

(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
2018年1月25日(25.01.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/016354 A1

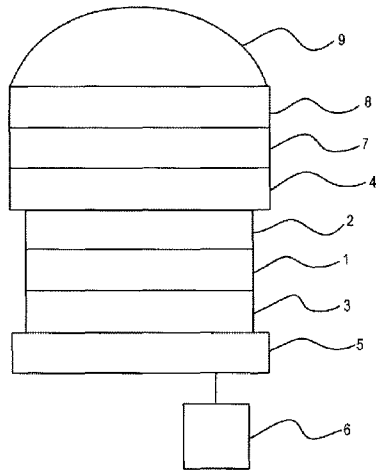
- (51) 国際特許分類:
C07D 333/20 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
C07D 409/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/024986
- (22) 国際出願日: 2017年7月7日(07.07.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-143317 2016年7月21日(21.07.2016) JP
- (71) 出願人: キヤノン株式会社 (CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山田 直樹(YAMADA Naoki); 〒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). 鎌谷 淳(KAMATANI Jun); 〒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). 大類 博揮(OHRUI Hiroki); 〒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). 岩脇 洋伸(IWAWAKI Hironobu); 〒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). 板橋 真澄(ITABASHI Masumi); 〒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). 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). 塩原 悟(SHIOBARA Satoru); 〒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). 山口 智奈(YAMAGUCHI Tomona); 〒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). 高橋 哲生(TAKAHASHI Tetsuo); 〒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).

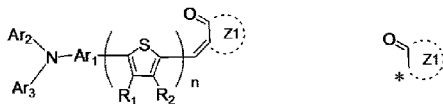
(54) Title: ORGANIC COMPOUND AND ORGANIC PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT COMPRISING SAME

(54) 発明の名称: 有機化合物及びそれを有する有機光電変換素子

[図2]



(57) Abstract: The present disclosure provides an organic compound represented by general formula 1. In general formula 1: a partial structure Z1 represents a condensed polycyclic group optionally containing a nitrogen atom in the skeleton and containing a 5-membered cycle and/or a 6-membered cycle, said partial structure Z1 optionally having, as a substituent, a carbonyl group, a dicyanovinylidene group, a halogen atom, a cyano group, an alkyl group, an alkoxy group, an aromatic heterocyclic group or an aryl group; R₁ and R₂ represent an alkyl group, an aryl group, an aromatic heterocyclic group, a halogen group or a cyano group; Ar₁ represents an arylene group or a divalent aromatic heterocyclic group; Ar₂ and Ar₃ represent an aryl group or an aromatic heterocyclic group; and n represents an integer of 1-4.



[1]



WO 2018/016354 A1

(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, JO, 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.

(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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本開示は、下記一般式1で示される有機化合物を提供する。一般式1において、部分構造Z1は、骨格中に窒素原子を含んでもよい縮合多環基であって、5員環及び6員環の少なくとも一方を含む縮合多環基を表す。部分構造Z1は、カルボニル基、ジシアノビニリデン基、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、芳香族複素環基またはアリーール基を置換基として有しても良い。R₁及びR₂はアルキル基、アリーール基、芳香族複素環基、ハロゲン基、シアノ基を表す。Ar₁はアリーレン基または2価の芳香族複素環基を表し、Ar₂及びAr₃はアリーール基または芳香族複素環基を表す。nは1~4の整数を表す。

明 細 書

発明の名称：有機化合物及びそれを有する有機光電変換素子

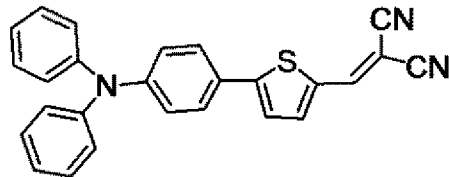
技術分野

[0001] 本発明は、有機化合物並びにそれを有する有機光電変換素子、有機光電変換装置、光エリアセンサ、撮像素子及び撮像装置に関する。

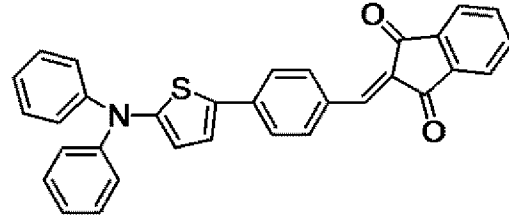
背景技術

[0002] 撮像素子には、半導体中に光電変換部位を2次元的に配列して画素とし、各画素の光電変換により発生した信号をCCD回路やCMOS回路により電荷転送、読み出しを行う平面型受光素子が広く用いられている。一方、光電変換部に有機化合物を用いたフォトダイオードが知られている。非特許文献1には、化合物R-1を有機光電変換層に用いた素子の記載がある。特許文献1には、化合物R-2を有機光電変換層に用いた素子の記載がある。

[0003] [化1]



R-1



R-2

[0004] しかし、特許文献1及び非特許文献1に記載の有機化合物は、光吸収の感度、特に長波長側の感度が十分ではない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-77198号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Chemical Communications 2012年，48（71）号，P8907-8909.

発明の概要

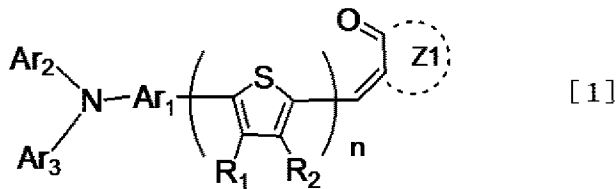
発明が解決しようとする課題

[0007] そこで、本発明は、光吸収の感度が高い有機化合物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

[0008] 本発明の有機化合物は、下記一般式 1 で示される。

[0009] [化2]



[0010] 一般式 1 において、部分構造 Z 1 は、骨格中に窒素原子を含んでもよい縮合多環基であって、5員環及び6員環の少なくとも一方を含む縮合多環基を表す。部分構造 Z 1 は、カルボニル基、ジシアノビニリデン基、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、芳香族複素環基またはアリアル基を置換基として有しても良い。

R₁及びR₂はアルキル基、アリアル基、芳香族複素環基、ハロゲン基、シアノ基を表す。A r₁はアリーレン基または2価の芳香族複素環基を表し、A r₂及びA r₃はアリアル基または芳香族複素環基を表す。A r₁～A r₃はハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、芳香族複素環基またはアリアル基で置換されてもよい。

nは1～4の整数を表す。

本発明の他の特徴は、添付された図面を参照して各種実施の形態を例示する以下の説明により明らかにされる。

発明の効果

[0011] 本発明の有機化合物は、光吸収の感度、特に長波長側の感度が高い。そのため、有機光電変換素子の光電変換層に好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1A]例示化合物 A-1 のサイクリックボルタンメトリー測定の結果を示す

図である。

[図1B]比較化合物 R-2 のサイクリックボルタンメトリー測定の結果を示す図である。

[図2]有機光電変換素子の一例を示す断面模式図である。

[図3]撮像素子の一例を示す模式図である。

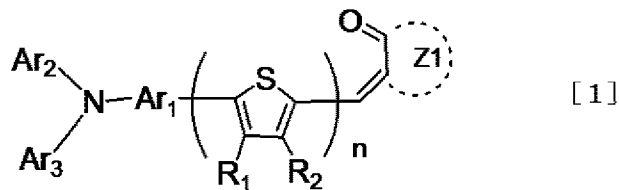
[図4]撮像素子の受光画素を駆動する画素駆動回路図の一例である。

発明を実施するための形態

[0013] <有機化合物>

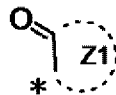
本発明の有機化合物は、下記一般式 1 で示される。

[0014] [化3]



[0015] 一般式 1 において、部分構造 Z 1 は下記に表される構造をいう。部分構造 Z 1 中、* は炭素原子-炭素二重結合が結合する炭素原子を表す。

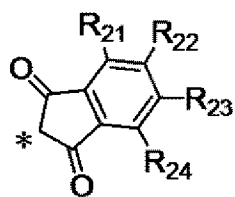
[0016] [化4]



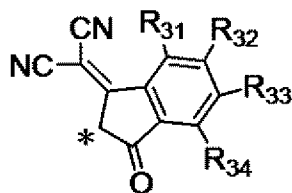
[0017] 部分構造 Z 1 は、骨格中に窒素原子を含んでもよい環であって、5員環及び6員環の少なくとも一方を含む縮合多環基を表す。部分構造 Z 1 は、カルボニル基、ジシアノビニリデン基、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、芳香族複素環基またはアリール基を置換基として有しても良い。

部分構造 Z 1 としては、例えば下記一般式 11 ~ 19 で示される構造が挙げられる。

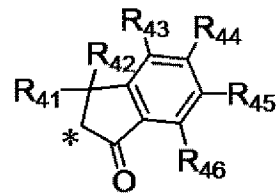
[0018] [化5]



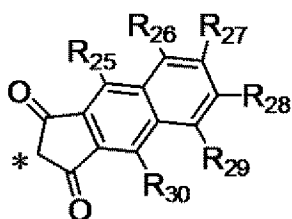
[1 1]



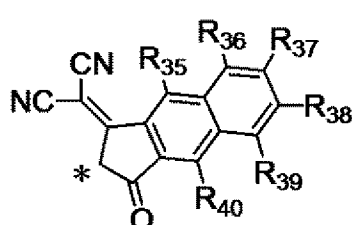
[1 2]



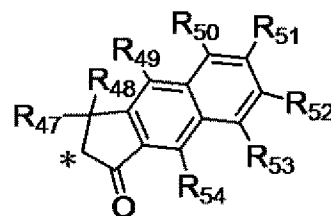
[1 3]



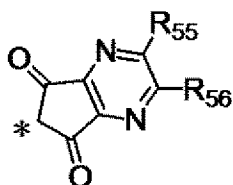
[1 4]



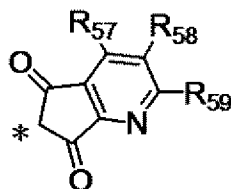
[1 5]



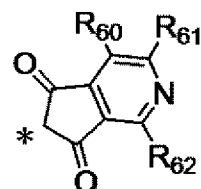
[1 6]



[1 7]



[1 8]



[1 9]

[0019] 一般式 1 1 ~ 1 9 において、 $R_{21} \sim R_{62}$ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、芳香族複素環基及びアリアル基から選ばれる。

[0020] 一般式 1 1 ~ 1 9 における $R_{21} \sim R_{62}$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

[0021] 一般式 1 1 ~ 1 9 における $R_{21} \sim R_{62}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*so-プロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、オクチル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基などが挙げられ、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*so-プロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基等の炭素原子数 1 以上 4

以下のアルキル基が好ましい。

[0022] 一般式 11～19 における $R_{21} \sim R_{62}$ のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、オクチロキシ基、1-アダマンチルオキシ基、2-アダマンチルオキシ基などが挙げられ、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素原子数 1 以上 4 以下のアルコキシ基が好ましい。

[0023] 一般式 11～19 における $R_{21} \sim R_{62}$ の芳香族複素環基としては、ピリジル基、ピラジニル基、ピリジミル基、トリアジニル基、ピロリル基、フラニル基、チエニル基、イミダゾール基、ピラゾール基、オキサゾール基、チアゾール基、イミダゾリニル基、チアジン基、キノリル基、イソキノリル基、アザフェナントレニル基、フェナントロリニル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、ベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基などが挙げられ、ピリジル基、ピラジニル基、ピリジミル基が好ましい。

[0024] 一般式 11～19 における $R_{21} \sim R_{62}$ のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フェナントレニル基、クリセニル基、ピレニル基、フルオレニル基、フルオランテニル基などが挙げられ、特にフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基が好ましい。

[0025] 上記アルキル基、アルコキシ基、芳香族複素環基、アリール基はさらに置換基を有してもよく、その場合、置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、及びアリール基から選ばれる。置換基としてのハロゲン原子は、フッ素原子であることが好ましく、アルキル基は、炭素原子数 1 以上 4 以下のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、*iso*-プロピル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基が好ましい。アリール基は、フェニル基、ナフチル基、フェナントレニル基、クリセニル基、ピレニル基、フルオレニル基、フルオランテニル基が好ましく、特にフェニル基が好ましい。

[0026] 一般式 1 で示される有機化合物中の R_1 及び R_2 は水素原子、アルキル基、

アリール基、芳香族複素環基、ハロゲン基、シアノ基を表す。アルキル基、アリール基、芳香族複素環基、ハロゲン原子としては、部分構造 Z 1 における $R_{21} \sim R_{62}$ として示した基と同様の基が挙げられる。

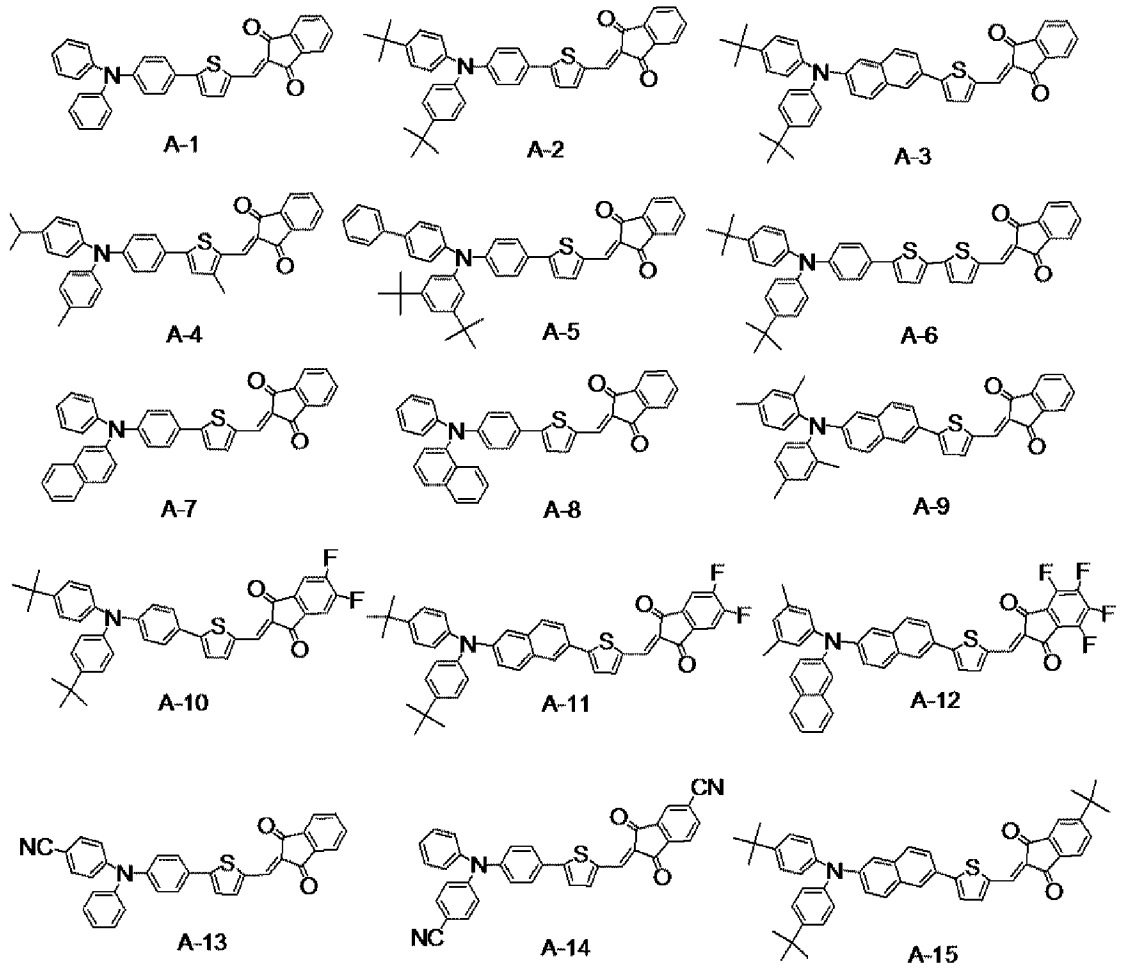
[0027] 一般式 1 で示される有機化合物中の $A r_1$ はアリーレン基または 2 価の芳香族複素環基を表し、 $A r_2$ 及び $A r_3$ はアリール基または芳香族複素環基を表す。アリーレン基、2 価の芳香族複素環基としては、部分構造 Z 1 について説明したアリール基、芳香族複素環基に相当する 2 価の基が挙げられる。アリール基、芳香族複素環基としては、部分構造 Z 1 について説明したものと同様のものが挙げられる。これらの中でも、 $A r_1$ はフェニレン基、ビフェニレン基、またはナフチレン基であることが好ましく、 $A r_2$ 及び $A r_3$ は、それぞれ独立にフェニル基、ビフェニル基、及びナフチル基のいずれか 1 つであることが好ましい。 $A r_1 \sim A r_3$ はハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、芳香族複素環基またはアリール基を置換基として有しても良い。置換基としてのハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、芳香族複素環基、アリール基としては、部分構造 Z 1 について説明したものと同様のものが挙げられる。

[0028] 一般式 1 において、 n は R_1 及び R_2 が置換したチオフェン部位の繰り返し数を表す 1～4 の整数であり、好ましくは 1～3 の整数、より好ましくは 1 または 2、さらに好ましくは 1 である。

[0029] 本発明の有機化合物を以下に例示する。

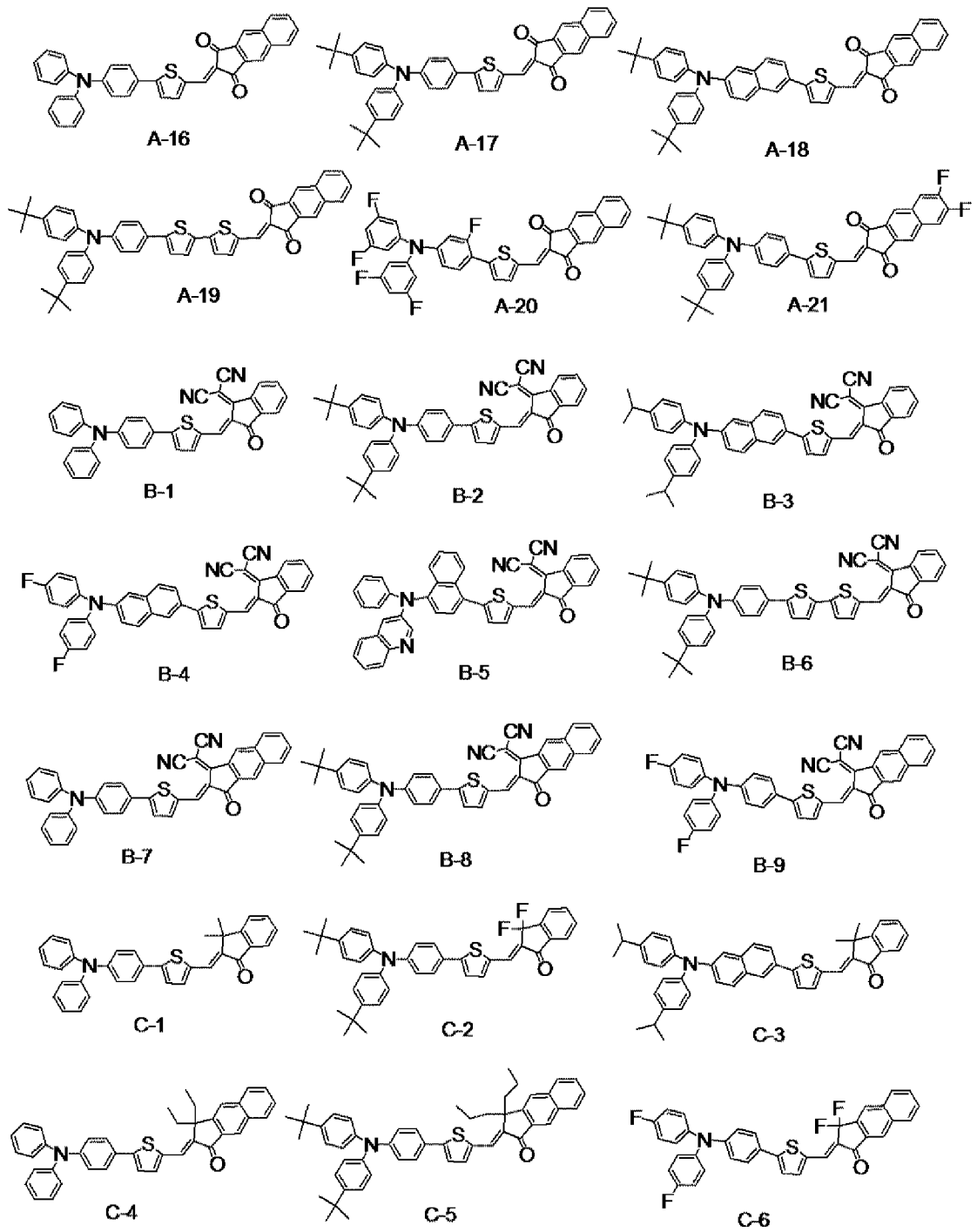
[0030]

[化6]



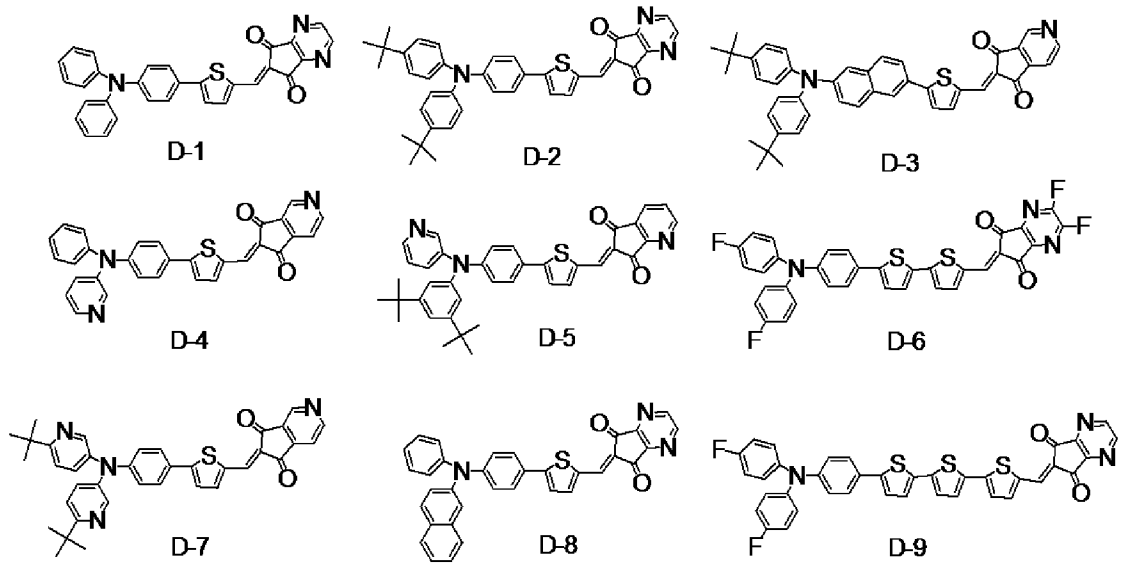
[0031]

[化7]



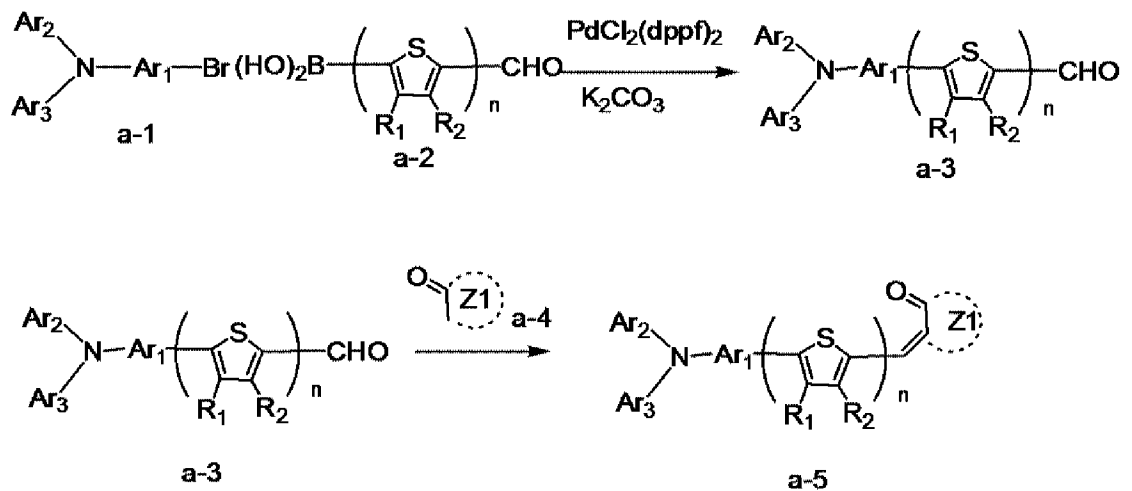
[0032]

[化8]



[0033] 本発明の有機化合物は、例えば以下のスキームに従って合成することができる。

[0034] [化9]



[0035] 化合物 a-1 と化合物 a-2 の鈴木カップリングにより中間体 a-3 を合成する。触媒は Pd 系の触媒が好ましく、特に $\text{PdCl}_2(\text{dppf})_2$ が好ましい。化合物 a-1 は臭素体以外でもボロン酸と反応する置換基を有すればよく、その他のハロゲン体等でも良い。本発明の有機化合物 a-5 は中間体 a-3 と部分構造 Z1 に対応するケトン体 a-4 を塩基中で反応させることで合成できる。本発明の有機化合物はこれ以外の合成法でも合成しても良い。以上の方法により様々な本発明の有機化合物 a-5 が合成できる。

[0036] 本発明の有機化合物について、例示化合物A-1を例にとり、前述の非特許文献1に記載の化合物R-1、特許文献1に記載の化合物R-2と比較する。

[0037] (1) 可視光領域の長波長側の吸収（吸収波長及びモル吸光係数）

有機光電変換膜として可視光領域の光を電荷信号としてとらえる場合、380乃至750nmの可視光領域全域において光を吸収できることが好ましい。特に、赤色領域（600乃至750nm）の吸収感度が高いことが好ましい。具体的には、薄膜状態における長波長側の吸収端（吸収スペクトルの立ち上がりの位置）が赤色領域（600nm以上）にあり、クロロホルム希薄溶液（濃度が $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ より薄い溶液）中の長波長側の吸収端が580nm以上にあることが好ましく、600nm以上にあることがより好ましい。その場合、クロロホルム希薄溶液の最大吸収波長は、515乃至615nmにあることが好ましい。また、最大吸収波長においてモル吸光係数が高いことが好ましい。

[0038] 表1に、例示化合物A-1と比較化合物R-1及びR-2それぞれのクロロホルム希薄溶液中での最大吸収波長を示した。

[0039] [表1]

	例示化合物A-1	比較化合物R-1	比較化合物R-2
クロロホルム希薄溶液中の最大吸収波長[nm]	532	507	518
モル吸光係数 [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]	42550	37600	26660

[0040] 比較化合物R-1は、最大吸収波長が507nmであり可視光領域の長波長側を吸収する性能が低く、特に長波長領域の感度を出すことが困難である。一方、例示化合物A-1は、532nmであり可視光領域の長波長側を吸収する性能を有し、532nmでのモル吸光係数が高い。これは、電子吸引基による電子吸引性の強さに起因し、電子吸引性の強い基ほどLUMO準位が安定化し吸収スペクトルが長波長化するためである。つまり、比較化合物R-1が有するジシアノ基は本発明の有機化合物が有するケトンを含む縮合多

環構造（部分構造 Z 1）の電子吸引力に比べると電子吸引力が弱いと考えられる。同様に、比較化合物 R-2 のようなチオフェンがアミノ基に直接結合した化合物も、例示化合物 A-1 に比べると最大吸収波長はより短波長であり、かつモル吸光係数が非常に低い。

[0041] 本発明の有機化合物は、吸収スペクトルの端部が長波長側に存在するため、より広い範囲の光を吸収することができる。また、本発明の有機化合物は、モル吸光係数が 40000 以上であり、高い光吸収の感度を有する化合物である。

[0042] また、本発明の有機化合物を有機光電変換素子に用いる場合、フラレン誘導体等の有機 n 型半導体を電子アクセプタとして用いることで、本発明の有機化合物が有する吸収領域に加えて特に 380 nm 乃至 500 nm の短波長側の吸収感度をさらに高めることができる。これにより、パングロミック性能が良好になる。パングロミック性能とは、可視光全域において高い吸収感度を有する能力のことである。

[0043] さらに、本発明の有機化合物はアミノ基を有することで電子供与性が高い化合物である。また、フラレン誘導体等の有機 n 型半導体とともに光電変換層に用いることで電子ドナーとして機能し、良好な光電変換を行う。つまり、パングロミック性能と良好な光電変換特性により、全波長領域で優れた光電変換特性を有することができる。また、複数の電子ドナー材料とともに用いてもよい。

[0044] 本発明の有機化合物を光電変換層の電子アクセプタとして電子ドナー材料とともに用いてよい。この場合、電子アクセプタとして、単独または複数種類の本発明の有機化合物を用いることができる。有機光電変換素子においては、電子ドナーと電子アクセプタが光を吸収し電荷分離した後、正孔と電子をそれぞれ電子ドナーと電子アクセプタが電極まで輸送する。複数種類の本発明の有機化合物を光電変換層に混合させた場合、電荷輸送準位にトラップや欠陥を生む場合がある。そのため、複数種類の本発明の有機化合物を光電変換層の電子アクセプタとして用いる場合は、トラップや欠陥を生じにくい

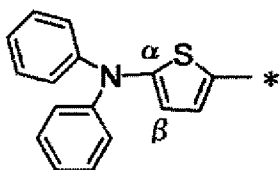
本発明の有機化合物の組み合わせとすることが好ましい。

[0045] (2) 繰り返し使用耐久 (酸化還元安定性)

有機光電変換素子は、光を吸収して電荷分離した際にラジカルカチオン種とラジカルアニオン種が生成し、これらが両電極に捕集されなければならない。したがって、特に、本発明の有機化合物をフラーレン誘導体などの有機 n 型半導体とともに用いる場合は、光吸収化合物としての本発明の有機化合物の酸化還元安定性が高い方が、有機光電変換素子の繰り返し使用耐久性の向上に繋がる。

[0046] 本発明の有機化合物である例示化合物 A-1 を、サイクリックボルタンメトリー (CV) を用いた 1 電子酸化の 4 連続挿引評価を行った。例示化合物 A-1 の CV 測定結果を図 1 A に示す。図 1 A に示されるように、例示化合物 A-1 の CV 測定の結果として可逆な酸化波が得られ、その波形の変化はほぼなく、繰り返し挿引による例示化合物 A-1 の劣化はほとんど生じていなかった。これは、例示化合物 A-1 は、一電子酸化による分解や反応を起こすことなく安定に存在できることを示している。一方、比較化合物 R-2 の 1 電子酸化の 4 連続挿引評価を行ったところ、図 1 B に示す様に、可逆な酸化波が得られたが、波形の変化が大きく、繰り返し挿引による比較化合物 R-2 の劣化が生じていると考えられる。比較化合物 R-2 は電子供与性が高いチオフェンにさらに電子供与性が高いアミノ基が直接結合することで以下に示すチオフェン部位の β 位のプロトンの活性が高く、求電子置換反応が活性化されていると考えられる。

[0047] [化10]



[0048] なお、CV測定は、0.1 Mテトラブチルアンモニウム過塩素酸塩のオルトジクロロベンゼン溶液で行い、参照電極は Ag / Ag⁺、対極は Pt、

作用電極はグラッシーカーボンを用いて測定した。また、挿引速度は、 0.1 V/s で行った。測定装置はALS社製のモデル660C、電気化学アナライザーを用いた。

[0049] これより、本発明の有機化合物は、酸化還元反応に対する安定性が高く、有機光電変換素子の繰り返し使用に対する耐久に効果があることが分る。

[0050] (3) 蒸着安定性

本発明の有機光電変換素子において有機化合物層は真空蒸着法で作製することが好ましい。他にも塗布プロセス等の方式も可能である。真空蒸着法を用いることで純度の高い有機化合物層を形成できる。また、高性能で信頼性の高い有機光電変換素子を実現するためには、有機光電変換化合物は高純度であるほど好ましい。高純度化のためには、昇華精製プロセスを行うことが好ましい。昇華精製により、昇華温度の異なる不純物を除去できるだけでなく無機物等の昇華しない不純物も除去することができるためである。本発明の有機化合物は真空蒸着や昇華精製時に分解することなく安定である。

[0051] 例示化合物A-1と比較化合物R-2について昇華精製を試みた。例示化合物A-1は 270°C で昇華し精製することができた。しかし、比較化合物R-2は昇華せずに 280°C で分解した。このことは、真空蒸着プロセスにおいても同様に、比較化合物R-2は真空蒸着時に分解し、真空蒸着プロセスに対応できないことを表す。一方、本発明の有機化合物は、熱安定性が高く、真空蒸着プロセスにおいて分解せず、安定的に有機化合物層を作製することができる。比較化合物R-2は、上記(2)で説明した酸化還元反応に対する安定性が低い理由と同様に、高い電子供与性による β 位のプロトンの活性が強まり、分解反応が活性化されていると考えられる。

[0052] 本発明の有機化合物は、上記(1)～(3)で示した特徴を有するため、パルクロミック性能が良好であり、モル吸光係数が高く、酸化還元安定性が高く、かつ、熱安定性、特に蒸着安定性が高い化合物として提供することができる。したがって、本発明の有機化合物は、有機光電変換膜及び有機光電変換素子の作成の際には高い蒸着安定性を示し、また有機光電変換膜及び有

機光電変換素子の化合物層として用いることで、可視光全域において良好な光電変換特性を得ることができる。

[0053] <有機光電変換素子>

図2は、本発明の有機光電変換素子の一例を示す断面模式図である。図2の有機光電変換素子は、光を電荷に変換する光電変換部である第一の有機化合物層1が、正孔捕集電極4と電子捕集電極5との間に配置されている。第一の有機化合物層1は、光を受け、その光量に応じた電荷を発生する層である。その機能から光電変換層と呼ぶこともできる。第一の有機化合物層1は、少なくとも本発明の有機化合物を有する。第一の有機化合物層1は、複数種類の有機化合物を有してもよい。第一の有機化合物層1が複数種類の有機化合物を有する場合、複数種類の有機化合物が1つの層に混合されてもよいし、複数種類の有機化合物が、複数の層に含まれてもよい。複数種類の有機化合物が複数の層に含まれている場合、複数の層は、電子捕集電極5から正孔捕集電極4の方向に積層されていることが好ましい。なお、電子捕集電極5はアノードとも呼ばれ、正孔捕集電極4はカソードとも呼ばれる。

[0054] 第一の有機化合物層1は、有機p型半導体または有機n型半導体を含有した層であることが好ましく、有機p型化合物と、有機n型化合物とを混合したバルクヘテロ層（混合層）を少なくとも一部に含むことがより好ましい。第一の有機化合物層1がバルクヘテロ層を有することにより、光電変換効率（感度）を向上させることができる。最適な混合比率でバルクヘテロ層を有することにより、第一の有機化合物層1の電子移動度、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高速にすることができる。

[0055] 第一の有機化合物層1は、フラーレンまたはフラーレン誘導体を有機n型半導体として含むことが好ましい。フラーレンまたはフラーレン誘導体が第一の有機化合物層1において連なることで、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。フラーレンまたはフラーレン誘導体の含有量は、第一の有機化合物層1の体積に対して40体積%以上85体積%以下であることが好ましい。フラーレンとして

は、例えば、フラーレンC60、フラーレンC70、フラーレンC76、フラーレンC78、フラーレンC80、フラーレンC82、フラーレンC84、フラーレンC90、フラーレンC96、フラーレンC240、フラーレン540、ミックストフラーレン、フラーレンナノチューブ等が挙げられる。また、フラーレン誘導体は、フラーレンに置換基を有するものであるが、この置換基としては、例えばアルキル基、アリール基、芳香族複素環基等が挙げられる。

[0056] 第一の有機化合物層1が有する有機p型半導体は、ドナー性有機半導体であり、主に正孔輸送性有機化合物に代表される電子を供与しやすい性質がある有機化合物である。本発明の有機光電変換素子は、有機p型半導体（電子ドナー化合物）として、本発明の有機化合物を含有する。

[0057] 第一の有機化合物層1は、非発光であることが好ましい。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、好ましくは0.5%以下、より好ましくは0.1%以下の層である。第一の有機化合物層1において、発光量子効率が1%以下であれば、センサや撮像素子に適用した場合にセンシング性能または撮像性能に影響を与えることなく、好ましい。

[0058] 図2の有機光電変換素子は、第一の有機化合物層1と正孔捕集電極4の間に配置されている第二の有機化合物層2、及び第一の有機化合物層1と電子捕集電極5との間に配置されている第三の有機化合物層3を有していてもよい。第二の有機化合物層2は、正孔捕集電極4から第一の有機化合物層1へ電子が流れ込むことを抑制する層であり、電子ブロッキング層と呼ぶこともでき、電子親和力あるいはLUMO（最低非占有軌道エネルギー）が小さいことが好ましい。本発明の有機光電変換素子は、第二の有機化合物層2を必ずしも有している必要はない。第三の有機化合物層3は、電子捕集電極5から第一の有機化合物層1へ正孔が流れ込むことを抑制する層であり、正孔ブロッキング層と呼ぶこともでき、イオン化ポテンシャルが高いことが好ましい。本発明の有機光電変換素子は、第三の有機化合物層3を必ずしも有して

いる必要はない。

[0059] 正孔捕集電極 4 は、第一の有機化合物層 1 で発生した電荷のうちの正孔を捕集する電極である。正孔捕集電極 4 を構成する材料は導電性が高く、透明性を有していれば制限されない。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、これらの混合物等が挙げられ、さらに具体的には、アンチモンまたはフッ素をドーブした酸化錫（ATO または FTO）、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ITO）、酸化亜鉛インジウム（IZO）等の導電性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケル、チタン、モリブデン、タンタル、タングステン、アルミ等の金属及びこれらの金属の酸化物や窒化物などの導電性化合物（一例として窒化チタン（TiN）を挙げる）、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、及びこれらと ITO または窒化チタンとの積層物などが挙げられる。正孔捕集電極 4 として特に好ましいのは、窒化チタン、窒化モリブデン、窒化タンタル、窒化タングステンのいずれかの材料である。

[0060] 電子捕集電極 5 は、第一の有機化合物層 1 で発生した電荷のうち電子を捕集する電極である。電子捕集電極 5 は、正孔捕集電極 4 よりも画素回路側に配置される。電子捕集電極 5 を構成する材料として、具体的には、ITO、IZO、SnO₂、ATO（アンチモンドープ酸化スズ）、ZnO、AZO（アルミニウムドーブ酸化亜鉛）、GZO（ガリウムドーブ酸化亜鉛）、TiO₂、FTO（フッ素ドーブ酸化スズ）のいずれかの材料が挙げられる。

[0061] 電極を形成する方法は、電極材料との適正を考慮して適宜選択することができる。具体的には、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式等により電極を形成することができる。電極がITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルーゲル法など）、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの

方法でITO電極を形成することができる。さらに、形成されたITO電極に、UV-オゾン処理、プラズマ処理などを施すことができる。電極がTiNの場合、反応性スパッタリング法をはじめとする各種の方法が用いられ、形成されたTiN電極に、さらにアニール処理、UV-オゾン処理、プラズマ処理などを施すことができる。

[0062] 図2の有機光電変換素子では、電子捕集電極5は、読み出し回路6に接続されている。読み出し回路6は、第1の有機化合物層1、第2の有機化合物層2及び第3の有機化合物層3からなる有機光電変換部において発生した電荷に基づく情報を読み出し、例えば、信号処理部（不図示）に伝える。また、読み出し回路6は、正孔捕集電極4に接続されていてもよい。

[0063] 図2の有機光電変換素子は、正孔捕集電極4の上に無機保護層7を有する。無機保護層7は例えば、酸化シリコン、窒化シリコン、酸化アルミニウム等で構成される。無機保護層7は、真空蒸着法、スパッタリング法、原子層堆積（ALD）法等により形成することができる。

[0064] 図2の有機光電変換素子では、無機保護層7の上に、カラーフィルタ8が配置されている。カラーフィルタ8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あげられる。複数の有機光電変換素子が配置されている場合、1つの有機光電変換素子に対して1つのカラーフィルタ8が配置されてもよい。あるいは、複数の有機光電変換素子に対して1つのカラーフィルタ8が配置されていてもよい。カラーフィルタ8の配列は、ベイヤー配列等を用いることができる。

[0065] 図2の有機光電変換素子では、カラーフィルタ8の上に、マイクロレンズ9が配置される。マイクロレンズ9は、入射した光を有機光電変換素子へ集光することができる。複数の有機光電変換素子を有する場合、1つの有機光電変換素子に対して1つのマイクロレンズ9が配置されてもよい。あるいは、複数の有機光電変換素子に対して1つのマイクロレンズ9を有してもよい。

[0066] 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あげられる。

[0067] 有機光電変換素子は、光電変換を行う場合に、正孔捕集電極4と電子捕集電極5との間に電圧を加えることが好ましい。また、正孔捕集と電子捕集の電極を逆にすることで信号電荷として正孔を読み出しに用いても良い。

[0068] <有機光電変換装置、光エリアセンサ、撮像素子及び撮像装置>

本発明に係る有機光電変換素子は、第一の有機化合物層1の構成材料を適宜設定することで、受光する光の波長が異なる有機光電変換素子とすることができる。受光する光の波長が異なるとは、光電変換部が光電変換する光の波長領域が異なることを意味する。また、それぞれ受光する光の波長が異なる複数の有機光電変換素子を有し、これら複数の有機光電変換素子を積層することで、カラーフィルタ8が必要ない有機光電変換装置とすることもできる。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、本発明の有機光電変換素子である。

[0069] 本発明の光エリアセンサは、光電変換素子を複数有している。複数の光電変換素子は、面内方向に二次元に配置されている。このような構成において、複数の有機光電変換素子で生じた電荷に基づく信号を個別に出力することで、所定の受光エリアにおける光強度の分布を表わす情報を得ることができ。なお、この光エリアセンサは、本発明の有機光電変換素子に換えて、上述した本発明の有機光電変換装置を有してもよい。

[0070] 本発明の撮像素子は、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。トランジスタは、有機光電変換素子において生じた電荷を読み出し、読み出された電荷に基づく情報を撮像素子に接続されているセンサ部に伝える。センサ部としては、例えば、CMOSセンサやCCDセンサがあげられる。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。

[0071] 図3は、本発明の撮像素子の一例を示す模式図である。図3において、撮

像素子501は、撮像領域511と、垂直走査回路512と、2つの読み出し回路513と、2つの水平走査回路514と、2つの出力アンプ515を備えている。撮像領域511以外の領域が回路領域516である。撮像領域511は、複数の受光画素が2次元状に配列されて構成される。読み出し回路513は、例えば、列アンプ、CDS回路、加算回路等を含み、垂直走査回路512によって選択された行の画素から垂直信号線を介して読み出された信号に対して増幅、加算等を行う。列アンプ、CDS回路、加算回路等は、例えば、画素列または複数の画素列毎に配置される。水平走査回路514は、読み出し回路513の信号を順番に読み出すための信号を生成する。出力アンプ515は、水平走査回路514によって選択された列の信号を増幅して出力する。なお、以上の構成は、本発明の撮像素子の一つの構成例に過ぎず、本発明は、これに限定されるものではない。読み出し回路513と水平走査回路514と出力アンプ515とは、2系統の出力経路を構成するため、撮像領域511を挟んで上下に1つずつ配置されている。しかし、出力経路は3つ以上設けられていてもよい。各出力アンプ515から出力された出力信号521及び出力信号522は信号処理部517で画像信号として合成される。

[0072] 図4は、撮像素子501の受光画素を駆動する画素駆動回路図の一例である。受光画素100は、有機光電変換素子101を有する。有機光電変換素子101の第一の有機化合物層1の半導体層下面は半導体基板内の電荷蓄積部115に電氣的に接続され、さらに増幅部103に接続される。Si半導体基板内の電荷蓄積部115とは、有機光電変換素子101で発生した電荷を蓄積する領域であり、P型領域及びN型領域を形成しても良い。このような構成により、増幅部103が有機光電変換素子101で生じた信号を出力することができる。有機光電変換素子101と増幅部103とは短絡されてもよい。あるいは、図4に示すように有機光電変換素子101と増幅部103との間の電気経路に、スイッチ（転送トランジスタ）105が配されてもよい。スイッチ（転送トランジスタ）105は、転送トランジスタ駆動信号

(pTX) 123によりオンとオフとが切り替えられるように制御される。図4には、有機光電変換素子101と増幅部103との電気的な接続を表すノードB122が例示されている。ノードB122は、電氣的にフローティングとすることが可能となるように構成される。ノードB122が電氣的にフローティングになることにより、ノードB122の電圧が有機光電変換素子101で生じた電荷に応じて変化しうる。したがって、増幅部103に有機光電変換素子101で生じた電荷に応じた信号を入力することができる。図4の受光画素100は、半導体基板内のノードB122の電圧をリセットするリセット部102を有する。リセット部102は、リセット電圧（不図示）をノードB122に供給する。リセット部102は、例えば、ノードB122に電氣的に接続されたリセットトランジスタである。図4にリセットトランジスタが例示されている。リセット部102は、リセット制御パルス（pRES）124によりオンとオフとが切り替えられるように制御される。リセット部102がオンすることで、ノードB122にリセット電圧が供給される。図4において、121は共通配線接続部（ノードA）、130は出力線、140は列回路、160は電流源であり、104は出力線130へ選択的に信号を送るための選択トランジスタである。選択トランジスタ104は、選択トランジスタ駆動信号（pSEL）125によりオンとオフとが切り替えられるように制御される。

[0073] 撮像素子は、例えばカラーフィルタ等の光フィルタを有してもよい。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、有機光電変換素子に対応した光フィルタを有することが好ましい。光フィルタは、1つの受光画素に1つの光フィルタを設けても、複数の受光画素に1つの光フィルタを設けてもよい。光フィルタとしては、カラーフィルタの他に、赤外線以上の波長を透過するロングパスフィルタ、紫外線以下の波長を透過するUVカットフィルタ、ローパスフィルタ等があげられる。

[0074] 撮像素子は、マイクロレンズ等の光学部材を有してもよい。マイクロレンズは、外部からの光を光電変換部に集光するレンズである。光学部材は、1

つの受光画素に1つの光学部材を設けてもよいし、複数の受光画素に対応する1つの光学部材を設けてもよい。受光画素が複数設けられている場合は、複数の受光画素のそれぞれに1つずつ光学部材が設けられることが好ましい。

[0075] 本発明の撮像装置は、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。撮像装置はより具体的には、デジタルカメラまたはデジタルスチルカメラである。また、撮像装置は、外部からの信号を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、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。受信部や送信部を有することで、ネットワークカメラとして用いることができる。

実施例

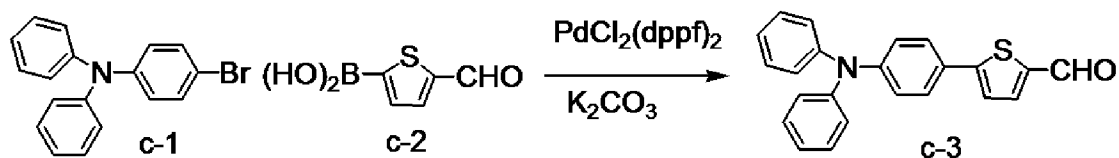
[0076] 以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明の技術的範囲は以下に説明する実施例に限定されるものではない。

[0077] <実施例1>

以下のスキームに従って例示化合物A-1を合成した。

[0078] [中間体c-3の合成]

[0079] [化11]

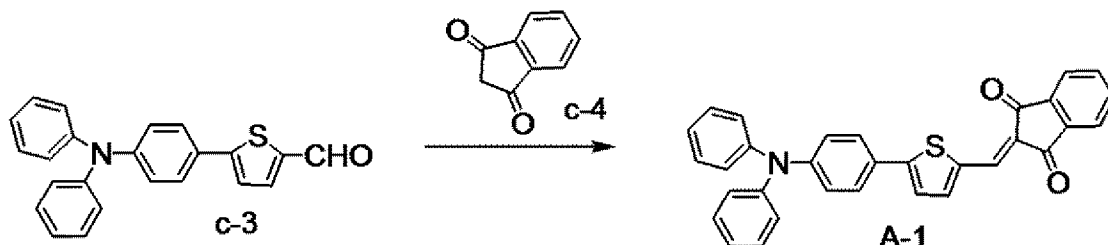


[0080] 100ml三口フラスコに、化合物c-1 1.62g (5.0mmol)、化合物c-2 1.56g (10.0mmol)、炭酸カリウム3.45g、トルエン35ml、メタノール35mlを入れ、窒素雰囲気中、室温で攪拌下、ジフェニルホスフィノフェロセンパラジウムジクロリド0.18gを添加した。その後反応温度を90度に昇温し、5時間攪拌した。反応

後、有機層をトルエンで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム（展開溶媒：クロロホルムとヘプタンの混合溶媒）で精製し、化合物c-3（黄色固体）1.21g（収率68%）を得た。

[0081] [例示化合物A-1の合成]

[0082] [化12]



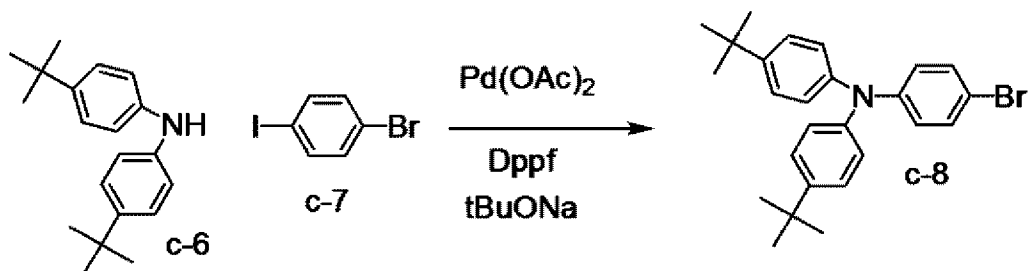
[0083] 100ml三ツ口フラスコに、化合物c-3 1.20g（3.38mmol）、化合物c-4 0.59g（4.06mmol）、エタノール100mlを入れ、窒素雰囲気中、室温で攪拌下、ピペリジン0.05mlを添加した。その後反応温度を90度に昇温し、5時間攪拌した。室温まで冷却後、ろ過し、エタノールで洗浄した。シリカゲルカラム（展開溶媒：クロロホルムとヘプタンの混合溶媒）で精製し、例示化合物A-1（赤紫色固体）1.34g（収率82%）を得た。質量分析法により、例示化合物A-1のM⁺である483を確認した。

[0084] <実施例2>

以下のスキームに従って例示化合物A-2を合成した。

[0085] [中間体c-8の合成]

[0086] [化13]

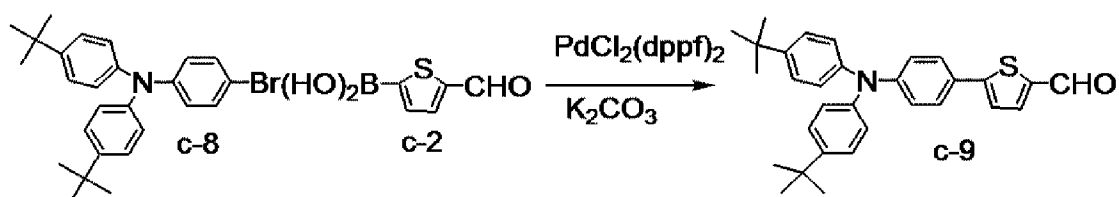


[0087] 100ml三ツ口フラスコに、化合物c-6 5.60g（20.0mmol）、化合物c-7 6.70g（24.0mmol）、ナトリウム t

ーブトキシド3.84g (40.0mmol)、トルエン120mlを入れ、窒素雰囲気中、室温で攪拌下、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン0.55g、酢酸パラジウム0.12gを添加した。その後反応温度を85度に昇温し、6時間攪拌した。反応後、有機層をトルエンで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム(展開溶媒:トルエンとヘプタンの混合溶媒)で精製し、化合物c-8(白色固体)5.75g(収率66%)を得た。

[0088] [中間体c-9の合成]

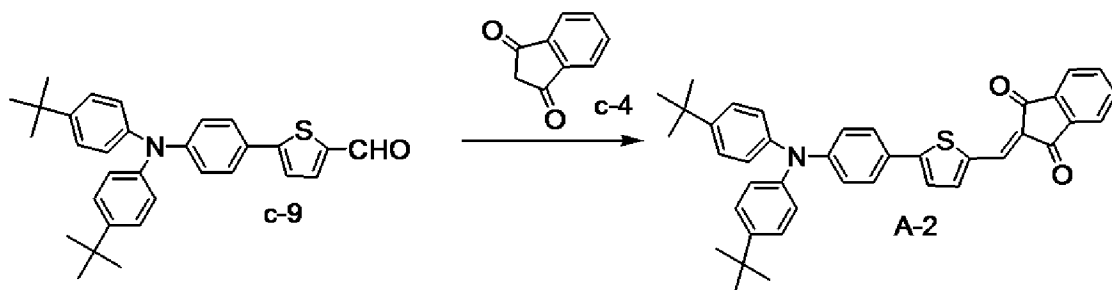
[0089] [化14]



[0090] 100ml三ツロフラスコに、化合物c-8 2.18g (5.0mmol)、化合物c-2 1.56g (10.0mmol)、炭酸カリウム3.45g、トルエン35ml、メタノール35mlを入れ、窒素雰囲気中、室温で攪拌下、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンパラジウムジクロリド0.18gを添加した。その後反応温度を90度に昇温し、6時間攪拌した。反応後、有機層をトルエンで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム(展開溶媒:クロロホルムとヘプタンの混合溶媒)で精製し、化合物c-9(黄色結晶)1.47g(収率63%)を得た。

[0091] [例示化合物A-2の合成]

[0092] [化15]



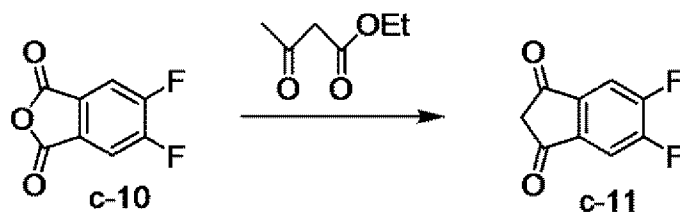
[0093] 100 ml 三口フラスコに、化合物 c-3 0.93 g (2.0 mmol)、化合物 c-4 0.35 g (2.4 mmol)、エタノール 30 ml を入れ、窒素雰囲気中、室温で攪拌下、ピペリジン 0.05 ml を添加した。その後反応温度を 90 度に昇温し、5 時間攪拌した。室温まで冷却後、ろ過し、エタノールで洗浄した。シリカゲルカラム（展開溶媒：クロロホルムとヘプタンの混合溶媒）で精製し、例示化合物 A-2（赤紫色固体）0.92 g（収率 77%）を得た。質量分析法により、例示化合物 A-2 の M⁺である 595 を確認した。

[0094] <実施例 3>

以下のスキームに従って例示化合物 A-10 を合成した。

[0095] [中間体 c-11 の合成]

[0096] [化16]

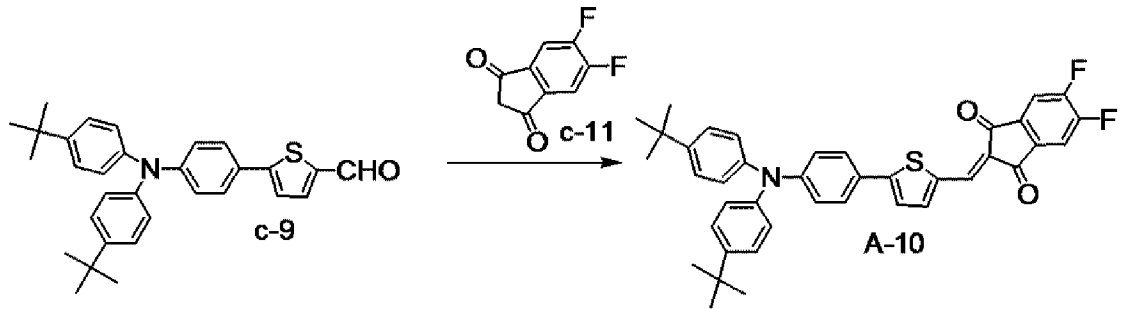


[0097] 100 ml 三口フラスコに、化合物 c-10 2.50 g (13.6 mmol)、無水酢酸 10 ml を入れ、窒素雰囲気中、室温で攪拌下トリエチルアミン 3.00 g を滴下後、アセト酢酸エチル 1.90 g (15.0 mmol) をゆっくり滴下した。室温で 5 時間攪拌した。その後氷冷却後、氷 7 g を添加し、濃塩酸 6 ml をゆっくり滴下した。室温で 3 時間攪拌した後、60 度で 1 時間攪拌した。室温まで冷却後、ろ過し、水、アセトンの順に洗浄し、化合物 c-11（白黄色固体）1.77 g（収率 77%）を得た。

[0098] [例示化合物 A-10 の合成]

[0099]

[化17]



[0100] 100ml三口フラスコに、化合物c-9 0.47g (1.0mmol)、化合物c-11 0.27g (1.5mmol)、エタノール20mlを入れ、窒素雰囲気中、室温で攪拌下、ピペリジン0.03mlを添加した。その後反応温度を90度に昇温し、5時間攪拌した。室温まで冷却後、ろ過し、エタノールで洗浄した。シリカゲルカラム（展開溶媒：トルエンとヘプタンの混合溶媒）で精製し、例示化合物A-10（赤紫色結晶）0.23g（収率36%）を得た。質量分析法により、例示化合物A-10のM⁺である631を確認した。

[0101] <実施例4乃至10>

実施例1において、c-1、c-2、c-4を、それぞれ表2に示す3級アミンハロゲン体、チオフェンボロン酸、インダン誘導体に置き換えた以外は同様にして、表2に示す例示化合物を合成した。

[0102]

[表2]

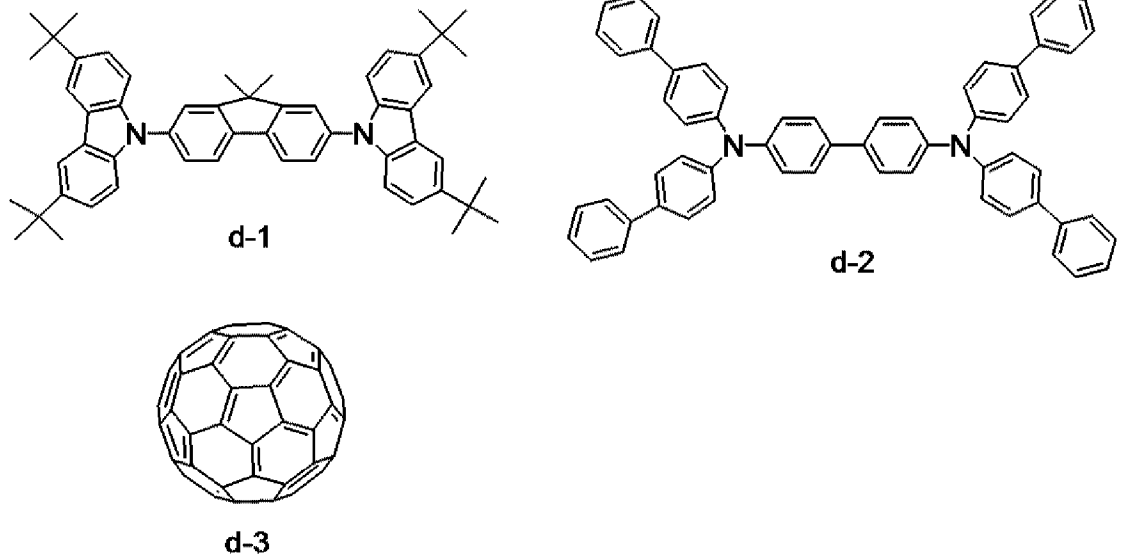
実施例	例示化合物	3級アミンハブ分子	チオフェン誘導体	インダール誘導体
4	A-3			
5	A-6			
6	A-7			
7	A-17			
8	B-2			
9	D-1			
10	D-4			

[0103] <実施例 1 1 乃至 1 9、比較例 1 乃至 3>

以下に実施例・比較例で利用した化合物 d-1 ~ d-3 を示す。なお、比較例において利用した化合物 R-1、R-2 は、前述の非特許文献 1 に記載の化合物 R-1、特許文献 1 に記載の化合物 R-2 である。

[0104]

[化18]



[0105] [実施例 1 1]

基板の上に、正孔捕集電極 4、電子ブロッキング層（第二の有機化合物層 2）、光電変換層（第一の有機化合物層 1）、正孔ブロッキング層（第三の有機化合物層 3）及び電子捕集電極 5 が、この順で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。

[0106] まず Si 基板の上に、インジウムスズ酸化物を成膜し、所望のパターニング加工を施すことにより正孔捕集電極 4 を形成した。このとき正孔捕集電極 4 の膜厚を 100 nm とした。このように正孔捕集電極 4 が形成された基板を電極付基板として、以下の工程で使用した。

[0107] 上記電極付基板の上に、表 3 に示される有機化合物層 1～3 及び電子捕集電極 5 を連続成膜した。有機化合物層 1～3 は真空蒸着法で形成した。第一の有機化合物層 1 においては、電子ドナー材料として例示化合物 A-1 を、電子アクセプタ化合物として化合物 d-3 を、例示化合物 A-1 : 化合物 d-3 が体積比で 25 : 75 となる様に蒸着した。なお、正孔捕集電極 4 と対向する電子捕集電極 5 の電極面積が 3 mm² となるようにした。これにより有機光電変換素子を得た。

[0108]

[表3]

	構成材料	膜厚 [nm]
電子捕集電極5	IZO	30nm
第三の有機化合物層3	d-3 (C60)	50nm
第一の有機化合物層1	例示化合物A-1:d-3 (C60) =25:75	400nm
第二の有機化合物層2	d-1	100nm
正孔捕集電極4	IZO	100nm

[0109] [実施例 1 2 乃至 1 9、比較例 1 乃至 3]

第一の有機化合物層 1 中の電子ドナー材料及び第二の有機化合物層 2 の材料を、表 4 に示す通りに変更した以外は、実施例 1 1 と同様の方法により有機光電変換素子を得た。

[0110] [表4]

	電子ドナー化合物	第二の有機化合物層2	外部量子効率の相対値
実施例12	A-2	d-1	A
実施例13	A-3	d-1	A
実施例14	A-7	d-1	A
実施例15	D-4	d-1	B
実施例16	A-1	d-2	A
実施例17	A-2	d-2	A
実施例18	A-3	d-2	A
実施例19	A-6	d-2	B
比較例1	R-1	d-1	C
比較例2	R-1	d-2	C
比較例3	R-2	d-1	R-2分解で素子作成不可

[0111] [有機光電変換素子の評価]

得られた素子について、5 Vの電圧を印加し、その際の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 4 と電子捕集電極 5 との間に、5 Vの電圧を印加した状態で、各波長に対応した、強度 5 0 μW / c m²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ことで算出した。ここで、光電流密度は、光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。なお、光電流密度の測定の際に用いた単色光は、キセノンランプ（装置名：XB-50101AA-A、ウシオ電機製）から出射される白色光を、モノクロメータ（装置名：MC-10N、リッコー応用

光学製)で単色化したものである。素子への電圧印加及び電流計測は、ソースメータ(装置名:R6243、アドバンテスト製)を用いて行った。また、素子内部の光吸収率及び外部量子効率の測定において、光の入射は、素子に対して垂直に、かつ上部電極(電子捕集電極5)側から行った。

[0112] 実施例12乃至19、比較例1乃至3の有機光電変換素子の、波長600nmでの外部量子効率を、下記基準により評価した。なお、相対値とは、実施例11の有機光電変換素子の、波長600nmでの外部量子効率を1としたときの相対値である。結果を表4に示す。

A:外部量子効率の相対値が0.9以上である場合

B:外部量子効率の相対値が0.7以上0.9未満である場合

C:外部量子効率の相対値が0.7未満である場合

[0113] 表4に示される結果より、本発明の有機化合物は蒸着時に分解することなく、素子作成が可能であり、作製した有機光電変換素子は、600nmの長波長側の可視光領域に感度があることが分かった。

[0114] この出願は2016年7月21日に出願された日本国特許出願番号2016-143317の優先権を主張するものであり、それら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

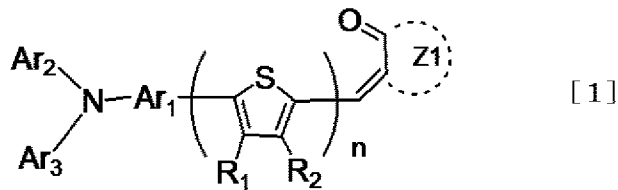
- [0115]
- 1 第一の有機化合物層
 - 2 第二の有機化合物層
 - 3 第三の有機化合物層
 - 4 正孔捕集電極
 - 5 電子捕集電極
 - 6 読み出し回路
 - 7 無機保護層
 - 8 カラーフィルタ
 - 9 マイクロレンズ
- 501 撮像素子

- 5 1 1 撮像領域
- 5 1 2 垂直走査回路
- 5 1 3 読み出し回路
- 5 1 4 水平走査回路
- 5 1 5 出力アンプ
- 5 1 6 回路領域
- 5 1 7 信号処理部
- 5 2 1 出力信号
- 5 2 2 出力信号
- 1 0 0 受光画素
- 1 0 1 有機光電変換素子
- 1 0 2 リセット部
- 1 0 3 増幅部
- 1 0 4 選択トランジスタ
- 1 0 5 スイッチ（転送トランジスタ）
- 1 2 1 共通配線接続部（ノードA）
- 1 2 2 ノードB
- 1 2 3 転送トランジスタ駆動信号（pTX）
- 1 2 4 リセット制御パルス（pRES）
- 1 2 5 選択トランジスタ駆動信号（pSEL）
- 1 3 0 出力線
- 1 4 0 列回路
- 1 6 0 電流源

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式 1 で示される有機化合物。

[化1]



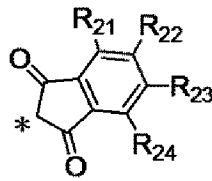
一般式 1 において、部分構造 Z 1 は、骨格中に窒素原子を含んでもよい縮合多環基であって、5 員環及び 6 員環の少なくとも一方を含む縮合多環基を表す。部分構造 Z 1 は、カルボニル基、ジシアノピリデン基、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、芳香族複素環基またはアリール基を置換基として有しても良い。

R₁ 及び R₂ はアルキル基、アリール基、芳香族複素環基、ハロゲン基、シアノ基を表す。A r₁ はアリーレン基または 2 価の芳香族複素環基を表し、A r₂ 及び A r₃ はアリール基または芳香族複素環基を表す。A r₁ ~ A r₃ はハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、芳香族複素環基またはアリール基を置換基として有しても良い。

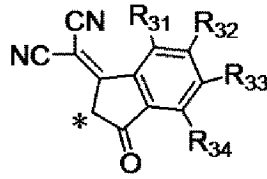
n は 1 ~ 4 の整数を表す。

[請求項2] 前記一般式 1 において、部分構造 Z 1 が下記一般式 1 1 ~ 1 9 のいずれか 1 つで示される構造である請求項 1 に記載の有機化合物。

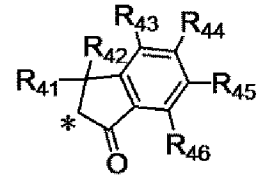
[化2]



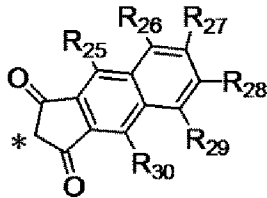
[11]



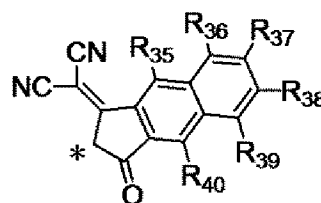
[12]



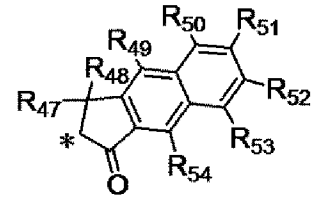
[13]



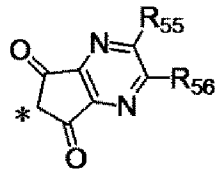
[14]



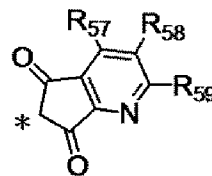
[15]



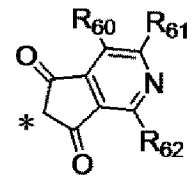
[16]



[17]



[18]



[19]

一般式 11～19 において、 $R_{21} \sim R_{62}$ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、芳香族複素環基及びアリアル基から選ばれる。

[請求項3]

前記一般式 1 において、 A_{r1} はフェニレン基、ビフェニレン基、またはナフチレン基であり、 A_{r2} 及び A_{r3} は、それぞれ独立にフェニル基、ビフェニル基、及びナフチル基のいずれか 1 つである請求項 1 または 2 に記載の有機化合物。

[請求項4]

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、前記光電変換部は、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の有機化合物を少なくとも有する有機化合物層を有する有機光電変換素子。

- [請求項5] 前記有機化合物層が、有機 n 型半導体を有する請求項 4 に記載の有機光電変換素子。
- [請求項6] 前記有機 n 型半導体が、フラーレンまたはフラーレン誘導体である請求項 5 に記載の有機光電変換素子。
- [請求項7] 請求項 4 乃至 6 のいずれか一項に記載の有機光電変換素子を複数有し、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8] 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 4 乃至 6 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9] 請求項 8 に記載の光電変換装置を複数有し、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10] 複数の有機光電変換素子と、前記有機光電変換素子のそれぞれに接続されるトランジスタとを有し、
前記有機光電変換素子が請求項 4 乃至 6 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のそれぞれが受光画素である撮像素子。
- [請求項11] 前記受光画素に対応した光フィルタを有する請求項 10 に記載の撮像素子。
- [請求項12] 前記光フィルタが、赤外線以上の波長を透過するロングパスフィルタ、紫外線以下の波長を透過するローパスフィルタのいずれかである請求項 11 に記載の撮像素子。
- [請求項13] 複数の前記受光画素のそれぞれに対応して配置されている光学部材を有する請求項 10 乃至 12 のいずれか一項に記載の撮像素子。
- [請求項14] 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、前記撮像素子は、請求項 10 乃至 13 のいずれか一項に記載の撮像素子である撮像装置。

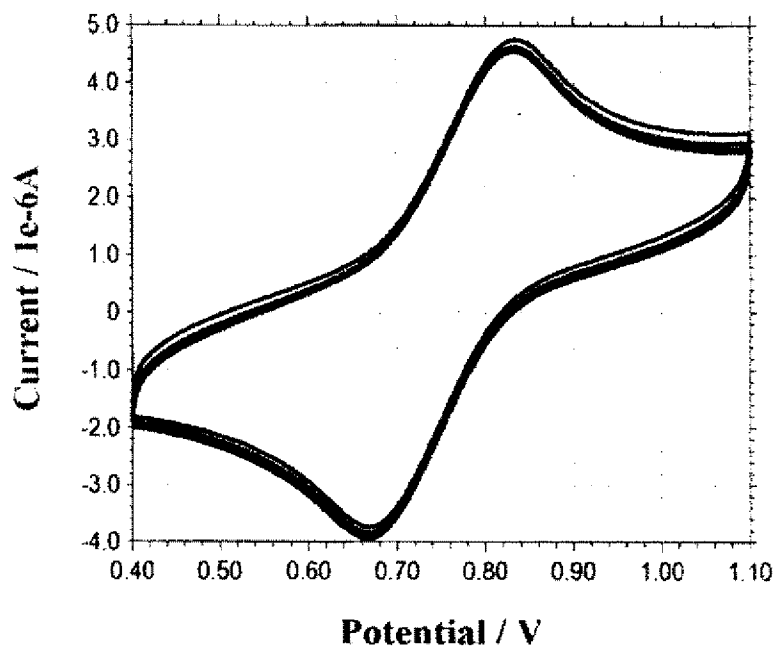
[請求項15] 前記撮像光学系と接合可能な接合部を有する請求項 14 に記載の撮像装置。

[請求項16] デジタルカメラまたはデジタルスチルカメラである請求項 14 または 15 に記載の撮像装置。

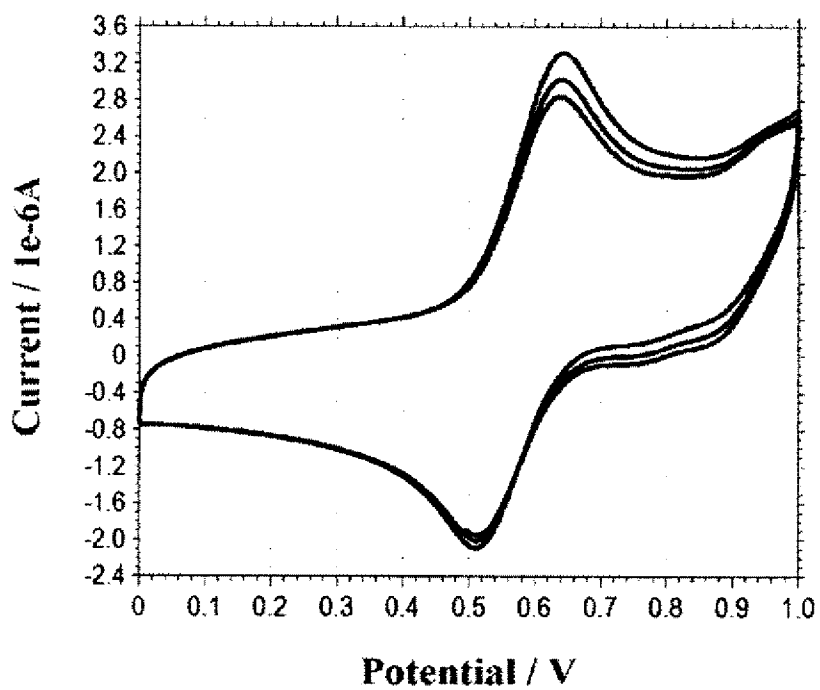
[請求項17] 外部からの信号を受信する受信部を有し、前記信号が、撮像範囲、撮像の開始及び撮像の終了のいずれかを制御する信号である請求項 14 乃至 16 のいずれか一項に記載の撮像装置。

[請求項18] 取得した画像を外部に送信する送信部を有する請求項 14 乃至 17 のいずれか一項に記載の撮像装置。

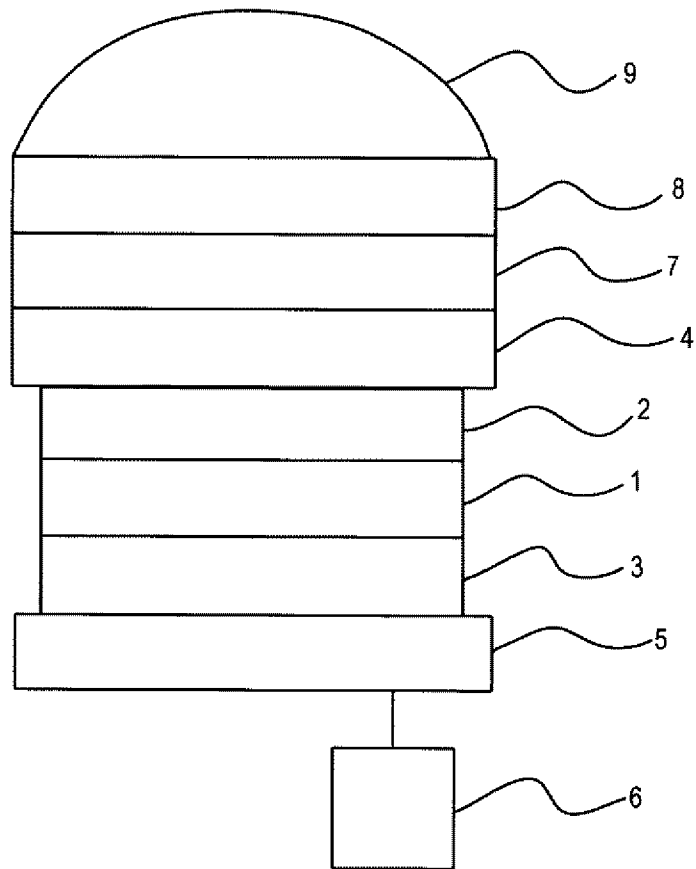
[図1A]



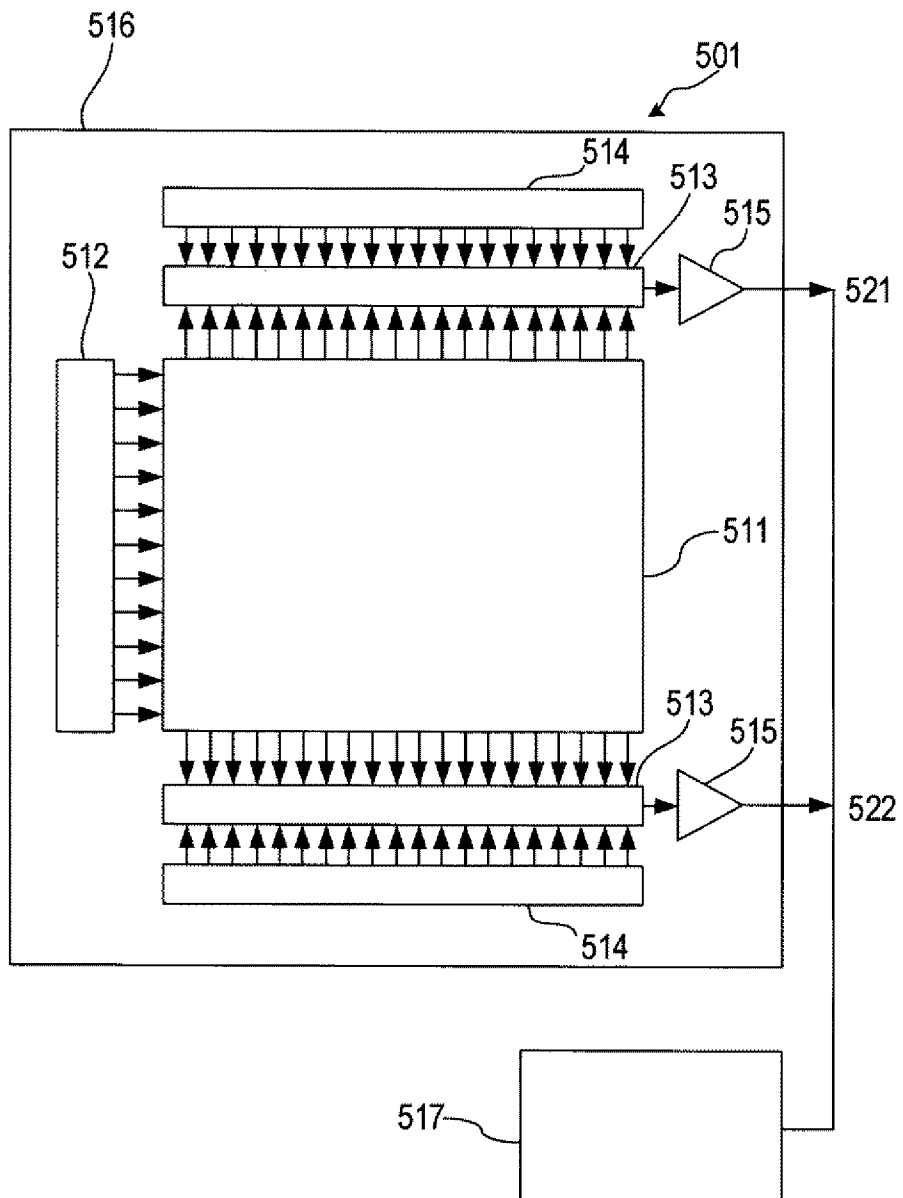
[図1B]



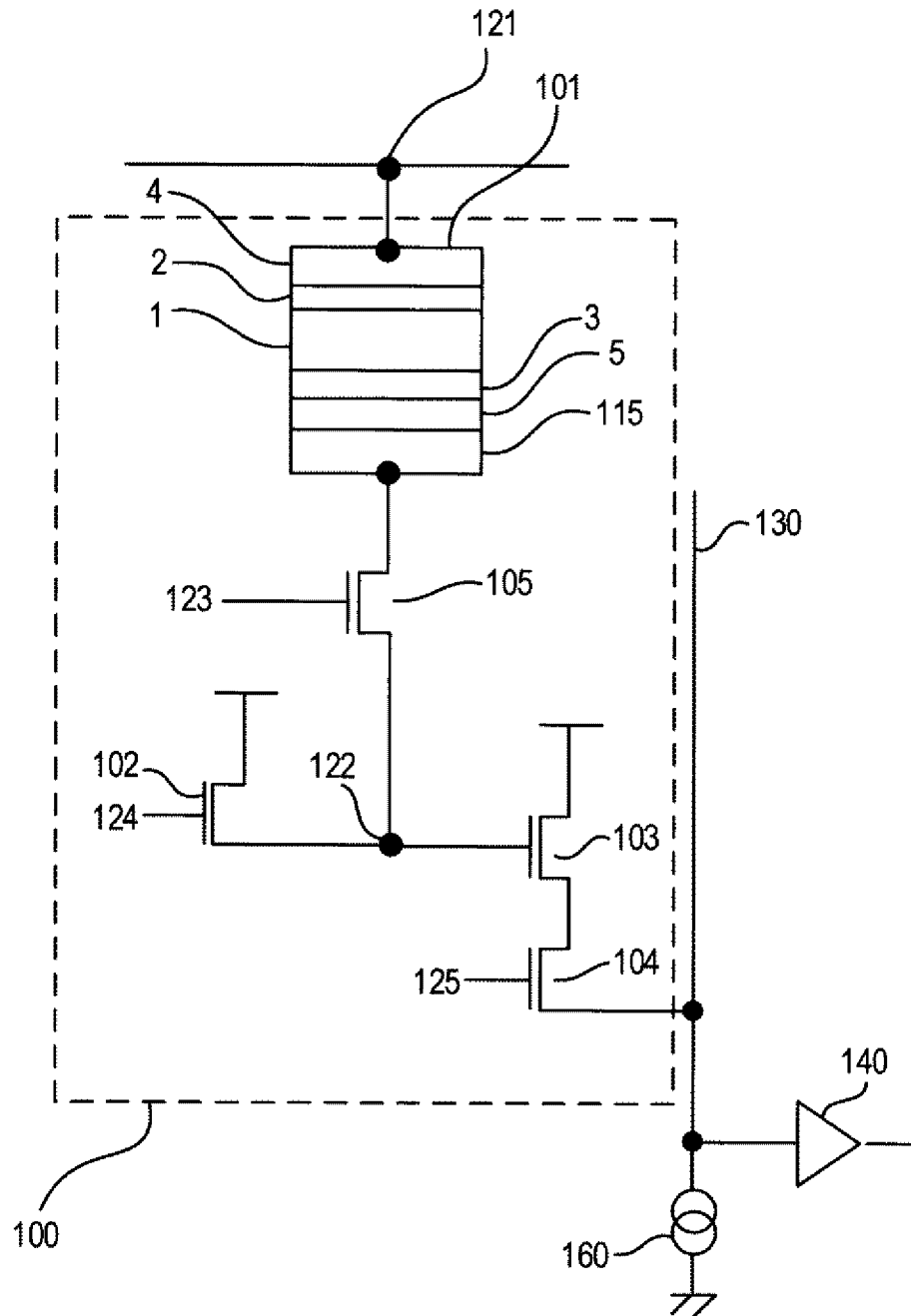
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2017/024986
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07D333/20(2006.01)i, C07D409/06(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)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)
C07D333/20, C07D409/06, H01L51/42

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.
Y	JP 2007-091714 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 12 April 2007 (12.04.2007), entire text (particularly, claim 1; paragraphs [0020] to [0021]; preparation example 1) & US 2007/0068450 A1 PREPARATIVE EXAMPLE 1 & EP 1767608 A1 & KR 10-2007-0035208 A	1-18
Y	QI Chunxuan, et al., Study of Red-Emission Piezochromic Materials Based on Triphenylamine, ChemPlusChem, 2016.06, Vol.81(7), p.637-645	1-18

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

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

Date of the actual completion of the international search 26 July 2017 (26.07.17)	Date of mailing of the international search report 08 August 2017 (08.08.17)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/024986

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	HIRADE Masaya, et al., Effects of Intramolecular Donor-Acceptor Interactions on Bimolecular Recombination in Small-Molecule Organic Photovoltaic Cells, Journal of Physical Chemistry C, 2013, Vol.117(10), p.4986-4991	1-18
Y	GUPTA Akhil, et al., Molecular engineering for panchromatic absorbing oligothiophene donor- π -acceptor organic semiconductors, Tetrahedron, 2012, Vol.68(46), p.9440-9447	1-18
Y	LERICHE Philippe, et al., Molecular Engineering of the Internal Charge Transfer in Thiophene-Triphenylamine Hybrid π -Conjugated Systems, Journal of Organic Chemistry, 2007, Vol.72(22), p.8332-8336	1-18
Y	ROQUET Sophie, et al., Triphenylamine-Thienylenevinylene Hybrid Systems with Internal Charge Transfer as Donor Materials for Heterojunction Solar Cells, Journal of the American Chemical Society, 2006, Vol.128(10), p.3459-3466	1-18
Y	WO 2016/066494 A1 (BASF SE), 06 May 2016 (06.05.2016), entire text (for example, claim 1; example 5) (Family: none)	1-18
Y	WO 2013/168084 A1 (HELIATEK GMBH), 14 November 2013 (14.11.2013), entire text (for example, claims 1, 5; example 4) & DE 102012104118 A	1-18
Y	CN 101962380 A (Jilin University), 02 February 2011 (02.02.2011), entire text (for example, claim 1; examples 4 to 9, 22, 23) (Family: none)	1-18
Y	CN 101787020 A (Jilin University), 28 July 2010 (28.07.2010), entire text (for example, claim 1; examples 1 to 4, 17, 18) (Family: none)	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/024986

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-500882 A (Dongjin Semichem Co., Ltd.), 06 January 2011 (06.01.2011), entire text (for example, claim 1; compounds 13, 15, 33, 34, 48, 50, 51, 68, 69, 83, 85, 101, 102, 114, 116, 133, 134) & WO 2009/051390 A2 compounds no.13, 15, 33, 34, 48, 50, 51, 68, 69, 83, 85, 101, 102, 114, 116, 133, 134 & EP 2471784 A1 & EP 2471785 A1 & KR 10-2009-0038377 A & CN 101821250 A & CN 103254658 A & CN 103254659 A & KR 10-2013-0082489 A	1-18
Y	JP 2009-079092 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 16 April 2009 (16.04.2009), entire text (for example, claim 1; all examples) (Family: none)	1-18
Y	JP 2007-201408 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 09 August 2007 (09.08.2007), entire text (for example, synthesis examples B1 to B5) (Family: none)	1-18
Y	JP 2006-063043 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 09 March 2006 (09.03.2006), entire text (for example, claim 1; paragraphs [0044] to [0051]) (Family: none)	1-18
Y	JP 2005-008558 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 13 January 2005 (13.01.2005), entire text (for example, claim 1; paragraphs [0041] to [0060]) (Family: none)	1-18
Y	JP 2003-238559 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 27 August 2003 (27.08.2003), entire text (for example, claim 1; paragraphs [0018] to [0037]) (Family: none)	1-18
Y	JP 2012-051854 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 15 March 2012 (15.03.2012), entire text (for example, claim 1; compound 47) (Family: none)	1-18

Claim 1 describes that "a partial structure Z1" in formula 1 is "a condensed polycyclic group optionally containing a nitrogen atom in the skeleton". However, the whole structures included in the part represented by "Z1" as described above cannot be understood merely by these matters used to specify the invention.

Therefore, claim 1 lacks the requirement of the clarity prescribed under PCT Article 6.

This opinion may be also applied to claims 3-18 which directly or indirectly refer to claim 1.

Claim 1 describes that "Ar1" in formula 1 "represents an arylene group or a divalent aromatic heterocyclic group".

In paragraph [0027] of the description of the present application, "biphenyl" is cited as an example of the aforesaid "Ar1". Thus, it is recognized that the aforesaid "Ar1" includes a group of substituent structures in which independent multiple rings are bonded together via single bonds, etc.

However, the matters of "arylene" or "aromatic heterocycle" *per se* include various cyclic structures over a broad scope.

Taking such a structure as biphenyl, in which multiple rings are bonded together via single bonds, into consideration, there are a huge number of combinations thereof. When the kind of bonds and the bond positions of these bonds to individual rings are further taken into consideration, moreover, the number of combinations much more increases. As a result, it appears that "Ar1" includes a substantially unlimited number of structures.

In "Ar1" that includes a substantially unlimited number of structures, claim 1 does not specify which part serves as a bond position to an adjacent nitrogen atom or thiophene ring.

According to claim 1, therefore, neither the whole structures included in "Ar1" nor any bond point to an adjacent nitrogen atom or thiophene ring can be clearly understood. Thus, claim 1 seemingly fails to satisfy the requirement of clearness as defined in Article 6 of the PCT.

This opinion may be also applied to claims 2 and 4-18 which directly or indirectly refer to claim 1.

Since there is the above-said reason with respect to claim 1, it is difficult to carry out a meaningful prior art search thereon.

With regard to the structure of the "Z1" part in claim 1, prior art documents were searched exclusively for compounds having structures represented by general formulae 11-19 as set forth in claim 2.

With regard to the structure of the "Ar1" part in claim 1, prior art documents were searched exclusively for compounds having structures comprising "a phenylene group", "a biphenylene group" or "a naphthylene group" as described in claim 3.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C07D333/20(2006.01)i, C07D409/06(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)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. C07D333/20, C07D409/06, H01L51/42

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
Y	JP 2007-091714 A（三星電子株式会社）2007.04.12, 全文（特に、請求項1、段落0020-0021, 製造例1） & US 2007/0068450 A1, PREPARATIVE EXAMPLE 1 & EP 1767608 A1 & KR 10-2007-0035208 A	1-18
Y	QI Chunxuan, et al., Study of Red-Emission Piezochromic Materials Based on Triphenylamine, ChemPlusChem, 2016.06, Vol.81 (7), p.637-645	1-18

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 26.07.2017	国際調査報告の発送日 08.08.2017
--------------------------	--------------------------

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） 三木 寛	4 P	4151
	電話番号 03-3581-1101 内線 3492		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	HIRADE Masaya, et al., Effects of Intramolecular Donor-Acceptor Interactions on Bimolecular Recombination in Small-Molecule Organic Photovoltaic Cells, Journal of Physical Chemistry C, 2013, Vol.117(10), p.4986-4991	1-18
Y	GUPTA Akhil, et al., Molecular engineering for panchromatic absorbing oligothiophene donor- π -acceptor organic semiconductors, Tetrahedron, 2012, Vol.68(46), p.9440-9447	1-18
Y	LERICHE Philippe, et al., Molecular Engineering of the Internal Charge Transfer in Thiophene-Triphenylamine Hybrid π -Conjugated Systems, Journal of Organic Chemistry, 2007, Vol.72(22), p.8332-8336	1-18
Y	ROQUET Sophie, et al., Triphenylamine-Thienylenevinylene Hybrid Systems with Internal Charge Transfer as Donor Materials for Heterojunction Solar Cells, Journal of the American Chemical Society, 2006, Vol.128(10), p.3459-3466	1-18
Y	WO 2016/066494 A1 (BASF SE) 2016.05.06, 全文 (例えば、請求項1、実施例5) (ファミリーなし)	1-18
Y	WO 2013/168084 A1 (HELIATEK GMBH) 2013.11.14, 全文 (例えば、請求項1, 5、実施例4) & DE 102012104118 A	1-18
Y	CN 101962380 A (Jilin University) 2011.02.02, 全文 (例えば、請求項1、実施例4~9, 22, 23) (ファミリーなし)	1-18
Y	CN 101787020 A (Jilin University) 2010.07.28, 全文 (例えば、請求項1、実施例1~4, 17, 18) (ファミリーなし)	1-18
Y	JP 2011-500882 A (東進セミケム株式会社) 2011.01.06, 全文 (例えば、請求項1、化合物13, 15, 33, 34, 48, 50, 51, 68, 69, 83, 85, 101, 102, 114, 116, 133, 134) & WO 2009/051390 A2, compound no.13, 15, 33, 34, 48, 50, 51, 68, 69, 83, 85, 101, 102, 114, 116, 133, 134 & EP 2471784 A1 & EP 2471785 A1 & KR 10-2009-0038377 A & CN 101821250 A & CN 103254658 A & CN 103254659 A & KR 10-2013-0082489 A	1-18
Y	JP 2009-079092 A (三井化学株式会社) 2009.04.16, 全文 (例えば、請求項1、全実施例) (ファミリーなし)	1-18

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2007-201408 A (富士ゼロックス株式会社) 2007. 08. 09, 全文 (例えば、合成例 B 1 ~ B 5) (ファミリーなし)	1-18
Y	JP 2006-063043 A (三井化学株式会社) 2006. 03. 09, 全文 (例えば、 請求項 1、段落 0044~0051) (ファミリーなし)	1-18
Y	JP 2005-008558 A (三井化学株式会社) 2005. 01. 13, 全文 (例えば、 請求項 1、段落 0041~0060) (ファミリーなし)	1-18
Y	JP 2003-238559 A (三井化学株式会社) 2003. 08. 27, 全文 (例えば、 請求項 1、段落 0018~0037) (ファミリーなし)	1-18
Y	JP 2012-051854 A (東洋インキ S C ホールディングス株式会社) 2012. 03. 15, 全文 (例えば、請求項 1、化合物 47) (ファミリー なし)	1-18

請求項1は、式1中の「部分構造Z1」について、「骨格中に窒素原子を含んでもよい縮合多環基」と記載されているが、斯かる発明特定事項のみでは、前記「Z1」で表される部分が包含する構造の全容が把握できない。よって、請求項1は、PCT第6条に規定される明確性の要件を満たしていない。請求項1を直接又は間接的に引用する請求項3～18についても同様である。

請求項1は、式1中の「Ar1」について、「アリーレン基または2価の芳香族複素環基」を表すと記載されている。そして、本明細書中の段落0027には、前記「Ar1」の例示として「ビフェニル」が例示されていることから、前記「Ar1」は、独立した複数の環同士が単結合等で連結されてなる置換基構造群を包含するものと認められる。

しかしながら、「アリーレン」や「芳香族複素環」といった事項は、それ自体、極めて多岐に亘る環構造を包含するものである。そして、ビフェニルのように、複数の環が単結合等で連結してなる構造について考慮すると、その組み合わせ数は極めて膨大であるし、複数の環を連結する結合手の種類や、前記結合手の各環における結合位置関係も考慮すれば、その組み合わせ数は更に増大し、結果的に「Ar1」は、ほぼ無数の組み合わせからなる構造群を包含することになる。

そして、請求項1は、実質的に無数の組み合わせからなる構造群を包含する「Ar1」において、どの部分が、隣接する窒素原子やチオフェン環に対する結合点となるのかも特定されていない。

以上の通り、請求項1は、「Ar1」が包含する構造の全容が明確に把握できず、隣接する窒素原子やチオフェン環との結合点も明確に把握できないため、PCT第6条に規定される明確性の要件を満たしているとはいえない。請求項1を直接又は間接的に引用する請求項2, 4～18についても同様である。

請求項1については、上記理由があるため、有意義な先行技術文献調査を行うことが困難である。

そこで、請求項1における「Z1」部分の構造については、請求項2に記載の一般式11～19で表される構造を有する化合物についてのみ、先行技術文献調査を行うこととした。

また、請求項1における「Ar1」部分の構造については、請求項3に記載の「フェニレン基」、「ビフェニレン基」、「ナフチレン基」からなる構造を有する化合物についてのみ、先行技術文献調査を行うこととした。