

(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  
2024年9月6日(06.09.2024)



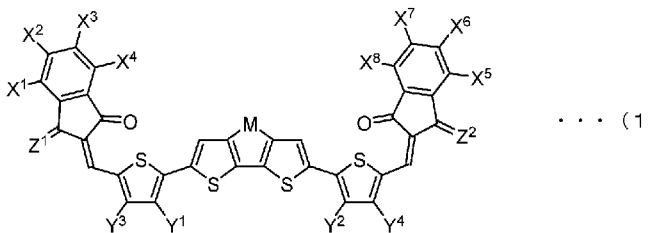
(10) 国際公開番号

WO 2024/181311 A1

- (51) 国際特許分類:  
C07D 495/04 (2006.01) H10K 30/30 (2023.01)  
H01L 27/146 (2006.01) H10K 30/60 (2023.01)  
H04N 25/70 (2023.01) H10K 39/32 (2023.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/006586
- (22) 国際出願日: 2024年2月22日(22.02.2024)
- (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 2023-031591 2023年3月2日(02.03.2023) JP  
特願 2023-095405 2023年6月9日(09.06.2023) JP  
特願 2023-221244 2023年12月27日(27.12.2023) JP
- (71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 宮田 康生(MIYATA Yasuo); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 田 ▲ 崎 ▼ 聡, 外 (TAZAKI Akira et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: COMPOUND, COMPOSITION, FILM, PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND CMOS IMAGE SENSOR

(54) 発明の名称: 化合物、組成物、膜、光電変換素子及びCMOSイメージセンサ



(57) Abstract: Provided are: a compound capable of increasing the absorption wavelength of a photoelectric conversion element while suppressing the dark current thereof; and a composition, a film, a photoelectric conversion element and a CMOS image sensor each using this compound. The compound according to the present invention is represented by general formula (1). In general formula (1): X<sup>1</sup> to X<sup>8</sup> independently represent a hydrogen atom, a cyano group, or the like, wherein at least one of X<sup>1</sup> to X<sup>8</sup> is a cyano group; Y<sup>1</sup> to Y<sup>4</sup> independently represent a hydrogen atom, an alkyl group, or the like, wherein at least one of Y<sup>1</sup> to Y<sup>4</sup> is an alkyl group, an alkoxy group or an ester group; Z<sup>1</sup> and Z<sup>2</sup> independently represent an oxygen atom or a dicyanomethylene group; and M represents a carbon atom, a silicon atom or a germanium atom, each substituted by an alkyl group or an aryl group.

(57) 要約: 光電変換素子の暗電流を抑制しつつ、吸収波長を長波長化できる化合物と、この化合物を用いた組成物、膜、光電変換素子及びCMOSイメージセンサの提供。本発明の化合物は、下記一般式(1)で表される。一般式(1)中、X<sup>1</sup>~X<sup>8</sup>は各々独立に、水素原子、又はシアノ基などであり、X<sup>1</sup>~X<sup>8</sup>のうち、少なくとも1つはシアノ基であり、Y<sup>1</sup>~Y<sup>4</sup>は各々独立に、水素原子、又はアルキル基などであり、Y<sup>1</sup>~Y<sup>4</sup>のうち、少なくとも1つはアルキル基、アルコキシ基又はエステル基であり、Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>は各々独立に、酸素原子又はジシアノメチレン基であり、Mはそれぞれアルキル基若しくはアリアル基で置換された炭素原子、ケイ素原子、若しくはゲルマニウム原子である。

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

化合物、組成物、膜、光電変換素子及びCMOSイメージセンサ

### 技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子に用いられる半導体材料として好適な化合物、組成物、膜、光電変換素子及びCMOSイメージセンサに関する。

本願は、2023年3月2日に日本出願された特願2023-31591号、2023年6月9日に日本出願された特願2023-95405号、及び2023年12月27日に日本出願された特願2023-221244号に基づき優先権を主張し、それらの内容をここに援用する。

### 背景技術

[0002] 光電変換素子を備えたCMOSイメージセンサは、例えばデジタルカメラやスマートフォンの撮像素子として使用されている。

CMOSイメージセンサには、無機系CMOSイメージセンサと有機系CMOSイメージセンサがあり、シリコンフォトダイオードを用いた無機系CMOSイメージセンサが一般的に使用されている。

一方、有機系CMOSイメージセンサは、有機薄膜の高い光吸収能を活かすことで、高解像度及び幅広いダイナミックレンジの実現と、画像が歪みにくいグローバルシャッターの搭載の両立が可能となる。このように、有機系CMOSイメージセンサであれば、無機系CMOSイメージセンサでは困難な高度なダイナミックレンジとグローバルシャッター搭載の両立の課題を解決できるとされているため、有機系CMOSイメージセンサに適した材料が求められている。

[0003] また、無機系CMOSイメージセンサに備わる光電変換素子（以下、「無機光電変換素子」ともいう。）では、一般的に、吸収波長が1000nmまでの光応答は安価なシリコン半導体が用いられているが、吸収波長が1000nm以上になると非常に高価なインジウム・ガリウム・ヒ素（InGaAs

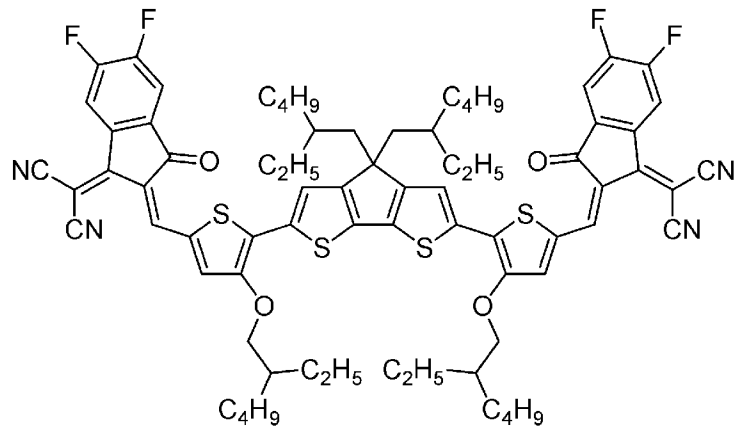
s) 半導体が用いられている。そのため、安価かつ長波長領域で使用可能な半導体材料が求められており、その候補としても有機系の半導体材料（以下、「有機半導体材料」ともいう。）が注目されている。

[0004] 有機系CMOSイメージセンサに備わる光電変換素子（以下、「有機光電変換素子」ともいう。）では、光電変換素子を構成する有機薄膜（光電変換層）に用いられるp型半導体材料とn型半導体材料の分子設計により、光電変換能や吸収波長域の制御が可能である。近年、n型半導体材料として、非フラレンアクセプターを用いた素子において高光変換能が報告されている。非フラレンアクセプターを用いた光電変換素子では、吸収波長域制御の役割は主にn型半導体材料が担っている。

n型半導体材料（光吸収材料かつ電子輸送材料）としては、電子アクセプター（A）部と電子ドナー（D）部とを有する化合物、所謂A-D-A型化合物が知られている。A-D-A型化合物における吸収波長の設計は、A部の電子求引性及びD部の電子供与性の選択によって、HOMO-LUMOギャップを小さくすることで可能である。

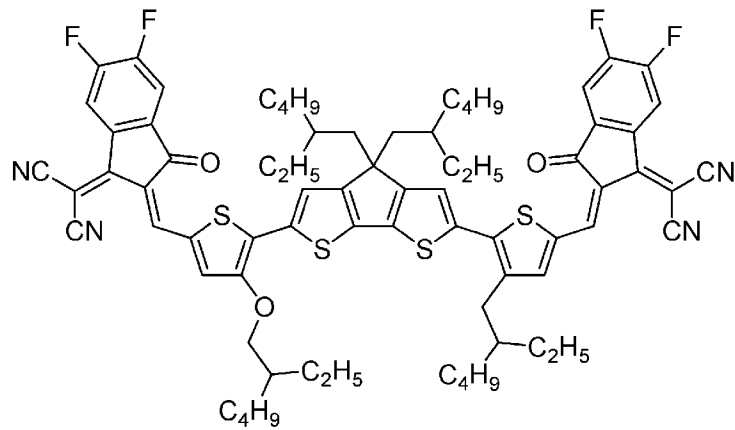
[0005] A-D-A型化合物としては、シクロペンタジチオフェンを中心ドナー（D）部とし、特定の置換基で置換されたチオフェン環（D<sup>1</sup>）、（D<sup>2</sup>）でD部を挟んだ、A-D<sup>1</sup>-D-D<sup>2</sup>-A型化合物が知られている。例えば非特許文献1には、A-D'-D-D'-A型化合物である下記式（a）で表される化合物、A-D'-D-D''-A型化合物である下記式（b）で表される化合物、A-D''-D-D''-A型化合物である下記式（c）で表される化合物が開示されている。ここで、D'はアルコキシ基で置換されたチオフェン環を示し、D''はアルキル基で置換されたチオフェン環を示す。非特許文献1によれば、下記式（a）で表される化合物が最も吸収波長の長波長化を達成できるとしている。下記式（a）で表される化合物は、下記式（b）又は下記式（c）で表される化合物のD''部において、チオフェン環に結合したアルキル基を強力な電子供与性基であるアルコキシ基に置換してD'部とした化合物である。

[0006] [化1]



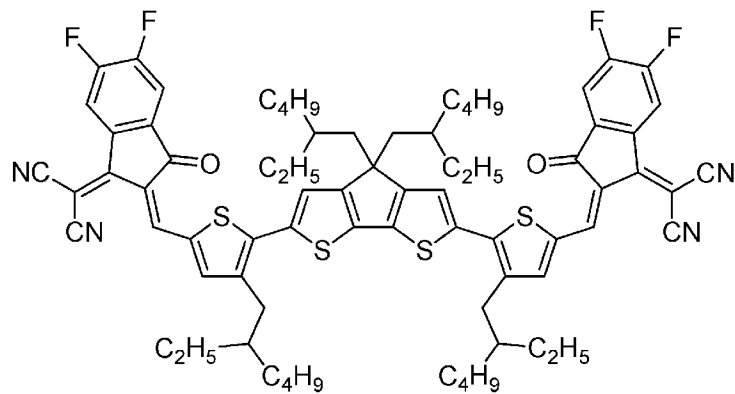
... (a)

A-D'-D-D'-A



... (b)

A-D'-D-D''-A



... (c)

A-D''-D-D''-A

先行技術文献

## 非特許文献

[0007] 非特許文献1: Jaewon Lee, 外12名, “ACS Energy Lett.”、2019年、第4巻、p. 1401–1409

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] ところで、有機半導体材料においては、吸収波長を長波長化させると、暗電流が増大し、センサ感度が低下するというトレードオフが生じる。この原因は、有機半導体材料のHOMO-LUMOギャップが小さくなることに起因して、熱励起によるキャリア発生の確率が増大するためである。そのため、光電変換素子に用いられるA-D-A型化合物においては、光電変換素子の暗電流を抑制しつつ、有機半導体材料の吸収波長の長波長化を実現できる化合物が求められている。

[0009] 本発明は、光電変換素子の暗電流を抑制しつつ、吸収波長を長波長化できる化合物と、この化合物を用いた組成物、膜、光電変換素子及びCMOSイメージセンサを提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

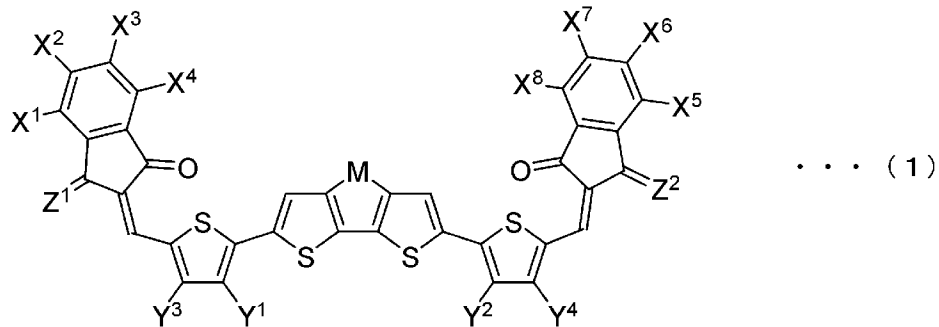
[0010] 本発明者は、上述の課題に鑑みて、光電変換素子の暗電流を抑制しつつ、吸収波長を長波長化できる化合物について検討を行った。具体的には、非特許文献1に示されるようなA-D<sup>1</sup>-D<sup>2</sup>-A型化合物のA部において、置換基の検討を行った。その結果、A部の末端をシアノ基で置換することにより、光電変換素子の暗電流を抑制しつつ、吸収波長を長波長化することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明は下記の態様を有する。

[1] 下記一般式(1)で表される、化合物。

[0012]

[化2]



[0013] 一般式(1)中、 $X^1 \sim X^8$ は各々独立に、水素原子、塩素原子、フッ素原子、臭素原子又はシアノ基であり、 $X^1 \sim X^8$ のうち、少なくとも1つはシアノ基であり、 $Y^1 \sim Y^4$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はエステル基であり、 $Y^1 \sim Y^4$ のうち、少なくとも1つはアルキル基、アルコキシ基又はエステル基であり、 $Z^1$ 及び $Z^2$ は各々独立に、酸素原子又はジシアノメチレン基であり、 $M$ はアルキル基若しくはアリール基で置換された炭素原子、アルキル基若しくはアリール基で置換されたケイ素原子又はアルキル基若しくはアリール基で置換されたゲルマニウム原子である。

[0014] [2] 前記一般式(1)中の $Z^1$ 及び $Z^2$ がジシアノメチレン基である、前記[1]の化合物。

[3] 前記一般式(1)中の $X^1$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 及び $X^8$ が水素原子であり、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^6$ 及び $X^7$ がシアノ基である、前記[1]又は[2]の化合物。

[4] 前記一般式(1)中の $M$ がアルキル基若しくはアリール基で置換された炭素原子である、前記[1]～[3]のいずれかの化合物。

[5] 前記一般式(1)中の $Y^1$ 及び $Y^3$ の一方が水素原子であり、他方がアルキル基、アルコキシ基又はエステル基であり、 $Y^2$ 及び $Y^4$ の一方が水素原子であり、他方がアルキル基、アルコキシ基又はエステル基である、前記[1]～[4]のいずれかの化合物。

[6] 前記一般式(1)中の $Y^3$ 及び $Y^4$ が水素原子であり、 $Y^1$ 及び $Y^2$ が各々独立にアルキル基、アルコキシ基又はエステル基である、前記[1]～[5]のいずれかの化合物。

[7] 前記一般式(1)中の $X^1$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 及び $X^8$ が水素原子であり、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^6$ 及び $X^7$ がシアノ基であり、 $Y^3$ 及び $Y^4$ が水素原子であり、 $Y^1$ 及び $Y^2$ がアルコキシ基であり、 $Z^1$ 及び $Z^2$ がジシアノメチレン基であり、Mがアルキル基で置換された炭素原子である、前記[1]～[6]のいずれかの化合物。

[8] 前記一般式(1)中の $Y^2$ 及び $Y^3$ が水素原子であり、 $Y^1$ 及び $Y^4$ が各々独立にアルキル基、アルコキシ基又はエステル基である、前記[1]～[5]のいずれかの化合物。

[9] 前記一般式(1)中の $X^1$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 及び $X^8$ が水素原子であり、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^6$ 及び $X^7$ がシアノ基であり、 $Y^2$ 及び $Y^3$ が水素原子であり、 $Y^1$ 及び $Y^4$ が各々独立にアルキル基又はアルコキシ基であり、 $Z^1$ 及び $Z^2$ がジシアノメチレン基であり、Mがアルキル基で置換された炭素原子である、前記[1]～[5]、[8]のいずれかの化合物。

[10] 前記[1]～[9]のいずれかの化合物を含有する、組成物。

[11] 前記[1]～[9]のいずれかの化合物を含有する、膜。

[12] 前記[11]の膜を備えた、光電変換素子。

[13] 前記[12]の光電変換素子を備えた、CMOSイメージセンサ

。

## 発明の効果

[0015] 本発明によれば、光電変換素子の暗電流を抑制しつつ、吸収波長を長波長化できる化合物と、この化合物を用いた組成物、膜、光電変換素子及びCMOSイメージセンサを提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の光電変換素子の実施形態の一例を模式的に示す断面図である。

## 発明を実施するための形態

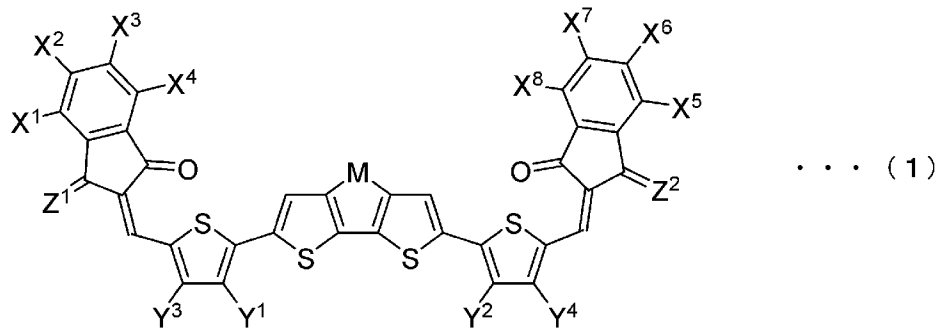
[0017] 以下に発明の好ましい実施の形態を上げて本発明をさらに詳細に説明するが、以下の説明は、本発明の実施の形態の一例であり、本発明はその要旨を超えない限り、以下の記載内容に限定されるものではない。

なお、本明細書において数値範囲を示す「～」は、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含むことを意味する。

[0018] [化合物]

本発明の化合物は、下記一般式（１）で表される化合物（以下、「化合物（１）」ともいう。以下、同様。）である。

[0019] [化3]



[0020] 一般式（１）中、 $X^1 \sim X^8$ は各々独立に、水素原子、塩素原子、フッ素原子、臭素原子又はシアノ基であり、 $X^1 \sim X^8$ のうち、少なくとも１つはシアノ基であり、 $Y^1 \sim Y^4$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はエステル基であり、 $Y^1 \sim Y^4$ のうち、少なくとも１つはアルキル基、アルコキシ基又はエステル基であり、 $Z^1$ 及び $Z^2$ は各々独立に、酸素原子又はジシアノメチレン基であり、 $M$ はアルキル基若しくはアリール基で置換された炭素原子、アルキル基若しくはアリール基で置換されたケイ素原子又はアルキル基若しくはアリール基で置換されたゲルマニウム原子である。

[0021] 本発明の化合物は、 $A-D^1-D-D^2-A$ 型化合物の $A$ 部の末端がシアノ基で置換されているため、光電変換素子の暗電流を抑制しつつ、吸収波長を長波長化することができる。

[0022] 本発明の化合物が、光電変換素子の暗電流を抑制しつつ、吸収波長を長波長化できる理由については定かではないが、以下のように推察される。

本発明の化合物は、 $D$ 部の中心部の一原子上で $\pi$ 共役平面の上下に張り出す方向に置換基を有している一方、 $D^1$ 部及び $D^2$ 部は $\pi$ 共役平面上において同じ方向に置換基が伸びている。そのため、本発明の化合物では、分子間に

において $\pi$ 共役平面の上下に張り出した置換基同士が重ならずスリップした $\pi$ スタック構造を取りやすい。一方、分子間の $\pi$ 共役平面上の置換基はラメラ構造を取るため、本発明の化合物は密な充填構造を有することが可能な化合物であると考えられる。

しかも、本発明の化合物では、密な充填構造を有する $A-D^1-D-D^2-A$ 型化合物のA部の末端が、従来の $A-D^1-D-D^2-A$ 型化合物よりも分子間相互作用を発現しやすいシアノ基で置換されている。そのため、ラメラ構造と直交する方向（すなわち、分子の $\pi$ 共役骨格の長軸方向）においても $A-D^1-D-D^2-A$ 型化合物同士の密な充填構造が促進され、暗条件下でのn型半導体材料とp型半導体材料の電荷分離を抑制できると考えられる。

このように、本発明の化合物は、 $A-D^1-D-D^2-A$ 型化合物における $D^1-D-D^2$ 部の置換基の特徴的な方向による充填構造に加え、A部の末端をシアノ基で置換することにより、強力な電子吸引力による吸収波長の長波長化に加えて、密な充填構造に起因する暗電流の上昇抑制の両立を達成できるものと考えられる。

米国特許公報US 11 233 207号にはA部末端の置換基として、フッ素原子、塩素原子などとともに、シアノ基も置換しうる置換基として列挙されているが、シアノ基置換体はハロゲン置換体より合成が煩雑なため、米国特許公報US 11 233 207号においてシアノ基置換体は具体的な実施例としての開示はない。

[0023] 一般式(1)中、 $X^1 \sim X^8$ は各々独立に、水素原子、塩素原子、フッ素原子、臭素原子又はシアノ基であり、 $X^1 \sim X^8$ のうち、少なくとも1つはシアノ基である。化合物(1)は、 $X^1 \sim X^8$ が水素原子、塩素原子、フッ素原子、臭素原子又はシアノ基であることにより、A部の電子求引性を維持・向上できると考えられる。さらに、 $X^1 \sim X^8$ のうち、少なくとも1つはシアノ基であることにより、強力な電子吸引力による吸収波長の長波長化に加えて、密な充填構造に起因する暗電流の上昇を抑制できる。特に、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^6$ 及び $X^7$ は、化合物同士の密な充填構造をより促進する点からシアノ基であるこ

とが好ましい。X<sup>1</sup>、X<sup>4</sup>、X<sup>5</sup>及びX<sup>8</sup>は、合成の容易性の点では、水素原子であることが好ましい。すなわち、化合物(1)のX<sup>1</sup>、X<sup>4</sup>、X<sup>5</sup>及びX<sup>8</sup>が水素原子であり、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、X<sup>6</sup>及びX<sup>7</sup>がシアノ基であることが好ましい。

また、別の態様として、化合物(1)のX<sup>1</sup>、X<sup>4</sup>、X<sup>5</sup>及びX<sup>8</sup>が水素原子であり、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、X<sup>6</sup>及びX<sup>7</sup>が各々独立に、水素原子、塩素原子、フッ素原子、臭素原子又はシアノ基であり、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、X<sup>6</sup>及びX<sup>7</sup>のうち、1~3つ、好ましくは2つ又は3つがシアノ基であってもよい。この場合、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、X<sup>6</sup>及びX<sup>7</sup>のうちの残りは水素原子が好ましく、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、X<sup>6</sup>及びX<sup>7</sup>のうち、1つ又は2つが水素原子であることがより好ましい。

[0024] 一般式(1)中、Y<sup>1</sup>~Y<sup>4</sup>は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はエステル基であり、Y<sup>1</sup>~Y<sup>4</sup>のうち、少なくとも1つはアルキル基、アルコキシ基又はエステル基である。

Y<sup>1</sup>~Y<sup>4</sup>のアルキル基の炭素数は、材料の導電性の点では少ないことが好ましい。そこで、Y<sup>1</sup>~Y<sup>4</sup>のアルキル基の炭素数は、30以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましく、15以下であることがさらに好ましく、10以下であることが特に好ましい。また、Y<sup>1</sup>~Y<sup>4</sup>のアルキル基の炭素数は2以上であることが好ましく、4以上であることがより好ましく、6以上であることがさらに好ましく、8以上であることが特に好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、2~30であってよく、4~20であってよく、6~15であってよく、8~10であってよい。

Y<sup>1</sup>~Y<sup>4</sup>のアルキル基は、鎖状でも環状でもよい。アルキル基が鎖状である場合、直鎖状でも分岐鎖状でもよい。合成の容易さの点では、チオフェン環に結合する炭素原子が第1級炭素原子である直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であることが好ましい。材料の溶解性の点では、チオフェン環に結合する炭素原子が第1級炭素原子である分岐鎖状のアルキル基、又はチオフェン環に結合する炭素原子が第2級炭素原子である直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基であることが好ましい。合成の容易さ及び溶解性の点から、チオ

フェン環に結合する炭素原子が第1級炭素原子である分岐鎖状のアルキル基であることがさらに好ましい。

[0025] Y<sup>1</sup>~Y<sup>4</sup>のアルコキシ基の炭素数は、材料の導電性の点では少ないことが好ましい。そこで、Y<sup>1</sup>~Y<sup>4</sup>のアルコキシ基の炭素数は、30以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましく、15以下であることがさらに好ましく、10以下であることが特に好ましい。また、Y<sup>1</sup>~Y<sup>4</sup>のアルコキシ基の炭素数は2以上であることが好ましく、4以上であることがより好ましく、6以上であることがさらに好ましく、8以上であることが特に好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、2~30であってよく、4~20であってよく、6~15であってよく、8~10であってよい。

アルコキシ基はアルキル基が酸素原子に結合した構造であるが、酸素原子に結合するアルキル基は、鎖状でも環状でもよい。酸素原子に結合するアルキル基が鎖状である場合、直鎖状でも分岐鎖状でもよい。合成の容易さの点では、酸素原子に結合する炭素原子が第1級炭素原子である直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であることが好ましい。材料の溶解性の点では、酸素原子に結合する炭素原子が第1級炭素原子である分岐鎖状のアルキル基、又は酸素原子に結合する炭素原子が第2級炭素原子である直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基であることが好ましく、酸素原子に結合する炭素原子が第2級炭素原子である直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基であることがより好ましく、酸素原子に結合する炭素原子が第2級炭素原子である直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であることがさらに好ましい。

[0026] Y<sup>1</sup>~Y<sup>4</sup>のエステル基としては、エステル結合を有する1価の基が挙げられる。具体的には、下記一般式(i)で表される基が挙げられる。



一般式(i)中、R<sup>1</sup>はアルキル基又はアリール基である。

R<sup>1</sup>のアルキル基の炭素数は、材料の導電性の点では少ないことが好ましい。そこで、R<sup>1</sup>のアルキル基の炭素数は、30以下であることが好ましく、2

0以下であることがより好ましく、15以下であることがさらに好ましく、10以下であることが特に好ましい。また、R<sup>1</sup>のアルキル基の炭素数は1以上であることが好ましく、4以上であることがより好ましく、6以上であることがさらに好ましく、8以上であることが特に好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、2~30であってよく、4~20であってよく、6~15であってよく、8~10であってよい。

R<sup>1</sup>のアルキル基は、鎖状でも環状でもよい。アルキル基が鎖状である場合、直鎖状でも分岐鎖状でもよい。合成の容易さの点では、酸素原子に結合する炭素原子が第1級炭素原子である直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であることが好ましい。材料の溶解性の点では、酸素原子に結合する炭素原子が第1級炭素原子である分岐鎖状のアルキル基、又は酸素原子に結合する炭素原子が第2級炭素原子である直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基であることが好ましく、酸素原子に結合する炭素原子が第2級炭素原子である直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基であることがより好ましく、酸素原子に結合する炭素原子が第2級炭素原子である直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であることがさらに好ましい。

[0027] R<sup>1</sup>のアリール基の炭素数は、材料の導電性の点では少ないことが好ましい。そこで、R<sup>1</sup>のアリール基の炭素数は、18以下であることが好ましく、12以下であることがより好ましく、10以下であることがさらに好ましく、6であることが特に好ましい。なお、R<sup>1</sup>のアリール基の炭素数の下限は6である。例えば、6~18であってよく、6~12であってよく、6~10であってよく、6であってよい。

R<sup>1</sup>のアリール基は置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。すなわち、R<sup>1</sup>のアリール基は非置換の若しくは置換基を有するアリール基である。置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基が挙げられる。

[0028] Y<sup>1</sup>~Y<sup>4</sup>は同一であってもよいし、異なってもよい。特に、本発明の化合物を用いて得られる膜中でラメラ構造を取りやすい点からY<sup>1</sup>及びY<sup>3</sup>の

一方が水素原子であり、他方がアルキル基、アルコキシ基又はエステル基であり、 $Y^2$ 及び $Y^4$ の一方が水素原子であり、他方がアルキル基、アルコキシ基又はエステル基であることが好ましい。

合成の容易さの点では、Mに対して $Y^1\sim Y^4$ が対称になるように、すなわち $Y^1$ と $Y^2$ は同一であることが好ましく、 $Y^3$ と $Y^4$ は同一であることが好ましく、その中でも特に、吸収波長の長波長化の点から $Y^3$ 及び $Y^4$ が水素原子であり、 $Y^1$ 及び $Y^2$ がアルキル基、アルコキシ基又はエステル基であることがより好ましく、 $Y^3$ 及び $Y^4$ が水素原子であり、 $Y^1$ 及び $Y^2$ がアルコキシ基であることがさらに好ましい。

また、別の態様として、置換基の向きが平行になり、よりラメラ構造を取りやすい点から、Mに対して $Y^1\sim Y^4$ が非対称になるように、すなわち $Y^2$ 及び $Y^3$ が水素原子であり、 $Y^1$ 及び $Y^4$ が各々独立にアルキル基、アルコキシ基又はエステル基であることが好ましく、 $Y^2$ 及び $Y^3$ が水素原子であり、 $Y^1$ 及び $Y^4$ が各々独立にアルキル基又はアルコキシ基であることがより好ましく、 $Y^2$ 及び $Y^3$ が水素原子であり、 $Y^1$ 及び $Y^4$ の一方がアルキル基であり他方がアルコキシ基であることがさらに好ましい。

[0029] 一般式(1)中、 $Z^1$ 及び $Z^2$ は各々独立に、酸素原子又はジシアノメチレン基である。

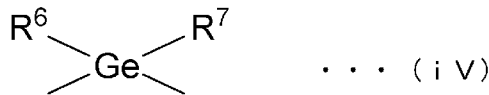
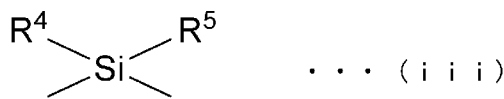
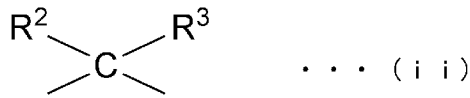
化合物(1)は、 $Z^1$ 及び $Z^2$ が酸素原子又はジシアノメチレン基であることによりアクセプター部の電子求引性基になり得ると考えられる。 $Z^1$ 及び $Z^2$ は、電子求引性をより高める点ではどちらもジシアノメチレン基であることが好ましい。

[0030] 一般式(1)中、Mはアルキル基若しくはアリール基で置換された炭素原子、アルキル基若しくはアリール基で置換されたケイ素原子又はアルキル基若しくはアリール基で置換されたゲルマニウム原子である。化合物(1)は、Mがアルキル基若しくはアリール基で置換された炭素原子、アルキル基若しくはアリール基で置換されたケイ素原子又はアルキル基若しくはアリール基で置換されたゲルマニウム原子であることにより、溶解性を高めることが

できると考えられる。

アルキル基若しくはアリール基で置換された炭素原子は下記一般式 (ii) で表される。アルキル基若しくはアリール基で置換されたケイ素原子は下記一般式 (iii) で表される。アルキル基若しくはアリール基で置換されたゲルマニウム原子は下記一般式 (iv) で表される。

[0031] [化4]



[0032] 一般式 (ii) ~ (iv) 中、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^7$  は各々独立に、アルキル基又はアリール基である。

$\text{R}^2 \sim \text{R}^7$  のアルキル基としては、 $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^4$  の説明において先に例示した  $\text{R}^1$  のアルキル基が挙げられる。

$\text{R}^2 \sim \text{R}^7$  のアリール基としては、 $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^4$  の説明において先に例示した  $\text{R}^1$  のアリール基が挙げられる。

化合物 (1) の合成の容易さの点では、炭素原子、ケイ素原子及びゲルマニウム原子が有する2つのアルキル基若しくはアリール基は、同一であることが好ましい。

吸収波長の長波長化の点から、Mはアルキル基若しくはアリール基で置換された炭素原子が好ましく、アルキル基で置換された炭素原子がより好ましい。

[0033] 化合物 (1) としては、一般式 (1) 中の  $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^4$ 、 $\text{X}^5$  及び  $\text{X}^8$  が水素原子であり、 $\text{X}^2$ 、 $\text{X}^3$ 、 $\text{X}^6$  及び  $\text{X}^7$  がシアノ基であり、 $\text{Y}^3$  及び  $\text{Y}^4$  が水素原子

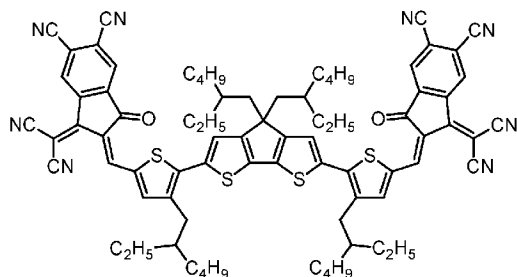
であり、 $Y^1$ 及び $Y^2$ がアルコキシ基であり、 $Z^1$ 及び $Z^2$ がジシアノメチレン基であり、 $M$ がアルキル基で置換された炭素原子である化合物が好ましい。

また、別の態様として、化合物(1)としては、一般式(1)中の $X^1$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 及び $X^8$ が水素原子であり、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^6$ 及び $X^7$ がシアノ基であり、 $Y^2$ 及び $Y^3$ が水素原子であり、 $Y^1$ 及び $Y^4$ が各々独立にアルキル基又はアルコキシ基であり、 $Z^1$ 及び $Z^2$ がジシアノメチレン基であり、 $M$ がアルキル基で置換された炭素原子である化合物が好ましく、その中でも特に、 $Y^1$ 及び $Y^4$ の一方がアルキル基であり他方がアルコキシ基である化合物がより好ましく、 $Y^1$ がアルコキシ基であり、 $Y^4$ はアルキル基である化合物が最も好ましい。

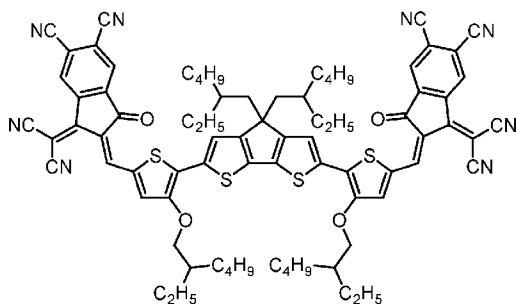
化合物(1)の具体例としては、下記式(1-1)～(1-60)で表される化合物が挙げられるが、化合物(1)はこれらに限定されない。なお、本明細書において、例えば下記式(1-1)で表される化合物を「化合物(1-1)」ともいう。下記式(1-2)～(1-60)で表される化合物についても同様である。

[0034]

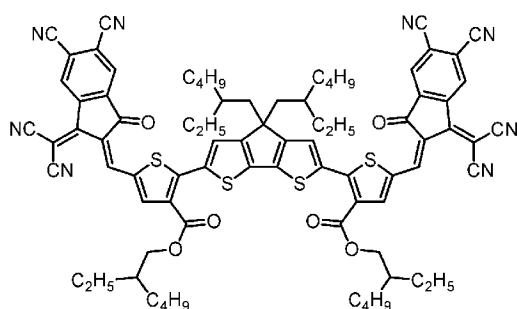
[化5]



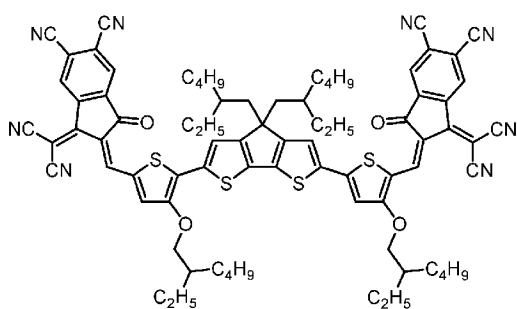
(1-1)



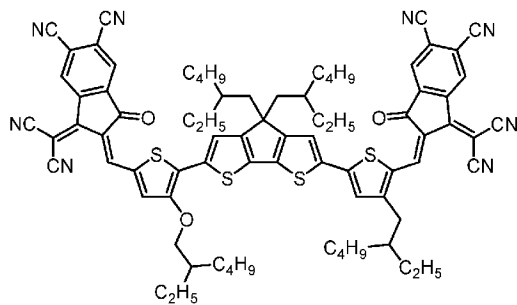
(1-2)



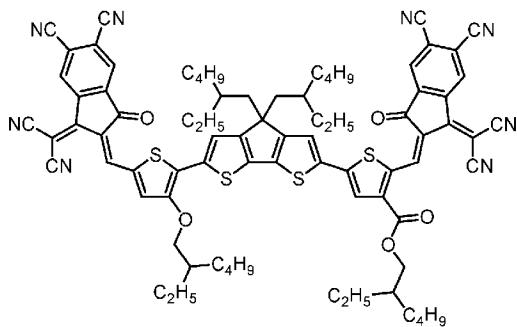
(1-3)



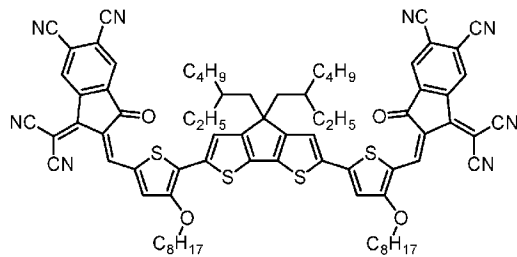
(1-4)



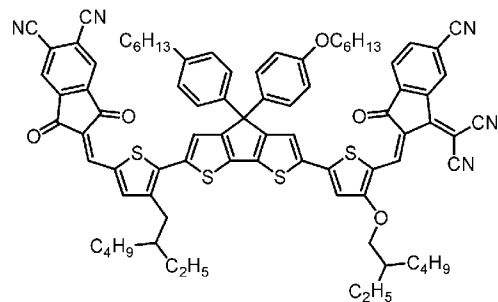
(1-5)



(1-6)



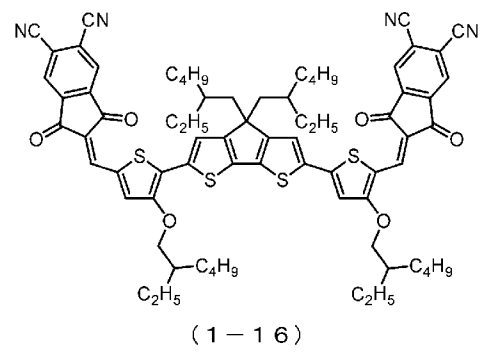
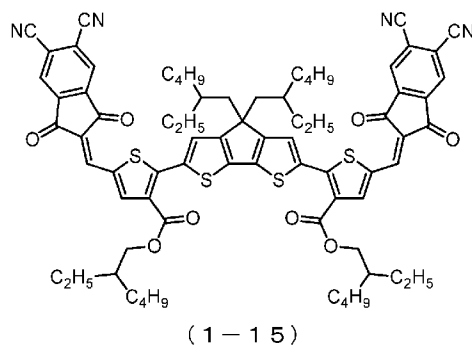
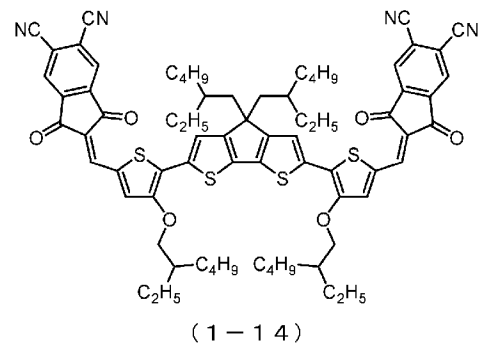
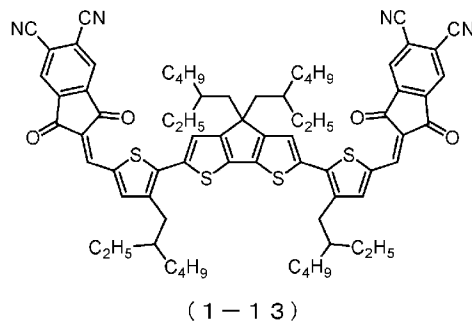
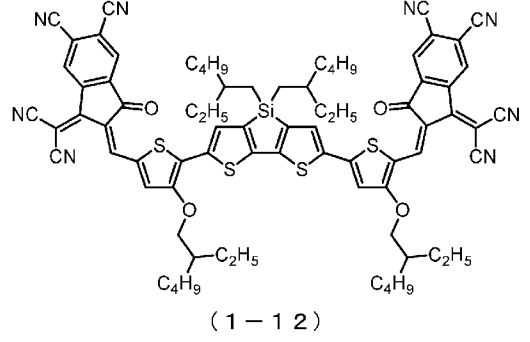
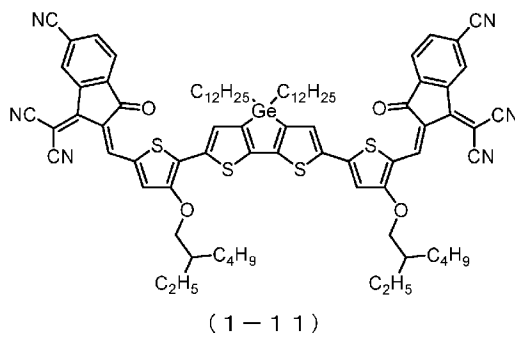
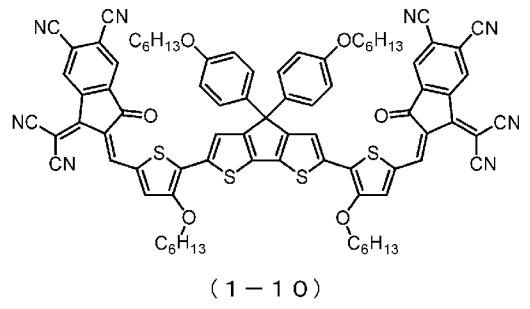
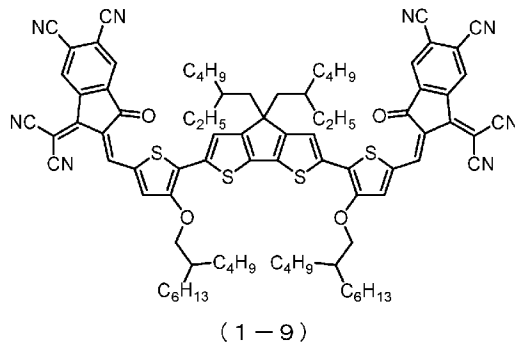
(1-7)



(1-8)

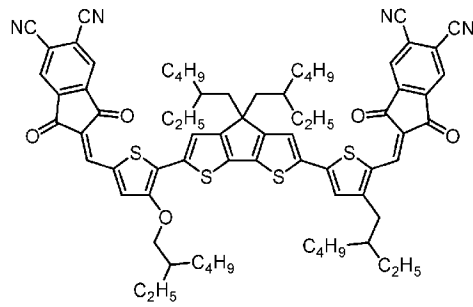
[0035]

[化6]

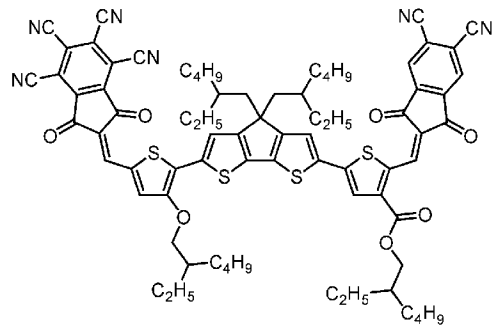


[0036]

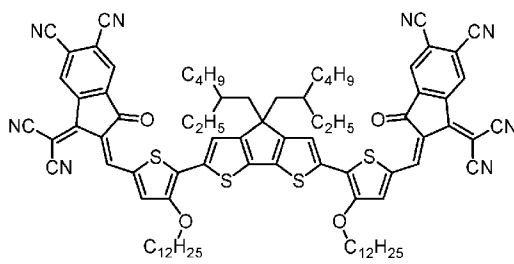
[化7]



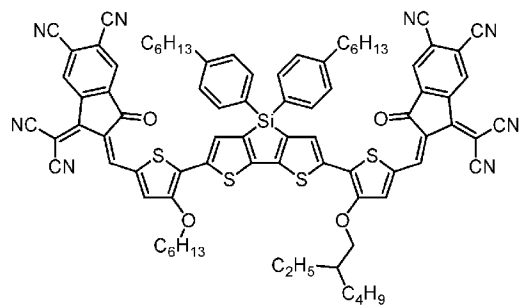
(1-17)



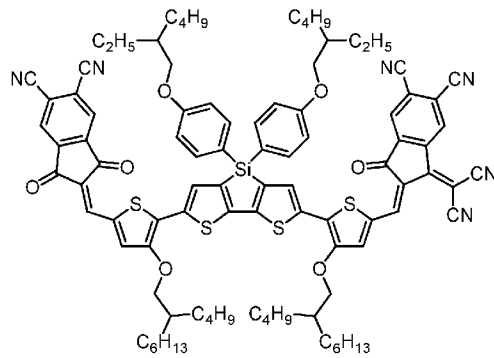
(1-18)



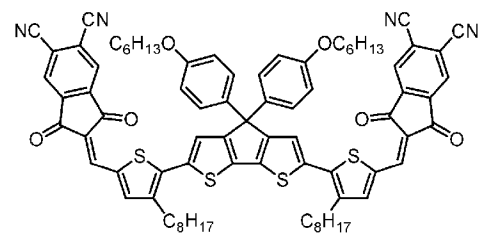
(1-19)



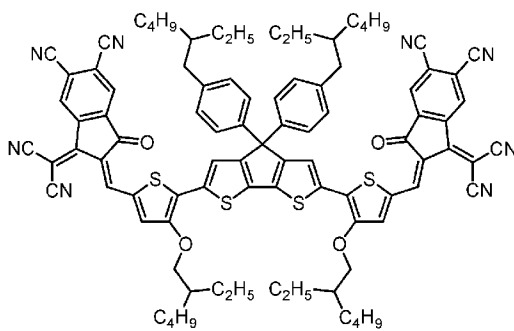
(1-20)



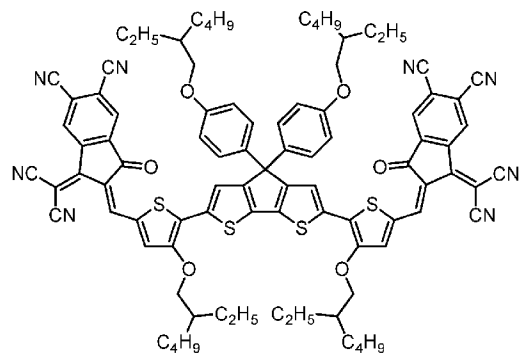
(1-21)



(1-22)



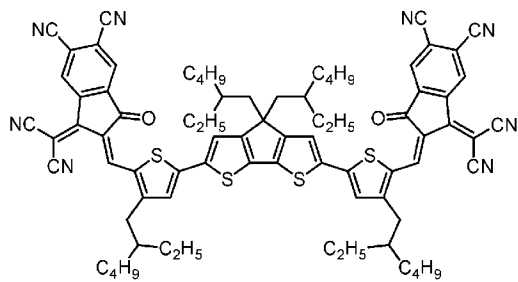
(1-23)



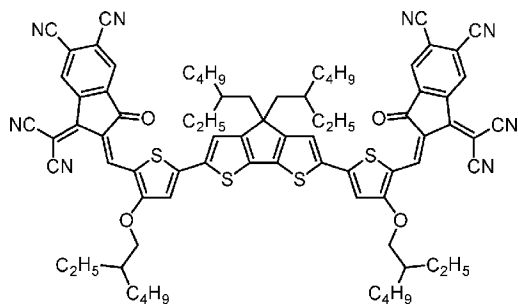
(1-24)

[0037]

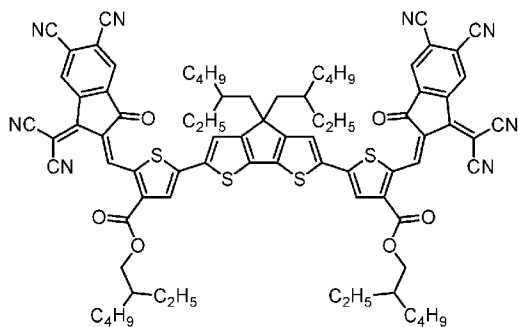
[化8]



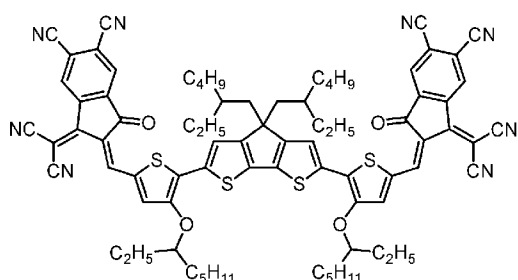
(1-25)



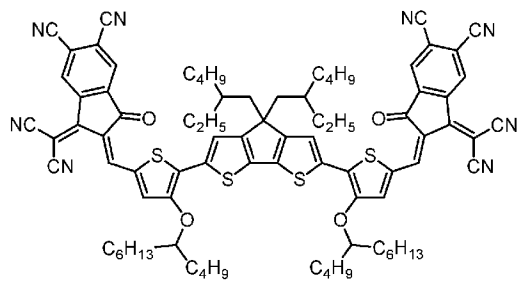
(1-26)



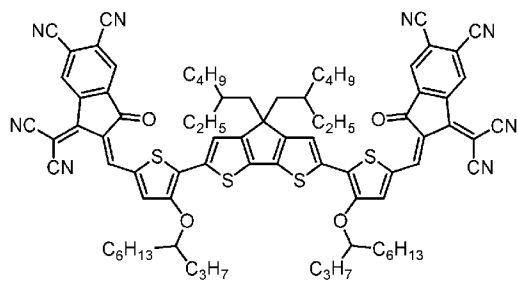
(1-27)



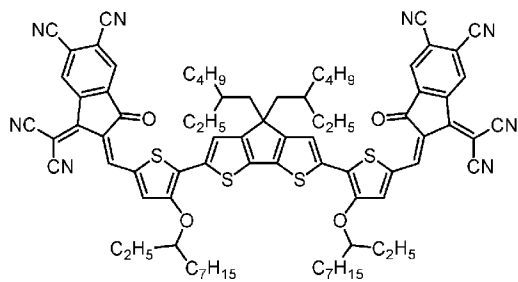
(1-28)



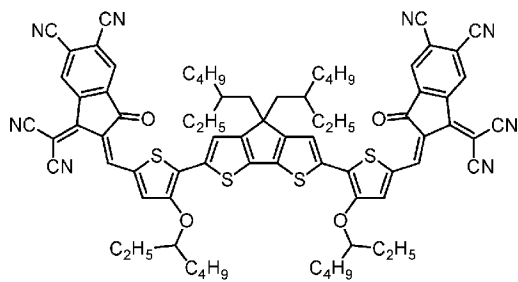
(1-29)



(1-30)



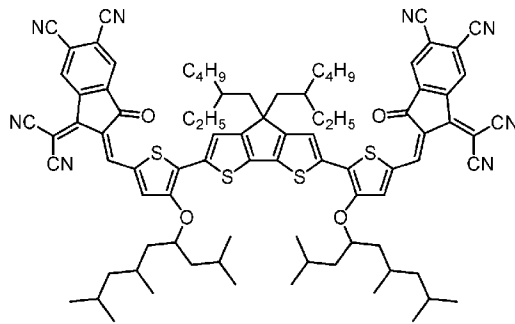
(1-31)



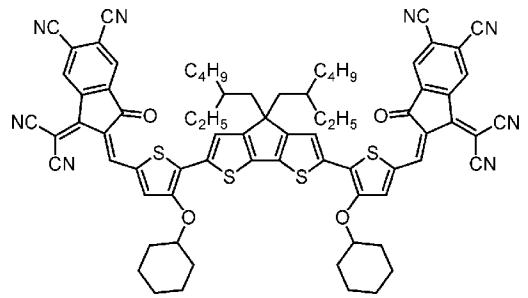
(1-32)

[0038]

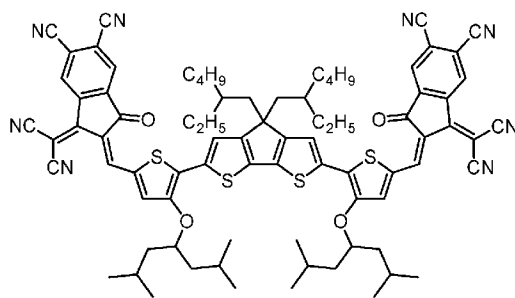
[化9]



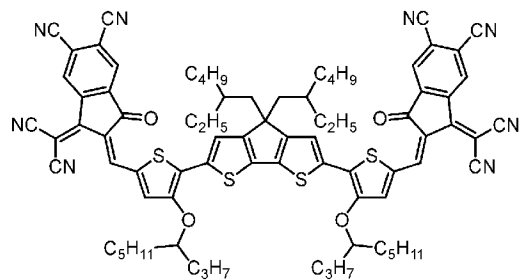
(1-33)



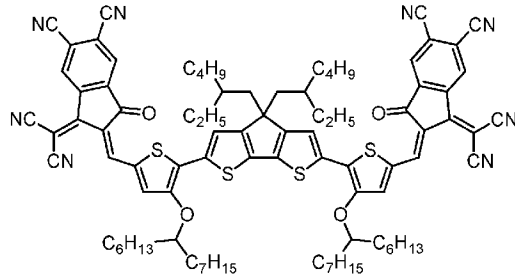
(1-34)



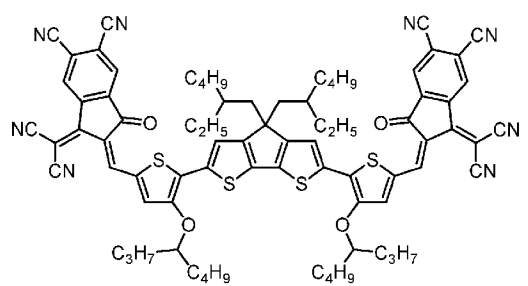
(1-35)



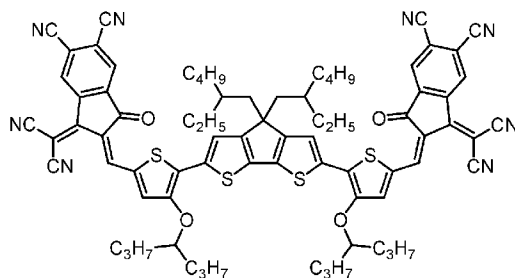
(1-36)



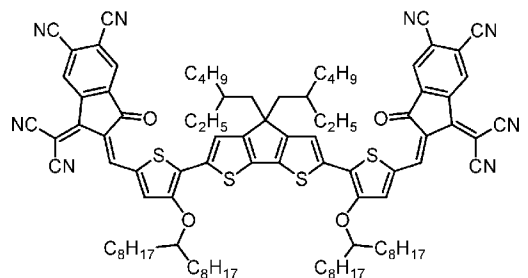
(1-37)



(1-38)



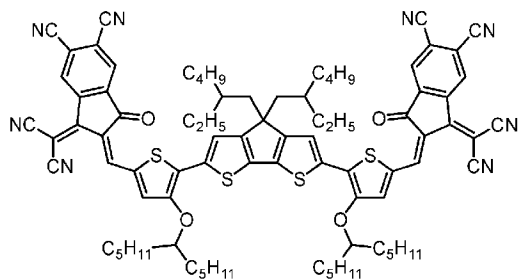
(1-39)



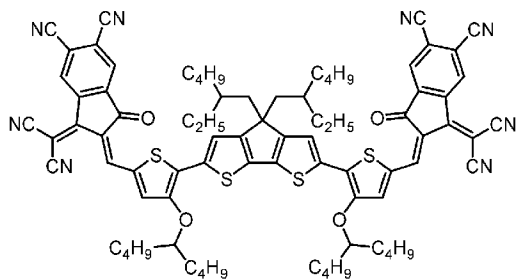
(1-40)

[0039]

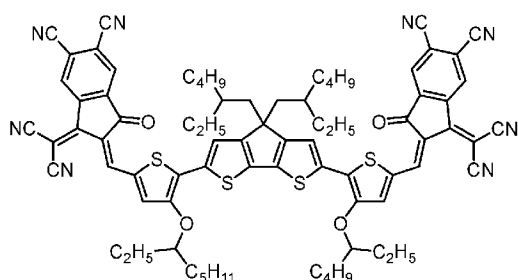
[化10]



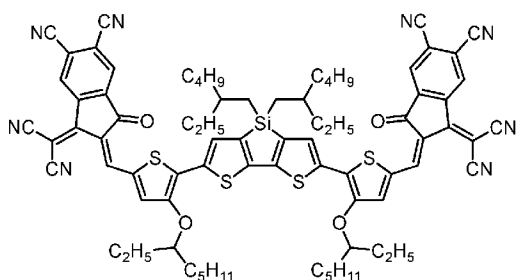
(1-41)



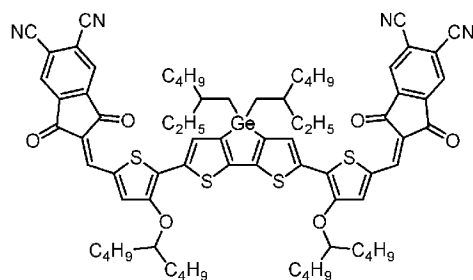
(1-42)



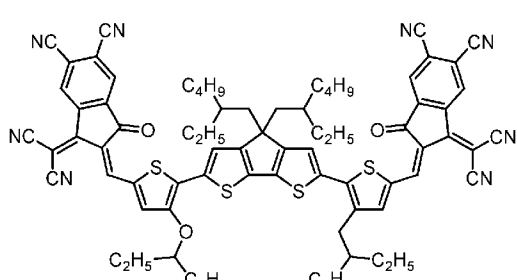
(1-43)



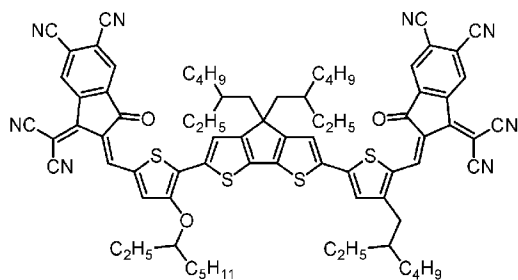
(1-44)



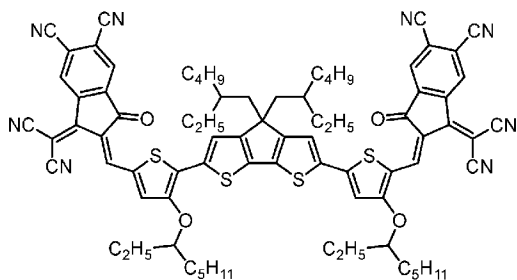
(1-45)



(1-46)



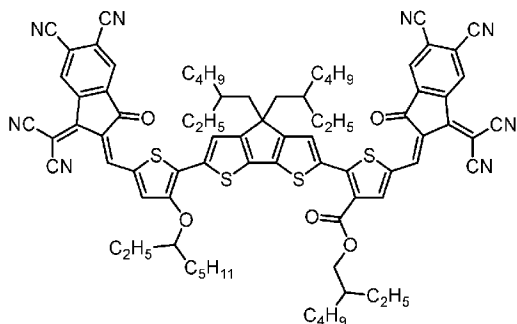
(1-47)



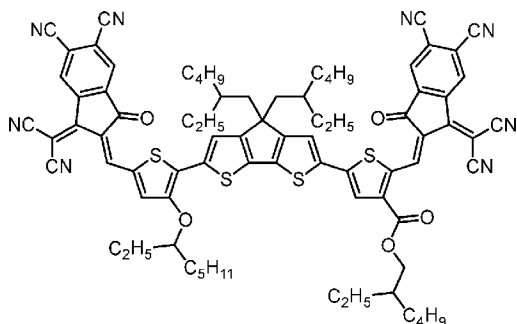
(1-48)

[0040]

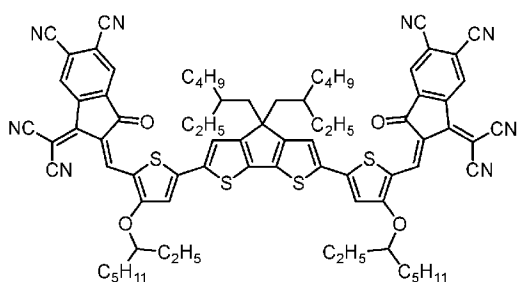
[化11]



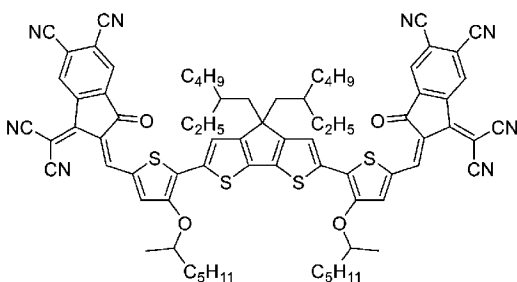
(1-49)



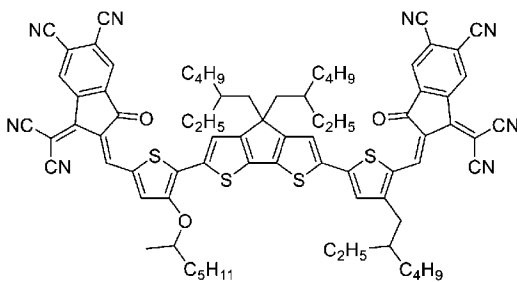
(1-50)



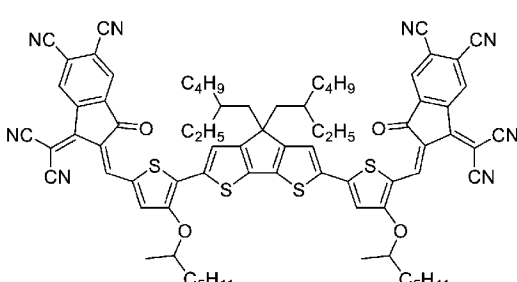
(1-51)



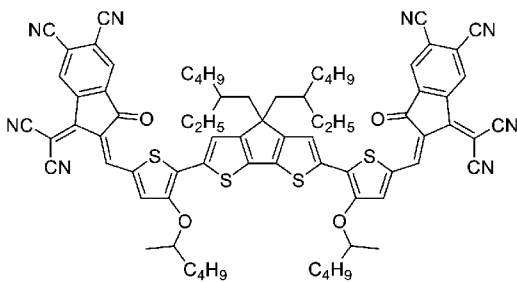
(1-52)



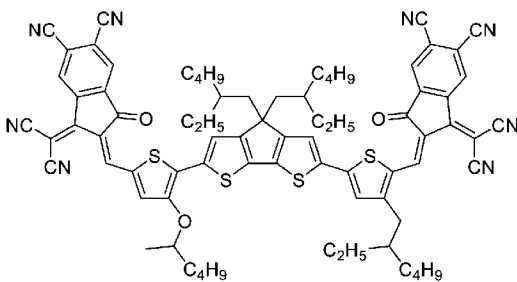
(1-53)



(1-54)



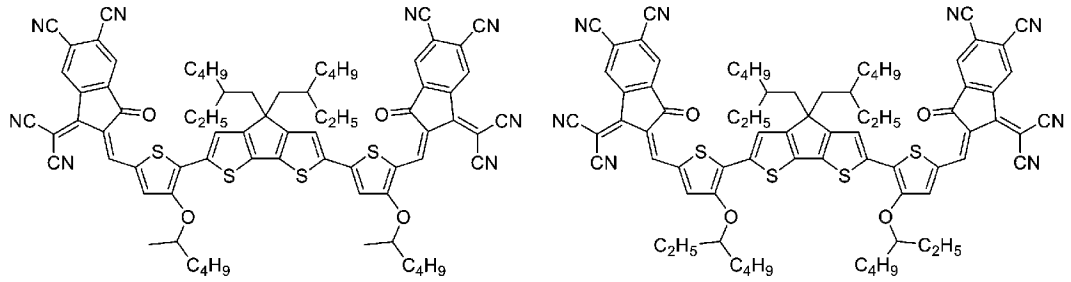
(1-55)



(1-56)

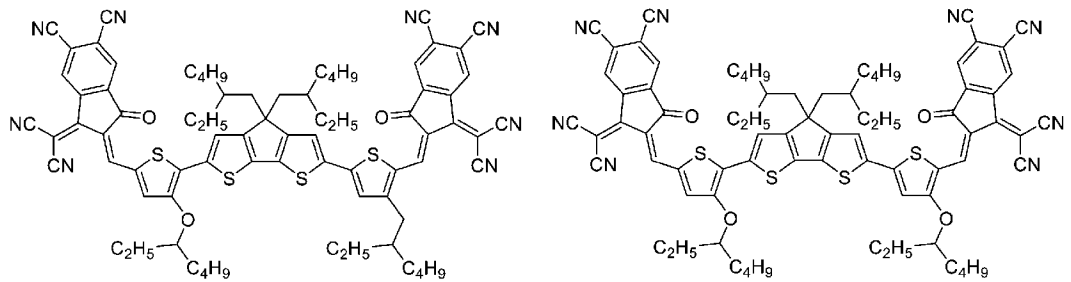
[0041]

## [化12]



(1-57)

(1-58)



(1-59)

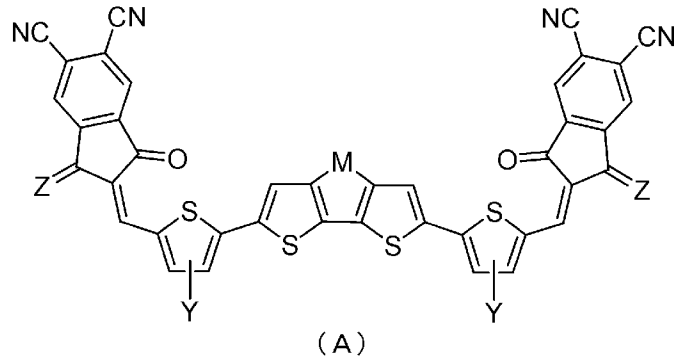
(1-60)

[0042] 上述した化合物の中でも、 $Y^1 \sim Y^4$ の少なくとも1つがアルコキシ基であり、そのアルコキシ基において、酸素原子に結合するアルキル基が直鎖状、分岐鎖状又は環状であって、かつ、酸素原子に結合する炭素原子が第2級炭素原子である化合物（すなわち、チオフェン環に結合するアルコキシ基が1位で分岐している化合物）は、溶解性に特に優れる。そのような化合物としては、例えば、化合物(1-28)～(1-60)が挙げられる。

[0043] 化合物(1)の製造方法としては特に限定されないが、化合物(1)の製造方法の一例として、下式の化合物(A)の製造方法について、具体的に説明する。化合物(A)におけるYは化合物(1)の $Y^1 \sim Y^4$ の何れかに相当し、化合物(A)におけるZは化合物(1)の $Z^1$ 又は $Z^2$ に相当する。

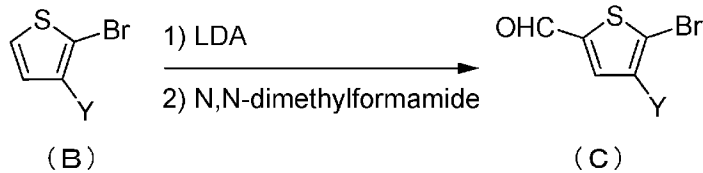
[0044]

[化13]



[0045] まず、下式の化合物 (B) とリチウムジイソプロピルアミド (LDA) を反応溶媒中で反応させた後に、N, N-ジメチルホルムアミドをさらに反応させて、下式の化合物 (C) を得る。

[0046] [化14]



[0047] ここで、化合物 (B) は、公知の方法により合成してもよいし、市販品を用いてもよい。

原料の仕込み比は、化合物 (B) に対して、LDA が 0.9 ~ 1.5 当量とすることが好ましく、N, N-ジメチルホルムアミドが 0.9 当量以上とすることが好ましい。なお、N, N-ジメチルホルムアミドに代えて、N-ホルミルピペリジンを用いてもよい。

反応溶媒としては、原料化合物と反応しない溶媒であれば特に限定されず、例えばヘキサンなどの飽和脂肪族系炭化水素溶媒；テトラヒドロフラン (THF)、ジエチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、メチルtertブチルエーテルなどのエーテル系溶媒；トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素溶媒等が挙げられる。

反応温度は -78 ~ 50 °C が好ましい。

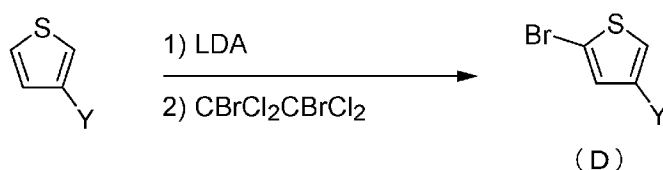
反応時間は、LDA を加えてから 10 分から 12 時間、N, N-ジメチル

ホルムアミドを加えてから10分から12時間が好ましい。

[0048] 化合物(A)の製造にあたっては、化合物(C)の代わりに、下式の化合物(E)を用いてもよい。化合物(E)は、例えば以下のようにして得られる。

[0049] すなわち、まず、下式の3位置換チオフェンとリチウムジイソプロピルアミド(LDA)を反応溶媒中で反応させた後に、1,2-ジブromo-1,1,2,2-テトラクロロエタンをさらに反応させて、下式の化合物(D)を得る。

[0050] [化15]



[0051] ここで、3位置換チオフェンは、公知の方法により合成してもよいし、市販品を用いてもよい。

原料の仕込み比は、3位置換チオフェンに対して、LDAが0.9~1.5当量とすることが好ましく、1,2-ジブromo-1,1,2,2-テトラクロロエタンが0.9当量以上とすることが好ましい。

反応溶媒としては、原料化合物と反応しない溶媒であれば特に限定されず、例えばヘキサンなどの飽和脂肪族系炭化水素溶媒；テトラヒドロフラン(THF)、ジエチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、メチルtert-ブチルエーテルなどのエーテル系溶媒；トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素溶媒等が挙げられる。

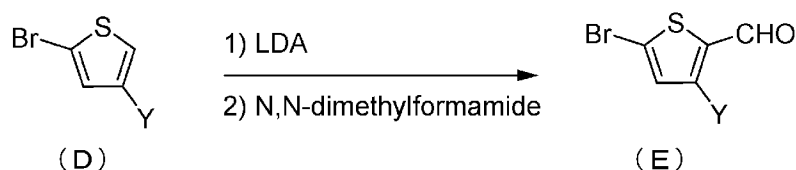
反応温度は-78~50℃が好ましい。

反応時間は、LDAを加えてから10分から12時間、1,2-ジブromo-1,1,2,2-テトラクロロエタンを加えてから10分から12時間が好ましい。

[0052] 次いで、化合物(D)とリチウムジイソプロピルアミド(LDA)を反応溶媒中で反応させた後に、N,N-ジメチルホルムアミドをさらに反応させ

て、下式の化合物 (E) を得る。

[0053] [化16]



[0054] 原料の仕込み比は、化合物 (D) に対して、LDA が 0.9 ~ 1.5 当量とすることが好ましく、N,N-ジメチルホルムアミドが 0.9 当量以上とすることが好ましい。なお、N,N-ジメチルホルムアミドに代えて、N-ホルミルピペリジンを用いてもよい。

反応溶媒としては、原料化合物と反応しない溶媒であれば特に限定されず、例えば、ヘキサンなどの飽和脂肪族系炭化水素溶媒；テトラヒドロフラン (THF)、ジエチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、メチルターブチルエーテルなどのエーテル系溶媒；トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素溶媒が挙げられる。

反応温度は -78 ~ 50 °C が好ましい。

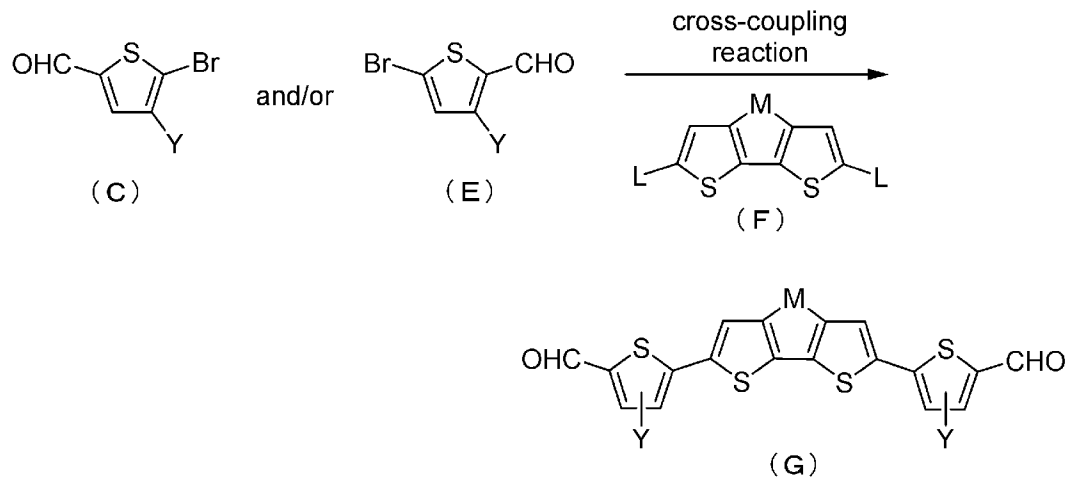
反応時間は、LDA を加えてから 10 分から 12 時間、N,N-ジメチルホルムアミドを加えてから 10 分から 12 時間が好ましい。

[0055] 次いで、反応溶媒中にて、化合物 (C) 及び化合物 (E) の少なくとも一方と、下式の化合物 (F) とのクロスカップリング反応により、下式の化合物 (G) を得る。

化合物 (G) の製造方法としては特に限定されないが、例えば、Adv. Energy Mater.、2018年、第8巻、p. 1801212. ; J. Mater. Chem. C、2020年、第8巻、p. 15175. ; ACS Energy Lett.、2019年、第4巻、p. 1401. などの文献に記載の方法と同様の方法により化合物 (G) を製造することができる。具体的な製造条件の一例は、以下の通りである。

[0056]

[化17]



[0057] ここで、化合物 (F) は、公知の方法（例えば、Polym. Chem.、2013年、第4巻、p. 5351–5360；J. Phys. Chem. C、2011年、第15巻、p. 2398–2405；Chem. Commun.、2012年、第48巻、p. 11130–11132）により合成してもよいし、市販品を用いてもよい。また、クロスカップリング反応に応じた化合物 (F)（化合物 (F) 中の「L」は、アルキルスズ基、ホウ酸、ホウ酸エステル基、ハロゲン化亜鉛、ハロゲン化マグネシウム、又はシリル基等である。）を用いればよい。

化合物 (C) 及び化合物 (E) の少なくとも一方と、化合物 (F) との反応であるクロスカップリング反応の種類としては特に限定されず、Stilleカップリング、Suzukiカップリング、Negishiカップリング、Kumadaカップリング、Hiyamaカップリングなどにより反応させることができる。クロスカップリング反応は、パラジウム触媒、ニッケル触媒、銅触媒などの触媒の存在下で行ってもよい。

Stilleカップリング反応により化合物 (C) 又は化合物 (E) と化合物 (F) とを反応させる場合、原料の仕込み比は、化合物 (F) に対して化合物 (C) 又は化合物 (E) が1.9～3.0当量とすることが好ましい。Stilleカップリング反応により化合物 (C) 及び化合物 (E) と化合物 (F) とを反応させる場合、原料の仕込み比は、化合物 (F) に対して

化合物（C）及び化合物（E）がそれぞれ0.9～1.1当量ずつとすることが好ましい。また、Stilleカップリング反応の際にはパラジウム触媒を用いることが好ましく、触媒中のパラジウムの含有量が0.1～50mol%とすることが好ましい。

反応溶媒としては、原料化合物と反応しない溶媒であれば特に限定されず、例えばヘキサンなどの飽和脂肪族系炭化水素溶媒；ジエチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒；トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素溶媒；N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン等が挙げられる。

反応温度は20℃～反応溶媒の還流温度が好ましい。

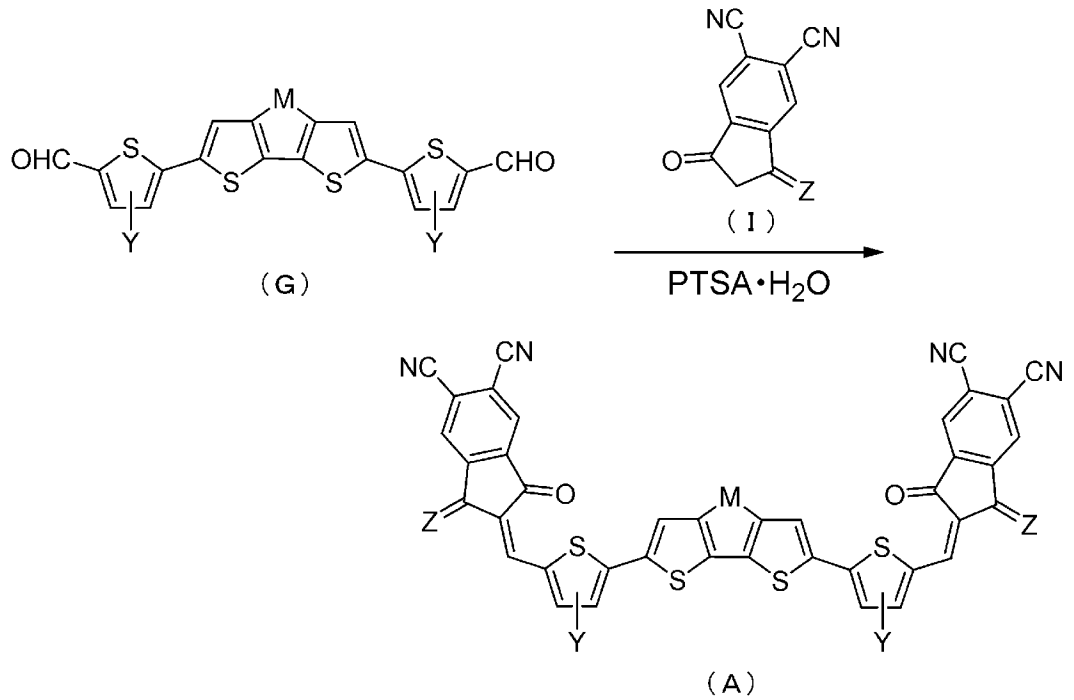
反応時間は1～24時間が好ましい。

[0058] 次いで、反応溶媒中にて、酸触媒の存在下、化合物（G）と化合物（I）を反応させて、化合物（A）を得る。

化合物（A）の製造方法としては特に限定されないが、例えば、日本国特開2022-511781号公報、日本国特開2023-500815号公報に記載の方法と同様の方法により化合物（A）を製造することができる。具体的な製造条件の一例は、以下の通りである。

[0059]

[化18]



[0060] ここで、化合物（I）は、公知の方法（例えば、日本国特開2022-511781号公報、日本国特開2023-500815号公報）により合成できる。

酸触媒としては、例えば、p-トルエンスルホン酸水和物（PTSA・H<sub>2</sub>O）が挙げられる。

原料の仕込み比は、化合物（G）に対して化合物（I）が1.9～1.0当量とすることが好ましい。p-トルエンスルホン酸水和物は、2.1～1.1当量とすることが好ましい。

反応溶媒としては、原料化合物と反応しない溶媒であれば特に限定されず、例えばメタノール、エタノールなどのアルコール系溶媒等に、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素溶媒を混合して用いてもよい。

反応温度は室温から還流温度が好ましい。

反応時間は1～6時間が好ましい。

[0061] このようにして、化合物（A）を製造することができる。なお、ここで、化合物（A）におけるYは、化合物（I）のY<sup>1</sup>～Y<sup>4</sup>の何れかとなり、化合

物（A）におけるZは化合物（1）のZ<sup>1</sup>又はZ<sup>2</sup>となる。

[0062] 本発明の化合物は、光電変換素子の暗電流を抑制しつつ、吸収波長を長波長化できることから、光電変換素子に用いられるn型半導体材料（光吸収材料かつ電子輸送材料）として好適である。

本発明の化合物の用途は上述したものに限定されない。例えば、本発明の化合物は発光性にも優れることから、バイオイメージング、有機EL、波長変換膜・組成物用の近赤外発光色素などにも用いることができる。

[0063] [組成物]

本発明の組成物は、上述した化合物（1）を含有する。

化合物（1）は、1種単独で用いられてもよく、2種類以上を任意の割合と組み合わせで用いられてもよい。

本発明の組成物中における化合物（1）の含有量は特に限定されない。但し、本発明の組成物を光電変換素子の光電変換層（活性層）の形成用として用いる場合、化合物（1）の含有量は、光吸収量の点では多いことが好ましく、また、一方でキャリアバランスの点では少ないことが好ましい。そこで、本発明の組成物における溶媒以外の全成分の合計量（総質量）に対して、化合物（1）の含有量は、10質量%以上であることが好ましく、25質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることがさらに好ましい。また、本発明の組成物における溶媒以外の全成分の合計量（総質量）に対して、化合物（1）の含有量は、100質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましく、75質量%以下であることがさらに好ましく、60質量%以下であることが特に好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、10～100質量%であってよく、10～90質量%であってよく、25～75質量%であってよく、40～60質量%であってよい。

[0064] 本発明の組成物は、さらに溶媒を含有していてもよい。化合物（1）と溶媒を含有する組成物は、光電変換素子の光電変換層（活性層）を形成するためのインク（活性層形成用組成物）として好適である。

溶媒としては、化合物（１）と反応せず、化合物（１）を溶解する液体が好ましく、例えば、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素溶媒；ジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン系溶媒が挙げられる。

本発明の組成物が溶媒を含有する場合、溶媒は、１種単独で用いられてもよく、２種類以上を任意の割合と組み合わせで用いられてもよい。

本発明の組成物が溶媒を含有する場合、本発明の組成物中の化合物（１）の含有量は、本発明の組成物の総質量に対して０．１質量％以上であることが好ましく、０．５質量％以上であることがより好ましく、１質量％以上であることがさらに好ましい。また、化合物（１）の含有量は、本発明の組成物の総質量に対して５質量％以下であることが好ましく、３．５質量％以下であることがより好ましく、２質量％以下であることがさらに好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、０．１～５質量％であってよく、０．５～３．５質量％であってよく、１～２質量％であってよい。

[0065] 本発明の組成物を活性層形成用組成物として用いる場合、当該組成物は、化合物（１）に加えて、*p*型半導体材料をさらに含有することが好ましい。

*p*型半導体材料としては、有機光電変換素子の光電変換層に用いられるものであれば特に制限されないが、例えば、文献（ACS Energy Lett.、2019年、第4巻、p. 1401. や、Adv. Optical Mater.、2022年、第10巻、p. 2200747.）に記載のポリマーが挙げられる。

本発明の組成物が*p*型半導体材料を含有する場合、*p*型半導体材料は、１種単独で用いられてもよく、２種類以上を任意の割合と組み合わせで用いられてもよい。

化合物（１）と*p*型半導体材料との質量比（化合物（１）／*p*型半導体材料）は、０．１以上であることが好ましく、０．５以上であることがより好ましく、０．７５以上であることがさらに好ましい。また、化合物（１）と*p*型半導体材料との質量比は、３以下であることが好ましく、２以下である

ことがより好ましく、1.5以下であることがさらに好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、0.1～3であってよく、0.5～2であってよく、0.75～1.5であってよい。

[0066] 本発明の組成物は、本発明の効果を損なわない範囲内であれば、必要に応じて、化合物(1)、p型半導体材料及び溶媒以外の成分(任意成分)をさらに含有していてもよい。

任意成分としては、例えば、1,8-ジヨードオクタン、1-クロロナフタレンが挙げられる。

本発明の組成物が任意成分を含有する場合、任意成分は、1種単独で用いられてもよく、2種類以上を任意の割合と組み合わせで用いられてもよい。

任意成分を含有する場合、任意成分を含有することによる効果が発現しやすい点では任意成分が多いことが好ましい。一方で、本発明の組成物が光電変換素子として好適な物性が維持されやすい点では、化合物(1)の含有量は多いことが好ましい。そこで、本発明の組成物が任意成分を含有する場合、本発明の組成物における溶媒以外の全成分の合計量(総質量)に対して、任意成分の含有量は、0.1質量%以上であることが好ましく、0.3質量%以上であることがより好ましい。また、本発明の組成物における溶媒以外の全成分の合計量(総質量)に対して、任意成分の含有量は2質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることがより好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、0.1～2質量%であってよく、0.3～1質量%であってよい。

[0067] 本発明の組成物は、例えば、溶媒に化合物(1)と、必要に応じてp型半導体材料及び任意成分の1つ以上とを溶解させることにより得ることができる。また、この得られた組成物から溶媒を除くことにより、溶媒を含まない本発明の組成物を得ることができる。

[0068] 本発明の組成物は、光電変換素子の光電変換層(活性層)を形成するためのインク(活性層形成用組成物)として好適である。

[0069] [膜]

本発明の膜は、上述した化合物（１）を含有する膜であり、有機薄膜ともいう。

本発明の膜は、例えば、上述の、溶媒を含む本発明の組成物から溶媒を除くことにより得ることができる。具体的には、溶媒を含む本発明の組成物を基材上に塗布した後に乾燥させることにより得ることができる。

膜中の化合物（１）の含有量は、上述した本発明の組成物における溶媒以外の全成分の合計量（総質量）に対する、化合物（１）の含有量と同じである。すなわち、膜の総質量に対して、化合物（１）の含有量は、１０質量％以上であることが好ましく、２５質量％以上であることがより好ましく、４０質量％以上であることがさらに好ましい。また、膜の総質量に対して、化合物（１）の含有量は、１００質量％以下であることが好ましく、９０質量％以下であることがより好ましく、７５質量％以下であることがさらに好ましく、６０質量％以下であることが特に好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、１０～１００質量％であってよく、１０～９０質量％であってよく、２５～７５質量％であってよく、４０～６０質量％であってよい。

[0070] 膜厚は、光吸収量の点では厚いことが好ましい。一方で、本発明の膜を光電変換素子の光電変換層（活性層）として用いる場合における外部量子効率（EQE）の点では、膜厚は薄いことが好ましい。そこで、膜厚は１０nm以上であることが好ましく、１００nm以上であることがより好ましい。また、膜厚は、２０００nm以下であることが好ましく、１０００nm以下であることがより好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、１０～２０００nmであってよく、１００～１０００nmであってよい。膜厚は、基材に塗布する組成物の塗布量によって調整することができる。

[0071] 組成物の塗布方法としては特に限定されないが、例えば、ハケ塗り、バーコート、スプレーコート、ディップコート、スピコート、カーテンコートが挙げられる。

塗布後の乾燥温度は、20～250℃が好ましい。

乾燥時間は、10分～5時間が好ましい。

[0072] 本発明の膜は、光電変換素子の光電変換層（活性層）として好適である。

[0073] [光電変換素子]

本発明の光電変換素子は、上述した本発明の膜を備える素子であり、有機光電変換素子ともいう。具体的には、本発明の光電変換素子は、光電変換層（活性層）として本発明の膜を備える。

光電変換素子の構造は、公知の有機光電変換素子の構造を採用することができる。例えば、日本国特開2007-324587号公報を参照することができる。具体的な構造としては特に限定されないが、例えば、一对の電極に光電変換層（活性層）が挟持された積層構造を有する素子が挙げられる。

[0074] 以下、本発明の光電変換素子の一例について、図1を参照しながら説明する。

なお、以下の説明で用いる各図面は、その特徴をわかりやすくするために、便宜上、特徴となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率等は実際とは異なる場合がある。また、以下の説明において例示される材料、寸法等は一例であって、本発明はそれらに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

[0075] 図1に示す光電変換素子10は、透明基板11上に、透明電極12、正孔輸送層13、光電変換層14、電子輸送層15、及び金属電極16がこの順に積層された構造を有する。

なお、正孔輸送層13と電子輸送層15は、その位置を交換してもよい。すなわち、光電変換素子は、透明基板上に、透明電極、電子輸送層、光電変換層（活性層）、正孔輸送層、及び金属電極の順に積層された構造であってもよい。

[0076] 透明基板11としては、450nm以上の可視光において、平均透過率が80%以上である基材が挙げられる。

透明基板11を形成する材料としては、例えば、ガラス；ポリエチレンテ

レフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネイト、ポリエチレンスルフィド等のプラスチック；が挙げられる。

[0077] 透明電極 1 2 としては、450 nm 以上の可視光において、平均透過率が 80% 以上である電極が挙げられる。

透明電極 1 2 を形成する材料としては、透明電極 1 2 を形成できれば特に限定されないが、例えば、スズをドーピングしたインジウム酸化物 (ITO)、亜鉛をドーピングしたインジウム酸化物 (IZO)、タングステンをドーピングしたインジウム酸化物 (IWO)、亜鉛とアルミニウムとの酸化物 (AZO)、酸化インジウム ( $In_2O_3$ )、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化チタン ( $TiO_2$ ) が挙げられる。

[0078] 金属電極 1 6 は、透明電極 1 2 と対をなす電極である。

金属電極 1 6 を構成する材料としては特に限定されないが、例えば、金、白金、銀、アルミニウム、ニッケル、チタン、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ナトリウム、クロム、銅及びコバルトなどの金属又はその合金が挙げられる。

金属電極 1 6 は透明電極又は反射電極であることが好ましい。すなわち、光電変換素子は、一对の電極 (透明又は金属) に光電変換層 (活性層) が挟持された積層構造であることが好ましく、一对の電極 (透明又は金属) に電子輸送層、光電変換層 (活性層) 及び正孔輸送層が挟持された積層構造であることがより好ましい。一对の透明電極である場合における電極を形成する材料は、同じ種類であってもよいし、異なる種類であってもよい。

金属電極 1 6 の膜厚は、特に限定されず、透明性を高める観点では 10 nm 程度が好ましい。また、透明性が求められていない場合は、例えば、耐久性を考慮すると、40 nm 以上が好ましく、100 nm 以上がより好ましい。

[0079] 透明電極 1 2 及び金属電極 1 6 の形成方法は特に限定されないが、例えば、真空蒸着、スパッタ等のドライプロセス；導電性インク等を用いたウェットプロセス；により形成することができる。

[0080] 正孔輸送層 13 及び電子輸送層 15 を設ける場合におけるその構成部材と製造方法については特段の制限はなく、公知の技術を用いることができる。例えば、国際公開第 2013/171517 号、国際公開第 2013/180230 号、日本国特開 2012-191194 号公報に記載の部材及びその製造方法を使用することができる。

[0081] 光電変換層 14 は、光を吸収して電荷を分離する層である。

本発明の光電変換素子の光電変換層 14 は、上述した本発明の化合物 (1) を含有する層である。より具体的には、上述した本発明の膜である。

光電変換層 14 は、例えば、正孔輸送層 13 等の光電変換層 14 の下になる層の上に上述した本発明の組成物を塗布し、乾燥することにより形成することができる。

[0082] 光電変換素子 10 は、例えば、透明基板 11 上に、透明電極 12、正孔輸送層 13、光電変換層 14、電子輸送層 15、及び金属電極 16 をこの順に形成することにより得ることができる。

[0083] 本発明の光電変換素子は、光電変換層 14 が化合物 (1) を含有するので、暗電流を抑制しつつ、吸収波長を長波長化でき、長波長側に高いセンサ感度を有する。

[0084] [CMOS イメージセンサ]

本発明の CMOS イメージセンサは、上述した本発明の光電変換素子を備える。

CMOS イメージセンサの構造は、公知の CMOS イメージセンサの構造を採用することができる。具体的には、例えば、日本国特開 2021-57422 号公報を参照することができ、特に限定されない。より具体的には、シリコン基板等の基板上に、金属配線、本発明の光電変換素子、カラーフィルター、マイクロレンズがこの順に積層された構造の CMOS イメージセンサが挙げられる。

## 実施例

[0085] 以下、本発明を実施例により更に詳しく説明するが、以下の実施例は本発

明の範囲を限定するものではない。

[0086] [化合物(1-1)の合成]

公知文献(ACS Energy Lett., 2019年、第4巻、p. 1401.)に記載の方法により下式の化合物(G-1)を合成した。

別途、日本国特開2023-500815号公報に記載の方法により下式の化合物(1-1)を合成した。

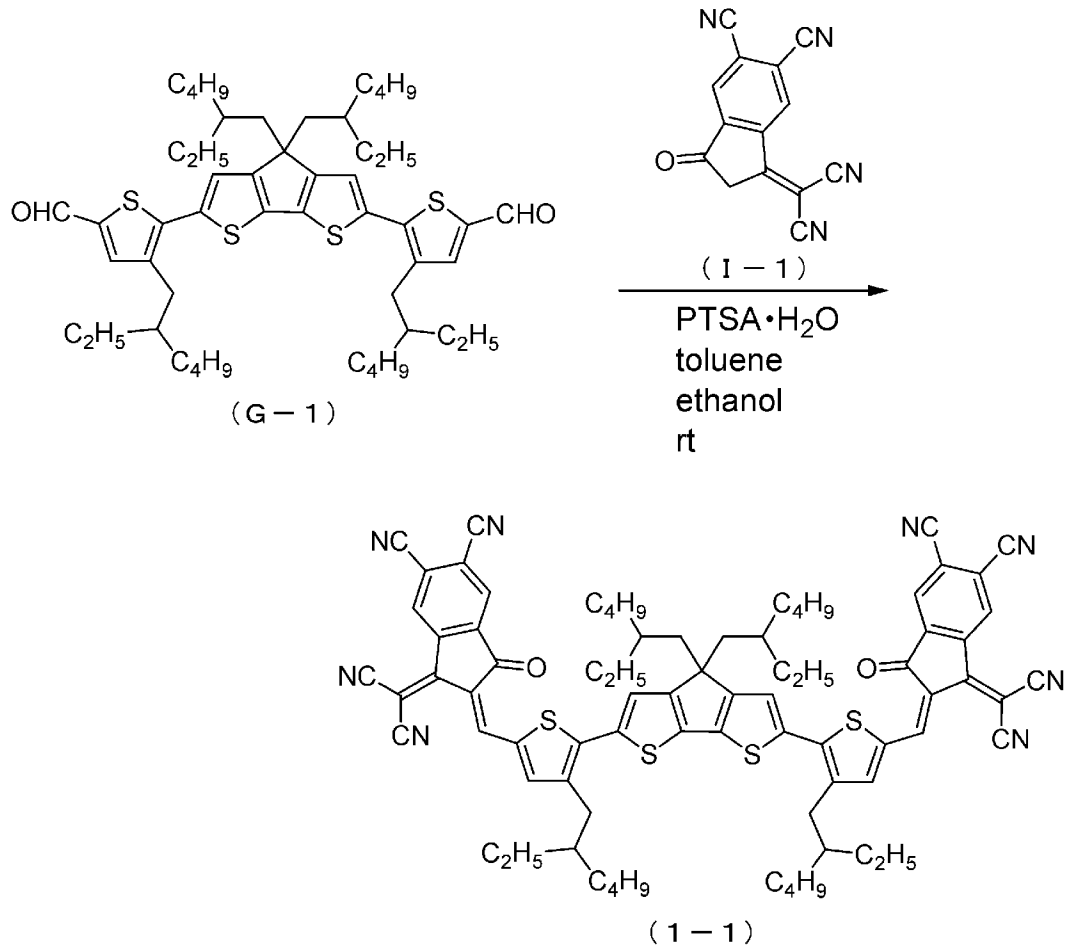
化合物(G-1) 0.100g (0.12mmol)と、化合物(1-1) 0.144g (0.59mmol)とを反応容器に入れ、トルエン2.9mL及びエタノール5.8mLを入れて溶解させた後、p-トルエンスルホン酸・1水和物0.168g (0.89mmol)を添加して、室温で3.5時間攪拌した。放冷後、酢酸エチルと水で有機層を抽出し、抽出物を硫酸ナトリウムで乾燥後、濾過により固形分を除いた溶液の溶媒を留去して固体を得た。その固体をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、得られた固体をメタノールに分散し、濾過して、黒色固体である化合物0.068gを得た(収率44%)。

$^1\text{H-NMR}$ 分析により、得られた化合物が化合物(1-1)であることを確認した。 $^1\text{H-NMR}$ の測定データを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz, 溶媒:  $\text{CDCl}_3$ , ppm) :  $\delta$  8.80 (s, 2H)、8.78 (s, 2H)、7.96-7.97 (s, 2H)、7.66 (br. s., 2H)、7.46-7.51 (m, 2H)、2.84 (d, 4H)、1.96-2.06 (m, 4H)、1.79 (br. s., 2H)、1.25-1.44 (m, 16H)、0.90-1.04 (m, 28H)、0.72-0.75 (m, 8H)、0.67 (t, 6H)。

[0087]

[化19]



[0088] [化合物 (1-2) の合成]

公知文献 (Adv. Energy Mater.、2018年、第8巻、p. 1801212.) に記載の方法により下式の化合物 (G-2) を合成した。

別途、日本国特開2023-500815号公報に記載の方法により下式の化合物 (1-1) を合成した。

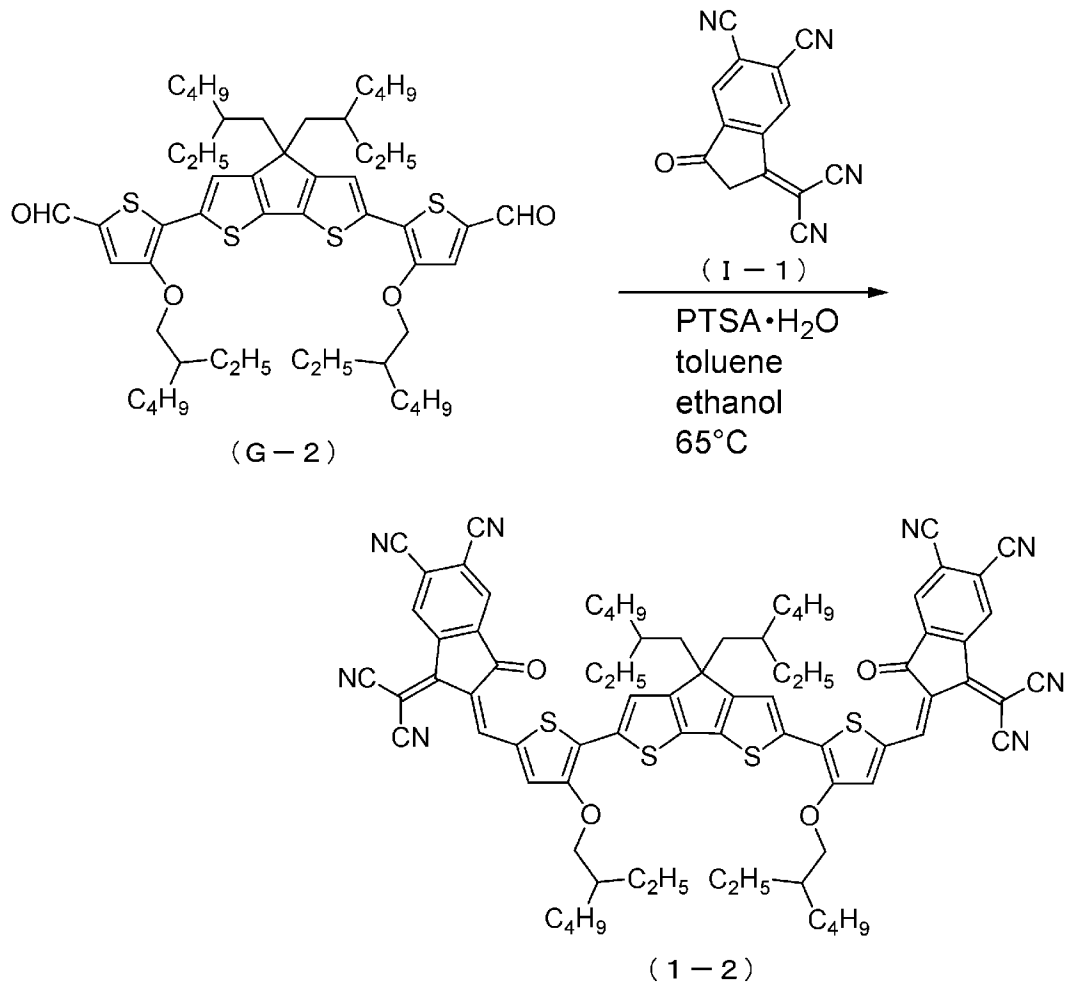
化合物 (G-2) 0.244 g (0.29 mmol) と、化合物 (1-1) 0.350 g (1.43 mmol) とを反応容器に入れ、トルエン7.0 mL 及びエタノール14 mL を入れて溶解させた後、p-トルエンスルホン酸・1水和物0.409 g (2.15 mmol) を添加して、65°Cで1時間攪拌した。放冷後、酢酸エチルと水で有機層を抽出し、抽出物を硫酸ナトリウムで乾燥後、濾過により固形分を除いた溶液の溶媒を留去して固体を得

た。得られた固体をエタノールに分散し、濾過して、黒色固体である化合物 0.288 g を得た（収率 77%）。

$^1\text{H-NMR}$  分析により、得られた化合物が化合物（1-2）であることを確認した。 $^1\text{H-NMR}$  の測定データを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ （400MHz，溶媒： $\text{CDCl}_3$ ，ppm）： $\delta$  8.75（s，2H）、8.73（s，2H）、7.92（s，2H）、7.63-7.64（m，2H）、7.51（br. s.，2H）、4.17（d，4H）、1.87-2.03（m，6H）、1.57-1.69（m，8H）、1.40-1.42（m，8H）、0.89-1.05（m，28H）、0.70-0.74（m，8H）、0.65（t，6H）。

[0089] [化20]



[0090] [化合物（1-5）の合成]

公知文献 (Adv. Mater.、2016年、第28巻、p. 8283.) に記載の方法により下式の化合物 (C-1) を合成した。

別途、中国特許出願公開第115057995号明細書に記載の方法により下式の化合物 (E-1) を合成した。

別途、公知文献 (Macromolecules、2007年、第40巻、p. 1981.) に記載の方法により下式の化合物 (F-1) を合成した。

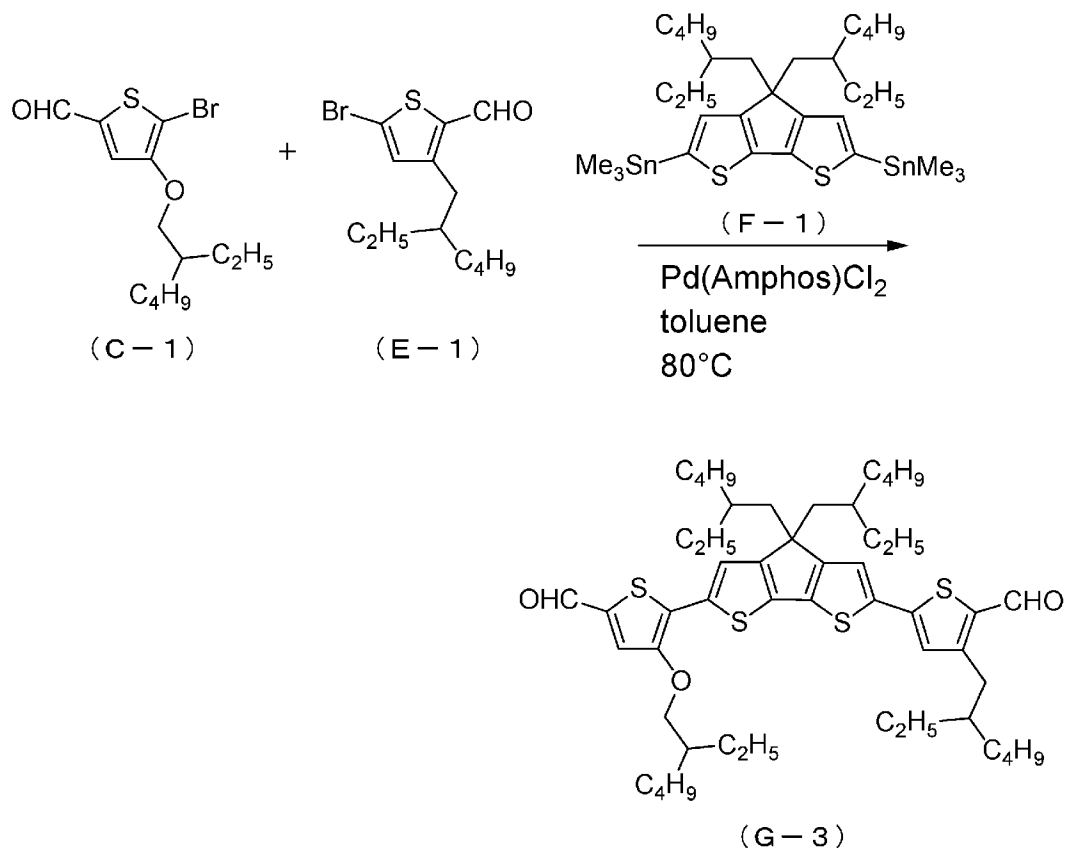
化合物 (C-1) 0.219 g (0.69 mmol) と、化合物 (E-1) 0.229 g (0.76 mmol) と、化合物 (F-1) 0.500 g (0.69 mmol) と、Pd (Amphos) Cl<sub>2</sub> を 0.024 g (0.034 mmol) とを反応容器に入れて、真空引きした後に窒素置換した。トルエン 6.3 mL を入れた後、80°C で2時間加熱攪拌した。放冷後、減圧下で溶媒を除去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物 0.290 g を得た (収率 44%) 。

<sup>1</sup>H-NMR 分析により、得られた化合物が化合物 (G-3) であることを確認した。<sup>1</sup>H-NMR の測定データを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) : δ 9.96 (s, 1 H)、9.76 (s, 1 H)、7.47 (s, 1 H)、7.31-7.32 (m, 1 H)、7.20-7.21 (m, 1 H)、7.00 (s, 1 H)、4.11 (d, 2 H)、2.85 (d, 2 H)、1.82-1.95 (m, 5 H)、1.50-1.67 (m, 5 H)、1.31-1.40 (m, 12 H)、0.83-1.02 (m, 28 H)、0.61-0.76 (m, 14 H) 。

[0091]

[化21]



[0092] 別途、日本国特開2023-500815号公報に記載の方法により下式の化合物(1-1)を合成した。

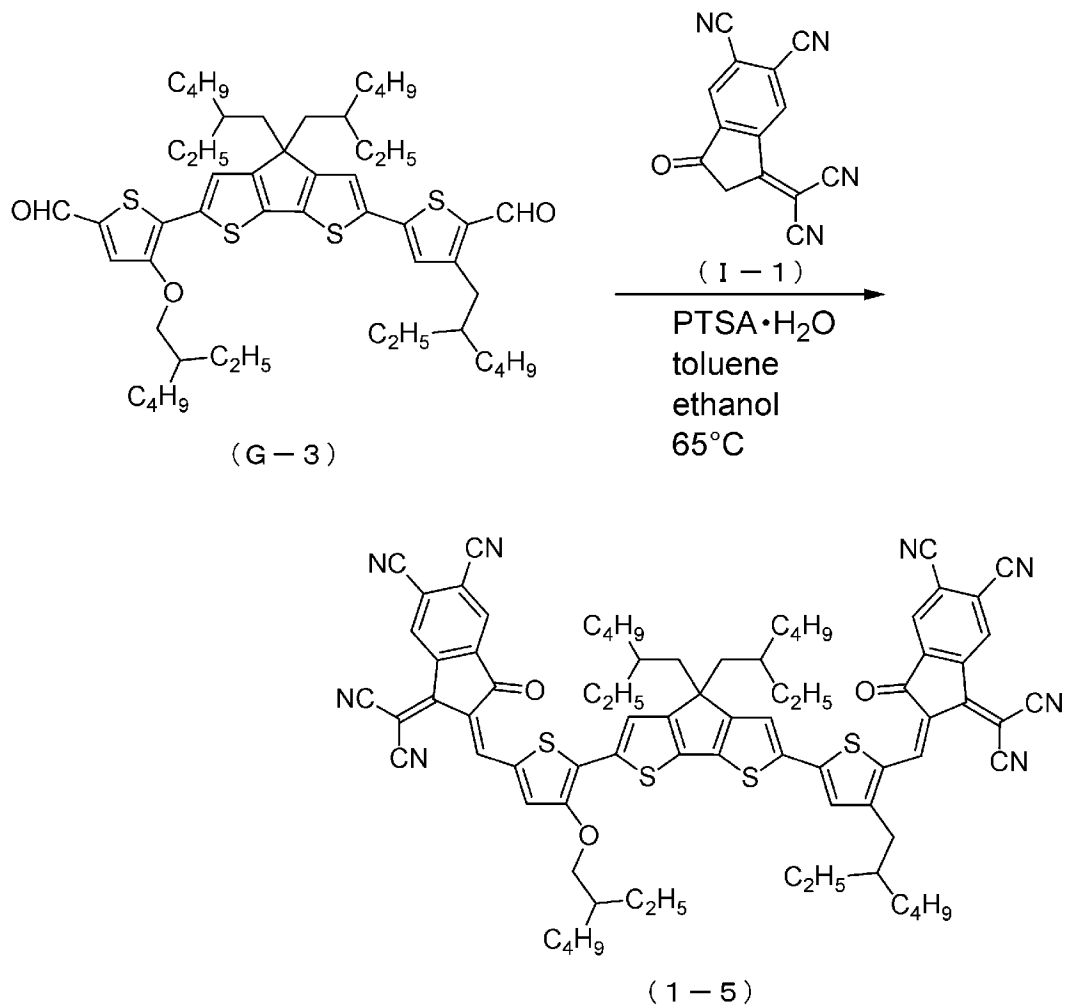
化合物(G-3) 0.070g (0.08mmol) と、化合物(1-1) 0.10g (0.40mmol) とを反応容器に入れ、トルエン6.0mL及びエタノール8mLを入れて溶解させた後、p-トルエンスルホン酸・1水和物0.120g (0.60mmol) を添加して、65°Cで3時間攪拌した。放冷後、炭酸水素ナトリウム水溶液を注加した。分液操作により有機層を抽出し、抽出物を硫酸ナトリウムで乾燥後、濾過により固形分を除いた溶液の溶媒を留去して固体を得た。得られた固体をメタノールに分散し、濾過して、黒色固体である化合物0.10gを得た(収率92%)。

$^1\text{H-NMR}$ 分析により、得られた化合物が化合物(1-5)であることを確認した。 $^1\text{H-NMR}$ の測定データを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz, 溶媒:  $\text{CDCl}_3$ , ppm) :  $\delta$  8.98 (

s, 1H)、8.77 (s, 1H)、8.75 (s, 1H)、8.73 (s, 1H)、7.94 (s, 1H)、7.93 (s, 1H)、7.63–7.64 (m, 1H)、7.52–7.53 (m, 2H)、7.24 (s, 1H)、4.17 (d, 2H)、2.92 (d, 2H)、1.87–2.04 (m, 5H)、1.53–1.74 (m, 5H)、1.28–1.41 (m, 12H)、0.87–1.05 (m, 28H)、0.64–0.73 (m, 14H)。

[0093] [化22]



[0094] [化合物 (1-28) の合成]

公知文献 (New J. Chem.、2020年、第44巻、p. 8032.) に記載の方法と同様の方法により、3-[(1-エチルヘキシル)オキシ]チオフェン (<sup>1</sup>H-NMR (400MHz, 溶媒: CDCl<sub>3</sub>, ppm

) :  $\delta$  7.14 (dd, 1H)、6.74 (dd, 1H)、6.21 (dd, 1H)、4.00 (quin, 1H)、1.71–1.58 (m, 4H)、1.50–1.28 (m, 6H)、0.95 (t, 3H)、0.88 (t, 3H) ) を合成した。

得られた3-[(1-エチルヘキシル)オキシ]チオフェンを用いて、公知文献(J. Mater. Chem. A、2020年、第8巻、p. 5163.)に記載の方法と同様の方法により、4-[(1-エチルヘキシル)オキシ]-2-チオフェンカルボアルデヒド( $^1\text{H-NMR}$  (400MHz, 溶媒:  $\text{CDCl}_3$ , ppm) :  $\delta$  9.81 (s, 1H)、7.40 (dd, 1H)、6.73 (m, 1H)、4.03 (quin, 1H)、1.72–1.57 (m, 4H)、1.45–1.29 (m, 6H)、0.96 (t, 3H)、0.87 (t, 3H) ) を合成した。

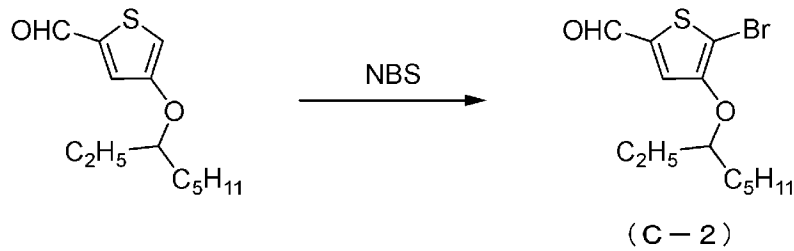
次いで、4-[(1-エチルヘキシル)オキシ]-2-チオフェンカルボアルデヒド4.99g (20.7mmol) をアセトニトリル(40mL) に溶解した。そこへN-ブロモスクシンイミド3.73g (20.9mmol) をゆっくり加えた。室温で1時間攪拌した後、水とヘキサンを加え、有機層を水で3回洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、シリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、化合物を得た(収率98%)。

$^1\text{H-NMR}$ 分析により、得られた化合物が化合物(C-2)であることを確認した。 $^1\text{H-NMR}$ の測定データを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz, 溶媒:  $\text{CDCl}_3$ , ppm) :  $\delta$  9.70 (s, 1H)、7.33 (s, 1H)、4.10 (quin, 1H)、1.73–1.59 (m, 4H)、1.45–1.29 (m, 6H)、0.96 (t, 3H)、0.88 (t, 3H)。

[0095]

[化23]



[0096] 別途、公知文献 (Macromolecules、2007年、第40巻、p. 1981.) に記載の方法により下式の化合物 (F-1) を合成した。

日本国特開2022-030124号公報に記載の方法を参考にして、化合物 (F-1) 1.46g (2.0mmol) と、化合物 (C-2) 1.35g (4.2mmol) を反応させた。その後、減圧下で溶媒を除去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物を得た (収率85%)。

$^1\text{H-NMR}$ 分析により、得られた化合物が化合物 (G-4) であることを確認した。 $^1\text{H-NMR}$ の測定データを以下に示す。

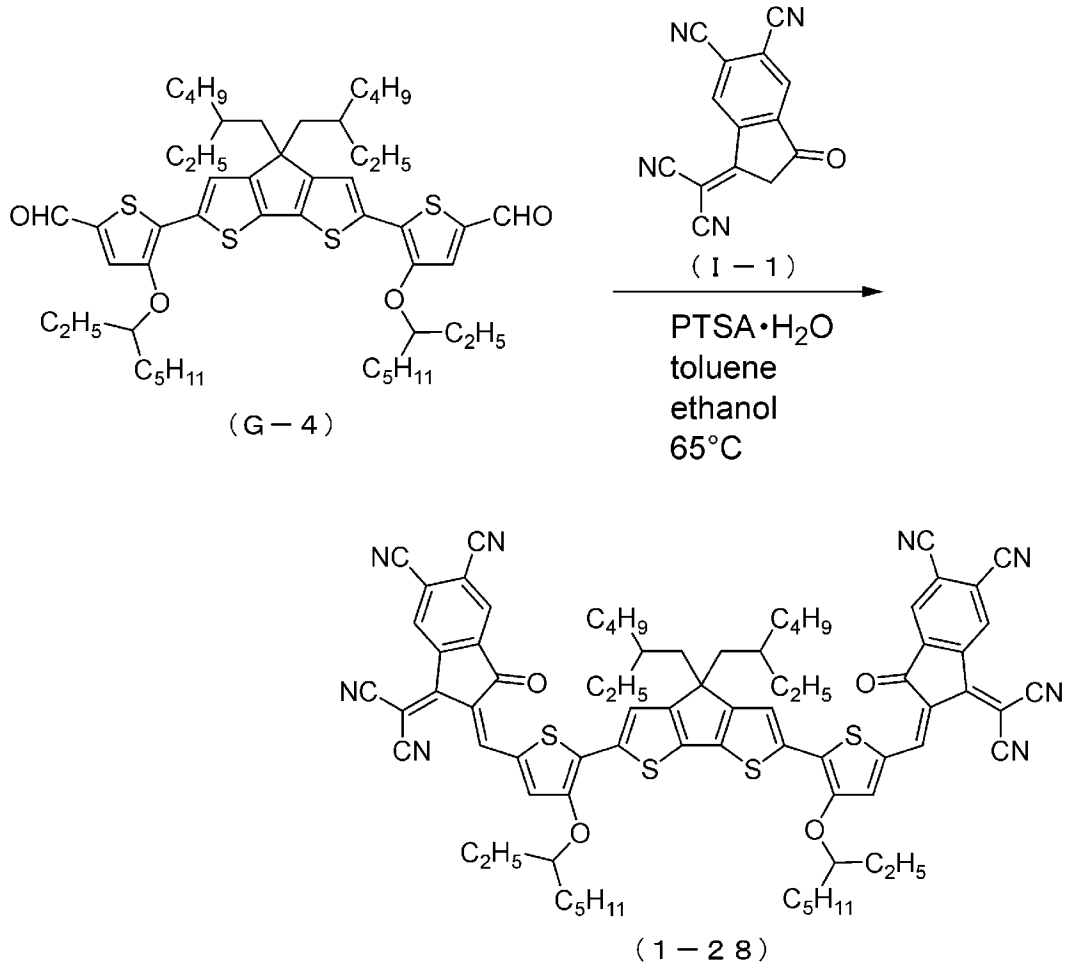
$^1\text{H-NMR}$  (400MHz, 溶媒:  $\text{CDCl}_3$ , ppm) :  $\delta$  9.74 (s, 2H)、7.44 (s, 2H)、7.34 (s, 2H)、4.31 (quin, 2H)、1.97-0.61 (m, 66H)。

[0097]



5.1 (br. s., 4H)、1.33–1.37 (m, 8H)、0.89–1.10 (m, 28H)、0.63–0.74 (m, 14H)。

[0099] [化25]



[0100] [化合物 (N-2) の合成]

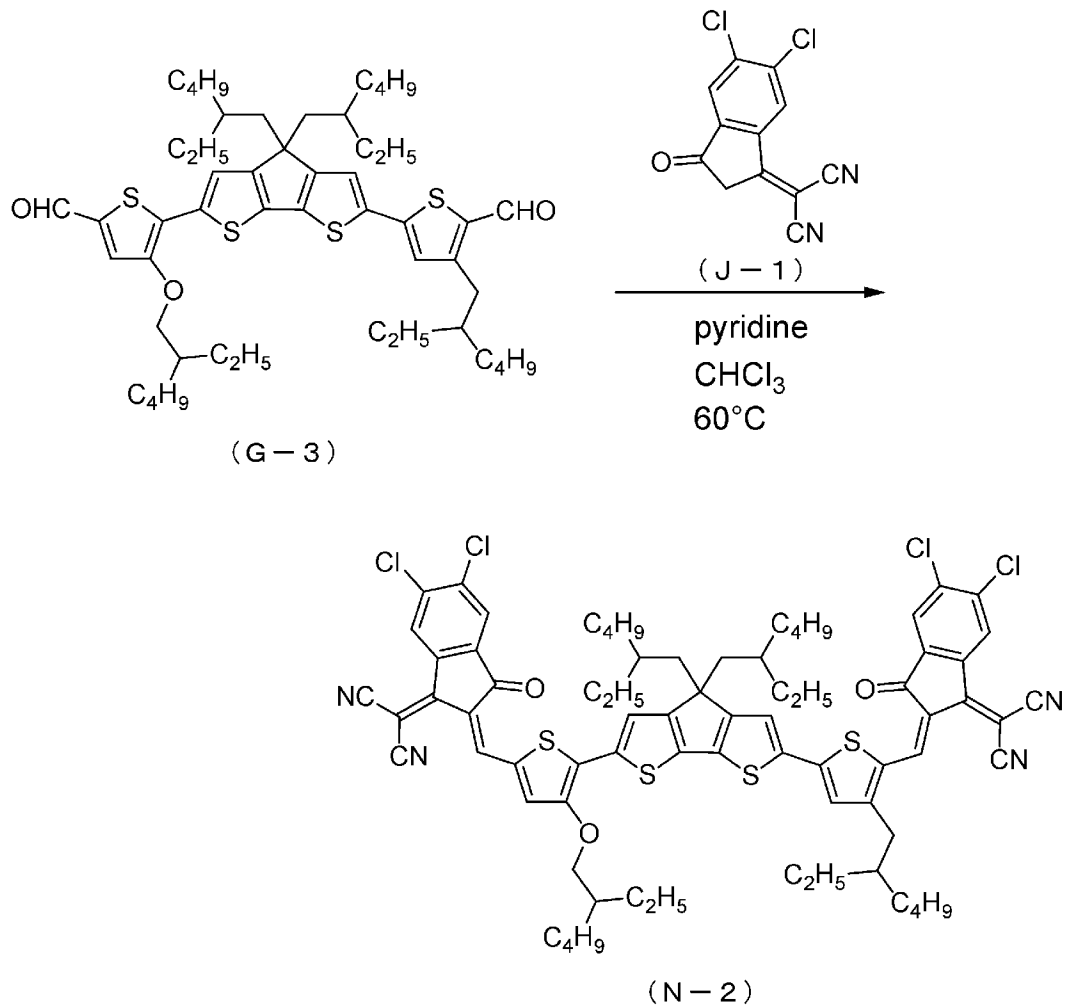
化合物 (1-5) の合成と同様にして、化合物 (G-3) を合成した。

化合物 (G-3) 0.200 g (0.23 mmol) と、市販品である、下式の化合物 (J-1) 0.150 g (0.56 mmol) と、クロロホルム 5.7 mL とを反応容器に入れて攪拌して溶解させた後、ピリジン 0.2 mL を入れて 60°C で 4 時間攪拌した。放冷後、クロロホルムを留去し、代わりにメタノールを入れて固体を分散し、濾過をした。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、化合物 0.140 g を得た (収率 45%) 。

$^1\text{H-NMR}$ 分析により、得られた化合物が化合物（N-2）であることを確認した。 $^1\text{H-NMR}$ の測定データを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm) :  $\delta$  8.98 (s, 1H)、8.78 (s, 1H)、8.75 (s, 1H)、8.73 (s, 1H)、7.94 (s, 1H)、7.93 (s, 1H)、7.62–7.64 (m, 1H)、7.51–7.53 (s, 2H)、7.24 (s, 1H)、4.17 (d, 2H)、2.92 (d, 2H)、1.87–2.03 (m, 5H)、1.50–1.73 (m, 5H)、1.30–1.41 (m, 12H)、0.87–1.05 (m, 28H)、0.64–0.73 (m, 14H)。

[0101] [化26]



[0102] [実施例1]

## <光電変換素子の製造>

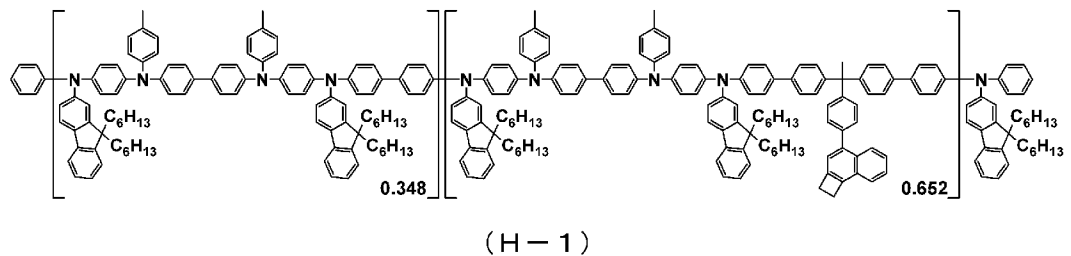
### (正孔輸送層の形成)

透明基板としてガラス基板上に、透明電極としてインジウムスズ酸化物（ITO）の透明導電膜がパターン成膜されたITO基板の表面を、紫外線オゾン洗浄機（日本レーザー電子株式会社製、製品名「NL-UV253」）を用いて10分間、オゾン処理した。

別途、下記式（H-1）で表されるポリトリアリールアミン化合物（正孔輸送性高分子）60mgを1mLのアニソールに溶解させ、正孔輸送層形成用組成物を調製した。

オゾン処理後のITO基板の透明電極上に、正孔輸送層形成用組成物を回転数1000rpmで60秒間、スピコートし、240℃で30分間加熱乾燥して、膜厚300nmの正孔輸送層を形成した。

[0103] [化27]



[0104] (光電変換層の形成)

p型半導体材料として、下記式（P-1）で表される化合物（重量平均分子量80000）を用いた。

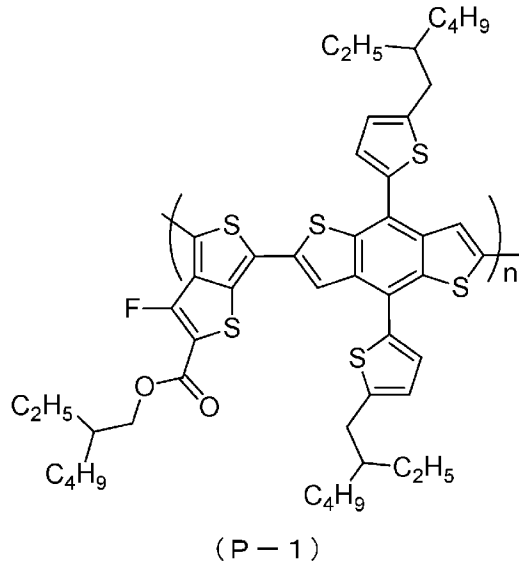
n型半導体材料として、化合物（1-2）を用いた。

p型半導体材料0.11g及びn型半導体材料0.13gを、o-キシレン9.68mLに溶解させて有機半導体インクである活性層形成用組成物を調製した。活性層形成用組成物において、p型半導体材料に対するn型半導体材料の質量比（n型半導体材料/p型半導体材料）は1.2であった。また、活性層形成用組成物の固形分濃度は25mg/mLであった。

得られた活性層形成用組成物を用いて、正孔輸送層上に毎分1000rpm

mでスピンコートした後、120℃で10分間加熱処理（熱アニール処理）し、膜厚150nmの有機薄膜からなる光電変換層（活性層）を形成した。

[0105] [化28]



[0106] (電子輸送層及び金属電極の形成)

光電変換層上に、電子輸送材料としてC60フラーレン（フロンティアカーボン株式会社製）を真空中で成膜し、厚さ40nmの電子輸送層を形成した。

次いで、電子輸送層上に、金属電極材料としてアルミニウムを真空中で成膜し、厚さ100nmの金属電極を形成して、光電変換素子を得た。

得られた光電変換素子について、以下のようにして評価した。

[0107] <評価>

(外部量子効率 (EQE) の評価)

光電変換素子に-5V印加下でキセノンランプを照射し、作用スペクトル測定装置（ペクセル・テクノロジーズ株式会社製、製品名「PEC-S20」）を用いて外部量子効率を測定した。波長1100nmでの外部量子効率の結果を表1に示す。

なお、表1に示す値は、後述の比較例1で得られた光電変換素子における、波長1100nmでの外部量子効率を1.0とした場合の相対値（相対EQE値）である。

## [0108] (暗電流の測定)

光電変換素子を用いて、 $-5\text{ V}$ 印加時の暗電流を測定した。暗電流の測定には、高精度電流測定装置（ケースレー・インスツルメンツ社製、製品名「Keithley 6482」）を用いた。結果を表1に示す。

なお、表1に示す値は、後述の比較例1で得られた光電変換素子における暗電流を $1.00$ とした場合の相対値（相対暗電流値）である。

## [0109] [実施例2]

$n$ 型半導体材料として化合物(1-28)を用いた以外は、実施例1と同様にして光電変換素子を製造し、 $-5\text{ V}$ 印加時の外部量子効率を測定した。波長 $1100\text{ nm}$ での外部量子効率の結果を表1に示す。なお、表1に示す値は、後述の比較例1で得られた光電変換素子における、波長 $1100\text{ nm}$ での外部量子効率を $1.0$ とした場合の相対値（相対EQE値）である。

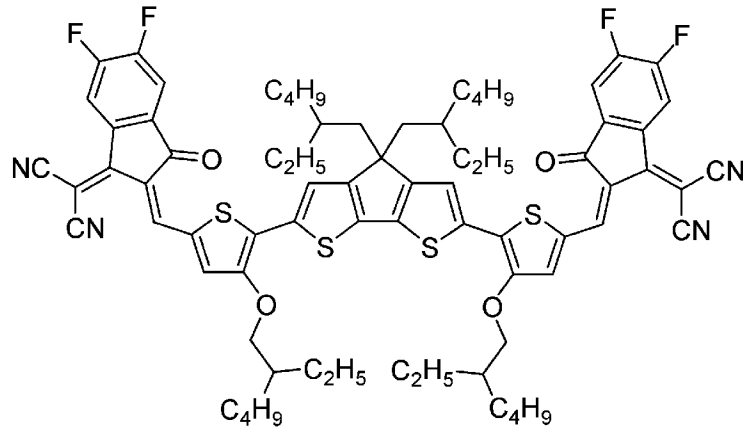
また、得られた光電変換素子について、実施例1と同様にして $-5\text{ V}$ 印加時の暗電流を測定した。結果を表1に示す。なお、表1に示す値は、後述の比較例1で得られた光電変換素子における暗電流を $1.00$ とした場合の相対値（相対暗電流値）である。

## [0110] [比較例1]

$n$ 型半導体材料として下記式(N-1)で表される化合物を用いた以外は、実施例1と同様にして光電変換素子を製造し、 $-5\text{ V}$ 印加時の外部量子効率及び $-5\text{ V}$ 印加時の暗電流を測定した。

## [0111]

[化29]



(N-1)

[0112] [表1]

	n型半導体材料	相対EQE値 (1100nm光)	相対暗電流値 (-5V印可時)
実施例1	1-2	2.7	0.28
実施例2	1-28	2.4	0.18
比較例1	N-1	1.0	1.00

[0113] 表1の結果から明らかなように、実施例1、2で得られた光電変換素子は、比較例1で得られた光電変換素子に比べて1100nmでのEQEが2.7倍又は2.4倍と顕著に高く、より長波長側に高いセンサ感度を有していた。また、実施例1、2で得られた光電変換素子は、比較例1で得られた光電変換素子に比べて暗電流が0.28倍又は0.18倍と低く、ノイズが顕著に小さかった。

これらの結果より、本発明の化合物(1)は吸収波長の長波長領域での高いセンサ感度と低い暗電流低下の両立を成し得ることが示された。

[0114] [実施例3]

n型半導体材料として化合物(1-5)を用いた以外は、実施例1と同様にして光電変換素子を製造し、-5V印加時の外部量子効率を測定した。波長940nmでの外部量子効率の結果を表2に示す。なお、表2に示す値は、後述の比較例2で得られた光電変換素子における、波長940nmでの外

部量子効率を1.0とした場合の相対値（相対EQE値）である。

また、得られた光電変換素子について、実施例1と同様にして−5V印加時の暗電流を測定した。結果を表2に示す。なお、表2に示す値は、後述の比較例2で得られた光電変換素子における暗電流を1.00とした場合の相対値（相対暗電流値）である。

[0115] [比較例2]

n型半導体材料として化合物（N-2）を用いた以外は、実施例1と同様にして光電変換素子を製造し、−5V印加時の外部量子効率及び−5V印加時の暗電流を測定した。

[0116] [表2]

	n型半導体材料	相対EQE値 (940nm光)	相対暗電流値 (−5V印可時)
実施例3	1-5	1.1	0.80
比較例2	N-2	1.0	1.00

[0117] 表2の結果から明らかなように、実施例3で得られた光電変換素子は、比較例2で得られた光電変換素子に比べて940nmでのEQEが1.1倍と顕著に高く、より長波長側に高いセンサ感度を有していた。また、実施例3で得られた光電変換素子は、比較例2で得られた光電変換素子に比べて暗電流が0.80倍と低く、ノイズが顕著に小さかった。

これらの結果より、本発明の化合物（1）は吸収波長の長波長領域での高いセンサ感度と低い暗電流低下の両立を成し得ることが示された。

### 産業上の利用可能性

[0118] 本発明の化合物は、光電変換素子の暗電流を抑制しつつ、吸収波長を長波長化でき、光電変換素子に用いられる半導体材料として有用である。

### 符号の説明

[0119] 10 光電変換素子  
11 透明基板  
12 透明電極

1 3 正孔輸送層

1 4 光電變換層

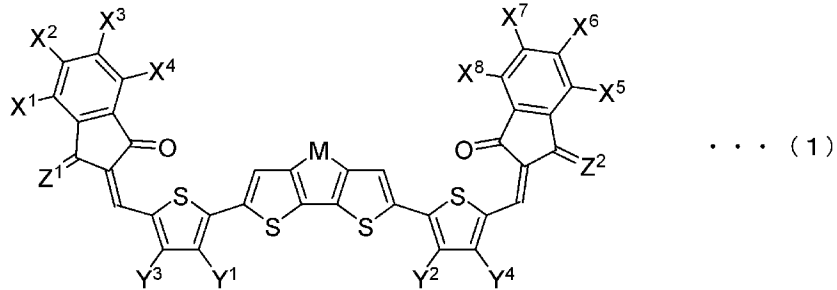
1 5 電子輸送層

1 6 金屬電極

## 請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）で表される、化合物。

[化1]



一般式（1）中、 $X^1 \sim X^8$ は各々独立に、水素原子、塩素原子、フッ素原子、臭素原子又はシアノ基であり、 $X^1 \sim X^8$ のうち、少なくとも1つはシアノ基であり、 $Y^1 \sim Y^4$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はエステル基であり、 $Y^1 \sim Y^4$ のうち、少なくとも1つはアルキル基、アルコキシ基又はエステル基であり、 $Z^1$ 及び $Z^2$ は各々独立に、酸素原子又はジシアノメチレン基であり、 $M$ はアルキル基若しくはアリール基で置換された炭素原子、アルキル基若しくはアリール基で置換されたケイ素原子又はアルキル基若しくはアリール基で置換されたゲルマニウム原子である。

[請求項2] 前記一般式（1）中の $Z^1$ 及び $Z^2$ がジシアノメチレン基である、請求項1に記載の化合物。

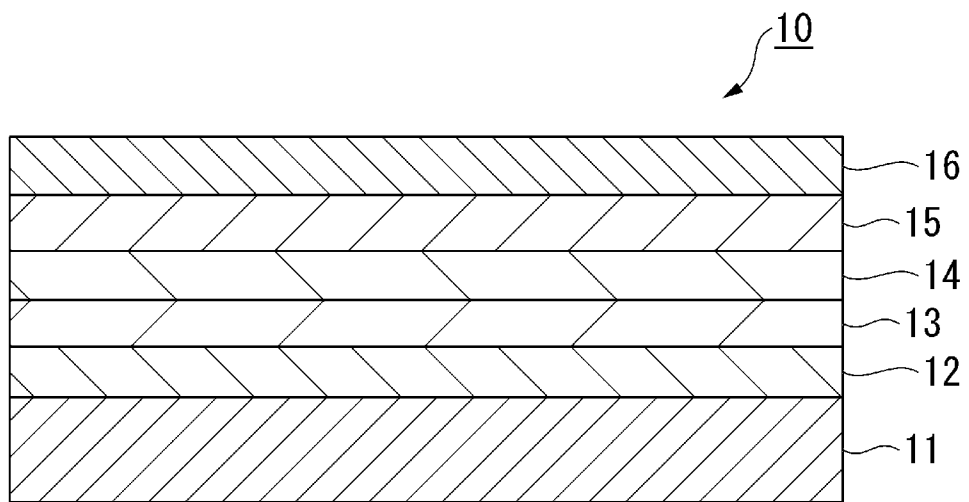
[請求項3] 前記一般式（1）中の $X^1$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 及び $X^8$ が水素原子であり、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^6$ 及び $X^7$ がシアノ基である、請求項1に記載の化合物。

[請求項4] 前記一般式（1）中の $M$ がアルキル基若しくはアリール基で置換された炭素原子である、請求項1に記載の化合物。

[請求項5] 前記一般式（1）中の $Y^1$ 及び $Y^3$ の一方が水素原子であり、他方がアルキル基、アルコキシ基又はエステル基であり、 $Y^2$ 及び $Y^4$ の一方が水素原子であり、他方がアルキル基、アルコキシ基又はエステル基である、請求項1に記載の化合物。

- [請求項6] 前記一般式(1)中の $Y^3$ 及び $Y^4$ が水素原子であり、 $Y^1$ 及び $Y^2$ が各々独立にアルキル基、アルコキシ基又はエステル基である、請求項1に記載の化合物。
- [請求項7] 前記一般式(1)中の $X^1$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 及び $X^8$ が水素原子であり、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^6$ 及び $X^7$ がシアノ基であり、 $Y^3$ 及び $Y^4$ が水素原子であり、 $Y^1$ 及び $Y^2$ がアルコキシ基であり、 $Z^1$ 及び $Z^2$ がジシアノメチレン基であり、Mがアルキル基で置換された炭素原子である、請求項1に記載の化合物。
- [請求項8] 前記一般式(1)中の $Y^2$ 及び $Y^3$ が水素原子であり、 $Y^1$ 及び $Y^4$ が各々独立にアルキル基、アルコキシ基又はエステル基である、請求項1に記載の化合物。
- [請求項9] 前記一般式(1)中の $X^1$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 及び $X^8$ が水素原子であり、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^6$ 及び $X^7$ がシアノ基であり、 $Y^2$ 及び $Y^3$ が水素原子であり、 $Y^1$ 及び $Y^4$ が各々独立にアルキル基又はアルコキシ基であり、 $Z^1$ 及び $Z^2$ がジシアノメチレン基であり、Mがアルキル基で置換された炭素原子である、請求項1に記載の化合物。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか一項に記載の化合物を含有する、組成物。
- [請求項11] 請求項1～9のいずれか一項に記載の化合物を含有する、膜。
- [請求項12] 請求項11に記載の膜を備えた、光電変換素子。
- [請求項13] 請求項12に記載の光電変換素子を備えた、CMOSイメージセンサ。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/006586

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**C07D 495/04**(2006.01)i; **H01L 27/146**(2006.01)i; **H04N 25/70**(2023.01)i; **H10K 30/30**(2023.01)i; **H10K 30/60**(2023.01)i; **H10K 39/32**(2023.01)i

FI: C07D495/04 101; C07D495/04 CSP; H01L27/146 C; H01L27/146 E; H04N25/70; H10K30/30; H10K30/60; H10K39/32

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)

C07D495/04; H01L27/146; H04N25/70; H10K30/30; H10K30/60; H10K39/32

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996  
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024  
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024  
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

CAplus/MARPAT/REGISTRY (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2021-34449 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 01 March 2021 (2021-03-01) entire text	1-13
A	US 2020/0328357 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 15 October 2020 (2020-10-15) entire text	1-13
A	WO 2022/098917 A1 (UBIQUITOUS ENERGY, INC.) 12 May 2022 (2022-05-12) entire text	1-13
A	WO 2020/109823 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 04 June 2020 (2020-06-04) entire text	1-13
A	WO 2022/129137 A1 (CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY LIMITED) 23 June 2022 (2022-06-23) entire text	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
“D” document cited by the applicant in the international application  
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date  
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

**17 April 2024**

Date of mailing of the international search report

**14 May 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)  
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915  
Japan**

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2024/006586</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2021-34449 A	01 March 2021	(Family: none)	
US 2020/0328357 A1	15 October 2020	(Family: none)	
WO 2022/098917 A1	12 May 2022	JP 2023-549734 A	
		US 2022/0135587 A1	
		EP 4241318 A1	
		CN 116711029 A	
		KR 10-2023-0117123 A	
WO 2020/109823 A1	04 June 2020	JP 2022-511781 A	
		US 2021/0395272 A1	
		EP 3888150 A1	
		CN 113169281 A	
WO 2022/129137 A1	23 June 2022	JP 2023-522874 A	
		EP 4263551 A1	
		CN 116670139 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07D 495/04(2006.01)i; H01L 27/146(2006.01)i; H04N 25/70(2023.01)i; H10K 30/30(2023.01)i; H10K 30/60(2023.01)i; H10K 39/32(2023.01)i FI: C07D495/04 101; C07D495/04 CSP; H01L27/146 C; H01L27/146 E; H04N25/70; H10K30/30; H10K30/60; H10K39/32		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C07D495/04; H01L27/146; H04N25/70; H10K30/30; H10K30/60; H10K39/32 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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/MARPAT/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
A	JP 2021-34449 A (三菱ケミカル株式会社) 01.03.2021 (2021-03-01) 全文	1-13
A	US 2020/0328357 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 15.10.2020 (2020-10-15) 全文	1-13
A	WO 2022/098917 A1 (UBIQUITOUS ENERGY, INC.) 12.05.2022 (2022-05-12) 全文	1-13
A	WO 2020/109823 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD) 04.06.2020 (2020-06-04) 全文	1-13
A	WO 2022/129137 A1 (CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY LTD.) 23.06.2022 (2022-06- 23) 全文	1-13
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵 触するものではなく、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 17.04.2024	国際調査報告の発送日 14.05.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 神谷 昌克 4P 8379 電話番号 03-3581-1101 内線 3492	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/006586

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2021-34449	A	01.03.2021	(ファミリーなし)			
US	2020/0328357	A1	15.10.2020	(ファミリーなし)			
WO	2022/098917	A1	12.05.2022	JP	2023-549734	A	
				US	2022/0135587	A1	
				EP	4241318	A1	
				CN	116711029	A	
				KR	10-2023-0117123	A	
WO	2020/109823	A1	04.06.2020	JP	2022-511781	A	
				US	2021/0395272	A1	
				EP	3888150	A1	
				CN	113169281	A	
WO	2022/129137	A1	23.06.2022	JP	2023-522874	A	
				EP	4263551	A1	
				CN	116670139	A	