

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年12月24日 (24.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/106567 A1

- (51) 国際特許分類: C09B 47/12, B41M 5/26 // G11B 7/24
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/07414
- (22) 国際出願日: 2003年6月11日 (11.06.2003)
- (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2002-172451 2002年6月13日 (13.06.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE

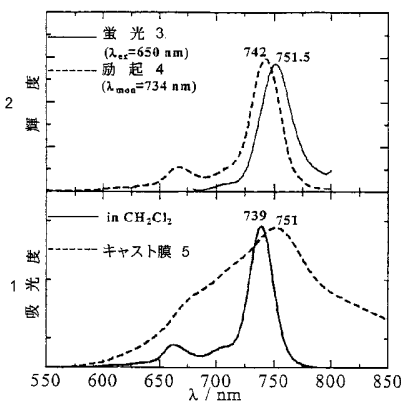
FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 Ibaraki (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 砂金 宏明 (IS-AGO, Hiroaki) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 加賀屋 豊 (KAGAYA, Yutaka) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 中島 伸一郎 (NAKAZIMA, Shinichiro) [JP/JP]; 〒204-0004 東京都清瀬市野塩2-5-2-1 明治薬科大学内 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: NON-ASSOCIATIVE PHTHALOCYANINE BASED NEAR INFRARED COLORING MATTER AND THIN FILM COMPRISING THE SAME

(54) 発明の名称: 非会合性フタロシアニン系近赤外色素とその薄膜



(57) Abstract: A coloring matter comprising a salt of a dihalogen alkylphthalocyanato antimony(V) complex having a benzene ring substituted with an alkyl. The coloring matter has good solubility in an organic solvent, and thus is easy to form a film. Further, the salt does not undergo the association of the molecule thereof even in the form of a film which widens the absorption band thereof, which leads to the formation of a film exhibiting satisfactory strength of the absorption.

(57) 要約:

ベンゼン環がアルキル基で置換されているジハロゲンアルキルフタロシアナトアンチモン(V)錯体の塩からなる色素。

上記色素は、薄膜化が簡単で溶解性も良く、薄膜化しても会合の影響を受けることなしに吸収帯が広幅化せず、十分な吸収強度を得ることができる。



WO 03/106567 A1



(74) 代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA, Toshio); 〒150-0042  
東京都 渋谷区 宇田川町 37-10 麻仁ビル 6 階  
Tokyo (JP).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): US.

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

## 明 細 書

### 非会合性フタロシアニン系近赤外色素とその薄膜

#### 技術分野

この出願の発明は、光ディスクのメモリー、光伝導体、光通信ならびに近赤外発光材料等の諸分野において、なかでも半導体レーザーの感光色素等として有用な、非会合性フタロシアニン系近赤外色素とその薄膜に関するものである。

#### 技術背景

従来より、半導体レーザーに使用する感光色素には、太陽光や室内光に対して安定であるばかりでなく熱や湿気に対しても安定で分解を起こさず、しかも記録用レーザー光に対して感度が高く安定して記録できる等の物性が要求される。

これまで感光色素としてはシアニン系、スチリル系、オキサジン系、キサンテン系、クマリン系等の感光色素が知られているが、中でもフタロシアニン系化合物が安定な感光色素として広く使用されている。

また、フタロシアニンの光吸収極大波長は可視域（660～690 nm）であり、半導体レーザーの波長から離れていることから、この光吸収極大波長を半導体レーザーの波長に近づけるために、フタロシアニンの結晶系を制御して吸収域を幅広化させたり、分子骨格に特殊な置換基を導入することにより吸収極大波長を長波長側にシフトさせたり、さらにはフタロシアニンの $\pi$ 電子系を拡張したナフタロシアニンの誘導体を用いることによって吸収域を近赤外側にシフトさせたりする等の種々の方法が採用されている。

しかしながら、従来の場合には高価な試薬を使用し、複雑な反応経路が必要であるにもかかわらず薄膜にすることが困難であり、しかも、たとえ薄膜にしても会合の影響を受けて吸収帯が広幅化するため十分な

吸収強度を得ることができないといった問題がある。

そこで、この出願の発明は、このような従来の問題点を解決し、薄膜にしても会合を生じない安定な感光色素とその薄膜を、低コストで、提供することを課題とするものである。

#### 発明の開示

この出願の発明は、上記の課題を解決するためのものとして、第1には、ベンゼン環がアルキル基で置換されているジハロゲンアルキルフタロシアナトアンチモン(V)錯体の塩からなる非会合性フタロシアニン系近赤外色素を提供するものであり、また、第2には、上記色素において、アルキル基が分枝鎖状アルキル基である非会合性フタロシアニン系近赤外色素を提供するものであり、第3には、上記色素において、アルキル基がtert-ブチル基、イソブチル基、またはイソプロピル基である非会合性フタロシアニン系近赤外色素を提供するものであり、さらに、この出願は第4には、上記色素において、アルキル基が含ヘテロ原子基である非会合性フタロシアニン系近赤外色素を提供するものであり、第5には、含ヘテロ原子基がアルコキシ基である色素を提供するものである。

そして、この出願は第6には、上記いずれかの色素が成膜されたものである非会合性フタロシアニン系近赤外色素薄膜を提供し、第7には、上記色素をスピコート法によって成膜した薄膜を提供するものであり、さらには、第8には、上記色素を溶媒キャスト法によって成膜した薄膜を提供するものである。

以上のとおりのこの出願の発明は、前記のとおりの特有のアンチモン(V)錯体は、フタロシアニンとアンチモン(V)の相互作用により吸収極大波長が半導体レーザーの波長とほぼ同じ近赤外まで達し、しかも、錯体を構成するベンゼン環をアルキル基で置換したフタロシアニン構造によって、膜体色素は非会合性という顕著な特性を有し、原料物質としてのフタロニトリルは安価で容易に入手でき、アンチモン(Sb)の

ハロゲン化物と適当な条件下で加熱するだけで簡単に安定な錯体を生成することが可能であって、生成される錯体は各種有機溶媒に対して溶解性がよく、溶液からの成膜が容易で、しかも非会合性が維持されているという知見に基づいて完成されている。また、この出願の発明の色素とその成膜は、製造や精製が容易であるため生産コストを非常に低く押えることができるという特徴を有している。

#### 図面の簡単な説明

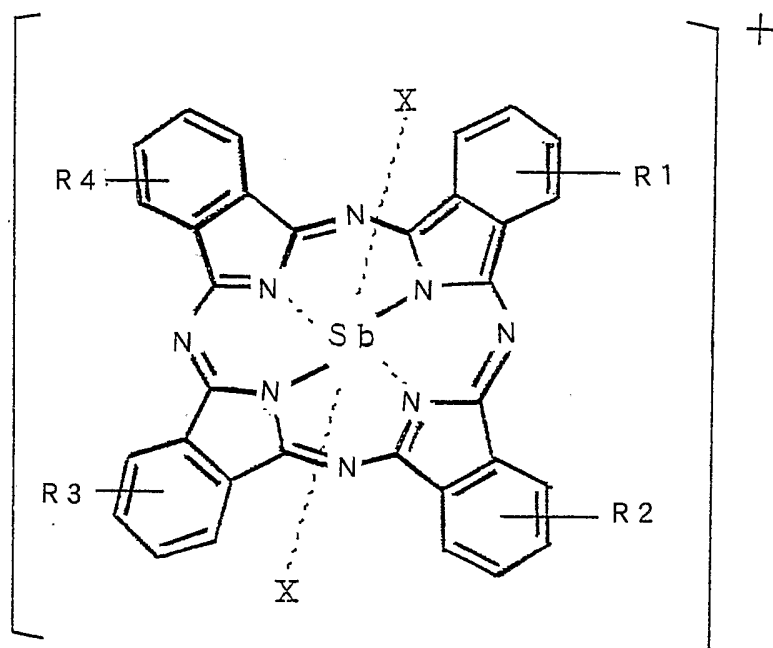
図1は、この出願の発明のフタロシアニンとアンチモン(V)からなる錯体の光吸収スペクトルと蛍光スペクトルならびに溶媒キャスト膜の光吸収スペクトルを例示した図である。

図2は、この出願の発明のフタロシアニンとアンチモン(V)からなる錯体のジクロロメタン溶液中における吸収極大モル吸光係数の濃度依存性を例示した図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

そこで、以下に発明の実施の形態について説明する。

この出願の発明のベンゼン環にアルキル基を置換結合させたフタロシアニンとアンチモン(V)からなる錯体は例えば次式で示す構造を有している。



フタロシアニンのベンゼン環に結合するアルキル基は特にその種類に制限はなく、R1～R4は同じアルキル基であっても異なるアルキル基であってもよいが、炭素数8程度までのもの場合には分枝鎖状のアルキル基がより好ましく、たとえば、tert-ブチル基、iso-ブチル基、iso-プロピル基等が例示される。また、R1～R4は、1個のベンゼン環に1個の置換基として例示しているが、1個のベンゼン環には複数個のアルキル基が置換していてもよい。

生成される錯体がスピコート法や溶媒キャスト法によって薄膜とされる場合には、生成される錯体は各種溶媒に対する溶解性が良好であることが必要である。

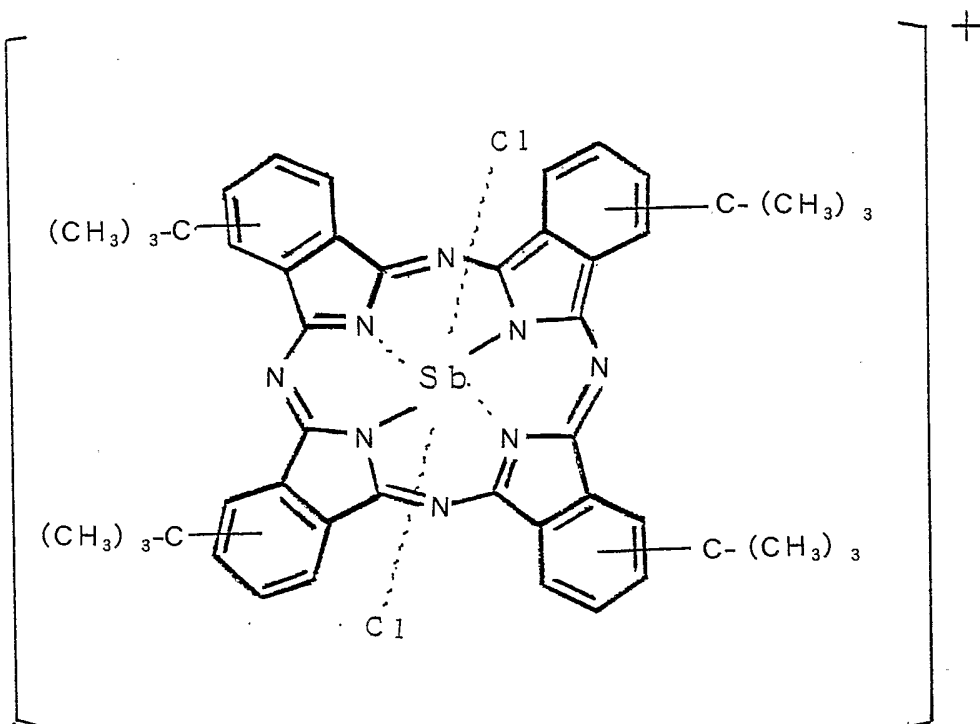
なお、ベンゼン環に置換基として導入するアルキル基には、炭化水素基だけでなくアルコキシ基等の含ヘテロ原子炭化水素基も含まれる。

また、フタロシアニンと錯体を作るアンチモン(Sb)ハロゲン化物のハロゲンについても特に制限はない。そして、錯体の塩を構成する対陰イオンは化合物の光物性にほとんど関係がないのでアンチモンーフ

タロシアニンの陽イオンと反応さえ起こさなければ任意のものでもよい。

この出願の発明で生成されるフタロシアニンとアンチモン(V)の錯体は、スピコート法や溶媒キャスト法のような薄膜形成に通常使用されるジクロロメタン、トルエン、ベンゼン、アセトン等の各種有機溶媒に対して高い溶解性を持つため、スピコート法や溶媒キャスト法による成膜が容易である。そして、この錯体は薄膜化しても会合しないために十分な吸収強度を有するものである。

この出願の発明のフタロシアニンとアンチモン(V)の錯体は、上記の式で例示されるものであるが、なかでも、ベンゼン環に結合するアルキル基をtert-ブチル基に特定したフタロニトリルを使用し、アンチモン(V)のハロゲン化物として三価の塩化アンチモンを使用し、これをモル比2:1に混合した混合物を加熱して生成したものに過塩素酸を加えることによって得られる次式で示されているジクロロ(テトラtert-ブチルフタロシアナト)アンチモン(V)錯体の塩が、感光色素として極めて良好なものの一つである。



このようにして生成されるジクロロ（テトラ-*t e r t*-ブチルフタロシアナト）アンチモン（V）錯体の塩は非常に近赤外領域に強い光吸収と蛍光を示す。

そして一般的にフタロシアニンは高濃度の溶液では自己会合を起こして著しい吸収極大の短波長シフトを生じ、しかも吸収帯の広幅化による著しい吸光強度および蛍光の減少等が起こるとされているが、ジクロロ（テトラ-*t e r t*-ブチルフタロシアナト）アンチモン（V）錯体の塩の溶液は吸光光度法による検出限界までの濃度範囲においても会合が発生しないことが確認されている。

そして、ジクロロ（テトラ-*t e r t*-ブチルフタロシアナト）アンチモン（V）錯体の塩はジクロロメタン、トルエン、ベンゼン、アセトン等の有機溶媒に容易に溶解するため石英等の基盤に塗布することにより簡単に薄膜を製造することが可能である。

このように、たとえば、この出願の発明によって提供されるジクロロ（テトラ-*t e r t*-ブチルフタロシアナト）アンチモン（V）錯体の塩等の色素は広い濃度範囲の溶液を使用することができ、しかも半導体レーザーの波長に近い波長領域に強い光吸収を有するものである。そして、この錯体は薄膜化しても会合しないため吸収波長のシフトや吸収帯の広幅化による吸収強度の減少を伴うことなく、特異的な光吸収特性を保持しているため光ディスク等のメモリー、光伝導体、光通信ならびに近赤外発光材料等の広範囲の分野において実用化が期待される。

以下に実施例を示し、さらに詳しく説明する。もちろん以下の例によって発明が限定されることはない。

## 実施例

3.07gの*t e r t*-ブチルフタロニトリルと1.90gの無水三塩化アンチモンの混合物を165℃で攪拌しながら8時間加熱すると緑色の粘性の高い融液が生じる。この融液を室温まで放冷し、少量（約20ml）のベンゼンで緑色の成分を抽出し、同体積のヘキサンを加え

て析出させる。この操作を二回繰り返すことにより副生物の無金属フタロシアニンは、ほとんど除去される。得られた固体を20 mlのジクロロメタンで抽出し、不純物を取り除いた後、同体積のヘキサンを加え、緑色の固体を得る。この操作を二回繰り返し、60℃で1時間乾燥させることにより、当該発明品である固体の粗生成物が535 mg得られた(SbCl<sub>4</sub>塩として。但し、多くの無機系不純物を含む)。この固体100 mgを五酸化ニリン(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)上で蒸留直後のアセトニトリル150 mlに溶解し、極微量の青緑色の不純物を除去した後、20 mlの過塩素酸(70%)を加えて一夜放置すると、緑黄色の固体(過塩素酸塩)が析出する。なお、この際に過塩素酸の代わりに四フッ化ホウ酸を用いると、四フッ化ホウ酸塩が得られる。この固体を集めて約50 mlのジクロロメタンで抽出し、同体積の水で洗浄液が中性になるまで洗浄して分液ロートでジクロロメタン相を分離し、約10 mgの無水硫酸ナトリウムで一夜乾燥する。硫酸ナトリウムを除去して減圧下50℃以下で溶媒を完全に除去すると、緑色の固体(過塩素酸塩)が得られる。この固体を約2 mlのジクロロメタンに溶かして同体積のヘキサンを加えて析出させるという操作を二度繰り返し、得られた固体を真空中60℃で1時間乾燥させて54 mgの目的の化合物を採取できた。

元素分析の結果、C: 55.99%, H: 4.73%, N: 10.65% (理論値、C: 56.02%, H: 4.70%, N: 10.89%)。

このようにして得られたジクロロ(テトラ-tert-ブチルフタロシアナト)アンチモン(V)錯体の塩の物性を示したものが図1および図2である。

図1はジクロロ(テトラ-tert-ブチルフタロシアナト)アンチモン(V)錯体の塩の輝度(上側)および吸光度(下側)を示したものであり、図1の吸光度のグラフはジクロロメタン溶液中では739 nmにおいて光吸収が極大(モル吸光係数 $2 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )であることを示しており、また蛍光は751.5 nmの時が最大であることを示している。また、図1の吸光度のグラフにおいて破線で示されている

ものはジクロロ（テトラ-*t e r t*-ブチルフタロシアナト）アンチモン（V）錯体の塩をジクロロメタンに溶解して約 $10^{-4}$ Mの濃度に調整した溶液を約 $50^{\circ}\text{C}$ に加熱した石英板上に塗布することにより溶媒キャスト膜を製造して光吸収極大波長を調べたものであるが、この時の光吸収極大波長は $751\text{nm}$ に溶液同様の吸収スペクトルを示していることがわかる。

また、一般にフタロシアニン化合物は高濃度の溶液では自己会合を起こし、その結果著しい吸収極大の短波長シフトや吸収帯の広幅化による著しい吸光強度の減少ならびに蛍光の消滅等の現象が起こるとされているが、このジクロロ（テトラ-*t e r t*-ブチルフタロシアナト）アンチモン（V）錯体の塩の溶液は図2で明らかのように、 $1.2 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-4}$ Mのジクロロメタン濃度範囲においてもモル吸光係数は殆ど変化しておらず、吸光光度法による検出限界までの濃度範囲（ $< 1.5 \times 10^{-4}$ M）においてもこの出願の発明の錯体は自己会合をしていないことがわかる。

このようにこの出願の発明によって生成されるジクロロ（テトラ-*t e r t*-ブチルフタロシアナト）アンチモン（V）錯体の塩は図1および図2に記載されているようにジクロロメタン溶液中では吸収極大波長 $739\text{nm}$ であり、蛍光極大波長は $751.5\text{nm}$ の非常に近赤外領域に強い吸収と蛍光を示すことができるだけでなく、その溶液の吸光法による吸収極大モル吸光係数の依存性は図2に示されているように検出限界までの濃度範囲（ $< 1.5 \times 10^{-4}$ M）においても会合は観測されないことが判明した。

#### 産業上の利用可能性

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によっては、合成、精製、成膜が容易であって、近赤外吸収色素およびその薄膜が安価に製造され、半導体レーザーを使用する技術がより容易に普遍的に使用されることが期待される。また、この化合物の吸収帯近傍の光で励起することによ

り容易に近赤外領域に発光が得られるので、砒化ガリウム等に替わる新たな発光材料としても期待できる。

また、経済的な効果としても、容易に近赤外感光色素が得られるようになるため、半導体レーザーを用いる製品は低コスト化が進み、当該分野の産業を活性化すると期待される。

## 請求の範囲

1. ベンゼン環がアルキル基で置換されているジハロゲンアルキルフタロシアナトアンチモン(V)錯体の塩からなることを特徴とする非会合性フタロシアニン系近赤外色素。
2. アルキル基が分枝鎖状アルキル基であることを特徴とする請求項1記載の非会合性フタロシアニン系近赤外色素。
3. アルキル基がtert-ブチル基、イソブチル基、またはイソプロピル基であることを特徴とする請求項2記載の非会合性フタロシアニン系近赤外色素。
4. アルキル基が含ヘテロ原子基であることを特徴とする請求項1記載の非会合性フタロシアニン系近赤外色素。
5. 含ヘテロ原子基がアルコキシ基であることを特徴とする請求項4記載の非会合性フタロシアニン系近赤外色素。
6. 請求項1ないし5のいずれかに記載の色素が成膜されたものであることを特徴とする非会合性フタロシアニン系近赤外色素薄膜。
7. スピンコート法によって成膜されたものであることを特徴とする請求項6記載の薄膜。
8. 溶媒キャスト法によって成膜されたものであることを特徴とする請求項6記載の薄膜。

図 1

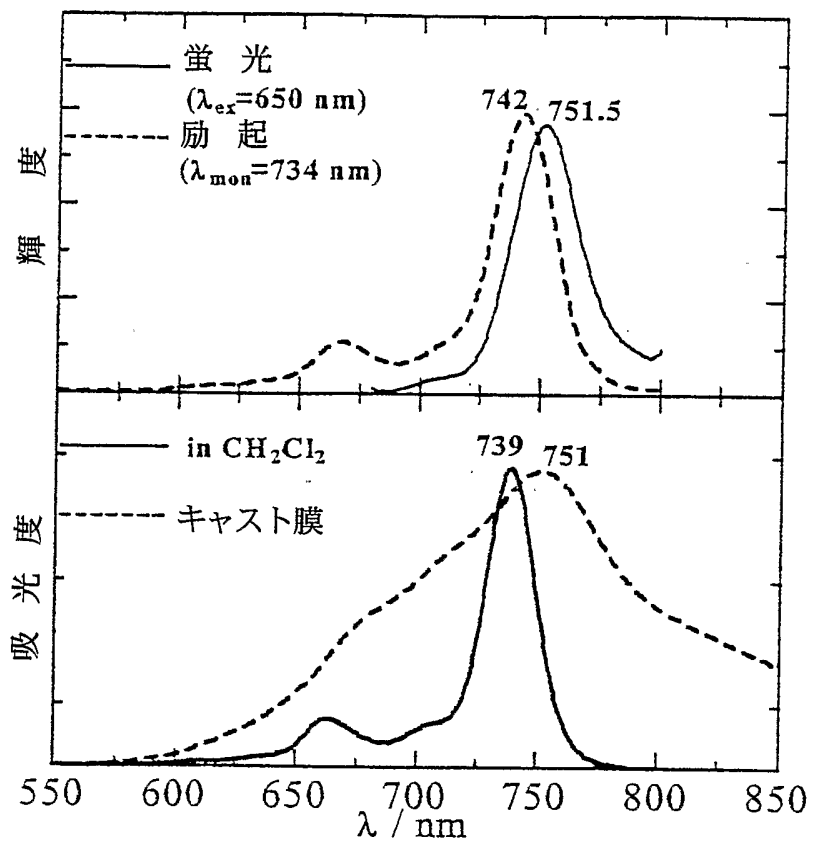
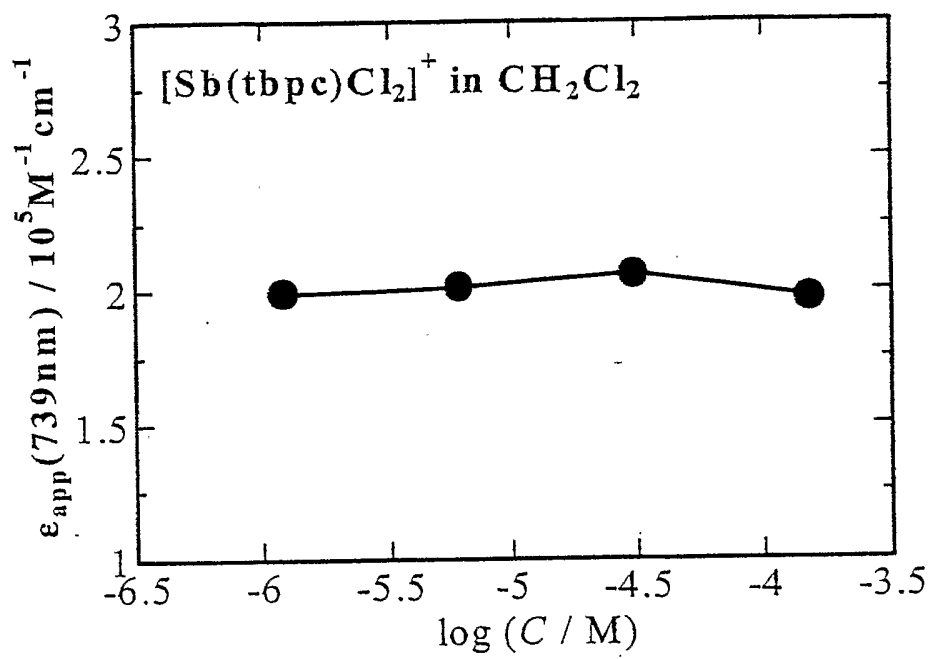


図 2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JPO3/07414

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09B47/12, B41M5/26 // G11B7/24

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<sup>7</sup> C09B47/12, B41M5/26, G11B7/24

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

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	ISAGO, H. et al., "Spectral Properties of Nonaggregative Antimony(V) Phthalocyanine and Its Film as a Novel Near-Infrared Absorber", Chemistry Letters, February 2003, Vol.32, No.2, pages 112 to 113	1-8
X	EP 212907 A2 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.), 04 March, 1987 (04.03.87), Claims; pages 13 to 15 & JP 62-122787 A & US 4798781 A & DE 3678066 G	1-8
X	JP 62-146684 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 30 June, 1987 (30.06.87), Claims; page 3, lower right column; examples (Family: none)	1-3, 6-8

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

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 August, 2003 (19.08.03)

Date of mailing of the international search report

02 September, 2003 (02.09.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07414

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 62-146683 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 30 June, 1987 (30.06.87), Claims; page 3, lower right column (Family: none)	1, 2, 4-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. <sup>7</sup> C09B47/12, B41M5/26 // G11B7/24		
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. <sup>7</sup> C09B47/12, B41M5/26, G11B7/24		
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		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAPLUS (STN), 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 請求の範囲の番号
P, X	ISAGO, H. et al. "Spectral Properties of Nonaggregative Antimony(V) Phthalocyanine and Its Film as a Novel Near-Infrared Absorber" Chemistry Letters, February 2003, Vol.32, No.2, p.112-113	1-8
X	EP 212907 A2 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED) 1987.03.04 特許請求の範囲, 第13-15頁 &JP 62-122787 A &US 4798781 A &DE 3678066 G	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	19.08.03	国際調査報告の発送日
		02.09.03
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4H 9547
日本国特許庁 (ISA/JP)	爾見 武志	
郵便番号100-8915		
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	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 請求の範囲の番号
X	JP 62-146684 A(三井東圧化学株式会社) 1987.06.30 特許請求の範囲, 第3頁右下欄, 実施例 (ファミリーなし)	1-3, 6-8
X	JP 62-146683 A(三井東圧化学株式会社) 1987.06.30 特許請求の範囲, 第3頁右下欄 (ファミリーなし)	1, 2, 4-8