(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년06월04일
(11) 등록번호 10-2815122
(24) 등록일자 2025년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 85/60 (2023.01) *C07D 235/12* (2006.01)
C07D 471/04 (2006.01) *C07D 487/04* (2006.01)
H10K 30/60 (2023.01) *H10K 30/81* (2023.01)
H10K 39/32 (2023.01) *H10K 85/20* (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10K 85/6572 (2023.02)
C07D 235/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7027935
(22) 출원일자(국제) 2023년03월24일
심사청구일자 2024년08월21일
(85) 번역문제출일자 2024년08월21일
(65) 공개번호 10-2024-0139070
(43) 공개일자 2024년09월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/011967
(87) 국제공개번호 WO 2023/190224
국제공개일자 2023년10월05일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-055868 2022년03월30일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020210018469 A
WO2022014721 A1

(73) 특허권자
후지필름 가부시키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2쵸메 26방 30고
(72) 발명자
사사키 코우이츠
일본 카나가와켄 아시가라카미군 카이세이마치 우시지마 577반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
모리타 마사키
일본 카나가와켄 아시가라카미군 카이세이마치 우시지마 577반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 이석

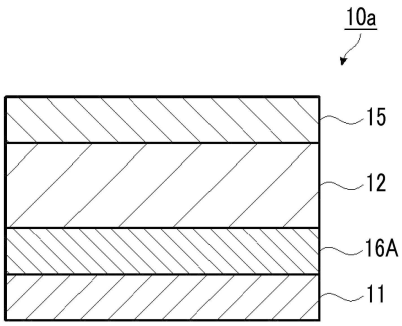
(54) 발명의 명칭 **광전 변환 소자, 촬상 소자, 광 센서, 화합물**

(57) 요 약

본 발명의 제1 과제는, 제조 적성이 우수한 광전 변환 소자를 제공하는 것이다. 또, 본 발명의 제2 과제는, 촬상 소자, 광 센서, 및 화합물을 제공하는 것이다.

본 발명의 광전 변환 소자는, 도전성막, 광전 변환막, 및 투명 도전성막을 이 순서로 갖는 광전 변환 소자로서, 상기 광전 변환막이, 식 (1)~(6) 중 어느 하나로 나타나는 화합물을 1종 이상 포함한다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
C07D 471/04 (2022.08)
C07D 487/04 (2022.08)
H10K 30/60 (2023.02)
H10K 30/81 (2023.02)
H10K 39/32 (2023.02)
H10K 85/633 (2023.02)
H10K 85/655 (2023.02)
H10K 85/657 (2023.02)
H10K 85/6576 (2023.02)

(72) 발명자
이즈미 사이카
일본 카나가와켄 아시가라카미군 카이세이마치 우시지마 577반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
요네쿠타 야스노리
일본 카나가와켄 아시가라카미군 카이세이마치 우시지마 577반치 후지필름 가부시키가이샤 나이

고토 료지
일본 카나가와켄 아시가라카미군 카이세이마치 우시지마 577반치 후지필름 가부시키가이샤 나이

명 세 서

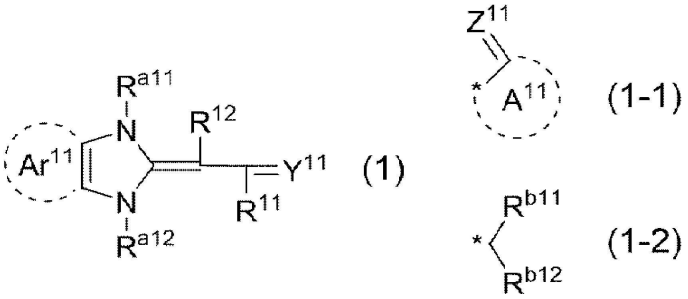
청구범위

청구항 1

도전성막, 광전 변환막, 및 투명 도전성막을 이 순서로 갖는 광전 변환 소자로서,

상기 광전 변환막이, 식 (1)~(6) 중 어느 하나로 나타나는 화합물을 1종 이상 포함하는, 광전 변환 소자.

[화학식 1]



식 (1) 중, Y^{11}은, 식 (1-1)로 나타나는 기 또는 식 (1-2)로 나타나는 기를 나타낸다.

A^{11}은, 적어도 2개의 탄소 원자를 포함하는, 치환기를 가져도 되는 환을 나타낸다.

Z^{11}은, 산소 원자, 황 원자, $=NR^{ZT1}$, 또는 $=CR^{ZT2}R^{ZT3}$을 나타낸다. R^{ZT1}은, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R^{ZT2} 및 R^{ZT3}은, 각각 독립적으로, 사이아노기 또는 $-COOR^{ZT4}$를 나타낸다. R^{ZT4}는, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다.

R^{b11} 및 R^{b12}는, 각각 독립적으로, 사이아노기 또는 $-COOR^{B1}$을 나타낸다. R^{B1}은, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다.

*는, 결합 위치를 나타낸다.

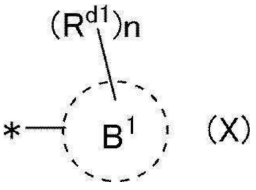
R^{11} 및 R^{12}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

R^{a11} 및 R^{a12}는, 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 방향환기 또는 $-C(R^{L11})(R^{L12})(R^{L13})$을 나타낸다. R^{L11}은, 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다. R^{L12} 및 R^{L13}은, 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다. 또한, R^{L11}~R^{L13}은, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

Ar^{11}은, 적어도 2개의 탄소 원자를 포함하는, 치환기를 가져도 되는 방향환을 나타낸다.

단, 식 (1)에 있어서, R^{a11} 및 R^{a12} 중 적어도 하나는, 식 (X)로 나타나는 방향환기를 나타낸다.

[화학식 2]



식 (X) 중, B^1은, R^{d1} 이외의 치환기를 가져도 되는 방향환을 나타낸다.

R^{d1}은, 치환기 A를 갖는 아릴기, 치환기 A를 갖는 헤테로아릴기, 치환기 A를 갖는 알켄일기, 또는 치환기 A를 갖는 알카인일기를 나타낸다. 치환기 A는, 치환기를 가져도 되는 아릴기 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다.

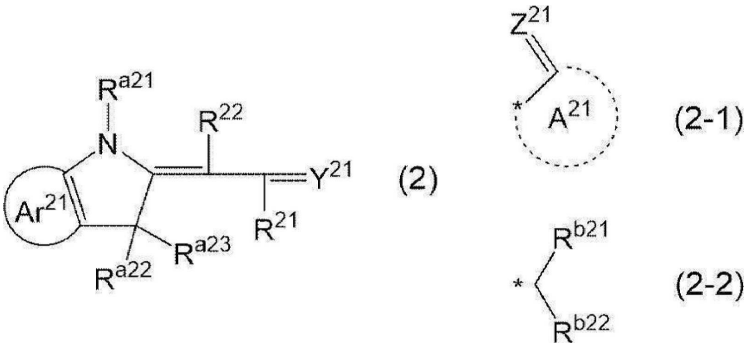
또한, B^1이 가져도 되는 치환기와 R^{d1}은, 서로 결합하여 비방향환을 형성하고 있어도 된다. 또, R^{d1}끼리가, 서로 결합하여 비방향환을 형성하고 있어도 된다.

또, 식 (X) 중에 복수 존재하는 R^{d1}은, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

n은, 2~3의 정수를 나타낸다.

*는, 결합 위치를 나타낸다.

[화학식 3]



식 (2) 중, Y^{21}은, 식 (2-1)로 나타나는 기 또는 식 (2-2)로 나타나는 기를 나타낸다.

A^{21}은, 적어도 2개의 탄소 원자를 포함하는, 치환기를 가져도 되는 환을 나타낸다.

Z^{21}은, 산소 원자, 황 원자, $=NR^{ZT1}$, 또는 $=CR^{ZT2}R^{ZT3}$을 나타낸다. R^{ZT1}은, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R^{ZT2} 및 R^{ZT3}은, 각각 독립적으로, 사이아노기 또는 $-COOR^{ZT4}$를 나타낸다. R^{ZT4}는, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다.

R^{b21} 및 R^{b22}는, 각각 독립적으로, 사이아노기 또는 $-COOR^{B1}$을 나타낸다. R^{B1}은, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다.

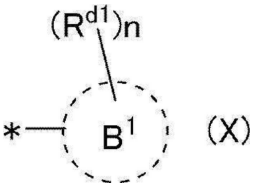
*는, 결합 위치를 나타낸다.

R^{21} 및 R^{22}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

Ar^{21}은, 적어도 2개의 탄소 원자를 포함하는, 치환기를 가져도 되는 방향환을 나타낸다.

R^{a21}~R^{a23}은, 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 알킬기 또는 치환기를 가져도 되는 방향환기를 나타낸다. 또, R^{a22}와 R^{a23}은, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. 단, R^{a21}~R^{a23} 중 적어도 하나는, 식 (X)로 나타나는 방향환기를 나타낸다.

[화학식 4]



식 (X) 중, B^1은, R^{d1} 이외의 치환기를 가져도 되는 방향환을 나타낸다.

R^{d1}은, 치환기 A를 갖는 아릴기, 치환기 A를 갖는 헤테로아릴기, 치환기 A를 갖는 알켄일기, 또는 치환기 A를 갖는 알카인일기를 나타낸다. 치환기 A는, 치환기를 가져도 되는 아릴기 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다.

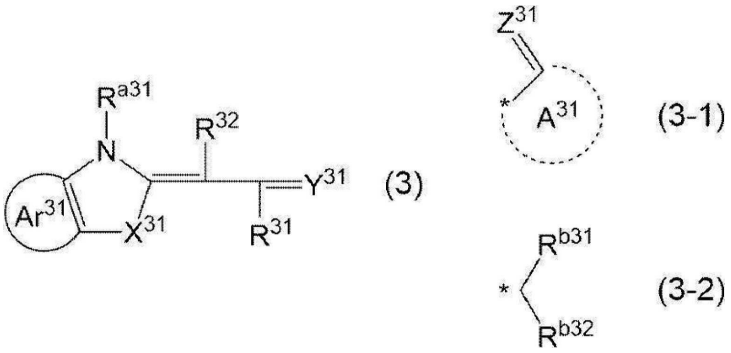
또한, B^1이 가져도 되는 치환기와 R^{d1}은, 서로 결합하여 비방향환을 형성하고 있어도 된다. 또, R^{d1}끼리가, 서로 결합하여 비방향환을 형성하고 있어도 된다.

또, 식 (X) 중에 복수 존재하는 R^{d1}은, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

n은, 2~3의 정수를 나타낸다.

*는, 결합 위치를 나타낸다.

[화학식 5]



식 (3) 중, Y^{31}은, 식 (3-1)로 나타나는 기 또는 식 (3-2)로 나타나는 기를 나타낸다.

A^{31}은, 적어도 2개의 탄소 원자를 포함하는, 치환기를 가져도 되는 환을 나타낸다.

Z^{31}은, 산소 원자, 황 원자, $=NR^{ZT1}$, 또는 $=CR^{ZT2}R^{ZT3}$을 나타낸다. R^{ZT1}은, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R^{ZT2} 및 R^{ZT3}은, 각각 독립적으로, 사이아노기 또는 $-COOR^{ZT4}$를 나타낸다. R^{ZT4}는, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다.

R^{b31} 및 R^{b32}는, 각각 독립적으로, 사이아노기 또는 $-COOR^{B1}$을 나타낸다. R^{B1}은, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다.

*는, 결합 위치를 나타낸다.

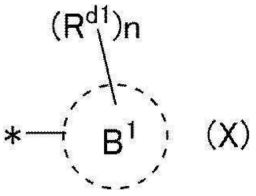
R^{31} 및 R^{32}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

Ar^{31}은, 적어도 2개의 탄소 원자를 포함하는, 치환기를 가져도 되는 방향환을 나타낸다.

X^{31}은, 산소 원자 또는 황 원자를 나타낸다.

R^{a31}은, 식 (X)로 나타나는 방향환기를 나타낸다.

[화학식 6]



식 (X) 중, B^1은, R^{d1} 이외의 치환기를 가져도 되는 방향환을 나타낸다.

R^{d1}은, 치환기 A를 갖는 아릴기, 치환기 A를 갖는 헤테로아릴기, 치환기 A를 갖는 알켄일기, 또는 치환기 A를 갖는 알카인일기를 나타낸다. 치환기 A는, 치환기를 가져도 되는 아릴기 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다.

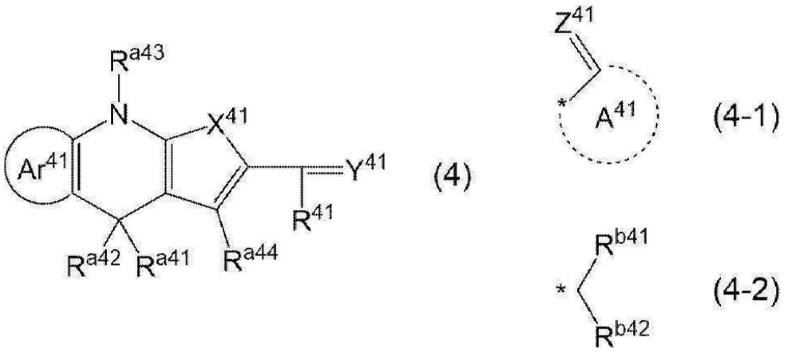
또한, B^1이 가져도 되는 치환기와 R^{d1}은, 서로 결합하여 비방향환을 형성하고 있어도 된다. 또, R^{d1}끼리가, 서로 결합하여 비방향환을 형성하고 있어도 된다.

또, 식 (X) 중에 복수 존재하는 R^{d1}은, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

n은, 2~3의 정수를 나타낸다.

*는, 결합 위치를 나타낸다.

[화학식 7]



식 (4) 중, Y^{41}은, 식 (4-1)로 나타나는 기 또는 식 (4-2)로 나타나는 기를 나타낸다.

A^{41}은, 적어도 2개의 탄소 원자를 포함하는, 치환기를 가져도 되는 환을 나타낸다.

Z^{41}은, 산소 원자, 황 원자, $=NR^{ZT1}$, 또는 $=CR^{ZT2}R^{ZT3}$을 나타낸다. R^{ZT1}은, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R^{ZT2} 및 R^{ZT3}은, 각각 독립적으로, 사이아노기 또는 $-COOR^{ZT4}$를 나타낸다. R^{ZT4}는, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다.

R^{b41} 및 R^{b42}는, 각각 독립적으로, 사이아노기 또는 $-COOR^{B1}$을 나타낸다. R^{B1}은, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다.

*는, 결합 위치를 나타낸다.

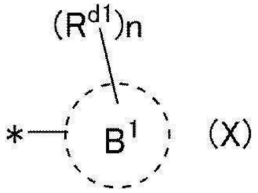
R^{41}은, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

Ar^{41}은, 적어도 2개의 탄소 원자를 포함하는, 치환기를 가져도 되는 방향환을 나타낸다.

X^{41}은, 산소 원자, 황 원자, $-NR^{CT1}-$, $-CR^{CT2}R^{CT3}-$, 또는 $-C(R^{CT4})=C(R^{CT5})-$를 나타낸다. R^{CT1}~R^{CT5}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

R^{a41}~R^{a44}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 또는 치환기를 가져도 되는 방향환기를 나타낸다. 또, R^{a41}과 R^{a42}는, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. 단, R^{a41}~R^{a44} 중 적어도 하나는, 식 (X)로 나타나는 방향환기를 나타낸다.

[화학식 8]



식 (X) 중, B^1은, R^{d1} 이외의 치환기를 가져도 되는 방향환을 나타낸다.

R^{d1}은, 치환기 A를 갖는 아릴기, 치환기 A를 갖는 헤테로아릴기, 치환기 A를 갖는 알켄일기, 또는 치환기 A를 갖는 알카인일기를 나타낸다. 치환기 A는, 치환기를 가져도 되는 아릴기 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다.

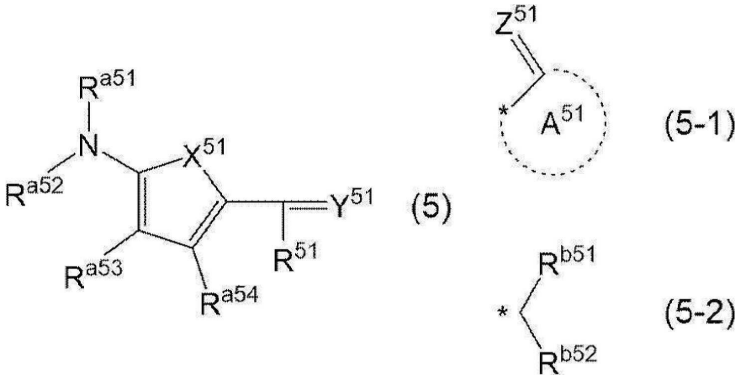
또한, B^1이 가져도 되는 치환기와 R^{d1}은, 서로 결합하여 비방향환을 형성하고 있어도 된다. 또, R^{d1}끼리가, 서로 결합하여 비방향환을 형성하고 있어도 된다.

또, 식 (X) 중에 복수 존재하는 R^{d1}은, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

n은, 2~3의 정수를 나타낸다.

*는, 결합 위치를 나타낸다.

[화학식 9]



식 (5) 중, Y^{51}은, 식 (5-1)로 나타나는 기 또는 식 (5-2)로 나타나는 기를 나타낸다.

A^{51}은, 적어도 2개의 탄소 원자를 포함하는, 치환기를 가져도 되는 환을 나타낸다.

Z^{51}은, 산소 원자, 황 원자, $=NR^{ZT1}$, 또는 $=CR^{ZT2}R^{ZT3}$을 나타낸다. R^{ZT1}은, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R^{ZT2} 및 R^{ZT3}은, 각각 독립적으로, 사이아노기 또는 $-COOR^{ZT4}$를 나타낸다. R^{ZT4}는, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다.

R^{b51} 및 R^{b52}는, 각각 독립적으로, 사이아노기 또는 $-COOR^{B1}$을 나타낸다. R^{B1}은, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다.

*는, 결합 위치를 나타낸다.

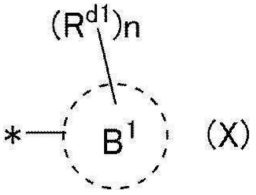
R^{51}은, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

X^{51}은, 산소 원자, 황 원자, $-NR^{CT1}-$, $-CR^{CT2}R^{CT3}-$, 또는 $-C(R^{CT4})=C(R^{CT5})-$를 나타낸다. R^{CT1}~R^{CT5}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

R^{a51} 및 R^{a52}는, 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 알킬기 또는 치환기를 가져도 되는 방향환기를

나타낸다. R^{a53} 및 R^{a54}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 또는 치환기를 가져도 되는 방향환기를 나타낸다. 단, R^{a51}~R^{a54} 중 적어도 하나는, 식 (X)로 나타나는 방향환기를 나타낸다.

[화학식 10]



식 (X) 중, B^1은, R^{d1} 이외의 치환기를 가져도 되는 방향환을 나타낸다.

R^{d1}은, 치환기 A를 갖는 아릴기, 치환기 A를 갖는 헤테로아릴기, 치환기 A를 갖는 알켄일기, 또는 치환기 A를 갖는 알카인일기를 나타낸다. 치환기 A는, 치환기를 가져도 되는 아릴기 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다.

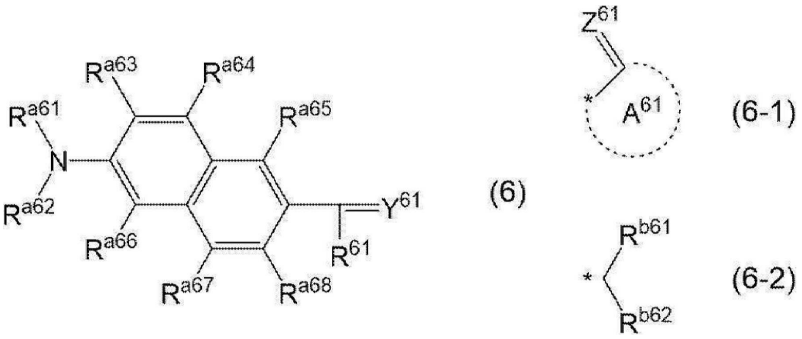
또한, B^1이 가져도 되는 치환기와 R^{d1}은, 서로 결합하여 비방향환을 형성하고 있어도 된다. 또, R^{d1}끼리가, 서로 결합하여 비방향환을 형성하고 있어도 된다.

또, 식 (X) 중에 복수 존재하는 R^{d1}은, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

n은, 2~3의 정수를 나타낸다.

*는, 결합 위치를 나타낸다.

[화학식 11]



식 (6) 중, Y^{61}은, 식 (6-1)로 나타나는 기 또는 식 (6-2)로 나타나는 기를 나타낸다.

A^{61}은, 적어도 2개의 탄소 원자를 포함하는, 치환기를 가져도 되는 환을 나타낸다.

Z^{61}은, 산소 원자, 황 원자, $=NR^{ZT1}$, 또는 $=CR^{ZT2}R^{ZT3}$을 나타낸다. R^{ZT1}은, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R^{ZT2} 및 R^{ZT3}은, 각각 독립적으로, 사이아노기 또는 $-COOR^{ZT4}$를 나타낸다. R^{ZT4}는, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다.

R^{b61} 및 R^{b62}는, 각각 독립적으로, 사이아노기 또는 $-COOR^{B1}$을 나타낸다. R^{B1}은, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다.

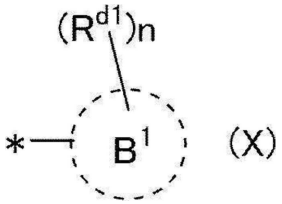
*는, 결합 위치를 나타낸다.

R^{61}은, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

R^{a61} 및 R^{a62}는, 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 알킬기 또는 치환기를 가져도 되는 방향환기를 나타낸다. R^{a63}~R^{a68}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 또는 치환기를 가져도 되는

방향환기를 나타낸다. 단, R^{a61}~R^{a68} 중 적어도 하나는, 식 (X)로 나타나는 방향환기를 나타낸다.

[화학식 12]



식 (X) 중, B^1은, R^{d1} 이외의 치환기를 가져도 되는 방향환을 나타낸다.

R^{d1}은, 치환기 A를 갖는 아릴기, 치환기 A를 갖는 헤테로아릴기, 치환기 A를 갖는 알켄일기, 또는 치환기 A를 갖는 알카인일기를 나타낸다. 치환기 A는, 치환기를 가져도 되는 아릴기 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다.

또한, B^1이 가져도 되는 치환기와 R^{d1}은, 서로 결합하여 비방향환을 형성하고 있어도 된다. 또, R^{d1}끼리가, 서로 결합하여 비방향환을 형성하고 있어도 된다.

또, 식 (X) 중에 복수 존재하는 R^{d1}은, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

n은, 2~3의 정수를 나타낸다.

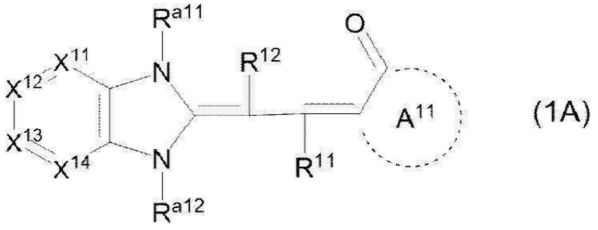
*는, 결합 위치를 나타낸다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 식 (1)로 나타나는 화합물이, 식 (1A)로 나타나는 화합물인, 광전 변환 소자.

[화학식 13]



식 (1A) 중, A^{11}은, 적어도 2개의 탄소 원자를 포함하는, 치환기를 가져도 되는 환을 나타낸다.

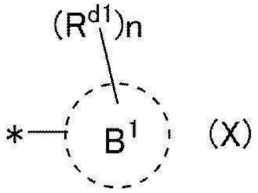
R^{11} 및 R^{12}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

X^{11}~X^{14}는, 각각 독립적으로, 질소 원자 또는 $-CR^{c11}=$을 나타낸다. R^{c11}은, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 또한, R^{c11}이 복수 존재하는 경우, 복수 존재하는 R^{c11}은, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

R^{a11} 및 R^{a12}는, 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 방향환기 또는 $-C(R^{L11})(R^{L12})(R^{L13})$을 나타낸다. R^{L11}은, 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다. R^{L12} 및 R^{L13}은, 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다. 또한, R^{L11}~R^{L13}은, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

단, 식 (1A)에 있어서, R^{a11} 및 R^{a12} 중 적어도 하나는, 식 (X)로 나타나는 방향환기를 나타낸다.

[화학식 14]



식 (X) 중, B^1은, R^{d1} 이외의 치환기를 가져도 되는 방향환을 나타낸다.

R^{d1}은, 치환기 A를 갖는 아릴기, 치환기 A를 갖는 헤테로아릴기, 치환기 A를 갖는 알켄일기, 또는 치환기 A를 갖는 알카인일기를 나타낸다. 치환기 A는, 치환기를 가져도 되는 아릴기 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다.

또한, B^1이 가져도 되는 치환기와 R^{d1}은, 서로 결합하여 비방향환을 형성하고 있어도 된다. 또, R^{d1}끼리가, 서로 결합하여 비방향환을 형성하고 있어도 된다.

또, 식 (X) 중에 복수 존재하는 R^{d1}은, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

n은, 2~3의 정수를 나타낸다.

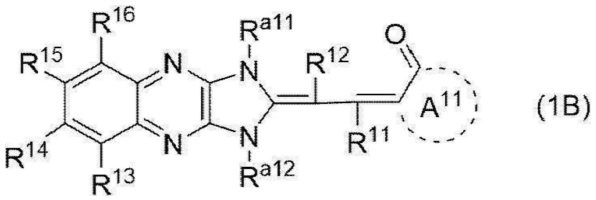
*는, 결합 위치를 나타낸다.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 식 (1)로 나타나는 화합물이, 식 (1B)로 나타나는 화합물인, 광전 변환 소자.

[화학식 15]



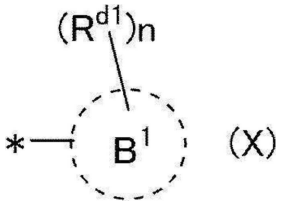
식 (1B) 중, A^{11}은, 적어도 2개의 탄소 원자를 포함하는, 치환기를 가져도 되는 환을 나타낸다.

R^{11}~R^{16}은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 또한, R^{13}과 R^{14}, R^{14}와 R^{15}, 및 R^{15}와 R^{16}은, 각각 독립적으로, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

R^{a11} 및 R^{a12}는, 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 방향환기 또는 $-C(R^{L11})(R^{L12})(R^{L13})$을 나타낸다. R^{L11}은, 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다. R^{L12} 및 R^{L13}은, 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다. 또한, R^{L11}~R^{L13}은, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

단, 식 (1B)에 있어서, R^{a11} 및 R^{a12} 중 적어도 하나는, 식 (X)로 나타나는 방향환기를 나타낸다.

[화학식 16]



식 (X) 중, B^1은, R^{d1} 이외의 치환기를 가져도 되는 방향환을 나타낸다.

R^{d1}은, 치환기 A를 갖는 아릴기, 치환기 A를 갖는 헤테로아릴기, 치환기 A를 갖는 알켄일기, 또는 치환기 A를 갖는 알카인일기를 나타낸다. 치환기 A는, 치환기를 가져도 되는 아릴기 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다.

또한, B^1이 가져도 되는 치환기와 R^{d1}은, 서로 결합하여 비방향환을 형성하고 있어도 된다. 또, R^{d1}끼리가, 서로 결합하여 비방향환을 형성하고 있어도 된다.

또, 식 (X) 중에 복수 존재하는 R^{d1}은, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

n은, 2~3의 정수를 나타낸다.

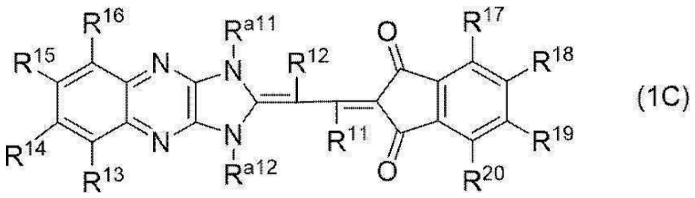
*는, 결합 위치를 나타낸다.

청구항 4

청구항 2에 있어서,

상기 식 (1)로 나타나는 화합물이, 식 (1C)로 나타나는 화합물인, 광전 변환 소자.

[화학식 17]



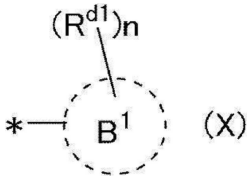
(1C)

식 (1C) 중, R^{11}~R^{20}은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 또한, R^{13}과 R^{14}, R^{14}와 R^{15}, R^{15}와 R^{16}, R^{17}과 R^{18}, R^{18}과 R^{19}, 및 R^{19}와 R^{20}은, 각각 독립적으로, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

R^{a11} 및 R^{a12}는, 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 방향환기 또는 $-C(R^{L11})(R^{L12})(R^{L13})$을 나타낸다. R^{L11}은, 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다. R^{L12} 및 R^{L13}은, 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다. 또한, R^{L11}~R^{L13}은, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

단, 식 (1C)에 있어서, R^{a11} 및 R^{a12} 중 적어도 하나는, 식 (X)로 나타나는 방향환기를 나타낸다.

[화학식 18]



(X)

식 (X) 중, B^1은, R^{d1} 이외의 치환기를 가져도 되는 방향환을 나타낸다.

R^{d1}은, 치환기 A를 갖는 아릴기, 치환기 A를 갖는 헤테로아릴기, 치환기 A를 갖는 알켄일기, 또는 치환기 A를 갖는 알카인일기를 나타낸다. 치환기 A는, 치환기를 가져도 되는 아릴기 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다.

또한, B^1이 가져도 되는 치환기와 R^{d1}은, 서로 결합하여 비방향환을 형성하고 있어도 된다. 또, R^{d1}끼리가, 서로 결합하여 비방향환을 형성하고 있어도 된다.

또, 식 (X) 중에 복수 존재하는 R^{d1}은, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

n은, 2~3의 정수를 나타낸다.

*는, 결합 위치를 나타낸다.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

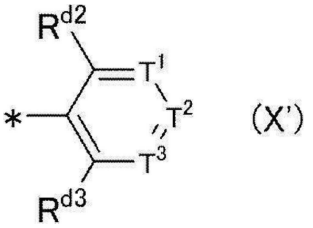
상기 광전 변환막이, 상기 식 (1)~(3) 중 어느 하나로 나타나는 화합물을 1종 이상 포함하는, 광전 변환 소자.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (X)로 나타나는 방향환기가, 식 (X')로 나타나는 방향환기를 나타내는, 광전 변환 소자.

[화학식 19]



(X')

식 (X') 중, T^1~T^3은, 각각 독립적으로, $-CR^{e12}=$ 또는 질소 원자를 나타낸다. R^{e12}는, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

R^{d2} 및 R^{d3}은, 각각 독립적으로, 치환기 A를 갖는 아릴기, 치환기 A를 갖는 헤테로아릴기, 치환기 A를 갖는 알켄일기, 또는 치환기 A를 갖는 알카인일기를 나타낸다. 치환기 A는, 치환기를 가져도 되는 아릴기 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다.

또한, T^1이 $-CR^{e12}=$을 나타내는 경우, R^{d2}와 R^{e12}는, 서로 결합하여 비방향환을 형성하고 있어도 된다. 또, T^3이 $-CR^{e12}=$을 나타내는 경우, R^{d3}과 R^{e12}는, 서로 결합하여 비방향환을 형성하고 있어도 된다.

*는, 결합 위치를 나타낸다.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광전 변환막이, n형 유기 반도체를 더 포함하고,

상기 광전 변환막이, 상기 식 (1)~(6) 중 어느 하나로 나타나는 화합물의 1종 이상과, 상기 n형 유기 반도체가 혼합된 상태로 형성하는 벌크 헤테로 구조를 갖는, 광전 변환 소자.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 n형 유기 반도체가, 풀러렌 및 그 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 풀러렌류를 포함하는, 광전 변환 소자.

청구항 9

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 도전성막과 상기 투명 도전성막의 사이에, 상기 광전 변환막 외에 1종 이상의 중간층을 갖는, 광전 변환 소자.

청구항 10

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 기재된 광전 변환 소자를 갖는, 촬상 소자.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 광전 변환 소자가 수광하는 광과는 상이한 파장의 광을 수광하는 다른 광전 변환 소자를 더 갖는, 촬상 소자.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 광전 변환 소자와, 상기 다른 광전 변환 소자가 적층되어 있고,

입사광 중 적어도 일부가 상기 광전 변환 소자를 투과한 후에, 상기 다른 광전 변환 소자로 수광되는, 촬상 소자.

청구항 13

청구항 11에 있어서,

상기 광전 변환 소자가 녹색 광전 변환 소자이며,

상기 다른 광전 변환 소자가, 청색 광전 변환 소자 및 적색 광전 변환 소자를 포함하는, 촬상 소자.

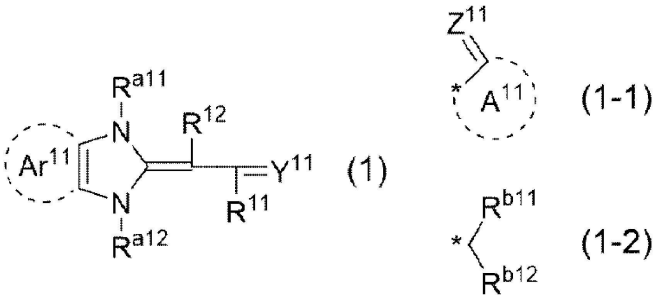
청구항 14

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 기재된 광전 변환 소자를 갖는, 광 센서.

청구항 15

식 (1)로 나타나는 화합물.

[화학식 20]



(1)

(1-1)

(1-2)

식 (1) 중, Y^{11}은, 식 (1-1)로 나타나는 기 또는 식 (1-2)로 나타나는 기를 나타낸다.

A^{11}은, 적어도 2개의 탄소 원자를 포함하는, 치환기를 가져도 되는 환을 나타낸다.

Z^{11}은, 산소 원자, 황 원자, $=NR^{ZT1}$, 또는 $=CR^{ZT2}R^{ZT3}$을 나타낸다. R^{ZT1}은, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R^{ZT2} 및 R^{ZT3}은, 각각 독립적으로, 사이아노기 또는 $-COOR^{ZT4}$를 나타낸다. R^{ZT4}는, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다.

R^{b11} 및 R^{b12}는, 각각 독립적으로, 사이아노기 또는 $-COOR^{B1}$을 나타낸다. R^{B1}은, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다.

*는, 결합 위치를 나타낸다.

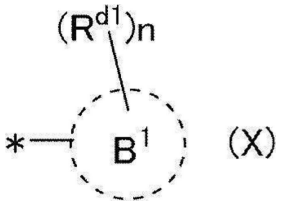
R^{11} 및 R^{12}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

R^{a11} 및 R^{a12}는, 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 방향환기 또는 $-C(R^{L11})(R^{L12})(R^{L13})$을 나타낸다. R^{L11}은, 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다. R^{L12} 및 R^{L13}은, 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다. 또한, R^{L11}~R^{L13}은, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

Ar^{11}은, 적어도 2개의 탄소 원자를 포함하는, 치환기를 가져도 되는 방향환을 나타낸다.

단, 식 (1)에 있어서, R^{a11} 및 R^{a12} 중 적어도 하나는, 식 (X)로 나타나는 방향환기를 나타낸다.

[화학식 21]



식 (X) 중, B^1은, R^{d1} 이외의 치환기를 가져도 되는 방향환을 나타낸다.

R^{d1}은, 치환기 A를 갖는 아릴기, 치환기 A를 갖는 헤테로아릴기, 치환기 A를 갖는 알켄일기, 또는 치환기 A를 갖는 알카인일기를 나타낸다. 치환기 A는, 치환기를 가져도 되는 아릴기 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다.

또한, B^1이 가져도 되는 치환기와 R^{d1}은, 서로 결합하여 비방향환을 형성하고 있어도 된다. 또, R^{d1}끼리가, 서로 결합하여 비방향환을 형성하고 있어도 된다.

또, 식 (X) 중에 복수 존재하는 R^{d1}은, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

n은, 2~3의 정수를 나타낸다.

*는, 결합 위치를 나타낸다.

발명의 설명

기 술 분 야

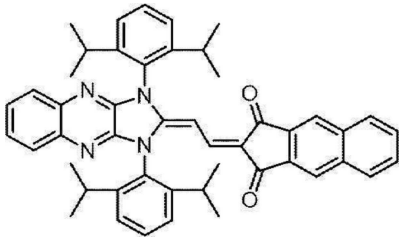
[0001] 본 발명은, 광전 변환 소자, 촬상 소자, 광 센서, 및 화합물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 광전 변환막을 갖는 소자(예를 들면, 촬상 소자)의 개발이 진행되고 있다.

[0003] 예를 들면, 특허문헌 1에서는, 광전 변환 소자에 적용되는 재료로서, 이하에 나타내는 화합물이 개시되어 있다.

[0004] [화학식 1]

[0005] 

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 국제 공개공보 제2020/013246호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 최근, 촬상 소자 및 광 센서 등의 성능 향상의 요구에 따라, 이들에 사용되는 광전 변환 소자에 요구되는 모든 특성의 가일층의 향상이 요구되고 있다.

[0008] 본 발명자들은, 특허문헌 1에 개시되어 있는 화합물을 이용한 광전 변환 소자를 제작하여 검토한 결과, 광전 변환 소자의 광전 변환 효율(외부 양자 효율)이, 광전 변환막의 제조 시의 성막 속도(예를 들면, 증착 속도)에 의존하여 변동하는 경우가 있는 것을 발견했다. 즉, 광전 변환 효율(외부 양자 효율)이 광전 변환막의 성막 속도에 의존하지 않는(환언하면, 제조 적성이 우수한) 광전 변환 소자를 검토할 여지가 있는 것을 명확하게 했다.

[0009] 따라서, 본 발명은, 제조 적성이 우수한 광전 변환 소자를 제공하는 것을 과제로 한다.

[0010] 또, 본 발명은, 촬상 소자, 광 센서, 및 화합물을 제공하는 것도 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은, 상기 과제에 대하여 예의 검토한 결과, 소정의 구조를 갖는 화합물을 광전 변환막에 이용하면 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0012] 〔1〕 도전성막, 광전 변환막, 및 투명 도전성막을 이 순서로 갖는 광전 변환 소자로서,

[0013] 상기 광전 변환막이, 후술하는 식 (1)~(6) 중 어느 하나로 나타나는 화합물을 1종 이상 포함하는, 광전 변환 소자.

[0014] 〔2〕 상기 식 (1)로 나타나는 화합물이, 후술하는 식 (1A)로 나타나는 화합물인, 〔1〕에 기재된 광전 변환 소자.

[0015] 〔3〕 상기 식 (1)로 나타나는 화합물이, 후술하는 식 (1B)로 나타나는 화합물인, 〔1〕 또는 〔2〕에 기재된 광전 변환 소자.

[0016] 〔4〕 상기 식 (1)로 나타나는 화합물이, 후술하는 식 (1C)로 나타나는 화합물인, 〔1〕 내지 〔3〕 중 어느 하나에 기재된 광전 변환 소자.

[0017] 〔5〕 상기 광전 변환막이, 상기 식 (1)~(3) 중 어느 하나로 나타나는 화합물을 1종 이상 포함하는, 〔1〕 내지 〔4〕 중 어느 하나에 기재된 광전 변환 소자.

[0018] 〔6〕 상기 식 (X)로 나타나는 방향환기가, 후술하는 식 (X')로 나타나는 방향환기를 나타내는, 〔1〕 내지 〔5〕 중 어느 하나에 기재된 광전 변환 소자.

[0019] 〔7〕 상기 광전 변환막이, n형 유기 반도체를 더 포함하고,

[0020] 상기 광전 변환막이, 상기 식 (1)~(6) 중 어느 하나로 나타나는 화합물의 1종 이상과, 상기 n형 유기 반도체가

혼합된 상태로 형성하는 벌크 헤테로 구조를 갖는, 〔1〕 내지 〔6〕 중 어느 하나에 기재된 광전 변환 소자.

[0021] 〔8〕 상기 n형 유기 반도체가, 풀러렌 및 그 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 풀러렌류를 포함하는, 〔7〕에 기재된 광전 변환 소자.

[0022] 〔9〕 상기 도전성막과 상기 투명 도전성막의 사이에, 상기 광전 변환막 외에 1종 이상의 중간층을 갖는, 〔1〕 내지 〔8〕 중 어느 하나에 기재된 광전 변환 소자.

[0023] 〔10〕 〔1〕 내지 〔9〕 중 어느 하나에 기재된 광전 변환 소자를 갖는, 촬상 소자.

[0024] 〔11〕 상기 광전 변환 소자가 수광하는 광과는 상이한 파장의 광을 수광하는 다른 광전 변환 소자를 더 갖는, 〔10〕에 기재된 촬상 소자.

[0025] 〔12〕 상기 광전 변환 소자와, 상기 다른 광전 변환 소자가 적층되어 있고,

[0026] 입사광 중 적어도 일부가 상기 광전 변환 소자를 투과한 후에, 상기 다른 광전 변환 소자로 수광되는, 〔11〕에 기재된 촬상 소자.

[0027] 〔13〕 상기 광전 변환 소자가 녹색 광전 변환 소자이며,

[0028] 상기 다른 광전 변환 소자가, 청색 광전 변환 소자 및 적색 광전 변환 소자를 포함하는, 〔11〕 또는 〔12〕에 기재된 촬상 소자.

[0029] 〔14〕 〔1〕 내지 〔9〕 중 어느 하나에 기재된 광전 변환 소자를 갖는, 광 센서.

[0030] 〔15〕 후술하는 식 (1)로 나타나는 화합물.

발명의 효과

[0031] 본 발명에 의하면, 제조 적성이 우수한 광전 변환 소자를 제공할 수 있다.

[0032] 또, 본 발명에 의하면, 촬상 소자, 광 센서, 및 화합물도 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 광전 변환 소자의 일 구성예를 나타내는 단면 모식도이다.

도 2는 광전 변환 소자의 일 구성예를 나타내는 단면 모식도이다.

도 3은 촬상 소자의 일 실시형태의 단면 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하에, 본 발명의 광전 변환 소자의 적합 실시형태에 대하여 설명한다.

[0035] 본 명세서에 있어서, "~"를 이용하여 나타나는 수치 범위는, "~" 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.

[0036] 본 명세서에 있어서, 특정 부호로 표시된 치환기 및 연결기 등(이하, "치환기 등"이라고도 한다.)이 복수 존재할 때, 또는 복수의 치환기 등을 동시에 규정할 때에는, 각각의 치환기 등은 서로 동일해도 되고 상이해도 되는 것을 의미한다. 이 점은, 치환기 등의 수의 규정에 대해서도 동일하다.

[0037] 본 명세서에 있어서, 수소 원자는, 경수소 원자(통상의 수소 원자) 및 중수소 원자(예를 들면, 이중 수소 원자 등)이어도 된다.

[0038] 본 명세서에 있어서, 할로젠 원자로서는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자 및 아이오딘 원자를 들 수 있다.

[0039] 본 명세서에 있어서, "치환기"는, 특별히 설명하지 않는 한, 후술하는 치환기 W로 예시되는 기를 들 수 있다.

[0040] (치환기 W)

[0041] 본 명세서에 있어서의 치환기 W에 대하여 기재한다.

[0042] 치환기 W는, 예를 들면, 할로젠 원자(예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자 및 아이오딘 원자 등), 알

킬기(사이클로알킬기, 바이사이클로알킬기, 및 트라이사이클로알킬기를 포함한다), 알켄일기(사이클로알켄일기 및 바이사이클로알켄일기를 포함한다), 알카인일기, 아릴기, 헤테로아릴기(헤테로환기라고 해도 된다.), 사이아노기, 나이트로기, 알콕시기, 아릴옥시기, 실릴옥시기, 헤테로환 옥시기, 아실옥시기, 카바모일옥시기, 알콕시카보닐옥시기, 아릴옥시카보닐옥시기, 2급 또는 3급의 아미노기(아닐리노기를 포함한다.), 알킬싸이오기, 아릴싸이오기, 헤테로환 싸이오기, 알킬 또는 아릴설핀일기, 알킬 또는 아릴설폰일기, 아실기, 아릴옥시카보닐기, 알콕시카보닐기, 아릴 또는 헤테로환 아조기, 이미드기, 포스피노기, 포스핀일기, 포스핀일옥시기, 포스핀일아미노기, 포스피노기, 실릴기, 카복시기, 인산기, 설폰산기, 하이드록시기, 싸이올기, 아실아미노기, 카바모일기, 유레이도기, 보론산기, 및 1급 아미노기를 들 수 있다. 또, 상술한 각 기는, 가능한 경우, 치환기(예를 들면, 상술한 각 기 중 하나 이상의 기)를 더 가져도 된다. 예를 들면, 치환기를 가져도 되는 알킬기도, 치환기 W의 한 형태로서 포함된다.

[0043] 또, 치환기 W가 탄소 원자를 갖는 경우, 치환기 W가 갖는 탄소수는, 예를 들면, 1~20이다.

[0044] 치환기 W가 갖는 수소 원자 이외의 원자의 수는, 예를 들면, 1~30이다.

[0045] 또한, 특정 화합물은, 치환기로서, 카복시기, 카복시기의 염, 인산기의 염, 설폰산기, 설폰산기의 염, 하이드록시기, 싸이올기, 아실아미노기, 카바모일기, 유레이도기, 보론산기($-B(OH)_2$), 및/또는, 1급 아미노기를 갖지 않는 것도 바람직하다.

[0046] 또, 본 명세서에 있어서, 특별히 설명하지 않는 한, 알킬기의 탄소수는, 1~20이 바람직하고, 1~12가 보다 바람직하며, 1~10이 더 바람직하고, 1~6이 특히 바람직하다.

[0047] 알킬기는, 직쇄상, 분기쇄상, 및 환상 중 어느 것이어도 된다.

[0048] 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-뷰틸기, t-뷰틸기, n-헥실기 및 사이클로펜틸기를 들 수 있다.

[0049] 또, 알킬기는, 예를 들면, 사이클로알킬기, 바이사이클로알킬기, 및 트라이사이클로알킬기여도 되고, 이들의 환상 구조를 부분 구조로서 가져도 된다.

[0050] 치환기를 가져도 되는 알킬기에 있어서, 알킬기가 가져도 되는 치환기는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 치환기 W를 들 수 있으며, 아릴기(바람직하게는 탄소수 6~18, 보다 바람직하게는 탄소수 6), 헤테로아릴기(바람직하게는 탄소수 5~18, 보다 바람직하게는 탄소수 5~6), 또는 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자 또는 염소 원자)가 바람직하다.

[0051] 본 명세서에 있어서, 특별히 설명하지 않는 한, 알콕시기에 있어서의 알킬기 부분은 상기 알킬기가 바람직하다. 알킬싸이오기에 있어서의 알킬기 부분은 상기 알킬기가 바람직하다.

[0052] 치환기를 가져도 되는 알콕시기에 있어서, 알콕시기가 가져도 되는 치환기는, 치환기를 가져도 되는 알킬기에 있어서의 치환기와 동일한 예를 들 수 있다. 치환기를 가져도 되는 알킬싸이오기에 있어서, 알킬싸이오기가 가져도 되는 치환기는, 치환기를 가져도 되는 알킬기에 있어서의 치환기와 동일한 예를 들 수 있다.

[0053] 본 명세서에 있어서, 특별히 설명하지 않는 한, 알켄일기는, 직쇄상, 분기쇄상, 및 환상 중 어느 것이어도 된다. 또, 상기 알켄일기의 탄소수는, 2~20이 바람직하고, 2~12가 보다 바람직하며, 2~6이 더 바람직하고, 2~3이 특히 바람직하다. 치환기를 가져도 되는 알켄일기에 있어서, 알켄일기가 가져도 되는 치환기는, 치환기를 가져도 되는 알킬기에 있어서의 치환기와 동일한 예를 들 수 있다.

[0054] 본 명세서에 있어서, 특별히 설명하지 않는 한, 알카인일기는, 직쇄상, 분기쇄상, 및 환상 중 어느 것이어도 된다. 또, 상기 알카인일기의 탄소수는, 2~20이 바람직하고, 2~12가 보다 바람직하며, 2~6이 더 바람직하고, 2~3이 특히 바람직하다. 치환기를 가져도 되는 알카인일기에 있어서, 알카인일기가 가져도 되는 치환기는, 치환기를 가져도 되는 알킬기에 있어서의 치환기와 동일한 예를 들 수 있다.

[0055] 본 명세서에 있어서, 특별히 설명하지 않는 한, 치환기를 가져도 되는 실릴기로서는, 예를 들면, $-Si(R^{S1})(R^{S2})(R^{S3})$으로 나타나는 기를 들 수 있다. R^{S1}, R^{S2} 및 R^{S3}은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 알콕시기, 치환기를 가져도 되는 알킬싸이오기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타내는 것이 바람직하다.

[0056] 본 명세서에 있어서, 방향환은, 특별히 설명하지 않는 한, 단환 및 다환(예를 들면, 2~6환 등) 중 어느 것이어

도 된다. 단환의 방향환은, 환 구조로서, 1환의 방향환 구조만을 갖는 방향환이다. 다환(예를 들면, 2~6환 등)의 방향환은, 환 구조로서 복수(예를 들면, 2~6 등)의 방향환 구조가 축환되어 있는 방향환이다.

[0057] 상기 방향환의 환원 원자의 수는, 5~15가 바람직하다.

[0058] 상기 방향환은, 방향족 탄화 수소환이어도 되고 방향족 복소환이어도 된다.

[0059] 상기 방향환이 방향족 복소환인 경우, 환원 원자로서 갖는 헤테로 원자의 수는, 예를 들면, 1~10이다. 상기 헤테로 원자로서는, 예를 들면, 질소 원자, 황 원자, 산소 원자, 셀레늄 원자, 텔루륨 원자, 인 원자, 규소 원자, 및 붕소 원자를 들 수 있다.

[0060] 상기 방향족 탄화 수소환으로서는, 예를 들면, 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환, 및 페난트렌환을 들 수 있다.

[0061] 상기 방향족 복소환으로서는, 예를 들면, 피리딘환, 피리미딘환, 피리다진환, 피라진환, 트라이아진환(1,2,3-트라이아진환, 1,2,4-트라이아진환, 1,3,5-트라이아진환 등) 및 테트라진환(1,2,4,5-테트라진환 등), 퀴녹살린환, 피롤환, 퓨란환, 싸이오펜환, 이미다졸환, 옥사졸환, 싸이아졸환, 벤조피롤환, 벤조퓨란환, 벤조싸이오펜환, 벤즈이미다졸환, 벤즈옥사졸환, 벤조싸이아졸환, 나프토피롤환, 나프토퓨란환, 나프토싸이오펜환, 나프토이미다졸환, 나프토옥사졸환, 3H-피롤리딘환, 피롤로이미다졸환(5H-피롤로[1,2-a]이미다졸환 등), 이미다조옥사졸환(이미다조[2,1-b]옥사졸환 등), 싸이에노싸이아졸환(싸이에노[2,3-d]싸이아졸환 등), 벤조싸이아다이아졸환, 벤조다이싸이오펜환(벤조[1,2-b:4,5-b']다이싸이오펜환 등), 싸이에노싸이오펜환(싸이에노[3,2-b]싸이오펜환 등), 싸이아졸로싸이아졸환(싸이아졸로[5,4-d]싸이아졸환 등), 나프토다이싸이오펜환(나프토[2,3-b:6,7-b']다이싸이오펜환, 나프토[2,1-b:6,5-b']다이싸이오펜환, 나프토[1,2-b:5,6-b']다이싸이오펜환, 1,8-다이싸이아다이사이클로펜타[b,g]나프탈렌환 등), 벤조싸이에노벤조싸이오펜환, 다이싸이에노[3,2-b:2',3'-d]싸이오펜환, 및 3,4,7,8-테트라싸이아다이사이클로펜타[a,e]펜탈렌환을 들 수 있다.

[0062] 치환기를 가져도 되는 방향환에 있어서, 방향환이 가져도 되는 치환기의 종류는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 치환기 W를 들 수 있는, 상기 방향환이 치환기를 갖는 경우의 치환기의 수는 1 이상(예를 들면, 1~4 등)이면 된다.

[0063] 본 명세서에 있어서, 방향환기라고 하는 경우, 예를 들면, 상기 방향환으로부터 수소 원자를 1개 이상(예를 들면, 1~5 등) 제거하여 이루어지는 기를 들 수 있다.

[0064] 본 명세서에서 아릴기라고 하는 경우, 예를 들면, 상기 방향환 중의 방향족 탄화 수소환에 해당하는 환으로부터 수소 원자를 1개 제거하여 이루어지는 기를 들 수 있다.

[0065] 본 명세서에서 헤테로아릴기라고 하는 경우, 예를 들면, 상기 방향환 중의 방향족 복소환에 해당하는 환으로부터 수소 원자를 1개 제거하여 이루어지는 기를 들 수 있다.

[0066] 본 명세서에서 아릴렌기라고 하는 경우, 예를 들면, 상기 방향환 중의 방향족 탄화 수소환에 해당하는 환으로부터 수소 원자를 2개 제거하여 이루어지는 기를 들 수 있다.

[0067] 본 명세서에서 헤테로아릴렌기라고 하는 경우, 예를 들면, 상기 방향환 중의 방향족 복소환에 해당하는 환으로부터 수소 원자를 2개 제거하여 이루어지는 기를 들 수 있다.

[0068] 치환기를 가져도 되는 방향환기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기, 치환기를 가져도 되는 아릴렌기, 및 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴렌기에 있어서, 이들 기가 가져도 되는 치환기의 종류는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 치환기 W를 들 수 있다. 치환기를 가져도 되는 이들 기가 치환기를 갖는 경우의 치환기의 수는 1 이상(예를 들면, 1~4 등)이면 된다.

[0069] 본 명세서에 있어서, 화학 구조를 나타내는 하나의 식(일반식) 중에, 기의 종류, 또는 수를 나타내는 동일한 기호가 복수 존재하는 경우, 특별히 설명하지 않는 한, 그들 복수 존재하는 동일한 기호끼리의 내용은 각각 독립적이며, 동일한 기호끼리의 내용은 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0070] 본 명세서에 있어서, 화학 구조를 나타내는 하나의 식(일반식) 중에, 동종의 기(알킬기 등)가 복수 존재하는 경우, 특별히 설명하지 않는 한, 그들 복수 존재하는 동종의 기끼리의 구체적인 내용은 각각 독립적이며, 동종의 기끼리의 구체적인 내용은 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0071] 본 명세서에 있어서 표기되는 2가의 기(예를 들면, -CO-O-)의 결합 방향은, 특별히 설명하지 않는 한 제한되지 않는다. 예를 들면, "X-Y-Z"인 일반식으로 나타나는 화합물 중의, Y가 -CO-O-인 경우, 상기 화합물은 "X-O-CO-

Z"여도 되고 "X-CO-O-Z"여도 된다.

[0072] 본 명세서에 있어서, 기하 이성체(시스-트랜스 이성체)를 가질 수 있는 화합물에 관하여, 상기 화합물을 나타내는 일반식 또는 구조식이, 편의상, 시스체 및 트랜스체 중 어느 일방의 형태로만 기재되는 경우가 있다. 이와 같은 경우이더라도, 특별히 기재하지 않는 한, 상기 화합물의 형태가 시스체 및 트랜스체 중 어느 일방에 한정되지 않고, 상기 화합물은, 시스체 및 트랜스체 중 어느 형태여도 된다.

[0073] [광전 변환 소자]

[0074] 본 발명의 광전 변환 소자는, 도전성막, 광전 변환막, 및 투명 도전성막을 이 순서로 갖는 광전 변환 소자로서, 광전 변환막이, 후술하는 식 (1)~(6) 중 어느 하나로 나타나는 화합물(이하, "특정 화합물"이라고도 한다.)을 1종 이상 포함한다.

[0075] 본 발명의 광전 변환 소자는, 상기 구성에 의하여 제조 적성이 우수하다.

[0076] 본 발명의 광전 변환 소자가 이와 같은 구성을 취함으로써 상기 과제를 해결할 수 있는 메커니즘은 반드시 명확하지는 않지만, 본 발명자들은 이하와 같이 추측하고 있다.

[0077] 특정 화합물의 주된 특징점으로서, DA형(도너 억셉터형) 구조이며, 또한, 특정 화합물의 도너 부위에 있어서의 소정 위치에, 후술하는 식 (X)로 나타나는 기를 갖는 점을 들 수 있다.

[0078] 비교적 빠른 성막 속도로 제조된 광전 변환막은, 비교적 느린 성막 속도로 제조된 광전 변환막과 비교하면 막 중의 분자의 배열에 불균일이 발생하기 쉽다. 이 결과로서, 비교적 빠른 성막 속도로 제조된 광전 변환막을 구비한 광전 변환 소자는, 상기 분자 배열의 불균일에 의하여 광전 변환막 중에서의 전하 이동이 저해되어, 광전 변환 효율(외부 양자 효율)이 낮아지는 경향이 있다. 이에 대하여, 특정 화합물은, π공액이 확장되고 또한 입체적으로 용고한 구조인 식 (X)로 나타나는 기를 갖고 있으며, 주골격으로부터 식 (X)로 나타나는 기에서 유래하는 π공액 평면이 뻗은 구조를 취한다. 상기 구조에 기인하여, 특정 화합물은, 광전 변환막 중에 있어서, 다른 특정 화합물 및 임의로 포함될 수 있는 풀러렌 등의 π공액 평면을 갖는 성분과, π공액 평면끼리가 근접한 상태로 존재할 수 있다고 추측된다. 이 결과로서, 고속 성막에 의하여 막 중에 있어서의 분자 배열이 흐트러져 있는 경우이더라도, 전하 이동성이 저해되기 어렵다고 추측된다.

[0079] 이하, 광전 변환 소자의 제조 적성이 보다 우수한 것, 광전 변환 소자의 광전 변환 효율이 보다 우수한 것, 및/또는, 광전 변환 소자의 응답 속도가 보다 우수한 것을 "본 발명의 효과가 보다 우수하다"라고도 한다.

[0080] 도 1에, 본 발명의 광전 변환 소자의 일 실시형태의 단면 모식도를 나타낸다.

[0081] 도 1에 나타내는 광전 변환 소자(10a)는, 하부 전극으로서 기능하는 도전성막(이하, "하부 전극"이라고도 한다)(11)과, 전자 블로킹막(16A)과, 후술하는 특정 화합물을 포함하는 광전 변환막(12)과, 상부 전극으로서 기능하는 투명 도전성막(이하, "상부 전극"이라고도 한다.)(15)이 이 순서로 적층된 구성을 갖는다.

[0082] 도 2에 다른 광전 변환 소자의 구성예를 나타낸다. 도 2에 나타내는 광전 변환 소자(10b)는, 하부 전극(11) 상에, 전자 블로킹막(16A)과, 광전 변환막(12)과, 정공 블로킹막(16B)과, 상부 전극(15)이 이 순서로 적층된 구성을 갖는다. 또한, 도 1 중 및 도 2 중의 전자 블로킹막(16A), 광전 변환막(12), 및 정공 블로킹막(16B)의 적층 순서는, 용도 및 특성에 따라, 적절히 변경해도 된다.

[0083] 광전 변환 소자(10a(또는 10b))에서는, 상부 전극(15)을 통하여 광전 변환막(12)에 광이 입사되는 것이 바람직하다.

[0084] 또, 광전 변환 소자(10a(또는 10b))를 사용하는 경우에는, 전압을 인가할 수 있다. 이 경우, 하부 전극(11)과 상부 전극(15)이 한 쌍의 전극을 이루고, 이 한 쌍의 전극 간에, 전압을 인가하는 것이 바람직하다.

[0085] 상기 전압으로서는, 1.0×10^{-5}~1.0×10^{7}V/cm가 바람직하고, 성능 및 소비 전력의 점에서, 1.0×10^{-4}~1.0×10^{7}V/cm가 보다 바람직하며, 1.0×10^{-3}~5.0×10^{6}V/cm가 더 바람직하다.

[0086] 또한, 전압 인가 방법에 대해서는, 도 1 및 도 2에 있어서, 전자 블로킹막(16A) 측이 음극이 되고, 광전 변환막(12) 측이 양극이 되도록 인가하는 것이 바람직하다. 광전 변환 소자(10a(또는 10b))를 광 센서로서 사용한 경우, 또, 촬상 소자에 장착한 경우도, 동일한 방법에 의하여 전압을 인가할 수 있다.

[0087] 이후 단락에서, 상세하게 설명하는 바와 같이, 광전 변환 소자(10a(또는 10b))는 촬상 소자 용도에 적합하게 적

용할 수 있다.

[0088] 이하에, 본 발명의 광전 변환 소자를 구성하는 각층(各層)의 형태에 대하여 상세하게 설명한다.

[0089] 〔광전 변환막〕

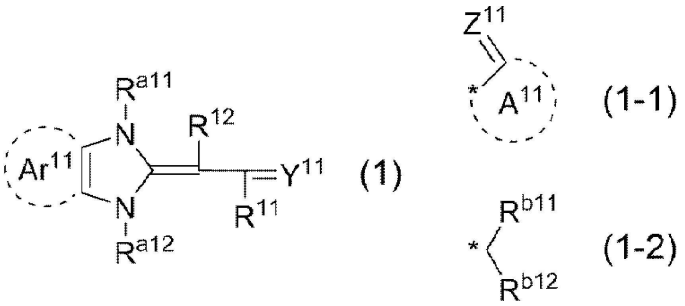
[0090] 광전 변환막은, 특정 화합물을 포함하는 막이다.

[0091] 특정 화합물은, 후술하는 식 (1)~(6) 중 어느 하나로 나타나는 화합물이다.

[0092] 이하, 식 (1)~(6) 중 어느 하나로 나타나는 화합물에 대하여 상세하게 설명한다.

[0093] <식 (1)로 나타나는 화합물>

[0094] [화학식 2]

[0095] 

[0096] 식 (1) 중, Y^{11}은, 식 (1-1)로 나타나는 기 또는 식 (1-2)로 나타나는 기를 나타낸다. Y^{11}로서는, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 식 (1-1)로 나타나는 기가 바람직하다.

[0097] 식 (1-1) 중, A^{11}은, 적어도 2개의 탄소 원자를 포함하는, 치환기를 가져도 되는 환을 나타낸다. 또한, 2개의 탄소 원자란, 식 (1-1) 중의 Z^{11}이 결합하는 탄소 원자와, Z^{11}이 결합하는 탄소 원자에 인접하는 탄소 원자를 의도하고, 어느 탄소 원자도 A^{11}을 구성하는 원자이다.

[0098] 또, 상기 환은, 환을 구성하는 탄소 원자가, 다른 카보닐 탄소(>C=O), 및/또는 다른 싸이오카보닐 탄소(>C=S)로 치환되어 있어도 된다. 또한, 여기에서 말하는 다른 카보닐 탄소(>C=O) 및 다른 싸이오카보닐 탄소(>C=S)란, 환을 구성하는 탄소 원자 중, Z^{11}과 결합하고 있는 탄소 원자 이외의 탄소 원자를 구성 요소로 하는 카보닐 탄소 및 싸이오카보닐 탄소를 의도한다.

[0099] A^{11}의 탄소수로서는, 3~30이 바람직하고, 3~20이 보다 바람직하며, 3~15가 더 바람직하다. 또한, 상기 탄소수는, 식 (1-1) 중에 명시되는 2개의 탄소 원자를 포함하는 수이다.

[0100] A^{11}은, 헤테로 원자를 갖고 있어도 되고, 헤테로 원자로서는, 예를 들면, 질소 원자, 황 원자, 산소 원자, 셀레늄 원자, 텔루륨 원자, 인 원자, 규소 원자, 및 붕소 원자를 들 수 있고, 질소 원자, 황 원자, 또는 산소 원자가 바람직하며, 산소 원자가 보다 바람직하다.

[0101] A^{11}은, 치환기를 갖고 있어도 되고, 치환기로서는, 할로젠 원자가 바람직하다.

[0102] A^{11} 중의 헤테로 원자의 수로서는, 0~10이 바람직하고, 0~5가 보다 바람직하며, 0~2가 더 바람직하다. 또한, 상기 헤테로 원자의 수는, 식 (1-1) 중의 Z^{11}로 나타나는 기가 포함하는 헤테로 원자, 및 A^{11}이 치환기로서 가질 수 있는 할로젠 원자의 수를 포함하지 않는 수이다.

[0103] A^{11}은, 방향족성을 나타내도 되고, 나타내지 않아도 된다.

[0104] A^{11}은, 단환 구조여도 되고, 축환 구조여도 되지만, 5원환, 6원환, 또는 5원환 및 6원환 중 적어도 어느 하나를 포함하는 축합환인 것이 바람직하다. 상기 축합환을 형성하는 환의 수로서는, 2~4가 바람직하고, 2~3이 보다 바람직하다.

[0105] A^{11}로 나타나는 환으로서는, 그중에서도, 하기 식 (A1)로 나타나는 기를 갖고 있는 것이 바람직하다. 또한, $*^1$은, 식 (1-1) 중에 명시되는 Z^{11}이 결합하는 탄소 원자와의 결합 위치를 나타내고, $*^2$는, 식 (1-1) 중에 명시되는 Z^{11}이 결합하는 탄소 원자에 인접하는 탄소 원자와의 결합 위치를 나타낸다.

[0106] $*^1$-L-Y-Z-$*^2$ (A1)

[0107] 식 (A1) 중, L은, 단결합 또는 $-NR^L-$을 나타낸다.

[0108] R^L은, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0109] R^L로 나타나는 치환기의 종류로서는 특별히 제한되지 않고, 그중에서도, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기가 바람직하다.

[0110] L로서는, 단결합이 바람직하다.

[0111] Y는, $-CR^{Y1}=CR^{Y2}-$, $-CS-NR^{Y3}-$, -CS-, $-NR^{Y4}-$, 또는 $-N=CR^{Y5}-$를 나타내고, 그중에서도, $-CR^{Y1}=CR^{Y2}-$가 바람직하다.

[0112] R^{Y1}~R^{Y5}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0113] R^{Y1}~R^{Y5}로 나타나는 치환기의 종류로서는 특별히 제한되지 않고, 그중에서도, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기가 바람직하다.

[0114] 또, Y가 $-CR^{Y1}=CR^{Y2}-$를 나타내는 경우, R^{Y1}과 R^{Y2}는 서로 연결하여 환을 형성하는 것이 바람직하고, R^{Y1}과 R^{Y2}는 서로 연결하여 벤젠환을 형성하는 것이 보다 바람직하다.

[0115] Z는, 단결합, -CO-, -CS-, $-C(=NR^{Z1})-$, 또는 $-C(=CR^{Z2}R^{Z3})-$를 나타내고, 그중에서도, -CO- 또는 $-C(=CR^{Z2}R^{Z3})-$를 나타내는 것이 보다 바람직하며, -CO-인 것이 더 바람직하다.

[0116] R^{Z1}은, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0117] R^{Z1}로 나타나는 치환기의 종류로서는 특별히 제한되지 않고, 상기 치환기 W로 예시하는 기를 들 수 있다.

[0118] R^{Z1}로서는, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기가 바람직하고, 수소 원자가 보다 바람직하다.

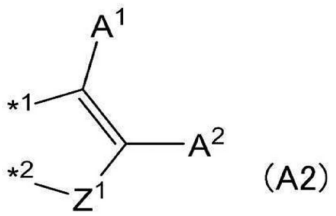
[0119] R^{Z2} 및 R^{Z3}은, 각각 독립적으로, 사이아노기 또는 $-COOR^{Z4}$를 나타낸다. R^{Z4}는, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다.

[0120] R^{Z2} 및 R^{Z3}으로서는, 그중에서도, 사이아노기인 것이 바람직하다.

[0121] 또한, 상술한 L, Y, 및 Z의 조합으로서는, -L-Y-Z-와 식 (1-1) 중에 명시되는 2개의 탄소 원자가 결합하여 형성되는 환이, 5원환 또는 6원환이 되는 조합이 바람직하다. 또, 상술한 바와 같이 상기 5원환 또는 6원환은, 상이한 환(바람직하게는 벤젠환)과 축환하여, 축환 구조를 더 형성하고 있어도 된다.

[0122] 식 (A1)로 나타나는 기로서는, 그중에서도, 하기 식 (A2)로 나타나는 기인 것이 보다 바람직하다.

[0123] [화학식 3]

[0124] 

(A2)

[0125] 식 (A2) 중, A^1 및 A^2는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0126] A^1과 A^2는 서로 연결하여 환을 형성하는 것이 바람직하고, A^1과 A^2는 서로 연결하여 벤젠환을 형성하는 것이 보다 바람직하다.

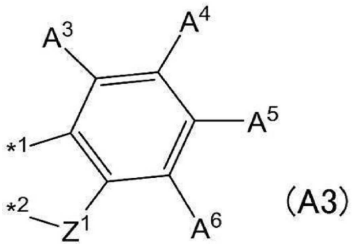
[0127] A^1과 A^2로 형성되는 상기 벤젠환은, 치환기를 더 갖고 있는 것도 바람직하다. 치환기로서는, 할로젠 원자가 바람직하고, 염소 원자 또는 불소 원자가 보다 바람직하다.

[0128] 또, A^1과 A^2로 형성되는 상기 벤젠환이 갖는 치환기가, 서로 연결하여 환을 더 형성하고 있어도 된다. 예로서는, A^1과 A^2로 형성되는 상기 벤젠환에 있는 치환기가, 서로 연결하여 벤젠환을 더 형성하고 있어도 된다.

[0129] 식 (A2) 중의 $*^1$, $*^2$, 및 Z^1은, 상술한 식 (A1) 중의 $*^1$, $*^2$, Z와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0130] 식 (A1)로 나타나는 기로서는, 그중에서도, 하기 식 (A3)으로 나타나는 기인 것이 더 바람직하다.

[0131] [화학식 4]

[0132] 

[0133] 식 (A3) 중, A^3~A^6은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. A^3~A^6으로서는, 그중에서도, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 할로젠 원자가 바람직하고, 수소 원자, 염소 원자, 또는 불소 원자가 보다 바람직하며, 수소 원자가 더 바람직하다.

[0134] A^3과 A^4는 서로 연결하여 환을 형성하고 있어도 되며, A^4와 A^5는 서로 연결하여 환을 형성하고 있어도 되고, A^5와 A^6은 서로 연결하여 환을 형성하고 있어도 된다. A^3과 A^4, A^4와 A^5, 및 A^5와 A^6이, 각각 서로 연결하여 형성하는 환은 벤젠환이 바람직하다. 그중에서도, A^4와 A^5가 서로 연결하여 환을 형성하는 것이 바람직하고, A^4와 A^5가 서로 연결하여 형성되는 환은 벤젠환이 바람직하다. 또한, A^4와 A^5가 서로 연결하여 형성되는 환에는, 치환기가 더 치환되어 있어도 된다.

[0135] 식 (A3) 중의 $*^1$, $*^2$, 및 Z^1은, 상술한 식 (A1) 중의 $*^1$, $*^2$, Z와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0136] 이와 같은 환으로서는, 통상 메로사이아닌 색소로 산성 핵으로서 이용되는 것이 바람직하고, 그 구체예로서는 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다.

[0137] (a) 1,3-다이카보닐핵: 예를 들면, 1,3-인데인다이온핵, 1,3-사이클로헥세인다이온, 5,5-다이메틸-1,3-사이클로헥세인다이온, 및 1,3-다이옥세인-4,6-다이온 등.

[0138] (b) 피라졸린온핵: 예를 들면, 1-페닐-2-피라졸린-5-온, 3-메틸-1-페닐-2-피라졸린-5-온, 및 1-(2-벤조싸이아졸일)-3-메틸-2-피라졸린-5-온 등.

[0139] (c) 아이소옥사졸린온핵: 예를 들면, 3-페닐-2-아이소옥사졸린-5-온, 및 3-메틸-2-아이소옥사졸린-5-온 등.

[0140] (d) 옥시인돌핵: 예를 들면, 1-알킬-2,3-다이하이드로-2-옥시인돌 등.

[0141] (e) 2,4,6-트라이옥소헥사하이드로피리미딘핵: 예를 들면, 바비투르산 또는 2-싸이오바비투르산, 및 그 유도체 등. 유도체로서는, 예를 들면, 1-메틸, 1-에틸 등의 1-알킬체, 1,3-다이메틸, 1,3-다이에틸, 1,3-다이뷰틸 등의 1,3-다이알킬체, 1,3-다이페닐, 1,3-다이(p-클로로페닐), 1,3-다이(p-에톡시카보닐페닐) 등의 1,3-다이아릴체, 1-에틸-3-페닐 등의 1-알킬-1-아릴체, 및 1,3-다이(2-피리딜) 등의 1,3-다이헤테로아릴체 등을 들 수 있다.

[0142] (f) 2-싸이오-2,4-싸이아졸리딘다이온핵: 예를 들면, 로다닌 및 그 유도체 등. 유도체로서는, 예를 들면, 3-메

틸로다닌, 3-에틸로다닌, 3-알릴로다닌 등의 3-알킬로다닌, 3-페닐로다닌 등의 3-아릴로다닌, 및 3-(2-피리딜)로다닌 등의 3-헤테로아릴로다닌 등을 들 수 있다.

[0143] (g) 2-싸이오-2,4-옥사졸리딘다이온(2-싸이오-2,4-(3H,5H)-옥사졸다이온핵: 예를 들면, 3-에틸-2-싸이오-2,4-옥사졸리딘다이온 등.

[0144] (h) 싸이아나프텐온핵: 예를 들면, 3(2H)-싸이아나프텐온-1,1-다이옥사이드 등.

[0145] (i) 2-싸이오-2,5-싸이아졸리딘다이온핵: 예를 들면, 3-에틸-2-싸이오-2,5-싸이아졸리딘다이온 등.

[0146] (j) 2,4-싸이아졸리딘다이온핵: 예를 들면, 2,4-싸이아졸리딘다이온, 3-에틸-2,4-싸이아졸리딘다이온, 및 3-페닐-2,4-싸이아졸리딘다이온 등.

[0147] (k) 싸이아졸린-4-온핵: 예를 들면, 4-싸이아졸린온, 및 2-에틸-4-싸이아졸린온 등.

[0148] (l) 2,4-이미다졸리딘다이온(하이단토인)핵: 예를 들면, 2,4-이미다졸리딘다이온, 및 3-에틸-2,4-이미다졸리딘다이온 등.

[0149] (m) 2-싸이오-2,4-이미다졸리딘다이온(2-싸이오하이단토인)핵: 예를 들면, 2-싸이오-2,4-이미다졸리딘다이온, 및 3-에틸-2-싸이오-2,4-이미다졸리딘다이온 등.

[0150] (n) 이미다졸린-5-온핵: 예를 들면, 2-프로필머캅토-2-이미다졸린-5-온 등.

[0151] (o) 3,5-피라졸리딘다이온핵: 예를 들면, 1,2-다이페닐-3,5-피라졸리딘다이온, 및 1,2-다이메틸-3,5-피라졸리딘다이온 등.

[0152] (p) 벤조싸이오펜-3(2H)-온핵: 예를 들면, 벤조싸이오펜-3(2H)-온, 옥소벤조싸이오펜-3(2H)-온, 및 다이옥소벤조싸이오펜-3(2H)-온 등.

[0153] (q) 인단온핵: 예를 들면, 1-인단온, 3-페닐-1-인단온, 3-메틸-1-인단온, 3,3-다이페닐-1-인단온, 및 3,3-다이메틸-1-인단온 등.

[0154] (r) 벤조퓨란-3-(2H)-온핵: 예를 들면, 벤조퓨란-3-(2H)-온 등.

[0155] (s) 2,2-다이하이드로페날렌-1,3-다이온핵 등.

[0156] Z^{11}은, 산소 원자, 황 원자, $=NR^{ZT1}$, 또는 $=CR^{ZT2}R^{ZT3}$을 나타낸다. Z^{11}로서는, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 그중에서도, 산소 원자 또는 $=CR^{ZT2}R^{ZT3}$인 것이 바람직하고, 산소 원자인 것이 보다 바람직하다.

[0157] R^{ZT1}은, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0158] R^{ZT1}로 나타나는 치환기의 종류로서는 특별히 제한되지 않고, 상술한 치환기 W로 예시하는 기를 들 수 있다.

[0159] R^{ZT1}로서는, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기가 바람직하고, 수소 원자가 보다 바람직하다.

[0160] R^{ZT2} 및 R^{ZT3}은, 각각 독립적으로, 사이아노기 또는 $-COOR^{ZT4}$를 나타낸다. R^{ZT4}는, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다.

[0161] R^{ZT2} 및 R^{ZT3}으로서는, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 그중에서도, 사이아노기인 것이 바람직하다.

[0162] 식 (1-2) 중, R^{b11} 및 R^{b12}는, 각각 독립적으로, 사이아노기 또는 $-COOR^{B1}$을 나타낸다. R^{B1}은, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다.

[0163] *는, 결합 위치를 나타낸다.

[0164] 식 (1) 중, R^{11} 및 R^{12}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0165] R^{11} 및 R^{12}로 나타나는 치환기의 종류로서는 특별히 제한되지 않고, 상술한 치환기 W로 예시하는 기를 들 수 있다.

[0166] R^{11} 및 R^{12}로서는, 수소 원자가 바람직하다.

[0167] R^{a11} 및 R^{a12}는, 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 방향환기 또는 $-C(R^{L11})(R^{L12})(R^{L13})$을 나타낸다. 단, R^{a11} 및 R^{a12} 중 적어도 하나는, 식 (X)로 나타나는 방향환기를 나타낸다.

[0168] 상기 방향족환기로서는, 아릴기 및 헤테로아릴기를 들 수 있다.

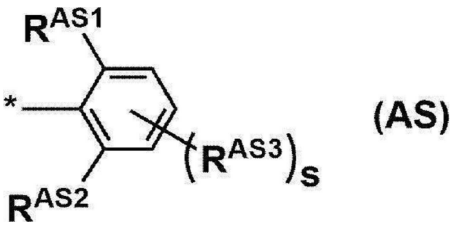
[0169] 상기 아릴기로서는, 페닐기 또는 나프틸기가 바람직하다.

[0170] 상기 아릴기가 페닐기인 경우, 페닐기는 치환기를 갖고 있는 것이 바람직하고, 치환기로서는, 각각 독립적으로, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~3)가 바람직하다.

[0171] 상기 아릴기가 페닐기인 경우, 페닐기가 갖고 있는 치환기의 수는 1~5가 바람직하고, 2 또는 3이 보다 바람직하다.

[0172] 상기 아릴기의 일 양태로서는, 하기 식 (AS)로 나타나는 기를 들 수 있다.

[0173] [화학식 5]

[0174] 

[0175] 식 중, R^{AS1} 및 R^{AS2}는, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~3)를 나타낸다. R^{AS3}은, 치환기를 나타낸다. s는, 0~3의 정수를 나타낸다. *는, 결합 위치를 나타낸다.

[0176] R^{AS3}으로 나타나는 치환기로서는, 상술한 치환기 W에 예시되는 기를 들 수 있으며, 알킬기가 바람직하다.

[0177] $-C(R^{L11})(R^{L12})(R^{L13})$에 있어서의 R^{L11}은, 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다. R^{L12} 및 R^{L13}은, 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다.

[0178] 또, R^{L11}~R^{L13}은, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

[0179] R^{L11}~R^{L13}이 서로 결합하여 환을 형성하는 경우의 양태로서는, 예를 들면, 이하와 같은 양태를 들 수 있다. 예를 들면, 치환기를 가져도 되는 알킬기끼리가 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. 치환기를 가져도 되는 아릴기에 있어서의 치환기와, 치환기를 가져도 되는 알킬기가 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기에 있어서의 치환기와, 치환기를 가져도 되는 알킬기가 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. 치환기를 가져도 되는 아릴기에 있어서의 치환기와, 치환기를 가져도 되는 다른 아릴기에 있어서의 치환기가 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. 치환기를 가져도 되는 아릴기에 있어서의 치환기와, 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기에 있어서의 치환기가 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기에 있어서의 치환기와, 치환기를 가져도 되는 다른 헤테로아릴기에 있어서의 치환기가 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

[0180] 이와 같이 하여 형성된 환이 갖는 치환기와, 치환기를 가져도 되는 다른 알킬기, 치환기를 가져도 되는 다른 아릴기에 있어서의 치환기, 또는 치환기를 가져도 되는 다른 헤테로아릴기에 있어서의 치환기가 결합하여, 환을 더 형성해도 된다.

[0181] 또한, 상술한 바와 같이 치환기와 치환기(예를 들면, 치환기를 가져도 되는 아릴기에 있어서의 치환기와, 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기에 있어서의 치환기)가 서로 결합하여 형성되는 기는, 단결합이어도 된다.

[0182] 또한, R^{L11}~R^{L13}으로 나타나는 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 및, 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기가, 서로 결합하여 환을 형성하는 경우에 있어서, $-C(R^{L11})(R^{L12})(R^{L13})$은, 아릴기 및 헤테로아

릴기 이외가 바람직하다.

[0183] R^{L11}~R^{L13}으로 나타나는 알킬기는, 각각 독립적으로, 직쇄상, 분기쇄상, 및 환상 중 어느 것이어도 된다. R^{L11}~R^{L13}으로 나타나는 알킬기는, 2개의 알킬기끼리가 서로 결합하여 환을 형성하고 있는 것이 바람직하다.

[0184] 보다 구체적으로는, 예를 들면, R^{L11}로 나타나는 알킬기와 R^{L12}로 나타나는 알킬기가 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. 또한, R^{L11}로 나타나는 알킬기와 R^{L12}로 나타나는 알킬기가 서로 결합하여 형성되는 환(단환의 사이클로알케인환 등)이 갖는 치환기와, R^{L13}으로 나타나는 알킬기가 서로 결합하여 다환(다환의 사이클로알케인환 등)을 형성하고 있어도 된다.

[0185] 즉, $-C(R^{L11})(R^{L12})(R^{L13})$은, 치환기를 가져도 되는 사이클로알킬기(바람직하게는 사이클로헥실기)여도 된다. 상기 사이클로알킬기의 원환수는, 3~12가 바람직하고, 5~8이 보다 바람직하며, 6이 더 바람직하다.

[0186] 상기 사이클로알킬기는, 단환(사이클로헥실기 등)이어도 되고 다환(1-아다만틸기 등)이어도 된다.

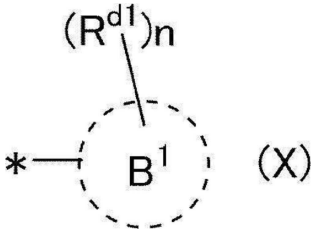
[0187] 상기 사이클로알킬기는 치환기를 갖는 것이 바람직하다. 상기 사이클로알킬기가 치환기를 갖는 경우, 일반식 (1) 중에 명시되는 질소 원자에 직접 결합하는 탄소 원자(즉, "$-C(R^{L11})(R^{L12})(R^{L13})$" 중에 명시되는 "C" 원자)에 인접한 탄소 원자가 치환기를 갖는 것이 바람직하다.

[0188] 상기 사이클로알킬기가 가져도 되는 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~3)를 들 수 있다.

[0189] 상기 사이클로알킬기가 갖는 치환기끼리가 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고, 치환기끼리가 서로 결합하여 형성하는 환은, 사이클로알케인환 이외여도 된다.

[0190] 식 (X)로 나타나는 방향환기는, 이하에 나타나는 기이다.

[0191] [화학식 6]



[0192]

[0193] 식 (X) 중, B^1은, R^{d1} 이외의 치환기를 가져도 되는 방향환을 나타낸다.

[0194] B^1로 나타나는 상기 방향환으로서는, 단환 및 다환의 방향족 탄화 수소환, 및, 단환 및 다환의 방향족 복소환을 들 수 있다.

[0195] 방향족 탄화 수소환 및 방향족 복소환의 예시는, 상술한 바와 같다.

[0196] B^1로 나타나는 상기 방향환으로서는, 그중에서도, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 단환의 방향족 탄화 수소환(바람직하게는 5~6원) 또는 단환의 방향족 복소환(바람직하게는 5~6원)이 바람직하고, 단환의 방향족 탄화 수소환이 보다 바람직하며, 벤젠환이 더 바람직하다.

[0197] 또, B^1이 가져도 되는 R^{d1} 이외의 치환기로서는, 상술한 치환기 W에 예시되는 기를 들 수 있으며, 그중에서도, 알킬기, 실릴기, 알콕시기, 알킬싸이오기, 사이아노기, 및 할로젠 원자 등이 바람직하다.

[0198] R^{d1}은, 치환기 A를 갖는 아릴기, 치환기 A를 갖는 헤테로아릴기, 치환기 A를 갖는 알켄일기, 또는 치환기 A를 갖는 알카인일기를 나타낸다.

[0199] 치환기 A는, 치환기를 가져도 되는 아릴기 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기를 나타낸다.

[0200] 치환기 A로 나타나는 아릴기로서는, 단환의 아릴기인 것이 바람직하고, 페닐기인 것이 보다 바람직하다.

[0201] 치환기 A로 나타나는 헤테로아릴기로서는, 단환의 헤테로아릴기인 것이 바람직하다. 헤테로아릴기를 구성하는

방향족 복소환으로서는, 피롤환, 퓨란환, 싸이오펜환, 이미다졸환, 옥사졸환, 및 피리딘환 등을 들 수 있다.

[0202] 치환기 A로 나타나는 아릴기 및 헤테로아릴기는, 치환기를 더 가져도 된다. 상기 치환기로서는, 상술한 치환기 W에 예시되는 기를 들 수 있으며, 그중에서도, 알킬기, 실릴기, 알콕시기, 알킬싸이오기, 사이아노기, 할로젠 원자, 알켄일기, 알카인일기, 및 하기 식 (XA)로 나타나는 기 등을 들 수 있다.

[0203] 식 (XA): $*-Ar-(R^{XA})_p$

[0204] 식 (XA) 중, Ar은, p+1가의 방향환기를 나타낸다.

[0205] R^{XA}는, 알킬기, 실릴기, 알콕시기, 알킬싸이오기, 사이아노기, 할로젠 원자, 알켄일기, 알카인일기, 아릴기, 또는 헤테로아릴기를 나타낸다.

[0206] p는, 0~5의 정수를 나타낸다.

[0207] Ar로 나타나는 p+1가의 방향환기를 구성하는 방향환으로서는, 방향족 탄화 수소환 및 방향족 복소환을 들 수 있다.

[0208] 방향족 탄화 수소환으로서는, 단환의 방향족 탄화 수소환이 바람직하고, 벤젠환이 보다 바람직하다. 방향족 복소환으로서는, 단환의 방향족 복소환이 바람직하다. 방향족 복소환으로서는, 피롤환, 퓨란환, 싸이오펜환, 이미다졸환, 옥사졸환, 및 피리딘환 등을 들 수 있다.

[0209] R^{XA}로 나타나는 아릴기로서는, 단환의 아릴기인 것이 바람직하고, 페닐기인 것이 보다 바람직하다.

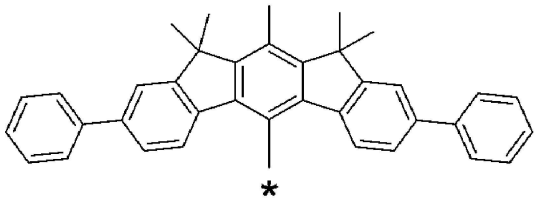
[0210] R^{XA}로 나타나는 헤테로아릴기로서는, 단환의 헤테로아릴기가 바람직하다. 헤테로아릴기를 구성하는 방향족 복소환으로서는, Ar로 나타나는 방향환기를 구성하는 방향족 복소환과 동일한 것을 들 수 있다.

[0211] R^{XA}로 나타나는 각 기는, 가능한 경우, 치환기를 더 가져도 된다. 예를 들면, R^{XA}가 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타내는 경우, 치환기로서는, 상술한 치환기 W에 예시되는 기를 들 수 있으며, 그중에서도, 알킬기, 실릴기, 알콕시기, 알킬싸이오기, 사이아노기, 할로젠 원자, 알켄일기, 또는 알카인일기가 바람직하다.

[0212] 또한, B^1이 가져도 되는 치환기와 R^{d1}은, 서로 결합하여 비방향환을 형성하고 있어도 된다. B^1이 가져도 되는 치환기와 R^{d1}이 결합하는 양태로서는, 예를 들면, B^1이 가져도 되는 치환기와, R^{d1}로 나타나는 치환기 A를 갖는 아릴기(또는 헤테로아릴기)가 치환기 A 이외에 갖고 있는 치환기가, 서로 결합하여 비방향성의 환(바람직하게는 5~6원)을 형성하는 양태 등을 들 수 있다.

[0213] B^1이 가져도 되는 치환기와 R^{d1}이 서로 결합하여 비방향환을 형성한 경우의 식 (X)로 나타나는 기의 구체예로서는, 예를 들면, 이하의 기 등을 들 수 있다.

[0214] [화학식 7]



[0215]

[0216] 또, R^{d1}끼리가, 서로 결합하여 비방향환을 형성하고 있어도 된다. R^{d1}끼리가 결합하는 양태로서는, 예를 들면, 일방의 R^{d1}로 나타나는 치환기 A를 갖는 아릴기(또는 헤테로아릴기) 중에 있어서의 치환기 A로 나타나는 아릴기 및 헤테로아릴기가 갖고 있어도 되는 치환기와, 타방의 R^{d1}로 나타나는 치환기 A를 갖는 아릴기(또는 헤테로아릴기) 중에 있어서의 치환기 A로 나타나는 아릴기 및 헤테로아릴기가 갖고 있어도 되는 치환기가, 서로 결합하여 비방향성의 환(바람직하게는 5~6원)을 형성하는 양태 등을 들 수 있다.

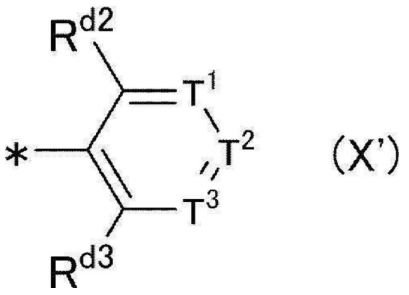
[0217] 또, 식 (X) 중에 복수 존재하는 R^{d1}은, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0218] 식 (X) 중, n은, 2~3의 정수를 나타내고, 2가 바람직하다.

[0219] 식 (X) 중, *는, 결합 위치를 나타낸다.

[0220] 상술한 식 (X)로 나타나는 방향환기로서는, 그중에서도, 식 (X')로 나타나는 방향환기가 바람직하다.

[0221] [화학식 8]

[0222] 

(X')

[0223] 식 (X') 중, T^1~T^3은, 각각 독립적으로, $-CR^{e12}=$ 또는 질소 원자(=N-)를 나타낸다. R^{e12}는, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0224] R^{e12}로 나타나는 치환기로서는, 상술한 치환기 W에 예시하는 기를 들 수 있으며, 그중에서도, 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 실릴기, 할로젠 원자, 또는 사이아노기가 바람직하다.

[0225] R^{d2} 및 R^{d3}은, 각각 독립적으로, 상술한 식 (X) 중의 R^{d1}과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0226] 또한, T^1이 $-CR^{e12}=$을 나타내는 경우, R^{d2}와 R^{e12}는, 서로 결합하여 비방향환을 형성하고 있어도 된다. T^3이 $-CR^{e12}=$을 나타내는 경우, R^{d3}과 R^{e12}는, 서로 결합하여 비방향환을 형성하고 있어도 된다.

[0227] R^{e12}와 R^{d2}가 결합하는 양태로서는, 예를 들면, R^{e12}와, R^{d2}로 나타나는 치환기 A를 갖는 아릴기(또는 헤테로아릴기)가 치환기 A 이외에 갖고 있는 치환기가, 서로 결합하여 비방향성의 환(바람직하게는 5~6원)을 형성하는 양태 등을 들 수 있다.

[0228] 또, R^{e12}와 R^{d3}이 결합하는 양태로서는, 예를 들면, R^{e12}와, R^{d3}으로 나타나는 치환기 A를 갖는 아릴기(또는 헤테로아릴기)가 치환기 A 이외에 갖고 있는 치환기가, 서로 결합하여 비방향성의 환(바람직하게는 5~6원)을 형성하는 양태 등을 들 수 있다.

[0229] 또, 식 (X') 중에 복수 존재하는 R^{d1}은, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0230] *는, 결합 위치를 나타낸다.

[0231] Ar^{11}은, 적어도 2개의 탄소 원자(식 (1) 중에 명시되는 2개의 탄소 원자를 의도한다.)를 포함하는, 치환기를 가져도 되는 방향환을 나타낸다.

[0232] Ar^{11}로서는, 방향족 복소환이 바람직하고, 퀴녹살린환 또는 피라진환이 보다 바람직하다.

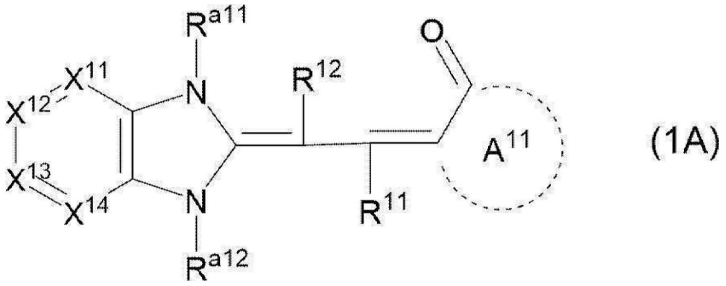
[0233] Ar^{11}로 나타나는 방향환이 갖는 치환기로서는, 예를 들면, 상술한 치환기 W로 예시되는 기를 들 수 있으며, 그중에서도, 알킬기, 할로젠 원자, 또는 사이아노기가 바람직하고, 알킬기가 보다 바람직하다.

[0234] 상기 식 (1)로 나타나는 기로서는, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 후술하는 식 (1A)로 나타나는 기가 바람직하고, 후술하는 식 (1B)로 나타나는 기가 보다 바람직하며, 후술하는 식 (1C)로 나타나는 기가 더 바람직하다.

[0235] 이하, 식 (1A)~식 (1C)에 대하여, 각각 설명한다.

[0236] <식 (1A)로 나타나는 화합물>

[0237] [화학식 9]



(1A)

[0238]

[0239] 식 (1A) 중, A^{11}, R^{11}, R^{12}, R^{a11}, 및 R^{a12}는, 상술한 식 (1) 중의 A^{11}, R^{11}, R^{12}, R^{a11}, 및 R^{a12}와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0240] X^{11}~X^{14}는, 각각 독립적으로, 질소 원자 또는 $-CR^{c11}=$을 나타낸다. R^{c11}은, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 또한, R^{c11}이 복수 존재하는 경우, 복수 존재하는 R^{c11}은, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

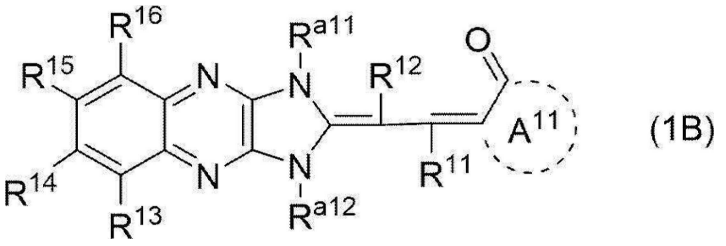
[0241] R^{c11}로 나타나는 치환기로서는, 상술한 치환기 W에 예시되는 기를 들 수 있다.

[0242] X^{11}~X^{14} 중 적어도 2개가 질소 원자인 것이 바람직하고, 적어도 X^{11} 및 X^{14}가 질소 원자인 것이 보다 바람직하며, X^{11} 및 X^{14}만이 질소 원자인 것이 더 바람직하다.

[0243] R^{c11}끼리가 서로 결합하여 형성하는 환으로서는, 방향환이 바람직하고, 벤젠환 또는 피리딘환이 보다 바람직하다. 상기 R^{c11}끼리가 서로 결합하여 형성하는 환은, 치환기(예를 들면, 상술한 치환기 W에 예시되는 기)를 더 가져도 된다.

[0244] <식 (1B)로 나타나는 화합물>

[0245] [화학식 10]



(1B)

[0246]

[0247] 식 (1B) 중, A^{11}, R^{11}, R^{12}, R^{a11}, 및 R^{a12}는, 상술한 식 (1) 중의 A^{11}, R^{11}, R^{12}, R^{a11}, 및 R^{a12}와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

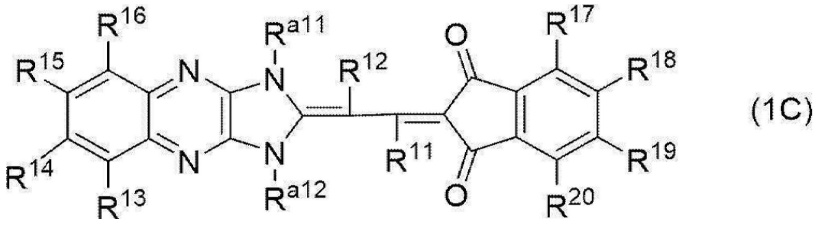
[0248] R^{13}~R^{16}은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0249] R^{13}~R^{16}으로 나타나는 치환기로서는, 예를 들면, 상술한 치환기 W에 예시되는 기를 들 수 있으며, 알킬기, 할로젠 원자, 또는 사이아노기가 바람직하고, 알킬기, 불소 원자, 염소 원자, 또는 사이아노기가 보다 바람직하다.

[0250] 또, R^{13}과 R^{14}, R^{14}와 R^{15}, 및 R^{15}와 R^{16}은, 각각 독립적으로, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. R^{13}과 R^{14}, R^{14}와 R^{15}, 및 R^{15}와 R^{16}이 각각 서로 연결하여 형성하는 환은 벤젠환 또는 피리딘환이 바람직하다. 또, R^{13}과 R^{14}, R^{14}와 R^{15}, 및 R^{15}와 R^{16}이 각각 서로 연결하여 형성하는 환은, 치환기(예를 들면, 상술한 치환기 W에 예시되는 기)를 더 가져도 된다.

[0251] <식 (1C)로 나타나는 화합물>

[0252] [화학식 11]

[0253] 

(1C)

[0254] 식 (1C) 중, R^{11}, R^{12}, R^{a11}, 및 R^{a12}는, 상술한 식 (1) 중의 R^{11}, R^{12}, R^{a11}, 및 R^{a12}와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0255] 식 (1C) 중, R^{13}~R^{16}은, 상술한 식 (1B) 중의 R^{13}~R^{16}과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0256] 식 (1C) 중, R^{17}~R^{20}은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

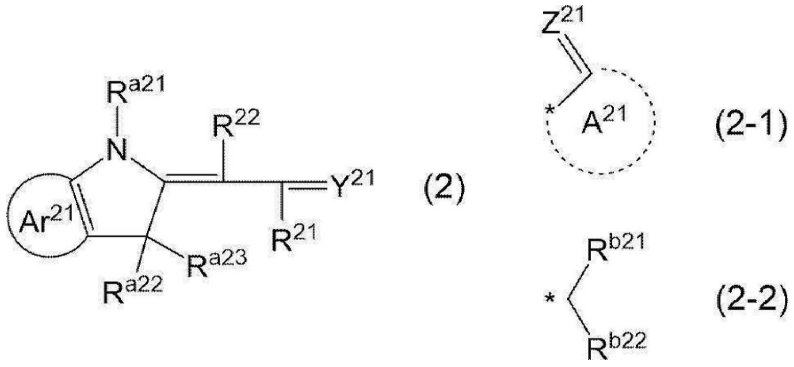
[0257] R^{17}~R^{20}으로 나타나는 치환기로서는, 예를 들면, 상술한 치환기 W에 예시되는 기를 들 수 있으며, 할로젠 원자가 바람직하고, 불소 원자 또는 염소 원자가 보다 바람직하다.

[0258] R^{17}~R^{20}으로서는, 수소 원자 또는 염소 원자가 바람직하고, 수소 원자가 보다 바람직하다.

[0259] 또한, R^{17}과 R^{18}, R^{18}과 R^{19}, 및 R^{19}와 R^{20}은, 각각 독립적으로, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. R^{17}과 R^{18}, R^{18}과 R^{19}, 및 R^{19}와 R^{20}이, 각각 서로 연결하여 형성하는 환은 벤젠환이 바람직하다. 그중에서도, R^{18}과 R^{19}가 서로 연결하여 환을 형성하는 것이 바람직하고, R^{18}과 R^{19}가 서로 연결하여 형성되는 환은 벤젠환이 바람직하다. 또한, R^{18}과 R^{19}가 서로 연결하여 형성되는 환에는, 치환기(예를 들면, 상술한 치환기 W에 예시되는 기)가 더 치환되어 있어도 된다.

[0260] <식 (2)로 나타나는 화합물>

[0261] [화학식 12]

[0262] 

(2)

(2-1)

(2-2)

[0263] 식 (2) 중, Y^{21}은, 식 (2-1)로 나타나는 기 또는 식 (2-2)로 나타나는 기를 나타낸다.

[0264] 식 (2-1) 중의 *, A^{21}, 및 Z^{21}은, 식 (1-1) 중의 *, A^{11}, 및 Z^{11}과 각각 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0265] 식 (2-2) 중의 *, R^{b21}, 및 R^{b22}는, 식 (1-2) 중의 *, R^{b11}, 및 R^{b12}와 각각 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0266] 식 (2) 중, R^{21} 및 R^{22}는, 식 (1) 중의 R^{11} 및 R^{12}와 각각 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0267] Ar^{21}은, 적어도 2개의 탄소 원자(식 (2) 중에 명시되는 2개의 탄소 원자를 의도한다.), 치환기를 가져도 되는 방향환을 나타낸다.

[0268] Ar^{21}로서는, 방향족 탄화 수소기가 바람직하고, 벤젠환 또는 나프탈렌환이 보다 바람직하며, 벤젠환이 더 바람직하다.

[0269] Ar^{21}로 나타나는 방향환이 갖는 치환기로서는, 예를 들면, 상술한 치환기 W로 예시되는 기를 들 수 있으며, 알킬기, 할로젠 원자, 또는 사이아노기가 바람직하고, 알킬기 또는 염소 원자가 보다 바람직하다.

[0270] R^{a21}~R^{a23}은, 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 알킬기 또는 치환기를 가져도 되는 방향환기를 나타낸다.

[0271] R^{a21}~R^{a23}으로 나타나는 치환기를 가져도 되는 방향환기로서는, R^{a11} 및 R^{a12}로 나타나는 치환기를 가져도 되는 방향환기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0272] 단, R^{a21}~R^{a23} 중 적어도 하나는, 식 (X)로 나타나는 방향환기를 나타낸다. 식 (X)로 나타나는 방향환기는, 식 (1) 중의 R^{a1} 및 R^{a2} 중 적어도 일방이 갖는 기로서 설명한 식 (X)로 나타나는 방향환기와 동일한 기이며, 적합 양태도 동일하다.

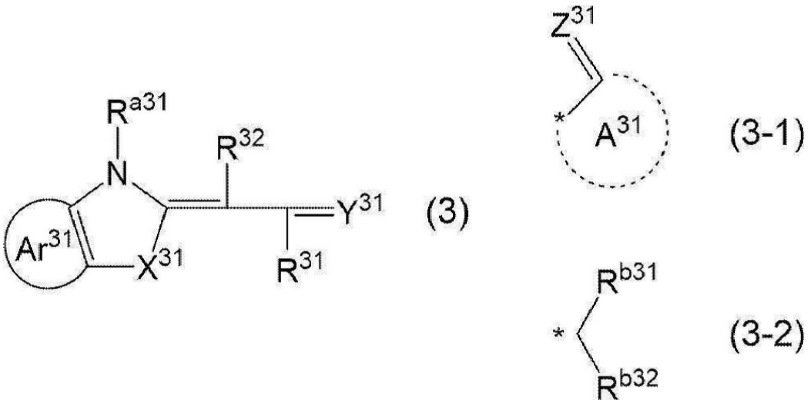
[0273] 또, R^{a22}와 R^{a23}은, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. R^{a22}와 R^{a23}이 서로 결합하여 형성되는 환으로서는, 비방향환인 것이 바람직하고, 사이클로알케인환인 것이 보다 바람직하다. 상기 사이클로알케인환의 환원수로서는, 3~12가 바람직하고, 5~8이 보다 바람직하며, 6이 더 바람직하다.

[0274] 상기 사이클로알케인환은, 단환(사이클로헥실기 등)이어도 되고 다환(1-아다만틸기 등)이어도 된다.

[0275] 또, 상기 사이클로알케인환은, 치환기를 가져도 된다. 치환기로서는, 상술한 치환기 W로서 예시한 기 등을 들 수 있다.

[0276] <식 (3)으로 나타나는 화합물>

[0277] [화학식 13]

[0278] 

[0279] 식 (3) 중, Y^{31}은, 식 (3-1)로 나타나는 기 또는 식 (3-2)로 나타나는 기를 나타낸다.

[0280] 식 (3-1) 중의 *, A^{31}, 및 Z^{31}은, 식 (1-1) 중의 *, A^{11}, 및 Z^{11}과 각각 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0281] 식 (3-2) 중의 *, R^{b31}, 및 R^{b32}는, 식 (1-2) 중의 *, R^{b11}, 및 R^{b12}와 각각 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0282] 식 (3) 중, R^{31} 및 R^{32}는, 식 (1) 중의 R^{11} 및 R^{12}와 각각 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0283] Ar^{31}은, 적어도 2개의 탄소 원자(식 (3) 중에 명시되는 2개의 탄소 원자를 의도한다.)를 포함하는, 치환기를 가져도 되는 방향환을 나타낸다.

[0284] Ar^{31}로서는, 방향족 탄화 수소기가 바람직하고, 벤젠환 또는 나프탈렌환이 보다 바람직하며, 벤젠환이 더 바람직하다.

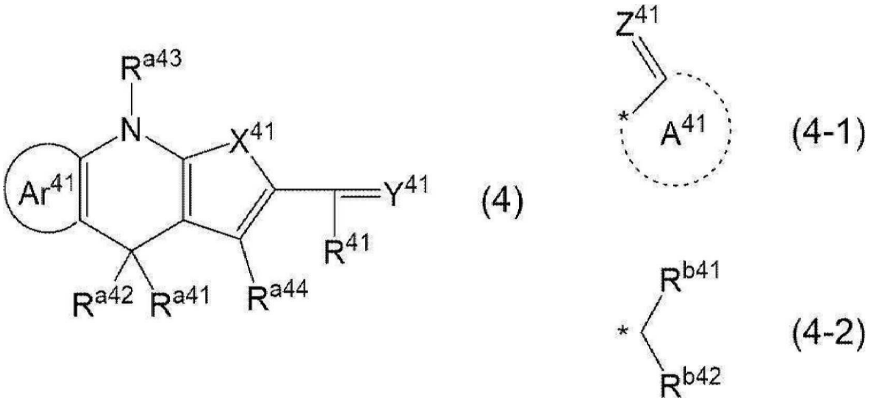
[0285] Ar^{31}로 나타나는 방향환이 갖는 치환기로서는, 예를 들면, 상술한 치환기 W로 예시되는 기를 들 수 있으며, 알킬기, 할로젠 원자, 또는 사이아노기가 바람직하고, 알킬기 또는 염소 원자가 보다 바람직하다.

[0286] X^{31}은, 산소 원자 또는 황 원자를 나타낸다.

[0287] R^{a31}은, 식 (X)로 나타나는 방향환기를 나타낸다. 식 (X)로 나타나는 방향환기는, 식 (1) 중의 R^{a1} 및 R^{a2} 중 적어도 일방이 갖는 기로서 설명한 식 (X)로 나타나는 방향환기와 동일한 기이며, 적합 양태도 동일하다.

[0288] <식 (4)로 나타나는 화합물>

[0289] [화학식 14]



[0290]

[0291] 식 (4) 중, Y^{41}은, 식 (4-1)로 나타나는 기 또는 식 (4-2)로 나타나는 기를 나타낸다.

[0292] 식 (4-1) 중의 *, A^{41}, 및 Z^{41}은, 식 (1-1) 중의 *, A^{11}, 및 Z^{11}과 각각 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0293] 식 (4-2) 중의 *, R^{b41}, 및 R^{b42}는, 식 (1-2) 중의 *, R^{b11}, 및 R^{b12}와 각각 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0294] 식 (4) 중, R^{41}은, 식 (1) 중의 R^{11}과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0295] 식 (4) 중, Ar^{41}은, 적어도 2개의 탄소 원자(식 (4) 중에 명시되는 2개의 탄소 원자를 의도한다.)를 포함하는, 치환기를 가져도 되는 방향환을 나타낸다.

[0296] Ar^{41}로서는, 방향족 탄화 수소기가 바람직하고, 벤젠환 또는 나프탈렌환이 보다 바람직하며, 벤젠환이 더 바람직하다.

[0297] Ar^{41}로 나타나는 방향환이 갖는 치환기로서는, 예를 들면, 상술한 치환기 W로 예시되는 기를 들 수 있으며, 알킬기, 할로젠 원자, 또는 사이아노기가 바람직하고, 알킬기 또는 염소 원자가 보다 바람직하다.

[0298] X^{41}은, 산소 원자, 황 원자, $-NR^{CT1}-$, $-CR^{CT2}R^{CT3}-$, 또는 $-C(R^{CT4})=C(R^{CT5})-$를 나타낸다.

[0299] X^{41}로서는, 황 원자, $-NR^{CT1}-$, 또는 $-C(R^{CT4})=C(R^{CT5})-$가 바람직하다.

[0300] R^{CT1}~R^{CT5}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0301] R^{CT1}~R^{CT5}로 나타나는 치환기로서는, 상술한 치환기 W에 예시되는 기를 들 수 있다.

[0302] R^{CT1}~R^{CT5}로서는, 그중에서도, 수소 원자가 바람직하다.

[0303] R^{a41}~R^{a44}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 알킬기 또는 치환기를 가져도 되는 방향환기를 나타낸다.

[0304] R^{a41}~R^{a44}로 나타나는 치환기를 가져도 되는 방향환기로서는, R^{a11} 및 R^{a12}로 나타나는 치환기를 가져도 되는 방향

환기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0305] 그중에서도, R^{a44}가, 수소 원자를 나타내고, R^{a41}~R^{a43}이, 수소 원자 이외의 기를 나타내는 것이 바람직하다.

[0306] 단, R^{a41}~R^{a44} 중 적어도 하나는, 식 (X)로 나타나는 방향환기를 나타낸다. 식 (X)로 나타나는 방향환기는, 식 (1) 중의 R^{a1} 및 R^{a2} 중 적어도 일방이 갖는 기로서 설명한 식 (X)로 나타나는 방향환기와 동일한 기이며, 적합 양태도 동일하다.

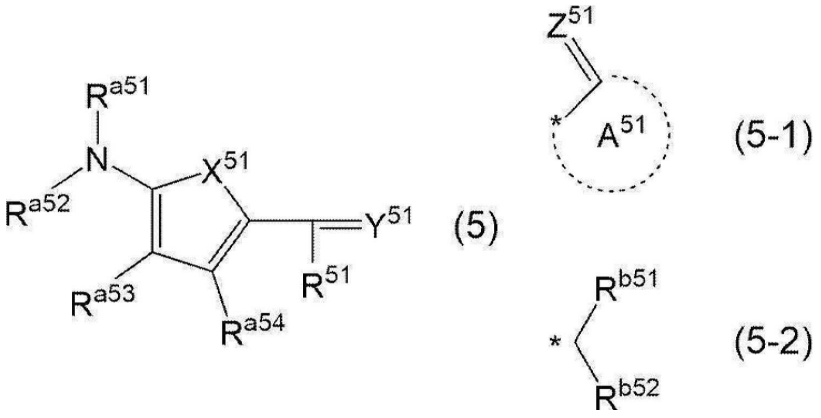
[0307] 또, R^{a41}과 R^{a42}는, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. R^{a41}과 R^{a42}가 서로 결합하여 형성되는 환으로서는, 비방향환인 것이 바람직하고, 사이클로알케인환인 것이 보다 바람직하다. 상기 사이클로알케인환의 환원수로서는, 3~12가 바람직하고, 5~8이 보다 바람직하며, 6이 더 바람직하다.

[0308] 상기 사이클로알케인환은, 단환(사이클로헥실기 등)이어도 되고 다환(1-아다만틸기 등)이어도 된다.

[0309] 또, 상기 사이클로알케인환은, 치환기를 가져도 된다. 치환기로서는, 상술한 치환기 W로서 예시한 기 등을 들 수 있다.

[0310] <식 (5)로 나타나는 화합물>

[0311] [화학식 15]



[0312]

[0313] 식 (5) 중, Y^{51}은, 식 (5-1)로 나타나는 기 또는 식 (5-2)로 나타나는 기를 나타낸다.

[0314] 식 (5-1) 중의 *, A^{51}, 및 Z^{51}은, 식 (1-1) 중의 *, A^{11}, 및 Z^{11}과 각각 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0315] 식 (5-2) 중의 *, R^{b51}, 및 R^{b52}는, 식 (1-2) 중의 *, R^{b11}, 및 R^{b12}와 각각 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0316] 식 (5) 중, R^{51}은, 식 (1) 중의 R^{11}과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0317] X^{51}은, 상술한 식 (4) 중의 X^{41}과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0318] R^{a51} 및 R^{a52}는, 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 알킬기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향환기를 나타낸다.

[0319] R^{a53} 및 R^{a54}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향환기를 나타낸다.

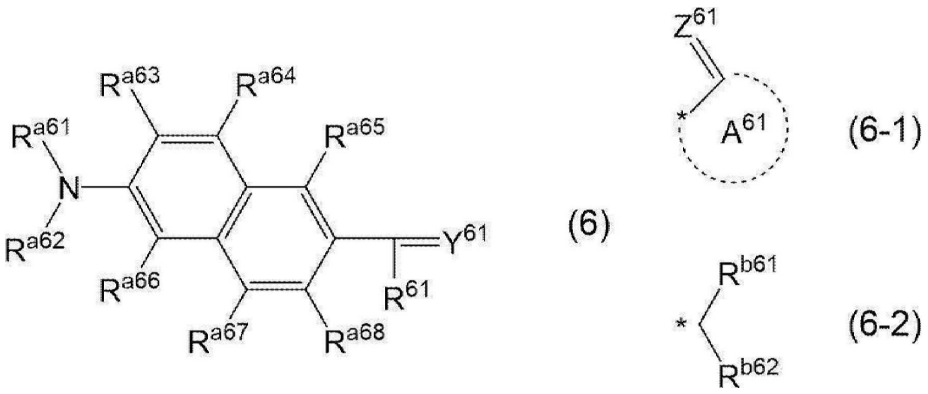
[0320] R^{a51}~R^{a54}로 나타나는 치환기를 가져도 되는 방향환기로서는, R^{a11} 및 R^{a12}로 나타나는 치환기를 가져도 되는 방향환기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0321] 단, R^{a51}~R^{a54} 중 적어도 하나는, 식 (X)로 나타나는 방향환기를 나타낸다. 식 (X)로 나타나는 방향환기는, 식 (1) 중의 R^{a1} 및 R^{a2} 중 적어도 일방이 갖는 기로서 설명한 식 (X)로 나타나는 방향환기와 동일한 기이며, 적합

양태도 동일하다.

[0322] <식 (6)으로 나타나는 화합물>

[0323] [화학식 16]



[0324]

[0325] 식 (6) 중, Y^{61}은, 식 (6-1)로 나타나는 기 또는 식 (6-2)로 나타나는 기를 나타낸다.

[0326] 식 (6-1) 중의 *, A^{61}, 및 Z^{61}은, 식 (1-1) 중의 *, A^{11}, 및 Z^{11}과 각각 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0327] 식 (6-2) 중의 *, R^{b61}, 및 R^{b62}는, 식 (1-2) 중의 *, R^{b11}, 및 R^{b12}와 각각 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0328] 식 (6) 중, R^{61}은, 식 (1) 중의 R^{11}과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0329] R^{a61} 및 R^{a62}는, 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 알킬기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향환기를 나타낸다.

[0330] R^{a63}~R^{a68}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향환기를 나타낸다.

[0331] R^{a61}~R^{a68}로 나타나는 치환기를 가져도 되는 방향환기로서는, R^{a11} 및 R^{a12}로 나타나는 치환기를 가져도 되는 방향환기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0332] 단, R^{a61}~R^{a68} 중 적어도 하나는, 식 (X)로 나타나는 방향환기를 나타낸다. 식 (X)로 나타나는 방향환기는, 식 (1) 중의 R^{a1} 및 R^{a2} 중 적어도 일방이 갖는 기로서 설명한 식 (X)로 나타나는 방향환기와 동일한 기이며, 적합 양태도 동일하다.

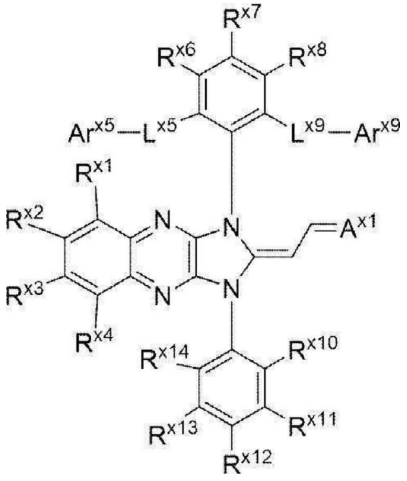
[0333] 이하, 특정 화합물의 구체예를 나타내지만, 이에 제한되지 않는다.

[0334] 특정 화합물의 구체예로서는, 하기 식 (1D)로 나타나는 화합물 외에, 이후 단락에서 나타내는 화합물 등을 들 수 있다.

[0335] 또한, 하기에 예시하는 특정 화합물에 있어서, 화합물 중의 C=C 이중 결합에 근거하여 구별되는 시스체와 트랜스체는, 모두 하기에 예시하는 특정 화합물에 각각 포함된다.

[0336] (식 (1D)로 나타나는 화합물)

[0337] [화학식 17]

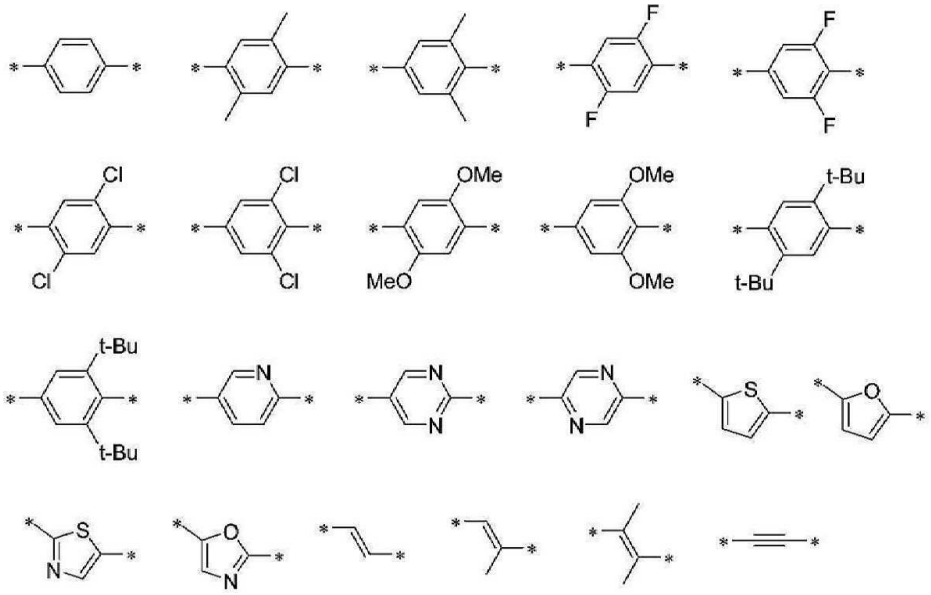


[0338]

[0339] 상기 식 (1D)로 나타나는 화합물에 있어서, L^{x5} 및 L^{x9}는, 이하에 나타내는 연결기군 L1로부터 선택되는 2가의 연결기를 나타낸다. 또한, 하기 연결기군 L1 중, *는 결합 위치를 나타낸다. "Me" 및 "t-Bu"는, 각각, 메틸기 및 t-뷰틸기를 나타낸다.

[0340] (연결기군 L1)

[0341] [화학식 18]

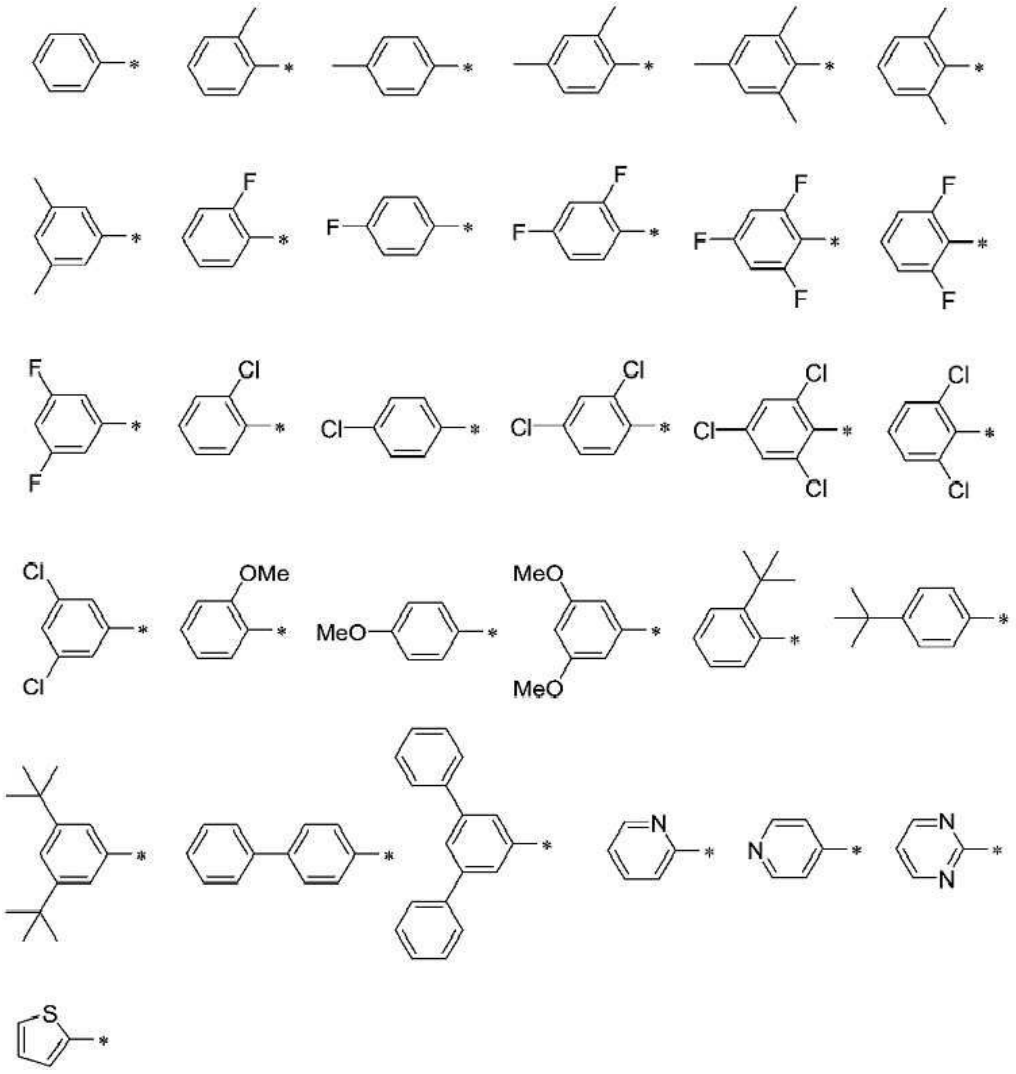


[0342]

[0343] 상기 식 (1D)로 나타나는 화합물에 있어서, Ar^{x5} 및 Ar^{x9}는, 이하에 나타내는 치환기군 A1로부터 선택되는 치환기를 나타낸다. 또한, 하기 치환기군 A1 중, *는 결합 위치를 나타낸다. "Me"는, 메틸기를 나타낸다.

[0344] (치환기군 A1)

[0345] [화학식 19]



[0346]

[0347] 상기 식 (1D)로 나타나는 화합물에 있어서, R^{x1}~R^{x4}의 조합으로서는, 이하에 나타내는 치환기군 A2로부터 선택되는 조합을 들 수 있고, R^{x6}~R^{x8}의 조합으로서는, 이하에 나타내는 치환기군 A3으로부터 선택되는 조합을 들 수 있으며, R^{x10}~R^{x14}의 조합으로서는, 이하에 나타내는 치환기군 A4로부터 선택되는 조합을 들 수 있다. 또한, 하기 치환기군 A2~A4 중, "Me", "i-Pr" 및 "t-Bu"는, 각각, 메틸기, 아이소프로필기, t-뷰틸기를 나타낸다.

[0348] (치환기군 A2)

[0349] [표 1]

[0350]

No.	Rx^1	Rx^2	Rx^3	Rx^4
1	H	H	H	H
2	H	Cl	Cl	H
3	H	F	F	H
4	H	Me	Me	H

[0351] (치환기군 A3)

[0352] [표 2]

[0353]

No.	Rx^6	Rx^7	Rx^8
1	H	H	H
2	H	Br	H
3	H	Cl	H
4	H	Me	H
5	H	t-Bu	H
6	Me	Me	Me

[0354] (치환기군 A4)

[0355] [표 3]

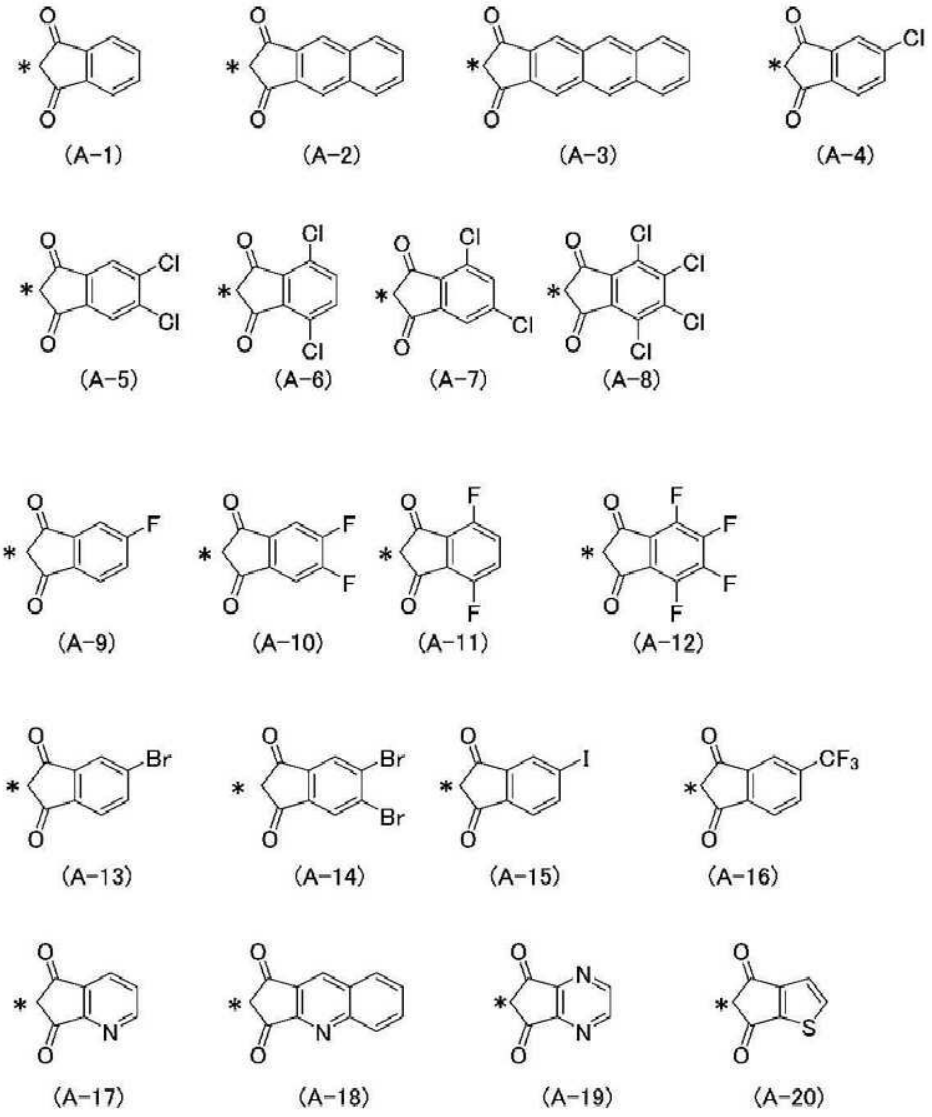
[0356]

No.	Rx^{10}	Rx^{11}	Rx^{12}	Rx^{13}	Rx^{14}
1	Et	H	H	H	Et
2	Et	H	Me	H	Et
3	i-Pr	H	H	H	i-Pr
4	Me	H	Br	H	Me
5	Me	H	Cl	H	Me
6	Me	H	H	H	Me
7	Me	H	H	H	t-Bu
8	Me	H	Me	H	Me
9	Me	Me	Me	Me	Me
10	t-Bu	H	t-Bu	H	t-Bu

[0357] 상기 식 (1D)로 나타나는 화합물에 있어서, A^{x1}은, 이하에 나타내는 치환기군 B1로부터 선택되는 치환기를 나타낸다. 또한, 하기 치환기군 B1 중, *는 결합 위치를 나타낸다.

[0358] (치환기군 B1)

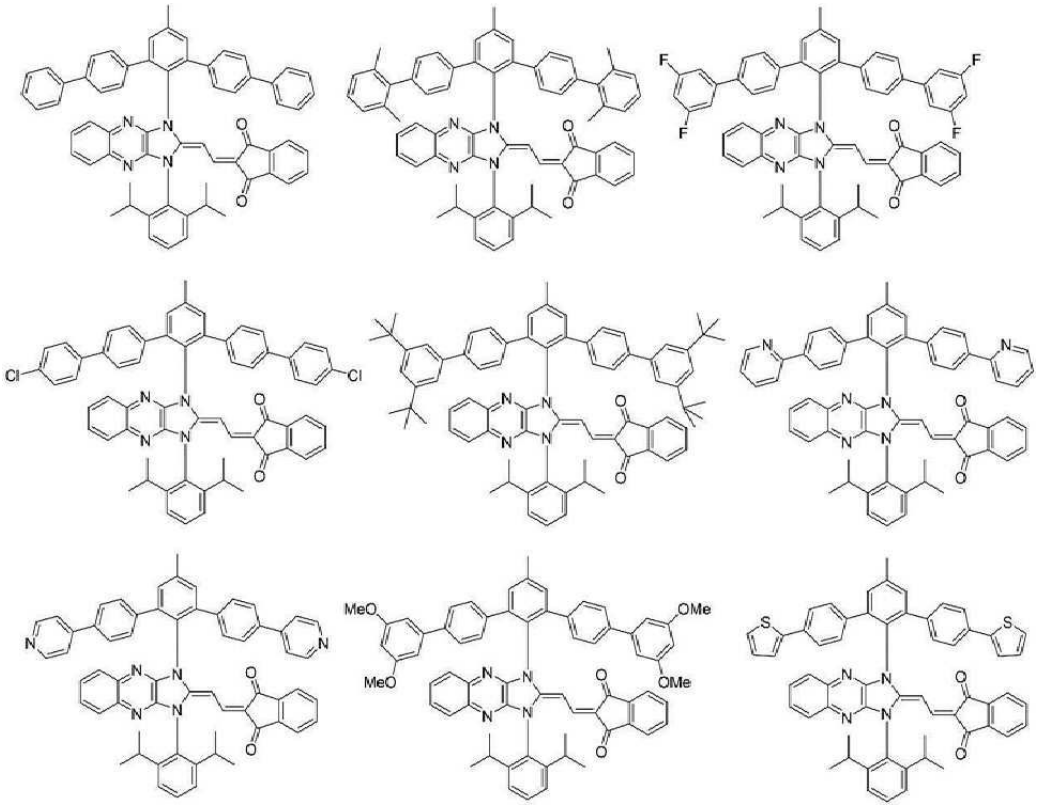
[0359] [화학식 20]



[0360]

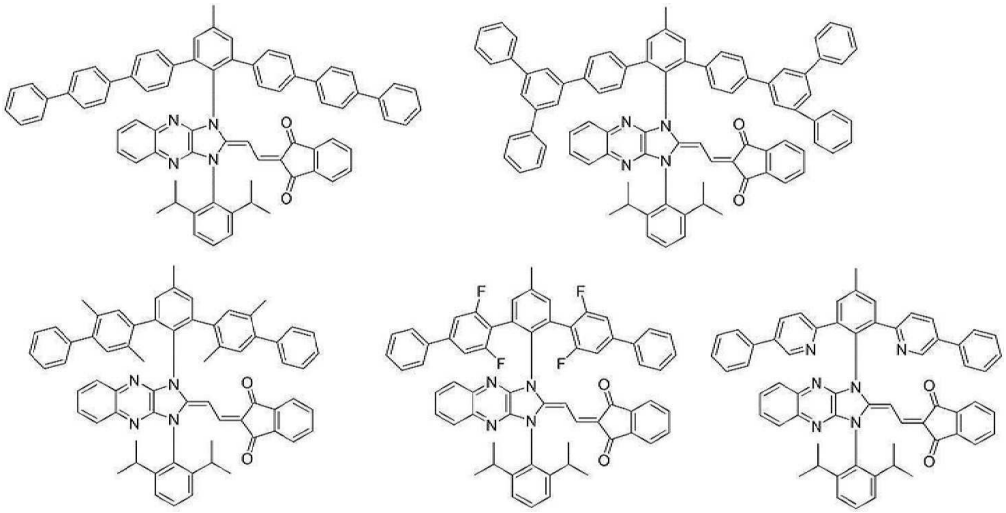
[0361] 특정 화합물로서는, 상기 화합물 외에, 이하에 나타내는 화합물도 들 수 있다.

[0362] [화학식 21]



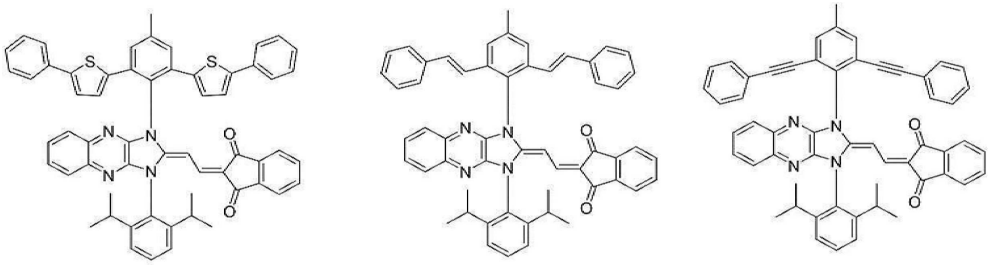
[0363]

[0364] [화학식 22]



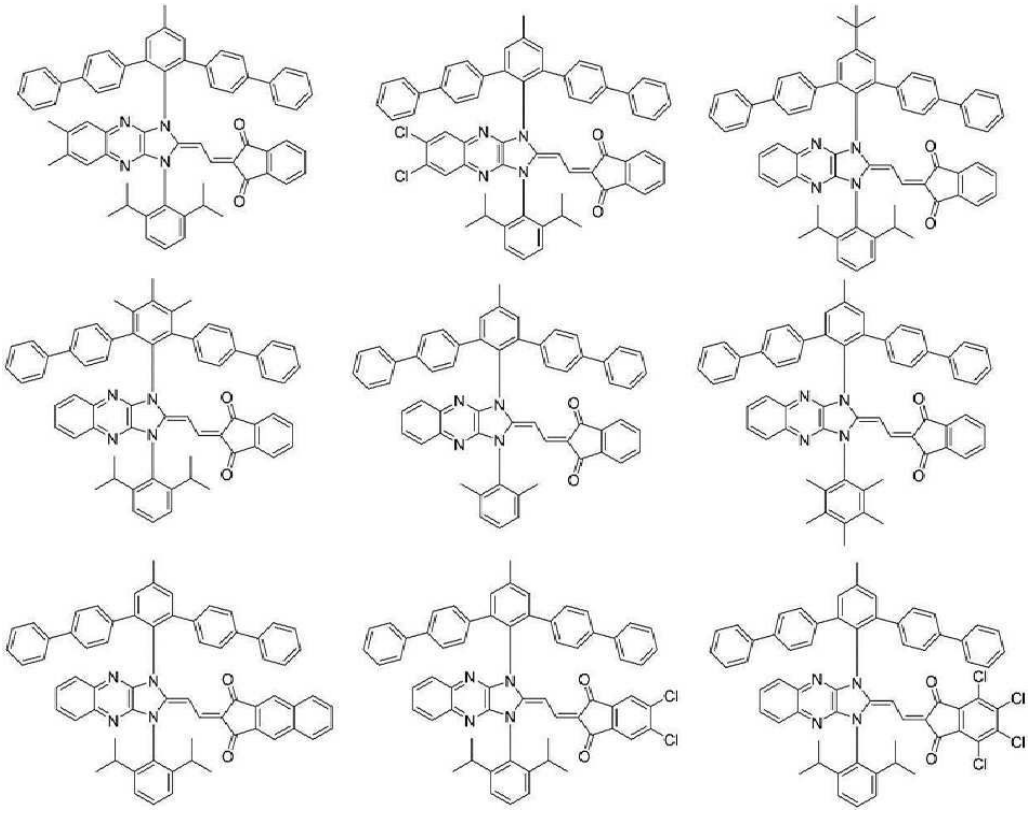
[0365]

[0366] [화학식 23]



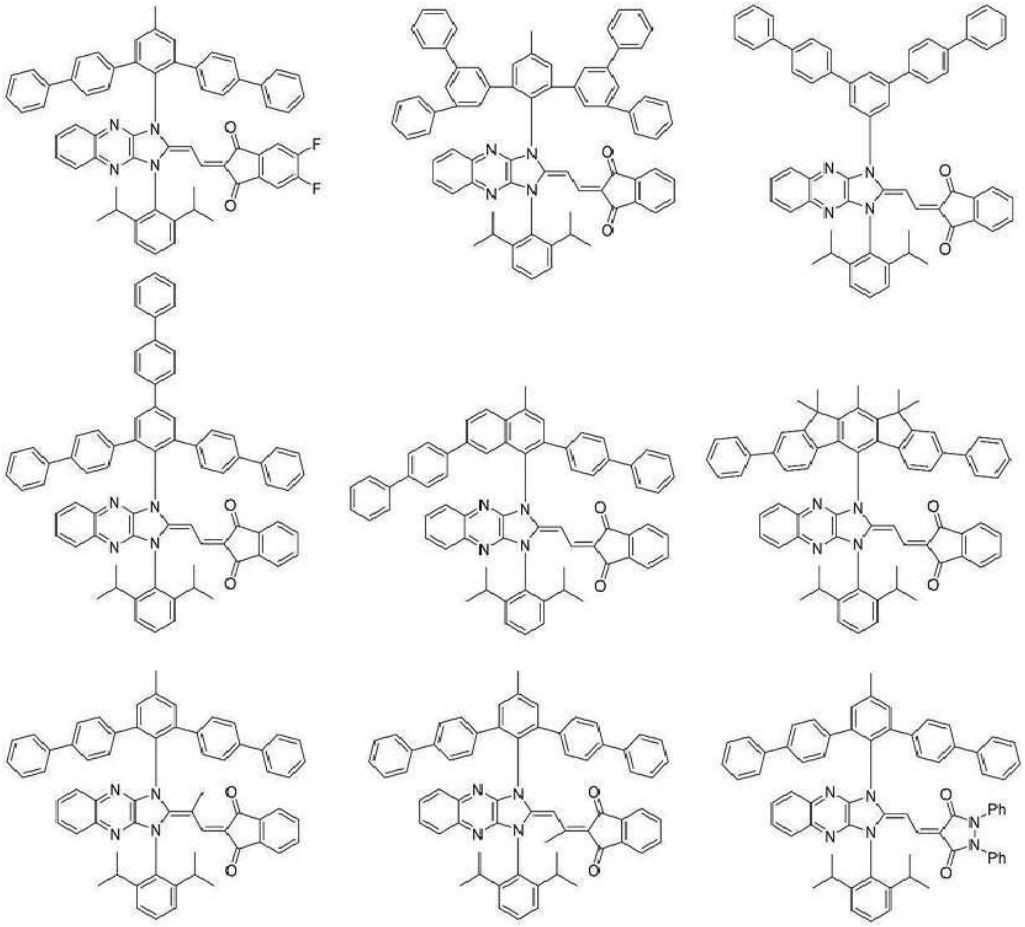
[0367]

[0368] [화학식 24]



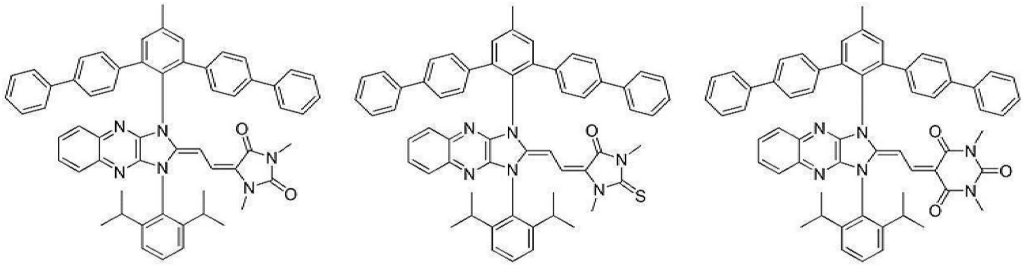
[0369]

[0370] [화학식 25]



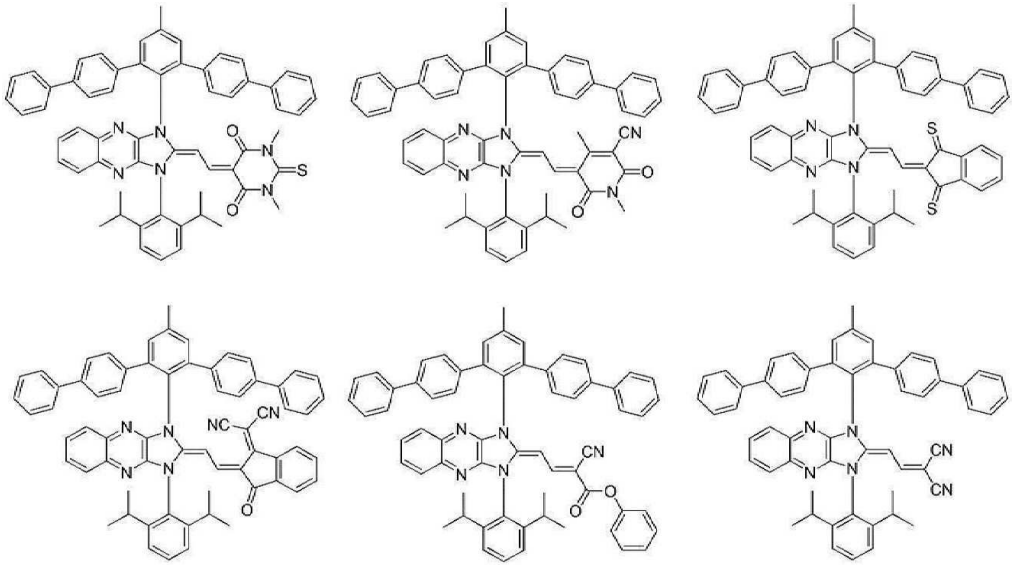
[0371]

[0372] [화학식 26]



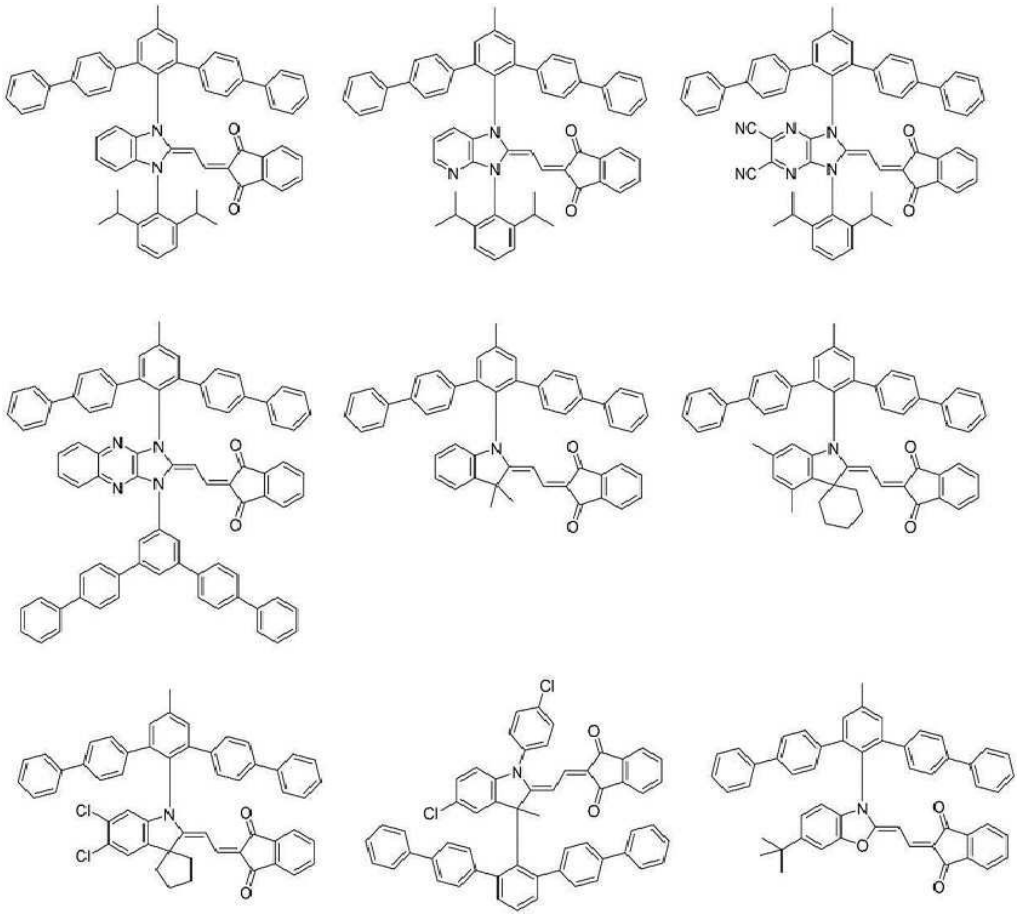
[0373]

[0374] [화학식 27]



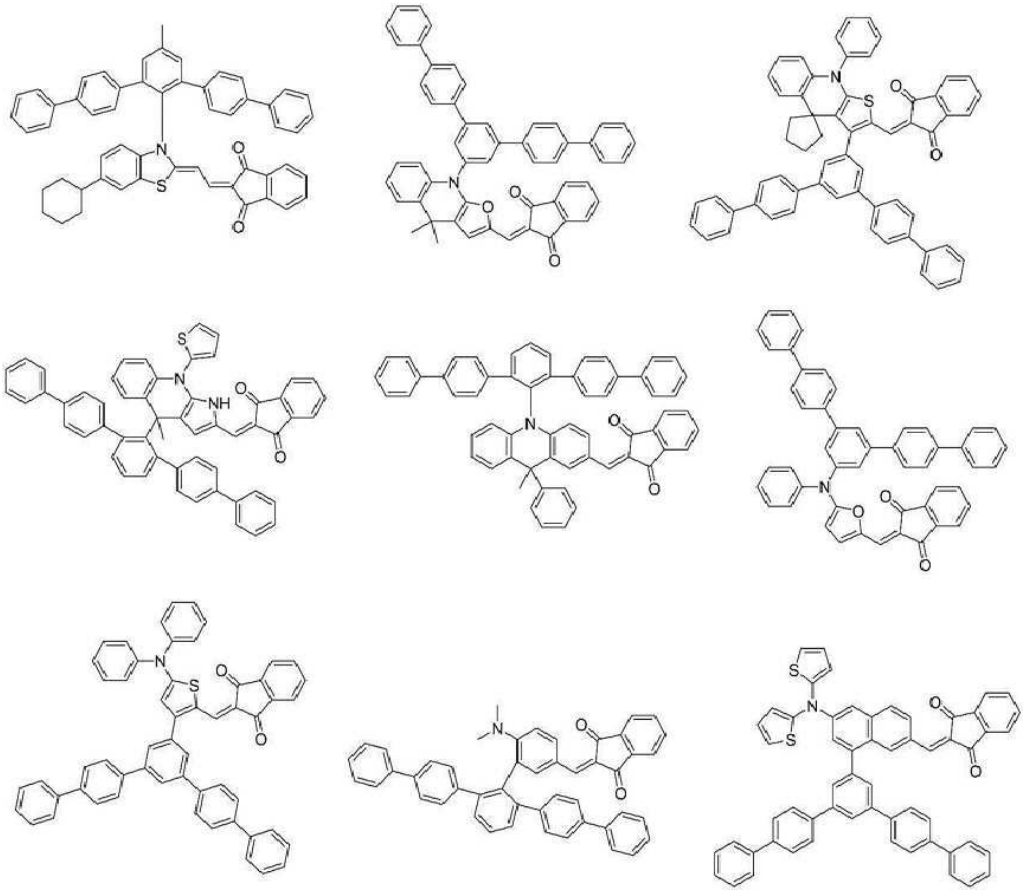
[0375]

[0376] [화학식 28]



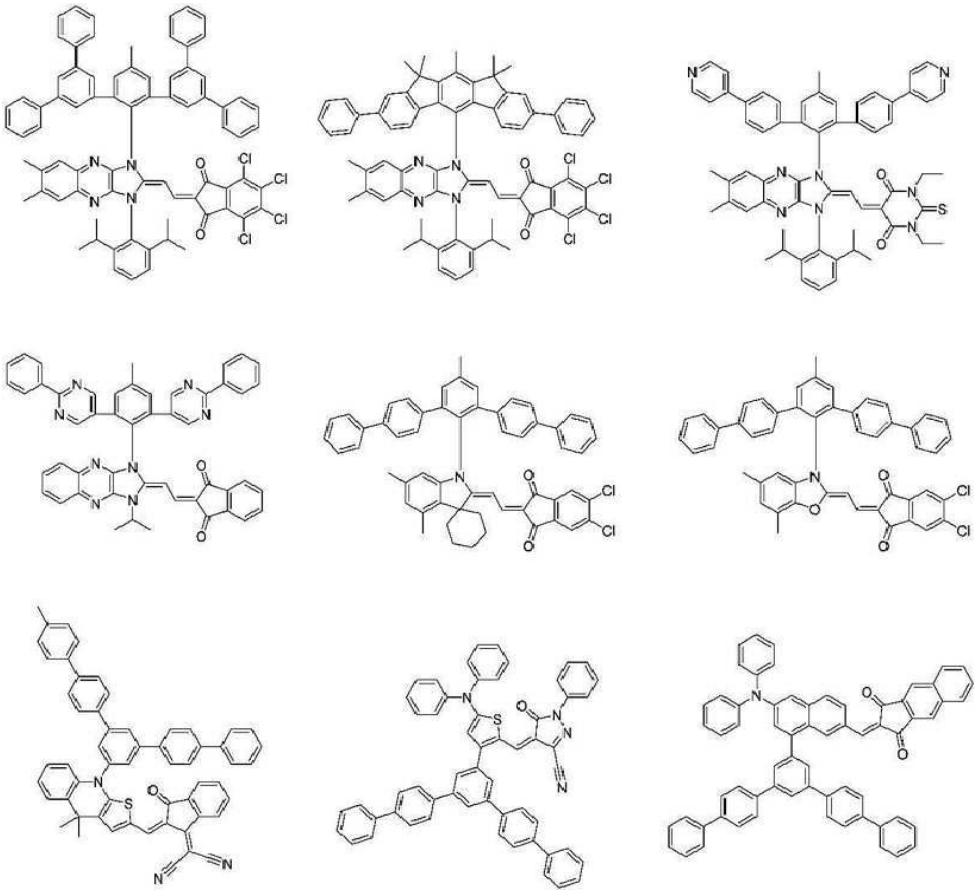
[0377]

[0378] [화학식 29]



[0379]

[0380] [화학식 30]



[0381]

[0382] 특정 화합물의 분자량은 특별히 제한되지 않지만, 400~1200이 바람직하다. 분자량이 1200 이하이면, 증착 온도가 높아지지 않아, 화합물의 분해가 일어나기 어렵다. 분자량이 400 이상이면, 증착막의 유리 전이점이 낮아지지 않아, 광전 변환 소자의 내열성이 보다 향상된다.

[0383] 특정 화합물은, 촬상 소자, 광 센서, 또는 광전지에 이용하는 광전 변환막의 재료로서 특히 유용하다. 또한, 통상, 특정 화합물은, 광전 변환막 내에서 p형 유기 반도체로서 기능하는 경우가 많다. 또, 특정 화합물은, 착색 재료, 액정 재료, 유기 반도체 재료, 전하 수송 재료, 의약 재료, 및 형광 진단약 재료로서도 사용할 수 있다.

[0384] 특정 화합물은, p형 유기 반도체로서 사용할 때의 안정성과 n형 유기 반도체의 에너지 준위의 매칭의 점에서, 단독막에서의 이온화 퍼텐셜이 -5.0~-6.0eV인 화합물인 것이 바람직하다.

[0385] 특정 화합물의 극대 흡수 파장은 특별히 제한되지 않지만, 본 발명의 광전 변환 소자 중의 광전 변환막이 녹색광을 수광(흡수)하여 광전 변환하는 유기 광전 변환막으로서 적합하게 이용되는 점에서, 500~600nm의 범위에 있는 것이 바람직하고, 520~570nm의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다.

[0386] 특정 화합물의 흡수 반값폭은 특별히 제한되지 않지만, 본 발명의 광전 변환 소자 중의 광전 변환막이 녹색광을 수광(흡수)하여 광전 변환하는 유기 광전 변환막으로서 적합하게 이용되는 점에서, 120nm 이하가 바람직하고, 95nm 이하가 보다 바람직하며, 90nm 이하가 더 바람직하고, 85nm 이하가 특히 바람직하다. 하한은 특별히 제한되지 않지만, 60nm 이상인 경우가 많다.

[0387] 또한, 상기 극대 흡수 파장, 및 흡수 반값폭은, 특정 화합물의 막(예를 들면, 특정 화합물의 증착막)의 상태에서 측정한 값이다.

[0388] 광전 변환막의 극대 흡수 파장은 특별히 제한되지 않지만, 본 발명의 광전 변환 소자 중의 광전 변환막이 녹색광을 수광(흡수)하여 광전 변환하는 유기 광전 변환막으로서 적합하게 이용되는 점에서 500~600nm의 범위에 있는 것이 바람직하고, 520~570nm의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다.

[0389] <n형 유기 반도체>

[0390] 광전 변환막은, 상술한 특정 화합물 이외의 다른 성분으로서, n형 유기 반도체를 포함하는 것이 바람직하다.

[0391] n형 유기 반도체는, 억셉터성 유기 반도체 재료(화합물)이며, 전자를 수용하기 쉬운 성질이 있는 유기 화합물을 말한다. 더 자세하게는, n형 유기 반도체는, 2개의 유기 화합물을 접촉시켜 이용한 경우에 전자 친화력의 큰 쪽의 유기 화합물을 말한다. 따라서, 억셉터성 유기 반도체로서는, 전자 수용성이 있는 유기 화합물이면, 어느 유기 화합물도 사용 가능하다.

[0392] n형 유기 반도체로서는, 예를 들면, 풀러렌 및 그 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 풀러렌류, 축합 방향족 탄소환 화합물(예를 들면, 나프탈렌 유도체, 안트라센 유도체, 페난트렌 유도체, 테트라센 유도체, 피렌 유도체, 페릴렌 유도체, 및 플루오란텐 유도체); 질소 원자, 산소 원자, 및 황 원자 중 적어도 하나를 갖는 5~7원환의 헤테로환 화합물(예를 들면, 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피리다진, 트라이아진, 퀴놀린, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 프탈라진, 신놀린, 아이소퀴놀린, 프테리딘, 아크리딘, 페나진, 페난트롤린, 테트라졸, 피라졸, 이미다졸, 및 싸이아졸 등); 폴리아릴렌 화합물; 플루오렌 화합물; 사이클로펜타다이엔 화합물; 실릴 화합물; 1,4,5,8-나프탈렌테트라카복실산 무수물; 1,4,5,8-나프탈렌테트라카복실산 무수물 이미드 유도체, 옥사다이아졸 유도체; 안트라퀴노다이메테인 유도체; 다이페닐퀴논 유도체; 바쏘큐프로인, 바쏘페난트롤린, 및 이들의 유도체; 트라이아졸 화합물; 다이스타이릴아릴렌 유도체; 함질소 헤테로환 화합물을 배위자로서 갖는 금속 착체; 사일롤 화합물; 및, 일본 공개특허공보 2006-100767호의 단락 [0056]~[0057]에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0393] 그중에서도, n형 유기 반도체(화합물)로서는, 풀러렌 및 그 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 풀러렌류를 포함하는 것이 바람직하다.

[0394] 풀러렌으로서는, 예를 들면, 풀러렌 C_{60}, 풀러렌 C_{70}, 풀러렌 C_{76}, 풀러렌 C_{78}, 풀러렌 C_{80}, 풀러렌 C_{82}, 풀러렌 C_{84}, 풀러렌 C_{90}, 풀러렌 C_{96}, 풀러렌 C_{240}, 풀러렌 C_{540}, 및 믹스드 풀러렌을 들 수 있다.

[0395] 풀러렌 유도체는, 예를 들면, 상기 풀러렌에 치환기가 부가된 화합물을 들 수 있다. 치환기로서는, 알킬기, 아릴기, 또는 복소환기가 바람직하다. 풀러렌 유도체로서는, 일본 공개특허공보 2007-123707호에 기재된 화합물이 바람직하다.

[0396] 또한, n형 유기 반도체로서, 유기 색소를 이용해도 된다. 예를 들면, 사이아닌 색소, 스타이릴 색소, 헤미사이아닌 색소, 메로사이아닌 색소(제로메타인메로사이아닌(심플 메로사이아닌)을 포함한다), 로다사이아닌 색소, 알로폴라 색소, 옥소놀 색소, 헤미옥소놀 색소, 스쿠아릴륨 색소, 크로코늄 색소, 아자메타인 색소, 쿠마린 색소, 아릴리덴 색소, 안트라퀴논 색소, 트라이페닐메테인 색소, 아조 색소, 아조메타인 색소, 메탈로센 색소, 플루오렌온 색소, 풀기드 색소, 페릴렌 색소, 페나진 색소, 페녹싸이아진 색소, 퀴논 색소, 다이페닐메테인 색소, 폴리엔 색소, 아크리딘 색소, 아크리딘온 색소, 다이페닐아민 색소, 퀴노프탈론 색소, 페녹사진 색소, 프탈로페릴렌 색소, 다이옥세인 색소, 포피린 색소, 클로로필 색소, 프탈로사이아닌 색소, 서브 프탈로사이아닌 색소, 및 금속 착체 색소를 들 수 있다.

[0397] n형 유기 반도체의 분자량은, 200~1200이 바람직하고, 200~900이 보다 바람직하다.

[0398] 본 발명의 광전 변환 소자 중의 광전 변환막이 녹색광을 수광(흡수)하여 광전 변환하는 유기 광전 변환막으로서 적합하게 이용되는 점에서, n형 유기 반도체로서는, 무색이거나, 또는, 특정 화합물에 가까운 흡수 극대 파장 및/또는 흡수 파형을 갖는 것이 바람직하고, 구체적인 수치로서는, n형 유기 반도체의 흡수 극대 파장이 400nm 이하 또는 500~600nm의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0399] 광전 변환막은, 특정 화합물과 n형 유기 반도체가 혼합된 상태로 형성되는 벌크 헤테로 구조를 갖는 것이 바람직하다. 벌크 헤테로 구조는, 광전 변환막 내에서, 특정 화합물과 n형 유기 반도체가 혼합, 분산되어 있는 층이다. 벌크 헤테로 구조를 갖는 광전 변환막은, 습식법, 및 건식법 중 어느 것으로도 형성할 수 있다. 또한, 벌크 헤테로 구조에 대해서는, 일본 공개특허공보 2005-303266호의 단락 [0013]~[0014] 등에 있어서 상세하게 설명되어 있다.

[0400] 광전 변환 소자의 응답성의 점에서, 특정 화합물과 n형 유기 반도체의 합계의 함유량에 대한 특정 화합물의 함유량(=특정 화합물의 단층 환산에서의 막두께/(특정 화합물의 단층 환산에서의 막두께+n형 유기 반도체의 단층 환산에서의 막두께)×100)은, 20~80체적%가 바람직하고, 40~80체적%가 보다 바람직하다.

[0401] 또, 광전 변환막이, 후술하는 p형 유기 반도체를 포함하는 경우, 특정 화합물의 함유량(=특정 화합물의 단층 환

산에서의 막두께/(특정 화합물의 단층 환산에서의 막두께+n형 유기 반도체의 단층 환산에서의 막두께+p형 유기 반도체의 단층 환산에서의 막두께)×100)은, 15~75체적%가 바람직하고, 30~75체적%가 보다 바람직하다.

[0402] 또한, 광전 변환막은, 실질적으로, 특정 화합물과 n형 유기 반도체와 목적에 따라 포함되는 p형 유기 반도체로 구성되는 것이 바람직하다. 실질적이란, 광전 변환막 전체 질량에 대하여, 특정 화합물, n형 유기 반도체, 및 목적에 따라 포함되는 p형 유기 반도체의 합계 함유량이 95질량% 이상인 것을 의도한다.

[0403] 또한, 광전 변환막 중에 포함되는 n형 유기 반도체는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0404] 또, 광전 변환막은, 특정 화합물 및 n형 유기 반도체에 더하여, p형 유기 반도체를 더 포함하고 있어도 된다. p형 유기 반도체로서는, 예를 들면, 하기에 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0405] 또한, 여기에서 말하는 p형 유기 반도체란, 특정 화합물과는 상이한 화합물인 p형 유기 반도체를 의도한다. 또한, 광전 변환막 중에 p형 유기 반도체를 포함하는 경우, p형 유기 반도체는 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다.

[0406] <p형 유기 반도체>

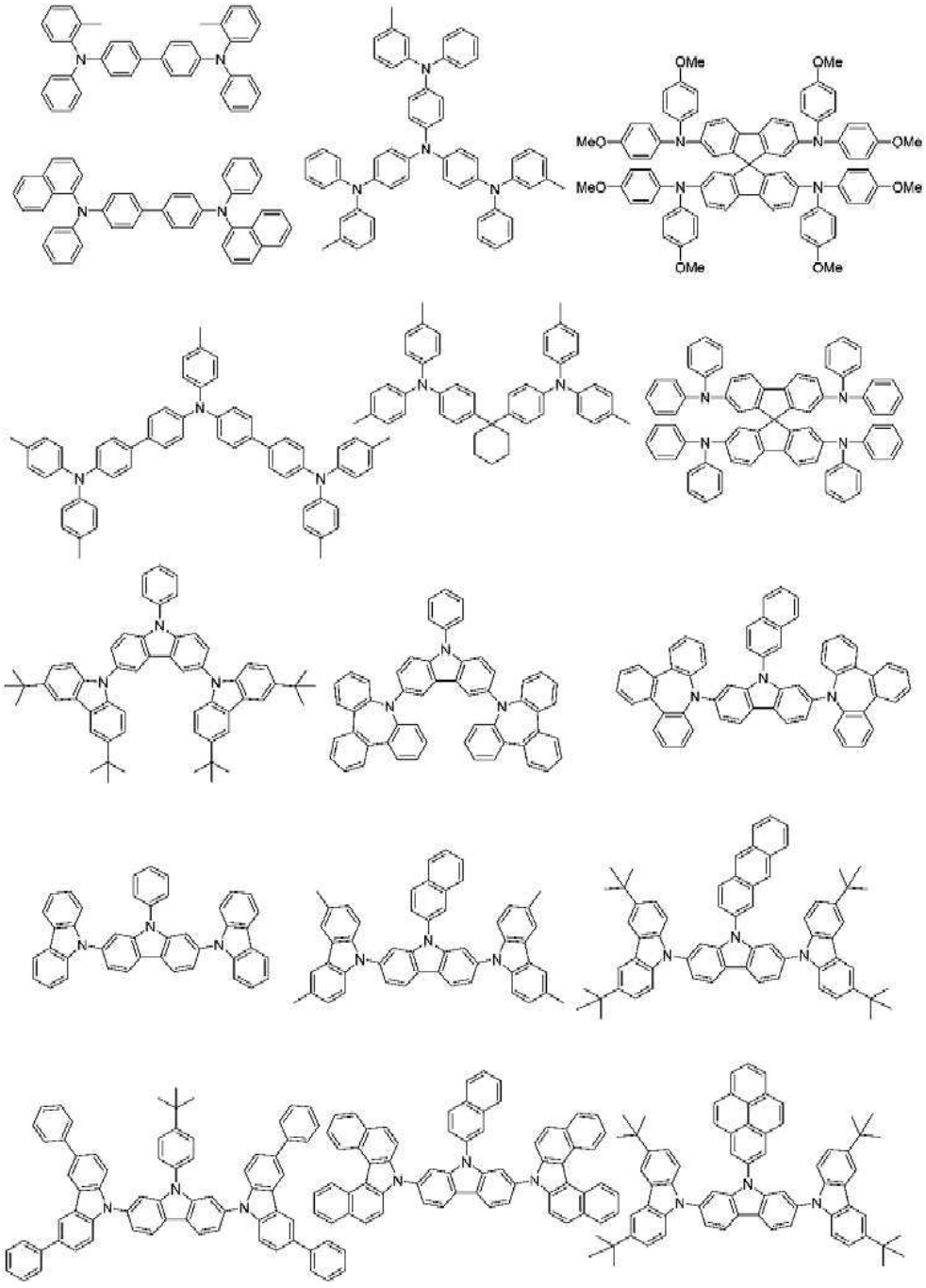
[0407] p형 유기 반도체란, 도너성 유기 반도체 재료(화합물)이며, 전자를 공여하기 쉬운 성질이 있는 유기 화합물을 말한다. 더 자세하게는, p형 유기 반도체란, 2개의 유기 화합물을 접촉시켜 이용했을 때에 이온화 퍼텐셜의 작은 쪽의 유기 화합물을 말한다.

[0408] p형 유기 반도체로서는, 예를 들면, 트라이아릴아민 화합물(예를 들면, N,N'-비스(3-메틸페닐)-(1,1'-바이페닐)-4,4'-다이아민(TPD), 4,4'-비스[N-(나프틸)-N-페닐-아미노]바이페닐(α-NPD), 일본 공개특허공보 2011-228614호의 단락 [0128]~[0148]에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2011-176259호의 단락 [0052]~[0063]에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2011-225544호의 단락 [0119]~[0158]에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2015-153910호의 [0044]~[0051]에 기재된 화합물, 및 일본 공개특허공보 2012-094660호의 단락 [0086]~[0090]에 기재된 화합물 등), 피라졸린 화합물, 스타이릴아민 화합물, 하이드라존 화합물, 폴리실레인 화합물, 싸이오펜 화합물(예를 들면, 싸이에노싸이오펜 유도체, 다이벤조싸이오펜 유도체, 벤조다이싸이오펜 유도체, 다이싸이에노싸이오펜 유도체, [1]벤조싸이에노[3,2-b][1]벤조싸이오펜(BTBT) 유도체, 싸이에노[3,2-f:4,5-f']비스[1]벤조싸이오펜(TBBT) 유도체, 일본 공개특허공보 2018-014474호의 단락 [0031]~[0036]에 기재된 화합물, WO2016-194630호의 단락 [0043]~[0045]에 기재된 화합물, WO2017-159684호의 단락 [0025]~[0037], [0099]~[0109]에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2017-076766호의 단락 [0029]~[0034]에 기재된 화합물, WO2018-207722호의 단락 [0015]~[0025]에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2019-054228의 단락 [0045]~[0053]에 기재된 화합물, WO2019-058995호의 단락 [0045]~[0055]에 기재된 화합물, WO2019-081416호의 단락 [0063]~[0089]에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2019-080052호의 단락 [0033]~[0036]에 기재된 화합물, WO2019-054125의 단락 [0044]~[0054]에 기재된 화합물, WO2019-093188호의 단락 [0041]~[0046]에 기재된 화합물, 등), 사이아닌 화합물, 옥소놀 화합물, 폴리아민 화합물, 인돌 화합물, 피롤 화합물, 피라졸 화합물, 폴리아릴렌 화합물, 축합 방향족 탄소환 화합물(예를 들면, 나프탈렌 유도체, 안트라센 유도체, 페난트렌 유도체, 테트라센 유도체, 펜타센 유도체, 피렌 유도체, 페릴렌 유도체, 및 플루오란텐 유도체), 포피린 화합물, 프탈로사이아닌 화합물, 트라이아졸 화합물, 옥사다이아졸 화합물, 이미다졸 화합물, 폴리아릴알케인 화합물, 피라졸론 화합물, 아미노 치환 칼콘 화합물, 옥사졸 화합물, 플루오렌온 화합물, 실라제인 화합물, 및, 함질소 헤테로환 화합물을 배위자로서 갖는 금속 착체를 들 수 있다.

[0409] p형 유기 반도체로서는, n형 유기 반도체보다 이온화 퍼텐셜이 작은 화합물을 들 수 있고, 이 조건을 충족시키면, n형 유기 반도체로서 예시한 유기 색소를 사용할 수 있다.

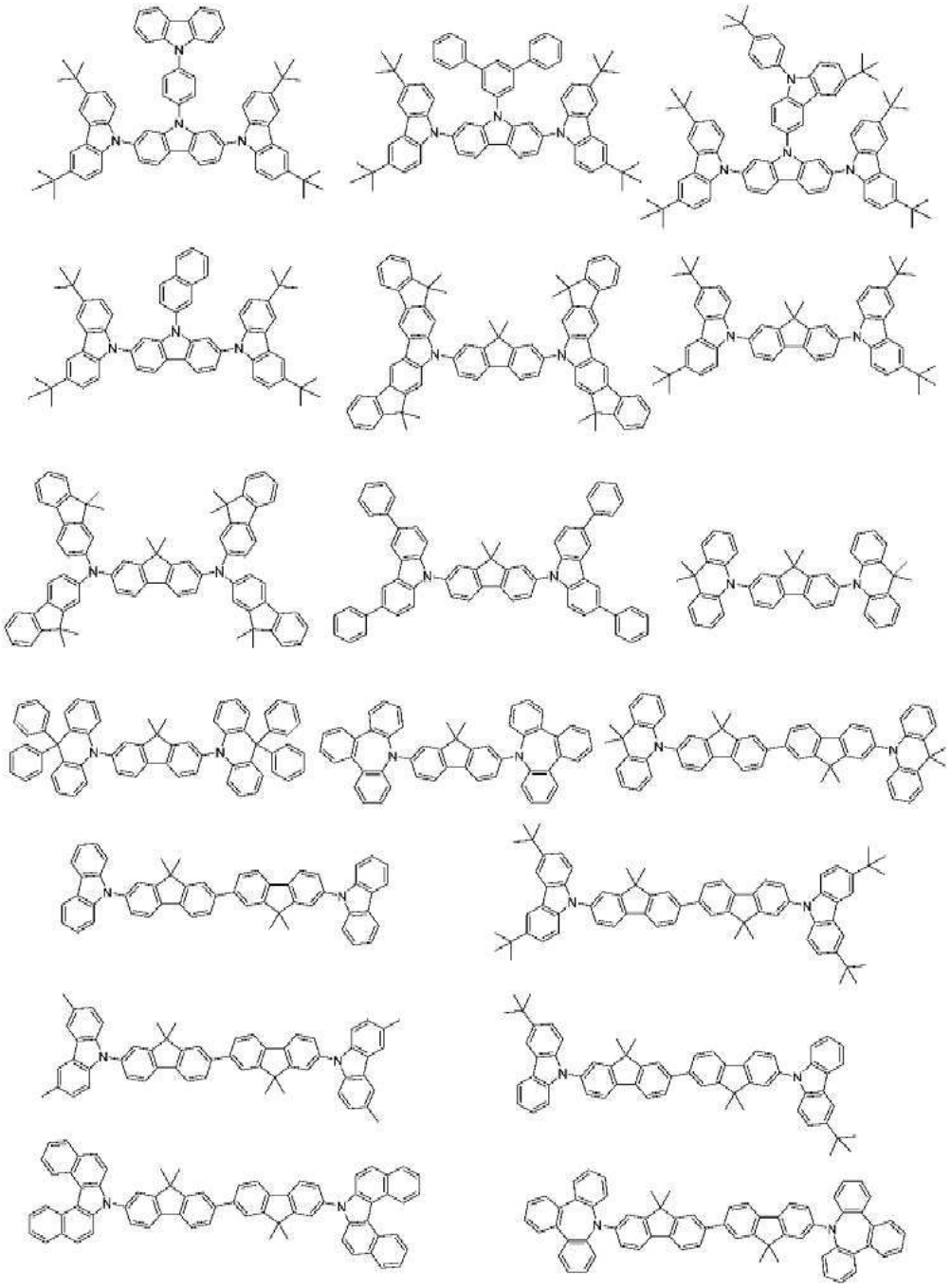
[0410] 이하에, p형 반도체 화합물로서 사용할 수 있는 화합물을 예시한다.

[0411] [화학식 31]



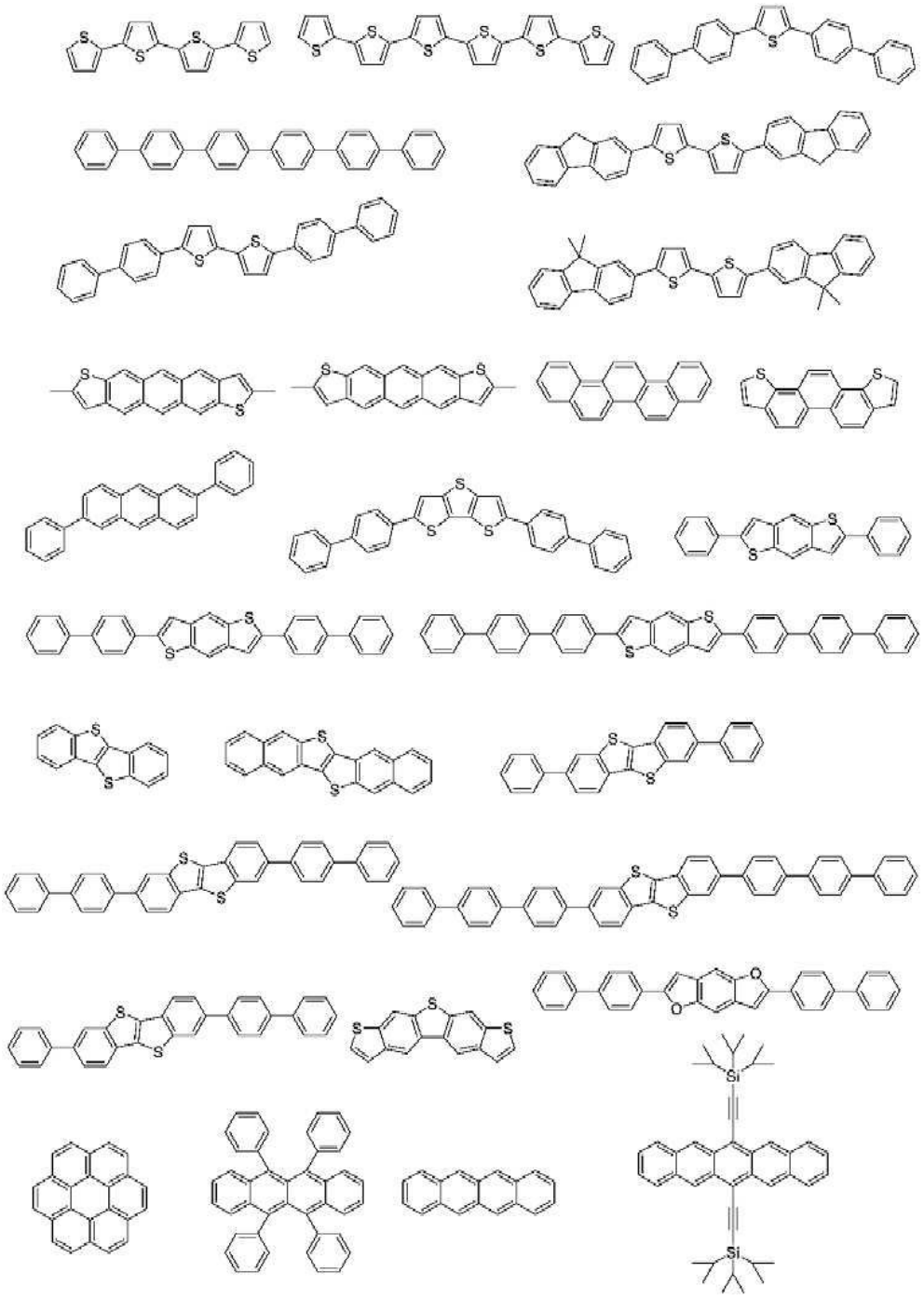
[0412]

[0413] [화학식 32]



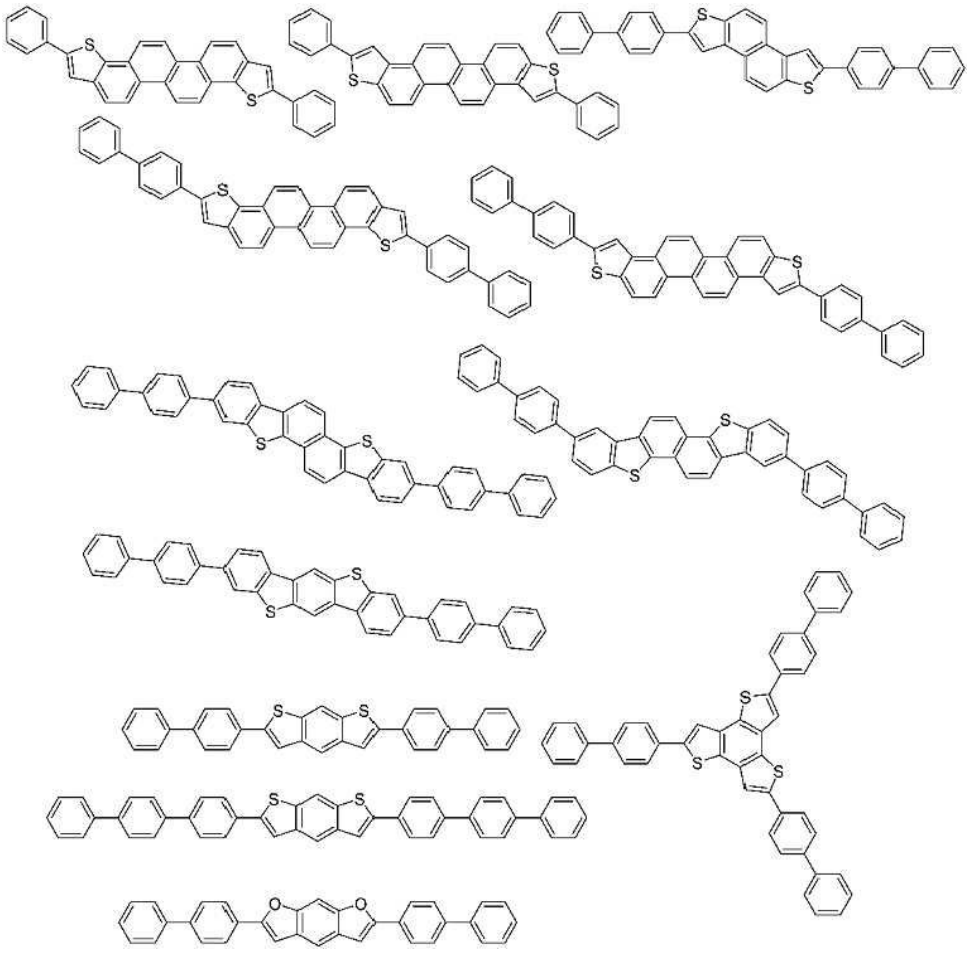
[0414]

[0415] [화학식 33]



[0416]

[0417] [화학식 34]



[0418]

[0419] 특정 화합물을 포함하는 광전 변환막은 비발광성막이며, 유기 전계 발광 소자(OLED: Organic Light Emitting Diode)와는 상이한 특징을 갖는다. 비발광성막이란 발광 양자 효율이 1% 이하인 막을 의도하며, 발광 양자 효율은 0.5% 이하가 바람직하고, 0.1% 이하가 보다 바람직하다.

[0420] <성막 방법>

[0421] 광전 변환막은, 주로, 건식 성막법에 의하여 성막할 수 있다. 건식 성막법으로서는, 예를 들면, 증착법(특히, 진공 증착법), 스퍼터링법, 이온 플레이팅법, 및 MBE(Molecular Beam Epitaxy)법 등의 물리 기상 성장법, 및, 플라즈마 중합 등의 CVD(Chemical Vapor Deposition)법을 들 수 있다. 그중에서도, 진공 증착법이 바람직하다. 진공 증착법에 의하여 광전 변환막을 성막하는 경우, 진공도, 및 증착 온도 등의 제조 조건은 통상의 방법에 따라 설정할 수 있다.

[0422] 광전 변환막의 두께는, 10~1000nm가 바람직하고, 50~800nm가 보다 바람직하며, 50~500nm가 더 바람직하고, 50~300nm가 특히 바람직하다.

[0423] <전극>

[0424] 전극(상부 전극(투명 도전성막)(15)과 하부 전극(도전성막)(11))은, 도전성 재료로 구성된다. 도전성 재료로서는, 금속, 합금, 금속 산화물, 전기 전도성 화합물, 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.

[0425] 상부 전극(15)로부터 광이 입사되기 때문에, 상부 전극(15)은 검지하고자 하는 광에 대하여 투명인 것이 바람직하다. 상부 전극(15)을 구성하는 재료로서는, 예를 들면, 안티모니, 또는 불소 등을 도프한 산화 주석(ATO: Antimony Tin Oxide, FTO: Fluorine doped Tin Oxide), 산화 주석, 산화 아연, 산화 인듐, 산화 인듐 주석(ITO: Indium Tin Oxide), 및 산화 아연 인듐(IZO: Indium Zinc Oxide) 등의 도전성 금속 산화물; 금, 은, 크로뮴, 및 니켈 등의 금속 박막; 이들 금속과 도전성 금속 산화물의 혼합물, 또는 적층물; 및, 폴리아닐린, 폴리싸이오펜, 및 폴리피롤 등의 유기 도전성 재료 등을 들 수 있다. 그중에서도, 고도전성, 및 투명성 등의 점에서, 도전성 금속 산화물이 바람직하다.

[0426] 통상, 도전성막을 소정 범위보다 얇게 하면, 급격한 저항값의 증가를 가져오지만, 본 실시형태에 관한 광전 변환 소자를 장착한 고체 촬상 소자에서는, 시트 저항은, 바람직하게는 100~10000Ω/□이면 되고, 박막화할 수 있는 막두께의 범위의 자유도는 크다. 또, 상부 전극(투명 도전성막)(15)은 두께가 얇을수록 흡수하는 광의 양은 적어져, 일반적으로 광투과율이 증가한다. 광투과율의 증가는, 광전 변환막에서의 광흡수를 증대시켜, 광전 변환능을 증대시키기 때문에, 바람직하다. 박막화에 따른, 누설 전류의 억제, 박막의 저항값의 증대, 및, 투과율의 증가를 고려하면, 상부 전극(15)의 막두께는, 5~100nm가 바람직하고, 5~20nm가 보다 바람직하다.

[0427] 하부 전극(11)은, 용도에 따라, 투명성을 갖게 하는 경우와, 반대로 투명성을 갖게 하지 않고 광을 반사시키는 경우가 있다. 하부 전극(11)을 구성하는 재료로서는, 예를 들면, 안티모니, 또는 불소 등을 도프한 산화 주석(ATO, FTO), 산화 주석, 산화 아연, 산화 인듐, 산화 인듐 주석(ITO), 및 산화 아연 인듐(IZO) 등의 도전성 금속 산화물; 금, 은, 크로뮴, 니켈, 타이타늄, 텅스텐, 및 알루미늄 등의 금속, 이들 금속의 산화물, 또는 질화물 등의 도전성 화합물(일례로서 질화 타이타늄(TiN)을 든다); 이들 금속과 도전성 금속 산화물의 혼합물, 또는 적층물; 및, 폴리아닐린, 폴리싸이오펜, 및 폴리피롤 등의 유기 도전성 재료 등을 들 수 있다.

[0428] 전극을 형성하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 전극 재료에 따라 적절히 선택할 수 있다. 구체적으로는, 인쇄 방식, 및 코팅 방식 등의 습식 방식; 진공 증착법, 스퍼터링법, 및 이온 플레이팅법 등의 물리적 방식; 및, CVD, 및 플라즈마 CVD법 등의 화학적 방식 등을 들 수 있다.

[0429] 전극의 재료가 ITO인 경우, 전자 빔법, 스퍼터링법, 저항 가열 증착법, 화학 반응법(졸-젤법 등), 및 산화 인듐 주석의 분산물의 도포 등의 방법을 들 수 있다.

[0430] <전하 블로킹막: 전자 블로킹막, 정공 블로킹막>

[0431] 본 발명의 광전 변환 소자는, 도전성막과 투명 도전성막의 사이에, 광전 변환막 외에 1종 이상의 중간층을 갖고 있는 것도 바람직하다. 상기 중간층으로서는, 전하 블로킹막을 들 수 있다. 광전 변환 소자가 이 막을 가지면, 얻어지는 광전 변환 소자의 특성(광전 변환 효율, 및 응답성 등)이 보다 우수하다. 전하 블로킹막으로서는, 전자 블로킹막과 정공 블로킹막을 들 수 있다. 이하에, 각각의 막에 대하여 상세하게 설명한다.

[0432] (전자 블로킹막)

[0433] 전자 블로킹막은, 도너성 유기 반도체 재료(화합물)이며, 상술한 p형 유기 반도체를 사용할 수 있다.

[0434] 또, 전자 블로킹막으로서, 고분자 재료도 사용할 수 있다.

[0435] 고분자 재료로서는, 예를 들면, 페닐렌바이닐렌, 플루오렌, 카바졸, 인돌, 피렌, 피롤, 피콜린, 싸이오펜, 아세틸렌, 및 다이아세틸렌 등의 중합체, 및, 그 유도체를 들 수 있다.

[0436] 또한, 전자 블로킹막은, 복수 막으로 구성해도 된다.

[0437] 전자 블로킹막은, 무기 재료로 구성되어 있어도 된다. 일반적으로, 무기 재료는 유기 재료보다 유전율이 크기 때문에, 무기 재료를 전자 블로킹막에 이용한 경우에, 광전 변환막에 전압이 많이 걸리게 되어, 광전 변환 효율이 높아진다. 전자 블로킹막이 될 수 있는 무기 재료로서는, 예를 들면, 산화 칼슘, 산화 크로뮴, 산화 크로뮴 구리, 산화 망가니즈, 산화 코발트, 산화 니켈, 산화 구리, 산화 갈륨 구리, 산화 스트론튬 구리, 산화 나이오븀, 산화 몰리브데넘, 산화 인듐 구리, 산화 인듐 은, 및 산화 이리듐을 들 수 있다.

[0438] (정공 블로킹막)

[0439] 정공 블로킹막은, 억셉터성 유기 반도체 재료(화합물)이며, 상술한 n형 반도체를 이용할 수 있다.

[0440] 전하 블로킹막의 제조 방법은 특별히 제한되지 않지만, 건식 성막법 및 습식 성막법을 들 수 있다. 건식 성막법으로서는, 증착법 및 스퍼터링법을 들 수 있다. 증착법은, 물리 증착(PVD: Physical Vapor Deposition)법 및 화학 증착(CVD)법 중 어느 것이어도 되고, 진공 증착법 등의 물리 증착법이 바람직하다. 습식 성막법으로서는, 예를 들면, 잉크젯법, 스프레이법, 노즐 프린트법, 스핀 코트법, 딥 코트법, 캐스트법, 다이 코트법, 롤 코트법, 바 코트법, 및 그라비어 코트법을 들 수 있으며, 고정밀도 패터닝의 점에서는, 잉크젯법이 바람직하다.

[0441] 전하 블로킹막(전자 블로킹막, 및 정공 블로킹막)의 두께는, 각각, 3~200nm가 바람직하고, 5~100nm가 보다 바람직하며, 5~30nm가 더 바람직하다.

[0442] <기판>

[0443] 광전 변환 소자는, 기판을 더 가져도 된다. 사용되는 기판의 종류는 특별히 제한되지 않지만, 반도체 기판, 유리 기판, 및 플라스틱 기판을 들 수 있다.

[0444] 또한, 기판의 위치는 특별히 제한되지 않지만, 통상, 기판 상에 도전성막, 광전 변환막, 및 투명 도전성막을 이 순서로 적층한다.

[0445] <밀봉층>

[0446] 광전 변환 소자는, 밀봉층을 더 가져도 된다. 광전 변환 재료는 물 분자 등의 열화 인자의 존재로 현저히 그 성능이 열화되어 버리는 경우가 있다. 그래서, 물 분자를 침투시키지 않는 치밀한 금속 산화물, 금속 질화물, 혹은 금속 질화 산화물 등의 세라믹스, 또는 다이아몬드상 탄소(DLC: Diamond-like Carbon) 등의 밀봉층으로 광전 변환막 전체를 피복하고 밀봉하여, 상기 열화를 방지할 수 있다.

[0447] 또한, 밀봉층으로서는, 일본 공개특허공보 2011-082508호의 단락 [0210]~[0215]에 기재에 따라, 재료의 선택, 및 제조를 행해도 된다.

[0448] [촬상 소자]

[0449] 광전 변환 소자의 용도로서, 예를 들면, 촬상 소자를 들 수 있다. 촬상 소자란, 화상의 광 정보를 전기 신호로 변환하는 소자이고, 통상, 복수의 광전 변환 소자가 동일 평면상에서 매트릭스상으로 배치되어 있으며, 각각의 광전 변환 소자(화소)에 있어서 광 신호를 전기 신호로 변환하고, 그 전기 신호를 화소마다 축차 촬상 소자 외로 출력할 수 있는 것을 말한다. 그 때문에, 화소 하나당, 1개 이상의 광전 변환 소자, 1개 이상의 트랜지스터로 구성된다.

[0450] 도 3은, 본 발명의 일 실시형태를 설명하기 위한 촬상 소자의 개략 구성을 나타내는 단면 모식도이다. 이 촬상 소자는, 디지털 카메라, 및 디지털 비디오 카메라 등의 촬상 소자, 전자 내시경, 및, 휴대 전화기 등의 촬상 모듈 등에 탑재된다.

[0451] 도 3에 나타내는 촬상 소자(20a)는, 본 발명의 광전 변환 소자(10a)와, 청색 광전 변환 소자(22)와, 적색 광전 변환 소자(24)를 포함하고, 이들은 광이 입사하는 방향을 따라 적층되어 있다. 광전 변환 소자(10a)는, 상술한 바와 같이, 주로, 녹색광을 수광할 수 있는 녹색 광전 변환 소자로서 기능할 수 있다.

[0452] 촬상 소자(20a)는, 이른바 적층체형의 색분리 촬상 소자이다. 광전 변환 소자(10a), 청색 광전 변환 소자(22), 및 적색 광전 변환 소자(24)는, 각각 검출하는 파장 스펙트럼이 상이하다. 즉, 청색 광전 변환 소자(22) 및 적색 광전 변환 소자(24)는, 광전 변환 소자(10a)가 수광(흡수)하는 광과는 상이한 파장의 광을 수광하는 광전 변환 소자에 해당한다. 광전 변환 소자(10a)에서는 주로 녹색광을 수광할 수 있고, 청색 광전 변환 소자(22)에서는 주로 청색광을 수광할 수 있으며, 적색 광전 변환 소자에서는 주로 적색광을 수광할 수 있다.

[0453] 또한, 녹색광이란 파장 500~600nm의 범위의 광을, 청색광이란 파장 400~500nm의 범위의 광을, 적색광은 파장 600~700nm의 범위의 광을 의도한다.

[0454] 촬상 소자(20a)에 화살표의 방향으로부터 광이 입사하면, 먼저, 광전 변환 소자(10a)에 있어서 주로 녹색광이 흡수되지만, 청색광 및 적색광에 관해서는 광전 변환 소자(10a)를 투과한다. 광전 변환 소자(10a)를 투과한 광이 청색 광전 변환 소자(22)로 진행되었을 때에는, 주로 청색광이 흡수되지만, 적색광에 관해서는 청색 광전 변환 소자(22)를 투과한다. 그 후, 청색 광전 변환 소자(22)를 투과한 광은, 적색 광전 변환 소자(24)에 의하여 흡수된다. 이와 같이 적층형의 색분리 촬상 소자인 촬상 소자(20a)에 있어서는, 녹색, 청색, 및 적색의 3개의 수광부로 1개의 화소를 구성할 수 있고, 수광부의 면적을 크게 할 수 있다.

[0455] 특히, 본 발명의 광전 변환 소자(10a)에 있어서는, 흡수 피크의 반값폭이 좁기 때문에, 청색광, 및 적색광의 흡수가 대략 발생하지 않아, 청색 광전 변환 소자(22) 및 적색 광전 변환 소자(24)에서의 검출성에 영향을 주기 어렵다.

[0456] 청색 광전 변환 소자(22) 및 적색 광전 변환 소자(24)의 구성은 특별히 제한되지 않는다.

[0457] 예를 들면, 실리콘을 이용하여 광흡수장의 차에 의하여 색을 분리하는 구성의 광전 변환 소자여도 된다. 보다 구체적인 예로서는, 청색 광전 변환 소자(22)와, 적색 광전 변환 소자(24)가, 모두 실리콘으로 이루어져 있어도 된다. 이 경우, 촬상 소자(20a)에 화살표의 방향으로부터 입사한 청색광과 녹색광과 적색광으로 이루어지는 광은, 광전 변환 소자(10a)에 의하여 가운데의 파장의 광인 녹색광이 주로 수광되고, 남은 청색광과 적색광을 색분리하기 쉬워진다. 청색광과 적색광은, 실리콘에 대한 광흡수 길이에 차(실리콘에 대한 흡수 계수의 파장 의존

성)가 있으며, 청색광은 실리콘의 표면 근방에서 흡수되기 쉽고, 적색광은 실리콘의 비교적 깊은 위치까지 침투할 수 있다. 이와 같은 광흡수 장에 차에 근거하여, 보다 얕은 위치에 존재하는 청색 광전 변환 소자(22)에 의하여 주로 청색광이 수광되고, 보다 깊은 위치에 존재하는 적색 광전 변환 소자(24)에 의하여 주로 적색광이 수광된다.

[0458] 또, 청색 광전 변환 소자(22) 및 적색 광전 변환 소자(24)는, 도전성막, 청색광 또는 적색광에 흡수 극대를 갖는 유기의 광전 변환막, 및 투명 도전 성막을 이 순서로 갖는 구성의 광전 변환 소자(청색 광전 변환 소자(22) 또는 적색 광전 변환 소자(24))여도 된다.

[0459] 도 3에 있어서는, 광의 입사 측으로부터 본 발명의 광전 변환 소자, 청색 광전 변환 소자, 및 적색 광전 변환 소자의 순서로 배치되어 있었지만, 이 양태에는 한정되지 않고, 다른 배치순서여도 된다. 예를 들면, 광이 입사하는 측으로부터 청색 광전 변환 소자, 본 발명의 광전 변환 소자, 및 적색 광전 변환 소자의 순서로 배치되어 있어도 된다.

[0460] 촬상 소자로서, 상술한 바와 같이, 청색, 녹색, 및 적색의 3원색의 광전 변환 소자를 적층한 구성을 설명했지만, 2층(2색), 또는 4층(4색) 이상이어도 상관없다.

[0461] 예를 들면, 배열한 청색 광전 변환 소자(22)와 적색 광전 변환 소자(24) 상에 본 발명의 광전 변환 소자(10a)를 배치하는 양태여도 된다. 또한, 필요에 따라, 광의 입사 측에 소정의 파장의 광을 더 흡수하는 컬러 필터를 배치해도 된다.

[0462] 촬상 소자의 형태는, 도 3 및 상술한 형태에 한정되지 않고, 다른 형태여도 된다.

[0463] 예를 들면, 동일 면내 위치에, 본 발명의 광전 변환 소자, 청색 광전 변환 소자, 및 적색 광전 변환 소자가 배치된 양태여도 된다.

[0464] 또, 광전 변환 소자를 단층으로 이용하는 구성이어도 된다. 예를 들면, 본 발명의 광전 변환 소자(10a) 상에, 청색, 적색, 녹색의 컬러 필터를 배치하여 색을 분리하는 구성이어도 된다.

[0465] [광 센서]

[0466] 광전 변환 소자의 다른 용도로서, 예를 들면, 광전지, 및 광 센서를 들 수 있지만, 본 발명의 광전 변환 소자는 광 센서로서 이용하는 것이 바람직하다. 광 센서로서는, 상기 광전 변환 소자 단독으로 이용해도 되고, 상기 광전 변환 소자를 직선상으로 배치한 라인 센서, 또는 평면 상에 배치한 2차원 센서로서 이용해도 된다.

[0467] [화합물]

[0468] 본 발명은 화합물의 발명도 포함한다. 본 발명의 화합물이란, 상술한 식 (1)로 나타나는 화합물과 동일하다.

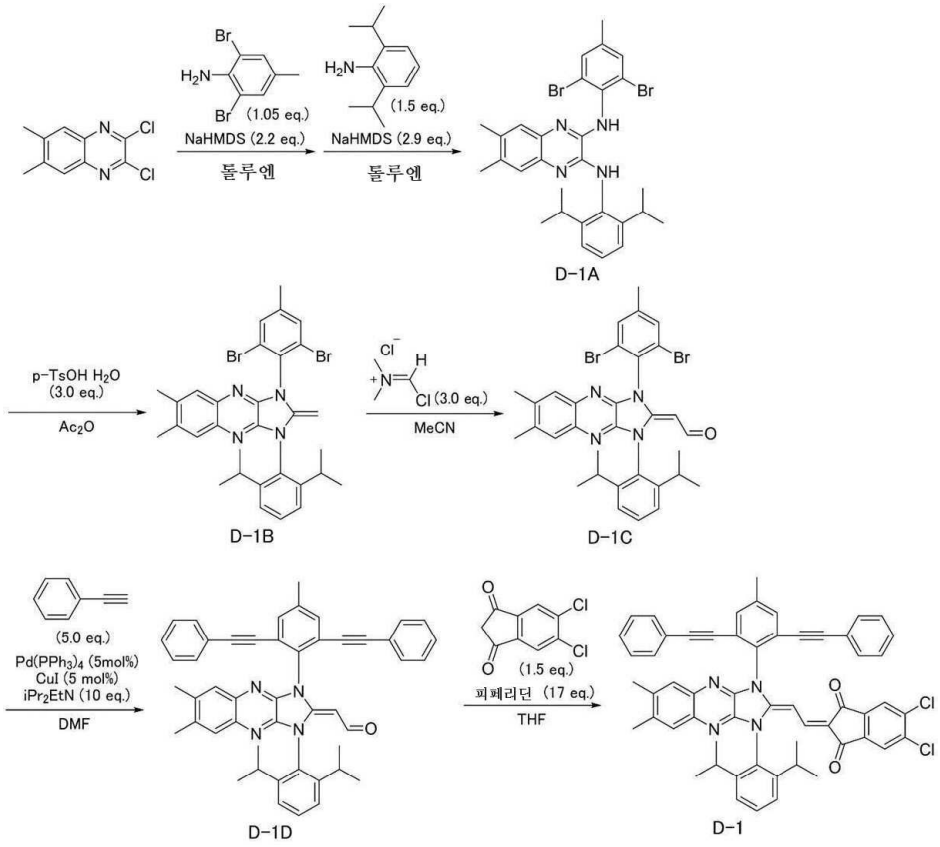
[0469] 실시예

[0470] 이하에 실시예에 근거하여 본 발명을 더 상세하게 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 내용, 및 처리 수순 등은, 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 한 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 실시예에 의하여 한정적으로 해석되어서는 안 된다.

[0471] [화합물(평가 화합물)]

[0472] 〔화합물 (D-1)의 합성 방법〕

[0473] [화학식 35]



[0474]

[0475] 500mL 3구 플라스크에, 질소 분위기하, 2,3-다이클로로-6,7-다이메틸퀴녹살린(10.00g, 44.0mmol), 2,6-다이브로모-4-메틸아닐린(12.25g, 46.2mmol), 톨루엔(59mL)을 첨가하고, 실온에서 교반하면서 NHMDS(나트륨비스(트라이메틸실릴)아마이드)의 1.9M 테트라하이드로퓨란 용액을 51.0mL(96.9mmol) 적하했다. 계속해서, 빙랭하면서 2,6-다이아이소프로필아닐린(12.13mL, 64.3mmol)을 첨가하고, NHMDS(나트륨비스(트라이메틸실릴)아마이드)의 1.9M 테트라하이드로퓨란 용액을 67.0mL(127.3mmol) 적하했다. 실온으로 승온하여, 1시간 반응시켰다. 물 100mL, 포화 식염수 50mL, 아세트산 에틸 100mL를 더하고, 추출·분액하여 얻어진 유기층을, 무수 황산 마그네슘으로 건조시켜, 감압 농축함으로써, 화합물 D-1A를 25.0g(41.9mmol, 수율 95%) 얻었다.

[0476] 500mL 3구 플라스크에, 질소 분위기하, D-1A를 25.0g(41.9mmol), 무수 아세트산 42mL를 더하고, 실온에서 교반하면서 p-톨루엔설폰산 일수화물 23.9g(126mmol)을 수 회로 나누어 천천히 첨가하여, 115℃에서 2시간 교반했다. 별도 조제한 수산화 나트륨 95g과 얼음 375g의 혼합물에 반응액을 천천히 적하하고, 실온에서 교반한 후, 석출한 고체를 여과에 의하여 회수했다. 이 조체를 실리카젤 칼럼 크로마토그래피(전개 용매: 톨루엔)로 정제함으로써, 화합물 D-1B를 17.1g(27.6mmol, 수율 66%) 얻었다.

[0477] 500mL 3구 플라스크에, 질소 분위기하, (클로로메틸렌)다이메틸이미늄 클로라이드(Vilsmeier 시약)를 10.5g(82.2mmol), 아세토나이트릴 170mL를 더하고, 실온에서 교반하면서, 화합물 D-1B를 17.0g(27.4mmol) 천천히 더하며, 그 후, 실온에서 추가로 2시간 교반했다. 별도 조제한 수산화 나트륨 10g과 얼음 500g의 혼합물에 반응액을 천천히 적하하고, 실온에서 교반한 후, 석출한 고체를 여과에 의하여 회수했다. 이 조체를 다이클로로메테인/아세토나이트릴로 재결정함으로써, 화합물 D-1C를 11.3g(17.4mmol, 수율 63%) 얻었다.

[0478] 200mL 3구 플라스크에, 질소 분위기하, 화합물 D-1C를 5.00g(7.71mmol), 페닐아세틸렌 3.94g(38.6mmol), 아이오딘화 구리(I) 73.4mg(0.386mmol), N,N-다이메틸폼아마이드 77.1mL, 다이아이소프로필에틸아민 13.5mL를 더하고, 실온에서 교반하면서, 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐 446mg(0.386mmol) 더하며, 그 후, 90℃에서 4시간 교반했다. 실온에 방랭 후, 물 50mL, 아세트산 에틸 50mL 더하고, 추출·분액하여 얻어진 유기층을, 무수 황산 마그네슘으로 건조했다. 농축하여 얻어진 조체를, 실리카젤 칼럼 크로마토그래피(전개 용매: 톨루엔/아세트산 에틸)로 정제함으로써, 화합물 D-1D를 2.88g(4.17mmol, 수율 54%) 얻었다.

[0479] 100mL 3구 플라스크에, 질소 분위기하, 화합물 D-1D를 1.00g(1.45mmol), 5,6-다이클로로인데인다이온

467mg(2.17mmol), 테트라하이드로퓨란 10mL, 피페리딘 2.4mL를 더하고, 50℃에서 3시간 교반했다. 실온으로 냉각 후, 메탄올 30mL를 더하고, 석출한 고체를 여과에 의하여 회수하며, 메탄올로 세정함으로써, 화합물 D-1을 1.03g(1.16mmol, 수율 80%) 얻었다.

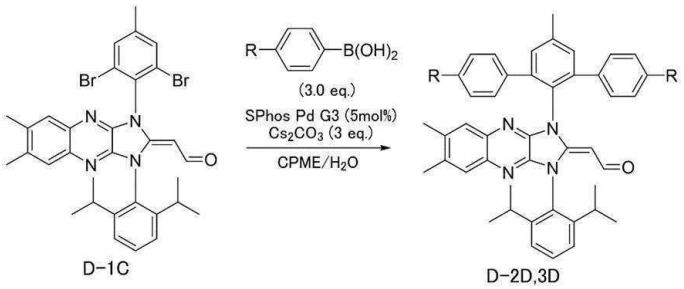
[0480] 얻어진 화합물 (D-1)은 NMR(Nuclear Magnetic Resonance), MS(Mass Spectrometry)에 의하여 동정했다.

[0481] ^{1}H NMR 스펙트럼(400MHz, $CDCl_3$) δ=0.75(12H, d), 2.44(2H, brs), 2.46(6H, s), 2.60(3H, s), 6.83(2H, brs), 6.95-6.98(4H, m), 7.10-7.15(4H, m), 7.20-7.25(2H, m), 7.39(1H, brs), 7.41(1H, brs), 7.62(1H, brs), 7.66(1H, s), 7.68(1H, brs), 7.72(2H, brs), 7.76(1H, s), 7.85(1H, s)

[0482] MS(ESI$^+$)m/z: 887.3([M+H]$^+$)

[0483] 〔화합물 (D-2) 및 (D-3)의 합성 방법〕

[0484] [화학식 36]



[0485]

[0486] 화합물 (D-2) 및 (D-3)은, 화합물 (D-1)에 있어서 화합물 D-1C를 D-1D로 변환하는 소노두 커플링 반응의 공정을, 대응하는 스즈키 미야우라 커플링 반응으로 바꿈으로써 합성했다.

[0487] 즉, 페닐아세틸렌 대신에 치환기 R을 갖는 페닐보론산을 이용하고, 촉매로서 아이오딘화 구리(I)와 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐 대신에 SPhos Pd G3((2-다이사이클로헥실포스피노-2',6'-다이메톡시바이페닐) [2-(2'-아미노-1,1'-바이페닐)]팔라듐(II) 메테인설폰산, CAS No. 1445085-82-4, 시그마 알드리치로부터 구입)을 이용하며, 염기로서 다이아이소프로필에틸아민 대신에 탄산 세슘을 이용하고, 용매로서 N,N-다이메틸폼아마이드 대신에 사이클로펜틸메틸에터(CPME)와 물의 혼합 용매(9:1 체적비)를 이용했다.

[0488] 이와 같은 스즈키 미야우라 커플링 반응에 의하여 D-2D 및 D-3D가 얻어져, 화합물 (D-1)과 동일한 방법으로 화합물 (D-2) 및 (D-3)으로 변환했다.

[0489] 〔화합물 (D-4)~(D-12)의 합성 방법〕

[0490] 상술한 화합물 (D-1)~(D-3)의 합성 방법에 준하여, 화합물 (D-4)~(D-12)를 합성했다.

[0491] 이하에, 시험에 사용한 특정 화합물과 비교용 화합물을 나타낸다.

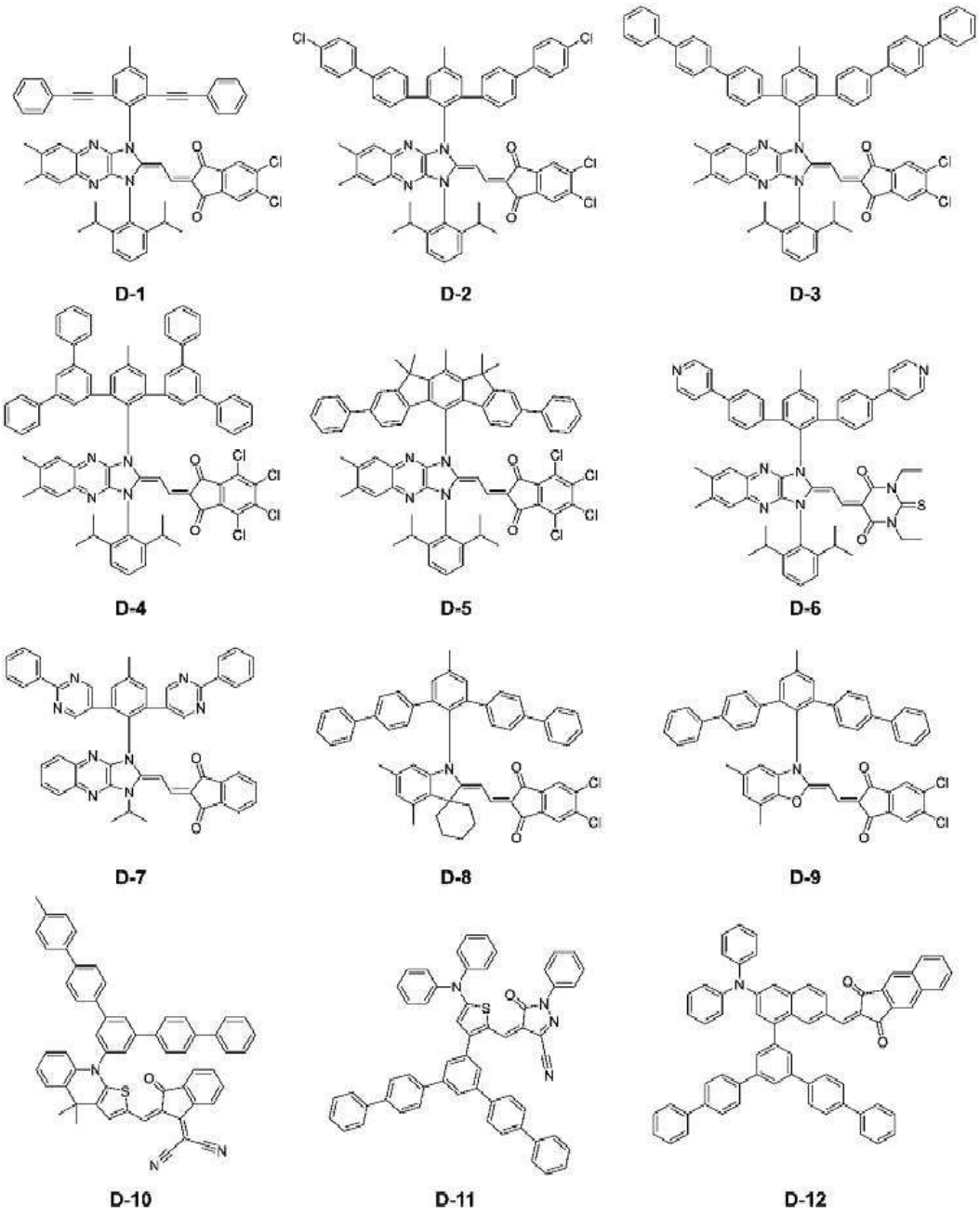
[0492] 이하에 있어서, 화합물 (D-1)~(D-12)가 특정 화합물이다.

[0493] 이하, 특정 화합물과 비교용 화합물을 총칭하여, 평가 화합물이라고도 한다.

[0494] 평가 화합물을, 후술하는 광전 변환 소자의 제작에 이용했다.

[0495] <특정 화합물>

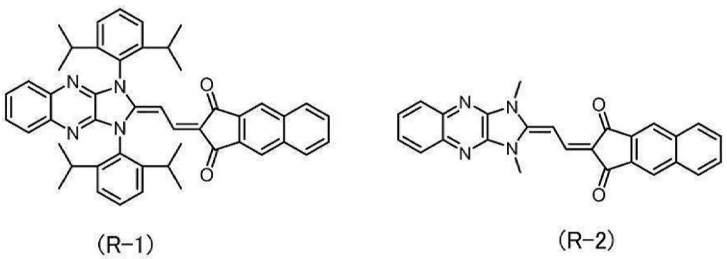
[0496] [화학식 37]



[0497]

[0498] <비교 화합물>

[0499] [화학식 38]

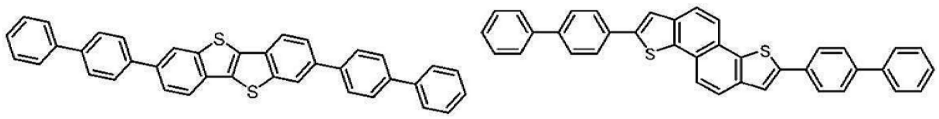


[0500]

[0501] [p형 반도체]

[0502] 하기에 나타내는 p형 반도체를, 평가에 이용하는 p형 반도체로서, 후술하는 광전 변환 소자의 제작에 이용했다.

[0503] [화학식 39]



(P-1) (P-2)

[0504]

[0505] [n형 반도체]

[0506] 풀러렌 C_{60}(이하 "C60"이라고도 한다.)을, 평가에 이용하는 n형 반도체로서, 후술하는 광전 변환 소자의 제작에 이용했다.

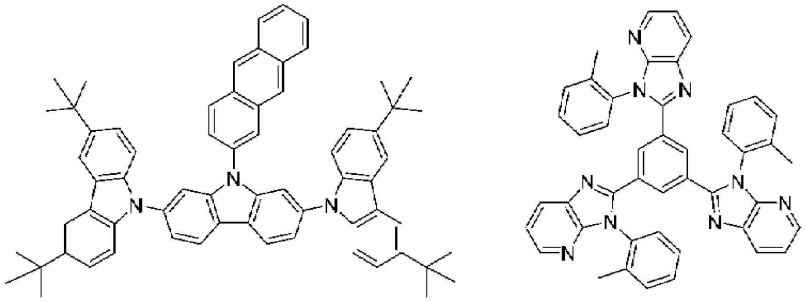
[0507] [평가]

[0508] 〔광전 변환 소자 (A)의 제작〕

[0509] 평가 화합물(특정 화합물 및 비교용 화합물)을 이용하여 도 2의 형태의 광전 변환 소자를 제작했다. 여기에서, 광전 변환 소자는, 하부 전극(11), 전자 블로킹막(16A), 광전 변환막(12), 정공 블로킹막(16B), 및 상부 전극(15)으로 이루어진다.

[0510] 구체적으로는, 유리 기판 상에, 어모퍼스성 ITO를 스퍼터링법에 의하여 성막하여, 하부 전극(11)(두께: 30nm)을 형성하고, 추가로 하부 전극(11) 상에 하기의 화합물 (C-1)을 진공 가열 증착법에 의하여 성막하여, 전자 블로킹막(16A)(두께: 30nm)을 형성했다. 또한, 기판의 온도를 25℃로 제어한 상태에서, 전자 블로킹막(16A) 상에, 표 4에 나타내는 평가 화합물과 n형 반도체 재료와 p형 반도체 재료(p형 반도체 재료에 대해서는 임의로 첨가)를 각각 단층 환산으로 80nm가 되도록 진공 증착법에 의하여 공증착하여 성막했다. 이로써, 160nm(p형 반도체 재료도 사용한 경우는 240nm)의 벌크 헤테로 구조를 갖는 광전 변환막(12)을 형성했다. 이때, 광전 변환막(12)의 성막 속도는 1.0Å/초로 했다. 또한, 광전 변환막(12) 상에 하기의 화합물 (C-2)를 증착하여 정공 블로킹막(16B)(두께: 10nm)을 형성했다. 정공 블로킹막(16B) 상에, 어모퍼스성 ITO를 스퍼터링법에 의하여 성막하여, 상부 전극(15)(투명 도전성막)(두께: 10nm)을 형성했다. 상부 전극(15) 상에, 진공 증착법에 의하여 밀봉층으로서 SiO막을 형성한 후, 그 위에 ALCVD(Atomic Layer Chemical Vapor Deposition)법에 의하여 산화 알루미늄(Al_2O_3)층을 형성하여, 광전 변환 소자를 제작했다.

[0511] [화학식 40]



C-1 C-2

[0512]

[0513] 〔평가 1: 광전 변환 효율(외부 양자 효율)의 평가)〕

[0514] 상기 〔광전 변환 소자 (A)의 제작〕에 기재된 수순에 의하여 제작한 실시예 및 비교예의 각 광전 변환 소자의 구동의 확인을 했다.

[0515] 각 광전 변환 소자에 2.0×10^5V/cm의 전계 강도가 되도록 전압을 인가했다. 그 후, 상부 전극(투명 도전성막) 측으로부터 광을 조사하고, IPCE(Incident photon-to-current conversion efficiency) 측정을 행하여, 560nm의 파장에서의 광전 변환 효율(외부 양자 효율)을 추출했다. 광전 변환 효율은, 옵텔 제정 에너지 양자 효율 측정 장치를 이용하여 측정했다. 조사한 광량은 50μW/cm^2였다. 이어서, 실시예 1의 광전 변환 소자의 광전 변환 효율을 1로 규격화한 경우에 있어서의, 각 광전 변환 소자의 광전 변환 효율을 구했다. 그리고, 얻어진 광전 변환 효율에 근거하여, 하기 평가 기준에 의하여 평가를 실시했다. 결과를 표 4에 나타낸다. 또한, 하기 평가로서는,

실용상의 관점에서, "C" 이상이 바람직하고, "AA"가 특히 바람직하다.

[0516] (평가 기준)

[0517] "AA": 1.1 이상

[0518] "A": 0.9 이상 1.1 미만

[0519] "B": 0.8 이상 0.9 미만

[0520] "C": 0.7 이상 0.8 미만

[0521] "D": 0.6 이상 0.7 미만

[0522] "E": 0.6 미만

[0523] 또, 〔광전 변환 소자 (A)의 제작〕에 기재된 수순에 의하여 제작한 실시예 및 비교예의 각 광전 변환 소자는 모두, 측정 파장 560nm에 있어서 40% 이상의 광전 변환 효율을 나타내고, 광전 변환 소자로서 일정 이상의 외부 양자 효율을 갖는 것을 확인했다.

[0524] 〔평가 2: 응답성의 평가〕

[0525] 상기 〔광전 변환 소자 (A)의 제작〕에 기재된 수순에 의하여 제작한 실시예 및 비교예의 각 광전 변환 소자의 응답성을 평가했다.

[0526] 각 광전 변환 소자에 2.0×10^{5}V/cm의 강도가 되도록 전압을 인가했다. 그 후, LED(light emitting diode)를 순간적으로 점등시켜 상부 전극(투명 도전성막) 측으로부터 광을 조사하고, 560nm의 파장에서의 광전류를 오실로스코프로 측정하여, 0(조사하고 있지 않은 시점)부터 97% 신호 강도가 될 때까지의 기동 시간을 계측했다. 이어서, 560nm의 파장에 있어서, 실시예 1의 광전 변환 소자의 상기 기울기 부호 시간을 1로 규격화한 경우에 있어서의, 각 광전 변환 소자의 상기 기울기 부호 시간을 구했다. 그리고, 얻어진 기동 시간에 근거하여, 각 광전 변환 소자의 응답성을 하기 평가 기준에 의하여 평가했다. 결과를 표 4에 나타낸다. 또한, 하기 평가로서는, 실용상의 관점에서, "C" 이상이 바람직하고, "AA"가 특히 바람직하다.

[0527] (평가 기준)

[0528] "AA": 0.9 미만

[0529] "A": 0.9 이상 2.0 미만

[0530] "B": 2.0 이상 3.0 미만

[0531] "C": 3.0 이상 4.0 미만

[0532] "D": 4.0 이상 5.0 미만

[0533] "E": 5.0 미만

[0534] 〔광전 변환 소자 (B)의 제작〕

[0535] 광전 변환막(12)의 성막 속도를 3.0Å/초로 한 것 이외에는, 〔광전 변환 소자 (A)의 제작〕과 동일한 수순으로, 실시예 및 비교예의 각 광전 변환 소자 (B)를 제작했다.

[0536] 〔평가 3: 제조 적성(고속 성막 시의 광전 변환 효율)의 평가〕

[0537] 상기 [광전 변환 소자 (B)의 제작]에 기재된 수순에 의하여 제작한 실시예 및 비교예의 각 광전 변환 소자를 이용하여, 상기 [평가 1: 광전 변환 효율(외부 양자 효율)의 평가)]에 기재하는 방법에 의하여, 광전 변환 효율(외부 양자 효율)을 구했다.

[0538] 이어서, 실시예 및 비교예의 각 광전 변환 소자마다, 하기 식 (X)에 의하여 성막 속도 의존성을 산출하고, 하기 평가 기준에 근거하여 각 광전 변환 소자의 제조 적성을 평가했다. 결과를 표 4에 나타낸다. 또한, 예를 들면, 실시예 1의 성막 속도 의존성은, 광전 변환 소자 (B)의 제작 방법에 의하여 얻어진 실시예 1의 광전 변환 소자의 광전 변환 효율을, 광전 변환 소자 (A)의 제작 방법에 의하여 얻어진 실시예 1의 광전 변환 소자의 광전 변환 효율로 나눔으로써 산출된다.

[0539] 식 (X): 성막 속도 의존성=광전 변환 소자 (B)의 광전 변환 효율/광전 변환 소자 (A)의 광전 변환 효율

[0540] (평가 기준)

[0541] "A": 0.95 이상

[0542] "B": 0.95 미만

[0543] 이하, 표 4를 나타낸다.

[0544] 또한, 표 중의 "비고"란은, 평가 화합물이, 상술한 식 (1)~(6) 중 어느 화합물에 해당하는지를 나타내고 있다.

[0545] [표 4]

[0546]

표 4	광전 변환막의 주된 구성			비고	평가 결과		
	평가 화합물	n형 유기 반도체	p형 유기 반도체		평가 1	평가 2	평가 3
					광전 변환 효율	응답성	제조 적성
실시예 1-1	(D-1)	C_{60}	-	식 (1)에 해당	A	A	A
실시예 1-2	(D-2)	C_{60}	-	식 (1)에 해당	A	A	A
실시예 1-3	(D-3)	C_{60}	-	식 (1)에 해당	A	A	A
실시예1-4	(D-4)	C_{60}	-	식 (1)에 해당	A	A	A
실시예 1-5	(D-5)	C_{60}	-	식 (1)에 해당	A	A	A
실시예 1-6	(D-6)	C_{60}	-	식 (1)에 해당	A	A	A
실시예 1-7	(D-7)	C_{60}	-	식 (1)에 해당	A	A	A
실시예 1-8	(D-8)	C_{60}	-	식 (2)에 해당	A	A	A
실시예 1-9	(D-9)	C_{60}	-	식 (3)에 해당	A	A	A
실시예 1-10	(D-10)	C_{60}	-	식 (4)에 해당	A	A	A
실시예 1-11	(D-11)	C_{60}	-	식 (5)에 해당	A	A	A
실시예 1-12	(D-12)	C_{60}	-	식 (6)에 해당	A	A	A
실시예 1-13	(D-1)	C_{60}	(P-1)	식 (1)에 해당	AA	AA	A
실시예 1-14	(D-1)	C_{60}	(P-2)	식 (1)에 해당	AA	AA	A
비교예 1-1	(R-1)	C_{60}	-	-	A	B	B
비교예 1-2	(R-2)	C_{60}	-	-	A	B	B

[0547] 표 4의 결과로부터, 실시예의 광전 변환 소자는 제조 적성이 우수한 것이 명확하다. 또, 실시예의 광전 변환 소자는, 응답성 및 외부 양자 효율도 우수한 것이 명확하다.

[0548] 한편, 비교예의 광전 변환 소자는, 원하는 효과가 얻어지지 않는 것이 확인되었다.

부호의 설명

[0549] 10a, 10b 광전 변환 소자

11 도전성막(하부 전극)

12 광전 변환막

15 투명 도전성막(상부 전극)

16A 전자 블로킹막

16B 정공 블로킹막

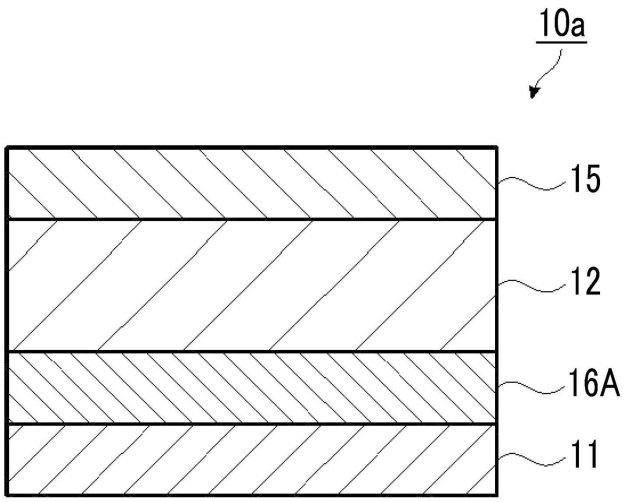
20a 촬상 소자

22 청색 광전 변환 소자

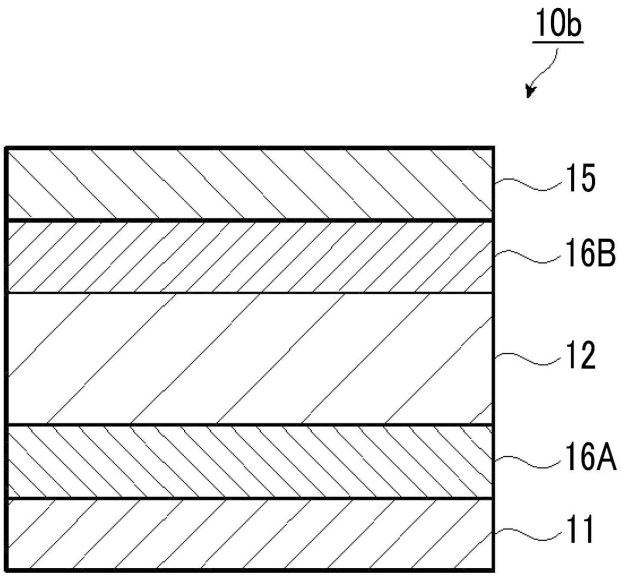
24 적색 광전 변환 소자

도면

도면1



도면2



도면3

