(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
2025年1月23日(23.01.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/018227 A1

(51) 国際特許分類:
H10K 30/60 (2023.01) *H10K 30/86* (2023.01)
C07D 487/04 (2006.01) *H10K 85/60* (2023.01)
H10K 30/30 (2023.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/024782

(22) 国際出願日： 2024年7月9日(09.07.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

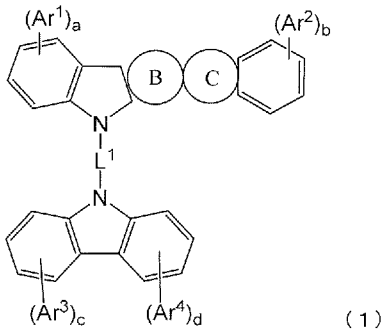
(30) 優先権データ：
特願 2023-116155 2023年7月14日(14.07.2023) JP

(71) 出願人: 日鉄ケミカル＆マテリアル株式会社(**NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目１３番１号 Tokyo (JP).

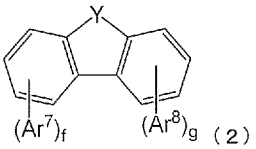
(72) 発明者: 林 健太郎 (**HAYASHI Kentaro**); 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目１３番１号 日鉄ケミカル＆マテリアル株式会社内 Tokyo (JP). 井上 棟智(**INOUE Munetomo**); 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目１３番１号 日鉄ケミカル＆マテリアル株式会社内 Tokyo (JP). 吉田 和成(**YOSHIDA Kazunari**); 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目１３番１号 日鉄ケミカル＆マテリアル株式会社内 Tokyo (JP). 成田 昌弘(**NARITA Masahiro**); 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目１３番１号 日鉄ケミカル＆マテリアル株式会社内 Tokyo (JP). 前田 桃花(**MAEDA Momoka**); 〒1030027 東京都

(54) **Title:** PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT MATERIAL, AND PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT USING SAME

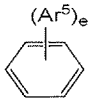
(54) 発明の名称： 光電変換素子用材料及びこれを用いた光電変換素子



（１）



（２）



（１Ｂ）



（１Ｃ）

(57) **Abstract:** The present invention provides: a material which enables a photoelectric conversion element for image pickup to have higher sensitivity and higher resolution; and a photoelectric conversion element for image pickup using the same. Specifically, provided are: an image-pickup photoelectric conversion element material comprising a compound represented by general formula (1); and a photoelectric conversion element including said photoelectric conversion element material. L^1 represents a C6-18 aromatic hydrocarbon group or the like, ring B represents a 6-membered ring represented by (1B), ring C represents a 5-membered ring represented by (1C), X

WO 2025/018227 A1

［続葉有］

中央区日本橋一丁目１３番１号 日鉄ケミカル＆マテリアル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人:佐々木 一也，外(SASAKI Kazuya et al.); 〒1030001 東京都中央区日本橋小伝馬町６番１０号 丸森ビル７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)）

represents N-Ar^{6} or the like, and Ar^{1} to Ar^{6} represent a C6-18 aromatic hydrocarbon group or the like. However, Ar^{6} includes one or more structures represented by general formula (2). a to e represent the number of substitutions, a to d represent an integer of 0-4, and e represents an integer of 0-2. Y is N-Ar^{9} or the like, and Ar^{7} to Ar^{11} are a C6-18 aromatic hydrocarbon group or the like. f and g represent the number of substitutions, and represent an integer of 0-4.

(57) 要約：撮像用の光電変換素子の高感度、高解像度化を実現する材料、及びこれを用いた撮像用の光電変換素子を提供する。 具体的には、下記一般式（１）で表される化合物からなる撮像用の光電変換素子用材料、及び該光電変換素子用材料を含む光電変換素子である。 Ｌ^{1}は炭素数６～１８の芳香族炭化水素基等を表し、環Ｂは、（１Ｂ）で表される６員環を、環Ｃは、（１Ｃ）で表される５員環を表し、ＸはＮ-Ａｒ^{6}等を表し、Ａｒ^{1}～Ａｒ^{6}は炭素数６～１８の芳香族炭化水素基等を表す。ただし、Ａｒ^{6}は下記一般式（２）で表される構造を一つ以上含む。ａ～ｅは置換数を表し、ａ～ｄは０～４の整数を表し、ｅは０～２の整数を表す。 ＹはＮ-Ａｒ^{9}等を表し、Ａｒ^{7}～Ａｒ^{11}は炭素数６～１８の芳香族炭化水素基等である。ｆ、ｇは置換数を表し、０～４の整数を表す。

明　細　書

発明の名称 ： 光電変換素子用材料及びこれを用いた光電変換素子

技術分野

[0001]　本発明は、光電変換素子用材料とそれを用いた光電変換素子に関するものであり、特に撮像デバイスに有用な光電変換素子用材料に関する。

[0002]　近年、有機半導体によって形成された薄膜を用いる有機エレクトロニクスデバイスの開発が進んでいる。例えば、電界発光素子、太陽電池、トランジスタ素子、光電変換素子などが例示できる。特に、これらの中でも、有機物による電界発光素子である有機ＥＬ素子の開発が最も進んでおり、スマートフォンやＴＶなどへの応用が進むと共に、さらなる高機能化を指向する開発が継続的に行われている。

[0003]　その中でも撮像用の光電変換素子は、従来、シリコンなどの無機半導体のP-N接合を用いた素子の開発・実用化が進んでおり、デジタルカメラ、スマートフォン用カメラの高機能化検討、監視用カメラ、自動車用センサーなどへの応用検討が行われているが、これら様々な用途に応じていくための課題として、高感度化、画素微細化（高解像度化）が挙げられている。無機半導体を用いる光電変換素子では、カラー画像を得るために、光電変換素子の受光部上に光の三原色であるＲＧＢに対応したカラーフィルターを配置する方式が主に採用されている。この方式では、ＲＧＢのカラーフィルターを平面上に配置するため、入射光の利用効率や解像度の点で課題があった（非特許文献１，２）。

[0004]　このような光電変換素子の課題の解決策の一つとして、無機半導体の替わりに有機半導体を用いる光電変換素子の開発が行われている（非特許文献１，２）。これは有機半導体が持つ、特定の波長域の光のみを選択的に高感度で吸収できる性質を利用するものであり、光の三原色に対応した有機半導体による光電変換素子を積層することによる高感度化、高解像度化の課題解決が提案されている。また、有機半導体からなる光電変換素子と無機半導体からなる光電変換素子を積層した素子も提案されている（非特許文献３）。

[0005] ここで、有機半導体による光電変換素子は、２枚の電極の間に、有機半導体の薄膜からなる光電変換層を有し、必要に応じて光電変換層と２枚の電極の間に正孔ブロック層及び／または電子ブロック層が配置されることにより構成される素子である。光電変換素子では、光電変換層にて所望の波長を有する光を吸収することにより励起子が生成し、次いで、励起子の電荷分離により正孔と電子が生じる。その後、正孔と電子が各電極に移動することにより、光を電気信号に変換している。この過程を促進することを目的に、両電極間にはバイアス電圧を印加する手法が一般的に用いられているが、バイアス電圧を印加することにより生じる両電極からのリーク電流の低減が課題の一つとなる。このようなことから、光電変換素子内での正孔や電子の移動を制御することが、光電変換素子の特性発現の鍵となっていると言える。

[0006] 光電変換素子の各層に用いられる有機半導体はＰ型有機半導体とＮ型有機半導体に大別でき、Ｐ型有機半導体は正孔輸送性材料、Ｎ型有機半導体は電子輸送性材料として用いられる。光電変換素子内での正孔と電子の移動を制御するため、適切な物性、例えば、正孔移動度、電子移動度、最高被占軌道（ＨＯＭＯ）のエネルギー値、最低空軌道（ＬＵＭＯ）のエネルギー値を有する有機半導体の開発が種々行われているが、十分な特性を有しているとは言えない状況である。

[0007] また、有機電界発光素子や、有機太陽電池の正孔輸送材料や電子阻止材料として優れる化合物が種々開示されているが、これらが撮像用の正孔輸送材料や電子阻止材料として優れているとは限らない。具体的には、撮像用の光電変換素子の正孔輸送材料に求められる重要な特性の一つとして、例えば、カメラが暗所において鮮明な撮像を行うためには、シャッターを閉じた状態の電流値とシャッターを開いた状態の電流値の差（明暗比）を大きくすることが重要となるため、暗所での電流値は低いほど好ましく、明所での電流値は高いほど好ましい。つまり「明暗比が高い」ことが重要になる。

一方、有機電界発光素子においては、一定電流を流すために必要な電圧、発光効率、素子寿命等が改善の対象となる特性であり、撮像用の光電変換素

子とは求められる特性が大きく異なる。

また、有機太陽電池は、暗所／明所の双方において、発生電流量が多いことが重要であり、暗所の電流値が低い方が好ましい撮像用の光電変換素子とは要求される特性が異なる。以上のように、有機電界発光素子や有機太陽電池の正孔輸送材料や電子阻止材料と、撮像用の光電変換素子の正孔輸送材料や電子阻止材料では、必要とされる特性が異っているため、有機電界発光素子や有機太陽電池の正孔輸送材料電子阻止材料として優れる材料が、撮像用光電変換素子の正孔輸送材料電子阻止材料として優れるかどうかは、実験により確認するまでは明らかではない。

[0008] 特許文献１では、光電変換層にP型有機半導体としてキナクリドン、N型有機半導体としてサブフタロシアニンクロライド、光電変換層と電極との間に配置される第一バッファ層にインドロカルバゾール誘導体を用いる素子が提案されている。

[0009] 特許文献２では、光電変換層と電極との間に配置される電子ブロック層にカルバゾール誘導体を用いる光電変換素子が提案されている。

[0010] 特許文献３、４では、光電変換層と電極との間に配置される電子ブロック層にインドロカルバゾール誘導体を用いる光電変換素子が提案されている。

[0011] 特許文献５、６では、発光層材料として、インドロカルバゾール誘導体を用いた有機EL素子が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開2018-85427号公報

特許文献2：特開2011-228614号公報

特許文献3：WO2022114065

特許文献4：WO2022114067

特許文献5：US20170271598

特許文献6：WO2011099374

非特許文献

[0013] 非特許文献1：NHK技研R&D No.132, pp.4-11(2012.3)

非特許文献2：NHK技研R&D No.174, pp.4-17(2019.3)

非特許文献3：2019 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM), pp.16.6.1-16.6.4(2019)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

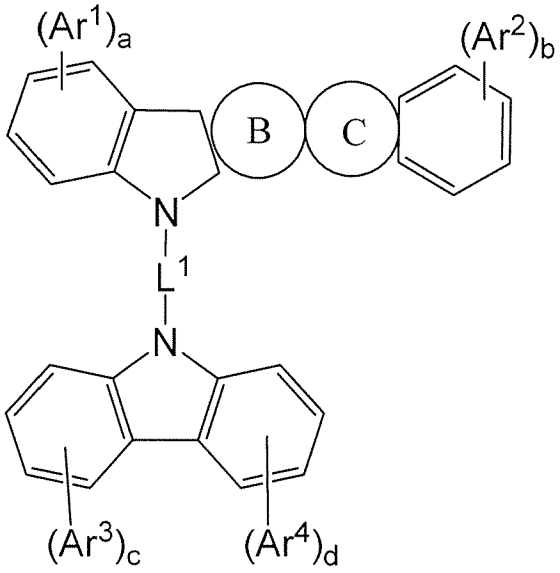
[0014] 撮像用の光電変換素子をデジタルカメラ、スマートフォン用カメラの高機能化や、監視用カメラ、自動車用センサーなどへの応用を進めていくためには、更なる高感度化、高解像度化を実現するための有機化が鍵となる。画像のコントラストを高めるためには、低い暗電流値と高い明電流値を併せ持つ、高い明暗比を示す材料が必要となる。本発明は、このような現状を踏まえ、撮像用の光電変換素子の高感度化、高解像度化を実現する材料、及びこれを用いた撮像用の光電変換素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

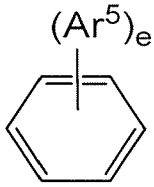
[0015] 本発明者らは、鋭意検討した結果、本発明の化合物を用いることで光電変換素子内の正孔、電子の挙動を制御することができ、高い明暗比を示す光電変換素子を実現することを見出し、本発明を完成するに至った。

[0016] 本発明は、下記一般式（１）で表される化合物からなることを特徴とする光電変換素子用材料である。

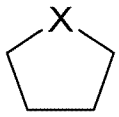
[化1]



（１）



（１Ｂ）

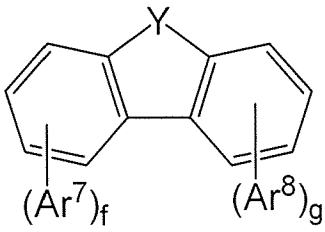


（１Ｃ）

一般式（１）において、Ｌ[1]は、置換若しくは未置換の炭素数６～１８の芳香族炭化水素基、又はこれらの芳香族基が２～６個連結してなる置換若しくは未置換の連結芳香族基を表す。環Ｂは、隣接環と任意の位置で縮合し、式（１Ｂ）で表される６員環を表す。環Ｃは、隣接環と任意の位置で縮合し、式（１Ｃ）で表される５員環を表す。ＸはＯ、Ｓ、Ｎ-Ａｒ[6]で表される。Ａｒ[1]～Ａｒ[6]は、それぞれ独立して、重水素、ハロゲン、炭素数１～２０のアルキル基、置換若しくは未置換の炭素数１２～３６の芳香族アミノ基、置換若しくは未置換の炭素数６～１８の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数３～１８の芳香族複素環基、又はこれらの芳香族基が２～１０個連結してなる置換若しくは未置換の連結芳香族基を表す。ただし、ＸがＮ-Ａｒ[6]で表される場合、Ａｒ[6]は下記一般式（２）で表される構造を一つ以上含む

。ａ～ｅは置換数を表し、a～ｄはそれぞれ独立に０～４の整数を表し、ｅは０～２の整数を表す。

[化2]



（２）

一般式（２）において、Ｙはそれぞれ独立してＮ－Ａｒ[9]、Ｏ、Ｓ、Ｃ－Ａｒ[10]Ａｒ[11]のいずれかで表される。Ａｒ[7]～Ａｒ[11]は、それぞれ独立に、重水素、ハロゲン、炭素数１～２０のアルキル基、置換若しくは未置換の炭素数１２～３６の芳香族アミノ基、置換若しくは未置換の炭素数６～１８の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数３～１８の芳香族複素環基、又はこれらの芳香族基が２～５個連結してなる置換若しくは未置換の連結芳香族基を表す。ｆ、ｇは置換数を表し、それぞれ独立に０～４の整数を表す。なお、Ａｒ[6]に前記一般式（２）を含むとき、前記一般式（１）に記載のＮと結合するのは、Ａｒ[7]～Ａｒ[11]であってもよく、前記式（２）で表される縮合環と直接結合してもよい。なお、前記一般式（１）に記載のNとは、前記式（１Ｃ）で表されるＸがＮ－Ａｒ[6]で表され、このときＡｒ[6]が結合しているNのことを指す。

[0017] 前記一般式（１）で表される光電変換素子用材料は、撮像用の光電変換素子用材料であることが好ましく、前記光電変換素子は撮像用の光電変換素子であるのが好ましい。

[0018] 前記一般式（１）で表される光電変換素子用材料は、密度汎関数計算Ｂ３ＬＹＰ／６－３１Ｇ（ｄ）による構造最適化計算で得られる最高被占軌道（ＨＯＭＯ）のエネルギー準位が－４．３ｅＶ以下であるのが好ましい。また、最低空軌道（ＬＵＭＯ)のエネルギー準位が－２．５ｅＶ以上であることが

好ましい。

[0019] 前記一般式（１）で表される撮像用の光電変換素子用材料は、１×１０$^{-6}$ｃｍ^{2}/Vs以上の正孔移動度を有するのが好ましい。また、前記一般式（１）で表される撮像用の光電変換素子用材料は、非晶質であるのが好ましい。

[0020] 前記一般式（１）で表される撮像用の光電変換素子用材料は、正孔輸送性材料として使用することができる。

[0021] また、本発明は、２枚の電極の間に、光電変換層と電子ブロック層を有する撮像用光電変換素子において、光電変換層、及び電子ブロック層の少なくとも一つの層に、前記一般式（１）で表される撮像用の光電変換素子用材料を含むことを特徴とする撮像用の光電変換素子である。

[0022] 本発明の光電変換素子は、電子ブロック層に前記一般式（１）で表される撮像用の光電変換素子用材料を含むことができ、光電変換層にフラーレン誘導体等のような電子輸送性材料を含むことができる。

発明の効果

[0023] 本発明の光電変換素子は、一般式（１）で表される撮像用の光電変換素子用材料を用いることにより、撮像用の光電変換素子内での正孔や電子の適切な移動を実現できるため、光を電気エネルギーに変換する際のバイアス電圧の印加により生じるリーク電流の低減が可能となり、その結果、低い暗電流値と高い明暗比を実現する光電変換素子を得ることができたと考えられる。よって、本発明の材料は、光電変換膜積層型撮像デバイスの光電変換素子用材料として有用である。

図面の簡単な説明

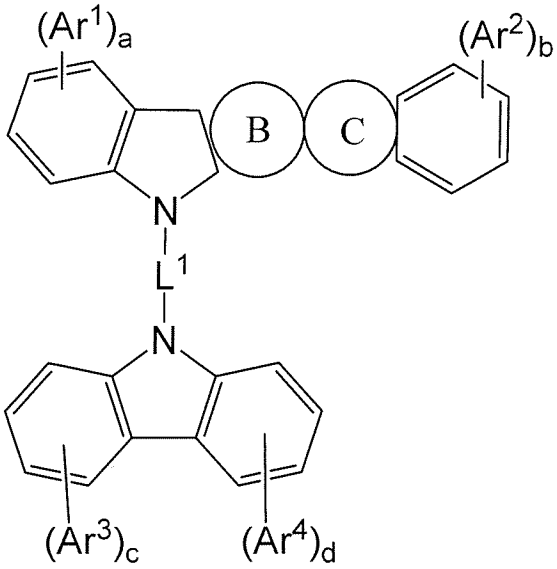
[0024] [図1]本発明で用いられる光電変換素子の構造例を示す断面模式図である。

発明を実施するための形態

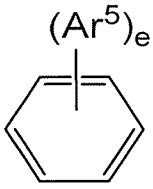
[0025] 本発明の撮像用光電変換素子は、２枚の電極の間に、少なくとも１層の有機層を有しており、光を電気エネルギーに変換する光電変換素子である。その有機層に下記一般式（１）で表される化合物からなる撮像用の光電変換素子用材料を含有する。詳しくは、２枚の電極の間に、光電変換層と電子ブロ

ック層を有する撮像用光電変換素子において、光電変換層、電子ブロック層の少なくとも一つの層に、下記一般式（１）で表される光電変換素子用材料を含有する。以下、一般式（１）で表される化合物からなる撮像用の光電変換素子用材料を単に光電変換素子用材料と言う。また、本発明の材料又は一般式（１）で表される化合物とも言う場合がある。

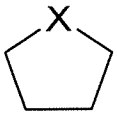
[化3]



（１）



（１Ｂ）



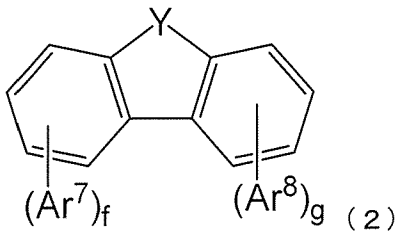
（１Ｃ）

[0026] 前記一般式（１）で表される化合物について、以下に説明する。

[0027] 前記一般式（１）において、Ｌ[1]は、置換若しくは未置換の炭素数６～１８の芳香族炭化水素基、又はこれらの芳香族基が２～６個連結してなる置換若しくは未置換の連結芳香族基を表すが、置換若しくは未置換のフェニル基、

置換若しくは未置換のビフェニル基、又は置換若しくは未置換のターフェニル基であることが好ましく、置換若しくは未置換のフェニル基、置換若しくは未置換のビフェニル基であることがより好ましい。置換若しくは未置換のターフェニル基は直鎖状であっても分岐状であってもよい。環Ｂは、隣接環と任意の位置で縮合し、式（１Ｂ）で表される６員環を表す。環Ｃは、隣接環と任意の位置で縮合し、式（１Ｃ）で表される５員環を表す。ＸはＯ、Ｓ、Ｎ－Ａｒ^{6}のいずれかで表されるが、Ｎ－Ａｒ^{6}で表されることが好ましい。ａ～ｅは置換数を表し、ａ～ｄはそれぞれ独立に０～４の整数を表し、ｅは０～２の整数を表すが、いずれも０であることが好ましい。ただし、Ａｒ^{6}は下記一般式（２）で表される構造を一つ以上含む。

[化4]



（２）

[0028] 前記一般式（２）において、Ｙはそれぞれ独立してＮ－Ａｒ^{9}、Ｏ、Ｓ、Ｃ－Ａｒ^{10}Ａｒ^{11}のいずれかで表されるが、Ｎ－Ａｒ^{9}、Ｏ、Ｓであることが好ましい。ｆ、ｇは置換数を表し、それぞれ独立に０～４の整数を表すが、いずれも０であることが好ましい。

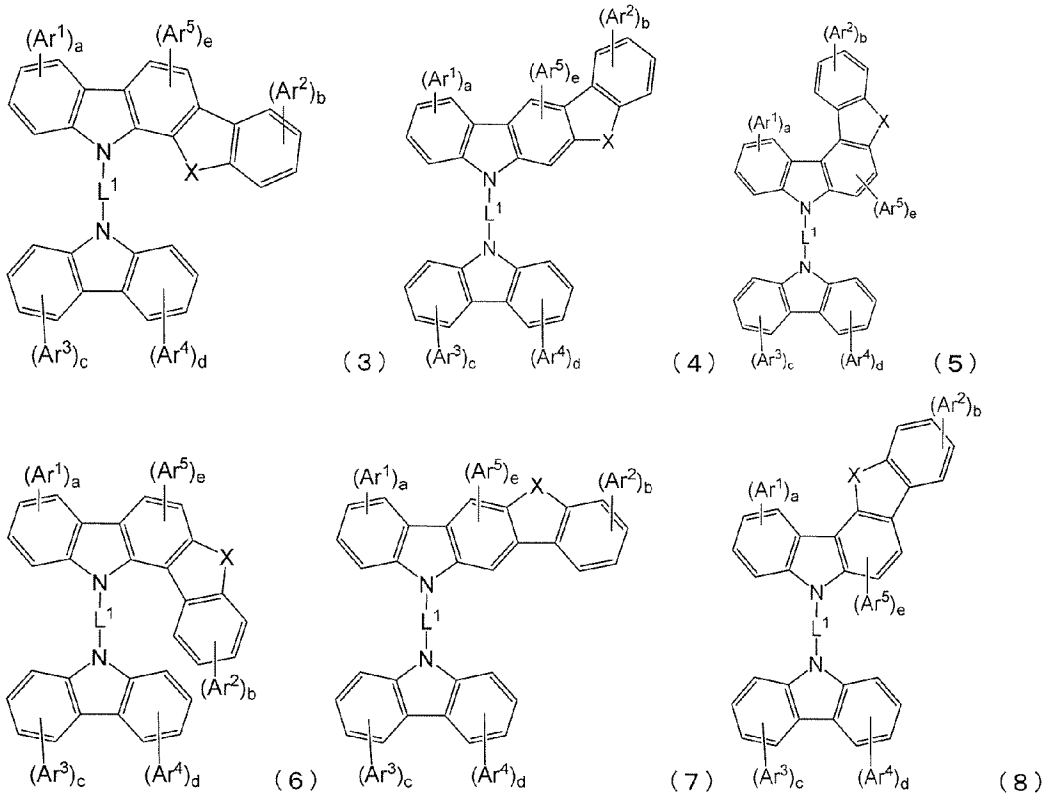
[0029] Ａｒ^{1}～Ａｒ^{6}は、それぞれ独立して、重水素、ハロゲン、炭素数１～２０のアルキル基、置換若しくは未置換の炭素数１２～３６の芳香族アミノ基、置換若しくは未置換の炭素数６～１８の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数３～１８の芳香族複素環基、又はこれらの芳香族基が２～１０個連結してなる置換若しくは未置換の連結芳香族基を表すが、置換若しくは未置換の炭素数６～１８の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数３～１８の芳香族複素環基であることが好ましく、置換若しくは未置換の炭

素数６～１３の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数３～１７の芳香族複素環基であることがより好ましく、置換若しくは未置換の炭素数６～１３の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数６～１２の芳香族複素環基であることがさらに好ましい。Ａｒ^{7}～Ａｒ^{11}は、それぞれ独立して、重水素、ハロゲン、炭素数１～２０のアルキル基、置換若しくは未置換の炭素数１２～３６の芳香族アミノ基、置換若しくは未置換の炭素数６～１８の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数３～１８の芳香族複素環基、又はこれらの芳香族基が２～５個連結してなる置換若しくは未置換の連結芳香族基を表すが、置換若しくは未置換の炭素数６～１８の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数３～１８の芳香族複素環基であることが好ましく、置換若しくは未置換の炭素数６～１３の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数３～１７の芳香族複素環基であることがより好ましく、置換若しくは未置換の炭素数６～１３の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数６～１２の芳香族複素環基であることがさらに好ましい。また、Ａｒ^{1}～Ａｒ^{6}が上記連結芳香族基を表す場合、連結数は２～６が好ましく、２～４がより好ましい。また、Ａｒ^{7}～Ａｒ^{11}が上記連結芳香族基を表す場合、連結数は２～４が好ましく、２～３がより好ましい。さらに、Ａｒ^{3}、Ａｒ^{4}、Ａｒ^{6}～Ａｒ^{11}が上記芳香族複素環基、及び芳香族複素環基を含む上記連結芳香族基である場合においては、含窒素六員環、及びキノリン、イソキノリン、キナゾリン、キノキサリン、ベンゾイミダゾール、アザ－トリフェニレン、フェナントロリン、アザ－ピレン、アザ－アントラセン、アザ－フルオレン、アザ－ジベンゾフラン、アザ－ジベンゾチオフェン、アザ－ジベンゾセレノフェン、アザ－カルバゾールを含まないことが好ましい。該含窒素六員環の具体例としては、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアジン、及びテトラジン等が挙げられる。Ａｒ^{1}～Ａｒ^{11}が水素原子を有する基の場合、該水素原子が重水素若しくはハロゲンで置換されていてもよい。

[0030] 前記一般式（１）は、下記式（３）～式（８）で表され、これらのいずれ

かで表される化合物であることが好ましい。

[化5]



[0031] Ａｒ[1]～Ａｒ[11]がハロゲンである場合の具体例としてはフルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基が挙げられる。

[0032] Ａｒ[1]～Ａｒ[11]が炭素数１～２０のアルキル基である場合は、直鎖、分岐鎖、環状のいずれのアルキル基でもよく、好ましくは、炭素数１～１０の直鎖、分岐鎖、又は環状のアルキル基である。その具体例として、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－オクチル基、ｎ－ドデシル基、ｎ－テトラデシル基、又はｎ－オクタデシル基等の直鎖飽和炭化水素基や、イソプロピル基、イソブチル基、ネオペンチル基、２－エチルヘキシル基、又は２－ヘキシルオクチル基等の分岐飽和炭化水素基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、又は４－ブチルシクロヘキシル基等の飽和脂環炭化水素基等が挙げられる。

[0033] Ａｒ[1]～Ａｒ[11]が未置換の炭素数１２～３６の芳香族アミノ基である場合、

該芳香族アミノ基のアリール基の具体例としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、クアテルフェニル基、ナフチル基、フェナントレニル基、アントラセニル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、フルオレニル基、スピロビフルオレニル基等から、水素原子を１つ除いた基が挙げられるが、好ましくはフェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、又はトリフェニレニル基である。また、該芳香族アミノ基のヘテロアリール基の具体例としては、ピロール、ピロロピロール、インドール、ピロロインドール、ベンゾインドール、ナフトピロール、イソインドール、ピロロイソインドール、ベンゾイソインドール、ナフトイソピロール、カルバゾール、ベンゾカルバゾール、インドロインドール、カルバゾロカルバゾール、ベンゾフロカルバゾール、ベンゾチエノカルバゾール、カルボリン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ナフトチオフェン、ジベンゾチオフェン、ベンゾチエノナフタレン、ベンゾチエノベンゾチオフェン、ベンゾチエノジベンゾチオフェン、ジナフトチオフェン、ジナフトチエノチオフェン、ナフトベンゾチオフェン、フラン、ベンゾフラン、ナフトフラン、ジベンゾフラン、ベンゾフロナフタレン、ベンゾフロベンゾフラン、ベンゾフロジベンゾフラン、ジナフトフラン、ジナフトフラノフラン、ナフトベンゾフラン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、キノキサリン等から、水素原子を１つ除いた基が挙げられるが、好ましくは、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、カルバゾール、ベンゾフロカルバゾール、又はベンゾチエノカルバゾールである。

[0034] Ａｒ[1]～Ａｒ[11]が未置換の炭素数６～１８の芳香族炭化水素基である場合としては、公知の芳香族炭化水素から1つの水素を除いた基を挙げることができる。ただし、Ａｒ[6]に前記一般式（２）を含み、前記一般式（１）に記載のＮと結合するのがＡｒ[7]～Ａｒ[11]である場合は、公知の芳香族炭化水素基から2つの水素を除いた基を挙げることができる。具体的には、ベンゼンの如き単環式芳香族炭化水素、ナフタレンの如き２環式芳香族炭化水素、インダセン、ビフェニレン、フェナレン、アントラセン、フェナンスレン、フルオレン

の如き３環式芳香族炭化水素、フルオランテン、アセフェナントリレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、テトラフェン、テトラセン、プレイアデンの如き４環式芳香族炭化水素などを挙げることができる。好ましくはベンゼン、ナフタレン、アントラセン、トリフェニレン、又はピレンである。

[0035] Ａｒ[1]～Ａｒ[11]が未置換の炭素数３～１８の芳香族複素環基である場合としては、芳香族複素環基から、1つ水素を除いた基を挙げることができる。ただし、Ａｒ[6]に前記一般式（２）を含み、前記一般式（１）に記載のＮと結合するのがＡｒ[7]～Ａｒ[11]である場合は、公知の芳香族複素環基から2つの水素を除いた基を挙げることができる。具体的には、ピロール、ピロロピロール、インドール、ピロロインドール、ベンゾインドール、ナフトピロール、イソインドール、ピロロイソインドール、ベンゾイソインドール、ナフトイソピロール、カルバゾール、ベンゾカルバゾール、インドロインドール、カルバゾロカルバゾール、インドロカルバゾール、又はカルボリンの如きピロール環を有する含窒素芳香族化合物、チオフェン、ベンゾチオフェン、ナフトチオフェン、ジベンゾチオフェン、ベンゾチエノナフタレン、ベンゾチエノベンゾチオフェン、ベンゾチエノジベンゾチオフェン、ジナフトチオフェン、ジナフトチエノチオフェン、ナフトベンゾチオフェン、又はベンゾチエノカルバゾールの如きチオフェン環を有する含硫黄芳香族化合物、フラン、ベンゾフラン、ナフトフラン、ジベンゾフラン、ベンゾフロナフタレン、ベンゾフロベンゾフラン、ベンゾフロジベンゾフラン、ジナフトフラン、ジナフトフラノフラン、ナフトベンゾフラン、又はベンゾフロカルバゾールの如きフラン環を有する含酸素芳香族化合物、その他、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、キノキサリンなどの含窒素芳香族化合物を例として示すことができる。好ましくは、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、又はカルバゾールである。

ただし、Ａｒ[3]、Ａｒ[4]、Ａｒ[6]～Ａｒ[11]が上記芳香族複素環基、及び芳香族複素環基を含む上記連結芳香族基である場合においては、含窒素六員環、及

びキノリン、イソキノリン、キナゾリン、キノキサリン、ベンゾイミダゾール、アザ－トリフェニレン、フェナントロリン、アザ－ピレン、アザ－アントラセン、アザ－フルオレン、アザ－ジベンゾフラン、アザ－ジベンゾチオフェン、アザ－ジベンゾセレノフェン、アザ－カルバゾールを含まないことが好ましい。該含窒素六員環の具体例としては、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアジン、及びテトラジン等が挙げられる。

[0036] 本明細書において、連結芳香族基は、２以上の芳香族基の芳香族環が単結合で結合して連結した芳香族基をいう。これらの連結芳香族基は直鎖状であっても、分岐してもよい。ベンゼン環同士が連結する際の連結位置はオルト、メタ、パラ、いずれでもよいが、好ましくはパラ連結又はメタ連結である。芳香族基は芳香族炭化水素基であっても、芳香族複素環基であってもよく、複数の芳香族基は同一であっても、異なってもよい。なお、連結芳香族基を構成する芳香族基には芳香族アミノ基は含まない。

[0037] Ａｒ[1]～Ａｒ[11]が、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、又は連結芳香族基である場合は、置換基を有してもよく、その置換基としては、重水素、ハロゲン、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～３８のアラルキル基、炭素数２～２０のアルケニル基、炭素数２～２０のアルキニル基、炭素数２～２０のアシル基、炭素数２～２０のアシルオキシ基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数２～２０のアルコキシカルボニル基、炭素数２～２０のアルコキシカルボニルオキシ基、炭素数１～２０のアルキルスルホニル基、ニトロ基、炭素数３～１２のアルキルシリル基等を挙げることができる。またＡｒ[1]～Ａｒ[11]が、芳香族アミノ基である場合、芳香族基に置換基を有してもよく、その場合の置換基としては上記芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、又は連結芳香族基が置換基を有する場合と同様である。

[0038] 前記置換基としての炭素数１～２０のアルキル基は直鎖、分岐鎖、環状のいずれのアルキル基でもよく、好ましくは、炭素数１～１０の直鎖、分岐鎖、又は環状のアルキル基である。その具体例として、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－オ

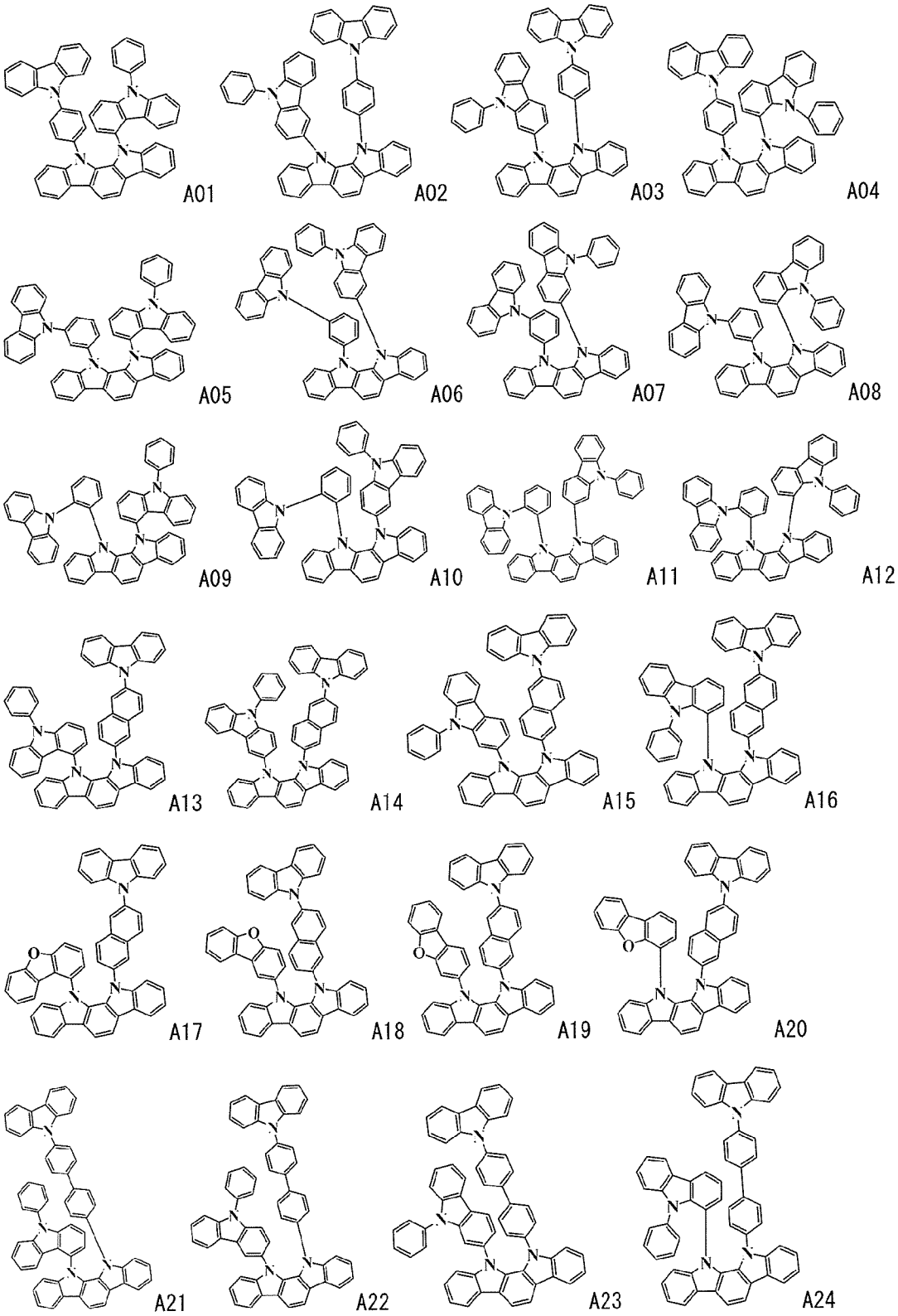
クチル基、ｎ－ドデシル基、ｎ－テトラデシル基、又はｎ－オクタデシル基等の直鎖飽和炭化水素基、イソプロピル基、イソブチル基、ネオペンチル基、２－エチルヘキシル基、２－ヘキシルオクチル基等の分岐飽和炭化水素基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、４－ブチルシクロヘキシル基、４－ドデシルシクロヘキシル基等の飽和脂環炭化水素基を例示できる。

[0039] 前記置換基としてのハロゲンの具体例としては、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基が挙げられる。炭素数７～３８のアラルキル基の具体例としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、ナフチルメチル基、トリフェニレニルメチル基等が挙げられる。前記置換基としての炭素数２～２０のアルケニル基の具体例としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンテン基、シクロペンテン基、ヘキセン基、シクロヘキセン基、オクテン基等が挙げられる。前記置換基としての炭素数２～２０のアルキニル基の具体例としては、アセチレン基、プロピン基、ブチン基、ペンチン基等が挙げられる。前記置換基としての炭素数２～２０のアシル基の具体例としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等が挙げられる。前記置換基としての炭素数１～２０のアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。前記置換基としての炭素数２～２０のアルコキシカルボニル基の具体例としては、メチルエステル基、エチルエステル基等が挙げられる。前記置換基としての炭素数３～１２のアルキルシリル基の具体例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基等が挙げられる。

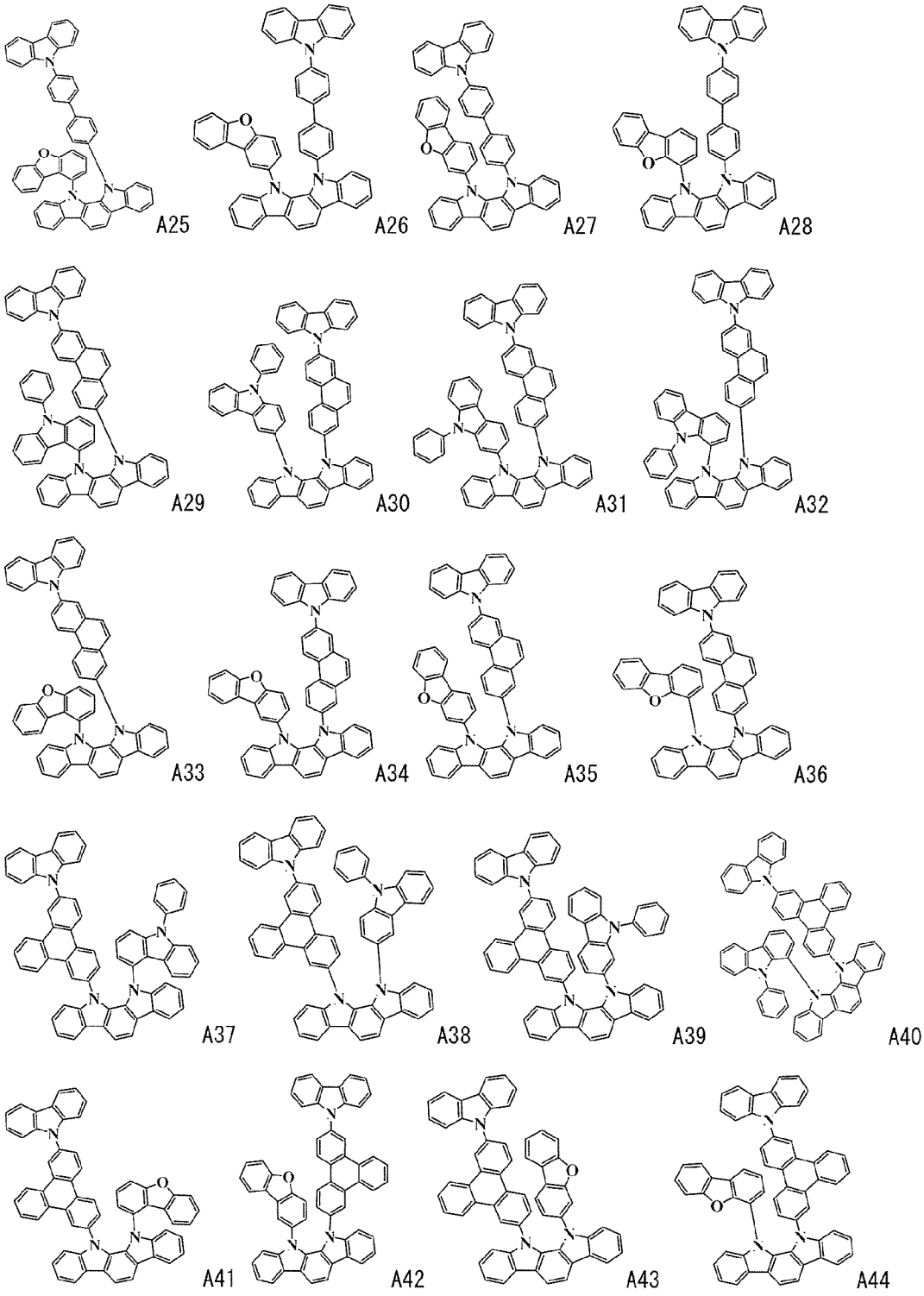
[0040] 本発明の光電変換素子用材料である一般式（１）で表される化合物の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定するものではない。なお、以下式中のＤは重水素を表し、数字は重水素の置換数を表す。

[0041]

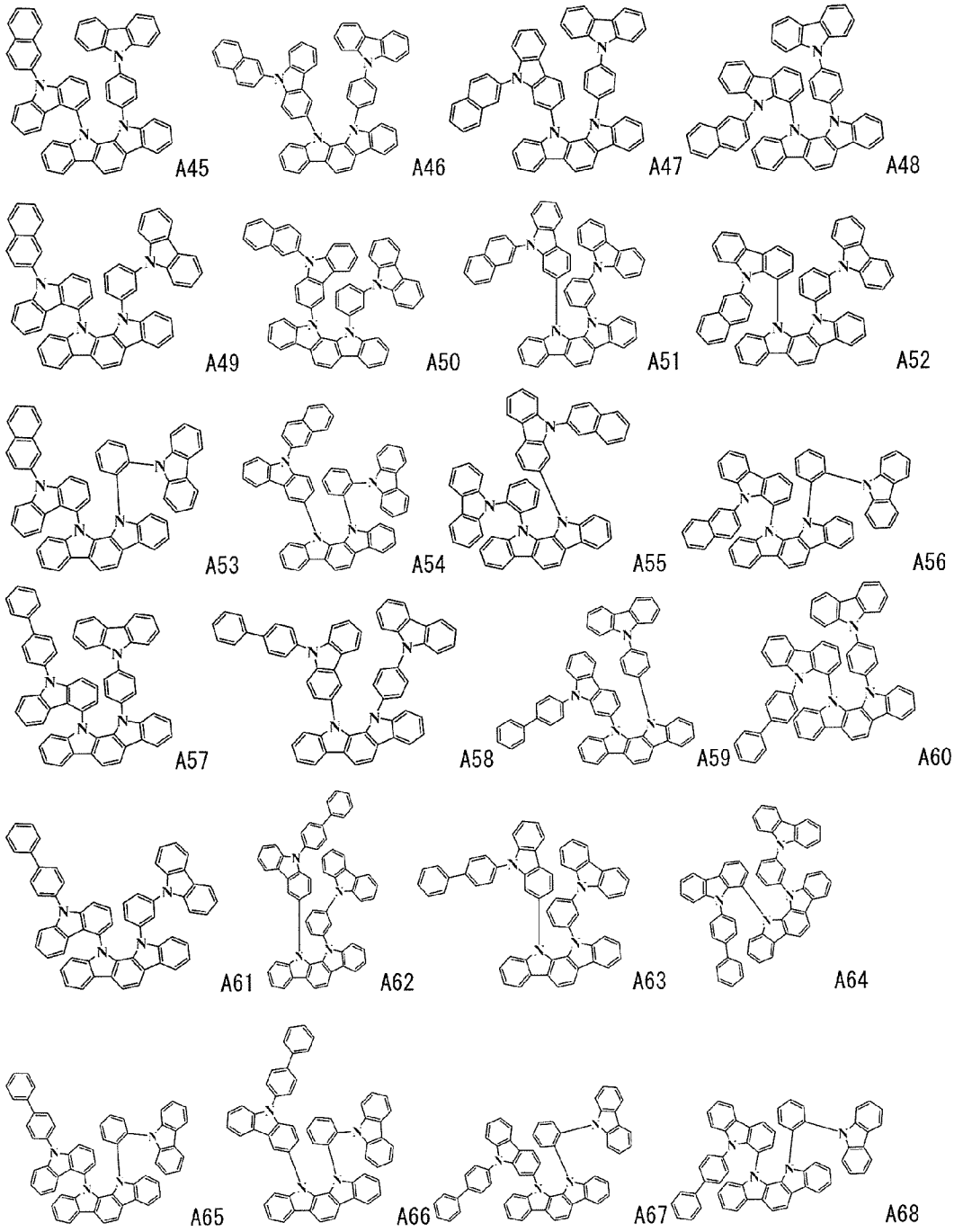
[化6]


A01
A02
A03
A04
A05
A06
A07
A08
A09
A10
A11
A12
A13
A14
A15
A16
A17
A18
A19
A20
A21
A22
A23
A24

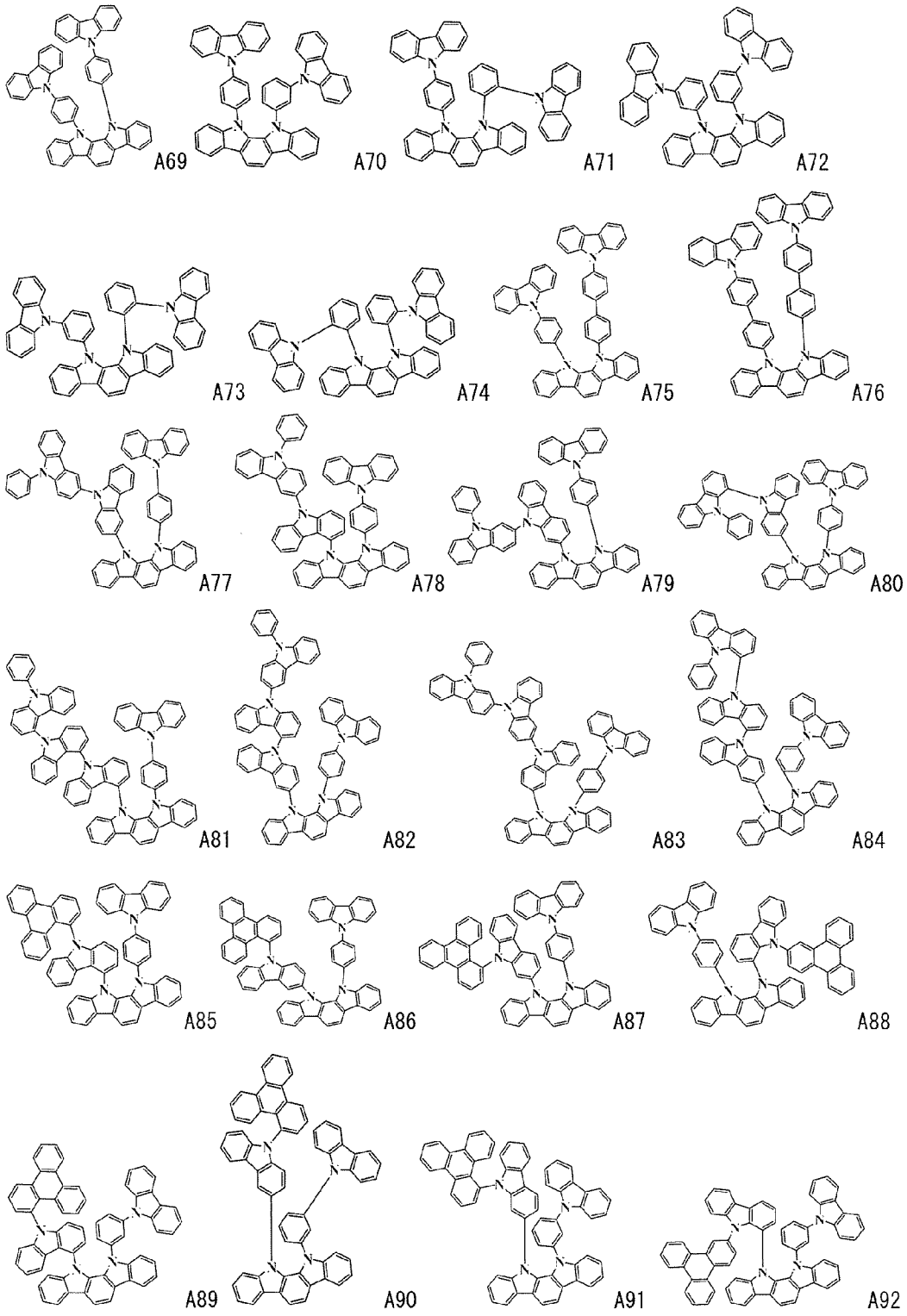
[化7]


A25
A26
A27
A28
A29
A30
A31
A32
A33
A34
A35
A36
A37
A38
A39
A40
A41
A42
A43
A44

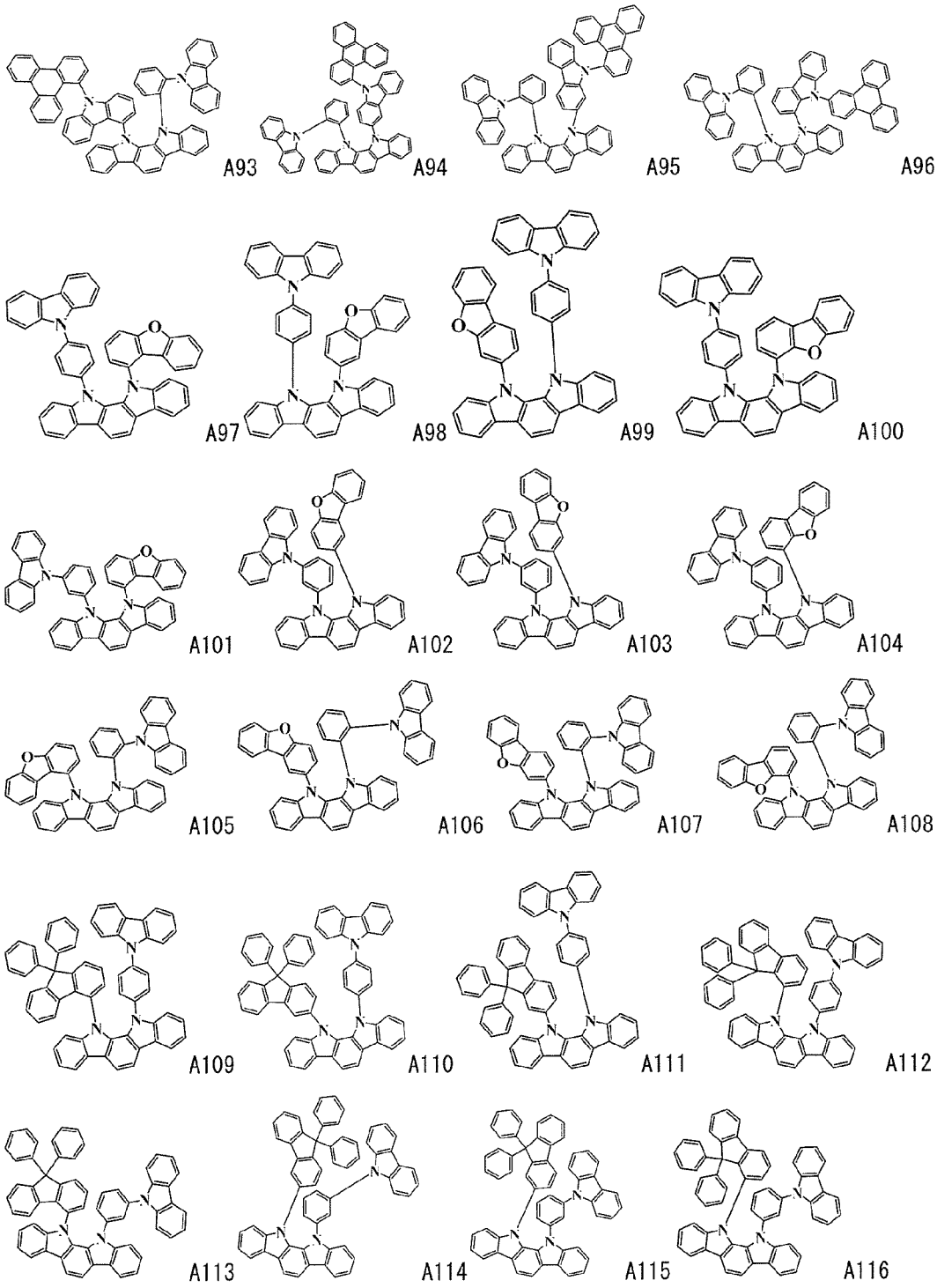
[化8]


A45
A46
A47
A48
A49
A50
A51
A52
A53
A54
A55
A56
A57
A58
A59
A60
A61
A62
A63
A64
A65
A66
A67
A68

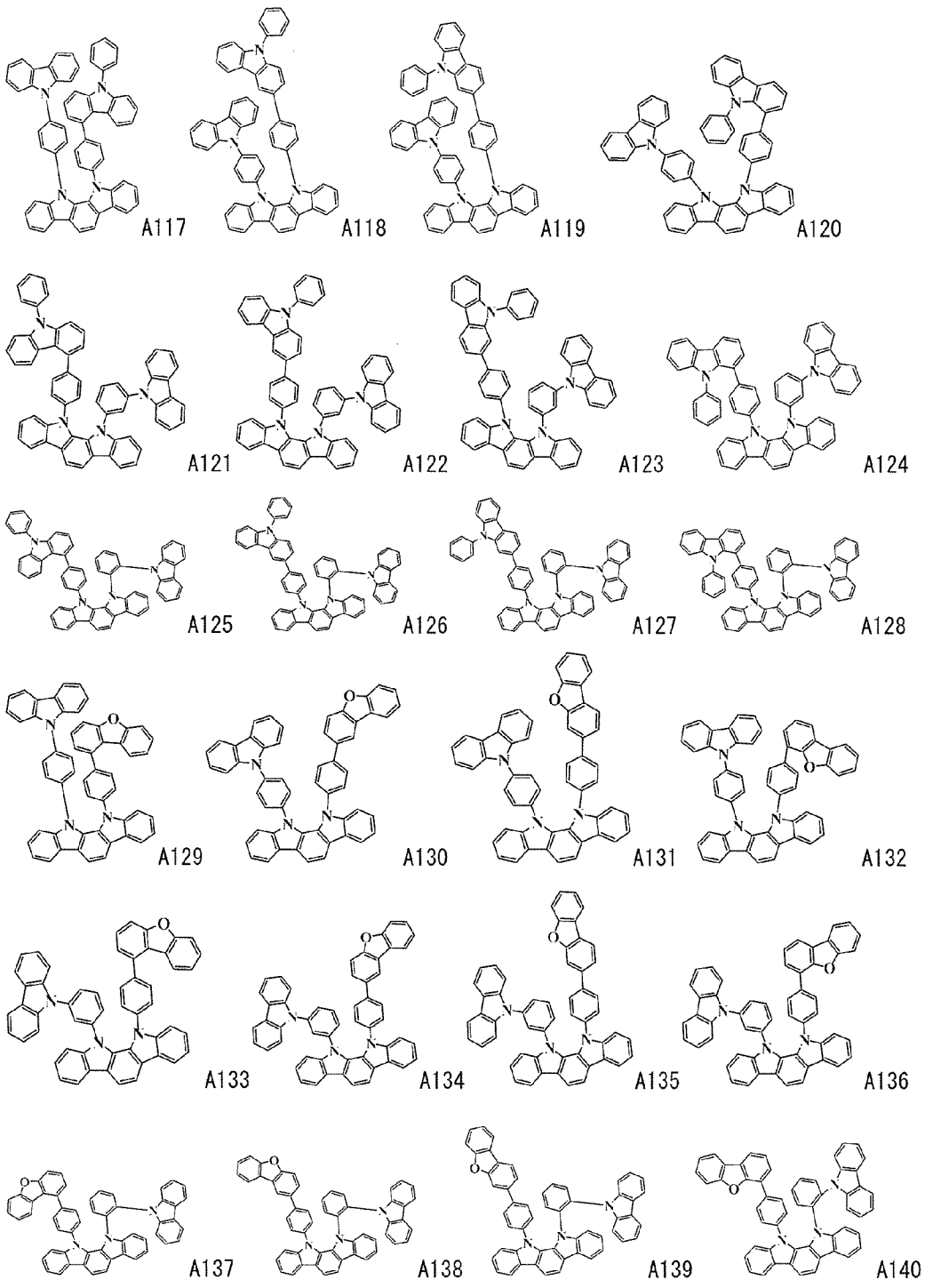
[化9]


A69
A70
A71
A72
A73
A74
A75
A76
A77
A78
A79
A80
A81
A82
A83
A84
A85
A86
A87
A88
A89
A90
A91
A92

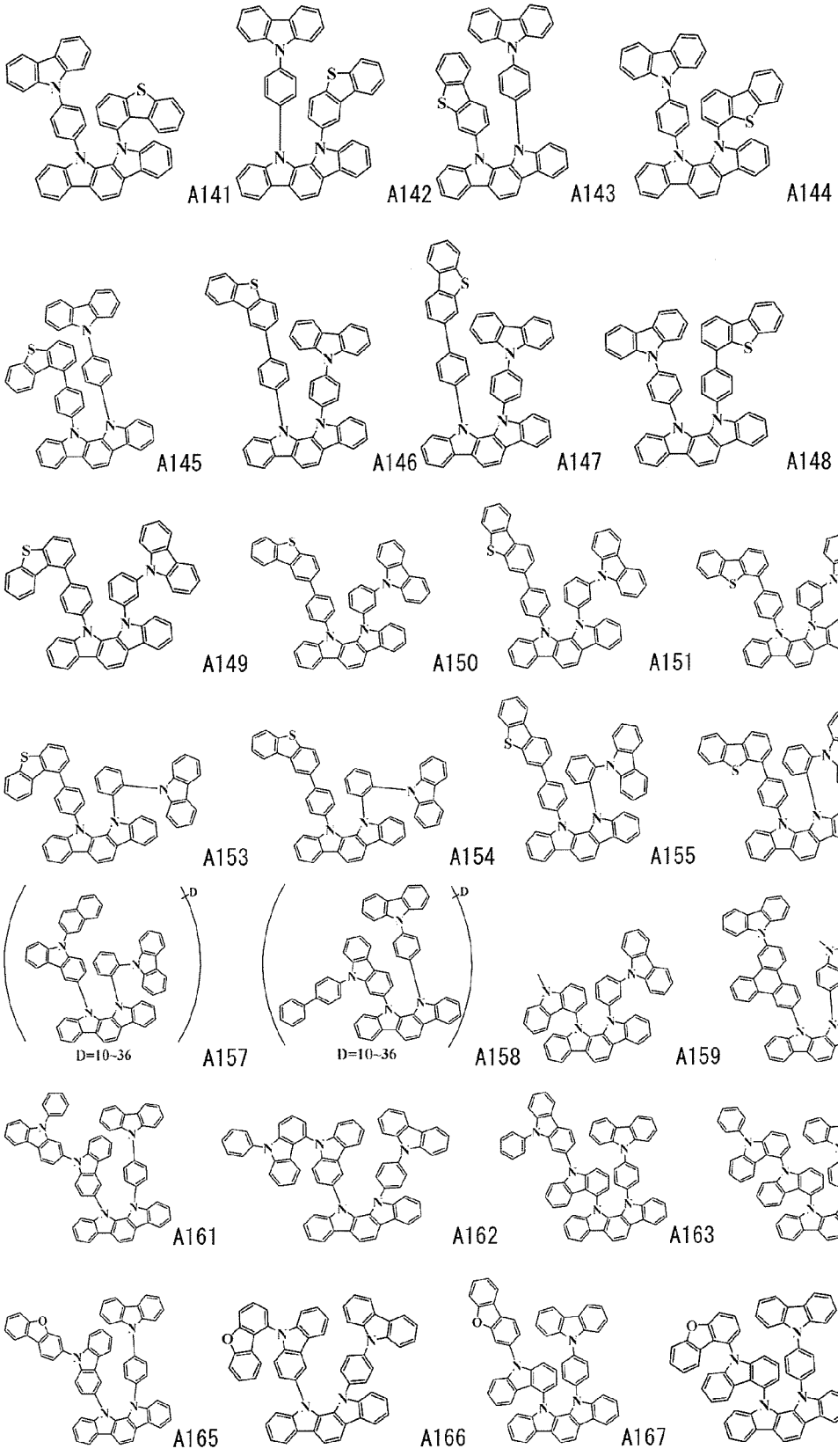
[化10]


A93
A94
A95
A96
A97
A98
A99
A100
A101
A102
A103
A104
A105
A106
A107
A108
A109
A110
A111
A112
A113
A114
A115
A116

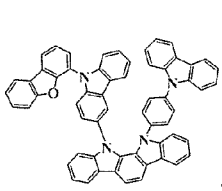
[化11]

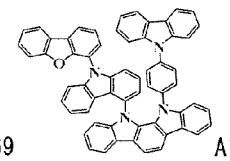

A117
A118
A119
A120
A121
A122
A123
A124
A125
A126
A127
A128
A129
A130
A131
A132
A133
A134
A135
A136
A137
A138
A139
A140

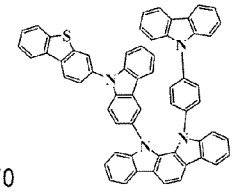
[化12-1]

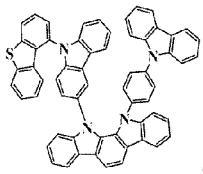

A141
A142
A143
A144
A145
A146
A147
A148
A149
A150
A151
A152
A153
A154
A155
A156
D=10~36
A157
D=10~36
A158
A159
A160
A161
A162
A163
A164
A165
A166
A167
A168

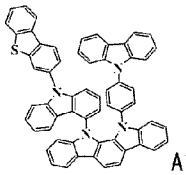
[化12-2]

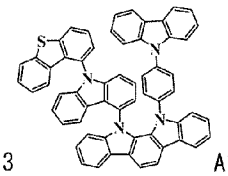

A169

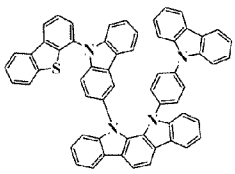

A170

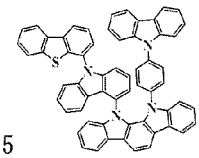

A171

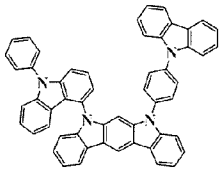

A172

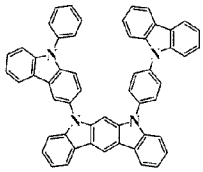

A173

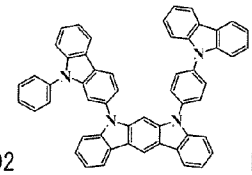

A174

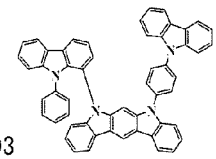

A175


A176

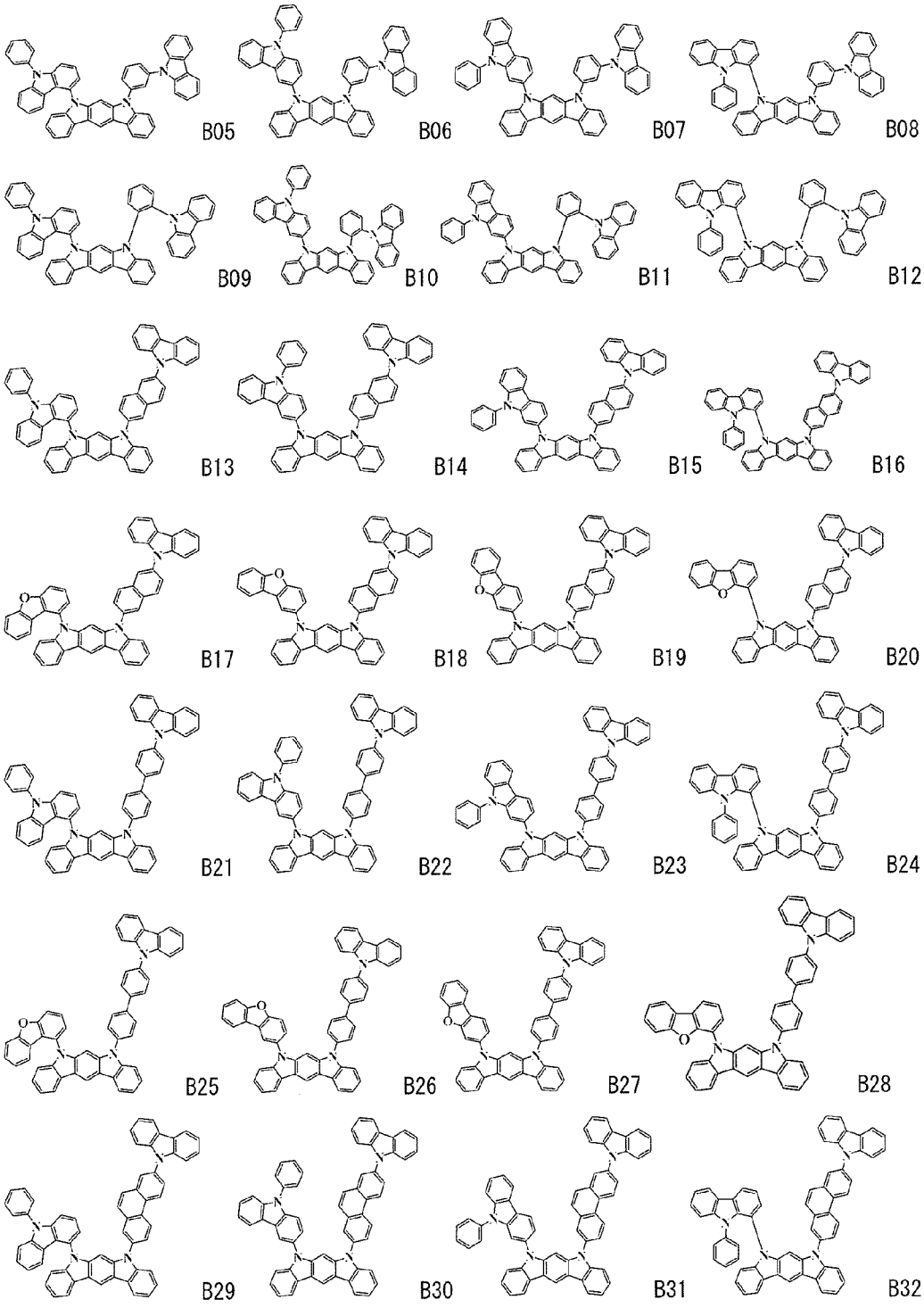

B01


B02

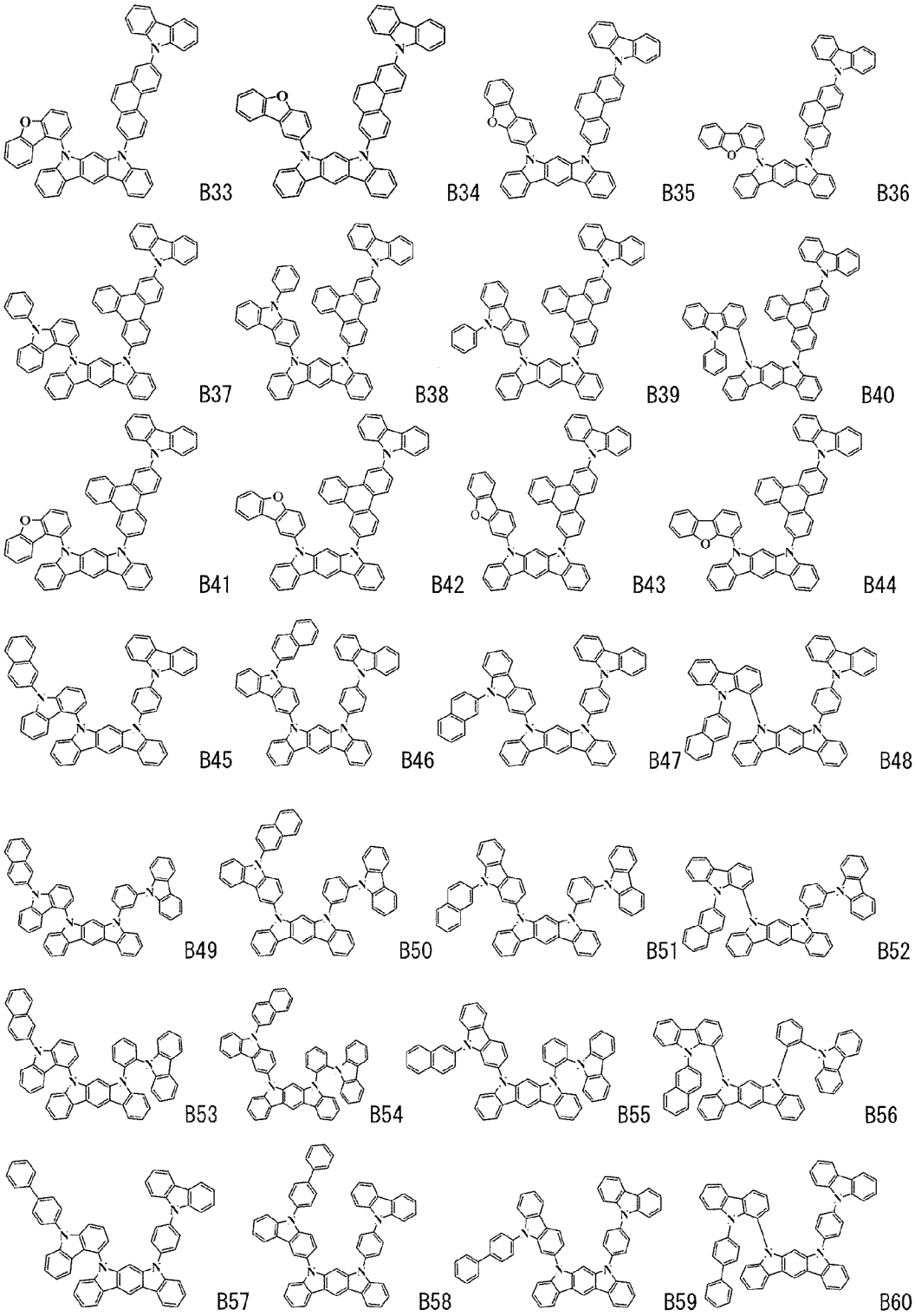

B03


B04

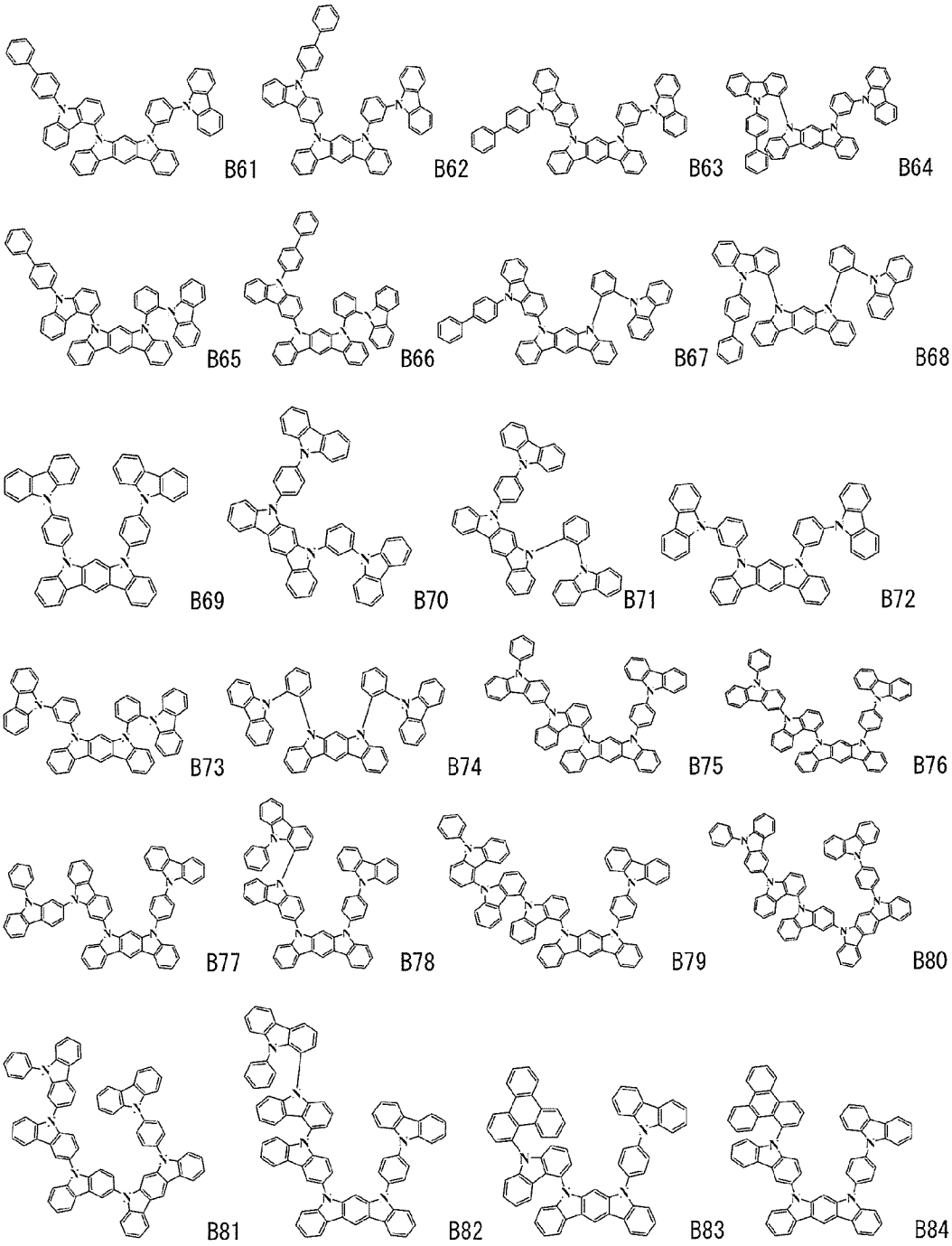
[化13]


B05
B06
B07
B08
B09
B10
B11
B12
B13
B14
B15
B16
B17
B18
B19
B20
B21
B22
B23
B24
B25
B26
B27
B28
B29
B30
B31
B32

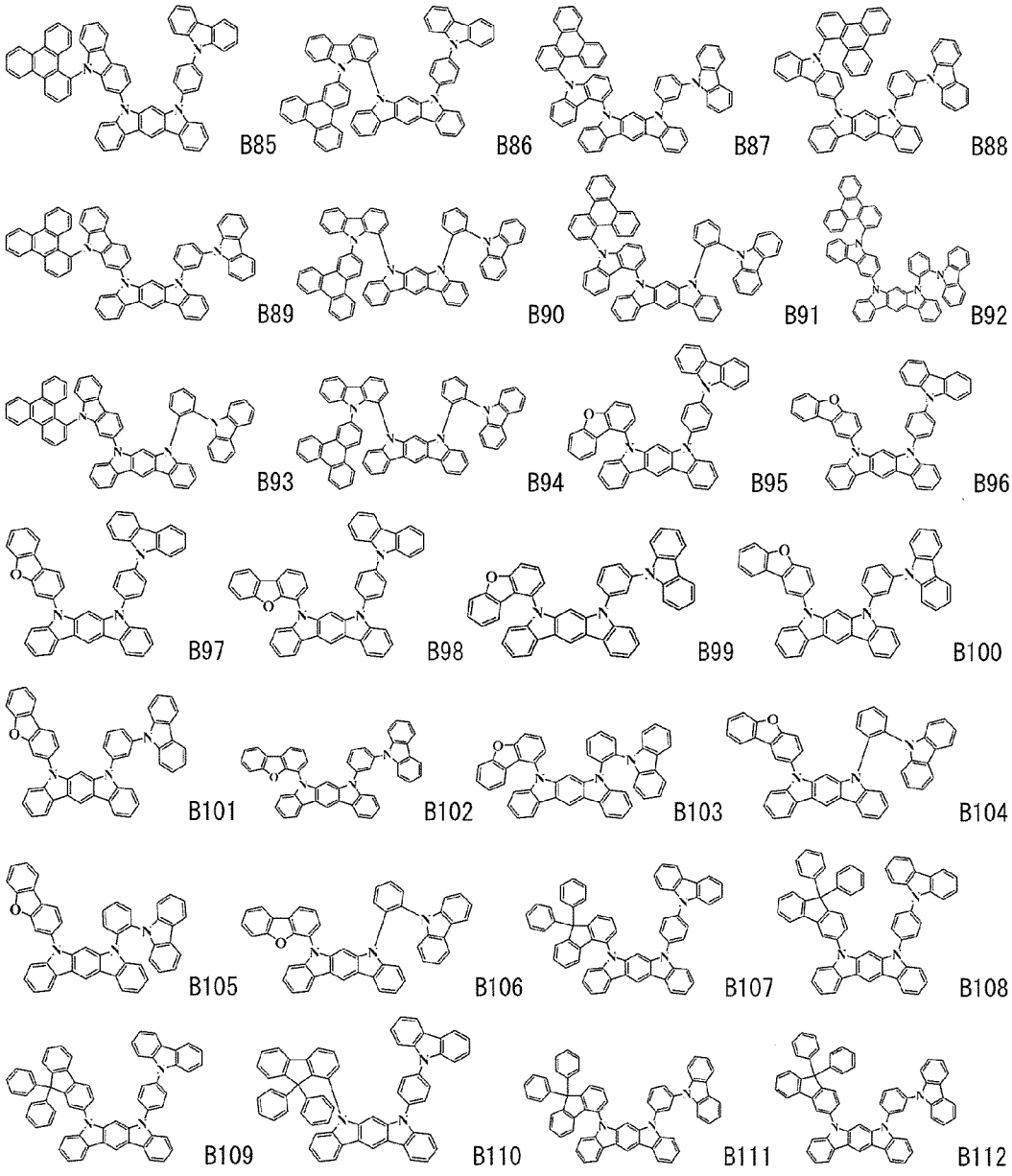
[化14]


B33
B34
B35
B36
B37
B38
B39
B40
B41
B42
B43
B44
B45
B46
B47
B48
B49
B50
B51
B52
B53
B54
B55
B56
B57
B58
B59
B60

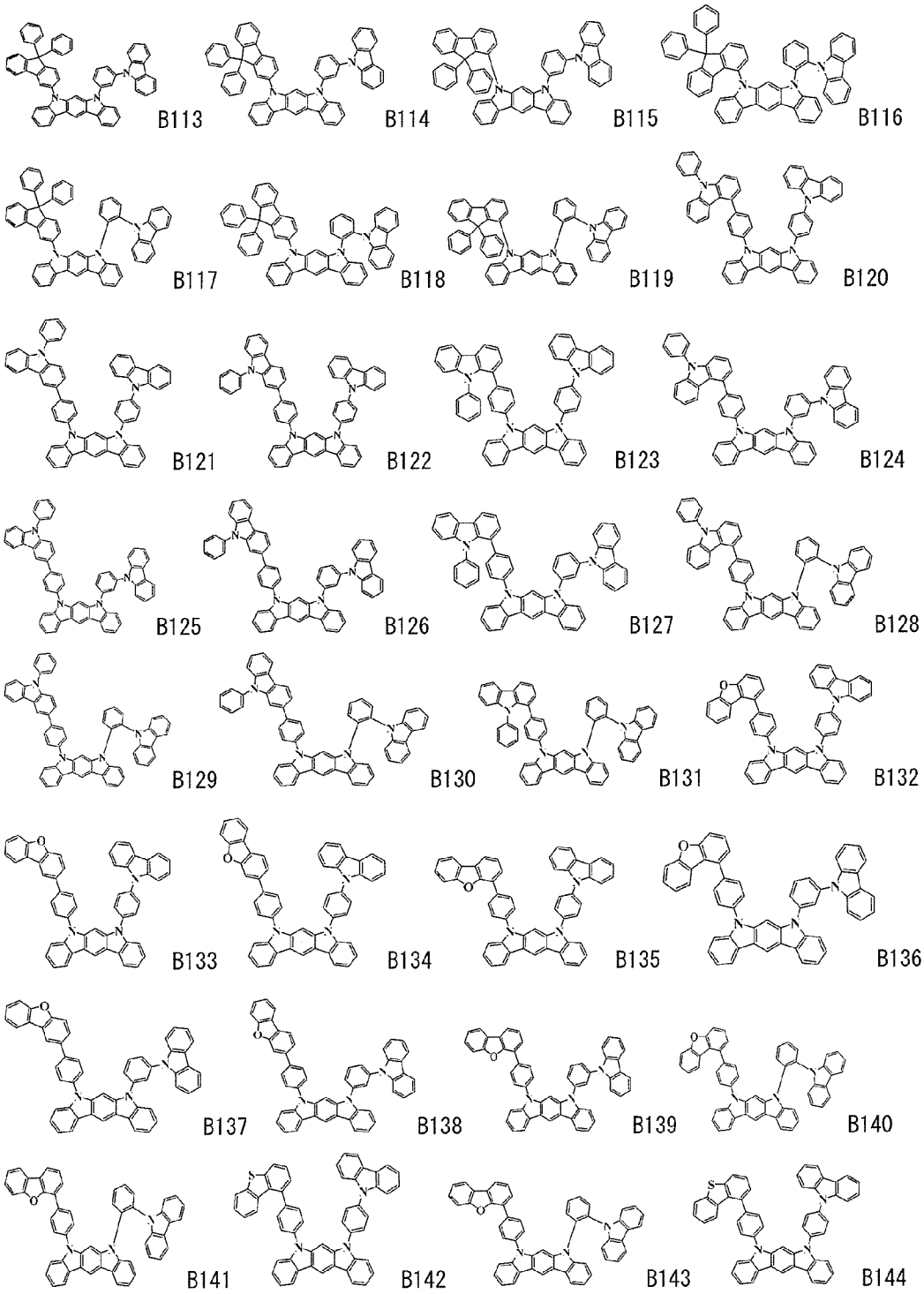
[化15]


B61
B62
B63
B64
B65
B66
B67
B68
B69
B70
B71
B72
B73
B74
B75
B76
B77
B78
B79
B80
B81
B82
B83
B84

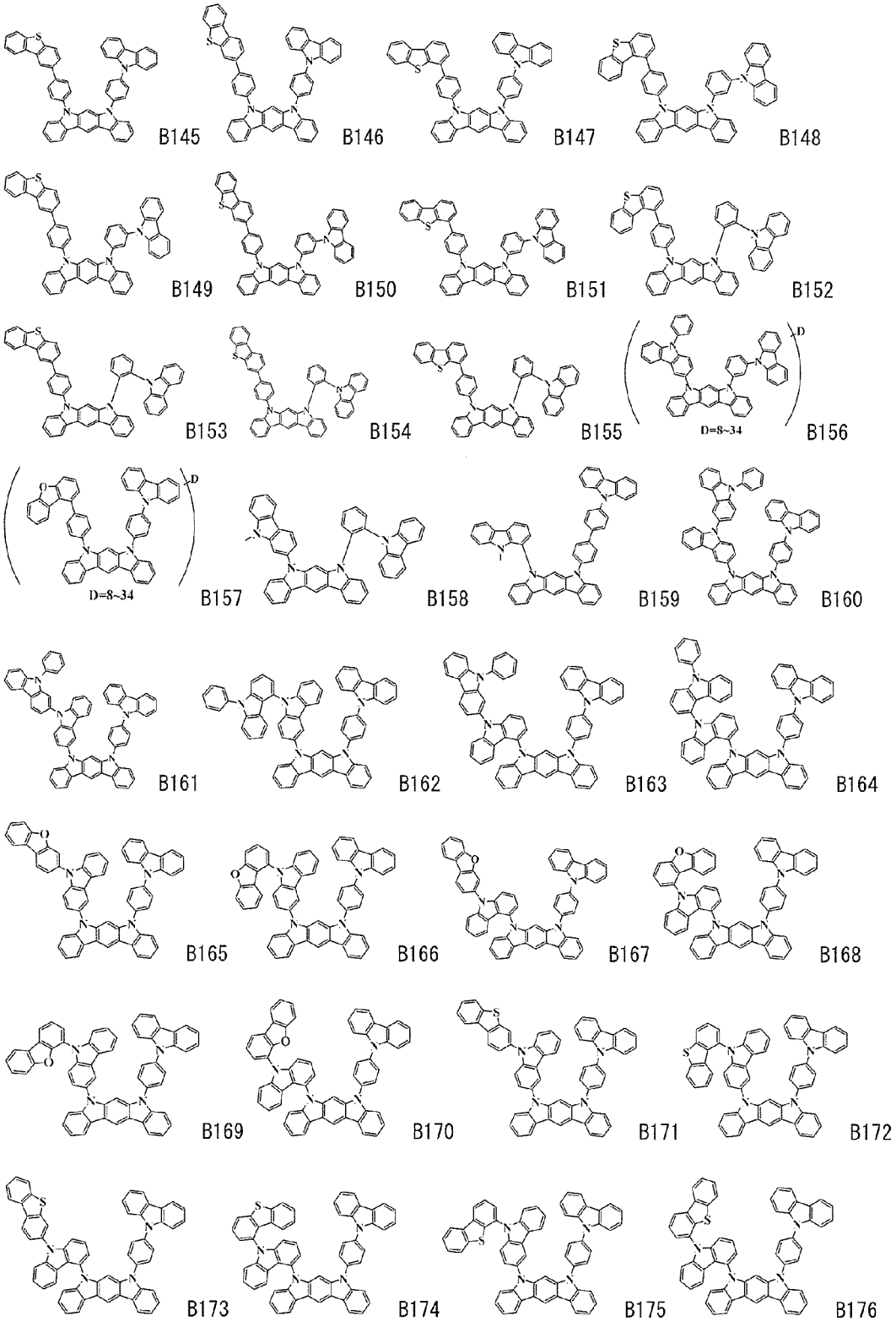
[化16]


B85
B86
B87
B88
B89
B90
B91
B92
B93
B94
B95
B96
B97
B98
B99
B100
B101
B102
B103
B104
B105
B106
B107
B108
B109
B110
B111
B112

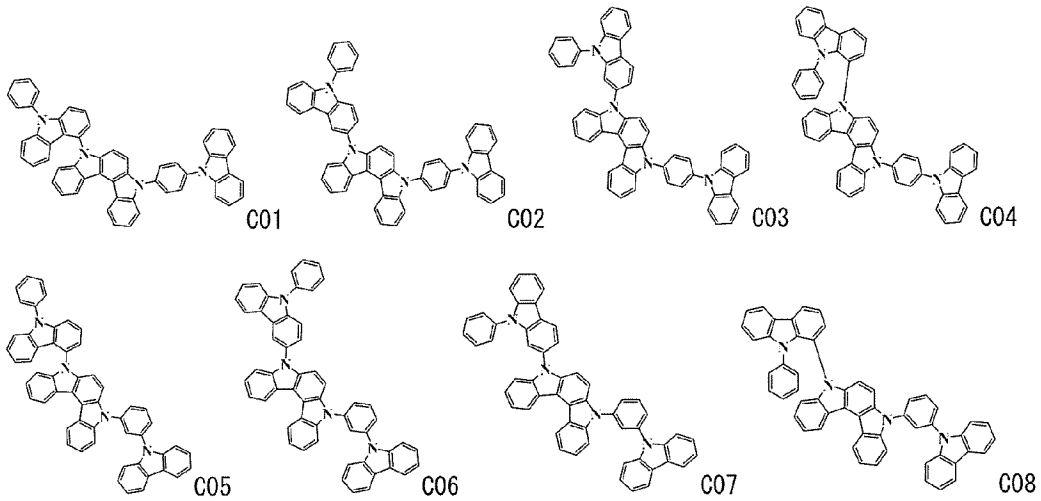
[化17]


B113
B114
B115
B116
B117
B118
B119
B120
B121
B122
B123
B124
B125
B126
B127
B128
B129
B130
B131
B132
B133
B134
B135
B136
B137
B138
B139
B140
B141
B142
B143
B144

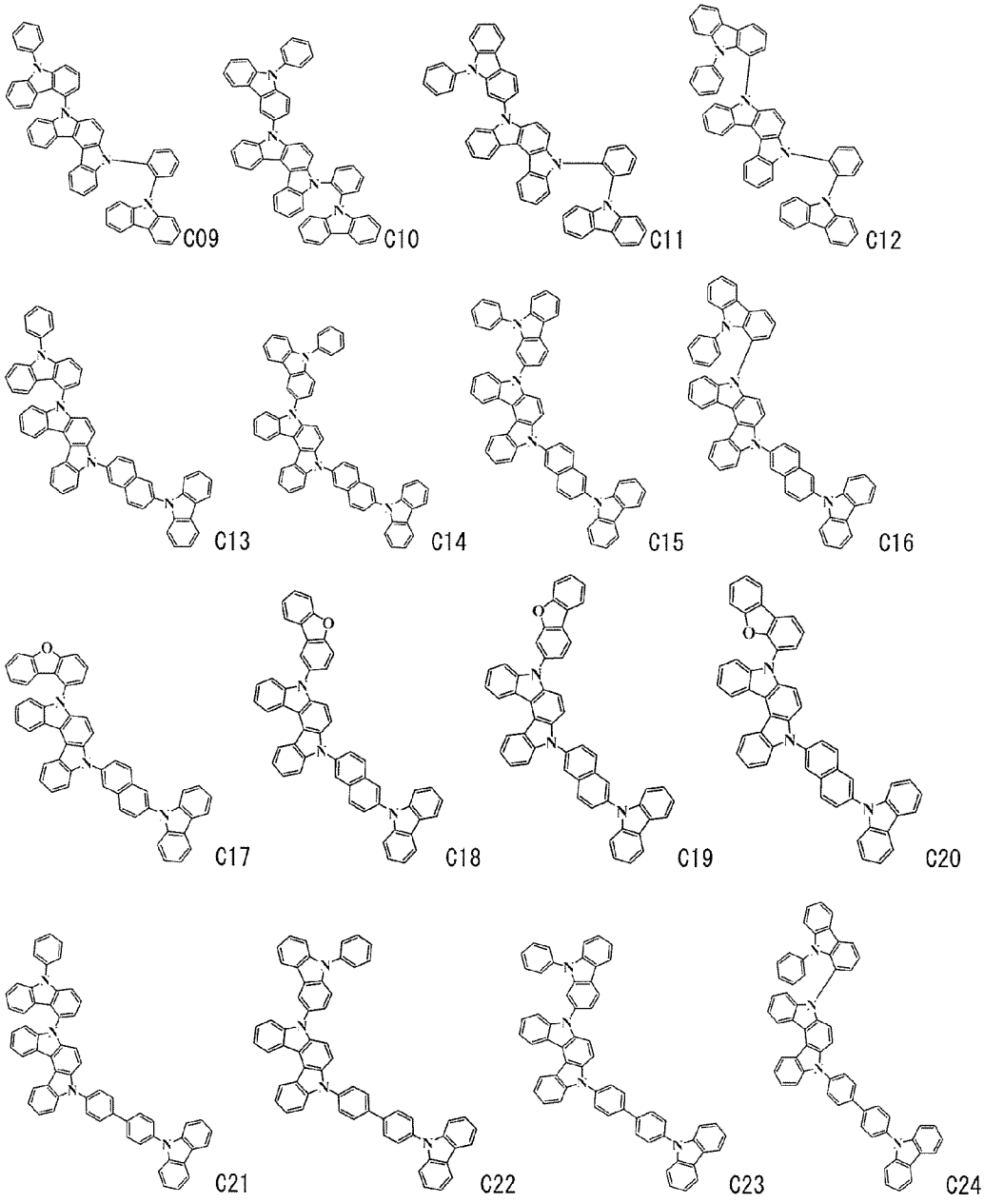
[化18-1]


B145
B146
B147
B148
B149
B150
B151
B152
B153
B154
B155
D=8~34
B156
D=8~34
B157
B158
B159
B160
B161
B162
B163
B164
B165
B166
B167
B168
B169
B170
B171
B172
B173
B174
B175
B176

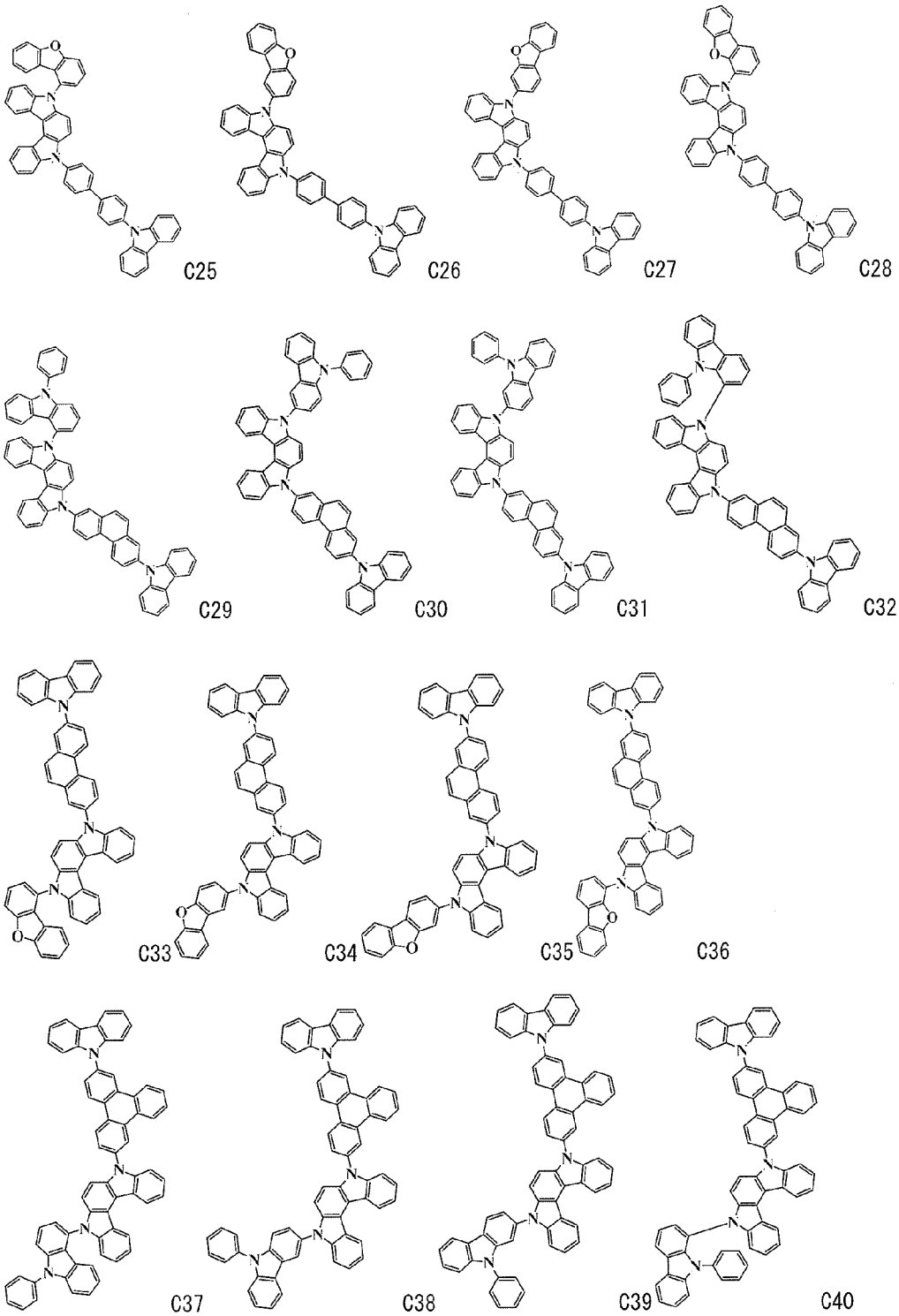
[化18-2]



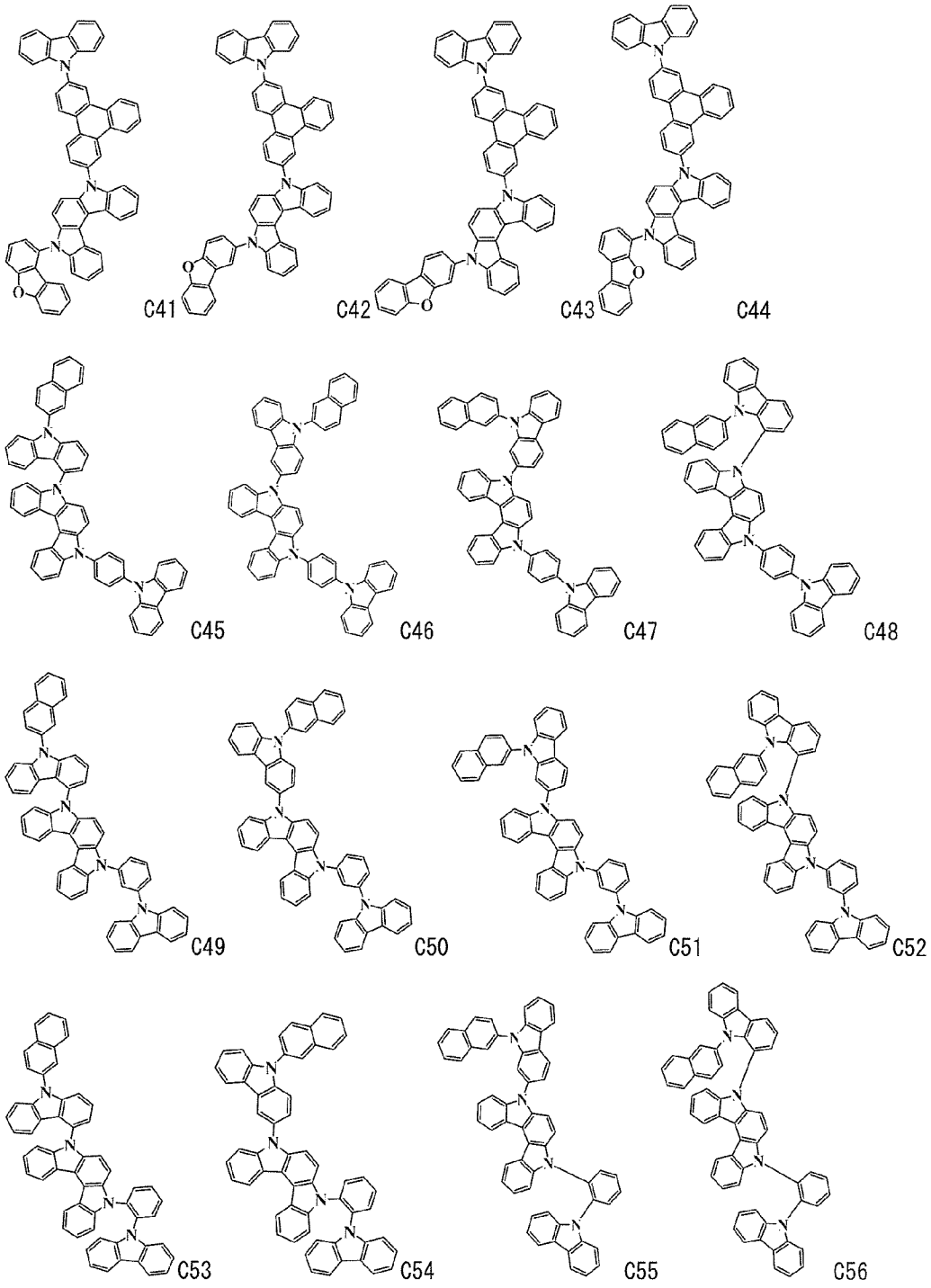
[化19]



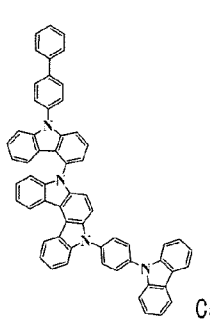
[化20]

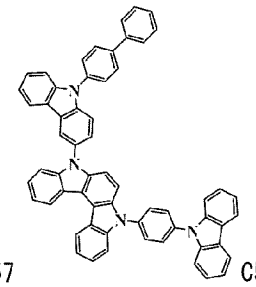


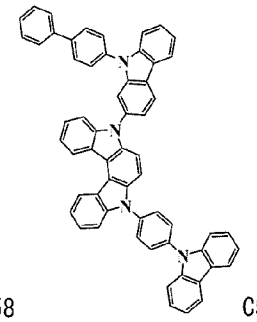
[化21]

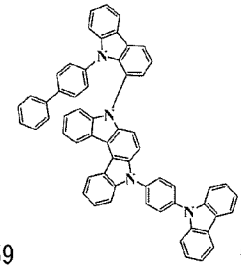


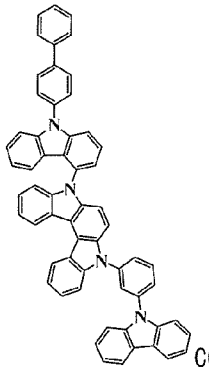
[化22]

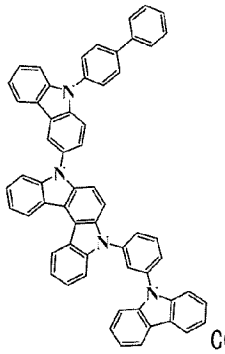

C57

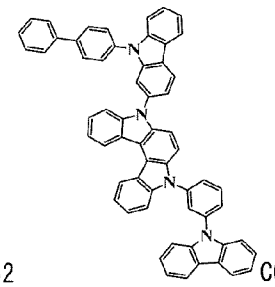

C58

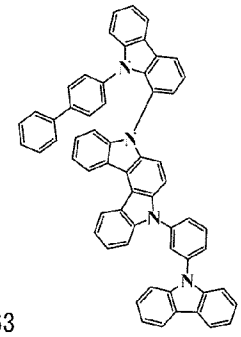

C59

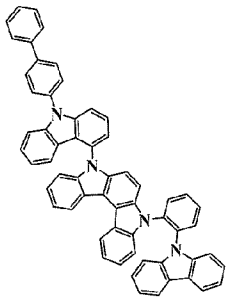

C60

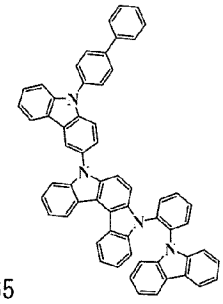

C61

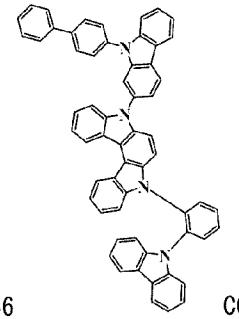

C62

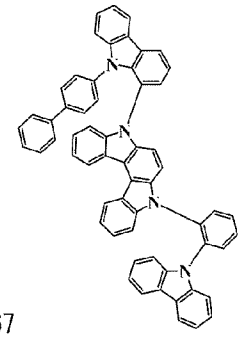

C63

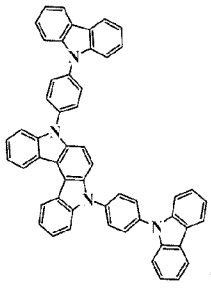

C64

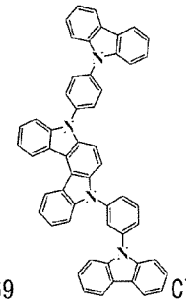

C65

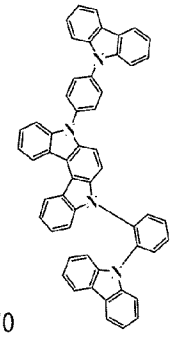

C66

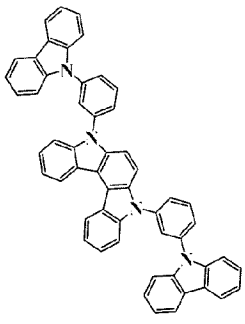

C67


C68

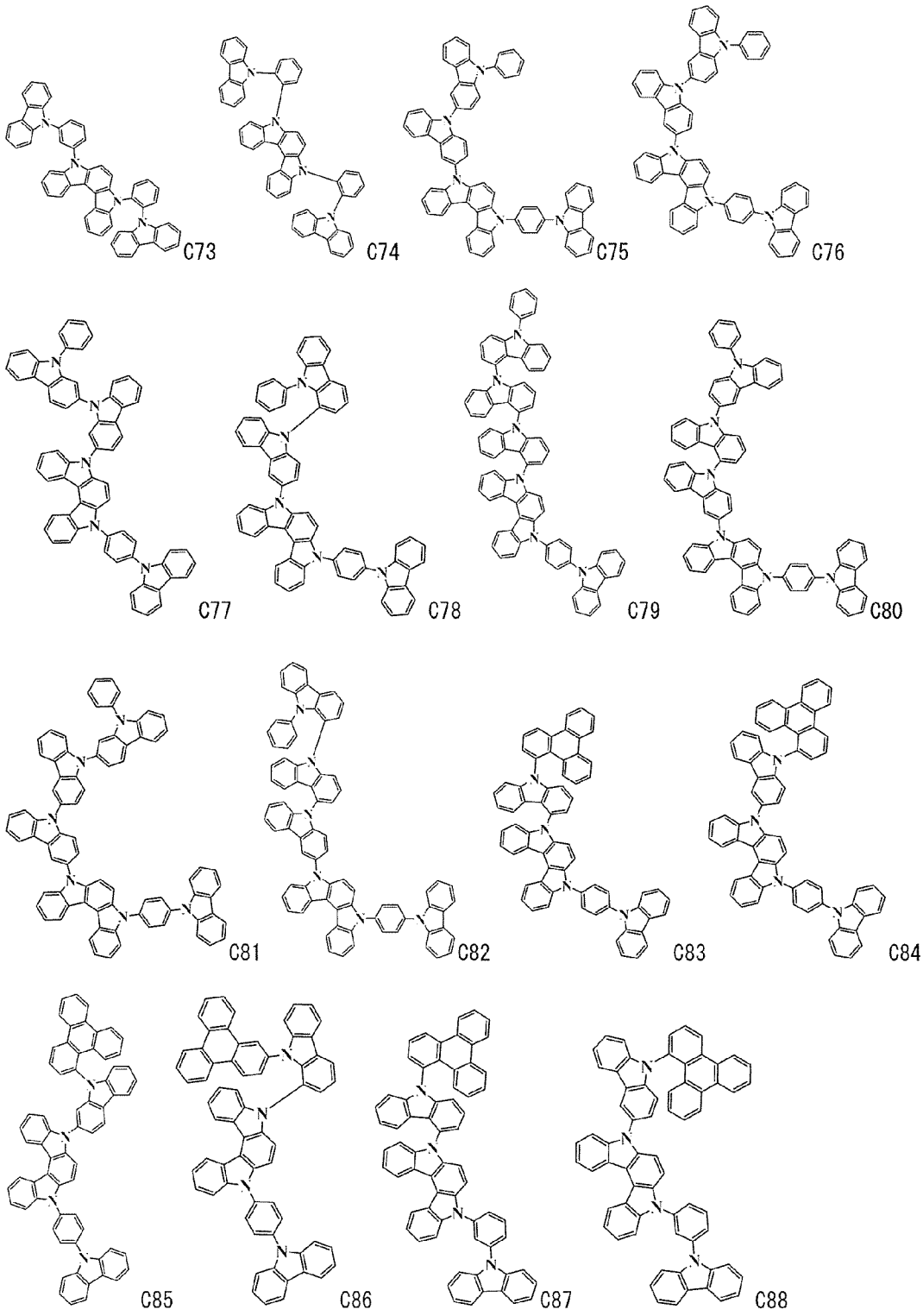

C69


C70

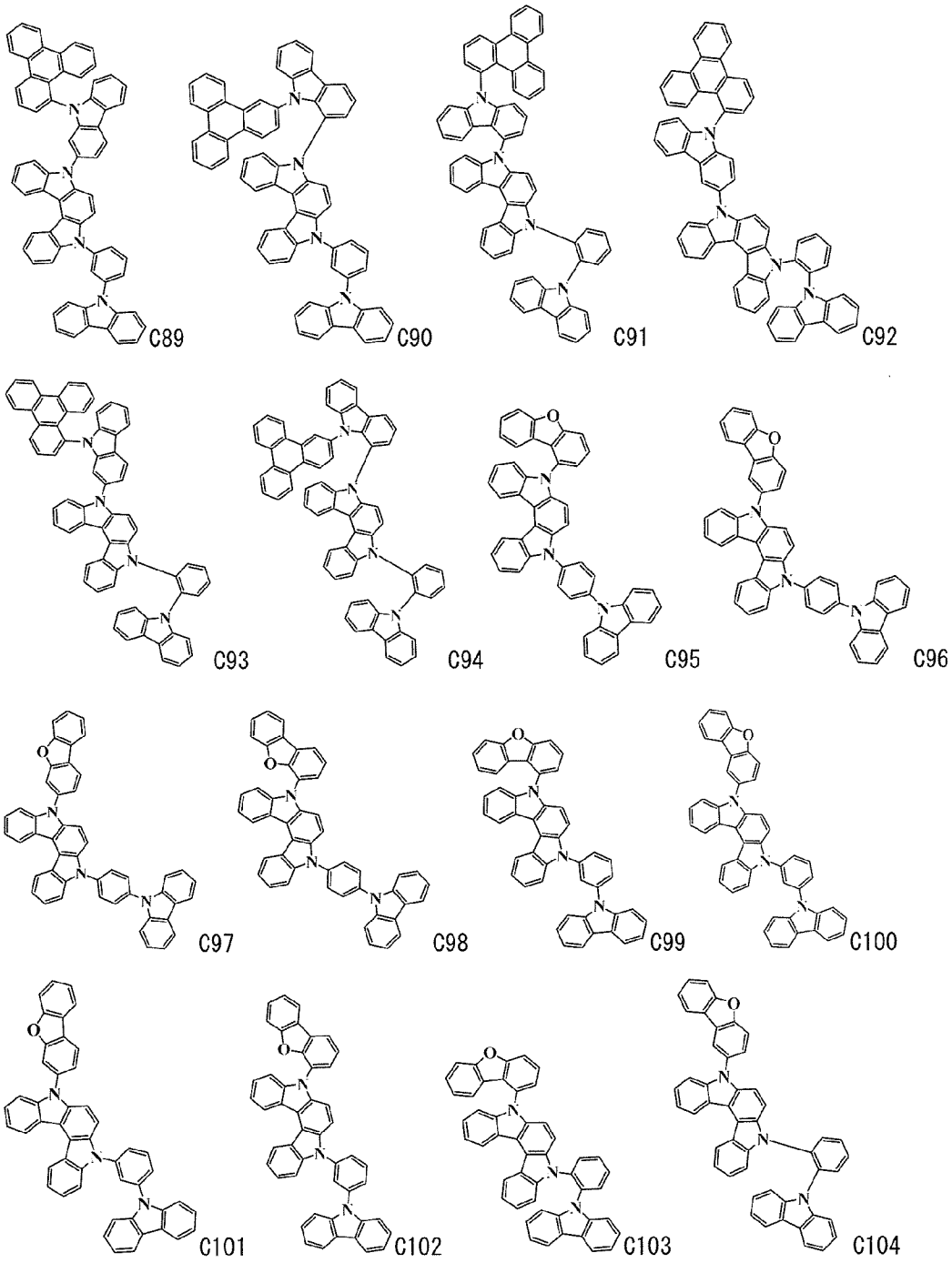

C71


C72

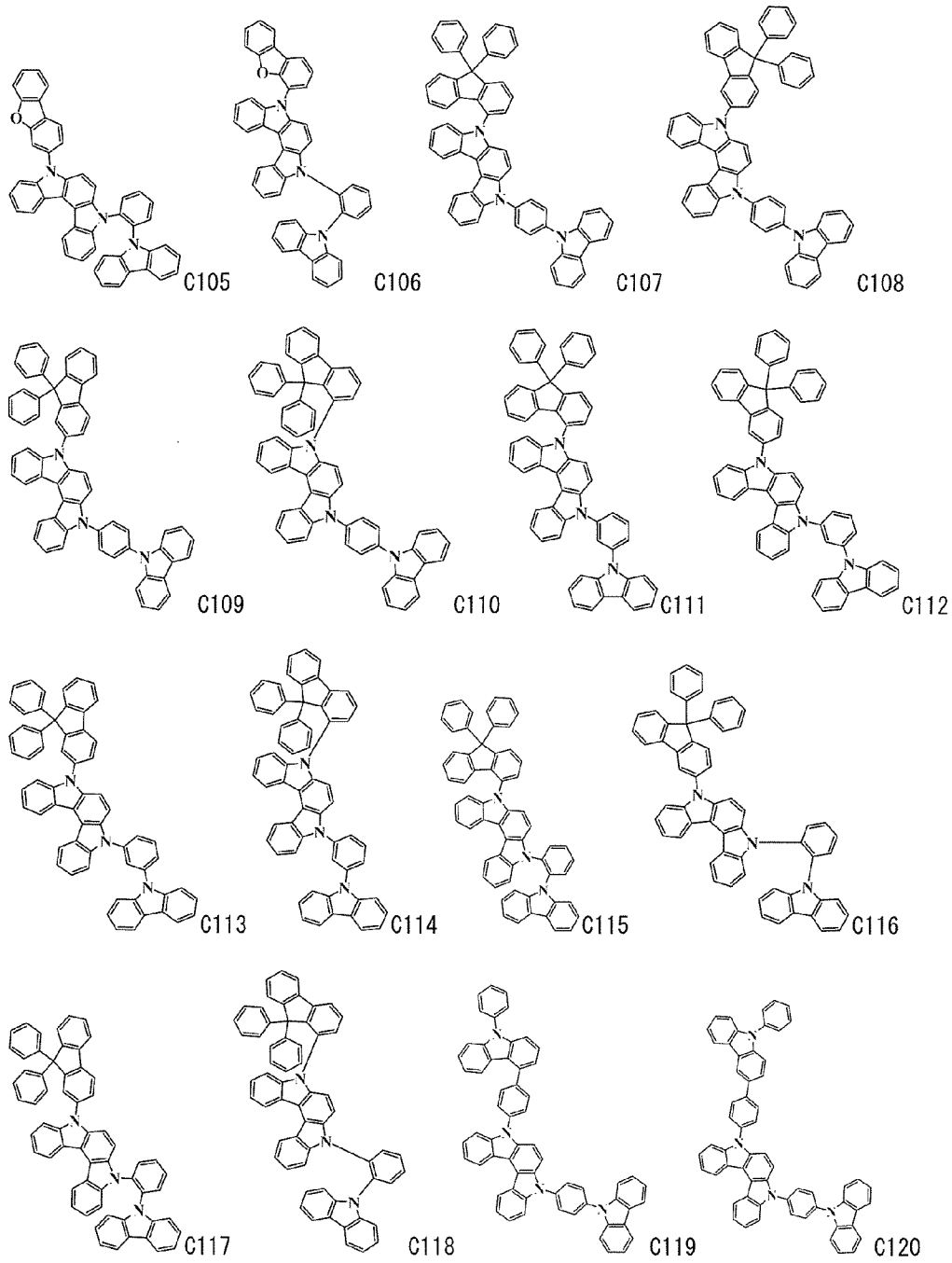
[化23]



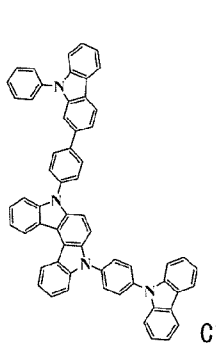
[化24]

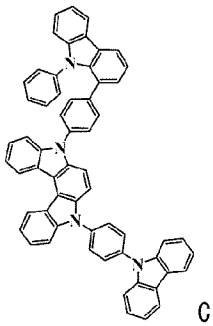

C89
C90
C91
C92
C93
C94
C95
C96
C97
C98
C99
C100
C101
C102
C103
C104

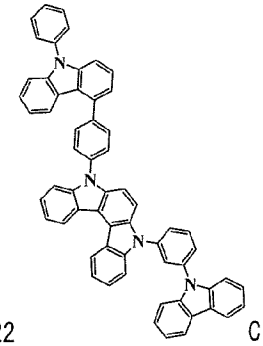
[化25]

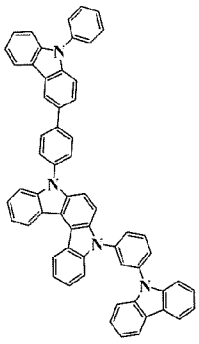

C105
C106
C107
C108
C109
C110
C111
C112
C113
C114
C115
C116
C117
C118
C119
C120

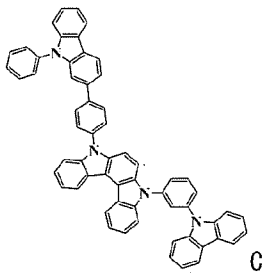
[化26]

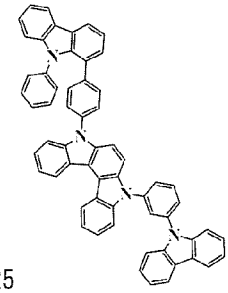

C121

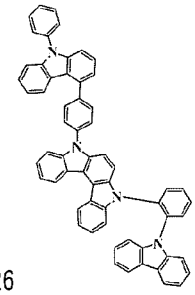

C122

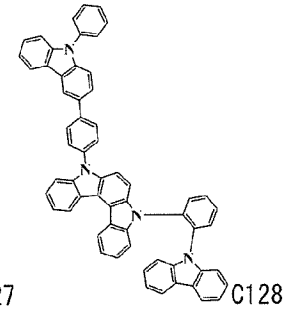

C123

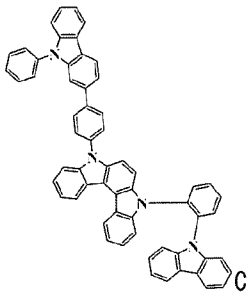

C124

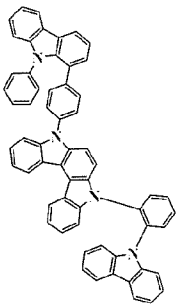

C125

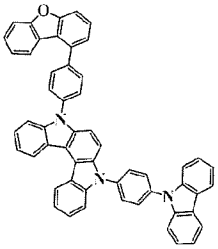

C126

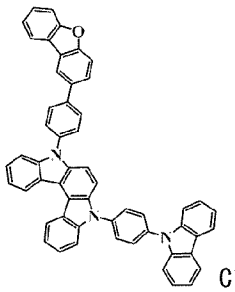

C127

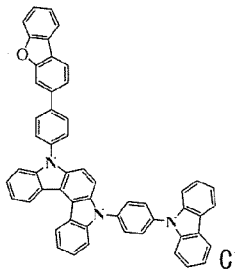

C128

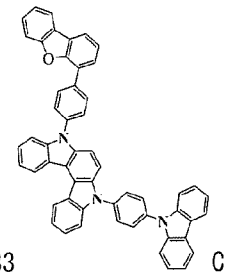

C129

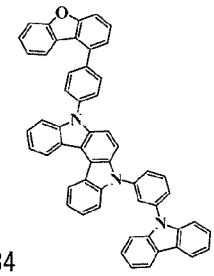

C130

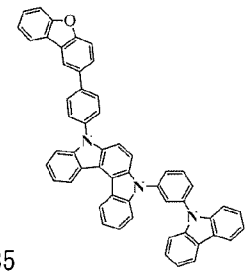

C131


C132

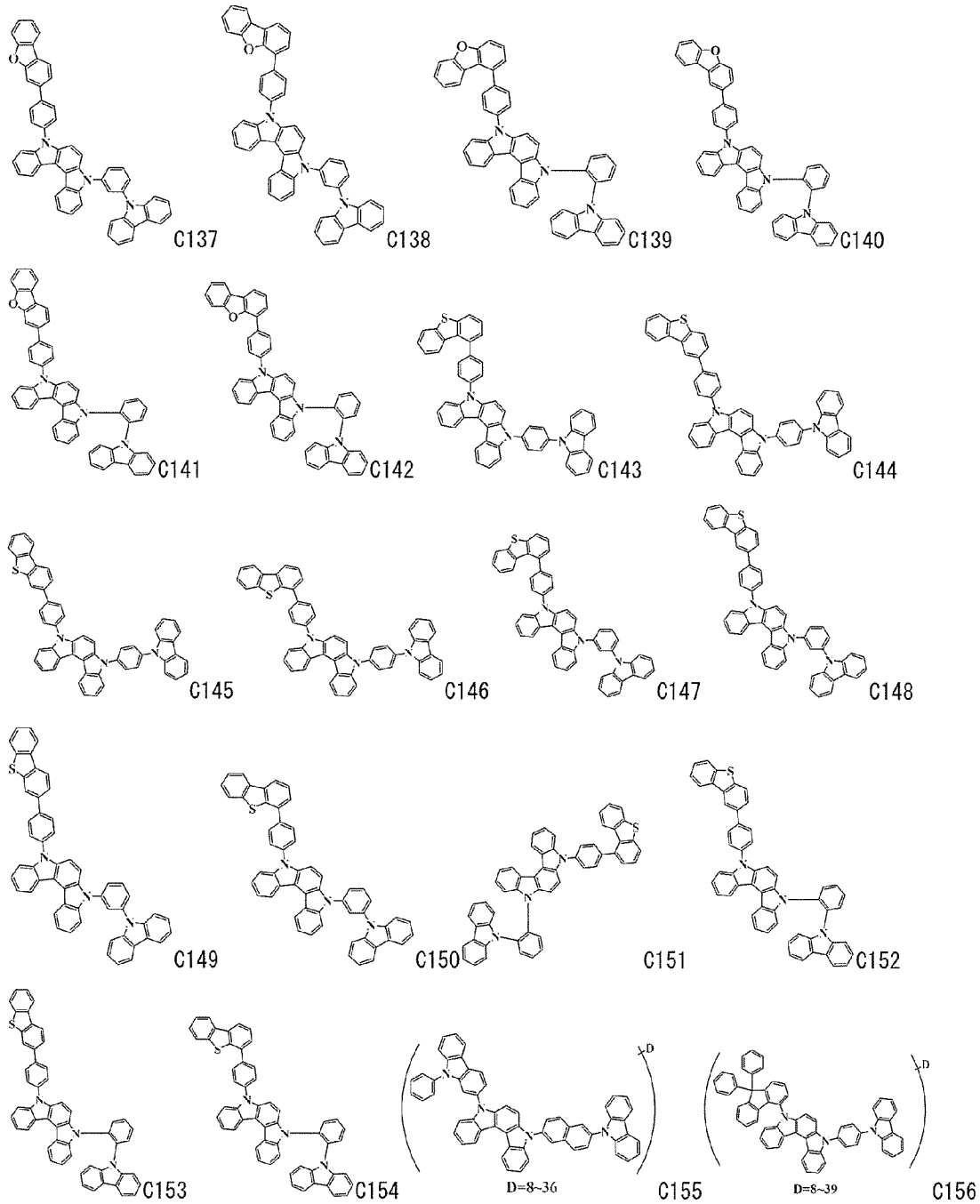

C133


C134

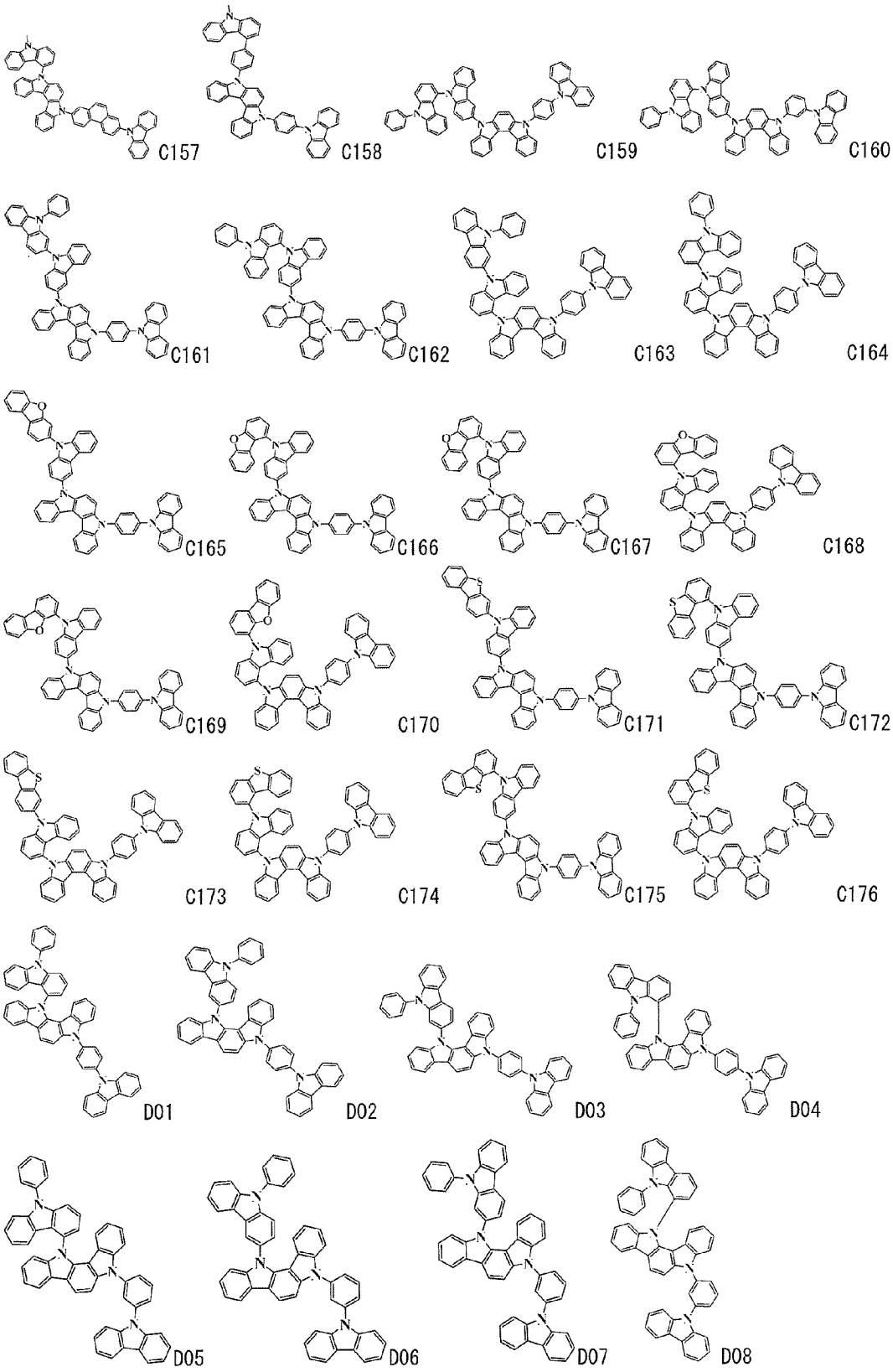

C135


C136

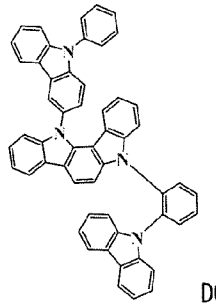
[化27]

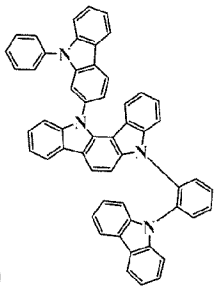

C137
C138
C139
C140
C141
C142
C143
C144
C145
C146
C147
C148
C149
C150
C151
C152
C153
C154
D=8~36
C155
D=8~39
C156

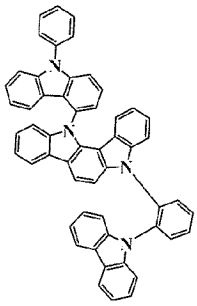
[化28-1]

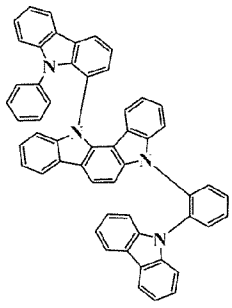

C157
C158
C159
C160
C161
C162
C163
C164
C165
C166
C167
C168
C169
C170
C171
C172
C173
C174
C175
C176
D01
D02
D03
D04
D05
D06
D07
D08

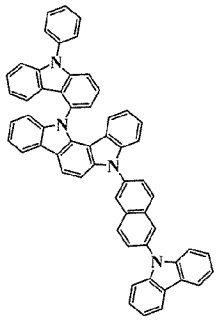
[化28-2]

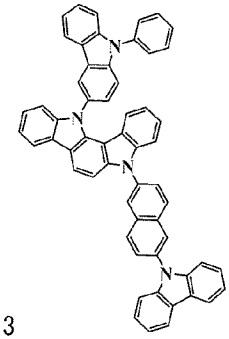

D09

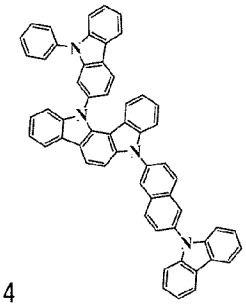

D10

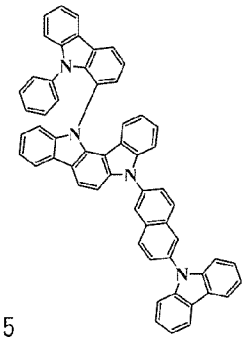

D11


D12

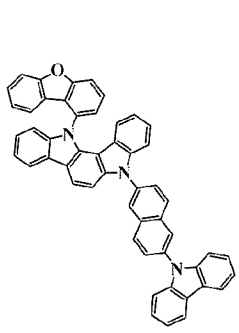

D13

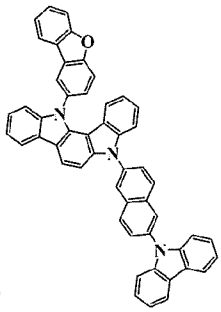

D14

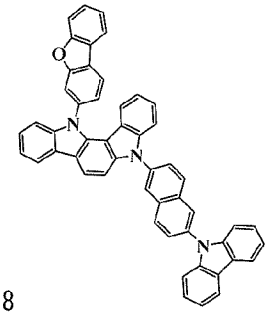

D15

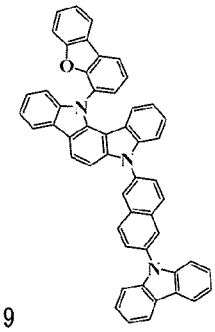

D16

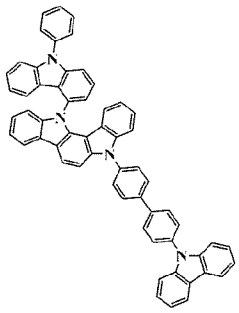
[化29]

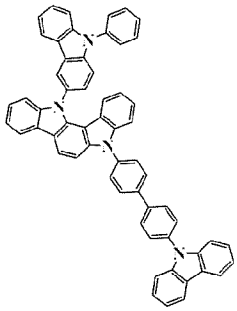

D17

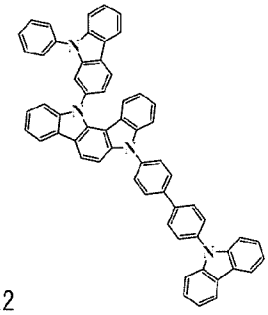

D18

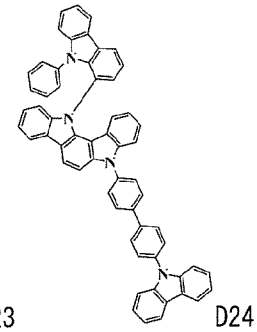

D19

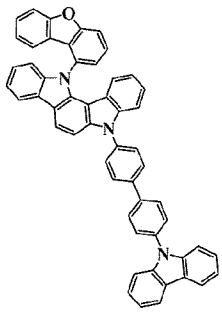

D20

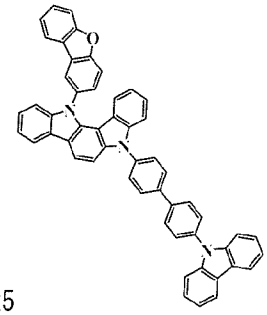

D21

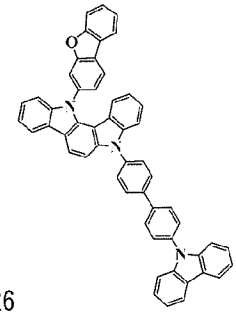

D22

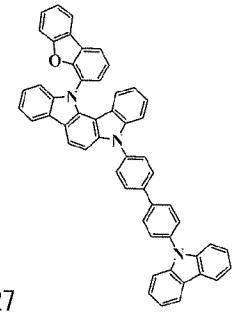

D23

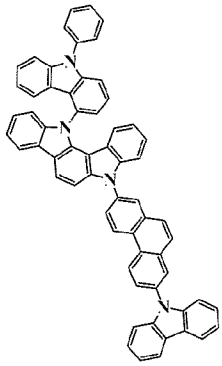

D24

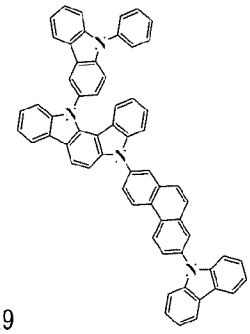

D25

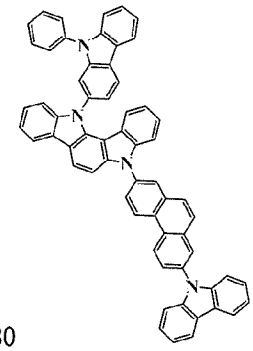

D26

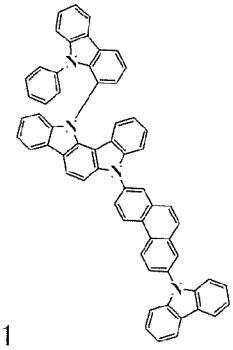

D27


D28

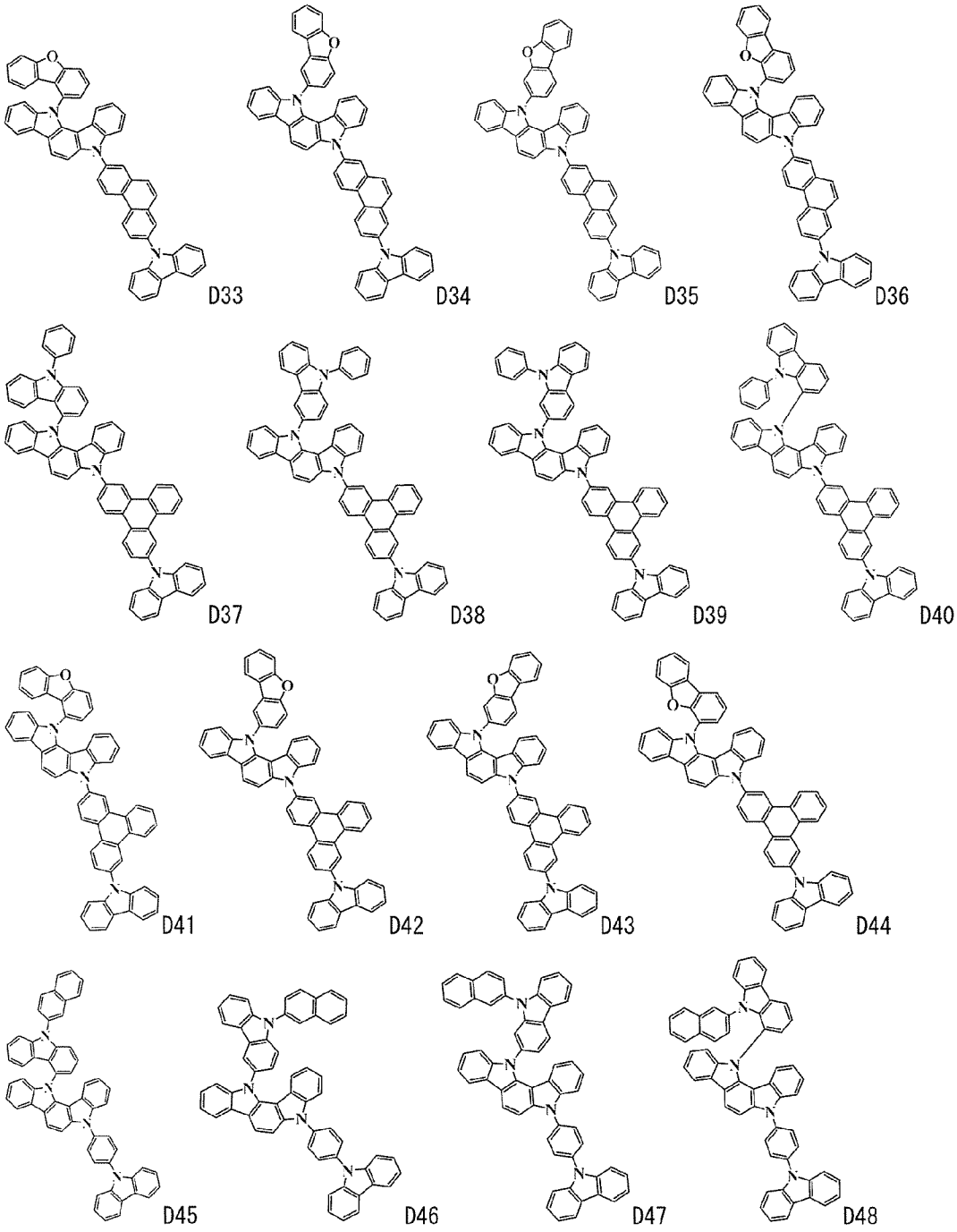

D29


D30

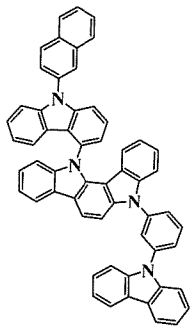

D31

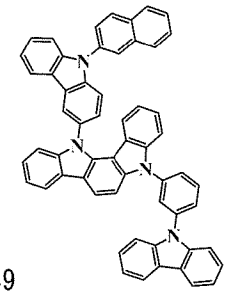

D32

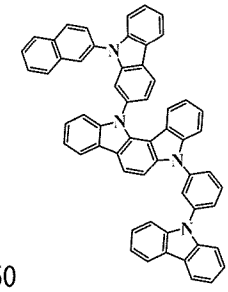
[化30]

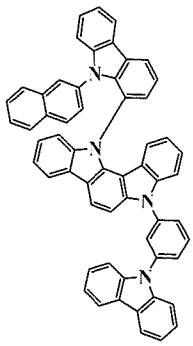


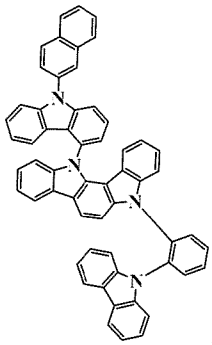
[化31]

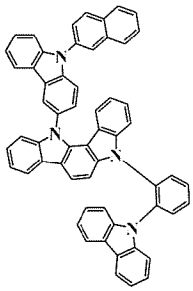

D49

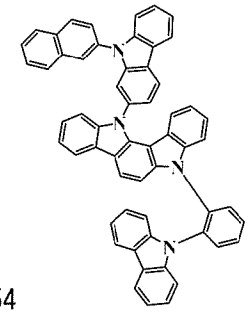

D50

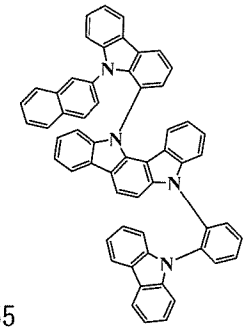

D51

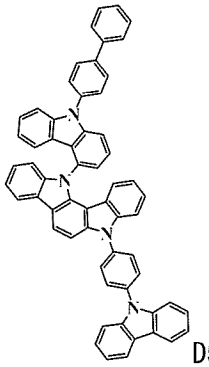

D52

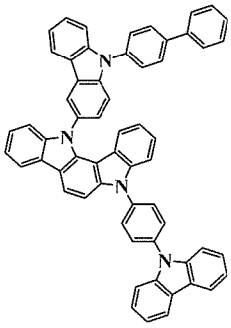

D53

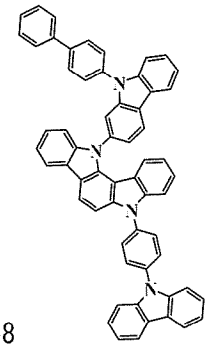

D54

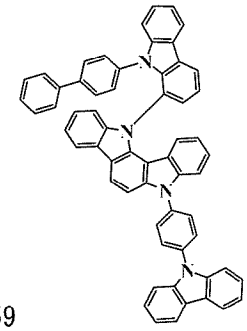

D55

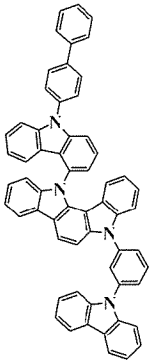

D56

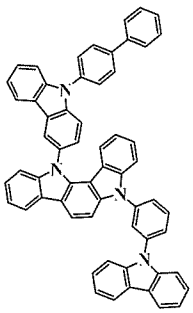

D57

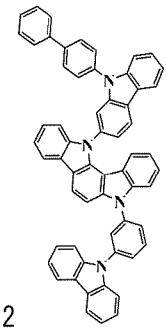

D58

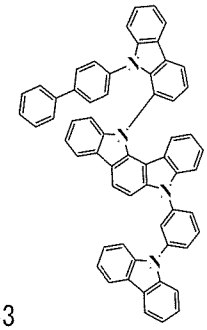

D59


D60

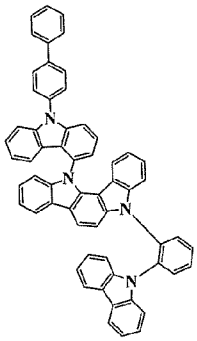

D61

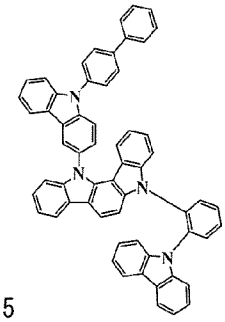

D62

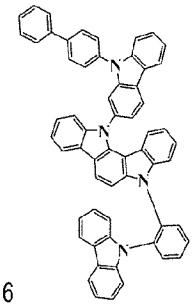

D63

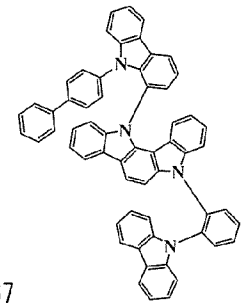

D64

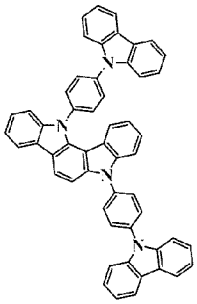
[化32]

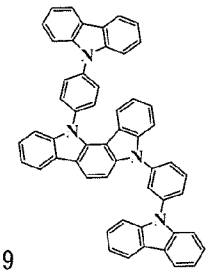

D65

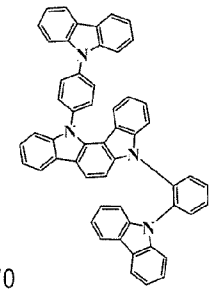

D66

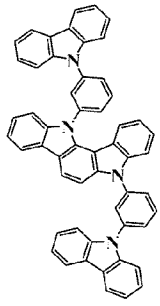

D67

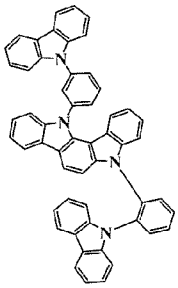

D68

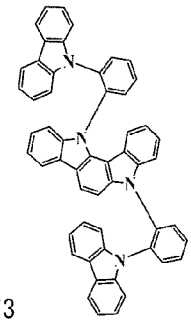

D69

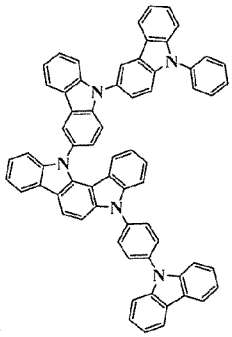

D70

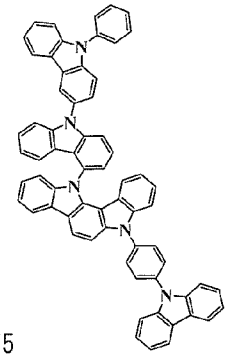

D71

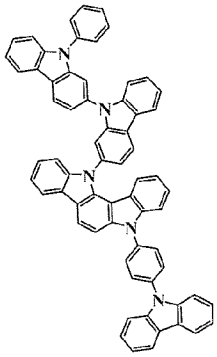

D72

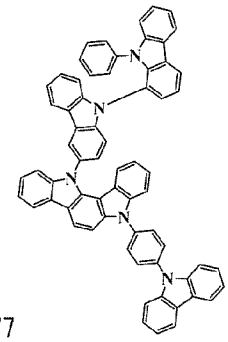

D73

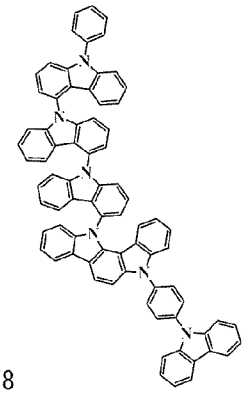

D74

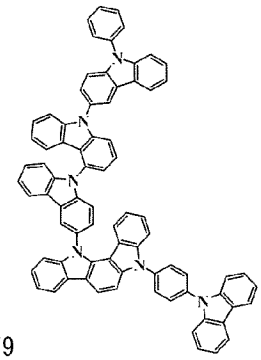

D75


D76

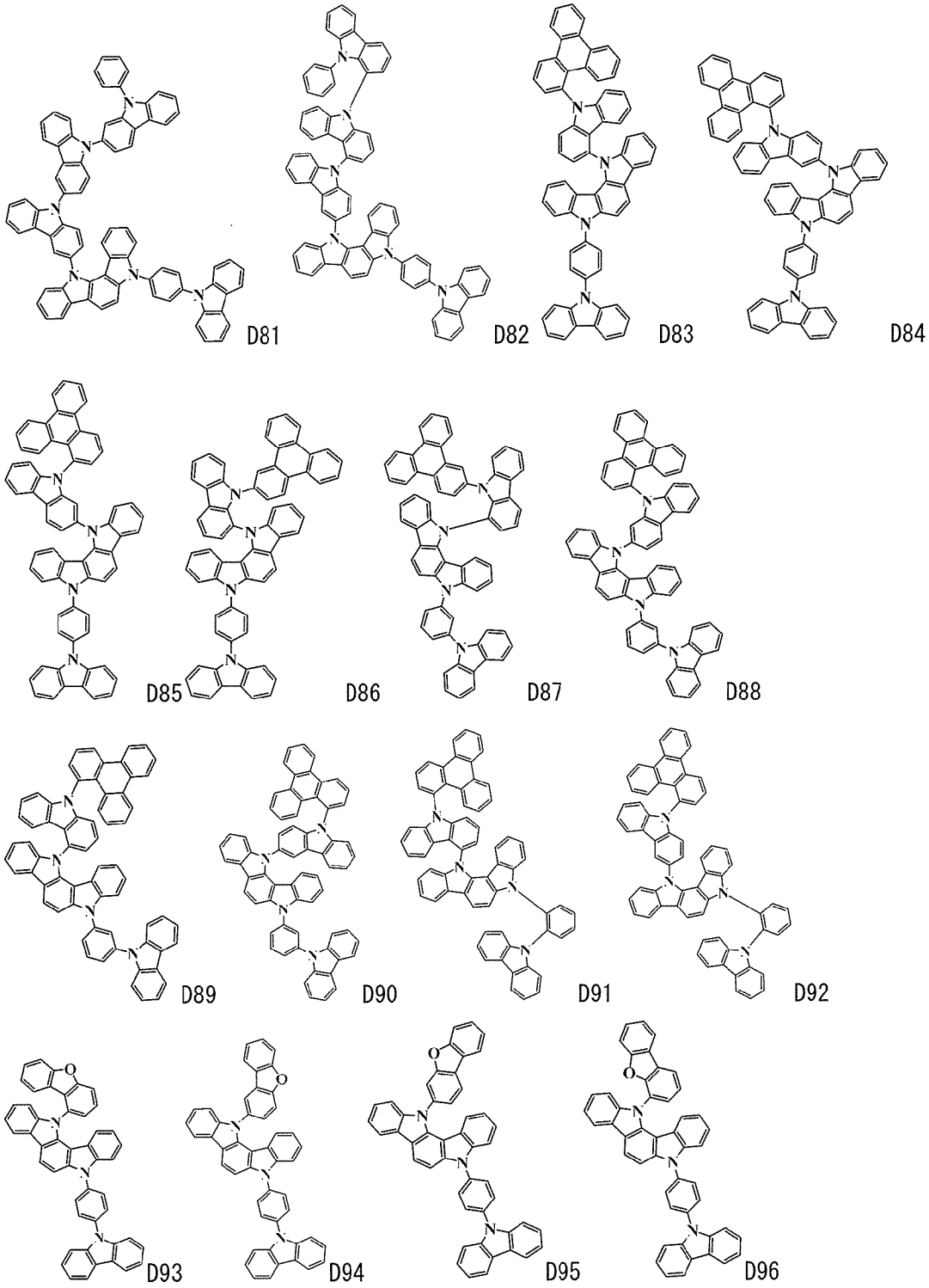

D77


D78

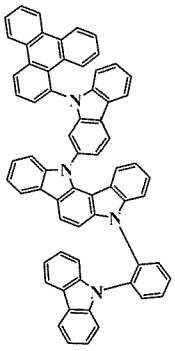

D79

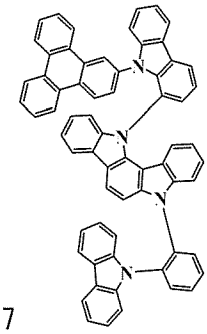

D80

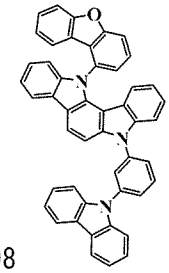
[化33]

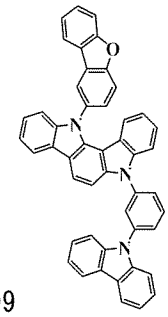


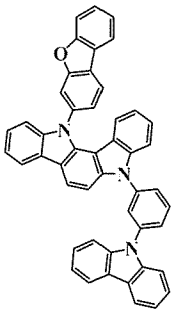
[化34]

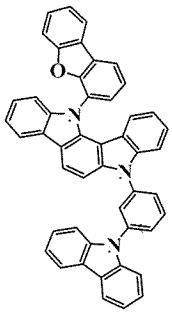

D97

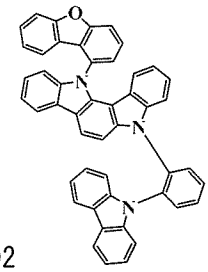

D98

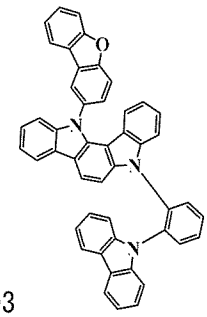

D99

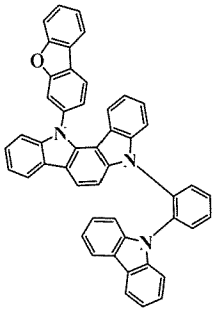

D100

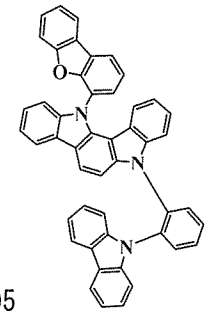

D101

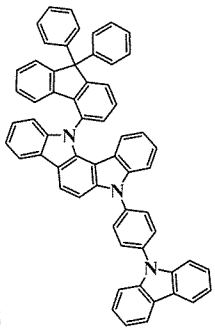

D102

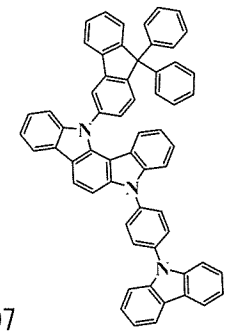

D103

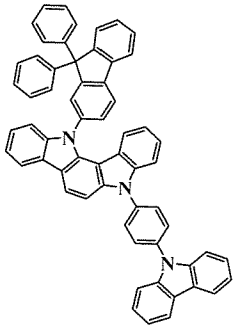

D104

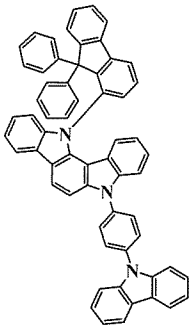

D105

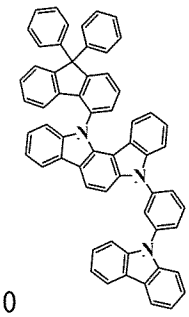

D106

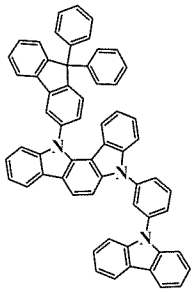

D107


D108

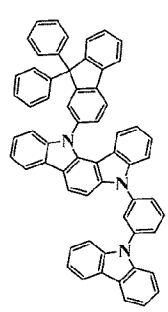

D109

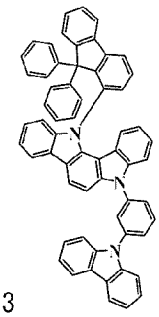

D110

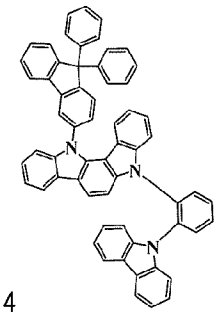

D111

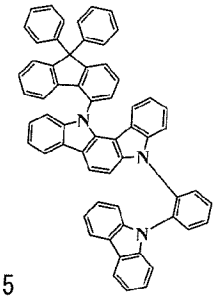

D112

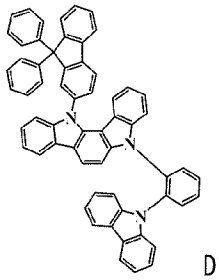
[化35]

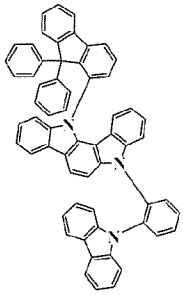

D113

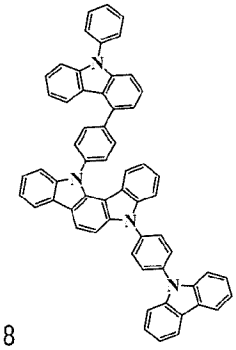

D114

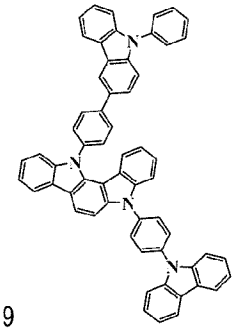

D115

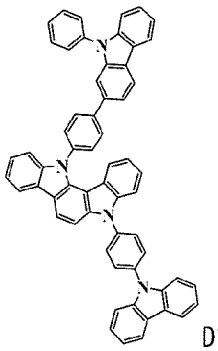

D116

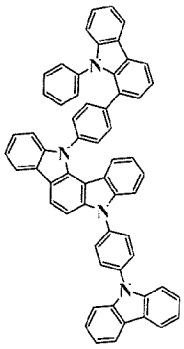

D117

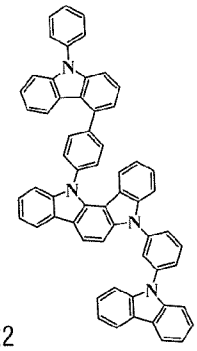

D118

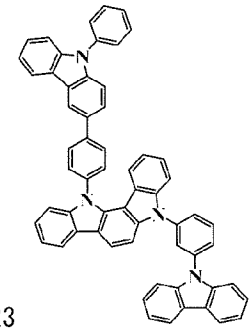

D119

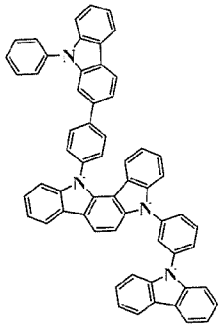

D120

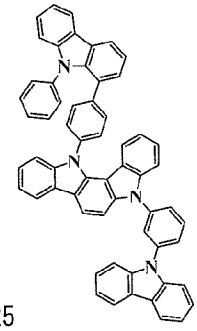

D121

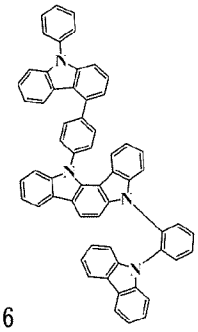

D122

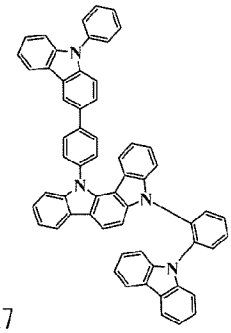

D123


D124

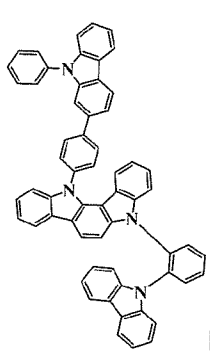

D125

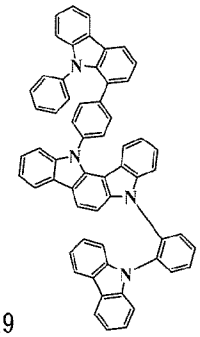

D126

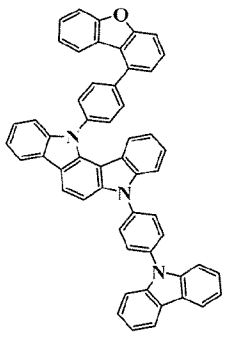

D127

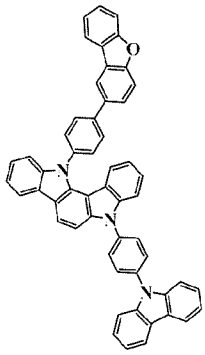

D128

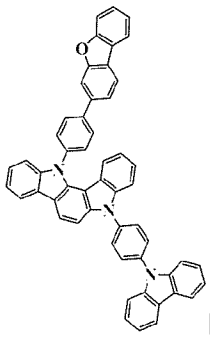
[化36]

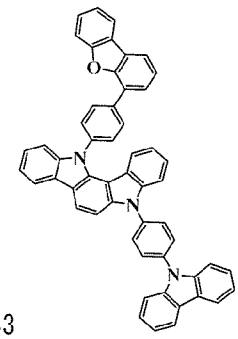

D129

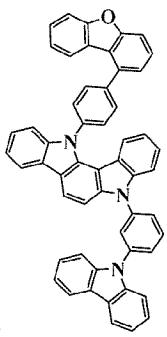

D130

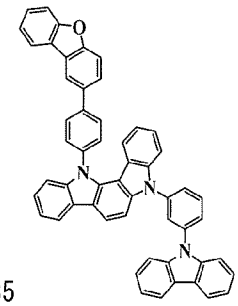

D131

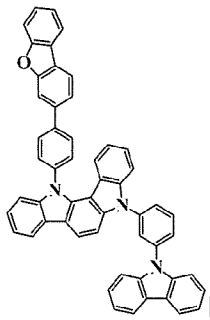

D132

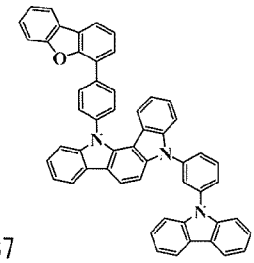

D133

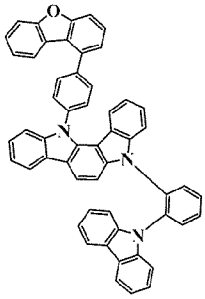

D134

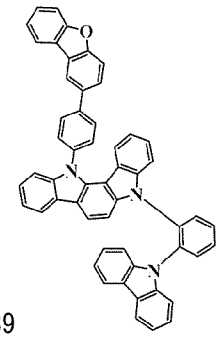

D135

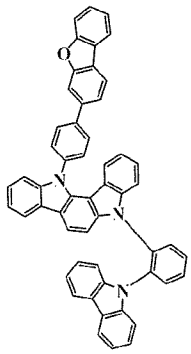

D136

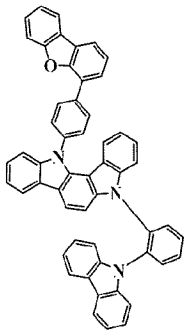

D137

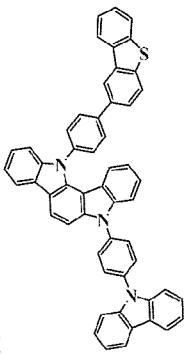

D138

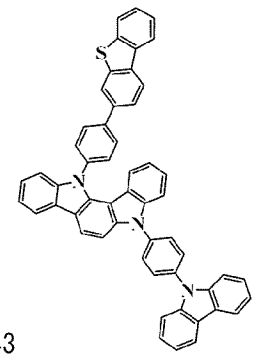

D139


D140

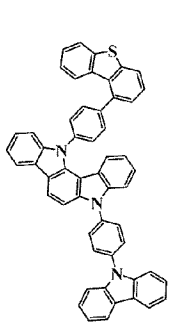

D141

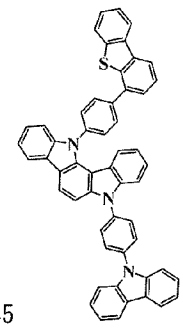

D142

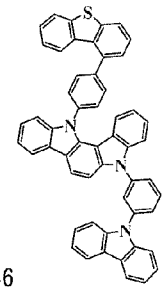

D143

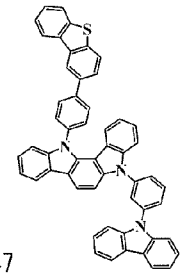

D144

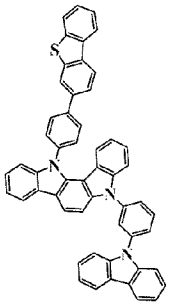
[化37-1]

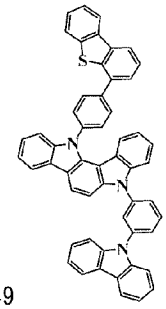

D145

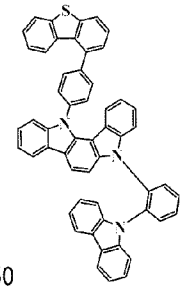

D146

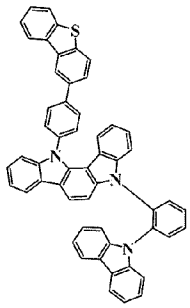

D147

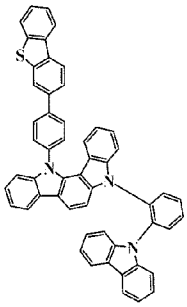

D148

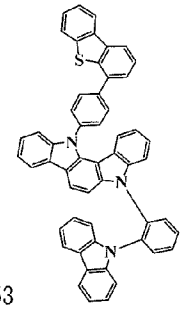

D149

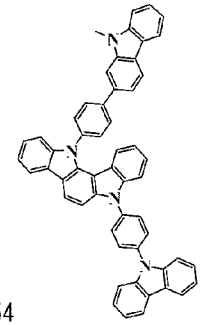

D150

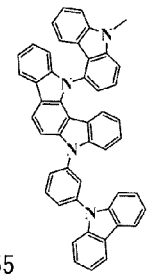

D151

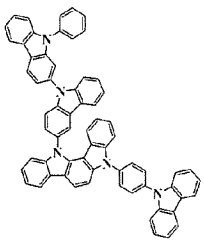

D152

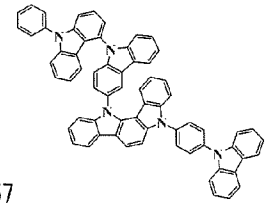

D153

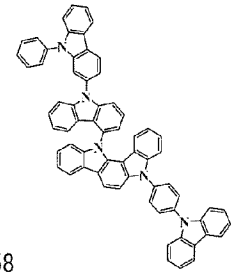

D154

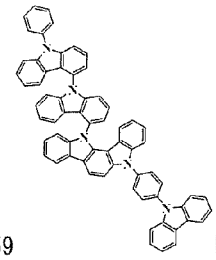

D155

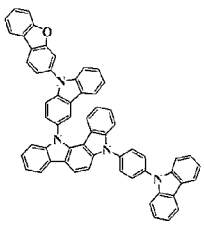

D156

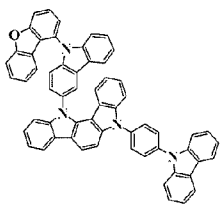

D157

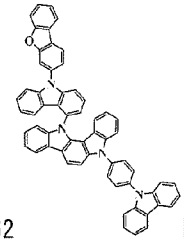

D158

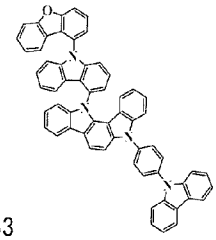

D159


D160

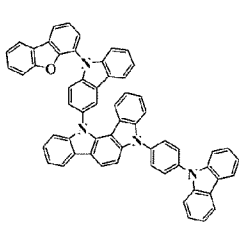

D161

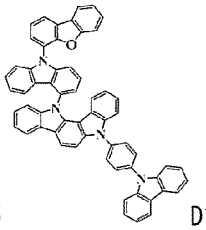

D162

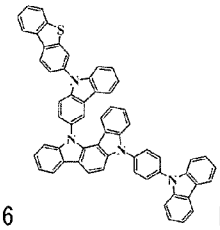

D163

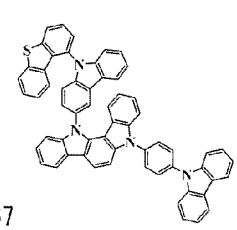

D164

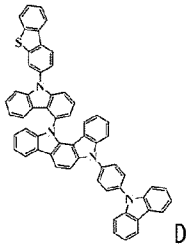
[化37-2]

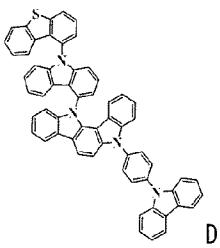

D165

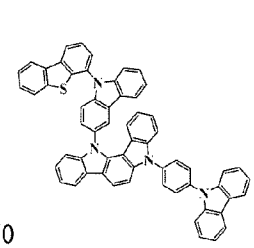

D166

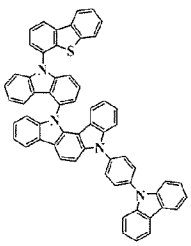

D167

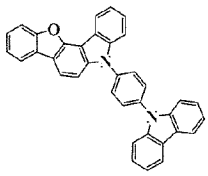

D168

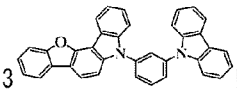

D169

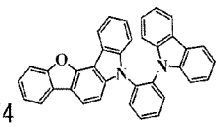

D170

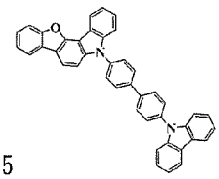

D171

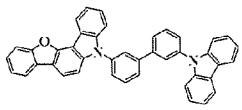

D172

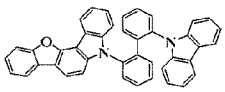

D173

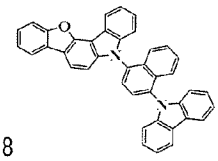

D174

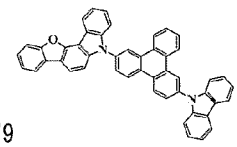

D175

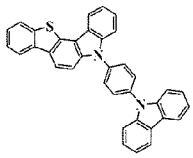

D176

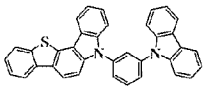

D177

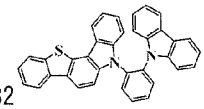

D178

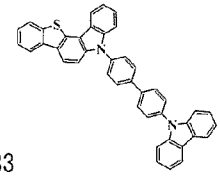

D179

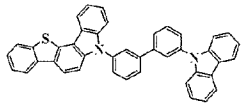

D180

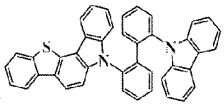

D181

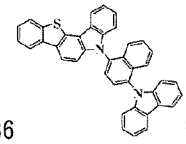

D182

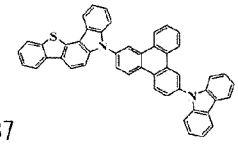

D183


D184

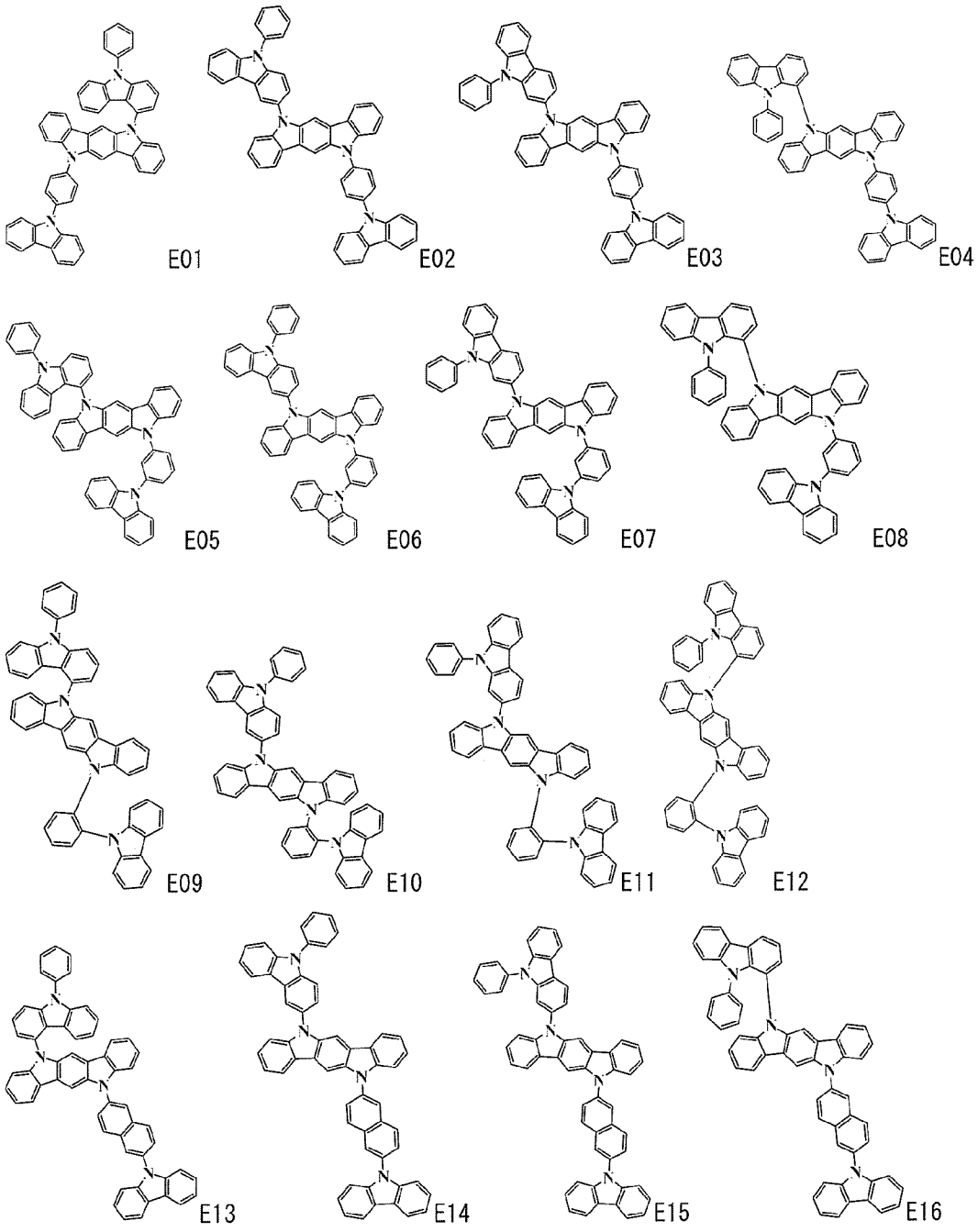

D185


D186

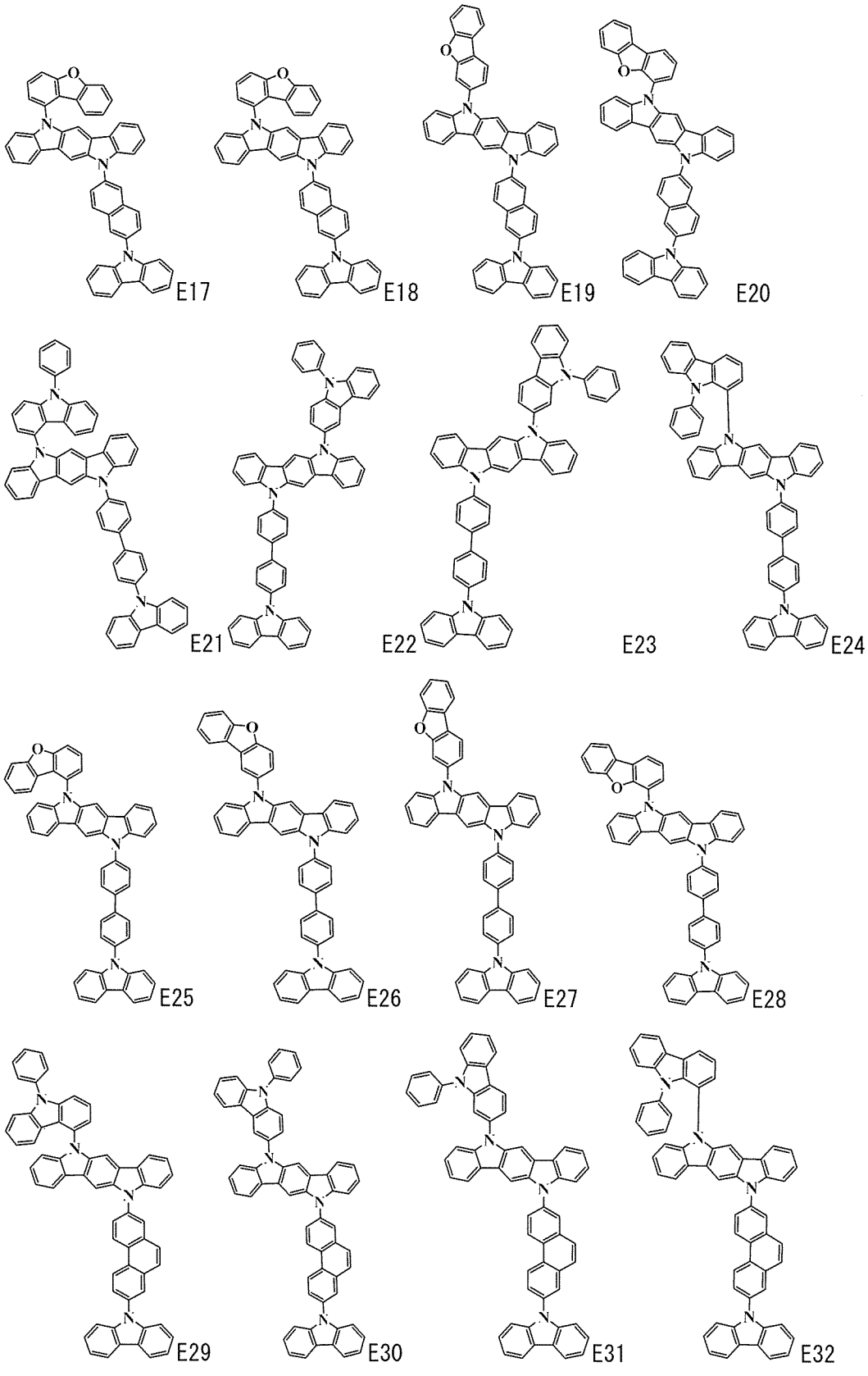

D187


D188

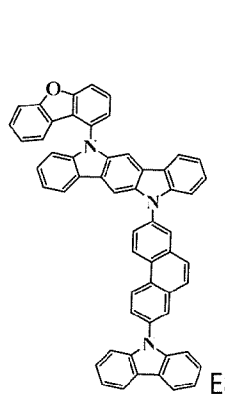
[化38]

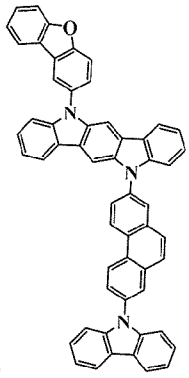


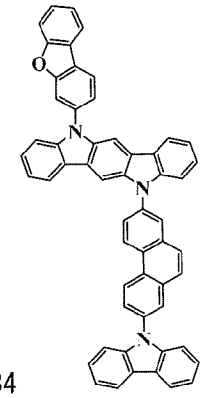
[化39]

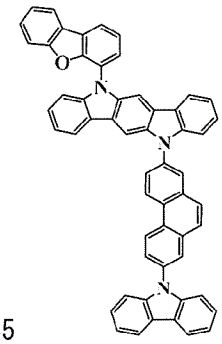


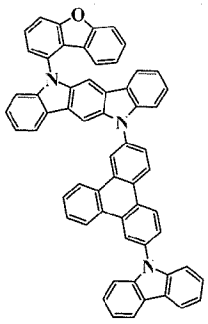
[化40]

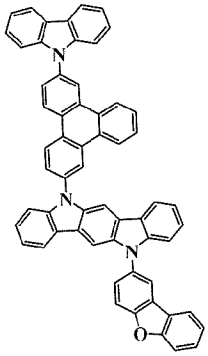

E33

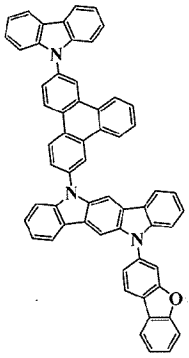

E34

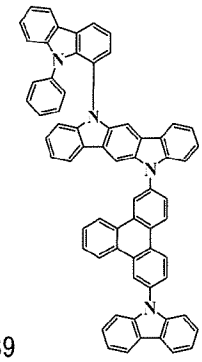

E35

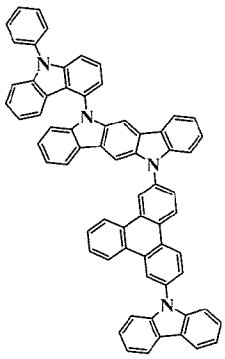

E36

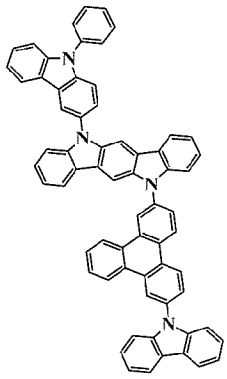

E37

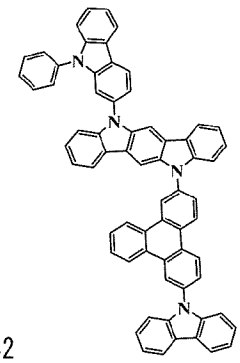

E38

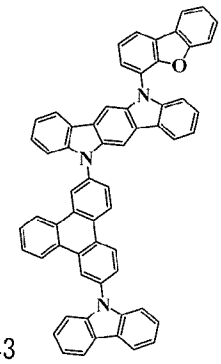

E39

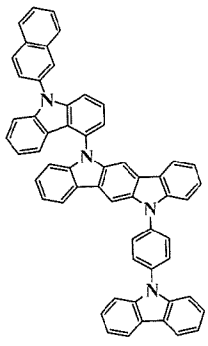

E40

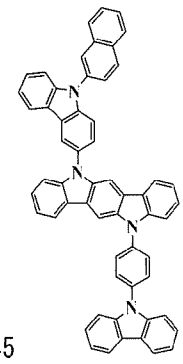

E41

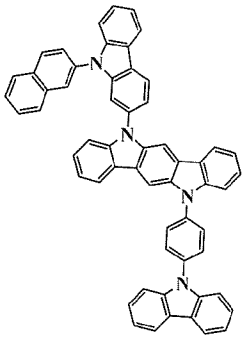

E42

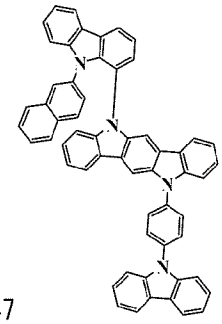

E43


E44

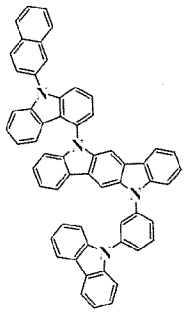

E45

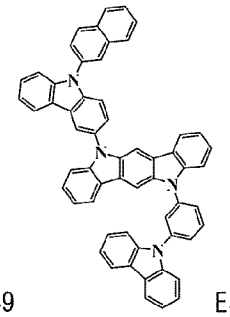

E46

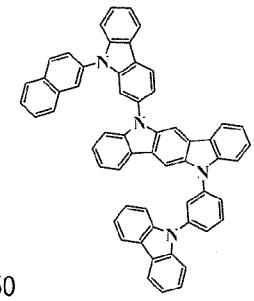

E47

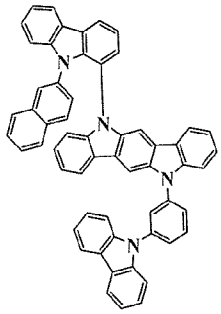

E48

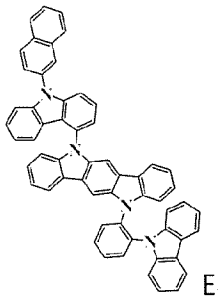
[化41]

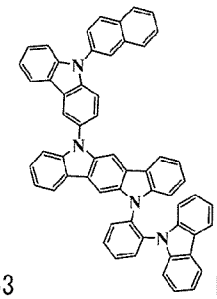

E49

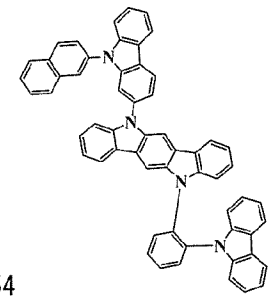

E50

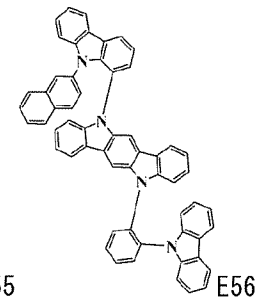

E51

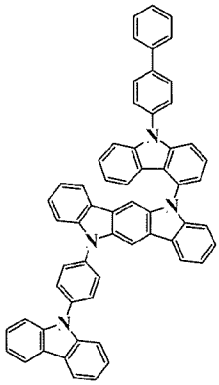

E52

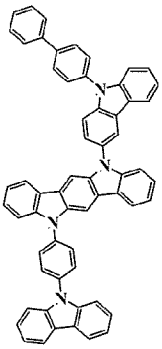

E53

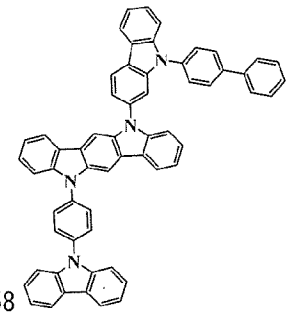

E54

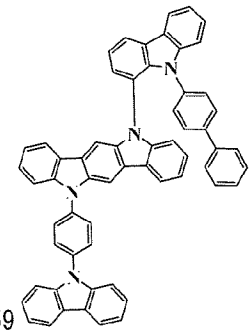

E55

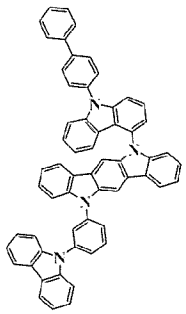

E56

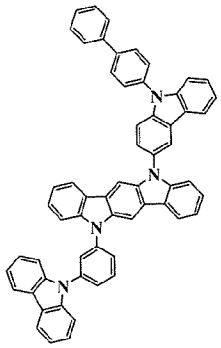

E57

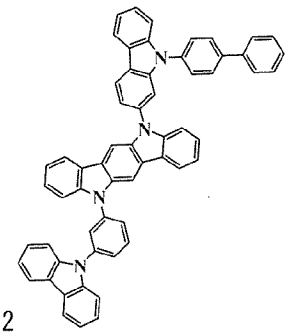

E58

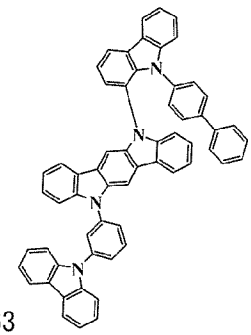

E59


E60

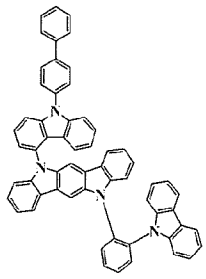

E61

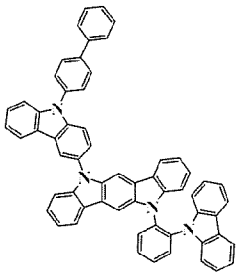

E62

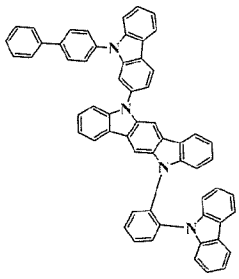

E63

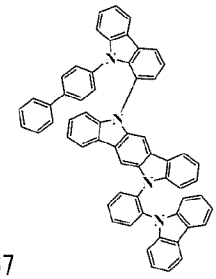

E64

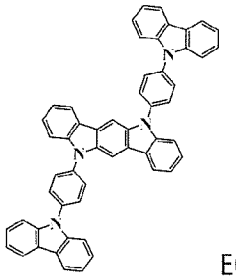
[化42]

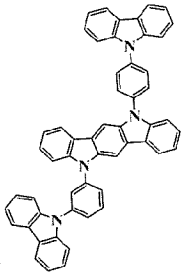

E65

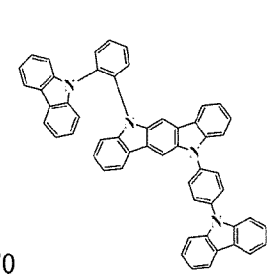

E66

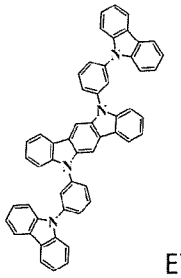

E67

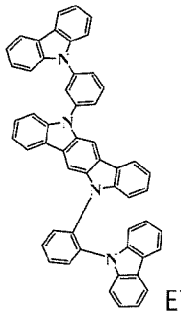

E68

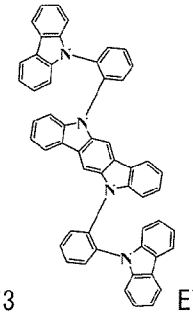

E69

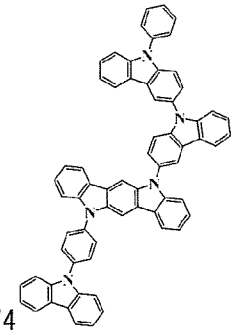

E70

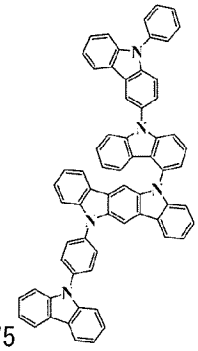

E71

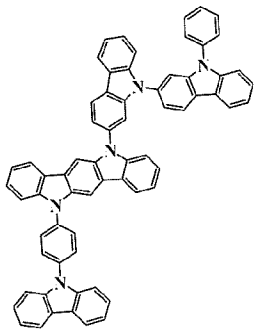

E72

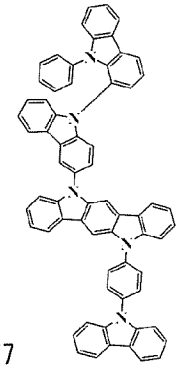

E73

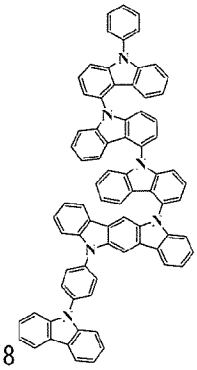

E74

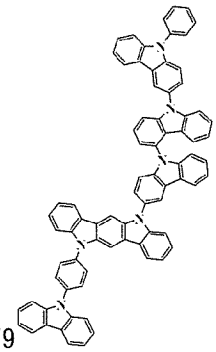

E75


E76

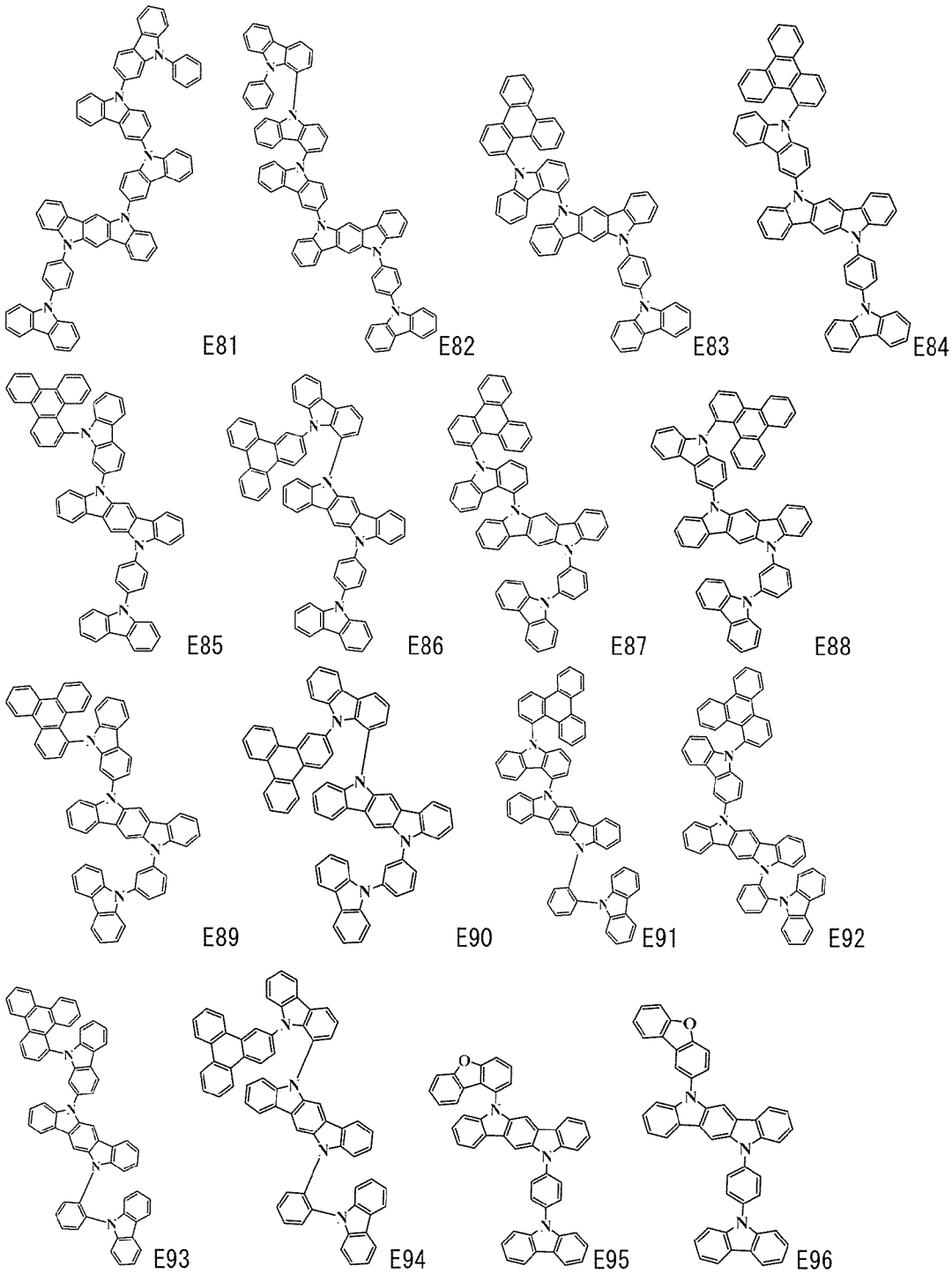

E77


E78

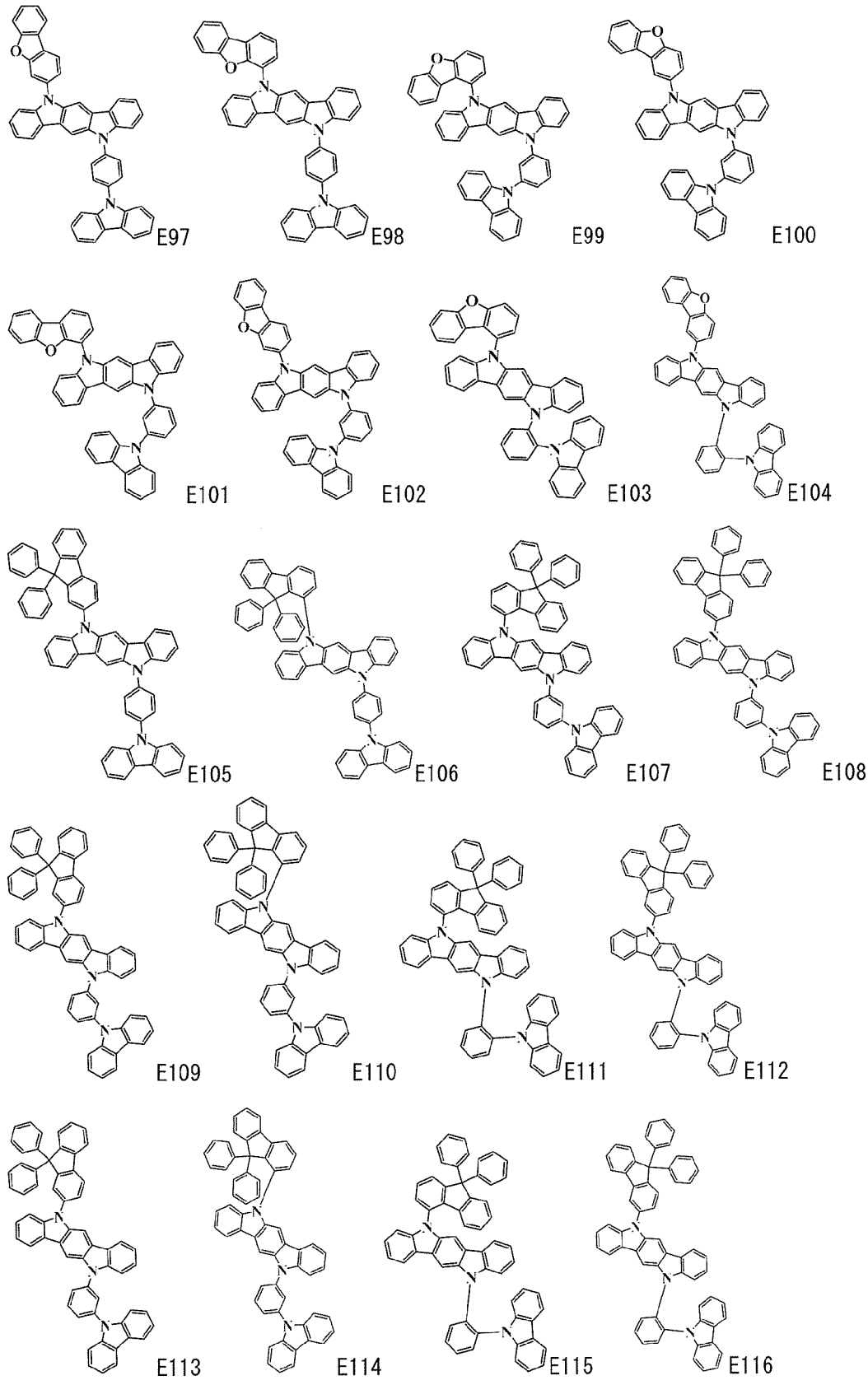

E79


E80

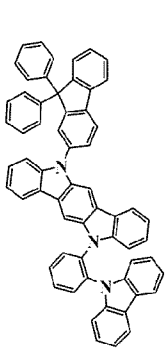
[化43]

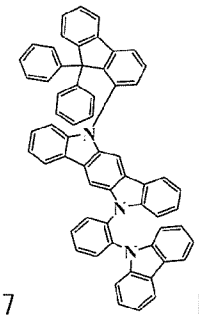


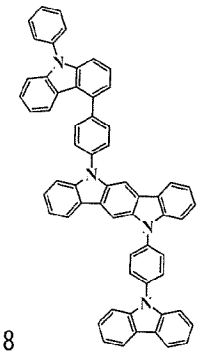
[化44]

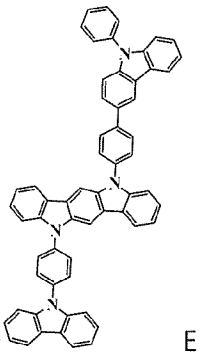

E97
E98
E99
E100
E101
E102
E103
E104
E105
E106
E107
E108
E109
E110
E111
E112
E113
E114
E115
E116

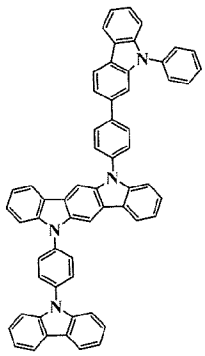
[化45]

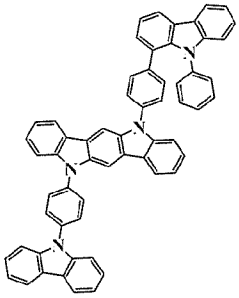

E117

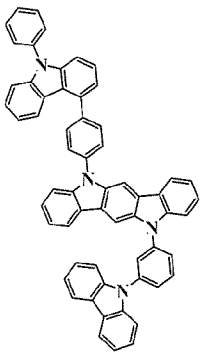

E118

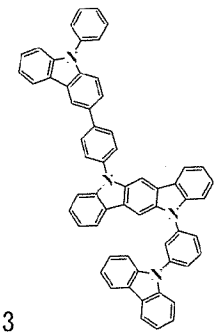

E119

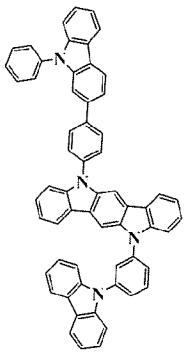

E120

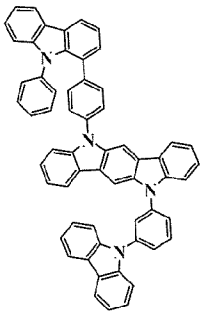

E121

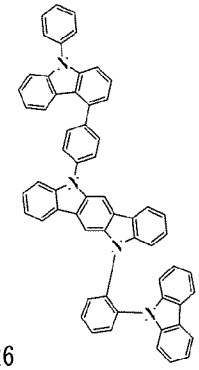

E122

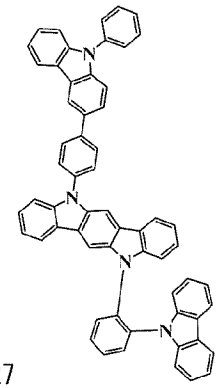

E123

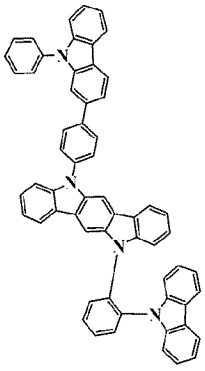

E124

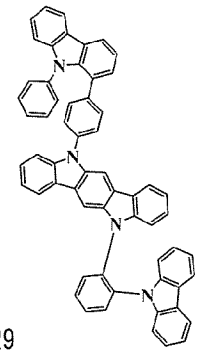

E125

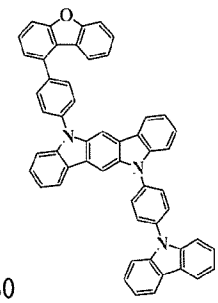

E126

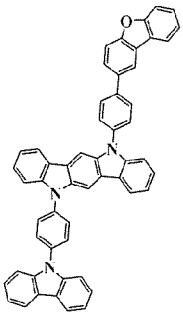

E127


E128

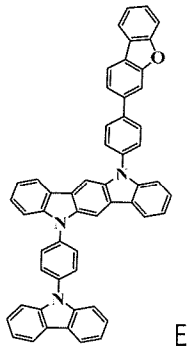

E129

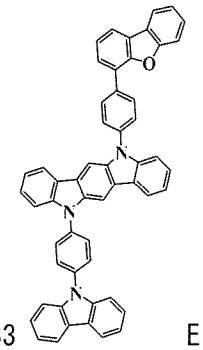

E130

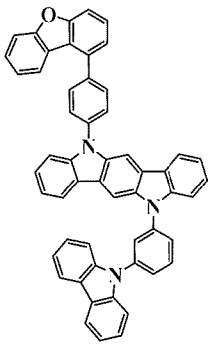

E131

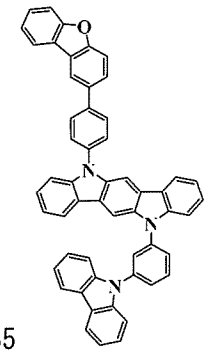

E132

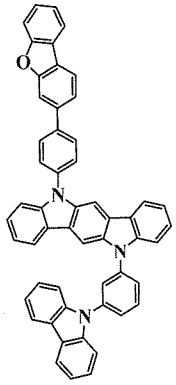
[化46]

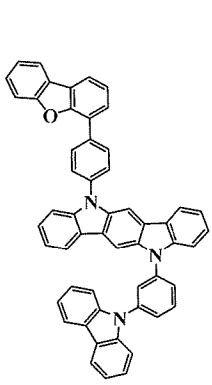

E133

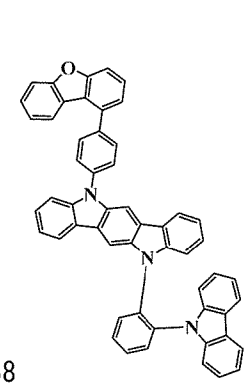

E134

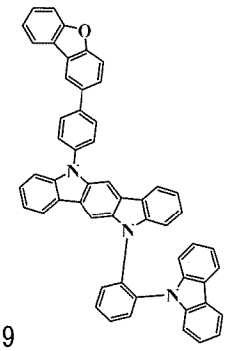

E135

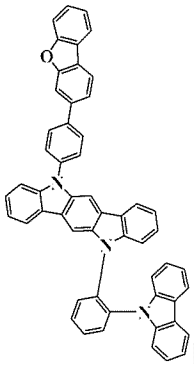

E136

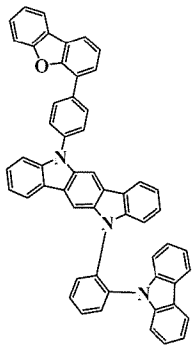

E137

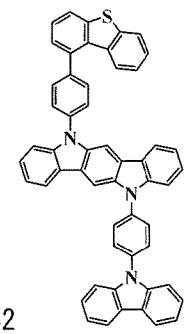

E138

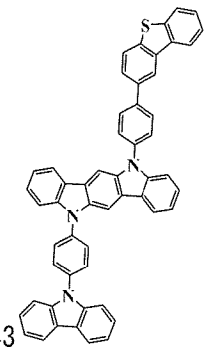

E139

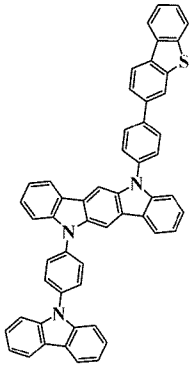

E140

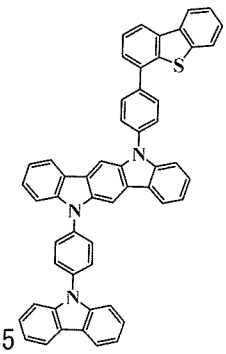

E141

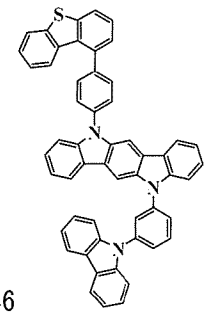

E142

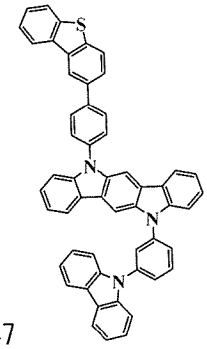

E143


E144

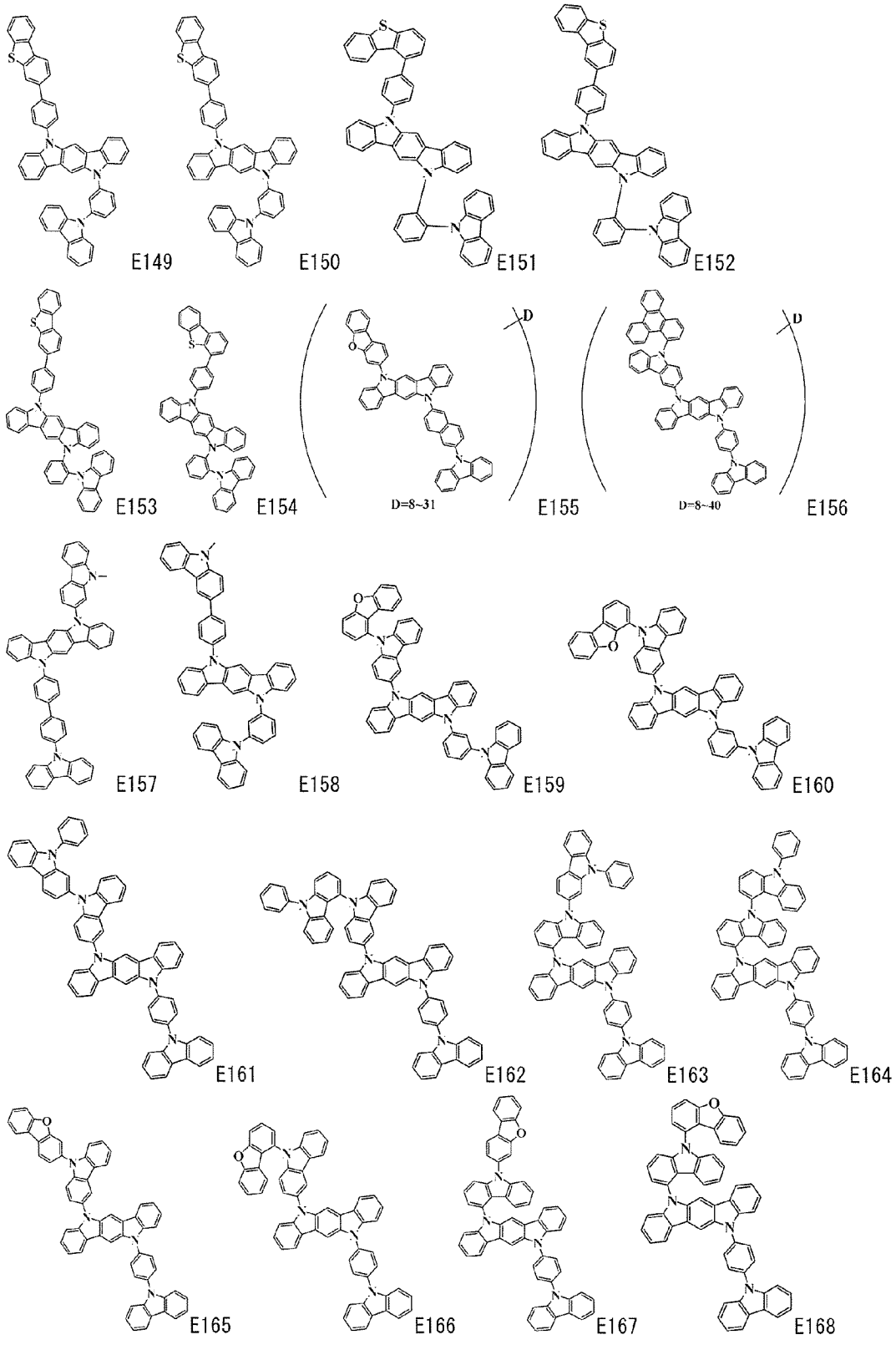

E145


E146

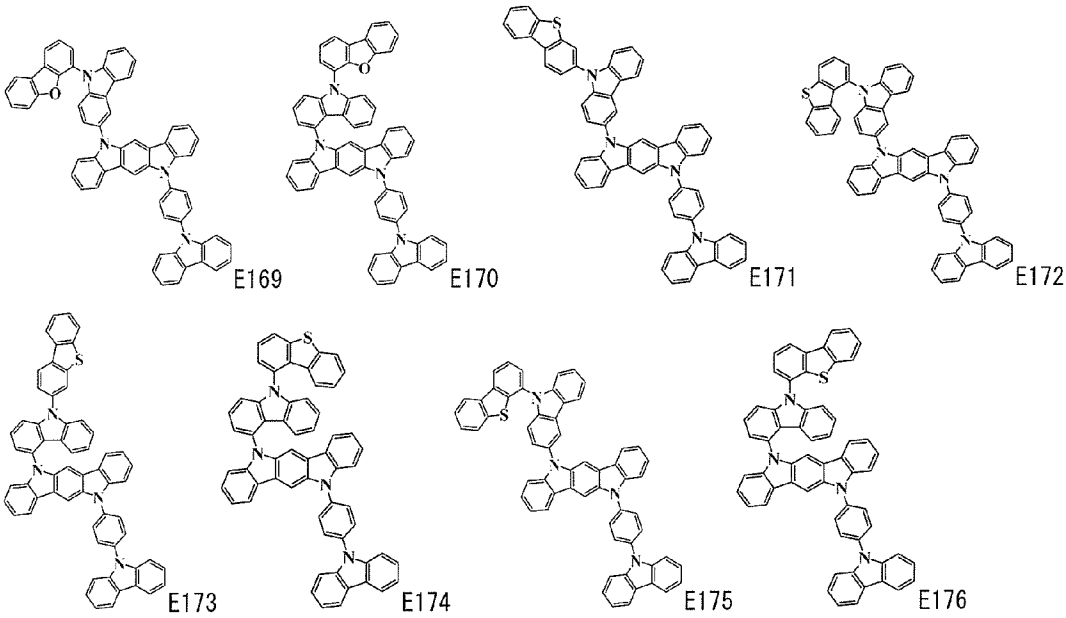

E147


E148

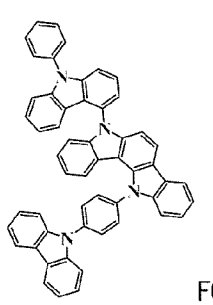
[化47-1]

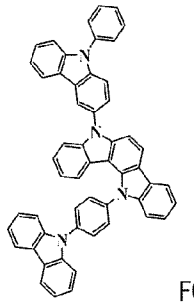

E149
E150
E151
E152
E153
E154
D=8~31
E155
D=8~40
E156
E157
E158
E159
E160
E161
E162
E163
E164
E165
E166
E167
E168

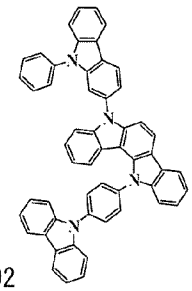
[化47-2]

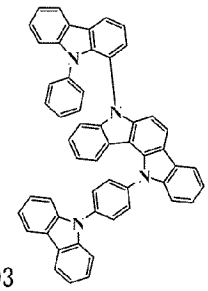


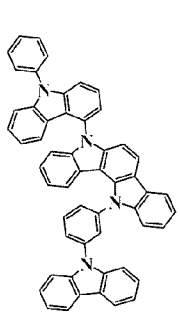
[化48]

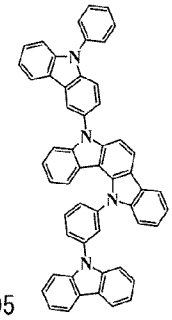

F01

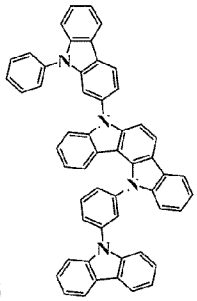

F02

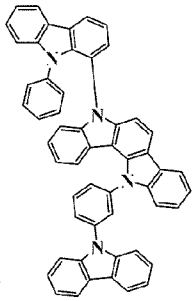

F03

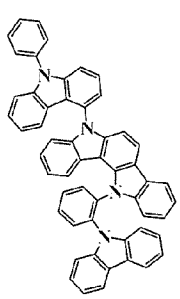

F04

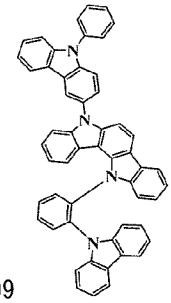

F05

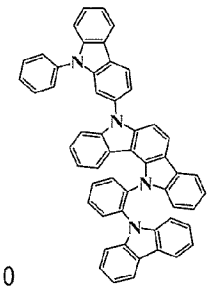

F06

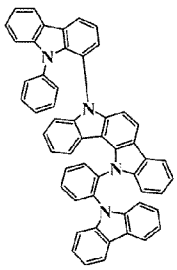

F07

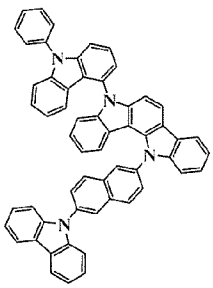

F08

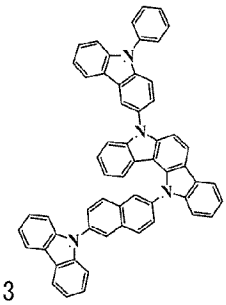

F09

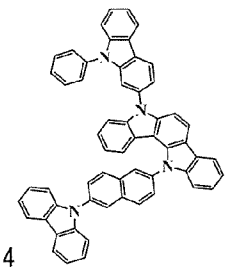

F10

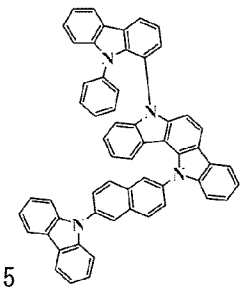

F11

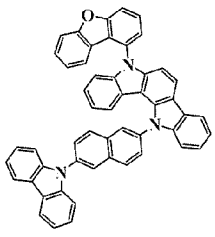

F12

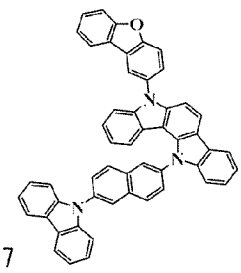

F13

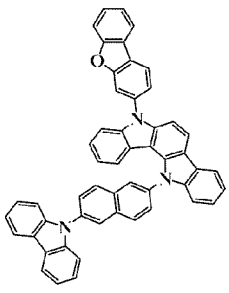

F14

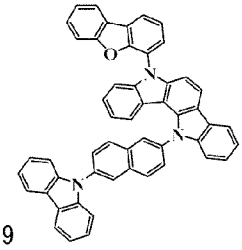

F15


F16

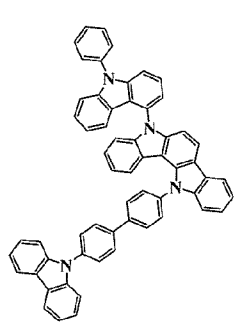

F17

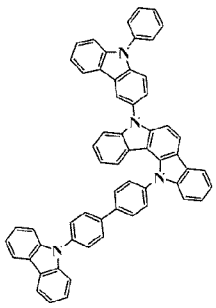

F18

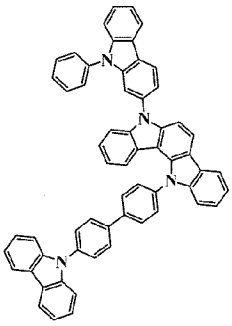

F19

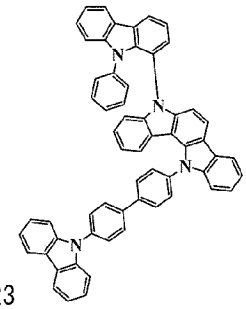

F20

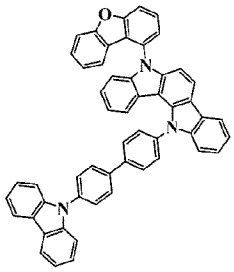
[化49]

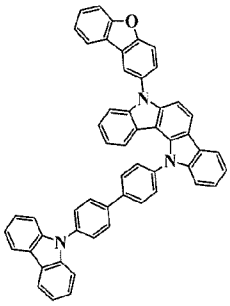

F21

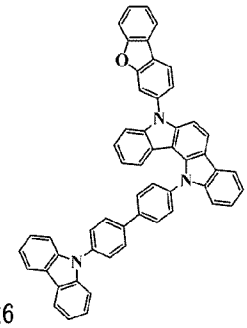

F22

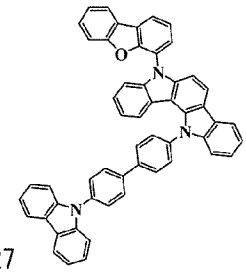

F23

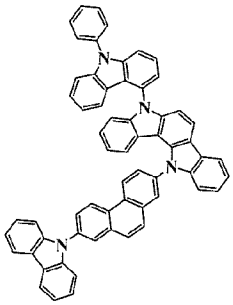

F24

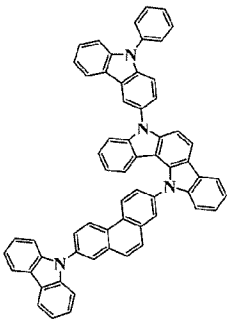

F25

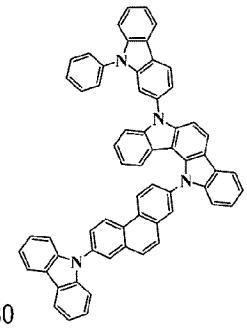

F26

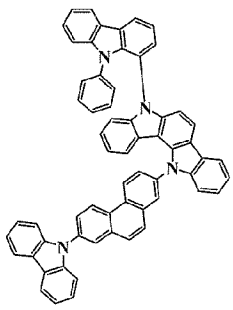

F27

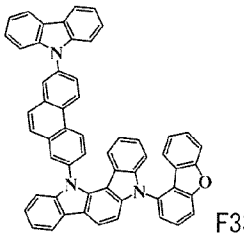

F28

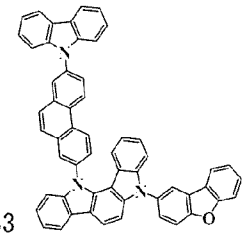

F29

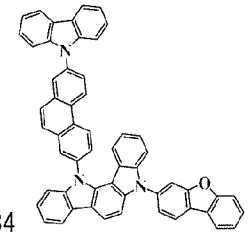

F30

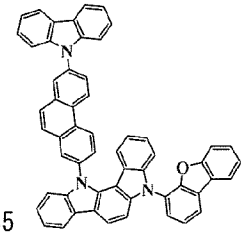

F31


F32

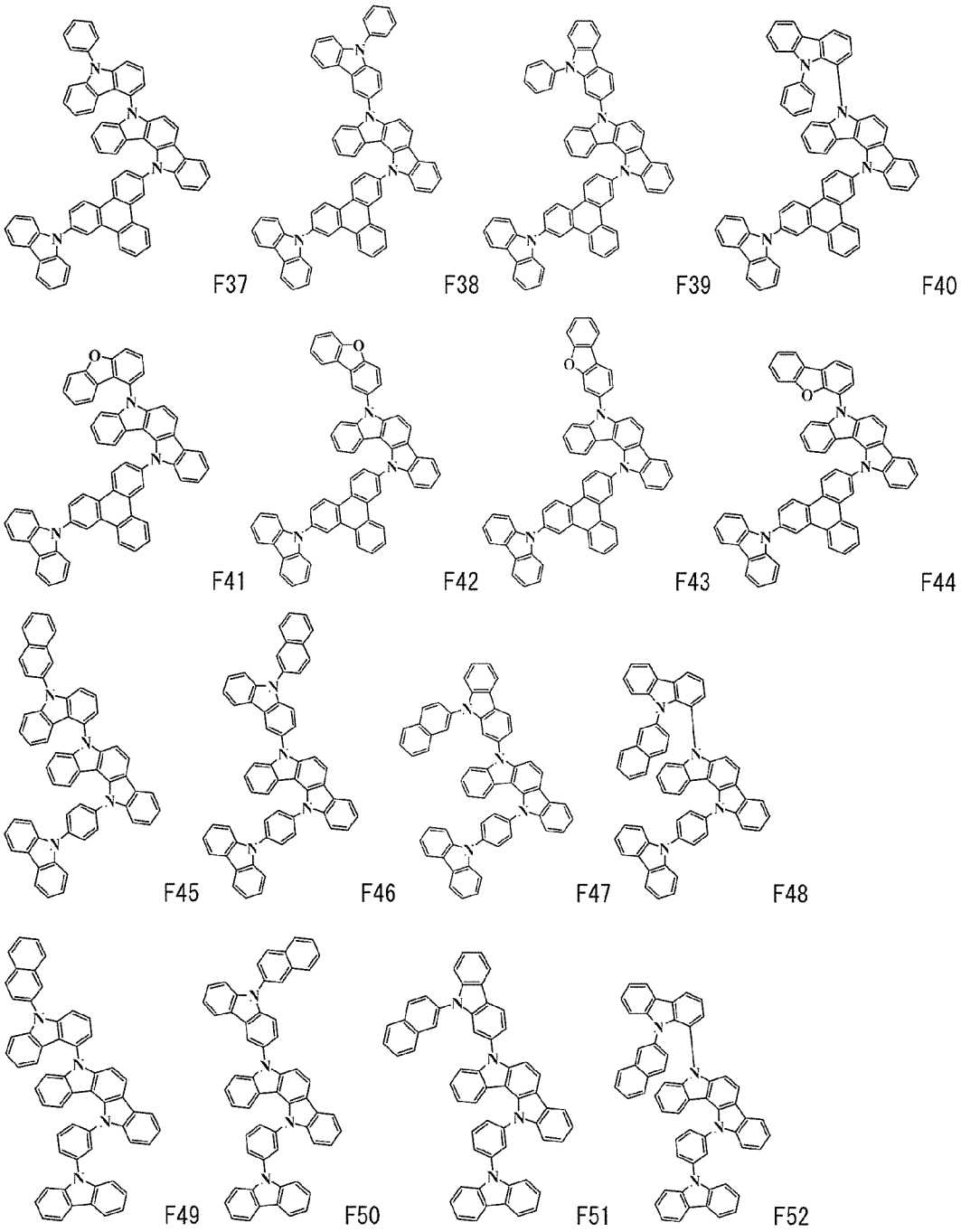

F33


F34

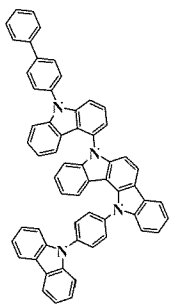

F35

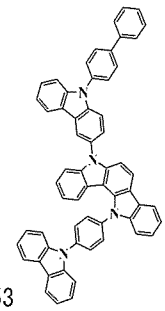

F36

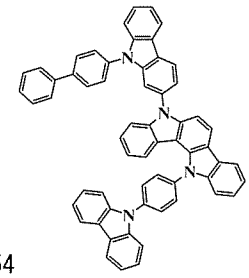
[化50]

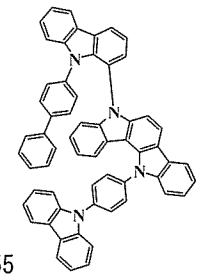


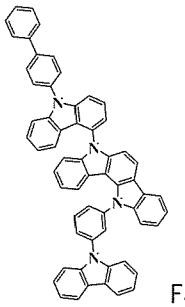
[化51]

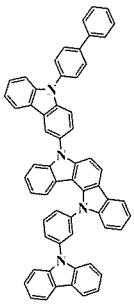

F53

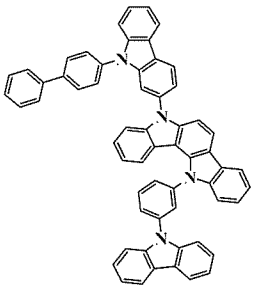

F54

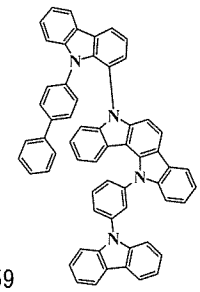

F55

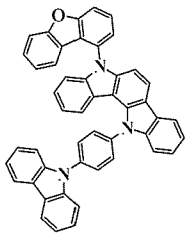

F56

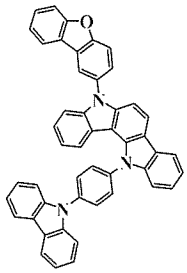

F57

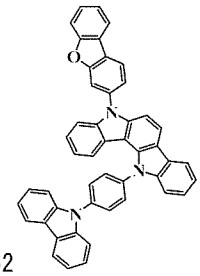

F58

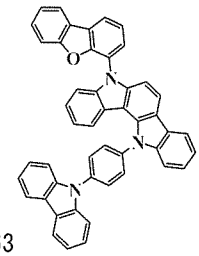

F59

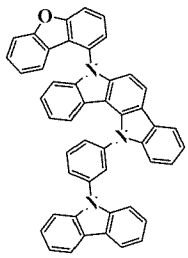

F60

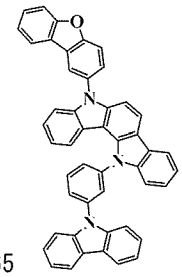

F61

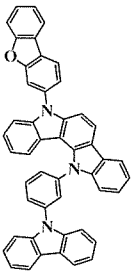

F62

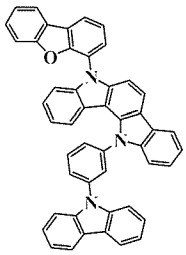

F63

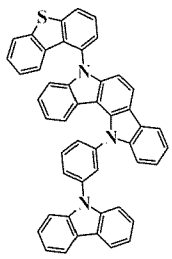

F64

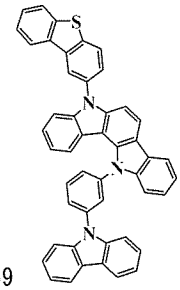

F65

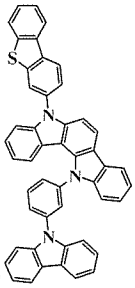

F66

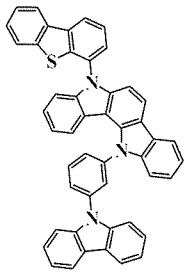

F67


F68

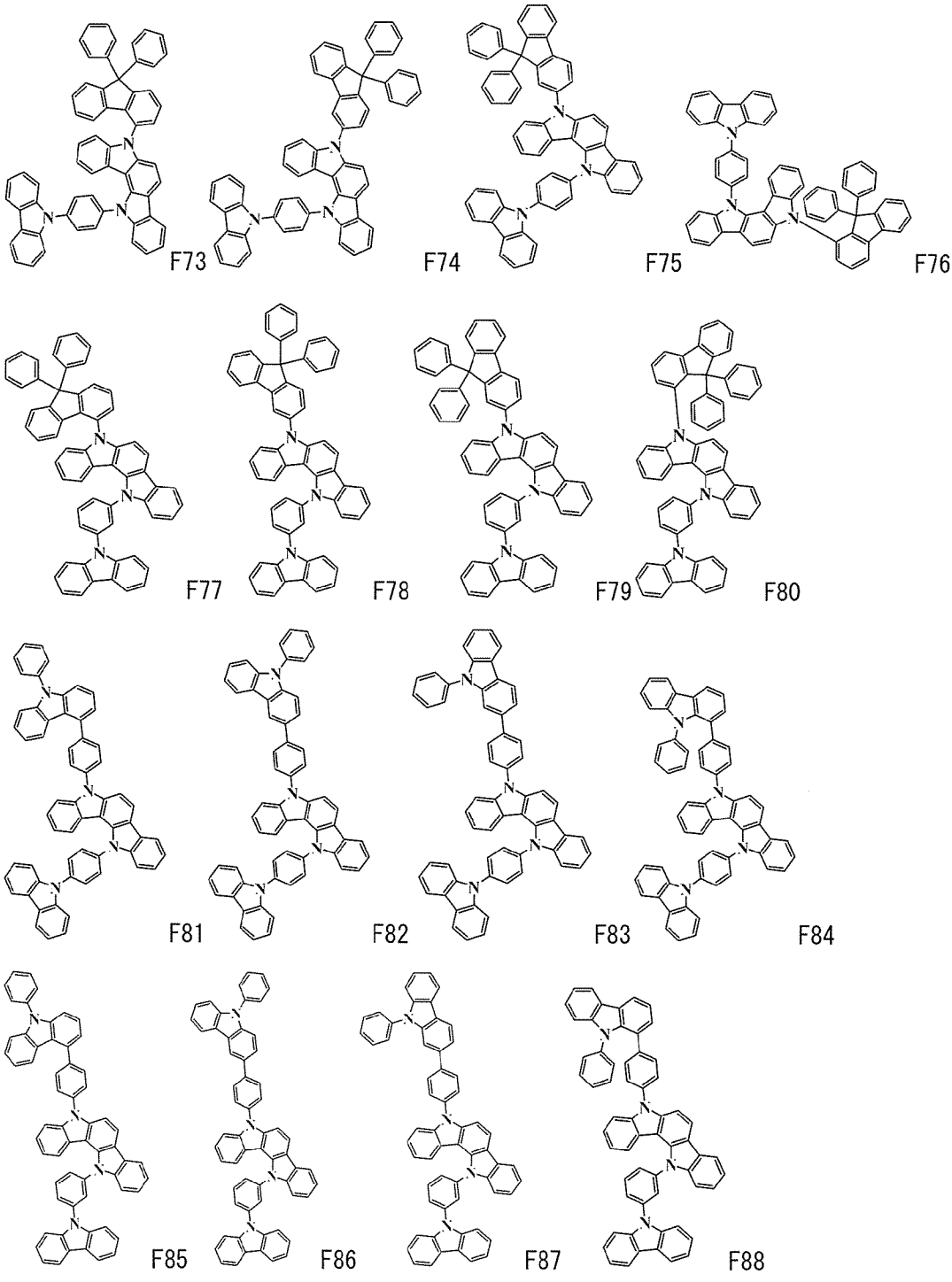

F69


F70

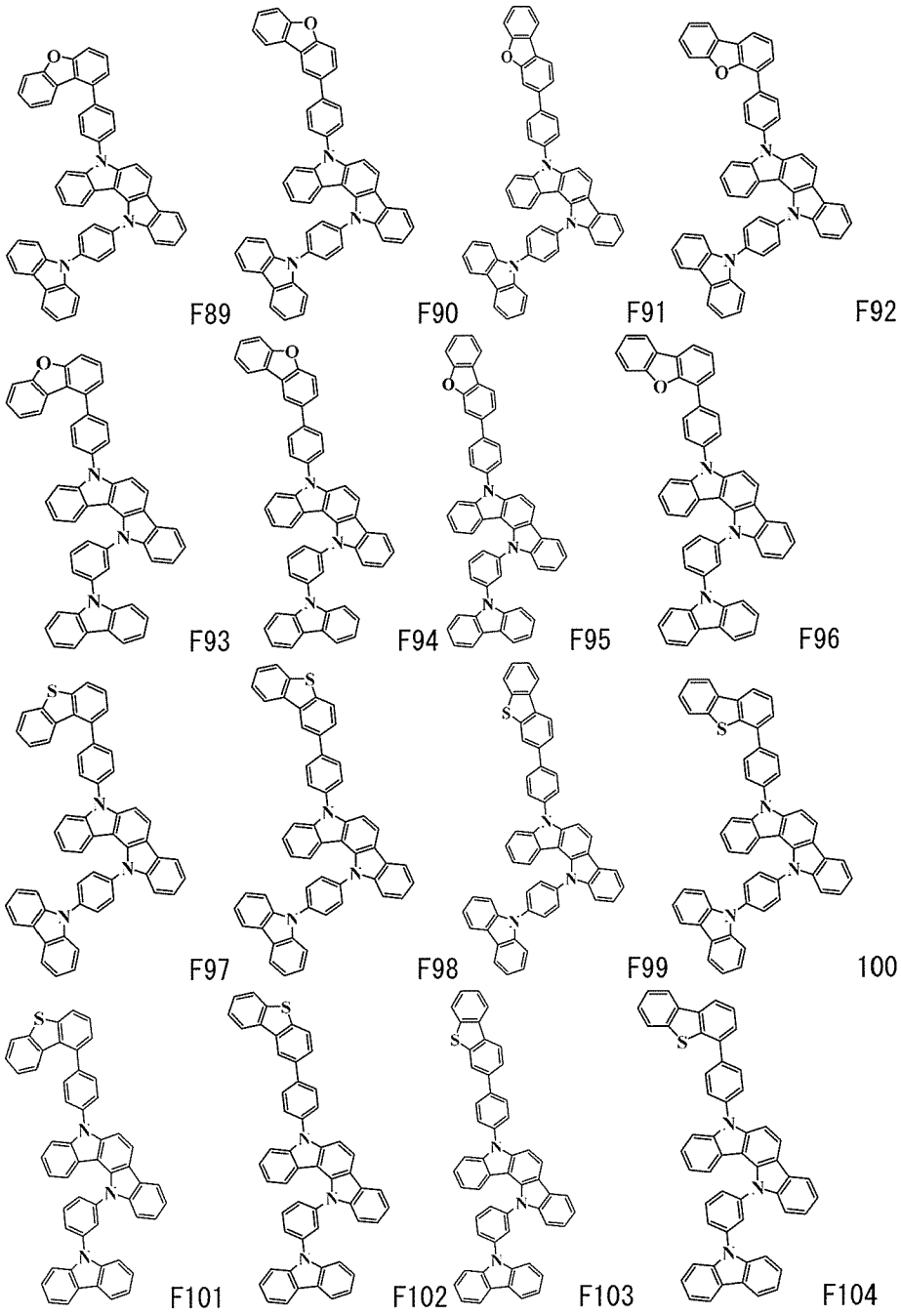

F71


F72

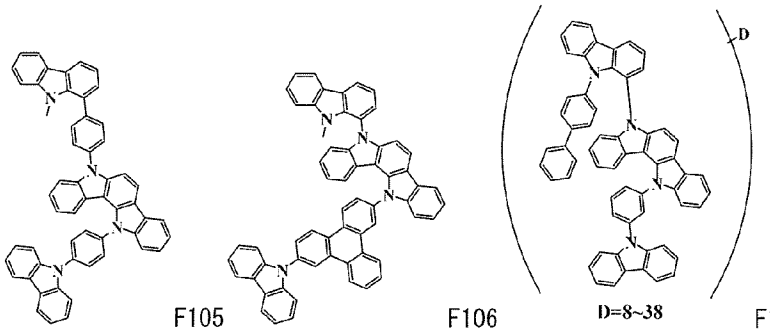
[化52]



[化53]


F89
F90
F91
F92
F93
F94
F95
F96
F97
F98
F99
100
F101
F102
F103
F104

[化54]



F105 F106 F107

[0042] 本発明の一般式(１)で表される化合物は、市販の試薬類を原料とするスズキカップリング、スティルカップリング、グリニャールカップリング、ウルマンカップリング、ブッフヴァルト・ハートウィッグ反応、ヘック反応などカップリング反応を含む有機合成化学分野で確立されている種々の有機合成反応による方法で合成した後に、再結晶、カラムクロマトグラフィー、昇華精製等の公知の方法を用いて精製することにより得ることができるが、この方法に限定されるものではない。

[0043] 本発明の光電変換素子用材料は、密度汎関数計算Ｂ３ＬＹＰ／６－３１Ｇ（ｄ）による構造最適化計算で得られる最高被占軌道（ＨＯＭＯ）のエネルギー準位が－４．３ｅＶ以下であることが好ましく、より好ましくは－５．５ｅＶ～－４．５ｅＶの範囲であり、さらに好ましくは－５．２ｅＶ～－４．８ｅＶの範囲である。

[0044] 本発明の光電変換素子用材料は、密度汎関数計算Ｂ３ＬＹＰ／６－３１Ｇ（ｄ）による構造最適化計算で得られる最低空軌道（ＬＵＭＯ)のエネルギー準位が－２．５eV以上であることが好ましく、より好ましくは－２．０ｅＶ～－０．５ｅＶの範囲であり、さらに好ましくは－１．５ｅＶ～－０．８ｅＶの範囲である。

[0045] 本発明の光電変換素子用材料は、ＨＯＭＯエネルギー準位とＬＵＭＯエネルギー準位との差（絶対値）が、２．０ｅＶ～５．０ｅＶの範囲内であることが好ましく、より好ましくは２．５ｅＶ～４．７ｅＶ、さらに好ましくは３．５ｅＶ～４．５ｅＶの範囲である。

[0046] 本発明の光電変換素子用材料は、１×１０$^{-6}$ｃｍ^{2}／Ｖｓ以上の正孔移動度を有していることが好ましく、１×１０$^{-4}$ｃｍ^{2}/Ｖｓ～１×１０$^{-1}$ｃｍ^{2}/Ｖｓの正孔移動度を有していることがより好ましく、２．２×１０$^{-4}$ｃｍ^{2}/Vs～１×１０$^{-2}$ｃｍ^{2}/Ｖｓの正孔移動度を有していることがさらに好ましい。正孔移動度は、FET型トランジスタ素子による方法、タイムオブフライト法による方法、SCLC法など公知の方法によって評価できる。

[0047] 本発明の光電変換素子用材料は非晶質であることが好ましい。非晶質であることは、種々の方法により確認可能であるが、例えば、ＸＲＤ法にてピークが検出されないことや、ＤＳＣ法にて吸熱ピークが検出されないことにより確認できる。

[0048] 次に、本発明の光電変換素子用材料を用いる撮像用光電変換素子について説明するが、本発明の撮像用光電変換素子の構造はこれに限定されない。図面を参照しながら説明する。

図１は本発明の撮像用光電変換素子の構造例を模式的に示す断面図であり、１は電極、２は正孔ブロック層、３は光電変換層、４は電子ブロック層、５は電極、６は基板を表わす。尚、基板を除く構成が図１とは逆転した構造、すなわち、１が基板、２が電極、３が電子ブロック層、４が光電変換層、５が正孔ブロック層、６が電極となっても良い。図１の構造に限定されるものではなく、必要に応じて層を追加もしくは、省略することが可能である。

[0049] －電極－

本発明の撮像用光電変換素子用材料を用いる撮像用光電変換素子に用いられる電極は、光電変換層にて生成する正孔及び電子を捕集する機能を有する。また、光を光電変換層に入射させる機能も必要となる。よって、２枚の電極の内の少なくとも１枚は透明または半透明であることが望ましい。また、電極として用いる材料は、導電性を有するものであれば特に限定されないが、例えば、ＩＴＯ、ＩＺＯ、SnO_2、ＡＴＯ（アンチモンドープ酸化スズ）、ＺｎＯ、ＡＺＯ（Ａｌドープ酸化亜鉛）、ＧＺＯ（ガリウムドープ酸化亜鉛）、TiO_2及びＦＴＯ等の導電性透明材料、金、銀、白金、クロム、アル

ミニウム、鉄、コバルト、ニッケル及びタングステン等の金属、ヨウ化銅及び硫化銅等の無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール及びポリアニリン等の導電性ポリマーなどが例示できる。これらの材料は必要により複数を混合して使用してもよい。また、２層以上を積層してもよい。

[0050] －光電変換層－

光電変換層は、入射光により生成した励起子の電荷分離により正孔と電子が生成する層である。単独の光電変換材料で形成されてもよいが、正孔輸送性材料であるＰ型有機半導体材料や、電子輸送性材料であるＮ型有機半導体材料と組み合わせて形成されてもよい。また、２種以上のＰ型有機半導体を用いてもよく、２種以上のＮ型有機半導体を用いてもよい。これらＰ型有機半導体及び/またはＮ型半導体の１種以上は、可視領域での所望の波長の光を吸収する機能を有する色素材料を用いることが望ましい。正孔輸送性材料であるＰ型有機半導体材料として、本発明の一般式（１）で表される化合物を用いることができる。

[0051] 前記Ｐ型有機半導体材料としては、正孔輸送性を有する材料であればよく、一般式（１）に表される材料を用いることが好ましいが、他のＰ型有機半導体材料を用いてもよい。また、２種以上の一般式（１）に表される材料を混合して用いてもよい。更に一般式（１）で表される化合物と他のＰ型有機半導体材料を混合して用いてもよい。

[0052] 前記他のＰ型有機半導体材料としては、正孔輸送性を有する材料であればよく、例えば、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、トリフェニレン、ペリレン、フルオランテン、フルオレン、インデンなどの縮合多環芳香族基を有する化合物、シクロペンタジエン誘導体、フラン誘導体、チオフェン誘導体、ピロール誘導体、ベンゾフラン誘導体、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、インドール誘導体、ピラゾリン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾールなどのπ過剰系芳香族基を有する化合物、芳香族アミン誘導体、スチリルアミン誘導体、ベン

ジジン誘導体、ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、 キナクリドン誘導体を用いることができる。

[0053] また、前記他のＰ型有機半導体材料として、高分子型Ｐ型有機半導体材料を用いてもよい。具体的には、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリチオフェン誘導体などが挙げられる。さらに、一般式（１）で表される化合物と、前記Ｐ型有機半導体材料や前記高分子型Ｐ型有機半導体材料から選ばれる化合物を２種以上混合して用いてもよい。

[0054] Ｎ型有機半導体材料としては、電子輸送性を有する材料であればよく、例えば、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドやペリレンテトラカルボン酸ジイミド、フラーレン類、イミダゾール、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾールなどのアゾール誘導体などが例示できる。また、Ｎ型有機半導体材料から選ばれる２種以上を混合して用いてもよい。

[0055] －電子ブロック層－

電子ブロック層は、２枚の電極の間にバイアス電圧を印加した際に、片方の電極から光電変換層に電子が注入されることにより生じる暗電流を抑制するために設けられている。また、光電変換層での電荷分離により生じる正孔を電極に輸送する正孔輸送としての機能も有しており、必要に応じて単層または複数層を配置することができる。電子ブロック層には、正孔輸送性材料であるＰ型有機半導体材料を用いることができる。Ｐ型有機半導体材料としては、正孔輸送性を有する材料であればよく、一般式（１）に表される化合物を用いることが好ましいが、他のＰ型有機半導体材料を用いてもよい。また、一般式（１）に表される化合物と他のＰ型有機半導体材料を混合して用いてもよい。他のＰ型有機半導体材料としては、正孔輸送性を有する材料であればよく、具体的には、光電変換層の箇所で、他のＰ型有機半導体材料として例示した化合物が挙げられる。

[0056] また、前記他のＰ型有機半導体材料として、高分子型Ｐ型有機半導体材料

を用いてもよい。その具体例としては、光電変換層の箇所で高分子型Ｐ型有機半導体材料として例示した化合物が挙げられる。また、本発明の一般式（１）で表される化合物、Ｐ型有機半導体材料や高分子型Ｐ型有機半導体材料から選ばれる２種以上を混合して用いてもよい。

[0057] －正孔ブロック層－

正孔ブロック層は、２枚の電極の間にバイアス電圧を印加した際に、片方の電極から光電変換層に正孔が注入されることにより生じる暗電流を抑制するために設けられている。また、光電変換層での電荷分離により生じる電子を電極に輸送する電子輸送としての機能も有しており、必要に応じて単層又は複数層を配置することができる。正孔ブロック層には、電子輸送性を有するＮ型有機半導体を用いることができる。

前記Ｎ型有機半導体材料としては、電子輸送性を有する材料であればよく、例えば、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドやペリレンテトラカルボン酸ジイミドの如き多環芳香族多価カルボン酸無水物やそのイミド化物、C60やC70の如きフラーレン類、イミダゾール、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾールなどのアゾール誘導体、トリス（８－キノリノラート）アルミニウム（III）誘導体、ホスフィンオキサイド誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン誘導体及びアントロン誘導体、ビピリジン誘導体、キノリン誘導体、インドロカルバゾール誘導体などが挙げられる。また、これらのＮ型有機半導体材料の２種以上を混合して用いてもよい。

[0058] 本発明の光電変換素子用材料中の水素は重水素であってもよい。すなわち、一般式（１）における芳香族環上の水素のほか、置換基の水素の一部又は全部が重水素であってもよい。

更には、前記Ｎ型有機半導体材料、及び前記Ｐ型有機半導体材料として使用される化合物が有する水素の一部又は全部が重水素であってもよい。

[0059] 本発明の撮像用光電変換素子を作製する際の、各層の製膜方法は特に限定

されず、ドライプロセス、ウェットプロセスのどちらで作製してもよい。本発明の光電変換素子用材料を含む有機層は、必要に応じて、複数層とすることもできる。

[0060] 本願の撮像用の光電変換素子は、本願の実施例１に記載した測定条件において、暗所での電流値が５．０×１０$^{-10}$Ａ／ｃｍ^{2}以下であるのが好ましく、より好ましくは１．０×１０$^{-12}$Ａ／ｃｍ^{2}～５．０×１０$^{-10}$Ａ／ｃｍ^{2}、さらに好ましくは、１．０×１０$^{-12}$Ａ／ｃｍ^{2}～４．５×１０$^{-10}$Ａ／ｃｍ^{2}の範囲である。また、本願の撮像用の光電変換素子は、本願の実施例１に記載した測定条件における明暗比が６．０×１０^{2}以上であるのが好ましく、より好ましくは６．５×１０^{2}以上、さらに好ましくは７．０×１０^{2}以上である。

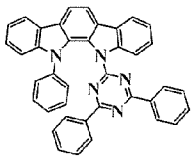
実施例

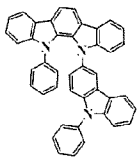
[0061] 以下、本発明を実施例によって更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

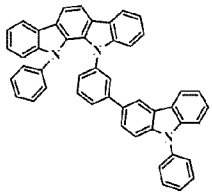
[0062] 計算例ＨＯＭＯ及びＬＵＭＯの計算　上記化合物Ａ０６、Ａ２８、Ａ１３３、Ｂ０１、Ｂ９５、Ｃ０７、Ｃ１４４、及びＥ１０１のＨＯＭＯ、及びＬＵＭＯのエネルギー準位、並びに、ＨＯＭＯとＬＵＭＯのエネルギー差を計算した。なお、計算は、密度汎関数法（ＤＦＴ：Density Functional Theory）による計算を用い、計算プログラムとしては、Ｇａｕｓｓｉａｎを用い、密度汎関数計算Ｂ３ＬＹＰ／６－３１Ｇ（ｄ） による構造最適化計算により計算した。結果を表１に示す。本発明の撮像用の光電変換素子用材料のいずれもが、好ましいＨＯＭＯ及びＬＵＭＯ値を有していると言える。

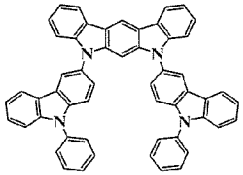
[0063] 比較化合物としてＨ１、Ｈ２、Ｈ３、及びＨ４のＨＯＭＯ、及びＬＵＭＯのエネルギー準位、並びにＨＯＭＯとＬＵＭＯのエネルギー差を前記化合物と同様の方法で計算した。結果を表１に示す。

[化55]


（Ｈ１）


（Ｈ２）


（Ｈ３）


（Ｈ４）

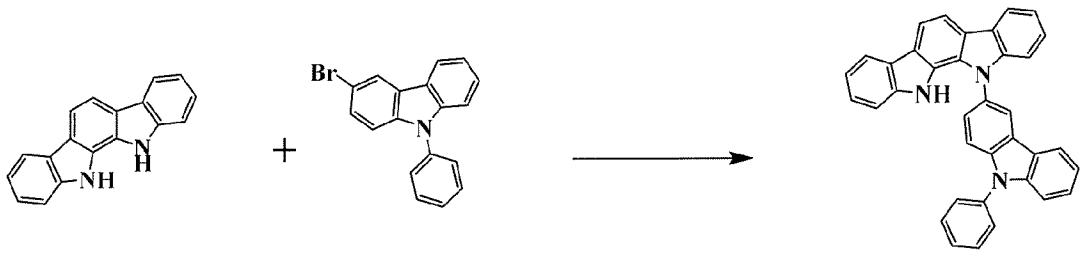
[0064] [表1]

化合物	ＨＯＭＯ[eV]	ＬＵＭＯ[eV]	エネルギー差 [eV]
Ａ０６	－５．１	－１．０	４．１
Ａ２８	－５．２	－１．２	３．９
Ａ１３３	－５．２	－１．３	３．９
Ｂ０１	－５．０	－０．９	４．１
Ｂ９５	－５．１	－１．３	３．８
Ｃ０７	－４．９	－１．０	３．９
Ｃ１４４	－５．０	－１．１	３．９
Ｅ１０１	－４．９	－１．２	３．８
Ｈ１	－５．３	－１．９	３．４
Ｈ２	－５．０	－０．９	４．１
Ｈ３	－５．１	－０．８	４．２
Ｈ４	－４．７	－０．９	３．８

[0065] 以下、代表例として、化合物Ａ０６の合成例を示す。他の化合物についても、類似の方法で合成した。

[0066] 合成例１（中間体Ｒ３の合成）

[化56]

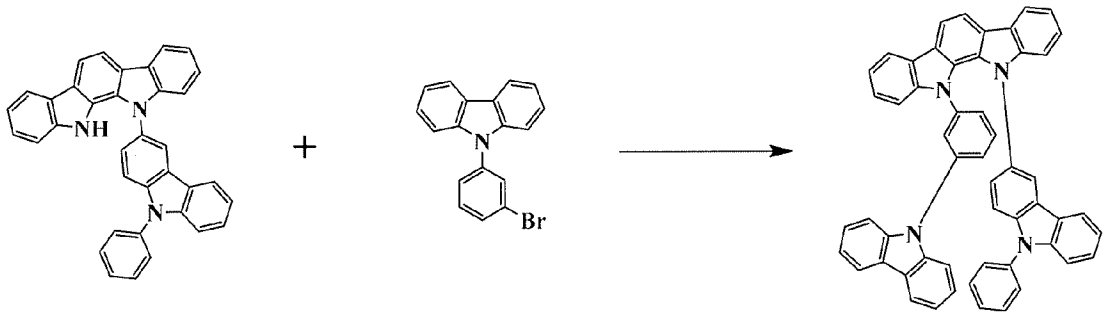


Ｒ１　　Ｒ２　　Ｒ３

脱気窒素置換した５００ｍｌ三口フラスコにＲ１（19.5mmol）、Ｒ２（19.5mmol）、ヨウ化銅（2mmol）、炭酸カリウム（39.0mmol）を投入し、これに脱水ジオキサン５０ｍｌを加えた後、１２０℃にて６時間撹拌した。室温まで冷却した後、無機物をろ過にて取り除き、濾液に水３００ｍｌ、ジクロロメタン３００ｍｌを加え、分液ロートへ移し、有機層と水層に分画した。有機層を２００ｍｌの水で三回洗浄し、得られた有機層を硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧濃縮した。得られた残渣を、カラムクロマトグラフィーで精製してＲ３（淡黄色固体）を得た。収量は５．３ｇ、収率は５４．６％であった。

[0067] 合成例２（化合物Ａ０６の合成）

[化57]



Ｒ３　　Ｒ４　　Ａ０６

脱気窒素置換した５００ｍｌ三口フラスコに合成例１で合成したＲ３（10.0mmol）、Ｒ４（12.1mmol）、ヨウ化銅（1.0mmol）、炭酸カリウム（20.1mmol）を投入し、これにジメチルイミダゾリジノン５０ｍｌを加えた後、１８０

℃にて８時間撹拌した。室温まで冷却した後、無機物をろ過にて取り除き、濾液に水２００ｍｌ、ジクロロメタン２００ｍｌを加え、分液ロートへ移し、有機層と水層に分画した。有機層を２００ｍｌの水で三回洗浄し、得られた有機層を硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧濃縮した。得られた残渣を、カラムクロマトグラフィーで精製してＡ０６（淡黄色固体）を得た。収量は６．０ｇ、収率は８０．８％であった。得られた固体をＸＲＤ法にて評価したがピークが検出されなかったため、本化合物は非晶質であることがわかった。（APCI-TOFMS, m/z＝739[M+H]$^+$）

[0068] 物性評価例

膜厚１１０ｎｍのＩＴＯからなる透明電極が形成されたガラス基板上に、真空蒸着法にて有機層として化合物Ａ０６を膜厚が約３μｍとなる条件で製膜した。ついで、電極としてアルミニウム（Ａｌ）を７０ｎｍの厚さに形成した素子を用いて、タイムオブフライト法による電荷移動度測定を行った結果、正孔移動度は１．５×１０$^{-4}$ｃｍ^2/Ｖｓであった。

[0069] 化合物Ａ０６を、Ａ２８、Ａ１３３、Ｂ０１、Ｂ９５、Ｃ０７、Ｃ１４４、Ｅ１０１、Ｈ１、Ｈ２、Ｈ３、及びＨ４に代えたほかは同様に操作を行い、正孔移動度の評価を行った。結果を表２に示す。

[0070] [表2]

化合物	正孔移動度[cm^2/Vs]	化合物	正孔移動度[cm^2/Vs]
Ａ０６	２．５×１０$^{-4}$	Ｃ１４４	１．１×１０$^{-3}$
Ａ２８	５．８×１０$^{-4}$	Ｅ１０１	６．１×１０$^{-4}$
Ａ１３３	６．０×１０$^{-4}$	Ｈ１	４．０×１０$^{-5}$
Ｂ０１	４．５×１０$^{-4}$	Ｈ２	３．０×１０$^{-5}$
Ｂ９５	２．４×１０$^{-3}$	Ｈ３	１．０×１０$^{-4}$
Ｃ０７	３．３×１０$^{-4}$	Ｈ４	６．０×１０$^{-5}$

[0071] 実施例１

ガラス基板上に形成された膜厚７０ｎｍのＩＴＯからなる電極の上に、真空度４．０×１０$^{-5}$Ｐａにて電子ブロック層として化合物Ａ０６を１０ｎｍ

の厚みに成膜した。次いで、光電変換層として、２Ｐｈ－ＢＴＢＴ、Ｆ６－ＳｕｂＰｃ－ＯＣ６Ｆ５、フラーレン（Ｃ６０）を蒸着速度比４：４：２で２００ｎｍ共蒸着し、成膜した。引き続き、ｄｐｙ－ＮＤＩを１０ｎｍ蒸着し、正孔ブロック層を形成した。最後に、電極としてアルミニウムを７０ｎｍの厚みに成膜して、光電変換素子を作製した。ＩＴＯとアルミニウムを電極として２．６Ｖの電圧を印加した際の、暗所での電流（暗電流）は３．３×10^{-10}Ａ／ｃｍ^{2}であった。また、２．６Ｖの電圧を印加し、ＩＴＯ電極側に照射光波長５００ｎｍ、１．６μＷに調整したＬＥＤで１０ｃｍの高さから光照射を行った場合の電流（明電流）は２．９×10^{-7}Ａ／ｃｍ^{2}であった。すなわち、２．６Ｖ電圧を印加したときの明暗比は８．８×10^{2}であった。これらの結果を表３に示す。

[0072] 実施例２～９

電子ブロック層として表３に示す化合物を使用した以外は実施例１と同様にして光電変換素子を作製した。

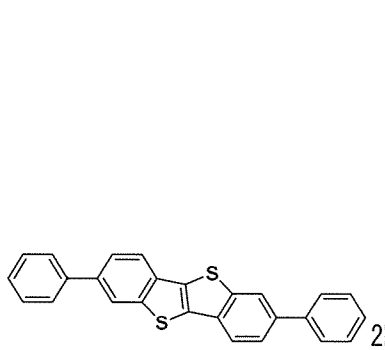
[0073] 比較例１～３

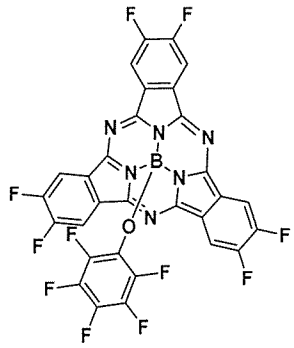
電子ブロック層として表３に示す化合物を使用した以外は実施例１と同様にして光電変換素子を作製した。

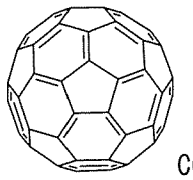
実施例１～９、及び比較例１～４の結果を表３に示す。

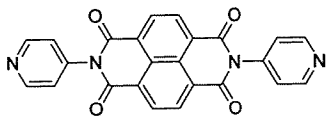
[0074] 実施例及び比較例で使用した化合物を次に示す。

[化58]









[0075] [表3]

	化合物	暗所での電流値 [A／cm^2]	光照射時の電流値 [A／cm^2]	明暗比
実施例１	Ａ０６	３．３×１０$^{-10}$	２．９×１０$^{-7}$	８．８×１０^{2}
実施例２	Ａ２８	４．０×１０$^{-10}$	３．０×１０$^{-7}$	７．５×１０^{2}
実施例３	Ａ１３３	３．１×１０$^{-10}$	２．９×１０$^{-7}$	９．４×１０^{3}
実施例４	Ｂ０１	２．５×１０$^{-10}$	３．１×１０$^{-7}$	１．２×１０^{3}
実施例６	Ｂ９５	２．９×１０$^{-10}$	２．８×１０$^{-7}$	９．７×１０^{2}
実施例７	Ｃ０７	３．８×１０$^{-10}$	２．９×１０$^{-7}$	７．６×１０^{2}
実施例８	Ｃ１４４	４．５×１０$^{-10}$	３．３×１０$^{-7}$	７．３×１０^{2}
実施例９	Ｅ１０１	４．１×１０$^{-10}$	３．２×１０$^{-7}$	７．８×１０^{2}
比較例１	Ｈ１	７．５×１０$^{-10}$	２．５×１０$^{-7}$	３．３×１０^{2}
比較例２	Ｈ２	６．３×１０$^{-10}$	３．０×１０$^{-7}$	４．８×１０^{2}
比較例３	Ｈ３	５．５×１０$^{-10}$	３．２×１０$^{-7}$	５．８×１０^{2}
比較例４	Ｈ４	７．２×１０$^{-10}$	２．５×１０$^{-7}$	３．５×１０^{2}

産業上の利用可能性

[0076] 本発明の一般式（１）で表される撮像用の光電変換素子用材料を用いることにより、撮像用の光電変換素子内での正孔や電子の適切な移動を実現できるため、光を電気エネルギーに変換する際のバイアス電圧の印加により生じるリーク電流の低減が可能となり、その結果、低い暗電流値と高い明暗比を

実現する本発明の光電変換素子を得ることができたと考えられる。よって、本発明の一般式（１）で表される材料は、光電変換膜積層型撮像デバイスの光電変換素子用材料として有用である。

符号の説明

[0077] １　電極

２　正孔ブロック層

３　光電変換層

４　電子ブロック層

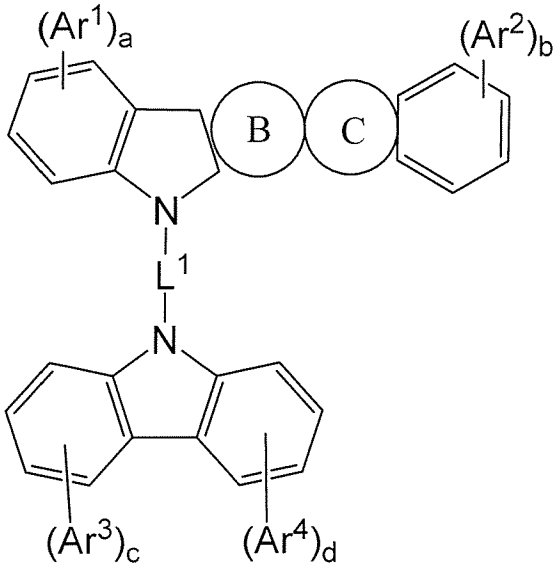
５　電極

６　基板

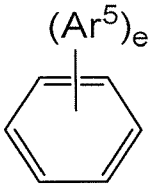
請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表される化合物からなることを特徴とする光電変換素子用材料を含む光電変換素子。

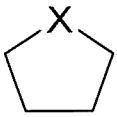
[化1]



（１）



（１Ｂ）

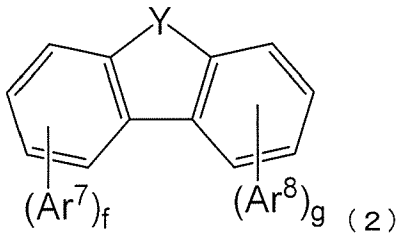


（１Ｃ）

一般式（１）において、Ｌ[1]は、置換若しくは未置換の炭素数６～１８の芳香族炭化水素基、又はこれらの芳香族基が２～６個連結してなる置換若しくは未置換の連結芳香族基を表す。環Ｂは、隣接環と任意の位置で縮合し、式（１Ｂ）で表される６員環を表す。環Ｃは、隣接環と任意の位置で縮合し、式（１Ｃ）で表される５員環を表す。ＸはＯ、Ｓ、Ｎ-Ａｒ[6]で表される。Ａｒ[1]～Ａｒ[6]は、それぞれ独立して、重水素、ハロゲン、炭素数１～２０のアルキル基、置換若しくは未置換の炭素数１２～３６の芳香族アミノ基、置換若しくは未置換の

炭素数６～１８の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数３～１８の芳香族複素環基、又はこれらの芳香族基が２～１０個連結してなる置換若しくは未置換の連結芳香族基を表す。ただし、ＸがＮ－Ａｒ^{6}で表される場合、Ａｒ^{6}は下記一般式（２）で表される構造を一つ以上含む。ａ～ｅは置換数を表し、ａ～ｄはそれぞれ独立に０～４の整数を表し、ｅは０～２の整数を表す。

[化2]



（２）

一般式（２）において、Ｙはそれぞれ独立してＮ－Ａｒ^{9}、Ｏ、Ｓ、Ｃ－Ａｒ^{10}Ａｒ^{11}のいずれかで表される。Ａｒ^{7}～Ａｒ^{11}は、それぞれ独立に、重水素、ハロゲン、炭素数１～２０のアルキル基、置換若しくは未置換の炭素数１２～３６の芳香族アミノ基、置換若しくは未置換の炭素数６～１８の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数３～１８の芳香族複素環基、又はこれらの芳香族基が２～５個連結してなる置換若しくは未置換の連結芳香族基を表す。ｆ、ｇは置換数を表し、それぞれ独立に０～４の整数を表す。

[請求項2] 前記一般式（１）において、ＸはＮ－Ａｒ^{6}で表されることを特徴とする請求項１に記載の光電変換素子。

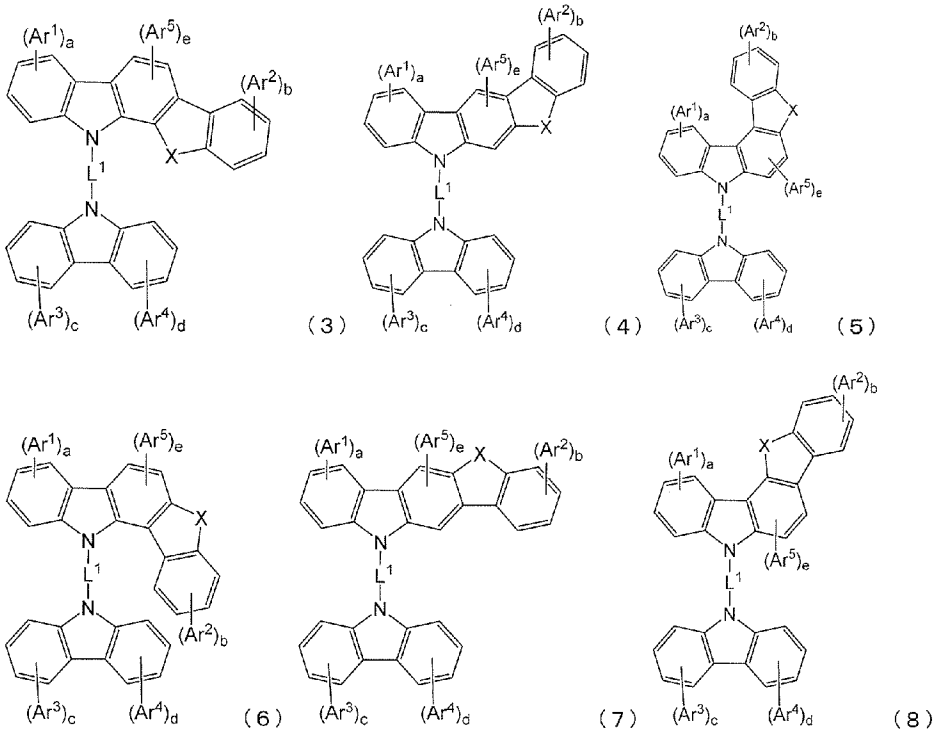
[請求項3] 前記一般式（２）において、Ｙはそれぞれ独立してＮ－Ａｒ^{9}、Ｏ、Ｓのいずれかで表されることを特徴とする請求項１に記載の光電変換素子。

[請求項4] 前記一般式（１）において、Ｌ^{1}は、置換若しくは未置換のフェニル基、置換若しくは未置換のビフェニル基、又は置換若しくは未置換

のターフェニル基のいずれかで表されることを特徴とする請求項１に記載の光電変換素子。

[請求項5] 前記一般式（１）が、以下式（３）～（８）で表されることを特徴とする請求項１に記載の光電変換素子。

[化3]



[請求項6] 請求項１に記載の前記一般式（１）で表される化合物が撮像用の光電変換素子用材料であって、これを含むことを特徴とする撮像用の光電変換素子。

[請求項7] 前記一般式（１）で表される撮像用の光電変換素子用材料は、密度汎関数計算Ｂ３ＬＹＰ／６－３１Ｇ（ｄ）による構造最適化計算で得られる最高被占軌道（ＨＯＭＯ）のエネルギー準位が－４．３ｅＶ以下であることを特徴とする請求項６に記載の撮像用の光電変換素子。

[請求項8] 前記一般式（１）で表される撮像用の光電変換素子用材料は、前記構造最適化計算で得られる最低空軌道（ＬＵＭＯ）のエネルギー準位が－２．５ｅＶ以上であることを特徴とする請求項６に記載の撮像用

の光電変換素子。

[請求項9] 前記一般式（１）で表される撮像用の光電変換素子用材料は、１×１０$^{-6}$ｃｍ^{2}／Ｖｓ以上の正孔移動度を有することを特徴とする請求項６に記載の撮像用の光電変換素子。

[請求項10] 前記一般式（１）で表される化合物が非晶質であることを特徴とする請求項６に記載の撮像用の光電変換素子。

[請求項11] 前記一般式（１）で表される化合物が撮像用の光電変換素子の正孔輸送性材料として使用されることを特徴とする請求項６に記載の撮像用の光電変換素子。

[請求項12] ２枚の電極の間に光電変換層と電子ブロック層を有する撮像用の光電変換素子において、光電変換層、及び電子ブロック層の少なくとも一つの層に前記一般式（１）で表される撮像用の光電変換素子用材料を含むことを特徴とする請求項６に記載の撮像用の光電変換素子。

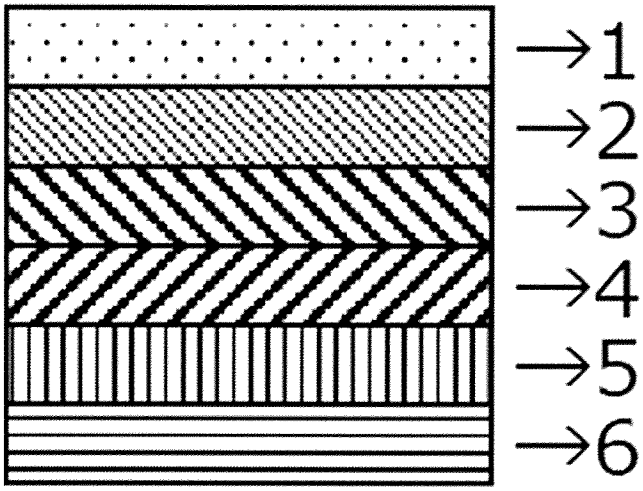
[請求項13] 前記電子ブロック層に、前記一般式（１）で表される撮像用の光電変換素子用材料を含むことを特徴とする請求項１２に記載の撮像用の光電変換素子。

[請求項14] 前記光電変換層に電子輸送性材料を含むことを特徴とする請求項１３に記載の撮像用の光電変換素子。

[請求項15] 前記電子輸送性材料としてフラーレン誘導体を含むことを特徴とする請求項１４に記載の撮像用の光電変換素子。

WO 2025/018227 PCT/JP2024/024782

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/024782

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H10K 30/60(2023.01)i; ***C07D 487/04***(2006.01)i; ***H10K 30/30***(2023.01)i; ***H10K 30/86***(2023.01)i; ***H10K 85/60***(2023.01)i
FI: H10K30/60; H10K30/86; C07D487/04 137; H10K30/30; H10K85/60

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H10K30/00-99/00

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

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

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 108003365 A (GUANGZHOU HUARUI PHOTOELECTRIC MATERIAL CO., LTD.) 08 May 2018 (2018-05-08) paragraphs [0025]-[0026], [0040], [0046], [0130]-[0131], [0153], [0245]	1-5
Y		6, 10, 12
A		7-9, 11, 13-15
Y	WO 2022/114065 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD.) 02 June 2022 (2022-06-02) paragraphs [0001], [0013], [0021], [0023], [0025], [0057], [0059], [0076], fig. 1	1-15
Y	WO 2013/088973 A1 (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEM CO.) 20 June 2013 (2013-06-20) paragraphs [0053]-[0054], [0085]-[0086]	1-15
A	WO 2011/099374 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) 18 August 2011 (2011-08-18) entire text, all drawings	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
02 August 2024	**20 August 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/024782

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 108003365 A	08 May 2018	WO 2019/105327 A1	
WO 2022/114065 A1	02 June 2022	US 2023/0389418 A1 paragraphs [0001], [0024], [0036], [0038], [0041], [0076], [0079], [0102], fig. 1 CN 116648795 A KR 10-2023-0113567 A	
WO 2013/088973 A1	20 June 2013	CN 104011893 A KR 10-2014-0113672 A	
WO 2011/099374 A1	18 August 2011	US 2012/0305903 A1 entire text, all drawings CN 102754237 A KR 10-2012-0125368 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/024782

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H10K 30/60(2023.01)i; C07D 487/04(2006.01)i; H10K 30/30(2023.01)i; H10K 30/86(2023.01)i; H10K 85/60(2023.01)i
FI: H10K30/60; H10K30/86; C07D487/04 137; H10K30/30; H10K85/60

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H10K30/00-99/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	CN 108003365 A (GUANGZHOU HUARUI PHOTOELECTRIC MATERIAL CO., LTD.) 08.05.2018 (2018-05-08) 段落［００２５］－［００２６］、［００４０］、［００４６］、［０１３０］－［０１３１］、［０１５３］、［０２４５］	1-5
Y		6, 10, 12
A		7-9, 11, 13-15
Y	WO 2022/114065 A1 (日鉄ケミカル＆マテリアル株式会社) 02.06.2022 (2022-06-02) 段落［０００１］、［００１３］、［００２１］、［００２３］、［００２５］、［００５７］、［００５９］、［００７６］及び図１	1-15
Y	WO 2013/088973 A1 (新日鉄住金化学株式会社) 20.06.2013 (2013-06-20) 段落［００５３］－［００５４］、［００８５］－［００８６］	1-15
A	WO 2011/099374 A1 (新日鐵化学株式会社) 18.08.2011 (2011-08-18) 全文、全図	1-15

☐ 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
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
02.08.2024	20.08.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

桂城　厚 2K 1764

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/024782

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 108003365 A	08.05.2018	WO 2019/105327 A1	
WO 2022/114065 A1	02.06.2022	US 2023/0389418 A1 段落［０００１］、［００２４］、［００３６］、［００３８］、［００４１］、［００７６］、［００７９］、［０１０２］及び図１ CN 116648795 A KR 10-2023-0113567 A	
WO 2013/088973 A1	20.06.2013	CN 104011893 A KR 10-2014-0113672 A	
WO 2011/099374 A1	18.08.2011	US 2012/0305903 A1 全文、全図 CN 102754237 A KR 10-2012-0125368 A	