

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7564223号

(P7564223)

(45)発行日 令和6年10月8日(2024.10.8)

(24)登録日 令和6年9月30日(2024.9.30)

(51)国際特許分類

F I

H 1 0 K 30/60 (2023.01)	H 1 0 K 30/60	
C 0 7 D 417/14 (2006.01)	C 0 7 D 417/14	
C 0 7 D 495/04 (2006.01)	C 0 7 D 495/04	1 0 1
C 0 7 D 495/14 (2006.01)	C 0 7 D 495/14	
C 0 7 D 495/22 (2006.01)	C 0 7 D 495/22	

請求項の数 17 (全61頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2022-546262(P2022-546262)	(73)特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(86)(22)出願日	令和3年8月25日(2021.8.25)	(74)代理人	100152984 弁理士 伊東 秀明
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/031165	(74)代理人	100148080 弁理士 三橋 史生
(87)国際公開番号	WO2022/050146	(72)発明者	杉浦 寛記 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
(87)国際公開日	令和4年3月10日(2022.3.10)	(72)発明者	米久田 康智 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
審査請求日	令和5年2月16日(2023.2.16)	審査官	佐竹 政彦
(31)優先権主張番号	特願2020-146783(P2020-146783)		
(32)優先日	令和2年9月1日(2020.9.1)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

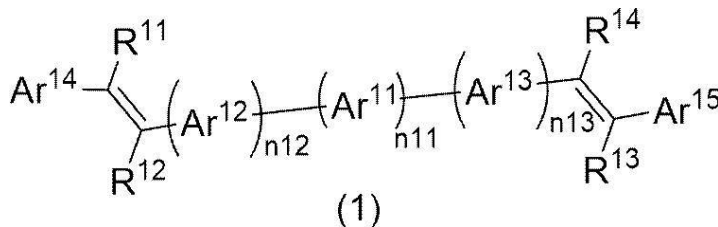
(54)【発明の名称】 光電変換素子、撮像素子、光センサ、化合物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

導電性膜、光電変換膜、及び、透明導電性膜をこの順で有する光電変換素子であって、前記光電変換膜が、式(1)で表される化合物、色素、及び、n型半導体材料を含む、光電変換素子。

【化1】



式(1)中、Ar<sup>11</sup>は、チオフェン環、ベンゼン環、フラン環、及び、セレノフェン環からなる群から選択される芳香族環によって形成され、少なくとも1つのチオフェン環を含み、置換基を有していてもよい、環の総数が3~8個の縮合多環芳香族基を表す。

Ar<sup>12</sup>~Ar<sup>13</sup>は、それぞれ独立に、単環アリーレン基、単環ヘテロアリーレン基、環の総数が2個の縮合アリーレン基、及び、環の総数が2個の縮合ヘテロアリーレン基からなる群から選択される第1芳香環基を表す。前記第1芳香環基は、置換基を有していてもよい。

$Ar^{14} \sim Ar^{15}$  は、それぞれ独立に、環内に - N = を含む芳香族ヘテロ環基、及び、環内に - N = を含む芳香族ヘテロ環基で置換された芳香環基からなる群から選択される第 2 芳香環基を表す。前記第 2 芳香環基は、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、シアノ基、アリール基、ハロゲン化アリール基、及び、ヘテロアリール基からなる群から選択される置換基を有していてもよい。

$n_{11}$  は、1 ~ 2 の整数を表す。

$n_{12} \sim n_{13}$  は、それぞれ独立に、0 ~ 1 の整数を表す。

$R^{11}$  及び  $R^{13}$  は、それぞれ独立に、水素原子、又は、炭素数 1 ~ 7 のアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン原子若しくはこれらの組み合わせの基を表す。  $R^{12}$  及び  $R^{14}$  は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

10

ただし、前記式 (1) で表される化合物は、置換基として、炭素数 8 以上の脂肪族炭化水素基を有さない。

ただし、前記式 (1) 中、 $(Ar^{11})_{n_{11}}$  で表される基は、式 (A3) で表される基、式 (A4) で表される基、式 (A5) で表される基、式 (A6) で表される基、式 (A7) で表される基、式 (A8) で表される基、式 (A9) で表される基、式 (A12) で表される基、式 (A13) で表される基、式 (A16) で表される基、式 (A17) で表される基、式 (A18) で表される基、式 (A19) で表される基、式 (A20) で表される基、式 (A28) で表される基、式 (A29) で表される基、式 (A30) で表される基、式 (A32) で表される基、及び、式 (A33) で表される基のいずれかである。

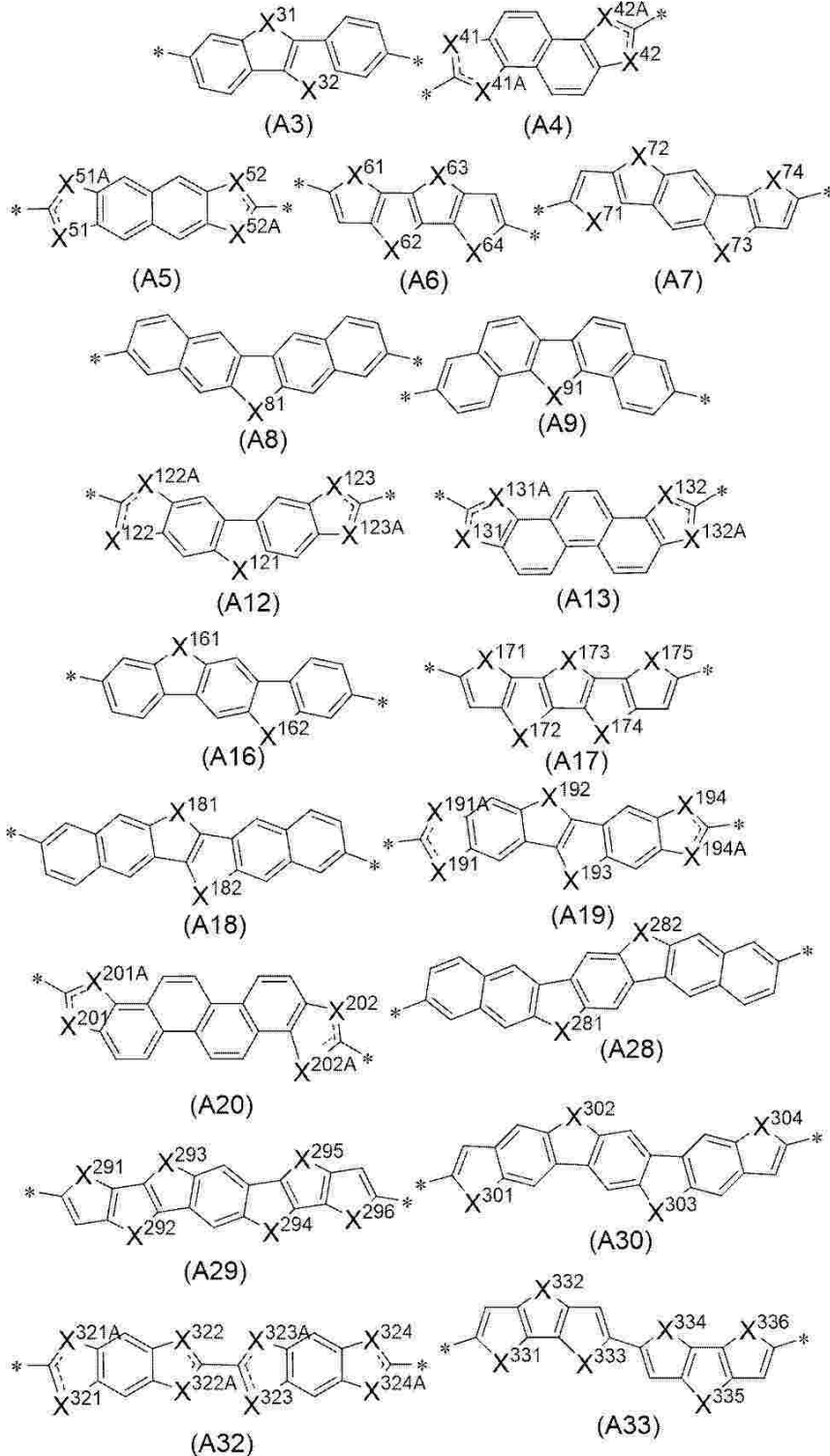
20

30

40

50

## 【化 2】



10

20

30

40

式(A3)中、 $X^{31} \sim X^{32}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{31} \sim X^{32}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $*$ は、結合位置を表す。

式(A4)中、 $X^{41}$ 及び $X^{41A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{41}$ 及び $X^{41A}$ の他方は、 $-CR^{41} =$ を表す。 $R^{41}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{42}$ 及び $X^{42A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{42}$ 及び $X^{42A}$ の他方は、 $-CR^{42} =$ を表す。 $R^{42}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{41}$ 、 $X^{41A}$ 、 $X^{42}$ 及び $X^{42A}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $*$ は、結合位置を表す。

50

式(A5)中、 $X^{51}$ 及び $X^{51A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{51}$ 及び $X^{51A}$ の他方は、 $-CR^{51} =$ を表す。 $R^{51}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{52}$ 及び $X^{52A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{52}$ 及び $X^{52A}$ の他方は、 $-CR^{52} =$ を表す。 $R^{52}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{51}$ 、 $X^{51A}$ 、 $X^{52}$ 及び $X^{52A}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

式(A6)中、 $X^{61} \sim X^{64}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{61} \sim X^{64}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

式(A7)中、 $X^{71} \sim X^{74}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{71} \sim X^{74}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

10

式(A8)中、 $X^{81}$ は、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

式(A9)中、 $X^{91}$ は、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

式(A12)中、 $X^{121}$ は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{122}$ 及び $X^{122A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{122}$ 及び $X^{122A}$ の他方は、 $-CR^{122} =$ を表す。 $R^{122}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{123}$ 及び $X^{123A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{123}$ 及び $X^{123A}$ の他方は、 $-CR^{123} =$ を表す。 $R^{123}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{121}$ 、 $X^{122}$ 、 $X^{122A}$ 、 $X^{123}$ 及び $X^{123A}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

20

式(A13)中、 $X^{131}$ 及び $X^{131A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{131}$ 及び $X^{131A}$ の他方は、 $-CR^{131} =$ を表す。 $R^{131}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{132}$ 及び $X^{132A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{132}$ 及び $X^{132A}$ の他方は、 $-CR^{132} =$ を表す。 $R^{132}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{131}$ 、 $X^{131A}$ 、 $X^{132}$ 及び $X^{132A}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

式(A16)中、 $X^{161} \sim X^{162}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{161} \sim X^{162}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

30

式(A17)中、 $X^{171} \sim X^{175}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{171} \sim X^{175}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

式(A18)中、 $X^{181} \sim X^{182}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{181} \sim X^{182}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

式(A19)中、 $X^{191}$ 及び $X^{191A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{191}$ 及び $X^{191A}$ の他方は、 $-CR^{191} =$ を表す。 $R^{191}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{192} \sim X^{193}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{194}$ 及び $X^{194A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{194}$ 及び $X^{194A}$ の他方は、 $-CR^{194} =$ を表す。 $R^{194}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{191}$ 、 $X^{191A}$ 、 $X^{192}$ 、 $X^{193}$ 、 $X^{194}$ 及び $X^{194A}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

40

式(A20)中、 $X^{201}$ 及び $X^{201A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{201}$ 及び $X^{201A}$ の他方は、 $-CR^{201} =$ を表す。 $R^{201}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{202}$ 及び $X^{202A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{202}$ 及び $X^{202A}$ の他方は、 $-CR^{202} =$ を表す。 $R^{202}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{201}$ 、 $X^{201A}$ 、 $X^{202}$ 及び $X^{202A}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

式(A28)中、 $X^{281} \sim X^{282}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、

50

セレン原子を表す。 $X^{281} \sim X^{282}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

式(A29)中、 $X^{291} \sim X^{296}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{291} \sim X^{296}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

式(A30)中、 $X^{301} \sim X^{304}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{301} \sim X^{304}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

式(A32)中、 $X^{321}$ 及び $X^{321A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{321}$ 及び $X^{321A}$ の他方は、 $-CR^{321} =$ を表す。 $R^{321}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{322}$ 及び $X^{322A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{322}$ 及び $X^{322A}$ の他方は、 $-CR^{322} =$ を表す。 $R^{322}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{323}$ 及び $X^{323A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{323}$ 及び $X^{323A}$ の他方は、 $-CR^{323} =$ を表す。 $R^{323}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{324}$ 及び $X^{324A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{324}$ 及び $X^{324A}$ の他方は、 $-CR^{324} =$ を表す。 $R^{324}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{321}$ 、 $X^{321A}$ 、 $X^{322}$ 、 $X^{322A}$ 、 $X^{323}$ 、 $X^{323A}$ 、 $X^{324}$ 及び $X^{324A}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

10

式(A33)中、 $X^{331} \sim X^{336}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{331} \sim X^{336}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

20

#### 【請求項2】

前記式(1)中、 $Ar^{11}$ で表される前記縮合多環芳香族基が、チオフェン環及びベンゼン環からなる群から選択される芳香族環によって形成される、請求項1に記載の光電変換素子。

#### 【請求項3】

前記式(1)中、 $(Ar^{11})_{n11}$ で表される基が、前記式(A3)で表される基、前記式(A4)で表される基、前記式(A5)で表される基、前記式(A6)で表される基、前記式(A7)で表される基、前記式(A8)で表される基、前記式(A9)で表される基、前記式(A12)で表される基、前記式(A13)で表される基、前記式(A16)で表される基、前記式(A17)で表される基、前記式(A18)で表される基、前記式(A19)で表される基、前記式(A20)で表される基、前記式(A28)で表される基、前記式(A29)で表される基、及び、前記式(A30)で表される基のいずれかである、請求項1に記載の光電変換素子。

30

#### 【請求項4】

前記式(1)中、 $R^{11} \sim R^{14}$ が、水素原子である、請求項1～3のいずれか1項に記載の光電変換素子。

#### 【請求項5】

前記式(1)中、 $Ar^{14} \sim Ar^{15}$ が、ピリジン環基、ピリミジン環基、チアゾール環基、ベンゾチアゾール環基、チアゾロチアゾール環基、キノリン環基、及び、イソキノリン環基からなる群から選択される芳香族ヘテロ環基であるか、又は、

40

ピリジン環基、ピリミジン環基、チアゾール環基、ベンゾチアゾール環基、チアゾロチアゾール環基、キノリン環基、及び、イソキノリン環基からなる群から選択される芳香族環基で置換された、ベンゼン環基、チオフェン環基、若しくは、チアゾール環である、請求項1～4のいずれか1項に記載の光電変換素子。

#### 【請求項6】

前記色素の極大吸収波長が、500～700nmである、請求項1～5のいずれか1項に記載の光電変換素子。

#### 【請求項7】

50

前記 n 型半導体材料が、フラレーン及びその誘導体からなる群から選択されるフラレーン類である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

【請求項 8】

前記導電性膜及び前記透明導電性膜の間に、前記光電変換膜の他に 1 種以上の中間層を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子を有する、撮像素子。

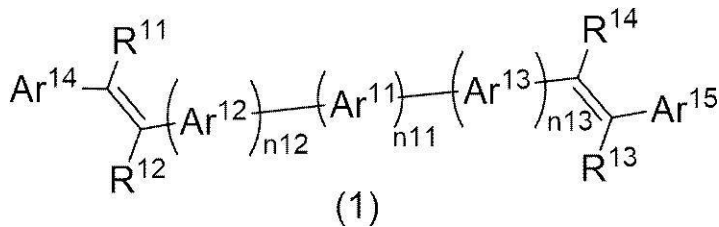
【請求項 10】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子を有する、光センサ。

【請求項 11】

式 (1) で表される化合物。

【化 3】



式 (1) 中、 $(Ar^{11})_{n11}$  で表される基は、式 (A 4) で表される基、式 (A 5) で表される基、式 (A 6) で表される基、式 (A 8) で表される基、式 (A 9) で表される基、式 (A 12) で表される基、式 (A 13) で表される基、式 (A 15) で表される基、式 (A 16) で表される基、式 (A 18) で表される基、式 (A 19) で表される基、式 (A 20) で表される基、式 (A 22) で表される基、式 (A 23) で表される基、式 (A 24) で表される基、式 (A 25) で表される基、式 (A 26) で表される基、式 (A 27) で表される基、式 (A 28) で表される基、式 (A 29) で表される基、式 (A 30) で表される基、式 (A 31) で表される基、式 (A 32) で表される基、及び、式 (A 33) で表される基のいずれかを表す。

$Ar^{12} \sim Ar^{13}$  は、それぞれ独立に、単環アリーレン基、単環ヘテロアリーレン基、環の総数が 2 個の縮合アリーレン基、及び、環の総数が 2 個の縮合ヘテロアリーレン基からなる群から選択される第 1 芳香環基を表す。前記第 1 芳香環基は、置換基を有していてもよい。

$Ar^{14} \sim Ar^{15}$  は、それぞれ独立に、環内に  $-N=$  を含む芳香族ヘテロ環基、及び、環内に  $-N=$  を含む芳香族ヘテロ環基で置換された芳香環基からなる群から選択される第 2 芳香環基を表す。前記第 2 芳香環基は、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、シアノ基、アリール基、ハロゲン化アリール基、及び、ヘテロアリール基からなる群から選択される置換基を有していてもよい。

$n11$  は、1 ~ 2 の整数を表す。

$n12 \sim n13$  は、それぞれ独立に、0 ~ 1 の整数を表す。

$R^{11}$  及び  $R^{13}$  は、それぞれ独立に、水素原子、又は、炭素数 1 ~ 7 のアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン原子若しくはこれらの組み合わせの基を表す。 $R^{12}$  及び  $R^{14}$  は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

ただし、前記式 (1) で表される化合物は、置換基として、炭素数 8 以上の脂肪族炭化水素基を有さない。

10

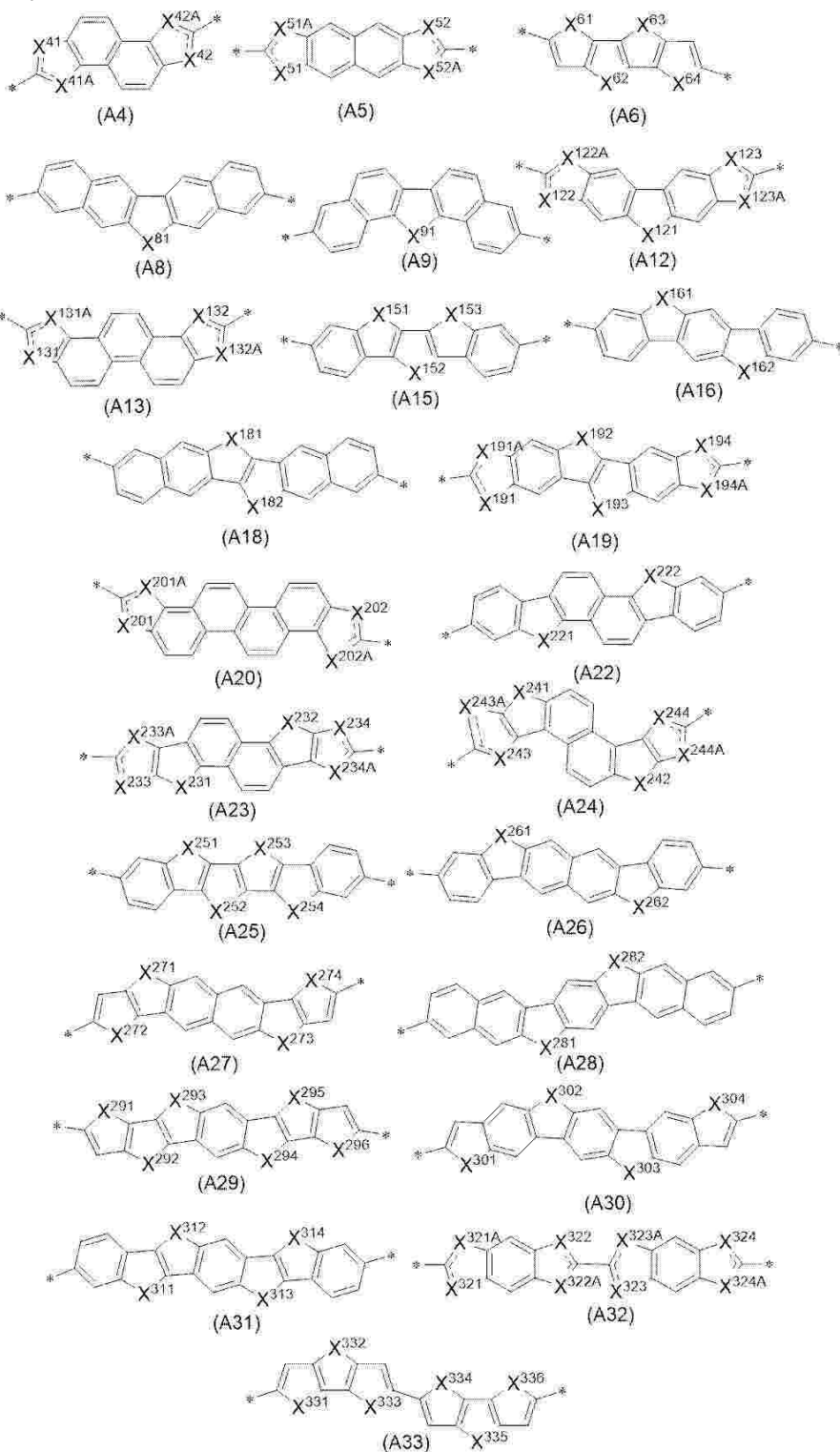
20

30

40

50

## 【化 4】



10

20

30

40

式(A4)中、 $X^{41}$ 及び $X^{41A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{41}$ 及び $X^{41A}$ の他方は、 $-CR^{41}=$ を表す。 $R^{41}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{42}$ 及び $X^{42A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{42}$ 及び $X^{42A}$ の他方は、 $-CR^{42}=$ を表す。 $R^{42}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{41}$ 、 $X^{41A}$ 、 $X^{42}$ 及び $X^{42A}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $*$ は、結合位置を表す。

式(A5)中、 $X^{51}$ 及び $X^{51A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{51}$ 及び $X^{51A}$ の他方は、 $-CR^{51}=$ を表す。 $R^{51}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{52}$ 及び $X^{52A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X$

50

$X^{52}$  及び  $X^{52A}$  の他方は、 $-CR^{52} =$  を表す。 $R^{52}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{51}$ 、 $X^{51A}$ 、 $X^{52}$  及び  $X^{52A}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $*$  は、結合位置を表す。

式(A6)中、 $X^{61} \sim X^{64}$  は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{61} \sim X^{64}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $*$  は、結合位置を表す。

式(A8)中、 $X^{81}$  は、硫黄原子を表す。 $*$  は、結合位置を表す。

式(A9)中、 $X^{91}$  は、硫黄原子を表す。 $*$  は、結合位置を表す。

式(A12)中、 $X^{121}$  は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{122}$  及び  $X^{122A}$  の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{122}$  及び  $X^{122A}$  の他方は、 $-CR^{122} =$  を表す。 $R^{122}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{123}$  及び  $X^{123A}$  の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{123}$  及び  $X^{123A}$  の他方は、 $-CR^{123} =$  を表す。 $R^{123}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{121}$ 、 $X^{122}$ 、 $X^{122A}$ 、 $X^{123}$  及び  $X^{123A}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $*$  は、結合位置を表す。

10

式(A13)中、 $X^{131}$  及び  $X^{131A}$  の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{131}$  及び  $X^{131A}$  の他方は、 $-CR^{131} =$  を表す。 $R^{131}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{132}$  及び  $X^{132A}$  の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{132}$  及び  $X^{132A}$  の他方は、 $-CR^{132} =$  を表す。 $R^{132}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{131}$ 、 $X^{131A}$ 、 $X^{132}$  及び  $X^{132A}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $*$  は、結合位置を表す。

20

式(A15)中、 $X^{151} \sim X^{153}$  は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{151} \sim X^{153}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $*$  は、結合位置を表す。

式(A16)中、 $X^{161} \sim X^{162}$  は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{161} \sim X^{162}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $*$  は、結合位置を表す。

式(A18)中、 $X^{181} \sim X^{182}$  は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{181} \sim X^{182}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $*$  は、結合位置を表す。

30

式(A19)中、 $X^{191}$  及び  $X^{191A}$  の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{191}$  及び  $X^{191A}$  の他方は、 $-CR^{191} =$  を表す。 $R^{191}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{192} \sim X^{193}$  は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{194}$  及び  $X^{194A}$  の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{194}$  及び  $X^{194A}$  の他方は、 $-CR^{194} =$  を表す。 $R^{194}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{191}$ 、 $X^{191A}$ 、 $X^{192}$ 、 $X^{193}$ 、 $X^{194}$  及び  $X^{194A}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $*$  は、結合位置を表す。

式(A20)中、 $X^{201}$  及び  $X^{201A}$  の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{201}$  及び  $X^{201A}$  の他方は、 $-CR^{201} =$  を表す。 $R^{201}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{202}$  及び  $X^{202A}$  の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{202}$  及び  $X^{202A}$  の他方は、 $-CR^{202} =$  を表す。 $R^{202}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{201}$ 、 $X^{201A}$ 、 $X^{202}$  及び  $X^{202A}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $*$  は、結合位置を表す。

40

式(A22)中、 $X^{221} \sim X^{222}$  は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{221} \sim X^{222}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $*$  は、結合位置を表す。

式(A23)中、 $X^{231} \sim X^{232}$  は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{233}$  及び  $X^{233A}$  の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{233}$  及び  $X^{233A}$  の他方は、 $-CR^{233} =$  を表す。 $R^{233}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{234}$  及び  $X^{234A}$  の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレ

50

ン原子を表し、 $X^{234}$  及び  $X^{234A}$  の他方は、 $-CR^{234} =$  を表す。 $R^{234}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{231}$ 、 $X^{232}$ 、 $X^{233}$ 、 $X^{233A}$ 、 $X^{234}$  及び  $X^{234A}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\* は、結合位置を表す。

式(A24)中、 $X^{241} \sim X^{242}$  は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{243}$  及び  $X^{243A}$  の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{243}$  及び  $X^{243A}$  の他方は、 $-CR^{243} =$  を表す。 $R^{243}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{244}$  及び  $X^{244A}$  の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{244}$  及び  $X^{244A}$  の他方は、 $-CR^{244} =$  を表す。 $R^{244}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{241}$ 、 $X^{242}$ 、 $X^{243}$ 、 $X^{243A}$ 、 $X^{244}$  及び  $X^{244A}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\* は、結合位置を表す。

10

式(A25)中、 $X^{251} \sim X^{254}$  は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{251} \sim X^{254}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\* は、結合位置を表す。

式(A26)中、 $X^{261} \sim X^{262}$  は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{261} \sim X^{262}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\* は、結合位置を表す。

式(A27)中、 $X^{271} \sim X^{274}$  は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{271} \sim X^{274}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\* は、結合位置を表す。

式(A28)中、 $X^{281} \sim X^{282}$  は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{281} \sim X^{282}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\* は、結合位置を表す。

20

式(A29)中、 $X^{291} \sim X^{296}$  は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{291} \sim X^{296}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\* は、結合位置を表す。

式(A30)中、 $X^{301} \sim X^{304}$  は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{301} \sim X^{304}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\* は、結合位置を表す。

式(A31)中、 $X^{311} \sim X^{314}$  は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{311} \sim X^{314}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\* は、結合位置を表す。

30

式(A32)中、 $X^{321}$  及び  $X^{321A}$  の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{321}$  及び  $X^{321A}$  の他方は、 $-CR^{321} =$  を表す。 $R^{321}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{322}$  及び  $X^{322A}$  の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{322}$  及び  $X^{322A}$  の他方は、 $-CR^{322} =$  を表す。 $R^{322}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{323}$  及び  $X^{323A}$  の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{323}$  及び  $X^{323A}$  の他方は、 $-CR^{323} =$  を表す。 $R^{323}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{324}$  及び  $X^{324A}$  の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{324}$  及び  $X^{324A}$  の他方は、 $-CR^{324} =$  を表す。 $R^{324}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{321}$ 、 $X^{321A}$ 、 $X^{322}$ 、 $X^{322A}$ 、 $X^{323}$ 、 $X^{323A}$ 、 $X^{324}$  及び  $X^{324A}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\* は、結合位置を表す。

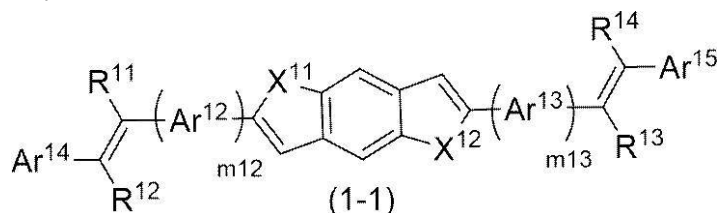
40

式(A33)中、 $X^{331} \sim X^{336}$  は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{331} \sim X^{336}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\* は、結合位置を表す。

#### 【請求項12】

式(1-1)で表される化合物。

## 【化5】



式(1-1)中、 $X^{11} \sim X^{12}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{11} \sim X^{12}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。

$Ar^{12} \sim Ar^{13}$ は、それぞれ独立に、チアゾール環である第1芳香環基を表す。前記第1芳香環基は、置換基を有していてもよい。

10

$Ar^{14} \sim Ar^{15}$ は、それぞれ独立に、単環アリール基、単環ヘテロアリール基、環の総数が2個の縮合アリール基、及び、環の総数が2個の縮合ヘテロアリール基からなる群から選択される第2芳香環基を表す。前記第2芳香環基は、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、シアノ基、アリール基、ハロゲン化アリール基、及び、ヘテロアリール基からなる群から選択される置換基を有していてもよい。

$m_{12} \sim m_{13}$ は、それぞれ独立に、1~2の整数を表す。

$R^{11}$ 及び $R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は、炭素数1~7のアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン原子若しくはこれらの組み合わせの基を表す。 $R^{12}$ 及び $R^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

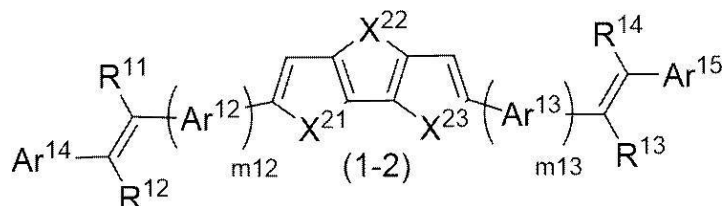
20

ただし、前記式(1-1)で表される化合物は、置換基として、炭素数8以上の脂肪族炭化水素基を有さない。

## 【請求項13】

式(1-2)で表される化合物。

## 【化6】



30

式(1-2)中、 $X^{21} \sim X^{23}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{21} \sim X^{23}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。

$Ar^{12} \sim Ar^{13}$ は、それぞれ独立に、チオフェン環、及び、チアゾール環からなる群から選択される第1芳香環基を表す。前記第1芳香環基は、置換基を有していてもよい。

$Ar^{14} \sim Ar^{15}$ は、それぞれ独立に、単環アリール基、単環ヘテロアリール基、環の総数が2個の縮合アリール基、及び、環の総数が2個の縮合ヘテロアリール基からなる群から選択される第2芳香環基を表す。前記第2芳香環基は、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、シアノ基、アリール基、ハロゲン化アリール基、及び、ヘテロアリール基からなる群から選択される置換基を有していてもよい。

40

$m_{12} \sim m_{13}$ は、それぞれ独立に、1~2の整数を表す。

$R^{11}$ 及び $R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は、炭素数1~7のアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン原子若しくはこれらの組み合わせの基を表す。 $R^{12}$ 及び $R^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

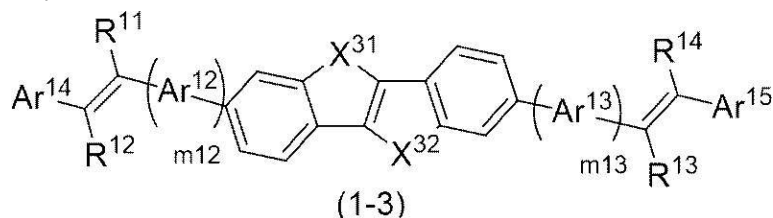
ただし、前記式(1-2)で表される化合物は、置換基として、炭素数8以上の脂肪族炭化水素基を有さない。

## 【請求項14】

式(1-3)で表される化合物。

50

## 【化7】



式(1-3)中、 $X^{31} \sim X^{32}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{31} \sim X^{32}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。

$Ar^{12} \sim Ar^{13}$ は、それぞれ独立に、チアゾール環である第1芳香環基を表す。前記第1芳香環基は、置換基を有していてもよい。

$Ar^{14} \sim Ar^{15}$ は、それぞれ独立に、単環アリール基、単環ヘテロアリール基、環の総数が2個の縮合アリール基、及び、環の総数が2個の縮合ヘテロアリール基からなる群から選択される第2芳香環基を表す。前記第2芳香環基は、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、シアノ基、アリール基、ハロゲン化アリール基、及び、ヘテロアリール基からなる群から選択される置換基を有していてもよい。

$m_{12} \sim m_{13}$ は、それぞれ独立に、1～2の整数を表す。

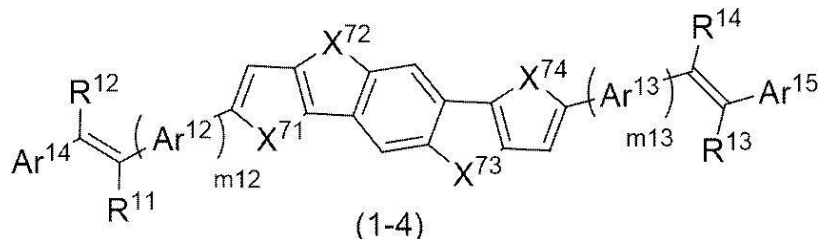
$R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

ただし、前記式(1-3)で表される化合物は、置換基として、炭素数8以上の脂肪族炭化水素基を有さない。

## 【請求項15】

式(1-4)で表される化合物。

## 【化8】



式(1-4)中、 $X^{71} \sim X^{74}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{71} \sim X^{74}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。

$Ar^{12} \sim Ar^{13}$ は、それぞれ独立に、単環アリーレン基、単環ヘテロアリーレン基、環の総数が2個の縮合アリーレン基、及び、環の総数が2個の縮合ヘテロアリーレン基からなる群から選択される第1芳香環基を表す。前記第1芳香環基は、置換基を有していてもよい。

$Ar^{14} \sim Ar^{15}$ は、それぞれ独立に、単環アリール基、単環ヘテロアリール基、環の総数が2個の縮合アリール基、及び、環の総数が2個の縮合ヘテロアリール基からなる群から選択される第2芳香環基を表す。前記第2芳香環基は、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、シアノ基、アリール基、ハロゲン化アリール基、及び、ヘテロアリール基からなる群から選択される置換基を有していてもよい。

$m_{12} \sim m_{13}$ は、それぞれ独立に、1～2の整数を表す。

$R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

ただし、前記式(1-4)で表される化合物は、置換基として、炭素数8以上の脂肪族炭化水素基を有さない。

## 【請求項16】

式(1-5)で表される化合物。

10

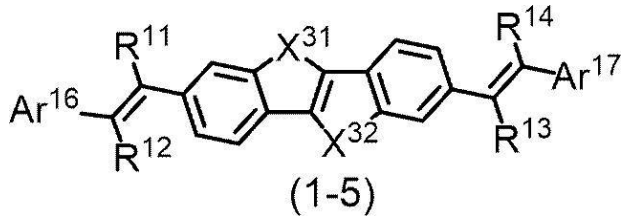
20

30

40

50

## 【化 9】



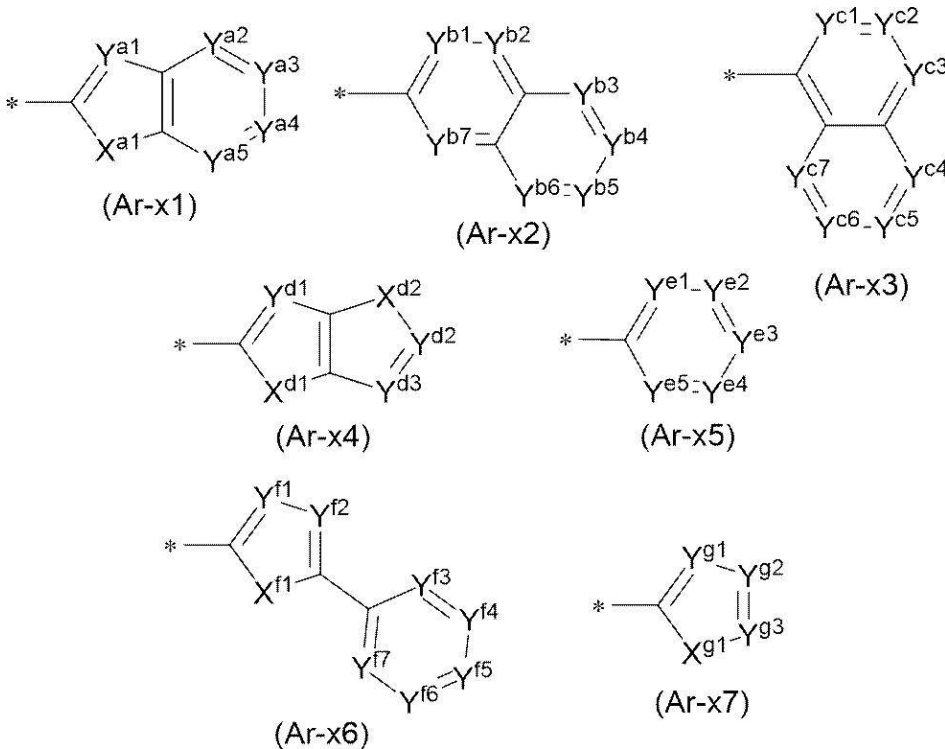
式(1-5)中、 $X^{31} \sim X^{32}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{31} \sim X^{32}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。

$R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

$Ar^{16} \sim Ar^{17}$ は、それぞれ独立に、式(Ar-x1)~(Ar-x7)で表される基のいずれかを表す。

ただし、前記式(1-5)で表される化合物は、置換基として、炭素数8以上の脂肪族炭化水素基を有さない。

## 【化 10】



式(Ar-x1)中、 $X^{a1}$ は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $Y^{a1} \sim Y^{a5}$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は $-CR^{a1} =$ を表す。 $R^{a1}$ は、水素原子又は置換基を表す。\*は結合位置を表す。

式(Ar-x2)中、 $Y^{b1} \sim Y^{b7}$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は $-CR^{b1} =$ を表し、 $Y^{b1} \sim Y^{b7}$ のうち少なくとも1つは窒素原子又は $-CF =$ を表す。 $R^{b1}$ は、水素原子又は置換基を表す。\*は結合位置を表す。

式(Ar-x3)中、 $Y^{c1} \sim Y^{c7}$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は $-CR^{c1} =$ を表し、 $Y^{c1} \sim Y^{c7}$ のうち少なくとも1つは窒素原子又は $-CF =$ を表す。 $R^{c1}$ は、水素原子又は置換基を表す。\*は結合位置を表す。

式(Ar-x4)中、 $X^{d1} \sim X^{d2}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $Y^{d1} \sim Y^{d3}$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は $-CR^{d1} =$ を表す。 $R^{d1}$ は、水素原子又は置換基を表す。\*は結合位置を表す。

式(Ar-x5)中、 $Y^{e1} \sim Y^{e5}$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は $-CR^{e1} =$ を表し、 $Y^{e1} \sim Y^{e5}$ のうち少なくとも1つは窒素原子を表す。 $R^{e1}$ は、水素原子又は置

10

20

30

40

50

換基を表す。\*は結合位置を表す。

式(Ar-x6)中、 $X^{f1}$ は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $Y^{f1} \sim Y^{f7}$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は $-CR^{f1} =$ を表す。 $R^{f1}$ は、水素原子又は置換基を表す。\*は結合位置を表す。

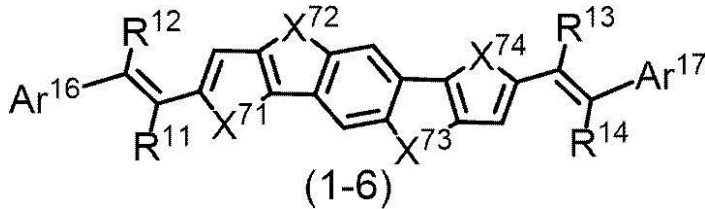
式(Ar-x7)中、 $X^{g1}$ は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $Y^{g1} \sim Y^{g3}$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は $-CR^{g1} =$ を表し、 $Y^{g1} \sim Y^{g3}$ のうち少なくとも1つは窒素原子を表す。 $R^{g1}$ は、水素原子又は置換基を表す。\*は結合位置を表す。

【請求項17】

式(1-6)で表される化合物。

10

【化11】



式(1-6)中、 $X^{71} \sim X^{74}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{71} \sim X^{74}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。

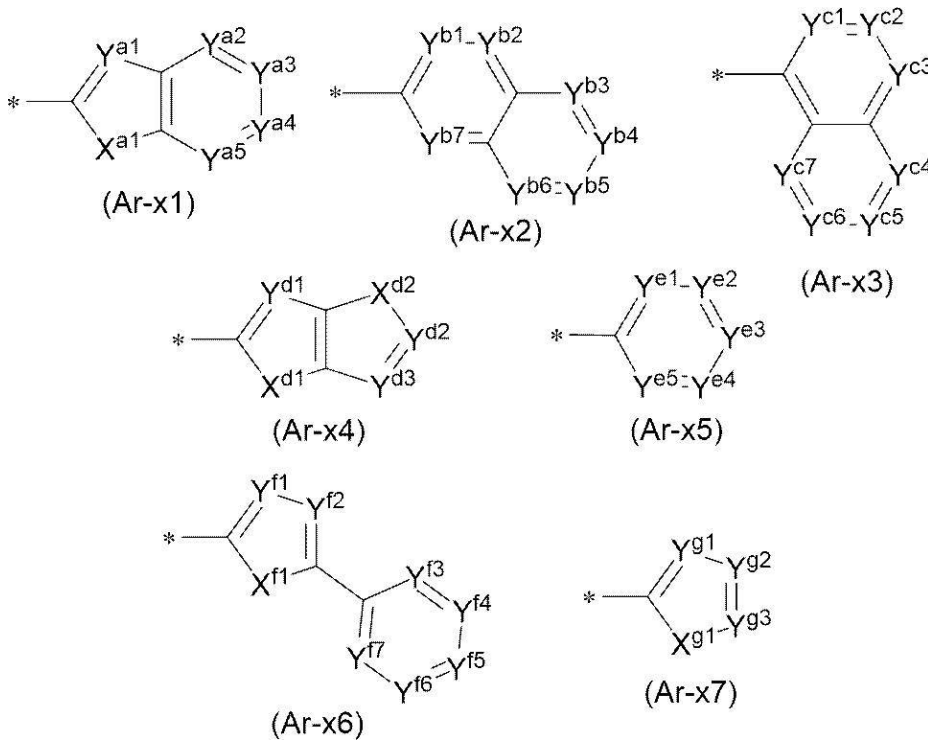
$R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

20

$Ar^{16} \sim Ar^{17}$ は、それぞれ独立に、式(Ar-x1)~(Ar-x7)で表される基のいずれかを表す。

ただし、前記式(1-6)で表される化合物は、置換基として、炭素数8以上の脂肪族炭化水素基を有さない。

【化12】



30

40

式(Ar-x1)中、 $X^{a1}$ は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $Y^{a1} \sim Y^{a5}$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は $-CR^{a1} =$ を表す。 $R^{a1}$ は、水素原子又は置換基を表す。\*は結合位置を表す。

式(Ar-x2)中、 $Y^{b1} \sim Y^{b7}$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は $-CR^{b1} =$ を表し、 $Y^{b1} \sim Y^{b7}$ のうち少なくとも1つは窒素原子又は $-CF =$ を表す。 $R^{b1}$ は、水

50

素原子又は置換基を表す。\*は結合位置を表す。

式(Ar-x3)中、 $Y^{c1} \sim Y^{c7}$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は $-CR^{c1} =$ を表し、 $Y^{c1} \sim Y^{c7}$ のうち少なくとも1つは窒素原子又は $-CF =$ を表す。 $R^{c1}$ は、水素原子又は置換基を表す。\*は結合位置を表す。

式(Ar-x4)中、 $X^{d1} \sim X^{d2}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $Y^{d1} \sim Y^{d3}$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は $-CR^{d1} =$ を表す。 $R^{d1}$ は、水素原子又は置換基を表す。\*は結合位置を表す。

式(Ar-x5)中、 $Y^{e1} \sim Y^{e5}$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は $-CR^{e1} =$ を表し、 $Y^{e1} \sim Y^{e5}$ のうち少なくとも1つは窒素原子を表す。 $R^{e1}$ は、水素原子又は置換基を表す。\*は結合位置を表す。

10

式(Ar-x6)中、 $X^{f1}$ は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $Y^{f1} \sim Y^{f7}$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は $-CR^{f1} =$ を表す。 $R^{f1}$ は、水素原子又は置換基を表す。\*は結合位置を表す。

式(Ar-x7)中、 $X^{g1}$ は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $Y^{g1} \sim Y^{g3}$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は $-CR^{g1} =$ を表し、 $Y^{g1} \sim Y^{g3}$ のうち少なくとも1つは窒素原子を表す。 $R^{g1}$ は、水素原子又は置換基を表す。\*は結合位置を表す。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、光電変換素子、撮像素子、光センサ、及び、化合物に関する。

【背景技術】

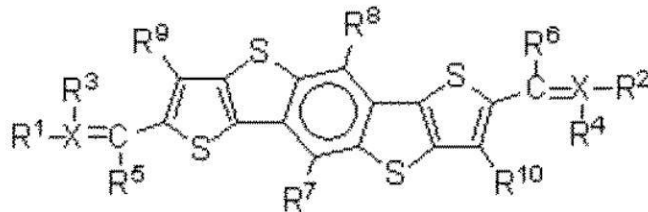
【0002】

近年、光電変換膜を有する素子(例えば、撮像素子)の開発が進んでいる。

例えば、特許文献1において、下記の化合物を用いた有機半導体材料が開示されている。

【0003】

【化1】



30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2011-044686号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

近年、撮像素子及び光センサ等の性能向上の要求に伴い、これらに使用される光電変換素子の性能の更なる向上が求められている。

具体的には、光電変換素子において、可視光(具体的には、400~700nmの波長の光)に対する光電変換効率の更なる向上が求められている。

また、光電変換効率の電界強度依存性が低いことも求められている。具体的には、電界強度が異なる場合であっても、光電変換効率の変動が小さいことが求められている。以下、本明細書では、光電変換効率の電界強度依存性が低いことを電界強度依存性に優れるともいう。

50

## 【 0 0 0 6 】

本発明者らは、特許文献 1 に開示されている化合物を用いた光電変換素子について検討したところ、可視光に対する光電変換効率及び電界強度依存性が要求性能を満たさず、更なる改良が必要であることを知見した。

## 【 0 0 0 7 】

本発明は、上記実情に鑑みて、可視光（具体的には、400～700nmの波長の光）に対する光電変換効率に優れ、かつ、電界強度依存性にも優れる光電変換素子を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記光電変換素子に関する、撮像素子、光センサ、及び、化合物を提供することも課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 8 】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、下記構成により上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【 0 0 0 9 】

〔 1 〕 導電性膜、光電変換膜、及び、透明導電性膜をこの順で有する光電変換素子であって、光電変換膜が、式(1)で表される化合物、色素、及び、n型半導体材料を含む、光電変換素子。

〔 2 〕 式(1)中、 $Ar^{11}$ で表される縮合多環芳香族基が、チオフェン環及びベンゼン環からなる群から選択される芳香族環によって形成される、〔 1 〕に記載の光電変換素子。

〔 3 〕 式(1)中、 $(Ar^{11})_{n11}$ で表される基が、式(A3)で表される基、式(A4)で表される基、式(A5)で表される基、式(A6)で表される基、式(A7)で表される基、式(A8)で表される基、式(A9)で表される基、式(A12)で表される基、式(A13)で表される基、式(A16)で表される基、式(A17)で表される基、式(A18)で表される基、式(A19)で表される基、式(A20)で表される基、式(A28)で表される基、式(A29)で表される基、式(A30)で表される基、式(A32)で表される基、及び、式(A33)で表される基のいずれかである、〔 1 〕に記載の光電変換素子。

〔 4 〕 式(1)中、 $(Ar^{11})_{n11}$ で表される基が、式(A3)で表される基、式(A4)で表される基、式(A5)で表される基、式(A6)で表される基、式(A7)で表される基、式(A8)で表される基、式(A9)で表される基、式(A12)で表される基、式(A13)で表される基、式(A16)で表される基、式(A17)で表される基、式(A18)で表される基、式(A19)で表される基、式(A20)で表される基、式(A28)で表される基、式(A29)で表される基、及び、式(A30)で表される基のいずれかである、〔 3 〕に記載の光電変換素子。

〔 5 〕 式(1)中、 $R^{11} \sim R^{14}$ が、水素原子である、〔 1 〕～〔 4 〕のいずれか1つに記載の光電変換素子。

〔 6 〕 式(1)中、 $Ar^{14} \sim Ar^{15}$ が、環内に-N=を含む芳香族ヘテロ環基であるか、又は、環内に-N=を含む芳香族ヘテロ環基で置換された芳香環基である、〔 1 〕～〔 5 〕のいずれか1つに記載の光電変換素子。

〔 7 〕 式(1)中、 $Ar^{14} \sim Ar^{15}$ が、ピリジン環基、ピリミジン環基、チアゾール環基、ベンゾチアゾール環基、チアゾロチアゾール環基、キノリン環基、及び、イソキノリン環基からなる群から選択される芳香族ヘテロ環基であるか、又は、

ピリジン環基、ピリミジン環基、チアゾール環基、ベンゾチアゾール環基、チアゾロチアゾール環基、キノリン環基、及び、イソキノリン環基からなる群から選択される芳香環基で置換された、ベンゼン環基、チオフェン環基、若しくは、チアゾール環基である、〔 1 〕～〔 6 〕のいずれか1つに記載の光電変換素子。

〔 8 〕 色素の極大吸収波長が、500～700nmである、〔 1 〕～〔 7 〕のいずれか1つに記載の光電変換素子。

10

20

30

40

50

〔 9 〕 n型半導体材料が、フラレン及びその誘導体からなる群から選択されるフラレン類である、〔 1 〕 ~ 〔 8 〕 のいずれか 1 つに記載の光電変換素子。

〔 1 0 〕 導電性膜及び透明導電性膜の間に、光電変換膜の他に 1 種以上の中間層を有する、〔 1 〕 ~ 〔 9 〕 のいずれか 1 つに記載の光電変換素子。

〔 1 1 〕 〔 1 〕 ~ 〔 1 0 〕 のいずれか 1 つに記載の光電変換素子を有する、撮像素子。

〔 1 2 〕 〔 1 〕 ~ 〔 1 0 〕 のいずれか 1 つに記載の光電変換素子を有する、光センサ。

〔 1 3 〕 後述する式 ( 1 ) で表される化合物。

〔 1 4 〕 後述する式 ( 1 - 1 ) で表される化合物。

〔 1 5 〕 後述する式 ( 1 - 2 ) で表される化合物。

〔 1 6 〕 後述する式 ( 1 - 3 ) で表される化合物。

〔 1 7 〕 後述する式 ( 1 - 4 ) で表される化合物。

〔 1 8 〕 後述する式 ( 1 - 5 ) で表される化合物。

〔 1 9 〕 後述する式 ( 1 - 6 ) で表される化合物。

#### 【発明の効果】

##### 【 0 0 1 0 〕

本発明によれば、可視光 ( 具体的には、 4 0 0 ~ 7 0 0 n m の波長の光 ) に対する光電変換効率に優れ、かつ、電界強度依存性にも優れる光電変換素子を提供できる。

また、本発明によれば、上記光電変換素子に関する、撮像素子、光センサ、及び、化合物を提供できる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【 0 0 1 1 〕

【 図 1 】 光電変換素子の一構成例を示す断面模式図である。

【 図 2 】 光電変換素子の一構成例を示す断面模式図である。

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【 0 0 1 2 〕

以下に、本発明の光電変換素子の好適実施形態について説明する。

##### 【 0 0 1 3 〕

本明細書において、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及び、ヨウ素原子が挙げられる。

##### 【 0 0 1 4 〕

本明細書において、化学構造を示す一つの式 ( 一般式 ) 中に、基の種類、又は、数を示す同一の記号が複数存在する場合、特段の断りがない限り、それらの複数存在する同一の記号同士の内容はそれぞれ独立であり、同一の記号同士の内容は同一でもよいし異なってもよい。

##### 【 0 0 1 5 〕

本明細書において、「 ~ 」を用いて表される数値範囲は、「 ~ 」前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

##### 【 0 0 1 6 〕

本明細書において、水素原子は、軽水素原子 ( 通常の水素原子 ) であってもよいし、重水素原子 ( 二重水素原子等 ) であってもよい。

##### 【 0 0 1 7 〕

#### [ 光電変換素子 ]

本発明の光電変換素子は、導電性膜、光電変換膜、及び、透明導電性膜をこの順で有する光電変換素子であって、光電変換膜が、式 ( 1 ) で表される化合物 ( 以下「特定化合物」ともいう。 ) 、色素、及び、n型半導体材料を含む。

光電変換素子が、上記構成をとることで所望の効果が得られるメカニズムは必ずしも明らかではないが、本発明者らは以下のように推測している。

特定化合物は、分子中において、例えば、 $Ar^{11}$  で表される基がドナーとして作用し、ドナーの両末端にアクセプターとして作用する基を有する。つまり、特定化合物は、ドナーがアクセプターによって挟まれた構造を有する。このような特定化合物は、ドナー及

10

20

30

40

50

びアクセプターの両方の構造を有することから、吸収波長を長波長化できる。また、光電変換膜が、更に、色素及びn型半導体材料を含むことで、可視光に対する光電変換効率に優れると推測される。また、特定化合物中のエテニル基が、単結合回りに回転することによって、ドナーユニットが電荷輸送に好ましい集合状態を形成できるため、電界強度依存性に優れると考えられる。

以下、光電変換素子の可視光（具体的には、400～700nmの波長の光）に対する光電変換効率がいよる優れること、及び、光電変換素子の電界強度依存性がいよる優れることの少なくとも一方の効果が得られることを、本発明の効果がいよる優れるともいう。

#### 【0018】

図1に、本発明の光電変換素子の一実施形態の断面模式図を示す。

10

図1に示す光電変換素子10aは、下部電極として機能する導電性膜（以下、下部電極とも記す）11と、電子ブロッキング膜16Aと、後述する特定化合物を含む光電変換膜12と、上部電極として機能する透明導電性膜（以下「上部電極」ともいう。）15とがこの順に積層された構成を有する。

図2に別の光電変換素子の構成例を示す。図2に示す光電変換素子10bは、下部電極11上に、電子ブロッキング膜16Aと、光電変換膜12と、正孔ブロッキング膜16Bと、上部電極15とがこの順に積層された構成を有する。なお、図1及び図2中の電子ブロッキング膜16A、光電変換膜12、及び、正孔ブロッキング膜16Bの積層順は、用途及び特性に応じて、適宜変更してもよい。

#### 【0019】

20

光電変換素子10a（又は10b）では、上部電極15を介して光電変換膜12に光が入射されることが好ましい。

光電変換素子10a（又は10b）を使用する場合、電圧を印加できる。この場合、下部電極11と上部電極15とが一对の電極をなし、この一对の電極間に、印加される電圧としては、 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^7 \text{ V/cm}$ が好ましく、性能及び消費電力の点から、 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^7 \text{ V/cm}$ がいよる好ましく、 $1.0 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^6 \text{ V/cm}$ が更に好ましい。

なお、電圧印加方法については、図1及び図2において、電子ブロッキング膜16A側が陰極となり、光電変換膜12側が陽極となるように印加することが好ましい。光電変換素子10a（又は10b）を光センサとして使用した場合、また、撮像素子に組み込んだ場合も、同様の方法により電圧を印加できる。

30

後述するように、光電変換素子10a（又は10b）は撮像素子用途に好適に適用できる。

#### 【0020】

以下に、本発明の光電変換素子を構成する各層の形態について詳述する。

#### 【0021】

〔光電変換膜〕

光電変換膜は、特定化合物、色素、及び、n型半導体材料を含む。

#### 【0022】

光電変換膜の極大吸収波長は特に制限されず、300～700nmの範囲にあることが好ましく、400～700nmの範囲にあることがいよる好ましい。

40

#### 【0023】

光電変換膜は、実質的に、後述する特定化合物と色素とn型半導体材料とのみから構成されることが好ましい。光電変換膜が実質的に、特定化合物と色素とn型半導体材料とのみから構成されるとは、特定化合物と色素とn型半導体材料の合計含有量が、光電変換膜の全質量に対して、95～100質量%であることを意味する。

#### 【0024】

光電変換膜は、特定化合物と色素とn型半導体材料とが混合された状態で形成される混合層であることが好ましい。

混合層とは、単一の層の中において、2種以上の材料が混合されている層である。

50

## 【0025】

特定化合物を含む光電変換膜は非発光性膜であり、有機電界発光素子（OLED：Organic Light Emitting Diode）とは異なる特徴を有する。非発光性膜とは、発光量子効率が1%以下の膜を意図する。発光量子効率は、0.5%以下が好ましく、0.1%以下がより好ましい。下限は特に制限されないが、0が好ましい。

## 【0026】

光電変換膜の厚みは、10～1000nmが好ましく、50～800nmがより好ましく、50～600nmが更に好ましく、50～500nmが特に好ましい。

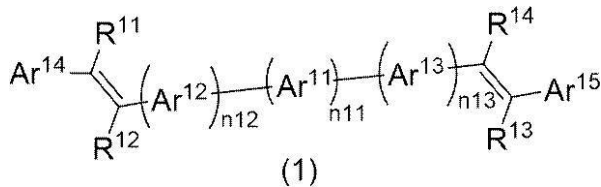
## 【0027】

<式(1)で表される化合物(特定化合物)>

10

## 【0028】

## 【化2】



## 【0029】

式(1)中、Ar<sup>11</sup>は、チオフェン環、ベンゼン環、フラン環、及び、セレノフェン環からなる群から選択される芳香族環によって形成され、少なくとも1つのチオフェン環を含み、置換基を有していてもよい、環の総数が3～8個の縮合多環芳香族基を表す。

20

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、Ar<sup>11</sup>で表される縮合多環芳香族基は、チオフェン環及びベンゼン環からなる群から選択される芳香族環によって形成され、少なくとも1つのチオフェン環を含むことが好ましい。

Ar<sup>11</sup>で表される縮合多環芳香族基の環の総数(環数)は、3～7個が好ましく、4～7個がより好ましい。

上記置換基としては、例えば、後述する置換基Wで例示する基が挙げられ、炭素数1～7のアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン原子、シアノ基、又は、これらの組み合わせの基が好ましい。

30

## 【0030】

n<sub>11</sub>は、1～2の整数を表す。

Ar<sup>11</sup>で表される縮合多環芳香族基の環の総数(環数)が5個以上である場合、n<sub>11</sub>としては、1が好ましい。

Ar<sup>11</sup>で表される縮合多環芳香族基の環の総数(環数)が4個である場合、n<sub>11</sub>としては、1～2の整数が好ましい。

Ar<sup>11</sup>で表される縮合多環芳香族基の環の総数(環数)が3個である場合、n<sub>11</sub>としては、2が好ましい。

## 【0031】

(Ar<sup>11</sup>)<sub>n<sub>11</sub></sub>の好ましい一態様としては、本発明の効果がより優れる点で、式(A1)～(A33)で表される基のいずれかを表すことが挙げられ、(Ar<sup>11</sup>)<sub>n<sub>11</sub></sub>のより好ましい一態様としては、式(A3)で表される基、式(A4)で表される基、式(A5)で表される基、式(A6)で表される基、式(A7)で表される基、式(A8)で表される基、式(A9)で表される基、式(A12)で表される基、式(A13)で表される基、式(A16)で表される基、式(A17)で表される基、式(A18)で表される基、式(A19)で表される基、式(A20)で表される基、式(A28)で表される基、式(A29)で表される基、式(A30)で表される基、式(A32)で表される基、及び、式(A33)で表される基のいずれかを表すことが挙げられる。(Ar<sup>11</sup>)<sub>n<sub>11</sub></sub>の更に好ましい一態様としては、式(A3)で表される基、式(A4)で表される基、式(A5)で表される基、式(A6)で表される基、式(A7)で表される基、式(A8)

40

50

で表される基、式(A 9)で表される基、式(A 12)で表される基、式(A 13)で表される基、式(A 16)で表される基、式(A 17)で表される基、式(A 18)で表される基、式(A 19)で表される基、式(A 20)で表される基、式(A 28)で表される基、式(A 29)で表される基、及び、式(A 30)で表される基のいずれかを表すことが挙げられる。

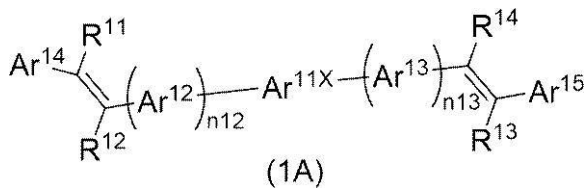
(Ar<sup>11</sup>)<sub>n11</sub>の他の好ましい態様としては、本発明の効果がより優れる点で、式(A 4)で表される基、式(A 5)で表される基、式(A 6)で表される基、式(A 8)で表される基、式(A 9)で表される基、式(A 12)で表される基、式(A 13)で表される基、式(A 15)で表される基、式(A 16)で表される基、式(A 18)で表される基、式(A 19)で表される基、式(A 20)で表される基、式(A 22)で表される基、式(A 23)で表される基、式(A 24)で表される基、式(A 25)で表される基、式(A 26)で表される基、式(A 27)で表される基、式(A 28)で表される基、式(A 29)で表される基、式(A 30)で表される基、式(A 31)で表される基、式(A 32)で表される基、及び、式(A 33)で表される基のいずれかを表すことが挙げられる。

10

なお、(Ar<sup>11</sup>)<sub>n11</sub>が上記各基であるとは、以下の式(1A)で表される基中のAr<sup>11x</sup>が上記各基(式(A 1)~(A 33)で表される基)であることを意味する。

【0032】

【化3】



20

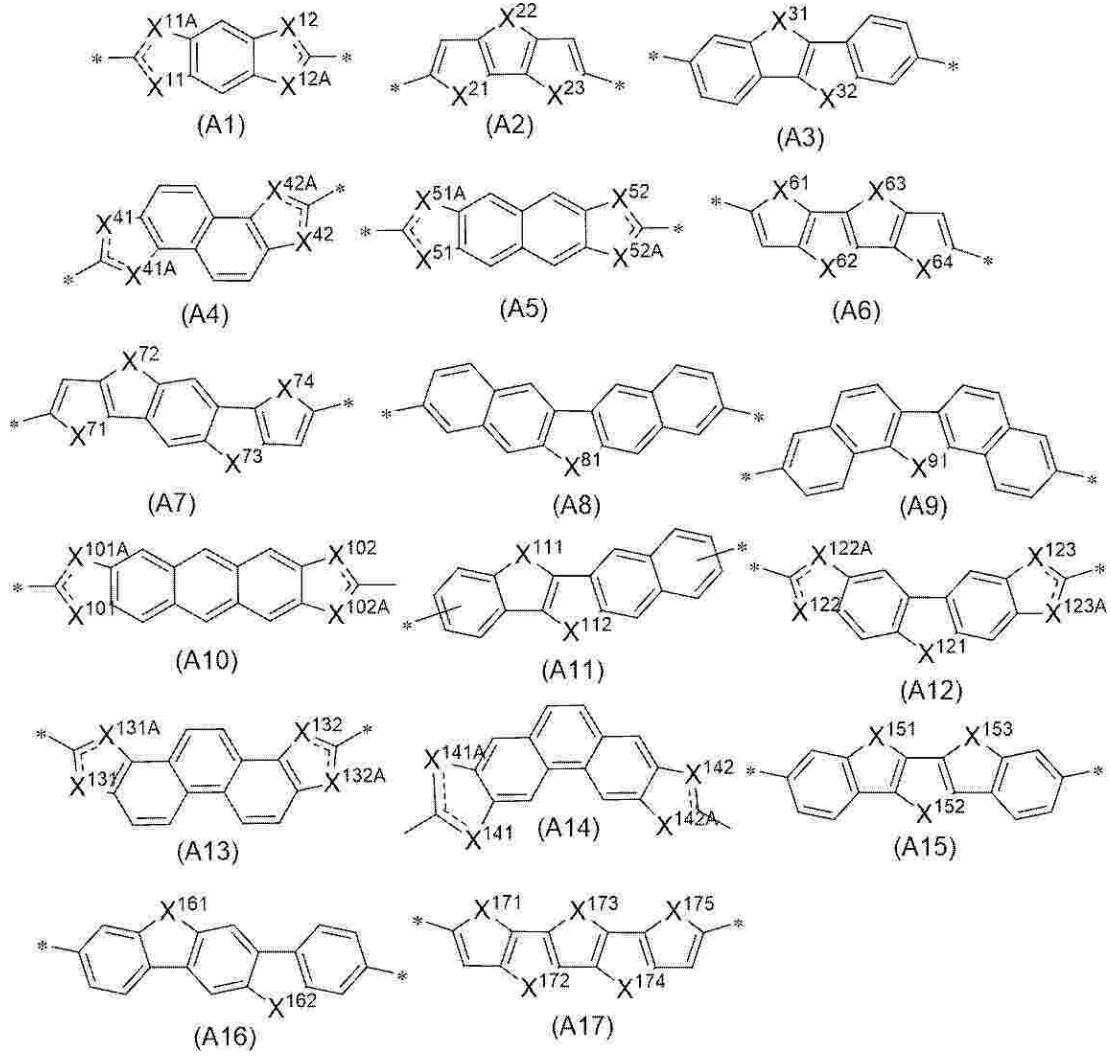
【0033】

30

40

50

【化 4】



10

20

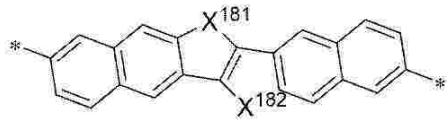
【 0 0 3 4 】

30

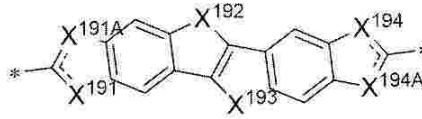
40

50

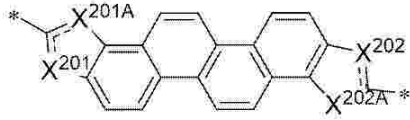
【化5】



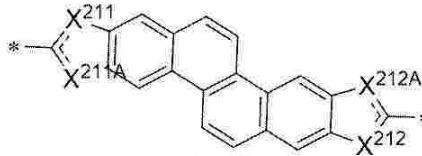
(A18)



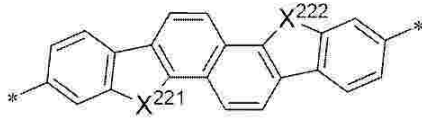
(A19)



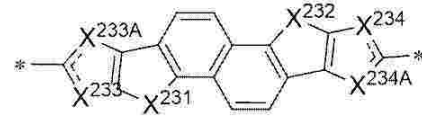
(A20)



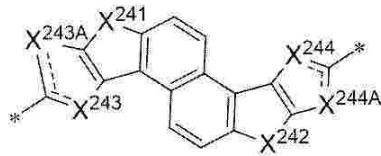
(A21)



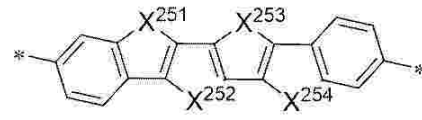
(A22)



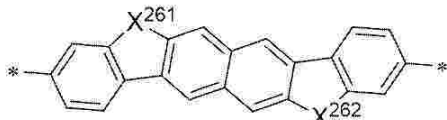
(A23)



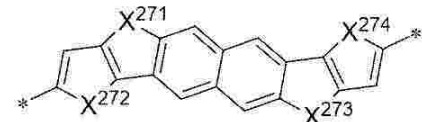
(A24)



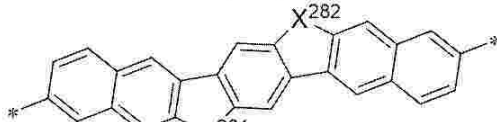
(A25)



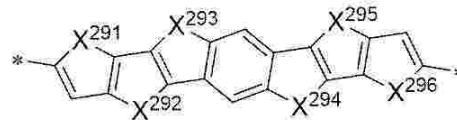
(A26)



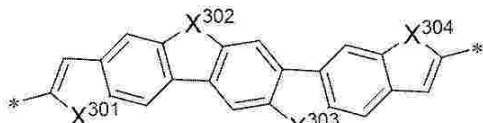
(A27)



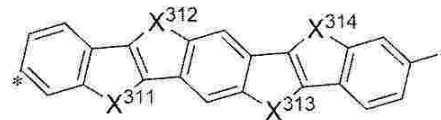
(A28)



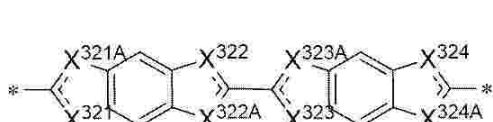
(A29)



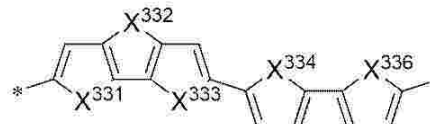
(A30)



(A31)



(A32)



(A33)

【0035】

式(A1)中、X<sup>11</sup>及びX<sup>11A</sup>の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、X<sup>11</sup>及びX<sup>11A</sup>の他方は、-CR<sup>11A</sup>=を表す。R<sup>11A</sup>は、水素原子又は置換基を表す。X<sup>12</sup>及びX<sup>12A</sup>の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、X<sup>12</sup>及びX<sup>12A</sup>の他方は、-CR<sup>12A</sup>=を表す。R<sup>12A</sup>は、水素原子又は置換基を表す。X<sup>11</sup>、X<sup>11A</sup>、X<sup>12</sup>及びX<sup>12A</sup>のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

X<sup>11</sup>及びX<sup>11A</sup>の一方は、硫黄原子を表し、X<sup>11</sup>及びX<sup>11A</sup>の他方は、-CR<sup>11A</sup>=を表すことが好ましい。

10

20

30

40

50

$X^{12}$  及び  $X^{12A}$  の一方は、硫黄原子を表し、 $X^{12}$  及び  $X^{12A}$  の他方は、 $-CR^{12} =$  を表すことが好ましい。

$R^{11A}$  及び  $R^{12A}$  で表される置換基は特に制限されず、後述する置換基Wで例示する基が挙げられる。

【0036】

式(A2)中、 $X^{21} \sim X^{23}$  は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{21} \sim X^{23}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

$X^{21} \sim X^{23}$  は、硫黄原子を表すことが好ましい。

【0037】

式(A3)中、 $X^{31} \sim X^{32}$  は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{31} \sim X^{32}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

$X^{31} \sim X^{32}$  は、硫黄原子を表すことが好ましい。

【0038】

式(A4)中、 $X^{41}$  及び  $X^{41A}$  の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{41}$  及び  $X^{41A}$  の他方は、 $-CR^{41} =$  を表す。 $R^{41}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{42}$  及び  $X^{42A}$  の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{42}$  及び  $X^{42A}$  の他方は、 $-CR^{42} =$  を表す。 $R^{42}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{41}$ 、 $X^{41A}$ 、 $X^{42}$  及び  $X^{42A}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

$X^{41}$  及び  $X^{41A}$  の一方は、硫黄原子を表し、 $X^{41}$  及び  $X^{41A}$  の他方は、 $-CR^{41} =$  を表すことが好ましい。

$X^{42}$  及び  $X^{42A}$  の一方は、硫黄原子を表し、 $X^{42}$  及び  $X^{42A}$  の他方は、 $-CR^{42} =$  を表すことが好ましい。

$R^{41}$  及び  $R^{42}$  で表される置換基は特に制限されず、後述する置換基Wで例示する基が挙げられる。

【0039】

式(A5)中、 $X^{51}$  及び  $X^{51A}$  の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{51}$  及び  $X^{51A}$  の他方は、 $-CR^{51} =$  を表す。 $R^{51}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{52}$  及び  $X^{52A}$  の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{52}$  及び  $X^{52A}$  の他方は、 $-CR^{52} =$  を表す。 $R^{52}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{51}$ 、 $X^{51A}$ 、 $X^{52}$  及び  $X^{52A}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

$X^{51}$  及び  $X^{51A}$  の一方は、硫黄原子を表し、 $X^{51}$  及び  $X^{51A}$  の他方は、 $-CR^{51} =$  を表すことが好ましい。

$X^{52}$  及び  $X^{52A}$  の一方は、硫黄原子を表し、 $X^{52}$  及び  $X^{52A}$  の他方は、 $-CR^{52} =$  を表すことが好ましい。

$R^{51}$  及び  $R^{52}$  で表される置換基は特に制限されず、後述する置換基Wで例示する基が挙げられる。

【0040】

式(A6)中、 $X^{61} \sim X^{64}$  は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{61} \sim X^{64}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

$X^{61} \sim X^{64}$  は、硫黄原子を表すことが好ましい。

【0041】

式(A7)中、 $X^{71} \sim X^{74}$  は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{71} \sim X^{74}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

$X^{71} \sim X^{74}$  は、硫黄原子を表すことが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 2 】

式 ( A 8 ) 中、 $X^{81}$  は、硫黄原子を表す。\* は、結合位置を表す。

## 【 0 0 4 3 】

式 ( A 9 ) 中、 $X^{91}$  は、硫黄原子を表す。\* は、結合位置を表す。

## 【 0 0 4 4 】

式 ( A 1 0 ) 中、 $X^{101}$  及び  $X^{101A}$  の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{101}$  及び  $X^{101A}$  の他方は、 $-CR^{101} =$  を表す。 $R^{101}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{102}$  及び  $X^{102A}$  の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{102}$  及び  $X^{102A}$  の他方は、 $-CR^{102} =$  を表す。 $R^{102}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{101}$ 、 $X^{101A}$ 、 $X^{102}$  及び  $X^{102A}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\* は、結合位置を表す。

10

$X^{101}$  及び  $X^{101A}$  の一方は、硫黄原子を表し、 $X^{101}$  及び  $X^{101A}$  の他方は、 $-CR^{101} =$  を表すことが好ましい。

$X^{102}$  及び  $X^{102A}$  の一方は、硫黄原子を表し、 $X^{102}$  及び  $X^{102A}$  の他方は、 $-CR^{102} =$  を表すことが好ましい。

$R^{101}$  及び  $R^{102}$  で表される置換基は特に制限されず、後述する置換基 W で例示する基が挙げられる。

## 【 0 0 4 5 】

式 ( A 1 1 ) 中、 $X^{111} \sim X^{112}$  は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{111} \sim X^{112}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\* は、結合位置を表す。

20

$X^{111} \sim X^{112}$  は、硫黄原子を表すことが好ましい。

## 【 0 0 4 6 】

式 ( A 1 2 ) 中、 $X^{121}$  は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{122}$  及び  $X^{122A}$  の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{122}$  及び  $X^{122A}$  の他方は、 $-CR^{122} =$  を表す。 $R^{122}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{123}$  及び  $X^{123A}$  の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{123}$  及び  $X^{123A}$  の他方は、 $-CR^{123} =$  を表す。 $R^{123}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{121}$ 、 $X^{122}$ 、 $X^{122A}$ 、 $X^{123}$  及び  $X^{123A}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\* は、結合位置を表す。

30

$X^{121}$  は、硫黄原子を表すことが好ましい。

$X^{121}$  及び  $X^{121A}$  の一方は、硫黄原子を表し、 $X^{121}$  及び  $X^{121A}$  の他方は、 $-CR^{121} =$  を表すことが好ましい。

$X^{122}$  及び  $X^{122A}$  の一方は、硫黄原子を表し、 $X^{122}$  及び  $X^{122A}$  の他方は、 $-CR^{122} =$  を表すことが好ましい。

$R^{121}$  及び  $R^{122}$  で表される置換基は特に制限されず、後述する置換基 W で例示する基が挙げられる。

## 【 0 0 4 7 】

式 ( A 1 3 ) 中、 $X^{131}$  及び  $X^{131A}$  の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{131}$  及び  $X^{131A}$  の他方は、 $-CR^{131} =$  を表す。 $R^{131}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{132}$  及び  $X^{132A}$  の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{132}$  及び  $X^{132A}$  の他方は、 $-CR^{132} =$  を表す。 $R^{132}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{131}$ 、 $X^{131A}$ 、 $X^{132}$  及び  $X^{132A}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\* は、結合位置を表す。

40

$X^{131}$  及び  $X^{131A}$  の一方は、硫黄原子を表し、 $X^{131}$  及び  $X^{131A}$  の他方は、 $-CR^{131} =$  を表すことが好ましい。

$X^{132}$  及び  $X^{132A}$  の一方は、硫黄原子を表し、 $X^{132}$  及び  $X^{132A}$  の他方は、 $-CR^{132} =$  を表すことが好ましい。

$R^{131}$  及び  $R^{132}$  で表される置換基は特に制限されず、後述する置換基 W で例示する基が挙げられる。

50

## 【0048】

式(A14)中、 $X^{141}$ 及び $X^{141A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{141}$ 及び $X^{141A}$ の他方は、 $-CR^{141} =$ を表す。 $R^{141}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{142}$ 及び $X^{142A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{142}$ 及び $X^{142A}$ の他方は、 $-CR^{142} =$ を表す。 $R^{142}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{141}$ 、 $X^{141A}$ 、 $X^{142}$ 及び $X^{142A}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $*$ は、結合位置を表す。

$X^{141}$ 及び $X^{141A}$ の一方は、硫黄原子を表し、 $X^{141}$ 及び $X^{141A}$ の他方は、 $-CR^{141} =$ を表すことが好ましい。

$X^{142}$ 及び $X^{142A}$ の一方は、硫黄原子を表し、 $X^{142}$ 及び $X^{142A}$ の他方は、 $-CR^{142} =$ を表すことが好ましい。

$R^{141}$ 及び $R^{142}$ で表される置換基は特に制限されず、後述する置換基Wで例示する基が挙げられる。

## 【0049】

式(A15)中、 $X^{151} \sim X^{153}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{151} \sim X^{153}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $*$ は、結合位置を表す。

$X^{151} \sim X^{153}$ は、硫黄原子を表すことが好ましい。

## 【0050】

式(A16)中、 $X^{161} \sim X^{162}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{161} \sim X^{162}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $*$ は、結合位置を表す。

$X^{161} \sim X^{162}$ は、硫黄原子を表すことが好ましい。

## 【0051】

式(A17)中、 $X^{171} \sim X^{175}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{171} \sim X^{175}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $*$ は、結合位置を表す。

$X^{171} \sim X^{175}$ は、硫黄原子を表すことが好ましい。

## 【0052】

式(A18)中、 $X^{181} \sim X^{182}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{181} \sim X^{182}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $*$ は、結合位置を表す。

$X^{181} \sim X^{182}$ は、硫黄原子を表すことが好ましい。

## 【0053】

式(A19)中、 $X^{191}$ 及び $X^{191A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{191}$ 及び $X^{191A}$ の他方は、 $-CR^{191} =$ を表す。 $R^{191}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{192} \sim X^{193}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{194}$ 及び $X^{194A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{194}$ 及び $X^{194A}$ の他方は、 $-CR^{194} =$ を表す。 $R^{194}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{191}$ 、 $X^{191A}$ 、 $X^{192}$ 、 $X^{193}$ 、 $X^{194}$ 及び $X^{194A}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $*$ は、結合位置を表す。

$X^{191}$ 及び $X^{191A}$ の一方は、硫黄原子を表し、 $X^{191}$ 及び $X^{191A}$ の他方は、 $-CR^{191} =$ を表すことが好ましい。

$X^{192} \sim X^{193}$ は、硫黄原子を表すことが好ましい。

$X^{194}$ 及び $X^{194A}$ の一方は、硫黄原子を表し、 $X^{194}$ 及び $X^{194A}$ の他方は、 $-CR^{194} =$ を表すことが好ましい。

$R^{191}$ 及び $R^{194}$ で表される置換基は特に制限されず、後述する置換基Wで例示する基が挙げられる。

## 【0054】

式(A20)中、 $X^{201}$ 及び $X^{201A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン

10

20

30

40

50

原子を表し、 $X^{201}$ 及び $X^{201A}$ の他方は、 $-CR^{201} =$ を表す。 $R^{201}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{202}$ 及び $X^{202A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{202}$ 及び $X^{202A}$ の他方は、 $-CR^{202} =$ を表す。 $R^{202}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{201}$ 、 $X^{201A}$ 、 $X^{202}$ 及び $X^{202A}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $*$ は、結合位置を表す。

$X^{201}$ 及び $X^{201A}$ の一方は、硫黄原子を表し、 $X^{201}$ 及び $X^{201A}$ の他方は、 $-CR^{201} =$ を表すことが好ましい。

$X^{202}$ 及び $X^{202A}$ の一方は、硫黄原子を表し、 $X^{202}$ 及び $X^{202A}$ の他方は、 $-CR^{202} =$ を表すことが好ましい。

$R^{201}$ 及び $R^{202}$ で表される置換基は特に制限されず、後述する置換基Wで例示する基が挙げられる。

10

#### 【0055】

式(A21)中、 $X^{211}$ 及び $X^{211A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{211}$ 及び $X^{211A}$ の他方は、 $-CR^{211} =$ を表す。 $R^{211}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{212}$ 及び $X^{212A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{212}$ 及び $X^{212A}$ の他方は、 $-CR^{212} =$ を表す。 $R^{212}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{211}$ 、 $X^{211A}$ 、 $X^{212}$ 及び $X^{212A}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $*$ は、結合位置を表す。

$X^{211}$ 及び $X^{211A}$ の一方は、硫黄原子を表し、 $X^{211}$ 及び $X^{211A}$ の他方は、 $-CR^{211} =$ を表すことが好ましい。

$X^{212}$ 及び $X^{212A}$ の一方は、硫黄原子を表し、 $X^{212}$ 及び $X^{212A}$ の他方は、 $-CR^{212} =$ を表すことが好ましい。

$R^{211}$ 及び $R^{212}$ で表される置換基は特に制限されず、後述する置換基Wで例示する基が挙げられる。

20

#### 【0056】

式(A22)中、 $X^{221} \sim X^{222}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{221} \sim X^{222}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $*$ は、結合位置を表す。

$X^{221} \sim X^{222}$ は、硫黄原子を表すことが好ましい。

#### 【0057】

式(A23)中、 $X^{231} \sim X^{232}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{233}$ 及び $X^{233A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{233}$ 及び $X^{233A}$ の他方は、 $-CR^{233} =$ を表す。 $R^{233}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{234}$ 及び $X^{234A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{234}$ 及び $X^{234A}$ の他方は、 $-CR^{234} =$ を表す。 $R^{234}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{231}$ 、 $X^{232}$ 、 $X^{233}$ 、 $X^{233A}$ 、 $X^{234}$ 及び $X^{234A}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $*$ は、結合位置を表す。

$X^{231} \sim X^{232}$ は、硫黄原子を表すことが好ましい。

$X^{233}$ 及び $X^{233A}$ の一方は、硫黄原子を表し、 $X^{233}$ 及び $X^{233A}$ の他方は、 $-CR^{233} =$ を表すことが好ましい。

$X^{234}$ 及び $X^{234A}$ の一方は、硫黄原子を表し、 $X^{234}$ 及び $X^{234A}$ の他方は、 $-CR^{234} =$ を表すことが好ましい。

$R^{233}$ 及び $R^{234}$ で表される置換基は特に制限されず、後述する置換基Wで例示する基が挙げられる。

30

40

#### 【0058】

式(A24)中、 $X^{241} \sim X^{242}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{243}$ 及び $X^{243A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{243}$ 及び $X^{243A}$ の他方は、 $-CR^{243} =$ を表す。 $R^{243}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{244}$ 及び $X^{244A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{244}$ 及び $X^{244A}$ の他方は、 $-CR^{244} =$ を表す。 $R^{244}$ は、水素

50

原子又は置換基を表す。 $X^{241}$ 、 $X^{242}$ 、 $X^{243}$ 、 $X^{243A}$ 、 $X^{244}$ 及び $X^{244A}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

$X^{241} \sim X^{242}$ は、硫黄原子を表すことが好ましい。

$X^{243}$ 及び $X^{243A}$ の一方は、硫黄原子を表し、 $X^{243}$ 及び $X^{243A}$ の他方は、 $-CR^{243} =$ を表すことが好ましい。

$X^{244}$ 及び $X^{244A}$ の一方は、硫黄原子を表し、 $X^{244}$ 及び $X^{244A}$ の他方は、 $-CR^{244} =$ を表すことが好ましい。

$R^{243}$ 及び $R^{244}$ で表される置換基は特に制限されず、後述する置換基Wで例示する基が挙げられる。

【0059】

式(A25)中、 $X^{251} \sim X^{254}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{251} \sim X^{254}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

$X^{251} \sim X^{254}$ は、硫黄原子を表すことが好ましい。

【0060】

式(A26)中、 $X^{261} \sim X^{262}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{261} \sim X^{262}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

$X^{261} \sim X^{262}$ は、硫黄原子を表すことが好ましい。

【0061】

式(A27)中、 $X^{271} \sim X^{274}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{271} \sim X^{274}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

$X^{271} \sim X^{274}$ は、硫黄原子を表すことが好ましい。

【0062】

式(A28)中、 $X^{281} \sim X^{282}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{281} \sim X^{282}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

$X^{281} \sim X^{282}$ は、硫黄原子を表すことが好ましい。

【0063】

式(A29)中、 $X^{291} \sim X^{296}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{291} \sim X^{296}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

$X^{291} \sim X^{296}$ は、硫黄原子を表すことが好ましい。

【0064】

式(A30)中、 $X^{301} \sim X^{304}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{301} \sim X^{304}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

$X^{301} \sim X^{304}$ は、硫黄原子を表すことが好ましい。

【0065】

式(A31)中、 $X^{311} \sim X^{314}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{311} \sim X^{314}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\*は、結合位置を表す。

$X^{311} \sim X^{314}$ は、硫黄原子を表すことが好ましい。

【0066】

式(A32)中、 $X^{321}$ 及び $X^{321A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{321}$ 及び $X^{321A}$ の他方は、 $-CR^{321} =$ を表す。 $R^{321}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{322}$ 及び $X^{322A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{322}$ 及び $X^{322A}$ の他方は、 $-CR^{322} =$ を表す。 $R^{322}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{323}$ 及び $X^{323A}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セ

10

20

30

40

50

レン原子を表し、 $X^{323}$  及び  $X^{323A}$  の他方は、 $-CR^{323} =$  を表す。 $R^{323}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{324}$  及び  $X^{324A}$  の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $X^{324}$  及び  $X^{324A}$  の他方は、 $-CR^{324} =$  を表す。 $R^{324}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $X^{321}$ 、 $X^{321A}$ 、 $X^{322}$ 、 $X^{322A}$ 、 $X^{323}$ 、 $X^{323A}$ 、 $X^{324}$  及び  $X^{324A}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\* は、結合位置を表す。

$X^{321}$  及び  $X^{321A}$  の一方は、硫黄原子を表し、 $X^{321}$  及び  $X^{321A}$  の他方は、 $-CR^{321} =$  を表すことが好ましい。

$X^{322}$  及び  $X^{322A}$  の一方は、硫黄原子を表し、 $X^{322}$  及び  $X^{322A}$  の他方は、 $-CR^{322} =$  を表すことが好ましい。

$X^{323}$  及び  $X^{323A}$  の一方は、硫黄原子を表し、 $X^{323}$  及び  $X^{323A}$  の他方は、 $-CR^{323} =$  を表すことが好ましい。

$X^{324}$  及び  $X^{324A}$  の一方は、硫黄原子を表し、 $X^{324}$  及び  $X^{324A}$  の他方は、 $-CR^{324} =$  を表すことが好ましい。

$R^{321} \sim R^{324}$  で表される置換基は特に制限されず、後述する置換基Wで例示する基が挙げられる。

#### 【0067】

式(A33)中、 $X^{331} \sim X^{336}$  は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{331} \sim X^{336}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。\* は、結合位置を表す。

$X^{331} \sim X^{336}$  は、硫黄原子を表すことが好ましい。

#### 【0068】

$Ar^{12} \sim Ar^{13}$  は、それぞれ独立に、単環アリーレン基、単環ヘテロアリーレン基、環の総数が2個の縮合アリーレン基、及び、環の総数が2個の縮合ヘテロアリーレン基からなる群から選択される第1芳香環基を表す。第1芳香環基は、置換基を有していてもよい。つまり、 $Ar^{12} \sim Ar^{13}$  は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい単環アリーレン基、置換基を有していてもよい単環ヘテロアリーレン基、置換基を有していてもよい環の総数が2個の縮合アリーレン基、及び、置換基を有していてもよい環の総数が2個の縮合ヘテロアリーレン基からなる群から選択される第1芳香環基を表す。

$Ar^{12} \sim Ar^{13}$  は、置換基を有していてもよい単環アリーレン基、又は、置換基を有していてもよい単環ヘテロアリーレン基を表すことが好ましく、単環ヘテロアリーレン基を表すことがより好ましい。

上記置換基の種類は特に制限されず、後述する置換基Wで例示する基が挙げられる。置換基としては、炭素数1~7のアルキル基、ハロゲン原子、又は、これらの組み合わせの基が好ましい。

上記単環アリーレン基及び単環ヘテロアリーレン基を構成する単環の環員数は、3~10が好ましく、4~8がより好ましく、5~6が更に好ましい。

上記環の総数が2個の縮合アリーレン基、及び、環の総数が2個の縮合ヘテロアリーレン基を構成する単環の環員数は、3~10が好ましく、4~8がより好ましく、5~6が更に好ましい。

#### 【0069】

$Ar^{12} \sim Ar^{13}$  で表される基としては、例えば、ベンゼン環等を有する単環のアリーレン基；ナフタレン環及びアズレン環等を有する環の総数が2個の縮合アリーレン基；チオフェン環、フラン環、セレノフェン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、シロール環、ホスホール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、及び、テトラジン環等を有する単環ヘテロアリーレン基；ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ベンゾイソチオフェン環、インダゾール環、インドール環、イソインドール環、インドリジン環、キノリン環、イソキノリン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソオキサゾー

10

20

30

40

50

ル環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、チエノピリジン環、チエノチオフェン環、及び、チアゾロチアゾール環を有する環の総数が2個の縮合ヘテロアリーレン基が挙げられる。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、第1芳香環基を構成する芳香環が、チオフェン環、ベンゼン環、及び、チアゾール環からなる群から選択されることが好ましく、チオフェン環及びチアゾール環からなる群から選択されることがより好ましい。

$Ar^{12} \sim Ar^{13}$ は、同じ構造の基を表すことが好ましい。

【0070】

$n_{12} \sim n_{13}$ は、それぞれ独立に、0～1の整数を表す。

なかでも、 $n_{12} \sim n_{13}$ は、0を表すことが好ましい。 $n_{12} \sim n_{13}$ は、同じ整数を表すことが好ましい。

10

【0071】

$Ar^{14} \sim Ar^{15}$ は、それぞれ独立に、単環アリール基、単環ヘテロアリール基、環の総数が2個の縮合アリール基、及び、環の総数が2個の縮合ヘテロアリール基からなる群から選択される第2芳香環基を表す。第2芳香環基は、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、シアノ基、アリール基、ハロゲン化アリール基、及び、ヘテロアリール基からなる群から選択される置換基（以下「特定置換基」ともいう。）を有していてもよい。つまり、 $Ar^{14} \sim Ar^{15}$ は、それぞれ独立に、特定置換基を有していてもよい単環アリール基、特定置換基を有していてもよい単環ヘテロアリール基、特定置換基を有していてもよい環の総数が2個の縮合アリール基、及び、特定置換基を有していてもよい環の総数が2個の縮合ヘテロアリール基からなる群から選択される第2芳香環基を表す。

20

【0072】

$Ar^{14} \sim Ar^{15}$ としては、例えば、ベンゼン環等を有する単環のアリール基；ナフタレン環及びアズレン環等を有する環の総数が2個の縮合アリール基；チオフェン環、フラン環、セレノフェン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、シロール環、ホスホール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、及び、テトラジン環等を有する単環ヘテロアリール基；ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ベンゾイソチオフェン環、インダゾール環、インドール環、イソインドール環、インドリジン環、キノリン環、イソキノリン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、チエノピリジン環、チエノチオフェン環、及び、チアゾロチアゾール環を有する環の総数が2個の縮合ヘテロアリール基が挙げられる。

30

【0073】

上記特定置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アリール基、ハロゲン化アリール基、又は、ヘテロアリール基（シアノ基以外の特定置換基）が好ましく、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、又は、ヘテロアリール基がより好ましく、フッ素原子、フッ化アルキル基、フッ化アリール基、又は、環内に - N = を含むヘテロアリール基が特に好ましく、環内に - N = を含むヘテロアリール基が最も好ましい。

40

なお、「環内に - N = を含むヘテロアリール基」とは、ヘテロアリール基を構成する環の環内に - N = を含むことを意味する。例えば、ピリジン環基、及び、ピリミジン環基が挙げられる。なお、上記「- N =」の表記における「=」は二重結合を意味し、「-」は単結合を意味する。つまり、上記「- N =」の表記は、窒素原子の一方の結合点に単結合を有し、窒素原子の他方の結合点に二重結合を有する窒素原子を意味する。言い換えると、「- N =」の表記は  $sp^2$  混成軌道を有する窒素原子を意味する。

50

## 【 0 0 7 4 】

$Ar^{14} \sim Ar^{15}$  が、環内に - N = を含む芳香族ヘテロ環基であるか、又は、環内に - N = を含む芳香族ヘテロ環基で置換された芳香環基であることが好ましい。

なかでも、 $Ar^{14} \sim Ar^{15}$  が、ピリジン環基、ピリミジン環基、チアゾール環基、ベンゾチアゾール環基、チアゾロチアゾール環基、キノリン環基、及び、イソキノリン環基からなる群から選択される芳香族ヘテロ環基であるか、又は、ピリジン環基、ピリミジン環基、チアゾール環基、ベンゾチアゾール環基、チアゾロチアゾール環基、キノリン環基、及び、イソキノリン環基からなる群から選択される芳香環基で置換された、ベンゼン環基、チオフェン環基、若しくは、チアゾール環基であることがより好ましい。

「環内に - N = を含む芳香族ヘテロ環基」とは、芳香族ヘテロ環の環内に、環を構成する基として - N = を含むことを意味する。上記「 - N = 」の表記は、上述した通りの意味である。

10

環内に - N = を含む芳香族ヘテロ環基が有する - N = の数は、1 ~ 5 が好ましく、1 ~ 3 がより好ましく、1 ~ 2 が更に好ましい。

環内に - N = を含む芳香族ヘテロ環基を構成する単環の環員数は、3 ~ 10 が好ましく、4 ~ 8 がより好ましく、5 ~ 6 が更に好ましい。

## 【 0 0 7 5 】

単環アリール基及び単環ヘテロアリール基を構成する単環の環員数は、3 ~ 10 が好ましく、4 ~ 8 がより好ましく、5 ~ 6 が更に好ましい。

環の総数が2個の縮合アリール基、及び、環の総数が2個の縮合ヘテロアリール基を構成する単環の環員数は、3 ~ 10 が好ましく、4 ~ 8 がより好ましく、5 ~ 6 が更に好ましい。

20

$Ar^{14} \sim Ar^{15}$  は、同じ構造の基を表すことが好ましい。

## 【 0 0 7 6 】

$R^{11} \sim R^{14}$  は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

上記置換基の種類は特に制限されず、後述する置換基Wで例示する基が挙げられる。上記置換基としては、炭素数1 ~ 7のアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン原子、シアノ基、又は、これらの組み合わせの基が好ましく、炭素数1 ~ 7のアルキル基、アリール基、又は、ヘテロアリール基がより好ましい。

なかでも、 $R^{11} \sim R^{14}$  は、水素原子を表すことが好ましい。

30

## 【 0 0 7 7 】

(置換基W)

置換基Wとしては、例えば、ハロゲン原子、炭素数1 ~ 7のアルキル基、炭素数1 ~ 7のアルケニル基(シクロアルケニル基及びビシクロアルケニル基を含む)、炭素数1 ~ 7のアルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(アニリノ基を含む)、アンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル又はアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、アルキル又はアリールスルフィニル基、アルキル又はアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール又はヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホノ基、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基(- B(OH)<sub>2</sub>)、及び、その他の公知の置換基が挙げられる。

40

置換基Wは、更に置換基Wで置換していてもよい。例えば、炭素数1 ~ 7のアルキル基が更にハロゲン原子で置換していてもよい。

置換基Wの詳細については、特開2007-234651号公報の段落[0023]が援用でき、これらの記載は本明細書に組み込まれる。

50

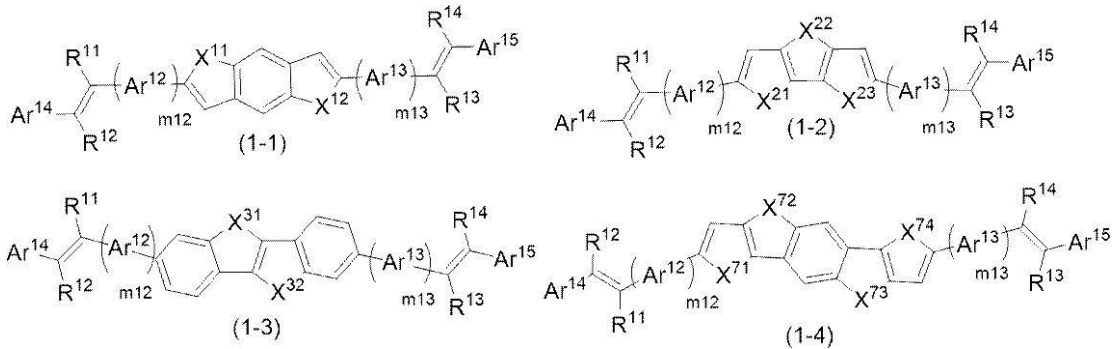
蒸着適性の悪化を回避する点から、特定化合物は、カルボキシ基、カルボキシ基の塩、リン酸基、リン酸基の塩、スルホン酸基、及び、スルホン酸基の塩のいずれも有さないことが好ましい。

【0078】

特定化合物としては、式(1-1)~(1-6)で表される化合物も好ましい。

【0079】

【化6】



10

【0080】

式(1-1)中、 $X^{11} \sim X^{12}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{11} \sim X^{12}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $X^{11} \sim X^{12}$ は、硫黄原子を表すことが好ましい。

20

式(1-1)中、 $Ar^{12} \sim Ar^{13}$ 、 $Ar^{14} \sim Ar^{15}$ 及び $R^{11} \sim R^{14}$ の定義は、上述した式(1)中の $Ar^{12} \sim Ar^{13}$ 、 $Ar^{14} \sim Ar^{15}$ 及び $R^{11} \sim R^{14}$ の定義と同義である。

$m_{12} \sim m_{13}$ は、それぞれ独立に、1~2の整数を表す。

$m_{12} \sim m_{13}$ は、1を表すことが好ましい。 $m_{12} \sim m_{13}$ は、同じ整数を表すことが好ましい。

【0081】

式(1-2)中、 $X^{21} \sim X^{23}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{21} \sim X^{23}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $X^{21} \sim X^{23}$ は、硫黄原子を表すことが好ましい。

30

式(1-2)中、 $Ar^{12} \sim Ar^{13}$ 、 $Ar^{14} \sim Ar^{15}$ 及び $R^{11} \sim R^{14}$ の定義は、上述した式(1)中の $Ar^{12} \sim Ar^{13}$ 、 $Ar^{14} \sim Ar^{15}$ 及び $R^{11} \sim R^{14}$ の定義と同義である。

$m_{12} \sim m_{13}$ は、それぞれ独立に、1~2の整数を表す。

$m_{12} \sim m_{13}$ は、1を表すことが好ましい。 $m_{12} \sim m_{13}$ は、同じ整数を表すことが好ましい。

【0082】

式(1-3)中、 $X^{31} \sim X^{32}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{31} \sim X^{32}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $X^{31} \sim X^{32}$ は、硫黄原子を表すことが好ましい。

40

式(1-3)中、 $Ar^{12} \sim Ar^{13}$ 、 $Ar^{14} \sim Ar^{15}$ 及び $R^{11} \sim R^{14}$ の定義は、上述した式(1)中の $Ar^{12} \sim Ar^{13}$ 、 $Ar^{14} \sim Ar^{15}$ 及び $R^{11} \sim R^{14}$ の定義と同義である。

$m_{12} \sim m_{13}$ は、それぞれ独立に、1~2の整数を表す。

$m_{12} \sim m_{13}$ は、1を表すことが好ましい。 $m_{12} \sim m_{13}$ は、同じ整数を表すことが好ましい。

【0083】

式(1-4)中、 $X^{71} \sim X^{74}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{71} \sim X^{74}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $X^{71} \sim X^{74}$

50

は、硫黄原子を表すことが好ましい。

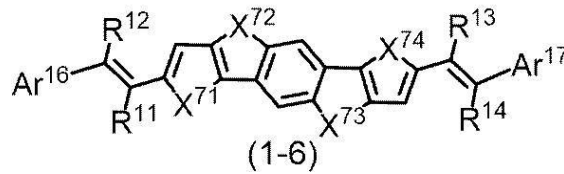
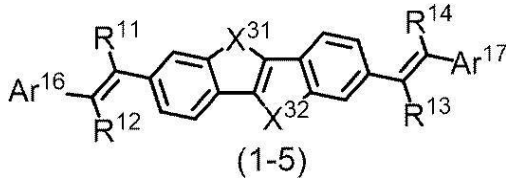
式(1-4)中、 $Ar^{12} \sim Ar^{13}$ 、 $Ar^{14} \sim Ar^{15}$ 及び $R^{11} \sim R^{14}$ の定義は、上述した式(1)中の $Ar^{12} \sim Ar^{13}$ 、 $Ar^{14} \sim Ar^{15}$ 及び $R^{11} \sim R^{14}$ の定義と同義である。

$m_{12} \sim m_{13}$ は、それぞれ独立に、1~2の整数を表す。

$m_{12} \sim m_{13}$ は、1を表すことが好ましい。 $m_{12} \sim m_{13}$ は、同じ整数を表すことが好ましい。

【0084】

【化7】



10

【0085】

式(1-5)中、 $X^{31} \sim X^{32}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{31} \sim X^{32}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $X^{31} \sim X^{32}$ は、硫黄原子を表すことが好ましい。

$R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

$Ar^{16} \sim Ar^{17}$ は、それぞれ独立に、式(Ar-x1)~(Ar-x7)で表される基のいずれかを表す。

【0086】

式(1-6)中、 $X^{71} \sim X^{74}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{71} \sim X^{74}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $X^{71} \sim X^{74}$ は、硫黄原子を表すことが好ましい。

$R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

$Ar^{16} \sim Ar^{17}$ は、それぞれ独立に、式(Ar-x1)~(Ar-x7)で表される基のいずれかを表す。

【0087】

式(1-5)~(1-6)中、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、式(1)中、 $R^{11} \sim R^{14}$ と同義であり、好適範囲も同じである。

式(1)中、 $Ar^{14} \sim Ar^{15}$ は、後述する式(Ar-x1)~(Ar-x7)で表される基のいずれかであることが好ましい。

【0088】

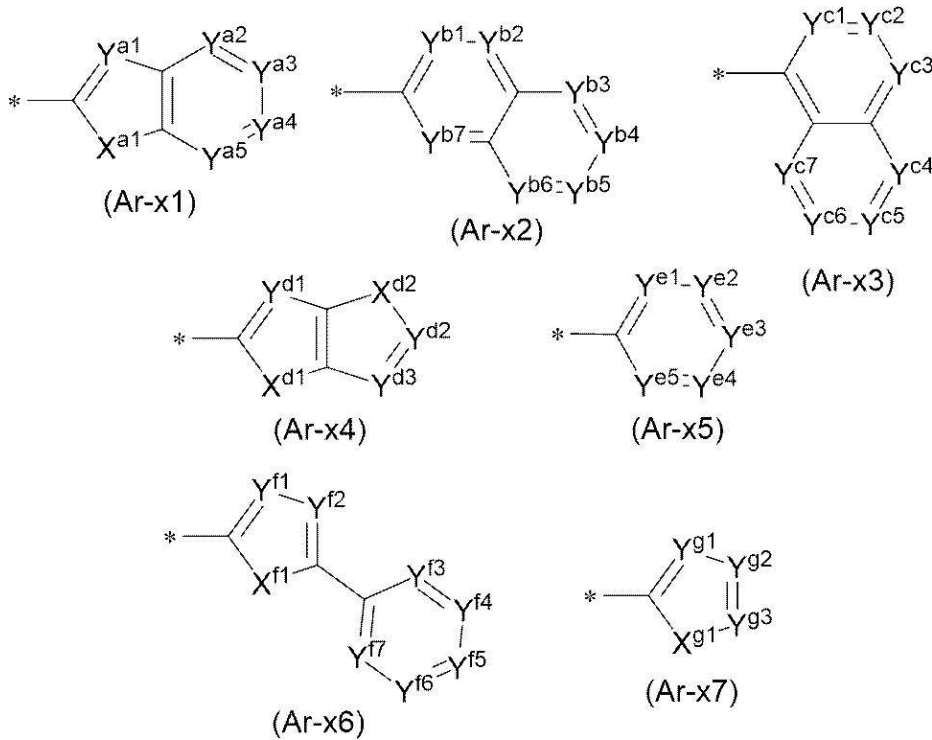
20

30

40

50

## 【化 8】



10

20

## 【0089】

式(Ar-x1)中、 $X^{a1}$ は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{a1}$ は、硫黄原子を表すことが好ましい。

$Y^{a1} \sim Y^{a5}$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は $-CR^{a1} =$ を表す。 $R^{a1}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $Y^{a1} \sim Y^{a5}$ のうち少なくとも1つは窒素原子を表すことが好ましく、 $Y^{a1}$ が窒素原子を表すことがより好ましい。 $*$ は結合位置を表す。

上記置換基の種類は特に制限されず、後述する置換基Wで例示する基が挙げられる。置換基としては、炭素数1~7のアルキル基、ハロゲン原子、又は、これらの組み合わせの基が好ましく、ハロゲン原子がより好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

30

## 【0090】

式(Ar-x2)中、 $Y^{b1} \sim Y^{b7}$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は $-CR^{b1} =$ を表し、 $Y^{b1} \sim Y^{b7}$ のうち少なくとも1つは窒素原子又は $-CF =$ を表す。 $Y^{b1} \sim Y^{b7}$ のうち少なくとも1つは窒素原子を表すことが好ましい。 $R^{b1}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $*$ は結合位置を表す。

上記置換基の種類は特に制限されず、後述する置換基Wで例示する基が挙げられる。置換基としては、炭素数1~7のアルキル基、ハロゲン原子、又は、これらの組み合わせの基が好ましく、ハロゲン原子がより好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

## 【0091】

式(Ar-x3)中、 $Y^{c1} \sim Y^{c7}$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は $-CR^{c1} =$ を表し、 $Y^{c1} \sim Y^{c7}$ のうち少なくとも1つは窒素原子又は $-CF =$ を表す。 $Y^{c1} \sim Y^{c7}$ のうち少なくとも1つは窒素原子を表すことが好ましい。 $R^{c1}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $*$ は結合位置を表す。

40

上記置換基の種類は特に制限されず、後述する置換基Wで例示する基が挙げられる。置換基としては、炭素数1~7のアルキル基、ハロゲン原子、又は、これらの組み合わせの基が好ましく、ハロゲン原子がより好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

## 【0092】

式(Ar-x4)中、 $X^{d1} \sim X^{d2}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $X^{d1} \sim X^{d2}$ は、硫黄原子を表すことが好ましい。

$Y^{d1} \sim Y^{d3}$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は $-CR^{d1} =$ を表す。 $Y^{d1} \sim Y^{d3}$

50

のうち少なくとも1つは窒素原子を表すことが好ましい。R<sup>d 1</sup>は、水素原子又は置換基を表す。\*は結合位置を表す。

上記置換基の種類は特に制限されず、後述する置換基Wで例示する基が挙げられる。置換基としては、炭素数1~7のアルキル基、ハロゲン原子、又は、これらの組み合わせの基が好ましく、ハロゲン原子がより好ましく、フッ素原子が更に好ましい。

【0093】

式(Ar-x5)中、Y<sup>e 1</sup>~Y<sup>e 5</sup>は、それぞれ独立に、窒素原子又は-CR<sup>e 1</sup>=を表し、Y<sup>e 1</sup>~Y<sup>e 5</sup>のうち少なくとも1つは窒素原子を表す。R<sup>e 1</sup>は、水素原子又は置換基を表す。\*は結合位置を表す。

上記置換基の種類は特に制限されず、後述する置換基Wで例示する基が挙げられる。置換基としては、炭素数1~7のアルキル基、ハロゲン原子、又は、これらの組み合わせの基が好ましく、ハロゲン原子がより好ましく、フッ素原子が更に好ましい。

10

【0094】

式(Ar-x6)中、X<sup>f 1</sup>は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。X<sup>f 1</sup>は、硫黄原子を表すことが好ましい。

Y<sup>f 1</sup>~Y<sup>f 7</sup>は、それぞれ独立に、窒素原子又は-CR<sup>f 1</sup>=を表す。Y<sup>f 1</sup>~Y<sup>f 7</sup>のうち少なくとも1つは窒素原子を表すことが好ましい。R<sup>f 1</sup>は、水素原子又は置換基を表す。\*は結合位置を表す。

上記置換基の種類は特に制限されず、後述する置換基Wで例示する基が挙げられる。置換基としては、炭素数1~7のアルキル基、ハロゲン原子、又は、これらの組み合わせの基が好ましく、ハロゲン原子がより好ましく、フッ素原子が更に好ましい。

20

【0095】

式(Ar-x7)中、X<sup>g 1</sup>は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。X<sup>g 1</sup>は、硫黄原子を表すことが好ましい。

Y<sup>g 1</sup>~Y<sup>g 3</sup>は、それぞれ独立に、窒素原子又は-CR<sup>g 1</sup>=を表し、Y<sup>g 1</sup>~Y<sup>g 3</sup>のうち少なくとも1つは窒素原子を表す。R<sup>g 1</sup>は、水素原子又は置換基を表す。\*は結合位置を表す。

上記置換基の種類は特に制限されず、後述する置換基Wで例示する基が挙げられる。置換基としては、炭素数1~7のアルキル基、ハロゲン原子、又は、これらの組み合わせの基が好ましく、ハロゲン原子がより好ましく、フッ素原子が更に好ましい。

30

【0096】

ただし、特定化合物は、置換基として、炭素数8以上の脂肪族炭化水素基を有さない。

なかでも、特定化合物は、置換基として、炭素数6以上の脂肪族炭化水素基を有さないことが好ましく、炭素数3以上の脂肪族炭化水素基を有さないことがより好ましく、炭素数2以上の脂肪族炭化水素基を有さないことが更に好ましく、脂肪族炭化水素基を有さないことが特に好ましい。

なお、上記炭素数8以上の脂肪族炭化水素基を有さないとは、特定化合物が炭素数8以上の脂肪族炭化水素基自体を有さないこと、及び、特定化合物が置換基の一部として炭素数8以上の脂肪族炭化水素基を含む置換基を有さないことの両方を意味する。

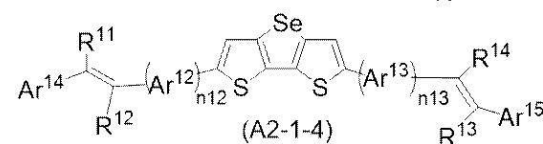
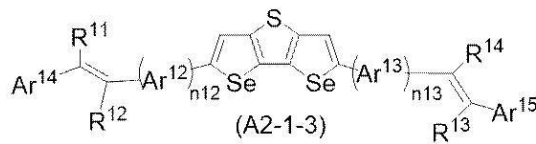
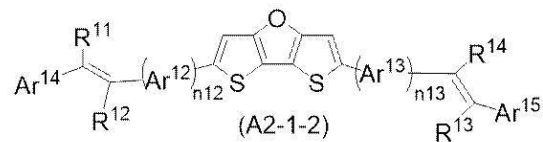
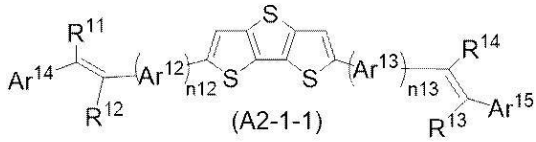
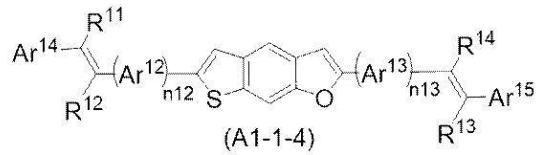
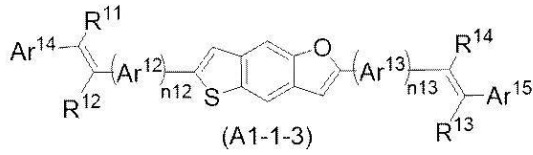
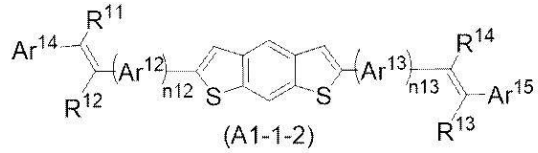
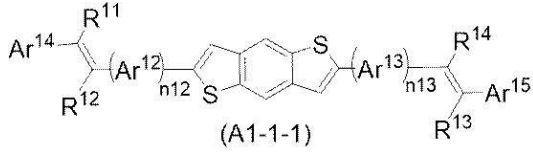
【0097】

以下に、特定化合物の具体例を示す。

40

【0098】

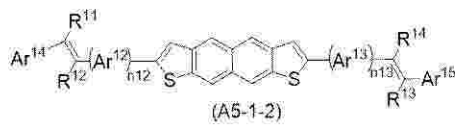
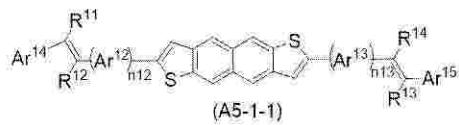
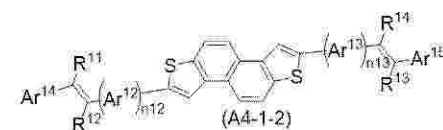
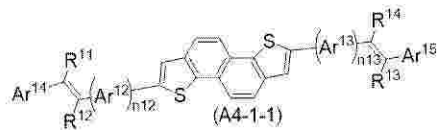
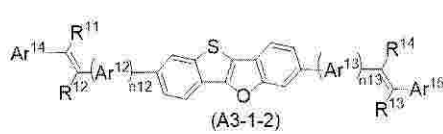
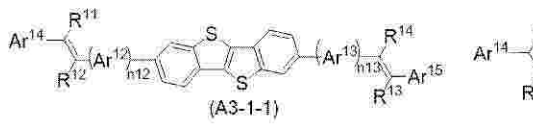
【化9】



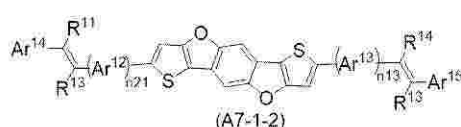
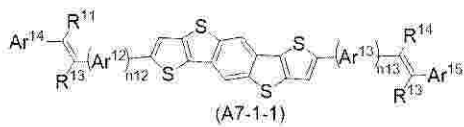
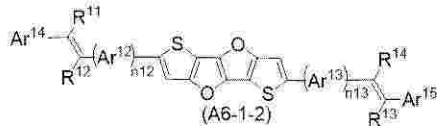
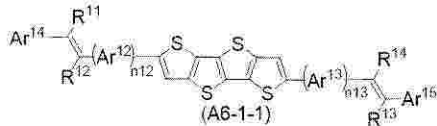
10

【0099】

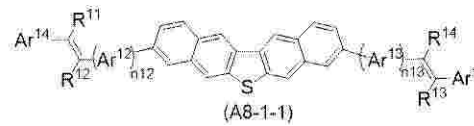
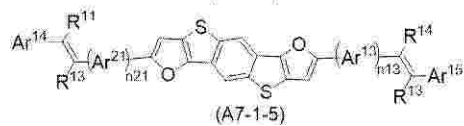
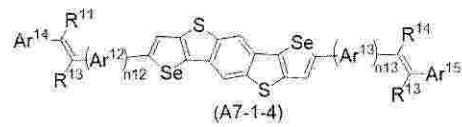
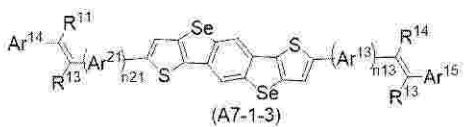
【化10】



30



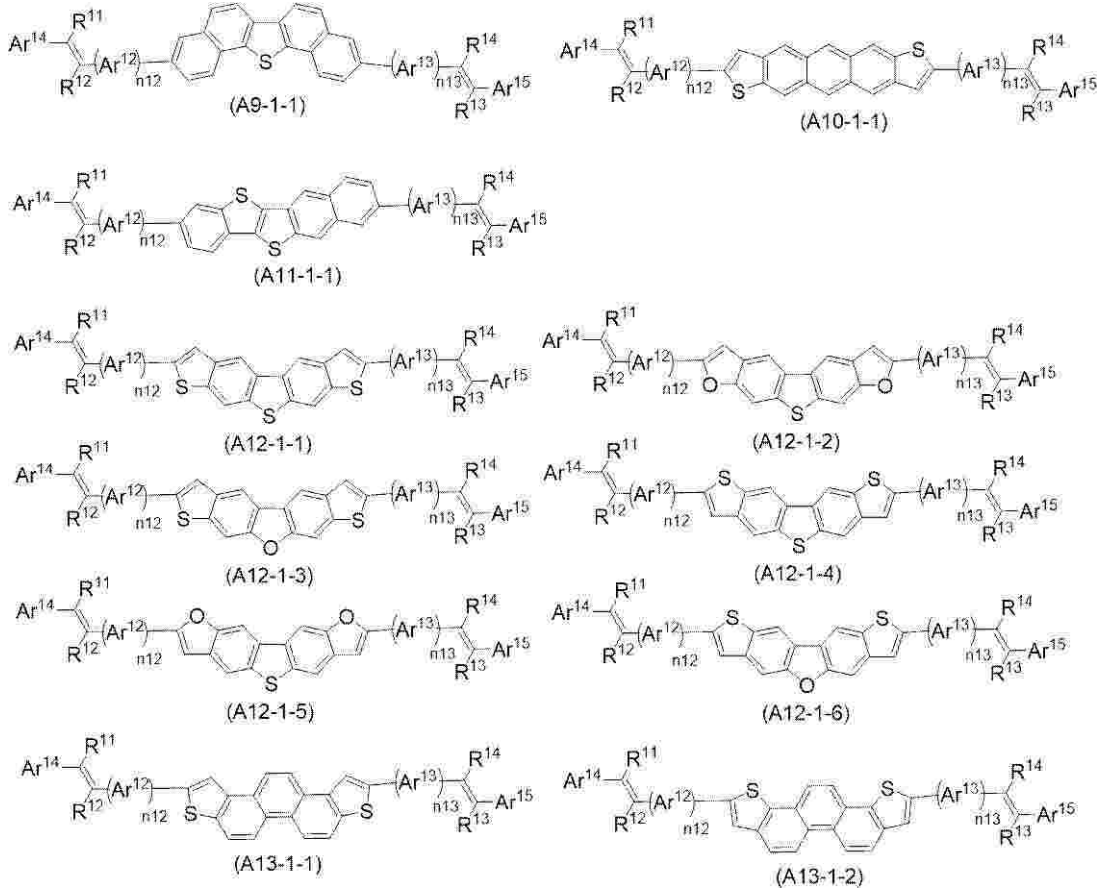
40



【0100】

50

【化 1 1】



10

20

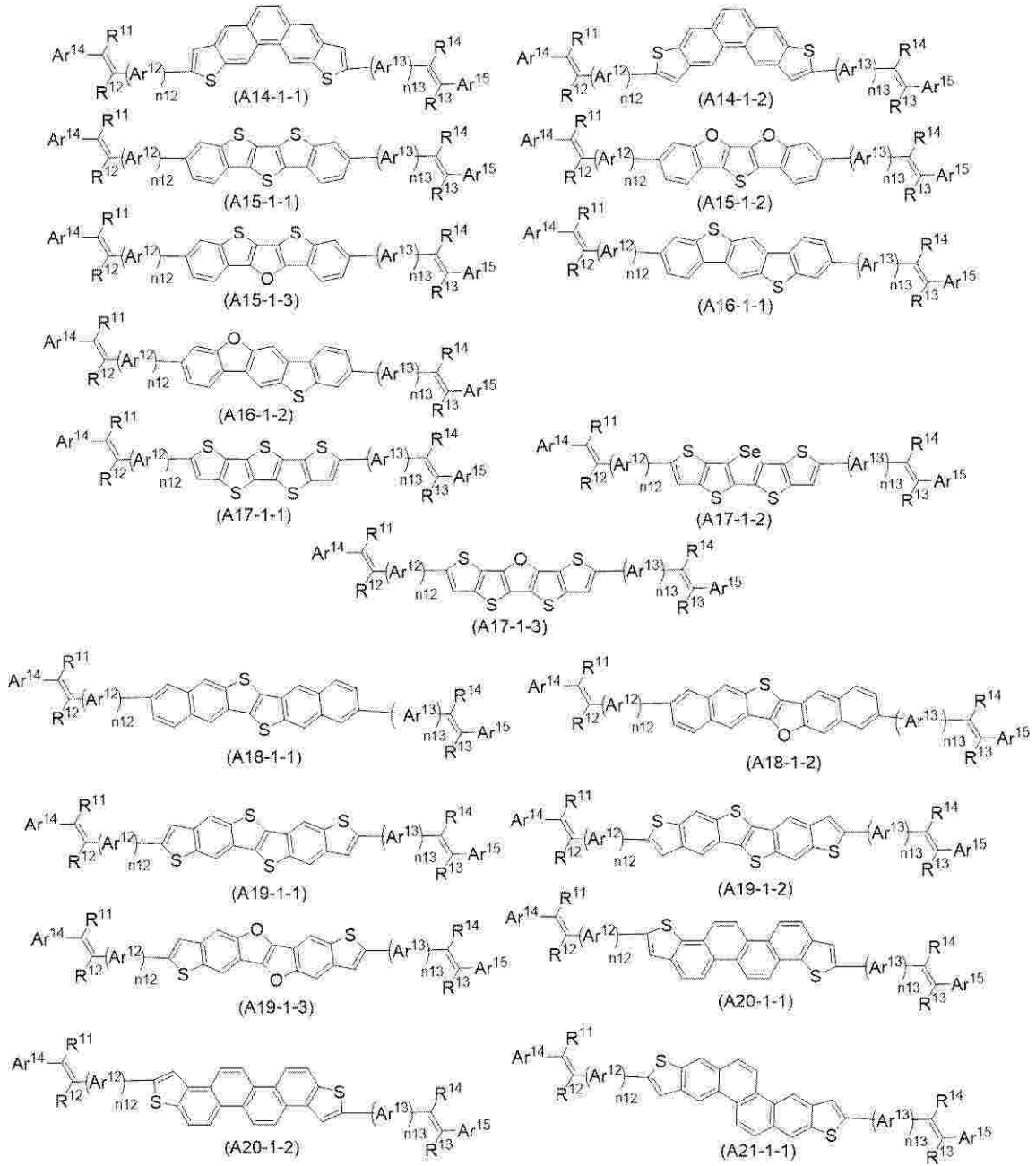
【 0 1 0 1】

30

40

50

【化 1 2】



10

20

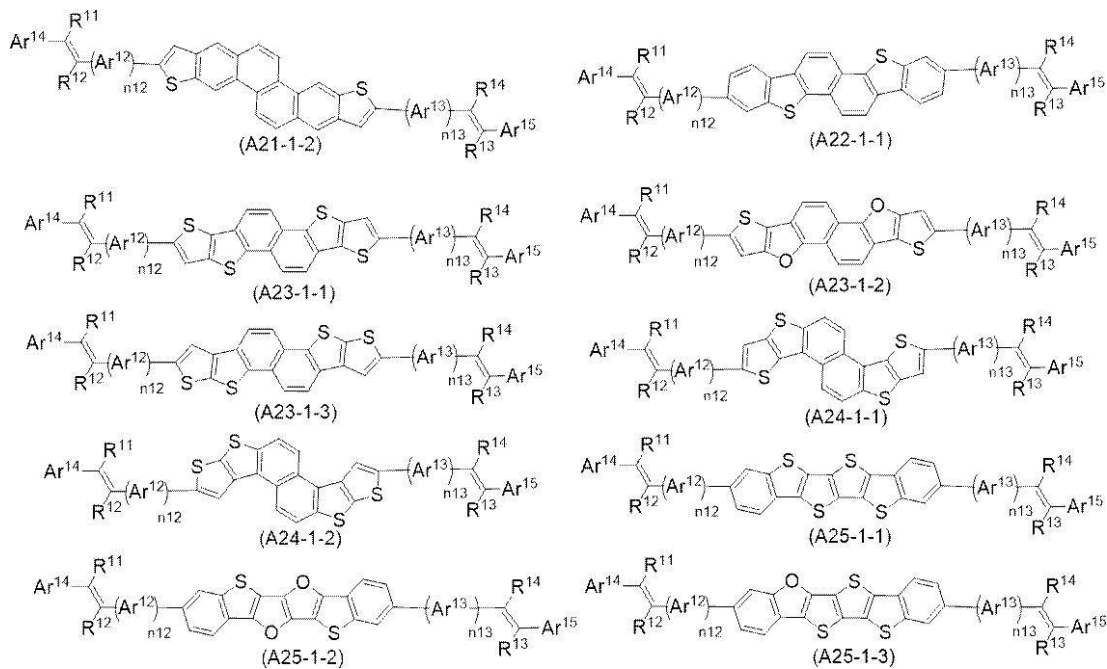
30

【 0 1 0 2】

40

50

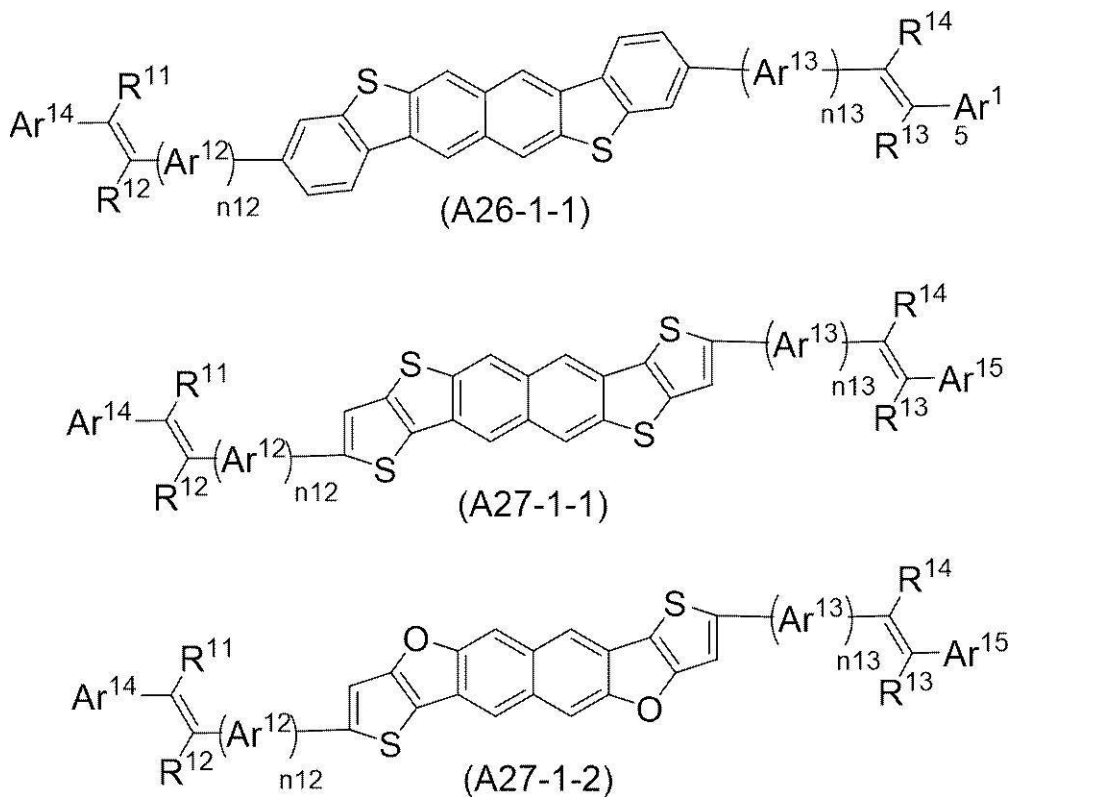
【化 1 3】



10

【 0 1 0 3】

【化 1 4】



20

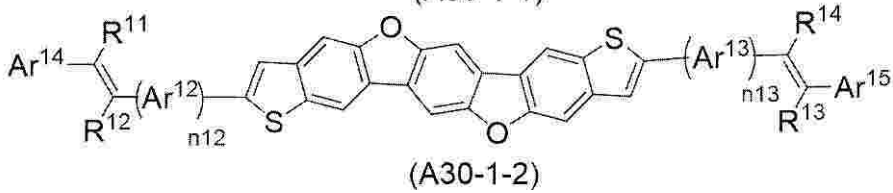
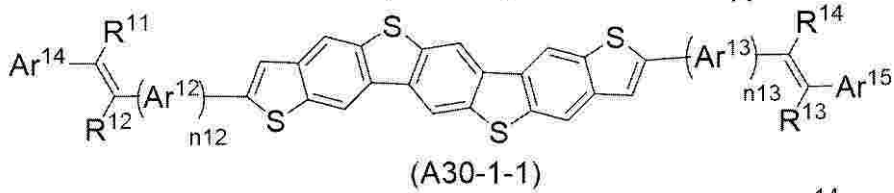
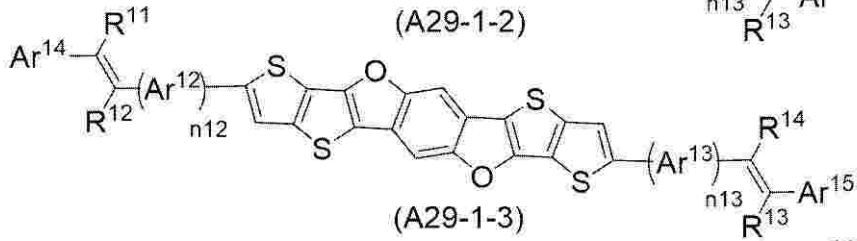
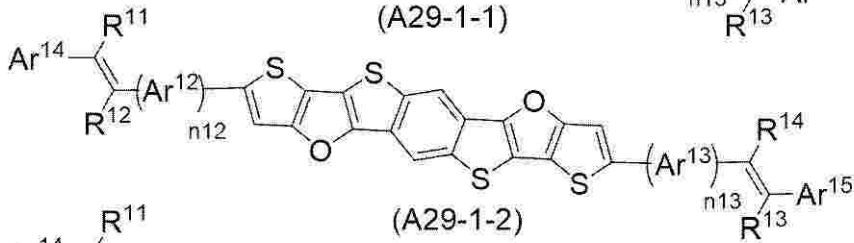
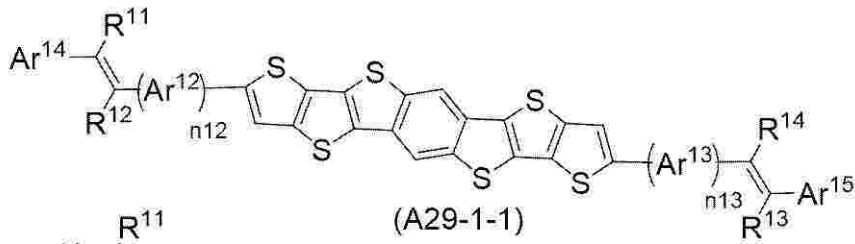
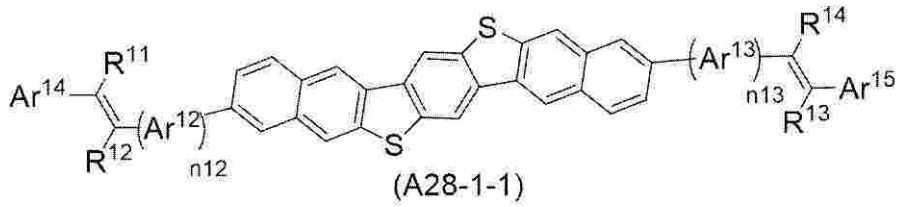
30

40

【 0 1 0 4】

50

【化 1 5】



【 0 1 0 5】

10

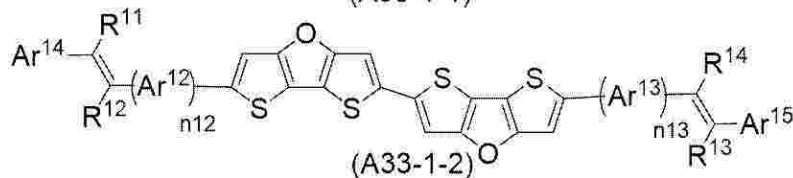
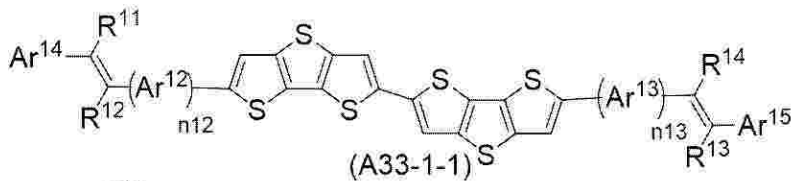
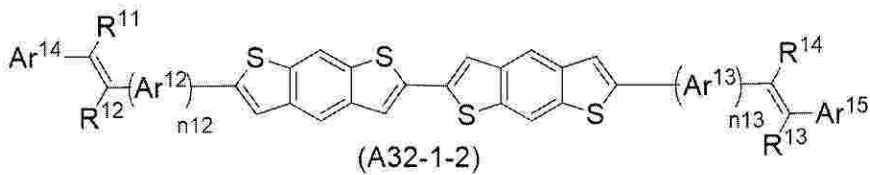
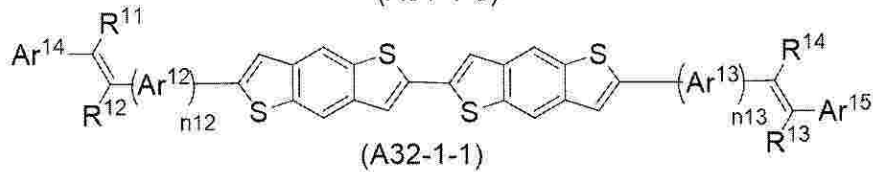
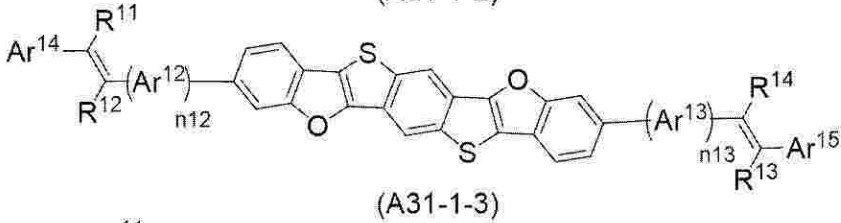
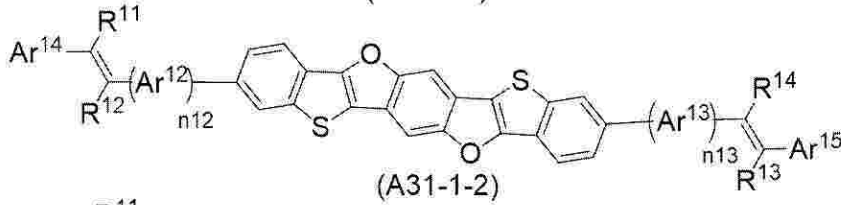
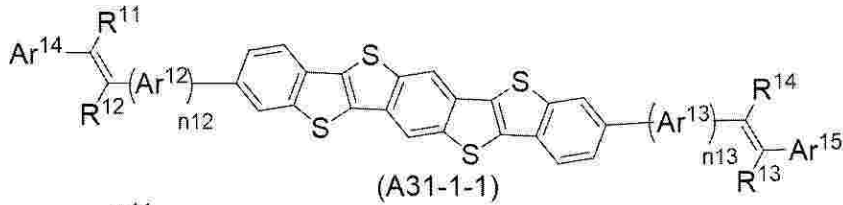
20

30

40

50

## 【化 1 6】



## 【0106】

上段に示した特定化合物における、 $Ar^{12} \sim Ar^{15}$ 、 $R^{11} \sim R^{15}$ 、及び、 $n_{12} \sim n_{13}$ が、取り得る形態の組み合わせの例を、以下の表1～4に示す。

表1～4中、Hは水素原子を表し、Meはメチル基を表し、Phはフェニル基を表し、\*は結合位置を表す。

また、 $Ar^{12}$ 又は $Ar^{13}$ が、2種以上の第1芳香環基を取り得る場合、各第1芳香環基の結合順序は、表に示す順序に制限されない。例えば、 $Ar^{12}$ がチアゾール環と、チオフェン環とから構成される場合、その結合順序は - チアゾール環 - チオフェン環 - であってもよく、 - チオフェン環 - チアゾール環 - であってもよい。

## 【0107】

10


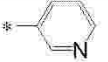
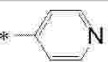
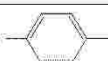

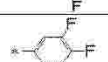
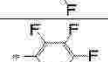
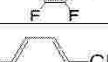


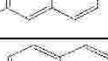
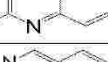
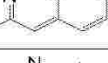
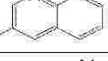
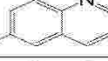
20

30

40

50

【表 1】

No.	n12	Ar <sup>12</sup>		n13	Ar <sup>13</sup>		Ar <sup>14</sup> ~Ar <sup>15</sup>	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>	R <sup>13</sup>	R <sup>14</sup>
		-	-		-	-					
1	0	-	-	0	-	-	Ph	H	H	H	H
2	0	-	-	0	-	-	Ph	Me	Me	Me	Me
3	0	-	-	0	-	-	Ph	Me	Me	Me	Me
4	0	-	-	0	-	-	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph
5	0	-	-	0	-	-	Ph	Me	Ph	Ph	Me
6	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
7	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
8	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
9	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
10	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
11	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
12	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
13	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
14	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
15	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
16	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
17	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
18	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
19	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
20	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H

10

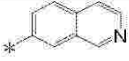










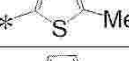
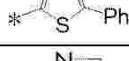


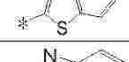
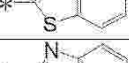
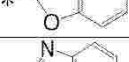
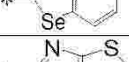
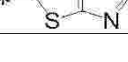
20

30

40

【 0 1 0 8 】

【表 2】

No.	n12	Ar <sup>12</sup>		n13	Ar <sup>13</sup>		Ar <sup>14</sup> ~Ar <sup>15</sup>	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>	R <sup>13</sup>	R <sup>14</sup>
21	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
22	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
23	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
24	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
25	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
26	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
27	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
28	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
29	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
30	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
31	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
32	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
33	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
34	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
35	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
36	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
37	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
38	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
39	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
40	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H

10

20














































30

40

【 0 1 0 9 】

50

【表 3】

No.	n12	Ar <sup>12</sup>		n13	Ar <sup>13</sup>		Ar <sup>14</sup> ~Ar <sup>15</sup>	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>	R <sup>13</sup>	R <sup>14</sup>
41	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
42	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
43	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
44	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
45	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
46	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
47	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
48	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
49	1		-	1		-	Ph	H	H	H	H
50	1		-	1		-		H	H	H	H
51	1		-	1		-		H	H	H	H
52	1		-	1		-		H	H	H	H
53	1		-	1		-		H	H	H	H
54	1		-	1		-	Ph	H	H	H	H
55	1		-	1		-		H	H	H	H
56	1		-	1		-		H	H	H	H
57	1		-	1		-		H	H	H	H
58	2			2			Ph	H	H	H	H
59	2			2			Ph	H	H	H	H
60	2			2			Ph	H	H	H	H

【 0 1 1 0 】

10

20

30

40

50

【表 4】

No.	n12	Ar <sup>12</sup>		n13	Ar <sup>13</sup>		Ar <sup>14</sup> ~Ar <sup>15</sup>	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>	R <sup>13</sup>	R <sup>14</sup>
61	2			2			Ph	H	H	H	H
62	2			2			Ph	H	H	H	H
63	2			2			Ph	H	H	H	H
64	2			2			Ph	H	H	H	H
65	2			2			Ph	H	H	H	H
66	2			2			Ph	H	H	H	H
67	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
68	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
69	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
70	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
71	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
72	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H
73	0	-	-	0	-	-		H	H	H	H

10

20

30

## 【0111】

特定化合物の分子量は、400~1200が好ましく、400~900がより好ましい。上記分子量が1200以下である場合、蒸着温度が高くなり、化合物の分解が起こりにくい。上記分子量が400以上である場合、蒸着膜のガラス転移点が低くなり、光電変換素子の耐熱性が向上する。

## 【0112】

特定化合物は、後述のn型半導体材料とのエネルギー準位のマッチングの点で、単独膜でのイオン化ポテンシャルとしては、-5.0~-6.0 eVが好ましい。

40

## 【0113】

特定化合物の極大吸収波長は特に制限されず、400~700 nmの範囲にあることが好ましく、350~550 nmの範囲にあることがより好ましく、400~550 nmの範囲にあることが更に好ましい。

なお、上記極大吸収波長は、特定化合物の吸収スペクトルを吸光度が0.5~1になる程度の濃度に調整して溶液状態（溶剤：クロロホルム）で測定した値である。ただし、特定化合物がクロロホルムに溶解しない場合は、特定化合物を蒸着し、膜状態にした特定化合物を用いて測定した値である。

## 【0114】

特定化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。

50

光電変換素子の応答性の点から、光電変換膜中の特定化合物の含有量 $[(\text{特定化合物の単層換算での膜厚}) / (\text{特定化合物の単層換算での膜厚} + \text{色素の単層換算での膜厚} + n\text{型半導体材料の単層換算での膜厚})] \times 100$ は、15～75体積%が好ましく、20～60体積%がより好ましく、25～40体積%が更に好ましい。

【0115】

<色素>

光電変換膜は、色素を含む。

色素としては、有機色素が好ましい。

色素としては、例えば、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素（ゼロメチンメロシアニン（シンプルメロシアニン）を含む）、ロダシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素、クマリン色素、アリーリデン色素、アントラキノン色素、トリフェニルメタン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、メタロセン色素、フルオレノン色素、フルギド色素、ペリレン色素、フェナジン色素、フェノチアジン色素、キノン色素、ジフェニルメタン色素、ポリエン色素、アクリジン色素、アクリジノン色素、キノキサリン色素、ジフェニルアミン色素、キノフタロン色素、フェノキサジン色素、フタロペリレン色素、ジオキサニン色素、ボルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、サブフタロシアニン色素、金属錯体色素、特開2014-082483号公報の段落[0083]～[0089]に記載の化合物、特開2009-167348号公報の段落[0029]～[0033]に記載の化合物、特開2012-077064号公報の段落[0197]～[0227]に記載の化合物、WO2018-105269号公報の段落[0035]～[0038]に記載の化合物、WO2018-186389号公報の段落[0041]～[0043]に記載の化合物、WO2018-186397号公報の段落[0059]～[0062]に記載の化合物、WO2019-009249号公報の段落[0078]～[0083]に記載の化合物、WO2019-049946号公報の段落[0054]～[0056]に記載の化合物、WO2019-054327号公報の段落[0059]～[0063]に記載の化合物、WO2019-098161号公報の段落[0086]～[0087]に記載の化合物、及び、WO2020-013246号公報の段落[0085]～[0114]に記載の化合物が挙げられる。

【0116】

色素の分子量としては、400～1200が好ましく、400～900がより好ましい。

【0117】

色素の極大吸収波長は特に制限されず、400～700nmの範囲にあることが好ましく、500～700nmの範囲にあることがより好ましい。

上記極大吸収波長の測定は、上述した特定化合物の極大吸収波長の測定方法を用いることができる。

【0118】

色素は、1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。

光電変換膜中の色素の含有量 $[(\text{色素の単層換算での膜厚}) / (\text{特定化合物の単層換算での膜厚} + \text{色素の単層換算での膜厚} + n\text{型半導体材料の単層換算での膜厚})] \times 100$ は、15～75体積%が好ましく、20～60体積%がより好ましく、25～40体積%が更に好ましい。

【0119】

<n型半導体材料>

光電変換膜は、n型半導体材料を含む。

n型半導体材料は、アクセプター性有機半導体材料（化合物）であり、電子を受容しやすい性質がある有機化合物をいう。

n型半導体材料は、上述の特定化合物と接触させて用いた場合、特定化合物よりも電子親和力の大きい有機化合物が好ましい。また、n型半導体材料は、上述の色素と接触させて用いた場合、色素よりも電子親和力の大きい有機化合物であることが好ましい。

n型半導体材料の電子親和力は、3.0 ~ 5.0 eVが好ましい。

電子親和力の値は、Gaussian '09 (Gaussian社製ソフトウェア)を用いてB3LYP/6-31G(d)の計算により求められるLUMOの値の反数の値(マイナス1を掛けた値)を用いることができる。

#### 【0120】

n型半導体材料としては、例えば、フラレーン及びその誘導体からなる群から選択されるフラレーン類；ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、テトラセン、ピレン、ペリレン、フルオランテン、及び、それらの誘導体等の縮合芳香族炭素環化合物；ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、キノキサリン、キナゾリン、フタラジン、シンノリン、イソキノリン、プテリジン、アクリジン、フェナジン、フェナントロリン、テトラゾール、ピラゾール、イミダゾール、及び、チアゾール等の窒素原子、酸素原子、及び、硫黄原子の少なくとも1つを有する5~7員環のヘテロ環化合物；ポリアリーレン化合物；フルオレン化合物；シクロペンタジエン化合物；シリル化合物；1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸無水物；1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸無水物イミド誘導体、及び、オキサジアゾール誘導体；アントラキノジメタン誘導体；ジフェニルキノン誘導体；バソクプロイン、バソフェナントロリン、及び、それらの誘導体；トリアゾール化合物；ジスチリルアリーレン誘導体；含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体；シロール化合物；特開2006-100767号公報の段落[0056]~[0057]に記載の化合物が挙げられる。

#### 【0121】

なかでも、n型半導体材料としては、フラレーン及びその誘導体からなる群から選択されるフラレーン類が好ましい。

フラレーンとしては、例えば、フラレーンC60、フラレーンC70、フラレーンC76、フラレーンC78、フラレーンC80、フラレーンC82、フラレーンC84、フラレーンC90、フラレーンC96、フラレーンC240、フラレーンC540、及び、ミックسدフラレーンが挙げられる。なかでも、フラレーンC60が好ましい。

フラレーン誘導体としては、例えば、フラレーンに置換基が付加した化合物が挙げられる。上記置換基としては、アルキル基、アリール基、又は、ヘテロ環基が好ましい。

フラレーン誘導体としては、特開2007-123707号公報に記載の化合物が好ましい。

#### 【0122】

フラレーン類は、1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。

n型半導体材料がフラレーン類を含む場合、各n型半導体材料の合計の含有量に対する、フラレーン類の含有量 $[(\text{フラレーン類の単層換算での膜厚}) / (\text{単層換算した各n型半導体材料の膜厚の合計})] \times 100$ は、50~100体積%が好ましく、80~100体積%がより好ましい。

#### 【0123】

n型半導体材料の分子量は、200~1200が好ましく、200~1000がより好ましい。

#### 【0124】

n型半導体材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。

光電変換膜中のn型半導体材料の含有量 $[(\text{n型半導体材料の単層換算での膜厚}) / (\text{特定化合物の単層換算での膜厚} + \text{色素の単層換算での膜厚} + \text{n型半導体材料の単層換算での膜厚})] \times 100$ は、15~75体積%が好ましく、20~60体積%がより好ましく、20~40体積%が更に好ましい。

#### 【0125】

##### <成膜方法>

光電変換膜の成膜方法としては、例えば、乾式成膜法が挙げられる。

乾式成膜法としては、例えば、蒸着法(特に、真空蒸着法)、スパッタ法、イオンプレーティング法、及び、MBE(Molecular Beam Epitaxy)法等の物

10

20

30

40

50

理気相成長法、並びに、プラズマ重合等のCVD (Chemical Vapor Deposition) 法が挙げられる。

なかでも、上記成膜方法としては、真空蒸着法が好ましい。真空蒸着法により光電変換膜を成膜する場合、真空度及び蒸着温度等の製造条件は常法に従って設定できる。

#### 【0126】

<電極>

電極(上部電極(透明導電性膜)15と下部電極(導電性膜)11)は、導電性材料から構成される。導電性材料としては、例えば、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、及び、これらの混合物等が挙げられる。

上部電極15から光が入射されるため、上部電極15は検知したい光に対して透明であることが好ましい。

10

上部電極15を構成する材料としては、例えば、アンチモン又はフッ素等をドーブした酸化錫(ATO:Antimony Tin Oxide、FTO:Fluorine doped Tin Oxide)、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫(ITO:Indium Tin Oxide)、及び、酸化亜鉛インジウム(IZO:Indium zinc oxide)等の導電性金属酸化物；金、銀、クロム、アルミニウム、及び、ニッケル等の金属薄膜；これらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物；ポリアニリン、ポリチオフェン、及び、ポリピロール等の有機導電性材料；カーボンナノチューブ、グラフェン、及び、アセチレンブラック等の炭素材料が挙げられる。

なかでも、電極15を構成する材料としては、高導電性及び透明性等の点から、導電性金属酸化物が好ましい。

20

#### 【0127】

本実施形態にかかる光電変換素子を組み込んだ固体撮像素子におけるシート抵抗としては、100~10000 / が好ましく、薄膜化できる膜厚の範囲の自由度は大きい。

上部電極(透明導電性膜)15は、厚みが薄いほど吸収する光の量は少なくなり、一般に光透過率が増加する。光電変換膜での光吸収を増大させ、光電変換能を増大させる点から、光透過率の増加は、好ましい。また、リーク電流の抑制、薄膜の抵抗値の増大、及び、透過率の増加の点から、上部電極15の膜厚は、5~100nmが好ましく、5~20nmがより好ましい。

#### 【0128】

下部電極11は、用途に応じて、透明性を持たせる場合と、逆に透明性を持たせず光を反射させる場合とがある。

30

下部電極11を構成する材料としては、例えば、アンチモン又はフッ素等をドーブした酸化錫(ATO、FTO)、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫(ITO)、及び、酸化亜鉛インジウム(IZO)等の導電性金属酸化物；金、銀、クロム、ニッケル、チタン、タングステン、アルミ等の金属、及び、これらの金属の酸化物又は窒化物等の導電性化合物(一例として窒化チタン(TiN)を挙げる)；これらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物；ポリアニリン、ポリチオフェン、及び、ポリピロール等の有機導電性材料；カーボンナノチューブ、グラフェン、及び、アセチレンブラック等の炭素材料が挙げられる。

40

#### 【0129】

電極を形成する方法は特に制限されず、電極材料に応じて適宜選択できる。具体的には、印刷方式、及び、コーティング方式等の湿式方式；真空蒸着法、スパッタ法、及び、イオンプレーティング法等の物理的方式；CVD、及び、プラズマCVD法等の化学的方式が挙げられる。

電極の材料がITOの場合、電極を形成する方法としては、例えば、電子ビーム法、スパッタ法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法(ゾル-ゲル法等)、及び、酸化インジウムスズの分散物の塗布等の方法が挙げられる。

#### 【0130】

<電荷ブロッキング膜>

50

光電変換素子は、導電性膜と透明導電性膜との間に、光電変換膜の他に1種以上の中間層を有していることも好ましい。上記中間層としては、例えば、電子ブロッキング膜及び正孔ブロッキング膜等の電荷ブロッキング膜が挙げられる。光電変換素子は、光電変換素子の特性（光電変換効率及び応答性等）がより優れる点で、電荷ブロッキング膜を有することが好ましい。

【0131】

（電子ブロッキング膜）

電子ブロッキング膜は、ドナー性有機半導体材料（化合物）である。

電子ブロッキング膜としては、例えば、p型有機半導体が挙げられる。

【0132】

p型有機半導体は、例えば、トリアリールアミン化合物（例えば、N, N' - ビス（3 - メチルフェニル） - （1, 1' - ビフェニル） - 4, 4' - ジアミン（TPD）、4, 4' - ビス [ N - （ナフチル） - N - フェニル - アミノ ] ビフェニル（ - NPD）、特開2011 - 228614号公報の段落 [ 0128 ] ~ [ 0148 ] に記載の化合物、特開2011 - 176259号公報の段落 [ 0052 ] ~ [ 0063 ] に記載の化合物、特開2011 - 225544号公報の段落 [ 0119 ] ~ [ 0158 ] に記載の化合物、特開2015 - 153910号公報の [ 0044 ] ~ [ 0051 ] に記載の化合物、及び、特開2012 - 094660号公報の段落 [ 0086 ] ~ [ 0090 ] に記載の化合物等）、ピラゾリン化合物、スチリルアミン化合物、ヒドラゾン化合物、ポリシラン化合物、チオフェン化合物（例えば、チエノチオフェン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、ベンゾジチオフェン誘導体、ジチエノチオフェン誘導体、[ 1 ] ベンゾチエノ [ 3, 2 - b ] チオフェン（BTBT）誘導体、チエノ [ 3, 2 - f : 4, 5 - f' ] ビス [ 1 ] ベンゾチオフェン（TBBT）誘導体、特開2018 - 014474号の段落 [ 0031 ] ~ [ 0036 ] に記載の化合物、WO2016 - 194630号の段落 [ 0043 ] ~ [ 0045 ] に記載の化合物、WO2017 - 159684号の段落 [ 0025 ] ~ [ 0037 ]、[ 0099 ] ~ [ 0109 ] に記載の化合物、特開2017 - 076766号公報の段落 [ 0029 ] ~ [ 0034 ] に記載の化合物、WO2018 - 207722の段落 [ 0015 ] ~ [ 0025 ] に記載の化合物、特開2019 - 054228の段落 [ 0045 ] ~ [ 0053 ] に記載の化合物、WO2019 - 058995の段落 [ 0045 ] ~ [ 0055 ] に記載の化合物、WO2019 - 081416の段落 [ 0063 ] ~ [ 0089 ] に記載の化合物、特開2019 - 080052の段落 [ 0033 ] ~ [ 0036 ] に記載の化合物、WO2019 - 054125の段落 [ 0044 ] ~ [ 0054 ] に記載の化合物、WO2019 - 093188の段落 [ 0041 ] ~ [ 0046 ] に記載の化合物、等）、シアニン化合物、オキソノール化合物、ポリアミン化合物、インドール化合物、ピロール化合物、ピラゾール化合物、ポリアリール化合物、縮合芳香族炭素環化合物（例えば、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ペンタセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、及び、フルオランテン誘導体）、ポルフィリン化合物、フタロシアニン化合物、トリアゾール化合物、オキサジアゾール化合物、イミダゾール化合物、ポリアリールアルカン化合物、ピラゾロン化合物、アミノ置換カルコン化合物、オキサゾール化合物、フルオレノン化合物、シラザン化合物、並びに、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体が挙げられる。

p型有機半導体としては、n型半導体材料よりもイオン化ポテンシャルが小さい化合物が挙げられ、この条件を満たせば、上述した色素も使用できる。

【0133】

電子ブロッキング膜としては、高分子材料も使用できる。

高分子材料としては、例えば、フェニレンビニレン、フルオレン、カルバゾール、インドール、ピレン、ピロール、ピコリン、チオフェン、アセチレン、ジアセチレン等の重合体、及び、それらの誘導体が挙げられる。

【0134】

電子ブロッキング膜は、複数膜で構成されてもよく、無機材料で構成されていてもよい。

10

20

30

40

50

一般的に、無機材料は有機材料よりも誘電率が大きいため、無機材料を電子ブロッキング膜に用いた場合、光電変換膜に電圧が多くかかるようになり、光電変換効率が高くなる。電子ブロッキング膜としての無機材料は、例えば、酸化カルシウム、酸化クロム、酸化クロム銅、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、酸化ガリウム銅、酸化ストロンチウム銅、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化インジウム銅、酸化インジウム銀、及び、酸化イリジウムが挙げられる。

【0135】

電子ブロッキング膜は、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

【0136】

(正孔ブロッキング膜)

正孔ブロッキング膜は、アクセプター性有機半導体材料(化合物)である。

正孔ブロッキング膜としては、例えば、上述のn型半導体材料等が挙げられる。

【0137】

正孔ブロッキング膜は、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

【0138】

電荷ブロッキング膜の製造方法としては特に制限されず、例えば、乾式成膜法及び湿式成膜法が挙げられる。乾式成膜法としては、例えば、蒸着法及びスパッタ法が挙げられる。蒸着法としては、物理蒸着(PVD: Physical Vapor Deposition)法及び化学蒸着(CVD)法のいずれでもよく、真空蒸着法等の物理蒸着法が好ましい。湿式成膜法としては、例えば、インクジェット法、スプレー法、ノズルプリント法、スピコート法、ディップコート法、キャスト法、ダイコート法、ロールコート法、バーコート法、及び、グラビアコート法が挙げられる。

なかでも、湿式成膜法としては、高精度パターンニングの点から、インクジェット法が好ましい。

【0139】

電荷ブロッキング膜(電子ブロッキング膜及び正孔ブロッキング膜)の厚みは、それぞれ独立に、3~200nmが好ましく、5~100nmがより好ましく、5~30nmが更に好ましい。

【0140】

<基板>

光電変換素子は、更に基板を有していてもよい。

光電変換素子が有する基板としては、例えば、半導体基板、ガラス基板、及び、プラスチック基板が挙げられる。

光電変換素子中における基板の位置は特に制限されず、通常、基板上に導電性膜、光電変換膜、及び、透明導電性膜をこの順で積層される。

【0141】

<封止層>

光電変換素子は、更に封止層を有していてもよい。

光電変換素子は、水分子等の劣化因子によって性能劣化が生じる場合がある。そこで、水分子を浸透させない緻密な金属酸化物、金属窒化物、若しくは、金属窒化酸化物等のセラミクス、又は、ダイヤモンド状炭素(DLC: Diamond-like Carbon)等の封止層により、光電変換膜全体を被覆して封止することで、水分子等による性能劣化を防止できる。

封止層は、例えば、特開2011-082508号公報の段落[0210]~[0215]に記載に従って材料の選択及び製造してもよい。

【0142】

[光電変換素子の用途]

光電変換素子の用途として、例えば、撮像素子及び光センサが挙げられる。

撮像素子とは、画像の光情報を電気信号に変換する素子である。通常、複数の光電変換素子が同一平面上でマトリクス状に配置され、各々の光電変換素子(画素)において光信

10

20

30

40

50

号を電気信号に変換し、その電気信号を画素ごとに逐次撮像素子外に出力できるものをいう。そのために、画素一つあたり、1つ以上の光電変換素子、1つ以上のトランジスタから構成される。

撮像素子は、例えば、デジタルカメラ、及び、デジタルビデオカメラ等の撮像素子、電子内視鏡、並びに、携帯電話機等の撮像モジュール等に搭載される。

【0143】

光センサは、光電変換素子を単独で用いてもよいし、光電変換素子を直線状に配したラインセンサ、又は、平面状に配した2次元センサとして用いてもよい。

【0144】

[化合物]

本発明は、化合物にも関する。

本発明の化合物は、上述した特定化合物である。

【0145】

特定化合物は、撮像素子、光センサ、又は、光電池に用いる光電変換膜の材料として特に有用である。また、特定化合物は、着色材料、液晶材料、有機半導体材料、電荷輸送材料、医薬材料、及び、蛍光診断薬材料としても使用できる。

【実施例】

【0146】

以下に実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、及び、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更できる。従って、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0147】

[化合物]

<特定化合物(1-1)の合成>

特定化合物(1-1)を下記スキームに従って合成した。

【0148】

【化17】



【0149】

ガラス製反応容器に化合物(1-1-1)(1mmol)、化合物(1-1-2)(3mmol)、トルエン(10mL)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウム(0.03mmol)、及びトリルホスフィン(0.12mmol)を添加し、得られた混合物を窒素雰囲気下、100℃で3時間攪拌した。室温まで放冷後、析出した固体を濾取した。得られた固体をクロロベンゼンに懸濁させ、得られた混合液を150℃で30分間攪拌した。濾取後、得られた固体を真空乾燥し、昇華精製することにより、特定化合物(1-1)を(0.31mmol、収率31%)得た。LDI-MS: 560.03(M<sup>+</sup>)

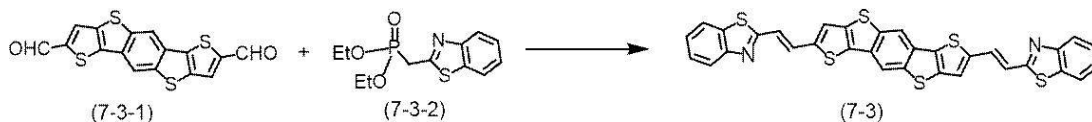
【0150】

<特定化合物(7-3)の合成>

特定化合物(7-3)を下記スキームに従って合成した。

【0151】

【化18】



10

20

30

40

50

## 【0152】

ガラス製反応容器に化合物(7-3-1)(1mmol)、化合物(7-3-2)(3mmol)、及び脱水DMF(20mL)を添加し、得られた混合液に、窒素雰囲気下、水素化ナトリウム(3mmol)を加えた。次に、得られた混合液を50℃で1時間攪拌後、室温まで放冷し、酢酸(1mL)を添加した。析出した固体を濾取し、得られた固体をクロロベンゼンに懸濁させ、得られた混合液を150℃で30分間攪拌した。濾取後、得られた固体を真空乾燥し、昇華精製することにより、特定化合物(7-3)を(0.39mmol、収率39%)得た。LDI-MS: 619.98(M<sup>+</sup>)

## 【0153】

上記<特定化合物(1-1)の合成>及び<特定化合物(7-3)の合成>を参考にし

10

て、上記以外の、実施例の各特定化合物及び比較例の各比較用化合物を合成した。

## 【0154】

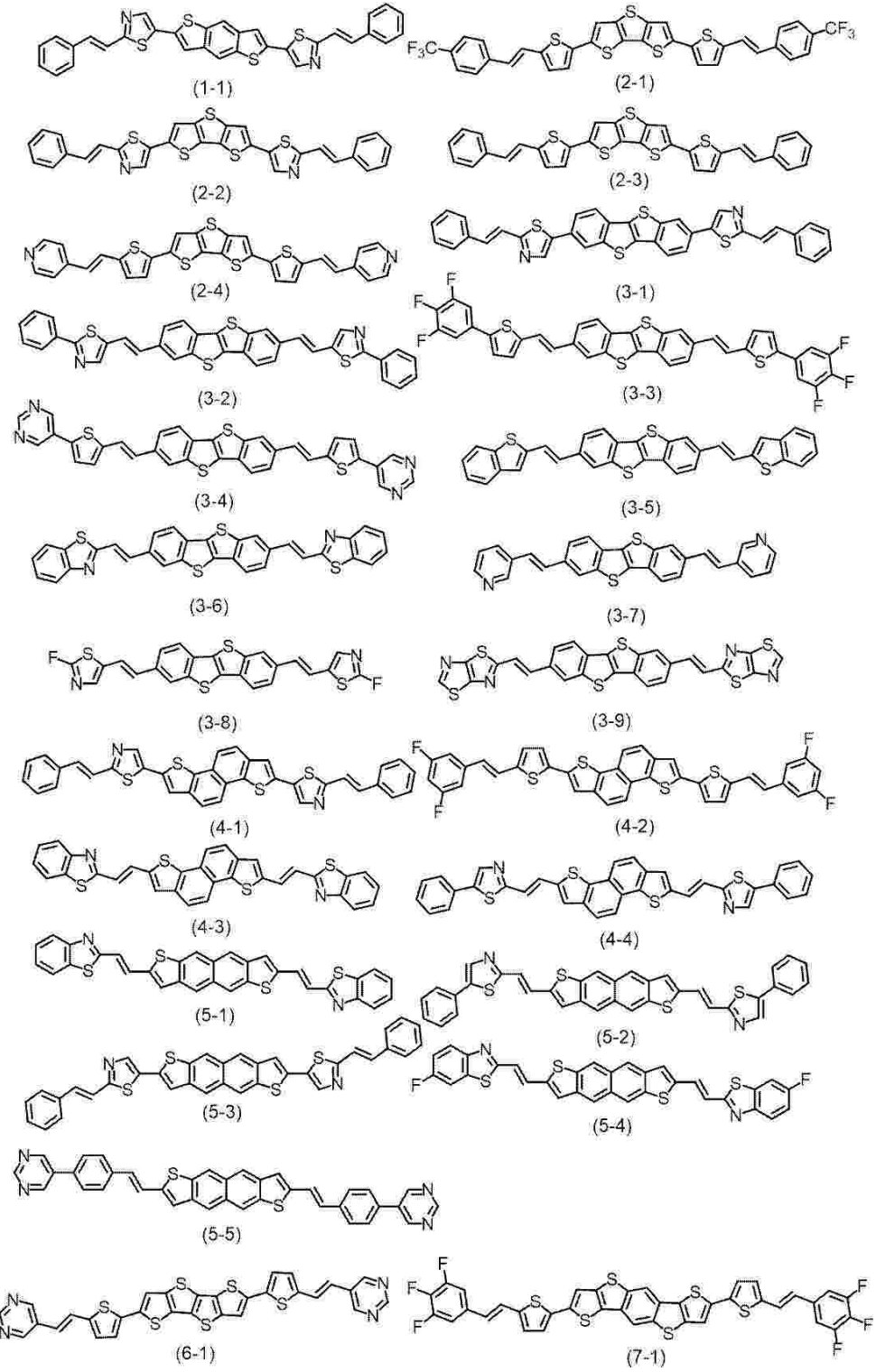
20

30

40

50

【化 1 9】



10

20

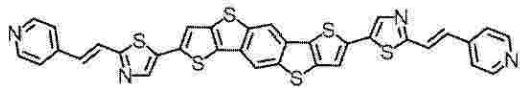
30

40

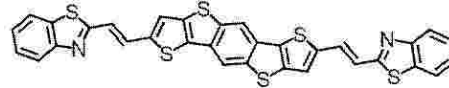
【 0 1 5 5】

50

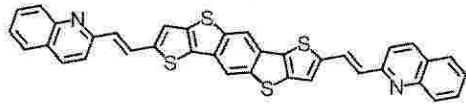
【化 2 0】



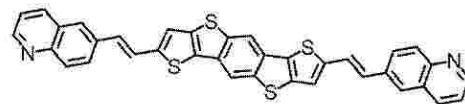
(7-2)



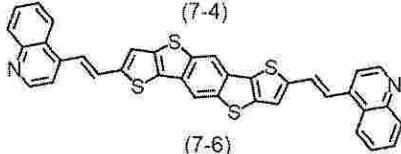
(7-3)



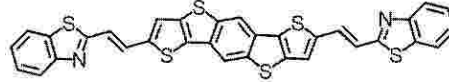
(7-4)



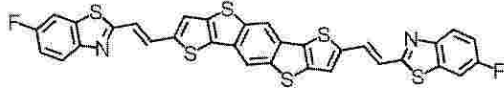
(7-5)



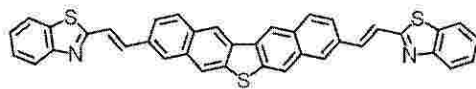
(7-6)



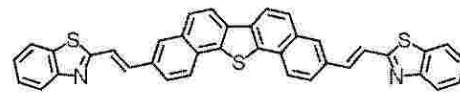
(7-7)



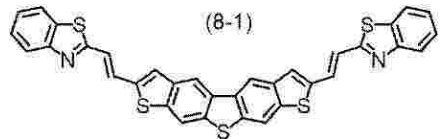
(7-8)



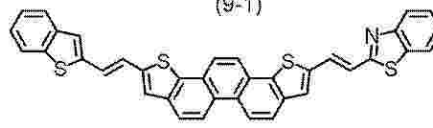
(8-1)



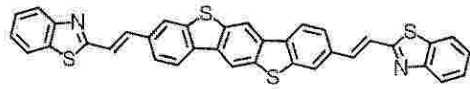
(9-1)



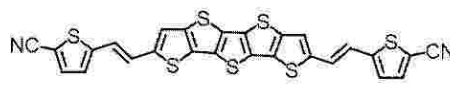
(10-1)



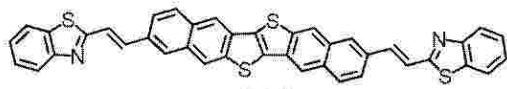
(11-1)



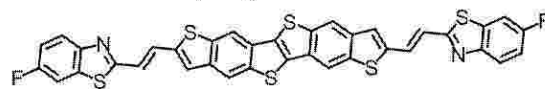
(12-1)



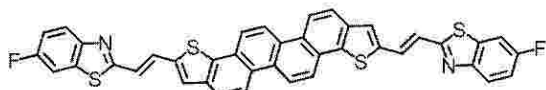
(13-1)



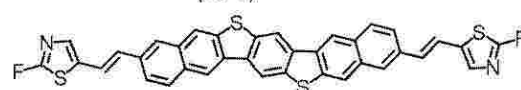
(14-1)



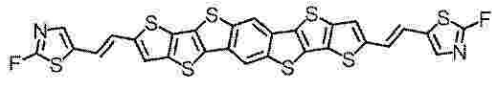
(15-1)



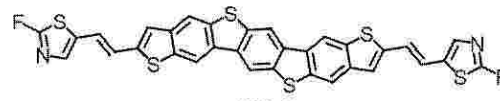
(16-1)



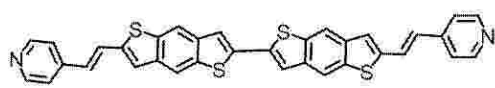
(17-1)



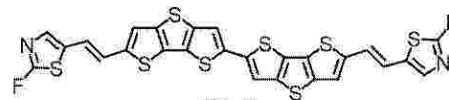
(18-1)



(19-1)



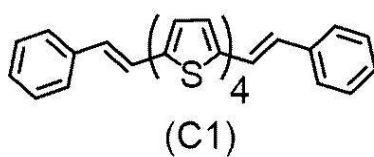
(20-1)



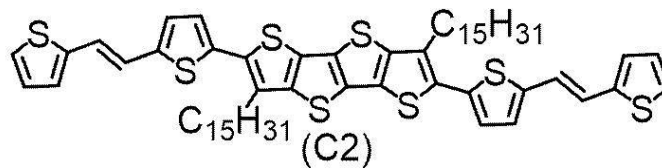
(21-1)

【 0 1 5 6】

【化 2 1】



(C1)



(C2)

【 0 1 5 7】

[ 色素 ]

以下に示す色素 ( B - 1 ) ~ ( B - 2 0 ) を実施例で用いた。

10

20

30

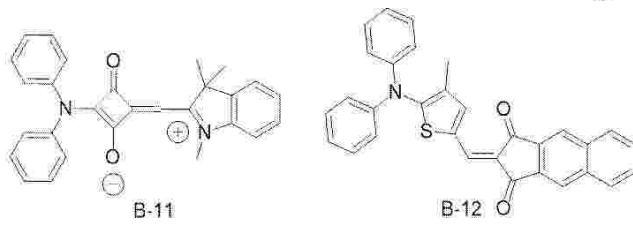
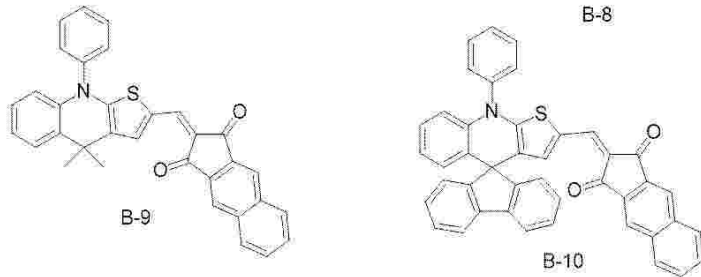
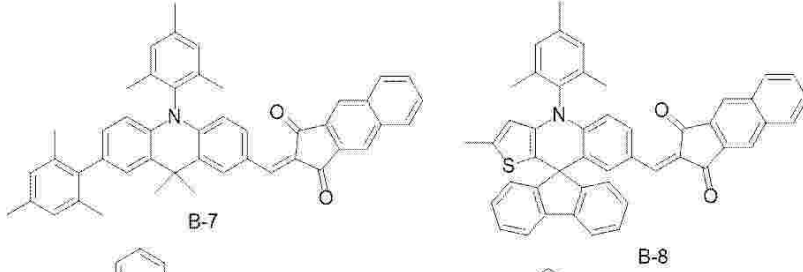
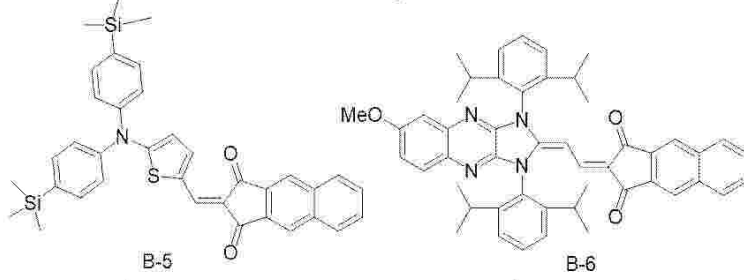
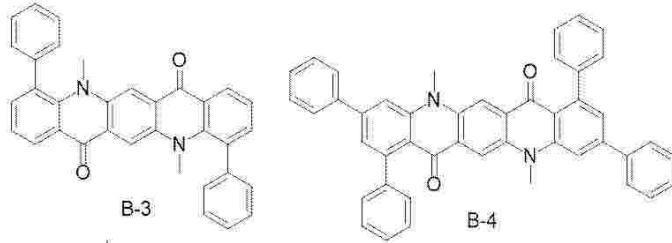
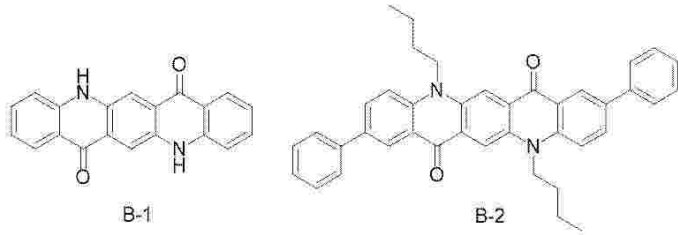
40

50

上記色素は、主に、緑色光～赤色光（波長500～700nmの光）に吸収を示す。

【0158】

【化22】



【0159】

10

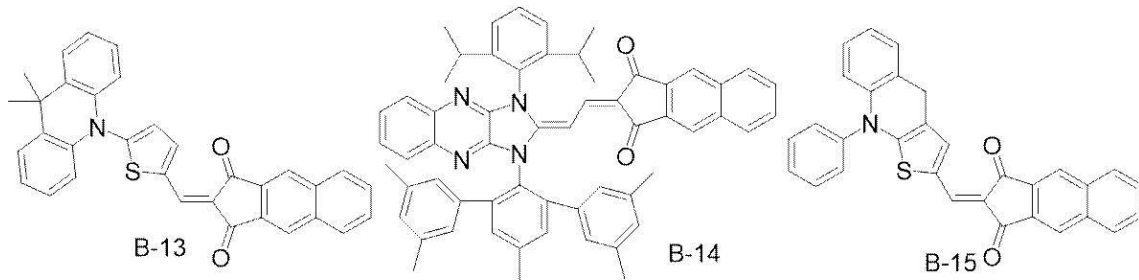
20

30

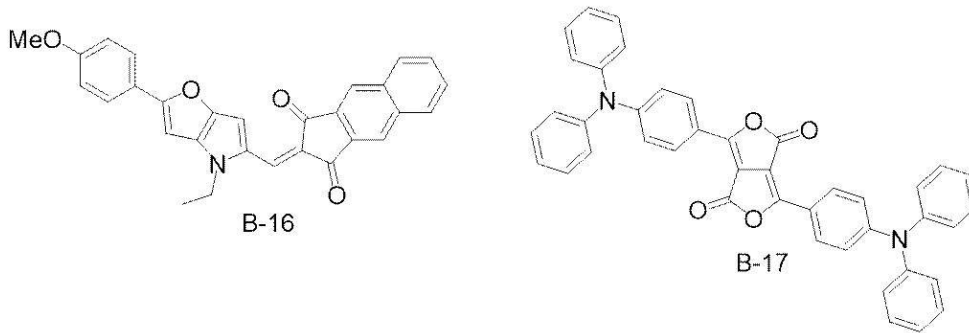
40

50

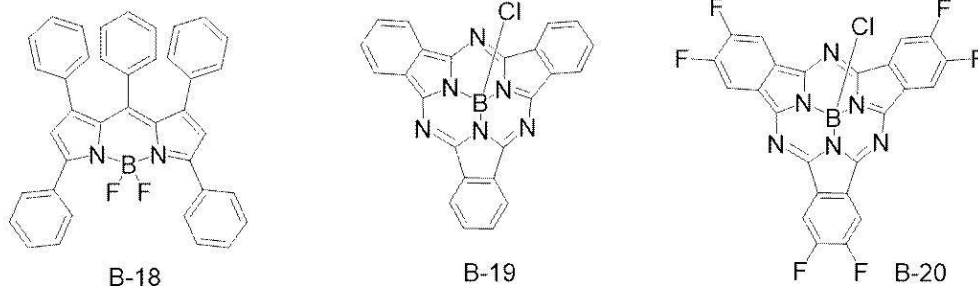
## 【化 2 3】



10



20



## 【 0 1 6 0】

[ n 型半導体材料 ]

・ フラーレン C 6 0

30

## 【 0 1 6 1】

[ 試験 ]

&lt; 実施例及び比較例：光電変換素子の作製 &gt;

得られた化合物を用いて図 2 の形態の光電変換素子を作製した。ここで、光電変換素子は、下部電極 1 1、電子ブロッキング膜 1 6 A、光電変換膜 1 2、正孔ブロッキング膜 1 6 B、及び、上部電極 1 5 からなる。

具体的には、ガラス基板上に、アモルファス性 I T O をスパッタ法により成膜して、下部電極 1 1 (厚み：30 nm) を形成し、更に下部電極 1 1 上に下記の化合物 ( C - 1 ) を真空加熱蒸着法により成膜して、電子ブロッキング膜 1 6 A (厚み：30 nm) を形成した。更に、電子ブロッキング膜 1 6 A 上に、後述する表に示す特定化合物、n 型半導体材料、及び、色素を蒸着し、光電変換膜 1 2 を形成した。更に、光電変換膜 1 2 上に下記の化合物 ( C - 2 ) を蒸着して正孔ブロッキング膜 1 6 B (厚み：10 nm) を形成した。正孔ブロッキング膜 1 6 B 上に、アモルファス性 I T O をスパッタ法により成膜して、上部電極 1 5 (透明導電性膜) (厚み：10 nm) を形成した。上部電極 1 5 上に、真空蒸着法により封止層として S i O 膜を形成した後、その上に A L C V D ( A t o m i c L a y e r C h e m i c a l V a p o r D e p o s i t i o n ) 法により酸化アルミニウム ( A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 層を形成し、実施例 1 の光電変換素子を作製した。

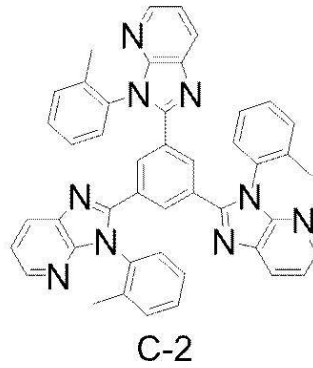
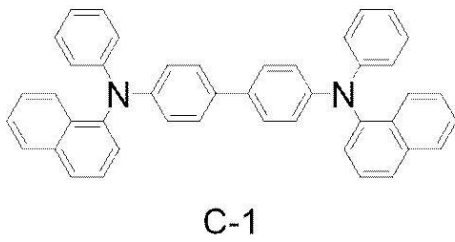
40

また、表 5 ~ 6 に従って各成分を用いた以外は、実施例 1 と同様の手順によって、実施例 2 ~ 5 1 及び比較例 1 ~ 4 の光電変換素子を作製した。

50

【 0 1 6 2 】

【 化 2 4 】



10

【 0 1 6 3 】

&lt; 暗電流の評価 &gt;

上述した<実施例及び比較例：光電変換素子の作製>で得られた各光電変換素子について、以下の方法で暗電流を測定した。各光電変換素子の下部電極及び上部電極に、 $2.5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電界強度となるように電圧を印加して、暗所での電流値（暗電流）を測定した。その結果、いずれの光電変換素子の暗電流は $50 \text{ nA/cm}^2$ 以下であり、十分に低い暗電流を示すことがわかった。

【 0 1 6 4 】

&lt; 光電変換効率の評価 &gt;

上述した<実施例及び比較例：光電変換素子の作製>で得られた各光電変換素子に $2.0 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電界強度となるように電圧を印加した。その後、上部電極（透明導電性膜）側から光を照射して可視光（波長 $400 \sim 700 \text{ nm}$ の光）の光電変換効率（外部量子効率）を評価した。可視光（波長 $400 \sim 700 \text{ nm}$ の光）における光電変換効率の積分値を用いて、式（S）より光電変換効率の積分値の相対比を算出し、下記評価基準により評価した。

式（S）=（各実施例又は各比較例の可視光（波長 $400 \sim 700 \text{ nm}$ の光）における光電変換効率の積分値）/（実施例1の可視光（波長 $400 \sim 700 \text{ nm}$ の光）における光電変換効率の積分値）

（評価基準）

- A：光電変換効率の積分値の相対比が1.4以上
- B：光電変換効率の積分値の相対比が1.2以上、1.4未満
- C：光電変換効率の積分値の相対比が1.1以上、1.2未満
- D：光電変換効率の積分値の相対比が0.8以上、1.1未満
- E：光電変換効率の積分値の相対比が0.8未満

【 0 1 6 5 】

&lt; 光電変換効率の電界強度依存性の評価 &gt;

上述した<実施例及び比較例：光電変換素子の作製>で得られた各光電変換素子に $1.5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電界強度となるように電圧を印加した。その後、上部電極（透明導電性膜）側から光を照射して可視光（波長 $400 \sim 700 \text{ nm}$ の光）の光電変換効率を評価した。更に、各光電変換素子に $2.5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電界強度となるように電圧を印加した。その後、上部電極（透明導電性膜）側から光を照射して可視光領域（波長 $400 \sim 700 \text{ nm}$ の光）の光電変換効率を評価した。可視光（波長 $400 \sim 700 \text{ nm}$ の光）における光電変換効率の積分値を用いて、下記式より光電変換効率比を算出し、下記評価基準により評価した。

光電変換効率の電界強度依存性 =（電界強度 $1.5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ 時の可視光（波長 $400 \sim 700 \text{ nm}$ の光）における光電変換効率の積分値）/（電界強度 $2.5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ 時の可視光（波長 $400 \sim 700 \text{ nm}$ の光）における光電変換効率の積分値）

（評価基準）

20

30

40

50

- A : 光電変換効率の電界強度依存性が 0.85 以上  
 B : 光電変換効率の電界強度依存性が 0.75 以上、0.85 未満  
 C : 光電変換効率の電界強度依存性が 0.65 以上、0.75 未満  
 D : 光電変換効率の電界強度依存性が 0.65 未満

## 【0166】

実施例又は比較例の各光電変換素子の特徴、及び、実施例又は比較例の各光電変換素子を使用して行った試験の結果を下記表に示す。

下記表中の各記載は、以下を示す。

「Ar<sup>11</sup>」欄は、Ar<sup>11</sup>で表される縮合多環芳香族基を構成する環を示す。

「Ar<sup>14</sup>とAr<sup>15</sup>」欄は、Ar<sup>14</sup>～Ar<sup>15</sup>で表される、単環アリール基、単環ヘテロアリール基、環の総数が2個の縮合アリール基、及び、環の総数が2個の縮合ヘテロアリール基を構成する環を示す。

10

「Ar<sup>14</sup>とAr<sup>15</sup>の置換基」欄は、Ar<sup>14</sup>～Ar<sup>15</sup>で表される第2芳香環基が有する置換基を表す。

「-(Ar<sup>11</sup>)<sub>n11</sub>-」欄は、各特定化合物における-(Ar<sup>11</sup>)<sub>n11</sub>-が、式(A1)～(A33)で表される基のいずれかを有するかを示す。

「各成分の比」欄は、光電変換膜中における、各成分の単層換算での膜厚(含有量)の比を示す。

## 【0167】

20

30

40

50





)で表される基、式(A30)で表される基、式(A32)で表される基、及び、式(A33)で表される基のいずれかである場合、より効果が優れることが確認された。

また、実施例12、14、16~19、22~25、27~29、31~35、38~42及び44~49と、実施例50~51との比較から、式(1)中、 $(Ar^{11})_{n11}$ で表される基が、式(A3)で表される基、式(A4)で表される基、式(A5)で表される基、式(A6)で表される基、式(A7)で表される基、式(A8)で表される基、式(A9)で表される基、式(A12)で表される基、式(A13)で表される基、式(A16)で表される基、式(A17)で表される基、式(A18)で表される基、式(A19)で表される基、式(A20)で表される基、式(A28)で表される基、式(A29)で表される基、及び、式(A30)で表される基のいずれかである場合、更に効率が優れることが確認された。上記は、特に実施例50~51では「Ar<sub>14</sub>とAr<sub>15</sub>」においてピリジン環およびチアゾール環が使用されているが、他の実施例によりも効果が劣っていた。

10

実施例12、14、16~19、22~25、27~29、31~35、37~42及び44~49と、実施例11、13、15、20~21、26、30、36及び43との比較から、Ar<sup>14</sup>~Ar<sup>15</sup>が、環内に-N=を含む芳香族ヘテロ環基であるか、又は、環内に-N=を含む芳香族ヘテロ環基で置換された芳香環基である場合、より効果が優れることが確認された。

また、同様の比較から、Ar<sup>14</sup>~Ar<sup>15</sup>が、ピリジン環基、ピリミジン環基、チアゾール環基、ベンゾチアゾール環基、チアゾロチアゾール環基、キノリン環基、及び、イソキノリン環基からなる群から選択される芳香族ヘテロ環基であるか、又は、

20

ピリジン環基、ピリミジン環基、チアゾール環基、ベンゾチアゾール環基、チアゾロチアゾール環基、キノリン環基、及び、イソキノリン環基からなる群から選択される芳香環基で置換された、ベンゼン環基、チオフェン環基、若しくは、チアゾール環基である場合、より効果が優れることが確認された。

#### 【符号の説明】

#### 【0170】

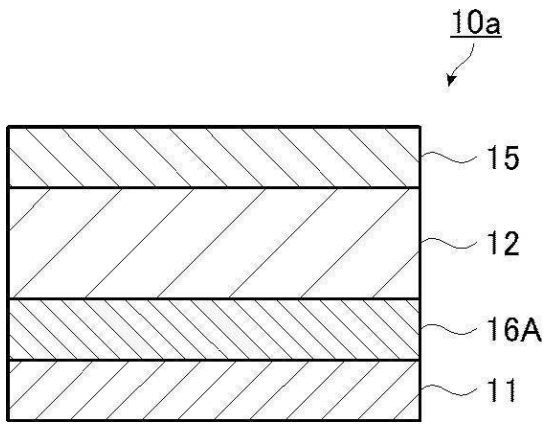
- 10a, 10b 光電変換素子
- 11 導電性膜(下部電極)
- 12 光電変換膜
- 15 透明導電性膜(上部電極)
- 16A 電子ブロッキング膜
- 16B 正孔ブロッキング膜

30

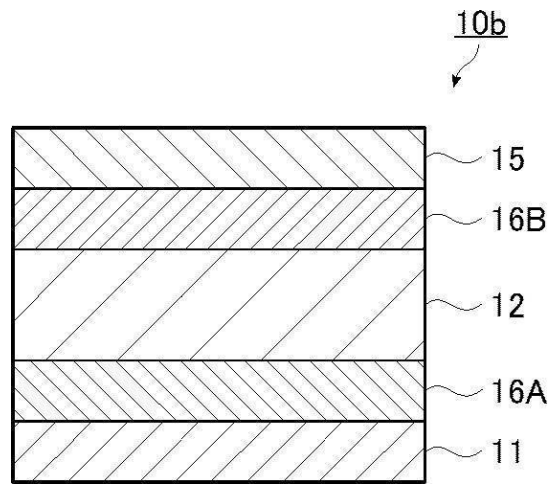
40

50

【図面】  
【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

F I

<b>C 0 7 D</b>	<b>519/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 7 D</b>	<b>519/00</b>
<b>H 1 0 K</b>	<b>30/30</b>	<b>(2023.01)</b>	<b>H 1 0 K</b>	<b>30/30</b>
<b>H 1 0 K</b>	<b>39/32</b>	<b>(2023.01)</b>	<b>H 1 0 K</b>	<b>39/32</b>
<b>H 1 0 K</b>	<b>85/60</b>	<b>(2023.01)</b>	<b>H 1 0 K</b>	<b>85/60</b>

## (56)参考文献

国際公開第 2 0 0 8 / 0 6 9 0 6 0 ( W O , A 1 )  
 国際公開第 2 0 1 8 / 0 1 6 5 7 0 ( W O , A 1 )  
 特開平 0 6 - 2 7 1 8 4 4 ( J P , A )  
 米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 0 3 2 1 0 6 ( U S , A 1 )  
 国際公開第 2 0 1 6 / 1 2 8 3 5 6 ( W O , A 1 )  
 特開 2 0 1 1 - 0 4 4 6 8 6 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 1 - 0 7 1 5 0 1 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 9 - 0 2 1 3 8 9 ( J P , A )  
 米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 0 0 6 8 3 0 ( U S , A 1 )  
 特開 2 0 1 3 - 0 6 5 6 5 3 ( J P , A )

H.A. Shindy et al. , "Novel quinone cyanine dyes: synthesis and spectral studies" , Dyes and Pigments , 2002年 , Vol. 52 , pp.79-87

HUANG, Jin-Dou et al. , "First-Principles Investigation of the Electronic and Conducting Properties of Oligothienoacenes and their Derivatives" , CHEMISTRY AN ASIAN JOURNAL , 2012年 , Vol.7 , pp.1032-1040

## (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

H 1 0 K 3 0 / 0 0 - 9 9 / 0 0  
 C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )  
 C 0 7 D 4 1 7 / 1 4  
 C 0 7 D 4 9 5 / 0 4  
 C 0 7 D 4 9 5 / 1 4  
 C 0 7 D 4 9 5 / 2 2  
 C 0 7 D 5 1 9 / 0 0