

(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
2017年9月8日(08.09.2017)



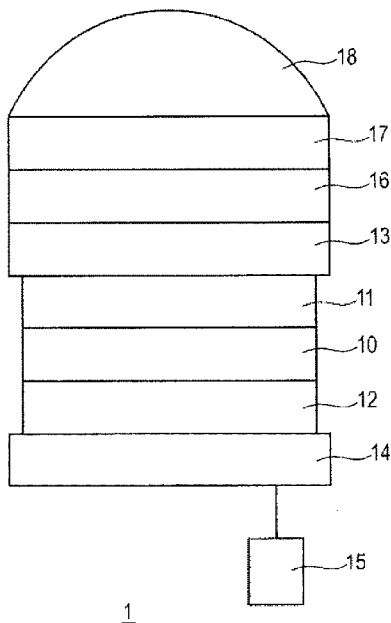
(10) 国際公開番号
WO 2017/149958 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/42 (2006.01) H01L 27/146 (2006.01)
C07C 211/61 (2006.01) H04N 5/369 (2011.01)
C07C 255/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/001226
- (22) 国際出願日: 2017年1月16日(16.01.2017)
- (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 2016-040865 2016年3月3日(03.03.2016) JP
- (71) 出願人: キヤノン株式会社(CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 宮下 広和(MIYASHITA Hirokazu); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 西出 洋祐(NISHIDE Yosuke); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 岡部 譲, 外(OKABE Yuzuru et al.); 〒1070062 東京都港区南青山1-1-1新青山ビル東館8階 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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]

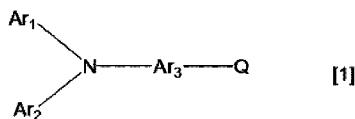
(54) Title: ORGANIC PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, TWO-DIMENSIONAL SENSOR, IMAGE SENSOR, AND IMAGING DEVICE

(54) 発明の名称: 有機光電変換素子、二次元センサ、画像センサ及び撮像装置



(57) Abstract: An organic photoelectric conversion element 1 having an electron-collecting electrode 14, a hole-collecting electrode 13, and a photoelectric conversion unit disposed between the electron-collecting electrode 14 and the hole-collecting electrode 13, wherein the photoelectric conversion unit has at least a first organic compound layer 10, and the first organic compound layer 10 has a compound represented by the following general formula [1].

(57) 要約: 電子捕集電極 14 と、正孔捕集電極 13 と、電子捕集電極 14 と正孔捕集電極 13 との間に配置されている光電変換部と、を有する有機光電変換素子であって、前記光電変換部が、少なくとも第一の有機化合物層 10 を有し、第一の有機化合物層 10 が、下記一般式 [1] により表される化合物を有する有機光電変換素子 1。



WO 2017/149958 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, 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, 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：

有機光電変換素子、二次元センサ、画像センサ及び撮像装置

技術分野

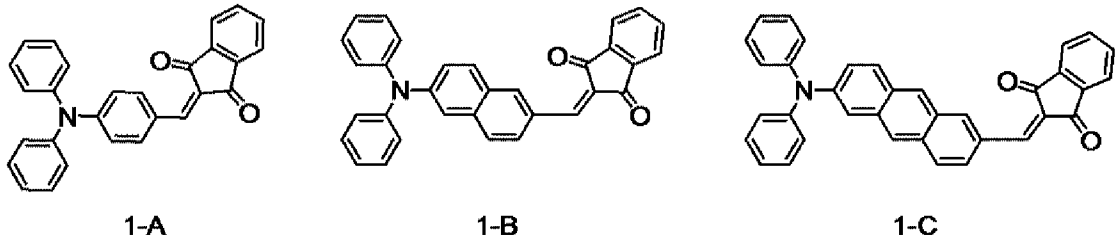
[0001] 本発明は、有機光電変換素子、並びにこれを用いた二次元センサ、画像センサ及び撮像装置に関する。

背景技術

[0002] カメラ等に含まれる撮像素子として、平面型受光素子が広く用いられている。この平面型受光素子は、フォトダイオードを有する画素を2次元的に複数配列させてなる素子である。また、この平面型受光素子が光を受けると、画素の光電変換により発生した信号（電荷）がCCD回路やCMOS回路を用いて転送され、受光素子内又は他の部材においてこの信号の読み出しが行なわれる。また、従来の撮像素子に備えられているフォトダイオードとしては、シリコン等の半導体基板中に光電変換部を形成したものが知られている。

一方で、光電変換部に有機化合物を用いた素子、即ち、有機光電変換素子の開発が進んでいる。かかる有機光電変換素子によれば、有機化合物が有する高い吸光係数や柔軟性から、撮像素子の高感度化、薄型・軽量化、フレキシブル化等が可能であると期待されている。しかしながら、一般に、有機化合物が吸収する光の波長領域は狭く、また当該有機化合物が吸収する光の波長領域は、当該有機化合物の分子サイズに依存するところが多いため、低分子量で長波長の領域に吸収スペクトルを有する化合物の発見、生成の報告は少なかった。さらに、有機光電変換素子が光電変換可能な光の波長領域は、光電変換部の構成材料となる有機化合物がどの波長領域の光を吸収するかによって依存するため、可視光領域の光を全て吸収し得る有機化合物の提供が望まれている。特許文献1には、下記化合物1-A～1-Cのいずれかを有する有機光電変換素子が開示されている。

[0003] [化1]



先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2010-103457号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

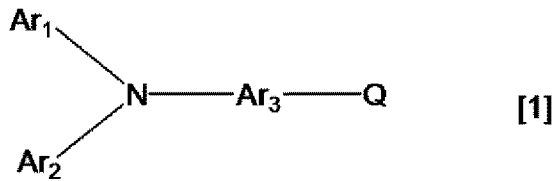
[0005] 特許文献1に開示されている化合物1-A及び1-Bの吸収スペクトルは、いずれもその極大吸収波長が青（波長450nm付近）から緑（波長500nm付近）の領域にあり、またその吸収スペクトルの半値幅は狭かった。そのため、これらの化合物を用いた有機光電変換素子は、特に、赤領域（波長600nm付近）での光電変換効率が低かった。また特許文献1に開示されている化合物1-Cは化合物自体の安定性が低いため、この化合物1-Cを有機光電変換素子の構成材料として用いると、素子の安定性を損ねるという問題があった。

本発明は、上述した課題を解決するためになされたものであり、その目的は、可視光領域の全域での光電変換効率が良好であり、かつ素子自体の安定性が高い有機光電変換素子を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明に係る有機光電変換素子は、電子捕集電極と、正孔捕集電極と、前記電子捕集電極と前記正孔捕集電極との間に配置されている光電変換部と、を有する有機光電変換素子であって、前記光電変換部が、少なくとも第一の有機化合物層を有し、前記第一の有機化合物層が、下記一般式〔1〕で表わされる化合物を有する

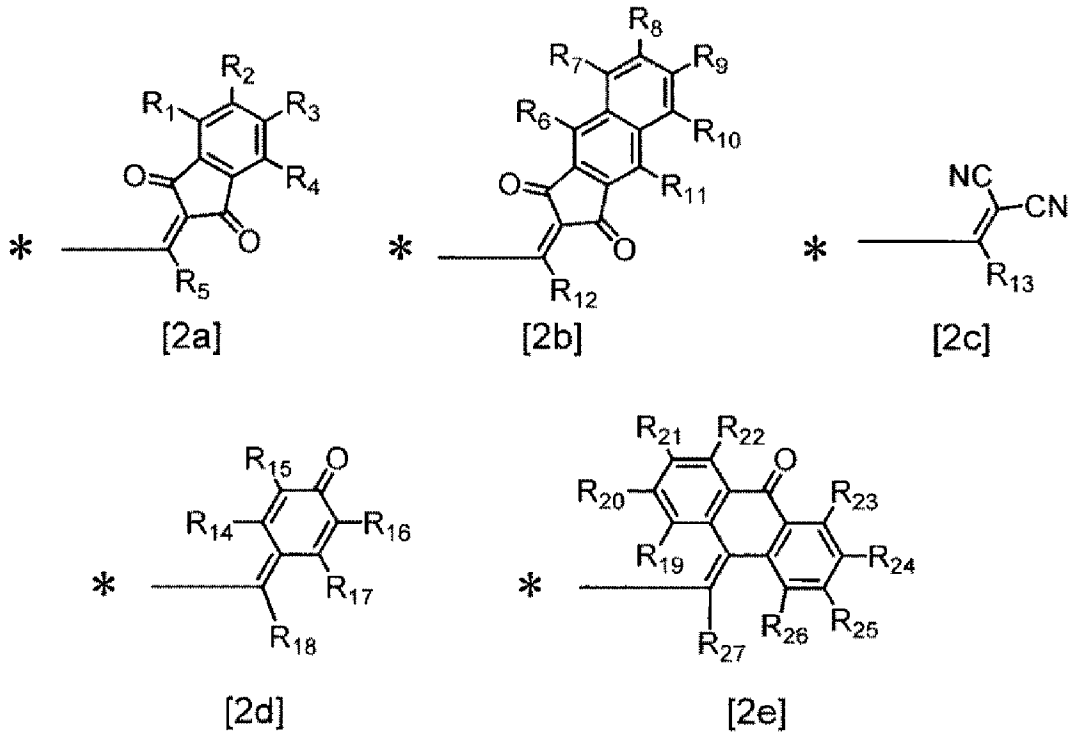
[0007] [化2]



(一般式 [1] において、 Ar_1 及び Ar_2 は、それぞれ炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基又は炭素原子数 3 ~ 15 の複素芳香環基を表す。なお、 Ar_1 及び Ar_2 は、ハロゲン原子、シアノ基、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基及びクメニル基から選択される置換基をさらに有してもよい。なお、 Ar_1 及び Ar_2 が、炭素原子数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基又は炭素原子数 3 ~ 15 の複素芳香環基である場合、 Ar_1 と Ar_2 とが、単結合、アルキル基を有してもよいメチレン基又はエチレン基のいずれかを介して互いに結合して環構造を形成してもよい。 Ar_3 は、4 個又は 5 個の六員環が縮合することにより構成される縮合多環芳香族炭化水素基 (アセン基を除く。) を表す。なお、 Ar_3 は、フッ素原子、シアノ基、メチル基又は *tert*-ブチル基をさらに有してもよい。また Ar_2 が、炭素原子数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基又は炭素原子数 3 ~ 15 の複素芳香環基である場合、 Ar_2 と Ar_3 とが、単結合、アルキル基を有してもよいメチレン基又はエチレン基のいずれかを介して互いに結合して環構造を形成してもよい。 Q は、下記一般式 [2 a] ~ [2 e] に示される置換基群から選ばれる置換基である。

[0008]

[化3]



(式 [2 a] ~ [2 e] において、 $R_1 \sim R_{27}$ は、それぞれ水素原子、フッ素原子、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基及びシアノ基から選択される置換基である。*は、 $A r_3$ との結合手を表す。))

発明の効果

[0009] 本発明に係る有機光電変換素子は、光電変換部に、吸収スペクトルの半値幅が広く、かつ構造自体の安定性が高い有機化合物が含まれている。このため、本発明によれば、可視光領域の全域での光電変換効率が良好であり、かつ素子自体の安定性が高い有機光電変換素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の有機光電変換素子における実施形態の一例を示す断面模式図である。

[図2]例示化合物 A 2 の紫外可視吸収スペクトルを示す図である。

[図3]例示化合物 A 1 9 の紫外可視吸収スペクトルを示す図である。

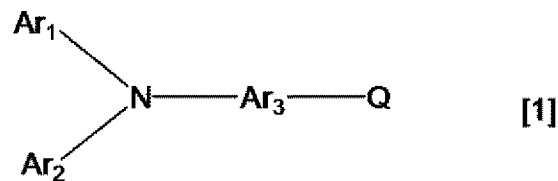
[図4]比較化合物 1 の紫外可視吸収スペクトルを示す図である。

[図5]比較化合物 2 の紫外可視吸収スペクトルを示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明は、電子捕集電極と、正孔捕集電極と、前記電子捕集電極と前記正孔捕集電極との間に配置されている光電変換部と、を有する有機光電変換素子に関する。本発明において、光電変換部は、少なくとも第一の有機化合物層を有し、この第一の有機化合物層は、下記一般式 [1] により表される化合物を有している。

[0012] [化4]



[0013] なお、一般式 [1] により表される化合物の詳細については、後述する。

[0014] 1. 有機光電変換素子

(1) 有機光電変換素子の実施形態

以下、図面を参照しながら、本発明に係る有機光電変換素子の実施形態について説明する。図 1 は、本発明の有機光電変換素子における実施形態の一例を示す断面模式図である。図 1 に示す有機光電変換素子 1 は、正孔捕集電極 1 3 と、電子捕集電極 1 4 と、正孔捕集電極 1 3 と電子捕集電極 1 4 との間に配置されている第一の有機化合物層 1 0 と、を有する。

[0015] 図 1 に示す有機光電変換素子 1 を構成する正孔捕集電極 1 3 は、第一の有機化合物層 1 0 で発生した電荷の一つである正孔を捕集する電極である。

[0016] 図 1 に示す有機光電変換素子 1 を構成する電子捕集電極 1 4 は、後述するように第一の有機化合物層 1 0 で発生した電荷の一つである電子を捕集する電極である。図 1 に示す有機光電変換素子 1 において、電子捕集電極 1 4 は、正孔捕集電極 1 3 よりも画素回路（例えば、読み出し回路 1 5）に近い側に配置されるが、本発明においては、正孔捕集電極 1 3 の方を電子捕集電極 1 4 よりも画素回路に近い側に配置してもよい。

[0017] 図1に示す有機光電変換素子1において、第一の有機化合物層10は、層内に、光を受けることで励起する化合物を有している。また第一の有機化合物層10は、当該化合物の分子を光で励起させた後で生じる電荷、即ち、電子及び正孔を電子捕集電極14、正孔捕集電極13へそれぞれ運搬する役割も果たしている。第一の有機化合物層10には、後述するように光を電荷に変換する有機化合物が含まれるため、第一の有機化合物層10は光電変換層又は光電変換部を構成する層である。ただし、本発明において、有機光電変換素子を構成する光電変換部は、第一の有機化合物層10のみに限定されるものではない。

[0018] 第一の有機化合物層10は、p型の有機半導体又はn型の有機半導体を含む層であることが好ましい。また、第一の有機化合物層10は、少なくともその一部がp型の有機半導体とn型の有機半導体とを含むバルクヘテロ層（混合層）であることがより好ましい。第一の有機化合物層10の少なくとも一部が、p型の有機半導体とn型の有機半導体とを含むバルクヘテロ層であることにより、素子の光電変換効率（感度）をより向上させることができる。また第一の有機化合物層10を形成する際に、p型の有機半導体とn型の有機半導体とを適当な混合比率で含ませることにより、第一の有機化合物層10内における電子移動度及び正孔移動度を高くすることができ、有機光電変換素子の光応答速度をより高速にすることができる。

[0019] 本発明において、第一の有機化合物層10は、一層で構成されるのが好ましいが、複数の層で構成されていてもよい。また本発明において、第一の有機化合物層10は、非発光であることが好ましい。ここでいう非発光とは、可視光領域（波長400nm～730nm）において発光量子効率が1%以下であること、好ましくは0.5%以下であること、より好ましくは0.1%以下の層であることをいう。光電変換部となる第一の有機化合物層10において、発光量子効率が1%を超えると、本発明の有機光電変換素子をセンサや撮像素子の構成部材として適用した場合にセンシング性能又は撮像性能に影響を与えるため、好ましくない。なお、第一の有機化合物層10に含ま

れ得る化合物の詳細については、後述する。

[0020] 図1に示す有機光電変換素子1において、正孔捕集電極13と第一の有機化合物層10との間には、第二の有機化合物層11が設けられている。本発明において、第二の有機化合物層11は、一層で構成されていてもよいし、複数の層で構成されていてもよい。また第二の有機化合物層11は、複数種の方法を有するバルクヘテロ層（混合層）であってもよい。図1に示す有機光電変換素子1において、第二の有機化合物層11は、第一の有機化合物層10から移動した正孔を正孔捕集電極13へ輸送する役割を果たす。また第二の有機化合物層11は、正孔捕集電極13から光電変換部へ電子が移動するのを抑制する。つまり、第二の有機化合物層11は、正孔輸送層又は電子ブロッキング層として機能する。図1に示すように、第二の有機化合物層11は、正孔捕集電極13と接していることが好ましい。

[0021] なお、本発明においては、図1に示すように、電子捕集電極14と第一の有機化合物層10との間に第三の有機化合物層12を設けてもよい。第三の有機化合物層12は、第一の有機化合物層10と電子捕集電極14との間に設けられる層である。図1に示す有機光電変換素子1において、第三の有機化合物層12は、第一の有機化合物層10から移動した電子を電子捕集電極14へ輸送する役割を果たす。また第三の有機化合物層12は、電子捕集電極14から第一の有機化合物層10へ正孔が流れ込むのを抑制する層（正孔ブロッキング層）であるため、イオン化ポテンシャルが高い層であることが好ましい。図1に示すように、第三の有機化合物層12を設ける場合、第三の有機化合物層12は、一層で構成されていてもよいし、複数の層で構成されていてもよい。また第三の有機化合物層12は、複数種の方法を有するバルクヘテロ層（混合層）であってもよい。また本発明において、第三の有機化合物層12は、図1に示すように、第一の有機化合物層10と電子捕集電極14との間に配置されている。このとき第三の有機化合物層12は、電子捕集電極14と接していることが好ましい。

[0022] 本発明において、電子捕集電極14と正孔捕集電極13との間に配置され

る層は、上述した三種類の層（第一の有機化合物層 10、第二の有機化合物層 11、第三の有機化合物層 12）に限定されるものではない。有機化合物層と正孔捕集電極 13 との間、又は有機化合物層と電子捕集電極 14 の間に介在層をさらに設けることができる。この介在層は、発生した電荷を電極に注入する際の電荷の注入効率を向上させる、もしくは電荷を印加した際に電荷が有機化合物層に注入されるのを阻止する目的で設けられる。この介在層を設ける場合、この介在層は有機化合物を有する有機化合物層であってもよいし、無機化合物を有する無機化合物層であってもよい。

[0023] 図 1 に示す有機光電変換素子 1 において、電子捕集電極 14 は、読み出し回路 15 と接続されている。ただし、読み出し回路 15 は、正孔捕集電極 13 と接続されていてもよい。読み出し回路 15 は、第一の有機化合物層 10 において発生した電荷に基づく情報を読み出し、例えば、後段に配された信号処理回路（不図示）に当該情報を伝える役割を果たす。読み出し回路 15 には、例えば、有機光電変換素子 1 において生じた電荷に基づく信号を出力するトランジスタが含まれている。

[0024] 図 1 に示す有機光電変換素子 1 において、正孔捕集電極 13 の上には無機保護層 16 が配置されている。無機保護層 16 は、電子捕集電極 14 と、第三の有機化合物層 12 と、第一の有機化合物層 10 と、第二の有機化合物層 11 と、正孔捕集電極 13 と、がこの順で積層されてなる部材を保護するための層である。無機保護層 16 の構成材料としては、酸化珪素、窒化珪素、酸化アルミニウム等が挙げられ、公知の成膜方法により層を形成することができる。

[0025] 図 1 に示す有機光電変換素子 1 において、無機保護層 16 の上には、カラーフィルタ 17 が配置されている。カラーフィルタ 17 としては、例えば、可視光のうち赤色の光を透過するカラーフィルタ等が挙げられる。また本発明において、カラーフィルタ 17 の設け方としては、有機光電変換素子一個あたり一つであってもよいし、有機光電変換素子複数個あたり一つであってもよい。さらにカラーフィルタ 17 を配列する際には、例えば、隣接する有

機光電変換素子とで、ベイヤー配列を形成してよい。

[0026] 図1に示す有機光電変換素子1において、カラーフィルタ17の上には、マイクロレンズ18等の光学部材が配置されている。マイクロレンズ18は、入射した光を光電変換部である第一の有機化合物層10に集光する役割を果たす。また本発明において、マイクロレンズ18の設け方としては、有機光電変換素子一個あたり一つであってもよいし、有機光電変換素子複数個あたり一つであってもよい。本発明においては、有機光電変換素子一個あたり一つのマイクロレンズ18を設けることが好ましい。

[0027] 本発明に係る有機光電変換素子を用いて光電変換を行う場合は、正孔捕集電極13と電子捕集電極14との間に電圧を印加することが好ましい。ここで両電極間に印加する電圧は、有機化合物層(10、11、12)の総膜厚にもよるが、好ましくは、1V以上15V以下である。より好ましくは、2V以上10V以下である。

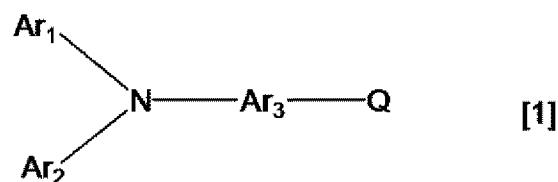
[0028] (2) 第一の有機化合物層

次に、本発明に係る有機光電変換素子の光電変換部に含まれる第一の有機化合物層について、層に含まれる構成材料と共に詳細に説明する。

[0029] (2-1) 一般式[1]の化合物

まず、第一の有機化合物層10に構成材料の一つとして含まれる下記一般式[1]の化合物について説明する。

[0030] [化5]



[0031] 式[1]において、Ar₁及びAr₂は、それぞれ独立的に、炭素原子数1~8のアルキル基、炭素原子数6~18の芳香族炭化水素基又は炭素原子数3~15の複素芳香環基を表す。

[0032] Ar₁及びAr₂で表されるアルキル基として、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i s o-プロピル基、n-ブチル基、i s o-ブチル基、s e c

ーブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基が挙げられる。好ましくは、メチル基及びtert-ブチル基である。

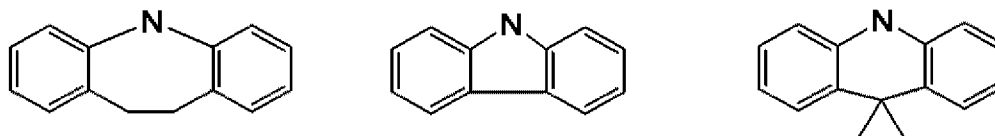
[0033] A_{r_1} 及び A_{r_2} で表される芳香族炭化水素基として、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、フルオレニル基等が挙げられる。昇華性の観点から、比較的分子量の小さい置換基が好ましく、具体的には、フェニル基及びナフチル基が好ましい。

[0034] A_{r_1} 及び A_{r_2} で表される複素芳香環基としては、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、キノリル基、イソキノリル基、チエニル基、フラニル基、ベンゾチエニル基、ベンゾフラニル基、トリアジニル基等が挙げられる。昇華性及び安定性の観点から、比較的分子量が小さく、安定性の高い置換基が好ましく、具体的には、ピリジル基、ベンゾチエニル基及びベンゾフラニル基が好ましい。

[0035] なお、 A_{r_1} 及び A_{r_2} は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、シアノ基、メチル基、エチル基、n-プロピル基、isopropyl基、n-ブチル基、isobutyl基、sec-butyl基、tert-butyl基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基等の炭素原子数1~6のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基及びクメニル基から選択される置換基をさらに有してもよい。 A_{r_1} 及び A_{r_2} のいずれかが炭素原子数1~6のアルキル基をさらに有する場合、当該アルキル基として、好ましいものはメチル基及びtert-ブチル基である。 A_{r_1} 及び A_{r_2} のいずれかがハロゲン原子をさらに有する場合、当該ハロゲン原子として好ましいものはフッ素原子である。

[0036] また、 A_{r_1} 及び A_{r_2} が、炭素原子数6~18の芳香族炭化水素基又は炭素原子数3~15の複素芳香環基である場合、 A_{r_1} と A_{r_2} とが、単結合、メチル基等のアルキル基を有してもよいメチレン基又はエチレン基のいずれかを介して互いに結合して、環構造、例えば、下記に示される環構造を形成してもよい。

[0037] [化6]



[0038] 式 [1] において、 A_{r_3} は、4個又は5個の六員環が縮合することにより構成される縮合多環芳香族炭化水素基を表す。ただし、アセン基に該当する置換基、具体的には、テトラセンジイル基及びペンタセンジイル基は除かれる。本発明において、 A_{r_3} で表される置換基からアセン基が除かれる理由については後述する。

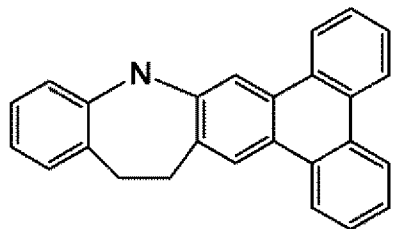
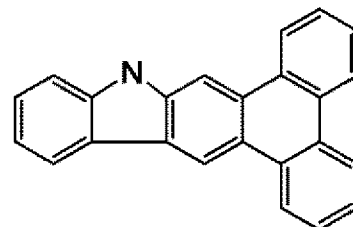
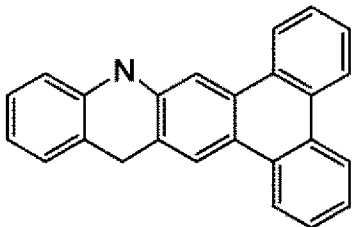
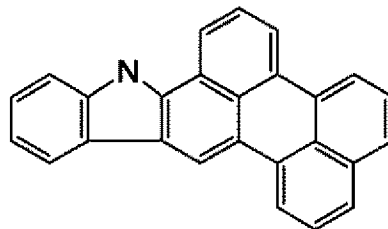
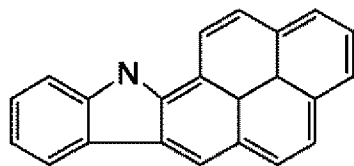
[0039] A_{r_3} で表される縮合多環芳香族炭化水素基として、好ましくは、ピレンジイル基、ベンゾピレンジイル基、トリフェニレンジイル基、ペリレンジイル基及びクリセンジイル基から選択される置換基である。化合物自体の昇華性を考慮すると、 A_{r_3} となる置換基として、より好ましいものは、比較的分子量の小さいピレンジイル基である。一方、化合物自体の吸収スペクトルの長波長化を考慮すると、 A_{r_3} となる置換基として、より好ましいものはペリレンジイル基である。他方、化合物自体の遷移（双極子）モーメントを考慮すると、 A_{r_3} となる置換基として、より好ましいものは、ピレン-1, 6-ジイル基又はペリレン-3, 10-ジイル基である。これら置換基は、ピレンジイル基やペリレンジイル基の中でも電子が遷移しやすく吸収係数が向上すると考えられる置換基だからである。

[0040] なお、 A_{r_3} は、フッ素原子、シアノ基、メチル基又はtert-ブチル基をさらに有していてもよい。

[0041] また、 A_{r_2} が、炭素原子数6～18の芳香族炭化水素基又は炭素原子数3～15の複素芳香環基である場合、 A_{r_2} と A_{r_3} とが、単結合、メチル基等のアルキル基を有してもよいメチレン基又はエチレン基のいずれかを介して互いに結合して環構造、例えば、下記に示される環構造を形成していてもよい。

[0042]

[化7]

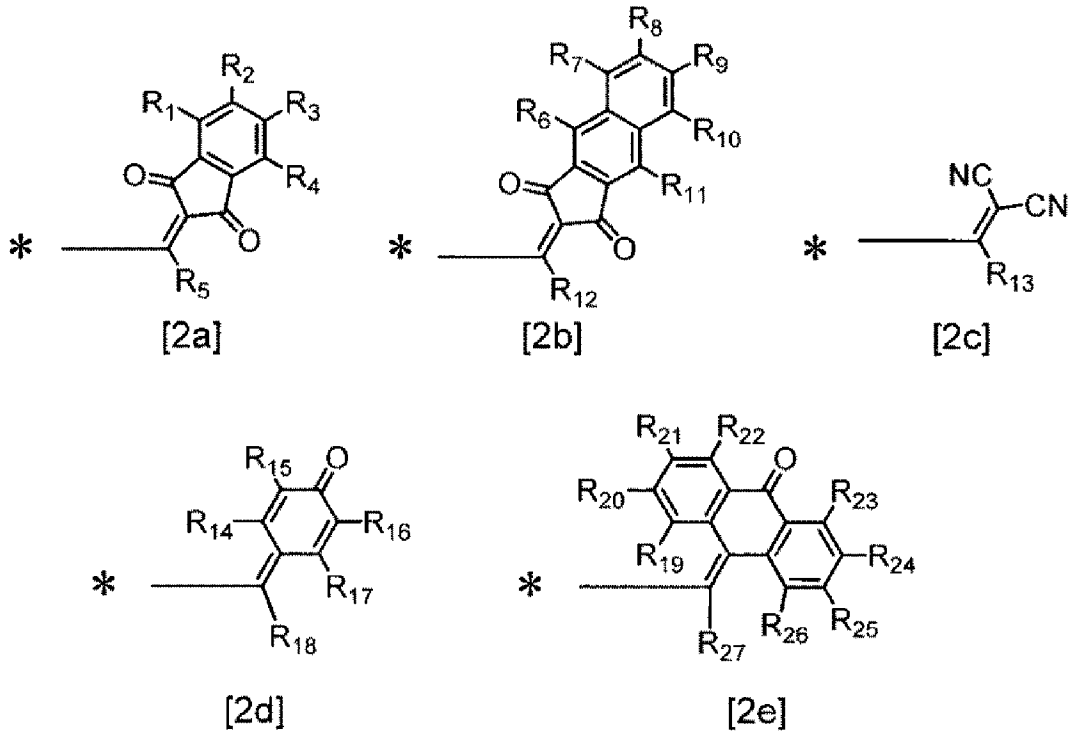


[0043] 式 [1] において、Qは、下記一般式 [2 a] ~ [2 e] により表される置換基群から選ばれる置換基である。昇華性及び安定性を考慮すると、式 [2 a] ~ [2 e] により表される置換基群のうち、好ましいものは、比較的分子量が小さく、かつ安定性の高い置換基である式 [2 a] ~ [2 c] により表される置換基群である。より好ましくは、[2 a] 又は [2 c] である。

。

[0044]

[化8]



[0045] 式 [2 a] ~ [2 e] において、R₁~R₂₇は、それぞれ水素原子、フッ素原子、炭素原子数 1~4 のアルキル基及びシアノ基から選択される置換基である。

[0046] R₁~R₂₇で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられるが、これら置換基の中でも、好ましくは、メチル基又はtert-ブチル基である。

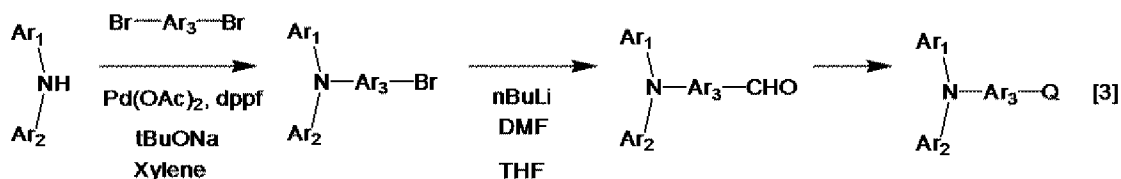
[0047] 式 [2 a] ~ [2 e] において、*は、Ar₃との結合手を表す。

[0048] (一般式 [1] の化合物の合成方法)

次に、一般式 [1] の化合物の合成方法について説明する。一般式 [1] の化合物は、例えば、下記式 [3] の合成スキームに従って合成することができる。

[0049]

[化9]



[0050] 式 [3] の合成スキームは、下記 [3 a] ~ [3 c] の反応をこの順番で行う合成スキームである。

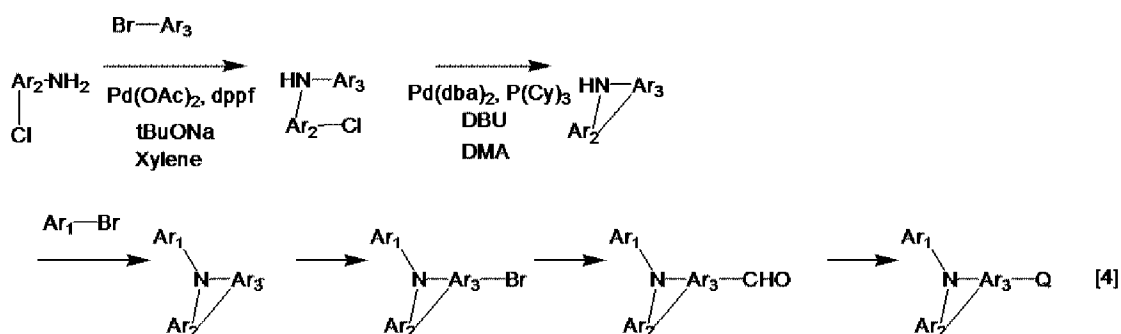
[3 a] Pd触媒を用いて、アリールジハライドとアミンとを1対1でクロスカップリングさせる反応

[3 b] n-ブチルリチウムを用いて、ハライドをホルミル（ケトン）化する反応

[3 c] クネーフェナーゲル縮合

[0051] また、式 [1] 中の Ar_1 及び Ar_2 が、又は Ar_2 及び Ar_3 が、単結合、（アルキル基を有してもよい）メチレン基又はエチレン基を介して結合することによって環構造を形成する場合、例えば、下記式 [4] の合成スキームに従って合成することができる。

[0052] [化10]



[0053] 式 [4] の合成スキームは、下記 [4 a] ~ [4 f] の反応をこの順番で行う合成スキームである。

[4 a] Pd触媒を用いて、アリールハライドとアミンとを1対1でクロスカップリングさせる反応

[4 b] Heck反応による環構造の形成

[4 c] Pd触媒を用いて、アリールハライドと上記 [4 b] で形成された

環構造を有するアミンとをクロスカップリングさせる反応

[4 d] $A r_3$ となる置換基（[4 b]にて形成された環構造に含まれている場合を含む）を対象としたB r化反応

[4 e] n-ブチルリチウムを用いて、ハライドをホルミル（ケトン）化する反応

[4 f] クネーフェナーゲル縮合

なお、式[4]において、上記[4 a]で用いられるアリアルハライドが、 $A r_1-B r$ である場合、 $A r_1$ 及び $A r_2$ が、単結合、（アルキル基を有してもよい）メチレン基又はエチレン基を介して結合されてなる環構造を有する化合物が得られる。

[0054]（一般式[1]の化合物の性質）

一般式[1]の化合物は、電子供与性の高い（ヘテロ）アリアルアミン部位と、電子受容性の高い置換基とが、2価の縮合多環芳香族炭化水素基（ $A r_3$ ）を介して連結している構造である。一般式[1]の化合物では、電子供与性の高い部位と、電子受容性の高い部位とを連結する置換基（連結基）は、比較的大きな縮合多環芳香族炭化水素基である。これにより、一般式[1]の化合物は、下記(i)及び(ii)の性質を有する。

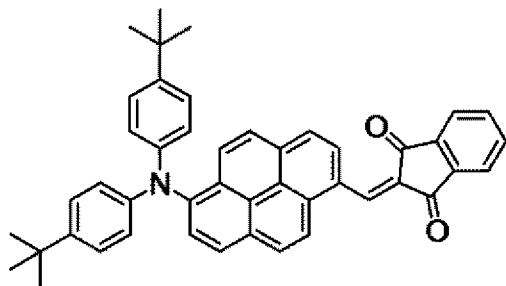
(i) 吸収スペクトルの半値幅（吸収の極大に対する相対吸光度が0.5以上となる波長領域の幅）が広く、吸収の極大が長波長領域に存在する。このため、可視光領域の全域に吸収領域を有する。

(ii) 構造上に反応活性部位がなく、化合物自体の安定性が高い。

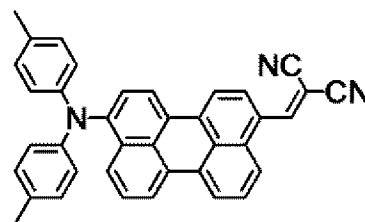
[0055] ここで、一般式[1]の化合物に該当する化合物の紫外可視吸収スペクトルの測定を行い、吸収スペクトルの概形、特に、吸収スペクトルの半値幅及び吸収の極大の位置（極大吸収波長）について検証する。図2は、下記に示される例示化合物A2の紫外可視吸収スペクトルを示す図である。また図3は、下記に示される例示化合物A19の紫外可視吸収スペクトルを示す図である。

[0056]

[化11]



例示化合物A2

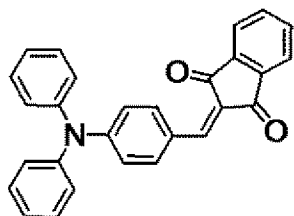


例示化合物A19

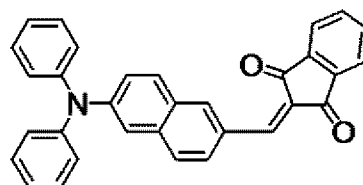
[0057] なお、紫外可視吸収スペクトルの測定は、希釈トルエン溶液中で、かつ室温の条件下で行っている。また、測定装置としては、JASCO社製のモデルV-560（商品名）が用いられている。測定の結果、例示化合物A2においては、図2より、極大吸収波長が546nmであり、可視光領域における半値幅が198nm（400nm～598nm）であった。また例示化合物A19においては、図3より、極大吸収波長が582nmであり、可視光領域における半値幅が112nmであった。

[0058] なお、発明者らは、下記に示される比較化合物1及び2の紫外可視吸収スペクトルも測定している。なお、比較化合物1は、特許文献1に開示されている化合物1-Aであり、また比較化合物2は、特許文献1に開示されている化合物1-Bである。

[0059] [化12]



比較化合物1



比較化合物2

[0060] 図4は、比較化合物1の紫外可視吸収スペクトルを示す図である。また図5は、比較化合物2の紫外可視吸収スペクトルを示す図である。なお、紫外可視吸収スペクトルの測定条件は、例示化合物A2及び例示化合物A19の場合と同様である。測定の結果、比較化合物1においては、図4より、極大

吸収波長は484 nmであり、可視光領域における半値幅は62 nmであった。また比較化合物2においては、図5より、極大吸収波長は498 nmであり、可視光領域における半値幅は76 nmであった。

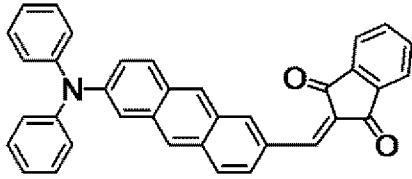
[0061] 各化合物の紫外可視吸収スペクトルの測定結果から、比較化合物1及び2は、化合物自体が吸収する光の波長領域が狭く、特に、赤領域（600 nm付近）においては吸収がほぼ無いことが示されている。このため、有機光電変換素子の構成材料としては適さない。一方、一般式[1]の化合物に該当する化合物（例示化合物A2、例示化合物A19）は、化合物自体の吸収波長領域が広く、かつ極大吸収波長が長波長側にシフトしている。

[0062] これについては、以下のように考察される。つまり、一般式[1]の化合物では、電子供与性部位と電子受容性部位とが、比較的大きな縮合多環芳香族炭化水素基を介して連結されている。このため、電子供与性部位と電子受容性部位との間での、CT (Charge-Transfer) 遷移に伴う吸収と、これら部位を連結する縮合多環芳香族炭化水素基の $\pi-\pi^*$ 遷移に伴う吸収と、が混在していると考えられる。ここで、極大吸収波長の長波長側へのシフトは、共役長が長い連結基である縮合多環芳香族炭化水素基を介してのCT遷移によるものであると考えられる。また吸収スペクトルの広域化（半値幅の拡張）は、電子供与性部位と電子受容性部位とを連結する縮合多環芳香族炭化水素基の $\pi-\pi^*$ 遷移によるものであると考えられる。

[0063] 次に、一般式[1]の化合物が、反応活性部位がなく、化合物自体の安定性が高いことについて説明する。これまでの説明から、一般式[1]の化合物自体の安定性については、電子供与性部位と電子受容性部位とを連結する縮合多環芳香族炭化水素基の大きさ、及び化合物の吸収スペクトルに関係があると考えられる。そこで、化合物中に含まれる連結基がアントラセン-2,6-ジイル基（縮合多環芳香族炭化水素基）である下記に示される比較化合物3の合成を試みた。なお、比較化合物3は、特許文献1に開示されている化合物1-Cである。

[0064]

[化13]



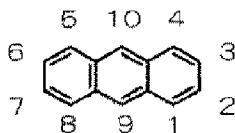
比較化合物3

[0065] しかしながら、比較化合物3は、合成途中において酸化により分解することが確認され、合成することができなかった。これは、比較化合物3が反応活性部位を有しているためと考えられる。

[0066] ところで、縮合多環芳香族炭化水素のうち、複数のベンゼン環が直線状に縮合した構造をもつ化合物をアセンと呼ぶ。アセン化合物の特徴の一つとして、縮合するベンゼン環の数が増加する（少なくとも3以上になる）につれて不安定な構造となることが知られている。

[0067] 例えば、下記に示すアセンの代表的な化合物であるアントラセンは、両端のベンゼン環による電子供与を受けるため、中央のベンゼン環の電子密度が高い。このため、アントラセンは、中央のベンゼン環において酸化反応を受けやすい。即ち、アントラセンは、中央の9位及び10位の位置に、酸化に対して不安定な部位（活性部位）を有する。

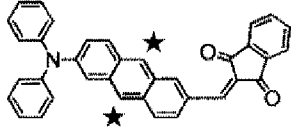
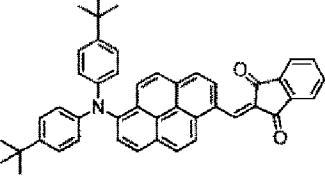
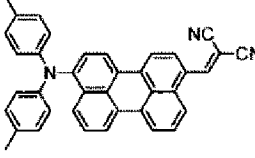
[0068] [化14]



[0069] ここで、例示化合物A2及びA19、並びに比較化合物3の構造を下記表1に示す。

[0070]

[表1]

化合物	分子構造における活性部位の有無
比較化合物3	
例示化合物A2	
例示化合物A19	

[0071] 表1に示すように、比較化合物3は、アセン類であるアントラセン骨格を部分構造として有している。またこのアントラセン骨格は、表1中の★で示した置換位置（9位、10位）が反応活性部位となる。このため比較化合物3は、酸化に対して不安定な化合物であるため、有機光電変換素子の構成材としては適さない材料である。一方で、一般式[1]で表される化合物に該当する化合物（例示化合物A2、例示化合物A19）は、反応活性部位を有する部分骨格を有していないため、酸化に対して安定な化合物である。

[0072] よって、一般式[1]の化合物は、上記(i)及び(ii)の性質を有する化合物であるため、比較化合物1～3と比較して、可視光領域の全域における光電変換が可能であり、一般式[1]の化合物を有する有機光電変換素子は素子自体の安定性が高くなる。

[0073] また一般式[1]の化合物を、有機光電変換素子の構成材料として用いる場合、一般式[1]の化合物を含む層（第一の有機化合物層10）を形成する方法としては、スピンコート法を採用してもよいが、真空下における蒸着（真空蒸着法）を利用するのが好ましい。真空蒸着法を利用すると、高純度な薄膜が形成できるからである。このように真空蒸着法を利用して第一の有

機化合物層を形成する場合、一般に、層の構成材料となる有機化合物の分子量が大きいほど高温が必要とされる。そして、必要とされる温度があまりにも高いと、構成材料となる有機化合物の熱分解等が起こり易い。従って、過度に加熱することなく昇華精製や成膜を行うことができるように、化合物の分子量がより小さいものを選択することが好ましい。また化合物を構成する部分構造として、反応活性な置換位置を有さないものを選択することは、高温下における化合物自体の安定性が高くなるので、好ましい。

[0074] 例えば、式 [1] 中の、 A_{r1} 及び A_{r2} の少なくともいずれかが芳香族炭化水素基である場合、フェニル基及びナフチル基は比較的分子量が小さい置換基であるので、好ましい。また A_{r1} 及び A_{r2} の少なくともいずれかが複素芳香環基である場合、ピリジル基、ベンゾチエニル基及びベンゾフラニル基は、比較的分子量が小さく、安定性の高い置換基であるので、好ましい。さらに、式 [1] 中の Q に該当する置換基のうち、式 [2 a] ~ [2 c] の置換基は、比較的分子量が小さく、安定性の高い置換基であるので、好ましい。

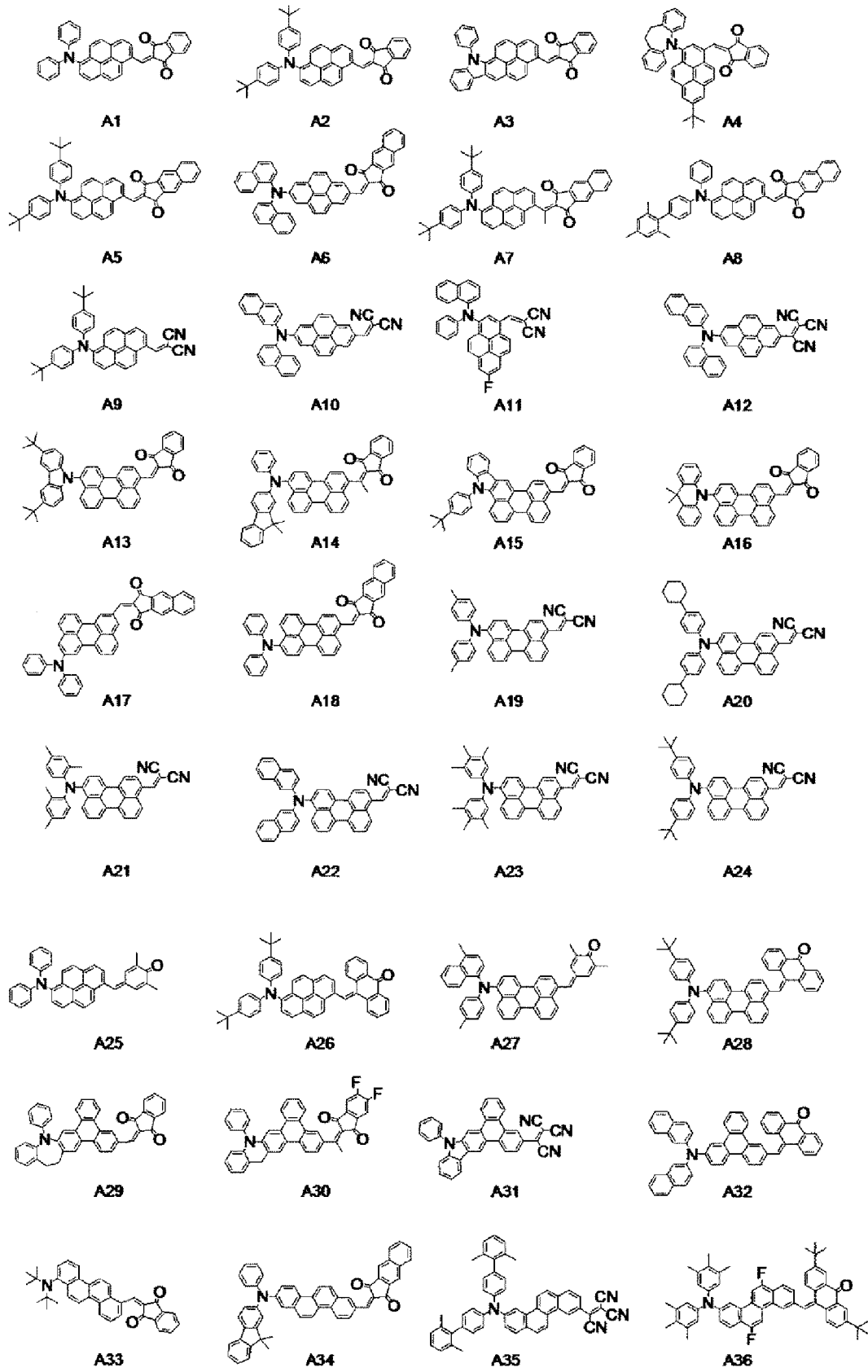
[0075] 本発明の有機光電変換素子において、第一の有機化合物層 10 等の有機光電変換素子の構成部材中に一般式 [1] の化合物が存在するか否かについては、有機光電変換素子に含まれる層について TOF-SIMS 等による分析をすることで検証することができる。また TOF-SIMS 等による分析に代えて、有機光電変換素子の構成材料を抽出し、IR、UV、NMR 等により分析する方法を採用してもよい。

[0076] (一般式 [1] の化合物の具体例)

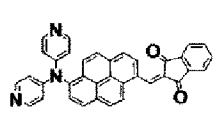
以下、一般式 [1] の化合物の具体例を示す。ただし、本発明において、一般式 [1] の化合物は、これら具体例に限定されるものではない。

[0077]

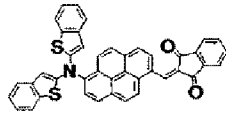
[化15]



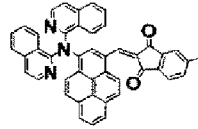
[0078] [化16]



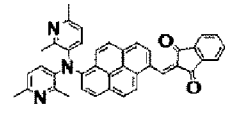
B1



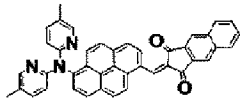
B2



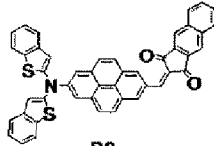
B3



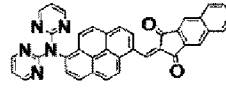
B4



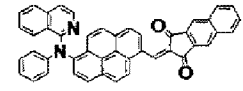
B5



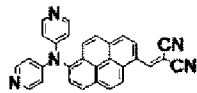
B6



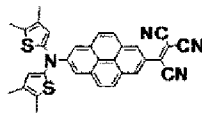
B7



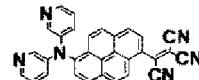
B8



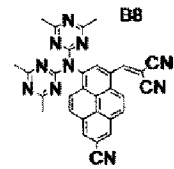
B9



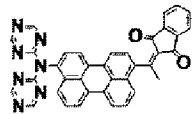
B10



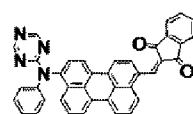
B11



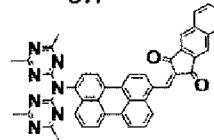
B12



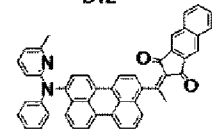
B13



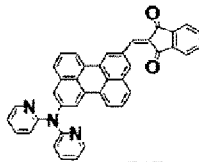
B14



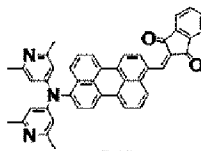
B15



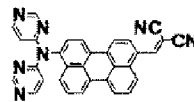
B16



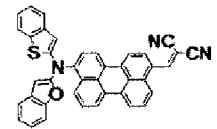
B17



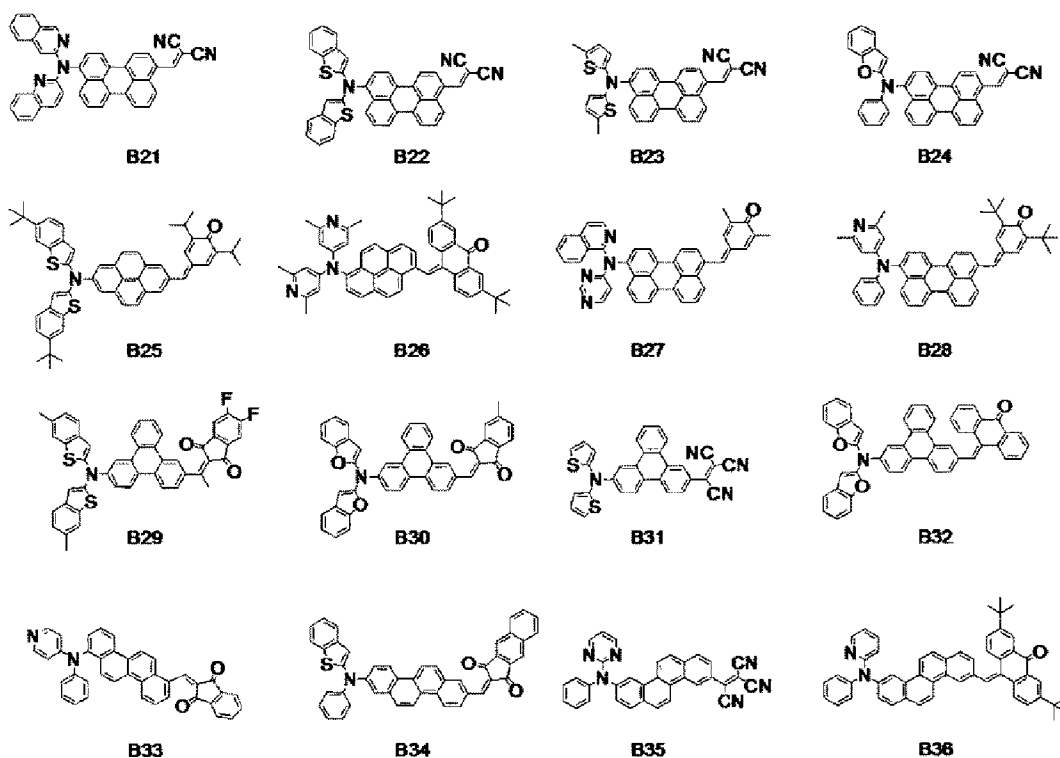
B18



B19



B20



[0079] 上に例示した化合物のうち、Aで始まる番号を有する化合物、すなわちA群に該当する化合物は、式[1]中の A_{r_1} 及び A_{r_2} が、置換基を有してもよい炭素原子数6~18の芳香族炭化水素基、又は置換基を有してもよい炭素原子数1~8のアルキル基である。これら置換基のいずれかを有することにより、化合物自体の化学的安定性が高くなるため、A群に該当する化合物は、熱安定性及び昇華性に優れる化合物である。

[0080] これらの化合物のうち、例示化合物A1~A12は、式[1]中の A_{r_3} がピレンジイル基であって、式[1]中のQが一般式[2a]~[2c]のいずれかであるため、特に熱安定性及び昇華性に優れる化合物である。また、例示化合物A13~A24は、式[1]中の A_{r_3} がペリレンジイル基であって、置換基Qが一般式[2a]~[2c]のいずれかであるため、特に極大吸収波長の長波長化及び昇華性に優れる化合物である。さらに、例示化合物A3、A4、A15及びA16は、 A_{r_1} 及び A_{r_2} 、又は A_{r_2} 及び A_{r_3} が、単結合、アルキル基（例えば、メチル基）を有してもよいメチレン基又はエチレン基を介して結合することで環構造が形成されている。この環構造の形

成により化合物自体の融点が上昇するため、熱安定性に優れる化合物である。

[0081] 例示した化合物のうち、Bで始まる番号を有する化合物、すなわちB群に該当する化合物は、式[1]中の A_{r_1} 及び A_{r_2} のいずれかが、置換基を有してもよい炭素原子数3～15の複素芳香環基である。ここで、当該複素芳香環が窒素原子を有する場合、この窒素原子が有する電子吸引力により、化合物自体の酸化電位が高くなる（換言すると、酸化電位が深くなる）ため、酸化に対して安定な化合物となる。また当該複素芳香環が硫黄原子や酸素原子を有する場合、硫黄原子や酸素原子が多く非共有電子対を有するため、分子間の相互作用が大きくなり、キャリア輸送能に優れる化合物となる。即ち、B群に該当する化合物は、電子的な効果による安定性やキャリア輸送性という点において、特に優れる化合物である。

[0082] このうち、例示化合物B1～B12は、式[1]中の A_{r_3} がピレンジイル基であって、式[1]中のQが一般式[2a]～[2c]のいずれかであるため、特に熱安定性及び昇華性に優れる化合物である。また、例示化合物B13～B24は、式[1]中の A_{r_3} がペリレンジイル基であって、式[1]中のQが一般式[2a]～[2c]のいずれかであるため、特に極大吸収波長の長波長化及び昇華性に優れる化合物である。

[0083] (2-2) 第一の有機化合物層に含まれる一般式[1]の化合物以外の材料
第一の有機化合物層10は、一般式[1]の化合物のみからなる層であってもよい。これは、一般式[1]の化合物が、可視光を吸収して励起子を生成する機能、及びこの励起子から電荷、即ち、正孔及び電子を生成・運搬する機能を有しているためである。特に、可視光を吸収して励起子を生成する機能が優れている。

[0084] ただし、本発明においては、一般式[1]の化合物以外の他の材料が第一の有機化合物層10に含まれていてもよい。ここでいう他の材料としては、可視光を吸収して励起子を生成する機能を有する光吸収材料及び光吸収材料の励起子から電荷、即ち、正孔及び電子を生成・運搬する機能を有する光電

変換誘起材料が挙げられる。ここで、第一の有機化合物層 10 に、一般式 [1] の化合物以外の材料（光吸収材料、光電変換誘起材料）が含まれる場合、第一の有機化合物層 10 に含まれる光吸収材料及び光電変換誘起材料の種類は、それぞれ一種類でもよいし、二種類以上であってもよい。また、光電変換部に一般式 [1] の化合物以外の材料（光吸収材料、光電変換誘起材料）が含まれる場合、光電変換部は、一般式 [1] の化合物を有する第一の有機化合物層 10 と、他の材料を有する層とが積層されてなる積層体であってもよい。このように光電変換部が複数の層を積層してなる積層体で構成されている場合、積層体を構成する各層は、電子捕集電極 14 から正孔捕集電極 13 へ向かう方向に積層されていることが好ましい。

[0085] 一般式 [1] の化合物以外の光電変換誘起材料としては、n 型有機半導体、具体的には、フラレン誘導体、NTCDI 等のナフタレン化合物、PTCDI 等のペリレン化合物、SubPc 等のフタロシアニン化合物、DCV3T 等のチオフェン化合物等が挙げられる。これら光電変換誘起材料の中でもフラレン誘導体が好ましい。フラレン誘導体は、上述した n 型有機半導体の中でも、励起子から電荷（正孔及び電子）を生成・運搬する機能が特に優れており、また可視光を吸収して励起子を生成する機能をも備える材料だからである。これら光電変換誘起材料は、一種類を用いてもよいし、二種類以上を用いてもよい。

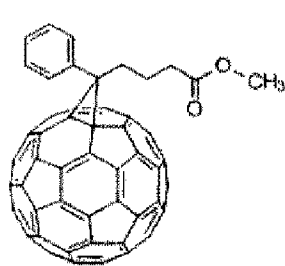
[0086] フラレン誘導体が共通して有する骨格であるフラレンは、多数の炭素原子のみで構成される閉殻空洞状のクラスターの総称である。またフラレンとしては、具体的には、C60 や高次のフラレンである C70、C74、C76、C78 等が挙げられる。

[0087] フラレン誘導体は、フラレンにアルキル基、アリール基、複素環基等の置換基が導入された化合物である。以下の説明において、フラレン及びフラレン誘導体をまとめて「フラレン類」と呼ぶことがある。これら化合物は、そのうちの一種類を選択して用いてもよいし、複数種類を選択して用いてもよい。

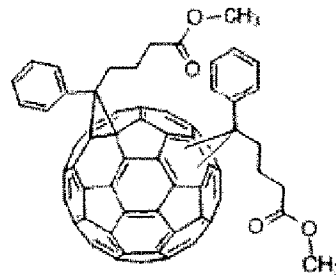
[0088] 第一の有機化合物層10に含まれるフラレン類は、n型の有機半導体として用いることができる。またフラレン類の分子は、フルオランテン骨格同士でスタッキングを起こすため、各分子を第一の有機化合物層10内において一定の方向に連ねる（配向させる）ことができる。これにより、電子の経路が形成されるため、電子輸送性が向上し、有機光電変換素子の高速応答性が向上する。第一の有機化合物層10に含まれるフラレン類の含有量は、好ましくは、第一の有機化合物層10全体に対して、20体積%以上80体積%以下である。

[0089] 第一の有機化合物層10に含まれ得るフラレン類（フラレン、フラレン誘導体）として、例えば、フラレンC60、フラレンC70、フラレンC76、フラレンC78、フラレンC80、フラレンC82、フラレンC84、フラレンC90、フラレンC96、フラレンC240、フラレン540、ミックسدフラレン、フラレンナノチューブ、下記に示されるフラレン誘導体等が挙げられる。

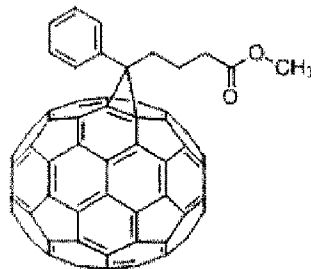
[0090] [化17]



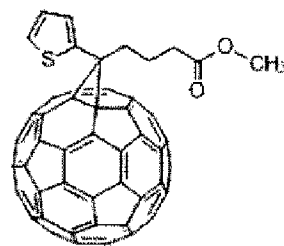
[60]PCBM



bis[60]PCBM



[70]PCBM



[60]ThCBM

[0091] (3) 第一の有機化合物層以外の部材の構成材料

次に、本発明の有機光電変換素子を構成する第一の有機化合物層以外の部材の構成材料について説明する。

[0092] (3-1) 基板

図1においては示されていないが、本発明の有機光電変換素子は、基板を有していてもよい。基板としては、例えば、シリコン基板、ガラス基板、フレキシブル基板等が挙げられる。

[0093] (3-2) 正孔捕集電極

正孔捕集電極13の構成材料としては、導電性が高く、透明性を有する材料であれば特に制限されない。

[0094] 具体的には、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属硼化物、有機導電性化合物、これらを複数種組み合わせた混合物等が挙げられる。さらに具体的には、アンチモンやフッ素等をドーパした酸化錫 (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、アルミニウム等の金属材料及びこれら金属材料の酸化物や窒化物等の導電性化合物 (例えば、窒化チタン (TiN) 等)、さら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、硫化銅等の無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の有機導電性材料、及びこれらとITO又は窒化チタンとの積層物等が挙げられる。正孔捕集電極13の構成材料として、特に好ましくは、窒化チタン、窒化モリブデン、窒化タンタル及び窒化タングステンから選択される材料である。

[0095] (3-3) 電子捕集電極

電子捕集電極14の構成材料として、具体的には、ITO、酸化亜鉛インジウム、 SnO_2 、ATO (アンチモンドープ酸化スズ)、 ZnO 、AZO (Alドープ酸化亜鉛)、GZO (ガリウムドープ酸化亜鉛)、 TiO_2 、FTO (フッ素ドープ酸化スズ) 等が挙げられる。

[0096] 上述した二種類の電極 (13、14) の形成方法は、それぞれに使用され

る電極材料との適性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。

[0097] ITOを用いて電極(13、14)を形成する場合、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(ゾルーゲル法等)、酸化インジウムスズの分散物の塗布等の方法で電極を形成することができる。また、かかる場合、形成された電極(ITO電極)の表面について、UV-オゾン処理、プラズマ処理等を施してもよい。TiNを用いて電極(13、14)を形成する場合、反応性スパッタリング法をはじめとする各種の成膜方法を用いることができる。また、かかる場合、形成された電極(TiN電極)にアニール処理、UV-オゾン処理、プラズマ処理等を施してもよい。

[0098] (3-4) 第二の有機化合物層

本発明の有機光電変換素子において、第二の有機化合物層11の構成材料としては、正孔輸送材料又は正孔注入材料として用いられる有機化合物が挙げられる。

[0099] (3-5) 第三の有機化合物層

本発明の有機光電変換素子において、第三の有機化合物層12の構成材料としては、イオン化ポテンシャルが高い材料、具体的には、電子輸送材料又は電子注入材料として用いられる有機化合物が挙げられる。なお、第一の有機化合物層10の構成材料の一つであるフラレン骨格を有する第一の化合物は、上述したように、電子輸送性が優れている材料であるので、第三の有機化合物層12の構成材料として使用することができる。

[0100] 2. 本発明の有機光電変換素子の用途

本発明の有機光電変換素子は、第一の有機化合物層の構成材料を適宜設定することで、異なる波長の光に対応する有機光電変換素子とすることができる。なお、ここでいう「波長」とは、所定の有機光電変換素子が受光する光の波長である。このように、異なる波長に対応する有機光電変換素子を複数

種類有する場合において、これら複数種類の有機光電変換素子を正孔捕集電極から電子捕集電極へ向かう方向に積層させると、図1に示されるカラーフィルタを必要としない有機光電変換装置が得られる。この有機光電変換装置に含まれる複数種類の有機光電変換素子のうち、少なくとも一種類の有機光電変換素子は、本発明に係る有機光電変換素子である。

[0101] 本発明に係る有機光電変換素子は、面内方向に二次元に配置することで光エリアセンサの構成部材として用いることができる。光エリアセンサは、有機光電変換素子を複数有し、複数の有機光電変換素子が、表方向及び列方向にそれぞれ複数配置されている。なお、この光エリアセンサに含まれる有機光電変換素子を、上述した有機光電変換装置に換えてもよい。

[0102] 本発明に係る有機光電変換素子は、撮像素子の構成部材として用いることができる。撮像素子は、各々が受光画素となる複数の有機光電変換素子と、それぞれの有機光電変換素子に接続されているトランジスタとを有する。なお、ここでいうトランジスタは、有機光電変換素子から生じた電荷を読み出すトランジスタである。このトランジスタによって読み出された電荷に基づく情報は、撮像素子に接続されているセンサ部に伝達される。このセンサ部としては、例えば、CMOSセンサ、CCDセンサ等があげられる。それぞれの受光画素で取得した情報がセンサ部に集められることで画像を得ることができる。

[0103] 撮像素子は、例えば、カラーフィルタ等の光学フィルタを、各受光画素にそれぞれ対応するように有してもよい。有機光電変換素子が、特定の波長の光に対応している場合、この有機光電変換素子に対応可能な波長領域の光を透過するカラーフィルタを有することが好ましい。カラーフィルタは、受光画素1つにつき1つ設けてもよいし、複数の受光画素につき1つのカラーフィルタを設けてもよい。

なお、撮像素子が有する光フィルタとしては、カラーフィルタに限定されず、他にも、赤外線の波長以上の波長を透過するローパスフィルタ、紫外線の波長以下の波長を透過するUVカットフィルタ、ロングパスフィルタ等が

使用できる。

撮像素子は、マイクロレンズ等の光学部材を、例えば、各受光画素にそれぞれ対応するように有してもよい。撮像素子が有するマイクロレンズは、外部からの光を撮像素子が有する有機光電変換素子を構成する光電変換部に集光するレンズである。マイクロレンズは、受光画素1つにつき1つ設けてもよいし、複数の受光画素につき1つ設けてもよい。受光画素が複数設けられている場合は、複数（2以上の所定数）の受光画素につき1つのマイクロレンズが設けられるのが好ましい。

[0104] 本発明に係る有機光電変換素子は、撮像装置に用いることができる。撮像装置は、複数のレンズを有する撮像光学系と、撮像光学系を通過した光を受光する撮像素子と、を有する。また、撮像装置は、撮像光学系と接合可能な接合部と、撮像素子とを有する撮像装置であってもよい。ここでいう撮像装置とは、より具体的には、デジタルカメラやデジタルスチルカメラをいう。

また撮像装置は、外部からの信号を受信する受信部をさらに有してもよい。受信部が受信する信号は、撮像装置の撮像範囲、撮像の開始及び撮像の終了の少なくともいずれかを制御する信号である。また撮像装置は、撮像により取得した画像を外部に送信する送信部をさらに有してもよい。このように、受信部や送信部を有することで、撮像装置をネットワークカメラとして用いることができる。

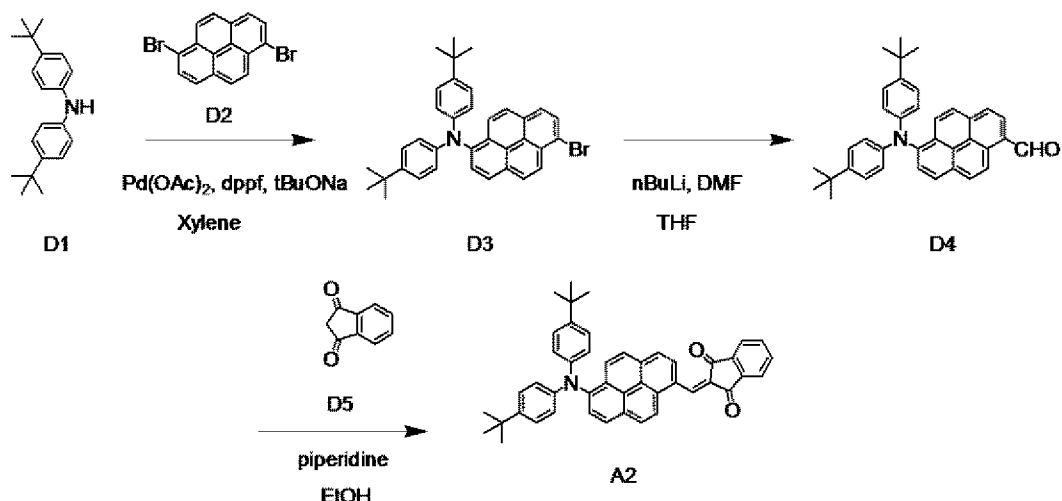
実施例

[0105] [合成例1] 例示化合物A2の合成

下記に示される合成スキームに従って例示化合物A2を合成した。

[0106]

[化18]



[0107] (1) 化合物D3の合成

500 mLナスフラスコに、以下に示す試薬、溶媒を投入した。

化合物D1 : 2.00 g (7.11 mmol)

化合物D2 : 3.84 g (10.6 mmol)

酢酸パラジウム : 127 mg (0.57 mmol)

1,1-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン : 788 mg (1.42 mmol)

ナトリウムtert-ブトキシド : 1.37 g (14.2 mmol)

脱水キシレン : 400 mL

[0108] 次に、窒素下において、反応溶液を攪拌しながら7時間加熱還流させた。

反応終了後、メンブランフィルターでろ過してろ液を得た。得られたろ液を水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させた後、このろ液を減圧濃縮することで粗生成物を得た。次に、この粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:トルエン/ヘプタン=1/1)で精製することにより、化合物D3を2.55 g得た(収率64%)。

[0109] (2) 化合物D4の合成

200 mL三口フラスコに、以下に示す試薬、溶媒を投入した。

化合物D3 : 2.00 g (3.57 mmol)

脱水THF : 100 mL

[0110] 次に、反応溶液を、窒素雰囲気下、 -80°C において1時間攪拌した。次に、*n*-ブチルリチウム3.30 ml (5.36 mmol)をゆっくり滴下した後、さらに反応溶液を1時間攪拌した。次に、攪拌した反応溶液に脱水DMF 0.55 ml (7.14 mmol)をゆっくり滴下した。滴下終了後、反応溶液を徐々に室温へと昇温させた。次に、反応溶液に0.1規定の塩酸水溶液を30 ml加えた後、クロロホルムを用いて抽出操作を行った。この抽出操作によって得られた有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させた後、この有機層を減圧濃縮することで粗生成物を得た。次に、この粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：トルエン／ヘプタン＝2／1）で精製することにより、化合物D4を1.05 g得た（収率58%）。

[0111] (3) 例示化合物A2の合成

200 mLナスフラスコに、以下に示す試薬、溶媒を投入した。

化合物D4：500 mg (0.98 mmol)

化合物D5：215 mg (1.47 mmol)

ピペリジン：数滴

エタノール：50 ml

[0112] 次に、窒素雰囲気下において、反応溶液を攪拌しながら7時間加熱還流させた。反応終了後、メンブランフィルターで溶液をろ過して、粗生成物を得た。次に、この粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：トルエン／ヘプタン＝2／1）で精製することにより、例示化合物A2を262 mg得た（収率42%）。

[0113] 以下の方法により、得られた例示化合物A2の同定を行った。

[MALDI-TOF-MS（マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析）（Bruker社製Autoflex LRF（商品名））]

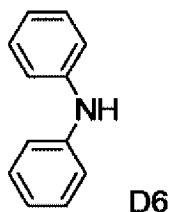
実測値： $m/z = 637.51$ 、計算値： $\text{C}_{46}\text{H}_{39}\text{NO}_2 = 637.81$ [紫外可視吸収スペクトル測定]

得られた例示化合物A2について紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、極大吸収波長（ λ_{max} ）は546 nmであった。

[0114] [合成例2] 例示化合物A1の合成

合成例1(1)において、化合物D1の代わりに下記化合物D6を使用する以外は、合成例1と同様の方法により合成を行い、例示化合物A1を得た。

[0115] [化19]



[0116] 得られた化合物の同定を行った。結果を以下に示す。

[MALDI-TOF-MS]

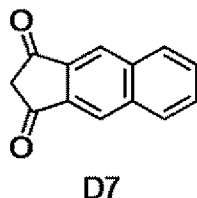
実測値： $m/z = 525.87$ 、計算値： $C_{38}H_{23}NO_2 = 525.59$ [紫外可視吸収スペクトル測定]

$\lambda_{max} : 524 \text{ nm}$

[0117] [合成例3] 例示化合物A5の合成

合成例1(3)において、化合物D5の代わりに下記化合物D7を使用する以外は、合成例1と同様の方法により合成を行い、例示化合物A5を得た。

[0118] [化20]



[0119] 得られた化合物の同定を行った。結果を以下に示す。

[MALDI-TOF-MS]

実測値： $m/z = 687.56$ 、計算値： $C_{50}H_{41}NO_2 = 687.87$ [紫外可視吸収スペクトル測定]

$\lambda_{max} : 574 \text{ nm}$

[0120] [合成例4] 例示化合物A9の合成

50mlナスフラスコに、以下に示す試薬、溶媒を投入した。

化合物D4 : 250mg (0.49mmol)

マロノニトリル : 48mg (0.74mmol)

脱水ジクロロメタン : 10ml

[0121] 次に、反応溶液中にトリエチルアミンを数滴滴下した後、反応溶液を室温下で24時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させた後、この溶液を減圧濃縮することで、粗生成物を得た。次に、この粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム）で精製することにより、例示化合物A9を178mg（収率65%）得た。

[0122] 得られた化合物の同定を行った。結果を以下に示す。

[MALDI-TOF-MS]

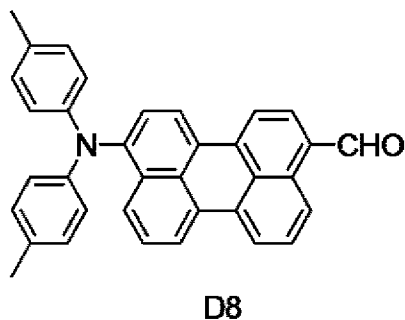
実測値 : $m/z = 557.86$ 、計算値 : $C_{40}H_{35}N_3 = 557.73$ [紫外可視吸収スペクトル測定]

$\lambda_{max} : 504nm$

[0123] [合成例5] 例示化合物A19の合成

合成例4において、化合物D4の代わりに下記化合物D8を使用する以外は、合成例4と同様の方法により合成を行い、例示化合物A19を得た。

[0124] [化21]



[0125] 得られた化合物の同定を行った。結果を以下に示す。

[MALDI-TOF-MS]

実測値 : $m/z = 523.22$ 、計算値 : $C_{38}H_{25}N_3 = 523.63$ [紫外可

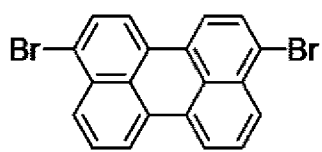
視吸収スペクトル測定]

λ_{max} : 582 nm

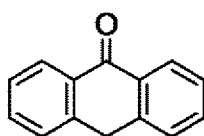
[0126] [合成例6] 例示化合物A28の合成

合成例1(1)において、化合物D2の代わりに下記化合物D9を使用し、合成例1(3)において、化合物D5の代わりに下記化合物D10を使用する以外は、合成例1と同様の方法により合成を行い、例示化合物A28を得た。

[0127] [化22]



D9



D10

[0128] 得られた化合物の同定を行った。結果を以下に示す。

[MALDI-TOF-MS]

実測値 : $m/z = 735.72$ 、計算値 : $C_{55}H_{45}NO = 735.95$ [紫外可視吸収スペクトル測定]

λ_{max} : 569 nm

[0129] [合成例7] 例示化合物A7の合成

(1) 化合物D11の合成

200 mL三口フラスコに、以下に示す試薬、溶媒を投入した。

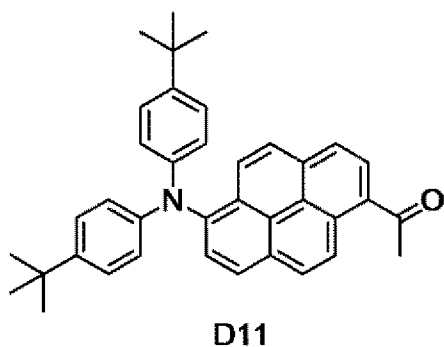
化合物D3 : 1.00 g (1.78 mmol)

脱水THF : 50 mL

[0130] 次に、反応溶液を、窒素雰囲気下、 -80°C において1時間攪拌した。その後、*n*-ブチルリチウム1.15 mL (2.68 mmol)をゆっくり滴下した後、さらに反応溶液を1時間攪拌した。その後、脱水N,N-ジメチルアセトアミド0.33 mL (3.57 mmol)をゆっくり滴下した。滴下終了後、反応溶液を徐々に室温へと昇温させた。次に、反応溶液に0.1規定の塩酸水溶液30 mLを加えた後、クロロホルムを用いて抽出操作を行

った。この抽出操作によって得られた有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させた後、この有機層を減圧濃縮することで粗生成物を得た。次に、この粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：トルエン／ヘプタン＝1／2）で精製することにより、下記に示される化合物D11を354mg得た（収率38％）。

[0131] [化23]



[0132] (2) 例示化合物A7の合成

200mLナスフラスコに、以下に示す試薬、溶媒を投入した。

化合物D11：354mg（0.68mmol）

化合物D7：198mg（1.01mmol）

ピペリジン：数滴

エタノール：30ml

[0133] 次に、窒素雰囲気下において、反応溶液を攪拌しながら24時間加熱還流させた。反応終了後、メンブランフィルターでろ過して粗生成物を得た。次に、この粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：トルエン／ヘプタン＝2／1）で精製することにより、例示化合物A7を191mg得た（収率40％）。

[0134] 得られた化合物の同定を行った。結果を以下に示す。

[0135] [MALDI-TOF-MS]

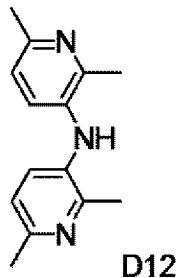
実測値：m/z = 701.51、計算値：C₅₁H₄₃NO = 701.89 [紫外可視吸収スペクトル測定]

λ_{max} : 558nm

[0136] [合成例 8] 例示化合物 B 4 の合成

合成例 1 (1) において、化合物 D 1 の代わりに下記化合物 D 1 2 を使用する以外は、合成例 1 と同様の方法により合成を行い、例示化合物 B 4 を得た。

[0137] [化24]



[0138] 得られた化合物の同定を行った。結果を以下に示す。

[MALDI-TOF-MS]

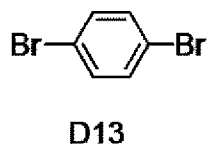
実測値： $m/z = 583.21$ 、計算値： $C_{40}H_{29}N_3O_2 = 583.68$ [紫外可視吸収スペクトル測定]

$\lambda_{max} : 523 \text{ nm}$

[0139] [合成例 9] 比較化合物 1 の合成

合成例 1 (1) において、化合物 D 2 の代わりに下記化合物 D 1 3 を使用する以外は、合成例 1 と同様の方法により合成を行い、比較化合物 1 を得た。なお、比較化合物 1 は、特許文献 1 に記載の化合物 1-A に該当する。

[0140] [化25]



[0141] 得られた化合物の同定を行った。結果を以下に示す。

[MALDI-TOF-MS]

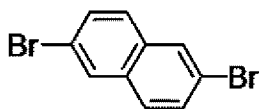
実測値： $m/z = 401.51$ 、計算値： $C_{28}H_{19}NO_2 = 401.46$ [紫外可視吸収スペクトル測定]

$\lambda_{max} : 484 \text{ nm}$

[0142] [合成例 10] 比較化合物 2 の合成

合成例 1 (1) において、化合物 D 2 の代わりに下記化合物 D 1 4 を使用する以外は、合成例 1 と同様の方法により合成を行い、比較化合物 2 を得た。なお、比較化合物 2 は、特許文献 1 に記載の化合物 1 - B に該当する。

[0143] [化26]



D14

[0144] 得られた化合物の同定を行った。結果を以下に示す。

[MALDI-TOF-MS]

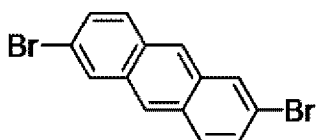
実測値： $m/z = 451.31$ 、計算値： $C_{32}H_{21}NO_2 = 451.51$ [紫外可視吸収スペクトル測定]

$\lambda_{max} : 498 \text{ nm}$

[0145] [合成例 11] 比較化合物 3 の合成

合成例 1 (1) において、化合物 D 2 の代わりに下記化合物 D 1 5 を使用する以外は、合成例 1 と同様の方法により比較化合物 3 の合成を試みた。なお、比較化合物 3 は、特許文献 1 に記載の化合物 1 - C に該当する。

[0146] [化27]



D15

[0147] 合成例 1 (1) の操作 (アリールアミンとのクロスカップリング反応) の後、化合物の安定性が低下し、カラム精製中に純度低下が確認された。また合成例 1 (2) の操作 (n-ブチルリチウムを用いたホルミル化反応) でも、目的物の収率が著しく低下したため、生成物自体が安定でないことを確認した。結果として、比較化合物 3 を得ることはできず、比較化合物 3 を有する素子を作製するまでには至らなかった。

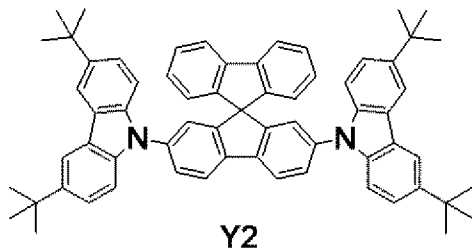
[0148] [実施例 1] 光電変換素子の作製

基板上に、正孔捕集電極、電子ブロッキング層（第二の有機化合物層）、光電変換部（第一の有機化合物層）、正孔ブロッキング層（第三の有機化合物層）、及び電子捕集電極が順次形成されている光電変換素子を、以下に説明する方法により作製した。

[0149] まず Si 基板の上に、インジウム亜鉛酸化物を成膜した後、所望の形状となるようにパターニング加工を施すことにより、正孔捕集電極を形成した。このとき正孔捕集電極の膜厚を 100 nm とした。このように正孔捕集電極が形成された基板を電極付基板として、次の工程で使用した。

[0150] 次に、この電極付基板上に、下記表 2 に示される有機化合物層及び電極層を連続成膜した。なお、このとき対向する電極（電子捕集電極）の電極面積が 3 mm² となるようにした。また電子ブロッキング層の構成材料 Z1 として、下記化合物 Y2 を用いた。

[0151] [化28]



[0152] [表2]

	構成材料	膜厚 [nm]
第二の有機化合物層	Z1: 化合物 Y2	50
第一の有機化合物層	Z2: 例示化合物 A2 (光吸収材料) Z3: フーレン C60 (光電変換誘起材料) (Z2:Z3=30:70 (重量比))	200
第三の有機化合物層	フーレン C60	10
電子捕集電極	インジウム亜鉛酸化物	30

[0153] 以上により、有機光電変換素子を得た。

[0154] [実施例 2 ~ 13、比較例 1 ~ 2] 光電変換素子の作製

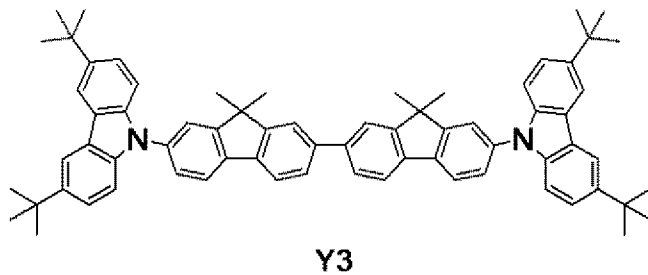
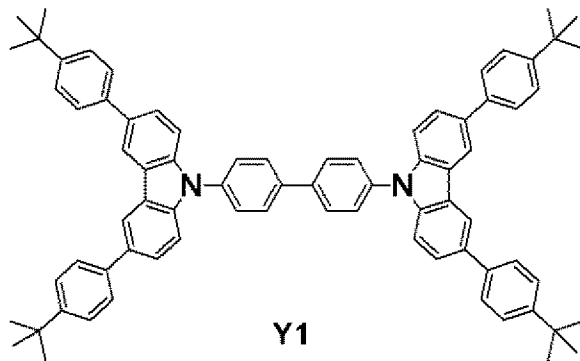
実施例 1 において、第二の有機化合物層の構成材料 Z1、並びに第一の有機化合物層の構成材料 Z2 及び Z3 を、下記表 2 に示すように適宜変更した

こと以外は、実施例 1 と同様の方法により有機光電変換素子を作製した。なお、実施例 5、10 及び 12 で使用した化合物 Y 1、並びに実施例 3、4 及び 9 で使用した化合物 Y 3 の構造を以下に示す。

[0155] [表3]

	Z1	Z2	Z3
実施例2	化合物Y2	例示化合物A9	フラーレンC60
実施例3	化合物Y3	例示化合物A31	フラーレンC60
実施例4	化合物Y3	例示化合物A1	フラーレンC60
実施例5	化合物Y1	例示化合物A13	フラーレンC60
実施例6	化合物Y2	例示化合物B4	フラーレンC60
実施例7	化合物Y2	例示化合物A28	フラーレンC60
実施例8	化合物Y2	例示化合物A7	フラーレンC60
実施例9	化合物Y3	例示化合物A3	フラーレンC60
実施例10	化合物Y1	例示化合物B2	フラーレンC60
実施例11	化合物Y2	例示化合物A19	フラーレンC70
実施例12	化合物Y1	例示化合物B5	フラーレンC70
実施例13	化合物Y2	例示化合物A35	フラーレンC70
比較例1	化合物Y2	比較化合物1	フラーレンC60
比較例2	化合物Y2	比較化合物2	フラーレンC60

[0156] [化29]



[0157] [光電変換素子の特性の評価]

実施例及び比較例において得られた素子について、光電変換素子の特性を測定・評価した。

[0158] (1) 電流特性

具体的には、素子に電圧 5 V を印加した際に素子に流れる電流を確認した。その結果、実施例において作製した有機光電変換素子においては、明所での電流と暗所での電流との比（（明所での電流）／（暗所での電流））がいずれも 100 倍以上であった。このため、各実施例においてそれぞれ作製した有機光電変換素子はいずれも良好に機能していることが確認された。

[0159] (2) 量子収率（外部量子収率）

得られた有機光電変換素子について、外部量子効率を測定した。外部量子効率は、素子に対して、正孔捕集電極と電子捕集電極との間に 5 V の電圧を印加した状態で、波長 450 nm、500 nm 及び 600 nm のそれぞれにおける、強度 $50 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ の単色光を素子へ照射した時に流れる光電流密度を測定する事で算出した。光電流密度は、照射時の電流密度から遮光時での暗電流密度を差し引いて求めた。測定に用いた単色光として、キセノンランプ（商品名：XB-50101AA-A、ウシオ電機（株）製）から出射される白色光を、モノクロメータ（商品名：MC-10N、リッー応用光学（株）製）で単色化したものを用いた。素子への電圧印加及び電流計測は、ソースメータ（商品名：R6243、（株）アドバンテスト製）を用いて行った。また、外部量子効率の測定の際には、素子に対して垂直に光を入射し、上部電極側から測定を行った。結果を下記表 4 に示す。

[0160]

[表4]

	外部量子収率		
	@450nm	@500nm	@600nm
実施例1	◎	◎	◎
実施例2	◎	◎	○
実施例3	◎	◎	○
実施例4	◎	◎	○
実施例5	◎	◎	○
実施例6	◎	◎	○
実施例7	◎	◎	○
実施例8	◎	◎	◎
実施例9	◎	◎	○
実施例10	◎	◎	◎
実施例11	◎	◎	◎
実施例12	◎	◎	○
実施例13	◎	◎	○
比較例1	◎	◎	×
比較例2	◎	◎	×

◎:外部量子収率が60%以上

○:外部量子収率が30%以上60%未満

×:外部量子収率が30%未満

[0161] 表4より、本発明に係る有機光電変換素子は、青領域（波長450nm付近）、緑領域（波長500nm付近）及び赤領域（波長600nm付近）において、いずれも外部量子効率が高いため、可視光領域の全域において効率良く光電変換できることがわかった。一方、比較例の有機光電変換素子では、波長600nmにおける光電変換効率が小さいことがわかった。これは、本発明に係る有機光電変換素子に含まれる光吸収材料の吸収スペクトルの半値幅が広く、波長600nm付近においても吸収が大きいことに起因する。

[0162] 以上、各実施例において説明したように、上記一般式[1]により表される有機化合物を光電変換層に含ませることにより、可視光領域の全域において効率よく光電変換することが可能であり、かつ有機光電変換素子自体が安定化することがわかった。

[0163] この出願は2016年3月3日に出願された日本国特許出願第2016-040865からの優先権を主張するものであり、その内容を引用してこの出願の一部とするものである。

符号の説明

[0164] 1 : 有機光電変換素子、10 : 第一の有機化合物層、11 : 第二の有機化合物層（電子ブロッキング層）、12 : 第三の有機化合物層（正孔ブロッキング層）、13 : 正孔捕集電極、14 : 電子捕集電極、15 : 読み出し回路、16 : 無機保護層、17 : カラーフィルタ、18 : マイクロレンズ

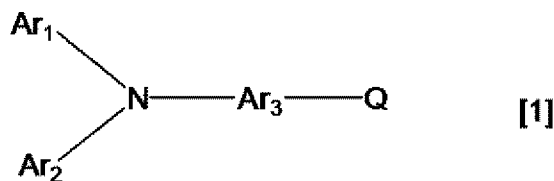
請求の範囲

[請求項1] 電子捕集電極と、正孔捕集電極と、前記電子捕集電極と前記正孔捕集電極との間に配置されている光電変換部と、を有する有機光電変換素子であって、

前記光電変換部が、少なくとも第一の有機化合物層を有し、

前記第一の有機化合物層が、下記一般式 [1] により表される化合物を有する有機光電変換素子。

[化1]



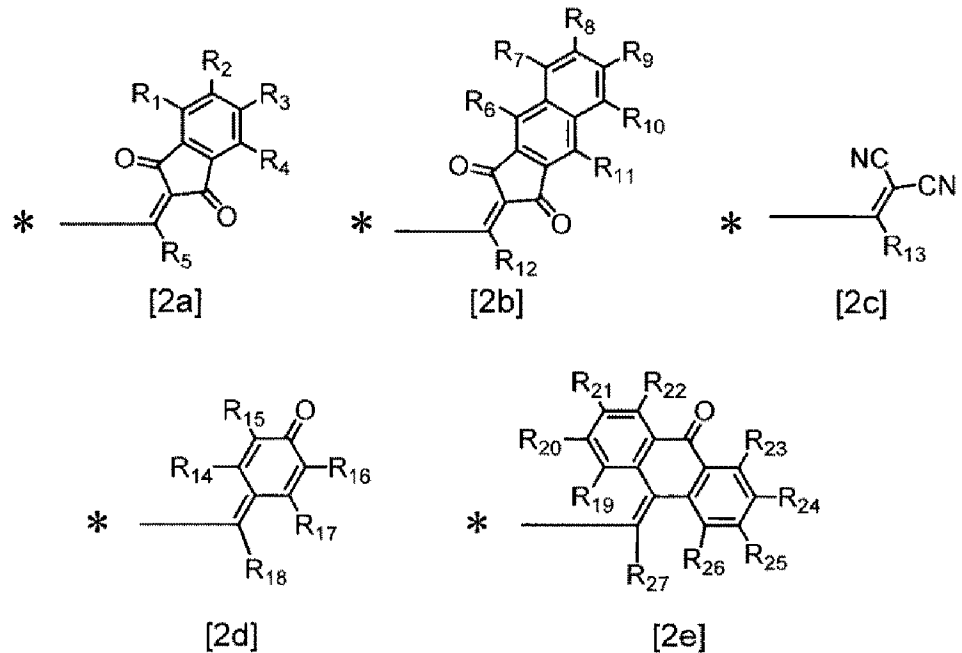
(式 [1] において、 Ar_1 及び Ar_2 は、それぞれ炭素原子数 1~8 のアルキル基、炭素原子数 6~18 の芳香族炭化水素基又は炭素原子数 3~15 の複素芳香環基を表す。なお、 Ar_1 及び Ar_2 は、ハロゲン原子、シアノ基、炭素原子数 1~6 のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基及びクメニル基から選択される置換基をさらに有してもよい。なお、 Ar_1 及び Ar_2 が、炭素原子数 6~18 の芳香族炭化水素基又は炭素原子数 3~15 の複素芳香環基である場合、 Ar_1 と Ar_2 とが、単結合、アルキル基を有してもよいメチレン基又はエチレン基のいずれかを介して、互いに結合して環構造を形成してもよい。

Ar_3 は、4 個又は 5 個の六員環が縮合することにより構成される縮合多環芳香族炭化水素基 (アセン基を除く。) を表す。なお、 Ar_3 は、フッ素原子、シアノ基、メチル基又は tert-ブチル基をさらに有してもよい。また Ar_2 が、炭素原子数 6~18 の芳香族炭化水素基又は炭素原子数 3~15 の複素芳香環基である場合、 Ar_2 と Ar_3 とが、単結合、アルキル基を有してもよいメチレン基又はエチレン基のいずれかを介して、互いに結合して環構造を形成してもよい。

。

Qは、下記一般式 [2 a] ~ [2 e] により表される置換基群から選ばれる置換基である。

[化2]



(式 [2 a] ~ [2 e] において、R₁ ~ R₂₇は、それぞれ水素原子、フッ素原子、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基及びシアノ基から選択される置換基である。*は、A r₃との結合手を表す。))

[請求項2]

前記 A r₃が、ピレンジイル基、ベンゾピレンジイル基、トリフェニレンジイル基、ペリレンジイル基又はクリセンジイル基である請求項 1 に記載の有機光電変換素子。

[請求項3]

前記 A r₁又は A r₂において、前記芳香族炭化水素基が、フェニル基又はナフチル基であり、前記複素芳香環基が、ピリジル基、ベンゾチエニル基又はベンゾフランニル基である請求項 1 又は 2 に記載の有機光電変換素子。

[請求項4]

前記 Qが、前記式 [2 a] ~ [2 c] から選ばれる置換基である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の有機光電変換素子。

- [請求項5] 前記第一の有機化合物層が、さらにフラーレン誘導体を有する請求項1～4のいずれか一項に記載の有機光電変換素子。
- [請求項6] 前記正孔捕集電極と前記光電変換部との間に、第二の有機化合物層が配置されている請求項1～5のいずれか一項に記載の有機光電変換素子。
- [請求項7] 前記電子捕集電極と前記光電変換部との間に、第三の有機化合物層が配置されている請求項1～6のいずれか一項に記載の有機光電変換素子。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載の有機光電変換素子を複数有し、複数の前記有機光電変換素子が面内方向に二次元に配置されている光エリアセンサ。
- [請求項9] 受光する光の波長が異なる複数種類の有機光電変換素子を有し、前記複数種類の有機光電変換素子のうち少なくとも一種類の有機光電変換素子が請求項1～7のいずれか一項に記載の有機光電変換素子であり、前記複数種類の有機光電変換素子が積層されている有機光電変換装置。
- [請求項10] 請求項9に記載の有機光電変換装置を複数有し、複数の前記光電変換装置が、面内方向に二次元に配置されている光エリアセンサ。
- [請求項11] 請求項10に記載の光エリアセンサであって、
複数の有機光電変換素子と、前記複数の有機光電変換素子のそれぞれに接続されたトランジスタと、を有し、
前記有機光電変換素子が、請求項1～7のいずれか一項に記載の有機光電変換素子であり、
前記有機光電変換素子が受光画素である撮像素子。
- [請求項12] 前記撮像素子が、前記受光画素に対応したカラーフィルタ又は光フィルタを有する請求項11に記載の撮像素子。
- [請求項13] 前記撮像素子が光フィルタを有し、前記光フィルタが、赤外線の波長以上の波長の光を透過するローパスフィルタ又は紫外線の波長以下

の波長の光を透過するロングパスフィルタのいずれかである請求項 12 に記載の撮像素子。

[請求項14] 複数の前記受光画素のそれぞれに対応するように光学部材が配置されている請求項 11～13 のいずれか一項に記載の撮像素子。

[請求項15] 撮像光学系と、前記撮像光学系を通過した光を受光する撮像素子とを有し、前記撮像素子が、請求項 11～14 のいずれか一項に記載の撮像素子である撮像装置。

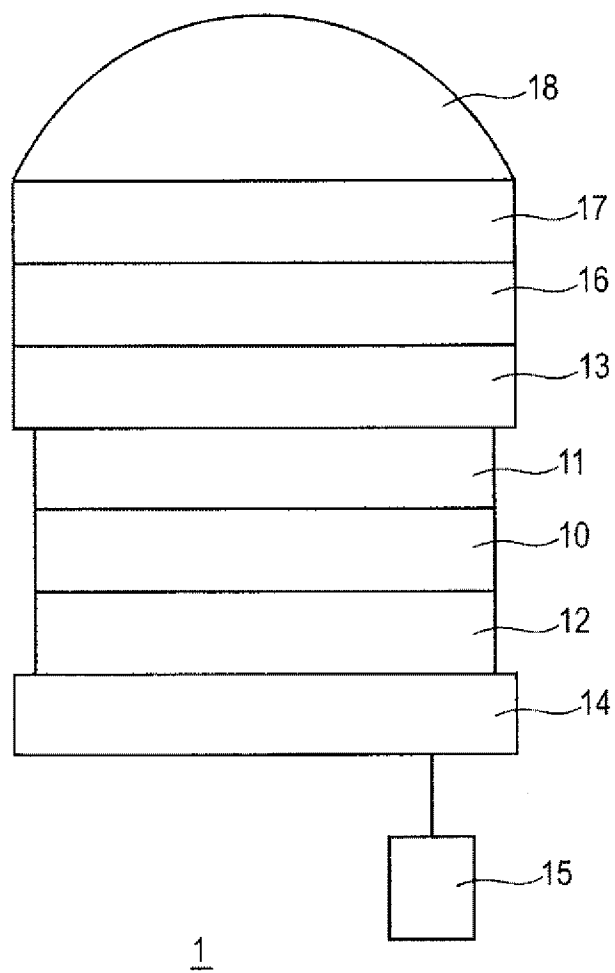
[請求項16] 撮像光学系と接合可能な接合部と、請求項 10～14 のいずれか一項に記載の撮像素子と、を有する撮像装置。

[請求項17] 前記撮像装置が、デジタルカメラ又はデジタルスチルカメラである請求項 15 又は 16 に記載の撮像装置。

[請求項18] 外部からの信号を受信する受信部をさらに有し、前記信号が、前記撮像装置の撮像範囲、撮像の開始、撮像の終了の少なくともいずれかを制御する信号である請求項 15～17 のいずれか一項に記載の撮像装置。

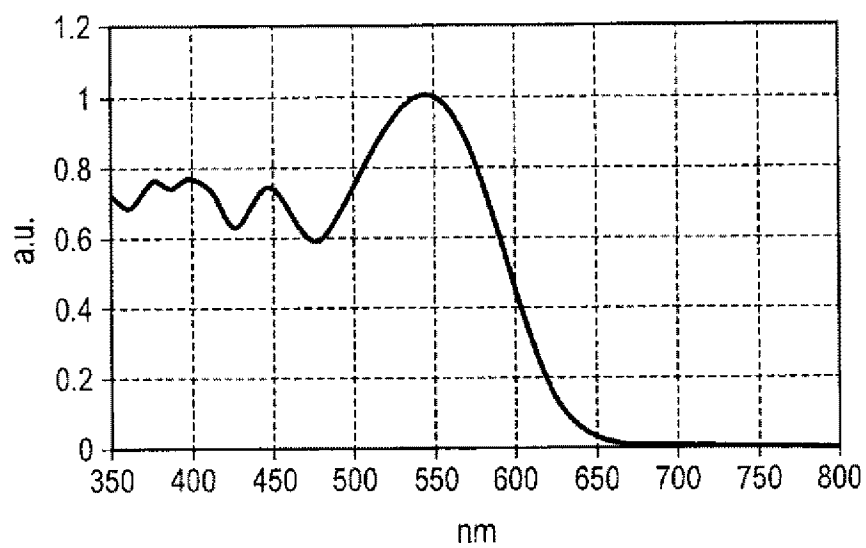
[請求項19] 取得した画像を外部に送信する送信部をさらに有する請求項 15～18 のいずれか一項に記載の撮像装置。

[図1]

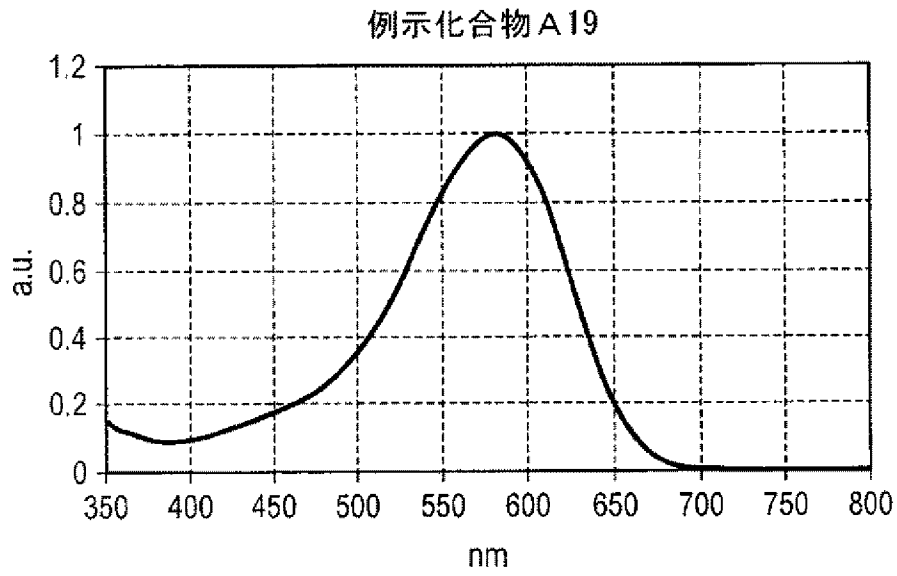


[図2]

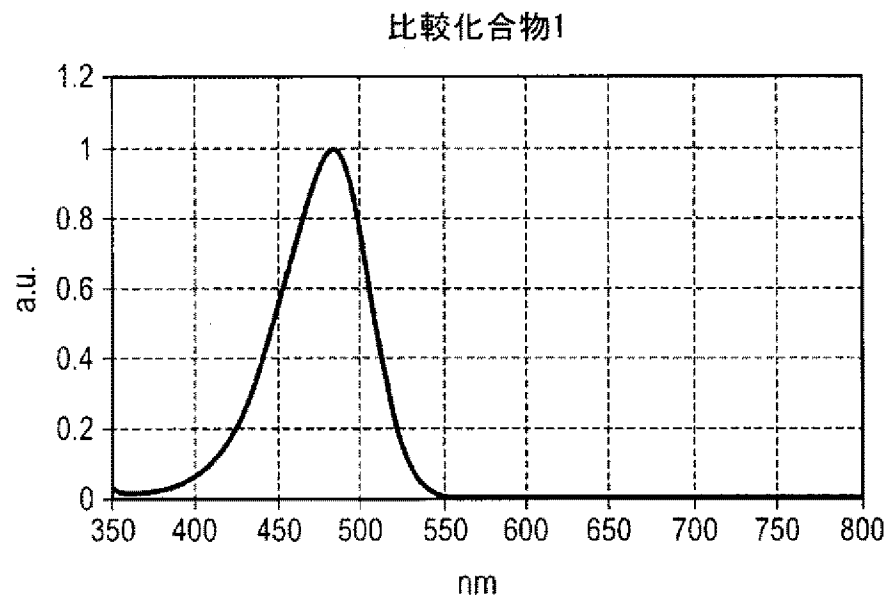
例示化合物 A2



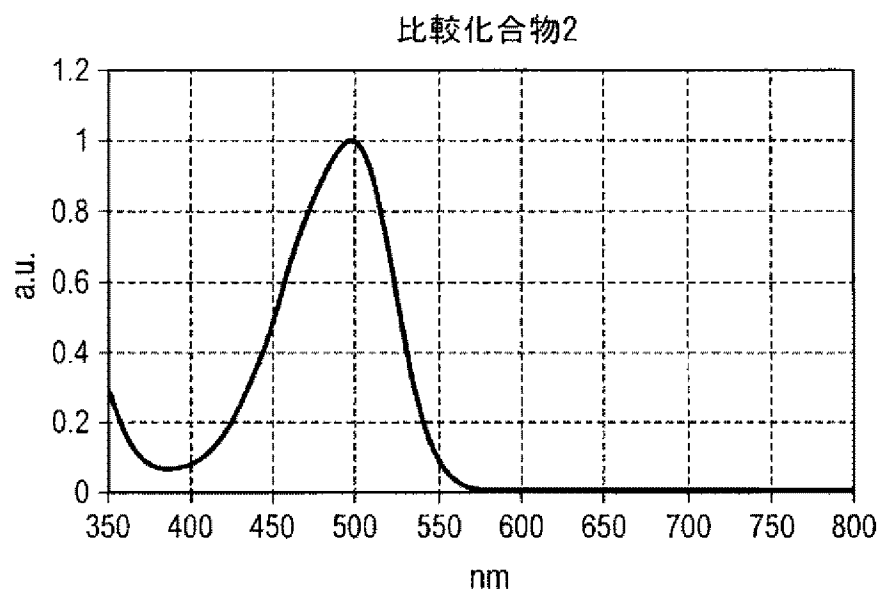
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/001226

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/42(2006.01)i, C07C211/61(2006.01)i, C07C255/42(2006.01)i,
H01L27/146(2006.01)i, H04N5/369(2011.01)i

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)

H01L51/42-48, C07C211/61, C07C255/42, H01L27/146, H04N5/369

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	JP 2011-213706 A (Fujifilm Corp.), 27 October 2011 (27.10.2011), paragraphs [0031] to [0218]; fig. 1 to 2 & US 2011/0056562 A1 paragraphs [0047] to [0306]; fig. 1 to 2 & EP 2292586 A2 & EP 2786983 A1 & CN 102020573 A & KR 10-2011-0027610 A & TW 201127788 A & CN 103992237 A	1-19
A	ZHU, Lijun et al., N-Annulated perylene dyes with adjustable photophysical properties, Tetrahedron Letters, 2011, Vol.52, No.48, p.6411-6414, DOI:10.1016/j.tetlet.2011.09.077 particularly, 1st paragraph, Scheme 2, Figure 1a	1-19

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

"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
23 February 2017 (23.02.17)

Date of mailing of the international search report
14 March 2017 (14.03.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L51/42(2006.01)i, C07C211/61(2006.01)i, C07C255/42(2006.01)i, H01L27/146(2006.01)i, H04N5/369(2011.01)i

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))

Int.Cl. H01L51/42-48, C07C211/61, C07C255/42, H01L27/146, H04N5/369

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 2011-213706 A (富士フイルム株式会社) 2011.10.27, [0031]-[0218], 図 1-2 & US 2011/0056562 A1 [0047]-[0306], 図 1-2 & EP 2292586 A2 & EP 2786983 A1 & CN 102020573 A & KR 10-2011-0027610 A & TW 201127788 A & CN 103992237 A	1-19

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 23.02.2017	国際調査報告の発送日 14.03.2017
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 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) 佐竹 政彦 電話番号 03-3581-1101 内線 3255

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
A	ZHU, Lijun et al., N-Annulated perylene dyes with adjustable photophysical properties, Tetrahedron Letters, 2011, Vol.52, No.48, p.6411-6414, DOI:10.1016/j.tetlet.2011.09.077 特に, 第1段落, Scheme 2, Figure 1a	1-19