

(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3月28日(28.03.2024)



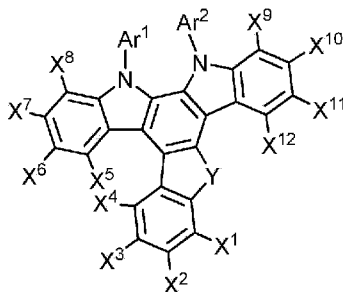
(10) 国際公開番号

WO 2024/062997 A1

- (51) 国際特許分類:  
C07D 491/147 (2006.01) H10K 30/60 (2023.01)  
H10K 30/50 (2023.01) H10K 30/86 (2023.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/033437
- (22) 国際出願日: 2023年9月13日(13.09.2023)
- (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 2022-163538 2022年9月22日(22.09.2022) JP
- (71) 出願人: 保土谷化学工業株式会社(HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 榊澤 直朗 (KABASAWA Naoaki); 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 望月 俊二(MOCHIZUKI Shunji); 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 島 大和(SHIMA Yamato); 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 三枝 優太(SAEGUSA Yuta); 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COMPOUND, ORGANIC THIN FILM, AND PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: 化合物、有機薄膜および光電変換素子



(57) Abstract: Compounds represented by the following general formula are useful as material for a photoelectric conversion element. Y is O or S, Ar<sup>1</sup> and Ar<sup>2</sup> are, e.g., aromatic hydrocarbon groups, and one of X<sup>1</sup> to X<sup>4</sup> is, e.g., a diarylamino group.

(57) 要約: 下記一般式で表される化合物は光電変換素子用の材料として有用である。YはOまたはS、Ar<sup>1</sup>とAr<sup>2</sup>は芳香族炭化水素基等、X<sup>1</sup>~X<sup>4</sup>のうちの1個はジアリールアミノ基等である。

WO 2024/062997 A1

## 明 細 書

発明の名称：化合物、有機薄膜および光電変換素子

### 技術分野

[0001] 本発明は、電子ブロッキング材料として有用な化合物、その化合物を含む有機薄膜、およびその有機薄膜を用いた光電変換素子に関するものである。

### 背景技術

[0002] 受光素子等の光電変換素子は、撮像素子や太陽電池、光センサー等に広く利用されている。その中でも撮像素子であるイメージセンサーは、テレビカメラやスマートフォンに搭載されるカメラだけでなく、運転支援システム用のカメラにも利用され始めるなど、用途、市場共に広がりを見せている。

[0003] これまで、撮像素子の光電変換材料には、Si膜やSe膜といった無機材料が使用されており、その撮像方法としてはプリズムを用いて色を分ける3板式と、カラーフィルターを用いた単板式の2つが主流であった。しかし、3板式は、光の利用率は高いもののプリズムを使用するため小型化が難しく、単板式は、プリズムを使用しないため小型化は比較的容易であるが、代わりにカラーフィルターを使用するため解像度、光の利用率が悪かった（例えば、非特許文献1参照）。

[0004] そこで、近年、有機物を光電変換材料に利用するための研究開発が盛んに行われている。有機物は、無機物と比較して光吸収の波長選択性が高いため、3原色のそれぞれに対応した吸収波長を示す材料を組み合わせることで、プリズムを使用せずとも3原色の光を効率よく利用できる撮像素子を構築することができる。これにより、光の利用効率が極めて小型の撮像素子を実現することが可能となる。また、有機系の光電変換材料は、可視光に限らず、材料の選定次第で、近赤外光や赤外光のセンシングが可能になることその他、無機物では達成することのできない、素子のフレキシブル化や塗布プロセスを用いた素子の大面積化も実現できるというメリットがある（例えば、非特許文献2参照）。

[0005] このようなことから、有機物を光電変換材料に用いた受光素子は、次世代の撮像素子への展開が期待されており、そうした受光素子の例が、これまでもいくつか報告されている。例えばキナクドリン、キナゾリン誘導体を用いた受光素子（特許文献1参照）、ベンゾチエベンゾチオフェン誘導体を用いた受光素子（特許文献2参照）、インドロカルバゾールを用いた受光素子（特許文献3参照）などが報告されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0006] 特許文献1：特許第4945146号公報  
特許文献2：特開2018-170487号公報  
特許文献3：特開2018-085427号公報  
特許文献4：特開2011-187937号公報  
特許文献5：国際公開第2012/114928号

### 非特許文献

- [0007] 非特許文献1：映像情報学会メディア協会誌、60, 3, 291 (2006)  
非特許文献2：Adv. Mater., 28, 4766 (2016)

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] ところで、撮像素子には特性の指標としてコントラストや電力といったものがあり、これらの特性を向上させるためには、光が入射していないときに流れる電流（暗電流）を低減する必要がある。こうした暗電流を低減する手法の一つとして、受光部（光電変換層）と電極部の間に、正孔ブロッキング層や電子ブロッキング層（以下、「電荷ブロッキング層」と総称する）を挿入する手法が知られている。電荷ブロッキング層は、素子を構成する電極または導電性を有する膜と、その上に積層された膜との界面に配置され、正孔または電子の逆移動を制御しながら、必要な電荷を速やかに電極や導電性膜に伝達する機能を持つ。

[0009] しかしながら、撮像素子の製造プロセスでは、カラーフィルターや保護膜の設置、素子のハンダ付け等に際して熱が加わるため、電荷ブロッキング層には高い熱安定性を有することが求められる。これに対して、これまでの電荷ブロッキング層の多くは、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が十分に高いとは言えず、熱安定性が不足するという問題があった。一方、特許文献4には、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が140℃以上である電子ブロッキング材料を使用することにより、素子の熱安定性が向上したことが報告されている。しかし、この電子ブロッキング材料を用いた素子は、受光素子としての性能が不十分であった。

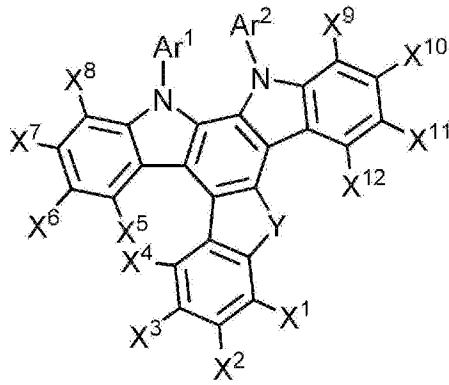
[0010] 本発明は上記の状況を鑑みてなされたものであり、電荷ブロッキング材料として有用な化合物を提供することを目的とする。また、耐熱性が高く、優れた電荷ブロッキング性と逆電荷輸送性を有する有機薄膜、および、耐熱性が高く、暗電流特性と光電変換効率が改善された光電変換素子を提供することも目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0011] そこで本発明者らは前記の目的を達成するために鋭意検討を行った結果、インドロカルバゾール環にベンゾフラン環が縮合した構造を有する化合物が高い耐熱性を有することを見出した。さらに、この縮合多環骨格にアリールアミン構造を導入することにより優れた正孔輸送性と電子ブロッキング性が発現して、電子ブロッキング材料として有用な化合物が実現するとの知見を得た。本発明はこうした知見に基づいて提案されたものであり、具体的に以下の構成を有する。

[0012] 1) 下記一般式（1）で表される化合物。

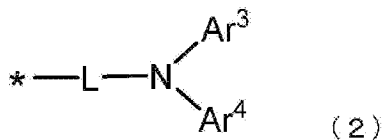
[化1]



(1)

[0013] 一般式(1)中、YはOまたはSを表す。X<sup>1</sup>~X<sup>12</sup>は、相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、または、置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよいが、X<sup>1</sup>~X<sup>4</sup>のうちの1個は下記一般式(2)で表される基である。

[化2]

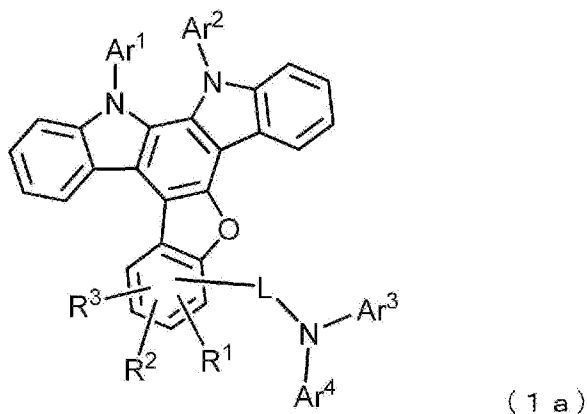


[0014] \*は結合位置を表す。Lは単結合、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表す。Ar<sup>1</sup>~Ar<sup>4</sup>は、相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表す。また、Lの一部とA

$r^3$ の一部、Lの一部と $A r^4$ の一部、 $A r^3$ の一部と $A r^4$ の一部は、それぞれ、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

[0015] 2) 下記一般式(1a)で表される、1)に記載の化合物。

[化3]



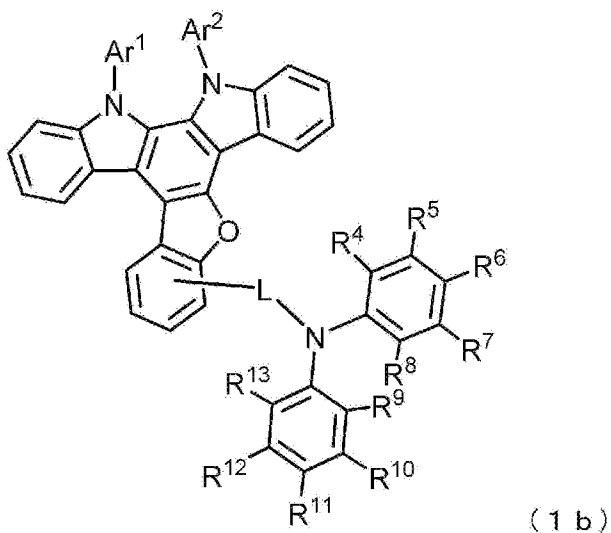
[0016] 前記一般式(1a)中、 $A r^1 \sim A r^4$ は、相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表し、 $R^1 \sim R^3$ は、相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、または、置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。Lは単結合、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表す。Lの一部と $A r^3$ の一部、Lの一部と $A r^4$ の一部、 $A r^3$ の一部と $A r^4$ の一部は、それぞれ、単結合、置換もしくは無置換

換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

[0017] 3) 前記一般式(1a)中の $Ar^1 \sim Ar^4$ が、相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表し、 $R^1 \sim R^3$ が、相互に同一でも異なってもよく、水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは無置換の複素芳香族炭化水素基であり、 $L$ は単結合、または、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基であり、また、 $L$ の一部と $Ar^3$ の一部、 $L$ の一部と $Ar^4$ の一部、 $Ar^3$ の一部と $Ar^4$ の一部は、それぞれ、単結合を介して互いに結合して環を形成してもよい、2)に記載の化合物。

4) 下記一般式(1b)で表される、1)に記載の化合物。

[化4]



(一般式(1b)中、 $Ar^1$ および $Ar^2$ は、相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表し、 $L$ は単結合、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表す。 $R^4 \sim R^{13}$ は、相互に同一でも異なってもよく、水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは無置換の複素芳香族炭化水素基を表す。 $L$ の一部と $R^4$ 、 $L$ の一部と $R^{13}$ 、 $R^8$ と $R^9$ は、それぞれ互いに結合して、単

結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子となり環を形成してもよい。)

5) ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) が 170℃以上である、1) ~ 4) のいずれか 1 つに記載の化合物。

6) 1) ~ 5) のいずれか 1 つに記載の化合物からなる電子ブロッキング材料。

7) 1) ~ 5) のいずれか 1 つに記載の化合物を含む有機薄膜。

8) 7) に記載の有機薄膜を含む、光電変換素子。

9) 前記有機薄膜が電子ブロッキング層である、8) に記載の光電変換素子。

10) 受光素子である、8) または 9) に記載の光電変換素子。

### 発明の効果

[0018] 本発明の化合物は電子ブロッキング材料として有用である。本発明の化合物を含む有機薄膜は、耐熱性が高く、優れた正孔輸送性と電子ブロッキング性を示す。この有機薄膜を電子ブロッキング層として用いることにより、高い耐熱性を有し、暗電流が低く、変換効率が高い光電変換素子を提供できる。

### 図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の受光素子の構成例を示す概略断面図である。

[図2]本発明の受光素子の他の構成例を示す概略断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0020] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。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や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様や具体例に限定されるものではない。なお、本明細書において、「ないし」とは範囲を表す用語であり、例えば「5ないし10」との記載は、「5以上10以下」を意味し、「ないし」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し、「～」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。

本明細書において、「透明」とは、可視光の透過率が50%以上であることをいい、例えば80%以上、例えば90%以上、例えば99%以上である。可視光の透過率は紫外・可視分光光度計により測定することができる。

[0021] <一般式(1)で表される化合物>

本発明の化合物は、上記一般式(1)で表される化合物である。本発明の化合物は、上記一般式(1a)で表される化合物や上記一般式(1b)で表される化合物を含む。

以下において、一般式(1)の $X^1 \sim X^{12}$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ ；一般式(2)の $L$ 、 $Ar^3$ 、 $Ar^4$ ；一般式(1a)の $Ar^1 \sim Ar^4$ 、 $L$ 、 $R^1 \sim R^3$ ；一般式(1b)の $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $L$ 、 $R^4 \sim R^{13}$ が表す基について説明する。

[0022]  $X^1 \sim X^{12}$ 、 $Ar^1 \sim Ar^4$ 、 $R^1 \sim R^{14}$ および $L$ が表す「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」の「芳香族炭化水素基」を構成する芳香環は、単環

であっても、2つ以上の環が縮合した縮合環であってもよく、2つ以上の環が単結合で連結した連結環や2つ以上の環がスピロ結合で連結したスピロ環であってもよい。縮合環である場合、縮合している環の数は好ましくは2~6であり、例えば2~4である。連結環である場合、連結している環の数は好ましくは2~6であり、例えば2~4である。芳香環の炭素原子数は、例えば6~30、例えば6~22、例えば6~18、例えば6~14、例えば6~10である。 $Ar^1 \sim Ar^4$ および $R^1 \sim R^3$ における「芳香族炭化水素基」の具体例として、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、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、スピロビフルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などを挙げるができる。 $L$ における「芳香族炭化水素基」の具体例として、例えば、フェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基、フェナントレニレン基などを挙げるができる。

[0023]  $X^1 \sim X^{12}$ 、 $Ar^1 \sim Ar^4$ 、 $R^1 \sim R^{14}$ および $L$ が表す「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」の「芳香族炭化水素基」を構成する芳香環は、単環

換の芳香族複素環基」の「芳香族複素環基」を構成する芳香族複素環は、単環であっても、2つ以上の環が縮合した縮合環であってもよい。縮合環である場合、縮合している環の数は好ましくは2～6であり、例えば2～4である。芳香族複素環を構成する複素原子として、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を挙げることができる。芳香族複素環の炭素原子数は、例えば2～40、例えば2～30、例えば2～18である。X<sup>1</sup>～X<sup>12</sup>、Ar<sup>1</sup>～Ar<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>～R<sup>14</sup>およびLにおける「芳香族複素環基」の具体例として、例えば、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、フリル基、ピロリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基、カルボリニル基などを挙げることができる。Lにおける「芳香族複素環基」の具体例として、例えば、チエニレン基、フラニレン基、ピリジレン基、ベンゾフラニレン基、ベンゾチエレン基などを挙げることができる。

[0024] 「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」については、上記の「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」および「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」についての説明のうち、2つ以上の環が縮合した縮合環である場合についての説明と具体例を参照することができる。

[0025] X<sup>1</sup>～X<sup>12</sup>、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>が表す「炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」の具体例として、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基などを挙げることができ、「炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」の具体例としては、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基などを挙げることができる。

[0026] X<sup>1</sup>～X<sup>12</sup>、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>が表す「炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐

状のアルケニル基」の具体例として、例えば、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基などを挙げることができる。

[0027]  $X^1 \sim X^{12}$ 、 $R^1 \sim R^3$ が表す「炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」の具体例として、例えば、メチルオキシ基、エチルオキシ基、 $n$ -プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、 $n$ -ブチルオキシ基、 $tert$ -ブチルオキシ基、 $n$ -ペンチルオキシ基、 $n$ -ヘキシルオキシ基などを挙げることができ、「炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基」の具体例として、例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、1-アダマンチルオキシ基、2-アダマンチルオキシ基などを挙げることができる。

[0028]  $X^1 \sim X^{12}$ 、 $R^1 \sim R^3$ が表す「置換もしくは無置換のアリールオキシ基」の「アリール」を構成する芳香環の説明については、上記の $Ar^1$ 等における「芳香族炭化水素基」を構成する芳香環についての記載を参照することができる。「置換もしくは無置換のアリールオキシ基」の具体例として、例えば、フェニルオキシ基、ビフェニルオキシ基、ターフェニルオキシ基、ナフチオキシ基、アントラセニルオキシ基、フェナントレニルオキシ基などを挙げることができる。

[0029] 「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」、「置換もしくは無置換のアリールオキシ基」および「置換メチレン基」における「置換基」、「炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」、「炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」、「炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」が有していてもよい「置換基」としては、特に限定されないが、例えば、重水素原子、シアノ基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などのシリル基；メチル基、エチル基、プロピル基などの炭素原子数1ないし6の直鎖状

もしくは分岐状のアルキル基；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、スピロビフルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基；ピリジル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボリニル基などの芳香族複素環基のような基を挙げることができ、これらの置換基の水素原子は、さらに、ここに例示した置換基で置換されていてもよい。

[0030] 本発明は、一般式(1)の $A r^1$ および $A r^2$ が、各々独立に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基である化合物群を含む。本発明は、一般式(1)の $A r^3$ および $A r^4$ が、各々独立に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基である化合物群を含む。本発明は、一般式(1)の $A r^3$ および $A r^4$ は、各々独立に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基であって、 $A r^3$ および $A r^4$ の少なくとも一方が、2つ以上の芳香環が単結合で連結した構造を有する連結環を有する化合物群を含む。このとき、連結環を有するものは、 $A r^3$ および $A r^4$ のうち的一方であっても両方であってもよい。

[0031] 本発明は、 $X^1 \sim X^3$ のうち1個が一般式(2)で表される基であり、残りの2個が、相互に同一でも異なってもよく、重水素原子とアルキル基とアリール基のうち少なくとも1個で置換されていてもよい芳香族炭化水素基、または、重水素原子とアルキル基とアリール基のうち少なくとも1個で置換されていてもよい芳香族複素環基である化合物群を含む。本発明は、 $X^1$

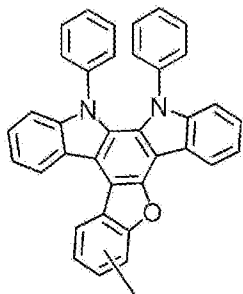
～ $X^3$ のうちの1個が一般式(2)で表される基であり、 $X^4$ ～ $X^{12}$ が、相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基である化合物群を含む。本発明は、 $X^1$ ～ $X^3$ のうちの1個が一般式(2)で表される基であり、 $X^4$ ～ $X^{12}$ が、相互に同一でも異なってもよく、水素原子または重水素原子である化合物群を含む。

[0032] また、耐熱性および電荷移動度の観点から、一般式(1a)中の $R^1$ ～ $R^3$ は、水素原子、重水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは無置換の芳香族複素環基であることが好ましい。なお、 $R^1$ ～ $R^3$ は、相互に同一でも異なってもよい。

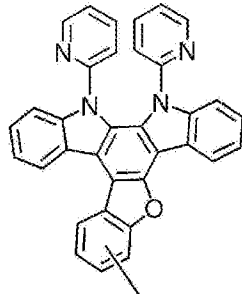
[0033] 一般式(1)で表される化合物は、一般式(2)で表される基からなる部分構造Bと、一般式(2)で表される基以外の部分構造Aを連結したA-Bで表される構造を有する。以下において、部分構造Aと部分構造Bの具体例を示す。

[0034] 部分構造Aの具体例

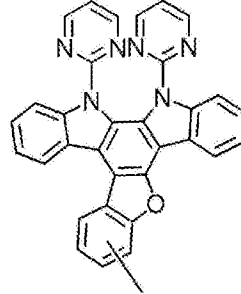
[化5-1]



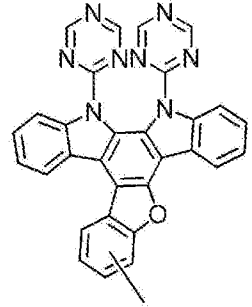
A-1



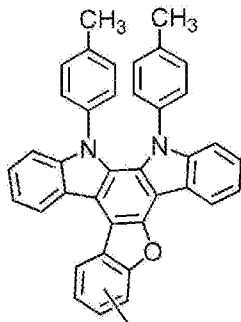
A-2



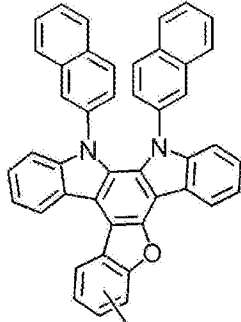
A-3



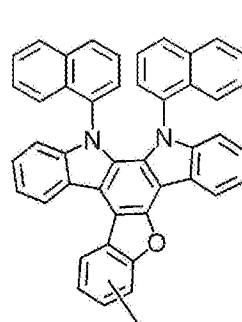
A-4



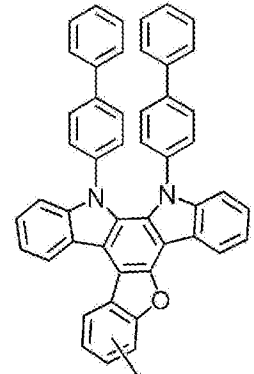
A-5



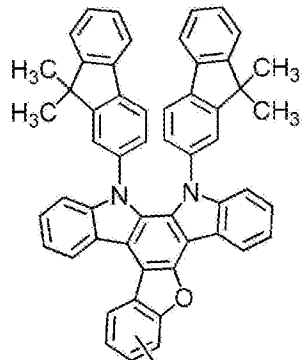
A-6



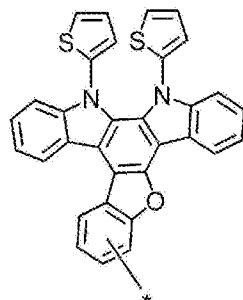
A-7



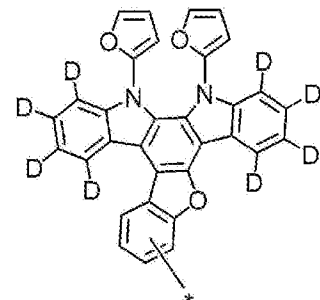
A-8



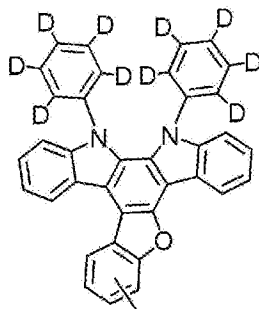
A-9



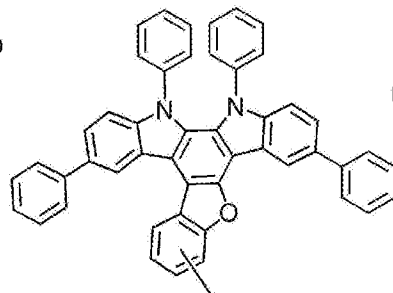
A-10



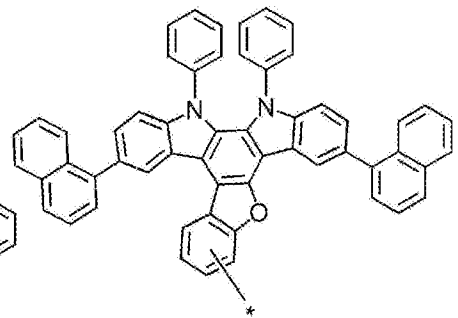
A-11



A-12

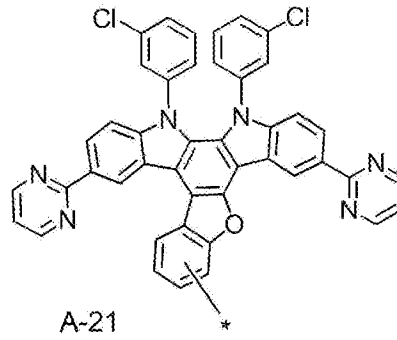
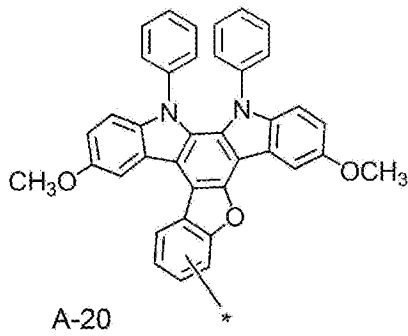
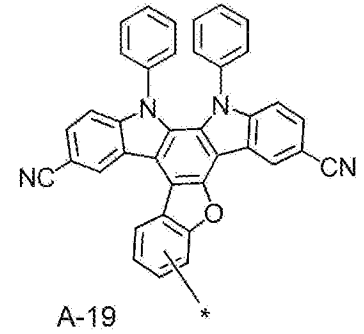
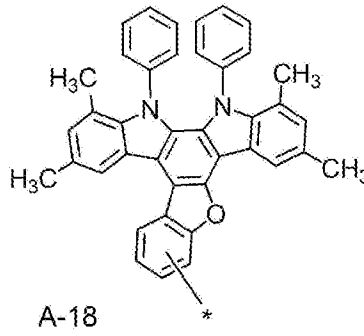
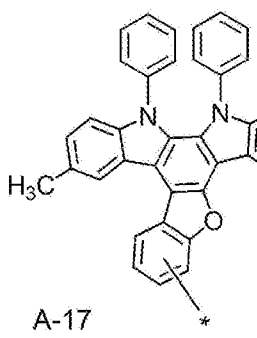
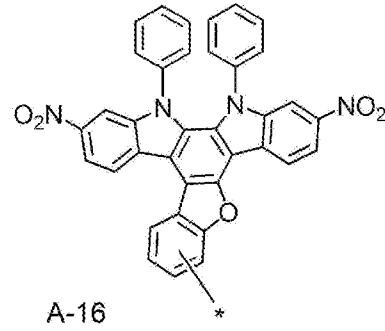
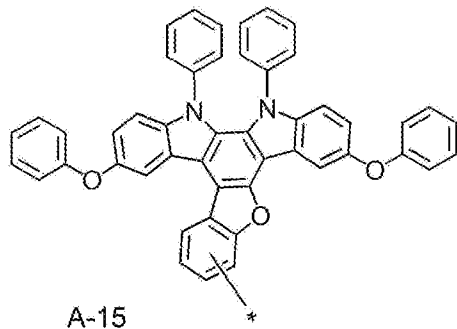


A-13

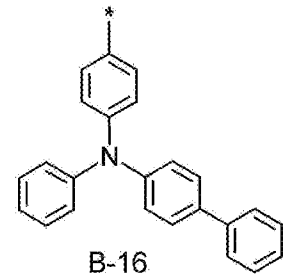
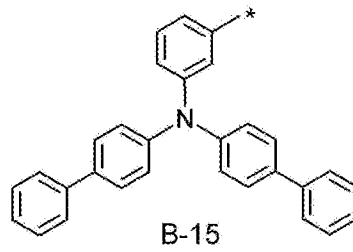
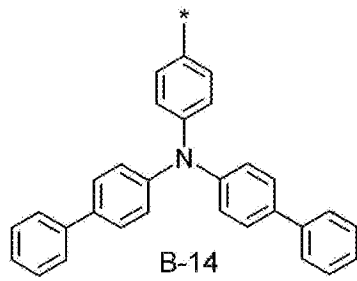
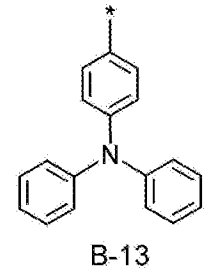
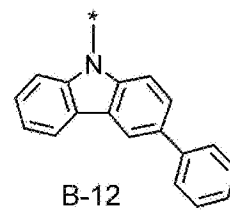
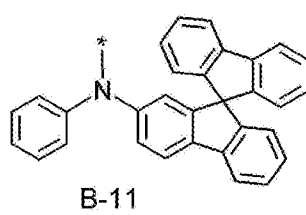
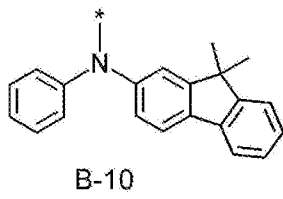
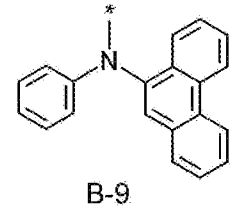
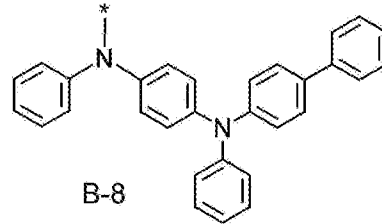
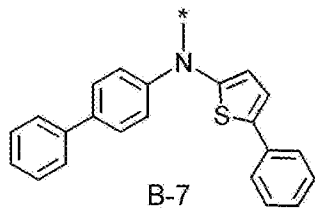
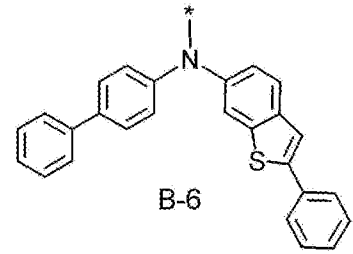
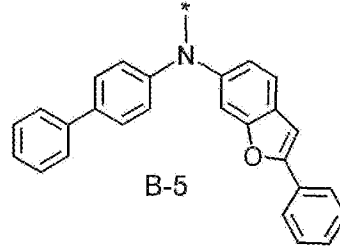
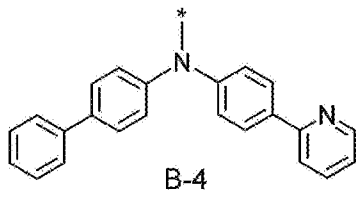
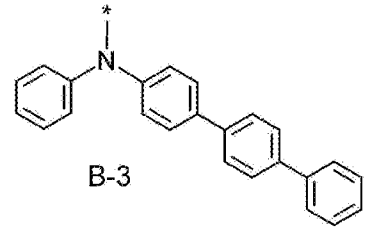
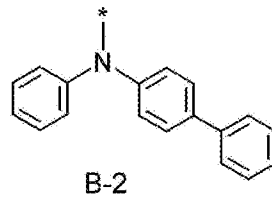
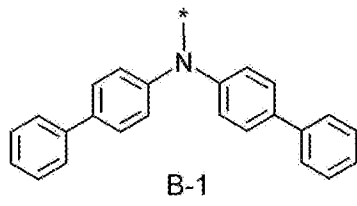


A-14

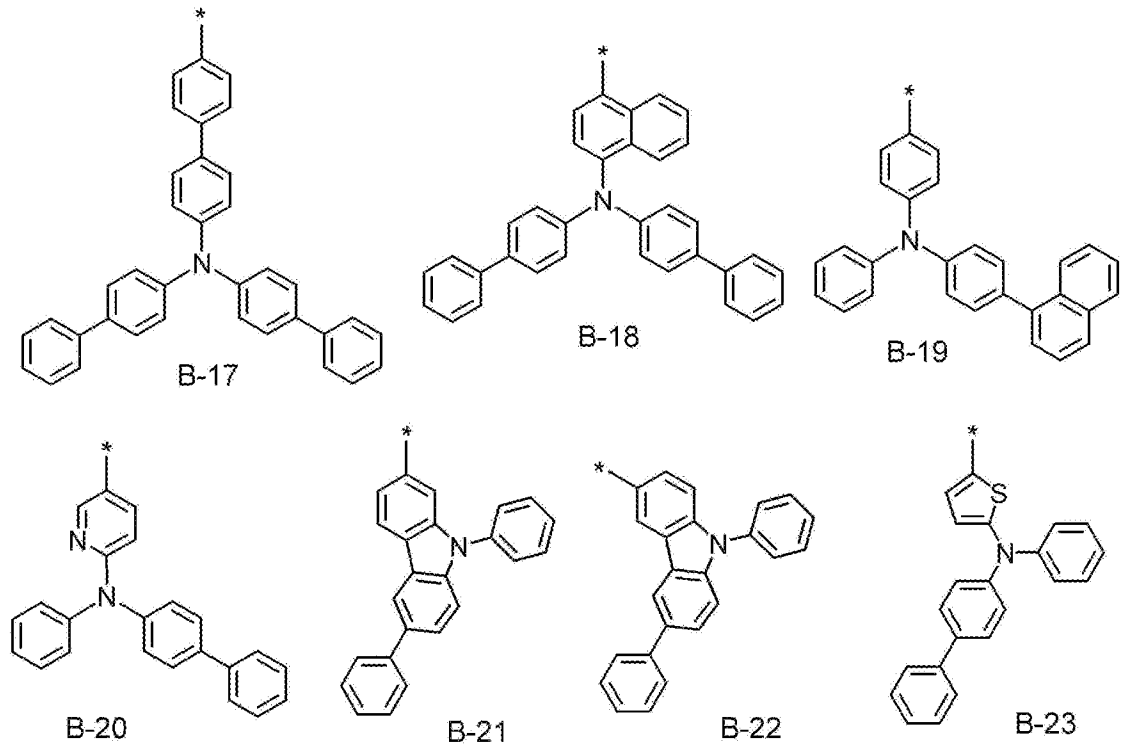
[化5-2]

[0035] 部分構造Bの具体例 [一般式(2)で表される基の具体例]

[化6-1]



[化6-2]



[0036] 例えば、部分構造Aは、A-1、A-5からA-9、A-12からA-21の中から選択してもよいし、それ以外のものの中から選択してもよい。例えば、部分構造Aは、A-1からA-4、A-10からA-20の中から選択してもよいし、それ以外のものの中から選択してもよい。例えば、部分構造Aは、A-1からA-12の中から選択してもよいし、それ以外のものの中から選択してもよい。例えば、部分構造Bは、B-1~B-3、B-8からB-23の中から選択してもよいし、それ以外のものの中から選択してもよい。例えば、部分構造Bは、B-1からB-20の中から選択してもよいし、それ以外のものの中から選択してもよい。例えば、部分構造Bは、B-1からB-12の中から選択してもよいし、それ以外のものの中から選択してもよい。例えば、部分構造Bは、B-12、B-21、B-22の中から選択してもよいし、それ以外のものの中から選択してもよい。

[0037] 一般式(1)で表される好ましい化合物群として、 $X^1$ が一般式(2)で表される基であり、 $X^2$ および $X^3$ が、相互に同一でも異なってもよく、重水素原子とアルキル基とアリール基のうち少なくとも1個で置換されていても

よい芳香族炭化水素基、または、重水素原子とアルキル基とアリール基のうちの少なくとも1個で置換されていてもよい芳香族複素環基であり、 $A r^1 \sim A r^4$ が、相互に同一でも異なってもよく、重水素原子とハロゲン原子とアルキル基とアリール基のうちの少なくとも1個で置換されていてもよい芳香族炭化水素基、または、重水素原子とハロゲン原子とアルキル基とアリール基のうちの少なくとも1個で置換されていてもよい芳香族複素環基である化合物群1を示すことができる。化合物群1は、Lが単結合である化合物群1aと、Lが置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基である化合物群1bと、Lが置換もしくは無置換の芳香族複素環基である化合物群1cからなる。これらの化合物群1a、1b、1cは、それぞれがさらに以下の少なくとも1個の追加条件を満たすことができる。

追加条件の1つは、一般式(2)で表される基以外の $X^1 \sim X^4$ が水素原子である場合である。追加条件の1つは、 $X^4 \sim X^{12}$ は、相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、隣り合う2個が互いに結合して芳香族炭化水素環を形成するのに必要な基を構成している場合であり、好ましくは、 $X^4 \sim X^{12}$ は水素原子、重水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基である場合である。追加条件の1つは、一般式(2)で表される基以外の $X^1 \sim X^{12}$ が水素原子である場合である。追加条件の1つは、 $A r^1 \sim A r^4$ が、相互に同一でも異なってもよく、重水素原子とハロゲン原子とアルキル基とアリール基のうちの少なくとも1個で置換されていてもよい芳香族炭化水素基である場合であり、好ましくは重水素原子とアルキル基とアリール基のうちの少なくとも

1個で置換されていてもよい芳香族炭化水素基である場合である。追加条件の1つは、 $A r^3$ および $A r^4$ の少なくとも一方が、2つ以上の芳香環が単結合で連結した構造を有する芳香族炭化水素基である。追加条件の1つは、 $Y$ が $O$ である場合である。追加条件の1つは、 $L$ が単結合である場合である。

[0038] 一般式(1)で表される別の好ましい化合物群として、 $X^2$ が一般式(2)で表される基であり、 $X^1$ および $X^3$ が、相互に同一でも異なってもよく、重水素原子とアルキル基とアリール基のうちの少なくとも1個で置換されていてもよい芳香族炭化水素基、または、重水素原子とアルキル基とアリール基のうちの少なくとも1個で置換されていてもよい芳香族複素環基であり、 $A r^1 \sim A r^4$ が、相互に同一でも異なってもよく、重水素原子とハロゲン原子とアルキル基とアリール基のうちの少なくとも1個で置換されていてもよい芳香族炭化水素基、または、重水素原子とハロゲン原子とアルキル基とアリール基のうちの少なくとも1個で置換されていてもよい芳香族複素環基である化合物群2を示すことができる。化合物群2は、 $L$ が単結合である化合物群2aと、 $L$ が置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基である化合物群2bと、 $L$ が置換もしくは無置換の芳香族複素環基である化合物群2cからなる。これらの化合物群2a、2b、2cも、それぞれが化合物群1にて記載した追加条件の少なくとも1個を満たすことができる。

[0039] 一般式(1)で表される別の好ましい化合物群として、 $X^3$ が一般式(2)で表される基であり、 $X^1$ および $X^2$ が、相互に同一でも異なってもよく、重水素原子とアルキル基とアリール基のうちの少なくとも1個で置換されていてもよい芳香族炭化水素基、または、重水素原子とアルキル基とアリール基のうちの少なくとも1個で置換されていてもよい芳香族複素環基であり、 $A r^1 \sim A r^4$ が、相互に同一でも異なってもよく、重水素原子とハロゲン原子とアルキル基とアリール基のうちの少なくとも1個で置換されていてもよい芳香族炭化水素基、または、重水素原子とハロゲン原子とアルキル基とアリール基のうちの少なくとも1個で置換されていてもよい芳香族複素環基である化合物群3を示すことができる。化合物群3は、 $L$ が単結合である化合物

群 3 a と、L が置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基である化合物群 3 b と、L が置換もしくは無置換の芳香族複素環基である化合物群 3 c からなる。これらの化合物群 3 a、3 b、3 c も、それぞれが化合物群 1 にて記載した追加条件の少なくとも 1 個を満たすことができる。

[0040] 一般式 (1) で表される化合物の具体例を以下の表に示す。表 1 ~ 3 では、部分構造 A と部分構造 B の組み合わせを特定することにより A - B で表される一般式 (1) の化合物の構造を示している。部分構造 A は A - 1 から A - 2 1 のいずれかであり、部分構造 B は B - 1 から B - 2 3 のいずれかである。表 1 には化合物群 1 の具体例 ( $X^1$  が一般式 (2) で表される基である化合物 1 - 1 から 1 - 4 8 3)、表 2 には化合物群 2 の具体例 ( $X^2$  が一般式 (2) で表される基である化合物 2 - 1 から 2 - 4 8 3)、表 3 には化合物群 3 の具体例 ( $X^3$  が一般式 (2) で表される基である化合物 3 - 1 から 3 - 4 8 3) を示している。

[0041]

[表1]

	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19	A-20	A-21
B-1	1-1	1-24	1-47	1-70	1-93	1-116	1-139	1-162	1-185	1-208	1-231	1-254	1-277	1-300	1-323	1-346	1-369	1-392	1-415	1-438	1-461
B-2	1-2	1-25	1-48	1-71	1-94	1-117	1-140	1-163	1-186	1-209	1-232	1-255	1-278	1-301	1-324	1-347	1-370	1-393	1-416	1-439	1-462
B-3	1-3	1-26	1-49	1-72	1-95	1-118	1-141	1-164	1-187	1-210	1-233	1-256	1-279	1-302	1-325	1-348	1-371	1-394	1-417	1-440	1-463
B-4	1-4	1-27	1-50	1-73	1-96	1-119	1-142	1-165	1-188	1-211	1-234	1-257	1-280	1-303	1-326	1-349	1-372	1-395	1-418	1-441	1-464
B-5	1-5	1-28	1-51	1-74	1-97	1-120	1-143	1-166	1-189	1-212	1-235	1-258	1-281	1-304	1-327	1-350	1-373	1-396	1-419	1-442	1-465
B-6	1-6	1-29	1-52	1-75	1-98	1-121	1-144	1-167	1-190	1-213	1-236	1-259	1-282	1-305	1-328	1-351	1-374	1-397	1-420	1-443	1-466
B-7	1-7	1-30	1-53	1-76	1-99	1-122	1-145	1-168	1-191	1-214	1-237	1-260	1-283	1-306	1-329	1-352	1-375	1-398	1-421	1-444	1-467
B-8	1-8	1-31	1-54	1-77	1-100	1-123	1-146	1-169	1-192	1-215	1-238	1-261	1-284	1-307	1-330	1-353	1-376	1-399	1-422	1-445	1-468
B-9	1-9	1-32	1-55	1-78	1-101	1-124	1-147	1-170	1-193	1-216	1-239	1-262	1-285	1-308	1-331	1-354	1-377	1-400	1-423	1-446	1-469
B-10	1-10	1-33	1-56	1-79	1-102	1-125	1-148	1-171	1-194	1-217	1-240	1-263	1-286	1-309	1-332	1-355	1-378	1-401	1-424	1-447	1-470
B-11	1-11	1-34	1-57	1-80	1-103	1-126	1-149	1-172	1-195	1-218	1-241	1-264	1-287	1-310	1-333	1-356	1-379	1-402	1-425	1-448	1-471
B-12	1-12	1-35	1-58	1-81	1-104	1-127	1-150	1-173	1-196	1-219	1-242	1-265	1-288	1-311	1-334	1-357	1-380	1-403	1-426	1-449	1-472
B-13	1-13	1-36	1-59	1-82	1-105	1-128	1-151	1-174	1-197	1-220	1-243	1-266	1-289	1-312	1-335	1-358	1-381	1-404	1-427	1-450	1-473
B-14	1-14	1-37	1-60	1-83	1-106	1-129	1-152	1-175	1-198	1-221	1-244	1-267	1-290	1-313	1-336	1-359	1-382	1-405	1-428	1-451	1-474
B-15	1-15	1-38	1-61	1-84	1-107	1-130	1-153	1-176	1-199	1-222	1-245	1-268	1-291	1-314	1-337	1-360	1-383	1-406	1-429	1-452	1-475
B-16	1-16	1-39	1-62	1-85	1-108	1-131	1-154	1-177	1-200	1-223	1-246	1-269	1-292	1-315	1-338	1-361	1-384	1-407	1-430	1-453	1-476
B-17	1-17	1-40	1-63	1-86	1-109	1-132	1-155	1-178	1-201	1-224	1-247	1-270	1-293	1-316	1-339	1-362	1-385	1-408	1-431	1-454	1-477
B-18	1-18	1-41	1-64	1-87	1-110	1-133	1-156	1-179	1-202	1-225	1-248	1-271	1-294	1-317	1-340	1-363	1-386	1-409	1-432	1-455	1-478
B-19	1-19	1-42	1-65	1-88	1-111	1-134	1-157	1-180	1-203	1-226	1-249	1-272	1-295	1-318	1-341	1-364	1-387	1-410	1-433	1-456	1-479
B-20	1-20	1-43	1-66	1-89	1-112	1-135	1-158	1-181	1-204	1-227	1-250	1-273	1-296	1-319	1-342	1-365	1-388	1-411	1-434	1-457	1-480
B-21	1-21	1-44	1-67	1-90	1-113	1-136	1-159	1-182	1-205	1-228	1-251	1-274	1-297	1-320	1-343	1-366	1-389	1-412	1-435	1-458	1-481
B-22	1-22	1-45	1-68	1-91	1-114	1-137	1-160	1-183	1-206	1-229	1-252	1-275	1-298	1-321	1-344	1-367	1-390	1-413	1-436	1-459	1-482
B-23	1-23	1-46	1-69	1-92	1-115	1-138	1-161	1-184	1-207	1-230	1-253	1-276	1-299	1-322	1-345	1-368	1-391	1-414	1-437	1-460	1-483

X<sup>1</sup>

[0042] [表2]

	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19	A-20	A-21
B-1	2-1	2-24	2-47	2-70	2-93	2-116	2-139	2-162	2-185	2-208	2-231	2-254	2-277	2-300	2-323	2-346	2-369	2-392	2-415	2-438	2-461
B-2	2-2	2-25	2-48	2-71	2-94	2-117	2-140	2-163	2-186	2-209	2-232	2-255	2-278	2-301	2-324	2-347	2-370	2-393	2-416	2-439	2-462
B-3	2-3	2-26	2-49	2-72	2-95	2-118	2-141	2-164	2-187	2-210	2-233	2-256	2-279	2-302	2-325	2-348	2-371	2-394	2-417	2-440	2-463
B-4	2-4	2-27	2-50	2-73	2-96	2-119	2-142	2-165	2-188	2-211	2-234	2-257	2-280	2-303	2-326	2-349	2-372	2-395	2-418	2-441	2-464
B-5	2-5	2-28	2-51	2-74	2-97	2-120	2-143	2-166	2-189	2-212	2-235	2-258	2-281	2-304	2-327	2-350	2-373	2-396	2-419	2-442	2-465
B-6	2-6	2-29	2-52	2-75	2-98	2-121	2-144	2-167	2-190	2-213	2-236	2-259	2-282	2-305	2-328	2-351	2-374	2-397	2-420	2-443	2-466
B-7	2-7	2-30	2-53	2-76	2-99	2-122	2-145	2-168	2-191	2-214	2-237	2-260	2-283	2-306	2-329	2-352	2-375	2-398	2-421	2-444	2-467
B-8	2-8	2-31	2-54	2-77	2-100	2-123	2-146	2-169	2-192	2-215	2-238	2-261	2-284	2-307	2-330	2-353	2-376	2-399	2-422	2-445	2-468
B-9	2-9	2-32	2-55	2-78	2-101	2-124	2-147	2-170	2-193	2-216	2-239	2-262	2-285	2-308	2-331	2-354	2-377	2-400	2-423	2-446	2-469
B-10	2-10	2-33	2-56	2-79	2-102	2-125	2-148	2-171	2-194	2-217	2-240	2-263	2-286	2-309	2-332	2-355	2-378	2-401	2-424	2-447	2-470
B-11	2-11	2-34	2-57	2-80	2-103	2-126	2-149	2-172	2-195	2-218	2-241	2-264	2-287	2-310	2-333	2-356	2-379	2-402	2-425	2-448	2-471
B-12	2-12	2-35	2-58	2-81	2-104	2-127	2-150	2-173	2-196	2-219	2-242	2-265	2-288	2-311	2-334	2-357	2-380	2-403	2-426	2-449	2-472
B-13	2-13	2-36	2-59	2-82	2-105	2-128	2-151	2-174	2-197	2-220	2-243	2-266	2-289	2-312	2-335	2-358	2-381	2-404	2-427	2-450	2-473
B-14	2-14	2-37	2-60	2-83	2-106	2-129	2-152	2-175	2-198	2-221	2-244	2-267	2-290	2-313	2-336	2-359	2-382	2-405	2-428	2-451	2-474
B-15	2-15	2-38	2-61	2-84	2-107	2-130	2-153	2-176	2-199	2-222	2-245	2-268	2-291	2-314	2-337	2-360	2-383	2-406	2-429	2-452	2-475
B-16	2-16	2-39	2-62	2-85	2-108	2-131	2-154	2-177	2-200	2-223	2-246	2-269	2-292	2-315	2-338	2-361	2-384	2-407	2-430	2-453	2-476
B-17	2-17	2-40	2-63	2-86	2-109	2-132	2-155	2-178	2-201	2-224	2-247	2-270	2-293	2-316	2-339	2-362	2-385	2-408	2-431	2-454	2-477
B-18	2-18	2-41	2-64	2-87	2-110	2-133	2-156	2-179	2-202	2-225	2-248	2-271	2-294	2-317	2-340	2-363	2-386	2-409	2-432	2-455	2-478
B-19	2-19	2-42	2-65	2-88	2-111	2-134	2-157	2-180	2-203	2-226	2-249	2-272	2-295	2-318	2-341	2-364	2-387	2-410	2-433	2-456	2-479
B-20	2-20	2-43	2-66	2-89	2-112	2-135	2-158	2-181	2-204	2-227	2-250	2-273	2-296	2-319	2-342	2-365	2-388	2-411	2-434	2-457	2-480
B-21	2-21	2-44	2-67	2-90	2-113	2-136	2-159	2-182	2-205	2-228	2-251	2-274	2-297	2-320	2-343	2-366	2-389	2-412	2-435	2-458	2-481
B-22	2-22	2-45	2-68	2-91	2-114	2-137	2-160	2-183	2-206	2-229	2-252	2-275	2-298	2-321	2-344	2-367	2-390	2-413	2-436	2-459	2-482
B-23	2-23	2-46	2-69	2-92	2-115	2-138	2-161	2-184	2-207	2-230	2-253	2-276	2-299	2-322	2-345	2-368	2-391	2-414	2-437	2-460	2-483

X<sup>2</sup>

[0043] [表3]

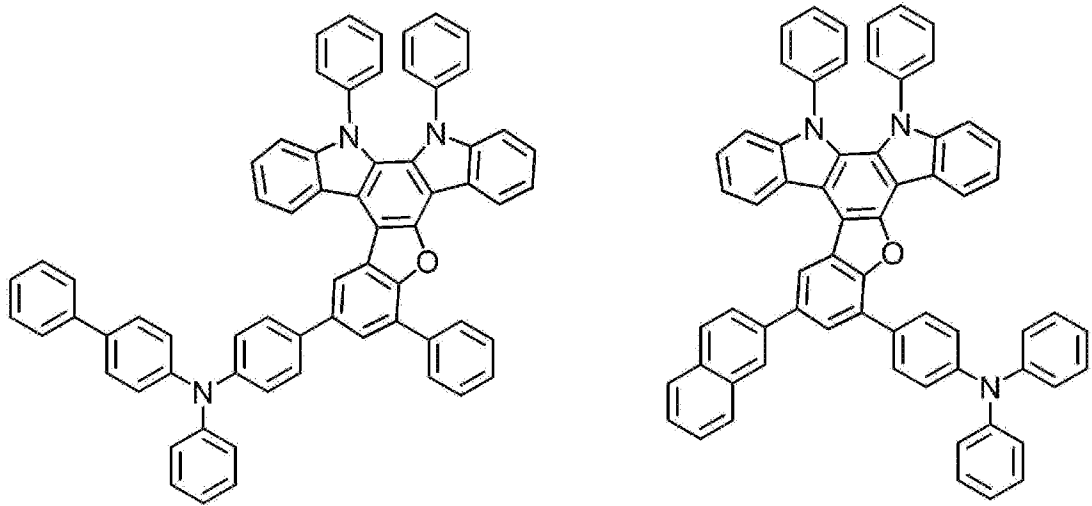
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19	A-20	A-21
B-1	3-1	3-24	3-47	3-70	3-93	3-116	3-139	3-162	3-185	3-208	3-231	3-254	3-277	3-300	3-323	3-346	3-369	3-392	3-415	3-438	3-461
B-2	3-2	3-25	3-48	3-71	3-94	3-117	3-140	3-163	3-186	3-209	3-232	3-255	3-278	3-301	3-324	3-347	3-370	3-393	3-416	3-439	3-462
B-3	3-3	3-26	3-49	3-72	3-95	3-118	3-141	3-164	3-187	3-210	3-233	3-256	3-279	3-302	3-325	3-348	3-371	3-394	3-417	3-440	3-463
B-4	3-4	3-27	3-50	3-73	3-96	3-119	3-142	3-165	3-188	3-211	3-234	3-257	3-280	3-303	3-326	3-349	3-372	3-395	3-418	3-441	3-464
B-5	3-5	3-28	3-51	3-74	3-97	3-120	3-143	3-166	3-189	3-212	3-235	3-258	3-281	3-304	3-327	3-350	3-373	3-396	3-419	3-442	3-465
B-6	3-6	3-29	3-52	3-75	3-98	3-121	3-144	3-167	3-190	3-213	3-236	3-259	3-282	3-305	3-328	3-351	3-374	3-397	3-420	3-443	3-466
B-7	3-7	3-30	3-53	3-76	3-99	3-122	3-145	3-168	3-191	3-214	3-237	3-260	3-283	3-306	3-329	3-352	3-375	3-398	3-421	3-444	3-467
B-8	3-8	3-31	3-54	3-77	3-100	3-123	3-146	3-169	3-192	3-215	3-238	3-261	3-284	3-307	3-330	3-353	3-376	3-399	3-422	3-445	3-468
B-9	3-9	3-32	3-55	3-78	3-101	3-124	3-147	3-170	3-193	3-216	3-239	3-262	3-285	3-308	3-331	3-354	3-377	3-400	3-423	3-446	3-469
B-10	3-10	3-33	3-56	3-79	3-102	3-125	3-148	3-171	3-194	3-217	3-240	3-263	3-286	3-309	3-332	3-355	3-378	3-401	3-424	3-447	3-470
B-11	3-11	3-34	3-57	3-80	3-103	3-126	3-149	3-172	3-195	3-218	3-241	3-264	3-287	3-310	3-333	3-356	3-379	3-402	3-425	3-448	3-471
B-12	3-12	3-35	3-58	3-81	3-104	3-127	3-150	3-173	3-196	3-219	3-242	3-265	3-288	3-311	3-334	3-357	3-380	3-403	3-426	3-449	3-472
B-13	3-13	3-36	3-59	3-82	3-105	3-128	3-151	3-174	3-197	3-220	3-243	3-266	3-289	3-312	3-335	3-358	3-381	3-404	3-427	3-450	3-473
B-14	3-14	3-37	3-60	3-83	3-106	3-129	3-152	3-175	3-198	3-221	3-244	3-267	3-290	3-313	3-336	3-359	3-382	3-405	3-428	3-451	3-474
B-15	3-15	3-38	3-61	3-84	3-107	3-130	3-153	3-176	3-199	3-222	3-245	3-268	3-291	3-314	3-337	3-360	3-383	3-406	3-429	3-452	3-475
B-16	3-16	3-39	3-62	3-85	3-108	3-131	3-154	3-177	3-200	3-223	3-246	3-269	3-292	3-315	3-338	3-361	3-384	3-407	3-430	3-453	3-476
B-17	3-17	3-40	3-63	3-86	3-109	3-132	3-155	3-178	3-201	3-224	3-247	3-270	3-293	3-316	3-339	3-362	3-385	3-408	3-431	3-454	3-477
B-18	3-18	3-41	3-64	3-87	3-110	3-133	3-156	3-179	3-202	3-225	3-248	3-271	3-294	3-317	3-340	3-363	3-386	3-409	3-432	3-455	3-478
B-19	3-19	3-42	3-65	3-88	3-111	3-134	3-157	3-180	3-203	3-226	3-249	3-272	3-295	3-318	3-341	3-364	3-387	3-410	3-433	3-456	3-479
B-20	3-20	3-43	3-66	3-89	3-112	3-135	3-158	3-181	3-204	3-227	3-250	3-273	3-296	3-319	3-342	3-365	3-388	3-411	3-434	3-457	3-480
B-21	3-21	3-44	3-67	3-90	3-113	3-136	3-159	3-182	3-205	3-228	3-251	3-274	3-297	3-320	3-343	3-366	3-389	3-412	3-435	3-458	3-481
B-22	3-22	3-45	3-68	3-91	3-114	3-137	3-160	3-183	3-206	3-229	3-252	3-275	3-298	3-321	3-344	3-367	3-390	3-413	3-436	3-459	3-482
B-23	3-23	3-46	3-69	3-92	3-115	3-138	3-161	3-184	3-207	3-230	3-253	3-276	3-299	3-322	3-345	3-368	3-391	3-414	3-437	3-460	3-483

X<sup>3</sup>

[0044] 表1～3で特定される化合物1-1から3-483は、一般式(1)のYがOである化合物の具体例である。これらの各化合物のYをOからSに置換した対応化合物を、順に化合物1-1Sから3-483Sとしてここに開示する。

一般式(1)で表される化合物の具体例として、以下の構造を有する化合物も示す。

[化7]

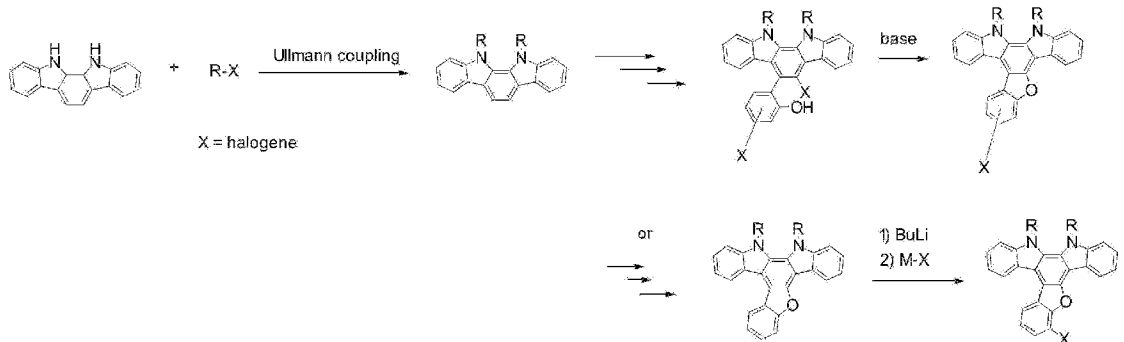


[0045] <一般式(1)で表される化合物の合成方法>

上述した縮合多環を含有する新規化合物は、例えば以下のようなスキーム等によって最終物前駆体である、ハロゲン化体が合成でき、このハロゲン化体とパラジウムを用いた一般的なカップリング反応を行うことで合成できる。

。

[0046] [化8]



[0047] これらの化合物の精製は、カラムクロマトグラフィーによる精製、シリカゲル、活性炭、活性白土などによる吸着精製、溶媒による再結晶や晶析法などによって行うことができる。化合物の同定は、NMR分析によって行うことができる。物性値として、ガラス転移点（T<sub>g</sub>）とHOMO（Highest Occupied Molecular Orbital）のエネルギー準位（HOMO準位）の測定を行うことが好ましい。ガラス転移点（T<sub>g</sub>）は薄膜状態の安定性の指標となるものであり、HOMOのエネルギー準位は正孔輸送性の指標となるものである。

[0048] <有機薄膜>

本発明の有機薄膜は、一般式（1）で表される化合物を含むことを特徴とする。一般式（1）で表される化合物についての説明は、上記の<一般式（1）で表される化合物>の欄の記載を参照することができる。

本発明の有機薄膜は、一般式（1）で表される化合物のみで構成されていてもよいし、一般式（1）で表される化合物の他に、一般式（1）で表される化合物以外の化合物を含んでいてもよい。また、有機薄膜が含む一般式（1）で表される化合物は、一般式（1）で表される化合物群の中から選択された1種類であってもよいし、2種類以上であってもよい。

[0049] 本発明の有機薄膜は、一般式（1）で表される化合物を、蒸着法、スピコート法およびインクジェット法などの公知の成膜方法にて成膜することにより形成することができる。このとき、一般式（1）で表される化合物は、1種類単独で成膜してもよいが、複数種を混合して成膜することもできる。さらに本発明の効果を損なわない範囲で、一般式（1）で表される化合物以外の化合物と混合して成膜することもできる。

[0050] 本発明の一般式（1）で表される化合物は、ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が比較的高く、HOMOのエネルギー準位が正孔輸送材料のエネルギー準位として適切であり、また、電子ブロッキング性を有する。そのため、一般式（1）で表される化合物を含む有機薄膜は、耐熱性が高く、優れた正孔輸送性と電子ブロッキング性を示す。ここで、本明細書中における「電子ブロッキン

グ」とは、陽極に有機薄膜を隣接させて設けたとき、陽極から有機薄膜への電子注入が、その隣接界面で妨げられることを意味する。例えば光電変換素子においては、対象となる有機薄膜を設けた場合の方が、その有機薄膜を設けない場合よりも暗電流が小さくなることをもって、この有機薄膜が電子ブロッキング性を有すると判定することができる。

以上のことから、一般式（１）で表される化合物は電子ブロッキング材料として有用であり、この化合物を含む有機薄膜（本発明の有機薄膜）は、光電変換素子等の有機デバイスの電子ブロッキング層として効果的に用いられる。中でも、本発明の有機薄膜は、光の強度を電気信号に変換する受光素子、特に、撮像素子を構成する受光素子に好適に用いることができ、光センサーや有機太陽電池にも採用することができる。さらに、本発明の有機薄膜は、有機発光ダイオードや有機トランジスタなど、様々な有機デバイスに採用することができる。

#### [0051] <光電変換素子>

次に、本発明の光電変換素子について説明する。

本発明の光電変換素子は、一般式（１）で表される化合物を含む有機薄膜を含むことを特徴とする。有機薄膜の説明については、上記の<有機薄膜>の欄の記載を参照することができる。

本発明における「光電変換素子」は、光エネルギーを電気に変換する素子のことを意味する。本発明の光電変換素子には受光素子が含まれ、例えば、撮像素子を構成する受光素子が含まれる。

[0052] 一般式（１）で表される化合物を含む有機薄膜は、陽極と光電変換層の間に配置する電子ブロッキング層として用いることができる。この場合、本発明の光電変換素子は、少なくとも陽極、電子ブロッキング層、光電変換層、および陰極をこの順に有して構成され、このうち電子ブロッキング層は一般式（１）で表される化合物を含む有機薄膜で構成される。本発明の光電変換素子には、図１に示すように、ガラス基板１／透明陽極２／電子ブロッキング層３／光電変換層４／陰極５の順で積層された積層構造を有する素子が含

まれる。また、本発明の光電変換素子には、図2に示すように、ガラス基板1／陰極5／光電変換層4／電子ブロッキング層3／透明陽極2の順で積層された積層構造を有する素子が含まれる。ただし、本発明の光電変換素子は、図1および図2に示す構造に限定されるものではない。例えば、本発明の光電変換素子は、少なくとも陽極、電子ブロッキング層、光電変換層、および陰極をこの順に有しており、さらに、各層の間に他の層を有していてもよい。そのような構造を有する素子として、順に陽極、第1バッファ層（電子ブロッキング層）、光電変換層、第2バッファ層（例えば、正孔ブロッキング層）、陰極を有する素子が挙げられる。

また、一般式(1)で表される化合物を含む有機薄膜は、光電変換層に使用することもできる。

[0053] 以下において、本発明の光電変換素子に用いる各部材および各層について説明する。

[0054] (基板)

本発明の光電変換素子における基板としては、特に限定は無く、ガラス基板、プラスチック基板等を用いることができ、また透明であっても不透明であってもよい。例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリルまたはポリアリレート類、有機無機ハイブリッド樹脂等のプラスチック基板、ガラス、石英、酸化アルミニウム、シリコン、酸化シリコン、二酸化タンタル、五酸化タン

タル、インジウムスズ酸化物等の無機基板、金、銅、クロム、チタン、アルミニウム等の金属基板等を挙げることができる。これらのうち、トランジスタの形成の観点から、ガラス、およびシリコンが好ましい。

[0055] (光電変換層)

光電変換層は、光エネルギーを電気に変換するための層であり、より具体的には、光エネルギーにより電荷分離状態を生じて正孔と電子を生成する層である。例えば、本発明の光電変換素子が受光素子であるとき、光電変換層は、受光した光量に応じた信号電荷を発生する。

光電変換層を構成する材料は、有機材料でも無機材料でもよい。また、光電変換層は少なくとも1層の有機半導体膜を有するものであってもよい。光電変換層を構成する有機半導体膜の数は、1層であっても複数層であってもよい。光電変換層が1層の有機半導体膜からなる場合、その有機半導体膜は、p型有機半導体膜であっても、n型有機半導体膜であってもよく、p型有機半導体とn型有機半導体の混合膜であってもよい。混合膜は2種の材料を混合したものであってもよく、3種以上の材料を混合したものであってもよい。複数の有機半導体膜で構成された有機半導体層の例として、p型有機半導体膜、n型有機半導体膜、および、p型有機半導体とn型有機半導体の混合膜からなる群より選択される2つ以上を積層した構造を挙げることができる。ここで、隣り合う有機半導体膜同士の間にはバッファ層を挿入してもよい。また、光電変換層は、p型有機半導体とn型有機半導体が三次元的なp-n接合を形成したバルクヘテロ構造を有していてもよい。

[0056] 光電変換層に用いられる無機材料としては、結晶シリコン、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、結晶セレン、アモルファスセレン、カルコパライト系化合物である $CuInGaSe$ 、 $CuInSe_2$ 、 $AgAlSe_2$ 、 $AgInS_2$ 、III-V族化合物である $GaAs$ 、 $InP$ 、 $AlGaAs$ 、 $InGaP$ 、 $AlGalnP$ 、さらには、 $CdSe$ 、 $CdS$ 、 $In_2Se_3$ 、 $Bi_2Se_3$ 、 $PbSe$ 、 $PbS$ 等の化合物半導体材料を挙げることができる。これらの材料からなる量子ドットを光電変換層に使用することも可能である

。

[0057] 光電変換層に用いられる p 型有機半導体は、ドナー性の有機半導体であり、主に正孔輸送性の有機化合物に代表される電子を供与しやすい性質がある化合物である。p 型有機半導体としては、特に限定されないが、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、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、テトラセン誘導体、ペンタセン誘導体、キナクリドン誘導体、クリセン誘導体、フルオランテン誘導体、フタロシアニン誘導体、サブフタロシアニン誘導体、複素環化合物を配位子とする金属錯体、ベンゾチオフェン誘導体、ジナフトチエノチオフェン誘導体、ジアントラセノチエノチオフェン誘導体、ベンゾビスベンゾチオフェン誘導体、チエノビスベンゾチオフェン、ジベンゾチエノビスベンゾチオフェン誘導体、ジチエノベンゾジチオフェン誘導体、ジベンゾチエノジチオフェン誘導体、ベンゾジチオフェン誘導体、ナフトジチオフェン誘導体、アントラセノジチオフェン誘導体、テトラセノジチオフェン誘導体、ペンタセノジチオフェン誘導体に代表されるチエノアセン系材料、トリアリールアミン化合物およびカルバゾール化合物などのアミン系誘導体、インデノカルバゾール誘導体などを挙げることができる。

[0058] 光電変換層に用いられる n 型有機半導体は、アクセプター性有機半導体であり、主に電子輸送性有機化合物に代表される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 2 つの有機化合物を接触させたときに電子親和力の大きい方の有機化合物をいう。したがって、アクセプター性有機化合物は、電子受容性のある有機化合物であればいずれの有機化合物も使用可能である。例えば、縮合芳香族炭素環化合物（ナフタレン、アントラセン、フラレーン、フェナントレン、テトラセン、ピレン、ペリレン、ペリレンジイミド、フルオランテン、またはこれらの誘導体）、キナクドリン、窒素原子、酸素原子および硫黄原子からなる群より選択される 1 以上のヘテロ原子を有する 5 ないし 7 員のヘテロ環を含む化合物（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、チアゾール、オキサゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、カルバゾール、プリン、トリアゾロピリダジン、トリアゾロピリミジン、テトラザインデン、オキサジアゾール、イミダゾピリジン、ピラリジン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、ジベンズアゼピン、トリベンズアゼピン等)、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、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体などが挙げられる。なお、これに限らず、前記したように、ドナー性有機化合物として用いた有機化合物よりも電子親和力の大きな有機化合物であればアクセプター性有機半導体として用いてよい。

[0059] (陽極および陰極)

陽極、陰極としては、一般に電極として用いられている導電材料であれば特に制限なく用いることができ、例えば、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属硼化物、有機導電性化合物、およびこれらの混合物等が挙げられる。具体例としては、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫 (ITO)、酸化インジウム亜鉛 (IZO)、酸化インジウムタングステン (IWO)、酸化モリブデン (MoO)、酸化チタン等の導電性金属酸化物；酸化窒化チタン ( $TiN_xO_x$ )、窒化チタン (TiN) 等の金属窒化物；金 (Au)、白金 (Pt)、銀 (Ag)、クロム (Cr)、ニッケル (Ni)、アルミニウム (Al) 等の金属；さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物；ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の有機導電性化合物；これらの有機導電性化合物とITOとの積層物、などが挙げられる。

[0060] (電子ブロッキング層)

電子ブロッキング層は、光電変換層で生じた正孔を陽極に輸送するとともに、陽極から電子が注入されることによる暗電流を低減するための層である

。

本発明の光電変換素子では、電子ブロッキング層を、一般式(1)で表される化合物を含む有機薄膜で構成する。有機薄膜の説明については、〈有機薄膜〉の欄の記載を参照することができる。

電子ブロッキング層の厚さは、例えば3～100nmであり、好ましくは5～20nmである。

#### [0061] (正孔ブロッキング層)

本発明の光電変換素子には、必要に応じて、陰極と光電変換層との間に正孔ブロッキング層が挿入されていてもよい。

正孔ブロッキング層は、光電変換層で生じた電子を陰極に輸送するとともに、陰極から正孔が注入されることによる暗電流を低減するための層である。

。

正孔ブロッキング層に用いられる材料は、仕事関数またはHOMO準位の絶対値が電子ブロッキング層に用いられる材料の仕事関数またはHOMO準位の絶対値よりも大きい材料であることが好ましい。例えば、ピリジン、キノリン、アクリジン、インドール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、フェナントロリンのような含窒素複素環を含む有機化合物および有機金属錯体などが挙げられ、可視光領域の吸収が少ない材料であることが好ましい。また、5nm～20nm程度の薄膜で形成する場合には、可視光領域に吸収を有するフラーレンおよびその誘導体などを用いることもできる。

### 実施例

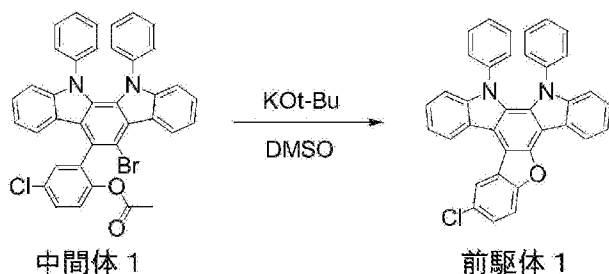
[0062] 以下に合成例および実施例により本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下に示す材料、処理内容、処理手順等は、本発明を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

#### [0063] <前駆体1の合成>

窒素気流下、反応容器に中間体1 10.0g、カリウムt-ブトキシド 5.72g、DMSO(N,N-ジメチルスルホキシド)100mLを加え

、130～145℃まで加温し、20時間攪拌した。放冷後、反応溶液にトルエン100mL、塩水150mLを加え分液し、得られた有機相を硫酸マグネシウムによる脱水を行った後、濃縮した。得られたクルードをシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製を行い、前駆体1の淡黄白色粉を3.64g（収率44%）得た。

## [0064] [化9]



[0065] 得られた淡黄白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) にて以下の21個の水素原子のシグナルを検出した。

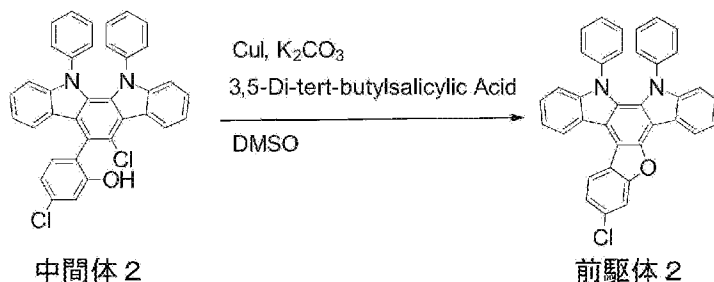
$\delta$  (ppm) = 8.72 (1H), 8.77 (1H), 8.66 (1H), 7.80 (1H), 7.53–7.48 (2H), 7.47–7.37 (4H), 7.33 (1H), 7.20–7.08 (6H)、6.79–6.72 (4H)。

## [0066] &lt;前駆体2の合成&gt;

窒素気流下、反応容器に中間体2 15.5g、ヨウ化銅(I) 520mg、炭酸カリウム4.54g、3,5-ジ-*t*-ブチルサリチル酸683mg、DMSO160mLを仕込み、加温、125～130℃で10時間攪拌した。放冷後、反応液に水160mLを加えた後、析出した固体をろ過により集めた。得られた固体をトルエン300mLに加熱溶解し、ここへシリカ18gを添加後、攪拌した。90℃でろ過を行い、シリカを除去した後、濃縮、析出固体にメタノールを加え、攪拌後、ろ過することで、前駆体2の茶色粉体10.9g（収率75%）を得た。

## [0067]

## [化10]



[0068] 得られた茶色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) にて以下の21個の水素原子のシグナルを検出した。

$\delta$  (ppm) = 8.74 (1H), 8.67–8.63 (2H), 7.90 (1H), 7.55 (1H), 7.51–6.71 (16H)。

## 実施例 1

[0069] <化合物3-1の合成>

反応容器に前駆体1 3.50g、ビス(ピフェニル-4-イル)アミン 2.42g、酢酸パラジウム65.1mg、トリシクロヘキシルホスフィン(0.6Mトルエン溶液)0.46mL、ナトリウムt-ブトキシド821mg、キシレン50mLを加え、脱気を行った後、加熱、100~115℃で22時間攪拌した。反応液に対し、シリカおよび活性白土を用いた吸着精製操作を2回行った後に濃縮し、得られたクルードにメタノールを加え、析出している固体をろ過により集めた。得られた固体に対しTHF(テトラヒドロフラン)/酢酸エチルによる、晶析を繰り返すことで、化合物3-1の白色粉を3.96g(収率91%)得た。

[0070] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) にて以下の39個の水素原子のシグナルを検出した。

$\delta$  (ppm) = 8.70 (1H), 8.53 (1H), 8.33 (1H), 7.83 (1H), 7.62 (4H), 7.57 (4H), 7.48–7.29 (15H), 7.27 (1H), 7.18–7.07 (7H), 6.72

(2H), 6.71 (2H)。

## 実施例 2

### [0071] <化合物 2-1 の合成>

実施例 1 において、前駆体 1 に代えて前駆体 2 を用い、同様の条件で反応を行い、化合物 2-1 の黄色粉を 1.82 g (収率 37%) 得た。

### [0072] 得られた黄色粉体について NMR を使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) にて以下の 39 個の水素  $\nu$  のシグナルを検出した。

$\delta$  (ppm) = 8.76 (1H), 8.61 (2H), 7.70 (1H), 7.65–7.55 (8H), 7.48–7.30 (17H), 7.20–7.08 (6H), 6.76 (4H)。

## 実施例 3

### [0073] <化合物 2-2 の合成>

実施例 2 において、ビス (ピフェニル-4-イル) アミンに代えて 4-アニリノピフェニルを用い、同様の条件で反応を行い、化合物 2-2 の黄白色粉を 1.65 g (収率 33%) 得た。

### [0074] 得られた黄白色粉体について NMR を使用して構造を同定した。

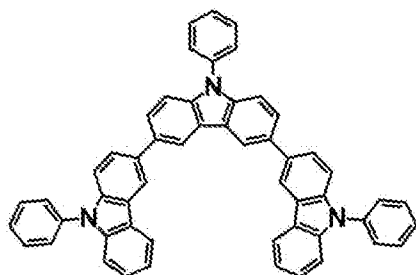
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) にて以下の 35 個の水素原子のシグナルを検出した。

$\delta$  (ppm) = 8.74 (1H), 8.58 (2H), 7.67–7.52 (5H), 7.45–7.26 (16H), 7.18–7.05 (7H), 6.75 (4H)。

### [0075] <ガラス転移温度の測定>

合成した各化合物について、高感度示差走査熱量計 (ブルカー・エイエックスエス製、DSC3100SA) によってガラス転移温度を測定した。また、比較化合物 (EBL-1) および (EBL-2) についても同様にしてガラス転移温度を測定した。ガラス転移温度の測定結果を表 4 にまとめて示す。

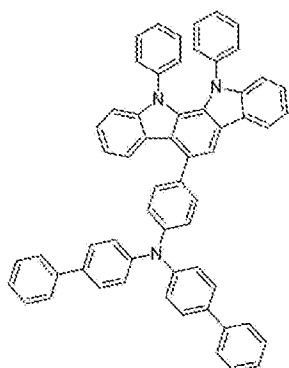
[0076] [化11]



(EBL-1)

特許第4945146号公報の電子ブロッキング材料

[0077] [化12]



(EBL-2)

特開2018-085427号公報の電子ブロッキング材料

[0078] [表4]

化合物	ガラス転移温度 (°C)
化合物3-1	175
化合物2-1	195
化合物2-2	176
比較化合物EBL-1	157
比較化合物EBL-2	171

[0079] 表4に示すように、一般式(1)の構造を有する化合物3-1、化合物2-1、化合物2-2は、いずれもガラス転移温度が175℃以上であり、比較化合物EBL-1、比較化合物EBL-2と比較して高いガラス転移温度を有していた。このことから、一般式(1)で表される化合物は薄膜状態としたときに安定性が高く、一般式(1)で表される化合物を用いることにより、熱安定性に優れた素子の実現できることがわかった。

#### 実施例 4

## [0080] &lt;有機薄膜の作製&gt;

I T O 付き基板の上に、真空蒸着法にて、化合物 3 - 1、化合物 2 - 1、化合物 2 - 2、比較化合物 E B L - 1、比較化合物 E B L - 2 をそれぞれ膜厚 1 0 0 n m に蒸着して、各有機薄膜を作製した。

## [0081] &lt;HOMO準位の測定&gt;

作製した各有機薄膜について、イオン化ポテンシャル測定装置（住友重機械工業株式会社、P Y S - 2 0 2）によってHOMOのエネルギー準位（HOMO準位）を測定した。測定されたHOMO準位の絶対値を表5にまとめて示す。

## [0082] [表5]

化合物	HOMO準位 (eV)
化合物 3 - 1	5. 4 9
化合物 2 - 1	5. 4 0
化合物 2 - 2	5. 4 1
比較化合物 E B L - 1	5. 4 2
比較化合物 E B L - 2	5. 5 2

[0083] 表5に示すように、化合物 3 - 1、化合物 2 - 1、化合物 2 - 2 の H O M O 準位の絶対値は 5. 4 ~ 5. 5 e V であり、カルバゾール化合物などの正孔輸送材料が持つ H O M O 準位と同等であった。このことから、一般式 ( 1 ) で表される化合物が、良好な正孔輸送能力を有することが確認された。

[0084] また、作製した各有機薄膜について紫外可視分光高度計（日立製作所株式会社、U - 3 0 0 0）を使用して吸収スペクトルを測定し、そのスペクトルの吸収端および上記HOMO準位からギャップを求め、LUMO準位を算出した。LUMO準位の絶対値を表6に示す。

## [0085] [表6]

化合物	LUMO準位 (eV)
化合物 3 - 1	2. 4 4
化合物 2 - 1	2. 5 2
化合物 2 - 2	2. 5 2
比較化合物 E B L - 1	1. 9 3
比較化合物 E B L - 2	2. 4 0

[0086] これら化合物のLUMO準位は陽極に使用される電極のフェルミ準位はより十分に小さく（例えばITO：4.7 eV、金：5.1 eV）程度であり、電子ブロッキング性能を有することが確認された。

[0087] <正孔移動度測定用の素子の作製>

また、ITO付きガラス基板上に、真空蒸着法にて、化合物3-1、化合物2-1、化合物2-2、比較化合物EBL-1、比較化合物EBL-2をそれぞれ膜厚3~4 μmで蒸着して、各有機薄膜を形成した。続いて、各有機薄膜の上に、アルミニウムを膜厚100 nmに蒸着して電極を形成することにより、正孔移動度測定用の素子を作製した。

[0088] <正孔移動度の測定>

水分や酸素の吸着による劣化を防止するため、有機EL用水分ゲッターシートを貼り付けたガラスキャップを用意し、作製した各素子を、窒素雰囲気下、ガラスキャップで封止した。このガラス封止した各素子について、過渡光電流測定装置により、下記の測定条件で正孔移動度を測定した。測定結果を表7にまとめて示す。

[0089] (測定条件)

装置：タイムオブフライト測定装置TOF-401（オプテル社製）

励起光源：窒素レーザー（337.1 nm）

光パルス幅：1 nsec以下

測定面積：0.04 cm<sup>2</sup>

試料温度：25℃

負荷抵抗：50 Ω

電界強度：0.25 MV/cm

[0090] [表7]

化合物	正孔移動度 (cm <sup>2</sup> /Vs)
化合物3-1	2.8×10 <sup>-4</sup>
化合物2-1	4.9×10 <sup>-4</sup>
化合物2-2	1.3×10 <sup>-4</sup>
比較化合物EBL-1	8.2×10 <sup>-5</sup>
比較化合物EBL-2	8.2×10 <sup>-5</sup>

[0091] 表7に示すように、化合物3-1、化合物2-1、化合物2-2の正孔移動度は、 $1.3 \times 10^{-4} \sim 4.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、比較化合物EBL-1、比較化合物EBL-2の正孔移動度よりも優れていた。

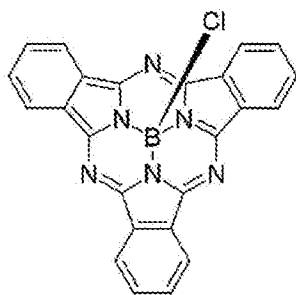
### 実施例 5

[0092] <受光素子の作製>

本実施例では、透明陽極2としてのITO電極が形成されたガラス基板1の上に、電子ブロッキング層3、光電変換層4、金属陰極5の順に蒸着して、図1の層構成を有する受光素子を作製した。ここで、蒸着は0.0001 Pa以下の減圧条件下で行った。

[0093] 具体的には、まず、ITO付きガラス基板1に、イソプロピルアルコール中にて超音波洗浄を20分間行った後、200℃に加熱したホットプレート上にて10分間乾燥し、さらに、UVオゾン処理を15分間行った。このITO付きガラス基板の上に、化合物3-1を、膜厚が5 nmとなるように蒸着して電子ブロッキング層3を形成し、この上に、SubPC (p型半導体) とC60 (n型半導体) とを二元蒸着して膜厚200 nmの光電変換層4を形成した。このとき、化合物の蒸着速度比はSubPC : C60 = 50 : 50とした。この光電変換層4の上に、金を膜厚100 nmに蒸着して金属陰極5を形成し、受光素子1とした。

[0094] [化13]



(SubPC)



(C60)

[0095] 電子ブロッキング層3の材料として化合物3-1の代わりに化合物2-1、化合物2-2、比較化合物EBL-2を用いた以外は、同様にして順に受光素子2、受光素子3、比較受光素子1を作製した。

[0096] <受光素子の評価>

作製した各受光素子の分光感度および明電流を、分光感度測定装置を用いて、下記測定条件により測定した。測定時の特定波長における照射強度は、Siフォトダイオード（S1337-1010BQ、浜松フォトニクス社製）を用いて校正した。暗電流については、受光素子への分光放射強度をゼロにして、同様のバイアス条件で電流値を測定した。この測定結果を表8に示す。

## [0097] (測定条件)

装置：分光感度測定装置SM-250A（分光計器社製）

光源：キセノン150W

分光放射照度：2.0mW/cm<sup>2</sup>（550nm）

有効照射面積：10×10mm

受光面積：0.04cm<sup>2</sup>

面内不均一性：±5%以内

ソースメータ：ケースレー2635B（KEITHLEY社製）

印加バイアス：-1~-3V

## [0098] [表8]

	電子プロシキフ層	測定内容	Bias Voltage		
			-1V	-2V	-3V
素子1	化合物3-1	Dark Current (A/cm <sup>2</sup> )	-3.7E-10	-1.8E-09	-6.7E-09
		Photo Current (A/cm <sup>2</sup> )	-5.9E-04	-7.9E-04	-1.6E-03
		EQE (%)	37	56	67
素子2	化合物2-1	Dark Current (A/cm <sup>2</sup> )	-3.1E-10	-1.5E-09	-5.7E-09
		Photo Current (A/cm <sup>2</sup> )	-6.0E-04	-8.0E-04	-1.6E-03
		EQE (%)	37	56	67
素子3	化合物2-2	Dark Current (A/cm <sup>2</sup> )	-4.2E-10	-2.0E-09	-7.6E-09
		Photo Current (A/cm <sup>2</sup> )	-6.2E-04	-8.1E-04	-1.8E-03
		EQE (%)	38	56	68
比較素子1	比較化合物EBL-2	Dark Current (A/cm <sup>2</sup> )	-5.4E-10	-2.6E-09	-9.9E-09
		Photo Current (A/cm <sup>2</sup> )	-3.6E-04	-6.1E-04	-9.0E-04
		EQE (%)	34	52	61

[0099] 表8に示すように、-3V印加時における暗電流は、比較受光素子1の一

9.  $9 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$  に対して、受光素子 1～3 では  $-5.7 \times 10^{-9} \sim -7.6 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$  と低い値となっている。また  $-3 \text{ V}$  印加時の変換効率  $\text{EQE}$  においても、比較受光素子 1 の 61% に対して、受光素子 1～3 では 67～68% と向上している。素子における  $-1 \text{ V}$  および  $-2 \text{ V}$  のバイアス印加時にも、受光素子 1～3 は比較受光素子 1 の素子と比べ、低い暗電流と高い変換効率  $\text{EQE}$  が示されている。このことは、本発明の化合物の高い電子ブロッキング性と良好な正孔輸送性により、受光素子の暗電流特性と変換効率を大幅に改善できることを示している。

[0100] 以上の結果から明らかなように、本発明の化合物は、有機光電変換素子のブロッキング層に必要な HOMO 準位、高い耐熱性、十分な高移動度を有しており、特に受光素子用材料として好適に使用できる。

### 産業上の利用可能性

[0101] 本発明の化合物は電子ブロッキング材料として有用である。例えば撮像素子を構成する受光素子、光センサー、有機太陽電池、有機発光ダイオード、有機トランジスタなどの有機デバイスにおいて、本発明の化合物を含む有機薄膜を電子ブロッキング層として用いることにより、耐熱性と暗電流特性、光電変換効率等のデバイス特性を改善することができる。このため、本発明は産業上の利用可能性が高い。

### 符号の説明

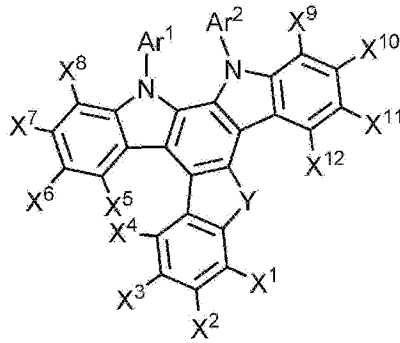
- [0102] 1 ガラス基板  
2 透明陽極  
3 電子ブロッキング層  
4 光電変換層  
5 陰極  
L 光

## 請求の範囲

[請求項1]

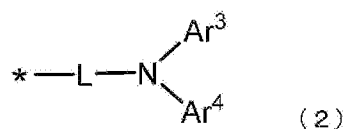
下記一般式（1）で表される化合物。

[化1]



（一般式（1）中、YはOまたはSを表す。X<sup>1</sup>～X<sup>12</sup>は、相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、または、置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよいが、X<sup>1</sup>～X<sup>4</sup>のうちの1個は下記一般式（2）で表される基である。

[化2]

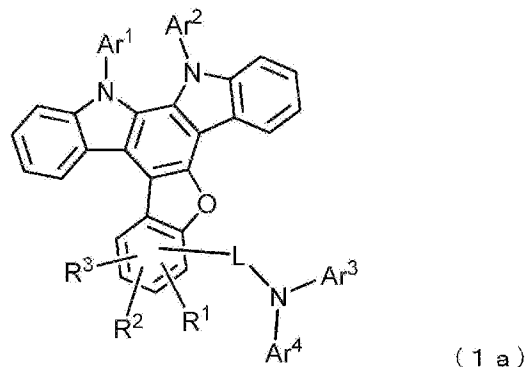


\*は結合位置を表す。Lは単結合、置換もしくは無置換の芳香族炭化

水素基、または、置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表す。Ar<sup>1</sup>～Ar<sup>4</sup>は、相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表す。また、Lの一部とAr<sup>3</sup>の一部、Lの一部とAr<sup>4</sup>の一部、Ar<sup>3</sup>の一部とAr<sup>4</sup>の一部は、それぞれ、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。）

[請求項2] 下記一般式(1a)で表される、請求項1に記載の化合物。

[化3]



(一般式(1a)中、Ar<sup>1</sup>～Ar<sup>4</sup>は、相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表し、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は、相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、または、置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、単結合、置換もしくは無置換の

メチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。Lは単結合、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表す。Lの一部とAr<sup>3</sup>の一部、Lの一部とAr<sup>4</sup>の一部、Ar<sup>3</sup>の一部とAr<sup>4</sup>の一部は、それぞれ、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

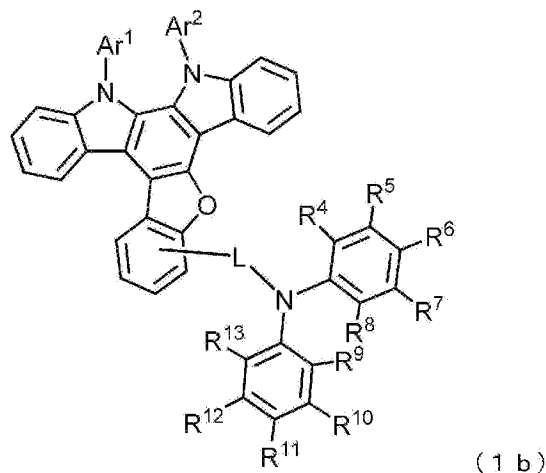
## [請求項3]

前記一般式(1a)中のAr<sup>1</sup>~Ar<sup>4</sup>が、相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表し、R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>が、相互に同一でも異なってもよく、水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは無置換の複素芳香族炭化水素基であり、Lは単結合、または、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基であり、また、Lの一部とAr<sup>3</sup>の一部、Lの一部とAr<sup>4</sup>の一部、Ar<sup>3</sup>の一部とAr<sup>4</sup>の一部は、それぞれ、単結合を介して互いに結合して環を形成してもよい、請求項2に記載の化合物。

## [請求項4]

下記一般式(1b)で表される、請求項1に記載の化合物。

## [化4]

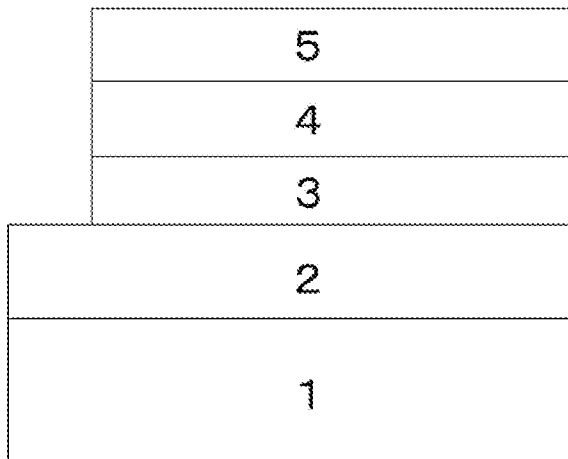


(一般式(1b)中、Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>は、相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表し、Lは単結合、置換もしくは無

置換の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表す。R<sup>4</sup>～R<sup>13</sup>は、相互に同一でも異なっていてもよく、水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは無置換の複素芳香族炭化水素基を表す。Lの一部とR<sup>4</sup>、Lの一部とR<sup>13</sup>、R<sup>8</sup>とR<sup>9</sup>は、それぞれ互いに結合して、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子となり環を形成してもよい。）

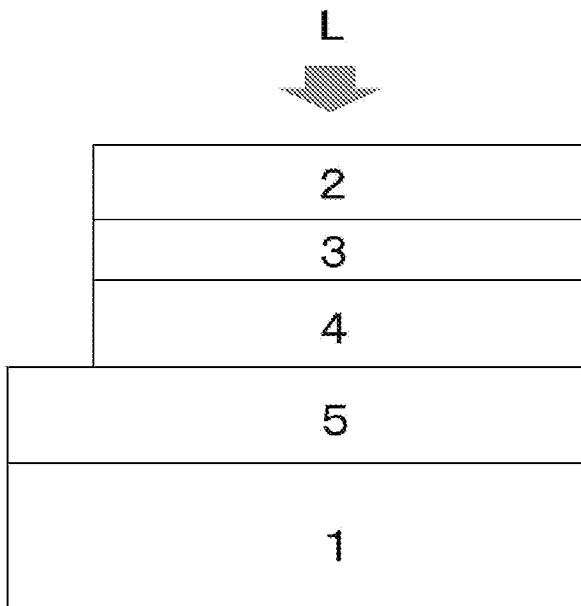
- [請求項5] ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が170℃以上である、請求項1に記載の化合物。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の化合物からなる電子ブロッキング材料。
- [請求項7] 請求項1～5のいずれか1項に記載の化合物を含む有機薄膜。
- [請求項8] 請求項7に記載の有機薄膜を含む、光電変換素子。
- [請求項9] 前記有機薄膜が電子ブロッキング層である、請求項8に記載の光電変換素子。
- [請求項10] 受光素子である、請求項8に記載の光電変換素子。

[図1]



L

[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/033437

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C07D 491/147</i> (2006.01)i; <i>H10K 30/50</i> (2023.01)i; <i>H10K 30/60</i> (2023.01)i; <i>H10K 30/86</i> (2023.01)i FI: C07D491/147 CSP; H10K30/86; H10K30/50; H10K30/60		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D491/147; H10K30/50; H10K30/60; H10K30/86		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/099507 A1 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.) 02 July 2015 (2015-07-02) entire text	1-10
A	WO 2020/145693 A1 (LG CHEM, LTD.) 16 July 2020 (2020-07-16) entire text	1-10
A	KR 10-2020-0119039 A (DUK SAN NEOLUX CO., LTD.) 19 October 2020 (2020-10-19) entire text	1-10
A	CN 113248532 A (ZHEJIANG HUAXIAN PHOTOELECTRIC TECHNOLOGY CO., LTD.) 13 August 2021 (2021-08-13) entire text	1-10
A	KR 10-2020-0086619 A (DUK SAN NEOLUX CO., LTD.) 17 July 2020 (2020-07-17) entire text	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>22 November 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>05 December 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

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

International application No. <b>PCT/JP2023/033437</b>
---

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2015/099507	A1	02 July 2015	WO	2016/052835	A1	
				JP	2017-502509	A	
				KR	10-1478990	B	
				CN	105829320	A	
				CN	110078742	A	
				TW	201542559	A	
				KR	10-2016-0037734	A	
				KR	10-1478990	B1	
-----							
WO	2020/145693	A1	16 July 2020	CN	113056471	A	
				KR	10-2020-0086646	A	
-----							
KR	10-2020-0119039	A	19 October 2020	(Family: none)			
-----							
CN	113248532	A	13 August 2021	(Family: none)			
-----							
KR	10-2020-0086619	A	17 July 2020	(Family: none)			
-----							

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07D 491/147(2006.01)i; H10K 30/50(2023.01)i; H10K 30/60(2023.01)i; H10K 30/86(2023.01)i FI: C07D491/147 CSP; H10K30/86; H10K30/50; H10K30/60		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C07D491/147; H10K30/50; H10K30/60; H10K30/86 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 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2015/099507 A1 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.) 02.07.2015 (2015 - 07 - 02) 全文	1-10
A	WO 2020/145693 A1 (LG CHEM, LTD.) 16.07.2020 (2020 - 07 - 16) 全文	1-10
A	KR 10-2020-0119039 A (DUK SAN NEOLUX CO., LTD.) 19.10.2020 (2020 - 10 - 19) 全文	1-10
A	CN 113248532 A (ZHEJIANG HUAXIAN PHOTOELECTRIC TECHNOLOGY CO., LTD.) 13.08.2021 (2021 - 08 - 13) 全文	1-10
A	KR 10-2020-0086619 A (DUK SAN NEOLUX CO., LTD.) 17.07.2020 (2020 - 07 - 17) 全文	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	22. 11. 2023	国際調査報告の発送日 05. 12. 2023
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）  早川 裕之 4P 4500  電話番号 03-3581-1101 内線 3492	

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/JP2023/033437

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2015/099507	A1	02.07.2015	WO	2016/052835	A1	
				JP	2017-502509	A	
				KR	10-1478990	B	
				CN	105829320	A	
				CN	110078742	A	
				TW	201542559	A	
				KR	10-2016-0037734	A	
				KR	10-1478990	B1	
-----							
WO	2020/145693	A1	16.07.2020	CN	113056471	A	
				KR	10-2020-0086646	A	
-----							
KR	10-2020-0119039	A	19.10.2020	(ファミリーなし)			
-----							
CN	113248532	A	13.08.2021	(ファミリーなし)			
-----							
KR	10-2020-0086619	A	17.07.2020	(ファミリーなし)			
-----							