



(21)申請案號：109113345

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 04 月 21 日

(51)Int. Cl. : C07D209/94 (2006.01)

H10K85/00 (2023.01)

H10K39/00 (2023.01)

H10F39/12 (2025.01)

(30)優先權：2019/04/22 日本

2019-081340

(71)申請人：日商保土谷化學工業股份有限公司(日本)HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.
(JP)

日本

(72)發明人：榊澤直朗 KABASAWA, NAOAKI (JP)；島大和 SHIMA, YAMATO (JP)；北原秀良 KITAHARA, HIDEYOSHI (JP)；篠田美香 SHINODA, MIKA (JP)；泉田淳一 IZUMIDA, JUNICHI (JP)；三枝優太 SAEGUSA, YUTA (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

TW 201226392A1

CN 106414404A

KR 10-2011-0002156A

審查人員：官速貞

申請專利範圍項數：3 項 圖式數：3 共 50 頁

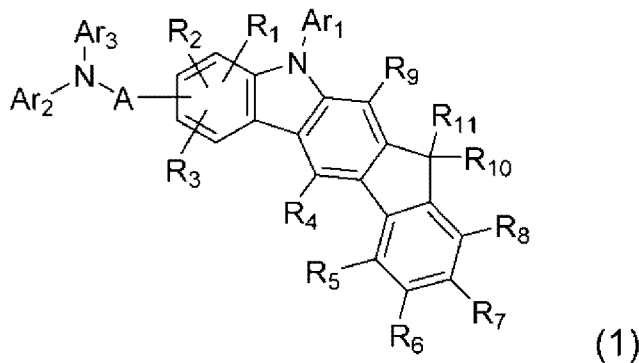
(54)名稱

具備包含具有節并咪唑環的化合物之有機薄膜之光電轉換元件

(57)摘要

本發明主要目的在於提供：利用具優異耐熱性、電荷輸送性之化合物的光電轉換元件、及使用其之攝像元件。

本發明的光電轉換元件，係具備包含具有下述一般式(1)所示節并咪唑環構造之化合物的有機薄膜。



(式中，A 係表示單鍵、2 價之取代或無取代芳香族烴基等；Ar₁、Ar₂ 及 Ar₃ 係表示取代或無取代芳香族烴基等；R₁~R₉ 係表示氫原子、亦可具有取代基之碳原子數 1 至 6 的直鏈狀或分支狀烷基等；R₁₀ 及 R₁₁ 係表示亦可具有取代基之碳原子數 1 至 6 的直鏈狀或分支狀烷基、取代或無取代芳香族烴基等。)



I871314

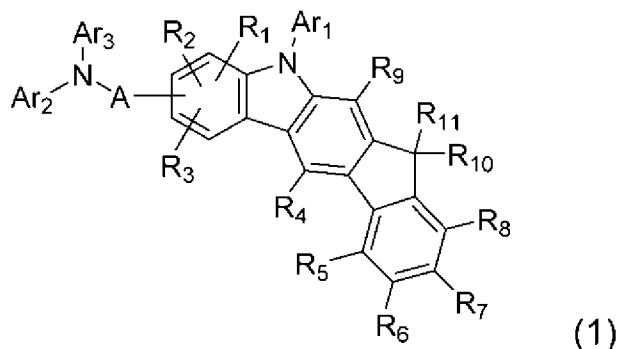
【發明摘要】

【中文發明名稱】 具備包含具有茚并吡啶環的化合物之有機薄膜之光電轉換元件

【中文】

本發明主要目的在於提供：利用具優異耐熱性、電荷輸送性之化合物的光電轉換元件、及使用其之攝像元件。

本發明的光電轉換元件，係具備包含具有下述一般式(1)所示茚并吡啶環構造之化合物的有機薄膜。



(式中，A係表示單鍵、2價之取代或無取代芳香族烴基等；Ar₁、Ar₂及Ar₃係表示取代或無取代芳香族烴基等；R₁~R₉係表示氫原子、亦可具有取代基之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷基等；R₁₀及R₁₁係表示亦可具有取代基之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷基、取代或無取代芳香族烴基等。)

【指定代表圖】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 具備包含具有茛苳并咪唑環的化合物之有機薄膜之光電轉換元件

【技術領域】

【0001】 本發明係關於適用於各種光電轉換元件的有機薄膜，詳言之，係關於具備包含具有茛苳并咪唑環構造之化合物之有機薄膜的光電轉換元件，特別係攝像元件。

【先前技術】

【0002】 光電轉換元件係廣泛使用於例如：太陽電池或光感測器等。尤其係屬於攝像元件的影像感測器，不僅使用為電視攝影機或智慧手機搭載的照相機，亦開始使用於運轉支援系統用途等廣泛用途、市場。

【0003】 截至目前為止，攝像元件係使用Si膜或Se膜等無機材料，其攝像方法係有使用稜鏡將光分為三原色的3板式、與使用彩色濾光片的單板式等2種主流。但是，3板式雖光利用率高，但因為使用稜鏡因而較難小型化，而單板式則因為沒有使用稜鏡，因而比較容易小型化，但取而代之使用彩色濾光片，因而解析度差、光利用率亦低(非專利文獻2)。

【0004】 有機物相較於無機物之下，因為可充分吸收特定波長的光，因而藉由組合搭配各種波長的材料，便可構建即使未使用稜鏡仍可分別效率佳利用三原色的攝像元件。故，可製作光利用效率高且小型的攝像元件。又，亦具有無機物所無法達成的可撓性、以及製作程序中利用塗佈施行大面積化等附加價值的可能性(非專利文獻1)。

【0005】 因此種情況，使用有機物的光電轉換元件期待展開新世代的攝像元件，且已有數組報告。例如：將喹吡酮、喹啉衍生物使用於光電轉換元件的例子(專利文獻3)、將苯并噻吩苯并噻吩衍生物使用於光電轉換元件的例子(專利文獻4)、將吡啶并呋啶使用於光電轉換元件的例子(專利文獻5)等。一般有機攝像元件係以高對比化、省電力化為目的，認為藉由降低暗電流便可提升性能。此處，為減少從暗時轉換部的漏電流，亦有採用在光電轉換部與電極部間插入電洞阻擋層或電子阻擋層的手法。

【0006】 設置電洞阻擋層及電子阻擋層係在有機電子領域中屬一般使用的手法。該等層係在各自裝置的構成膜中，被配置於具電極或導電性之膜、與其他膜的界面，為能一邊控制電洞或電子的反向轉移，一邊使必要電荷迅速移動而設置。

【0007】 再者，除此之外，尚有提案：以含有Tg達140℃以上之阻擋材料為特徵的光電轉換元件(專利文獻1)，不同於有機EL等其他的有機電子裝置，光電轉換元件用途係要求較高的熱安定性，但截至目前尚難謂具充分性能。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

專利文獻1：US9085537

專利文獻2：US9196837

專利文獻3：日本專利特開2007-234651號公報

第2頁，共 45 頁(發明說明書)

專利文獻4：日本專利特開2018-170487號公報

專利文獻5：US20190288040

專利文獻6：US20190081251

[非專利文獻]

【0009】

非專利文獻1：Adv.Mater.28,4766(2016)

非專利文獻2：影像資訊學會媒體協會誌、60,3,291(2006)

【發明內容】

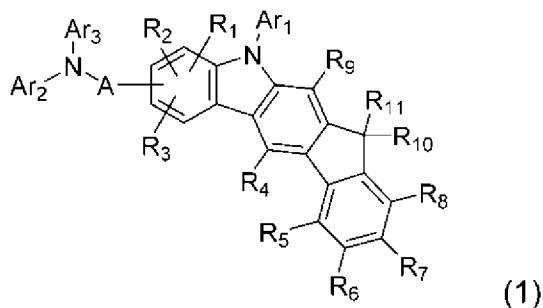
【0010】 本發明係有鑑於此種狀況而完成，主要目的在於提供：利用具優異耐熱性、電荷輸送性之化合物的光電轉換元件、及使用其之攝像元件。

【0011】 緣是，本發明者等為達成上述目的，著眼於咔唑骨架具有高電荷輸送性、且耐熱性優異，企圖更加提升耐熱性而經深入鑽研，結果發現包含具有茛苳并咔唑環構造之特定化合物的有機薄膜可解決上述課題，遂完成本發明。

【0012】 即，本發明係關於以下各項。

1)一種光電轉換元件，係具備包含具有下述一般式(1)所示茛苳并咔唑環構造之化合物的有機薄膜；

【0013】 [化1]



(式中，A係表示單鍵、2價之取代或無取代芳香族烴基、2價之取代或無取代芳香族雜環基、或2價之取代或無取代縮合多環芳香族基；Ar₁、Ar₂及Ar₃係表示相互可為相同亦可為不同的取代或無取代芳香族烴基、取代或無取代芳香族雜環基、或取代或無取代縮合多環芳香族基。

A與Ar₂、或Ar₂與Ar₃亦可經由單鍵、取代或無取代亞甲基、氧原子或硫原子，相互鍵結形成環。

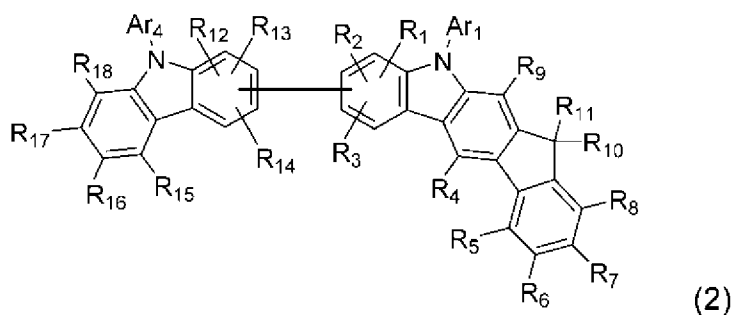
R₁~R₉係表示相互可為相同亦可為不同的氫原子、重氫原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、亦可具有取代基之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷基、亦可具有取代基之碳原子數5至10的環烷基、亦可具有取代基之碳原子數2至6的直鏈狀或分支狀烯基、亦可具有取代基之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷氧基、亦可具有取代基之碳原子數5至10的環烷氧基、取代或無取代芳香族烴基、取代或無取代芳香族雜環基、取代或無取代縮合多環芳香族基、或取代或無取代芳氧基；亦可經由單鍵、取代或無取代亞甲基、氧原子或硫原子，相互鍵結形成環。

R₁₀及R₁₁係表示相互可為相同亦可為不同的亦可具有取代基之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷基、亦可具有取代基之碳原子數5至10的環烷基、亦可具有取代基之碳原子數2至6的直鏈狀或分支狀烯基、亦可具有取代基之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷氧基、亦可具有取代

基之碳原子數5至10的環烷氧基、取代或無取代芳香族烴基、取代或無取代芳香族雜環基、取代或無取代縮合多環芳香族基、或取代或無取代芳氧基；亦可經由單鍵、取代或無取代亞甲基、氧原子或硫原子，相互鍵結形成環。)

【0014】 2)如1)所記載的光電轉換元件，其中，上述具有茚并吡唑環構造之化合物係下述一般式(2)所示化合物：

【0015】 [化2]



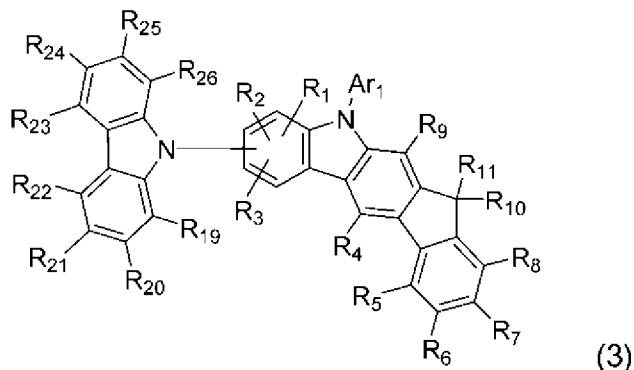
(式中，Ar₁及Ar₄係表示相互可為相同亦可為不同的取代或無取代芳香族烴基、取代或無取代芳香族雜環基、或取代或無取代縮合多環芳香族基。

R₁~R₉、R₁₂~R₁₈係表示相互可為相同亦可為不同的氫原子、重氫原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、亦可具有取代基之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷基、亦可具有取代基之碳原子數5至10的環烷基、亦可具有取代基之碳原子數2至6的直鏈狀或分支狀烯基、亦可具有取代基之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷氧基、亦可具有取代基之碳原子數5至10的環烷氧基、取代或無取代芳香族烴基、取代或無取代芳香族雜環基、取代或無取代縮合多環芳香族基、或取代或無取代芳氧基；亦可經由單鍵、取代或無取代亞甲基、氧原子或硫原子，相互鍵結形成環。

R_{10} 及 R_{11} 係表示相互可為相同亦可為不同的亦可具有取代基之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷基、亦可具有取代基之碳原子數5至10的環烷基、亦可具有取代基之碳原子數2至6的直鏈狀或分支狀烯基、亦可具有取代基之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷氧基、亦可具有取代基之碳原子數5至10的環烷氧基、取代或無取代芳香族烴基、取代或無取代芳香族雜環基、取代或無取代縮合多環芳香族基、或取代或無取代芳氧基；亦可經由單鍵、取代或無取代亞甲基、氧原子或硫原子，相互鍵結形成環。)

【0016】 3)如1)所記載的光電轉換元件，其中，上述具有茚并吡啶環構造之化合物係下述一般式(3)所示化合物：

【0017】 [化3]



(式中， Ar_1 係表示取代或無取代芳香族烴基、取代或無取代芳香族雜環基、或取代或無取代縮合多環芳香族基。

$R_1 \sim R_9$ 、 $R_{19} \sim R_{26}$ 係表示相互可為相同亦可為不同的氫原子、重氫原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、亦可具有取代基之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷基、亦可具有取代基之碳原子數5至10的環烷基、亦可具有取代基之碳原子數2至6的直鏈狀或分支狀烯基、亦可具有取代基

之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷氧基、亦可具有取代基之碳原子數5至10的環烷氧基、取代或無取代芳香族烴基、取代或無取代芳香族雜環基、取代或無取代縮合多環芳香族基、或取代或無取代芳氧基；亦可經由單鍵、取代或無取代亞甲基、氧原子或硫原子，相互鍵結形成環。

R_{10} 及 R_{11} 係表示相互可為相同亦可為不同的亦可具有取代基之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷基、亦可具有取代基之碳原子數5至10的環烷基、亦可具有取代基之碳原子數2至6的直鏈狀或分支狀烯基、亦可具有取代基之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷氧基、亦可具有取代基之碳原子數5至10的環烷氧基、取代或無取代芳香族烴基、取代或無取代芳香族雜環基、取代或無取代縮合多環芳香族基、或取代或無取代芳氧基；亦可經由單鍵、取代或無取代亞甲基、氧原子或硫原子，相互鍵結形成環。)

【0018】 4)如1)~3)中任一項所記載的光電轉換元件，其中，依序積層有：第1電極、第1緩衝層、光電轉換層及第2電極，該第1緩衝層係包含上述具有茛并呋啉環構造之化合物的有機薄膜。

【0019】 5)一種攝像元件，係具備有：1)~4)中任一項所記載的光電轉換元件。

【圖式簡單說明】

【0020】

圖1係本發明光電轉換元件的構成例。

圖2係本發明光電轉換元件的構成例。

圖3係實施例16與比較例1的(logJ-V)圖。

第7頁，共 45 頁(發明說明書)

【實施方式】

【0021】 本發明的光電轉換元件，其特徵在於：使用包含具有上述一般式(1)所示茛苳并咪唑環構造之化合物的有機薄膜。

【0022】 上述一般式(1)中，「2價之取代或無取代芳香族烴基」、「2價之取代或無取代芳香族雜環基」、或「2價之取代或無取代縮合多環芳香族基」中的「2價芳香族烴基」、「2價芳香族雜環基」、或「2價縮合多環芳香族基」，係可舉例如：伸苯基、伸聯苯基、伸聯三苯基、伸萘基、伸蔥基、伸噻吩基、伸呋喃基、及伸菲基等。又，亦可從碳數6至30之伸芳基、及碳數2至30之伸雜芳基中選擇。

【0023】 上述一般式(1)中，「取代或無取代芳香族烴基」、「取代或無取代芳香族雜環基」、或「取代或無取代縮合多環芳香族基」的「芳香族烴基」、「芳香族雜環基」、或「縮合多環芳香族基」，具體而言係可舉例如：苯基、伸聯苯基、聯三苯基、萘基、蔥基、菲基、蒾基、螺雙蒾基、茛苳基、茈基、茈基、丙二烯合蒾基、聯伸三苯基、吡啶基、嘧啶基、三吡基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、喹啉基、異喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、咪唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、喹啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、萘啶基、菲咯啉基、吡啶基、及咪啉基等。又，亦可從碳數6至30之芳基、及碳數2至30之雜芳基中選擇。

【0024】 上述一般式(1)中，「亦可具有取代基之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷基」、「亦可具有取代基之碳原子數5至10的環烷基」、或「亦可具有取代基之碳原子數2至6的直鏈狀或分支狀烯基」中的「碳

原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷基」、「碳原子數5至10的環烷基」、或「碳原子數2至6的直鏈狀或分支狀烯基」，具體而言係可舉例如：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、新戊基、正己基、環戊基、環己基、1-金剛烷基、2-金剛烷基、乙烯基、烯丙基、異丙烯基、及2-丁烯基等。

【0025】 上述一般式(1)中，「亦可具有取代基之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷氧基」、或「亦可具有取代基之碳原子數5至10的環烷氧基」中的「碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷氧基」、或「碳原子數5至10的環烷氧基」，具體而言係可舉例如：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基、正己氧基、環戊氧基、環己氧基、環庚氧基、環辛氧基、1-金剛烷氧基、及2-金剛烷氧基等。

【0026】 上述一般式(1)中「取代或無取代芳氧基」的「芳氧基」，具體而言係可舉例如：苯氧基、伸聯苯氧基、聯三苯氧基、萘氧基、蔥氧基、及菲氧基等碳數6至30之芳氧基。

【0027】 上述一般式(1)中，「取代芳香族烴基」、「取代芳香族雜環基」、「取代縮合多環芳香族基」、「取代亞甲基」、「亦可具有取代基之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷基」、「亦可具有取代基之碳原子數5至10的環烷基」、「亦可具有取代基之碳原子數2至6的直鏈狀或分支狀烯基」、「亦可具有取代基之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷氧基」、或「亦可具有取代基之碳原子數5至10的環烷氧基」中的「取代基」，具體而言係可舉例如：重氫原子、氰基、硝基；氟原子、

氯原子、溴原子、碘原子等鹵原子；三甲基矽烷基、三苯基矽烷基等矽烷基；甲基、乙基、丙基等碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷基；甲氧基、乙氧基、丙氧基等碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷氧基；乙烯基、烯丙基等烯基；苯氧基、甲苯氧基等芳氧基；苄氧基、苯乙氧基等芳烷氧基；苯基、聯苯基、聯三苯基、萘基、蔥基、菲基、蒾基、螺雙蒾基、茛基、芘基、芘基、丙二烯合蒾基、聯伸三苯基等芳香族烴基或縮合多環芳香族基；吡啶基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、喹啉基、異喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、咪唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、喹啉基、苯并喹啉基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、咪唑基等芳香族雜環基等基，該等取代基亦可更進一步利用上述例示的取代基進行取代。

【0028】 本發明中，從合成較為容易的觀點，上述一般式(1)中的 $R_1 \sim R_9$ 較佳係氫原子。

再者，從耐熱性及電荷遷移率的觀點， Ar_1 、 Ar_2 及 Ar_3 較佳係取代或無取代芳香族烴基， R_{10} 及 R_{11} 較佳係亦可具有取代基之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷基、或取代或無取代芳香族烴基。另外， R_{10} 及 R_{11} 亦可經由單鍵、取代或無取代亞甲基、氧原子或硫原子，相互鍵結形成環。

【0029】 從耐熱性及電荷遷移率的觀點，本發明較佳實施形態之一係可舉例如： A 為取代或無取代芳香族烴基的化合物。此情況，較佳係 Ar_2 為取代或無取代芳香族烴基，且 A 與 Ar_2 經由單鍵、取代或無取代亞甲基、氧原子或硫原子，相互鍵結形成環。

【0030】 上述一般式(1)中，A為取代或無取代芳香族烴基的化合物，具體而言係可舉例如：上述一般式(2)所示化合物。

【0031】 上述一般式(2)中，「取代或無取代芳香族烴基」、「取代或無取代芳香族雜環基」、或「取代或無取代縮合多環芳香族基」中的「芳香族烴基」、「芳香族雜環基」或「縮合多環芳香族基」，係可舉例如：上述一般式(1)之說明所例示的基。

【0032】 上述一般式(2)中，「亦可具有取代基之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷基」、「亦可具有取代基之碳原子數5至10的環烷基」、或「亦可具有取代基之碳原子數2至6的直鏈狀或分支狀烯基」中的「碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷基」、「碳原子數5至10的環烷基」、或「碳原子數2至6的直鏈狀或分支狀烯基」，係可舉例如：上述一般式(1)之說明所例示的基。

【0033】 上述一般式(2)中，「亦可具有取代基之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷氧基」、或「亦可具有取代基之碳原子數5至10的環烷氧基」中的「碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷氧基」、或「碳原子數5至10的環烷氧基」，係可舉例如：上述一般式(1)之說明所例示的基。

【0034】 上述一般式(2)中，「取代或無取代芳氧基」中的「芳氧基」，係可舉例如：上述一般式(1)之說明所例示的基。

【0035】 上述一般式(2)中，「取代芳香族烴基」、「取代芳香族雜環基」、「取代縮合多環芳香族基」、「取代亞甲基」、「亦可具有取代基之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷基」、「亦可具有取代基之碳原子數5至10的環烷基」、「亦可具有取代基之碳原子數2至6的直鏈

狀或分支狀烯基」、「亦可具有取代基之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷氧基」、或「亦可具有取代基之碳原子數5至10的環烷氧基」中的「取代基」，係可舉例如：上述一般式(1)之說明所例示的基。

【0036】 本發明從耐熱性及電荷遷移率的觀點，上述一般式(2)中的 Ar_1 及 Ar_4 較佳係取代或無取代芳香族烴基，更佳係碳數6至30之芳基、特佳係碳數6至18之芳基。

從同樣的觀點，上述一般式(2)中的 R_{10} 及 R_{11} 較佳係亦可具有取代基之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷基、或取代或無取代芳香族烴基，更佳係碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷基、或無取代芳香族烴基。另外， R_{10} 及 R_{11} 亦可經由單鍵、取代或無取代亞甲基、氧原子或硫原子，相互鍵結形成環。

【0037】 再者，從合成較為容易的觀點，上述一般式(1)中的 $R_1\sim R_9$ 及 $R_{12}\sim R_{18}$ 較佳係氫原子。

【0038】 從耐熱性及電荷遷移率的觀點，本發明中的較佳實施形態之一係可舉例如：上述一般式(1)中的A為單鍵之化合物。此情況，較佳係 Ar_2 與 Ar_3 為取代或無取代芳香族烴基，且經由單鍵、取代或無取代亞甲基、氧原子或硫原子，相互鍵結形成環，更佳係 Ar_2 與 Ar_3 為無取代芳香族烴基，且經由單鍵相互鍵結形成環。

【0039】 上述一般式(1)中，A為單鍵的化合物，具體而言係可舉例如：上述一般式(3)所示化合物。

【0040】 上述一般式(3)中，「取代或無取代芳香族烴基」、「取代或無取代芳香族雜環基」、或「取代或無取代縮合多環芳香族基」中

的「芳香族烴基」、「芳香族雜環基」或「縮合多環芳香族基」，係可舉例如：上述一般式(1)之說明所例示的基。

【0041】 上述一般式(3)中，「亦可具有取代基之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷基」、「亦可具有取代基之碳原子數5至10的環烷基」、或「亦可具有取代基之碳原子數2至6的直鏈狀或分支狀烯基」中的「碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷基」、「碳原子數5至10的環烷基」、或「碳原子數2至6的直鏈狀或分支狀烯基」，係可舉例如：上述一般式(1)之說明所例示的基。

【0042】 上述一般式(3)中，「亦可具有取代基之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷氧基」、或「亦可具有取代基之碳原子數5至10的環烷氧基」中的「碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷氧基」、或「碳原子數5至10的環烷氧基」，係可舉例如：上述一般式(1)之說明所例示的基。

【0043】 上述一般式(3)中，「取代或無取代芳氧基」中的「芳氧基」，係可舉例如：上述一般式(1)之說明所例示的基。

【0044】 上述一般式(3)中，「取代芳香族烴基」、「取代芳香族雜環基」、「取代縮合多環芳香族基」、「取代亞甲基」、「亦可具有取代基之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷基」、「亦可具有取代基之碳原子數5至10的環烷基」、「亦可具有取代基之碳原子數2至6的直鏈狀或分支狀烯基」、「亦可具有取代基之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷氧基」、或「亦可具有取代基之碳原子數5至10的環烷氧基」中的「取代基」，係可舉例如：上述一般式(1)之說明所例示的基。

【0045】 本發明從耐熱性及電荷遷移率的觀點，上述一般式(3)中的 Ar_1 較佳係取代或無取代芳香族烴基、更佳係碳數6至30之芳基、特佳係碳數6至18之芳基。

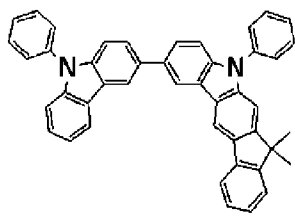
從同樣的觀點，上述一般式(3)中的 R_{10} 及 R_{11} 較佳係亦可具有取代基之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷基、或取代或無取代芳香族烴基，更佳係碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷基、或無取代芳香族烴基。另外， R_{10} 及 R_{11} 亦可經由單鍵、取代或無取代亞甲基、氧原子或硫原子，相互鍵結形成環。

【0046】 再者，從合成較為容易的觀點，上述一般式(1)中的 $R_1\sim R_9$ 及 $R_{19}\sim R_{26}$ 較佳係氫原子。

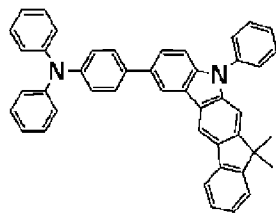
【0047】 具有上述一般式(1)所示茚并咪唑環構造的化合物中，較佳化合物的具體例係示於以下，惟，本發明並不侷限於該等化合物。

【0048】

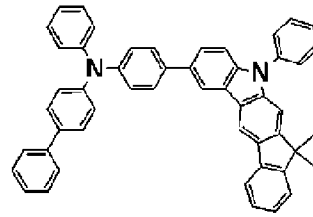
[化4]



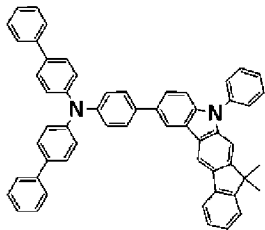
(1-1)



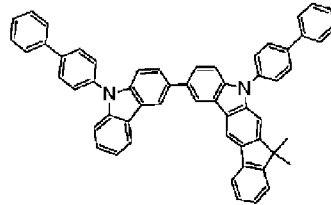
(1-2)



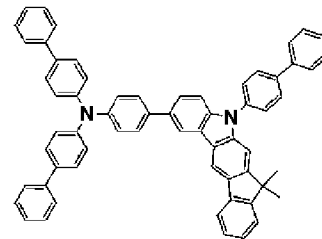
(1-3)



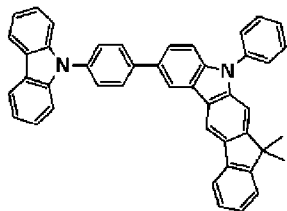
(1-4)



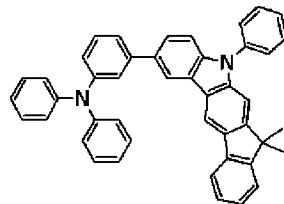
(1-5)



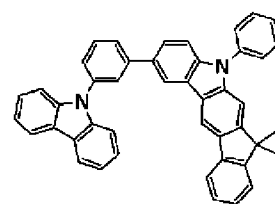
(1-6)



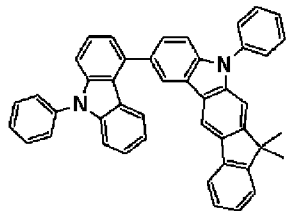
(1-7)



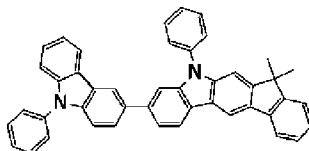
(1-8)



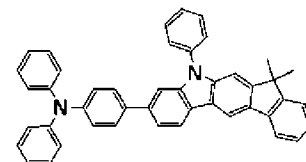
(1-9)



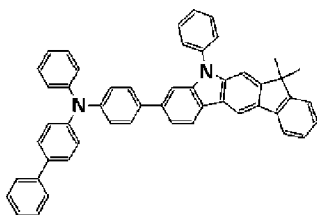
(1-10)



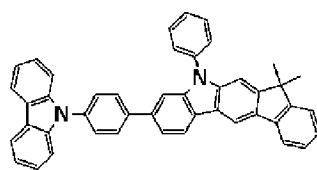
(1-11)



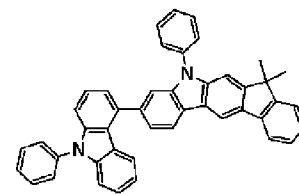
(1-12)



(1-13)



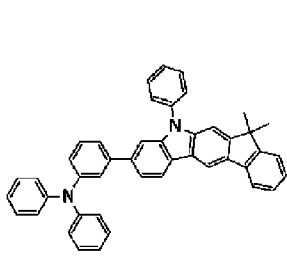
(1-14)



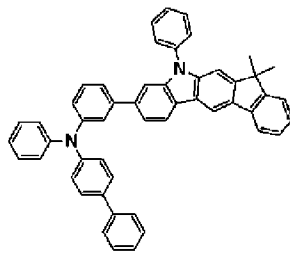
(1-15)

【0049】

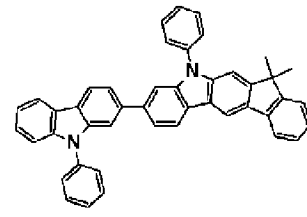
[化5]



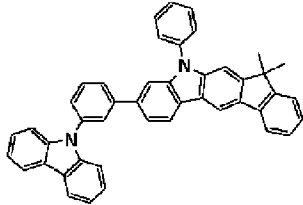
(1-16)



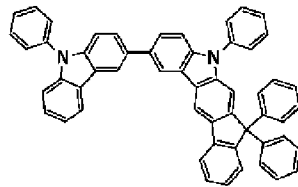
(1-17)



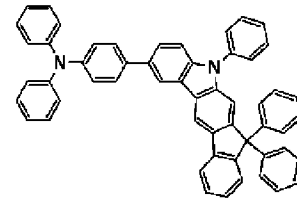
(1-18)



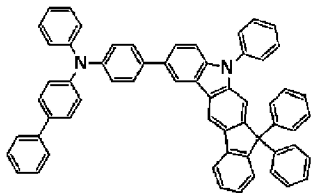
(1-19)



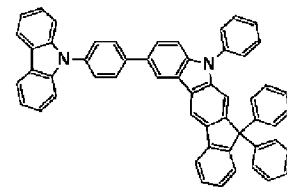
(1-20)



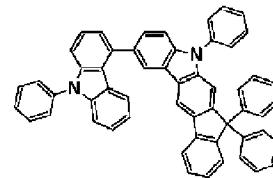
(1-21)



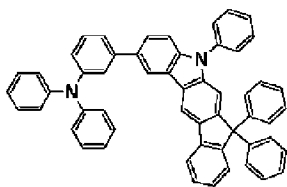
(1-22)



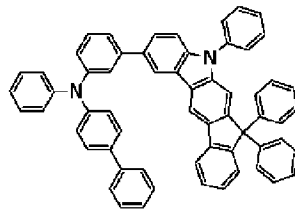
(1-23)



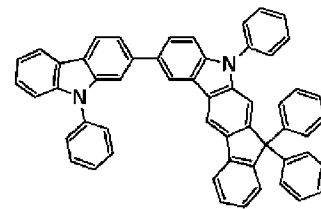
(1-24)



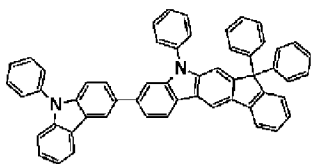
(1-25)



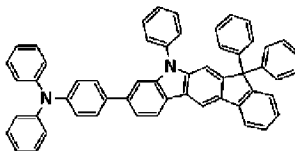
(1-26)



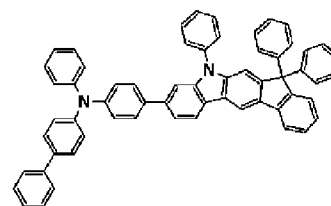
(1-27)



(1-28)



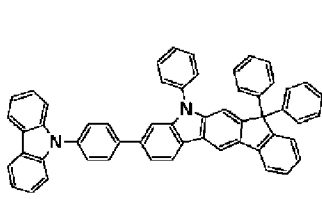
(1-29)



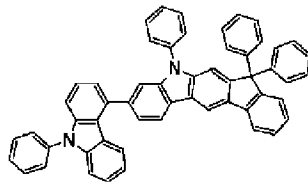
(1-30)

【0050】

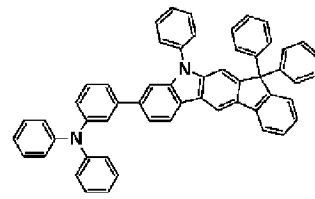
[化6]



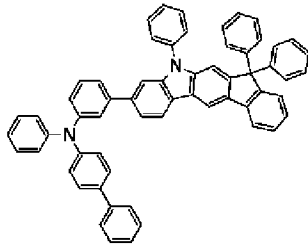
(1-31)



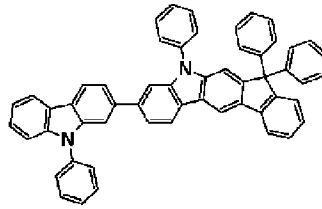
(1-32)



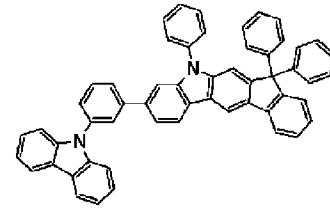
(1-33)



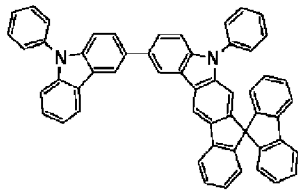
(1-34)



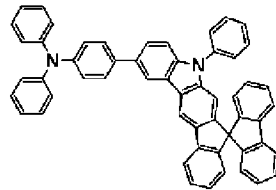
(1-35)



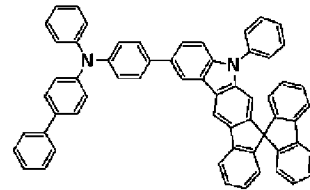
(1-36)



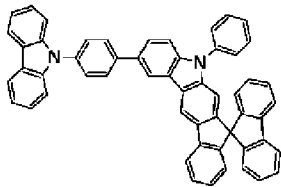
(1-37)



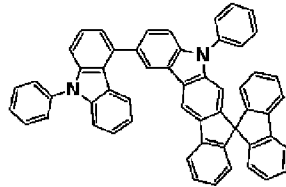
(1-38)



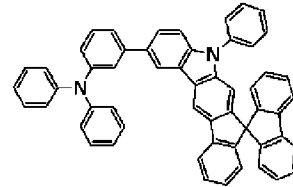
(1-39)



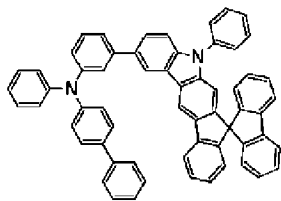
(1-40)



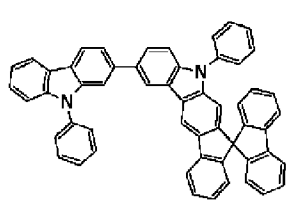
(1-41)



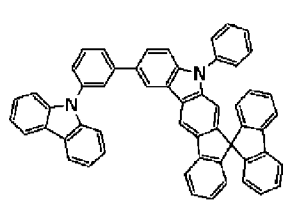
(1-42)



(1-43)



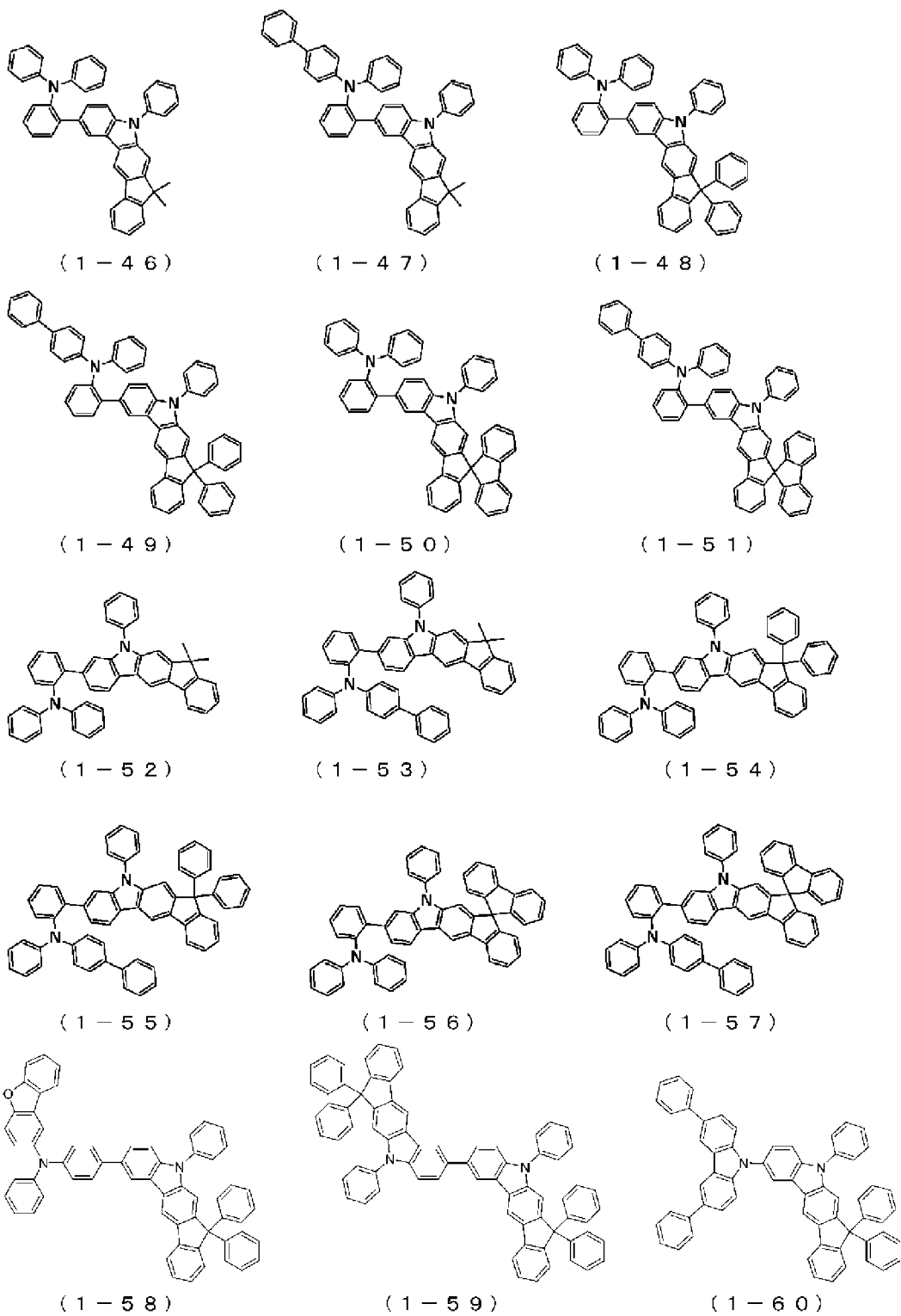
(1-44)



(1-45)

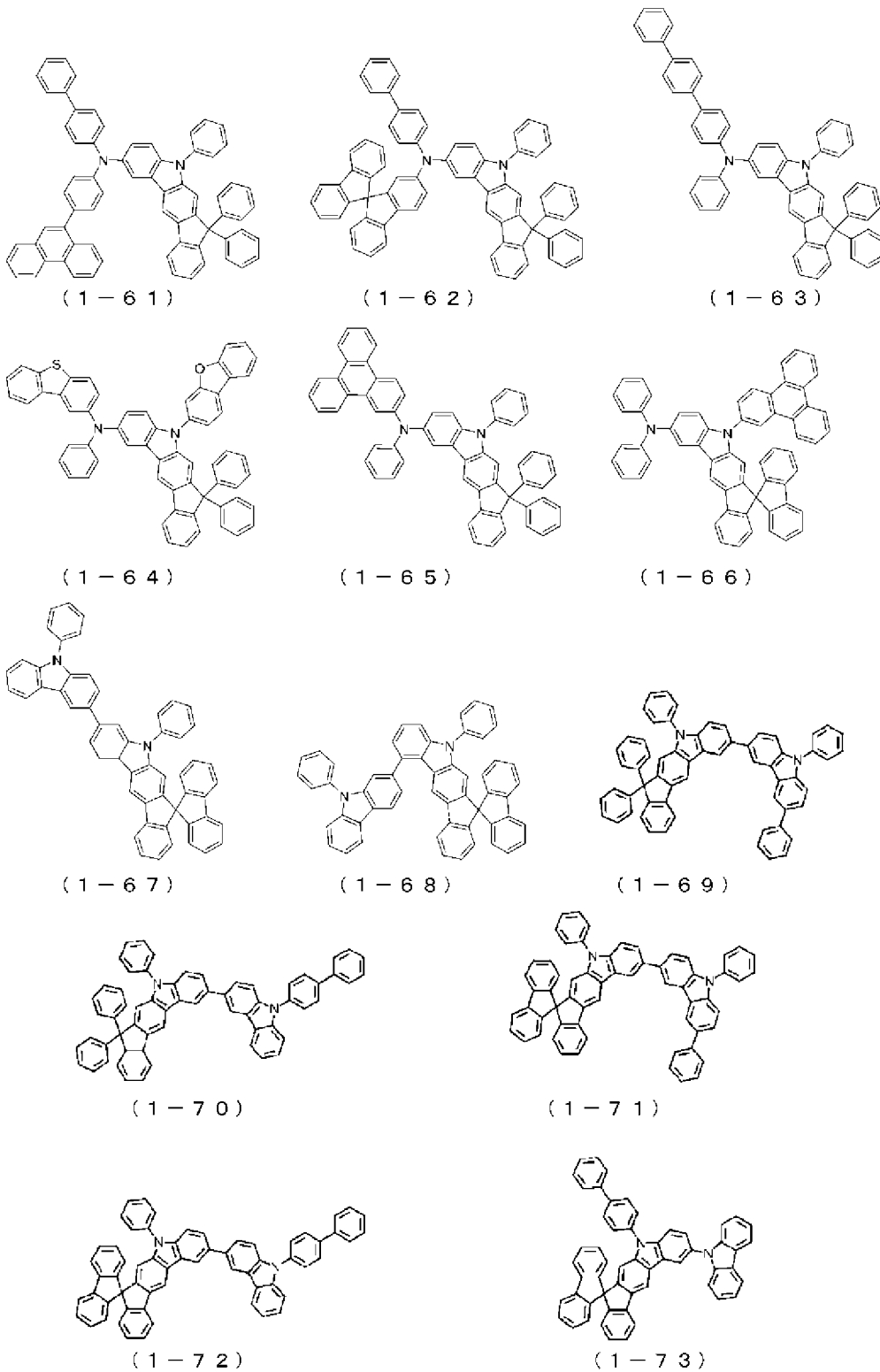
【0051】

[化7]



【0052】

[化8]



【0053】 上述具有喹并吡啶環構造的化合物，係可根據其本身公知的方法合成(例如專利文獻2)。

【0054】 該等化合物的精製係可藉由：利用管柱色層分析儀進行的精製；利用矽膠、活性碳、活性白土等進行的吸附精製；利用溶媒進行的再結晶或晶析法等實施。化合物的鑑定係可利用NMR分析實施。物性值較佳係施行玻璃轉移點(Tg)與功函數測定。玻璃轉移點(Tg)係薄膜狀態的安定性指標，功函數係電洞輸送性的指標。

【0055】 玻璃轉移點(Tg)係使用粉體，利用高感度示差掃描熱量計(Bruker AXS製、DSC3100S)便可測定。

【0056】 功函數係例如：在ITO基板上製作100nm薄膜，利用離子化電位測定裝置(住友重機械工業股份有限公司製、PYS-202)便可測定。

【0057】 具有上述一般式(1)所示茛苳并咪唑環構造的化合物，係利用蒸鍍法、旋塗法及噴墨法等公知方法便可形成有機薄膜。又，具有上述一般式(1)所示茛苳并咪唑環構造的化合物係可單獨施行成膜，亦可混合複數種施行成膜。又，在不致損及本發明效果的範圍內，亦可與其他化合物混合施行成膜。

【0058】 包含具有上述一般式(1)所示茛苳并咪唑環構造之化合物的有機薄膜，係適合使用於光電轉換元件，特別係攝像元件。光電轉換元件的構成係可舉例如依序具有：第1電極(陽極)、第1緩衝層、光電轉換層、第2電極(陰極)，而第1緩衝層係包含具有上述一般式(1)所示茛苳并咪唑環構造之化合物的有機薄膜之構成。此種多層構造亦可追加層，例如亦可設為依序具有：第1電極、第1緩衝層、光電轉換層、第2緩衝層、第2電極的構成。

再者，包含具有上述一般式(1)所示茛苳并呋啉環構造之化合物的有機薄膜，亦可使用於光電轉換層。

【0059】 本發明光電轉換元件中的光電轉換層係可為有機材料、亦可為無機物，只要能產生配合所受光之光量的信號電荷便可。當光電轉換層係有機材料的情況，該有機半導體膜係可為單層、亦可為複數層，單層的情況係可使用p型有機半導體膜、n型有機半導體膜、或p型有機半導體與n型有機半導體的混合膜(塊材異質構造)。又，複數層的情況，係p型有機半導體膜、n型有機半導體膜、或p型有機半導體與n型有機半導體的混合膜中之任2者以上積層而成的構造，亦可在層間插入緩衝層。

【0060】 本發明的光電轉換元件係藉由在元件所含的第1緩衝層中，使用包含具有上述一般式(1)所示茛苳并呋啉環構造之化合物的有機薄膜，便可獲得對熱負荷的安定性。

【0061】 圖1與圖2所示係本發明光電轉換元件的構成例。圖1與圖2的光電轉換元件若被光照射，光電轉換層3會被光激發，電洞與電子便被載子分離。然後，取出電洞的第1電極係陽極1，取出電子的第2電極係陰極5。圖1與圖2所示係在光電轉換層3與陽極1之間具有第1緩衝層2，在光電轉換層3與陰極5之間具有第2緩衝層4的構成。

再者，雖無圖示，但亦可在光電轉換層3與第1緩衝層2之間，更進一步插入不同的層。

【0062】 p型有機半導體係施體性有機半導體，主要以電洞輸送性的有機化合物為代表，係具有容易授與電子之性質的化合物。

p型有機半導體並無特別的限定，係可舉例如：以萘衍生物、蔥衍生物、菲衍生物、芘衍生物、芘衍生物、稠四苯衍生物、稠五苯衍生物、喹吖酮衍生物、蒽衍生物、苯并芘衍生物、酞菁衍生物、亞酞菁衍生物、以雜環化合物為配位基的金屬錯合物、苯并噻吩衍生物、二萘噻吩并噻吩衍生物、二蔥噻吩并噻吩衍生物、苯并雙苯并噻吩衍生物、噻吩雙苯并噻吩、二苯并噻吩雙苯并噻吩衍生物、二噻吩苯并二噻吩衍生物、二苯并噻吩并二噻吩衍生物、苯并二噻吩衍生物、萘并二噻吩衍生物、二噻吩蔥衍生物、稠四苯并二噻吩衍生物、稠五苯并二噻吩衍生物等為代表之周知的稠苯類材料；或三芳基胺化合物、咪唑化合物等胺系衍生物；茚并咪唑衍生物等。

【0063】 n型有機半導體係受體性有機半導體，主要以電子輸送性有機化合物為代表，係具有容易受容電子之性質的有機化合物。更詳言之，係使2種有機化合物接觸時，電子親和力較大的有機化合物。所以，受體性有機化合物係在具有電子受容性的有機化合物之前提下，可使用任一有機化合物。例如：縮合芳香族碳環化合物(例如：萘、蔥、富勒烯、菲、稠四苯、芘、芘、苯并芘、或該等的衍生物)；含有氮原子、氧原子、硫原子的5至7元雜環化合物(例如：吡啶、吡啶、嘧啶、嘧啶、三吡啶、喹啉、喹啉、喹啉、嘧啶、嘧啶、異喹啉、喋啶(pteridine)、吡啶、啡吩吡啶、啡啉(phenanthroline)、四唑、吡唑、咪唑、噻唑、噻唑、吡唑、吡唑、苯并咪唑、苯并三唑、苯并噻唑、苯并噻唑、咪唑、三唑嘧啶、三唑嘧啶、四氮茚、噻二唑、咪唑并吡啶、吡啶、吡咯并吡啶、噻二唑吡啶、二苯并氮呋、三苯并氮呋(tribenzoazepine)等)；聚伸芳基化合物、

萸化合物、環戊二烯化合物、矽烷基化合物、具有以含氮雜環化合物為配位基的金屬錯合物等。

另外，不侷限於此，如上述，在電子親和力較使用為施體性有機化合物的有機化合物更大之有機化合物的前提下，便可使用為受體性有機半導體。

【0064】 陽極與陰極係在一般使用為電極的導電材料之前提下，其餘並無特別的限制，可舉例如：金屬、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬硼化物、有機導電性化合物、及該等的混合物等。具體例係可舉例如：氧化錫、氧化鋅、氧化銦、氧化銦錫(ITO)、氧化銦鋅(IZO)、氧化銦鎢(IWO)、氧化鈦等導電性金屬氧化物；氮氧化鈦(TiN_xO_x)、氮化鈦(TiN)等金屬氮化物；金(Au)、白金(Pt)、銀(Ag)、鉻(Cr)、鎳(Ni)、鋁(Al)等金屬；以及該等金屬與導電性金屬氧化物的混合物或積層物；聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯等有機導電性化合物；該等與ITO的積層物等。

【0065】 第2緩衝層亦可插入於第2電極(陰極)與光電轉換層之間，其所使用的材料較佳係功函數較大於第1緩衝層所使用材料的材料。

例如：吡啶、喹啉、吡啶、吡咯、咪唑苯并咪唑、啡啉等含氮雜環的有機分子及有機金屬錯合物，較佳係可見光區域吸收少的材料。又，當由5nm至20nm左右的薄膜形成時，亦可使用可見光區域具有吸收的富勒烯及其衍生物等。

[實施例]

【0066】 以下，針對本發明實施形態利用實施例進行具體說明，惟，本發明並不侷限於以下實施例。

【0067】

(實施例1)

<12,12-二甲基-10-苯基-7-(9-苯基-9H-吡啶-3-基)-10,12-二氫化茛
[2,1-b]吡啶；化合物(1-1)之合成>

在經氮置換的反應容器中，添加：N-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-2-溴
苯胺18.5g、醋酸鉀6.98g、DMF：95ml，進行1小時氮氣通氣。添加肆
(三苯膦)鈾1.18g並加熱，於100℃下攪拌11小時。將反應液冷卻至室溫，
注入水300ml後，利用甲苯300ml進行萃取。有機層利用水200ml洗淨2
次，利用無水硫酸鎂施行脫水後，於減壓下施行濃縮獲得粗製物。粗製
物利用管柱色層分析儀(載體：矽膠、溶析液：甲苯/正己烷)精製，獲得
12,12-二甲基-10,12-二氫化茛[2,1-b]吡啶的淡黃色粉體7.9g(產率
55.2%)。

【0068】 將所獲得12,12-二甲基-10,12-二氫化茛[2,1-b]吡啶
7.8g、與碘化苯3.7ml、亞硫酸氫鈉0.43g、銅粉0.17g、3,5-二(第三丁
基)水楊酸0.69g、碳酸鉀5.71g、十二基苯10ml，添加於經氮置換的反應
容器中並加熱，於170℃下攪拌10小時。冷卻至100℃，添加甲苯100ml
進行萃取後，於減壓下施行濃縮，更進一步使用正己烷30ml施行結晶化，
藉此獲得12,12-二甲基-10-苯基-10,12-二氫化茛[2,1-b]吡啶的淡黃色
粉體8.73g(產率88.3%)。

【0069】 將所獲得12,12-二甲基-10-苯基-10,12-二氫化茛[2,1-
b]吡啶7.5g、與DMF：53ml添加於反應容器中。冰冷下，添加N-溴琥珀
酸醯亞胺3.72g並攪拌9小時後，更進一步放置整晚。添加水260ml，施

行過濾，藉此獲得7-溴-12,12-二甲基-10-苯基-10,12-二氫化茛[2,1-b]呋啶的褐白色粉體8.67g(產率94.6%)。

【0070】 將所獲得7-溴-12,12-二甲基-10-苯基-10,12-二氫化茛[2,1-b]呋啶2.0g、與9-苯基-3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼烷-2-基)-9H-呋啶1.68g、甲苯/乙醇(4/1、v/v)的混合溶媒15ml、以及2M碳酸鉀水溶液3.4ml，添加於經氮置換的反應容器中，一邊照射超音波，一邊進行30分鐘氮氣通氣。添加肆(三苯膦)鈦0.26g並加熱，於73°C下攪拌5小時。冷卻至室溫後，添加甲苯30ml、水20ml而分液，採取有機層。將有機層利用飽和食鹽水洗淨，並利用無水硫酸鎂施行脫水，然後在減壓下施行濃縮，藉此獲得粗製物。將粗製物利用管柱色層分析儀(載體：矽膠、溶析液：甲苯/正己烷)精製，獲得12,12-二甲基-10-苯基-7-(9-苯基-9H-呋啶-3-基)-10,12-二氫化茛[2,1-b]呋啶的白色粉體1.5g(產率54.7%)。

【0071】 針對所獲得白色粉體使用NMR進行構造鑑定。

依¹H-NMR(THF-d₈)檢測到以下的32個氫信號。

$\delta(\text{ppm})=8.66(1\text{H})、8.64(1\text{H})、8.59(1\text{H})、8.23-8.29(1\text{H})、7.88-7.90(1\text{H})、7.83-7.85(1\text{H})、7.78-7.80(1\text{H})、7.66-7.71(8\text{H})、7.42-7.53(7\text{H})、7.37-7.40(1\text{H})、7.31-7.33(1\text{H})、7.26-7.29(1\text{H})、7.21-7.24(1\text{H})、1.51(6\text{H})$

【0072】

(實施例2)

<7-[4-{(聯苯-4-基)-苯基胺基}-苯基]-12,12-二甲基-10-苯基-10,12-二氫化茛[2,1-b]呋啶；化合物(1-3)之合成>

在經氮置換的反應容器中，添加：實施例1所合成的7-溴-12,12-二甲基-10-苯基-10,12-二氫化茛[2,1-b]呋啶3.0g、(聯苯-4-基)-[4-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二噁硼烷-2-基)苯基]-苯胺3.7g、甲苯/乙醇(4/1、v/v)的混合溶媒50ml、以及2M碳酸鉀水溶液10ml，一邊照射超音波，一邊進行30分鐘氮氣通氣。添加肆(三苯膦)鉀0.4g並加熱，於73°C下攪拌8小時。冷卻至室溫，利用過濾採取所析出的粗製物。在粗製物中添加1,2-二氯苯140ml，一邊加熱一邊溶解，利用過濾去除不溶物後，濾液在減壓下施行濃縮。使用1,2-二氯苯100ml進行再結晶而施行精製，藉此獲得7-[4-{(聯苯-4-基)-苯胺基}-苯基]-12,12-二甲基-10-苯基-10,12-二氫化茛[2,1-b]呋啶的白色粉體2.7g(產率57.8%)。

【0073】 針對所獲得白色粉體使用NMR進行構造鑑定。

依¹H-NMR(THF-d₈)檢測到以下的38個氫信號。

δ (ppm)=8.60(1H)、8.50(1H)、7.85(1H)、7.72-7.65(7H)、7.61(2H)、7.55(2H)、7.52(1H)、7.47(1H)、7.43-7.37(4H)、7.31-7.16(11H)、7.03(1H)、1.49(6H)

【0074】

(實施例3)

<7-[4-{雙(聯苯-4-基)胺基}-苯基]-12,12-二甲基-10-苯基-10,12-二氫化茛[2,1-b]呋啶；化合物(1-4)之合成>

在經氮置換的反應容器中，添加：實施例1所合成的7-溴-12,12-二甲基-10-苯基-10,12-二氫化茛[2,1-b]呋啶3.0g、雙(聯苯-4-基)-[4-(4,4,5,5-四甲基[1,3,2]二噁硼烷-2-基)苯基]胺4.3g、甲苯/乙醇(4/1、

v/v)的混合溶媒50ml、以及2M碳酸鉀水溶液10ml，一邊照射超音波，一邊進行30分鐘氮氣通氣。添加肆(三苯膦)鉀0.4g並加熱，於73℃下攪拌8小時。冷卻至室溫，利用過濾採取所析出的粗製物。在粗製物中添加1,2-二氯苯140ml，一邊加熱一邊溶解，利用過濾除去不溶物後，濾液在減壓下施行濃縮。使用1,2-二氯苯100ml進行再結晶而施行精製，藉此獲得7-[4-{雙(聯苯-4-基)胺基}-苯基]-12,12-二甲基-10-苯基-10,12-二氫化茛[2,1-b]吡啶的白色粉體3.7g(產率71.6%)。

【0075】 針對所獲得白色粉體使用NMR進行構造鑑定。

依¹H-NMR(THF-d₈)檢測到以下的42個氫信號。

δ(ppm)=8.60(1H)、8.52(1H)、7.85(1H)、7.75-7.57(15H)、7.53(1H)、7.47(1H)、7.43-7.38(6H)、7.32-7.22(10H)、1.49(6H)

【0076】

(實施例4)

<10-(聯苯-4-基)-12,12-二甲基-7-(9-苯基-9H-吡啶-3-基)-10,12-二氫化茛[2,1-b]吡啶；化合物(1-5)之合成>

在經氮置換的反應容器中，添加：實施例1所合成的12,12-二甲基-10,12-二氫化茛[2,1-b]吡啶35.5g、4-溴聯苯35.0g、亞硫酸氫鈉6.0g、銅粉2.4g、3,5-二(第三丁基)水楊酸9.4g、碳酸鉀31.2g、以及十二基苯52ml，並加熱，於190℃下攪拌26小時。冷卻至120℃，添加甲苯35ml並攪拌，利用過濾採取粗製物。在粗製物中添加甲苯1.6L並加熱，於110℃下施行萃取後，冷卻至室溫、於減壓下施行濃縮。使用甲醇120ml施

行結晶化，獲得10-(聯苯-4-基)-12,12-二甲基-10,12-二氫化茛[2,1-b]呋啞的白色粉體48.5g(產率88.1%)。

【0077】 將所獲得10-(聯苯-4-基)-12,12-二甲基-10,12-二氫化茛[2,1-b]呋啞42.5g、以及DMF：2.5L添加於反應容器中，加熱至70℃而溶解後，冷卻至室溫，添加N-溴琥珀酸醯亞胺17.4g並攪拌7小時。添加水2.5L，施行過濾，藉此獲得10-(聯苯-4-基)-7-溴-12,12-二甲基-10,12-二氫化茛[2,1-b]呋啞的白色粉體34.9g(產率69.5%)。

【0078】 將所獲得10-(聯苯-4-基)-7-溴-12,12-二甲基-10,12-二氫化茛[2,1-b]呋啞16.5g、9-苯基-3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼烷-2-基)-9H-呋啞14.2g、甲苯/乙醇(4/1、v/v)的混合溶媒250ml、以及2M碳酸鉀水溶液48ml，添加於經氮置換的反應容器中，一邊照射超音波，一邊進行30分鐘氮氣通氣。添加肆(三苯膦)鈦1.9g並加熱，於73℃下攪拌5小時。冷卻至室溫，利用過濾採取所析出的粗製物。在粗製物中添加1,2-二氯苯450ml，一邊加熱一邊溶解，利用過濾去除不溶物後，濾液在減壓下施行濃縮。使用1,2-二氯苯150ml與正己烷300ml施行結晶化而精製，獲得10-(聯苯-4-基)-12,12-二甲基-7-(9-苯基-9H-呋啞-3-基)-10,12-二氫化茛[2,1-b]呋啞的白色粉體9.8g(產率45.2%)。

【0079】 針對所獲得白色粉體使用NMR進行構造鑑定。

依¹H-NMR(THF-d₈)檢測到以下的36個氫信號。

δ (ppm)=8.69(1H)、8.64(1H)、8.59(1H)、8.28(1H)、7.99(2H)、7.89(1H)、7.85-7.78(6H)、7.66(4H)、7.56-7.49(6H)、7.44-7.37(4H)、7.32(1H)、7.27(1H)、7.23(1H)、1.52(6H)

第28頁，共 45 頁(發明說明書)

【0080】

(實施例5)

<10-(聯苯-4-基)-7-[4-雙(聯苯-4-基)胺苯基]-12,12-二甲基-10,12-二氫化茛[2,1-b]呋啞；化合物(1-6)之合成>

在經氮置換的反應容器中，添加：實施例6所合成的10-(聯苯-4-基)-7-溴-12,12-二甲基-10,12-二氫化茛[2,1-b]呋啞13.0g、雙(聯苯-4-基)-[4-(4,4,5,5-四甲基[1,3,2]二噁硼烷-2-基)苯基]胺15.9g、甲苯/乙醇(4/1、v/v)的混合溶媒250ml、以及2M碳酸鉀水溶液51ml，一邊照射超音波，一邊進行30分鐘氮氣通氣。添加肆(三苯膦)鈀2.1g並加熱，於73℃下攪拌10小時。冷卻至室溫，利用過濾採取所析出的粗製物。在粗製物中添加1,2-二氯苯1.7L，一邊加熱一邊溶解，利用過濾除去不溶物後，冷卻至室溫。利用過濾採取所析出的固體，使用1,2-二氯苯1.7L施行再結晶而精製，藉此獲得10-(聯苯-4-基)-7-[4-雙(聯苯-4-基)胺苯基]-12,12-二甲基-10,12-二氫化茛[2,1-b]呋啞的白色粉體13.4g(產率63.8%)。

【0081】 針對所獲得白色粉體使用NMR進行構造鑑定。

依¹H-NMR(THF-d₈)檢測到以下的46個氫信號。

δ(ppm)=8.62(1H)、8.54(1H)、7.98(2H)、7.86(1H)、7.78(4H)、7.75(2H)、7.70(1H)、7.63(4H)、7.58(4H)、7.55(1H)、7.50(3H)、7.43(1H)、7.40(4H)、7.33-7.21(11H)、1.51(6H)

【0082】

(實施例6)

<5,7-二氫化-5,7,7-三苯基-2-(9-苯基-9H-吡啶-3-基)茛[2,1-b]吡啶；
化合物(1-20)之合成>

在經氮置換的反應容器中，添加：5,7-二氫化-5,7-二苯基茛[2,1-b]吡啶31.3g、碘化苯23.5g、碳酸鉀15.9g、亞硫酸氫鈉1.2g、3,5-二第三丁基水楊酸1.9g、銅粉0.5g、以及十二基苯31mL，並加熱，於190℃下攪拌17小時。利用甲苯稀釋，利用過濾除去不溶物。濃縮濾液，利用過濾採取依添加庚烷而析出的固體，獲得5,7-二氫化-5,7,7-三苯基茛[2,1-b]吡啶的黃色粉體35.3g(產率94%)。

【0083】 將所獲得5,7-二氫化-5,7,7-三苯基茛[2,1-b]吡啶35.0g、與二氯甲烷350mL添加於經氮置換的反應容器中，利用冰浴冷卻。徐緩添加N-溴琥珀醯亞胺12.9g，加熱至40℃，攪拌24小時。利用過濾採取依添加甲醇而析出的固體，再將所獲得固體利用甲醇洗淨，藉此獲得2-溴-5,7-二氫化-5,7,7-三苯基茛[2,1-b]吡啶的白色粉體39.5g(產率97%)。

【0084】 將所獲得2-溴-5,7-二氫化-5,7,7-三苯基茛[2,1-b]吡啶39.5g、甲苯320mL、乙醇50mL、9-苯基吡啶-3-硼酸24.2g、以及預先使碳酸鉀14.6g溶解於水52mL中的水溶液，添加於經氮置換的反應容器中，一邊照射超音波一邊進行30分鐘的氮氣通氣。添加肆(三苯磷)鈰1.6g並加熱，於72℃下攪拌18小時。冷卻至室溫，利用分液操作採取有機層。依序使用水施行洗淨、使用飽和食鹽水施行洗淨後，再使用無水硫酸鎂施行乾燥，並濃縮，藉此獲得粗製物。將粗製物溶解於甲苯360mL中，使用矽膠施行吸附精製，接著使用活性白土施行吸附精製。將濾液濃縮，

再利用過濾採取依添加丙酮而析出的固體。將所獲得固體利用甲苯、丙酮施行再結晶，藉此獲得5,7-二氫化-5,7,7-三苯基-2-(9-苯基-9H-咪唑-3-基)茛[2,1-b]咪唑的白色粉體32.3g(產率64%)。

【0085】 針對所獲得白色粉體使用NMR進行構造鑑定。

依¹H-NMR(CDCI₃)檢測到以下的36個氫信號。

δ(ppm)=7.63(1H)、8.56(2H)、8.30(1H)、7.80-7.95(3H)、7.22-7.77(29H)

【0086】

(實施例7)

<12,12'-螺雙[9H-萸]-10-苯基-7-(9'-苯基-9'H-咪唑-3'-基)-10,12-二氫化茛[2,1-b]咪唑；化合物(1-37)之合成>

在經氮置換的反應容器中，添加：N-(9,9'-螺雙-9H-萸-2-基)-2-溴苯胺22.8g、醋酸鉀9.19g、DMF：200ml、以及水20ml，施行30分鐘的氮氣通氣。添加肆(三苯膦)鈀1.08g並加熱，施行8.5小時回流。冷卻至室溫，於反應液中添加水150ml，過濾所析出的固體。使所獲得固體溶解於甲苯300ml中，添加矽膠11g，於100℃下攪拌1小時。趁熱過濾，使所獲得濾液乾固，利用己烷洗淨。過濾後，使所獲得固體於50℃下乾燥15小時，獲得12,12'-螺雙[9H-萸]-10,12-二氫化茛[2,1-b]咪唑的白色粉末13.5g(產率71%)。

【0087】 將所獲得12,12'-螺雙[9H-萸]-10,12-二氫化茛[2,1-b]咪唑22.5g、碘化苯11.5g、亞硫酸氫鈉1.17g、銅粉0.36g、3,5-二第三丁基水楊酸1.41g、碳酸鉀11.66g、以及十二基苯21ml，添加於經氮置換

的反應容器中並加熱，於190°C下攪拌6.5小時。冷卻至室溫，添加甲苯200ml，於80°C下攪拌0.5小時。趁熱過濾，使所獲濾液乾固。利用己烷洗淨使濾液乾固之物。洗淨後，使所獲得固體於50°C下乾燥15小時，獲得白色粉末的12,12'-螺雙[9H-蒾]-10-苯基-10,12-二氫化蒽[2,1-b]喹啉21.2g(產率78%)。

【0088】 將所獲得的12,12'-螺雙[9H-蒾]-10-苯基-10,12-二氫化蒽[2,1-b]喹啉14.0g、與氯仿130ml，添加於反應容器中。添加N-溴琥珀酸醯亞胺5.12g，於室溫下攪拌3小時後，添加N-溴琥珀酸醯亞胺92mg。依30°C攪拌3小時後，添加甲醇200ml。濾取所析出的固體，利用甲醇洗淨。使所獲得固體於50°C下乾燥15小時，獲得白色粉末的7-溴-12,12'-螺雙[9H-蒾]-10-苯基-10,12-二氫化蒽[2,1-b]喹啉16.1g(產率99%)。

【0089】 將所獲得7-溴-12,12'-螺雙[9H-蒾]-10-苯基-10,12-二氫化蒽[2,1-b]喹啉22.4g、9-苯基喹啉-3-硼酸7.99g、碳酸鉀4.81g、甲苯100ml、乙醇7.5ml、以及水9ml，添加於經氮置換的反應容器中，施行30分鐘的氮氣通氣。添加[1,1'-雙(二苯膦)二茂鐵]二氧化鈣二氯甲烷加成物0.38g並加熱，於80°C下攪拌8小時。冷卻至室溫，添加[1,1'-雙(二苯膦)二茂鐵]二氧化鈣二氯甲烷加成物0.38g、9-苯基喹啉-3-硼酸7.99g、以及碳酸鉀2.40g，於80°C下攪拌10小時。然後，冷卻至室溫，添加[1,1'-雙(二苯膦)二茂鐵]二氧化鈣二氯甲烷加成物0.38g、及碳酸鉀2.40g，於80°C下更進一步攪拌8小時。添加甲苯200ml，於100°C下攪拌1小時。施行過濾，使所獲得濾液乾固。對所獲得固體，施行以氯仿/己烷=1:2(v/v)為展開溶媒的矽膠管柱色層分析。收集第4段餾分，於50°C

下施行5小時減壓乾燥，獲得白色固體的12,12'-螺雙[9H-萸]-10-苯基-7-(9-苯基-9H-吡啶-3-基)-10,12-二氫化萸[2,1-b]吡啶10.5g(產率57%)。

【0090】 針對所獲得白色粉體使用NMR進行構造鑑定。

依¹H-NMR(CDCI₃)檢測到以下的34個氫信號。

$\delta(\text{ppm})=8.68(1\text{H})、8.53(2\text{H})、8.27(1\text{H})、7.99(1\text{H})、7.83-7.65(8\text{H})、7.55-7.33(14\text{H})、7.19-7.03(3\text{H})、6.80-6.78(3\text{H})、6.64(1\text{H})$

【0091】

(實施例8)

<12,12'-螺雙[9H-萸]-10-苯基-7-(9-苯基-9H-吡啶-4'-基)-10,12-二氫化萸[2,1-b]吡啶；化合物(1-40)之合成>

將7-溴-12,12'-螺雙[9H-萸]-10-苯基-10,12-二氫化萸[2,1-b]吡啶22.4g、9-[4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼烷-2-基)苯基]-9H-吡啶5.54g、碳酸鉀5.98g、甲苯50ml、乙醇4.0ml、以及水4.5ml，添加於經氮置換的反應容器中，施行30分鐘的氮氣通氣。添加[1,1'-雙(二苯膦)二茂鐵]二氯化鈮二氯甲烷加成物0.20g並加熱，於80℃下攪拌7小時。冷卻至室溫，添加甲苯200ml，於100℃下攪拌1小時。施行過濾，對所獲得濾液添加矽膠40g，於室溫下攪拌1小時。利用過濾除去矽膠，使濾液乾固。使用甲苯50ml，施行2次的熱再結晶，獲得白色固體。使所獲得固體於50℃下減壓乾燥5小時，獲得白色粉末的12,12'-螺雙[9H-萸]-10-苯基-7-(9-苯基-9H-吡啶-4'-基)-10,12-二氫化萸[2,1-b]吡啶8.00g(產率48%)。

【0092】 針對所獲得白色粉末使用NMR進行構造鑑定。

依¹H-NMR(CDCI₃)檢測到以下的34個氫信號。

$\delta(\text{ppm})=8.66(1\text{H})、8.56(1\text{H})、8.18(2\text{H})、7.98-7.97(3\text{H})、7.82(2\text{H})、7.70-7.68(3\text{H})、7.52-7.03(18\text{H})、6.79-6.78(3\text{H})、6.65(1\text{H})$

【0093】

(實施例9)

<5,7-二氫化-5,7,7-三苯基-2-(6',9'-二苯基-9H-吡啶-3-基)茛[2,1-b]吡啶；化合物(1-69)之合成>

將2-溴-5,7-二氫化-5,7,7-三苯基茛[2,1-b]吡啶19.0g、6,9-二苯基吡啶-3-硼酸18.1g、碳酸鉀7.00g、甲苯150ml、乙醇24ml、以及水25ml，添加於經氮置換的反應容器中，施行30分鐘的氮氣通氣。添加肆(三苯膦)鈾0.78g並加熱，於80℃下攪拌7小時。冷卻至室溫，添加碳酸鉀3.5g、肆(三苯膦)鈾78mg，於80℃下攪拌8小時。冷卻至室溫後，添加6,9-二苯基吡啶-3-硼酸300mg，於80℃下攪拌3小時。冷卻至室溫後，添加肆(三苯膦)鈾78mg，於80℃下攪拌8小時。添加甲苯200ml，於60℃下攪拌30分鐘。施行過濾，在濾液中添加矽膠25g、活性白土25g，於80℃下攪拌1小時。施行過濾，將所獲得濾液濃縮，獲得白色固體。白色固體依THF/甲苯=1:3(v/v)的條件施行再結晶。使所獲得白色固體溶解於鄰二氯苯中，添加矽膠25g，於160℃下攪拌1小時，施行過濾。將濾液放冷至室溫後，在所獲得濾液中添加甲醇90mL，濾取所析出的白色固體。在60℃下施行22小時減壓乾燥，獲得目標之5,7-二氫化-5,7,7-三苯基-2-

(6',9'-二苯基-9H-吡啶-3-基)茛[2,1-b]吡啶15.2g(產率56%)為白色粉末。

【0094】 針對所獲得白色粉體使用NMR進行構造鑑定。

依¹H-NMR(CDCI₃)檢測到以下的40個氫信號。

δ (ppm)=8.59(1H)、8.54(2H)、8.48(1H)、7.92(1H)、7.81(1H)、7.78-7.76(3H)、7.71-7.64(5H)、7.59-7.34(16H)、7.25-7.18(10H)

【0095】

(實施例10)

<5,7-二氫化-5,7,7-三苯基-2-(9'-聯苯-9'H-吡啶-3'-基)茛[2,1-b]吡啶；化合物(1-70)之合成>

將2-溴-5,7-二氫化-5,7,7-三苯基茛[2,1-b]吡啶19.0g、9-聯苯基吡啶-3-硼酸18.1g、碳酸鉀7.00g、甲苯150ml、乙醇24ml、以及水25ml，添加於經氮置換的反應容器中，施行30分鐘的氮氣通氣。添加肆(三苯膦)鈾0.78g並加熱，於80℃下攪拌6小時。冷卻至室溫，添加肆(三苯膦)鈾78mg，於80℃下攪拌6小時。施行過濾，濾液利用水施行2次洗淨、並利用飽和食鹽水施行1次洗淨。利用硫酸鈉使有機層乾燥。在乾燥後的有機層中添加矽膠25g，於60℃下攪拌1小時。施行過濾，將所獲得濾液濃縮，獲得白色固體。使所獲得白色固體溶解於鄰二氯苯中，添加矽膠25g，於160℃下攪拌1小時，施行過濾。放冷至室溫後，在所獲得濾液中添加甲醇30mL，濾取所析出的白色固體。使所獲得固體溶解於甲苯60ml中，施行熱再結晶，獲得白色粉末。對所獲得白色粉末依60℃施行22小時減

壓乾燥，獲得目標之5,7-二氫化-5,7,7-三苯基-2-(9'-聯苯-9H-咪唑-3'-基)蒽[2,1-b]咪唑15.9g(產率59%)為白色粉末。

【0096】 針對所獲得白色粉體使用NMR進行構造鑑定。

依¹H-NMR(CDCI₃)檢測到以下的40個氫信號。

δ (ppm)=8.58(1H)、8.51(2H)、8.26(1H)、7.91(1H)、7.85-7.80(3H)、7.77-7.68(5H)、7.59-7.32(17H)、7.25-7.18(10H)

【0097】

(實施例11)

<12,12'-螺 雙[9H-萸]-10-苯基-7-(6',9'-二苯基-9'H-咪唑-3'-基)-10,12-二氫化蒽[2,1-b]咪唑；化合物(1-71)之合成>

將7-溴-12,12'-螺 雙[9H-萸]-10-苯基-10,12-二氫化蒽[2,1-b]咪唑5.00g、6,9-苯基咪唑-3-硼酸4.77g、碳酸鉀1.85g、甲苯40ml、乙醇6ml、以及水7ml，添加於經氮置換的反應容器中，施行30分鐘的氮氣通氣。添加肆(三苯膦)鈾0.21g，於80℃下攪拌10小時。冷卻至室溫，添加碳酸鉀1.9g、肆(三苯膦)鈾210mg，於80℃下攪拌7小時。添加甲苯100ml，於100℃下攪拌1小時。施行過濾，在濾液中添加矽膠35g，於室溫中攪拌1小時。施行過濾，再將所獲得濾液施行濃縮，獲得白色固體。對白色固體依THF/甲醇=1：3(v/v)條件施行再結晶，更進一步使用甲苯施行再結晶。將所獲得白色固體於60℃下施行22小時的減壓乾燥，獲得目標之12,12'-螺 雙[9H-萸]-10-苯基-7-(6',9'-二苯基-9'H-咪唑-3'-基)-10,12-二氫化蒽[2,1-b]咪唑2.16g(產率30%)為白色粉末。

【0098】 針對所獲得白色粉體使用NMR進行構造鑑定。

依¹H-NMR(CDCI₃)檢測到以下的38個氫信號。

δ(ppm)=8.68(1H)、8.55(2H)、8.48(1H)、7.97(1H)、7.83-7.67(6H)、7.63(4H)、7.55-7.33(15H)、7.25(1H)、7.15(1H)、7.08(1H)、7.03(1H)、6.80-6.78(3H)、6.64(1H)

【0099】

(實施例12)

<12,12'-螺雙[9H-萸]-10-苯基-7-(9'-聯苯-9'H-吡啶-3'-基)-10,12-二氫化萸[2,1-b]吡啶；化合物(1-72)之合成>

將7-溴-12,12'-螺雙[9H-萸]-10-苯基-10,12-二氫化萸[2,1-b]吡啶5.00g、9-聯苯基吡啶-3-硼酸4.77g、碳酸鉀1.9g、甲苯40ml、乙醇6ml、以及水7ml，添加於經氮置換的反應容器中，施行30分鐘的氮氣通氣。添加肆(三苯膦)鈾0.21g並加熱，於80℃下攪拌8小時。冷卻至室溫，添加肆(三苯膦)鈾0.21g、碳酸鉀1.9g，於80℃下攪拌9小時。冷卻至室溫，添加甲醇100ml，濾取所析出的固體。將所獲得固體6.8g、9-聯苯基吡啶-3-硼酸2.5g、碳酸鉀1.9g、甲苯40ml、乙醇6ml、以及水7ml，添加於經氮置換的反應容器中，施行30分鐘的氮氣通氣。添加肆(三苯膦)鈾0.21g並加熱，於80℃下攪拌6小時。添加甲苯100ml，於100℃下攪拌1小時。施行過濾，再將所獲得濾液濃縮。對濾液添加矽膠14g，於80℃下攪拌1小時。施行過濾，再使濾液乾固。將所獲得固體利用己烷100ml、甲醇100ml洗淨。對洗淨後的固體施行以甲苯/己烷=1：3(v/v)為展開溶媒的矽膠管柱色層分析。收集第5段的餾分，將所回收的白色固體利用己烷洗淨。對所獲得白色粉末於50℃下施行5小時減壓乾燥，獲得目標之

12,12'-螺雙[9H-萸]-10-苯基-7-(9'-聯苯-9'H-呋啶-3'-基)-10,12-二氫化茛[2,1-b]呋啶3.6g(產率50%)為白色粉末。

【0100】 針對所獲得白色粉體使用NMR進行構造鑑定。

依¹H-NMR(CDCI₃)檢測到以下的38個氫信號。

δ (ppm)=8.68(1H)、8.56(1H)、8.28(1H)、7.98(1H)、7.91-7.81(6H)、7.73-7.70(5H)、7.60(1H)、7.55-7.33(15H)、7.10(2H)、7.05(1H)、6.81-6.78(3H)、6.64(1H)

【0101】

(實施例13)

<12,12'-螺雙[9H-萸]-10-聯苯-4-基-7-(9'H-呋啶-9'-基)-10,12-二氫化茛[2,1-b]呋啶；化合物(1-73)之合成>

將7-溴-12,12'-螺雙[9H-萸]-10-聯苯-4-基-10,12-二氫化茛[2,1-b]呋啶7.00g、呋啶2.21g、碳酸銻5.4g、以及甲苯150ml，添加於經氮置換的反應容器中，施行30分鐘的氮氣通氣。添加醋酸鈮0.12g、以及三-第三丁基膦的50wt%甲苯溶液0.44g，並加熱，施行6小時回流。然後，冷卻至室溫，添加醋酸鈮0.12g、三-第三丁基膦的50wt%甲苯溶液0.44g、以及碳酸銻5.4g，施行9小時回流。冷卻至室溫，添加醋酸鈮0.12g、三-第三丁基膦的50wt%甲苯溶液0.44g、碳酸銻5.4g、以及呋啶2.21g，施行8小時回流。添加甲苯200ml，於100°C下攪拌1小時。施行過濾，再將所獲得濾液施行濃縮。對所獲得固體施行以氯仿/己烷=1：3(v/v)為展開溶媒的矽膠管柱色層分析。收集第5段的餾分，回收白色固體。所獲得固體係依氯仿/甲醇=1：3(v/v)、四氫呋喃/甲醇=1：3(v/v)、

甲苯的條件施行3次再結晶。對所獲得白色粉末於50°C下施行5小時減壓乾燥，獲得目標之<12,12'-螺雙[9H-萸]-10-苯基-7-(9'H-咪唑-9'-基)-10,12-二氫化萸[2,1-b]咪唑0.8g(產率10%)為白色粉末。

【0102】 針對所獲得白色粉體使用NMR進行構造鑑定。

依¹H-NMR(CDCI₃)檢測到以下的34個氫信號。

δ(ppm)=8.55(1H)、8.37(1H)、8.20(2H)、7.90(1H)、7.81(2H)、7.67(2H)、7.60(2H)、7.56-7.41(10H)、7.37-7.15(7H)、7.10(1H)、7.03(1H)、6.86(1H)、6.78(2H)、6.64(1H)

【0103】

(實施例14)

針對實施例1~13所合成的具有萸并咪唑環構造之化合物，利用高感度示差掃描熱量計(Bruker AXS製、DSC3100SA)測定玻璃轉移點。結果示於表1。

【0104】 [表1]

化合物	玻璃轉移點
實施例1之化合物(1-1)	148°C
實施例2之化合物(1-3)	143°C
實施例3之化合物(1-4)	162°C
實施例4之化合物(1-5)	163°C
實施例5之化合物(1-6)	170°C
實施例6之化合物(1-20)	175°C
實施例7之化合物(1-37)	193°C
實施例8之化合物(1-40)	202°C
實施例9之化合物(1-69)	198°C
實施例10之化合物(1-70)	187°C
實施例11之化合物(1-71)	217°C
實施例12之化合物(1-72)	203°C
實施例13之化合物(1-73)	200°C

【0105】 依實施例1~13所合成的化合物係具有100°C以上的玻璃轉移點，呈現薄膜狀態安定。

【0106】

(實施例15)

使用實施例1~13所合成的化合物，在ITO基板上製作膜厚100nm的蒸鍍膜，利用離子化電位測定裝置(住友重機械工業股份有限公司、PYS-202)測定功函數。結果示於表2。

【0107】 [表2]

化合物	功函數
實施例1之化合物(1-1)	5.79eV
實施例2之化合物(1-3)	5.65eV
實施例3之化合物(1-4)	5.64eV
實施例4之化合物(1-5)	5.76eV
實施例5之化合物(1-6)	5.79eV
實施例6之化合物(1-20)	5.77eV
實施例7之化合物(1-37)	5.79eV
實施例8之化合物(1-40)	5.86eV
實施例9之化合物(1-69)	5.78eV
實施例10之化合物(1-70)	5.78eV
實施例11之化合物(1-71)	5.81eV
實施例12之化合物(1-72)	5.78eV
實施例13之化合物(1-73)	5.90eV

【0108】 實施例1~13所合成的化合物，相較於被視為較佳材料之材料的吡啶并咪唑等電洞輸送材料所具有的功函數5.3~6.0eV之下，呈現較佳能階，得知具有良好的電洞輸送能力。

【0109】

(實施例16)

< 遷移率的測定 >

在已預先形成當作透明陽極之ITO電極的玻璃基板上，當作電洞注入層的PEDOT/PSS膜係利用塗佈法依成為50nm之厚度的方式形成，接著，將實施例6的化合物(1-20)、實施例7的化合物(1-37)、實施例9的化合物(1-69)及實施例13的化合物(1-73)依成為50nm之厚度的方式蒸鍍，且當作陰極的Al係依成為100nm之厚度的方式蒸鍍，而積層成膜，便製成元件。

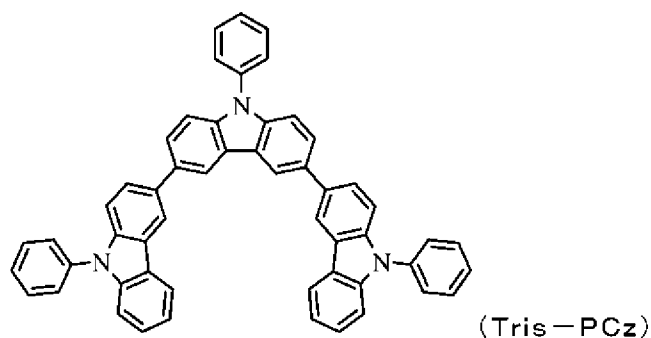
製備經利用加熱板依180°C施行3小時退火的遷移率測定用元件、以及未施行退火的遷移率測定用元件，分別對各遷移率測定用元件施加-6V至15V的電壓，使依正偏壓流通電流的電流-電壓曲線，擬合於SCLC(空間電荷限制電流)公式，測定遷移率。

【0110】

(比較例1)

為求比較，取代實施例6之化合物(1-20)、實施例7之化合物(1-37)、實施例9之化合物(1-69)、及實施例13之化合物(1-73)，改為使用Tris-PCz製成元件，同樣地測定遷移率。結果示於表3。

【0111】 [化9]



【0112】 [表3]

化合物	遷移率(未退火)	遷移率(退火後)
(1-20)	$4.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$4.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
(1-37)	$4.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$5.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
(1-69)	$4.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$4.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
(1-73)	$3.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$4.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Tris-PCz	$5.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	—

【0113】 使用實施例6之化合物(1-20)、實施例7之化合物(1-37)、實施例9之化合物(1-69)、及實施例13之化合物(1-73)的元件，即使依180°C加熱3小時的情況仍安定，且遷移率亦可測定，但使用當作有機半導體的通用之Tris-PCz的元件，如圖3所示有觀測到漏電流，呈現無法計算遷移率的狀態。

【0114】 由以上結果得知，本發明所使用具有上述一般式(1)所示茚并咪唑環構造的化合物，光電轉換元件的阻擋層具有必要的HOMO值、高耐熱性、充分的高遷移率。

【0115】

(實施例17)

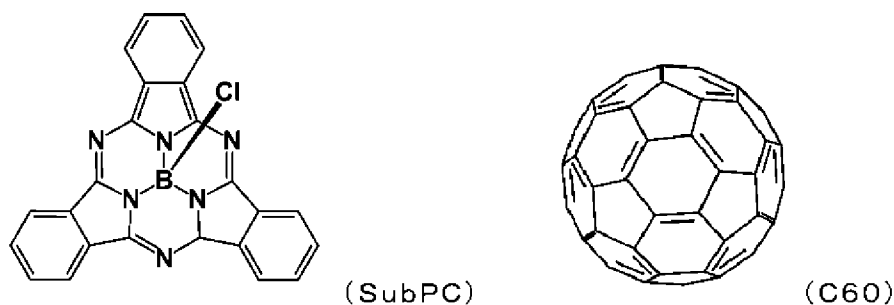
<光電轉換元件的電氣特性測定>

光電轉換元件係如圖1所示，在預先形成當作陽極1之ITO電極的玻璃基板上，依序蒸鍍第1緩衝層2、光電轉換層3、以及當作第2電極之陰極5而製得。

【0116】 具體而言，將已形成屬於陽極1之ITO電極的玻璃基板，在異丙醇中施行超音波洗淨20分鐘後，利用經加熱至100°C的無塵烤箱施行一晚乾燥。然後，施行UV臭氧處理5分鐘後，將該具ITO電極的玻璃基板安裝於真空蒸鍍機內，減壓至0.001Pa以下。接著，將當作第1緩

衝層2之實施例6的化合物(1-20)依膜厚成為15nm的方式蒸鍍在陽極1上。在該第1緩衝層2上，將下述構造的SubPC與C60，依蒸鍍速度比SubPC : C60=1 : 1的蒸鍍速度施行共蒸鍍，並依膜厚成為100nm的方式形成光電轉換層3。在該光電轉換層3上，將當作陰極5的金依膜厚成為100nm之方式形成。評價所製作光電轉換元件的電氣特性(明電流、暗電流)。測定結果彙整示於表4。

【0117】 [化10]



【0118】

(實施例18~20)

實施例17中，除第1緩衝層2之材料係取代實施例6的化合物(1-20)，改為使用實施例7、實施例9、及實施例13的各化合物之外，其餘均同樣地製作光電轉換元件。測定結果彙整示於表4。

【0119】

(比較例2)

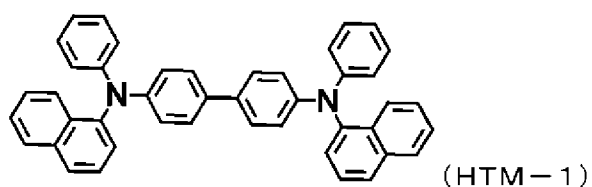
比較係在陽極1上，將SubPC與C60，依蒸鍍速度比SubPC : C60=1 : 1的蒸鍍速度施行共蒸鍍，並依膜厚成為100nm的方式形成光電轉換層3。除此之外，其餘均同樣地製作光電轉換元件，評價電氣特性。測定結果彙整示於表4。

【0120】

(比較例3)

比較係在實施例17中，除第1緩衝層2之材料係取代實施例6所獲得化合物(1-20)，改為使用下述構造式HTM-1(例如參照專利文獻6)之外，其餘均同樣地製作光電轉換元件，評價電氣特性。測定結果彙整示於表4。

【0121】 [化11]



【0122】 使用實施例17~20及比較例2~3所製作的光電轉換元件，利用電源測量儀(Keithley製、2635B)測定電氣特性(明電流、暗電流)。測定結果彙整示於表4。關於明電流，具體而言係從經由綠色濾波器(HOYA製 G533)的LED光源，將光照射於光電轉換元件，測定對電極間所施加逆向偏壓電壓(-1~-5V)的電流值。關於暗電流，具體而言係將對光電轉換元件的照射光量設為零，測定對電極間所施加逆向偏壓電壓(-1~-5V)的電流值。

【0123】 [表4]

	第1緩衝層		電流密度(A/cm ²)					明暗比(@-3V) Photo/Dark
			-1V	-2V	-3V	-4V	-5V	
實施例17	化合物(1-20)	Dark	5.8E-09	2.0E-08	1.2E-07	1.3E-06	3.8E-05	29483
		Photo	5.2E-04	1.8E-03	3.5E-03	5.5E-03	7.9E-03	
實施例18	化合物(1-37)	Dark	7.5E-09	3.0E-08	8.1E-08	6.1E-07	5.7E-06	37075
		Photo	1.9E-04	1.2E-03	3.0E-03	5.3E-03	7.8E-03	
實施例19	化合物(1-69)	Dark	8.8E-09	4.4E-08	4.5E-07	6.6E-06	6.5E-05	10204
		Photo	7.9E-04	2.4E-03	4.6E-03	7.0E-03	9.9E-03	
實施例20	化合物(1-73)	Dark	4.0E-09	3.6E-08	8.5E-08	8.8E-07	6.3E-06	14321
		Photo	2.0E-04	9.0E-04	1.2E-03	2.5E-04	8.0E-04	
比較例2	無	Dark	8.8E-09	2.8E-07	2.9E-05	6.6E-04	3.4E-03	302
		Photo	2.7E-03	5.4E-03	8.8E-03	1.4E-02	2.5E-02	
比較例3	HTM-1	Dark	2.3E-08	2.2E-07	2.0E-06	4.3E-05	5.9E-04	2641
		Photo	1.2E-03	3.0E-03	5.3E-03	7.8E-03	1.1E-02	

【0124】 如表4所示，所施加各偏壓的暗電流，相對於比較例2~3的元件之下，實施例17~20的元件呈大幅較低的值。又，施加-3V偏壓時的明暗比，亦是相對於比較例2~3的元件之下，實施例17~20的元件呈大幅提升。此現象表示利用具有茛并呋啞環構造之化合物的高電子阻擋性與良好電洞輸送性，便可大幅改善光電轉換元件的暗電流特性。

(產業上之可利用性)

【0125】 利用本發明可提供具有耐熱性高、電荷遷移率良好之有機薄膜的光電轉換元件，特別係攝像元件。

【符號說明】

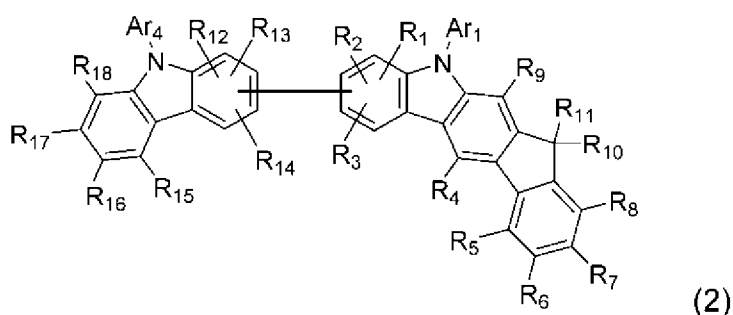
【0126】

- 1:陽極
- 2:第1緩衝層
- 3:光電轉換層
- 4:第2緩衝層
- 5:陰極

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種光電轉換元件，係具備包含具有下述一般式(2)或(3)所示茚并吡啶環構造之化合物的有機薄膜；

[化2]

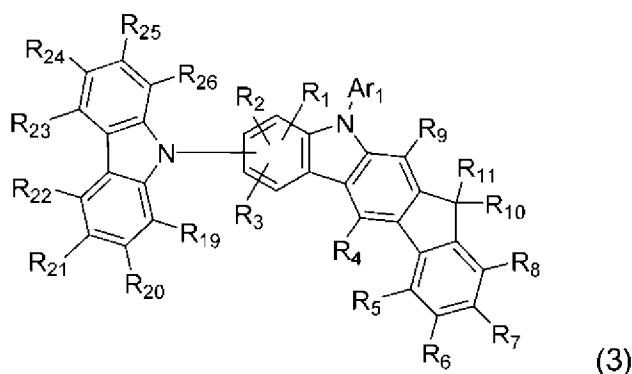


(式中，Ar₁及Ar₄係表示相互可為相同亦可為不同的取代或無取代芳香族烴基、取代或無取代芳香族雜環基、或取代或無取代縮合多環芳香族基；

R₁~R₉、R₁₂~R₁₈係表示氫原子；

R₁₀及R₁₁係表示相互可為相同亦可為不同的取代或無取代芳香族烴基；亦可經由單鍵相互鍵結形成環)；

[化3]



(式中，Ar₁係表示取代或無取代芳香族烴基、取代或無取代芳香族雜環基、或取代或無取代縮合多環芳香族基；

$R_1 \sim R_9$ 、 $R_{19} \sim R_{26}$ 係表示相互可為相同亦可為不同的氫原子、重氫原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、亦可具有取代基之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷基、亦可具有取代基之碳原子數5至10的環烷基、亦可具有取代基之碳原子數2至6的直鏈狀或分支狀烯基、亦可具有取代基之碳原子數1至6的直鏈狀或分支狀烷氧基、亦可具有取代基之碳原子數5至10的環烷氧基、取代或無取代芳香族烴基、取代或無取代芳香族雜環基、取代或無取代縮合多環芳香族基、或取代或無取代芳氧基；亦可經由單鍵、取代或無取代亞甲基、氧原子或硫原子，相互鍵結形成環；

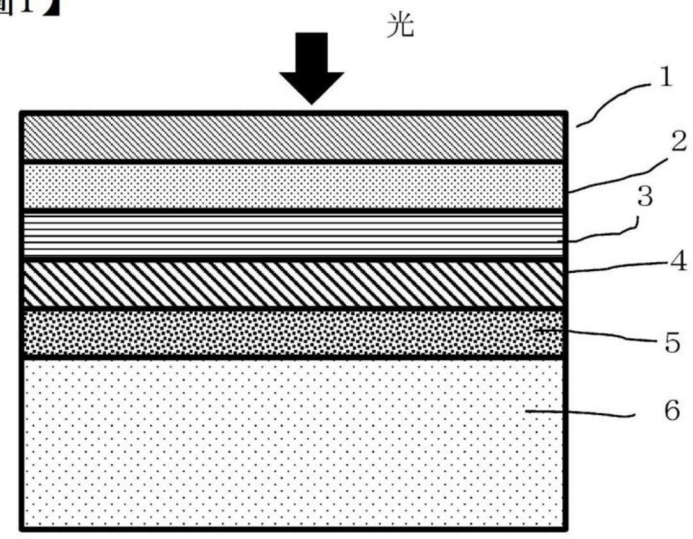
R_{10} 及 R_{11} 係表示相互可為相同亦可為不同的取代或無取代芳香族烴基；亦可經由單鍵相互鍵結形成環)。

【請求項2】 如請求項1之光電轉換元件，其中，依序積層有：第1電極、第1緩衝層、光電轉換層及第2電極，該第1緩衝層係包含上述具有茚并吡啶環構造之化合物的有機薄膜。

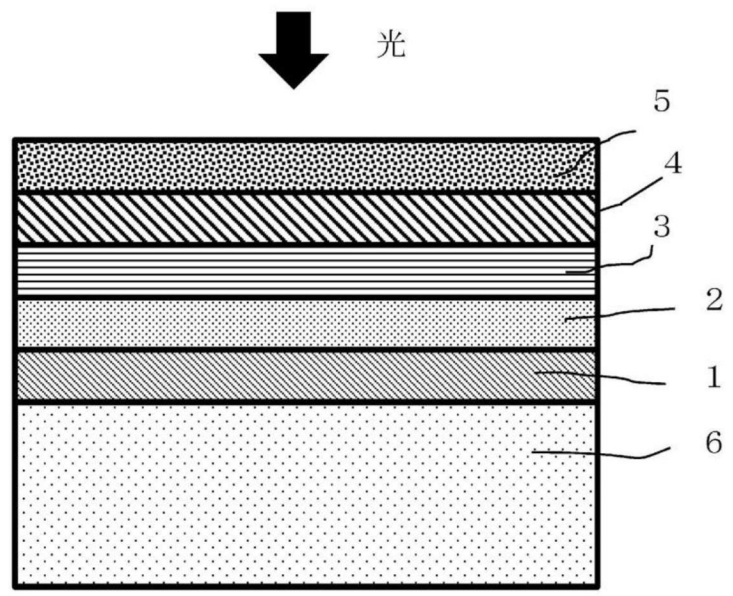
【請求項3】 一種攝像元件，係具備有：請求項1或2之光電轉換元件。

【發明圖式】

【圖1】



【圖2】



【圖3】

