

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年2月1日(01.02.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/020871 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 51/42 (2006.01) H01L 27/30 (2006.01)
C07D 471/04 (2006.01) H01L 31/10 (2006.01)
H01L 27/146 (2006.01)

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/021732

(22) 国際出願日: 2017年6月13日(13.06.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2016-147177 2016年7月27日(27.07.2016) JP
特願 2016-255209 2016年12月28日(28.12.2016) 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).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(72) 発明者: 吉岡 知昭 (YOSHIOKA Tomoaki); 〒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).

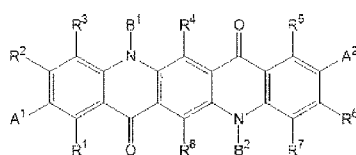
(74) 代理人: 中島 順子, 外 (NAKASHIMA Junko et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松1250番地 F F T P M O 棟 6 F Kanagawa (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

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

(54) 発明の名称: 光電変換素子、撮像素子、光センサ、化合物

(57) Abstract: Provided are: a photoelectric conversion element having excellent responsiveness and excellent heat resistance; an imaging element including the photoelectric conversion element; an optical sensor; and a compound. The photoelectric conversion element has a conductive film, a photoelectric conversion film, and a transparent conductive film, in this order. The photoelectric conversion film includes a compound indicated by formula (1).



(1)

(57) 要約: 優れた応答性、および、優れた耐熱性を示す光電変換素子、光電変換素子を含む撮像素子および光センサ、ならびに、化合物を提供する。光電変換素子は、導電性膜、光電変換膜、および、透明導電性膜をこの順で有し、光電変換膜が、式(1)で表される化合物を含む。



WO 2018/020871 A1

明 細 書

発明の名称：光電変換素子、撮像素子、光センサ、化合物

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子、撮像素子、光センサ、および、化合物に関する。

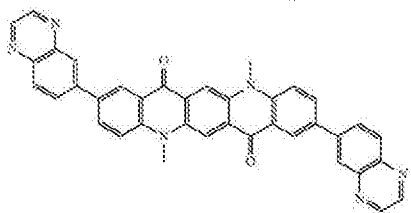
背景技術

[0002] 従来、固体撮像素子としては、フォトダイオード（PD）を2次元的に配列し、各PDで発生した信号電荷を回路で読み出す平面型固体撮像素子が広く用いられている。

カラー固体撮像素子を実現するには、平面型固体撮像素子の光入射面側に、特定の波長の光を透過するカラーフィルタを配した構造が一般的である。現在、2次元的に配列した各PD上に、青色（B）光、緑色（G）光、および、赤色（R）光を透過するカラーフィルタを規則的に配した単板式固体撮像素子がよく知られている。しかし、この単板式固体撮像素子においては、カラーフィルタを透過しなかった光が利用されず光利用効率が悪い。

これらの欠点を解決するため、近年、有機光電変換膜を信号読み出し用基板上に配置した構造を有する光電変換素子の開発が進んでいる。このような有機光電変換膜を使用した光電変換素子として、例えば、特許文献1では、以下のような化合物を含む光電変換膜を有する光電変換素子が開示されている。

[0003] [化1]



先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：米国特許出願公開第2014／0097416号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年、撮像素子および光センサ等の性能向上の要求に伴い、これらに使用される光電変換素子に求められる諸特性に関してもさらなる向上が求められている。

例えば、応答性のより一層の向上が求められている。

また、光電変換素子においては、所定の加熱処理が施された後でも、加熱処理前と同様に優れた特性を維持することが求められており、特に、加熱処理後においても応答性が低減しないことが求められている。つまり、光電変換素子の耐熱性の向上が求められている。

本発明者は、特許文献1で具体的に開示されている化合物（例えば、上述した化合物）を用いて光電変換素子を作製し、得られた光電変換素子の応答性、および、耐熱性（加熱処理後の応答性）について検討したところ、その特性は必ずしも昨今求められるレベルに達しておらず、さらなる向上が必要であることを見出した。

[0006] 本発明は、上記実情に鑑みて、優れた応答性、および、優れた耐熱性を示す光電変換素子を提供することを目的とする。

また、本発明は、光電変換素子を含む撮像素子および光センサを提供することも目的とする。さらに、本発明は、上記光電変換素子に適用される化合物を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記課題について鋭意検討した結果、所定の構造を有する化合物（キナクリドン）を含む光電変換膜を使用することにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、以下に示す手段により上記課題を解決し得る。

[0008] (1) 導電性膜、光電変換膜、および、透明導電性膜をこの順で有する光電変換素子であって、

光電変換膜が、後述する式（１）で表され、分子量が４００～１２００である化合物を含む、光電変換素子。

（２） 式（１）中、 B^1 および B^2 が、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、および、ヘテロアリール基のいずれかを表す、（１）に記載の光電変換素子。

（３） 式（１）中、 A^1 および A^2 の両方が、後述する式（１ｆ）～（１ｈ）で表される置換基のいずれかを表す、（１）または（２）に記載の光電変換素子。

（４） 式（１）中、 A^1 および A^2 の両方が、後述する式（１ａ）～（１ｅ）、および、式（１ｉ）で表される置換基のいずれかを表す、（１）～（３）のいずれかに記載の光電変換素子。

（５） 式（１）中、 A^1 および A^2 の両方が、式（１ａ）で表される置換基、式（１ｂ）で表される置換基、式（１ｅ）で表される置換基、および、式（１ｉ）で表される置換基のいずれかを表す、（４）に記載の光電変換素子。

（６） 式（１）中、 A^1 および A^2 の両方が、式（１ａ）で表される置換基、式（１ｂ）で表される置換基、および、式（１ｉ）で表される置換基のいずれかを表す、（４）または（５）に記載の光電変換素子。

（７） 式（１）中、 A^1 および A^2 の両方が、同じ基を表す、（１）～（６）のいずれかに記載の光電変換素子。

（８） 式（１）で表される化合物の分子量が、４７０～９００である、（１）～（７）のいずれかに記載の光電変換素子。

（９） 光電変換膜が、さらにｎ型有機半導体を含む、（１）～（８）のいずれかに記載の光電変換素子。

（１０） 光電変換膜が、さらにｐ型有機半導体を含む、（１）～（８）のいずれかに記載の光電変換素子。

（１１） さらに、電子ブロッキング膜を有する、（１）～（１０）のいずれかに記載の光電変換素子。

（１２） さらに、正孔ブロッキング膜を有する、（１）～（１１）のい

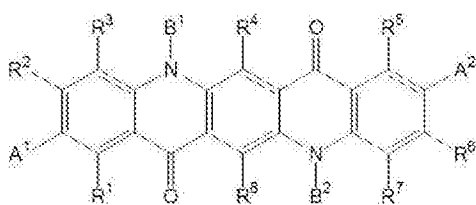
れかに記載の光電変換素子。

(13) (1) ~ (12) のいずれかに記載の光電変換素子を含む光センサ。

(14) (1) ~ (12) のいずれかに記載の光電変換素子を含む撮像素子。

(15) 式(1)で表される化合物。

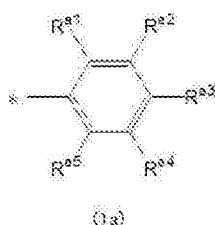
[化2]



(1)

式(1)中、R¹~R⁸は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。B¹およびB²は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。A¹およびA²は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表し、A¹およびA²の少なくとも一方は、式(1a)~(1e)、および、式(1i)で表される置換基のいずれかを表す。また、R¹~R⁸、A¹、A²、B¹およびB²のうち隣り合う基同士は、連結して環を形成してもよい。

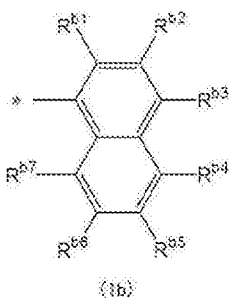
[化3]



(1a)

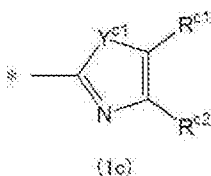
式(1a)中、R^{a1}~R^{a5}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、エチニル基、エテニル基、アシル基、ハロゲン原子、または、シリル基を表し、R^{a1}~R^{a5}のうち少なくとも1つはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、フルオロアルキル基、および、シリル基のいずれかを表す。*は結合位置を表す。

[化4]



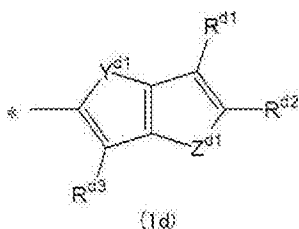
式(1b)中、 $R^{b1} \sim R^{b7}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 $*$ は結合位置を表す。また、 $R^{b1} \sim R^{b7}$ のうち隣り合う基同士は、連結して環を形成してもよい。

[化5]



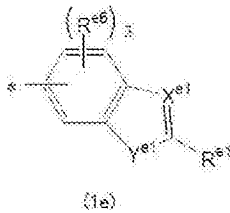
式(1c)中、 R^{c1} および R^{c2} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 R^{c1} と R^{c2} とは互いに連結して環を形成してもよい。 Y^{c1} は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、 NR^{c3} 、または、 $CR^{c4}R^{c5}$ を表す。 $R^{c3} \sim R^{c5}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 $*$ は結合位置を表す。

[化6]



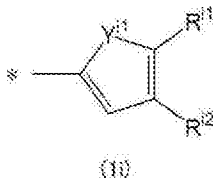
式(1d)中、 $R^{d1} \sim R^{d3}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 Y^{d1} は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、 NR^{d4} 、または、 $CR^{d5}R^{d6}$ を表す。 Z^{d1} は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、 NR^{d7} 、 $CR^{d8}R^{d9}$ 、または、 $R^{d10}C=CR^{d11}$ を表す。 $R^{d4} \sim R^{d11}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 $*$ は結合位置を表す。 R^{d1} と R^{d2} 、 R^{d2} と R^{d10} または R^{d2} と R^{d11} は、互いに連結して環を形成してもよい。

[化7]



式 (1 e) 中、 X^{e1} は、窒素原子または CR^{e2} を表す。 Y^{e1} は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、 NR^{e3} 、または、 $CR^{e4}R^{e5}$ を表す。 $R^{e1} \sim R^{e6}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 R^{e1} と R^{e2} とは互いに連結して環を形成してもよい。 $*$ は結合位置を表す。

[化8]



式 (1 i) 中、 R^{i1} および R^{i2} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、または、ヘテロアリール基を表す。 Y^{i1} は、酸素原子、セレン原子、 NR^{i3} 、または、 $CR^{i4}R^{i5}$ を表す。 $R^{i3} \sim R^{i5}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 $*$ は結合位置を表す。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、優れた応答性、および、優れた耐熱性を示す光電変換素子を提供することができる。

また、本発明によれば、光電変換素子を含む撮像素子および光センサを提供することもできる。さらに、本発明によれば、上記光電変換素子に適用される化合物を提供することもできる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1A] 光電変換素子の一構成例を示す断面模式図である。

[図1B] 光電変換素子の一構成例を示す断面模式図である。

[図2] ハイブリッド型光電変換素子の 1 画素分の断面模式図である。

[図3] 撮像素子の 1 画素分の断面模式図である。

[図4]化合物（D-1）の¹H NMR（Nuclear Magnetic Resonance）チャートである。

[図5]化合物（D-7）の¹H NMR（Nuclear Magnetic Resonance）チャートである。

[図6]化合物（D-8）の¹H NMR（Nuclear Magnetic Resonance）チャートである。

[図7]化合物（D-10）の¹H NMR（Nuclear Magnetic Resonance）チャートである。

[図8]化合物（D-11）の¹H NMR（Nuclear Magnetic Resonance）チャートである。

[図9]化合物（D-12）の¹H NMR（Nuclear Magnetic Resonance）チャートである。

[図10]化合物（D-13）の¹H NMR（Nuclear Magnetic Resonance）チャートである。

発明を実施するための形態

[0011] 以下に、本発明の光電変換素子の好適実施形態について説明する。

なお、本明細書において置換または無置換を明記していない置換基等については、目的とする効果を損なわない範囲で、その基にさらに置換基（好ましくは、後述する置換基W）が置換していてもよい。例えば、「アルキル基」という表記は、置換基（好ましくは、置換基W）が置換していてもよいアルキル基に該当する。

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

[0012] 本発明の従来技術と比較した特徴点としては、所定の構造を有する化合物（以後、単に「特定キナクリドン化合物」とも称する）を使用している点が挙げられる。この特定キナクリドン化合物においては、特定の位置に特定の官能基が導入されており、その結果、この特定キナクリドン化合物を含む光電変換膜を有する光電変換素子の特性（応答性および耐熱性）が向上してい

る。

[0013] 以下に、本発明の光電変換素子の好適実施形態について図面を参照して説明する。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1A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、後述する式（1）で表される化合物を含む光電変換膜12と、上部電極として機能する透明導電性膜（以下、上部電極とも記す）15とがこの順に積層された構成を有する。

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

[0014] 光電変換素子10a（または、10b）の構成では、上部電極15を介して光電変換膜12に光が入射されることが好ましい。

また、光電変換素子10a（または、10b）を使用する場合には、電圧を印加することができる。この場合、下部電極11と上部電極15とが一对の電極をなし、この一对の電極間に、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^7 \text{ V/cm}$ の電圧を印加することが好ましい。性能および消費電力の観点から、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^7 \text{ V/cm}$ の電圧がより好ましく、 $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^6 \text{ V/cm}$ の電圧がさらに好ましい。

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

後段で、詳述するように、光電変換素子10a（または、10b）は撮像

素子用途、および、光センサ用途に好適に適用できる。

[0015] また、図2に、本発明の光電変換素子の別の実施形態の断面模式図を示す。

図2に示される光電変換素子200は、有機光電変換膜209と無機光電変換膜201とを備えるハイブリッド型の光電変換素子である。なお、有機光電変換膜209には、後述する式(1)で表される化合物が含まれる。

無機光電変換膜201は、p型シリコン基板205上に、n型ウェル202、p型ウェル203、および、n型ウェル204を有する。

p型ウェル203とn型ウェル204との間に形成されるpn接合にて青色光が光電変換され(B画素)、p型ウェル203とn型ウェル202との間に形成されるpn接合にて赤色光が光電変換される(R画素)。なお、n型ウェル202、p型ウェル203、およびn型ウェル204の導電型は、これらに限らない。

[0016] さらに、無機光電変換膜201の上には透明な絶縁層207が配置されている。

絶縁層207の上には、画素毎に区分けした透明な画素電極208が配置される。その上に、緑色光を吸収して光電変換する有機光電変換膜209が各画素共通に一枚構成で配置される。その上に、電子ブロッキング膜212が各画素共通に一枚構成で配置される。その上に、一枚構成の透明な共通電極210が配置される。最上層に、透明な保護膜211が配置されている。電子ブロッキング膜212と有機光電変換膜209との積層順は図2とは逆であってもよく、共通電極210は、画素毎に区分けして配置されてもよい。

有機光電変換膜209は、緑色光を検出するG画素を構成する。

[0017] 画素電極208は、図1Aに示した光電変換素子10aの下部電極11と同じである。共通電極210は、図1Aに示した光電変換素子10aの上部電極15と同じである。

[0018] この光電変換素子200に被写体からの光が入射すると、入射光の内の緑

色光が有機光電変換膜 209 に吸収されて光電荷が発生し、この光電荷は、画素電極 208 から図示しない緑色信号電荷蓄積領域に流れ蓄積される。

[0019] 有機光電変換膜 209 を透過した青色光と赤色光との混合光が無機光電変換膜 201 内に侵入する。波長の短い青色光は主として半導体基板（無機光電変換膜）201 の浅部（p 型ウェル 203 と n 型ウェル 204 との間に形成される p n 接合付近）にて光電変換されて光電荷が発生し、信号が外部に出力される。波長の長い赤色光は主として半導体基板（無機光電変換膜）201 の深部（p 型ウェル 203 と n 型ウェル 202 との間に形成される p n 接合付近）で光電変換されて光電荷が発生し、信号が外部に出力される。

[0020] なお、光電変換素子 200 を撮像素子に使用する場合、p 型シリコン基板 205 の表面部には、信号読出回路（CCD（Charge Coupled Device）型であれば電荷転送路、CMOS（Complementary Metal Oxide Semiconductor）型であれば MOS（Metal-Oxide-Semiconductor）トランジスタ回路または緑色信号電荷蓄積領域が形成される。また、画素電極 208 は、縦配線により対応の緑色信号電荷蓄積領域に接続される。

[0021] 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。

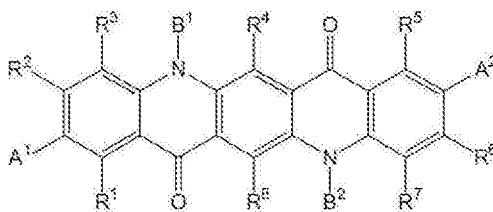
[0022] [光電変換膜]

（式（1）で表される化合物）

光電変換膜 12（または、有機光電変換膜 209）は、光電変換材料として式（1）で表される化合物を含む膜である。この化合物を使用することにより、優れた応答性および耐熱性を示す、光電変換素子が得られる。

以下、式（1）で表される化合物について詳述する。

[0023] [化9]



(1)

[0024] 式（1）中、R¹～R⁸は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。

上記置換基の定義は、後述する置換基Wと同義である。なかでも、光電変換素子の応答性および／または耐熱性がより優れる点（以後、単に「本発明の効果がより優れる点」とも称する）で $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、または、ハロゲン原子が好ましく、水素原子がより好ましい。

なお、 $R^1 \sim R^8$ 、 A^1 、 A^2 、 B^1 および B^2 のうち隣り合う基同士は、連結して環を形成してもよい。形成される環の種類は特に制限されず、芳香環であっても、非芳香環であってもよく、芳香環であることが好ましい。また、環は、単環であっても、2つ以上の環からなる縮環であってもよい。また、芳香環は、芳香族炭化水素環であっても、芳香族複素環であってもよい。

[0025] B^1 および B^2 は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。上記置換基の定義は、後述する置換基Wと同義である。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、 B^1 および B^2 は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、または、ヘテロアリール基であることが好ましく、 B^1 および B^2 の両方がアルキル基であることがより好ましい。

また、 B^1 および B^2 が、同じ基であることが好ましい。例えば、 B^1 および B^2 が共に、メチル基を示す場合が挙げられる。

[0026] アルキル基中の炭素数は特に制限されず、本発明の効果がより優れる点で、1～12が好ましく、1～8がより好ましく、1～6がさらに好ましく、1～4が特に好ましい。アルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状、および、環状のいずれであってもよい。

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ヘキシル基、および、シクロヘキシル基等が挙げられる。

[0027] アリール基中の炭素数は特に制限されず、本発明の効果がより優れる点で、6～30が好ましく、6～18がより好ましい。アリール基は、単環構造であっても、2つ以上の環が縮環した縮環構造（縮合環構造）であってもよい。また、アリール基には、置換基（好ましくは、後述する置換基W）が置

換していてもよい。

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントレニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ビフェニル基、および、フルオレニル基等が挙げられ、フェニル基、ナフチル基、または、アントリル基が好ましい。

[0028] ヘテロアリール基（1価の芳香族複素環基）中の炭素数は特に制限されず、本発明の効果がより優れる点で、3～30が好ましく、3～18がより好ましい。ヘテロアリール基には、置換基（好ましくは、後述する置換基W）が置換していてもよい。

ヘテロアリール基には、炭素原子および水素原子以外にヘテロ原子が含まれる。ヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子、リン原子、ケイ素原子、および、ホウ素原子が挙げられ、窒素原子、硫黄原子、または、酸素原子が好ましい。

ヘテロアリール基に含まれるヘテロ原子の数は特に制限されず、通常、1～10個程度であり、1～4個が好ましく、1～2個がより好ましい。

ヘテロアリール基の環員数は特に制限されず、3～8員環が好ましく、5～7員環がより好ましく、5～6員環がさらに好ましい。なお、ヘテロアリール基は、単環構造であっても、2つ以上の環が縮環した縮環構造であってもよい。縮環構造の場合、ヘテロ原子を含まない芳香族炭化水素環（例えば、ベンゼン環）が含まれていてもよい。

ヘテロアリール基としては、例えば、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

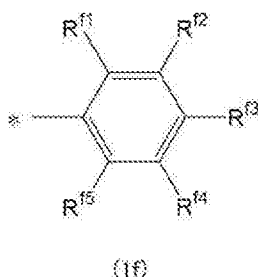
ゾリル基、フリル基、ベンゾフリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾフリル基、ジベンゾチエニル基、ピロリル基、インドリル基、イミダゾピリジニル基、および、カルバゾリル基等が挙げられる。

[0029] A^1 および A^2 は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表し、 A^1 および A^2 の少なくとも一方は、式(1 f)～(1 h)で表される置換基のいずれかを表す。上記置換基の定義は、後述する置換基Wと同義である。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、 A^1 および A^2 の両方が、式(1 f)～(1 h)で表される置換基のいずれかを表すことが好ましい。

また、本発明の効果がより優れる点で、 A^1 および A^2 の両方が、同じ基を表すことが好ましい。例えば、 A^1 および A^2 の両方が、 $R^{f1} \sim R^{f5}$ が全て水素原子である式(1 f)で表される基を表す場合が挙げられる。

[0030] [化10]



[0031] 式(1 f)中、 $R^{f1} \sim R^{f5}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、エチニル基、エテニル基、アシル基、ハロゲン原子、または、シリル基を表す。*は結合位置を表す。

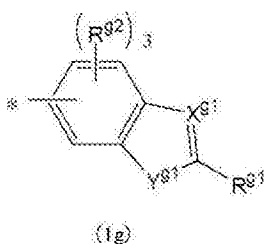
なお、上記各基は、さらに置換基を有していてもよい。例えば、アルキル基は、フルオロアルキル基であってもよい。つまり、上記アルキル基は、フッ素原子が置換してもよいアルキル基である。

フルオロアルキル基とは、アルキル基中の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子に置換された基であり、アルキル基中の全ての水素原子がフッ素原子に置換された基であることが好ましい。フルオロアルキル基中の炭素数は特に制限されず、本発明の効果がより優れる点で、1～10が好ましく、1

～6がより好ましく、1～3がさらに好ましく、1が特に好ましい。フルオロアルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状、および、環状のいずれであってもよい。

シリル基とは、 $-\text{Si}(\text{R}^x)_3$ (R^x は、水素原子または置換基を表し、3つの R^x は同じでも異なってもよい。)で表される基である。上記置換基の定義は、後述する置換基Wと同義である。 R^x としては、アルキル基、または、アリール基が好ましい。アルキル基中の炭素数は特に制限されず、1～3が好ましい。

[0032] [化11]



[0033] 式(1g)中、 X^{g1} は、窒素原子または CR^{g3} を表す。

Y^{g1}は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、NR^{g4}、CR^{g5}R^{g6}、またはR^{g7}C=CR^{g8}を表す。

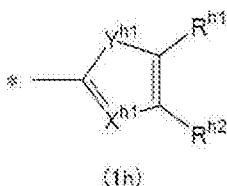
R⁹¹～R⁹⁸は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。置換基の定義は、後述する置換基Wと同義である。

*は結合位置を表す。

また、R⁹¹～R⁹⁸のうち隣り合う基同士は、連結して環を形成してもよい。R⁹¹～R⁹⁸のうち隣り合う基同士が連結して形成される環としては、芳香環であっても、非芳香環であってもよい。また、環は、単環であっても、2つ以上の環からなる縮環であってもよい。また、芳香環は、芳香族炭化水素環であっても、芳香族複素環であってもよい。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、R⁹¹～R⁹⁸のうち隣り合う基同士が連結して形成される環としては、芳香環が好ましく、芳香族炭化水素環がより好ましく、ベンゼン環がさらに好ましい。R⁹¹～R⁹⁸のうち隣り合う基同士が連結して形成される環には、置換基が置換していてもよい。置換基の定義は、後述する置換基Wと同義で

ある。

[0034] [化12]



[0035] 式 (1 h) 中、 X^{h1} は窒素原子または CR^{h3} を表す。

Y^{h1} は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、 NR^{h4} 、または、 $CR^{h5}R^{h6}$ を表す。

$R^{h1} \sim R^{h6}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。置換基の定義は、後述する置換基 W と同義である。

* は結合位置を表す。

また、 $R^{h1} \sim R^{h6}$ のうち隣り合う基同士は、連結して環を形成してもよい。 $R^{h1} \sim R^{h6}$ のうち隣り合う基同士が連結して形成される環としては、芳香環であっても、非芳香環であってもよい。また、環は、単環であっても、2 つ以上の環からなる縮環であってもよい。また、芳香環は、芳香族炭化水素環であっても、芳香族複素環であってもよい。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、 $R^{h1} \sim R^{h6}$ のうち隣り合う基同士が連結して形成される環としては、芳香環が好ましく、芳香族炭化水素環がより好ましく、ベンゼン環がさらに好ましい。 $R^{g1} \sim R^{g8}$ のうち隣り合う基同士が連結して形成される環には、置換基が置換していてもよい。置換基の定義は、後述する置換基 W と同義である。

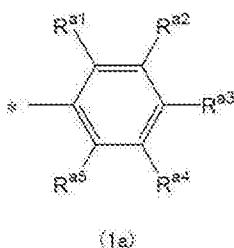
[0036] 上記式 (1 f) で表される置換基の好適態様としては、式 (1 a) で表される置換基が挙げられる。

また、上記式 (1 g) で表される置換基の好適態様としては、式 (1 b) で表される置換基、および、式 (1 e) で表される置換基が挙げられる。

さらに、上記式 (1 h) で表される置換基の好適態様としては、式 (1 c) で表される置換基、式 (1 d) で表される置換基、および、式 (1 i) で表される置換基が挙げられる。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、 A^1 および A^2 は、式(1a)で表される置換基、式(1b)で表される置換基、式(1e)で表される置換基、および、式(1i)で表される置換基のいずれかを表すことが好ましく、式(1a)で表される置換基、および、式(1b)で表される置換基、および、式(1i)で表される置換基のいずれかを表すことがより好ましい。

[0037] [化13]

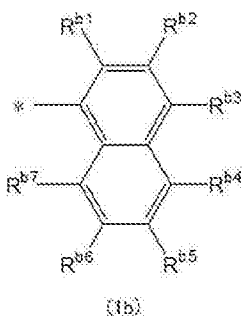


[0038] 式(1a)中、 $R^{a1} \sim R^{a5}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、エチニル基、エテニル基、アシル基、ハロゲン原子、または、シリル基を表し、 $R^{a1} \sim R^{a5}$ のうち少なくとも1つはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、フルオロアルキル基、および、シリル基のいずれかを表す。 $*$ は結合位置を表す。

また、本発明の効果がより優れる点で、 $R^{a1} \sim R^{a5}$ のうち1～2つがフッ素原子、塩素原子、臭素原子、フルオロアルキル基、および、シリル基のいずれかを表すことが好ましい。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、 $R^{a1} \sim R^{a5}$ のうち少なくとも1つが、フッ素原子またはフルオロアルキル基であることが好ましい。

[0039] [化14]



[0040] 式(1b)中、 $R^{b1} \sim R^{b7}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 $*$ は結合位置を表す。上記置換基の定義は、後述する置換基Wと同義で

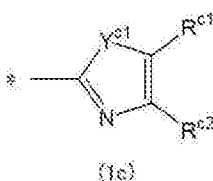
ある。

また、 $R^{b1} \sim R^{b7}$ のうち隣り合う基同士は、連結して環を形成してもよい。

$R^{b1} \sim R^{b7}$ のうち隣り合う基同士が連結して形成される環としては、芳香環であっても、非芳香環であってもよい。また、環は、単環であっても、2つ以上の環からなる縮環であってもよい。また、芳香環は、芳香族炭化水素環であっても、芳香族複素環であってもよい。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、 $R^{b1} \sim R^{b7}$ のうち隣り合う基同士が連結して形成される環としては、芳香環が好ましく、芳香族炭化水素環がより好ましく、ベンゼン環がさらに好ましい。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、 $R^{b1} \sim R^{b7}$ は水素原子であることが好ましい。

[0041] [化15]



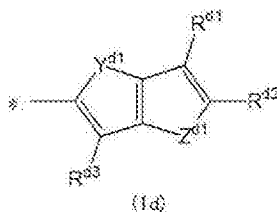
[0042] 式(1c)中、 R^{c1} および R^{c2} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 R^{c1} と R^{c2} とは互いに連結して環を形成してもよい。上記置換基の定義は、後述する置換基Wと同義である。

R^{c1} と R^{c2} とが互いに連結して形成される環としては、芳香環であっても、非芳香環であってもよい。また、環は、単環であっても、2つ以上の環からなる縮環であってもよい。また、芳香環は、芳香族炭化水素環であっても、芳香族複素環であってもよい。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、 R^{c1} と R^{c2} とが互いに連結して形成される環としては、芳香環が好ましく、芳香族炭化水素環がより好ましく、ベンゼン環がさらに好ましい。

Y^{c1} は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、 NR^{c3} 、または、 $CR^{c4}R^{c5}$ を表す。 $R^{c3} \sim R^{c5}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。上記置換基の定義は、後述する置換基Wと同義である。

*は結合位置を表す。

[0043] [化16]



[0044] 式(1d)中、 $R^{d1} \sim R^{d3}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。

上記置換基の定義は、後述する置換基Wと同義である。

Y^{d1} は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、 NR^{d4} 、または、 $CR^{d5}R^{d6}$ を表す。

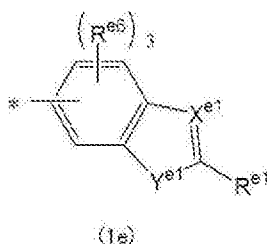
Z^{d1} は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、 NR^{d7} 、 $CR^{d8}R^{d9}$ 、または、 $R^{d10}C=CR^{d11}$ を表す。

$R^{d4} \sim R^{d11}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。上記置換基の定義は、後述する置換基Wと同義である。

なお、 R^{d1} と R^{d2} 、 R^{d2} と R^{d10} または R^{d2} と R^{d11} は、互いに連結して環を形成してもよい。 R^{d1} と R^{d2} 、 R^{d2} と R^{d10} または R^{d2} と R^{d11} が互いに連結して形成される環としては、芳香環であっても、非芳香環であってもよい。また、環は、単環であっても、2つ以上の環からなる縮環であってもよい。また、芳香環は、芳香族炭化水素環であっても、芳香族複素環であってもよい。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、 R^{d1} と R^{d2} 、 R^{d2} と R^{d10} または R^{d2} と R^{d11} が互いに連結して形成される環としては、芳香環が好ましく、芳香族炭化水素環がより好ましく、ベンゼン環がさらに好ましい。

*は結合位置を表す。

[0045] [化17]



[0046] 式(1e)中、 X^{e1} は、窒素原子または CR^{e2} を表す。 Y^{e1} は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、 NR^{e3} 、または、 $CR^{e4}R^{e5}$ を表す。 $R^{e1} \sim R^{e6}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。上記置換基の定義は、後述する置換基Wと同義である。

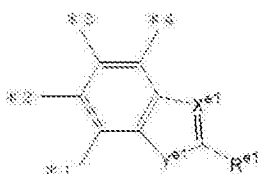
X^{e1} が CR^{e2} を表す場合、 R^{e1} と R^{e2} とは互いに連結して環を形成してもよい。

R^{e1} と R^{e2} とが互いに連結して形成される環としては、芳香環であっても、非芳香環であってもよい。また、環は、単環であっても、2つ以上の環からなる縮環であってもよい。また、芳香環は、芳香族炭化水素環であっても、芳香族複素環であってもよい。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、 R^{e1} と R^{e2} とが互いに連結して形成される環としては、芳香環が好ましく、芳香族炭化水素環がより好ましく、ベンゼン環がさらに好ましい。

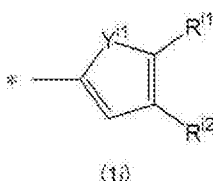
*は結合位置を表す。

なお、式(1e)中の*を含む結合手は、ベンゼン環上の置換可能ないずれの位置にあってもよい。つまり、*を含む結合手は、以下の構造式で示されるように、*1~*4のいずれかの位置にあり、それ以外の*1~*4のいずれか3つには R^{e6} が結合している。

[0047] [化18]



[0048] [化19]



[0049] 式(1i)中、 R^{i1} および R^{i2} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。上記置換基の定義は、後述する置換基Wと同義である。

Y^{i1} は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、 NR^{i3} 、または、 $CR^{i4}R^{i5}$ を表

す。Rⁱ³～Rⁱ⁵は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。上記置換基の定義は、後述する置換基Wと同義である。

*は結合位置を表す。

[0050] 本明細書における置換基Wについて記載する。

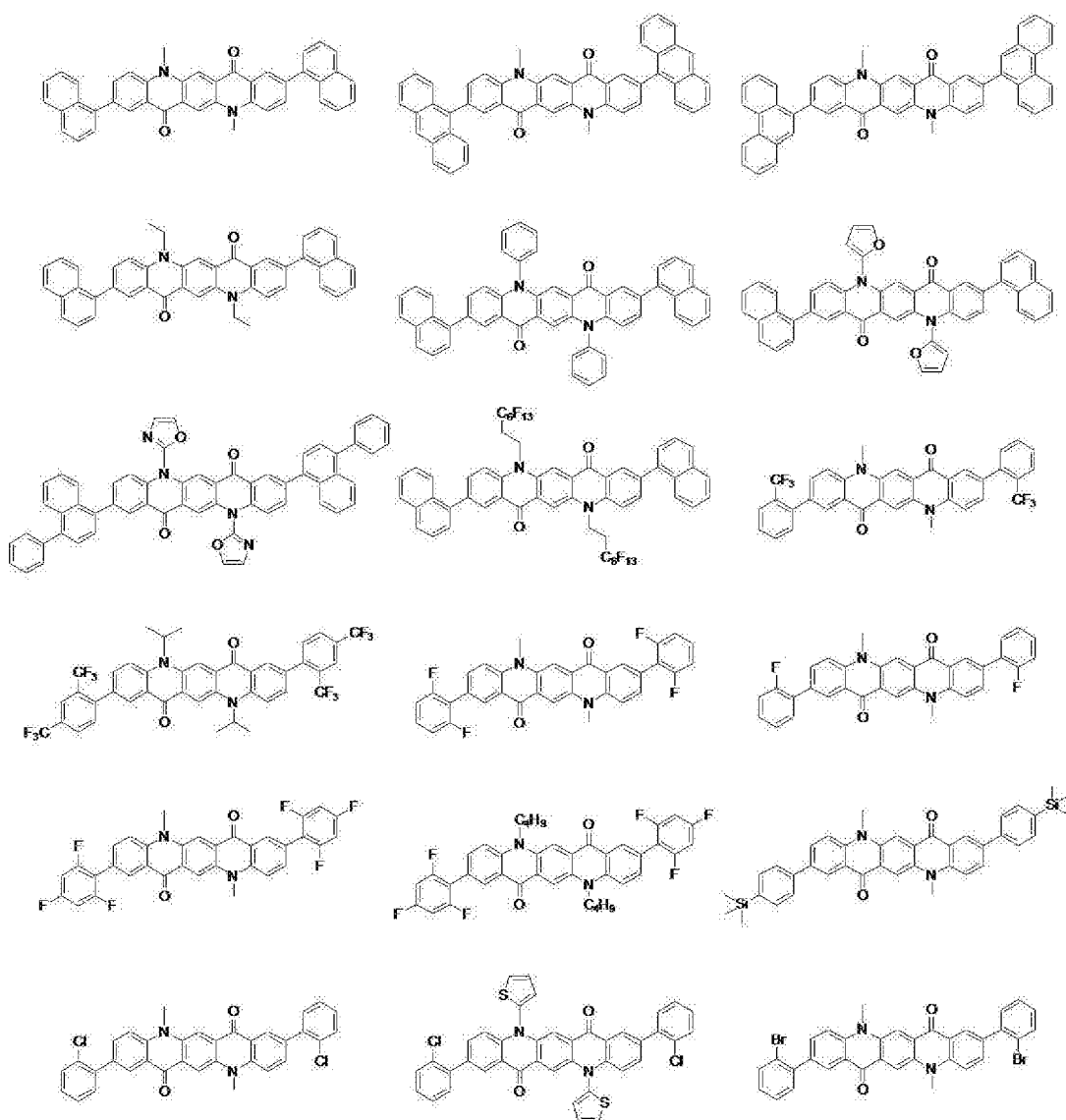
置換基Wとしては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、および、トリシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、および、ビスシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、複素環基（ヘテロ環基といってもよい）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルまたはアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルまたはアリールスルフィニル基、アルキルまた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、カルバモイル基、アリールまたはヘテロ環アゾ基、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、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基（ $-B(OH)_2$ ）、ホスファート基（ $-OPO(OH)_2$ ）、スルファート基（ $-OSO_3H$ ）、および、その他の公知の置換基が挙げられる。

また、置換基Wは、さらに置換基Wで置換されていてもよい。例えば、アルキル基にハロゲン原子が置換していてもよい。

なお、置換基Wの詳細については、特開2007-234651号公報の段落[0023]に記載される。

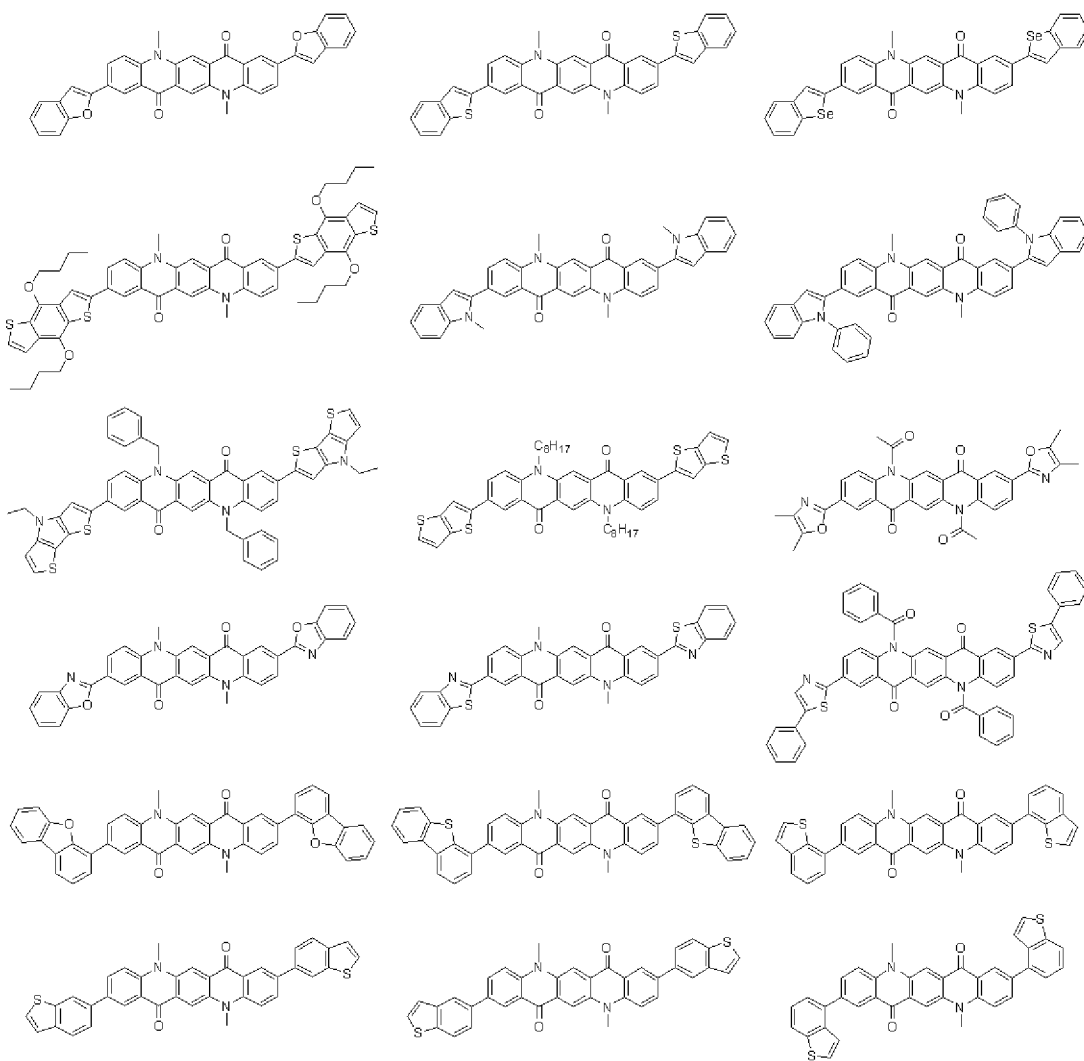
[0051] 以下に、式（1）で表される化合物を例示する。

[0052] [化20]

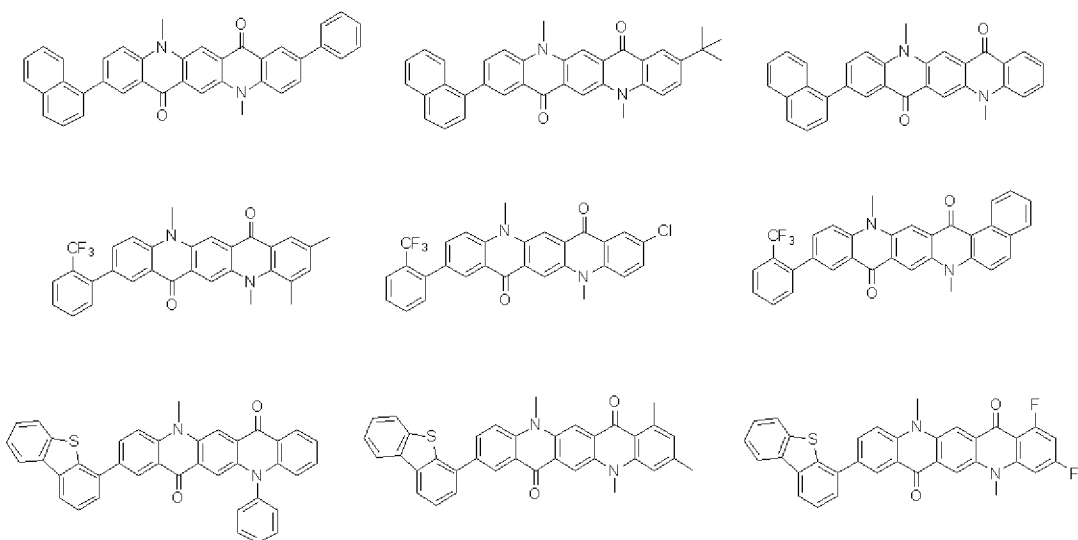


[0053]

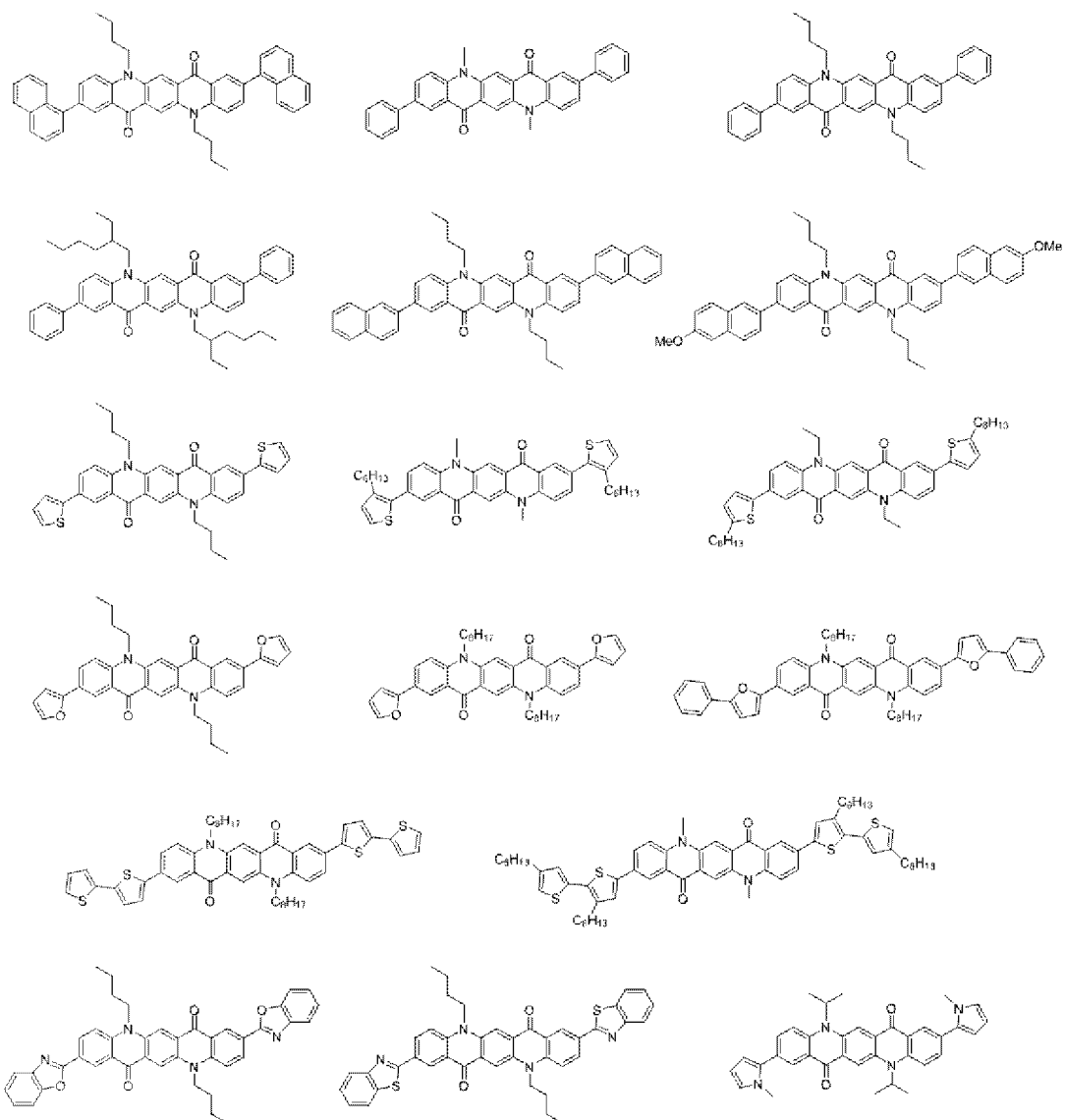
[化21]



[0054] [化22]

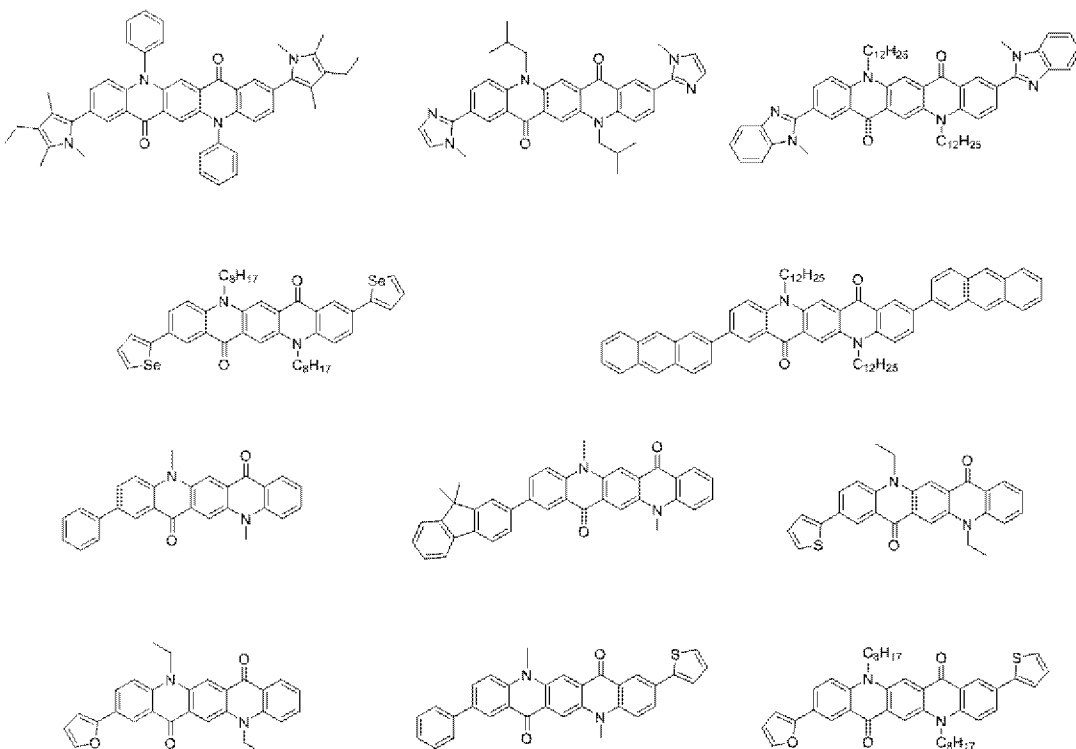


[0055] [化23]



[0056]

[化24]



[0057] 式(1)で表される化合物の分子量は、400～1200である。なかでも、470～900が好ましい。分子量が1200以下（好ましくは900以下）であれば、蒸着温度が高くなり、化合物の分解が起こりにくい。分子量が400以上（好ましくは470以上）であれば、蒸着膜のガラス転移点が低くなり、光電変換素子の耐熱性が向上する。

[0058] 式(1)で表れる化合物は、p型有機半導体として使用する際の安定性とn型有機半導体とのエネルギー準位のマッチングの点で、単独膜でのイオン化ポテンシャルが $-5.0 \sim -6.0$ eVである化合物であることが好ましい。

[0059] 式(1)で表される化合物は、撮像素子、光センサ、または光電池に用いる光電変換膜の材料として特に有用である。なお、通常、式(1)で表される化合物は、光電変換膜内でp型有機化合物（p型有機半導体）として機能する場合が多い。また、式(1)で表される化合物は、着色材料、液晶材料、有機半導体材料、電荷輸送材料、医薬材料、および、蛍光診断薬材料としても用いることもできる。

[0060] (その他の材料)

光電変換膜には、上述した式(1)で表される化合物以外の他の成分が含まれていてもよい。例えば、光電変換膜には、n型有機半導体またはp型有機半導体が含まれていてもよい。

n型有機半導体とは、アクセプタ性有機半導体材料(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。さらに詳しくは、n型有機半導体とは、2つの有機化合物を接触させて用いたときに電子親和力の大きい方の有機化合物をいう。

n型有機半導体としては、例えば、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、および、フルオランテン誘導体)、窒素原子、酸素原子、および、硫黄原子の少なくとも1つを含有する5～7員のヘテロ環化合物(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、および、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、ならびに、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体等が挙げられる。

[0061] p型有機半導体とは、ドナー性有機半導体材料(化合物)であり、電子を供与しやすい性質がある有機化合物をいう。さらに詳しくは、p型有機半導体とは、2つの有機化合物を接触させて用いたときにイオン化ポテンシャルの小さい方の有機化合物をいう。

p型有機半導体としては、例えば、トリアリールアミン化合物、ベンジジン化合物、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、カルバゾール化合物、ポリシラン化合物、チオフェン化合物、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、および、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体等が挙げられる。

[0062] なお、n型有機半導体、または、p型有機半導体としては、いかなる有機色素を用いてもよい。例えば、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素（ゼロメチンメロシアニン（シンプルメロシアニン）を含む）、ロダシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素、クマリン色素、アリーリデン色素、アントラキノン色素、トリフェニルメタン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、メタロセン色素、フルオレノン色素、フルギド色素、ペリレン色素、フェナジン色素、フェノチアジン色素、キノン色素、ジフェニルメタン色素、ポリエン色素、アクリジン色素、アクリジノン色素、ジフェニルアミン色素、キノフタロン色素、フェノキサジン色素、フタロペリレン色素、ジオキサン色素、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、および、金属錯体色素等が挙げられる。

[0063] 一方で、図2に示したような形態の場合にはn型有機半導体およびp型有機半導体は無色、または、式(1)で表される化合物に近い吸収極大波長および／または吸収波形を持つことが好ましく、具体的な数値としては吸収極大波長が400nm以下、または、500nm以上600nm以下であることが好ましい。

[0064] 光電変換膜は、上記式(1)で表される化合物と、n型有機半導体またはp型有機半導体とが混合された状態で形成されるバルクヘテロ構造を有することが好ましい。バルクヘテロ構造は、光電変換膜内でn型有機半導体とp型有機半導体とが混合、分散している層である。バルクヘテロ構造を有する光電変換膜は、湿式法および乾式法のいずれでも形成できる。なお、バルクヘテロ構造については、特開2005-303266号公報の[0013]～[0014]等において詳細に説明されている。

[0065] 光電変換素子の応答性の観点から、式(1)で表される化合物とn型有機半導体またはp型有機半導体との合計の含有量に対する式(1)で表される

化合物の含有量（＝式（１）で表される化合物の単層換算での膜厚／（式（１）で表される化合物の単層換算での膜厚＋ n 型有機半導体または p 型有機半導体の単層換算での膜厚） $\times 100$ ）は、 $20\sim 80$ 体積％であることが好ましく、 $30\sim 70$ 体積％であることがより好ましく、 $40\sim 60$ 体積％であることがさらに好ましい。

[0066] 式（１）で表される化合物が含まれる光電変換膜は非発光性膜であり、有機電界発光素子（OLED）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。

[0067] （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。乾式成膜法の具体例としては、蒸着法（特に、真空蒸着法）、スパッタリング法、イオンプレーティング法、および、MBE（Molecular Beam Epitaxy）法等の物理気相成長法、または、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、真空度および蒸着温度等の製造条件は常法に従って設定することができる。

[0068] 光電変換膜の厚みは、 $10\sim 1000\text{ nm}$ が好ましく、 $50\sim 800\text{ nm}$ がより好ましく、 $100\sim 500\text{ nm}$ がさらに好ましい。

[0069] [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。導電性材料としては、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、および、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を構成する材料としては、例えば、アンチモンまたはフッ素等をドーピングした酸化錫（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）、および、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、お

よび、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または積層物、ならびに、ポリアニリン、ポリチオフェン、および、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、高導電性および透明性等の点から、導電性金属酸化物が好ましい。

[0070] 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、および、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。

[0071] 下部電極11は、用途に応じて、透明性を持たせる場合と、逆に透明を持たせず光を反射させる場合とがある。下部電極11を構成する材料としては、例えば、アンチモンまたはフッ素等をドーピングした酸化錫（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）、および、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、および、アルミ等の金属、これらの金属の酸化物また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または積層物、ならびに、ポリアニリン、ポリチオフェン、および、ポリピロール等の有機導電性材料等が挙げられる。

[0072] 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することができる。具体的には、印刷方式およびコーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、および、イオンプレーティング法等の物理的方式、ならびに、CVDおよびプラズマ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、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルーゲル法等）、および、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。

[0073] [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、電荷ブロッキング膜を有していてもよい。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（光電変換効率および応答速度等）がより優れる。電荷ブロッキング膜としては、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。以下に、それぞれの膜について詳述する。

[0074] （電子ブロッキング膜）

電子ブロッキング膜には、電子供与性化合物が含まれる。具体的には、低分子材料では、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）、および、4，4'－ビス[N－（ナフチル）－N－フェニル－アミノ]ビフェニル（ α -NPD）等の芳香族ジアミン化合物、ポルフィリン、テトラフェニルポルフィリン銅、フタロシアニン、銅フタロシアニン、および、チタニウムフタロシアニンオキサイド等のポルフィリン化合物、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、テトラヒドロイミダゾール、ポリアリーールアルカン、ブタジエン、4，4'，4''－トリス（N－（3－メチルフェニル）N－フェニルアミノ）トリフェニルアミン（m-MTDATA）、トリアゾール誘導体、オキサジザゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、ならびに、シラザン誘導体等が挙げられ、高分子材料では、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、および、ジアセチレン等の重合体、または、その誘導体が挙げ

られる。

[0075] 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ので、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としては、例えば、酸化カルシウム、酸化クロム、酸化クロム銅、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、酸化ガリウム銅、酸化ストロンチウム銅、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化インジウム銅、酸化インジウム銀、および、酸化イリジウム等が挙げられる。

[0076] (正孔ブロッキング膜)

正孔ブロッキング膜には、電子受容性化合物が含まれる。

電子受容性化合物としては、1, 3-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾリル)フェニレン(OXD-7)等の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、およびこれらの誘導体、トリアゾール化合物、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体、ビス(4-メチル-8-キノリナート)アルミニウム錯体、ジスチリルアリーレン誘導体、ならびに、シロール化合物等が挙げられる。

[0077] 電荷ブロッキング膜の製造方法は特に制限されず、乾式成膜法および湿式成膜法が挙げられる。乾式成膜法としては、蒸着法およびスパッタ法が挙げられる。蒸着は、物理蒸着(PVD)および化学蒸着(CVD)のいずれでもよいが、真空蒸着等の物理蒸着が好ましい。湿式成膜法としては、インクジェット法、スプレー法、ノズルプリント法、スピンコート法、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、および、グラビアコート法等が挙げられ、高精度パターニングの観点からは、インクジェット法が好ましい。

[0078] 電荷ブロッキング膜(電子ブロッキング膜および正孔ブロッキング膜)の

厚みは、それぞれ、10～200nmが好ましく、30～150nmがより好ましく、50～100nmがさらに好ましい。

[0079] [基板]

光電変換素子は、さらに基板を含んでもよい。使用される基板の種類は特に制限されず、半導体基板、ガラス基板、および、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、および透明導電性膜をこの順で積層する。

[0080] [封止層]

光電変換素子は、さらに封止層を含んでもよい。光電変換材料は水分等劣化因子の存在で顕著にその性能が劣化することがある。そこで、水分を浸透させない緻密な金属酸化物、金属窒化物、および、金属窒化酸化物等のセラミックス、または、ダイヤモンド状炭素(DLC)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、封止層としては、特開2011-082508号公報の段落[0210]～[0215]に記載に従って、材料の選択および製造を行ってもよい。

[0081] [光センサ]

光電変換素子の用途として、例えば、光電池および光センサが挙げられ、本発明の光電変換素子は光センサとして用いることが好ましい。光センサとしては、上記光電変換素子単独で用いてもよいし、上記光電変換素子を直線状に配したラインセンサ、または、平面上に配した2次元センサとして用いてもよい。本発明の光電変換素子は、ラインセンサでは、スキャナー等の様に光学系および駆動部を用いて光画像情報を電気信号に変換し、2次元センサでは、撮像モジュールのように光画像情報を光学系でセンサ上に結像させ電気信号に変換することで撮像素子として機能する。

[0082] [撮像素子]

次に、光電変換素子10aを備えた撮像素子の構成例を説明する。

なお、以下に説明する構成例において、すでに説明した部材等と同等な構成または作用を有する部材等については、図中に同一符号または相当符号を付すことにより、説明を簡略化または省略する。

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、複数の光電変換素子が同一平面状でマトリクス上に配置されており、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、画素ひとつあたり、一つの光電変換素子、一つ以上のトランジスタから構成される。

図３は、本発明の一実施形態を説明するための撮像素子の概略構成を示す断面模式図である。この撮像素子は、デジタルカメラおよびデジタルビデオカメラ等の撮像装置、ならびに、電子内視鏡および携帯電話機等の撮像モジュール等に搭載される。

この撮像素子は、図１Ａに示したような構成の複数の光電変換素子と、各光電変換素子の光電変換膜で発生した電荷に応じた信号を読み出す読み出し回路が形成された回路基板とを有し、回路基板上方の同一面上に、複数の光電変換素子が一次元状または二次元状に配列された構成となっている。

[0083] 図３に示す撮像素子１００は、基板１０１と、絶縁層１０２と、接続電極１０３と、画素電極（下部電極）１０４と、接続部１０５と、接続部１０６と、光電変換膜１０７と、対向電極（上部電極）１０８と、緩衝層１０９と、封止層１１０と、カラーフィルタ（ＣＦ）１１１と、隔壁１１２と、遮光層１１３と、保護層１１４と、対向電極電圧供給部１１５と、読み出し回路１１６とを備える。

[0084] 画素電極１０４は、図１Ａに示した光電変換素子１０ａの下部電極１１と同じ機能を有する。対向電極１０８は、図１Ａに示した光電変換素子１０ａの上部電極１５と同じ機能を有する。光電変換膜１０７は、図１Ａに示した光電変換素子１０ａの下部電極１１および上部電極１５間に設けられる層と同じ構成である。

[0085] 基板１０１は、ガラス基板またはＳｉ等の半導体基板である。基板１０１

上には絶縁層１０２が形成されている。絶縁層１０２の表面には複数の画素電極１０４と複数の接続電極１０３が形成されている。

[0086] 光電変換膜１０７は、複数の画素電極１０４の上にこれらを覆って設けられた全ての光電変換素子で共通の層である。

[0087] 対向電極１０８は、光電変換膜１０７上に設けられた、全ての光電変換素子で共通の１つの電極である。対向電極１０８は、光電変換膜１０７よりも外側に配置された接続電極１０３の上にまで形成されており、接続電極１０３と電氣的に接続されている。

[0088] 接続部１０６は、絶縁層１０２に埋設されており、接続電極１０３と対向電極電圧供給部１１５とを電氣的に接続するためのプラグである。対向電極電圧供給部１１５は、基板１０１に形成され、接続部１０６および接続電極１０３を介して対向電極１０８に所定の電圧を印加する。対向電極１０８に印加すべき電圧が撮像素子の電源電圧よりも高い場合は、チャージポンプ等の昇圧回路によって電源電圧を昇圧して上記所定の電圧を供給する。

[0089] 読み出し回路１１６は、複数の画素電極１０４の各々に対応して基板１０１に設けられており、対応する画素電極１０４で捕集された電荷に応じた信号を読み出すものである。読み出し回路１１６は、例えば、ＣＣＤ、ＣＭＯＳ回路、またはＴＦＴ（Thin Film Transistor）回路等で構成されており、絶縁層１０２内に配置された図示しない遮光層によって遮光されている。読み出し回路１１６は、それに対応する画素電極１０４と接続部１０５を介して電氣的に接続されている。

[0090] 緩衝層１０９は、対向電極１０８上に、対向電極１０８を覆って形成されている。封止層１１０は、緩衝層１０９上に、緩衝層１０９を覆って形成されている。カラーフィルタ１１１は、封止層１１０上の各画素電極１０４と対向する位置に形成されている。隔壁１１２は、カラーフィルタ１１１同士の間設けられており、カラーフィルタ１１１の光透過効率を向上させるためのものである。

[0091] 遮光層１１３は、封止層１１０上のカラーフィルタ１１１および隔壁１１

2を設けた領域以外に形成されており、有効画素領域以外に形成された光電変換膜107に光が入射することを防止する。保護層114は、カラーフィルタ111、隔壁112、および遮光層113上に形成されており、撮像素子100全体を保護する。

[0092] このように構成された撮像素子100では、光が入射すると、この光が光電変換膜107に入射し、ここで電荷が発生する。発生した電荷のうちの正孔は、画素電極104で捕集され、その量に応じた電圧信号が読み出し回路116によって撮像素子100外部に出力される。

[0093] 撮像素子100の製造方法は、次の通りである。

対向電極電圧供給部115と読み出し回路116が形成された回路基板上に、接続部105および106、複数の接続電極103、複数の画素電極104、ならびに、絶縁層102を形成する。複数の画素電極104は、絶縁層102の表面に例えば正方格子状に配置する。

[0094] 次に、複数の画素電極104上に、光電変換膜107を例えば真空蒸着法によって形成する。次に、光電変換膜107上に例えばスパッタ法により対向電極108を真空下で形成する。次に、対向電極108上に緩衝層109、封止層110を順次、例えば真空蒸着法によって形成する。次に、カラーフィルタ111、隔壁112、および、遮光層113を形成後、保護層114を形成して、撮像素子100を完成する。

実施例

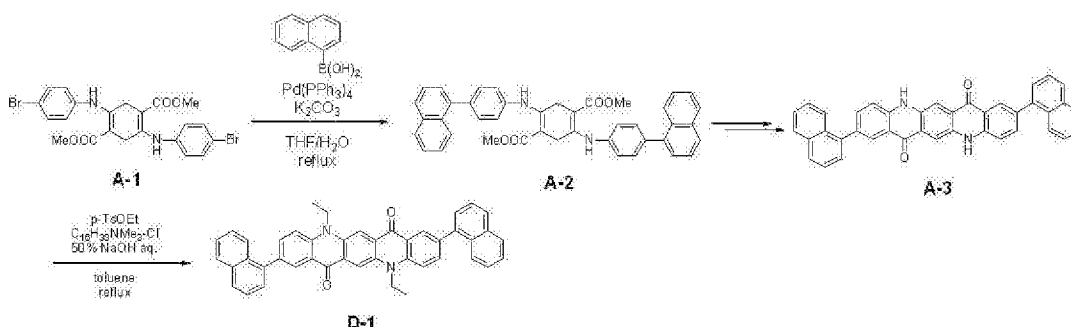
[0095] 以下に実施例を示すが、本発明はこれらに制限されない。

[0096] (化合物(D-1)の合成)

化合物(D-1)は、以下のスキームに従って、合成した。

[0097]

[化25]



[0098] 化合物（A-1）は、特開2011-26317号公報に記載の方法に従って合成した。

[0099] 化合物（A-1）（5.00g、9.32mmol）、1-ナフチルボロン酸（4.81g、27.9mmol）、および、炭酸カリウム（6.44g、46.6mmol）をテトラヒドロフラン（125mL）および水（6.3mL）の混合溶液に添加し、真空引きおよび窒素置換を繰り返して、脱気を行った。得られた溶液に、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）（1.07g、0.93mmol）を添加し、溶液を加熱還流させて6時間反応させた。溶液を放冷した後、溶液に塩化アンモニウム水溶液および酢酸エチルを加えて、分液処理を行い、有機相を分離した。分離した有機相に硫酸マグネシウムを加えた後、ろ過処理を行い、得られたろ液を濃縮した。その後、得られた粗体をエタノールから再結晶することで化合物（A-2）（5.24g、収率89%）を得た。

[0100] 得られた化合物（A-2）を用いて特開2011-26317号公報に記載の方法と同様の方法で化合物（A-3）を合成した。

[0101] 化合物（A-3）（1.41g、2.50mmol）、トリメチルヘキサデシルアンモニウムクロリド（800mg、2.50mmol）、および、p-トルエンスルホン酸エチル（2.50g、12.5mmol）をトルエン（250mL）に添加した。得られた溶液を室温で攪拌しているところに、50質量%水酸化ナトリウム水溶液（12.5mL）を添加した。得られた溶液を加熱還流させて8時間反応させた後に放冷し、析出した固体をろ過により回収して、回収された固体を水およびメタノールで洗浄した。得られ

た固体をメタノールで3時間分散洗浄した後に、固体をろ過により回収して、得られた固体をクロロホルムから再結晶することで化合物(D-1)(1.12g、収率72%)を得た。得られた化合物(D-1)はNMR(Nuclear Magnetic Resonance)、MS(Mass Spectrometry)により同定した。¹H NMRスペクトル(400MHz、CDCl₃)を図4に示す。

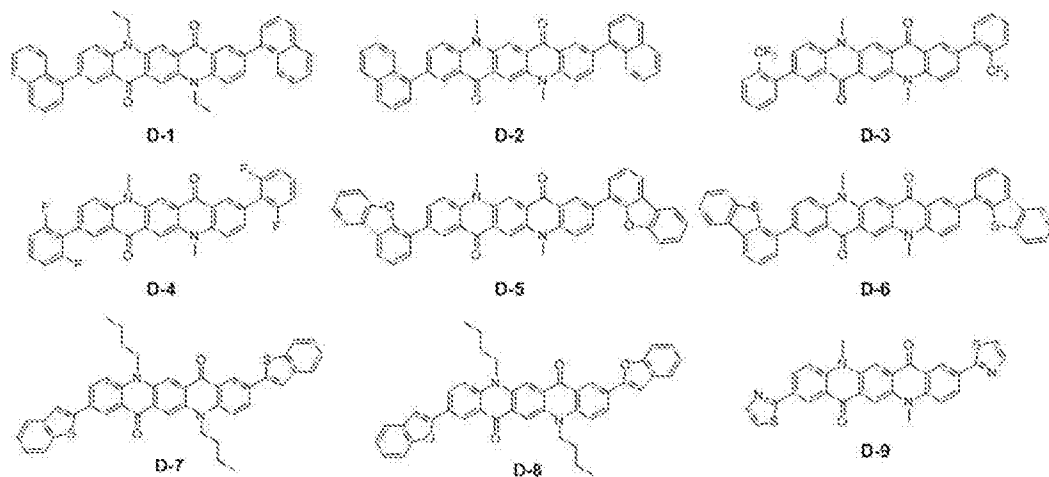
MS(ESI+) m/z: 621.3 ([M+H]⁺)

[0102] 以下、化合物(D-2)～(D-14)、化合物(R-2)も同様の反応を用いて合成した。

なお、化合物(D-7)、(D-8)、(D-10)～(D-13)の¹H NMR(溶媒: CDCl₃)スペクトルをそれぞれ図5～図10に記載する。

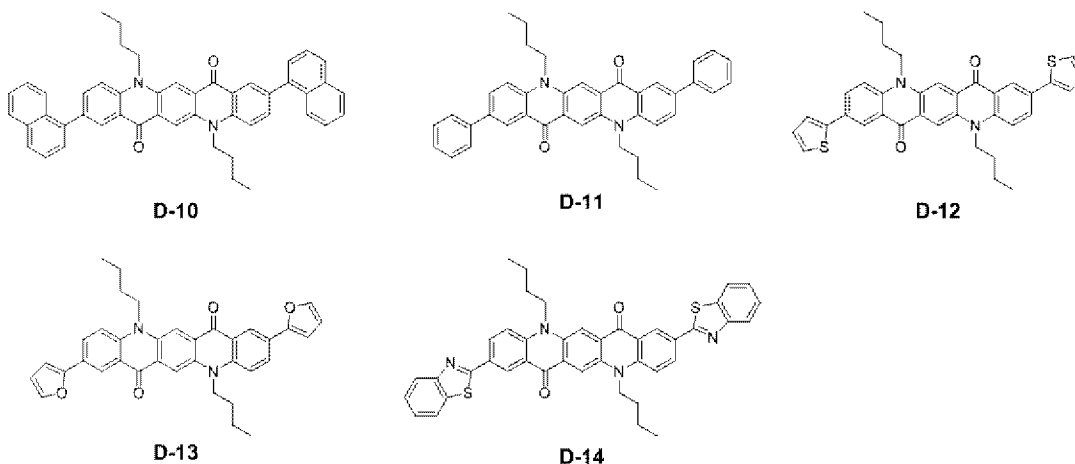
また、比較化合物に該当する化合物(R-1)は、Luminescence Technology社より購入した。

[0103] [化26]

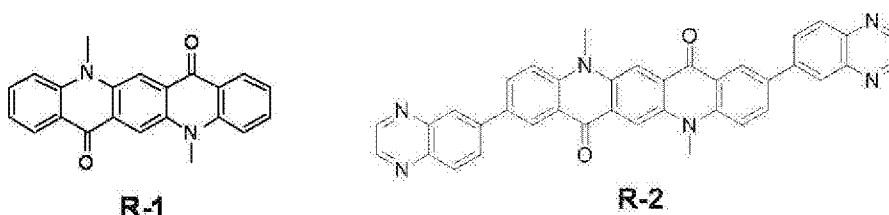


[0104]

[化27]



[0105] [化28]



[0106] <光電変換素子の作製>

得られた化合物を用いて図1Aの形態の光電変換素子を作製した。以下では、化合物(D-1)を用いた場合について詳述する。

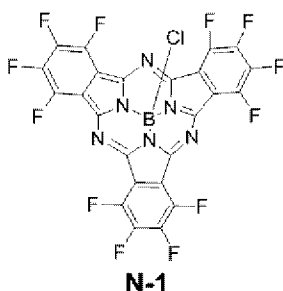
具体的には、ガラス基板上に、アモルファス性ITOをスパッタ法により成膜して、下部電極11(厚み:30nm)を形成した。さらに下部電極11上に酸化モリブデン(MoO_x)を真空蒸着法により成膜して、電子ブロッキング膜16Aとして酸化モリブデン層(厚み:60nm)を形成した。

さらに、基板の温度を25℃に制御した状態で、酸化モリブデン層上に化合物(D-1)と下記化合物(N-1)とをそれぞれ単層換算で50nm、50nmとなるように共蒸着して成膜し、100nmのバルクヘテロ構造を有する光電変換膜12を形成した。

さらに、光電変換膜12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、加熱蒸着により封止層としてSiO膜を形成した後、その上にALCVD(Atomic Layer Chemical Vapor Deposition)法により酸

化アルミニウム (Al_2O_3) 層を形成し、光電変換素子を作製した。

[0107] [化29]



[0108] 上記化合物 (D-1) を、化合物 (D-2) ~ (D-14) および化合物 (R-1) ~ (R-2) のそれぞれに変更した以外は上記と同様の手順に従って、各例の光電変換素子を作製した。

[0109] <評価>

(応答性の評価)

得られた光電変換素子を用いて、以下の応答性の評価を実施した。

具体的には、光電変換素子に $1.0 \times 10^5 \text{ V/cm}$ 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、そのときの光電流をオシロスコープで測定して、0 から 97 % 信号強度までの立ち上がり時間を計った。そして比較例 1 の立ち上がり時間を 10 としたときの相対値を求めた。結果を表 1 に示す。

なお、立ち上がり時間の相対値が比較例 1 に対して、3 未満の場合を「A」、3 以上 5 未満の場合を「B」、5 以上 10 未満の場合を「C」、10 以上の場合を「D」とした。実用上、「A」または「B」であることが好ましく、「A」であることがより好ましい。

[0110] (耐熱性の評価)

得られた光電変換素子を用いて、以下の耐熱性の評価を実施した。

窒素雰囲気下、暗所にて作製した各光電変換素子を 150°C で 10 分間加熱して、加熱処理後の応答速度を測定した。具体的には、光電変換素子に $1.0 \times 10^5 \text{ V/cm}$ 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、そのときの光電流をオシロスコープで測定して、0 から 97 % 信号強度までの立ち上がり時間を計った。そして各試料の加熱前の光電変換素子の立ち上がり時間を 1 としたときの相対値を求めた。結果を表 1 に示す。

なお、加熱後の立ち上がり時間の相対値が、1.5 未満の場合を「A」、1.5 以上 2.0 未満の場合を「B」、2.0 以上の場合を「C」とした。実用上、「A」または「B」であることが好ましく、「A」であることがより好ましい。

[0111] なお、表 1 中、「A¹および A²」欄の「種類 1」欄は A¹および A²が式 (1 f) ~ 式 (1 h) で表される置換基のいずれに該当するかを示し、「種類 2」欄は A¹および A²が式 (1 a) ~ 式 (1 e) および式 (1 i) で表される置換基のいずれに該当するかを示す。

[0112] [表 1]

表 1

例	化合物				評価		備考
	種類	A ¹ およびA ²		分子量	応答性	耐熱性	
		種類1	種類2				
1	D-1	式(1g)	式(1b)	621	A	A	実施例
2	D-2	式(1g)	式(1b)	593	A	A	実施例
3	D-3	式(1f)	式(1a)	629	A	A	実施例
4	D-4	式(1f)	式(1a)	565	A	A	実施例
5	D-5	式(1g)	式(1e)	673	A	B	実施例
6	D-6	式(1g)	式(1e)	705	A	B	実施例
7	D-7	式(1h)	式(1d)	659	B	B	実施例
8	D-8	式(1h)	式(1d)	657	B	B	実施例
9	D-9	式(1h)	式(1c)	507	B	B	実施例
10	D-10	式(1g)	式(1b)	677	A	A	実施例
11	D-11	式(1f)	—	577	A	A	実施例
12	D-12	式(1h)	式(1i)	588	A	A	実施例
13	D-13	式(1h)	式(1i)	557	A	A	実施例
14	D-14	式(1h)	式(1c)	691	B	B	実施例
15	R-1	—	—	340	D	C	比較例
16	R-2	—	—	597	C	C	比較例

[0113] 上記表 1 に示すよう、本発明の光電変換素子は優れた性能 (応答性および

耐熱性)を示すことが確認された。

なかでも、 A^1 および A^2 の両方が、式(1 a)で表される置換基、式(1 b)で表される置換基、式(1 e)で表される置換基、および、式(1 i)で表される置換基のいずれかを表す場合により効果が優れ、 A^1 および A^2 の両方が、式(1 a)で表される置換基、式(1 b)で表される置換基、および、式(1 i)で表される置換基のいずれかを表す場合にさらに効果が優れることが確認された。

なお、所定の化合物を用いていない比較例1および2では、所望の効果は得られなかった。なお、比較例2で用いられた化合物は、特許文献1で具体的に開示されている化合物に該当する。

[0114] <撮像素子の作製>

図3に示す形態と同様の撮像素子を作製した。すなわち、CMOS基板上に、アモルファス性TiN 30nmをスパッタ法により成膜後、フォトリソグラフィによりCMOS基板上的フォトダイオード(PD)の上にそれぞれ1つずつ画素が存在するようにパターニングして下部電極とし、電子ブロッキング材料の成膜以降は例1～14と同様に作製した。得られた撮像素子での応答性評価および耐熱性評価も同様に行い、表1と同様な結果が得られ、撮像素子においても優れた性能を示すことが分かった。

符号の説明

- [0115] 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
- 100 画素分離型撮像素子
- 101 基板
- 102 絶縁層

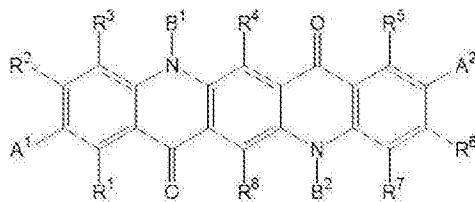
- 1 0 3 接続電極
- 1 0 4 画素電極（下部電極）
- 1 0 5 接続部
- 1 0 6 接続部
- 1 0 7 光電変換膜
- 1 0 8 対向電極（上部電極）
- 1 0 9 緩衝層
- 1 1 0 封止層
- 1 1 1 カラーフィルタ（CF）
- 1 1 2 隔壁
- 1 1 3 遮光層
- 1 1 4 保護層
- 1 1 5 対向電極電圧供給部
- 1 1 6 読み出し回路
- 2 0 0 光電変換素子（ハイブリッド型の光電変換素子）
- 2 0 1 無機光電変換膜
- 2 0 2 n型ウェル
- 2 0 3 p型ウェル
- 2 0 4 n型ウェル
- 2 0 5 p型シリコン基板
- 2 0 7 絶縁層
- 2 0 8 画素電極
- 2 0 9 有機光電変換膜
- 2 1 0 共通電極
- 2 1 1 保護膜
- 2 1 2 電子ブロッキング膜

請求の範囲

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

前記光電変換膜が、式（１）で表され、分子量が４００～１２００である化合物を含む、光電変換素子。

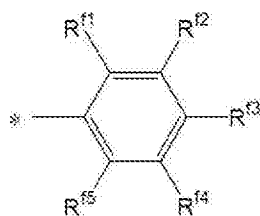
[化1]



(1)

式（１）中、R¹～R⁸は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。B¹およびB²は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。A¹およびA²は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表し、A¹およびA²の少なくとも一方は、式（１f）～（１h）で表される置換基のいずれかを表す。また、R¹～R⁸、A¹、A²、B¹およびB²のうち隣り合う基同士は、連結して環を形成してもよい。

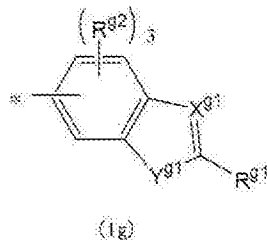
[化2]



(1f)

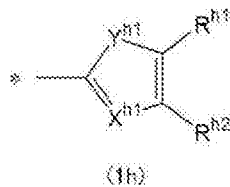
式（１f）中、R^{f1}～R^{f5}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、エチニル基、エテニル基、アシル基、ハロゲン原子、または、シリル基を表す。＊は結合位置を表す。

[化3]



式 (1 g) 中、 X^{g1} は、窒素原子または CR^{g3} を表す。 Y^{g1} は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、 NR^{g4} 、 $CR^{g5}R^{g6}$ 、または $R^{g7}C=CR^{g8}$ を表す。 $R^{g1} \sim R^{g8}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 $*$ は結合位置を表す。また、 $R^{g1} \sim R^{g8}$ のうち隣り合う基同士は、連結して環を形成してもよい。

[化4]



式 (1 h) 中、 X^{h1} は窒素原子または CR^{h3} を表す。 Y^{h1} は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、 NR^{h4} 、または、 $CR^{h5}R^{h6}$ を表す。 $R^{h1} \sim R^{h6}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 $*$ は結合位置を表す。また、 $R^{h1} \sim R^{h6}$ のうち隣り合う基同士は、連結して環を形成してもよい。

[請求項2]

式 (1) 中、 B^1 および B^2 が、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、および、ヘテロアリール基のいずれかを表す、請求項 1 に記載の光電変換素子。

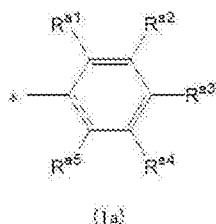
[請求項3]

式 (1) 中、 A^1 および A^2 の両方が、前記式 (1 f) ～ (1 h) で表される置換基のいずれかを表す、請求項 1 または 2 に記載の光電変換素子。

[請求項4]

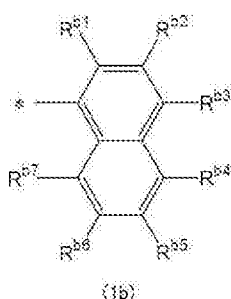
式 (1) 中、 A^1 および A^2 の両方が、式 (1 a) ～ (1 e)、および、式 (1 i) で表される置換基のいずれかを表す、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

[化5]



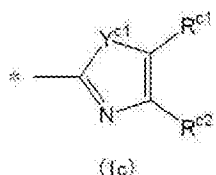
式（１a）中、 $R^{a1} \sim R^{a5}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、エチニル基、エテニル基、アシル基、ハロゲン原子、または、シリル基を表し、 $R^{a1} \sim R^{a5}$ のうち少なくとも１つはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、フルオロアルキル基、および、シリル基のいずれかを表す。 $*$ は結合位置を表す。

[化6]



式（１b）中、 $R^{b1} \sim R^{b7}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 $*$ は結合位置を表す。また、 $R^{b1} \sim R^{b7}$ のうち隣り合う基同士は、連結して環を形成してもよい。

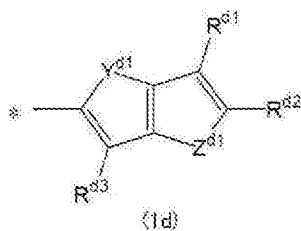
[化7]



式（１c）中、 R^{c1} および R^{c2} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 R^{c1} と R^{c2} とは互いに連結して環を形成してもよい。 Y^{c1} は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、 NR^{c3} 、または、 $CR^{c4}R^{c5}$ を表す。 $R^{c3} \sim R^{c5}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表

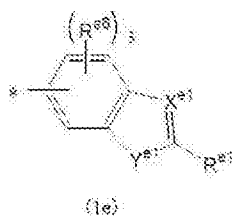
す。＊は結合位置を表す。

[化8]



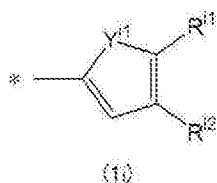
式(1d)中、 $R^{d1} \sim R^{d3}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 Y^{d1} は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、 NR^{d4} 、または、 $CR^{d5}R^{d6}$ を表す。 Z^{d1} は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、 NR^{d7} 、 $CR^{d8}R^{d9}$ 、または、 $R^{d10}C=CR^{d11}$ を表す。 $R^{d4} \sim R^{d11}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。＊は結合位置を表す。 R^{d1} と R^{d2} 、 R^{d2} と R^{d10} または R^{d2} と R^{d11} は、互いに連結して環を形成してもよい。

[化9]



式(1e)中、 X^{e1} は、窒素原子または CR^{e2} を表す。 Y^{e1} は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、 NR^{e3} 、または、 $CR^{e4}R^{e5}$ を表す。 $R^{e1} \sim R^{e6}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 R^{e1} と R^{e2} とは互いに連結して環を形成してもよい。＊は結合位置を表す。

[化10]

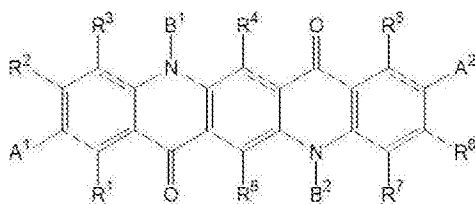


式(1i)中、 R^{i1} および R^{i2} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 Y^{i1} は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、 NR^{i3} 、

または、 $C R^{i4} R^{i5}$ を表す。 $R^{i3} \sim R^{i5}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 $*$ は結合位置を表す。

- [請求項5] 式(1)中、 A^1 および A^2 の両方が、前記式(1 a)で表される置換基、前記式(1 b)で表される置換基、前記式(1 e)で表される置換基、および、前記式(1 i)で表される置換基のいずれかを表す、請求項4に記載の光電変換素子。
- [請求項6] 式(1)中、 A^1 および A^2 の両方が、前記式(1 a)で表される置換基、前記式(1 b)で表される置換基、および、前記式(1 i)で表される置換基のいずれかを表す、請求項4または5に記載の光電変換素子。
- [請求項7] 式(1)中、 A^1 および A^2 の両方が、同じ基を表す、請求項1～6のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項8] 前記式(1)で表される化合物の分子量が、470～900である、請求項1～7のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項9] 前記光電変換膜が、さらにn型有機半導体を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項10] 前記光電変換膜が、さらにp型有機半導体を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項11] さらに、電子ブロッキング膜を有する、請求項1～10のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項12] さらに、正孔ブロッキング膜を有する、請求項1～11のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項13] 請求項1～12のいずれか1項に記載の光電変換素子を含む光センサ。
- [請求項14] 請求項1～12のいずれか1項に記載の光電変換素子を含む撮像素子。
- [請求項15] 式(1)で表される化合物。

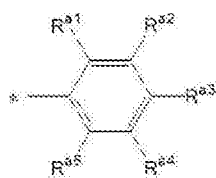
[化11]



(1)

式(1)中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 B^1 および B^2 は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 A^1 および A^2 は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表し、 A^1 および A^2 の少なくとも一方は、式(1a)～(1e)、および、式(1i)で表される置換基のいずれかを表す。また、 $R^1 \sim R^8$ 、 A^1 、 A^2 、 B^1 および B^2 のうち隣り合う基同士は、連結して環を形成してもよい。

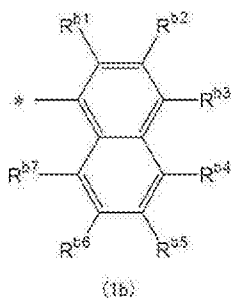
[化12]



(1a)

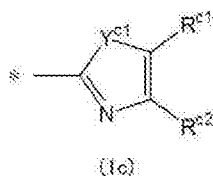
式(1a)中、 $R^{a1} \sim R^{a5}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、エチニル基、エテニル基、アシル基、ハロゲン原子、または、シリル基を表し、 $R^{a1} \sim R^{a5}$ のうち少なくとも1つはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、フルオロアルキル基、および、シリル基のいずれかを表す。*は結合位置を表す。

[化13]



式(1b)中、 $R^{b1} \sim R^{b7}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 $*$ は結合位置を表す。また、 $R^{b1} \sim R^{b7}$ のうち隣り合う基同士は、連結して環を形成してもよい。

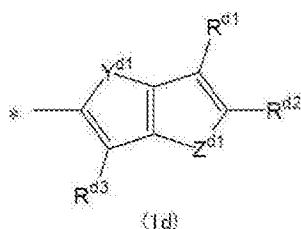
[化14]



式(1c)中、 R^{c1} および R^{c2} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 R^{c1} と R^{c2} とは互いに連結して環を形成してもよい。

Y^{c1} は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、 NR^{c3} 、または、 $CR^{c4}R^{c5}$ を表す。 $R^{c3} \sim R^{c5}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 $*$ は結合位置を表す。

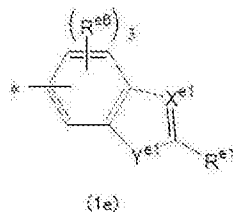
[化15]



式(1d)中、 $R^{d1} \sim R^{d3}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 Y^{d1} は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、 NR^{d4} 、または、 $CR^{d5}R^{d6}$ を表す。 Z^{d1} は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、 NR^{d7} 、 $CR^{d8}R^{d9}$ 、または、 $R^{d10}C=CR^{d11}$ を表す。 $R^{d4} \sim R^{d11}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 $*$ は結合位置を表す。

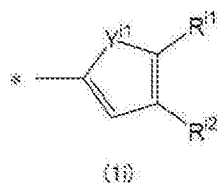
$d1$ と R^{d2} 、 R^{d2} と R^{d10} または R^{d2} と R^{d11} は、互いに連結して環を形成してもよい。

[化16]



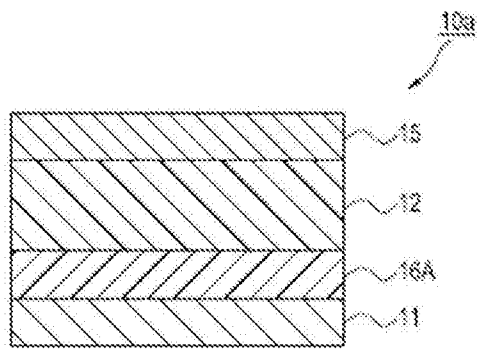
式(1e)中、 X^{e1} は、窒素原子または CR^{e2} を表す。 Y^{e1} は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、 NR^{e3} 、または、 $CR^{e4}R^{e5}$ を表す。 $R^{e1} \sim R^{e6}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 R^{e1} と R^{e2} とは互いに連結して環を形成してもよい。 $*$ は結合位置を表す。

[化17]

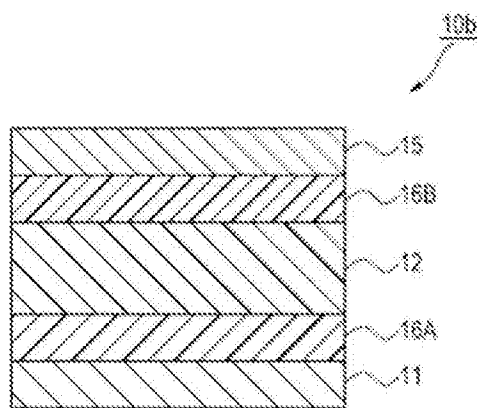


式(1i)中、 R^{i1} および R^{i2} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、または、ヘテロアリール基を表す。 Y^{i1} は、酸素原子、セレン原子、 NR^{i3} 、または、 $CR^{i4}R^{i5}$ を表す。 $R^{i3} \sim R^{i5}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 $*$ は結合位置を表す。

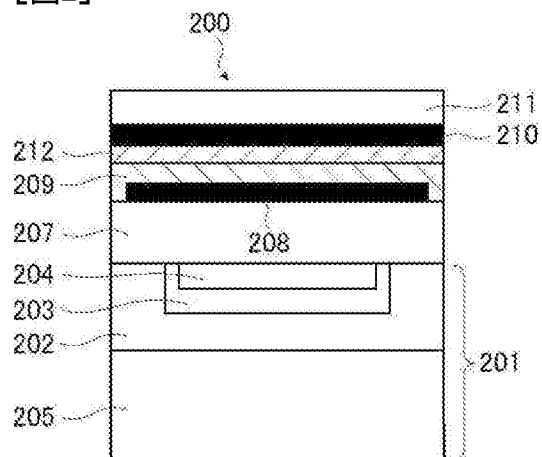
[図1A]



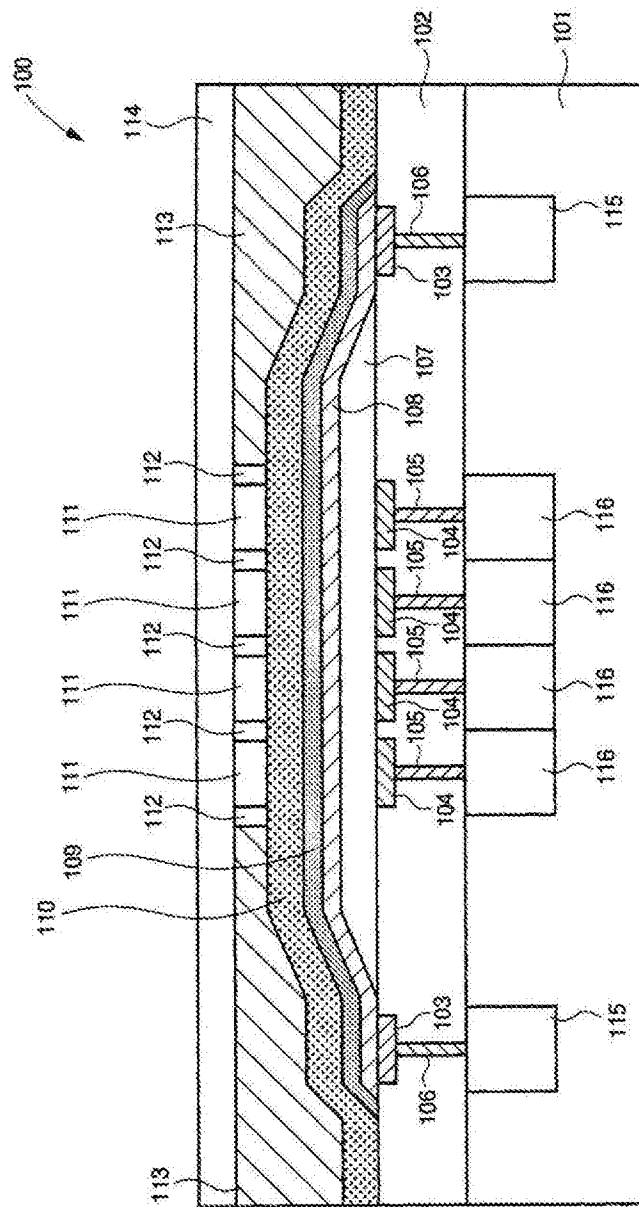
[図1B]



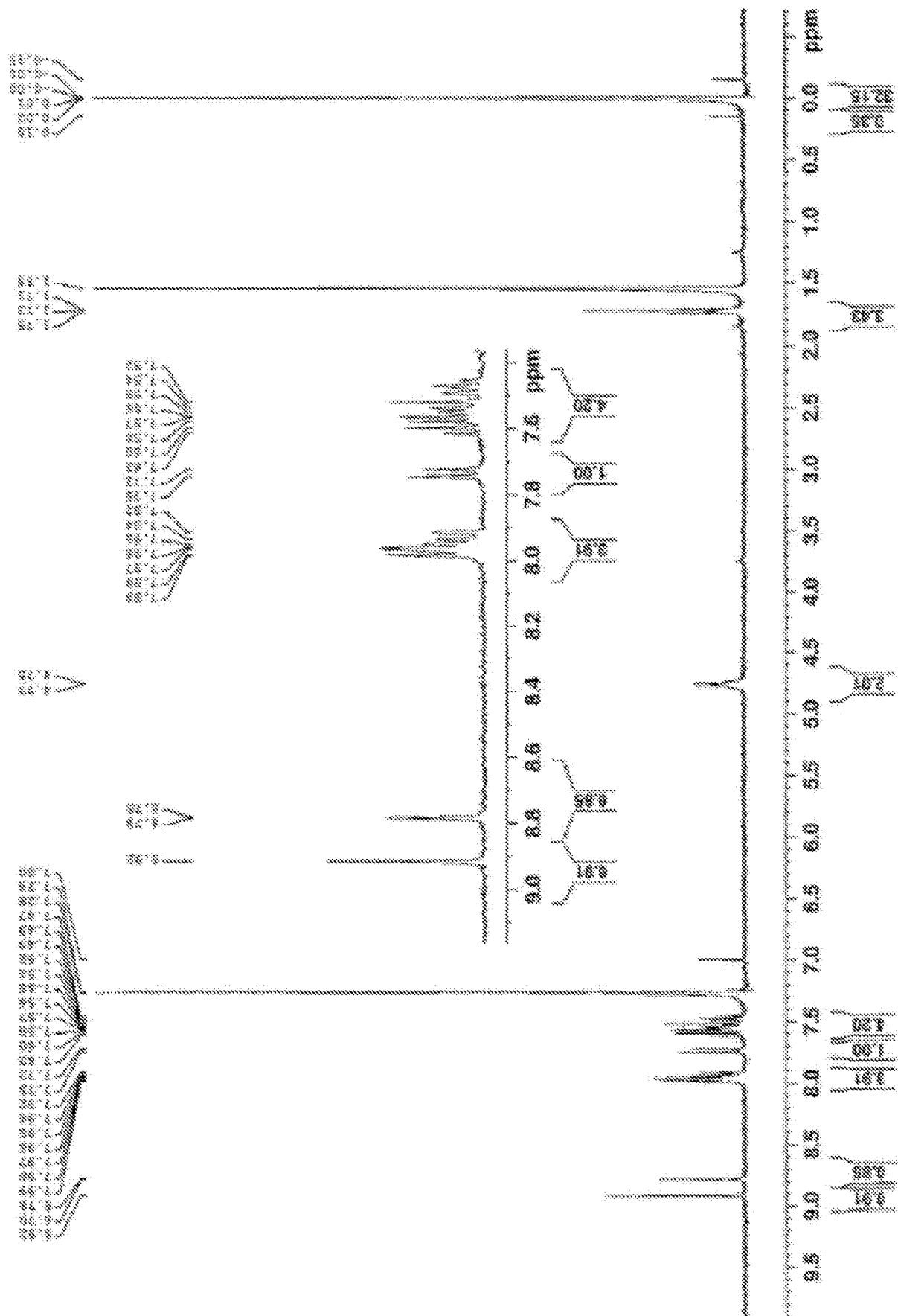
[図2]



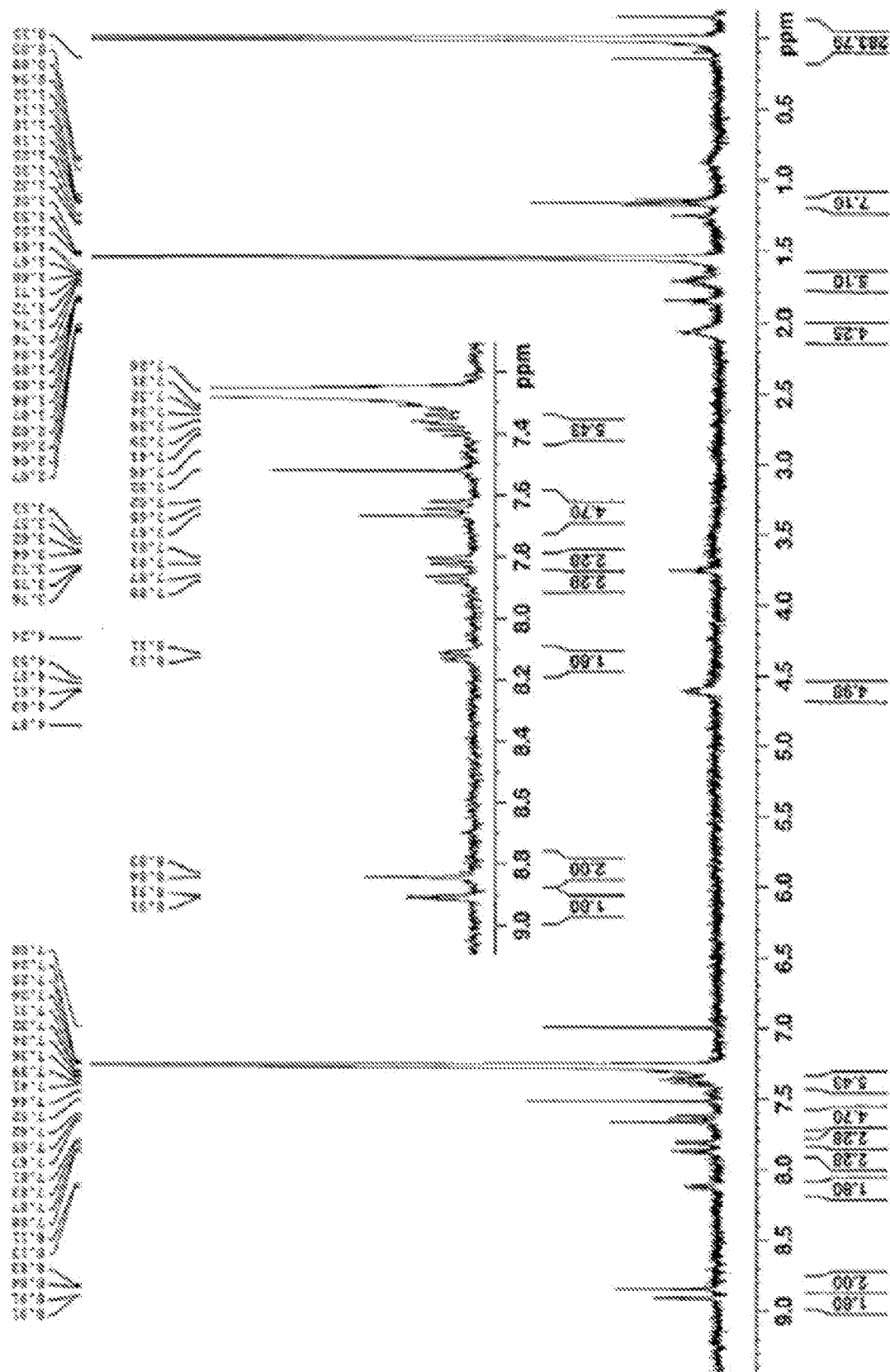
[図3]



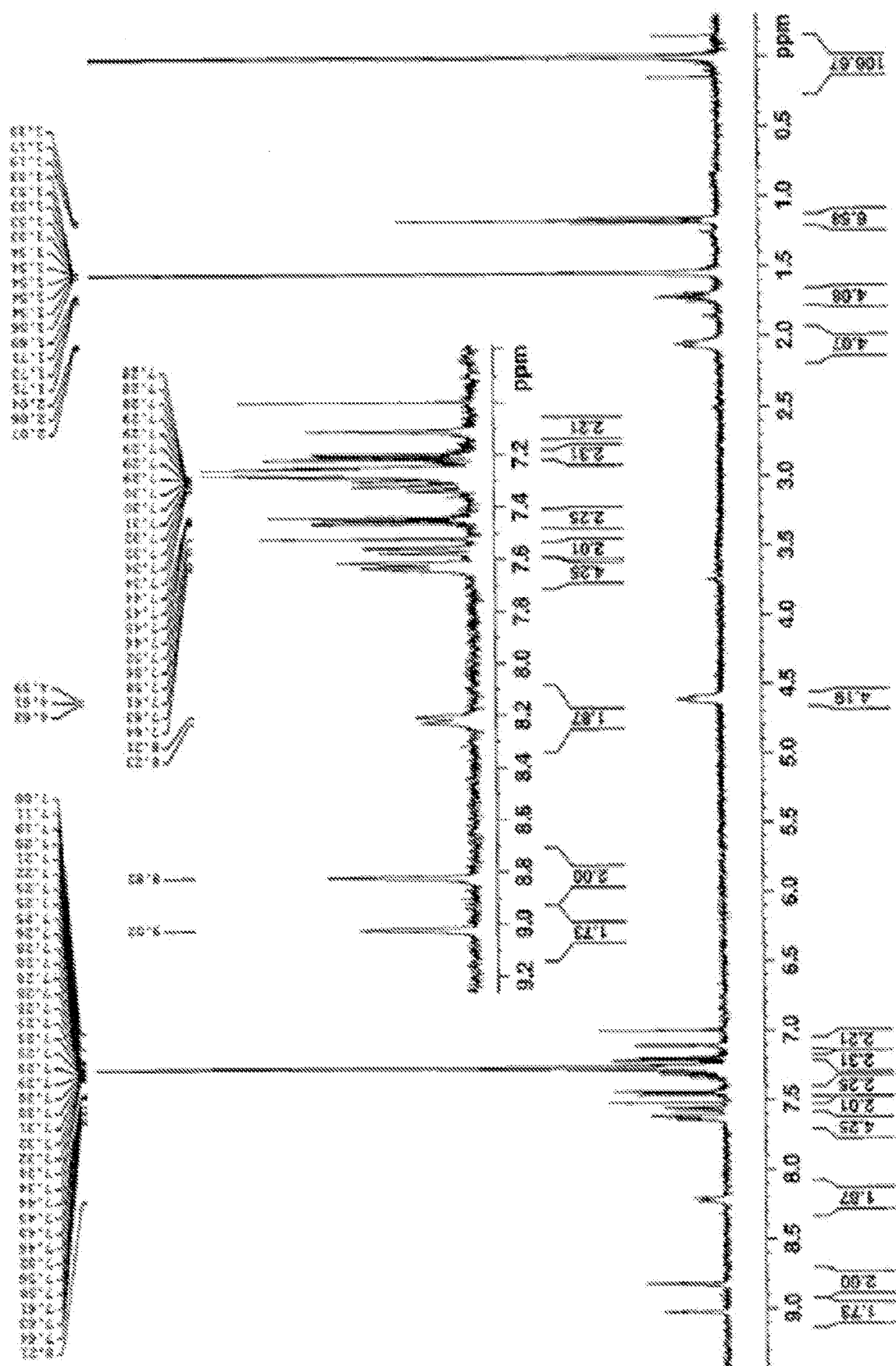
[図4]



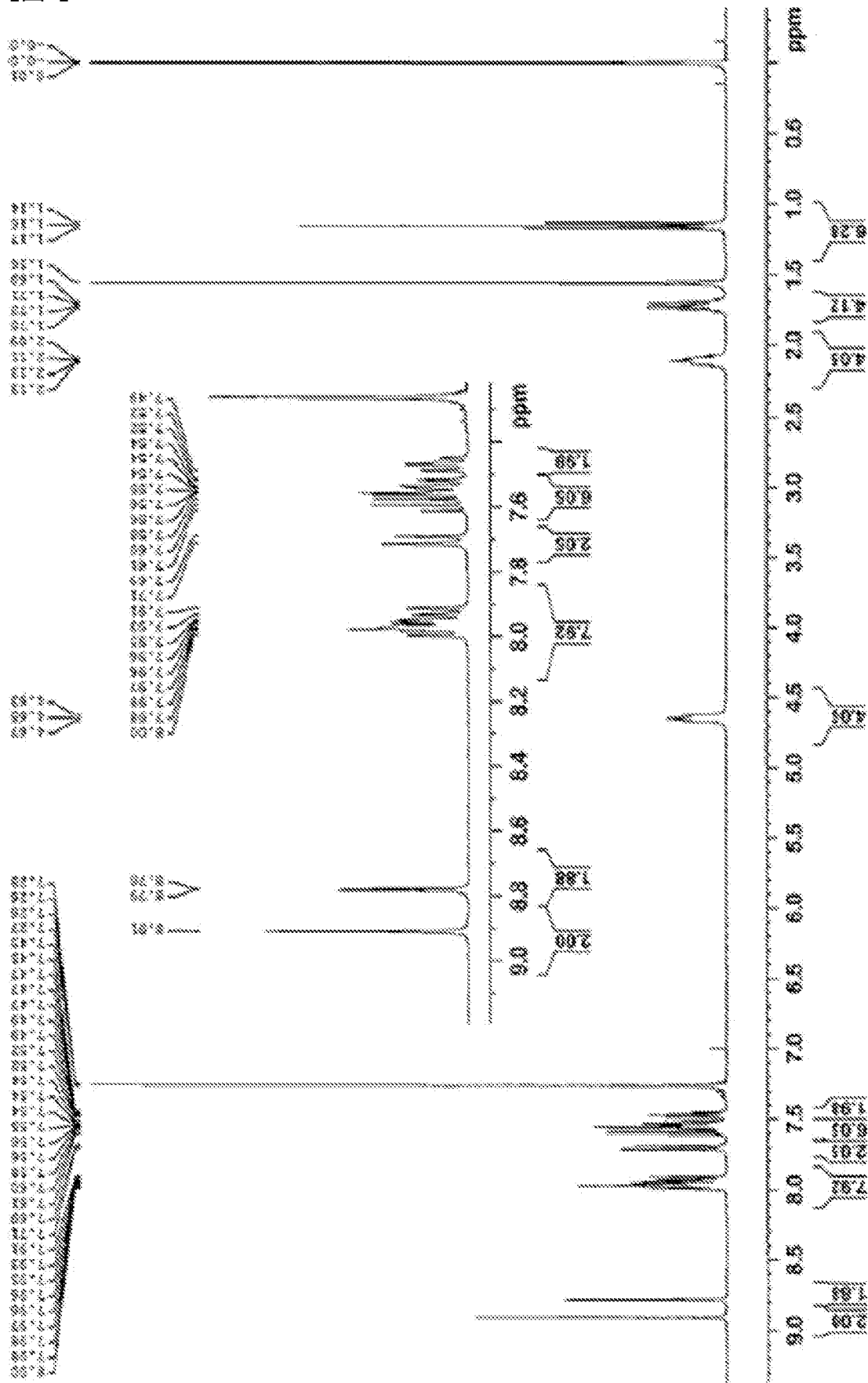
[図5]



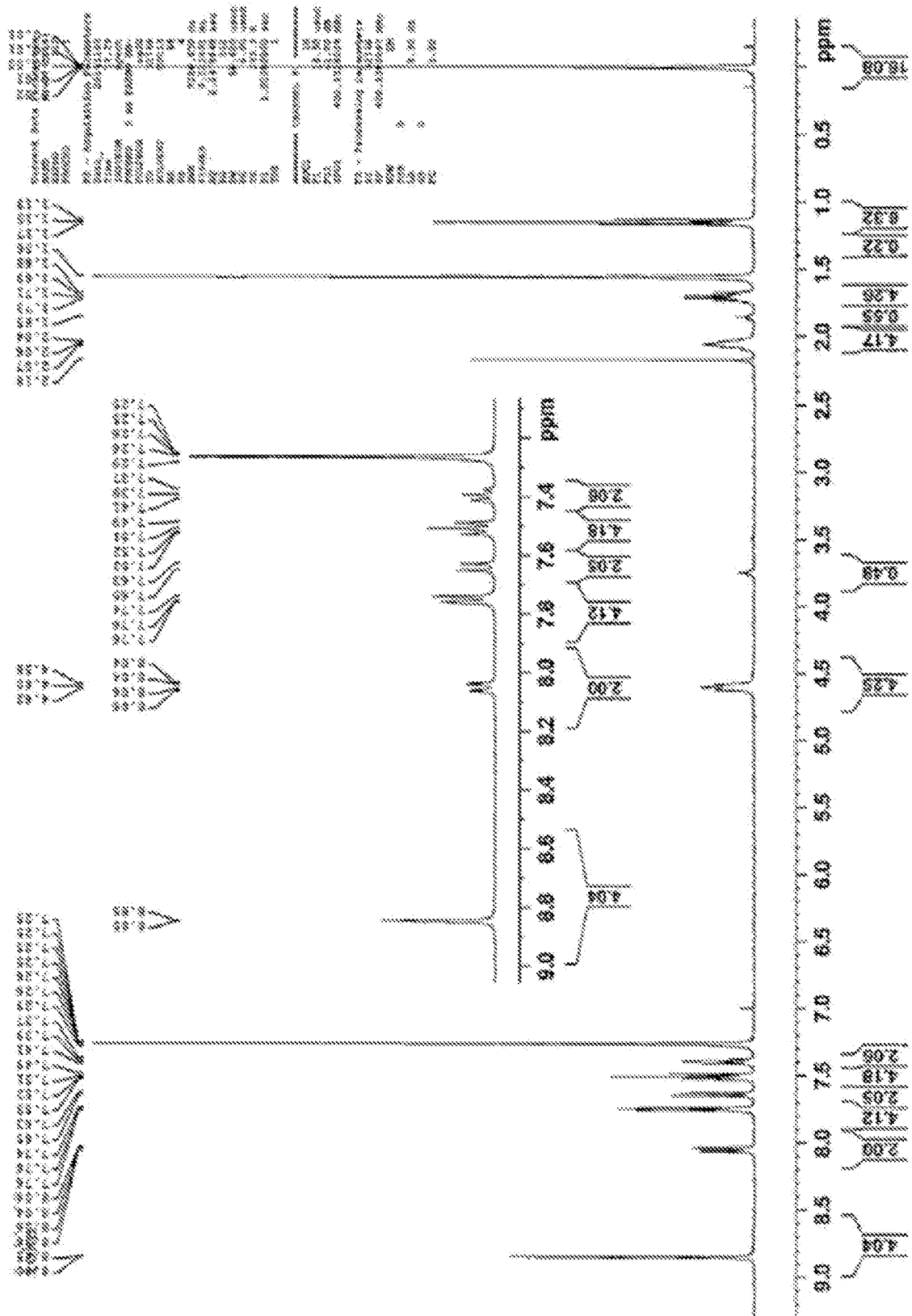
[図6]



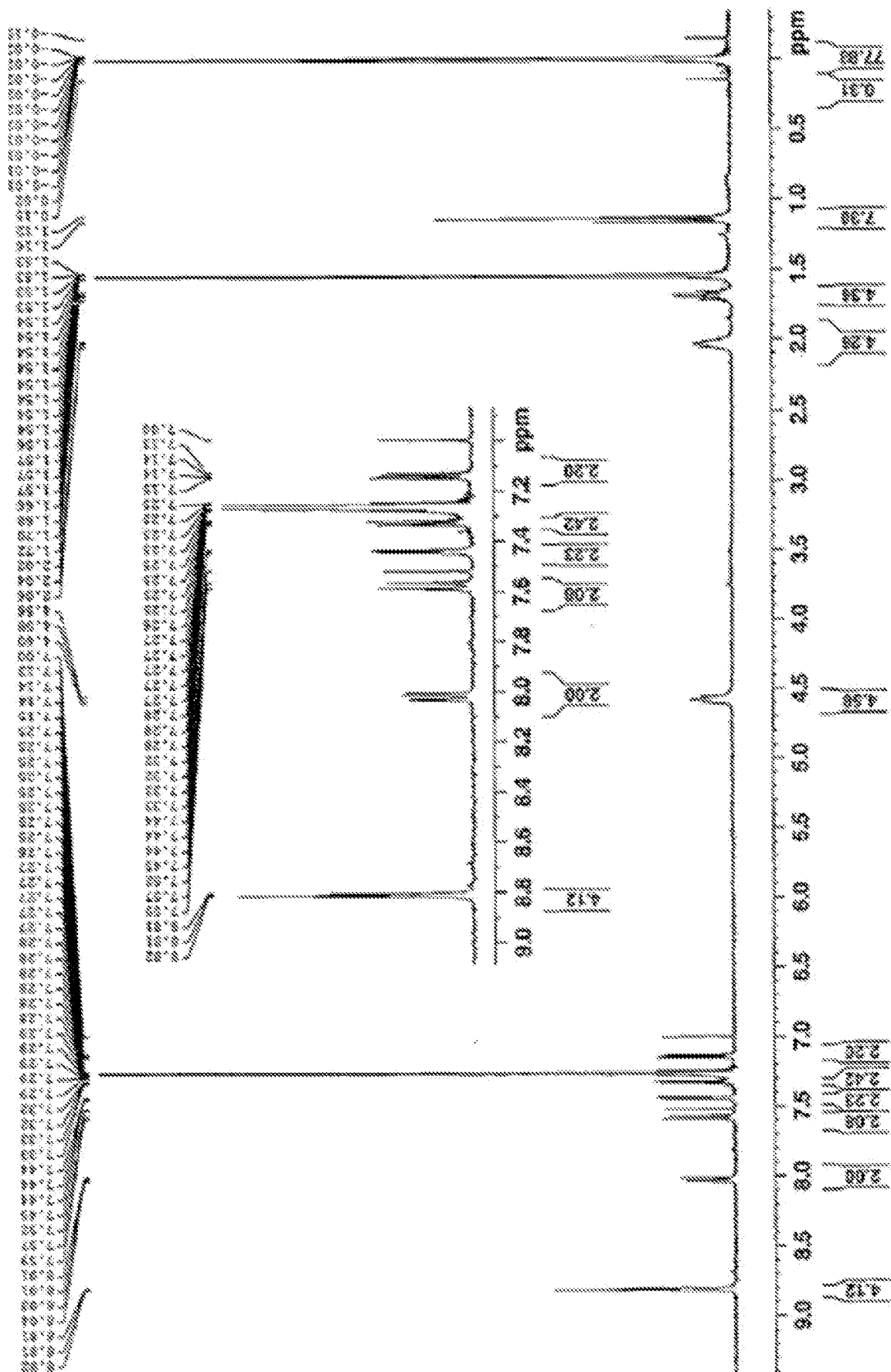
[図7]



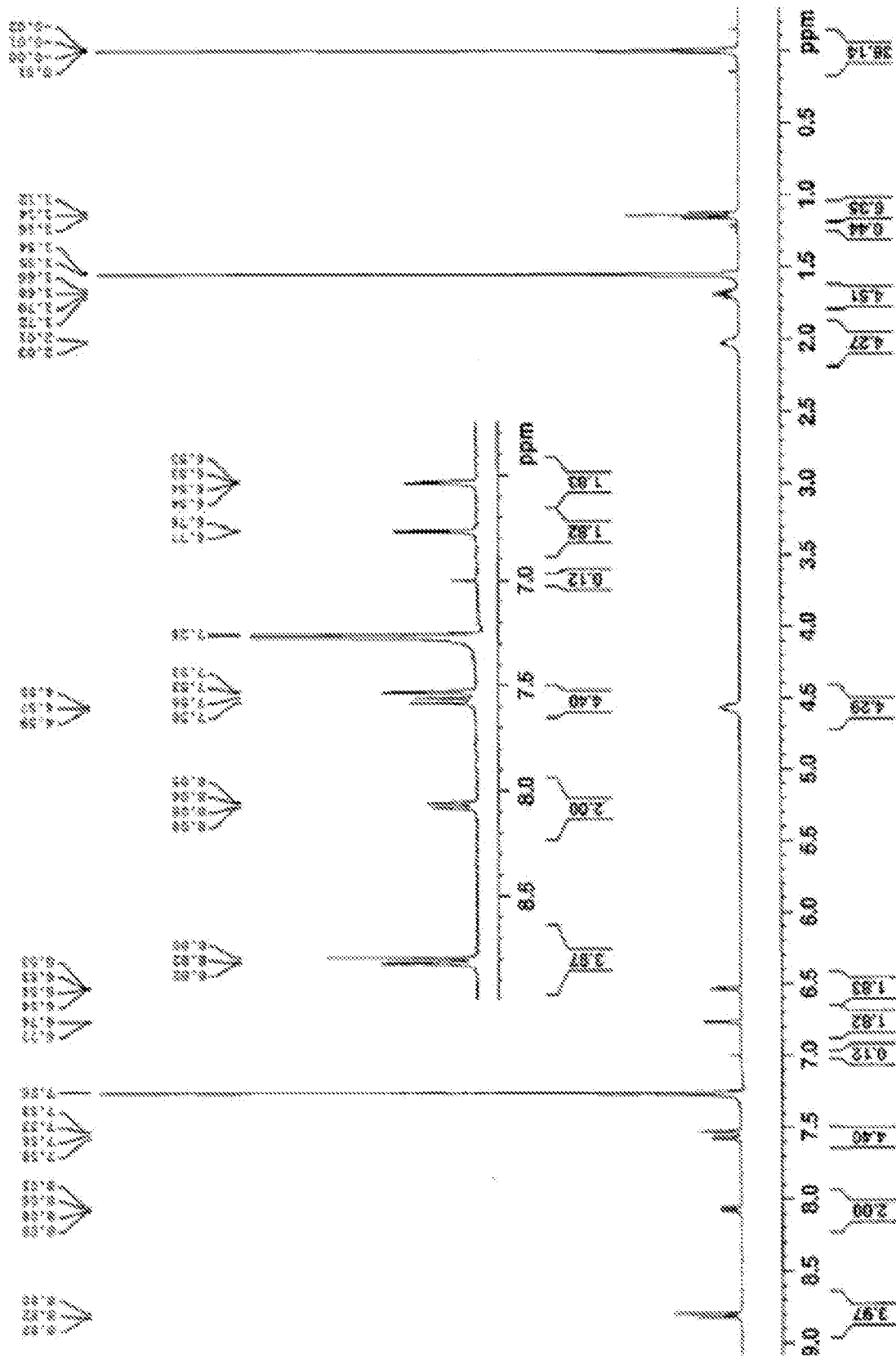
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/021732

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/42(2006.01)i, C07D471/04(2006.01)i, H01L27/146(2006.01)i,
H01L27/30(2006.01)i, H01L31/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/42, C07D471/04, H01L27/146, H01L27/30, H01L31/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEN, John Jun-An et al., Quinacridone-Based Molecular Donors for Solution Processed Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells, ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, Vol.2, No.9, p.2679-2686, particularly, EXPERIMENTAL SECTION, RESULTS AND DISCUSSION	1-15
Y	JP 2007-59483 A (Fujifilm Corp.), 08 March 2007 (08.03.2007), paragraphs [0017] to [0024], [0052] to [0055], [0073] to [0075]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-14
X Y	KR 10-2012-0105962 A (SNU R&DB FOUNDATION), 26 September 2012 (26.09.2012), paragraphs [0001], [0028] to [0043] (Family: none)	15 1-2, 8-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 June 2017 (30.06.17)

Date of mailing of the international search report
11 July 2017 (11.07.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/021732

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 5868828 A (BAYER CORP.), 09 February 1999 (09.02.1999), column 2, line 52 to column 16, line 12 & EP 959106 A1	15 1-14
X Y	JP 2009-280819 A (Lanxess Deutschland GmbH), 03 December 2009 (03.12.2009), paragraph [0018] & US 2010/0092887 A1 paragraph [0021] & EP 2161307 A1 & CN 101587199 A & KR 10-2009-0122327 A & TW 201009025 A	15 1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl. H01L51/42 (2006.01)i, C07D471/04 (2006.01)i, H01L27/146 (2006.01)i, H01L27/30 (2006.01)i, H01L31/10 (2006.01)i			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl. H01L51/42, C07D471/04, H01L27/146, H01L27/30, H01L31/10			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2017年 日本国実用新案登録公報 1996-2017年 日本国登録実用新案公報 1994-2017年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
CAplus/REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X	CHEN, John Jun-An et al., Quinacridone-Based Molecular Donors for Solution Processed Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells, ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, Vol.2, No.9, p. 2679-2686 特に, EXPERIMENTAL SECTION, RESULTS AND DISCUSSION	1-15	
Y	JP 2007-59483 A (富士フイルム株式会社) 2007.03.08, [0017]-[0024], [0052]-[0055], [0073]-[0075], 図 1-2 (ファミリーなし)	1-14	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日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日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 30.06.2017		国際調査報告の発送日 11.07.2017	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 河村 麻梨子	2 K 5555
		電話番号 03-3581-1101 内線 3255	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	KR 10-2012-0105962 A (SNU R&DB FOUNDATION) 2012. 09. 26, [0001], [0028]-[0043] (ファミリーなし)	15 1-2, 8-14
X Y	US 5868828 A (BAYER CORPORATION) 1999. 02. 09, 第 2 欄第 52 行-第 16 欄第 12 行 & EP 959106 A1	15 1-14
X Y	JP 2009-280819 A (ランクセス・ドイチュランド・ゲーエムベーハ ー) 2009. 12. 03, [0018] & US 2010/0092887 A1 [0021] & EP 2161307 A1 & CN 101587199 A & KR 10-2009-0122327 A & TW 201009025 A	15 1-14