

(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10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/203386 A1

(51) 国際特許分類:

H10K 30/60 (2023.01) C09B 23/10 (2006.01)
C07D 207/323 (2006.01) C09B 23/14 (2006.01)
C07D 421/14 (2006.01) C09B 57/00 (2006.01)
C07D 487/04 (2006.01) H01L 27/146 (2006.01)
C07D 491/147 (2006.01) H10K 30/30 (2023.01)
C07D 495/14 (2006.01) H10K 39/32 (2023.01)
C09B 23/01 (2006.01) H10K 85/20 (2023.01)
C09B 23/04 (2006.01) H10K 85/60 (2023.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/009975

(22) 国際出願日: 2024年3月14日(14.03.2024)

(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 2023-057955 2023年3月31日(31.03.2023) 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: 森田 昌樹 (MORITA Masaki); 〒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).

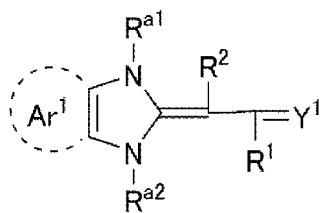
(74) 代理人: 伊東 秀明, 外 (ITOHI Hideaki et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 ザイマックス岩本町ビル6階 Tokyo (JP).

(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,

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, IMAGING ELEMENT, AND OPTICAL SENSOR

(54) 発明の名称: 光電変換素子、撮像素子、光センサ



(57) Abstract: The present invention provides: a photoelectric conversion element having excellent responsiveness to green light; an imaging element having the photoelectric conversion element; and an optical sensor. The photoelectric conversion element according to the present invention has a conductive film, a photoelectric conversion film, and a transparent conductive film in this order, wherein the photoelectric conversion film includes a first compound represented by formula (1), and a second compound different from the first compound, and the maximum absorption wavelength λ_1 of the first compound and the maximum absorption wavelength λ_2 of the second compound satisfy the relationship of expression (X). Expression (X): $-20 \text{ nm} \leq \lambda_1 - \lambda_2 \leq 20 \text{ nm}$

(57) 要約: 本発明は、緑色光に対する応答性に優れる光電変換素子の提供、並びに、上記光電変換素子を有する撮像素子、及び光センサを提供する。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、光電変換膜は、式(1)で表される第1化合物と、第1化合物とは異なる化合物である第2化合物と、を含み、第1化合物の極大吸収波長 λ_1 、及び、第2化合物の極大吸収波長 λ_2 が、式(X)の関係を満たす。
 $-20 \text{ nm} \leq \lambda_1 - \lambda_2 \leq 20 \text{ nm}$ ・・・式(X)

MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：光電変換素子、撮像素子、光センサ

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子、撮像素子、及び、光センサに関する。

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、パナクロマチック域の光に対して適用した際、連続駆動させた際の外部量子効率の変化抑制性に優れ、かつ、連続駆動させた際の暗電流の変化抑制性に優れる光電変換素子として、「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、前記光電変換膜は、波長500～620nmに極大吸収波長を有し、イオン性を有さず、かつ、式(1)で表される化合物である第1化合物と、前記第1化合物とは異なる、波長450～550nmに極大吸収波長を有する第2化合物と、を含む、光電変換素子」が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2021/141078号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明者らが、上記特許文献1に開示されている構成の光電変換素子を用いて、緑色光（波長490～600nm）に対する応答性（応答速度）を評価したところ、昨今のより高い要求レベルを満足せず、更なる改良が必要であることを知見した。

[0005] そこで、本発明は、緑色光に対する応答性に優れる光電変換素子を提供することを課題とする。

また、上記光電変換素子を有する撮像素子、及び光センサを提供すること

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、

上記光電変換膜は、後述する式(1)で表される第1化合物と、上記第1化合物とは異なる化合物である第2化合物と、を含み、

上記第1化合物の極大吸収波長 λ_1 、及び、上記第2化合物の極大吸収波長 λ_2 が、式(X)の関係を満たす、光電変換素子。

$$-20\text{nm} \leq \lambda_1 - \lambda_2 \leq 20\text{nm} \cdots \text{式(X)}$$

[2] 上記第1化合物が、後述する式(2)で表される化合物である、[1]に記載の光電変換素子。

[3] 上記式(2)中、 X^1 及び X^4 が窒素原子を表す、[2]に記載の光電変換素子。

[4] 上記第1化合物が、後述する式(3)で表される化合物である、[1]～[3]のいずれか1つに記載の光電変換素子。

[5] 上記第2化合物が、イミダゾリン骨格を有する化合物、ピロメテンホウ素錯体、サブフタロシアニン化合物、スクアリリウム化合物、及び、トリアリールアミン骨格を有する化合物からなる群から選択される化合物である、[1]～[4]のいずれか1つに記載の光電変換素子。

[6] 上記第2化合物が、後述する式(11)で表される化合物である、[1]～[5]のいずれか1つに記載の光電変換素子。

[7] 上記光電変換膜が、更にn型半導体材料を含み、
上記光電変換膜が、上記第1化合物と、上記第2化合物と、上記n型半導体材料と、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、[1]～[6]のいずれか1つに記載の光電変換素子。

[8] 上記n型半導体材料が、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、〔7〕に記載の光電変換素子。

〔9〕 上記光電変換膜が、更にn型半導体材料及びp型半導体材料を含み、

上記光電変換膜が、上記第1化合物と、上記第2化合物と、上記n型半導体材料と、上記p型半導体材料と、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、〔1〕～〔8〕のいずれか1つに記載の光電変換素子。

〔10〕 上記n型半導体材料が、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p型半導体材料が、可視光領域に吸収を持たない、〔9〕又は〔10〕に記載の光電変換素子。

〔12〕 上記導電性膜及び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〕～〔11〕のいずれか1つに記載の光電変換素子。

〔13〕 〔1〕～〔12〕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。

〔14〕 〔1〕～〔12〕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。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、緑色光に対する応答性に優れる光電変換素子を提供できる。

また、上記光電変換素子を有する撮像素子、及び光センサも提供できる。

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]光電変換膜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] 以下、本明細書における各記載の意味を表す。

[0012] 本明細書において、「置換基」は、特段の断りがない限り、下記置換基Wで例示される基が挙げられる。

(置換基W)

置換基Wは、例えば、ハロゲン原子（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、ヘテロアリール基（ヘテロ環基といってもよい。）、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、二級又は三級のアミノ基（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、及び、シリル基が挙げられる。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）を有してもよい。例えば、置換基を有し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、後述する第1化合物、第2化合物、n型半導体材料、及び／又は、p型半導体材料は、蒸着適性を適切に調節する点から、置換基として、カルボキシ基、カルボキシ基の塩、リン酸基、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、SH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、 $-NH_2$ を有さ

ないことも好ましい。

[0013] 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。

[0014] 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、シクロペンチル基等が挙げられる。

また、アルキル基は、例えば、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であってもよく、これらの環状構造を部分構造として有してもよい。

置換基を有してもよいアルキル基において、アルキル基が有してもよい置換基は特に制限されず、例えば、置換基Wが挙げられ、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。

また、本明細書でアルキレン基は、上述のアルキル基から水素原子を一つ取り除いて二価の基としたアルキレン基が挙げられる。

[0015] 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。

置換基を有してもよいアルコキシ基において、アルコキシ基が有してもよい置換基は、置換基を有し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もよい置換基は、置換基を有し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。

[0016] 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。置換基を有してもよいアルケニル基において、アルケニル基が有してもよい置換基は、置換基を有し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。

また、本明細書でアルケニレン基は、上述のアルケニル基から水素原子を一つ取り除いて二価の基としたアルケニレン基が挙げられる。

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。置換基を有してもよいアルキニル基において、アルキニル基が有してもよい置換基は、置換基を有し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。

また、本明細書でアルキニレン基は、上述のアルキニル基から水素原子を一つ取り除いて二価の基としたアルキニレン基が挙げられる。

[0017] 本明細書において、特段の断りがない限り、アリール基は、環員数が6～18のアリール基が好ましい。

アリール基は、単環でも多環（例えば2～6環）でもよい。

アリール基は、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、又は、フェナントレニル基が好ましい。

置換基を有してもよいアリール基において、アリール基が有してもよい置換基は特に制限されず、例えば、置換基Wが挙げられ、置換基を有してもよいアルキル基（好ましくは炭素数1～10）が好ましく、メチル基がより好ましい。

なお、置換基を有してもよいアリール基が複数の置換基を有する場合において、複数の置換基同士は互いに結合して環を形成してもよい。このように、複数の置換基同士は互いに結合して環を形成する場合、例えば、置換基を有してもよいアリール基は、全体として、更に置換基を有してもよいフルオレニル基（9，9-ジメチルフルオレニル基等）を形成してもよい。

また、本明細書でアリーレン基は、上述のアリール基の環員原子から水素

原子を一つ取り除いて二価の基としたアリーレン基が挙げられる。

[0018] 本明細書において、特段の断りがない限り、ヘテロアリール基は、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／又は、ホウ素原子等のヘテロ原子を含む、単環又は多環の環構造を有するヘテロアリール基が好ましい。

上記ヘテロアリール基の環員原子中の炭素数は特に制限されず、3～18が好ましく、3～5がより好ましい。

ヘテロアリール基の環員原子中のヘテロ原子の数は特に制限されず、1～10が好ましく、1～4がより好ましく、1～2が更に好ましい。

ヘテロアリール基は、単環でも多環（例えば2～6環）でもよい。

ヘテロアリール基の環員数は特に制限されず、5～15が好ましい。

上記ヘテロアリール基は、フリル基、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基、アクリジニル基、フェナントリジニル基、プテリジニル基、ピラジニル基、キノキサリニル基、ピリミジニル基、キナゾリル基、ピリダジニル基、シンノリニル基、フタラジニル基、トリアジニル基、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、インダゾリル基、イソオキサゾリル基、ベンゾイソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、ベンゾイソチアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ベンゾフリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾフリル基、ジベンゾチエニル基、ピロリル基、インドリル基、イミダゾピリジニル基、及び、カルバゾリル基等が挙げられる。

置換基を有してもよいヘテロアリール基において、ヘテロアリール基が有してもよい置換基は特に制限されず、例えば、置換基Wが挙げられる。

なお、置換基を有してもよいヘテロアリール基が複数の置換基を有する場合において、複数の置換基同士は互いに結合して環を形成してもよい。

また、本明細書でヘテロアリーレン基は、上述のヘテロアリール基の環員原子から水素原子を一つ取り除いて二価の基としたヘテロアリーレン基が挙

げられる。

[0019] 本明細書において、特段の断りがない限り、芳香環は芳香族炭化水素環、及び芳香族複素環のいずれも含む概念を示す。

上記芳香環基が一価である場合、芳香環基としては、例えば、上述のアリール基及びヘテロアリール基が挙げられる。

上記芳香環基が m 価（ m は2以上の整数であり、2～5が好ましい）である場合、芳香環基としては、例えば、上述のアリール基又はヘテロアリール基の環員原子から水素原子を（ $m-1$ ）個取り除いてなる基が挙げられる。

[0020] 本明細書において、特段の断りがない限り、置換基を有してもよいシリル基は、例えば、 $-Si(R^{S1})(R^{S2})(R^{S3})$ で表される基が挙げられる。 R^{S1} 、 R^{S2} 、及び、 R^{S3} は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、置換基を有してもよいアルキル基、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ルキルチオ基、置換基を有してもよいアリール基、又は、置換基を有してもよいヘテロアリール基を表すことが好ましい。

[0021] 本明細書において表記される二価の基（例えば、 $-CO-O-$ ）の結合方向は、特に断らない限り制限されない。例えば、「 $X-Y-Z$ 」なる一般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「 $X-O-CO-Z$ 」であってもよく「 $X-CO-O-Z$ 」であってもよい。

[0022] 本明細書に記載の化合物は、特に断らない限り、構造異性体、光学異性体及び同位体を含んでいてもよい。また、構造異性体、光学異性体及び同位体は、1種単独、又は2種以上含まれていてもよい。

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い。

[0023] また、本明細書において、「 \sim 」を用いて表される数値範囲は、「 \sim 」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。

[0024] 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）であってもよいし、重水素原子（二重水素原子等）であってもよい。

[0025] 本明細書において、各化合物（第1化合物、及び第2化合物等）の極大吸収波長は、化合物をクロロホルムに溶解させた溶液を用いて測定した吸収スペクトルから算出できる。上記溶液中における化合物の濃度は、極大吸収波長の吸光度が0.5～1になる程度の濃度に調整する。また、上記極大吸収波長は可視光領域（波長400～700nm）に位置し、複数の極大吸収波長が観察される場合には、最も吸光度の高い波長を極大吸収波長とする。ただし、化合物がクロロホルムに溶解しない場合は、化合物を蒸着し、膜状態にした化合物を用いて測定した値を化合物の極大吸収波長とする。

[0026] [光電変換素子]

以下、本発明の光電変換素子について詳述する。

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、

光電変換膜は、式(1)で表される第1化合物と、第1化合物とは異なる第2化合物と、を含み、

第1化合物の極大吸収波長 λ_1 、及び、第2化合物の極大吸収波長 λ_2 が、後述する式(X)の関係を満たす、光電変換素子である。

本発明の光電変換素子が上記構成を取ることで、本発明の課題を解決できる機序は必ずしも明らかではないが、本発明者らは以下の通り推測している。

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。

特許文献1に記載の光電変換素子は、波長500～620nmに極大吸収波長を有する第1化合物と、波長450～550nmに極大吸収波長を有する第2化合物とを含むことで、広い可視光領域（パングロマチック域）の光

に対する素子性能（例えば、外部量子効率等）を改善している。したがって、パナクロマチック用途としての性能には優れるものの、本発明の課題としている、緑色光に対する素子性能（特に、応答性）については、近年求められているより高いレベルの性能を得ることが困難であった。

[0027] 本発明の光電変換素子においては、極大吸収波長の近い2種の色素を混合することで、緑色光に対する素子性能を改善している。一般的に、色素を2種以上混合した際の吸収スペクトルの形状は、それぞれの色素のスペクトルを平均化したようなブロードなスペクトルとなり、シャープなスペクトルは得られにくい場合が多い。また、2種の色素を混合するのみでは、緑色光に対する選択的な素子性能を得ることは困難である場合が多い。

一方、驚くべきことに、本発明の形態においては、特定の色素として第1化合物と、第1化合物と極大吸収波長の近い第2化合物を混合することで、光電変換素子において青色光に対する吸収が減少することが確認された。詳細の機序は明らかではないが、第1化合物が非対称構造を有することで色素同士の凝集を抑制でき、青色光の吸収抑制と、緑色光に対する選択的な素子性能の向上（例えば、緑色光に対する応答性等）を達成できたものと考えられる。

以下、緑色光に対する応答性（特に、波長560nmの光に対する応答性）がより優れることを、単に「本発明の効果がより優れる」とも言う。

また、以下、第1化合物と第2化合物とを総称して、特定化合物ともいう。

[0028] 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、下部電極とも記す）11と、電子ブロッキング膜16Aと、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、上部電極とも記す）15とがこの順に積層された構成を有する。

[0029] 上記光電変換膜12は、上記第1化合物、及び第2化合物を含む。

上記光電変換膜12は、一つの層からなる単層型であってもよいし、複数

の層からなる積層型であってもよい。

上記光電変換膜 1 2 が単層型である場合、例えば、上記光電変換膜 1 2 は、第 1 化合物と、第 2 化合物と、が混合された状態で形成された混合層であってもよい。

[0030] 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 1 0 b は、下部電極 1 1 上に、電子ブロッキング膜 1 6 A と、光電変換膜 1 2 と、正孔ブロッキング膜 1 6 B と、上部電極 1 5 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 1 6 A、光電変換膜 1 2 及び正孔ブロッキング膜 1 6 B の積層順は、用途及び特性に応じて、適宜変更してもよい。

図 2 中の光電変換膜 1 2 は、一つの層からなる単層型の光電変換膜 1 2 であってもよいし、複数の層からなる積層型の光電変換膜 1 2 であってもよい。

[0031] 光電変換素子 1 0 a (又は 1 0 b) では、上部電極 1 5 を介して光電変換膜 1 2 に光が入射されることが好ましい。

また、光電変換素子 1 0 a (又は 1 0 b) を使用する場合には、電圧を印加できる。この場合、下部電極 1 1 と上部電極 1 5 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から、印加される電圧は、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^7 \text{ V/cm}$ 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 1 6 A 側が陰極となり、光電変換膜 1 2 側が陽極となるように印加することが好ましい。光電変換素子 1 0 a (又は 1 0 b) 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、光電変換素子 1 0 a (又は 1 0 b) は撮像素子用途に好適に適用できる。

以下に、本発明の光電変換素子を構成する各層の形態について詳述する。

[0032] 以下に、本発明の光電変換素子を構成する各層の形態について詳述する。

[0033] <光電変換膜>

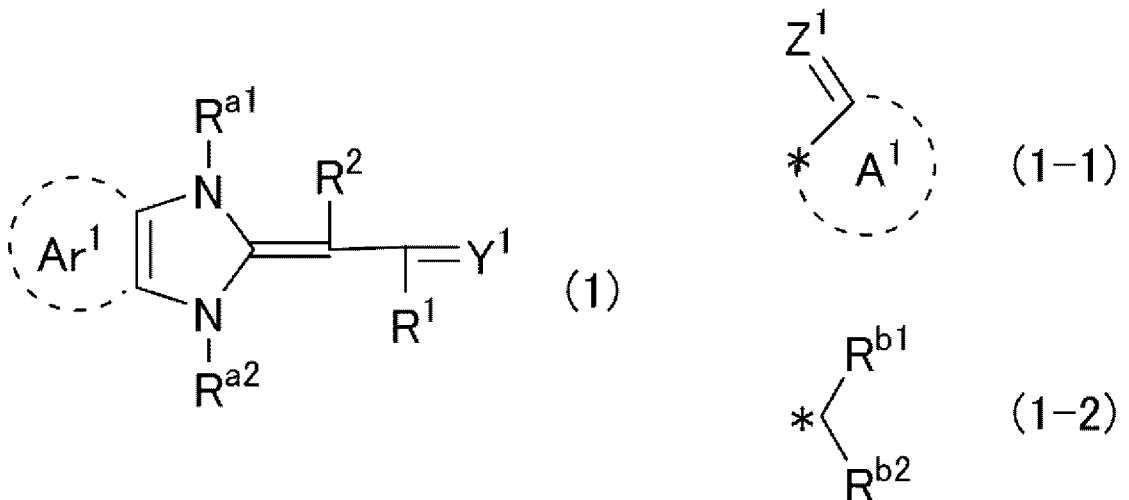
光電変換膜は、上述の通り、第1化合物及び第2化合物を含む膜である。

[0034] (第1化合物)

第1化合物について説明する。

第1化合物は、式(1)で表される化合物であり、第1化合物の極大吸収波長 λ_1 、及び、後述する第2化合物の極大吸収波長 λ_2 が、後述する式(X)の関係を満たす。

[0035] [化1]



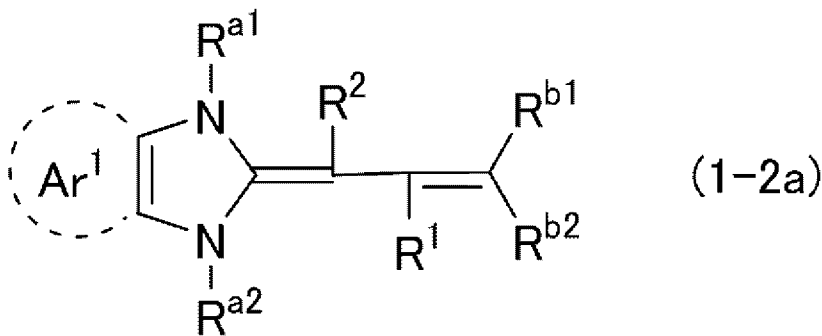
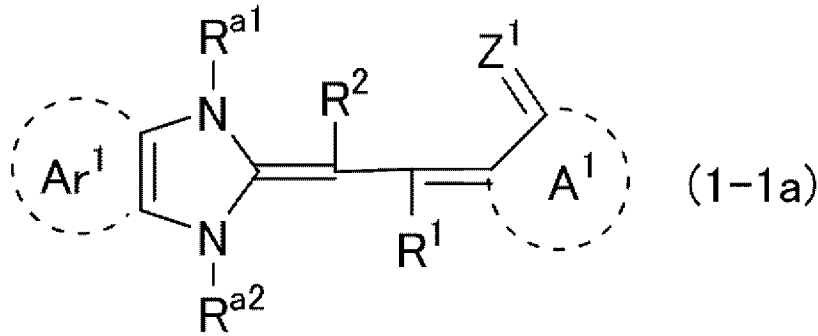
[0036] 式(1)中、 Y^1 は、式(1-1)で表される基、又は式(1-2)で表される基を表す。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、式(1-1)で表される基が好ましい。式(1-1)及び式(1-2)中の*は、結合位置を表し、*が付された炭素原子と、 R^1 と結合する炭素原子とが2重結合を形成している。

つまり、式(1)で表される化合物は、式(1-1a)で表される化合物又は式(1-2a)で表される化合物である。

なお、式(1-1a)及び式(1-2a)中に使用される符号は、式(1)中で使用される対応する符号と同義である。

[0037]

[化2]



[0038] 式(1-1)中、 Z^1 は、酸素原子、硫黄原子、 $=NR^{z1}$ 、又は、 $=CR^{z2}$ 、 R^{z3} を表す。

R^{z1} は水素原子又は置換基を表す。 R^{z2} 及び R^{z3} は、それぞれ独立に、シ
アノ基、又は、 $-COOR^{z4}$ を表す。 R^{z4} は、置換基を有してもよいアルキ
ル基、置換基を有してもよいアリール基、又は、置換基を有してもよいヘテ
ロアリール基を表す。

Z^1 は、酸素原子が好ましい。

[0039] 式(1-1)中、 A^1 は、少なくとも2つの炭素原子を含む、置換基を有し
てもよい環を表す。なお、2つの炭素原子とは、式(1-1)中に明示され
る Z^1 と結合している炭素原子と、上記 Z^1 と結合している炭素原子に隣接す
る、式(1-1)中に明示された炭素原子(R^1 と結合する炭素原子と二重結
合で結合している炭素原子)とを意図し、いずれの炭素原子も A^1 を構成する
原子である。

また、上記環は、環を構成する炭素原子が、他のカルボニル炭素($>C=$

O)、及び／又は他のチオカルボニル炭素 ($>C=S$) で置換されていてもよい。なお、ここでいう他のカルボニル炭素 ($>C=O$) 及び他のチオカルボニル炭素 ($>C=S$) とは、環を構成する炭素原子のうち、 Z^1 と結合している炭素原子以外の炭素原子を構成要素とするカルボニル炭素及びチオカルボニル炭素を意図する。

[0040] A^1 の炭素数は、3～30が好ましく、3～20がより好ましく、3～15が更に好ましい。なお、上記炭素数は、式中に明示される2個の炭素原子を含む数である。

A^1 は、ヘテロ原子を有していてもよく、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。

A^1 中のヘテロ原子の数は、0～10が好ましく、0～5がより好ましく、0～2が更に好ましい。なお、上記ヘテロ原子の数は、 A^1 で表される環を構成する炭素原子がカルボニル炭素 ($>C=O$) 又はチオカルボニル炭素 ($>C=S$) で置換されて環に導入されているヘテロ原子（なお、ここでいうカルボニル炭素 ($>C=O$) は、式(1-1)中に明示されているカルボニル炭素を含む意図である）の数、及び A^1 の置換基が有するヘテロ原子の数を含まない数である。

A^1 は置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子（好ましくは塩素原子）、アルキル基（直鎖状、分岐鎖状、及び、環状のいずれであってもよい。炭素数は、1～10が好ましく、1～6がより好ましい。）、アリール基（炭素数は、6～18が好ましく、6～12がより好ましい。）、ヘテロアリール基（炭素数は、5～18が好ましく、5～6がより好ましい。）、又はシリル基（例えば、アルキルシリル基が挙げられる。アルキルシリル基中のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。またその炭素数は、1～4が好ましく、1がより好ましい。）が好ましい。

A^1 は、芳香族性を示してもよく、示さなくてもよい。

A¹は、単環構造でもよく、縮環構造でもよいが、5員環、6員環、又は、5員環及び6員環の少なくともいずれかを含む縮合環であるのが好ましい。上記縮合環を形成する環の数は、1～4が好ましく、1～3がより好ましい。

[0041] A¹で表される環としては、通常、酸性核（具体的には、メロシアニン色素で酸性核）として用いられる環が好ましく、その具体例としては以下が挙げられる。

(a) 1, 3-ジカルボニル核：例えば、1, 3-インダンジオン核、1, 3-シクロヘキサジオン、5, 5-ジメチル-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) ピラゾリノン核：例えば、1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、3-メチル-1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、3-シアノ-1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、及び1-(2-ベンゾチアゾリル)-3-メチル-2-ピラゾリン-5-オン等。

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

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

(e) 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、又は2-チオバルビツール酸、及び、その誘導体等。誘導体としては、例えば、1-メチル、1-エチル等の1-アルキル体、1, 3-ジメチル、1, 3-ジエチル、及び1, 3-ジブチル等の1, 3-ジアルキル体、1, 3-ジフェニル、1, 3-ジ(p-クロロフェニル)、及び1, 3-ジ(p-エトキシカルボニルフェニル)等の1, 3-ジアリール体、1-エチル-3-フェニル等の1-アルキル-1-アリール体、並びに、1, 3-ジ(2-ピリジル)等の1, 3-ジヘテロアリール体等が挙げられる。

(f) 2-チオ-2, 4-チアゾリジンジオン核：例えば、ローダニン、及びその誘導体等。誘導体としては、例えば、3-メチルローダニン、3-エ

チルローダニン、及び3-アリルローダニン等の3-アルキルローダニン、3-フェニルローダニン等の3-アリールローダニン、並びに、3-(2-ピリジル)ローダニン等の3-ヘテロアリールローダニン等が挙げられる。

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

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

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

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

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

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

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

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

(o) 3, 5-ピラゾリジンジオン核 : 例えば、1, 2-ジフェニル-3, 5-ピラゾリジンジオン、及び1, 2-ジメチル-3, 5-ピラゾリジンジオン等。

(p) ベンゾチオフェン-3(2H)-オン核 : 例えば、ベンゾチオフェン-3(2H)-オン、オキソベンゾチオフェン-3(2H)-オン、及びジ

オキソベンゾチオフェン-3 (2H) -オン等。

(q) インダノン核：例えば、1-インダノン、3-フェニル-1-インダノン、3-メチル-1-インダノン、3, 3-ジフェニル-1-インダノン、3-(ジシアノメチリデン)インダン-1-オン、及び3, 3-ジメチル-1-インダノン等。

(r) ベンゾフラン-3-(2H)-オン核：例えば、ベンゾフラン-3-(2H)-オン等。

(s) 2, 2-ジヒドロフェナレン-1, 3-ジオン核等。

(t) ピリドン核：例えば、3-シアノ-1-エチル-6-ヒドロキシ-4-メチル-2-ピリドン、3-シアノ-1-メチル-6-ヒドロキシ-4-メチル-2-ピリドン、3-シアノ-1-エチル-6-ヒドロキシ-4-トリフルオロメチル-2-ピリドン、及び3-シアノ-1-フェニル-6-ヒドロキシ-4-トリフルオロメチル-2-ピリドン等。

[0042] A¹は、式(AW)で表される基を有する環であることが好ましく、後述する式(AW1)～式(AW6)のいずれかで表される基を有する環であることがより好ましい。

[0043] *1-L-Y-Z-*2 (AW)

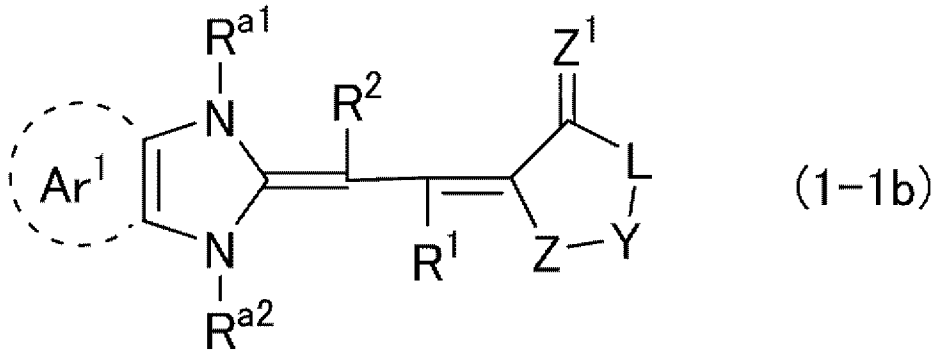
[0044] 式(AW)中、*1は、式(1-1) (又は式(1-1a))中に明示される-C(=Z¹)-中の炭素原子との結合位置を表す。*2は、式(1-1)中の*が付された炭素原子との結合位置を表す (言い換えると、*2は、式(1)中のR¹が直接結合する炭素原子とともに二重結合を形成している炭素原子との結合位置を表す)。

つまり、A¹が式(AW)で表される基を有する環である場合、Y¹が式(1-1)で表される基である式(1)で表される化合物 (又は式(1-1a)で表される化合物) は、式(1-1b)で表される化合物である。

なお、式(1-1b)中に使用される符号は、式(1)中で使用される対応する符号と同義である。

[0045]

[化3]



[0046] 式 (AW) 中、L は、単結合又は $-NR^L-$ を表す。

R^L は、水素原子又は置換基を表す。なかでも、 R^L は、アルキル基、アリール基、又は、ヘテロアリール基が好ましく、アルキル基又はアリール基が好ましい。

上記アルキル基及び上記アリール基は置換基を有してもよい。上記アリール基が有してもよい置換基としてはアルキル基（例えば炭素数 1～3）が好ましい。

[0047] Y は、 $-CR^{Y1}=CR^{Y2}-$ 、 $-CS-NR^{Y3}-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-NR^{Y4}-$ 、 $-N=CR^{Y5}-$ 、 $-CO-NR^{Y6}-$ 、又は、置換基を有してもよい 1, 8-ナフタレンジイル基を表し、なかでも $-CR^{Y1}=CR^{Y2}-$ 、 $-CO-$ 、又は、 $-N=CR^{Y5}-$ が好ましい。

$R^{Y1} \sim R^{Y6}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。なかでも、 $R^{Y1} \sim R^{Y6}$ は、それぞれ独立に、アルキル基、シアノ基、アリール基、又は、ヘテロアリール基が好ましい。

また、Y が $-CR^{Y1}=CR^{Y2}-$ を表す場合、 R^{Y1} と R^{Y2} とは互いに結合して環を形成してもよい。上記環としては、例えば、芳香環が挙げられ、具体的には、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、及びピリジン環が挙げられる。上記環は、更に置換基を有していてもよく、更に、このような置換基同士が互いに結合して環を形成してもよい。

[0048] Z は、単結合、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CR^{ZA}=CR^{ZB}-$ 、又は、 $-C(=CR^{ZC}R^{ZD})-$ を表し、なかでも $-CO-$ 、 $-CR^{ZA}=CR^{ZB}-$

、又は、 $-C(=CR^{ZC}R^{ZD})-$ が好ましい。

$R^{ZA} \sim R^{ZD}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

$R^{ZA} \sim R^{ZD}$ は、それぞれ独立に、アルキル基、シアノ基、アリアル基、又は、ヘテロアリアル基が好ましい。上記アルキル基は置換基を有していてもよく、例えば、トリフルオロメチル基のような、置換基としてハロゲン原子を有するアルキル基（例えば炭素数1～3）になっていることも好ましい。

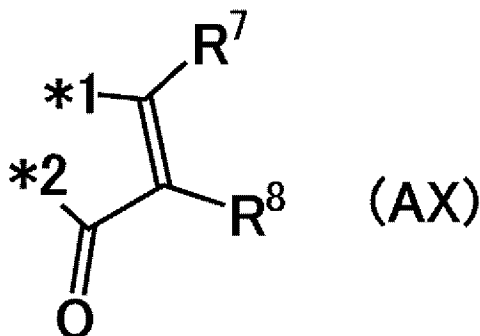
[0049] 式(AW)で表される基のより好ましい形態としては、例えば、下記式(AW1)～式(AW6)のいずれかで表される基が挙げられる。式(AW1)～式(AW6)中の各基の構造は、式(AW)で表される基について上述した通りである。

式(AW1)～式(AW6)のいずれかで表される基は、式(AW1)～式(AW3)のいずれかで表される基が好ましい。

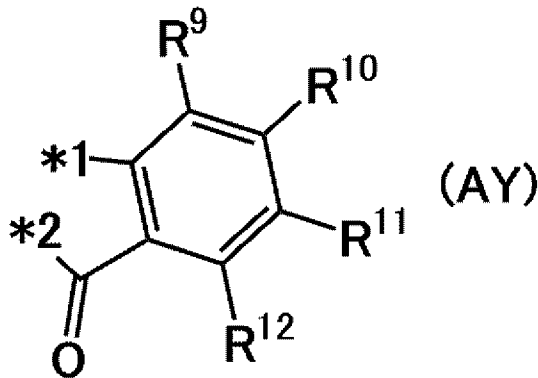
- [0050] *1-NR^L-CO-CR^{ZA}=CR^{ZB}-*2 (AW1)
 *1-NR^L-N=CR^{Y5}-*2 (AW2)
 *1-CR^{Y1}=CR^{Y2}-C(=CR^{ZC}R^{ZD})-*2 (AW3)
 *1-NR^L-NR^{Y4}-CO-*2 (AW4)
 *1-NR^L-CO-NR^{Y6}-CO-*2 (AW5)
 *1-CR^{Y1}=CR^{Y2}-CO-*2 (AW6)

[0051] A¹は、式(AX)で表される基を有することも好ましい。式(AX)で表される基は、式(AY)で表される基であることがより好ましい。式(AX)及び式(AY)中、*1及び*2は、式(AW)中の*1及び*2と、それぞれ同義である。

[0052] [化4]



[0053] [化5]



[0054] 式 (AX) 中、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

R^7 と R^8 とは互いに結合して環を形成するのが好ましく、 R^7 と R^8 とは互いに結合し形成する環としては、例えば、芳香環が挙げられ、具体的には、ベンゼン環、ピリダジン環、ピラジン環、及びピリジン環が挙げられる。

R^7 と R^8 とが互いに結合して形成する環は、更に置換基を有しているのも好ましい。置換基としては、ハロゲン原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。

また、 R^7 と R^8 とが互いに結合して形成する環が有する置換基が、更に互いに結合して環 (ベンゼン環等) を形成してもよい。

[0055] 式 (AY) 中、*1 及び *2 は、式 (AX) 中の *1 及び *2 とそれぞれ同義である。

式 (AY) 中、 $R^9 \sim R^{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。なかでも、 $R^9 \sim R^{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子又はハロゲン原子が好ましく、水素原子又は塩素原子がより好ましい。

R^9 と R^{10} 、 R^{10} と R^{11} 、及び、 R^{11} と R^{12} とは、互いに結合して環を形成してもよい。上記環としては芳香環が挙げられ、具体的には、ベンゼン環が好ましい。

なかでも、 R^{10} と R^{11} とが互いに結合して環を形成するのが好ましい。

なお、上記環は、更に置換基が置換してもよい。このような、環が有する置換基同士が互いに結合して更に環を形成してもよい。また、可能な場合、

上記環が有する置換基と、 $R^9 \sim R^{12}$ のうちの1つ以上とが互いに結合して更に1つ以上の環を形成してもよい。

なお、環が有する置換基同士が互いに結合して形成する基は単結合でもよい。

[0056] 式(1-2)中、 R^{b1} 及び R^{b2} は、それぞれ独立に、シアノ基又は $-COOR^{b3}$ を表す。

R^{b3} は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基(フェニル基等)、又は、置換基を有してもよいヘテロアリール基を表す。

[0057] 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 は、水素原子が好ましい。

R^{a1} 及び R^{a2} は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアリール基、 $-C(R^{L1})(R^{L2})(R^{L3})$ 、又は、置換基を有してもよいヘテロアリール基を表す。但し、 R^{a1} 及び R^{a2} は、互いに異なる基を表す。

上記アリール基は、フェニル基、ナフチル基、又は、フルオレニル基が好ましく、フェニル基又はナフチル基がより好ましい。

上記アリール基がフェニル基の場合、フェニル基は置換基を有しているのが好ましく、置換基としては、それぞれ独立に、アルキル基(好ましくは炭素数1~3)が好ましい。

上記アリール基がフェニル基の場合、フェニル基が有している置換基の数は1~5が好ましく、2又は3がより好ましい。

[0058] $-C(R^{L1})(R^{L2})(R^{L3})$ における $R^{L1} \sim R^{L3}$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロアリール基、又は、水素原子を表し、 $R^{L1} \sim R^{L3}$ のうち、2つ以上は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、又は、置換基を有してもよいヘテロアリール基を表す。

$R^{L1} \sim R^{L3}$ で表される置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有して

もよいアリール基、及び、置換基を有してもよいヘテロアリール基は、互いに結合して環を形成してもよい。

[0059] 上記環としては、例えば、置換基を有してもよいアルキル基同士が互いに結合して形成される環が挙げられる。置換基を有してもよいアリール基（又は置換基を有してもよいヘテロアリール基）における置換基と、置換基を有してもよいアルキル基とが互いに結合して環を形成してもよい。

置換基を有してもよいアリール基（又は置換基を有してもよいヘテロアリール基）における置換基と、置換基を有してもよい別のアリール基（又は置換基を有してもよいヘテロアリール基）における置換基とが互いに結合して環を形成してもよい。

このようにして形成された環が有する置換基と、置換基を有してもよい別のアルキル基、置換基を有してもよい別のアリール基における置換基、又は、置換基を有してもよい別のヘテロアリール基における置換基とが結合して、更に環を形成してもよい。

なお、上述のように置換基と置換基（例えば、置換基を有してもよいアリール基における置換基と、置換基を有してもよいヘテロアリール基における置換基）とが互いに結合して形成する基は、単結合でもよい。

なお、 $R^{L1} \sim R^{L3}$ で表される置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、及び、置換基を有してもよいヘテロアリール基が、互いに結合して環を形成する場合において、 $-C(R^{L1})(R^{L2})(R^{L3})$ は、アリール基及びヘテロアリール基以外が好ましい。

[0060] $R^{L1} \sim R^{L3}$ で表されるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び、環状のいずれであってもよい。 $R^{L1} \sim R^{L3}$ で表されるアルキル基は、2本のアルキル基同士が互いに結合して環を形成してもよい。

例えば、 R^{L1} で表されるアルキル基と R^{L2} で表されるアルキル基とが互いに結合して環を形成してもよい。更に、 R^{L1} で表されるアルキル基と R^{L2} で表されるアルキル基とが互いに結合して形成される環（単環のシクロアルカン環等）が有する置換基と、 R^{L3} で表されるアルキル基とが互いに結合して

多環（多環のシクロアルカン環等）を形成してもよい。

つまり、 $-C(R^{L1})(R^{L2})(R^{L3})$ は、置換基を有してもよいシクロアルキル基（好ましくはシクロヘキシル基）であってもよい。上記シクロアルキル基の環員数は、3～12が好ましく、5～8がより好ましく、6が更に好ましい。

上記シクロアルキル基は、単環（シクロヘキシル基等）でも多環（1-アダマンチル基等）でもよい。

上記シクロアルキル基は置換基を有するのが好ましい。上記シクロアルキル基が置換基を有する場合、一般式(1)中に明示される窒素原子に直接結合する炭素原子（つまり、「 $-C(R^{L1})(R^{L2})(R^{L3})$ 」中に明示される「C」原子）に隣接する炭素原子が置換基を有するのが好ましい。

上記シクロアルキル基が有してもよい置換基としては、例えば、アルキル基（好ましくは炭素数1～3）が挙げられる。

上記シクロアルキル基が有する置換基同士が互いに結合して環を形成していてもよく、置換基同士が互いに結合して形成する環は、シクロアルカン環以外であってもよい。

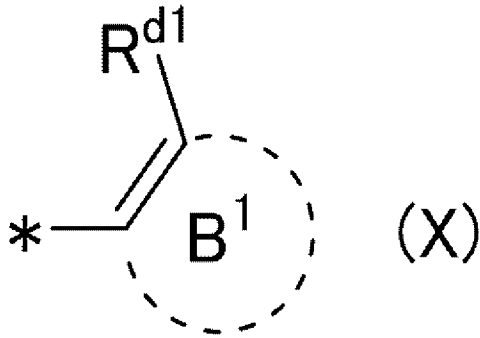
[0061] R^{a1} 及び R^{a2} は、それぞれ独立に、式(X)で表される基、 $-C(R^{L1})(R^{L2})(R^{L3})$ 、置換基を有してもよい多環のアリール基、又は、置換基を有してもよい多環のヘテロアリール基が好ましく、式(X)で表される基、 $-C(R^{L1})(R^{L2})(R^{L3})$ 、又は、置換基を有してもよい多環のアリール基がより好ましい。

式(X)で表される基は、後述する式(Z)で表される基が好ましく、後述する式(ZB)で表される基がより好ましい。

式(X)で表される基を以下に示す。*は、結合位置を表す。B¹の芳香環は、式(1)中に明示される窒素原子と直接結合する。

[0062]

[化6]



[0063] 式 (X) 中、 B^1 は、 R^{d1} 以外の置換基を有してもよい単環の芳香環を表す。

R^{d1} は、アルキル基、シリル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、シアノ基、ハロゲン原子、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、又は、アルキニル基を表す。

R^{d1} で表される各基は、可能な場合、更に置換基を有してもよい。置換基の定義は、上述の置換基 W と同義である。置換基としては、例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、シリル基、ハロゲン原子、及び、シアノ基等が挙げられる。 R^{d1} が有する置換基と B^1 が有する置換基とは、互いに結合して非芳香環を形成してもよい。

上記単環の芳香環としては、単環の芳香族炭化水素環、及び、単環の芳香族複素環が挙げられる。芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環が挙げられる。芳香族複素環としては、例えば、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、及び、オキサゾール環が挙げられる。

なかでも、光電変換素子の耐熱性がより優れる点で、芳香族炭化水素環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

[0064] R^{d1} で表されるアルキル基の炭素数としては、1～12 が好ましく、1～6 がより好ましく、1～3 が更に好ましい。

また、上記アルキル基は、 $-CH(R^{d3})(R^{d4})$ 、又は、 $-C(R^{d3})(R^{d4})(R^{d5})$ であってもよい。 $R^{d3} \sim R^{d5}$ はそれぞれ独立に、アリール基、アルキル基（例えば炭素数 1～3）、又は、ヘテロアリール基を表す。

[0065] R^{d1} で表されるシリル基としては、例えば、 $-Si(R^p)(R^q)(R^r)$ で表される基が挙げられる。 $R^p \sim R^r$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 $R^p \sim R^r$ で表される置換基としては、例えば、アルキル基（直鎖状、分岐鎖状、及び、環状のいずれであってもよい。炭素数は1～4が好ましい。）、アリール基、及びヘテロアリール基が挙げられる。これらの基は、更に置換基を有してもよい。

R^{d1} で表されるシリル基の炭素数としては、1～12が好ましく、1～6が好ましく、3が更に好ましい。

[0066] R^{d1} で表されるアルコキシ基の炭素数としては、1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が更に好ましい。

R^{d1} で表されるアルキルチオ基の炭素数としては、1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が更に好ましい。

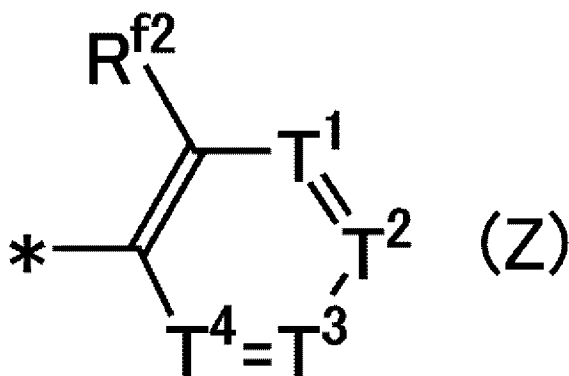
R^{d1} で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、ヨウ素原子、臭素原子、及び、塩素原子等が挙げられる。

R^{d1} で表されるアルケニル基の炭素数としては、2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～3が更に好ましい。

R^{d1} で表されるアルキニル基の炭素数としては、2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～3が更に好ましい。

[0067] 上記式 (X) で表される基は、式 (Z) で表される基が好ましい。

[0068] [化7]



[0069] 式 (Z) 中、 R^{f2} は、アルキル基、シリル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、シアノ基、ハロゲン原子、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニ

ル基、又は、アルキニル基を表す。 R^{f2} は、式(X)における R^{d1} と同義であり、好ましい条件も同様である。

[0070] 式(Z)中、 $T^1 \sim T^4$ は、それぞれ独立に、 $-CR^{e12} =$ 又は窒素原子(=N-)を表す。 R^{e12} は、水素原子又は置換基を表す。式(Z)中に R^{e12} が複数存在する場合、 R^{e12} は、互いに同一であっても異なってもよい。また、 R^{e12} 及び R^{f2} は、互いに結合して非芳香環を形成してもよい。

[0071] 「 $T^1 \sim T^4$ の少なくとも1つが $-CR^{e12} =$ を表し、かつ、 R^{e12} の少なくとも1つが置換基を表す」のが好ましく、「少なくとも T^4 が $-CR^{e12} =$ を表し、かつ、 R^{e12} がアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表す」のがより好ましい。また、「少なくとも T^4 が $-CR^{e12} =$ を表し、かつ、 R^{e12} が $-CH(R^{d3})(R^{d4})$ 、又は、 $-C(R^{d3})(R^{d4})(R^{d5})$ である」形態であってもよい。

上記 $-CH(R^{d3})(R^{d4})$ 、及び、上記 $-C(R^{d3})(R^{d4})(R^{d5})$ については後述する。

置換基の定義は、上述の置換基Wと同義である。置換基としては、例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、シリル基、ハロゲン原子、及び、シアノ基等が挙げられる。なお、これらの基は、更に置換基(例えば、フッ素原子等のハロゲン原子が挙げられる。)を有してもよい。

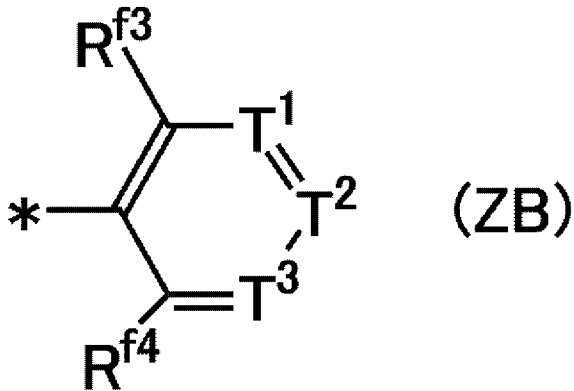
R^{e12} で表されるアルキル基の炭素数は、1~12が好ましく、1~6がより好ましく、1~3が更に好ましい。また、上記アルキル基は、 $-CH(R^{d3})(R^{d4})$ 、又は、 $-C(R^{d3})(R^{d4})(R^{d5})$ であってもよい。 $R^{d3} \sim R^{d5}$ はそれぞれ独立に、アリール基、アルキル基(例えば炭素数1~3)、又は、ヘテロアリール基を表す。

R^{e12} で表されるシリル基としては、例えば、 R^{d1} で表されるシリル基として説明したシリル基が挙げられる。

R^{e12} で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、ヨウ素原子、臭素原子、及び塩素原子が挙げられる。

[0072] 式(X)で表される基としては、式(ZB)で表される基がより好ましい

[0073] [化8]



[0074] 式 (ZB) 中、 $T^1 \sim T^3$ は、それぞれ独立に、 $-CR^{e12} =$ 又は窒素原子を表す。 R^{e12} は、水素原子又は置換基を表す。

式 (ZB) 中における R^{e12} は、式 (Z) 中における R^{e12} と同義である。

R^{f3} 及び R^{f4} は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、又は、ヘテロアリール基を表す。アルキル基は、 $-CH(R^{d3})(R^{d4})$ で表される基、又は、 $-C(R^{d3})(R^{d4})(R^{d5})$ で表される基が好ましい。 $R^{d3} \sim R^{d5}$ はそれぞれ独立に、アルキル基 (例えば炭素数 1~3)、アリール基、又は、ヘテロアリール基を表す。

これらの基は、可能な場合、更に置換基を有してもよい。置換基の定義は、上述の置換基 W と同義である。置換基としては、例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、シリル基、ハロゲン原子、及び、シアノ基等が挙げられる。

* は、結合位置を表す。

[0075] 置換基を有してもよい多環のアリール基、及び、置換基を有してもよい多環のヘテロアリール基を構成する環の数は 2 以上であり、2~4 が好ましく、2~3 がより好ましく、2 が更に好ましい。

置換基を有してもよい多環のアリール基、及び、置換基を有してもよい多環のヘテロアリール基が有してもよい置換基は、非芳香環を含んでもよい。

置換基を有してもよい多環のアリール基としては、例えば、置換基を有し

てもよいナフチル基が好ましい。

[0076] R^{a1} 及び R^{a2} の組み合わせは、互いに異なる基を表せば特に制限されないが、 R^{a1} 及び R^{a2} が互いに異なるアリール基を表すことが好ましい。なお、「互いに異なる基」とは、基の構造が互いに異なることを意味する。

なかでも、 R^{a1} 及び R^{a2} が、式(X)で表される基であることが好ましく、式(Z)で表される基であることがより好ましく、式(ZB)で表される基であることが更に好ましい。

[0077] 式(1)中、 A_{r1} は、置換基を有してもよい芳香環を表す。

芳香環は、単環であっても、多環であってもよい。

芳香環としては、芳香族炭化水素環、及び、芳香族複素環が挙げられる。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、及び、フェナントレン環が挙げられる。芳香族複素環としては、例えば、キノキサリン環、ピラジン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、及び、オキサゾール環が挙げられる。これらの環は、更に他の環（非芳香環であってもよい）と縮環してもよい。

なかでも、 A_{r1} は、芳香族複素環が好ましく、キノキサリン環又はピラジン環がより好ましい。

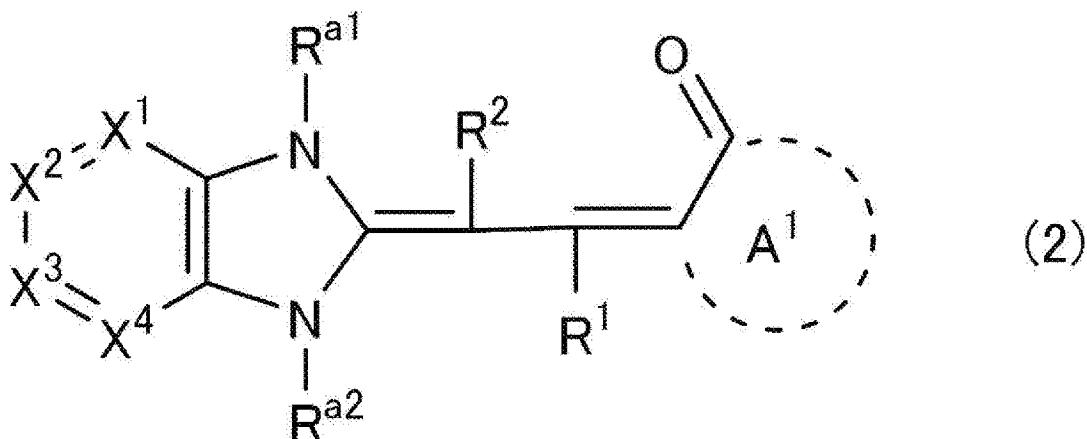
A_{r1} で表される芳香環が有する置換基としては、アルキル基、又はアルコキシ基が好ましい。

[0078] ・式(2)で表される化合物

式(1)で表される化合物は、式(2)で表される化合物であることが好ましく、式(3)で表される化合物であることがより好ましい。

[0079]

[化9]



[0080] 式(2)中のA¹は、式(1-1) (又は式(1-1a))中のA¹と同義であり、好ましい条件も同様である。

式(2)中のR¹及びR²は、式(1)中のR¹及びR²と同義であり、好ましい条件も同様である。

式(2)中のR^{a1}及びR^{a2}は、式(1)中のR^{a1}及びR^{a2}と同義であり、好ましい条件も同様である。

[0081] 式(2)中、X¹~X⁴は、それぞれ独立に、窒素原子(-N=)又は-C^{o1}=を表す。

R^{o1}は水素原子又は置換基を表す。

X¹~X⁴中、少なくとも2つが窒素原子であるのが好ましく、少なくともX¹及びX⁴が窒素原子であるのがより好ましく、X¹及びX⁴のみが窒素原子であるのが更に好ましい。

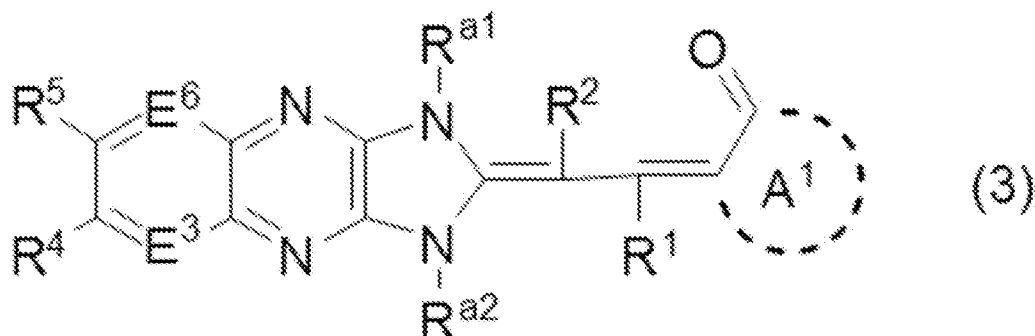
R^{o1}が複数存在する場合、複数存在するR^{o1}は、互いに結合して環を形成してもよい。複数存在するR^{o1}が、互いに結合して形成する環としては、芳香環が好ましく、ベンゼン環又はピリジン環がより好ましい。複数存在するR^{o1}が、互いに結合して形成する環が、更に置換基を有してもよい。

[0082] ・式(3)で表される化合物

式(1)で表される化合物は、式(3)で表される化合物であるのがより好ましい。

[0083]

[化10]



[0084] 式(3)中のA¹は、式(1-1) (又は式(1-1a))中のA¹と同義であり、好ましい条件も同様である。

式(3)中のR¹及びR²は、式(1)中のR¹及びR²と同義であり、好ましい条件も同様である。

E³は、窒素原子(-N=)又は-CR³=を表す。

E⁶は、窒素原子(-N=)又は-CR⁶=を表す。

E³及びE⁶は、「E³が-CR³=であり、E⁶が-CR⁶=である形態」、「E³が-N=であり、E⁶が-CR⁶=である形態」、又は、「E³が-CR³=であり、E⁶が-N=である形態」が好ましく、「E³が-CR³=であり、E⁶が-CR⁶=である形態」がより好ましい。

R³~R⁶は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

R³~R⁶は、それぞれ独立に、水素原子、アルコキシ基、シリル基、塩素原子、フッ素原子、シアノ基、又は、アルキル基が好ましく、水素原子、アルキル基部分の炭素数が1~3のアルコキシ基、塩素原子、フッ素原子、シアノ基、又は、炭素数が1~4のアルキル基がより好ましい。

R³~R⁶中、置換基を表すR³~R⁶の数は0~2が好ましい。R³~R⁶のうちの1以上が置換基を表す場合、R⁴及び/又はR⁵が置換基を表すのが好ましい。

E³が-CR³=である場合のR³とR⁴、R⁴とR⁵、及び、E⁶が-CR⁶=である場合のR⁵とR⁶は、それぞれ独立に、互いに結合して環を形成しても

よい。R³とR⁴、R⁴とR⁵、及び、R⁵とR⁶が互いに結合して形成する環は、単環でも多環でもよく、芳香族でも非芳香族でもよく、置換基を有してもよい。

上記環の環員原子数は5～12が好ましく、5～7がより好ましい。

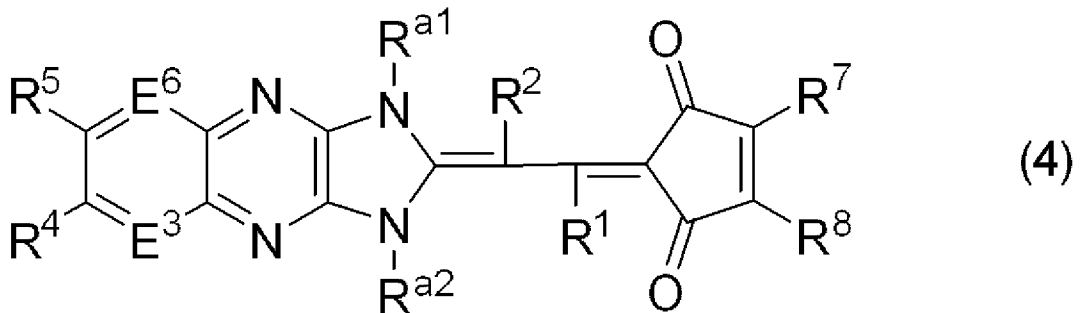
例えば、R³とR⁴、R⁴とR⁵、又は、R⁵とR⁶（好ましくはR⁴とR⁵）が互いに結合して、更に置換基を有してもよいベンゼン環を形成するのも好ましい。この場合、E³及びE⁶含む環に対して、ベンゼン環（更に置換基を有してもよいベンゼン環）が縮環することとなる。

式（3）中のR^{a1}及びR^{a2}は、式（1）中のR^{a1}及びR^{a2}と同義であり、好ましい条件も同様である。

[0085] ・式（4）で表される化合物

式（1）で表される化合物は、式（4）で表される化合物でもよい。

[0086] [化11]



[0087] 式（4）中のR¹及びR²は、式（1）中のR¹及びR²と同義であり、好ましい条件も同様である。

式（4）中のE³及びE⁶は、式（3）中のE³及びE⁶と同義であり、好ましい条件も同様である。

式（4）中のR³～R⁶は、式（3）中のR³～R⁶と同義であり、好ましい条件も同様である。

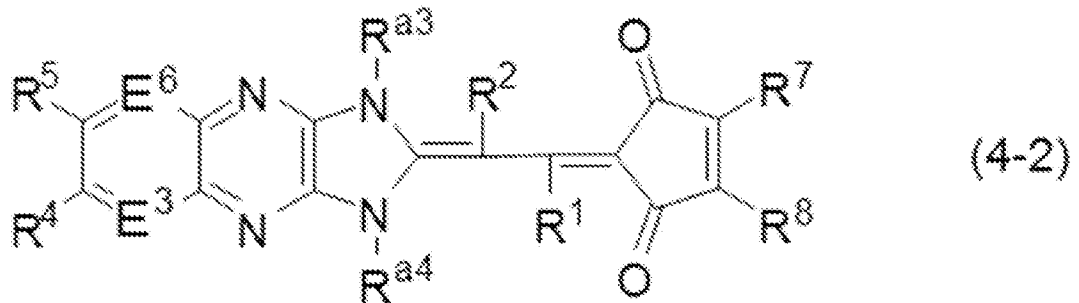
式（4）中のR⁷及びR⁸は、式（AX）中のR⁷及びR⁸と同義であり、好ましい条件も同様である。

式（4）中のR^{a1}及びR^{a2}は、式（1）中のR^{a1}及びR^{a2}と同義であり、好ましい条件も同様である。

[0088] 式(4-2)で表される化合物

式(4)で表される化合物の好適な一形態として、式(4-2)で表される化合物が挙げられる。

[0089] [化12]



[0090] 式(4-2)中の R^1 及び R^2 は、式(1)中の R^1 及び R^2 と同義であり、好ましい条件も同様である。

式(4-2)中の E^3 及び E^6 は、式(3)中の E^3 及び E^6 と同義であり、好ましい条件も同様である。

式(4-2)中の $R^3 \sim R^6$ は、式(3)中の $R^3 \sim R^6$ と同義であり、好ましい条件も同様である。

式(4-2)中の R^7 及び R^8 は、式(A X)中の R^7 及び R^8 と同義であり、好ましい条件も同様である。

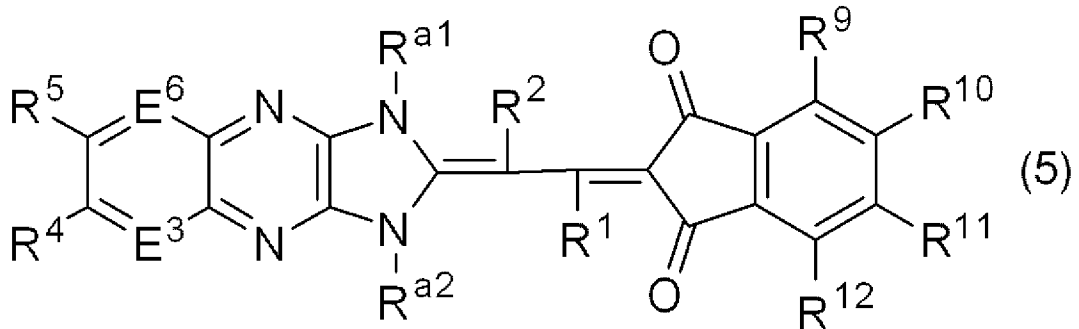
式(4-2)中の R^{a3} 及び R^{a4} は、それぞれ独立に、式(X)で表される基、 $-C(R^{L1})(R^{L2})(R^{L3})$ 、置換基を有してもよい多環のアリール基、又は、置換基を有してもよい多環のヘテロアリール基を表す。但し、 R^{a3} 及び R^{a4} は、互いに異なる基を表す。

式(4-2)中の R^{a3} 及び R^{a4} における式(X)で表される基、 $-C(R^{L1})(R^{L2})(R^{L3})$ 、置換基を有してもよい多環のアリール基、及び、置換基を有してもよい多環のヘテロアリール基は、式(1)中の R^{a1} 及び R^{a2} に関して説明した式(X)で表される基、 $-C(R^{L1})(R^{L2})(R^{L3})$ 、置換基を有してもよい多環のアリール基、及び、置換基を有してもよい多環のヘテロアリール基とそれぞれ同義であり、好ましい条件も同様である。

[0091] 式 (5) で表される化合物

式 (1) で表される化合物は、式 (5) で表される化合物でもよい。

[0092] [化13]



[0093] 式 (5) 中の R^1 及び R^2 は、式 (1) 中の R^1 及び R^2 と同義であり、好ましい条件も同様である。

式 (5) 中の E^3 及び E^6 は、式 (3) 中の E^3 及び E^6 と同義であり、好ましい条件も同様である。

式 (5) 中の $R^3 \sim R^6$ は、式 (3) 中の $R^3 \sim R^6$ と同義であり、好ましい条件も同様である。

式 (5) 中の $R^9 \sim R^{12}$ は、式 (AY) 中の $R^9 \sim R^{12}$ と同義であり、好ましい条件も同様である。

式 (5) 中の R^{a1} 及び R^{a2} は、式 (1) 中の R^{a1} 及び R^{a2} と同義であり、好ましい条件も同様である。

[0094] 以下に、式 (1) で表される化合物を例示する。

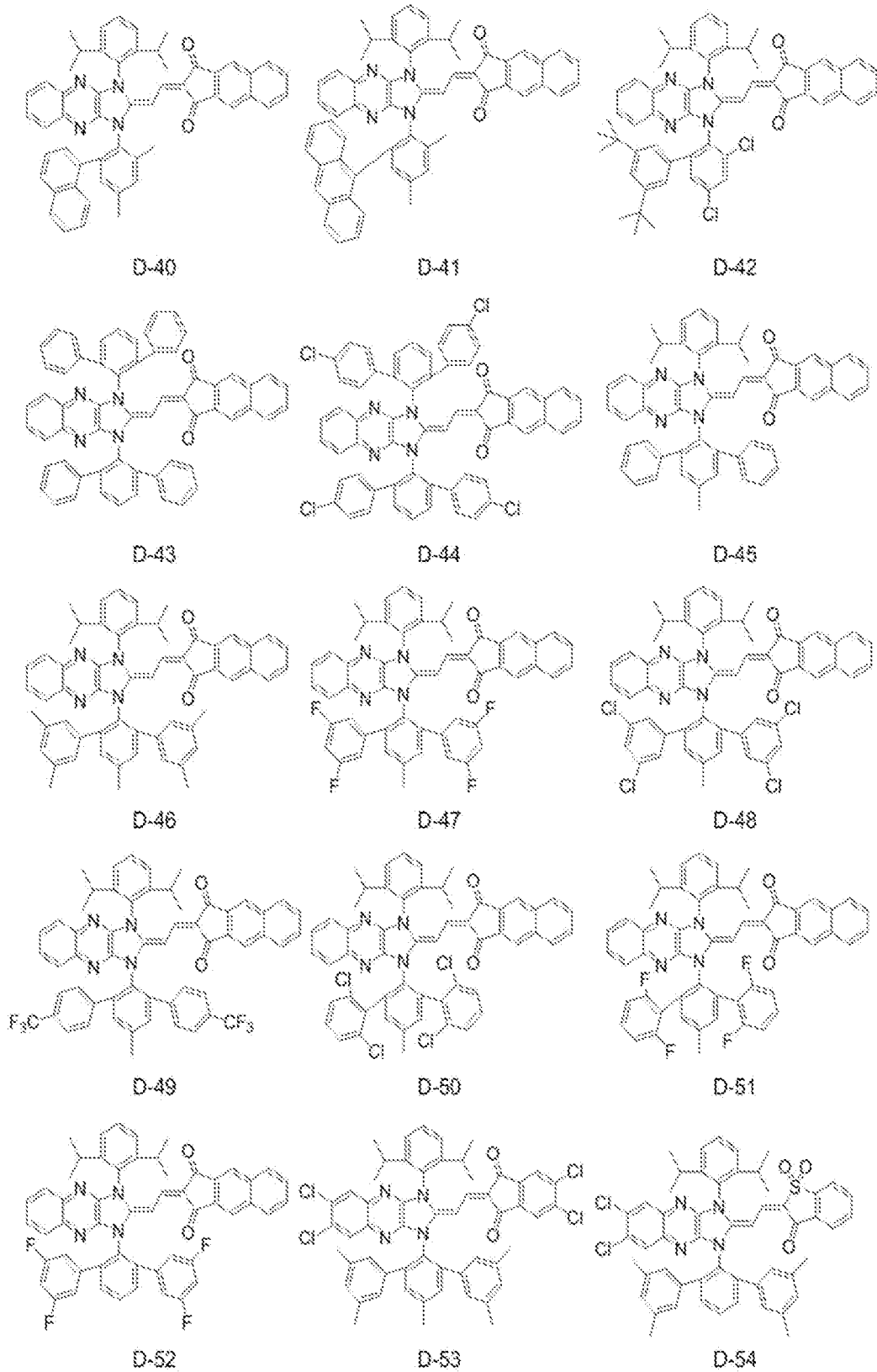
なお、下記に例示する化合物を式 (1) に当てはめた場合において、 R^1 が結合する炭素原子とそれに隣接する炭素原子とで構成される $C=C$ 二重結合に基づいて区別され得る幾何異性体について、下記に例示する式 (1) で表される化合物はそのいずれをも含む。つまり、上記 $C=C$ 二重結合に基づいて区別されるシス体とトランス体とは、いずれも下記に例示する式 (1) で表される化合物にそれぞれ含まれる。

下記例示中、Me はメチル基を表し、Ph はフェニル基を表す。

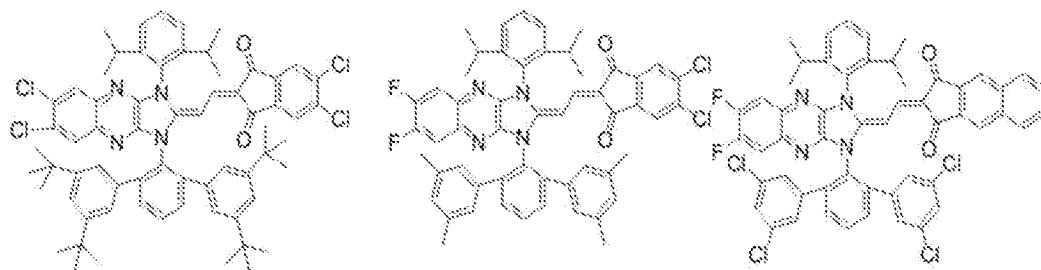
また、式 (1) で表される化合物としては、下記例示化合物のほか、国際公開第 2020/013246 号の段落 [0091] ~ [0095] に記載

の化合物も挙げられ、本内容はこの明細書に組み込まれる。

[0095] [化14]



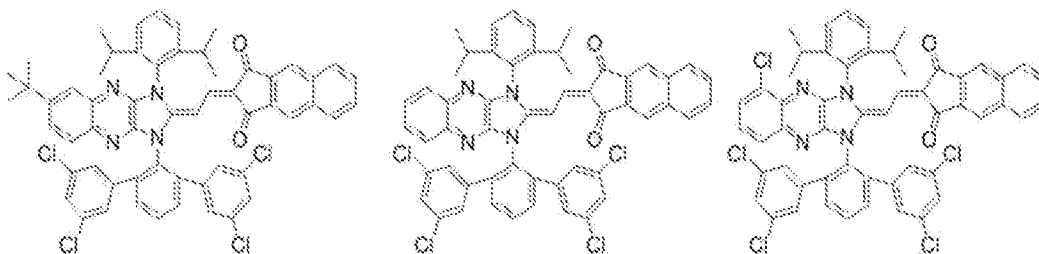
[0096] [化15]



D-55

D-56

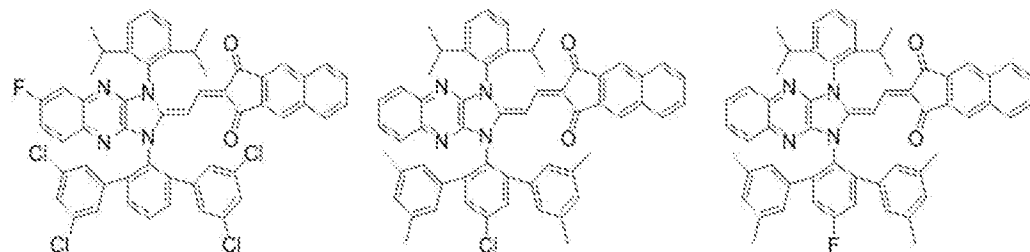
D-57



D-58

D-59

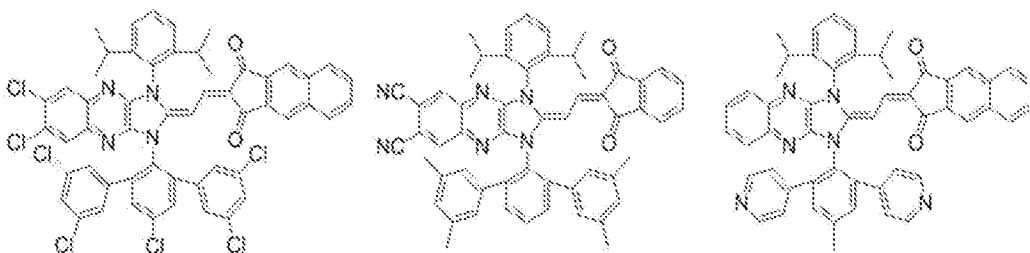
D-60



D-61

D-62

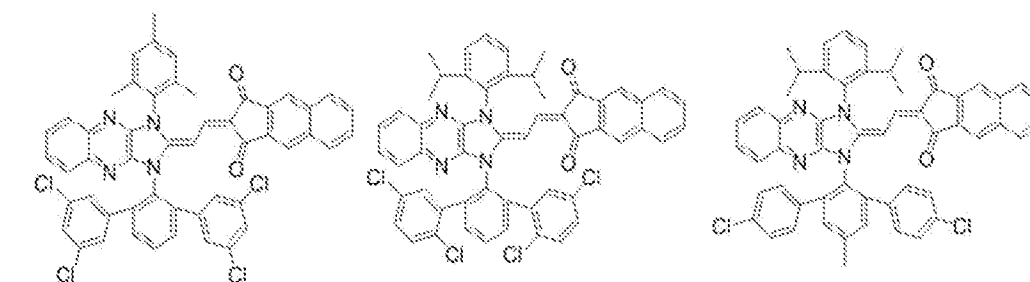
D-63



D-64

D-65

D-66



D-67

D-68

D-69

[0097] 第1化合物の分子量は特に制限されないが、300~1200が好ましい。分子量が1200以下であれば、蒸着温度が高くならず、化合物の分解が

起こりにくい。分子量が300以上であれば、蒸着膜のガラス転移点が低くならず、光電変換素子の耐熱性が向上する。

[0098] 第1化合物の極大吸収波長は、490～600nmが好ましく、510～590nmがより好ましく、530～590nmが更に好ましい。

[0099] 第1化合物は、後述のn型半導体材料とのエネルギー準位のマッチングの点で、単独膜でのイオン化ポテンシャルが5.0～6.2eVである化合物であることが好ましく、5.2～6.1eVである化合物であることがより好ましく、5.4～6.0eVである化合物であることが更に好ましい。

なお、本明細書において、イオン化ポテンシャルは化合物の単独膜を理研計器製の光電子分光装置のAC-2で測定した値である。

[0100] 光電変換膜全体に対する第1化合物の含有量（＝（第1化合物の単層換算での膜厚／光電変換膜全体の膜厚）×100）は5～70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。

[0101] （第2化合物）

続いて、第2化合物について説明する。

第2化合物は、第1化合物とは異なる化合物であり、第1化合物の極大吸収波長 λ_1 と、第2化合物の極大吸収波長 λ_2 との関係を示す、下記式（X）の関係を満たす極大吸収波長を有する化合物である。

$$-20\text{nm} \leq \lambda_1 - \lambda_2 \leq 20\text{nm} \quad \dots \text{式 (X)}$$

[0102] なかでも、第1化合物の極大吸収波長 λ_1 と、第2化合物の極大吸収波長 λ_2 とは、式（X-1）の関係を満たすことが好ましく、式（X-2）の関係を満たすことがより好ましい。

$$-10\text{nm} \leq \lambda_1 - \lambda_2 \leq 10\text{nm} \quad \dots \text{式 (X-1)}$$

$$-5\text{nm} \leq \lambda_1 - \lambda_2 \leq 5\text{nm} \quad \dots \text{式 (X-2)}$$

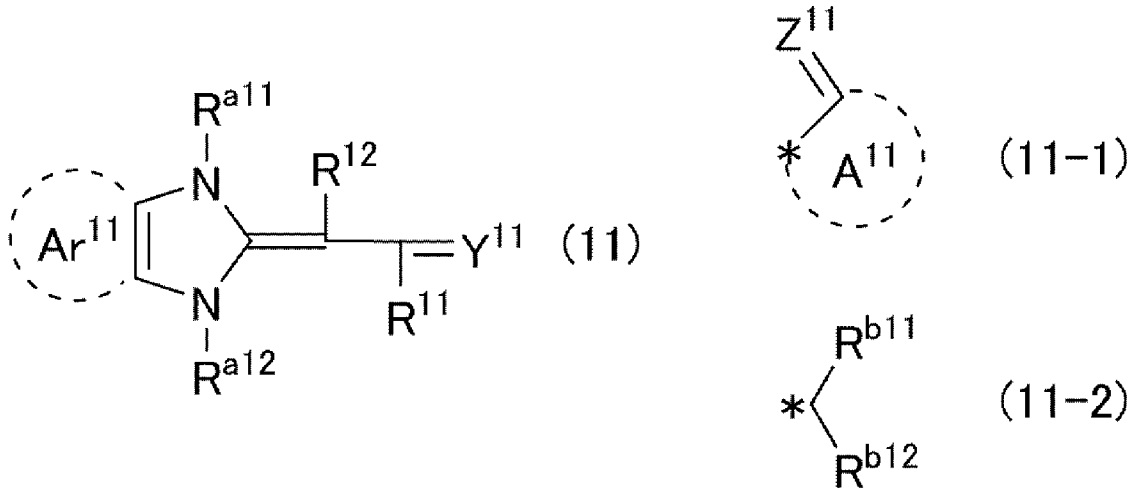
[0103] 第2化合物としては、より具体的には、イミダゾリン骨格を有する化合物、ピロメテンハウ素錯体、サブフタロシアニン化合物、スクアリリウム化合物、及び、トリアリールアミン骨格を有する化合物からなる群から選択される化合物が好ましく、イミダゾリン骨格を有する化合物がより好ましく、後

述する式(11)で表される化合物が更に好ましい。

[0104] ・イミダゾリン骨格を有する化合物

イミダゾリン骨格を有する化合物としては、例えば、式(11)で表される化合物が挙げられる。

[0105] [化16]



[0106] 式(1)中、 Y^{11} は、式(11-1)で表される基、又は式(11-2)で表される基を表す。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、式(11-1)で表される基が好ましい。式(11-1)及び式(11-2)中の*は、結合位置を表し、*が付された炭素原子と、 R^{11} と結合する炭素原子とが2重結合を形成している。

[0107] 式(1-1)中、 Z^{11} は、酸素原子、硫黄原子、 $=NR^{Z11}$ 、又は、 $=CR^{Z12}R^{Z13}$ を表す。

R^{Z11} は水素原子又は置換基を表す。 R^{Z12} 及び R^{Z13} は、それぞれ独立に、シアノ基、又は、 $-COOR^{Z14}$ を表す。 R^{Z14} は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、又は、置換基を有してもよいヘテロアリール基を表す。

Z^{11} は、酸素原子が好ましい。

[0108] 式(11-1)中、 A^{11} は、少なくとも2つの炭素原子を含む、置換基を有してもよい環を表す。なお、2つの炭素原子とは、式(11-1)中に明示される Z^{11} と結合している炭素原子と、上記 Z^{11} と結合している炭素原子

に隣接する、式(11-1)中に明示された炭素原子(R^{11} と結合する炭素原子と二重結合で結合している炭素原子)とを意図し、いずれの炭素原子も A^{11} を構成する原子である。

A^{11} で表される置換基を有してもよい環の具体的な態様、及び好適態様は、 A^1 で表される置換基を有してもよい環の具体的な態様、及び好適態様と同一である。

[0109] 式(11-2)中、 R^{b11} 及び R^{b12} は、それぞれ独立に、シアノ基又は $-COOR^{b13}$ を表す。

R^{b13} は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基(フェニル基等)、又は、置換基を有してもよいヘテロアリール基を表す。

[0110] 式(11)中、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 R^{11} 及び R^{12} は、水素原子が好ましい。

R^{a11} 及び R^{a12} は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアリール基、 $-C(R^{L11})(R^{L12})(R^{L13})$ 、又は、置換基を有してもよいヘテロアリール基を表す。但し、 R^{a11} 及び R^{a12} は、互いに異なる基を表す。

$-C(R^{L11})(R^{L12})(R^{L13})$ における $R^{L11} \sim R^{L13}$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロアリール基、又は、水素原子を表し、 $R^{L11} \sim R^{L13}$ のうち、2つ以上は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、又は、置換基を有してもよいヘテロアリール基を表す。

$R^{L11} \sim R^{L13}$ で表される置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、及び、置換基を有してもよいヘテロアリール基は、互いに結合して環を形成してもよい。

[0111] 式(11)中の R^{a11} 、 R^{a12} 、及び $R^{L11} \sim R^{L13}$ の具体的な態様、及び好適態様は、式(1)中の R^{a1} 、 R^{a2} 、及び $R^{L1} \sim R^{L3}$ の具体的な態様、及び好適態様と同一である。

[0112] 式(11)中、 Ar^{11} は、置換基を有してもよい芳香環を表す。 Ar^{11} の具体的な態様、及び好適態様は、式(1)中の Ar^1 の具体的な態様、及び好適態様と同一である。

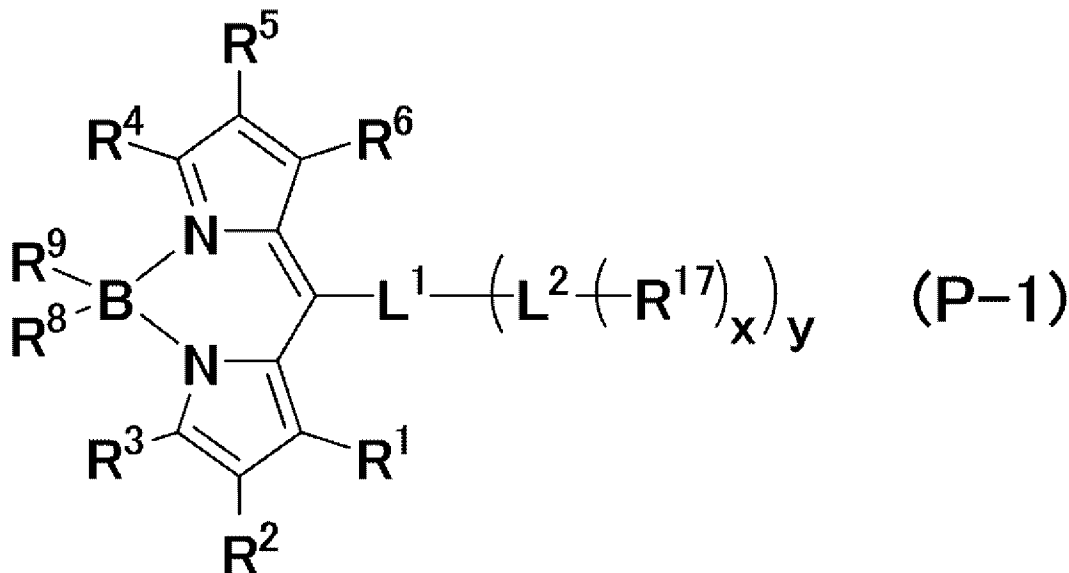
[0113] 式(11)で表される化合物は、上述した式(2)で表される化合物であることが好ましく、上述した式(3)で表される化合物であることがより好ましい。また、式(11)で表される化合物は、式(4)で表される化合物、又は、式(5)で表される化合物であってもよい。

[0114] 式(11)で表される化合物の具体例としては、上述した式(1)で表される化合物として例示した各化合物が挙げられる。

[0115] ・ピロメテンホウ素錯体

ピロメテンホウ素錯体としては、例えば、下記式(P-1)で表される化合物が挙げられる。

[0116] [化17]



[0117] $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は、置換基を表す。

置換基としては、例えば、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよい脂肪族複素環基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、水酸基、チオール基、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ルキルチオ基、置換基を有してもよいアリールエーテル基、置換基を有してもよいアリールチオエーテル基、置換

基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロアリール基、ハロゲン原子、シアノ基、アルデヒド基、置換基を有してもよいカルボニル基、カルボキシル基、置換基を有してもよいオキシカルボニル基、置換基を有してもよいカルバモイル基、置換基を有してもよいアルキルオキシカルボニル基置換基を有してもよいアミノ基、ニトロ基、置換基を有してもよいシリル基、置換基を有してもよいシロキサニル基、置換基を有してもよいボリル基、及び、置換基を有してもよいホスフィンオキシド基が挙げられる。

[0118] R^8 及び R^9 は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよい脂肪族複素環基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、水酸基、チオール基、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ルキルチオ基、置換基を有してもよいアリールエーテル基、置換基を有してもよいアリールチオエーテル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロアリール基、又は、ハロゲン原子を表す。

L^1 は、単結合、又は $(y + 1)$ 価の連結基を表し、単結合、置換基を有してもよいアリーレン基、又は置換基を有してもよいヘテロアリーレン基が好ましい。

L^2 は、単結合、 $(x + 1)$ 価の芳香族炭化水素環基、又は $(x + 1)$ 価の芳香族複素環基を表す。

x 及び y は、それぞれ独立に、1～5の整数を表す。

R^{17} は、電子吸引基を表す。

[0119] また、上記の全ての基において、置換される場合における置換基としては、アルキル基、脂肪族複素環基、アルケニル基、アルキニル基、水酸基、チオール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン原子、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、ボリル基、又は、ホスフィンオキシド基が好ましく、更には、各置換基の説明におい

て好ましいとする具体的な置換基が好ましい。また、これらの置換基は、更に上述の置換基により置換されていてもよい。

- [0120] 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。
アルキル基の炭素数は特に限定されないが、入手の容易性やコストの点から、1～20が好ましく、1～8がより好ましい。
- [0121] アリール基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フルオレニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、ピレニル基、フルオランテニル基、及びトリフェニレニル基が挙げられる。
アリール基の炭素数は特に限定されないが、6～40が好ましく、6～30がより好ましい。
- [0122] R^1 ～ R^6 、 R^8 及び R^9 が、置換基を有してもよいアリール基の場合、アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フルオレニル基、フェナントリル基、又はアントラセニル基が好ましく、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、又はナフチル基がより好ましく、フェニル基、ビフェニル基、又は、ターフェニル基が更に好ましく、フェニル基が特に好ましい。
- [0123] ハロゲン原子とは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子から選ばれる原子を示す。
- [0124] 好ましい電子吸引基としては、フッ素原子、含フッ素アリール基、含フッ素ヘテロアリール基、含フッ素アルキル基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいアルキルオキシカルボニル基、及び、シアノ基が挙げられる。
- [0125] L^1 としては、光安定性の点で、単結合、又は置換基を有してもよいアリーレン基が好ましい。
- [0126] L^2 としては、 $x+1$ 価の芳香族炭化水素環が好ましい。
 L^2 で表される $x+1$ 価の芳香族炭化水素環を構成する環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、及びアントラセン環を挙げられる。
 L^2 で表される $x+1$ 価の芳香族複素環を構成する環としては、公知の環が

挙げられる。

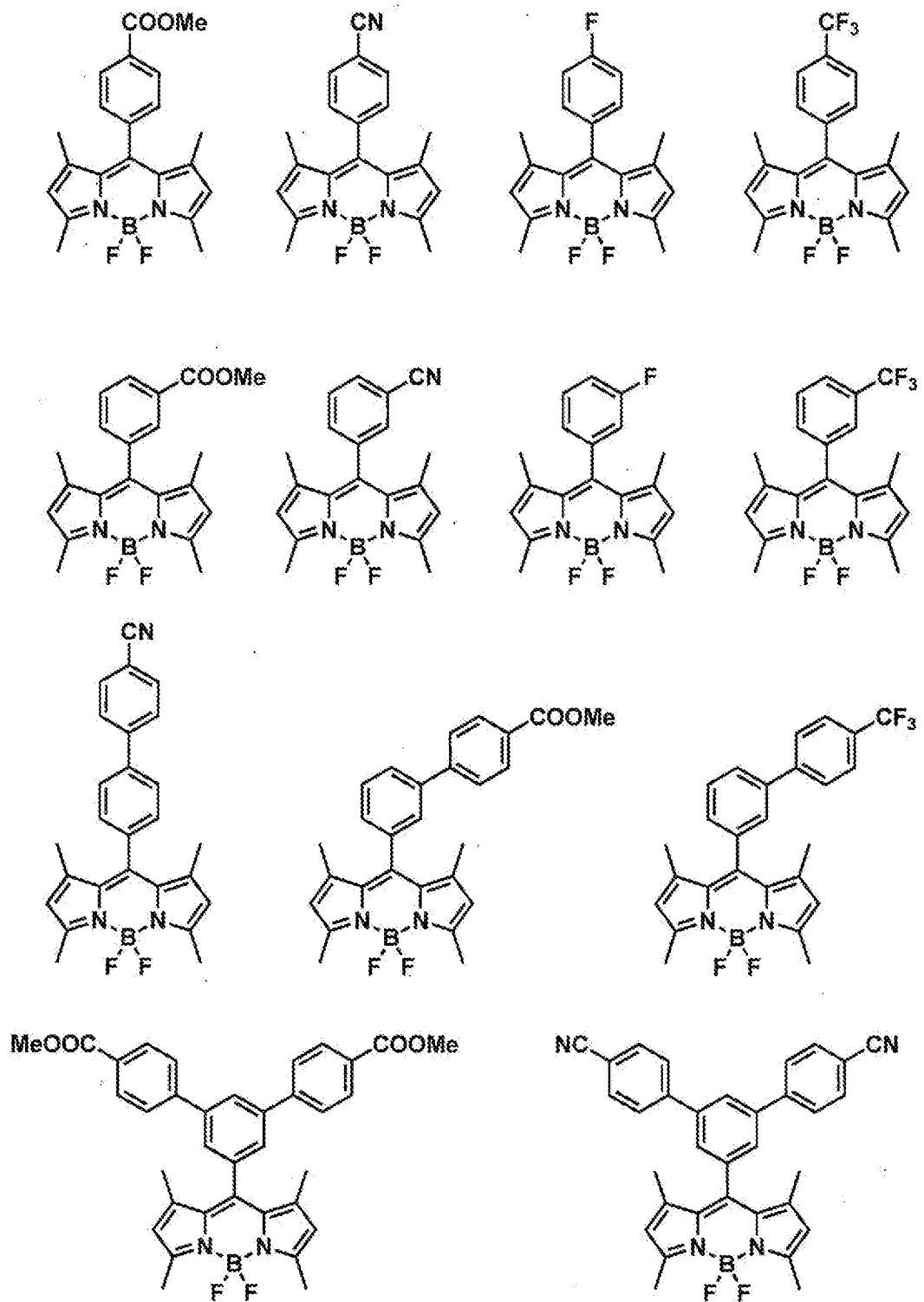
[0127] R^{17} がフッ素のときは、 x 及び y は1～5が好ましい。 R^{17} がフッ素のとき、フッ素は原子数1個であるため、そもそも分子振動による蛍光量子収率の低下がほとんど起こらず、耐久性向上効果の方が大きいため、 R^{17} がフッ素の場合は x 及び y は1～5が好ましい。

[0128] また、式(P-1)で表される化合物の特に好ましい例の一つとして、 R^1 、 R^3 、 R^4 及び R^6 が全て、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有してもよいアルキル基であって、更に L^1 が単結合であり、 L^2 が置換基を有してもよい芳香族炭化水素環であり、 x が5であり、 y が1である場合が挙げられる。

[0129] 式(P-1)で表されるピロメテンホウ素錯体の一例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。また、式(P-1)で表される化合物としては、国際公開第2016/190283号の段落[0136]～[0149]に記載の化合物も挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

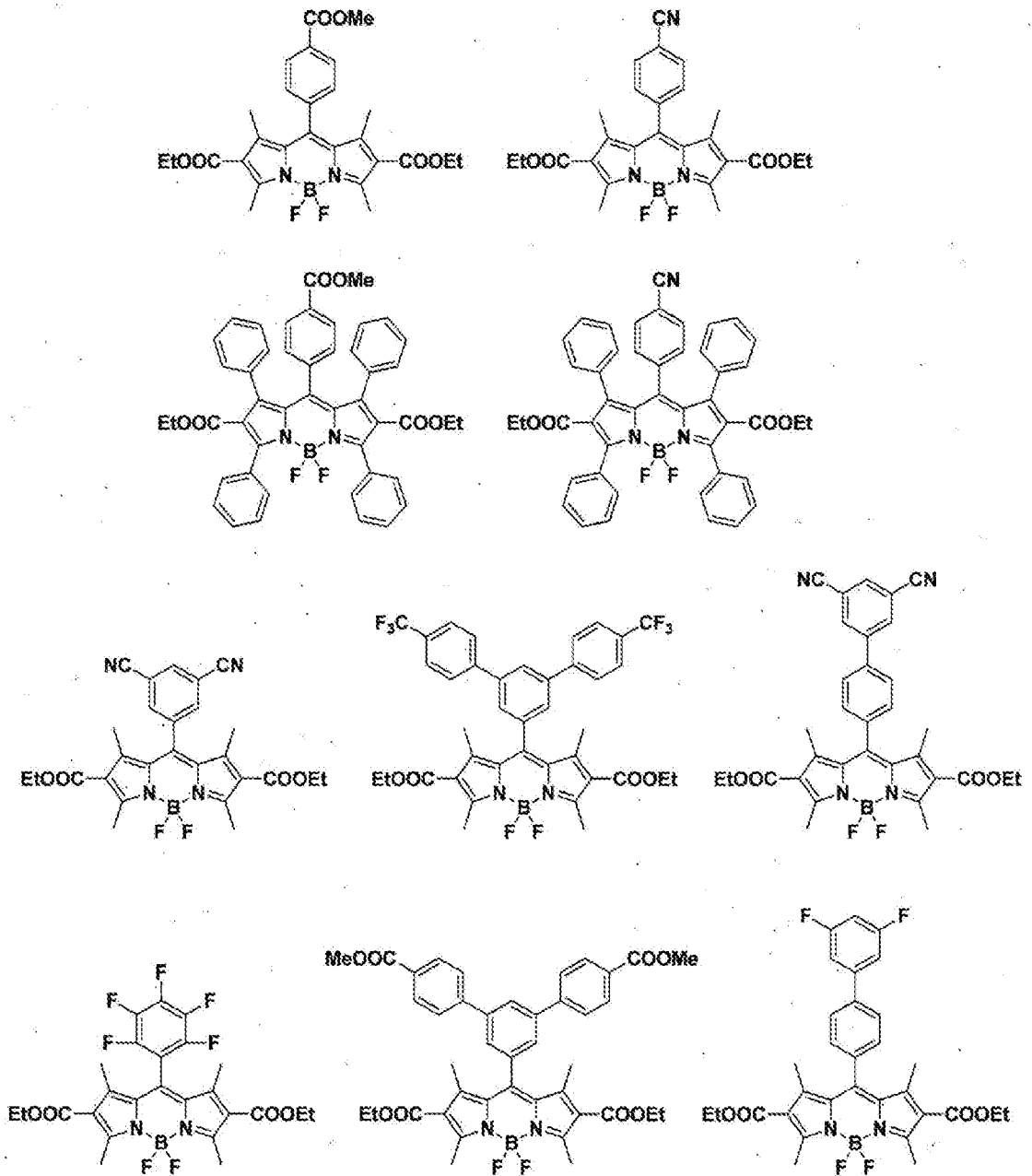
[0130]

[化18]



[0131]

[化19]

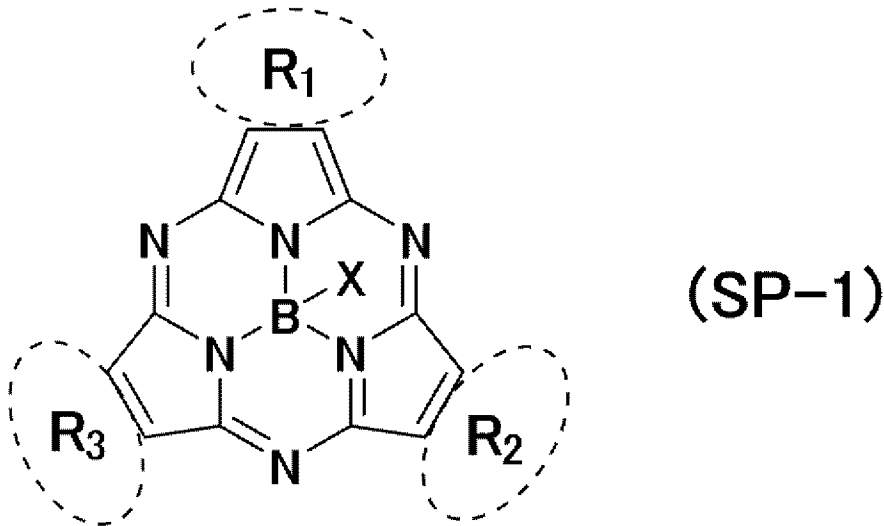


[0132] ・サブフタロシアニン化合物

サブフタロシアニン化合物としては、例えば、下記式（SP-1）で表される化合物が挙げられる。

[0133]

[化20]



[0134] 上記式 (SP-1) において、Xは、ハロゲン原子（好ましくは、フッ素原子又は塩素原子）、ヒドロキシ基、チオール基、アミノ基、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リールオキシ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルキルアミン基、置換基を有してもよいアリールアミン基、置換基を有してもよいアルキルチオ基、又は置換基を有してもよいアリールチオ基を表す。

$R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい環構造を表す。 $R_1 \sim R_3$ のうち少なくとも1つは、環構造中に少なくとも1つのヘテロ原子を含むことが好ましい。

なお、上記式 (SP-1) において、中心のホウ素と窒素との結合のうち、1つは配位結合である。

[0135] 式 (SP-1) 中、 $R_1 \sim R_3$ の環構造中に少なくとも1つ以上のヘテロ原子を含む場合、緑色光を吸収する光電変換膜として好適な光吸収特性を有することができる。具体的には、 $R_1 \sim R_3$ の環構造中に少なくとも1つ以上のヘテロ原子を含む場合、長波長領域の光の吸収が低減し、緑色光領域の光を選択的に吸収することが可能な光吸収特性を有する。

[0136] また、上記式 (SP-1) において、 $R_1 \sim R_3$ のうち少なくとも1つは、置換基を有する環構造であることが好ましい。特に、 $R_1 \sim R_3$ のうち少なく

とも1つが電子求引基にて置換された環構造である場合、式 (SP-1) で表される化合物は、更に高い収率で合成することができるため好ましい。例えば、上記式 (SP-1) において、 $R_1 \sim R_3$ のうち少なくとも1つは、ハロゲン原子を置換基として有する環構造であってもよい。

[0137] ここで、上記式 (SP-1) において、 $R_1 \sim R_3$ は、一部の水素原子が置換基に置換された環構造であってもよいし、全ての水素原子が置換基に置換された環構造であってもよい。また、置換基は、式 (SP-1) で表される化合物が対称性を有するように $R_1 \sim R_3$ の環構造に対して置換されていてもよいし、対称性を有さないように $R_1 \sim R_3$ の環構造に対して置換されていてもよい。

[0138] また、上記式 (SP-1) において、 $R_1 \sim R_3$ は、 π 共役系構造を有する環構造であることが好ましい。 $R_1 \sim R_3$ が π 共役系構造を有する環構造である場合、式 (SP-1) で表される化合物は、490~600 nmの波長の緑色光を吸収するために好適な吸収スペクトルを有することができる。

$R_1 \sim R_3$ で表される環構造は、光電変換膜において緑色光よりも短波長領域である青色光の吸収が減少する点で、芳香環構造であることが好ましい。芳香環構造を構成する芳香環としては、芳香族炭化水素環、及び芳香族複素環が挙げられる。

[0139] また、上記式 (SP-1) において、 $R_1 \sim R_3$ は、任意の環構成原子数の環構造であってもよい。更に、 $R_1 \sim R_3$ は、単環構造であってもよいし、縮環構造であってもよい。但し、 $R_1 \sim R_3$ は、環構成原子数が3~8の環構造であることが好ましく、環構成原子数が6の環構造であることが更に好ましい。

[0140] 更に、 $R_1 \sim R_3$ の環構造中に含まれるヘテロ原子は、窒素原子であることが好ましい。 $R_1 \sim R_3$ の環構造中に窒素原子が含まれる場合、式 (SP-1) で表される化合物は、吸収領域が短波長側に移動し、長波長領域の光の吸収が低減するため、緑色光を吸収する光電変換膜に好適に用いることができる。

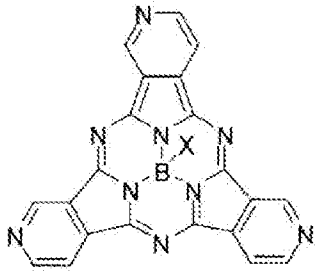
窒素原子を含む環構造としては、例えば、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、テトラジン環、ピロール環、及びイミダゾール環が挙げられる。

なお、 $R_1 \sim R_3$ が環構造中に含むヘテロ原子は、式 (SP-1) で表される化合物が対称性を有するように $R_1 \sim R_3$ の環構造に対して含まれていてもよいし、対称性を有さないように $R_1 \sim R_3$ の環構造に対して含まれていてもよい。

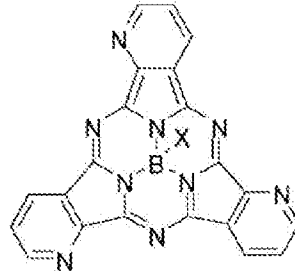
[0141] ここで、サブフタロシアニン化合物の環構造の具体例を以下の構造例 (1) ~ (17) にて示す。しかしながら、本開示の一実施形態に係るサブフタロシアニン化合物の環構造は、下記の構造例 (1) ~ (17) に限定されるものではない。

[0142]

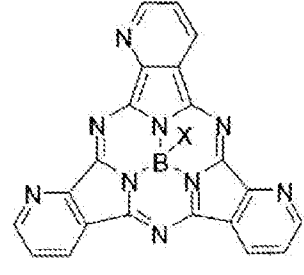
[化21]



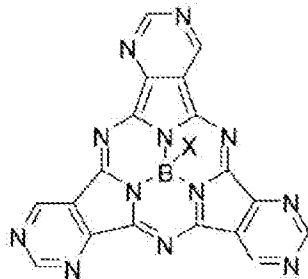
構造例(1)



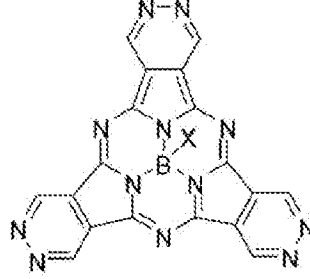
構造例(2)



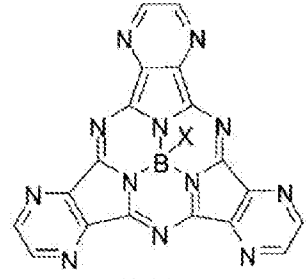
構造例(3)



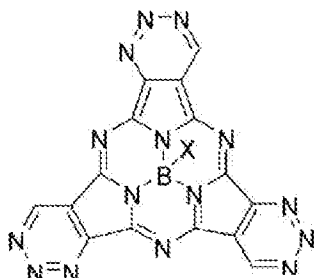
構造例(4)



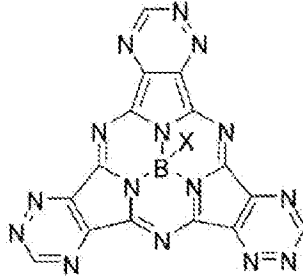
構造例(5)



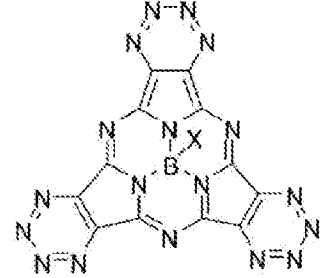
構造例(6)



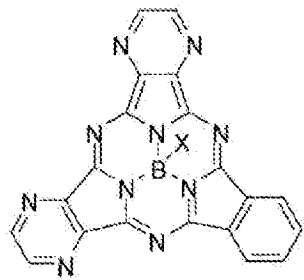
構造例(7)



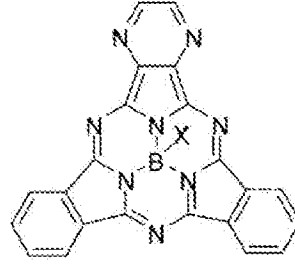
構造例(8)



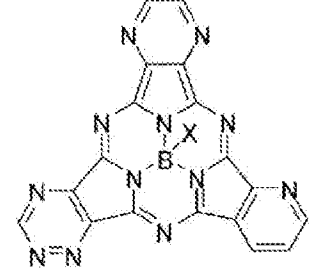
構造例(9)



構造例(10)



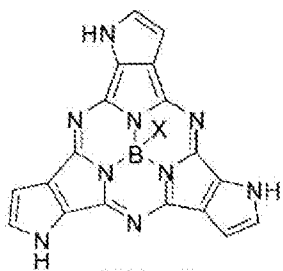
構造例(11)



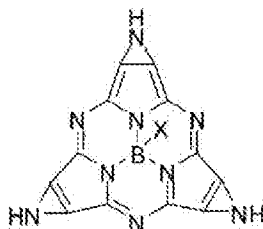
構造例(12)

[0143]

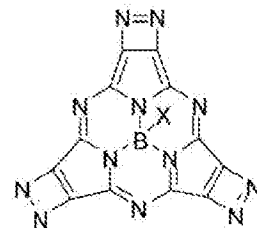
[化22]



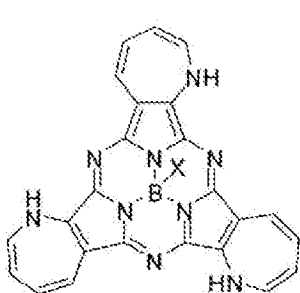
構造例(13)



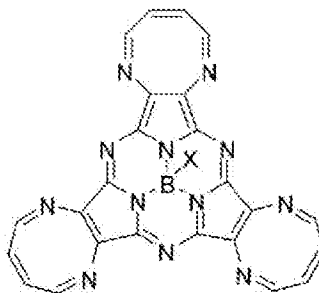
構造例(14)



構造例(15)



構造例(16)



構造例(17)

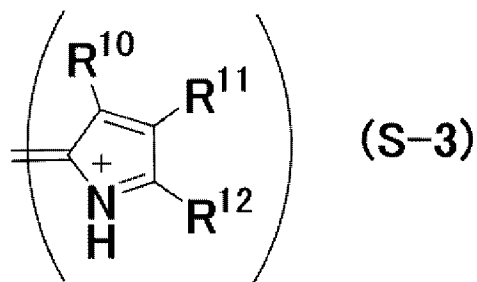
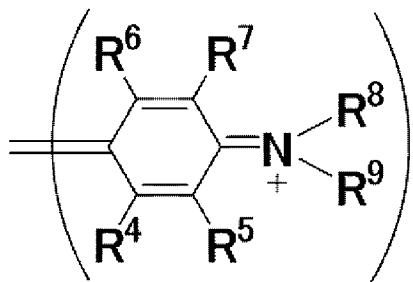
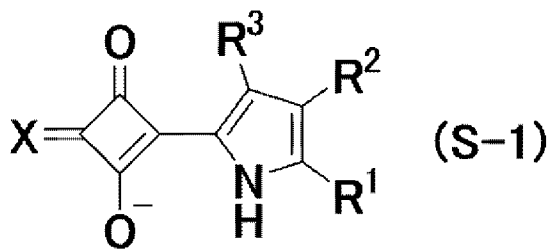
[0144] なお、上記構造例(1)～(17)において、Xは、上述した通りである。

。

[0145] ・スクアリリウム化合物

スクアリリウム化合物としては、例えば、下記式(S-1)で表される化合物が挙げられる。

[0146] [化23]



[0147] 上記式 (S-1) 中、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又はアセチル基を表す。

$R^1 \sim R^3$ が表す炭素数 1 ~ 6 のアルキル基は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であれば直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれにも限定されず、その具体例としては、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、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1, 2-ジメチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1, 1-ジメチルブチル基、1, 2-ジメチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、1-エチル-1-メチルプロピル基及びシクロヘキシル基が挙げられる。

[0148] 式 (S-1) の $R^1 \sim R^3$ としては、 R^1 及び R^3 が炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、かつ R^2 が水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又はアセチル基であることが好ましく、 R^1 及び R^3 が炭素数 1 ~ 6 の直鎖アルキル基であり、かつ R^2 が水素原子、炭素数 1 ~ 6 の直鎖アルキル基又はアセチル基であることがより好ましく、 R^1 及び R^3 が同一の炭素数 1 ~ 6 の直鎖アルキル基であり、かつ R^2 が水素原子、炭素数 1 ~ 6 の直鎖アルキル基又はアセチル基であることが更に好ましく、 R^1 及び R^3 がメチル基であり、かつ R^2 が水素原子、炭素数 1 若しくは 2 の直鎖アルキル基又はアセチル基であることが特に好ましい。

[0149] 上記式 (S-1) 中、*X* は上記式 (S-2) 又は式 (S-3) で示される基を表し、式 (S-3) で示される基であることが好ましい。

上記式 (S-2) 中、 $R^4 \sim R^7$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基又はヒドロキシ基を表し、 $R^4 \sim R^7$ のうちの 1 つがフッ素原子、メチル基、メトキシ基又はヒドロキシ基であり、

かつ残りの3つが水素原子であることが好ましく、 R^4 又は R^6 のどちらか一方がフッ素原子、メチル基、メトキシ基又はヒドロキシ基であり、かつ残りの3つが水素原子であることがより好ましく、 R^4 又は R^6 のどちらか一方がヒドロキシ基であり、かつ残りの3つが水素原子であることが更に好ましい。

[0150] 上記式(S-2)中、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立に、炭素数1~6のアルキル基を表す。

式(S-2)の R^8 及び R^9 が表す炭素数1~6のアルキル基の具体例としては、式(S-1)の R^1 ~ R^3 が表す炭素数1~6のアルキル基の具体例と同じものが挙げられる。

式(S-2)の R^8 及び R^9 としては、炭素数1~6の直鎖のアルキル基であることが好ましく、炭素数1~4の直鎖のアルキル基であることがより好ましい。

[0151] 上記式(S-3)中、 R^{10} ~ R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~6のアルキル基又はアセチル基を表す。

式(S-3)の R^{10} ~ R^{12} が表す炭素数1~6のアルキル基の具体例としては、式(S-1)の R^1 ~ R^3 が表す炭素数1~6のアルキル基の具体例と同じものが挙げられる。

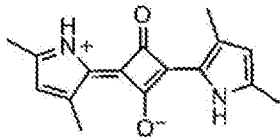
[0152] 式(S-3)の R^{10} ~ R^{12} としては、 R^{10} 及び R^{12} が炭素数1~6のアルキル基であり、かつ R^{11} が水素原子、炭素数1~6のアルキル基又はアセチル基であることが好ましく、 R^{10} 及び R^{12} が炭素数1~6の直鎖アルキル基であり、かつ R^{11} が水素原子、炭素数1~6の直鎖アルキル基又はアセチル基であることがより好ましく、 R^{10} 及び R^{12} が同一の炭素数1~6の直鎖アルキル基であり、かつ R^{11} が水素原子、炭素数1~6の直鎖アルキル基又はアセチル基であることが更に好ましく、 R^{10} 及び R^{12} がメチル基であり、かつ R^{11} が水素原子、炭素数1~2の直鎖アルキル基又はアセチル基であることが特に好ましい。

[0153] 式(S-1)で表される化合物としては、上記 R^1 ~ R^{12} 及びXそれぞれの

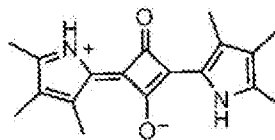
好ましいものの組み合わせのものがより好ましく、より好ましいものの組み合わせのものが更に好ましい。

[0154] 上記式 (S-1) で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

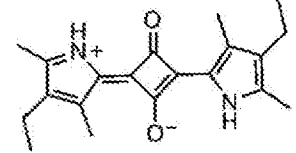
[0155] [化24]



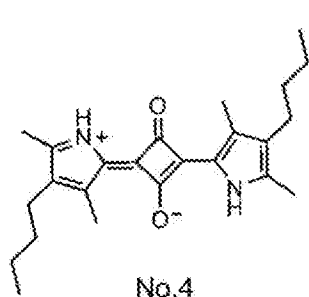
No.1



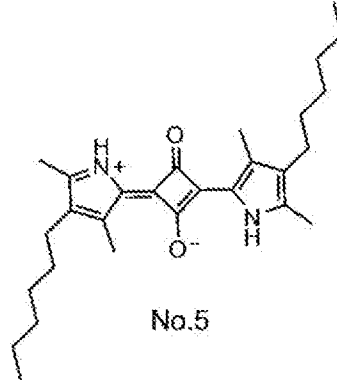
No.2



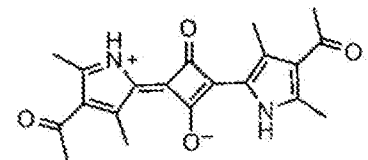
No.3



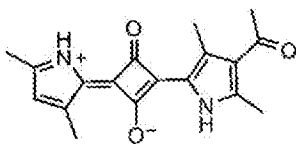
No.4



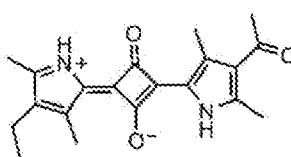
No.5



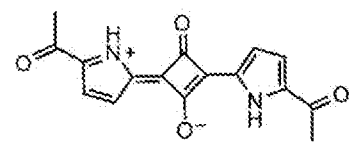
No.6



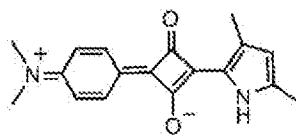
No.7



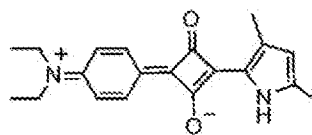
No.8



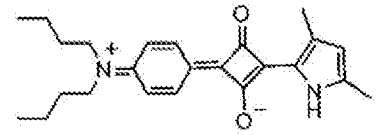
No.9



No.10



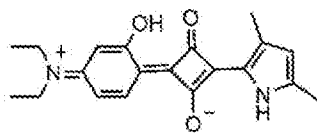
No.11



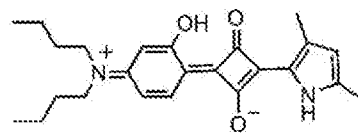
No.12

[0156]

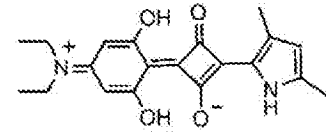
[化25]



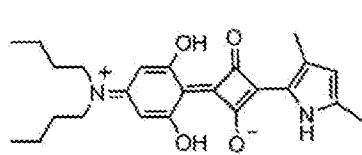
No.13



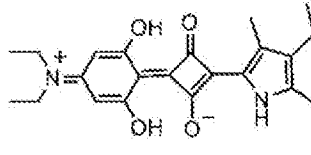
No.14



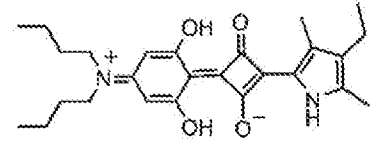
No.15



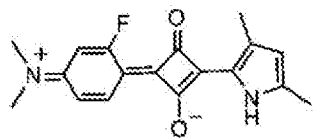
No.16



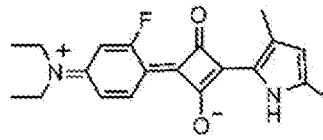
No.17



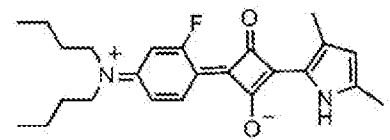
No.18



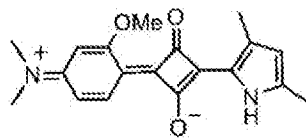
No.19



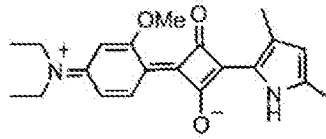
No.20



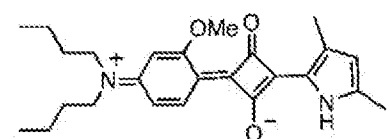
No.21



No.22

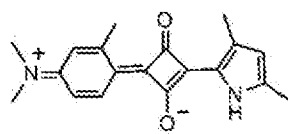


No.23

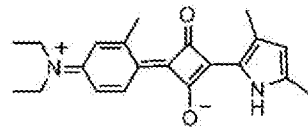


No.24

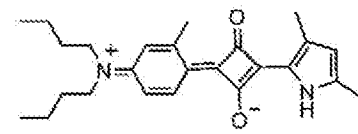
[0157] [化26]



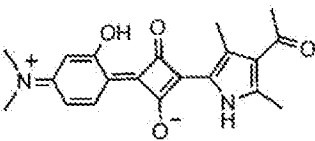
No.25



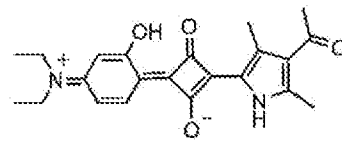
No.26



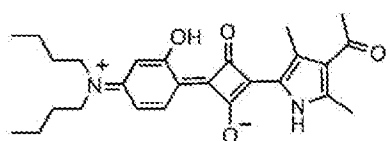
No.27



No.28



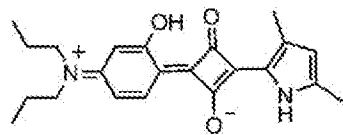
No.29



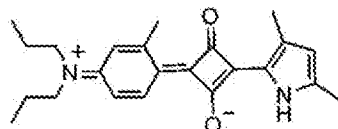
No.30

[0158]

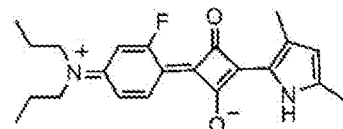
[化27]



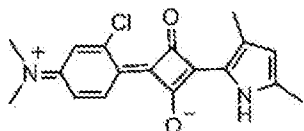
No.31



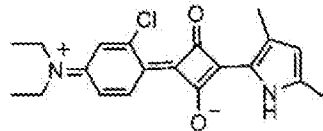
No.32



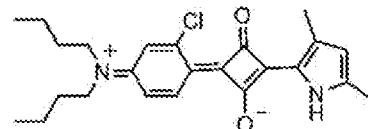
No.33



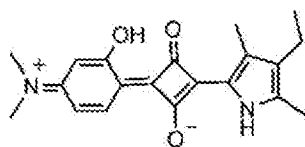
No.34



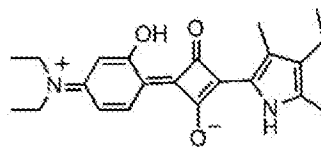
No.35



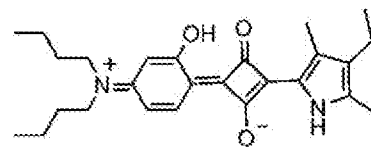
No.36



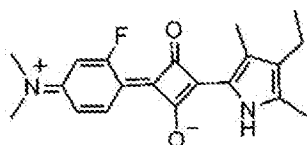
No.37



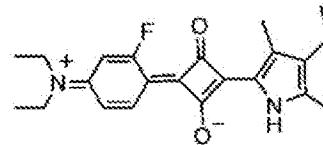
No.38



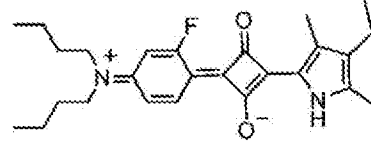
No.39



No.40



No.41



No.42

[0159] ・ トリアリールアミン骨格を有する化合物

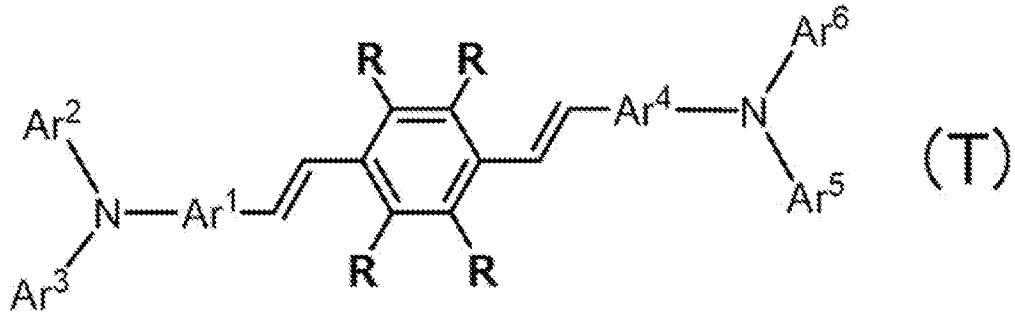
トリアリールアミン骨格を有する化合物としては、例えば、式 (T) で表される化合物、及び式 (U) で表される化合物が挙げられる。トリアリールアミン骨格を有する化合物としては、式 (U) で表される化合物が好ましい。

[0160] ・ ・ 式 (T) で表される化合物

式 (T) を以下に示す。

[0161]

[化28]



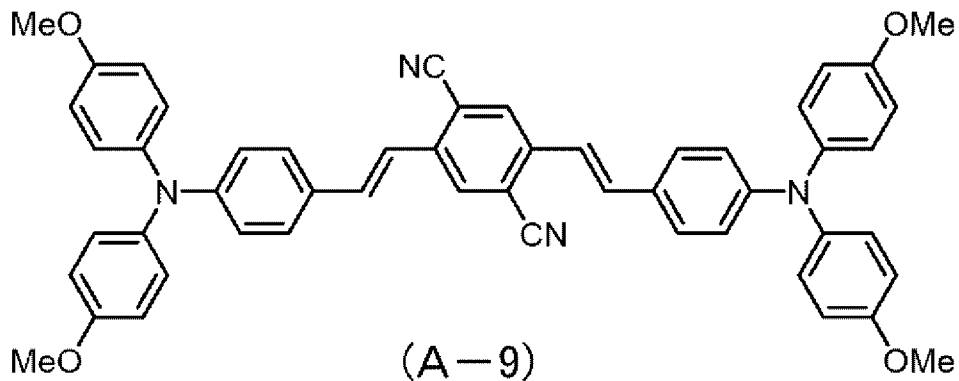
[0162] 式 (T) 中、 Ar^1 及び Ar^4 は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアリーレン基又は置換基を有してもよいヘテロアリーレン基を表す。

Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^5 、及び、 Ar^6 は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアリール基又は置換基を有してもよいヘテロアリール基を表す。

4つ存在する R は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基（好ましくはシアノ基）を表す。

上記式 (T) で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

[0163] [化29]

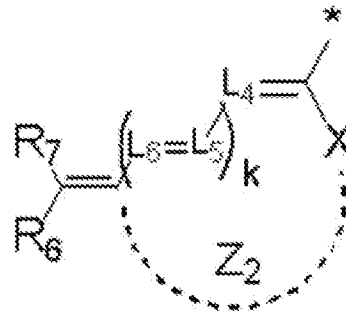
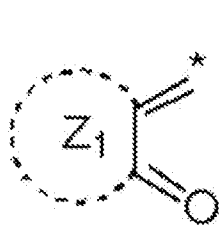
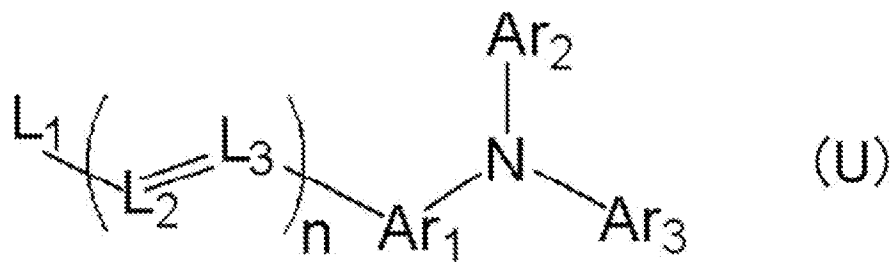


[0164] ・・・式 (U) で表される化合物

式 (U) を以下に示す。

[0165]

[化30]



[0166] 式 (U) 中、 L_2 及び L_3 は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいメチン基を表す。

n は、0～2 の整数を表す。

Ar_1 は、置換基を有してもよいアリーレン基、又は、置換基を有してもよいヘテロアリーレン基を表す。

Ar_2 及び Ar_3 は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルキル基、又は、置換基を有してもよいヘテロアリール基を表す。

Ar_1 と Ar_2 、 Ar_2 と Ar_3 、 Ar_3 と Ar_1 (好ましくは、 Ar_1 におけるアリーレン基又はヘテロアリーレン基における置換基と Ar_2 におけるアリール基又はヘテロアリール基における置換基、 Ar_2 におけるアリール基又はヘテロアリール基における置換基と Ar_3 におけるアリール基又はヘテロアリール基における置換基、及び、 Ar_1 におけるアリーレン基又はヘテロアリーレン基における置換基と Ar_2 におけるアリール基又はヘテロアリール基における置換基) は、それぞれ、互いに結合して環を形成してもよい。

L_1 は、式(U2)で表される基と結合する、置換基を有してもよいメチン基、又は、式(U3)で表される基を表す。

[0167] 式(U2)中、 Z_1 は、 L_1 と結合する炭素原子と上記炭素原子に隣接するカルボニル基を含む環であって、置換基を有してもよい5員環、置換基を有してもよい6員環、又は、5員環及び6員環の少なくともいずれかを含む置換基を有してもよい縮合環を表す。このような環としては、通常メロシアニン色素で酸性核として用いられるものが好ましい。

*は、 L_1 で表される、置換基を有してもよいメチン基との結合位置を表す。

[0168] 式(U3)中、 X は、ヘテロ原子を表す。

Z_2 は、 X を含む環であって、置換基を有してもよい5員環、置換基を有してもよい6員環、置換基を有してもよい7員環、又は、5員環及び6員環及び7員環の少なくともいずれかを含む置換基を有してもよい縮合環を表す。

$L_4 \sim L_6$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいメチン基を表す。

L_5 及び/又は L_6 が複数存在する場合、複数存在する L_5 及び/又は L_6 はそれぞれ同一でも異なってもよい。

R_6 及び R_7 は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 R_6 と R_7 は、互いに結合して環を形成してもよい。

k は、0~2の整数を表す。

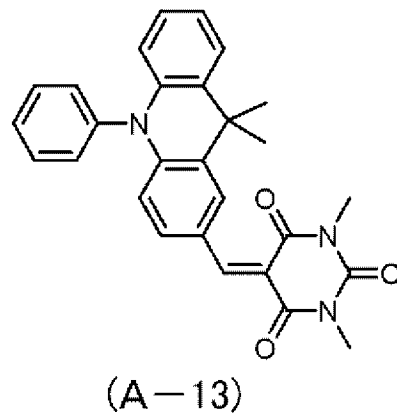
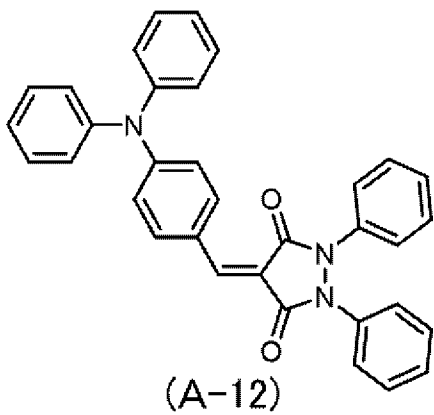
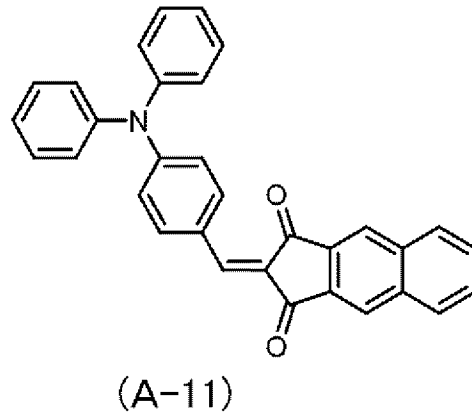
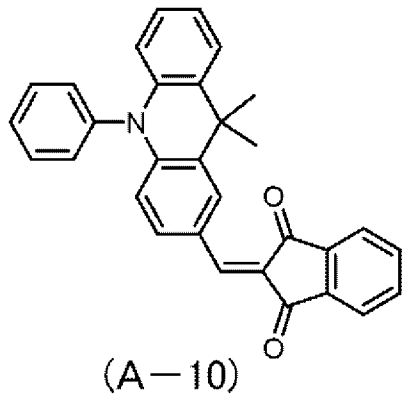
*は、 L_2 又は $A r_1$ に結合する結合位置を表す。

[0169] 式(U)で表される化合物としては、特開2015-118977号公報における一般式(1)で表される化合物も使用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0170] 上記式(U)で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

[0171]

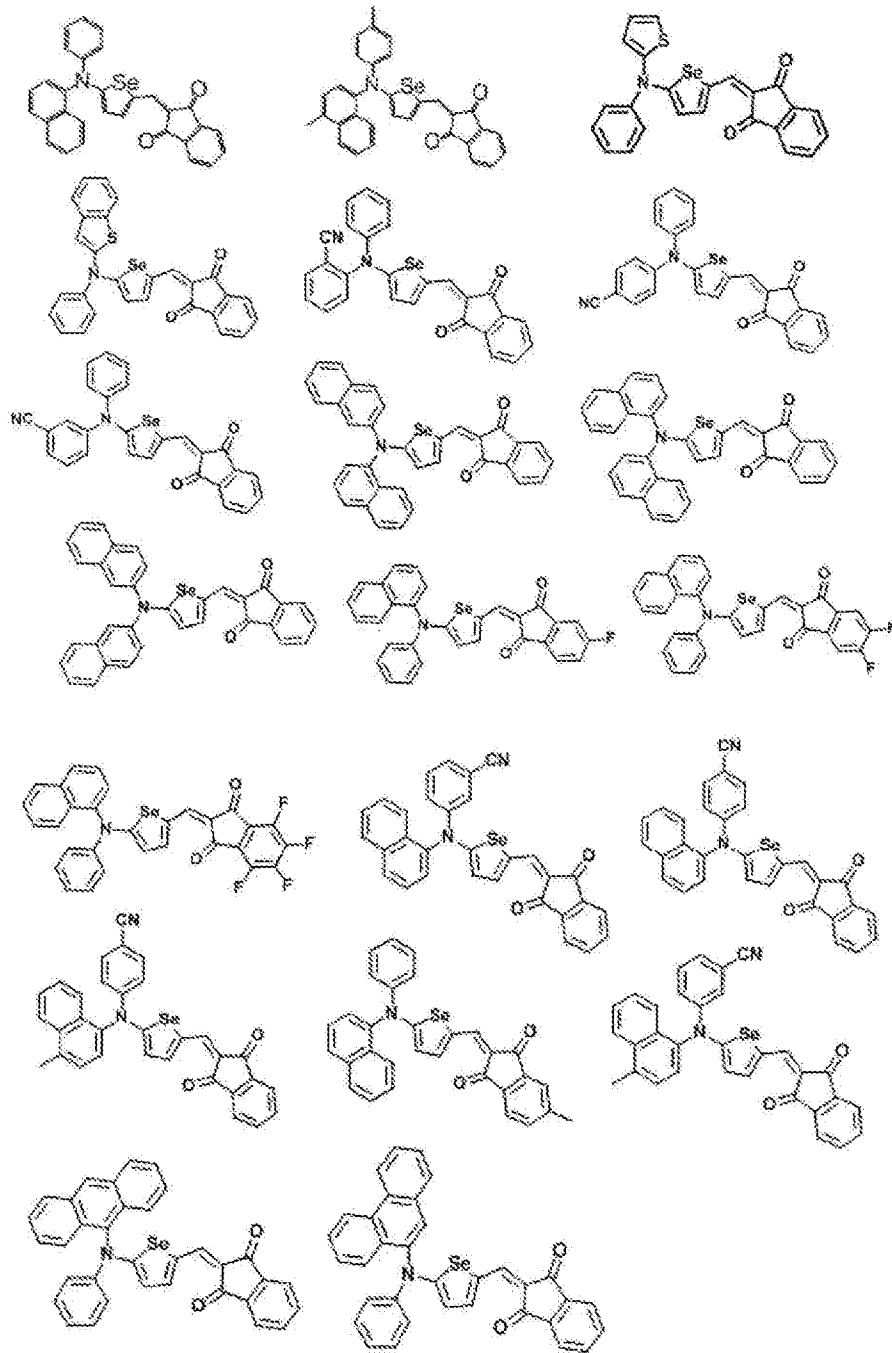
[化31]



[0172] また、上記のほか、下記に示す一般式（5-1）、一般式（5-2）、一般式（5-3）、一般式（5-4）及び一般式（5-5）で表される化合物も式（U）で表されるトリアリールアミン骨格を有する化合物の具体例として挙げる事ができる。

[0173]

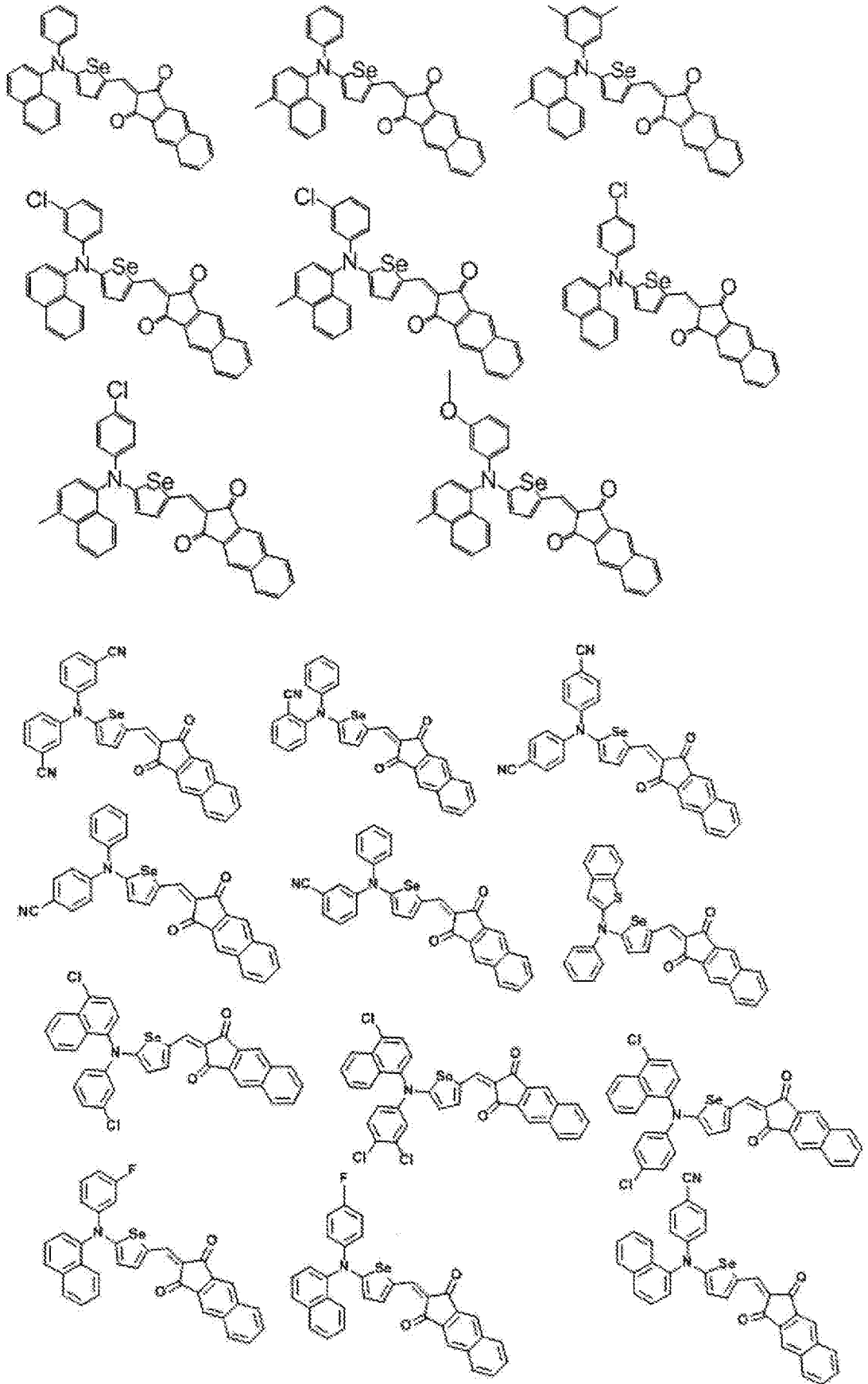
[化32]



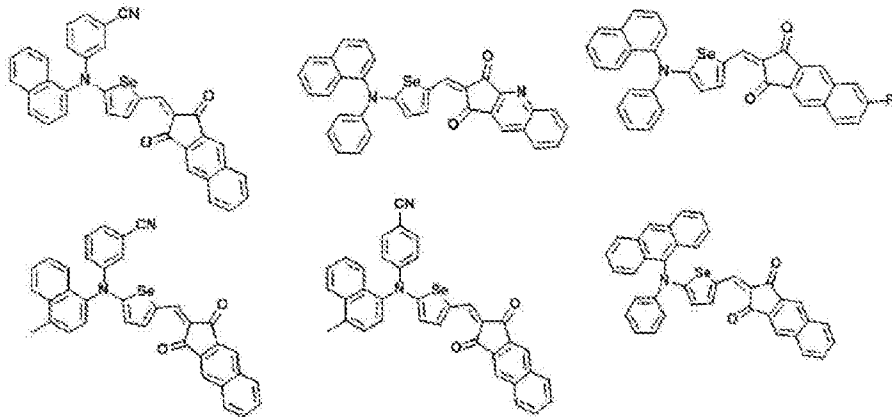
……一般式 (5-1)

[0174]

[化33]

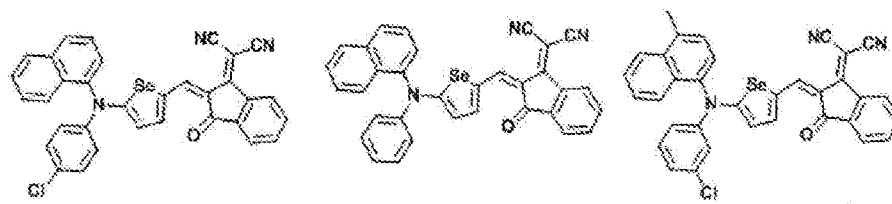


[0175] [化34]



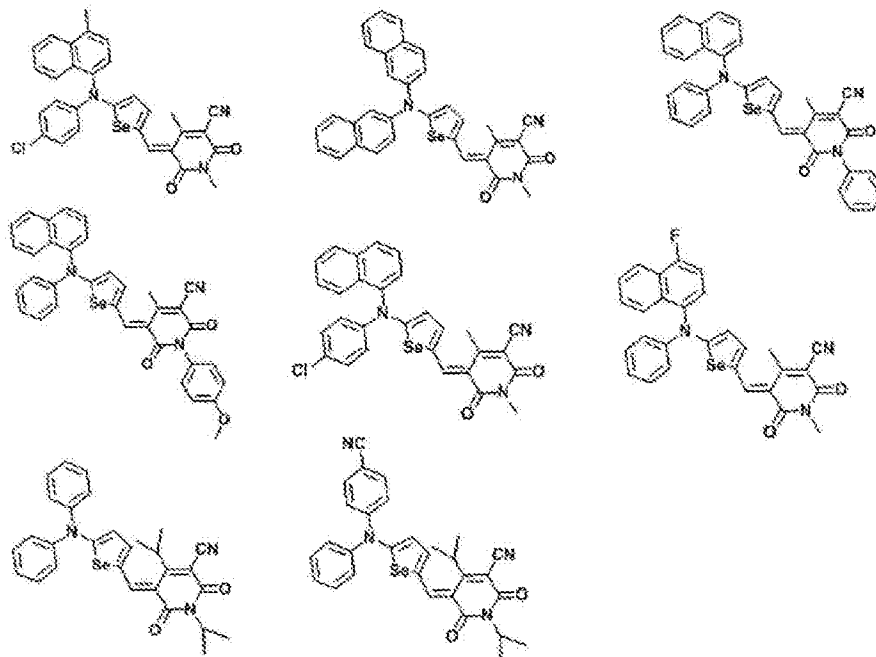
……般式(5-2)

[0176] [化35]



……般式(5-3)

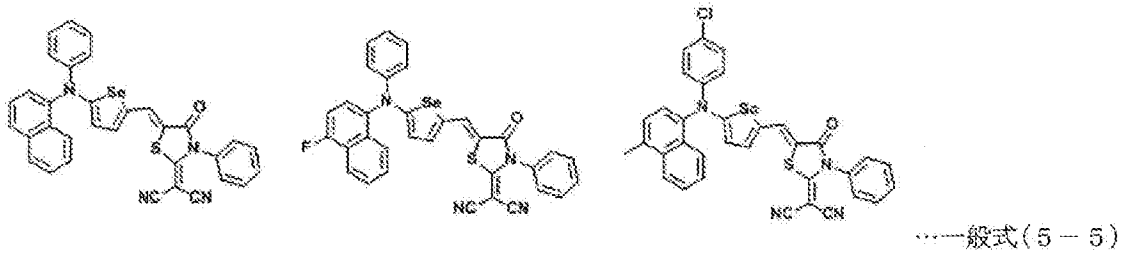
[0177] [化36]



……般式(5-4)

[0178]

[化37]



[0179] 第2化合物の分子量は特に制限されないが、300～1200が好ましい。分子量が1200以下であれば、蒸着温度が高くならず、化合物の分解が起こりにくい。分子量が300以上であれば、蒸着膜のガラス転移点が低くならず、光電変換素子の耐熱性が向上する。

[0180] 第2化合物の極大吸収波長は、490～600nmが好ましく、510～590nmがより好ましく、530～590nmが更に好ましい。

[0181] 第2化合物は、後述のn型半導体材料とのエネルギー準位のマッチングの点で、単独膜でのイオン化ポテンシャルが5.0～6.2eVである化合物であることが好ましく、5.2～6.1eVである化合物であることがより好ましく、5.4～6.0eVである化合物であることがさらに好ましい。

なお、本明細書において、イオン化ポテンシャルは化合物の単独膜を理研計器製の光電子分光装置のAC-2で測定した値である。

[0182] 光電変換膜全体に対する第2化合物の含有量（＝（第2化合物の単層換算での膜厚／光電変換膜全体の膜厚）×100）は5～70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。

[0183] 光電変換膜全体における、第1化合物の含有量に対する第2化合物の含有量の比（第2化合物の単層換算での膜厚／第1化合物の単層換算での膜厚）は、10／90～90／10が好ましく、30／70～70／30がより好ましく、40／60～60／40が更に好ましい。

[0184] <n型半導体材料>

光電変換膜は、第1化合物及び第2化合物以外の他の成分として、n型半導体材料を含むことが好ましい。n型半導体材料は、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。

更に詳しくは、n型半導体材料は、上述の第1化合物及び第2化合物よりも電子輸送性に優れる有機化合物をいう。また、n型半導体材料は、上述の第1化合物及び第2化合物のどちらに対しても電子親和力が大きいことが好ましい。

本明細書において、化合物の電子輸送性（電子キャリア移動度）は、例えば、Time-of-Flight法（飛程時間法、TOF法）、又は、電界効果トランジスタ素子を用いて評価できる。

n型半導体材料の電子キャリア移動度は、 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることが好ましく、 $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることがより好ましく、 $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることが更に好ましい。上記電子キャリア移動度の上限は特に制限されないが、光照射していない状態で微量の電流が流れることを抑制する点から、例えば、 $10 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以下が好ましい。

本明細書において、電子親和力の値としてGaussian '09 (Gaussian社製ソフトウェア)を用いてB3LYP/6-31G(d)の計算により求められるLUMOの値の反数の値（マイナス1を掛けた値）を用いる。

n型半導体材料の電子親和力は、3.0～5.0 eVが好ましい。

[0185] n型半導体材料は、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）；窒素原子、酸素原子、及び、硫黄原子の少なくとも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、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；ジスチリ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；並びに、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。

[0186] なかでも、n型半導体材料は、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ことが好ましい。

ここで、光電変換素子が上記フラーレン類を含む場合、素子性能がより優れることが期待できる一方、フラーレン類は吸収波長が青色領域に存在するために緑色光に対する選択性が悪化させ、本発明の効果に対しては好ましい影響を及ぼさない可能性が考えられる。

しかしながら、光電変換素子がフラーレン類を更に含む場合であっても、本発明の効果が得られることが確認されており、詳細の機序は不明であるものの、第1化合物が非対称構造を有することでフラーレンの凝集抑制にも影響を及ぼし、フラーレン類由来の青色光の吸収も抑制できたものと本発明者らは推察している。

[0187] フラーレンとしては、例えば、フラーレン C_{60} 、フラーレン C_{70} 、フラーレン C_{76} 、フラーレン C_{78} 、フラーレン C_{80} 、フラーレン C_{82} 、フラーレン C_{84} 、フラーレン C_{90} 、フラーレン C_{96} 、フラーレン C_{240} 、フラーレン C_{540} 及びミックスドフラーレンが挙げられる。

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

n型半導体材料がフラーレン類を含む場合、光電変換膜中におけるn型半

導体材料の合計の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／全 n 型半導体材料の単層換算での膜厚）× 100）は、15～100体積％が好ましく、35～100体積％がより好ましい。

[0188] 上段までに記載した n 型半導体材料に代えて、又は、上段までに記載した n 型半導体材料とともに、n 型半導体材料として有機色素を使用してもよい。

n 型半導体材料として有機色素を使用することで、光電変換素子の吸収波長（極大吸収波長）を、任意の波長域にコントロールしやすい。

上記有機色素は、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、ジオキササン色素、ポルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、サブフタロシアニン色素、金属錯体色素、特開 2014-82483 号公報の段落 [0083]～[0089] に記載の化合物、特開 2009-167348 号公報の段落 [0029]～[0033] に記載の化合物、特開 2012-77064 号公報の段落 [0197]～[0227] に記載の化合物、WO 2018-105269 号公報の段落 [0035]～[0038] に記載の化合物、WO 2018-186389 号公報の段落 [0041]～[0043] に記載の化合物、WO 2018-186397 号公報の段落 [0059]～[0062] に記載の化合物、WO 2019-009249 号公報の段落 [0078]～[0083] に記載の化合物、WO 2019-049946 号公報の段落 [0054]～[00

56]に記載の化合物、WO2019-054327号公報の段落[0059]～[0063]に記載の化合物、及び、WO2019-098161号公報の段落[0086]～[0087]に記載の化合物が挙げられる。

n型半導体材料が有機色素を含む場合、光電変換膜中におけるn型半導体材料の合計の含有量に対する上記有機色素の含有量(=(有機色素の単層換算での膜厚/全n型半導体材料の単層換算での膜厚)×100)は、15～100体積%が好ましく、35～100体積%がより好ましい。

[0189] n型半導体材料の分子量は、200～1200が好ましく、200～1000がより好ましい。

[0190] 光電変換膜は、第1化合物及び/又は第2化合物とn型半導体材料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。

また、光電変換膜が、第1化合物と、第2化合物と、n型半導体材料と、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混合層を有することも好ましい。

ここでいう、バルクヘテロ構造は、光電変換膜内で、光電変換膜を構成する材料同士(例えば、第1化合物とn型半導体材料同士、第2化合物とn型半導体材料同士、又は、第1化合物と第2化合物とn型半導体材料同士)が混合、分散している層である。

[0191] 光電変換膜全体に対するn型半導体材料の含有量(=(n型半導体材料の単層換算での膜厚/光電変換膜全体の膜厚)×100)は5～70体積%が好ましく、10～50体積%がより好ましく、15～40体積%が更に好ましく、20～30体積%が最も好ましい。

[0192] 光電変換素子の応答性の点から、光電変換膜全体における、特定化合物(第1化合物と第2化合物とを総称)とn型半導体材料との合計の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の合計/(特定化合物の単層換算での膜厚の合計+n型半導体材料の単層換算での膜厚)×100)は、40～90体積%が好ましく、60～90体積%がより好ましい。

また、光電変換膜が、後述する p 型半導体材料を含む場合、光電変換膜全体における、特定化合物の含有量（＝特定化合物の単層換算での膜厚の合計 /（特定化合物の単層換算での膜厚の合計 + n 型半導体材料の単層換算での膜厚 + p 型半導体材料の単層換算での膜厚） × 100）は、15～75 体積%が好ましく、25～75 体積%がより好ましい。

[0193] なお、光電変換膜は、実質的に、特定化合物と、所望に応じて含まれる n 型半導体材料と、所望に応じて含まれる p 型半導体材料とのみから構成されるのが好ましい。実質的とは、光電変換膜全質量に対して、特定化合物、n 型半導体材料、及び、p 型半導体材料の合計含有量が 95 質量%以上であることを意図する。

[0194] なお、光電変換膜中に含まれる n 型半導体材料は、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

[0195] < p 型半導体材料 >

光電変換膜は、第 1 化合物及び第 2 化合物以外の他の成分として、p 型半導体材料を含むことが好ましい。

p 型半導体材料とは、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。

更に詳しくは、p 型半導体材料とは、上述の第 1 化合物及び第 2 化合物よりも正孔輸送性に優れる有機化合物をいう。

本明細書において、化合物の正孔輸送性（正孔キャリア移動度）は、例えば、Time-of-Flight 法（飛程時間法、TOF 法）、又は、電界効果トランジスタ素子を用いて評価できる。

p 型半導体材料の正孔キャリア移動度は、 $10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることが好ましく、 $10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることがより好ましく、 $10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることが更に好ましい。上記正孔キャリア移動度の上限は特に制限されないが、光照射していない状態で微量の電流が流れることを抑制する点から、例えば、 $10 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以下が好ましい。

また、p 型半導体材料は、上述の第 1 化合物及び第 2 化合物のどちらに対

してもイオン化ポテンシャルが小さいことも好ましい。

また、p型半導体材料が、可視光領域に吸収を持たないことが好ましい。

[0196] 光電変換膜は、第1化合物及び／又は第2化合物と、p型半導体材料と、(好ましくは更に上述のn型半導体材料と)、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。

また、光電変換膜が、第1化合物と、第2化合物と、p型半導体材料と、(好ましくは更に上述のn型半導体材料と)、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も好ましい。

ここでいう、バルクヘテロ構造は、光電変換膜内で、光電変換膜を構成する材料同士(例えば、第1化合物とp型半導体材料同士、第2化合物とp型半導体材料同士、第1化合物と第2化合物とp型半導体材料同士、第1化合物とn型半導体材料とp型半導体材料同士、第2化合物とn型半導体材料とp型半導体材料同士、又は、第1化合物と第2化合物とn型半導体材料とp型半導体材料同士)が混合、分散している層である。

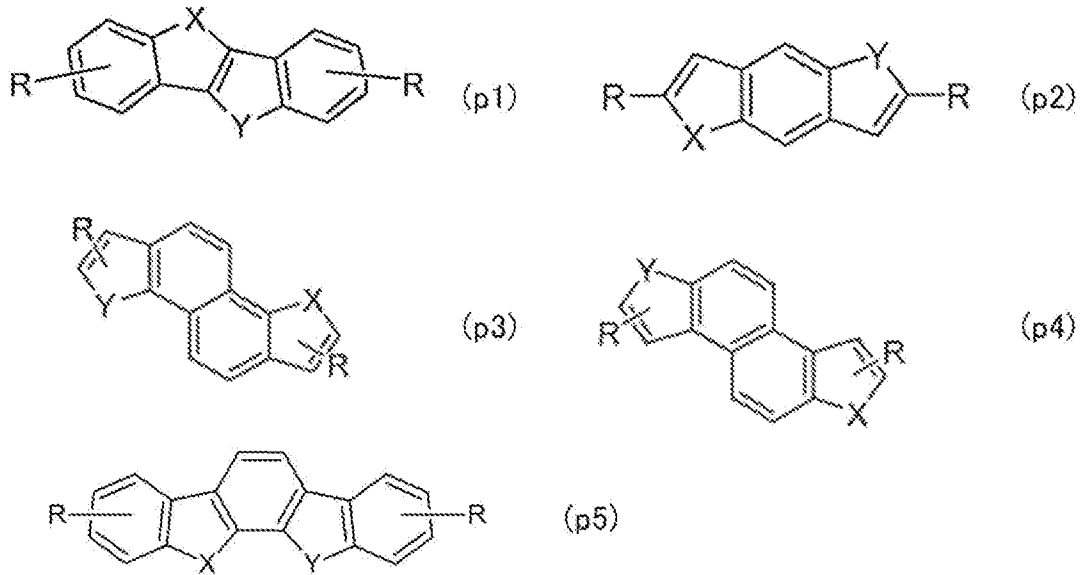
[0197] p型半導体材料としては、例えば、トリアリールアミン化合物(例えば、N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン(TPD)、4, 4'-ビス[N-(ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル(α -NPD)、特開2011-228614号公報の段落[0128]~[0148]に記載の化合物、特開2011-176259号公報の段落[0052]~[0063]に記載の化合物、特開2011-225544号公報の段落[0119]~[0158]に記載の化合物、特開2015-153910号公報の[0044]~[0051]に記載の化合物、及び、特開2012-94660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(BTB T)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 2018-14474 号の段落 [0031] ~ [0036] に記載の化合物、WO 2016-194630 号の段落 [0043] ~ [0045] に記載の化合物、WO 2017-159684 号の段落 [0025] ~ [0037]、[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、WO 2018-207722 の段落 [0015] ~ [0025] に記載の化合物、特開 2019-54228 の段落 [0045] ~ [0053] に記載の化合物、WO 2019-058995 の段落 [0045] ~ [0055] に記載の化合物、WO 2019-081416 の段落 [0063] ~ [0089] に記載の化合物、特開 2019-80052 の段落 [0033] ~ [0036] に記載の化合物、WO 2019-054125 の段落 [0044] ~ [0054] に記載の化合物、WO 2019-093188 の段落 [0041] ~ [0046] に記載の化合物、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)、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、並びに、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。

[0198] また、p 型半導体材料はで表される化合物、式 (p 2) で表される化合物、式 (p 3) で表される化合物、式 (p 4) で表される化合物、又は、式 (p 5) で表される化合物も好ましい。

[0199]

[化38]



[0200] 式 (p1) ~ (p5) 中、二つ存在する R は、それぞれ独立に、水素原子、又は、置換基（アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルチオ基、（ヘテロ）アリールチオ基、アルキルアミノ基、（ヘテロ）アリールアミノ基、又は、（ヘテロ）アリール基等。これらの基は可能な場合更に置換基を有してもよい。例えば、（ヘテロ）アリール基は、更に置換基を有してもよいアリールアリール基（つまりビアリール基。この基を構成するアリール基の少なくとも一方がヘテロアリール基でもよい）になっていてもよい）。

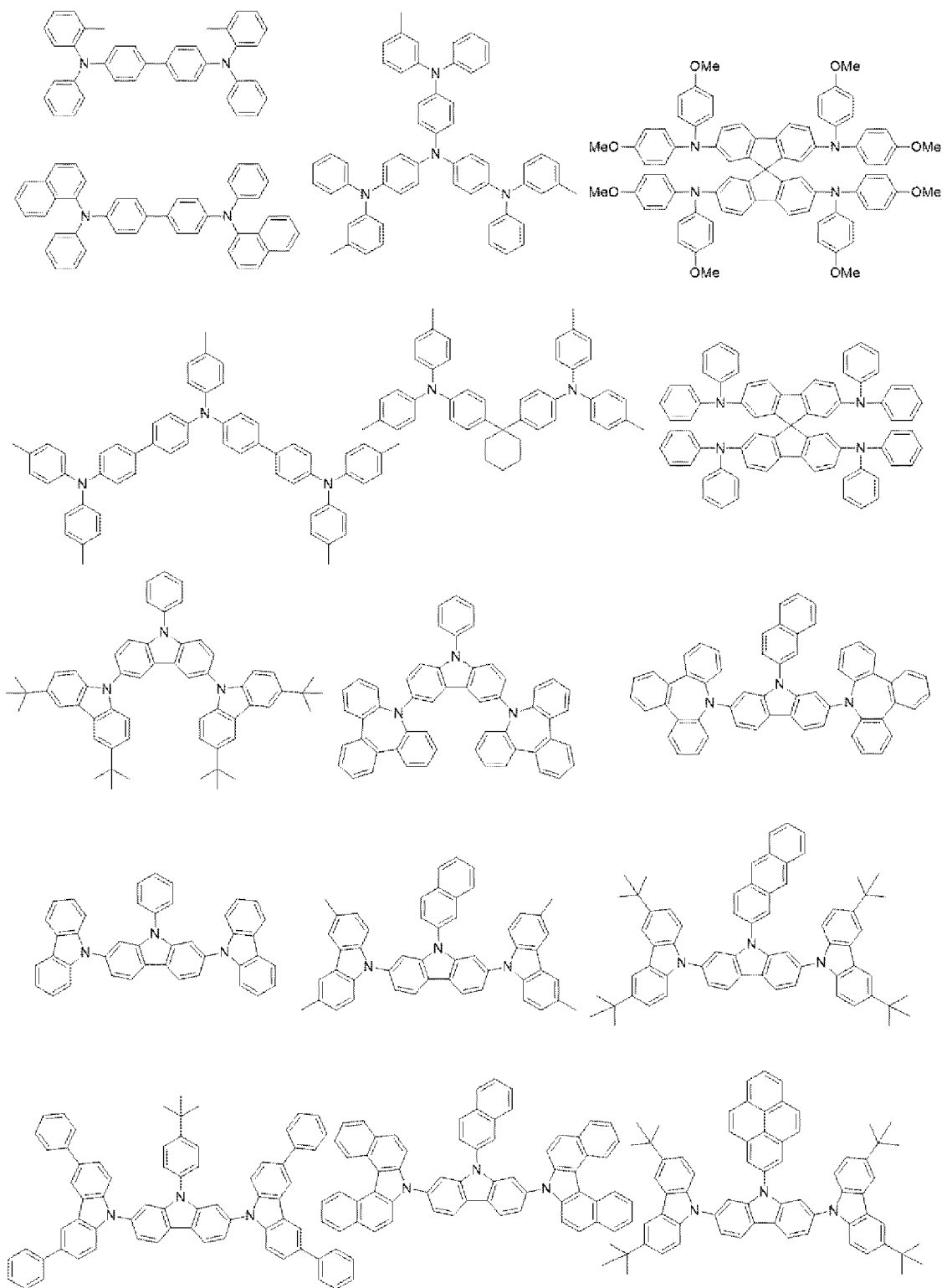
また、R としては、WO 2019-081416 の式 (IX) における R で表される基も好ましい。

X 及び Y は、それぞれ独立に、 $-CR^2_2-$ 、硫黄原子、酸素原子、 $-NR^2_2-$ 、又は、 $-SiR^2_2-$ を表す。

R^2 は、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基（好ましくはメチル基又はトリフルオロメチル基）、置換基を有してもよいアリール基、又は、置換基を有してもよいヘテロアリール基を表す 2 以上存在する R^2 は、それぞれ同一でも異なってもよい。

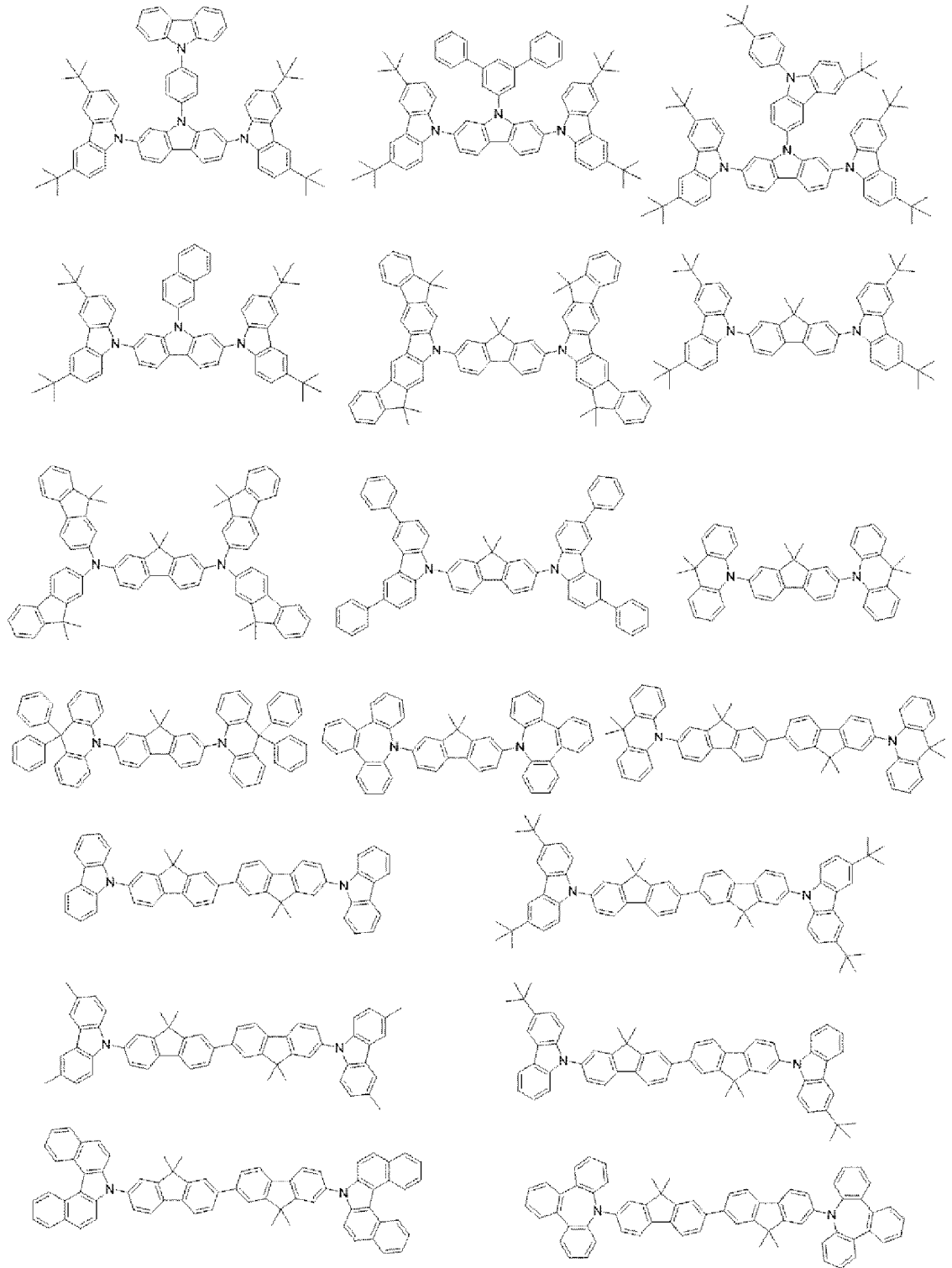
[0201] 以下に、p 型半導体材料として使用し得る化合物を例示する。

[0202] [化39]



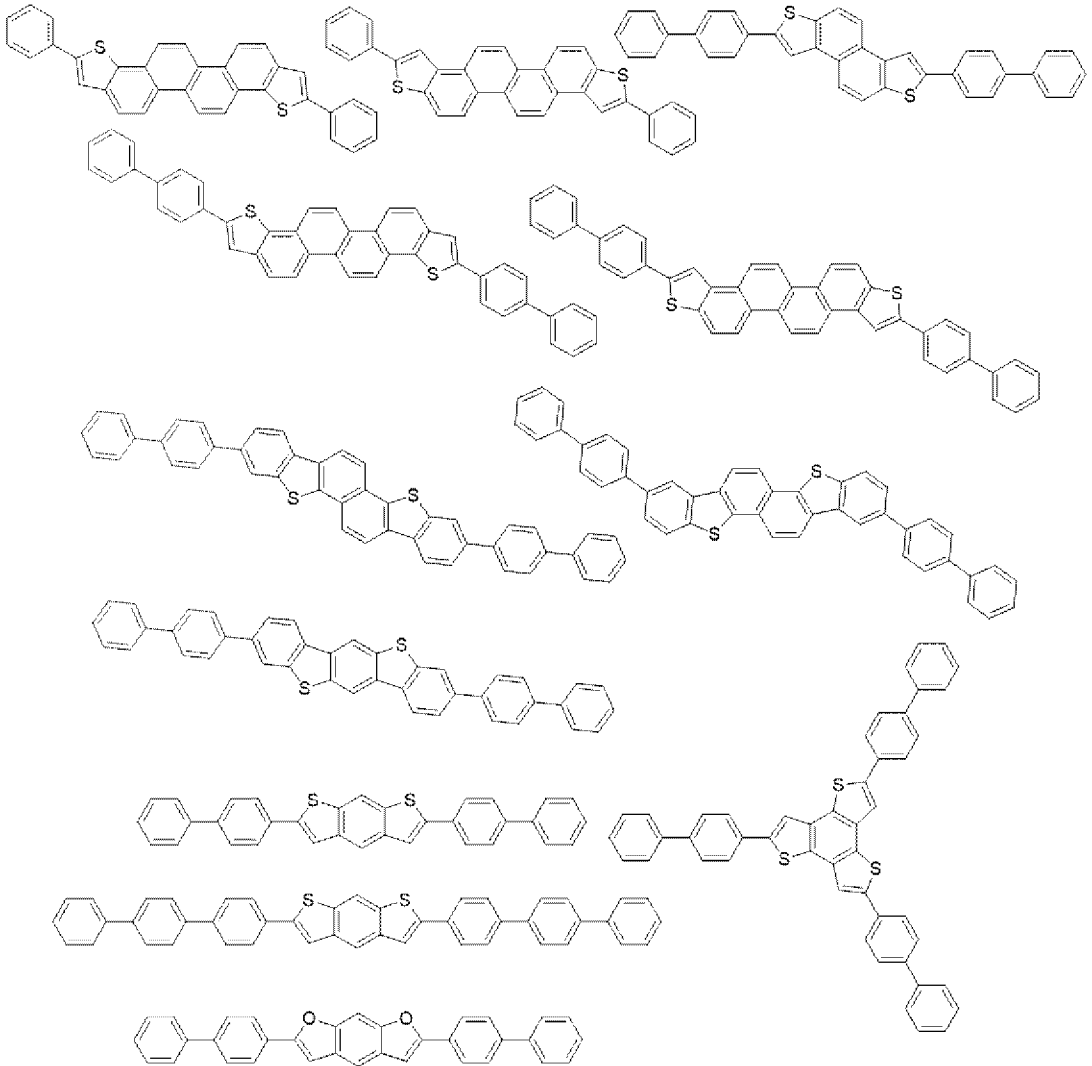
[0203]

[化40]

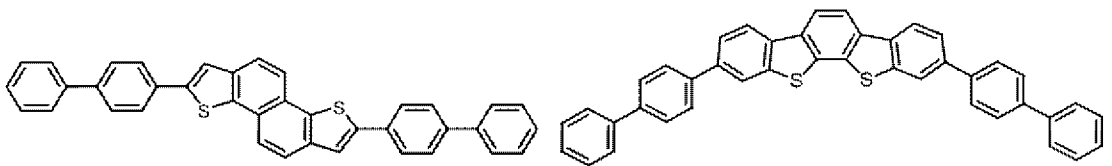


[0204]

[化42]



[0206] [化43]



[0207] 光電変換膜全体に対する p 型半導体材料の含有量 (= (p 型半導体材料の単層換算での膜厚 / 光電変換膜全体の膜厚) × 100) は 5 ~ 70 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。

[0208] なお、光電変換膜中に含まれる p 型半導体材料は、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

[0209] 本発明における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%以下の膜を意図し、発光量子効率は0.5%以下が好ましく、0.1%以下がより好ましい。

[0210] <成膜方法>

光電変換膜は、主に、乾式成膜法により成膜できる。乾式成膜法は、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）法が挙げられる。なかでも、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。

[0211] 光電変換膜の厚み（光電変換膜が積層型である場合は光電変換膜全体の厚み）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。

また、光電変換膜が積層型である場合における各層の厚みは、それぞれ独立に、5~500nmが好ましく、25~400nmがより好ましく、25~250nmが更に好ましい。

[0212] <電極>

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等が挙げられる。

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透明であることが好ましい。上部電極15を構成する材料は、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（IZ

O: 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；ならびに、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、等が挙げられる。なかでも、高導電性及び透明性等の点から、導電性金属酸化物が好ましい。

[0213] 通常、導電性膜をある範囲より薄くすると、急激な抵抗値の増加をもたらすが、本実施形態にかかる光電変換素子を組み込んだ固体撮像素子では、シート抵抗は、好ましくは $100\sim 10000\Omega/\square$ でよく、薄膜化できる膜厚の範囲の自由度は大きい。また、上部電極（透明導電性膜）15は厚みが薄いほど吸収する光の量は少なくなり、一般に光透過率が増す。光透過率の増加は、光電変換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の膜厚は、 $5\sim 100\text{nm}$ が好ましく、 $5\sim 20\text{nm}$ がより好ましい。

[0214] 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（一例として窒化チタン（TiN）を挙げる）；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等が挙げられる。

[0215] 電極を形成する方法は特に制限されず、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、等が挙げられる。

電極の材料がITOの場合、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。

[0216] <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>

本発明の光電変換素子は、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していることも好ましい。上記中間層は、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ことにより、得られる光電変換素子の特性（光電変換効率及び応答性等）がより優れる。電荷ブロッキング膜は、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。光電変換素子は、中間層として、少なくとも電子ブロッキング膜を有することが好ましい。

以下に、それぞれの膜について詳述する。

[0217] （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）である。

電子ブロッキング膜は、イオン化ポテンシャルが4.8～5.8 eVであることが好ましい。

また、電子ブロッキング膜のイオン化ポテンシャル $I_p(B)$ と、第1化合物のイオン化ポテンシャル $I_p(1)$ と、第2化合物のイオン化ポテンシャル $I_p(2)$ とが、 $I_p(B) \leq I_p(1)$ かつ $I_p(B) \leq I_p(2)$ の関係を満たすことが好ましい。

電子ブロッキング膜としては、例えば、p型有機半導体を使用できる。p型有機半導体は1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

[0218] p型有機半導体は、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（ α -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2011-2

25544号公報の段落[0119]～[0158]に記載の化合物、特開2015-153910号公報の[0044]～[0051]に記載の化合物、及び、特開2012-94660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(BTB T)誘導体、チエノ[3,2-f:4,5-f']ビス[1]ベンゾチオフェン(TBB T)誘導体、特開2018-14474号の段落[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]、[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の段落[0015]～[0025]に記載の化合物、特開2019-54228の段落[0045]～[0053]に記載の化合物、WO2019-058995の段落[0045]～[0055]に記載の化合物、WO2019-081416の段落[0063]～[0089]に記載の化合物、特開2019-80052の段落[0033]～[0036]に記載の化合物、WO2019-054125の段落[0044]～[0054]に記載の化合物、WO2019-093188の段落[0041]～[0046]に記載の化合物、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)、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、並びに、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。

p型有機半導体は、n型半導体材料よりもイオン化ポテンシャルが小さい化合物が挙げられ、この条件を満たせば、n型半導体材料として例示した有機色素も使用し得る。

[0219] 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。

[0220] 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、光電変換効率が高くなる。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。

[0221] (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、上述のn型半導体材料を利用できる。

[0222] 電荷ブロッキング膜の製造方法は特に制限されず、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からは、インクジェット法が好ましい。

[0223] 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）の厚みは、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。

[0224] <基板>

光電変換素子は、更に基板を有してもよい。使用される基板の種類は特に制限されず、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、基板の位置は特に制限されず、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。

[0225] <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ことがある。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、もしくは、金属窒化酸化物等のセラミクス、又は、ダイヤモンド状炭素（DLC：Diamond-like Carbon）等の封止層で光電変換膜全体を被覆して封止することで、上記劣化を防止できる。

なお、封止層は、特開2011-082508号公報の段落[0210]～[0215]に記載に従って、材料の選択及び製造を行ってもよい。

[0226] [撮像素子]

光電変換素子の用途として、例えば、光電変換素子を有する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、各々の光電変換素子（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、画素一つあたり、一つ以上の光電変換素子、一つ以上のトランジスタから構成

される。

撮像素子は、デジタルカメラ、及びデジタルビデオカメラ等の撮像素子、電子内視鏡、並びに、携帯電話機等の撮像モジュール等に搭載される。

[0227] 本発明の光電変換素子は、本発明の光電変換素子を有する光センサに用いることも好ましい。光センサは、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、又は平面状に配した2次元センサとして用いてもよい。

実施例

[0228] 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。

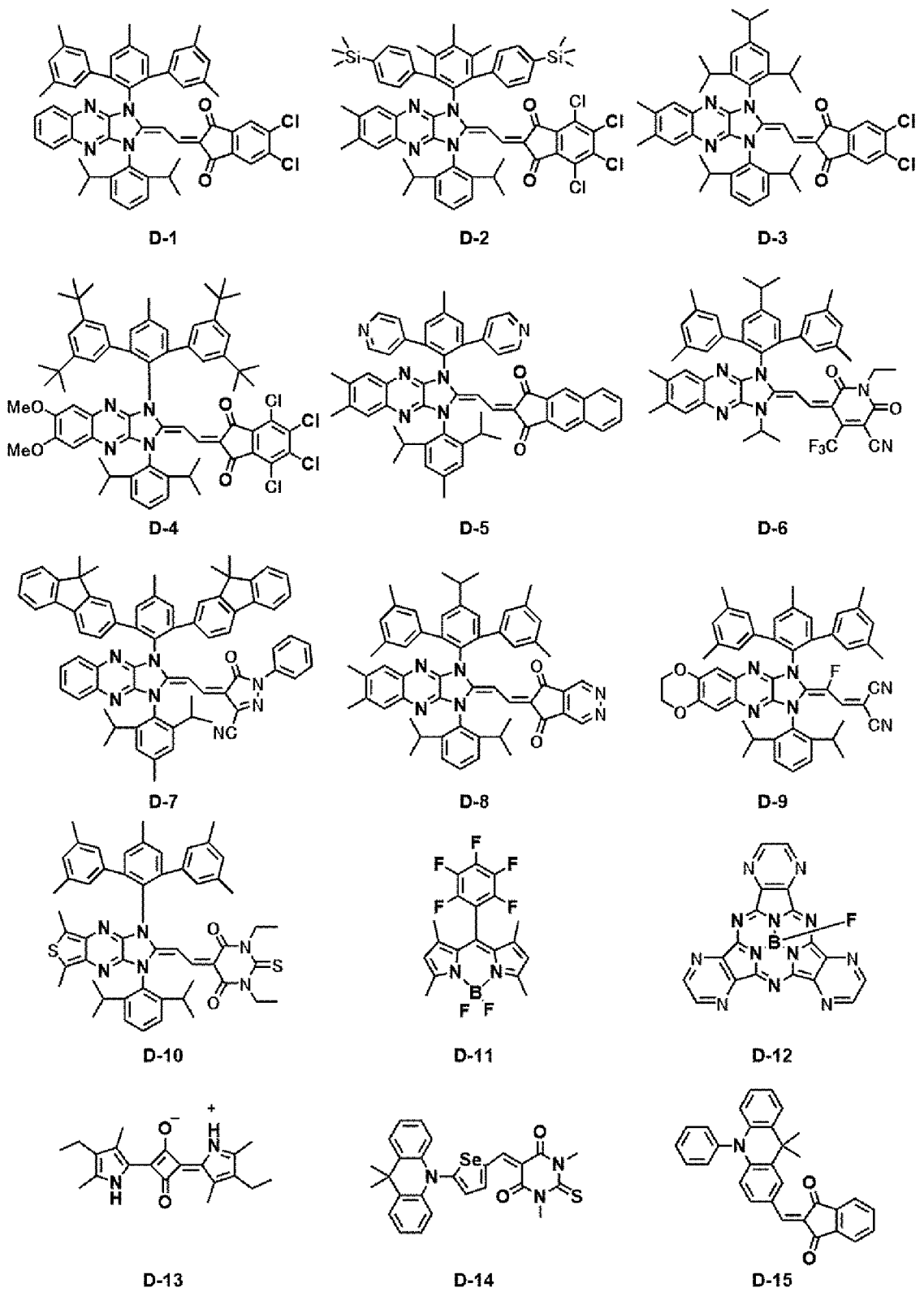
[0229] [光電変換膜に用いた材料]

光電変換膜に含まれる各種成分を以下に示す。

[0230] [第1化合物、又は第2化合物]

[0231]

[化44]

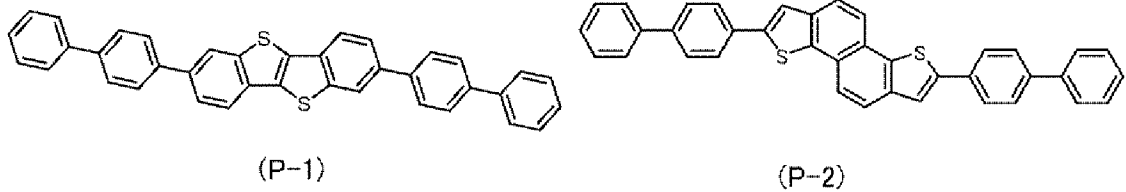


[0232] [n型有機半導体]

・ C60 : フラーレン (C₆₀)

[0233] [p型有機半導体]

[0234] [化45]



[0235] [評価]

上記材料を用いて光電変換素子を作製し、各評価を実施した。

[0236] <光電変換素子の作製>

上記に示す各種成分を用いて図2の形態の光電変換素子を作製した。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。

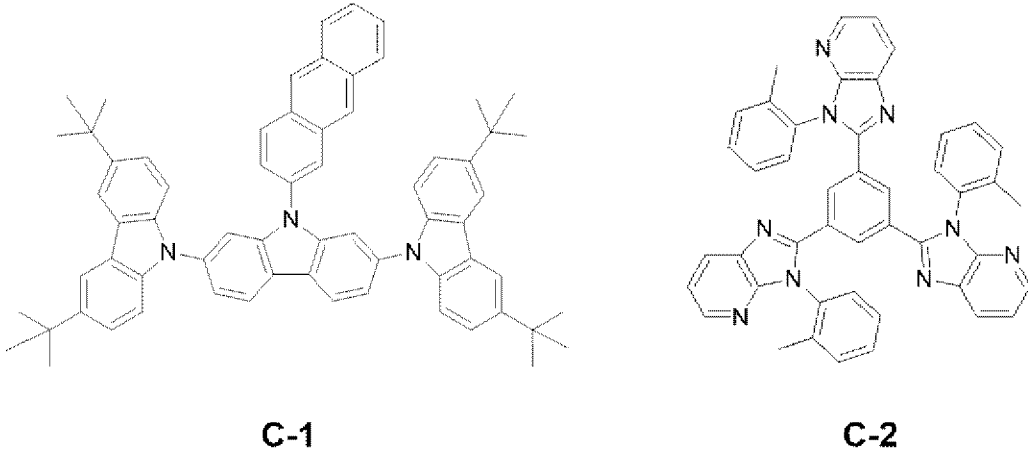
具体的には、ガラス基板上に、アモルファス性ITOをスパッタ法により成膜して、下部電極11（厚み：30nm）を形成し、更に下部電極11上に化合物（C-1）を真空加熱蒸着法により成膜して、電子ブロッキング膜16A（厚み：30nm）を形成した。

続いて、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に示す第1化合物、及び第2化合物と、n型有機半導体（フラーレン（C₆₀））とp型有機半導体とを表1に示す成分比率で真空蒸着法により共蒸着して成膜した。これによって、240nm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（C-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）（厚み：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（Al₂O₃）層を形成した。得られた積層体をグロ

ーボックス内にて150℃で30分間加熱して、光電変換素子を得た。

[0237] [化46]



[0238] <暗電流>

得られた各光電変換素子について、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においても、暗電流は 50 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。

[0239] <光電変換効率（外部量子効率）の評価>

得られた各光電変換素子の駆動の確認をした。各光電変換素子に $2.0 \times 10^5 \text{ V/cm}$ 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）側から光を照射して、IPCE（Incident photon-to-current conversion efficiency）測定を行い、波長460nm及び波長560nmの光電変換効率（外部量子効率）を抽出した。光電変換効率は、オプテル製定エネルギー量子効率測定装置を用いて測定した。照射した光量は $50 \mu\text{W/cm}^2$ であった。

実施例1-1の各波長の光電変換素子の光電変換効率を1と規格化した場合における、各光電変換素子の光電変換効率を求め、求められた光電変換効率に基づき下記区分で評価した。なお、各光電変換素子はいずれも、測定波長560nmにおいて、40%以上の光電変換効率を示し、光電変換素子として一定以上の外部量子効率を有することを確認した。

[0240] (評価基準：測定波長460nm)

A：1.1未満

B：1.1以上1.2未満

C：1.2以上

なお、実用上、B以上となることが好ましく、Aとなることが最も好ましい。

[0241] (評価基準：測定波長560nm)

A：0.9以上

B：0.7以上0.9未満

C：0.7未満

なお、実用上、B以上となることが好ましく、Aとなることが最も好ましい。

[0242] <応答速度（応答性）の評価>

得られた各光電変換素子の応答性を評価した。各光電変換素子に $2.0 \times 10^5 \text{ V/cm}$ 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、560nmの波長での光電流をオシロスコープで測定して、0（照射していない時点）から97%信号強度になるまでの立ち上がり時間を計った。

次いで、560nmの波長において、実施例1-1の光電変換素子の上記立ち上がり時間を1と規格化した場合における、各光電変換素子の上記立ち上がり時間を求め、求められた上記立ち上がり時間に基づき各光電変換素子の応答性を下記区分で評価した。

[0243] (評価基準)

AA：0.9未満

A：0.9以上1.1未満

B：1.1以上2.0未満

C：2.0以上

なお、実用上、B以上となることが好ましく、A Aとなることが最も好ましい。

[0244] 表1に各光電変換素子の作製に用いた各成分、及びその成分比率、並びに、各光電変換素子の評価結果を示す。

表1中、「成分比率」欄の数値は、各成分比（体積比）を、第1化合物：第2化合物：n型有機半導体：p型有機半導体の順で示したものである。

表1中、「化合物1と2の極大吸収波長差」欄は、以下のように定義した第1化合物と、第2化合物との極大吸収波長差の絶対値を示す。

A：10nm以下

B：10nm超20nm以下

C：20nm超

[0245]

[表1]

表 1	素子作製に用いた材料						成分比率	光電変換効率		応答性
	第 1 化合物	第 2 化合物	n型 有機半導体	p型 有機半導体	化合物1と2の 極大吸収波長差	化合物1と2の 極大吸収波長差		460nm	560nm	
								460nm	560nm	
実施例1-1	(D-1)	(D-2)	C ₆₀	-	A	A	A	A	A	
実施例1-2	(D-1)	(D-2)	C ₆₀	(P-1)	A	A	A	A	AA	
実施例1-3	(D-1)	(D-2)	C ₆₀	(P-2)	A	A	A	A	AA	
実施例1-4	(D-1)	(D-3)	C ₆₀	(P-1)	A	A	A	A	AA	
実施例1-5	(D-1)	(D-4)	C ₆₀	(P-1)	A	A	A	A	AA	
実施例1-6	(D-2)	(D-4)	C ₆₀	(P-1)	A	A	A	A	AA	
実施例1-7	(D-1)	(D-5)	C ₆₀	(P-1)	A	A	A	A	AA	
実施例1-8	(D-1)	(D-6)	C ₆₀	(P-1)	A	A	A	A	AA	
実施例1-9	(D-1)	(D-7)	C ₆₀	(P-1)	A	A	A	A	AA	
実施例1-10	(D-1)	(D-8)	C ₆₀	(P-1)	A	A	A	A	AA	
実施例1-11	(D-1)	(D-9)	C ₆₀	(P-1)	A	A	A	A	AA	
実施例1-12	(D-1)	(D-10)	C ₆₀	(P-1)	B	B	A	A	A	
実施例1-13	(D-1)	(D-11)	C ₆₀	(P-1)	B	B	A	A	B	
実施例1-14	(D-1)	(D-12)	C ₆₀	(P-1)	A	A	A	A	B	
実施例1-15	(D-8)	(D-13)	C ₆₀	(P-1)	A	A	A	A	B	
実施例1-16	(D-1)	(D-14)	C ₆₀	(P-1)	A	A	A	A	B	
比較例1-1	(D-8)	-	C ₆₀	-	-	-	1:0:1:0	C	C	C
比較例1-2	(D-8)	-	C ₆₀	(P-1)	-	-	1:0:1:1	C	B	C
比較例1-3	(D-1)	-	C ₆₀	(P-1)	-	-	1:0:1:1	B	A	C
比較例1-4	(D-1)	(D-15)	C ₆₀	(P-1)	C	C	0.9:0.1:1:1	C	A	C

[0246] 表に示す通り、本発明の光電変換素子は、紫色光に対する応答性に優れる

ことが確認された。

実施例 1-2 ~ 1-12 の対比等から、第 1 化合物及び第 2 化合物の極大吸収波長の差の絶対値が 10 nm 以下である場合、本発明の効果がより優れることが確認された。

実施例 1-12 ~ 1-16 の対比等から、第 2 化合物が式 (11) で表される化合物である場合、本発明の効果がより優れることが確認された。

実施例 1-1 と実施例 1-2 との対比等から、光電変換素子における光電変換膜が、p 型半導体材料を含む場合、本発明の効果がより優れることが確認された。

符号の説明

- [0247] 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)
16A 電子ブロッキング膜
16B 正孔ブロッキング膜

請求の範囲

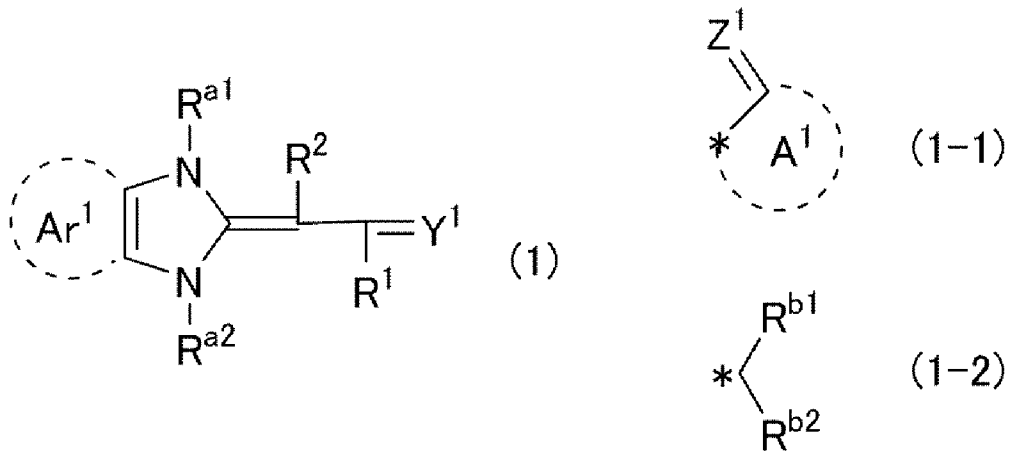
[請求項1] 導電性膜、光電変換膜、及び、透明導電性膜をこの順で有する光電変換素子であって、

前記光電変換膜は、式(1)で表される第1化合物と、前記第1化合物とは異なる化合物である第2化合物と、を含み、

前記第1化合物の極大吸収波長 λ_1 、及び、前記第2化合物の極大吸収波長 λ_2 が、式(X)の関係を満たす、光電変換素子。

$$-20\text{nm} \leq \lambda_1 - \lambda_2 \leq 20\text{nm} \quad \dots \text{式(X)}$$

[化1]



式(1)中、

Ar^1 は、置換基を有してもよい芳香環を表す。

$\text{R}^{\text{a}1}$ 及び $\text{R}^{\text{a}2}$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアリール基、 $-\text{C}(\text{R}^{\text{L}1})(\text{R}^{\text{L}2})(\text{R}^{\text{L}3})$ 、又は、置換基を有してもよいヘテロアリール基を表す。但し、 $\text{R}^{\text{a}1}$ 及び $\text{R}^{\text{a}2}$ は、互いに異なる基を表す。

$\text{R}^{\text{L}1} \sim \text{R}^{\text{L}3}$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロアリール基、又は、水素原子を表し、 $\text{R}^{\text{L}1} \sim \text{R}^{\text{L}3}$ のうち、2つ以上は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、又は、置換基を有してもよいヘテロアリール

基を表す。R^{L1}～R^{L3}で表される、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、及び、置換基を有してもよいヘテロアリール基は、互いに結合して環を形成していてもよい。

R¹及びR²は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

Y¹は、式(1-1)で表される基、又は、式(1-2)で表される基を表す。

式(1-1)中、

Z¹は、酸素原子、硫黄原子、=NR^{Z1}、又は、=CR^{Z2}R^{Z3}を表す。R^{Z1}は水素原子又は置換基を表す。R^{Z2}及びR^{Z3}は、それぞれ独立に、シアノ基、又は、-COOR^{Z4}を表す。R^{Z4}は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、又は、置換基を有してもよいヘテロアリール基を表す。

A¹は、少なくとも2つの炭素原子を含む、置換基を有してもよい環を表す。

式(1-2)中、

R^{b1}及びR^{b2}は、それぞれ独立に、シアノ基、又は、-COOR^{b3}を表す。

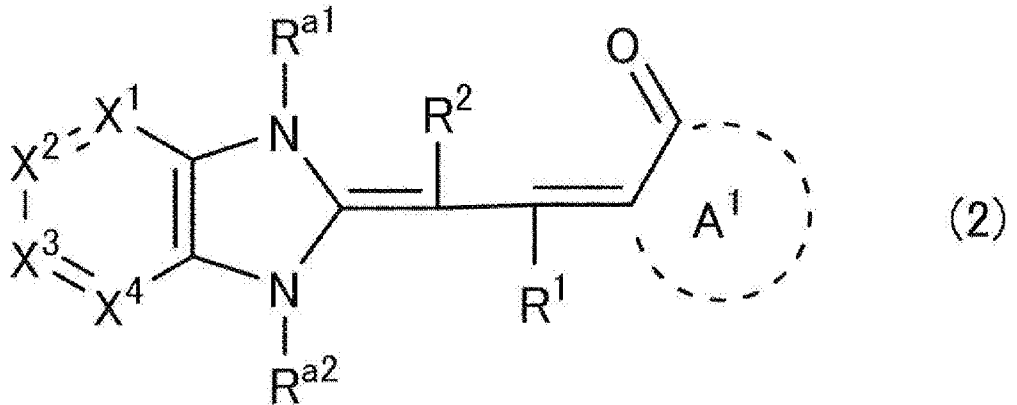
R^{b3}は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、又は、置換基を有してもよいヘテロアリール基を表す。

*は、結合位置を表す。

[請求項2]

前記第1化合物が、式(2)で表される化合物である、請求項1に記載の光電変換素子。

[化2]



式 (2) 中、

$X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は $-C R^{\circ 1} =$ を表す。

$R^{\circ 1}$ は水素原子又は置換基を表す。

$R^{\circ 1}$ が複数存在する場合、複数存在する $R^{\circ 1}$ は、互いに結合して環を形成してもよい。

R^{a1} 及び R^{a2} は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアリール基、 $-C(R^{L1})(R^{L2})(R^{L3})$ 、又は、置換基を有してもよいヘテロアリール基を表す。但し、 R^{a1} 及び R^{a2} は、互いに異なる基を表す。

$R^{L1} \sim R^{L3}$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロアリール基、又は、水素原子を表し、 $R^{L1} \sim R^{L3}$ のうち、2つ以上は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、又は、置換基を有してもよいヘテロアリール基を表す。 $R^{L1} \sim R^{L3}$ で表される、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、及び、置換基を有してもよいヘテロアリール基は、互いに結合して環を形成していてもよい。

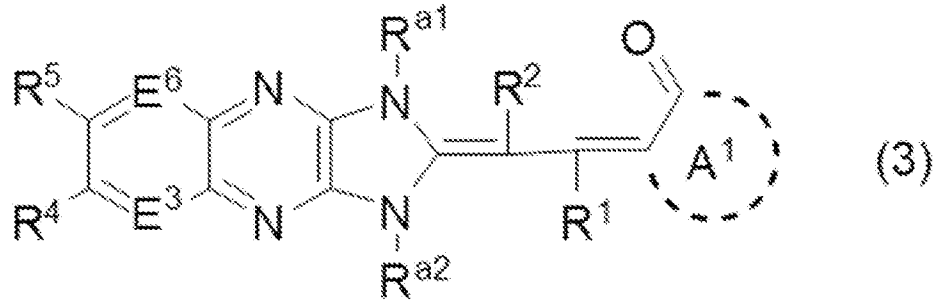
R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

A^1 は、少なくとも2つの炭素原子を含む、置換基を有してもよい環を表す。

[請求項3] 前記式(2)中、 X^1 及び X^4 が窒素原子を表す、請求項2に記載の光電変換素子。

[請求項4] 前記第1化合物が、式(3)で表される化合物である、請求項1に記載の光電変換素子。

[化3]



式(3)中、

E^3 は、窒素原子又は $-CR^3=$ を表す。

E^6 は、窒素原子又は $-CR^6=$ を表す。

$R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、及び、 R^5 と R^6 は、それぞれ独立に、互いに結合して環を形成してもよい。

R^{a1} 及び R^{a2} は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアリール基、 $-C(R^{L1})(R^{L2})(R^{L3})$ 、又は、置換基を有してもよいヘテロアリール基を表す。但し、 R^{a1} 及び R^{a2} は、互いに異なる基を表す。

$R^{L1} \sim R^{L3}$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロアリール基、又は、水素原子を表し、 $R^{L1} \sim R^{L3}$ のうち、2つ以上は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、又は、置換基を有してもよいヘテロアリール基を表す。 $R^{L1} \sim R^{L3}$ で表される、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、及び、置換基を有してもよい

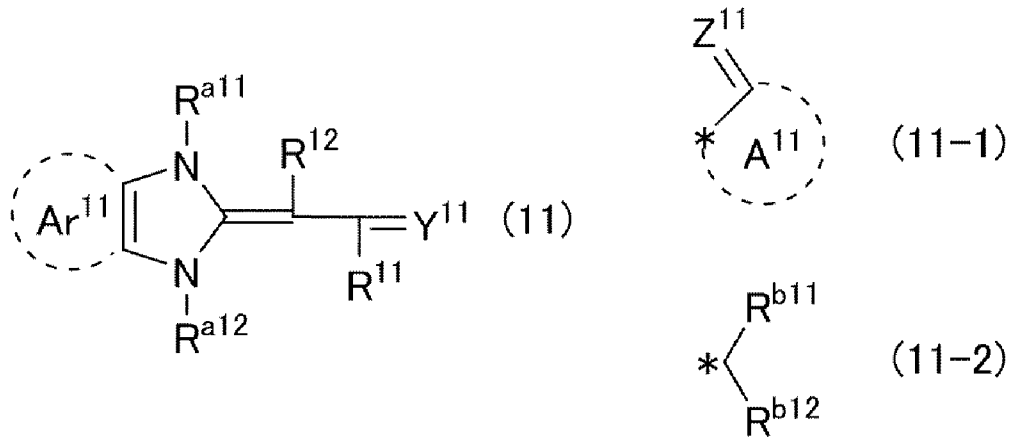
ヘテロアリアル基は、互いに結合して環を形成していてもよい。

A¹は、少なくとも2つの炭素原子を含む、置換基を有してもよい環を表す。

[請求項5] 前記第2化合物が、イミダゾリン骨格を有する化合物、ピロメテンホウ素錯体、サブフタロシアン化合物、スクアリリウム化合物、及び、トリアリアルアミン骨格を有する化合物からなる群から選択される化合物である、請求項1に記載の光電変換素子。

[請求項6] 前記第2化合物が、式(11)で表される化合物である、請求項1～5のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[化4]



式(11)中、

Ar¹¹は、置換基を有してもよい芳香環を表す。

R^{a11}及びR^{a12}は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアリアル基、-C(R^{L11})(R^{L12})(R^{L13})、又は、置換基を有してもよいヘテロアリアル基を表す。但し、R^{a11}及びR^{a12}は、互いに異なる基を表す。

R^{L11}～R^{L13}は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリアル基、置換基を有してもよいヘテロアリアル基、又は、水素原子を表し、R^{L11}～R^{L13}のうち、2つ以上は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリアル基、又は、置換基を有してもよいヘテロアリ

ール基を表す。R^{L11}～R^{L13}で表される、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、及び、置換基を有してもよいヘテロアリール基は、互いに結合して環を形成していてもよい。

R¹¹及びR¹²は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

Y¹¹は、式(11-1)で表される基、又は、式(11-2)で表される基を表す。

式(11-1)中、

Z¹¹は、酸素原子、硫黄原子、=NR^{Z11}、又は、=CR^{Z12}R^{Z13}を表す。R^{Z11}は水素原子又は置換基を表す。R^{Z12}及びR^{Z13}は、それぞれ独立に、シアノ基、又は、-COOR^{Z14}を表す。R^{Z14}は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、又は、置換基を有してもよいヘテロアリール基を表す。

A¹¹は、少なくとも2つの炭素原子を含む、置換基を有してもよい環を表す。

式(11-2)中、

R^{b11}及びR^{b12}は、それぞれ独立に、シアノ基、又は、-COOR^{b13}を表す。

R^{b13}は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、又は、置換基を有してもよいヘテロアリール基を表す。

*は、結合位置を表す。

[請求項7]

前記光電変換膜が、更にn型半導体材料を含み、

前記光電変換膜が、前記第1化合物と、前記第2化合物と、前記n型半導体材料と、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、請求項1～5のいずれか1項に記載の光電変換素子。

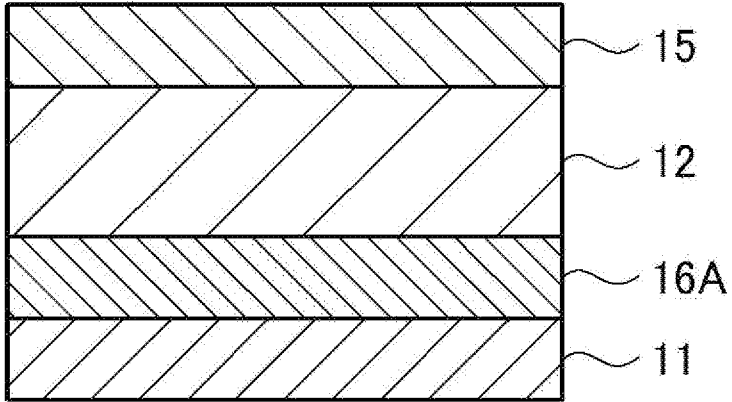
[請求項8]

前記n型半導体材料が、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7に記載の光電変換素子。

- [請求項9] 前記光電変換膜が、更に n 型半導体材料及び p 型半導体材料を含み、
- 前記光電変換膜が、前記第 1 化合物と、前記第 2 化合物と、前記 n 型半導体材料と、前記 p 型半導体材料と、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、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。
- [請求項10] 前記 n 型半導体材料が、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 p 型半導体材料が、可視光領域に吸収を持たない、請求項 9 に記載の光電変換素子。
- [請求項12] 前記導電性膜及び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 1～5 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。
- [請求項13] 請求項 1～5 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14] 請求項 1～5 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。

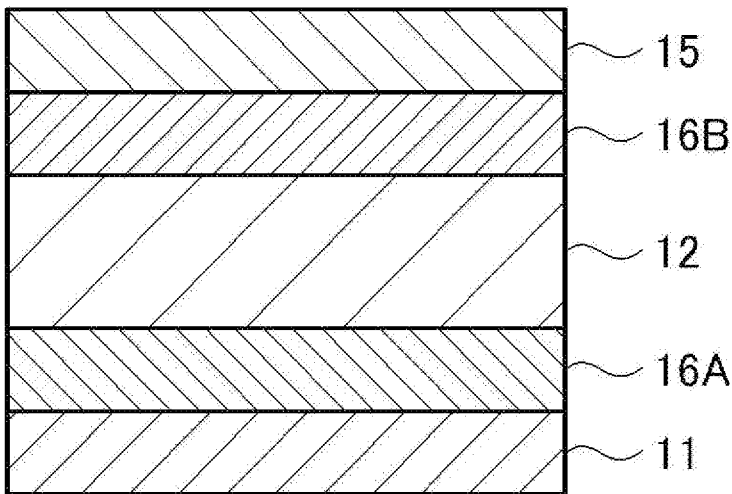
[図1]

10a



[図2]

10b



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/009975

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>H10K 30/60</i>(2023.01)i; <i>C07D 207/323</i>(2006.01)i; <i>C07D 421/14</i>(2006.01)i; <i>C07D 487/04</i>(2006.01)i; <i>C07D 491/147</i>(2006.01)i; <i>C07D 495/14</i>(2006.01)i; <i>C09B 23/01</i>(2006.01)i; <i>C09B 23/04</i>(2006.01)i; <i>C09B 23/10</i>(2006.01)i; <i>C09B 23/14</i>(2006.01)i; <i>C09B 57/00</i>(2006.01)i; <i>H01L 27/146</i>(2006.01)i; <i>H10K 30/30</i>(2023.01)i; <i>H10K 39/32</i>(2023.01)i; <i>H10K 85/20</i>(2023.01)i; <i>H10K 85/60</i>(2023.01)i</p> <p>FI: H10K30/60; H10K30/30; H10K85/20; H10K85/60; C07D487/04 144; C07D495/14; C07D207/323; C07D421/14; C07D491/147; H01L27/146 E; H10K39/32; C09B23/10; C09B23/01; C09B23/14; C09B23/04; C09B57/00 X; C09B57/00 N; C09B57/00 Z</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
H10K30/00-30/89; H10K39/00-39/38; H10K85/00-85/60; C07D207/323; C07D421/14; C07D487/04; C07D491/147; C07D495/14; C09B23/01; C09B23/04; C09B23/10; C09B23/14; C09B57/00; H01L27/146		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
<p>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996</p> <p>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024</p> <p>Registered utility model specifications of Japan 1996-2024</p> <p>Published registered utility model applications of Japan 1994-2024</p>		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2021/141078 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 15 July 2021 (2021-07-15) paragraphs [0027]-[0227]	1-14
A	WO 2020/013246 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 16 January 2020 (2020-01-16) paragraphs [0015]-[0126], [0157]-[0183]	1-5, 7-14
A	KARLSSON, J. K. G. et al. Origin of the Red-Shifted Optical Spectra Recorded for Aza-BODIPY Dyes. THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A. 05 April 2016, vol. 120, pp. 2537-2546 Table 1	1-5, 7-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
17 May 2024		28 May 2024
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/009975

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/186389 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 11 October 2018 (2018-10-11) entire text, all drawings	1-14
A	US 2019/0173032 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 06 June 2019 (2019-06-06) entire text, all drawings	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/009975

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/141078	A1	15 July 2021	US 2022/0367817 A1 paragraphs [0144]-[0603] EP 4089752 A1 CN 114902438 A	

WO	2020/013246	A1	16 January 2020	US 2021/0135128 A1 paragraphs [0090]-[0322], [0380]-[0423] EP 3823054 A1 CN 112400240 A KR 10-2021-0018469 A TW 202010739 A	

WO	2018/186389	A1	11 October 2018	US 2020/0035932 A1 KR 10-2019-0126106 A	

US	2019/0173032	A1	06 June 2019	EP 3493262 A2 KR 10-2019-0065171 A CN 109873011 A	

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 207/323(2006.01)i; C07D 421/14(2006.01)i; C07D 487/04(2006.01)i; C07D 491/147(2006.01)i; C07D 495/14(2006.01)i; C09B 23/01(2006.01)i; C09B 23/04(2006.01)i; C09B 23/10(2006.01)i; C09B 23/14(2006.01)i; C09B 57/00(2006.01)i; H01L 27/146(2006.01)i; H10K 30/30(2023.01)i; H10K 39/32(2023.01)i; H10K 85/20(2023.01)i; H10K 85/60(2023.01)i FI: H10K30/60; H10K30/30; H10K85/20; H10K85/60; C07D487/04 144; C07D495/14; C07D207/323; C07D421/14; C07D491/147; H01L27/146 E; H10K39/32; C09B23/10; C09B23/01; C09B23/14; C09B23/04; C09B57/00 X; C09B57/00 N; C09B57/00 Z		
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）） H10K30/00-30/89; H10K39/00-39/38; H10K85/00-85/60; C07D207/323; C07D421/14; C07D487/04; C07D491/147; C07D495/14; C09B23/01; C09B23/04; C09B23/10; C09B23/14; C09B57/00; H01L27/146		
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
X	WO 2021/141078 A1 (富士フイルム株式会社) 15.07.2021 (2021-07-15) 段落 [0027] - [0227]	1-14
A	WO 2020/013246 A1 (富士フイルム株式会社) 16.01.2020 (2020-01-16) 段落 [0015] - [0126], [0157] - [0183]	1-5, 7-14
A	KARLSSON, J. K. G. et al., Origin of the Red-Shifted Optical Spectra Recorded for Aza-BODIPY Dyes, THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A, 2016, 04, 05, Vol. 120, pp. 2537-2546 Table 1	1-5, 7-14
A	WO 2018/186389 A1 (富士フイルム株式会社) 11.10.2018 (2018-10-11) 全文, 全図	1-14
<input checked="" 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	“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	
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの		
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献		
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）		
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献		
国際調査を完了した日 17.05.2024	国際調査報告の発送日 28.05.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 山本 元彦 2K 3914 電話番号 03-3581-1101 内線 3295	

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/JP2024/009975

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/141078	A1	15.07.2021	US	2022/0367817	A1	
				段落 [0144] - [0603]			
				EP	4089752	A1	
				CN	114902438	A	

WO	2020/013246	A1	16.01.2020	US	2021/0135128	A1	
				段落 [0090] - [0322] , [0380] - [0423]			
				EP	3823054	A1	
				CN	112400240	A	
				KR	10-2021-0018469	A	
				TW	202010739	A	

WO	2018/186389	A1	11.10.2018	US	2020/0035932	A1	
				KR	10-2019-0126106	A	

US	2019/0173032	A1	06.06.2019	EP	3493262	A2	
				KR	10-2019-0065171	A	
				CN	109873011	A	
