

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2024年9月12日(12.09.2024)



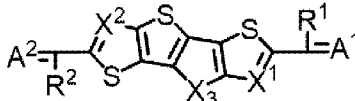
(10) 国際公開番号

WO 2024/185744 A1

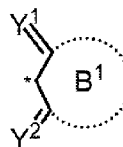
- (51) 国際特許分類:  
*H10K 30/60* (2023.01) *H10K 39/32* (2023.01)  
*C07D 495/14* (2006.01) *H10K 85/40* (2023.01)  
*H10K 30/30* (2023.01) *H10K 85/60* (2023.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/008059
- (22) 国際出願日: 2024年3月4日(04.03.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2023-033825 2023年3月6日(06.03.2023) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 金子 和平 (KANEKO Kazuhei); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 杉浦 寛記 (SUGIURA Hiroki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 米久田 康智 (YONEKUTA Yasunori); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 伊東 秀明, 外 (ITOHI Hideaki et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 ザイマックス岩本町ビル6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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, IMAGING ELEMENT, OPTICAL SENSOR, PRODUCTION METHOD FOR IMAGING ELEMENT, COMPOUND

(54) 発明の名称: 光電変換素子、撮像素子、光センサ、撮像素子の製造方法、化合物



(1)



(A-1)

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: a photoelectric conversion element that has excellent quantum efficiency when red/green light has been received; and an imaging element, an optical sensor, and a compound that relate to the photoelectric conversion element. This photoelectric conversion element has, in order, a conductive film, a photoelectric conversion film, and a transparent conductive film, the photoelectric conversion film including a compound represented by formula (1).

(57) 要約: 本発明は、赤緑光を受光した際の量子効率に優れる光電変換素子を提供すること、及び上記光電変換素子に関する、撮像素子、光センサ及び化合物を提供することを課題とする。本発明の光電変換素子は、導電性膜、光電変換膜及び透明導電性膜をこの順で有する光電変換素子であって、上記光電変換膜が、式(1)で表される化合物を含む。

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

発明の名称：

光電変換素子、撮像素子、光センサ、撮像素子の製造方法、化合物

### 技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子、撮像素子、光センサ、撮像素子の製造方法、及び化合物に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、光電変換膜を有する素子（例えば、撮像素子）の開発が進んでいる。

例えば、特許文献1では、光活性有機電子部品に用いられる材料として、特定の構造の化合物が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：米国特許出願公開第2022/0135587号

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、撮像素子、及び光センサ等の性能向上の要求に伴い、これらに使用される光電変換素子に求められる諸特性の更なる向上が求められている。

例えば、光電変換素子が赤緑光を受光した際の量子効率が高いことが求められる。なお、上記赤緑光とは、波長500～700nmの範囲の光を意味する。

本発明者らが、特許文献1に開示されている化合物を用いた光電変換素子について検討したところ、赤緑光を受光した際の量子効率に改善の余地があることを知見した。

[0005] そこで、本発明は、赤緑光を受光した際の量子効率に優れる光電変換素子の提供を課題とする。

また、本発明は、上記光電変換素子に関する、撮像素子、光センサ、撮像

素子の製造方法、及び化合物を提供することも課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下の構成により課題を解決できることを見出した。

[0007] [1] 導電性膜、光電変換膜、及び透明導電性膜をこの順で有する光電変換素子であって、上記光電変換膜が、後述する式(1)で表される化合物を含む、光電変換素子。

[2]  $X^3$ が、 $-C(R^{o1}R^{o2})-$ を表す、[1]に記載の光電変換素子。

$R^{o1}$ 及び $R^{o2}$ は、互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成していてもよい。上記置換基を有していてもよい環が上記置換基を複数有する場合、上記置換基同士は、互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成していてもよい。

[3] 後述する式(A-1)で表される基が、後述する式(A-2)で表される基である、[1]又は[2]に記載の光電変換素子。

[4] 後述する式(A-2)中、 $R^{N2}$ 及び $R^{N3}$ が互いに異なる基である、[3]に記載の光電変換素子。

[5]  $X^1$ 及び $X^2$ が、それぞれ独立に、 $-CR^{a1}=\text{}$ を表す、[1]～[4]のいずれか1つに記載の光電変換素子。

[6] 後述する要件1～4のいずれかを満たす、[1]～[5]のいずれか1つに記載の光電変換素子。

[7] 後述する要件5～7及び後述する要件4のいずれかを満たす、[6]に記載の光電変換素子。

[8]  $X^1$ 及び $X^2$ のうち、少なくとも一方が $-CR^{a2}=\text{}$ を表す、[1]～[7]のいずれか1つに記載の光電変換素子。

$R^{a2}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香環基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有してい

てもよい脂肪族ヘテロ環基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、又は $-Si(R^{Si1}R^{Si2}R^{Si3})$ を表す。 $R^{Si1}$ 、 $R^{Si2}$ 、及び $R^{Si3}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香環基を表す。

〔9〕 上記光電変換膜が、更にn型有機半導体を含み、

上記光電変換膜が、上記式(1)で表される化合物と、上記n型有機半導体とが混合された状態で形成するバルクヘテロ構造を有する、〔1〕～〔8〕のいずれか1つに記載の光電変換素子。

〔10〕 上記n型有機半導体が、フラーレン及びその誘導体からなる群から選択されるフラーレン類を含む、〔9〕に記載の光電変換素子。

〔11〕 上記光電変換膜が、更にp型有機半導体を含む、〔1〕～〔10〕のいずれか1つに記載の光電変換素子。

〔12〕 上記光電変換膜が、更に色素を含む、〔1〕～〔11〕のいずれか1つに記載の光電変換素子。

〔13〕 上記導電性膜と上記透明導電性膜の間に、上記光電変換膜の他に1種以上の中間層を有する、〔1〕～〔12〕のいずれか1つに記載の光電変換素子。

〔14〕 〔1〕～〔13〕のいずれか1つに記載の光電変換素子を有する、撮像素子。

〔15〕 〔1〕～〔13〕のいずれか1つに記載の光電変換素子を有する、光センサ。

〔16〕 〔1〕～〔13〕のいずれか1つに記載の光電変換素子を製造する工程を有する、撮像素子の製造方法。

〔17〕 後述する式(1)で表される化合物。

〔18〕  $X^3$ が、 $-C(R^{o1}R^{o2})-$ を表す、〔17〕に記載の化合物。 $R^{o1}$ 及び $R^{o2}$ は、互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成していてもよい。上記置換基を有していてもよい環が上記置換基を複数有する場合、上記置換基同士は、互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成

していてもよい。

〔19〕 後述する式(A-1)で表される基が、後述する式(A-2)で表される基である、〔17〕又は〔18〕に記載の化合物。

〔20〕 後述する式(A-2)中、 $R^{N2}$ 及び $R^{N3}$ が互いに異なる基である、〔19〕に記載の化合物。

〔21〕  $X^1$ 及び $X^2$ が、それぞれ独立に、 $-CR^{a1}=\text{}$ を表す、〔17〕～〔20〕のいずれか1つに記載の化合物。

〔22〕 後述する要件1～4のいずれかを満たす、〔17〕～〔21〕のいずれか1つに記載の化合物。

〔23〕 後述する要件5～7及び上記要件4のいずれかを満たす、〔22〕に記載の化合物。

〔24〕  $X^1$ 及び $X^2$ のうち、少なくとも一方が $-CR^{a2}=\text{}$ を表す、〔17〕～〔23〕のいずれか1つに記載の化合物。

$R^{a2}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香環基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよい脂肪族ヘテロ環基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、又は $-Si(R^{Si1}R^{Si2}R^{Si3})$ を表す。 $R^{Si1}$ 、 $R^{Si2}$ 、及び $R^{Si3}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香環基を表す。

## 発明の効果

[0008] 本発明によれば、赤緑光を受光した際の量子効率に優れる光電変換素子を提供できる。

また、本発明によれば、上記光電変換素子に関する、撮像素子、光センサ、撮像素子の製造方法、及び化合物も提供できる。

## 図面の簡単な説明

[0009] [図1]光電変換素子の一構成例を示す断面模式図である。

[図2]光電変換素子の一構成例を示す断面模式図である。

## 発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明について詳述する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされる場合があるが、本発明はそのような実施態様に制限されない。

[0011] 本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

[0012] 本明細書において、水素原子は、軽水素原子（通常の水素原子）及び重水素原子（例えば、二重水素原子等）のいずれであってもよい。

本明細書において、特定の符号で表示された置換基及び連結基等（以下、「置換基等」ともいう。）が複数あるとき、又は、複数の置換基等を同時に規定するときには、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよいことを意味する。この点は、置換基等の数の規定についても同様である。

[0013] 本明細書において、「置換基」は、特段の断りがない限り、以下の置換基Wで例示される基が挙げられる。

[0014] （置換基W）

本明細書における置換基Wについて記載する。

置換基Wは、例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子等）、アルキル基（シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、及びトリシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基及びビスシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリル基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、2級又は3級のアミノ基（アニリノ基を含む）、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキル又はアリールスルフィニル基、アルキル又はアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリール又はヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基

、ホスホノ基、カルボキシ基、リン酸基、スルホン酸基、ヒドロキシ基、チオール基、アシルアミノ基、カルバモイル基、ウレイド基、ボロン酸基、及び1級アミノ基が挙げられる。また、上述の各基は、可能な場合、更に置換基（例えば、上述の各基のうちの1以上の基等）を有していてもよい。例えば、置換基を有していてもよいアルキル基も、置換基Wの一形態として含まれる。

また、置換基Wが炭素原子を有する場合、置換基Wが有する炭素数は、例えば、1～20である。

置換基Wが有する水素原子以外の原子の数は、例えば、1～30である。

なお、後述する特定化合物は、置換基として、カルボキシ基、カルボキシ基の塩、リン酸基の塩、スルホン酸基、スルホン酸基の塩、ヒドロキシ基、チオール基、アシルアミノ基、カルバモイル基、ウレイド基、ボロン酸基（ $-B(OH)_2$ ）、及び/又は1級アミノ基を有さないことも好ましい。

[0015] 本明細書において、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。

[0016] 本明細書において、脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。

上記脂肪族炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、及びアルキニル基が挙げられる。

また、本明細書において、特段の断りがない限り、アルキル基の炭素数は、1～20が好ましく、1～10がより好ましく、1～6が更に好ましい。

アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、及びシクロペンチル基が挙げられる。

また、アルキル基は、シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、及びトリシクロアルキル基のいずれであってもよく、これらの環構造を部分構造として有していてもよい。

置換基を有していてもよいアルキル基において、アルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、置換基Wで例示される基が挙げられる。なかでも、アリール基（好ましくは炭素数6～18、より好ましくは炭素数6）、ヘテロアリール基（好ましくは炭素数5～18、より好ましくは炭素数5～6）、又はハロゲン原子（好ましくはフッ素原子又は塩素原子）が好ましい。

[0017] 本明細書において、特段の断りがない限り、アルコキシ基におけるアルキル基部分は、上記アルキル基が好ましい。アルキルチオ基におけるアルキル基部分は、上記アルキル基が好ましい。

置換基を有していてもよいアルコキシ基において、アルコキシ基が有していてもよい置換基は、置換基を有していてもよいアルキル基における置換基と同様の例が挙げられる。

置換基を有していてもよいアルキルチオ基において、アルキルチオ基が有していてもよい置換基は、置換基を有していてもよいアルキル基における置換基と同様の例が挙げられる。

[0018] 本明細書において、特段の断りがない限り、アルケニル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。上記アルケニル基の炭素数は、2～20が好ましい。置換基を有していてもよいアルケニル基において、アルケニル基が有していてもよい置換基は、置換基を有していてもよいアルキル基における置換基と同様の例が挙げられる。

本明細書において、特段の断りがない限り、アルキニル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。上記アルキニル基の炭素数は、2～20が好ましい。置換基を有していてもよいアルキニル基において、アルキニル基が有していてもよい置換基は、置換基を有していてもよいアルキル基における置換基と同様の例が挙げられる。

[0019] 本明細書において、特段の断りがない限り、芳香環又は芳香環基を構成する芳香環は、単環及び多環（例えば、2～6環）のいずれであってもよい。単環の芳香環は、環構造として、1環の芳香環構造のみを有する芳香環であ

る。多環（例えば、2～6環等）の芳香環は、環構造として複数（例えば、2～6等）の芳香環構造が縮環している芳香環である。

上記芳香環の環員数は、5～15が好ましい。

上記芳香環は、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環のいずれであってもよい。

上記芳香環が芳香族複素環の場合、環員原子として有するヘテロ原子の数は、例えば、1～10である。上記ヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子、リン原子、ケイ素原子、及びホウ素原子が挙げられる。

上記芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環、フェナントレン環、及びフルオレン環が挙げられる。

上記芳香族複素環としては、例えば、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環（例えば、1, 2, 3-トリアジン環、1, 2, 4-トリアジン環、及び1, 3, 5-トリアジン環等）、テトラジン環（例えば、1, 2, 4, 5-テトラジン環等）、キノキサリン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ベンゾピロール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ナフトピロール環、ナフトフラン環、ナフトチオフェン環、ナフトイミダゾール環、ナフトオキサゾール環、ピロロイミダゾール環（例えば、5H-ピロロ[1, 2-a]イミダゾール環等）、イミダゾオキサゾール環（例えば、イミダゾ[2, 1-b]オキサゾール環等）、チエノチアゾール環（例えば、チエノ[2, 3-d]チアゾール環等）、ベンゾチアジアゾール環、ベンゾジチオフェン環（例えば、ベンゾ[1, 2-b:4, 5-b']ジチオフェン環等）、チエノチオフェン環（例えば、チエノ[3, 2-b]チオフェン環等）、チアゾロチアゾール環（例えば、チアゾロ[5, 4-d]チアゾール環等）、ナフトジチオフェン環（例えば、ナフト[2, 3-b:6, 7-b']

] ジチオフエン環、ナフト [2, 1-b : 6, 5-b'] ] ジチオフエン環、ナフト [1, 2-b : 5, 6-b'] ] ジチオフエン環、及び1, 8-ジチアジシクロペンタ [b, g] ナフタレン環等)、ベンゾチエノベンゾチオフエン環、ジチエノ [3, 2-b : 2', 3' - d] チオフエン環、及び3, 4, 7, 8-テトラチアジシクロペンタ [a, e] ペンタレン環が挙げられる。

[0020] 置換基を有していてもよい芳香環において、芳香環が有していてもよい置換基の種類は、例えば、置換基Wで例示される基が挙げられる。上記芳香環が置換基を有する場合の置換基の数は、1以上（例えば、1～4等）であればよい。

[0021] 本明細書において、芳香環基という場合、例えば、上記芳香環から水素原子を1つ以上（例えば、1～5等）除いてなる基が挙げられる。

本明細書でアリール基という場合、例えば、上記芳香環のうちの芳香族炭化水素環に該当する環から水素原子を1つ取り除いてなる基が挙げられる。

本明細書でヘテロアリール基という場合、例えば、上記芳香環のうちの芳香族複素環に該当する環から水素原子を1つ除いてなる基が挙げられる。

本明細書でアリーレン基という場合、例えば、上記芳香環のうちの芳香族炭化水素環に該当する環から水素原子を2つ除いてなる基が挙げられる。

本明細書でヘテロアリーレン基という場合、例えば、上記芳香環のうちの芳香族複素環に該当する環から水素原子を2つ除いてなる基が挙げられる。

置換基を有していてもよい芳香環基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、置換基を有していてもよいアリーレン基、及び置換基を有していてもよいヘテロアリーレン基において、これらの基が有してもよい置換基の種類は、例えば、置換基Wで例示される基が挙げられる。置換基を有していてもよいこれらの基が置換基を有する場合の置換基の数は1以上（例えば、1～4等）であればよい。

[0022] 本明細書において、非芳香族環とは、芳香族に該当しない環構造を表す。例えば、非芳香族環としては、脂肪族炭化水素環及び脂肪族ヘテロ環が挙げ

られる。

上記脂肪族炭化水素環としては、例えば、シクロアルカン、シクロアルケン、及びシクロアルキンが挙げられる。

上記脂肪族ヘテロ環としては、例えば、例えば、ピロリジン環、オキサラン環、チオラン環、ピペリジン環、テトラヒドロピラン環、チアン環、ピペラジン環、モルホリン環、キヌクリジン環、アゼチジン環、オキセタン環、アジリジン環、ジオキサン環、及びγ-ブチロラクトン環が挙げられる。

本明細書において、脂肪族炭化水素環基という場合、例えば、脂肪族炭化水素環に該当する環から水素原子を1つ以上（例えば、1～5等）除いてなる基が挙げられる。

本明細書において、脂肪族ヘテロ環基という場合、例えば、脂肪族ヘテロ環に該当する環から水素原子を1つ以上（例えば、1～5等）除いてなる基が挙げられる。

[0023] 本明細書において、特段の断りがない限り、環（例えば、芳香環及び非芳香族環）は、単環及び多環（例えば、2～6環）のいずれであってもよい。単環は、環構造として1環のみを有する構造であり、多環は、環構造として複数（例えば、2～6等）の環が縮環している構造である。

[0024] 本明細書において、化学構造を示す1つの式中に、基の種類又は数を示す同一の記号が複数存在する場合、特段の断りがない限り、それらの複数存在する同一の記号同士の内容はそれぞれ独立であり、同一の記号同士の内容は同一であっても異なってもよい。

本明細書において、化学構造を示す1つの式中に、同種の基（例えば、アルキル基等）が複数存在する場合、特段の断りがない限り、それらの複数存在する同種の基同士の具体的な内容はそれぞれ独立であり、同種の基同士の具体的な内容は同一であっても異なってもよい。

[0025] 本明細書において、表記される2価の基（例えば、 $-CO-O-$ 等）の結合方向は、特段の断りがない限り、制限されない。例えば、「 $X-Y-Z$ 」なる式で表される化合物中の、 $Y$ が $-CO-O-$ である場合、上記化合物は

「X-O-CO-Z」及び「X-CO-O-Z」のいずれであってもよい。

[0026] 本明細書において、幾何異性体（シストランス異性体）を有し得る化合物に関して、上記化合物を表す一般式又は構造式が、便宜上、シス体及びトランス体のいずれか一方の形態でのみ記載される場合がある。このような場合であっても、特段の記載がない限り、上記化合物の形態がシス体及びトランス体のいずれか一方に限定されることはなく、上記化合物は、シス体及びトランス体のいずれの形態であってもよく、これらの混合物であってもよい。

[0027] 本明細書において、不斉原子を有する化合物に関して、上記化合物を表す一般式又は構造式が、便宜上、立体異性体を区別せずに記載される場合がある。このような場合であっても、特段の記載が無い限り、上記化合物の形態はいずれかに限定されることはなく、いずれか1つの形態であってもよく、混合物であってもよい。例えば、不斉炭素原子を有する化合物は、特段の記載が無い限り、S体及びR体のいずれであってもよく、これらの混合物であってもよい。

[0028] 本明細書において、特段の断りが無い限り、式中に表記される\*は結合位置を表す。

[0029] [光電変換素子]

本発明の光電変換素子は、光電変換膜及び透明導電性膜をこの順で有する光電変換素子であって、上記光電変換膜が、後述する式（1）で表される化合物（以下、「特定化合物」ともいう）を含む。

[0030] 上記構成を有する光電変換素子が本発明の課題を解決できる理由は必ずしも明らかではないが、本発明者らは以下のとおり推測する。

なお、下記推測により、効果が得られる機序が制限されるものではない。換言すれば、下記以外の機序により効果が得られる場合でも、本発明の範囲に含まれる。

特定化合物は、ドナー部位（D）を分子中央に、アクセプター部位（A）を両端に有する所謂ADA型の化合物である。特定化合物のドナー部位が特

定の縮環構造のみを有することで、 $\pi-\pi$ スタッキングによる特定化合物同士の過度な凝集が抑制され、光電変換膜中における電荷分離が効率的に進行し、結果として光電変換素子の量子効率が優れる。また、アクセプター部位の共役平面が小さい場合吸収率が低下する傾向にあるが、特定化合物の少なくとも一方のアクセプター部位を特定の単環構造とすることで、驚くべきことに赤緑光を受光した際の内部量子効率が向上し、結果として赤緑光を受光した際の光電変換素子の量子効率が優れる。以上のとおり、特定化合物のドナー部位及びアクセプター部位がそれぞれ特定の構造であることで、光電変換素子の赤緑光を受光した際の量子効率が優れる。

以下、光電変換素子の赤緑光を受光した際の量子効率がより優れることを「本発明の効果がより優れる」ともいう。

[0031] 図1に、本発明の光電変換素子の一実施形態の断面模式図を示す。

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

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

[0032] 光電変換素子10a（又は10b）では、上部電極15を介して光電変換膜12に光が入射されることが好ましい。

また、光電変換素子10a（又は10b）を使用する場合、電圧を印加できる。この場合、下部電極11と上部電極15とが一对の電極をなし、この一对の電極間に、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^7 \text{ V/cm}$ の電圧を印加することが好ましい。性能及び消費電力の点で、印加される電圧としては、 $1 \times 10^{-4} \sim$

$1 \times 10^7 \text{ V/cm}$ がより好ましく、 $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^6 \text{ V/cm}$ が更に好ましい。

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

後段で詳述するように、光电変換素子10a（又は10b）は撮像素子用途に好適に適用できる。

以下に、本発明の光电変換素子を構成する各層の形態について詳述する。

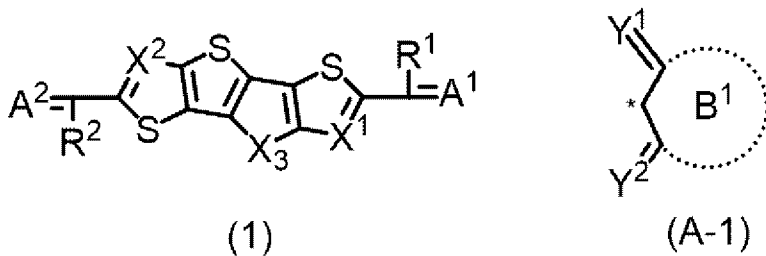
[0033] [光电変換膜]

光电変換素子は、光电変換膜を有する。

[0034] <特定化合物>

光电変換膜は、式(1)で表される化合物である、特定化合物を含む。

[0035] [化1]



[0036] 式(1)中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

$X^1$ 及び $X^2$ は、それぞれ独立に、 $-C R^{a1}-$ 又は窒素原子を表す。 $R^{a1}$ は水素原子又は置換基を表す。

$X^3$ は、 $-C(R^{c1}R^{c2})-$ 、 $-O-C(R^{c3}R^{c4})-$ 、 $-NR^{N1}-C(R^{c5}R^{c6})-$ 、又は $-NR^{N11}-$ を表す。 $R^{c1}$ 、 $R^{c2}$ 、 $R^{c3}$ 、 $R^{c4}$ 、 $R^{c5}$ 、 $R^{c6}$ 、 $R^{N1}$ 、及び $R^{N11}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 $R^{c1}$ 及び $R^{c2}$ 、 $R^{c3}$ 及び $R^{c4}$ 、並びに、 $R^{c5}$ 及び $R^{c6}$ は、それぞれ互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成していてもよい。上記置換基を

有していてもよい環が上記置換基を複数有する場合、上記置換基同士は、互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成していてもよい。

$A^1$ 及び $A^2$ は、それぞれ独立に、式(A-1)を表す。

式(A-1)中、 $B^1$ は、少なくとも3以上の炭素原子を含み、置換基を有していてもよい単環又は多環を表す。ただし、 $B^1$ が上記単環を表し、かつ、上記単環が上記置換基を2つ以上有する場合、上記単環が有する上記置換基のうち、芳香環基の数は、1以下である。

$Y^1$ 及び $Y^2$ は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、 $=NR^{Y1}$ 、又は $=CR^{Y2}R^{Y3}$ を表す。 $R^{Y1}$ は、水素原子、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい芳香環基を表す。 $R^{Y2}$ 及び $R^{Y3}$ は、それぞれ独立に、シアノ基、 $-COOR^{Y4}$ 、 $-C(=O)R^{Y5}$ 、 $-S(=O)R^{Y6}$ 、又は $-SO_2R^{Y7}$ を表す。 $R^{Y4}$ 、 $R^{Y5}$ 、 $R^{Y6}$ 及び $R^{Y7}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香環基、又は置換基を有していてもよい脂肪族ヘテロ環基を表す。

\*は結合位置を表す。

ただし、 $A^1$ 及び $A^2$ の少なくとも一方は、 $B^1$ が上記単環で表される、上記式(A-1)で表される基を表す。

[0037] 式(1)中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

$R^1$ 及び $R^2$ で表される上記置換基としては、上述した置換基Wで例示される置換基が挙げられる。

本発明の効果がより優れる点で、 $R^1$ 及び $R^2$ は、水素原子が好ましい。

[0038] 式(1)中、 $X^1$ 及び $X^2$ は、それぞれ独立に、 $-CR^{a1}$ 又は窒素原子を表す。

$R^{a1}$ は水素原子又は置換基を表す。

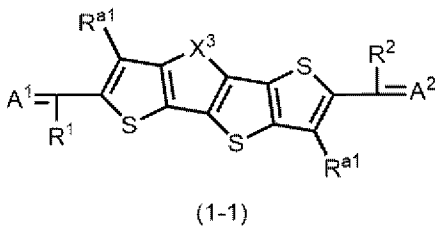
$R^{a1}$ で表される上記置換基としては、例えば、上述した置換基Wで例示される置換基が挙げられ、後述する $R^{a2}$ で表される置換基であることが好まし

い。

$R^{a1}$ が複数存在する場合、複数存在する $R^{a1}$ で表される基は同一であっても異なってもよい。

[0039] 本発明の効果がより優れる点で、 $X^1$ 及び $X^2$ の少なくとも一方が $-CR^{a1}=$ を表すことが好ましく、 $X^1$ 及び $X^2$ が $-CR^{a1}=$ を表すことがより好ましい。換言すると、特定化合物は、式(1-1)で表される化合物であることがより好ましい。式(1-1)で表される化合物は、式(1)中、 $X^1$ 及び $X^2$ が $-CR^{a1}=$ で表される化合物である。

[0040] [化2]



[0041] 式(1-1)中、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び $X^3$ は、式(1)中における各基と同義である。

式(1-1)中、 $R^{a1}$ の定義及び好適態様は上述した通りであり、複数存在する $R^{a1}$ は同一であっても異なってもよい。

[0042] 応答速度及び製造適性がより優れる点で、 $X^1$ 及び $X^2$ のうち、少なくとも一方が $-CR^{a2}=$ を表すことも好ましい。

$R^{a2}$ は、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香環基、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよい脂肪族ヘテロ環基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、又は $-Si(R^{Si1}R^{Si2}R^{Si3})$ を表す。

$R^{a2}$ が複数存在する場合、複数存在する $R^{a2}$ で表される基は同一であっても異なってもよい。

$R^{a2}$ で表される基としては、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香環基、ハロゲン原子、置換基を有して

もよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよい脂肪族ヘテロ基、又は $-Si(R^{Si1}R^{Si2}R^{Si3})$ が好ましく、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香環基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアシル基、又は $-Si(R^{Si1}R^{Si2}R^{Si3})$ がより好ましい。

[0043]  $R^{a2}$ で表される上記脂肪族炭化水素基としては、直鎖状脂肪族炭化水素基、分岐鎖状脂肪族炭化水素基、及び環状脂肪族炭化水素基が挙げられる。

上記直鎖状脂肪族炭化水素基の炭素数は、1~20が挙げられ、製造適性がより優れる点で1~6が好ましく、1~3がより好ましく、1又は2が更に好ましい。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、及び*n*-ドデシル基が挙げられ、メチル基、エチル基、又は*n*-プロピル基が好ましい。

上記分岐鎖状脂肪族炭化水素基の炭素数は、3~20が挙げられ、製造適性がより優れる点で3~10が好ましく、3~6がより好ましく、3又は4が更に好ましい。具体的には、例えば、イソプロピル基、*sec*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、2-ブチルオクチル基、2-ヘキシルオクチル基、2-ヘキシルドデシル基、及び2-オクチルドデシル基が挙げられ、イソプロピル基又は*tert*-ブチル基が好ましい。

上記環状脂肪族炭化水素基は、単環及び多環のいずれであってもよい。

上記環状脂肪族炭化水素基の炭素数は、3~10が好ましく、3~8がより好ましく、3~6が更に好ましい。具体的には、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、ジシクロブタニル基、ビスシクロ[1,1,1]ペンチル基、及びビスシクロ[2,2,2]ペンチル基が挙げられ、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、又はシク

ロヘキシル基が好ましく、シクロプロピル基がより好ましい。

上記脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、上述した置換基Wで例示される置換基が挙げられ、後述する置換基群Sから選択される置換基が好ましい。

[0044]  $R^{a2}$ で表される上記置換基を有していてもよい芳香環基は、単環及び多環のいずれであってもよく、単環が好ましい。また、上記芳香環基は、芳香族炭化水素環基及び芳香族複素環基のいずれであってもよく、芳香族炭化水素環基が好ましい。

上記芳香環基の環員数は、5～20が好ましく、5～12がより好ましく、5～8が更に好ましい。

上記置換基を有していてもよい芳香環基の炭素数は、30以下が好ましく、20以下がより好ましく、10以下が更に好ましい。下限は、1以上が好ましく、3以上がより好ましく、4以上が更に好ましい。

上記芳香族複素環基が有するヘテロ原子としては、例えば、硫黄原子、酸素原子、窒素原子、セレン原子、テルル原子、リン原子、ケイ素原子、及びホウ素原子が挙げられ、硫黄原子、酸素原子、又は窒素原子が好ましい。

上記芳香環基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントレニル基、及びフルオレニル基等の芳香族炭化水素環基；ピリジン環基、ピリミジン環基、ピリダジン環基、ピラジン環基、トリアジン環基、テトラジン環基、キノキサリン環基、ピロール環基、フラン環基、チオフェン環基、イミダゾール環基、オキサゾール環基、チアゾール環基、ベンゾピロール環基、ベンゾフラン環基、ベンゾチオフェン環基、ベンゾイミダゾール環基、ベンゾオキサゾール環基、及びベンゾチアゾール環基等の芳香族複素環基；が挙げられ、フェニル基、チオフェン環基、フラン環基、又はピリジン環基が好ましく、フェニル基又はチオフェン環基がより好ましく、フェニル基が更に好ましい。

上記芳香環基が有していてもよい置換基としては、上述した置換基Wで例示される置換基が挙げられ、後述する置換基群Sから選択される置換基が好

ましい。

上記芳香環基が置換基を有する場合、その数は特に制限されないが、1～6が好ましく、1～3がより好ましい。

[0045]  $R^{a2}$ で表される上記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子又は塩素原子が好ましい。

[0046]  $R^{a2}$ で表される上記置換基を有していてもよいアルコキシ基における、置換基を有していてもよいアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。

上記アルキル基としては、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、及び*n*-ドデシル基等の直鎖状アルキル基、イソプロピル基、*sec*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基、1-エチルペンチル基、2,6-ジメチルヘプチル、1-ブチルヘプチル基、1-ヘキシルヘプチル基、1-ヘキシルウンデシル基、及び1-オクチルウンデシル基等の分岐鎖状アルキル基、並びに、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、ジシクロブタニル基、ビスクロ[1, 1, 1]ペンチル基、及びビスクロ[2, 2, 2]ペンチル基等の環状アルキル基が挙げられ、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、又は*tert*-ブチル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましい。

[0047] 上記アルコキシ基の炭素数は、1～20が挙げられ、製造適性がより優れる点で1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1又は2が更に好ましい。

上記アルコキシ基としては、具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、及びシクロプロポキシ基等が挙げられ、メトキシ基又はエトキシ基が

好ましい。

上記アルコキシ基が有していてもよい置換基としては、上述した置換基Wで例示される置換基が挙げられ、後述する置換基群Sから選択される置換基が好ましい。

[0048]  $R^{a2}$ で表される上記置換基を有していてもよいアシル基における置換基を有していてもよい炭化水素基は、脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素環基のいずれであってもよく、脂肪族炭化水素基が好ましい。

上記アシル基が有する脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。

上記アシル基が有する脂肪族炭化水素基の炭素数は、1～20が挙げられ、製造適性がより優れる点で1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1又は2が更に好ましい。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、及び*n*-ドデシル基等の直鎖状脂肪族炭化水素基、イソプロピル基、*sec*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基、1-エチルペンチル基、2,6-ジメチルヘプチル、1-ブチルヘプチル基、1-ヘキシルヘプチル基、1-ヘキシルウンデシル基、及び1-オクチルウンデシル基等の分岐鎖状脂肪族炭化水素基、並びに、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、ジシクロブタニル基、ビスクロ[1,1,1]ペンチル基、及びビスクロ[2,2,2]ペンチル基等の環状脂肪族炭化水素基が挙げられ、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、又は*tert*-ブチル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましい。

上記アシル基が有する芳香族炭化水素環基の炭素数は、6～20が好ましく、6～10がより好ましく、6が更に好ましい。具体的には、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントレニル基、

及びフルオレニル基が挙げられ、フェニル基が好ましい。

[0049] 上記アシル基の炭素数は、2～21が挙げられ、製造適性がより優れる点で2～11が好ましく、2～5がより好ましく、2又は3が更に好ましい。

上記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、ヘキサノイル基、及びベンゾイル基が挙げられ、アセチル基又はプロピオニル基が好ましい。

上記アシル基が有していてもよい置換基としては、上述した置換基Wで例示される置換基が挙げられ、後述する置換基群Sから選択される置換基が好ましい。

[0050]  $R^{a2}$ で表される上記置換基を有していてもよい脂肪族ヘテロ環基は、単環及び多環のいずれであってもよい。

上記脂肪族ヘテロ環基の環員数は、6～20が好ましく、6～12がより好ましく、6～8が更に好ましい。

上記置換基を有していてもよい脂肪族ヘテロ環基の炭素数は、1～30が好ましく、3～20がより好ましく、4～10が更に好ましい。

上記脂肪族ヘテロ環基が有するヘテロ原子としては、例えば、硫黄原子、酸素原子、窒素原子、セレン原子、テルル原子、リン原子、ケイ素原子、及びホウ素原子が挙げられ、硫黄原子、酸素原子、又は窒素原子が好ましい。

上記脂肪族ヘテロ環基としては、例えば、ピロリジン環基、オキシラン環基、チオラン環基、ピペリジン環基、テトラヒドロフラン環基、テトラヒドロピラン環基、チアン環基、ピペラジン環基、モルホリン環基、キヌクリジン環基、ピロリジン環基、アゼチジン環基、オキセタン環基、アジリジン環基、ジオキサン環基、ペンタメチレンスルフィド環基、及びγ-ブチロラクトン環基が挙げられ、ピペリジン環基が好ましい。

上記脂肪族ヘテロ環基が有していてもよい置換基としては、上述した置換基Wで例示される置換基が挙げられ、後述する置換基群Sから選択される置換基が好ましい。

上記脂肪族ヘテロ環基が置換基を有する場合、その数は特に制限されない

が、1～4が好ましく、1～3がより好ましい。

[0051]  $R^{a2}$ で表される上記アミノ基は、第1級アミノ基、第2級アミノ基、及び第3級アミノ基のいずれであってもよく、第3級アミノ基が好ましい。

上記第2級アミノ基及び上記第3級アミノ基において、アミノ基に置換する炭化水素基としては、アルキル基又はアリアル基が好ましく、炭素数1～3のアルキル基又はフェニル基がより好ましい。

[0052]  $-Si(R^{Si1}R^{Si2}R^{Si3})$  中、 $R^{Si1}$ 、 $R^{Si2}$ 、及び $R^{Si3}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香環基を表す。

$R^{Si1}$ 、 $R^{Si2}$ 、及び $R^{Si3}$ で表される置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基及び置換基を有していてもよい芳香環基の定義及び好適態様は、それぞれ、 $R^{a2}$ で表される置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基及び置換基を有していてもよい芳香環基と同様である。

なかでも、 $R^{Si1}$ 、 $R^{Si2}$ 、及び $R^{Si3}$ としては、炭素数1～8の脂肪族炭化水素基又は後述する置換基群Sから選択される置換基を有していてもよい芳香環基が好ましく、炭素数1～4の脂肪族炭化水素基又はフェニル基がより好ましい。

$-Si(R^{Si1}R^{Si2}R^{Si3})$  としては、具体的には、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルイソプロピルシリル基、ジエチルイソプロピルシリル基、シクロヘキシルジメチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、及びtert-ブチルジメチルシリル基が挙げられ、トリメチルシリル基又はトリエチルシリル基が好ましく、トリメチルシリル基がより好ましい。

[0053] 上述した置換基群Sについて説明する。

置換基群S：炭素数1～4の直鎖状脂肪族炭化水素基、炭素数3～5の分岐鎖状脂肪族炭化水素基、炭素数3～8の環状脂肪族炭化水素、炭素数1～5のアルコキシ基、ハロゲン原子、及び $-Si(R^{Si1}R^{Si2}R^{Si3})$ 。

上記置換基群Sにおける炭素数1～4の直鎖状脂肪族炭化水素基、炭素数

3～5の分岐鎖状脂肪族炭化水素基、炭素数3～8の環状脂肪族炭化水素（以下、「置換基群Sにおける脂肪族炭化水素基」ともいう。）は、ハロゲン原子を有していてもよい。

[0054] 上記置換基群Sにおける炭素数1～4の直鎖状脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、及び*n*-ブチル基が挙げられ、メチル基、エチル基又は*n*-プロピル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

上記置換基群Sにおける炭素数3～5の分岐鎖状脂肪族炭化水素基としては、例えば、イソプロピル基、*sec*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基、及びネオペンチル基が挙げられ、イソプロピル基又は*tert*-ブチル基が好ましく、イソプロピル基がより好ましい。

上記置換基群Sにおける炭素数3～8の環状脂肪族炭化水素としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基及びシクロオクチル基が挙げられ、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、又はシクロヘキシル基が好ましく、シクロプロピル基がより好ましい。

上記置換基群Sにおける脂肪族炭化水素基が有していてもよい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、フッ素原子又は塩素原子が好ましい。

[0055] 上記置換基群Sにおける炭素数1～5のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基及びシクロプロポキシ基が挙げられ、メトキシ基が好ましい。

[0056] 上記置換基群Sにおける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、フッ素原子又は塩素原子が好ましい。

[0057] 上記置換基群Sにおける $-Si(R^{Si1}R^{Si2}R^{Si3})$ の定義及び好適態様は、 $R^{a2}$ で表される $-Si(R^{Si1}R^{Si2}R^{Si3})$ と同様である。

[0058] なかでも、上記置換基群Sから選択される基は、炭素数1又は2の直鎖状脂肪族炭化水素基、炭素数3又は4の分岐鎖状脂肪族炭化水素基、炭素数3

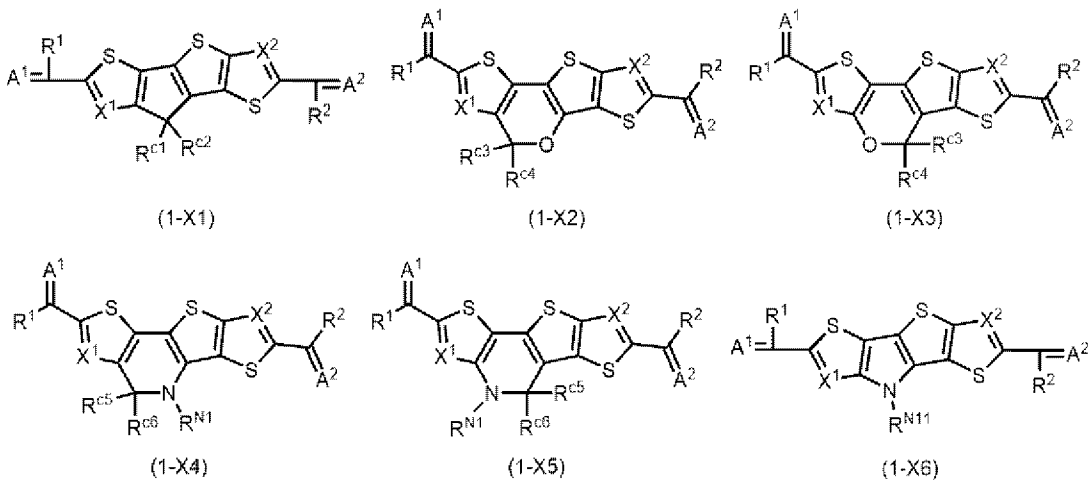
～6の環状脂肪族炭化水素基、及びハロゲン原子から選択される基であることが好ましい。

[0059] 式(1)中、 $X^3$ は、 $-C(R^{c1}R^{c2})-$ 、 $-O-C(R^{c3}R^{c4})-$ 、 $-NR^{N1}-C(R^{c5}R^{c6})-$ 、又は $-NR^{N11}-$ を表す。

なお、 $X^3$ で表される基の結合方向は特に制限されない。具体的には、特定化合物は、式(1)中、 $X^3$ が $-C(R^{c1}R^{c2})-$ である場合、式(1-X1)で表される化合物であり、 $X^3$ が $-O-C(R^{c3}R^{c4})-$ である場合、式(1-X2)で表される化合物又は式(1-X3)で表される化合物であり、 $X^3$ が $-NR^{N1}-C(R^{c5}R^{c6})-$ である場合、式(1-X4)で表される化合物又は式(1-X5)で表される化合物であり、 $X^3$ が $-NR^{N11}-$ である場合、式(1-X6)で表される化合物である。

なかでも、 $X^3$ は、 $-C(R^{c1}R^{c2})-$ が好ましい。すなわち、特定化合物としては、式(1-X1)で表される化合物が好ましい。

[0060] [化3]



[0061] 式(1-X1)～式(1-X6)中の $A^1$ 、 $A^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^{c1}$ 、 $R^{c2}$ 、 $R^{c3}$ 、 $R^{c4}$ 、 $R^{c5}$ 、 $R^{c6}$ 、 $R^{N1}$ 、及び $R^{N11}$ は、式(1)中の各基と同義である。

[0062]  $R^{c1}$ 、 $R^{c2}$ 、 $R^{c3}$ 、 $R^{c4}$ 、 $R^{c5}$ 、 $R^{c6}$ 、 $R^{N1}$ 、及び $R^{N11}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 $R^{c1}$ 及び $R^{c2}$ 、 $R^{c3}$ 及び $R^{c4}$ 、並びに、 $R^{c5}$ 及び $R^{c6}$ は、それぞれ互いに結合して置換基を有していてもよい環を形

成していてもよい。上記置換基を有していてもよい環が有する上記置換基同士は、互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成していてもよい。

$R^{c1}$ 、 $R^{c2}$ 、 $R^{c3}$ 、 $R^{c4}$ 、 $R^{c5}$ 、 $R^{c6}$ 、 $R^{N1}$ 、及び $R^{N11}$ で表される置換基としては、例えば、上述した置換基Wで例示される置換基が挙げられる。

製造適性がより優れる点で、 $R^{c1}$ 、 $R^{c2}$ 、 $R^{c3}$ 、 $R^{c4}$ 、 $R^{c5}$ 、 $R^{c6}$ 、 $R^{N1}$ 、及び $R^{N11}$ で表される置換基の分子量は、150以下が好ましく、90以下がより好ましく、50以下が更に好ましい。下限は特に制限されないが、15以上が好ましい。

製造適性がより優れる点で、 $R^{c1}$ 、 $R^{c2}$ 、 $R^{c3}$ 、 $R^{c4}$ 、 $R^{c5}$ 、 $R^{c6}$ 、 $R^{N1}$ 、及び $R^{N11}$ で表される置換基の炭素数は、7以下が好ましく、5以下がより好ましく、3以下が更に好ましい。下限は特に制限されないが、1以上が好ましい。

上記置換基としては、具体的には、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香環基、又は置換基を有していてもよい脂肪族ヘテロ環基が好ましい。

[0063]  $R^{c1}$ 、 $R^{c2}$ 、 $R^{c3}$ 、 $R^{c4}$ 、 $R^{c5}$ 、 $R^{c6}$ 、 $R^{N1}$ 、及び $R^{N11}$ で表される上記脂肪族炭化水素基としては、直鎖状脂肪族炭化水素基、分岐鎖状脂肪族炭化水素基、及び環状脂肪族炭化水素基が挙げられる。

上記直鎖状脂肪族炭化水素基の炭素数は、1~20が挙げられ、1~6が好ましく、1~3がより好ましく、1又は2が更に好ましい。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、及び*n*-ドデシル基が挙げられ、メチル基、エチル基、又は*n*-プロピル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましい。

上記分岐鎖状脂肪族炭化水素基の炭素数は、3~20が挙げられ、3~10が好ましく、3~6がより好ましく、3又は4が更に好ましい。具体的には、例えば、イソプロピル基、*sec*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*te*

tert-ブチル基、ネオペンチル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、2-ブチルオクチル基、2-ヘキシルオクチル基、2-ヘキシルドデシル基、及び2-オクチルドデシル基が挙げられ、イソプロピル基、sec-ブチル基、iso-ブチル基、又はtert-ブチル基が好ましい。

上記環状脂肪族炭化水素基は、単環及び多環のいずれであってもよい。

上記環状脂肪族炭化水素基の炭素数は、3~10が好ましく、3~8がより好ましく、3~6が更に好ましい。具体的には、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、ジシクロブタニル基、ビスシクロ[1,1,1]ペンチル基、及びビスシクロ[2,2,2]ペンチル基が挙げられ、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、又はシクロヘキシル基が好ましく、シクロプロピル基がより好ましい。

上記脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、上述した置換基Wで例示される置換基が挙げられ、上述した置換基群Sから選択される基が好ましい。

[0064]  $R^{c1}$ 、 $R^{c2}$ 、 $R^{c3}$ 、 $R^{c4}$ 、 $R^{c5}$ 、 $R^{c6}$ 、 $R^{N1}$ 、及び $R^{N11}$ で表される上記置換基を有していてもよい芳香環基は、単環及び多環のいずれであってもよい。

上記芳香環基は、芳香族炭化水素環基及び芳香族複素環基のいずれであってもよく、芳香族炭化水素環基が好ましい。

上記芳香環基の環員数は、5~20が好ましく、5~12がより好ましく、5~8が更に好ましい。

上記置換基を有していてもよい芳香環基の炭素数は、30以下が好ましく、20以下がより好ましく、10以下が更に好ましい。下限は、1以上が好ましく、3以上がより好ましく、4以上が更に好ましい。

上記芳香族複素環基が有するヘテロ原子としては、例えば、硫黄原子、酸素原子、窒素原子、セレン原子、テルル原子、リン原子、ケイ素原子、及び

ホウ素原子が挙げられ、硫黄原子、酸素原子、又は窒素原子が好ましい。

上記芳香環基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントレニル基、及びフルオレニル基等の芳香族炭化水素環基；ピリジン環基、ピリミジン環基、ピリダジン環基、ピラジン環基、トリアジン環基、テトラジン環基、キノキサリン環基、ピロール環基、フラン環基、チオフェン環基、イミダゾール環基、オキサゾール環基、チアゾール環基、ベンゾピロール環基、ベンゾフラン環基、ベンゾチオフェン環基、ベンゾイミダゾール環基、ベンゾオキサゾール環基、及びベンゾチアゾール環基等の芳香族複素環基；が挙げられ、フェニル基、チオフェン環基、フラン環基、又はピリジン環基が好ましく、フェニル基又はチオフェン環基がより好ましく、フェニル基が更に好ましい。

上記脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、上述した置換基Wで例示される置換基が挙げられ、上述した置換基群Sから選択される基が好ましい。

上記芳香環基が置換基を有する場合、その数は特に制限されないが、1～6が好ましく、1～3がより好ましい。

[0065]  $R^{c1}$ 、 $R^{c2}$ 、 $R^{c3}$ 、 $R^{c4}$ 、 $R^{c5}$ 、 $R^{c6}$ 、 $R^{N1}$ 、及び $R^{N11}$ で表される上記置換基を有していてもよい脂肪族ヘテロ環基は、単環及び多環のいずれであってもよい。

上記脂肪族ヘテロ環基の環員数は、6～20が好ましく、6～12がより好ましく、6～8が更に好ましい。

上記脂肪族ヘテロ環基の炭素数は、1～30が好ましく、3～20がより好ましく、4～10が更に好ましい。

上記脂肪族ヘテロ環基が有するヘテロ原子としては、例えば、硫黄原子、酸素原子、窒素原子、セレン原子、テルル原子、リン原子、ケイ素原子、及びホウ素原子が挙げられ、硫黄原子、酸素原子、又は窒素原子が好ましい。

上記脂肪族ヘテロ環基としては、例えば、ピロリジン環基、オキサラン環基、チオラン環基、ピペリジン環基、テトラヒドロフラン環基、テトラヒド

ロピラン環基、チアン環基、ピペラジン環基、モルホリン環基、キヌクリジン環基、ピロリジン環基、アゼチジン環基、オキセタン環基、アジリジン環基、ジオキササン環基、ペンタメチレンスルフィド環基、及び $\gamma$ -ブチロラクトン環基が挙げられ、ピペリジン環基が好ましい。

上記脂肪族ヘテロ環基が有していてもよい置換基としては、上述した置換基Wで例示される置換基が挙げられ、上述した置換基群Sから選択される置換基が好ましい。

上記脂肪族ヘテロ環基が置換基を有する場合、その数は特に制限されないが、1~4が好ましく、1~3がより好ましい。

[0066] なかでも、 $R^{o1}$ 、 $R^{o2}$ 、 $R^{o3}$ 、 $R^{o4}$ 、 $R^{o5}$ 、 $R^{o6}$ 、 $R^{N1}$ 、及び $R^{N11}$ としては、置換基が好ましく、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香環基がより好ましく、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基が更に好ましい。

[0067] 上述した通り、 $R^{o1}$ 及び $R^{o2}$ 、 $R^{o3}$ 及び $R^{o4}$ 、並びに、 $R^{o5}$ 及び $R^{o6}$ は、それぞれ互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成していてもよい。

上記環としては、単環が好ましい。

上記環は、脂肪族炭化水素環、脂肪族ヘテロ環、及び芳香環のいずれであってもよいが、脂肪族炭化水素環が好ましい。

上記環の環員数は、3~10が好ましく、3~8がより好ましく、4~7が更に好ましい。

上記脂肪族炭化水素環としては、具体的には、例えば、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロペンタジエン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、及びシクロデカン環等が挙げられ、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、又はシクロヘプタン環が好ましく、シクロヘキサン環がより好ましい。

上記脂肪族ヘテロ環が有するヘテロ原子としては、例えば、硫黄原子、酸素原子、窒素原子、セレン原子、テルル原子、リン原子、ケイ素原子、及び

ホウ素原子が挙げられ、硫黄原子、酸素原子、又は窒素原子が好ましい。

上記脂肪族ヘテロ環としては、例えば、ピロリジン環、オキソラン環、チオラン環、ピペリジン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、チアン環、ピペラジン環、モルホリン環、キヌクリジン環、ピロリジン環、アゼチジン環、オキセタン環、アジリジン環、ジオキサン環、ペンタメチレンスルフィド環、及びγ-ブチロラクトン環が挙げられ、ピペリジン環が好ましい。

[0068] 上記環は置換基を有していてもよく、本発明の効果がより優れる点で、置換基を有していることが好ましい。

上記置換基としては、上述した置換基Wで例示される置換基が挙げられ、アルキル基、芳香環基、又はハロゲン原子が好ましく、アルキル基又はハロゲン原子がより好ましい。

上記アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよく、直鎖状又は分岐鎖状が好ましい。上記アルキル基の炭素数は、1～10が好ましく、1～3がより好ましく、1が更に好ましい。

上記環が置換基を有する場合、置換基の数は、1～6が好ましく、1～3がより好ましい。

[0069] また、上記環が複数の置換基を有する場合、上記置換基同士が互いに結合して更に環を形成していてもよい。上記置換基同士が互いに結合して形成する環は、脂肪族炭化水素環、脂肪族ヘテロ環、及び芳香環のいずれであってもよいが、脂肪族炭化水素環が好ましい。

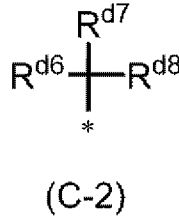
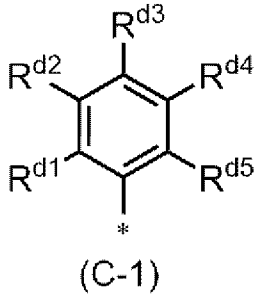
このような態様としては、例えば、シクロヘキサン環に置換したアルキル基同士が互いに結合し、全体としてノルボルネン環を形成しているような態様が挙げられる。上記環の置換基同士が互いに結合して更に環を形成して形成される構造としては、例えば、ノルボルネン環構造、ビスクロ [3, 1, 1] ヘプタン環構造、ビスクロ [1, 1, 1] ペンタン、ビスクロ [2, 2, 2] ペンタン環構造、及びフルオレン環構造等が挙げられる。

上記環の置換基同士が互いに結合して更に環を形成して形成される構造の

炭素数は、4～12が好ましく、4～8がより好ましい。

[0070]  $R^{N11}$ としては、量子効率の電界強度依存性がより小さい点で、式(C-1)で表される基又は式(C-2)で表される基が好ましい。

[0071] [化4]



[0072] 式(C-1)中、 $R^{d1} \sim R^{d5}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。ただし、下記の要件C1及び要件C2の少なくとも一方を満たす。

要件C1： $R^{d1}$ 及び $R^{d5}$ が互いに異なる基である。

要件C2： $R^{d2}$ 及び $R^{d4}$ が互いに異なる基である。

$R^{d1} \sim R^{d5}$ で表される置換基としては、上述した置換基Wで例示される置換基が挙げられ、上述した置換基群Sから選択される置換基が好ましい。

[0073] 式(C-2)中、 $R^{d6} \sim R^{d8}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。ただし、 $R^{d6} \sim R^{d8}$ は、互いに異なる基である。

$R^{d6} \sim R^{d8}$ で表される置換基としては、上述した置換基Wで例示される置換基が挙げられ、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香環基、又は置換基を有していてもよい脂肪族ヘテロ環基が好ましく、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香環基がより好ましく、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基が更に好ましい。

$R^{d6} \sim R^{d8}$ で表される置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香環基、及び、置換基を有していてもよい脂肪族ヘテロ環基の定義及び好適態様は、 $R^{c1}$ 、 $R^{c2}$ 、 $R^{c3}$ 、 $R^{c4}$ 、 $R^{c5}$ 、 $R^{c6}$ 、 $R^{N1}$ 、及び $R^{N11}$ で表される置換基として上述した各基と同じである。

[0074] 本発明の効果がより優れる点で、特定化合物は、 $X^3$ について、以下の要件

1～4のいずれかを満たすことが好ましい。

また、製造適性がより優れる点で、特定化合物は、要件1～3のいずれかを満たすことも好ましい。

要件1： $X^3$ が、 $-C(R^{c1}R^{c2})-$ を表し、 $R^{c1}$ 及び $R^{c2}$ が互いに異なる基である、又は、 $R^{c1}$ 及び $R^{c2}$ が置換基を有する単環を形成する。

要件2： $X^3$ が、 $-O-C(R^{c3}R^{c4})-$ を表し、 $R^{c3}$ 及び $R^{c4}$ が互いに異なる基である、又は、 $R^{c3}$ 及び $R^{c4}$ が置換基を有する単環を形成する。

要件3： $X^3$ が、 $-NR^{N1}-C(R^{c5}R^{c6})-$ を表し、 $R^{c5}$ 及び $R^{c6}$ が互いに異なる基である、又は、 $R^{c5}$ 及び $R^{c6}$ が置換基を有する単環を形成する。

要件4： $X^3$ が、 $-NR^{N11}-$ を表し、 $R^{N11}$ が、上述した式(C-1)で表される基又は上述した式(C-2)で表される基である。

なお、要件1～3における置換基を有する単環が複数の置換基を有する場合、置換基同士は、互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成していてもよい。

[0075] 本発明の効果がより優れる点で、特定化合物は、 $X^3$ について、以下の要件5～7及び上記要件4のいずれかを満たすことがより好ましい。

製造適性がより優れる点で、特定化合物は、要件5～7のいずれかを満たすことも好ましい。

要件5： $X^3$ が、 $-C(R^{c1}R^{c2})-$ を表し、 $R^{c1}$ 及び $R^{c2}$ が互いに異なる基である。

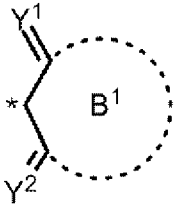
要件6： $X^3$ が、 $-O-C(R^{c3}R^{c4})-$ を表し、 $R^{c3}$ 及び $R^{c4}$ が互いに異なる基である。

要件7： $X^3$ が、 $-NR^{N1}-C(R^{c5}R^{c6})-$ を表し、 $R^{c5}$ 及び $R^{c6}$ が互いに異なる基である。

[0076] 式(1)中、 $A^1$ 及び $A^2$ は、それぞれ独立に、式(A-1)を表す。ただし、 $A^1$ 及び $A^2$ の少なくとも一方は、 $B^1$ が単環である、式(A-1)で表される基を表す。本発明の効果がより優れる点で、 $A^1$ 及び $A^2$ がいずれも、 $B^1$

が単環である、式 (A-1) で表される基を表すことが好ましい。

[0077] [化5]



(A-1)

[0078] 式 (A-1) 中、B<sup>1</sup>は、少なくとも3以上の炭素原子を含み、置換基を有していてもよい単環又は多環を表し、置換基を有していてもよい単環が好ましい。なお、上記B<sup>1</sup>が少なくとも含む3つの炭素原子は、式 (A-1) 中に明示される3つの炭素原子である。

B<sup>1</sup>が単環である場合、その環員数は、3～20が好ましく、3～10がより好ましく、4～8が更に好ましい。なかでも、上記環は、5員環又は6員環であることが好ましく、6員環であることがより好ましい。

また、上記単環の炭素数は、3～20が好ましく、3～10がより好ましく、3～6が更に好ましい。

B<sup>1</sup>が多環である場合、その環員数は、3～30が好ましく、3～20がより好ましく、3～10が更に好ましい。また、5員環及び6員環の少なくとも1つを含む縮環であることが好ましい。

なお、上記単環及び多環の環員数及び炭素数は、式中に明示される3つの炭素原子を含む数である。

上記単環及び多環は、芳香環及び非芳香族環のいずれであってもよい。

上記単環及び多環は、ヘテロ原子を有していてもよい。上記ヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子、リン原子、ケイ素原子、及びホウ素原子が挙げられ、硫黄原子、窒素原子、又は酸素原子が好ましい。

上記単環が有するヘテロ原子の数は、0～10が好ましく、0～5がより好ましく、1～4が更に好ましい。

上記B<sup>1</sup>で表される単環及び多環を構成する炭素原子のうち、式(A-1)中で\*が付されている結合位置の炭素原子、及び、Y<sup>1</sup>又はY<sup>2</sup>と結合している炭素原子以外の炭素原子(すなわち、式中に明記されている炭素原子以外の炭素原子)は、カルボニル炭素(>C=O)又はチオカルボニル炭素(>C=S)で置換されていてもよい。

[0079] 上記単環及び多環は、上述した通り、置換基を有していてもよい。ただし、上記単環が置換基を2つ以上有する場合、上記単環が有する置換基のうち、芳香環基の数は、1以下であり、0が好ましい。

上記単環及び多環が有していてもよい置換基としては、例えば、上記置換基Wで例示される基が挙げられ、ハロゲン原子、アルキル基、芳香環基、又はシリル基が好ましく、ハロゲン原子又はアルキル基がより好ましい。

上記アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよく、直鎖状が好ましい。

上記アルキル基の炭素数は、1~10が好ましく、1~3がより好ましい。

上記アルキルは置換基を有していてもよい。上記アルキル基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、芳香環基、又は、シリル基が好ましい。

また、上記芳香環基は置換基を有していてもよい。上記芳香環基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、又は、シリル基が好ましい。

なお、「環が有する置換基」とは、環を構成する環員原子に結合する水素原子以外の1価の基を意図し、環を構成するヘテロ原子に結合する基も含む。例えば、環を構成する炭素原子上の置換基(例えば、-CHR-におけるR、及び、=CR-におけるR)、及び、環を構成する窒素原子上の置換基(例えば、-NR-におけるR)が挙げられる。

また、環が有する置換基における芳香環基の数とは、環員原子に結合する1価の基としての芳香環基の数であり、環員原子に結合する1価の基に置換

する置換基としての芳香環基は含まない。例えば、フェニルメチル基（ $\text{Ph}-\text{CH}_2-$ 、 $\text{Ph}$ はフェニル基）中に含まれるフェニル基などの、芳香環基が置換したアルキル基における芳香環基などは含まない。

[0080]  $\text{Y}^1$ 及び $\text{Y}^2$ は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、 $=\text{NR}^{\text{Y}1}$ 、又は $=\text{CR}^{\text{Y}2}\text{R}^{\text{Y}3}$ を表す。

$\text{R}^{\text{Y}1}$ は、水素原子、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香環基を表す。

$\text{R}^{\text{Y}1}$ で表される基が有していてもよい置換基としては、例えば、上記置換基 $\text{W}$ で例示される基が挙げられる。

$\text{R}^{\text{Y}1}$ で表される上記脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよく、炭素数は1～3が好ましい。

$\text{R}^{\text{Y}1}$ で表される上記芳香環基は、芳香族炭化水素環基及び芳香族複素環基のいずれであってもよく、フェニル基が好ましい。

$\text{R}^{\text{Y}2}$ 及び $\text{R}^{\text{Y}3}$ は、それぞれ独立に、シアノ基、 $-\text{COOR}^{\text{Y}4}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^{\text{Y}5}$ 、 $-\text{S}(=\text{O})\text{R}^{\text{Y}6}$ 、又は $-\text{SO}_2\text{R}^{\text{Y}7}$ を表す。

$\text{R}^{\text{Y}4}$ 、 $\text{R}^{\text{Y}5}$ 、 $\text{R}^{\text{Y}6}$ 、及び $\text{R}^{\text{Y}7}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香環基、又は置換基を有していてもよい脂肪族ヘテロ環基を表す。

$\text{R}^{\text{Y}4}$ 、 $\text{R}^{\text{Y}5}$ 、 $\text{R}^{\text{Y}6}$ 、及び $\text{R}^{\text{Y}7}$ で表される基が有していてもよい置換基としては、例えば、上記置換基 $\text{W}$ で例示される基が挙げられる。

$\text{R}^{\text{Y}4}$ 、 $\text{R}^{\text{Y}5}$ 、 $\text{R}^{\text{Y}6}$ 、及び $\text{R}^{\text{Y}7}$ で表される上記脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよく、炭素数は1～3が好ましい。

$\text{R}^{\text{Y}4}$ 、 $\text{R}^{\text{Y}5}$ 、 $\text{R}^{\text{Y}6}$ 、及び $\text{R}^{\text{Y}7}$ で表される上記芳香環基は、芳香族炭化水素環基及び芳香族複素環基のいずれであってもよく、フェニル基が好ましい。

$\text{R}^{\text{Y}4}$ 、 $\text{R}^{\text{Y}5}$ 、 $\text{R}^{\text{Y}6}$ 、及び $\text{R}^{\text{Y}7}$ で表される上記脂肪族ヘテロ環基の環員数は、5～20が好ましく、5～12がより好ましく、6～8が更に好ましい。

$\text{R}^{\text{Y}4}$ 、 $\text{R}^{\text{Y}5}$ 、 $\text{R}^{\text{Y}6}$ 、及び $\text{R}^{\text{Y}7}$ で表される上記脂肪族ヘテロ環基が有するへ

テロ原子としては、例えば、硫黄原子、酸素原子、窒素原子、セレン原子、テルル原子、リン原子、ケイ素原子、及びホウ素原子が挙げられ、硫黄原子、酸素原子、又は窒素原子が好ましい。

上記脂肪族ヘテロ環基を構成する脂肪族ヘテロ環としては、例えば、ピロリジン環、オキサラン環、チオラン環、ピペリジン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、チアン環、ピペラジン環、モルホリン環、キヌクリジン環、ピロリジン環、アゼチジン環、オキセタン環、アジリジン環、ジオキサン環、ペンタメチレンスルフィド環、及び $\gamma$ -ブチロラクトンが挙げられる。

[0081] 本発明の効果がより優れる点で、 $Y^1$ 及び $Y^2$ は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は $=C R^{Y^2} R^{Y^3}$ が好ましく、酸素原子又は硫黄原子がより好ましく、酸素原子が更に好ましい。

[0082] 上記式(A-1)で表される基(単環又は多環)としては、酸性核(例えば、メロシアニン色素で酸性核等)として用いられる環が好ましく、例えば以下の核が挙げられる。

(a) 1, 3-ジカルボニル核: 例えば、1, 3-シクロヘキサジオン、5, 5-ジメチル-1, 3-シクロヘキサジオン、及び1, 3-ジオキササン-4, 6-ジオン等。

(b) 2, 4, 6-トリオキソヘキサヒドロピリミジン核: 例えば、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸、及びその誘導体等。上記誘導体としては、例えば、1-メチル、1-エチル等の1-アルキル体、1, 3-ジメチル、1, 3-ジエチル、及び1, 3-ジブチル等の1, 3-ジアルキル体、1-エチル-3-フェニル等の1-アルキル-1-アリール体が挙げられる。

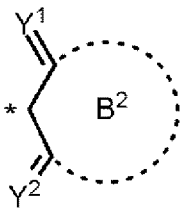
(c) 3, 5-ピラゾリジンジオン核: 例えば、1, 2-ジメチル-3, 5-ピラゾリジンジオン等。

(d) 1, 3-ジカルボニル核: 例えば、1, 3-インダンジオン核、1, 3-シクロヘキサジオン、5, 5-ジメチル-1, 3-シクロヘキサ

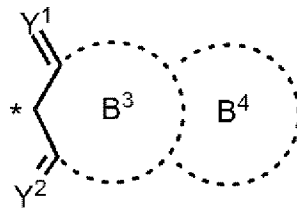
ジオン、及び1, 3-ジオキサン-4, 6-ジオン等。

[0083] B<sup>1</sup>が単環である式(A-1)で表される基は、式(A-11)で表され、B<sup>1</sup>が多環である式(A-1)で表される基は、式(A-12)で表される。すなわち、式(1)で表される化合物は、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>の少なくとも一方が式(A-11)で表される基を表し、他方が式(A-11)及び式(A-12)から選択される基を表す。本発明の効果がより優れる点で、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>がいずれも式(A-11)で表される基であることが好ましい。

[0084] [化6]



(A-11)



(A-12)

[0085] 式(A-11)及び式(A-12)中、Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>は、式(A-1)におけるY<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>と同じである。

式(A-11)中、B<sup>2</sup>は、少なくとも3以上の炭素原子を含み、置換基を有していてもよい単環を表す。ただし、B<sup>2</sup>で表される単環が置換基を2つ以上有する場合、置換基のうち、芳香環基の数は1以下であり、0が好ましい。

\*は、結合位置を表す。

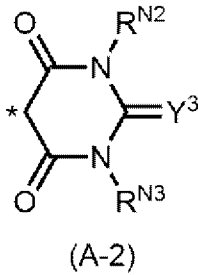
式(A-12)中、B<sup>3</sup>は、少なくとも3以上の炭素原子を含み、置換基を有していてもよい単環を表す。

B<sup>4</sup>は、置換基を有していてもよい環を表す。なお、B<sup>4</sup>はB<sup>3</sup>で表される単環と縮合している。B<sup>4</sup>は、単環及び多環のいずれであってもよい。

\*は、結合位置を表す。

[0086] 本発明の効果がより優れる点で、式(A-1)で表される基は、式(A-2)で表される基であることが好ましく、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、式(A-2)で表される基であることがより好ましい。

[0087] [化7]



[0088] 式(A-2)中、 $R^{N2}$ 及び $R^{N3}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。ただし、 $R^{N2}$ 及び $R^{N3}$ のうち一方は、水素原子、又は、芳香環基以外の置換基を表す。

上記置換基としては、例えば、上記置換基Wで例示される基が挙げられ、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香環基が好ましく、アルキル基又はアリアル基がより好ましく、アルキル基が更に好ましい。

上記アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、又は環状のいずれであってもよく、直鎖状が好ましい。上記アルキル基の炭素数は、1~20が好ましく、1~6がより好ましく、1~3が更に好ましく、1又は2が特に好ましい。

上記アリアル基は、単環及び複環のいずれであってもよく、フェニル基が好ましい。上記フェニル基は更に置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、上記置換基Wで例示される基が挙げられる。

上記脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、及びアルキニル基が挙げられ、アルキル基が好ましい。アルキル基の好適態様は、上述した通りである。

上記脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、上記置換基Wで例示される基が挙げられ、ハロゲン原子、アリアル基、又はシリル基が好ましく、ハロゲン原子又はシリル基がより好ましい。

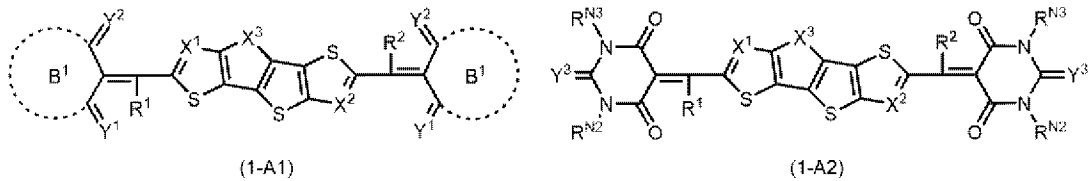
また、 $R^{N2}$ 及び $R^{N3}$ の一方が、水素原子又は置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を表し、 $R^{N2}$ 及び $R^{N3}$ の他方が、水素原子又は置換基を表すことも好ましい。

式(A-2)で表される基の対称性が低下し、特定化合物の凝集がより抑制され量子効率の電界強度依存性がより優れる点で、 $R^{N2}$ 及び $R^{N3}$ が、互いに異なる基であることが好ましい。

[0089]  $Y^3$ は酸素原子又は硫黄原子を表し、酸素原子が好ましい。

[0090] 式(1)中、 $A^1$ 及び $A^2$ が式(A-1)で表される基である場合、特定化合物は下記式(1-A1)で表され、式(A-2)で表される基である場合、特定化合物は下記式(1-A2)で表される。

[0091] [化8]



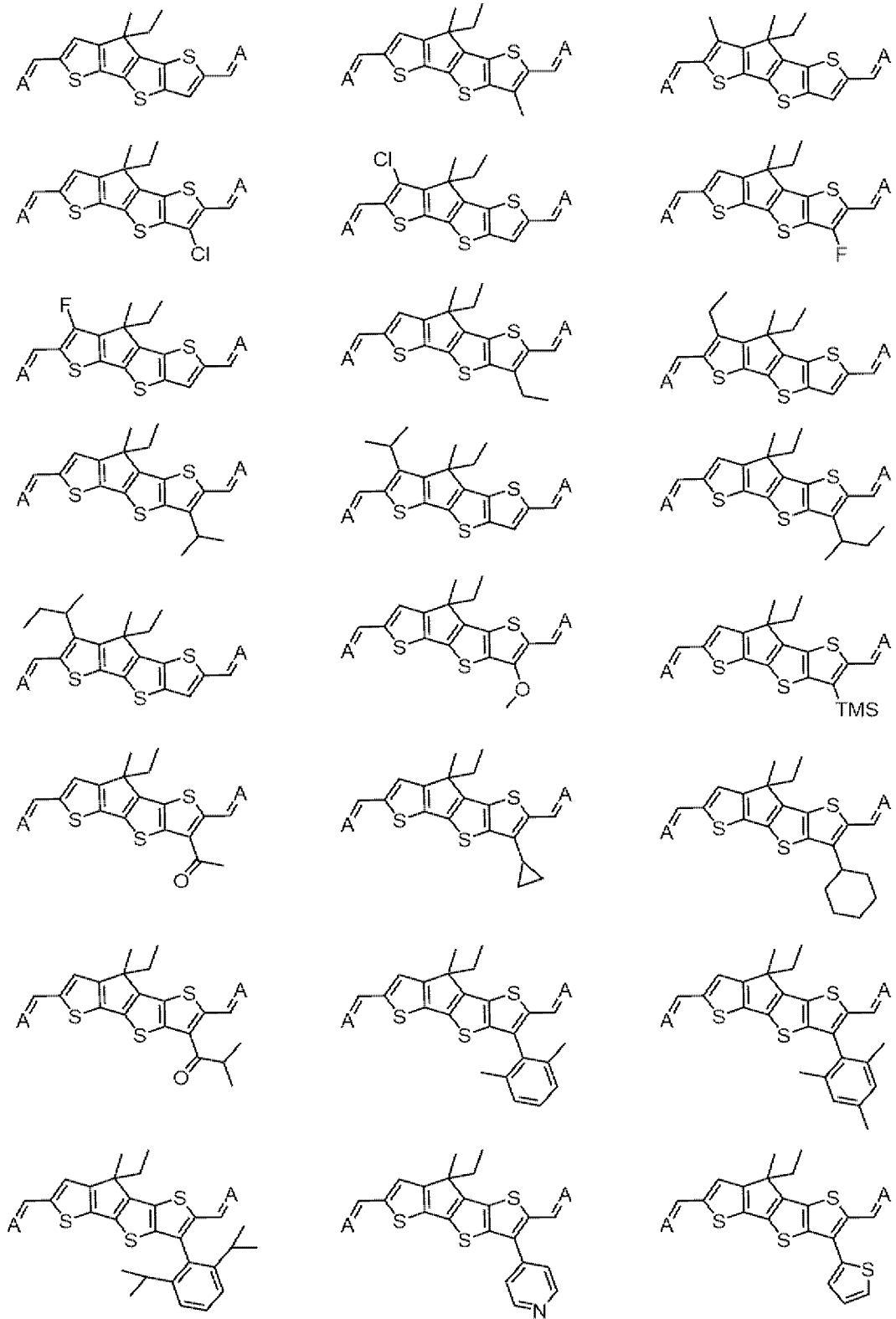
[0092] 特定化合物は、式(1-A2)で表される化合物であることが好ましい。

式(1-A1)及び式(1-A2)中、複数存在する同じ符号で表される基同士は、それぞれ同じであっても異なってもよい。

[0093] 以下、特定化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。なお、式中、「TMS」で表される基は、トリメチルシリル基を表す。

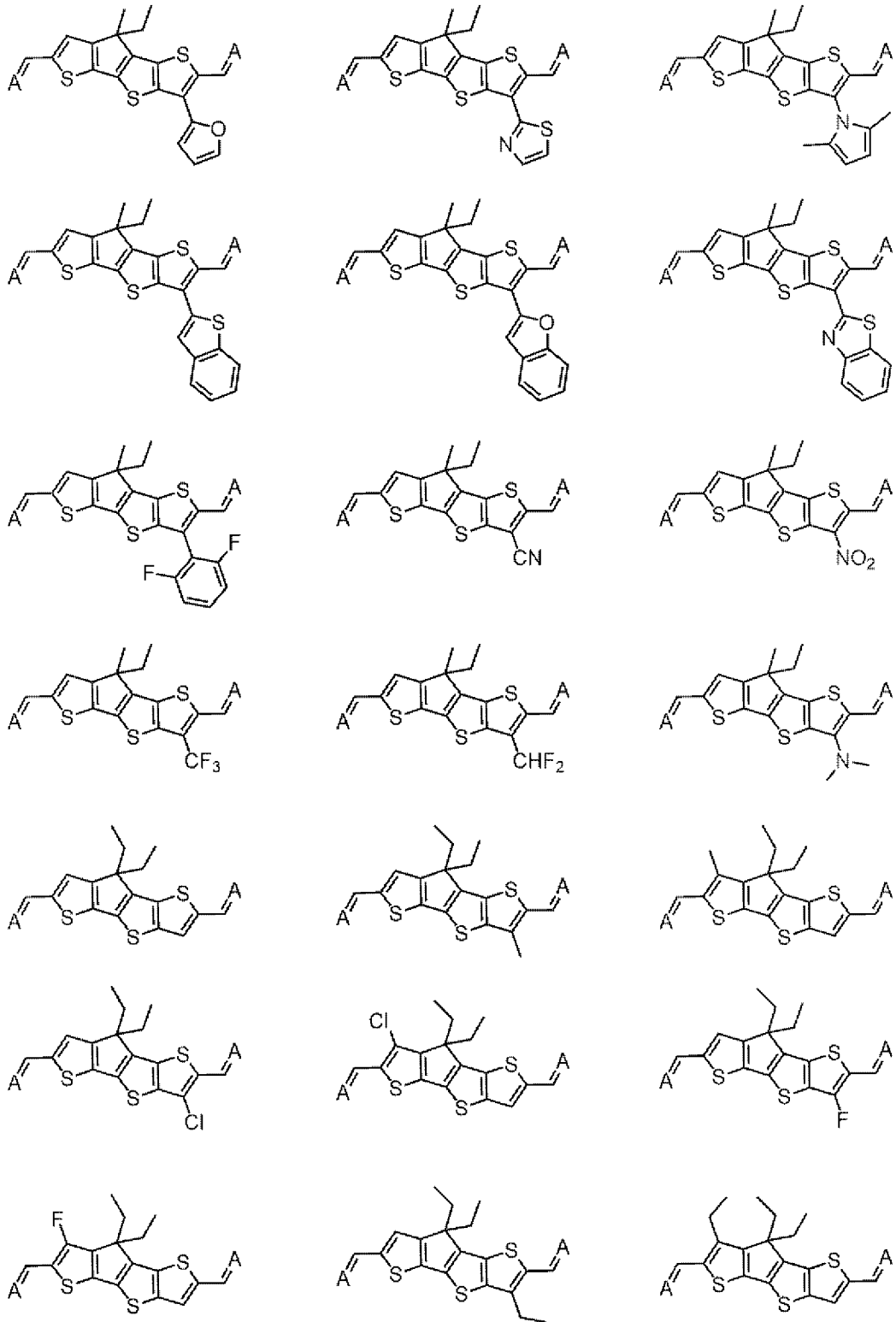
[0094]

[化9]



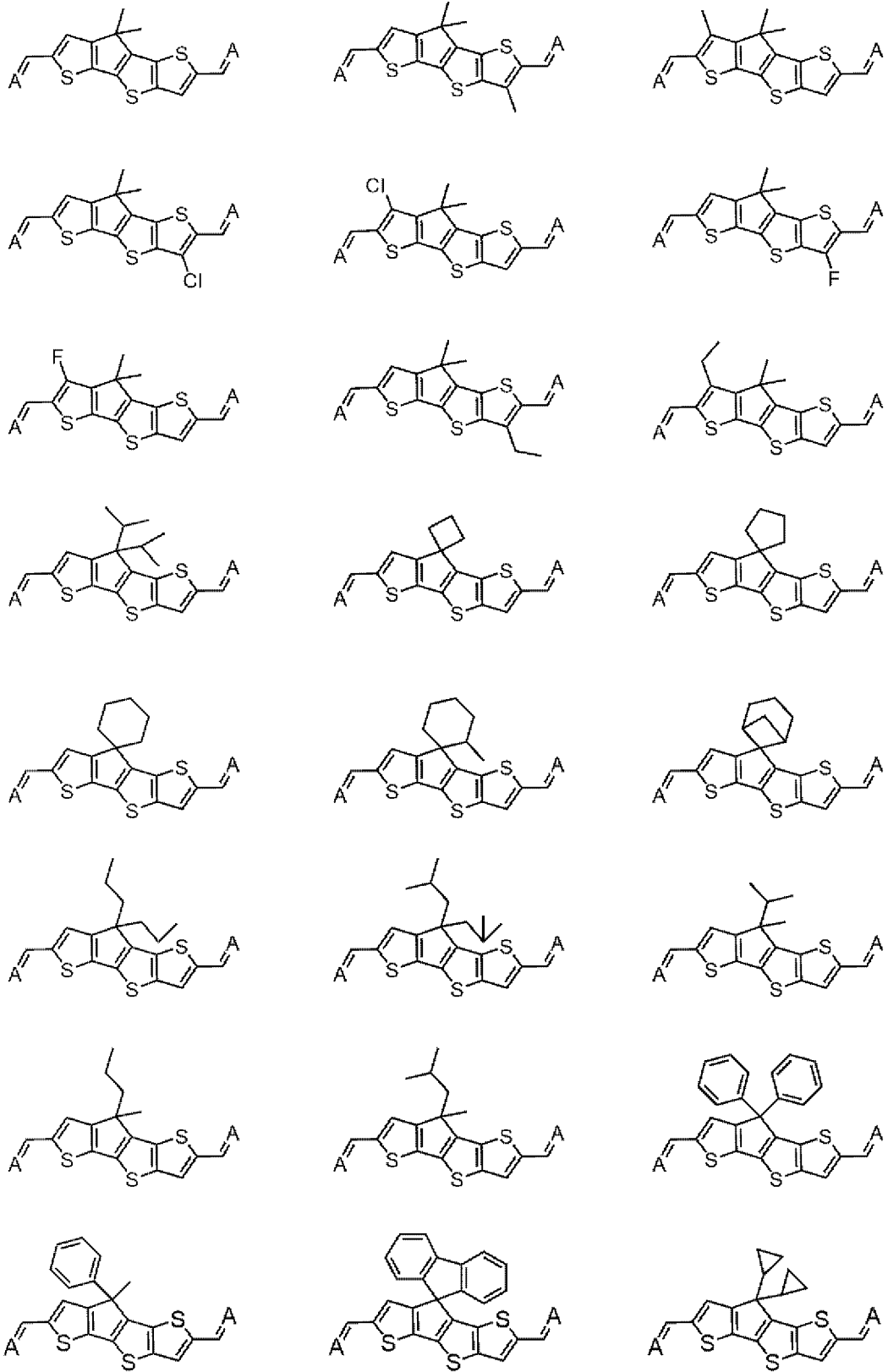
[0095]

[化10]



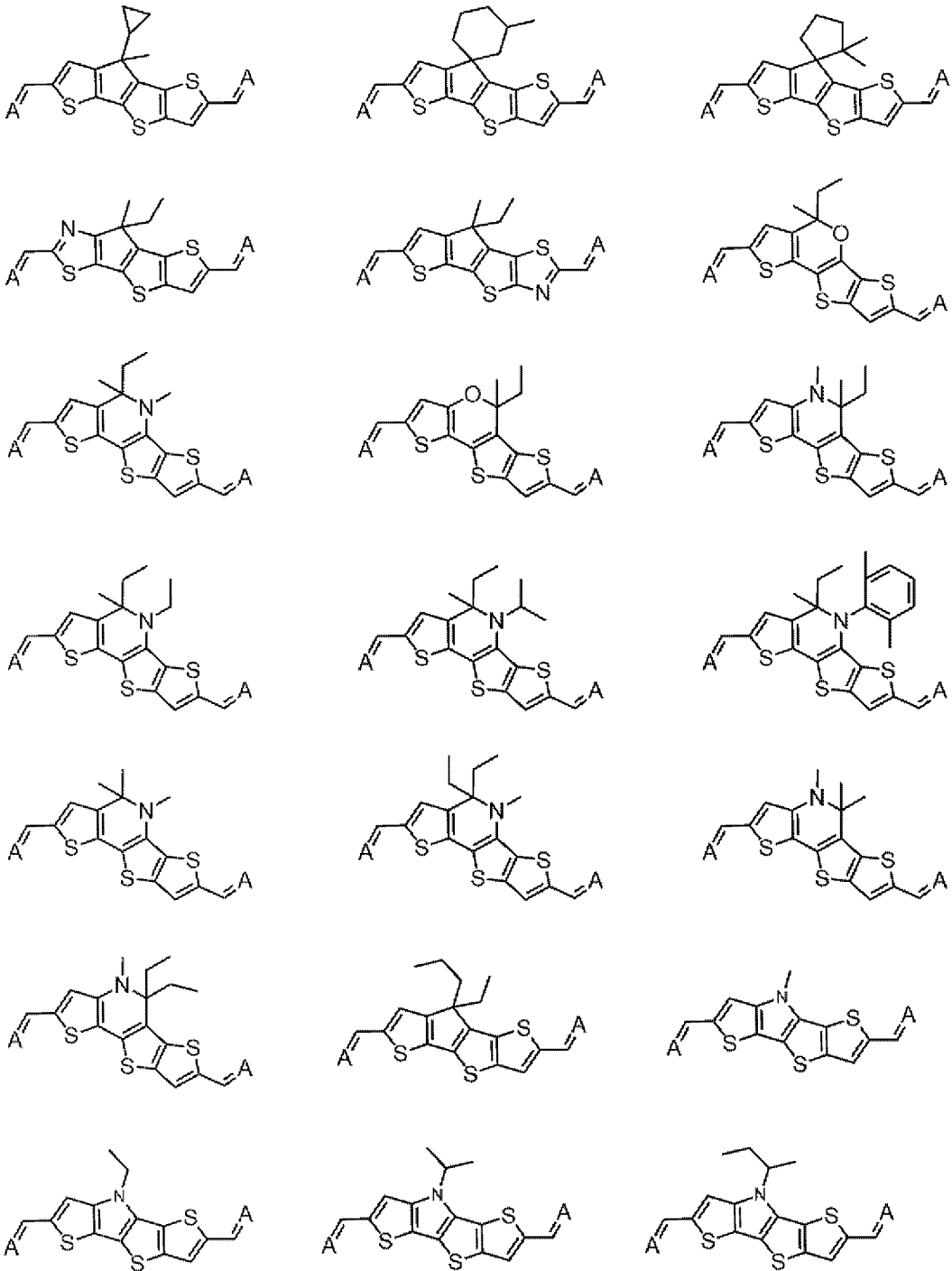
[0096]

[化11]



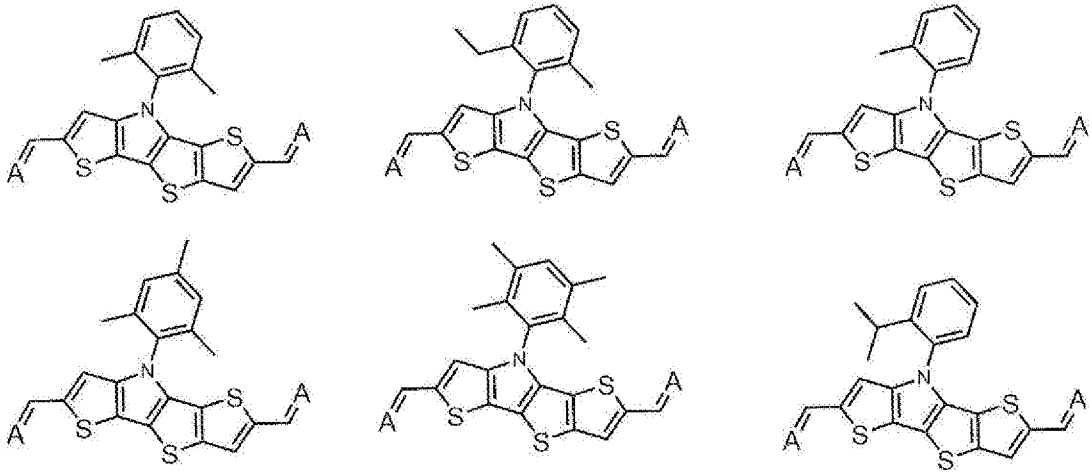
[0097]

[化12]



[0098]

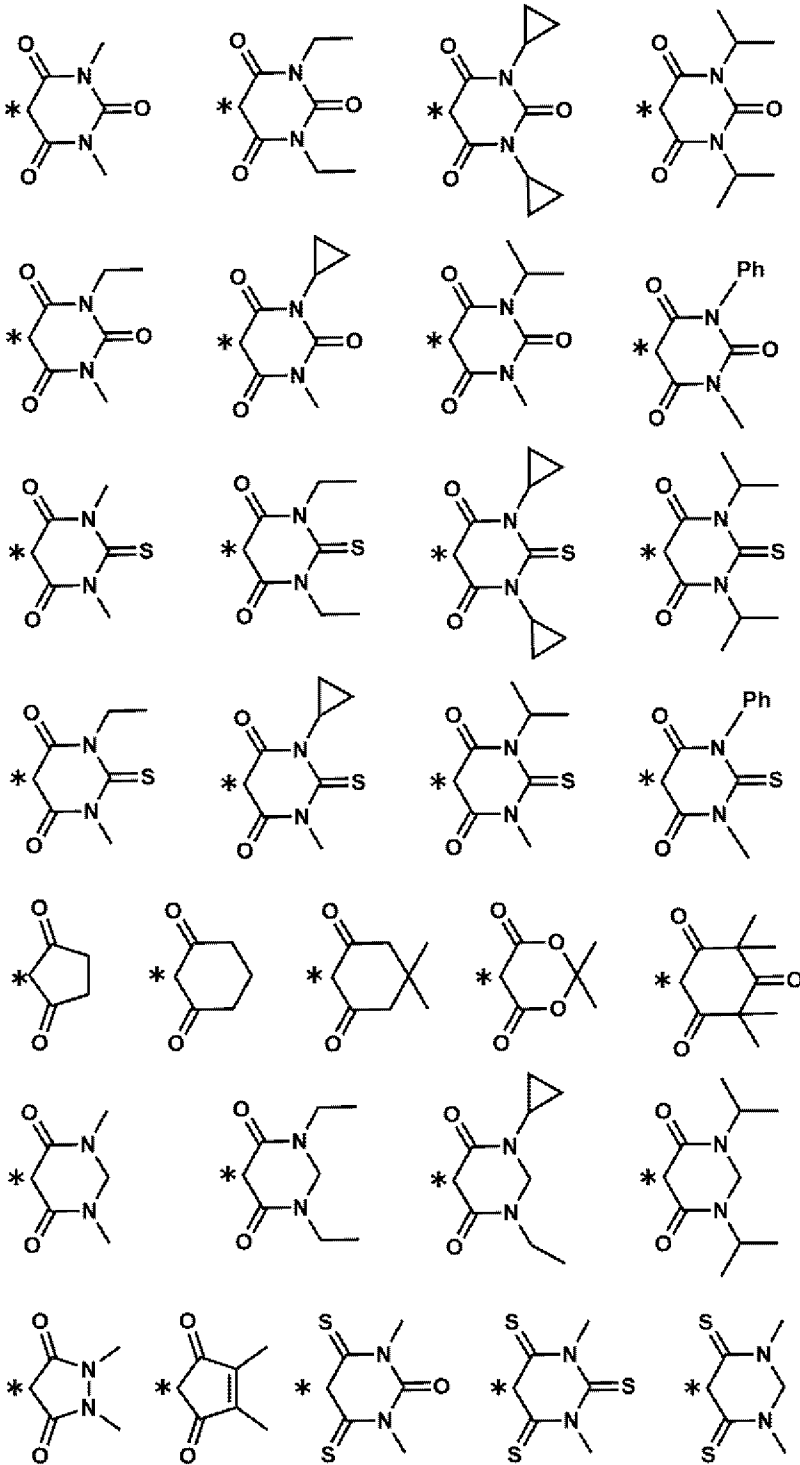
[化13]



[0099] 上記例示した特定化合物中のAは、それぞれ独立に、以下のいずれかの基を表す。ただし、少なくとも一方のAは、単環の基である。

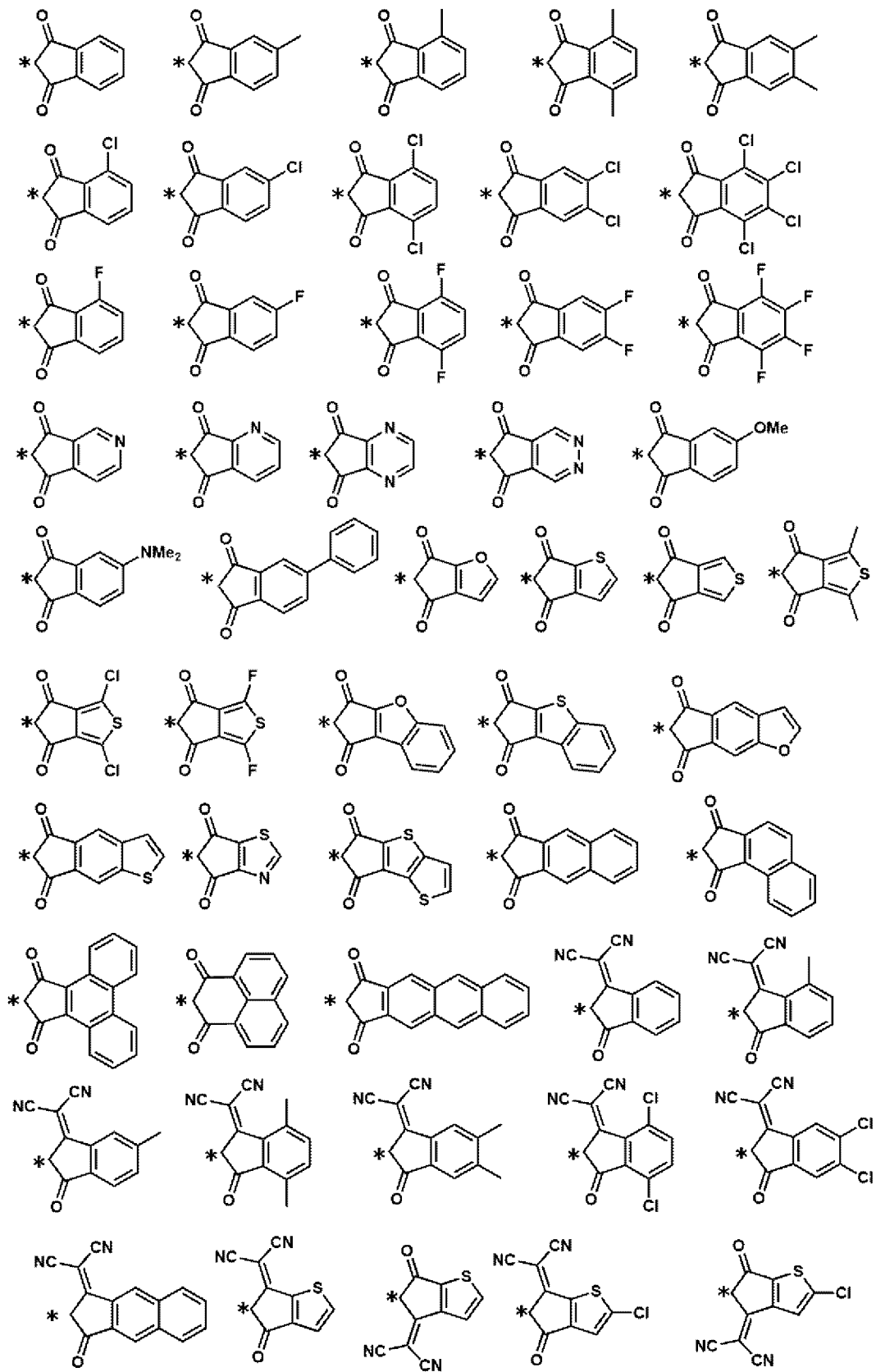
[0100]

[化14]



[0101]

[化15]



[0102] 特定化合物の分子量は、450~900が好ましく、500~800がよ

り好ましく、550～700が更に好ましい。

上記分子量である場合、特定化合物の昇華温度が低くなり、製造適性に優れると推測される。

[0103] 特定化合物は、p型有機半導体として使用する際の安定性とn型有機半導体とのエネルギー準位のマッチングの点で、単膜でのイオン化ポテンシャルが $-5.0 \sim -6.0$  eVであることが好ましい。

[0104] 特定化合物の極大吸収波長は、波長500～700 nmの範囲が好ましく、500～650 nmの範囲がより好ましい。

上記極大吸収波長は、特定化合物の吸収スペクトルを吸光度が0.5～1.0になる程度の濃度に調整して溶液状態（溶媒：クロロホルム）で測定した値である。ただし、特定化合物がクロロホルムに溶解しない場合、特定化合物を蒸着し、膜状態にした特定化合物を用いて測定した値を特定化合物の極大吸収波長とする。

[0105] 特定化合物は、撮像素子、光センサ、又は光電池に用いる光電変換膜の材料として特に有用である。特定化合物は、光電変換膜内で色素として機能する場合が多い。また、特定化合物は、着色材料、液晶材料、有機半導体材料、電荷輸送材料、医薬材料、及び蛍光診断薬材料としても使用できる。

[0106] 特定化合物は、必要に応じて精製されてもよい。

特定化合物の精製方法としては、例えば、昇華精製、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いた精製、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いた精製、リスラリー洗浄、再沈殿精製、活性炭等の吸着剤を用いた精製、及び再結晶精製が挙げられる。

[0107] 光電変換膜中の特定化合物の含有量（＝特定化合物の単層換算での膜厚／光電変換膜の膜厚×100）は特に限定されないが、5～75体積%が好ましく、10～50体積%がより好ましく、15～40体積%が更に好ましい。

特定化合物は1種のみ用いてもよく、2種以上用いてもよい。2種以上用いる場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

## [0108] &lt;n型有機半導体&gt;

光電変換膜は、上記特定化合物以外に、n型有機半導体を含むことが好ましい。

n型有機半導体は、上記特定化合物とは異なる化合物である。

n型有機半導体は、アクセプター性有機半導体材料（化合物）であり、電子を受容しやすい性質がある有機化合物をいう。つまり、n型有機半導体は、2つの有機化合物を接触させて用いた場合に電子親和力の大きい方の有機化合物をいう。つまり、アクセプター性有機半導体としては、電子受容性のある有機化合物であれば、いずれの有機化合物も使用可能である。

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

[0109] n型有機半導体（化合物）としては、フラレーン及びその誘導体からなる

群から選択されるフラレン類が好ましい。

フラレンとしては、例えば、フラレン $C_{60}$ 、フラレン $C_{70}$ 、フラレン $C_{76}$ 、フラレン $C_{78}$ 、フラレン $C_{80}$ 、フラレン $C_{82}$ 、フラレン $C_{84}$ 、フラレン $C_{90}$ 、フラレン $C_{96}$ 、フラレン $C_{240}$ 、フラレン $C_{540}$ 、及びミックスドフラレンが挙げられる。

フラレン誘導体は、例えば、上記フラレンに置換基が付加した化合物が挙げられる。上記置換基としては、アルキル基、アリール基、又は複素環基が好ましい。フラレン誘導体としては、特開2007-123707号公報に記載の化合物が好ましい。

[0110] n型有機半導体の分子量は、200~1,200が好ましく、200~900がより好ましい。

[0111] n型有機半導体の極大吸収波長は、波長400nm以下又は波長500~600nmの範囲が好ましい。

[0112] 光電変換膜は、特定化合物とn型有機半導体とが混合された状態で形成されるバルクヘテロ構造を有することが好ましい。バルクヘテロ構造は、光電変換膜内で、特定化合物とn型有機半導体とが混合及び分散している層である。バルクヘテロ構造を有する光電変換膜は、湿式法及び乾式法のいずれ方法でも形成できる。なお、バルクヘテロ構造については、特開2005-303266号公報の段落[0013]~[0014]において詳細に説明されている通りである。

[0113] 特定化合物とn型有機半導体との電子親和力の差は、0.1eV以上であることが好ましい。

[0114] n型有機半導体は、1種単独又は2種以上で用いてもよい。

光電変換膜がn型有機半導体を含む場合、光電変換膜中のn型有機半導体の含有量（n型有機半導体の単層換算での膜厚/光電変換膜の膜厚×100）は、15~75体積%が好ましく、20~60体積%がより好ましく、20~50体積%が更に好ましい。

[0115] n型有機半導体がフラレン類を含む場合、n型有機半導体の合計含有量

に対するフラーレン類の含有量（フラーレン類の単層換算での膜厚／単層換算した各 n 型有機半導体の膜厚の合計×100）は、50～100体積％が好ましく、80～100体積％がより好ましい。フラーレン類は、1種単独又は2種以上で用いてもよい。

[0116] 光電変換素子の応答速度の点で、特定化合物と n 型有機半導体との合計含有量に対する特定化合物の含有量（特定化合物の単層換算での膜厚／（特定化合物の単層換算での膜厚＋n 型有機半導体の単層換算での膜厚）×100）は、20～80体積％が好ましく、40～80体積％がより好ましい。

光電変換膜が n 型有機半導体及び p 型有機半導体を含む場合、特定化合物の含有量（特定化合物の単層換算での膜厚／（特定化合物の単層換算での膜厚＋n 型有機半導体の単層換算での膜厚＋p 型有機半導体の単層換算での膜厚）×100）は、10～75体積％が好ましく、15～50体積％がより好ましい。

なお、光電変換膜は、実質的に、特定化合物と n 型有機半導体と所望に応じて含まれる p 型有機半導体とから構成されることが好ましい。実質的とは、光電変換膜の全質量に対して、特定化合物、n 型有機半導体及び p 型有機半導体の合計含有量が、90～100体積％であり、95～100体積％が好ましく、99～100体積％がより好ましい。

[0117] <p 型有機半導体>

光電変換膜は、上記特定化合物以外に、p 型有機半導体を含むことが好ましい。

p 型有機半導体は、上記特定化合物とは異なる化合物である。

p 型有機半導体とは、ドナー性有機半導体材料（化合物）であり、電子を供与しやすい性質がある有機化合物をいう。つまり、p 型有機半導体とは、2つの有機化合物を接触させて用いたときにイオン化ポテンシャルの小さい方の有機化合物をいう。

p 型有機半導体は、1種単独又は2種以上で用いてもよい。

[0118] p 型有機半導体としては、例えば、トリアリールアミン化合物（例えば、

N, N' -ビス (3-メチルフェニル) - (1, 1' -ビフェニル) - 4, 4' -ジアミン (TPD)、4, 4' -ビス [N- (ナフチル) - N-フェニル-アミノ] ビフェニル ( $\alpha$ -NPD)、特開2011-228614号公報の段落 [0128] ~ [0148] に記載の化合物、特開2011-176259号公報の段落 [0052] ~ [0063] に記載の化合物、特開2011-225544号公報の段落 [0119] ~ [0158] に記載の化合物、特開2015-153910号公報の段落 [0044] ~ [0051] に記載の化合物、及び特開2012-094660号公報の段落 [0086] ~ [0090] に記載の化合物等)、ピラゾリン化合物、スチリルアミン化合物、ヒドラゾン化合物、ポリシラン化合物、チオフェン化合物 (例えば、チエノチオフェン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、ベンゾジチオフェン誘導体、ジチエノチオフェン誘導体、[1] ベンゾチエノ [3, 2-b] チオフェン (BTBT) 誘導体、チエノ [3, 2-f : 4, 5-f'] ビス [1] ベンゾチオフェン (TBBT) 誘導体、特開2018-014474号公報の段落 [0031] ~ [0036] に記載の化合物、WO2016/194630号の段落 [0043] ~ [0045] に記載の化合物、WO2017/159684号の段落 [0025] ~ [0037] 及び [0099] ~ [0109] に記載の化合物、特開2017-076766号公報の段落 [0029] ~ [0034] に記載の化合物、WO2018/207722号の段落 [0015] ~ [0025] に記載の化合物、特開2019-054228号公報の段落 [0045] ~ [0053] に記載の化合物、WO2019/058995号の段落 [0045] ~ [0055] に記載の化合物、WO2019/081416号の段落 [0063] ~ [0089] に記載の化合物、特開2019-80052号公報の段落 [0033] ~ [0036] に記載の化合物、WO2019/054125号の段落 [0044] ~ [0054] に記載の化合物、WO2019/093188号の段落 [0041] ~ [0046] に記載の化合物、特開2019-050398号公報の段落 [0034] ~ [0037] の化合物、特開2018-206

878号公報の段落[0033]～[0036]の化合物、特開2018-190755号公報の段落[0038]の化合物、特開2018-026559号公報の段落[0019]～[0021]の化合物、特開2018-170487号公報の段落[0031]～[0056]の化合物、特開2018-078270号公報の段落[0036]～[0041]の化合物、特開2018-166200号公報の段落[0055]～[0082]の化合物、特開2018-113425号公報の段落[0041]～[0050]の化合物、特開2018-085430号公報の段落[0044]～[0048]の化合物、特開2018-056546号公報の段落[0041]～[0045]の化合物、特開2018-046267号公報の段落[0042]～[0049]の化合物、特開2018-014474号公報の段落[0031]～[0036]の化合物、WO2018/016465号の段落[0036]～[0046]に記載の化合物、並びに、特開2020-010024号公報の段落[0045]～[0048]の化合物等)、シアニン化合物、オキソノール化合物、ポリアミン化合物、インドール化合物、ピロール化合物、ピラゾール化合物、ポリアリーレン化合物、縮合芳香族炭素環化合物(例えば、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ペンタセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、及びフルオランテン誘導体等)、ポルフィリン化合物、フタロシアニン化合物、トリアゾール化合物、オキサジアゾール化合物、イミダゾール化合物、ポリアリールアルカン化合物、ピラズロン化合物、アミノ置換カルコン化合物、オキサゾール化合物、フルオレノン化合物、シラザン化合物、及び含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体が挙げられる。

また、p型有機半導体としては、特開2022-123944号公報に記載の化合物、特開2022-122839号公報に記載の化合物、特開2022-120323号公報に記載の化合物、特開2022-120273号公報に記載の化合物、特開2022-115832号公報に記載の化合物、特開2022-108268号公報に記載の化合物、特開2023-005

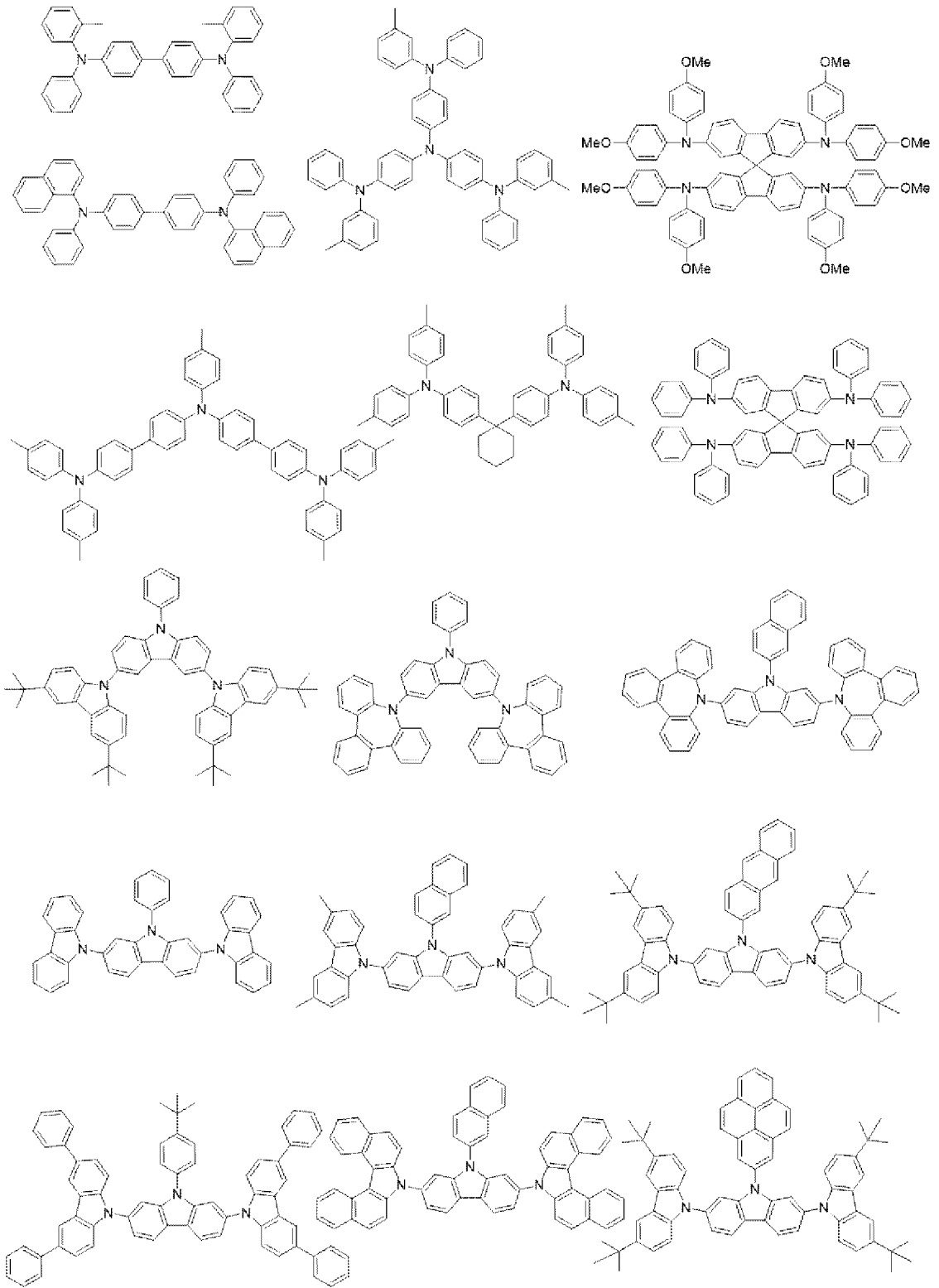
703号公報に記載の化合物、特開2022-100258号公報に記載の化合物、特開2022-181226号公報に記載の化合物、特開2022-27575号公報に記載の化合物、及び、特開2021-163968号公報に記載の化合物も挙げられる。

p型有機半導体としては、例えば、n型有機半導体よりもイオン化ポテンシャルが小さい化合物も挙げられ、この条件を満たせば、n型有機半導体として例示した有機色素を使用し得る。

以下に、p型有機半導体化合物として使用し得る化合物を例示する。

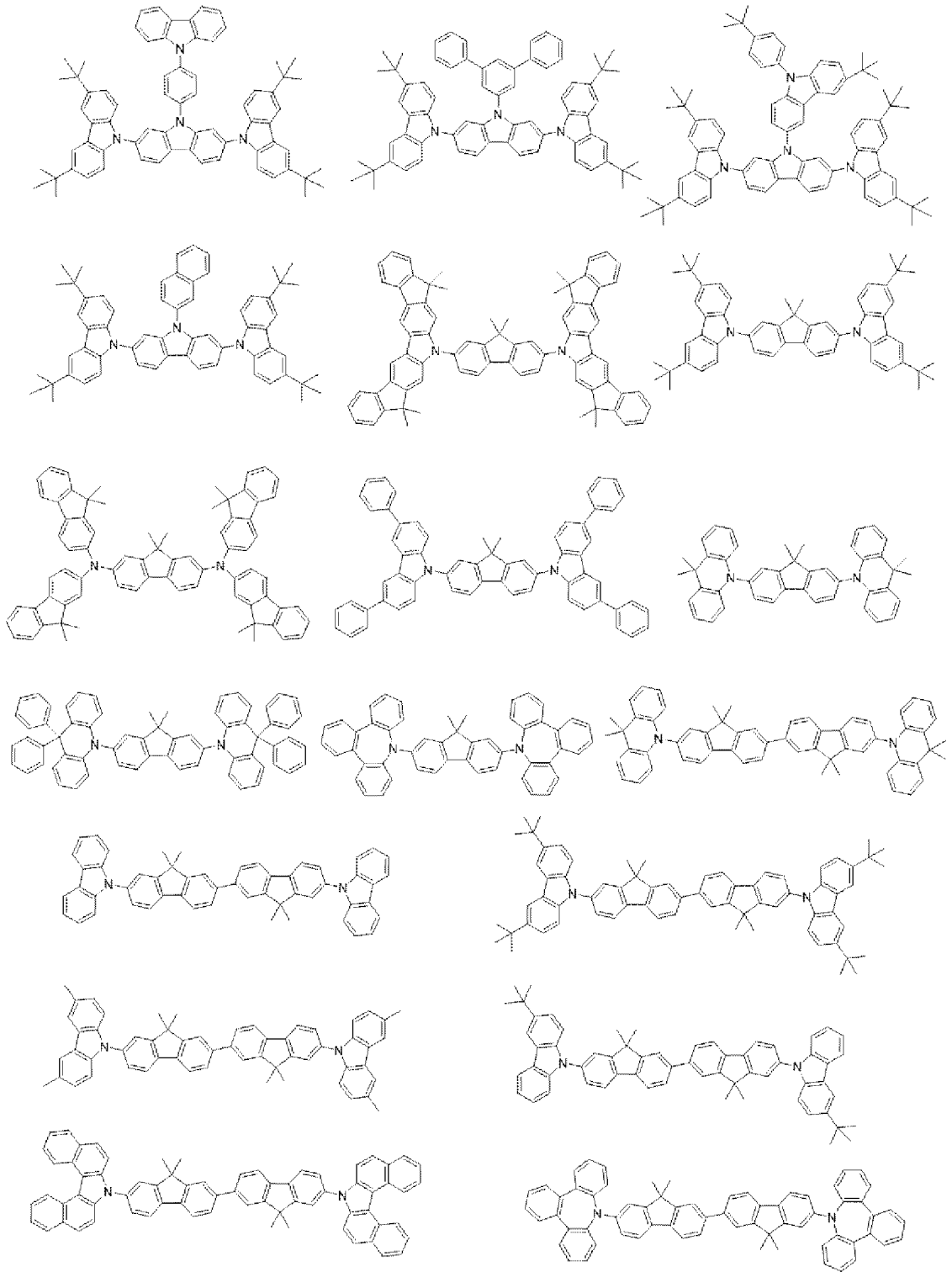
[0119]

[化16]



[0120]

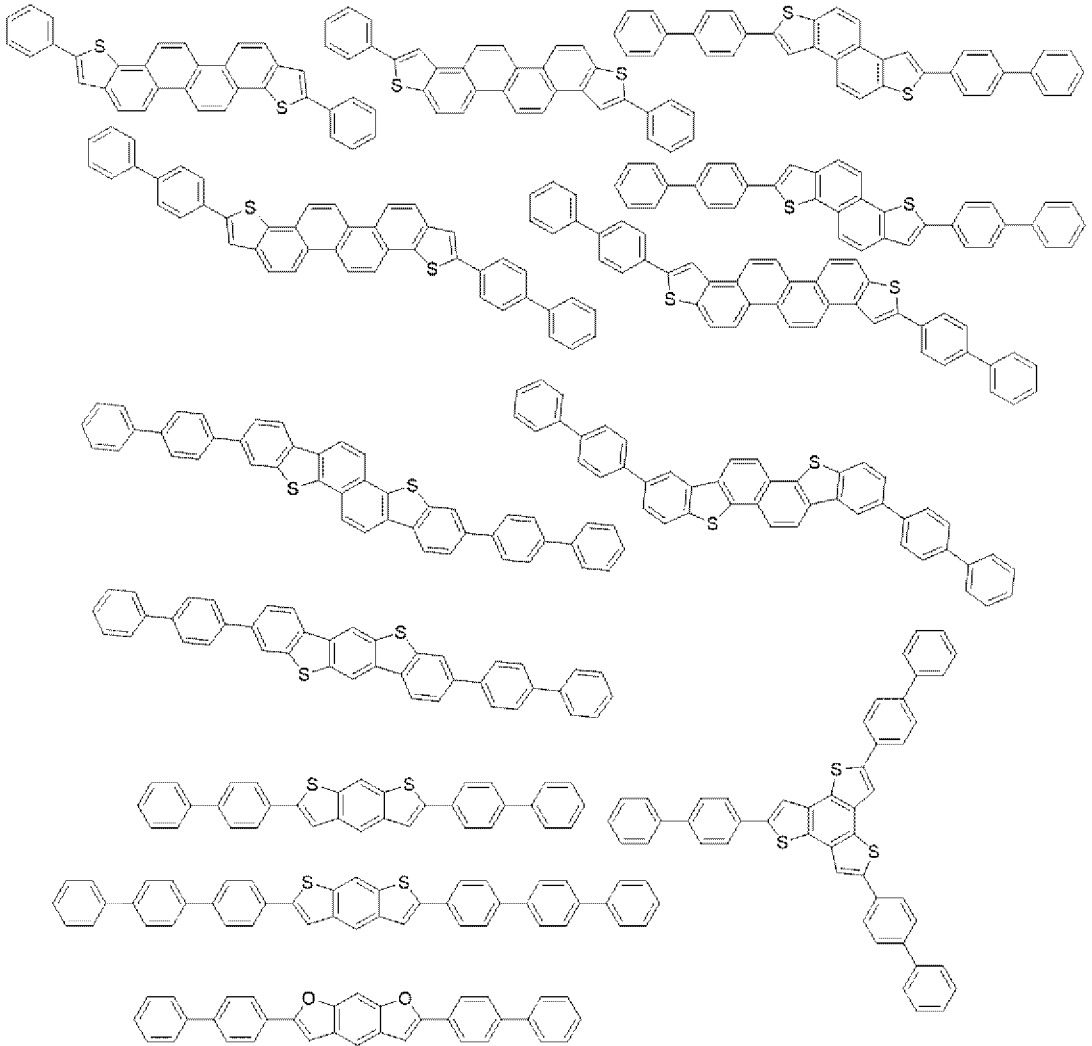
[化17]



[0121]



[化19]



[0123] 特定化合物とp型有機半導体とのイオン化ポテンシャルの差は、0.1 eV以上であることが好ましい。

[0124] p型有機半導体材料は、1種単独又は2種以上で用いてもよい。

光電変換膜がp型有機半導体を含む場合、光電変換膜中のp型有機半導体の含有量（p型有機半導体の単層換算での膜厚／光電変換膜の膜厚×100）は、15～75体積%が好ましく、20～60体積%がより好ましく、25～50体積%が更に好ましい。

[0125] 特定化合物を含む光電変換膜は非発光性膜であり、有機電界発光素子（OLED: Organic Light Emitting Diode）とは異なる特徴を有する。非発光性膜とは発光量子効率が1%以下の膜を意味

し、発光量子効率 $0.5\%$ 以下が好ましく、 $0.1\%$ 以下がより好ましい。下限は、 $0\%$ 以上の場合が多い。

[0126] <色素>

光電変換膜は、上記特定化合物以外に、色素を含むことが好ましい。

色素は、上記特定化合物とは異なる化合物である。

色素としては、有機色素が好ましい。

有機色素としては、例えば、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素（ゼロメチンメロシアニン（シンプルメロシアニン）を含む）、ロダシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素、クマリン色素、アリーリデン色素、アントラキノン色素、トリフェニルメタン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、メタロセン色素、フルオレノン色素、フルギド色素、ペリレン色素、フェナジン色素、フェノチアジン色素、キノン色素、ジフェニルメタン色素、ポリエン色素、アクリジン色素、アクリジノン色素、ジフェニルアミン色素、キノフタロン色素、フェノキサジン色素、フタロペリレン色素、ジオキサニン色素、ポルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、サブフタロシアニン色素、金属錯体、WO2020/013246号、WO2022/168856号、特開2023-10305号公報、及び、特開2023-10299号公報に記載のイミダゾキノキサリン色素、ドナーに2つの酸性核が結合したアクセプタードナーアクセプター型の色素、並びに、アクセプターに2つのドナーが結合したドナーアクセプタードナー型の色素等が挙げられる。なかでも、極大吸収波長などの点で、シアニン色素、イミダゾキノキサリン色素、又は、アクセプタードナーアクセプター型の色素が好ましい。

[0127] 色素の極大吸収波長は、可視光領域にあることが好ましく、波長 $400\sim 650\text{nm}$ の範囲にあることがより好ましく、波長 $400\sim 550\text{nm}$ の範囲にあることが更に好ましい。

[0128] 色素は、1種単独又は2種以上で用いてもよい。

光電変換膜中における、特定化合物と色素との合計の含有量に対する、色素の含有量（＝（色素の単層換算での膜厚／（特定化合物の単層換算での膜厚＋色素の単層換算での膜厚）×１００））は、５～７５体積％が好ましく、５～６０体積％がより好ましく、５～５０体積％が更に好ましい。

[0129] <成膜方法>

上記光電変換膜の成膜方法としては、例えば、乾式成膜法が挙げられる。

乾式成膜法としては、例えば、蒸着法（特に真空蒸着法）、スパッタ法、イオンプレーティング法、及びMBE（Molecular Beam Epitaxy）法等の物理気相成長法、並びに、プラズマ重合等のCVD（Chemical Vapor Deposition）法が挙げられ、真空蒸着法が好ましい。真空蒸着法により光電変換膜を成膜する場合、真空度及び蒸着温度等の製造条件は、常法に従って設定できる。

[0130] 光電変換膜の膜厚は、１０～１０００nmが好ましく、５０～８００nmがより好ましく、５０～５００nmが更に好ましい。

[0131] [電極]

光電変換素子は、電極を有することが好ましい。

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

上部電極１５から光が入射されるため、上部電極１５は検知したい光に対して透明であることが好ましい。上部電極１５を構成する材料としては、例えば、アンチモン又はフッ素等をドーピングした酸化錫（ATO: Antimony Tin Oxide、FTO: Fluorine doped Tin Oxide）、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ITO: Indium Tin Oxide）、及び酸化亜鉛インジウム（IZO: Indium zinc oxide）等の導電性金属酸化物；金、銀、クロム、及びニッケル等の金属薄膜；これらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物；並びにポリアニリン、ポリチオフェン、及びポ

リピロール等の有機導電性材料、カーボンナノチューブ及びグラフェン等のナノ炭素材料等が挙げられ、高導電性及び透明性の点で、導電性金属酸化物が好ましい。

[0132] 通常、導電性膜をある範囲より薄くすると、急激に抵抗値が増加する場合が多い。本実施形態にかかる光電変換素子を組み込んだ固体撮像素子においては、シート抵抗は、 $100\sim 10000\Omega/\square$ であってもよく、薄膜化できる膜厚の範囲の自由度は大きい。

また、上部電極（透明導電性膜）15は膜厚が薄いほど吸収する光の量は少なくなり、一般に光透過率が増加する。光透過率の増加は、光電変換膜での光吸収を増大させ、光電変換能を増大させるため、好ましい。薄膜化に伴う、リーク電流の抑制、薄膜の抵抗値の増大、及び透過率の増加を考慮すると、上部電極15の厚さは、 $5\sim 100\text{nm}$ が好ましく、 $5\sim 20\text{nm}$ がより好ましい。

[0133] 下部電極11は、用途に応じて、透明性を持たせる場合と、逆に透明性を持たせず光を反射させる場合とがある。下部電極11を構成する材料としては、例えば、アンチモン又はフッ素等をドーパした酸化錫（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）、及び酸化亜鉛インジウム（IZO）等の導電性金属酸化物；金、銀、クロム、ニッケル、チタン、タングステン、及びアルミ等の金属；これらの金属の酸化物又は窒化物等の導電性化合物（例えば、窒化チタン（TiN）等）；これらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物；ポリアニリン、ポリチオフェン、及びポリピロール等の有機導電性材料；カーボンナノチューブ及びグラフェン等の炭素材料が挙げられる。

[0134] 電極を形成する方法としては、電極材料に応じて適宜選択できる。具体的には、印刷方式及びコーティング方式等の湿式方式；真空蒸着法、スパッタ法、及びイオンプレーティング法等の物理的方式；並びにCVD及びプラズマCVD法等の化学的方式が挙げられる。

電極の材料がITOである場合、電子ビーム法、スパッタ法、抵抗加熱蒸

着法、化学反応法（ゾルーゲル法等）、及び酸化インジウムスズの分散物の塗布等の方法が挙げられる。

[0135] [電荷ブロッキング膜：電子ブロッキング膜、正孔ブロッキング膜]

光電変換素子は、導電性膜と透明導電性膜との間に、光電変換膜の他に1種以上の中間層を有することが好ましい。

上記中間層としては、例えば、電荷ブロッキング膜が挙げられる。光電変換素子がこの膜を有する場合、得られる光電変換素子の特性（量子効率及び応答速度等）がより優れる。電荷ブロッキング膜としては、例えば、電子ブロッキング膜と正孔ブロッキング膜とが挙げられる。

[0136] <電子ブロッキング膜>

電子ブロッキング膜は、ドナー性有機半導体材料（化合物）であり、上記p型有機半導体を使用できる。

また、電子ブロッキング膜として、高分子材料も使用できる。

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

[0137] なお、電子ブロッキング膜は、複数膜で構成してもよい。

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

[0138] <正孔ブロッキング膜>

正孔ブロッキング膜は、アクセプター性有機半導体材料（化合物）であり、上記n型有機半導体を利用できる。

なお、正孔ブロッキング膜は、複数膜で構成してもよい。

[0139] 電荷ブロッキング膜の製造方法としては、例えば、乾式成膜法及び湿式成膜法が挙げられる。乾式成膜法としては、例えば、蒸着法及びスパッタ法が挙げられる。蒸着法は、物理蒸着（PVD：Physical Vapor Deposition）法及び化学蒸着（CVD）法のいずれでもよく、真空蒸着法等の物理蒸着法が好ましい。湿式成膜法としては、例えば、インクジェット法、スプレー法、ノズルプリント法、スピコート法、ディップコート法、キャスト法、ダイコート法、ロールコート法、バーコート法、及びグラビアコート法が挙げられ、高精度パターニングの点で、インクジェット法が好ましい。

[0140] 電荷ブロッキング膜（電子ブロッキング膜及び正孔ブロッキング膜）の膜厚は、それぞれ、3～200nmが好ましく、5～100nmがより好ましく、5～30nmが更に好ましい。

[0141] 〔基板〕

光電変換素子は、更に基板を有してもよい。

基板としては、例えば、半導体基板、ガラス基板、及びプラスチック基板が挙げられる。

なお、基板の位置は、通常、基板上に導電性膜、光電変換膜、及び透明導電性膜をこの順で積層する。

[0142] 〔封止層〕

光電変換素子は、更に封止層を有してもよい。

光電変換材料は水分子等の劣化因子の存在で顕著にその性能が劣化してしまう場合がある。そこで、水分子を浸透させない緻密な金属酸化物、金属窒化物若しくは金属窒化酸化物等のセラミックス又はダイヤモンド状炭素（DLCDiamond-like Carbon）等の封止層で光電変換膜全体を被覆して封止して、上記劣化を防止できる。

なお、封止層としては、例えば、特開2011-082508号公報の段落[0210]～[0215]の記載が挙げられ、これらの内容は本明細書

に組み込まれる。

[0143] [光電変換素子の製造方法]

光電変換素子の製造方法としては、公知の製造方法が挙げられる。

具体的には、例えば、基板上に導電性膜を形成する工程と、光電変換膜を形成する工程と、透明導電性膜を形成する工程とを含む、光電変換素子の製造方法が挙げられる。

光電変換素子の製造方法は、上記以外の他の工程（例えば、電荷ブロッキング膜を形成する工程及び封止層を形成する工程）を有していてもよい。

各層を形成する方法は、上述した通りである。

[0144] [撮像素子]

光電変換素子の用途として、例えば、撮像素子が挙げられる。

撮像素子とは、画像の光情報を電気信号に変換する素子であり、通常、複数の光電変換素子が同一平面上でマトリクス状に配置されており、それぞれの光電変換素子（画素）において光信号を電気信号に変換し、その電気信号を画素ごとに逐次撮像素子外に出力できるものをいう。そのために、画素ひとつあたり、1つ以上の光電変換素子及び1つ以上のトランジスタから構成される。

[0145] [光センサ]

光電変換素子の他の用途として、例えば、光電池及び光センサが挙げられ、本発明の光電変換素子は光センサとして用いることが好ましい。光センサとしては、上記光電変換素子単独で用いてもよいし、上記光電変換素子を直線状に配したラインセンサ又は平面上に配した2次元センサとして用いてもよい。

[0146] [化合物]

本発明は、特定化合物の発明も含む。

## 実施例

[0147] 以下に実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。

以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、及び処理手順等は、

本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更できる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきではない。

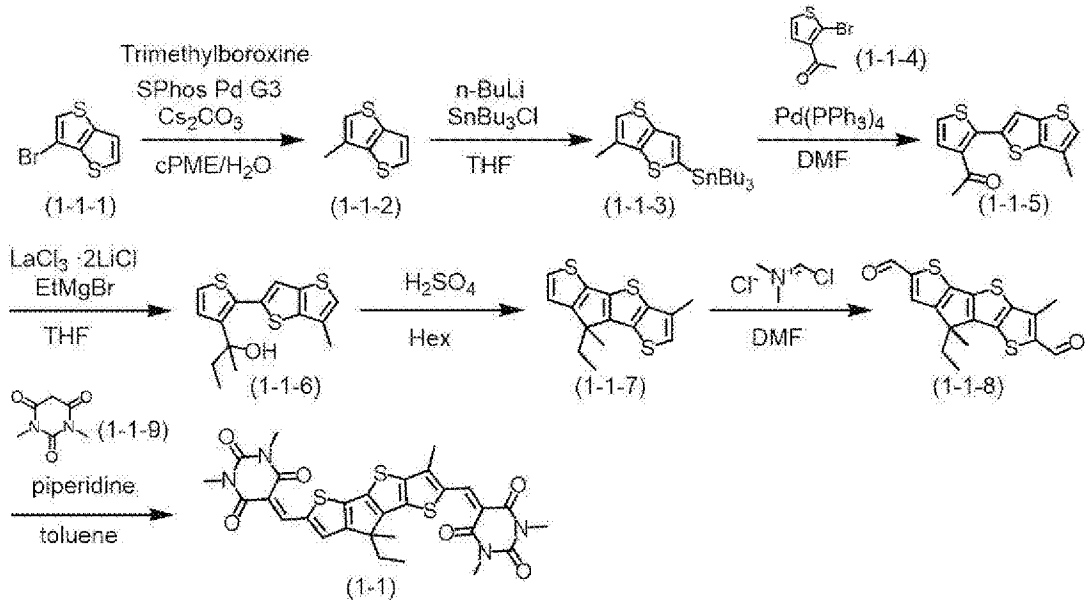
[0148] [光電変換膜に用いられる化合物]

以下、光電変換膜に用いた各材料を示す。

[0149] [化合物(1-1)の合成]

化合物(1-1)は、以下のスキームに従って合成した。

[0150] [化20]



[0151] <化合物(1-1-2)の合成>

化合物(1-1-1) (10.0 g、42.9 mmol)、トリメチルボロキシリン (9.06 mL、64.3 mmol)、炭酸セシウム (28.0 g、85.8 mmol)、シクロペンチルメチルエーテル (180 mL)、及び水 (20 mL) を混合し、真空脱気を行った後、SPhos Pd G3 (1.76 g、2.14 mmol) を加え、100℃で2時間攪拌した。室温まで放冷し、セライトろ過にて不溶物を除去した。ろ液を酢酸エチルで希釈し、分液ロートで水層を除去したのち、得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過し、減圧濃縮した。得られた粗体をシリカゲルクロマトグラフィ (溶出液 (体積比) : ヘキサン/酢酸エチル = 98/2) で精製することで、化合物(1-1-2) (6.5 g、98%) を得た。

## [0152] &lt;化合物(1-1-3)の合成&gt;

化合物(1-1-2) (6.20g、40.2mmol)及びTHF(テトラヒドロフラン、201mL)を混合し、-78℃で攪拌したところに、*n*-ブチルリチウム溶液 2.66M in Hexane (21.2mL、56.3mmol)をゆっくり滴下し、-78℃で30分間攪拌した。反応液に、トリブチルスズクロリド(16mL、60.3mmol)をゆっくり滴下し、氷浴で30分間攪拌した。反応液に、飽和塩化アンモニウム水溶液(120mL)をゆっくり加えた後に、室温で15分間攪拌し、分液漏斗を用いてヘキサンで抽出した後、得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過し、減圧濃縮した。得られた粗体をアミノシリカゲルクロマトグラフィー(溶出液:ヘキサン)で精製することで、化合物(1-1-3) (17.0g、95%)を得た。

## [0153] &lt;化合物(1-1-5)の合成&gt;

化合物(1-1-3) (15.8g、35.7mmol)、化合物(1-1-4) (7.0g、32.4mmol)、及びDMF(N,N-ジメチルホルムアミド、105mL)を混合し、真空脱気を行った後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (1.12g、0.97mmol)を加え、100℃で2時間攪拌した。室温まで放冷し、溶媒を減圧留去した。得られた粗体をシリカゲルクロマトグラフィー(溶出液(体積比):ヘキサン/酢酸エチル=80/20)で精製することで、化合物(1-1-5) (5.0g、55%)を得た。

## [0154] &lt;化合物(1-1-5)の合成&gt;

化合物(1-1-3) (15.8g、35.7mmol)、化合物(1-1-4) (7.0g、32.4mmol)、及びDMF(N,N-ジメチルホルムアミド、105mL)を混合し、真空脱気を行った後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (1.12g、0.97mmol)を加え、100℃で2時間攪拌した。室温まで放冷し、溶媒を減圧留去した。得られた粗体をシリカゲルクロマトグラフィー(溶出液(体積比):

ヘキサン／酢酸エチル＝80／20)で精製することで、化合物(1-1-5)(5.0g、55%)を得た。

[0155] <化合物(1-1-6)の合成>

化合物(1-1-5)(5.0g、18.0mmol)、塩化ランタン(II)ビス(塩化リチウム)錯体溶液 0.6M in THF(33mL、19.8mmol)、及びTHF(50mL)を混合し、氷浴で攪拌したところに、エチルマグネシウムブロミド溶液 1.0M in THF(26.9mL、26.9mmol)をゆっくり滴下し、氷浴で30分間攪拌した。反応液に、飽和塩化アンモニウム水溶液(50mL)をゆっくり加えた後に、酢酸エチル(75mL)及び1N塩酸(25mL)を加え、室温で10分間攪拌した。分液ロートで水層を除去したのち、得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過し、減圧濃縮し、化合物(1-1-6)(5.5g、99%)を得た。

[0156] <化合物(1-1-7)の合成>

化合物(1-1-6)(5.4g、17.5mmol)、及びヘキサン(540mL)を混合し、硫酸(4.7mL、87.5mmol)を加え、室温で6時間攪拌した。反応液に、水(200mL)を加え、室温で10分間攪拌した後、1N水酸化ナトリウム水溶液(200mL)を加え、室温で更に1時間攪拌した。分液ロートを用いてジクロロメタンで抽出したのち、得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過し、減圧濃縮した。得られた粗体をシリカゲルクロマトグラフィー(溶出液(体積比):ヘキサン／酢酸エチル＝98／2)で精製することで、化合物(1-1-7)(3.1g、61%)を得た。

[0157] <化合物(1-1-8)の合成>

化合物(1-1-7)(3.1g、10.7mmol)、及びDMF(62mL)を混合し、室温で攪拌したところに、(クロロメチレン)ジメチルイミニウムクロリド(5.46g、42.7mmol)を加え、70℃で5時間攪拌した。室温まで放冷し、水冷下攪拌したところに、水(93mL)

を滴下し、室温で30分間攪拌した後、析出物をろ取した。得られた粗体をシリカゲルクロマトグラフィー（溶出液（体積比）：ジクロロメタン／酢酸エチル＝95／5）で精製することで、化合物（1-1-8）（2.37g、64%）を得た。

[0158] <化合物（1-1）の合成>

化合物（1-1-8）（700mg、2.0mmol）、化合物（1-1-9）（780mg、5.0mmol）、トルエン（60mL）、及びピペリジン（3.9 $\mu$ L、0.02mmol）を混合し、100℃で4時間攪拌した。析出した固体をろ取し、得られた固体をカラムクロマトグラフィー（溶出液（体積比）：ジクロロメタン／酢酸エチル＝90／10）にて精製した。その後、得られた粗生成物を昇華精製することにより、化合物（1-1）を（896mg、72%）得た。化合物（1-1）の構造は、LDI-MSにて確認した。

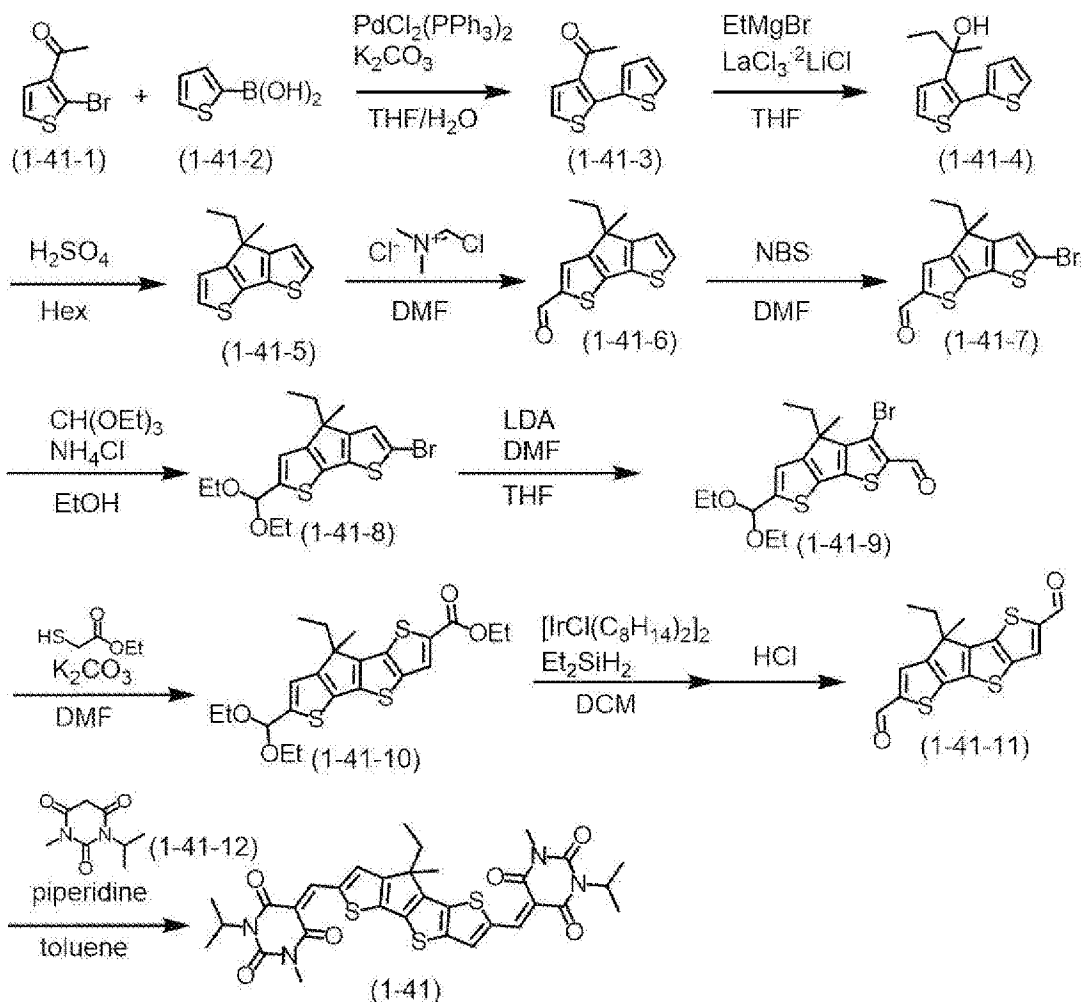
LDI-MS（化合物（1-1））：623.1（M+）

[0159] [化合物（1-41）の合成]

化合物（1-41）は、以下のスキームに従って合成した。

[0160]

## [化21]



## [0161] &lt;化合物(1-41-3)の合成&gt;

化合物(1-41-1)(5.0g、23.6mmol)、化合物(1-41-2)(3.3g、26.0mmol)、炭酸カリウム(6.54g、47.3mmol)、THF(100mL)、及び水(20mL)を混合し、真空脱気を行った後、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド(830mg、1.18mmol)を加え、70℃で1時間攪拌した。室温まで放冷し、酢酸エチルで希釈した後、分液ロートで水層を除去したのち、得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過し、減圧濃縮した。得られた粗体をシリカゲルクロマトグラフィー(溶出液(体積比):ヘキサン/酢酸エチル=3/1)で精製することで、化合物(1-41-3)(3.4g、69%)を得た。

## [0162] &lt;化合物(1-41-4)の合成&gt;

化合物(1-41-3) (3.4 g、16.3 mmol)、塩化ランタン(III)ビス(塩化リチウム)錯体溶液 0.6 M in THF (30 mL、18.0 mmol)、及びTHF (34 mL)を混合し、氷浴で攪拌したところに、エチルマグネシウムブロミド溶液 1.0 M in THF (34.5 mL、24.5 mmol)をゆっくり滴下し、氷浴で30分間攪拌した。反応液に、飽和塩化アンモニウム水溶液(50 mL)をゆっくり加えた後に、酢酸エチル(75 mL)及び1 N塩酸(25 mL)を加え、室温で10分間攪拌した。分液ロートで水層を除去したのち、得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過し、減圧濃縮し、化合物(1-41-4) (3.9 g、100%)を得た。

## [0163] &lt;化合物(1-41-5)の合成&gt;

化合物(1-41-4) (3.9 g、16.4 mmol)及びヘキサン(390 mL)を混合し、硫酸(4.4 mL、81.8 mmol)を加え、室温で6時間攪拌した。反応液に、水(200 mL)を加え、室温で10分間攪拌した後、1 N水酸化ナトリウム水溶液(200 mL)を加え、室温で更に1時間攪拌した。分液ロートを用いてジクロロメタンで抽出したのち、得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過し、減圧濃縮した。得られた粗体をシリカゲルクロマトグラフィー(溶出液(体積比):ヘキサン/酢酸エチル=98/2)で精製することで、化合物(1-41-5) (2.7 g、75%)を得た。

## [0164] &lt;化合物(1-41-6)の合成&gt;

化合物(1-41-5) (2.5 g、11.3 mmol)、及びDMF (25 mL)を混合し、室温で攪拌したところに、(クロロメチレン)ジメチルイミニウムクロリド(1.53 g、11.9 mmol)を加え、室温で3時間攪拌した。水冷下攪拌したところに、水(75 mL)を滴下し、室温で30分間攪拌した後、析出物をろ取し、メタノールで洗浄することで、化合物(D-41-6) (2.6 g、93%)を得た。

## [0165] &lt;化合物(1-41-7)の合成&gt;

化合物(1-41-6) (2.6 g、10.5 mmol)、NBS (1.96 g、11.0 mmol)、及びDMF (52 mL)を混合し、室温で30分間攪拌した。反応液に水を加え、分液ロートを用いて酢酸エチルで抽出した後、得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過し、減圧濃縮した。得られた粗体をジクロロメタンとメタノールから再結晶することで、(1-41-7) (2.89 g、88%)を得た。

## [0166] &lt;化合物(1-41-8)の合成&gt;

化合物(1-41-7) (2.0 g、6.11 mmol)、オルトギ酸トリエチル (6.10 mL、36.7 mmol)、塩化アンモニウム (327 mg、6.11 mmol)、及びエタノール (40 mL)を混合し、加熱還流下2時間攪拌した。室温まで放冷し、反応液にトリエチルアミン (1.28 mL、9.17 mmol)を加え、室温で30分間攪拌した。反応液を酢酸エチルとヘキサンで希釈し、水と飽和食塩水で洗浄し、得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過し、減圧濃縮した。得られた粗体をアミノシリカゲルクロマトグラフィー (溶出液 (体積比) : ヘキサン/酢酸エチル = 99/1) で精製することで、化合物(1-41-8) (2.3 g、94%)を得た。

## [0167] &lt;化合物(1-41-9)の合成&gt;

化合物(1-41-8) (2.3 g、5.73 mmol)及びTHF (46 mL)を混合し、-78°Cで攪拌したところに、リチウムイソプロピルアミド溶液 1.07 M in ヘキサン/THF (8.03 mL、8.59 mmol)をゆっくり滴下し、-78°Cで1時間攪拌した。反応液に、DMF (1.11 mL、14.3 mmol)をゆっくり滴下し、氷浴で30分間攪拌した。反応液に、飽和食塩水 (20 mL)をゆっくり加えた後に、室温で15分間攪拌し、分液ロートを用いて酢酸エチルで抽出した後、得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過し、減圧濃縮した。得られた粗体をシリカゲルクロマトグラフィー (溶出液 (体積比) : ヘキサン/酢酸エチル = 99/1) で精製することで、化合物(1-41-9) (2.1 g、91%)を得た。

ル／トリエチルアミン＝80／20／2)で精製することで、化合物(1-41-9)(1.77g、72%)を得た。

[0168] <化合物(1-41-10)の合成>

化合物(1-41-9)(1.77g、4.12mmol)、メルカプト酢酸エチル(0.68mL、6.18mmol)、炭酸カリウム(1.71g、12.4mmol)、及びDMF(41mL)を混合し、40℃で4時間攪拌した。室温まで放冷し、反応液に、水(40mL)を加えた後に、酢酸エチル(20mL)及びヘキサン(20mL)を加え、室温で10分間攪拌した。分液ロートで水層を除去したのち、得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過し、減圧濃縮した。得られた粗体をアミノシリカゲルクロマトグラフィー(溶出液(体積比):ヘキサン/酢酸エチル=90/10)で精製することで、化合物(1-41-10)(1.8g、97%)を得た。

[0169] <化合物(1-41-11)の合成>

化合物(1-41-10)(1.7g、3.77mmol)、ジエチルシラン(0.73mL、5.66mmol)、ジ- $\mu$ -クロロビス(シクロオクテン)イリジウム(I)(16.9mg、0.019mmol)、及びジクロロメタン(7.6mL)を混合し、加熱還流下4時間攪拌した。室温まで放冷し、反応液を、ジクロロメタンで希釈した後、1N塩酸(7.6mL)を加え、室温で30分間攪拌した。分液ロートで水層を除去したのち、得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過し、減圧濃縮した。得られた粗体をシリカゲルクロマトグラフィー(溶出液(体積比):ジクロロメタン/酢酸エチル=98/2)で精製することで、化合物(1-41-10)(640mg、51%)を得た。

[0170] <化合物(1-41)の合成>

化合物(1-41-11)(450mg、1.35mmol)、化合物(1-41-12)(598mg、3.25mmol)、ピペリジン(26.8 $\mu$ L、0.27mmol)、及びトルエン(23mL)を混合し、100

℃で2時間攪拌した。室温まで放冷し、減圧濃縮した。得られた粗体をジクロロメタンとメタノールから再結晶し精製した。その後、得られた粗生成物を昇華精製することにより、化合物(1-41)を(666mg、74%)得た。

得られた化合物(1-41)はNMR (Nuclear Magnetic Resonance) により同定した。

化合物(1-41) :  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ;  $\delta = 8.73$  (0.5H, s)、 $8.73$  (0.5H, s)、 $8.71$  (0.2H, s)、 $8.70$  (0.8H, s)、 $8.09$  (0.5H, s)、 $8.07$  (0.5H, s)、 $7.73$  (0.2H, s)、 $7.72$  (0.8H, s)、 $5.17-5.33$  (2H, m)、 $3.40-3.45$  (6H, m)、 $2.06-2.23$  (2H, m)、 $1.65$  (1.5H, s)、 $1.64$  (1.5H, s)、 $1.49-1.54$  (12H, m)、 $0.65$  (3H, t)

[0171] 化合物(1-1)及び化合物(1-41)以外の光電変換膜に用いられる特定化合物は、上記化合物(1-1)及び化合物(1-41)の合成方法に準じて合成した。

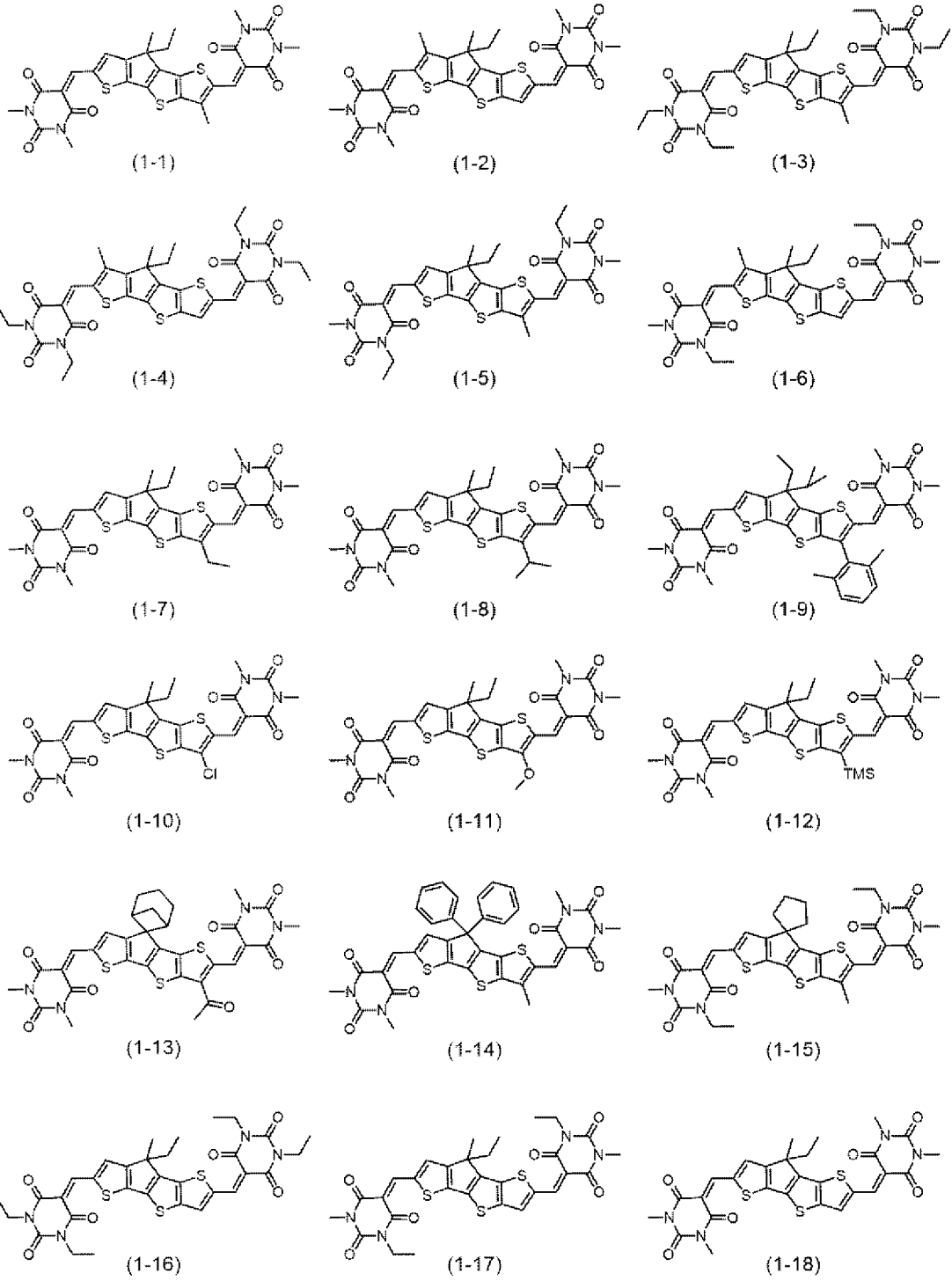
[0172] [特定化合物]

以下、光電変換膜に用いた特定化合物及び比較例の比較化合物を示す。

なお、化合物(1-1)～(1-50)はいずれも本発明の特定化合物に該当し、化合物(C-1)～(C-4)は比較例の比較化合物である。なお、式中、「TMS」で表される基は、トリメチルシリル基を表す。

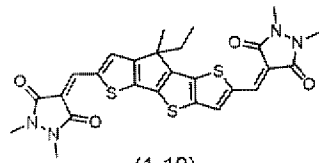
[0173]

[化22]

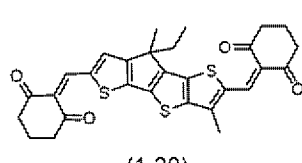


[0174]

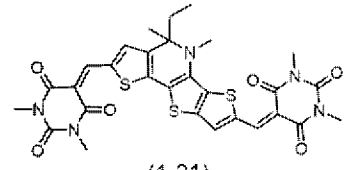
[化23]



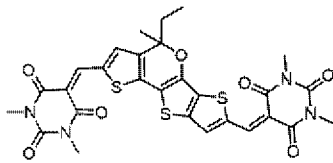
(1-19)



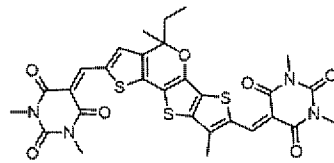
(1-20)



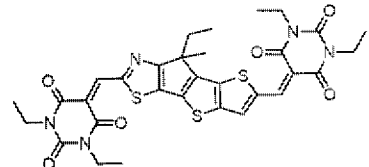
(1-21)



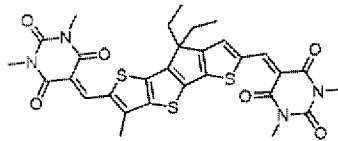
(1-22)



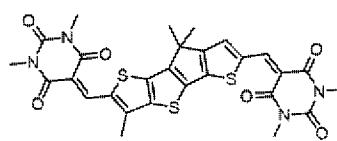
(1-23)



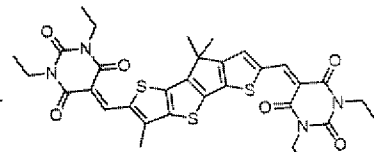
(1-24)



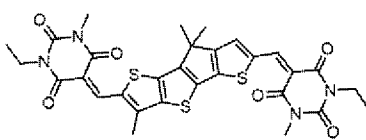
(1-25)



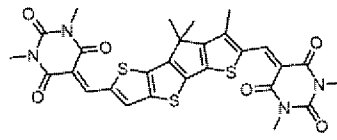
(1-26)



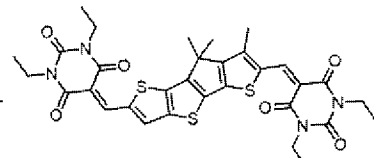
(1-27)



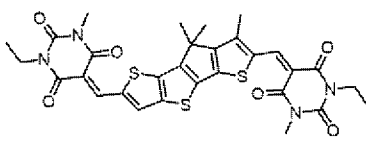
(1-28)



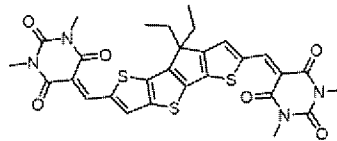
(1-29)



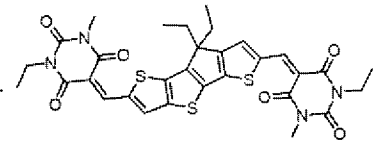
(1-30)



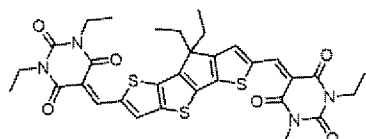
(1-31)



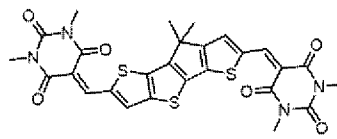
(1-32)



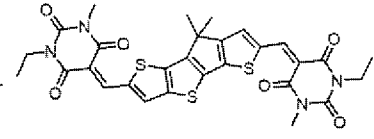
(1-33)



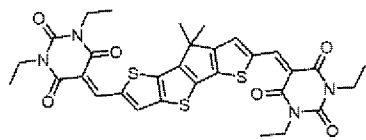
(1-34)



(1-35)

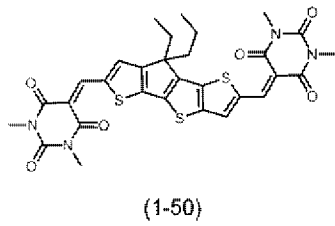
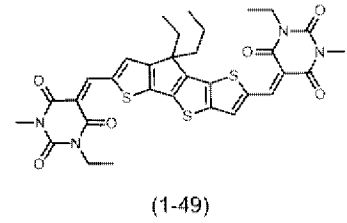
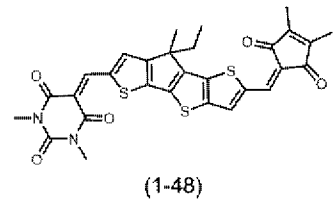
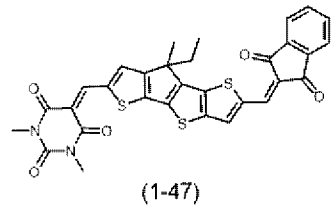
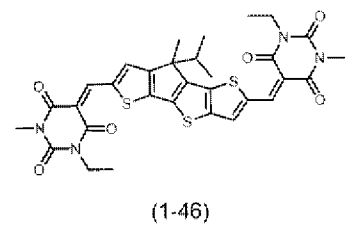
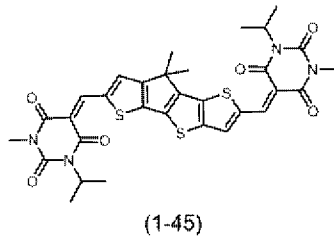
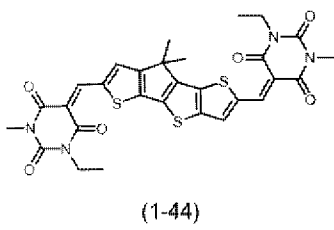
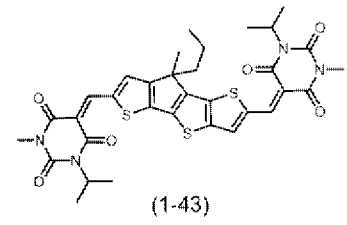
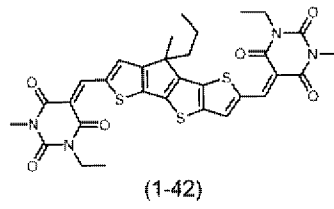
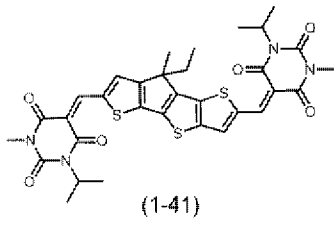
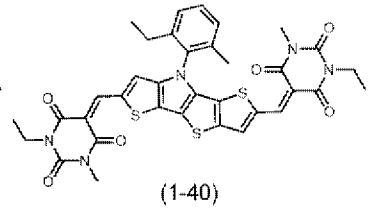
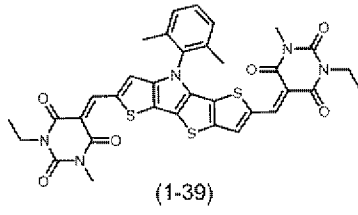
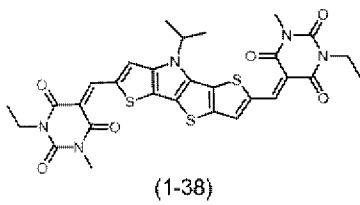


(1-36)



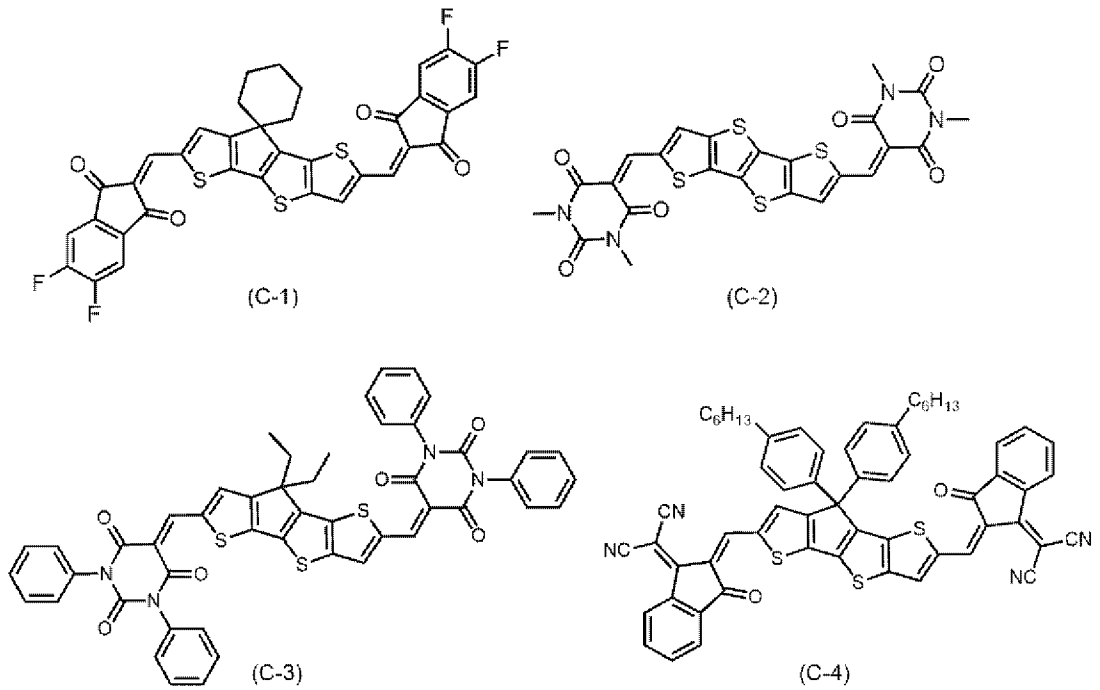
(1-37)

[化24]



[0176]

[化25]

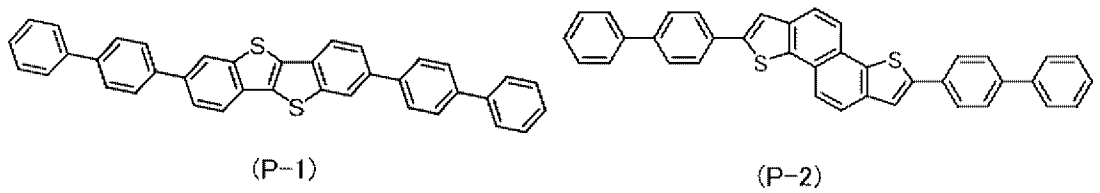


[0177] [n型有機半導体]

・C60：フラーレン (C<sub>60</sub>)

[0178] [p型有機半導体]

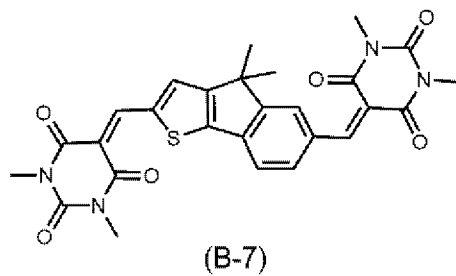
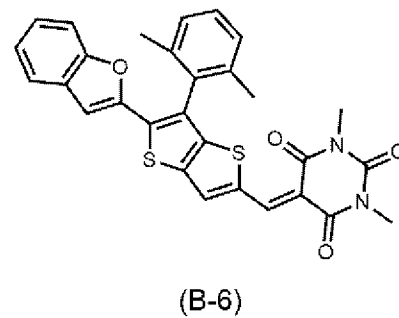
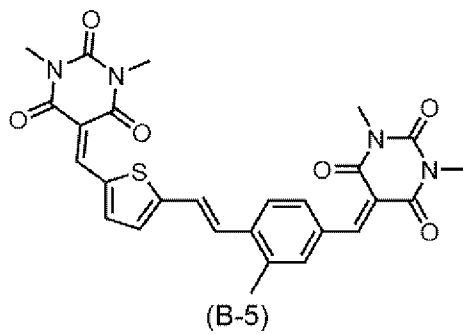
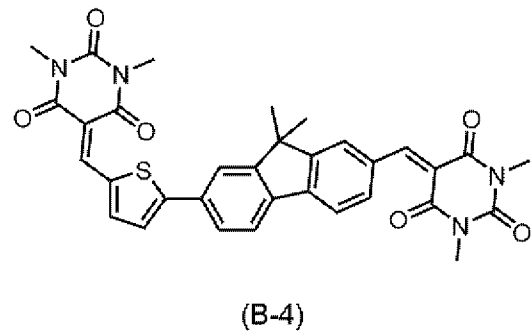
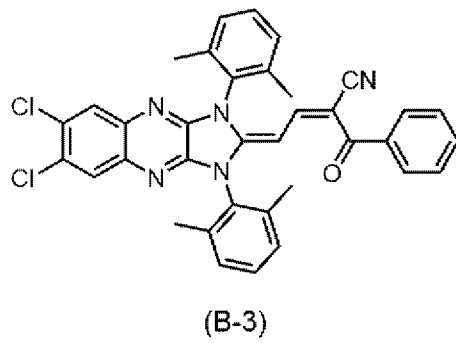
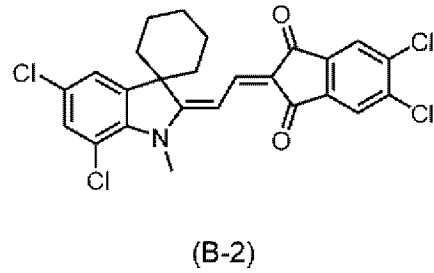
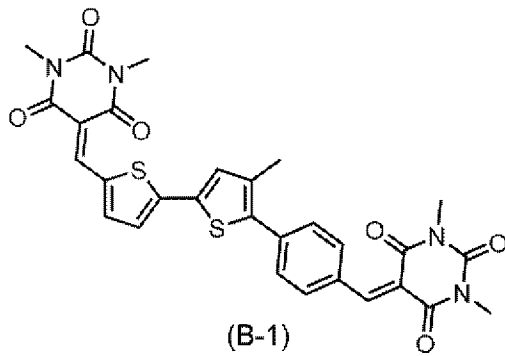
[0179] [化26]



[0180] [色素]

[0181]

[化27]



[0182] [評価]

[試験X]

光電変換素子の赤緑光（600nm）を受光した際の量子効率、応答速度、及び応答速度の電界強度依存性、並びに、製造適性について以下の方法で評価した。

## [0183] &lt;光電変換素子（A）の作製&gt;

得られた化合物を用いて図2の形態の光電変換素子（A）を作製した。ここで、光電変換素子は、下部電極11、電子ブロッキング膜16A、光電変換膜12、正孔ブロッキング膜16B、及び上部電極15からなる。

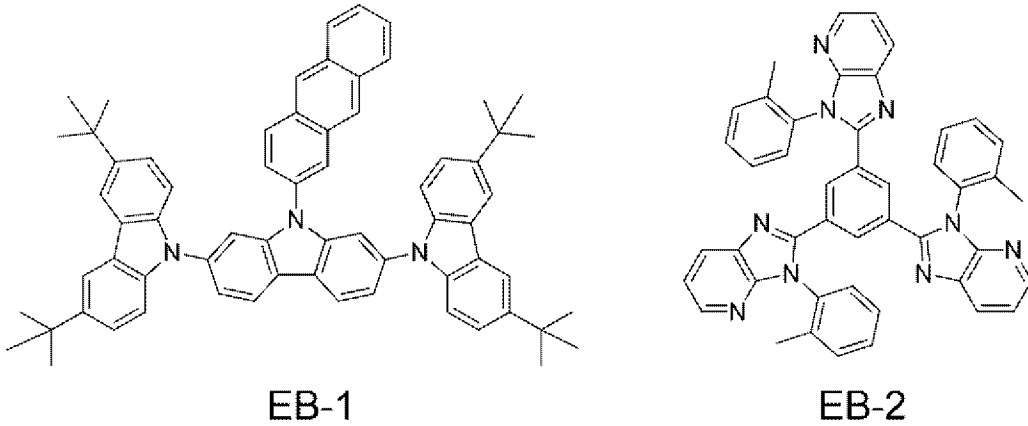
具体的には、ガラス基板上に、アモルファス性ITOをスパッタ法により成膜して、下部電極11（厚み：30nm）を形成し、更に下部電極11上に化合物（EB-1）を真空加熱蒸着法により成膜して、電子ブロッキング膜16A（厚み：30nm）を形成した。

更に、ガラス基板の温度を25℃に制御した状態で、電子ブロッキング膜16A上に表1に示す各特定化合物又は各比較化合物とn型有機半導体（フルレン（C<sub>60</sub>））と表1又に示すp型有機半導体とを所定の比（特定化合物：n型有機半導体：p型有機半導体＝1：1：1、厚み換算）にて真空蒸着法により共蒸着して成膜した。これによって、300nmのバルクヘテロ構造を有する光電変換膜12を形成した。この際、光電変換膜12の成膜速度は1.0Å/秒とした。

更に光電変換膜12上に化合物（EB-2）を蒸着して正孔ブロッキング膜16B（厚み：10nm）を形成した。正孔ブロッキング膜16B上に、アモルファス性ITOをスパッタ法により成膜して、上部電極15（透明導電性膜）（膜厚：10nm）を形成した。上部電極15上に、真空蒸着法により封止層としてSiO膜を形成した後、その上にALCVD（Atomic Layer Chemical Vapor Deposition）法により酸化アルミニウム（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）層を形成し、各光電変換素子（A）を作製した。

[0184]

[化28]



[0185] &lt;暗電流&gt;

得られた各光電変換素子（A）について、以下の方法で暗電流を測定した。

各光電変換素子（A）の下部電極及び上部電極に、 $2.5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電界強度となるように電圧を印加して、暗所での電流値（暗電流）を測定した。その結果、いずれの光電変換素子（A）においても、暗電流は $50 \text{ nA/cm}^2$ 以下であり、十分に低い暗電流を示すことを確認した。

[0186] &lt;量子効率（外部量子効率）&gt;

各光電変換素子（A）について、以下の方法で量子効率（外部量子効率）を評価した。

各光電変換素子（A）に $2.0 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電界強度となるように電圧を印加した。その後、上部電極（透明導電性膜）側から光を照射し、波長 $600 \text{ nm}$ における量子効率（光電変換効率）を測定した。

得られた各光電変換素子（A）の波長 $600 \text{ nm}$ における量子効率を用いて、各波長において、式（S1）に従って量子効率の相対比を算出した。得られた値から、下記評価基準に従って量子効率を評価した。

[0187] 式（S1）：量子効率の相対比 = （各光電変換素子（A）の光電変換効率） / （実施例1-1の光電変換素子（A）の光電変換効率）

[0188] A：量子効率の相対比が0.95以上

B：量子効率の相対比が0.80以上、0.95未満

C：量子効率の相対比が0.60以上、0.80未満

D：量子効率の相対比が0.60未満

[0189] <応答速度>

各光電変換素子（A）について、以下の方法で応答速度を評価した。

各光電変換素子（A）に $2.0 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の強度となるように電圧を印加した。その後、LED（light emitting diode）を瞬間的に点灯させて上部電極（透明導電性膜）側から光を照射し、波長600nmにおける光電流をオシロスコープで測定し、0%信号強度から97%信号強度までに上昇するまでの立ち上がり時間を計測した。得られた各光電変換素子（A）の波長600nmにおける立ち上がり時間を用いて、式（S2）に従って相対応答速度を算出した。得られた値から、下記評価基準に従って、応答速度を評価した。

[0190] 式（S2）：相対応答速度 = （各光電変換素子（A）の立ち上がり時間）  
／（実施例1-1の光電変換素子（A）の立ち上がり時間）

[0191] A：相対応答速度が1.1未満

B：相対応答速度が1.1以上、1.5未満

C：相対応答速度が1.5以上、2.0未満

D：相対応答速度が2.0以上

[0192] <応答速度の電界強度依存性>

各光電変換素子（A）について、以下の方法で応答速度の電界強度依存性を評価した。

<応答速度>において、各光電変換素子（A）に印加する電圧を、 $7.5 \times 10^4 \text{ V/cm}$ に変更した以外は、同様の手順で、印加電圧 $7.5 \times 10^4 \text{ V/cm}$ における立ち上がり時間を計測した。

各光電変換素子（A）の、各印加電圧での波長600nmにおける立ち上がり時間を用いて、式（S3）に従って立ち上がり時間の相対比を算出した。得られた値から、下記評価基準に従って応答速度の電界強度依存性を評価した。

[0193] 式 (S3) : 立ち上がり時間の相対比 = (印加電圧  $7.5 \times 10^4 \text{ V/cm}$  における各光電変換素子 (A) の立ち上がり時間) / (印加電圧  $2.0 \times 10^5 \text{ V/cm}$  における各光電変換素子 (A) の立ち上がり時間)

[0194] A : 立ち上がり時間の相対比が 2.0 未満

B : 立ち上がり時間の相対比が 2.0 以上、3.0 未満

C : 立ち上がり時間の相対比が 3.0 以上、4.0 未満

D : 立ち上がり時間の相対比が 4.0 以上

[0195] <製造適性の評価>

各実施例及び比較例の構成の光電変換素子について、以下の方法で製造適性を評価した。

光電変換膜 12 の成膜速度を  $3.0 \text{ \AA/秒}$  としたこと以外は、光電変換素子 (A) と同様の手順で、各実施例又は各比較例の光電変換素子 (B) を作製した。次いで、得られた光電変換素子 (B) について、<量子効率 (外部量子効率) の評価> と同様の方法で  $600 \text{ nm}$  における光電変換効率を測定した。

同じ実施例又は比較例の構成の光電変換素子 (A) 及び光電変換素子 (B) の、 $600 \text{ nm}$  における光電変換効率の測定値を用いて、式 (S4) に従って光電変換効率の相対比  $B/A$  を算出した。得られた値から、下記評価基準に従って製造適性を評価した。

相対比  $B/A$  の値が 1 に近い程、成膜速度を上げた際に光電変換素子の特性が劣化しにくいことを表し、すなわち、製造適性に優れる。

[0196] 式 (S4) : 光電変換効率の相対比  $B/A = (\text{光電変換素子 (B) の光電変換効率}) / (\text{光電変換素子 (A) の光電変換効率})$

[0197] A : 相対比  $B/A$  が、0.90 以上

B : 相対比  $B/A$  が、0.85 以上、0.90 未満

C : 相対比  $B/A$  が、0.80 以上、0.85 未満

D : 相対比  $B/A$  が、0.80 未満

[0198] <量子効率の電界強度依存性>

各実施例及び比較例の構成の光電変換素子について、以下の方法で赤緑光（600 nm）を受光した際の量子効率の電界強度依存性を評価した。

上記〈量子効率〉の評価と同様の手順で、各光電変換素子（A）について、電界強度  $7.0 \times 10^4 \text{ V/cm}$  における量子効率（外部量子効率）を測定した。

式（S X 1）に従って量子効率の電界強度依存性を算出し、下記評価基準に従って量子効率の電界強度依存性を評価した。なお、式（S X 1）において、分子分母は同一の実施例又は比較例の光電変換素子について測定した値である。また、分子分母はいずれも600 nmにおいて測定した量子効率である。量子効率の電界強度依存性は、C以上の評価が好ましい。

[0199] 式（S X 1）：量子効率の電界強度依存性 = （各光電変換素子（A）の電界強度  $7.0 \times 10^4 \text{ V/cm}$  における量子効率） / （各光電変換素子（A）の電界強度  $2.0 \times 10^5 \text{ V/cm}$  における量子効率）

[0200] A：量子効率の電界強度依存性が0.80以上  
 B：量子効率の電界強度依存性が0.75以上、0.80未満  
 C：量子効率の電界強度依存性が0.70以上、0.75未満  
 D：量子効率の電界強度依存性が0.70未満

[0201] 〈結果〉

以下、下記表に評価結果を示す。

表中、「X<sup>3</sup>」欄は、特定化合物が、式（1）中のX<sup>3</sup>が-C（R<sup>o1</sup>R<sup>o2</sup>）である化合物である場合「A」とし、上記以外の場合は「B」とした。

表中、「A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>」欄は、特定化合物が、式（1）中のA<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>が式（A-2）で表される基である化合物である場合「A」とし、上記以外の場合は「B」とした。

表中、「R<sup>N2</sup>≠R<sup>N3</sup>」欄は、R<sup>N2</sup>とR<sup>N3</sup>が互いに異なる基である場合「A」とし、上記以外の場合は「B」とした。

表中、「X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>（-CR<sup>a1</sup>=）」欄は、特定化合物が、式（1）中のX<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>が-CR<sup>a1</sup>=である場合「A」とし、上記以外の場合は「B」とした

。

表中、「要件 1～4」欄は、特定化合物が、要件 1～4 のいずれかを満たす化合物である場合「A」とし、上記以外の場合は「B」とした。

表中、「要件 4～7」欄は、特定化合物が、要件 4～7 のいずれかを満たす化合物である場合「A」とし、上記以外の場合は「B」とした。

表中、「 $X^1$ ,  $X^2$  ( $-CR^{a2}=\)$ 」欄は、特定化合物が、式 (1) 中の  $X^1$  及び  $X^2$  の少なくとも一方が  $-CR^{a2}=\)$  である場合「A」とし、上記以外の場合は「B」とした。

[0202]

[表1]

表1	化合物	X <sup>3</sup>	A <sup>1</sup> ,A <sup>2</sup>	R <sup>N2</sup> ≠R <sup>N3</sup>	X <sup>1</sup> ,X <sup>2</sup> (-CR <sup>a1</sup> =)	要件 1~4	要件 4~7	X <sup>1</sup> ,X <sup>2</sup> (-CR <sup>a2</sup> =)	p型有機 半導体
実施例1-1	1-1	A	A	B	A	A	A	A	P-1
実施例1-2	1-1	A	A	B	A	A	A	A	P-2
実施例1-3	1-2	A	A	B	A	A	A	A	P-1
実施例1-4	1-3	A	A	B	A	A	A	A	P-1
実施例1-5	1-4	A	A	B	A	A	A	A	P-1
実施例1-6	1-5	A	A	A	A	A	A	A	P-1
実施例1-7	1-6	A	A	A	A	A	A	A	P-1
実施例1-8	1-7	A	A	B	A	A	A	A	P-1
実施例1-9	1-8	A	A	B	A	A	A	A	P-1
実施例1-10	1-9	A	A	B	A	A	A	A	P-1
実施例1-11	1-10	A	A	B	A	A	A	A	P-1
実施例1-12	1-11	A	A	B	A	A	A	A	P-1
実施例1-13	1-12	A	A	B	A	A	A	A	P-1
実施例1-14	1-13	A	A	B	A	A	B	A	P-1
実施例1-15	1-14	A	A	B	A	B	B	A	P-1
実施例1-16	1-15	A	A	A	A	B	B	A	P-1
実施例1-17	1-16	A	A	B	A	A	A	B	P-1
実施例1-18	1-17	A	A	A	A	A	A	B	P-1
実施例1-19	1-18	A	A	B	A	A	A	B	P-1
実施例1-20	1-19	A	B	B	A	A	A	B	P-1
実施例1-21	1-20	A	B	B	A	A	A	A	P-1
実施例1-22	1-21	B	A	B	A	A	A	B	P-1
実施例1-23	1-22	B	A	B	A	A	A	B	P-1
実施例1-24	1-23	B	A	B	A	A	A	A	P-1
実施例1-25	1-24	A	A	B	B	A	A	B	P-1
実施例1-26	1-25	A	A	B	A	B	B	A	P-1
実施例1-27	1-26	A	A	B	A	B	B	A	P-1
実施例1-28	1-27	A	A	B	A	B	B	A	P-1
実施例1-29	1-28	A	A	A	A	B	B	A	P-1
実施例1-30	1-29	A	A	B	A	B	B	A	P-1
実施例1-31	1-30	A	A	B	A	B	B	A	P-1
実施例1-32	1-31	A	A	A	A	B	B	A	P-1
実施例1-33	1-32	A	A	B	A	B	B	B	P-1
実施例1-34	1-33	A	A	A	A	B	B	B	P-1
実施例1-35	1-34	A	A	B	A	B	B	B	P-1
実施例1-36	1-35	A	A	B	A	B	B	B	P-1
実施例1-37	1-36	A	A	A	A	B	B	B	P-1
実施例1-38	1-37	B	A	B	A	B	B	B	P-1

[0203]

[表2]

表2	量子効率	応答速度	応答速度の電界強度依存性	製造適性	量子効率の電界強度依存性
実施例1-1	A	A	A	A	B
実施例1-2	A	B	B	A	B
実施例1-3	A	A	A	A	B
実施例1-4	A	A	A	A	B
実施例1-5	A	A	A	A	B
実施例1-6	A	A	A	A	A
実施例1-7	A	A	A	A	A
実施例1-8	A	A	A	A	B
実施例1-9	A	A	A	A	B
実施例1-10	A	A	A	A	B
実施例1-11	A	A	A	A	B
実施例1-12	A	A	A	A	B
実施例1-13	A	A	A	A	B
実施例1-14	A	A	A	A	C
実施例1-15	B	A	A	A	C
実施例1-16	B	A	A	A	B
実施例1-17	A	B	B	B	B
実施例1-18	A	B	B	B	A
実施例1-19	A	B	B	B	B
実施例1-20	B	B	B	B	B
実施例1-21	B	A	A	A	B
実施例1-22	B	B	B	C	B
実施例1-23	B	B	B	C	B
実施例1-24	A	B	B	B	B
実施例1-25	B	B	B	B	B
実施例1-26	B	A	A	A	C
実施例1-27	B	A	A	A	C
実施例1-28	B	A	A	A	C
実施例1-29	B	A	A	A	B
実施例1-30	B	A	A	A	C
実施例1-31	B	A	A	A	B
実施例1-32	B	A	A	A	A
実施例1-33	B	B	B	B	B
実施例1-34	B	B	B	B	B
実施例1-35	B	B	B	B	C
実施例1-36	B	B	B	B	C
実施例1-37	B	B	B	B	B
実施例1-38	B	B	B	B	C

[0204] [表3]

表3	化合物	X <sup>3</sup>	A <sup>1</sup> ,A <sup>2</sup>	R <sup>N2</sup> ≠R <sup>N3</sup>	X <sup>1</sup> ,X <sup>2</sup> (-CR <sup>a1</sup> =)	要件 1~4	要件 4~7	X <sup>1</sup> ,X <sup>2</sup> (-CR <sup>a2</sup> =)	p型有機 半導体
実施例1-39	1-38	B	A	A	A	B	B	B	P-1
実施例1-40	1-39	B	A	A	A	B	B	B	P-1
実施例1-41	1-40	B	A	A	A	A	B	B	P-1
実施例1-42	1-41	A	A	A	A	A	A	B	P-1
実施例1-43	1-42	A	A	A	A	A	A	B	P-1
実施例1-44	1-43	A	A	A	A	A	A	B	P-1
実施例1-45	1-44	A	A	A	A	B	B	B	P-1
実施例1-46	1-45	A	A	A	A	B	B	B	P-1
実施例1-47	1-46	A	A	A	A	A	A	B	P-1
実施例1-48	1-47	A	A	B	A	A	A	B	P-1
実施例1-49	1-48	A	A	B	A	A	A	B	P-1
実施例1-50	1-49	A	A	A	A	A	A	B	P-1
実施例1-51	1-50	A	A	B	A	A	A	B	P-1
比較例1-1	C-1	-	-	-	-	-	-	-	P-1
比較例1-2	C-2	-	-	-	-	-	-	-	P-1
比較例1-3	C-3	-	-	-	-	-	-	-	P-1
比較例1-4	C-4	-	-	-	-	-	-	-	P-1

[0205] [表4]

表4	量子 効率	応答 速度	応答速度の 電界強度依存性	製造 適性	量子効率の 電界強度依存性
実施例1-39	A	B	B	C	B
実施例1-40	A	B	B	C	B
実施例1-41	A	B	B	C	A
実施例1-42	A	B	B	B	A
実施例1-43	A	B	B	B	A
実施例1-44	A	B	B	B	A
実施例1-45	B	B	B	B	B
実施例1-46	B	B	B	B	B
実施例1-47	A	B	B	B	B
実施例1-48	A	B	B	B	B
実施例1-49	A	B	B	B	B
実施例1-50	A	B	B	B	A
実施例1-51	A	B	B	B	B
比較例1-1	D	C	C	D	D
比較例1-2	D	D	D	C	D
比較例1-3	D	D	D	D	D
比較例1-4	D	D	D	D	D

[0206] 表1に示す結果より、発明の光電変換素子は、赤緑光を受光した際の量子効率に優れることが確認された。また、本発明の光電変換素子は、赤緑光を

受光した際の応答速度及び応答速度の電界強度依存性、並びに、製造適性にも優れることが確認された。

[0207] 実施例 1-24 と実施例 1-3 ~ 1-14 との比較より、式 (1) 中、 $X^3$  が  $-C(R^{c1}R^{c2})-$  である場合、赤緑光を受光した際の応答速度及び応答速度の電界強度依存性、並びに、製造適性がより優れることが確認された。

実施例 1-21 と実施例 1-3 ~ 1-14 との比較、及び、実施例 1-20 と実施例 1-17 ~ 1-19 との比較より、式 (1) 中、 $A^1$  及び  $A^2$  が式 (A-2) で表される基である場合、赤緑光を受光した際の量子効率がより優れることが確認された。

実施例 1-25 と実施例 1-17 ~ 1-19 との比較より、 $X^1$  及び  $X^3$  が  $-CR^{a1}=-$  である場合、赤緑光を受光した際の量子効率がより優れることが確認された。

実施例 1-15 ~ 1-16、及び、実施例 1-26 ~ 1-32 と、実施例 1-3 ~ 1-14 との比較より、特定化合物が、要件 1 ~ 3 のいずれかを満たす場合、赤緑光を受光した際の量子効率がより優れることが確認された。

実施例 1-17 ~ 1-19 と実施例 1-3 ~ 1-14 との比較、及び、実施例 1-33 ~ 1-38 と実施例 1-26 ~ 1-32 との比較より、式 (1) 中、 $X^1$  及び  $X^2$  の少なくとも一方が  $-CR^{a2}=-$  である場合、赤緑光を受光した際の応答速度及び応答速度の電界強度依存性、並びに、製造適性がより優れることが確認された。

実施例 1-3 ~ 1-5 及び実施例 1-8 ~ 1-13 と実施例 1-6 ~ 1-7 との比較等より、 $R^{N2}$  と  $R^{N3}$  が互いに異なる基である場合、量子効率の電界強度依存性がより小さいことが確認された。

実施例 1-39 ~ 1-40 と実施例 1-41 との比較より、 $X^3$  が、 $-NR^{N11}=-$  を表すとき、 $R^{N11}$  が、式 (C-1) で表される基又は式 (C-2) で表される基である場合、量子効率の電界強度依存性がより小さいことが確認された。

実施例 1-14 と実施例 1-15 との比較より、特定化合物が、要件 4 ~

7のいずれかを満たす場合、量子効率がより優れることが確認された。

[0208] [試験Y]

色素を含む光電変換素子の、赤緑光（600nm）又は青色光（460nm）を受光した際の量子効率、応答速度、応答速度の電界強度依存性、及び量子効率の電界強度依存性について以下の方法で評価した。

[0209] <光電変換素子（C）の作製>

表2に示す各特定化合物又は各比較化合物と、n型有機半導体としてC60と、表2に示すp型有機半導体と、表2に示す色素とを所定の比（特定化合物：色素：p型有機半導体：n型有機半導体＝1：1：2：2、厚み換算）で真空蒸着法により共蒸着して成膜し、厚み300nmの光電変換膜12を成膜した点以外は、[試験X]の<光電変換素子（A）の作製>と同様の手順にて、各実施例及び比較例の光電変換素子（C）を作製した。

[0210] <暗電流>

[試験X]の<暗電流の測定>と同様の手順にて、得られた光電変換素子（C）の暗電流を測定した。

その結果、いずれの光電変換素子（C）においても、暗電流は50nA/cm<sup>2</sup>以下であり、十分に低い暗電流を示すことを確認した。

[0211] <量子効率（外部量子効率）>

各光電変換素子（C）について、以下の方法で量子効率（外部量子効率）を評価した。

各光電変換素子（C）に $2.0 \times 10^5$  V/cmの電界強度となるように電圧を印加した。その後、上部電極（透明導電性膜）側から光を照射し、波長460nm又は波長600nmにおける量子効率（外部量子効率）を測定した。

得られた各光電変換素子（C）の波長460nm又は波長600nmにおける量子効率を用いて、各波長において、式（S5）に従って量子効率の相対比を算出した。得られた値から、下記評価基準に従って量子効率を評価した。

各光電変換素子（C）の光電変換効率を用いて、各波長において、式（S5）に従って量子効率の相対比を算出した。得られた値から、下記評価基準に従って量子効率を評価した。

[0212] 式（S5）：量子効率の相対比＝（各光電変換素子（C）の光電変換効率）／（実施例2－1の光電変換素子（C）の光電変換効率）

なお、量子効率の相対比を求める際は、分子分母は同一の波長における光電変換効率を用いた。

[0213] A：量子効率の相対比が0.95以上

B：量子効率の相対比が0.80以上、0.95未満

C：量子効率の相対比が0.60以上、0.80未満

D：量子効率の相対比が0.60未満

[0214] <応答速度>

各光電変換素子（C）について、以下の方法で応答速度を評価した。

各光電変換素子（C）に $2.0 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の強度となるように電圧を印加した。その後、LEDを瞬間的に点灯させて上部電極（透明導電性膜）側から光を照射し、波長460nm又は波長600nmにおける光電流をオシロスコープで測定し、0%信号強度から97%信号強度までに上昇するまでの立ち上がり時間を計測した。得られた各光電変換素子（C）の各波長における立ち上がり時間を用いて、各波長において、式（S6）に従って相対応答速度を算出した。得られた値から、下記評価基準に従って、応答速度を評価した。

[0215] 式（S6）：相対応答速度＝（各光電変換素子（C）の立ち上がり時間）／（実施例2－1の光電変換素子（C）の立ち上がり時間）

なお、相対応答速度を求める際は、分子分母は同一の波長における立ち上がり時間を用いた。

[0216] A：相対応答速度が1.1未満

B：相対応答速度が1.1以上、1.5未満

C：相対応答速度が1.5以上、2.0未満

D：相対応答速度が2.0以上

[0217] <応答速度の電界強度依存性>

各光電変換素子（C）について、以下の方法で応答速度の電界強度依存性を評価した。

〔試験Y〕の<応答速度の電界強度依存性の評価>と同様の手順にて、各光電変換素子（C）の、印加電圧 $7.5 \times 10^4 \text{ V/cm}$ 及び印加電圧 $2.0 \times 10^5 \text{ V/cm}$ における立ち上がり時間を計測した。

各光電変換素子（C）の、各印加電圧での波長 $460 \text{ nm}$ 又は波長 $600 \text{ nm}$ における立ち上がり時間を用いて、式（S7）に従って各波長における立ち上がり時間の相対比を算出した。得られた値から、下記評価基準に従って応答速度の電界強度依存性を評価した。

[0218] 式（S7）：立ち上がり時間の相対比 =  $\left( \text{印加電圧 } 7.5 \times 10^4 \text{ V/cm} \text{ における各光電変換素子（C）の立ち上がり時間} \right) / \left( \text{印加電圧 } 2.0 \times 10^5 \text{ V/cm} \text{ における各光電変換素子（C）の立ち上がり時間} \right)$

なお、立ち上がり時間の相対比を求める際は、分子分母は同一の波長における立ち上がり時間を用いた。

[0219] A：立ち上がり時間の相対比が2.0未満

B：立ち上がり時間の相対比が2.0以上、3.0未満

C：立ち上がり時間の相対比が3.0以上、4.0未満

D：立ち上がり時間の相対比が4.0以上、5.0未満

E：立ち上がり時間の相対比が5.0以上

[0220] <量子効率の電界強度依存性>

各光電変換素子について、以下の方法で量子効率の電界強度依存性を評価した。

上記<量子効率>の評価と同様の手順で、各光電変換素子（C）の、電界強度 $7.0 \times 10^4 \text{ V/cm}$ における量子効率（外部量子効率）を測定した。

各光電変換素子（C）の、各印加電圧での波長 $460 \text{ nm}$ 又は波長 $600 \text{ nm}$ における量子効率を用いて、下記式（SX2）に従って量子効率の電界

強度依存性を算出し、下記評価基準に従って量子効率の電界強度依存性を評価した。なお、式（S X 2）において、分子分母は同一の実施例又は比較例の光電変換素子について測定した値である。また、分子分母はいずれも460nm又は600nmにおいて測定した、同じ波長の光に対する量子効率である。量子効率の電界強度依存性は、C以上の評価が好ましい。

[0221] 式（S X 2）：量子効率の電界強度依存性 = (印加電圧  $7.0 \times 10^4$  V/cmにおける各光電変換素子（C）の量子効率) / (印加電圧  $2.0 \times 10^5$  V/cmにおける各光電変換素子（C）の量子効率)

[0222] <結果>

以下、表に各光電変換素子の構成及び各光電変換素子の評価結果を示す。

表中、「X<sup>3</sup>」、「A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>」、「R<sup>N2</sup> ≠ R<sup>N3</sup>」、「X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> (−CR<sup>a1</sup> =)」、「要件1～4」、「要件4～7」、及び「X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> (−CR<sup>a2</sup> =)」欄は、表1と同様である。

[0223]

[表5]

表5	化合物	X <sup>3</sup>	A <sup>1</sup> ,A <sup>2</sup>	R <sup>N2</sup> ≠ R <sup>N3</sup>	X <sup>1</sup> ,X <sup>2</sup> (-CR <sup>a1</sup> =)	要件 1~4	要件 4~7	X <sup>1</sup> ,X <sup>2</sup> (-CR <sup>a2</sup> =)	p型有機 半導体	色素
実施例2-1	1-1	A	A	B	A	A	A	A	P-1	B-1
実施例2-2	1-1	A	A	B	A	A	A	A	P-2	B-1
実施例2-3	1-1	A	A	B	A	A	A	A	P-1	B-2
実施例2-4	1-1	A	A	B	A	A	A	A	P-1	B-3
実施例2-5	1-1	A	A	B	A	A	A	A	P-1	B-4
実施例2-6	1-1	A	A	B	A	A	A	A	P-1	B-5
実施例2-7	1-1	A	A	B	A	A	A	A	P-1	B-6
実施例2-8	1-1	A	A	B	A	A	A	A	P-1	B-7
実施例2-9	1-2	A	A	B	A	A	A	A	P-1	B-1
実施例2-10	1-3	A	A	B	A	A	A	A	P-1	B-1
実施例2-11	1-4	A	A	B	A	A	A	A	P-1	B-1
実施例2-12	1-5	A	A	A	A	A	A	A	P-1	B-1
実施例2-13	1-6	A	A	A	A	A	A	A	P-1	B-1
実施例2-14	1-7	A	A	B	A	A	A	A	P-1	B-1
実施例2-15	1-8	A	A	B	A	A	A	A	P-1	B-1
実施例2-16	1-9	A	A	B	A	A	A	A	P-1	B-1
実施例2-17	1-10	A	A	B	A	A	A	A	P-1	B-1
実施例2-18	1-11	A	A	B	A	A	A	A	P-1	B-1
実施例2-19	1-12	A	A	B	A	A	A	A	P-1	B-1
実施例2-20	1-13	A	A	B	A	A	B	A	P-1	B-1
実施例2-21	1-14	A	A	B	A	B	B	A	P-1	B-1
実施例2-22	1-15	A	A	A	A	B	B	A	P-1	B-1
実施例2-23	1-16	A	A	B	A	A	A	B	P-1	B-1
実施例2-24	1-17	A	A	A	A	A	A	B	P-1	B-1
実施例2-25	1-18	A	A	B	A	A	A	B	P-1	B-1
実施例2-26	1-19	A	B	B	A	A	A	B	P-1	B-1
実施例2-27	1-20	A	B	B	A	A	A	A	P-1	B-1
実施例2-28	1-21	B	A	B	A	A	A	B	P-1	B-1
実施例2-29	1-22	B	A	B	A	A	A	B	P-1	B-1
実施例2-30	1-23	B	A	B	A	A	A	A	P-1	B-1
実施例2-31	1-24	A	A	B	B	A	A	B	P-1	B-1
実施例2-32	1-25	A	A	B	A	B	B	A	P-1	B-1
実施例2-33	1-26	A	A	B	A	B	B	A	P-1	B-1
実施例2-34	1-27	A	A	B	A	B	B	A	P-1	B-1
実施例2-35	1-28	A	A	A	A	B	B	A	P-1	B-1
実施例2-36	1-29	A	A	B	A	B	B	A	P-1	B-1
実施例2-37	1-30	A	A	B	A	B	B	A	P-1	B-1
実施例2-38	1-31	A	A	A	A	B	B	A	P-1	B-1
実施例2-39	1-32	A	A	B	A	B	B	B	P-1	B-1
実施例2-40	1-33	A	A	A	A	B	B	B	P-1	B-1

[0224]

[表6]

表6	量子効率		応答速度		応答速度の 電界強度依存性		量子効率の 電界強度依存性	
	460nm	600nm	460nm	600nm	460nm	600nm	460nm	600nm
実施例2-1	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例2-2	A	A	B	B	B	B	B	B
実施例2-3	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例2-4	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例2-5	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例2-6	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例2-7	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例2-8	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例2-9	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例2-10	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例2-11	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例2-12	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2-13	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2-14	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例2-15	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例2-16	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例2-17	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例2-18	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例2-19	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例2-20	A	A	A	A	A	A	C	C
実施例2-21	A	B	A	A	A	A	C	C
実施例2-22	A	B	A	A	A	A	B	B
実施例2-23	A	A	B	B	B	B	B	B
実施例2-24	A	A	B	B	B	B	A	A
実施例2-25	A	A	B	B	B	B	B	B
実施例2-26	A	B	B	B	B	B	B	B
実施例2-27	A	B	A	A	A	A	B	B
実施例2-28	A	B	B	B	B	B	B	B
実施例2-29	A	B	B	B	B	B	B	B
実施例2-30	A	A	B	B	B	B	B	B
実施例2-31	A	B	B	B	B	B	B	B
実施例2-32	A	B	A	A	A	A	C	C
実施例2-33	A	B	A	A	A	A	C	C
実施例2-34	A	B	A	A	A	A	C	C
実施例2-35	A	B	A	A	A	A	B	B
実施例2-36	A	B	A	A	A	A	C	C
実施例2-37	A	B	A	A	A	A	B	B
実施例2-38	A	B	A	A	A	A	A	A
実施例2-39	A	B	B	B	B	B	B	B
実施例2-40	A	B	B	B	B	B	B	B

[0225]

[表7]

表7	化合物	X <sup>3</sup>	A <sup>1</sup> ,A <sup>2</sup>	R <sup>N2</sup> ≠ R <sup>N3</sup>	X <sup>1</sup> ,X <sup>2</sup> (-CR <sup>a1</sup> =)	要件 1~4	要件 4~7	X <sup>1</sup> ,X <sup>2</sup> (-CR <sup>a2</sup> =)	p型有機 半導体	色素
実施例2-41	1-34	A	A	B	A	B	B	B	P-1	B-1
実施例2-42	1-35	A	A	B	A	B	B	B	P-1	B-1
実施例2-43	1-36	A	A	A	A	B	B	B	P-1	B-1
実施例2-44	1-37	A	A	B	A	B	B	B	P-1	B-1
実施例2-45	1-38	B	A	A	A	B	B	B	P-1	B-1
実施例2-46	1-39	B	A	A	A	B	B	B	P-1	B-1
実施例2-47	1-40	B	A	A	A	A	B	B	P-1	B-1
実施例2-48	1-41	A	A	A	A	A	A	B	P-1	B-1
実施例2-49	1-42	A	A	A	A	A	A	B	P-1	B-1
実施例2-50	1-43	A	A	A	A	A	A	B	P-1	B-1
実施例2-51	1-44	A	A	A	A	B	B	B	P-1	B-1
実施例2-52	1-45	A	A	A	A	B	B	B	P-1	B-1
実施例2-53	1-46	A	A	A	A	A	A	B	P-1	B-1
実施例2-54	1-47	A	A	B	A	A	A	B	P-1	B-1
実施例2-55	1-48	A	A	B	A	A	A	B	P-1	B-1
実施例2-56	1-49	A	A	A	A	A	A	B	P-1	B-1
実施例2-57	1-50	A	A	B	A	A	A	B	P-1	B-1
比較例2-1	C-1	-	-		-	-		-	P-1	B-1
比較例2-2	C-2	-	-		-	-		-	P-1	B-1
比較例2-3	C-3	-	-		-	-		-	P-1	B-1
比較例2-4	C-4	-	-		-	-		-	P-1	B-1

[0226]

[表8]

表8	量子効率		応答速度		応答速度の電界強度依存性		量子効率の電界強度依存性	
	460nm	600nm	460nm	600nm	460nm	600nm	460nm	600nm
実施例2-41	A	B	B	B	B	B	C	C
実施例2-42	A	B	B	B	B	B	C	C
実施例2-43	A	B	B	B	B	B	B	B
実施例2-44	A	B	B	B	B	B	C	C
実施例2-45	A	B	B	B	B	B	B	B
実施例2-46	A	B	B	B	B	B	B	B
実施例2-47	A	B	B	B	B	B	A	A
実施例2-48	A	A	B	B	B	B	A	A
実施例2-49	A	A	B	B	B	B	A	A
実施例2-50	A	A	B	B	B	B	A	A
実施例2-51	A	B	B	B	B	B	B	B
実施例2-52	A	B	B	B	B	B	B	B
実施例2-53	A	A	B	B	B	B	B	B
実施例2-54	A	A	B	B	B	B	B	B
実施例2-55	A	A	B	B	B	B	B	B
実施例2-56	A	A	B	B	B	B	A	A
実施例2-57	A	A	B	B	B	B	B	B
比較例2-1	B	D	C	C	C	C	D	D
比較例2-2	B	D	D	D	D	D	D	D
比較例2-3	C	D	D	D	D	D	D	D
比較例2-4	C	D	D	D	D	D	D	D

[0227] 上記表に示す結果より、色素を含む本発明の光電変換素子は、赤緑光及び青色光を受光した際の量子効率に優れることが確認された。また、本発明の光電変換素子は、赤緑光及び青色光のいずれかを受光した際の応答速度及び応答速度の電界強度依存性にも優れることが確認された。

[0228] 実施例2-30と実施例2-9～2-20との比較より、式(1)中、 $X^3$ が $-C(R^{-1}R^{-2})$ である場合、赤緑光及び青色光のいずれかを受光した際の、応答速度及び応答速度の電界強度依存性がより優れることが確認された。

実施例2-27と実施例2-9～2-20との比較、及び、実施例2-26と実施例2-23～2-25との比較より、式(1)中、 $A^1$ 及び $A^2$ が式(A-2)で表される基である場合、赤緑光を受光した際の量子効率がより優れることが確認された。

実施例 2-31 と実施例 2-23 ~ 2-25 との比較より、式 (1) 中、 $X^1$  及び  $X^3$  が  $-CR^{a1} =$  である場合、赤緑光を受光した際の量子効率がより優れることが確認された。

実施例 2-21 ~ 2-22 及び実施例 2-32 ~ 2-38 と実施例 2-9 ~ 2-20 との比較、並びに、実施例 2-39 ~ 2-44 と実施例 2-23 ~ 2-25 との比較より、特定化合物が、要件 1 ~ 3 のいずれかを満たす場合、赤緑光を受光した際の量子効率がより優れることが確認された。

実施例 2-23 ~ 2-25 と実施例 2-9 ~ 2-20 との比較、及び、実施例 2-39 ~ 2-44 と実施例 2-32 ~ 2-38 との比較より、式 (1) 中、 $X^1$  及び  $X^2$  の少なくとも一方が  $-CR^{a2} =$  である場合、赤緑光及び青色光のいずれかを受光した際の、応答速度及び応答速度の電界強度依存性がより優れることが確認された。

実施例 2-9 ~ 2-11 及び実施例 2-14 ~ 2-20 と実施例 2-12 ~ 2-13 との比較等より、 $R^{N2}$  と  $R^{N3}$  が互いに異なる基である場合、赤緑光及び青色光のいずれかを受光した際の、量子効率の電界強度依存性がより小さいことが確認された。

実施例 2-45 ~ 2-46 と実施例 2-47 との比較より、 $X^3$  が、 $-NR^{N11} =$  を表すとき、 $R^{N11}$  が、式 (C-1) で表される基又は式 (C-2) で表される基である場合、赤緑光及び青色光のいずれかを受光した際の、量子効率の電界強度依存性がより小さいことが確認された。

実施例 2-20 と実施例 2-21 との比較より、特定化合物が、要件 4 ~ 7 のいずれかを満たす場合、赤緑光を受光した際の量子効率がより優れることが確認された。

## 符号の説明

- [0229] 10a, 10b 光電変換素子  
 11 導電性膜 (下部電極)  
 12 光電変換膜  
 15 透明導電性膜 (上部電極)

1 6 A 電子ブロッキング膜

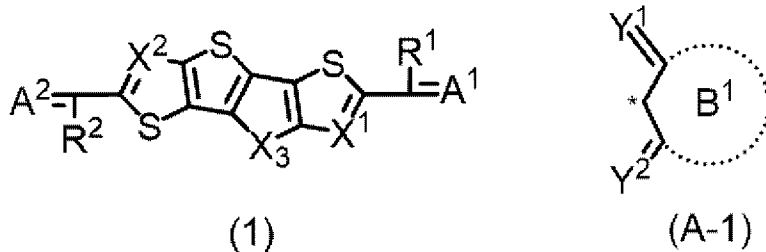
1 6 B 正孔ブロッキング膜

## 請求の範囲

[請求項1] 導電性膜、光電変換膜、及び透明導電性膜をこの順で有する光電変換素子であって、

前記光電変換膜が、式(1)で表される化合物を含む、光電変換素子。

[化1]



式(1)中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

$X^1$ 及び $X^2$ は、それぞれ独立に、 $-CR^{a1}-$ 又は窒素原子を表す。 $R^{a1}$ は水素原子又は置換基を表す。

$X^3$ は、 $-C(R^{c1}R^{c2})-$ 、 $-O-C(R^{c3}R^{c4})-$ 、 $-NR^{N1}-C(R^{c5}R^{c6})-$ 、又は $-NR^{N11}-$ を表す。 $R^{c1}$ 、 $R^{c2}$ 、 $R^{c3}$ 、 $R^{c4}$ 、 $R^{c5}$ 、 $R^{c6}$ 、 $R^{N1}$ 、及び $R^{N11}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 $R^{c1}$ 及び $R^{c2}$ 、 $R^{c3}$ 及び $R^{c4}$ 、並びに、 $R^{c5}$ 及び $R^{c6}$ は、それぞれ互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成していてもよい。前記置換基を有していてもよい環が前記置換基を複数有する場合、前記置換基同士は、互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成していてもよい。

$A^1$ 及び $A^2$ は、それぞれ独立に、式(A-1)を表す。

式(A-1)中、 $B^1$ は、少なくとも3以上の炭素原子を含み、置換基を有していてもよい単環又は多環を表す。ただし、 $B^1$ が前記単環を表し、かつ、前記単環が前記置換基を2つ以上有する場合、前記単環が有する前記置換基のうち、芳香環基の数は、1以下である。

$Y^1$ 及び $Y^2$ は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、 $=NR^{Y1}$

、又は  $=C R^{Y2} R^{Y3}$  を表す。  $R^{Y1}$  は、水素原子、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい芳香環基を表す。  $R^{Y2}$  及び  $R^{Y3}$  は、それぞれ独立に、シアノ基、  $-COOR^{Y4}$ 、  $-C(=O)R^{Y5}$ 、  $-S(=O)R^{Y6}$ 、又は  $-SO_2R^{Y7}$  を表す。  $R^{Y4}$ 、  $R^{Y5}$ 、  $R^{Y6}$  及び  $R^{Y7}$  は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香環基、又は置換基を有していてもよい脂肪族ヘテロ環基を表す。

\*は結合位置を表す。

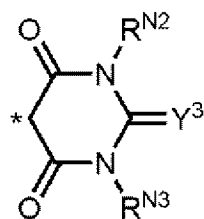
ただし、  $A^1$  及び  $A^2$  の少なくとも一方は、  $B^1$  が前記単環で表される、前記式 (A-1) で表される基を表す。

[請求項2]  $X^3$  が、  $-C(R^{C1}R^{C2})-$  を表す、請求項1に記載の光電変換素子。

$R^{C1}$  及び  $R^{C2}$  は、互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成していてもよい。前記置換基を有していてもよい環が前記置換基を複数有する場合、前記置換基同士は、互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成していてもよい。

[請求項3] 前記式 (A-1) で表される基が、式 (A-2) で表される基である、請求項1に記載の光電変換素子。

[化2]



(A-2)

式 (A-2) 中、  $R^{N2}$  及び  $R^{N3}$  は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。ただし、  $R^{N2}$  及び  $R^{N3}$  のうち一方は、水素原子又は芳香環基以外の置換基を表す。

$Y^3$  は酸素原子又は硫黄原子を表す。

\*は結合位置を表す。

[請求項4] 前記式 (A-2) 中、 $R^{N2}$  及び  $R^{N3}$  が互いに異なる基である、請求項3に記載の光電変換素子。

[請求項5]  $X^1$  及び  $X^2$  が、それぞれ独立に、 $-CR^{a1}-$  を表す、請求項1に記載の光電変換素子。

[請求項6] 以下の要件1～4のいずれかを満たす、請求項1に記載の光電変換素子。

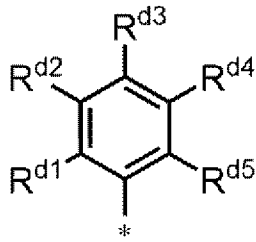
要件1： $X^3$  が、 $-C(R^{c1}R^{c2})-$  を表し、 $R^{c1}$  及び  $R^{c2}$  が互いに異なる基である、又は、 $R^{c1}$  及び  $R^{c2}$  が互いに結合して置換基を有する単環を形成する。前記置換基を有する単環が複数の前記置換基を有する場合、前記置換基同士は、互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成していてもよい。

要件2： $X^3$  が、 $-O-C(R^{c3}R^{c4})-$  を表し、 $R^{c3}$  及び  $R^{c4}$  が互いに異なる基である、又は、 $R^{c3}$  及び  $R^{c4}$  が互いに結合して置換基を有する単環を形成する。前記置換基を有する単環が複数の前記置換基を有する場合、前記置換基同士は、互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成していてもよい。

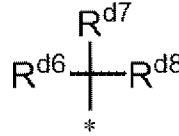
要件3： $X^3$  が、 $-NR^{N1}-C(R^{c5}R^{c6})-$  を表し、 $R^{c5}$  及び  $R^{c6}$  が互いに異なる基である、又は、 $R^{c5}$  及び  $R^{c6}$  が互いに結合して置換基を有する単環を形成する。前記置換基を有する単環が複数の前記置換基を有する場合、前記置換基同士は、互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成していてもよい。

要件4： $X^3$  が、 $-NR^{N11}-$  を表し、 $R^{N11}$  が、式 (C-1) で表される基又は式 (C-2) で表される基である。

[化3]



(C-1)



(C-2)

式 (C-1) 中、 $R^{d1} \sim R^{d5}$  は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。ただし、下記の要件 C 1 及び要件 C 2 の少なくとも一方を満たす。

要件 C 1 :  $R^{d1}$  及び  $R^{d5}$  が互いに異なる基である。

要件 C 2 :  $R^{d2}$  及び  $R^{d4}$  が互いに異なる基である。

式 (C-2) 中、 $R^{d6} \sim R^{d8}$  は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。ただし、 $R^{d6} \sim R^{d8}$  は、互いに異なる基である。

[請求項7]

要件 5 ~ 7 及び前記要件 4 のいずれかを満たす、請求項 6 に記載の光電変換素子。

要件 5 :  $X^3$  が、 $-C(R^{c1}R^{c2})-$  を表し、 $R^{c1}$  及び  $R^{c2}$  が互いに異なる基である。

要件 6 :  $X^3$  が、 $-O-C(R^{c3}R^{c4})-$  を表し、 $R^{c3}$  及び  $R^{c4}$  が互いに異なる基である。 →

要件 7 :  $X^3$  が、 $-NR^{n1}-C(R^{c5}R^{c6})-$  を表し、 $R^{c5}$  及び  $R^{c6}$  が互いに異なる基である。

[請求項8]

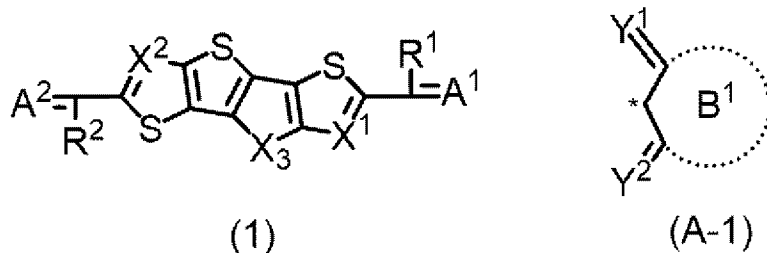
$X^1$  及び  $X^2$  のうち、少なくとも一方が  $-CR^{a2}=\text{}$  を表す、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

$R^{a2}$  は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香環基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよい脂肪族ヘテロ環基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、又は  $-Si(R^{si1}R^{si2}R^{si3})$  を表す。 $R^{si1}$ 、 $R$

$S^{i2}$ 、及び  $R^{Si3}$  は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香環基を表す。

- [請求項9] 前記光電変換膜が、更に n 型有機半導体を含み、  
前記光電変換膜が、前記式 (1) で表される化合物と、前記 n 型有機半導体とが混合された状態で形成するバルクヘテロ構造を有する、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。
- [請求項10] 前記 n 型有機半導体が、フラーレン及びその誘導体からなる群から選択されるフラーレン類を含む、請求項 9 に記載の光電変換素子。
- [請求項11] 前記光電変換膜が、更に p 型有機半導体を含む、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。
- [請求項12] 前記光電変換膜が、更に色素を含む、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。
- [請求項13] 前記導電性膜と前記透明導電性膜の間に、前記光電変換膜の他に 1 種以上の中間層を有する、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。
- [請求項14] 請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子を有する、撮像素子。
- [請求項15] 請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子を有する、光センサー。
- [請求項16] 請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子を製造する工程を有する、撮像素子の製造方法。
- [請求項17] 式 (1) で表される化合物。

[化4]



式 (1) 中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立に、水素原子又は置換

基を表す。

$X^1$  及び  $X^2$  は、それぞれ独立に、 $-C R^{a1} =$  又は窒素原子を表す。  
 $R^{a1}$  は水素原子又は置換基を表す。

$X^3$  は、 $-C (R^{c1} R^{c2}) -$ 、 $-O-C (R^{c3} R^{c4}) -$ 、 $-N R^{N1} - C (R^{c5} R^{c6}) -$ 、又は  $-N R^{N11} -$  を表す。 $R^{c1}$ 、 $R^{c2}$ 、 $R^{c3}$ 、 $R^{c4}$ 、 $R^{c5}$ 、 $R^{c6}$ 、 $R^{N1}$ 、及び  $R^{N11}$  は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 $R^{c1}$  及び  $R^{c2}$ 、 $R^{c3}$  及び  $R^{c4}$ 、並びに、 $R^{c5}$  及び  $R^{c6}$  は、それぞれ互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成していてもよい。前記置換基を有していてもよい環が前記置換基を複数有する場合、前記置換基同士は、互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成していてもよい。

$A^1$  及び  $A^2$  は、それぞれ独立に、式 (A-1) を表す。

式 (A-1) 中、 $B^1$  は、少なくとも 3 以上の炭素原子を含み、置換基を有していてもよい単環又は多環を表す。ただし、 $B^1$  が前記単環を表し、かつ、前記単環が前記置換基を 2 つ以上有する場合、前記単環が有する前記置換基のうち、芳香環基の数は、1 以下である。

$Y^1$  及び  $Y^2$  は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、 $=N R^{Y1}$ 、又は  $=C R^{Y2} R^{Y3}$  を表す。 $R^{Y1}$  は、水素原子、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい芳香環基を表す。 $R^{Y2}$  及び  $R^{Y3}$  は、それぞれ独立に、シアノ基、 $-C O O R^{Y4}$ 、 $-C (=O) R^{Y5}$ 、 $-S (=O) R^{Y6}$ 、又は  $-S O_2 R^{Y7}$  を表す。 $R^{Y4}$ 、 $R^{Y5}$ 、 $R^{Y6}$  及び  $R^{Y7}$  は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香環基、又は置換基を有していてもよい脂肪族ヘテロ環基を表す。

\*は結合位置を表す。

ただし、 $A^1$  及び  $A^2$  の少なくとも一方は、 $B^1$  が前記単環で表される、前記式 (A-1) で表される基を表す。

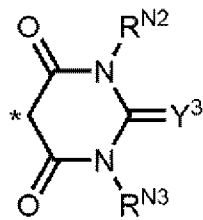
\*は結合位置を表す。

[請求項18]  $X^3$ が、 $-C(R^{o1}R^{o2})-$ を表す、請求項17に記載の化合物。

$R^{o1}$ 及び $R^{o2}$ は、互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成していてもよい。前記置換基を有していてもよい環が前記置換基を複数有する場合、前記置換基同士は、互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成していてもよい。

[請求項19] 前記式(A-1)で表される基が、式(A-2)で表される基である、請求項17に記載の化合物。

[化5]



(A-2)

式(A-2)中、 $R^{N2}$ 及び $R^{N3}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。ただし、 $R^{N2}$ 及び $R^{N3}$ のうち一方は、水素原子又は芳香環基以外の置換基を表す。

$Y^3$ は酸素原子又は硫黄原子を表す。

\*は結合位置を表す。

[請求項20] 前記式(A-2)中、 $R^{N2}$ 及び $R^{N3}$ が互いに異なる基である、請求項19に記載の化合物。

[請求項21]  $X^1$ 及び $X^2$ が、それぞれ独立に、 $-CR^{a1}=-$ を表す、請求項17に記載の化合物。

[請求項22] 以下の要件1～4のいずれかを満たす、請求項17に記載の化合物。

要件1： $X^3$ が、 $-C(R^{o1}R^{o2})-$ を表し、 $R^{o1}$ 及び $R^{o2}$ が互いに異なる基である、又は、 $R^{o1}$ 及び $R^{o2}$ が互いに結合して置換基を有する単環を形成する。前記置換基を有する単環が複数の前記置換基を有する場合、前記置換基同士は、互いに結合して置換基を有して

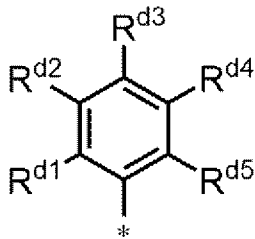
いてもよい環を形成していてもよい。

要件2： $X^3$ が、 $-O-C(R^{c3}R^{c4})-$ を表し、 $R^{c3}$ 及び $R^{c4}$ が互いに異なる基である、又は、 $R^{c3}$ 及び $R^{c4}$ が互いに結合して置換基を有する単環を形成する。前記置換基を有する単環が複数の前記置換基を有する場合、前記置換基同士は、互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成していてもよい。

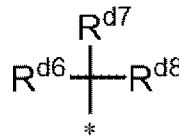
要件3： $X^3$ が、 $-NR^{N1}-C(R^{c5}R^{c6})-$ を表し、 $R^{c5}$ 及び $R^{c6}$ が互いに異なる基である、又は、 $R^{c5}$ 及び $R^{c6}$ が互いに結合して置換基を有する単環を形成する。前記置換基を有する単環が複数の前記置換基を有する場合、前記置換基同士は、互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成していてもよい。

要件4： $X^3$ が、 $-NR^{N11}-$ を表し、 $R^{N11}$ が、式(C-1)で表される基又は式(C-2)で表される基である。

[化6]



(C-1)



(C-2)

式(C-1)中、 $R^{d1} \sim R^{d5}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。ただし、下記の要件C1及び要件C2の少なくとも一方を満たす。

要件C1： $R^{d1}$ 及び $R^{d5}$ が互いに異なる基である。

要件C2： $R^{d2}$ 及び $R^{d4}$ が互いに異なる基である。

式(C-2)中、 $R^{d6} \sim R^{d8}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。ただし、 $R^{d6} \sim R^{d8}$ は、互いに異なる基である。

[請求項23]

要件5～7及び前記要件4のいずれかを満たす、請求項22に記載の化合物。

要件5 :  $X^3$ が、 $-C(R^{c1}R^{c2})-$ を表し、 $R^{c1}$ 及び $R^{c2}$ が互いに異なる基である。

要件6 :  $X^3$ が、 $-O-C(R^{c3}R^{c4})-$ を表し、 $R^{c3}$ 及び $R^{c4}$ が互いに異なる基である。

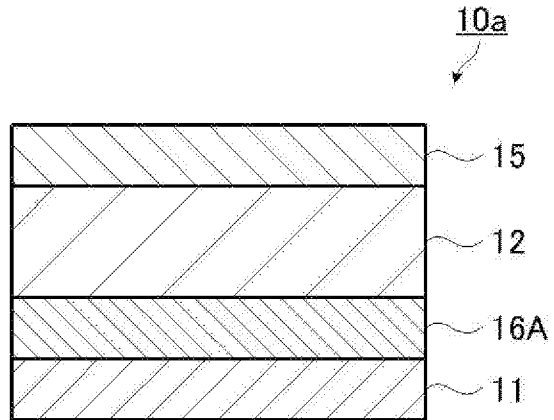
要件7 :  $X^3$ が、 $-NR^{N1}-C(R^{c5}R^{c6})-$ を表し、 $R^{c5}$ 及び $R^{c6}$ が互いに異なる基である。

[請求項24]

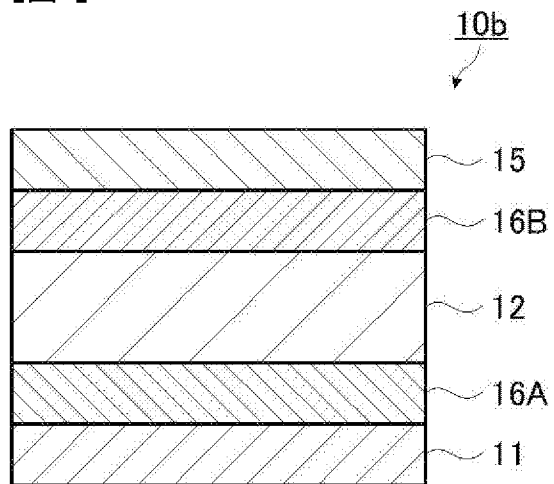
$X^1$ 及び $X^2$ のうち、少なくとも一方が $-CR^{a2}=\text{}$ を表す、請求項17~23のいずれか1項に記載の化合物。

$R^{a2}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香環基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよい脂肪族ヘテロ環基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、又は $-Si(R^{Si1}R^{Si2}R^{Si3})$ を表す。 $R^{Si1}$ 、 $R^{Si2}$ 、及び $R^{Si3}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香環基を表す。

[図1]



[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/008059

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**H10K 30/60**(2023.01)i; **C07D 495/14**(2006.01)i; **H10K 30/30**(2023.01)i; **H10K 39/32**(2023.01)i; **H10K 85/40**(2023.01)i;  
**H10K 85/60**(2023.01)i

FI: H10K30/60; C07D495/14; H10K30/30; H10K39/32; H10K85/40; H10K85/60

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)

H10K10/00-99/00; C07D201/00-521/00

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

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

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

CAplus/REGISTRY (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2023/012366 A1 (CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY LTD.) 09 February 2023 (2023-02-09)	1-24
A	Indandione-Terminated Quinoidal Compounds for Low-Bandgap Small Molecules with Strong Near-Infrared Absorption: Effect of Conjugation Length on the Properties. Sun, Lei et al.. Chemistry-A European Journal, 19 October 2021, vol. 27, pp. 17437-17443	1-24
P, X	WO 2023/218933 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 16 November 2023 (2023-11-16) paragraphs [0136], [0189]-[0209]	1-3, 5, 9-19, 21
P, A		4, 6-8, 20, 22-24

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

**22 March 2024**

Date of mailing of the international search report

**02 April 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP

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

Authorized officer

Telephone No.

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

International application No.

**PCT/JP2024/008059**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2023/012366 A1	09 February 2023	TW 202321264 A	
WO 2023/218933 A1	16 November 2023	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H10K 30/60(2023.01)i; C07D 495/14(2006.01)i; H10K 30/30(2023.01)i; H10K 39/32(2023.01)i; H10K 85/40(2023.01)i; H10K 85/60(2023.01)i FI: H10K30/60; C07D495/14; H10K30/30; H10K39/32; H10K85/40; H10K85/60		
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）） H10K10/00-99/00; C07D201/00-521/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2023/012366 A1 (CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY LTD.) 09.02.2023 (2023-02-09)	1-24
A	Indandione-Terminated Quinoidal Compounds for Low-Bandgap Small Molecules with Strong Near-Infrared Absorption: Effect of Conjugation Length on the Properties, Sun, Lei et al., Chemistry-A European Journal, 2021.10.19, Vol. 27, pp. 17437-17443	1-24
P, X	WO 2023/218933 A1 (富士フイルム株式会社) 16.11.2023 (2023-11-16) 段落[0136], [0189]-[0209]	1-3, 5, 9-19, 21
P, A		4, 6-8, 20, 22-24
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	22. 03. 2024	国際調査報告の発送日 02. 04. 2024
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  横井 亜矢子 2K 2547  電話番号 03-3581-1101 内線 3255	

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/008059

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2023/012366 A1	09.02.2023	TW 202321264 A	
WO 2023/218933 A1	16.11.2023	(ファミリーなし)	