

(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
2022年4月7日(07.04.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/071444 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 51/42 (2006.01) C07D 209/86 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/035999

(22) 国際出願日: 2021年9月29日(29.09.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2020-166709 2020年10月1日(01.10.2020) JP

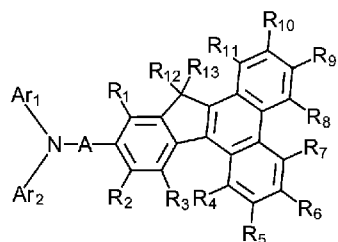
(71) 出願人: 保土谷化学工業株式会社(HODOGAYA
CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目4番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 島 大和(SHIMA, Yamato); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 望月 俊二(MOCHIZUKI, Shunji); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 樺澤 直朗(KABASAWA, Naoaki); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 三枝 優太(SAEGUSA, Yuta); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人翔和国際特許事務所(SHOWA INTERNATIONAL PATENT

(54) Title: ORGANIC THIN FILM TO BE USED IN PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, AND SAID PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: 光電変換素子に用いる有機薄膜、及びその光電変換素子



(1)

(57) Abstract: The main purpose of the present invention is to provide: an organic thin film which utilizes a compound that has excellent heat resistance and charge transport properties, and which is applicable to various photoelectric conversion elements; a photoelectric conversion element which uses this organic thin film; and an imaging element. The present invention provides: an organic thin film which contains a compound that has an indenophenanthrene ring structure represented by general formula (1); and a photoelectric conversion element which uses this organic thin film. (In the formula, A represents a single bond, a divalent substituted or unsubstituted aromatic hydrocarbon group, or the like; each of Ar₁ and Ar₂ represents a substituted or unsubstituted aromatic hydrocarbon group or the like; each of R₁ to R₁₁ represents a hydrogen atom, an optionally substituted linear or branched alkyl group having from 1 to 6 carbon atoms, or the like; and each of R₁₂ and R₁₃ represents an optionally substituted linear or branched alkyl group having from 1 to 6 carbon atoms, a substituted or unsubstituted aromatic hydrocarbon group, or the like.)

(57) 要約: 本発明は、優れた耐熱性、電荷輸送性を持つ化合物を利用した、各種の光電変換素子に適用できる有機薄膜、及びこれを使用した光電変換素子、撮像素子を提供することを主目的とする。本発明は、下記一般式(1)で表されるインデノフェナントレン環構造を有する化合物を含む有機薄膜、及びそれを用いる光電変換素子である。(式中、Aは単結合、2価の置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基等を表し、Ar₁及びAr₂は、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基等を表し、R₁~R₁₁は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1~6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基等を表し、R₁₂及びR₁₃は、置換基を有していてもよい炭素原子数1~6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基等を表す。)



FIRM); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目5番
7号N I K K E N赤坂ビル7階 Tokyo (JP).

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

規則4.17に規定する申立て:

- 出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て (規則4.17(ii))

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

光電変換素子に用いる有機薄膜、及びその光電変換素子

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子に用いる有機薄膜、及びその光電変換素子に関するものであり、詳しくはインデノフェナントレン環構造を有する化合物を含有する有機薄膜、及びその有機薄膜を用いた各種の光電変換素子、特に撮像素子に関するものである。

背景技術

[0002] 光電変換素子は、例えば太陽電池や光センサー等に広く利用されている。その中でも撮像素子であるイメージセンサーは、テレビカメラやスマートフォン搭載のカメラだけでなく、運転支援システム用途にも用いられ始めるなど用途、市場共に広がりを見せている。

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

[0004] 有機物は無機物と比較して特定波長の光をよく吸収するため、それぞれの波長に合わせた材料を組み合わせることで、プリズムを使用せずとも3原色に対してそれぞれの光を効率よく利用できる撮像素子を構築することができ、そのため光の利用効率が高く、小型の撮像素子を作ることが可能となる。また、無機物では達成することのできない、フレキシブル性や作成プロセスにおける塗布による大面積化といった価値を付加できる可能性がある（非特許文献2）。

- [0005] このようなことから、有機物を用いた光電変換素子は、次世代の撮像素子への展開が期待されており、いくつかのグループから報告がなされている。例えばキナクドリン誘導体又はキナゾリン誘導体を光電変換素子に用いた例（特許文献1）、ベンゾチエベンゾチオフェン誘導体を光電変換素子に用いた例（特許文献2）、インドロカルバゾールを光電変換素子に用いた例（特許文献3）などがある。
- [0006] 一般的に有機撮像素子は、高コントラスト化及び省電力化を目的として、暗電流の低減を目指すことによって性能が向上すると考えられている。暗電流の低減のため、光電変換部と電極部間に、正孔ブロック層又は電子ブロック層を挿入する手法が用いられることもある。
- [0007] 正孔ブロック層及び電子ブロック層は、有機エレクトロニクス分野では一般的に使用される手法であり、それぞれデバイスの構成膜中において、電極又は導電性を有する膜と、それ以外の膜との界面に配置され、正孔又は電子の逆移動を制御しながら、必要な電荷は速やかに移動するという機能を有する。
- [0008] また、電子ブロッキング材料に求められる特性として熱安定性が挙げられる。特に撮像素子では、カラーフィルター設置、保護膜設置、素子のハンダ付け等、加熱工程を有する製造プロセスへの適用や保存性の向上を考慮するため、他の有機エレクトロニクスデバイスよりも高い熱安定性が求められる。特許文献4ではガラス転移温度（ T_g ）が 140°C 以上である電子ブロッキング材料を使用することで、素子の熱安定性が向上することを報告している。しかし、ここで提案された化合物には立体障害による正孔輸送能の低下の問題があった。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2007-234651号公報
特許文献2：特開2018-170487号公報
特許文献3：US10886335

特許文献4：US9085537

特許文献5：US2020/0365813

非特許文献

[0010] 非特許文献1：映像情報学会メディア協会誌，60，3，291（2006）

非特許文献2：Adv. Mater.，28，4766（2016）

発明の概要

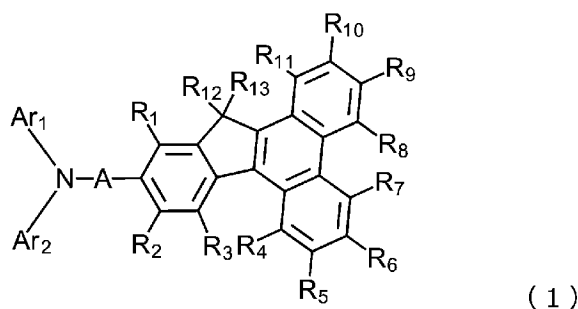
[0011] 本発明は、このような状況に鑑みてなされたものであり、優れた耐熱性及び電荷輸送性を持つ化合物を利用した、光電変換素子に用いる有機薄膜を提供すること、及びその有機薄膜を用いた各種の光電変換素子、特に撮像素子、及びこれを用いる光センサーを提供することを主目的とする。

[0012] 本発明者らは上記の目的を達成するために、インデノフェナントレン環構造を有する化合物が高い電荷輸送性を持ち、更に耐熱性に優れているということに着目し、さらなる耐熱性の向上を目指し、鋭意開発を行った結果、下記一般式（1）で表される特定の化合物を含む有機薄膜が前記課題を解決するものであることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] すなわち本発明は、以下の各項に係るものである。

1）光電変換素子に用いる有機薄膜であり、前記有機薄膜は下記一般式（1）で表されるインデノフェナントレン環構造を有する化合物を含む有機薄膜。

[0014] [化1]



（式中、Aは単結合、2価の置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、2価の置換若しくは無置換の芳香族複素環基又は2価の置換若しくは無置換の縮

合多環芳香族基を表し、

A_{r_1} 及び A_{r_2} は、相互に同一でも異なってもよく、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の芳香族複素環基又は置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、

A 、 A_{r_1} 及び A_{r_2} は、単結合、置換若しくは無置換のメチレン基、酸素原子又は硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよく、

$R_1 \sim R_{11}$ は、相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ～ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ～ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ～ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキルオキシ基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の芳香族複素環基、置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基又は置換若しくは無置換のアリールオキシ基を表し、

$R_1 \sim R_{11}$ は、単結合、置換若しくは無置換のメチレン基、酸素原子又は硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよく、

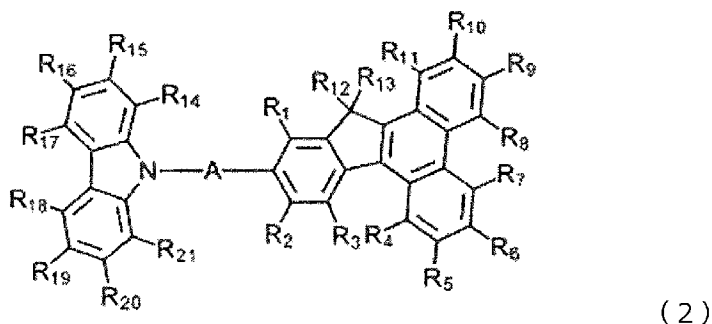
R_{12} 及び R_{13} は、相互に同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ～ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ～ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ～ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキルオキシ基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の芳香族複素環基、置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基又は置換若しくは無置換のアリールオキシ基を表し、

R_{12} 及び R_{13} は、単結合、置換若しくは無置換のメチレン基、酸素原子又

は硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

[0015] 2) 前記一般式(1)で表されるインデノフェナントレン環構造を有する化合物が、下記一般式(2)で表されるインデノフェナントレン環構造を有する化合物である、1)に記載の有機薄膜。

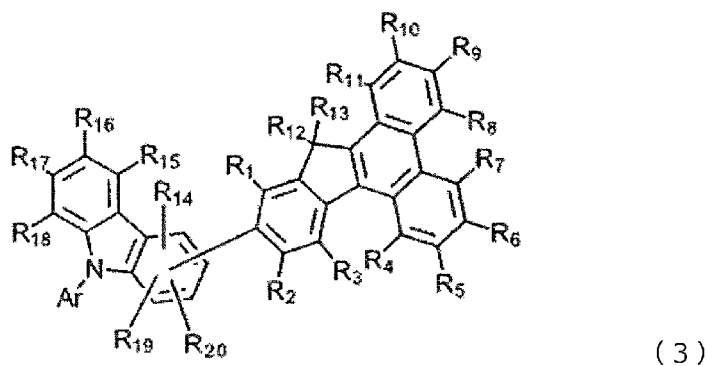
[0016] [化2]



(式中、A及び $R_1 \sim R_{13}$ は一般式(1)中のA及び $R_1 \sim R_{13}$ の定義と同じであり、 $R_{14} \sim R_{21}$ は一般式(1)中の $R_1 \sim R_{11}$ の定義と同じである。)

[0017] 3) 前記一般式(1)で表されるインデノフェナントレン環構造を有する化合物が、下記一般式(3)で表されるインデノフェナントレン環構造を有する化合物である、1)に記載の有機薄膜。

[0018] [化3]



(式中、 $R_1 \sim R_{13}$ は一般式(1)中の $R_1 \sim R_{13}$ の定義と同じであり、 $R_{14} \sim R_{20}$ は一般式(1)中の $R_1 \sim R_{11}$ の定義と同じであり、Arは一般式(1)中の A_{r1} 及び A_{r2} の定義と同じである。)

[0019] 4) 少なくとも陽極とバッファ層と光電変換層と陰極とがこの順で積層され

る光電変換素子であり、１）～３）のいずれか１項に記載の有機薄膜からなる層を有する光電変換素子。

[0020] ５）前記有機薄膜からなる層がバッファ層である、４）に記載の光電変換素子。

[0021] ６）前記有機薄膜からなる層が光電変換層である、４）に記載の光電変換素子。

[0022] ７）４）～６）のいずれか１項に記載の光電変換素子を有する撮像素子。

[0023] 本発明の一般式（１）で表されるインデノフェナントレン環構造を有する化合物を含む有機薄膜は、優れた耐熱性及び電荷輸送性を持つ有機薄膜であり、各種の光電変換素子に適用できる。それにより、良い暗電流特性と変換効率を有する光電変換素子、特に撮像素子、及びこれを用いる光センサーを提供できる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明の光電変換素子の構成例である。

発明を実施するための形態

[0025] 本発明は、光電変換素子に用いる、上記一般式（１）で表されるインデノフェナントレン環構造を有する化合物を含む有機薄膜及びその有機薄膜を使用することを特徴とする光電変換素子である。

[0026] 上記一般式（１）中の「２価の置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基」、「２価の置換若しくは無置換の芳香族複素環基」、又は「２価の置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基」における「２価の芳香族炭化水素基」、「２価の芳香族複素環基」又は「２価の縮合多環芳香族基」としては、フェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基、チエニレン基、フラニレン基及びフェナントレニレン基などを挙げることができる。さらに、炭素数６～３０のアリーレン基及び炭素数２～３０のヘテロアリーレン基から選択することもできる。

[0027] 上記一般式（１）中の「置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換若しくは無置換の芳香族複素環基」、又は「置換若しくは無置換の縮合多

環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」又は「縮合多環芳香族基」としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、スピロビフルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、フリル基、ピロリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基及びカルボリニル基などを挙げることができる。さらに、炭素数6～30のアリール基及び炭素数2～30のヘテロアリール基から選択することもできる。

[0028] 上記一般式(1)中の「置換基を有していてもよい炭素原子数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基」又は「置換基を有していてもよい炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基」における「炭素原子数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基」、「炭素原子数5～10のシクロアルキル基」、又は「炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基」としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基及び2-ブテニル基などを挙げることができる。

[0029] 上記一般式(1)中の「置換基を有していてもよい炭素原子数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基」又は「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基」における「炭素原子数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基」又は「炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基」としては、メチルオキシ基、エチルオキシ基、

n-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、n-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、1-アダマンチルオキシ基及び2-アダマンチルオキシ基などを挙げることができる。

[0030] 上記一般式(1)中の「置換若しくは無置換のアリールオキシ基」における「アリールオキシ基」としては、フェニルオキシ基、ビフェニルオキシ基、ターフェニルオキシ基、ナフチオキシ基、アントラセニルオキシ基及びフェナントレニルオキシ基などの炭素数6～30のアリールオキシ基を挙げることができる。

[0031] 上記一般式(1)中の「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」、「置換縮合多環芳香族基」、「置換メチレン基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基」、又は「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基」における「置換基」としては、重水素原子、シアノ基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などのシリル基；メチル基、エチル基、プロピル基などの炭素原子数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、スピロビフルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フ

ルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基若しくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボリニル基などの芳香族複素環基を挙げることができ、これらの置換基は、更に前記例示した置換基で置換されていてもよい。

[0032] 本発明においては、合成が容易であることから、上記一般式（１）中の $R_1 \sim R_{11}$ が水素原子であることが好ましい。

[0033] また、耐熱性及び電荷移動度の観点から、 A_{r1} 及び A_{r2} が置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基であることが好ましく、 R_{12} 及び R_{13} が置換基を有していてもよい炭素原子数１～６の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基であることが好ましい。なお、 R_{12} 及び R_{13} は、単結合、置換若しくは無置換のメチレン基、酸素原子又は硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

[0034] 耐熱性及び電荷移動度の観点から、本発明における好ましい実施形態の一つとして、上記一般式（１）中の A_{r1} と A_{r2} が、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基であり、単結合、置換若しくは無置換のメチレン基、酸素原子又は硫黄原子を介して互いに結合して環を形成している化合物が挙げられる。特に、 A_{r1} と A_{r2} が、無置換の芳香族炭化水素基であり、単結合を介して互いに結合して環を形成している化合物が好ましい。

[0035] 上記一般式（１）中の A_{r1} 及び A_{r2} が置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基であり、且つ A_{r1} と A_{r2} が単結合を介して互いに結合して環を形成している化合物として、上記一般式（２）で表される化合物が挙げられる。特に、上記一般式（２）中の A が単結合である化合物が好ましく、具体的には、例示化合物１－１６、１－２０、１－３９、１－６１、１－６２、１－６３、１－６４、１－６５及び１－６６が挙げられる。

[0036] 上記一般式(2)中のA及び $R_1 \sim R_{13}$ は上記一般式(1)中の $R_1 \sim R_{13}$ の定義と同じであり、 $R_{14} \sim R_{21}$ は上記一般式(1)中の $R_1 \sim R_{11}$ の定義と同じである。すなわち、上記一般式(2)に係わる全ての置換基として、上記一般式(1)の説明で例示した基が挙げられる。

[0037] 本発明においては、耐熱性及び移動度の観点から、上記一般式(2)中の R_{12} 及び R_{13} が置換基を有していてもよい炭素原子数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基であることが好ましく、炭素原子数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は無置換の芳香族炭化水素基であることがより好ましく、無置換の芳香族炭化水素基であることが特に好ましい。なお、 R_{12} 及び R_{13} は、単結合、置換若しくは無置換のメチレン基、酸素原子又は硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

[0038] また、合成が容易であることから、上記一般式(2)中の $R_1 \sim R_{11}$ 及び $R_{14} \sim R_{21}$ が水素原子であることが好ましい。

[0039] 耐熱性及び電荷移動度の観点から、本発明における好ましい実施形態の一つとして、上記一般式(1)中のAが置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基であり、Aと A_{r1} とが、又はAと A_{r2} とが単結合を介して互いに結合して環を形成している化合物が挙げられ、このような化合物として上記一般式(3)で表される化合物が挙げられる。更に具体的には、例示化合物1-2、1-6、1-7、1-12、1-23、1-25、1-26、1-31、1-44、1-47及び1-48が挙げられる。

[0040] 上記一般式(3)中の A_r は上記一般式(1)中の A_{r1} と A_{r2} の定義と同じであり、 $R_1 \sim R_{13}$ は上記一般式(1)中の $R_1 \sim R_{13}$ の定義と同じであり、 $R_{14} \sim R_{20}$ は上記一般式(1)中の $R_1 \sim R_{11}$ の定義と同じである。すなわち、一般式(3)に係わる全ての置換基として、上記一般式(1)の説明で例示した基が挙げられる。

[0041] 本発明においては、耐熱性及び電荷移動度の観点から、上記一般式(3)中の A_r が置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基であることが好ましく、

炭素数 6 ～ 30 のアリール基であることがより好ましく、特に炭素数 6 ～ 18 のアリール基であることが好ましい。

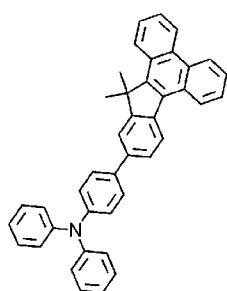
[0042] 同様の観点から、上記一般式 (3) 中の R_{12} 及び R_{13} が置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ～ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基であることが好ましく、炭素原子数 1 ～ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は無置換の芳香族炭化水素基であることがより好ましい。なお、 R_{12} 及び R_{13} は、単結合、置換若しくは無置換のメチレン基、酸素原子又は硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

[0043] また、合成が容易であることから、上記一般式 (3) 中の $R_1 \sim R_{11}$ 及び $R_{14} \sim R_{20}$ が水素原子であることが好ましい。

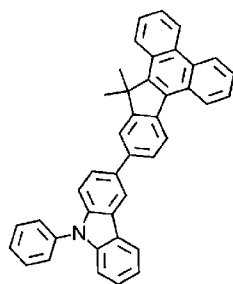
[0044] 上記一般式 (1) で表されるインデノフェナントレン環構造を有する化合物の中で、好ましい化合物の具体例を以下に示すが、本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。

[0045]

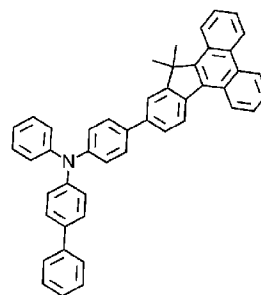
[化4]



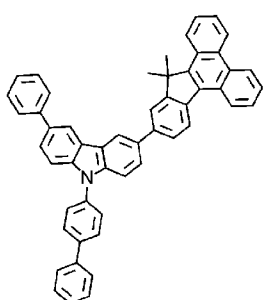
(1-1)



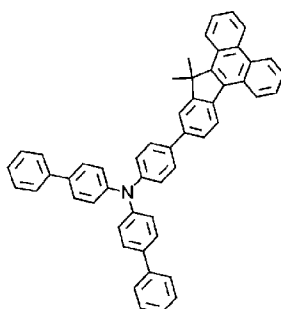
(1-2)



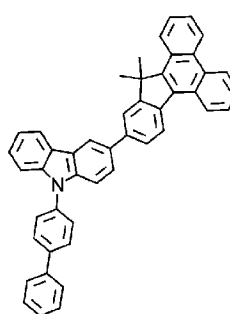
(1-3)



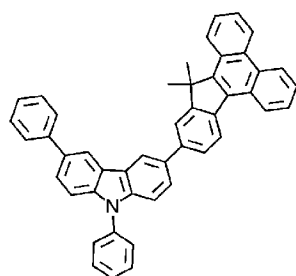
(1-4)



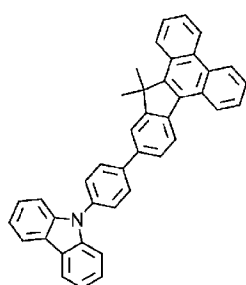
(1-5)



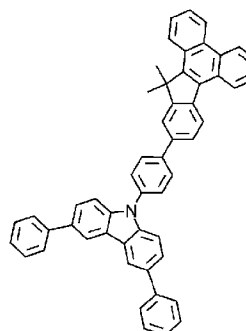
(1-6)



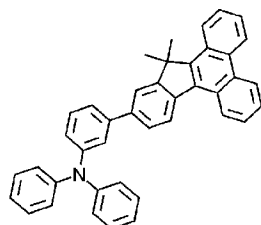
(1-7)



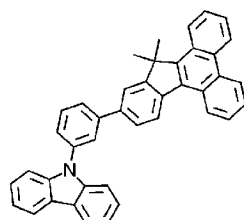
(1-8)



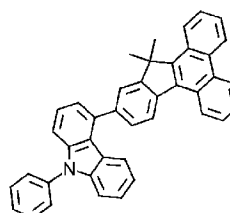
(1-9)



(1-10)



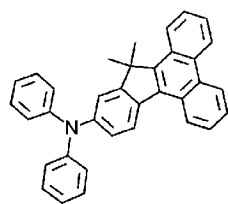
(1-11)



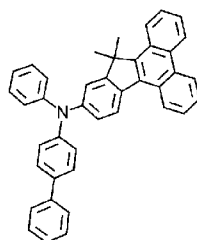
(1-12)

[0046]

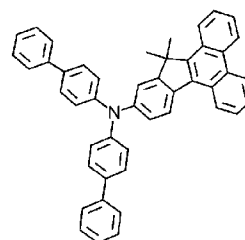
[化5]



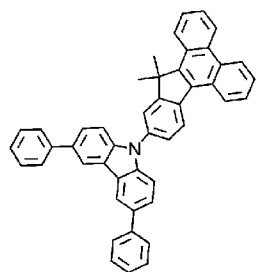
(1-13)



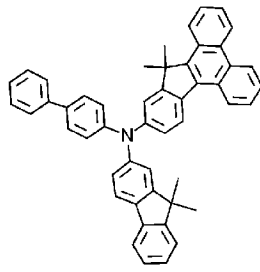
(1-14)



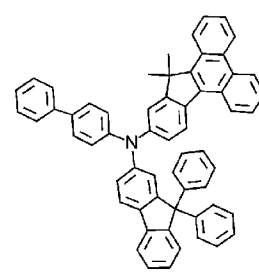
(1-15)



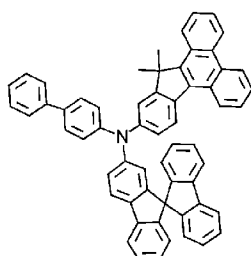
(1-16)



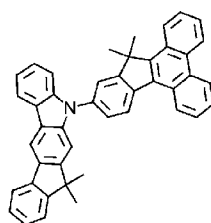
(1-17)



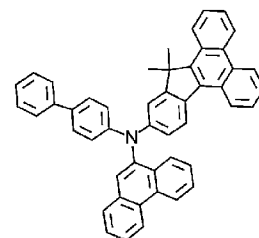
(1-18)



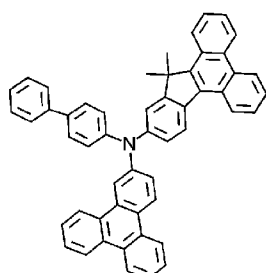
(1-19)



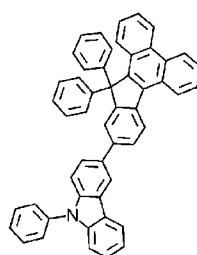
(1-20)



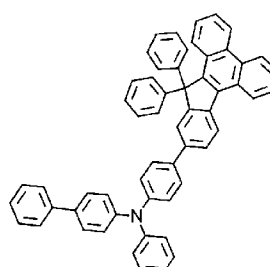
(1-21)



(1-22)



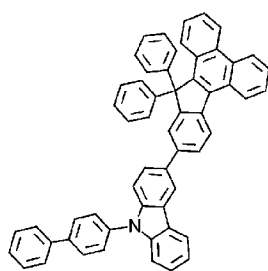
(1-23)



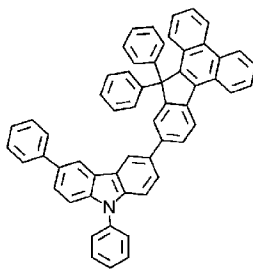
(1-24)

[0047]

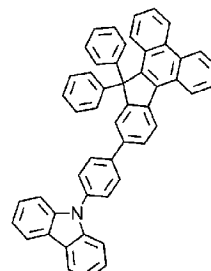
[化6]



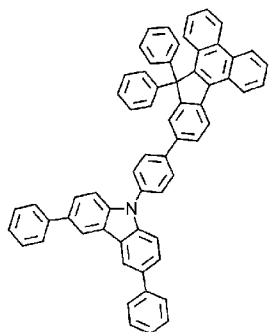
(1-25)



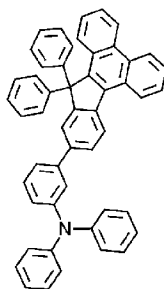
(1-26)



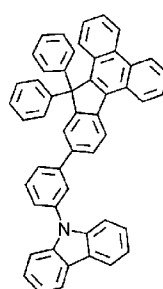
(1-27)



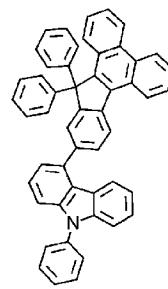
(1-28)



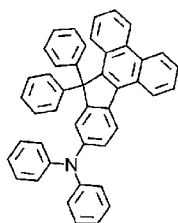
(1-29)



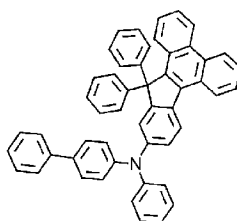
(1-30)



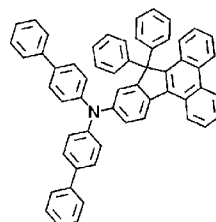
(1-31)



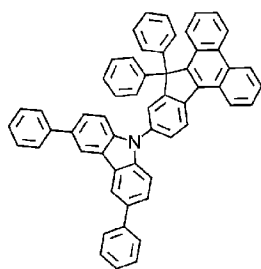
(1-32)



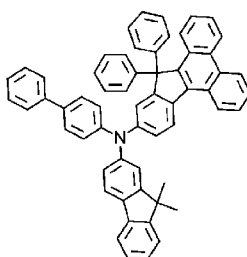
(1-33)



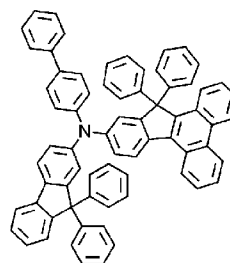
(1-34)



(1-35)



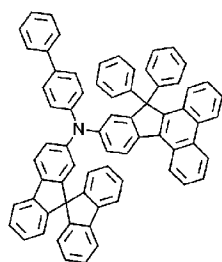
(1-36)



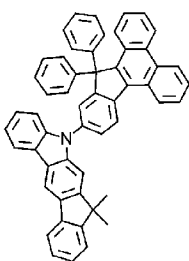
(1-37)

[0048]

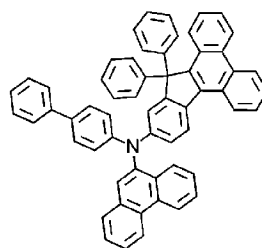
[化7]



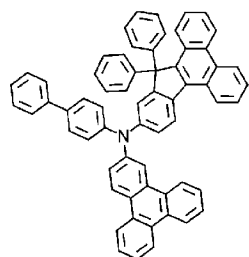
(1-38)



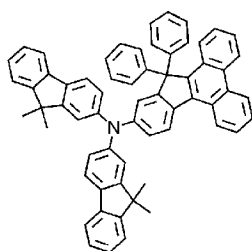
(1-39)



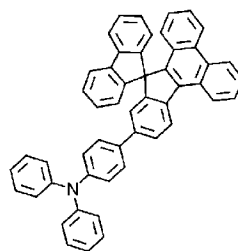
(1-40)



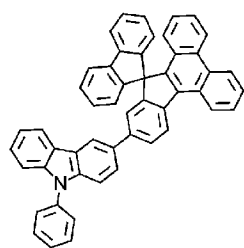
(1-41)



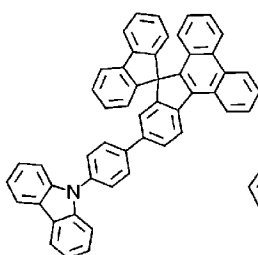
(1-42)



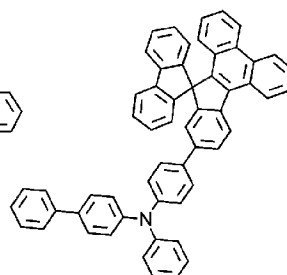
(1-43)



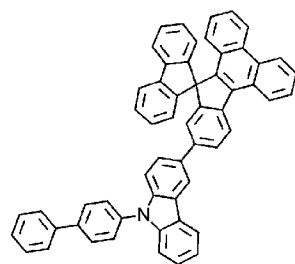
(1-44)



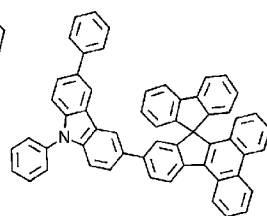
(1-45)



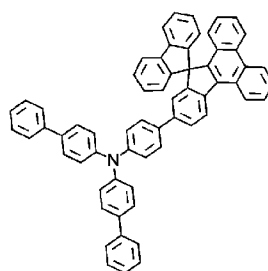
(1-46)



(1-47)



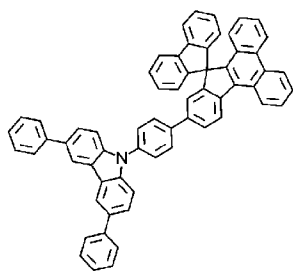
(1-48)



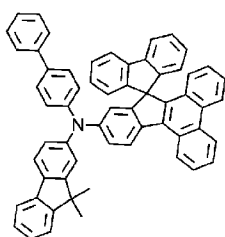
(1-49)

[0049]

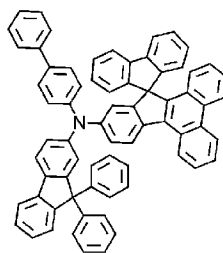
[化8]



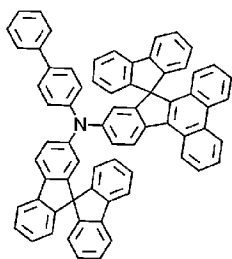
(1-50)



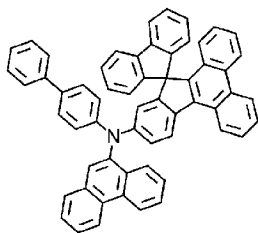
(1-51)



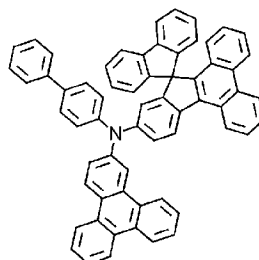
(1-52)



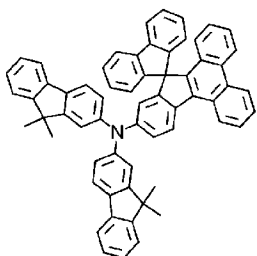
(1-53)



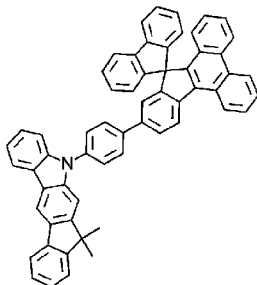
(1-54)



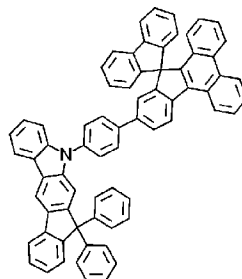
(1-55)



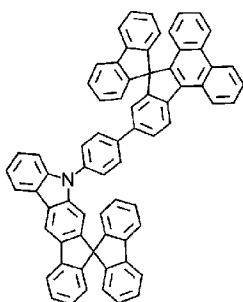
(1-56)



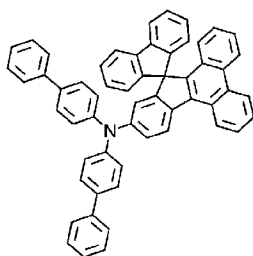
(1-57)



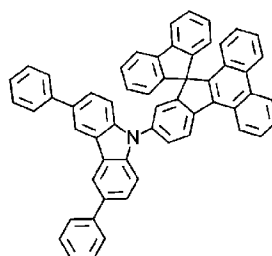
(1-58)



(1-59)



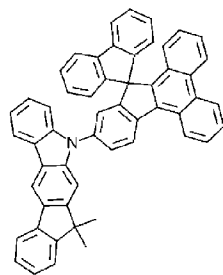
(1-60)



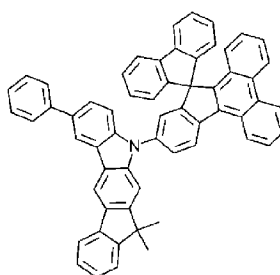
(1-61)

[0050]

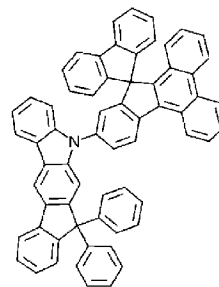
[化9]



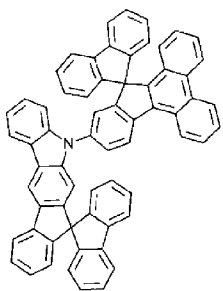
(1-62)



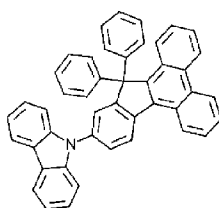
(1-63)



(1-64)



(1-65)



(1-66)

[0051] 上述したインデノフェナントレン環構造を有する化合物は、それ自体公知の方法に準じて合成することができる（例えば特許文献5）。

[0052] これらの化合物の精製は、カラムクロマトグラフィーによる精製、シリカゲル、活性炭、活性白土などによる吸着精製、溶媒による再結晶や晶析法などによって行うことができる。化合物の同定は、NMR分析によって行うことができる。物性値として、ガラス転移点（T_g）と仕事関数の測定を行うことが好ましい。ガラス転移点（T_g）は薄膜状態の安定性の指標となるものであり、仕事関数は正孔輸送性の指標となるものである。

[0053] ガラス転移点（T_g）は、粉体を用いて高感度示差走査熱量計（ブルカー・エイエックスエス製、DSC3100SA）によって求めることができる。

[0054] 仕事関数は、ITO基板の上に100nmの薄膜を作製して、イオン化ポテンシャル測定装置（住友重機械工業株式会社製、PYS-202）によって求めることができる。

[0055] 上記一般式（1）で表されるインデノフェナントレン環構造を有する化合

物は、蒸着法、スピンコート法及びインクジェット法などの公知の方法によって有機薄膜を形成することができる。また、上記一般式（１）で表されるインデノフェナントレン環構造を有する化合物は、単独で成膜してもよいが、複数種を混合して成膜することもできる。更に本発明の効果を損なわない範囲で、他の化合物と混合して成膜することもできる。

[0056] 上記一般式（１）で表されるインデノフェナントレン環構造を有する化合物を含む有機薄膜は、光電変換素子、特に撮像素子への使用に適している。光電変換素子の構成としては、例えば、順に第１電極（陽極）、第１バッファ層、光電変換層、第２電極（陰極）を有し、第１バッファ層が上記一般式（１）で表されるインデノフェナントレン環構造を有する化合物を含む有機薄膜である構成が挙げられる。このような多層構造においては層を追加することが可能であり、例えば、順に第１電極、第１バッファ層、光電変換層、第２バッファ層、第２電極を有する構成とすることもできる。また、上記一般式（１）で表されるインデノフェナントレン環構造を有する化合物を含む有機薄膜は、光電変換層に使用することもできる。

[0057] 本発明の光電変換素子における光電変換層は、有機材料からなるものでも無機材料からなるものでもよく、受光した光量に応じた信号電荷を発生することができる。光電変換層が有機材料からなる場合、その有機半導体膜は、一層であっても複数の層であってもよく、一層の場合はｐ型有機半導体膜、ｎ型有機半導体膜、又はｐ型有機半導体とｎ型有機半導体との混合膜（バルクヘテロ構造）が用いられる。また、複数の層である場合は、ｐ型有機半導体膜、ｎ型有機半導体膜、又はｐ型有機半導体とｎ型有機半導体との混合膜のいずれか２つ以上を積層した構造であり、層間にバッファ層を挿入することも可能である。

[0058] 本発明の光電変換素子は、素子に含まれる第１バッファ層となる有機薄膜に上記一般式（１）で表されるインデノフェナントレン環構造を有する化合物を用いることで、熱の負荷に対する安定性を得ることができる。

[0059] 前記光電変換層に用いられるｐ型有機半導体は、ドナー性有機半導体であ

り、主に正孔輸送性の有機化合物に代表される電子を供与しやすい性質がある化合物である。上記 p 型有機半導体としては、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、テトラセン誘導体、ペンタセン誘導体、キナクリドン誘導体、クリセン誘導体、フルオランテン誘導体、フタロシアニン誘導体、サブフタロシアニン誘導体、複素環化合物を配位子とする金属錯体、ベンゾチオフェン誘導体、ジナフトチエノチオフェン誘導体、ジアントラセノチエノチオフェン誘導体、ベンゾビスベンゾチオフェン誘導体、チエノビスベンゾチオフェン、ジベンゾチエノビスベンゾチオフェン誘導体、ジチエノベンゾジチオフェン誘導体、ジベンゾチエノジチオフェン誘導体、ベンゾジチオフェン誘導体、ナフトジチオフェン誘導体、アントラセノジチオフェン誘導体；テトラセノジチオフェン誘導体、ペンタセノジチオフェン誘導体に代表されるチエノアセン系材料；トリアリールアミン化合物、カルバゾール化合物といったアミン系誘導体；インデノカルバゾール誘導体などを挙げることができる。

[0060] 前記光電変換層に用いられる n 型有機半導体は、アクセプター性有機半導体であり、主に電子輸送性の有機化合物に代表される電子を受容しやすい性質がある有機化合物である。更に詳しくは、2 種の有機化合物を接触させたときに電子親和力の大きい方の有機化合物である。したがって、n 型有機半導体は、電子受容性のある有機化合物であればいずれの有機化合物も使用可能である。例えば、縮合芳香族炭素環化合物（ナフタレン、アントラセン、フラレーン、フェナントレン、テトラセン、ピレン、ペリレン、フルオランテン、又はこれらの誘導体）；窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含有する 5 ～ 7 員のヘテロ環化合物（例えばピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、キノキサリン、キナゾリン、フタラジン、シンノリン、イソキノリン、プテリジン、アクリジン、フェナジン、フェナントロリン、テトラゾール、ピラゾール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、カルバゾール、プリン、トリアゾロピリ

ダジン、トリアゾロピリミジン、テトラザインデン、オキサジアゾール、イミダゾピリジン、ピラリジン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、ジベンズアゼピン、トリベンズアゼピン等)；ポリアリーレン化合物；フルオレン化合物；シクロペンタジエン化合物；シリル化合物；含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体などが挙げられる。なお、これに限らず、上述のように、ドナー性有機化合物として用いた有機化合物よりも電子親和力の大きな有機化合物であればアクセプター性有機半導体として用いてよい。

[0061] 陽極、陰極としては、一般に電極として用いられている導電材料を用いたものであればよく、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属硼化物及び有機導電性化合物、並びにこれらの混合物などが挙げられる。具体例としては、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫 (ITO)、酸化インジウム亜鉛 (IZO)、酸化インジウムタングステン (IWO)、酸化モリブデン (MoO) 及び酸化チタンなどの導電性金属酸化物；酸化窒化チタン (TiN_xO_x) 及び窒化チタン (TiN) などの金属窒化物；金 (Au)、白金 (Pt)、銀 (Ag)、クロム (Cr)、ニッケル (Ni) 及びアルミニウム (Al) などの金属、並びにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物；ポリアニリン、ポリチオフェン及びポリピロール等の有機導電性化合物、並びにこれらと ITO との積層物などが挙げられる。

[0062] 第2バッファ層が第2電極（陰極）と光電変換層との間に挿入されてもよいが、これに用いられる材料としては、仕事関数の値が第1バッファ層に用いられる材料より大きい材料が好ましい。例えば、ピリジン、キノリン、アクリジン、インドール、イミダゾールベンズイミダゾール、フェナントロリンのような含窒素複素環を含む有機分子及び有機金属錯体で、更に可視光領域の吸収が少ない材料が好ましい。また、5 nm から 20 nm 程度の薄膜で形成する場合には可視光領域に吸収を有するフラーレン及びその誘導体などを用いることもできる。

実施例

[0063] 以下、本発明の実施の形態について、実施例により具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0064] [実施例 1]

< 11 - (3, 6-ジフェニルカルバゾール-9-イル) - 13, 13-ジフェニルインデノ [1, 2-1] フェナントレン (化合物 1-35) の合成 >

窒素置換した反応容器に、3-ブロモアントラニル酸メチル 50.0 g、p-トルエンスルホン酸水和物 124.0 g、アセトニトリル 500 ml を加え、0℃まで冷却した。亜硝酸ナトリウム 22.5 g を加え、1 時間攪拌し、ヨウ化カリウム 72.2 g を加えたのち、室温で攪拌した。反応液を濃縮し、酢酸エチルを加え、分液した。有機層をチオ硫酸ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水したのち、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をカラムクロマトグラフィー（担体：シリカゲル、溶離液：クロロホルム／n-ヘキサン）によって精製し、5-ブロモ-2-ヨード安息香酸メチルの淡紫色粉体 71.2 g（収率 96.1 %）を得た。

[0065] 窒素置換した反応容器に、9-ブロモフェナントレン 50.0 g、ビスピナコラートジボロン 54.3 g、酢酸カリウム 28.6 g、1, 4-ジオキサン 500 ml を加え、窒素バブリングしたのち、1, 1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセンジクロロパラジウム（II）ジクロロメタン付加物 1.59 g を加え、90℃で 6.5 時間攪拌した。反応液を濃縮し、トルエン及び水を加えて 80℃で攪拌し、ろ過助剤を用いて熱ろ過したのち、ろ液を分液した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後ろ過し、ろ液にシリカゲルを加え吸着精製した。ろ過後、ろ液を濃縮したのち、n-ヘキサンを加えて再結晶することで、9-（4, 4, 5, 5-テトラメチル- [1, 3, 2] ジオキサボラン-2-イル）フェナントレンの白色固体 39.4 g（収率 66.6 %）を得た。

[0066] 得られた 5-ブロモ-2-ヨード安息香酸メチル 52.4 g と、9-（4

、4, 5, 5-テトラメチル-[1, 3, 2] ジオキサボラン-2-イル) フェナントレン 39.0 g、炭酸カリウム 26.6 g、トルエン 312 ml、水 117 ml、エタノール 156 ml を反応容器に加え、窒素バブリングしたのち、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.26 g を加えて加熱し、73℃で20時間攪拌した。反応液を分液後、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで脱水した。ろ過後、ろ液を濃縮し、カラムクロマトグラフィー(担体: シリカゲル、溶離液: クロロホルム/ n-ヘキサン)によって精製し、5-ブロモ-2-(9-フェナントレニル)安息香酸メチルの白色粉体 33.6 g (収率 67.0%) を得た。

[0067] ブロモベンゼン 14.4 g をテトラヒドロフラン 150 ml に溶解させ、-70℃で n-ブチルリチウム (1.6 M) を滴下したのち、5-ブロモ-2-(9-フェナントレニル)安息香酸メチル 13.8 g を加え、室温で18時間攪拌した。水を加えたのち、トルエンを加え分液した。有機層に無水硫酸ナトリウムを加え脱水したのちろ過し、ろ液を濃縮し、n-ヘキサンを加えて固体を析出させてろ過した。得られた固体を酢酸エチル/ n-ヘキサンを用いて再結晶させることで、[5-ブロモ-2-(9-フェナントレニル)フェニル]ジフェニルメタノールの白色粉体 11.1 g (収率 61.2%) を得た。

[0068] 得られた [5-ブロモ-2-(9-フェナントレニル)フェニル]ジフェニルメタノール 13.3 g と、酢酸 130 ml、35%塩酸 4 ml を反応容器に加え、110℃で3時間攪拌した。室温まで放冷したのち、メタノールと水で洗浄しながらろ過した。得られた固体に対して、メタノールと水で還流分散洗浄を行い、ろ過することで、11-ブロモ-13, 13-ジフェニルインデノ [1, 2-1] フェナントレンの白色粉体 12.4 g (収率 96.5%) を得た。

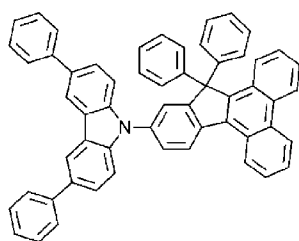
[0069] 得られた 11-ブロモ-13, 13-ジフェニルインデノ [1, 2-1] フェナントレン 5.50 g、3, 6-ジフェニルカルバゾール 3.53 g、炭酸カリウム 2.29 g、銅粉 0.035 g、3, 5-ジ-tert-ブチルサリ

チル酸 0.14 g、ドデシルベンゼン 30 ml を窒素置換した反応容器に加え、210℃で27時間攪拌した。反応液をトルエンで希釈し、ろ過により不溶物を除去した。ろ液を濃縮し、n-ヘキサンを加えて析出した固体をろ過によって採取し、トルエンで再結晶を1回、トルエン／メタノールで再結晶を1回それぞれ実施することによって、11-(3,6-ジフェニルカルバゾール-9-イル)-13,13-ジフェニルインデノ[1,2-*b*]フェナントレン (化合物 1-35) の白色粉体 2.68 g (収率 32.9%) を得た。

[0070] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。

¹H-NMR (CDCl₃) で以下の37個の水素のシグナルを検出した。
 δ (ppm) 9.08-9.06 (1H)、8.91-8.89 (1H)、8.79-8.77 (1H)、8.69-8.66 (1H)、8.37 (2H)、7.89-7.77 (4H)、7.73-7.70 (5H)、7.63-7.55 (3H)、7.50-7.33 (13H)、7.26-7.19 (6H)。

[0071] [化10]



(1-35)

[0072] [実施例2]

<11-(カルバゾール-9-イル)-13,13-ジフェニルインデノ[1,2-*b*]フェナントレン (化合物 1-66) の合成>

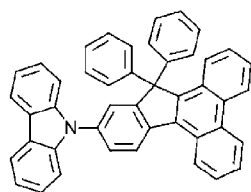
11-ブロモ-13,13-ジフェニルインデノ[1,2-*b*]フェナントレン 4.48 g とカルバゾール 1.50 g、炭酸カリウム 1.87 g、銅粉 0.057 g、3,5-ジ-*t*-ブチルサリチル酸 0.22 g、亜硫酸水素ナトリウム 0.19 g、ドデシルベンゼン 10 ml を窒素置換した反応容

器に加え、220℃で7時間攪拌した。反応液をトルエンで希釈し、ろ過により不溶物を除去した。ろ液を濃縮し、アセトンを加えて析出した固体をろ過によって採取し、トルエン／メタノールで再結晶を実施することによって、11-（カルバゾール-9-イル）-13,13-ジフェニルインデノ「1,2-1」フェナントレン（化合物1-66）の白色粉体2.1g（収率40.0%）を得た。

[0073] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の29個の水素のシグナルを検出した。
 δ (ppm) 9.04-9.03 (1H)、8.86-8.84 (1H)、8.74-8.73 (1H)、8.63-8.61 (1H)、8.11-8.10 (2H)、7.88-7.86 (1H)、7.83-7.80 (1H)、7.77-7.73 (2H)、7.66-7.64 (1H)、7.54-7.51 (1H)、7.43-7.42 (4H)、7.35-7.32 (5H)、7.26-7.16 (8H)。

[0074] [化11]



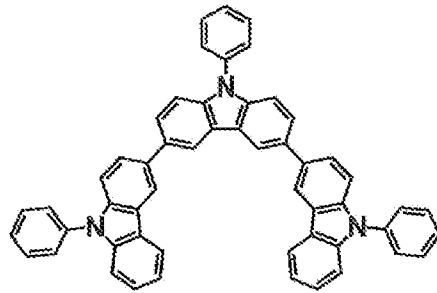
(1-66)

[0075] <ガラス転移温度の測定>

実施例1の化合物（1-35）及び実施例2の化合物（1-66）を高感度示差走査熱量計（ブルカー・エイエクセス製、DSC3100SA）によってガラス転移温度を測定した。また高ガラス転移温度の化合物である下記構造のEBL-1（特許文献1を参照）も同様手法で測定を行った。測定したガラス転移温度の結果を表1にまとめて示す。

[0076]

[化12]



(EBL-1)

[0077] [表1]

化合物	ガラス転移温度
化合物(1-35)	190℃
化合物(1-66)	155℃
EBL-1	157℃

[0078] 化合物(1-35)のガラス転移温度は190℃であり、化合物(1-66)のガラス転移温度は155℃と高い値が得られ、薄膜状態が安定であることを示している。また化合物(1-35)のガラス転移温度はEBL-1と比較しても高く、EBL-1の代わりに化合物(1-35)を用いることで、より熱安定性に優れた素子が作製可能である。

[0079] <仕事関数の測定>

実施例1の化合物(1-35)、及びEBL-1を用いて、ITO基板の上に膜厚100nmの蒸着膜を作製して、イオン化ポテンシャル測定装置(住友重機械工業株式会社、PYS-202)によって仕事関数の測定結果を表2にまとめて示した。

[0080] [表2]

化合物	仕事関数(eV)
化合物(1-35)	5.85
EBL-1	5.76

[0081] 実施例1の化合物(1-35)は好適な材料な材料とされているカルバゾール化合物などの正孔輸送材料の仕事関数5.3~6.0eVと比較して、好適なエネルギー準位を示しており、良好な正孔輸送能力を有していること

が分かる。

[0082] <正孔輸送特性の評価>

ガラス基板上に透明陽極としてITO電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔注入層として酸化モリブデンを50nmになるように真空蒸着法にて成膜を行い、その正孔注入層の上に、実施例1の化合物(1-35)を100nmになるように真空蒸着法にて成膜した。続けて陰極としてAlを100nm蒸着することで、ホールオンリー素子(HOD)を作成した。

[0083] これを窒素雰囲気下のグローブボックス内で、180℃のホットプレートで3時間加熱したものと未加熱の素子を作成した。それぞれの素子に電圧を印加し、順方向バイアスで電流が流れた電流-電圧曲線にSCLC(空間電荷制限電流)の式をフィッティングさせ、移動度を測定した。また比較として前記EBL-1についても同様の条件で素子作製と測定を行った。表3に移動度と-3V印加時のリーク電流をまとめて示した。

[0084] [表3]

化合物	未加熱		加熱(180℃/3h)	
	移動度 (cm^2/Vs)	リーク電流 @-3V (mA/cm^2)	移動度 (cm^2/Vs)	リーク電流 @-3V (mA/cm^2)
化合物(1-35)	5.1E-06	-0.8E-06	4.0E-06	-8.5E-04
EBL-1	4.7E-06	-5.7E-04	3.9E-06	-3.2E-01

[0085] 実施例1の化合物(1-35)はEBL-1と比較して、加熱による移動度の低下が抑えられている。-3V印加時の電流密度においても、化合物(1-35)はEBL-1に比べて大幅にリーク電流が抑制されている。これはインデノフェナントレン環構造を有する化合物が良好な正孔輸送能力を持ち、更に高いガラス転移温度を持つことに起因している。

[0086] このように、本発明の一般式(1)で表されるインデノフェナントレン環構造を有する化合物を含む有機薄膜は優れた耐熱性、電荷輸送性を持つ有機薄膜であり、各種の光電変換素子に適用できる。

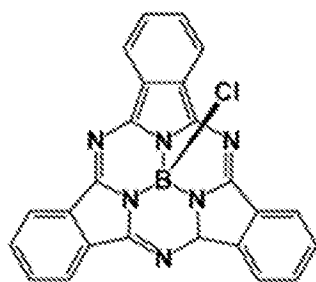
[0087] [実施例3]

<光電変換素子の作製>

光電変換素子は、図 1 に示すように、ガラス基板 1 上に透明陽極 2 として ITO 電極をあらかじめ形成したものの上に、第一バッファ層 3、光電変換層 4、金属陰極 5 の順に蒸着して作製した。

[0088] 具体的には、透明陽極 2 である ITO を成膜したガラス基板 1 を、イソプロピルアルコール中での超音波洗浄を 20 分間行った後、200℃に加熱したホットプレート上にて 10 分間乾燥を行った。その後、UV オゾン処理を 15 分間行った後、この ITO 付きガラス基板を真空蒸着機内に取り付け、0.0001 Pa 以下まで減圧した。続いて、透明陽極 2 を覆うように第一バッファ層 3 として、実施例 1 の化合物 (1-35) を膜厚が 5 nm となるように蒸着した。この第一バッファ層 3 の上に、光電変換層 4 として下記構造式の p 型半導体 (SubPC) と下記構造式の n 型半導体 (C60) とを、蒸着速度比が SubPC : C60 = 50 : 50 となる蒸着速度で二元蒸着し、膜厚が 100 nm となるように形成した。最後に、この光電変換層 4 の上に、金属陰極 5 として金を膜厚 100 nm となるように形成した。

[0089] [化13]



(SubPC)



(C60)

[0090] <光電変換素子の評価>

作製した有機光電変換素子の分光感度、及び明電流について、分光感度測定装置を用いて、下記測定条件により測定した。測定時の特定波長における照射強度は、Si フォトダイオード (S1337-1010BQ、浜松フォトリクス社製) を用いて校正した。暗電流について、光電変換素子への分光放射強度をゼロにして、同様のバイアス条件で電流値を測定した。測定結果

を表4にまとめて示した。

(測定条件)

装置：分光感度測定装置 SM-250A (分光計器社製)

光源：キセノン150W

分光放射照度：2.0mW/cm² (550nm)

有効照射面積：10×10mm

受光面積：0.04cm²

面内不均一性：±5%以内

ソースメーター：ケースレー 2635B (KEITHLEY社製)

印加バイアス：-1~-3V

[0091] [比較例1]

比較として、実施例3において、第1バッファ層2の材料として、化合物(1-35)の代わりに前記EBL-1を用いた以外は、同様にして光電変換素子を作製し、電気特性を評価した。測定結果を表4にまとめて示した。

[0092] [表4]

	第一バッファ層		Bias voltage		
			-1V	-2V	-3V
実施例3	化合物(1-35)	Dark Current (A/cm ²)	7.3E-10	3.4E-08	1.3E-08
		Photo Current (A/cm ²)	-6.4E-04	-8.8E-04	-1.1E-03
		EQE(%)	38	53	64
比較例1	EBL-1	Dark Current (A/cm ²)	3.4E-08	1.4E-07	5.4E-07
		Photo Current (A/cm ²)	-5.7E-04	-7.9E-04	-9.6E-04
		EQE(%)	34	48	58

[0093] 表4に示したように、実施例3の素子における-3Vのバイアス印加時における暗電流は、比較例1の素子に対して1/40と大幅に低い値である。また-3Vのバイアス印加時の変換効率EQEにおいても、比較例1の58%に対して、実施例3は64%と6%向上している。素子における-1V及び-2Vのバイアス印加時にも、実施例3の素子は比較例1の素子と比べ、低い暗電流と高い変換効率EQEが示されている。このことは、インデノフ

エナントレン環構造を有する化合物の高い電子ブロッキング性と良好なホール輸送性により、光電変換素子の暗電流特性と変換効率を大幅に改善できることを示している。

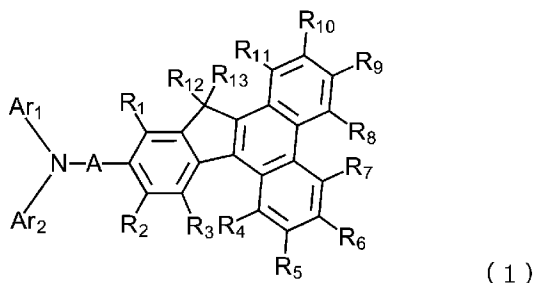
産業上の利用可能性

[0094] 本発明の、耐熱性が高く、電荷移動度の良好な有機薄膜は、各種の光電変換素子に適用できるため、良い暗電流特性と変換効率を有する光電変換素子、特に撮像素子、及びこれを用いる光センサーを提供できる。

請求の範囲

[請求項1] 光電変換素子に用いる有機薄膜であり、前記有機薄膜は下記一般式（１）で表されるインデノフェナントレン環構造を有する化合物を含む有機薄膜。

[化1]



（式中、Aは単結合、2価の置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、2価の置換若しくは無置換の芳香族複素環基又は2価の置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、

Ar₁及びAr₂は、相互に同一でも異なってもよく、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の芳香族複素環基又は置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、

A、Ar₁及びAr₂は、単結合、置換若しくは無置換のメチレン基、酸素原子又は硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよく、

R₁～R₁₃は、相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の芳香族複素環基、置換若し

くは無置換の縮合多環芳香族基又は置換若しくは無置換のアリールオキシ基を表し、

$R_1 \sim R_{11}$ は、単結合、置換若しくは無置換のメチレン基、酸素原子又は硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよく、

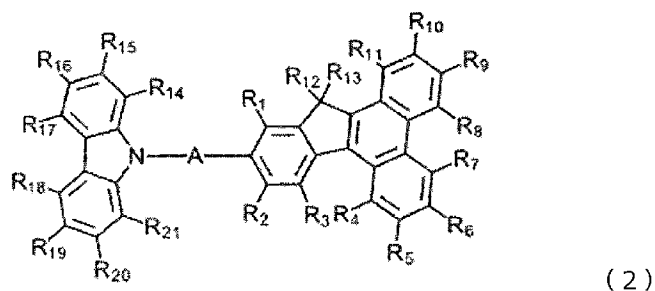
R_{12} 及び R_{13} は、相互に同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の芳香族複素環基、置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基又は置換若しくは無置換のアリールオキシ基を表し、

R_{12} 及び R_{13} は、単結合、置換若しくは無置換のメチレン基、酸素原子又は硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

[請求項2]

前記一般式(1)で表されるインデノフェナントレン環構造を有する化合物が、下記一般式(2)で表されるインデノフェナントレン環構造を有する化合物である、請求項1に記載の有機薄膜。

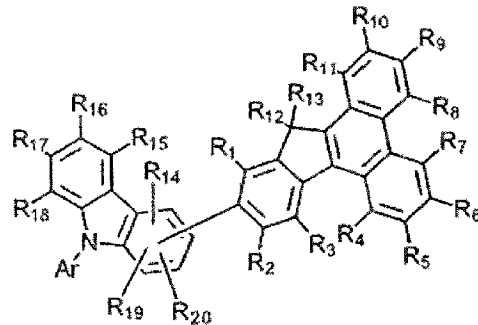
[化2]



(式中、A及び $R_1 \sim R_{13}$ は一般式(1)中のA及び $R_1 \sim R_{13}$ の定義と同じであり、 $R_{14} \sim R_{21}$ は一般式(1)中の $R_1 \sim R_{11}$ の定義と同じである。)

[請求項3] 前記一般式（１）で表されるインデノフェナントレン環構造を有する化合物が、下記一般式（３）で表されるインデノフェナントレン環構造を有する化合物である、請求項１に記載の有機薄膜。

[化3]



（式中、R₁～R₁₃は一般式（１）中のR₁～R₁₃の定義と同じであり、R₁₄～R₂₀は一般式（１）中のR₁～R₁₁の定義と同じであり、Arは一般式（１）中のAr₁及びAr₂の定義と同じである。）

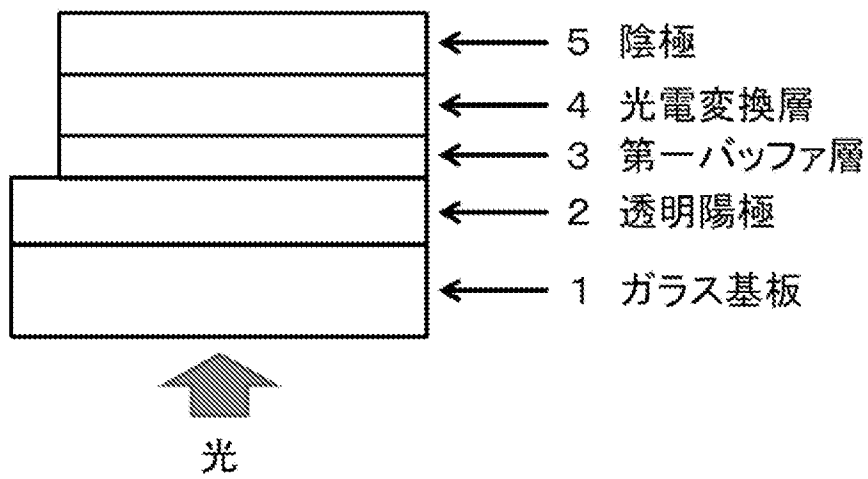
[請求項4] 少なくとも陽極とバッファ層と光電変換層と陰極とがこの順で積層された光電変換素子であり、請求項１～３のいずれか１項に記載の有機薄膜からなる層を有する光電変換素子。

[請求項5] 前記有機薄膜からなる層がバッファ層である、請求項４に記載の光電変換素子。

[請求項6] 前記有機薄膜からなる層が光電変換層である、請求項４に記載の光電変換素子。

[請求項7] 請求項４～６のいずれか１項に記載の光電変換素子を有する撮像素子。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/035999

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01L 51/42</i> (2006.01)i; <i>C07D 209/86</i> (2006.01)i FI: H01L31/08 T; C07D209/86 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L51/42-51/48 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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021 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 <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2011-529455 A (MERCK PATENT GMBH) 08 December 2011 (2011-12-08) claims 1, 13-14, paragraphs [0035], [0045], [0060]</td> <td>1, 3-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2020/080848 A1 (DUK SAN NEOLUX CO., LTD.) 23 April 2020 (2020-04-23) paragraphs [0420], [0421]</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2014/0346456 A1 (GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 27 November 2014 (2014-11-27) entire text, all drawings</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2011-529455 A (MERCK PATENT GMBH) 08 December 2011 (2011-12-08) claims 1, 13-14, paragraphs [0035], [0045], [0060]	1, 3-7	A		2	A	WO 2020/080848 A1 (DUK SAN NEOLUX CO., LTD.) 23 April 2020 (2020-04-23) paragraphs [0420], [0421]	1-7	A	US 2014/0346456 A1 (GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 27 November 2014 (2014-11-27) entire text, all drawings	1-7
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	JP 2011-529455 A (MERCK PATENT GMBH) 08 December 2011 (2011-12-08) claims 1, 13-14, paragraphs [0035], [0045], [0060]	1, 3-7															
A		2															
A	WO 2020/080848 A1 (DUK SAN NEOLUX CO., LTD.) 23 April 2020 (2020-04-23) paragraphs [0420], [0421]	1-7															
A	US 2014/0346456 A1 (GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 27 November 2014 (2014-11-27) entire text, all drawings	1-7															
☐ 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 25 October 2021		Date of mailing of the international search report 09 November 2021															
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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/035999

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2011-529455	A	08 December 2011	US 2011/0114889 A1 claims 18, 30-31, paragraphs [0043], [0059], [0073] WO 2010/012328 A1 EP 2303814 A1	
WO	2020/080848	A1	23 April 2020	KR 10-2020-0043076	A
US	2014/0346456	A1	27 November 2014	KR 10-2014-0137706	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 51/42(2006.01)i; C07D 209/86(2006.01)i FI: H01L31/08 T; C07D209/86														
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）） H01L51/42-51/48														
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 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021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 - 2021年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	JP 2011-529455 A (メルク パテント ゲーエムベーハー) 08.12.2011 (2011 - 12 - 08) 請求項1,13-14, 段落[0035], [0045], [0060]	1,3-7												
A		2												
A	WO 2020/080848 A1 (DUK SAN NEOLUX CO LTD) 23.04.2020 (2020 - 04 - 23) 段落[420]-[421]	1-7												
A	US 2014/0346456 A1 (GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 27.11.2014 (2014 - 11 - 27) 全文, 全図	1-7												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 25.10.2021		国際調査報告の発送日 09.11.2021												
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） 吉岡 一也 2K 4742 電話番号 03-3581-1101 内線 3255												

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/035999

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2011-529455	A	08.12.2011	US	2011/0114889	A1	
				請求項18,30-31, 段落			
				[0043], [0059], [0073]			
				WO	2010/012328	A1	
				EP	2303814	A1	
WO	2020/080848	A1	23.04.2020	KR	10-2020-0043076	A	
US	2014/0346456	A1	27.11.2014	KR	10-2014-0137706	A	