

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】令和6年6月18日(2024.6.18)

【国際公開番号】WO2023/054346

【出願番号】特願2023-551518(P2023-551518)

【国際特許分類】

H 1 0 K 3 0 / 6 0 (2 0 2 3 . 0 1)

H 1 0 K 3 0 / 3 0 (2 0 2 3 . 0 1)

H 1 0 K 8 5 / 6 0 (2 0 2 3 . 0 1)

H 1 0 K 8 5 / 2 0 (2 0 2 3 . 0 1)

C 0 7 D 2 0 9 / 9 6 (2 0 0 6 . 0 1)

C 0 7 D 2 0 9 / 1 2 (2 0 0 6 . 0 1)

C 0 7 D 4 0 1 / 0 6 (2 0 0 6 . 0 1)

C 0 7 D 4 0 9 / 0 6 (2 0 0 6 . 0 1)

H 1 0 K 3 0 / 8 5 (2 0 2 3 . 0 1)

H 1 0 K 3 0 / 8 6 (2 0 2 3 . 0 1)

C 0 9 B 2 3 / 1 0 (2 0 0 6 . 0 1)

10

【 F I 】

H 1 0 K 3 0 / 6 0

H 1 0 K 3 0 / 3 0

H 1 0 K 8 5 / 6 0

H 1 0 K 8 5 / 2 0

C 0 7 D 2 0 9 / 9 6

C 0 7 D 2 0 9 / 1 2

C 0 7 D 4 0 1 / 0 6

C 0 7 D 4 0 9 / 0 6

H 1 0 K 3 0 / 8 5

H 1 0 K 3 0 / 8 6

C 0 9 B 2 3 / 1 0

20

30

【手続補正書】

【提出日】令和6年3月14日(2024.3.14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

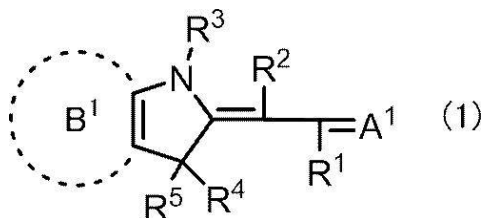
【特許請求の範囲】

【請求項1】

40

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

【化1】



式(1)中、R¹及びR²は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。

50

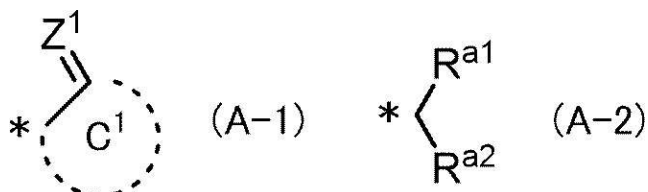
R^3 は、置換基を有していてもよい分子量 160 以下の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表す。

R^4 及び R^5 は、各々独立に、置換基を表す。なお、 R^4 及び R^5 は、互いに結合して環を形成していてもよい。但し、 R^3 が、置換基を有していてもよい分子量 160 以下の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表す場合、 R^4 及び R^5 は、各々独立に、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、若しくは、置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表すか、又は、 R^4 及び R^5 は、互いに結合して、環員原子として酸素原子を含まない環を形成する。

A^1 は、式 (A-1) で表される基又は式 (A-2) で表される基を表す。

10

【化 2】



式 (A-1) 中、* は結合位置を表す。

C^1 は、少なくとも 2 つの炭素原子を含む、置換基を有していてもよい環を表す。

Z^1 は、酸素原子、硫黄原子、 $=NR^{Z1}$ 、又は $=CR^{Z2}R^{Z3}$ を表す。 R^{Z1} は、水素原子又は置換基を表す。 R^{Z2} 及び R^{Z3} は、各々独立に、シアノ基、 $-SO_2R^{Z4}$ 、 $-COOR^{Z5}$ 、又は $-COR^{Z6}$ を表す。 R^{Z4} 、 R^{Z5} 、及び R^{Z6} は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表す。

20

式 (A-2) 中、* は結合位置を表す。

R^{a1} 及び R^{a2} は、各々独立に、シアノ基、 $-SO_2R^{b1}$ 、 $-COOR^{b2}$ 、又は、 $-COR^{b3}$ を表す。 R^{b1} 、 R^{b2} 、及び R^{b3} は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は、置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表す。

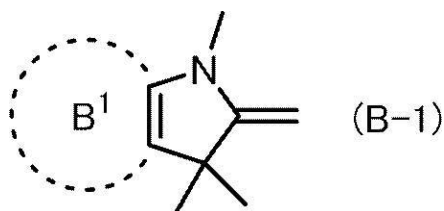
B^1 は、置換基を有するベンゼン環を表す。但し、 B^1 は、下記条件 B X を満たす。

30

< 条件 B X >

式 (B-1) で表される化合物に対して、量子化学計算ソフトウェア Gaussian 09 での密度汎関数計算 B3LYP/6-31G(d) による構造最適化計算を実施して得られる HOMO エネルギーが、 $-4.80 eV$ 未満である。

【化 3】



40

式 (B-1) 中の B^1 は、置換基を有するベンゼン環を表す。なお、式 (B-1) 中の B^1 は、式 (1) 中の B^1 と同一である。

【請求項 2】

前記 B^1 において、前記置換基が、ハメットの置換基定数 p が 0.05 以下の置換基を含まない、請求項 1 に記載の光電変換素子。

【請求項 3】

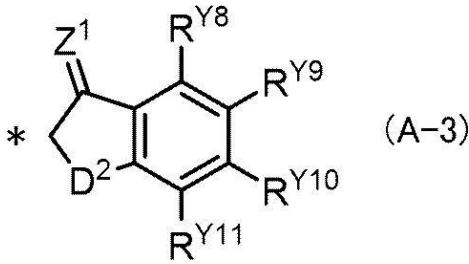
前記 A^1 が、前記式 (A-1) で表される基を表す、請求項 1 又は 2 に記載の光電変換素子。

【請求項 4】

50

前記 A¹ が、式 (A-3) で表される基を表す、請求項 1 又は 2 に記載の光電変換素子。

【化 4】



10

式 (A-3) 中、* は結合位置を表す。

Z¹ は、酸素原子、硫黄原子、=NR^{Z1}、又は =CR^{Z2}R^{Z3} を表す。R^{Z1} は、水素原子又は置換基を表す。R^{Z2} 及び R^{Z3} は、各々独立に、シアノ基、-SO₂R^{Z4}、-COOR^{Z5}、又は -COR^{Z6} を表す。R^{Z4}、R^{Z5}、及び R^{Z6} は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表す。

D² は、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-CS-、-C(=NR^{D1})-、又は -C(=CR^{D2}R^{D3})- を表す。

R^{D1} は、水素原子又は置換基を表す。R^{D2} 及び R^{D3} は、各々独立に、シアノ基、-SO₂R^{D6}、-COOR^{D7}、又は -COR^{D8} を表す。R^{D6}、R^{D7}、及び R^{D8} は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表す。

20

R^{Y8} ~ R^{Y11} は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。また、R^{Y8} と R^{Y9}、R^{Y9} と R^{Y10}、及び、R^{Y10} と R^{Y11} は、互いに結合して環を形成してもよい。

【請求項 5】

前記 Z¹ が酸素原子である、請求項 1 又は 2 に記載の光電変換素子。

【請求項 6】

前記光電変換膜が、更に、n 型有機半導体を含み、

前記光電変換膜が、前記式 (1) で表される化合物と、前記 n 型有機半導体とが混合された状態で形成するバルクヘテロ構造を有する、請求項 1 又は 2 に記載の光電変換素子。

30

【請求項 7】

前記 n 型有機半導体が、フラレン及びその誘導体からなる群より選択されるフラレン類を含む、請求項 6 に記載の光電変換素子。

【請求項 8】

前記光電変換膜が、更に、p 型有機半導体を含む、請求項 1 又は 2 に記載の光電変換素子。

【請求項 9】

前記光電変換膜が、更に色素を含む、請求項 1 又は 2 に記載の光電変換素子。

【請求項 10】

前記導電性膜と前記透明導電性膜の間に、前記光電変換膜の他に 1 種以上の中間層を有する、請求項 1 又は 2 に記載の光電変換素子。

40

【請求項 11】

請求項 1 又は 2 に記載の光電変換素子を有する、撮像素子。

【請求項 12】

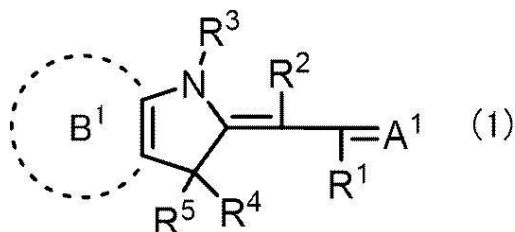
請求項 1 又は 2 に記載の光電変換素子を有する、光センサ。

【請求項 13】

式 (1) で表される化合物。

50

【化5】



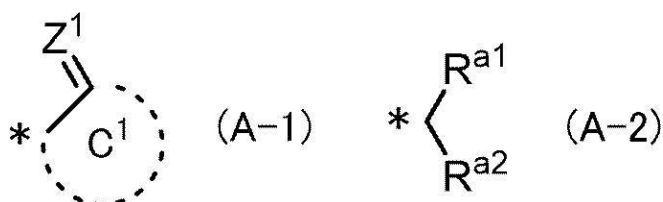
式(1)中、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。

R^3 は、置換基を有していてもよい分子量160以下の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表す。

R^4 及び R^5 は、各々独立に、置換基を表す。なお、 R^4 及び R^5 は、互いに結合して環を形成していてもよい。但し、 R^3 が、置換基を有していてもよい分子量160以下の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表す場合、 R^4 及び R^5 は、各々独立に、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、若しくは、置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表すか、又は、 R^4 及び R^5 は、互いに結合して、環員原子として酸素原子を含まない環を形成する。

A^1 は、式(A-1)で表される基又は式(A-2)で表される基を表す。

【化6】



式(A-1)中、*は結合位置を表す。

C^1 は、少なくとも2つの炭素原子を含む、置換基を有していてもよい環を表す。

Z^1 は、酸素原子、硫黄原子、 $=NR^{Z1}$ 、又は $=CR^{Z2}R^{Z3}$ を表す。 R^{Z1} は、水素原子又は置換基を表す。 R^{Z2} 及び R^{Z3} は、各々独立に、シアノ基、 $-SO_2R^{Z4}$ 、 $-COOR^{Z5}$ 、又は $-COR^{Z6}$ を表す。 R^{Z4} 、 R^{Z5} 、及び R^{Z6} は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表す。

式(A-2)中、*は結合位置を表す。

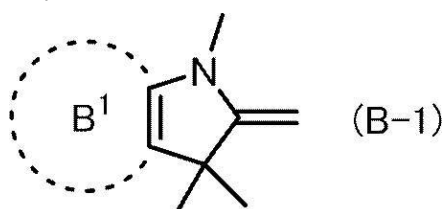
R^{a1} 及び R^{a2} は、各々独立に、シアノ基、 $-SO_2R^{b1}$ 、 $-COOR^{b2}$ 、又は、 $-COR^{b3}$ を表す。 R^{b1} 、 R^{b2} 、及び R^{b3} は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は、置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表す。

B^1 は、置換基を有するベンゼン環を表す。但し、 B^1 は、下記条件BXを満たす。

<条件BX>

式(B-1)で表される化合物に対して、量子化学計算ソフトウェアGaussian 09での密度汎関数計算B3LYP/6-31G(d)による構造最適化計算を実施して得られるHOMOエネルギーが、 -4.80 eV 未満である。

【化7】



10

20

30

40

50

式 (B - 1) 中の B^1 は、置換基を有するベンゼン環を表す。なお、式 (B - 1) 中の B^1 は、式 (1) 中の B^1 と同一である。

【請求項 1 4】

前記 B^1 において、前記置換基が、ハメットの置換基定数 p が 0 . 0 5 以下の置換基を含まない、請求項 1 3 に記載の化合物。

【請求項 1 5】

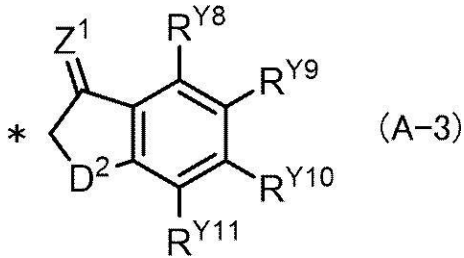
前記 A^1 が、前記式 (A - 1) で表される基を表す、請求項 1 3 又は 1 4 に記載の化合物。

【請求項 1 6】

前記 A^1 が、式 (A - 3) で表される基を表す、請求項 1 3 又は 1 4 に記載の化合物。

10

【化 8】



式 (A - 3) 中、* は結合位置を表す。

20

Z^1 は、酸素原子、硫黄原子、 $=NR^{Z1}$ 、又は $=CR^{Z2}R^{Z3}$ を表す。 R^{Z1} は、水素原子又は置換基を表す。 R^{Z2} 及び R^{Z3} は、各々独立に、シアノ基、 $-SO_2R^{Z4}$ 、 $-COOR^{Z5}$ 、又は $-COR^{Z6}$ を表す。 R^{Z4} 、 R^{Z5} 、及び R^{Z6} は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表す。

D^2 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-C(=NR^{D1})-$ 、又は $-C(=CR^{D2}R^{D3})-$ を表す。

R^{D1} は、水素原子又は置換基を表す。 R^{D2} 及び R^{D3} は、各々独立に、シアノ基、 $-SO_2R^{D6}$ 、 $-COOR^{D7}$ 、又は $-COR^{D8}$ を表す。 R^{D6} 、 R^{D7} 、及び R^{D8} は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表す。

30

$R^{Y8} \sim R^{Y11}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。また、 R^{Y8} と R^{Y9} 、 R^{Y9} と R^{Y10} 、及び、 R^{Y10} と R^{Y11} は、互いに結合して環を形成してもよい。

【請求項 1 7】

前記 Z^1 が酸素原子である、請求項 1 3 又は 1 4 に記載の化合物。

40

50