

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 1 月 30 日(30.01.2014)



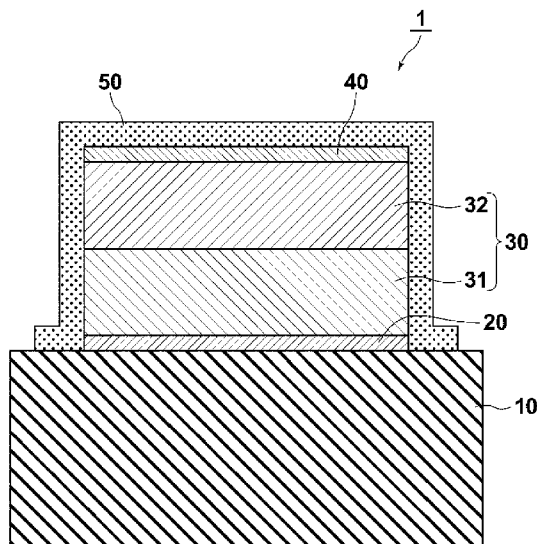
(10) 国際公開番号
WO 2014/017042 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/10 (2006.01) C07D 471/04 (2006.01)
C07C 13/72 (2006.01) C07F 3/06 (2006.01)
C07C 15/38 (2006.01) C23C 14/24 (2006.01)
C07C 211/54 (2006.01) H01L 27/146 (2006.01)
C07C 211/61 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)
C07C 225/24 (2006.01) H01L 51/40 (2006.01)
C07D 209/86 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
C07D 219/14 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C07D 221/18 (2006.01) H05B 33/10 (2006.01)
C07D 279/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/004236
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 9 日(09.07.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-164658 2012 年 7 月 25 日(25.07.2012) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 濱野 光正 (HAMANO, Mitsumasa); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 福崎 英治(FUKUZAKI, Eiji); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 柳田 征史, 外(YANAGIDA, Masashi et al.); 〒2220033 神奈川県横浜市港北区新横浜 3 - 1 8 - 3 新横浜 K S ビル 7 階 柳田国際特許事務所 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: FILM-FORMING ORGANIC MATERIAL, ORGANIC PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT OBTAINED USING SAME, IMAGING ELEMENT, FILM-FORMING METHOD, AND METHOD FOR MANUFACTURING ORGANIC PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: 成膜用有機材料及びそれを用いて得られた有機光電変換素子、撮像素子、成膜方法、有機光電変換素子の製造方法



(57) Abstract: [Problem] To manufacture, in a stable manner, an organic photoelectric conversion element having an equivalent performance, and an imaging element provided with the same. [Solution] A film-forming organic material (60) used for dry film-forming of an organic layer (30) constituting an organic photoelectric conversion element (1), wherein the constituent organic material in the organic layer (30) is the principal component, and the residual solvent amount in the film-forming organic material (60) is 3 mol % or less.

(57) 要約: 【課題】同等性能の有機光電変換素子及びそれを備えた撮像素子を安定して製造する 【解決手段】有機光電変換素子(1)を構成する有機層(30)の乾式成膜に用いられる成膜用有機材料(60)であって、有機層(30)の構成有機物を主成分とし、成膜用有機材料(60)中の残留溶媒量が3mol%以下である。

WO 2014/017042 A1



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

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

成膜用有機材料及びそれを用いて得られた有機光電変換素子、撮像素子、
成膜方法、有機光電変換素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は有機光電変換素子の乾式成膜に用いる成膜用有機材料用及びそれを用いて得られる有機光電変換素子、撮像素子及び有機電界発光素子に関する。本発明はまた、有機光電変換素子を構成する有機層の成膜方法及び有機光電変換素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 軽量、大面積化が可能、高いフレキシブル性、印刷プロセスにより製造が可能などの特徴を有する有機光電変換膜、並びにそれを備えた有機光電変換素子は、デジタルカメラ等に用いるイメージセンサ（撮像素子）や、ディスプレイ、照明等に用いる有機電界発光素子（有機EL）、電子ペーパー等に用いる有機薄膜太陽電池や有機薄膜トランジスタ等、様々な用途への展開が期待されている。

[0003] 撮像素子の分野では、近年、撮像素子の多画素化による画素サイズの小型化に伴い、フォトダイオード部の面積が小さくなっており、開口率や集光効率の低下、及びそれに伴う感度低下が問題となっている。一般に、撮像素子としては、半導体中に光電変換部位を2次元的に配列して画素とし、各画素で光電変換により発生した信号をCCD回路やCMOS回路により電荷転送、読み出しを行う平面型受光素子が広く用いられている。

[0004] 有機撮像素子は、上記した特徴以外にも、従来のSiなどの半導体中にPN接合を用いたフォトダイオード部が形成された光電変換部位に比して、高い開口率が得られることから期待が高まっている。

[0005] 有機薄膜太陽電池は、シリコンなどに代表される無機太陽電池に比して製造工程の容易性、低コストで大面積化が可能であるという利点から広く検討

されているが、エネルギー変換効率が低く未だ実用レベルに達していない。

[0006] 有機電界発光（E L）素子は、低電圧で高輝度の発光を得ることができるため、表示素子、発光素子として注目されている。有機E L素子は消費電力を大幅低減、小型化、大面積化が容易であり、次世代の表示素子、発光素子としてその実用化研究が積極的になされている。

[0007] 本出願人は、受光層又は発光層に有機層を含む有機光電変換素子及びそれを備えた撮像素子、光センサ、太陽電池、及び有機電界発光素子について検討を重ねている。有機光電変換素子において、高いS／N比を実現するには、高光電変換効率、低暗電流の性能を有する必要がある。

[0008] 例えば、受光素子における光電変換効率の向上には、受光層において励起子解離効率が良く、電荷輸送性が良好であることが好ましい。また、撮像素子として用いる場合、暗電流を抑制することが必要で、暗時キャリア量を制御できることが好ましい。また、高速信号応答性を満たす必要がある。

[0009] 本出願人は、有機光電変換素子において上記の性能向上を目的として、受光層の一部に、p型有機半導体とフラーレン又はフラーレン誘導体との混合層（2つの材料を共蒸着したバルクヘテロ構造層）を用いた有機光電変換素子を出願している（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2007-123707号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 特許文献1によれば、光電変換効率が高く、光電流／暗電流のS／N比の良好な有機光電変換素子を提供することができる。一方で、このような高性能化が可能となっても、安定的な製造ができなければ実用性があるとは言い難い。

[0012] 特許文献1を含む本出願人が出願した特許文献に記載の有機光電変換素子

について、その製造安定性について検討したところ、同等性能の素子を製造することはできるものの、その安定性には更なる向上が望まれる。

[0013] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、同等性能の有機光電変換素子及びそれを備えた撮像素子を安定して製造することを目的とするものである。

本発明はまた、上記光電変換素子を実現しうる有機層を乾式成膜により形成可能な、成膜用有機材料を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0014] 有機光電変換素子の製造において、受光層等の乾式成膜法による有機層の形成では、これまでHPLC純度95%以上、好ましくは98%以上の乾式成膜用有機材料を用いれば、その成膜材料に起因する膜特性への影響は無視できる程度であると考えられていた。

[0015] しかしながら、本発明者が、有機光電変換素子においてその製造安定性を低下させる要因について鋭意検討を行った結果、乾式成膜用有機材料にその主要因があることを見出し、更に、その主要因は、そのHPLC純度から無視できると考えられていた残留溶媒であることを見出した。

[0016] すなわち、本発明の成膜用有機材料は、有機光電変換素子を構成する有機層の乾式成膜に用いられる成膜用有機材料であって、
前記有機層の構成有機物を主成分とし
前記成膜用有機材料中の残留溶媒量が3mol%以下であることを特徴とする。

[0017] 本明細書において、「構成有機物の主成分」とは、不可避不純物及び含量3mol%以下の残留溶媒を除く成分を意味する。また、残留溶媒の含量は、溶媒種によって適切な方法が異なると考えられるが、核磁気共鳴分光法（NMR）、ガスクロマトグラフィ、カールフィッシャー法、又はこれらの精度と同等以上の精度の溶媒量の検出が可能な検出方法にて測定して得られた値とする。

[0018] 本発明の成膜用有機材料は、真空度 1×10^{-3} Pa以下における前記残留溶媒の蒸気圧が、前記構成有機物の昇華圧よりも高い態様である場合に好適であ

る。

[0019] また、本発明の成膜用有機材料によれば、前記有機層の成膜初期の膜純度に対する、前記乾式成膜を連続で2時間実施後の前記有機層の膜純度の比を0.9以上とすることができる。

[0020] 「成膜初期の膜純度」とは、成膜速度が安定した直後の膜純度を意味するものとする。成膜速度は、成膜速度が昇温とともに上昇したのちに、目標速度に達した時を「安定した」と見なされるものとする。

[0021] また、本発明の成膜用有機材料によれば、前記乾式成膜を連続で実施して、昇温時を含めた前記有機層の総膜厚が16000 Åに達した時の該有機層の膜純度の、成膜初期の前記有機層の膜純度に対する比を0.9以上とすることができる。ここで、有機層の膜厚は、安定した成膜レート×時間にて求められた値とする。この膜厚は、1層の膜の膜厚に限らず、複数層の膜を成膜した場合には、複数層の総膜厚とする。

[0022] また、本発明の成膜用有機材料によれば、前記乾式成膜を連続で実施して前記有機層の膜厚が16000 Åに達した時の該有機層の膜純度の、前記成膜用有機材料の純度に対する比が0.9以上とすることができる。

[0023] 本明細書において、「膜純度」とは、成膜後の膜を溶媒で溶解させ、HPLCで検出した構成有機物の主成分のピーク面積比である。中央部付近から面内膜厚比15%程度の範囲内であれば、どこの部分に成膜されたものを測定してもよい。

[0024] 本明細書において、「成膜用有機材料の純度」とは、成膜用有機材料を溶媒で溶解させ、HPLCで検出した構成有機物の主成分のピーク面積比である。

[0025] 本発明の成膜方法は、有機光電変換素子を構成する有機層を乾式成膜法により形成する方法であって、前記有機層の構成有機物を主成分とする成膜用有機材料を用意し、
該成膜用有機材料に含まれる溶媒を、含量3 mol%以下となるように除去する溶媒除去工程と、
該溶媒除去工程により残留溶媒量が3 mol%以下となった前記成膜用有機材料

を用いて前記有機層を前記乾式成膜法により形成する成膜工程とを有することとを特徴とする。

[0026] 本発明において、前記乾式成膜法としては、真空抵抗加熱蒸着法が挙げられる。また、共蒸着法であってもよい。

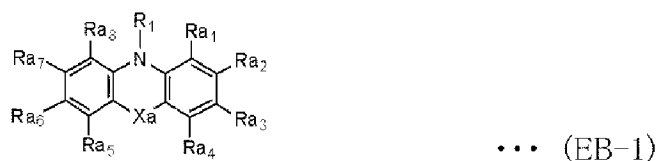
[0027] また、本発明は、前記有機層が光電変換層又は電子、正孔ブロッキング層である場合に好ましく適用することができ、前記構成有機物が、下記一般式（D-1）、一般式（EB-1）を含む場合により好ましく適用することができる。

[化1]



（一般式（D-1）中、Z1は5又は6員環を形成するのに必要な原子群を表す。L1、L2、及びL3はそれぞれ独立に、無置換メチン基、又は置換メチン基を表す。D1は原子群を表す。nは0以上の整数を表す。）

[化29]



（式（EB-1）中、R1は、置換基を有してもよい、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。Ra1～Ra8は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。R1及びRa1～Ra8のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。Xaは、単結合、酸素原子、硫黄原子、又は、置換基を有してもよい、アルキレン基、シリレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基、2価の複素環基、若しくはイミノ基を表す。）

[0028] 本発明の有機光電変換素子の製造方法は、一对の電極と、前記一对の電極に挟持された少なくとも光電変換層を含む受光層又は発光層を有する有機光電変換素子の製造方法であって、前記有機層を上記本発明の成膜方法により

成膜することを特徴とするものである。

[0029] 本発明の有機光電変換素子は、一对の電極と、前記一对の電極に挟持された少なくとも光電変換層を含む受光層又は発光層を有する有機光電変換素子であって、

前記有機層が、上記本発明の成膜用有機材料を用いて乾式成膜されたものであることを特徴とするものである。

[0030] 本発明の撮像素子は、複数の上記本発明の光電変換素子と、前記光電変換素子の前記光電変換層で発生した電荷に応じた信号を読み出す信号読出し回路が形成された回路基板とを備えることを特徴とするものである。

[0031] 本発明の発光素子は、一对の電極と、前記一对の電極に挟持された少なくとも発光層を含み、電極間に電圧を印加することで発光を得ることを特徴とするものである。

発明の効果

[0032] 本発明の成膜用有機材料は、有機光電変換素子を構成する有機層の乾式成膜に用いられるものであって、有機層の構成有機物を主成分とし、残留溶媒量が3mol%以下となっている。かかる構成の成膜用有機材料は、成膜時及び／又は成膜された膜内において膜特性に影響を及ぼす量の残留溶媒を含んでいない成膜用材料である。従って、本発明の成膜用有機材料を用いて有機層を成膜する、あるいは、成膜用有機材料に含まれる溶媒を含量3mol%以下とする残留溶媒除去工程を備えた成膜方法により有機層を成膜することにより、同等性能の有機光電変換素子及びそれを備えた撮像素子、発光素子を安定して製造することができる。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]本発明の有機光電変換素子の一実施形態示す概略構成断面模式図

[図2]受光層の蒸着方法を示す模式斜視図（真空加熱蒸着）

[図3]本発明の撮像素子の一実施形態示す概略構成断面模式図

[図4]本発明の有機電界発光素子の一実施形態示す概略構成断面模式図

発明を実施するための形態

[0034] 「成膜用有機材料、有機層成膜方法、光電変換素子」

図面を参照して、本発明にかかる一実施形態の光電変換素子について説明する。図1は、本実施形態の光電変換素子の構成を示す概略断面図である。本明細書の図面において、視認しやすくするため、各部の縮尺は適宜変更して示してある。

[0035] 図1に示されるように、有機光電変換素子1（光電変換素子1）は、基板10と、基板10上に形成された下部電極20と、下部電極20上に形成された電子ブロッキング層31と、電子ブロッキング層31上に形成された有機光電変換層（以下、光電変換層とする）32と、光電変換層32上に形成された電極40と、電極40上に形成された封止層50とを備える。電子ブロッキング層31と光電変換層32によって受光層30が形成されている。受光層30は、光電変換層32を少なくとも含む層であればよく、また、電子ブロッキング層31以外の層（例えば正孔ブロッキング層）を含む層であってもよい。

[0036] 受光層30に含まれる電子ブロッキング層31は、下部電極20から光電変換層32に電子が注入されるのを抑制し、光電変換層32で発生した電子が電極20側に流れるのを阻害するための層である。電子ブロッキング層31は、有機材料又は無機材料、あるいはその両方を含んで構成されている。

[0037] 電極40は、光電変換層32で発生した電荷のうちの電子を捕集する電極である。電極40は、光電変換層32に光を入射させるために、光電変換層32が感度を持つ波長の光に対して十分に透明な導電性材料（例えばITO）を用いる。電極40及び電極20間にバイアス電圧を印加することで、光電変換層32で発生した電荷のうち、正孔を電極20に、電子を電極40に移動させることができる。

[0038] このように構成された光電変換素子1は、上部電極40を光入射側の電極としており、上部電極40上方から光が入射すると、この光が上部電極40を透過して光電変換層32に入射し、ここで電荷が発生する。発生した電荷

のうちの正孔は下部電極 20 に移動する。下部電極 20 に移動した正孔を、その量に応じた電圧信号に変換して読み出すことで、光を電圧信号に変換して取り出すことができる。

[0039] また、電極 20 において電子を捕集し、電極 40 において正孔を捕集するようにバイアス電圧を印加してもよい。この場合には、電子ブロッキング層 31 の代わりに正孔ブロッキング層を設ければよい。正孔ブロッキング層は、電極 20 から光電変換層 32 に正孔が注入されるのを抑制し、光電変換層 32 で発生した正孔が電極 20 側に流れてしまうのを阻害するための有機材料で構成された層とすればよい。いずれの場合も、電極 20 と電極 40 で挟まれた部分が受光層 30 となる。

[0040] 上記光電変換素子 1 において、光電変換層 32 を含む受光層 30 は、有機材料を含む層（有機層）であり、成膜用有機材料 60 を用いた乾式成膜法により成膜されてなる有機層を含む。なお、以下、成膜用有機材料 60 により成膜する有機層が、受光層 30 を構成する層として説明するが、乾式成膜法により成膜する有機層であれば、受光層 30 に限定されない。

[0041] 乾式成膜法としては特に制限されず、物理蒸着法、スパッタ法、化学気相堆積法等が挙げられるが、真空抵抗蒸着法を好ましく用いることができる。

[0042] 図 2 に真空抵抗加熱蒸着の成膜の様子を示す模式図の一例を示す。図 2 に示すように、通常、受光層の蒸着は、蒸着室 91 内に設置された蒸着セル 71 の開口部の上方に、基板ホルダ 90 を備え、該ホルダ 90 に基板 B を設置した状態で行う。加熱機能を有する蒸着セル 71 内には、成膜用有機材料（蒸着材料）60 が設置されており、蒸着室 91 内部は真空度が高いため、蒸着セル 71 から蒸発した蒸着材料は、開口部から出射されて直進し、基板 B 上に成膜される。蒸着セル 71 の開口部の開口径を調整することにより、蒸発した蒸着材料の最大出射角度 θ を調整することができる。

[0043] 蒸着セル 71 と基板 B とは、できれば 10 cm 以上離間されていることが好ましい。蒸発した蒸着原料は、基板面に対し $0^\circ \sim \theta$ の入射角でほぼ円錐状に広がって入射されることとなる。

[0044] 成膜用有機材料60は、ボート型、バスケット型、ヘアピン型、るつぼ型などの形状の蒸着源として設置されており、特に限定されない。

[0045] 「課題を解決するための手段」の項目において、本発明者は、HPLC純度95%以上、好ましくは98%以上の乾式成膜用有機材料を用いて成膜した有機層であっても、成膜される膜特性にはばらつきがあり、これにより、同等性能の光電変換素子の安定した製造が難しくなっていることを述べた。

[0046] 本発明者は、HPLCでは検出されないごく僅かな残留溶媒があったとしても、成膜用有機材料の調製に用いられる、特に、最終段階にて用いられる溶媒のほとんどは、真空度 1×10^{-3} Pa以下で実施される乾式成膜では、その蒸気圧が、構成有機物の昇華圧よりも高いことから、有機物の昇華前の段階で十分に揮発されるため、膜特性への影響はないものと考えていた。

[0047] しかしながら、後記実施例及び比較例に示されるように、残留溶媒が3 mol%以下の成膜用有機材料を用いた実施例では連続成膜1時間後、2時間後の膜特性はほとんど変わらないのに対し、残留溶媒が3 mol%超の成膜用有機材料を用いた比較例では、時間が経つにつれて膜特性が悪化することが確認された。

[0048] かかる結果から、上記膜特性の悪化の主要因が、そのHPLC純度から無視できると考えられていた残留溶媒であることを見出し、その残留溶媒の成膜用有機材料中における含量が3 mol%以下とすることにより、膜特性のばらつきを抑制し、同等性能の光電変換素子を安定性して製造することができることを見出した。

[0049] このメカニズムについては定かではないが、本発明者は、わずかに含まれる残留溶媒が、熱負荷により分解が促進されるため、または時間が経つにつれて熱負荷の増加によって残留溶媒が有機物と反応することにより、有機物に部分的な分解等の悪影響を及ぼし、その有機物が昇華されて成膜されることから、時間が経つにつれて膜特性の悪化が観察されるものと推察している。

[0050] 後記実施例では、高い光電変換効率が得られる有機光電変換層成膜材料の

乾式成膜において、残留溶媒を 3 mol %以下の成膜用有機材料 60 を用いて光電変換層 32 又は電子ブロッキング層 31 を成膜し、その膜特性、及び光電変換素子 1 を作製した場合の光電変換効率（感度）及び応答速度（立ち上がり時間）について評価している。

[0051] 表 1 には、連続成膜時の膜特性の経時変化が示されており、残留溶媒が 3 mol %以下の成膜用有機材料 60 を用いて成膜することにより、成膜当初（成膜速度安定直後）の光電変換層（有機層）32 の膜純度に対する、連続で2時間成膜実施後に成膜される光電変換層 32 の膜純度の比を 0.9 以上とする、すなわち、膜純度の悪化を 10 %未満に抑制可能であることが確認される。

[0052] また、表 2 には、成膜用有機材料 60 とすることにより、膜特性のばらつきを抑制し、更には、高光電変換効率（感度）、高応答速度（立ち上がり時間）を有する光電変換素子 1 を安定して成膜できることが示されている。

[0053] すなわち、成膜用有機材料 60 は、有機光電変換素子 1 の受光層 30（電子ブロッキング層 31，光電変換層 32）の構成有機物を主成分とし、残留溶媒量が 3mol %以下であることを特徴とするものである。

[0054] 実施例では、受光層 30 の成膜用有機材料として、成膜用有機材料 60 を用いているが、残留溶媒の膜特性への影響は、光電変換層材料や電子ブロッキング材料においてのみ生じるものではもちろんなく、有機光電変換素子における乾式成膜法による成膜用有機材料において、その分解されやすさ等の影響の大小には差があるものの、限定されずに生じるものと考えられる。

[0055] ただし、光電変換素子の素子特性への影響が大きいことから、成膜用有機材料 60 は、受光層 30 を構成する光電変換層 32 及び電子ブロッキング層 31，また図示していない正孔ブロッキング層等に好ましく適用することができる。

[0056] また、残留溶媒の種類についても、影響量に大小はあるもののその種類は限定されない。溶媒としては、例えば、水、アルコール類、エーテル類、ケトン類、スルホキシド類、カーボネート類、アミド類、カルボン酸類、エス

テル類、ニトリル類、ハロゲン類、芳香族類などが挙げられる。更に詳しくは、溶媒が2種類以上含まれる場合は、2種類以上の合計含量が3 mol%以下となるものとする。

[0057] 例えば以下の溶媒が考えられる。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、t-ブチルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、オリゴエチレンオキサイド、オリゴプロピレンオキサイド、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、アニソール、ジフェニルエーテル、THF、ジオキサン、1,3-ジオキサラン、アセトン、MEK、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、酢酸、酢酸エチル、アセトニトリル、ベンゾニトリル、ベンゼン、o-, m-, p-キシレン、トルエン、o-, m-, p-TMB、クロロベンゼン、o-, m-, p-ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、クロロホルム、塩化メチレンなどがあるが上記溶媒に限定されない。

[0058] 受光層30（電子ブロッキング層31，光電変換層32）の成膜は、成膜用有機材料が市販されているようなもの場合は、市販の成膜用有機材料を用意し、成膜用有機材料に含まれる溶媒を、含量3 mol%以下となるように除去する溶媒除去工程を実施して成膜用有機材料60とした後に、所定の乾式成膜法により実施する。

[0059] 成膜用有機材料を合成する場合は、合成された有機物の精製工程にて、又は精製工程後に上記溶媒除去工程を実施した後に、所定の成膜法により受光層30（電子ブロッキング層31，光電変換層32）を成膜すればよい。

[0060] 成膜用有機材料が、加圧して特定の形状に形成した成形体や、それを焼成して焼結させた焼結体、あるいは、顆粒状に造粒されたもの、さらには、そ

れを焼成して得られる顆粒状の焼結体等の場合は、溶媒除去工程は成形や造粒、焼結後に実施してもよい。

[0061] 溶媒除去工程の実施方法は特に制限されないが、昇華精製、再結晶精製、カラムクロマトグラフィー精製、リスラリー、真空乾燥法、再沈殿精製、分液、水、溶媒による洗浄、ろ過、ろ別、イオン交換樹脂クロマトグラフィー、活性炭、珪藻土、イオン交換樹脂、樹脂、無機多孔質（ゼオライト）による吸着、風乾、加熱乾燥法、フリーズドライ等が挙げられる。

[0062] 成膜用有機材料60は、有機光電変換素子1を構成する有機層（受光層30；電子ブロッキング層31，光電変換層32）の乾式成膜に用いられるものであって、有機層の構成有機物を主成分とし、残留溶媒量が3mol%以下となっている。かかる構成の成膜用有機材料60は、成膜時及び／又は成膜された膜内において膜特性に影響を及ぼす量の残留溶媒を含んでいない成膜用材料である。従って、成膜用有機材料60を用いて受光層30を成膜する、あるいは、成膜用有機材料60に含まれる溶媒を含量3mol%以下とする残留溶媒除去工程を備えた成膜方法により受光層30を成膜することにより、同等性能の有機光電変換素子1を安定して製造することができる。

[0063] 以下に、図1に示される光電変換素子1の構成について説明する。上記したように、以下に示す構成において、成膜用有機材料60を用いて、乾式成膜法により、有機層である光電変換層32及び電子ブロッキング層31等の受光層30を成膜することにより、膜特性のばらつきの少ない受光層30とし、高光電変換効率、高応答速度を有する光電変換素子1を安定して製造することができる。

[0064] <基板及び電極>

基板10としては特に制限なく、シリコン基板、ガラス基板等を用いることができる。

[0065] 下部電極20は、光電変換層32で発生した電荷のうちの正孔を捕集するための電極である。下部電極20としては、導電性が良好であれば特に制限されないが、用途に応じて、透明性を持たせる場合と、逆に透明を持たせず

光を反射させるような材料を用いる場合等がある。具体的には、アンチモンやフッ素等をドーピングした酸化錫（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）、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や窒化物などの導電性化合物（一例として窒化チタン（TiN）を挙げる）、更に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、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、及びこれらとITO又は窒化チタンとの積層物などが挙げられる。

[0066] 上部電極40は、光電変換層32で発生した電荷のうちの電子を捕集する電極である。上部電極40は、光電変換層32に光を入射させるために、光電変換層32が感度を持つ波長の光に対して十分に透明な導電性材料であれば特に制限されない。具体的には、アンチモンやフッ素等をドーピングした酸化錫（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）、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、ニッケル等の金属薄膜、更に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、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、及びこれらとITOとの積層物などが挙げられる。この中で好ましいのは、高導電性、透明性等の点から、導電性金属酸化物である。

[0067] 上記電極を形成する方法は特に限定されず、電極材料との適正を考慮して適宜選択することができる。具体的には、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式等により形成することができる。

[0068] 電極の材料がITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルーゲル法など）、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で形成することができる。更に、ITOを用いて作製された

膜に、UV-オゾン処理、プラズマ処理などを施すことができる。電極の材料がTiNの場合、反応性スパッタリング法をはじめとする各種の方法が用いられ、更にUV-オゾン処理、プラズマ処理などを施すことができる。

[0069] 上部電極40は有機光電変換層32上に成膜するため、有機光電変換層32の特性を劣化させることのない方法で成膜される事が好ましいことから、プラズマフリーで作製することが好ましい。ここで、プラズマフリーとは、上部電極40の成膜中にプラズマが発生しないか、又はプラズマ発生源から基体までの距離が2cm以上、好ましくは10cm以上、更に好ましくは20cm以上であり、基体に到達するプラズマが減るような状態を意味する。

[0070] 上部電極40の成膜中にプラズマが発生しない装置としては、例えば、電子線蒸着装置（EB蒸着装置）やパルスレーザー蒸着装置がある。EB蒸着装置又はパルスレーザー蒸着装置については、沢田豊監修「透明導電膜の新展開」（シーエムシー刊、1999年）、沢田豊監修「透明導電膜の新展開Ⅱ」（シーエムシー刊、2002年）、日本学術振興会著「透明導電膜の技術」（オーム社、1999年）、及びそれらに付記されている参考文献等に記載されているような装置を用いることができる。以下では、EB蒸着装置を用いて透明電極膜の成膜を行う方法をEB蒸着法と言い、パルスレーザー蒸着装置を用いて透明電極膜の成膜を行う方法をパルスレーザー蒸着法と言う。

[0071] プラズマ発生源から基体への距離が2cm以上であって基体へのプラズマの到達が減るような状態を実現できる装置（以下、プラズマフリーである成膜装置という）については、例えば、対向ターゲット式スパッタ装置やアークプラズマ蒸着法などが考えられ、それらについては沢田豊監修「透明導電膜の新展開」（シーエムシー刊、1999年）、沢田豊監修「透明導電膜の新展開Ⅱ」（シーエムシー刊、2002年）、日本学術振興会著「透明導電膜の技術」（オーム社、1999年）、及びそれらに付記されている参考文献等に記載されているような装置を用いることができる。

[0072] TCOなどの透明導電膜を上部電極40とした場合、DCショート、あるいはリーク電流増大が生じる場合がある。この原因の一つは、光電変換層32に導入される微細なクラックがTCOなどの緻密な膜によってカバレッジされ、反対側の下部電極20との間の導通が増すためと考えられる。そのため、Alなど膜質が比較して劣る電極の場合、リーク電流の増大は生じにくい。上部電極40の膜厚を、光電変換層32の膜厚（すなわち、クラックの深さ）に対して制御する事により、リーク電流の増大を大きく抑制できる。上部電極40の厚みは、光電変換層32厚みの1/5以下、好ましくは1/10以下であるようにする事が望ましい。

[0073] 通常、導電性膜をある範囲より薄くすると、急激な抵抗値の増加をもたらすが、本実施形態に係る光電変換素子を組み込んだ固体撮像素子では、シート抵抗は、好ましくは100～10000Ω/□でよく、薄膜化できる膜厚の範囲の自由度は大きい。また、上部電極40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す。光透過率の増加は、光電変換層32での光吸収を増大させ、光電変換能を増大させるため、非常に好ましい。薄膜化に伴う、リーク電流の抑制、薄膜の抵抗値の増大、透過率の増加を考慮すると、上部電極40の膜厚は、5～100nmであることが好ましく、5～20nmである事がより好ましい。

[0074] 上部電極40と下部電極20間にバイアス電圧を印加することで、光電変換層32で発生した電荷のうち、正孔を下部電極20に、電子を上部電極40に移動させることができる。

[0075] <受光層>

受光層30は、少なくとも光電変換層32を含む有機層であり、成膜用有機材料60を用いて、乾式成膜法により成膜された有機層を含む。本実施形態では、受光層30は、電子ブロッキング層31と光電変換層32とにより構成されており、これらのいずれか又は両方が成膜用有機材料60を用いて乾式成膜法により成膜されている。より膜特性のばらつきを抑制するためには、受光層30に含まれる有機層ができるだけ多くの層が成膜用有機材料60

Oを用いて成膜されることが好ましい。

[0076] 受光層30は、乾式成膜法又は湿式成膜法により形成することができる。

乾式成膜法は、均一な膜形成が容易であり不純物が混入し難い点、また、膜厚コントロールや異種材料に積層が容易である点で好ましい。

[0077] 乾式成膜法の具体的な例としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、MBE法等の物理気相成長法あるいはプラズマ重合等のCVD法が挙げられる。好ましくは真空蒸着法であり、真空蒸着法により成膜する場合、真空度、蒸着温度等の製造条件は常法に従って設定することができる。蒸着法により、受光層30を形成する場合は、蒸着可能温度よりも、分解温度が大きいほど、蒸着時の熱分解が抑制できるので好ましい。

[0078] 受光層30を乾式成膜法により形成する場合、形成時の真空度は、受光層形成時の素子特性の劣化を防止することを考慮すると、 1×10^{-3} Pa以下が好ましく、 4×10^{-4} Pa以下がさらに好ましく、 1×10^{-4} Pa以下が特に好ましい。

[0079] 受光層30の厚みは、10 nm以上1000 nm以下が好ましく、さらに好ましくは50 nm以上800 nm以下、特に好ましくは100 nm以上600 nm以下である。10 nm以上とすることにより、好適な暗電流抑制効果が得られ、1000 nm以下とすることにより、好適な光電変換効率が得られる。

[0080] <<光電変換層>>

光電変換層32は、光を受光し、その光量に応じた電荷を発生するものであり、有機の光電変換材料を含んで構成されている。

[0081] 本実施形態の光電変換素子1は、光電変換層32に、p型有機半導体（p型有機化合物）と、n型有機半導体とを混合した混合層を備えた構成としている。この混合層は、p型有機半導体材料の成膜用有機材料60と、n型有機半導体材料の成膜用有機材料60との共蒸着により成膜されたものであることが好ましい。

[0082] ここで、混合層とは、複数の材料が混ざり合った又は分散した層のことを

いい、本実施形態では、p型有機半導体とn型有機半導体を共蒸着することで形成される層である。

[0083] 光電変換層32を構成するn型有機半導体（化合物）としては特に制限されないが、フラレーンまたはフラレーン誘導体であることが好ましい。フラレーンとしては、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₅₄₀、ミックスドフラレーン、フラレーンナノチューブ等が挙げられる。

[0084] また、フラレーン誘導体とはこれらに置換基が付加された化合物のことを表す。フラレーン誘導体の置換基として好ましくは、アルキル基、アリール基、又は複素環基である。アルキル基として更に好ましくは、炭素数1～12までのアルキル基であり、アリール基、及び複素環基として好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、ベンズイミダゾール環、イミダゾピリジン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチン環、フェノチアジン環、またはフェナジン環であり、さらに好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピリジン環、イミダゾール環、オキサゾール環、またはチアゾール環であり、特に好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、またはピリジン環である。これらはさらに置換基を有していてもよく、その置換基は可能な限り結合して環を形成してもよい。なお、複数の置換基を有しても良く、それらは同一であっても異なっても良い。また、複数の置換基は可能な限り結合して環を形成

してもよい。

[0085] 光電変換層 32 を構成する p 型有機半導体（化合物）は蒸着速度の安定性に大きな影響を与えない適切な粒径を有していることが好ましい。p 型有機半導体および n 型有機半導体の平均粒径は 10 ~ 800 μm が好ましく、20 ~ 700 μm がさらに好ましい。

[0086] 光電変換層 32 を構成する p 型有機半導体（化合物）は、ドナー性有機半導体（化合物）であり、主に正孔輸送性有機化合物に代表され、電子を供与しやすい性質がある有機化合物をいう。さらに詳しくは 2 つの有機材料を接触させて用いたときにイオン化ポテンシャルの小さい方の有機化合物をいう。従って、ドナー性有機化合物は、電子供与性のある有機化合物であればいずれの有機化合物も使用可能である。

[0087] 例えば、トリアリールアミン化合物、ピラン化合物、キナクリドン化合物、ベンジジン化合物、ピラゾリン化合物、スチリルアミン化合物、ヒドラゾン化合物、トリフェニルメタン化合物、カルバゾール化合物、ポリシラン化合物、チオフェン化合物、フタロシアニン化合物、シアニン化合物、メロシアニン化合物、オキソノール化合物、ポリアミン化合物、インドール化合物、ピロール化合物、ピラゾール化合物、ポリアリーレン化合物、縮合芳香族炭素環化合物（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体）、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体等を用いることができる。なお、これに限らず、n 型有機半導体として用いた有機化合物よりもイオン化ポテンシャルの小さい有機化合物であればドナー性有機半導体として用いてよい。

[0088] 上記の中でも、好ましいのは、トリアリールアミン化合物、ピラン化合物、キナクリドン化合物、ピロール化合物、フタロシアニン化合物、メロシアニン化合物、縮合芳香族炭素環化合物である。

[0089] p 型有機半導体としてはいかなる有機色素を用いてもよいが、好ましいものとしては、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）、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、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、スピロ化合物、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、ペリノン色素、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、ジフェニルアミン色素、キナクリドン色素、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、ジケトピロロピロール色素、ジオキササン色素、ポルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、金属錯体色素、縮合芳香族炭素環系色素（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体）が挙げられる。

[0090] 光電変換層32内のn型有機半導体の比率が大きすぎると入射光の吸収量が低下し、光電変換効率が減少する。従って、例えばn型有機半導体がフラーレン又はフラーレン誘導体である場合、光電変換層32に含まれるフラーレン又はフラーレン誘導体は85%以下の組成であることが好ましい。

[0091] n型有機半導体がフラーレン又はフラーレン誘導体である場合に好適であり、成膜用有機材料60を用いて成膜されることが好ましいp型有機半導体については後記する。

[0092] <<電子ブロッキング層>>

受光層30に含まれる電子ブロッキング層31は、下部電極20から光電変換層32に電子が注入されるのを抑制し、光電変換層32で発生した電子が電極20側に流れるのを阻害するための層である。電子ブロッキング層31は、有機材料又は無機材料、あるいはその両方を含んで構成されている。

[0093] 電子ブロッキング層31は、複数層で構成してあってもよい。このように

することで、電子ブロッキング層 31 を構成する各層の間に界面ができ、各層に存在する中間準位に不連続性が生じる。この結果、中間準位等を介した電荷の移動がしにくくなるため電子ブロッキング効果を高めることができる。但し、電子ブロッキング層 31 を構成する各層が同一材料であると、各層に存在する中間準位が全く同じとなる場合も有り得るため、電子ブロッキング効果を更に高めるために、各層を構成する材料を異なるものにすることが好ましい。

[0094] 電子ブロッキング層 31 には、電子供与性有機材料を用いることができる。具体的には、低分子材料では、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) や 4, 4' -ビス [N - (ナフチル) - N - フェニル - アミノ] ビフェニル (α -NPD) 等の芳香族ジアミン化合物、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、テトラヒドロイミダゾール、ポリアリーールアルカン、ブタジエン、4, 4', 4'' -トリス (N - (3 -メチルフェニル) N - フェニル - アミノ) トリフェニルアミン (m-MTDATA)、ポルフィン、テトラフェニルポルフィン銅、フタロシアニン、銅フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキサイド等のポリフィリン化合物、トリアゾール誘導体、オキサジザゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーールアミン誘導体、フルオレン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、シラザン誘導体などを用いることができ、高分子材料では、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や、その誘導体を用いることができる。電子供与性化合物でなくとも、十分な正孔輸送性を有する化合物であれば用いることは可能である。

[0095] 電子ブロッキング層 31 としては無機材料を用いることもできる。一般的

に、無機材料は有機材料よりも誘電率が大きいので、電子ブロッキング層 31 に用いた場合に、光電変換層 32 に電圧が多くかかるようになり、光電変換効率を高くすることができる。電子ブロッキング層 31 となりうる材料としては、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、酸化イリジウム等がある。

[0096] 複数層からなる電子ブロッキング層 31 において、複数層のうち光電変換層 32 と隣接する層が該光電変換層 32 に含まれる p 型有機半導体と同じ材料からなる層であることが好ましい。電子ブロッキング層 31 にも同じ p 型有機半導体を用いることで、光電変換層 32 と隣接する層の界面に中間準位が形成されるのを抑制し、暗電流を更に抑制することができる。

[0097] 電子ブロッキング層 31 が単層の場合にはその層を無機材料からなる層とすることができ、または、複数層の場合には 1 つ又は 2 以上の層を無機材料からなる層とすることができる。

[0098] n 型有機半導体がフラーレン又はフラーレン誘導体である場合に好適であり、成膜用有機材料 60 を用いて成膜されることが好ましい電子供与性有機材料については後記する。

[0099] また、下部電極 20 において電子を捕集し、上部電極 40 において正孔を捕集するようにバイアス電圧を印加する構成とする場合には、電子ブロッキング層 31 の代わりに正孔ブロッキング層を設ける構成とすればよい。正孔ブロッキング層は、下部電極 20 から光電変換層 32 に正孔が注入されるのを抑制し、光電変換層 32 で発生した正孔が下部電極 20 側に流れてしまうのを阻害するための有機材料で構成された層とすればよい。正孔ブロッキング層も複数層にすることで、正孔ブロッキング効果を高めることができる。

[0100] <<正孔ブロッキング層>>

また、上部電極 40 で捕集された電子又は正孔をその量に応じた電圧信号に変換して外部に取り出すようにしてもよい。この場合には、上部電極 40

と光電変換層 32 との間に電子ブロッキング層又は正孔ブロッキング層を設ければよい。いずれの場合も、下部電極 20 と上部電極 40 で挟まれた部分が受光層 30 となる。

[0101] 正孔ブロッキング層には、電子受容性有機材料を用いることができる。電子受容性材料としては、1,3-ビス(4-tert-ブチルフェニル-1,3,4-オキサジアゾリル)フェニレン(OXD-7)等の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、及びこれらの誘導体、トリアゾール化合物、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体、ビス(4-メチル-8-キノリナート)アルミニウム錯体、ジスチルアアリーレン誘導体、シロール化合物などを用いることができる。また、電子受容性有機材料でなくとも、十分な電子輸送性を有する材料ならば使用することは可能である。ポルフィリン系化合物や、DCM(4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-(4-(ジメチルアミノスチリル))-4Hピラン)等のスチリル系化合物、4Hピラン系化合物を用いることができる。

[0102] 正孔ブロッキング層も、成膜用有機材料 60 を用いて成膜されることが好ましい。

[0103] <封止層>

封止層 50 は、水、酸素等の有機材料を劣化させる因子が有機材料を含む受光層に侵入するのを防ぐための層である。封止層 50 は、下部電極 20、電子ブロッキング層 31、光電変換層 32、及び上部電極 40 を覆って形成されている。

[0104] 光電変換素子 1 では、入射光は封止層 50 を通じて光電変換層 32 に到達するので、光電変換層 32 に光を入射させるために、光電変換層 32 が感度を持つ波長の光に対して十分に透明である必要がある。かかる封止層 50 としては、水分子を浸透させない緻密な金属酸化物・金属窒化物・金属窒化酸化物などセラミクスやダイヤモンド状炭素(DLC)などがあげられ、従来から、酸化アルミニウム、酸化珪素、窒化珪素、窒化酸化珪素やそれらの積

層膜、それらと有機高分子の積層膜などが用いられている。

- [0105] 封止層 50 は、単一材料からなる薄膜で構成することもできるが、多層構成にして各層に別々の機能を付与することで、封止層 50 全体の応力緩和、製造工程中の発塵等によるクラック、ピンホールなどの欠陥発生の抑制、材料開発の最適化が容易になることなどの効果が期待できる。例えば、封止層 50 は、水分子などの劣化因子の浸透を阻止する本来の目的を果たす層の上に、その層で達成することが難しい機能を持たせた「封止補助層」を積層した 2 層構成を形成することができる。3 層以上の構成も可能だが、製造コストを勘案するとなるべく層数は少ない方が好ましい。
- [0106] 封止層 50 の形成方法は、特に制限されず、既に成膜された光電変換層 32 等の性能、膜質をなるべく劣化させない方法で成膜されることが好ましい。従来、各種真空成膜技術により成膜することが一般的であるが、従来の封止層は、基板表面の構造物、基板表面の微小欠陥、基板表面に付着したパーティクルなどによる段差において、薄膜の成長が困難なので（段差が影になるので）平坦部と比べて膜厚が顕著に薄くなる。このために段差部分が劣化因子の浸透する経路になってしまう。この段差を封止層で完全に被覆するには、平坦部において $1\ \mu\text{m}$ 以上の膜厚になるように成膜して、封止層全体を厚くする必要がある。封止層形成時の真空度は、 $1 \times 10^3\ \text{Pa}$ 以下が好ましく、 $5 \times 10^2\ \text{Pa}$ 以下がさらに好ましい。
- [0107] しかしながら、画素寸法が $2\ \mu\text{m}$ 未満、特に $1\ \mu\text{m}$ 程度の撮像素子とした場合、封止層 50 の膜厚が大きいと、カラーフィルタと光電変換層との距離が大きくなり、封止層内で入射光が回折／発散し、混色が発生する恐れがある。従って、画素寸法が $1\ \mu\text{m}$ 程度の撮像素子への適用を考えた場合、封止層 50 の膜厚を減少させても素子性能が劣化しないような封止層材料／製造方法が必要になる。
- [0108] 原子層堆積（ALD）法は、CVD 法の一つで、薄膜材料となる有機金属化合物分子、金属ハロゲン化物分子、金属水素化物分子の基板表面への吸着／反応と、それらに含まれる未反応基の分解を、交互に繰返して薄膜を形成

する技術である。基板表面へ薄膜材料が到達する際は上記低分子の状態なので、低分子が入り込めるごくわずかな空間さえあれば薄膜が成長可能である。そのために、従来の薄膜形成法では困難であった段差部分を完全に被覆し（段差部分に成長した薄膜の厚さが平坦部分に成長した薄膜の厚さと同じ）、すなわち段差被覆性が非常に優れる。そのため、基板表面の構造物、基板表面の微小欠陥、基板表面に付着したパーティクルなどによる段差を完全に被覆できるので、そのような段差部分が光電変換材料の劣化因子の浸入経路にならない。封止層50の形成を原子層堆積法で行なった場合は従来技術よりも効果的に必要な封止層膜厚を薄くすることが可能になる。

[0109] 原子層堆積法で封止層50を形成する場合は、先述した封止層50に好ましいセラミクスに対応した材料を適宜選択できる。もっとも、本発明の光電変換層は有機光電変換材料を使用するために、有機光電変換材料が劣化しないような、比較的低温で薄膜成長が可能な材料に制限される。アルキルアルミニウムやハロゲン化アルミニウムを材料とした原子層堆積法によると、有機光電変換材料が劣化しない200℃未満で緻密な酸化アルミニウム薄膜を形成することができる。特にトリメチルアルミニウムを使用した場合は100℃程度でも酸化アルミニウム薄膜を形成でき好ましい。酸化珪素や酸化チタンも材料を適切に選択することで酸化アルミニウムと同様に200℃未満で緻密な薄膜を形成することができ好ましい。

[0110] なお、原子層堆積法により形成した薄膜は、段差被覆性、緻密性という観点からは比類なく良質な薄膜形成を低温で達成できる。もっとも、薄膜材料の物性が、フォトリソグラフィ工程で使用する薬品で劣化してしまうことがある。例えば、原子層堆積法で成膜した酸化アルミニウム薄膜は非晶質なので、現像液や剥離液のようなアルカリ溶液で表面が侵食されてしまう。

[0111] また、原子層堆積法のようなCVD法で形成した薄膜は内部応力が非常に大きな引張応力を持つ例が多く、半導体製造工程のように、断続的な加熱、冷却が繰返される工程や、長期間の高温／高湿度雰囲気下での保存／使用により、薄膜自体に亀裂の入る劣化が発生することがある。

- [0112] 従って、原子層堆積法により成膜した封止層 50 を用いる場合は、耐薬品性に優れ、且つ、封止層 50 の内部応力を相殺可能な封止補助層を形成することが好ましい。
- [0113] かかる補助封止層としては、例えば、スパッタ法などの物理的气相成膜（PVD）法で成膜した耐薬品性に優れる金属酸化物、金属窒化物、金属窒化酸化物などのセラミックスのいずれか 1 つを含む層が挙げられる。スパッタ法などの PVD 法で成膜したセラミックスは大きな圧縮応力を持つことが多く、原子層堆積法で形成した封止層 50 の引張応力を相殺することができる。
- [0114] 原子層堆積法で形成した封止層 50 としては、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化チタンのいずれかを含むことが好ましく、封止補助層としては、酸化アルミニウム、酸化珪素、窒化珪素、窒化酸化珪素のいずれか 1 つを含むスパッタ膜が好ましい。この場合、封止層 50 の膜厚は 0.05 μm 以上、0.5 μm 以下であることが好ましい。
- [0115] 以上のように、光電変換素子 1 は構成されている。
- [0116] 以下に、n 型有機半導体がフラレン又はフラレン誘導体である場合に好適な p 型有機半導体材料について説明する。これらの材料は、フラレン又はフラレン誘導体を n 型半導体として用いる場合は、フラレン又はフラレン誘導体よりも HOMO 準位が浅い化合物であり、可視光領域（波長 400 nm ~ 700 nm）に吸収ピークを有する色素である。
- [0117] また、続いて、n 型有機半導体がフラレン又はフラレン誘導体である場合に好適な電子ブロッキング層材料（電子供与性有機材料）についても説明する。
- [0118] なお、これらの化合物は、フラレン又はフラレン誘導体を n 型半導体として用いる場合は、p 型有機半導体材料、電子供与性有機材料として好適であるが、その他の構成である場合は、他の機能層として用いてもよい。既に述べたように、これらの有機化合物の層は、成膜用有機材料 60 を用いて成膜されることが好ましい。
- [0119] <<p 型有機半導体材料>>

p型有機半導体の好適な材料として例えば、下記一般式（D-I）で表される化合物であることが好ましい。

[化1]



（一般式（D-I）中、 Z_1 は5又は6員環を形成するのに必要な原子群を表す。 L_1 、 L_2 、及び L_3 はそれぞれ独立に、無置換メチン基、又は置換メチン基を表す。 D_1 は原子群を表す。 n は0以上の整数を表す。）

[0120] 一般式（D-I）中、 Z_1 は、少なくとも2つの炭素原子を含む環であって、5員環、6員環、又は、5員環及び6員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。5員環、6員環、又は、5員環及び6員環の少なくともいずれかを含む縮合環としては、通常メロシアニン色素で酸性核として用いられるものが好ましく、その具体例としては例えば以下のものが挙げられる。

[0121] （a）1，3-ジカルボニル核：例えば1，3-インダンジオン核、1，3-シクロヘキサジオン、5，5-ジメチルー1，3-シクロヘキサジオン、1，3-ジオキササン-4，6-ジオン等。

（b）ピラゾリノン核：例えば1-フェニルー2-ピラゾリン-5-オン、3-メチルー1-フェニルー2-ピラゾリン-5-オン、1-（2-ベンゾチアゾイル）-3-メチルー2-ピラゾリン-5-オン等。

（c）イソオキサゾリノン核：例えば3-フェニルー2-イソオキサゾリン-5-オン、3-メチルー2-イソオキサゾリン-5-オン等。

（d）オキシインドール核：例えば1-アルキルー2，3-ジヒドロ-2-オキシインドール等。

（e）2，4，6-トリケトヘキサヒドロピリミジン核：例えばバルビツール酸又は2-チオバルビツール酸及びその誘導体等。誘導体としては例えば1-メチル、1-エチル等の1-アルキル体、1，3-ジメチル、1，3-ジエチル、1，3-ジブチル等の1，3-ジアルキル体、1，3-ジフェニル、1，3-ジ（p-クロロフェニル）、1，3-ジ（p-エトキシカル

ボニルフェニル)等の1, 3-ジアリール体、1-エチル-3-フェニル等の1-アルキル-1-アリール体、1, 3-ジ(2-ピリジル)等の1, 3位ジヘテロ環置換体等が挙げられる。

(f) 2-チオ-2, 4-チアゾリジンジオン核: 例えばローダニン及びその誘導体等。誘導体としては例えば3-メチルローダニン、3-エチルローダニン、3-アリルローダニン等の3-アルキルローダニン、3-フェニルローダニン等の3-アリールローダニン、3-(2-ピリジル)ローダニン等の3位ヘテロ環置換ローダニン等が挙げられる。

[0122] (g) 2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン(2-チオ-2, 4-(3H, 5H)-オキサゾールジオン核: 例えば3-エチル-2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン等。

(h) チアナフテノン核: 例えば3(2H)-チアナフテノン-1, 1-ジオキサイド等。

(i) 2-チオ-2, 5-チアゾリジンジオン核: 例えば3-エチル-2-チオ-2, 5-チアゾリジンジオン等。

[0123] (j) 2, 4-チアゾリジンジオン核: 例えば2, 4-チアゾリジンジオン、3-エチル-2, 4-チアゾリジンジオン、3-フェニル-2, 4-チアゾリジンジオン等。

(k) チアゾリン-4-オン核: 例えば4-チアゾリノン、2-エチル-4-チアゾリノン等。

(l) 2, 4-イミダゾリジンジオン(ヒダントイン)核: 例えば2, 4-イミダゾリジンジオン、3-エチル-2, 4-イミダゾリジンジオン等。

(m) 2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン(2-チオヒダントイン)核: 例えば2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン、3-エチル-2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン等。

(n) イミダゾリン-5-オン核: 例えば2-プロピルメルカプト-2-イミダゾリン-5-オン等。

(o) 3, 5-ピラゾリジンジオン核: 例えば1, 2-ジフェニル-3,

5-ピラゾリジンジオン、1, 2-ジメチル-3, 5-ピラゾリジンジオン等。

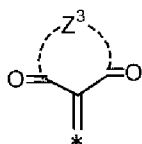
(p) ベンゾチオフェン-3-オン核：例えばベンゾチオフェン-3-オン、オキソベンゾチオフェン-3-オン、ジオキソベンゾチオフェン-3-オン等。

(q) インダノン核：例えば1-インダノン、3-フェニル-1-インダノン、3-メチル-1-インダノン、3, 3-ジフェニル-1-インダノン、3, 3-ジメチル-1-インダノン等。

[0124] Z_1 で表される環として好ましくは、1, 3-ジカルボニル核、ピラゾリノン核、2, 4, 6-トリケトヘキサヒドロピリミジン核（チオケトン体も含み、例えばバルビツール酸核、2-チオバルビツール酸核）、2-チオ-2, 4-チアゾリジンジオン核、2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン核、2-チオ-2, 5-チアゾリジンジオン核、2, 4-チアゾリジンジオン核、2, 4-イミダゾリジンジオン核、2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン核、2-イミダゾリン-5-オン核、3, 5-ピラゾリジンジオン核、ベンゾチオフェン-3-オン核、インダノン核であり、より好ましくは1, 3-ジカルボニル核、2, 4, 6-トリケトヘキサヒドロピリミジン核（チオケトン体も含み、例えばバルビツール酸核、2-チオバルビツール酸核）、3, 5-ピラゾリジンジオン核、ベンゾチオフェン-3-オン核、インダノン核であり、更に好ましくは1, 3-ジカルボニル核、2, 4, 6-トリケトヘキサヒドロピリミジン核（チオケトン体も含み、例えばバルビツール酸核、2-チオバルビツール酸核）であり、特に好ましくは1, 3-インダンジオン核、バルビツール酸核、2-チオバルビツール酸核及びそれらの誘導体である。

Z_1 で表される環としては下記一般式 (Z_1) で表されることが好ましい。

[化2]



... (Z_1)

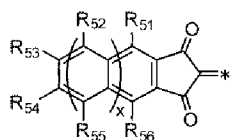
(Z^3 は少なくとも3つの炭素原子を含む環であって、5員環、6員環、又は、5員環及び6員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。 $*$ は一般式(D-1)における L_1 との結合位置を表す。)

[0125] Z^3 としては上記 Z_1 により形成される環中から選ぶことができ、好ましくは1, 3-ジカルボニル核、2, 4, 6-トリケトヘキサヒドロピリミジン核(チオケトン体も含む)であり、特に好ましくは1, 3-インダンジオン核、バルビツール酸核、2-チオバルビツール酸核及びそれらの誘導体である。

[0126] 一般式(D-1)において、 Z_1 で表される環はアクセプター部として機能する場合があるが、アクセプター部同士の相互作用を制御する事により、フラレンと共蒸着膜とした際、高い正孔輸送性を発現させる事ができることを本発明者らは見出した。アクセプター部の構造、及び立体障害となる置換基の導入により相互作用の制御を行う事が可能である。バルビツール酸核、2-チオバルビツール酸核において、2つのN位の水素を好ましくは2つとも、置換基により置換する事で好ましく分子間相互作用を制御する事が可能であり、置換基としては後述する置換基Wが挙げられるが、より好ましくはアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基である。

Z_1 で表される環が下記一般式(D-V)で表される場合が好ましい。

[化3]



... (D-V)

(一般式(D-V)中、 $R_{51} \sim R_{56}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 $R_{51} \sim R_{56}$ のうち隣接する2つが互いに結合して環を形成してもよい。 $*$ は L_1 との結合位置を表す。 x は0または1を表す。)

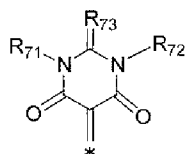
[0127] 一般式(D-V)で表される基において、 $R_{51} \sim R_{56}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。置換基としては例えば後述する置換基Wとして

挙げたものが適用でき、好ましくはアルキル基であり、より好ましくは炭素数 1～6 のアルキル基である。また、 $R_{51} \sim R_{56}$ のうち隣接する 2 つが互いに結合して環を形成してもよい。環形成する場合としては、 R_{53} と R_{54} が結合して環（例えば、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環）を形成する場合が好ましい。

[0128] $R_{51} \sim R_{56}$ としては全てが水素原子である場合が好ましい。

[0129] Z_1 で表される環が 2, 4, 6-トリケトヘキサヒドロピリミジン核（チオケトン体も含む）の場合、一般式（D-VI）で表される基である場合が好ましい。

[化4]



... (D-VI)

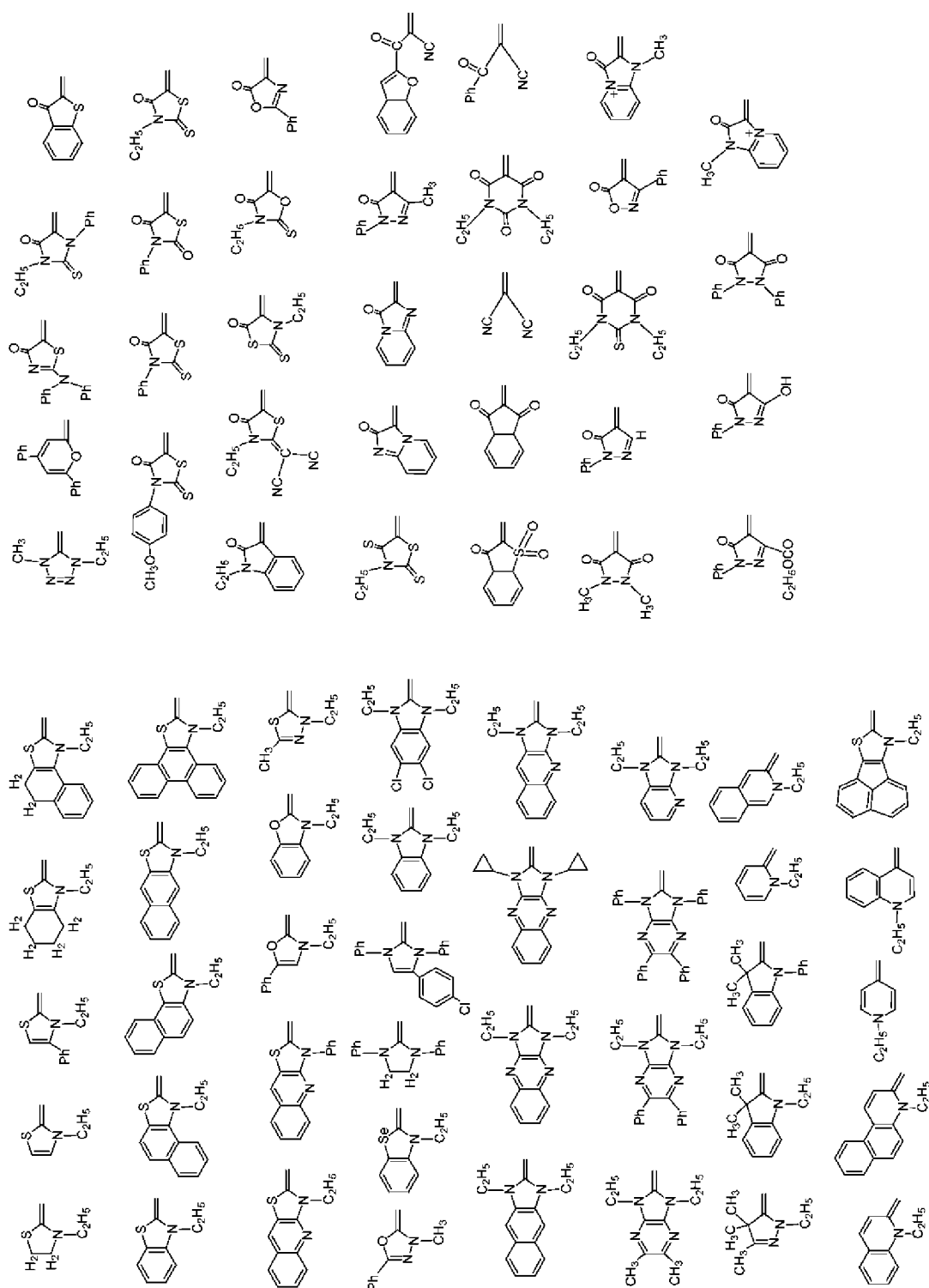
（一般式（D-VI）中、 R_{71} 及び R_{72} はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 R_{73} は、酸素原子、硫黄原子又は置換基を表す。 $*$ は L_1 との結合位置を表す。）

[0130] 前記一般式（D-VI）において、 R_{71} 及び R_{72} はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。置換基としては例えば後述する置換基 W として挙げたものが適用できる。 R_{71} 及び R_{72} としてはそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基（好ましくは 2-ピリジル等）が好ましく、炭素数 1～6 のアルキル基（例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、*t*-ブチル）を表す場合がより好ましい。

[0131] R_{73} は、酸素原子、硫黄原子又は置換基を表すが、 R_{73} としては酸素原子、又は硫黄原子を表す場合が好ましい。前記置換基としては結合部が窒素原子であるものと炭素原子であるものが好ましく、窒素原子の場合はアルキル基（炭素数 1～12）若しくはアリール基（炭素数 6～12）が好ましく、具体的にはメチルアミノ基、エチルアミノ基、ブチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、フェニルアミノ基、又はナフチルアミノ基が挙げられる。炭素原子

の場合は更に少なくとも一つの電子求引性基が置換していれば良く、電子求引性基としてはカルボニル基、シアノ基、スルホキシド基、スルホニル基、又はホスホリル基が挙げられ、更に置換基を有している場合が良い。この置換基としては後述する置換基Wが挙げられる。R₇₃としては、該炭素原子を含む5員環又は6員環を形成するものが好ましく、具体的には下記構造のものが挙げられる。なお、基中のPhはフェニル基を表す。

[化5]



[0132] 一般式 (D-I) において、 L_1 、 L_2 、及び L_3 はそれぞれ独立に、無置換メチン基、又は置換メチン基を表す。置換メチン基同士が結合して環を形成してもよい。環としては6員環（例えば、ベンゼン環等）が挙げられる。置

換メチン基の置換基としては後述の置換基Wが挙げられるが、 L_1 、 L_2 及び L_3 は全てが無置換メチン基である場合が好ましい。

[0133] 一般式 (D-I) において、 n は0以上の整数を表し、好ましくは0以上3以下の整数を表し、より好ましくは0である。 n を増大させた場合、吸収波長域が長波長にすることができるが、熱による分解温度が低くなる。可視域に適切な吸収を有し、かつ蒸着成膜時の熱分解を抑制する点で $n=0$ が好ましい。

[0134] 一般式 (D-I) において、 D_1 は原子群を表す。 D_1 は $-NR^a(R^b)$ を含む基であることが好ましく、更に、前記 D_1 が $-NR^a(R^b)$ が置換したアリール基（好ましくは、置換基を有してもよい、フェニル基又はナフチル基）を表す場合が好ましい。 R^a 、及び R^b はそれぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表し、該置換基としては後述する置換基Wが挙げられるが、好ましくは、脂肪族炭化水素基（好ましくは置換基を有してもよいアルキル基又はアルケニル基）、アリール基、又はヘテロ環基である。

[0135] ヘテロ環としては、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサジアゾール環等の5員環が好ましい。

[0136] R^a 、 R^b が置換基（好ましくはアルキル基、アルケニル基）である場合、それらの置換基は、 $-NR^a(R^b)$ が置換したアリール基の芳香環（好ましくはベンゼン環、ナフタレン環）骨格の水素原子、又は置換基と結合して環（好ましくは6員環）を形成してもよい。

[0137] R^a 、 R^b は互いに置換基同士が結合して環（好ましくは5員又は6員環、より好ましくは6員環）を形成してもよく、また、 R^a 、 R^b はそれぞれが L （ L_1 、 L_2 、 L_3 のいずれかを表す）中の置換基と結合して環（好ましくは5員又は6員環、より好ましくは6員環）を形成してもよい。

[0138] D_1 はパラ位にアミノ基が置換したアリール基（好ましくはフェニル基、ナフチル基）である場合が好ましい。該アミノ基の置換基としては、後述する置換基Wが挙げられるが、脂肪族炭化水素基（好ましくは置換されてよいアルキル基）、アリール基（好ましくは置換されてよいフェニル基、ナフチル

基)、又はヘテロ環基が好ましい。前記アミノ基としてはアリール基が2つ置換した、いわゆるジアリール基置換のアミノ基が好ましい。更に該アミノ基の置換基(好ましくは置換されてよいアルキル基、アルケニル基)はアリール基の芳香環(好ましくはベンゼン環、ナフチル基)骨格の水素原子、又は置換基と結合して環(好ましくは6員環)を形成してもよい。

[0139] R^a 、 R^b が脂肪族炭化水素基、アリール基、ヘテロ環基の場合の置換基として好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルホニル基、シリル基、芳香族ヘテロ環基であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリル基、芳香族ヘテロ環基であり、更に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリル基、芳香族ヘテロ環基である。具体例は後述する置換基Wで挙げたものが適用できる。

[0140] R^a 、 R^b として好ましくはアルキル基、アリール基、又は芳香族ヘテロ環基である。 R^a 、 R^b として特に好ましくはアルキル基、Lと連結して環を形成するアルキレン基、又はアリール基であり、より好ましくは炭素数1~8のアルキル基、Lと連結して5ないし6員環を形成するアルキレン基、又は置換若しくは無置換のアリール基であり、更に好ましくは炭素数1~8のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基であり、特に好ましくは置換若しくは無置換のフェニル基、ナフチル基である。

[0141] D_1 は下記の一般式(D-II)で表される場合も好ましい。

[化6]



(一般式(D-II)中、 R_{21} 、及び R_{22} はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 Ar_{21} は芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表す。*は結合位置を表す。 Ar_{21} と R_{21} 、 Ar_{21} と R_{22} 、 R_{21} と R_{22} はそれぞれ

互いに結合して環を形成してもよい。)

[0142] R_{21} 、及び R_{22} はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、該置換基としては後述する置換基Wが挙げられる。これらは更に置換基を有していてもよい。更なる置換基の具体例は後述の置換基Wが挙げられ、好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基であり、より好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、であり、更に好ましくはフッ素原子、アルキル基、アリール基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基であり、最も好ましくはアルキル基である。アルキル基としては直鎖又は分岐構造のものが好ましく、炭素数1～20が好ましく、1～10がより好ましく、1～5が更に好ましい。

[0143] R_{21} 、 R_{22} として好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルホニル基、シリル基、芳香族ヘテロ環基であり、より好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリル基、芳香族ヘテロ環基（好ましくはフラン環、チオフェン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環）であり、更に好ましくはアルキル基、アリール基、又は芳香族ヘテロ環基（好ましくはフラン環、チオフェン環、ピリジン環、オキサジアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環）であり、特に好ましくはアルキル基、又はアリール基であり、中でも好ましくは炭素数1～8のアルキル基、又はフェニル基、アルキル置換フェニル基、フェニル置換フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基又はフルオレニル基（好ましくは9, 9'-ジメチル-2-フルオレニル基）であり、特に好ましくは置換若しくは無置換のアリール基であり、最も好ましくは置換若しくは無置換のフェニル基、ナフチル基である。また、これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよい。

[0144] $A_{r_{21}}$ は芳香族炭化水素環又は芳香族複素環基を表し、これらが有してもよい置換基としては後述する置換基Wが挙げられる。 $A_{r_{21}}$ として好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、インダン環、アントラセン環、フルオレン環、ピレン環、フェナントレン環、ペリレン環、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環、フェナントリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、シンノリン環、アクリジン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ナフチリジン環、プテリジン環、ピロール環、ピラゾール環、トリアゾール環、インドール環、カルバゾール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、イミダゾピリジン環、チオフエン環、ベンゾチオフエン環、フラン環、ベンゾフラン環、ホスホール環、ホスフィニン環、シロール環であり、より好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、フルオレン環、インダン環、アントラセン環、ピレン環、フェナントレン環、ペリレン環、ピロール環、インドール環、カルバゾール環、インダゾール環、チオフエン環、ベンゾチオフエン環、フラン環、ベンゾフラン環であり、更に好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、フルオレン環、インダン環、インドール環、カルバゾール環、インダゾール環であり、特に好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、フルオレン環、インダン環、アントラセン環であり、中でも好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、フルオレン環であり、最も好ましくはベンゼン環、ナフタレン環である。

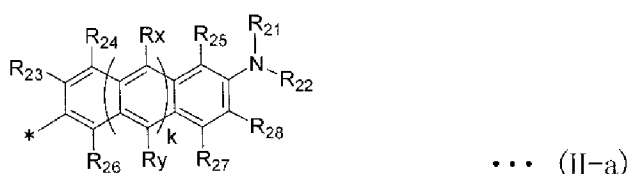
[0145] $A_{r_{21}}$ は更に置換基を有していてもよい。更なる置換基の具体例は後述の置換基Wが挙げられ、好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基であり、より好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、であり、更に好ましくはフッ素原子、アルキル基、アリール基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基であり、最も好ましくはアルキル基である。

[0146] 一般式 (D-I) 中の D_1 が一般式 (D-I I) で表される構造の化合物 (

色素)は、 D_1 で表されるドナー部にトリアリールアミン骨格を有する場合、フラーレン類と組み合わせて用いると、特に素子の耐熱性を維持しつつ、高い電荷捕集効率、高速応答を実現することができる。

[0147] 一般式 (I-I) の好ましい形態のひとつは一般式 (II-a) である。

[化7]



(一般式 (II-a) 中、 R_{21} 、及び R_{22} はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 $R_{23} \sim R_{28}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 k は0以上の整数を表す。 R_x 、及び R_y は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 k が2以上の場合、複数存在する R_x 、及び R_y は各々同一でも異なってもよい。また、 R_{23} と R_{24} 、 R_{24} と R_x 、 R_x と R_{25} 、 R_{25} と R_{21} 、 R_{26} と R_y 、 R_y と R_{27} 、 R_{27} と R_{28} 、 R_{28} と R_{22} 、 R_{21} と R_{22} はそれぞれ互いに結合して環を形成しても良い。*は結合位置を表す。)

[0148] 一般式 (II-a) 中、 k は0又は1であることが好ましく、0であることがより好ましい。 R_{21} 及び R_{22} は前記一般式 (I-I) における R_{21} 及び R_{22} と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

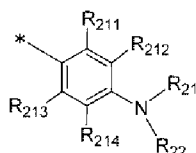
[0149] $R_{23} \sim R_{28}$ 、 R_x 、及び R_y が置換基を表す場合、該置換基としては後述する置換基Wが挙げられる。これらは更に置換基を有していてもよい。更なる置換基の具体例は後述の置換基Wが挙げられ、好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基であり、より好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、であり、更に好ましくはフッ素原子、アルキル基、アリール基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基であり、最も好ましくはアルキル基である。

[0150] $R_{23} \sim R_{28}$ はいずれも水素原子である場合が好ましい。また、 R_x 、 R_y

はいずれも水素原子である場合が好ましい。R₂₃～R₂₈が水素原子であり、かつR_x、R_yが水素原子である場合がより好ましい。

[0151] D₁は下記一般式（II-b）又は（II-c）で表される基であることも好ましい。

[化8]



... (II-b)

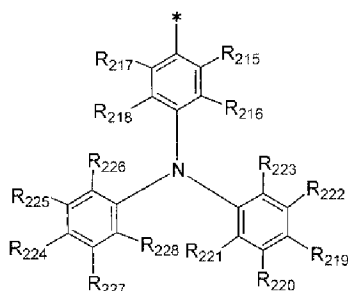
（一般式（II-b）中、R₂₁、及びR₂₂はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。R₂₁₁～R₂₁₄はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。R₂₁₁とR₂₁₂、R₂₁₃とR₂₁₄、R₂₁とR₂₂、R₂₁₂とR₂₁、R₂₁₄とR₂₂がそれぞれ互いに結合して環を形成してもよい。*は結合位置を表す。）

[0152] R₂₁及びR₂₂は前記一般式（D-II）におけるR₂₁及びR₂₂と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

[0153] R₂₁₁～R₂₁₄が置換基を表す場合、該置換基としては後述する置換基Wが挙げられるが、好ましくはR₂₁₁～R₂₁₄が水素原子、又はR₂₁₂とR₂₁若しくはR₂₁₄とR₂₂が5員環又は6員環を形成する場合であり、より好ましくはR₂₁₁～R₂₁₄のいずれもが水素原子である場合である。

[0154] R₂₁₁とR₂₁₂、R₂₁₃とR₂₁₄、R₂₁とR₂₂、R₂₁₂とR₂₁、R₂₁₄とR₂₂がそれぞれ互いに結合して環を形成する場合、形成される環としては、後述の環Rが挙げられる。好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピリジン環、ピリミジン環等である。

[化9]



... (II-c)

(一般式 (I I - c) 中、 $R_{215} \sim R_{218}$ 、 $R_{219} \sim R_{223}$ 、及び $R_{224} \sim R_{228}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 R_{215} と R_{216} 、 R_{217} と R_{218} 、 R_{223} と R_{222} 、 R_{222} と R_{219} 、 R_{219} と R_{220} 、 R_{220} と R_{221} 、 R_{228} と R_{227} 、 R_{227} と R_{224} 、 R_{224} と R_{225} 、 R_{225} と R_{226} はそれぞれ結合して環を形成していてもよい。 $*$ は結合位置を表す。)

[0155] R_{215} と R_{216} 、 R_{217} と R_{218} 、 R_{223} と R_{222} 、 R_{222} と R_{219} 、 R_{219} と R_{220} 、 R_{220} と R_{221} 、 R_{228} と R_{227} 、 R_{227} と R_{224} 、 R_{224} と R_{225} 、 R_{225} と R_{226} はそれぞれ結合して環を形成していてもよく、形成される環としては、後述の環 R が挙げられる。好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピリジン環、ピリミジン環等である。

[0156] R_{216} と R_{223} 、 R_{218} と R_{226} 、 R_{228} と R_{221} はそれぞれ連結してもよい。 R_{216} と R_{223} 、 R_{218} と R_{226} 、 R_{228} と R_{221} が結合して N 原子と共に 5 ～ 10 員環を形成 (好ましくは 5 ～ 6 員環) してもよいし、 R_{216} と R_{223} 、 R_{218} と R_{226} 、 R_{228} と R_{221} との連結は、単結合でもよい。

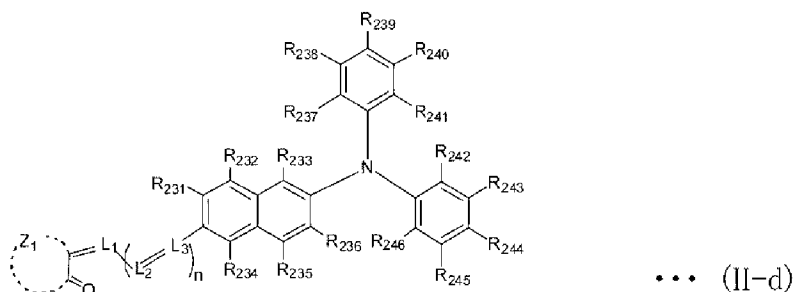
[0157] $R_{215} \sim R_{218}$ 、 $R_{219} \sim R_{223}$ 、 $R_{224} \sim R_{228}$ が置換基を表す場合、該置換基としては後述する置換基 W が挙げられる。 $R_{215} \sim R_{218}$ 、 $R_{219} \sim R_{223}$ 、 $R_{224} \sim R_{228}$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、炭素数 6 ～ 18 のアリール基、炭素数 4 ～ 16 の複素環基が好ましく、水素原子、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 6 ～ 14 のアリール基、フッ素原子がより好ましく、水素原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 6 ～ 10 のアリール基が更に好ましく、水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基が中でも好ましく、水素原子、メチル基、ブチル基、ヘキシル基、フェニル基が特に好ましい。アルキル基は分岐を有するものであってもよい。

[0158] これらは更に置換基を有していてもよい。更なる置換基の具体例は後述の置換基 W が挙げられ、好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基であり、より好ましくはハ

ロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、であり、更に好ましくはフッ素原子、アルキル基、アリール基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基であり、最も好ましくはアルキル基である。

[0159] 一般式 (D-I) は、下記一般式 (II-d) であることが好ましい。

[化10]



(一般式 (II-d) 中、 Z_1 は 5 又は 6 員環を形成するのに必要な原子群を表す。 L_1 、 L_2 、及び L_3 はそれぞれ独立に、無置換メチン基、又は置換メチン基を表す。 $R_{231} \sim R_{236}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。また R_{231} と R_{232} 、 R_{232} と R_{233} 、 R_{234} と R_{235} 、 R_{235} と R_{236} はそれぞれ互いに結合して環を形成してもよい。 $R_{237} \sim R_{241}$ 、及び $R_{242} \sim R_{246}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。また、 $R_{237} \sim R_{241}$ 、 $R_{242} \sim R_{246}$ のうち隣接するものが互いに結合して環を形成してもよい。 R_{233} と R_{237} 、 R_{236} と R_{246} はそれぞれ独立に結合して環を形成してもよい。)

[0160] 一般式 (II-d) 中、 Z_1 、 L_1 、 L_2 、 L_3 は前記一般式 (D-I) における Z_1 、 L_1 、 L_2 、 L_3 と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

[0161] $R_{231} \sim R_{236}$ が置換基を表す場合、該置換基としては後述する置換基 W が挙げられる。 $R_{231} \sim R_{236}$ は好ましくは水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、炭素数 6 ～ 18 のアリール基、炭素数 4 ～ 16 の複素環基が好ましく、水素原子、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 6 ～ 14 のアリール基、フッ素原子がより好ましく、水素原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 6 ～ 10 のアリール基が更に好ましく、水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基が中でも好ましく、水素原子、メチル基、

ブチル基、ヘキシル基、フェニル基が特に好ましい。アルキル基は分岐を有するものであってもよい。

[0162] これらは更に置換基を有していてもよい。更なる置換基の具体例は後述の置換基Wが挙げられ、好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基であり、より好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、であり、更に好ましくはフッ素原子、アルキル基、アリール基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基であり、最も好ましくはアルキル基である。

[0163] R_{231} と R_{232} 、 R_{232} と R_{233} 、 R_{234} と R_{235} 、 R_{235} と R_{236} はそれぞれ互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、後述の環Rが挙げられる。好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピリジン環、ピリミジン環等である。

[0164] $R_{237} \sim R_{241}$ 、 $R_{242} \sim R_{246}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 $R_{237} \sim R_{241}$ 、 $R_{242} \sim R_{246}$ が置換基を表す場合、該置換基としては後述する置換基Wが挙げられる。 $R_{237} \sim R_{241}$ 、 $R_{242} \sim R_{246}$ は好ましくは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数6～18のアリール基、炭素数4～16の複素環基が好ましく、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～14のアリール基、フッ素原子がより好ましく、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～10のアリール基が更に好ましく、水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基が中でも好ましく、水素原子、メチル基、ブチル基、ヘキシル基、フェニル基が特に好ましい。アルキル基は分岐を有するものであってもよい。

[0165] これらは更に置換基を有していてもよい。更なる置換基の具体例は後述の置換基Wが挙げられ、好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基であり、より好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、であり、更に好ましくはフッ素原子、アルキル基、アリール基であり、特に好ましくはアルキル基、

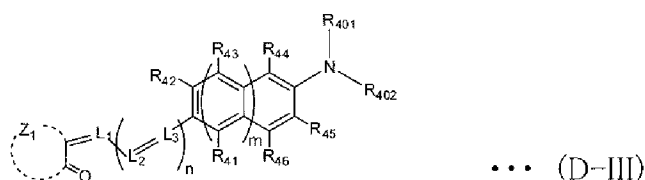
アリール基であり、最も好ましくはアルキル基である。

[0166] また、 $R_{237} \sim R_{241}$ 、 $R_{242} \sim R_{246}$ のうち隣接するものが互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては後述の環Rが挙げられる。形成される環として好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピリジン環、ピリミジン環等である。

[0167] また、 R_{233} と R_{237} 、 R_{236} と R_{246} はそれぞれ連結してもよい。 R_{233} と R_{237} 又は R_{236} と R_{246} が連結する場合、ナフチレン基とフェニル基とを含む4環以上の縮合環となる。 R_{233} と R_{237} 又は R_{236} と R_{246} との連結は、単結合でもよい。

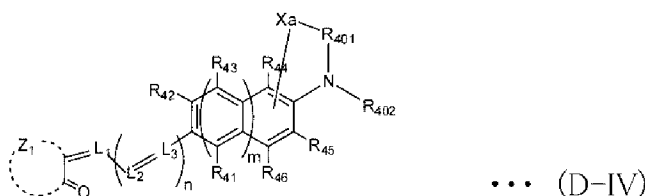
[0168] また、一般式(D-I)で表される化合物は、下記一般式(D-III)又は(D-V)で表される化合物であることが好ましい。

[化11]



(一般式(D-III)中、 Z_1 は5又は6員環を形成するのに必要な原子群を表す。 L_1 、 L_2 、及び L_3 はそれぞれ独立に、無置換メチン基、又は置換メチン基を表す。 n は0以上の整数を表す。 m は0又は1を表す。 $R_{41} \sim R_{46}$ はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 R_{42} と R_{43} 、 R_{43} と R_{44} 、 R_{45} と R_{46} 、 R_{41} と R_{46} はそれぞれ互いに独立して環を形成してもよい。 R_{401} 、 R_{402} は単結合、2価又は3価の連結基を表す。 R_{401} と $R_{41} \sim R_{46}$ 、 R_{401} と R_{402} 、 R_{402} と $R_{41} \sim R_{46}$ は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。)

[化12]

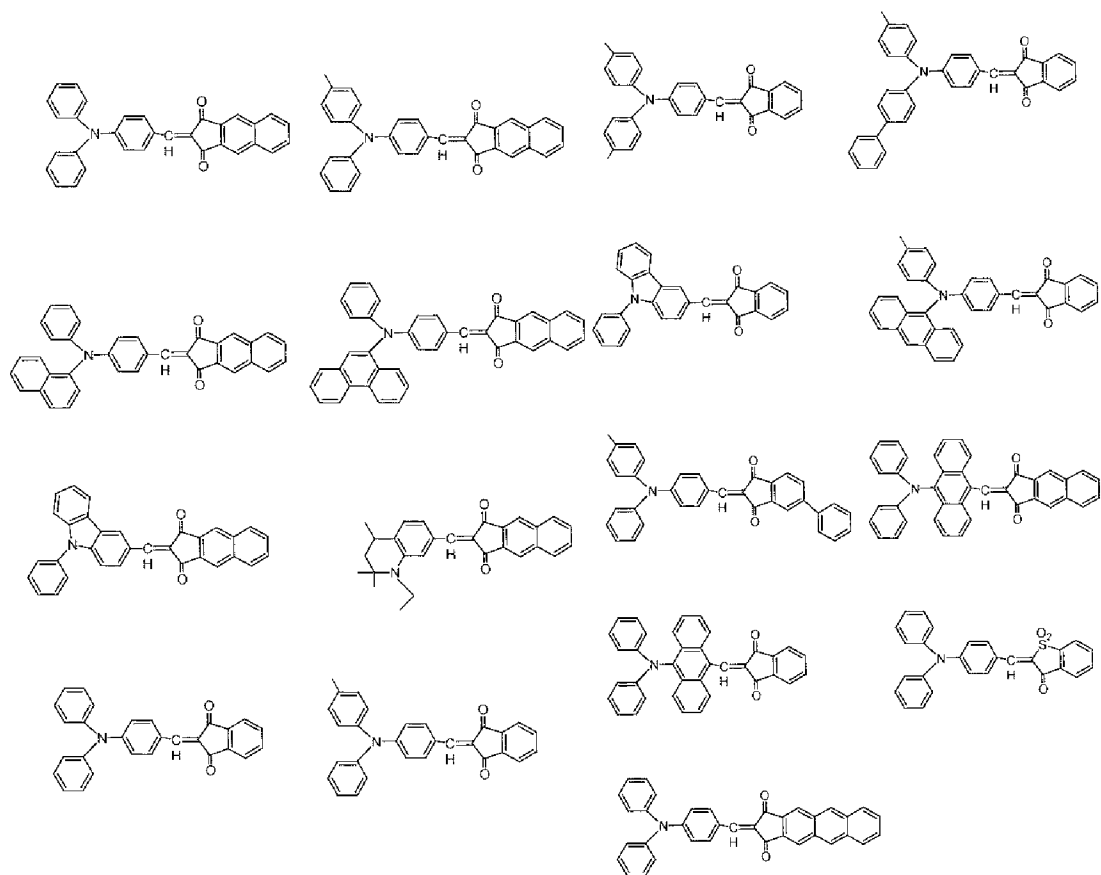


(一般式 (D-I V) 中、 Z_1 は 5 又は 6 員環を形成するのに必要な原子群を表す。 L_1 、 L_2 、及び L_3 はそれぞれ独立に、無置換メチン基、又は置換メチン基を表す。 n は 0 以上の整数を表す。 m は 0 又は 1 を表す。 $R_{41} \sim R_{46}$ はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 R_{42} と R_{43} 、 R_{43} と R_{44} 、 R_{45} と R_{46} 、 R_{41} と R_{46} はそれぞれ互いに独立して環を形成してもよい。 R_{401} は単結合又は 2 価の連結基を表し、 R_{402} はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 X_a は、単結合、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基、シリレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基、2 価の複素環基、又はイミノ基を表し、これらは更に置換基を有してもよく、 $R_{41} \sim R_{46}$ のいずれかひとつとして連結する。 R_{401} と R_{402} 、 R_{402} と $R_{41} \sim R_{46}$ は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。)

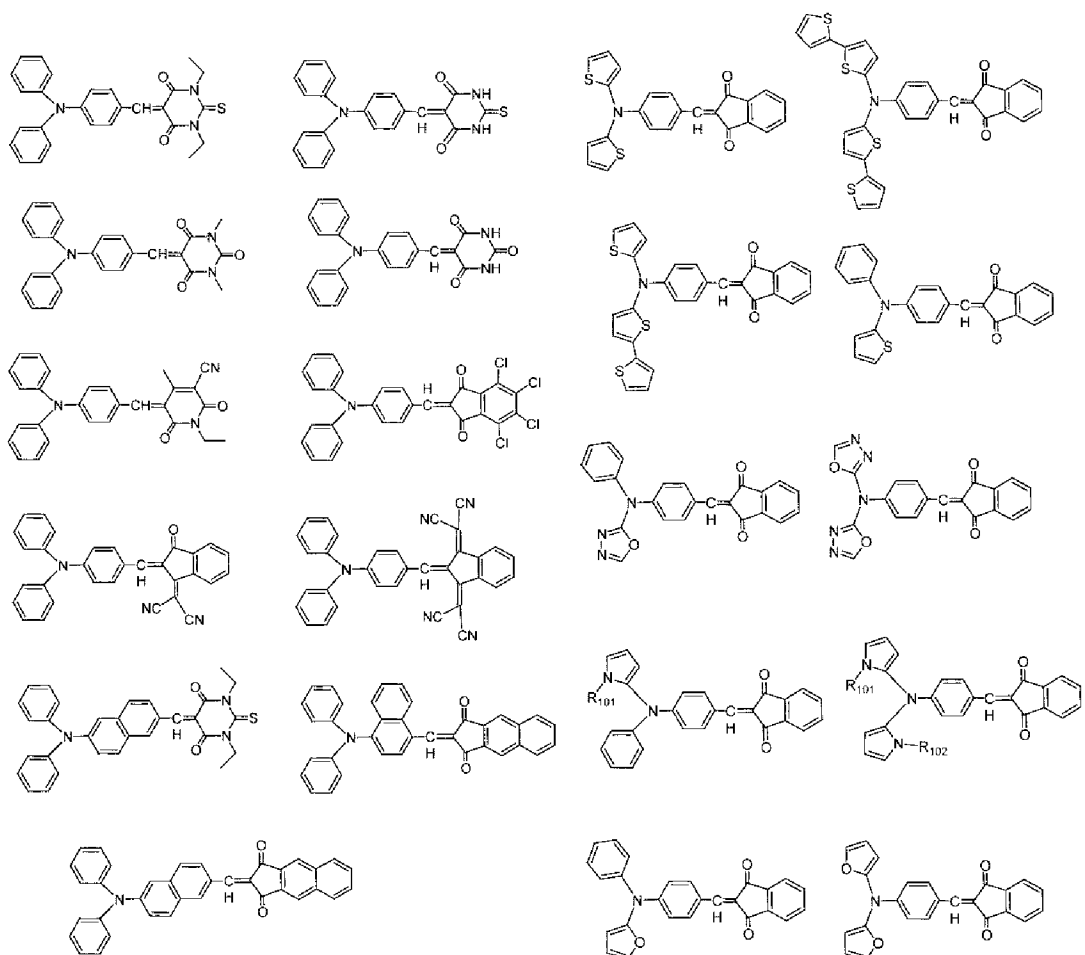
[0169] 一般式 (D-I) で表される化合物は、特開 2000-297068 号公報に記載の合成方法に準じて製造することができる。

[0170] 以下に、一般式 (D-I) で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

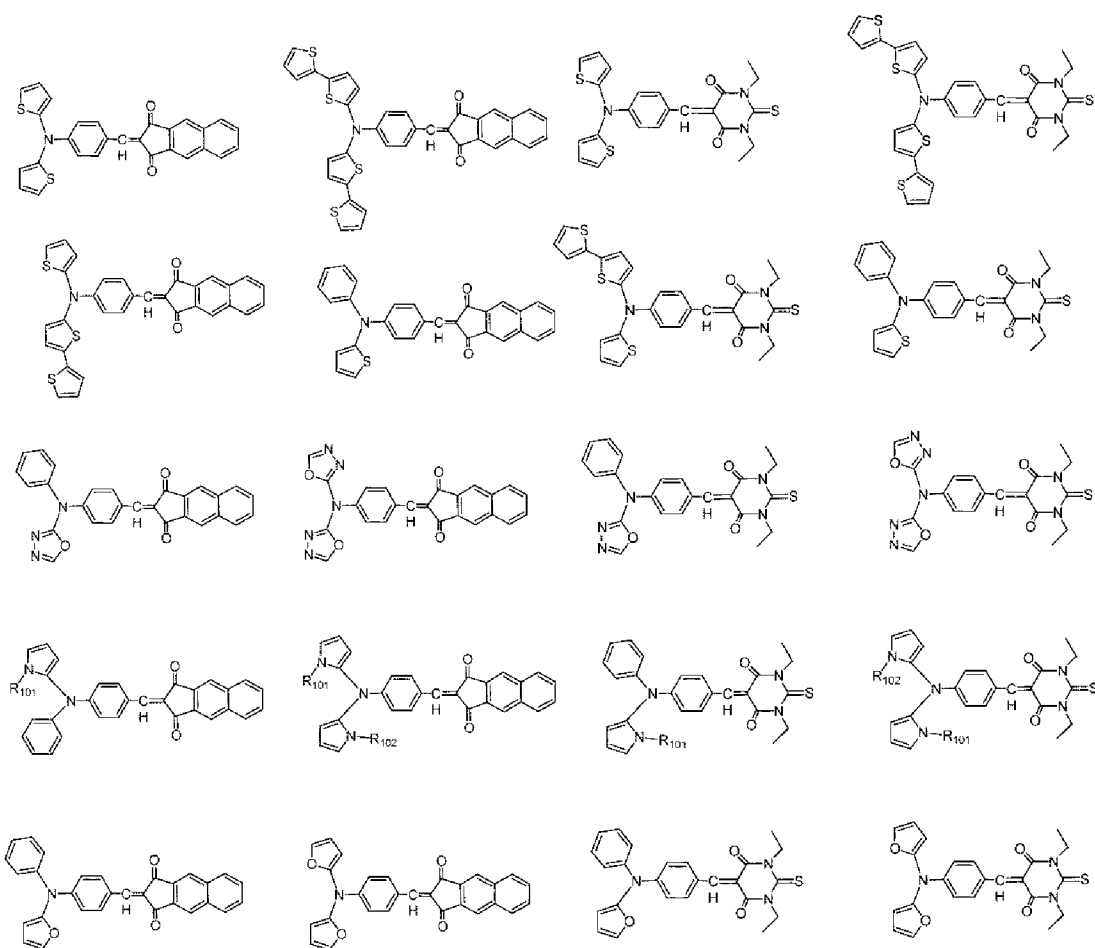
[化13]



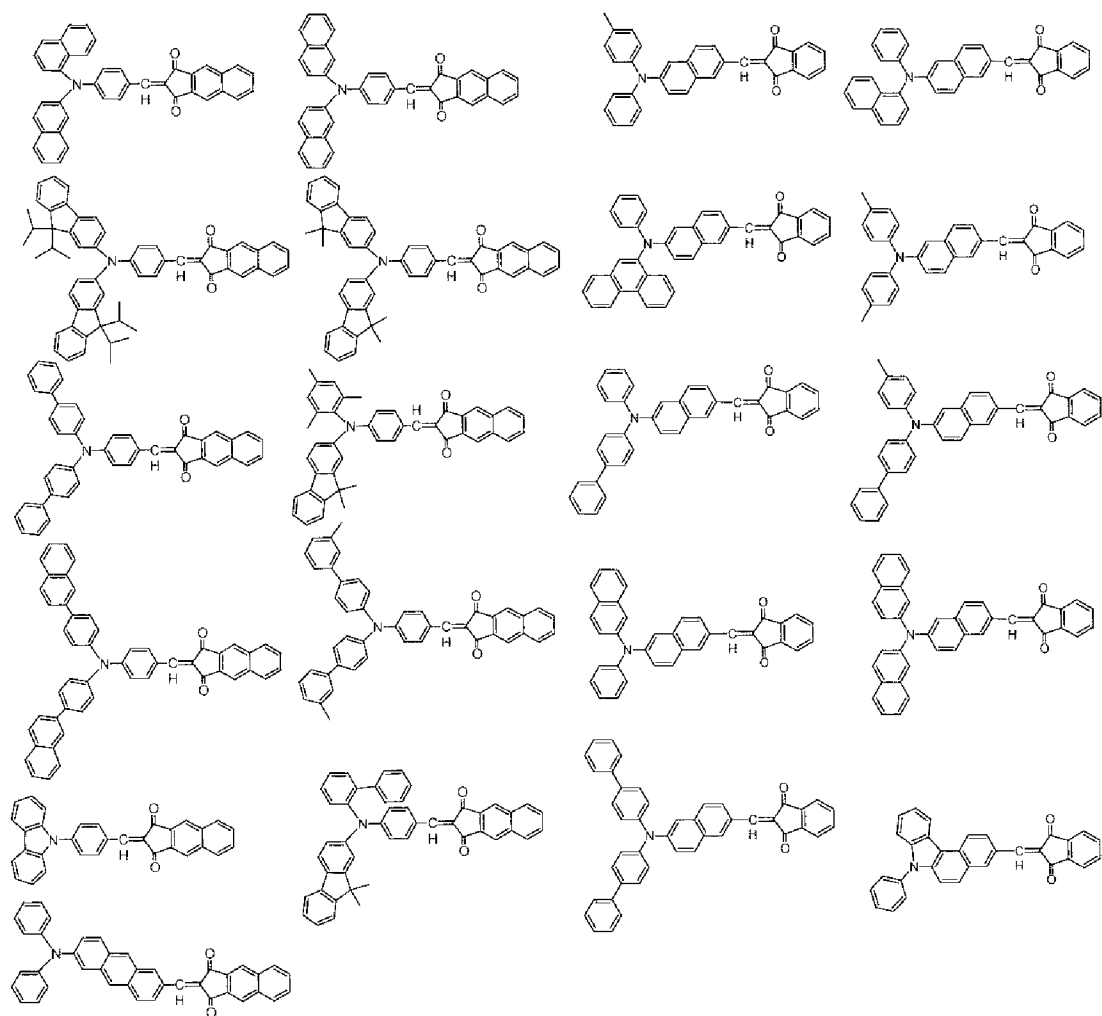
[化14]



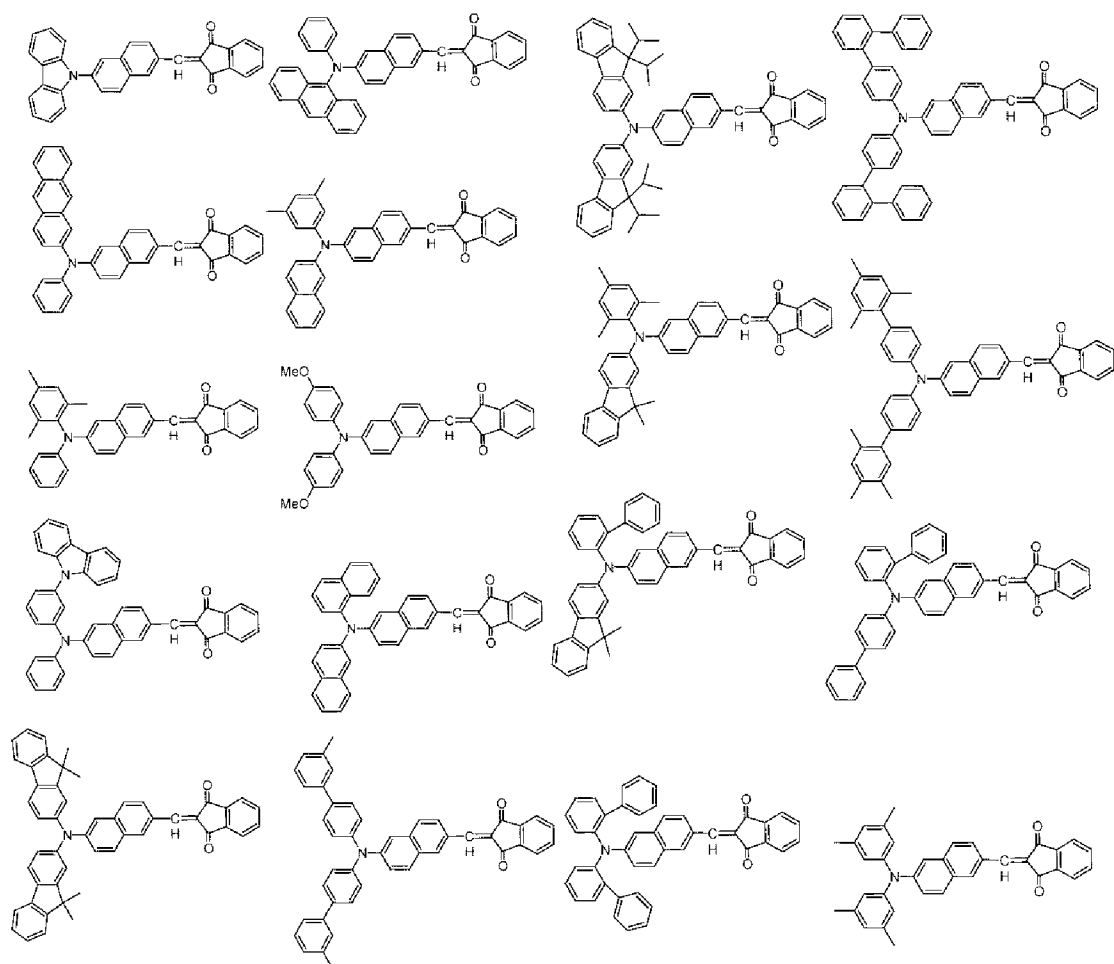
[化15]



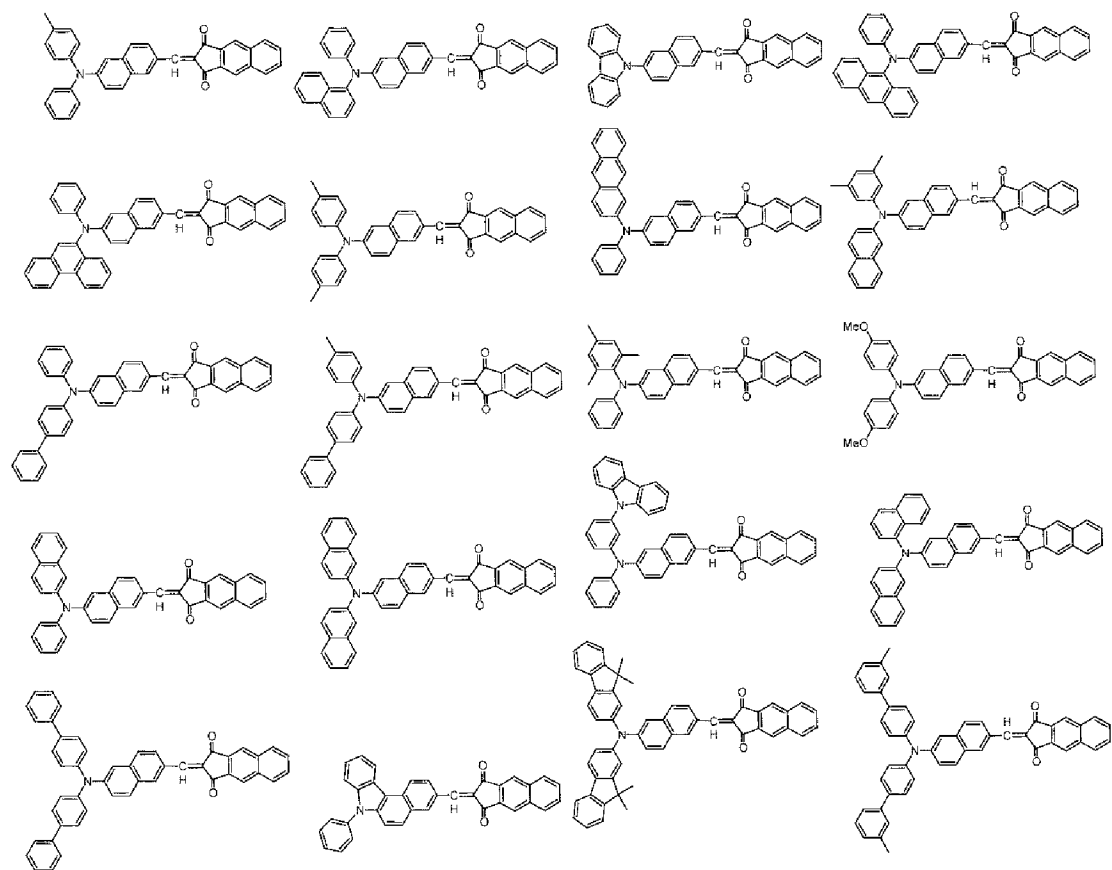
[化16]



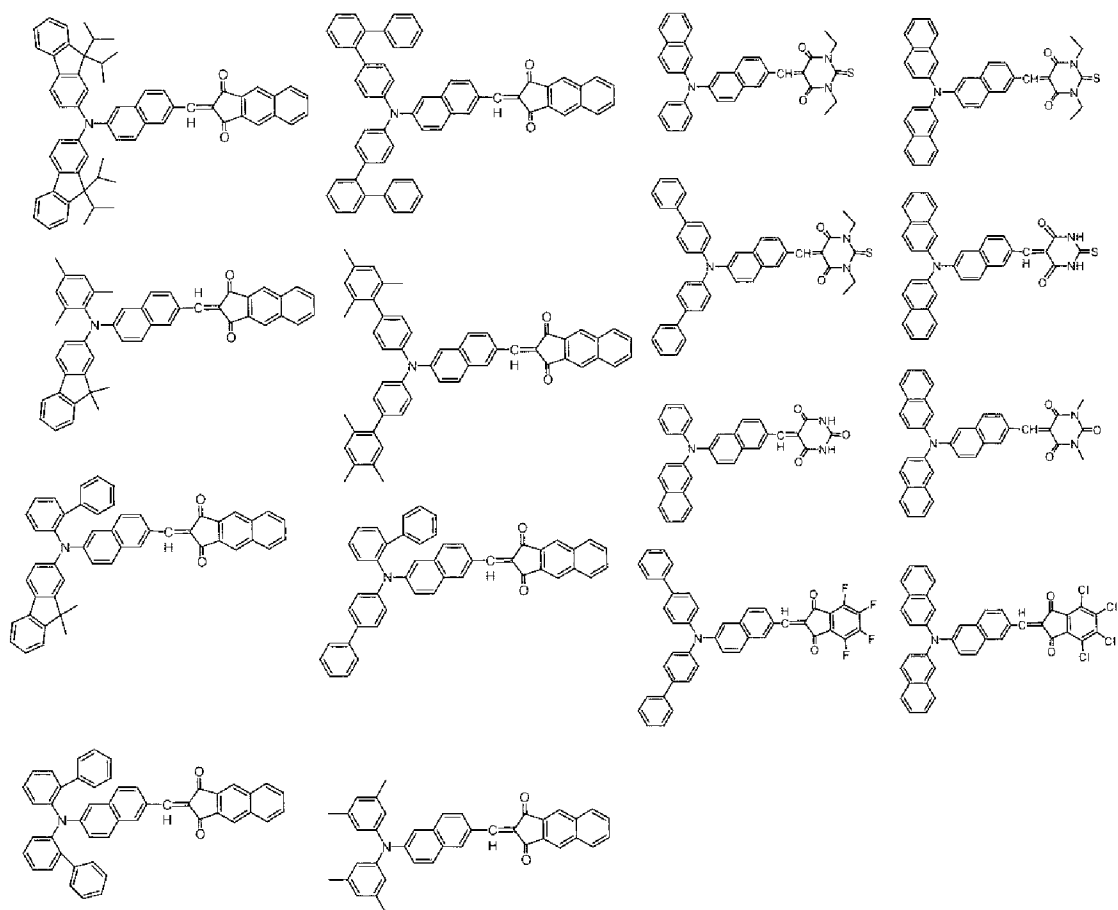
[化17]



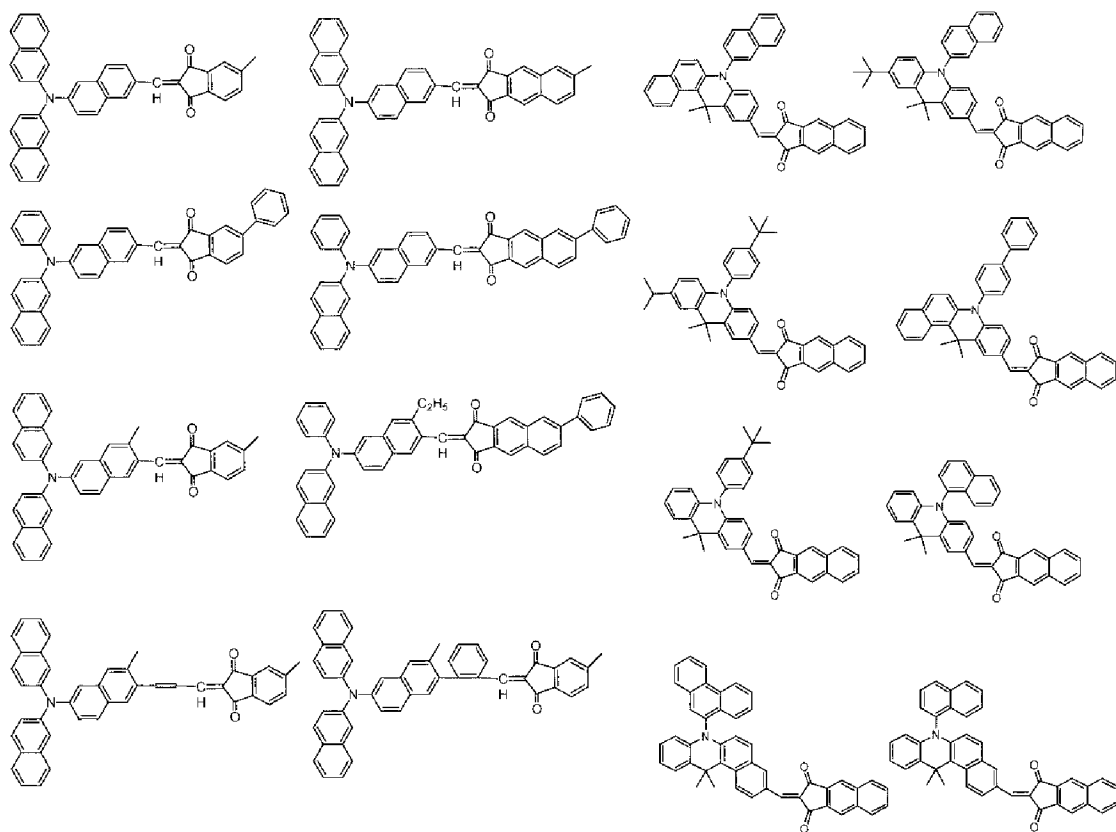
[化18]



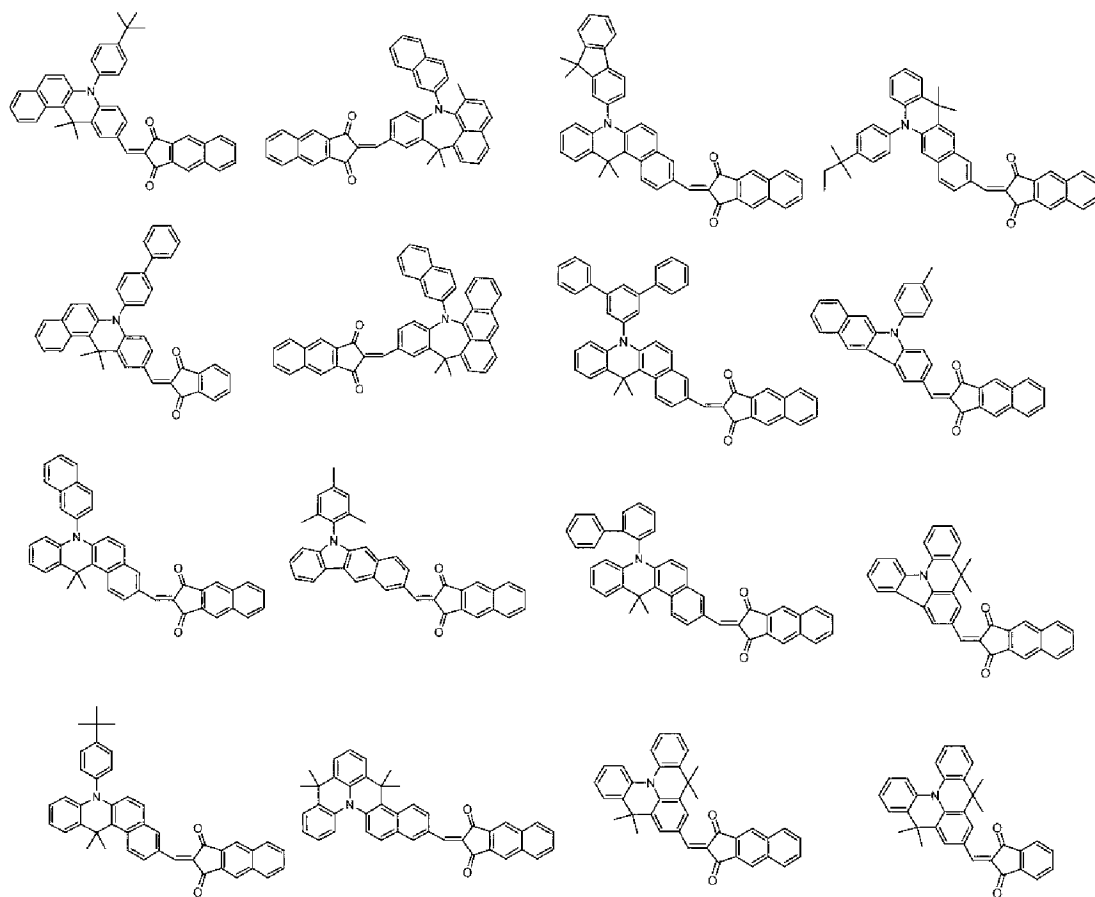
[化19]



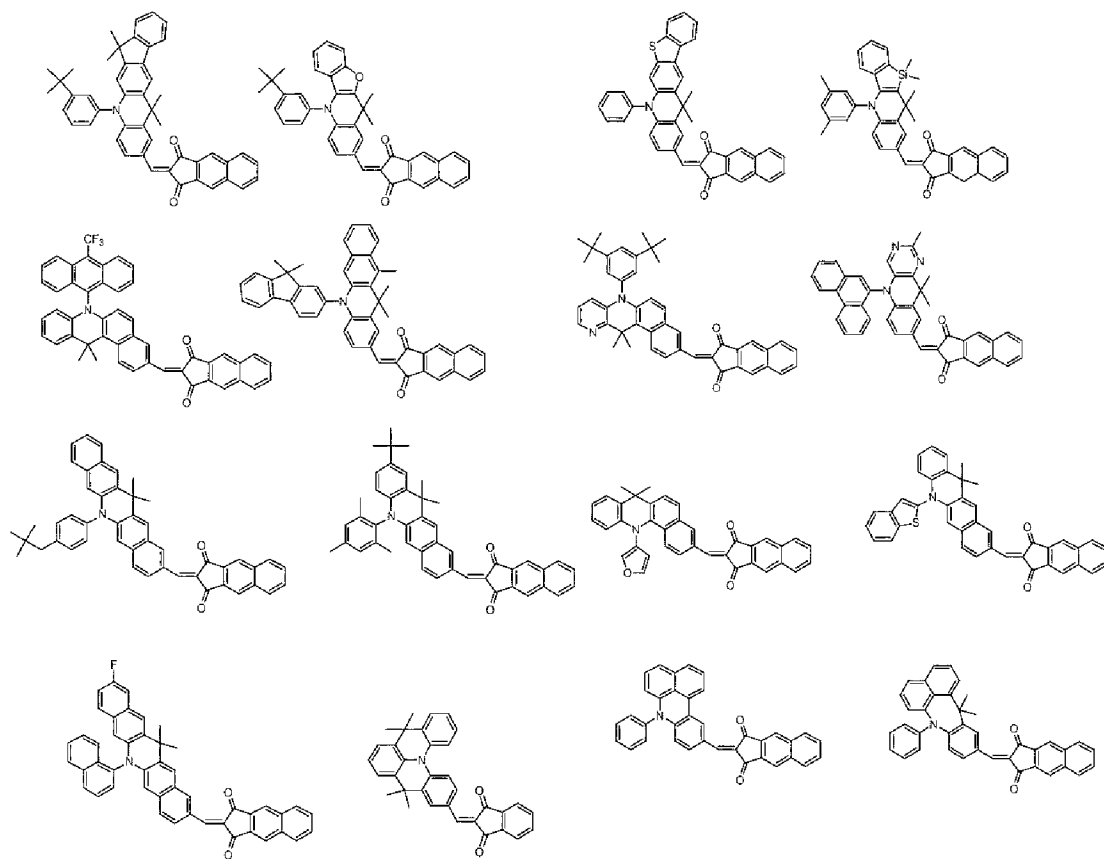
[化20]



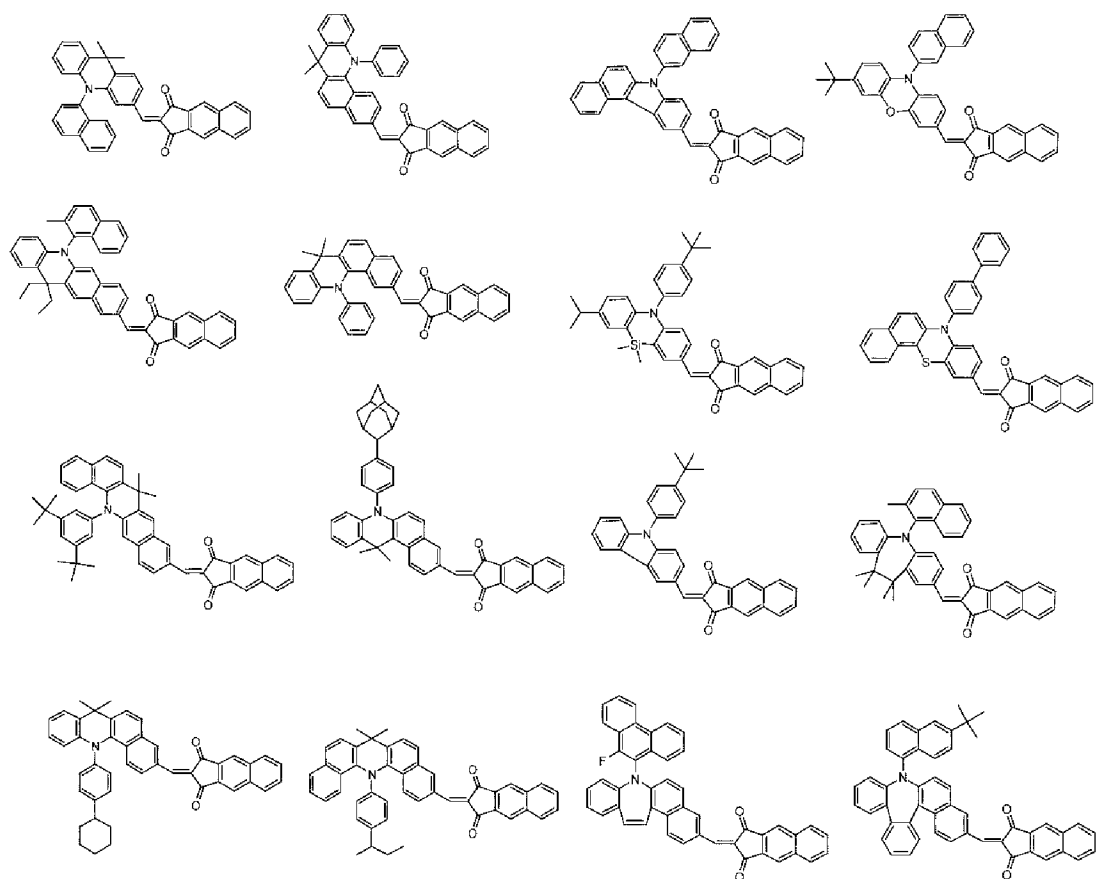
[化21]



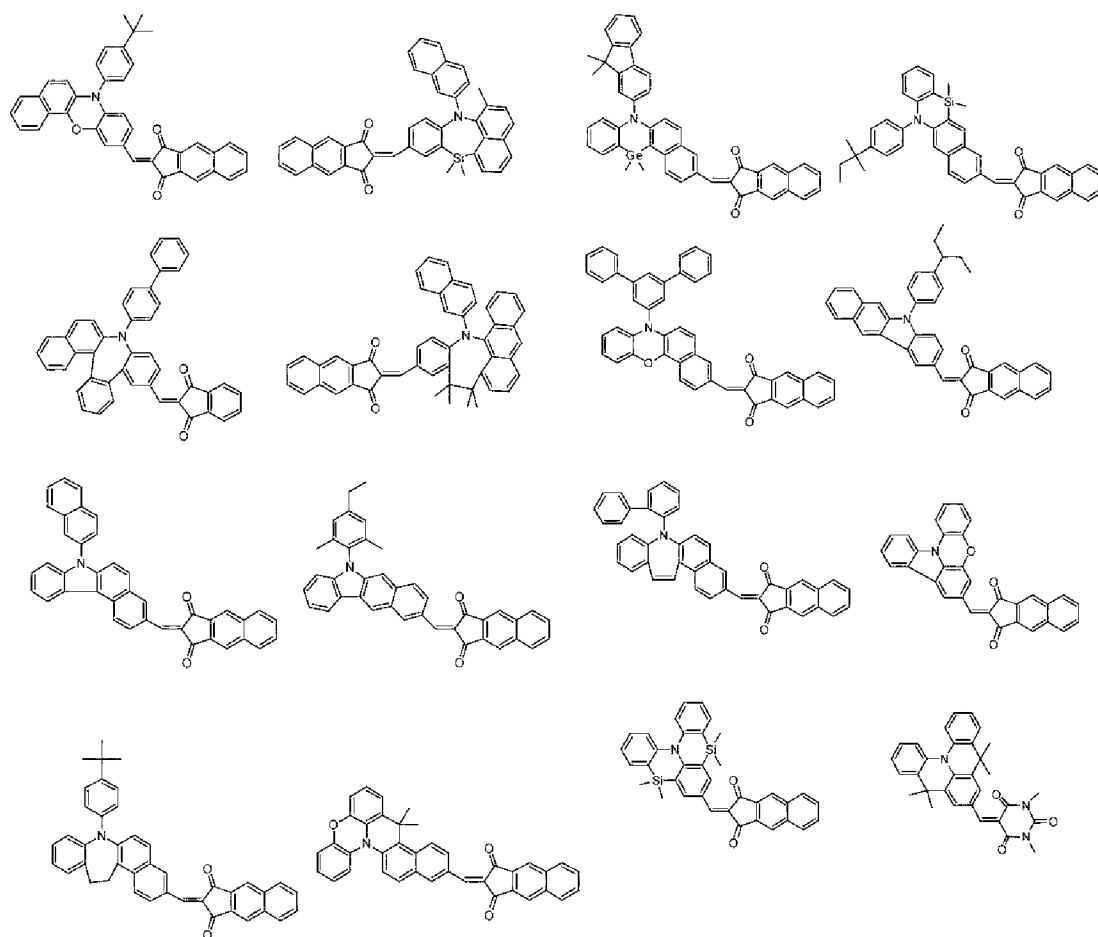
[化22]



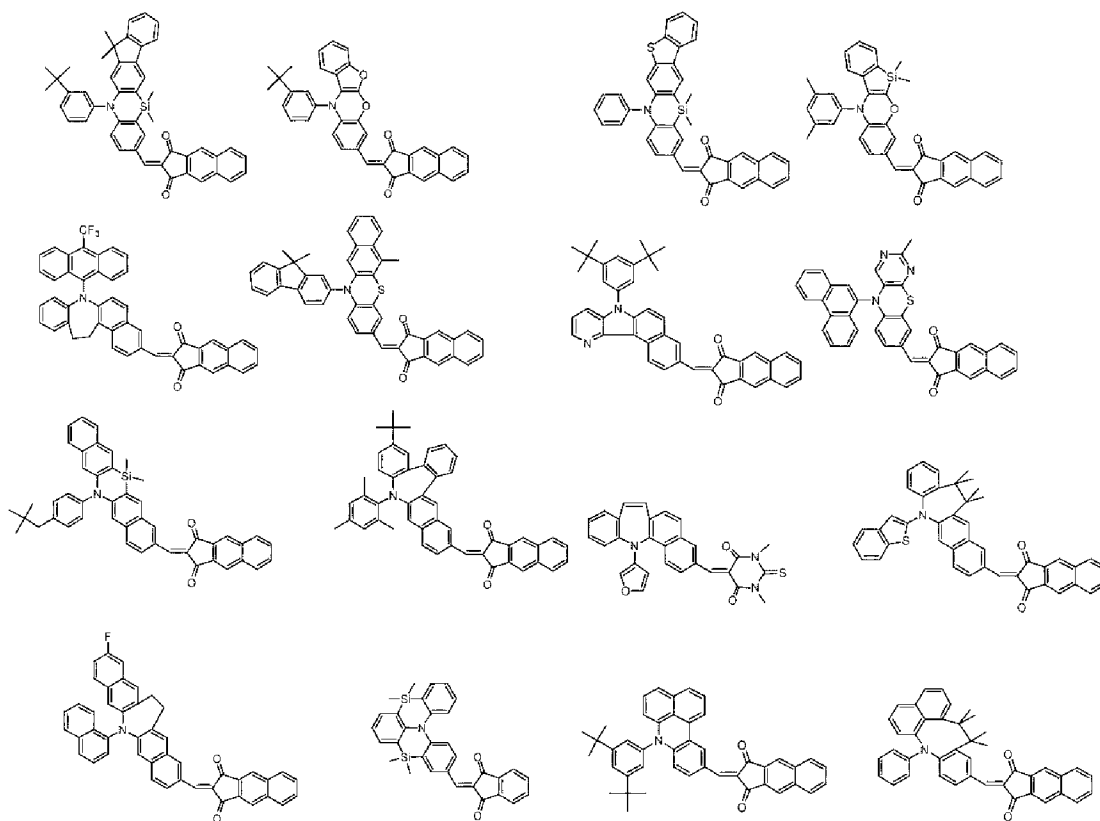
[化23]



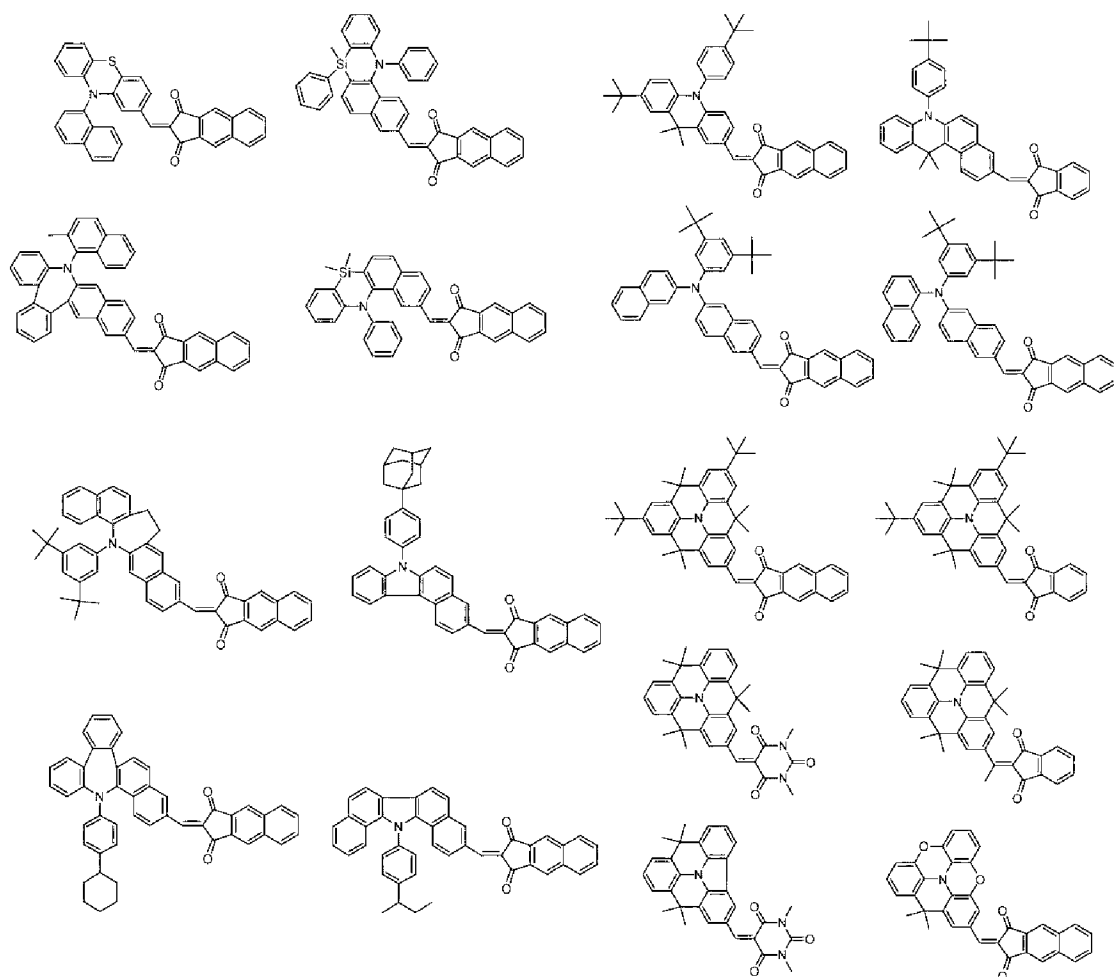
[化24]



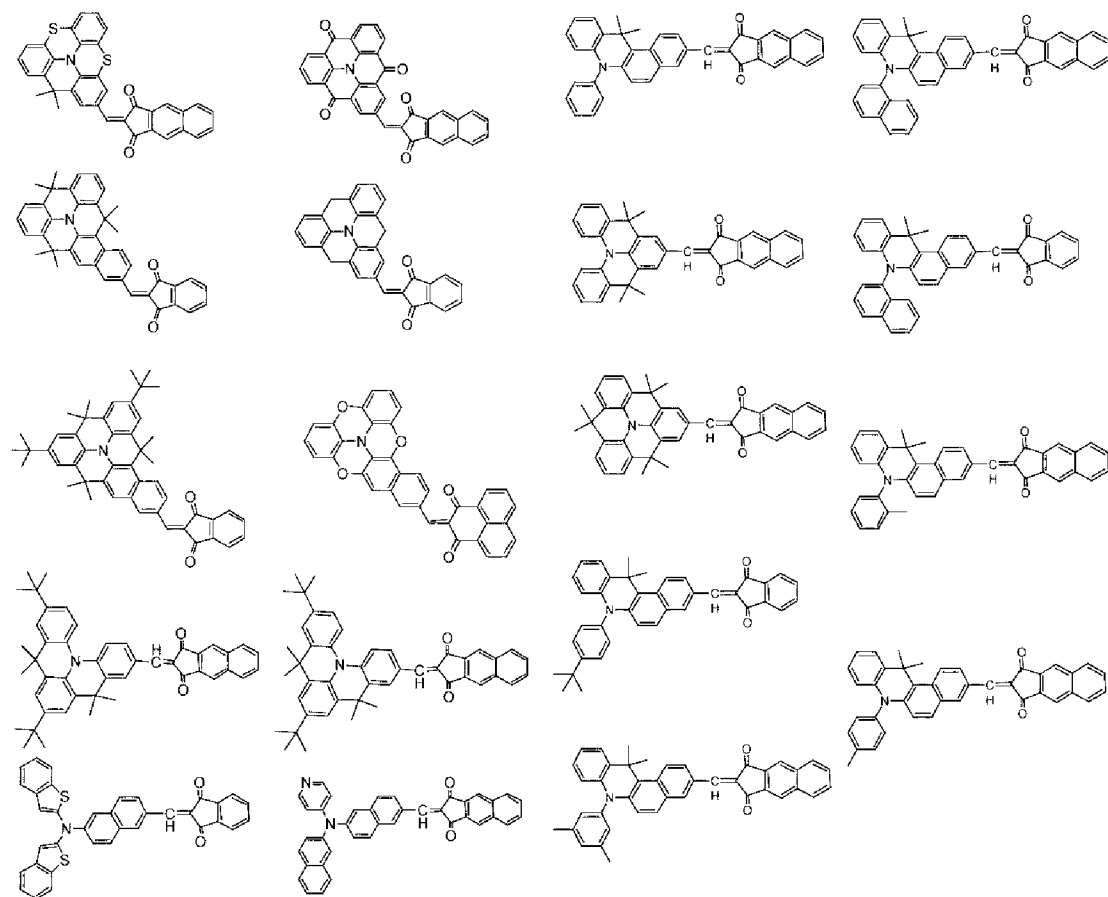
[化25]



[化26]



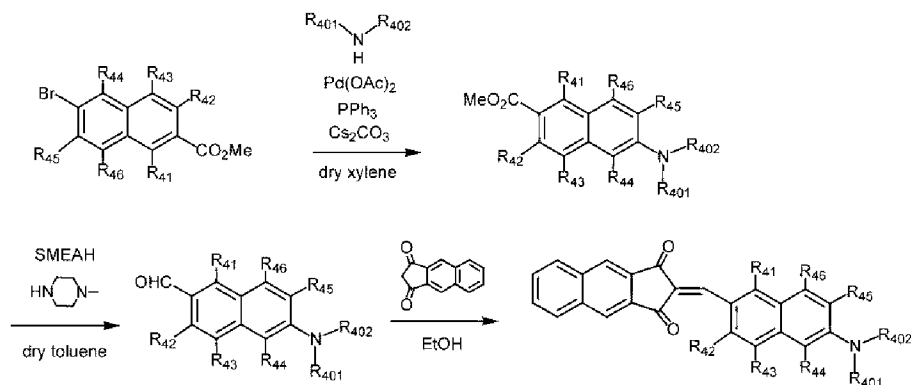
[化27]



[0171] 一般式（D－I）で表される化合物は、光センサや光電池に用いる光電変換材料として特に有用である。また、他の用途として、着色材料、液晶材料、有機半導体材料、有機発光素子材料、電荷輸送材料、医薬材料、蛍光診断薬材料、等としても用いることができる。

[0172] また、上記一般式（D－I）で表される化合物は、例えば、以下の反応に従って合成することができる。

[化28]



(上記式中、 $R_{41} \sim R_{46}$ 、 R_{401} 、 R_{402} は、前記一般式(D-I V)における $R_{41} \sim R_{46}$ 、 R_{401} 、 R_{402} と同義である。)

[0173] なお上記合成例では、一般式(D-I)で表される化合物のうち Z_1 が1, 3-ベンゾインダンジオン核である場合を挙げたが、 Z_1 が他の構造である場合も上記1, 3-ベンゾインダンジオンを別の化合物に変更することで上記と同様に合成することができる。

[0174] <<電子供与性有機材料>>

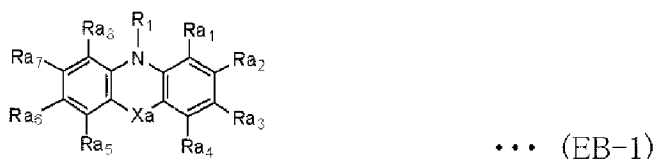
光電変換層32のn型有機半導体としてフラーレン又はフラーレン誘導体を用いる場合の電子ブロッキング層31として好適な電子供与性有機材料について以下に説明する。

[0175] 電子ブロッキング層31としては、下記一般式(EB-1)で表される化合物や下記一般式(EB-2)で表される化合物が挙げられる。

[0176] 一般式(EB-2)で表される化合物は、電荷の移動速度が高いため、素子の耐熱性を維持しつつ素子性能の向上が実現できる。具体的には、光電変換素子では、高い電荷捕集効率、高速応答を、有機電界発光素子では、高効率の発光、有機トランジスタでは高いOn/Off比を実現することができる。

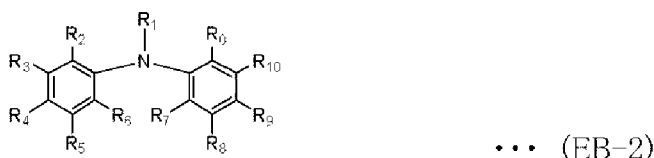
[0177] 一方、縮環ジアリールアミン構造を有している一般式(EB-1)で表される化合物は、熱運動による分子の自由回転が抑制されるため、ガラス転移温度が高くなり、素子の耐熱性が高くなる。

[化29]



(式中、 R_1 は、置換基を有してもよい、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 $Ra_1 \sim Ra_8$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 R_1 及び $Ra_1 \sim Ra_8$ のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。 Xa は、単結合、酸素原子、硫黄原子、又は、置換基を有してもよい、アルキレン基、シリレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基、2価の複素環基、若しくはイミノ基を表す。)

[化30]

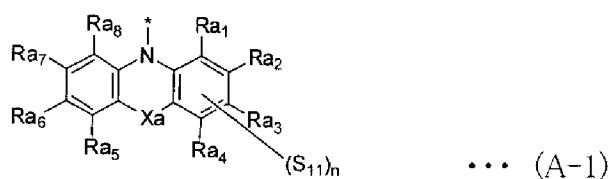


(式中、 R_1 は、置換基を有してもよい、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 R_0 及び $R_2 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。)

[0178] 更に、縮環ジアリーールアミン（下記一般式（A-1）で表される置換基）を下記の2価の連結基（C-1）でつないだ下記一般式（EB-3）で表される化合物は、光電変換素子の電子ブロッキング材料として有用である。連結基として、連結基（C-1）を用いると、連結基（C-2）を用いた場合と比較して、高分子量化し、耐熱性を向上させることができる。また、骨格間の結合がねじれて共役系が切断されているため、該材料を用いた層（例えば、電子ブロッキング層）とその隣接層（例えば、光電変換層）とが相互作用しないため、光電変換素子の暗電流が低く保たれると推定される。また、電荷輸送ユニットであるジアリーールアミン構造が、分子の内側ではなく、両端に導入されているため、高い電荷輸送性を有していると考えられる。

[0179] 更に、本出願人らの検討により、一般式（E B－3）において、連結基（C－1）の連結位置、一般式（A－1）で表される置換基の結合位置、下記置換基（ S_{11} ）の置換位置、及び置換基（ S_{11} ）の種類を選択することで、光電変換素子の応答速度の低下を起こさずに電子ブロッキング層を高耐熱化させることができることが分かった。連結基（C－1）の連結位置、一般式（A－1）で表される置換基の結合位置、置換基（ S_{11} ）の置換位置、及び置換基（ S_{11} ）の最適点を見出すことで、光電変換層との相互作用抑制、高分子量化による一般式（E B－3）で表される化合物同士の分子間力増大の効果が強く表われ、高耐熱化するものと考えられる。

[化31]



（一般式（A－1）中、 $Ra_1 \sim Ra_8$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、又はアルコキシ基を表し、これらは更に置換基を有してもよい。 $Ra_1 \sim Ra_8$ のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。 $*$ は結合位置を表す。 Xa は、単結合、酸素原子、硫黄原子、又は、置換基を有してもよい、アルキレン基、シリレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基、2価の複素環基、若しくはイミノ基を表す。 S_{11} はそれぞれ独立に下記置換基（ S_{11} ）を示し、 $Ra_1 \sim Ra_8$ 中のいずれかひとつとして置換する。 n はそれぞれ独立に1～4の整数を表す。）

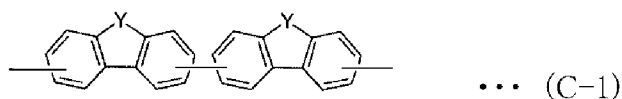
[化32]



（ $Rs_1 \sim Rs_3$ はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。 $Rs_1 \sim$

R_{s3} のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。)

[化33]

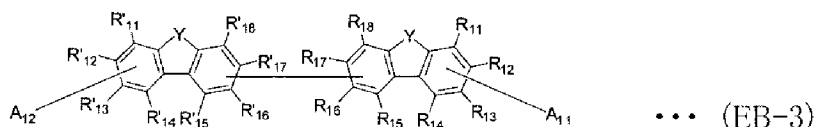


[化34]



(一般式 (C-1), (C-2) 中、Yはそれぞれ独立に、 $-C(R_{21})(R_{22})-$ 、 $-Si(R_{23})(R_{24})-$ 、 $-N(R_{20})-$ 、酸素原子、又は硫黄原子を表し、 $R_{20} \sim R_{24}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基を表す。)

[化35]



(一般式 (EB-3) 中、 $R_{11} \sim R_{18}$ 、 $R'_{11} \sim R'_{18}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基を表し、これらは更に置換基を有してもよい。但し、 $R_{15} \sim R_{18}$ 中のいずれか一つは、 $R'_{15} \sim R'_{18}$ 中のいずれか一つと連結し、単結合を形成する。 A_{11} 及び A_{12} はそれぞれ独立に上記一般式 (A-1) で表される置換基を表し、 $R_{11} \sim R_{14}$ 中のいずれか一つ、及び $R'_{11} \sim R'_{14}$ 中のいずれか一つとして置換する。Yはそれぞれ独立に、炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、又はケイ素原子を表し、これらは更に置換基を有していてもよい。)

[0180] 更に、本発明者らの検討により、一般式 (EB-3) において、連結基 (C-1) の連結位置、一般式 (A-1) で表される置換基の結合位置、下記

置換基 (S_{11}) の置換位置、及び置換基 (S_{11}) の種類を選択することで、光電変換素子の応答速度の低下を起こさずに電子ブロッキング層を高耐熱化させることができることが分かった。連結基 ($C-1$) の連結位置、一般式 ($A-1$) で表される置換基の結合位置、置換基 (S_{11}) の置換位置、及び置換基 (S_{11}) の最適点を見出すことで、光電変換層との相互作用抑制、高分子量化による一般式 ($EB-3$) で表される化合物同士の分子間力増大の効果が強く表われ、高耐熱化したと考えられる。

以下、各一般式で表される化合物について説明する。

[0181] まず、一般式 ($EB-1$) で表される化合物について説明する。

上記一般式 ($EB-1$) において、 R_1 は、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表し、置換基を有していてもよい。該置換基の具体例は後述の置換基 W が挙げられ、好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基であり、より好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アミノ基であり、更に好ましくはフッ素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基、アミノ基であり、最も好ましくはアルキル基、アミノ基である。該置換基を複数有する場合、置換基同士が連結して環を形成してもよい。形成する環としては、後述の環 R が挙げられる。

[0182] R_1 がアルキル基である場合、アルキル基は、直鎖状・分岐状のアルキル基でもよいし、環状のアルキル基（シクロアルキル基）でもよいが、好ましくはシクロアルキル基である。炭素数は、 R_1 中にカルバゾール骨格が含まれない場合は、好ましくは 4～20 であり、より好ましくは 5～16 であり、 R_1 中にカルバゾール骨格が含まれる場合は、好ましくは 19～35 であり、より好ましくは 20～31 である。具体的には、シクロアルキル基としては、シクロアルキル基（シクロピロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、シクロアルケニル基（2-シクロヘキセン-1-イル基等）等が挙げられる。

[0183] R_1 がアリール基である場合、アリール基としては、 R_1 中にカルバゾール

骨格が含まれない場合は、好ましくは炭素数6～20であり、より好ましくは6～16であり、 R_1 中にカルバゾール骨格が含まれる場合は、好ましくは炭素数21～35であり、より好ましくは21～31の置換、無置換のアリール基である。より具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フルオレニル基等が挙げられる。

[0184] R_1 が複素環基である場合、複素環基としては、5員又は6員の複素環基が挙げられ、具体的には、フリル基、チエニル基、ピリジル基、キノリル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、アゼピニル基、カルバゾリル基等が挙げられる。アリール基又は複素環基は、2～4個の単環からなる縮合環を含んでいてもよい。

[0185] R_1 として好ましくはアリール基又は複素環基であり、より好ましくはアリール基であり、最も好ましくはフェニル基である。また、 R_1 の他の好ましい態様としては、上記一般式(C-2)で表される骨格を有するアリール基又は複素環基である。

[0186] 一般式(C-2)で表される骨格を有する基は更に置換基を有してもよく、置換基の具体例は後述の置換基Wが挙げられる。置換基として、更に一般式(C-2)で表される骨格を有するアリール基又は複素環基(これらの基が更に後述の置換基Wを有してもよい)を有することも好ましい。また、置換基同士が連結して環を形成してもよく、形成する環としては後述の環Rが挙げられる。

[0187] R_1 の他のより好ましい態様としては、一般式(C-2)で表される骨格を有するアリール基又は複素環基が単結合又は置換基を介して2個以上連結した態様(更に好ましくは2個連結した態様)であり、特に好ましい態様としては、一般式(C-2)で表される骨格を有するアリール基又は複素環基が単結合を介して2個連結した態様である。

[0188] 一般式(EB-1)中、 $R_{a1} \sim R_{a8}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、置換基の具体例は後述の置換基Wが挙げられる。置換基として好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、ア

ミノ基、メルカプト基、又はアルコキシ基であり、より好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基であり、更に好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、更に好ましくはフッ素原子、アルキル基、アリール基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基であり、最も好ましくはアルキル基である。

[0189] $R a_1 \sim R a_8$ の好ましい具体例としては、水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基が挙げられる。

[0190] また、 $R a_3$ 及び $R a_6$ の少なくとも一方が水素原子又は炭素数1～10のアルキル基であり、かつ $R a_1$ 、 $R a_2$ 、 $R a_4$ 、 $R a_5$ 、 $R a_7$ 、 $R a_8$ は、水素原子である場合、又は $R a_2$ 及び $R a_7$ の少なくとも一方が水素原子又は炭素数1～10のアルキル基であり、かつ $R a_1$ 、 $R a_3$ 、 $R a_4$ 、 $R a_5$ 、 $R a_6$ 、 $R a_8$ は、水素原子である場合が好ましく、 $R a_3$ 及び $R a_6$ が水素原子又は炭素数1～6のアルキル基であり、かつ $R a_1$ 、 $R a_2$ 、 $R a_4$ 、 $R a_5$ 、 $R a_7$ 、 $R a_8$ は、水素原子である場合が特に好ましい。

[0191] R_1 及び $R a_1 \sim R a_8$ のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。形成する環としては、後述の環Rが挙げられる。

形成する環としては、炭素数5～18のシクロアルキル環、ベンゼン環、ナフタレン環、インダン環、アントラセン環、ピレン環、フェナントレン環、ペリレン環、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環、フェナントリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、シンノリン環、アクリジン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ナフチリジン環、プテリジン環、ピロール環、ピラゾール環、トリアゾール環、インドール環、カルバゾール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、イミダゾピリジン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、フラン環、ベンゾフラン環、ホスホール環、ホスフィニン環、シロール環などが挙げられる。好ましくは、炭素数5～18

のシクロアルキル環、ベンゼン環、ナフタレン環、インダン環、アントラセン環、ピレン環、フェナントレン環、ペリレン環、ピロール環、インドール環、カルバゾール環、インダゾール環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、フラン環、ベンゾフラン環であり、さらに好ましくは、炭素数5～18のシクロアルキル環、ベンゼン環、ナフタレン環、インダン環、インドール環、カルバゾール環、インダゾール環であり、特に好ましくは、炭素数5～10のシクロアルキル環、ベンゼン環、ナフタレン環、インダン環、アントラセン環であり、中でも好ましくは炭素数5～10のシクロアルキル環、ベンゼン環、ナフタレン環、インダン環であり、最も好ましくは、炭素数5～6のシクロアルキル環、ベンゼン環、インダン環である。これらの環は更に後述する置換基Wを有していてもよい。

[0192] X aは、単結合、酸素原子、又は、置換基を有してもよい、硫黄原子、アルキレン基、シリレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基、2価の複素環基、又はイミノ基を表す。該置換基の具体例は置換基Wが挙げられ、好ましくはアルキル基、又はアリール基である。

[0193] X aは、単結合、炭素数1～12のアルキレン基、炭素数2～12のアルケニレン基、炭素数6～14のアリーレン基、炭素数4～13の複素環基、酸素原子、硫黄原子、炭素数1～12の炭化水素基（好ましくはアリール基又はアルキル基）を有するイミノ基（例えばフェニルイミノ基、メチルイミノ基、*t*-ブチルイミノ基）、シリレン基が好ましく、単結合、酸素原子、炭素数1～6のアルキレン基（例えばメチレン基、1,2-エチレン基、1,1-ジメチルメチレン基）、炭素数2のアルケニレン基（例えば-CH₂=CH₂-）、炭素数6～10のアリーレン基（例えば1,2-フェニレン基、2,3-ナフチレン基）、シリレン基がより好ましく、単結合、酸素原子、炭素数1～6のアルキレン基（例えばメチレン基、1,2-エチレン基、1,1-ジメチルメチレン基）が更に好ましい。

[0194] 上記一般式（EB-3）は、縮環ジアリールアミン（上記一般式（A-1

）で表される置換基）を上記の２価の連結基（C－１）でつないだものである。EB－３において、 $R_{11} \sim R_{18}$ 、 $R'_{11} \sim R'_{18}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基を表し、これらは更に置換基を有していてもよい。

[0195] 更なる置換基の具体例は後述の置換基Wが挙げられ、好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基であり、より好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、であり、更に好ましくはフッ素原子、アルキル基、アリール基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基であり、最も好ましくはアルキル基である。

[0196] $R_{11} \sim R_{18}$ 、 $R'_{11} \sim R'_{18}$ として好ましくは、化学的安定性、電荷移動度、耐熱性の観点から、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、複素環基であり、より好ましくは、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数１～１８のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基、又は炭素数４～１６の複素環基である。中でも電荷移動度、耐熱性の観点から、一般式（A－１）で表される置換基が R_{12} 及び R'_{12} にそれぞれ独立に置換することが好ましく、一般式（A－１）で表される置換基が R_{12} 及び R'_{12} にそれぞれ独立に置換し、 R_{11} 、 $R_{13} \sim R_{18}$ 、 R'_{11} 、 $R'_{13} \sim R'_{18}$ が水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数１～１８のアルキル基であることがより好ましく、特に好ましくは一般式（A－１）で表される置換基が R_{12} 及び R'_{12} にそれぞれ独立に置換し、 R_{11} 、 $R_{13} \sim R_{18}$ 、 R'_{11} 、 $R'_{13} \sim R'_{18}$ が水素原子である。

[0197] Yはそれぞれ独立に、炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、又はケイ素原子を表し、これらは更に置換基を有していてもよい。すなわち、Yは炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、又はケイ素原子からなる二価の連結基を表す。該置換基としては後述の置換基Wが挙げられる。

[0198] Yはそれぞれ独立に、 $-C(R_{21})(R_{22})-$ 、 $-Si(R_{23})(R_{24})-$ 、 $-N(R_{20})-$ 、酸素原子、又は硫黄原子を表し、 $R_{20} \sim R_{24}$ は、それ

ぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基を表すことが好ましい。このうち、化学的安定性、電荷移動度、耐熱性の観点から、 $-C(R_{21})(R_{22})-$ 、 $-Si(R_{23})(R_{24})-$ 、 $-N(R_{20})-$ 、が好ましく、 $-C(R_{21})(R_{22})-$ 、 $-N(R_{20})-$ 、がより好ましく、 $-C(R_{21})(R_{22})-$ が特に好ましい。

[0199] 前記 $-C(R_{21})(R_{22})-$ において、 R_{21} 及び R_{22} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基を表す。 R_{21} 及び R_{22} は更に置換基を有してもよく、その更なる置換基の具体例は置換基Wが挙げられ、好ましくはアルキル基、アリール基、又はアルコキシ基である。

[0200] R_{21} 及び R_{22} として好ましくは水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、複素環基であり、より好ましくは、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～18のアルキル基、炭素数6～18のアリール基、又は炭素数4～16の複素環基であり、更に好ましくは水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～18のアルキル基であり、特に好ましくは炭素数1～18のアルキル基である。

[0201] $-Si(R_{23})(R_{24})-$ において、 R_{23} 及び R_{24} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基を表す。 R_{23} 及び R_{24} はさらに置換基を有してもよく、そのさらなる置換基の具体例は置換基Wが挙げられ、好ましくはアルキル基、アリール基、又はアルコキシ基である。

[0202] R_{23} 及び R_{24} として好ましくは水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、複素環基であり、より好ましくは、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～18のアルキル基、炭素数6～18のアリール基、又は炭素数4～16の複素環基であり、更に好ましくは水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～18のアルキル基であり、特に好ましくは炭素数1～18のアルキル基である。

- [0203] また、 R_{23} 及び R_{24} は結合して環を形成してもよく、該環としては脂肪族炭化水素環が好ましく、炭素数4～10の脂肪族炭化水素環がより好ましい。
- [0204] $-N(R_{20})-$ において、 R_{20} は、好ましくは、アルキル基、アリール基、複素環基を表す。 R_{20} は更に置換基を有してもよく、その更なる置換基の具体例は置換基Wが挙げられ、好ましくはアルキル基、又はアリール基である。
- [0205] R_{20} としてより好ましくは、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～18のアルキル基、炭素数6～18のアリール基、又は炭素数4～16の複素環基であり、更に好ましくは水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～18のアルキル基であり、特に好ましくは炭素数1～18のアルキル基である。
- [0206] 上記一般式(A-1)における $R_{a1} \sim R_{a8}$ 及び X_a については、一般式(EB-1)にて説明した $R_{a1} \sim R_{a8}$ 及び X_a と同様である。
- [0207] 置換基(S_{11})において、 R_{s1} は水素原子又はアルキル基を表す。 R_{s1} として、化学的安定性、電荷移動度、耐熱性の観点から、好ましくは、炭素数1～10のアルキル基、より好ましくは炭素数1～6のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*iso*-プロピル基、ブチル基、又は*tert*-ブチル基が好ましく、より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、*iso*-プロピル基、又は*tert*-ブチル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、*iso*-プロピル基、又は*tert*-ブチル基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基、又は*tert*-ブチル基である。
- [0208] R_{s2} は水素原子又はアルキル基を表す。 R_{s2} として、化学的安定性、電荷移動度、耐熱性の観点から、好ましくは、水素原子、又は炭素数1～10のアルキル基、より好ましくは水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基であり、具体的には、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、*iso*-プロピル基、ブチル基、又は*tert*-ブチル基であり、更に好ましくは水

素原子、メチル基、エチル基、又はプロピル基であり、より好ましくは水素原子、メチル基であり、特に好ましくはメチル基である。

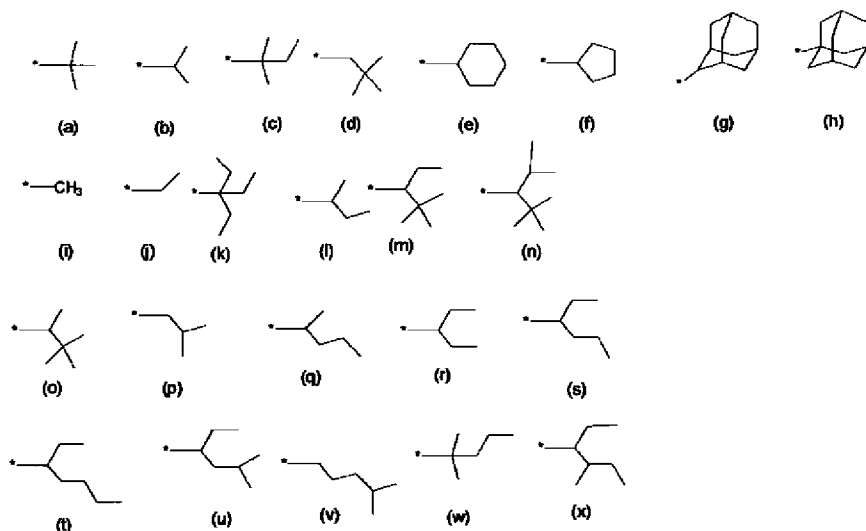
[0209] R_{s3} は水素原子又はアルキル基を表す。 R_{s3} として、化学的安定性、電荷移動度、耐熱性の観点から、好ましくは、水素原子、又は炭素数1～10のアルキル基、より好ましくは水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基であり、具体的には、水素原子、又はメチル基であり、より好ましくはメチル基である。

[0210] また、 $R_{s1} \sim R_{s3}$ のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。該環としては、脂肪族炭化水素環が好ましい。環員数は特に限定されないが、好ましくは5～12員環であり、より好ましくは5又は6員環であり、更に好ましくは6員環である。該環としては、具体的には、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、アダマンタン環などが挙げられる。

[0211] S_{11} は上記置換基(S_{11})を示し、 $R_{a1} \sim R_{a8}$ 中のいずれかひとつとして置換する。一般式(A-1)における R_{a3} 及び R_{a6} のいずれか少なくとも1つがそれぞれ独立に、置換基(S_{11})を表すことが好ましい。

[0212] 置換基(S_{11})として好ましくは下記(a)～(x)を挙げることができ、(a)～(j)がより好ましく、(a)～(h)がより好ましく、(a)～(f)が特に好ましく、更に(a)～(c)が好ましく、(a)が最も好ましい。下記(a)～(x)において「*」は、一般式(A-1)に置換する位置を表す。

[化36]

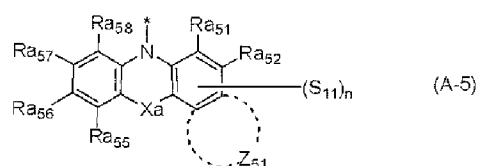
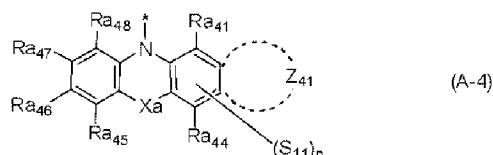
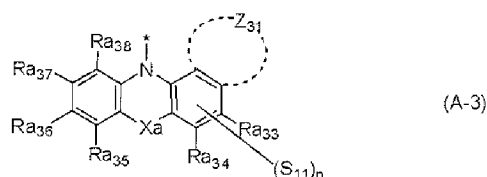


[0213] n はそれぞれ独立に1～4の整数を表し、1～3が好ましく、1又は2がより好ましく、2が特に好ましい。 S_{11} で表される置換基が導入されることで、一般式(E B-3)で表される化合物を光電変換素子の電子ブロッキング層に用いた場合に、光電変換層との相互作用が抑制され、暗電流が小さくなり、高分子量化によって一般式(E B-3)で表される化合物同士の分子間力が増大し、素子が高耐熱化する。

[0214] 本発明における好ましい態様の一つとして、一般式(A-1)で表される基において、 $Ra_1 \sim Ra_8$ が、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を表す場合が挙げられる。

[0215] 一般式(A-1)で表される基において、 $Ra_1 \sim Ra_8$ が、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を表す場合、好ましい形態のひとつは、一般式(A-1)が、下記一般式(A-3)～(A-5)で表される基である。

[化37]



(一般式 (A-3) ~ (A-5) 中、 $Ra_{33} \sim Ra_{38}$ 、 Ra_{41} 、 $Ra_{44} \sim Ra_{48}$ 、 Ra_{51} 、 Ra_{52} 、 $Ra_{55} \sim Ra_{58}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を表す。*は結合位置を表す。 Xa は、単結合、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基、シリレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基、2価の複素環基、又はイミノ基を表す。 S_{11} はそれぞれ独立に前記置換基 (S_{11}) を示し、 $Ra_{33} \sim Ra_{38}$ 、 Ra_{41} 、 $Ra_{44} \sim Ra_{48}$ 、 Ra_{51} 、 Ra_{52} 、 $Ra_{55} \sim Ra_{58}$ 中のいずれかひとつとして置換する。 Z_{31} 、 Z_{41} 、 Z_{51} はシクロアルキル環、芳香族炭化水素環、又は芳香族複素環を表す。 n は1~4の整数を表す。)

[0216] 一般式 (A-3) ~ (A-5) の Xa 、 S_{11} 、及び n は一般式 (A-1) の Xa 、 S_{11} 、及び n と同義であり、好ましいものも同様である。一般式 (A-3) ~ (A-5) の $Ra_{33} \sim Ra_{38}$ 、 Ra_{41} 、 $Ra_{44} \sim Ra_{48}$ 、 Ra_{51} 、 Ra_{52} 、 $Ra_{55} \sim Ra_{58}$ は一般式 (A-1) の $Ra_{21} \sim Ra_{28}$ が表す水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基と同義であり、好ましいものも同様である。

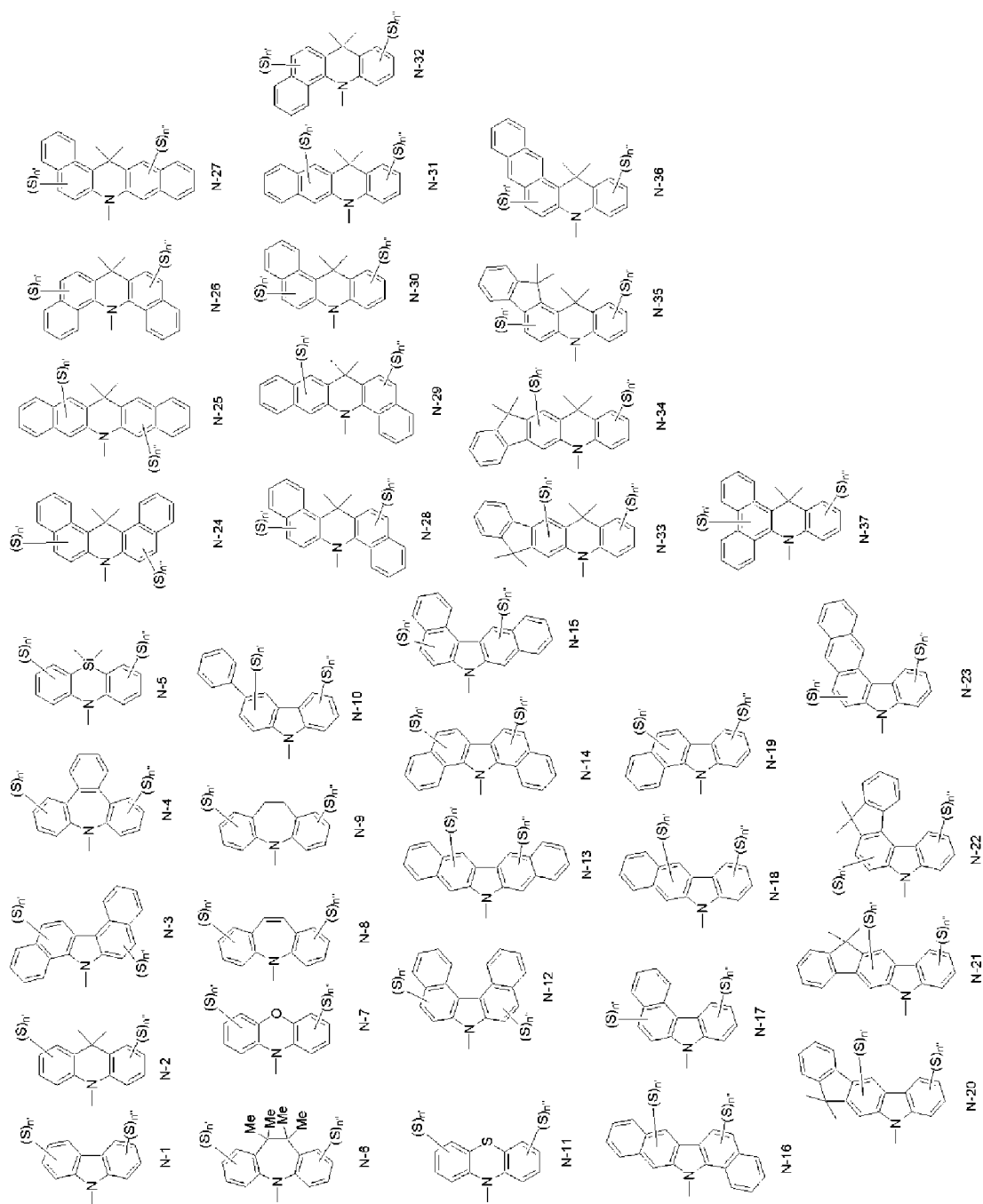
[0217] Z_{31} 、 Z_{41} 、 Z_{51} はシクロアルキル環、芳香族炭化水素環、又は芳香族複

素環を表す。 Z_{31} 、 Z_{41} 、 Z_{51} として表される環として好ましくは、炭素数5～18のシクロアルキル環、ベンゼン環、ナフタレン環、インダン環、アントラセン環、ピレン環、フェナントレン環、ペリレン環、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環、フェナントリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、シンノリン環、アクリジン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ナフチリジン環、プテリジン環、ピロール環、ピラゾール環、トリアゾール環、インドール環、カルバゾール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、イミダゾピリジン環、チオフエン環、ベンゾチオフエン環、フラン環、ベンゾフラン環、ホスホール環、ホスフィニン環、シロール環などが挙げられる。より好ましくは、炭素数5～18のシクロアルキル環、ベンゼン環、ナフタレン環、インダン環、アントラセン環、ピレン環、フェナントレン環、ペリレン環、ピロール環、インドール環、カルバゾール環、インダゾール環、チオフエン環、ベンゾチオフエン環、フラン環、ベンゾフラン環であり、更に好ましくは、炭素数5～18のシクロアルキル環、ベンゼン環、ナフタレン環、インダン環、インドール環、カルバゾール環、インダゾール環であり、特に好ましくは、炭素数5～10のシクロアルキル環、ベンゼン環、ナフタレン環、インダン環、アントラセン環であり、中でも好ましくは炭素数5～10のシクロアルキル環、ベンゼン環、ナフタレン環、インダン環であり、最も好ましくは、炭素数5～6のシクロアルキル環、ベンゼン環、インダン環である。これらの環は更に後述する置換基Wを有していてもよい。

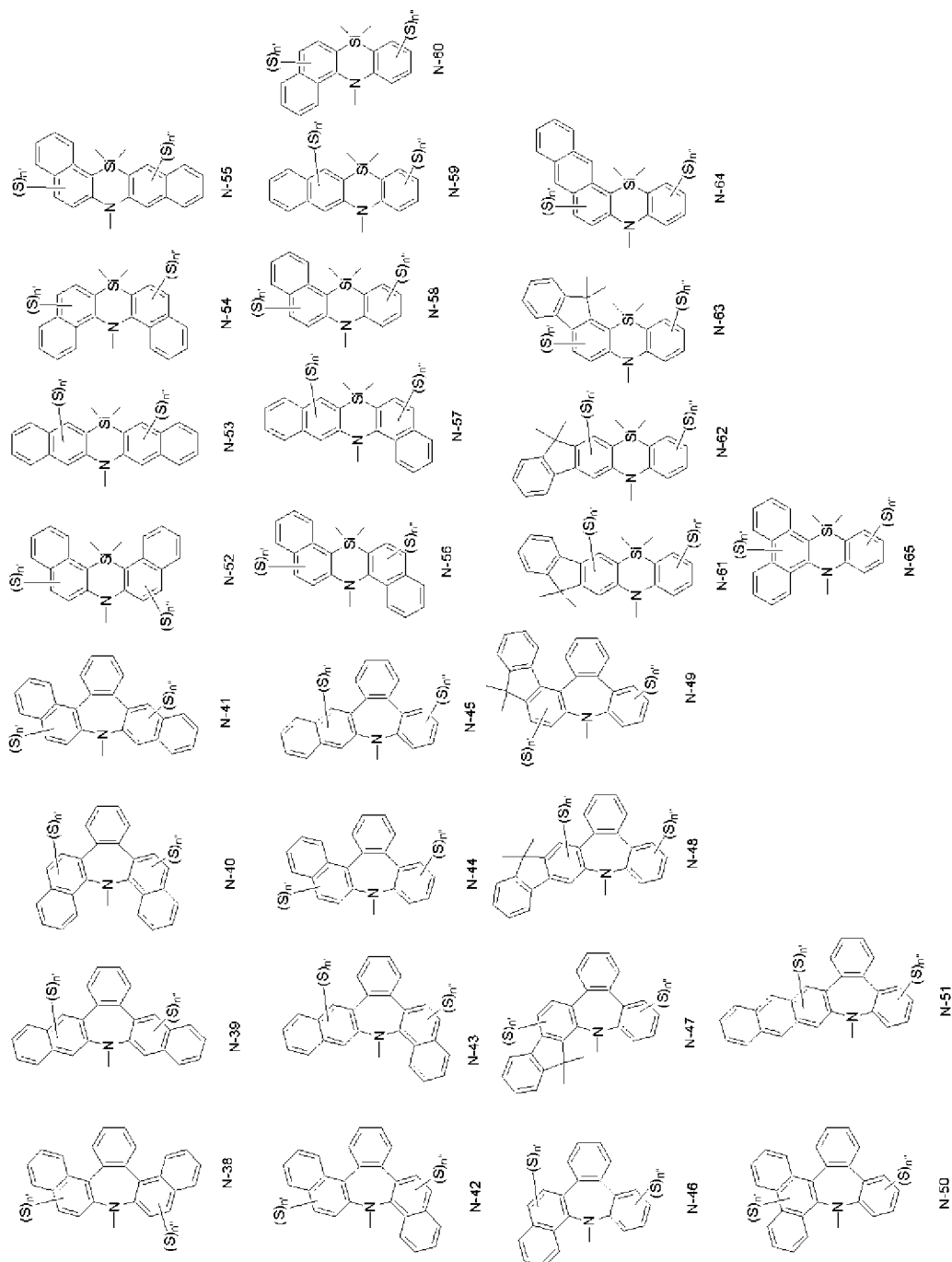
[0218] 一般式(A-1)で表される基の具体例としては、下記N-1～N-135で表される基が挙げられる。但し、本発明はこれらに限定されない。一般式(A-1)で表される基として好ましくはN-1～N-93であり、N-1～N-79がより好ましく、N-1～N-37がより更に好ましく、N-1～N-3、N-12～N-22、N-24～N-35が中でも好ましく、

N-1~N-3、N-17~N-22、N-30~N-35が特に好ましく、N-1~N-3、N-17~N-19、N-30~N-32が最も好ましい。図中の(S)は前述の置換基(S_{11})を表し、 n' 及び n'' は各々独立に1~4の整数を表し、 $n' + n''$ は1~4の整数である。

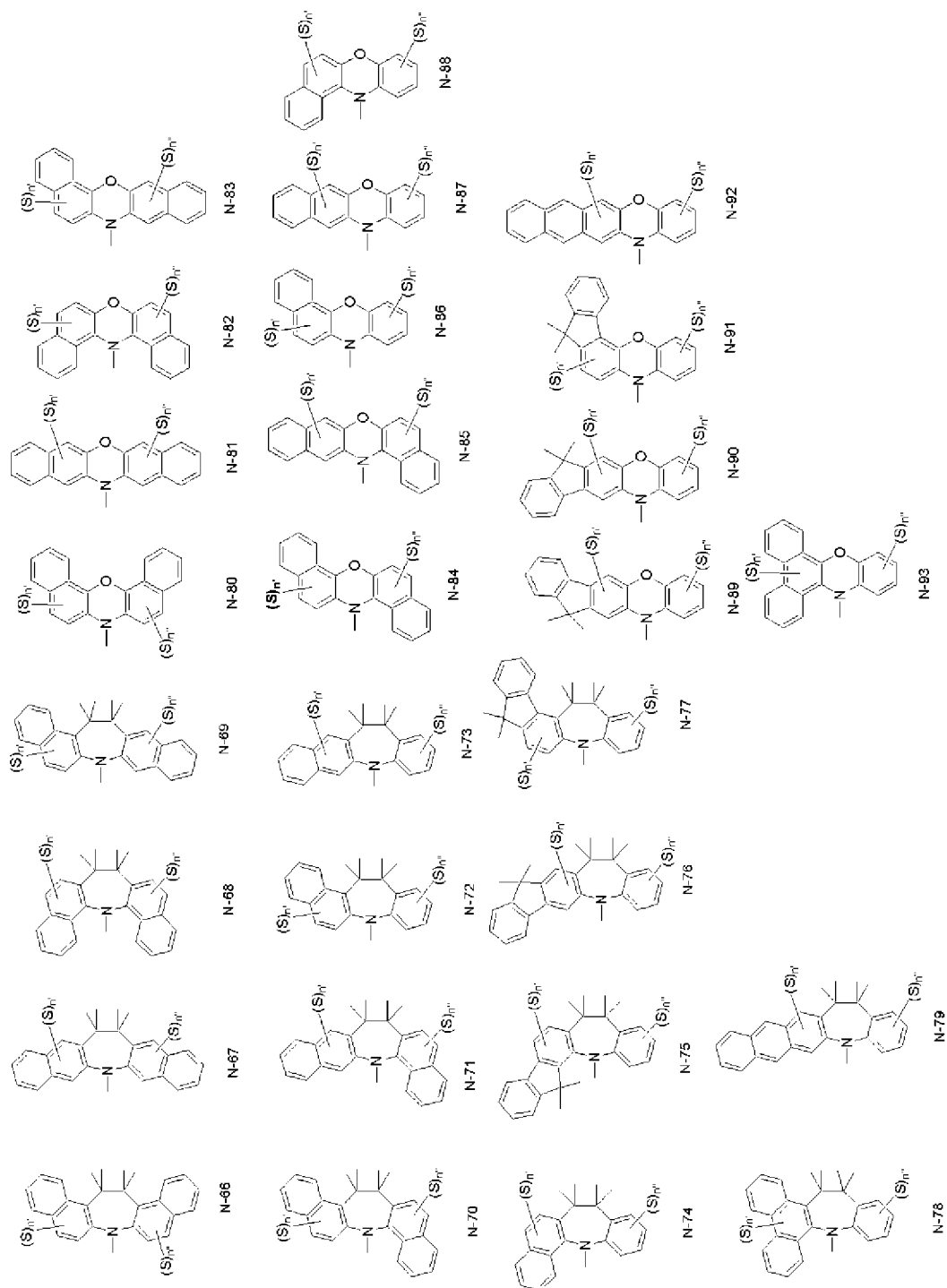
[化38]



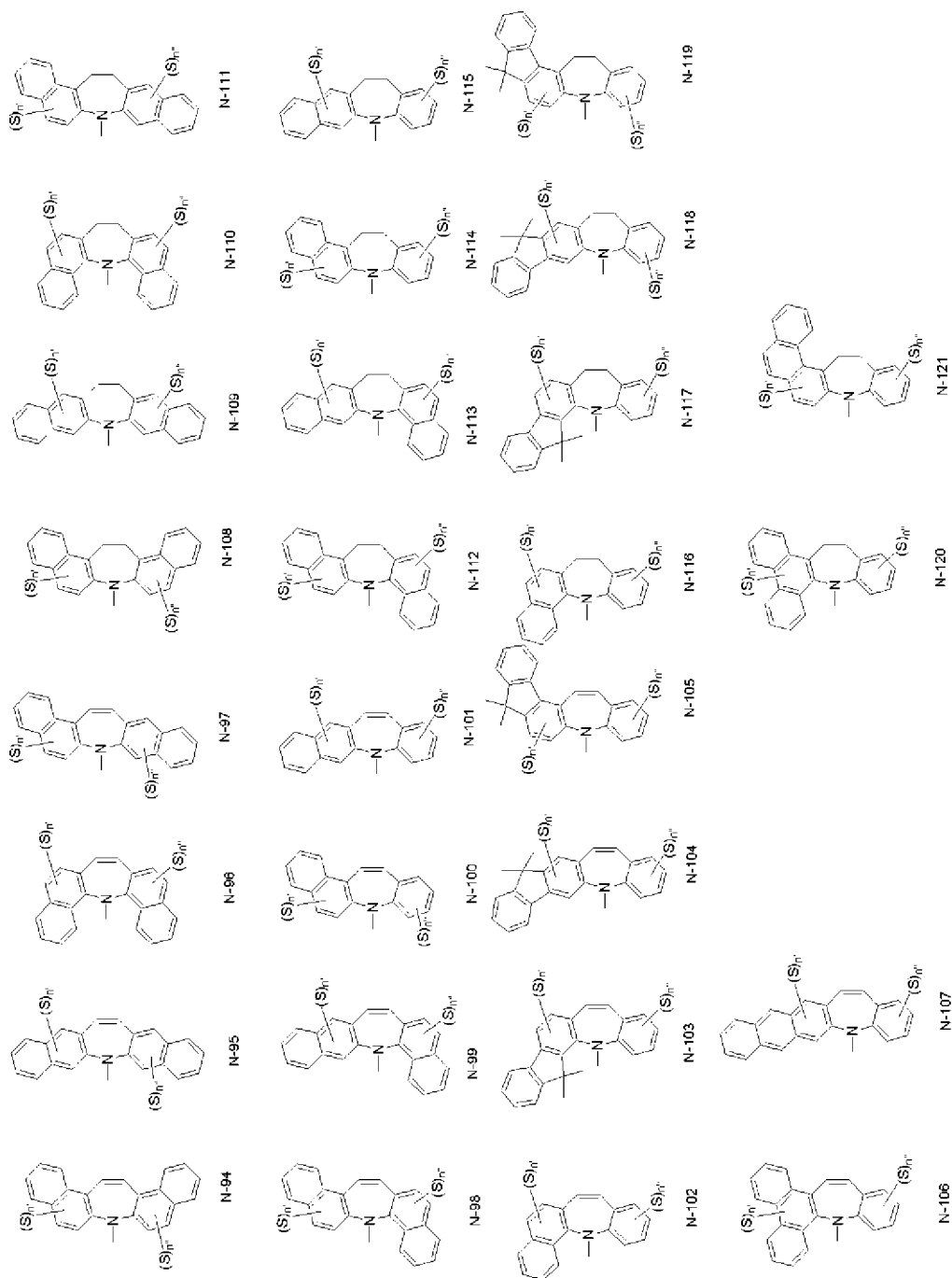
[化39]



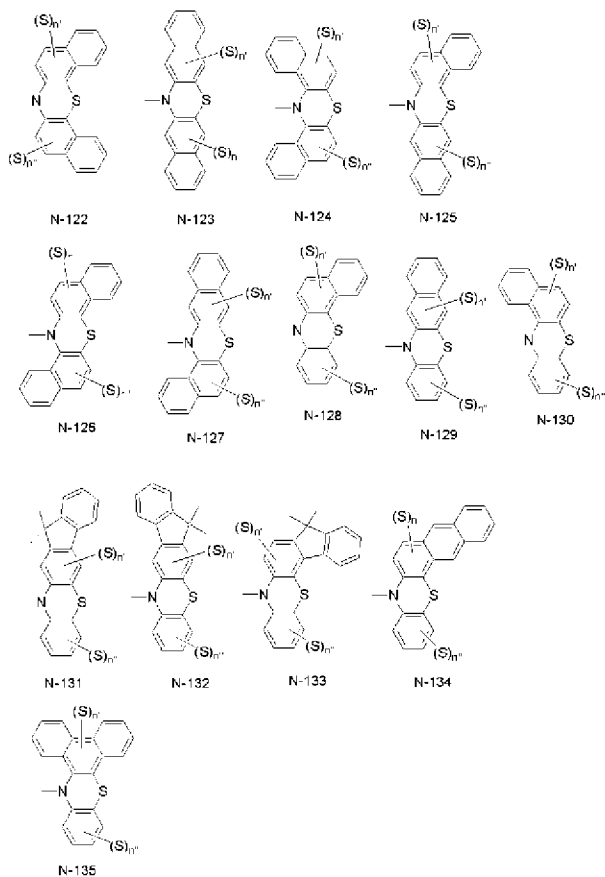
[化40]



[化41]

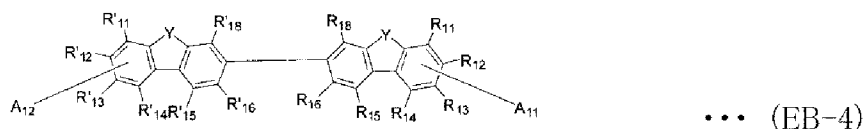


[化42]



[0219] 一般式 (E B-3) で表される化合物として好ましい形態の一つは、下記一般式 (E B-4) で表される化合物である。かかる構造を有することで、該化合物を光電変換素子の電子ブロッキング層に用いた場合に、光電変換層との相互作用が抑制され、暗電流が小さくなり、高分子量化によって分子間力が増大し、素子が高耐熱化する。

[化43]



(一般式 (E B-4) 中、 $R_{11} \sim R_{16}$ 、 R_{18} 、 $R'_{11} \sim R'_{16}$ 、 R'_{18} はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基を表し、これらは更に置換基を有してもよい。 A_{11} 及び A_{12} はそれぞれ独立に前記一般式 (A-1) で表さ

れる置換基を表し、 $R_{11} \sim R_{14}$ 中のいずれか一つ、及び $R'_{11} \sim R'_{14}$ 中のいずれか一つとして置換する。Y はそれぞれ独立に、炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、又はケイ素原子を表し、これらは更に置換基を有していてもよい。）

[0220] 一般式 (E B-4) において、 $R_{11} \sim R'_{16}$ 、 R_{18} 、 $R'_{11} \sim R'_{16}$ 、 R'_{18} 、Y、 A_{11} 、及び A_{12} は一般式 (E B-3) における $R_{11} \sim R'_{16}$ 、 R_{18} 、 $R'_{11} \sim R'_{16}$ 、 R'_{18} 、Y、 A_{11} 、及び A_{12} と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

[0221] 一般式 (E B-3) で表される化合物の好ましい形態の一つは、前記一般式 (E B-3) において、Y がそれぞれ独立に、 $-C(R_{21})(R_{22})-$ 、 $-Si(R_{23})(R_{24})-$ 、酸素原子、又は硫黄原子を表し、かつ、前記一般式 (A-1) で表される基において、 $R_{a1} \sim R_{a8}$ が、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を表す場合である。このような態様の化合物を光電変換素子の電子ブロッキング層に用いることで、光電変換層との相互作用が抑制され、暗電流が小さくなり、高分子量化によって分子間力が増大し、素子が高耐熱化する。Y はそれぞれ独立に、 $-C(R_{21})(R_{22})-$ であり、 R_{21} 及び R_{22} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す場合は特に好ましい。

[0222] 一般式 (E B-3) で表される化合物及び前記一般式 (E B-4) で表される化合物の他の態様として、前記一般式 (E B-3) において、Y がそれぞれ独立に、 $-N(R_{20})-$ を表し、 R_{20} がアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す場合も好ましい。このような態様の化合物を電子ブロッキング層に用いることで、応答速度の速い素子が得られるという効果が得られる。

[0223] 更に、前記一般式 (E B-3) で表される化合物及び前記一般式 (E B-4) で表される化合物の好ましい形態の一つは、一般式 (A-1) で表される置換基が R_{12} 及び R'_{12} にそれぞれ独立に置換する場合である。分子の対称性が高まり、融点、ガラス転移点が高くなる。

[0224] 前記一般式（A-1）における n は1又は2である場合が好ましい。このような態様の化合物を光電変換素子の電子ブロッキング層に用いることで、光電変換層との相互作用が抑制され、暗電流が小さくなり、高分子量化によって分子間力が増大し、素子が高耐熱化する。

[0225] 特に前記一般式（A-1）において、 R_{a3} 及び R_{a6} のいずれか少なくとも1つがそれぞれ独立に、前記置換基（ S_{11} ）を表す場合、特に好ましい。活性位が保護される事で、化合物の化学的安定性が向上する。

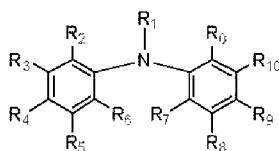
[0226] 一般式（EB-3）で表される化合物及び前記一般式（EB-4）で表される化合物のイオン化ポテンシャル（ I_p ）は、電子ブロッキング層に用いた場合に光電変換層中のホール輸送を担う材料から障壁なくホールを受け取る必要があるため、光電変換層中のホール輸送を担う材料の I_p より小さい必要がある。特に、可視域に感度を有するような吸収の材料を選択した場合、より多くの材料に適合するためには、本発明に係る化合物のイオン化ポテンシャルは5.8 eV以下であることが好ましい。 I_p が5.8 eV以下であることにより、電荷輸送に対し障壁を発生させず、高い電荷捕集効率、高速応答性を発現させる効果が得られる。

[0227] また、 I_p は、4.9 eV以上であることが好ましく、5.0 eV以上あることがより好ましい。 I_p が4.9 eV以上であることにより、より高い暗電流抑制効果が得られる。なお、各化合物の I_p は、紫外光電子分光法（UPS）や、大気中光電子分光装置（例えば、理研計器製AC-2など）によって測定できる。

[0228] 本発明に係る化合物の I_p は骨格に結合する置換基を変えること等により前記範囲とすることができる。

[0229] 次に、一般式（EB-2）で表される化合物について説明する。

[化30]



... (EB-2)

(式中、 R_1 は、置換基を有してもよい、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 R_0 及び $R_2 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。)

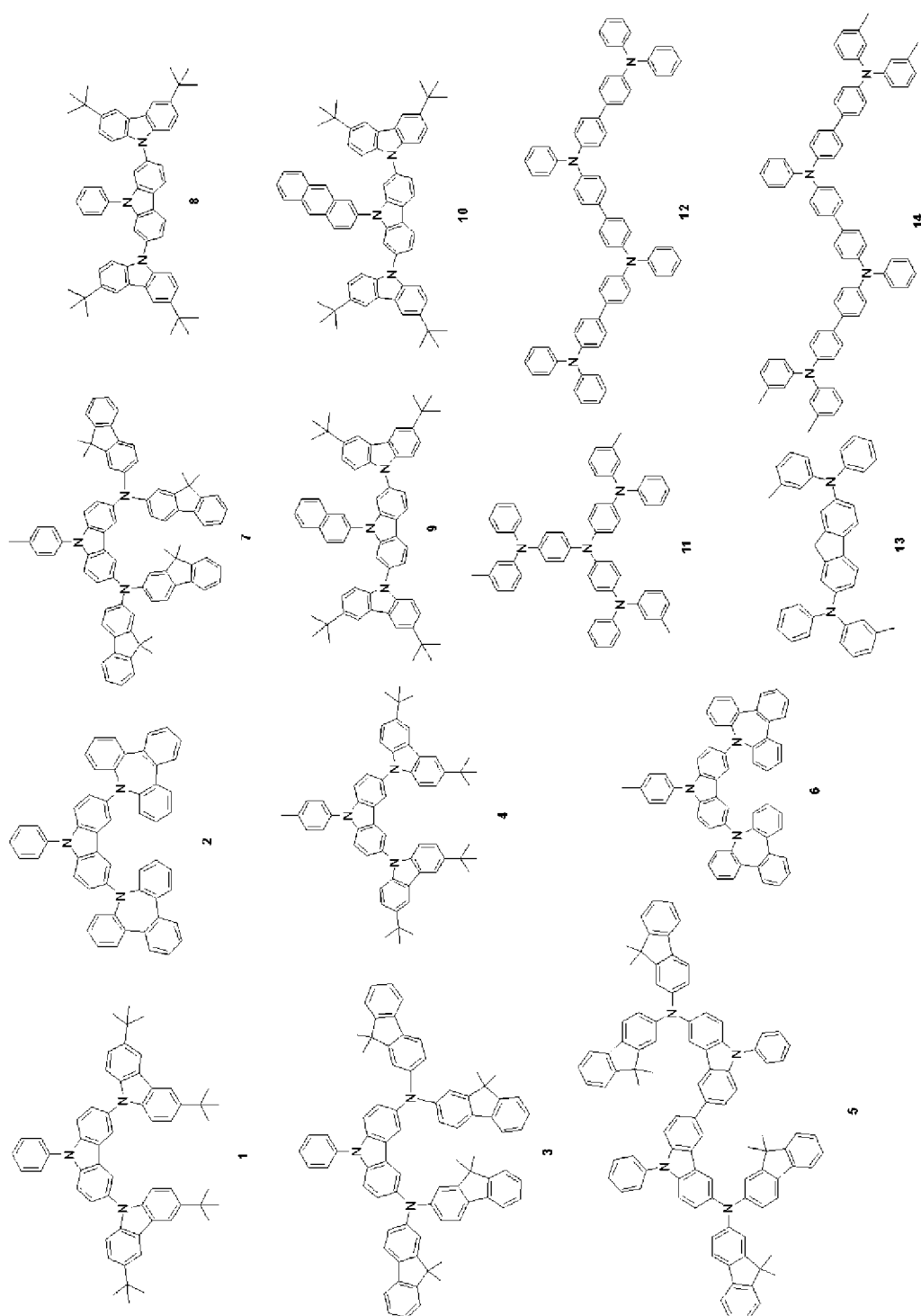
[0230] 上記一般式 (E B - 2) において、 R_1 は、(E B - 1) と同様であり、アリール基であることが好ましい。

[0231] R_0 及び $R_2 \sim R_{10}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、置換基の具体例は後述の置換基Wが挙げられる。置換基として好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基であり、より好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、であり、更に好ましくはフッ素原子、アルキル基、アリール基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基であり、最も好ましくはアルキル基である。

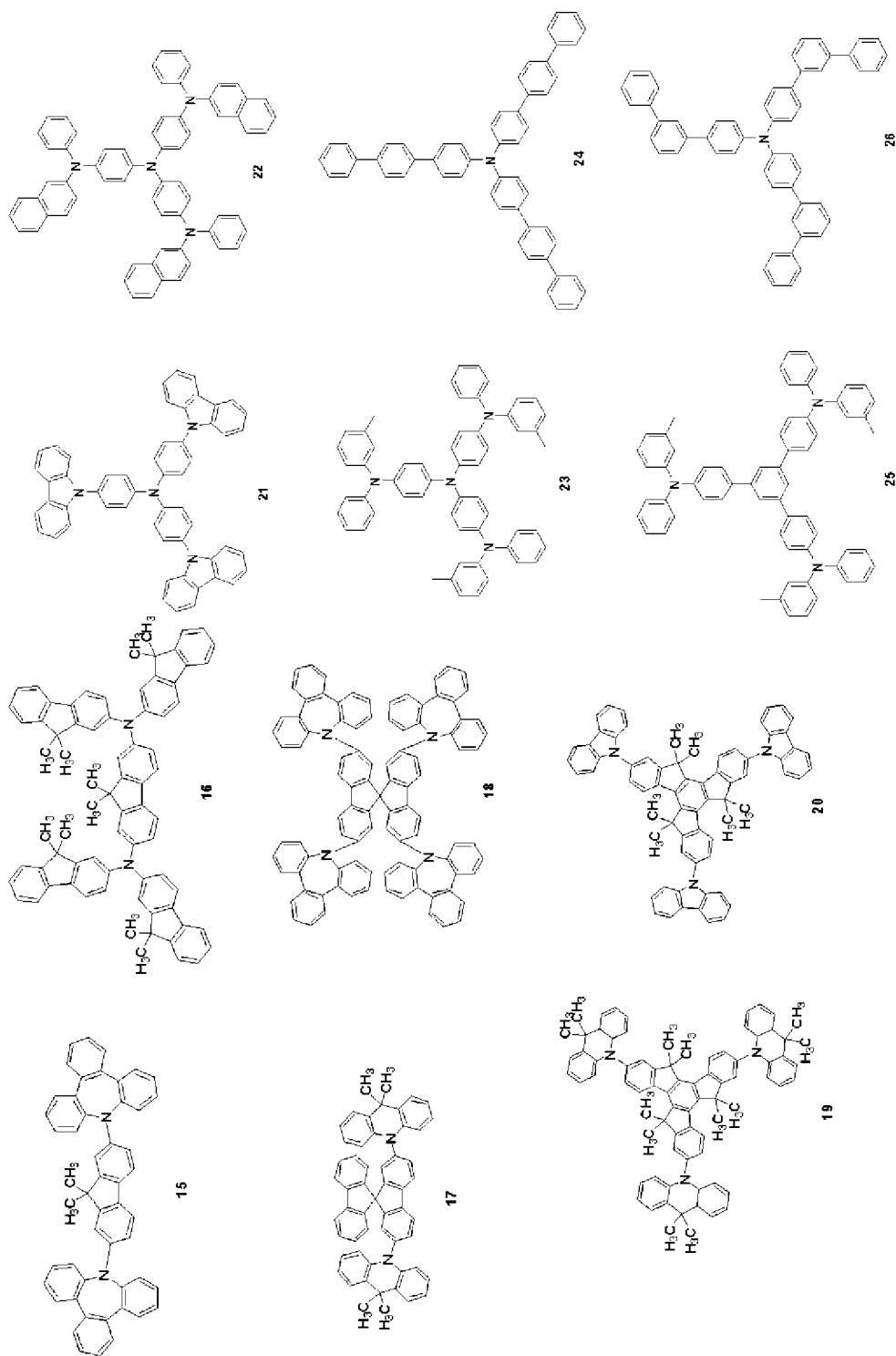
[0232] R_0 及び $R_2 \sim R_{10}$ のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。形成する環としては、後述の環Rが挙げられる。

[0233] 以下、上記一般式 (E B - 1)、(E B - 2)、(E B - 3) 又は (E B - 4) で表される化合物の具体例を示すが、本発明は以下の具体例には限定されない。

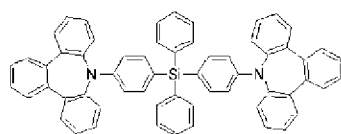
[化44]



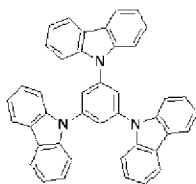
[化45]



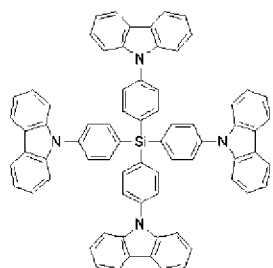
[化46]



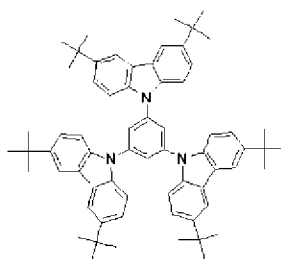
27



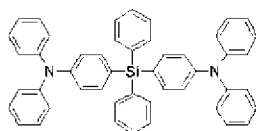
28



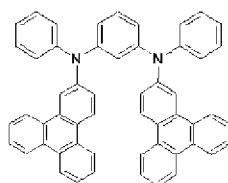
29



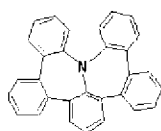
30



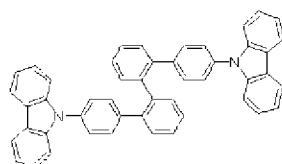
31



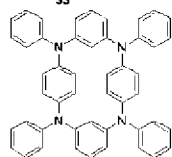
32



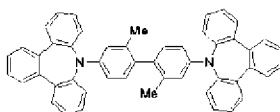
33



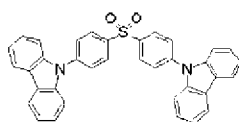
34



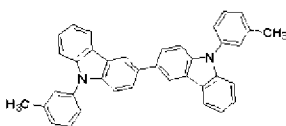
35



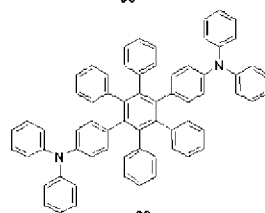
36



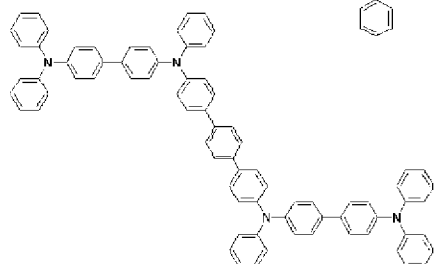
37



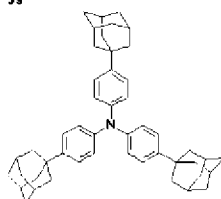
38



39

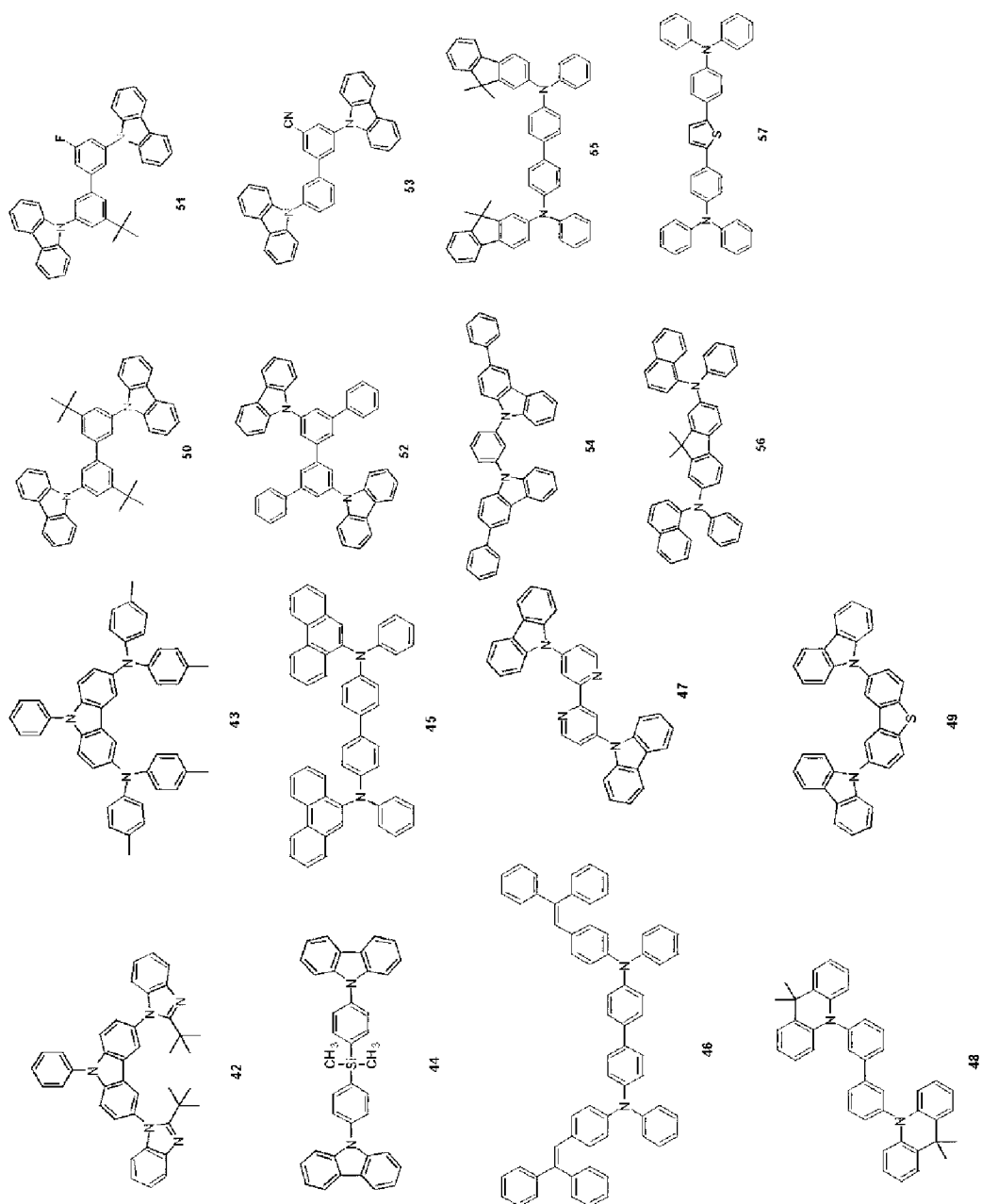


40

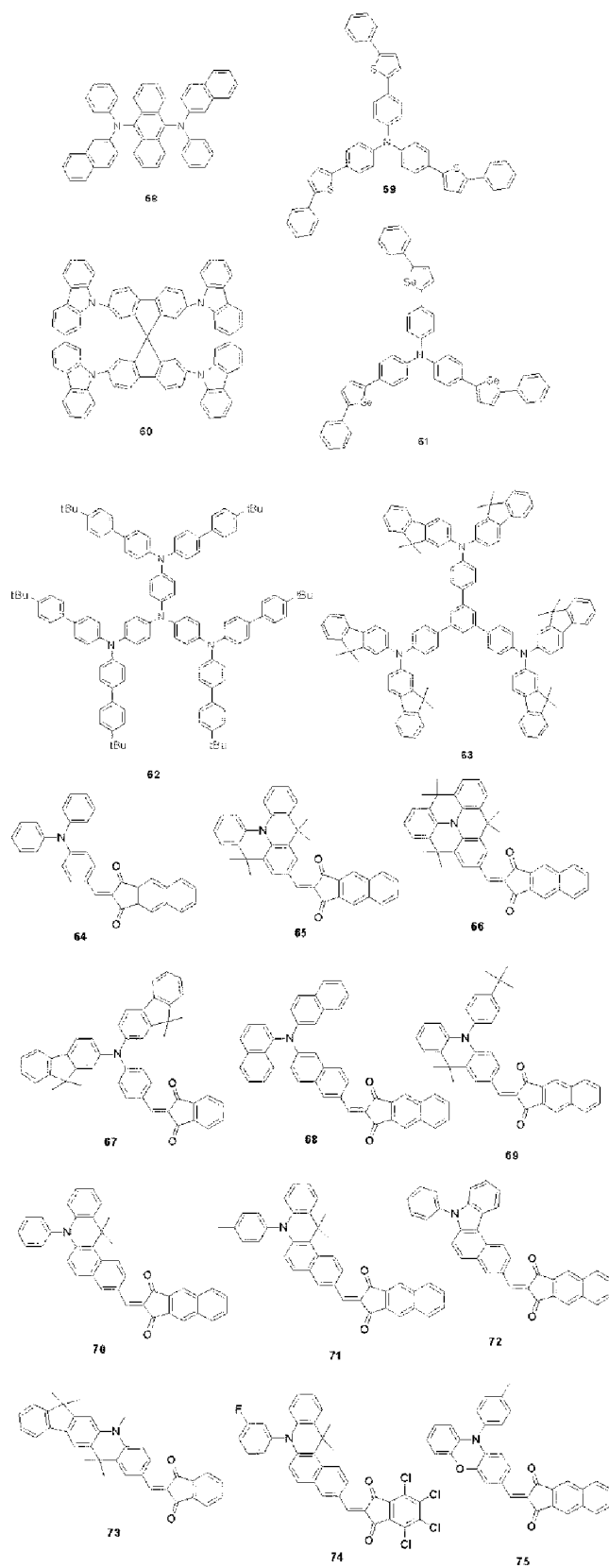


41

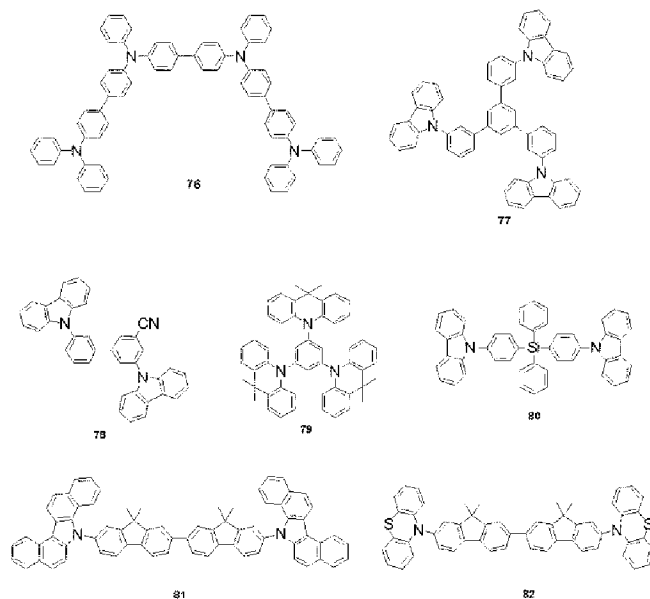
[化47]



[化48]



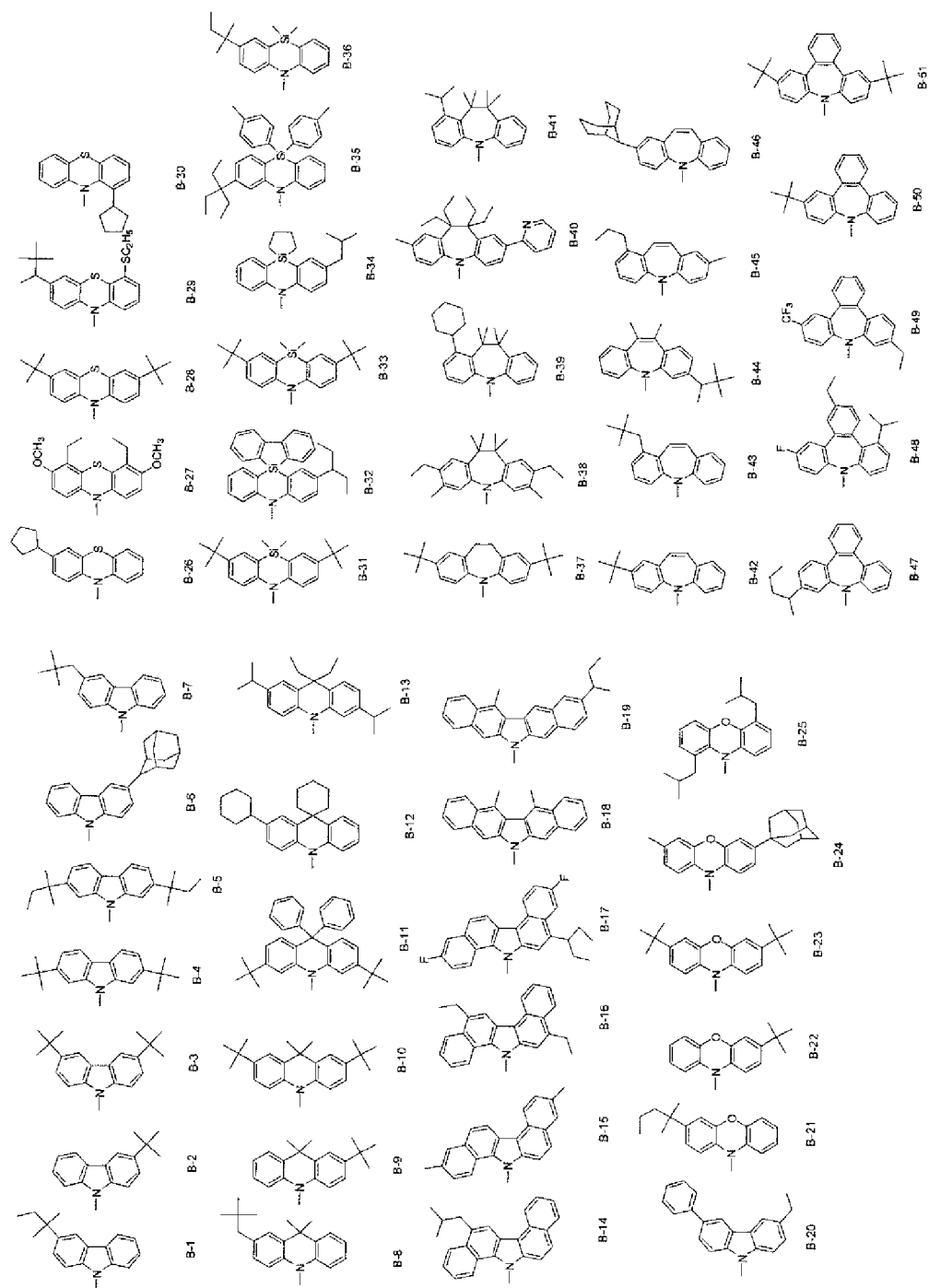
[化49]



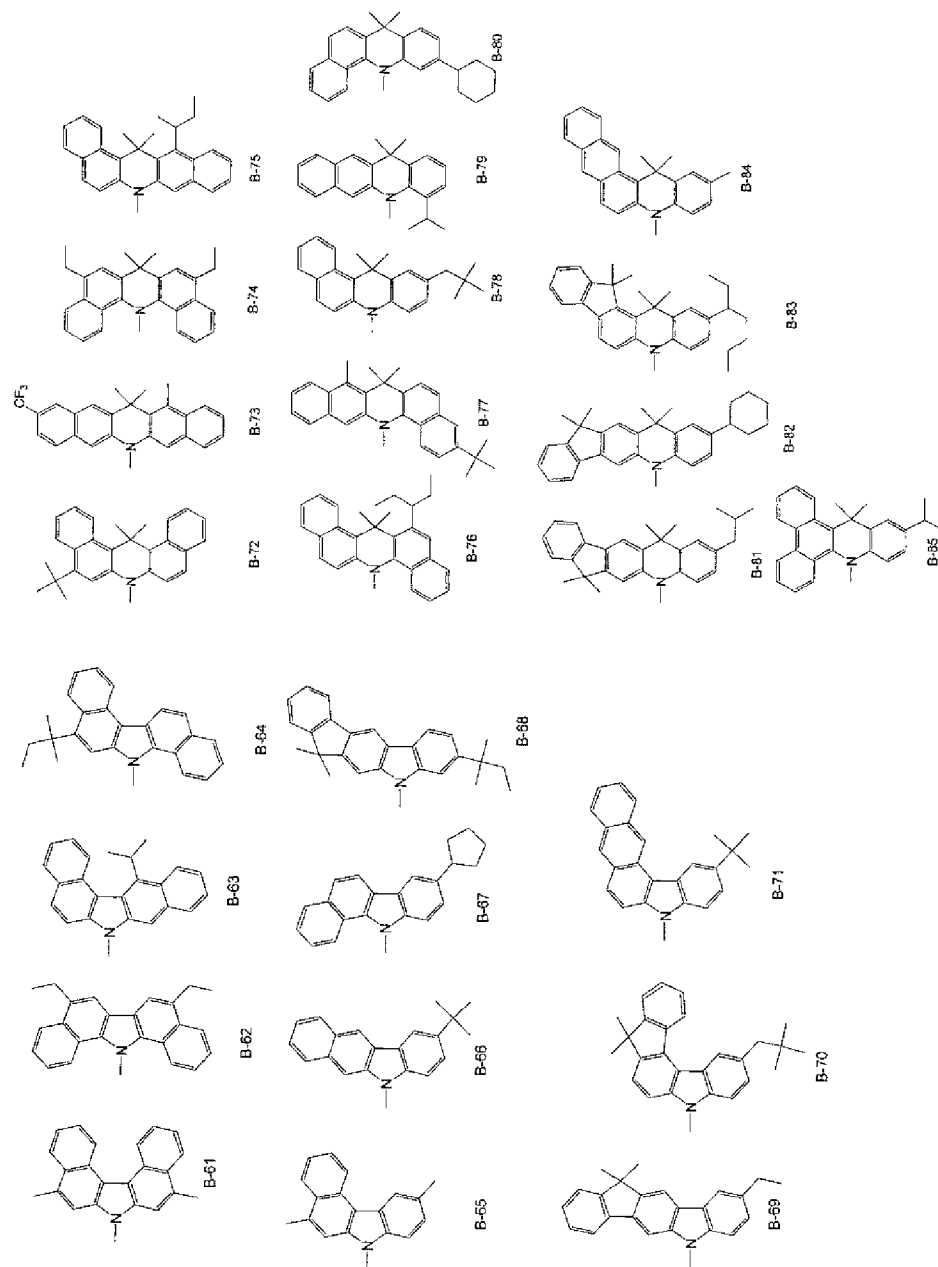
[0234] 以下、特に、本発明に係る一般式（A-1）で表される構造の具体例（（B-1）～（B-136））と一般式（EB-3）又は（EB-4）で表される化合物の具体例を示すが、本発明は以下の具体例には限定されない。以下の、式（a）～（t）において、「A11とA12」、「R20とR'20」、「R23、R24とR'23、R'24」等がそれぞれ同一でない場合について、例示した構造以外の組み合わせも可能である。

[0235] なお、以下の化合物例において、Me：メチル基、Et：エチル基、i-Pr：イソプロピル基、n-Bu：n-ブチル基、t-Bu：tert-ブチル基、Ph：フェニル基、2-tol：2-トルイル基、3-tol：3-トルイル基、4-tol：4-トルイル基、1-Np：1-ナフチル基、2-Np：2-ナフチル基、2-An：2-アンスリル基、2-Fn：2-フルオレニル基である。

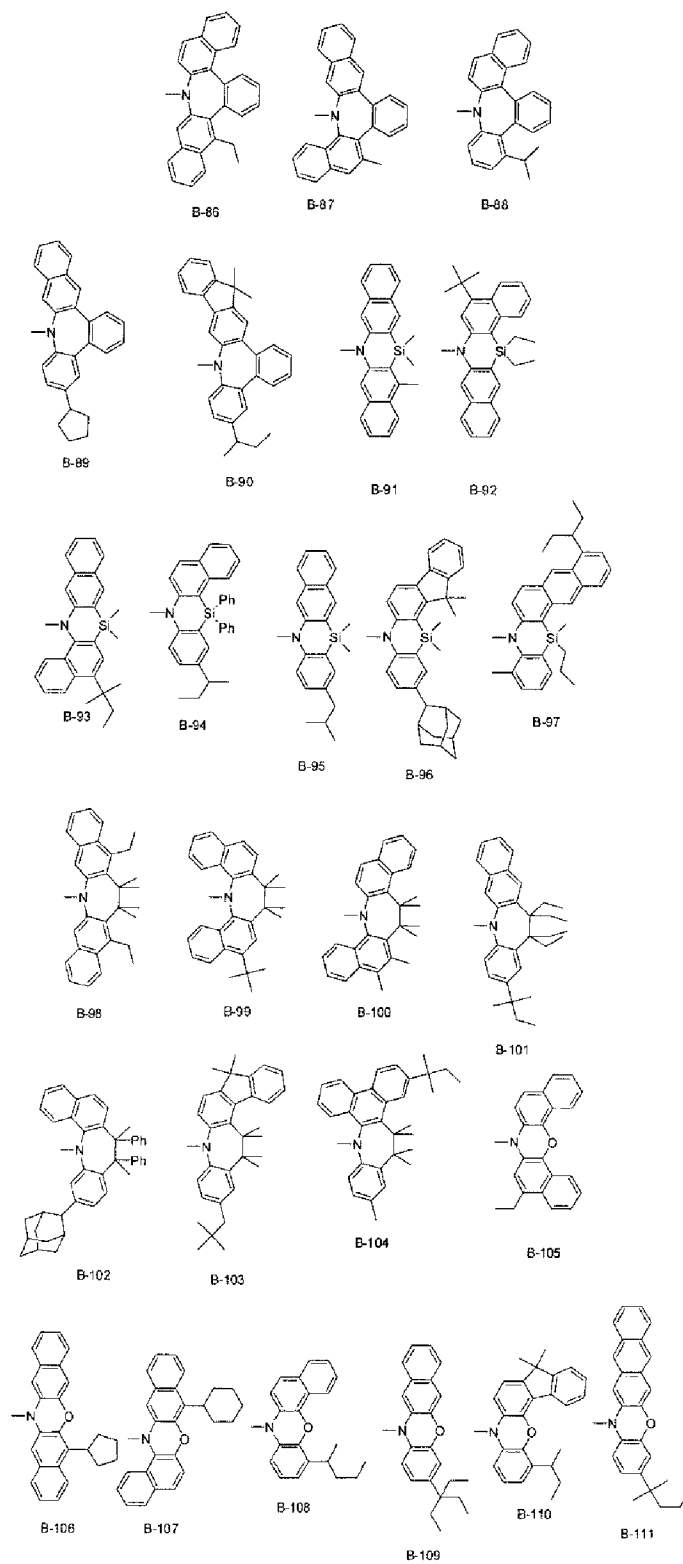
[化50]



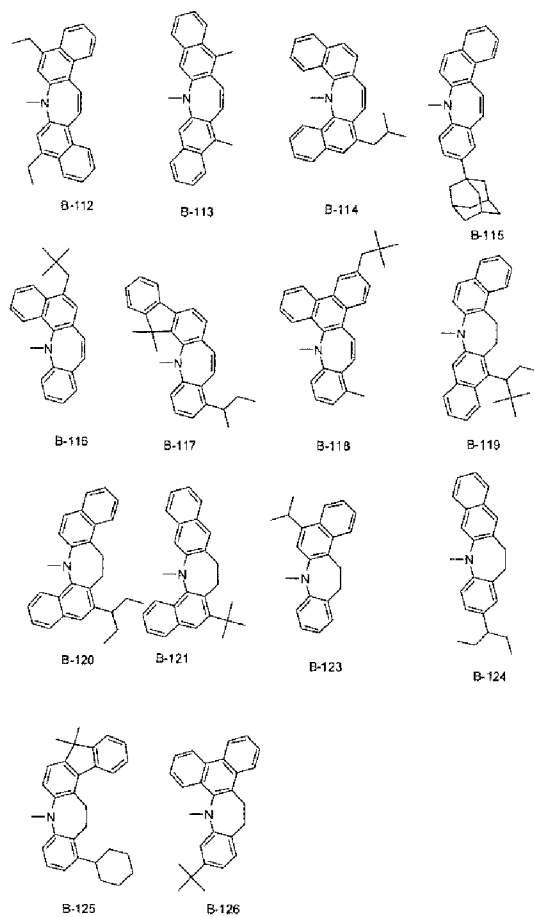
[化51]



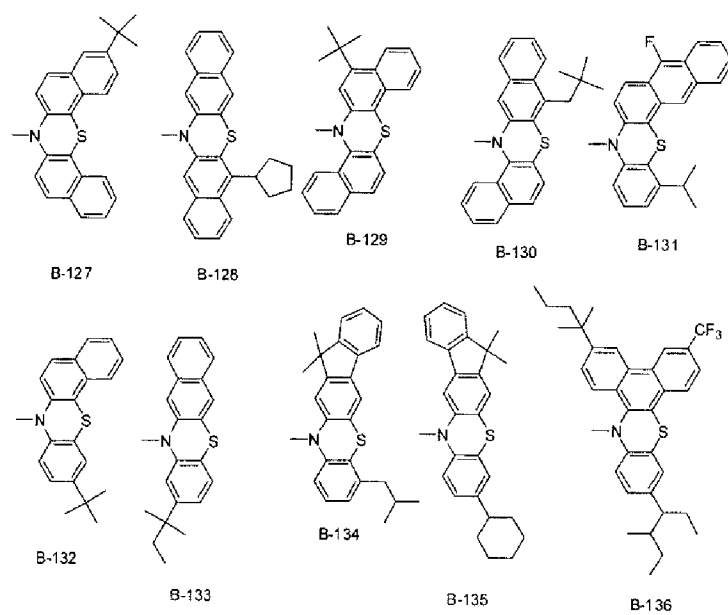
[化52]



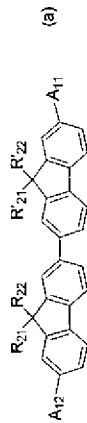
[化53]



[化54]



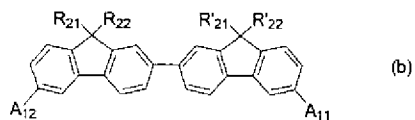
[化55]



化合物番号	R ₂₁	R ₂₂	R' ₂₁	R' ₂₂	A ₁₁	A ₁₂
a-1	Me	Me	Me	Me	B-1	B-1
a-2	Me	Me	Me	Me	B-2	B-2
a-3	Me	Me	Me	Me	B-3	B-3
a-4	Me	Me	Me	Me	B-8	B-8
a-5	Me	Me	Me	Me	B-9	B-9
a-6	Me	Me	Me	Me	B-10	B-10
a-7	Me	Me	Me	Me	B-14	B-14
a-8	Me	Me	Me	Me	B-21	B-21
a-9	Me	Me	Me	Me	B-23	B-23
a-10	Me	Me	Me	Me	B-31	B-33
a-11	Me	Me	Me	Me	B-42	B-42
a-12	H	H	H	H	B-43	B-43
a-13	H	H	H	Me	B-47	B-47
a-14	Et	Et	Et	Et	B-48	B-48
a-15	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-31	B-33
a-16	Ph	Ph	Ph	Ph	B-4	B-4
a-17	Me	Me	Me	Ph	B-5	B-5
a-18	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-17	B-17
a-19	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-1	B-2
a-20	Me	Me	Me	Me	B-26	B-28
a-21	Et	Et	Ph	Ph	B-8	B-9
a-22	Me	Me	Me	Me	B-3	B-10
a-23	Me	Me	Me	Me	B-1	B-8
a-24	Me	Me	Me	Me	B-30	B-10
a-25	Me	Et	Me	Ph	B-1	B-20

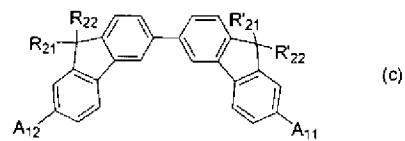
化合物番号	R ₂₁	R ₂₂	R' ₂₁	R' ₂₂	A ₁₁	A ₁₂
a-26	Me	Me	Me	Me	B-61	B-61
a-27	Me	Me	Me	Me	B-64	B-64
a-28	Me	Me	Me	Me	B-66	B-66
a-29	Me	Me	Me	Me	B-69	B-69
a-30	Me	Me	Me	Me	B-71	B-71
a-31	Me	Me	Me	Me	B-72	B-72
a-32	Me	Me	Me	Me	B-74	B-74
a-33	Me	Me	Me	Me	B-76	B-76
a-34	Me	Me	Me	Me	B-78	B-78
a-35	Me	Me	Me	Me	B-81	B-81
a-36	Me	Me	Me	Me	B-84	B-84
a-37	H	H	H	H	B-86	B-86
a-38	H	H	H	Me	B-89	B-89
a-39	Et	Et	Et	Et	B-93	B-93
a-40	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-98	B-101
a-41	Ph	Ph	Ph	Ph	B-102	B-105
a-42	Me	Me	Me	Ph	B-106	B-106
a-43	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-107	B-110
a-44	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-112	B-115
a-45	Me	Me	Me	Me	B-116	B-119
a-46	Et	Et	Ph	Ph	B-120	B-124
a-47	Me	Me	Me	Me	B-127	B-131
a-48	Me	Me	Me	Me	B-132	B-136
a-49	Me	Me	Me	Me	B-128	B-128
a-50	Me	Et	Me	Ph	B-1	B-61

[化56]



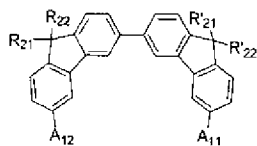
化合物番号	R ₂₁	R ₂₂	R' ₂₁	R' ₂₂	A ₁₁	A ₁₂
b-1	Me	Me	Me	Me	B-1	B-1
b-2	Me	Me	Me	Me	B-2	B-2
b-3	Me	Me	Me	Me	B-3	B-3
b-4	Me	Me	Me	Me	B-8	B-8
b-5	Me	Me	Me	Me	B-9	B-9
b-6	H	H	H	H	B-43	B-43
b-7	H	H	H	Me	B-47	B-47
b-8	Et	Et	Et	Et	B-48	B-48
b-9	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-6	B-6
b-10	Ph	Ph	Ph	Ph	B-11	B-11
b-11	Me	Me	Me	Ph	B-15	B-15
b-12	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-17	B-17
b-13	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-23	B-23
b-14	Et	Et	Ph	Ph	B-26	B-26
b-15	Me	Et	Me	Ph	B-32	B-32
b-16	Me	Me	Me	Me	B-62	B-62
b-17	Me	Me	Me	Me	B-65	B-65
b-18	Me	Me	Me	Me	B-73	B-73
b-19	Me	Me	Me	Me	B-77	B-77
b-20	Me	Me	Me	Me	B-86	B-86
b-21	H	H	H	H	B-83	B-83
b-22	H	H	H	Me	B-90	B-90
b-23	Et	Et	Et	Et	B-103	B-103
b-24	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-113	B-113
b-25	Ph	Ph	Ph	Ph	B-118	B-118
b-26	Me	Me	Me	Ph	B-126	B-126
b-27	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-130	B-130
b-28	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-133	B-133
b-29	Et	Et	Ph	Ph	B-92	B-92
b-30	Me	Et	Me	Ph	B-95	B-95

[化57]



化合物番号	R ₂₁	R ₂₂	R' ₂₁	R' ₂₂	A ₁₁	A ₁₂
c-1	Me	Me	Me	Me	B-1	B-1
c-2	Me	Me	Me	Me	B-2	B-2
c-3	Me	Me	Me	Me	B-3	B-3
c-4	Me	Me	Me	Me	B-8	B-8
c-5	Me	Me	Me	Me	B-9	B-9
c-6	H	H	H	H	B-10	B-10
c-7	H	H	H	Me	B-51	B-51
c-8	Et	Et	Et	Et	B-46	B-44
c-9	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-37	B-37
c-10	Ph	Ph	Ph	Ph	B-38	B-38
c-11	Me	Me	Me	Ph	B-33	B-35
c-12	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-27	B-27
c-13	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-24	B-24
c-14	Et	Et	Ph	Ph	B-7	B-7
c-15	Me	Et	Me	Ph	B-7	B-24
c-16	Me	Me	Me	Me	B-63	B-63
c-17	Me	Me	Me	Me	B-67	B-67
c-18	Me	Me	Me	Me	B-75	B-75
c-19	Me	Me	Me	Me	B-78	B-78
c-20	Me	Me	Me	Me	B-87	B-87
c-21	H	H	H	H	B-91	B-91
c-22	H	H	H	Me	B-99	B-99
c-23	Et	Et	Et	Et	B-108	B-108
c-24	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-111	B-111
c-25	Ph	Ph	Ph	Ph	B-114	B-114
c-26	Me	Me	Me	Ph	B-121	B-121
c-27	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-125	B-125
c-28	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-129	B-129
c-29	Et	Et	Ph	Ph	B-94	B-94
c-30	Me	Et	Me	Ph	B-109	B-109

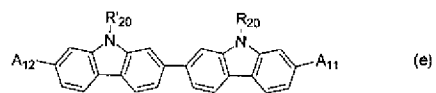
[化58]



(d)

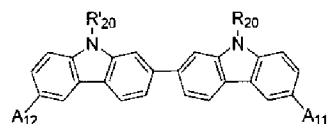
化合物番号	R ₂₁	R ₂₂	R' ₂₁	R' ₂₂	A ₁₁	A ₁₂
d-1	Me	Me	Me	Me	B-1	B-1
d-2	Me	Me	Me	Me	B-2	B-2
d-3	Me	Me	Me	Me	B-3	B-3
d-4	Me	Me	Me	Me	B-8	B-8
d-5	Me	Me	Me	Me	B-9	B-9
d-6	H	H	H	H	B-10	B-10
d-7	H	H	H	Me	B-12	B-12
d-8	Et	Et	Et	Et	B-18	B-18
d-9	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-25	B-25
d-10	Ph	Ph	Ph	Ph	B-31	B-31
d-11	Me	Me	Me	Ph	B-34	B-34
d-12	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-39	B-39
d-13	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-49	B-49
d-14	Et	Et	Ph	Ph	B-16	B-22
d-15	Me	Et	Me	Ph	B-3	B-10
d-16	Me	Me	Me	Me	B-61	B-61
d-17	Me	Me	Me	Me	B-70	B-70
d-18	Me	Me	Me	Me	B-72	B-72
d-19	Me	Me	Me	Me	B-79	B-79
d-20	Me	Me	Me	Me	B-88	B-88
d-21	H	H	H	H	B-96	B-96
d-22	H	H	H	Me	B-100	B-100
d-23	Et	Et	Et	Et	B-117	B-117
d-24	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-125	B-125
d-25	Ph	Ph	Ph	Ph	B-131	B-131
d-26	Me	Me	Me	Ph	B-134	B-134
d-27	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-135	B-135
d-28	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-14	B-74
d-29	Et	Et	Ph	Ph	B-25	B-85
d-30	Me	Et	Me	Ph	B-101	B-10

[化59]



化合物番号	R ₂₀	R' ₂₀	A ₁₁	A ₁₂
e-1	Ph	Ph	B-1	B-1
e-2	Ph	Ph	B-2	B-2
e-3	Ph	Ph	B-3	B-3
e-4	Ph	Ph	B-8	B-8
e-5	Ph	Ph	B-9	B-9
e-6	Ph	Ph	B-10	B-10
e-7	Ph	Ph	B-14	B-14
e-8	Ph	Ph	B-20	B-20
e-9	Ph	Ph	B-21	B-21
e-10	2-tol	2-tol	B-1	B-1
e-11	3-tol	3-tol	B-2	B-2
e-12	4-tol	4-tol	B-3	B-3
e-13	2-Np	2-Np	B-8	B-8
e-14	1-Np	1-Np	B-9	B-9
e-15	2-An	2-An	B-10	B-10
e-16	2-Fn	2-Fn	B-4	B-4
e-17	Me	Me	B-28	B-28
e-18	i-Pr	i-Pr	B-36	B-36
e-19	Et	Et	B-40	B-40
e-20	Ph	2-tol	B-45	B-50
e-21	3-tol	Ph	B-8	B-9
e-22	2-Fn	Ph	B-8	B-10
e-23	t-Bu	t-Bu	B-1	B-1
e-24	t-Bu	t-Bu	B-3	B-3
e-25	2-Np	Ph	B-1	B-8

[化60]

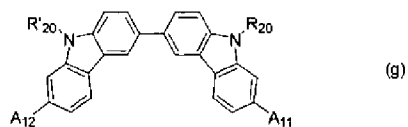


(f)

化合物番号	R ₂₀	R' ₂₀	A ₁₁	A ₁₂
f-1	Ph	Ph	B-1	B-1
f-2	Ph	Ph	B-2	B-2
f-3	Ph	Ph	B-3	B-3
f-4	Ph	Ph	B-8	B-8
f-5	2-tol	2-tol	B-9	B-9
f-6	3-tol	3-tol	B-10	B-10
f-7	4-tol	4-tol	B-3	B-3
f-8	2-Np	2-Np	B-8	B-8
f-9	1-Np	1-Np	B-9	B-9
f-10	2-An	2-An	B-10	B-10
f-11	2-Fn	2-Fn	B-14	B-14
f-12	Me	Me	B-21	B-21
f-13	i-Pr	i-Pr	B-29	B-29
f-14	Et	Et	B-41	B-41
f-15	Ph	2-tol	B-45	B-50
f-16	3-tol	Ph	B-9	B-2
f-17	2-Fn	Ph	B-8	B-3

化合物番号	R ₂₀	R' ₂₀	A ₁₁	A ₁₂
f-18	t-Bu	t-Bu	B-3	B-4
f-19	2-Np	Ph	B-1	B-9
f-20	Ph	Ph	B-63	B-63
f-21	Ph	Ph	B-68	B-68
f-22	Ph	Ph	B-71	B-71
f-23	Ph	Ph	B-74	B-74
f-24	2-tol	2-tol	B-76	B-76
f-25	3-tol	3-tol	B-80	B-80
f-26	4-tol	4-tol	B-83	B-83
f-27	2-Np	2-Np	B-87	B-87
f-28	1-Np	1-Np	B-93	B-93
f-29	2-An	2-An	B-97	B-97
f-30	2-Fn	2-Fn	B-100	B-100
f-31	Me	Me	B-104	B-104
f-32	i-Pr	i-Pr	B-111	B-111
f-33	Et	Et	B-113	B-113
f-34	Ph	2-tol	B-118	B-118
f-35	3-tol	Ph	B-124	B-124
f-36	2-Fn	Ph	B-127	B-127
f-37	t-Bu	t-Bu	B-34	B-114
f-38	2-Np	Ph	B-45	B-105

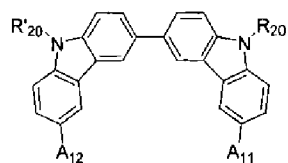
[化61]



化合物番号	R ₂₀	R' ₂₀	A ₁₁	A ₁₂
g-1	Ph	Ph	B-2	B-2
g-2	Ph	Ph	B-3	B-3
g-3	Ph	Ph	B-9	B-9
g-4	Ph	Ph	B-10	B-10
g-10	2-tol	2-tol	B-9	B-9
g-11	3-tol	3-tol	B-14	B-14
g-12	4-tol	4-tol	B-10	B-10
g-13	2-Np	2-Np	B-8	B-8
g-14	1-Np	1-Np	B-9	B-9
g-15	2-An	2-An	B-10	B-10
g-16	2-Fn	2-Fn	B-21	B-21
g-17	Me	Me	B-26	B-26
g-18	i-Pr	i-Pr	B-31	B-31
g-19	Et	Et	B-37	B-37
g-20	Ph	2-tol	B-43	B-43
g-21	3-tol	Ph	B-48	B-48
g-22	2-Fn	Ph	B-22	B-22
g-24	t-Bu	t-Bu	B-28	B-28
g-25	2-Np	Ph	B-1	B-9

化合物番号	R ₂₀	R' ₂₀	A ₁₁	A ₁₂
g-26	Ph	Ph	B-64	B-64
g-27	Ph	Ph	B-67	B-67
g-28	Ph	Ph	B-71	B-71
g-29	Ph	Ph	B-75	B-75
g-30	2-tol	2-tol	B-78	B-78
g-31	3-tol	3-tol	B-81	B-81
g-32	4-tol	4-tol	B-85	B-85
g-33	2-Np	2-Np	B-88	B-88
g-34	1-Np	1-Np	B-91	B-91
g-35	2-An	2-An	B-95	B-95
g-36	2-Fn	2-Fn	B-98	B-98
g-37	Me	Me	B-101	B-101
g-38	i-Pr	i-Pr	B-102	B-102
g-39	Et	Et	B-106	B-106
g-40	Ph	2-tol	B-109	B-109
g-41	3-tol	Ph	B-114	B-114
g-42	2-Fn	Ph	B-116	B-116
g-43	t-Bu	t-Bu	B-120	B-120
g-44	2-Np	Ph	B-123	B-123
g-45	Ph	2-tol	B-127	B-127
g-46	Ph	Ph	B-131	B-131
g-47	Ph	2-tol	B-132	B-132
g-48	3-tol	Ph	B-135	B-35
g-49	2-Fn	Ph	B-22	B-122
g-50	t-Bu	t-Bu	B-28	B-128

[化62]

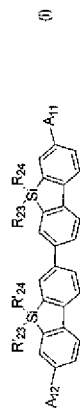


(h)

化合物番号	R ₂₀	R' ₂₀	A ₁₁	A ₁₂
h-1	Ph	Ph	B-2	B-2
h-2	Ph	Ph	B-3	B-3
h-3	Ph	Ph	B-9	B-9
h-4	Ph	Ph	B-10	B-10
h-5	2-tol	2-tol	B-9	B-9
h-6	3-tol	3-tol	B-14	B-14
h-7	4-tol	4-tol	B-10	B-10
h-8	2-Np	2-Np	B-8	B-8
h-9	1-Np	1-Np	B-9	B-9
h-10	2-An	2-An	B-10	B-10
h-11	2-Fn	2-Fn	B-21	B-21
h-12	Me	Me	B-26	B-26
h-13	i-Pr	i-Pr	B-31	B-31
h-14	Et	Et	B-38	B-38
h-15	Ph	2-tol	B-42	B-42
h-16	3-tol	Ph	B-51	B-51
h-17	2-Fn	Ph	B-3	B-4

化合物番号	R ₂₀	R' ₂₀	A ₁₁	A ₁₂
h-18	t-Bu	t-Bu	B-5	B-5
h-19	2-Np	Ph	B-3	B-10
h-20	Ph	Ph	B-65	B-65
h-21	Ph	Ph	B-68	B-68
h-22	Ph	Ph	B-79	B-79
h-23	Ph	Ph	B-80	B-80
h-24	2-tol	2-tol	B-86	B-86
h-25	3-tol	3-tol	B-89	B-89
h-26	4-tol	4-tol	B-103	B-103
h-27	2-Np	2-Np	B-105	B-105
h-28	1-Np	1-Np	B-107	B-107
h-29	2-An	2-An	B-115	B-115
h-30	2-Fn	2-Fn	B-119	B-119
h-31	Me	Me	B-125	B-125
h-32	i-Pr	i-Pr	B-128	B-128
h-33	Et	Et	B-133	B-133
h-34	Ph	2-tol	B-42	B-142
h-35	3-tol	Ph	B-51	B-115
h-36	2-Fn	Ph	B-13	B-67
h-37	t-Bu	t-Bu	B-5	B-65
h-38	2-Np	Ph	B-3	B-73

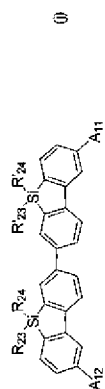
[化63]



化合物番号	R ₂₃	R ₂₄	R' ₂₃	R' ₂₄	A ₁₁	A ₁₂
i-26	Me	Me	Me	Me	B-65	B-65
i-27	Me	Me	Me	Me	B-67	B-67
i-28	Me	Me	Me	Me	B-62	B-62
i-29	Me	Me	Me	Me	B-72	B-72
i-30	Me	Me	Me	Me	B-77	B-77
i-31	Me	Me	Me	Me	B-84	B-84
i-32	Me	Me	Me	Me	B-85	B-85
i-33	Me	Me	Me	Me	B-86	B-86
i-34	Me	Me	Me	Me	B-90	B-90
i-35	Me	Me	Me	Me	B-94	B-94
i-36	Me	Me	Me	Me	B-96	B-96
i-37	H	H	H	H	B-103	B-103
i-38	H	H	H	Me	B-108	B-108
i-39	Et	Et	Et	Et	B-110	B-110
i-40	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-117	B-117
i-41	Ph	Ph	Ph	Ph	B-121	B-121
i-42	Me	Me	Me	Ph	B-126	B-126
i-43	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-129	B-129
i-44	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-130	B-130
i-45	3-tol	Me	3-tol	Me	B-133	B-133
i-46	Et	Et	Ph	Ph	B-134	B-134
i-47	4-tol	Ph	4-tol	Me	B-136	B-136
i-48	Me	Me	Me	Me	B-1	B-1
i-49	2-tol	Me	2-tol	Me	B-30	B-30
i-50	Me	Et	Me	Ph	B-1	B-66

化合物番号	R ₂₃	R ₂₄	R' ₂₃	R' ₂₄	A ₁₁	A ₁₂
i-1	Me	Me	Me	Me	B-1	B-1
i-2	Me	Me	Me	Me	B-2	B-2
i-3	Me	Me	Me	Me	B-3	B-3
i-4	Me	Me	Me	Me	B-8	B-8
i-5	Me	Me	Me	Me	B-9	B-9
i-6	Me	Me	Me	Me	B-10	B-10
i-7	Me	Me	Me	Me	B-14	B-14
i-8	Me	Me	Me	Me	B-22	B-22
i-9	Me	Me	Me	Me	B-27	B-27
i-10	Me	Me	Me	Me	B-33	B-33
i-11	Me	Me	Me	Me	B-42	B-42
i-12	H	H	H	H	B-43	B-43
i-13	H	H	H	Me	B-44	B-44
i-14	Et	Et	Et	Et	B-45	B-45
i-15	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-31	B-33
i-16	Ph	Ph	Ph	Ph	B-4	B-4
i-17	Me	Me	Ph	Ph	B-5	B-5
i-18	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-17	B-17
i-19	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-1	B-2
i-20	3-tol	Me	3-tol	Me	B-1	B-3
i-21	Et	Et	Ph	Ph	B-8	B-9
i-22	4-tol	Ph	4-tol	Me	B-8	B-10
i-23	Me	Me	Me	Me	B-1	B-8
i-24	2-tol	Me	2-tol	Me	B-30	B-10
i-25	Me	Et	Me	Ph	B-1	B-20

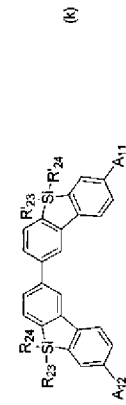
[化64]



化合物番号	R ₂₃	R ₂₄	R' ₂₃	R' ₂₄	A ₁₁	A ₁₂
J-1	Me	Me	Me	Me	B-1	B-1
J-2	Me	Me	Me	Me	B-2	B-2
J-3	Me	Me	Me	Me	B-3	B-3
J-4	Me	Me	Me	Me	B-8	B-8
J-5	Me	Me	Me	Me	B-9	B-9
J-6	Me	Me	Me	Me	B-10	B-10
J-7	Me	Me	Me	Me	B-14	B-14
J-8	Me	Me	Me	Me	B-21	B-21
J-9	Me	Me	Me	Me	B-31	B-31
J-10	Me	Me	Me	Me	B-33	B-33
J-11	Me	Me	Me	Me	B-42	B-42
J-12	H	H	H	H	B-43	B-43
J-13	H	H	H	Me	B-44	B-44
J-14	Et	Et	Et	Et	B-45	B-45
J-15	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-31	B-31
J-16	Ph	Ph	Ph	Ph	B-4	B-4
J-17	Me	Me	Me	Ph	B-5	B-5
J-18	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-18	B-18
J-19	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-1	B-2
J-20	3-tol	Me	3-tol	Me	B-4	B-3
J-21	Et	Et	Ph	Ph	B-8	B-9
J-22	4-tol	Ph	4-tol	Me	B-8	B-10
J-23	Me	Me	Me	Me	B-4	B-5
J-24	2-tol	Me	2-tol	Me	B-31	B-10
J-25	Me	Et	Me	Ph	B-3	B-20

化合物番号	R ₂₃	R ₂₄	R' ₂₃	R' ₂₄	A ₁₁	A ₁₂
J-26	Me	Me	Me	Me	B-61	B-61
J-27	Me	Me	Me	Me	B-64	B-64
J-28	Me	Me	Me	Me	B-66	B-66
J-29	Me	Me	Me	Me	B-69	B-69
J-30	Me	Me	Me	Me	B-71	B-71
J-31	Me	Me	Me	Me	B-72	B-72
J-32	Me	Me	Me	Me	B-74	B-74
J-33	Me	Me	Me	Me	B-76	B-76
J-34	Me	Me	Me	Me	B-78	B-78
J-35	Me	Me	Me	Me	B-81	B-81
J-36	Me	Me	Me	Me	B-84	B-84
J-37	H	H	H	H	B-86	B-86
J-38	H	H	H	Me	B-89	B-89
J-39	Et	Et	Et	Et	B-93	B-93
J-40	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-98	B-101
J-41	Ph	Ph	Ph	Ph	B-61	B-61
J-42	Me	Me	Me	Ph	B-64	B-64
J-43	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-66	B-66
J-44	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-91	B-91
J-45	3-tol	Me	3-tol	Me	B-99	B-99
J-46	Et	Et	Ph	Ph	B-108	B-108
J-47	4-tol	Ph	4-tol	Me	B-111	B-111
J-48	Me	Me	Me	Me	B-114	B-114
J-49	2-tol	Me	2-tol	Me	B-121	B-121
J-50	Me	Et	Me	Ph	B-125	B-125

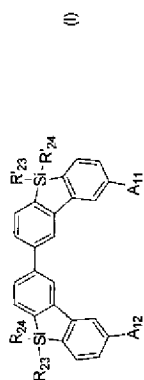
[化65]



化合物番号	R ₂₃	R ₂₄	R' ₂₃	R' ₂₄	A ₁₁	A ₁₂
k-26	Me	Me	Me	Me	B-64	B-64
k-27	Me	Me	Me	Me	B-67	B-67
k-28	Me	Me	Me	Me	B-71	B-71
k-29	Me	Me	Me	Me	B-75	B-75
k-30	Me	Me	Me	Me	B-78	B-78
k-31	Me	Me	Me	Me	B-81	B-81
k-32	Me	Me	Me	Me	B-85	B-85
k-33	Me	Me	Me	Me	B-88	B-88
k-34	Me	Me	Me	Me	B-91	B-91
k-35	Me	Me	Me	Me	B-95	B-95
k-36	Me	Me	Me	Me	B-98	B-98
k-37	H	H	H	H	B-101	B-101
k-38	H	H	H	Me	B-102	B-102
k-39	Et	Et	Et	Et	B-106	B-106
k-40	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-109	B-109
k-41	Ph	Ph	Ph	Ph	B-111	B-111
k-42	Me	Me	Me	Ph	B-112	B-112
k-43	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-116	B-116
k-44	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-123	B-123
k-45	3-tol	Me	3-tol	Me	B-126	B-126
k-46	Et	Et	Ph	Ph	B-127	B-131
k-47	4-tol	Ph	Ph	Me	B-45	B-50
k-48	Me	Me	Me	Me	B-8	B-9
k-49	3-tol	Me	2-tol	Me	B-8	B-10
k-50	Me	Et	Me	Ph	B-72	B-17

化合物番号	R ₂₃	R ₂₄	R' ₂₃	R' ₂₄	A ₁₁	A ₁₂
k-1	Me	Me	Me	Me	B-1	B-1
k-2	Me	Me	Me	Me	B-2	B-2
k-3	Me	Me	Me	Me	B-3	B-3
k-4	Me	Me	Me	Me	B-8	B-8
k-5	Me	Me	Me	Me	B-9	B-9
k-6	Me	Me	Me	Me	B-10	B-10
k-7	Me	Me	Me	Me	B-14	B-14
k-8	Me	Me	Me	Me	B-25	B-25
k-9	Me	Me	Me	Me	B-22	B-22
k-10	Me	Me	Me	Me	B-29	B-29
k-11	Me	Me	Me	Me	B-33	B-33
k-12	H	H	H	H	B-42	B-42
k-13	H	H	H	Me	B-45	B-45
k-14	Et	Et	Et	Et	B-50	B-50
k-15	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-31	B-31
k-16	Ph	Ph	Ph	Ph	B-3	B-3
k-17	Me	Me	Me	Ph	B-9	B-9
k-18	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-17	B-18
k-19	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-3	B-2
k-20	3-tol	Me	3-tol	Me	B-4	B-3
k-21	Et	Et	Ph	Ph	B-8	B-9
k-22	4-tol	Ph	Ph	Me	B-8	B-10
k-23	Me	Me	Me	Me	B-4	B-5
k-24	3-tol	Me	2-tol	Me	B-31	B-10
k-25	Me	Et	Me	Ph	B-3	B-21

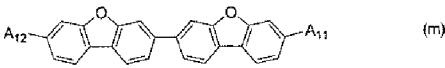
[化66]



化合物番号	R ₂₃	R ₂₄	R' ₂₃	R' ₂₄	A ₁₁	A ₁₂
I-26	Me	Me	Me	Me	B-62	B-62
I-27	Me	Me	Me	Me	B-65	B-65
I-28	Me	Me	Me	Me	B-73	B-73
I-29	Me	Me	Me	Me	B-77	B-77
I-30	Me	Me	Me	Me	B-86	B-86
I-31	Me	Me	Me	Me	B-83	B-83
I-32	Me	Me	Me	Me	B-90	B-90
I-33	Me	Me	Me	Me	B-93	B-93
I-34	Me	Me	Me	Me	B-98	B-101
I-35	Me	Me	Me	Me	B-102	B-105
I-36	Me	Me	Me	Me	B-106	B-106
I-37	H	H	H	H	B-107	B-110
I-38	H	H	H	Me	B-112	B-115
I-39	Et	Et	Et	Et	B-116	B-119
I-40	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-120	B-124
I-41	Ph	Ph	Ph	Ph	B-127	B-131
I-42	Me	Me	Me	Ph	B-132	B-136
I-43	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-128	B-128
I-44	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-1	B-61
I-45	3-tol	Me	3-tol	Me	B-1	B-71
I-46	Et	Et	Ph	Ph	B-30	B-90
I-47	4-tol	Ph	4-tol	Me	B-1	B-66
I-48	Me	Me	Me	Me	B-5	B-66
I-49	2-tol	Me	2-tol	Me	B-70	B-71
I-50	Me	Et	Me	Ph	B-80	B-91

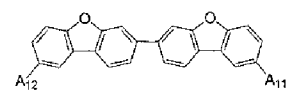
化合物番号	R ₂₃	R ₂₄	R' ₂₃	R' ₂₄	A ₁₁	A ₁₂
I-1	Me	Me	Me	Me	B-1	B-1
I-2	Me	Me	Me	Me	B-2	B-2
I-3	Me	Me	Me	Me	B-3	B-3
I-4	Me	Me	Me	Me	B-8	B-8
I-5	Me	Me	Me	Me	B-9	B-9
I-6	Me	Me	Me	Me	B-10	B-10
I-7	Me	Me	Me	Me	B-14	B-14
I-8	Me	Me	Me	Me	B-22	B-22
I-9	Me	Me	Me	Me	B-27	B-27
I-10	Me	Me	Me	Me	B-33	B-33
I-11	Me	Me	Me	Me	B-42	B-42
I-12	H	H	H	H	B-43	B-43
I-13	H	H	H	Me	B-44	B-44
I-14	Et	Et	Et	Et	B-45	B-45
I-15	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-31	B-33
I-16	Ph	Ph	Ph	Ph	B-4	B-4
I-17	Me	Me	Me	Ph	B-5	B-5
I-18	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-17	B-17
I-19	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-1	B-2
I-20	3-tol	Me	3-tol	Me	B-1	B-3
I-21	Et	Et	Ph	Ph	B-8	B-9
I-22	4-tol	Ph	4-tol	Me	B-8	B-10
I-23	Me	Me	Me	Me	B-1	B-8
I-24	2-tol	Me	2-tol	Me	B-30	B-10
I-25	Me	Et	Me	Ph	B-1	B-20

[化67]



化合物番号	A ₁₁	A ₁₂	化合物番号	A ₁₁	A ₁₂
m-1	B-1	B-1	m-21	B-63	B-63
m-2	B-2	B-2	m-22	B-68	B-68
m-3	B-3	B-3	m-23	B-71	B-71
m-4	B-8	B-8	m-24	B-74	B-74
m-5	B-9	B-9	m-25	B-76	B-76
m-6	B-10	B-10	m-26	B-80	B-80
m-7	B-14	B-14	m-27	B-83	B-83
m-8	B-25	B-25	m-28	B-88	B-88
m-9	B-22	B-22	m-29	B-96	B-96
m-10	B-29	B-29	m-30	B-100	B-100
m-11	B-33	B-33	m-31	B-117	B-117
m-12	B-42	B-42	m-32	B-125	B-125
m-13	B-45	B-45	m-33	B-131	B-131
m-14	B-50	B-50	m-34	B-134	B-134
m-15	B-31	B-31	m-35	B-135	B-135
m-16	B-3	B-3	m-36	B-14	B-74
m-17	B-9	B-9	m-37	B-25	B-86
m-18	B-17	B-18	m-38	B-101	B-10
m-19	B-3	B-2	m-39	B-6	B-66
m-20	B-4	B-3	m-40	B-16	B-73

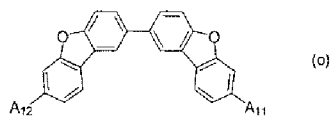
[化68]



(n)

化合物番号	A ₁₁	A ₁₂	化合物番号	A ₁₁	A ₁₂
n-1	B-2	B-2	n-26	B-64	B-64
n-2	B-3	B-3	n-27	B-67	B-67
n-3	B-9	B-9	n-28	B-71	B-71
n-4	B-10	B-10	n-29	B-75	B-75
n-10	B-9	B-9	n-30	B-78	B-78
n-11	B-14	B-14	n-31	B-81	B-81
n-12	B-10	B-10	n-32	B-85	B-85
n-13	B-8	B-8	n-33	B-88	B-88
n-14	B-9	B-9	n-34	B-91	B-91
n-15	B-10	B-10	n-35	B-95	B-95
n-16	B-21	B-21	n-36	B-98	B-98
n-17	B-26	B-26	n-37	B-101	B-101
n-18	B-31	B-31	n-38	B-104	B-104
n-19	B-38	B-38	n-39	B-109	B-109
n-20	B-42	B-42	n-40	B-111	B-111
n-21	B-51	B-51	n-41	B-112	B-112
n-22	B-3	B-4	n-42	B-116	B-116
n-24	B-5	B-5	n-43	B-123	B-123
n-25	B-3	B-10	n-44	B-126	B-126
			n-45	B-127	B-131
			n-46	B-45	B-50
			n-47	B-8	B-9
			n-48	B-8	B-10
			n-49	B-72	B-17
			n-50	B-3	B-68

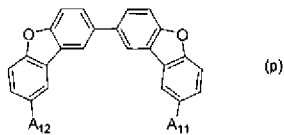
[化69]



化合物番号	A ₁₁	A ₁₂
o-1	B-2	B-2
o-2	B-3	B-3
o-3	B-9	B-9
o-4	B-10	B-10
o-10	B-9	B-9
o-11	B-14	B-14
o-12	B-10	B-10
o-13	B-8	B-8
o-14	B-9	B-9
o-15	B-10	B-10
o-16	B-21	B-21
o-17	B-26	B-26
o-18	B-31	B-31
o-19	B-37	B-37
o-20	B-43	B-43
o-21	B-48	B-48
o-22	B-22	B-22
o-24	B-28	B-28
o-25	B-1	B-9

化合物番号	A ₁₁	A ₁₂
o-26	B-62	B-62
o-27	B-66	B-66
o-28	B-73	B-73
o-29	B-77	B-77
o-30	B-82	B-82
o-31	B-84	B-84
o-32	B-85	B-85
o-33	B-86	B-86
o-34	B-87	B-87
o-35	B-89	B-89
o-36	B-93	B-93
o-37	B-98	B-101
o-38	B-102	B-105
o-39	B-106	B-106
o-40	B-107	B-110
o-41	B-112	B-115
o-42	B-116	B-119
o-43	B-120	B-124
o-44	B-127	B-131
o-45	B-132	B-136
o-46	B-128	B-128
o-47	B-1	B-61
o-48	B-66	B-70
o-49	B-72	B-75
o-50	B-67	B-76

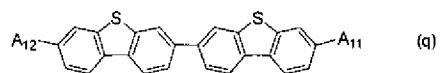
[化70]



化合物番号	A ₁₁	A ₁₂
p-1	B-1	B-1
p-2	B-2	B-2
p-3	B-3	B-3
p-4	B-8	B-8
p-5	B-9	B-9
p-6	B-10	B-10
p-7	B-14	B-14
p-8	B-22	B-22
p-9	B-27	B-27
p-10	B-33	B-33
p-11	B-42	B-42
p-12	B-43	B-43
p-13	B-44	B-44
p-14	B-45	B-45
p-15	B-31	B-33
p-16	B-4	B-4
p-17	B-5	B-5
p-18	B-17	B-17
p-19	B-1	B-2
p-20	B-1	B-3
p-21	B-8	B-9
p-22	B-8	B-10
p-23	B-1	B-8
p-24	B-30	B-10
p-25	B-1	B-20

化合物番号	A ₁₁	A ₁₂
p-26	B-63	B-63
p-27	B-68	B-68
p-28	B-71	B-71
p-29	B-74	B-74
p-30	B-76	B-76
p-31	B-80	B-80
p-32	B-83	B-83
p-33	B-87	B-87
p-34	B-93	B-93
p-35	B-95	B-95
p-36	B-98	B-98
p-37	B-101	B-101
p-38	B-102	B-102
p-39	B-106	B-106
p-40	B-109	B-109
p-41	B-111	B-111
p-42	B-112	B-112
p-43	B-116	B-116
p-44	B-123	B-123
p-45	B-126	B-126
p-46	B-127	B-131
p-47	B-45	B-50
p-48	B-8	B-9
p-49	B-8	B-10
p-50	B-72	B-17

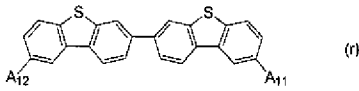
[化71]



化合物番号	A ₁₁	A ₁₂
q-1	B-1	B-1
q-2	B-2	B-2
q-3	B-3	B-3
q-4	B-8	B-8
q-5	B-9	B-9
q-6	B-10	B-10
q-7	B-14	B-14
q-8	B-22	B-22
q-9	B-27	B-27
q-10	B-33	B-33
q-11	B-42	B-42
q-12	B-43	B-43
q-13	B-44	B-44
q-14	B-45	B-45
q-15	B-31	B-33
q-16	B-4	B-4
q-17	B-5	B-5
q-18	B-17	B-17
q-19	B-1	B-2
q-20	B-1	B-3
q-21	B-8	B-9
q-22	B-8	B-10
q-23	B-1	B-8
q-24	B-30	B-10
q-25	B-1	B-20

化合物番号	A ₁₁	A ₁₂
q-26	B-64	B-64
q-27	B-67	B-67
q-28	B-71	B-71
q-29	B-75	B-75
q-30	B-78	B-78
q-31	B-81	B-81
q-32	B-85	B-85
q-33	B-88	B-88
q-34	B-91	B-91
q-35	B-95	B-95
q-36	B-98	B-98
q-37	B-100	B-100
q-38	B-101	B-101
q-39	B-102	B-102
q-40	B-104	B-104
q-41	B-106	B-106
q-42	B-109	B-109
q-43	B-111	B-111
q-44	B-113	B-113
q-45	B-114	B-114
q-46	B-118	B-118
q-47	B-124	B-124
q-48	B-127	B-127
q-49	B-34	B-114
q-50	B-45	B-105

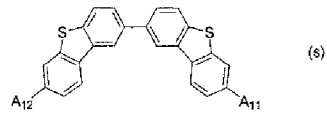
[化72]



化合物番号	A ₁₁	A ₁₂
r-1	B-1	B-1
r-2	B-2	B-2
r-3	B-3	B-3
r-4	B-8	B-8
r-5	B-9	B-9
r-6	B-10	B-10
r-7	B-14	B-14
r-8	B-21	B-21
r-9	B-23	B-23
r-10	B-31	B-33
r-11	B-42	B-42
r-12	B-43	B-43
r-13	B-47	B-47
r-14	B-48	B-48
r-15	B-31	B-33
r-16	B-4	B-4
r-17	B-5	B-5
r-18	B-17	B-17
r-19	B-1	B-2
r-20	B-1	B-3
r-21	B-8	B-9
r-22	B-8	B-10
r-23	B-1	B-8
r-24	B-30	B-10
r-25	B-1	B-20

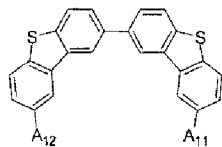
化合物番号	A ₁₁	A ₁₂
r-26	B-64	B-64
r-27	B-67	B-67
r-28	B-71	B-71
r-29	B-75	B-75
r-30	B-76	B-78
r-31	B-81	B-81
r-32	B-85	B-85
r-33	B-88	B-88
r-34	B-91	B-91
r-35	B-95	B-95
r-36	B-98	B-98
r-37	B-101	B-101
r-38	B-102	B-102
r-39	B-106	B-106
r-40	B-109	B-109
r-41	B-111	B-111
r-42	B-112	B-112
r-43	B-116	B-116
r-44	B-123	B-123
r-45	B-126	B-126
r-46	B-127	B-131
r-47	B-45	B-50
r-48	B-8	B-9
r-49	B-8	B-10
r-50	B-72	B-17

[化73]



化合物番号	A ₁₁	A ₁₂
s-1	B-1	B-1
s-2	B-2	B-2
s-3	B-3	B-3
s-4	B-8	B-8
s-5	B-9	B-9
s-6	B-10	B-10
s-7	B-51	B-51
s-8	B-46	B-44
s-9	B-37	B-37
s-10	B-38	B-38
s-11	B-33	B-35
s-12	B-27	B-27
s-13	B-24	B-24
s-14	B-7	B-7
s-15	B-7	B-24
s-16	B-63	B-63
s-17	B-68	B-68
s-18	B-71	B-71
s-19	B-76	B-76
s-20	B-80	B-80
s-21	B-83	B-83
s-22	B-87	B-87
s-23	B-93	B-93
s-24	B-94	B-94
s-25	B-99	B-99
s-26	B-108	B-108
s-27	B-114	B-114
s-28	B-121	B-121
s-29	B-125	B-125
s-30	B-129	B-129

[化74]

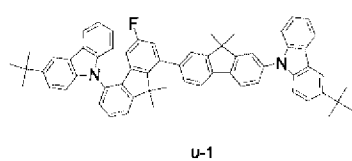


(I)

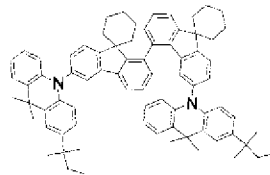
化合物番号	A ₁₁	A ₁₂
t-1	B-1	B-1
t-2	B-2	B-2
t-3	B-3	B-3
t-4	B-8	B-8
t-5	B-9	B-9
t-6	B-10	B-10
t-7	B-14	B-14
t-8	B-20	B-20
t-9	B-21	B-21
t-10	B-1	B-1
t-11	B-2	B-2
t-12	B-3	B-3
t-13	B-8	B-8
t-14	B-9	B-9
t-15	B-10	B-10
t-16	B-4	B-4
t-17	B-28	B-28
t-18	B-36	B-36
t-19	B-40	B-40
t-20	B-45	B-50
t-21	B-8	B-9
t-22	B-8	B-10
t-23	B-1	B-1
t-24	B-3	B-3
t-25	B-1	B-8

化合物番号	A ₁₁	A ₁₂
t-26	B-62	B-62
t-27	B-66	B-66
t-28	B-73	B-73
t-29	B-77	B-77
t-30	B-82	B-82
t-31	B-84	B-84
t-32	B-85	B-85
t-33	B-86	B-88
t-34	B-90	B-90
t-35	B-97	B-97
t-36	B-99	B-99
t-37	B-104	B-104
t-38	B-109	B-109
t-39	B-111	B-111
t-40	B-112	B-112
t-41	B-102	B-102
t-42	B-106	B-108
t-43	B-109	B-109
t-44	B-111	B-111
t-45	B-112	B-112
t-46	B-116	B-116
t-47	B-123	B-123
t-48	B-126	B-126
t-49	B-127	B-131
t-50	B-45	B-50

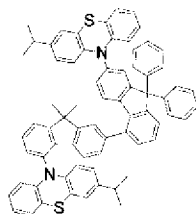
[化75]



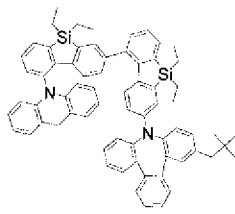
u-1



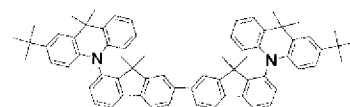
u-2



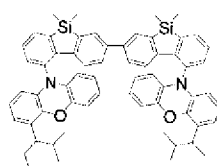
u-9



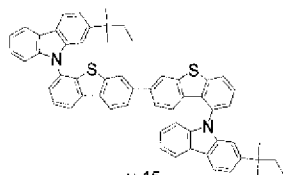
u-10



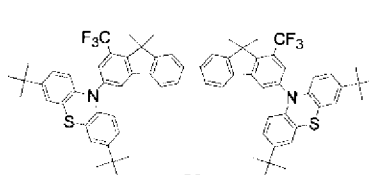
u-12



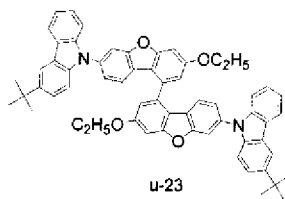
u-13



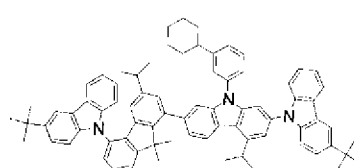
u-15



u-20

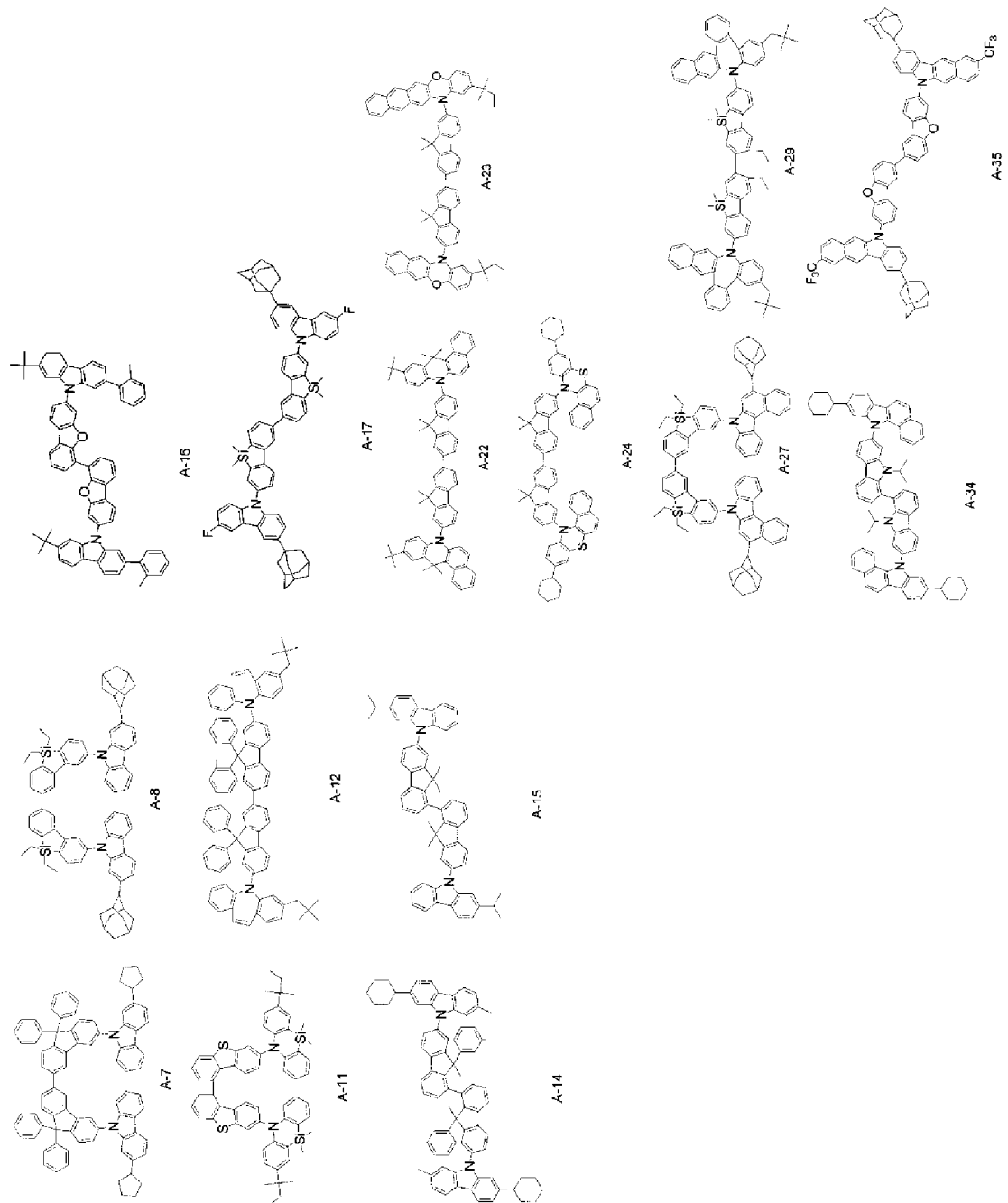


u-23



u-24

[化76]



[0236] 一般式 (EB-1)、(EB-2)、(EB-3) 又は (EB-4) で表される化合物の分子量は、好ましくは、500~2000が好ましく、500~1500がより好ましく、700~1500がさらに好ましく、800~1500が中でも好ましく、900~1500が特に好ましく、940~1500が最も好ましい。分子量が500以上2000以下であることにより、材料の蒸着が可能となり、耐熱性をより高くすることができる。

[0237] これらの化合物は、有機光電変換素子、撮像素子及び有機電界発光素子に用いた場合、その素子性能の観点から、ハロゲンイオン及び金属イオンなどの不純物が少ないほうが好ましい。

[0238] また、一般式 (E B-1)、(E B-2)、(E B-3) 又は (E B-4) で表される化合物は、既知の方法を応用して合成することが可能である。合成後、本実施形態の成膜用有機材料とし、それを用いた成膜により、電子ブロッキング層として形成されることが好ましい。

[0239] [置換基W]

置換基Wとしてはハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、トリシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、複素環基（ヘテロ環基といっても良い）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、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、アルキル及び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、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及び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、アリール及びヘテロ環アゾ基、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（ $-B(OH)_2$ ）、ホスファト基（ $-OPO(OH)_2$ ）、スルファト基（ $-OSO_3H$ ）、その他の公知の置換基が挙げられる。

[0240] 更に詳しくは、Wは、下記の(1)～(48)などを表す。

[0241] (1) ハロゲン原子

例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子

[0242] (2) アルキル基

直鎖、分岐、環状の置換若しくは無置換のアルキル基を表す。それらは、(2-a) ~ (2-e) なども包含するものである。

[0243] (2-a) アルキル基

好ましくは炭素数1から30のアルキル基（例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、*n*-オクチル、エイコシル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル）

[0244] (2-b) シクロアルキル基

好ましくは、炭素数3から30の置換又は無置換のシクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、4-*n*-ドデシルシクロヘキシル）

[0245] (2-c) ビシクロアルキル基

好ましくは、炭素数5から30の置換若しくは無置換のビシクロアルキル基（例えば、ビシクロ[1, 2, 2]ヘプタン-2-イル、ビシクロ[2, 2, 2]オクタン-3-イル）

[0246] (2-d) トリシクロアルキル基

好ましくは、炭素数7から30の置換若しくは無置換のトリシクロアルキル基（例えば、1-アダマンチル）

[0247] (2-e) 更に環構造が多い多環シクロアルキル基

なお、以下に説明する置換基の中のアルキル基（例えばアルキルチオ基のアルキル基）はこのような概念のアルキル基を表すが、更にアルケニル基、アルキニル基も含むこととする。

[0248] (3) アルケニル基

直鎖、分岐、環状の置換若しくは無置換のアルケニル基を表す。それらは、(3-a) ~ (3-c) を包含するものである。

[0249] (3-a) アルケニル基

好ましくは炭素数2から30の置換又は無置換のアルケニル基（例えば、

ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル)

[0250] (3-b) シクロアルケニル基

好ましくは、炭素数3から30の置換若しくは無置換のシクロアルケニル基 (例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル)

[0251] (3-c) ビシクロアルケニル基

置換又は無置換のビシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5から30の置換若しくは無置換のビシクロアルケニル基 (例えば、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-1-イル、ビシクロ[2, 2, 2]オクト-2-エン-4-イル)

[0252] (4) アルキニル基

好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換のアルキニル基 (例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基)

[0253] (5) アリール基

好ましくは、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリール基 (例えばフェニル、p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル、フェロセニル)

[0254] (6) 複素環基

好ましくは、5又は6員の置換若しくは無置換の、芳香族若しくは非芳香族の複素環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、更に好ましくは、炭素数2から50の5若しくは6員の芳香族の複素環基である。

(例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル、2-カルバゾリル、3-カルバゾリル、9-カルバゾリル。なお、1-メチル-2-ピリジニオ、1-メチル-2-キノリニオのようなカチオン性の複素環基でも良い)

(7) シアノ基

(8) ヒドロキシ基

(9) ニトロ基

(10) カルボキシ基

[0255] (11) アルコキシ基

好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、*t*-ブトキシ、*n*-オクチルオキシ、2-メトキシエトキシ）

[0256] (12) アリールオキシ基

好ましくは、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールオキシ基（例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ）

[0257] (13) シリルオキシ基

好ましくは、炭素数3から20のシリルオキシ基（例えば、トリメチルシリルオキシ、*t*-ブチルジメチルシリルオキシ）

[0258] (14) ヘテロ環オキシ基

好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換のヘテロ環オキシ基（例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ）

[0259] (15) アシルオキシ基

好ましくはホルミルオキシ基、炭素数2から30の置換若しくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールカルボニルオキシ基（例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、*p*-メトキシフェニルカルボニルオキシ）

[0260] (16) カルバモイルオキシ基

好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のカルバモイルオキシ基（例えば、*N*，*N*-ジメチルカルバモイルオキシ、*N*，*N*-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、*N*，*N*-ジー-*n*-オクチルアミノカルボニルオキシ、*N*-*n*-オクチルカルバモイルオキシ）

[0261] (17) アルコキシカルボニルオキシ基

好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基（例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、*t*-ブトキシカルボニルオキシ、*n*-オクチルカルボニルオキシ）

[0262] (18) アリールオキシカルボニルオキシ基

好ましくは、炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基（例えば、フェノキシカルボニルオキシ、*p*-メトキシフェノキシカルボニルオキシ、*p*-*n*-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ）

[0263] (19) アミノ基

好ましくは、アミノ基、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアニリノ基（例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、*N*-メチルアニリノ、ジフェニルアミノ）

[0264] (20) アンモニオ基

好ましくは、アンモニオ基、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキル、アリール、複素環が置換したアンモニオ基（例えば、トリメチルアンモニオ、トリエチルアンモニオ、ジフェニルメチルアンモニオ）

[0265] (21) アシルアミノ基

好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールカルボニルアミノ基（例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、3, 4, 5-トリ-*n*-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ）

[0266] (22) アミノカルボニルアミノ基

好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアミノカルボニルアミノ（例えば、カルバモイルアミノ、*N*, *N*-ジメチルアミノカルボニルアミノ、*N*, *N*-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ）

[0267] (23) アルコキシカルボニルアミノ基

好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基（例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、*t*-ブトキシカルボニルアミノ、*n*-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、*N*-メチルーメトキシカルボニルアミノ）

[0268] (24) アリールオキシカルボニルアミノ基

好ましくは、炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基（例えば、フェノキシカルボニルアミノ、*p*-クロロフェノキシカルボニルアミノ、*m*-*n*-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ）

[0269] (25) スルファモイルアミノ基

好ましくは、炭素数0から30の置換若しくは無置換のスルファモイルアミノ基（例えば、スルファモイルアミノ、*N*, *N*-ジメチルアミノスルホニルアミノ、*N*-*n*-オクチルアミノスルホニルアミノ）

[0270] (26) アルキル若しくはアリールスルホニルアミノ基

好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキルスルホニルアミノ、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールスルホニルアミノ（例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2, 3, 5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ、*p*-メチルフェニルスルホニルアミノ）

(27) メルカプト基

[0271] (28) アルキルチオ基

好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキルチオ基（例えばメチルチオ、エチルチオ、*n*-ヘキサデシルチオ）

[0272] (29) アリールチオ基

好ましくは、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールチオ（例えば、フェニルチオ、*p*-クロロフェニルチオ、*m*-メトキシフェニルチオ）

[0273] (30) ヘテロ環チオ基

好ましくは、炭素数2から30の置換又は無置換のヘテロ環チオ基（例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ）

[0274] (31) スルファモイル基

好ましくは、炭素数0から30の置換若しくは無置換のスルファモイル基（例えば、N-エチルスルファモイル、N-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル、N,N-ジメチルスルファモイル、N-アセチルスルファモイル、N-ベンゾイルスルファモイル、N-(N'-フェニルカルバモイル)スルファモイル）

(32) スルホ基

[0275] (33) アルキル若しくはアリールスルフィニル基

好ましくは、炭素数1から30の置換又は無置換のアルキルスルフィニル基、6から30の置換又は無置換のアリールスルフィニル基（例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、p-メチルフェニルスルフィニル）

[0276] (34) アルキル若しくはアリールスルホニル基

好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキルスルホニル基、6から30の置換若しくは無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、p-メチルフェニルスルホニル）

[0277] (35) アシル基

好ましくは、ホルミル基、炭素数2から30の置換若しくは無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数4から30の置換若しくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基（例えば、アセチル、ピバロイル、2-クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、p-n-オクチルオキシフェニルカルボニル、2-ピリジルカルボニル、2-フリルカルボニル）

[0278] (36) アリールオキシカルボニル基

好ましくは、炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル、*o*-クロロフェノキシカルボニル、*m*-ニトロフェノキシカルボニル、*p*-*t*-ブチルフェノキシカルボニル）

[0279] (37) アルコキシカルボニル基

好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル、*n*-オクタデシルオキシカルボニル）

[0280] (38) カルバモイル基

好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のカルバモイル（例えば、カルバモイル、*N*-メチルカルバモイル、*N*, *N*-ジメチルカルバモイル、*N*, *N*-ジー*n*-オクチルカルバモイル、*N*-（メチルスルホニル）カルバモイル）

[0281] (39) アリール及びヘテロ環アゾ基

好ましくは、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールアゾ基、炭素数3から30の置換若しくは無置換のヘテロ環アゾ基（例えば、フェニルアゾ、*p*-クロロフェニルアゾ、5-エチルチオ-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イルアゾ）

[0282] (40) イミド基

好ましくは、*N*-スクシンイミド、*N*-フタルイミド

[0283] (41) ホスフィノ基

好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換のホスフィノ基（例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ）

[0284] (42) ホスフィニル基

好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換のホスフィニル基（例えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフ

ィニル)

[0285] (4 3) ホスフィニルオキシ基

好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換のホスフィニルオキシ基（例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ）

[0286] (4 4) ホスフィニルアミノ基

好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換のホスフィニルアミノ基（例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ）

(4 5) ホスフォ基

[0287] (4 6) シリル基

好ましくは、炭素数3から30の置換若しくは無置換のシリル基（例えば、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリイソプロピルシリル、*t*-ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル）

[0288] (4 7) ヒドラジノ基

好ましくは炭素数0から30の置換若しくは無置換のヒドラジノ基（例えば、トリメチルヒドラジノ）

[0289] (4 8) ウレイド基

好ましくは炭素数0から30の置換若しくは無置換のウレイド基（例えば、N, N-ジメチルウレイド）

[0290] 上記の置換基Wの中で、水素原子を有するものは、これを取り去り更に上記の基で置換されていても良い。そのような置換基の例としては、 $-\text{CONHSO}_2-$ 基（スルホニルカルバモイル基、カルボニルスルファモイル基）、 $-\text{CONHCO}-$ 基（カルボニルカルバモイル基）、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 基（スルフォニルスルファモイル基）が挙げられる。より具体的には、アルキルカルボニルアミノスルホニル基（例えば、アセチルアミノスルホニル）、アリールカルボニルアミノスルホニル基（例えば、ベンゾイルアミノスルホニル基）、アルキルスルホニルアミノカルボニル基（例えば、メチルスルホ

ニルアミノカルボニル)、アリールスルホニルアミノカルボニル基(例えば、*p*-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル)が挙げられる。

[0291] [環R]

環Rとしては、芳香族、又は非芳香族の炭化水素環、又は複素環や、これらが更に組み合わされて形成された多環縮合環が挙げられる。例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、及びフェナジン環が挙げられる。環Rは更に上記置換基Wの置換基を有していてもよい。

[0292] 「撮像素子」

次に、光電変換素子1を備えた撮像素子(光センサ)100の構成について、図3を参照して説明する。図3は、本発明の一実施形態を説明するための撮像素子の概略構成を示す断面模式図である。この撮像素子は、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ等の撮像装置、電子内視鏡、携帯電話機等の撮像モジュール等に搭載して用いられる。

[0293] 撮像素子100は、図1に示したような構成の複数の有機光電変換素子1と、各有機光電変換素子の光電変換層で発生した電荷に応じた信号を読み出す読み出し回路が形成された回路基板とを有し、該回路基板上方の同一面上に、複数の有機光電変換素子が1次元状又は二次元状に配列された構成となっている。

[0294] 撮像素子100は、基板101と、絶縁層102と、接続電極103と、画素電極104と、接続部105と、接続部106と、受光層107と、対

向電極 108 と、緩衝層 109 と、封止層 110 と、カラーフィルタ (CF) 111 と、隔壁 112 と、遮光層 113 と、保護層 114 と、対向電極電圧供給部 115 と、読出し回路 116 とを備える。

[0295] 画素電極 104 は、図 1 に示した有機光電変換素子 1 の下部電極 20 と同じ機能を有する。対向電極 108 は、図 1 に示した有機光電変換素子 1 の上部電極 40 と同じ機能を有する。受光層 107 は、図 1 に示した有機光電変換素子 1 の下部電極 20 と上部電極 40 との間に設けられる受光層 30 と同じ構成である。封止層 110 は、図 1 に示した有機光電変換素子 1 の封止層 50 と同じ機能を有する。画素電極 104 と、これに対向する対向電極 108 の一部と、これら電極で挟まれる受光層 107 と、画素電極 104 に対向する緩衝層 109 及び封止層 110 の一部とが、有機光電変換素子を構成している。

[0296] 基板 101 は、ガラス基板又は Si 等の半導体基板である。基板 101 上には絶縁層 102 が形成されている。絶縁層 102 の表面には複数の画素電極 104 と複数の接続電極 103 が形成されている。

[0297] 受光層 107 は、複数の画素電極 104 の上にこれらを覆って設けられた全ての有機光電変換素子で共通の層である。

[0298] 対向電極 108 は、受光層 107 上に設けられた、全ての有機光電変換素子で共通の 1 つの電極である。対向電極 108 は、受光層 107 よりも外側に配置された接続電極 103 の上にまで形成されており、接続電極 103 と電氣的に接続されている。

[0299] 接続部 106 は、絶縁層 102 に埋設されており、接続電極 103 と対向電極電圧供給部 115 とを電氣的に接続するためのプラグ等である。対向電極電圧供給部 115 は、基板 101 に形成され、接続部 106 及び接続電極 103 を介して対向電極 108 に所定の電圧を印加する。対向電極 108 に印加すべき電圧が撮像素子の電源電圧よりも高い場合は、チャージポンプ等の昇圧回路によって電源電圧を昇圧して上記所定の電圧を供給する。

[0300] 読出し回路 116 は、複数の画素電極 104 の各々に対応して基板 101

に設けられており、対応する画素電極１０４で捕集された電荷に応じた信号を読み出すものである。読み出し回路１１６は、例えばＣＣＤ、ＭＯＳ回路、又はＴＦＴ回路等で構成されており、絶縁層１０２内に配置された図示しない遮光層によって遮光されている。読み出し回路１１６は、それに対応する画素電極１０４と接続部１０５を介して電氣的に接続されている。

[0301] 緩衝層１０９は、対向電極１０８上に、対向電極１０８を覆って形成されている。封止層１１０は、緩衝層１０９上に、緩衝層１０９を覆って形成されている。カラーフィルタ１１１は、封止層１１０上の各画素電極１０４と対向する位置に形成されている。隔壁１１２は、カラーフィルタ１１１同士の間設けられており、カラーフィルタ１１１の光透過効率を向上させるためのものである。

[0302] 遮光層１１３は、封止層１１０上のカラーフィルタ１１１及び隔壁１１２を設けた領域以外に形成されており、有効画素領域以外に形成された受光層１０７に光が入射する事を防止する。保護層１１４は、カラーフィルタ１１１、隔壁１１２、及び遮光層１１３上に形成されており、撮像素子１００全体を保護する。

[0303] このように構成された撮像素子１００では、光が入射すると、この光が受光層１０７に入射し、ここで電荷が発生する。発生した電荷のうちの正孔は、画素電極１０４で捕集され、その量に応じた電圧信号が読み出し回路１１６によって撮像素子１００外部に出力される。

[0304] 撮像素子１００の製造方法は、次の通りである。

[0305] 対向電極電圧供給部１１５と読み出し回路１１６が形成された回路基板上に、接続部１０５、１０６、複数の接続電極１０３、複数の画素電極１０４、及び絶縁層１０２を形成する。複数の画素電極１０４は、絶縁層１０２の表面に例えば正方格子状に配置する。

[0306] 次に、複数の画素電極１０４上に、受光層１０７、対向電極１０８、緩衝層１０９、封止層１１０を順次形成する。受光層１０７、対向電極１０８、封止層１１０の形成方法は、上記光電変換素子１の説明において記したとお

りである。緩衝層 109 については、例えば真空抵抗加熱蒸着法によって形成する。次に、カラーフィルタ 111、隔壁 112、遮光層 113 を形成後、保護層 114 を形成して、撮像素子 100 を完成する。

[0307] 「有機電界発光素子」

上記では、撮像素子及び撮像素子として好適な光電変換素子において、本発明の成膜用有機材料を用いて成膜された有機層を備えた態様について説明したが、本発明の成膜用有機材料 60 は、有機電界発光素子及び有機電界発光素子として好適な光電変換素子における有機層の成膜にも好ましく用いることができる。以下に、図 4 を参照して有機電界発光素子について説明する。

[0308] 図 4 は、本発明の有機電界発光素子の一実施形態の有機電界発光素子 200 の概略構成断面図である。図 4 に示される有機電界発光素子 200 は、複数の上記本発明の光電変換素子を備えた発光素子であって、支持基板 210 上において、一对の電極 220（陽極 221 と陰極 222）との間に有機層 230 が挟まれている。具体的には、陽極 221 と陰極 222 との間に、正孔注入層 231、正孔輸送層 232、電子ブロック層 233、発光層（光電変換層）234、及び電子輸送層 235 とがこの順に積層されてなり、正孔注入層 231、正孔輸送層 232、電子ブロック層 233、発光層（光電変換層）234、及び電子輸送層 235 が有機層 230 となっている。一对の電極 220 間に電圧を印加することにより発光層 230 から光を発光せしめ、光を取り出す側の透明な電極（例えば陽極 221）側の端面からで光を取り出すことができる。

[0309] 一对の電極 220 に挟持された層は、本実施形態では全てが有機層である態様を説明するが、少なくとも 1 層が有機層であればよい。

[0310] 有機電界発光素子 200 において、有機層 230 の少なくとも 1 層が上記した成膜用有機材料 60 を用いて成膜されてなればよいが、有機電界発光素子 200 においても、できるだけ多くの層が成膜用有機材料 60 を用いて成膜されてなることが好ましい。

[0311] 成膜用有機材料60としては、発光材料、ホスト材料、電子輸送材料、正孔輸送材料、電子ブロック材料、正孔ブロック材料のいずれであってもよいが、発光材料、ホスト材料、正孔輸送材料、電子ブロック材料、であることが好ましく、発光材料、ホスト材料、正孔輸送材料、であることがより好ましい。

[0312] 有機層230の層構成としては、特に制限はなく、有機電界発光素子の用途、目的に応じて適宜選択することができるが、上記一对の電極220のいずれかの上に形成されるのが好ましい。この場合、有機層230は、上記一对の電極220のいずれかの上の全面又は一面に形成される。

[0313] 有機層の形状、大きさ、及び厚み等については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0314] 有機電界発光素子200における有機層の構成は、図4に示される構成の他、下記に示される構成が挙げられるが本発明はこれらの構成に限定されるものではない。

- ・陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- ・陽極／正孔輸送層／発光層／正孔ブロック層／電子輸送層／陰極
- ・陽極／正孔輸送層／発光層／正孔ブロック層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- ・陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／正孔ブロック層／電子輸送層／陰極
- ・陽極／正孔輸送層／電子ブロック層／発光層／電子輸送層／陰極
- ・陽極／正孔輸送層／電子ブロック層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- ・陽極／正孔注入層／正孔輸送層／電子ブロック層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- ・陽極／正孔注入層／正孔輸送層／電子ブロック層／発光層／正孔ブロック層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- ・陽極／正孔注入層／正孔輸送層／電子ブロック層／発光層／正孔ブロック層

層／電子注入層／陰極

・陽極／正孔注入層／正孔輸送層／電子ブロック層／発光層／正孔ブロック層／電子輸送層／陰極

・陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／ブロック層／電子輸送層／電子注入層／陰極

・陽極／正孔注入層／正孔輸送層／電子ブロック層／発光層／正孔ブロック層／電子輸送層／電子注入層／陰極

・陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

[0315] 以下、有機電界発光素子 200 を構成する各要素について詳細に説明する。

[0316] <基板>

基板 210 としては、有機層 230 から発せられる光を散乱又は減衰させない基板であることが好ましい。有機材料の場合には、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、電気絶縁性、及び加工性に優れていることが好ましい。

[0317] <陽極>

陽極 221 は、通常、有機層 230 に正孔を供給する電極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて、公知の電極材料の中から適宜選択することができる。前述のごとく、陽極は、通常透明陽極として設けられる。

[0318] <陰極>

陰極 222 は、通常、有機層 230 に電子を注入する電極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて、公知の電極材料の中から適宜選択することができる。

[0319] 基板 210、陽極 221、陰極 222 については、特開 2008-270736 号公報の段落番号 [0070] ～ [0089] に記載の事項を本願においても適用することができる。

[0320] <有機層>

有機層 230 は、上記したように、正孔注入層 231、正孔輸送層 232、電子ブロック層 233、発光層（光電変換層）234、及び電子輸送層 235 を備えてなる。これらの有機層は、例えば物理蒸着法やスパッタ法、化学気相堆積法等の乾式製膜法で形成することができる。

[0321] 発光層 234 は、電界印加時に、陽極 221、正孔注入層 231、又は正孔輸送層 232 から正孔を受け取り、陰極 222、電子注入層（不図示）、又は電子輸送層 235 から電子を受け取り、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層である。

[0322] 発光層 234 は、発光材料のみで構成されていてもよく、ホスト材料と発光材料の混合層とした構成でも良い。発光材料としては、蛍光発光材料又は燐光発光材料を用いることができ、ドーパントは一種であっても二種以上であってもよい。

[0323] ホスト材料は電荷輸送材料であることが好ましい。ホスト材料は一種であっても二種以上であってもよく、例えば、電子輸送性のホスト材料とホール輸送性のホスト材料を混合した構成が挙げられる。更に、発光層 234 中に電荷輸送性を有さず、発光しない材料（バインダー材料）を含んでいてもよい。

[0324] また、発光層 234 は一層であっても二層以上の多層であってもよい。また、それぞれの発光層が異なる発光色で発光してもよい。

[0325] （蛍光発光材料）

蛍光発光材料の例としては、例えば、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、縮合芳香族化合物、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサジン誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン誘導体、ジ

ケトピロロピロール誘導体、芳香族ジメチリジン化合物、8-キノリノール誘導体の錯体やピロメテン誘導体の錯体に代表される各種錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シラン誘導体などの化合物等が挙げられる。

[0326] (燐光発光材料)

燐光発光材料としては、例えば、US 6 3 0 3 2 3 8 B 1、US 6 0 9 7 1 4 7、WO 0 0 / 5 7 6 7 6、WO 0 0 / 7 0 6 5 5、WO 0 1 / 0 8 2 3 0、WO 0 1 / 3 9 2 3 4 A 2、WO 0 1 / 4 1 5 1 2 A 1、WO 0 2 / 0 2 7 1 4 A 2、WO 0 2 / 1 5 6 4 5 A 1、WO 0 2 / 4 4 1 8 9 A 1、WO 0 5 / 1 9 3 7 3 A 2、特開 2 0 0 1 - 2 4 7 8 5 9、特開 2 0 0 2 - 3 0 2 6 7 1、特開 2 0 0 2 - 1 1 7 9 7 8、特開 2 0 0 3 - 1 3 3 0 7 4、特開 2 0 0 2 - 2 3 5 0 7 6、特開 2 0 0 3 - 1 2 3 9 8 2、特開 2 0 0 2 - 1 7 0 6 8 4、EP 1 2 1 1 2 5 7、特開 2 0 0 2 - 2 2 6 4 9 5、特開 2 0 0 2 - 2 3 4 8 9 4、特開 2 0 0 1 - 2 4 7 8 5 9、特開 2 0 0 1 - 2 9 8 4 7 0、特開 2 0 0 2 - 1 7 3 6 7 4、特開 2 0 0 2 - 2 0 3 6 7 8、特開 2 0 0 2 - 2 0 3 6 7 9、特開 2 0 0 4 - 3 5 7 7 9 1、特開 2 0 0 6 - 2 5 6 9 9 9、特開 2 0 0 7 - 1 9 4 6 2、特開 2 0 0 7 - 8 4 6 3 5、特開 2 0 0 7 - 9 6 2 5 9 等の特許文献に記載の燐光発光化合物などが挙げられ、中でも、更に好ましい発光性ドーパントとしては、I r 錯体、P t 錯体、C u 錯体、R e 錯体、W 錯体、R h 錯体、R u 錯体、P d 錯体、O s 錯体、E u 錯体、T b 錯体、G d 錯体、D y 錯体、及び C e 錯体が挙げられる。特に好ましくは、I r 錯体、P t 錯体、又は R e 錯体であり、中でも金属-炭素結合、金属-窒素結合、金属-酸素結合、金属-硫黄結合の少なくとも一つの配位様式を含む I r 錯体、P t 錯体、又は R e 錯体が好ましい。更に、発光効率、駆動耐久性、色度等の観点で、3 座以上の多座配位子を含む I r 錯体、P t 錯体、又は R e 錯体が特に好ましい。

[0327] 上記発光材料の含有量は、発光層 2 3 4 の総質量に対して、0. 1 質量% 以上 5 0 質量% 以下の範囲が好ましく、1 質量% 以上 4 0 質量% 以下の範囲

がより好ましく、5質量%以上30質量%以下の範囲が最も好ましい。特に5質量%以上30質量%以下の範囲では、その有機電界発光素子200の発光の色度は、発光材料の添加濃度依存性が小さい。

[0328] (ホスト材料)

ホスト材料とは、発光層において主に電荷の注入、輸送を担う化合物であり、また、それ自体は実質的に発光しない化合物のことである。本明細書において「実質的に発光しない」とは、該実質的に発光しない化合物からの発光量が好ましくは素子全体での全発光量の5%以下であり、より好ましくは3%以下であり、さらに好ましくは1%以下であることをいう。

[0329] 発光層234は、ホスト材料を含むことが好ましい。ホスト材料としては、正孔輸送性ホスト材料、電子輸送性ホスト材料または両者を兼ね備えた、いわゆるバイポーラ性ホスト材料などが挙げられるが、バイポーラ性ホスト材料であることが好ましい。

[0330] 発光層234中のホスト材料の濃度は、特に限定されないが、発光層234中において主成分（含有量が一番多い成分）であることが好ましく、50質量%以上99.9質量%以下がより好ましく、50質量%以上99.8質量%以下がさらに好ましく、60質量%以上99.7質量%以下が特に好ましく、70質量%以上95質量%以下が最も好ましい。

[0331] ホスト材料のガラス転移点 T_g は、60℃以上500℃以下であることが好ましく、90℃以上250℃以下であることがより好ましく、 T_g は130℃以上250℃以下が更に好ましく、175℃以上250℃以下が中でも更に好ましく、200℃以上250℃以下が特に好ましく、220℃以上250℃以下が最も好ましい。

[0332] 発光層234において、ホスト材料の三重項最低励起エネルギー（ T_1 エネルギー）が発光材料の T_1 エネルギーより高いことが発光効率、駆動耐久性の点で好ましい。

[0333] ホスト材料として、以下の化合物を部分構造に含有していても良い。例えば、ピロール、インドール、カルバゾール（例えばCBP（4,4'-ジ（

9-カルバゾイル) ビフェニル))、アザインドール、アザカルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ピラゾール、イミダゾール、チオフェン、ポリアリーールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリーールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、有機シラン、カーボン膜、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、フッ素置換芳香族化合物、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体及びそれらの誘導体(置換基や縮環を有していてもよい)や、後述の正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層の項で例示されている材料が挙げられる。

[0334] さらに、ホスト材料として例えば、特開2002-100476号公報の段落[0113]～[0161]に記載の化合物及び特開2004-214179号公報の段落[0087]～[0098]に記載の化合物を好適に用いることができるが、これらに限定されることはない。

[0335] 発光層234の厚さは、特に限定されるものではないが、通常、1nm～500nmであるのが好ましく、5nm～200nmであるのがより好ましく、10nm～100nmであるのが更に好ましい。

[0336] ー正孔注入層、正孔輸送層ー

正孔注入層231、正孔輸送層232は、陽極221と発光層234との間に設けられ、陽極221又は陽極221側から正孔を受け取り陰極222側に輸送する機能を有する層である。正孔注入層231、正孔輸送層232

は、具体的には、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、ポルフィリン系化合物、有機シラン誘導体、カーボン等を含有する層であることが好ましい。

[0337] 正孔注入層 231、正孔輸送層 232 の厚さは、駆動電圧を下げるという観点から、各々 500 nm 以下であることが好ましい。

[0338] 正孔輸送層 232 の厚さとしては、1 nm～500 nm であるのが好ましく、5 nm～200 nm であるのがより好ましく、5 nm～100 nm であるのが更に好ましい。また、正孔注入層 231 の厚さとしては、0.1 nm～500 nm であるのが好ましく、0.5 nm～300 nm であるのがより好ましく、1 nm～200 nm であるのが更に好ましい。

[0339] 正孔注入層 231、正孔輸送層 232 は、上述した材料の一種又は二種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

[0340] ー電子注入層、電子輸送層ー

電子注入層（不図示）、電子輸送層 235 は、陰極 222 と発光層 234 の間に設けられ、陰極 222 又は陰極 222 側から電子を受け取り陽極 221 側に輸送する機能を有する層である。電子注入層、電子輸送層 235 は、具体的には、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノロン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、フェナントレン誘導体、フェナントロリン誘

導体、8-キノリノール誘導体の錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする錯体に代表される各種錯体、有機シラン誘導体、等を含む層であることが好ましい。

[0341] 電子注入層、電子輸送層235の厚さは、駆動電圧を下げるという観点から、各々100nm以下であることが好ましい。

[0342] 電子輸送層235の厚さとしては、1nm~100nmであるのが好ましく、5nm~50nmであるのがより好ましく、10nm~30nmであるのが更に好ましい。また、電子注入層の厚さとしては、0.1nm~100nmであるのが好ましく、0.2nm~80nmであるのがより好ましく、0.5nm~50nmであるのが更に好ましい。

[0343] 電子注入層、電子輸送層235は、上述した材料の一種又は二種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

[0344] ー正孔ブロック層ー

正孔ブロック層（不図示）は、陰極222と発光層234の間に設けられ、陽極221側から発光層234に輸送された正孔が、陰極222側に通りぬけることを防止する機能を有する層である。図4では設けてはいないが、発光層234と陰極222側で隣接する有機層として、正孔ブロック層を設けることができる。

[0345] 正孔ブロック層を構成する有機化合物の例としては、アルミニウム（I I I）ビス（2-メチル-8-キノリナト）4-フェニルフェノラート（Aluminum（I I I）bis[2-methyl-8-quinolinate] 4-phenylphenolate（BALqと略記する））等のアルミニウム錯体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン（2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline（BCPと略記する））等のフェナントロリン誘導体等が挙げられる。

[0346] 正孔ブロック層の厚さとしては、1 nm～500 nmであるのが好ましく、5 nm～200 nmであるのがより好ましく、10 nm～100 nmであるのが更に好ましい。

[0347] 正孔ブロック層は、上述した材料の一種又は二種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

[0348] ー電子ブロック層ー

電子ブロック層233は、陽極221と発光層234との間に設けられ、陰極222側から発光層234に輸送された電子が、陽極221側に通りぬけることを防止する機能を有する層である。電子ブロック層233を構成する有機化合物の例としては、例えば前述の正孔輸送材料として挙げたものが適用できる。

[0349] 電子ブロック層233の厚さとしては、1 nm～500 nmであるのが好ましく、5 nm～200 nmであるのがより好ましく、10 nm～100 nmであるのが更に好ましい。

[0350] 電子ブロック層233は、上述した材料の一種又は二種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

[0351] <保護層>

有機電界発光素子200全体は、保護層によって保護されていてもよい。保護層については、特開2008-270736号公報の段落番号[0169]～[0170]に記載の事項を本発明に適用することができる。

[0352] <封止容器>

有機電界発光素子200は、封止容器を用いて素子全体を封止されていてもよい。封止容器については、特開2008-270736号公報の段落番号[0171]に記載の事項を本発明に適用することができる。

[0353] (駆動)

有機電界発光素子200は、陽極221と陰極222との間に直流（必要

に応じて交流成分を含んでもよい）電圧（通常２ボルト～１５ボルト）、又は直流電流を印加することにより、発光を得ることができる。

[0354] 有機電界発光素子２００の駆動方法については、特開平２－１４８６８７号、同６－３０１３５５号、同５－２９０８０号、同７－１３４５５８号、同８－２３４６８５号、同８－２４１０４７号の各公報、特許第２７８４６１５号、米国特許５８２８４２９号、同６０２３３０８号の各明細書、等に記載の駆動方法を適用することができる。

[0355] （有機電界発光素子の用途）

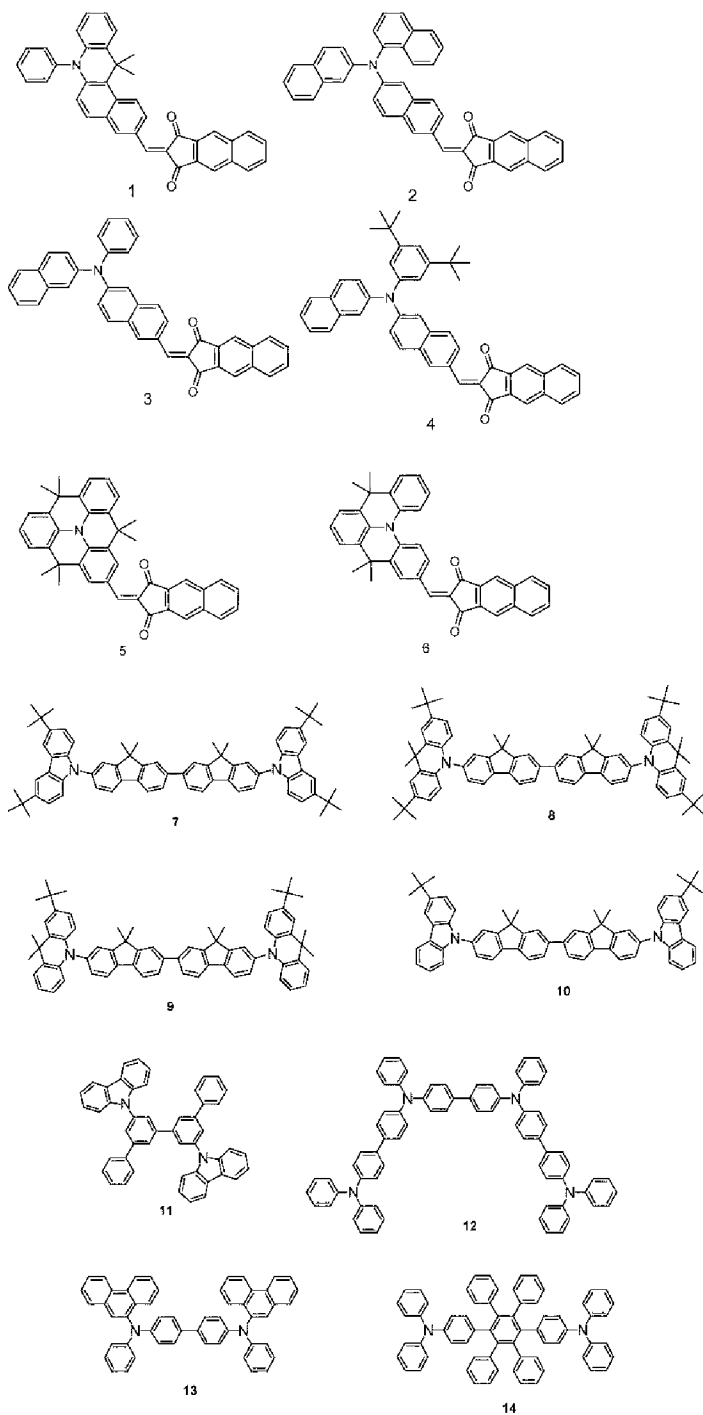
有機電界発光素子２００は、表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア、又は光通信等に好適に利用できる。特に、照明装置、表示装置等の発光輝度が高い領域で駆動されるデバイスに好ましく用いられる。

[0356] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

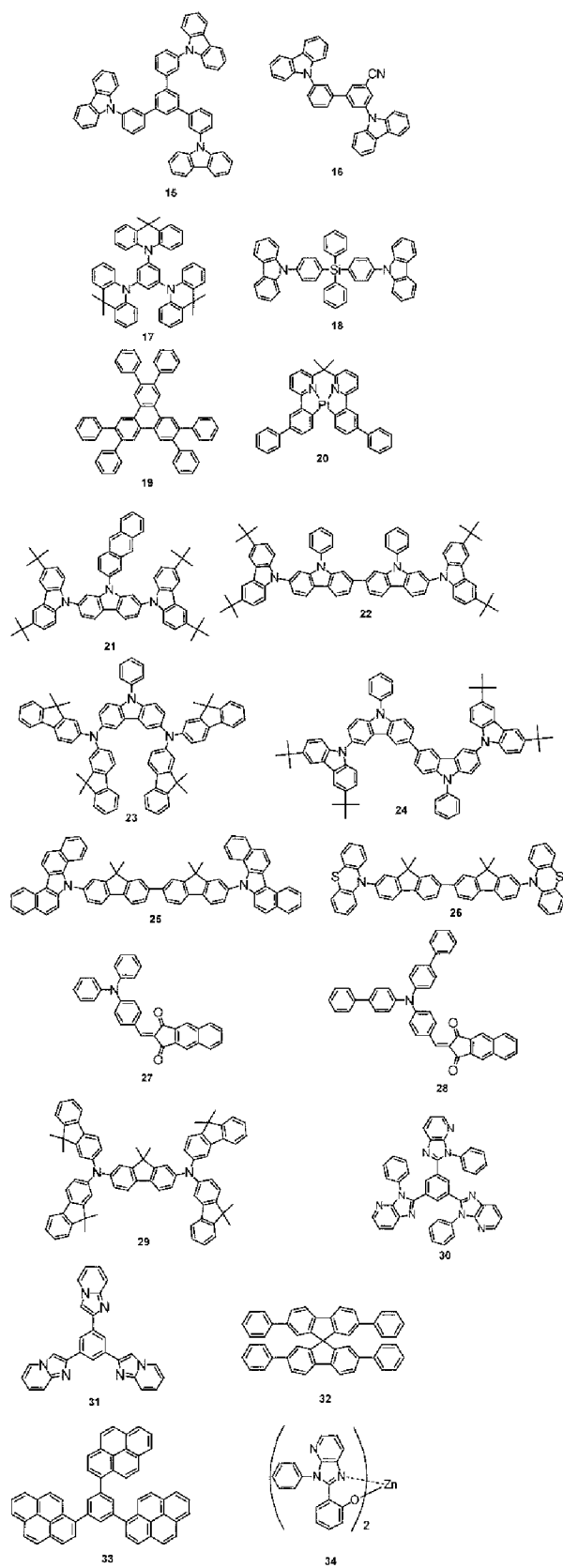
実施例

[0357] 本発明の実施例及び比較例について説明する。以下に示す実施例及び比較例では、下記化合物（例示化合物）１～３４を用いて検討を行った。これらの例示化合物１～３４は、実施例において、わかりやすくするために新たに１～３４の番号を付したものであり、（ＥＢ－１）～（ＥＢ－４）の具体例として既に挙げた化合物１～３４と一致するものではない。

[化77]



[化78]

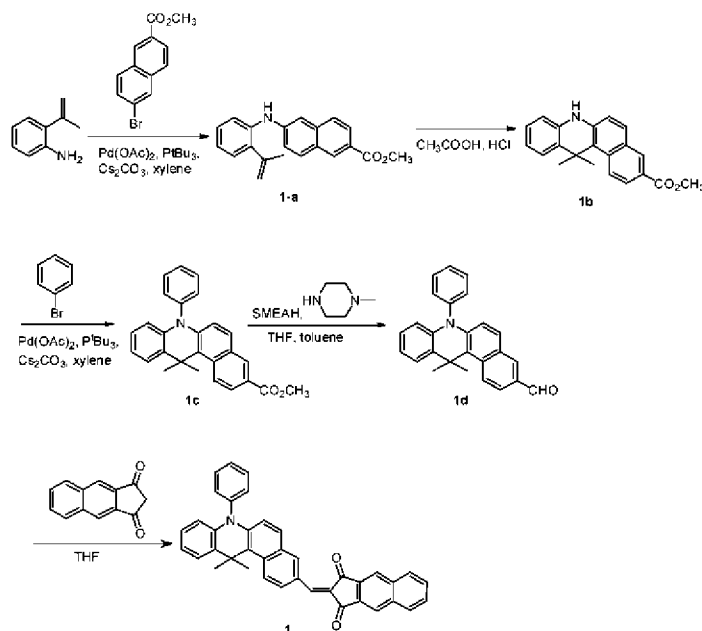


(実施例 1 ～ 6, 比較例 1 ～ 3)

[0358] <成膜用有機材料の合成>

まず、上記例示化合物 1 の成膜用有機材料を合成した。例示化合物 1 の合成は、下記反応式に示される工程に準じて実施した。

[化79]



[0359] まず、2-*i*so-プロペニルアニリン、酢酸パラジウム、トリ（*t*-ブチル）ホスフィン、炭酸セシウム、及び6-ブロモ-2-ナフトエ酸メチル（をキシレンに溶解させ、窒素雰囲気下5時間沸点還流にて反応させることで、化合物1aを得た。化合物1aを酢酸、塩酸混合溶媒中に加え、60℃で30分攪拌し、化合物1bを得た。化合物1b、酢酸パラジウム、トリ（*t*-ブチル）ホスフィン、炭酸セシウム、及びブロモベンゼンをキシレンに溶解させ、窒素雰囲気下7時間沸点還流にて反応させることで、化合物1cを得た。窒素雰囲気下THF中に、二水素化ビス（2-メトキシエトキシ）アルミニウムナトリウム（SMEA H）70%トルエン溶液（を加え、0℃に冷却する。N-メチルピペラジンを滴下し、30分攪拌し、還元剤溶液を調整する。窒素雰囲気下-40℃にて、化合物1cのTHF溶液に、還元剤溶液を滴下した。反応溶液を-20℃で4時間攪拌した後、希塩酸で反応を停止し、化合物1dを得た。窒素雰囲気下、THF溶媒中に、化合物1dとベンゾインダンジオンを溶解させ、3時間還流し、放冷後、吸引ろ過して化合物1を得た。

。

[0360] 次に、得られた反応化合物1（粗体）に対し、含有溶媒量が表1に示される実施例1～6，比較例1～3の量となるように、溶媒除去工程を実施して化合物1を主成分とする本発明の成膜用有機材料（以下、成膜用化合物1とする）を得た。具体的には、昇華精製と再結晶精製により、化合物1の溶媒量を調整した。各例の成膜用有機材料に含まれる残留溶媒量はNMR（分析システム：Bruker製、AV400）およびカールフィッシャー測定（平沼産業製 AQ-2100）で測定した。粉純度は、HPLCにより測定した（分析システム：島津製作所製LC-10A、カラム：東ソー製TSKGel-80TS）。

[0361] ＜成膜＞

次に、各例の成膜用化合物1を用いて、ガラス基板上に成膜用化合物1を蒸着成膜速度が2 Å/s程度にて安定したときを0分とし、真空抵抗加熱蒸着により膜厚100 nmの蒸着膜を成膜した。その後レートを維持したまま、60分おきに新たなガラス基板上に、膜厚100 nmの蒸着膜を成膜した。各例、0分、60分、120分時における蒸着膜を成膜した。120分時後の蒸着膜の成膜時点で連続加熱での合計蒸着膜厚は昇温過程も含めておよそ16000 Åであった。

[0362] ＜評価＞

各例において、蒸着膜の膜純度をHPLCで測定した。HPLCのピーク面積比によって算出した（検出波長：254 nm）。

[0363] 評価結果を下記表1に示す。表に示されるように、実施例1～6の蒸着膜は、粉純度に影響されることなく、連続成膜時間120分までの膜純度の変化量が10%未満となり、量産性に適していることが確認された。

[0364] また、化合物1dとベンゾインダンジオンを溶解させた溶液を酢酸、アニソール、エタノール、ジメチルエーテル、もしくはそれらの混合溶媒に変更して同様に溶媒残存量を変化させたが、同様の結果となった。

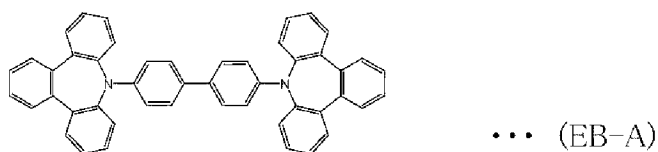
[0365] ＜光電変換素子の作製＞

次に、上記各例の成膜用化合物1を用いて光電変換素子を作製し、その特

性の評価を行った。

[0366] ガラス基板上に、アモルファス性ITO(30nm)をスパッタ法により複数の基板に成膜して画素電極(下部電極)とした。その上に、下記式で表される電子ブロッキング層材料(EB-A)からなる(不可避不純物を含んでもよい)膜厚100nmの電子ブロッキング層を、溶媒除去工程を実施して残留溶媒を0.1mol%以下とした本発明の成膜用有機材料を用いて、真空抵抗加熱蒸着により形成した。

[化80]



[0367] その上に、成膜用化合物1とフラーレンC₆₀を真空抵抗加熱蒸着により共蒸着して膜厚300nmの光電変換層を形成した。共蒸着において、化合物1とフラーレンの体積比率は1:3となるようにし、蒸着速度2Å/s程度にて安定したときを0分として素子を作製開始し、光電変換層形成後、化合物1はレートを維持したまま、C₆₀はレートがでない温度まで降温した状態で維持した。その後C₆₀を再加熱し、60分おきに基板を交換しながら蒸着膜(300nm)を成膜した。

[0368] さらに、上部電極としてスパッタ法によりアモルファス性ITO(10nm)を成膜して透明電極(上部電極)とすることにより、光電変換素子を作製した。上部電極上には、封止層として加熱蒸着によるSiO膜形成後、その上にALCVD法によりAl₂O₃層を形成した。

[0369] [評価]

得られた各例の光電変換素子に対して、 $2 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電場で印加したときの相対応答速度(0から99%信号強度への立ち上がり時間)および相対感度(波長500-750nm)を測定した。結果を表2に示す。なお、各素子の光電変換性能の測定の際には、上部電極(透明導電性膜)側から光を入射した。

[0370] 相対感度および相対応答速度は実施例 1（表 2）の 0 分時をそれぞれ 100 とする相対値で表した。表 2 に示されるように、実施例 1～6（表 2）の蒸着膜を用いた光電変換素子では、相対応答速度及び感度の変化が 5 % 以内にとどまっており、量産性に適していることが確認された。

[表1]

	化合物	溶媒量 (mol%)	粉純度 (%)	膜純度(%)			0分後に対する120分 後の膜純度の比 (小数点3桁切捨て)
				0分後	60分後	120分後	
実施例1	化合物1	0.1	99.7	99.7	99.6	99.6	0.99
実施例2	化合物1	0.5	99.7	99.7	99.4	99.3	0.99
実施例3	化合物1	0.7	99.6	99.6	99.2	99.1	0.99
実施例4	化合物1	1.2	99.5	99.5	99.2	99.0	0.99
実施例5	化合物1	2.0	99.8	99.3	97.5	95.6	0.96
実施例6	化合物1	2.8	99.6	99.1	94.9	90.3	0.91
比較例1	化合物1	3.1	99.7	94.2	87.0	81.7	0.86
比較例2	化合物1	3.5	99.6	90.3	84.0	76.0	0.84
比較例3	化合物1	3.9	99.7	87.6	82.2	71.1	0.81

[表2]

	化合物	溶媒量 (mol%)	粉純度 (%)	相対感度			相対応答速度		
				0分後	60分後	120分後	0分後	60分後	120分後
実施例1	化合物1	0.1	99.7	100	100	100	100	100	100
実施例2	化合物1	0.5	99.7	100	100	100	100	100	100
実施例3	化合物1	0.7	99.6	100	100	100	100	100	100
実施例4	化合物1	1.2	99.5	100	100	100	100	100	100
実施例5	化合物1	2.0	99.8	100	100	100	100	100	100
実施例6	化合物1	2.8	99.6	100	100	98.5	100	100	99
比較例1	化合物1	3.1	99.7	100	98	95	100	98	94.5
比較例2	化合物1	3.5	99.6	98.5	97.3	93	98	97.5	93
比較例3	化合物1	3.9	99.7	98.2	96.1	90	98	95	90

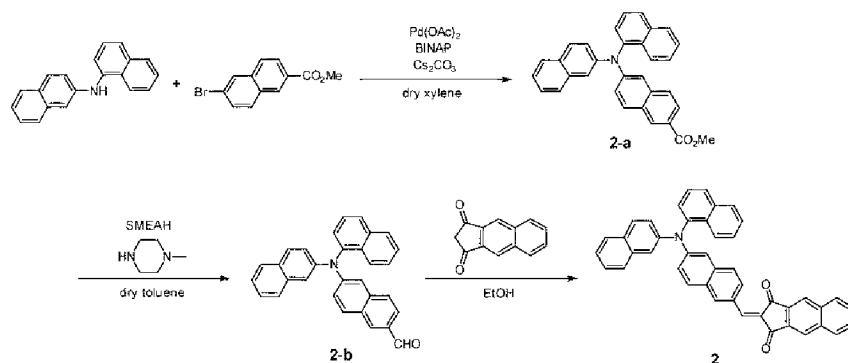
（実施例 7～47、比較例 4～39）

[0371] 化合物 2～34 についても化合物 1 の実施例、比較例と同様に、ガラス基板上に化合物を蒸着成膜速度 2Å/s 程度に達したときを 0 分とし、蒸着膜 (100nm) を真空抵抗加熱蒸着により成膜開始した。その後レートを維持したまま、60 分おきに新たに蒸着膜 (100nm) を真空抵抗加熱蒸着により成膜し、膜純度を評価した。

[0372] [化合物 2 の合成]

上記例示化合物 2 は、以下の反応式により製造することができる。

[化81]



[0373] 脱水キシレンに1, 2'-ジナフチルアミン（東京化成工業社製）、6-ブロモ-2-ナフトエ酸メチル（和光純薬工業社製）、酢酸パラジウム、BINAP（2, 2'-ビス（ジフェニルホスフィノ）-1, 1'-ビナフチル）、炭酸セシウムを加え、4時間還流した。反応混合物をシリカゲルカラムで精製することによって化合物2-aを得た。脱水トルエンにSMEAH（水素化ビス（2-メトキシエトキシ）アルミニウムナトリウム・トルエン溶液（約70%）（和光純薬工業社製）を加え、内温を氷浴で0℃にした後、1-メチルピペラジンを脱水トルエンに溶かした溶液を滴下した。脱水トルエンに化合物2-aを溶かし、内温をドライアイス浴で-40℃にした後、これに、先ほど調整したSMEAHトルエン溶液を滴下した。4.5時間攪拌した後、濃塩酸でクエンチし、反応混合物をシリカゲルカラムによって精製することによって化合物2-bを得た。化合物2は、化合物2-bを用いて公知の方法（米国特許出願公開第2005/0065351）に従って合成した。

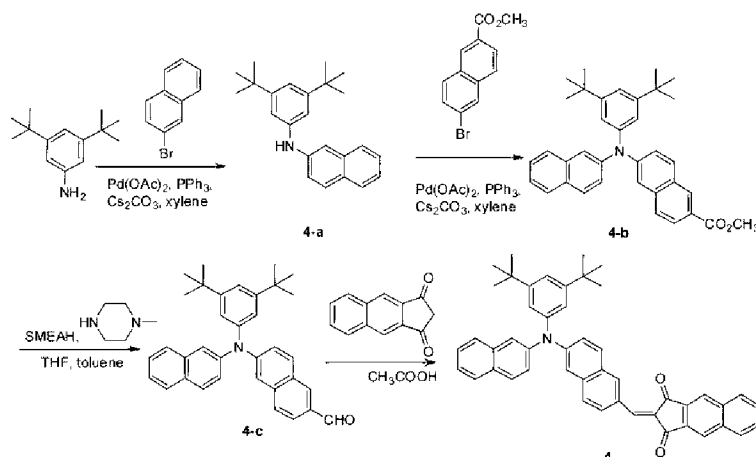
[0374] [化合物3の合成]

実施例2における1, 2'-ジナフチルアミンをN-フェニル-2-ナフチルアミン（東京化成工業社製）に変更すること以外は同様にして例示化合物3を合成した。

[0375] [化合物4の合成]

例示化合物4は、以下の反応式により製造することができる。

[化82]

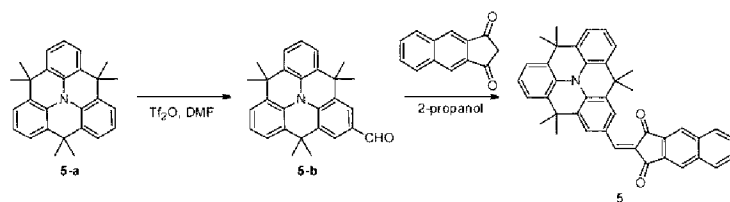


[0376] 3, 5-ジ-*tert*-ブチルアニリン、酢酸パラジウム、トリフェニルホスフィン、炭酸セシウム、及び2-ブロモナフタレンをキシレンに溶解させ、窒素雰囲気下7時間沸点還流にて反応させることで、化合物4-aを得た。化合物4-a、酢酸パラジウム、トリフェニルホスフィン、炭酸セシウム、及び6-ブロモ-2-ナフトエ酸メチルをキシレンに溶解させ、窒素雰囲気下10時間沸点還流にて反応させることで、化合物4-bを得た。窒素雰囲気下THF中に、二水素化ビス(2-メトキシエトキシ)アルミニウムナトリウム(SMEAH)70%トルエン溶液を加え、0℃に冷却する。N-メチルピペラジンを滴下し、30分攪拌し、還元剤溶液を調整する。窒素雰囲気下-40℃にて、化合物4-bのTHF溶液に、還元剤溶液を滴下する。反応溶液を-20℃で4時間攪拌した後、希塩酸で反応を停止し、化合物4-cを得た。窒素雰囲気下、酢酸溶媒中に、化合物4-cとベンゾインダンジオンを加え、3時間還流した。放冷後、吸引ろ過を行い、N, N-ジメチルアセトアミドで再結晶を行った。吸引ろ過を行うことで、化合物4を得た。

[0377] [化合物5の合成]

例示化合物5は、以下の反応式により製造することができる。

[化83]

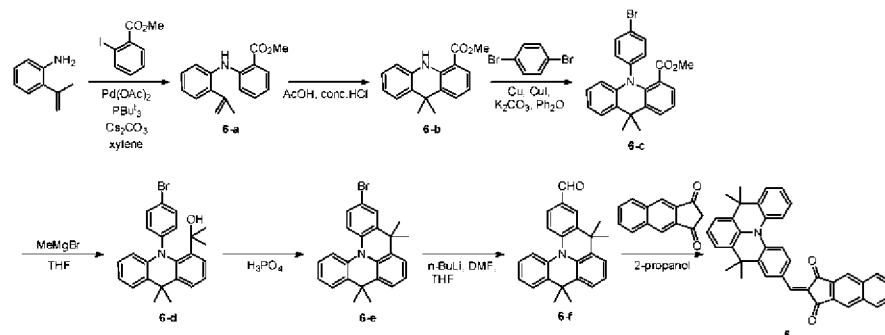


[0378] 化合物5-aは、Org. Lett. 2009, 11, 1-4.に記載の方法で合成した。化合物5-aを脱水N,N-ジメチルホルムアミドに溶解させ、これにトリフルオロメタンスルホン酸無水物を滴下した。窒素雰囲気下90℃に加熱し一時間攪拌して化合物5-bを得た。窒素雰囲気下、2-プロパノール溶媒中に、化合物5-bとベンゾインダンジオンを加え、3時間還流した。放冷後、吸引ろ過を行い、化合物5を得た。

[0379] [化合物6の合成]

例示化合物6は、以下の反応式により製造することができる。

[化84]



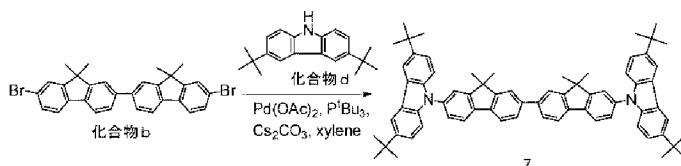
イソプロペニルアニリン、オルトヨード安息香酸メチル、酢酸パラジウム（、トリ（*t*-ブチル）ホスフィン、炭酸セシウムをキシレンに溶解させ、窒素雰囲気下5時間還流にて反応させることで、化合物6-aを得た。化合物6-aを酢酸、濃塩酸混合溶媒中に加え、60℃で1時間攪拌し、化合物6-bを得た。化合物6-b、パラジプロモベンゼン、銅粉末、ヨウ化銅、炭酸カリウムをジフェニルエーテルに添加し、5時間還流することで化合物6-cを得た。化合物6-cを脱水テトラヒドロフランに溶解させ、3Mメチルグリニャール試薬（エチルエーテル溶液）を滴下した。その後、還流温度ま

で加熱し、1時間攪拌することで化合物6-dを得た。化合物6-dをリン酸に添加し、90℃で2時間攪拌することで化合物6-eを得た。化合物6-eを脱水テトラヒドロフランに溶解させ、ドライアイスバスを用いて-40℃に冷却した後、n-ブチルリチウム(1.6M in Hexane)を滴下し、15分間攪拌した。これに脱水N,N-ジメチルホルムアミドを滴下し、ドライアイスバスを取り除いた。1M希塩酸を加えることで化合物6-fを得た。窒素雰囲気下、2-プロパノール溶媒中に、化合物6-fとベンゾインダンジオンを加え、3時間還流した。放冷後、吸引ろ過を行い、化合物6を得た。

[0380] (化合物7の合成)

例示化合物7は、以下の反応式により製造することができる。

[化85]

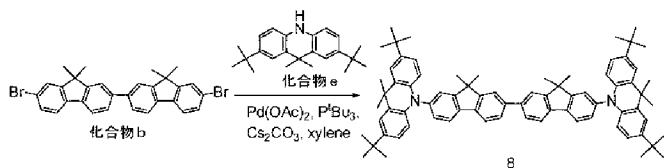


[0381] 化合物b(1.10g, 2.02mmol)と酢酸パラジウム(22.7mg, 0.101mmol)、トリ(t-ブチル)ホスフィン(61.3mg, 0.303mmol)、炭酸セシウム(2.63g, 8.08mmol)、及び化合物d(1.24g, 4.44mmol)をキシレン11mlに溶解させ、窒素雰囲気下4時間沸点還流にて反応させた。反応混合物に酢酸エチルと水を加えて有機相を分離し、有機相を、水、飽和食塩水で洗浄した後減圧下に濃縮し、得られた反応混合物を再結晶により精製、化合物7を得た。

[0382] (化合物8の合成)

例示化合物8は、以下の反応式により製造することができる。

[化86]

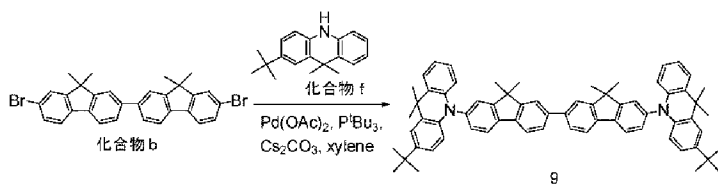


[0383] 化合物 b (1.10 g, 2.02 mmol) と酢酸パラジウム (22.7 mg, 0.101 mmol)、トリ (t-ブチル) ホスフィン (61.3 mg, 0.303 mmol)、炭酸セシウム (2.63 g, 8.08 mmol)、及び化合物 e (1.36 g, 4.24 mmol) をキシレン 10 ml に溶解させ、窒素雰囲気下 4 時間沸点還流にて反応させた。反応混合物に酢酸エチルと水を加えて有機相を分離し、有機相を水、飽和食塩水で洗浄した後減圧下に濃縮し、得られた反応混合物を再結晶により精製、化合物 8 を得た。

[0384] (化合物 9 の合成)

例示化合物 9 は、以下の反応式により製造することができる。

[化87]

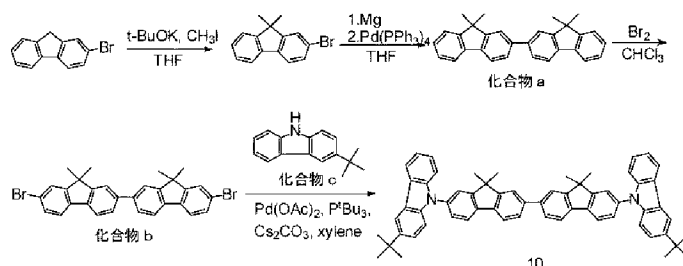


[0385] 化合物 b (1.10 g, 2.02 mmol) と酢酸パラジウム (22.7 mg, 0.101 mmol)、トリ (t-ブチル) ホスフィン (61.3 mg, 0.303 mmol)、炭酸セシウム (2.63 g, 8.08 mmol)、及び化合物 f (1.13 g, 4.24 mmol) をキシレン 10 ml に溶解させ、窒素雰囲気下 4 時間沸点還流にて反応させた。反応混合物に酢酸エチルと水を加えて有機相を分離し、有機相を水、飽和食塩水で洗浄した後減圧下に濃縮し、得られた反応混合物を再結晶により精製、化合物 9 を得た。

[0386] (化合物 10 の合成)

例示化合物 10 は、以下の反応式により製造することができる。

[化88]

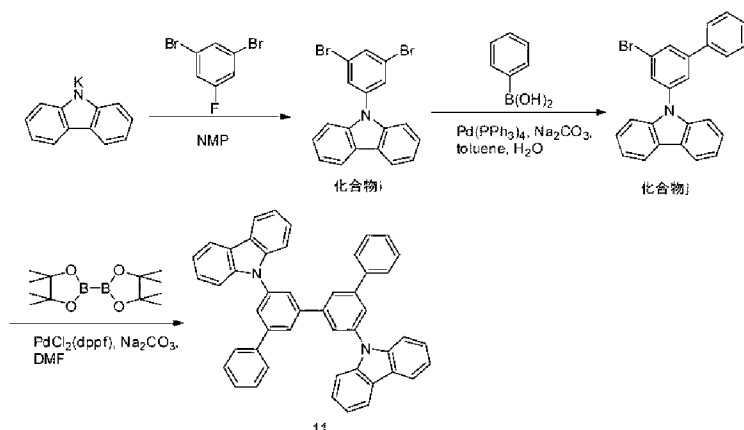


[0387] 2-ブロモフルオレン (89.0 g, 0.363 mol) をテトラヒドロフラン (THF) 1.3 l に溶解し、5℃に冷却、カリウム-*tert*-ブトキシド (102 g, 0.908 mol) を加える。ヨウ化メチル (565 ml, 0.908 mol) を5℃において滴下する。滴下後、室温で5時間攪拌し、2-ブロモ-9,9-ジメチルフルオレンを収率87%で得た。窒素雰囲気下、THF 50 ml 中に、マグネシウム粉末 (3.51 g, 0.144 mol) を加え、沸点還流し、2-ブロモ-9,9-ジメチルフルオレン (75.0 g, 0.275 mol) の THF 250 ml 溶液を滴下、1時間攪拌する。その後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (1.59 g, 1.38 mmol) を加え、2時間沸点還流し、収率82%で化合物 a を得た。化合物 a (43.8 g, 0.113 mol) のクロロホルム 500 ml 溶液に臭素 (39.8 g, 0.249 mol) を滴下、3時間攪拌して収率78%で化合物 b を合成した。化合物 b (1.10 g, 2.02 mmol) と酢酸パラジウム (22.7 mg, 0.101 mmol)、トリ(*tert*-ブチル)ホスフィン (61.3 mg, 0.303 mmol)、炭酸セシウム (2.63 g, 8.08 mmol)、及び化合物 c (991 mg, 4.44 mmol) をキシレン 11 ml に溶解させ、窒素雰囲気下4時間沸点還流にて反応させた。反応混合物に酢酸エチルと水を加えて有機相を分離し、有機相を、水、飽和食塩水で洗浄した後減圧下に濃縮し、得られた反応混合物を再結晶により精製、化合物 10 を得た。

[0388] (化合物 11 の合成)

例示化合物 11 は、以下の反応式により製造することができる。

[化89]

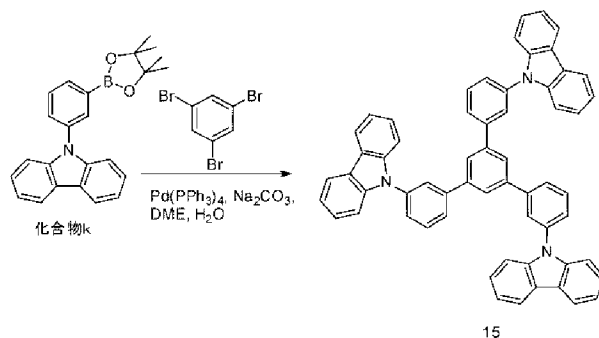


[0389] カルバゾールカリウム塩（17.6g, 85.9mmol）、1,3-ジブロモ-5-フルオロベンゼン（24.0g, 94.5mmol）を1-メチル-2-ピロリドン150mlに溶解し、100℃で3時間攪拌し、化合物iを収率75%で得た。化合物i（40.0g, 99.7mmol）とフェニルボロン酸（13.4g, 110mmol）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（2.30g, 1.99mmol）、炭酸ナトリウム（21.1g, 199mmol）をトルエン500ml/H₂O200ml/エタノール200ml混合溶媒に溶解させ、窒素雰囲気下2時間沸点還流にて反応させ、収率32%で化合物jを合成した。化合物j（7.00g, 17.6mmol）とビス（ピナコラート）ジボロン（2.23g, 8.80mmol）、PdCl₂(dppf)（719mg, 0.88mmol）、酢酸ナトリウム（5.18g, 52.8mmol）をDMF80mlに溶解させ、窒素雰囲気下3時間沸点還流にて反応させた。反応混合物に酢酸エチルと水を加えて有機相を分離し、有機相を、水、飽和食塩水で洗浄した後減圧下に濃縮し、得られた反応混合物を再結晶により精製、例示化合物11を得た。

[0390] （化合物15の合成）

例示化合物15は、以下の反応式により製造することができる。

[化90]

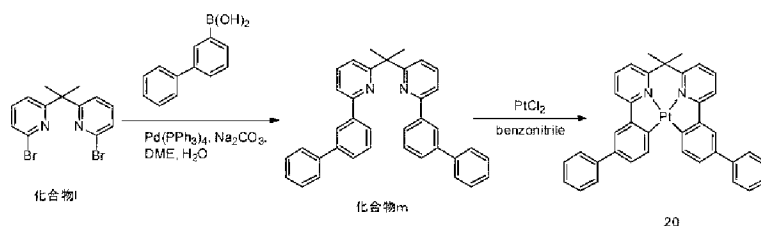


[0391] 化合物k (7.00 g, 19.0 mmol)、1,3,5-トリブロモベンゼン (1.93 g, 6.13 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (355 mg, 0.307 mmol)、炭酸ナトリウム (3.90 g, 36.8 mmol) を1,2-ジメトキシエタン300 ml/H₂O 80 ml 混合溶媒に溶解させ、窒素雰囲気下6時間沸点還流にて反応させた。反応混合物をろ過、酢酸エチルで洗浄し、得られた白色粉末を再結晶により精製、例示化合物15を得た。

[0392] (例示化合物20の合成)

例示化合物20は、以下の反応式により製造することができる。

[化91]



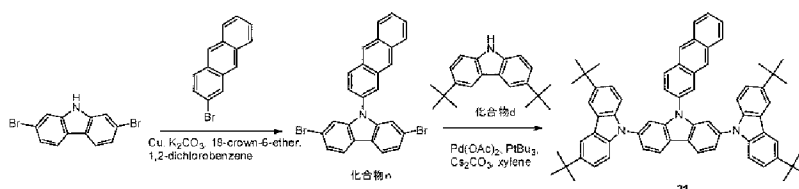
[0393] 化合物l (2.50 g, 7.02 mmol)、3-ビフェニルボロン酸 (2.93 g, 14.8 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (406 mg, 0.351 mmol)、炭酸ナトリウム (5.96 g, 56.2 mmol) を1,2-ジメトキシエタン40 ml/H₂O 40 ml 混合溶媒に溶解させ、窒素雰囲気下6時間沸点還流にて反応させ、化合物mを収率72%で得た。化合物m (1.76 g, 4.39 mmol) と塩化白金 (1.17 g, 4.39 mmol) をベンゾニトリル14 mlに加え、窒

素雰囲気下5時間沸点還流にて反応させた。反応混合物をろ過、酢酸エチルで洗浄し、得られた橙色粉末をベンゾニトリルを溶媒とした再結晶により精製、例示化合物20を得た。

[0394] (例示化合物21の合成)

例示化合物21は、以下の反応式により製造することができる。

[化92]

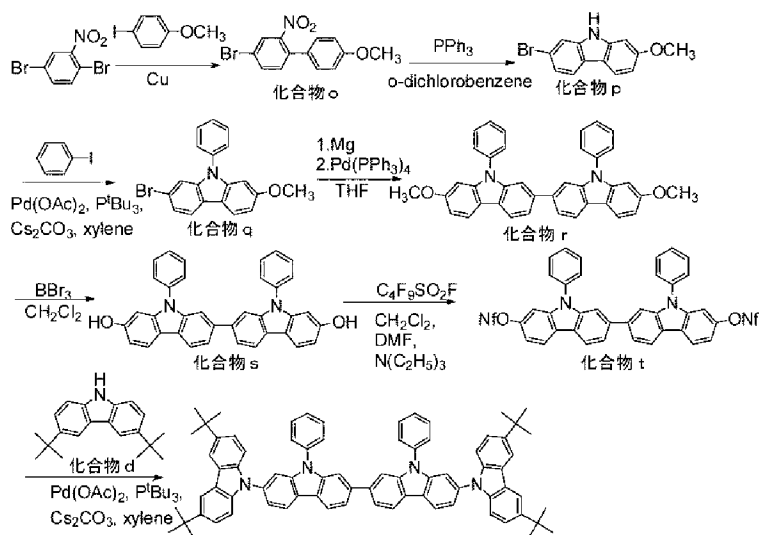


[0395] Journal of Organic Chemistry, 2005年, 70巻, 5014-5019項に従い、2,7-ジブロモカルバゾールを合成し、このサンプル3.5g、2-ブロモアントラセン8.3g、銅粉末0.8g、炭酸カリウム3g、1,2-ジクロロベンゼン20ml、18-クラウン-6-エーテル1.4gを加熱還流下、6時間窒素雰囲気下で攪拌した。室温まで冷却した後、反応液をトルエン-ヘキサン混合溶媒でシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物n 1.7gを得た。このサンプルを化合物dと反応させ、例示化合物21を得た。

[0396] (例示化合物22の合成)

例示化合物22は、以下の反応式により製造することができる。

[化93]



22

[0397] 4-ヨードアニソール (25.1 g, 0.107 mol) に、4-ジブロモ-2-ニトロベンゼン (23.2 g, 0.0825 mol) と銅粉末 (15.6 g, 0.248 mol) を加え、175℃で3時間攪拌し、化合物oを収率44%で得た。化合物o (11.1 g, 36.0 mmol) とトリフェニルホスフィン (23.6 g, 90.0 mmol) をo-ジクロロベンゼン70 ml に溶解させ、窒素雰囲気下5時間沸点還流にて反応させ、化合物pを収率89%で得た。化合物p (4.4 g, 0.159 mmol) と酢酸パラジウム (89.4 mg, 0.398 mmol)、トリ(t-ブチル)ホスフィン (241 mg, 119 mmol)、炭酸セシウム (15.5 g, 47.7 mmol)、及びヨードトルエン (16.2 g, 79.5 mmol) をキシレン86 ml に溶解させ、窒素雰囲気下3時間沸点還流にて反応させ、化合物qを合成した (収率52%)。

[0398] 窒素雰囲気下THF 2 ml 中に、マグネシウム (103 mg, 4.24 mmol) を加え、沸点還流し、化合物q (2.90 g, 8.23 mmol) のTHF 8 ml 溶液を滴下、1時間攪拌した。その後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (47.6 mg, 0.0412 mmol) を加え、2時間沸点還流し、収率52%で化合物rを得た。化合物r (1.20 g, 2.20 mmol) を塩化メチレン50 ml に溶解させ、0℃、窒素

雰囲気下、 $1\text{ mmol} / 1\text{ BBr}_3$ 塩化メチレン溶液を 5.5 mL 滴下し、室温にて3時間反応させた。

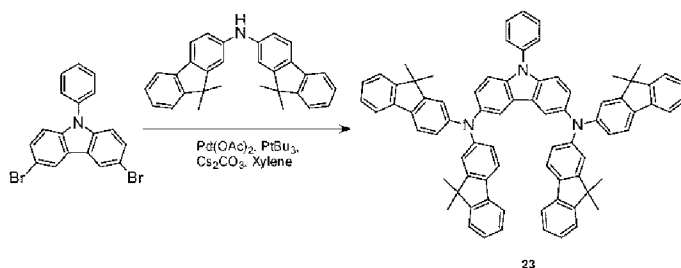
[0399] 反応クエンチ後、反応混合物に酢酸エチルと水を加えて有機相を分離し、有機相を、水、飽和食塩水で洗浄した後減圧下に濃縮した。濃縮した反応混合物（化合物s）を塩化メチレン、N, N'-ジメチルホルムアミド混合溶媒（1 : 1） 30 mL に溶解し、トリエチルアミン（ 0.92 mL , 6.60 mmol ）を加えた。窒素雰囲気下 5°C で、ペルフルオロブタンスルホンフルオリド（ 1.16 mL , 6.60 mmol ）を滴下、3時間室温にて反応させ、収率46%で化合物tを得た。化合物t（ 1.00 g , 0.925 mmol ）との酢酸パラジウム（ 11.3 mg , 0.0463 mmol ）、トリ（t-ブチル）ホスフィン（ 28.1 mg , 0.139 mmol ）、炭酸セシウム（ 1.21 g , 3.70 mmol ）、及び化合物d（ 567 mg , 2.03 mmol ）をキシレン 9 mL に溶解させ、窒素雰囲気下4時間沸点還流にて反応させた。

[0400] 反応混合物に酢酸エチルと水を加えて有機相を分離し、有機相を、水、飽和食塩水で洗浄した後減圧下に濃縮し、得られた反応混合物を再結晶により精製、例示化合物22を得た。

[0401] （例示化合物23の合成）

例示化合物23は、以下の反応式により製造することができる。

[化94]



[0402] 3, 6-ジブロモ-9-フェニルカルバゾール（ 2.00 g , 4.99 mmol ）と酢酸パラジウム（ 60.8 mg , 0.249 mmol ）、トリ（t-ブチル）ホスフィン（ 151 mg , 0.747 mmol ）、炭酸セシウム

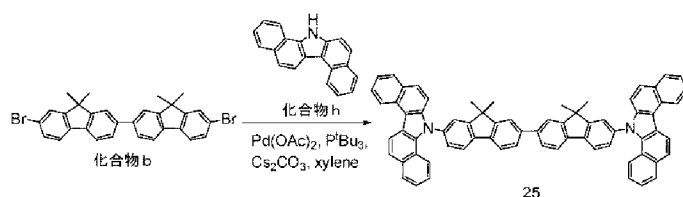
ム (6.51 g, 20.0 mmol)、及びビス (9,9'-ジメチルフルオレーン-2-イル) アミン (4.46 g, 11.0 mmol) をキシレン 55 ml に溶解させ、窒素雰囲気下 5 時間沸点還流にて反応させた。

[0403] 反応混合物に酢酸エチルと水を加えて有機相を分離し、有機相を、水、飽和食塩水で洗浄した後減圧下に濃縮し、得られた反応混合物を再結晶により精製、例示化合物 23 を得た。

[0404] (化合物 25 の合成)

例示化合物 25 は、以下の反応式により製造することができる。

[化95]

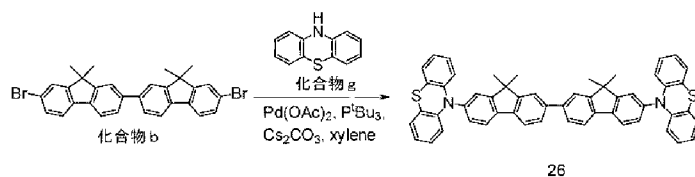


[0405] 化合物 b (1.11 g, 2.04 mmol) と酢酸パラジウム (45.8 mg, 0.204 mmol)、トリ (t-ブチル) ホスフィン (82.5 mg, 0.408 mmol)、炭酸セシウム (2.66 g, 8.16 mmol)、及び化合物 h (1.20 g, 4.49 mmol) をキシレン 10 ml に溶解させ、窒素雰囲気下 8 時間沸点還流にて反応させた。反応混合物に酢酸エチルと水を加えて有機相を分離し、有機相を水、飽和食塩水で洗浄した後減圧下に濃縮し、得られた反応混合物を再結晶により精製、例示化合物 25 を得た。

[0406] (化合物 26 の合成)

例示化合物 26 は、以下の反応式により製造することができる。

[化96]



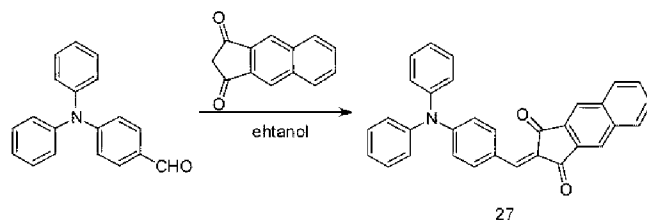
[0407] 化合物 b (1.10 g, 2.02 mmol) と酢酸パラジウム (22.7

mg, 0.101 mmol)、トリ(tert-ブチル)ホスフィン(61.3 mg, 0.303 mmol)、炭酸セシウム(2.63 g, 8.08 mmol)、及び化合物g(845 mg, 4.24 mmol)をキシレン10 mlに溶解させ、窒素雰囲気下4時間沸点還流にて反応させた。反応混合物に酢酸エチルと水を加えて有機相を分離し、有機相を水、飽和食塩水で洗浄した後減圧下に濃縮し、得られた反応混合物を再結晶により精製、例示化合物26を得た。

[0408] (例示化合物27の合成)

例示化合物27は、以下の反応式により製造することができる。

[化97]

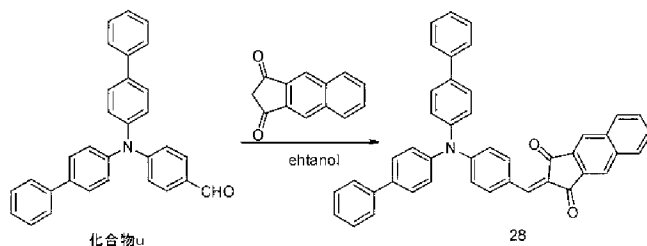


[0409] J. Med. Chem., 1973年, 16巻, 1334-1339項に従い、Benz[f]indane-1,3-dioneを合成し、このサンプル2 gと4-(N,N-ジフェニルアミノ)ベンズアルデヒド3.1 gをエタノール20 ml中で還流下、6時間過熱攪拌し、室温まで冷却した。得られた結晶を濾別、洗浄し、クロロホルム-アセトニトリルから再結晶を行うことで例示化合物27を得た。

[0410] (例示化合物28の合成)

例示化合物28は、以下の反応式により製造することができる。

[化98]



- [0411] J. Med. Chem. , 1973年, 17巻, 2088-2094項に従い化合物uを合成し、化合物u (2.0g, 4.70mmol) と Benz [f] indane-1,3-dione (1.01g, 5.17mmol) をエタノール15ml 20ml 中で還流下、6時間過熱攪拌し、室温まで冷却した。得られた結晶を濾別、洗浄し、クロロホルム-アセトニトリルから再結晶を行うことで例示化合物28を得た。
- [0412] 実施例及び比較例に用いたその他の化合物は、上記の方法、US 2007/0293704、Chem. Lett. , 2006, 35, 158-159、EP 1559706、WO 99/40655などの文献を参考に合成した。
- [0413] 評価結果を下記表3に示す。表に示されるように、実施例7～47の蒸着膜は、粉純度に影響されることなく、連続成膜時間120分までの膜純度の変化量が10%未満となり、量産性に適していることが確認された。

[表3]

	化合物	溶媒量 (mol%)	粉純度 (%)	膜純度(%)			0分後に対する120分 後の膜純度の比
				0分後	60分後	120分後	
実施例7	化合物2	0.3	99.7	99.7	99.5	99.4	0.99
実施例8	化合物2	2.0	99.7	99.2	98.9	97.9	0.98
実施例9	化合物3	1.8	99.5	99.3	99.0	98.2	0.98
実施例10	化合物4	1.3	99.7	99.7	99.1	99.0	0.99
実施例11	化合物5	1.0	99.8	99.8	99.6	99.2	0.99
実施例12	化合物6	0.9	99.6	99.6	99.4	99.1	0.99
実施例13	化合物6	2.8	99.6	99.1	94.9	90.4	0.91
実施例14	化合物7	0.2	99.4	99.4	99.4	99.4	1.00
実施例15	化合物7	1.2	99.5	99.5	99.3	99.2	0.99
実施例16	化合物7	3.0	99.4	98.8	95.8	90.1	0.91
実施例17	化合物8	0.5	99.0	99.0	99.0	98.9	0.99
実施例18	化合物8	1.6	99.0	99.0	98.9	98.6	0.99
実施例19	化合物9	1.4	99.3	99.3	99.2	99.0	0.99
実施例20	化合物10	0.8	99.2	99.2	99.1	98.9	0.99
実施例21	化合物10	2.1	99.2	99.1	98.0	97.0	0.97
実施例22	化合物11	0.4	99.6	99.6	99.6	99.5	0.99
実施例23	化合物12	1.6	98.9	98.9	98.3	98.0	0.99
実施例24	化合物13	0.6	99.7	99.7	99.5	99.3	0.99
実施例25	化合物14	2.3	98.6	98.4	97.1	94.0	0.95
実施例26	化合物15	1.0	99.6	99.6	99.6	99.4	0.99
実施例27	化合物16	2.0	99.6	99.5	98.5	96.2	0.96
実施例28	化合物17	1.0	99.8	99.8	99.7	99.5	0.99
実施例29	化合物18	1.1	99.7	99.7	99.6	99.3	0.99
実施例30	化合物19	1.5	99.6	99.6	99.3	98.9	0.99
実施例31	化合物20	1.4	99.2	99.2	99.0	98.6	0.99
実施例32	化合物21	0.4	99.6	99.6	99.6	99.5	0.99
実施例33	化合物21	2.4	99.0	98.7	98.0	96.9	0.98
実施例34	化合物22	2.6	98.8	98.4	97.0	95.3	0.96
実施例35	化合物23	2.0	98.9	98.5	97.0	95.0	0.96
実施例36	化合物24	1.1	98.9	98.6	98.4	98.2	0.99
実施例37	化合物25	1.3	98.6	98.5	98.3	98.0	0.99
実施例38	化合物26	0.9	98.5	98.5	98.3	98.2	0.99
実施例39	化合物27	0.4	99.5	99.5	99.4	99.2	0.99
実施例40	化合物27	2.7	99.4	99.1	94.9	90.2	0.91
実施例41	化合物28	0.6	99.2	99.1	99.1	99.0	0.99
実施例42	化合物29	1.8	99.1	98.8	97.4	95.4	0.96
実施例43	化合物30	1.0	99.3	99.2	99.0	98.7	0.99
実施例44	化合物31	1.2	99.0	99.0	99.0	98.7	0.99
実施例45	化合物32	0.9	99.5	99.5	99.2	99.0	0.99
実施例46	化合物33	0.5	99.4	99.4	99.3	99.2	0.99
実施例47	化合物34	0.8	99.1	99.1	99.0	98.9	0.99

[表4]

	化合物	溶媒量 (mol%)	粉純度 (%)	膜純度(%)			0分後に対する120分 後の膜純度の比
				0分後	60分後	120分後	
比較例4	化合物2	3.4	99.6	90.1	84.0	75.0	0.83
比較例5	化合物2	4.0	99.5	87.0	81.1	70.1	0.80
比較例6	化合物3	3.5	99.5	90.1	84.0	73.6	0.81
比較例7	化合物4	3.6	99.5	90.2	82.5	74.0	0.82
比較例8	化合物5	3.3	99.7	90.3	85.2	77.8	0.86
比較例9	化合物6	3.4	99.6	90.1	84.9	77.7	0.86
比較例10	化合物6	4.4	99.6	88.4	79.4	67.0	0.75
比較例11	化合物7	3.4	99.4	89.8	84.0	78.1	0.86
比較例12	化合物8	3.3	99.0	90.0	80.1	75.8	0.84
比較例13	化合物9	5.0	99.2	87.9	75.0	63.0	0.71
比較例14	化合物10	4.8	99.2	88.1	76.0	64.1	0.72
比較例15	化合物11	3.7	99.6	90.9	82.5	74.4	0.81
比較例16	化合物12	5.2	98.8	84.0	71.3	60.2	0.71
比較例17	化合物13	3.6	99.6	90.2	81.2	70.4	0.78
比較例18	化合物14	3.7	98.6	89.9	78.0	69.8	0.77
比較例19	化合物15	3.7	99.6	90.0	80.3	72.5	0.80
比較例20	化合物16	3.4	99.6	89.7	79.9	70.0	0.78
比較例21	化合物17	4.0	99.8	88.6	77.7	69.7	0.78
比較例22	化合物18	4.2	99.7	90.0	80.1	68.8	0.76
比較例23	化合物19	3.7	99.5	89.9	81.2	70.1	0.77
比較例24	化合物20	3.4	99.2	88.7	81.4	72.5	0.81
比較例25	化合物21	4.0	99.5	87.9	80.4	72.2	0.82
比較例26	化合物21	3.6	99.0	89.5	81.0	71.5	0.79
比較例27	化合物22	4.1	98.7	88.7	80.3	70.7	0.79
比較例28	化合物23	3.5	98.7	89.5	82.0	73.0	0.81
比較例29	化合物24	3.4	98.8	89.4	81.9	73.1	0.81
比較例30	化合物25	4.2	98.6	87.8	77.5	68.9	0.78
比較例31	化合物26	4.3	98.5	87.6	77.8	68.5	0.78
比較例32	化合物27	3.3	99.4	89.7	82.3	73.1	0.81
比較例33	化合物28	4.0	99.2	87.5	77.4	68.6	0.78
比較例34	化合物29	3.9	99.1	87.6	79.8	70.0	0.79
比較例35	化合物30	3.8	99.3	88.0	80.2	70.4	0.80
比較例36	化合物31	3.5	99.0	90.4	82.4	74.4	0.82
比較例37	化合物32	3.6	99.5	91.2	82.9	74.9	0.82
比較例38	化合物33	3.9	99.3	88.1	78.6	69.2	0.78
比較例39	化合物34	3.5	99.0	89.8	82.3	73.3	0.81

[0414] <光電変換素子の作製>

次に、上記各例の成膜用化合物7を用いて、実施例1と同様にして光電変換素子を作製し、その特性の評価を行った。

[0415] ガラス基板上に、アモルファス性ITO(30nm)をスパッタ法により複数の基板に成膜して画素電極(下部電極)とした。その上に、上記実施例15, 16, 比較例11と同様の条件で成膜用化合物7を、真空抵抗加熱蒸着により蒸着速度2Å/s程度にて安定したときを0分として、膜厚100nmの電子ブロッキング層を形成した。電子ブロッキング層形成後、化合物7はレ

ートを維持したまま、60分おきに基板を交換しながら蒸着膜(100nm)を成膜した。

[0416] その上に、成膜用化合物6とフラーレン C_{60} を真空抵抗加熱蒸着により共蒸着して膜厚300nmの光電変換層を形成した。共蒸着において、化合物6とフラーレンの体積比率は1:3となるようにした。

[0417] さらに、上部電極としてスパッタ法によりアモルファス性ITO(10nm)を成膜して透明電極（上部電極）とすることにより、光電変換素子を作製した。上部電極上には、封止層として加熱蒸着によるSiO膜形成後、その上にALCVD法により Al_2O_3 層を形成した。

[0418] [評価]

得られた各例の光電変換素子に対して、 $2 \times 10^5 V/cm$ の電場で印加したときの相対応答速度（0から99%信号強度への立ち上がり時間）および相対感度（波長500-750nm）を測定した。結果を表5に示す。なお、各素子の光電変換性能の測定の際には、上部電極（透明導電性膜）側から光を入射した。

[0419] 相対感度および相対応答速度は実施例15の0分時をそれぞれ100とする相対値で表した。表5に示されるように、実施例15, 16（表4）の蒸着膜を用いた光電変換素子では、相対応答速度及び感度の変化が5%以内にとどまっており、量産性に適していることが確認された。

[表5]

	化合物	溶媒量 (mol%)	粉純度 (%)	相対感度			相対応答速度		
				0分後	60分後	120分後	0分後	60分後	120分後
実施例15	化合物7	1.2	99.5	100	100	100	100	100	100
実施例16	化合物7	3.0	99.4	100	100	99	100	100	98
比較例11	化合物7	3.4	99.4	100	99	94	100	98	94

産業上の利用可能性

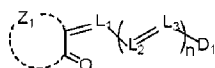
[0420] 本発明の成膜用有機材料及びそれを用いた成膜方法は、デジタルカメラや携帯電話用カメラ、内視鏡用カメラ等に搭載される有機撮像素子や、有機ELディスプレイや有機EL照明等に搭載される有機発光素子、電子ペーパー

や無線タグ等に搭載される有機薄膜トランジスタ、光センサ等に用いられる有機光電変換素子の有機層の成膜に好ましく適用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 有機光電変換素子を構成する有機層の乾式成膜に用いられる成膜用有機材料であって、
前記有機層の構成有機物を主成分とし
前記成膜用有機材料中の残留溶媒量が3mol%以下であることを特徴とする成膜用有機材料。
- [請求項2] 真空度 1×10^{-3} Pa 以下における前記残留溶媒の蒸気圧が、前記構成有機物の昇華圧よりも高いことを特徴とする請求項1記載の成膜用有機材料。
- [請求項3] 前記有機層の成膜初期の膜純度に対する、前記乾式成膜を連続で2時間実施後の前記有機層の膜純度の比が0.9以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の成膜用有機材料。
- [請求項4] 前記乾式成膜を連続で実施して前記有機層の総膜厚が16000 Åに達した時の該有機層の膜純度の、成膜初期の前記有機層の膜純度に対する比が0.9以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の成膜用有機材料。
- [請求項5] 前記乾式成膜を連続で実施して前記有機層の総膜厚が16000 Åに達した時の該有機層の膜純度の、前記成膜用有機材料の純度に対する比が0.9以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の成膜用有機材料。
- [請求項6] 前記乾式成膜法が真空抵抗加熱蒸着法であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の成膜方法。
- [請求項7] 前記有機層が光電変換層又は電子ブロッキング層であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の成膜用有機材料。
- [請求項8] 前記構成有機物が、下記一般式(D-I)であらわされる有機化合物であることを特徴とする請求項7に記載の成膜用有機材料。

[化1]



... (D-I)

(一般式 (D-I) 中、 Z_1 は 5 又は 6 員環を形成するのに必要な原子群を表す。 L_1 、 L_2 、及び L_3 はそれぞれ独立に、無置換メチン基、又は置換メチン基を表す。 D_1 は原子群を表す。 n は 0 以上の整数を表す。)

[請求項9] 前記 D_1 が下記一般式 (D-II) で表されることを特徴とする請求項 8 に記載の成膜用有機材料。

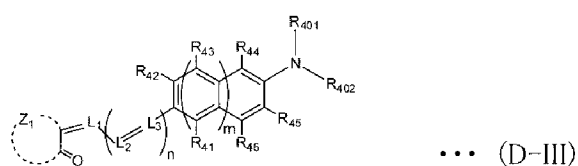
[化6]



(一般式 (D-II) 中、 R_{21} 、及び R_{22} はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 Ar_{21} は芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表す。 $*$ は結合位置を表す。 Ar_{21} と R_{21} 、 Ar_{21} と R_{22} 、 R_{21} と R_{22} はそれぞれ互いに結合して環を形成してもよい。)

[請求項10] 前記一般式 (D-I) で表される化合物が下記一般式 (D-III) で表されることを特徴とする請求項 8 に記載の成膜用有機材料。

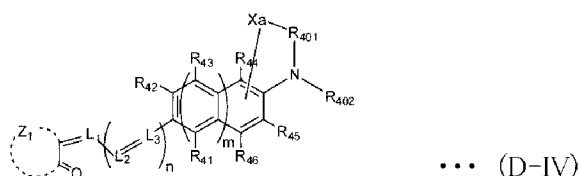
[化11]



(一般式 (D-III) 中、 Z_1 は 5 又は 6 員環を形成するのに必要な原子群を表す。 L_1 、 L_2 、及び L_3 はそれぞれ独立に、無置換メチン基、又は置換メチン基を表す。 n は 0 以上の整数を表す。 m は 0 又は 1 を表す。 $R_{41} \sim R_{46}$ はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 R_{42} と R_{43} 、 R_{43} と R_{44} 、 R_{45} と R_{46} 、 R_{41} と R_{46} はそれぞれ互いに独立して環を形成してもよい。 R_{401} 、 R_{402} は単結合、2 価又は 3 価の連結基を表す。 R_{401} と $R_{41} \sim R_{46}$ 、 R_{401} と R_{402} 、 R_{402} と $R_{41} \sim R_{46}$ は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。)

[請求項11] 前記一般式 (D-I) で表される化合物が下記一般式 (D-IV) で表されることを特徴とする請求項8に記載の成膜用有機材料。

[化12]



(一般式 (D-IV) 中、 Z_1 は5又は6員環を形成するのに必要な原子群を表す。 L_1 、 L_2 、及び L_3 はそれぞれ独立に、無置換メチン基、又は置換メチン基を表す。 n は0以上の整数を表す。 m は0又は1を表す。 $R_{41} \sim R_{46}$ はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 R_{42} と R_{43} 、 R_{43} と R_{44} 、 R_{45} と R_{46} 、 R_{41} と R_{46} はそれぞれ互いに独立して環を形成してもよい。 R_{401} は単結合又は2価の連結基を表し、 R_{402} はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 Xa は、単結合、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基、シリレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基、2価の複素環基、又はイミノ基を表し、これらは更に置換基を有してもよく、 $R_{41} \sim R_{46}$ のいずれかひとつとして連結する。 R_{401} と R_{402} 、 R_{402} と $R_{41} \sim R_{46}$ は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。)

[請求項12] 前記 Z_1 と酸素原子により形成される構造が下記一般式 (D-V) で表される、請求項8～11 ずれかに記載の成膜用有機材料。

[化3]

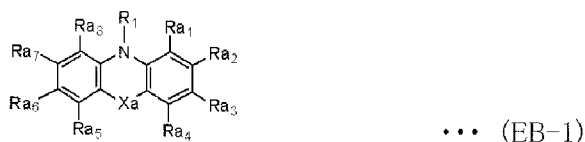


(一般式 (D-V) 中、 $R_{51} \sim R_{56}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 $R_{51} \sim R_{56}$ のうち隣接する2つが互いに結合して環を形成してもよい。 $*$ は L_1 との結合位置を表す。 x は0または

1を表す。)

[請求項13] 前記有機層に使用される構成有機物が、下記一般式 (EB-1) で表される有機化合物であることを特徴とする請求項7に記載の成膜用有機材料。

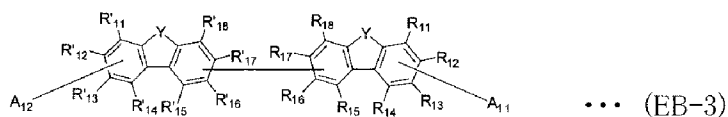
[化29]



(式中、 R_1 は、置換基を有してもよい、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 $Ra_1 \sim Ra_8$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 R_1 及び $Ra_1 \sim Ra_8$ のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。 Xa は、単結合、酸素原子、硫黄原子、又は、置換基を有してもよい、アルキレン基、シリレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基、2価の複素環基、若しくはイミノ基を表す。)

[請求項14] 前記一般式 (EB-1) で表される化合物が、下記一般式 (EB-3) で表される化合物である、請求項13に記載の成膜用有機材料。

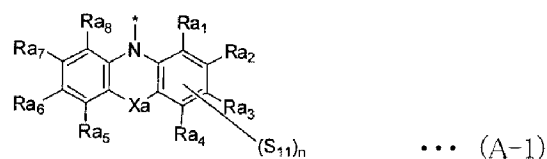
[化35]



(一般式 (EB-3) 中、 $R_{11} \sim R_{18}$ 、 $R'_{11} \sim R'_{18}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基を表し、これらは更に置換基を有してもよい。但し、 $R_{15} \sim R_{18}$ 中のいずれか一つは、 $R'_{15} \sim R'_{18}$ 中のいずれか一つと連結し、単結合を形成する。 A_{11} 及び A_{12} はそれぞれ独立に下記一般式 (A-1) で表される置換基を表し、 $R_{11} \sim R_{14}$ 中のいずれか一つ、及び $R'_{11} \sim R'_{14}$ 中のいずれか一つとして置換する。 Y はそれぞれ独立に、炭素原子、窒素原子、

酸素原子、硫黄原子、又はケイ素原子を表し、これらは更に置換基を有していてもよい。）

[化31]



(一般式 (A-1) 中、 $Ra_1 \sim Ra_8$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、又はアルコキシ基を表し、これらは更に置換基を有してもよい。 $Ra_1 \sim Ra_8$ のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。*は結合位置を表す。 Xa は、単結合、酸素原子、硫黄原子、又は、置換基を有してもよい、アルキレン基、シリレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基、2価の複素環基、若しくはイミノ基を表す。 S_{11} はそれぞれ独立に下記置換基 (S_{11}) を示し、 $Ra_1 \sim Ra_8$ 中のいずれかひとつとして置換する。 n はそれぞれ独立に1～4の整数を表す。)

[化32]

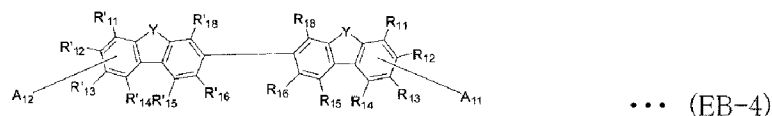


($R_{S1} \sim R_{S3}$ はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。 $R_{S1} \sim R_{S3}$ のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。)

[請求項15]

前記一般式 (EB-3) で表される化合物が、下記一般式 (EB-4) で表される化合物である、請求項14に記載の成膜用有機材料。

[化43]



(一般式 (E B - 4) 中、 $R_{11} \sim R_{16}$ 、 R_{18} 、 $R'_{11} \sim R'_{16}$ 、 R'_{18} はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基を表し、これらは更に置換基を有してもよい。 A_{11} 及び A_{12} はそれぞれ独立に前記一般式 (A - 1) で表される置換基を表し、 $R_{11} \sim R_{14}$ 中のいずれか一つ、及び $R'_{11} \sim R'_{14}$ 中のいずれか一つとして置換する。 Y はそれぞれ独立に、炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、又はケイ素原子を表し、これらは更に置換基を有していてもよい。)

[請求項16] 前記一般式 (E B - 3) 及び前記一般式 (E B - 4) において、前記一般式 (A - 1) で表される置換基が R_{12} 及び R'_{12} にそれぞれ独立に置換されてなることを特徴とする、請求項 13 又は 14 に記載の成膜用有機材料。

[請求項17] 前記一般式 (A - 1) における n が 1 又は 2 を表す、請求項 14 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の成膜用有機材料。

[請求項18] 前記一般式 (A - 1) における R_{a3} 及び R_{a6} の少なくとも 1 つがそれぞれ独立に、前記置換基 (S_{11}) により置換されてなることを特徴とする、請求項 14 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の成膜用有機材料。

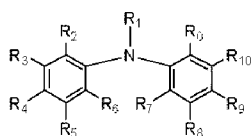
[請求項19] 前記一般式 (E B - 3) 及び前記一般式 (E B - 4) における Y が $-N(R_{20})-$ を表し、該 R_{20} はアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す、請求項 14 ~ 18 のいずれかに記載の成膜用有機材料。

[請求項20] 前記一般式 (E B - 3) 及び前記一般式 (E B - 4) における Y が $-C(R_{21})(R_{22})-$ を表し、該 R_{21} 及び R_{22} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す、請求項 14 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の成膜用有機材料。

[請求項21] 前記成膜用有機材料が、下記一般式 (E B - 2) で表される材料で

ある、請求項 7 に記載の成膜用有機材料。

[化30]



... (EB-2)

(式中、 R_1 は、置換基を有してもよい、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 R_0 及び $R_2 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。)

[請求項22] 前記一般式 (EB-2) において、置換基を有してもよい R_1 がアリール基である、請求項 21 に記載の成膜用有機材料。

[請求項23] 有機光電変換素子を構成する有機層を乾式成膜法により形成する方法であって、

前記有機層の構成有機物を主成分とする成膜用有機材料を用意し、該成膜用有機材料に含まれる溶媒を、含量 3 mol% 以下となるように除去する溶媒除去工程と、

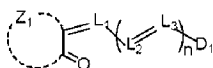
該溶媒除去工程により残留溶媒量が 3 mol% 以下となった前記成膜用有機材料を用いて前記有機層を前記乾式成膜法により形成する成膜工程とを有することを特徴とする有機層形成方法。

[請求項24] 前記乾式成膜法が真空抵抗加熱蒸着法であることを特徴とする請求項 23 に記載の有機層形成方法。

[請求項25] 前記有機層が光電変換層又は電子ブロッキング層であることを特徴とする請求項 23 又は 24 に記載の有機層形成方法。

[請求項26] 前記有機層が光電変換層又は電子ブロッキング層であり、前記構成有機物が、下記一般式 (D-1) 又は (EB-1) であらわされる有機化合物であることを特徴とする請求項 25 に記載の有機層形成方法。

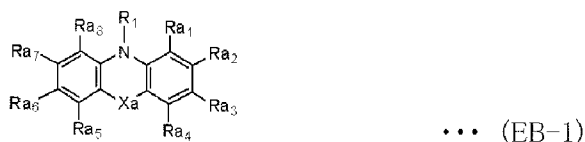
[化1]



... (D-1)

(一般式 (D-1) 中、 Z_1 は 5 又は 6 員環を形成するのに必要な原子群を表す。 L_1 、 L_2 、及び L_3 はそれぞれ独立に、無置換メチン基、又は置換メチン基を表す。 D_1 は原子群を表す。 n は 0 以上の整数を表す。)

[化29]



(式中、 R_1 は、置換基を有してもよい、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 $R_{a1} \sim R_{a8}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 R_1 及び $R_{a1} \sim R_{a8}$ のうち少なくとも 2 つが互いに結合して環を形成してもよい。 Xa は、単結合、酸素原子、硫黄原子、又は、置換基を有してもよい、アルキレン基、シリレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基、2 価の複素環基、若しくはイミノ基を表す。)

[請求項27]

一対の電極と、前記一対の電極に挟持された少なくとも光電変換層を含む受光層又は発光層を有する有機光電変換素子の製造方法であって、

前記受光層を請求項 23 ～ 26 のいずれかに記載の成膜方法により成膜することを特徴とする有機光電変換素子の製造方法。

[請求項28]

一対の電極と、前記一対の電極に挟持された少なくとも光電変換層を含む受光層又は発光層を有する有機光電変換素子であって、

前記一対の電極のうち少なくとも一方が透明電極であり、前記受光層又は発光層が、請求項 7 ～ 22 のいずれかに記載の成膜用有機材料を用いて乾式成膜されたものを含むことを特徴とする有機光電変換素子。

[請求項29]

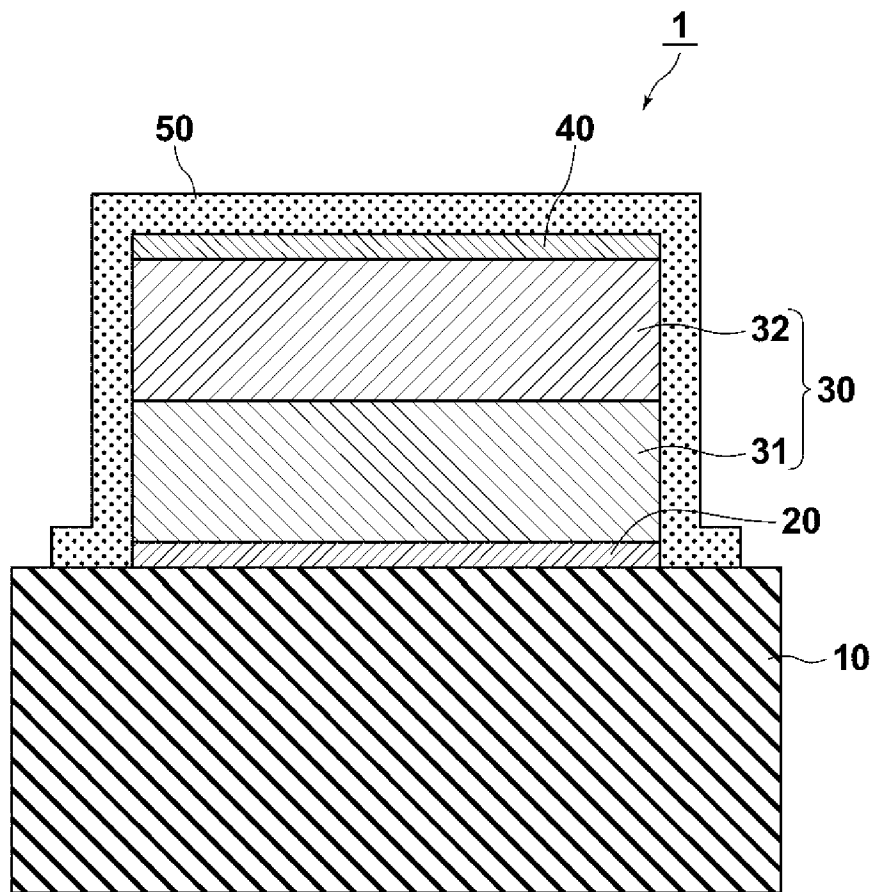
複数の、請求項 28 に記載の光電変換素子と、
該光電変換素子の前記光電変換層で発生した電荷に応じた信号を読み

出す信号読出し回路が形成された回路基板とを備えることを特徴とする光センサ。

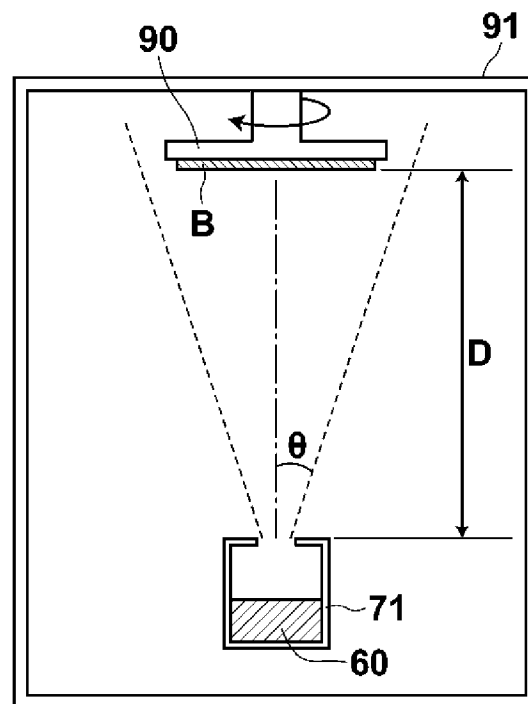
[請求項30] 複数の、請求項28に記載の光電変換素子と、
前記光電変換素子の前記光電変換層で発生した電荷に応じた信号を読み出す信号読出し回路が形成された回路基板とを備えることを特徴とする撮像素子。

[請求項31] 複数の、請求項28に記載の光電変換素子を備えた発光素子であって、前記一对の電極間に電圧を印加することにより前記発光層から光を発光せしめ、前記透明電極側の端面から前記光を取り出すことを特徴とする発光素子。

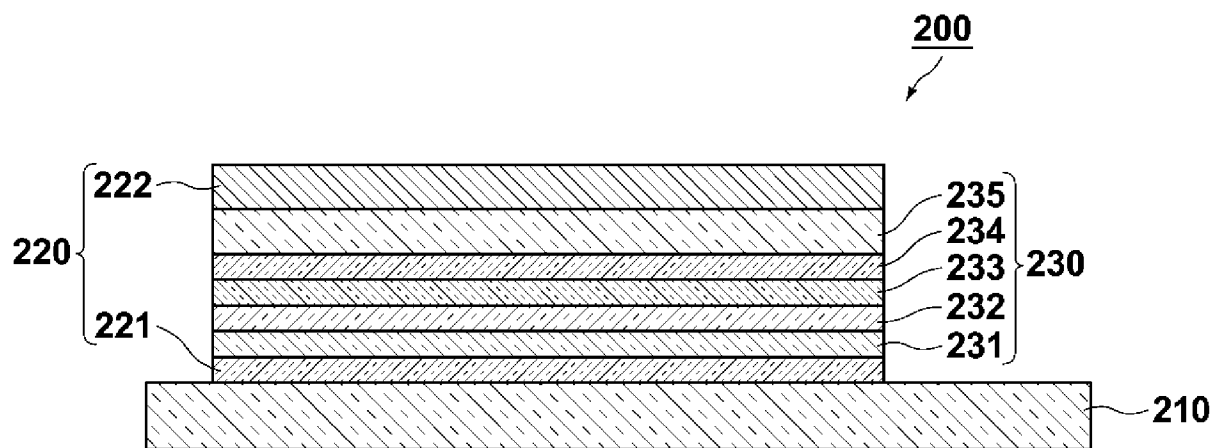
[図1]



[図2]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/004236

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L31/00-31/12, H01L27/146, H01L51/05, H01L51/40-51/56, H05B33/00-33/28, C23C14/24, C07C13/72, C07C15/38, C07C211/54, C07C211/61, C07C225/24, C07D209/86, C07D219/14, C07D221/18, C07D279/26, C07D471/04, C07F3/06

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-092915 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 06 April 1999 (06.04.1999), paragraphs [0004] to [0010], [0030] to [0062] (Family: none)	31 1-30
Y A	WO 2012/032990 A1 (Fujifilm Corp.), 15 March 2012 (15.03.2012), paragraphs [0046] to [0224], [0251] to [0280], [0367] to [0386] & US 2013/0181202 A1 & TW 201226396 A & JP 2012-077064 A	1-20, 23-30 21, 22, 31
Y A	JP 2000-252061 A (Sony Corp.), 14 September 2000 (14.09.2000), paragraphs [0036] to [0040], [0092] to [0096] (Family: none)	1-30 31

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
19 September, 2013 (19.09.13)

Date of mailing of the international search report
01 October, 2013 (01.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/004236

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2002-114743 A (Hodogaya Chemical Co., Ltd.), 16 April 2002 (16.04.2002), paragraphs [0004] to [0063] (Family: none)	1-30 31
Y A	JP 2011-187937 A (Fujifilm Corp.), 22 September 2011 (22.09.2011), paragraphs [0022] to [0052], [0064] to [0088], [0093], [0128] to [0149] & US 2012/0298846 A1 & WO 2011/099606 A1 & TW 201214755 A & KR 10-2012-0125286 A	1-10, 12, 21-25, 27-30 11, 13-20, 26, 31
Y A	JP 2008-258421 A (Nippon Hoso Kyokai, Fujifilm Corp.), 23 October 2008 (23.10.2008), paragraphs [0017], [0040], [0094] to [0108] (Family: none)	6 1-5, 7-31
Y A	JP 2010-238924 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 21 October 2010 (21.10.2010), paragraphs [0051] to [0053], [0056] to [0127] (Family: none)	6 1-5, 7-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/004236

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

*H01L31/10(2006.01)i, C07C13/72(2006.01)i, C07C15/38(2006.01)i,
C07C211/54(2006.01)i, C07C211/61(2006.01)i, C07C225/24(2006.01)i,
C07D209/86(2006.01)i, C07D219/14(2006.01)i, C07D221/18(2006.01)i,
C07D279/26(2006.01)i, C07D471/04(2006.01)i, C07F3/06(2006.01)i,
C23C14/24(2006.01)i, H01L27/146(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i,
H01L51/40(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i,
H05B33/10(2006.01)i*

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national
classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. 特別ページ参照

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L31/00-31/12, H01L27/146, H01L51/05, H01L51/40-51/56, H05B33/00-33/28, C23C14/24, C07C13/72, C07C15/38, C07C211/54, C07C211/61, C07C225/24, C07D209/86, C07D219/14, C07D221/18, C07D279/26, C07D471/04, C07F3/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 11-092915 A（出光興産株式会社）	31
Y	1999. 04. 06, 【0004】 - 【0010】, 【0030】 - 【0062】 (ファミリーなし)	1-30
Y	WO 2012/032990 A1（富士フイルム株式会社）	1-20, 23-30
A	2012. 03. 15, [0046]-[0224], [0251]-[0280], [0367]-[0386] & US 2013/0181202 A1 & TW 201226396 A & JP 2012-077064 A	21, 22, 31

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

1 9 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 1 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

清水 靖記

2 K

3 6 0 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2000-252061 A (ソニー株式会社) 2000. 09. 14, 【0036】 - 【0040】 , 【0092】 - 【0096】 (ファミリーなし)	1-30 31
Y A	JP 2002-114743 A (保土谷化学工業株式会社) 2002. 04. 16, 【0004】 - 【0063】 (ファミリーなし)	1-30 31
Y A	JP 2011-187937 A (富士フイルム株式会社) 2011. 09. 22, 【0022】 - 【0052】 , 【0064】 - 【0088】 , 【0093】 , 【0128】 - 【0149】 & US 2012/0298846 A1 & WO 2011/099606 A1 & TW 201214755 A & KR 10-2012-0125286 A	1-10, 12, 21-25, 27-30 11, 13-20, 26, 31
Y A	JP 2008-258421 A (日本放送協会 富士フイルム株式会社) 2008. 10. 23, 【0017】 , 【0040】 , 【0094】 - 【0108】 (ファミリーなし)	6 1-5, 7-31
Y A	JP 2010-238924 A (出光興産株式会社) 2010. 10. 21, 【0051】 - 【0053】 , 【0056】 - 【0127】 (ファミリーなし)	6 1-5, 7-31

発明の属する分野の分類

H01L31/10(2006.01)i, C07C13/72(2006.01)i, C07C15/38(2006.01)i, C07C211/54(2006.01)i, C07C211/61(2006.01)i, C07C225/24(2006.01)i, C07D209/86(2006.01)i, C07D219/14(2006.01)i, C07D221/18(2006.01)i, C07D279/26(2006.01)i, C07D471/04(2006.01)i, C07F3/06(2006.01)i, C23C14/24(2006.01)i, H01L27/146(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/40(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i