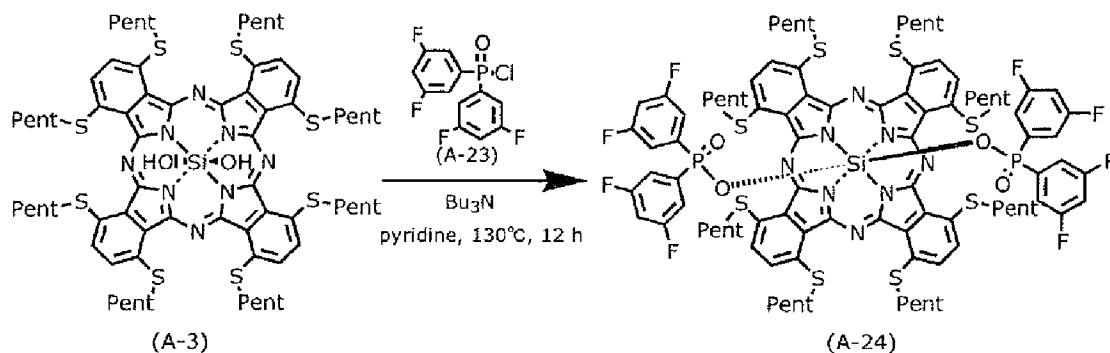
[0299] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7.46 (6H)

¹⁹F NMR (376 MHz, DMSO) : δ (ppm) = 108.3 (4F)

³¹P NMR (162 MHz, DMSO) : δ (ppm) = 17.8 (1P)

[0300] (20) (S-Pent)₈Si(OPO(Ph-3,5-diF)₂)₂Pc (化合物(A-24))の合成

[0301] [化77]



[0302] アルゴン置換された10 mL反応容器に、上記ステップ(2)で合成された(S-Pent)₈SiPc(OH)₂(化合物(A-3))150 mgと、化合物(A-23)405 mgとを加え、さらに、トリブチルアミン0.5 mLおよび脱水ピリジン4 mLを加え、130°Cで12時間攪拌した。次いで、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にクロロホルム、蒸留水を加えて、分液漏斗にて有機層を分取した。分取した有機層の溶媒を留去させ濃縮した。

[0303] 得られた濃縮物を中性アルミナカラムクロマトグラフィー(展開溶媒 トルエン:酢酸エチル=100:0→50:1)にて精製した。展開溶媒を留去させ濃縮した後、ヘプタン洗浄を行い、目的化合物(A-24)を得た。

目的化合物の収量は117.1 mg、収率は65%であった。

[0304] 得られた化合物の同定は¹H NMR、MALDI-TOF-MSにて行った。結果を以下に示す。

[0305] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7.90 (8H)、6.22 (4H)、4.77 (8H)、3.34 (16H)、2.02 (16H)、1.66 (16H)、1.49 (16H)、0.99 (24H)

MALDI-TOF-MS 実測値 : m/z = 1935.51 (M⁺)

[0306] 目的化合物の化学式がC₉₆H₁₀₈F₈N₈O₄P₂S₈Siであり、Exact Massが1934.54である。

[0307] 以上の結果から、上記合成手順により、目的化合物が得られたことが確認できた。

[0308] 得られた化合物をクロロホルムに溶解させ、吸収スペクトルを測定した。結果を図6Bの点線に示す。図6Bの点線に示すように、得られた化合物の近赤外光領域での吸収ピークの波長は、886 nmであった。したがって、実施例7で得られた化合物は、近赤外光領域に吸収極大波長を持つ材料であることが分かった。

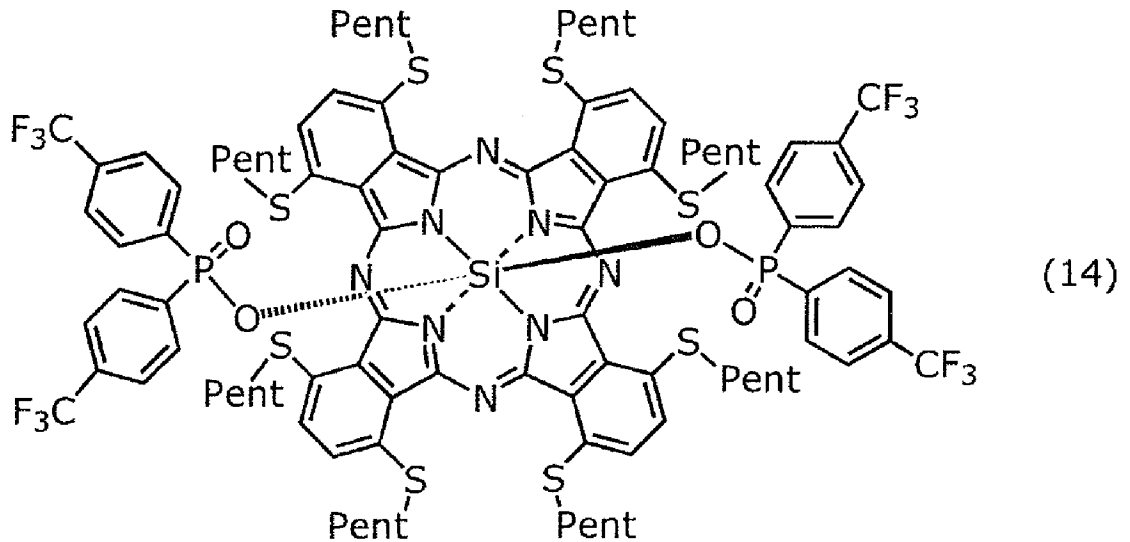
[0309] (実施例8)

<(S-Pent)₈Si(OPO(Ph-4-CF₃)₂)₂Pcの合成>

以下に説明するステップ(21)に従い、下記構造式(14)で表される化合物(S-Pent)₈Si(OPO(Ph-4-CF₃)₂)₂Pcを合成した。

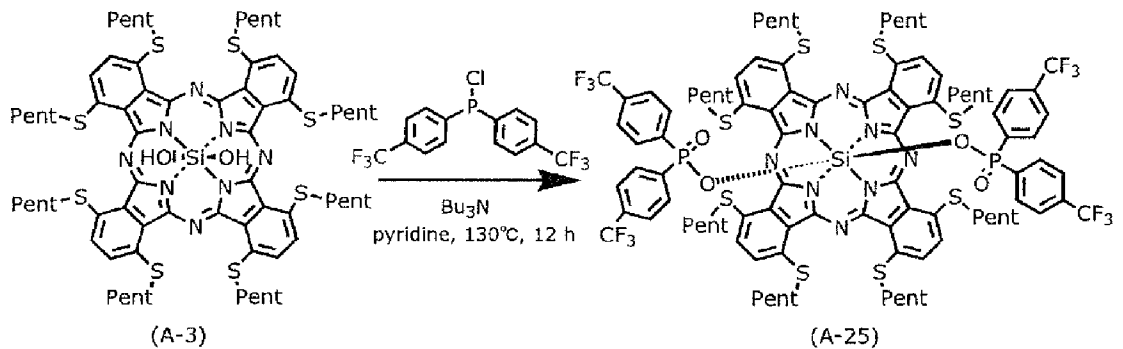
[0310]

[化78]



[0311] (21) $(S-Pent)_8Si(OPO(Ph-4-CF_3)_2)_2Pc$ (化合物(A-25))の合成

[0312] [化79]



[0313] アルゴン置換された20 mL反応容器に、上記ステップ(2)で合成された $(S-Pent)_8SiPc(OH)_2$ (化合物(A-3))0.150 gと、クロロビス(4-トリフルオロメチルフェニル)ホスフィン0.576 gとを加え、さらに、トリブチルアミン1.5 mLおよび脱水ピリジン10 mLを加え、130°Cで12時間攪拌した。次いで、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にクロロホルム、蒸留水を加えて、分液漏斗にて有機層を分取した。分取した有機層の溶媒を留去させ濃縮した。得られた濃縮物はPL

C (Preparative Glass Plates) シリカゲル (展開溶媒 トルエン：酢酸エチル=5：1) を用いて精製し、精製物をシリカゲルから展開溶媒にて抽出し、抽出溶液を濃縮後、冷ヘプタンにて再結晶を行い、固体の目的化合物 (A-25) を得た。目的化合物の収量は144 mg、収率は48%であった。

[0314] 得られた化合物の同定は¹H NMR、MALDI-TOF-MSにて行った。結果を以下に示す。

[0315] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7.86 (8H)、6.76 (8H)、5.42 (8H)、3.34 (16H)、2.05 (16H)、1.67 (16H)、1.49 (16H)、1.01 (24H)

MALDI-TOF-MS 実測値 : m/z = 2061.92 (M⁺)

[0316] 目的化合物の化学式がC₁₀₀H₁₁₂F₁₂N₈O₄P₂S₈Siであり、Exact Massが2062.56である。

[0317] 以上の結果から、上記合成手順により、目的化合物が得られたことが確認できた。

[0318] 得られた化合物をクロロホルムに溶解させ、吸収スペクトルを測定した。結果を図6Bの破線に示す。図6Bの破線に示すように、得られた化合物の近赤外光領域での吸収ピークの波長は、882 nmであった。したがって、実施例8で得られた化合物は、近赤外光領域に吸収極大波長を持つ材料であることが分かった。

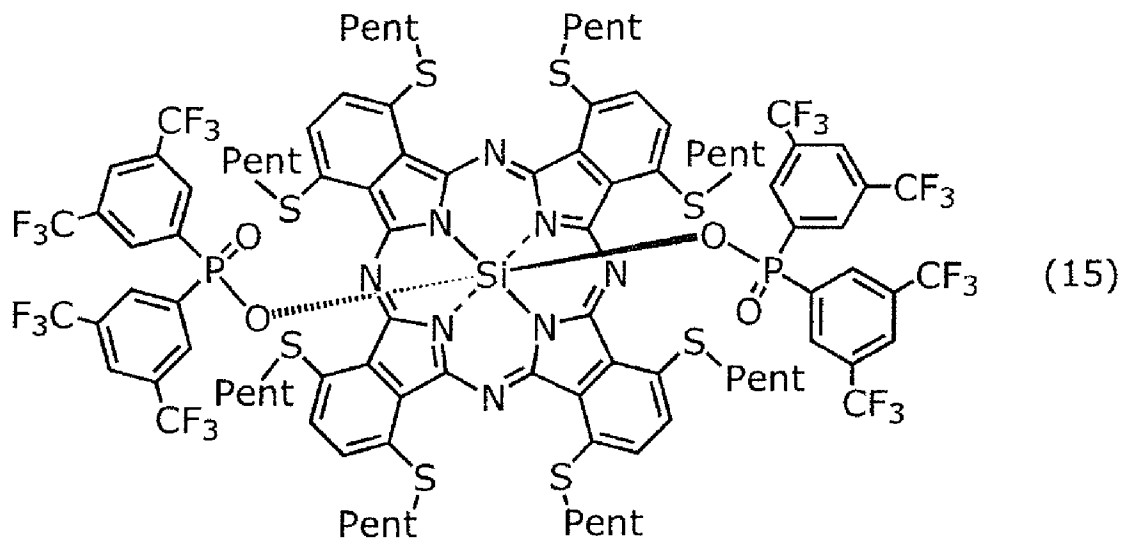
[0319] (実施例9)

<(S-Pent)₈Si(OPO(Ph-3,5-bisCF₃)₂)₂Pcの合成>

以下に説明するステップ(22)に従い、下記構造式(15)で表される化合物(S-Pent)₈Si(OPO(Ph-3,5-bisCF₃)₂)₂Pcを合成した。

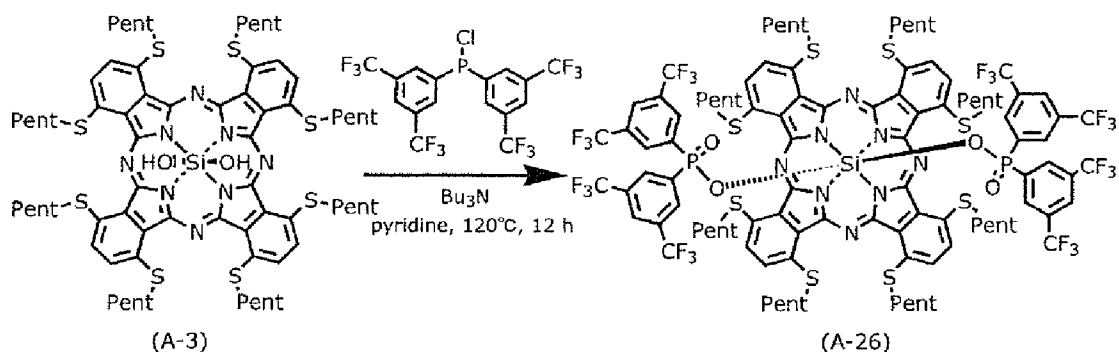
[0320]

[化80]



[0321] (22) $(S-Pent)_8Si(OPO(Ph-3,5-bisCF_3)_2)_2Pc$ (化合物(A-26))の合成

[0322] [化81]



[0323] アルゴン置換された10 mL反応容器に、上記ステップ(2)で合成された $(S-Pent)_8SiPc(OH)_2$ (化合物(A-3)) 84.7 mgと、クロロビス(3,5-ビストリフルオロメチルフェニル)ホスフィン0.66 gとを加え、さらに、トリブチルアミン0.9 mL、脱水ピリジン4 mLを加え、120°Cで12時間攪拌した。次いで、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にクロロホルム、蒸留水を加えて、分液漏斗にて有機層を分取した。分取した有機層の溶媒を留去させ濃縮した。得られた濃縮物をPLCシリカゲル(展開溶媒 トルエン:酢酸エチル=20:1)を用いて精製

し、精製物をシリカゲルから展開溶媒にて抽出し、抽出溶液を濃縮後、冷ヘプタンにて再結晶を行い、固体の目的化合物（A-26）を得た。目的化合物の収量は36.9mg、収率は26%であった。

[0324] 得られた化合物の同定は¹H NMR、MALDI-TOF-MSにて行った。結果を以下に示す。

[0325] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7.90 (8H)、7.33 (4H)、5.73 (8H)、3.29 (16H)、2.05 (16H)、1.68 (16H)、1.49 (16H)、1.04 (24H)

MALDI-TOF-MS 実測値 : m/z = 2334.36 (M⁺)

目的化合物の化学式がC₁₀₄H₁₀₈F₂₄N₈O₄P₂S₈Siであり、Exact Massが2334.51である。

[0326] 以上の結果から、上記合成手順により、目的化合物が得られたことが確認できた。得られた化合物をクロロホルムに溶解させ、吸収スペクトルを測定した。結果を図6Bの1点破線に示す。図6Bの1点破線に示すように、得られた化合物の近赤外光領域での吸収ピークの波長は、900nmであった。したがって、実施例9で得られた化合物は、近赤外光領域に吸収極大波長を持つ材料であることが分かった。

[0327] [近赤外光電変換膜]

以下、実施例10から実施例18を示し、本開示における近赤外光電変換膜についてより具体的に説明する。

[0328] (実施例10)

支持基板として厚さ0.7mmの石英ガラスを用い、その上に実施例1で得られた(S-Pent)₈Si(OSiBu₃)₂PcとPCBM([6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester)誘導体とを重量比1:9で混ぜたクロロホルム混合溶液をスピコート法により塗布し、膜厚196nm、イオン化ポテンシャル5.25eVの近赤外光電変換膜を得た。

[0329] (吸収スペクトルの測定方法)

得られた近赤外光電変換膜について、吸収スペクトルを測定した。測定には、分光光度計（日立ハイテクノロジーズ製、U4100）を用いた。吸収スペクトルの測定波長域は、400 nmから1200 nmであった。結果を図7Aに示す。

[0330] 図7Aに示すように、実施例10の近赤外光電変換膜は、吸収ピークが824 nm付近に見られた。

[0331] (イオン化ポテンシャルの測定方法)

実施例10で得られた近赤外光電変換膜について、イオン化ポテンシャルを測定した。イオン化ポテンシャルの測定には、実施例1で得られた化合物を、ITO基板上に成膜し、大気中光電子分光装置（理研計器製、AC-3）を用いて測定を行った。結果を図7Bに示す。

[0332] イオン化ポテンシャルの測定は紫外線照射のエネルギーを変化させたときの光電子数として検出される。そのため光電子が検出され始めるエネルギー位置をイオン化ポテンシャルとすることができる。

[0333] (実施例11)

支持基板として厚さ0.7 mmの石英ガラスを用い、その上に実施例2で得られた(S-Pent)₈Si(OPh)₂PcとPCBM([6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester)誘導体とを重量比1:9で混ぜたクロロホルム混合溶液をスピコート法により塗布し、膜厚187 nm、イオン化ポテンシャル5.12 eVの近赤外光電変換膜を得た。得られた近赤外光電変換膜の吸収スペクトルの測定は、実施例10と同様の方法で行った。結果を図8Aに示す。また、イオン化ポテンシャルの測定は、実施例2で得られた化合物を用いること以外、実施例10と同様の方法で行った。結果を図8Bに示す。

[0334] 図8Aに示すように、実施例11の近赤外光電変換膜は、吸収ピークが896 nm付近に見られた。

[0335] (実施例12)

支持基板として厚さ0.7mmの石英ガラスを用い、その上に実施例3で得られた(S-Pent)₈Sn(OSiHex₃)₂PcとPCBM([6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester)誘導体とを重量比1:9で混ぜたクロロホルム混合溶液をスピコート法により塗布し、膜厚267nm、イオン化ポテンシャル5.32eVの近赤外光電変換膜を得た。得られた近赤外光電変換膜の吸収スペクトルの測定は、実施例10と同様の方法で行った。結果を図9Aに示す。また、イオン化ポテンシャルの測定は、実施例3で得られた化合物を用いること以外、実施例10と同様の方法で行った。結果を図9Bに示す。

[0336] 図9Aに示すように、実施例12の近赤外光電変換膜は、吸収ピークが882nm付近に見られた。

[0337] (実施例13)

支持基板として厚さ0.7mmの石英ガラスを用い、その上に実施例4で得られた(S-Et)₈Si(OSiBu₃)₂PcとPCBM([6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester)誘導体とを重量比1:9で混ぜたクロロホルム混合溶液をスピコート法により塗布し、膜厚246nm、イオン化ポテンシャル5.25eVの近赤外光電変換膜を得た。得られた近赤外光電変換膜の吸収スペクトルの測定は、実施例10と同様の方法で行った。結果を図10Aに示す。また、イオン化ポテンシャルの測定は、実施例4で得られた化合物を用いること以外、実施例10と同様の方法で行った。結果を図10Bに示す。

[0338] 図10Aに示すように、実施例13の近赤外光電変換膜は、吸収ピークが822nm付近に見られた。

[0339] (実施例14)

支持基板として厚さ0.7mmの石英ガラスを用い、その上に実施例5で得られた(S-iPr)₈Sn(OSiHex₃)₂PcとPCBM([6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester)誘導体とを重量比1:9で混ぜたクロロホルム混合溶液をスピ

コート法により塗布し、膜厚280nm、イオン化ポテンシャル5.30eVの近赤外光電変換膜を得た。得られた近赤外光電変換膜の吸収スペクトルの測定は、実施例10と同様の方法で行った。結果を図11Aに示す。また、イオン化ポテンシャルの測定は、実施例5で得られた化合物を用いること以外、実施例10と同様の方法で行った。結果を図11Bに示す。

[0340] 図11Aに示すように、実施例14の近赤外光電変換膜は、吸収ピークが860nm付近に見られた。

[0341] (実施例15)

支持基板として厚さ0.7mmの石英ガラスを用い、その上に実施例6で得られた(S-Pent)₈Si(OPO(Ph-4-F)₂)₂PcとPCBM([6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester)誘導体とを重量比1:9で混ぜたクロロホルム混合溶液をスピコート法により塗布し、膜厚200nm、イオン化ポテンシャル5.15eVの近赤外光電変換膜を得た。得られた近赤外光電変換膜の吸収スペクトルの測定は、実施例10と同様の方法で行った。結果を図12Aに示す。また、イオン化ポテンシャルの測定は、実施例6で得られた化合物を用いること以外、実施例10と同様の方法で行った。結果を図12Bに示す。

[0342] 図12Aに示すように、実施例15の近赤外光電変換膜は、吸収ピークが898nm付近に見られた。

[0343] (実施例16)

支持基板として厚さ0.7mmの石英ガラスを用い、その上に実施例7で得られた(S-Pent)₈Si(OPO(Ph-3,5-diF)₂)₂PcとPCBM([6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester)誘導体とを重量比1:9で混ぜたクロロホルム混合溶液をスピコート法により塗布し、膜厚217nm、イオン化ポテンシャル5.20eVの近赤外光電変換膜を得た。得られた近赤外光電変換膜の吸収スペクトルの測定は、実施例10と同様の方法で行った。結果を

図13Aに示す。また、イオン化ポテンシャルの測定は、実施例7で得られた化合物を用いること以外、実施例10と同様の方法で行った。結果を図13Bに示す。

[0344] 図13Aに示すように、実施例16の近赤外光電変換膜は、吸収ピークが920nm付近に見られた。

[0345] (実施例17)

支持基板として厚さ0.7mmの石英ガラスを用い、その上に実施例8で得られた(S-Pent)₈Si(OPO(Ph-4-CF₃)₂)₂PcとPCBM([6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester)誘導体とを重量比1:9で混ぜたクロロホルム混合溶液をスピコート法により塗布し、膜厚206nm、イオン化ポテンシャル5.32eVの近赤外光電変換膜を得た。得られた近赤外光電変換膜の吸収スペクトルの測定は、実施例10と同様の方法で行った。結果を図14Aに示す。また、イオン化ポテンシャルの測定は、実施例8で得られた化合物を用いること以外、実施例10と同様の方法で行った。結果を図14Bに示す。

[0346] 図14Aに示すように、実施例17の近赤外光電変換膜は、吸収ピークが940nm付近に見られた。

[0347] (実施例18)

支持基板として厚さ0.7mmの石英ガラスを用い、その上に実施例9で得られた(S-Pent)₈Si(OPO(Ph-3,5-bisCF₃)₂)₂PcとPCBM([6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester)誘導体とを重量比1:9で混ぜたクロロホルム混合溶液をスピコート法により塗布し、膜厚241nm、イオン化ポテンシャル5.37eVの近赤外光電変換膜を得た。得られた近赤外光電変換膜の吸収スペクトルの測定は、実施例10と同様の方法で行った。結果を図15Aに示す。また、イオン化ポテンシャルの測定は、実施例9で得られた化合物を用いること以外、実施例10と同様の方法で行った。結果を

図15Bに示す。

[0348] 図15Aに示すように、実施例18の近赤外光電変換膜は、吸収ピークが956nm付近に見られた。

[0349] [近赤外光電変換素子]

以下、実施例19から実施例27を示し、本開示に係る近赤外光電変換素子についてより具体的に説明する。

[0350] (実施例19)

基板として150nmのITO電極が成膜された厚さ0.7mmのガラス基板を用い、このITO電極を下部電極とした。さらに、ITO電極の上に、光電変換層として実施例1で得られた(S-Pent)₈Si(OSiBu₃)₂PcとPCBM誘導体とを重量比1:9で混ぜたクロロホルム混合溶液をスピコート法により塗布し、混合膜を厚さ196nmとなるように成膜した。さらに、光電変換層の上に、上部電極として厚さ80nmのAl電極を成膜した。Al電極は、5.0×10⁻⁴Pa以下の真空度で、蒸着速度1Å/sで成膜した。

[0351] (分光感度の測定方法)

得られた近赤外光電変換素子について、分光感度を測定した。測定には、長波長対応型分光感度測定装置(分光計器製、CEP-25RR)を用いた。より具体的には、近赤外光電変換素子を、窒素雰囲気下のグローブボックス中で密閉できる測定治具に導入し、分光感度の測定を行った。結果を図16に示す。

[0352] 図16に示すように、実施例19の近赤外光電変換素子は、近赤外光領域における外部量子効率が820nm付近の波長で最も高く、39%程度であった。

[0353] (実施例20)

光電変換層の材料として実施例1で得られた化合物の代わりに実施例2で得られた(S-Pent)₈Si(OPOPh₂)₂Pcを用いること以外は、実施例19と同様に行い、膜厚187nmの近赤外光電変換膜を有する近赤

外光電変換素子を得た。実施例 19 と同様に、得られた近赤外光電変換素子の分光感度を測定した。結果を図 17 に示す。

[0354] 図 17 に示すように、実施例 20 の近赤外光電変換素子は、近赤外光領域における外部量子効率が 880 nm 付近の波長で最も高く、30%程度であった。

[0355] (実施例 21)

光電変換層の材料として実施例 1 で得られた化合物の代わりに実施例 3 で得られた (S-Pent)₈Sn(OSiHex₃)₂Pc を用いること以外は、実施例 19 と同様に行い、膜厚 267 nm の近赤外光電変換膜を有する近赤外光電変換素子を得た。実施例 19 と同様に、得られた近赤外光電変換素子の分光感度を測定した。結果を図 18 に示す。

[0356] 図 18 に示すように、実施例 21 の近赤外光電変換素子は、近赤外光領域における外部量子効率が 880 nm 付近の波長で最も高く、22%程度であった。

[0357] (実施例 22)

光電変換層の材料として実施例 1 で得られた化合物の代わりに実施例 4 で得られた (S-Et)₈Si(OSiBu₃)₂Pc を用いること以外は、実施例 19 と同様に行い、膜厚 246 nm の近赤外光電変換膜を有する近赤外光電変換素子を得た。実施例 19 と同様に、得られた近赤外光電変換素子の分光感度を測定した。結果を図 19 に示す。

[0358] 図 19 に示すように、実施例 22 の近赤外光電変換素子は、近赤外光領域における外部量子効率が 820 nm 付近の波長で最も高く、62%程度であった。

[0359] (実施例 23)

光電変換層の材料として実施例 1 で得られた化合物の代わりに実施例 5 で得られた (S-iPr)₈Sn(OSiHex₃)₂Pc を用いること以外は、実施例 19 と同様に行い、膜厚 280 nm の近赤外光電変換膜を有する近赤外光電変換素子を得た。実施例 19 と同様に、得られた近赤外光電変換素子

の分光感度を測定した。結果を図20に示す。

[0360] 図20に示すように、実施例23の近赤外光電変換素子は、近赤外光領域における外部量子効率が860nm付近の波長で最も高く、19%程度であった。

[0361] (実施例24)

光電変換層の材料として実施例1で得られた化合物の代わりに実施例6で得られた(S-Pent)₈Si(OPO(Ph-4-F)₂)₂Pcを用いること以外は、実施例19と同様に行い、膜厚200nmの近赤外光電変換膜を有する近赤外光電変換素子を得た。実施例19と同様に、得られた近赤外光電変換素子の分光感度を測定した。結果を図21に示す。

[0362] 図21に示すように、実施例24の近赤外光電変換素子は、近赤外光領域における外部量子効率が880nm付近の波長で最も高く、31%程度であった。

[0363] (実施例25)

光電変換層の材料として実施例1で得られた化合物の代わりに実施例7で得られた(S-Pent)₈Si(OPO(Ph-3,5-diF)₂)₂Pcを用いること以外は、実施例19と同様に行い、膜厚217nmの近赤外光電変換膜を有する近赤外光電変換素子を得た。実施例19と同様に、得られた近赤外光電変換素子の分光感度を測定した。結果を図22に示す。

[0364] 図22に示すように、実施例25の近赤外光電変換素子は、近赤外光領域における外部量子効率が900nm付近の波長で最も高く、39%程度であった。

[0365] (実施例26)

光電変換層の材料として実施例1で得られた化合物の代わりに実施例8で得られた(S-Pent)₈Si(OPO(Ph-4-CF₃)₂)₂Pcを用いること以外は、実施例19と同様に行い、膜厚206nmの近赤外光電変換膜を有する近赤外光電変換素子を得た。実施例19と同様に、得られた近赤外光電変換素子の分光感度を測定した。結果を図23に示す。

[0366] 図23に示すように、実施例26の近赤外光電変換素子は、近赤外光領域における外部量子効率が920nm付近の波長で最も高く、5%程度であった。

[0367] (実施例27)

光電変換層の材料として実施例1で得られた化合物の代わりに実施例9で得られた(S-Pent)₈Si(OPO(Ph-3,5-bisCF₃)₂)₂Pcを用いること以外は、実施例19と同様に行い、膜厚241nmの近赤外光電変換膜を有する近赤外光電変換素子を得た。実施例19と同様に、得られた近赤外光電変換素子の分光感度を測定した。結果を図24に示す。

[0368] 図24に示すように、実施例27の近赤外光電変換素子は、近赤外光領域における外部量子効率が920nm付近の波長で最も高く、4%程度であった。

[0369] (まとめ)

図6Aに示すように、実施例1から実施例5のフタロシアニン誘導体は、それぞれ吸収ピークが806.5nm、842nm、854nm、802.5nmおよび865nm付近に見られた。また、図6Bに示すように、実施例6から実施例9のフタロシアニン誘導体は、それぞれ吸収ピークが868nm、886nm、882nm、および900nm付近に見られた。一方、特許文献1および非特許文献3に開示されているフタロシアニン誘導体は、いずれも800nm未満に吸収ピークを有する。

[0370] これらのフタロシアニン誘導体の化学構造および吸収スペクトルの結果から、フタロシアニン骨格の α 位側鎖の有無および軸配位子の構造の違いにより、近赤外光電変換膜の吸収特性に差異が生じることが分かった。また、実施例1から実施例9のように、フタロシアニン誘導体は、フタロシアニン骨格の α 位にチオール基を有すると、近赤外光に対して感度を有する波長が長波長化されることが確認できた。

[0371] また、実施例2と実施例6から実施例9との比較より、フタロシアニン誘導体は、フタロシアニン骨格の α 位にチオール基を有し、更に軸配位子とし

てフッ素原子または含フッ素基で置換された置換基を有すると、近赤外光に対して感度を有する波長がさらに長波長化されることが確認できた。

[0372] 図7Aから図11Aに示すように、実施例10から実施例14の近赤外光電変換膜は、それぞれの吸収ピークが824nm、896nm、882nm、822nm、および860nm付近に見られた。

[0373] また、図12Aから図15Aに示すように、実施例15から18のフタロシアニン誘導体を含む近赤外光電変換膜は、それぞれの吸収ピークが898nm、920nm、940nm、および956nm付近に見られた。

[0374] これらの結果から、フタロシアニン誘導体の化学構造、つまり、フタロシアニン骨格の α 位側鎖の有無および軸配位子の構造の違いにより、近赤外光電変換膜の吸収特性に差異が生じることが分かった。また、実施例10から実施例18のように、フタロシアニン骨格の α 位にチオール基を有するフタロシアニン誘導体を含む組成物を用いると当該組成物を含む近赤外光電変換膜は、近赤外光に対して感度を有する波長が長波長化されることが確認できた。

[0375] また、実施例11と実施例15から実施例18との比較より、フタロシアニン骨格の α 位にチオール基を有し、更に軸配位子としてフッ素原子または含フッ素基で置換された置換基を有するフタロシアニン誘導体を含む組成物を用いると、当該組成物を含む近赤外光電変換膜は、近赤外光に対して感度を有する波長がさらに長波長化されることが確認できた。

[0376] また、図7Bから図11Bに示すように、実施例10から実施例14の近赤外光電変換膜は、それぞれイオン化ポテンシャルが5.25eV、5.10eV、5.10eV、5.25eV、および5.30eVであった。また、図12Bから図15Bに示すように、実施例15から18の近赤外光電変換膜は、それぞれイオン化ポテンシャルが5.15eV、5.20eV、5.32eV、5.37eVであった。したがって、近赤外光電変換膜に実施例1から実施例9のフタロシアニン誘導体を含む組成物を用いると、イオン化ポテンシャル5.1eV以上の近赤外光電変換膜が得られることが確認で

きた。つまり、実施例1から実施例9のフタロシアニン誘導体を含む組成物は、HOMO準位が深くなることによりイオン化ポテンシャルの数値が大きくなることから、光電変換素子に用いた場合に暗電流を低減することができる。

[0377] また、実施例11と実施例15から実施例18との比較より、フタロシアニン骨格の α 位にチオール基を有し、更に軸配位子としてフッ素原子または含フッ素基で置換された置換基を有する化合物を含むことにより、近赤外光電変換膜は、さらにHOMO準位が深くなり、イオン化ポテンシャルの数値がさらに大きくなることが分かった。これにより、実施例15から実施例18のフタロシアニン誘導体を含む組成物は、光電変換素子に用いた場合に暗電流をさらに低減することができる。

[0378] 図16に示すように、実施例19の近赤外光電変換素子は、近赤外光領域における外部量子効率が820nm付近の波長で最も高く、39%程度であった。

[0379] 図17に示すように、実施例20の近赤外光電変換素子は、近赤外光領域における外部量子効率が880nm付近の波長で最も高く、30%程度であった。

[0380] 図18に示すように、実施例21の近赤外光電変換素子は、近赤外光領域における外部量子効率が880nm付近の波長で最も高く、22%程度であった。

[0381] 図19に示すように、実施例22の近赤外光電変換素子は、近赤外光領域における外部量子効率が820nm付近の波長で最も高く、62%程度であった。

[0382] 図20に示すように、実施例23の近赤外光電変換素子は、近赤外光領域における外部量子効率が860nm付近の波長で最も高く、19%程度であった。

[0383] 図21に示すように、実施例24の近赤外光電変換素子は、近赤外光領域における外部量子効率が880nm付近の波長で最も高く、31%程度であ

った。

[0384] 図22に示すように、実施例25の近赤外光電変換素子は、外近赤外光領域における部量子効率が900nm付近の波長で最も高く、39%程度であった。

[0385] 図23に示すように、実施例26の近赤外光電変換素子は、近赤外光領域における外部量子効率が920nm付近の波長で最も高く、5%程度であった。

[0386] 図24に示すように、実施例27の近赤外光電変換素子は、近赤外光領域における外部量子効率が920nm付近の波長で最も高く、4%程度であった。

[0387] これらの材料の化学構造および外部量子効率の結果から、実施例1から実施例9で得られたフタロシアニン骨格の α 位に側鎖を有するフタロシアニン誘導体を近赤外光電変換膜の材料に用いると、820nm以上の長波長域で外部量子効率のピークが得られることが分かった。

[0388] 以上のように、実施例10から実施例18の近赤外光電変換膜、ならびに、実施例19から実施例27の近赤外光電変換素子に関して、近赤外光に対する光吸収特性、光電変換効率を評価した。

[0389] また、実施例1では、 R_{11} から R_{13} がそれぞれ炭素数4のブチル基であるフタロシアニン誘導体を合成したが、以下の手法にて、実施例1の R_{11} から R_{13} と炭素数が異なるフタロシアニン誘導体を得ることができる。例えば、実施例1のステップ(3)に示す $(S-Pent)_8Si(OSiBu_3)_2Pc$ (化合物(A-4))の合成において用いた $(nBu)_3SiOH$ (トリブチルシラノール)を、 $(nDec)_3SiOH$ (トリデシルシラノール)に置き換えてもよい。これにより、実施例1の R_{11} から R_{13} のアルキル基が炭素数10のデシル基に置き換えられたフタロシアニン誘導体を得ることができる。なお、本願発明者らは、本開示におけるフタロシアニン誘導体と類似の構造を有するスズナフタロシアニン化合物において、本開示の上記一般式(1)の R_9 から R_{14} に相当する置換基がデシル基である化合物の合成が可能で

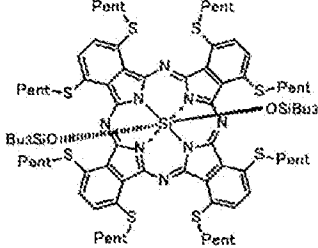
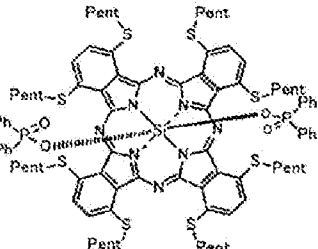
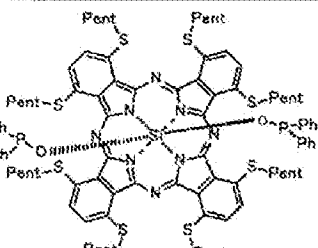
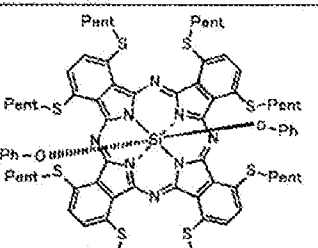
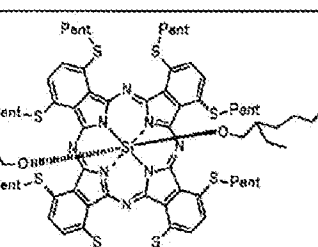
あることを確認している。詳細は、本出願人による未公開の特許出願である特願2017-090808号に記載されている。

[0390] 以下、本開示の概念に含まれる具体的な化合物を列挙する。これらの化合物1から21のHOMOエネルギー準位およびLUMOエネルギー準位をGaussian09による計算により求めた。Gaussian09による計算はB3LYPを用いたDFT法により行い、基底関数は3-21G*とした。結果を表1、表2、表3、および表4に示す。

[0391] なお、上記実施例1、実施例2、実施例4、実施例6、実施例7、実施例8、および実施例9において、HOMOエネルギー準位を実測した化合物1、化合物2、化合物6、化合物11、化合物12、化合物13、および化合物14については、実測値（実施例10、実施例11、実施例13、実施例15、実施例16、実施例17および実施例18における実測値）も示す。

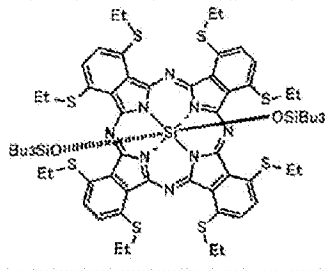
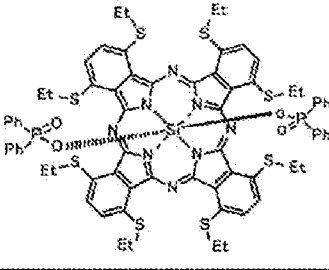
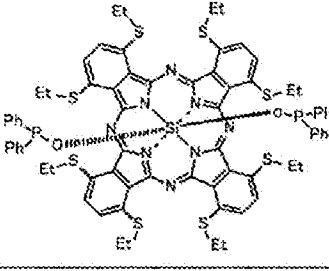
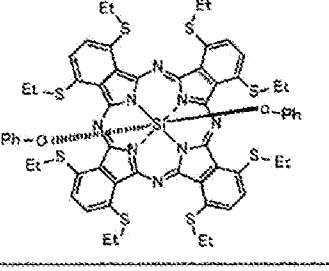
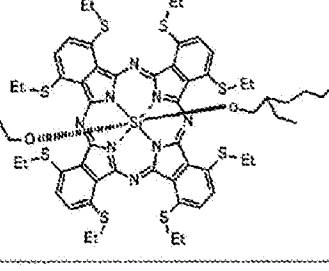
[0392]

[表1]

		構造式	計算値 (eV)		実測値 (eV)
			HOMO	LUMO	HOMO
実施例1	化合物1		-4.49	-2.65	-5.25
実施例2	化合物2		-4.45	-2.69	-5.12
	化合物3		-4.45	-2.74	
	化合物4		-4.48	-2.70	
	化合物5		-4.45	-2.60	

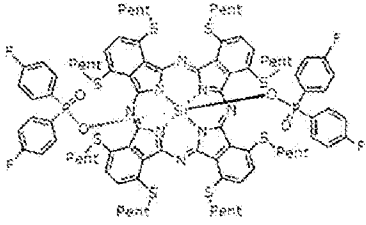
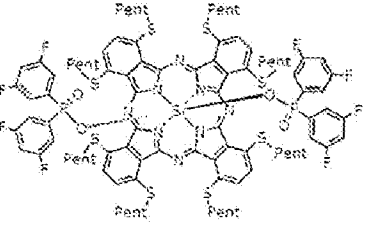
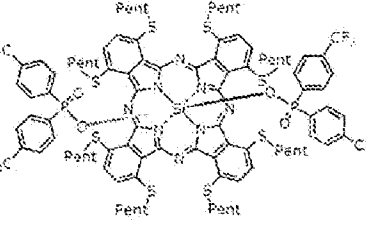
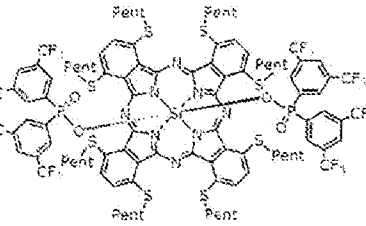
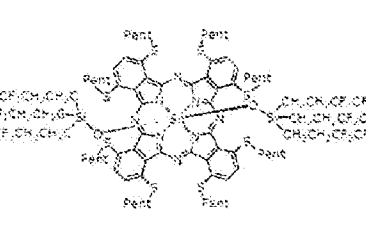
[0393]

[表2]

		構造式	計算値 (eV)		実測値 (eV)
			HOMO	LUMO	HOMO
実施例4	化合物6		-4.51	-2.72	-5.25
	化合物7		-4.49	-2.72	
	化合物8		-4.55	-2.76	
	化合物9		-4.49	-2.78	
	化合物10		-4.48	-2.70	

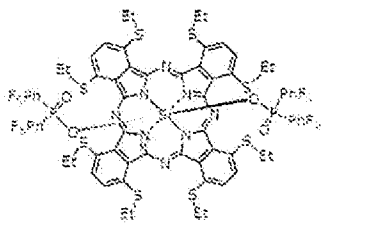
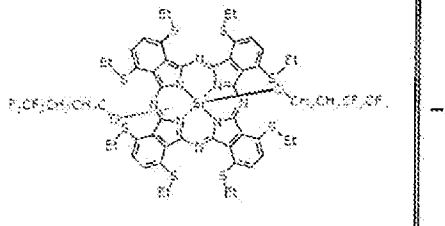
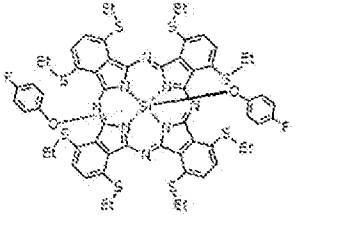
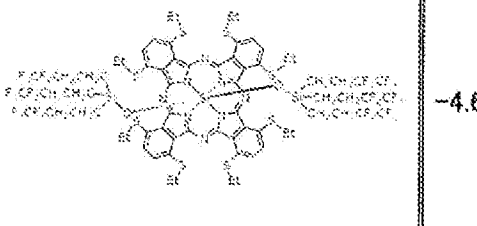
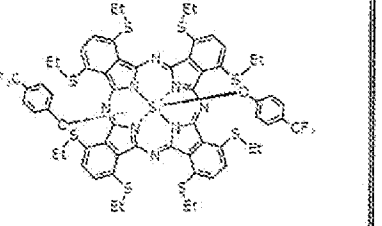
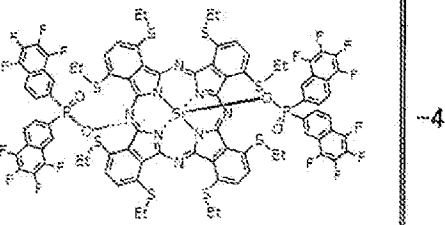
[0394]

[表3]

		構造式	計算値 (eV)		実測値 (eV)
			HOMO	LUMO	HOMO
実施例6	化合物11		-4.58	-2.85	-5.15
実施例7	化合物12		-4.64	-2.93	-5.20
実施例8	化合物13		-4.68	-3.00	-5.32
実施例9	化合物14		-4.76	-3.07	-5.37
	化合物15		-4.83	-3.18	

[0395]

[表4]

		構造式	計算値 (eV)		実測値 (eV)
			HOMO	LUMO	HOMO
	化合物16		-4.68	-2.95	
	化合物17		-4.59	-2.84	
	化合物18		-4.62	-2.85	
	化合物19		-4.65	-2.99	
	化合物20		-4.67	-3.03	
	化合物21		-4.79	-3.08	

- [0396] 表1に示す化合物1から化合物5は、上記一般式(1)で表されるフタロシアニン誘導体の中心金属MがSiであり、 α 位側鎖がS-Pentである化合物である。表2に示す化合物6から化合物10は、上記一般式(1)で表されるフタロシアニン誘導体の中心金属MがSiであり、 α 位側鎖がS-Etである化合物である。
- [0397] また、表3に示す化合物11から化合物15は、上記一般式(1)で表されるフタロシアニン誘導体の中心金属MがSiまたはSnであり、 α 位側鎖がS-Pentである化合物である。表4に示す化合物16から化合物21は、上記一般式(1)で表されるフタロシアニン誘導体の中心金属MがSiであり、 α 位側鎖がS-Etである化合物である。
- [0398] 表1から表4に示すように、化合物1、化合物2、化合物6、化合物11、化合物12、化合物13、および化合物14は、それぞれHOMOの実測値と計算値とは一致していない。しかしながら、これらのHOMOの実測値と計算値の間には、一定の関係性が見られる。つまり、HOMOの実測値が低い(深い)と、計算値も低く(深く)なり、HOMOの実測値が高い(浅い)と、計算値も高く(浅く)なる。例えば、化合物1および化合物6のように、HOMOの実測値が深ければ、それらのHOMOの計算値も深くなり、化合物2のように、HOMOの実測値が浅ければ、計算値も浅くなる。
- [0399] 化合物2、化合物3および化合物5のHOMOの計算値は同じであり、化合物1、化合物4、化合物6、化合物7、化合物9および化合物10のHOMOの計算値はほぼ同じであり、化合物8のHOMOの計算値は若干深い。よって、実施例1、実施例2および実施例4で実際に合成した化合物1、化合物2および化合物6と同様に、化合物3から化合物5、および化合物10においてもHOMO準位が深い光電変換材料になると考えられる。そのため、これらの化合物を用いて光電変換膜を作成した場合、得られる光電変換膜は、暗電流を低減することが可能である。
- [0400] また、化合物11から14のように軸配位子へのフッ素原子の導入数を増やしていく場合、HOMOの実測値が深くなり、計算値としても深くなるこ

とが分かった。これは、化合物15から21においても、軸配位子へのフッ素原子の導入数を増やすにつれ、HOMOの計算値が深くなっていることからわかる。

[0401] よって、実施例6から9で実際に合成した化合物11から14と同様に、化合物15から化合物21においても、より深いHOMO準位を有する光電変換材料になると考えられる。そのため、軸配位子へフッ素原子を導入した化合物を用いて光電変換膜を作成した場合、得られる光電変換膜は、暗電流をさらに低減することが可能である。

[0402] 以下に、表1、表2、表3、および表4に示す化合物3から化合物5、化合物7から化合物10、および化合物15から21の合成方法について説明する。なお、化合物1、化合物2、化合物6、化合物11、化合物12、化合物13、および化合物14の合成方法については、実施例1、実施例2、実施例4、実施例6、実施例7、実施例8、および実施例9で述べた通りであるため、ここでの説明を省略する。

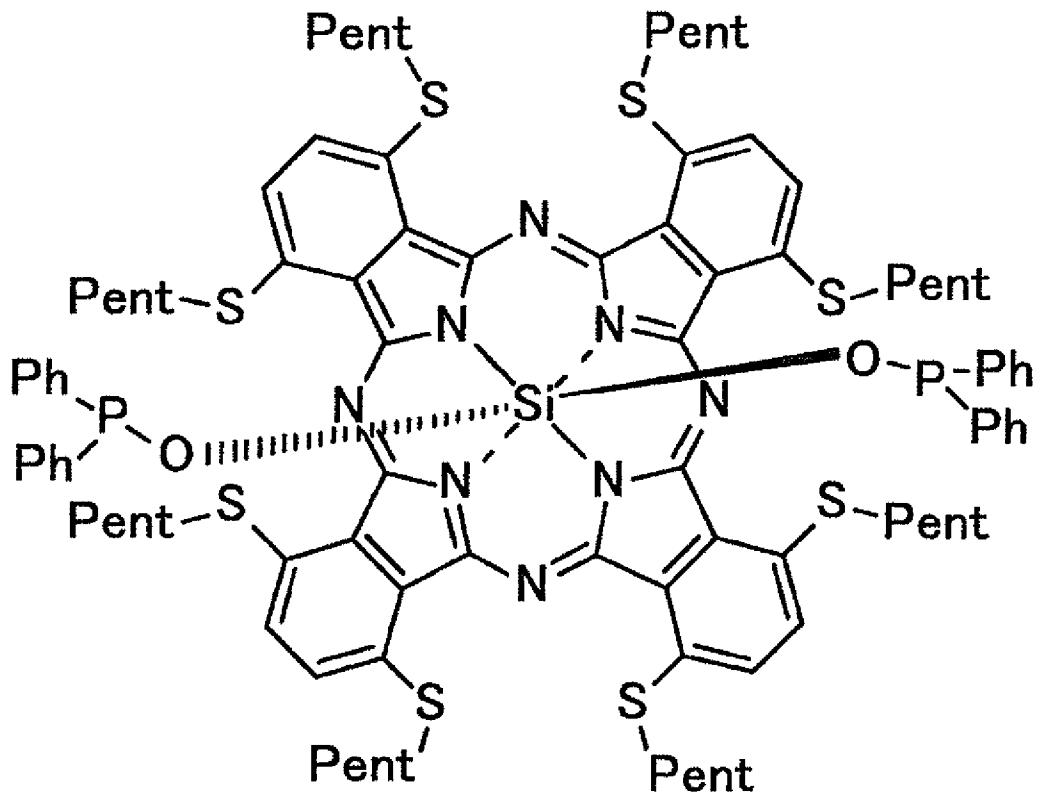
[0403] まず、化合物3および化合物8の合成方法について説明する。なお、化合物3および化合物8の合成は、特開平4-53713号公報（特許文献5）に記載の合成方法にならうことができる。

[0404] （化合物3の合成）

以下に説明する方法に従い、下記構造式で表される化合物3を合成することができる。

[0405]

[化82]

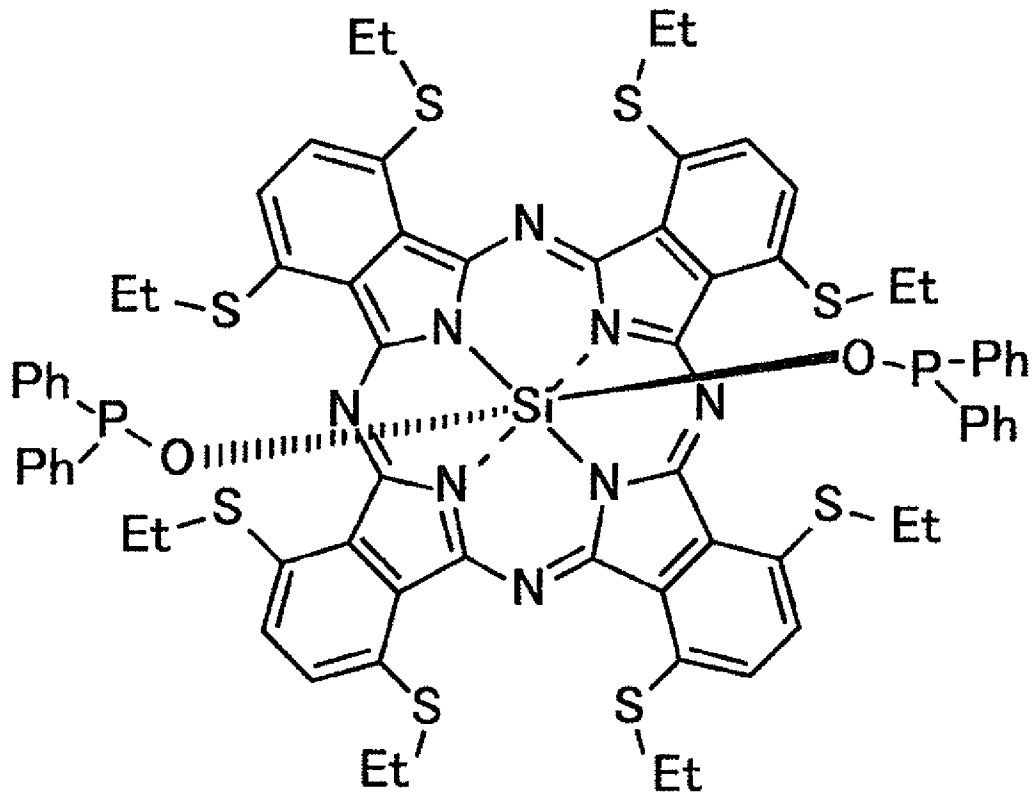


[0406] アルゴン置換された200mL反応容器に、上記ステップ(2)で得られる $(S-Pent)_8SiPc(OH)_2$ (化合物(A-3))0.3gと、クロロジフェニルホスフィン3.0gとを加え、トリブチルアミン3.0g、脱水ピリジン20mLに溶解させ、110°Cで2時間攪拌する。UV-visスペクトルにより反応が進行したことを確認した後、反応溶液を室温まで冷却し、メタノール60mLで希釈しろ過する。次いで、ろ液を留去し、希塩酸30mLを加え、析出した固体をろ取する。得られた固体を水洗し、減圧下乾燥することで、ホスフィン部分の酸化を防ぎ、目的の化合物3を得ることができる。

[0407] (化合物8の合成)

以下に説明する方法に従い、下記構造式で表される化合物8を合成することができる。

[0408] [化83]



[0409] アルゴン置換された200mL反応容器に、上記ステップ(10)で得られる $(S-Et)_8SiPc(OH)_2$ (化合物(A-12)) 0.3gと、クロロジフェニルホスフィン3.0gとを加え、トリブチルアミン3.0g、脱水ピリジン20mLに溶解させ、110°Cで2時間攪拌する。UV-visスペクトルより反応が進行したことを確認した後、反応溶液を室温まで冷却し、メタノール60mLで希釈しろ過する。次いで、ろ液を留去し、希塩酸30mLを加え、析出した固体をろ取する。得られた固体を水洗し、減圧下乾燥することで、ホスフィン部分の酸化を防ぎ、目的の化合物8を得ることができる。

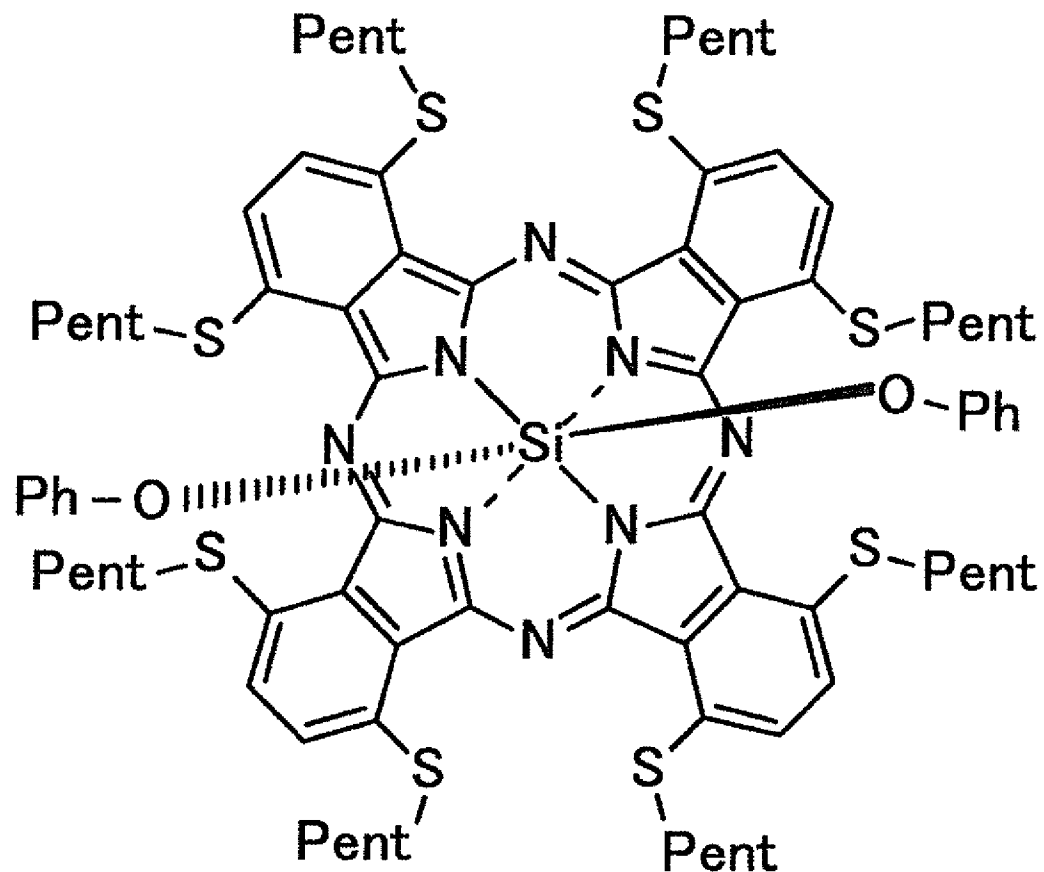
[0410] 続いて、化合物4および化合物9の合成方法について説明する。なお、化合物4および化合物9の合成は、Jian-Yong et. al., "Switching the photo-induced energy and electron-transfer processes

in BODIPY-phthalocyanine conjugates”, Chemical Communications, Royal Society of Chemistry, 2009年, pp. 1517-1519 (非特許文献6)に記載の合成方法にならいうることができる。

[0411] (化合物4の合成)

以下に説明する方法に従い、下記構造式で表される化合物4を合成することができる。

[0412] [化84]



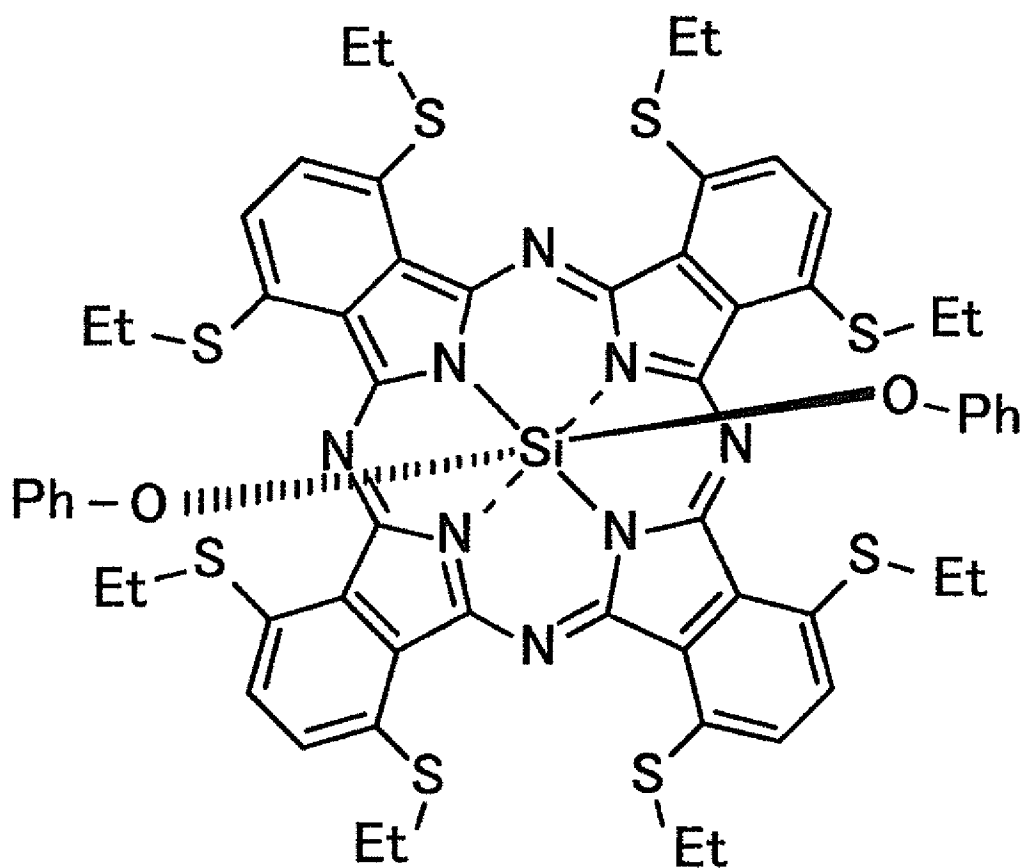
[0413] アルゴン置換された200mL反応容器に、上記ステップ(2)で得られる $(S-Pent)_8SiPc(OH)_2$ (化合物(A-3))0.3gと、フェノール3.0gとを加え、脱水トルエン10mL、脱水ピリジン10mLに溶解させ、加熱還流下で3時間攪拌する。反応の終了をTLCにより確

認した後、反応溶液をエバポレーターで濃縮し、粗生成物を得る。得られた粗生成物をアルミナカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン／クロロホルム＝2／1（v／v））で2回精製した後、溶媒を留去し、目的の化合物4を得ることができる。

[0414] （化合物9の合成）

以下に説明する方法に従い、下記構造式で表される化合物9を合成することができる。

[0415] [化85]



[0416] アルゴン置換された200 mL反応容器に、上記ステップ（10）で得られる $(S-Et)_8SiPc(OH)_2$ （化合物（A-12））0.3 gと、フェノール3.0 gとを加え、脱水トルエン10 mL、脱水ピリジン10 mLに溶解させ、加熱還流下で3時間攪拌する。反応の終了をTLCにより確認した後、反応溶液をエバポレーターで濃縮し粗生成物を得る。得られた粗生成物をアルミナカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン／クロロ

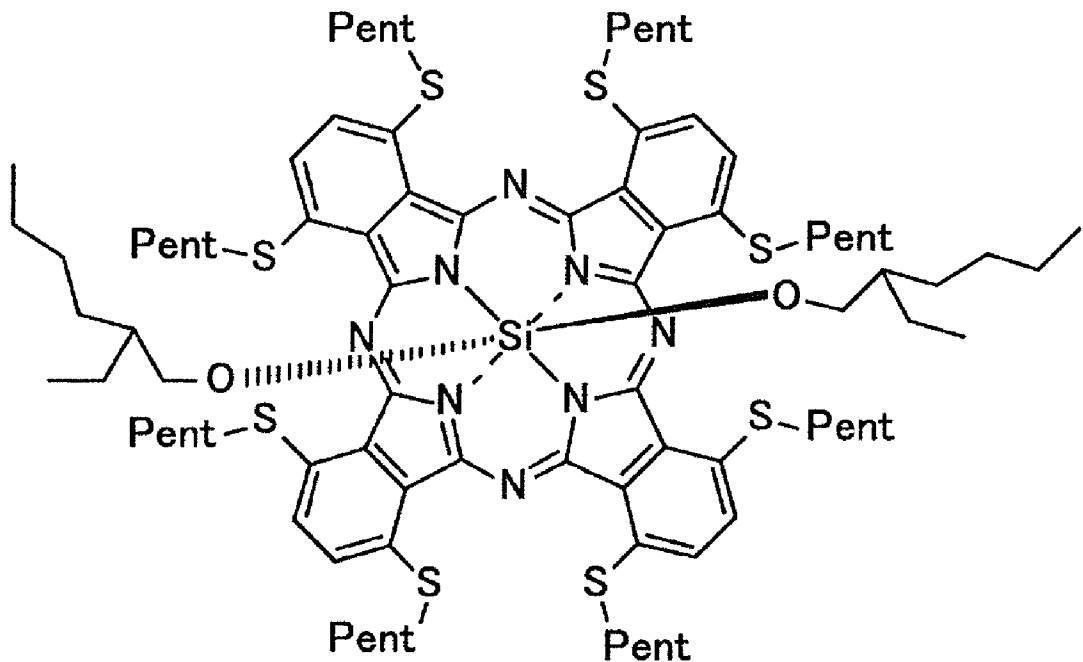
ホルム＝2／1（v／v）で2回精製した後、溶媒を留去し、目的の化合物9を得ることができる。

[0417] 続いて、化合物5および化合物10の合成方法について説明する。化合物5および化合物10の合成は、本出願人による未公開の特許出願である特願2018-024367号に記載の合成方法になら行われる。

[0418] （化合物5の合成）

以下に説明する方法に従い、下記構造式で表される化合物5を合成することができる。

[0419] [化86]



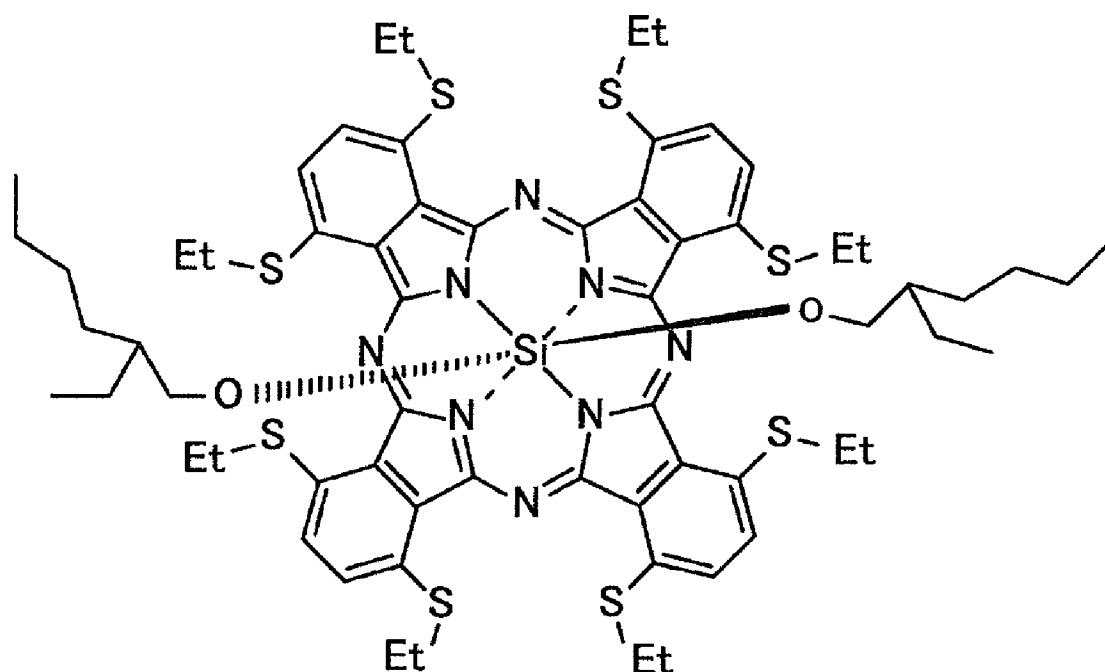
[0420] アルゴン置換された200mL反応容器に、上記ステップ（2）で得られる（S-Pent）₈SiPc（OH）₂（化合物（A-3））0.5gと2-エチル-1-ヘキサノール1.1gとを加え、1,2,4-トリメチルベンゼン50mLに溶解させ、200℃で3時間攪拌する。反応溶液を室温まで冷却した後、10℃で30分間冷却し、ろ過して不溶成分を取り除く。次いで、ろ液を減圧下濃縮し、10℃で30分間冷却する。次いで、得られた残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン／クロロホ

ルム=2/1 (v/v)) で2回精製した後、溶媒を留去し、目的の化合物5を得ることができる。

[0421] (化合物10の合成)

以下に説明する方法に従い、下記構造式で表される化合物10を合成することができる。

[0422] [化87]



[0423] アルゴン置換された200mL反応容器に、上記ステップ(10)で得られる(S-Pent)₈SiPc(OH)₂(化合物(A-12))0.5gと2-エチル-1-ヘキサノール1.1gとを加え、1,2,4-トリメチルベンゼン50mLに溶解させ、200℃で3時間攪拌する。反応溶液を室温まで冷却した後、10℃で30分間冷却し、ろ過して不溶成分を取り除く。次いで、ろ液を減圧下濃縮し、10℃で30分間冷却する。次いで、アルミナカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/クロロホルム=2/1(v/v))で2回精製した後、溶媒を留去し、目的の化合物10を得ることができる。

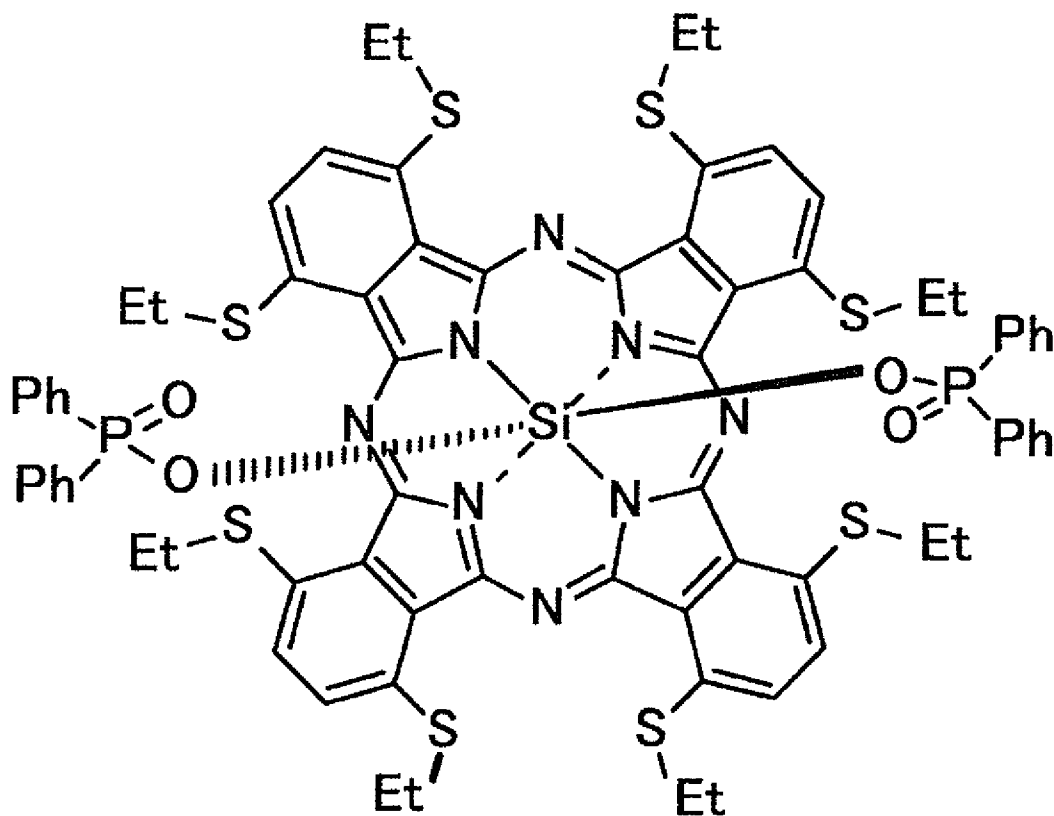
[0424] 続いて、化合物7の合成方法について説明する。なお、化合物7の合成は

、実施例2のステップ(4)に記載の合成方法にならって行うことができる。

[0425] (化合物7の合成)

以下に説明する方法に従い、下記構造式で表される化合物7を合成することができる。

[0426] [化88]



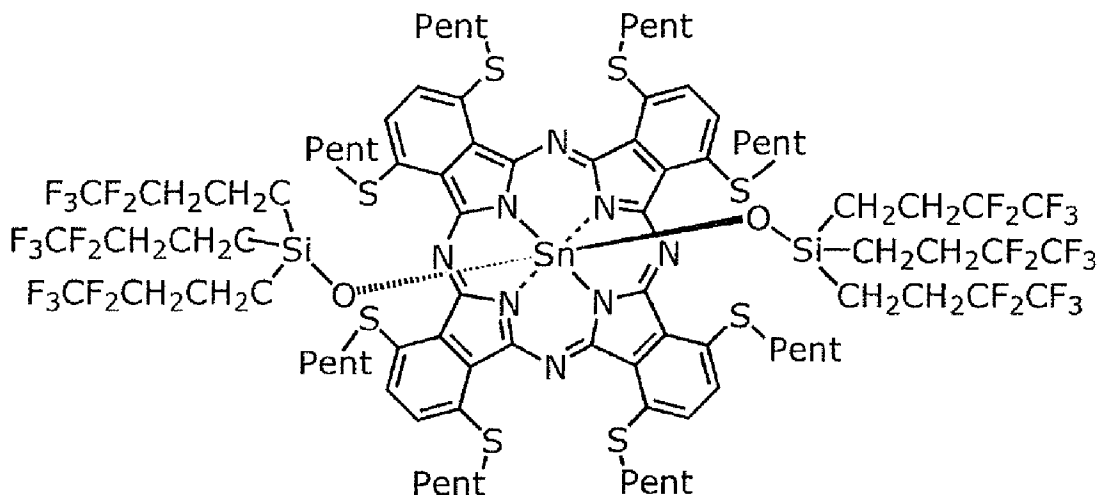
[0427] 上記ステップ(2)で得られる $(S-Pent)_8SiPc(OH)_2$ (化合物(A-3)) 0.3gの代わりに、上記ステップ(10)で得られる $(S-Et)_8SiPc(OH)_2$ (化合物(A-12)) 0.3gを使用し、実施例2のステップ(4)に記載の合成方法により目的の化合物7を得ることができる。

[0428] 続いて、化合物15、化合物16、および化合物19の合成方法について説明する。

[0429] (化合物15の合成)

以下に説明する方法に従い、下記構造式で表される化合物 15 を合成することができる。

[0430] [化89]



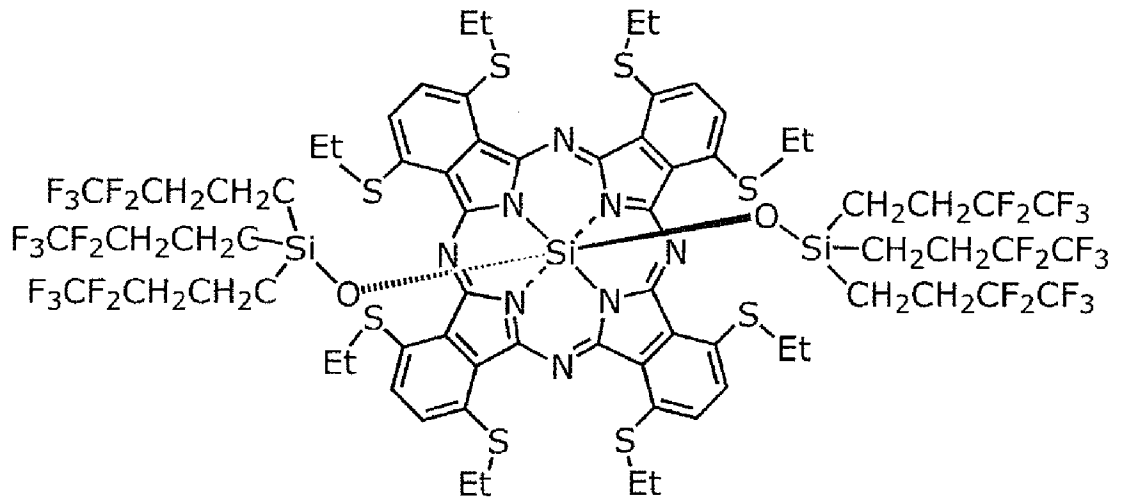
[0431] アルゴン置換された 200 mL 反応容器に、上記ステップ (6) で得られる $(S-Pent)_8SnPcCl_2$ (化合物 (A-7)) 0.3 g と、 $Si(CH_2CH_2CF_2CF_3)_3OH \cdot 3H_2O$ 3.0 g とを加え、ナトリウムメトキシド 0.5 g、脱水トルエン 20 mL に溶解させ、110°C で 8 時間攪拌する。反応溶液を室温まで冷却した後、水 10 mL を加え、分液漏斗にて有機層を分取する。分取した有機層の溶媒をできるだけ留去した後、メタノールを加え、固体を析出させる。析出した固体をメタノール 100 mL で洗浄し、減圧下 60°C で 3 時間加熱乾燥させることで目的の化合物 15 を得ることができる。

[0432] (化合物 19 の合成)

以下に説明する方法に従い、下記構造式で表される化合物 19 を合成することができる。

[0433]

[化90]



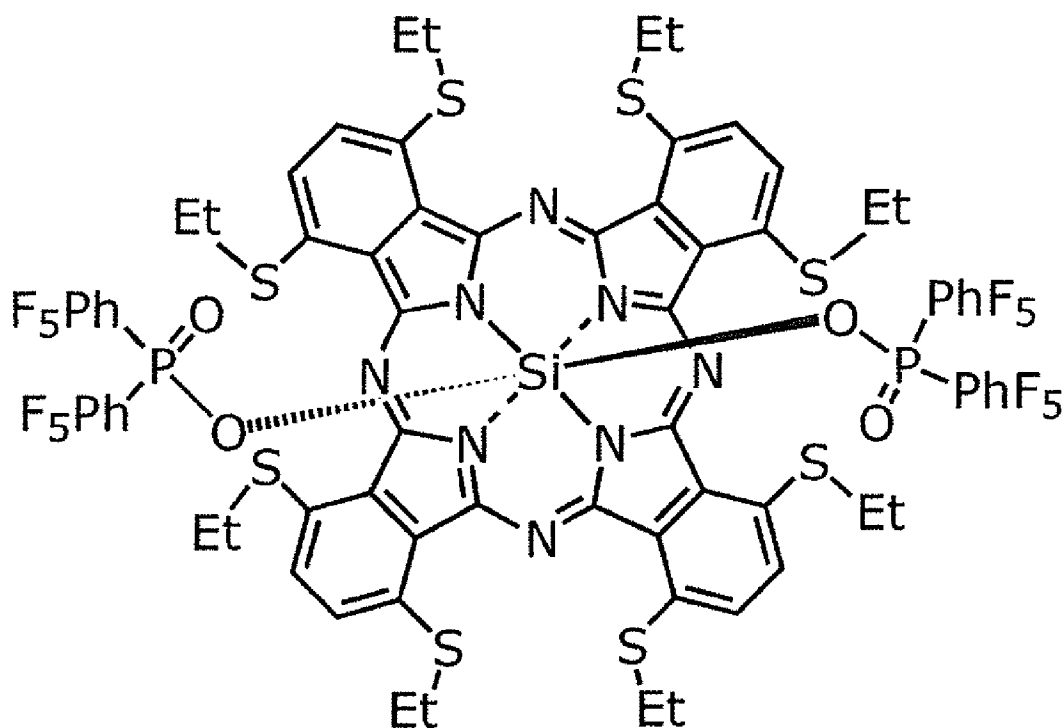
[0434] アルゴン置換された10 mL反応容器に、上記ステップ(10)で得られる(S-Et)₈SiPc(OH)₂(化合物(A-12))50 mgとSi(CH₂CH₂CF₂CF₃)₃OH_{0.5}5 gとを加え、脱水トルエン1.5 mLに溶解させ、5時間加熱還流する。反応溶液を室温まで冷却した後、エバポレーターで濃縮し、粗生成物を得る。得られる粗生成物に対しメタノール(〜5 mL)を加え、室温で1日静置する。生じた沈殿物をろ取り、メタノールで洗浄した後、減圧下乾燥して目的の化合物19を得ることができる。

[0435] (化合物16の合成)

以下に説明する方法に従い、下記構造式で表される化合物16を合成することができる。

[0436]

[化91]



[0437] アルゴン置換された10mL反応容器に、上記ステップ(10)で得られる $(SEt)_8SiPc(OH)_2$ (化合物(A-12))150mgと、 $Cl-P(O)(PhF_5)_2$ 500mgとを加え、さらに、トリブチルアミン0.5mLおよび脱水ピリジン4mLを加え、130℃で12時間攪拌させる。反応溶液を室温まで冷却し、クロロホルム、蒸留水を加えて、分液漏斗にて有機層を分取する。分取した有機層の溶媒を留去させ濃縮する。

[0438] 得られた濃縮物を中性アルミナカラムクロマトグラフィーで精製する。精製物溶液を濃縮後、ヘプタン洗浄を行うことで目的の化合物16を得ることができる。

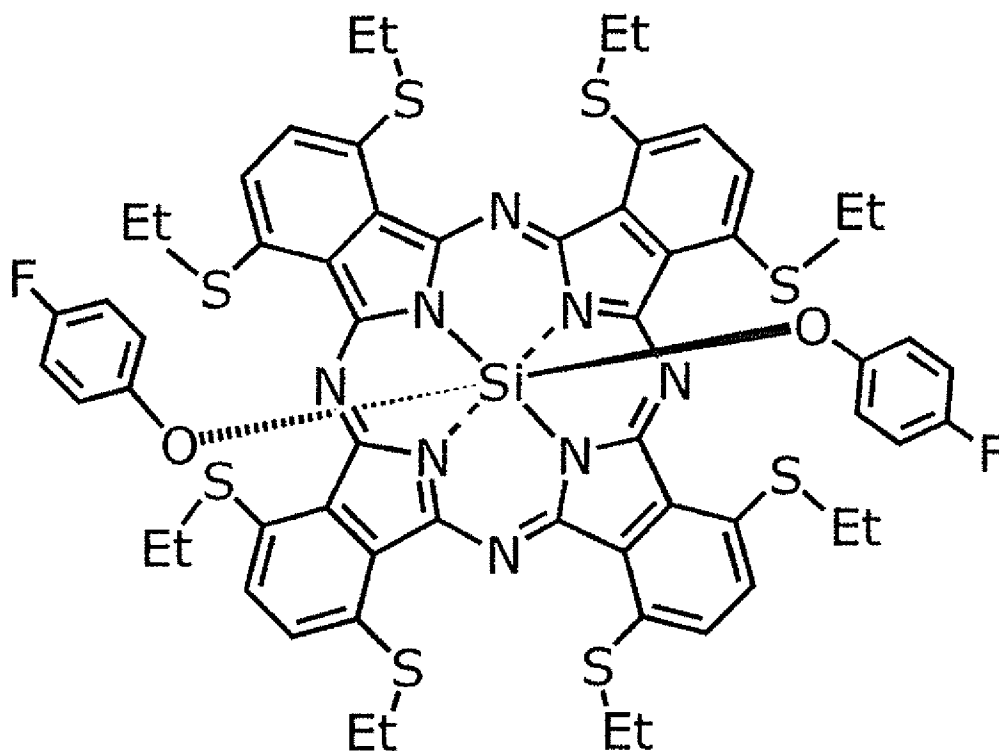
[0439] 続いて、化合物18および化合物20の合成方法について説明する。なお、化合物18および化合物20の合成は、Jian-Yong et. al., "Switching the photo-induced energy and electron-transfer processes in BODIPY-phthalocyanine conjug

ates”, Chemical Communications, Royal Society of Chemistry, 2009年, pp. 1517–1519 (非特許文献6)に記載の合成方法にならいうことができる。

[0440] (化合物18の合成)

以下に説明する方法に従い、下記構造式で表される化合物18を合成することができる。

[0441] [化92]



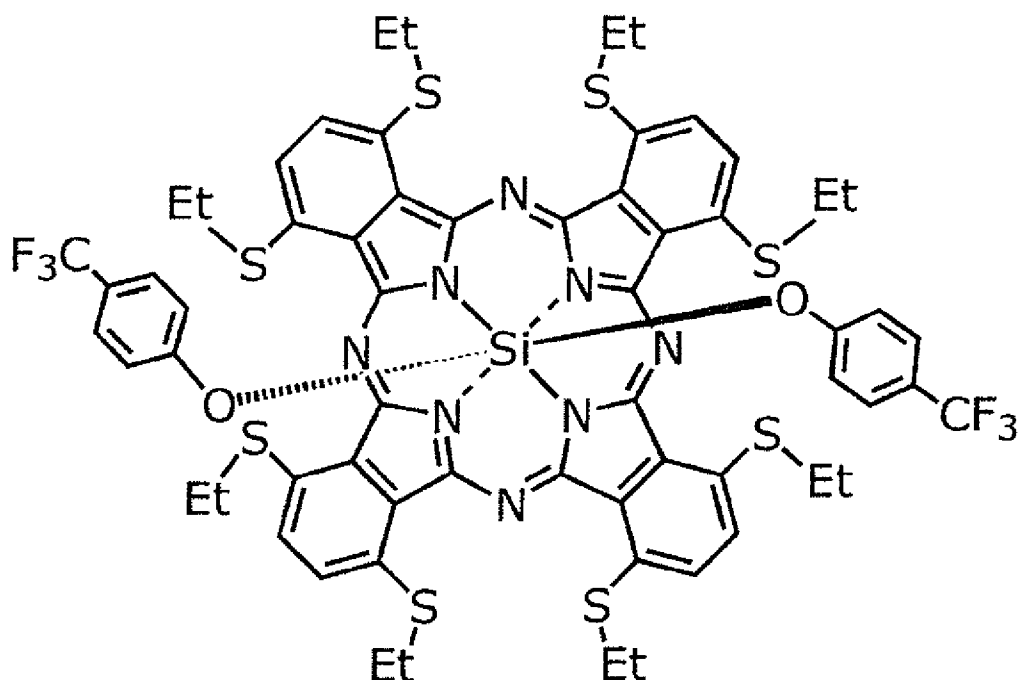
[0442] アルゴン置換された200 mL反応容器に、上記ステップ(2)で得られる(S-Pent)₈SiPc(OH)₂(化合物(A-3))0.3gと、4-フルオロフェノール3.0gとを加え、さらに脱水トルエン10 mLおよび脱水ピリジン10 mLを加え、加熱還流下で3時間攪拌する。反応の終了をTLCにより確認した後、反応溶液をエバポレーターで濃縮し、粗生成物を得る。得られた粗生成物をアルミナカラムクロマトグラフィー(展開溶

媒：ヘキサン／クロロホルム＝２／１（v／v））で二回精製した後、溶媒を留去し、目的の化合物１８を得ることができる。

[0443] （化合物２０の合成）

以下に説明する方法に従い、下記構造式で表される化合物２０を合成することができる。

[0444] [化93]



[0445] アルゴン置換された２００mL反応容器に、上記ステップ（１０）で得られる（S-Et）₈SiPc（OH）₂（化合物（A-12））０．３gと、４-トリフルオロメチルフェノール４．０gとを加え、さらに、脱水トルエン１０mLおよび脱水ピリジン１０mLを加え、加熱還流下で３時間攪拌する。反応の終了をTLCにより確認した後、反応溶液をエバポレーターで濃縮し粗生成物を得る。得られた粗生成物をアルミナカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン／クロロホルム＝２／１（v／v））で二回精製した後、溶媒を留去し、目的の化合物２０を得ることができる。

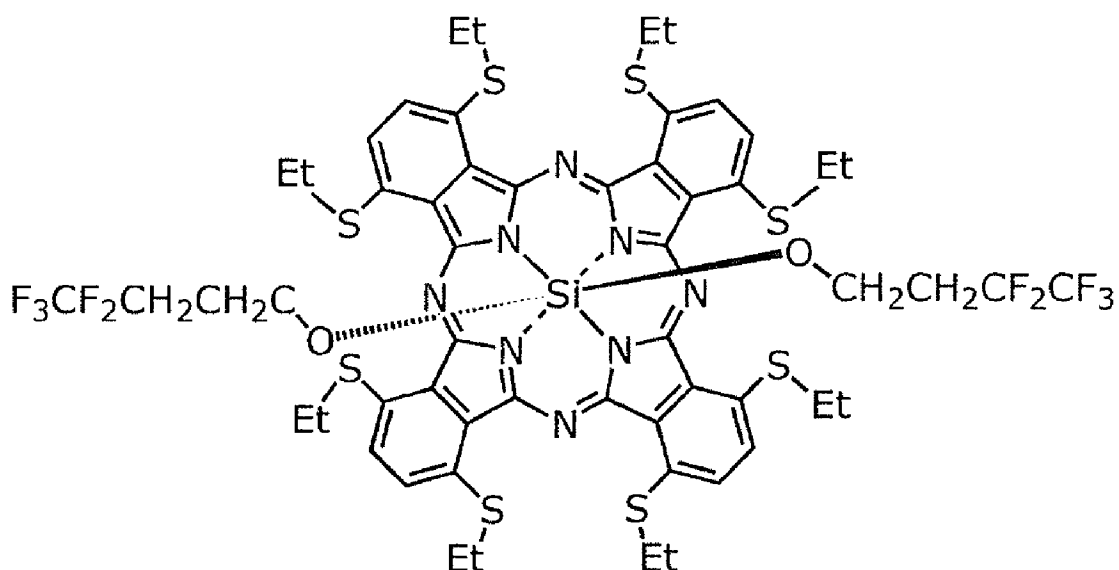
[0446] 続いて、化合物１７の合成方法について説明する。化合物１７の合成は、

本出願人による未公開の特許出願である特願 2018-024367号に記載の合成方法にならい行われる。

[0447] (化合物 17 の合成)

以下に説明する方法に従い、下記構造式で表される化合物 17 を合成することができる。

[0448] [化94]



[0449] アルゴン置換された 200 mL 反応容器に、上記ステップ (10) で得られる $(S-Et)_8SiPc(OH)_2$ (化合物 (A-12)) 0.3 g と $F_3CF_2CH_2CH_2OH$ 3.0 g とを加え、1, 2, 4-トリメチルベンゼン 50 mL に溶解させ、200°C で 3 時間攪拌する。反応溶液を室温まで冷却した後、10°C で 30 分間冷却し、ろ過して不溶成分を取り除く。次いで、ろ液を減圧下濃縮し、10°C で 30 分間冷却する。次いで、得られた残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン/クロロホルム = 2/1 (v/v)) で二回精製した後、溶媒を留去し、目的の化合物 17 を得ることができる。

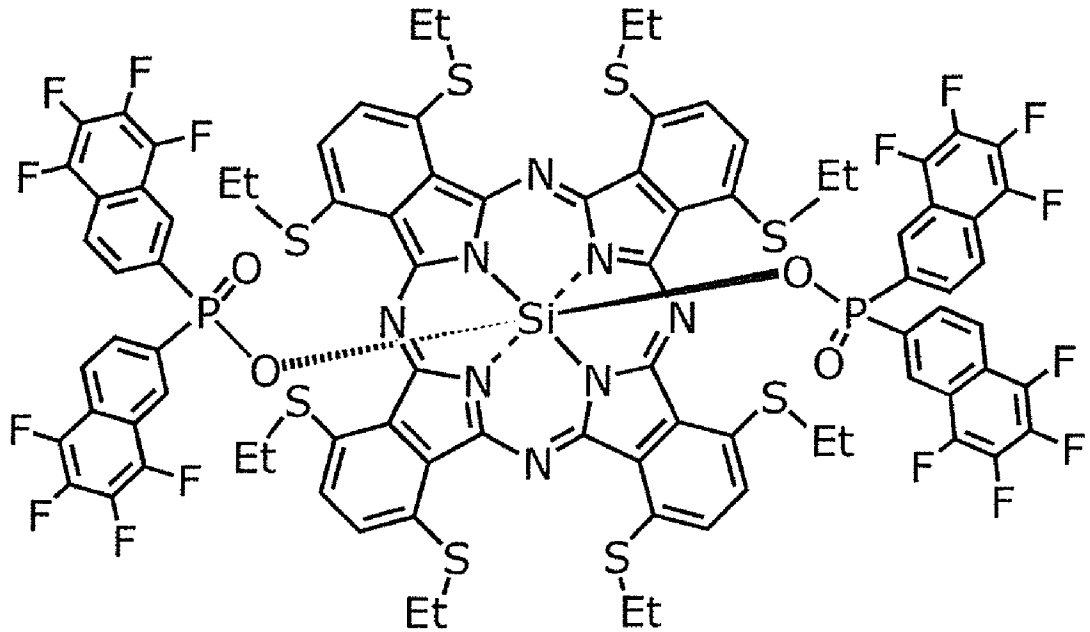
[0450] 続いて、化合物 21 の合成方法について説明する。

[0451] (化合物 21 の合成)

以下に説明する方法に従い、下記構造式で表される化合物 21 を合成する

ことができる。

[0452] [化95]



[0453] アルゴン置換された10 mL反応容器に、上記ステップ(10)で得られる $(SEt)_2SiPc(OH)_2$ (化合物(A-12)) 150 mgと、Bis(2-(5,6,7,8-tetrafluoronaphthyl)-phosphinic Chloride 700 mgとを加え、さらに、トリブチルアミン0.5 mLおよび脱水ピリジン4 mLを加え、130°Cで12時間攪拌させる。反応溶液を室温まで冷却し、クロロホルム、蒸留水を加えて、分液漏斗にて有機層を分取する。分取した有機層の溶媒を留去させ濃縮する。

[0454] 得られた濃縮物を中性アルミナカラムクロマトグラフィーで精製する。精製物溶液を濃縮後、ヘプタン洗浄を行うことで目的の化合物21を得ることができる。

[0455] 以上、本開示に係る組成物、光電変換素子および撮像装置について、実施の形態および実施例に基づいて説明したが、本開示は、これらの実施の形態

および実施例に限定されるものではない。本開示の主旨を逸脱しない限り、当業者が思いつく各種変形を実施の形態および実施例に施したものの、並びに実施の形態および実施例における一部の構成要素を組み合わせて構築される別の形態も、本開示の範囲に含まれる。

[0456] なお、本開示に係る組成物および光電変換素子は、光によって発生する電荷をエネルギーとして取り出すことにより、太陽電池に利用してもよい。

[0457] また、本開示に係る組成物は、近赤外光カット素材としてフィルム、シート、ガラス、建材等に利用してもよい。また、赤外線吸収剤としてインク、樹脂、ガラス等に混合して使用してもよい。

産業上の利用可能性

[0458] 本開示に係る組成物、光電変換素子および撮像素子は、イメージセンサなどに適用可能であり、特に、近赤外光領域において高い光吸収特性を有するイメージセンサに好適である。

符号の説明

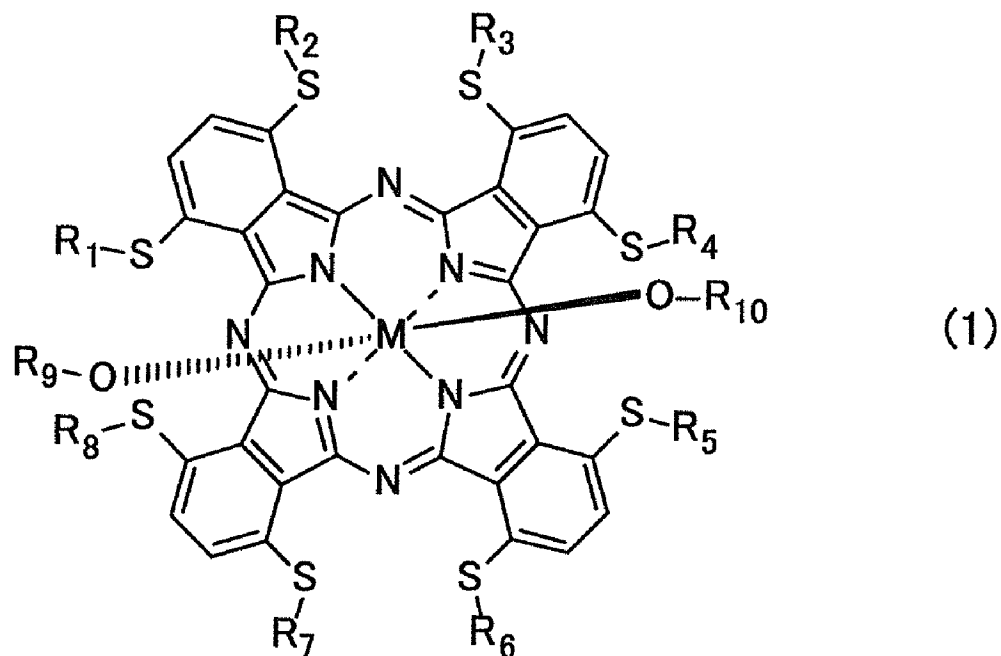
- [0459]
- 1 支持基板
 - 2 下部電極
 - 3 近赤外光電変換膜
 - 3 A 光電変換層
 - 4 上部電極
 - 5 電子ブロッキング層
 - 6 正孔ブロッキング層
 - 7 p型半導体層
 - 8 n型半導体層
 - 10A、10B 近赤外光電変換素子
 - 10C 光電変換部
 - 20 水平信号読出し回路
 - 21 増幅トランジスタ
 - 22 リセットトランジスタ

- 2 3 アドレストランジスタ
- 2 1 G、2 2 G、2 3 G ゲート電極
- 2 1 D、2 1 S、2 2 D、2 2 S、2 3 S 不純物領域
- 2 1 X、2 2 X、2 3 X ゲート絶縁層
- 2 4 画素
- 2 5 垂直走査回路
- 2 6 対向電極信号線
- 2 7 垂直信号線
- 2 8 負荷回路
- 2 9 カラム信号処理回路
- 3 1 電源配線
- 3 2 差動増幅器
- 3 3 フィードバック線
- 3 4 電荷蓄積ノード
- 3 5 電荷検出回路
- 3 6 アドレス信号線
- 3 7 リセット信号線
- 4 0 半導体基板
- 4 1 素子分離領域
- 5 0 層間絶縁層
- 5 1、5 3、5 4 コンタクトプラグ
- 5 2 配線
- 6 0 カラーフィルタ
- 6 1 マイクロレンズ
- 1 0 0 撮像装置

請求の範囲

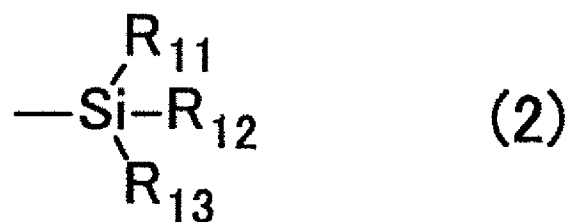
[請求項1] 下記一般式（1）で表されるフタロシアニン誘導体を含む、組成物。

[化96]



但し、 R_1 から R_8 は、それぞれ独立して、アルキル基またはアリール基であり、 M は4価の金属であり、 R_9 および R_{10} の各々は下記一般式（2）から（5）で表される置換基のうちのいずれか1つである。また、 R_{11} から R_{13} は、それぞれ独立してアルキル基であり、 R_{14} から R_{18} は、それぞれ独立して、アルキル基またはアリール基である。

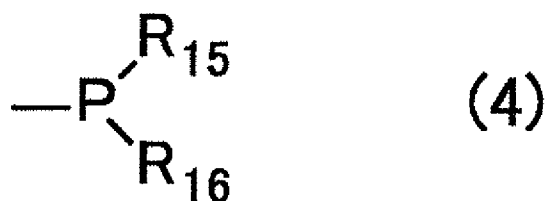
[化97]



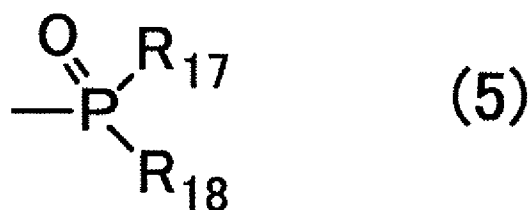
[化98]



[化99]



[化100]



[請求項2] 前記一般式(1)において、R₁からR₈は炭素数5以下のアルキル基である、

請求項1に記載の組成物。

[請求項3] 前記一般式(1)において、MはSiまたはSnである、

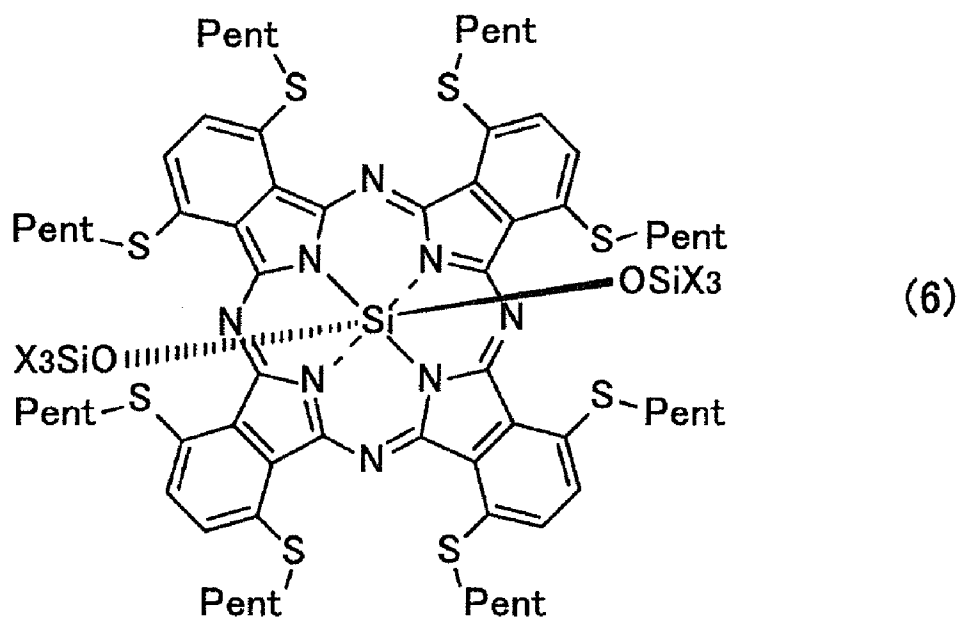
請求項1または請求項2に記載の組成物。

[請求項4] 前記フタロシアニン誘導体は、下記一般式(6)から(11)で表される化合物のうちのいずれか1つである、

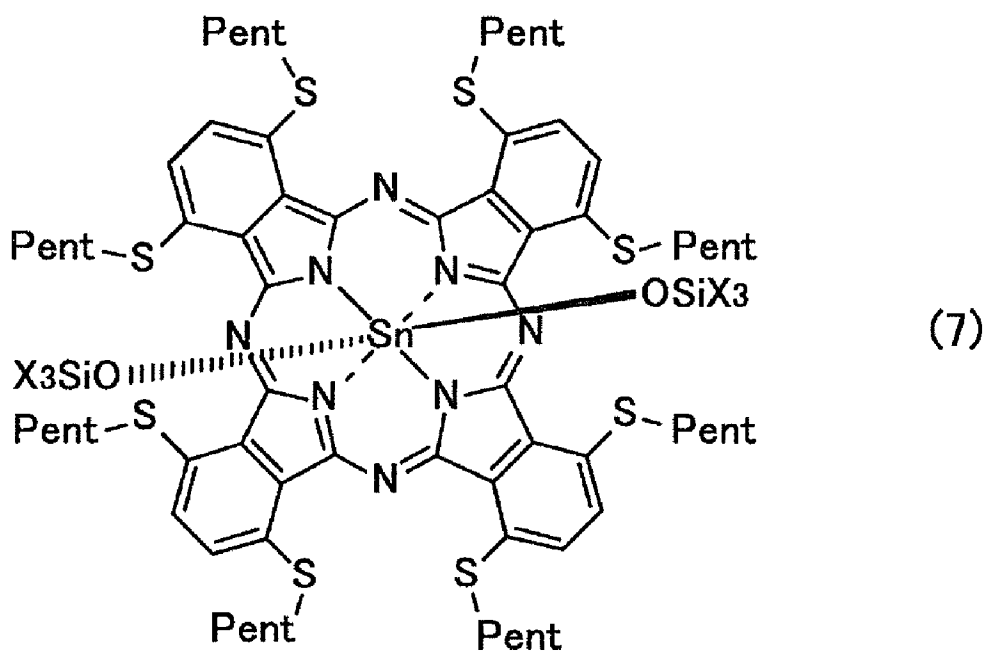
請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の組成物。

但し、Arはアリール基であり、Xは炭素数10以下のアルキル基である。

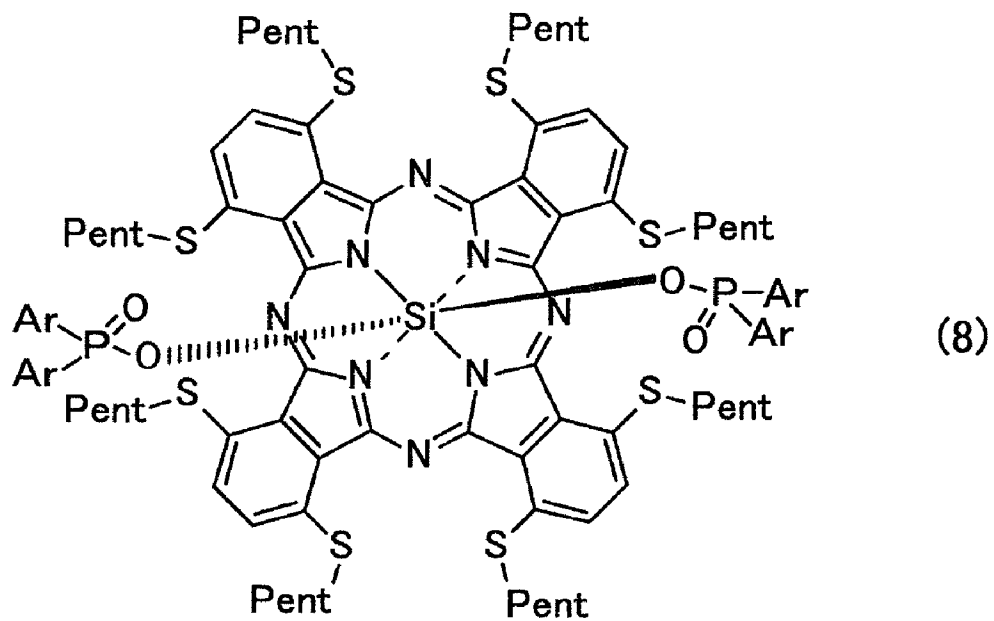
[化101]



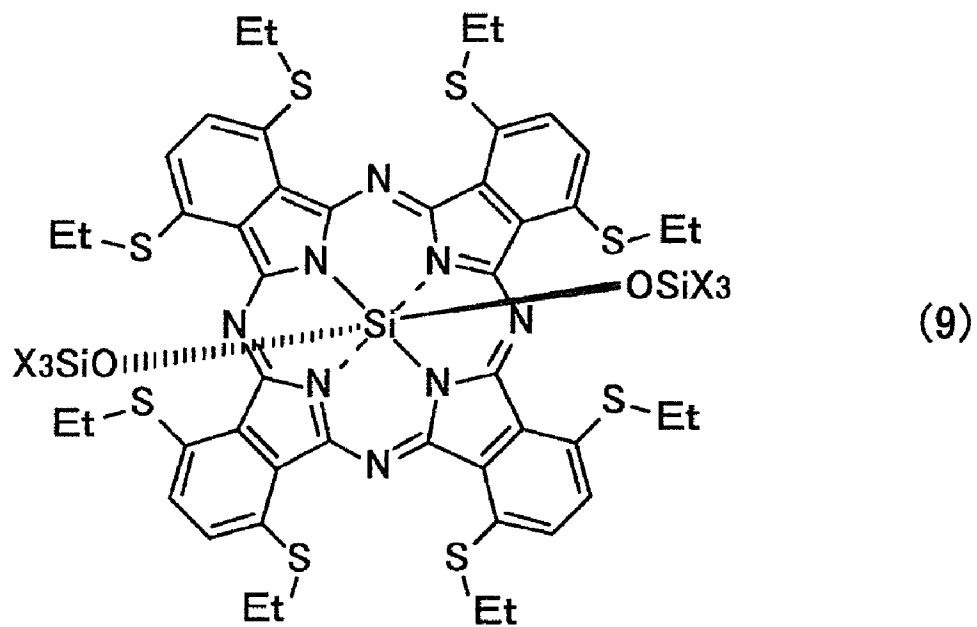
[化102]



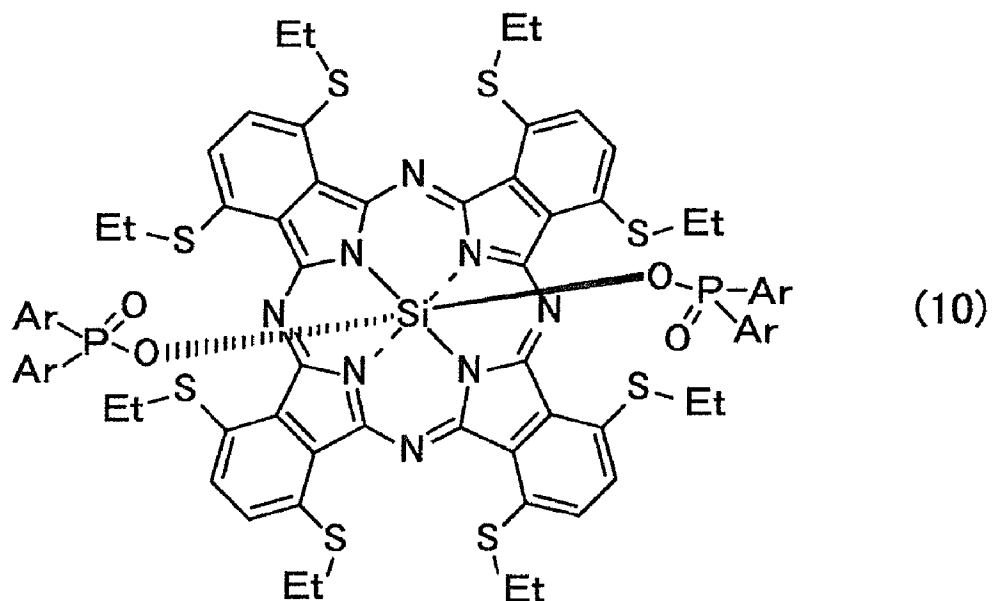
[化103]



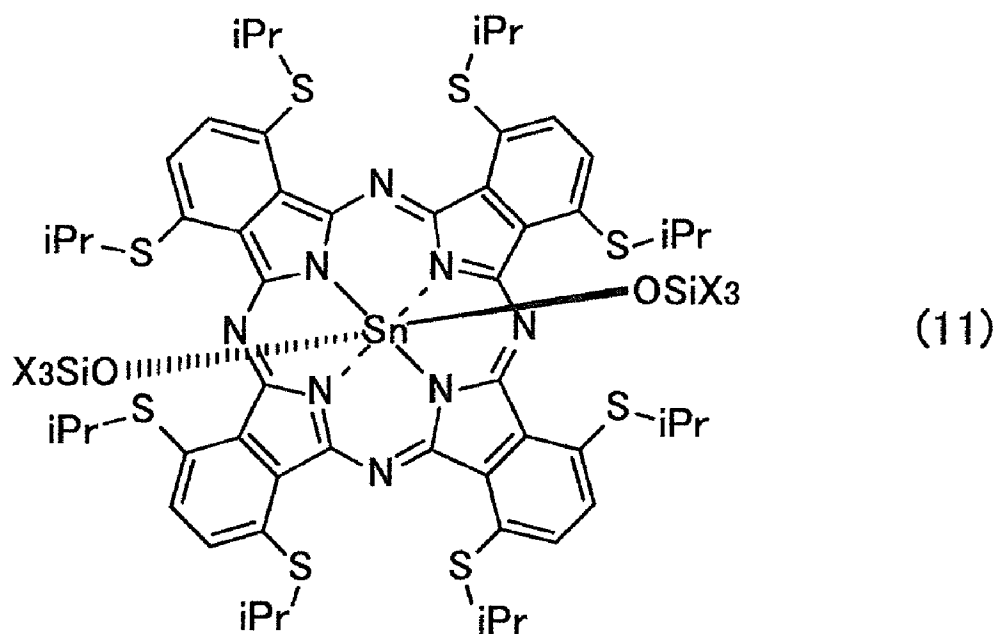
[化104]



[化105]



[化106]



[請求項5]

前記一般式 (1) において、

R₉およびR₁₀からなる群から選択される少なくとも1つに含まれる少なくとも1つの水素原子が、フッ素原子または含フッ素基で置換されている、

請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の組成物。

[請求項6]

前記一般式(1)において、

R_9 および R_{10} は、前記一般式(5)であり、

前記一般式(5)において R_{17} および R_{18} は、それぞれ独立してアリール基であり、

R_{17} および R_{18} からなる群から選択される少なくとも1つに含まれる少なくとも1つの水素原子が、フッ素原子または含フッ素基で置換されている、

請求項5に記載の組成物。

[請求項7]

前記一般式(5)において R_{17} および R_{18} は、それぞれ独立してフェニル基であり、

R_{17} および R_{18} からなる群から選択される少なくとも1つに含まれる少なくとも1つの水素原子が、フッ素原子またはトリフルオロメチル基で置換されている、

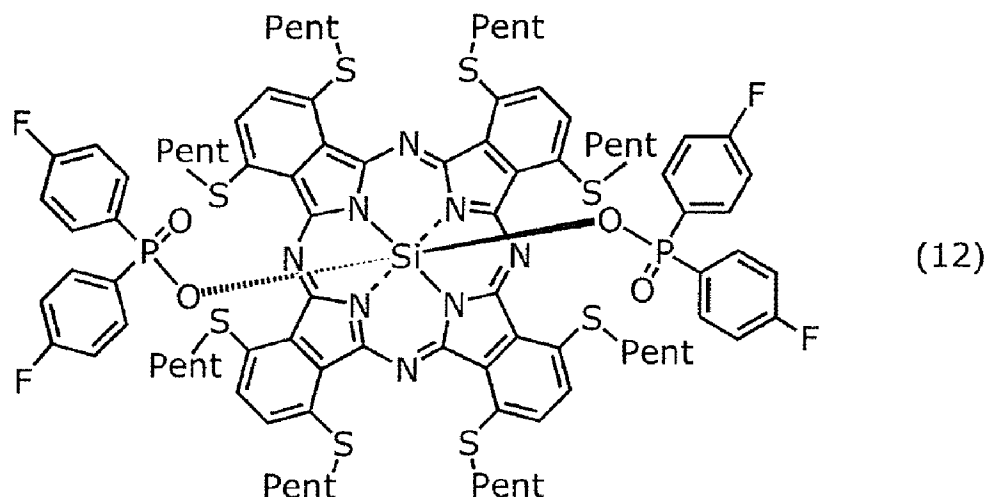
請求項6に記載の組成物。

[請求項8]

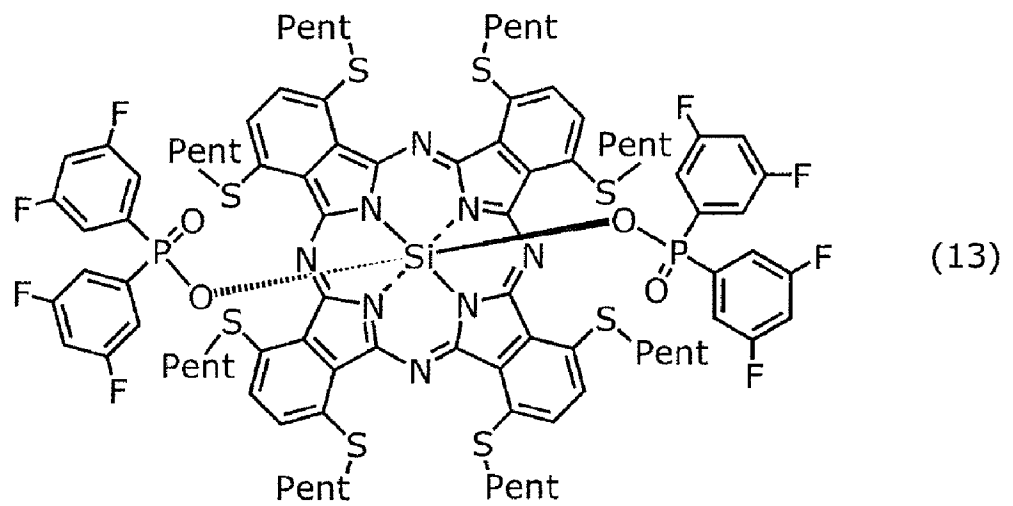
前記フタロシアニン誘導体は、下記構造式(12)から(15)で表される化合物のうちのいずれか1つである、

請求項5から請求項7のいずれか一項に記載の組成物。

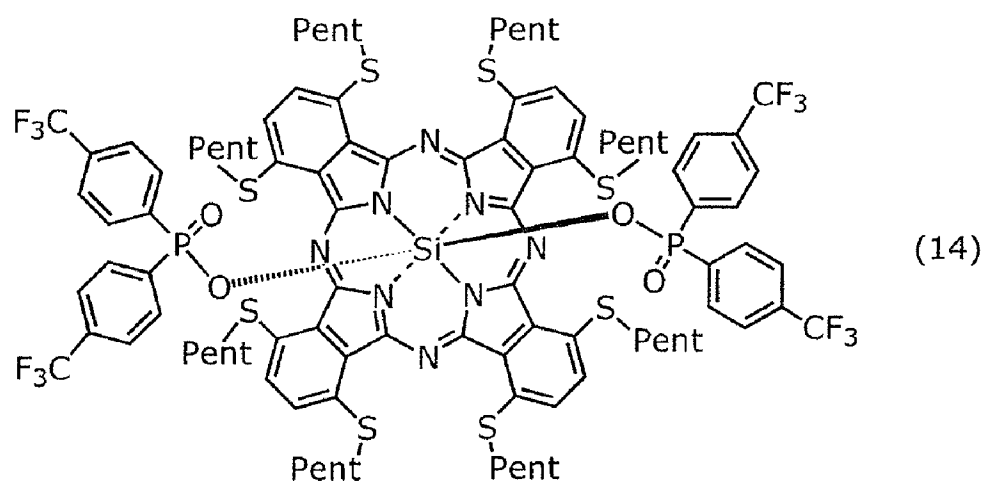
[化107]



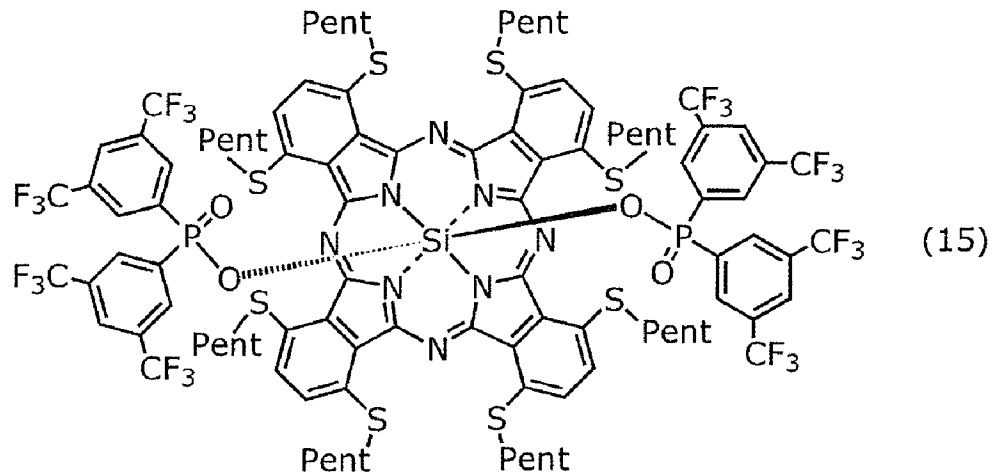
[化108]



[化109]



[化110]



[請求項9]

一対の電極と、

前記一対の電極の間に設けられ、請求項1から請求項8のいずれか一項に記載の組成物を含み、近赤外光領域において光吸収特性を有する光電変換膜と、

を備える、

光電変換素子。

[請求項10]

前記光電変換膜のイオン化ポテンシャルは5.1 eV以上である、請求項9に記載の光電変換素子。

[請求項11]

前記光電変換膜における前記組成物の濃度は5重量%以上かつ25重量%以下である、

請求項9または請求項10に記載の光電変換素子。

[請求項12]

前記光電変換膜の吸収スペクトルは、803 nm以上の波長範囲において吸収ピークを含む、

請求項9から請求項11のいずれか一項に記載の光電変換素子。

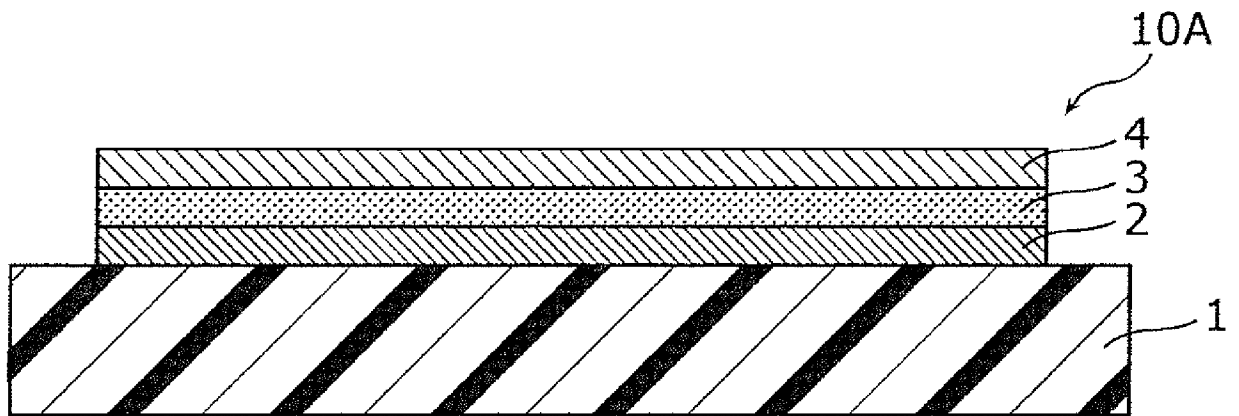
[請求項13]

基板と、

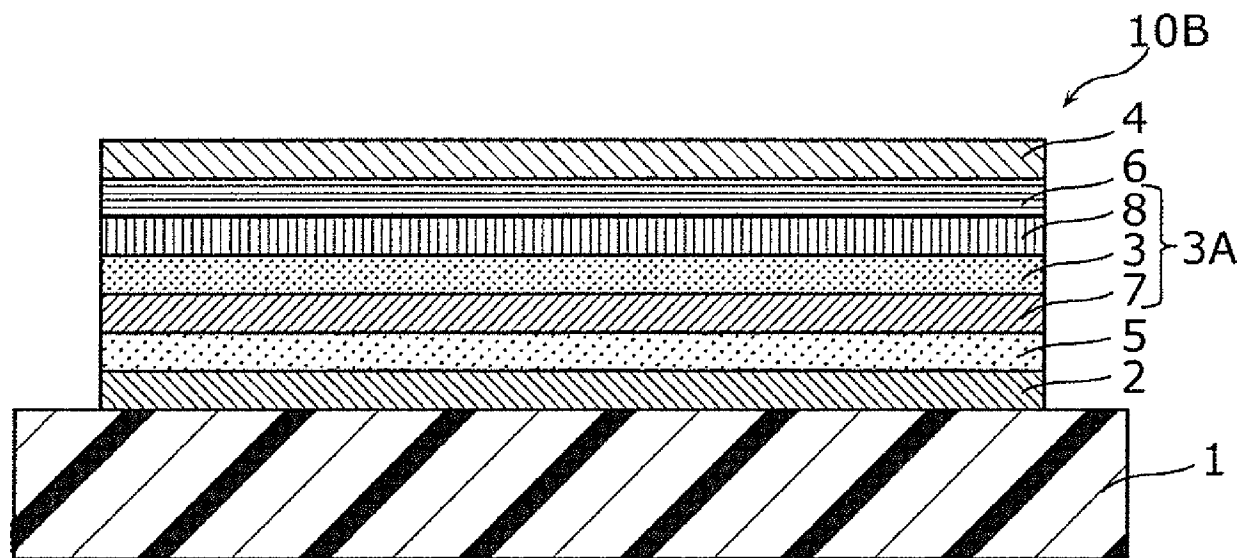
前記基板表面に設けられた電荷検出回路、前記基板上に設けられた光電変換部、および前記電荷検出回路と前記光電変換部とに電氣的に接続された電荷蓄積ノードを含む画素と、

を備え、
前記光電変換部は請求項 9 から請求項 12 のいずれか一項に記載の
光電変換素子を含む、
撮像装置。

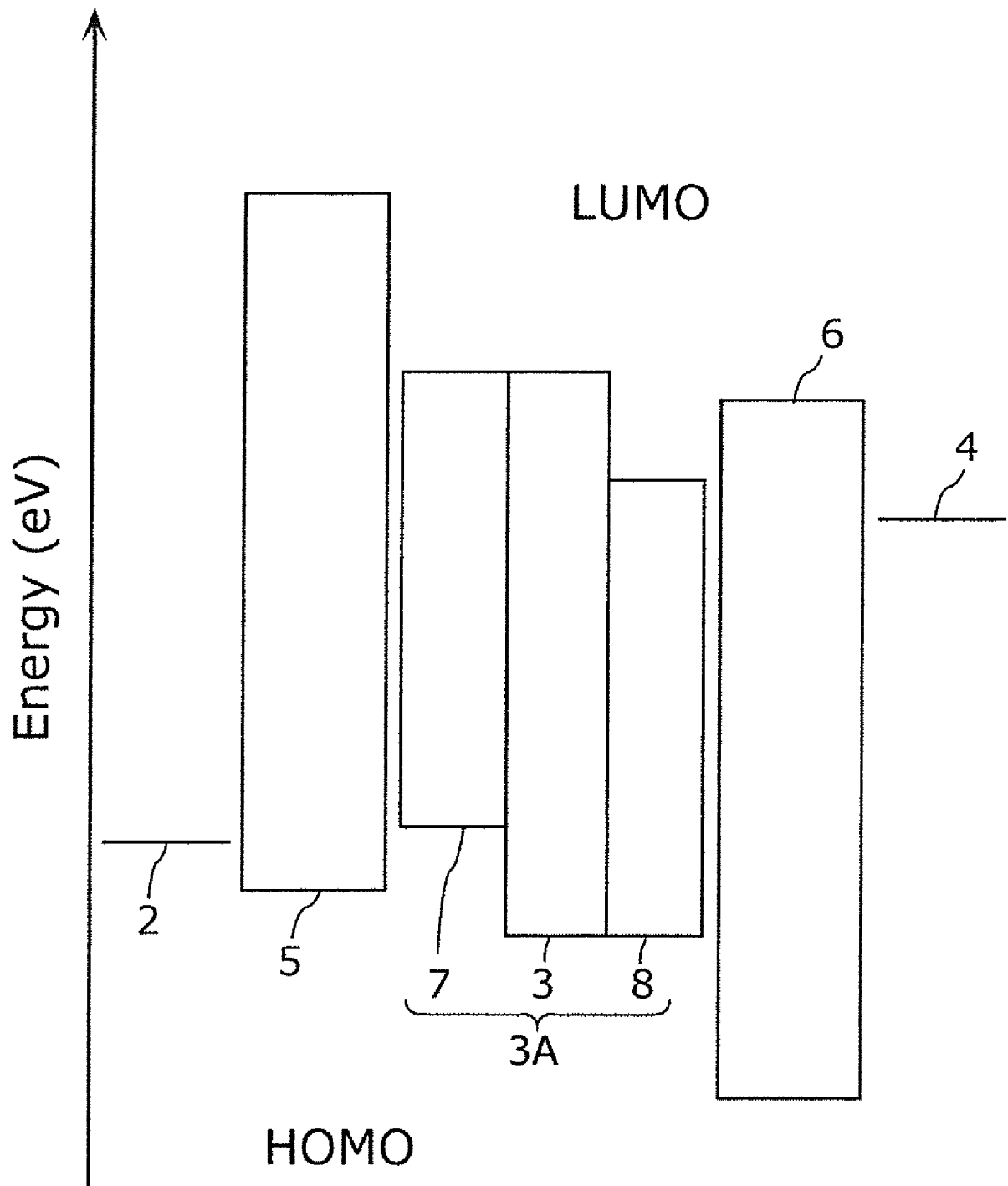
[図1]



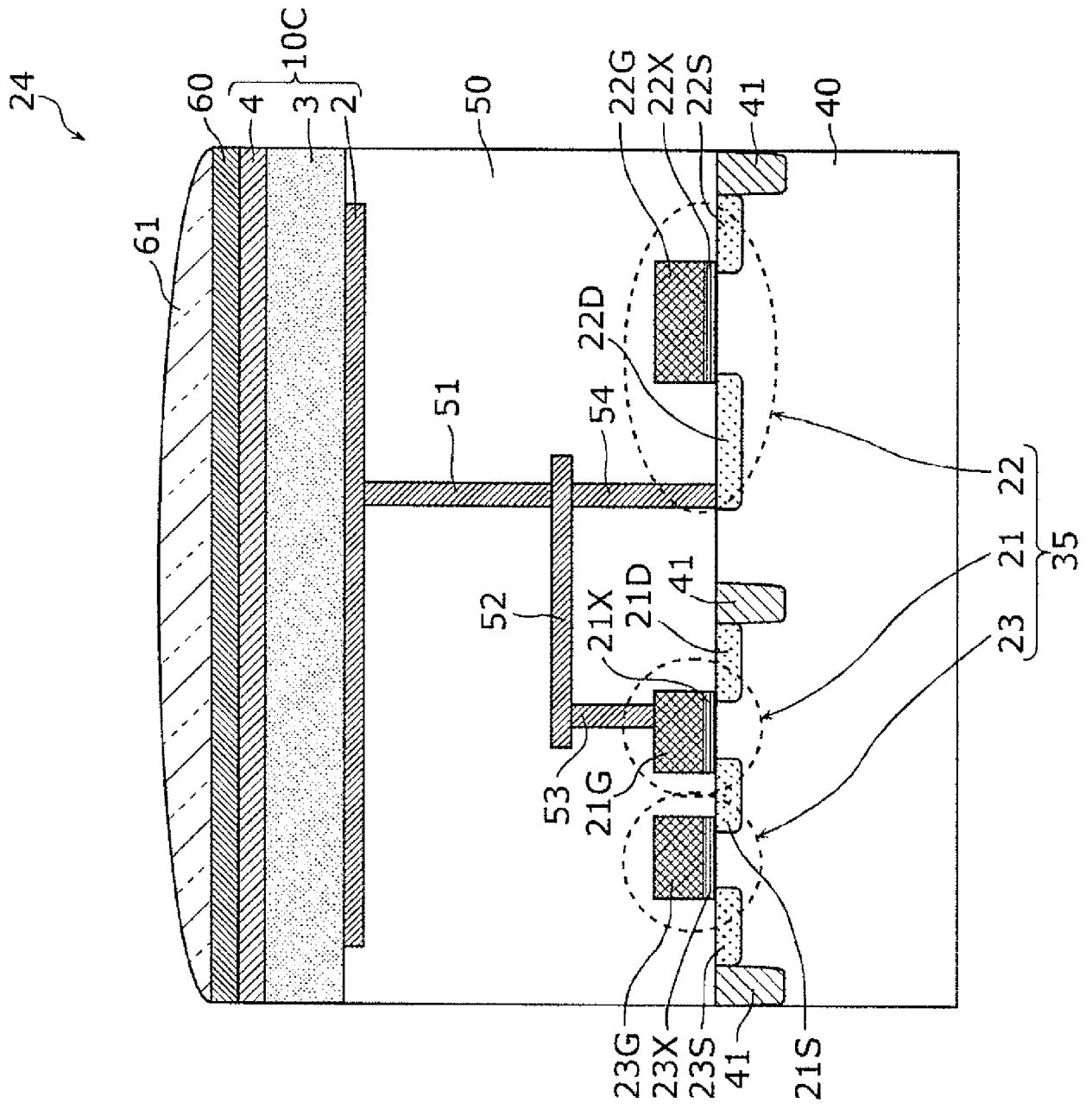
[図2]



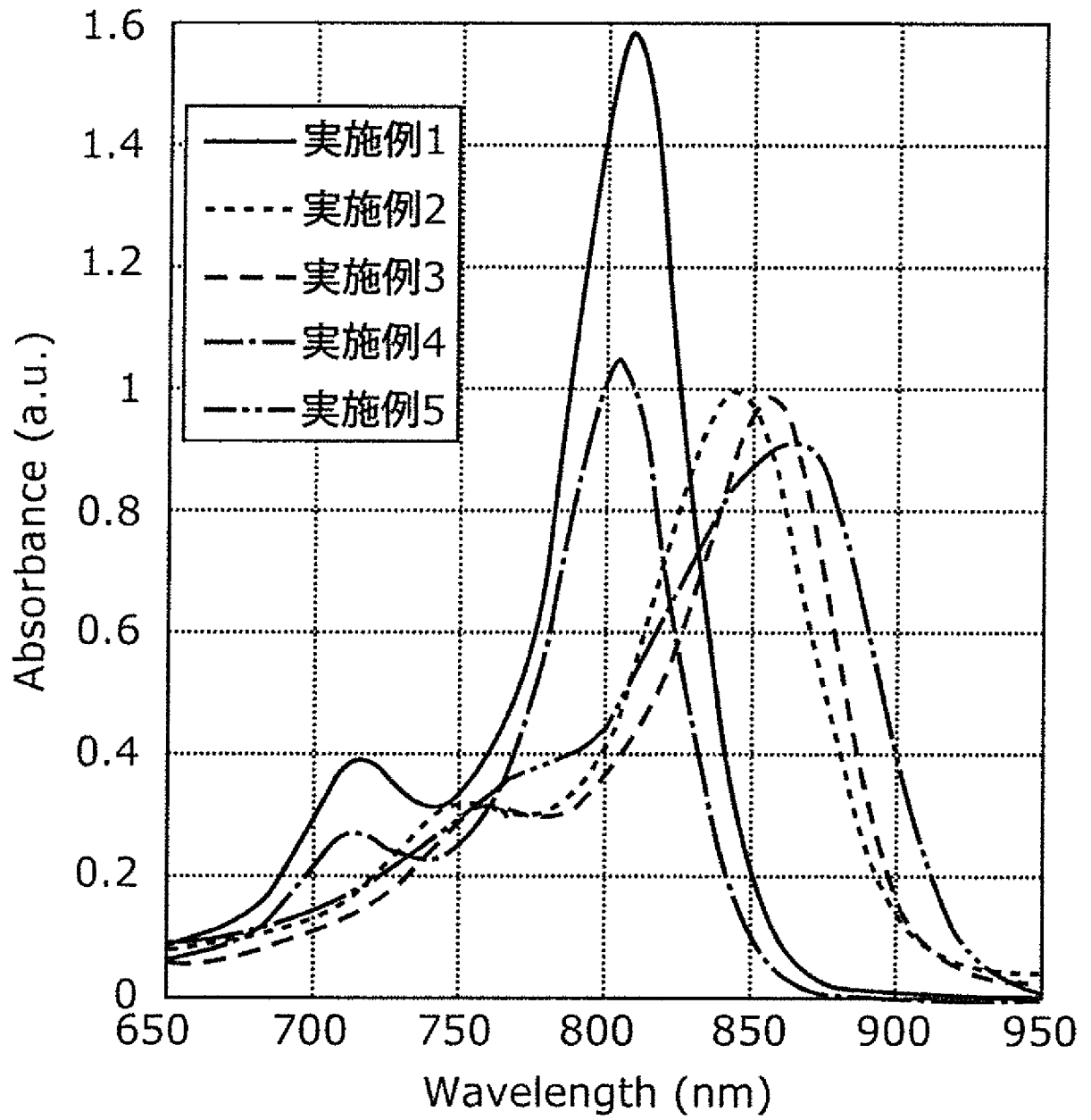
[図3]



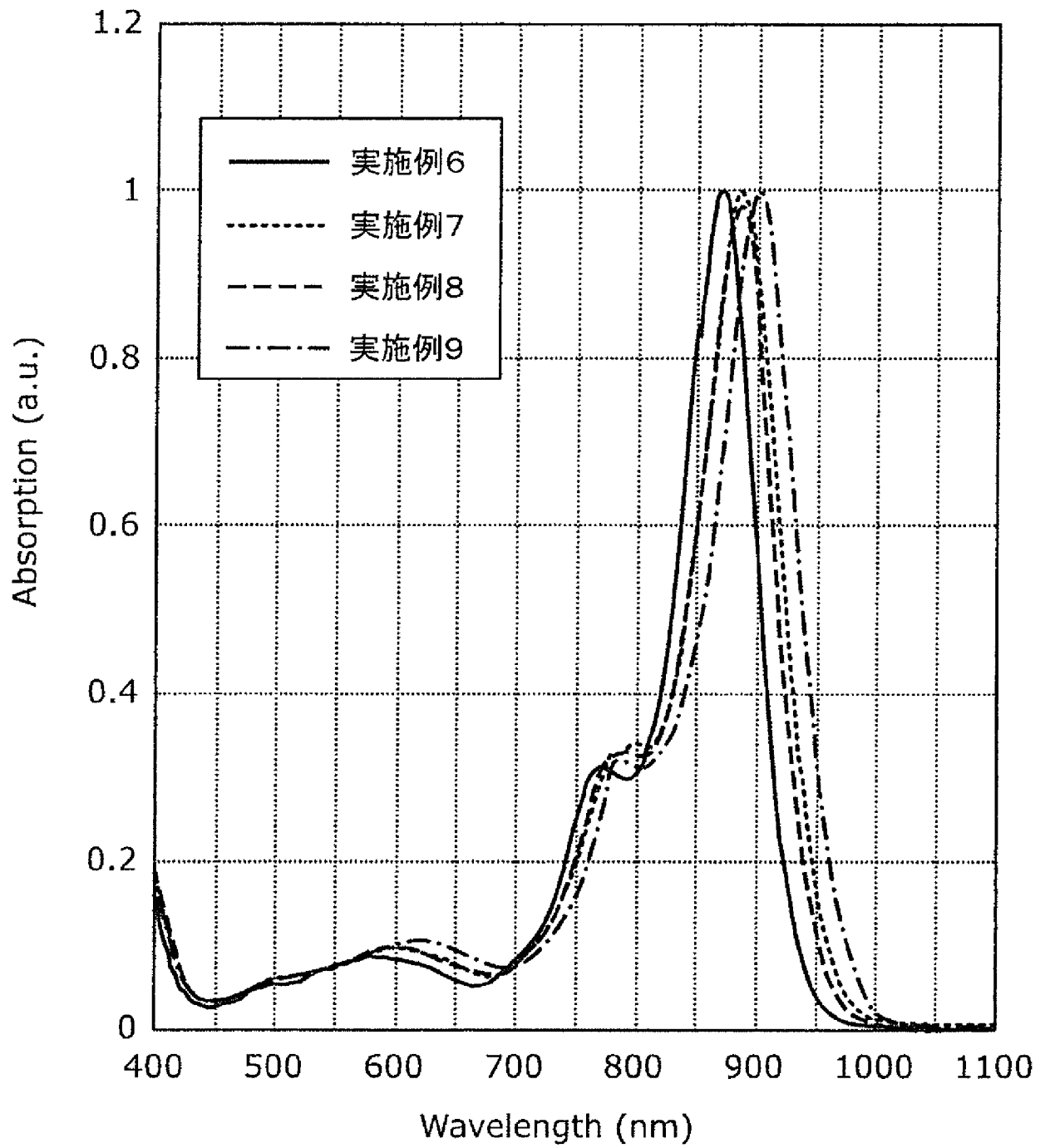
[図5]



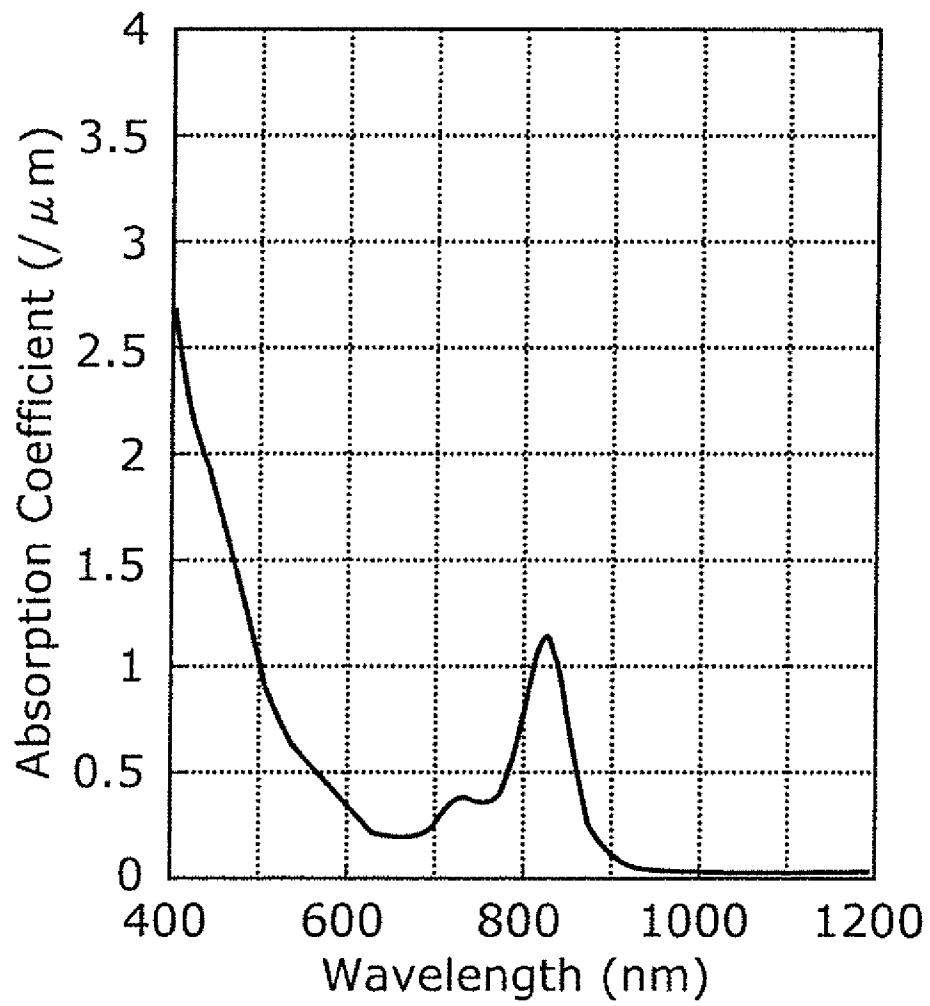
[図6A]



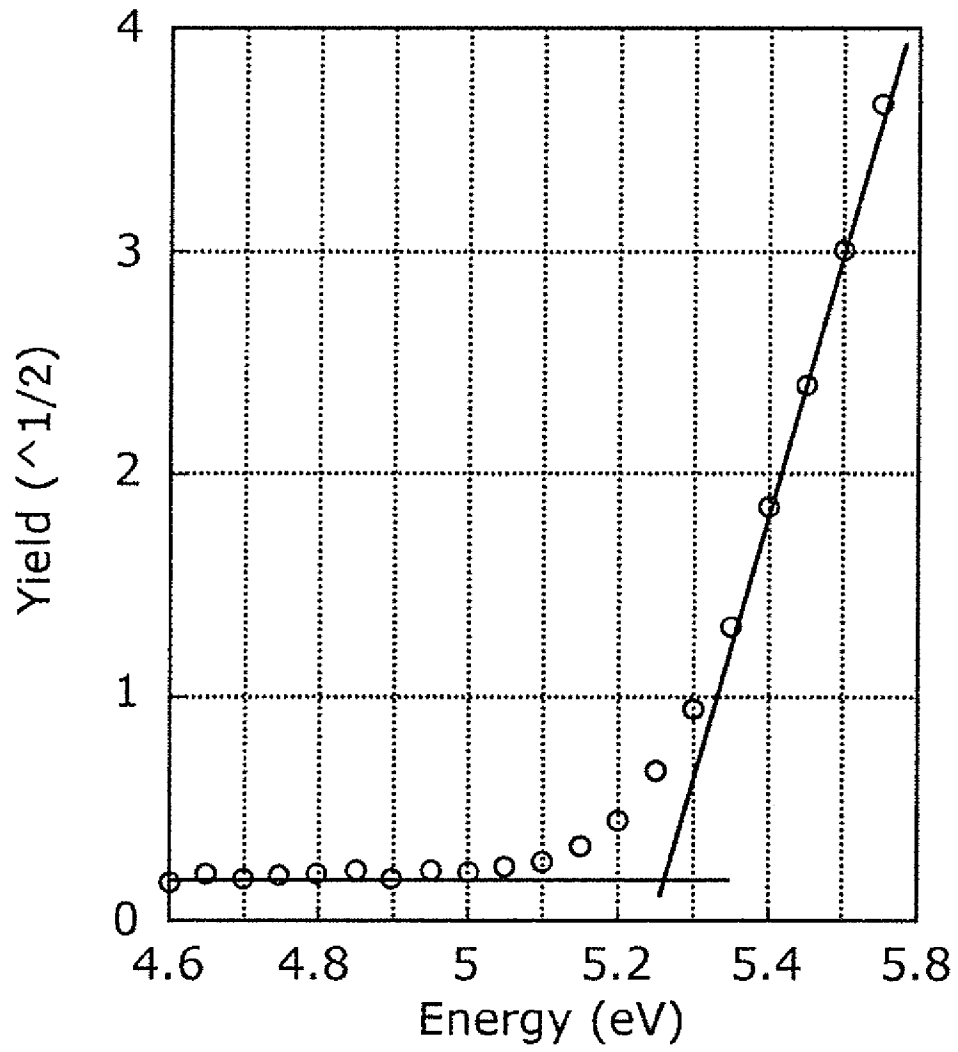
[図6B]



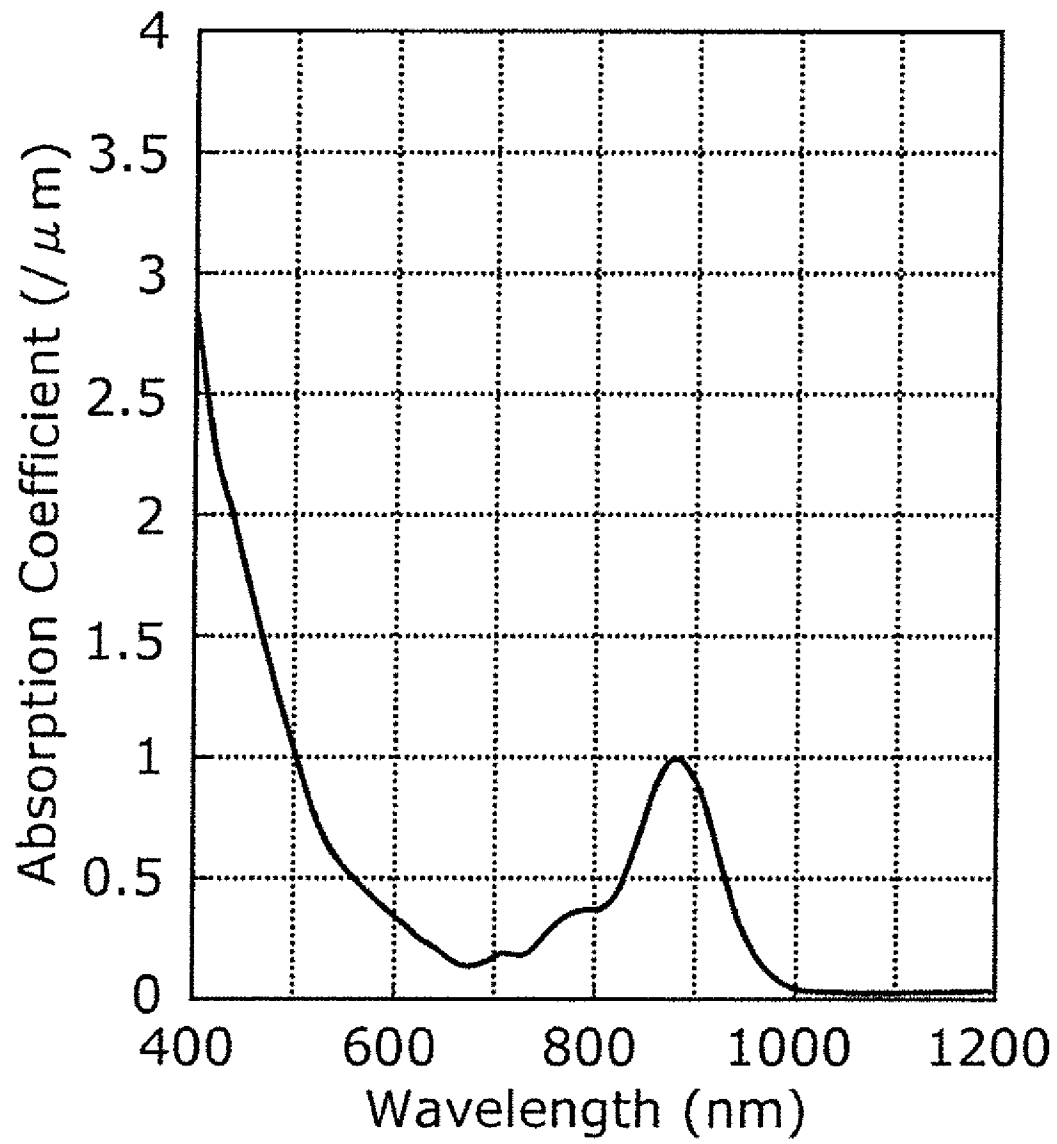
[7A]



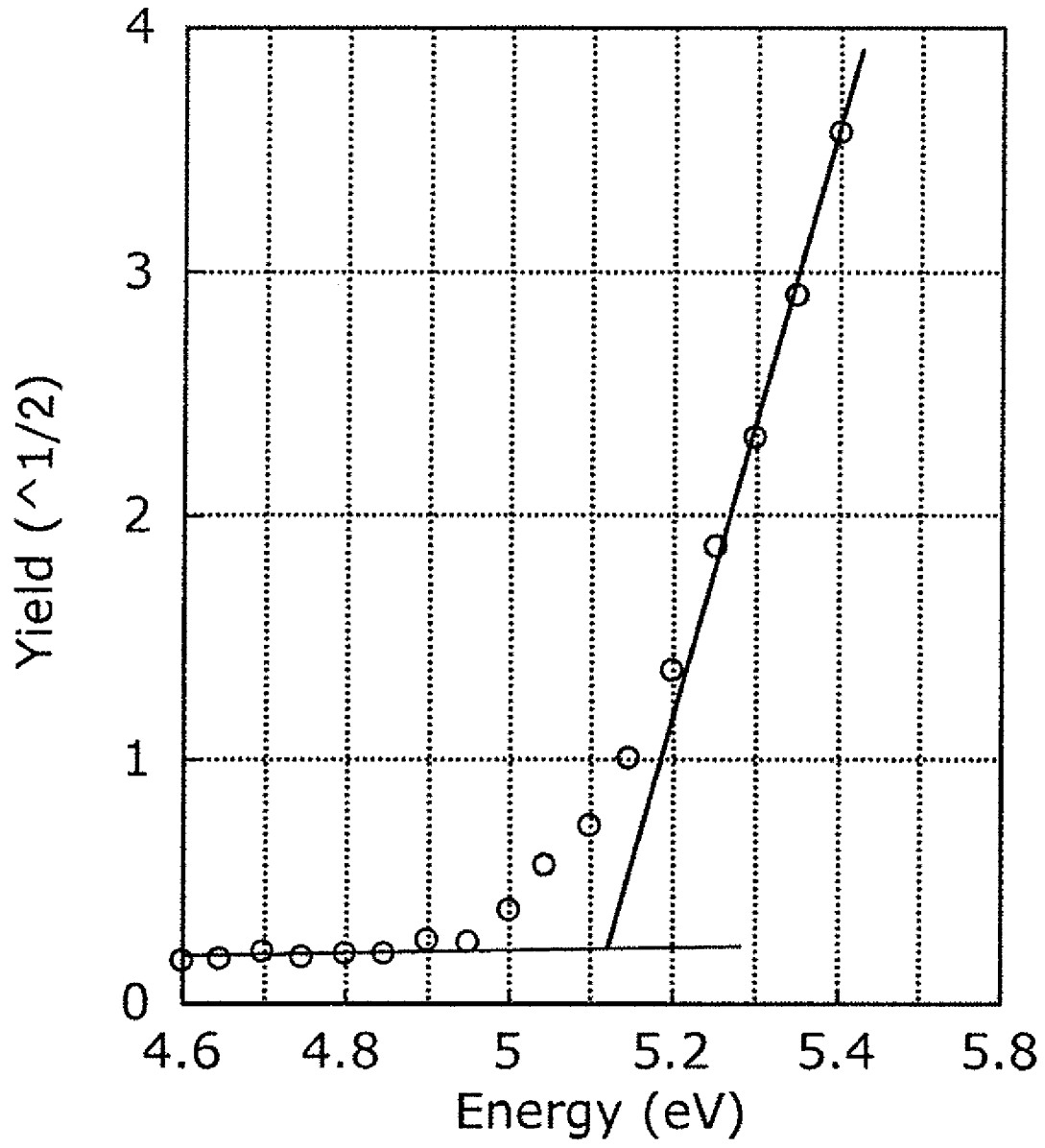
[7B]



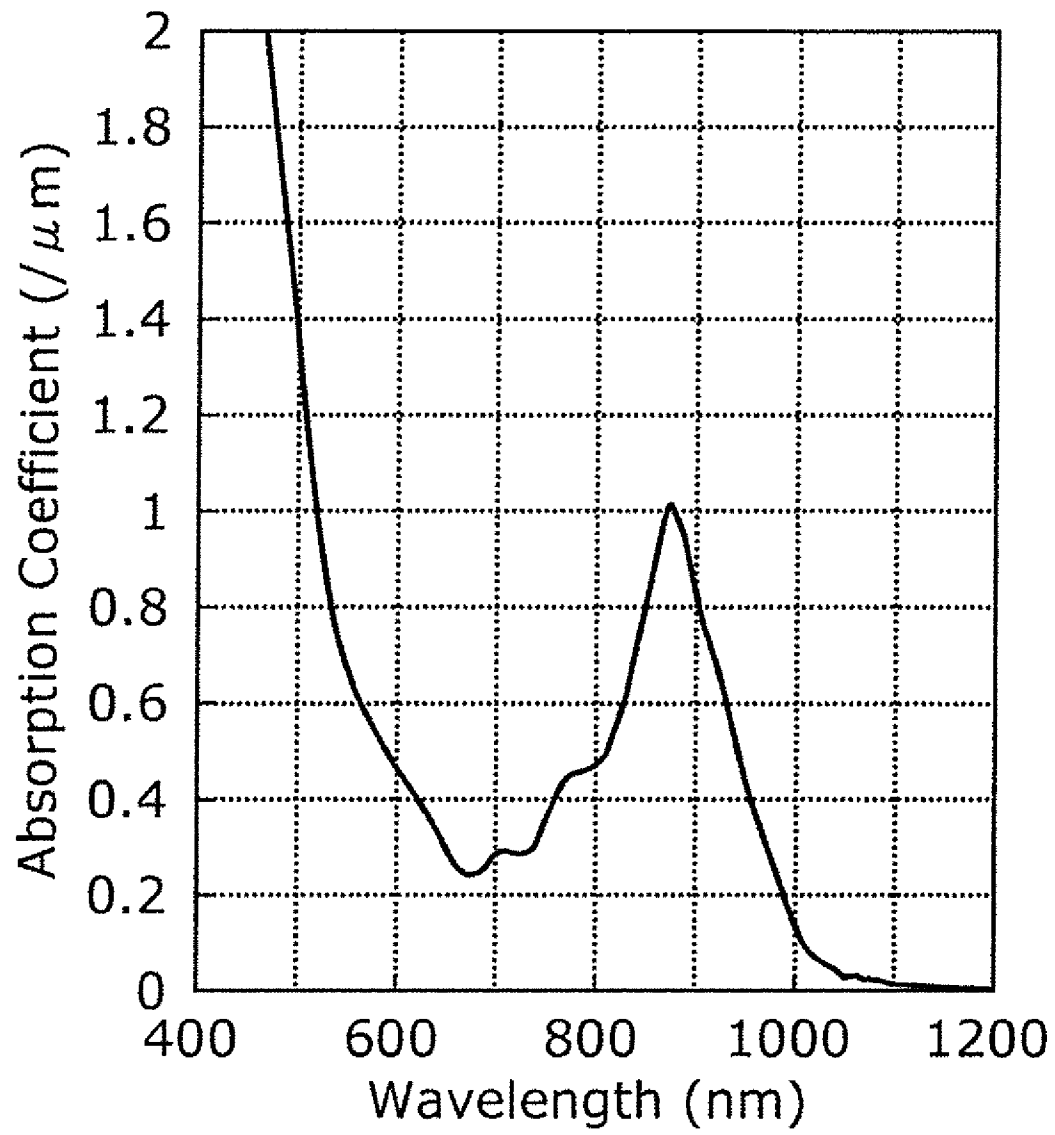
[図8A]



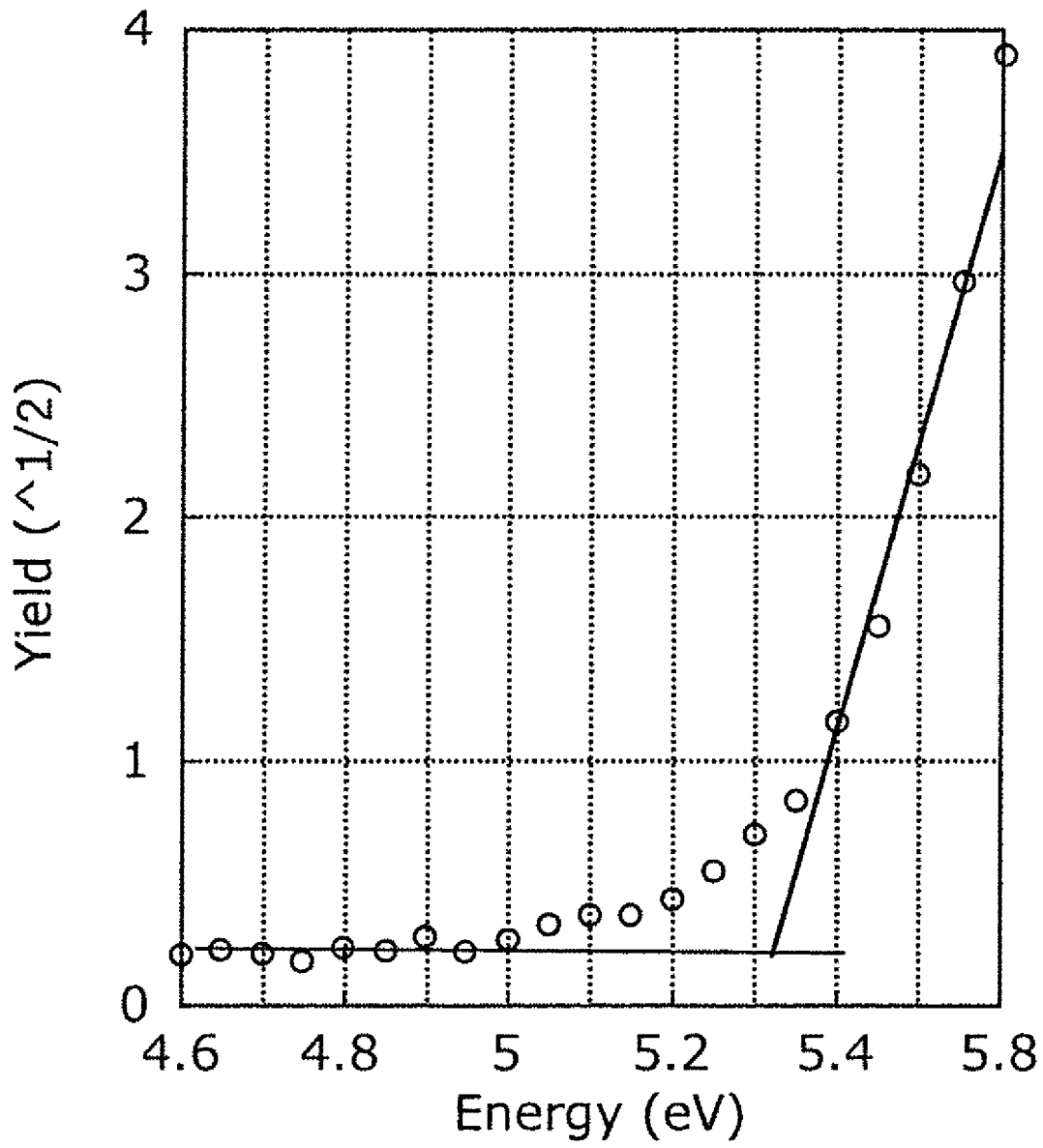
[8B]



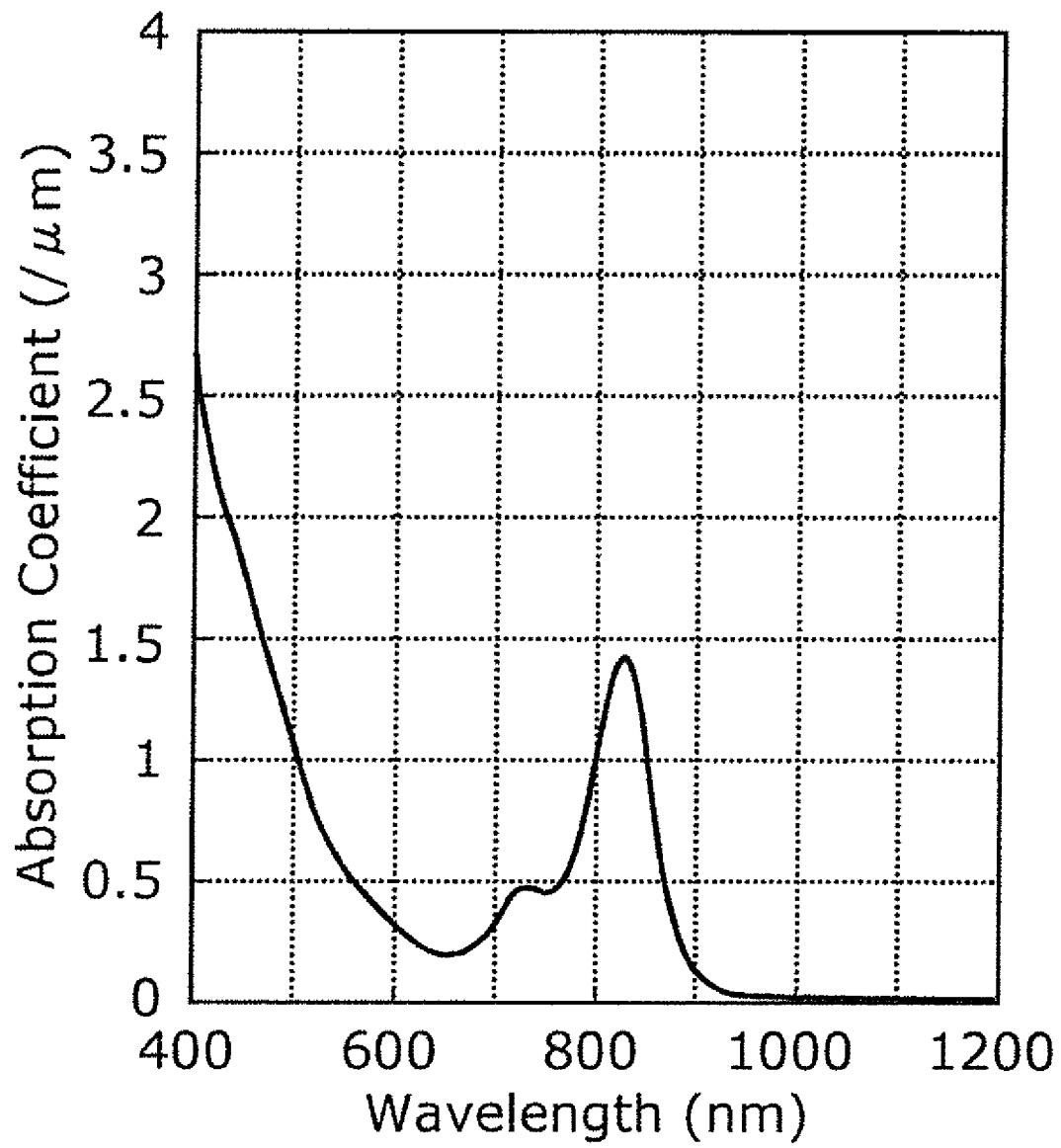
[9A]



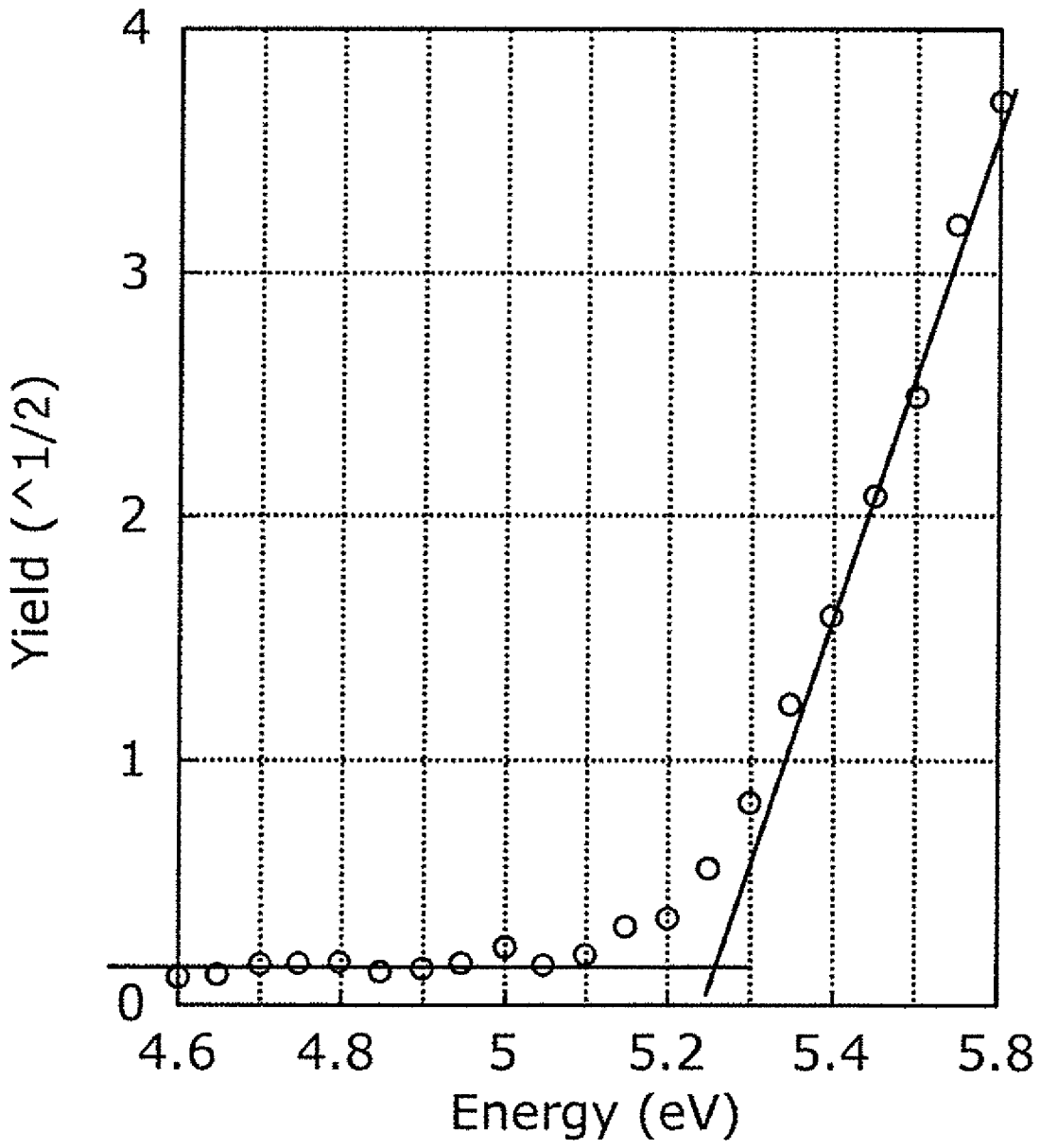
[9B]



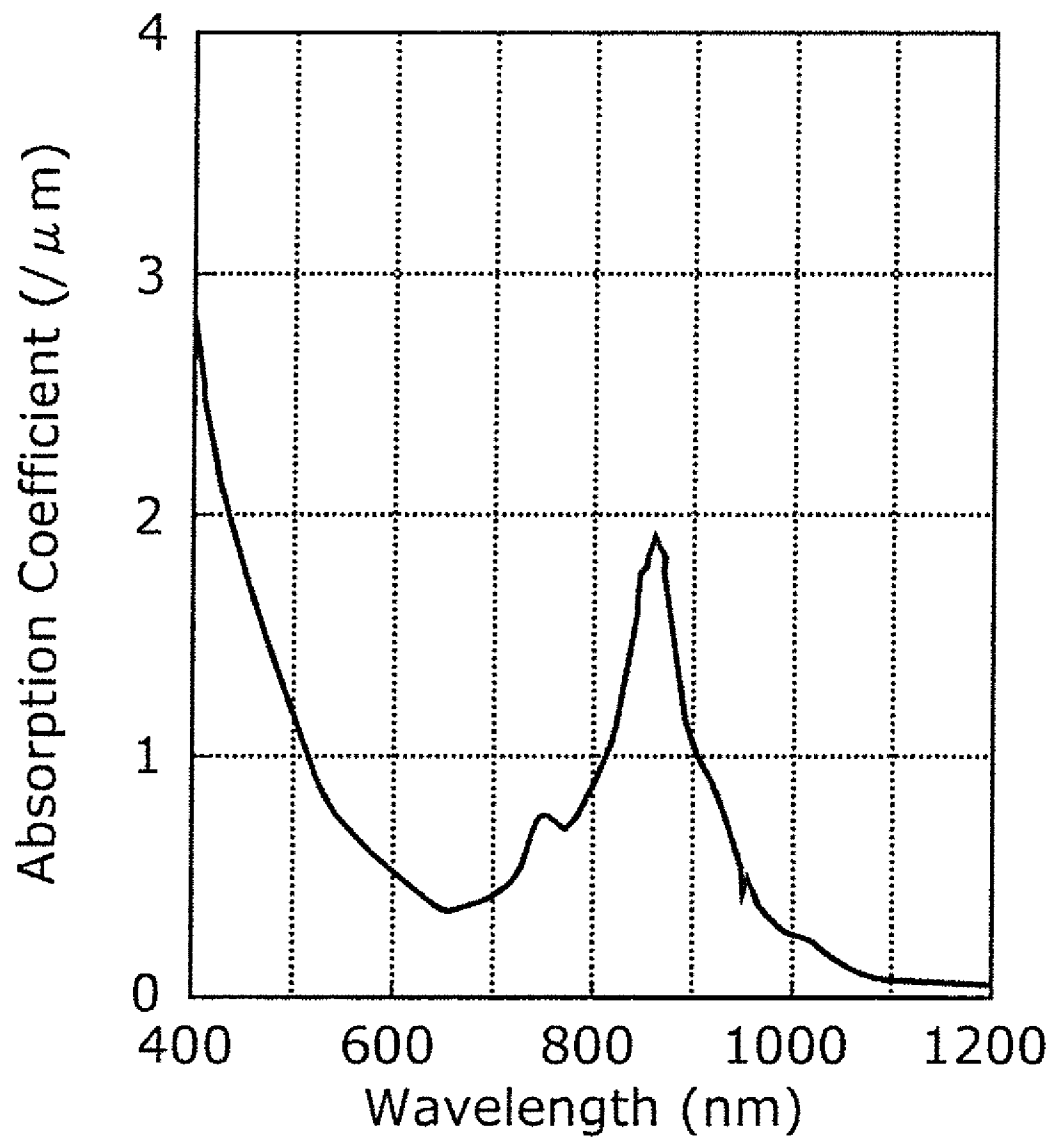
[図10A]



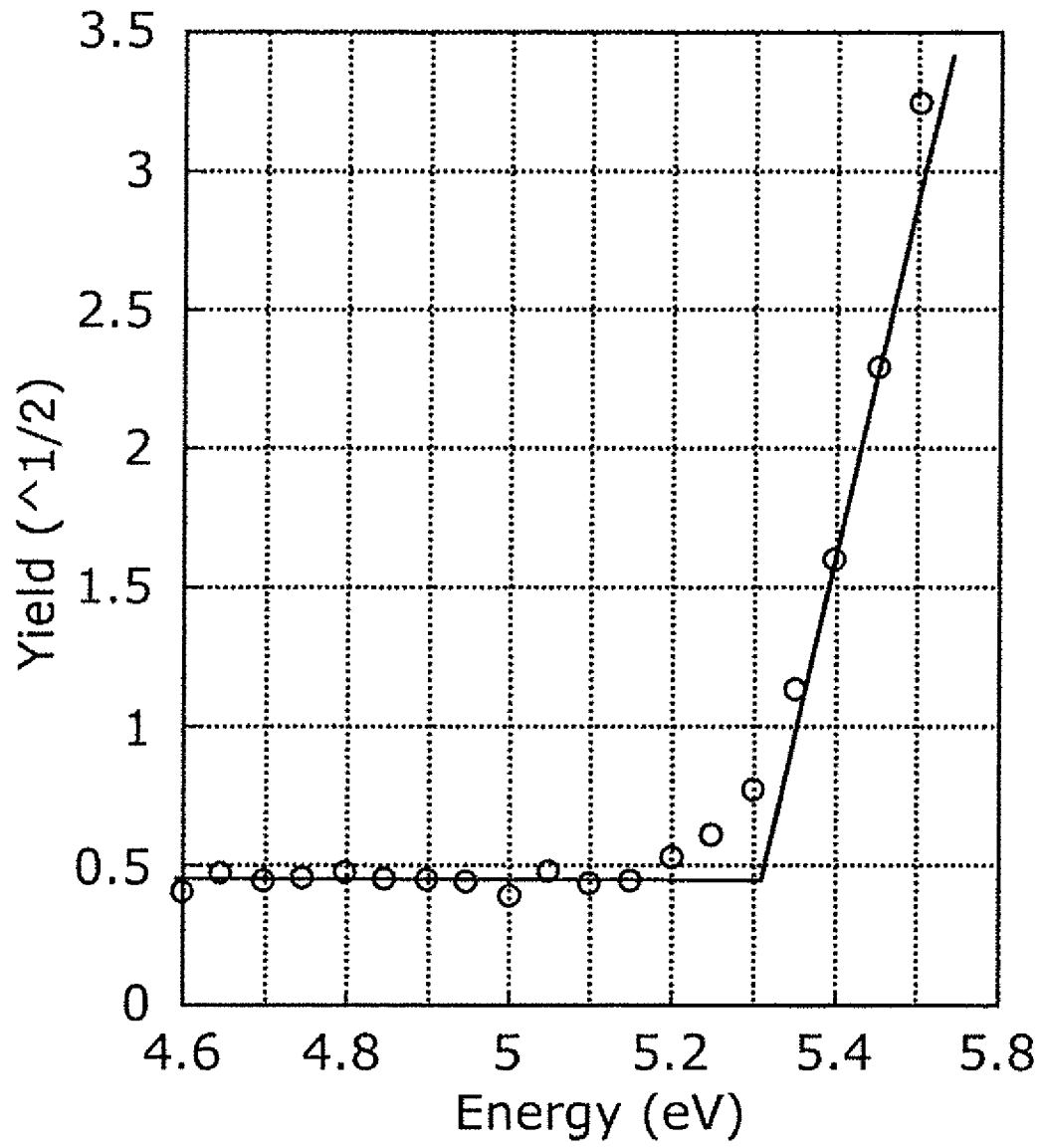
[図10B]



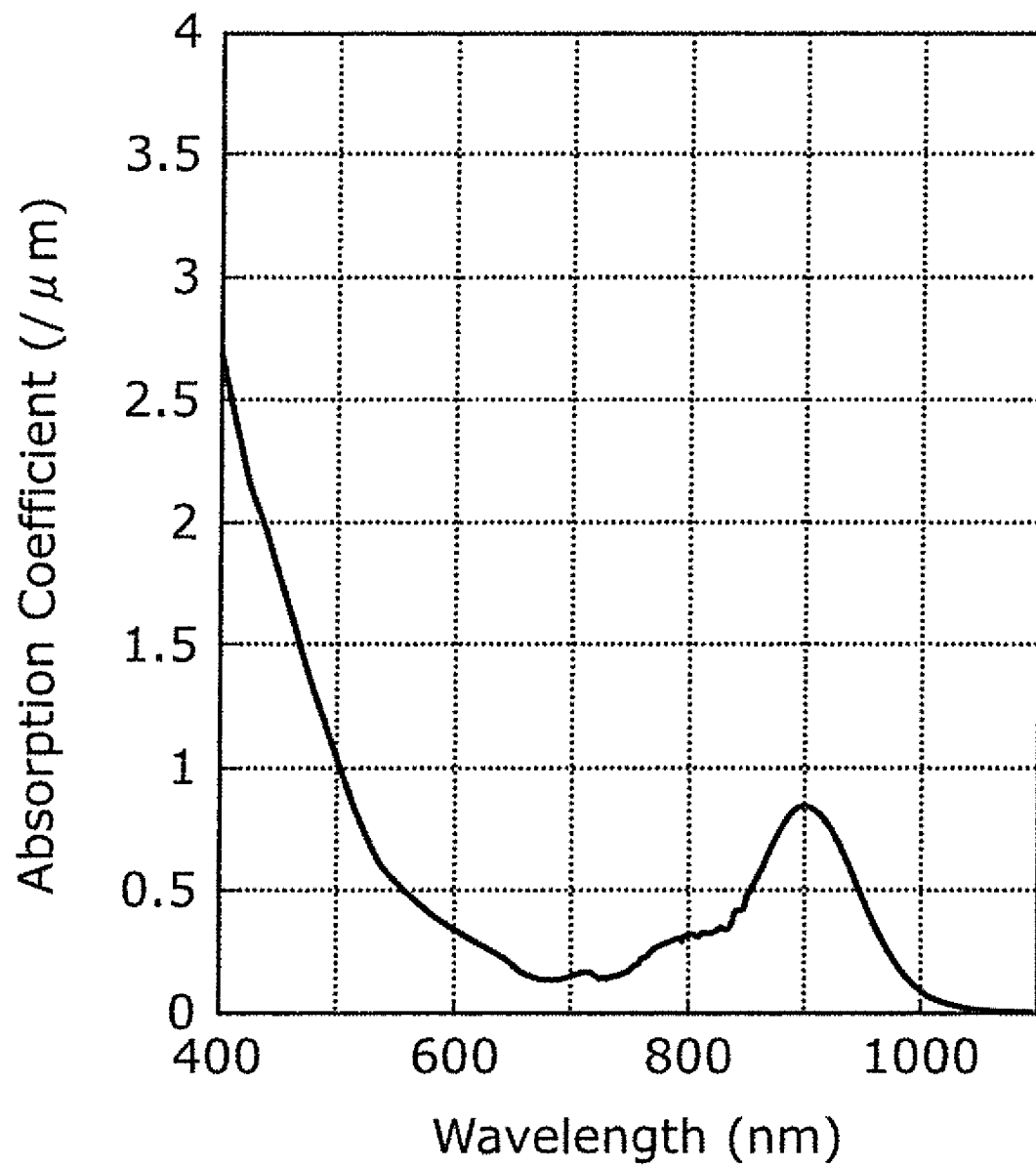
[図11A]



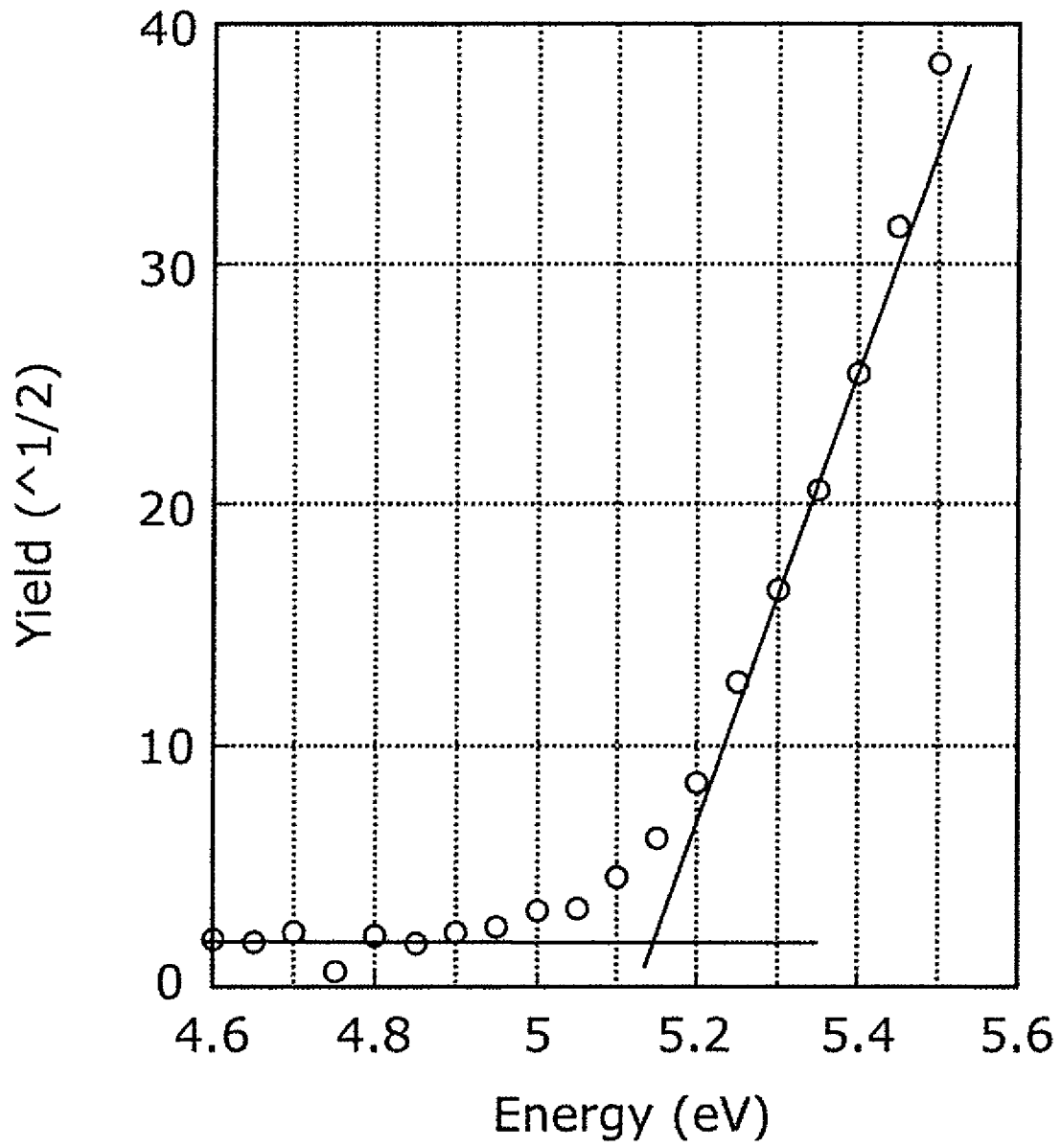
[図11B]



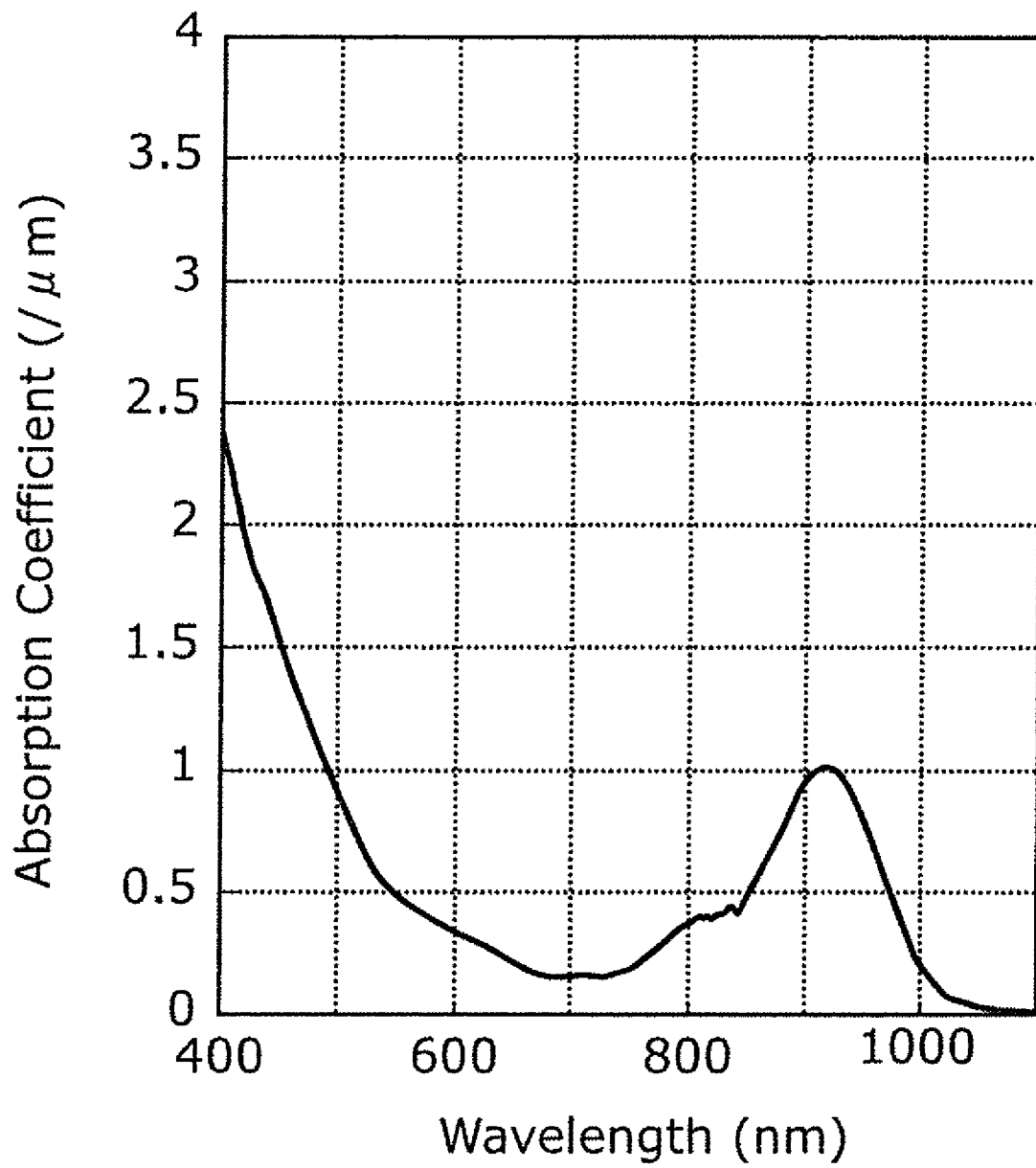
[図12A]



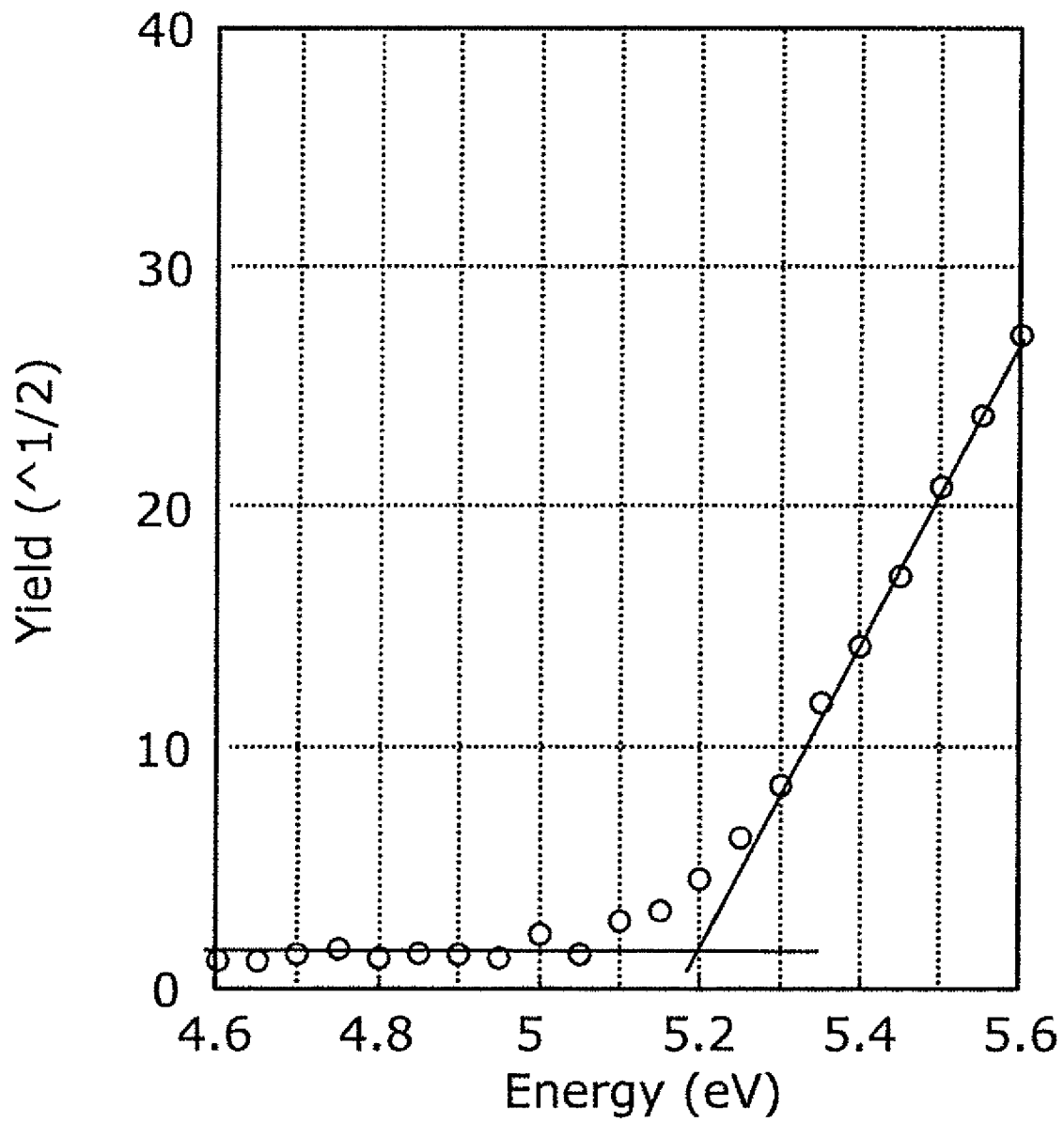
[圖12B]



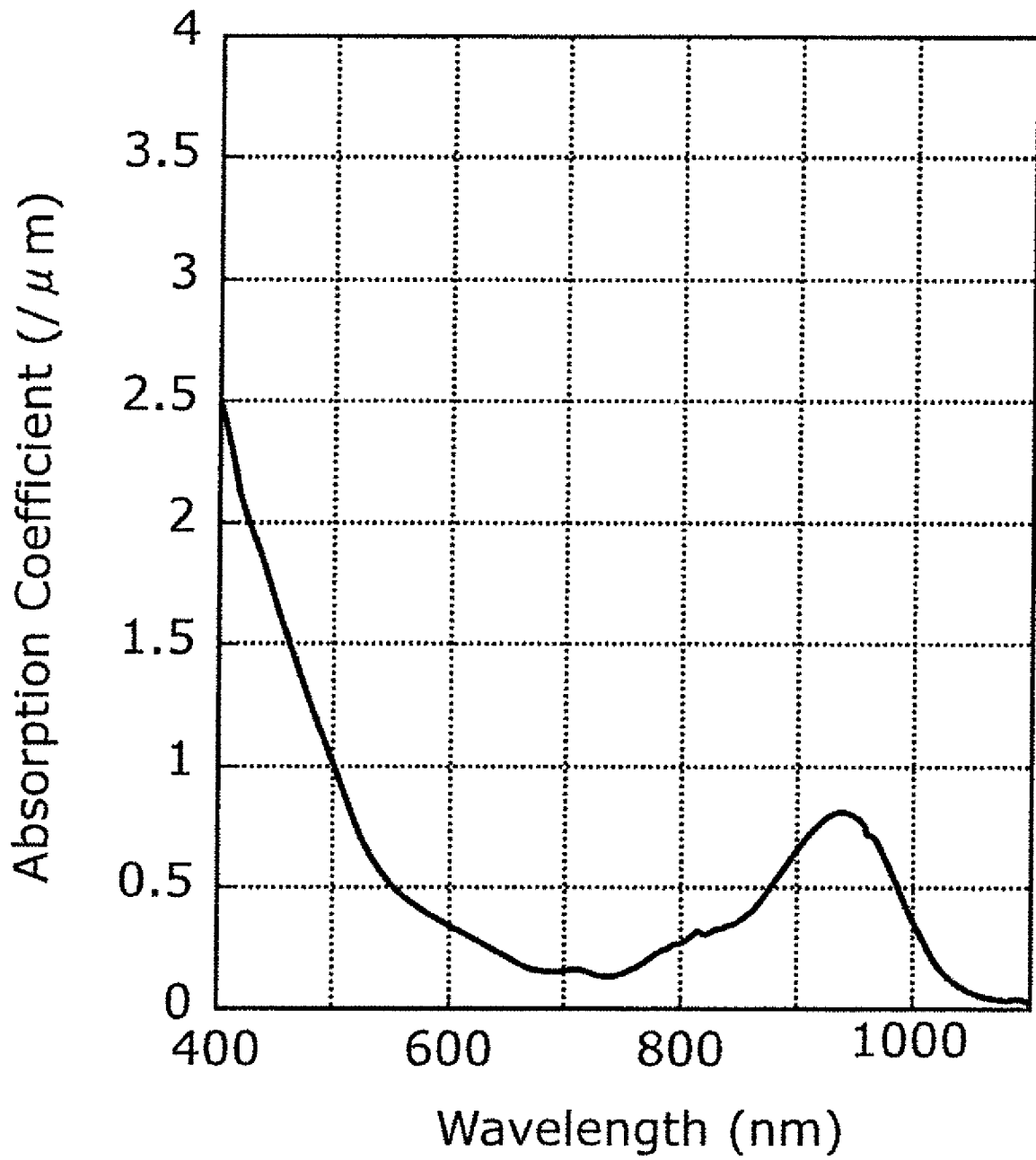
[13A]



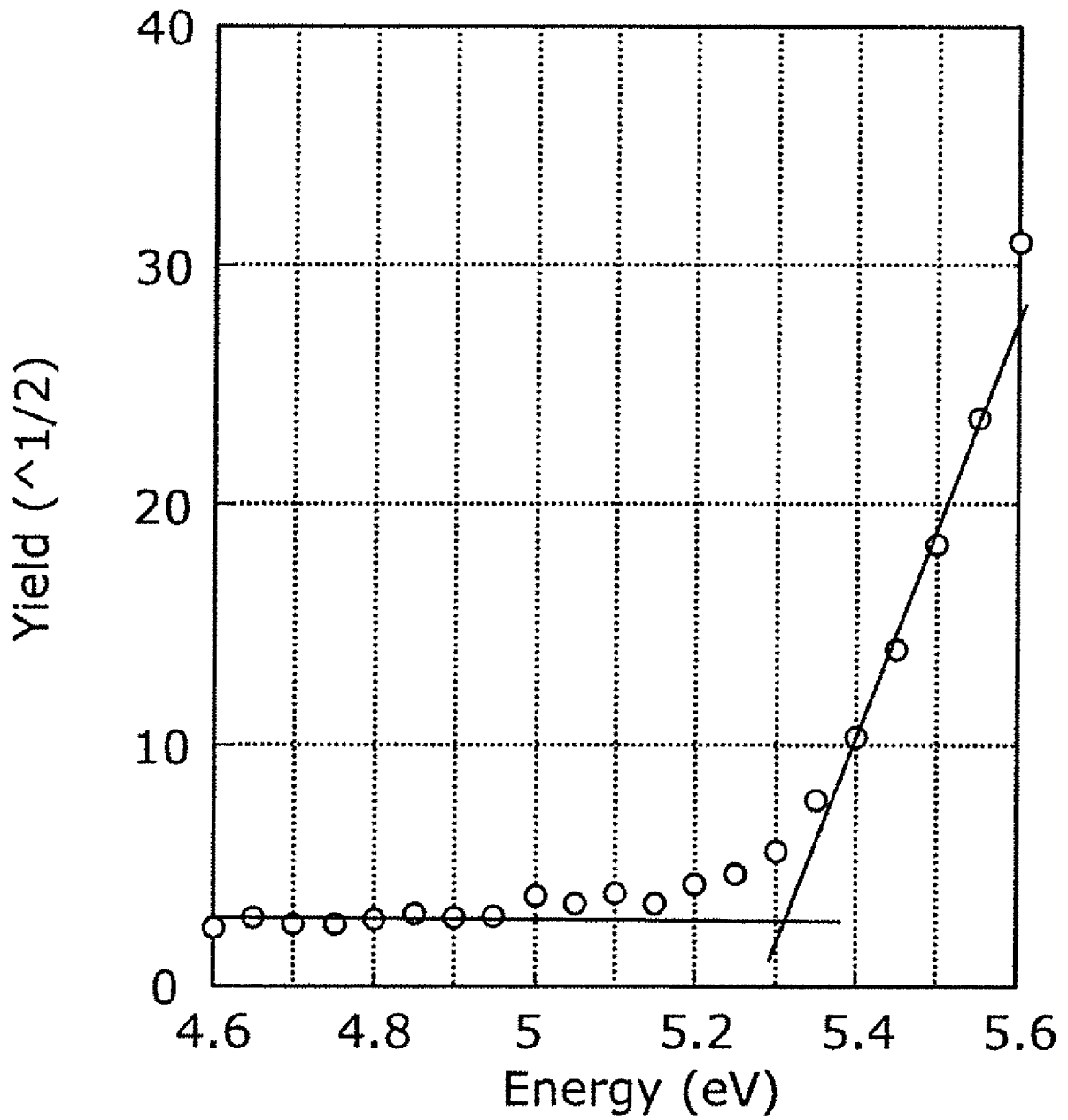
[図13B]



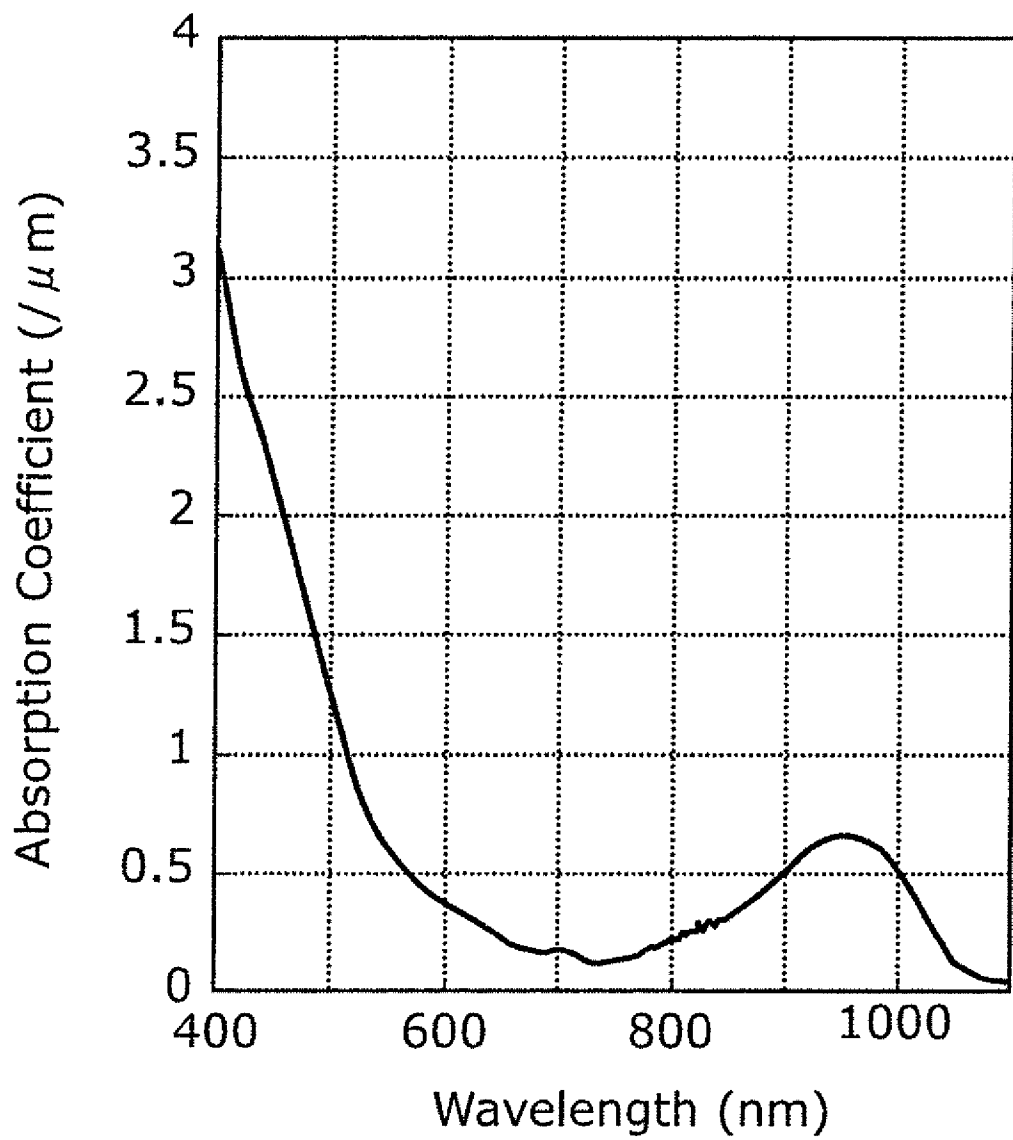
[14A]



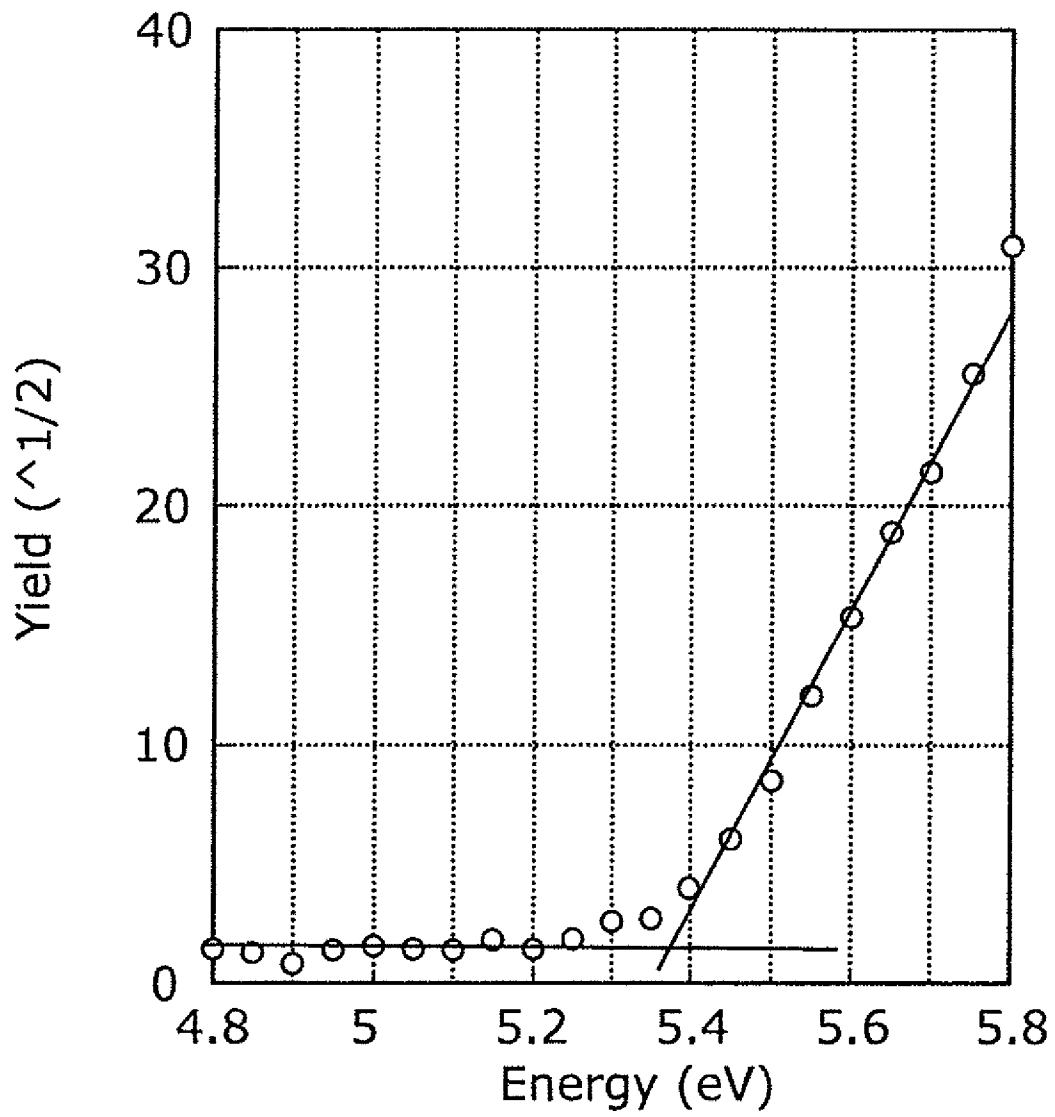
[図14B]



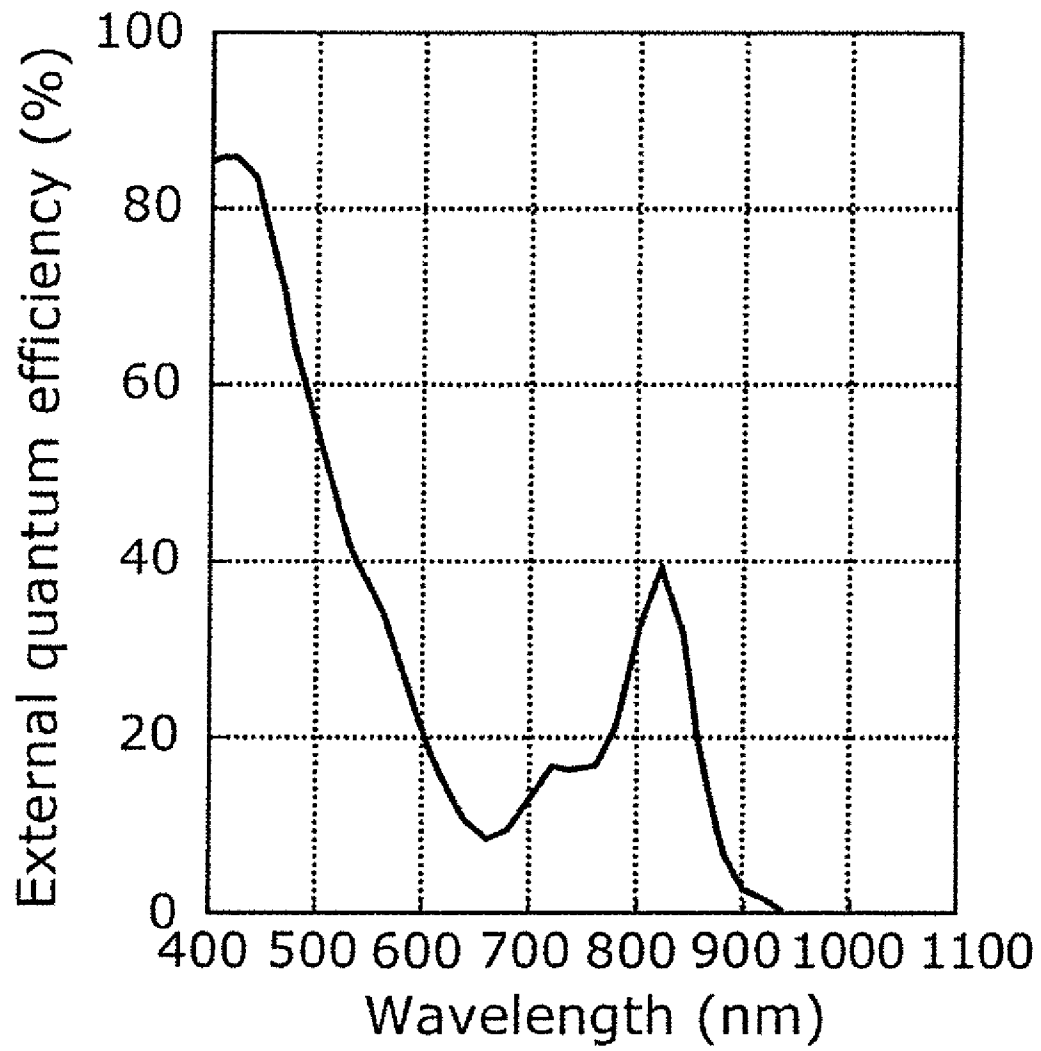
[15A]



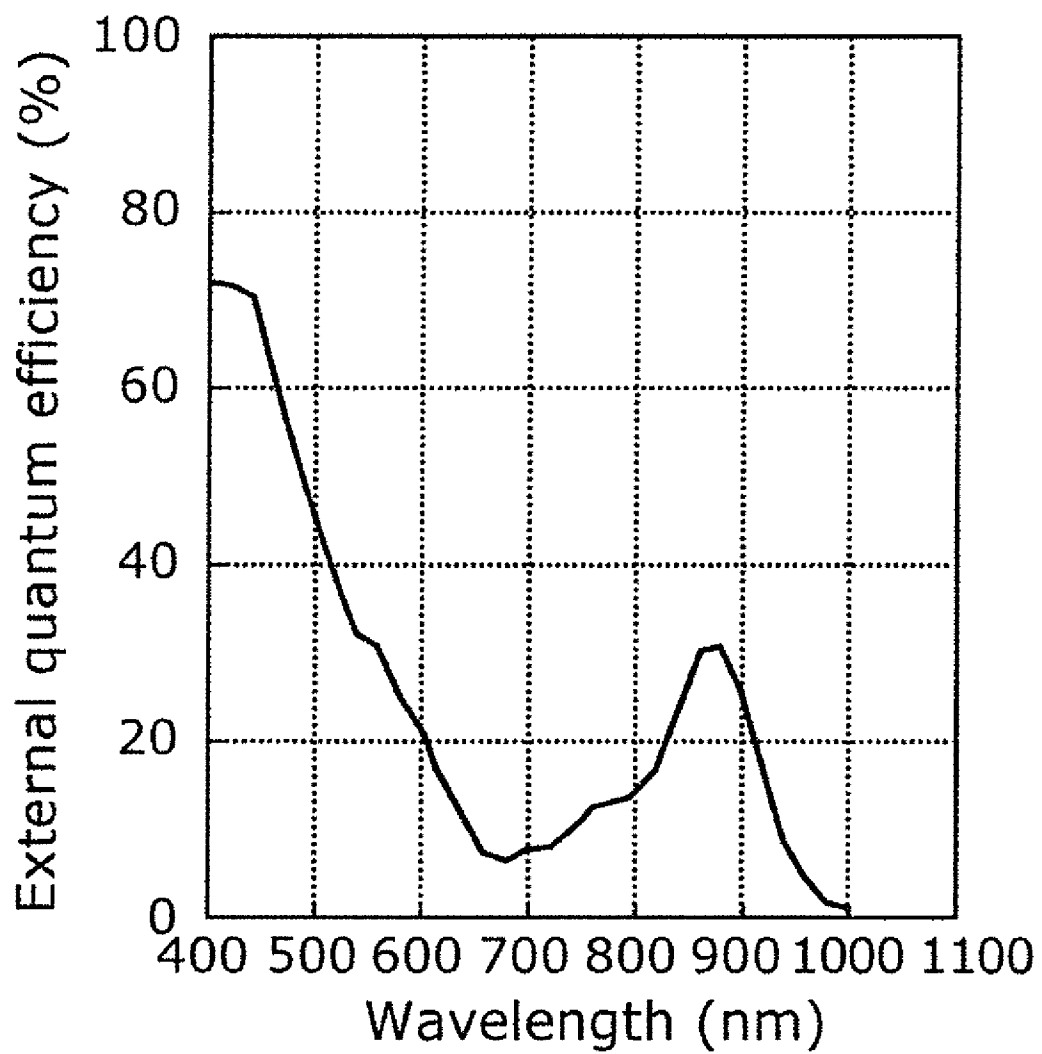
[15B]



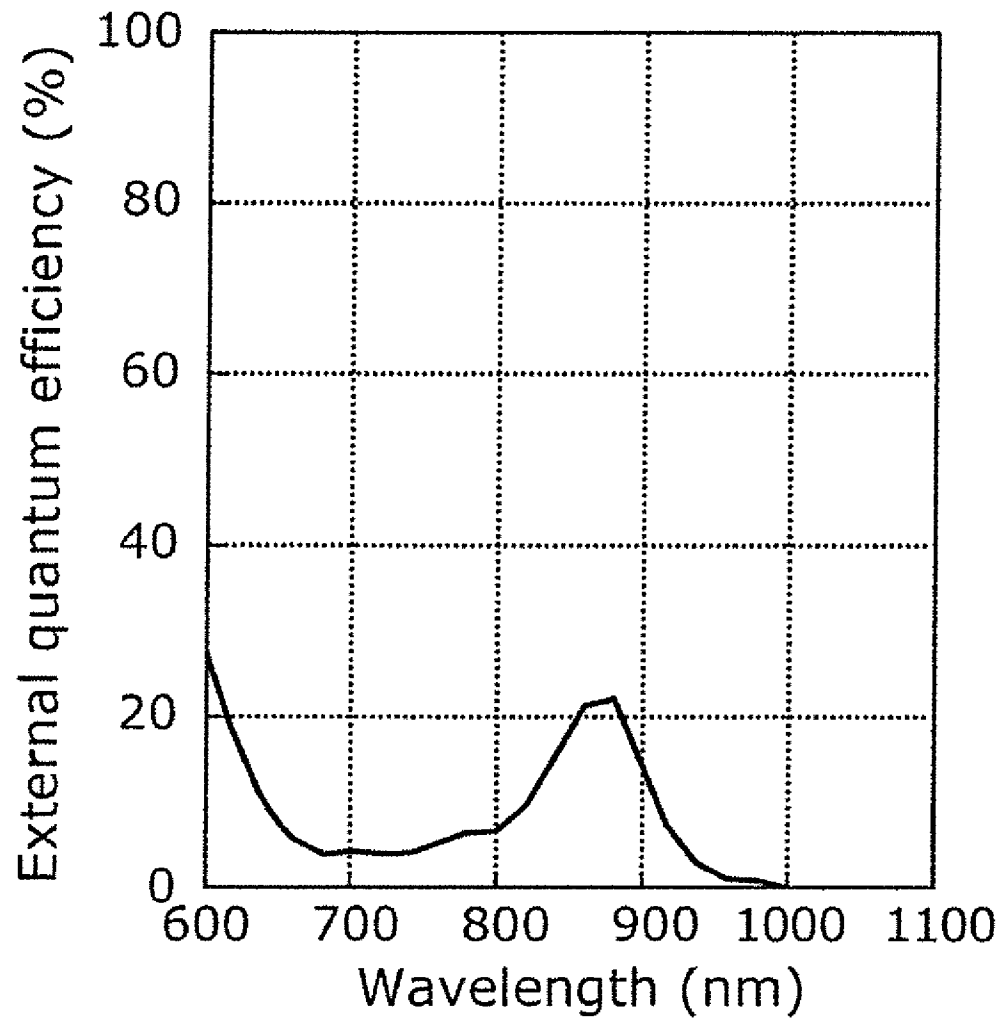
[図16]



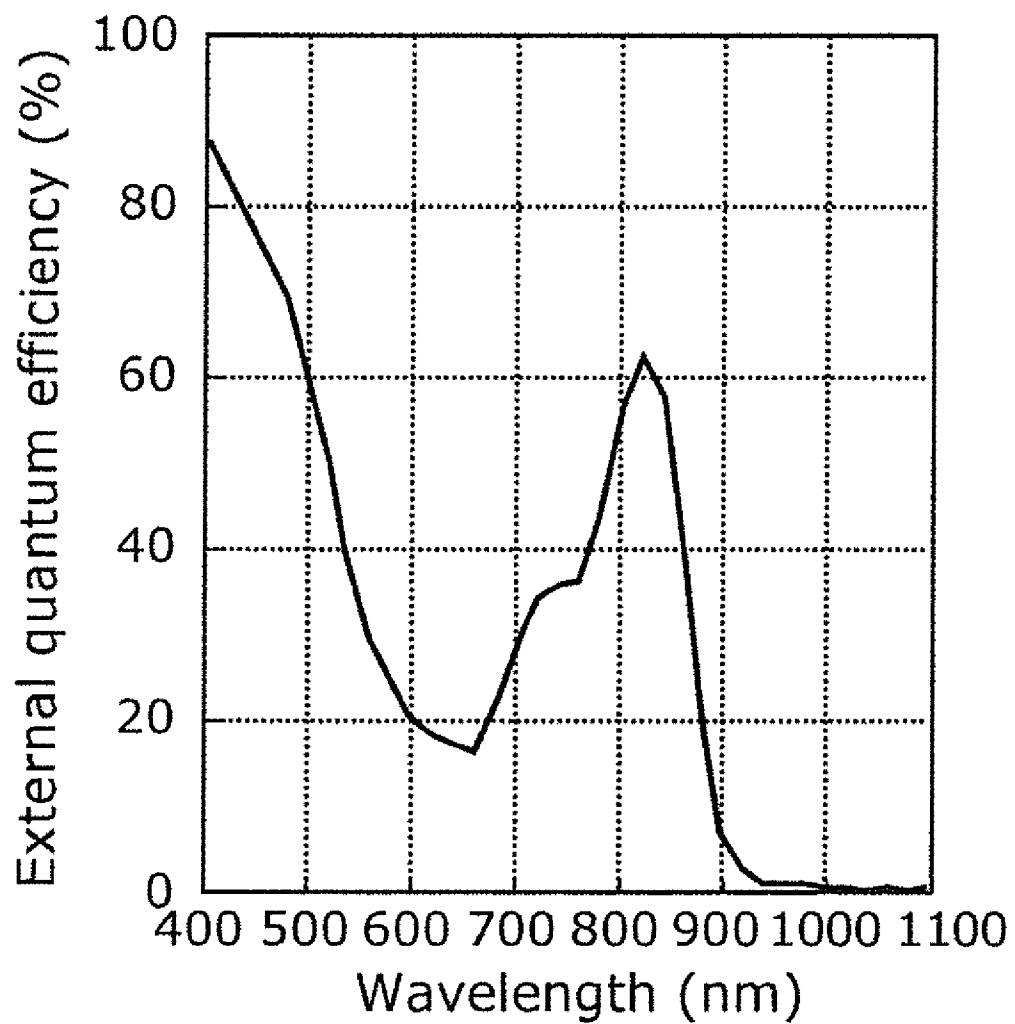
[図17]



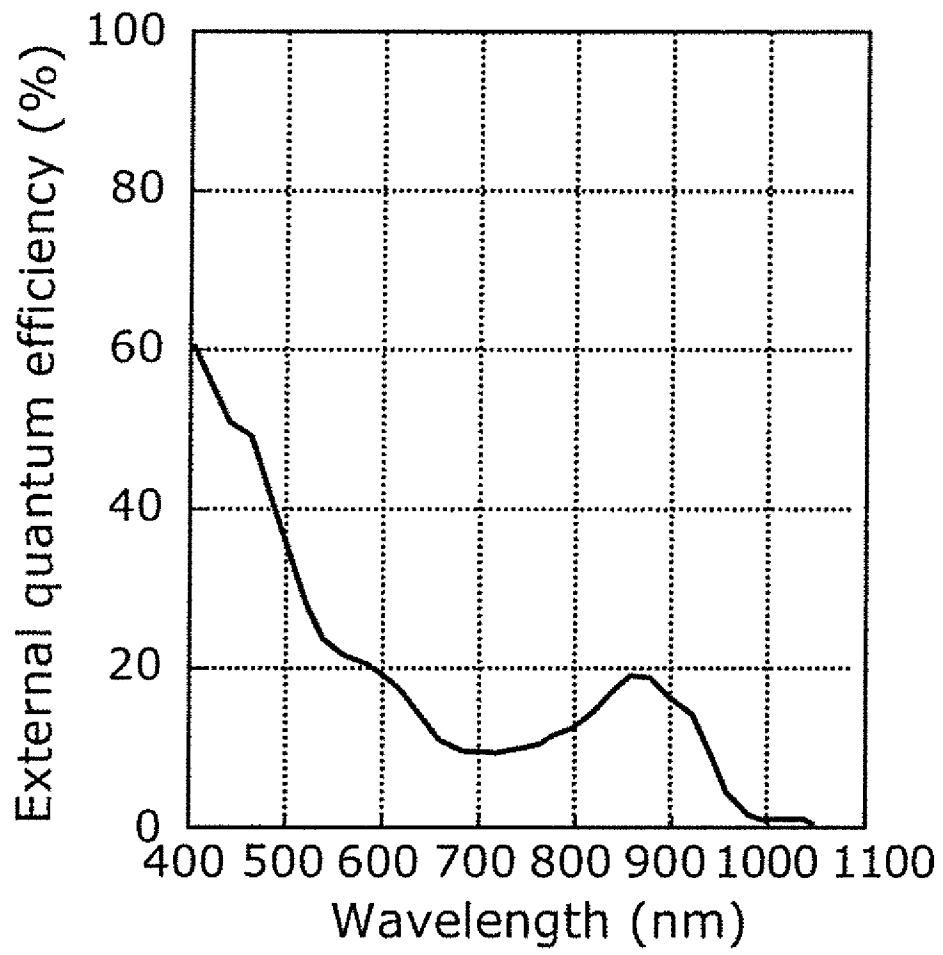
[圖18]



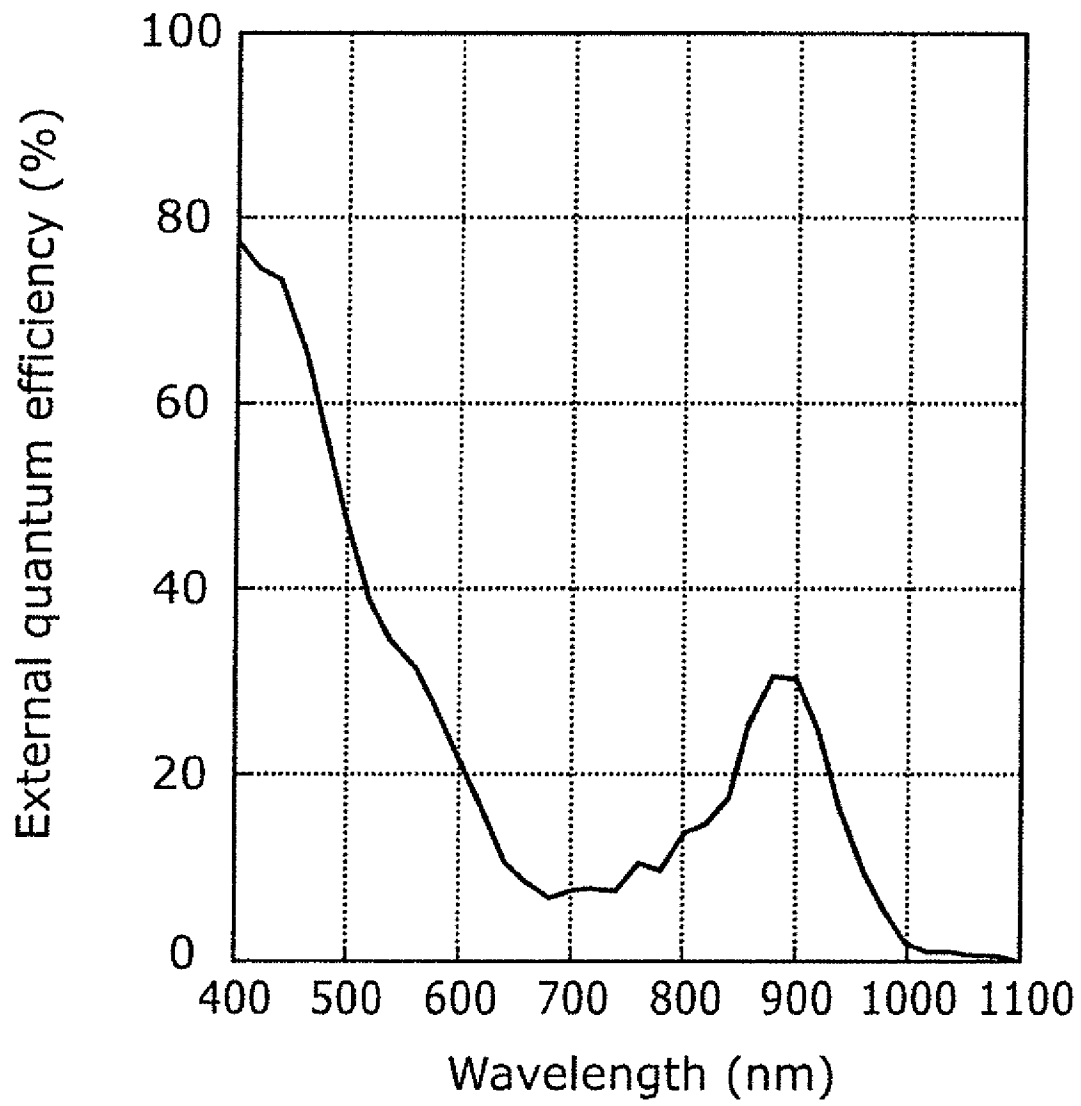
[圖19]



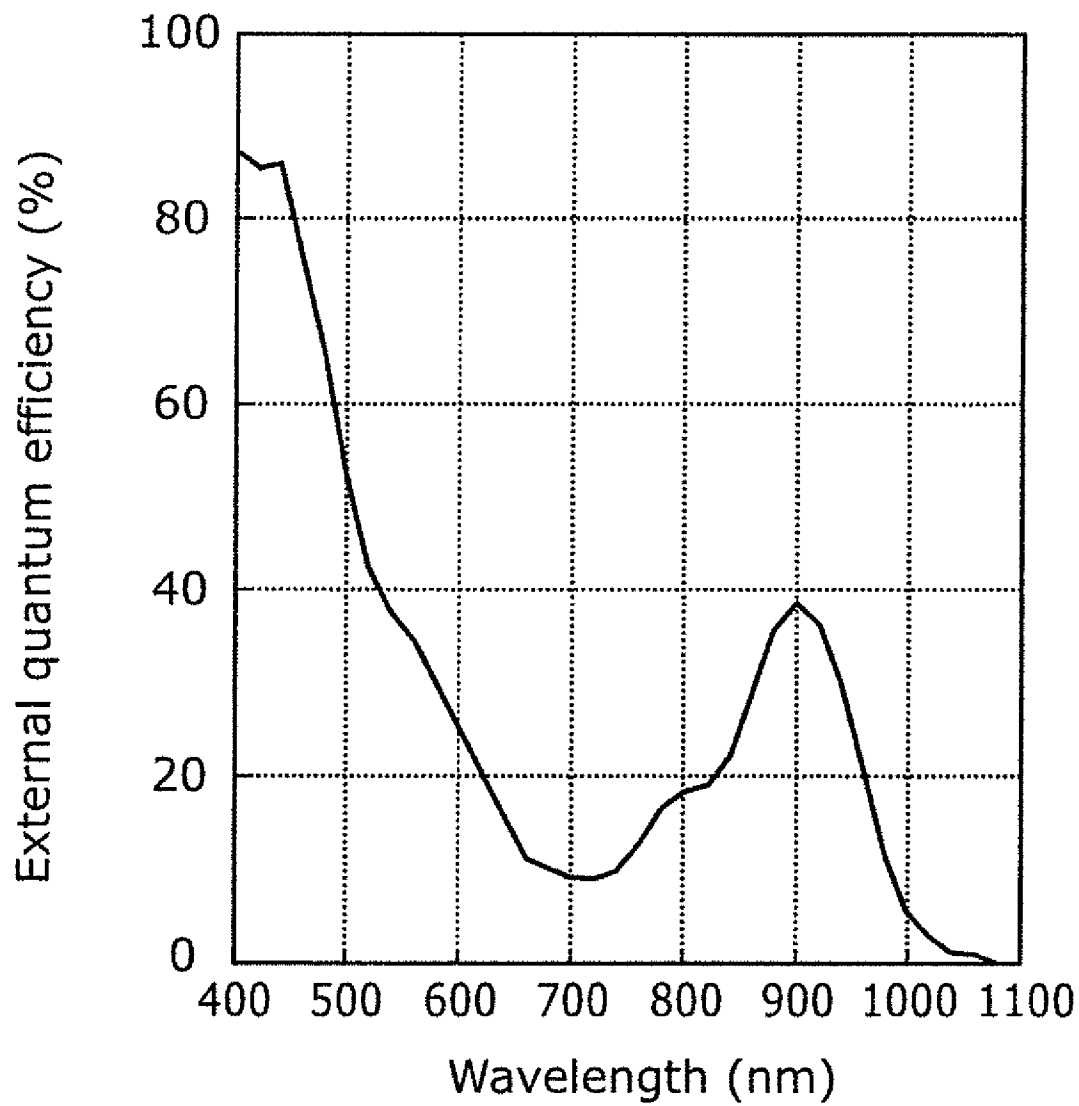
[図20]



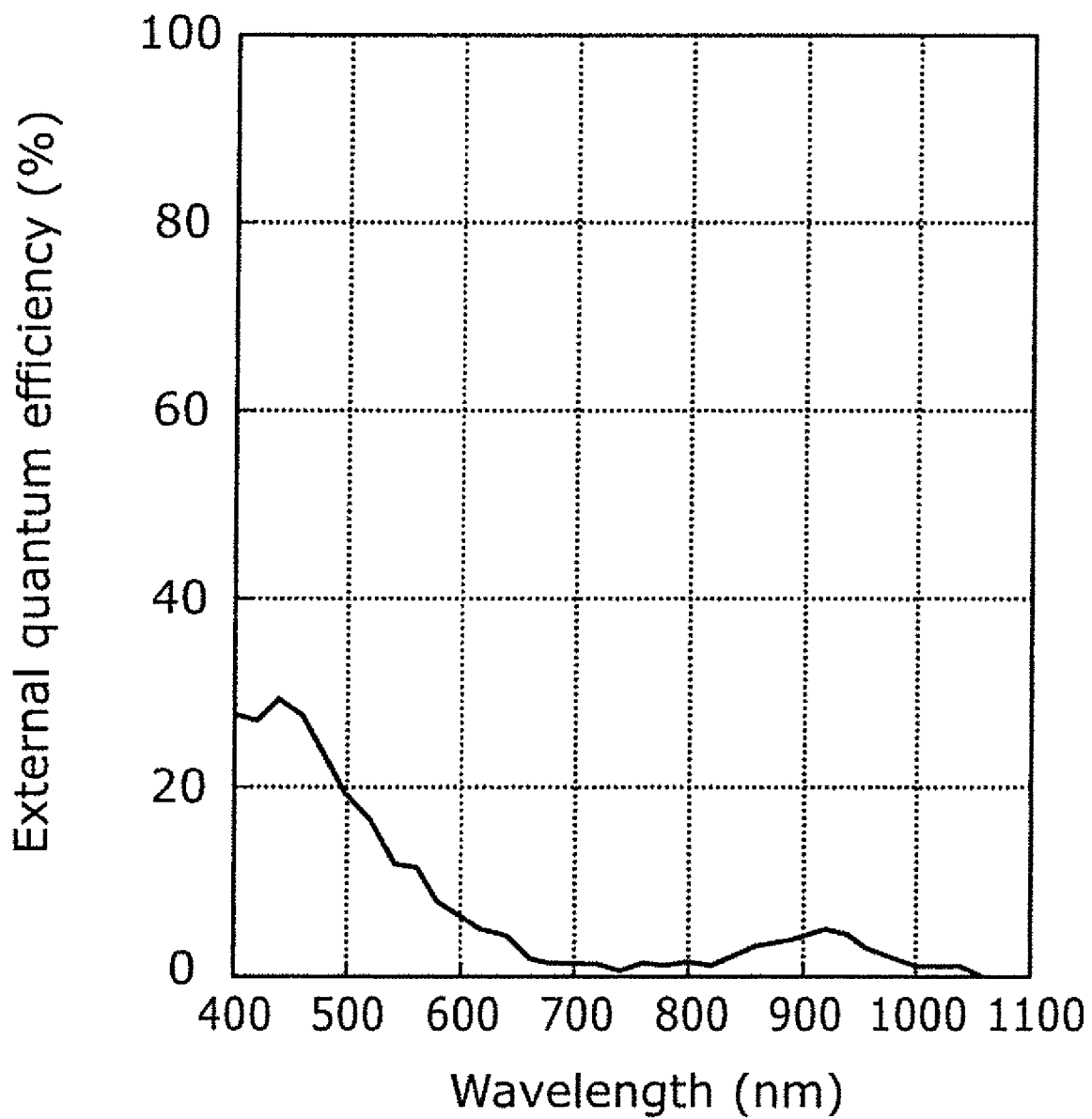
[図21]



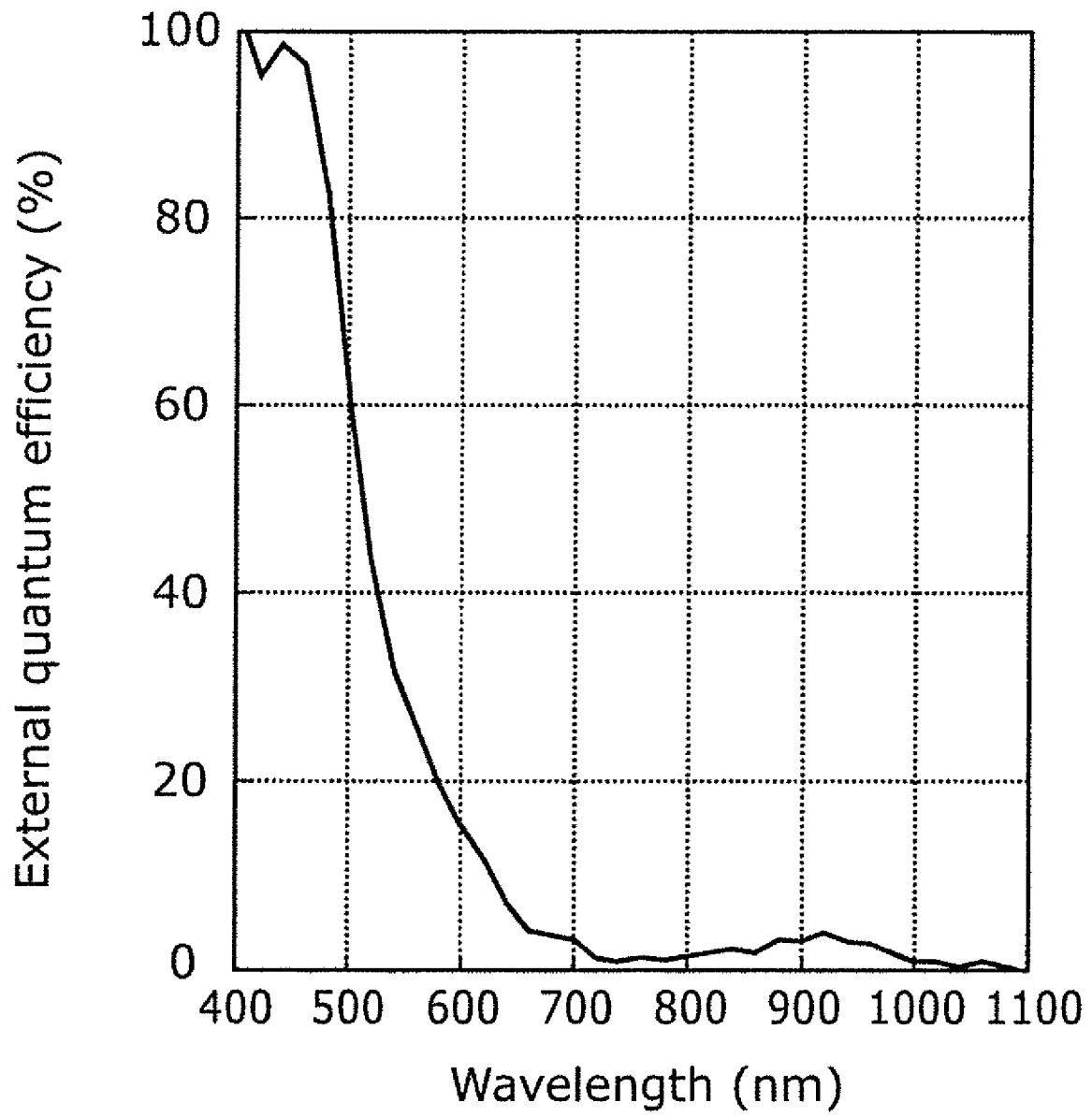
[図22]



[図23]



[図24]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/009322

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. C07F7/10(2006.01) i, C07F7/22(2006.01) i, C07F9/6561(2006.01) i,
 H01L27/146(2006.01) i, H01L27/30(2006.01) i, H01L51/42(2006.01) i,
 H04N5/33(2006.01) i, C07D487/22(2006.01) n
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 Int.Cl. C07F7/10, C07F7/22, C07F9/6561, H01L27/146, H01L27/30, H01L51/42,
 H04N5/33, C07D487/22

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 1996/10620 A1 (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 11 April 1996, claims, particularly, claim 5, page 56, examples 132, 114, 147 & US 5525516 A	1-5
X	JP 6-56839 A (CIBA-GEIGY AG) 01 March 1994, claims, examples 12, 13, 18, 20 & US 5358940 A, claims, exmple 12, 13, 18, 20 & US 5670491 A & US 5686439 A & EP 558449 A1 & KR 10-0270284 B1 & CN 1075966 A	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 20.05.2019	Date of mailing of the international search report 28.05.2019
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/009322

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-222339 A (KYOCERA DOCUMENT SOLUTIONS INC.) 10 December 2015, claims, paragraphs [0042], [0060] & US 2015/0338754 A1, claims, paragraphs [0052], [0073] & CN 105093867 A	1-3
X	US 2007/0010645 A1 (SILVERBROOK RESEARCH PTY LTD.) 11 January 2007, claims, example 2, paragraphs [0119]-[0127] & WO 2007/002981 A1 & EP 1913092 A1	1, 3
A	JP 5-124354 A (TOYO INK MFG CO., LTD.) 21 May 1993, claims, examples, etc. (Family: none)	1-13
A	JP 10-36830 A (TOYO INK MFG CO., LTD.) 10 February 1998, claims, examples, etc. (Family: none)	1-13
A	JP 3-100066 A (MITSUI TOATSU CHEM INC.) 25 April 1991, claims, examples, etc. (Family: none)	1-13
A	JP 3-77840 A (MITSUI TOATSU CHEM INC.) 03 April 1991, claims, examples, etc. (Family: none)	1-13
A	JP 2016-225456 A (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 28 December 2016, claims, examples, etc. (Family: none)	1-13
A	KHENE, S. et al., Synthesis, electrochemical characterization of tetra- and octa-substituted dodecyl-mercapto tin phthalocyanines in solution and as self-assembled monolayers, <i>Electrochimica Acta</i> , 2008, 54(2), 183-191	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07F7/10(2006.01)i, C07F7/22(2006.01)i, C07F9/6561(2006.01)i, H01L27/146(2006.01)i, H01L27/30(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i, H04N5/33(2006.01)i, C07D487/22(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07F7/10, C07F7/22, C07F9/6561, H01L27/146, H01L27/30, H01L51/42, H04N5/33, C07D487/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 1996/10620 A1 (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 1996.04.11, 特許請求の範囲 (特に請求項5)、第56頁、実施例132、114、147 & US 5525516 A	1-5
X	JP 6-56839 A (チバーガイギー アクチエンゲゼルシャフト) 1994.03.01, 特許請求の範囲、実施例12、実施例13、実施例18、実施例20 & US 5358940 A, Claims, Exmple 12,13,18,20 & US 5670491 A & US 5686439 A & EP 558449 A1 & KR 10-0270284 B1 & CN 1075966 A	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.05.2019

国際調査報告の発送日

28.05.2019

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 高橋 直子

4H

4507

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2015-222339 A (京セラドキュメントソリューションズ株式会社) 2015.12.10, 特許請求の範囲、段落0042、段落0060 & US 2015/0338754 A1, Claims, [0052], [0073] & CN 105093867 A	1-3
X	US 2007/0010645 A1 (SILVERBROOK RESEARCH PTY LTD) 2007.01.11, 特許請求の範囲、Example 2、段落0119-0127 & WO 2007/002981 A1 & EP 1913092 A1	1, 3
A	JP 5-124354 A (東洋インキ製造株式会社) 1993.05.21, 特許請求の 範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 10-36830 A (東洋インキ製造株式会社) 1998.02.10, 特許請求の 範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 3-100066 A (三井東圧化学株式会社) 1991.04.25, 特許請求の範 囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 3-77840 A (三井東圧化学株式会社) 1991.04.03, 特許請求の範 囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2016-225456 A (パナソニックIPマネジメント株式会社) 2016.12.28, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-13
A	KHENE, Samson et al., Synthesis, electrochemical characterization of tetra- and octa-substituted dodecyl-mercapto tin phthalocyanines in solution and as self-assembled monolayers, Electrochimica Acta, 2008, 54(2), 183-191	1-13