

(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
2023年2月23日(23.02.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/022233 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 15/20 (2006.01) C07D 409/10 (2006.01)
C07C 15/50 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
C07C 15/56 (2006.01) C07D 209/82 (2006.01)
C07C 15/58 (2006.01) C07D 209/86 (2006.01)
C07D 333/76 (2006.01) C07D 213/06 (2006.01)
C07D 401/04 (2006.01) C07D 239/26 (2006.01)
C07D 401/10 (2006.01) H01L 27/146 (2006.01)
C07D 405/04 (2006.01) H01L 27/30 (2006.01)
C07D 405/10 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
C07D 409/04 (2006.01) C07D 307/91 (2006.01)

特願 2021-135071 2021年8月20日(20.08.2021) JP
特願 2021-144163 2021年9月3日(03.09.2021) JP
特願 2021-185301 2021年11月12日(12.11.2021) JP
特願 2021-188775 2021年11月19日(19.11.2021) JP
特願 2022-108018 2022年7月4日(04.07.2022) JP

(71) 出願人: 東ソー株式会社 (TOSOH CORPORATION) [JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町4560番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 森中裕太 (MORINAKA Yuta); 〒2521123 神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東ソー株式会社 東京研究センター内 Kanagawa (JP). 平野 雅也 (HIRANO Masaya); 〒2521123 神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東ソー株式会社 東京研究センター内 Kanagawa (JP). 荘野 智宏 (SHONO Tomohiro); 〒7468501 山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/031420

(22) 国際出願日: 2022年8月19日(19.08.2022)

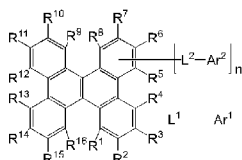
(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

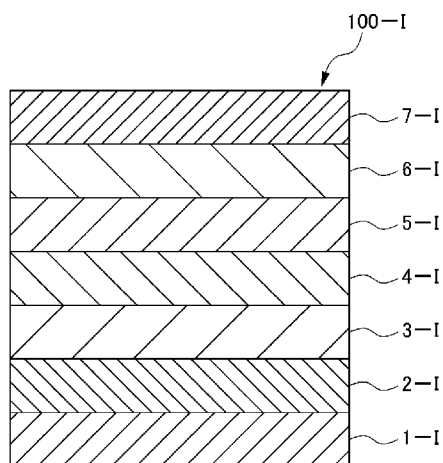
(30) 優先権データ:

(54) Title: FUSED RING COMPOUND, CHARGE TRANSPORT MATERIAL FOR PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENTS FOR IMAGING ELEMENTS, AND PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT FOR IMAGING ELEMENTS

(54) 発明の名称: 縮合環化合物、撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料および撮像素子用光電変換素子



(1)



(57) Abstract: The present invention provides: a fused ring compound which has a high glass transition temperature; a charge transport material for photoelectric conversion elements for imaging elements or a charge blocking material for photoelectric conversion elements for imaging elements, the charge transport material or charge blocking material containing this compound; and a photoelectric conversion element for imaging elements, the photoelectric conversion element containing this material. The present invention uses a fused ring compound represented by formula (1). (In formula (1), each of R¹ to R¹⁶ independently represents a hydrogen atom or a substituent; each of L¹ and L² independently represents a single bond or a substituted or unsubstituted divalent linking group; L¹ is substituted in the position of either R² or R³ in formula (1); L² is substituted in the position of either R⁶ or R⁷ in formula (1); n represents an integer of 0 or 1; in cases where n = 0, Ar¹ represents an optionally substituted carbazoyl group, an optionally substituted adamantyl group, an optionally substituted fluoranthenyl group, an optionally substituted triphenylenyl group, an optionally substituted dibenzofuranyl group, an optionally substituted dibenzothiophenyl group, or an optionally substituted dibenzo[g,p]chrysenyl group; and in cases where n = 1, Ar¹ and Ar² are the same as each other and each represents an aromatic hydrocarbon group or a heteroaromatic group.)

事業所内 Yamaguchi (JP). 内田 直樹(UCHIDA Naoki); 〒1058623 東京都港区芝三丁目8番2号 東ソー株式会社 本社内 Tokyo (JP). 高橋 泰裕(TAKAHASHI Yasuhiro); 〒2521123 神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東ソー株式会社 東京研究センター内 Kanagawa (JP). 野村 桂甫(NOMURA Keisuke); 〒1058623 東京都港区芝三丁目8番2号 東ソー株式会社 本社内 Tokyo (JP). 小野 洋平(ONO Yohei); 〒2521123 神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東ソー株式会社 東京研究センター内 Kanagawa (JP). 田中 剛(TANAKA Tsuyoshi); 〒1058623 東京都港区芝三丁目8番2号 東ソー株式会社 本社内 Tokyo (JP). 新井 信道(ARAI Nobumichi); 〒2521123 神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東ソー株式会社 東京研究センター内 Kanagawa (JP). 上原 史成(UEHARA Fuminari); 〒2521123 神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東ソー株式会社 東京研究センター内 Kanagawa (JP). 服部 一希(HATTORI Kazuki); 〒2521123 神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東ソー株式会社 東京研究センター内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 関口 正夫, 外 (SEKIGUCHI Masao et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座4-10-10 銀座山王ビル6 F L O G O S 総合特許商標事務所 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, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約：高いガラス転移温度を有する縮合環化合物、該化合物を含む撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料、または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料、および該材料を用いた撮像素子用光電変換素子を提供する。下記式（１）で表される縮合環化合物を用いる。（式（１）において、 $R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を表し； L^1 および L^2 は、それぞれ独立して、単結合、または置換もしくは無置換の２価の連結基であり； L^1 は、式（１）における R^2 または R^3 のいずれかの位置に置換されており； L^2 は、式（１）における R^6 または R^7 のいずれかの位置に置換されており； n は、 0 または 1 の整数であり； $n=0$ の場合、 Ar^1 は、置換基を有していてもよいカルbazリル基、置換基を有していてもよいアダマンチル基、置換基を有していてもよいフルオランテニル基、置換基を有していてもよいトリフェニレニル基、置換基を有していてもよいジベンゾフラニル基、置換基を有していてもよいジベンゾチオフェニル基、または置換基を有していてもよいジベンゾ[g, p]クリセニル基を表し； $n=1$ の場合、 Ar^1 と Ar^2 は、互いに同一であって、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基を表す。）

明 細 書

発明の名称：

縮合環化合物、撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料および撮像素子用光電変換素子

技術分野

[0001] 本発明は、縮合環化合物、撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料および撮像素子用光電変換素子に関する。

背景技術

[0002] 近年、ジベンゾ〔g，p〕クリセンおよびその誘導体について、有機半導体素子への適用および検討が精力的に行われている。例えば、特許文献1には、芳香族炭化水素基で置換されたジベンゾ〔g，p〕クリセンの誘導体を有機EL素子の発光材料として用いることにより、発光効率、耐熱性、寿命等の特性バランスに優れた有機EL素子を得ることができると開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2011-006397号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、本発明者らの検討によれば、芳香族炭化水素基として、ナフチル基やビフェニル基で置換されたジベンゾ〔g，p〕クリセンの一置換体については、ガラス転移温度が低いという問題があることが分かった。ガラス転移温度が低い化合物を成膜すると、膜質が不安定になることが懸念される。ガラス転移温度を高くするには、置換基を複数導入することが考えられるが、置換基を複数導入すると、化合物の分子量が大きくなり、成膜における昇華時の熱分解が懸念される。

一方、ジベンゾ [g, p] クリセン化合物が有機半導体素子の電荷輸送材料、特に正孔輸送材料または電子ブロッキング材料として優れた特性を有することは、知られていない。

本発明は、以上の状況に鑑みてなされたものであり、高いガラス転移温度を有する縮合環化合物、該化合物を含む撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料、撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料、および該材料を用いた撮像素子用光電変換素子を提供することを目的とする。

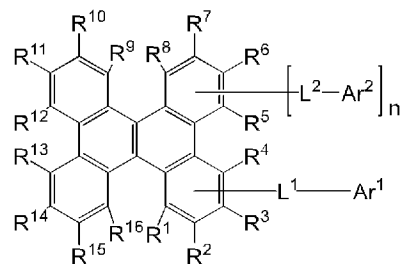
課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、特定の縮合環化合物を用いることにより、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

[0006] 本開示の態様は、以下の縮合環化合物、該化合物を含む撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料、撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料、および該材料を用いた撮像素子用光電変換素子に関する。

[0007] [1] 下記式(1)で表される縮合環化合物。

[化1]



式(1)

(式(1)において、

$R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を表し；

L^1 および L^2 は、それぞれ独立して、単結合、または置換もしくは無置換の2価の連結基であり；

L^1 は、式(1)における R^2 または R^3 のいずれかの位置に置換されており；

L^2 は、式(1)における R^6 または R^7 のいずれかの位置に置換されており

;

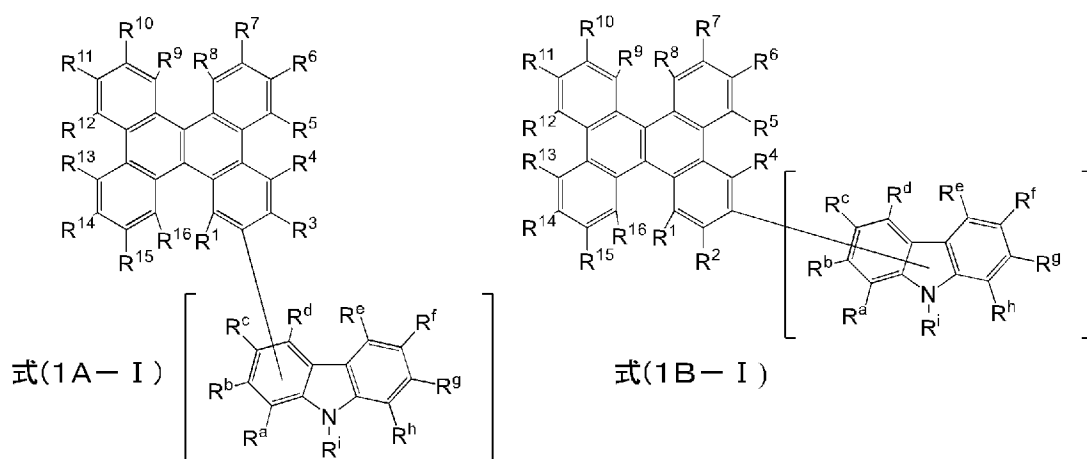
n は、0 または 1 の整数であり；

$n = 0$ の場合、 Ar^1 は、置換基を有していてもよいカルbazリル基、置換基を有していてもよいアダマンチル基、置換基を有していてもよいフルオランテニル基、置換基を有していてもよいトリフェニレニル基、置換基を有していてもよいジベンゾフラニル基、置換基を有していてもよいジベンゾチオフェニル基、または置換基を有していてもよいジベンゾ [g, p] クリセニル基を表し；

$n = 1$ の場合、 Ar^1 と Ar^2 は、互いに同一であって、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基を表す。）

[0008] [2] 前記縮合環化合物が、下記式 (1A-I) または式 (1B-I) で表される、[1] に記載の縮合環化合物。

[化2]



(式 (1A-I) および式 (1B-I) において、

$R^1 \sim R^{16}$ および $R^a \sim R^i$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を表し；

$R^a \sim R^i$ のいずれか 1 つは、単結合として、ジベンゾ [g, p] クリセン骨格と連結している。）

[0009] [3] 前記縮合環化合物が、式 (1A-I) で表される、[2] に記載の縮合環化合物。

[0010] [4] 前記縮合環化合物が、後述する下記式 (A 1-1) ~ (A 4-58) のいずれか、または下記式 (B 1-1) ~ (B 1-58)、(B 3-1) ~ (B 3-58) のいずれかで表される、[2] に記載の縮合環化合物。

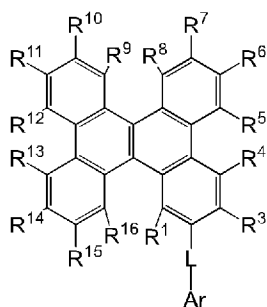
[5] 前記縮合環化合物が、後述する下記式 (A 1-1) ~ (A 4-58) のいずれかで表される、[4] に記載の縮合環化合物。

[6] 前記縮合環化合物が、後述する下記式 (A 1-1) ~ (A 1-58)、(A 2-1) ~ (A 2-58)、(A 3-2) ~ (A 3-58)、および (A 4-1) ~ (A 4-58) のいずれかで表される、[4] に記載の縮合環化合物。

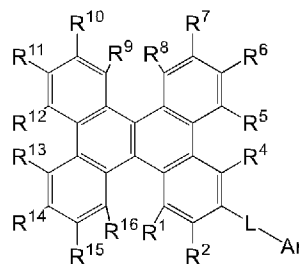
[7] 前記縮合環化合物が、後述する下記式 (A 1-1) ~ (A 1-58)、(A 2-1) ~ (A 2-58)、および (A 4-1) ~ (A 4-58) のいずれかで表される、[4] に記載の縮合環化合物。

[0011] [8] 前記縮合環化合物が、下記式 (1A-11) または式 (1B-11) で表される、[1] に記載の縮合環化合物。

[化3]



式(1A-II)



式(1B-II)

(式 (1A-11) および式 (1B-11) において、

$R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を表し；

L は、置換基を有していてもよいフェニレン基、置換基を有していてもよいビフェニレン基、または置換基を有していてもよいテルフェニレン基を表し；

Ar は、置換基を有していてもよいアダマンチル基、置換基を有していてもよいカルバゾリル基、置換基を有していてもよいフルオランテニル基、置

換基を有していてもよいトリフェニレニル基、置換基を有していてもよいジベンゾフラニル基、または置換基を有していてもよいジベンゾチオフェニル基を表す；

ただし、 $R^1 \sim R^{16}$ のいずれも、 $L-Ar$ で表される構造と同じになることはない。）

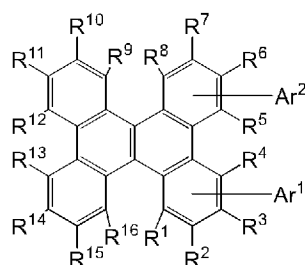
[0012] [9] Ar が、置換基を有していてもよいアダマンチル基、置換基を有していてもよいカルバゾリル基、または置換基を有していてもよいトリフェニレニル基である、[8]に記載の縮合環化合物。

[10] 前記縮合環化合物が、式(1A-11)で表される、[8]または[9]に記載の縮合環化合物。

[11] 前記縮合環化合物が、後述する下記式(AA-1)～(AA-20)、(AC-1)～(AC-28)、(AF-1)～(AF-20)、(AT-1)～(AT-20)、のいずれかで表されるか、または下記式(BA-1)～(BA-20)、(BT-1)～(BT-20)のいずれかで表される、[8]に記載の縮合環化合物。

[0013] [12] 前記縮合環化合物が、下記式(1-111)で表される、[1]に記載の縮合環化合物。

[化4]



式(1-III)

(式(1-111)において、

$R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を表し；

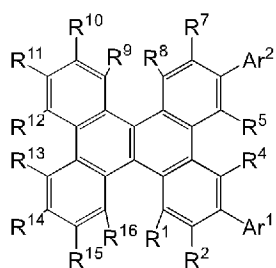
R^2 または R^3 のいずれかが Ar^1 であり；

R^6 または R^7 のいずれかが Ar^2 であり；

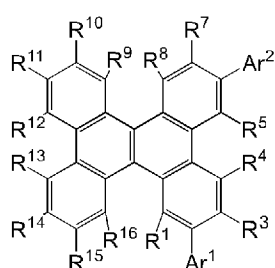
Ar^1 と Ar^2 は、互いに同一であって、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基を表す。）

[0014] [13] 前記縮合環化合物が、下記式(1A-III)、式(1B-III)、または式(1C-III)で表される、[12]に記載の縮合環化合物。

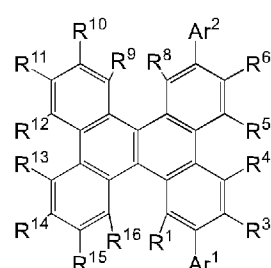
[化5]



式(1A-III)



式(1B-III)



式(1C-III)

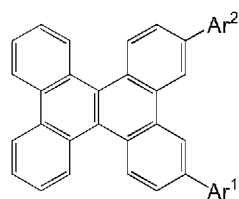
(式(1A-III)、式(1B-III)、および式(1C-III)において、

$R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を表し；

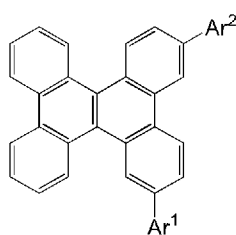
Ar^1 と Ar^2 は、互いに同一であって、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基を表す。）

[0015] [14] 前記縮合環化合物が、下記式(2A-III)、式(2B-III)または式(2C-III)：

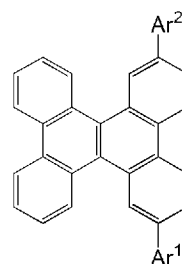
[化6]



式(2A-III)



式(2B-III)



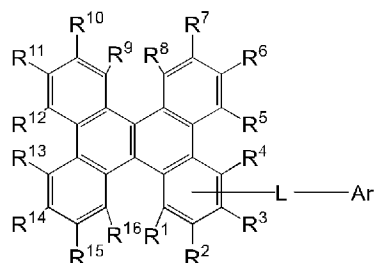
式(2C-III)

で表され、これらの式中、 Ar^1 および Ar^2 が、後述する下記表A-1およびA-2に示された基である、(2A-1)～(2A-65)、(2B-1

) ~ (2B-65) または (2C-1) ~ (2C-65) のいずれかで表される、[12] に記載の縮合環化合物。

[0016] [15] 前記縮合環化合物が、下記式 (1-IV) で表される、[1] に記載の縮合環化合物。

[化7]



式(1-IV)

(式 (1-IV) 中、

$R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を表し；

L は、単結合、または置換もしくは無置換の 2 価の連結基であり；

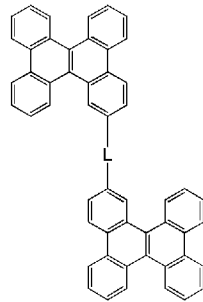
L は、 R^2 または R^3 のいずれかの位置に置換されており、

Ar は、置換基を有していてもよいジベンゾ [g, p] クリセニル基を表し；

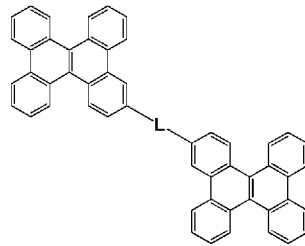
式 (1-IV) の縮合環化合物は 2, 7-ナフチレン基を有しない。)

[0017] [16] 前記縮合環化合物が、下記式 (2A-IV)、式 (3A-IV)、または式 (4A-IV) で表される、[15] に記載の縮合環化合物：

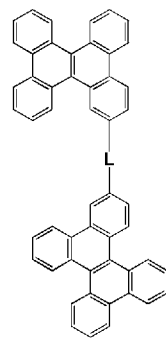
[化8]



式(2A-IV)



式(3A-IV)



式(4A-IV)

式(2A-IV)、式(3A-IV)、および式(4A-IV)中、

Lは、単結合、または置換もしくは無置換の2価の連結基であり；

式(2A-IV)、式(3A-IV)、および式(4A-IV)の縮合環化合物は2,7-ナフチレン基を有しない。

[0018] [17] [1]～[6]のいずれかに記載の縮合環化合物を含む、撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料。

[18] 撮像素子用光電変換素子用正孔輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電子ブロッキング材料である、[9]に記載の撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料。

[19] [9]に記載の撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を含む、撮像素子用光電変換素子。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、高いガラス転移温度を有する縮合環化合物、該化合物を含む撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料、撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料、および該材料を用いた撮像素子用光電変換素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の一実施形態に係る縮合環化合物－Ⅰを含む撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を含む撮像素子用光電変換素子の積層構成の一例を示す概略断面図、および素子実施例B－Ⅰの積層構成を示す概略断面図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る縮合環化合物－Ⅰを含む撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料を含むホールオンリー素子の積層構成の一例を示す概略断面図、および素子実施例A－Ⅰの積層構成を示す概略断面図である。

[図3]本発明の一実施形態に係る縮合環化合物－ⅠⅠを含む撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料を含む撮像素子用光電変換素子の積層構成の一例を示す概略断面図である。

[図4]本発明の一実施形態に係る縮合環化合物－ⅠⅠを含むホールオンリーデバイス（素子実施例A－Ⅰ）の積層構成を示す概略断面図である。

[図5]本発明の一実施形態に係る縮合環化合物－ⅠⅠⅠを含む撮像素子用光電変換素子用材料を含む撮像素子用光電変換素子の積層構成の一例を示す概略断面図である。

[図6]本発明の一実施形態に係る縮合環化合物－ⅠⅠⅠを含むホールオンリーデバイス（素子実施例A－Ⅰ）の積層構成を示す概略断面図である。

[図7]本発明の一態様に係る縮合環化合物－ⅠⅤを含むホールオンリーデバイスの積層構成（素子実施例－A）を示す概略断面図である。

[図8]本発明の一態様に係る縮合環化合物－ⅠⅤを含む有機電界発光素子の積層構成の一例を示す概略断面図である。

[図9]本発明の一態様に係る縮合環化合物－ⅠⅤを含む有機電界発光素子の積

層構成の一例（素子実施例－BおよびC）を示す概略断面図である。

[図10]本発明の一実施形態に係る縮合環化合物－I Vを含む撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料を含む撮像素子用光電変換素子の積層構成の一例を示す概略断面図である。

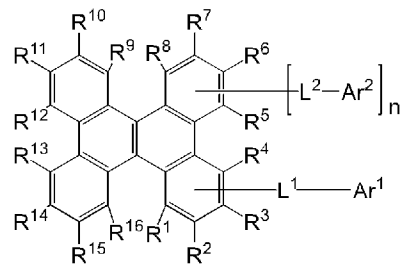
発明を実施するための形態

[0021] 以下、本開示の一態様にかかる縮合環化合物、撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料、および撮像素子用光電変換素子について詳細に説明する。

[0022] 《縮合環化合物》

本実施形態の縮合環化合物は、下記式（1）で表される縮合環化合物である。

[0023] [化9]



式(1)

[0024] 式（1）において、

$R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を表し；

L^1 および L^2 は、それぞれ独立して、単結合、または置換もしくは無置換の2価の連結基であり；

L^1 は、式（1）における R^2 または R^3 のいずれかの位置に置換されており；

L^2 は、式（1）における R^6 または R^7 のいずれかの位置に置換されており；

n は、0または1の整数であり；

$n=0$ の場合、 Ar^1 は、置換基を有していてもよいカルbazリル基、置換基を有していてもよいアダマンチル基、置換基を有していてもよいフルオラ

ンテニル基、置換基を有していてもよいトリフェニレニル基、置換基を有していてもよいジベンゾフラニル基、置換基を有していてもよいジベンゾチオフェニル基、または置換基を有していてもよいジベンゾ [g, p] クリセニル基を表し；

$n = 1$ の場合、 Ar^1 と Ar^2 は、互いに同一であって、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基を表す。

[0025] < $R^1 \sim R^{16}$ について>

式 (1) において、 $R^1 \sim R^{16}$ で表される置換基は、アルキル基、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基であることが好ましく、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基であることがより好ましい。

アルキル基としては、炭素数 1 ～ 18 の直鎖、分岐、または環状のアルキル基であることが好ましい。このようなアルキル基としては、例えば、メチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基等が挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、炭素数 6 ～ 30 の単環、連結、もしくは縮環の芳香族炭化水素基であることが好ましい。このような芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

ヘテロ芳香族基としては、炭素数 3 ～ 36 の単環、連結、もしくは縮環のヘテロ芳香族基であることが好ましい。このようなヘテロ芳香族基としては、例えば、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基等が挙げられる。

$R^1 \sim R^{16}$ は、高いガラス転移温度を有するとともに、広いバンドギャップを有する観点から、水素原子であることが好ましい。

[0026] < L^1 および L^2 について>

式 (1) において、 L^1 および L^2 で表される 2 価の連結基としては、炭素数 6 ～ 30 の単環、連結、もしくは縮環の芳香族炭化水素基であることが好ましい。このような芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニレン基、ビフェニレン基、テルフェニレン基、ナフチレン基、フルオレニレン基、トリ

フェニレニレン基、フェナントレニレン基、アントラセニレン基、ピレニレン基等が挙げられる。これらの芳香族炭化水素基は置換基を有していてもよい。

[0027] 芳香族炭化水素基における置換基としては、例えば、アルキル基、芳香族炭化水素基、またはヘテロ芳香族基であることが好ましく、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基であることがより好ましい。

置換基としてのアルキル基としては、炭素数1～18の直鎖、分岐、または環状のアルキル基であることが好ましい。このようなアルキル基としては、例えば、メチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

置換基としての芳香族炭化水素基としては、炭素数6～30の単環、連結、もしくは縮環の芳香族炭化水素基であることが好ましい。このような芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

置換基としてのヘテロ芳香族基としては、炭素数3～36の単環、連結、もしくは縮環のヘテロ芳香族基であることが好ましい。このようなヘテロ芳香族基としては、例えば、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基等が挙げられる。

[0028] 式(1)において、 L^1 および L^2 で表される2価の連結基としては、炭素数3～36の単環、連結、もしくは縮環のヘテロ芳香族基であることが好ましい。このようなヘテロ芳香族基としては、例えば、ジベンゾフラニレン基、ジベンゾチオフェニレン基、ピリジレン基、ピリミジレン基等が挙げられる。これらのヘテロ芳香族基は置換基を有していてもよい。

[0029] ヘテロ芳香族基における置換基としては、芳香族炭化水素基における前述した置換基と同じものが挙げられる。

[0030] < $A r^1$ および $A r^2$ について>

式(1)において、 $A r^1$ および $A r^2$ で表される芳香族炭化水素基として

は、炭素数6～30の単環、連結、もしくは縮環の芳香族炭化水素基であることが好ましい。このような芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フルオレニル基、アントリル基、フェナントリル基、ベンゾフルオレニル基、トリフェニレニル基、スピロビフルオレニル基、ジフェニルフルオレニル基、ジベンゾ〔g, p〕クリセニル基等が挙げられる。これらの芳香族炭化水素基は置換基を有していてもよい。

[0031] 芳香族炭化水素基における置換基としては、例えば、アルキル基、芳香族炭化水素基、ヘテロ芳香族基が挙げられ、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基であることがより好ましい。

置換基としてのアルキル基としては、炭素数1～18の直鎖、分岐、または環状のアルキル基であることが好ましい。このようなアルキル基としては、例えば、メチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

置換基としての芳香族炭化水素基としては、炭素数6～30の単環、連結、もしくは縮環の芳香族炭化水素基であることが好ましい。このような芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

置換基としてのヘテロ芳香族基としては、炭素数3～36の単環、連結、もしくは縮環のヘテロ芳香族基であることが好ましい。このようなヘテロ芳香族基としては、例えば、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基等が挙げられる。

[0032] 式(1)において、 Ar^1 および Ar^2 で表されるヘテロ芳香族基としては、炭素数3～36の単環、連結、もしくは縮環のヘテロ芳香族基であることが好ましい。このようなヘテロ芳香族基としては、例えば、ピロリル基、チエニル基、フリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、ピリジル基、フェニ

ルピリジル基、ピリジルフェニル基、ピリミジル基、ピラジル基、1, 3, 5-トリアジル基、1, 3, 5-トリアジルフェニル基、1, 3, 5-トリアジルビフェニル基、4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジル基、インドリル基、ベンゾチエニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾイミダゾリル基、インダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾイソチアゾリル基、2, 1, 3-ベンゾチアジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイソオキサゾリル基、2, 1, 3-ベンゾオキサジアゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリル基、キナゾリル基、カルバゾリル基、9-フェニルカルバゾリル基、9-(4-ビフェニル)カルバゾリル基、ジベンゾチエニル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、フェナジン基、チアントレニル基等が挙げられる。これらのヘテロ芳香族基は置換基を有していてもよい。

[0033] ヘテロ芳香族基における置換基は、芳香族炭化水素基における前述した置換基と同じものが挙げられる。

[0034] <縮合環化合物の好ましい態様>

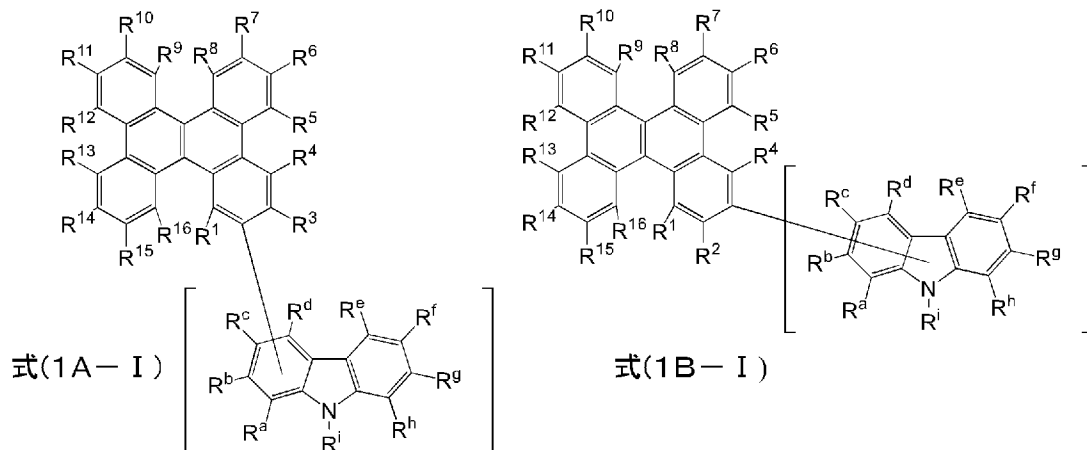
縮合環化合物としては、以下に説明する縮合環化合物-I~IVが好ましい。

[0035] <<縮合環化合物-I>>

本実施形態の縮合環化合物-Iは、下記式(1A-I)または式(1B-I)で表される縮合環化合物である。

[0036]

[化10]



[0037] 式(1A-I)および式(1B-I)において、 $R^1 \sim R^{16}$ および $R^a \sim R^i$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を表し； $R^a \sim R^i$ のいずれか1つは、単結合として、ジベンゾ[g, p]クリセン骨格と連結している。

式(1A-I)および式(1B-I)で表される縮合環化合物は、いずれも高いガラス転移温度を有するとともに、広いバンドギャップを有する。このため、これらの縮合環化合物は、例えば、ディスプレイ用の部材など、透明性が求められる有機半導体素子の電荷輸送材料または電荷ブロッキング材料に好適である。

[0038] 上記式(1A-I)および式(1B-I)における定義、およびその好ましい具体例は、それぞれ以下のとおりである。

[0039] < $R^1 \sim R^{16}$ について>

式(1A-I)および式(1B-I)において、 $R^1 \sim R^{16}$ で表される置換基は、アルキル基、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基であることが好ましく、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基であることがより好ましい。

アルキル基としては、炭素数1～18の直鎖、分岐、または環状のアルキル基であることが好ましい。このようなアルキル基としては、例えば、メチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基

等が挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、炭素数6～30の単環、連結、もしくは縮環の芳香族炭化水素基であることが好ましい。このような芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

ヘテロ芳香族基としては、炭素数3～36の単環、連結、もしくは縮環のヘテロ芳香族基であることが好ましい。このようなヘテロ芳香族基としては、例えば、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基等が挙げられる。

R¹～R¹⁶は、高いガラス転移温度を有するとともに、広いバンドギャップを有する観点から、水素原子であることが好ましい。

[0040] <R^a～Rⁱについて>

式(1A-1)および式(1B-1)において、R^a～Rⁱで表される置換基は、(i)置換基を有していてもよい炭素数6～30の単環、連結、もしくは縮環の芳香族炭化水素基、(ii)置換基を有していてもよい炭素数3～36の単環、連結、もしくは縮環のヘテロ芳香族基、または(iii)炭素数1～18の直鎖、分岐、または環状のアルキル基であることが好ましく、前述した(i)または(ii)であることがより好ましい。

[0041] (i)置換基を有していてもよい炭素数6～30の単環、連結、もしくは縮環の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フルオレニル基、アントリル基、フェナントリル基、ベンゾフルオレニル基、トリフェニレニル基、スピロビフルオレニル基、ジフェニルフルオレニル基、ジベンゾ[g, p]クリセニル基等が挙げられる。

[0042] なお、上記芳香族炭化水素基が置換基を有する場合、該置換基は、それぞれ独立して、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、チオール基、置換基を有していてもよいホスフィンオキシド基、置換基を有していてもよいシリル基、炭素数2～10の飽和炭化水素基を有していてもよいボロニル基、炭素数1～18の直鎖もしくは分岐のアルキル基、炭素数1～18の直鎖もしくは分岐のアルコキシ基、ま

たはトリフルオロメチルスルホニルオキシ基であることが好ましい。

[0043] ホスフィンオキシド基としては、無置換のホスフィンオキシド基、置換基を有するホスフィンオキシド基が挙げられる。置換基を有するホスフィンオキシド基であることが好ましい。

[0044] 置換基を有するホスフィンオキシド基としては、炭素数6～18の単環、連結、もしくは縮環の芳香族炭化水素基、または、縮環のヘテロ芳香族基を有するホスフィンオキシド基が好ましい。具体的には、例えば、ジフェニルホスフィンオキシド等、2つのアリール基で置換された基が挙げられる。

[0045] シリル基としては、無置換のシリル基、置換基を有するシリル基が挙げられる。置換基を有するシリル基であることが好ましい。

[0046] 置換基を有するシリル基としては、炭素数6～18の単環、連結、もしくは縮環の芳香族炭化水素基、または、縮環のヘテロ芳香族基を有するシリル基が好ましい。具体的には、例えば、トリフェニルシリル基等、3つのアリール基で置換された基が挙げられる。

[0047] 炭素数2～10の飽和炭化水素基を有していてもよいボロニル基としては、例えば、ジヒドロキシボリル基 ($-B(OH)_2$)、4, 4, 5, 5-テトラメチルー [1, 3, 2]-ジオキサボロラニル基、5, 5-ジメチルー [1, 3, 2]-ジオキサボリナン基等が挙げられる。

[0048] 炭素数1～18の直鎖もしくは分岐のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。

[0049] 炭素数1～18の直鎖もしくは分岐のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基等が挙げられる。

[0050] (i i) 置換基を有していてもよい炭素数 3～36 の単環、連結、もしくは縮環のヘテロ芳香族基としては、例えば、ピロリル基、チエニル基、フリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、ピリジル基、フェニルピリジル基、ピリジルフェニル基、ピリミジル基、ピラジル基、1, 3, 5-トリアジル基、1, 3, 5-トリアジルフェニル基、1, 3, 5-トリアジールビフェニル基、4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジル基、インドリル基、ベンゾチエニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾイミダゾリル基、インダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾイソチアゾリル基、2, 1, 3-ベンゾチアジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイソオキサゾリル基、2, 1, 3-ベンゾオキサジアゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリル基、キナゾリル基、カルバゾリル基、9-フェニルカルバゾリル基、9-(4-ビフェニル)カルバゾリル基、ジベンゾチエニル基、ジベンゾフラニル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、フェナジン基、チアントレニル基等が挙げられる。

[0051] なお、(i i) のヘテロ芳香族基が置換基を有する場合、該置換基は、それぞれ独立して、シアノ基、フッ素原子、トリフルオロメチル基、炭素数 1～18 の直鎖もしくは分岐のアルキル基、炭素数 1～18 の直鎖もしくは分岐のアルコキシ基、またはトリフルオロメチルスルホニルオキシ基であることが好ましい。

[0052] 炭素数 1～18 の直鎖もしくは分岐のアルキル基としては、前述した(i) で例示した炭素数 1～18 の直鎖もしくは分岐のアルキル基と同じものが挙げられる。炭素数 1～18 の直鎖もしくは分岐のアルコキシ基としては、前述した(i) で例示した炭素数 1～18 の直鎖もしくは分岐のアルコキシ基と同じものが挙げられる。

[0053] (i i i) 炭素数 1～18 の直鎖、分岐、または環状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、s

e c -ブチル基、t e r t -ブチル基、ペンチル基、n -ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。

[0054] $R^a \sim R^i$ のうち、 $R^a \sim R^h$ は、高いガラス転移温度を有するとともに、広いバンドギャップを有する観点から、水素原子であるか、単結合として、ジベンゾ [g, p] クリセン骨格と連結していることが好ましい。

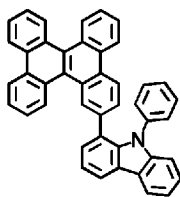
[0055] $R^a \sim R^i$ のうち、 R^i は、高いガラス転移温度を有するとともに、広いバンドギャップを有する観点から、前述した (i) に該当する芳香族炭化水素基、または前述した (i i) に該当するヘテロ芳香族基を有することが好ましい。

[0056] 式 (1 A - 1) および式 (1 B - 1) で表される縮合環化合物のうち、ワイドバンドギャップを有する点で、式 (1 A - 1) で表される縮合環化合物が好ましい。ワイドバンドギャップを有する化合物の方が、固体状態における化合物自身の光吸収が短波長側に寄るため、後述する撮像素子用光電変換素子における光吸収をさらに妨げにくくなる、といった利点がある。

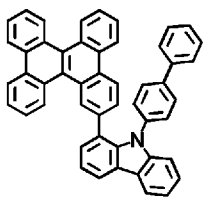
[0057] 式 (1 A - 1) で表される縮合環化合物の具体例としては、下記式 (A 1 - 1) ~ (A 4 - 5 8) で表される縮合環化合物が挙げられる。式 (1 B) で表される縮合環化合物の具体例としては、下記式 (B 1 - 1) ~ (B 4 - 5 8) で表される縮合環化合物が挙げられる。

[0058]

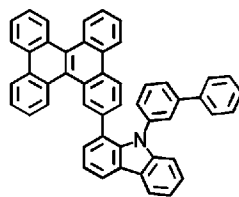
[化11]



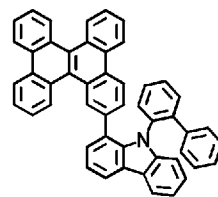
(A1-1)



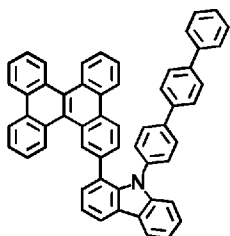
(A1-2)



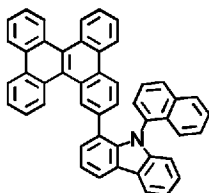
(A1-3)



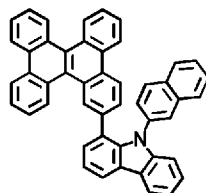
(A1-4)



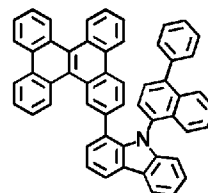
(A1-5)



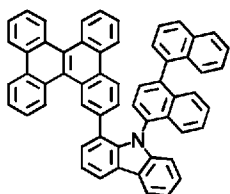
(A1-6)



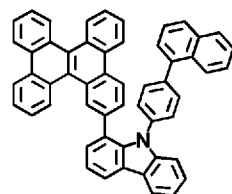
(A1-7)



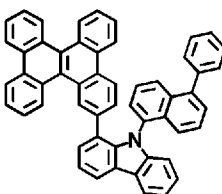
(A1-8)



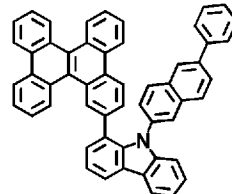
(A1-9)



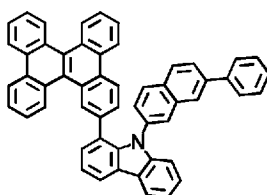
(A1-10)



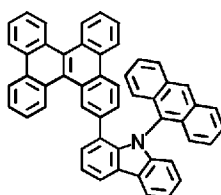
(A1-11)



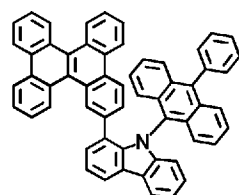
(A1-12)



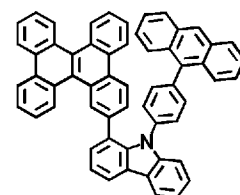
(A1-13)



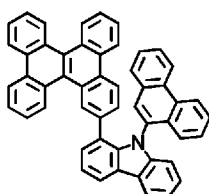
(A1-14)



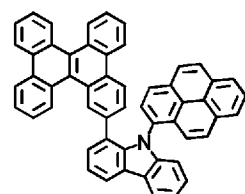
(A1-15)



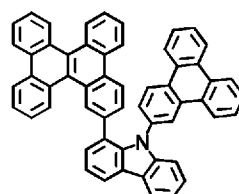
(A1-16)



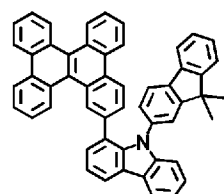
(A1-17)



(A1-18)



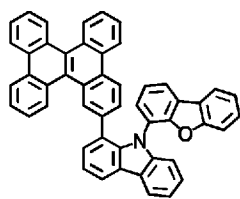
(A1-19)



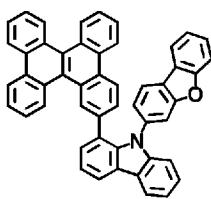
(A1-20)

[0059]

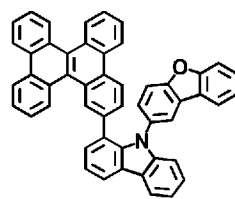
[化12]



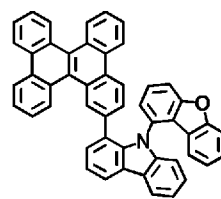
(A1-21)



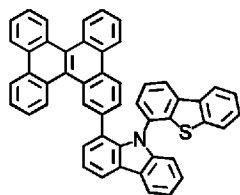
(A1-22)



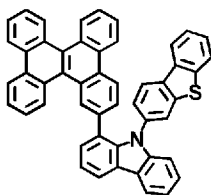
(A1-23)



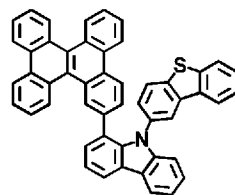
(A1-24)



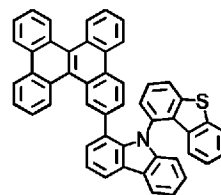
(A1-25)



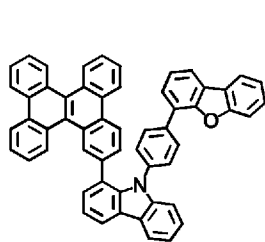
(A1-26)



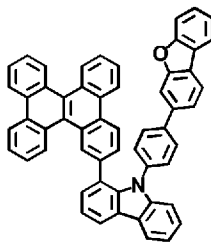
(A1-27)



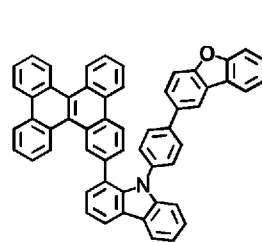
(A1-28)



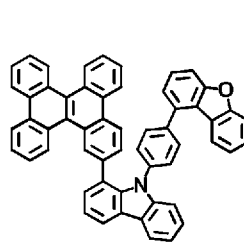
(A1-29)



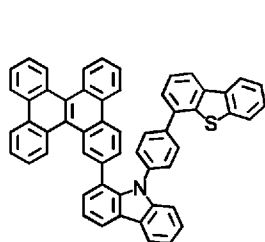
(A1-30)



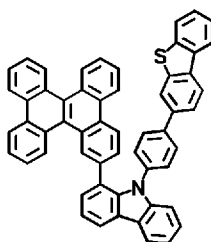
(A1-31)



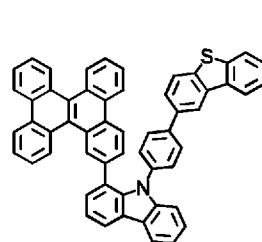
(A1-32)



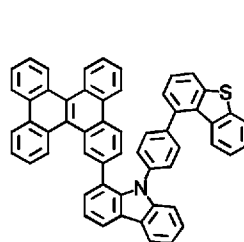
(A1-33)



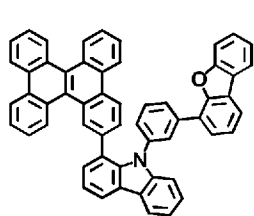
(A1-34)



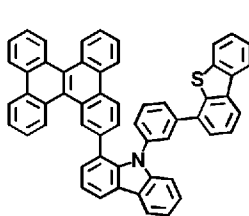
(A1-35)



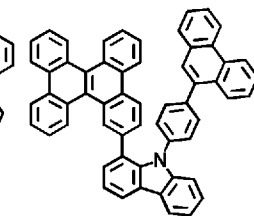
(A1-36)



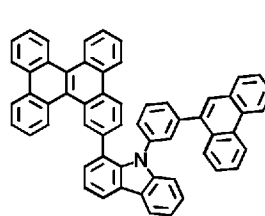
(A1-37)



(A1-38)



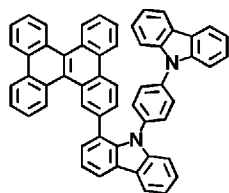
(A1-39)



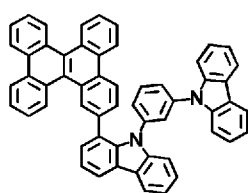
(A1-40)

[0060]

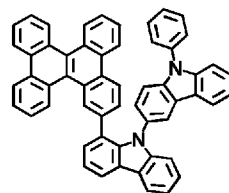
[化13]



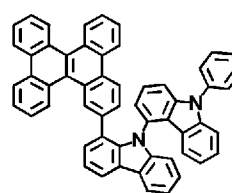
(A1-41)



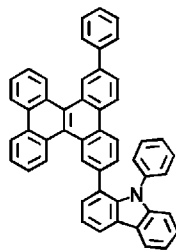
(A1-42)



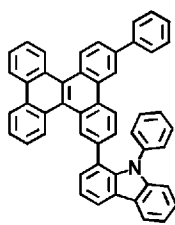
(A1-43)



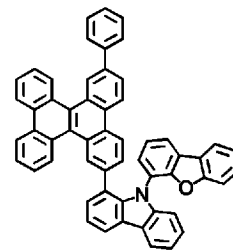
(A1-44)



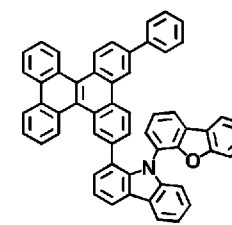
(A1-45)



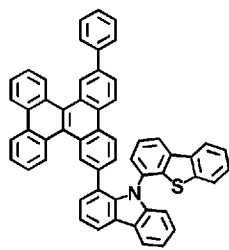
(A1-46)



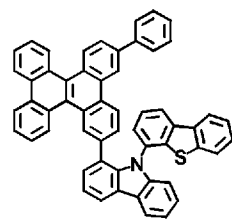
(A1-47)



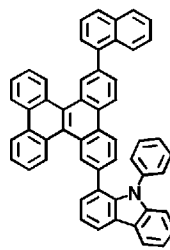
(A1-48)



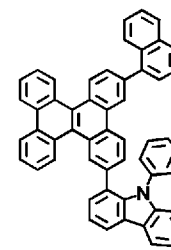
(A1-49)



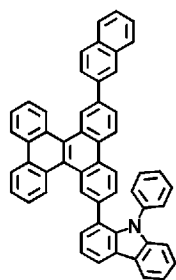
(A1-50)



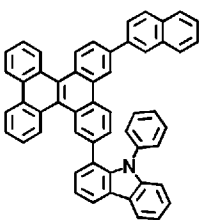
(A1-51)



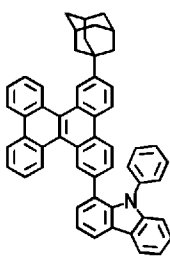
(A1-52)



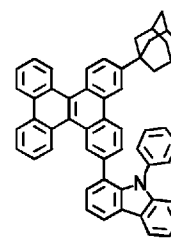
(A1-53)



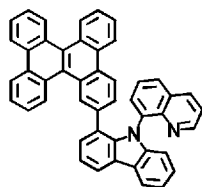
(A1-54)



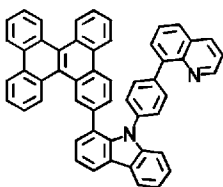
(A1-55)



(A1-56)



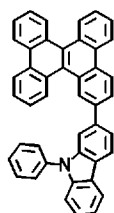
(A1-57)



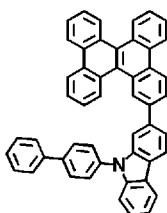
(A1-58)

[0061]

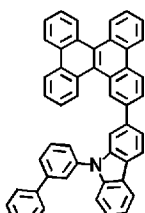
[化14]



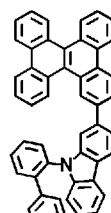
(A2-1)



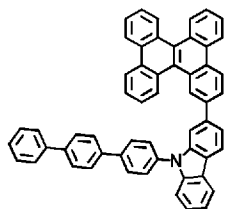
(A2-2)



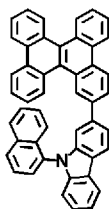
(A2-3)



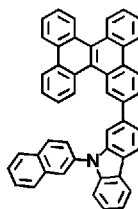
(A2-4)



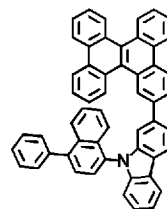
(A2-5)



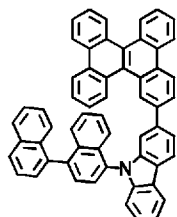
(A2-6)



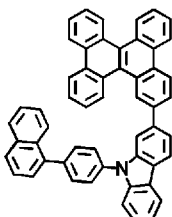
(A2-7)



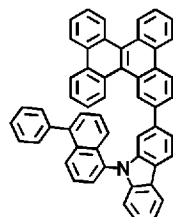
(A2-8)



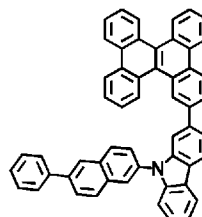
(A2-9)



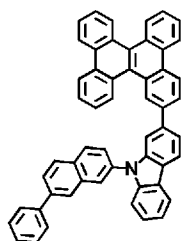
(A2-10)



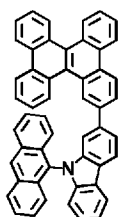
(A2-11)



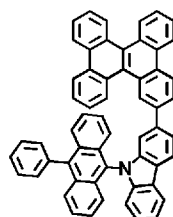
(A2-12)



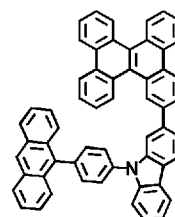
(A2-13)



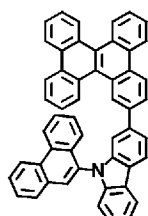
(A2-14)



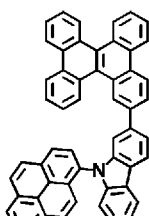
(A2-15)



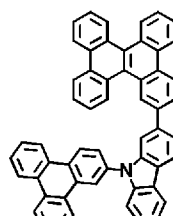
(A2-16)



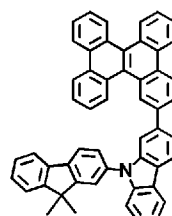
(A2-17)



(A2-18)



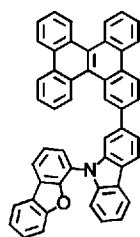
(A2-19)



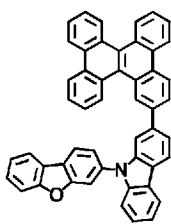
(A2-20)

[0062]

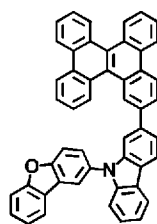
[化15]



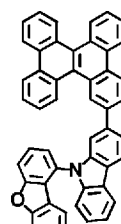
(A2-21)



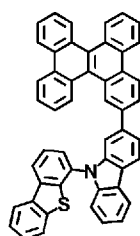
(A2-22)



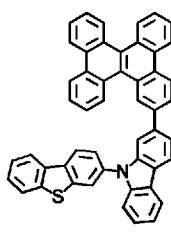
(A2-23)



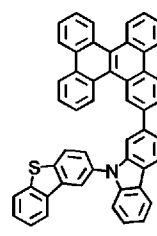
(A2-24)



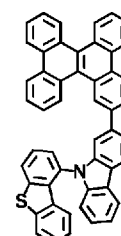
(A2-25)



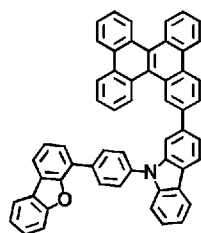
(A2-26)



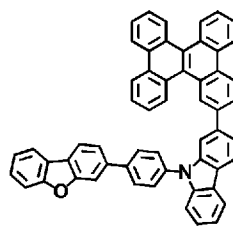
(A2-27)



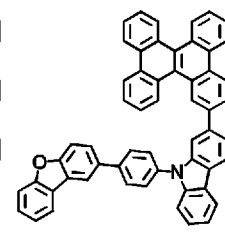
(A2-28)



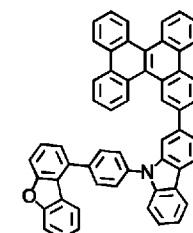
(A2-29)



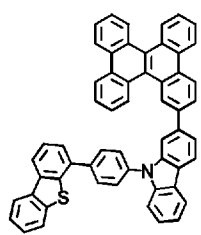
(A2-30)



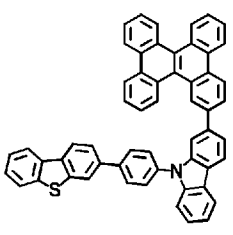
(A2-31)



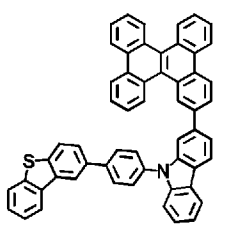
(A2-32)



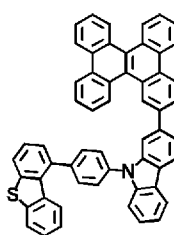
(A2-33)



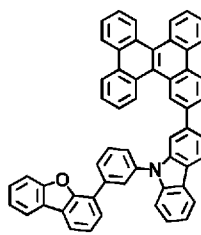
(A2-34)



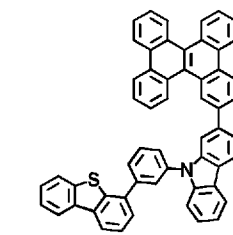
(A2-35)



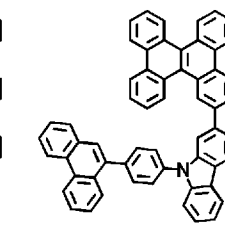
(A2-36)



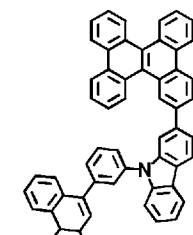
(A2-37)



(A2-38)



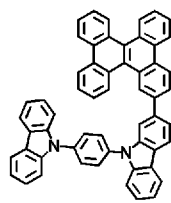
(A2-39)



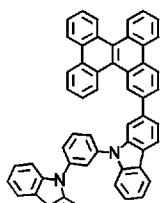
(A2-40)

[0063]

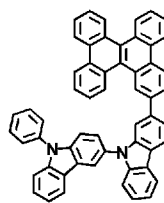
[化16]



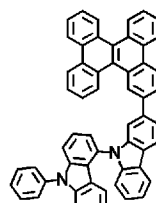
(A2-41)



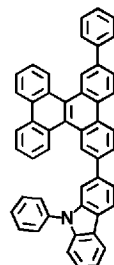
(A2-42)



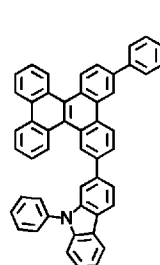
(A2-43)



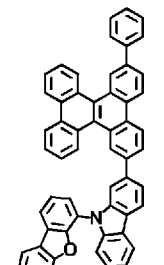
(A2-44)



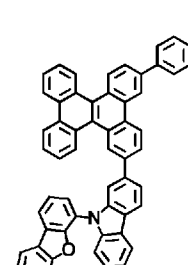
(A2-45)



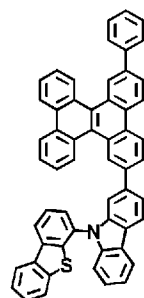
(A2-46)



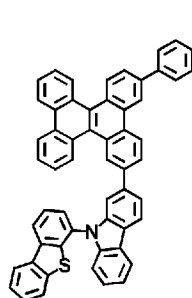
(A2-47)



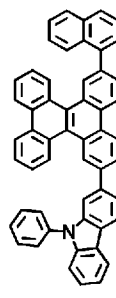
(A2-48)



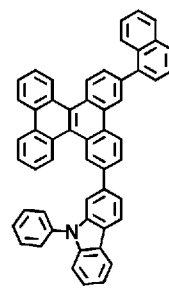
(A2-49)



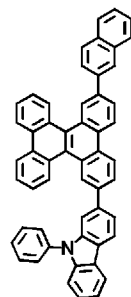
(A2-50)



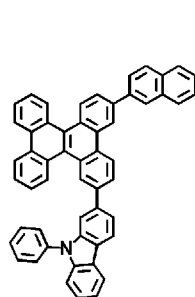
(A2-51)



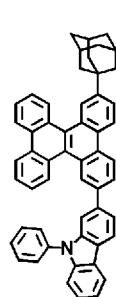
(A2-52)



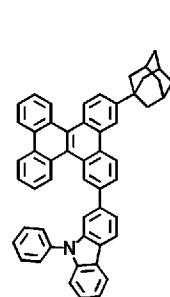
(A2-53)



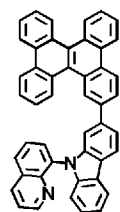
(A2-54)



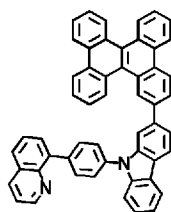
(A2-55)



(A2-56)



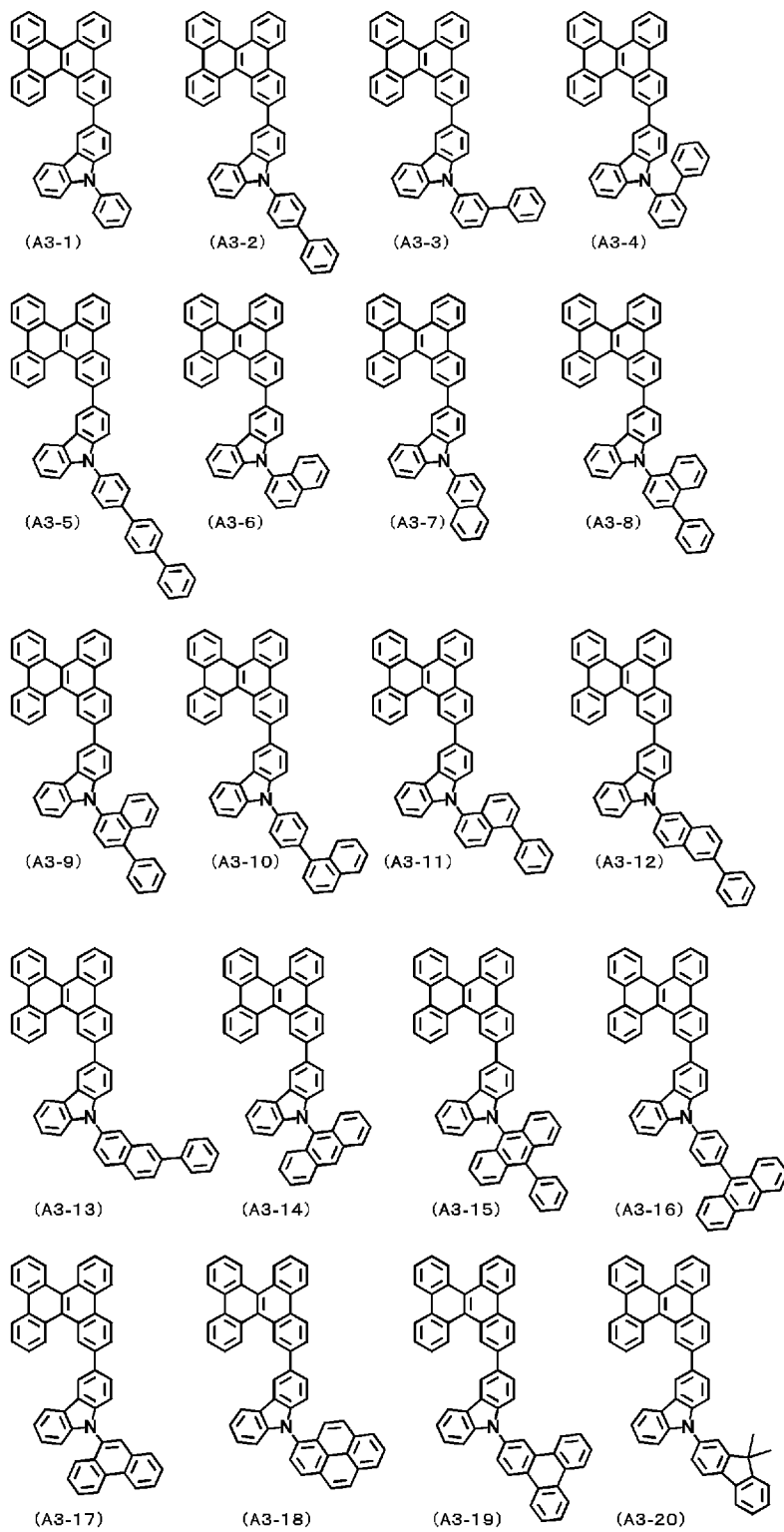
(A2-57)



(A2-58)

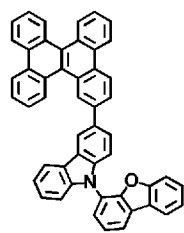
[0064]

[化17]

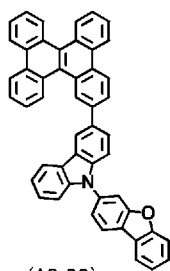


[0065]

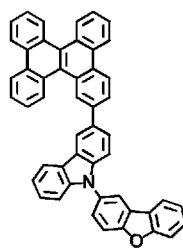
[化18]



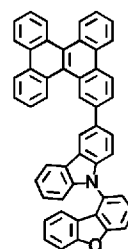
(A3-21)



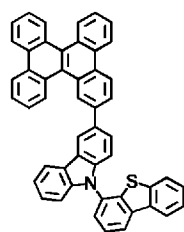
(A3-22)



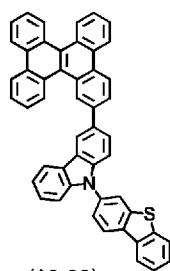
(A3-23)



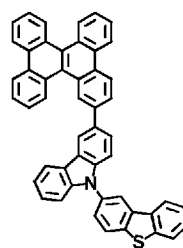
(A3-24)



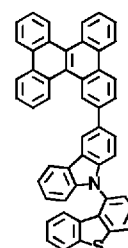
(A3-25)



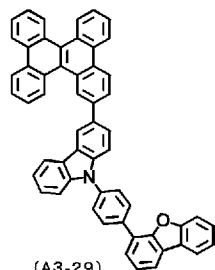
(A3-26)



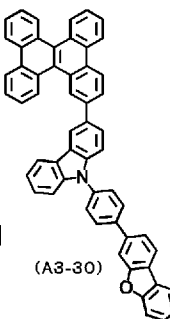
(A3-27)



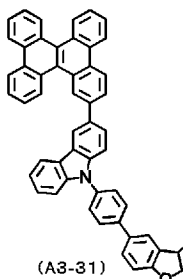
(A3-28)



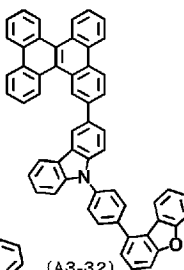
(A3-29)



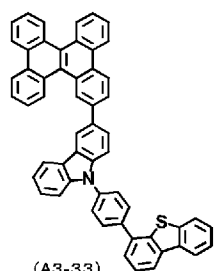
(A3-30)



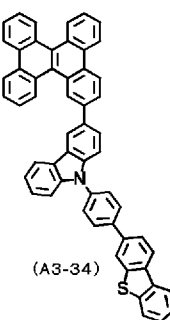
(A3-31)



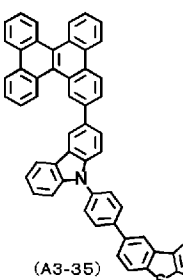
(A3-32)



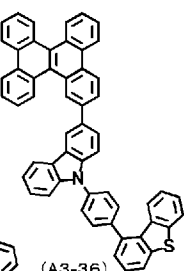
(A3-33)



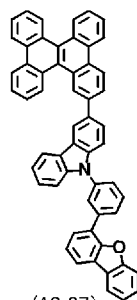
(A3-34)



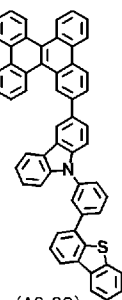
(A3-35)



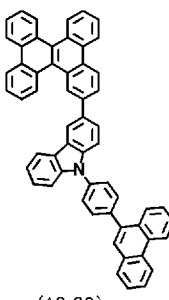
(A3-36)



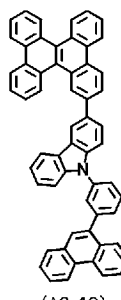
(A3-37)



(A3-38)



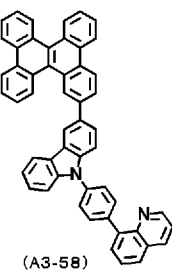
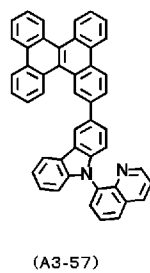
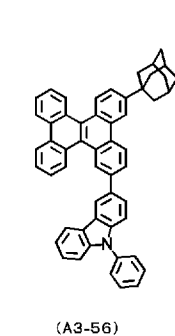
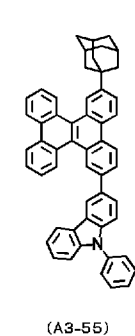
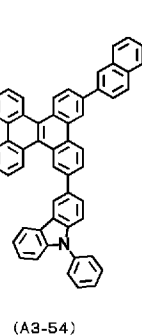
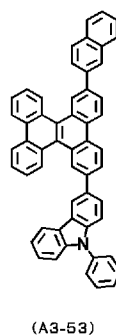
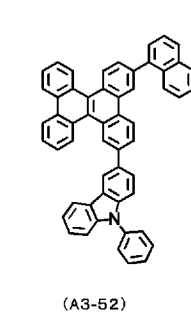
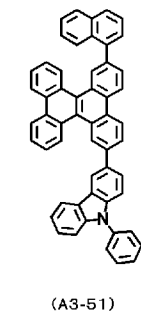
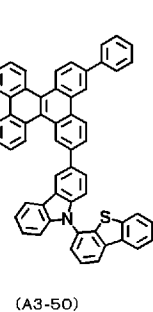
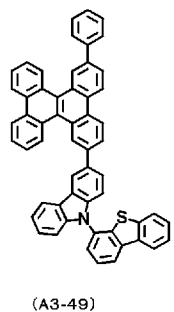
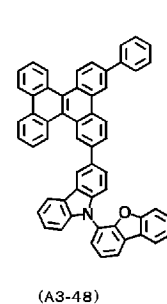
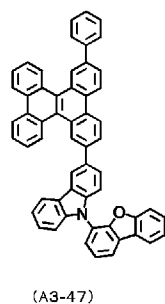
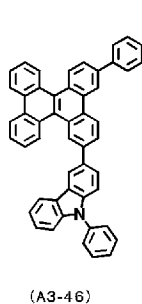
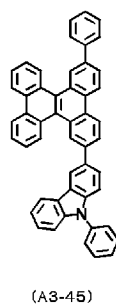
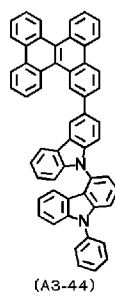
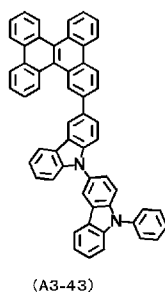
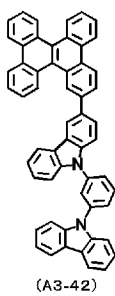
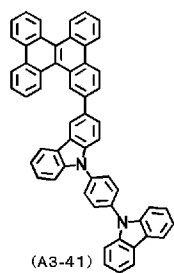
(A3-39)



(A3-40)

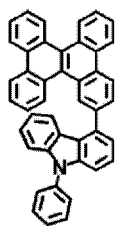
[0066]

[化19]

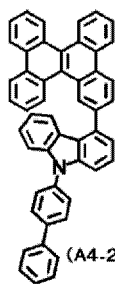


[0067]

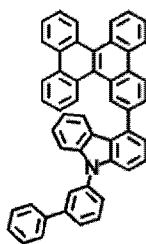
[化20]



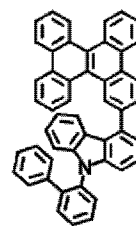
(A4-1)



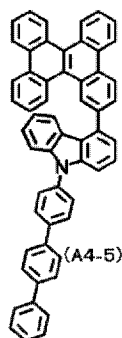
(A4-2)



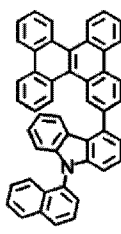
(A4-3)



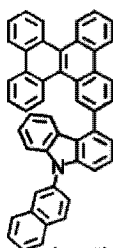
(A4-4)



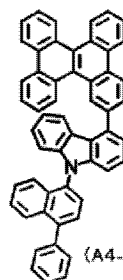
(A4-5)



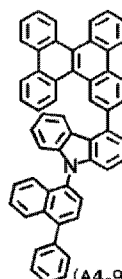
(A4-6)



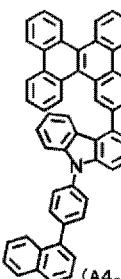
(A4-7)



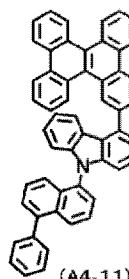
(A4-8)



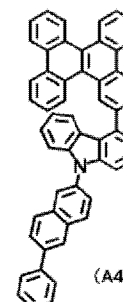
(A4-9)



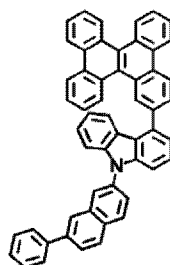
(A4-10)



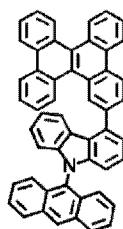
(A4-11)



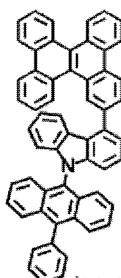
(A4-12)



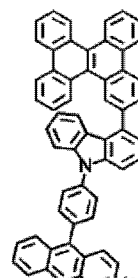
(A4-13)



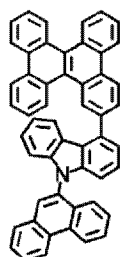
(A4-14)



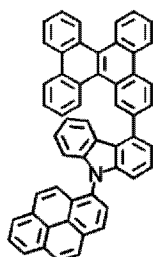
(A4-15)



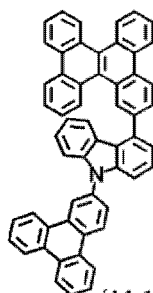
(A4-16)



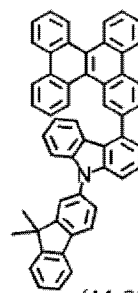
(A4-17)



(A4-18)

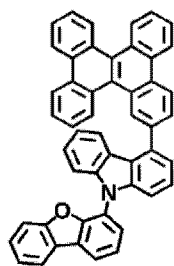


(A4-19)

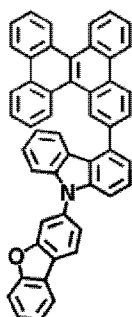


(A4-20)

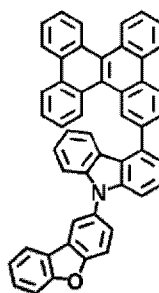
[0068] [化21]



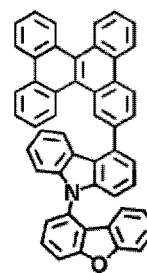
(A4-21)



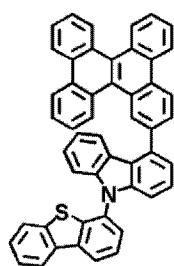
(A4-22)



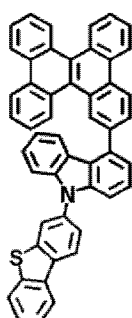
(A4-23)



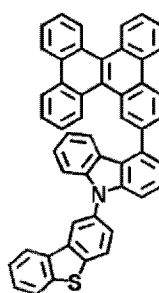
(A4-24)



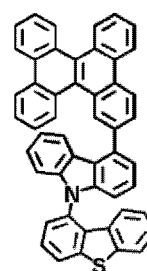
(A4-25)



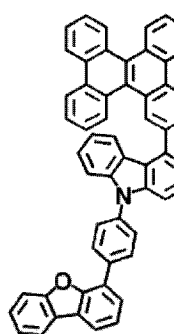
(A4-26)



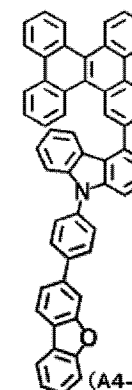
(A4-27)



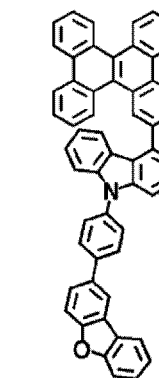
(A4-28)



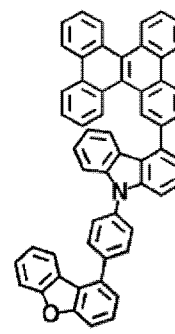
(A4-29)



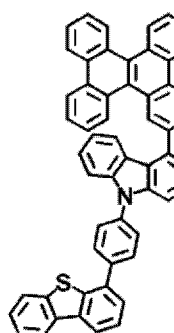
(A4-30)



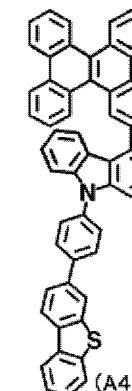
(A4-31)



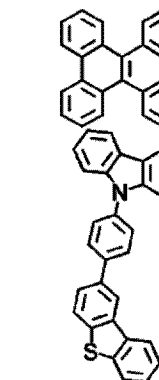
(A4-32)



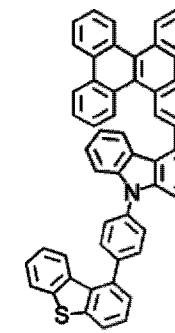
(A4-33)



(A4-34)

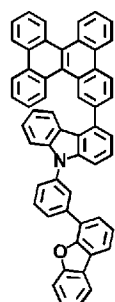


(A4-35)

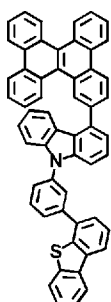


(A4-36)

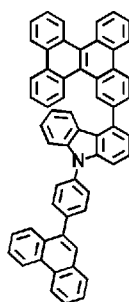
[0069] [化22]



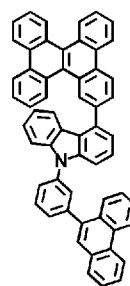
(A4-37)



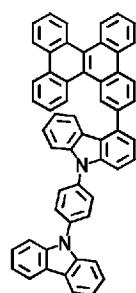
(A4-38)



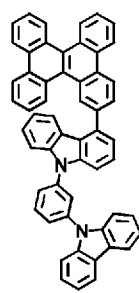
(A4-39)



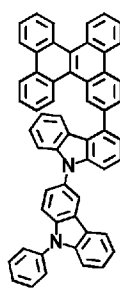
(A4-40)



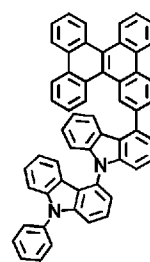
(A4-41)



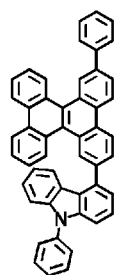
(A4-42)



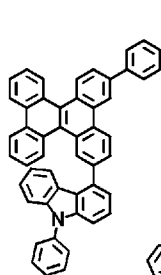
(A4-43)



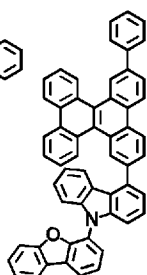
(A4-44)



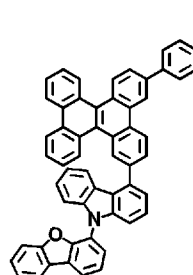
(A4-45)



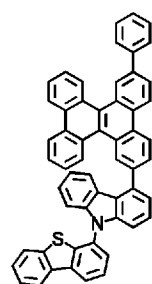
(A4-46)



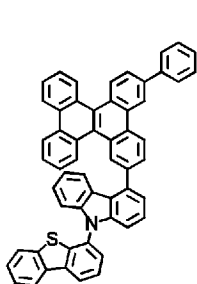
(A4-47)



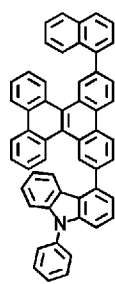
(A4-48)



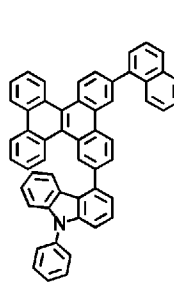
(A4-49)



(A4-50)



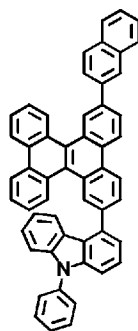
(A4-51)



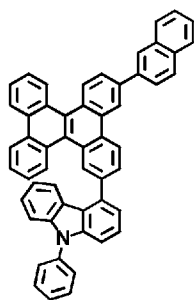
(A4-52)

[0070]

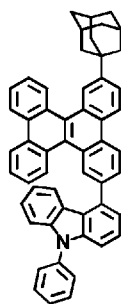
[化23]



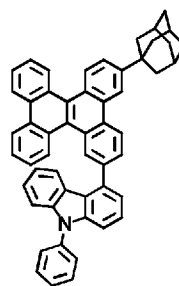
(A4-53)



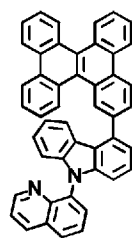
(A4-54)



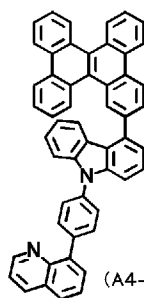
(A4-55)



(A4-56)



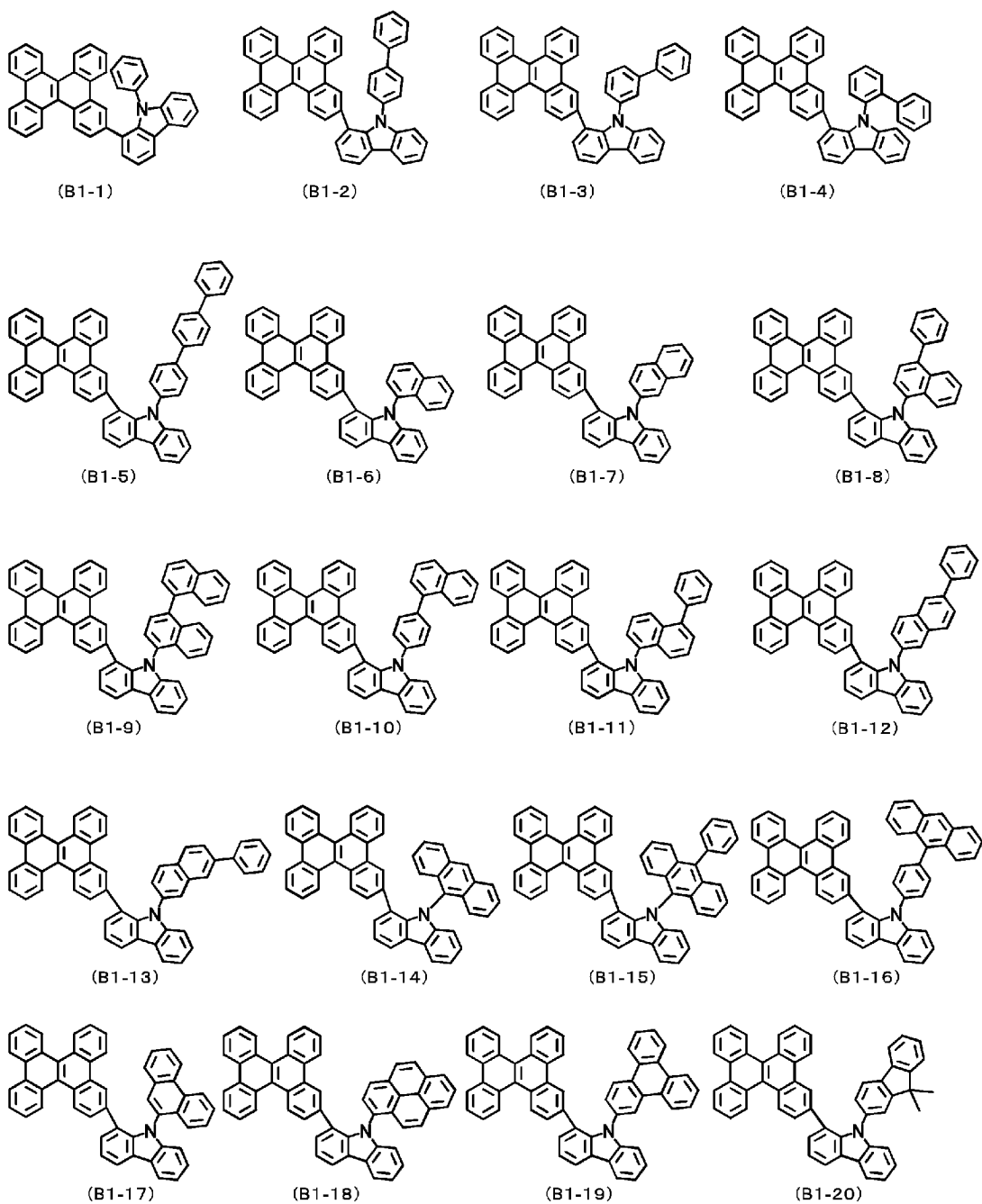
(A4-57)



(A4-58)

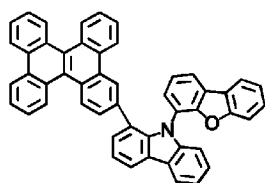
[0071]

[化24]

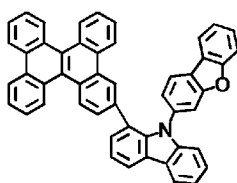


[0072]

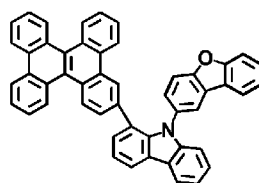
[化25]



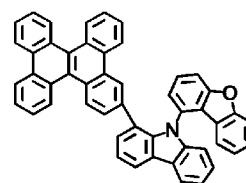
(B1-21)



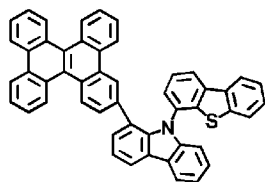
(B1-22)



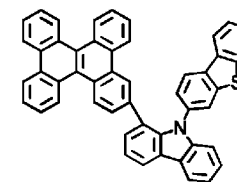
(B1-23)



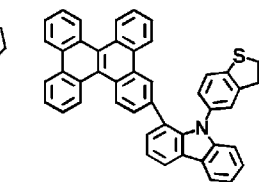
(B1-24)



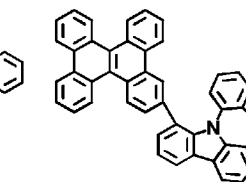
(B1-25)



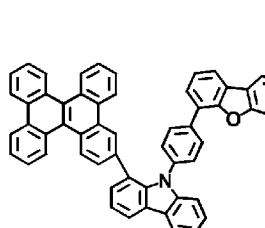
(B1-26)



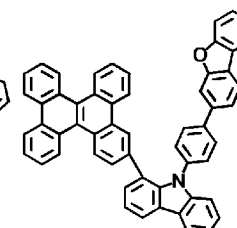
(B1-27)



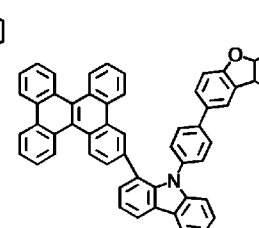
(B1-28)



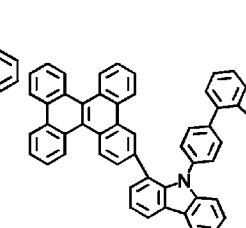
(B1-29)



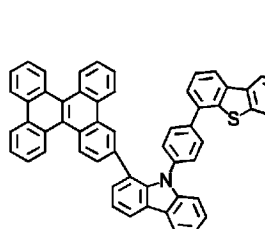
(B1-30)



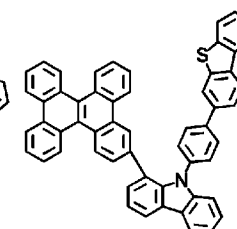
(B1-31)



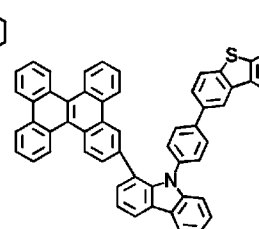
(B1-32)



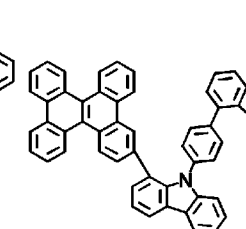
(B1-33)



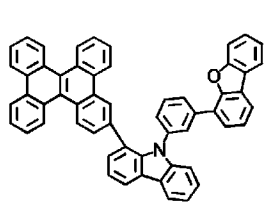
(B1-34)



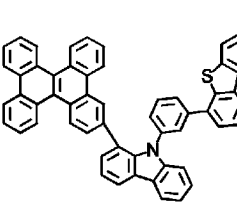
(B1-35)



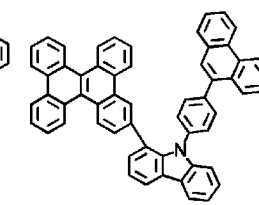
(B1-36)



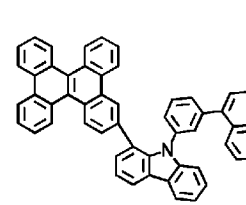
(B1-37)



(B1-38)



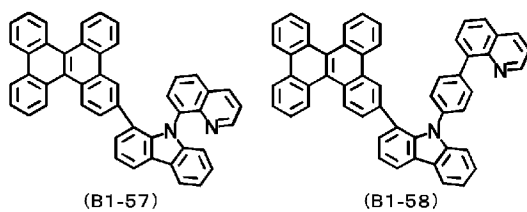
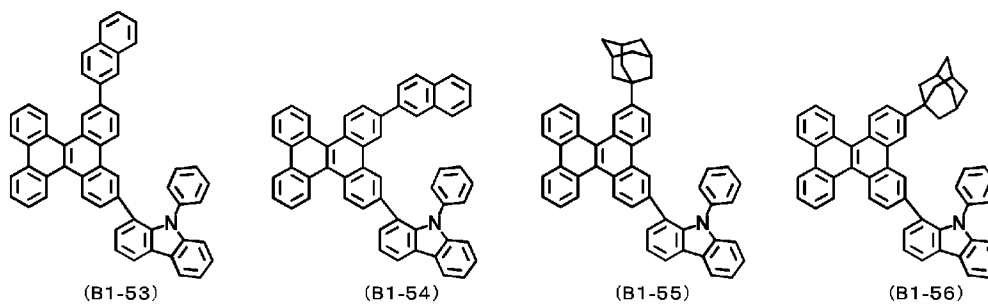
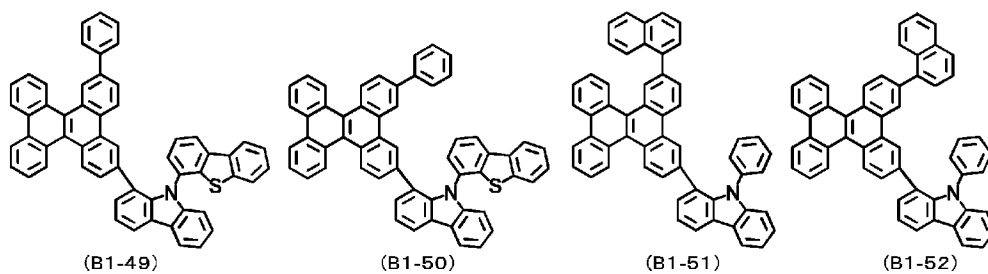
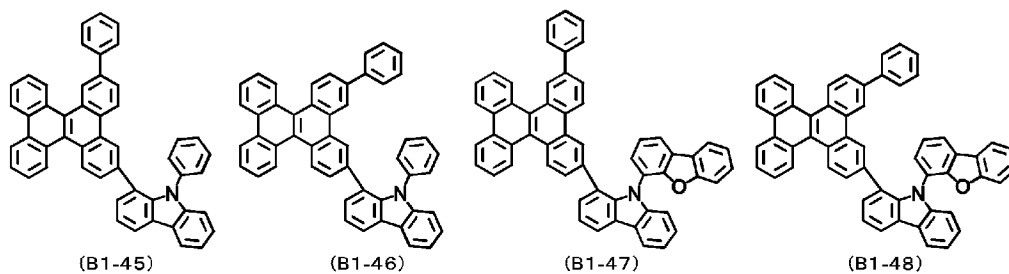
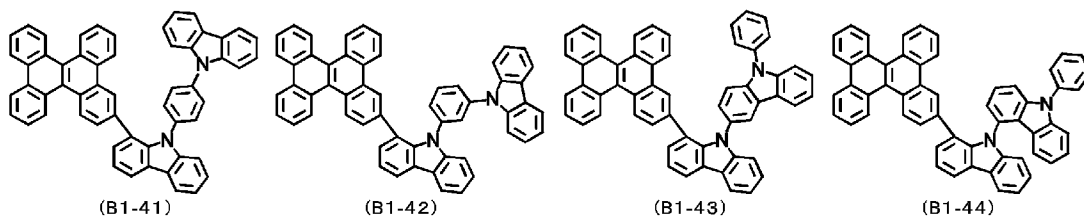
(B1-39)



(B1-40)

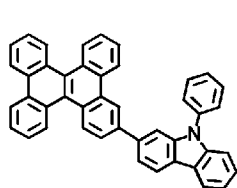
[0073]

[化26]

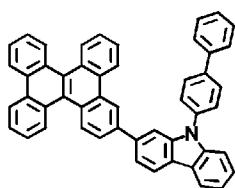


[0074]

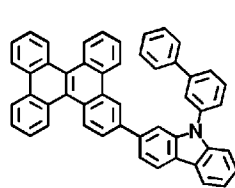
[化27]



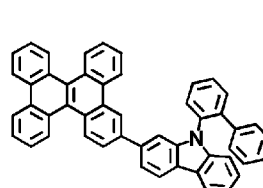
(B2-1)



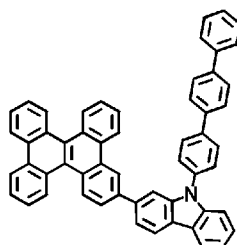
(B2-2)



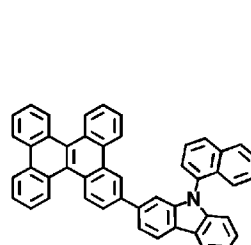
(B2-3)



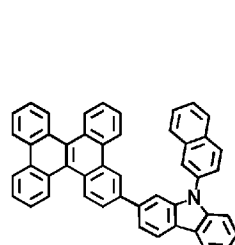
(B2-4)



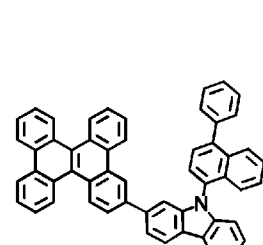
(B2-5)



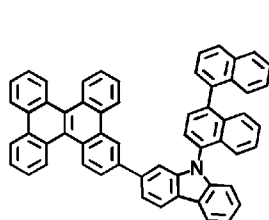
(B2-6)



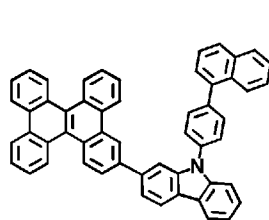
(B2-7)



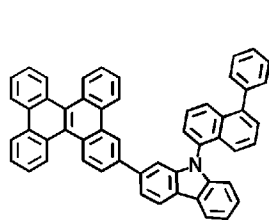
(B2-8)



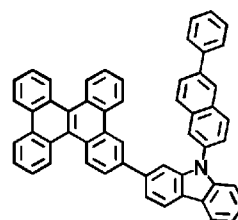
(B2-9)



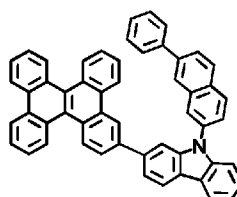
(B2-10)



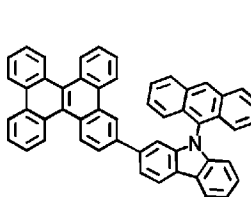
(B2-11)



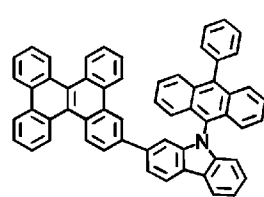
(B2-12)



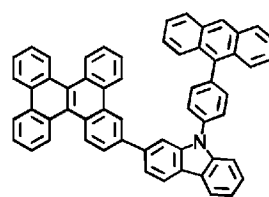
(B2-13)



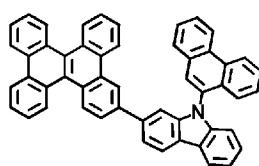
(B2-14)



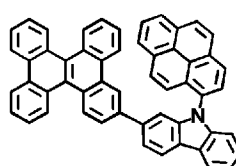
(B2-15)



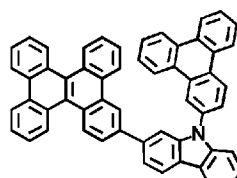
(B2-16)



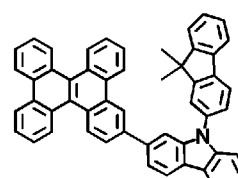
(B2-17)



(B2-18)



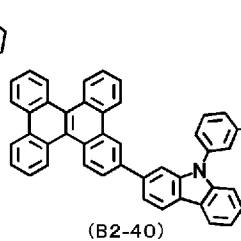
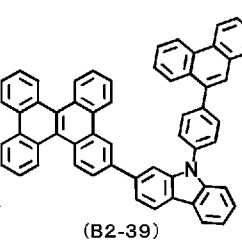
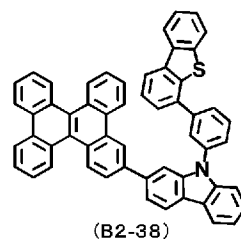
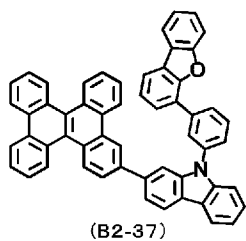
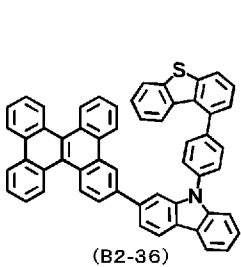
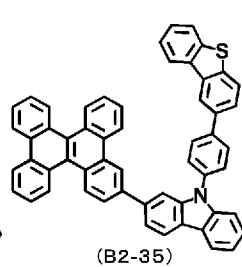
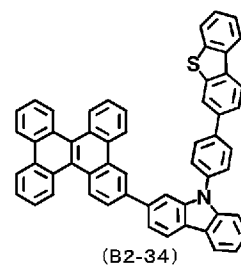
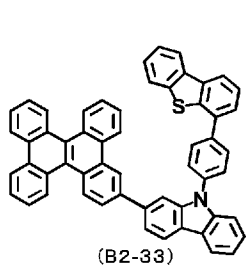
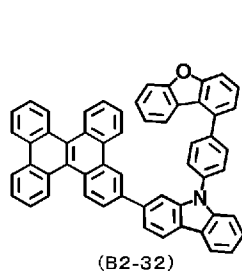
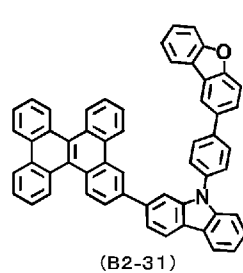
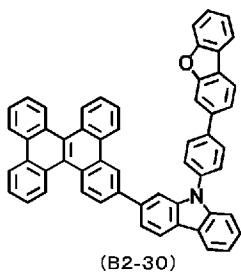
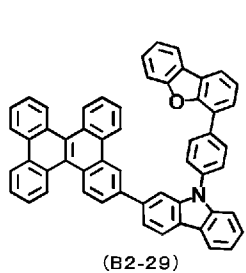
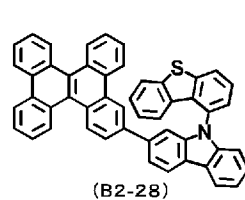
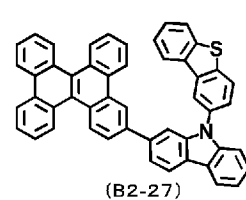
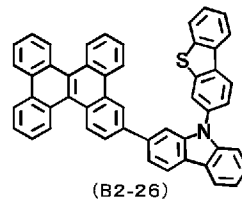
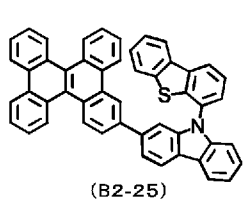
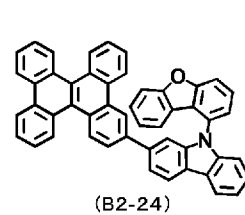
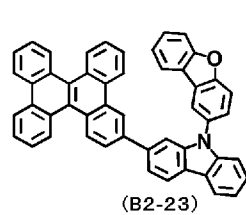
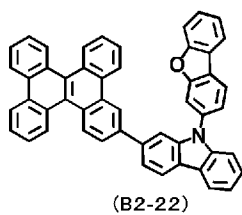
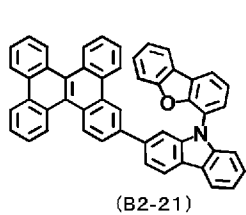
(B2-19)



(B2-20)

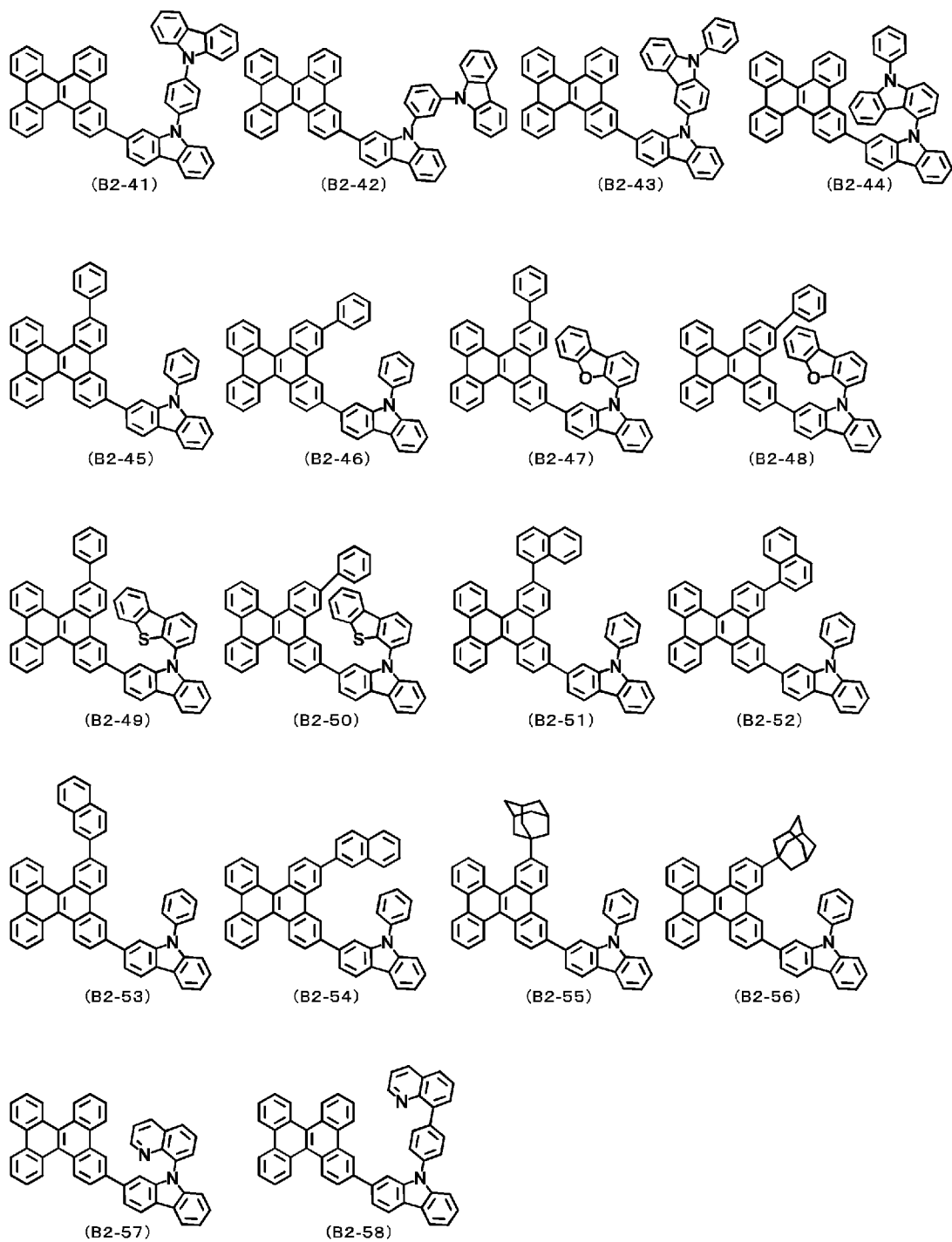
[0075]

[化28]



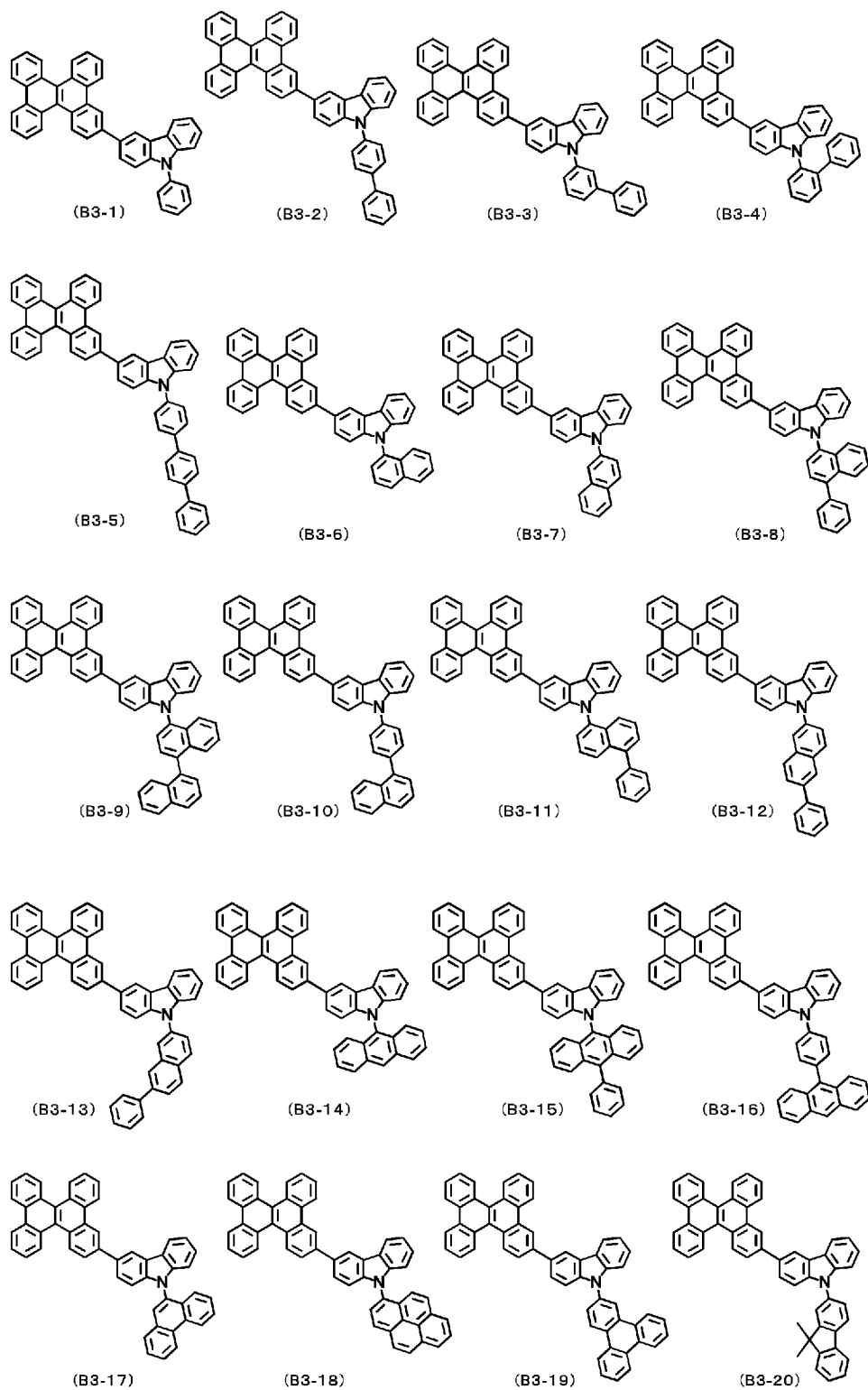
[0076]

[化29]



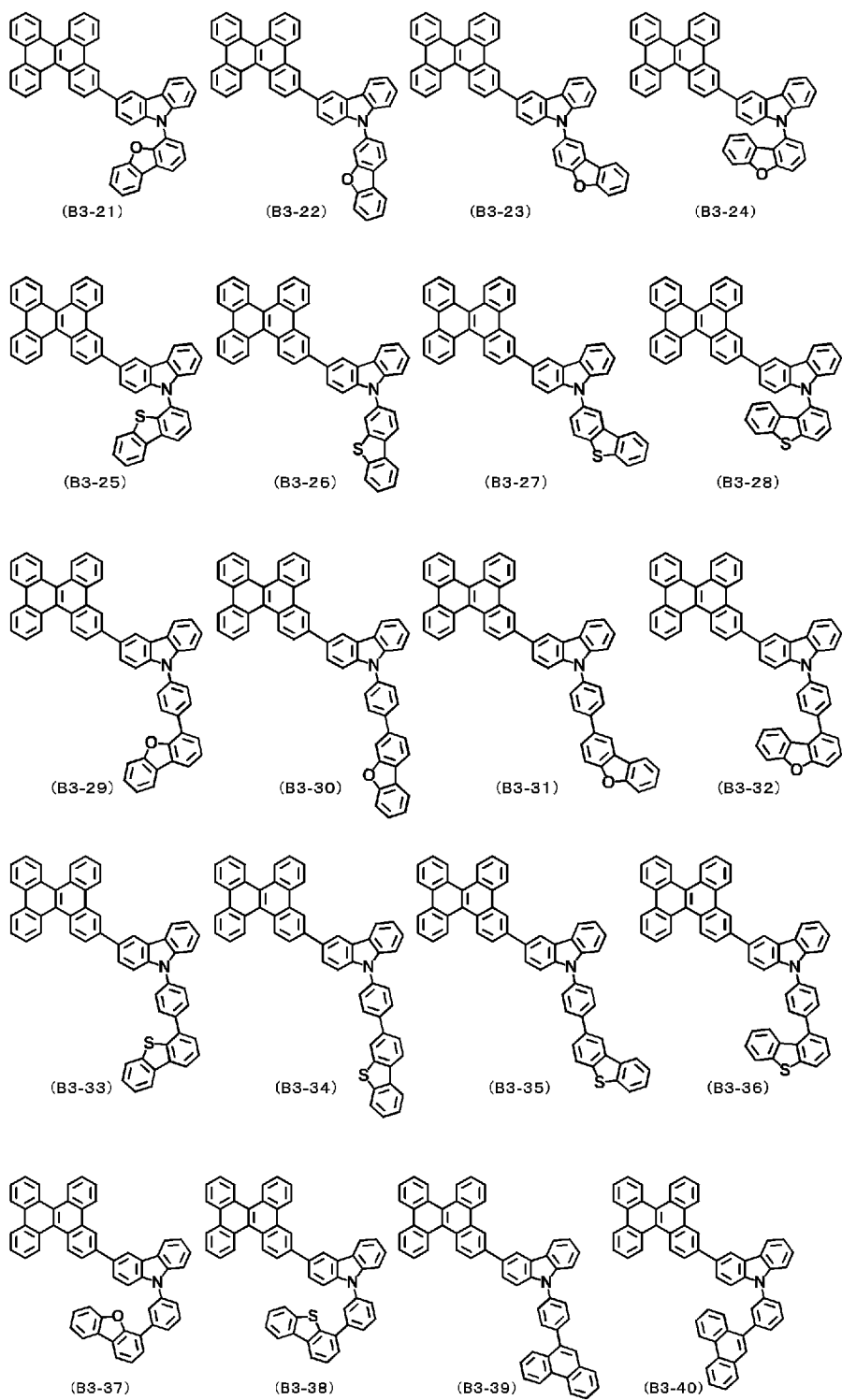
[0077]

[化30]



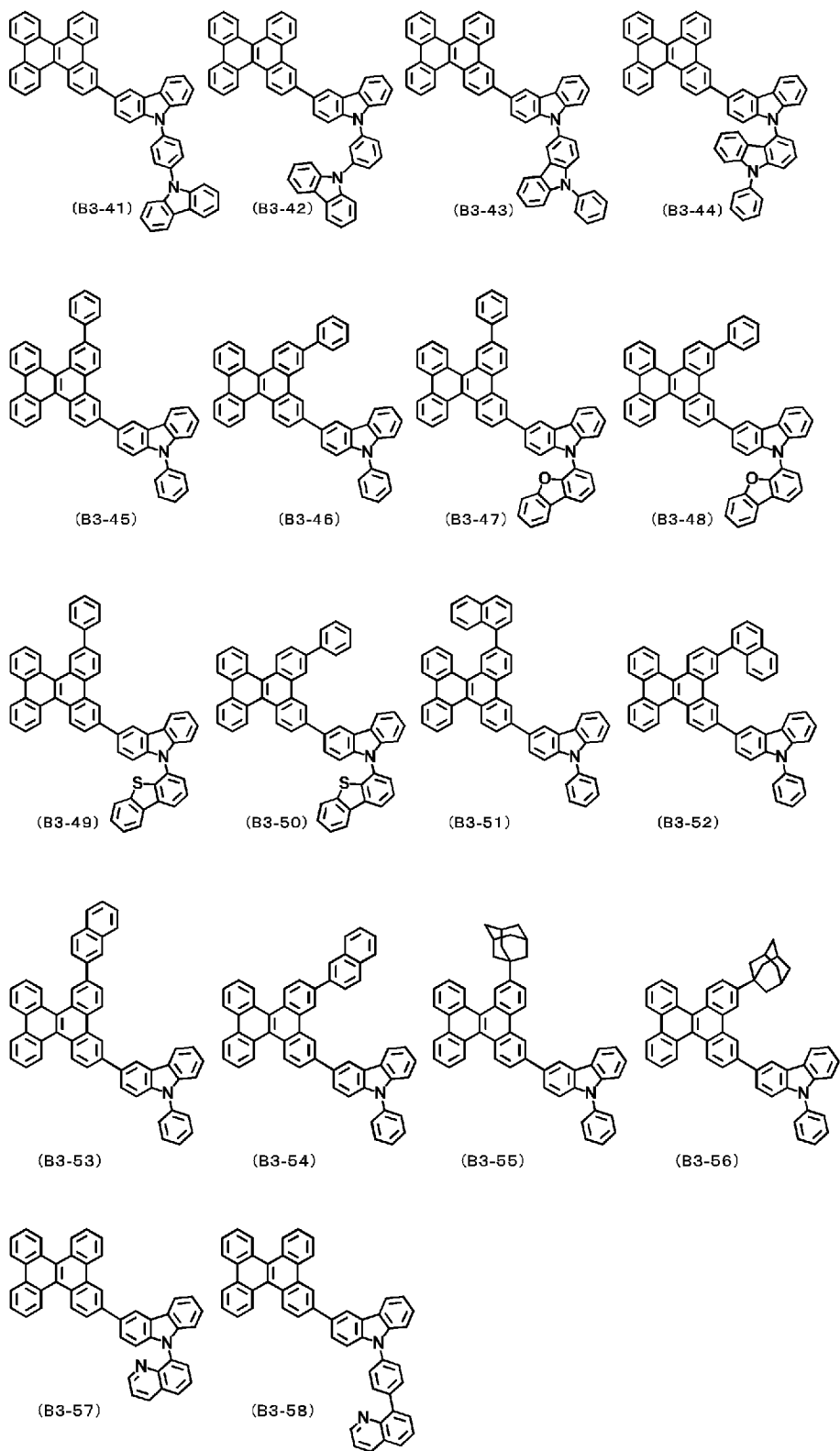
[0078]

[化31]



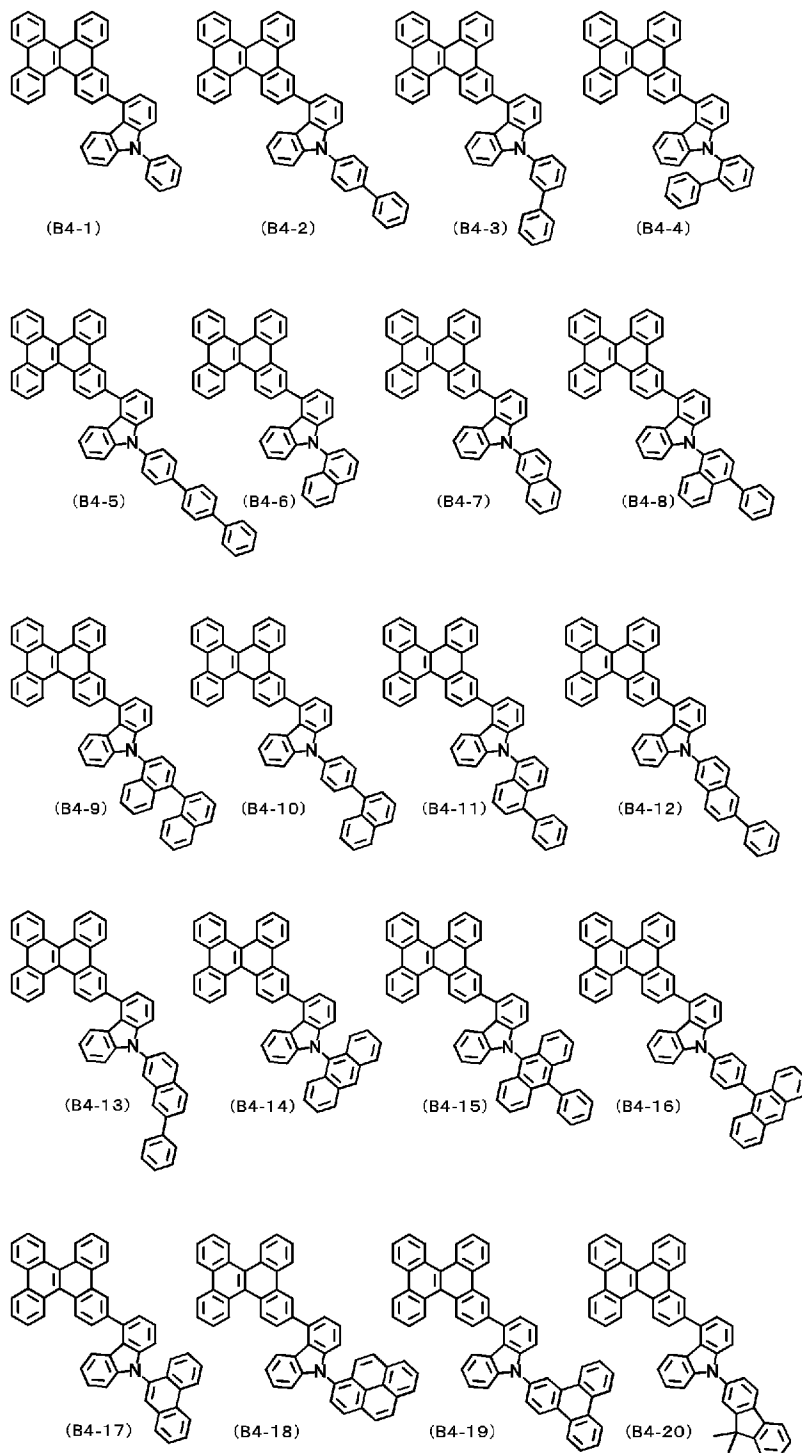
[0079]

[化32]



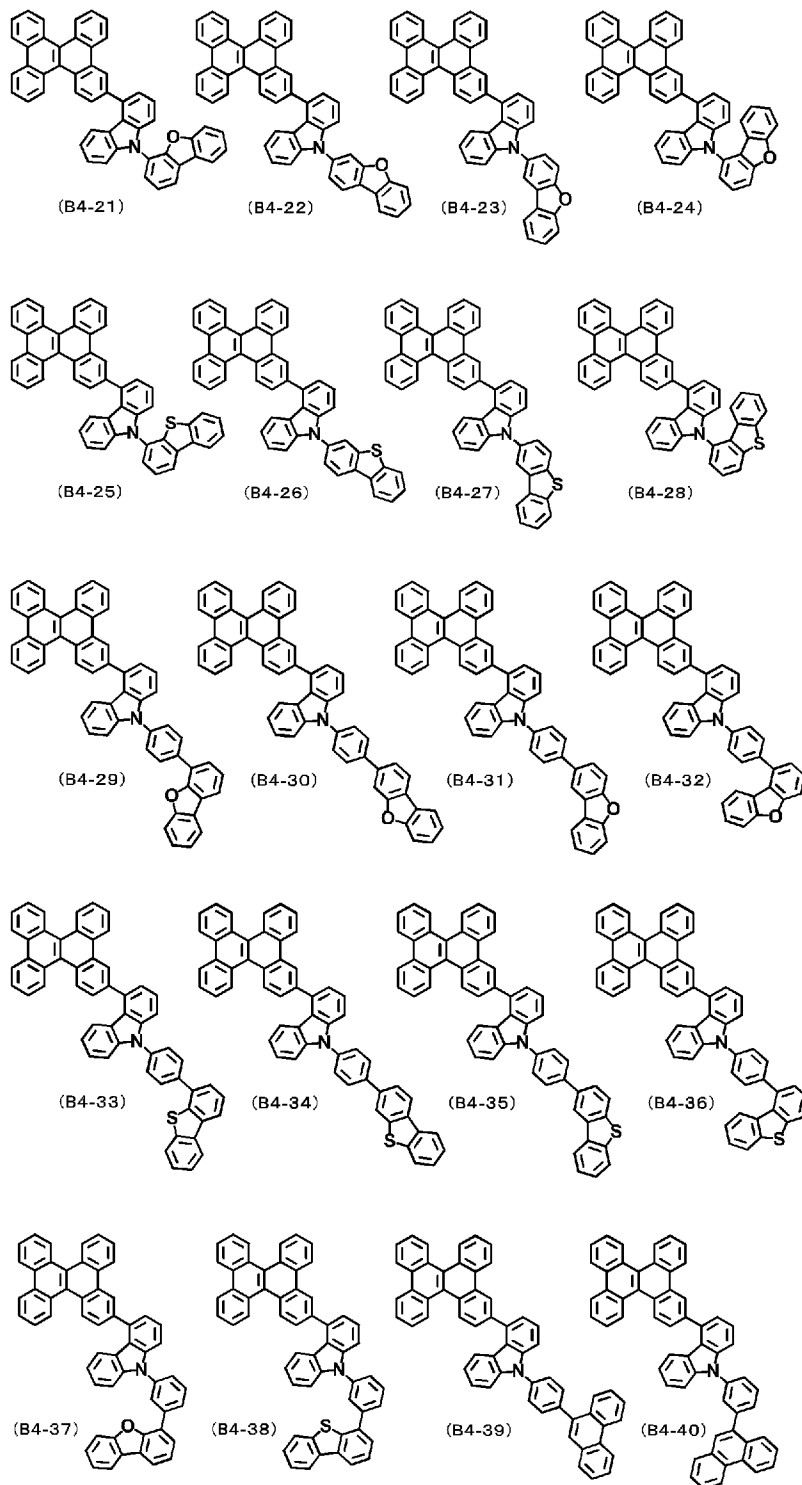
[0080]

[化33]



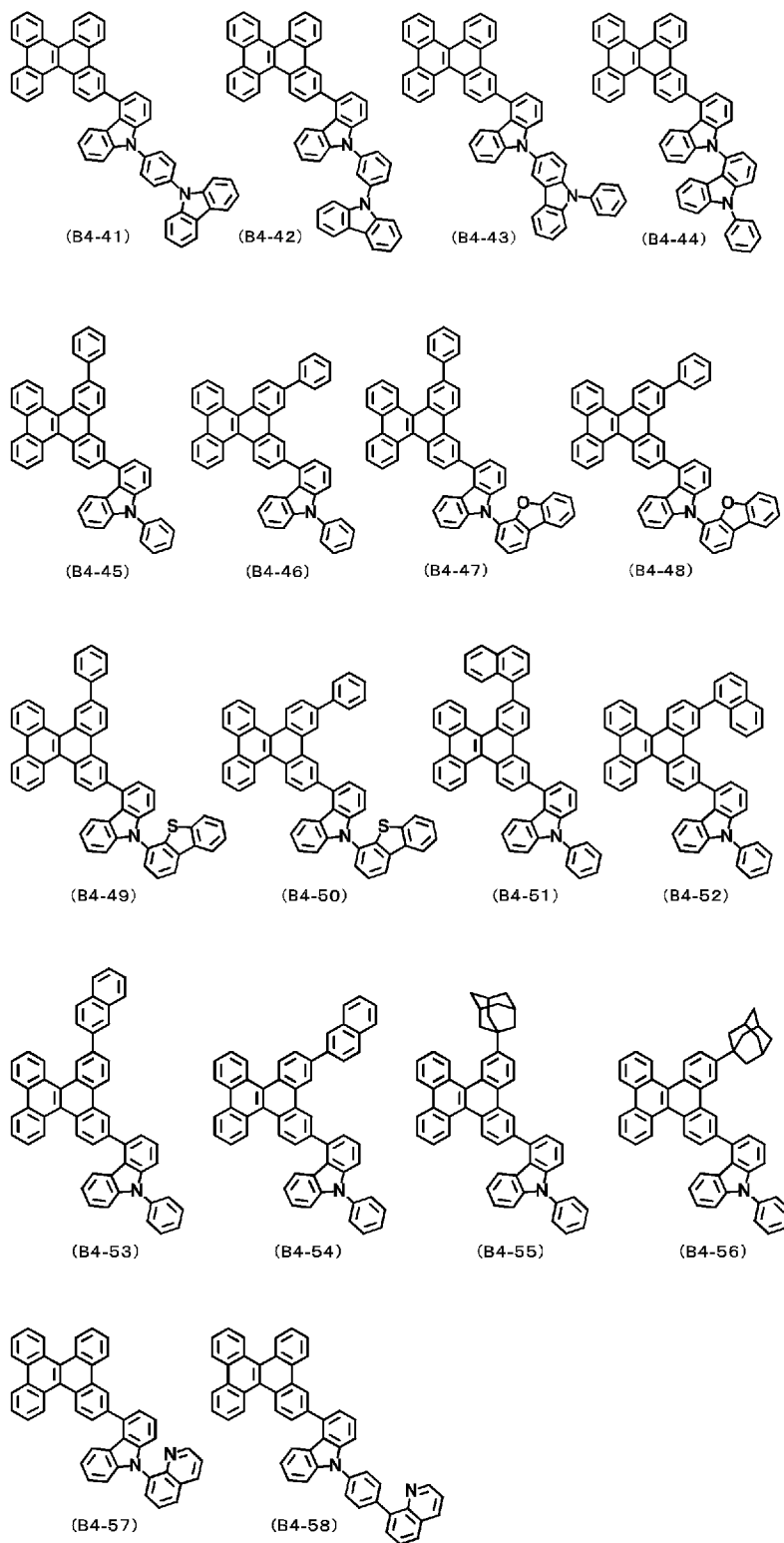
[0081]

[化34]



[0082]

[化35]

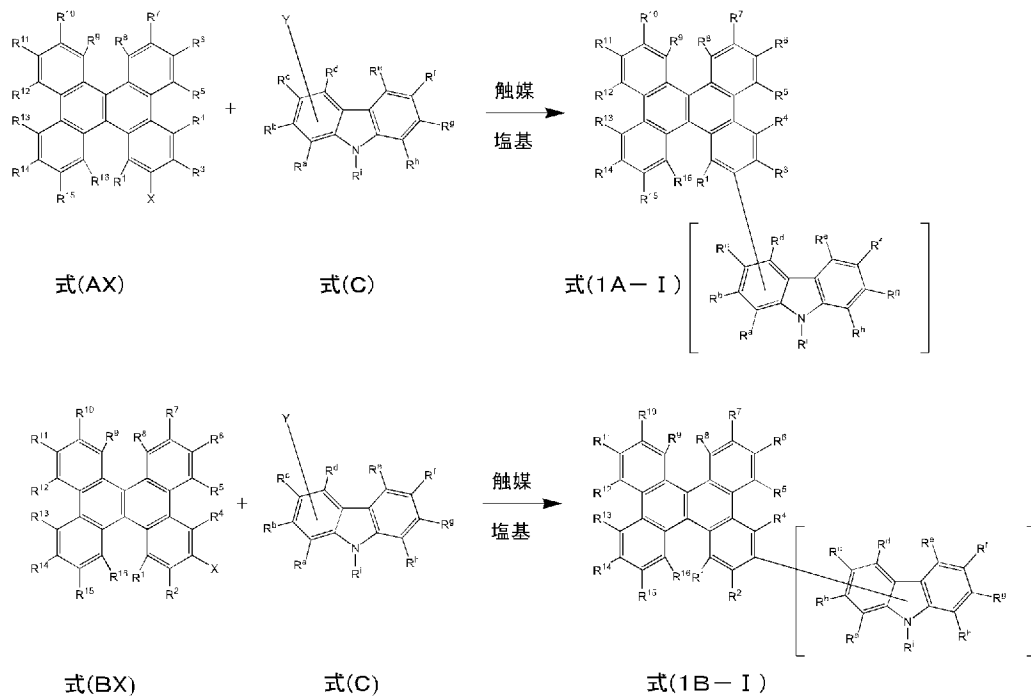


[0083] 上記式 (A 1 - 1) ~ (A 4 - 5 8) のいずれか、または上記式 (B 1 - 1) ~ (B 4 - 5 8) のいずれかで表される縮合環化合物としては、上記式

(A 1 - 1) ~ (A 4 - 5 8) のいずれかで表される縮合環化合物であることが好ましく、上記式 (A 1 - 1) ~ (A 1 - 5 8)、(A 2 - 1) ~ (A 2 - 5 8)、(A 3 - 2) ~ (A 3 - 5 8)、および (A 4 - 1) ~ (A 4 - 5 8) のいずれかで表される縮合環化合物であることがより好ましく、上記式 (A 1 - 1) ~ (A 1 - 5 8)、(A 2 - 1) ~ (A 2 - 5 8)、および (A 4 - 1) ~ (A 4 - 5 8) のいずれかで表される縮合環化合物であることがさらに好ましい。

[0084] 式 (1 A - I) または式 (1 B - I) で表される縮合環化合物は、公知の方法によって、製造することができ、例えば以下の合成経路に示される方法で製造可能である。

[0085] [化36]



[0086] 式 (A X)、(B X)、または (C) において、XおよびYはハロゲン原子（塩素、臭素、もしくはヨウ素）または炭素数 2 ~ 10 の飽和炭化水素基を有していてもよいボロニル基を表す。ただし、Xがハロゲン原子の場合、Yは炭素数 2 ~ 10 の飽和炭化水素基を有していてもよいボロニル基であり、Xが炭素数 2 ~ 10 の飽和炭化水素基を有していてもよいボロニル基の場合、

合、Yはハロゲン原子である。

上記式(A X)、(B X)、(C)、(1 A-1)および(1 B-1)における、 $R^1 \sim R^{16}$ および $R^a \sim R^i$ の定義および置換基の好ましい範囲は前述と同じである。

式(A X)または(B X)で表される化合物と、式(C)で表される化合物とをパラジウム触媒存在下、必要に応じて塩基を用いてカップリング反応させ、式(1 A-1)または(1 B-1)で表されるジベンゾ[g, p]クリセン化合物を得る。

[0087] <撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料および撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料>

式(1 A-1)または式(1 B-1)で表される縮合環化合物は、撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料として用いることができる。

すなわち、本実施形態の撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料は、本実施形態の式(1 A-1)または式(1 B-1)で表される縮合環化合物を含む。撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料としては、例えば、撮像素子用光電変換素子用正孔輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電子ブロッキング材料が好ましい。

式(1 A-1)または式(1 B-1)で表される縮合環化合物を含む撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を用いることにより、膜質が安定で、電荷輸送特性に優れ、暗電流が十分に抑制され、且つ、高い外部量子効率を示す撮像素子用光電変換素子を作製することができる。

[0088] <撮像素子用光電変換素子>

本実施形態の撮像素子用光電変換素子は、前述した撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を含む。

撮像素子用光電変換素子の構成については特に限定されないが、例えば、以下に示す（i）～（v）の構成が挙げられる。

[0089] （i）下部電極／光電変換層／上部電極

（i i）下部電極／電子輸送層（正孔ブロッキング層）／光電変換層／上部電極

（i i i）下部電極／光電変換層／正孔輸送層（電子ブロッキング層）／上部電極

（i v）下部電極／電子輸送層（正孔ブロッキング層）／光電変換層／正孔輸送層（電子ブロッキング層）／上部電極

（v）下部電極／電子輸送層（正孔ブロッキング層）／光電変換層／正孔輸送層（電子ブロッキング層）／バッファ層／上部電極

[0090] なお、バッファ層は、必要に応じて、他の名称または機能を有する層で置き換えても良い。他の名称または機能を有する層としては、例えば、正孔注入層、仕事関数調整層などが挙げられる。

撮像素子用光電変換素子は、電子輸送層（正孔ブロッキング層）、光電変換層、正孔輸送層（電子ブロッキング層）及びバッファ層からなる群より選択される少なくとも1層に撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を含んでいてよい。また、撮像素子用光電変換素子は、光電変換層及び／又は正孔輸送層（電子ブロッキング層）に撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を含むことが好ましく、正孔輸送層（電子ブロッキング層）に撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を含むことがより好ましい。なお、撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料は、撮像素子用光電変換素子が備える複数の層に含まれていてもよい。

[0091] 以下、本実施形態にかかる撮像素子用光電変換素子を、上記（v）の構成を例に挙げて、図1を参照しながらより詳細に説明する。図1は、本実施形

態にかかる撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を含む撮像素子用光電変換素子の積層構成の一例を示す概略断面図である。

[0092] 図1の撮像素子用光電変換素子100-1は、基板1-1、下部電極2-1、電子輸送層（正孔ブロッキング層）3-1、光電変換層4-1、正孔輸送層（電子ブロッキング層）5-1、バッファ層6-1、及び上部電極7-1をこの順で備える。なお、本実施形態の撮像素子用光電変換素子は、これらの層のうちの一部の層が省略されていてもよく、他の層が追加されていてもよい。

[0093] 撮像素子用光電変換素子100-1では、透明な下部電極2-1の下方から、光が入射する。また、撮像素子用光電変換素子100-1は、光電変換層4-1で発生した電荷（正孔及び電子）のうち、電子が下部電極2-1に移動し、正孔が上部電極7-1に移動するように、電圧が印加される。すなわち、撮像素子用光電変換素子100-1は、下部電極2-1を電子捕集電極とし、上部電極7-1を正孔捕集電極としている。

[0094] [撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料を含む層]

撮像素子用光電変換素子100-1は、電子輸送層（正孔ブロッキング層）3-1、光電変換層4-1、正孔輸送層（電子ブロッキング層）5-1及びバッファ層6-1からなる群より選択される少なくとも1層に撮像素子用光電変換素子用材料を含む。撮像素子用光電変換素子100-1は、光電変換層4-1及び／又は正孔輸送層（電子ブロッキング層）5-1に撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を含むことが好ましく、正孔輸送層（電子ブロッキング層）5-1に撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を含むことがより好ましい。なお、撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料は、撮像素子用光電変換素子100-1が備える複数の層に含まれていてもよい。

[0095] 以下、正孔輸送層（電子ブロッキング層）5-1が撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を含む撮像素子用光電変換素子100-1について説明する。

[0096] [基板1-1]

基板としては特に限定はなく、例えばガラス板、石英板、プラスチック板等が挙げられる。基板1-1側から光が入射する構成の場合、基板1-1は光の波長に対して高い透過性（例えば、透過率80%以上、好ましくは透過率90%以上）を有することが好ましい。

[0097] [下部電極2-1]

基板1-1上には下部電極2-1が設けられている。

光が下部電極2-1を通過して、光電変換層に入射する構成の撮像素子用光電変換素子の場合、下部電極2-1は入射する光の波長に対して高い透過性（例えば、透過率80%以上、好ましくは透過率90%以上）を有することが好ましい。

[0098] 下部電極2-1に用いられる透明材料としては、特に限定されない。光透過性に優れる観点からは、下部電極2を構成する材料は、例えば、インジウム-錫酸化物（ITO; Indium Tin Oxide）、インジウム-亜鉛酸化物（IZO; Indium Zinc Oxide）、酸化錫、アルミニウム・ドーパ型酸化錫、マグネシウム-インジウム酸化物、ニッケル-タングステン酸化物、その他の金属酸化物、窒化ガリウム等の金属窒化物、セレン化亜鉛等の金属セレン化物、硫化亜鉛等の金属硫化物等であってよい。

[0099] なお、上部電極7-1側のみから光が光電変換層に入射する構成の撮像素子用光電変換素子の場合、下部電極2-1の透過特性は重要ではない。したがって、この場合の下部電極2-1に用いられる材料の一例としては、金、イリジウム、モリブデン、パラジウム、白金等であってよい。

[0100] [電子輸送層（正孔ブロッキング層）3-1]

下部電極2-1と光電変換層4-1との間には、電子輸送層（正孔ブロッ

キング層) 3-1 が設けられている。

[0101] 電子輸送層 (正孔ブロッキング層) 3-1 は、光電変換層 4-1 で発生した電子を下部電極 2-1 へ輸送する役割と、光電変換層 4-1 で発生した正孔が下部電極 2-1 へ移動するのをブロックする役割とを有する。

[0102] 電子輸送層 (正孔ブロッキング層) 3-1 は、一種又は二種以上の材料からなる単層構造であってもよく、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。電子輸送層 (正孔ブロッキング層) 3-1 は、例えば、正孔ブロッキング性に特化した材料からなる光電変換層 4-1 と隣接する層と、電子輸送性に特化した材料からなる下部電極 2-1 に隣接する層と、を含む 2 層構造であってもよい。

[0103] 電子輸送層 (正孔ブロッキング層) 3-1 は、従来公知の電子輸送材料を含有する層であってもよい。従来公知の電子輸送材料としては、例えば、ビス (8-ヒドロキシキノリナート) マンガン、トリス (8-ヒドロキシキノリナート) アルミニウム、トリス (2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート) アルミニウム、BCP (2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン)、Bphen (4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン)、BAIq (ビス (2-メチル-8-キノリノラート) -4- (フェニルフェノラート) アルミニウム)、4, 6-ビス (3, 5-ジ (ピリジン-4-イル) フェニル) -2-メチルピリミジン、N, N'-ジフェニル-1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド、および N, N'-ジ (4-ピリジル) -1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド等が挙げられる。

[0104] [光電変換層 4-1]

電子輸送層 (正孔ブロッキング層) 3-1 と後述する正孔輸送層 (電子ブロッキング層) 5-1 との間には、光電変換層 4-1 が設けられている。光電変換層 4-1 は、光電変換機能を有する材料を含む。

[0105] 光電変換層 4-1 は、一種または二種以上の材料からなる単層構造であってもよく、同一組成または異種組成の複数層からなる積層構造であってもよ

い。

一種の材料からなる単層構造の光電変換層としては、例えば、クマリンおよびその誘導体、キナクリドンおよびその誘導体、フタロシアニンおよびその誘導体等の材料からなる光電変換層が挙げられる。

二種の材料からなる単層構造である光電変換層としては、例えば、(i) クマリンおよびその誘導体、キナクリドンおよびその誘導体、フタロシアニンおよびその誘導体からなる群より選択される第一の材料と、(ii) フラレーンおよびその誘導体からなる群より選択される第二の材料とを含む光電変換層が挙げられる。当該光電変換層は、(iii) 正孔輸送材料を更に含んでいてもよい。これらの材料からなる光電変換層4-1は、例えば、各材料の粉末を混合した混合粉末を用いた蒸着により形成してもよく、任意の割合で各材料を共蒸着することで形成してもよい。

[0106] (i) クマリン誘導体の具体例としては、クマリン6、クマリン30等が挙げられる。キナクリドン誘導体の具体例としては、N, N-ジメチルキナクリドン等が挙げられる。フタロシアニン誘導体の具体例としては、ホウ素サブフタロシアニクロリド、ホウ素サブナフタロシアニクロリド (Sub NC) 等が挙げられる。

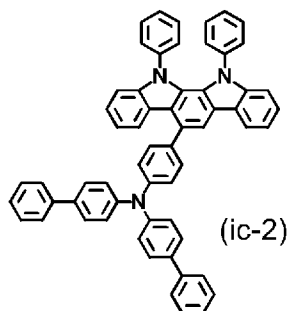
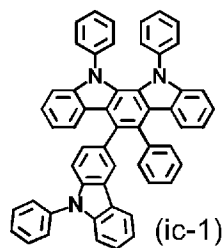
(ii) フラレーンおよびその誘導体の具体例としては、[60] フラレーン、[70] フラレーン、[6, 6]-フェニルーC61-酪酸メチル ([60] PCBM) 等が挙げられる。

(iii) 正孔輸送材料は、公知の正孔輸送材料であってよい。正孔輸送材料としては、例えば、芳香族第三級アミン化合物、ナフタレン化合物、アントラセン化合物、テトラセン化合物、ペンタセン化合物、フェナントレン化合物、ピレン化合物、ペリレン化合物、フルオレン化合物、カルバゾール化合物、インドール化合物、ピロール化合物、ピセン化合物、チオフェン化合物、ベンゾトリフラン化合物、ベンゾトリチオフェン化合物、ナフトジチオフェン化合物、ナフトチエノチオフェン化合物、ベンゾジフラン化合物、ベンゾジチオフェン化合物、ベンゾチオフェン化合物、ナフトビスベンゾチ

オフエン化合物、クリセノジチオフエン化合物、ベンゾチエノベンゾチオフエン化合物、インドロカルバゾール化合物等が挙げられる。これらの中でも、フルオレン化合物、ナフトジチオフエン化合物、ナフトチエノチオフエン化合物、ベンゾジフラン化合物、ベンゾチオフエン化合物、ナフトビスベンゾチオフエン化合物、クリセノジチオフエン化合物、ベンゾチエノベンゾチオフエン化合物、インドロカルバゾール化合物等が好ましく、フルオレン化合物、クリセノジチオフエン化合物、ベンゾチエノベンゾチオフエン化合物、インドロカルバゾール化合物がより好ましい。

[0107] 正孔輸送材料の具体例としては、9, 9' - (9, 9' - スピロビ [9H - フルオレン] - 2, 7' - ジイル) ビス [9H - カルバゾール]、2, 7 - ジフェニル [1] ベンゾチエノ [3, 2 - b] [1] ベンゾチオフエン (DiPh-BTBT)、ベンゾ [1, 2 - b : 3, 4 - b' : 5, 6 - b''] トリフラン化合物、ベンゾ [1, 2 - b : 3, 4 - b' : 5, 6 - b''] トリチオフエン化合物、ナフト [1, 2 - b : 5, 6 - b'] ジチオフエン、ナフト [2, 3 - b] ナフト [2', 3' : 4, 5] チエノ [2, 3 - d] チオフエン、ベンゾ [1, 2 - b : 4, 5 - b'] ジフラン、ベンゾ [1, 2 - b : 4, 5 - b'] ジチオフエン、ベンゾ [1, 2 - b : 4, 5 - b'] ビス [1] ベンゾチオフエン、ナフト [1, 2 - b : 5, 6 - b'] ビス [1] ベンゾチオフエン、クリセノ [1, 2 - b : 8, 7 - b'] ジチオフエン、[1] ベンゾチエノ [3, 2 - b] [1] ベンゾチオフエン、下記式 (ic-1) で表される化合物、下記式 (ic-2) で表される化合物等が挙げられる。

[0108] [化37]



[0109] なお、上述の光電変換機能を有する材料は、光電変換層４－１のみに含有されていてもよく、光電変換層４－１以外の層にも含有されていてもよい。例えば、光電変換層４－１に隣接した層（電子輸送層（正孔ブロッキング層）３－１、正孔輸送層（電子ブロッキング層）５－１）は、光電変換機能を有する材料を含有していてもよい。

[0110] [正孔輸送層（電子ブロッキング層）５－１]

光電変換層４－１と後述するバッファ層６－１との間には、正孔輸送層（電子ブロッキング層）５－１が設けられている。

[0111] 正孔輸送層（電子ブロッキング層）５－１は、光電変換層４－１で発生した正孔を上部電極７－１側へ輸送する役割と、光電変換層４－１で発生した電子が上部電極７－１側へ移動するのをブロックする役割とを有する。正孔輸送層（電子ブロッキング層）５－１は、上述の撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を含むことが好ましい。

[0112] 正孔輸送層（電子ブロッキング層）５－１は、一種又は二種以上の材料からなる単層構造であってもよく、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。正孔輸送層（電子ブロッキング層）５－１は、例えば、電子ブロッキング性に特化した材料からなる光電変換層４－１と隣接する層と、正孔輸送性に特化した材料からなるバッファ層６－１に隣接する層と、を含む２層構造であってもよい。

[0113] 正孔輸送層（電子ブロッキング層）５－１は、上述の撮像素子用光電変換素子用材料に加えて、更に、従来公知の正孔輸送材料を含んでいてもよい。従来公知の正孔輸送材料の好ましい化合物及び具体例としては、光電変換層４－１の項目に記載した正孔輸送材料と同じものが挙げられる。

[0114] [バッファ層６－１]

正孔輸送層（電子ブロッキング層）５－１と後述する上部電極７－１との間には、バッファ層６－１が設けられている。バッファ層６－１は、上部電極７－１をスパッタリング法により形成する場合、スパッタリング時の有機

層（例えば正孔輸送層（電子ブロッキング層）5-1）へのダメージを低減する役割がある。また、バッファ層6-1の仕事関数を調整することで、正孔輸送層（電子ブロッキング層）5-1から正孔を効率よく受容する役割もあり、正孔注入層又は仕事関数調整層とも呼ばれる。

[0115] バッファ層6-1を構成する材料は公知の材料であってよく、例えば、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物（NTCDA）、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサシアノ-1, 4, 5, 8, 9, 12-ヘキサアザトリフェニレン（HATCN）等であってよい。

[0116] [上部電極7-1]

バッファ層6-1上には上部電極7-1が設けられている。

上部電極7-1の材料は特に限定されず、例えば、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／銅混合物、銀、マグネシウム／銀混合物、アルミニウム、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属等であってよい。

[0117] [各層の形成方法]

下部電極2-1および上部電極7-1以外の各層は、それぞれの層の材料（必要に応じて更に結着樹脂等の材料、溶剤等）を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB（Langmuir-Blodgett method）法等の公知の方法によって薄膜化することにより、形成することができる。

下部電極2-1及び上部電極7-1以外の各層の厚さは特に限定されず、状況に応じて適宜選択することができる。下部電極2-1及び上部電極7-1以外の各層の厚さは、通常は5 nm以上5 μ m以下の範囲である。

[0118] 下部電極2-1および上部電極7-1は、電極材料を蒸着、スパッタリング等の方法によって薄膜化することにより、形成することができる。

下部電極2-1及び上部電極7-1はパターンを有する場合、例えば、所

望の形状のマスクを介してパターンを形成できる。また、蒸着、スパッタリング等によって薄膜を形成した後、フォトリソグラフィーで所望の形状のパターンを形成してもよい。

[0119] 下部電極 2-1 および上部電極 7-1 の膜厚は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってよく、 10 nm 以上 200 nm 以下であることが好ましい。

[0120] 下部電極 2-1 および上部電極 7-1 は、必要に応じてそれぞれを構成する材料を入れ替えても良い（逆型構造とも呼ばれる）。このような構成の場合、光は上部電極 7-1 を通過して、光電変換層 4-1 に入射する構成の撮像素子用光電変換素子となる。

[0121] 本実施形態にかかる光電変換素子を備えた撮像素子は、例えば、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ等の撮像素子、および、携帯電話等に内蔵された撮像素子等に適用することができる。

以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

[0122] <ホールオンリー素子>

[0123] 本発明は、上述の撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料を含有する、ホールオンリー素子に関するものであってよい。

[0124] ホールオンリー素子の素子構成は特に限定されないが、例えば、以下の（a）～（c）の構成が挙げられる。

（a）下部電極／正孔輸送層／上部電極

（b）下部電極／正孔注入層／正孔輸送層／上部電極

（c）下部電極／正孔注入層／正孔輸送層／バッファ層／上部電極

[0125] なお、バッファ層は、必要に応じて、他の名称又は機能を有する層で置き換えてもよい。他の名称又は機能を有する層としては、例えば仕事関数調整層等が挙げられる。

[0126] ホールオンリー素子は、正孔注入層、正孔輸送層及びバッファ層からなる群より選択される少なくとも 1 層に撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料を含んでいてよく、正孔輸送層に撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料を

含むことが好ましい。なお、撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料は、ホールオンリー素子が備える複数の層に含まれていてもよい。

[0127] 以下、ホールオンリー素子を、上記(c)の構成を例に挙げて、図2を参照しながらより詳細に説明する。図2は、ホールオンリー素子の積層構造の一例を示す概略断面図である。

[0128] 図2のホールオンリー素子1000-1は、基板101-1、下部電極102-1、正孔注入層103-1、正孔輸送層104-1、バッファ層105-1及び上部電極106-1をこの順で備える。なお、ホールオンリー素子は、これらの層のうちの一部の層が省略されていてもよく、他の層が追加されていてもよい。

[0129] ホールオンリー素子1000-1は、正孔注入層103-1、正孔輸送層104-1及びバッファ層105-1からなる群より選択される少なくとも1層に撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料を含んでいてよく、正孔輸送層104-1に撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料を含むことが好ましい。なお、撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料は、ホールオンリー素子1000-1が備える複数の層に含まれていてもよい。

[0130] 以下、正孔輸送層104-1が撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料を含むホールオンリー素子1000-1を例に挙げて、各層の詳細について説明する。

[0131] [基板101-1]

基板101-1は特に限定されず、上述の撮像素子用光電変換素子における基板と同じものが例示できる。

[0132] [下部電極102-1]

基板101-1上には下部電極102-1が設けられている。下部電極102-1としては、上述の撮像素子用光電変換素子における下部電極と同じものが例示できる。

[0133] [正孔注入層103-1]

下部電極102-1と正孔輸送層104-1の間には、正孔注入層10

３－１が設けられている。

正孔注入層１０３－１は、下部電極１０２－１から正孔輸送層１０４－１への正孔の注入を促進する役割を有する。

[0134] 正孔注入層１０３－１は、一種又は二種以上の材料からなる単層構造であってよく、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

[0135] 正孔注入層１０３－１は、例えば、従来公知の正孔注入材料を含有する層であってよい。従来公知の正孔注入材料としては、例えば、酸化モリブデン、２，３，６，７，１０，１１－ヘキサシアノー１，４，５，８，９，１２－ヘキサアザトリフェニレン（ＨＡＴＣＮ）等が挙げられる。

[0136] [正孔輸送層１０４－１]

正孔注入層１０３－１とバッファ層１０５－１の間には、正孔輸送層１０４－１が設けられている。

正孔輸送層１０４－１は、正孔注入層１０３－１から運ばれた正孔を、上部電極１０６－１側へ輸送する役割を有する。正孔輸送層１０４－１は、上述の撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料を含むことが好ましい。

[0137] 正孔輸送層１０４－１は、一種又は二種以上の材料からなる単層構造であってもよく、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

[0138] 正孔輸送層１０４－１は、上述の撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料に加えて、更に、従来公知の正孔輸送材料を含んでいてもよい。従来公知の正孔輸送材料の好ましい化合物及び具体例としては、上述の撮像素子用光電変換素子１００－１における光電変換層４－１の項目に記載した正孔輸送材料と同じものが挙げられる。

[0139] [バッファ層１０５－１]

正孔輸送層１０４－１と上部電極１０６－１の間には、バッファ層１０５－１が設けられている。

バッファ層１０５－１の役割は、特に限定されないが、隣接する正孔輸送

層 104-I と上部電極 106-I との間の界面のコンタクトを改善する役割、仕事関数を調整する役割等が挙げられる。

[0140] バッファ層 105-I を構成する材料は公知の材料であってよく、例えば、上述の H A T C N 等であってよい。

[0141] [上部電極 106-I]

バッファ層 105-I の上には上部電極 106-I が設けられている。上部電極 106-I としては、上述の撮像素子用光電変換素子における上部電極と同じものが例示できる。

[0142] [各層の形成方法]

下部電極 102-I 及び上部電極 106-I 以外の各層は、それぞれの層の材料（必要に応じて、更に結着樹脂、溶剤等）を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB (Langmuir-Blodgett method) 法等の公知の方法によって薄膜化することにより、形成することができる。

[0143] 下部電極 102-I 及び上部電極 106-I 以外の各層の厚さは特に限定されず、状況に応じて適宜選択することができる。下部電極 102-I 及び上部電極 106-I 以外の各層の厚さは、通常は 5 nm 以上 5 μ m 以下の範囲である。

[0144] 下部電極 102-I 及び上部電極 106-I は、電極材料を、蒸着、スパッタリング等の方法によって薄膜化することにより形成することができる。

[0145] 下部電極 102-I 及び上部電極 106-I はパターンを有する場合、例えば、所望の形状のマスクを介して蒸着、スパッタリング等を行うことでパターンを形成できる。また、蒸着、スパッタリング等によって薄膜を形成した後、フォトリソグラフィーで所望の形状のパターンを形成してもよい。

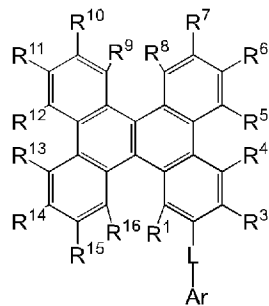
[0146] 下部電極 102-I 及び上部電極 106-I の厚さは、例えば 1 μ m 以下であってよく、10 nm 以上 200 nm 以下であることが好ましい。

[0147] 下部電極 102-I 及び上部電極 106-I は、必要に応じてそれぞれを構成する材料を入れ替えてもよい。

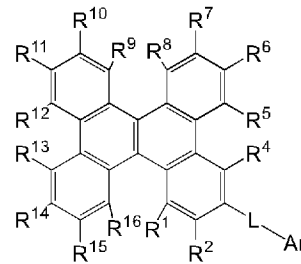
[0148] ≪縮合環化合物－ⅠⅠ≫

本実施形態の縮合環化合物－ⅠⅠは、下記式（１Ａ－ⅠⅠ）または式（１Ｂ－ⅠⅠ）で表される縮合環化合物である。

[0149] [化38]



式(1A-Ⅱ)



式(1B-Ⅱ)

[0150] 式（１Ａ－ⅠⅠ）および式（１Ｂ－ⅠⅠ）において、

$R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を表し；

Lは、置換基を有していてもよいフェニレン基、置換基を有していてもよいビフェニレン基、または置換基を有していてもよいテルフェニレン基を表し；

Arは、置換基を有していてもよいアダマンチル基、置換基を有していてもよいカルバゾリル基、置換基を有していてもよいフルオランテニル基、置換基を有していてもよいトリフェニレニル基、置換基を有していてもよいジベンゾフラニル基、または置換基を有していてもよいジベンゾチオフェニル基を表す；

ただし、 $R^1 \sim R^{16}$ のいずれも、L-Arで表される構造と同じになることはない。

式（１Ａ－ⅠⅠ）および式（１Ｂ－ⅠⅠ）で表される縮合環化合物は、いずれも高いガラス転移温度を有するとともに、広いバンドギャップを有する。このため、これらの縮合環化合物は、例えば、ディスプレイ用の部材など、透明性が求められる有機半導体素子の電荷輸送材料に好適である。

[0151] 上記式（１Ａ－ⅠⅠ）および式（１Ｂ－ⅠⅠ）における定義、およびその

好ましい具体例は、それぞれ以下のとおりである。

[0152] <R¹～R¹⁶について>

式(1A-11)および式(1B-11)において、R¹～R¹⁶で表される置換基は、アルキル基、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基であることが好ましく、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基であることがより好ましい。

アルキル基としては、炭素数1～18の直鎖、分岐、または環状のアルキル基であることが好ましい。このようなアルキル基としては、例えば、メチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、炭素数6～30の単環、連結、もしくは縮環の芳香族炭化水素基であることが好ましい。このような芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

ヘテロ芳香族基としては、炭素数3～36の単環、連結、もしくは縮環のヘテロ芳香族基であることが好ましい。このようなヘテロ芳香族基としては、例えば、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基等が挙げられる。

R¹～R¹⁶のいずれも、後述するL-Arで表される構造と同じになることはない。

R¹～R¹⁶は、上記縮合環化合物が高いガラス転移温度を有するとともに、広いバンドギャップを有する観点から、水素原子であることが好ましい。

[0153] <Lについて>

式(1A-11)および式(1B-11)において、Lは、置換基を有していてもよいフェニレン基、置換基を有していてもよいビフェニレン基、または置換基を有していてもよいテルフェニレン基を表す。Lは、式(1A-11)または式(1B-11)におけるジベンゾ[g, p]クリセン骨格と、後述するArとを繋ぐ2価基である。

フェニレン基としては、例えば、1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基等が挙げられる。

ビフェニレン基としては、例えば、4, 4' -ビフェニレン基、4, 3' -ビフェニレン基、4, 2' -ビフェニレン基、3, 3' -ビフェニレン基、3, 2' -ビフェニレン基、2, 2' -ビフェニレン基等が挙げられる。

テルフェニレン基としては、例えば、4, 4' ' -p-テルフェニレン基、4, 3' ' -p-テルフェニレン基、4, 2' ' -p-テルフェニレン基、3, 3' ' -p-テルフェニレン基、3, 2' ' -p-テルフェニレン基、2, 2' ' -p-テルフェニレン基、4, 2' -p-テルフェニレン基、4, 3' -p-テルフェニレン基、3, 2' -p-テルフェニレン基、3, 3' -p-テルフェニレン基、2, 3' -p-テルフェニレン基、2, 2' -p-テルフェニレン基、4, 4' ' -m-テルフェニレン基、4, 3' ' -m-テルフェニレン基、4, 2' ' -m-テルフェニレン基、3, 3' ' -m-テルフェニレン基、3, 2' ' -m-テルフェニレン基、2, 2' ' -m-テルフェニレン基、4, 2' -m-テルフェニレン基、4, 4' -m-テルフェニレン基、4, 5' -m-テルフェニレン基、4, 6' -m-テルフェニレン基、3, 2' -m-テルフェニレン基、3, 4' -m-テルフェニレン基、3, 5' -m-テルフェニレン基、3, 6' -m-テルフェニレン基、2, 2' -m-テルフェニレン基、2, 4' -m-テルフェニレン基、2, 5' -m-テルフェニレン基、2, 6' -m-テルフェニレン基、4, 4' ' -o-テルフェニレン基、4, 3' ' -o-テルフェニレン基、4, 2' ' -o-テルフェニレン基、3, 3' ' -o-テルフェニレン基、3, 2' ' -o-テルフェニレン基、2, 2' ' -o-テルフェニレン基、4, 3' -o-テルフェニレン基、4, 4' -o-テルフェニレン基、4, 5' -o-テルフェニレン基、4, 6' -o-テルフェニレン基、3, 3' -o-テルフェニレン基、3, 4' -o-テルフェニレン基、3, 5' -o-テルフェニレン基、3, 6' -o-テルフェニレン基、2, 3' -o-テルフェニレン基、2, 4' -o-テルフェニレン基、2, 5' -o-テルフェニレン基、2, 6' -o-テルフェニレン基等が挙げられる。

[0154] Lにおける置換基は、アルキル基、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族

基であることが好ましく、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基であることがより好ましい。

アルキル基としては、炭素数1～18の直鎖、分岐、または環状のアルキル基であることが好ましい。このようなアルキル基としては、例えば、メチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、炭素数6～30の単環、連結、もしくは縮環の芳香族炭化水素基であることが好ましい。このような芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

ヘテロ芳香族基としては、炭素数3～36の単環、連結、もしくは縮環のヘテロ芳香族基であることが好ましい。このようなヘテロ芳香族基としては、例えば、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基等が挙げられる。

[0155] Ar は、無置換のフェニレン基または無置換のビフェニレン基であることが好ましい。

[0156] < Ar について>

式(1A-11)および式(1B-11)において、 Ar は、置換基を有していてもよいアダマンチル基、置換基を有していてもよいカルバゾリル基、置換基を有していてもよいフルオランテニル基、置換基を有していてもよいトリフェニレニル基、置換基を有していてもよいジベンゾフラニル基、または置換基を有していてもよいジベンゾチオフェニル基を表す。これらの中でも、置換基を有していてもよいアダマンチル基、置換基を有していてもよいカルバゾリル基、置換基を有していてもよいトリフェニレニル基が好ましい。

[0157] Ar における置換基は、いずれも、アルキル基、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基であることが好ましく、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基であることがより好ましい。

アルキル基としては、炭素数1～18の直鎖、分岐、または環状のアルキル基であることが好ましい。このようなアルキル基としては、例えば、メチ

ル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、炭素数6～30の単環、連結、もしくは縮環の芳香族炭化水素基であることが好ましい。このような芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。これらの中では、フェニル基が好ましい。

ヘテロ芳香族基としては、炭素数3～36の単環、連結、もしくは縮環のヘテロ芳香族基であることが好ましい。このようなヘテロ芳香族基としては、例えば、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基等が挙げられる。

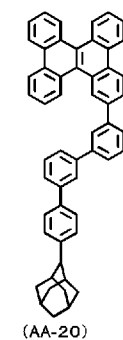
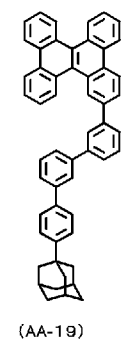
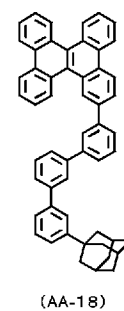
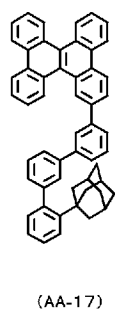
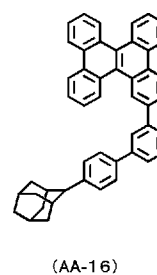
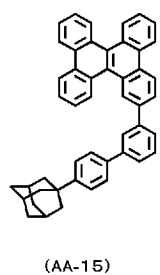
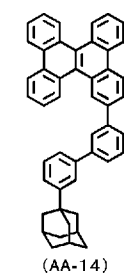
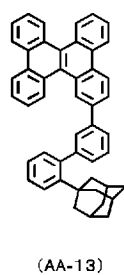
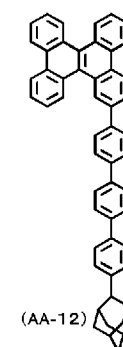
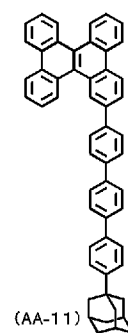
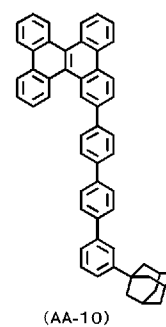
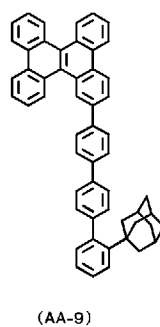
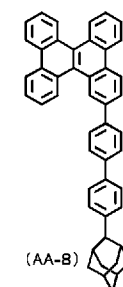
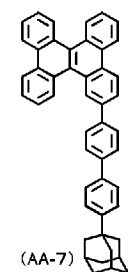
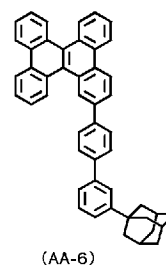
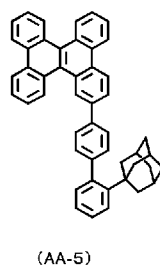
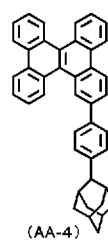
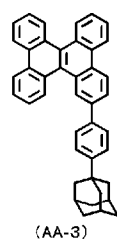
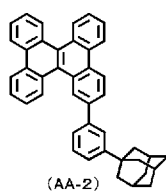
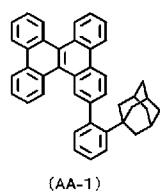
[0158] 式(1A-11)および式(1B-11)で表される縮合環化合物のうち、ワイドバンドギャップを有する点で、式(1A-11)で表される縮合環化合物が好ましい。ワイドバンドギャップを有する化合物の方が、固体状態における化合物自身の光吸収が短波長側に寄るため、後述する撮像素子用光電変換素子における光吸収をさらに妨げにくくなる、といった利点がある。

[0159] 式(1A-11)で表される縮合環化合物の具体例としては、下記式(AA-1)～(AA-20)、(AC-1)～(AC-28)、(AF-1)～(AF-20)、(AT-1)～(AT-20)、(AO-1)～(AO-40)、(AS-1)～(AS-40)で表される縮合環化合物が挙げられる。

式(1B-11)で表される縮合環化合物の具体例としては、下記式(BA-1)～(BA-20)、(BC-1)～(BC36)、(BF-1)～(BF-20)、(BT-1)～(BT-20)、(BO-1)～(BO-40)、(BS-1)～(BS-40)で表される縮合環化合物が挙げられる。

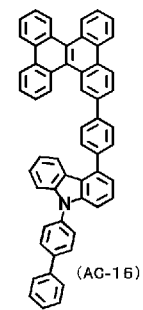
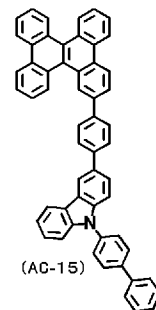
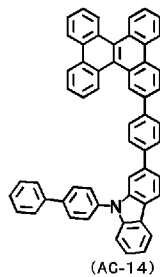
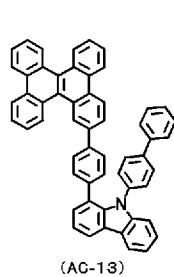
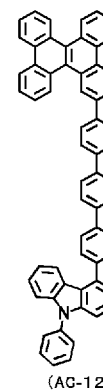
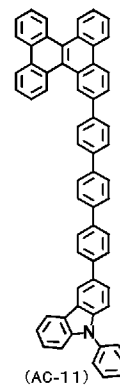
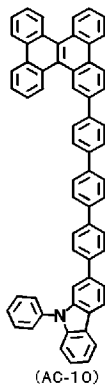
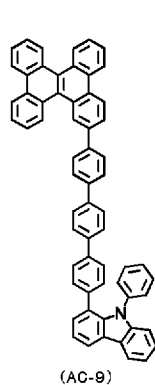
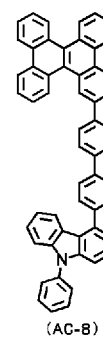
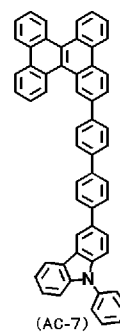
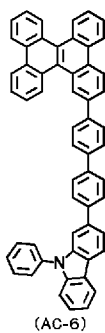
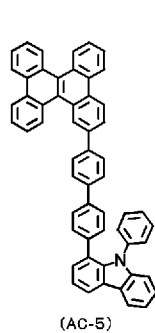
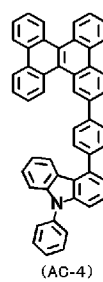
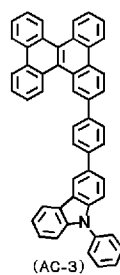
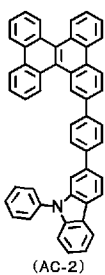
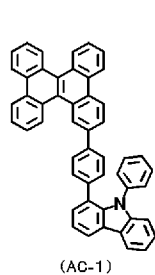
[0160]

[化39]



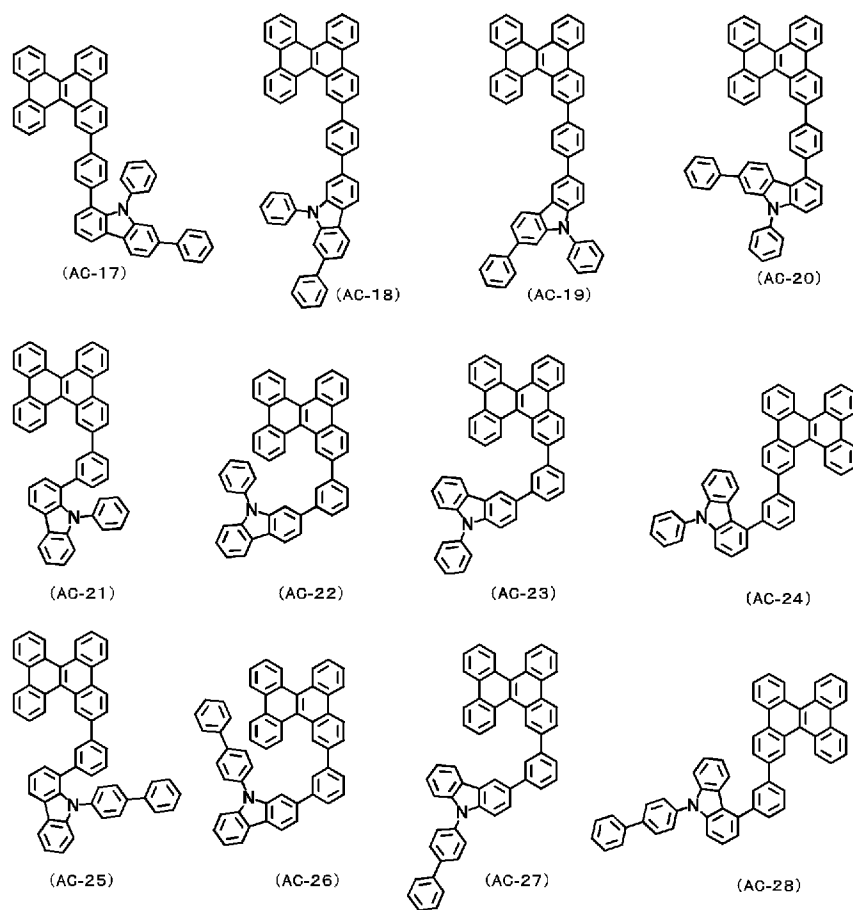
[0161]

[化40]



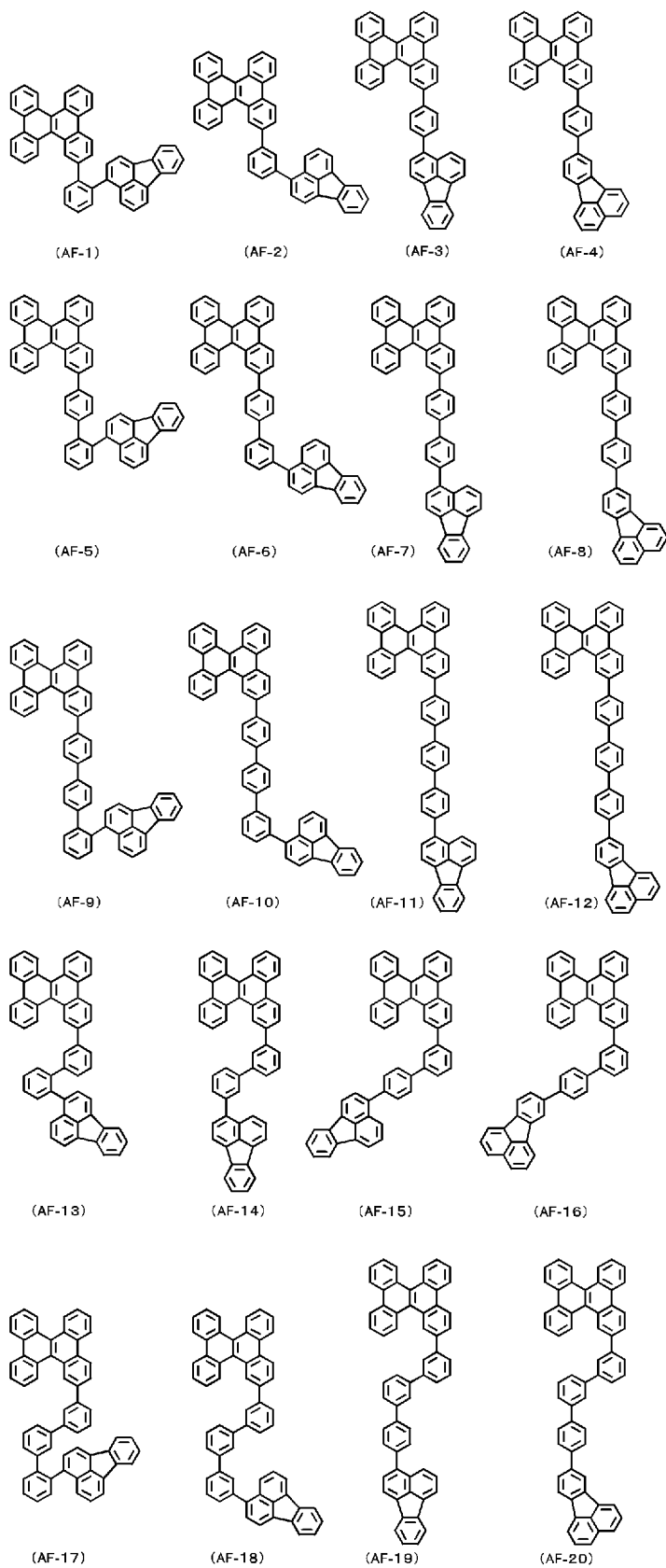
[0162]

[化41]

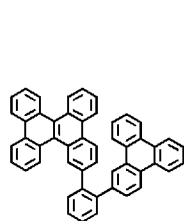


[0163]

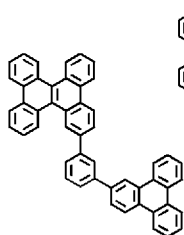
[化42]



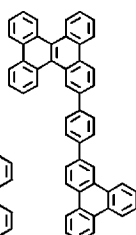
[0164] [化43]



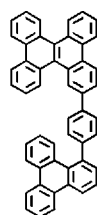
(AT-1)



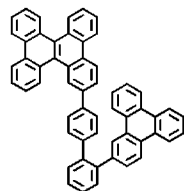
(AT-2)



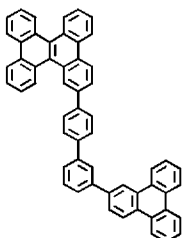
(AT-3)



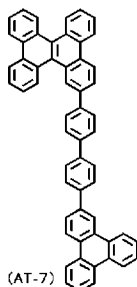
(AT-4)



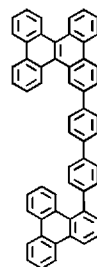
(AT-5)



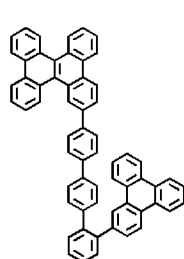
(AT-6)



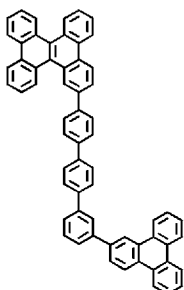
(AT-7)



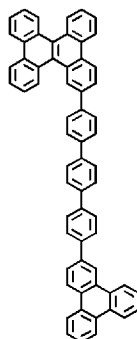
(AT-8)



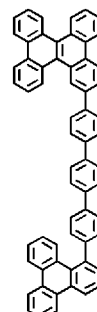
(AT-9)



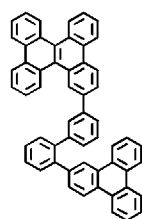
(AT-10)



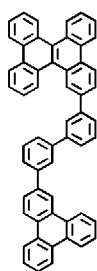
(AT-11)



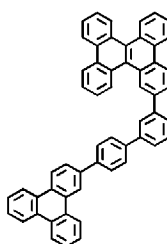
(AT-12)



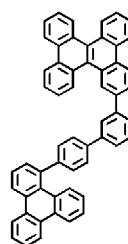
(AT-13)



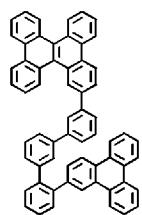
(AT-14)



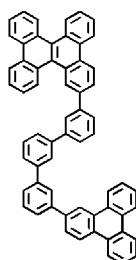
(AT-15)



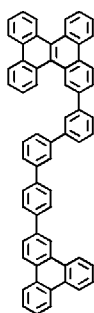
(AT-16)



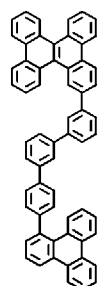
(AT-17)



(AT-18)

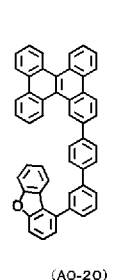
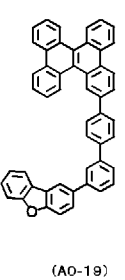
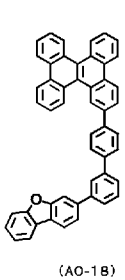
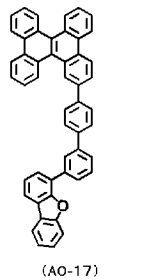
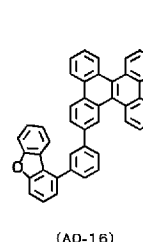
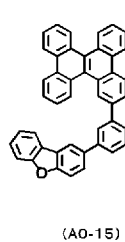
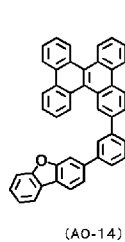
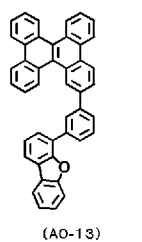
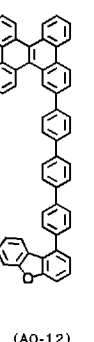
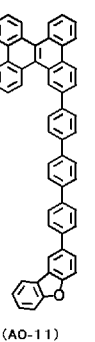
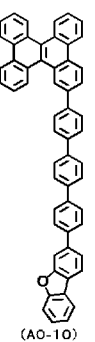
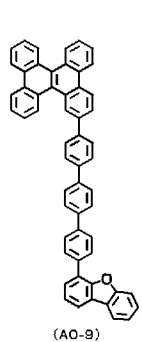
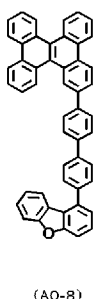
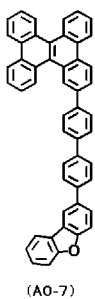
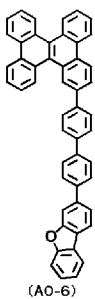
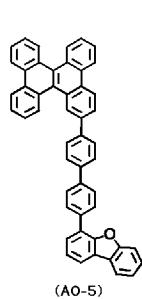
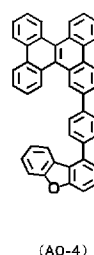
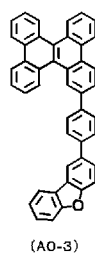
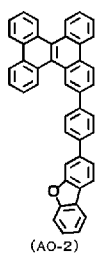
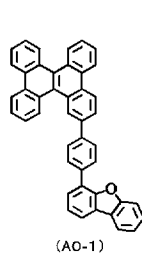


(AT-19)



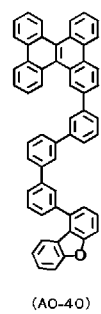
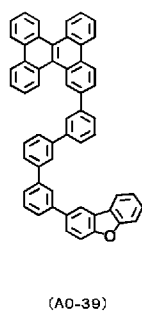
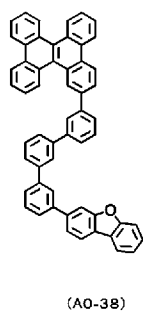
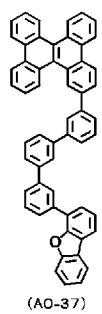
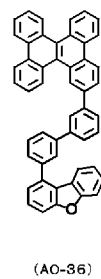
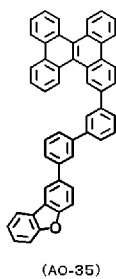
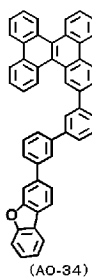
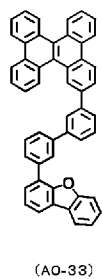
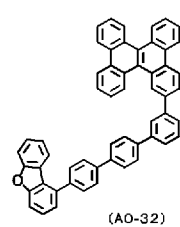
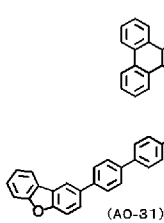
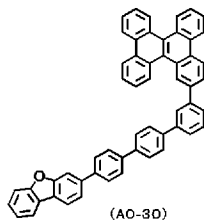
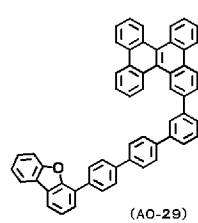
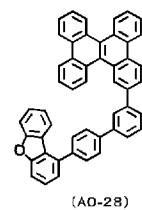
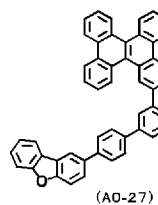
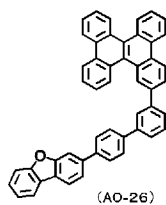
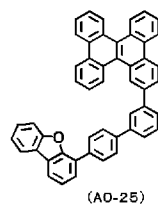
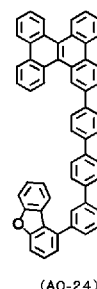
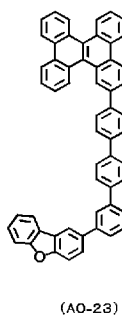
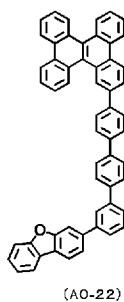
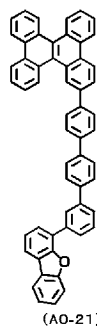
(AT-20)

[0165] [化44]



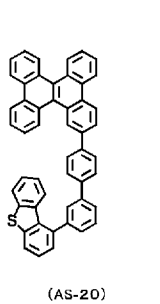
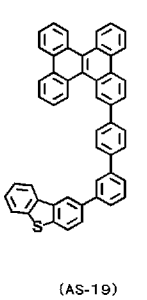
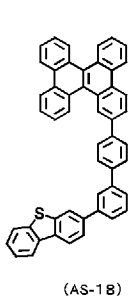
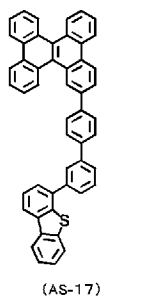
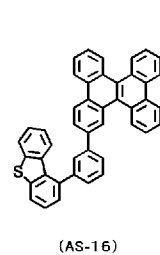
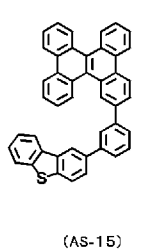
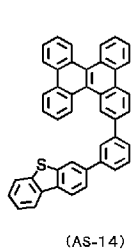
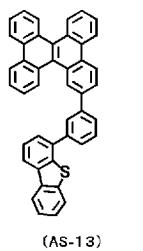
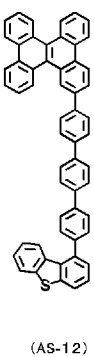
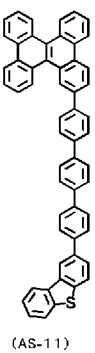
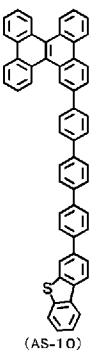
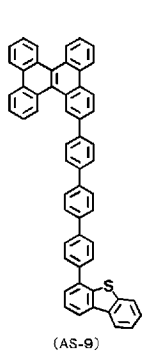
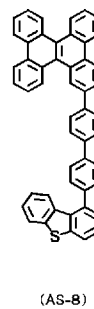
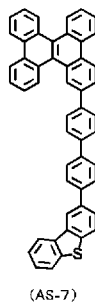
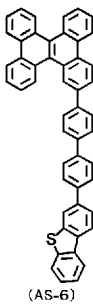
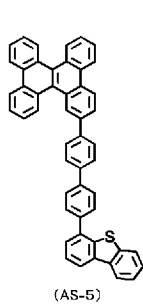
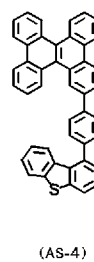
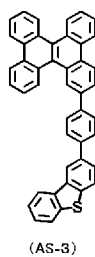
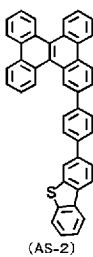
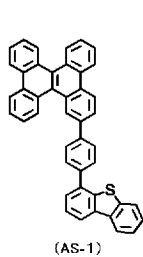
[0166]

[化45]



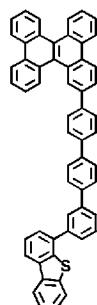
[0167]

[化46]

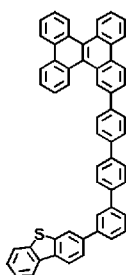


[0168]

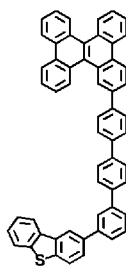
[化47]



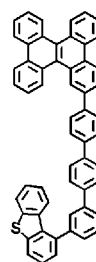
(AS-21)



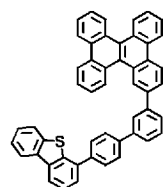
(AS-22)



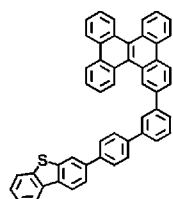
(AS-23)



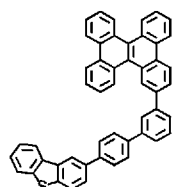
(AS-24)



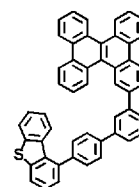
(AS-25)



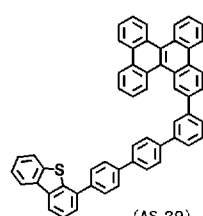
(AS-26)



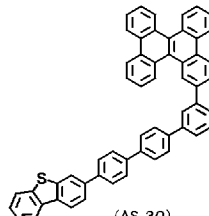
(AS-27)



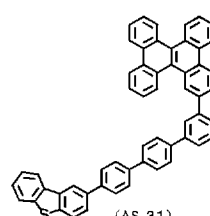
(AS-28)



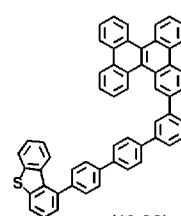
(AS-29)



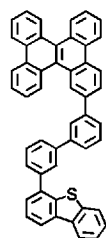
(AS-30)



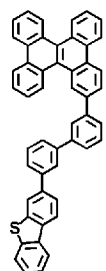
(AS-31)



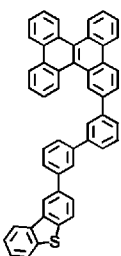
(AS-32)



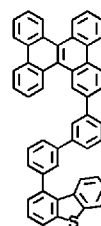
(AS-33)



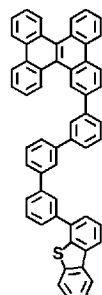
(AS-34)



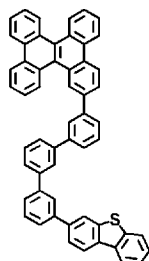
(AS-35)



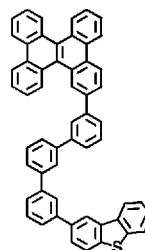
(AS-36)



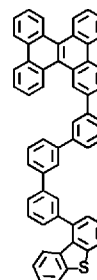
(AS-37)



(AS-38)



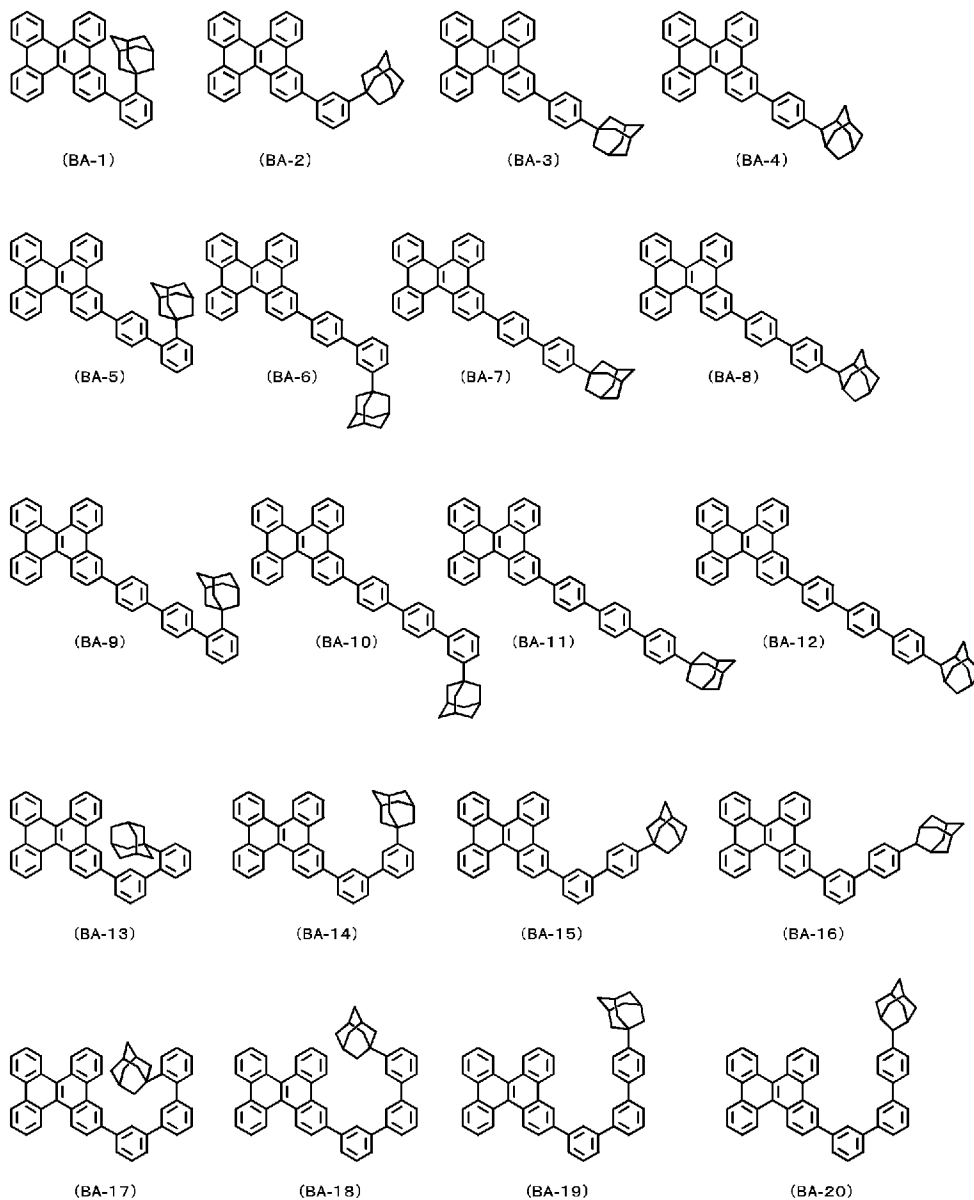
(AS-39)



(AS-40)

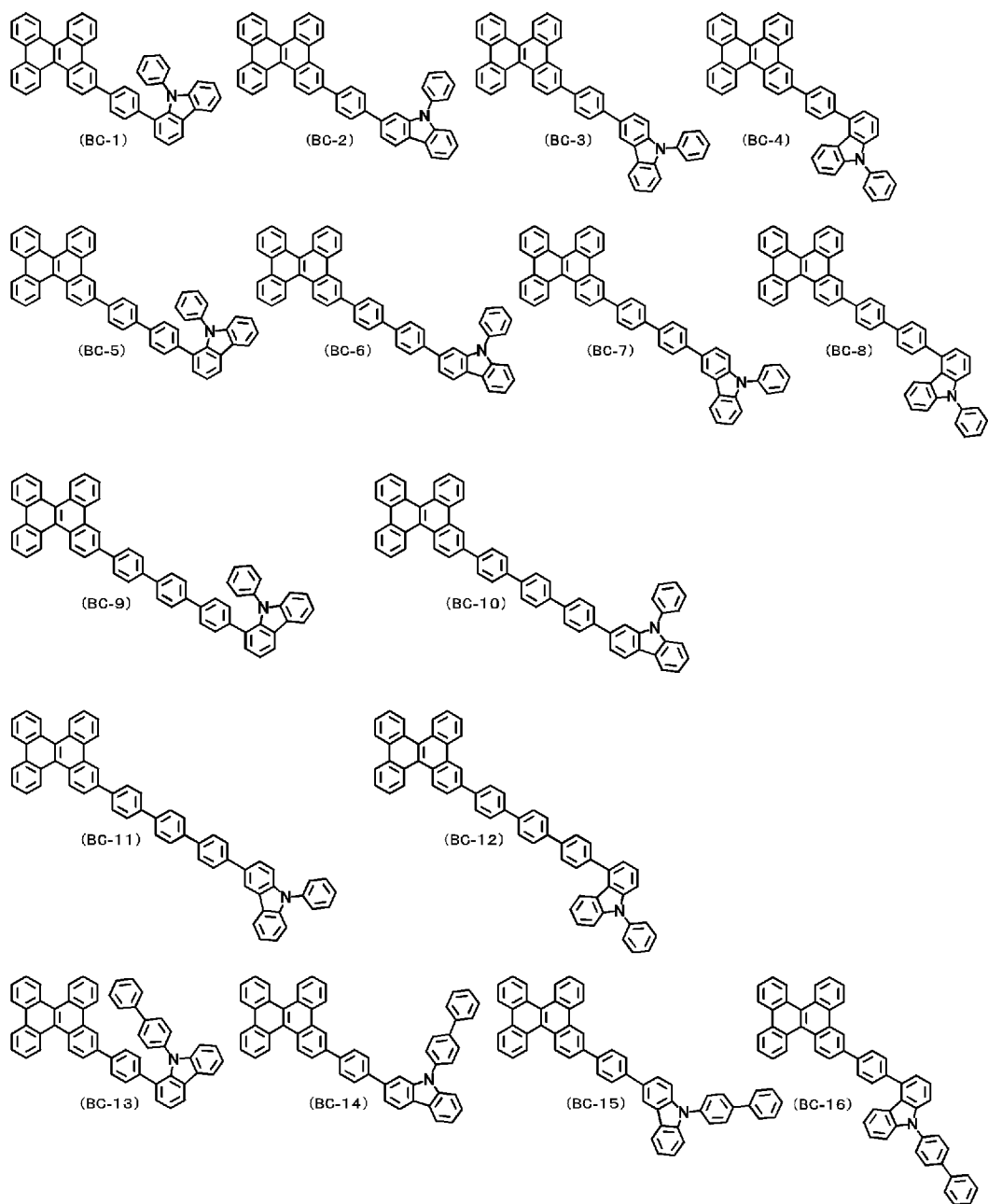
[0169]

[化48]



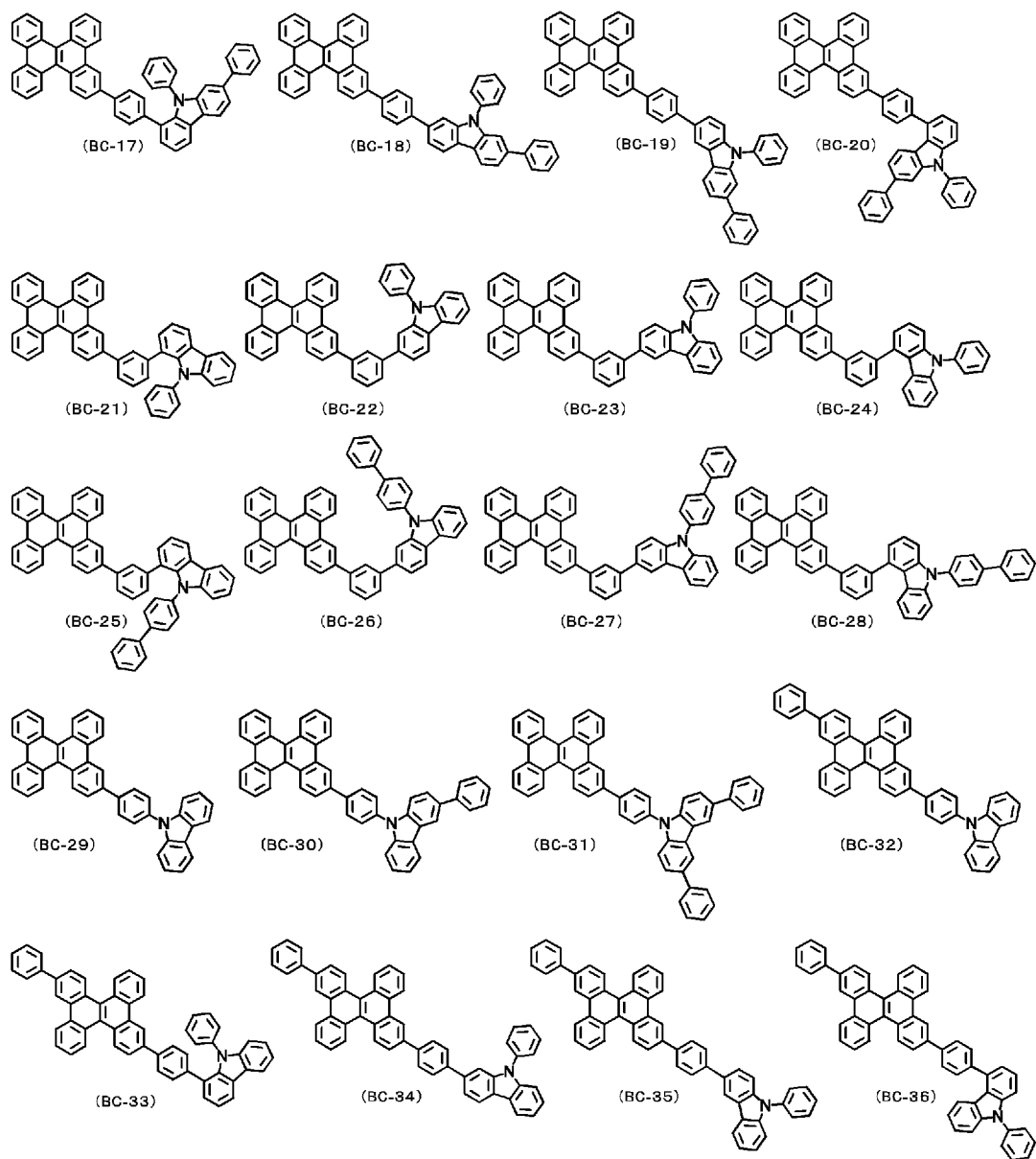
[0170]

[化49]



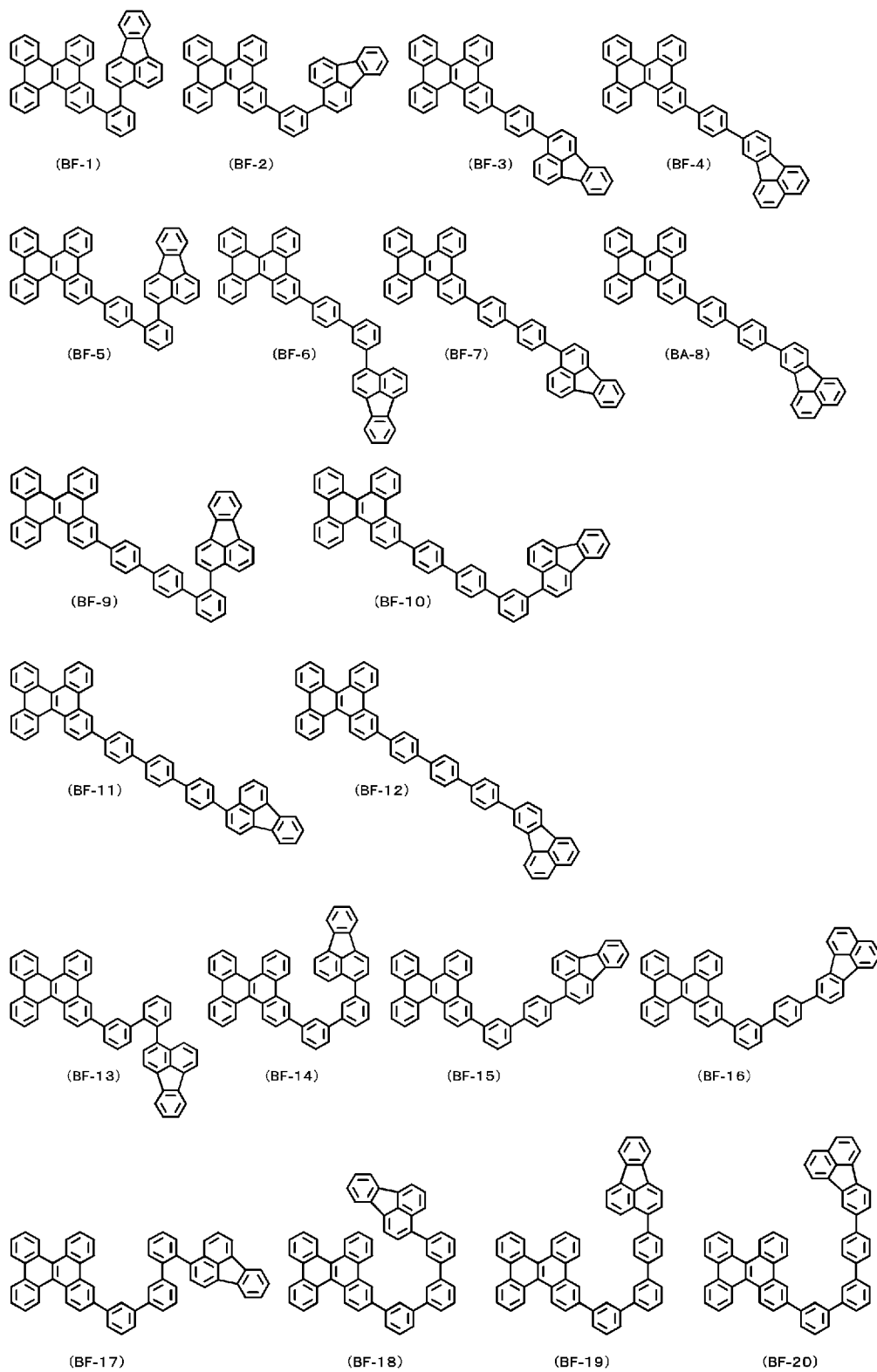
[0171]

[化50]



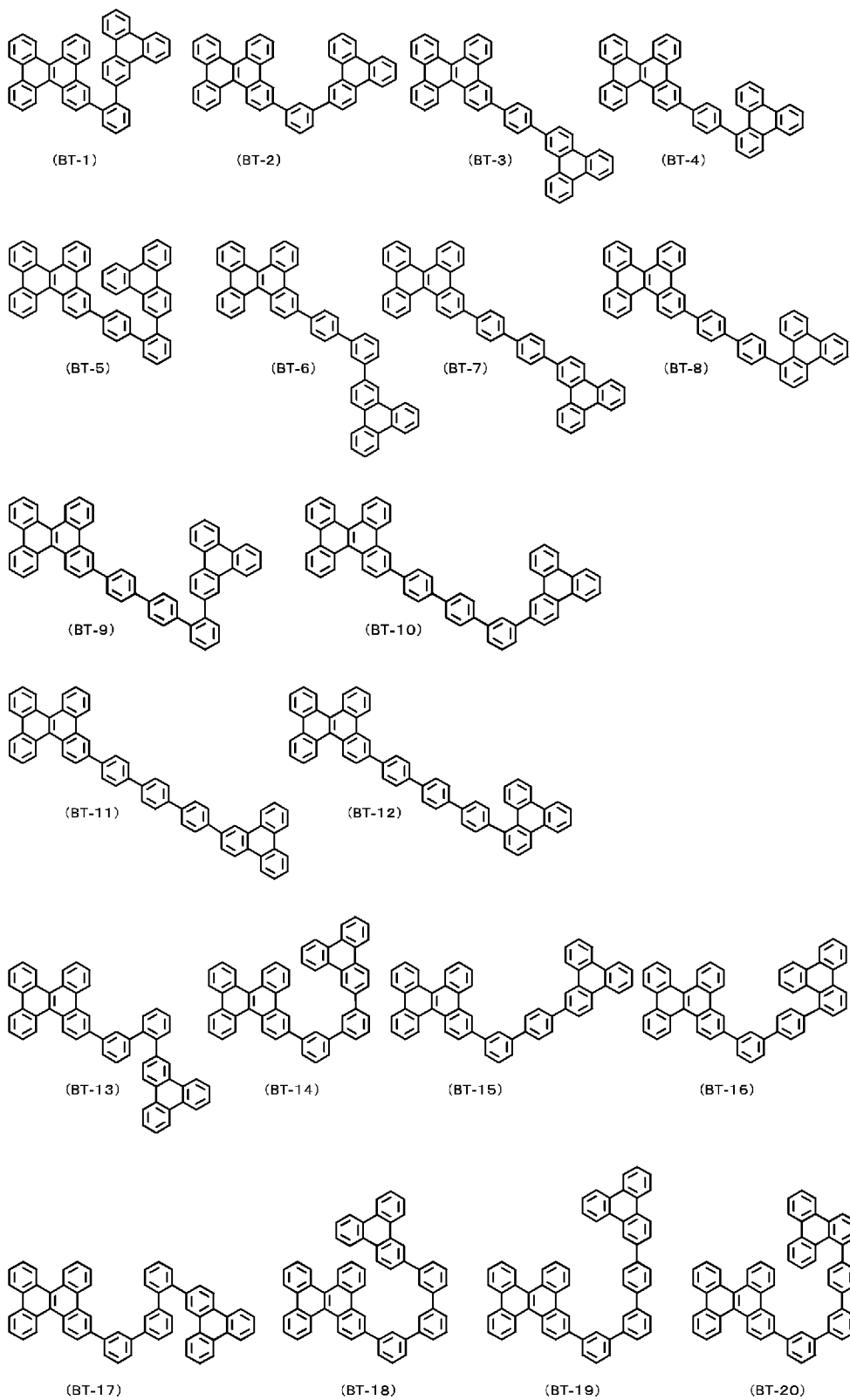
[0172]

[化51]



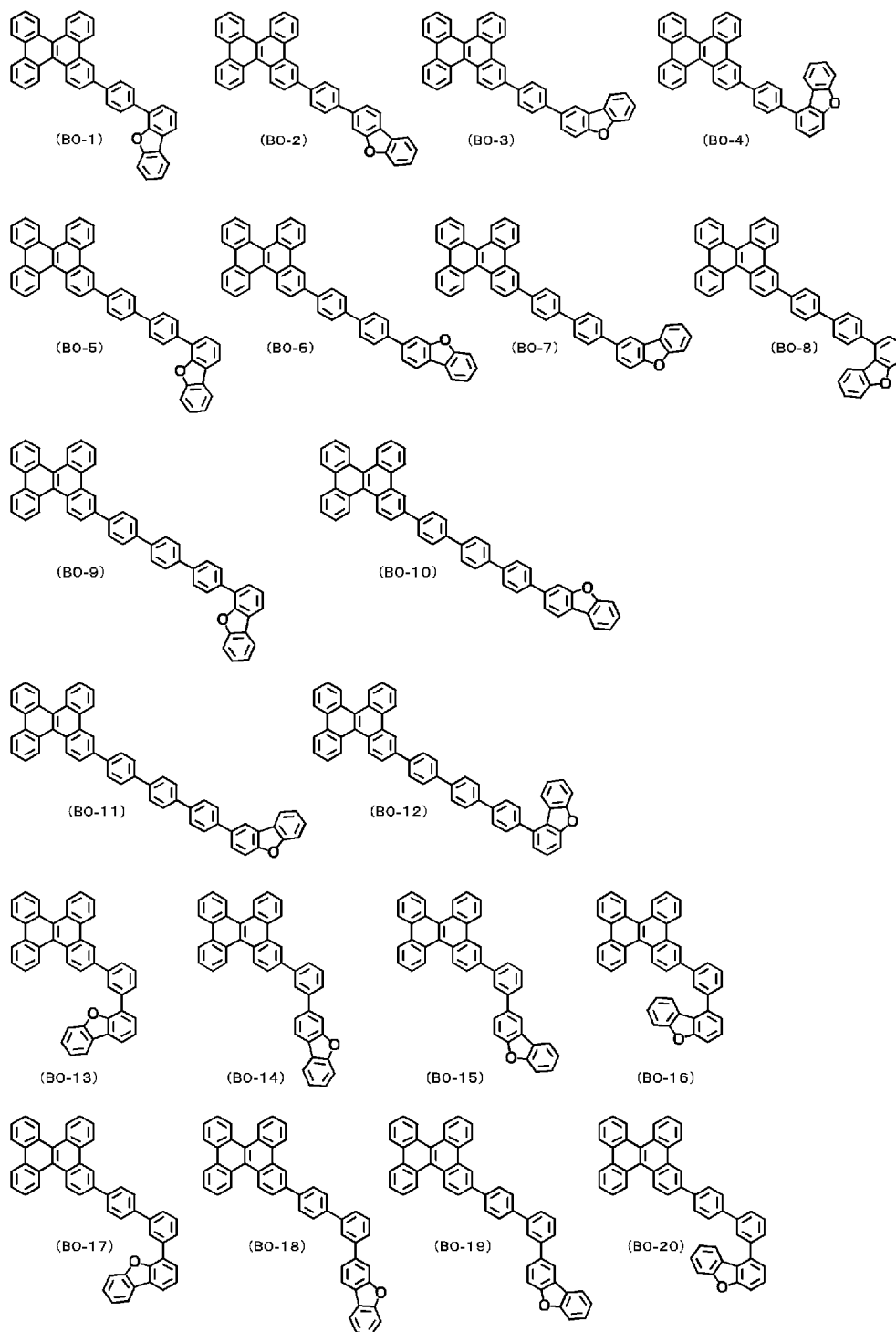
[0173]

[化52]



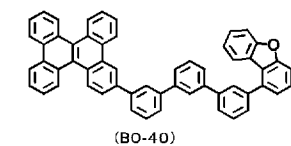
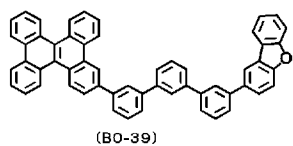
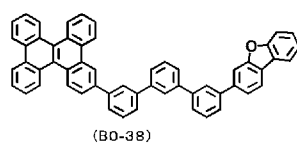
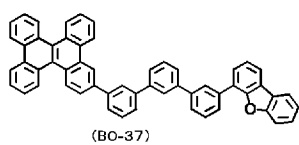
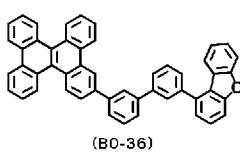
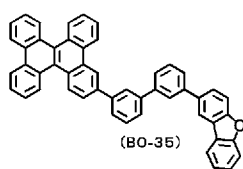
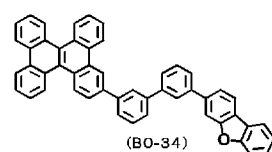
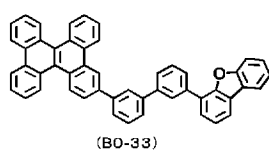
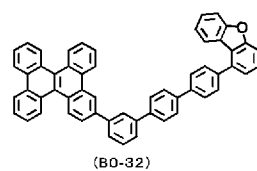
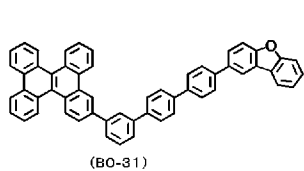
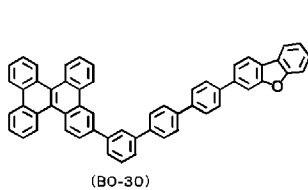
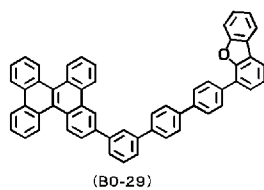
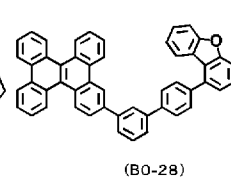
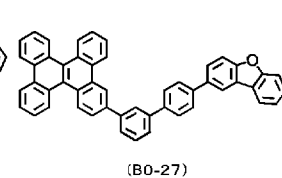
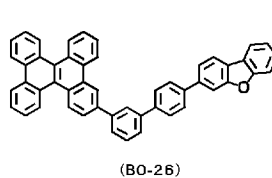
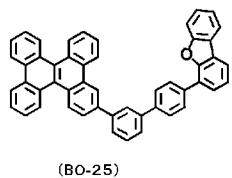
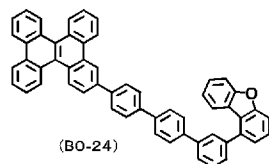
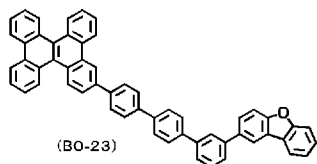
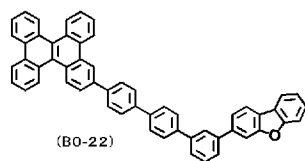
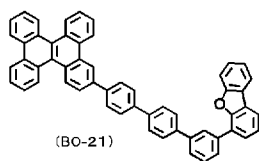
[0174]

[化53]

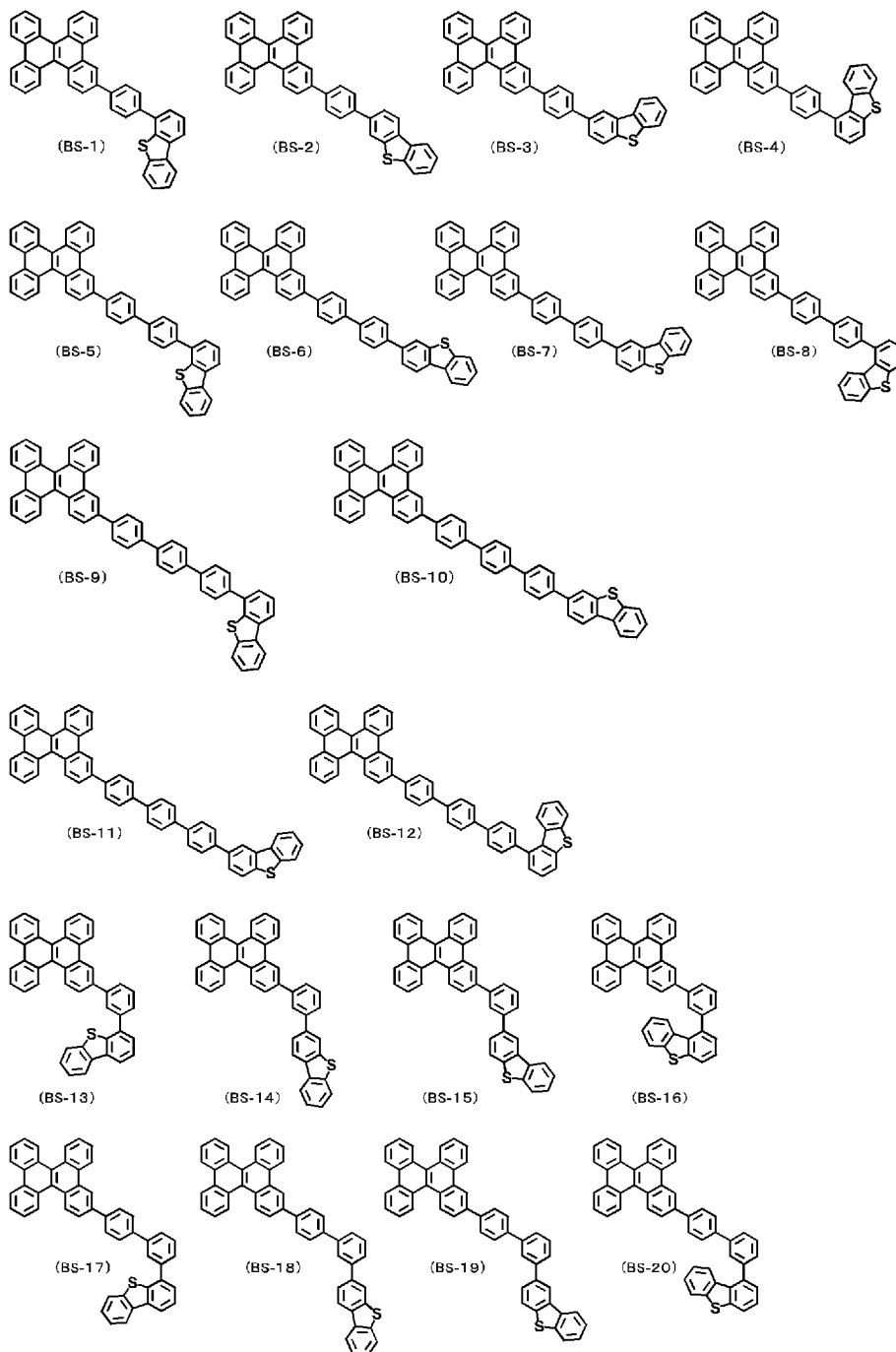


[0175]

[化54]

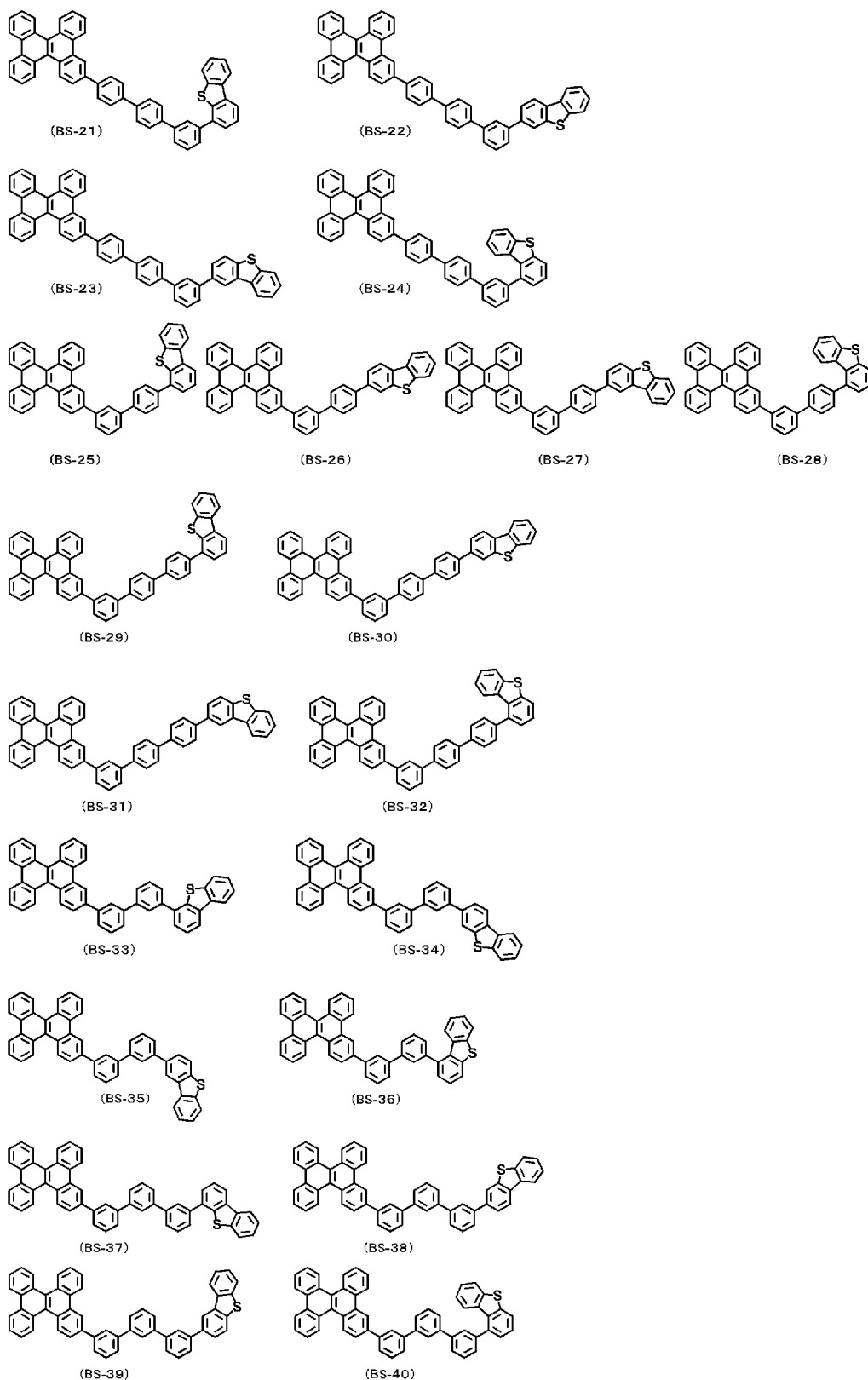


[化55]



[0177]

[化56]

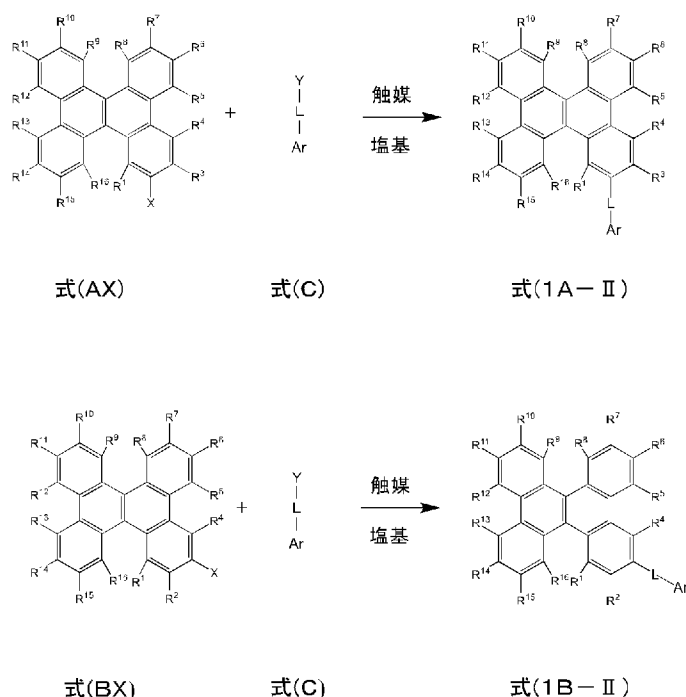


[0178] 上記縮合環化合物の具体例の中では、(AA-1) ~ (AA-20)、(

AC-1) ~ (AC-28)、(AT-1) ~ (AT-20)、(BA-1) ~ (BA-20)、(BC-1) ~ (BC36)、(BT-1) ~ (BT-20) で表される縮合環化合物であることがより好ましく (AA-1) ~ (AA-20)、(AC-1) ~ (AC-28)、(AT-1) ~ (AT-20) で表される縮合環化合物であることがさらに好ましい。

[0179] 式(1A-11)または式(1B-11)で表される縮合環化合物は、公知の方法によって、製造することができ、例えば以下の合成経路に示される方法で製造可能である。

[0180] [化57]



[0181] 式(AX)、(BX)、または(C)において、XおよびYは、ハロゲン原子(塩素、臭素、もしくはヨウ素)、炭素数2~10の飽和炭化水素基を有していてもよいボロニル基、またはトリフルオロメタンスルホニル基(トリフリル基)を表す。ただし、Xがハロゲン原子またはトリフリル基の場合、Yはボロニル基であり、Xがボロニル基の場合は、Yはハロゲン原子またはトリフリル基である。

上記式(AX)、(BX)、(C)、(1A-11)および(1B-11)

）における、 $R^1 \sim R^{16}$ の定義および置換基の好ましい範囲は前述と同じである。

式（A X）または（B X）で表される化合物と、式（C）で表される化合物とをパラジウム触媒存在下、必要に応じて塩基を用いてカップリング反応させ、式（1 A - 1 1）または（1 B - 1 1）で表されるジベンゾ [g, p] クリセン化合物を得る。

[0182] <撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料>

式（1 A - 1 1）または式（1 B - 1 1）で表される縮合環化合物は、撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料として用いることができる。

すなわち、本実施形態の撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料は、本実施形態の式（1 A - 1 1）または式（1 B - 1 1）で表される縮合環化合物を含む。撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料としては、例えば、撮像素子用光電変換素子用正孔輸送材料が好ましい。

式（1 A - 1 1）または式（1 B - 1 1）で表される縮合環化合物を含む撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料を用いることにより、膜質が安定で、電荷輸送特性に優れた撮像素子用光電変換素子を作製することができる。

[0183] <撮像素子用光電変換素子>

本実施形態の撮像素子用光電変換素子は、前述した撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を含む。

撮像素子用光電変換素子の構成については特に限定されないが、例えば、以下に示す（i）～（v）の構成が挙げられる。

[0184] （i）下部電極／光電変換層／上部電極

（i i）下部電極／電子輸送層（正孔ブロッキング層）／光電変換層／上部電極

（i i i）下部電極／光電変換層／正孔輸送層（電子ブロッキング層）／上部電極

（i v）下部電極／電子輸送層（正孔ブロッキング層）／光電変換層／正孔

輸送層（電子ブロッキング層）／上部電極

（v）下部電極／電子輸送層（正孔ブロッキング層）／光電変換層／正孔輸送層（電子ブロッキング層）／バッファ層／上部電極

[0185] なお、バッファ層は、必要に応じて、他の名称または機能を有する層で置き換えても良い。他の名称または機能を有する層としては、例えば、正孔注入層、仕事関数調整層などが挙げられる。

撮像素子用光電変換素子は、電子輸送層（正孔ブロッキング層）、光電変換層、正孔輸送層（電子ブロッキング層）及びバッファ層からなる群より選択される少なくとも1層に撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を含んでいてよい。また、撮像素子用光電変換素子は、光電変換層及び／又は正孔輸送層（電子ブロッキング層）に撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を含むことが好ましく、正孔輸送層（電子ブロッキング層）に撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を含むことがより好ましい。なお、撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料は、撮像素子用光電変換素子が備える複数の層に含まれていてもよい。

[0186] 以下、本実施形態にかかる撮像素子用光電変換素子を、上記（v）の構成を例に挙げて、図3を参照しながらより詳細に説明する。図3は、本実施形態にかかる撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を含む撮像素子用光電変換素子の積層構成の一例を示す概略断面図である。

[0187] 図3の撮像素子用光電変換素子100-11は、基板1-11、下部電極2-11、電子輸送層（正孔ブロッキング層）3-11、光電変換層4-11、正孔輸送層（電子ブロッキング層）5-11、バッファ層6-11、及び上部電極7-11をこの順で備える。なお、本実施形態の撮像素子用光電変換素子は、これらの層のうちの一部の層が省略されていてもよく、他の層

が追加されていてもよい。

[0188] 撮像素子用光電変換素子 100-11 では、透明な下部電極 2-11 の下方から、光が入射する。また、撮像素子用光電変換素子 100-11 は、光電変換層 4-11 で発生した電荷（正孔及び電子）のうち、電子が下部電極 2-11 に移動し、正孔が上部電極 7-11 に移動するように、電圧が印加される。すなわち、撮像素子用光電変換素子 100-11 は、下部電極 2-11 を電子捕集電極とし、上部電極 7-11 を正孔捕集電極としている。

[0189] [撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料を含む層]

撮像素子用光電変換素子 100-11 は、電子輸送層（正孔ブロッキング層）3-11、光電変換層 4-11、正孔輸送層（電子ブロッキング層）5-11 及びバッファ層 6-11 からなる群より選択される少なくとも 1 層に撮像素子用光電変換素子用材料を含む。撮像素子用光電変換素子 100-11 は、光電変換層 4-11 及び／又は正孔輸送層（電子ブロッキング層）5-11 に撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を含むことが好ましく、正孔輸送層（電子ブロッキング層）5-11 に撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を含むことがより好ましい。なお、撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料は、撮像素子用光電変換素子 100-11 が備える複数の層に含まれていてもよい。

[0190] 以下、正孔輸送層（電子ブロッキング層）5-11 が撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を含む撮像素子用光電変換素子 100-11 について説明する。

[0191] [基板 1-11]

基板としては特に限定はなく、例えばガラス板、石英板、プラスチック板等が挙げられる。基板 1-11 側から光が入射する構成の場合、基板 1-11 は光の波長に対して高い透過性（例えば、透過率 80% 以上、好ましくは透過率 90% 以上）を有することが好ましい。

[0192] [下部電極 2-11]

基板 1-11 上には下部電極 2-11 が設けられている。

光が下部電極 2-11 を通過して、光電変換層に入射する構成の撮像素子用光電変換素子の場合、下部電極 2-11 は入射する光の波長に対して高い透過性（例えば、透過率 80% 以上、好ましくは透過率 90% 以上）を有することが好ましい。

[0193] 下部電極 2-11 に用いられる透明材料としては、特に限定されない。光透過性に優れる観点からは、下部電極 2 を構成する材料は、例えば、インジウム-錫酸化物 (ITO; Indium Tin Oxide)、インジウム-亜鉛酸化物 (IZO; Indium Zinc Oxide)、酸化錫、アルミニウム・ドープ型酸化錫、マグネシウム-インジウム酸化物、ニッケル-タングステン酸化物、その他の金属酸化物、窒化ガリウム等の金属窒化物、セレン化亜鉛等の金属セレン化物、硫化亜鉛等の金属硫化物等であってよい。

[0194] なお、上部電極 7-11 側のみから光が光電変換層に入射する構成の撮像素子用光電変換素子の場合、下部電極 2-11 の透過特性は重要ではない。したがって、この場合の下部電極 2-11 に用いられる材料の一例としては、金、イリジウム、モリブデン、パラジウム、白金等であってよい。

[0195] [電子輸送層（正孔ブロッキング層） 3-11]

下部電極 2-11 と光電変換層 4-11 との間には、電子輸送層（正孔ブロッキング層） 3-11 が設けられている。

[0196] 電子輸送層（正孔ブロッキング層） 3-11 は、光電変換層 4-11 で発生した電子を下部電極 2-11 へ輸送する役割と、光電変換層 4-11 で発生した正孔が下部電極 2-11 へ移動するのをブロックする役割とを有する。

[0197] 電子輸送層（正孔ブロッキング層） 3-11 は、一種又は二種以上の材料からなる単層構造であってもよく、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。電子輸送層（正孔ブロッキング層） 3-11 は、

例えば、正孔ブロッキング性に特化した材料からなる光電変換層 4-11 と隣接する層と、電子輸送性に特化した材料からなる下部電極 2-11 に隣接する層と、を含む 2 層構造であってよい。

[0198] 電子輸送層（正孔ブロッキング層）3-11 は、従来公知の電子輸送材料を含有する層であってよい。従来公知の電子輸送材料としては、例えば、ビス（8-ヒドロキシキノリナート）マンガン、トリス（8-ヒドロキシキノリナート）アルミニウム、トリス（2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート）アルミニウム、BCP（2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン）、Bphen（4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン）、BAIq（ビス（2-メチル-8-キノリノラート）-4-（フェニルフェノラート）アルミニウム）、4, 6-ビス（3, 5-ジ（ピリジン-4-イル）フェニル）-2-メチルピリミジン、N, N'-ジフェニル-1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド、および N, N'-ジ（4-ピリジル）-1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド等が挙げられる。

[0199] [光電変換層 4-11]

電子輸送層（正孔ブロッキング層）3-11 と後述する正孔輸送層（電子ブロッキング層）5-11 との間には、光電変換層 4-11 が設けられている。光電変換層 4-11 は、光電変換機能を有する材料を含む。

[0200] 光電変換層 4-11 は、一種または二種以上の材料からなる単層構造であってもよく、同一組成または異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

一種の材料からなる単層構造の光電変換層としては、例えば、クマリンおよびその誘導体、キナクリドンおよびその誘導体、フタロシアニンおよびその誘導体等の材料からなる光電変換層が挙げられる。

二種の材料からなる単層構造である光電変換層としては、例えば、(i) クマリンおよびその誘導体、キナクリドンおよびその誘導体、フタロシアニンおよびその誘導体からなる群より選択される第一の材料と、(ii) フラ

ーレンおよびその誘導体からなる群より選択される第二の材料とを含む光電変換層が挙げられる。当該光電変換層は、(iii) 正孔輸送材料を更に含んでいてもよい。これらの材料からなる光電変換層4-11は、例えば、各材料の粉末を混合した混合粉末を用いた蒸着により形成してもよく、任意の割合で各材料を共蒸着することで形成してもよい。

[0201] (i) クマリン誘導体の具体例としては、クマリン6、クマリン30等が挙げられる。キナクリドン誘導体の具体例としては、N, N-ジメチルキナクリドン等が挙げられる。フタロシアニン誘導体の具体例としては、ホウ素サブフタロシアニクロリド、ホウ素サブナフタロシアニクロリド (Sub NC) 等が挙げられる。

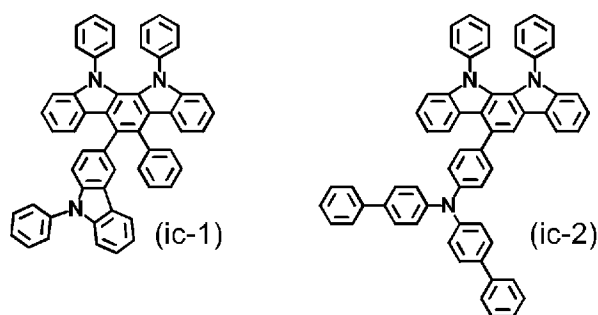
(ii) フラーレンおよびその誘導体の具体例としては、[60] フラーレン、[70] フラーレン、[6, 6]-フェニル-C61-酪酸メチル ([60] PCBM) 等が挙げられる。

(iii) 正孔輸送材料は、公知の正孔輸送材料であってよい。正孔輸送材料としては、例えば、芳香族第三級アミン化合物、ナフタレン化合物、アントラセン化合物、テトラセン化合物、ペンタセン化合物、フェナントレン化合物、ピレン化合物、ペリレン化合物、フルオレン化合物、カルバゾール化合物、インドール化合物、ピロール化合物、ピセン化合物、チオフェン化合物、ベンゾトリフラン化合物、ベンゾトリチオフェン化合物、ナフトジチオフェン化合物、ナフトチエノチオフェン化合物、ベンゾジフラン化合物、ベンゾジチオフェン化合物、ベンゾチオフェン化合物、ナフトビスベンゾチオフェン化合物、クリセノジチオフェン化合物、ベンゾチエノベンゾチオフェン化合物、インドロカルバゾール化合物等が挙げられる。これらの中でも、フルオレン化合物、ナフトジチオフェン化合物、ナフトチエノチオフェン化合物、ベンゾジフラン化合物、ベンゾチオフェン化合物、ナフトビスベンゾチオフェン化合物、クリセノジチオフェン化合物、ベンゾチエノベンゾチオフェン化合物、インドロカルバゾール化合物等が好ましく、フルオレン化合物、クリセノジチオフェン化合物、ベンゾチエノベンゾチオフェン化合物

、インドロカルバゾール化合物がより好ましい。

[0202] 正孔輸送材料の具体例としては、9, 9' - (9, 9' - スピロビ [9 H - フルオレン] - 2, 7' - ジイル) ビス [9 H - カルバゾール]、2, 7 - ジフェニル [1] ベンゾチエノ [3, 2 - b] [1] ベンゾチオフェン (DiPh-BTBT)、ベンゾ [1, 2 - b : 3, 4 - b' : 5, 6 - b''] トリフラン化合物、ベンゾ [1, 2 - b : 3, 4 - b' : 5, 6 - b''] トリチオフェン化合物、ナフト [1, 2 - b : 5, 6 - b'] ジチオフェン、ナフト [2, 3 - b] ナフト [2', 3' : 4, 5] チエノ [2, 3 - d] チオフェン、ベンゾ [1, 2 - b : 4, 5 - b'] ジフラン、ベンゾ [1, 2 - b : 4, 5 - b'] ジチオフェン、ベンゾ [1, 2 - b : 4, 5 - b'] ビス [1] ベンゾチオフェン、ナフト [1, 2 - b : 5, 6 - b'] ビス [1] ベンゾチオフェン、クリセノ [1, 2 - b : 8, 7 - b'] ジチオフェン、[1] ベンゾチエノ [3, 2 - b] [1] ベンゾチオフェン、下記式 (ic-1) で表される化合物、下記式 (ic-2) で表される化合物等が挙げられる。

[0203] [化58]



[0204] なお、上述の光電変換機能を有する材料は、光電変換層 4 - 11 のみに含有されていてもよく、光電変換層 4 - 11 以外の層にも含有されていてもよい。例えば、光電変換層 4 - 11 に隣接した層（電子輸送層（正孔ブロッキング層）3 - 11、正孔輸送層（電子ブロッキング層）5 - 11）は、光電変換機能を有する材料を含有していてもよい。

[0205] [正孔輸送層（電子ブロッキング層）5 - 11]

光電変換層 4-11 と後述するバッファ層 6-11 との間には、正孔輸送層（電子ブロッキング層） 5-11 が設けられている。

[0206] 正孔輸送層（電子ブロッキング層） 5-11 は、光電変換層 4-11 で発生した正孔を上部電極 7-11 側へ輸送する役割と、光電変換層 4-11 で発生した電子が上部電極 7-11 側へ移動するのをブロックする役割とを有する。正孔輸送層（電子ブロッキング層） 5-11 は、上述の撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を含むことが好ましい。

[0207] 正孔輸送層（電子ブロッキング層） 5-11 は、一種又は二種以上の材料からなる単層構造であってもよく、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。正孔輸送層（電子ブロッキング層） 5-11 は、例えば、電子ブロッキング性に特化した材料からなる光電変換層 4-11 と隣接する層と、正孔輸送性に特化した材料からなるバッファ層 6-11 に隣接する層と、を含む 2 層構造であってもよい。

[0208] 正孔輸送層（電子ブロッキング層） 5-11 は、上述の撮像素子用光電変換素子用材料に加えて、更に、従来公知の正孔輸送材料を含んでいてもよい。従来公知の正孔輸送材料の好ましい化合物及び具体例としては、光電変換層 4-11 の項目に記載した正孔輸送材料と同じものが挙げられる。

[0209] [バッファ層 6-11]

正孔輸送層（電子ブロッキング層） 5-11 と後述する上部電極 7-11 との間には、バッファ層 6-11 が設けられている。バッファ層 6-11 は、上部電極 7-11 をスパッタリング法により形成する場合、スパッタリング時の有機層（例えば正孔輸送層（電子ブロッキング層） 5-11）へのダメージを低減する役割がある。また、バッファ層 6-11 の仕事関数を調整することで、正孔輸送層（電子ブロッキング層） 5-11 から正孔を効率よく受容する役割もあり、正孔注入層又は仕事関数調整層とも呼ばれる。

[0210] バッファ層 6-11 を構成する材料は公知の材料であってもよく、例えば、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物（NTCDA）、

2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサシアノ-1, 4, 5, 8, 9, 12-ヘキサアザトリフェニレン (HATCN) 等であってよい。

[0211] [上部電極 7-11]

バッファ層 6-11 上には上部電極 7-11 が設けられている。

上部電極 7-11 の材料は特に限定されず、例えば、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、銀、マグネシウム/銀混合物、アルミニウム、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム (Al_2O_3) 混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等であってよい。

[0212] [各層の形成方法]

下部電極 2-11 および上部電極 7-11 以外の各層は、それぞれの層の材料（必要に応じて更に結着樹脂等の材料、溶剤等）を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB (Langmuir-Blodgett method) 法等の公知の方法によって薄膜化することにより、形成することができる。

下部電極 2-11 及び上部電極 7-11 以外の各層の厚さは特に限定されず、状況に応じて適宜選択することができる。下部電極 2-11 及び上部電極 7-11 以外の各層の厚さは、通常は 5 nm 以上 5 μ m 以下の範囲である。

[0213] 下部電極 2-11 および上部電極 7-11 は、電極材料を蒸着、スパッタリング等の方法によって薄膜化することにより、形成することができる。

下部電極 2-11 及び上部電極 7-11 はパターンを有する場合、例えば、所望の形状のマスクを介してパターンを形成できる。また、蒸着、スパッタリング等によって薄膜を形成した後、フォトリソグラフィーで所望の形状のパターンを形成してもよい。

[0214] 下部電極 2-11 および上部電極 7-11 の膜厚は、1 μ m 以下であってよく、10 nm 以上 200 nm 以下であることが好ましい。

[0215] 下部電極 2-11 および上部電極 7-11 は、必要に応じてそれぞれを構成する材料を入れ替えても良い（逆型構造とも呼ばれる）。このような構造の場合、光は上部電極 7-11 を通過して、光電変換層 4-11 に入射する構成の撮像素子用光電変換素子となる。

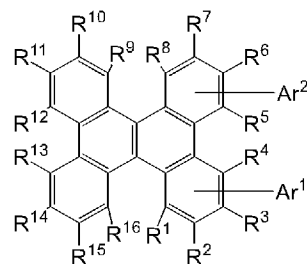
[0216] 本実施形態にかかる光電変換素子を備えた撮像素子は、例えば、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ等の撮像素子、および、携帯電話等に内蔵された撮像素子等に適用することができる。

以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

[0217] <縮合環化合物-111>

本実施形態の縮合環化合物-111は、下記式（1-111）で表される縮合環化合物である。

[化59]



式(1-III)

[0218] 式（1-111）において、

$R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を表し；

R^2 または R^3 のいずれかが Ar^1 であり；

R^6 または R^7 のいずれかが Ar^2 であり；

Ar^1 と Ar^2 は、互いに同一であって、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基を表す。

[0219] 上記式（1-111）における定義、およびその好ましい具体例は、それぞれ以下のとおりである。

[0220] < $R^1 \sim R^{16}$ について>

式(1-III)において、 $R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を表す。置換基は、アルキル基、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基であることが好ましく、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基であることがより好ましい。

アルキル基としては、炭素数1～18の直鎖、分岐、または環状のアルキル基であることが好ましい。このようなアルキル基としては、例えば、メチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

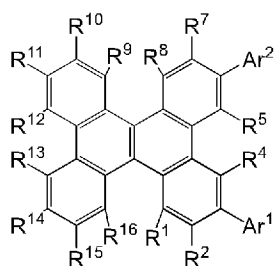
芳香族炭化水素基としては、炭素数6～30の単環、連結、もしくは縮環の芳香族炭化水素基であることが好ましい。このような芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

ヘテロ芳香族基としては、炭素数3～36の単環、連結、もしくは縮環のヘテロ芳香族基であることが好ましい。このようなヘテロ芳香族基としては、例えば、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基等が挙げられる。

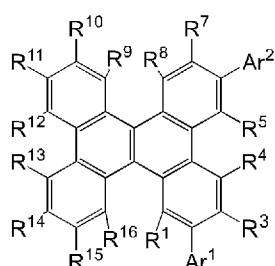
$R^1 \sim R^{16}$ は、後述する Ar^1 または Ar^2 に該当しない場合は、上記縮合環化合物が高いガラス転移温度を有するとともに、広いバンドギャップを有する観点から、水素原子であることが好ましい。

[0221] 式(1-III)で表される縮合環化合物は、下記式(1A-III)、式(1B-III)、または式(1C-III)で表される縮合環化合物であることが好ましく、下記式(2A-III)、式(2B-III)、または式(2C-III)で表される縮合環化合物であることがより好ましい。

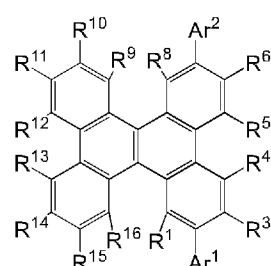
[0222] [化60]



式(1A-III)



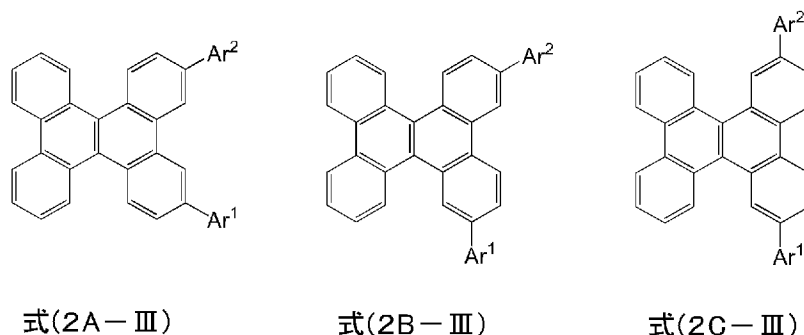
式(1B-III)



式(1C-III)

[0223] 式(1A-III)、式(1B-III)、および式(1C-III)において、 $R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を表し； Ar^1 と Ar^2 は、互いに同一であって、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基を表す。 $R^1 \sim R^{16}$ における置換基は、上記式(1)における $R^1 \sim R^{16}$ における置換基と同義である。

[0224] [化61]



[0225] 式(2A-III)、式(2B-III)、および式(2C-III)において、 Ar^1 と Ar^2 は、互いに同一であって、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基を表す。

[0226] < Ar^1 および Ar^2 の好ましい具体例>

上記式(1-III)、ならびに、上記式(1A-III)、式(1B-III)、および式(1C-III)、ならびに、上記式(2A-III)、式(2B-III)、および式(2C-III)において、 Ar^1 と Ar^2 は、互いに同一であって、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基を表す。

[0227] Ar^1 および Ar^2 で表される芳香族炭化水素基としては、炭素数6～30の単環、連結、もしくは縮環の芳香族炭化水素基であることが好ましい。このような芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フルオレニル基、アントリル基、フェナントリル基、ベンゾフルオレニル基、トリフェニレニル基、スピロビフルオレニル基、ジフェニルフルオレニル基、ジベンゾ[g, p]クリセニル基等が挙げられる。これらの芳香族炭化水素基は置換基を有していてもよい。

[0228] 芳香族炭化水素基における置換基としては、例えば、アルキル基、芳香族

炭化水素基、ヘテロ芳香族基が挙げられ、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基であることがより好ましい。

アルキル基としては、炭素数1～18の直鎖、分岐、または環状のアルキル基であることが好ましい。このようなアルキル基としては、例えば、メチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、炭素数6～30の単環、連結、もしくは縮環の芳香族炭化水素基であることが好ましい。このような芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

ヘテロ芳香族基としては、炭素数3～36の単環、連結、もしくは縮環のヘテロ芳香族基であることが好ましい。このようなヘテロ芳香族基としては、例えば、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基等が挙げられる。

[0229] Ar^1 および Ar^2 で表されるヘテロ芳香族基としては、炭素数3～36の単環、連結、もしくは縮環のヘテロ芳香族基であることが好ましい。このようなヘテロ芳香族基としては、例えば、ピロリル基、チエニル基、フリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、ピリジル基、フェニルピリジル基、ピリジルフェニル基、ピリミジル基、ピラジル基、1, 3, 5-トリアジル基、1, 3, 5-トリアジルフェニル基、1, 3, 5-トリアジールビフェニル基、4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジル基、インドリル基、ベンゾチエニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾイミダゾリル基、インダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾイソチアゾリル基、2, 1, 3-ベンゾチアジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイソオキサゾリル基、2, 1, 3-ベンゾオキサジアゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリル基、キナゾリル基、カルバゾリル基、9-フェニルカルバゾリル基、9-(4-ビフェニル)カルバゾリル基、ジベンゾチエニル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、フェナジン基、チアントレニル基等が挙げられる。これらのヘテロ芳

香族基は置換基を有していてもよい。

[0230] ヘテロ芳香族基における置換基は、芳香族炭化水素基における前述した置換基と同じものが挙げられる。

[0231] <縮合環化合物の好ましい具体例>

式(1-111)で表される縮合環化合物の具体例としては、式(2A-111)、式(2B-111)、および式(2C-111)に示された Ar^1 および Ar^2 が、以下に示す表A-1およびA-2に示された基である、(2A-1)~(2A-65)、(2B-1)~(2B-65)、および(2C-1)~(2C-65)で表される縮合環化合物が挙げられる。

表A-1およびA-2において、mは1~65いずれかの整数を示す。従って、例えば、(2A-1)という化合物の場合、式(2A-111)の骨格を有し、該骨格が有する Ar^1 および Ar^2 がフェニル基である(2A-1)の化合物を示している。なお、表中において破線は結合位置を表す。

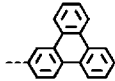
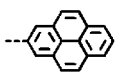
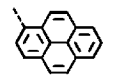
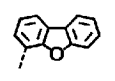
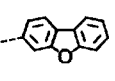
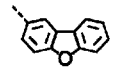
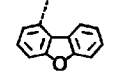
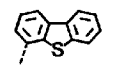
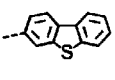
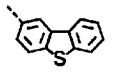
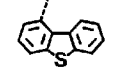
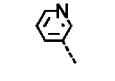
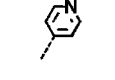
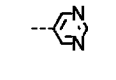
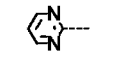
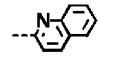
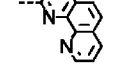
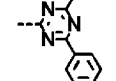
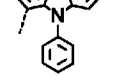
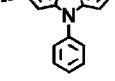
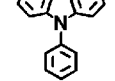
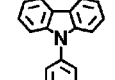
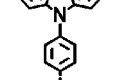
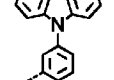
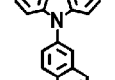
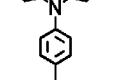
[0232]

[表A-1]

式	(2A-m)、(2B-m) または (2C-m)				
Ar ¹ Ar ²					
m	1	2	3	4	5
Ar ¹ Ar ²					
m	6	7	8	9	10
Ar ¹ Ar ²					
m	11	12	13	14	15
Ar ¹ Ar ²					
m	16	17	18	19	20
Ar ¹ Ar ²					
m	21	22	23	24	25
Ar ¹ Ar ²					
m	26	27	28	29	30
Ar ¹ Ar ²					
m	31	32	33	34	35

[0233]

[表A-2]

式	(2A-m)、(2B-m) または (2C-m)				
Ar ¹ Ar ²					
m	36	37	38	39	40
Ar ¹ Ar ²					
m	41	42	43	44	45
Ar ¹ Ar ²					
m	46	47	48	49	50
Ar ¹ Ar ²					
m	51	52	53	54	55
Ar ¹ Ar ²					
m	56	57	58	59	60
Ar ¹ Ar ²					
m	61	62	63	64	65

[0234] 上記式 (2A-1) ~ (2A-65)、(2B-1) ~ (2B-65)、および (2C-1) ~ (2C-65) のいずれかで表される縮合環化合物としては、上記式 (2B-1) ~ (2B-65)、および (2C-1) ~ (2C-65) であることが好ましく、(2B-1) ~ (2B-65) であるこ

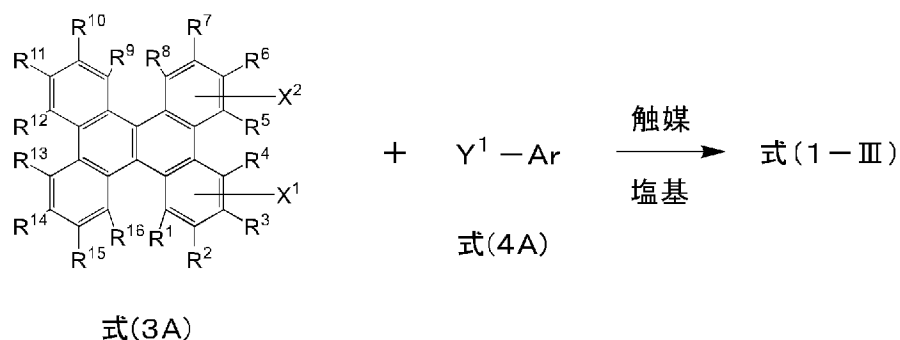
とがさらに好ましい。

[0235] 式(1-III)で表される縮合環化合物は、公知の方法によって、製造することができ、例えば以下の合成経路1または2のいずれかに示される方法で製造可能である。なお、合成経路1または2において、 $R^1 \sim R^{16}$ 、および Ar^1 、 Ar^2 の定義および置換基の好ましい範囲は前述と同じである。

[0236] <合成経路1>

下記式(3A)で表される化合物と、式(4A)で表される化合物とを、パラジウム触媒存在下、必要に応じて塩基を用いてカップリング反応させ、式(1-III)で表される縮合環化合物を得る。

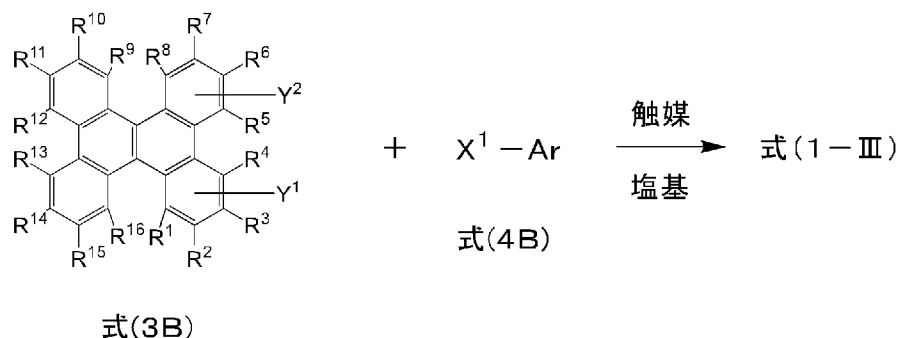
[0237] [化62]



[0238] <合成経路2>

下記式(3B)で表される化合物と、式(4B)で表される化合物とを、パラジウム触媒存在下、必要に応じて塩基を用いてカップリング反応させ、式(1-III)で表される縮合環化合物を得る。

[0239] [化63]



[0240] 式(3A)、(4A)、および式(3B)、(4B)において、 X^1 および

X^2 はハロゲン原子（塩素、臭素、もしくはヨウ素）、またはトリフルオロメチルスルホニルオキシ基を表し、 Y^1 および Y^2 は炭素数2～10の飽和炭化水素基を有していてもよいボロニル基を表す。

式（3A）において、 X^1 と X^2 は、互いに同一である。式（3B）において、 Y^1 と Y^2 は、互いに同一である。

A_r は A_{r^1} および A_{r^2} と同じ構造であり、置換基の好ましい範囲は前述と同じである。

[0241] ＜撮像素子用光電変換素子用材料＞

式（1-111）で表される縮合環化合物は、撮像素子用光電変換素子用材料として用いることができる。

すなわち、本実施形態の撮像素子用光電変換素子用材料は、本実施形態の式（1-111）で表される縮合環化合物を含む。撮像素子用光電変換素子用材料としては、例えば、撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料が好ましく、撮像素子用光電変換素子用正孔輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電子ブロッキング材料であることがより好ましい。

なお、撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料および撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料は、それぞれ呼称が異なるが、同一の材料を意味する。また、撮像素子用光電変換素子用正孔輸送材料および撮像素子用光電変換素子用電子ブロッキング材料は、それぞれ呼称が異なるが、同一の材料を意味する。

式（1-111）で表される縮合環化合物を含む撮像素子用光電変換素子用材料を用いることにより、膜質が安定で、電荷輸送特性に優れるとともに、高い外部量子効率を有する撮像素子用光電変換素子を作製することができる。

[0242] ＜撮像素子用光電変換素子＞

本実施形態の撮像素子用光電変換素子は、前述した撮像素子用光電変換素子用材料を含む。

撮像素子用光電変換素子の構成については特に限定されないが、例えば、以下に示す (i) ~ (ix) の構成が挙げられる。

[0243] (i) : 下部電極／光電変換層／上部電極

(ii) : 下部電極／電子輸送層（正孔ブロッキング層）／光電変換層／上部電極

(iii) : 下部電極／光電変換層／正孔輸送層（電子ブロッキング層）／上部電極

(iv) : 下部電極／電子輸送層（正孔ブロッキング層）／光電変換層／正孔輸送層（電子ブロッキング層）／上部電極

(v) : 下部電極／電子輸送層（正孔ブロッキング層）／光電変換層／正孔輸送層（電子ブロッキング層）／バッファ層／上部電極

なお、上記層構成において、電子輸送層および正孔ブロッキング層は、それぞれ呼称が異なるが、同一の層を意味する。また、正孔輸送層および電子ブロッキング層は、それぞれ呼称が異なるが、同一の層を意味する。

なお、バッファ層は、必要に応じて、他の名称または機能を有する層で置き換えても良い。他の名称または機能を有する層としては、例えば、正孔注入層、仕事関数調整層などが挙げられる。

[0244] 以下、本実施形態にかかる撮像素子用光電変換素子を、上記 (v) の構成を例に挙げて、図5を参照しながらより詳細に説明する。図5は、本実施形態にかかる撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料を含む撮像素子用光電変換素子の積層構成の一例を示す概略断面図である。

[0245] 撮像素子用光電変換素子100-111は、基板1-111、下部電極2-111、電子輸送層（正孔ブロッキング層）3-111、光電変換層4-111、正孔輸送層（電子ブロッキング層）5-111、バッファ層6-111、および上部電極7-111をこの順で備える。ただし、これらの層のうちの一部の層が省略されていてもよく、また逆に他の層が追加されていてもよい。

[0246] 図5に示す撮像素子用光電変換素子では、透明である下部電極2-111

の下方から、光が入射する。また、撮像素子用光電変換素子は、光電変換層 4-111 で発生した電荷（正孔および電子）のうち、電子を下部電極 2-111 に移動させ、正孔を上部電極 7-111 に移動させるように、電圧が印加される。すなわち、下部電極 2-111 を電子捕集電極とし、上部電極 7-111 を正孔捕集電極としている。

[0247] [撮像素子用光電変換素子用材料を含む層]

撮像素子用光電変換素子は、下部電極と上部電極との間の層からなる群より選ばれる 1 層以上に撮像素子用光電変換素子用材料を含む。したがって、図 5 に示される構成例において撮像素子用光電変換素子 100-111 は、電子輸送層（正孔ブロッキング層）3-111、光電変換層 4-111、正孔輸送層（電子ブロッキング層）5-111、バッファ層 6-111 からなる群より選ばれる少なくとも 1 層に撮像素子用光電変換素子用材料を含む。特に、光電変換層 4-111、正孔輸送層（電子ブロッキング層）5-111 が撮像素子用光電変換素子用材料を含むことが好ましく、正孔輸送層（電子ブロッキング層）5-111 が撮像素子用光電変換素子用材料を含むことが特に好ましい。

[0248] なお、撮像素子用光電変換素子用材料は、撮像素子用光電変換素子が備える複数の層に含まれていてもよい。例えば、光電変換層 4-111 および正孔輸送層（電子ブロッキング層）5-111 が撮像素子用光電変換素子用材料を含んでいてもよい。

[0249] 以下、正孔輸送層（電子ブロッキング層）5-111 が撮像素子用光電変換素子用材料を含む撮像素子用光電変換素子 100-111 について説明する。

[0250] [基板 1-111]

基板としては特に限定はなく、例えばガラス板、石英板、プラスチック板等が挙げられる。また、基板 1 側から光が入射する構成の場合、基板 1-111 は光の波長に対して透明である。

[0251] [下部電極 2-111]

基板 1-1-1 上には下部電極 2-1-1 が設けられている。

光が下部電極を通過して、光電変換層に入射する構成の撮像素子用光電変換素子の場合、下部電極は当該光を通すかまたは実質的に通す透明材料で形成される。

[0252] 下部電極 2-1-1 に用いられる透明材料としては、特に限定されるものではないが、例えば、インジウム－錫酸化物 (ITO ; Indium Tin Oxide)、インジウム－亜鉛酸化物 (IZO ; Indium Zinc Oxide)、酸化錫、アルミニウム・ドーパ型酸化錫、マグネシウム－インジウム酸化物、ニッケル－タングステン酸化物、その他の金属酸化物、窒化ガリウム等の金属窒化物、セレン化亜鉛等の金属セレン化物、および硫化亜鉛等の金属硫化物等が挙げられる。

[0253] なお、上部電極側のみから光が光電変換層に入射する構成の撮像素子用光電変換素子の場合、下部電極の透過特性は重要ではない。したがって、この場合の下部電極に用いられる材料の一例としては、金、イリジウム、モリブデン、パラジウム、白金等が挙げられる。

[0254] [電子輸送層（正孔ブロッキング層）3-1-1]

下部電極 2-1-1 と後述する光電変換層 4-1-1 との間には、電子輸送層（正孔ブロッキング層）3-1-1 が設けられている。

電子輸送層（正孔ブロッキング層）3-1-1 は、光電変換層 4-1-1 で発生した電子を下部電極 2-1-1 へ輸送する役割と、光電変換層 4-1-1 で発生した正孔が下部電極 2-1-1 へ移動するのをブロックする役割とを有する。電子輸送層（正孔ブロッキング層）3-1-1 は、一種または二種以上の材料からなる単層構造であってもよく、同一組成または異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。例えば、光電変換層 4-1-1 と隣接する層に、正孔ブロッキング性に特化した材料からなる層を形成し、該形成層と下部電極 2-1-1 との間に、電子輸送性に特化した材料からなる層を形成して、2層構造としてもよい。

[0255] また、電子輸送層（正孔ブロッキング層）3-1-1 には、従来公知の電

子輸送材料を含有させることができる。従来公知の電子輸送材料としては、例えば、ビス（８－ヒドロキシキノリナート）マンガン、トリス（８－ヒドロキシキノリナート）アルミニウム、トリス（２－メチル－８－ヒドロキシキノリナート）アルミニウム、BCP（２，９－ジメチル－４，７－ジフェニル－１，１０－フェナントロリン）、Bphen（４，７－ジフェニル－１，１０－フェナントロリン）、BAIq（ビス（２－メチル－８－キノリノラート）－４－（フェニルフェノラート）アルミニウム）、４，６－ビス（３，５－ジ（ピリジン－４－イル）フェニル）－２－メチルピリミジン、N，N’－ジフェニル－１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド、およびN，N’－ジ（４－ピリジル）－１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド等が挙げられる。

[0256] [光電変換層４－ⅠⅠⅠ]

電子輸送層（正孔ブロッキング層）３－ⅠⅠⅠと後述する正孔輸送層（電子ブロッキング層）５－ⅠⅠⅠとの間には、光電変換層４－ⅠⅠⅠが設けられている。

光電変換層の材料としては、光電変換機能を有する材料が挙げられる。

[0257] 光電変換層４－ⅠⅠⅠは、一種または二種以上の材料からなる単層構造であってもよく、同一組成または異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

一種の材料からなる単層構造である光電変換層４－ⅠⅠⅠに用いられる材料としては、例えば、（ⅰ）クマリンおよびその誘導体、キナクリドンおよびその誘導体、フタロシアニンおよびその誘導体などが挙げられる。

二種の材料からなる単層構造である光電変換層４－ⅠⅠⅠに用いられる材料としては、例えば、前述の（ⅰ）クマリンおよびその誘導体、キナクリドンおよびその誘導体、フタロシアニンおよびその誘導体と、（ⅱ）フラーレンおよびその誘導体との組み合わせが挙げられる。これらの材料からなる光電変換層４－ⅠⅠⅠの作製は、予め粉末を混合した状態で蒸着させて形成しても良いし、任意の割合で共蒸着することで形成しても良い。

三種の材料からなる単層構造である光電変換層 4-1-1-1 に用いられる材料としては、前述の (i) クマリンおよびその誘導体、キナクリドンおよびその誘導体、フタロシアニンおよびその誘導体、(ii) フラーレンおよびその誘導体、および (iii) 正孔輸送材料との組み合わせが挙げられる。これらの材料からなる光電変換層 4-1-1-1 の作製は、予め粉末を混合した状態で蒸着させて形成しても良いし、任意の割合で共蒸着することで形成しても良い。

[0258] (i) クマリン誘導体の具体例としては、クマリン 6、クマリン 30 が挙げられる。キナクリドン誘導体の具体例としては、N, N-ジメチルキナクリドンが挙げられる。フタロシアニン誘導体の具体例としては、ホウ素サブフタロシアニクロリド、ホウ素サブナフタロシアニクロリド (Sub NC) が挙げられる。

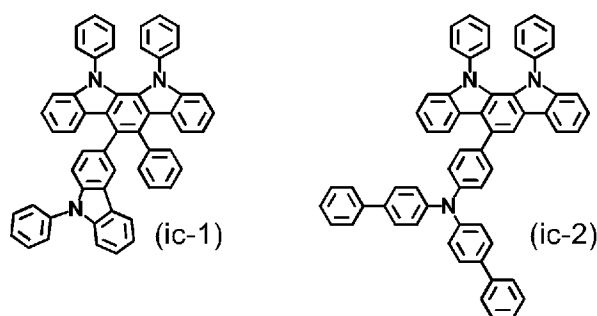
(ii) フラーレンおよびその誘導体の具体例としては、[60] フラーレン、[70] フラーレン、[6, 6]-フェニル-C61-酪酸メチル ([60] PCBM) が挙げられる。

(iii) 正孔輸送材料としては、芳香族第三級アミン化合物、ナフタレン化合物、アントラセン化合物、テトラセン化合物、ペンタセン化合物、フェナントレン化合物、ピレン化合物、ペリレン化合物、フルオレン化合物、カルバゾール化合物、インドール化合物、ピロール化合物、ピセン化合物、チオフェン化合物、ベンゾトリフラン化合物、ベンゾトリチオフェン化合物、ナフトジチオフェン化合物、ナフトチエノチオフェン化合物、ベンゾジフラン化合物、ベンゾジチオフェン化合物、ベンゾチオフェン化合物、ナフトビスベンゾチオフェン化合物、クリセノジチオフェン化合物、ベンゾチエノベンゾチオフェン化合物、インドロカルバゾール化合物等が挙げられる。これらの中でも、フルオレン化合物、ナフトジチオフェン化合物、ナフトチエノチオフェン化合物、ベンゾジフラン化合物、ベンゾチオフェン化合物、ナフトビスベンゾチオフェン化合物、クリセノジチオフェン化合物、ベンゾチエノベンゾチオフェン化合物、インドロカルバゾール化合物等が好ましく、

特にフルオレン化合物、クリセノジチオフェン化合物、ベンゾチエノベンゾチオフェン化合物、インドロカルバゾール化合物が好ましい。

[0259] 正孔輸送材料の具体例としては、9, 9' - (9, 9' - スピロビ [9 H-フルオレン] - 2, 7' - ジイル) ビス [9 H-カルバゾール]、2, 7-ジフェニル [1] ベンゾチエノ [3, 2-b] [1] ベンゾチオフェン (D i P h - B T B T)、ベンゾ [1, 2-b : 3, 4-b' : 5, 6-b''] トリフラン化合物、ベンゾ [1, 2-b : 3, 4-b' : 5, 6-b''] トリチオフェン化合物、ナフト [1, 2-b : 5, 6-b'] ジチオフェン、ナフト [2, 3-b] ナフト [2' , 3' : 4, 5] チエノ [2, 3-d] チオフェン、ベンゾ [1, 2-b : 4, 5-b'] ジフラン、ベンゾ [1, 2-b : 4, 5-b'] ジチオフェン、ベンゾ [1, 2-b : 4, 5-b'] ビス [1] ベンゾチオフェン、ナフト [1, 2-b : 5, 6-b'] ビス [1] ベンゾチオフェン、クリセノ [1, 2-b : 8, 7-b'] ジチオフェン、[1] ベンゾチエノ [3, 2-b] [1] ベンゾチオフェン、以下に示す化合物 (i c - 1)、および (i c - 2) 等が挙げられる。

[0260] [化64]



[0261] また、光電変換機能を有する材料は光電変換層のみに含有されることに限定されるものではない。例えば、光電変換機能を有する材料は、光電変換層 4 - I I I に隣接した層（電子輸送層（正孔ブロッキング層）3 - I I I、正孔輸送層（電子ブロッキング層）5 - I I I）が含有していてもよい。

[0262] [正孔輸送層（電子ブロッキング層）5 - I I I]

光電変換層 4 - I I I と後述するバッファ層 6 - I I I との間には、正孔

輸送層（電子ブロッキング層）５－１１１が設けられている。

[0263] 正孔輸送層（電子ブロッキング層）５－１１１は、光電変換層４－１１１で発生した正孔を上部電極７－１１１側へ輸送する役割と、光電変換層４－１１１で発生した電子が上部電極７－１１１側へ移動するのをブロックする役割とを有する。正孔輸送層（電子ブロッキング層）５－１１１は、前述したとおり、撮像素子用光電変換素子用材料を含むことが好ましい。

[0264] 正孔輸送層（電子ブロッキング層）５－１１１は、一種または二種以上の材料からなる単層構造であってもよく、同一組成または異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。例えば、光電変換層４－１１１と隣接する層に、電子ブロッキング性に特化した材料からなる層を形成し、該形成層とバッファ層６－１１１との間に、正孔輸送性に特化した材料からなる層を形成して、２層構造としてもよい。

[0265] 正孔輸送層（電子ブロッキング層）５－１１１は、上記撮像素子用光電変換素子用材料に加えてさらに従来公知の正孔輸送材料を含んでいてもよい。従来公知の正孔輸送材料の好ましい化合物および具体例としては、前述の光電変換層４－１１１に記載したものと同一ものが挙げられる。

[0266] [バッファ層６－１１１]

正孔輸送層（電子ブロッキング層）５－１１１と後述する上部電極７－１１１との間には、バッファ層６－１１１が設けられている。バッファ層６－１１１は、上部電極７－１１１をスパッタリング法により形成する場合、有機膜へのダメージを低減する役割がある。また、バッファ層の仕事関数を調整することで、正孔輸送層（電子ブロッキング層）５－１１１から正孔を効率よく受容する役割もあり、正孔注入層あるいは仕事関数調整層とも呼ばれる。

バッファ層６－１１１の具体例としては、ナフタレン－１，４，５，８－テトラカルボン酸二無水物（NTCDA）、２，３，６，７，１０，１１－ヘキサシアノー１，４，５，８，９，１２－ヘキサアザトリフェニレン（HATCN）などが挙げられる。

[0267] [上部電極 7-111]

バッファ層 6-111 上には上部電極 7-111 が設けられている。

上部電極 7-111 の材料としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、銀、マグネシウム/銀混合物、アルミニウム、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム (Al_2O_3) 混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。

[0268] [各層の形成方法]

以上説明した下部電極 2-111、上部電極 7-111 を除く各層は、それぞれの層の材料（必要に応じて結着樹脂等の材料、溶剤と共に）を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB (Langmuir-Blodgett method) 法等の公知の方法によって薄膜化することにより、形成することができる。

このようにして形成された各層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常は 5 nm 以上 5 μ m 以下の範囲である。

[0269] 下部電極 2-111 および上部電極 7-111 は、電極材料を蒸着やスパッタリング等の方法によって薄膜化することにより、形成することができる。蒸着やスパッタリングの際に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよく、蒸着やスパッタリング等によって薄膜を形成した後、フォトリソグラフィーで所望の形状のパターンを形成してもよい。

[0270] 下部電極 2-111 および上部電極 7-111 の膜厚は、1 μ m 以下であることが好ましく、10 nm 以上 200 nm 以下であることがより好ましい。

[0271] 下部電極 2-111 および上部電極 7-111 は、必要に応じてそれぞれを構成する材料を入れ替えても良い（逆型構造とも呼ばれる）。このような構造の場合、光は上部電極 7-111 を通過して、光電変換層 4-111 に

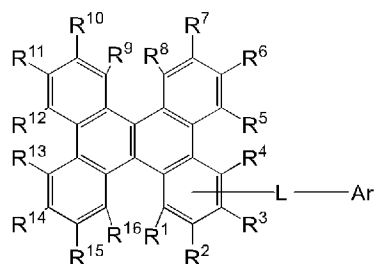
入射する構成の撮像素子用光電変換素子となる。

[0272] 本実施形態にかかる光電変換素子を備えた撮像素子は、例えば、デジタルカメラやデジタルビデオカメラの撮像素子、および、携帯電話等に内蔵された撮像素子に適用することができる。

[0273] ≪縮合環化合物－ⅠⅤ≫

本実施形態の縮合環化合物－ⅠⅤは、下記式（Ⅰ－ⅠⅤ）で表される縮合環化合物である。

[0274] [化65]



式(Ⅰ－Ⅳ)

[0275] 式（Ⅰ－ⅠⅤ）中、

$R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を表し；

Lは、単結合、または置換もしくは無置換の2価の連結基であり；

Lは、 R^2 または R^3 のいずれかの位置に置換されており、

Arは、置換基を有していてもよいジベンゾ[g, p]クリセニル基を表し；

式（Ⅰ－ⅠⅤ）の縮合環化合物は2，7-ナフチレン基を有しない。

[0276] 式（Ⅰ－ⅠⅤ）で表される縮合環化合物は、いずれも高いガラス転移温度を有するとともに、広いバンドギャップを有する。このため、これらの縮合環化合物は、例えば、ディスプレイ用の部材など、透明性が求められる有機半導体素子の電荷輸送材料に好適である。

[0277] 上記式（Ⅰ－ⅠⅤ）における各＜置換基＞の定義、およびその好ましい具体例は、それぞれ以下のとおりである。

[0278] ＜ $R^1 \sim R^{16}$ ＞

式(1-I V)において、 $R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を表す。置換基は、アルキル基、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基であることが好ましく、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基であることがより好ましい。

$R^1 \sim R^{16}$ の置換基のうちのアルキル基としては、炭素数1～18の直鎖、分岐、または環状のアルキル基であることが好ましい。このようなアルキル基としては、例えば、メチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

$R^1 \sim R^{16}$ の置換基のうちの芳香族炭化水素基としては、炭素数6～30の単環、連結、もしくは縮環の芳香族炭化水素基であることが好ましい。このような芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

$R^1 \sim R^{16}$ の置換基のうちのヘテロ芳香族基としては、炭素数3～36の単環、連結、もしくは縮環のヘテロ芳香族基であることが好ましい。このようなヘテロ芳香族基としては、例えば、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基等が挙げられる。

$R^1 \sim R^{16}$ のいずれも、後述するL-Arで表される構造と同じになることはない。

$R^1 \sim R^{16}$ は、上記縮合環化合物が高いガラス転移温度を有するとともに、広いバンドギャップを有する観点から、水素原子であることが好ましい。

[0279] <L>

式(1-I V)において、Lは単結合、または置換もしくは無置換の2価の連結基を表す。Lは、式(1-I V)におけるジベンゾ[g, p]クリセン骨格と、後述するArとを繋ぐ2価基である。Lが単結合、置換基を有していてもよい炭素数6～30の単環、連結、もしくは縮環の芳香族炭化水素基、または置換基を有していてもよい炭素数3～36の単環、連結、もしくは縮環のヘテロ芳香族基であることが好ましく、単結合、置換基を有してい

てもよいフェニレン基、ビフェニレン基、テルフェニレン基、ナフチレン基、フルオレニレン基、トリフェニレニレン基、フェナントレニレン基、アントラセニレン基、ピレニレン基、ジベンゾフラニレン基、ジベンゾチオフェニレン基、ピリジレン基、またはピリミジレン基であることがより好ましい。

[0280] Lにおける置換基は、アルキル基、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基であることが好ましく、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基であることがより好ましい。

Lの置換基のうちのアルキル基としては、炭素数1～18の直鎖、分岐、または環状のアルキル基であることが好ましい。このようなアルキル基としては、例えば、メチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

Lの置換基のうちの芳香族炭化水素基としては、炭素数6～30の単環、連結、もしくは縮環の芳香族炭化水素基であることが好ましい。このような芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

Lの置換基のうちのヘテロ芳香族基としては、炭素数3～36の単環、連結、もしくは縮環のヘテロ芳香族基であることが好ましい。このようなヘテロ芳香族基としては、例えば、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基等が挙げられる。

Lは、単結合、無置換のフェニレン基、無置換のビフェニレン基、または無置換のピリジレン基であることが好ましい。

[0281] <Ar>

式(1-IV)において、Arは、置換基を有していてもよいジベンゾ[g, p]クリセニル基を表す。これらの中でも、置換基を有していてもよい2-ジベンゾ[g, p]クリセニル基、または置換基を有していてもよい3-ジベンゾ[g, p]クリセニル基が好ましい。

A rにおける置換基は、いずれも、アルキル基、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基であることが好ましく、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基であることがより好ましい。

[0282] A rの置換基のうちのアルキル基としては、炭素数1～18の直鎖、分岐、または環状のアルキル基であることが好ましい。このようなアルキル基としては、例えば、メチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

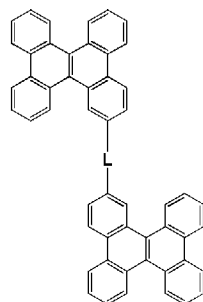
A rの置換基のうちの芳香族炭化水素基としては、炭素数6～30の単環、連結、もしくは縮環の芳香族炭化水素基であることが好ましい。このような芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。これらの中では、フェニル基が好ましい。

A rの置換基のうちのヘテロ芳香族基としては、炭素数3～36の単環、連結、もしくは縮環のヘテロ芳香族基であることが好ましい。このようなヘテロ芳香族基としては、例えば、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基等が挙げられる。

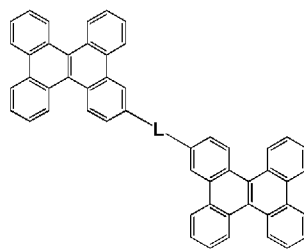
[0283] 式(1-IV)で表される縮合環化合物は、以下に示す式(2A-IV)、式(3A-IV)、および式(4A-IV)のいずれかであることが好ましい。

[0284]

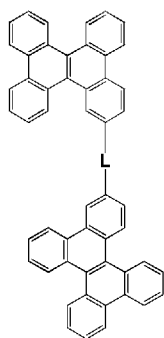
[化66]



式(2A-IV)



式(3A-IV)



式(4A-IV)

[0285] 式(2A-IV)、式(3A-IV)、および式(4A-IV)中、Lは単結合、または置換もしくは無置換の2価の連結基であり；式(2A)、式(3A)、および式(4A)の縮合環化合物は2,7-ナフチレン基を有しない。

[0286] 上記式(2A-IV)、式(3A-IV)、および式(4A-IV)におけるLの定義および好ましい範囲については前述の式(1-IV)と同じである。

[0287] 式(2A-IV)、式(3A-IV)、および式(4A-IV)で表される縮合環化合物のうち、原料の入手性の観点から、式(2A-IV)および式(3A-IV)で表される縮合環化合物が好ましく、ワイドバンドギャップを有する点で、式(2A-IV)で表される縮合環化合物が好ましい。ワイドバンドギャップを有する化合物の方が、固体状態における化合物自身の光吸収が短波長側に寄るため、後述する撮像素子用光電変換素子における光吸収をさらに妨げにくくなる、といった利点がある。

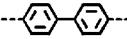
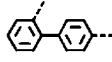
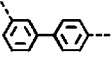
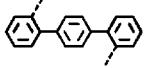
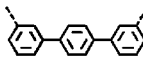
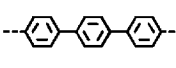
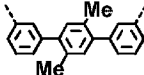
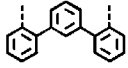
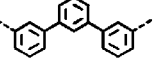
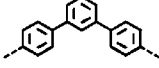
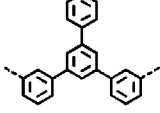
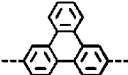
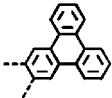
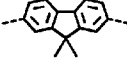
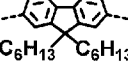
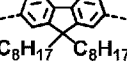
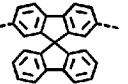
[0288] <縮合環化合物の好ましい具体例>

式 (1-IV) で表される縮合環化合物の具体例としては、式 (2A-IV)、式 (3A-IV) または式 (4A-IV) に示された L が、以下に示す表 A-3 および A-4 に示された基または単結合である、(2A-1) ~ (2A-60)、(3A-1) ~ (3A-60) または (4A-1) ~ (4A-60) の化合物、および下記式 (2B-1) ~ (2B-30)、(3B-1) ~ (3B-3) で表される縮合環化合物が挙げられる。

[0289] 表 A-3 および A-4 において、m は 1 ~ 60 いずれかの整数を示す。従って、例えば、(2A-1) という化合物の場合、式 (2A-IV) の骨格を有し、該骨格が有する L が単結合である (2A-1) の化合物を示している。なお、表中において破線は結合位置を表す。

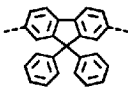
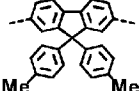
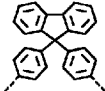
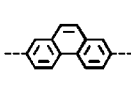
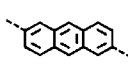
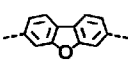
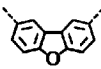
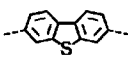
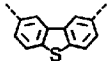
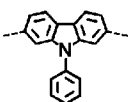
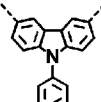
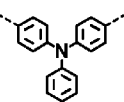
[0290]

[表A-3]

式	(2A-m)、(3A-m) または (4A-m)				
L	単結合				
m	1	2	3	4	5
L					
m	6	7	8	9	10
L					
m	11	12	13	14	15
L					
m	16	17	18	19	20
L					
m	21	22	23	24	25
L					
m	26	27	28	29	30

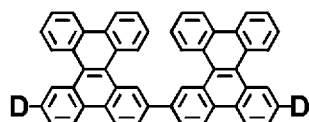
[0291]

[表A-4]

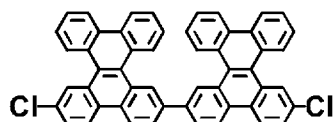
式	(2A-m)、(3A-m) または (4A-m)				
L					
m	31	32	33	34	35
L					
m	36	37	38	39	40
L					
m	41	42	43	44	45
L					
m	46	47	48	49	50
L					
m	51	52	53	54	55
L					
m	56	57	58	59	60

[0292]

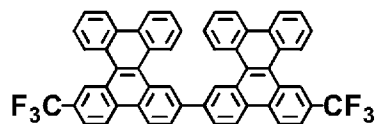
[化67]



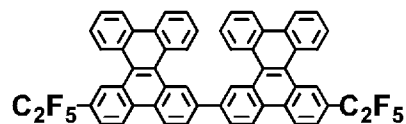
(2B-1)



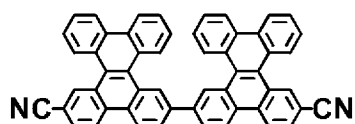
(2B-2)



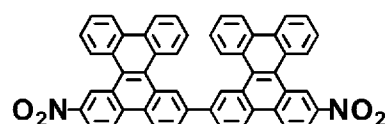
(2B-3)



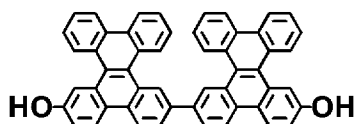
(2B-4)



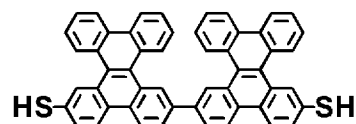
(2B-5)



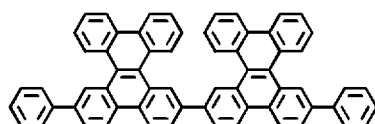
(2B-6)



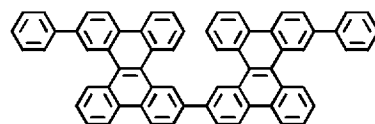
(2B-7)



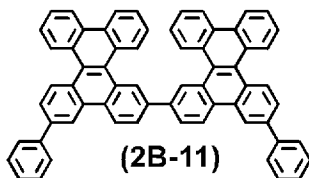
(2B-8)



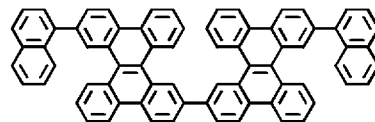
(2B-9)



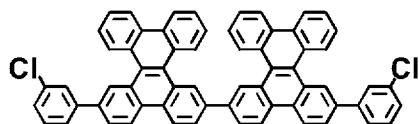
(2B-10)



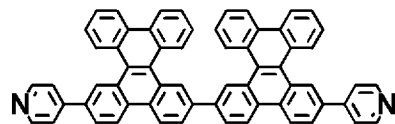
(2B-11)



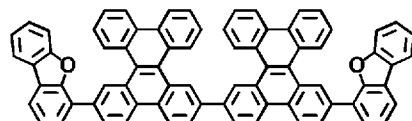
(2B-12)



(2B-13)



(2B-14)

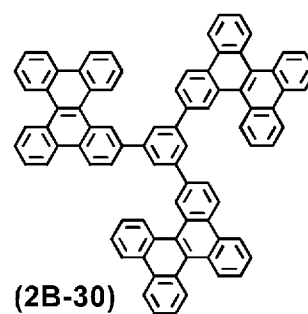
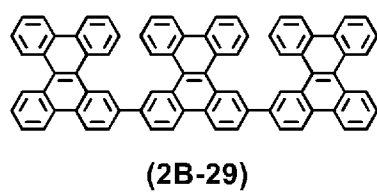
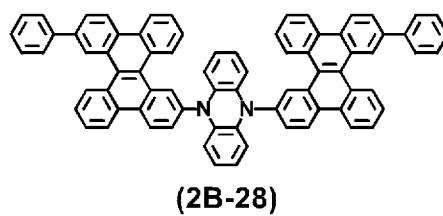
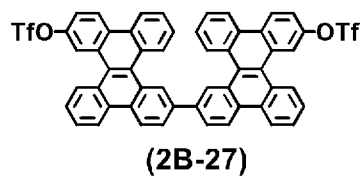
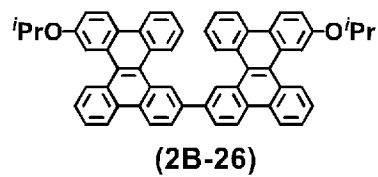
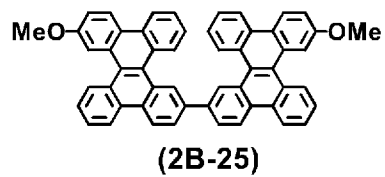
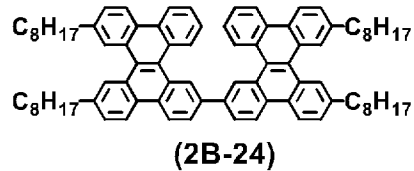
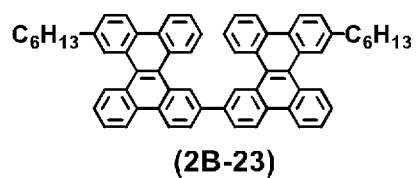
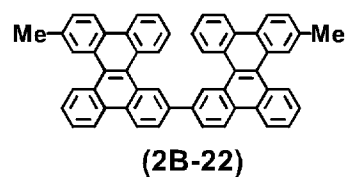
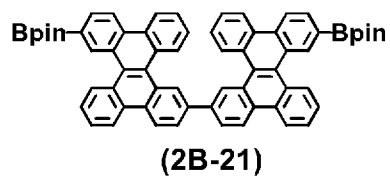
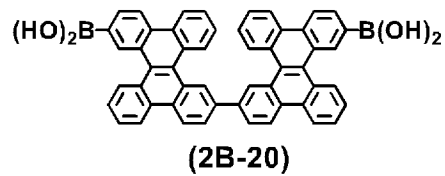
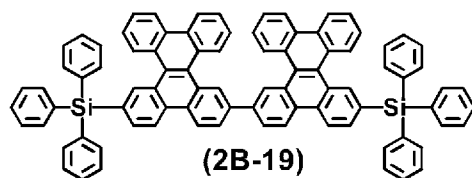
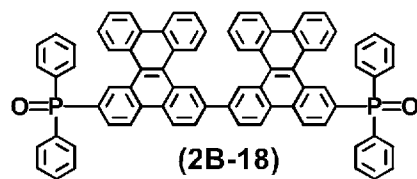
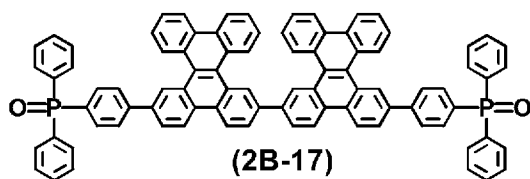


(2B-15)

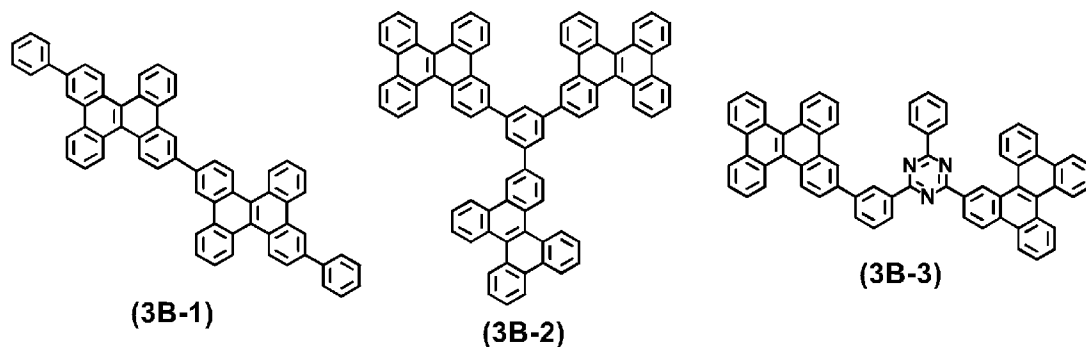


(2B-16)

[0293] [化68]



[0294] [化69]



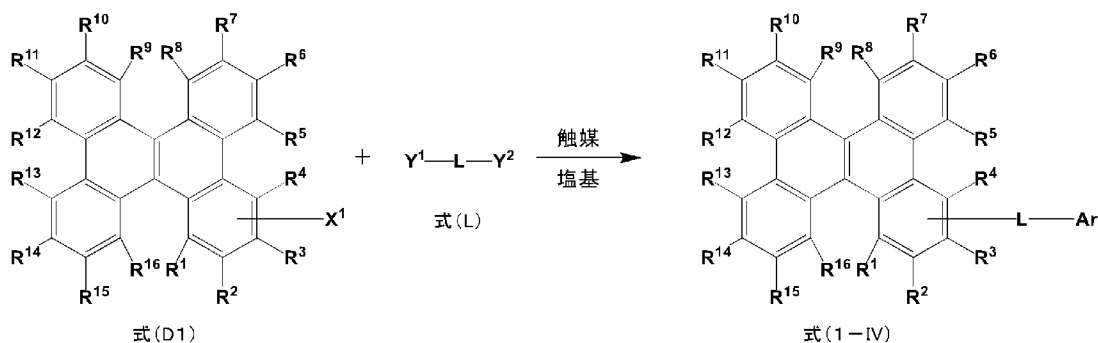
[0295] 上記式(2A-1)～(2A-60)、(3A-1)～(3A-60)、(4A-1)～(4A-60)、(2B-1)～(2B-30)、および(3B-1)～(3B-3)のいずれかで表される縮合環化合物としては、上記式(2A-1)～(2A-60)、および(3A-1)～(3A-60)であることが好ましく、(2A-1)～(2A-60)であることがさらに好ましい。

[0296] 式(1-IV)で表される縮合環化合物は、公知の方法によって、製造することができ、例えば以下の合成経路1～3のいずれかに示される方法で製造可能である。なお、合成経路1～3において、 $R^1 \sim R^{16}$ 、L、およびArの定義および置換基の好ましい範囲は前述と同じである。

[0297] <合成経路1>

下記式(D1)で表される化合物と、式(L)で表される化合物とを、パラジウム触媒存在下、必要に応じて塩基を用いてカップリング反応させ、式(1-IV)で表される縮合環化合物を得る。

[0298] [化70]

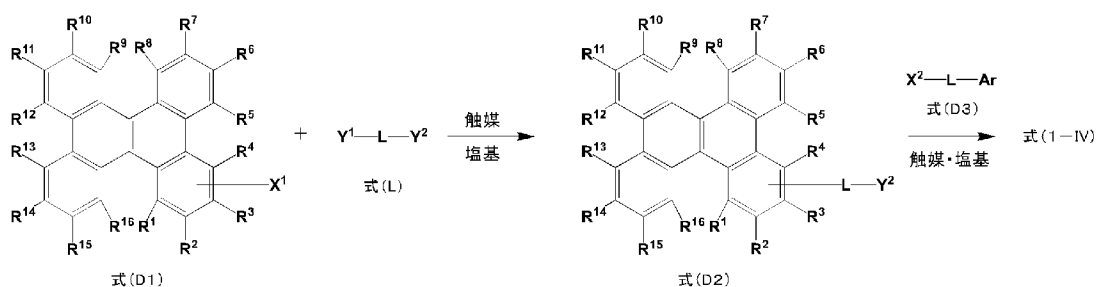


[0299] (式(D1)、および式(L)において、X1、Y1およびY2はハロゲン原子(塩素、臭素、もしくはヨウ素)、炭素数2~10の飽和炭化水素基を有していてもよいボロニル基、またはトリフルオロメチルスルホニルオキシ基を表す。ただし、X1がハロゲン原子、またはトリフルオロメチルスルホニルオキシ基の場合、Y1およびY2は炭素数2~10の飽和炭化水素基を有していてもよいボロニル基であり、X1が炭素数2~10の飽和炭化水素基を有していてもよいボロニル基の場合、Y1およびY2はハロゲン原子またはトリフルオロメチルスルホニルオキシ基である。)

[0300] <合成経路2>

下記式(D1)で表される化合物と、式(L)で表される化合物とを、パラジウム触媒存在下、必要に応じて塩基を用いてカップリング反応させ、式(D2)で表される化合物を得る。次いで、式(D2)で表される化合物と、式(D3)で表される化合物とを、パラジウム触媒存在下、必要に応じて塩基を用いてカップリング反応させ、式(1-IV)で表される縮合環化合物を得る。これらの反応は、それぞれ、独立に実施しても良いし、ワンポットで連続的に実施しても良い。

[0301] [化71]



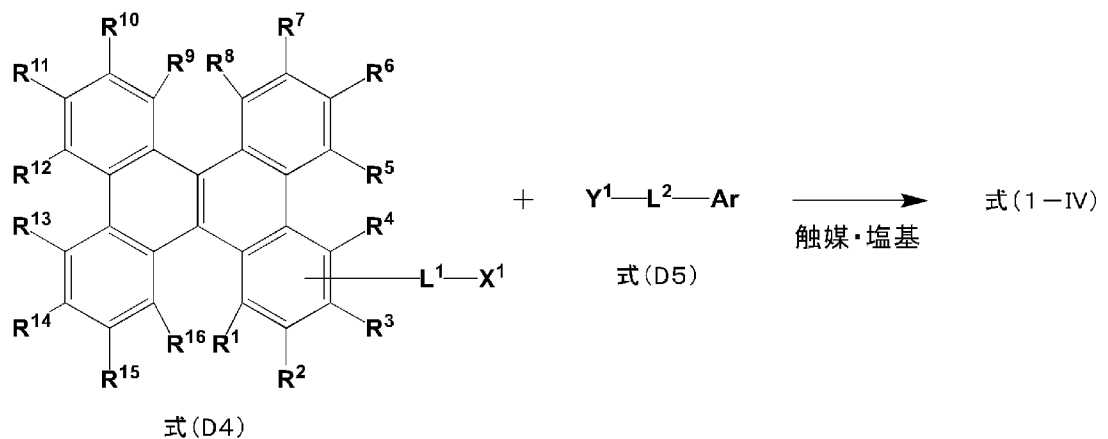
[0302] (式(D1)、(D2)、(D3)および式(L)において、X1、X2、Y1およびY2はハロゲン原子(塩素、臭素、もしくはヨウ素)、炭素数2~10の飽和炭化水素基を有していてもよいボロニル基、またはトリフルオロメチルスルホニルオキシ基を表す。ただし、X1がハロゲン原子またはトリフルオロメチルスルホニルオキシ基の場合、Y1およびY2は炭素数2~10の飽和炭化水素基を有していてもよいボロニル基であり、X1が炭素数

2～10の飽和炭化水素基を有していてもよいボロニル基の場合、Y1およびY2はハロゲン原子またはトリフルオロメチルスルホニルオキシ基である。）

[0303] <合成経路3>

下記式(D4)で表される化合物と、式(D5)で表される化合物とを、パラジウム触媒存在下、必要に応じて塩基を用いてカップリング反応させ、式(1-IV)で表される化合物を得る。

[0304] [化72]



[0305] (式(D4)および式(D5)において、L1およびL2は、それぞれ独立して、単結合、置換基を有していてもよい炭素数6～30の単環、連結、もしくは縮環の芳香族炭化水素基、または置換基を有していてもよい炭素数3～36の単環、連結、もしくは縮環のヘテロ芳香族基を表す。X1およびY1は、ハロゲン原子(塩素、臭素、もしくはヨウ素)、炭素数2～10の飽和炭化水素基を有していてもよいボロニル基、またはトリフルオロメチルスルホニルオキシ基を表す。ただし、X1がハロゲン原子またはトリフルオロメチルスルホニルオキシ基の場合、Y1は炭素数2～10の飽和炭化水素基を有していてもよいボロニル基であり、X1が炭素数2～10の飽和炭化水素基を有していてもよいボロニル基の場合、Y1はハロゲン原子またはトリフルオロメチルスルホニルオキシ基である。)

[0306] 本発明の一態様にかかる有機半導体素子用材料は、式(1-IV)で表さ

れる縮合環化合物を含む。

本発明の一態様にかかる有機半導体素子用電荷輸送材料は、縮合環化合物（ $1-I-V$ ）を含む。

本発明の一態様にかかる有機電界発光素子用電荷輸送材料は、縮合環化合物（ $1-I-V$ ）を含む。

本発明の一態様にかかる撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料は、縮合環化合物（ $1-I-V$ ）を含む。

縮合環化合物（ 1 ）を含む有機電界発光素子用電荷輸送材料は、電流効率または寿命に優れた有機電界発光素子の作製に資するものである。

[0307] <有機半導体素子用材料、有機半導体素子用電荷輸送材料>

縮合環化合物（ $1-I-V$ ）は、特に限定されるものではないが、例えば、有機半導体素子用材料として用いることができる。また、縮合環化合物（ $1-I-V$ ）は、例えば、有機半導体素子用電荷輸送材料として用いることができる。

[0308] <ホールオンリーデバイス>

本発明の一態様にかかるホールオンリーデバイスは、縮合環化合物（ $1-I-V$ ）を含む。

ホールオンリーデバイスの構成については特に限定されるものではないが、例えば、以下に示す（A i）～（A iii）の構成が挙げられる。

（A i）：下部電極／正孔輸送層／上部電極

（A ii）：下部電極／正孔注入層／正孔輸送層／上部電極

（A iii）：下部電極／正孔注入層／正孔輸送層／バッファ層／上部電極

以下、本発明の一態様にかかるホールオンリーデバイスを、上記（A iii）の構成を例に挙げて、図7を参照しながらより詳細に説明する。図7は、本発明の一態様にかかる縮合環化合物を含むホールオンリーデバイスの積層構成の一例を示す概略断面図である。

[0309] ホールオンリーデバイス100- $I-V$ は、基板1- $I-V$ 、下部電極2- $I-V$ 、正孔注入層3- $I-V$ 、正孔輸送層4- $I-V$ 、バッファ層5- $I-V$ 、およ

び上部電極 6-1V をこの順で備える。ただし、これらの層のうちの一部の層が省略されていてもよく、また逆に他の層が追加されていてもよい。例えば、正孔輸送層は、2 層から成る積層構造であってもよい。

[0310] [縮合環化合物 (1-1V) を含む層]

ホールオンリーデバイスは、下部電極 2-1V および上部電極 6-1V との間の層からなる群より選ばれる 1 層以上に縮合環化合物 (1-1V) を含む。したがって、図 7 に示される構成例において、ホールオンリーデバイス 100-1V は、正孔注入層 3-1V、正孔輸送層 4-1V、およびバッファ層 5-1V からなる群より選ばれる少なくとも 1 層に縮合環化合物 (1-1V) を含む。特に、正孔輸送層 4-1V が縮合環化合物 (1-1V) を含むことが好ましい。なお、以下においては、正孔輸送層 4-1V が縮合環化合物 (1-1V) を含む有機電界発光素子 100-1V について説明する。

[0311] [基板 1-1V]

基板 1-1V としては特に限定はなく、例えばガラス板、石英板、プラスチック板などが挙げられる。

[0312] [下部電極 2-1V]

下部電極 2-1V に用いられる材料としては、特に限定されるものではないが、例えば、インジウム-錫酸化物 (ITO; Indium Tin Oxide)、インジウム-亜鉛酸化物 (IZO; Indium Zinc Oxide)、酸化錫、アルミニウム・ドーパ型酸化錫、マグネシウム-インジウム酸化物、ニッケル-タングステン酸化物、その他の金属酸化物、窒化ガリウム等の金属窒化物、セレン化亜鉛等の金属セレン化物、硫化亜鉛等の金属硫化物、金、イリジウム、モリブデン、パラジウム、および白金などが挙げられる。

[0313] [正孔注入層 3-1V]

下部電極 2-1V と正孔輸送層 4-1V との間には、正孔注入層 3-1V が設けられている。

正孔注入層 3-1V は、下部電極 2-1V から正孔輸送層 4-1V への正孔の注入を促進する役割を有する。正孔注入層 3-1V は、一種または二種

以上の材料からなってもよい。

正孔注入層 3-1V は、上記縮合環化合物（1-1V）に加えてさらに従来公知の材料を含んでいてもよい。従来公知の正孔注入材料としては、酸化モリブデン、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサシアノ-1, 4, 5, 8, 9, 12-ヘキサアザトリフェニレン（HATCN）などが挙げられる。

[0314] [正孔輸送層 4-1V]

正孔注入層 3-1V とバッファ層 5-1V との間には、正孔輸送層 4-1V が設けられている。

正孔輸送層 4-1V は、正孔注入層 3-1V から運ばれた正孔を、バッファ層 5-1V へ輸送する役割を有する。正孔輸送層 3-1V は、前述したとおり、縮合環化合物（1-1V）を含むことが好ましい。

[0315] [バッファ層 5-1V]

正孔輸送層 4-1V と上部電極 6-1V との間には、バッファ層 5-1V が設けられている。

バッファ層 5-1V の役割は、特に限定されないが、隣接する正孔輸送層 4-1V と上部電極 6-1V との間の界面のコンタクトを改善する役割、および仕事関数を調整する役割などが挙げられる。従来公知のバッファ層としては、前述の HATCN などが挙げられる。

[0316] [上部電極 6-1V]

バッファ層 5-1V の上には上部電極 6-1V が設けられている。

上部電極 6-1V の材料としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／銅混合物、銀、マグネシウム／銀混合物、アルミニウム、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、金、希土類金属等が挙げられる。

[0317] [各層の形成方法]

以上説明した下部電極 2-1V、上部電極 6-1V を除く各層は、それぞ

れの層の材料（必要に応じて結着樹脂等の材料、溶剤と共に）を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB（Langmuir-Blodgett method）法等の公知の方法によって薄膜化することにより、形成することができる。

このようにして形成された各層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常は5 nm以上5 μ m以下の範囲である。

[0318] 下部電極2-1Vおよび上部電極6-1Vは、電極材料を蒸着やスパッタリング等の方法によって薄膜化することにより、形成することができる。蒸着やスパッタリングの際に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよく、蒸着やスパッタリング等によって薄膜を形成した後、フォトリソグラフィで所望の形状のパターンを形成してもよい。

下部電極2-1Vおよび上部電極6-1Vの膜厚は、1 μ m以下であることが好ましく、10 nm以上200 nm以下であることがより好ましい。

[0319] <有機電界発光素子用材料電荷輸送材料>

縮合環化合物（1-1V）は、特に限定されるものではないが、例えば、有機電界発光素子用材料として用いることができる。また、縮合環化合物（1-1V）は、例えば、有機電界発光素子用電荷輸送材料として用いることができる。

[0320] 本発明の一態様にかかる有機電界発光素子用材料は、式（1-1V）で表される縮合環化合物を含む。また、本発明の一態様にかかる有機電界発光素子用電荷輸送材料は、縮合環化合物（1-1V）を含む。縮合環化合物（1-1V）を含む有機電界発光素子用材料および有機電界発光素子用電荷輸送材料は、必要に応じて正孔、電子いずれも輸送することができ、電流効率または寿命に優れた有機電界発光素子の作製に資するものである。

[0321] <有機電界発光素子>

本発明の一態様にかかる有機電界発光素子は、縮合環化合物（1-1V）を含む。

有機電界発光素子の構成については特に限定されるものではないが、例えば、以下に示す（B i）～（B vi）の構成が挙げられる。

（B i）：陽極／発光層／陰極

（B ii）：陽極／正孔輸送層／発光層／陰極

（B iii）：陽極／発光層／電子輸送層／陰極

（B iv）：陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

（B v）：陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

（B vi）：陽極／正孔注入層／電荷発生層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

[0322] 以下、本発明の一態様にかかる有機電界発光素子を、上記（B vi）の構成を例に挙げて、図8を参照しながらより詳細に説明する。図8は、本発明の一態様にかかる縮合環化合物（1-1 V）を含む有機電界発光素子の積層構成の一例を示す概略断面図である。

なお、図8に示す有機電界発光素子は、いわゆるボトムエミッション型の素子構成を有したものであるが、本発明の一態様にかかる有機電界発光素子はボトムエミッション型の素子構成に限定されるものではない。すなわち、本発明の一態様にかかる有機電界発光素子は、トップエミッション型の素子構成であってもよく、その他の公知の素子構成であってもよい。

[0323] 有機電界発光素子200-1 Vは、基板101-1 V、陽極102-1 V、正孔注入層103-1 V、電荷発生層104-1 V、正孔輸送層105-1 V、発光層106-1 V、電子輸送層107-1 V、および陰極108-1 Vをこの順で備える。ただし、これらの層のうちの一部の層が省略されていてもよく、また逆に他の層が追加されていてもよい。例えば、電子輸送層107-1 Vと陰極108-1 Vとの間に電子注入層が設けられていてもよく、電荷発生層104-1 Vが省略され、正孔注入層103-1 V上に正孔輸送層105-1 Vが直接設けられていてもよい。また、例えば電子注入層の機能と電子輸送層の機能とを単一の層で併せ持つ電子注入・輸送層のよう

な、複数の層が有する機能を併せ持った単一の層を、当該複数の層の代わりに備えた構成であってもよい。さらに、例えば単層の正孔輸送層 105-ⅠV、単層の電子輸送層 107-ⅠVが、それぞれ複数層からなっているいてもよい。

[0324] [縮合環化合物 (1-ⅠV) を含む層]

有機電界発光素子は、陽極 102-ⅠVおよび陰極 108-ⅠVとの間の層からなる群より選ばれる 1層以上に上記式 (1-ⅠV) で示される縮合環化合物を含む。したがって、図 8 に示される構成例において有機電界発光素子 101-ⅠVは、正孔注入層 103-ⅠV、電荷発生層 104-ⅠV、正孔輸送層 105-ⅠV、発光層 106-ⅠV、電子輸送層 107-ⅠVからなる群より選ばれる少なくとも 1層に縮合環化合物 (1-ⅠV) を含む。特に、正孔輸送層 105-ⅠVまたは電子輸送層 107-ⅠVが縮合環化合物 (1-ⅠV) を含むことが好ましい。なお、縮合環化合物 (1-ⅠV) は、有機電界発光素子が備える複数の層に含まれていてもよい。例えば、陽極と正孔輸送層との間に正孔注入層が設けられている場合、正孔注入層が縮合環化合物 (1-ⅠV) を含んでいてもよく、電子輸送層と陰極との間に電子注入層が設けられている場合、電子注入層が縮合環化合物 (1-ⅠV) を含んでいてもよい。

[0325] なお、以下においては、正孔輸送層 105-ⅠVが縮合環化合物 (1-ⅠV) を含む有機電界発光素子 200-ⅠVについて説明する。

[0326] [基板 101-ⅠV]

基板としては特に限定はなく、例えばガラス板、石英板、プラスチック板などが挙げられる。また、基板 101-ⅠV側から発光が取り出される構成の場合、基板 101-ⅠVは光の波長に対して透明である。

光透過性を有するプラスチックフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボ

ネート（PC）、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）等からなるフィルム等が挙げられる。

[0327] [陽極102-IV]

基板101-IV上（正孔注入層103-IV側）には陽極102-IVが設けられている。

発光が陽極を通過して取り出される構成の有機電界発光素子の場合、陽極は当該発光を通すかまたは実質的に通す材料で形成される。

陽極102-IVに用いられる透明材料としては、特に限定されるものではないが、例えば、インジウム－錫酸化物（ITO；Indium Tin Oxide）、インジウム－亜鉛酸化物（IZO；Indium Zinc Oxide）、酸化錫、アルミニウム・ドーパ型酸化錫、マグネシウム－インジウム酸化物、ニッケル－タングステン酸化物、その他の金属酸化物、窒化ガリウム等の金属窒化物、セレン化亜鉛等の金属セレン化物、および硫化亜鉛等の金属硫化物などが挙げられる。

なお、陰極側のみから光を取り出す構成の有機電界発光素子の場合、陽極の透過特性は重要ではない。したがって、この場合の陽極に用いられる材料の一例としては、金、イリジウム、モリブデン、パラジウム、白金等が挙げられる。

陽極上には、バッファ層（電極界面層）を設けてもよい。

[0328] [正孔注入層103-IV、正孔輸送層105-IV]

陽極102-IVと後述する発光層106-IVとの間には、陽極102-IV側から、正孔注入層103-IV、後述する電荷発生層104-IV、正孔輸送層105-IVがこの順で設けられている。

正孔注入層、正孔輸送層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層、正孔輸送層を陽極と発光層との間に介在させることによって、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入される。

[0329] また、正孔注入層、正孔輸送層は、電子障壁性の層としても機能する。すなわち、陰極から注入され、電子注入層および／または電子輸送層から発光

層に輸送された電子は、発光層と正孔注入層および／または正孔輸送層との界面に存在する電子の障壁により、正孔注入層および／または正孔輸送層に漏れることが抑制される。その結果、該電子が発光層内の界面に累積され、電流効率が向上する等の効果をもたらし、発光性能の優れた有機電界発光素子が得られる。

[0330] 正孔注入層、正孔輸送層の材料としては、正孔注入性、正孔輸送性、電子障壁性の少なくともいずれかを有するものである。正孔注入層、正孔輸送層の材料は、有機物、無機物のいずれであってもよい。

[0331] 縮合環化合物（I-V）以外の、正孔注入層、正孔輸送層の材料の具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、導電性高分子オリゴマー（特にチオフェンオリゴマー）、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物などが挙げられる。これらの中でも、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物が好ましく、特に芳香族第三級アミン化合物が好ましい。

[0332] 芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物の具体例としては、N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノフェニル、N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス（3-メチルフェニル）-〔1, 1' -ビフェニル〕-4, 4' -ジアミン（TPD）、2, 2-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）プロパン、1, 1-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）シクロヘキサン、N, N, N', N' -テトラ-*p*-トリル-4, 4' -ジアミノビフェニル、1, 1-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）-4-フェニルシクロヘキサン、ビス（4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル）フェニルメタン、ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノ

フェニル) フェニルメタン、N, N' -ジフェニル-N, N' -ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4' -ジアミノビフェニル、N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' -ビス(ジフェニルアミノ) クオードリフェニル、N, N, N-トリ(p-トリル) アミン、4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-p-トリルアミノ) スチリル] スチルベン、4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル) ベンゼン、3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾール、N, N-ビス-(1, 1'-ビフェニル-4-イル)-3'-9-カルバゾリル-1, 1'-ビフェニル-4-イルアミン、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル(NPD)、4, 4', 4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ] トリフェニルアミン(MTDATA) などが挙げられる。

また、p型-Si、p型-SiCなどの無機化合物も正孔注入層の材料、正孔輸送層の材料の一例として挙げるができる。

正孔注入層、正孔輸送層は、一種または二種以上の材料からなる単層構造であってもよく、同一組成または異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

[0333] [電荷発生層104-IV]

正孔注入層103-IVと正孔輸送層105-IVとの間には、電荷発生層104-IVが設けられていてもよい。

電荷発生層の材料としては特に制限はないが、例えば、前述のHATCNが挙げられる。

電荷発生層は、一種または二種以上の材料からなる単層構造であってもよく、同一組成または異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

[0334] [発光層106-IV]

正孔輸送層105-IVと後述する電子輸送層107-IVとの間には、発光層106-IVが設けられている。

発光層の材料としては、燐光発光材料、蛍光発光材料、熱活性化遅延蛍光発光材料が挙げられる。発光層では電子・正孔対が再結合し、その結果として発光が生じる。

[0335] 発光層は、単一の低分子材料または単一のポリマー材料からなっているが、より一般的には、ゲスト化合物でドーピングされたホスト材料からなっている。発光は主としてドーパントから生じ、任意の色を有することができる。

[0336] ホスト材料としては、例えば、ビフェニル基、フルオレニル基、トリフェニルシリル基、カルバゾール基、ピレニル基、アントリル基を有する化合物が挙げられる。より具体的には、DPVBi(4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)-1,1'-ビフェニル)、BCzVBi(4,4'-ビス(9-エチル-3-カルバゾビニレン)-1,1'-ビフェニル)、TBADN(2-ターシャルブチル-9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセン)、ADN(9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセン)、CBP(4,4'-ビス(カルバゾール-9-イル)ビフェニル)、CDBP(4,4'-ビス(カルバゾール-9-イル)-2,2'-ジメチルビフェニル)、2-(9-フェニルカルバゾール-3-イル)-9-[4-(4-フェニルフェニルキナゾリン-2-イル)カルバゾール、9,10-ビス(ビフェニル)アントラセン等が挙げられる。

[0337] 蛍光ドーパントとしては、例えば、アントラセン、ピレン、テトラセン、キサントゲン、ペリレン、ルブレン、クマリン、ローダミン、キナクリドン、ジシアノメチレンピラン化合物、チオピラン化合物、ポリメチン化合物、ピリリウム、チアピリリウム化合物、フルオレン誘導体、ペリフランテン誘導体、インデノペリレン誘導体、ビス(アジニル)アミンホウ素化合物、ビス(アジニル)メタン化合物、カルボスチリル化合物、等が挙げられる。蛍光ドーパントはこれらから選ばれる2種以上を組み合わせたものであってもよい。

[0338] 燐光ドーパントとしては、例えば、イリジウム、白金、パラジウム、オス

ミウム等の遷移金属の有機金属錯体が挙げられる。

[0339] 蛍光ドーパント、燐光ドーパントの具体例としては、Alq₃（トリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム）、DPAVBi（4, 4'-ビス[4-（ジ-*p*-トリルアミノ）スチリル]ビフェニル）、ペリレン、ビス[2-（4-*n*-ヘキシルフェニル）キノリン]（アセチルアセトナート）イリジウム（III）、Ir（PPy）₃（トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム（III））、及びFIrPic（ビス（3, 5-ジフルオロ-2-（2-ピリジル）フェニル-（2-カルボキシピリジル）イリジウム（III）））等が挙げられる。

[0340] また、発光材料は発光層のみに含有されることに限定されるものではない。例えば、発光材料は、発光層に隣接した層（正孔輸送層105-IV、または電子輸送層107-IV）が含有していてもよい。これによってさらに有機電界発光素子の電流効率を高めることができる。

発光層は、一種または二種以上の材料からなる単層構造であってもよく、同一組成または異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

[0341] [電子輸送層107-IV]

発光層106-IVと後述する陰極108-IVとの間には、電子輸送層107-IVが設けられている。

電子輸送層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有する。電子輸送層を陰極と発光層との間に介在させることによって、電子がより低い電界で発光層に注入される。

[0342] また、電子輸送層は、縮合環化合物（I-IV）に加えてさらに従来公知の電子輸送材料を含んでいてもよい。従来公知の電子輸送材料としては、例えば、8-ヒドロキシキノリナートリチウム（Li₃q）、ビス（8-ヒドロキシキノリナート）亜鉛、ビス（8-ヒドロキシキノリナート）銅、ビス（8-ヒドロキシキノリナート）マンガン、トリス（8-ヒドロキシキノリナート）アルミニウム、トリス（2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート）アルミニウム、トリス（8-ヒドロキシキノリナート）ガリウム、ビス（1

0-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)-1-ナフトラートアルミニウム、またはビス(2-メチル-8-キノリナート)-2-ナフトラートガリウム、2-[3-(9-フェナントレニル)-5-(3-ピリジニル)フェニル]-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン、2-(4,''-ジ-2-ピリジニル[1,1':3',1''-テルフェニル]-5-イル)-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン、2-[3'-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)[1,1'-ビフェニル]-3-イル]-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン、2-[4-{4-(4'-シアノ-1,1'-ビフェニル-4-イル)-1-ナフチル}フェニル]-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン、BCP(2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン)、Bphen(4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン)、BAIq(ビス(2-メチル-8-キノリノラート)-4-(フェニルフェノラート)アルミニウム)、およびビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム)等が挙げられる。

[0343] 電子輸送層は、一種または二種以上の材料からなる単層構造であってもよく、同一組成または異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

電子輸送層が、発光層側を第一電子輸送層、陰極側を第二電子輸送層とする二層構造である場合、第一電子輸送層および第二電子輸送層のいずれかまたは両方が縮合環化合物(1)を含むことが好ましい。

[0344] [陰極108-IV]

電子輸送層107-IV上には陰極108-IVが設けられている。

陽極を通過した発光のみが取り出される構成の有機電界発光素子の場合、陰極は任意の導電性材料から形成することができる。

陰極の材料としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシ

ウム、リチウム、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。

陰極上（電子輸送層側）には、バッファ層（電極界面層）を設けてもよい。

[0345] [各層の形成方法]

有機電界発光素子 200-1V を作製する工程における各層の形成方法については、前述のホールオンリーデバイスにおける形成方法と同じものを適用することができる。

本発明の一態様にかかる有機電界発光素子は、照明用や露光光源のような一種のランプとして使用してもよいし、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、静止画像や動画像を直接視認するタイプの表示装置（ディスプレイ）として使用してもよい。動画再生用の表示装置として使用する場合は、駆動方式は単純マトリクス（パッシブマトリクス）方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでもよい。また、異なる発光色を有する本態様の有機電界発光素子を 2 種以上使用することにより、フルカラー表示装置を作製することが可能である。

[0346] <撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料>

縮合環化合物（1-1V）は、撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料として用いることができる。

すなわち、本実施形態の撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料は、本実施形態の式（1-1V）で表される縮合環化合物を含む。撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料としては、例えば、撮像素子用光電変換素子用正孔輸送材料が好ましい。

式（1-1V）で表される縮合環化合物を含む撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料を用いることにより、膜質が安定で、電荷輸送特性に優れた撮像素子用光電変換素子を作製することができる。

[0347] <撮像素子用光電変換素子>

本実施形態の撮像素子用光電変換素子は、前述した撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を含む。

撮像素子用光電変換素子の構成については特に限定されないが、例えば、以下に示す (i) ~ (v) の構成が挙げられる。

[0348] (i) 下部電極／光電変換層／上部電極

(i i) 下部電極／電子輸送層（正孔ブロッキング層）／光電変換層／上部電極

(i i i) 下部電極／光電変換層／正孔輸送層（電子ブロッキング層）／上部電極

(i v) 下部電極／電子輸送層（正孔ブロッキング層）／光電変換層／正孔輸送層（電子ブロッキング層）／上部電極

(v) 下部電極／電子輸送層（正孔ブロッキング層）／光電変換層／正孔輸送層（電子ブロッキング層）／バッファ層／上部電極

[0349] なお、バッファ層は、必要に応じて、他の名称または機能を有する層で置き換えても良い。他の名称または機能を有する層としては、例えば、正孔注入層、仕事関数調整層などが挙げられる。

撮像素子用光電変換素子は、電子輸送層（正孔ブロッキング層）、光電変換層、正孔輸送層（電子ブロッキング層）及びバッファ層からなる群より選択される少なくとも1層に撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を含んでいてよい。また、撮像素子用光電変換素子は、光電変換層及び／又は正孔輸送層（電子ブロッキング層）に撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を含むことが好ましく、正孔輸送層（電子ブロッキング層）に撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を含むことがより好ましい。なお、撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷

ブロッキング材料は、撮像素子用光電変換素子が備える複数の層に含まれていてもよい。

[0350] 以下、本実施形態にかかる撮像素子用光電変換素子を、上記（v）の構成を例に挙げて、図10を参照しながらより詳細に説明する。図10は、本実施形態にかかる撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を含む撮像素子用光電変換素子の積層構成の一例を示す概略断面図である。

[0351] 図10の撮像素子用光電変換素子300-1Vは、基板201-1V、下部電極202-1V、電子輸送層（正孔ブロッキング層）203-1V、光電変換層204-1V、正孔輸送層（電子ブロッキング層）205-1V、バッファ層206-1V、及び上部電極207-1Vをこの順で備える。なお、本実施形態の撮像素子用光電変換素子は、これらの層のうちの一部の層が省略されていてもよく、他の層が追加されていてもよい。

[0352] 撮像素子用光電変換素子300-1Vでは、透明な下部電極202-1Vの下方から、光が入射する。また、撮像素子用光電変換素子300-1Vは、光電変換層204-1Vで発生した電荷（正孔及び電子）のうち、電子が下部電極202-1Vに移動し、正孔が上部電極207-1Vに移動するように、電圧が印加される。すなわち、撮像素子用光電変換素子300-1Vは、下部電極202-1Vを電子捕集電極とし、上部電極207-1Vを正孔捕集電極としている。

[0353] [撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料を含む層]

撮像素子用光電変換素子300-1Vは、電子輸送層（正孔ブロッキング層）203-1V、光電変換層204-1V、正孔輸送層（電子ブロッキング層）205-1V及びバッファ層206-1Vからなる群より選択される少なくとも1層に撮像素子用光電変換素子用材料を含む。撮像素子用光電変換素子300-1Vは、光電変換層204-1V及び／又は正孔輸送層（電子ブロッキング層）205-1Vに撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を含むことが好まし

く、正孔輸送層（電子ブロッキング層）205-1Vに撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を含むことがより好ましい。なお、撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料は、撮像素子用光電変換素子300-1Vが備える複数の層に含まれていてもよい。

[0354] 以下、正孔輸送層（電子ブロッキング層）205-1Vが撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を含む撮像素子用光電変換素子300-1Vについて説明する。

[0355] [基板201-1V]

基板としては特に限定はなく、例えばガラス板、石英板、プラスチック板等が挙げられる。基板201-1V側から光が入射する構成の場合、基板201-1Vは光の波長に対して高い透過性（例えば、透過率80%以上、好ましくは透過率90%以上）を有することが好ましい。

[0356] [下部電極202-1V]

基板201-1V上には下部電極202-1Vが設けられている。

光が下部電極202-1Vを通過して、光電変換層に入射する構成の撮像素子用光電変換素子の場合、下部電極202-1Vは入射する光の波長に対して高い透過性（例えば、透過率80%以上、好ましくは透過率90%以上）を有することが好ましい。

[0357] 下部電極202-1Vに用いられる透明材料としては、特に限定されない。光透過性に優れる観点からは、下部電極202-1Vを構成する材料は、例えば、インジウム－錫酸化物（ITO; Indium Tin Oxide）、インジウム－亜鉛酸化物（IZO; Indium Zinc Oxide）、酸化錫、アルミニウム・ドーパ型酸化錫、マグネシウム－インジウム酸化物、ニッケル－タングステン酸化物、その他の金属酸化物、窒化ガリウム等の金属窒化物、セレン化亜鉛等の金属セレン化物、硫化亜鉛等の金属硫化物等であってよい。

[0358] なお、上部電極207-1V側のみから光が光電変換層に入射する構成の

撮像素子用光電変換素子の場合、下部電極 202-1V の透過特性は重要ではない。したがって、この場合の下部電極 202-1V に用いられる材料の一例としては、金、イリジウム、モリブデン、パラジウム、白金等であってよい。

[0359] [電子輸送層（正孔ブロッキング層）203-1V]

下部電極 202-1V と光電変換層 204-1V との間には、電子輸送層（正孔ブロッキング層）203-1V が設けられている。

[0360] 電子輸送層（正孔ブロッキング層）203-1V は、光電変換層 204-1V で発生した電子を下部電極 202-1V へ輸送する役割と、光電変換層 204-1V で発生した正孔が下部電極 202-1V へ移動するのをブロックする役割とを有する。

[0361] 電子輸送層（正孔ブロッキング層）203-1V は、一種又は二種以上の材料からなる単層構造であってもよく、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。電子輸送層（正孔ブロッキング層）203-1V は、例えば、正孔ブロッキング性に特化した材料からなる光電変換層 204-1V と隣接する層と、電子輸送性に特化した材料からなる下部電極 202-1V に隣接する層と、を含む 2 層構造であってよい。

[0362] 電子輸送層（正孔ブロッキング層）203-1V は、従来公知の電子輸送材料を含有する層であってよい。従来公知の電子輸送材料としては、例えば、ビス（8-ヒドロキシキノリナート）マンガン、トリス（8-ヒドロキシキノリナート）アルミニウム、トリス（2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート）アルミニウム、BCP（2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン）、Bphen（4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン）、BAIq（ビス（2-メチル-8-キノリノラート）-4-（フェニルフェノラート）アルミニウム）、4,6-ビス（3,5-ジ（ピリジン-4-イル）フェニル）-2-メチルピリミジン、N,N'-ジフェニル-1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド、および N,N'-ジ（4-ピリジル）-1,4,5,8-ナフタレンテトラ

カルボン酸ジイミド等が挙げられる。

[0363] [光電変換層 204-I V]

電子輸送層（正孔ブロッキング層）203-I Vと後述する正孔輸送層（電子ブロッキング層）205-I Vとの間には、光電変換層 204-I Vが設けられている。光電変換層 204-I Vは、光電変換機能を有する材料を含む。

[0364] 光電変換層 204-I Vは、一種または二種以上の材料からなる単層構造であってもよく、同一組成または異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

一種の材料からなる単層構造の光電変換層としては、例えば、クマリンおよびその誘導体、キナクリドンおよびその誘導体、フタロシアニンおよびその誘導体等の材料からなる光電変換層が挙げられる。

二種の材料からなる単層構造である光電変換層としては、例えば、(i) クマリンおよびその誘導体、キナクリドンおよびその誘導体、フタロシアニンおよびその誘導体からなる群より選択される第一の材料と、(ii) フラレーンおよびその誘導体からなる群より選択される第二の材料とを含む光電変換層が挙げられる。当該光電変換層は、(iii) 正孔輸送材料を更に含んでいてもよい。これらの材料からなる光電変換層 204-I Vは、例えば、各材料の粉末を混合した混合粉末を用いた蒸着により形成してもよく、任意の割合で各材料を共蒸着することで形成してもよい。

[0365] (i) クマリン誘導体の具体例としては、クマリン6、クマリン30等が挙げられる。キナクリドン誘導体の具体例としては、N, N-ジメチルキナクリドン等が挙げられる。フタロシアニン誘導体の具体例としては、ホウ素サブフタロシアニクロリド、ホウ素サブナフタロシアニクロリド (Sub NC) 等が挙げられる。

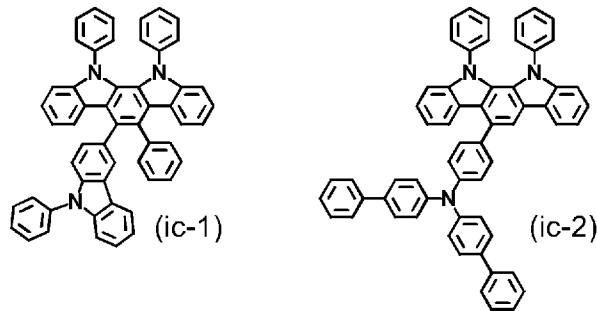
(ii) フラレーンおよびその誘導体の具体例としては、[60] フラレーン、[70] フラレーン、[6, 6]-フェニルーC61-酪酸メチル ([60] PCBM) 等が挙げられる。

(i i i) 正孔輸送材料は、公知の正孔輸送材料であってよい。正孔輸送材料としては、例えば、芳香族第三級アミン化合物、ナフタレン化合物、アントラセン化合物、テトラセン化合物、ペンタセン化合物、フェナントレン化合物、ピレン化合物、ペリレン化合物、フルオレン化合物、カルバゾール化合物、インドール化合物、ピロール化合物、ピセン化合物、チオフェン化合物、ベンゾトリフラン化合物、ベンゾトリチオフェン化合物、ナフトジチオフェン化合物、ナフトチエノチオフェン化合物、ベンゾジフラン化合物、ベンゾジチオフェン化合物、ベンゾチオフェン化合物、ナフトビスベンゾチオフェン化合物、クリセノジチオフェン化合物、ベンゾチエノベンゾチオフェン化合物、インドロカルバゾール化合物等が挙げられる。これらの中でも、フルオレン化合物、ナフトジチオフェン化合物、ナフトチエノチオフェン化合物、ベンゾジフラン化合物、ベンゾチオフェン化合物、ナフトビスベンゾチオフェン化合物、クリセノジチオフェン化合物、ベンゾチエノベンゾチオフェン化合物、インドロカルバゾール化合物等が好ましく、フルオレン化合物、クリセノジチオフェン化合物、ベンゾチエノベンゾチオフェン化合物、インドロカルバゾール化合物がより好ましい。

[0366] 正孔輸送材料の具体例としては、9, 9' - (9, 9' - スピロビ [9H-フルオレン] - 2, 7' - ジイル) ビス [9H-カルバゾール]、2, 7-ジフェニル [1] ベンゾチエノ [3, 2-b] [1] ベンゾチオフェン (DiPh-BTBT)、ベンゾ [1, 2-b : 3, 4-b' : 5, 6-b'] トリフラン化合物、ベンゾ [1, 2-b : 3, 4-b' : 5, 6-b'] トリチオフェン化合物、ナフト [1, 2-b : 5, 6-b'] ジチオフェン、ナフト [2, 3-b] ナフト [2', 3' : 4, 5] チエノ [2, 3-d] チオフェン、ベンゾ [1, 2-b : 4, 5-b'] ジフラン、ベンゾ [1, 2-b : 4, 5-b'] ジチオフェン、ベンゾ [1, 2-b : 4, 5-b'] ビス [1] ベンゾチオフェン、ナフト [1, 2-b : 5, 6-b'] ビス [1] ベンゾチオフェン、クリセノ [1, 2-b : 8, 7-b'] ジチオフェン、[1] ベンゾチエノ [3, 2-b] [1] ベンゾチオフェン、

下記式（ic-1）で表される化合物、下記式（ic-2）で表される化合物等が挙げられる。

[0367] [化73]



[0368] なお、上述の光電変換機能を有する材料は、光電変換層 204-I V のみに含有されていてもよく、光電変換層 204-I V 以外の層にも含有されていてもよい。例えば、光電変換層 204-I V に隣接した層（電子輸送層（正孔ブロッキング層）203-I V、正孔輸送層（電子ブロッキング層）205-I V）は、光電変換機能を有する材料を含有していてもよい。

[0369] [正孔輸送層（電子ブロッキング層）205-I V]

光電変換層 204-I V と後述するバッファ層 206-I V との間には、正孔輸送層（電子ブロッキング層）205-I V が設けられている。

[0370] 正孔輸送層（電子ブロッキング層）205-I V は、光電変換層 204-I V で発生した正孔を上部電極 207-I V 側へ輸送する役割と、光電変換層 204-I V で発生した電子が上部電極 207-I V 側へ移動するのをブロックする役割とを有する。正孔輸送層（電子ブロッキング層）205-I V は、上述の撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を含むことが好ましい。

[0371] 正孔輸送層（電子ブロッキング層）205-I V は、一種又は二種以上の材料からなる単層構造であってもよく、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。正孔輸送層（電子ブロッキング層）205-I V は、例えば、電子ブロッキング性に特化した材料からなる光電変換層 204-I V と隣接する層と、正孔輸送性に特化した材料からなるバッファ層

206-I Vに隣接する層と、を含む2層構造であってよい。

[0372] 正孔輸送層（電子ブロッキング層）205-I Vは、上述の撮像素子用光電変換素子用材料に加えて、更に、従来公知の正孔輸送材料を含んでいてもよい。従来公知の正孔輸送材料の好ましい化合物及び具体例としては、光電変換層204-I Vの項目に記載した正孔輸送材料と同じものが挙げられる。

[0373] [バッファ層206-I V]

正孔輸送層（電子ブロッキング層）205-I Vと後述する上部電極207-I Vとの間には、バッファ層206-I Vが設けられている。バッファ層206-I Vは、上部電極207-I Vをスパッタリング法により形成する場合、スパッタリング時の有機層（例えば正孔輸送層（電子ブロッキング層）205-I V）へのダメージを低減する役割がある。また、バッファ層206-I Vの仕事関数を調整することで、正孔輸送層（電子ブロッキング層）205-I Vから正孔を効率よく受容する役割もあり、正孔注入層又は仕事関数調整層とも呼ばれる。

[0374] バッファ層206-I Vを構成する材料は公知の材料であってよく、例えば、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物（NTCDA）、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサシアノ-1, 4, 5, 8, 9, 12-ヘキサアザトリフェニレン（HATCN）等であってよい。

[0375] [上部電極207-I V]

バッファ層206-I V上には上部電極207-I Vが設けられている。

上部電極207-I Vの材料は特に限定されず、例えば、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／銅混合物、銀、マグネシウム／銀混合物、アルミニウム、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属等であってよい。

[0376] [各層の形成方法]

下部電極 202-1V および上部電極 207-1V 以外の各層は、それぞれの層の材料（必要に応じて更に結着樹脂等の材料、溶剤等）を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB (Langmuir-Blodgett method) 法等の公知の方法によって薄膜化することにより、形成することができる。

下部電極 202-1V 及び上部電極 207-1V 以外の各層の厚さは特に限定されず、状況に応じて適宜選択することができる。下部電極 202-1V 及び上部電極 207-1V 以外の各層の厚さは、通常は 5 nm 以上 5 μ m 以下の範囲である。

[0377] 下部電極 202-1V および上部電極 207-1V は、電極材料を蒸着、スパッタリング等の方法によって薄膜化することにより、形成することができる。

下部電極 202-1V 及び上部電極 207-1V はパターンを有する場合、例えば、所望の形状のマスクを介してパターンを形成できる。また、蒸着、スパッタリング等によって薄膜を形成した後、フォトリソグラフィーで所望の形状のパターンを形成してもよい。

[0378] 下部電極 202-1V および上部電極 207-1V の膜厚は、1 μ m 以下であってよく、10 nm 以上 200 nm 以下であることが好ましい。

[0379] 下部電極 202-1V および上部電極 207-1V は、必要に応じてそれぞれを構成する材料を入れ替えても良い（逆型構造とも呼ばれる）。このような構造の場合、光は上部電極 207-1V を通過して、光電変換層 204-1V に入射する構成の撮像素子用光電変換素子となる。

[0380] 本実施形態にかかる光電変換素子を備えた撮像素子は、例えば、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ等の撮像素子、および、携帯電話等に内蔵された撮像素子等に適用することができる。

以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

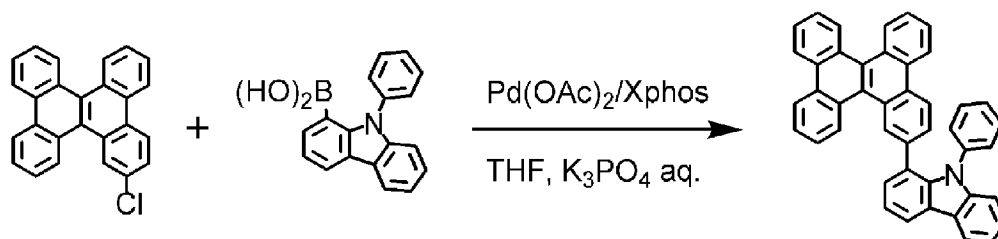
実施例

[0381] 以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定して解釈されるものではない。

[0382] ≪縮合環化合物－Ⅰの合成実施例および素子実施例≫

[0383] [合成実施例－Ⅰ：化合物（A 1－Ⅰ）の合成]

[化74]



[0384] 窒素気流下、100 mLのニ口フラスコに、2-クロロジベンゾ [g, p] クリセン (1.16 g, 3.20 mmol)、(9-フェニル-9H-カルバゾール-1-イル) ボロン酸 (1.01 g, 3.52 mmol)、酢酸パラジウム (14.4 mg, 0.064 mmol)、Xphos (61.0 mg, 0.13 mmol)、テトラヒドロフラン (32 mL)、および濃度 2 M のリン酸カリウム水溶液 (5 mL) を加え、70℃で24時間攪拌した。室温まで冷却後、エタノールを加えて析出した固体をろ過で回収した。得られた固体を再沈殿 (酢酸エチル／メタノール) することで、化合物 (A 1-Ⅰ) の薄黄色粉末を1.40 g (2.46 mmol) 得た (収率76.9%, HPLC純度95.0%)。化合物 (A 1-Ⅰ) の昇華温度は320℃であり、昇華品の化合物 (A 1-Ⅰ) はガラス状であることを確認した。

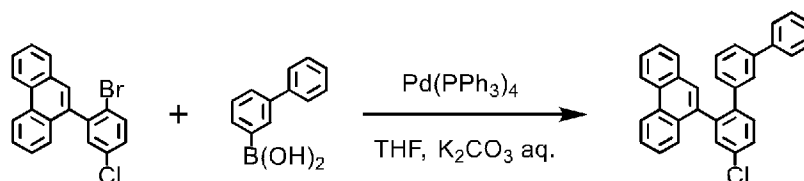
化合物の同定は¹H-NMR測定により行った。

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 8.78 (td, 2H), 8.70 (d, 2H), 8.62 (dd, 1H), 8.42 (d, 1H), 8.40 (d, 1H), 8.27-8.25 (m, 2H), 8.19 (dd, 1H), 7.78-7.44 (m, 11H), 7.33-7.25 (m, 2H), 7.18 (dd, 1H), 6.66 (d, 2H)

[0385] [合成実施例－Ⅱ：化合物 (A 1-46) の合成]

(9-[4-クロロ-1, 1' : 3', 1' '-ターフェニル]-2-イル-フェナントレンの合成)

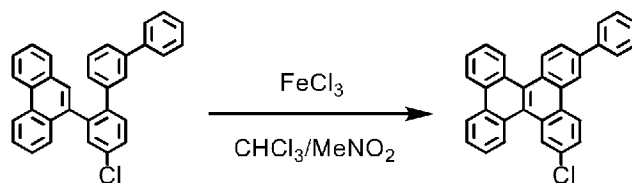
[化75]



[0386] 窒素気流下、1 Lの三口フラスコに、9-(2-ブロモ-5-クロロフェニル)フェナントレン(18.4 g, 50.0 mmol), [1, 1'-ビフェニル]-3-イル-ボロン酸(10.9 g, 55.0 mmol), テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)(1.16 g, 1.00 mmol), テトラヒドロフラン(250 mL), および濃度2 Mの炭酸カリウム水溶液(40 mL)を加え、70℃で24時間攪拌した。室温まで冷却後、水層と有機層を分液し、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で濃縮した。濃縮物にアセトンおよびメタノールを加えて析出した固体をろ過で回収し、9-[4-クロロ-1, 1' : 3', 1' '-ターフェニル]-2-イル-フェナントレンの無色固体を20.4 g(46.2 mmol)得た(収率84.0%, HPLC純度96.5%)。

[0387] (2-クロロ-6-フェニルジベンゾ[g, p]クリセンの合成)

[化76]



[0388] 窒素気流下、1 Lの三口フラスコに、合成例-1で得た9-[4-クロロ-1, 1' : 3', 1' '-ターフェニル]-2-イル-フェナントレン(17.2 g, 39.2 mmol), クロロホルム(400 mL), ニトロメタン(40 mL)を加え、0℃へ冷却した後、無水塩化鉄(III)38.

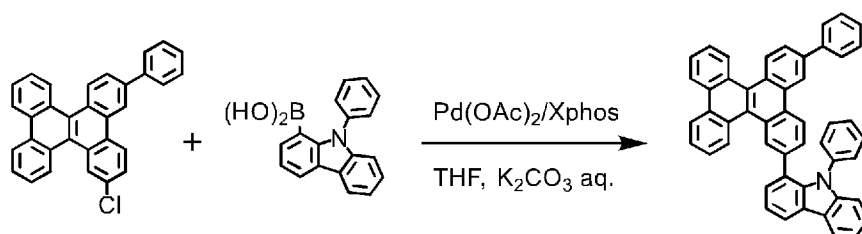
7 g (23.9 mmol) を加え、0℃で30分間攪拌した。次いで、反応溶液にメタノール400 mL および純水400 mL を添加し、室温で攪拌した。水層と有機層を分液し、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で濃縮した。濃縮物を再結晶（酢酸エチル）することで、2-クロロ-6-フェニルジベンゾ[g,p]クリセンの薄黄色粉末を7.55 g (17.2 mmol) 得た（収率42.6%, HPLC純度99.4%）

化合物の同定は¹H-NMR測定により行った。

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 8.83 (d, 1H), 8.75–8.68 (m, 6H), 8.64 (dd, 1H), 7.88 (dd, 1H), 7.83 (d, 2H), 7.74–7.63 (m, 5H), 7.56 (t, 2H), 7.45 (t, 1H)

[0389] (化合物(A1-46)の合成)

[化77]



[0390] 窒素気流下、100 mL の二口フラスコに、2-クロロ-6-フェニルジベンゾ[g,p]クリセン (1.70 g, 3.87 mmol)、(9-フェニル-9H-カルバゾール-1-イル) ボロン酸 (1.22 g, 4.25 mmol)、酢酸パラジウム (17.3 mg, 0.077 mmol)、Xphos (73.6 mg, 0.15 mmol)、テトラヒドロフラン (20 mL)、および濃度 2 M の炭酸カリウム水溶液 (2.5 mL) を加え、70℃で12時間攪拌した。室温まで冷却後、エタノールを加えて析出した固体をろ過で回収した。得られた固体を再結晶（トルエン）することで、化合物(A1-46)の薄黄色粉末を1.83 g (2.83 mmol) 得た（収率73.2%, HPLC純度98.8%）。化合物(A1-46)の昇華温度は340℃であり、昇華品の化合物(A1-46)はガラス状であることを確認し

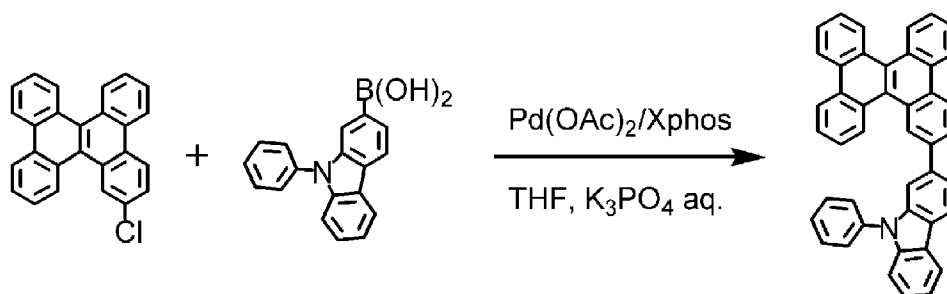
た。

化合物の同定は ^1H -NMR測定により行った。

^1H -NMR (CDCl_3) δ (ppm) : 8.82–8.77 (m, 3H), 8.75 (d, 1H), 8.70 (d, 1H), 8.49 (d, 1H), 8.41 (d, 1H), 8.26–8.24 (m, 2H), 8.18 (dd, 1H), 7.91–7.85 (m, 3H), 7.79–7.73 (m, 2H), 7.64–7.44 (m, 10H), 7.32–7.24 (m, 2H), 7.07 (dd, 1H), 6.66 (d, 2H), 6.17 (t, 1H)

[0391] [合成実施例－3：化合物（A2－1）の合成]

[化78]



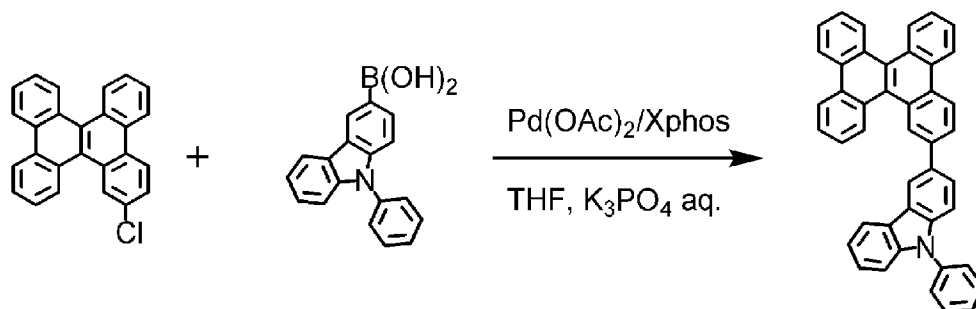
[0392] 窒素気流下、200 mLの三口フラスコに、2-クロロジベンゾ [g, p] クリセン (1.5 g, 4.1 mmol)、(9-フェニル-9H-カルバゾール-2-イル) ボロン酸 (1.4 g, 5.0 mmol)、酢酸パラジウム (19 mg, 0.083 mmol)、Xphos (79 mg, 0.17 mmol)、テトラヒドロフラン (41 mL)、および濃度 2 M のリン酸カリウム水溶液 (6.2 mL) を加え、70℃で16時間攪拌した。室温まで冷却後、エタノールを加えて析出した固体をろ過で回収した。得られた固体を再結晶 (トルエン) することで、化合物 (A2－1) の白色粉末を 1.51 g (2.65 mmol) 得た (収率 64.6%, HPLC 純度 99.6%)。化合物 (A2－1) の昇華温度は 320℃であり、昇華品の化合物 (A2－1) はガラス状であることを確認した。

化合物の同定は ^1H -NMR測定により行った。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) : 8.98 (d, 1H), 8.78–8.71 (m, 7H), 8.24 (d, 1H), 8.18 (d, 1H), 7.98 (dd, 1H), 7.77 (s, 1H), 7.72–7.62 (m, 10H), 7.58–7.50 (m, 2H), 7.43 (d, 2H), 7.33–7.29 (m, 1H)

[0393] [合成実施例－４：化合物（Ａ３－１）の合成]

[化79]



[0394] 窒素気流下、200 mLの三口フラスコに、2-クロロジベンゾ [g, p] クリセン (1.5 g, 4.1 mmol)、(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル) ボロン酸 (1.4 g, 5.0 mmol)、酢酸パラジウム (19 mg, 0.083 mmol)、Xphos (79 mg, 0.17 mmol)、テトラヒドロフラン (41 mL)、および濃度 2 M のリン酸カリウム水溶液 (6.2 mL) を加え、70℃で10時間攪拌した。室温まで冷却後、エタノールを加えて析出した固体をろ過で回収した。得られた固体を再結晶 (トルエン) することで、化合物 (A3-1) の白色粉末を1.20 g (2.11 mmol) 得た (収率 51.4%, HPLC 純度 99.8%)。化合物 (A3-1) の昇華温度は 320℃であり、昇華品の化合物 (A3-1) はガラス状であることを確認した。

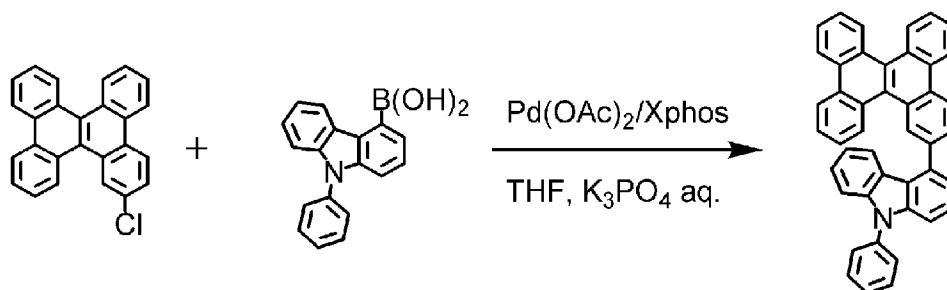
化合物の同定は $^1\text{H-NMR}$ 測定により行った。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) : 9.04 (d, 1H), 8.85 (dd, 1H), 8.82 (d, 1H), 8.77–8.72 (m, 5H), 8.48 (d, 1H), 8.21 (d, 1H), 8.08 (dd, 1H)

), 7.81 (dd, 1H), 7.73–7.60 (m, 10H), 7.53–7.47 (m, 2H), 7.44 (d, 2H), 7.35–7.29 (m, 1H)

[0395] [合成実施例－5：化合物（A4－1）の合成]

[化80]



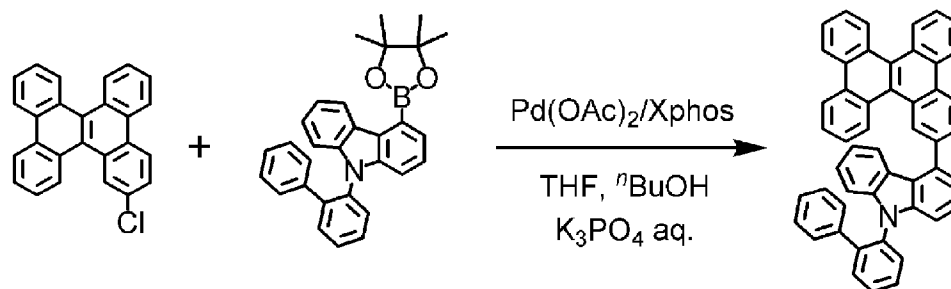
[0396] 窒素気流下、200 mLの三口フラスコに、2-クロロジベンゾ [g, p] クリセン (1.5 g, 4.1 mmol)、(9-フェニル-9H-カルバゾール-2-イル) ボロン酸 (1.4 g, 5.0 mmol)、酢酸パラジウム (19 mg, 0.083 mmol)、Xphos (79 mg, 0.17 mmol)、テトラヒドロフラン (41 mL)、および濃度 2 M のリン酸カリウム水溶液 (6.2 mL) を加え、70℃で16時間攪拌した。室温まで冷却後、エタノールを加えて析出した固体をろ過で回収した。得られた固体を再結晶 (トルエン) することで、化合物 (A4－1) の白色粉末を 1.12 g (1.97 mmol) 得た (収率 46.9%, HPLC 純度 99.9%)。化合物 (A4－1) の昇華温度は 320℃であり、昇華品の化合物 (A4－1) はガラス状であることを確認した。

化合物の同定は¹H-NMR測定により行った。

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 8.96 (d, 1H), 8.89 (d, 1H), 8.84 (d, 1H), 8.78–8.69 (m, 4H), 8.68 (d, 1H), 8.03 (dd, 1H), 7.77–7.58 (m, 10H), 7.53–7.32 (m, 6H), 7.22 (dd, 1H), 7.00 (td, 1H)

[0397] [合成実施例－6：化合物（A4－4）の合成]

[化81]



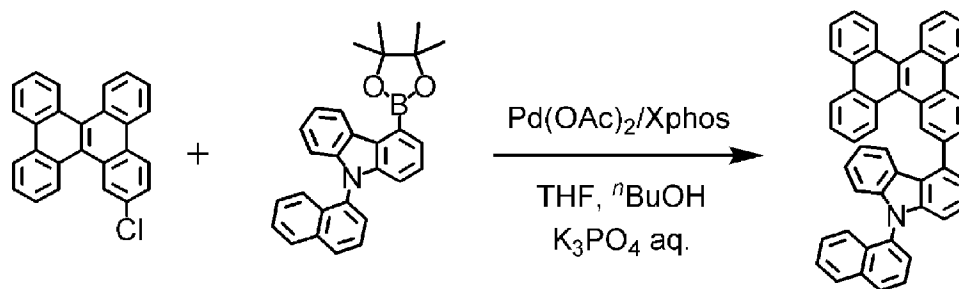
[0398] 窒素気流下、200 mLの三口フラスコに、2-クロロジベンゾ [g, p] クリセン (2.00 g, 5.5 mmol)、9-[(1, 1'-ビフェニル)-2-イル]-4-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル)-9H-カルバゾール (2.95 g, 6.6 mmol)、酢酸パラジウム (37 mg, 0.165 mmol)、Xphos (158 mg, 0.33 mmol)、トルエン (55 mL)、1-ブタノール (5.5 mL) および濃度 2 M のリン酸カリウム水溶液 (8 mL) を加え、70℃で10時間攪拌した。室温まで冷却後、水層と有機層を分液し、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエン) で精製することで、化合物 (A4-4) の無色粉末を2.20 g (3.41 mmol) 得た (収率 61.9%, HPLC 純度 93.7%)。化合物 (A4-4) の昇華温度は 340℃であり、昇華品の化合物 (A4-4) はガラス状であることを確認した。

化合物の同定は¹H-NMR測定により行った。

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 8.91 (d, 1H), 8.86 (d, 1H), 8.83 (d, 1H), 8.76 (dd, 3H), 8.72-8.67 (m, 2H), 7.99 (dd, 1H), 7.77-7.52 (m, 11H), 7.43 (t, 1H), 7.34 (t, 1H), 7.20 (t, 1H), 7.15-7.00 (m, 7H), 6.89 (t, 1H)

[0399] [合成実施例-7: 化合物 (A4-6) の合成]

[化82]



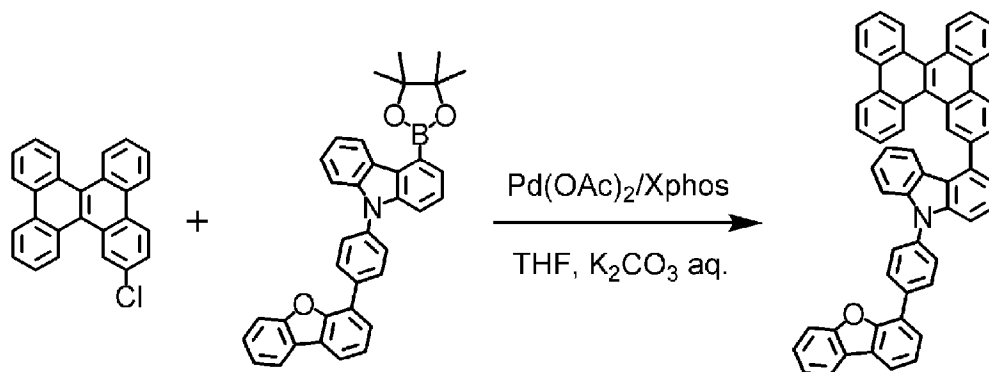
[0400] 窒素気流下、200 mLの三口フラスコに、2-クロロジベンゾ [g, p] クリセン (2.0 g, 5.5 mmol)、9-(ナフタレン-1-イル)-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9H-カルバゾール (2.8 g, 6.6 mmol)、酢酸パラジウム (37 mg, 0.165 mmol)、Xphos (158 mg, 0.33 mmol)、トルエン (55 mL)、1-ブタノール (5.5 mL) および濃度 2 M のリン酸カリウム水溶液 (8 mL) を加え、70℃で10時間攪拌した。室温まで冷却後、水層と有機層を分液し、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエン) で精製することで、化合物 (A4-6) の無色粉末を 1.84 g (1.37 mmol) 得た (収率 82.9%, HPLC 純度 99.8%)。化合物 (A4-6) の昇華温度は 340℃であり、昇華品の化合物 (A4-6) はガラス状であることを確認した。

化合物の同定は¹H-NMR測定により行った。

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 9.03 (d, 1H) 8.93 (d, 1H), 8.76 (d, 1H), 8.83 (d, 1H), 8.80-8.76 (m, 2H), 8.73-8.68 (m, 2H), 8.12-8.07 (m, 2H), 8.04 (d, 1H), 7.78-7.24 (m, 15H), 7.04-6.99 (m, 3H)

[0401] [合成実施例-8: 化合物 (A4-29) の合成]

[化83]



[0402] 窒素気流下、100 mLの三口フラスコに、2-クロロジベンゾ [g, p] クリセン (1.3 g, 3.6 mmol)、9-[(4-ジベンゾフラニル)フェニル-4-イル]-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9H-カルバゾール (2.5 g, 3.8 mmol)、酢酸パラジウム (16 mg, 0.072 mmol)、Xphos (69 mg, 0.14 mmol)、テトラヒドロフラン (36 mL) および濃度 2 M の炭酸カリウム水溶液 (2.7 mL) を加え、70℃で10時間攪拌した。室温まで冷却後、水層と有機層を分液し、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエン/ヘキサン) で精製することで、化合物 (A4-29) の無色粉末を1.83 g (2.49 mmol) 得た (収率 69.0%, HPLC 純度 95.2%)。

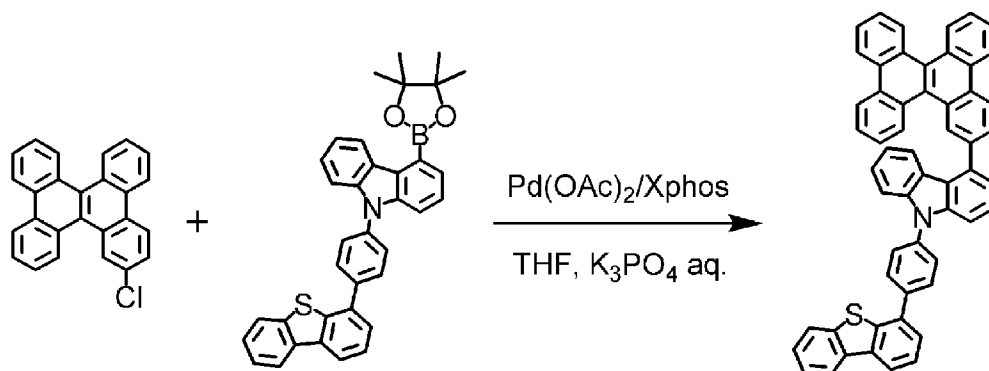
化合物 (A4-29) の昇華温度は360℃であり、昇華品の化合物 (A4-29) はガラス状であることを確認した。

化合物の同定は¹H-NMR測定により行った。

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 8.98 (d, 1H), 8.91 (d, 1H), 8.85 (d, 1H), 8.80–8.67 (m, 5H), 8.22 (d, 2H), 8.07–8.01 (m, 3H), 7.81–7.66 (m, 9H), 7.63–7.37 (m, 9H), 7.25 (dd, 1H), 7.03 (t, 1H)

[0403] [合成実施例－９：化合物（Ａ４－３３）の合成]

[化84]



[0404] 窒素気流下、100 mLの三口フラスコに、2-クロロジベンゾ [g, p] クリセン (0.73 g, 2.01 mmol)、9-[(4-ジベンゾチオフェニル)フェニル-4-イル]-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9H-カルバゾール (1.33 g, 2.41 mmol)、酢酸パラジウム (9 mg, 0.04 mmol)、Xphos (38 mg, 0.08 mmol)、テトラヒドロフラン (20 mL) および濃度 2 M のリン酸カリウム水溶液 (3 mL) を加え、70℃で10時間攪拌した。室温まで冷却後、水層と有機層を分液し、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエン/ヘキサン) で精製することで、化合物 (A4-33) の無色粉末を 0.56 g (1.48 mmol) 得た (収率 74.0%, HPLC 純度 95.2%)。

化合物 (A4-33) の昇華温度は 360℃であり、昇華品の化合物 (A4-33) はガラス状であることを確認した。

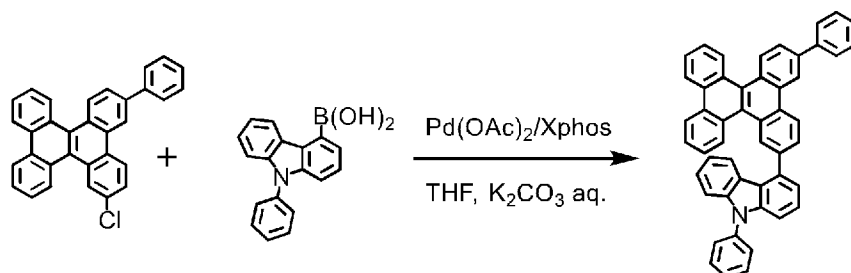
化合物の同定は¹H-NMR測定により行った。

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 8.99 (d, 1H), 8.91 (d, 1H), 8.85 (d, 1H), 8.81–8.67 (m, 5H), 8.25–8.22 (m, 2H), 8.07–8.01 (m, 3H), 7.91–7.89 (m, 1H), 7.78–7.44 (m, 16H), 7.

4.0 (td, 1H), 7.26 (dd, 1H), 7.04 (t, 1H)

[0405] [合成実施例－10：化合物（A4－46）の合成]

[化85]



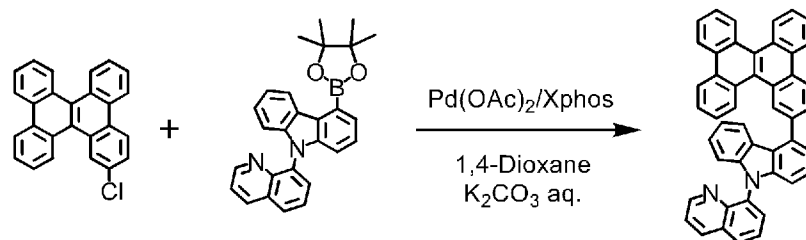
[0406] 窒素気流下、200 mL の二口フラスコに、2-クロロ-6-フェニルジベンゾ[g,p]クリセン（2.63 g, 6.00 mmol）、（9-フェニル-9H-カルバゾール-4-イル）ボロン酸（1.90 g, 6.60 mmol）、酢酸パラジウム（26.9 mg, 0.12 mmol）、Xphos（114 mg, 0.24 mmol）、テトラヒドロフラン（30 mL）、および濃度 2 M の炭酸カリウム水溶液（3.5 mL）を加え、70℃で12時間攪拌した。室温まで冷却後、エタノールを加えて析出した固体をろ過で回収した。得られた固体を再結晶（トルエン）することで、化合物（A4－46）の薄黄色粉末を2.39 g（3.70 mmol）得た（収率 61.7%，HPLC 純度 97.4%）。化合物（A4－46）の昇華温度は 340℃であり、昇華品の化合物（A4－46）はガラス状であることを確認した。

化合物の同定は¹H-NMR測定により行った。

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 9.05 (d, 1H), 8.99–8.97 (m, 2H), 8.84 (d, 1H), 8.83–8.77 (m, 2H), 8.73–8.70 (m, 1H), 8.68 (d, 1H), 8.05 (dd, 1H), 7.94 (dd, 1H), 7.91 (dd, 2H), 7.74–7.33 (m, 17H), 7.23 (dd, 1H), 7.01 (td, 1H)

[0407] [合成実施例－11：化合物（A4－57）の合成]

[化86]



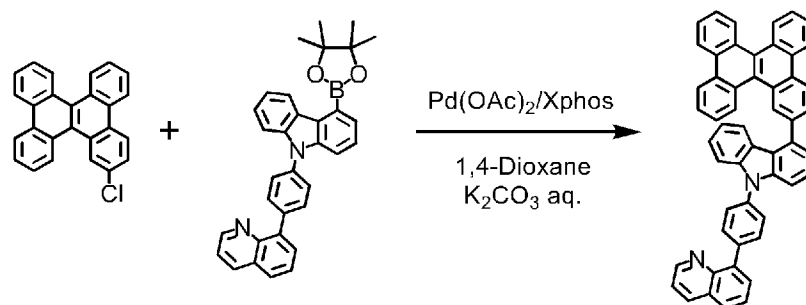
[0408] 窒素気流下、200 mL のニ口フラスコに、2-クロロジベンゾ [g, p] クリセン (1.73 g, 4.76 mmol)、9-(キノリン-8-イル)-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9H-カルバゾール (2.00 g, 4.76 mmol)、酢酸パラジウム (42.7 mg, 0.190 mmol)、Xphos (181 mg, 0.380 mmol)、1,4-ジオキサン (24 mL)、および濃度 2 M の炭酸カリウム水溶液 (3.6 mL) を加え、70℃で2日間攪拌した。室温まで冷却後、トルエンおよび純水を加えて、室温で攪拌した。水層と有機層を分液し、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエン) で精製することで、化合物 (A4-57) の無色粉末を 1.44 g (2.31 mmol) 得た (収率 48.6%, HPLC 純度 96.5%)。化合物 (A4-57) の昇華温度は 340℃であり、昇華品の化合物 (A4-57) はガラス状であることを確認した。

化合物の同定は ^1H -NMR測定により行った。

^1H -NMR (CDCl_3) δ (ppm) : 9.00 (d, 1H), 8.92-8.67 (m, 8H), 8.35 (dd, 1H), 8.11 (d, 1H), 8.05 (dd, 1H), 7.95 (d, 1H), 7.80-7.60 (m, 7H), 7.53-7.49 (m, 2H), 7.37 (t, 1H), 7.27 (td, 1H), 7.29 (d, 1H), 7.05-6.98 (m, 3H)

[0409] [合成実施例-12: 化合物 (A4-58) の合成]

[化87]



[0410] 窒素気流下、200 mL の二口フラスコに、2-クロロジベンゾ [g, p] クリセン (0.77 g, 2.12 mmol)、9-[(キノリン-8-イル)フェニル-4-イル]-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9H-カルバゾール (1.16 g, 2.34 mmol)、酢酸パラジウム (9.5 mg, 0.042 mmol)、Xphos (40 mg, 0.084 mmol)、1,4-ジオキサン (25 mL)、および濃度 2 M の炭酸カリウム水溶液 (1.5 mL) を加え、70℃で15時間攪拌した。室温まで冷却後、メタノールを加えて析出した固体をろ過で回収した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエン) で精製することで、化合物 (A4-58) の薄黄色粉末を 0.94 g (1.35 mmol) 得た (収率 63.6%, HPLC 純度 92.7%)。化合物の同定は¹H-NMR 測定により行った。

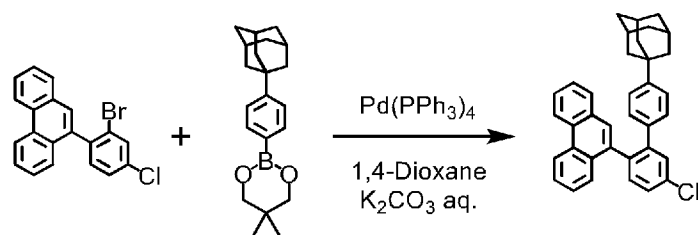
¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 9.05 (dd, 1H), 8.98 (d, 1H), 8.91 (d, 1H), 8.85 (d, 1H), 8.80-8.85 (m, 3H), 8.72 (dd, 1H), 8.68 (d, 1H), 8.28 (dd, 1H), 8.06 (dd, 1H), 8.02 (d, 2H), 7.90 (td, 2H), 7.78-7.58 (m, 11H), 7.52-7.45 (m, 3H), 7.38 (td, 1H), 7.25 (d, 1H), 7.02 (t, 1H)

[0411] [合成実施例-13: 化合物 (B1-55) の合成]

(9-[(4'-(1-アダマンチル)-5-クロロ-1,1'-ビフェニル

] - 2 - イルーフenantレンの合成)

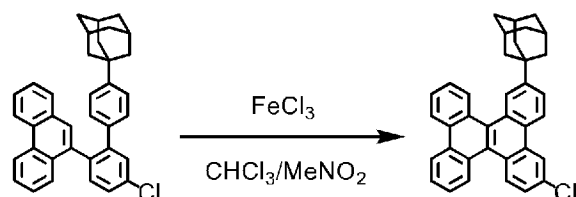
[化88]



[0412] 窒素気流下、1 L の三口フラスコに、9 - (2 - ブロモ - 4 - クロロフェニル) フェナントレン (12.4 g, 33.7 mmol), 5, 5 - ジメチル - 2 - [4 - (1 - アダマンチル) フェニル] - 1, 3, 2 - ジオキサボリナン (13.1 g, 40.5 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) (0.78 g, 0.67 mmol), 1, 4 - ジオキサン (160 mL), および濃度 2 M の炭酸カリウム水溶液 (25 mL) を加え、100℃で3時間攪拌した。室温まで冷却後、水層と有機層を分液し、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で濃縮した。濃縮物を再結晶 (トルエン/ヘキサン) することで、9 - [4' - (1 - アダマンチル) - 5 - クロロ - 1, 1' - ビフェニル] - 2 - イルーフenantレンの無色固体を 11.4 g (22.9 mmol) 得た (収率 68.0%, HPLC 純度 99.9%)。

[0413] (2 - (1 - アダマンチル) - 6 - クロロジベンゾ [g, p] クリセンの合成)

[化89]



[0414] 窒素気流下、1 L の三口フラスコに、合成例 - 3 で得た 9 - [4' - (1 - アダマンチル) - 5 - クロロ - 1, 1' - ビフェニル] - 2 - イルーフenantレン

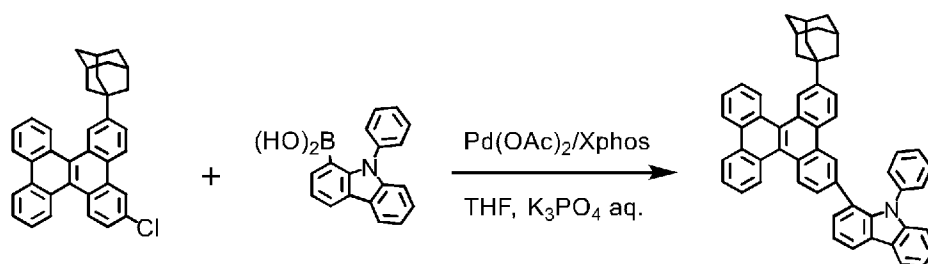
ナントレン (10.0 g, 20.0 mmol), クロロホルム (100 mL), ニトロメタン (20 mL) を加え、0℃へ冷却した後、無水塩化鉄 (III) 19.8 g (122 mmol) を加え、0℃で20分間攪拌した。次いで、反応溶液にメタノール100 mLおよび純水200 mLを添加し、室温で攪拌した。水層と有機層を分液し、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で濃縮した。濃縮物を再結晶 (トルエン) することで、2-(1-アダマンチル)-6-クロロジベンゾ [g, p] クリセンの薄黄色粉末を8.42 g (16.9 mmol) 得た (収率84.7%, HPLC純度98.2%)

化合物の同定は¹H-NMR測定により行った。

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 8.74–8.54 (m, 8H), 7.76–7.61 (m, 5H), 7.54 (d, 1H), 2.15 (s, 3H), 2.04 (s, 6H), 1.81 (t, 6H)

[0415] (化合物 (B1-55) の合成)

[化90]



[0416] 窒素気流下、300 mLの二口フラスコに、2-(1-アダマンチル)-6-クロロジベンゾ [g, p] クリセン (1.99 g, 4.00 mmol)、(9-フェニル-9H-カルバゾール-1-イル) ボロン酸 (1.26 g, 4.40 mmol)、酢酸パラジウム (18.0 mg, 0.08 mmol)、Xphos (76.0 mg, 0.16 mmol)、テトラヒドロフラン (20 mL)、および濃度2 Mのリン酸カリウム水溶液 (2.5 mL) を加え、70℃で24時間攪拌した。室温まで冷却後、トルエンと純水を添加し、室温で攪拌した。水層と有機層を分液し、得られた有機層を無水硫酸マグネ

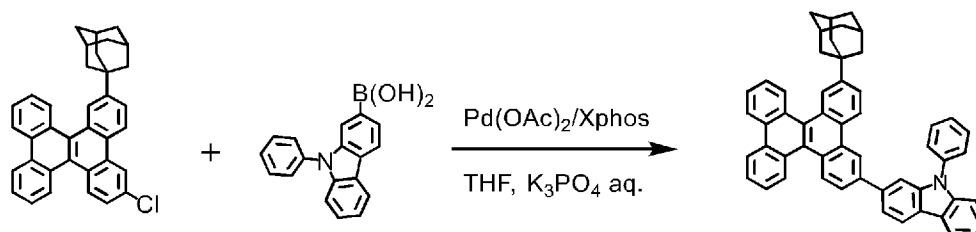
シウムで乾燥後、減圧下で濃縮した。濃縮物を再結晶（トルエン／ヘキサン）することで、化合物（B1-55）の無色粉末を2.26 g（3.21 mmol）得た（収率80.3%，HPLC純度98.3%）。化合物（B1-55）の昇華温度は350℃であり、昇華品の化合物（B1-55）はガラス状であることを確認した。

化合物の同定は¹H-NMR測定により行った。

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 8.76–8.70 (m, 3H), 8.65 (d, 1H), 8.53 (dd, 1H), 8.48 (d, 1H), 8.44 (d, 1H), 8.29 (dd, 1H), 8.25 (d, 1H), 8.21 (d, 1H), 7.73–7.64 (m, 5H), 7.57 (dd, 1H), 7.48–7.08 (m, 8H), 6.75 (t, 1H), 2.16 (s, 3H), 2.07 (s, 6H), 1.82 (t, 6H)

[0417] [合成実施例－14：化合物（B2-55）の合成]

[化91]



[0418] 窒素気流下、300 mL の二口フラスコに、2-（1-アダマンチル）-6-クロロジベンゾ[g,p]クリセン（1.99 g, 4.00 mmol）、（9-フェニル-9H-カルバゾール-2-イル）ボロン酸（1.26 g, 4.40 mmol）、酢酸パラジウム（18.0 mg, 0.08 mmol）、Xphos（76.0 mg, 0.16 mmol）、テトラヒドロフラン（40 mL）、および濃度2 Mのリン酸カリウム水溶液（3.0 mL）を加え、70℃で24時間攪拌した。室温まで冷却後、トルエンと純水を添加し、室温で攪拌した。水層と有機層を分液し、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で濃縮した。濃縮物を再結晶（トルエン／ヘキサン）することで、化合物（B2-55）の薄黄色粉末を2.50 g（3.55

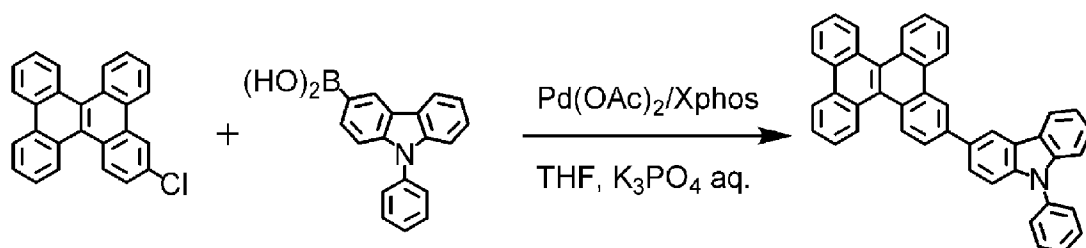
mmol) 得た (収率 88.8%, HPLC 純度 97.6%)。化合物 (B2-55) の昇華温度は 350℃ であり、昇華品の化合物 (B2-55) はガラス状であることを確認した。

化合物の同定は $^1\text{H-NMR}$ 測定により行った。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) : 8.92 (d, 1H), 8.76–8.71 (m, 6H), 8.67 (d, 1H), 8.31 (d, 1H), 8.22 (d, 1H), 7.89 (dd, 1H), 7.82–7.62 (m, 11H), 7.55–7.49 (m, 1H), 7.45 (d, 2H), 7.37–7.32 (m, 1H), 2.15 (s, 3H), 2.06 (s, 6H), 1.82 (t, 6H)

[0419] [合成実施例-15: 化合物 (B3-1) の合成]

[化92]



[0420] 窒素気流下、200 mL の三口フラスコに、3-クロロジベンゾ [g, p] クリセン (1.70 g, 4.69 mmol)、(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル) ボロン酸 (1.48 g, 5.15 mmol)、酢酸パラジウム (21 mg, 0.094 mmol)、Xphos (89 mg, 0.19 mmol)、テトラヒドロフラン (47 mL)、および濃度 2 M のリン酸カリウム水溶液 (7.0 mL) を加え、70℃ で 10 時間攪拌した。室温まで冷却後、エタノールを加えて析出した固体をろ過で回収した。得られた固体を再結晶 (トルエン) することで、化合物 (B3-1) の薄黄色粉末を 2.29 g (4.02 mmol) 得た (収率 85.7%, HPLC 純度 99.8%)。化合物 (B3-1) の昇華温度は 310℃ であり、昇華品の化合物 (B3-1) はガラス状であることを確認した。

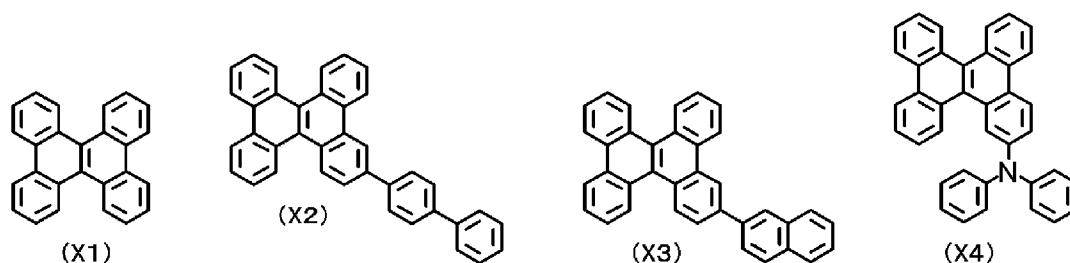
化合物の同定は ^1H -NMR測定により行った。

^1H -NMR (CDCl_3) δ (ppm) : 9.03 (d, 1H), 8.87 (d, 1H), 8.82 (d, 1H), 8.80–8.73 (m, 5H), 8.60 (d, 1H), 8.29 (d, 1H), 8.02 (dd, 1H), 7.91 (dd, 1H), 7.75–7.63 (m, 10H), 7.57 (d, 1H), 7.54–7.49 (m, 1H), 7.47 (dt, 2H), 7.38–7.34 (m, 1H)

[0421] [比較例－１～４]

比較例－１～４として、下記式で表される化合物(X1)～(X4)を用いた。なお、化合物(X2)およびは(X3)は、特開2011-006397号公報に開示された方法にしたがい、合成した。化合物(X4)は、特開2019-034939号公報に開示された方法にしたがい、合成した。

[0422] [化93]



[0423] (ガラス転移温度)

日立ハイテクサイエンス社製のDSC7020を用いて測定した。

結果を表1に示す。

[0424] (バンドギャップ)

化合物の蒸着膜(石英基板上に0.10nm/秒の速度で100nm成膜したもの)のHOMO値と、吸収スペクトルの波長端から算出した。蒸着膜のHOMO値は、理研計器社製の大気中光電子分光装置(AC-3)を用いて測定し、吸収スペクトルは日本分光社製の紫外可視近赤外分光光度計(V-750)を用いて測定した。

結果を表1に示す。

[0425] [表1]

	化合物	ガラス転移温度 (°C)	バンドギャップ (eV)
合成実施例－１	A 1－１	1 4 7	3. 2
合成実施例－２	A 1－４ 6	1 6 5	3. 1
合成実施例－３	A 2－１	1 4 9	3. 2
合成実施例－４	A 3－１	1 5 1	3. 2
合成実施例－５	A 4－１	1 6 4	3. 2
合成実施例－６	A 4－４	1 6 4	3. 2
合成実施例－７	A 4－６	1 8 9	3. 2
合成実施例－８	A 4－２ 9	1 8 5	3. 2
合成実施例－９	A 4－３ 3	1 8 9	3. 2
合成実施例－１ 0	A 4－４ 6	1 7 8	3. 1
合成実施例－１ 1	A 4－５ 7	1 9 5	3. 2
合成実施例－１ 2	A 4－５ 8	2 0 1	3. 2
合成実施例－１ 3	B 1－５ 5	1 8 5	3. 1
合成実施例－１ 4	B 2－５ 5	2 0 1	3. 1
合成実施例－１ 5	B 3－１	1 5 4	3. 0
比較例－１	X 1	7 0	3. 2
比較例－２	X 2	1 1 6	3. 0
比較例－３	X 3	1 0 8	3. 2
比較例－４	X 4	1 1 0	2. 8

[0426] [素子実施例 A－１：化合物（A 1－４ 6）を用いたホールオンリー素子の作製]

図 2 に示すように、基板 1 0 1－１／下部電極 1 0 2－１／正孔注入層 1 0 3－１／正孔輸送層 1 0 4－１／バッファ層 1 0 5－１／上部電極 1 0 6－１ からなる積層構成を有するホールオンリー素子 1 0 0 0－１ を作製し、該素子の正孔輸送特性を評価した。

[0427] （基板 1 0 1－１、下部電極 1 0 2－１ の用意）

下部電極をその表面に備えた基板として、2 mm 幅の酸化インジウムスズ（ITO）膜（膜厚 1 1 0 nm）がストライプ状にパターンされた ITO 透明電極付きガラス基板を用意した。ついで、この基板をイソプロピルアルコールで洗浄した後、オゾン紫外線洗浄にて表面処理を行った。

[0428] （真空蒸着の準備）

洗浄後の表面処理が施された基板の上に、真空蒸着法で各層の真空蒸着を行い、各層を積層形成した。

まず、真空蒸着槽内に前記ガラス基板を導入し、 7.0×10^{-5} Pa まで

減圧した。そして、以下の順で、各層の成膜条件に従ってそれぞれ作製した。

[0429] (正孔注入層 103-I の作製)

昇華精製した下記に示す化合物 (HATCN) を 0.10 nm/秒の速度で 10 nm 成膜し、正孔注入層 103-I を作製した。

[0430] (正孔輸送層 104-I の作製)

昇華精製した化合物 (A1-46) を 0.15 nm/秒の速度で 100 nm 成膜し、正孔輸送層 104-I を作製した。

[0431] (バッファ層 105-I の作製)

昇華精製した下記に示す化合物 (HATCN) を 0.10 nm/秒の速度で 10 nm 成膜し、バッファ層 105-I を作製した。

[0432] (上部電極 106-I の作製)

最後に、基板上の ITO ストライプと直行するようにメタルマスクを配し、上部電極 106-I を成膜した。上部電極は、銀を 80 nm 成膜した。銀の成膜速度は 3 nm/秒であった。

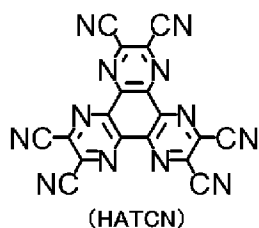
[0433] 以上により、図 2 に示すような面積 4 mm² のホールオンリー素子 (HOD) 1000-I を作製した。なお、それぞれの膜厚は、触針式膜厚測定計 (DEKTA K、B r u k e r 社製) で測定した。

[0434] さらに、この素子を酸素および水分濃度 1 ppm 以下の窒素雰囲気グローブボックス内で封止した。封止は、ガラス製の封止キャップと成膜基板 (素子) とを、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (ナガセケムテックス社製) を用いて行った。

[0435] 上記のようにして作製した有機電界発光素子に直流電流を印加し、電流密度 10 mA/cm² を測定した。得られた J-V 曲線から SCLC 領域における移動度を測定した。結果を表 2 に示す。

[0436]

[化94]



[0437] [素子実施例A-2～A-11および素子比較例A-1～A-4]

素子実施例A-1の正孔輸送層104-1の作製において、化合物(A1-46)の代わりに、それぞれ化合物(A2-1)、化合物(A3-1)、化合物(A4-1)、化合物(A4-4)、化合物(A4-29)、化合物(A4-33)、化合物(A4-46)、化合物(A4-57)、化合物(B1-55)、化合物(B3-1)、化合物(X1)、化合物(X2)、化合物(X3)、または化合物(X4)を用いたこと以外は、素子実施例A-1と同様の方法により、それぞれ素子実施例A-2～A-11および素子比較例A-1～A-4のホールオンリー素子を作製し、素子実施例A-1と同じ方法によりSCLC領域における移動度を測定した。結果を表2に示す。

[0438] [表2]

	化合物	SCLC移動度 (cm^2/Vs) $E^{1/2} = 400 \text{ (V/cm)}^{1/2}$
素子実施例A-1	A1-46	8.0×10^{-6}
素子実施例A-2	A2-1	2.3×10^{-6}
素子実施例A-3	A3-1	1.3×10^{-5}
素子実施例A-4	A4-1	1.3×10^{-6}
素子実施例A-5	A4-4	1.0×10^{-6}
素子実施例A-6	A4-29	5.2×10^{-5}
素子実施例A-7	A4-33	2.0×10^{-5}
素子実施例A-8	A4-46	9.5×10^{-5}
素子実施例A-9	A4-57	1.6×10^{-5}
素子実施例A-10	B1-55	9.0×10^{-5}
素子実施例A-11	B3-1	2.7×10^{-5}
素子比較例A-1	X1	1.9×10^{-9}
素子比較例A-2	X2	1.0×10^{-6}
素子比較例A-3	X3	1.3×10^{-6}
素子比較例A-4	X4	1.8×10^{-6}

[0439] 表2において、本願化合物はアモルファス性が高く、安定的な正孔移動度を示すのに対して、化合物(X1)は結晶性が高く、安定なアモルファス膜が形成しにくいため、低い正孔移動度を示したものと推察される。実際に、各昇華粉末の示差走査熱量測定(DSC測定)において、素子実施例A-1～A-11の化合物は結晶化を示すピークが観測されなかったのに対して、化合物(X1)は150℃付近で結晶化ピークが観測された。

[0440] [素子実施例B-1：化合物(A1-1)を用いた撮像素子用光電変換素子の作製]

図1に示すように、基板1-1／下部電極2-1／電子輸送層（正孔ブロッキング層）3-1／光電変換層4-1／正孔輸送層（電子ブロッキング層）5-1／バッファ層6-1／上部電極7-1からなる積層構成を有する撮像素子用光電変換素子100-1を作製し、特性を評価した。

[0441] (基板1-1及び下部電極2-1の用意)

下部電極をその表面に備えた基板として、2mm幅の酸化インジウムスズ(ITO)膜（膜厚110nm）がストライプ状にパターンされたITO透明電極付きガラス基板を用意した。ついで、この基板をイソプロピルアルコールで洗浄した後、オゾン紫外線洗浄にて表面処理を行った。

[0442] (真空蒸着)

洗浄後の表面処理が施された基板上に、真空蒸着法で各層を積層した。具体的には、真空蒸着槽内に、ITO透明電極付きガラス基板を導入し、 7.0×10^{-5} Paまで減圧した。そして、以下の順で、各層を作製した。

(1) 電子輸送層（正孔ブロッキング層）3-1の作製

昇華精製した4,6-ビス(3,5-ジ(ピリジン-4-イル)フェニル)-2-メチルピリミジンを0.10nm/秒の速度で10nm成膜し、電子輸送層（正孔ブロッキング層）3-1を作製した。

(2) 光電変換層4-1の作製

N,N-ジメチルキナクリドン及びC60を4:1（質量比）の割合で120nm成膜し、光電変換層4-1を作製した。成膜速度は0.15nm/

秒であった。

(3) 正孔輸送層（電子ブロッキング層）5-1の作製

昇華精製した化合物（A1-1）を0.10nm/秒の速度で10nm成膜し、正孔輸送層5-1を作製した。

(4) バッファ層6-1の作製

昇華精製した2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサシアノ-1, 4, 5, 8, 9, 12-ヘキサアザトリフェニレン（HATCN）を0.10nm/秒の速度で10nm成膜し、バッファ層6-1を作製した。

[0443] (5) 上部電極7-1の作製

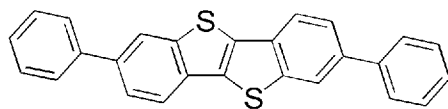
基板上のITOストライプと直行するようにメタルマスクを配し、上部電極7-1を成膜した。上部電極は、銀を80nm成膜した。銀の成膜速度は0.1nm/秒であった。

[0444] 上記の方法により、面積4mm²の撮像用光電変換素子を作製した。なお、各層の厚さは、触針式膜厚測定計（DEKTA K、Bruker社製）で測定した。作成した素子は、酸素及び水分濃度1ppm以下の窒素雰囲気グローブボックス内で封止した。封止は、ガラス製の封止キャップとビスフェノールF型エポキシ樹脂（ナガセケムテックス社製）を用いて行った。

[0445] [素子実施例B-2～B-9および素子比較例B-1～B-2]

素子実施例B-1の正孔輸送層5-1の作製において、化合物（A1-1）の代わりに、それぞれ化合物（A1-46）、化合物（A2-1）、化合物（A4-1）、化合物（A4-4）、化合物（A4-6）、化合物（A4-29）、化合物（A4-57）、化合物（B3-1）、下記式で表される2, 7-ジフェニル[1]ベンゾチエノ[3, 2-b][1]ベンゾチオフェン（DiPh-BTBT）、化合物（X3）を用いたこと以外は、素子実施例B-1と同様の方法により、それぞれ素子実施例B-2～B-9および素子比較例B-1～B-2の撮像素子用光電変換素子を作製した。

[化95]



[0446] (暗電流及び外部量子効率の測定)

上記のとおり作製した撮像素子用光電変換素子に、下部電極 2-1 側に電子が、上部電極 7-1 側に正孔が輸送される様に、絶対値として 2.5 V の電圧を印加したときの、暗所での電流（暗電流）及び外部量子効率を評価した。暗電流は、ケースレー社製ソース・メジャー・ユニット 2636 B を用いて評価した。外部量子効率は、太陽電池分光感度測定装置（相馬光学社製）を用い、照射光の波長は 560 nm で、強度 $50 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ で測定を行った。結果を表 3 に示す。なお、表 3 に示す結果は、素子比較例 B-1 における結果を基準値（暗電流は 1.0、外部量子効率は 100）とした相対値である。

[0447] [表3]

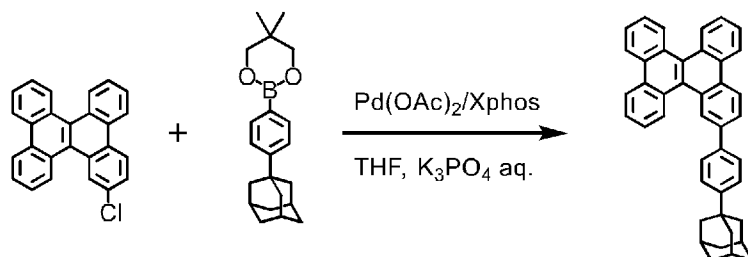
	化合物	暗電流 (A/cm^2)	外部量子効率 (%)
素子実施例 B-1	A 1-1	$8\text{E}-02$	107
素子実施例 B-2	A 1-46	$3\text{E}-01$	107
素子実施例 B-3	A 2-1	$2\text{E}-01$	107
素子実施例 B-4	A 4-1	$4\text{E}-01$	107
素子実施例 B-5	A 4-4	$7\text{E}-02$	107
素子実施例 B-6	A 4-6	$3\text{E}-01$	107
素子実施例 B-7	A 4-29	$1\text{E}-01$	112
素子実施例 B-8	A 4-57	$2\text{E}-01$	107
素子実施例 B-9	B 3-1	$3\text{E}-01$	107
素子比較例 B-1	DiPh-BTBT	1.0	100
素子比較例 B-2	X3	$3\text{E}-01$	107

[0448] 表 3 に示すとおり、特定の撮像素子用光電変換素子用材料を用いた実施例の素子では、比較例の素子と比較して、暗電流が抑制され、且つ、高い外部量子効率を得られた。

[0449] ≪縮合環化合物-11の合成実施例および素子実施例≫

[0450] (合成実施例－１：化合物（ＡＡ－３）の合成)

[化96]



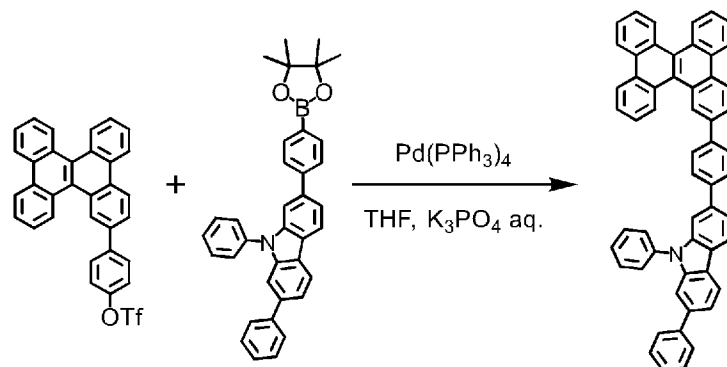
[0451] 窒素気流下、200 mL の二口フラスコに、2-クロロジベンゾ [g, p] クリセン (2.50 g, 6.90 mmol)、5,5-ジメチル-2-(4-アダマンチル-1-イルフェニル)-1,3,2-ジオキサボロラン (2.68 g, 8.27 mmol)、酢酸パラジウム (31 mg, 0.14 mmol)、Xphos (131 mg, 0.28 mmol)、テトラヒドロフラン (69 mL)、および濃度 2 M のリン酸カリウム水溶液 (10 mL) を加え、70℃で3時間攪拌した。室温まで冷却後、メタノールを加えて析出した固体をろ過で回収した。得られた固体を再結晶 (トルエン) することで、化合物 (AA-3) の無色粉末を 1.67 g (3.10 mmol) 得た (収率 44.9%, HPLC 純度 99.9%)。化合物 (AA-3) の昇華温度は 320℃であり、昇華品の化合物 (AA-3) はガラス状であることを確認した。

化合物の同定は¹H-NMR測定により行った。

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 8.93 (d, 1H), 8.78–8.70 (m, 7H), 7.94 (dd, 1H), 7.72–7.62 (m, 8H), 7.52–7.48 (m, 2H), 2.13 (s, 3H), 1.98 (d, 6H), 1.84–1.76 (m, 6H)

[0452] (合成実施例－２：化合物（ＡＣ－１８）の合成)

[化97]



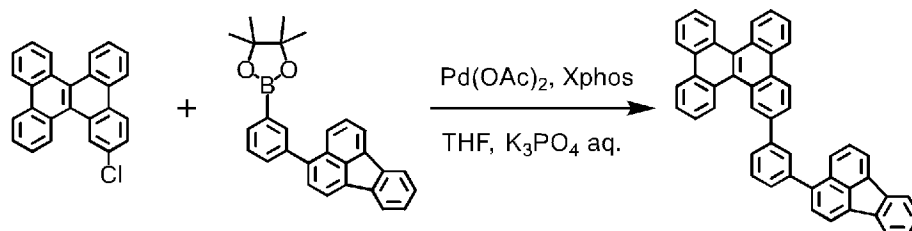
[0453] 窒素気流下、200 mL の二口フラスコに、4-（ジベンゾ [g, p] クリセナー２－イル）フェニルトリフルオロメタンスルホナート（2.35 g, 4.25 mmol）、4,4,5,5-テトラメチル-2-（7,9-ジフェニル-9H-カルバゾリル-2-イル）-1,3,2-ジオキサボロラン（2.84 g, 6.38 mmol）、テラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）（147 mg, 0.13 mmol）、テトラヒドロフラン（43 mL）、および濃度 2 M のリン酸カリウム水溶液（6.4 mL）を加え、70℃で10時間攪拌した。室温まで冷却後、析出した固体をろ過で回収した。得られた固体を洗浄（酢酸エチル）することで、化合物（AC-18）の薄黄色粉末を2.20 g（3.05 mmol）得た（収率 71.8%，HPLC 純度 97.2%）。化合物（AC-18）の昇華温度は 380℃であり、昇華品の化合物（AC-18）はガラス状であることを確認した。

化合物の同定は¹H-NMR測定により行った。

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 8.98 (d, 1H), 8.80–8.76 (m, 2H), 8.75–8.71 (m, 5H), 8.23 (dd, 1H), 8.21 (dd, 1H), 7.98 (dd, 1H), 7.84–7.77 (m, 4H), 7.72–7.49 (m, 17H), 7.44 (t, 2H), 7.34 (tt, 1H)

[0454]（合成実施例－3：化合物（AF-2）の合成）

[化98]



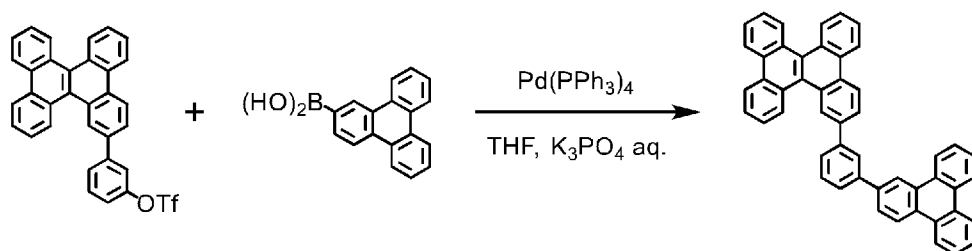
[0455] 窒素気流下、100 mLの二口フラスコに、2-クロロジベンゾ [g, p] クリセン (1.41 g, 3.89 mmol)、4,4,5,5-テトラメチル-2-(3-フルオランテニル-3-イルフェニル)-1,3,2-ジオキサボロラン (1.90 g, 4.67 mmol)、酢酸パラジウム (18 mg, 0.08 mmol)、Xphos (74 mg, 0.16 mmol)、テトラヒドロフラン (20 mL)、および濃度 2 M のリン酸カリウム水溶液 (5 mL) を加え、70℃で24時間攪拌した。室温まで冷却後、エタノールを添加し、析出した固体をろ過で回収した。得られた固体を再結晶 (トルエン) することで、化合物 (AF-2) の無色粉末を1.66 g (2.75 mmol) 得た (収率 70.6%, HPLC 純度 99.7%)。化合物 (AF-2) の昇華温度は330℃であり、昇華品の化合物 (AF-2) はガラス状であることを確認した。

化合物の同定は¹H-NMR測定により行った。

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 9.03 (d, 1H), 8.81–8.88 (m, 2H), 8.75–8.71 (m, 5H), 8.04–7.94 (m, 7H), 7.84–7.82 (m, 1H), 7.72–7.59 (m, 10H), 7.42–7.40 (m, 2H)

[0456] (合成実施例-4: 化合物 (AT-2) の合成)

[化99]



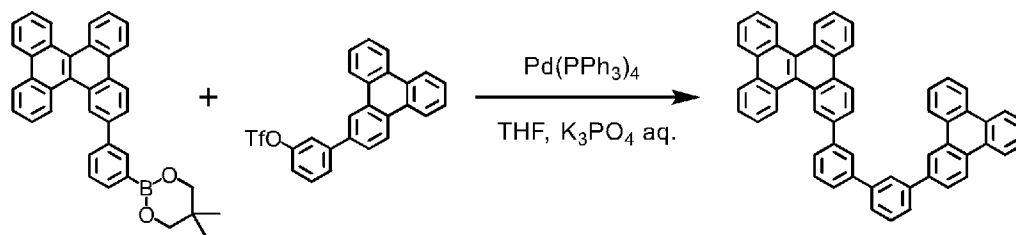
[0457] 窒素気流下、200 mL の二口フラスコに、3-（ジベンゾ [g, p] クリセナー 2-イル）フェニルトリフルオロメタンスルホナート（2.00 g, 3.62 mmol）、2-トリフェニレンボロン酸（1.08 g, 3.98 mmol）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）（84 mg, 0.07 mmol）、テトラヒドロフラン（36 mL）、および濃度 2 M のリン酸カリウム水溶液（5.4 mL）を加え、70℃で4時間攪拌した。室温まで冷却後、析出した固体をろ過で回収した。得られた固体を再結晶（トルエン）することで、化合物（AT-2）の無色粉末を1.38 g（2.19 mmol）得た（収率 60.5%，HPLC 純度 99.9%）。化合物（AT-2）の昇華温度は 370℃であり、昇華品の化合物（AT-2）はガラス状であることを確認した。

化合物の同定は ^1H -NMR測定により行った。

^1H -NMR (CDCl_3) δ (ppm) : 9.07 (d, 1H), 8.94 (d, 1H), 8.84 (d, 2H), 8.78–8.67 (m, 10H), 8.17 (t, 1H), 8.06 (dd, 1H), 7.98 (dd, 1H), 7.84–7.79 (m, 2H), 7.74–7.64 (m, 11H)

[0458] （合成実施例-5：化合物（AT-14）の合成）

[化100]



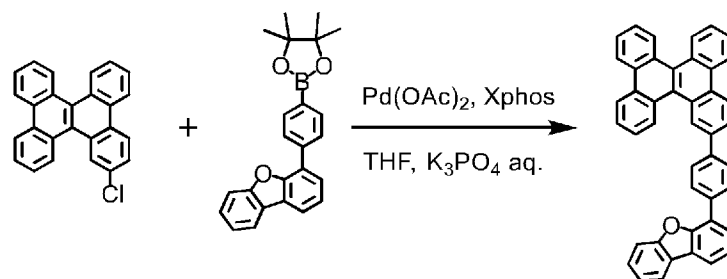
[0459] 窒素気流下、200 mL の二口フラスコに、5, 5-ジメチル-2-[3-(ジベンゾ[g, p]クリセネ-2-イル)フェニル]-1, 3, 2-ジオキサボロラン (2.00 g, 3.02 mmol)、3-(トリフェニレン-2-イル)フェニルトリフルオロメタンスルホナート (1.30 g, 2.90 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (0) (66 mg, 0.06 mmol)、テトラヒドロフラン (14 mL)、および濃度 2 M のリン酸カリウム水溶液 (4 mL) を加え、70℃で5時間攪拌した。室温まで冷却後、析出した固体をろ過で回収した。得られた固体を再結晶(トルエン)することで、化合物(AT-14)の無色粉末を1.42 g (2.19 mmol) 得た(収率 69.9%, HPLC 純度 99.9%)。化合物(AT-14)の昇華温度は390℃であり、昇華品の化合物(AT-14)はガラス状であることを確認した。

化合物の同定は¹H-NMR測定により行った。

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 9.02 (d, 1H), 8.92 (d, 1H), 8.82–8.67 (m, 12H), 8.08 (tt, 2H), 8.02 (dd, 1H), 7.98 (dd, 1H), 7.84–7.58 (m, 16H)

[0460] (合成実施例-6: 化合物(AO-1)の合成)

[化101]



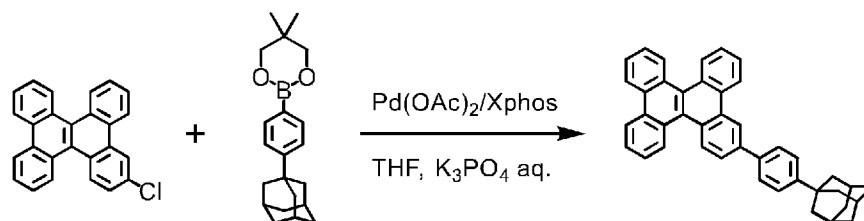
[0461] 窒素気流下、200 mL の二口フラスコに、2-クロロジベンゾ [g, p] クリセン (2.20 g, 6.06 mmol)、4,4,5,5-テトラメチルー2-(4-ジベンゾフラニル-4-イルフェニル)-1,3,2-ジオキサボロラン (2.47 g, 6.67 mmol)、酢酸パラジウム (27 mg, 0.12 mmol)、Xphos (116 mg, 0.24 mmol)、テトラヒドロフラン (61 mL)、および濃度 2 M のリン酸カリウム水溶液 (9.1 mL) を加え、70℃で10時間攪拌した。室温まで冷却後、析出した固体をろ過で回収した。得られた固体を再結晶 (トルエン) することで、化合物 (AO-1) の無色粉末を 3.17 g (5.55 mmol) 得た (収率 91.7%, HPLC 純度 97.2%)。化合物 (AO-5) の昇華温度は 300℃であり、昇華品の化合物 (AO-5) はガラス状であることを確認した。

化合物の同定は¹H-NMR測定により行った。

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 9.04 (s, 1H), 8.82 (t, 2H), 8.78-8.74 (m, 5H), 8.08-7.92 (m, 7H), 7.74-7.63 (m, 8H), 7.51-7.45 (m, 2H), 7.38 (t, 1H)

[0462] (合成実施例-7: 化合物 (AO-5) の合成)

[化103]



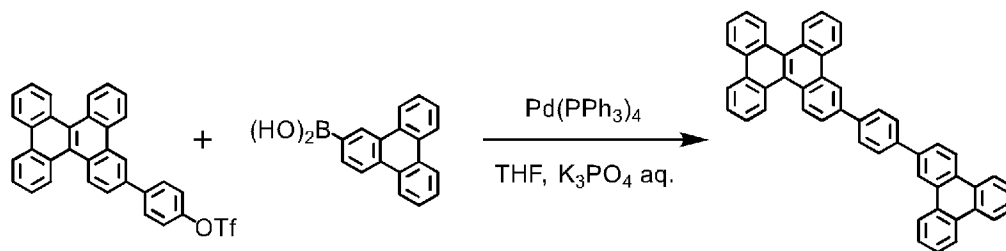
[0465] 窒素気流下、200 mL の二口フラスコに、3-クロロジベンゾ [g, p] クリセン (1.70 g, 4.69 mmol)、5,5-ジメチル-2-(4-アダマンチル-1-イルフェニル)-1,3,2-ジオキサボロラン (1.67 g, 5.15 mmol)、酢酸パラジウム (21 mg, 0.09 mmol)、Xphos (89 mg, 0.19 mmol)、テトラヒドロフラン (60 mL)、および濃度 2 M のリン酸カリウム水溶液 (7 mL) を加え、70℃で10時間攪拌した。室温まで冷却後、メタノールを加えて析出した固体をろ過で回収した。得られた固体を再結晶 (トルエン) することで、化合物 (BA-3) の無色粉末を 2.24 g (4.16 mmol) 得た (収率 88.7, HPLC 純度 99.9%)。化合物 (BA-3) の昇華温度は 320℃であり、昇華品の化合物 (BA-3) はガラス状であることを確認した。

化合物の同定は¹H-NMR測定により行った。

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 8.91 (d, 1H), 8.79–8.70 (m, 7H), 7.88 (dd, 1H), 7.83–7.79 (m, 2H), 7.72–7.62 (6H), 7.57–7.54 (m, 2H), 2.16 (s, 3H), 2.02 (d, 6H), 1.86–1.78 (m, 6H)

[0466] (合成実施例-9: 化合物 (BT-3) の合成)

[化104]



[0467] 窒素気流下、200 mL の二口フラスコに、4-（ジベンゾ [g, p] クリセーニル）フェニルトリフルオロメタンスルホナート（2.00 g, 3.62 mmol）、2-トリフェニルボロン酸（1.08 g, 3.98 mmol）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）（84 mg, 0.07 mmol）、テトラヒドロフラン（36 mL）、および濃度 2 M のリン酸カリウム水溶液（5.4 mL）を加え、70℃で4時間撹拌した。室温まで冷却後、析出した固体をろ過で回収した。得られた固体を再結晶（トルエン）することで、化合物（BT-3）の無色粉末を1.38 g（2.18 mmol）得た（収率60.5%，HPLC純度99.9%）。化合物（BT-3）の昇華温度は340℃であり、昇華品の化合物（BT-3）はガラス状であることを確認した。

化合物の同定は ^1H -NMR測定により行った。

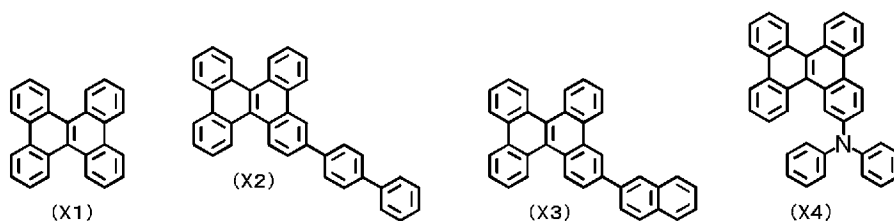
^1H -NMR (CDCl_3) δ (ppm) : 9.02 (d, 1H), 8.98 (d, 1H), 8.87–8.69 (m, 12H), 8.05–7.98 (m, 6H), 7.76–7.65 (m, 10H)

[0468] （比較例-1～4）

比較例-1～4として、下記式で表される化合物（X1）～（X4）を用いた。なお、化合物（X2）および（X3）は、特開2011-006397号公報に開示された方法にしたがい、合成した。化合物（X4）は、特開2019-034939号公報に開示された方法にしたがい、合成した。

[0469]

[化105]



[0470] (ガラス転移温度)

日立ハイテクサイエンス社製のDSC7020を用いて測定した。

結果を表1に示す。

[0471] (バンドギャップ)

化合物の蒸着膜（石英基板上に0.10nm/秒の速度で100nm成膜したもの）のHOMO値と、吸収スペクトルの波長端から算出した。蒸着膜のHOMO値は、理研計器社製の大気中光電子分光装置（AC-3）を用いて測定し、吸収スペクトルは日本分光社製の紫外可視近赤外分光光度計（V-750）を用いて測定した。

結果を表4に示す。

[0472] [表4]

	化合物	ガラス転移温度 (°C)	バンドギャップ (eV)
合成実施例-1	AA-3	167	3.2
合成実施例-2	AC-18	147	3.1
合成実施例-3	AF-2	159	3.0
合成実施例-4	AT-2	165	3.2
合成実施例-6	AO-1	146	3.2
合成実施例-7	AO-5	160	3.2
合成実施例-8	BA-3	164	3.1
合成実施例-9	BT-3	170	3.0
比較例-1	X1	70	3.2
比較例-2	X2	116	3.0
比較例-3	X3	108	3.2
比較例-4	X4	110	2.8

[0473] (素子実施例A-1：化合物（AA-3）を用いたホールオンリーデバイスの作製)

図4に示すように、基板101-11/下部電極102-11/正孔注入

層 103-11 / 正孔輸送層 104-11 / バッファ層 105-11 / 上部電極 106-11 からなる積層構成を有するホールオンリーデバイス 1000-11 を作製し、該デバイスの正孔輸送特性を評価した。

[0474] (基板 101-11、下部電極 102-11 の用意)

下部電極をその表面に備えた基板として、2 mm 幅の酸化インジウムスズ (ITO) 膜 (膜厚 110 nm) がストライプ状にパターンされた ITO 透明電極付きガラス基板を用意した。ついで、この基板をイソプロピルアルコールで洗浄した後、オゾン紫外線洗浄にて表面処理を行った。

[0475] (真空蒸着の準備)

洗浄後の表面処理が施された基板上に、真空蒸着法で各層の真空蒸着を行い、各層を積層形成した。

まず、真空蒸着槽内に前記ガラス基板を導入し、 7.0×10^{-5} Pa まで減圧した。そして、以下の順で、各層の成膜条件に従ってそれぞれ作製した。

[0476] (正孔注入層 103-11 の作製)

昇華精製した下記に示す化合物 (HATCN) を 0.10 nm/秒 の速度で 10 nm 成膜し、正孔注入層 103-11 を作製した。

[0477] (正孔輸送層 104-11 の作製)

昇華精製した化合物 (AA-3) を 0.15 nm/秒 の速度で 100 nm 成膜し、正孔輸送層 104-11 を作製した。

[0478] (バッファ層 105-11 の作製)

昇華精製した下記に示す化合物 (HATCN) を 0.10 nm/秒 の速度で 10 nm 成膜し、バッファ層 105-11 を作製した。

[0479] (上部電極 106-11 の作製)

最後に、基板上の ITO ストライプと直行するようにメタルマスクを配し、上部電極 106-11 を成膜した。上部電極は、銀を 80 nm 成膜した。銀の成膜速度は 3 nm/秒 であった。

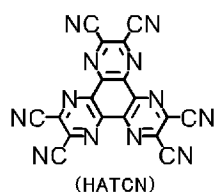
[0480] 以上により、図 4 に示すような面積 4 mm^2 のホールオンリーデバイス (H

OD) 1000-11を作製した。なお、それぞれの膜厚は、触針式膜厚測定計 (DEKTA K、B r u k e r 社製) で測定した。

[0481] さらに、この素子を酸素および水分濃度 1 p p m 以下の窒素雰囲気グローブボックス内で封止した。封止は、ガラス製の封止キャップと成膜基板 (素子) とを、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (ナガセケムテックス社製) を用いて行った。

[0482] 上記のようにして作製した有機電界発光素子に直流電流を印加し、電流密度 10 m A / c m² を測定した。得られた J - V 曲線から S C L C 領域における移動度を測定した。結果を表 5 に示す。

[0483] [化106]



[0484] (素子実施例 A - 2 ~ A - 7 および素子比較例 A - 1 ~ A - 4)

素子実施例 A - 1 の正孔輸送層 104-11 の作製において、化合物 (A A - 3) の代わりに、それぞれ化合物 (A C - 18)、化合物 (A F - 2)、化合物 (A O - 5)、化合物 (A T - 2)、化合物 (B A - 3)、化合物 (B T - 3)、化合物 (X 1)、化合物 (X 2)、化合物 (X 3)、または化合物 (X 4) を用いたこと以外は、素子実施例 A - 1 と同様の方法により、それぞれ素子実施例 A - 2 ~ A - 7 および素子比較例 A - 1 ~ A - 4 のホールオンリーデバイスを作製し、素子実施例 A - 1 と同じ方法により S C L C 領域における移動度を測定した。結果を表 5 に示す。

[0485]

[表5]

	化合物	SCLC移動度 (cm^2/Vs) $E^{1/2} = 400 \text{ (V/cm)}^{1/2}$
素子実施例 A-1	AA-3	$5.5 \text{E}-06$
素子実施例 A-2	AC-18	$1.2 \text{E}-05$
素子実施例 A-3	AF-2	$6.3 \text{E}-06$
素子実施例 A-4	AO-5	$5.6 \text{E}-06$
素子実施例 A-5	AT-2	$1.9 \text{E}-07$
素子実施例 A-6	BA-3	$2.2 \text{E}-05$
素子実施例 A-7	BT-3	$1.2 \text{E}-05$
素子比較例 A-1	X1	$1.9 \text{E}-09$
素子比較例 A-2	X2	$1.0 \text{E}-06$
素子比較例 A-3	X3	$1.3 \text{E}-06$
素子比較例 A-4	X4	$1.8 \text{E}-06$

[0486] 表5において、本願化合物はアモルファス性が高く、安定的な正孔移動度を示すのに対して、化合物(X1)は結晶性が高く、安定なアモルファス膜が形成しにくいため、低い正孔移動度を示したものと推察される。実際に、各昇華粉末の示差走査熱量測定(DSC測定)において、素子実施例A-1～A-7の化合物は結晶化を示すピークが観測されなかったのに対して、化合物(X1)は150℃付近で結晶化ピークが観測された。

[0487] (素子実施例B-1：化合物(AA-3)を用いた撮像素子用光電変換素子の作製)

図3に示すように、基板1-11、下部電極2-11、電子輸送層(正孔ブロッキング層)3-11、光電変換層4-11、正孔輸送層(電子ブロッキング層)5-11、バッファ層6-11、上部電極7-11からなる積層構成を有する撮像素子用光電変換素子100-11を作製し、該光電変換素子の暗電流および外部量子効率を評価した。

[0488] (基板1-11、下部電極2-11の用意)

基板1-11および下部電極2-11については、素子実施例A-1と同様の手順で用意した。

[0489] (電子輸送層(正孔ブロッキング層)3-11の作製)

昇華精製した化合物4,6-ビス(3,5-ジ(ピリジン-4-イル)フ

エニル) - 2 - メチルピリミジン)を0.10 nm/秒の速度で10 nm成膜し、電子輸送層(正孔ブロッキング層)3-11を作製した。

[0490] (光電変換層4の作製)

N, N - ジメチルキナクリドンおよびC60を4 : 1 (質量比) の割合で120 nm成膜し、光電変換層4-11を作製した。成膜速度は0.15 nm/秒であった。

[0491] (正孔輸送層(電子ブロッキング層)5-11の作製)

昇華精製した化合物(AA-3)を0.10 nm/秒の速度で10 nm成膜し、正孔輸送層5-11を作製した。

[0492] (バッファ層6-11の作製)

昇華精製した化合物2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサシアノ-1, 4, 5, 8, 9, 12-ヘキサアザトリフェニレン(HATCN)を0.10 nm/秒の速度で10 nm成膜し、バッファ層6-11を作製した。

[0493] (上部電極7-11の作製)

最後に、基板上のITOストライプと直行するようにメタルマスクを配し、上部電極7-11を成膜した。具体的には、銀を0.1 nm/秒の速度で80 nm成膜し、上部電極7-11を作製した。

[0494] 以上により、図3に示すような面積4 mm²の撮像素子用光電変換素子100-11を作製した。なお、それぞれの膜厚は、触針式膜厚測定計(DEK-TAK、Bruker社製)で測定した。

[0495] さらに、この素子を酸素および水分濃度1 ppm以下の窒素雰囲気グローブボックス内で封止した。封止は、ガラス製の封止キャップと成膜基板(素子)とを、ビスフェノールF型エポキシ樹脂(ナガセケムテックス社製)を用いて行った。

[0496] 上記のようにして作製した撮像素子用光電変換素子に2.5 Vの電圧を印加したときの、暗所での電流(暗電流)および外部量子効率を評価した。暗電流の測定は、ケースレー社製ソース・メジャー・ユニット2636Bを用いて評価した。外部量子効率の測定には太陽電池分光感度測定装置(相馬光

学社製）を用いた。照射光の波長は560nmで、強度 $50\mu\text{W}/\text{cm}^2$ で測定を行った。結果を表6に示す。

[0497]（素子実施例B-2～B-6および素子比較例B-1～B-2）

素子実施例B-1の正孔輸送層（電子ブロッキング層）5の作製において、化合物（AA-3）の代わりに、それぞれ化合物（AC-18）、化合物（AF-2）、化合物（AO-1）、化合物（AO-5）、化合物（BA-3）、2,7-ジフェニル[1]ベンゾチエノ[3,2-b][1]ベンゾチオフェン（DiPh-BTBT）、または化合物（X-3）を用いたこと以外は、素子実施例B-1と同様の方法により、それぞれ素子実施例B-2～B-6および素子比較例B-1～B-2の撮像素子用光電変換素子を作製し、素子実施例B-1と同じ方法により暗電流および外部量子効率を測定した。結果を表6に示す。

[0498] なお、表6において、素子実施例B-1～B-6、素子比較例B-1の暗電流および外部量子効率は、素子比較例B-1における暗電流および外部量子効率をそれぞれ基準値（1.0）および（100）としたときの相対値である。

[0499] [表6]

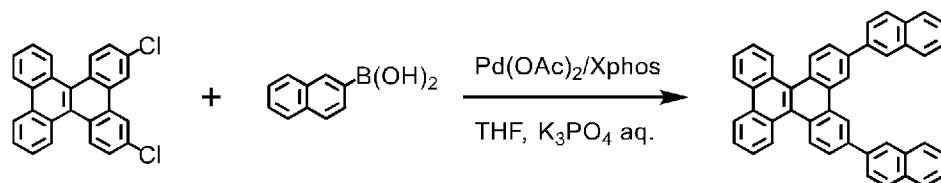
	化合物	暗電流 (A/cm^2)	外部量子効率 (%)
素子実施例B-1	AA-3	$2\text{E}-01$	112
素子実施例B-2	AC-18	$1\text{E}-02$	112
素子実施例B-3	AF-2	$4\text{E}-02$	111
素子実施例B-4	AO-1	$2\text{E}-02$	112
素子実施例B-5	AO-5	$2\text{E}-02$	112
素子実施例B-6	BA-3	$2\text{E}-01$	112
素子比較例B-1	DiPh-BTBT	1.0	100
素子比較例B-2	X-3	$3\text{E}-01$	105

[0500] 表6より、本発明の一態様にかかる本願実施例化合物を含む撮像素子用光電変換素子用材料は、比較例化合物を含む該光電変換素子用材料よりも高い外部量子効率を示した。

[0501] ≪縮合環化合物－１１１の合成実施例および素子実施例≫

[0502] (合成実施例－１：化合物（２Ａ－１３）の合成)

[化107]



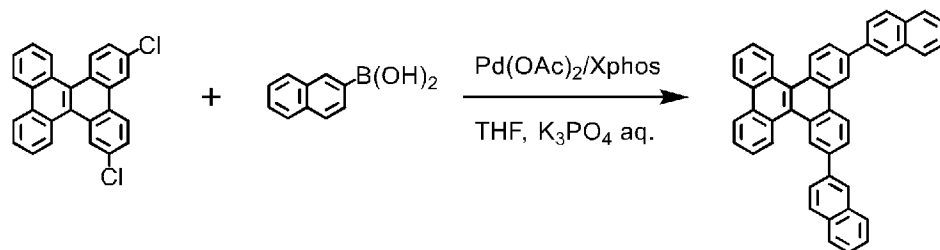
[0503] 窒素気流下、200 mL のニ口フラスコに、3, 6-ジクロロジベンゾ [g, p] クリセン (2.00 g, 5.03 mmol)、2-ナフタレンボロン酸 (1.90 g, 11.1 mmol)、酢酸パラジウム (34 mg, 0.15 mmol)、Xphos (144 mg, 0.30 mmol)、テトラヒドロフラン (50 mL)、および濃度 2 M のリン酸カリウム水溶液 (7.6 mL) を加え、70℃で10時間攪拌した。室温まで冷却後、メタノールを加えて析出した固体をろ過で回収した。得られた固体を再結晶 (トルエン) することで、化合物 (2A-13) の薄黄色粉末を 2.16 g (3.72 mmol) 得た (収率 74.0%, HPLC 純度 99.7%)。化合物 (2A-13) の昇華温度は 335℃であり、昇華品の化合物 (2A-13) はガラス状であることを確認した。

化合物の同定は¹H-NMR測定により行った。

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 9.09 (d, 2H), 8.80 (d, 2H), 8.77-8.72 (m, 4H), 8.29 (s, 2H), 8.04-7.98 (m, 8H), 7.95-7.92 (m, 2H), 7.74-7.66 (m, 4H), 7.58-7.51 (m, 4H)

[0504] (合成実施例－２：化合物（２Ｂ－１３）の合成)

[化108]



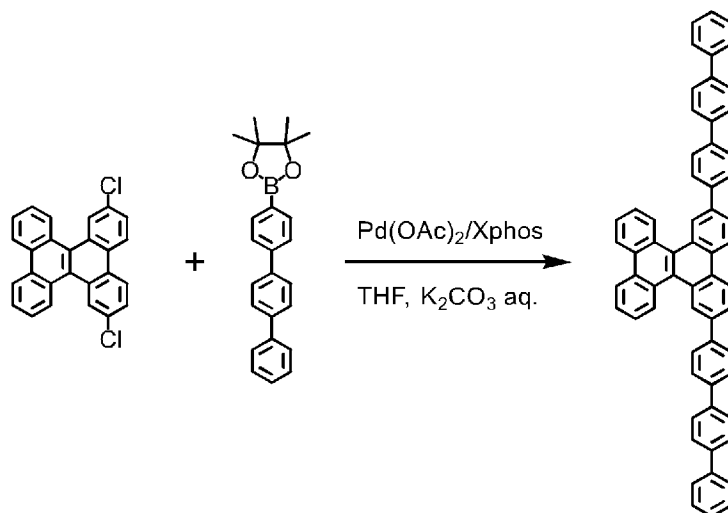
[0505] 窒素気流下、100 mL の二口フラスコに、2, 6-ジクロロジベンゾ [g, p] クリセン (1.20 g, 3.02 mmol)、2-ナフタレンボロン酸 (1.14 g, 6.64 mmol)、酢酸パラジウム (20 mg, 0.09 mmol)、Xphos (86 mg, 0.18 mmol)、テトラヒドロフラン (30 mL)、および濃度 2 M のリン酸カリウム水溶液 (9 mL) を加え、70℃で10時間攪拌した。室温まで冷却後、メタノールを加えて析出した固体をろ過で回収した。得られた固体を再結晶 (トルエン) することで、化合物 (2B-13) の薄黄色粉末を 1.40 g (2.41 mmol) 得た (収率 79.8%, HPLC 純度 99.9%)。化合物 (2B-13) の昇華温度は 335℃であり、昇華品の化合物 (2B-13) はガラス状であることを確認した。

化合物の同定は¹H-NMR測定により行った。

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 9.06 (t, 2H), 8.93 (d, 1H), 8.83–8.74 (m, 5H), 8.31 (s, 1H), 8.18 (s, 1H), 8.09 (dd, 1H), 8.06–7.88 (m, 9H), 7.75–7.65 (m, 4H), 7.60–7.49 (m, 4H)

[0506] (合成実施例-3: 化合物 (2C-7) の合成)

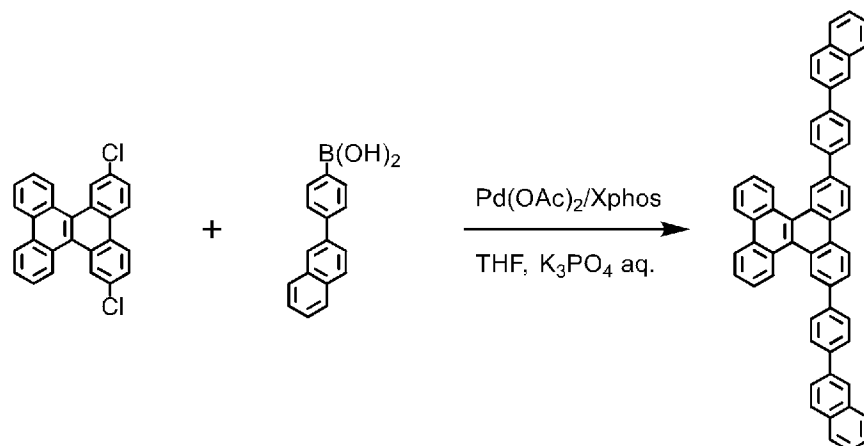
[化109]



[0507] 窒素気流下、200 mL のニ口フラスコに、2,7-ジクロロジベンゾ [g, p] クリセン (1.59 g, 4.00 mmol)、4,4',5,5'-テトラメチル-2-[1,1':4',1''-ターフェニル]-4-イル-1,3,2-ジオキサボロラン (3.71 g, 8.40 mmol)、酢酸パラジウム (27 mg, 0.12 mmol)、Xphos (114 mg, 0.24 mmol)、テトラヒドロフラン (40 mL)、および濃度 2 M の炭酸カリウム水溶液 (6.0 mL) を加え、70℃で18時間攪拌した。室温まで冷却後、析出した固体をろ過で回収し、テトラヒドロフラン、水、エタノールで順次洗浄した。洗浄した固体を再結晶 (N-メチル-2-ピロリドン) することで、化合物 (2C-7) の無色粉末を 2.65 g (3.53 mmol) 得た (収率 88.2%)。化合物 (2C-7) の昇華温度は 400℃であり、昇華品の化合物 (2C-7) は粉末状であることを確認した。

[0508] (合成実施例-4: 化合物 (2C-17) の合成)

[化110]



[0509] 窒素気流下、200 mL の二口フラスコに、2,7-ジクロロジベンゾ [g, p] クリセン (2.00 g, 5.03 mmol)、[4-(ナフタレン-2-イル)フェニル] ボロン酸 (2.85 g, 11.5 mmol)、酢酸パラジウム (34 mg, 0.15 mmol)、Xphos (144 mg, 0.30 mmol)、テトラヒドロフラン (50 mL)、および濃度 2 M のリン酸カリウム水溶液 (7.0 mL) を加え、70℃で17時間攪拌した。室温まで冷却後、析出した固体をろ過で回収した。得られた固体を再結晶 (クロロベンゼン) することで、化合物 (2C-17) の薄黄色粉末を 2.41 g (3.29 mmol) 得た (収率 65.8%, HPLC 純度 99.5%)。化合物 (2C-17) の昇華温度は 380℃であり、昇華品の化合物 (2C-17) は粉末状であることを確認した。

化合物の同定は¹H-NMR測定により行った。

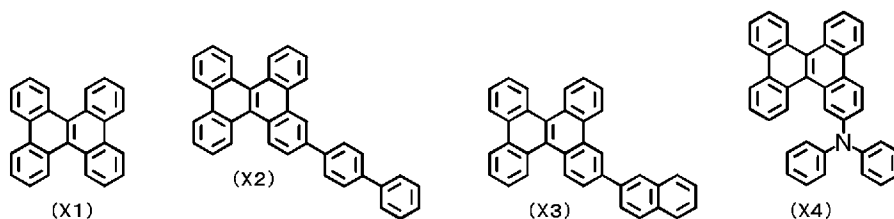
¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 9.03 (d, 2H), 8.87-8.82 (m, 4H), 8.77 (dd, 2H), 8.13 (s, 2H), 8.05 (dd, 2H), 7.97-7.82 (m, 16H), 7.76-7.68 (m, 4H), 7.55-7.48 (m, 4H)

[0510] (比較例-1~4)

比較例-1~4として、下記式で表される化合物 (X1) ~ (X4) を用いた。なお、化合物 (X2) およびは (X3) は、特開 2011-0063

９７号公報に開示された方法にしたがい、合成した。化合物（X４）は、特開２０１９－０３４９３９号公報に開示された方法にしたがい、合成した。

[0511] [化111]



[0512] (ガラス転移温度)

日立ハイテクサイエンス社製のDSC7020を用いて測定した。

結果を表１に示す。

[0513] (バンドギャップ)

化合物の蒸着膜（石英基板上に０．１０nm／秒の速度で１００nm成膜したもの）のHOMO値と、吸収スペクトルの波長端から算出した。蒸着膜のHOMO値は、理研計器社製の大気中光電子分光装置（AC-3）を用いて測定し、吸収スペクトルは日本分光社製の紫外可視近赤外分光光度計（V-750）を用いて測定した。

結果を表７に示す。

[0514] [表7]

	化合物	ガラス転移温度（℃）	バンドギャップ（eV）
合成実施例－１	2A－13	140	3.0
合成実施例－２	2B－13	138	3.0
合成実施例－３	2C－7	177	3.1
合成実施例－４	2C－17	180	3.1
比較例－１	X1	70	3.2
比較例－２	X2	116	3.0
比較例－３	X3	108	3.2
比較例－４	X4	110	2.8

[0515] (素子実施例A－１：化合物（2A－13）を用いたホールオンリーデバイスの作製)

図６に示すように、基板１０１－１１１／下部電極１０２－１１１／正孔

注入層 103-III / 正孔輸送層 104-III / バッファ層 105-III / 上部電極 106-III からなる積層構成を有するホールオンリーデバイス 1000-III を作製し、該デバイスの正孔輸送特性を評価した。

[0516] (基板 101-III、下部電極 102-III の用意)

下部電極をその表面に備えた基板として、2 mm 幅の酸化インジウムスズ (ITO) 膜 (膜厚 110 nm) がストライプ状にパターンされた ITO 透明電極付きガラス基板を用意した。ついで、この基板をイソプロピルアルコールで洗浄した後、オゾン紫外線洗浄にて表面処理を行った。

[0517] (真空蒸着の準備)

洗浄後の表面処理が施された基板上に、真空蒸着法で各層の真空蒸着を行い、各層を積層形成した。

まず、真空蒸着槽内に前記ガラス基板を導入し、 7.0×10^{-5} Pa まで減圧した。そして、以下の順で、各層の成膜条件に従ってそれぞれ作製した。

[0518] (正孔注入層 103-III の作製)

昇華精製した下記に示す化合物 (HATCN) を 0.10 nm/秒 の速度で 10 nm 成膜し、正孔注入層 3-III を作製した。

[0519] (正孔輸送層 104-III の作製)

昇華精製した化合物 (2A-13) を 0.15 nm/秒 の速度で 100 nm 成膜し、正孔輸送層 4-III を作製した。なお、化合物 (2A-13) について、昇華時の熱分解は見られなかった。

[0520] (バッファ層 105-III の作製)

昇華精製した下記に示す化合物 (HATCN) を 0.10 nm/秒 の速度で 10 nm 成膜し、バッファ層 5-III を作製した。

[0521] (上部電極 106-III の作製)

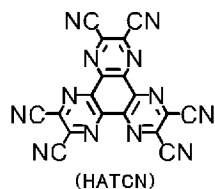
最後に、基板上の ITO ストライプと直行するようにメタルマスクを配し、上部電極 6-III を成膜した。具体的には、銀を 3 nm/秒 の速度で 80 nm 成膜し、上部電極 106-III を作製した。

[0522] 以上により、図6に示すような面積 4 mm^2 のホールオンリーデバイス（HOD）1000を作製した。なお、それぞれの膜厚は、触針式膜厚測定計（DEKTAK、Bruker社製）で測定した。

[0523] さらに、この素子を酸素および水分濃度 1 ppm 以下の窒素雰囲気グローブボックス内で封止した。封止は、ガラス製の封止キャップと成膜基板（素子）とを、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（ナガセケムテックス社製）を用いて行った。

[0524] 上記のようにして作製した有機電界発光素子に直流電流を印加し、電流密度 10 mA/cm^2 を測定した。得られたJ-V曲線からSCLC領域における移動度を測定した。結果を表8に示す。

[0525] [化112]



[0526] （素子実施例A-2～A-4および素子比較例A-1～A-4）

素子実施例A-1の正孔輸送層104-IIIの作製において、化合物（2A-13）の代わりに、それぞれ化合物（2B-13）、化合物（2C-7）、化合物（2C-17）、化合物（X1）、化合物（X2）、化合物（X3）、または化合物（X4）を用いたこと以外は、素子実施例A-1と同様の方法により、それぞれ素子実施例A-2～A-4および素子比較例A-1～A-4のホールオンリーデバイスを作製し、素子実施例A-1と同じ方法によりSCLC領域における移動度を測定した。結果を表8に示す。

[0527]

[表8]

	化合物	SCLC移動度 (cm^2/Vs) $E^{1/2} = 400 \text{ (V/cm)}^{1/2}$
素子実施例A-1	2A-13	$4.5 \text{E}-05$
素子実施例A-2	2B-13	$2.0 \text{E}-05$
素子実施例A-3	2C-7	$8.0 \text{E}-05$
素子実施例A-4	2C-17	$6.8 \text{E}-05$
素子比較例A-1	X1	$1.9 \text{E}-09$
素子比較例A-2	X2	$1.0 \text{E}-06$
素子比較例A-3	X3	$1.3 \text{E}-06$
素子比較例A-4	X4	$1.8 \text{E}-06$

[0528] 表8において、本願化合物はアモルファス性が高く、安定的な正孔移動度を示すのに対して、化合物(X1)は結晶性が高く、安定なアモルファス膜が形成しにくいため、低い正孔移動度を示したものと推察される。実際に、各昇華粉末の示差走査熱量測定(DSC測定)において、素子実施例A-1～A-4の化合物は結晶化を示すピークが観測されなかったのに対して、化合物(X1)は150℃付近で結晶化ピークが観測された。

[0529] (素子実施例B-1：化合物(2C-7)を用いた撮像素子用光電変換素子の作製)

図5に示すように、基板1-111、下部電極2-111、電子輸送層(正孔ブロッキング層)3-111、光電変換層4-111、正孔輸送層(電子ブロッキング層)5-111、バッファ層6-111、上部電極7-111からなる積層構成を有する撮像素子用光電変換素子100-111を作製し、該光電変換素子の暗電流および外部量子効率を評価した。

[0530] (基板1-111、下部電極2-111の用意)

基板1-111および下部電極2-111については、素子実施例A-1と同様の手順で用意した。

[0531] (電子輸送層(正孔ブロッキング層)3-111の作製)

昇華精製した化合物4,6-ビス(3,5-ジ(ピリジン-4-イル)フェニル)-2-メチルピリミジン(3)を0.10nm/秒の速度で10nm成膜し、電子輸送層(正孔ブロッキング層)3-111を作製した。

[0532] (光電変換層 4-III の作製)

N, N-ジメチルキナクリドンおよび C60 を 4 : 1 (質量比) の割合で 120 nm 成膜し、光電変換層 4-III を作製した。成膜速度は 0.15 nm/秒であった。

[0533] (正孔輸送層 (電子ブロッキング層) 5-III の作製)

昇華精製した化合物 (2C-7) を 0.10 nm/秒の速度で 10 nm 成膜し、正孔輸送層 5-III を作製した。

[0534] (バッファ層 6-III の作製)

昇華精製した化合物 2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサシアノ-1, 4, 5, 8, 9, 12-ヘキサアザトリフェニレン (HATCN) を 0.10 nm/秒の速度で 10 nm 成膜し、バッファ層 6-III を作製した。

[0535] (上部電極 7-III の作製)

最後に、基板上の ITO ストライプと直行するようにメタルマスクを配し、上部電極 7-III を成膜した。具体的には、銀を 0.1 nm/秒の速度で 80 nm 成膜し、上部電極 7-III を作製した。

[0536] 以上により、図 5 に示すような面積 4 mm² の撮像素子用光電変換素子 100-III を作製した。なお、それぞれの膜厚は、触針式膜厚測定計 (DEKTA K、Bruker 社製) で測定した。

[0537] さらに、この素子を酸素および水分濃度 1 ppm 以下の窒素雰囲気グローブボックス内で封止した。封止は、ガラス製の封止キャップと成膜基板 (素子) とを、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (ナガセケムテックス社製) を用いて行った。

[0538] 上記のようにして作製した撮像素子用光電変換素子に 2.5 V の電圧を印加したときの、暗所での電流 (暗電流) および外部量子効率を評価した。暗電流の測定は、ケースレー社製ソース・メジャー・ユニット 2636 B を用いて評価した。外部量子効率の測定には太陽電池分光感度測定装置 (相馬光学社製) を用いた。照射光の波長は 560 nm で、強度 50 μ W/cm² で測定を行った。結果を表 9 に示す。

[0539] (素子実施例 B-2 ~ B-4 および素子比較例 B-1 ~ B-2)

素子実施例 B-1 の正孔輸送層 (電子ブロッキング層) 5-111 の作製において、化合物 (2A-13) の代わりに、それぞれ化合物 (2B-13)、化合物 (2C-7)、化合物 (2C-17)、2,7-ジフェニル [1] ベンゾチエノ [3,2-b] [1] ベンゾチオフェン (DiPh-BTBT)、または化合物 (X-3) を用いたこと以外は、素子実施例 B-1 と同様の方法により、それぞれ素子実施例 B-2 ~ B-4 および素子比較例 B-1 ~ B-2 の撮像素子用光電変換素子を作製し、素子実施例 B-1 と同じ方法により暗電流および外部量子効率を測定した。結果を表 9 に示す。

[0540] なお、表 9 において、素子実施例 B-1 ~ B-4、素子比較例 B-2 の暗電流および外部量子効率は、素子比較例 B-1 における暗電流および外部量子効率をそれぞれ基準値 (1.0) および (100) としたときの相対値である。

[0541] [表9]

	化合物	暗電流 (A/cm^2)	外部量子効率 (%)
素子実施例 B-1	2A-13	$8\text{E}-01$	111
素子実施例 B-2	2B-13	$8\text{E}-01$	113
素子実施例 B-3	2C-7	$4\text{E}+00$	111
素子実施例 B-4	2C-17	$3\text{E}-01$	110
素子比較例 B-1	DiPh-BTBT	1.0	100
素子比較例 B-2	X-3	$3\text{E}-01$	105

[0542] 表 9 より、本発明の一態様にかかる本願実施例化合物を含む撮像素子用光電変換素子用材料は、比較例化合物を含む該光電変換素子用材料よりも高い外部量子効率を示した。

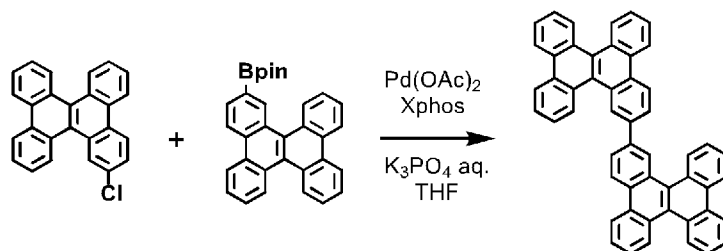
[0543] ≪縮合環化合物-IV の合成実施例および素子実施例≫

以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定して解釈されるものではない。

$^1\text{H-NMR}$ 測定は、Gemini 200 (バリアン社製) を用いて行った。

[0544] (合成実施例－１：化合物（２Ａ－１）の合成)

[化113]



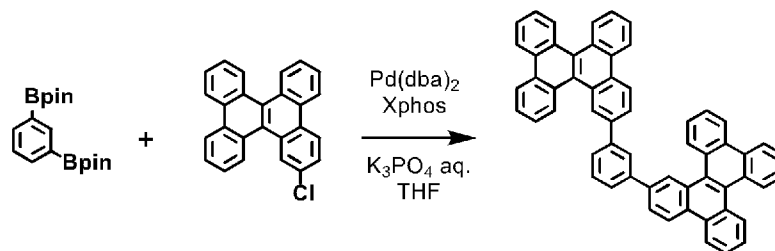
[0545] 窒素気流下、100 mLの二口フラスコに、2-クロロジベンゾ [g, p] クリセン (1.09 g, 3.0 mmol)、4,4',5,5'-テトラメチル-2-(ジベンゾ [g, p] クリセン)-1,3,2-ジオキサボロラン (1.50 g, 3.3 mmol)、酢酸パラジウム (6.7 mg, 0.03 mmol)、Xphos (28.6 mg, 0.06 mmol)、テトラヒドロフラン (30 mL)、および濃度 2 M のリン酸カリウム水溶液 (4.5 mL) を加え、70℃で48時間攪拌した。室温まで冷却後、析出した固体をろ過で回収し、純粋とエタノールで洗浄した。洗浄した固体を再結晶 (オージクロロベンゼン/メタノール) することで、化合物 (2A-1) の無色粉末を1.69 g (2.58 mmol) 得た (収率 86.0%, HPLC 純度 99.5%)。化合物 (2A-1) の昇華温度は 390℃であり、昇華品の化合物 (2A-1) はガラス状であることを確認した。

化合物の同定は¹H-NMR測定により行った。

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 9.12 (d, 2H), 8.85–8.72 (m, 14H), 8.10 (dd, 2H), 7.74–7.64 (m, 10H), 7.55 (td, 2H)

[0546] (合成実施例－２：化合物（２Ａ－３）の合成)

[化114]



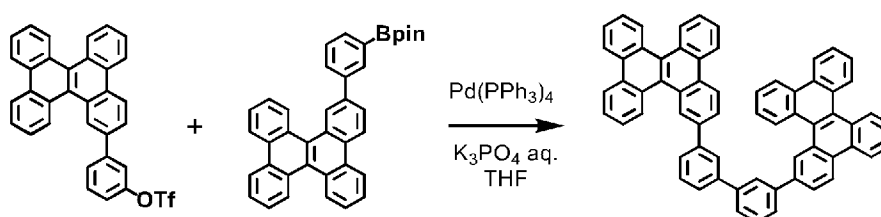
[0547] 窒素気流下、200 mL の二口フラスコに、1, 3-ビス (4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル) ベンゼン (0.98 g, 2.7 mmol)、2-クロロ-9,9'-ジベンゾ [g, p] クリセン (1.88 g, 5.7 mmol)、ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム (0) (24.8 mg, 0.03 mmol)、Xphos (51.7 mg, 0.11 mmol)、テトラヒドロフラン (30 mL)、および濃度 2 M のリン酸カリウム水溶液 (8.1 mL) を加え、70℃で24時間攪拌した。室温まで冷却後、析出した固体をろ過で回収し、純粋とエタノールで洗浄した。洗浄した固体を再結晶 (トルエン) することで、化合物 (2A-3) の無色粉末を1.52 g (2.08 mmol) 得た (収率77.0%, HPLC 純度99.8%)。化合物 (2A-3) の昇華温度は380℃であり、昇華品の化合物 (2A-3) はガラス状であることを確認した。

化合物の同定は¹H-NMR測定により行った。

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 8.99 (d, 2H), 8.80–8.69 (m, 14H), 8.07 (t, 1H), 8.00 (dd, 2H), 7.77–7.59 (m, 13H), 7.53 (td, 2H)

[0548] (合成実施例-3: 化合物 (2A-6) の合成

[化115]



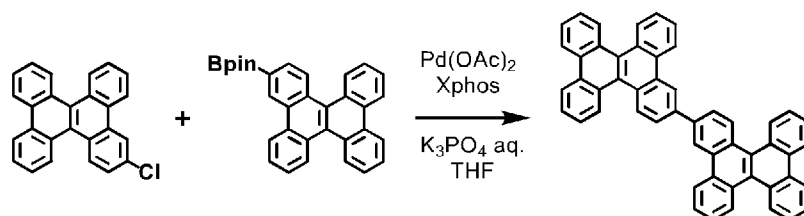
[0549] 窒素気流下、100 mL の二口フラスコに、3' - (2 - ジベンゾ [g, p] クリセニル) フェニル - 3 - イル 1, 1, 1 - トリフルオロメタンスルホン酸 (0.89 g, 1.60 mmol)、4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 2 - [3 - (2 - ジベンゾ [g, p] クリセニル) フェニル] - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン (0.94 g, 1.76 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) (37 mg, 0.03 mmol)、テトラヒドロフラン (16 mL)、および濃度 2 M のリン酸カリウム水溶液 (2.4 mL) を加え、70 °C で 3 日間攪拌した。室温まで冷却後、析出した固体をろ過で回収し、純粋とエタノールで洗浄した。洗浄した固体を再結晶 (クロロベンゼン) することで、化合物 (2A-6) の薄黄色粉末を 1.14 g (1.41 mmol) 得た (収率 88.3%, HPLC 純度 99.9%)。化合物 (2A-6) の昇華温度は 380 °C であり、昇華品の化合物 (2A-6) はガラス状であることを確認した。

化合物の同定は $^1\text{H-NMR}$ 測定により行った。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) δ (ppm) : 8.99 (d, 2H), 8.80 (d, 2H), 8.76–8.63 (m, 12H), 8.02 (t, 2H), 8.00 (dd, 2H), 7.77–7.52 (m, 18H)

[0550] (合成実施例 - 4 : 化合物 (3A-1) の合成

[化116]



[0551] 窒素気流下、100 mL の二口フラスコに、3 - クロロ - ジベンゾ [g, p] クリセン (1.27 g, 3.50 mmol)、4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 3 - (ジベンゾ [g, p] クリセン) - 1, 3, 5 - ジオキサボロラン (1.75 g, 3.85 mmol)、酢酸パラジウム (15.7 mg, 0.07 mmol)、Xphos (66.7 mg, 0.14 mmol)、テ

トラヒドロフラン（４０ｍＬ）、および濃度２Ｍのリン酸カリウム水溶液（３ｍＬ）を加え、７０℃で２４時間攪拌した。室温まで冷却後、析出した固体をろ過で回収し、純粋とエタノールで洗浄した。洗浄した固体を再結晶（オージクロロベンゼン／エタノール）することで、化合物（３Ａ－１）の黄色粉末を２．２５ｇ（３．４４ｍｍｏｌ）得た（収率９８．２％，ＨＰＬＣ純度９９．３％）。化合物（３Ａ－１）の昇華温度は３８０℃であり、昇華品の化合物（３Ａ－１）はガラス状であることを確認した。

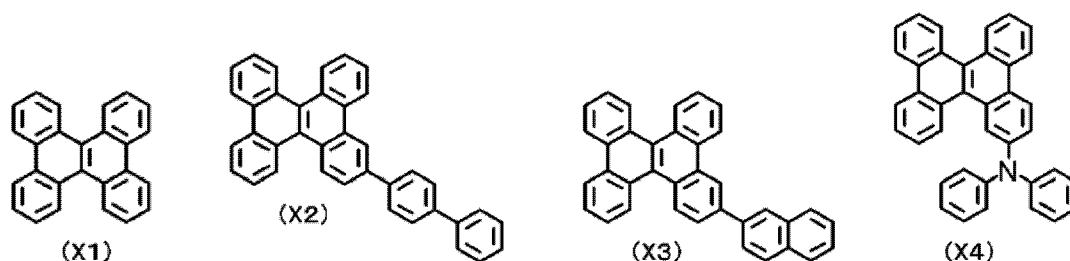
化合物の同定は¹H-NMR測定により行った。

¹H-NMR（CDCl₃） δ （ppm）：９．１６（d，２H），８．９１（dd，２H），８．８８（d，２H），８．８０（dd，２H），８．７８－８．７４（m，８H），８．１４（dd，２H），７．７８－７．６５（m，１２H）

[0552]（比較例－１～４）

比較例－１～４として、下記式で表される化合物（X１）～（X４）を用いた。なお、化合物（X２）およびは（X３）は、特開２０１１－００６３９７号公報に開示された方法にしたがい、合成した。化合物（X４）は、特開２０１９－０３４９３９号公報に開示された方法にしたがい、合成した。

[化117]



[0553]（ガラス転移温度）

日立ハイテクサイエンス社製のDSC7020を用いて測定した。

結果を表１に示す。

[0554]（バンドギャップ）

化合物の蒸着膜（石英基板上に０．１０nm／秒の速度で１００nm成膜

したもの)のHOMO値と、吸収スペクトルの波長端から算出した。蒸着膜のHOMO値は、理研計器社製の大気中光電子分光装置(AC-3)を用いて測定し、吸収スペクトルは日本分光社製の紫外可視近赤外分光光度計(V-750)を用いて測定した。

結果を表10に示す。

[0555] [表10]

	化合物	ガラス転移温度 (°C)	バンドギャップ (eV)
合成実施例-1	2A-1	205	3.2
合成実施例-2	2A-3	210	3.2
合成実施例-3	2A-6	205	3.2
合成実施例-4	3A-1	213	2.9
比較例-1	X1	70	3.2
比較例-2	X2	116	3.0
比較例-3	X3	108	3.2
比較例-4	X4	110	2.8

[0556] (素子実施例A-1:化合物(2A-1)を用いたホールオンリーデバイスの作製)

図7に示すように、基板1-1V/下部電極2-1V/正孔注入層3-1V/正孔輸送層4-1V/バッファ層5-1V/上部電極6-1Vからなる積層構成を有するホールオンリーデバイス100-1Vを作製し、該デバイスの正孔輸送特性を評価した。

[0557] (基板1-1V、下部電極2-1Vの用意)

下部電極をその表面に備えた基板として、2mm幅の酸化インジウムスズ(ITO)膜(膜厚110nm)がストライプ状にパターンされたITO透明電極付きガラス基板を用意した。ついで、この基板をイソプロピルアルコールで洗浄した後、オゾン紫外線洗浄にて表面処理を行った。

[0558] (真空蒸着の準備)

洗浄後の表面処理が施された基板上に、真空蒸着法で各層の真空蒸着を行い、各層を積層形成した。

まず、真空蒸着槽内に前記ガラス基板を導入し、 $7.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ まで減圧した。そして、以下の順で、各層の成膜条件に従ってそれぞれ作製した。

[0559] (正孔注入層 3-I V の作製)

昇華精製した下記に示す化合物 (HATCN) を 0.10 nm/秒 の速度で 10 nm 成膜し、正孔注入層 3-I V を作製した。

[0560] (正孔輸送層 4-I V の作製)

昇華精製した化合物 (2A-1) を 0.15 nm/秒 の速度で 100 nm 成膜し、正孔輸送層 4-I V を作製した。

[0561] (バッファ層 5-I V の作製)

昇華精製した下記に示す化合物 (HATCN) を 0.10 nm/秒 の速度で 10 nm 成膜し、バッファ層 5-I V を作製した。

[0562] (上部電極 6-I V の作製)

最後に、基板上の ITO ストライプと直行するようにメタルマスクを配し、上部電極 6-I V を成膜した。上部電極は、銀を 80 nm 成膜した。銀の成膜速度は 3 nm/秒 であった。

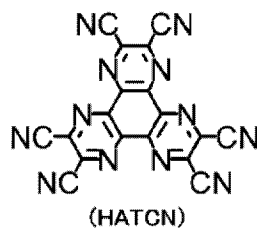
[0563] 以上により、図 7 に示すような面積 4 mm^2 のホールオンリーデバイス (HOD) 100-I V を作製した。なお、それぞれの膜厚は、触針式膜厚測定計 (DEKTA K、B r u k e r 社製) で測定した。

さらに、この素子を酸素および水分濃度 1 ppm 以下の窒素雰囲気グローブボックス内で封止した。封止は、ガラス製の封止キャップと成膜基板 (素子) とを、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (ナガセケムテックス社製) を用いて行った。

上記のようにして作製した有機電界発光素子に直流電流を印加し、電流密度 10 mA/cm^2 を測定した。得られた J-V 曲線から SCLC 領域における移動度を測定した。結果を表 11 に示す。

[0564]

[化118]



[0565] (素子実施例A-2～A-4および素子比較例A-1～A-4)

素子実施例A-1の正孔輸送層4-1Vの作製において、化合物(2A-1)の代わりに、それぞれ化合物(2A-3)、化合物(2A-6)、化合物(3A-1)、化合物(X1)、化合物(X2)、化合物(X3)、または化合物(X4)を用いたこと以外は、素子実施例A-1と同様の方法により、それぞれ素子実施例A-2～A-4および素子比較例A-1～A-4のホールオンリーデバイスを作製し、素子実施例A-1と同じ方法によりSCLC領域における移動度を測定した。結果を表11に示す。

[0566] [表11]

	化合物	SCLC移動度 (cm^2/Vs) $E^{1/2} = 400 (\text{V}/\text{cm})^{1/2}$
素子実施例A-1	2A-1	$1.0 \text{E}-04$
素子実施例A-2	2A-3	$2.5 \text{E}-05$
素子実施例A-3	2A-6	$6.0 \text{E}-06$
素子実施例A-4	3A-1	$1.0 \text{E}-04$
素子比較例A-1	X1	$1.9 \text{E}-09$
素子比較例A-2	X2	$1.0 \text{E}-06$
素子比較例A-3	X3	$1.3 \text{E}-06$
素子比較例A-4	X4	$1.8 \text{E}-06$

[0567] (素子実施例B-1：化合物(2A-1)を用いた撮像素子用光電変換素子の作製)

図10に示すように、基板201-1V、下部電極202-1V、電子輸送層(正孔ブロッキング層)203-1V、光電変換層204-1V、正孔輸送層(電子ブロッキング層)205-1V、バッファ層206-1V、上

部電極 207-1V からなる積層構成を有する撮像素子用光電変換素子 300-1V を作製し、該光電変換素子の暗電流および外部量子効率を評価した。

[0568] (基板 201-1V、下部電極 202-1V の用意)

基板 201-1V および下部電極 202-1V については、素子実施例 A-1 と同様の手順で用意した。

[0569] (電子輸送層 (正孔ブロッキング層) 203-1V の作製)

昇華精製した化合物 4, 6-ビス (3, 5-ジ (ピリジン-4-イル) フェニル) -2-メチルピリミジン を 0.10 nm/秒 の速度で 10 nm 成膜し、電子輸送層 (正孔ブロッキング層) 203-1V を作製した。

[0570] (光電変換層 204-1V の作製)

N, N-ジメチルキナクリドン および C60 を 4 : 1 (質量比) の割合で 120 nm 成膜し、光電変換層 204-1V を作製した。成膜速度は 0.15 nm/秒 であった。

[0571] (正孔輸送層 (電子ブロッキング層) 205-1V の作製)

昇華精製した化合物 (2A-1) を 0.10 nm/秒 の速度で 10 nm 成膜し、正孔輸送層 205-1V を作製した。

[0572] (バッファ層 206-1V の作製)

昇華精製した化合物 2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサシアノ-1, 4, 5, 8, 9, 12-ヘキサアザトリフェニレン (HATCN) を 0.10 nm/秒 の速度で 10 nm 成膜し、バッファ層 206-1V を作製した。

[0573] (上部電極 207-1V の作製)

最後に、基板上の ITO ストライプ と直行するようにメタルマスクを配し、上部電極 207-1V を成膜した。具体的には、銀を 0.1 nm/秒 の速度で 80 nm 成膜し、上部電極 207-1V を作製した。

[0574] 以上により、図 10 に示すような面積 4 mm² の撮像素子用光電変換素子 300-1V を作製した。なお、それぞれの膜厚は、触針式膜厚測定計 (DEKTA K、Bruker 社製) で測定した。

[0575] さらに、この素子を酸素および水分濃度 1 p p m 以下の窒素雰囲気グローブボックス内で封止した。封止は、ガラス製の封止キャップと成膜基板（素子）とを、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂（ナガセケムテックス社製）を用いて行った。

[0576] 上記のようにして作製した撮像素子用光電変換素子に 2.5 V の電圧を印加したときの、暗所での電流（暗電流）および外部量子効率を評価した。暗電流の測定は、ケースレー社製ソース・メジャー・ユニット 2636 B を用いて評価した。外部量子効率の測定には太陽電池分光感度測定装置（相馬光学社製）を用いた。照射光の波長は 560 nm で、強度 $50 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ で測定を行った。結果を表 12 に示す。

[0577] （素子比較例 B-1 ～ B-2）

素子実施例 B-1 の正孔輸送層（電子ブロッキング層）205-1 V の作製において、化合物（2A-1）の代わりに、それぞれ、2,7-ジフェニル[1]ベンゾチエノ[3,2-b][1]ベンゾチオフェン（DiPh-BTB T）、または化合物（X-3）を用いたこと以外は、素子実施例 B-1 と同様の方法により、それぞれ素子比較例 B-1 ～ B-2 の撮像素子用光電変換素子を作製し、素子実施例 B-1 と同じ方法により暗電流および外部量子効率を測定した。結果を表 12 に示す。

[0578] なお、表 12 において、素子実施例 B-1、素子比較例 B-2 の暗電流および外部量子効率は、素子比較例 B-1 における暗電流および外部量子効率をそれぞれ基準値（1.0）および（100）としたときの相対値である。

[0579] [表12]

	化合物	暗電流 (A/cm^2)	外部量子効率 (%)
素子実施例 B-1	2A-1	$8 \text{E}-02$	108
素子比較例 B-1	DiPh-BTB T	1.0	100
素子比較例 B-2	X-3	$3 \text{E}-01$	105

[0580] 表 12 より、本発明の一態様にかかる本願実施例化合物を含む撮像素子用光電変換素子用材料は、比較例化合物を含む該光電変換素子用材料よりも高

い外部量子効率を示した。

[0581] (素子実施例 B-1 : 化合物 (2A-3) を正孔輸送層に用いた有機電界発光素子の作製)

図9に示すように、基板101-IV/陽極102-IV/正孔注入層103-IV/第一正孔輸送層1051/第二正孔輸送層1052/発光層106-IV/第一電子輸送層1071/第二電子輸送層1072/陰極108-IVからなる積層構成を有する有機電界発光素子200-IVを作製し、特性を評価した。

[0582] (基板101-IV、陽極102-IVの用意)

陽極をその表面に備えた基板として、2mm幅の酸化インジウムスズ(ITO)膜(膜厚110nm)がストライプ状にパターンされたITO透明電極付きガラス基板を用意した。ついで、この基板をイソプロピルアルコールで洗浄した後、オゾン紫外線洗浄にて表面処理を行った。

[0583] (真空蒸着の準備)

洗浄後の表面処理が施された基板上に、真空蒸着法で各層の真空蒸着を行い、各層を積層形成した。

[0584] まず、真空蒸着槽内に前記ガラス基板を導入し、 1.0×10^{-4} Paまで減圧した。そして、以下の順で、各層の成膜条件に従ってそれぞれ作製した。

[0585] (正孔注入層103-IVの作製)

昇華精製したN-[1,1'-ビフェニル]-4-イル-9,9-ジメチル-N-[4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル]-9H-フルオレン-2-アミンと1,2,3-トリス[(4-シアノー2,3,5,6-テトラフルオロフェニル)メチレン]シクロプロパンを0.15nm/秒の速度で10nm成膜し、正孔注入層103を作製した。

[0586] (第一正孔輸送層1051の作製)

昇華精製したN-[1,1'-ビフェニル]-4-イル-9,9-ジメチル-N-[4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル]

] - 9H-フルオレン-2-アミンを0.15 nm/秒の速度で85 nm成膜し、第一正孔輸送層1051を作製した。

[0587] (第二正孔輸送層1052の作製)

昇華精製した化合物(2A-3)を0.15 nm/秒の速度で5 nm成膜し、第二正孔輸送層1052を作製した。

[0588] (発光層106-IVの作製)

昇華精製した3-(10-フェニル-9-アントリル)-ジベンゾフランと2,7-ビス[N,N-ジ(4-tertブチルフェニル)]アミノ-ビスベンゾフラノ-9,9'-スピロフルオレンを95:5(質量比)の割合で20 nm成膜し、発光層106-IVを作製した。成膜速度は0.18 nm/秒であった。

[0589] (第一電子輸送層1071の作製)

昇華精製した2-[3'-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)[1,1'-ビフェニル]-3-イル]-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジンを0.05 nm/秒の速度で6 nm成膜し、第一電子輸送層1071を作製した。

[0590] (第二電子輸送層1072の作製)

昇華精製した2-[4-{4-(4'-シアノ-1,1'-ビフェニル-4-イル)-1-ナフチル}フェニル]-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジンおよびLiqを50:50(質量比)の割合で25 nm成膜し、第二電子輸送層1072を作製した。成膜速度は0.15 nm/秒であった。

[0591] (陰極108-IVの作製)

最後に、基板上のITOストライプと直行するようにメタルマスクを配し、陰極108-IVを成膜した。陰極は、銀/マグネシウム(質量比1/10)と銀とを、この順番で、それぞれ80 nmと20 nmとで成膜し、2層構造とした。銀/マグネシウムの成膜速度は0.5 nm/秒、銀の成膜速度は成膜速度0.2 nm/秒であった。

[0592] 以上により、図9に示すような発光面積 4 mm^2 の有機電界発光素子200-1Vを作製した。なお、それぞれの膜厚は、触針式膜厚測定計（DEKTA K、Bruker社製）で測定した。

[0593] さらに、この素子を酸素および水分濃度 1 ppm 以下の窒素雰囲気グローブボックス内で封止した。封止は、ガラス製の封止キャップと成膜基板（素子）とを、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（ナガセケムテックス社製）を用いて行った。

[0594] 上記のようにして作製した有機電界発光素子に直流電流を印加し、輝度計（製品名：BM-9、トプコンテクノハウス社製）を用いて発光特性を評価した。発光特性として、電流密度 10 mA/cm^2 を流した時の電流効率（ cd/A ）を測定し、連続点灯時の素子寿命（ h ）を測定した。なお、素子寿命（ h ）は、作製した素子を初期輝度 1000 cd/m^2 で駆動したときの連続点灯時の輝度減衰時間を測定し、輝度（ cd/m^2 ）が5%減じるまでに要した時間を測定した。

なお、電圧、電流効率、および素子寿命は、素子比較例B-1における結果を基準値（100）とした相対値である。得られた測定結果を表13に示す。

[0595] （素子実施例B-2および素子比較例B-1）

素子実施例B-1の第二正孔輸送層1052の作製において、化合物（2A-3）の代わりに、それぞれ化合物（3A-1）、化合物（X2）を用いたこと以外は、素子実施例B-1と同様の方法により、それぞれ素子実施例B-2および素子比較例B-1の有機電界発光素子を作製し、それぞれ評価した。結果を表13に示す。

[0596]

[表13]

	化合物	電圧 [V]	効率 [cd/A]	寿命
素子実施例B-1	2A-3	102	90	420
素子実施例B-2	3A-1	99	120	450
素子比較例B-1	X2	100	100	100

[0597] (素子実施例C-1: 化合物(2A-1)を電子輸送層に用いた有機電界発光素子の作製)

素子実施例B-1において、第二正孔輸送層1052に用いる材料を化合物(2A-3)から昇華精製したN,N-ビス-(1,1'-ビフェニル-4-イル)-3'-9-カルバゾリル-1,1'-ビフェニル-4-イルアミンに変更し、第一電子輸送層1071に用いる材料を2-[3'-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)[1,1'-ビフェニル]-3-イル]-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン(以下、ET1と表記)から昇華精製した化合物(2A-1)に変更した以外は、素子実施例B-1と同様に素子を作製し、評価した。結果を表14に示す。

[0598] (素子比較例C-1)

素子実施例C-1の第一電子輸送層1071の作製において、化合物(2A-1)の代わりに、化合物(ET1)を用いたこと以外は、素子実施例C-1と同様の方法により、素子比較例C-1の有機電界発光素子を作製し、評価した。結果を表14に示す。

[0599] [表14]

	化合物	電圧 [V]	効率 [cd/A]
素子実施例C-1	2A-1	104	109
素子比較例C-1	ET1	100	100

符号の説明

- [0600] 1-1 基板
2-1 下部電極
3-1 電子輸送層（正孔ブロッキング層）
4-1 光電変換層
5-1 正孔輸送層（電子ブロッキング層）
6-1 バッファ層
7-1 上部電極
100-1 撮像素子用光電変換素子
101-1 基板
102-1 下部電極
103-1 正孔注入層
104-1 正孔輸送層
105-1 バッファ層
106-1 上部電極
1000-1 ホールオンリー素子
1-1-1 基板
2-1-1 下部電極
3-1-1 電子輸送層（正孔ブロッキング層）
4-1-1 光電変換層
5-1-1 正孔輸送層（電子ブロッキング層）
6-1-1 バッファ層
7-1-1 上部電極
100-1-1 撮像素子用光電変換素子
101-1-1 基板
102-1-1 下部電極
103-1-1 正孔注入層
104-1-1 正孔輸送層
105-1-1 バッファ層

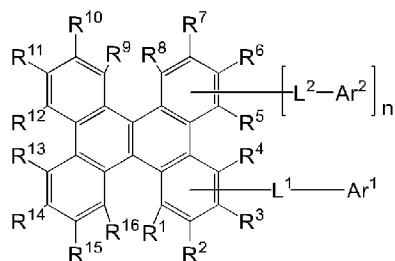
106-11 上部電極
1000-11 ホールオンリーデバイス
1-111 基板
2-111 下部電極
3-111 電子輸送層（正孔ブロッキング層）
4-111 光電変換層
5-111 正孔輸送層（電子ブロッキング層）
6-111 バッファ層
7-111 上部電極
100-111 撮像素子用光電変換素子
101-111 基板
102-111 下部電極
103-111 正孔注入層
104-111 正孔輸送層
105-111 バッファ層
106-111 上部電極
1000-111 ホールオンリーデバイス
1-1V 基板
2-1V 下部電極
3-1V 正孔注入層
4-1V 正孔輸送層
5-1V バッファ層
6-1V 上部電極
100-1V ホールオンリーデバイス
101-1V 基板
102-1V 陽極
103-1V 正孔注入層
104-1V 電荷発生層

- 105-IV 正孔輸送層
- 1051 第一正孔輸送層
- 1052 第二正孔輸送層
- 106-IV 発光層
- 107-IV 電子輸送層
- 1071 第一電子輸送層
- 1072 第二電子輸送層
- 108-IV 陰極
- 200-IV 有機電界発光素子
- 201-IV 基板
- 202-IV 下部電極
- 203-IV 電子輸送層（正孔ブロッキング層）
- 204-IV 光電変換層
- 205-IV 正孔輸送層（電子ブロッキング層）
- 206-IV バッファ層
- 207-IV 上部電極
- 300-IV 撮像用光電変換素子

請求の範囲

[請求項1] 下記式（1）で表される縮合環化合物。

[化1]



式(1)

（式（1）において、

$R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を表し；

L^1 および L^2 は、それぞれ独立して、単結合、または置換もしくは無置換の2価の連結基であり；

L^1 は、式（1）における R^2 または R^3 のいずれかの位置に置換されており；

L^2 は、式（1）における R^6 または R^7 のいずれかの位置に置換されており；

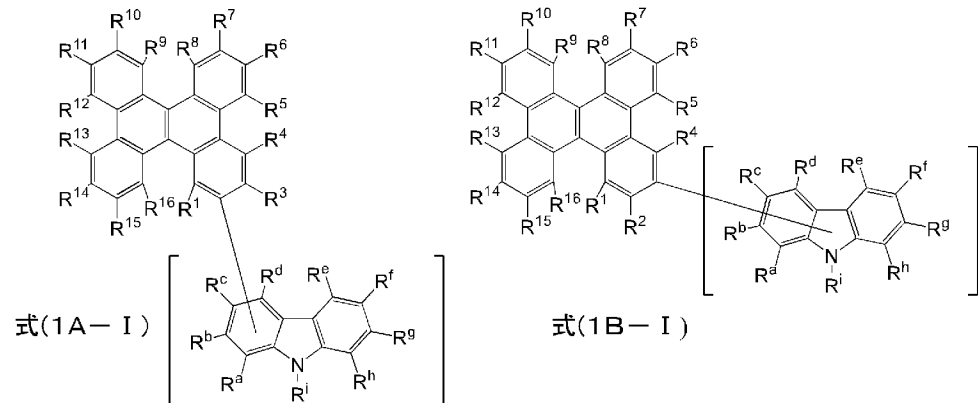
n は、0または1の整数であり；

$n = 0$ の場合、 Ar^1 は、置換基を有していてもよいカルbazリル基、置換基を有していてもよいアダマンチル基、置換基を有していてもよいフルオランテニル基、置換基を有していてもよいトリフェニル基、置換基を有していてもよいジベンゾフラニル基、置換基を有していてもよいジベンゾチオフェニル基、または置換基を有していてもよいジベンゾ[g, p]クリセニル基を表し；

$n = 1$ の場合、 Ar^1 と Ar^2 は、互いに同一であって、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基を表す。）

[請求項2] 前記縮合環化合物が、下記式（1A-I）または式（1B-I）で表される、請求項1に記載の縮合環化合物。

[化2]



(式(1A-I)および式(1B-I)において、

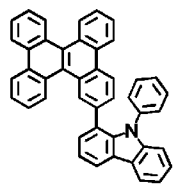
R¹～R¹⁶およびR^a～Rⁱは、それぞれ独立して、水素原子または置換基を表し；

R^a～Rⁱのいずれか1つは、単結合として、ジベンゾ[g, p]クリセン骨格と連結している。)

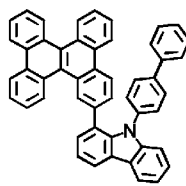
[請求項3] 前記縮合環化合物が、式(1A-I)で表される、請求項2に記載の縮合環化合物。

[請求項4] 前記縮合環化合物が、下記式(A1-1)～(A4-58)のいずれか、または下記式(B1-1)～(B1-58)、(B3-1)～(B3-58)のいずれかで表される、請求項2に記載の縮合環化合物。

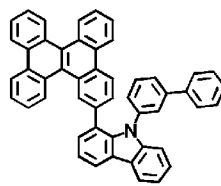
[化3]



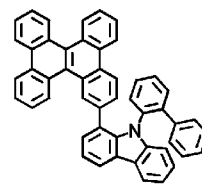
(A1-1)



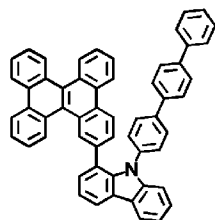
(A1-2)



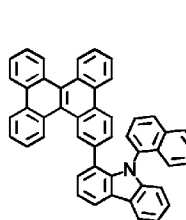
(A1-3)



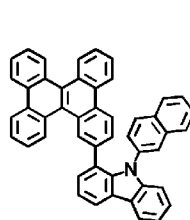
(A1-4)



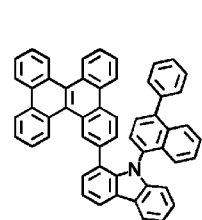
(A1-5)



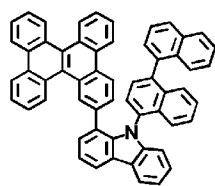
(A1-6)



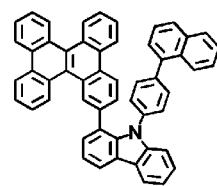
(A1-7)



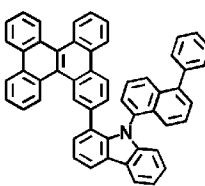
(A1-8)



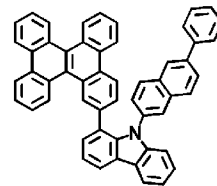
(A1-9)



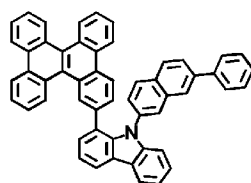
(A1-10)



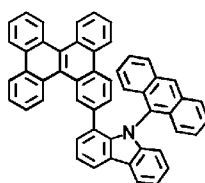
(A1-11)



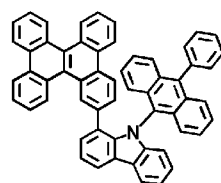
(A1-12)



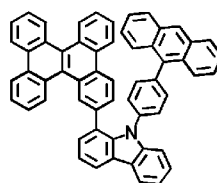
(A1-13)



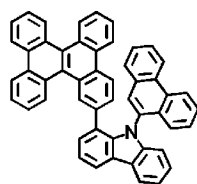
(A1-14)



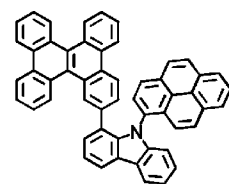
(A1-15)



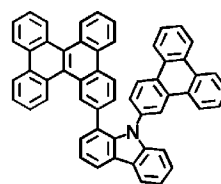
(A1-16)



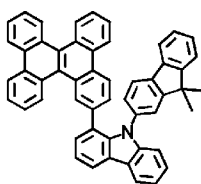
(A1-17)



(A1-18)

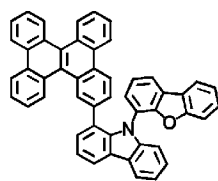


(A1-19)

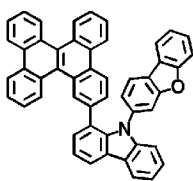


(A1-20)

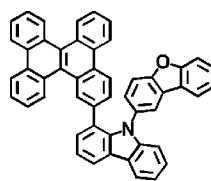
[化4]



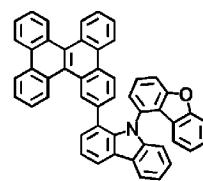
(A1-21)



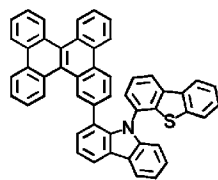
(A1-22)



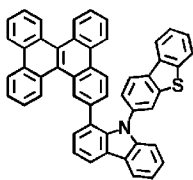
(A1-23)



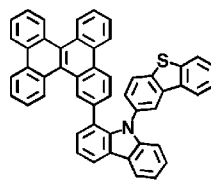
(A1-24)



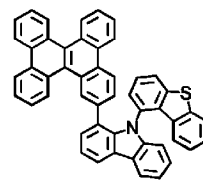
(A1-25)



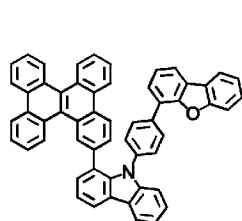
(A1-26)



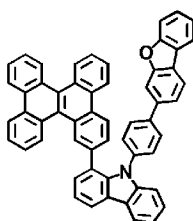
(A1-27)



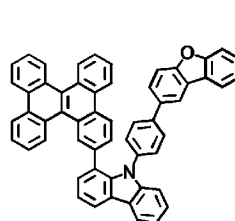
(A1-28)



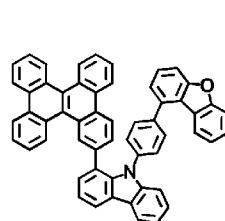
(A1-29)



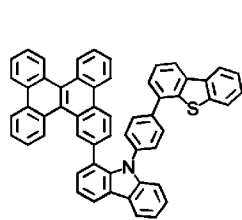
(A1-30)



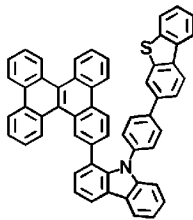
(A1-31)



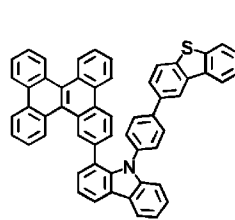
(A1-32)



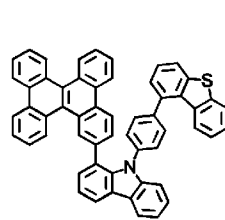
(A1-33)



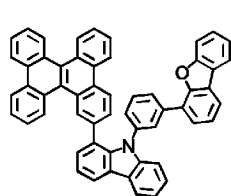
(A1-34)



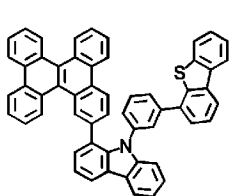
(A1-35)



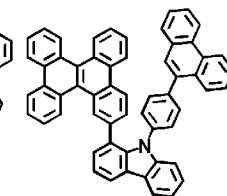
(A1-36)



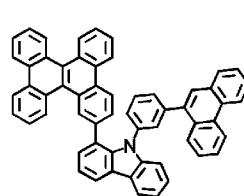
(A1-37)



(A1-38)

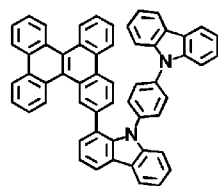


(A1-39)

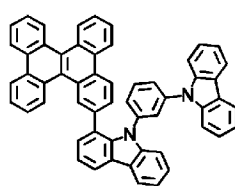


(A1-40)

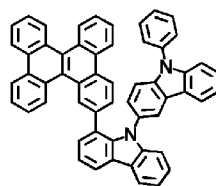
[化5]



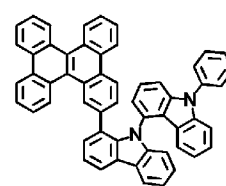
(A1-41)



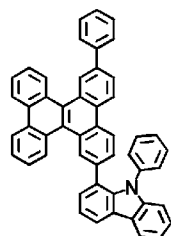
(A1-42)



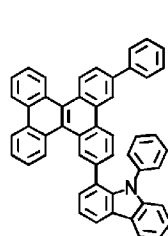
(A1-43)



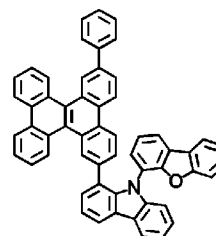
(A1-44)



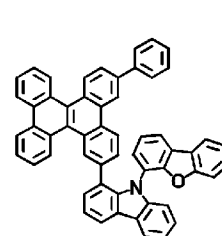
(A1-45)



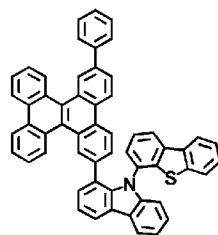
(A1-46)



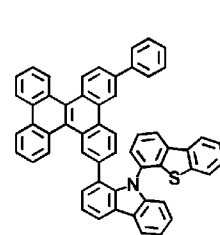
(A1-47)



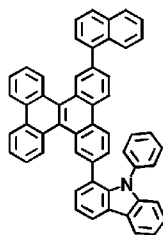
(A1-48)



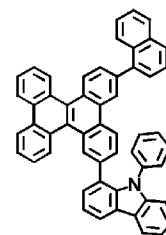
(A1-49)



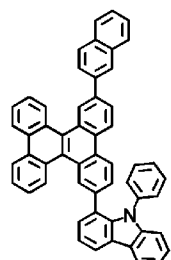
(A1-50)



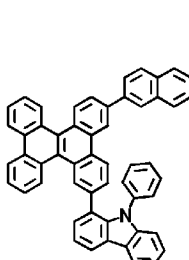
(A1-51)



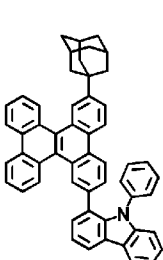
(A1-52)



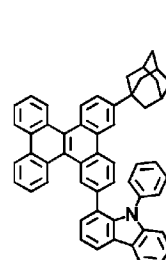
(A1-53)



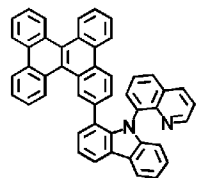
(A1-54)



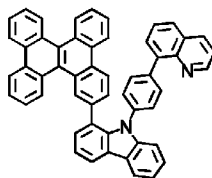
(A1-55)



(A1-56)

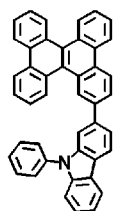


(A1-57)

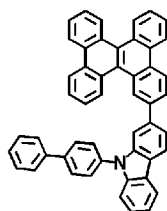


(A1-58)

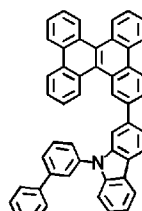
[化6]



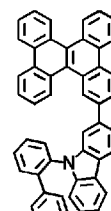
(A2-1)



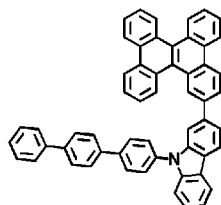
(A2-2)



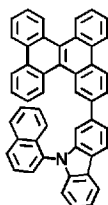
(A2-3)



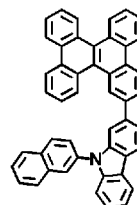
(A2-4)



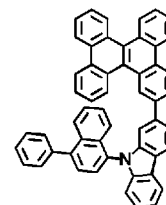
(A2-5)



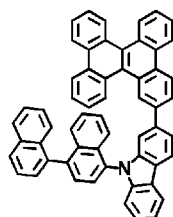
(A2-6)



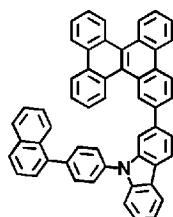
(A2-7)



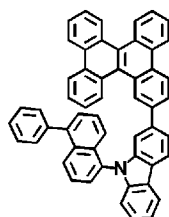
(A2-8)



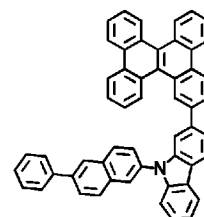
(A2-9)



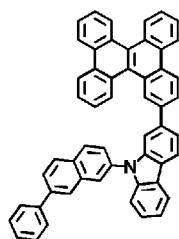
(A2-10)



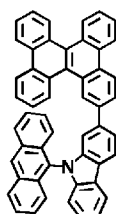
(A2-11)



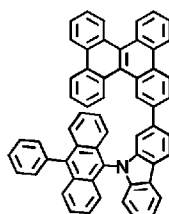
(A2-12)



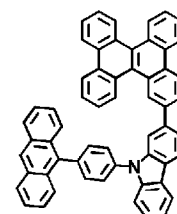
(A2-13)



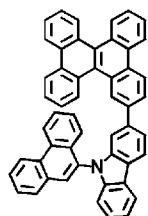
(A2-14)



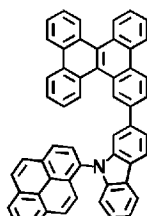
(A2-15)



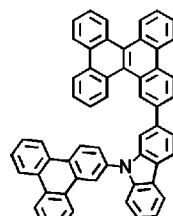
(A2-16)



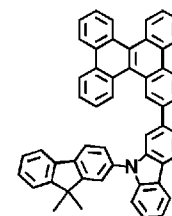
(A2-17)



(A2-18)

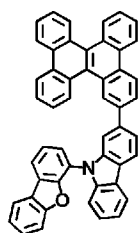


(A2-19)

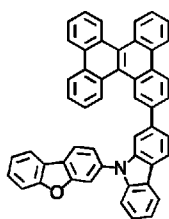


(A2-20)

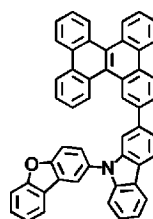
[化7]



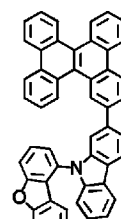
(A2-21)



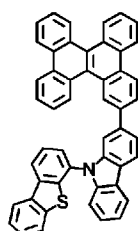
(A2-22)



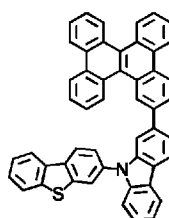
(A2-23)



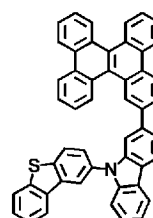
(A2-24)



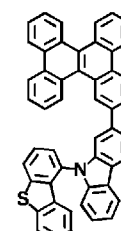
(A2-25)



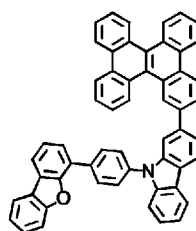
(A2-26)



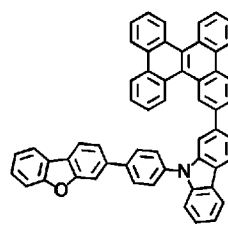
(A2-27)



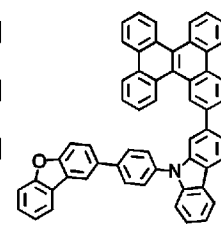
(A2-28)



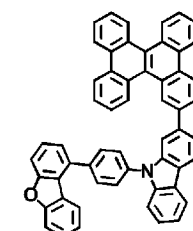
(A2-29)



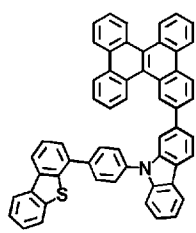
(A2-30)



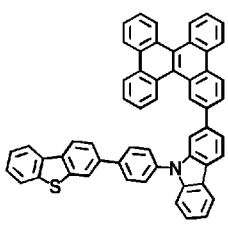
(A2-31)



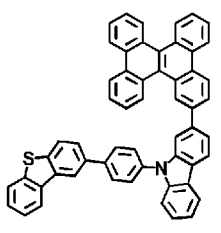
(A2-32)



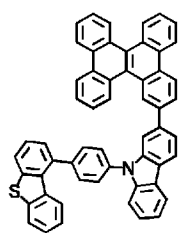
(A2-33)



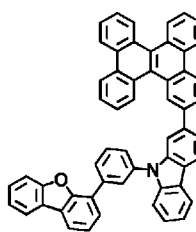
(A2-34)



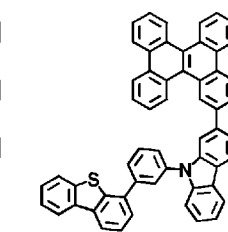
(A2-35)



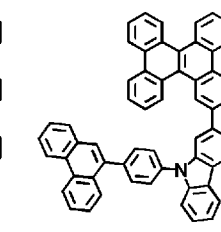
(A2-36)



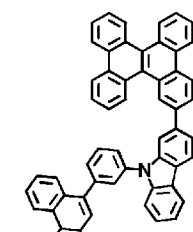
(A2-37)



(A2-38)

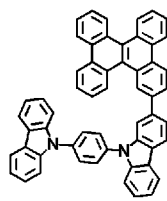


(A2-39)

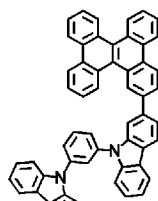


(A2-40)

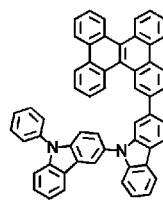
[化8]



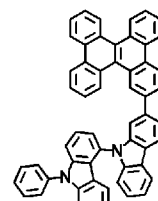
(A2-41)



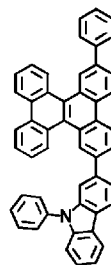
(A2-42)



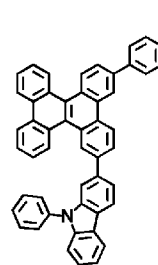
(A2-43)



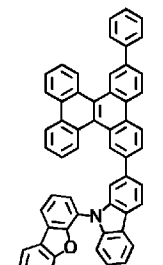
(A2-44)



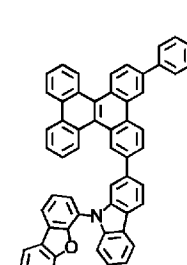
(A2-45)



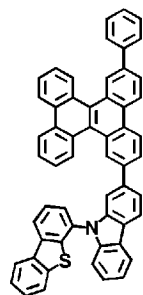
(A2-46)



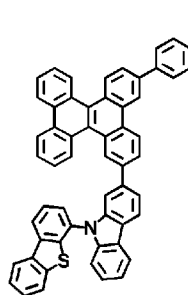
(A2-47)



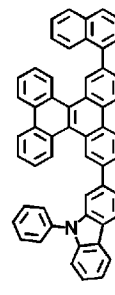
(A2-48)



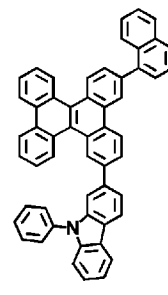
(A2-49)



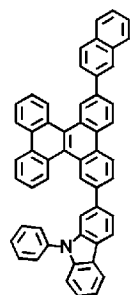
(A2-50)



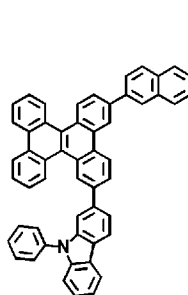
(A2-51)



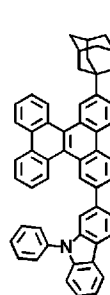
(A2-52)



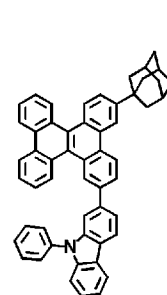
(A2-53)



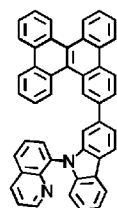
(A2-54)



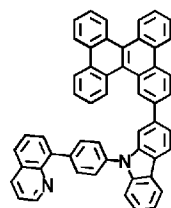
(A2-55)



(A2-56)

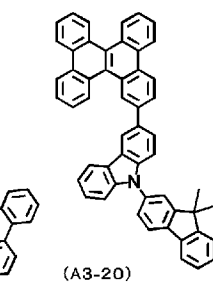
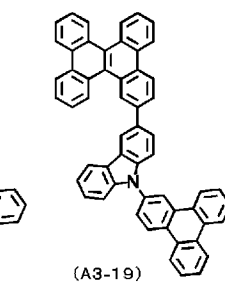
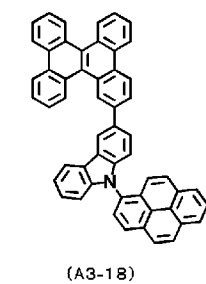
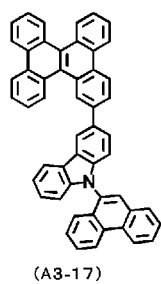
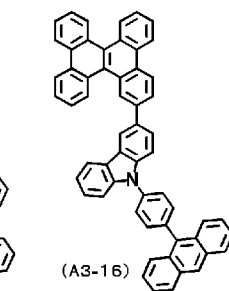
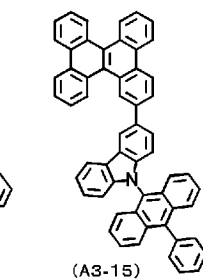
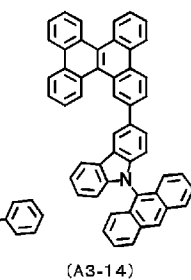
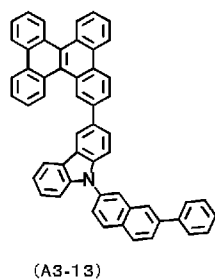
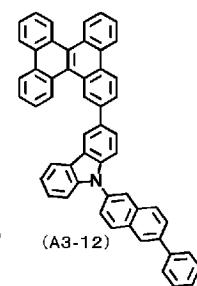
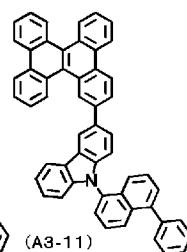
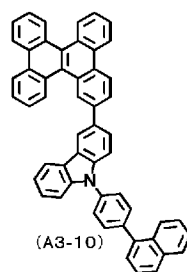
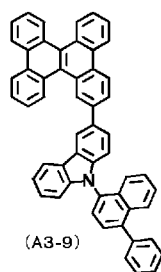
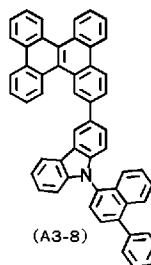
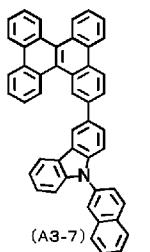
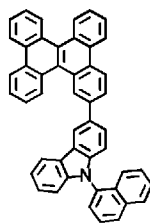
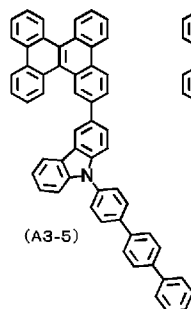
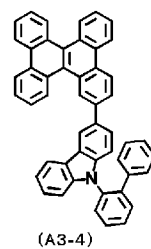
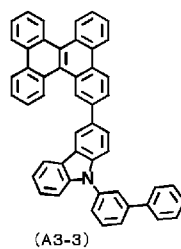
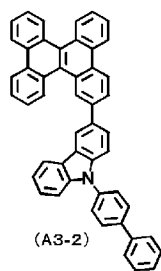
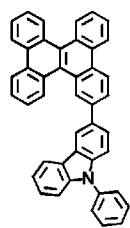


(A2-57)

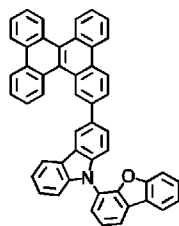


(A2-58)

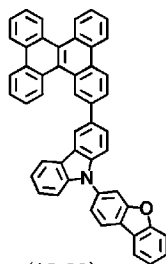
[化9]



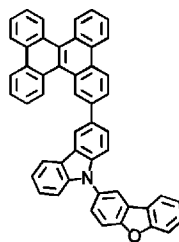
[化10]



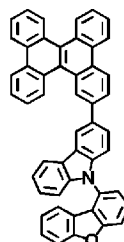
(A3-21)



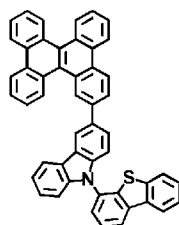
(A3-22)



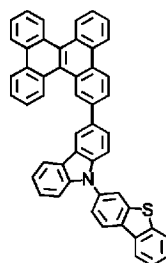
(A3-23)



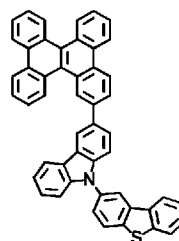
(A3-24)



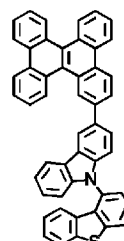
(A3-25)



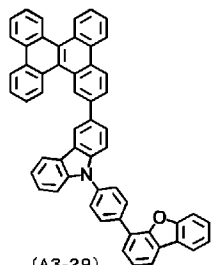
(A3-26)



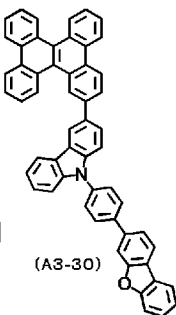
(A3-27)



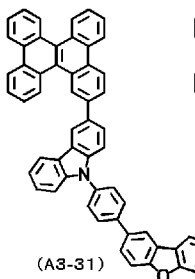
(A3-28)



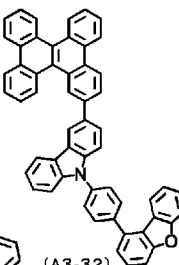
(A3-29)



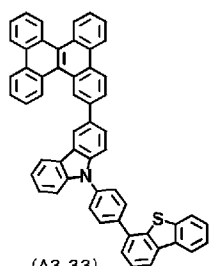
(A3-30)



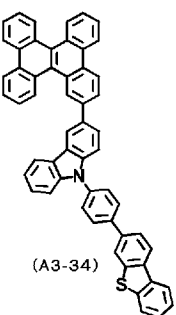
(A3-31)



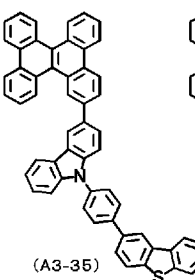
(A3-32)



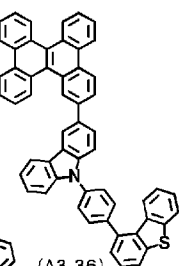
(A3-33)



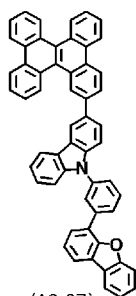
(A3-34)



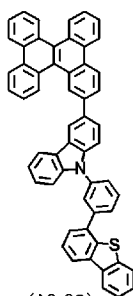
(A3-35)



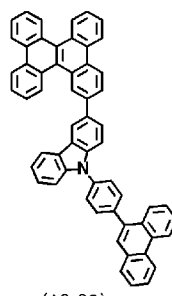
(A3-36)



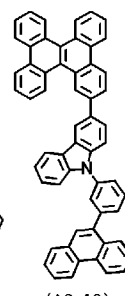
(A3-37)



(A3-38)

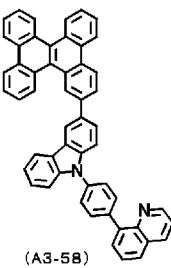
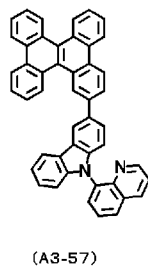
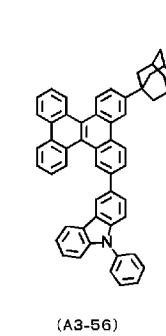
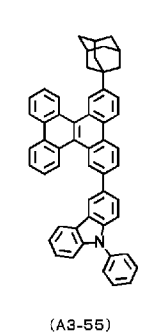
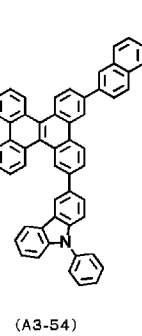
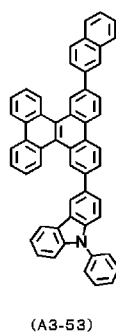
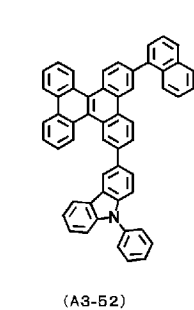
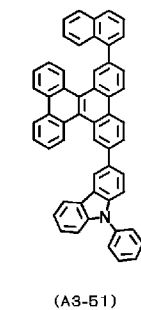
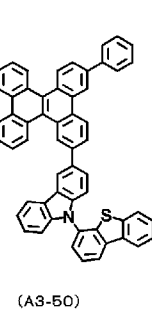
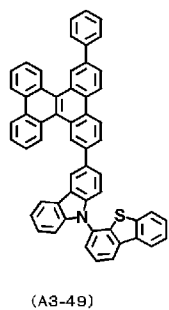
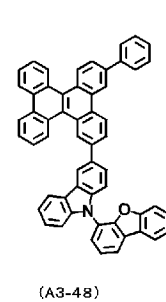
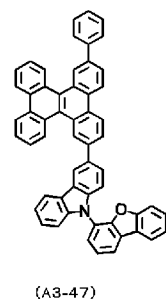
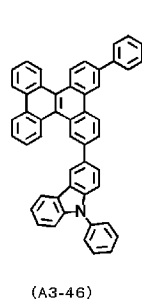
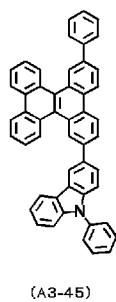
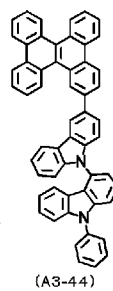
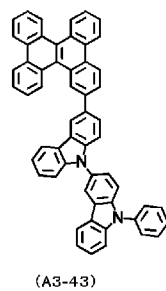
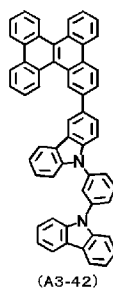
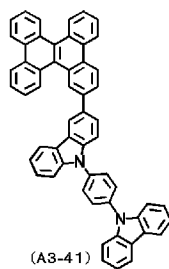


(A3-39)

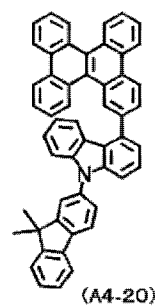
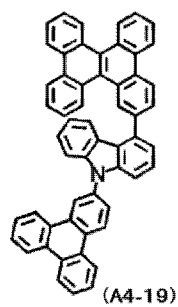
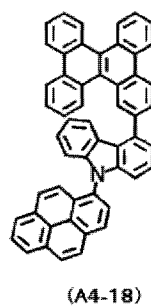
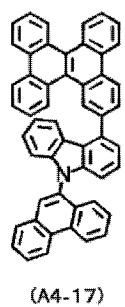
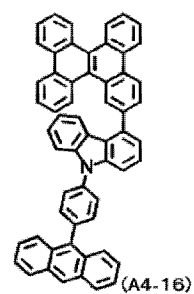
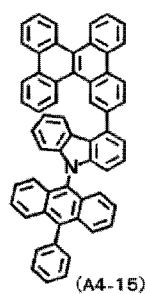
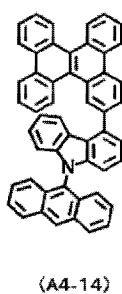
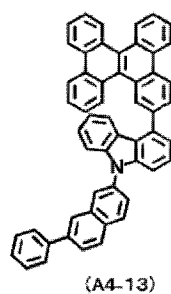
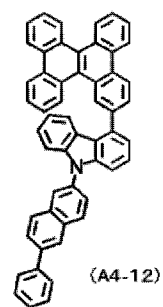
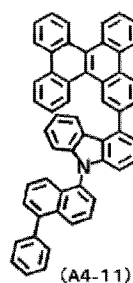
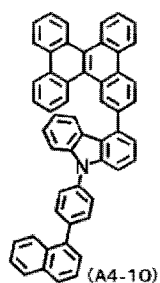
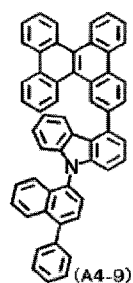
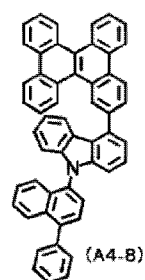
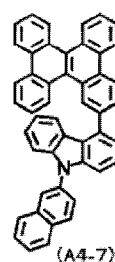
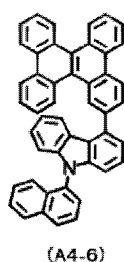
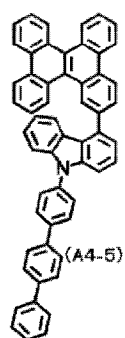
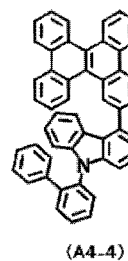
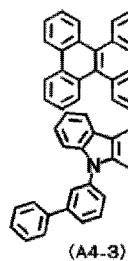
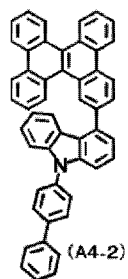
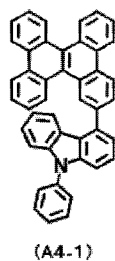


(A3-40)

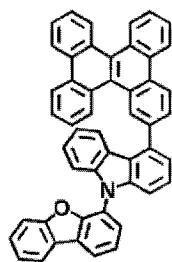
[化11]



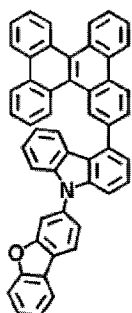
[化12]



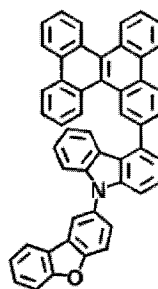
[化13]



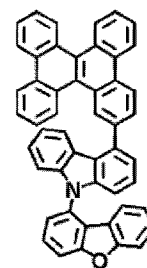
(A4-21)



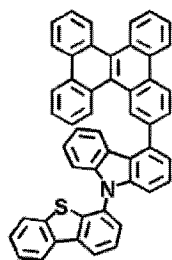
(A4-22)



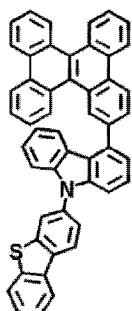
(A4-23)



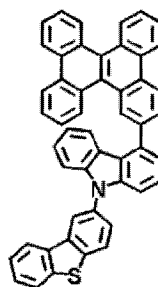
(A4-24)



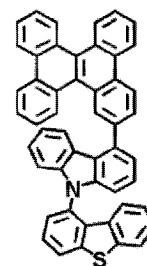
(A4-25)



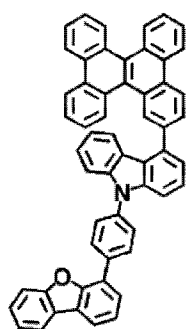
(A4-26)



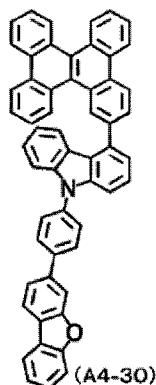
(A4-27)



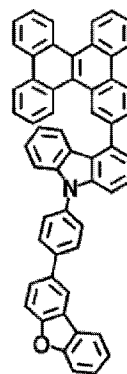
(A4-28)



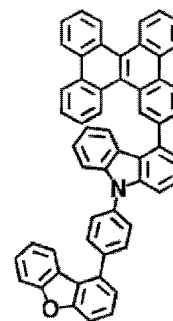
(A4-29)



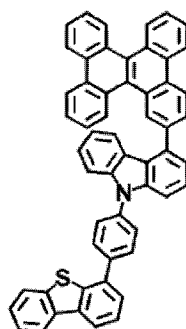
(A4-30)



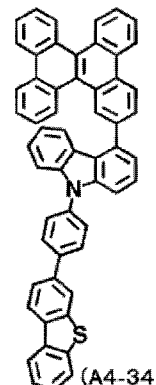
(A4-31)



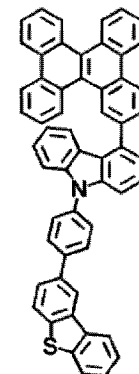
(A4-32)



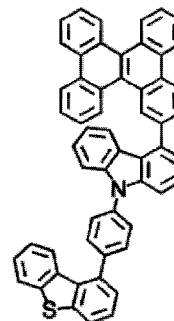
(A4-33)



(A4-34)

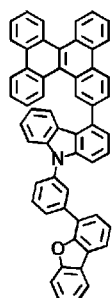


(A4-35)

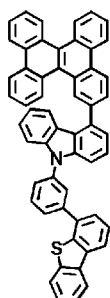


(A4-36)

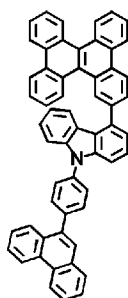
[化14]



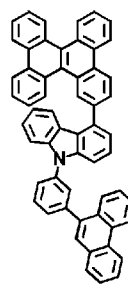
(A4-37)



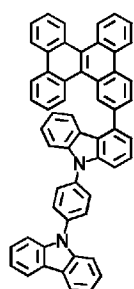
(A4-38)



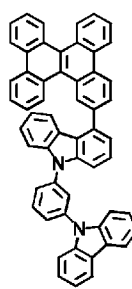
(A4-39)



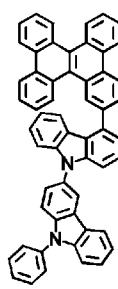
(A4-40)



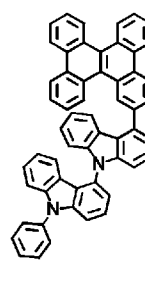
(A4-41)



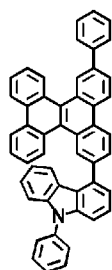
(A4-42)



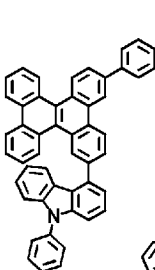
(A4-43)



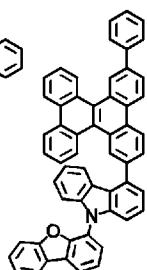
(A4-44)



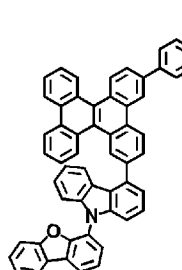
(A4-45)



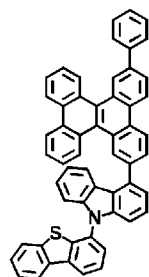
(A4-46)



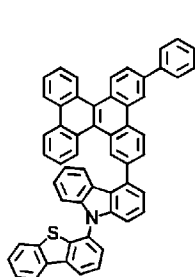
(A4-47)



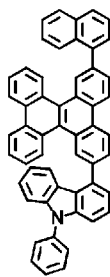
(A4-48)



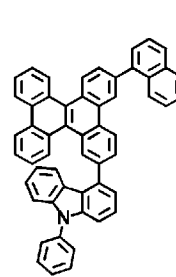
(A4-49)



(A4-50)

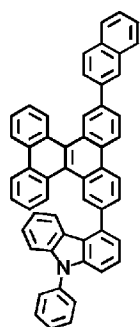


(A4-51)

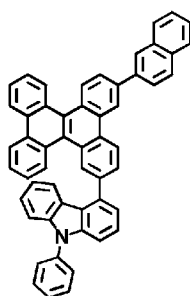


(A4-52)

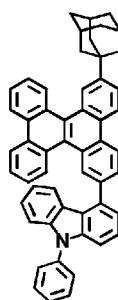
[化15]



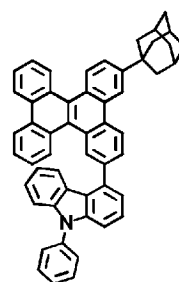
(A4-53)



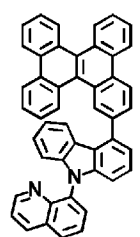
(A4-54)



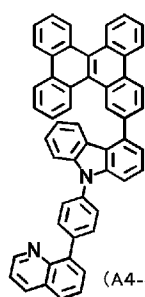
(A4-55)



(A4-56)

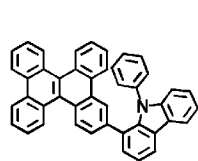


(A4-57)

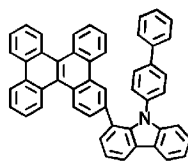


(A4-58)

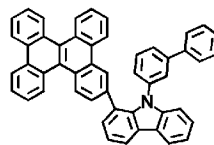
[化16]



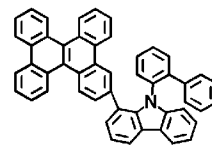
(B1-1)



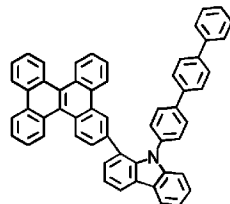
(B1-2)



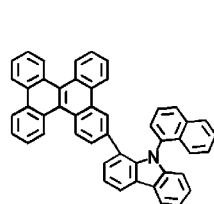
(B1-3)



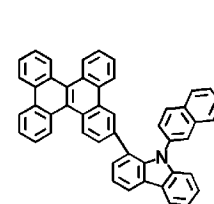
(B1-4)



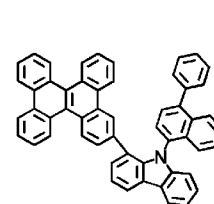
(B1-5)



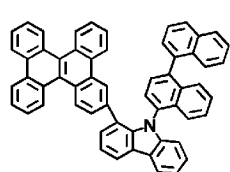
(B1-6)



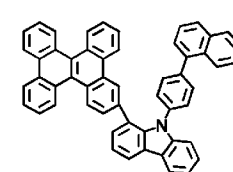
(B1-7)



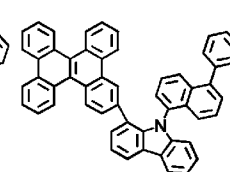
(B1-8)



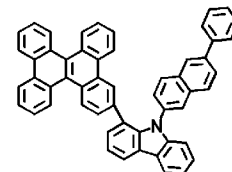
(B1-9)



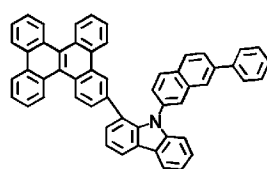
(B1-10)



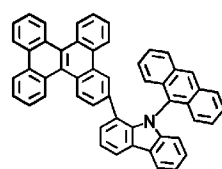
(B1-11)



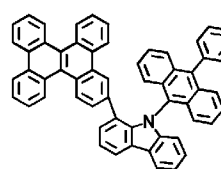
(B1-12)



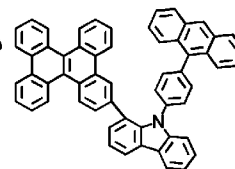
(B1-13)



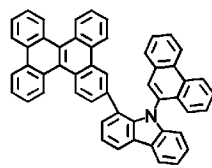
(B1-14)



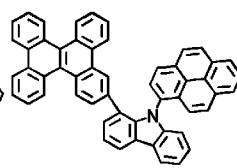
(B1-15)



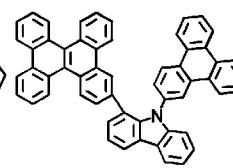
(B1-16)



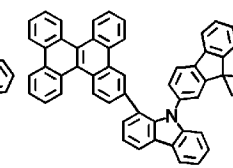
(B1-17)



(B1-18)

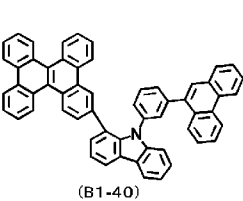
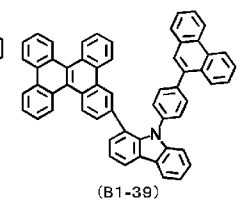
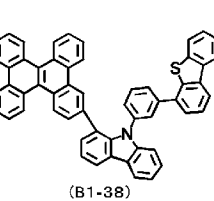
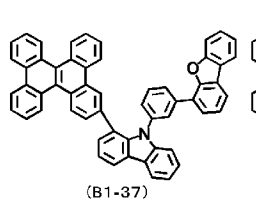
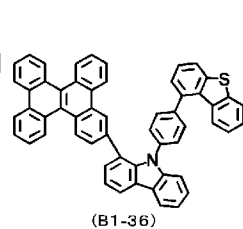
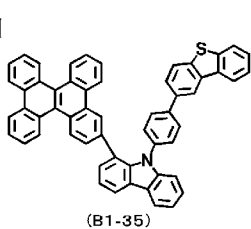
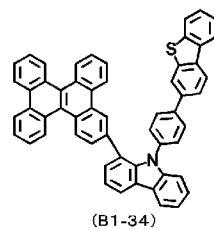
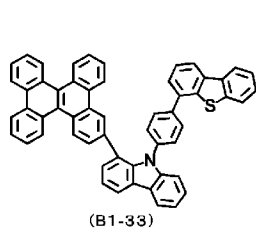
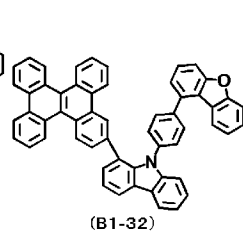
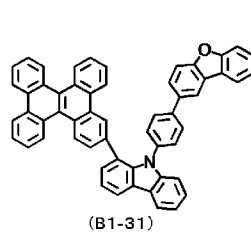
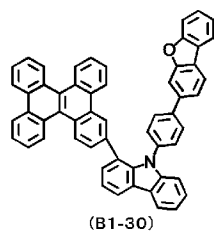
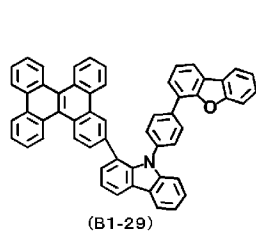
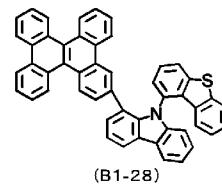
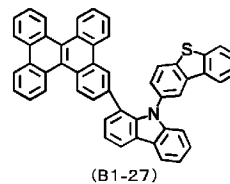
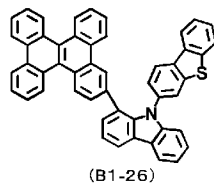
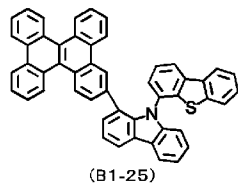
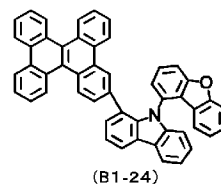
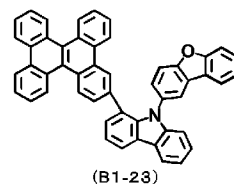
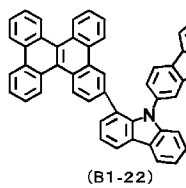
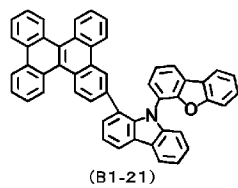


(B1-19)

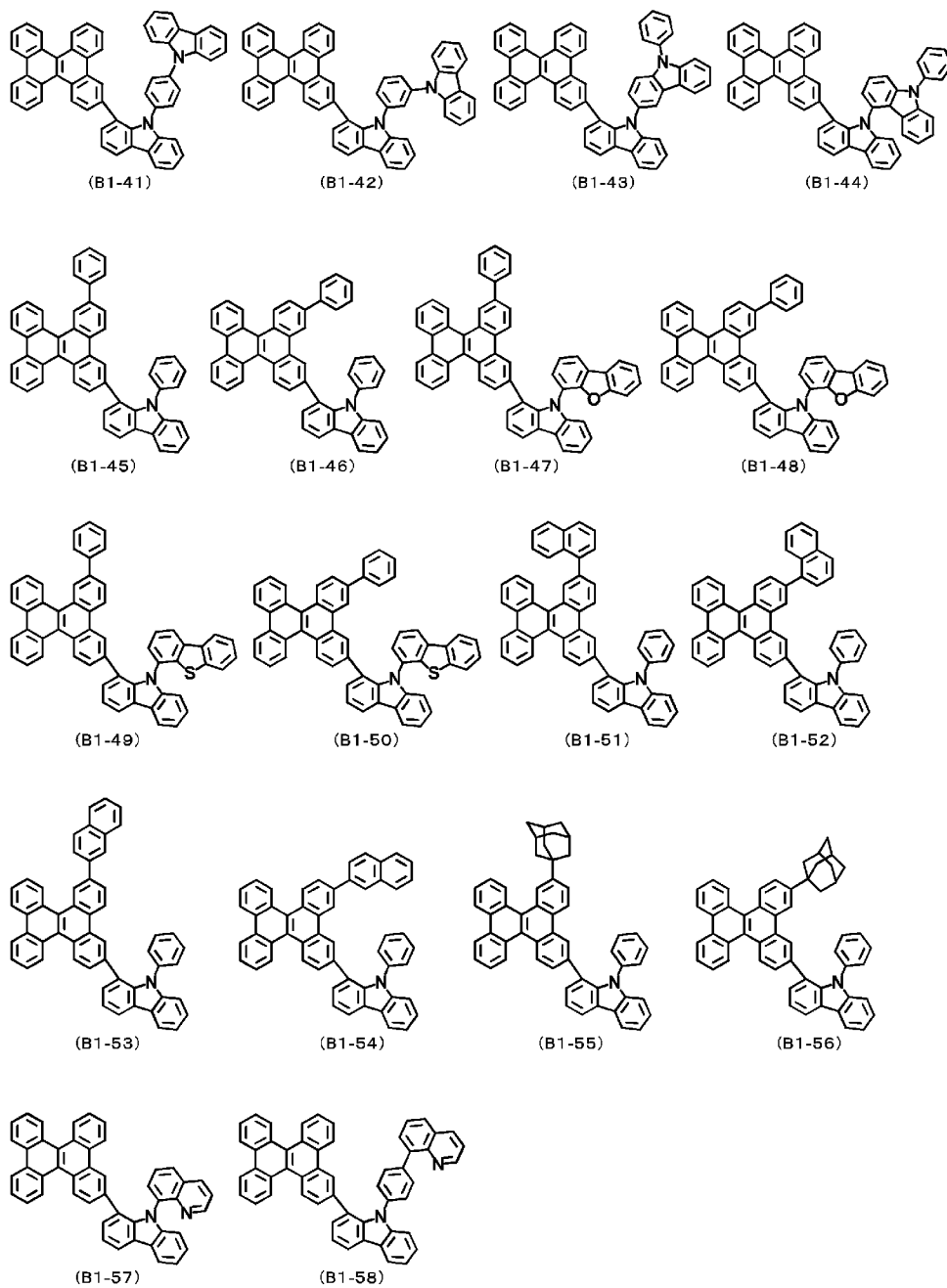


(B1-20)

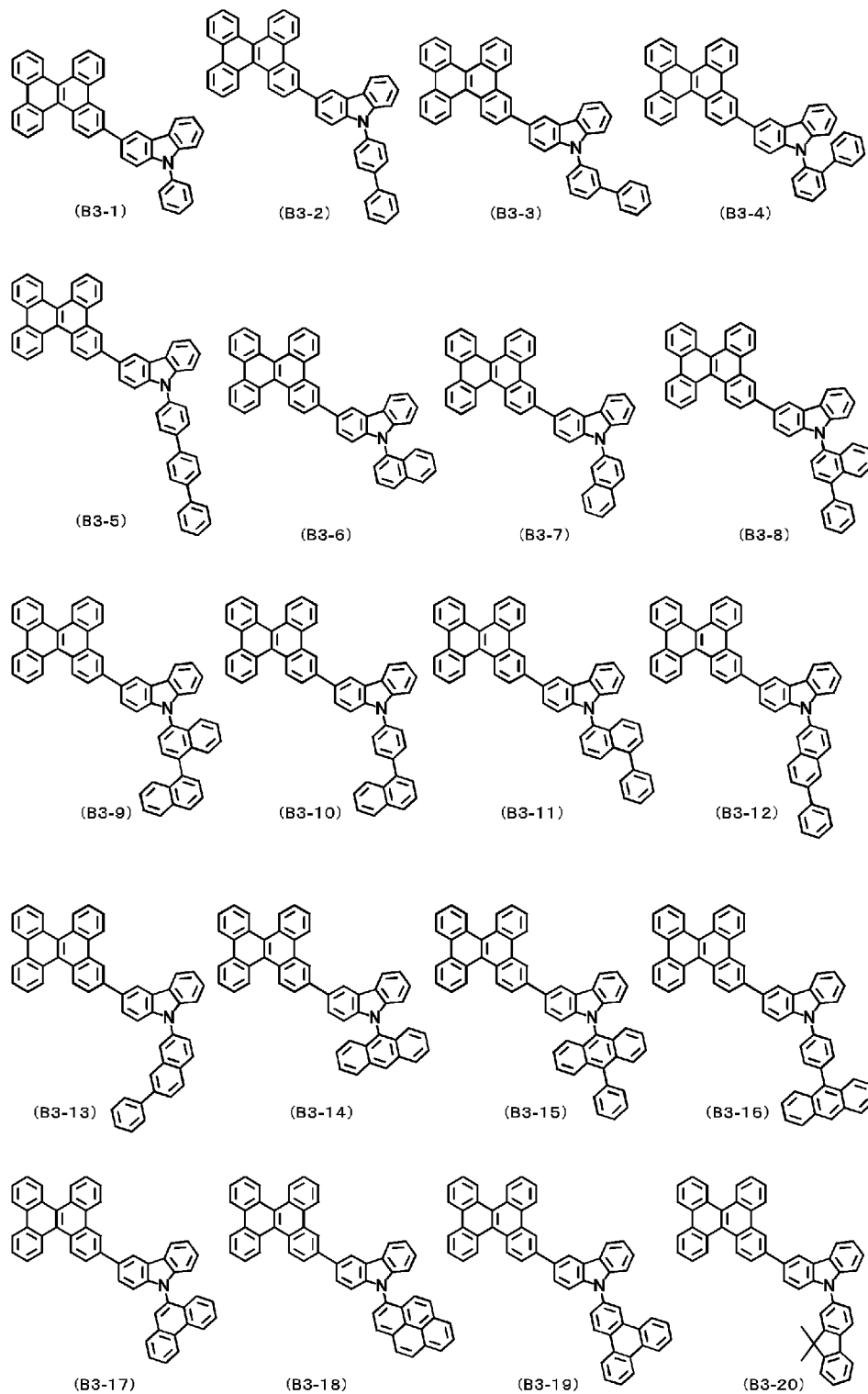
[化17]



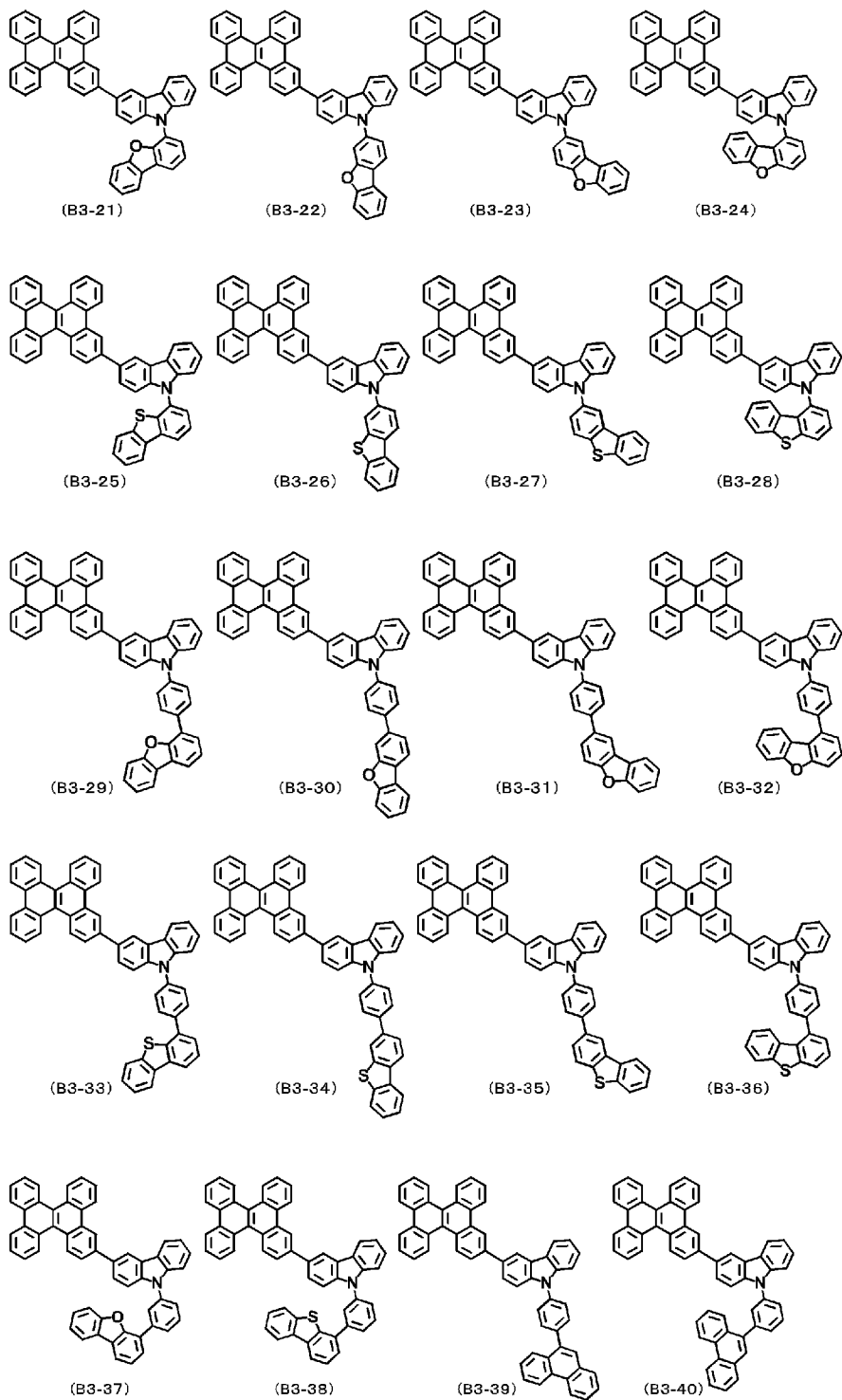
[化18]



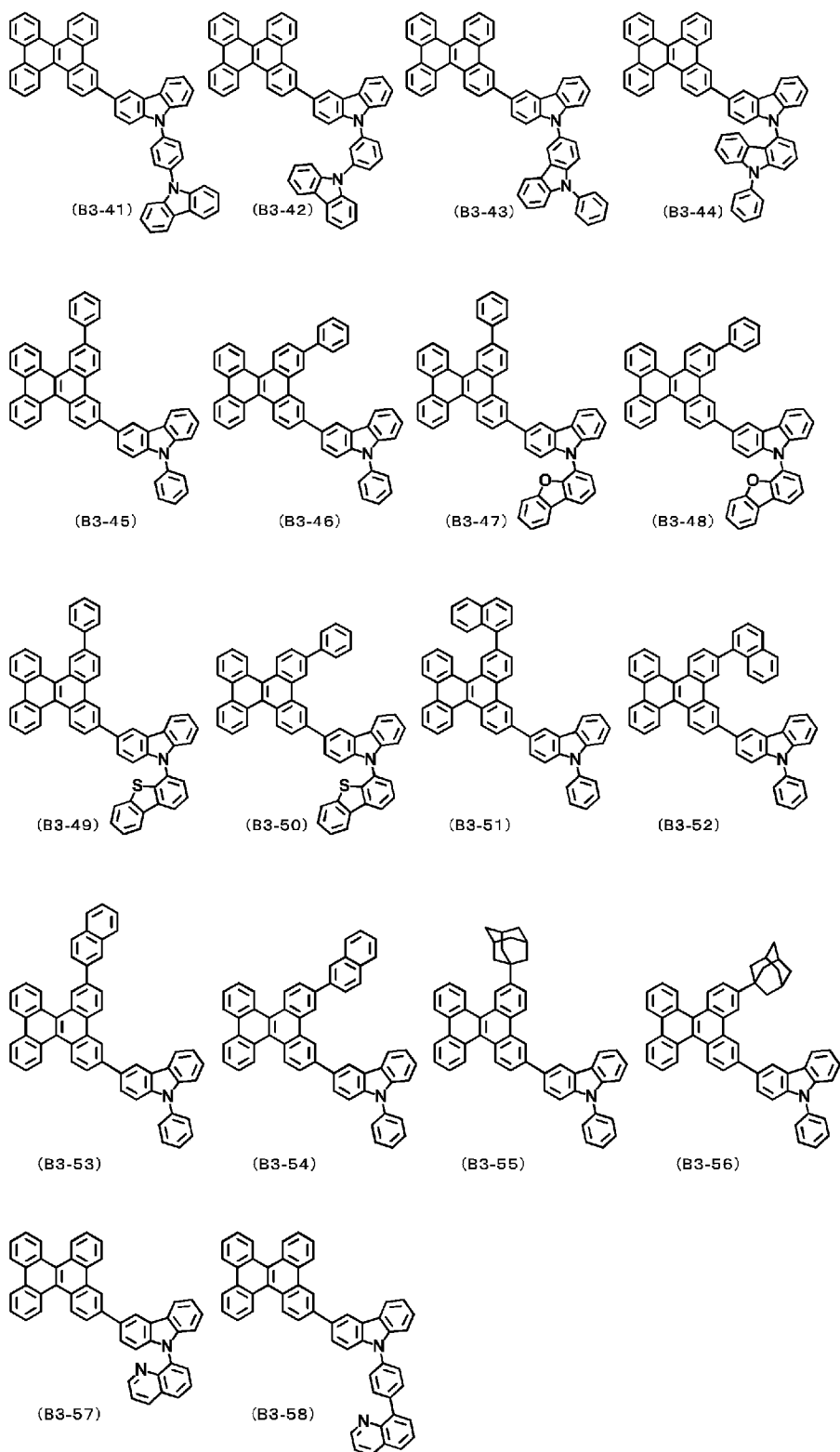
[化19]



[化20]



[化21]



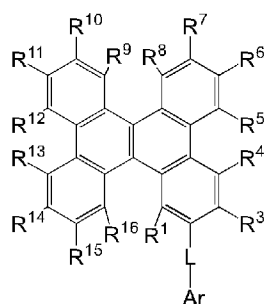
[請求項5] 前記縮合環化合物が、前記式 (A 1 - 1) ~ (A 4 - 5 8) のいずれかで表される、請求項 4 に記載の縮合環化合物。

[請求項6] 前記縮合環化合物が、前記式 (A 1 - 1) ~ (A 1 - 5 8)、(A 2 - 1) ~ (A 2 - 5 8)、(A 3 - 2) ~ (A 3 - 5 8)、および (A 4 - 1) ~ (A 4 - 5 8) のいずれかで表される、請求項4に記載の縮合環化合物。

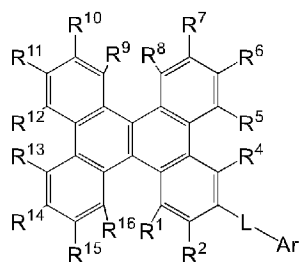
[請求項7] 前記縮合環化合物が、前記式 (A 1 - 1) ~ (A 1 - 5 8)、(A 2 - 1) ~ (A 2 - 5 8)、および (A 4 - 1) ~ (A 4 - 5 8) のいずれかで表される、請求項4に記載の縮合環化合物。

[請求項8] 前記縮合環化合物が、下記式 (1 A - I I) または式 (1 B - I I) で表される、請求項1に記載の縮合環化合物。

[化22]



式(1A-II)



式(1B-II)

(式 (1 A - I I) および式 (1 B - I I) において、

$R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を表し；

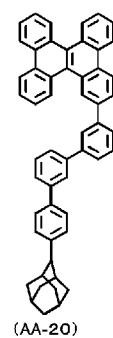
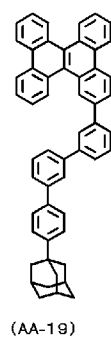
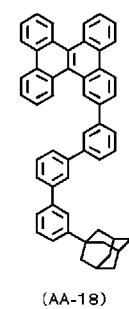
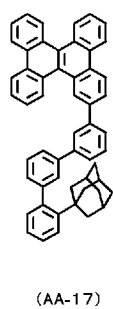
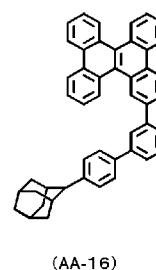
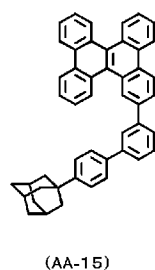
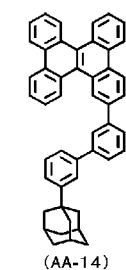
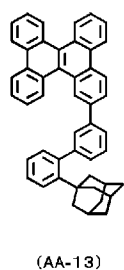
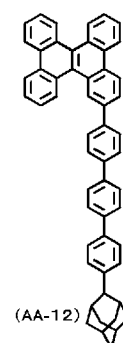
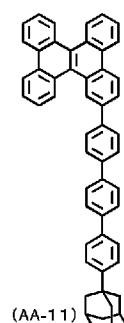
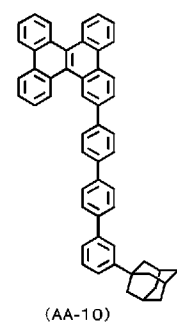
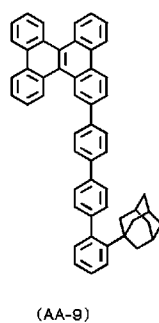
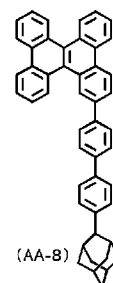
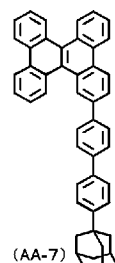
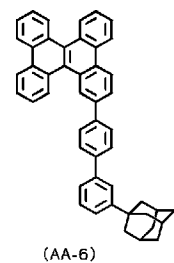
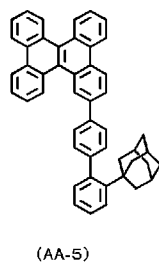
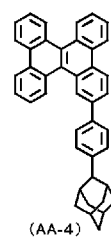
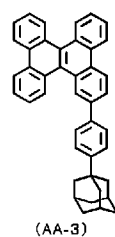
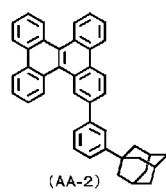
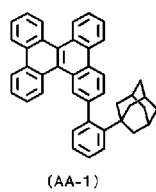
Lは、置換基を有していてもよいフェニレン基、置換基を有していてもよいビフェニレン基、または置換基を有していてもよいテルフェニレン基を表し；

Arは、置換基を有していてもよいアダマンチル基、置換基を有していてもよいカルバゾリル基、置換基を有していてもよいフルオランテニル基、置換基を有していてもよいトリフェニレニル基、置換基を有していてもよいジベンゾフラニル基、または置換基を有していてもよいジベンゾチオフェニル基を表す；

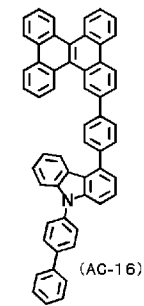
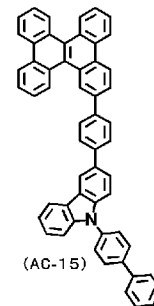
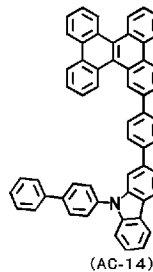
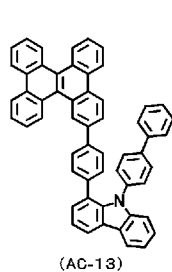
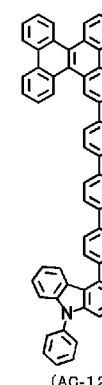
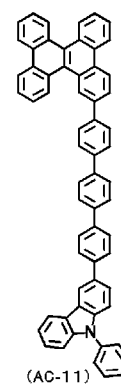
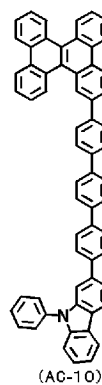
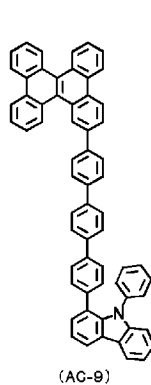
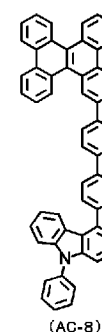
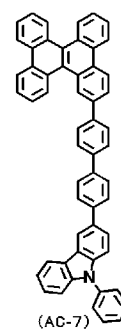
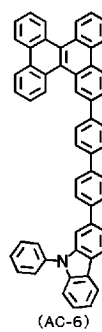
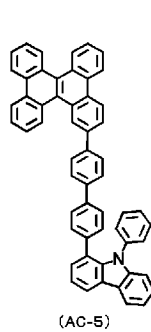
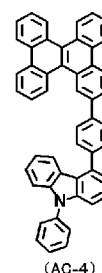
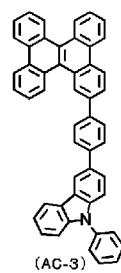
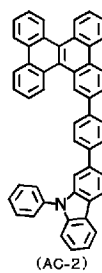
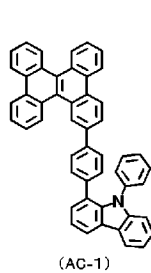
ただし、 $R^1 \sim R^{16}$ のいずれも、L - Arで表される構造と同じになることはない。))

- [請求項9] A_r が、置換基を有していてもよいアダマンチル基、置換基を有していてもよいカルbazリル基、または置換基を有していてもよいトリフェニレニル基である、請求項8に記載の縮合環化合物。
- [請求項10] 前記縮合環化合物が、式(1A-11)で表される、請求項8または9に記載の縮合環化合物。
- [請求項11] 前記縮合環化合物が、下記式(AA-1)～(AA-20)、(AC-1)～(AC-28)、(AF-1)～(AF-20)、(AT-1)～(AT-20)、のいずれかで表されるか、または下記式(BA-1)～(BA-20)、(BT-1)～(BT-20)のいずれかで表される、請求項8に記載の縮合環化合物。

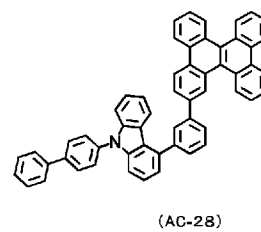
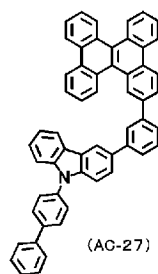
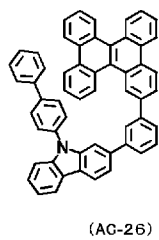
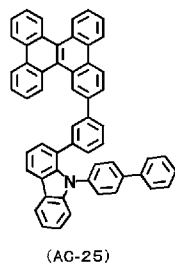
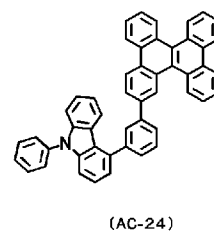
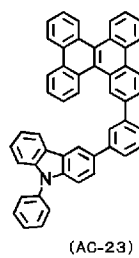
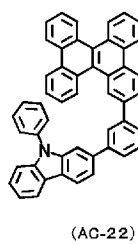
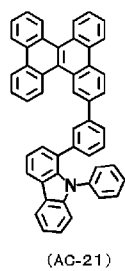
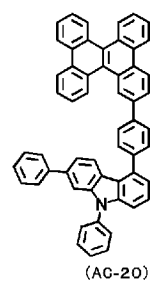
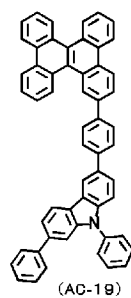
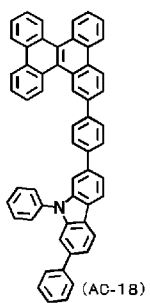
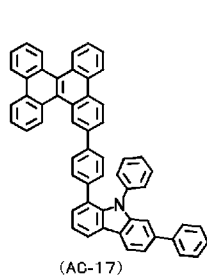
[化23]



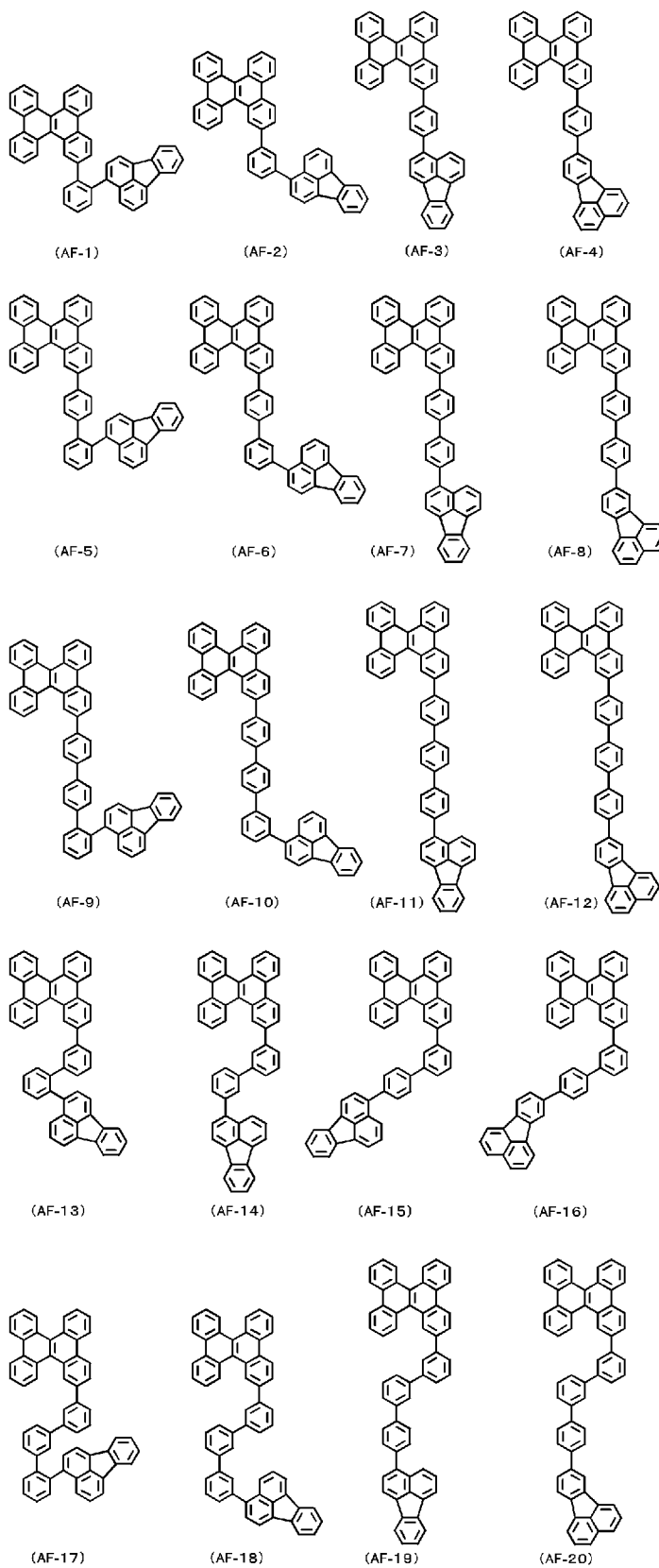
[化24]



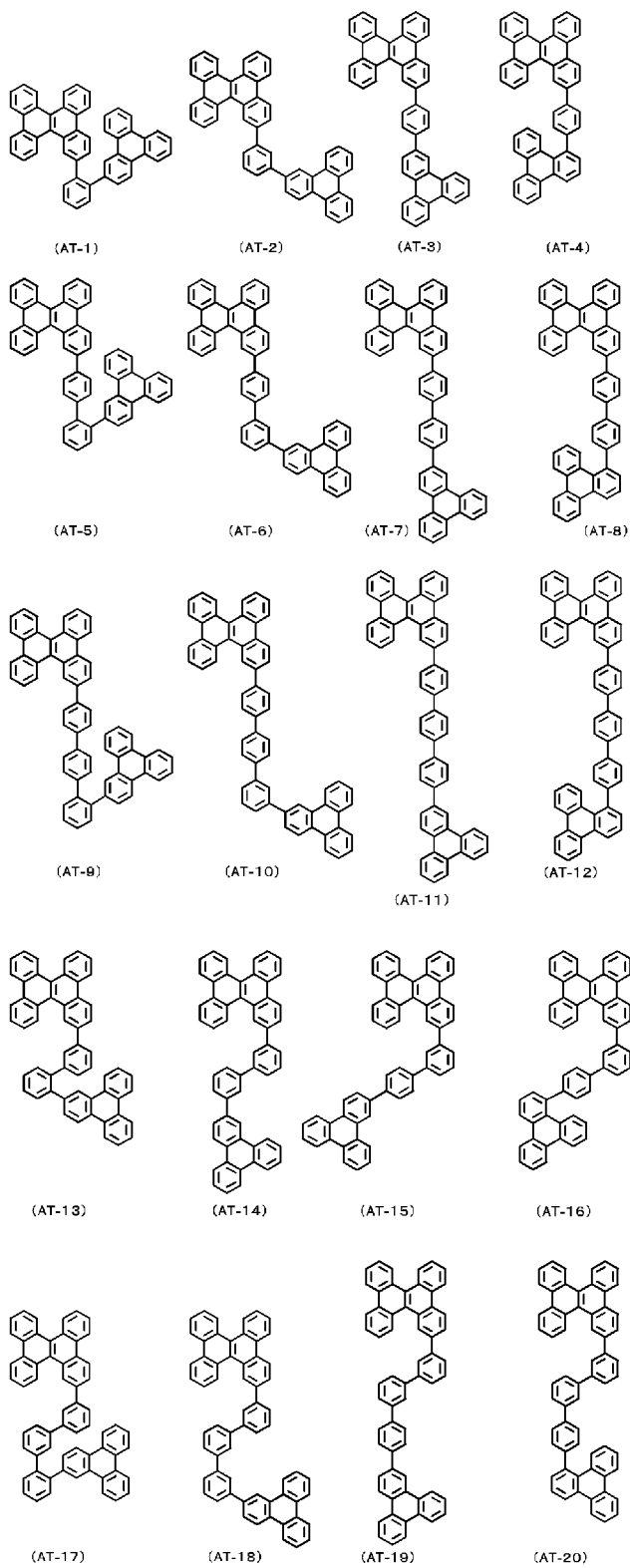
[化25]



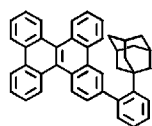
[化26]



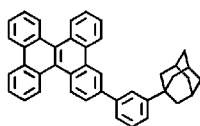
[化27]



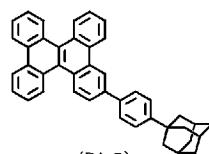
[化28]



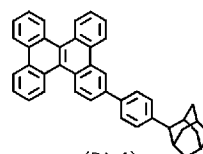
(BA-1)



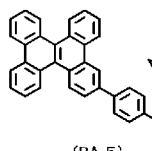
(BA-2)



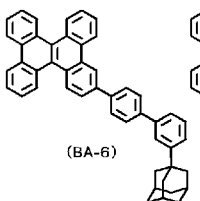
(BA-3)



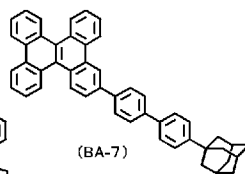
(BA-4)



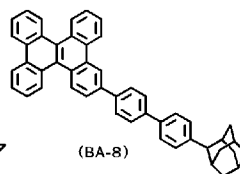
(BA-5)



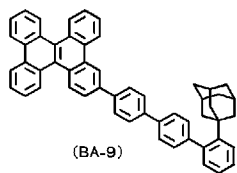
(BA-6)



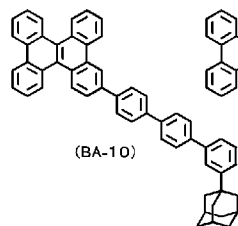
(BA-7)



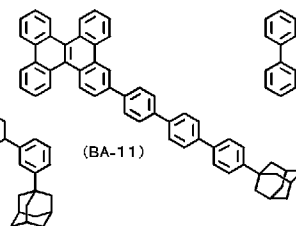
(BA-8)



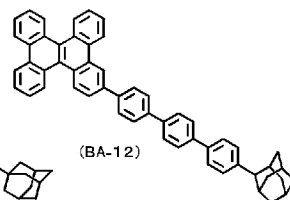
(BA-9)



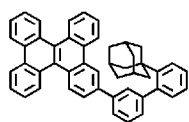
(BA-10)



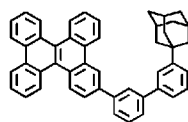
(BA-11)



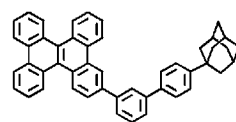
(BA-12)



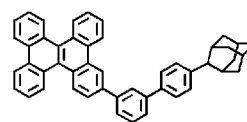
(BA-13)



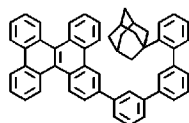
(BA-14)



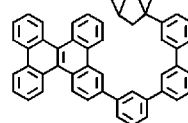
(BA-15)



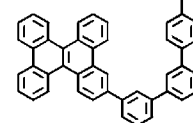
(BA-16)



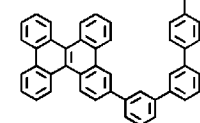
(BA-17)



(BA-18)

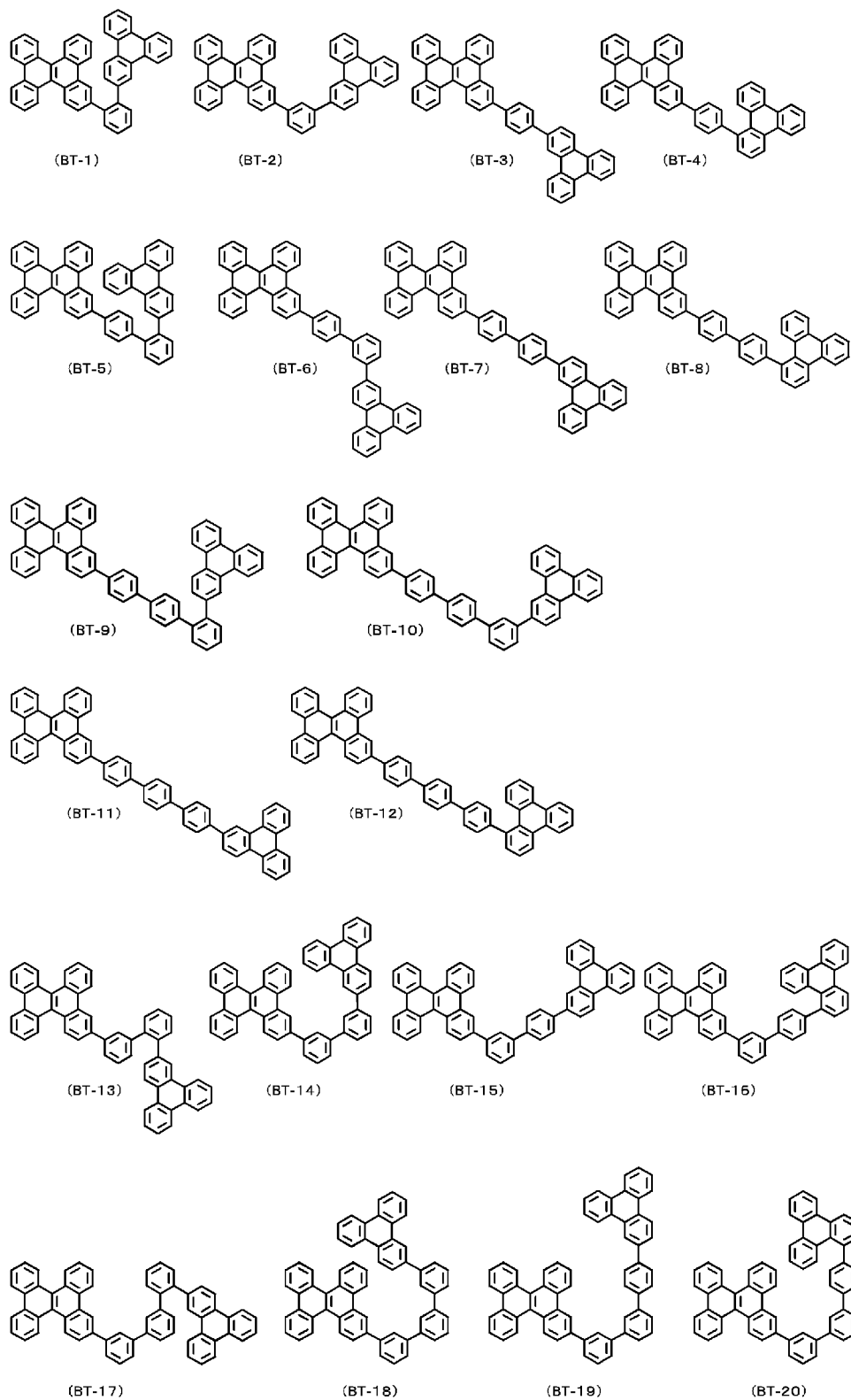


(BA-19)



(BA-20)

[化29]

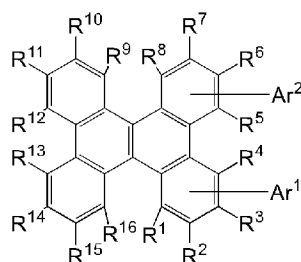


[請求項12]

前記縮合環化合物が、下記式（1－111）で表される、請求項1

に記載の縮合環化合物。

[化30]



式(1-Ⅲ)

(式(1-ⅠⅠⅠ)において、

$R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を表し；

R^2 または R^3 のいずれかが Ar^1 であり；

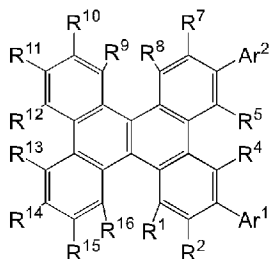
R^6 または R^7 のいずれかが Ar^2 であり；

Ar^1 と Ar^2 は、互いに同一であって、芳香族炭化水素基またはヘテロ芳香族基を表す。)

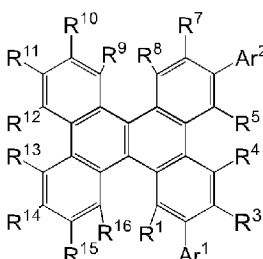
[請求項13]

前記縮合環化合物が、下記式(1A-ⅠⅠⅠ)、式(1B-ⅠⅠⅠ)、または式(1C-ⅠⅠⅠ)で表される、請求項12に記載の縮合環化合物。

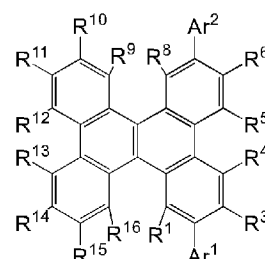
[化31]



式(1A-Ⅲ)



式(1B-Ⅲ)



式(1C-Ⅲ)

(式(1A-ⅠⅠⅠ)、式(1B-ⅠⅠⅠ)、および式(1C-ⅠⅠⅠ)において、

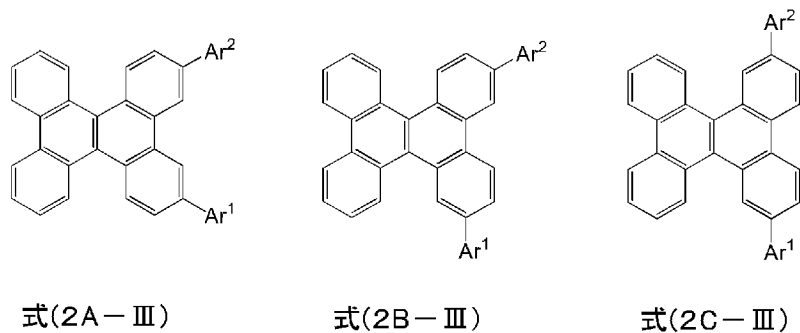
$R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を表し；

Ar^1 と Ar^2 は、互いに同一であって、芳香族炭化水素基または

ヘテロ芳香族基を表す。)

[請求項14] 前記縮合環化合物が、下記式(2A-III)、式(2B-III)または式(2C-III)：

[化32]



で表され、これらの式中、 Ar^1 および Ar^2 が、表A-1およびA-2に示された基である、(2A-1)～(2A-65)、(2B-1)～(2B-65)または(2C-1)～(2C-65)のいずれかで表される、請求項12に記載の縮合環化合物。

[表A-1]

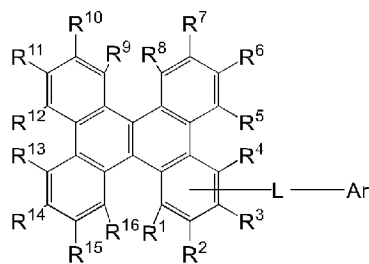
式	(2A-m)、(2B-m) または (2C-m)				
Ar ⁻ Ar ²					
m	1	2	3	4	5
Ar ⁻ Ar ²					
m	6	7	8	9	10
Ar ⁻ Ar ²					
m	11	12	13	14	15
Ar ⁻ Ar ²					
m	16	17	18	19	20
Ar ⁻ Ar ²					
m	21	22	23	24	25
Ar ⁻ Ar ²					
m	26	27	28	29	30
Ar ⁻ Ar ²					
m	31	32	33	34	35

[表A-2]

式	(2A-m)、(2B-m) または (2C-m)				
Ar ¹ Ar ²					
m	36	37	38	39	40
Ar ¹ Ar ²					
m	41	42	43	44	45
Ar ¹ Ar ²					
m	46	47	48	49	50
Ar ¹ Ar ²					
m	51	52	53	54	55
Ar ¹ Ar ²					
m	56	57	58	59	60
Ar ¹ Ar ²					
m	61	62	63	64	65

[請求項15] 前記縮合環化合物が、下記式（Ⅰ－Ⅴ）で表される、請求項1に記載の縮合環化合物。

[化33]



式(1-IV)

(式(1-IV)中、

R¹～R¹⁶は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を表し；

Lは、単結合、または置換もしくは無置換の2価の連結基であり；

Lは、R²またはR³のいずれかの位置に置換されており、

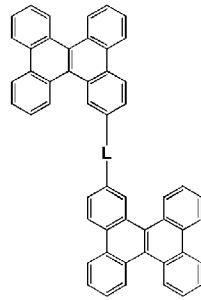
Arは、置換基を有していてもよいジベンゾ[g, p]クリセニル基を表し；

式(1-IV)の縮合環化合物は2,7-ナフチレン基を有しない。
)

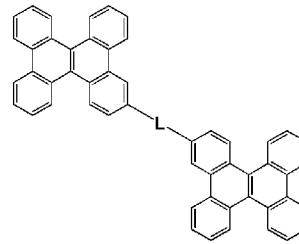
[請求項16]

前記縮合環化合物が、下記式(2A-IV)、式(3A-IV)、
または式(4A-IV)で表される、請求項15に記載の縮合環化合物：

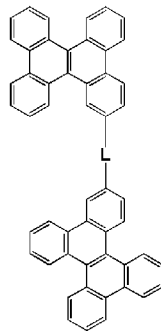
[化34]



式(2A-IV)



式(3A-IV)



式(4A-IV)

式(2A-IV)、式(3A-IV)、および式(4A-IV)中、

Lは、単結合、または置換もしくは無置換の2価の連結基であり；

式(2A-IV)、式(3A-IV)、および式(4A-IV)の縮合環化合物は2，7-ナフチレン基を有しない。

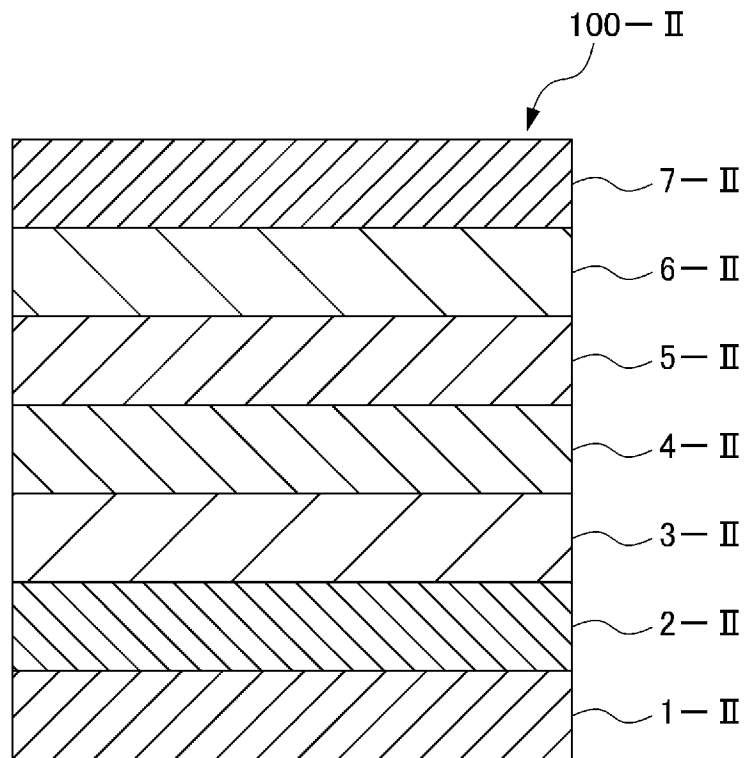
[請求項17] 請求項1～6のいずれか1項に記載の縮合環化合物を含む、撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料。

[請求項18] 撮像素子用光電変換素子用正孔輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電子ブロッキング材料である、請求項9に記載の撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料。

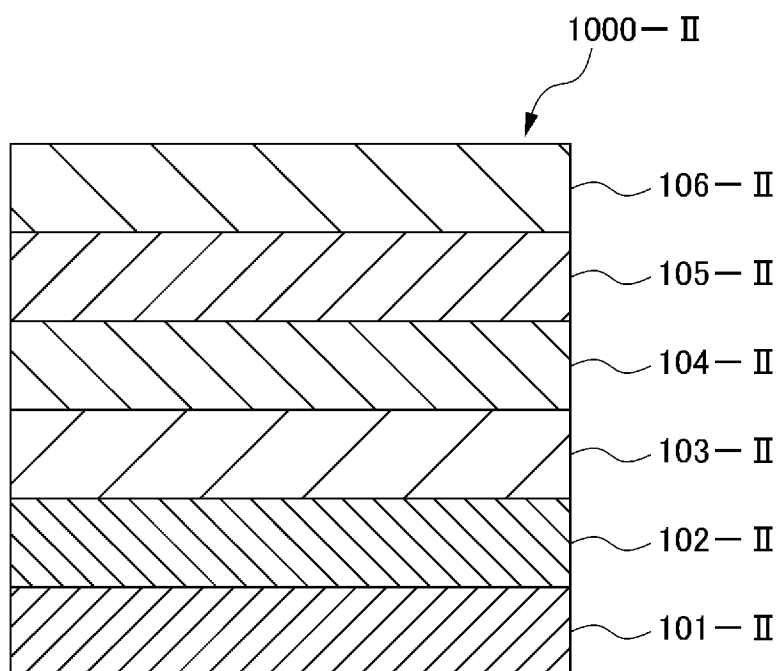
[請求項19] 請求項9に記載の撮像素子用光電変換素子用電荷輸送材料または撮像素子用光電変換素子用電荷ブロッキング材料を含む、撮像素子用光電変換素子。

A cross-sectional view of a multi-layered structure, designated as 1000-I. The structure consists of six distinct horizontal layers, each with a unique hatching pattern. From top to bottom, the layers are labeled 106-I, 105-I, 104-I, 103-I, 102-I, and 101-I. The hatching patterns include diagonal lines, horizontal lines, and a combination of diagonal and horizontal lines. A label 1000-I with an arrow points to the top surface of the entire stack.

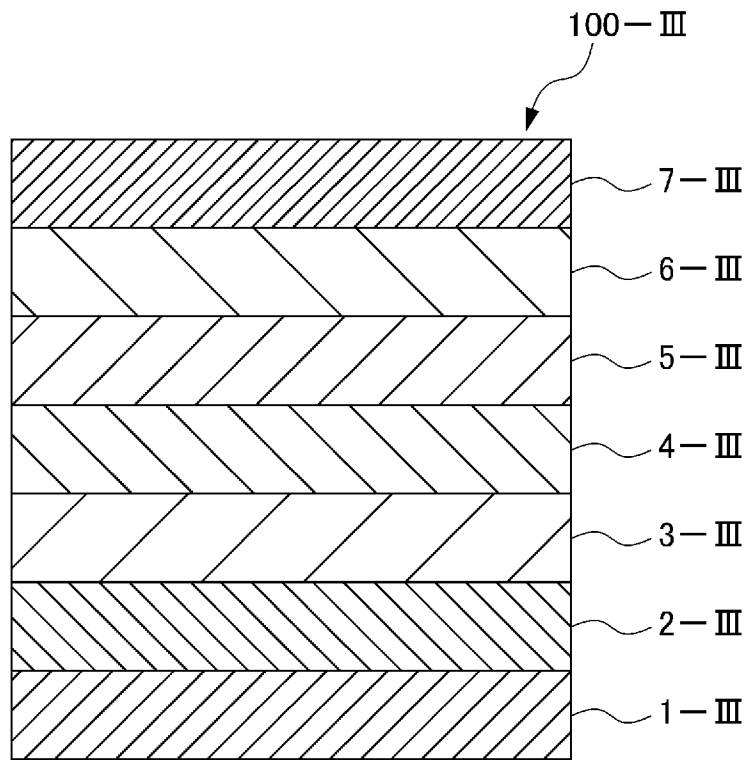
[図3]



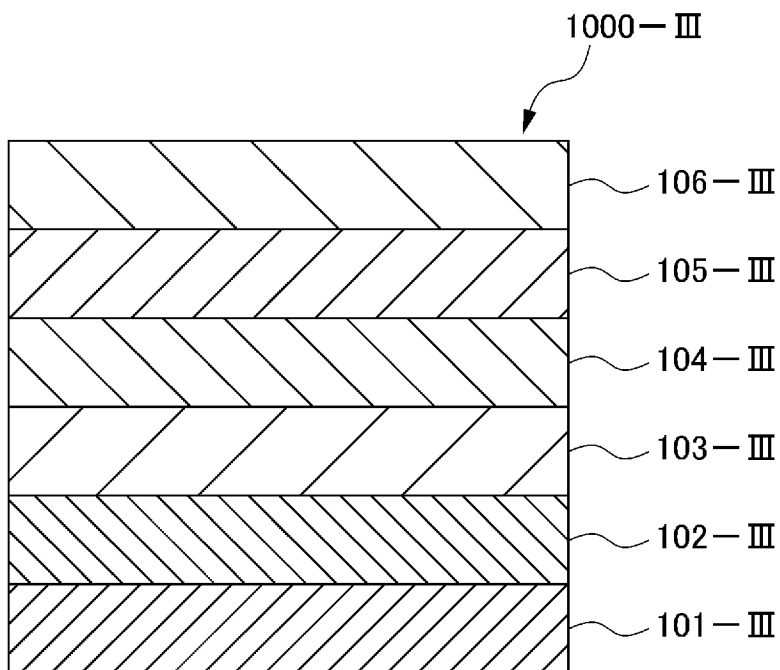
[図4]



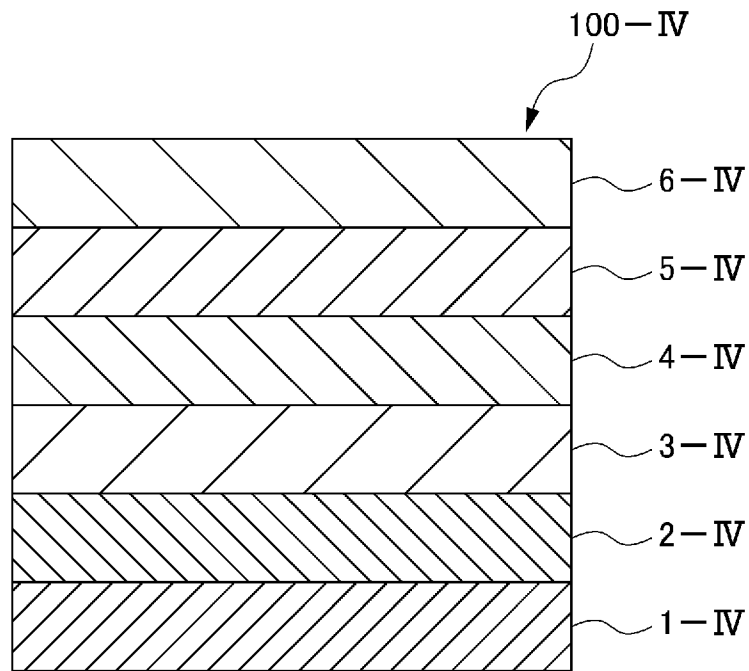
[図5]



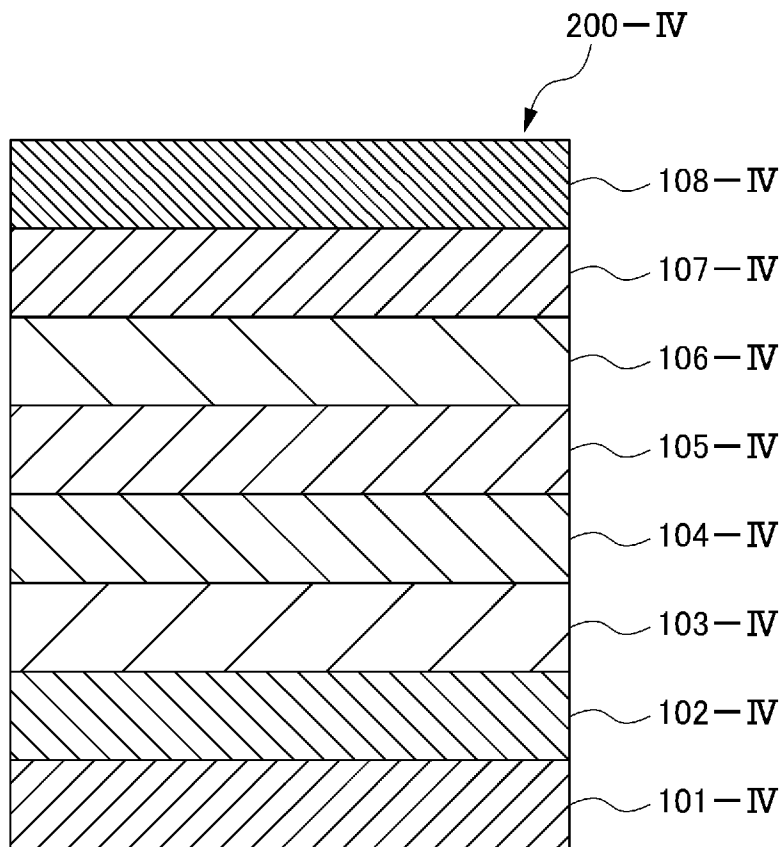
[図6]



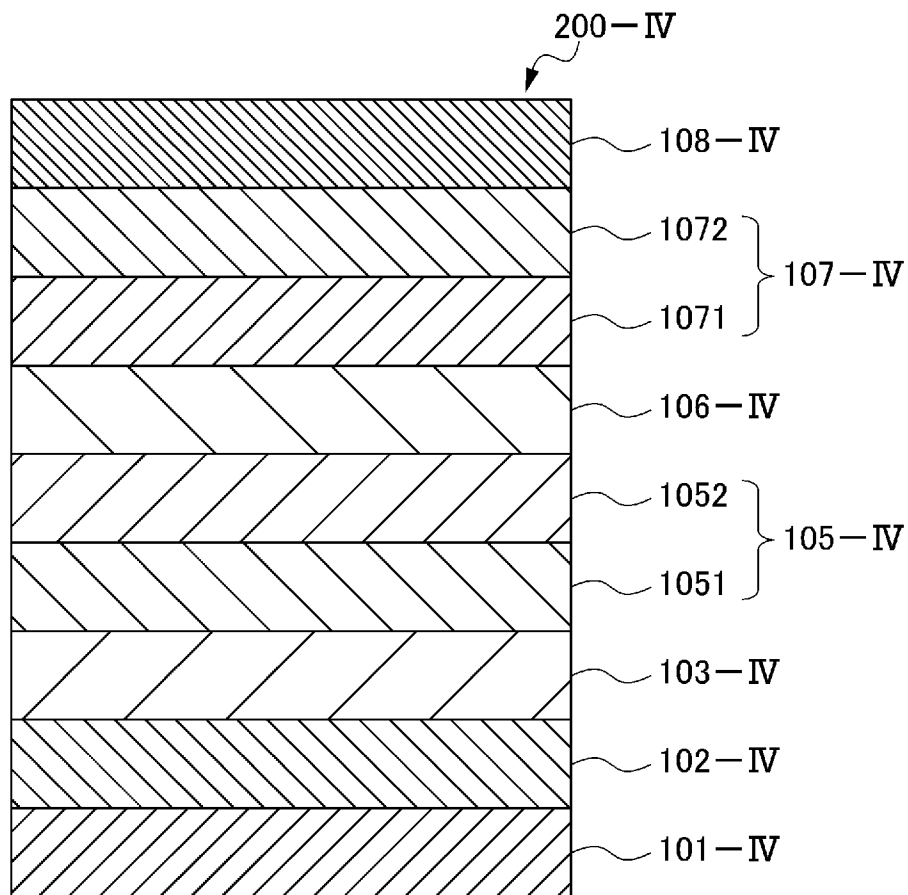
[図7]



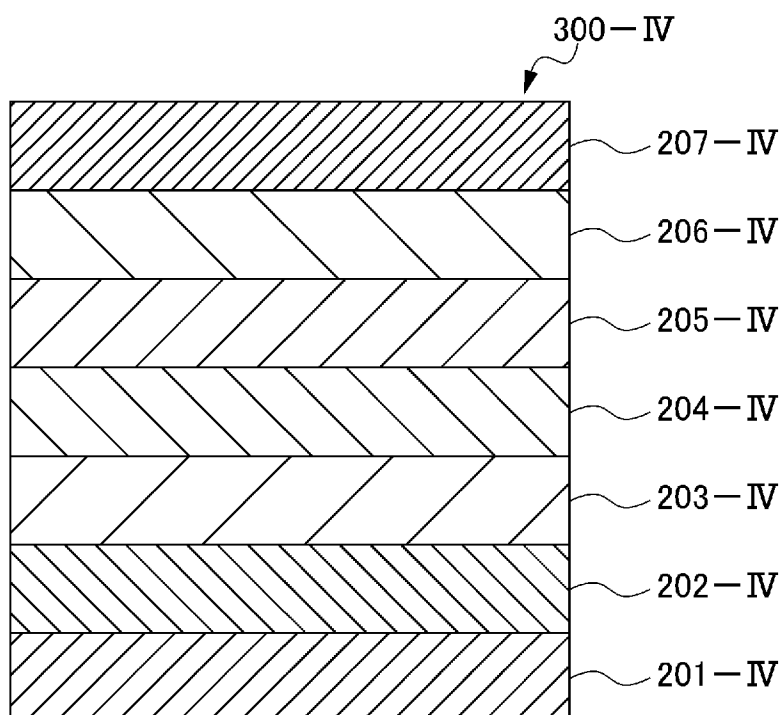
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/031420

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 15/20(2006.01)i; **C07C 15/50**(2006.01)i; **C07C 15/56**(2006.01)i; **C07C 15/58**(2006.01)i; **C07D 333/76**(2006.01)i; **C07D 401/04**(2006.01)i; **C07D 401/10**(2006.01)i; **C07D 405/04**(2006.01)i; **C07D 405/10**(2006.01)i; **C07D 409/04**(2006.01)i; **C07D 409/10**(2006.01)i; **H01L 51/42**(2006.01)i; **C07D 209/82**(2006.01)i; **C07D 209/86**(2006.01)i; **C07D 213/06**(2006.01)i; **C07D 239/26**(2006.01)i; **H01L 27/146**(2006.01)i; **H01L 27/30**(2006.01)i; **H01L 51/30**(2006.01)i; **C07D 307/91**(2006.01)i
 FI: C07C15/58 CSP; C07D209/86 CSP; C07C15/56; C07D405/04; C07D405/10; C07D409/04; C07D409/10; H01L27/146 C; H01L31/08 T; C07D307/91; C07D333/76 CSP; C07D213/06; C07D239/26; C07C15/50; H01L27/30; H01L29/28 250E; H01L29/28 250G; C07D401/04; C07D401/10; C07D209/82 CSP; C07C15/20

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)

C07C15/20; C07C15/50; C07C15/56; C07C15/58; C07D333/76; C07D401/04; C07D401/10; C07D405/04; C07D405/10; C07D409/04; C07D409/10; H01L51/42; C07D209/82; C07D209/86; C07D213/06; C07D239/26; H01L27/146; H01L27/30; H01L51/30; C07D307/91

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 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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	JP 2020-15691 A (TOSOH CORP.) 30 January 2020 (2020-01-30) claims, paragraph [0005], examples	1-3, 8-10, 17-19
A		4-7, 11-16
X	WO 2018/146962 A1 (KWANSEI GAKUIN EDUCATIONAL FOUND.) 16 August 2018 (2018-08-16) claims, paragraph [0015], examples	1-4, 8-9, 12-13, 17-19
A		5-7, 10-11, 14-16
X	JP 2019-96823 A (JNC CORP.) 20 June 2019 (2019-06-20) claims, examples	1-7, 12-13, 17-19
A		8-11, 14-16

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

* Special categories of cited documents:

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

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

Date of the actual completion of the international search

13 October 2022

Date of mailing of the international search report

25 October 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/031420

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2021-14446 A (KWANSEI GAKUIN EDUCATIONAL FOUND.) 12 February 2021 (2021-02-12) claims, paragraphs [0602]-[0612], examples	1-2, 4, 8-9, 12-13, 17-19 3, 5-7, 10-11, 14-16
X A	JP 2009-292807 A (GRACEL DISPLAY INC.) 17 December 2009 (2009-12-17) claims, compounds 18-32, examples	1-5, 12-14, 17-19 6-11, 15-16
X A	TIAN, Wanli et al. Configuration-Controllable E/Z Isomers Based on Tetraphenylethene: Synthesis, Characterization, and Applications. ACS Applied Materials & Interfaces. 2019, 11(6), 6302-6314 scheme 1, 3c	1, 12-14 2-11, 15-19
X A	YAMAGUCHI, S. et al. Oxidative Cyclization of Bis(biaryl)acetylenes: Synthesis and Photophysics of Dibenzo[g,p]chrysene-Based Fluorescent Polymers. Journal of the American Chemical Society. 2001, vol. 123, no. 48, pages 12087-12088 scheme 1	1, 15 2-14, 16-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/031420

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2020-15691	A	30 January 2020	(Family: none)	
WO	2018/146962	A1	16 August 2018	US 2019/0372023	A1
				claims, examples, paragraph [0015]	
				CN 110291652	A
				KR 10-2019-0114998	A
				TW 201840574	A
JP	2019-96823	A	20 June 2019	US 2019/0165279	A1
				claims, examples	
				KR 10-2019-0062177	A
JP	2021-14446	A	12 February 2021	CN 112047967	A
				KR 10-2020-0140744	A
JP	2009-292807	A	17 December 2009	US 2009/0273278	A1
				claims, examples, paragraph [0034]	
				EP 2112214	A1
				KR 10-2009-0111915	A
				CN 101580451	A
				TW 201000429	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 15/20(2006.01)i; C07C 15/50(2006.01)i; C07C 15/56(2006.01)i; C07C 15/58(2006.01)i; C07D 333/76(2006.01)i; C07D 401/04(2006.01)i; C07D 401/10(2006.01)i; C07D 405/04(2006.01)i; C07D 405/10(2006.01)i; C07D 409/04(2006.01)i; C07D 409/10(2006.01)i; H01L 51/42(2006.01)i; C07D 209/82(2006.01)i; C07D 209/86(2006.01)i; C07D 213/06(2006.01)i; C07D 239/26(2006.01)i; H01L 27/146(2006.01)i; H01L 27/30(2006.01)i; H01L 51/30(2006.01)i; C07D 307/91(2006.01)i FI: C07C15/58 CSP; C07D209/86 CSP; C07C15/56; C07D405/04; C07D405/10; C07D409/04; C07D409/10; H01L27/146 C; H01L31/08 T; C07D307/91; C07D333/76 CSP; C07D213/06; C07D239/26; C07C15/50; H01L27/30; H01L29/28 250E; H01L29/28 250G; C07D401/04; C07D401/10; C07D209/82 CSP; C07C15/20																							
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）） C07C15/20; C07C15/50; C07C15/56; C07C15/58; C07D333/76; C07D401/04; C07D401/10; C07D405/04; C07D405/10; C07D409/04; C07D409/10; H01L51/42; C07D209/82; C07D209/86; C07D213/06; C07D239/26; H01L27/146; H01L27/30; H01L51/30; C07D307/91 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> 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)			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年													
日本国実用新案公報	1922-1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971-2022年																						
日本国実用新案登録公報	1996-2022年																						
日本国登録実用新案公報	1994-2022年																						
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2020-15691 A（東ソー株式会社） 30.01.2020（2020-01-30） 特許請求の範囲、段落0005、実施例</td> <td>1-3, 8-10, 17-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>4-7, 11-16</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2018/146962 A1（学校法人関西学院） 16.08.2018（2018-08-16） 特許請求の範囲、段落0015、実施例</td> <td>1-4, 8-9, 12-13, 17-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>5-7, 10-11, 14-16</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2019-96823 A（JNC株式会社） 20.06.2019（2019-06-20） 特許請求の範囲、実施例</td> <td>1-7, 12-13, 17-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>8-11, 14-16</td> </tr> </tbody> </table>			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	JP 2020-15691 A（東ソー株式会社） 30.01.2020（2020-01-30） 特許請求の範囲、段落0005、実施例	1-3, 8-10, 17-19	A		4-7, 11-16	X	WO 2018/146962 A1（学校法人関西学院） 16.08.2018（2018-08-16） 特許請求の範囲、段落0015、実施例	1-4, 8-9, 12-13, 17-19	A		5-7, 10-11, 14-16	X	JP 2019-96823 A（JNC株式会社） 20.06.2019（2019-06-20） 特許請求の範囲、実施例	1-7, 12-13, 17-19	A		8-11, 14-16
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	JP 2020-15691 A（東ソー株式会社） 30.01.2020（2020-01-30） 特許請求の範囲、段落0005、実施例	1-3, 8-10, 17-19																					
A		4-7, 11-16																					
X	WO 2018/146962 A1（学校法人関西学院） 16.08.2018（2018-08-16） 特許請求の範囲、段落0015、実施例	1-4, 8-9, 12-13, 17-19																					
A		5-7, 10-11, 14-16																					
X	JP 2019-96823 A（JNC株式会社） 20.06.2019（2019-06-20） 特許請求の範囲、実施例	1-7, 12-13, 17-19																					
A		8-11, 14-16																					
☒ 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献																							
国際調査を完了した日 13. 10. 2022		国際調査報告の発送日 25. 10. 2022																					
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） 奥谷 暢子 4H 6118 電話番号 03-3581-1101 内線 3443																					

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 A	JP 2021-14446 A (学校法人関西学院) 12.02.2021 (2021 - 02 - 12) 特許請求の範囲、段落0602-0612、実施例	1-2, 4, 8-9, 12-13, 17-19 3, 5-7, 10-11, 14-16
X A	JP 2009-292807 A (グラセル・ディスプレイ・インコーポレーテッド) 17.12.2009 (2009 - 12 - 17) 特許請求の範囲、化1 8 - 3 2、実施例	1-5, 12-14, 17-19 6-11, 15-16
X A	TIAN, Wanli et al., Configuration-Controllable E/Z Isomers Based on Tetraphenylethene: Synthesis, Characterization, and Applications, ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(6), 6302-6314 Scheme 1, 3c	1, 12-14 2-11, 15-19
X A	YAMAGUCHI, S. et al, Oxidative Cyclization of Bis(biaryl)acetylenes: Synthesis and Photophysics of Dibenzo[g,p]chrysene-Based Fluorescent Polymers, Journal of the American Chemical Society, 2001, Vol.123, No.48, p.12087-12088 Scheme 1	1, 15 2-14, 16-19

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/JP2022/031420

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2020-15691	A	30.01.2020	(ファミリーなし)	
WO	2018/146962	A1	16.08.2018	US 2019/0372023	A1
				Claims, Examples, [0015]	
				CN 110291652	A
				KR 10-2019-0114998	A
				TW 201840574	A
JP	2019-96823	A	20.06.2019	US 2019/0165279	A1
				Claims, Examples	
				KR 10-2019-0062177	A
JP	2021-14446	A	12.02.2021	CN 112047967	A
				KR 10-2020-0140744	A
JP	2009-292807	A	17.12.2009	US 2009/0273278	A1
				Claims, Examples, [0034]	
				EP 2112214	A1
				KR 10-2009-0111915	A
				CN 101580451	A
				TW 201000429	A