



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115461884 A

(43) 申请公布日 2022. 12. 09

(21) 申请号 202180031340.9

(22) 申请日 2021.04.27

(30) 优先权数据

2020-080573 2020.04.30 JP

2020-182647 2020.10.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.10.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/016702 2021.04.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/221032 JA 2021.11.04

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 金子和平 山本阳介

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 张志楠 褚瑶杨

(51) Int. Cl.

H01L 51/42 (2006.01)

C07D 487/04 (2006.01)

C07D 495/04 (2006.01)

C07D 498/04 (2006.01)

C07D 513/04 (2006.01)

H01L 27/30 (2006.01)

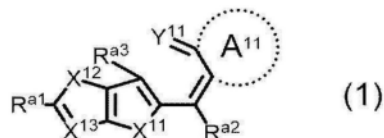
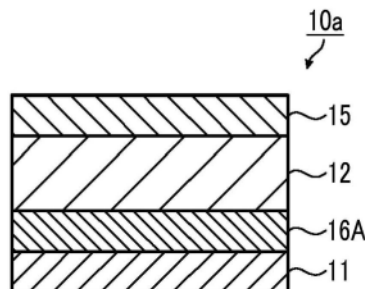
权利要求书5页 说明书85页 附图1页

(54) 发明名称

光电转换元件、摄像元件、光传感器及化合物

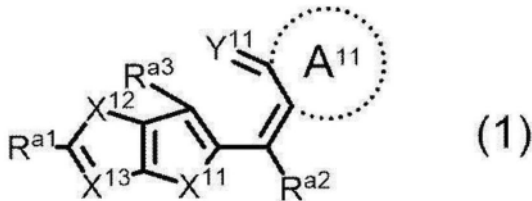
(57) 摘要

本发明的课题为提供一种对红色波长范围、绿色波长范围及蓝色波长范围中任意波长的光都显示出优异的外部量子效率和响应性的光电转换元件。并且,本发明的另一课题为提供一种与上述光电转换元件相关的摄像元件、光传感器及化合物。本发明的光电转换元件依次具有导电性膜、光电转换膜及透明导电性膜,其中,上述光电转换膜包含由下述式(1)表示的化合物。



1. 一种光电转换元件,其依次具有导电性膜、光电转换膜及透明导电性膜,其中,所述光电转换膜包含由下述式(1)表示的化合物,

[化学式1]



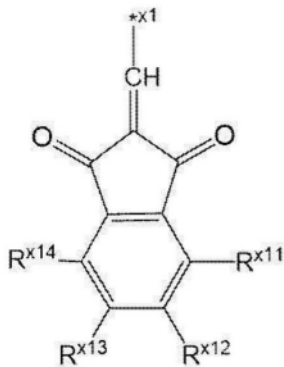
式(1)中, X^{11} 及 X^{12} 分别独立地表示氧原子、硫原子、硒原子或 $-NR^{a4}-$, X^{13} 表示氮原子或 $=CR^{a5}-$, $R^{a1} \sim R^{a5}$ 分别独立地表示氢原子或取代基, A^{11} 表示至少含有2个碳原子的环, Y^{11} 表示氧原子、硫原子、 $=NR^{a6}$ 或 $=CR^{a7}R^{a8}$, R^{a6} 表示氢原子或取代基, R^{a7} 及 R^{a8} 分别独立地表示氰基或 $-COOR^{a9}$, R^{a9} 表示可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的芳基或可以具有取代基的杂芳基,

其中,式(1)满足下述条件A和条件B,

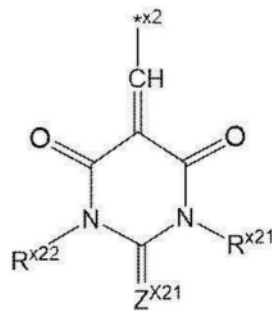
条件A:式(1)中, X^{11} 表示 $-NR^{a4}-$ 时, X^{13} 表示氮原子,

条件B:式(1)中, X^{11} 及 X^{12} 表示硫原子且 X^{13} 表示 $=CR^{a5}-$ 时, R^{a1} 表示氢原子、或者表示除了由下述式(DK-1)~式(DK-4)表示的取代基以外的分子量为700以下的取代基,

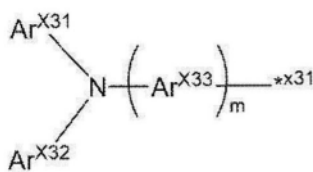
[化学式2]



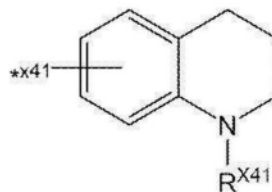
(DK-1)



(DK-2)



(DK-3)



(DK-4)

式(DK-1)中, $R^{x11} \sim R^{x14}$ 分别独立地表示氢原子或取代基, R^{x11} 及 R^{x12} 、 R^{x12} 及 R^{x13} 、 R^{x13} 及 R^{x14} 可以相互键合而形成环,*x1表示键合位置,

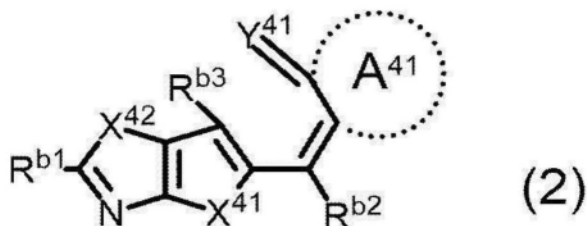
式(DK-2)中, R^{x21} 及 R^{x22} 分别独立地表示取代基, Z^{x21} 表示氧原子或硫原子,*x2表示键合位置,

式(DK-3)中, Ar^{x31} 及 Ar^{x32} 分别独立地表示可以具有取代基的芳基或可以具有取代基的

杂芳基, Ar^{x33} 表示可以具有取代基的亚芳基或可以具有取代基的杂亚芳基, Ar^{x31} 及 Ar^{x32} 可以通过单键或2价连接基团彼此键合, 当 m 为1时, Ar^{x31} 及 Ar^{x33} 可以通过单键或2价连接基团彼此键合, 当 m 为1时, Ar^{x32} 及 Ar^{x33} 可以通过单键或2价连接基团彼此键合, m 表示0或1, $*x31$ 表示键合位置,

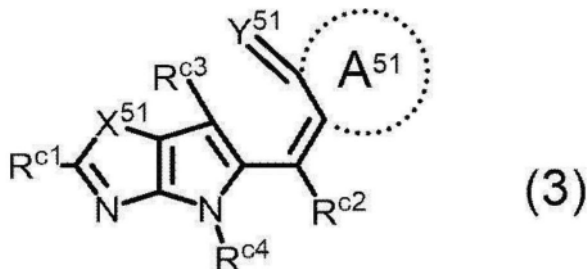
式 (DK-4) 中, R^{x41} 表示取代基, $*x41$ 表示键合位置。

2. 根据权利要求1所述的光电转换元件, 其中,
由所述式 (1) 表示的化合物为由式 (2) 表示的化合物,
[化学式3]



式 (2) 中, X^{41} 及 X^{42} 分别独立地表示氧原子、硫原子、硒原子或 $-NR^{b4}$, $R^{b1} \sim R^{b4}$ 分别独立地表示氢原子或取代基, A^{41} 表示至少含有2个碳原子的环, Y^{41} 表示氧原子、硫原子、 $=NR^{b5}$ 或 $=CR^{b6}R^{b7}$, R^{b5} 表示氢原子或取代基, R^{b6} 及 R^{b7} 分别独立地表示氰基或 $-COOR^{b8}$, R^{b8} 表示可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的芳基或可以具有取代基的杂芳基。

3. 根据权利要求1或2所述的光电转换元件, 其中,
由所述式 (1) 表示的化合物为由式 (3) 表示的化合物,
[化学式4]



式 (3) 中, X^{51} 表示氧原子、硫原子、硒原子或 $-NR^{c5}$, $R^{c1} \sim R^{c5}$ 分别独立地表示氢原子或取代基, A^{51} 表示至少含有2个碳原子的环, Y^{51} 表示氧原子、硫原子、 $=NR^{c6}$ 或 $=CR^{c7}R^{c8}$, R^{c6} 表示氢原子或取代基, R^{c7} 及 R^{c8} 分别独立地表示氰基或 $-COOR^{c9}$, R^{c9} 表示可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的芳基或可以具有取代基的杂芳基。

4. 根据权利要求3所述的光电转换元件, 其中,

所述式 (3) 中, 所述 R^{c1} 表示可以具有取代基的芳基、可以具有取代基的杂芳基、可以具有取代基的烯基或可以具有取代基的炔基。

5. 根据权利要求3或4所述的光电转换元件, 其中,

所述式 (3) 中, 所述 R^{c4} 表示可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的芳基或可以具有取代基的杂芳基。

6. 根据权利要求3至5中任一项所述的光电转换元件, 其中,

所述式 (3) 中, 所述 Y^{51} 表示氧原子。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的光电转换元件, 其中,

所述光电转换膜还含有n型半导体材料,并且具有在由所述式(1)表示的化合物与所述n型半导体材料混合的状态下形成的本体异质结构。

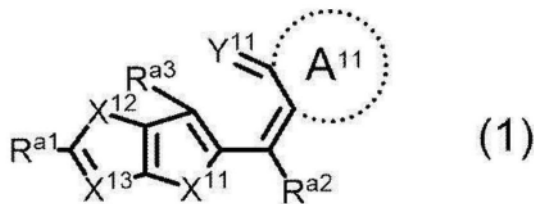
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的光电转换元件,其中,所述光电转换膜还含有p型半导体材料。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的光电转换元件,其中,除了所述光电转换膜之外,在所述导电性膜与所述透明导电性膜之间还包括1种以上的中间层。

10. 一种摄像元件,其包含权利要求1至9中任一项所述的光电转换元件。

11. 一种光传感器,其包含权利要求1至10中任一项所述的光电转换元件。

12. 一种化合物,其由下述式(1)表示,
[化学式5]



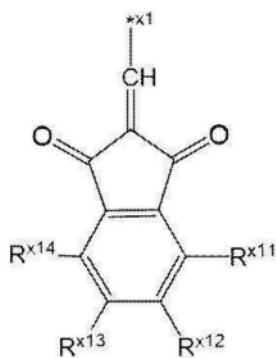
式(1)中, X^{11} 及 X^{12} 分别独立地表示氧原子、硫原子、硒原子或 $-NR^{a4}-$, X^{13} 表示氮原子或 $=CR^{a5}-$, $R^{a1} \sim R^{a5}$ 分别独立地表示氢原子或取代基, A^{11} 表示至少含有2个碳原子的环, Y^{11} 表示氧原子、硫原子、 $=NR^{a6}$ 或 $=CR^{a7}R^{a8}$, R^{a6} 表示氢原子或取代基, R^{a7} 及 R^{a8} 分别独立地表示氰基或 $-COOR^{a9}$, R^{a9} 表示可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的芳基或可以具有取代基的杂芳基,

其中,式(1)满足下述条件A和条件B,

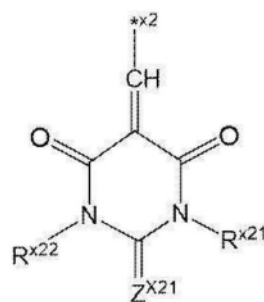
条件A:式(1)中, X^{11} 表示 $-NR^{a4}-$ 时, X^{13} 表示氮原子,

条件B:式(1)中, X^{11} 及 X^{12} 表示硫原子且 X^{13} 表示 $=CR^{a5}-$ 时, R^{a1} 表示氢原子或者表示除了由下述式(DK-1)~式(DK-4)表示的取代基以外的分子量为700以下的取代基,

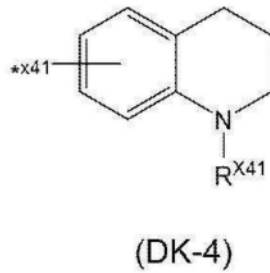
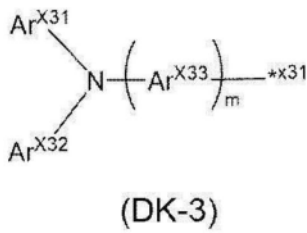
[化学式6]



(DK-1)



(DK-2)



式 (DK-1) 中, $R^{x11} \sim R^{x14}$ 分别独立地表示氢原子或取代基, R^{x11} 及 R^{x12} 、 R^{x12} 及 R^{x13} 、 R^{x13} 及 R^{x14} 可以相互键合而形成环, $*x1$ 表示键合位置,

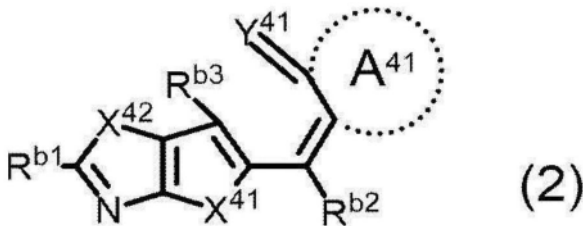
式 (DK-2) 中, R^{x21} 及 R^{x22} 分别独立地表示取代基, Z^{x21} 表示氧原子或硫原子, $*x2$ 表示键合位置,

式 (DK-3) 中, Ar^{x31} 及 Ar^{x32} 分别独立地表示可以具有取代基的芳基或可以具有取代基的杂芳基, Ar^{x33} 表示可以具有取代基的亚芳基或可以具有取代基的杂亚芳基, Ar^{x31} 及 Ar^{x32} 可以通过单键或 2 价连接基团彼此键合, 当 m 为 1 时, Ar^{x31} 及 Ar^{x33} 可以通过单键或 2 价连接基团彼此键合, 当 m 为 1 时, Ar^{x32} 及 Ar^{x33} 可以通过单键或 2 价连接基团彼此键合, m 表示 0 或 1, $*x31$ 表示键合位置,

式 (DK-4) 中, R^{x41} 表示取代基, $*x41$ 表示键合位置。

13. 根据权利要求 12 所述的化合物, 其由下述式 (2) 表示,

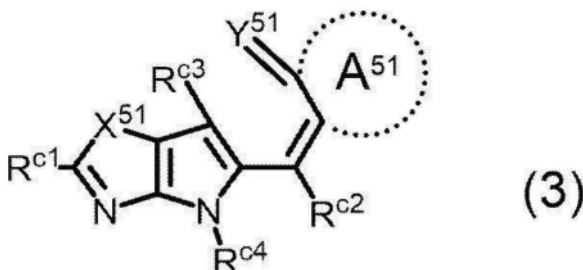
[化学式 7]



式 (2) 中, X^{41} 及 X^{42} 分别独立地表示氧原子、硫原子、硒原子或 $-NR^{b4}$, $R^{b1} \sim R^{b4}$ 分别独立地表示氢原子或取代基, A^{41} 表示至少含有 2 个碳原子的环, Y^{41} 表示氧原子、硫原子、 $=NR^{b5}$ 或 $=CR^{b6}R^{b7}$, R^{b5} 表示氢原子或取代基, R^{b6} 及 R^{b7} 分别独立地表示氰基或 $-COOR^{b8}$, R^{b8} 表示可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的芳基或可以具有取代基的杂芳基。

14. 根据权利要求 12 或 13 所述的化合物, 其由下述式 (3) 表示,

[化学式 8]



式 (3) 中, X^{51} 表示氧原子、硫原子、硒原子或 $-NR^{c5}$, $R^{c1} \sim R^{c5}$ 分别独立地表示氢原子或取代基, A^{51} 表示至少含有 2 个碳原子的环, Y^{51} 表示氧原子、硫原子、 $=NR^{c6}$ 或 $=CR^{c7}R^{c8}$, R^{c6} 表示氢原子或取代基, R^{c7} 及 R^{c8} 分别独立地表示氰基或 $-COOR^{c9}$, R^{c9} 表示可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的芳基或可以具有取代基的杂芳基。

15. 根据权利要求14所述的化合物, 其中,

所述式(3)中, 所述 R^{c1} 表示可以具有取代基的芳基、可以具有取代基的杂芳基、可以具有取代基的烯基或可以具有取代基的炔基。

16. 根据权利要求14或15所述的化合物, 其中,

所述式(3)中, 所述 R^{c4} 表示可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的芳基或可以具有取代基的杂芳基。

17. 根据权利要求14至16中任一项所述的化合物, 其中,

所述式(3)中, 所述 Y^{51} 表示氧原子。

光电转换元件、摄像元件、光传感器及化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种光电转换元件、摄像元件、光传感器及化合物。

背景技术

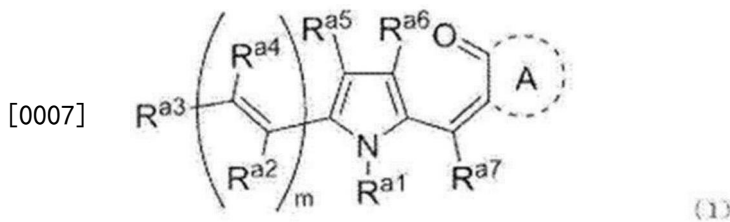
[0002] 一直以来,作为固体摄像元件,广泛使用了将光电二极管(PD:photodiode)二维排列,并且通过电路读出由每个PD产生的信号电荷的平面型固体摄像元件。

[0003] 为了实现彩色固体摄像元件,一般是在平面型固体摄像元件的光入射面侧配置有使特定波长的光透射的滤色器的结构。目前,广为人知的是在二维排列的每个PD上规则地配置有使蓝色(B:blue)光、绿色(G:green)光及红色(R:red)光透射的滤色器的单板固体摄像元件。然而,在这种单板固体摄像元件中,没有透射滤色器的光未被利用,光利用效率差。

[0004] 为了解决这些缺点,近年来,正在开发具有将有机光电转换膜配置在信号读出用基板上的结构的光电转换元件。

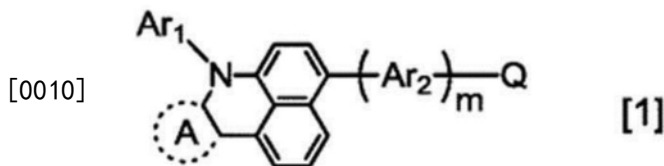
[0005] 例如,专利文献1中公开了具有包含以下化合物的光电转换膜的光电转换元件。

[0006] [化学式1]



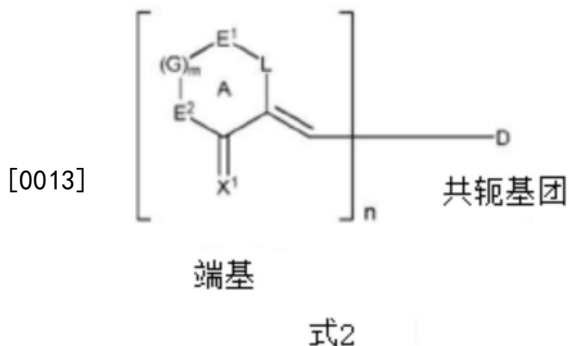
[0008] 并且,专利文献2中公开了具有包含以下化合物的光电转换膜的光电转换元件。

[0009] [化学式2]



[0011] 并且,专利文献3中公开了具有包含以下化合物的光电转换膜的光电转换元件。

[0012] [化学式3]



[0014] 以往技术文献

[0015] 专利文献

- [0016] 专利文献1:日本特开2019-073471号公报
[0017] 专利文献2:国际公开2019/009249号说明书
[0018] 专利文献3:国际公开2014/026244号说明书

发明内容

[0019] 发明要解决的技术课题

[0020] 近年来,随着摄像元件及光传感器等的性能提高的要求,还要求进一步提高在它们中使用的光电转换元件所需的各种特性。

[0021] 例如,要求对红色波长范围、绿色波长范围及蓝色波长范围中任意波长的光都显示出优异的外部量子效率和响应性的性能。

[0022] 本发明人等对专利文献1~3中记载的光电转换元件进行了研究,发现上述性能不满足当今的要求水平,还有对其进行改善的余地。

[0023] 因此,本发明的课题在于提供一种对红色波长范围、绿色波长范围及蓝色波长范围中任意波长的光都显示出优异的外部量子效率和响应性的光电转换元件。

[0024] 并且,本发明的课题还在于提供一种与上述光电转换元件相关的摄像元件、光传感器及化合物。

[0025] 用于解决技术课题的手段

[0026] 本发明人等对上述课题进行了深入研究,结果发现通过下述结构能够解决上述课题,从而完成了本发明。

[0027] (1)一种光电转换元件,其依次具有导电性膜、光电转换膜及透明导电性膜,其中,上述光电转换膜包含由后述式(1)表示的化合物。

[0028] (2)根据(1)所述的光电转换元件,其中,由上述式(1)表示的化合物为由后述式(2)表示的化合物。

[0029] (3)根据(1)或(2)所述的光电转换元件,其中,由上述式(1)表示的化合物为由后述式(3)表示的化合物。

[0030] (4)根据(3)所述的光电转换元件,其中,上述式(3)中,上述 R^{c1} 表示可以具有取代基的芳基、杂芳基、烯基或炔基。

[0031] (5)根据(3)或(4)所述的光电转换元件,其中,上述式(3)中,上述 R^{c4} 表示可以具有取代基的烷基、芳基或杂芳基。

[0032] (6)根据(3)至(5)中任一项所述的光电转换元件,其中,上述式(3)中,上述 Y^{51} 表示氧原子。

[0033] (7)根据(1)至(6)中任一项所述的光电转换元件,其中,上述光电转换膜还含有n型半导体材料,并且具有在由上述式(1)表示的化合物与上述n型半导体材料混合的状态下形成的本体异质结构(bulk heterostructure)。

[0034] (8)根据(1)至(7)中任一项所述的光电转换元件,其中,上述光电转换膜还含有p型半导体材料。

[0035] (9)根据(1)至(8)中任一项所述的光电转换元件,其中,除了上述光电转换膜之外,在上述导电性膜与上述透明导电性膜之间还包括1种以上的中间层。

[0036] (10)一种摄像元件,其包含(1)至(9)中任一项所述的光电转换元件。

- [0037] (11)一种光传感器,其包含(1)至(10)中任一项所述的光电转换元件。
- [0038] (12)一种化合物,其由后述式(1)表示。
- [0039] (13)根据(12)所述的化合物,其由后述式(2)表示。
- [0040] (14)根据(12)或(13)所述的化合物,其由后述式(3)表示。
- [0041] (15)根据(14)所述的化合物,其中,上述式(3)中,上述 R^{c1} 表示可以具有取代基的芳基、杂芳基、烯基或炔基。
- [0042] (16)根据(14)或(15)所述的化合物,其中,上述式(3)中,上述 R^{c4} 表示可以具有取代基的烷基、芳基或杂芳基。
- [0043] (17)根据(14)至(16)中任一项所述的化合物,其中,上述式(3)中,上述 Y^{51} 表示氧原子。
- [0044] 发明效果
- [0045] 根据本发明,能够提供一种对红色波长范围、绿色波长范围及蓝色波长范围中任意波长的光都显示出优异的外部量子效率和响应性的光电转换元件。
- [0046] 并且,本发明能够提供一种与上述光电转换元件相关的摄像元件、光传感器及化合物。

附图说明

- [0047] 图1是表示光电转换元件的一结构例的剖面示意图。
- [0048] 图2是表示光电转换元件的一结构例的剖面示意图。

具体实施方式

- [0049] 以下,对本发明进行详细说明。
- [0050] 可以根据本发明的代表性实施方式来说明以下记载的构成要件,但本发明并不限于这种实施方式。
- [0051] 另外,在本说明书中,对于未标明取代或未取代的取代基等,在不损害目标效果的范围内,该基团可以进一步被取代基(例如,后述的取代基W)取代。例如,“烷基”这一表述是指可以被取代基(例如,后述的取代基W)取代的烷基。
- [0052] 并且,在本说明书中,用“~”表示的数值范围是指将记载于“~”的前后的数值作为下限值和上限值而包含的范围。
- [0053] 在本说明书中表述的二价基团的键合方向没有特别限制,例如-CO-O-的情况下,可以是-CO-O-和-O-CO-中的任意一种。
- [0054] 在本说明书中,(杂)芳基是指芳基和杂芳基。
- [0055] [光电转换元件]
- [0056] 作为与现有技术相比的本发明的特征点,可以举出光电转换膜中使用了由后述式(1)表示的化合物(以下也称为“特定化合物”)这一点。
- [0057] 根据上述结构,本发明的光电转换元件对红色波长范围、绿色波长范围及蓝色波长范围中任意波长的光都显示出优异的外部量子效率和响应性。
- [0058] 本发明的光电转换元件显现上述效果的作用机理尚不清楚,但与现有文献1~3中公开的化合物相比,特定化合物在能够作为供体发挥作用的部位(相当于包含式(1)中

明示的2个5元环稠合而成的结构部位以及R^{a1}的结构部位)的供电子性小,因此认为电离势深,并且HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital(最高占据分子轨道))和LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital(最低未占分子轨道))的重叠积分大。推测特定化合物由于上述结构所产生的特性而显现出上述效果。

[0059] 特别是如后所述,在特定化合物的由Y¹¹表示的基团为氧原子等情况下,特定化合物的平面性进一步提高,因此推测HOMO和LUMO的重叠积分变得更大,上述效果更加显著优异。

[0060] 以下,将对红色波长范围、绿色波长范围及蓝色波长范围中各波长的光的外部量子效率和/或对红色波长范围、绿色波长范围及蓝色波长范围中各波长的光的响应性更优异的情况也简称为“本发明的效果更优异”。

[0061] 以下,参考附图对本发明的光电转换元件的优选实施方式进行说明。

[0062] 图1中示出本发明的光电转换元件的一实施方式的剖面示意图。图1所示的光电转换元件10a具有如下结构,即依次层叠有作为下部电极发挥作用的导电性膜(以下,也记为下部电极)11、电子阻挡膜(electron blocking film)16A、含有后述特定化合物的光电转换膜12以及作为上部电极发挥作用的透明导电性膜(以下,也记为上部电极)15。并且,图2中示出本发明的光电转换元件的另一实施方式的剖面示意图。图2所示的光电转换元件10b具有如下结构,即在下部电极11上依次层叠有电子阻挡膜16A、光电转换膜12、空穴阻挡膜16B以及上部电极15。另外,图1和图2中的电子阻挡膜16A、光电转换膜12及空穴阻挡膜16B的层叠顺序也可以根据用途和特性而适当地变更。

[0063] 在光电转换元件10a(或10b)中,优选光经由上部电极15入射到光电转换膜12。

[0064] 并且,在使用光电转换元件10a(或10b)的情况下,能够施加电压。在该情况下,优选下部电极11与上部电极15构成一对电极,且向该一对电极之间施加 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^7 \text{V/cm}$ 的电压。从性能及耗电量的观点出发,所施加的电压更优选为 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^7 \text{V/cm}$,进一步优选为 $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^6 \text{V/cm}$ 。

[0065] 另外,关于电压施加方法,在图1和图2中,优选以电子阻挡膜16A侧成为阴极并且光电转换膜12侧成为阳极的方式施加。在将光电转换元件10a(或10b)用作光传感器的情况或者将其组装到摄像元件的情况下,也能够通过相同的方法施加电压。

[0066] 如在后段详细叙述,光电转换元件10a(或10b)能够优选地适用于光传感器用途及摄像元件用途中。

[0067] 以下,对构成本发明的光电转换元件的各层的方式进行详细叙述。

[0068] (光电转换膜)

[0069] <由式(1)表示的化合物(特定化合物)>

[0070] 以下,对特定化合物进行说明。

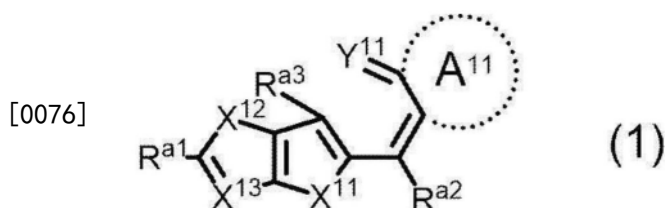
[0071] 另外,在本说明书中,下述式(1)中,对于可以基于由R^{a2}键合的碳原子和与其相邻的碳原子构成的C=C双键来区分的几何异构体,式(1)还包括顺式异构体和反式异构体中的任一种。即,基于上述C=C双键区分的顺式异构体和反式异构体都包含在特定化合物中。

[0072] 对于后述式(2)中的可以基于由R^{b2}键合的碳原子和与其相邻的碳原子构成的C=C双键来区分的几何异构体也相同。并且,对于后述式(3)中的可以基于由R^{c2}键合的碳原子和与其相邻的碳原子构成的C=C双键来区分的几何异构体也相同。

[0073] 并且,在本说明书中,下述式(1)中,当 Y^{11} 表示 $=CR^{a7}R^{a8}$ 时,对于可以基于由 R^{a7} 及 R^{a8} 键合的碳原子和与其相邻的碳原子(相当于式(1)中明示的由 A^{11} 表示的环的构成原子即碳原子)构成的 $C=C$ 双键来区分的几何异构体,式(1)还包括顺式异构体和反式异构体中的任一种。即,基于上述 $C=C$ 双键区分的顺式异构体和反式异构体都包含在特定化合物中。

[0074] 后述式(2)中,当 Y^{41} 表示 $=CR^{b6}R^{b7}$ 时,对于可以基于由 R^{b6} 及 R^{b7} 键合的碳原子和与其相邻的碳原子(相当于式(2)中明示的由 A^{41} 表示的环的构成原子即碳原子)构成的 $C=C$ 双键来区分的几何异构体也相同。并且,后述式(3)中,当 Y^{51} 表示 $=CR^{c7}R^{c8}$ 时,对于可以基于由 R^{c7} 及 R^{c8} 键合的碳原子和与其相邻的碳原子(相当于式(3)中明示的由 A^{51} 表示的环的构成原子即碳原子)构成的 $C=C$ 双键来区分的几何异构体也相同。

[0075] [化学式4]



[0077] 式(1)中, X^{11} 及 X^{12} 分别独立地表示氧原子、硫原子、硒原子或 $-NR^{a4}-$ 。

[0078] R^{a4} 表示氢原子或取代基。

[0079] 作为由 R^{a4} 表示的取代基的种类,没有特别限制,可以举出后述的取代基W中例示的基团。

[0080] 作为 R^{a4} ,从本发明的效果更优异的观点出发,优选表示取代基,其中,更优选为可以具有取代基的烷基、芳基或杂芳基,更优选为可以具有取代基的烷基或芳基,进一步优选为可以具有取代基的碳原子数1~4的烷基或苯基。并且,作为上述烷基、芳基及杂芳基可以具有的取代基,可以举出后述的取代基W中例示的基团。当芳基和杂芳基进一步具有取代基时,作为取代基,优选为碳原子数1~6的烷基。

[0081] 作为 X^{11} ,其中从本发明的效果更优异的观点出发,优选为硫原子或 $-NR^{a4}-$,更优选为 $-NR^{a4}-$ 。

[0082] 作为 X^{12} ,其中从本发明的效果更优异的观点出发,优选为氧原子、硫原子或 $-NR^{a4}-$ 。

[0083] X^{13} 表示氮原子或 $=CR^{a5}-$ 。

[0084] R^{a5} 表示氢原子或取代基。

[0085] 作为由 R^{a5} 表示的取代基的种类,没有特别限制,可以举出后述的取代基W中例示的基团。

[0086] 作为 R^{a5} ,从本发明的效果更优异的观点出发,优选为氢原子、烷基、芳基或杂芳基,更优选为氢原子。

[0087] 作为 X^{13} ,其中从本发明的效果更优异的观点出发,优选为氮原子。

[0088] $R^{a1} \sim R^{a3}$ 分别独立地表示氢原子或取代基。作为由 $R^{a1} \sim R^{a3}$ 表示的取代基的种类,没有特别限制,可以举出后述的取代基W中例示的基团。

[0089] 另外,当 R^{a1} 表示取代基时,从进一步提高特定化合物的蒸镀适应性的观点出发,上述取代基的分子量优选为700以下。并且,当 R^{a1} 表示取代基时,从本发明的效果更优异的观点

点出发,作为上述取代基,优选为由后述式(DK-1)~式(DK-4)表示的取代基以外的取代基。关于由式(DK-1)~式(DK-4)表示的取代基将在后面叙述。

[0090] 并且,当 R^{a1} 表示取代基时,从本发明的效果更优异的观点出发,作为上述取代基,例如,还优选为除氨基、取代氨基、吡啶啉衍生物基团、四氢喹啉衍生物基团、2-吡啶啉衍生物基团、羟吡啶衍生物基团、六氢嘧啶衍生物基团、罗丹宁衍生物基团、乙内酰胺衍生物基团、硫代乙内酰胺衍生物基团、噻唑啉酮衍生物基团、噻唑烷二酮衍生物基团、噁唑烷二酮衍生物基团、咪唑啉衍生物基团、及吡啶烷二酮衍生物基团等供电子性比较强的取代基以外的取代基。

[0091] 作为 R^{a1} ,从本发明的效果更优异的观点出发,优选表示取代基,其中更优选为可以具有取代基的芳基、杂芳基、烯基或炔基,更优选为可以具有取代基的芳基或炔基,进一步优选为可以具有取代基的苯基或碳原子数1~4的炔基(例如,乙炔基(acetynyl)、乙炔基(ethynyl)、丙炔基及丁炔基等),尤其优选为可以具有取代基的苯基或碳原子数1~2的炔基。并且,作为上述芳基、杂芳基、烯基及炔基可以具有的取代基,可以举出后述的取代基W中例示的基团。当芳基和杂芳基进一步具有取代基时,作为取代基,优选为氰基等。并且,烯基及炔基进一步具有取代基时,作为取代基,优选为芳基(例如,苯基)等。

[0092] 作为 R^{a2} 及 R^{a3} ,从本发明的效果更优异的观点出发,优选分别独立地表示氢原子、烷基、芳基或杂芳基,更优选为氢原子。

[0093] A^{11} 表示至少含有2个碳原子的环。另外,2个碳原子是指式(1)中的 Y^{11} 键合的碳原子和与 Y^{11} 键合的碳原子相邻的碳原子,所有的碳原子都是构成 A^{11} 的原子。

[0094] 作为 A^{11} 的碳原子数,优选为3~30,更优选为3~20,进一步优选为3~15。另外,上述碳原子数为式(1)中明示的包含2个碳原子的数。

[0095] A^{11} 可以具有杂原子,作为杂原子,例如可以举出氮原子、硫原子、氧原子、硒原子、碲原子、磷原子、硅原子及硼原子,优选为氮原子、硫原子或氧原子,更优选为氧原子。

[0096] A^{11} 可以具有取代基,作为取代基,优选为卤素原子。

[0097] A^{11} 中的杂原子的数量优选为0~10,更优选为0~5,进一步优选为0~2。另外,上述杂原子的数量不包括式(1)中由 Y^{11} 表示的基团所含的杂原子和 A^{11} 可以作为取代基而具有的卤素原子的数量。

[0098] A^{11} 可以显示芳香性,也可以不显示芳香性。

[0099] A^{11} 可以是单环结构,也可以是稠环结构,但优选为5元环、6元环或含有5元环和6元环中的至少一种的稠环。形成上述稠环的环的数量优选为2~4,更优选为2~3。

[0100] 作为由 A^{11} 表示的环,其中优选具有由下述式(A1)表示的基团。另外, $*^1$ 表示与式(1)中明示的 Y^{11} 键合的碳原子的键合位置, $*^2$ 表示与和式(1)中明示的 Y^{11} 键合的碳原子相邻的碳原子的键合位置。

[0101] $*^1-L-Y-Z-*^2$ (A1)

[0102] 式(A1)中,L表示单键或 $-NR^L-$ 。

[0103] R^L 表示氢原子或取代基。作为 R^L ,其中优选为烷基、芳基或杂芳基,更优选为烷基或芳基。

[0104] L优选为单键。

[0105] Y表示 $-CR^{Y1}=CR^{Y2}-$ 、 $-CS-NR^{Y3}-$ 、 $-CS-$ 、 $-NR^{Y4}-$ 、或 $-N=CR^{Y5}-$,其中优选为 $-CR^{Y1}=$

CR^{Y2} -。

[0106] $R^{Y1} \sim R^{Y5}$ 分别独立地表示氢原子或取代基。作为 $R^{Y1} \sim R^{Y5}$,其中优选分别独立地表示烷基、芳基或杂芳基,更优选为烷基或芳基。

[0107] 并且,当Y表示 $-CR^{Y1}=CR^{Y2}$ -时,优选 R^{Y1} 与 R^{Y2} 相互连接而形成环,更优选 R^{Y1} 与 R^{Y2} 相互连接而形成苯环。

[0108] Z表示单键、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-C(=NR^{Z1})-$ 或 $-C(=CR^{Z2}R^{Z3})-$,其中更优选表示 $-CO-$ 或 $-C(=CR^{Z2}R^{Z3})-$,进一步优选为 $-CO-$ 。

[0109] R^{Z1} 表示氢原子或取代基。

[0110] 作为由 R^{Z1} 表示的取代基的种类,没有特别限制,可以举出后述的取代基W中例示的基团。

[0111] 作为 R^{Z1} ,从本发明的效果更优异的观点出发,优选为氢原子、烷基、芳基或杂芳基,更优选为氢原子。

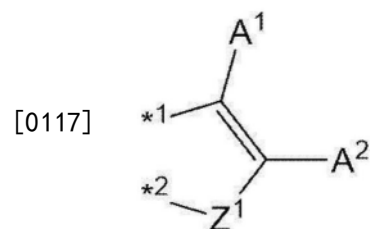
[0112] R^{Z2} 及 R^{Z3} 分别独立地表示氰基或 $-COOR^{Z4}$ 。 R^{Z4} 表示可以具有取代基的烷基、芳基或杂芳基。

[0113] 作为 R^{Z2} 及 R^{Z3} ,其中优选为氰基。

[0114] 另外,作为上述L、Y及Z的组合,优选为 $-L-Y-Z-$ 与在式(1)中所明示的2个碳原子键合而形成的环成为5元环或6元环的组合。其中,如上所述,上述5元环或6元环可以进一步与不同的环(优选为苯环)稠环而形成稠环结构。

[0115] 作为由式(A1)表示的基团,其中更优选为由下述式(A2)表示的基团。

[0116] [化学式5]



[0118] (A2)

[0119] 式(A2)中, A^1 及 A^2 分别独立地表示氢原子或取代基。

[0120] 优选 A^1 与 A^2 相互连接而形成环,更优选 A^1 与 A^2 相互连接而形成苯环。

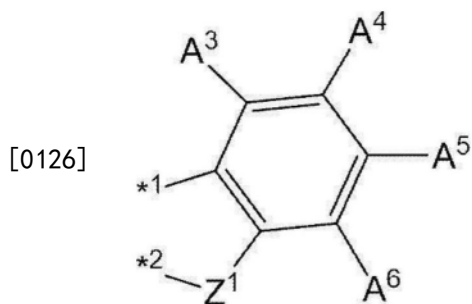
[0121] 由 A^1 和 A^2 形成的上述苯环更优选具有取代基。作为取代基,优选为卤素原子,更优选为氯原子或氟原子。

[0122] 并且,由 A^1 和 A^2 形成的上述苯环所具有的取代基可以进一步相互连接而形成环。作为例子,由 A^1 和 A^2 形成的上述苯环所具有的取代基可以进一步相互连接而形成苯环。

[0123] 式(A2)中的 $*^1$ 、 $*^2$ 及 Z^1 与上述式(A1)中的 $*^1$ 、 $*^2$ 及Z含义相同,优选方式也相同。

[0124] 作为由式(A1)表示的基团,其中进一步优选为由下述式(A3)表示的基团。

[0125] [化学式6]



[0127] (A3)

[0128] 式(A3)中, A³~A⁶分别独立地表示氢原子或取代基。作为A³~A⁶, 其中分别独立地优选为氢原子或卤素原子, 更优选为氢原子、氯原子或氟原子, 进一步优选为氢原子。

[0129] A³与A⁴可以相互连接而形成环, A⁴与A⁵可以相互连接而形成环, A⁵与A⁶可以相互连接而形成环。A³与A⁴、A⁴与A⁵及A⁵与A⁶分别相互连接而形成的环优选为苯环。其中, 优选A⁴与A⁵相互连接而形成环, A⁴与A⁵相互连接而形成的环优选为苯环。另外, A⁴与A⁵相互连接而形成的环可以进一步被取代基取代。

[0130] 式(A3)中的*¹、*²及Z¹与上述式(A1)中的*¹、*²及Z含义相同, 优选方式也相同。

[0131] 作为这样的环, 优选通常在部花青色素中用作酸性核的环, 作为其具体例, 例如可以举出以下环。

[0132] (a) 1,3-二羰基核: 例如, 1,3-茛满二酮核、1,3-环己烷二酮、5,5-二甲基-1,3-环己烷二酮及1,3-二噁烷-4,6-二酮等。

[0133] (b) 吡唑啉酮核: 例如, 1-苯基-2-吡唑啉-5-酮、3-甲基-1-苯基-2-吡唑啉-5-酮及1-(2-苯并噻唑基)-3-甲基-2-吡唑啉-5-酮等。

[0134] (c) 异噁唑啉酮核: 例如, 3-苯基-2-异噁唑啉-5-酮及3-甲基-2-异噁唑啉-5-酮等。

[0135] (d) 羟吡啶核: 例如, 1-烷基-2,3-二氢-2-羟吡啶等。

[0136] (e) 2,4,6-三氧代六氢嘧啶核: 例如, 巴比妥酸或2-硫代巴比妥酸及其衍生物等。作为衍生物, 例如可以举出1-甲基、1-乙基等1-烷基体、1,3-二甲基、1,3-二乙基、1,3-二丁基等1,3-二烷基体、1,3-二苯基、1,3-二(对氯苯基)、1,3-二(地乙氧基羰基苯基)等1,3-二芳基体、1-乙基-3-苯基等1-烷基-1-芳基体及1,3-二(2-吡啶基)等1,3-二杂芳基体等。

[0137] (f) 2-硫代-2,4-噻唑烷二酮核: 例如, 罗丹宁及其衍生物等。作为衍生物, 例如可以举出3-甲基罗丹宁、3-乙基罗丹宁及3-烯丙基罗丹宁等3-烷基罗丹宁、3-苯基罗丹宁等3-芳基罗丹宁、以及3-(2-吡啶基)罗丹宁等3-杂芳基罗丹宁等。

[0138] (g) 2-硫代-2,4-噻唑烷二酮(2-硫代-2,4-(3H,5H)-噻唑二酮核): 例如, 3-乙基-2-硫代-2,4-噻唑烷二酮等。

[0139] (h) 硫茛酮(thianaphthenone)核: 例如, 3(2H)-硫茛酮-1,1-二氧化物等。

[0140] (i) 2-硫代-2,5-噻唑烷二酮核: 例如, 3-乙基-2-硫代-2,5-噻唑烷二酮等。

[0141] (j) 2,4-噻唑烷二酮核: 例如, 2,4-噻唑烷二酮、3-乙基-2,4-噻唑烷二酮及3-苯基-2,4-噻唑烷二酮等。

[0142] (k) 噻唑啉-4-酮核: 例如, 4-噻唑啉酮及2-乙基-4-噻唑啉酮等。

[0143] (l) 2,4-咪唑烷二酮(乙内酰脲)核: 例如, 2,4-咪唑烷二酮及3-乙基-2,4-咪唑烷

二酮等。

[0144] (m) 2-硫代-2,4-咪唑烷二酮(2-硫代乙内酰脲)核:例如,2-硫代-2,4-咪唑烷二酮及3-乙基-2-硫代-2,4-咪唑烷二酮等。

[0145] (n) 咪唑啉-5-酮核:例如,2-丙基巯基-2-咪唑啉-5-酮等。

[0146] (o) 3,5-吡唑烷二酮核:例如,1,2-二苯基-3,5-吡唑烷二酮及1,2-二甲基-3,5-吡唑烷二酮等。

[0147] (p) 苯并噻吩-3(2H)-酮核:例如,苯并噻吩-3(2H)-酮、氧代苯并噻吩-3(2H)-酮及二氧代苯并噻吩-3(2H)-酮等。

[0148] (q) 茛满酮核:例如,1-茛满酮、3-苯基-1-茛满酮、3-甲基-1-茛满酮、3,3-二苯基-1-茛满酮及3,3-二甲基-1-茛满酮等。

[0149] (r) 苯并呋喃-3-(2H)-酮核:例如,苯并呋喃-3-(2H)-酮等。

[0150] (s) 2,2-二氢菲-1,3-二酮核等。

[0151] Y^{11} 表示氧原子、硫原子、 $=NR^{a6}$ 或 $=CR^{a7}R^{a8}$,从本发明的效果更优异的观点出发,其中优选为氧原子或 $=CR^{a7}R^{a8}$,更优选为氧原子。

[0152] R^{a6} 表示氢原子或取代基。

[0153] 作为由 R^{a6} 表示的取代基的种类,没有特别限制,可以举出后述的取代基W中例示的基团。

[0154] 作为 R^{a6} ,从本发明的效果更优异的观点出发,优选为氢原子、烷基、芳基或杂芳基,更优选为氢原子。

[0155] R^{a7} 及 R^{a8} 分别独立地表示氰基或 $-COOR^{a9}$ 。 R^{a9} 表示可以具有取代基的烷基、芳基或杂芳基。

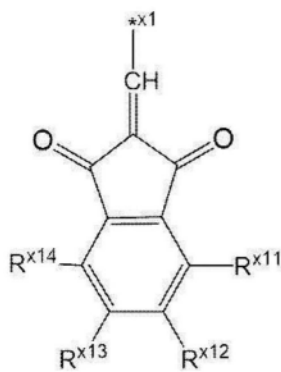
[0156] 作为 R^{a7} 及 R^{a8} ,从本发明的效果更优异的观点出发,其中优选为氰基。

[0157] 其中,式(1)满足下述条件A和条件B。

[0158] 条件A:式(1)中, X^{11} 表示 $-NR^{a4}$ -时, X^{13} 表示氮原子,

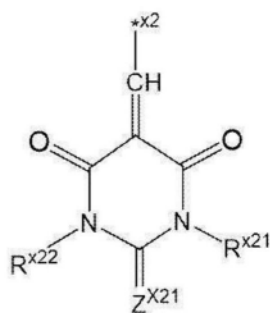
[0159] 条件B:式(1)中, X^{11} 及 X^{12} 表示硫原子且 X^{13} 表示 $=CR^{a5}$ -时, R^{a1} 表示氢原子、或者表示除了由下述式(DK-1)~式(DK-4)表示的取代基以外的分子量为700以下的取代基。即,式(1)中,当 X^{11} 及 X^{12} 表示硫原子且 X^{13} 表示 $=CR^{a5}$ -时, R^{a1} 表示氢原子,或者当 R^{a1} 表示取代基时,上述取代基不是由下述式(DK-1)~式(DK-4)表示的取代基。并且,在条件B中,当 R^{a1} 表示取代基时,从进一步提高特定化合物的蒸镀适应性的观点出发,上述取代基的分子量为700以下。

[0160] [化学式7]

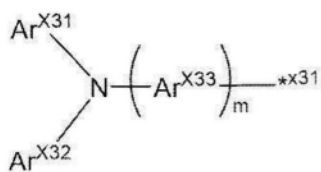


[0161]

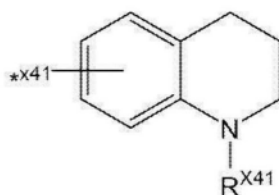
(DK-1)



(DK-2)



(DK-3)



(DK-4)

[0162] 式(DK-1)中, $R^{x11} \sim R^{x14}$ 分别独立地表示氢原子或取代基。 R^{x11} 及 R^{x12} 、 R^{x12} 及 R^{x13} 、 R^{x13} 及 R^{x14} 可以相互键合而形成环。 $*x1$ 表示键合位置。

[0163] 式(DK-2)中, R^{x21} 及 R^{x22} 分别独立地表示取代基。 Z^{x21} 表示氧原子或硫原子。 $*x2$ 表示键合位置。

[0164] 式(DK-3)中, Ar^{x31} 及 Ar^{x32} 分别独立地表示可以具有取代基的芳基或杂芳基。 Ar^{x33} 表示可以具有取代基的亚芳基或杂亚芳基。 Ar^{x31} 及 Ar^{x32} 可以通过单键或2价连接基团彼此键合。当 m 为1时, Ar^{x31} 及 Ar^{x33} 可以通过单键或2价连接基团彼此键合。当 m 为1时, Ar^{x32} 及 Ar^{x33} 可以通过单键或2价连接基团彼此键合。 m 表示0或1。 $*x31$ 表示键合位置。

[0165] 式(DK-4)中, R^{x41} 表示取代基。 $*x41$ 表示键合位置。

[0166] 式(DK-1)中, 作为 R^{x11} 与 R^{x12} 、 R^{x12} 与 R^{x13} 、 R^{x13} 与 R^{x14} 相互键合而形成的环, 可以是芳香性, 也可以是非芳香性, 例如可以举出苯环等。

[0167] 式(DK-3)中, 由 Ar^{x31} 和 Ar^{x32} 表示的芳基、以及由 Ar^{x33} 表示的亚芳基可以是单环, 也可以是2个以上的环稠合而成的稠环结构(condensed ring structure)。作为2个以上的环稠合而成的稠环结构, 例如可以举出萘等。

[0168] 式(DK-3)中, 由 Ar^{x31} 和 Ar^{x32} 表示的杂芳基、以及由 Ar^{x33} 表示的杂亚芳基可以是单环, 也可以是2个以上的环稠合而成的稠环结构(condensed ring structure)。作为2个以上的环稠合而成的稠环结构, 例如可以举出苯并噻吩等。

[0169] 式(DK-3)中, 作为通过 Ar^{x31} 与 Ar^{x32} 、 Ar^{x31} 与 Ar^{x33} 、 Ar^{x32} 与 Ar^{x33} 经由单键或2价连接基团相互键合而形成的环, 可以是芳香性, 也可以是非芳香性。

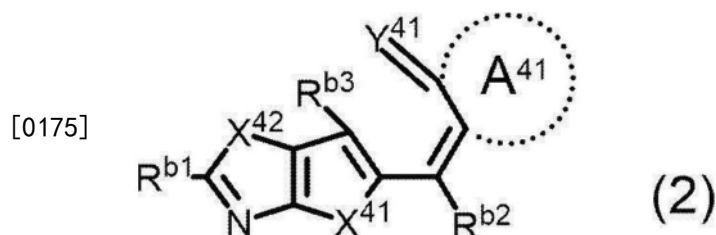
[0170] 从避免蒸镀适应性恶化的观点出发, 特定化合物优选不具有羧基、羧基的盐、磷酸基、磷酸基的盐、磺酸基及磺酸基的盐中的任一种。

[0171] 并且, 除了上述基团其盐以外, 从避免蒸镀适应性恶化的观点出发, 优选不具有单硫酸酯基、单磷酸酯基、磷酸基、次磷酸基、硼酸基及这些基团的盐中的任一种。

[0172] 作为特定化合物,从本发明的效果更优异的观点出发,其中优选为由下述式(2)表示的化合物,更优选为由下述式(3)表示的化合物。

[0173] 以下,首先对由式(2)表示的化合物进行详细叙述。

[0174] [化学式8]



[0176] 式(2)中, X^{41} 及 X^{42} 分别独立地表示氧原子、硫原子、硒原子或 $-NR^{b4}-$ 。 R^{b4} 与式(1)中的 R^{a4} 含义相同,优选方式也相同。

[0177] 作为 X^{41} ,其中从本发明的效果更优异的观点出发,优选为硫原子或 $-NR^{b4}-$,更优选为 $-NR^{b4}-$ 。

[0178] 作为 X^{42} ,其中从本发明的效果更优异的观点出发,优选为氧原子、硫原子或 $-NR^{b4}-$ 。

[0179] 作为 R^{b1} 、 R^{b2} 及 R^{b3} ,与式(1)中的 R^{a1} 、 R^{a2} 及 R^{a3} 的含义分别相同,优选方式也相同。

[0180] A^{41} 表示至少含有2个碳原子的环。另外,2个碳原子是指式(2)中的 Y^{41} 键合的碳原子和与 Y^{41} 键合的碳原子相邻的碳原子,所有的碳原子都是构成 A^{41} 的原子。

[0181] A^{41} 与式(1)中的 A^{11} 含义相同,优选方式也相同。

[0182] Y^{41} 表示氧原子、硫原子、 $=NR^{b5}$ 或 $=CR^{b6}R^{b7}$,从本发明的效果更优异的观点出发,其中优选为氧原子或 $=CR^{b6}R^{b7}$,更优选为氧原子。

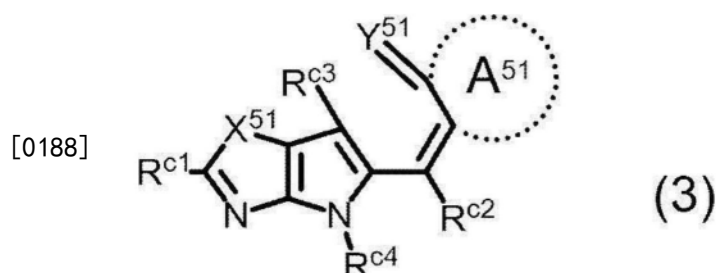
[0183] R^{b5} 与式(1)中的 R^{a6} 含义相同,优选方式也相同。

[0184] R^{b6} 及 R^{b7} 分别独立地表示氰基或 $-COOR^{b8}$,从本发明的效果更优异的观点出发,其中优选为氰基。

[0185] R^{b8} 表示可以具有取代基的烷基、芳基或杂芳基。

[0186] 接着,对由式(3)表示的化合物进行详细叙述。

[0187] [化学式9]



[0189] 式(3)中, X^{51} 表示氧原子、硫原子、硒原子或 $-NR^{c5}-$ 。 R^{c5} 与式(1)中的 R^{a4} 含义相同,优选方式也相同。

[0190] 作为 X^{51} ,其中从本发明的效果更优异的观点出发,优选为氧原子、硫原子或 $-NR^{c5}-$ 。

[0191] 作为 R^{c1} 、 R^{c2} 及 R^{c3} ,与式(1)中的 R^{a1} 、 R^{a2} 及 R^{a3} 的含义分别相同,优选方式也相同。

[0192] R^{c4} 表示氢原子或取代基,

[0193] 作为由 R^{c4} 表示的取代基的种类,没有特别限制,可以举出后述的取代基W中例示的基团。

[0194] 作为 R^{c4} ,从本发明的效果更优异的观点出发,优选表示取代基,其中更优选为可以具有取代基的烷基、芳基或杂芳基,更优选为可以具有取代基的烷基或芳基,进一步优选为可以具有取代基的碳原子数1~4的烷基或苯基。并且,作为上述烷基、芳基及杂芳基可以具有的取代基,可以举出后述的取代基W中例示的基团。当芳基和杂芳基进一步具有取代基时,作为取代基,优选为碳原子数1~6的烷基。

[0195] A^{51} 表示至少含有2个碳原子的环。另外,2个碳原子是指式(3)中的 Y^{51} 键合的碳原子和与 Y^{51} 键合的碳原子相邻的碳原子,所有的碳原子都是构成 A^{51} 的原子。

[0196] A^{51} 与式(1)中的 A^{11} 含义相同,优选方式也相同。

[0197] Y^{51} 表示氧原子、硫原子、 $=NR^{c6}$ 或 $=CR^{c7}R^{c8}$,从本发明的效果更优异的观点出发,其中优选为氧原子或 $=CR^{c7}R^{c8}$,更优选为氧原子。

[0198] R^{c6} 与式(1)中的 R^{a6} 含义相同,优选方式也相同。

[0199] R^{c7} 及 R^{c8} 分别独立地表示氰基或 $-COOR^{c9}$,从本发明的效果更优异的观点出发,其中优选为氰基。

[0200] R^{c9} 表示可以具有取代基的烷基、芳基或杂芳基。

[0201] 作为特定化合物,从本发明的效果更优异的观点出发,其中优选为由式(3)表示的化合物且满足下述(X1)~(X3)中的1个以上,更优选为由式(3)表示的化合物且满足下述(X1)~(X3)中的2个以上,进一步优选为由式(3)表示的化合物且均满足下述(X1)~(X3)。

[0202] (X1)由 R^{c1} 表示的基团是可以具有取代基的芳基、杂芳基、烯基或炔基。

[0203] (X2)由 Y^{51} 表示的基团是氧原子。

[0204] (X3)由 R^{c4} 表示的基团是可以具有取代基的烷基、芳基或杂芳基。

[0205] (取代基W)

[0206] 对本说明书中的取代基W进行记载。

[0207] 作为取代基W,例如可以举出卤素原子、烷基(包括环烷基、双环烷基及三环烷基)、烯基(包括环烯基及双环烯基)、炔基、芳基、杂环基(也称为heterocyclic group)、氰基、羟基、硝基、烷氧基、芳氧基、甲硅烷氧基、杂环氧基、酰氧基、氨基甲酰氧基、烷氧基羰基氧基、芳氧基羰基氧基、氨基(包括苯胺基)、铵基、酰氨基、氨基羰基氨基、烷氧基羰基氨基、芳氧基羰基氨基、氨磺酰基氨基、烷基或芳基磺酰基氨基、巯基、烷硫基、芳硫基、杂环硫基、氨磺酰基、烷基或芳基亚磺酰基、烷基或芳基磺酰基、酰基、芳氧基羰基、烷氧基羰基、氨基甲酰基、芳基或杂环偶氮基、酰亚胺基、膦基、氧膦基、氧膦基氧基、氧膦基氨基、膦酰基、甲硅烷基、胍基、脲基、硼酸基($-B(OH)_2$)及其它公知的取代基。

[0208] 并且,取代基W也可以进一步被取代基W取代。例如,烷基可以被卤素原子取代。

[0209] 另外,关于取代基W的详细情况,记载于日本特开2007-234651号公报的段落[0023]中。

[0210] 其中,如上所述,从避免蒸镀适应性恶化的观点出发,特定化合物优选不具有羧基、羧基的盐、磷酸基、磷酸基的盐、磺酸基、及磺酸基的盐中的任一种。

[0211] (由式(1)~(3)中任一个表示的化合物可以具有的烷基、芳基、杂芳基)

[0212] 特定化合物(由式(1)~(3)中任一个表示的化合物)所具有的烷基的碳原子数没

有特别限制,但优选为1~10,更优选为1~6,进一步优选为1~4。烷基可以是直链状、支链状及环状中的任一种。并且,烷基也可以被取代基(例如,取代基W)取代。

[0213] 作为烷基,例如可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正己基及环己基等。

[0214] 特定化合物(由式(1)~(3)中任一个表示的化合物)所具有的芳基中的碳原子数没有特别限制,但优选为6~30,更优选为6~18,进一步优选为6。芳基可以是单环结构,也可以是2个以上的环稠合而成的稠环结构(condensed ring structure)。并且,芳基也可以被取代基(例如,取代基W)取代。

[0215] 作为芳基,例如可以举出苯基、萘基、蒽基、苊基、菲基、甲基苯基、二甲基苯基、联苯基及茚基等,优选为苯基、萘基或蒽基。

[0216] 特定化合物(由式(1)~(3)中任一个表示的化合物)所具有的杂芳基(1价芳香族杂环基)中的碳原子数没有特别限制,但优选为3~30,更优选为3~18。杂芳基也可以被取代基(例如,取代基W)取代。

[0217] 杂芳基除了碳原子和氢原子以外还具有杂原子。作为杂原子,例如可以举出硫原子、氧原子、氮原子、硒原子、碲原子、磷原子、硅原子及硼原子,优选为硫原子、氧原子或氮原子。

[0218] 杂芳基所具有的杂原子的数量没有特别限制,通常为1~10左右,优选为1~4,更优选为1~2。

[0219] 杂芳基的环元数没有特别限制,但优选为3~8,更优选为5~7,进一步优选为5~6。另外,杂芳基可以是单环结构,也可以是2个以上的环稠合而成的稠环结构。在稠环结构的情况下,可以包括不具有杂原子的芳烃环(例如,苯环)。

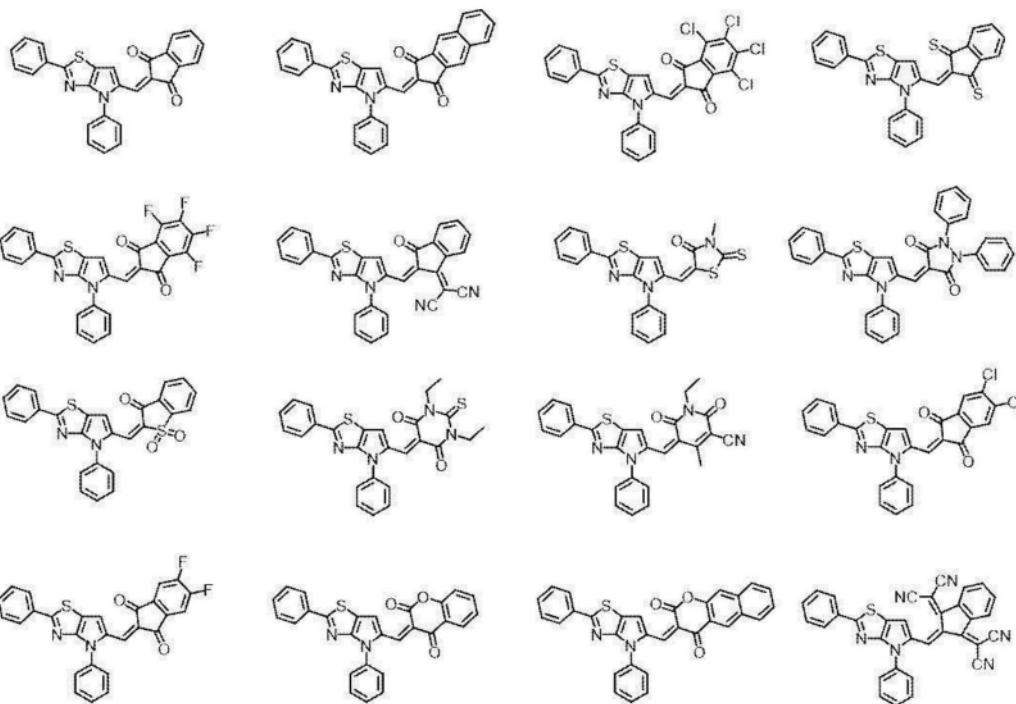
[0220] 作为杂芳基,例如可以举出吡啶基、喹啉基、异喹啉基、吡啶基、菲啶基、蝶啶基、吡嗪基、喹啶基、嘧啶基、喹唑基、哒嗪基、噌啉基、酞嗪基、三嗪基、噁唑基、苯并噁唑基、噻唑基、苯并噻唑基、咪唑基、苯并咪唑基、吡唑基、吡啶基、异噁唑基、苯并异噁唑基、异噻唑基、苯并异噻唑基、噁二唑基、噻二唑基、三唑基、四唑基、呋喃基、苯并呋喃基、噻吩基、苯并噻吩基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、吡咯基、吡啶基、咪唑并吡啶基及咪唑基等。

[0221] 以下,例示特定化合物。

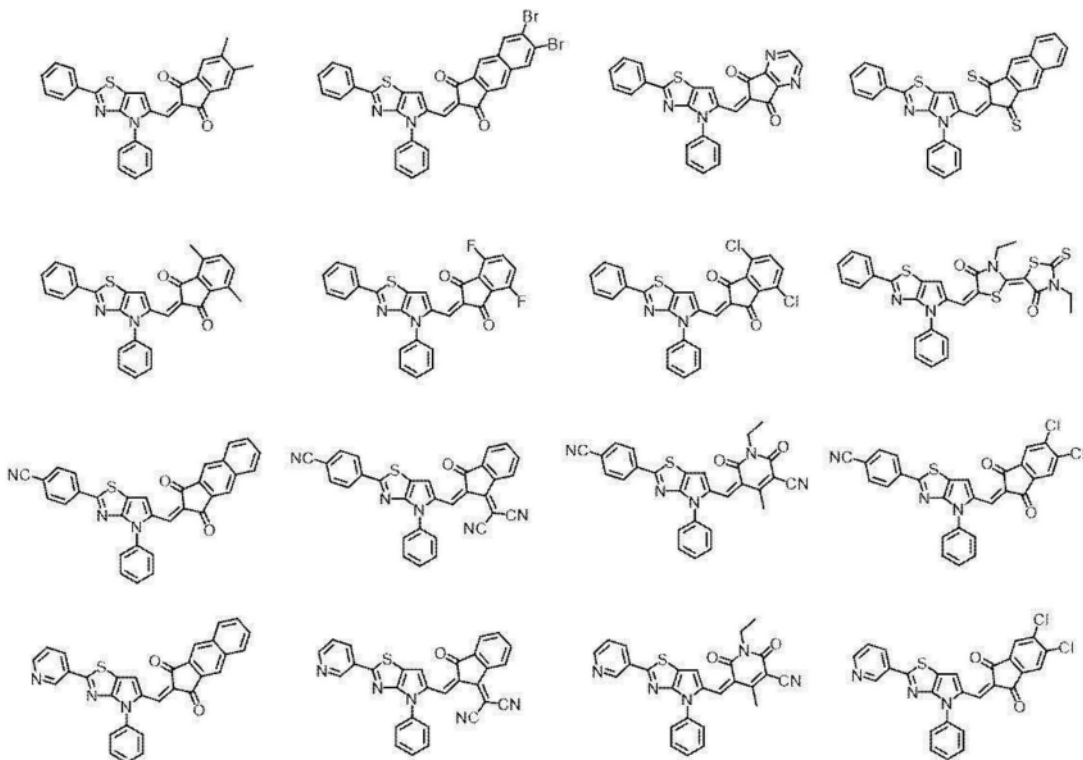
[0222] 另外,下述所示的结构式是指将化合物适用于式(1)时,还包括可以基于如下基团来区分的顺式异构体和反式异构体中的任一个,所述基团相当于由 R^{a2} 键合的碳原子和与其相邻的碳原子构成的C=C双键。并且,是指当 Y^{11} 表示 $=CR^{a7}R^{a8}$ 时,还包括可以基于由 R^{a7} 及 R^{a8} 键合的碳原子和与其相邻的碳原子(相当于式(1)中明示的由 A^{11} 表示的环的构成原子即碳原子)构成的C=C双键来区分的顺式异构体和反式异构体中的任一个。

[0223] 另外,下述例示中,“TMS”是指三甲基甲硅烷基。

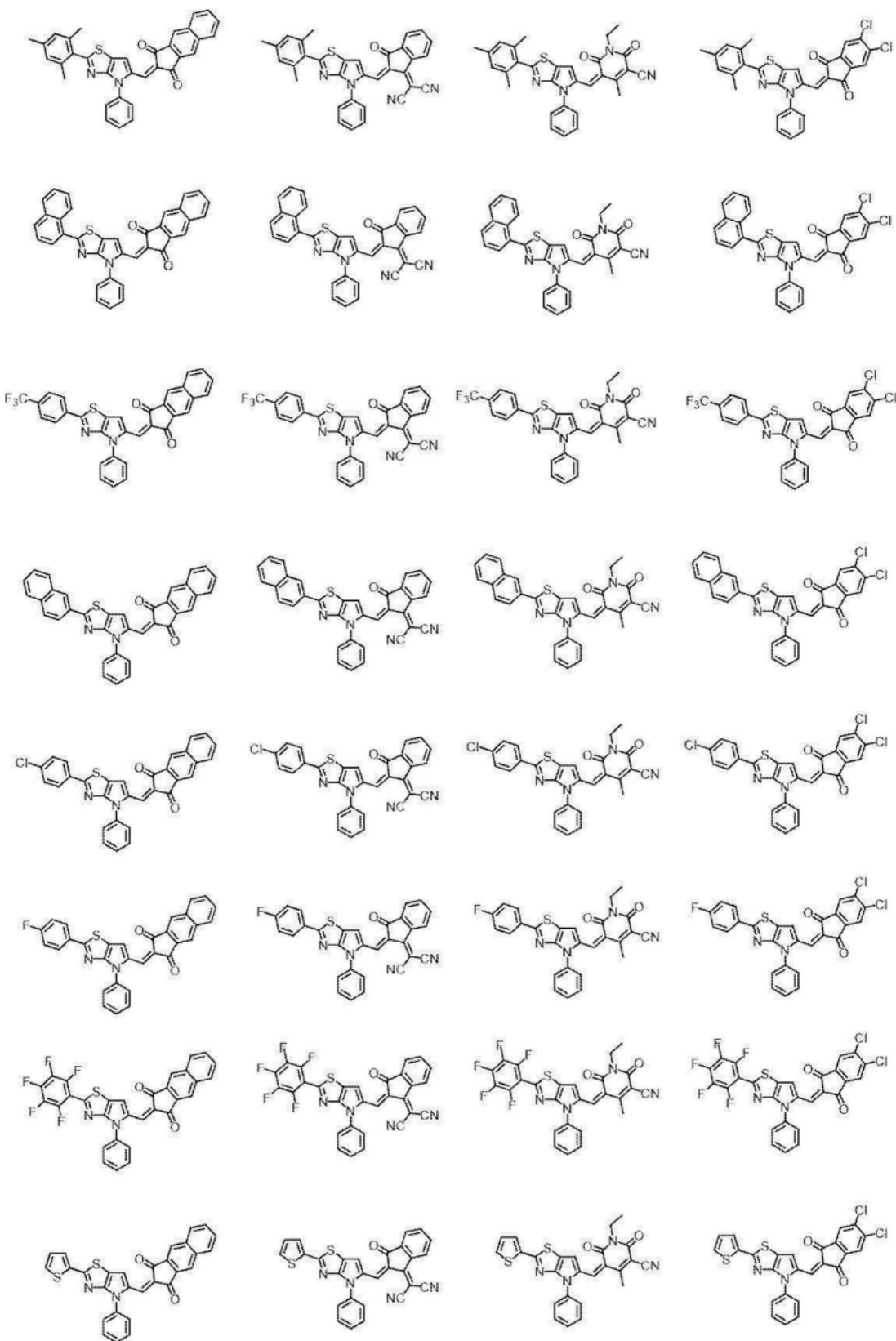
[0224] [化学式10]



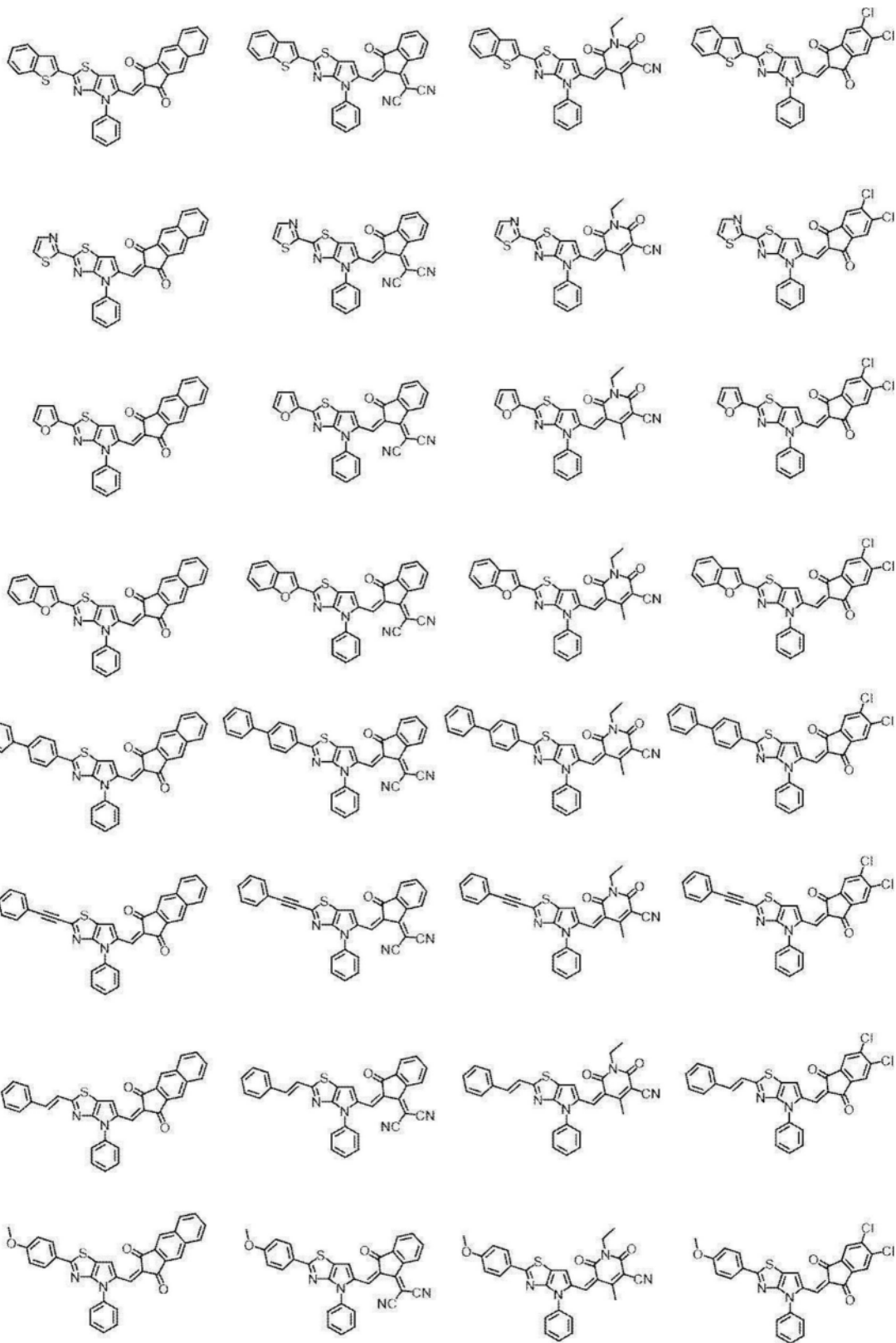
[0225]



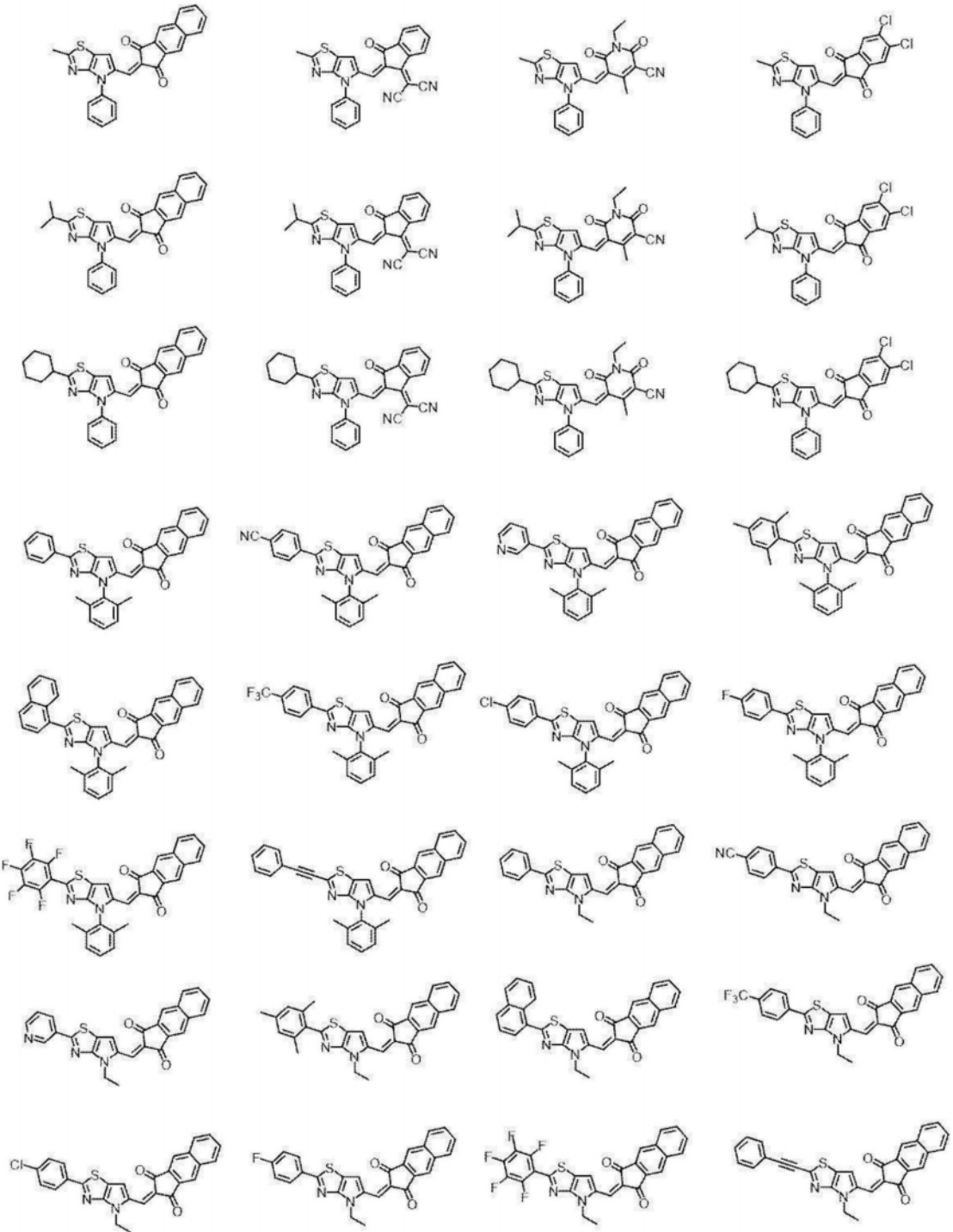
[0226] [化学式11]



[0228] [化学式12]

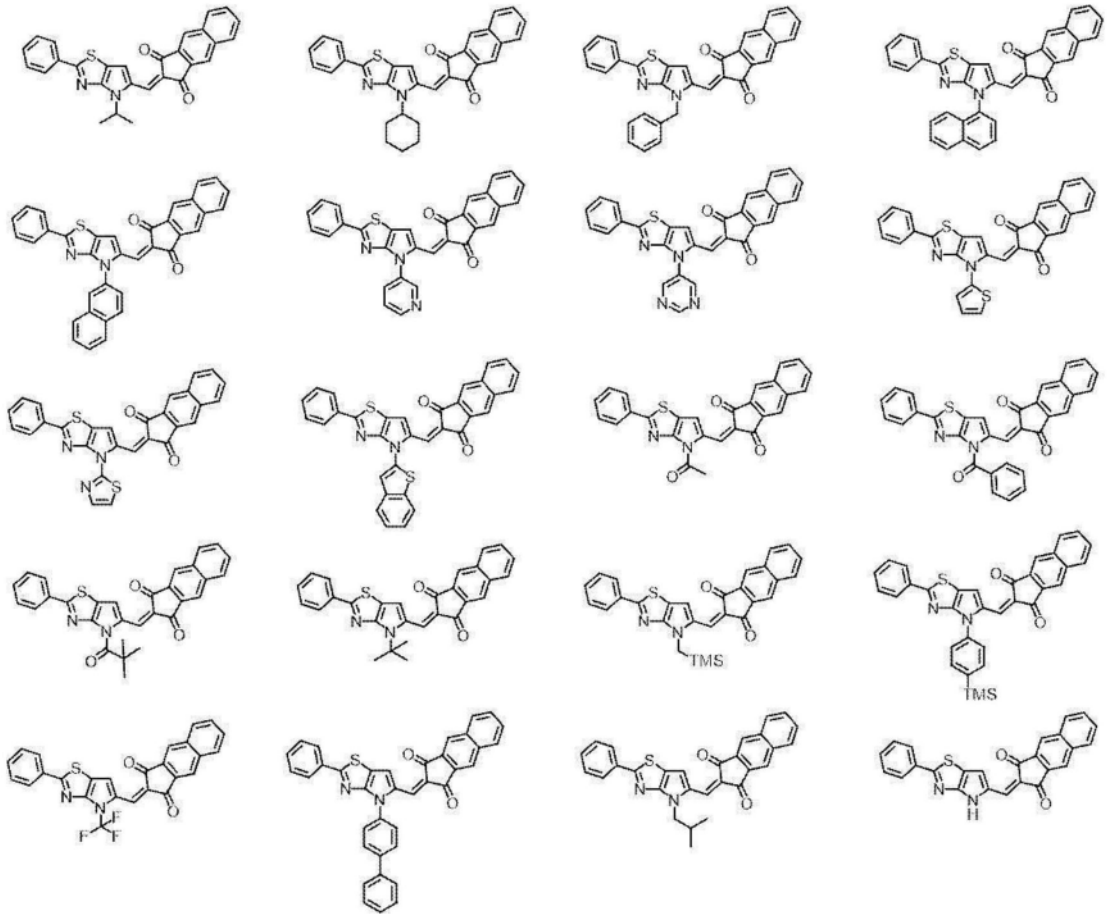


[0231]

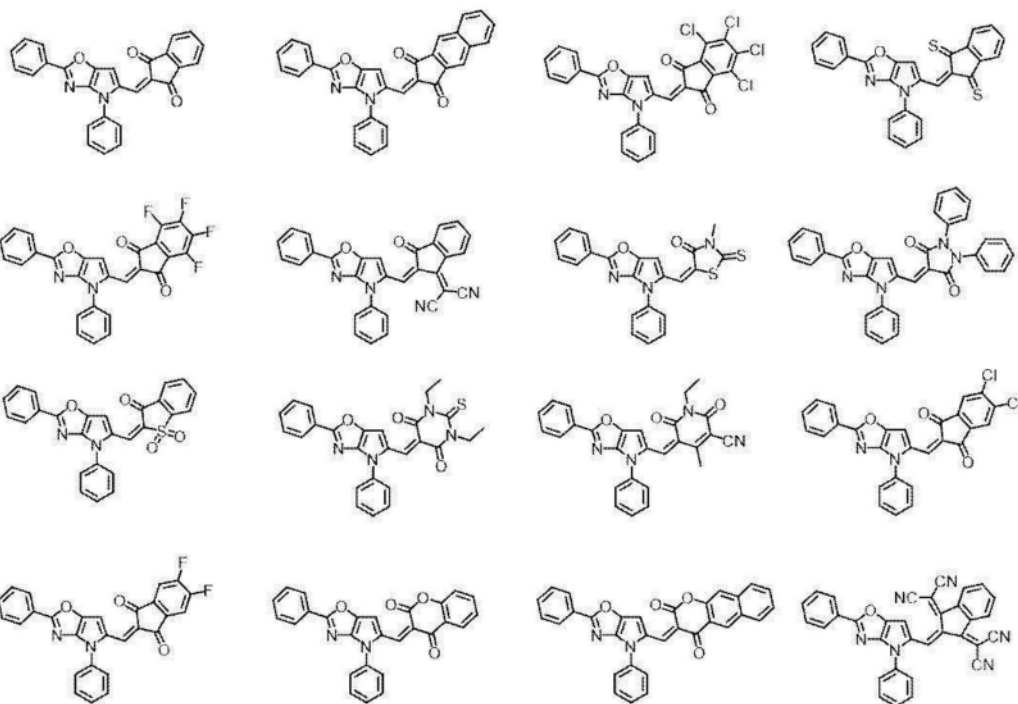


[0232] [化学式14]

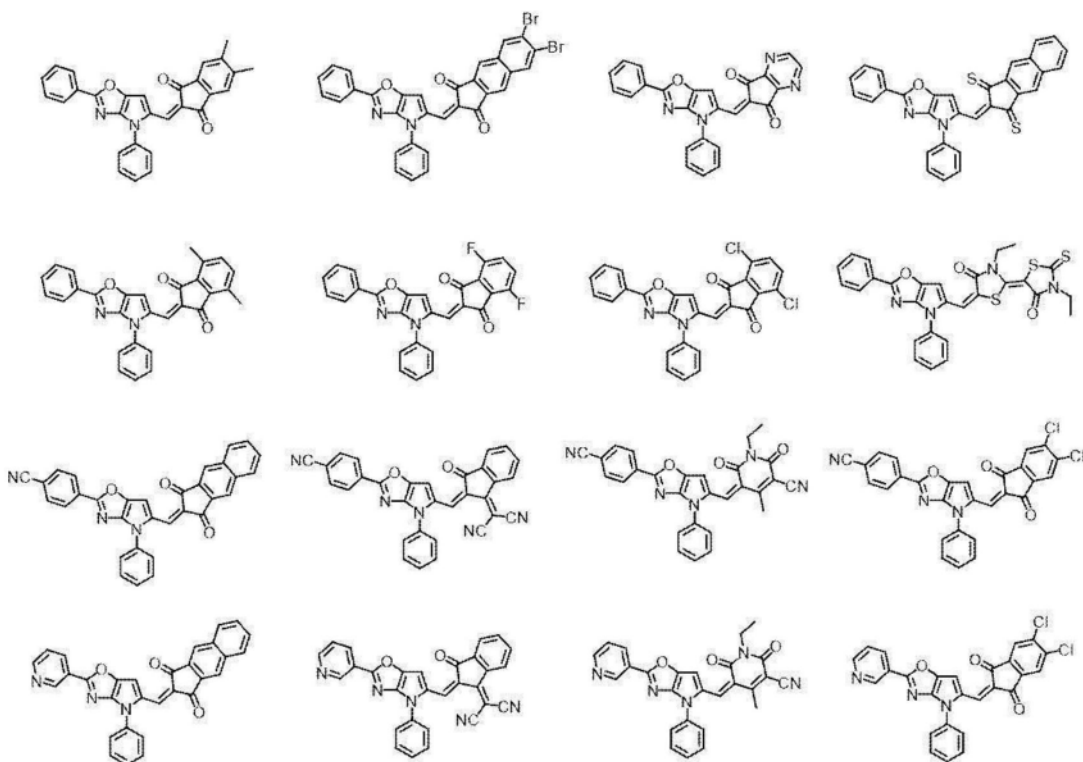
[0233]



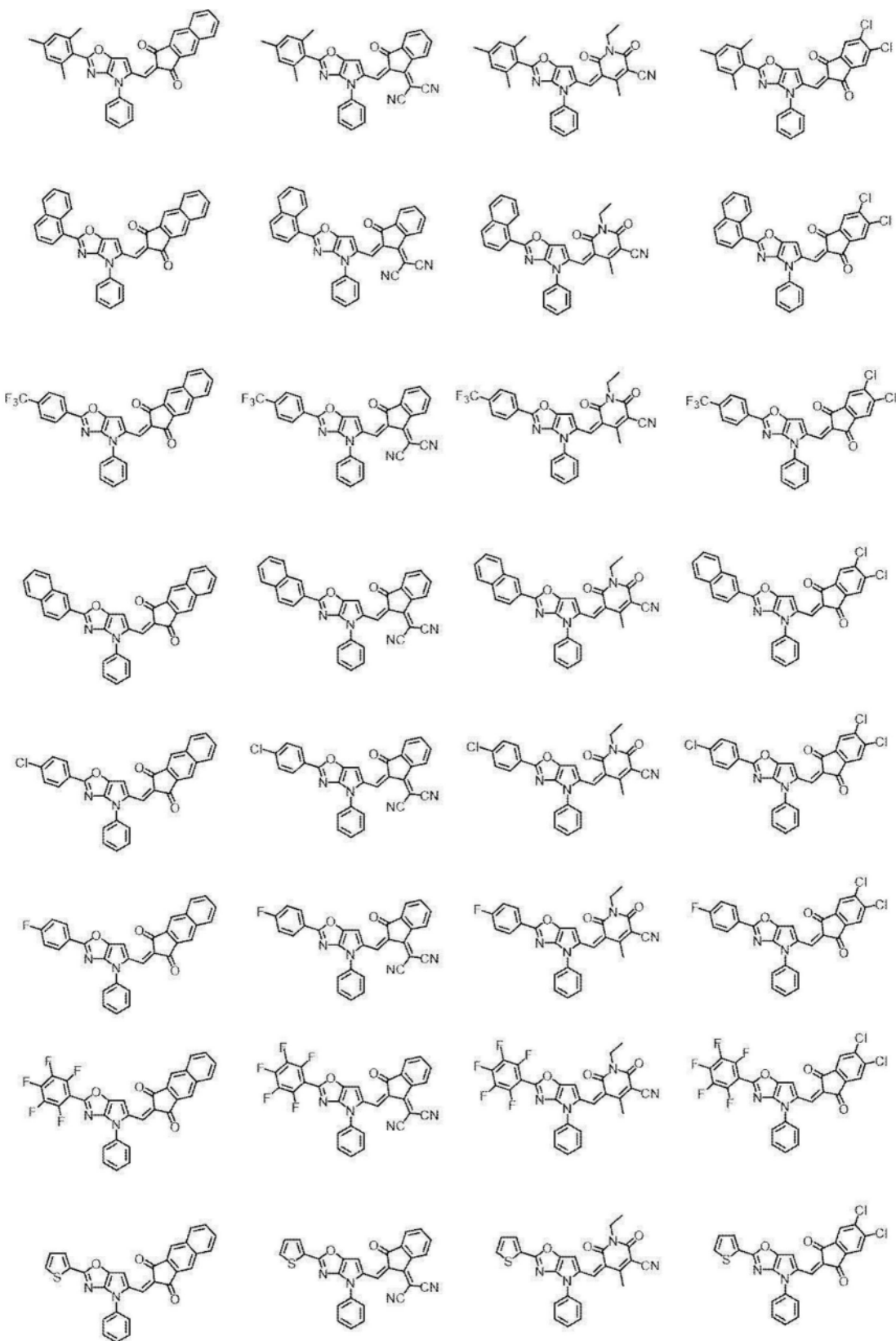
[0234] [化学式15]

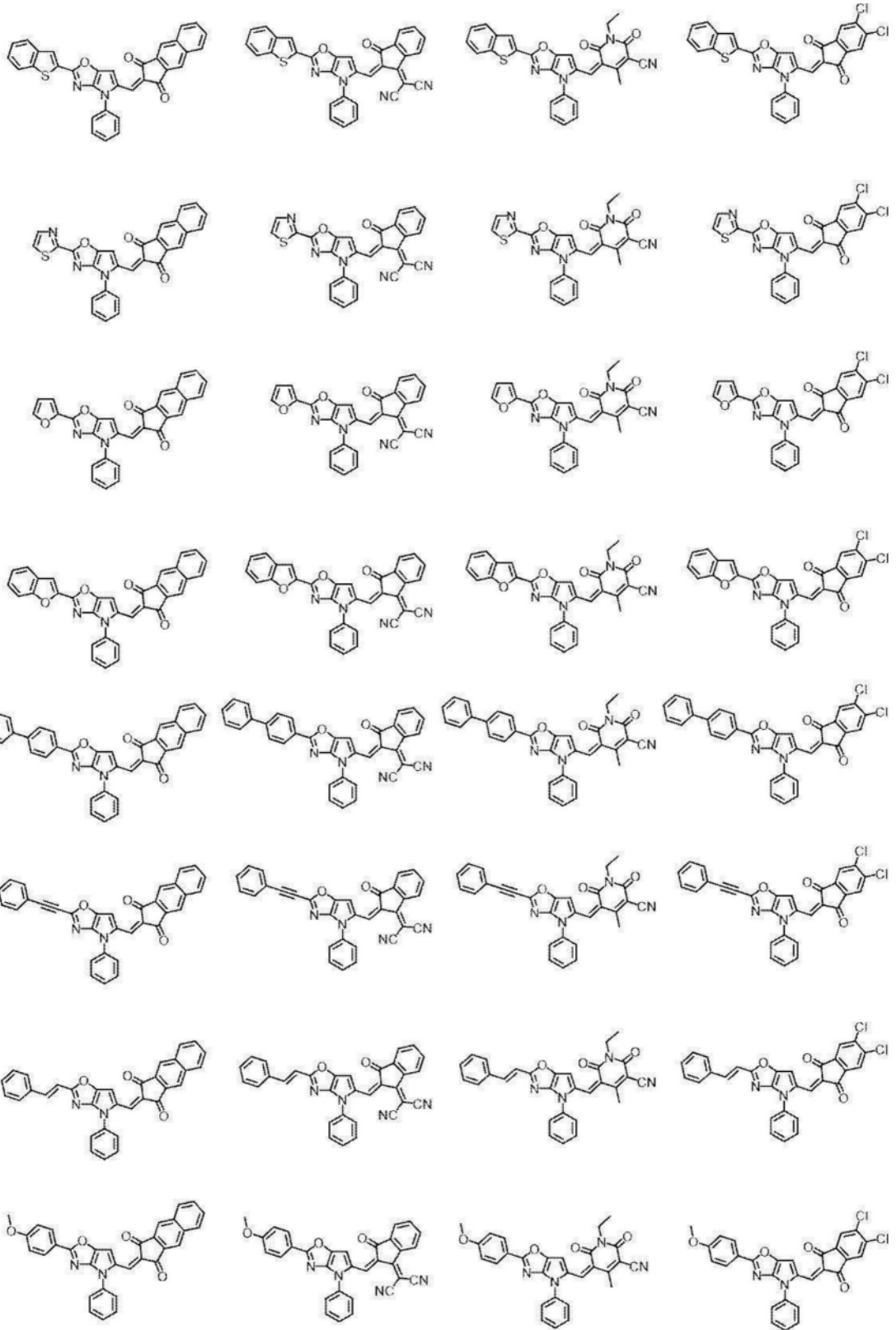


[0235]

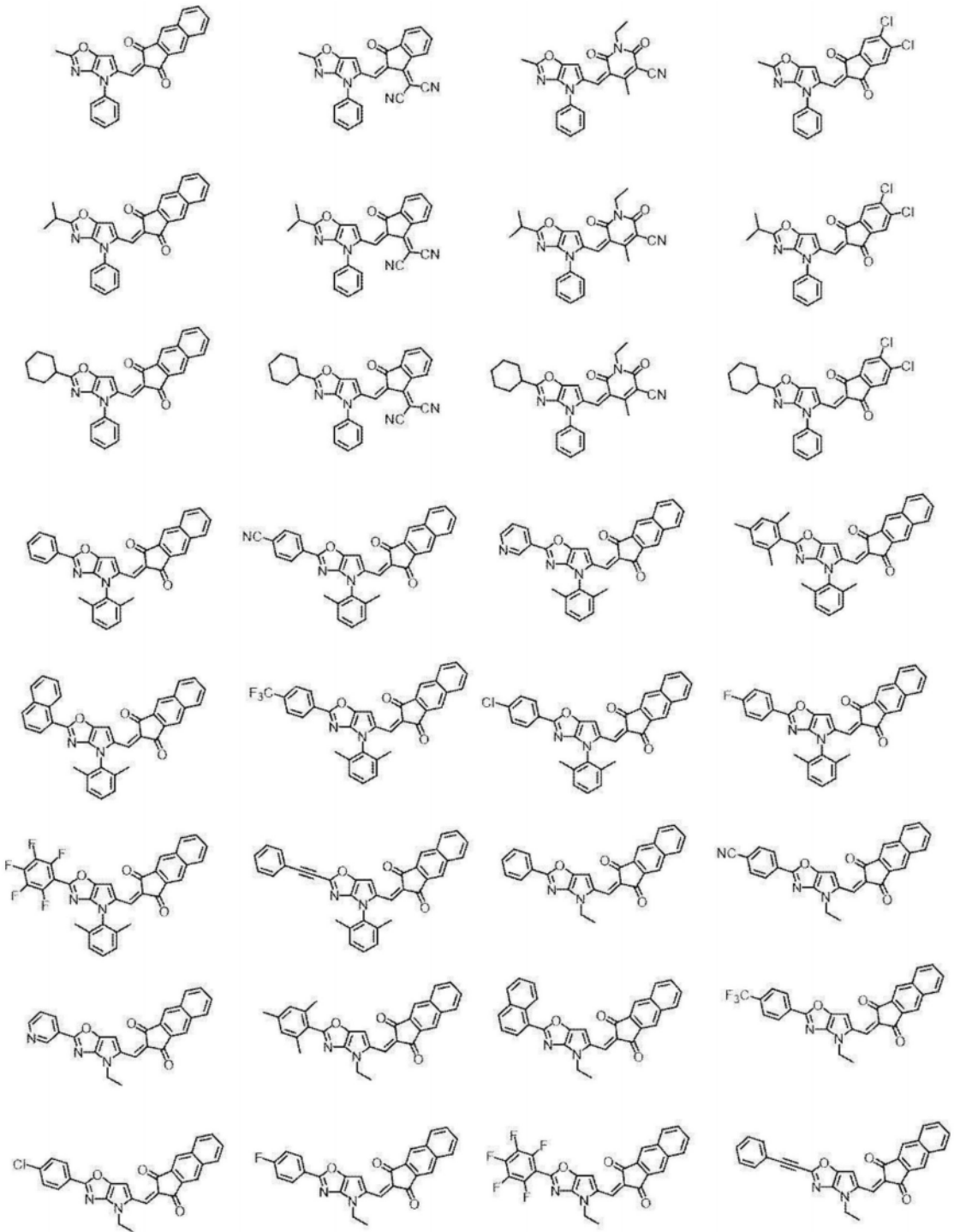


[0236] [化学式16]



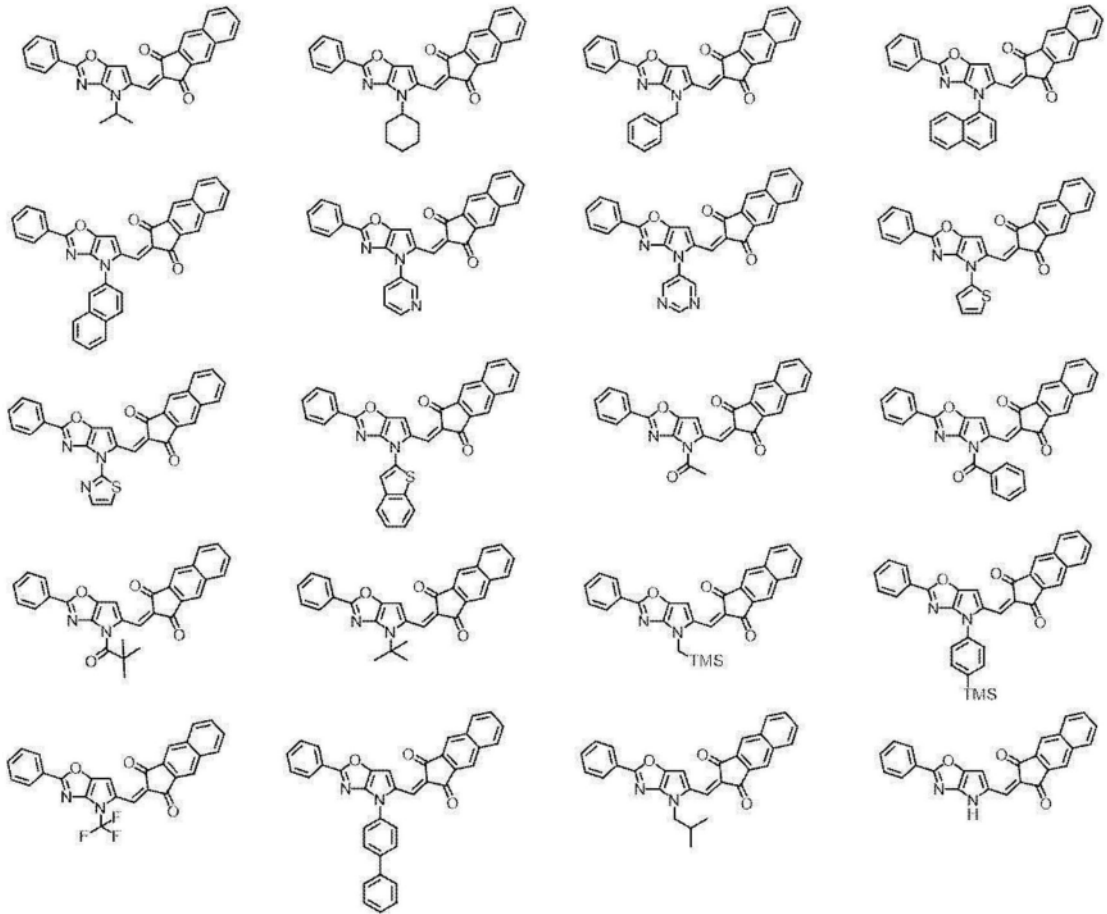


[0241]

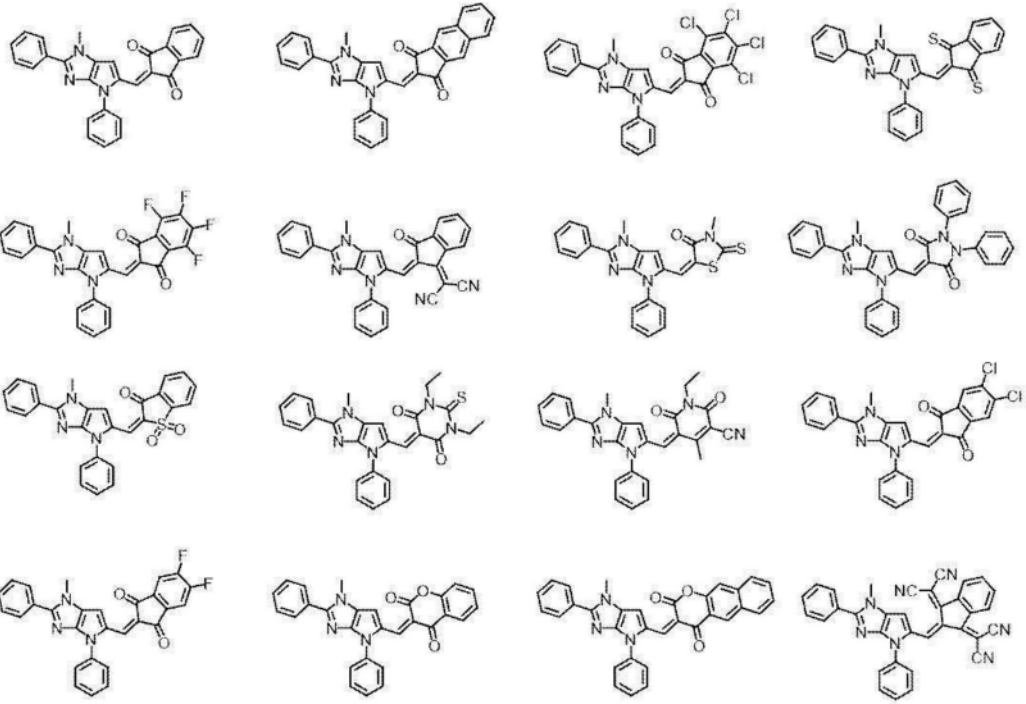


[0242] [化学式19]

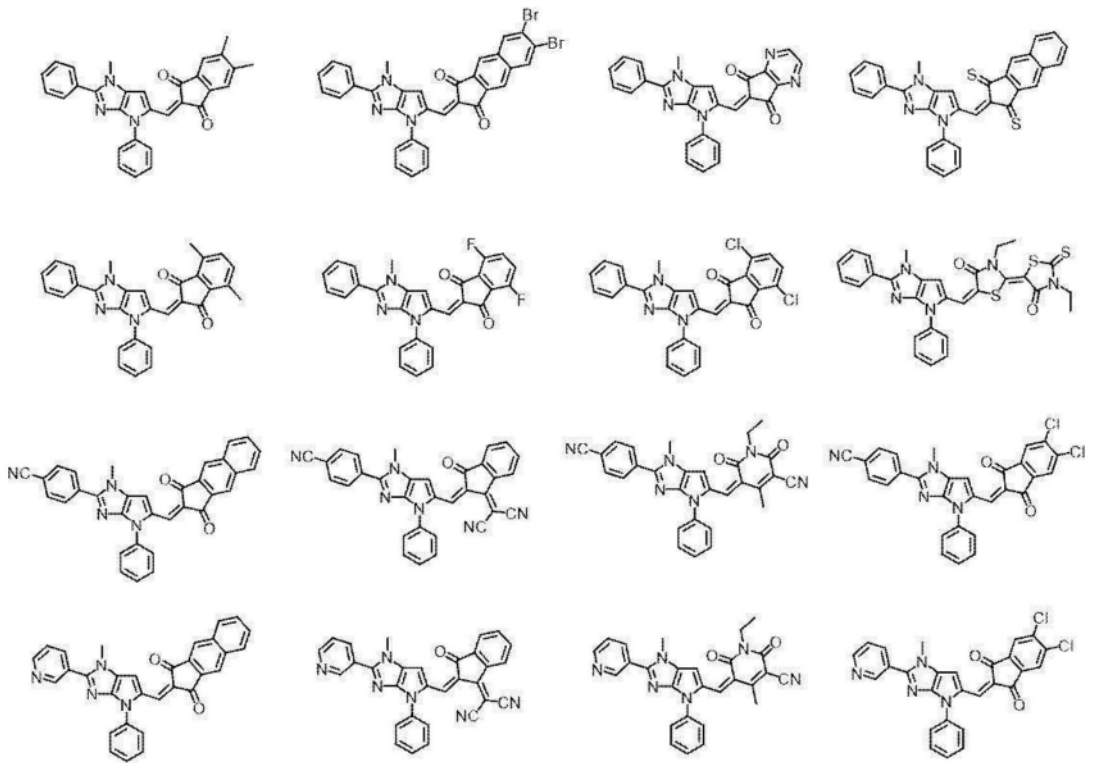
[0243]



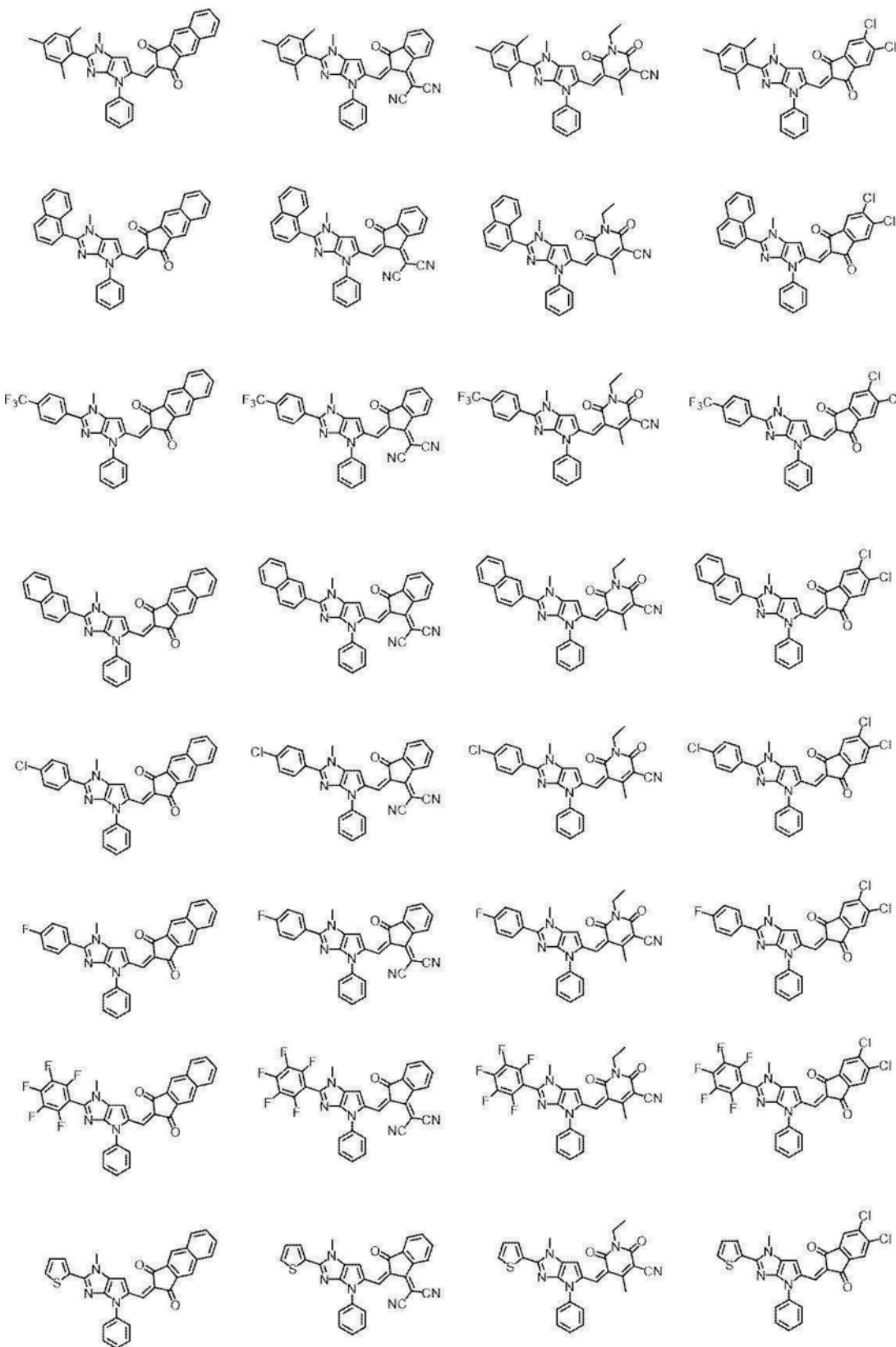
[0244] [化学式20]

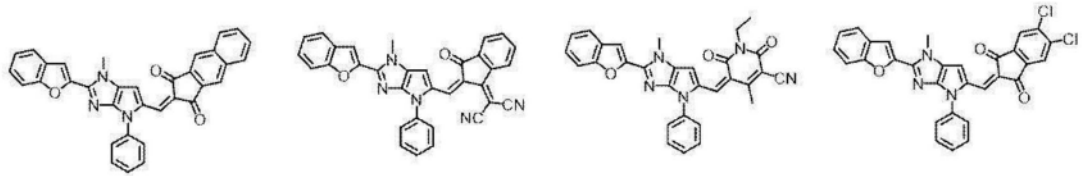
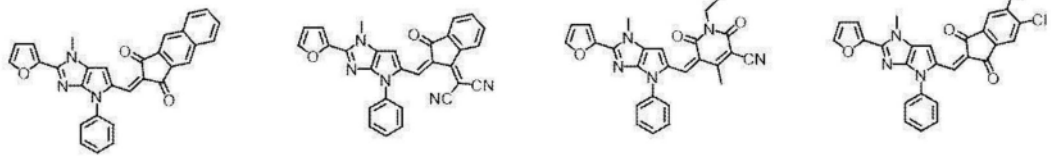
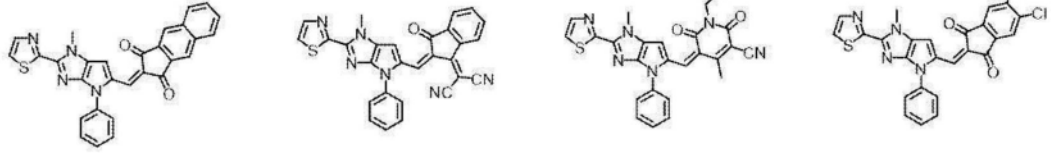
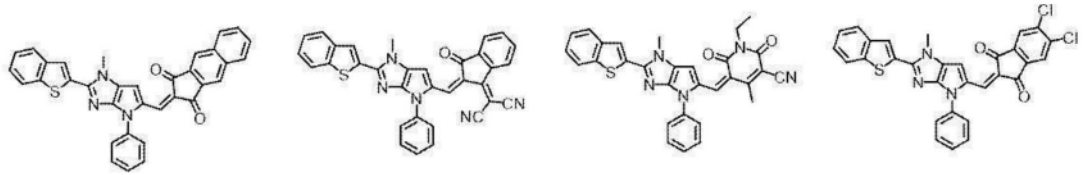


[0245]

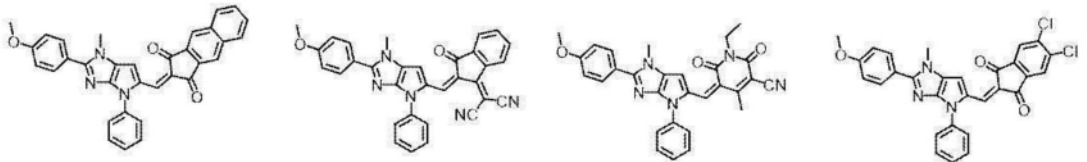
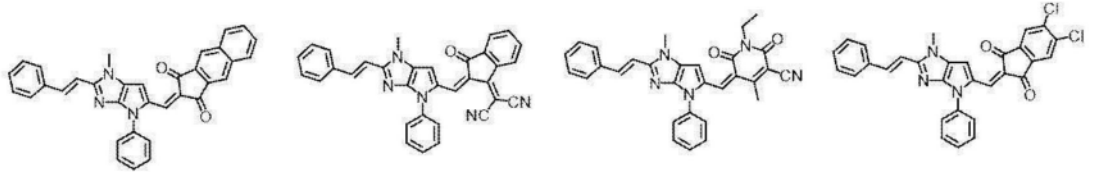
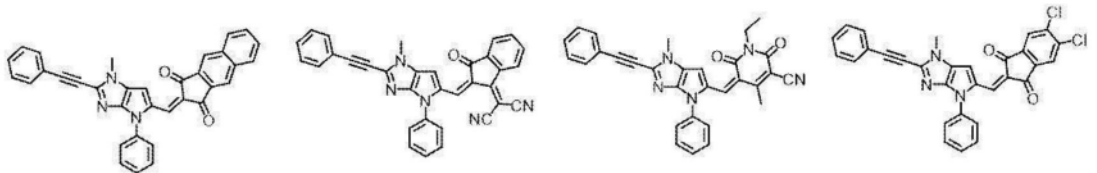
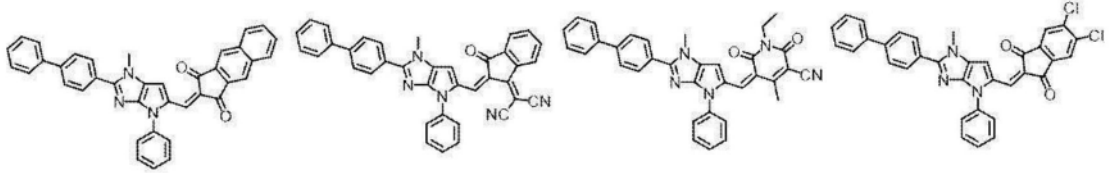


[0246] [化学式21]



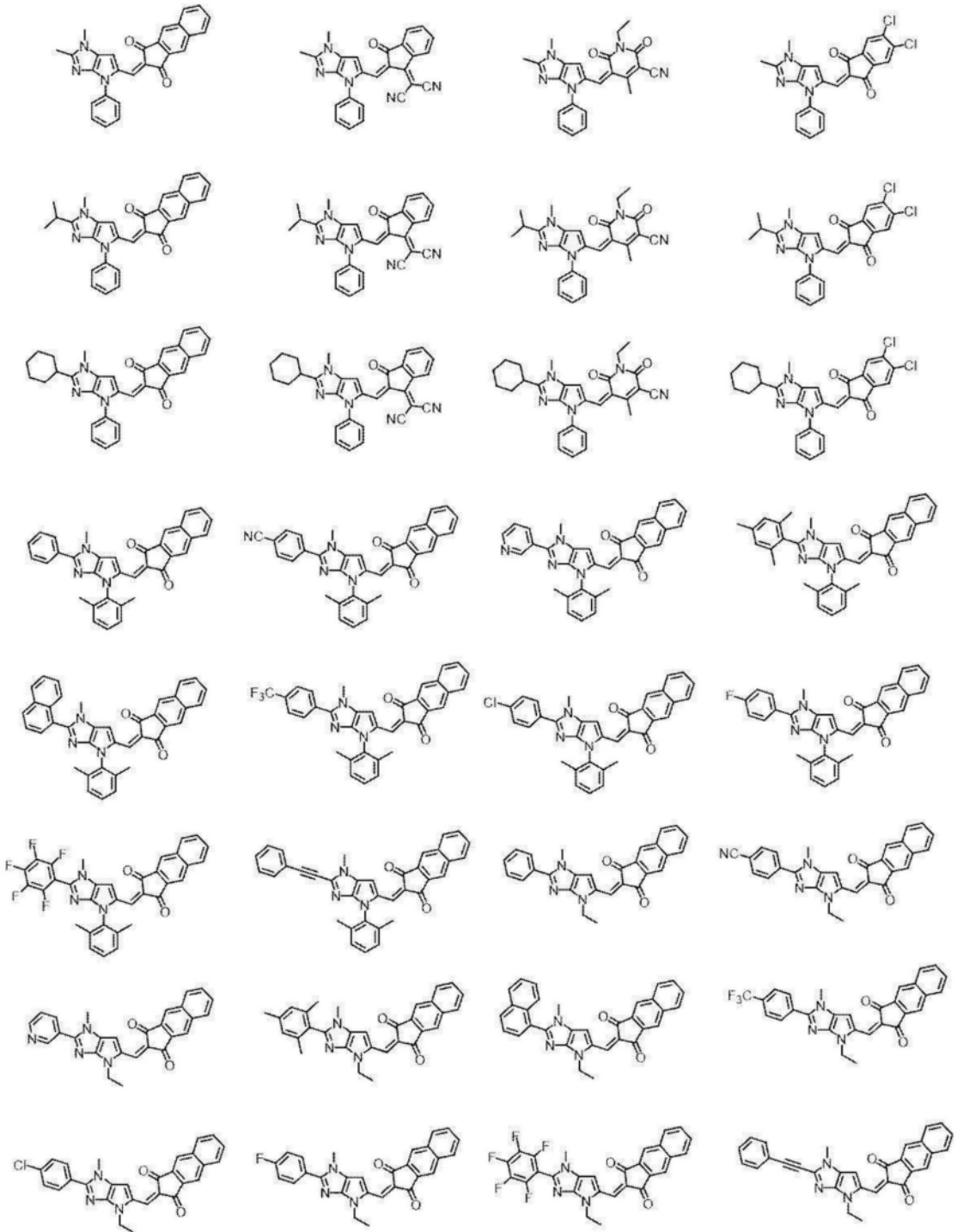


[0249]



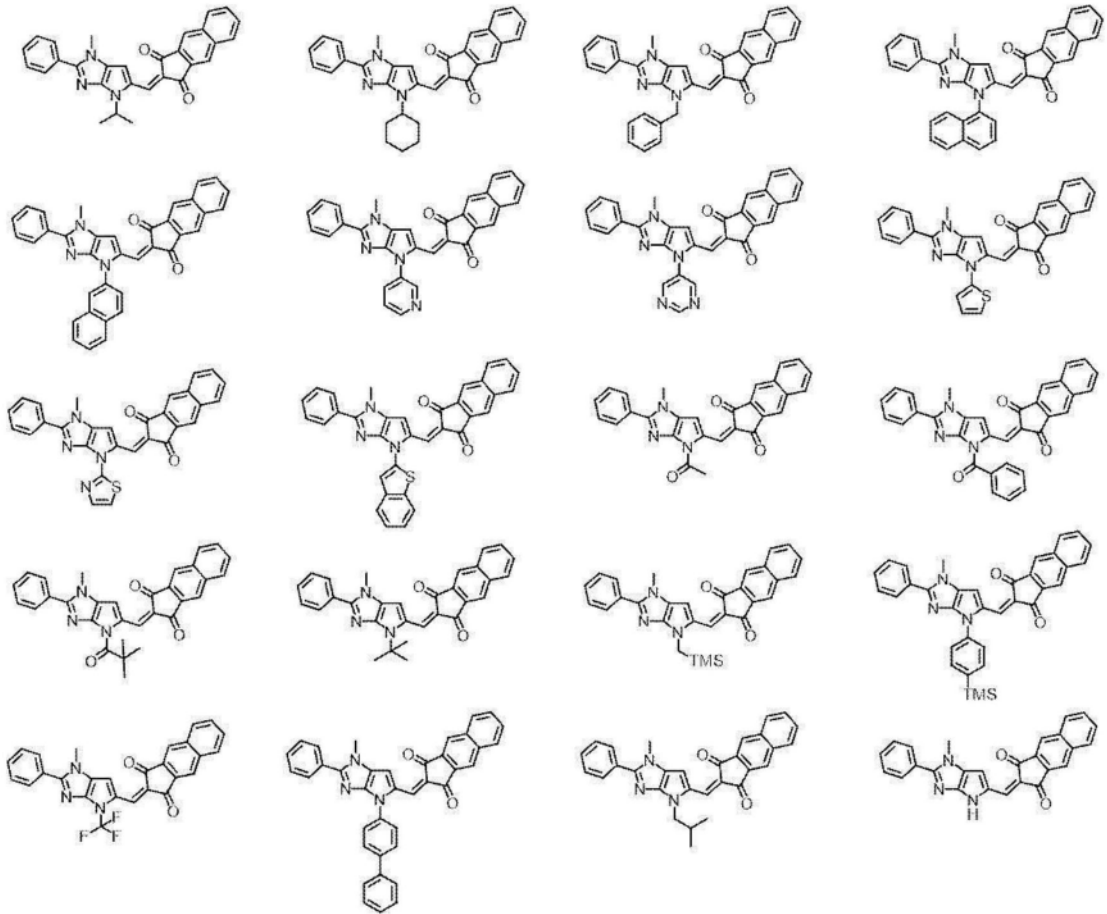
[0250] [化学式23]

[0251]



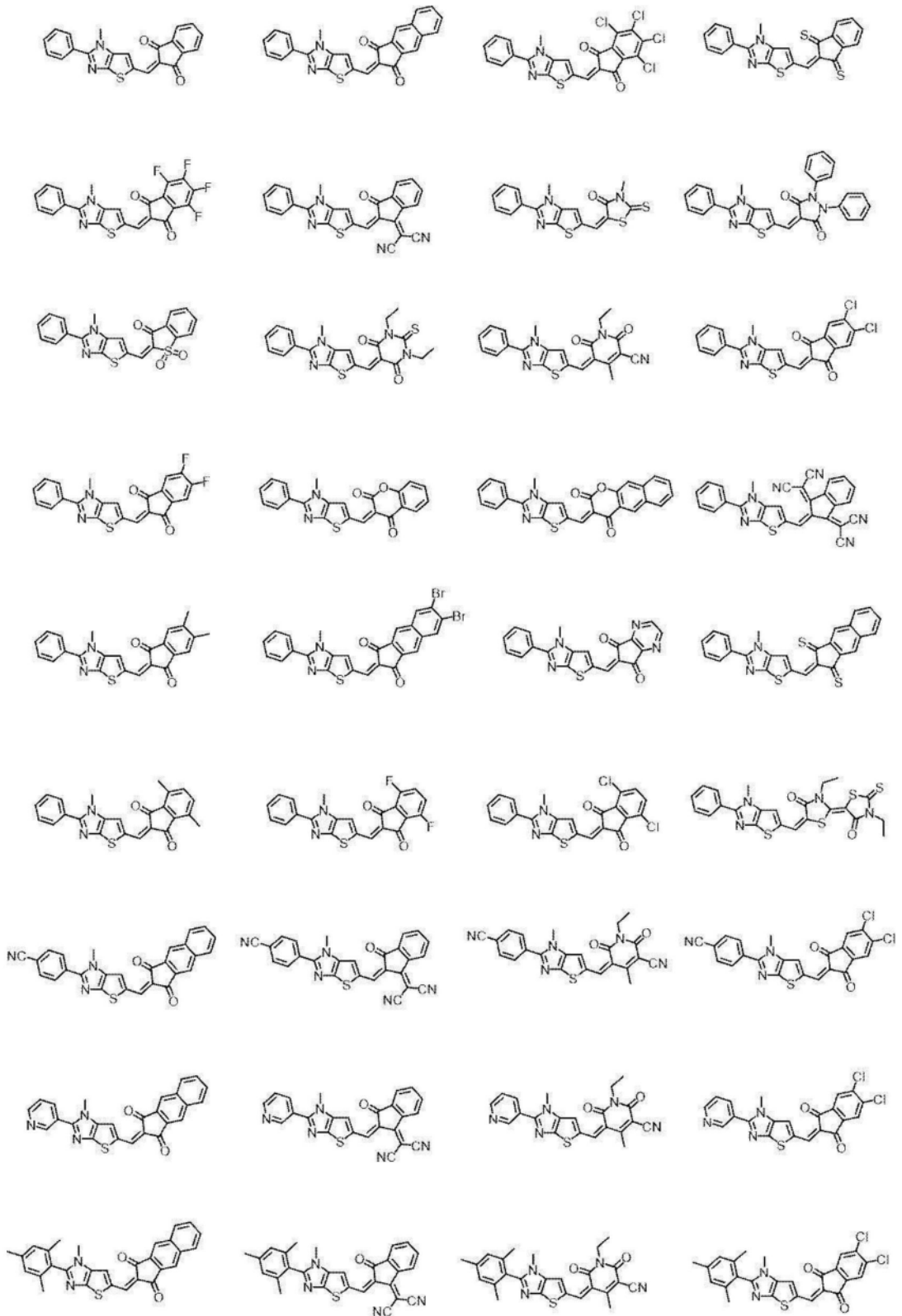
[0252] [化学式24]

[0253]



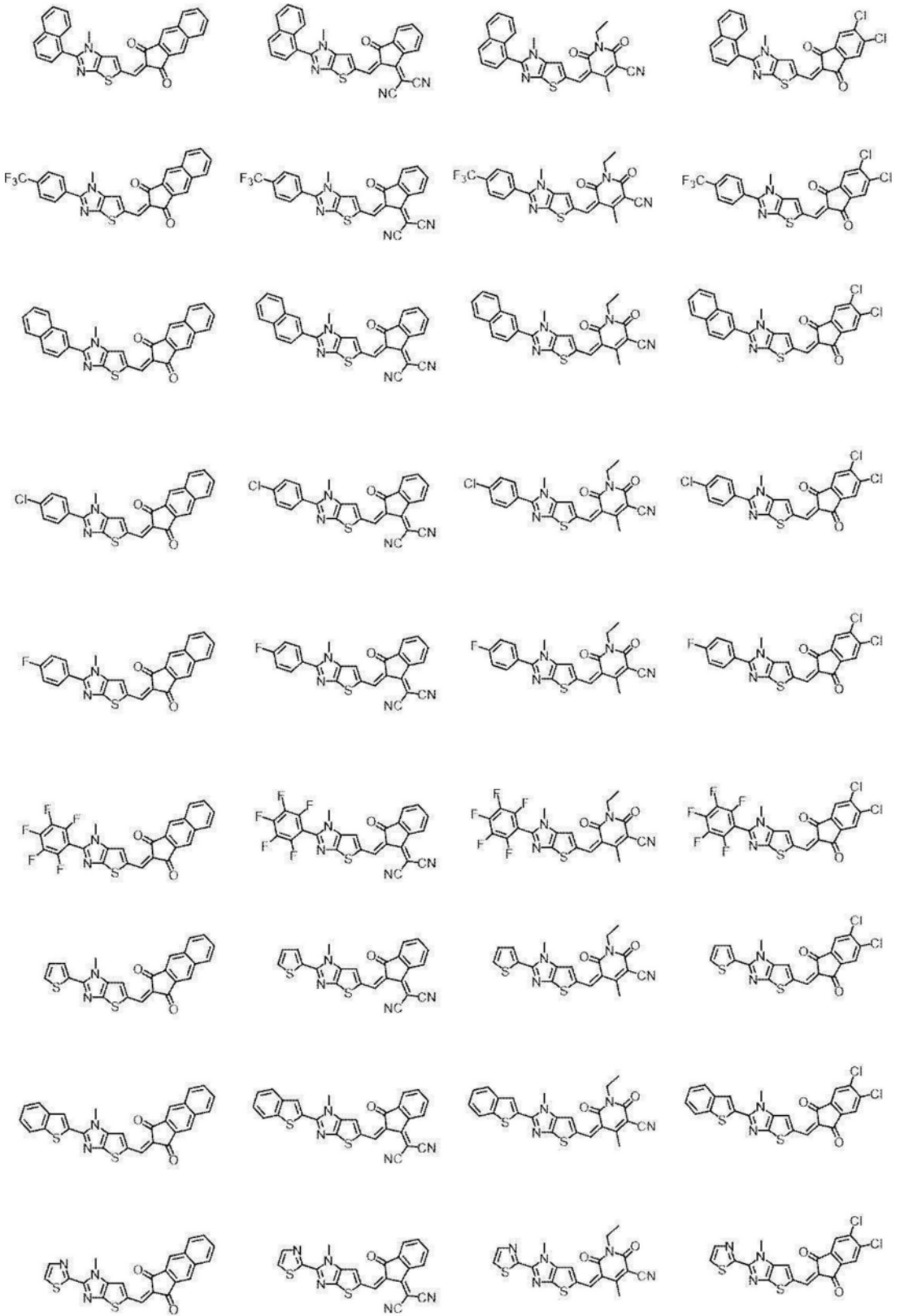
[0254] [化学式25]

[0255]



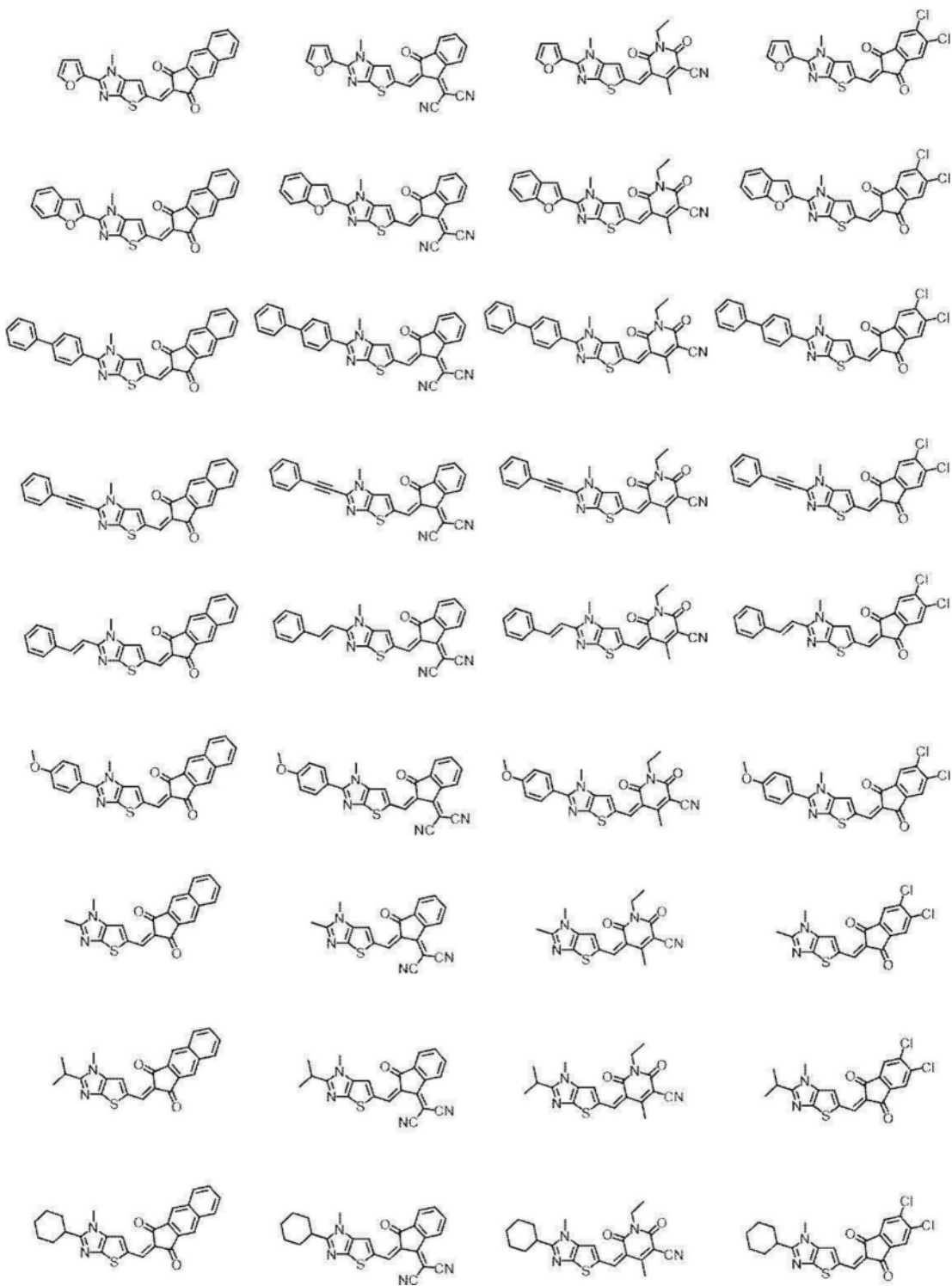
[0256] [化学式26]

[0257]



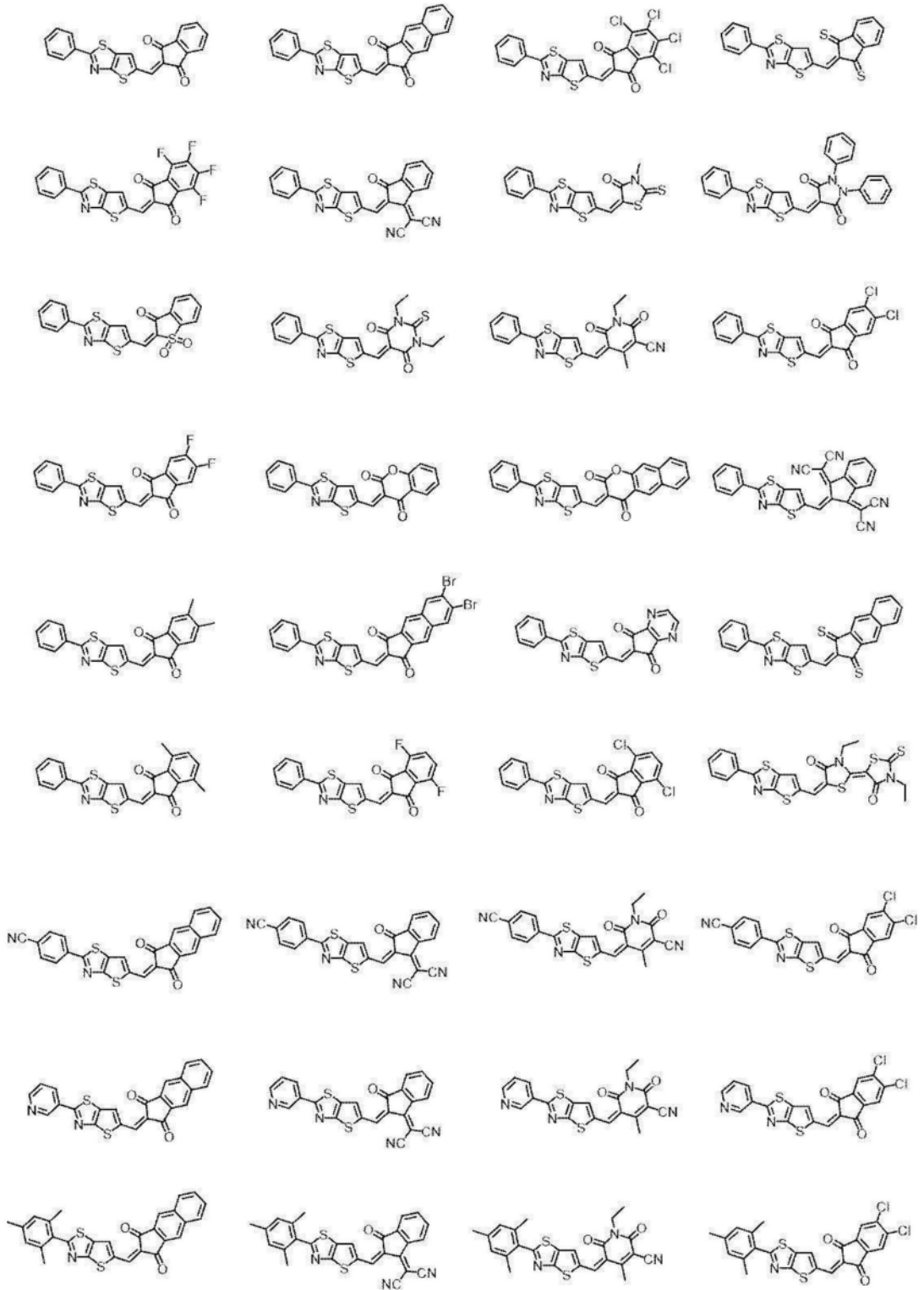
[0258] [化学式27]

[0259]

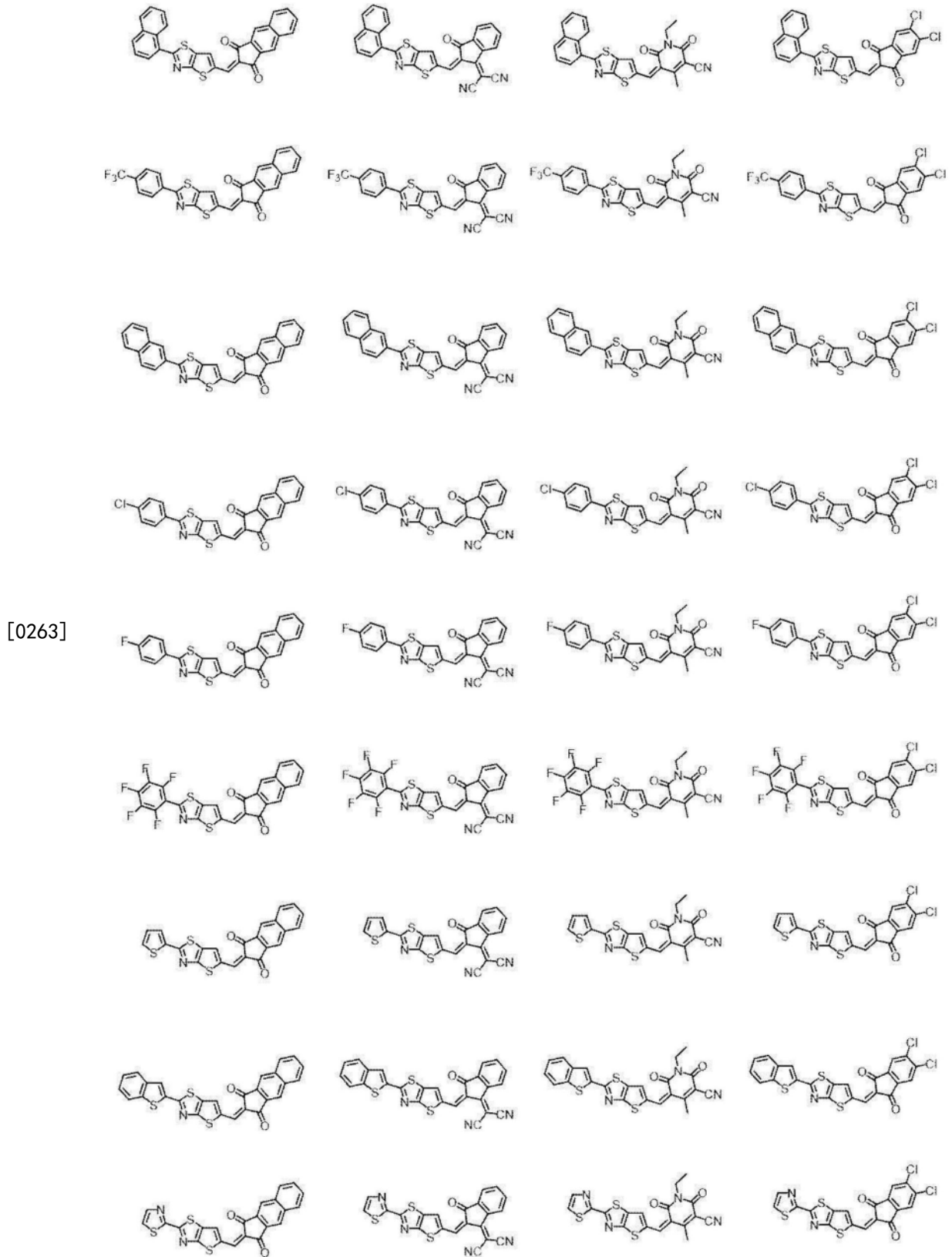


[0260] [化学式28]

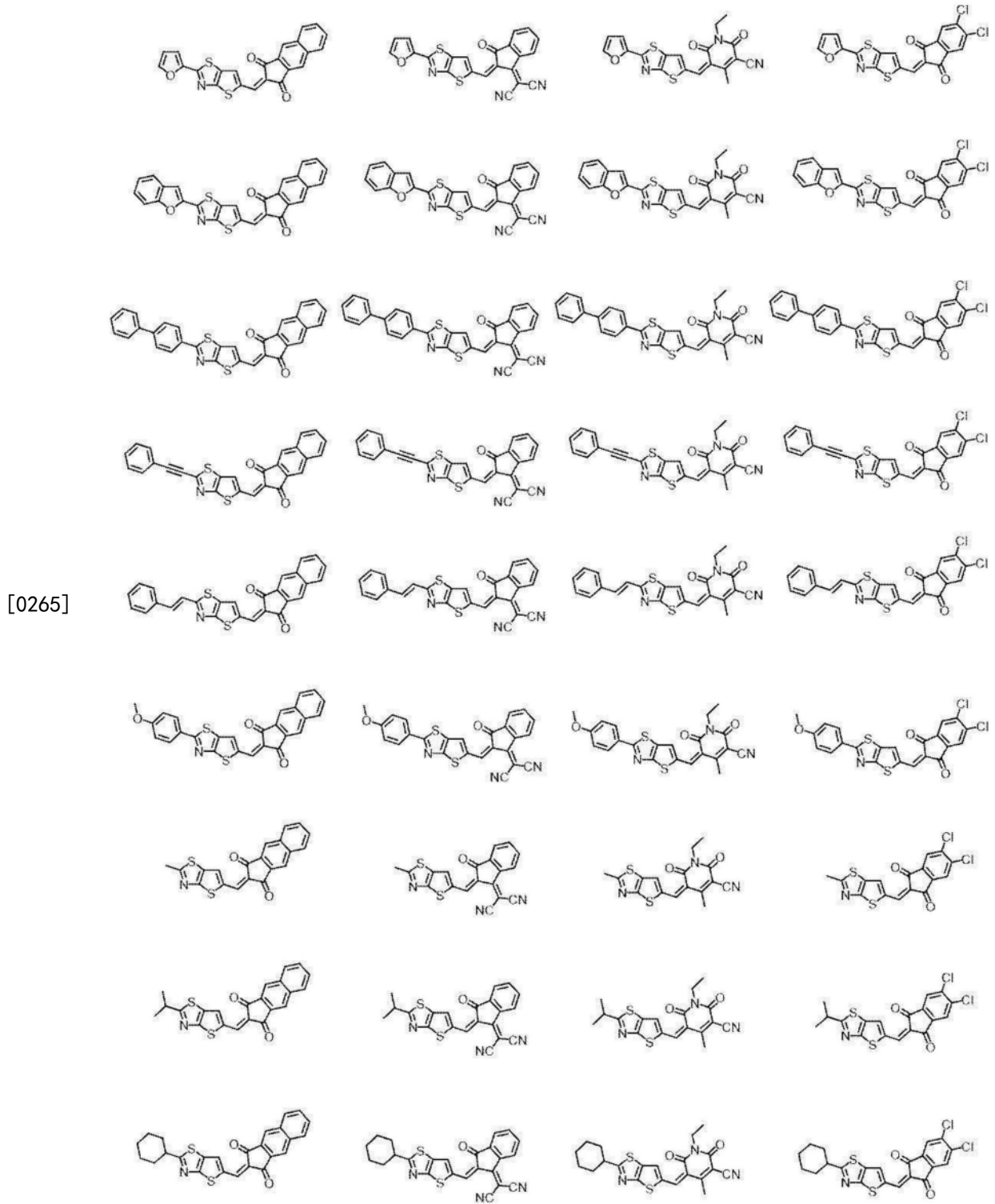
[0261]



[0262] [化学式29]

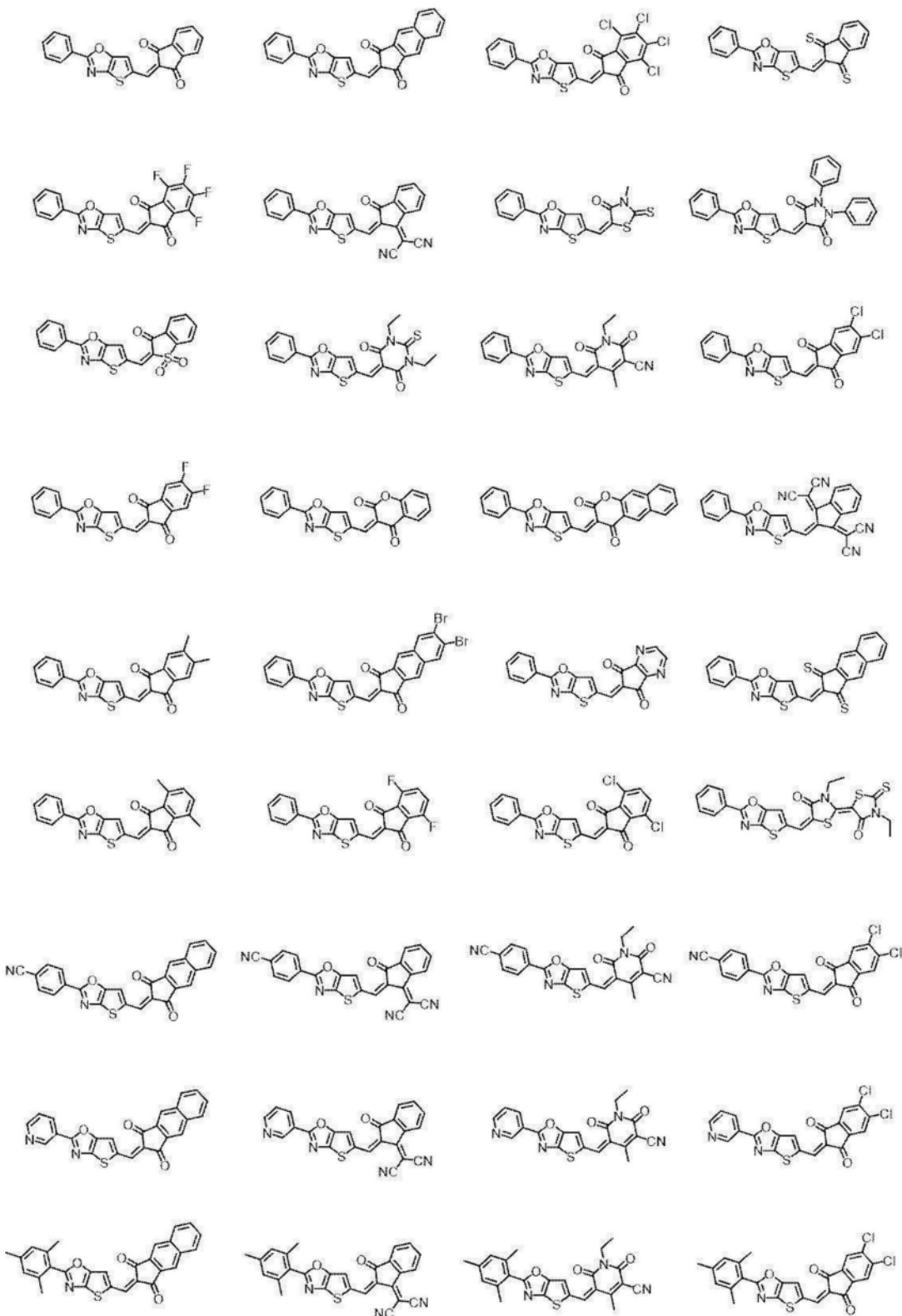


[0264] [化学式30]



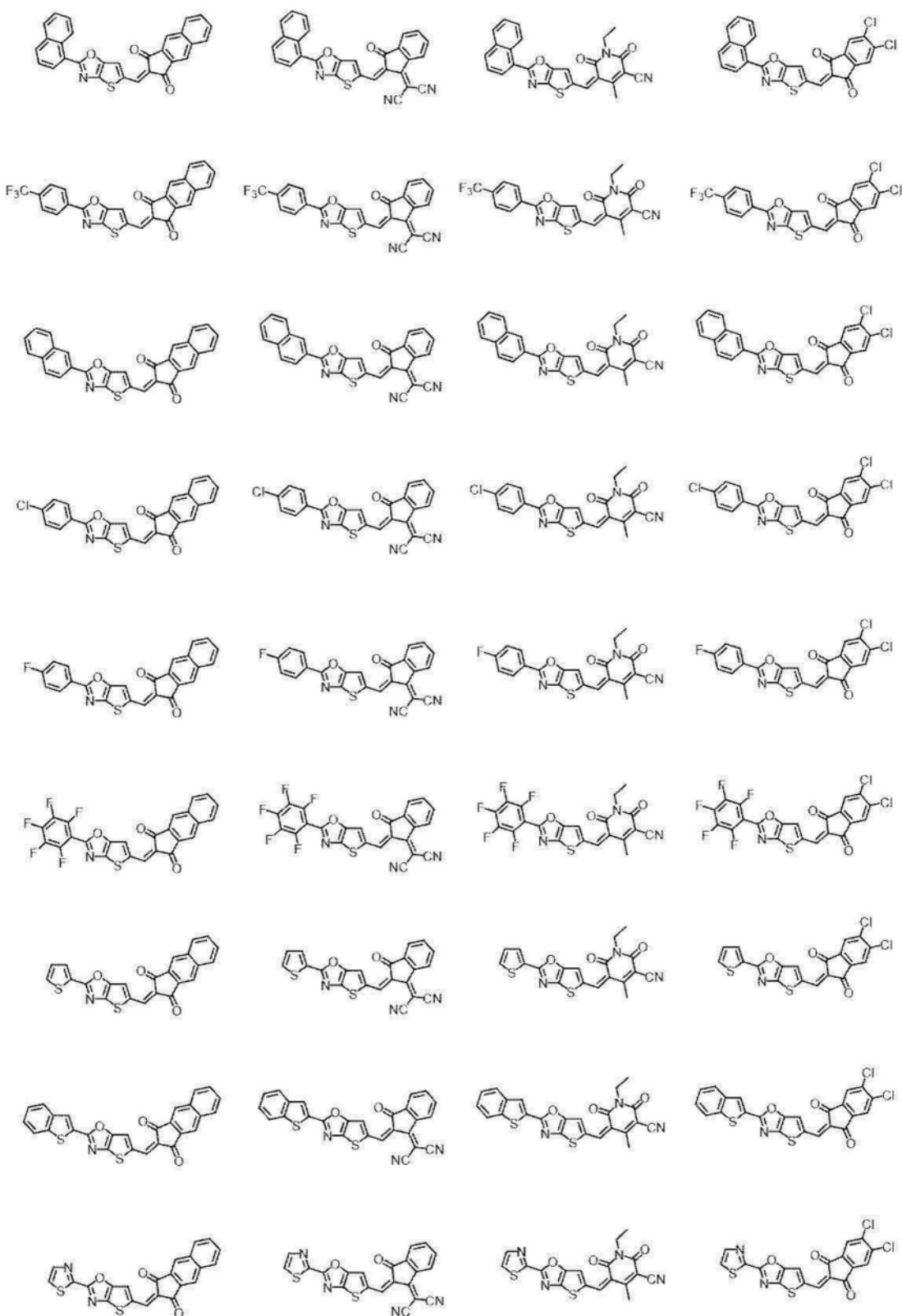
[化学式31]

[0267]



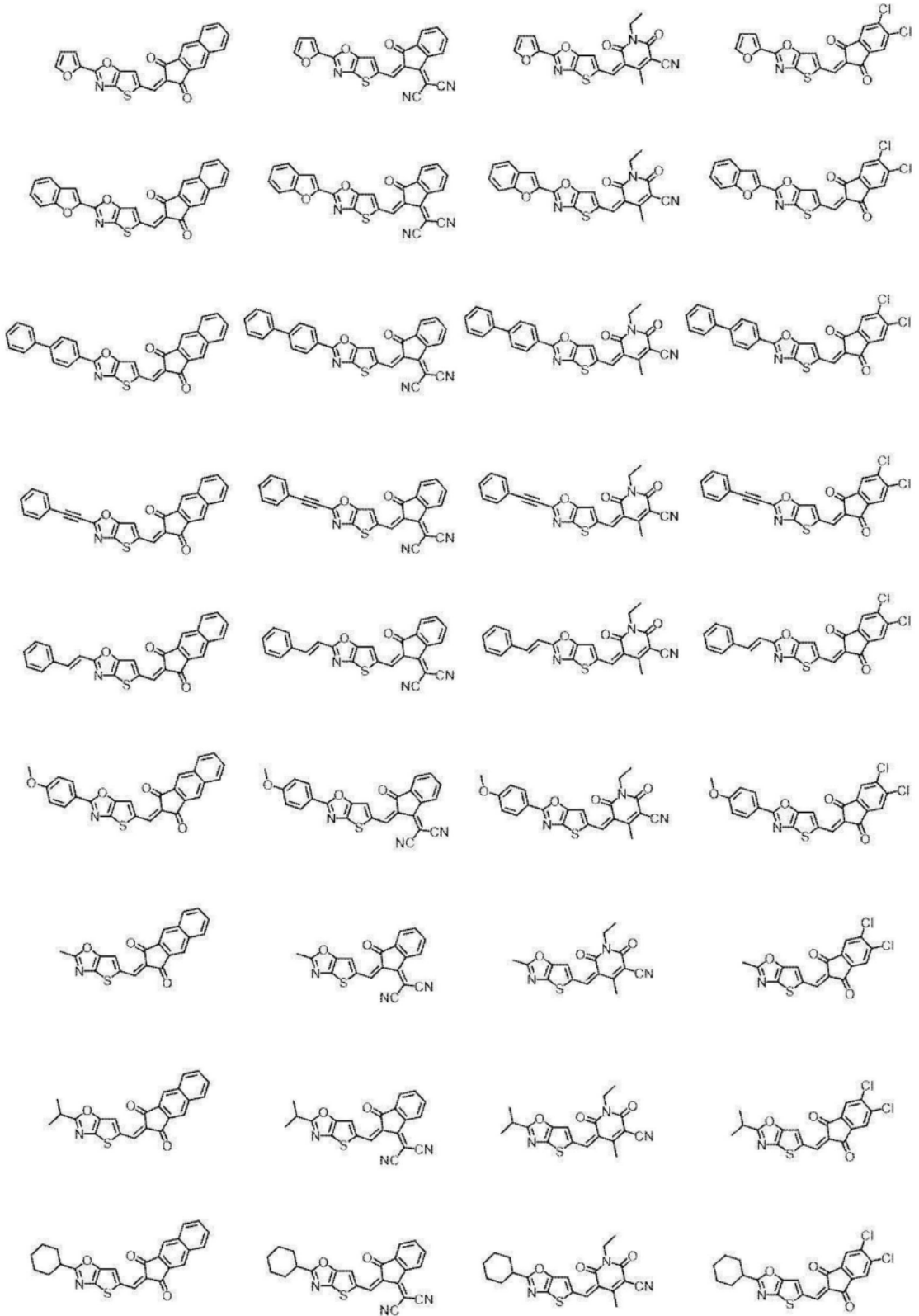
[0268] [化学式32]

[0269]



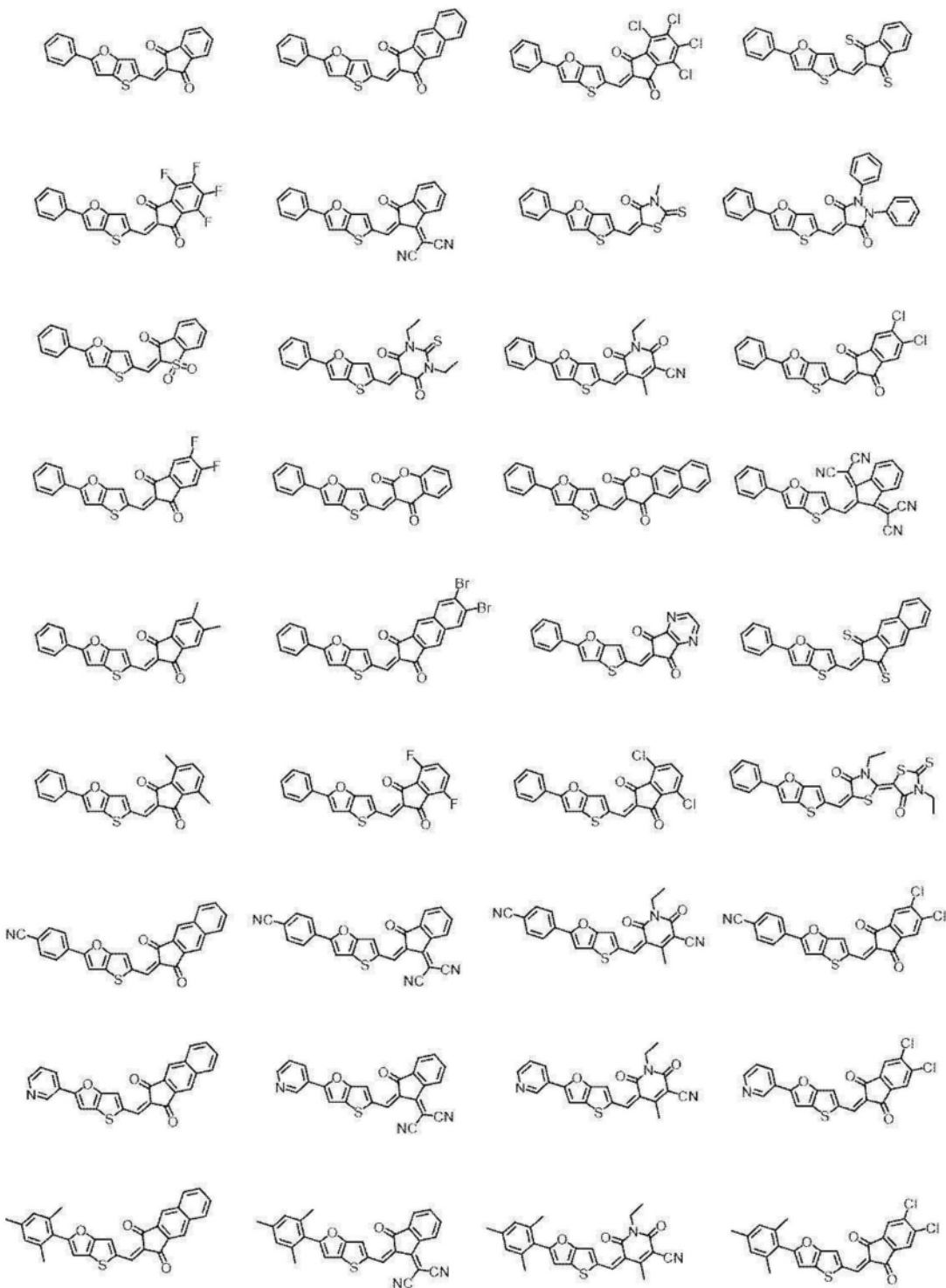
[0270] [化学式33]

[0271]

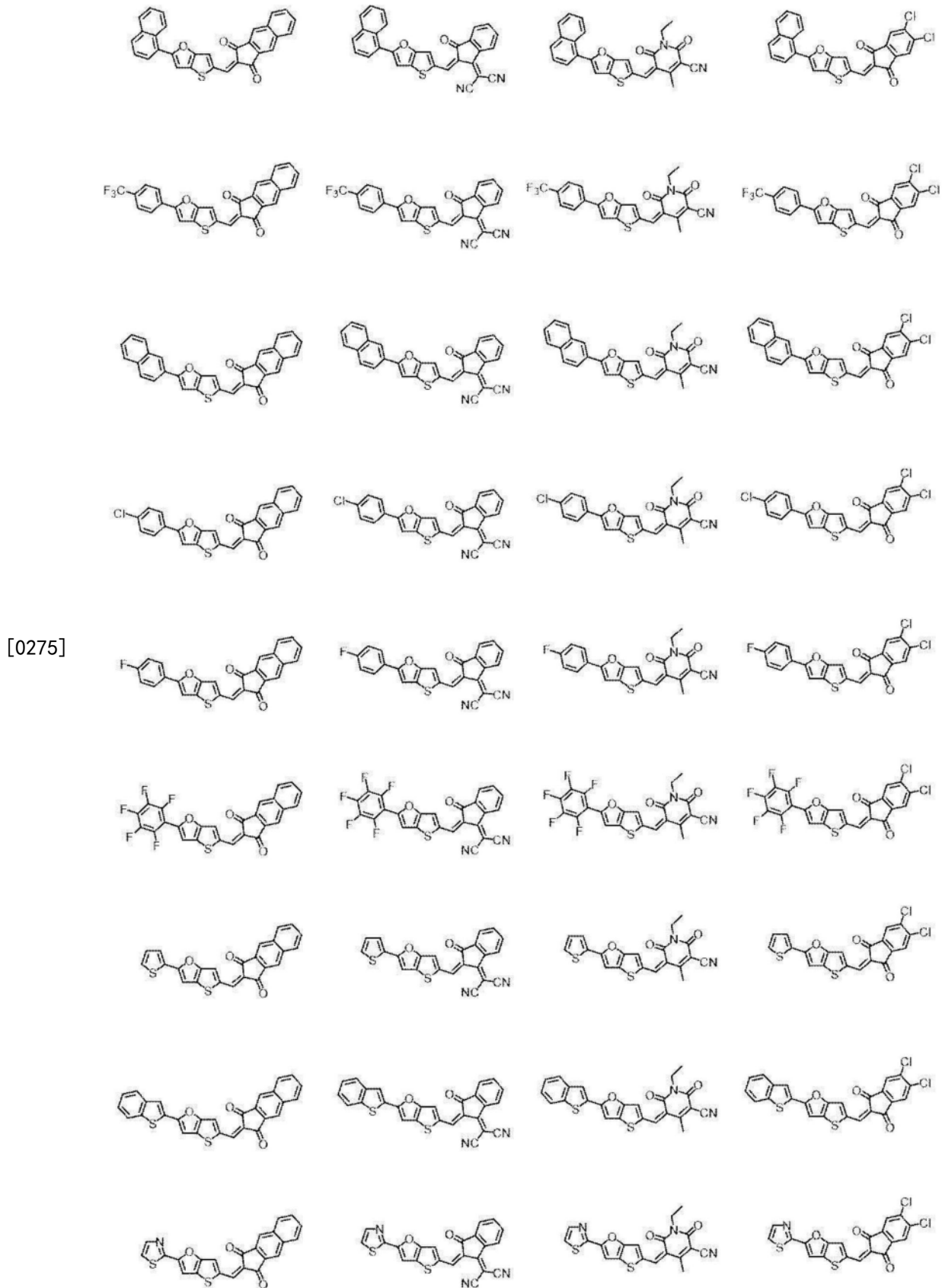


[0272] [化学式34]

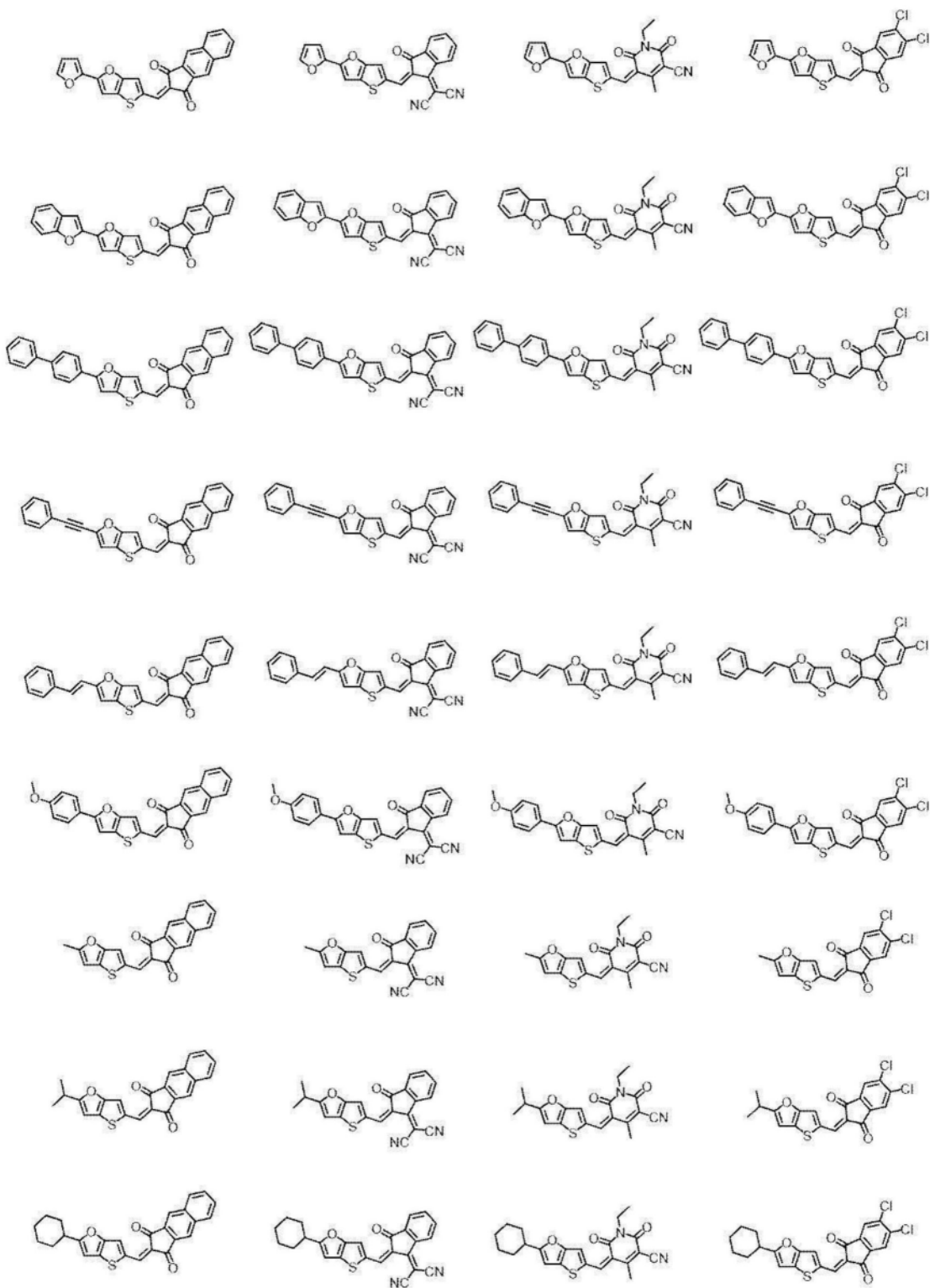
[0273]



[0274] [化学式35]

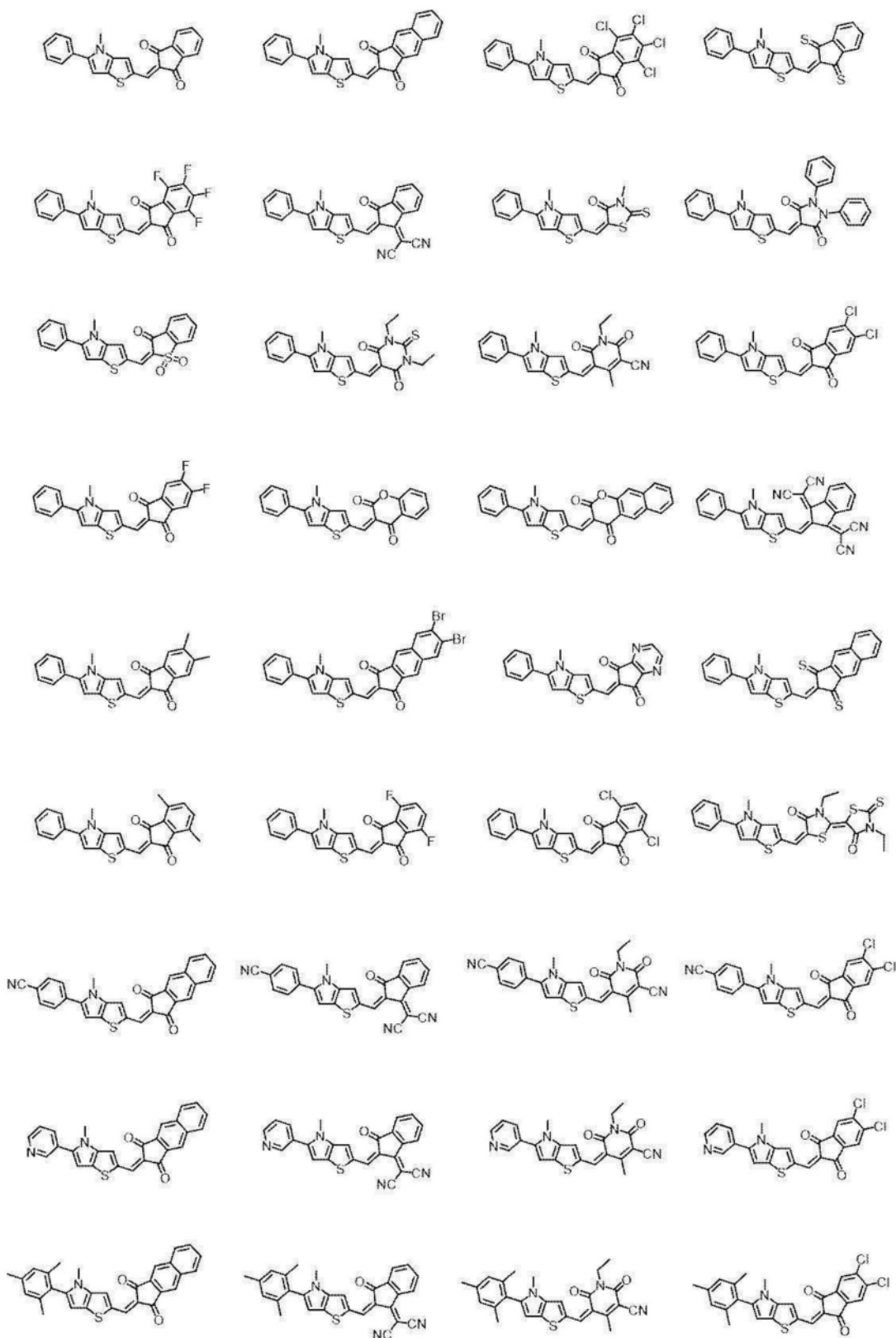


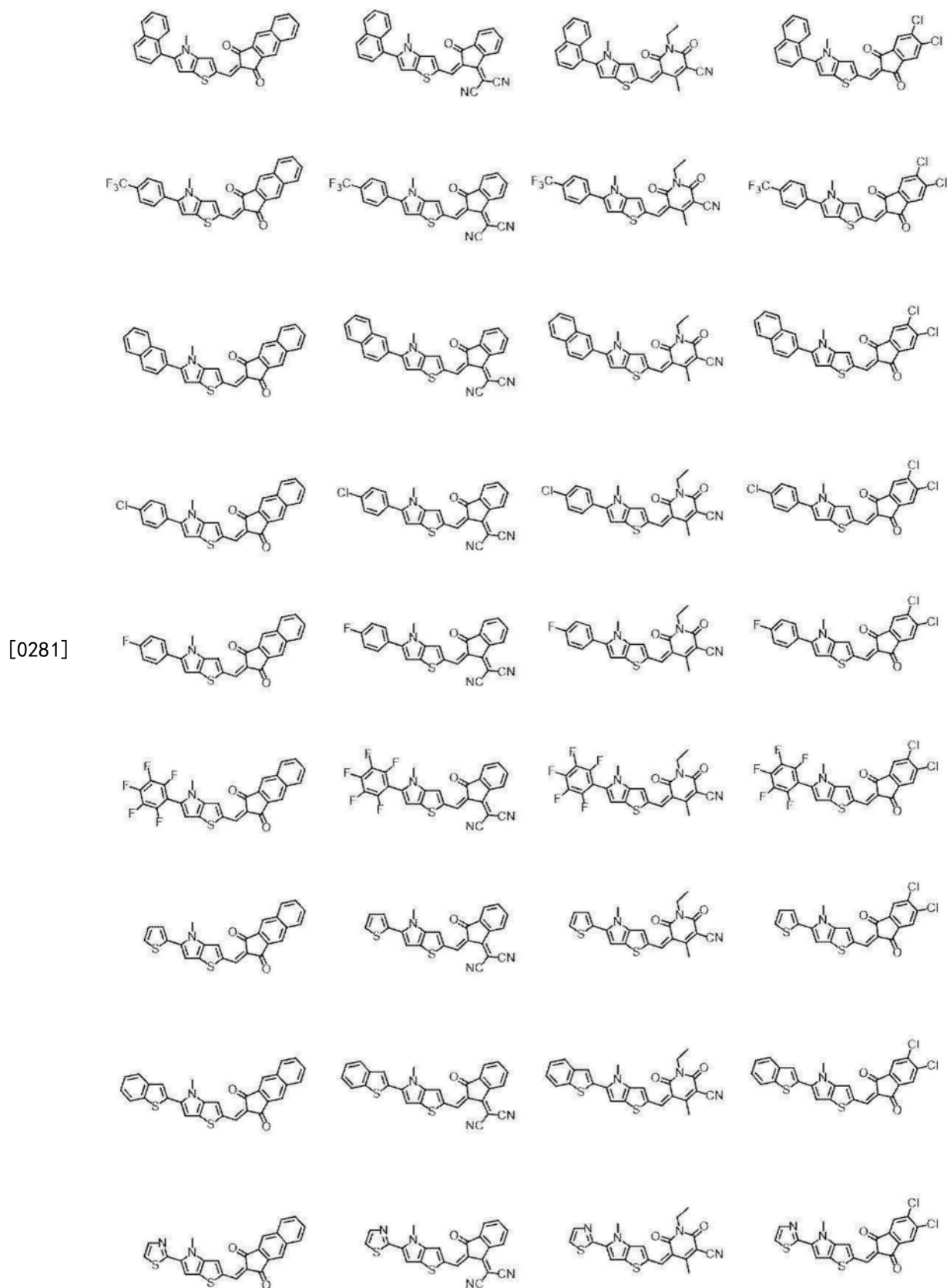
[0276] [化学式36]

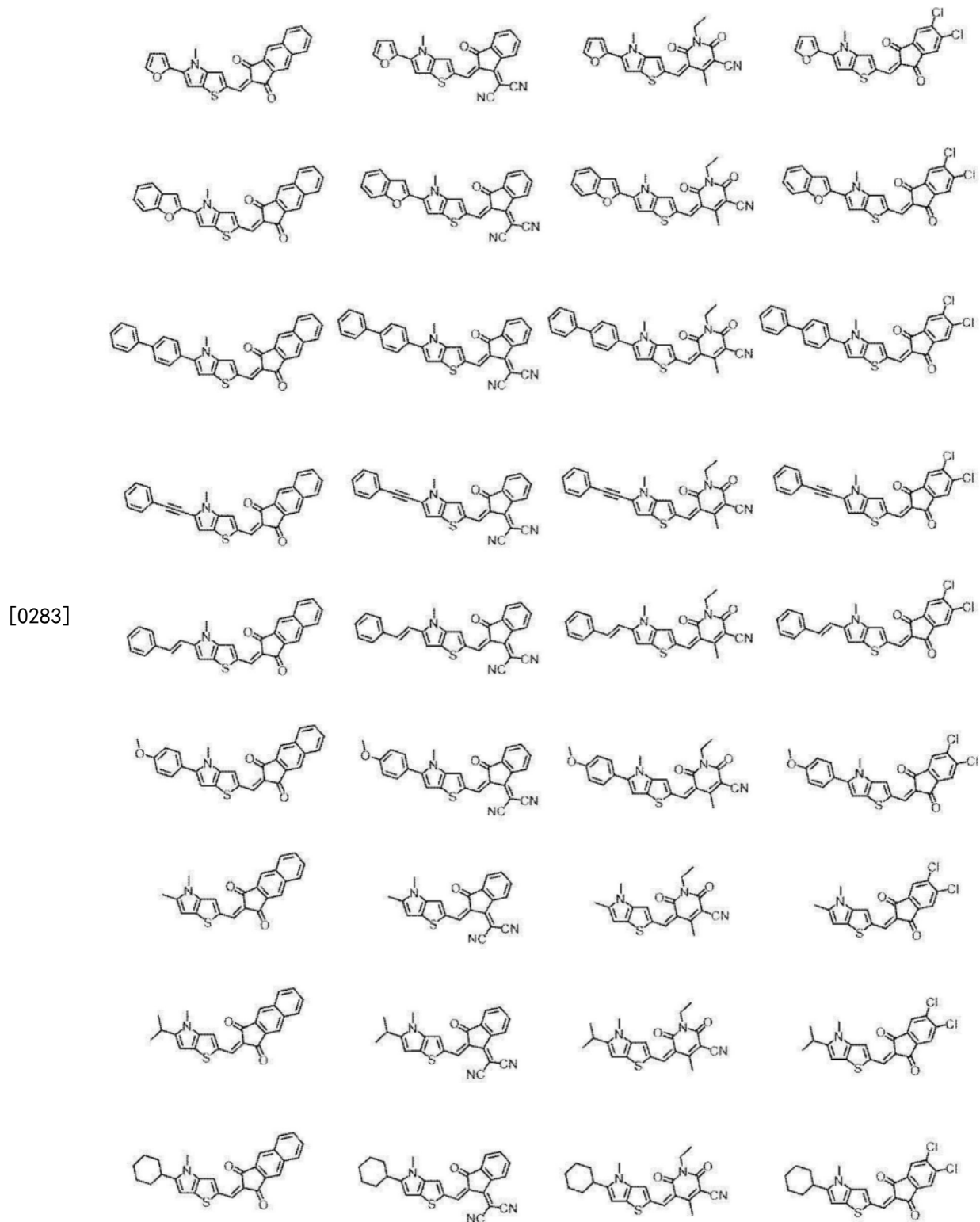


[化学式37]

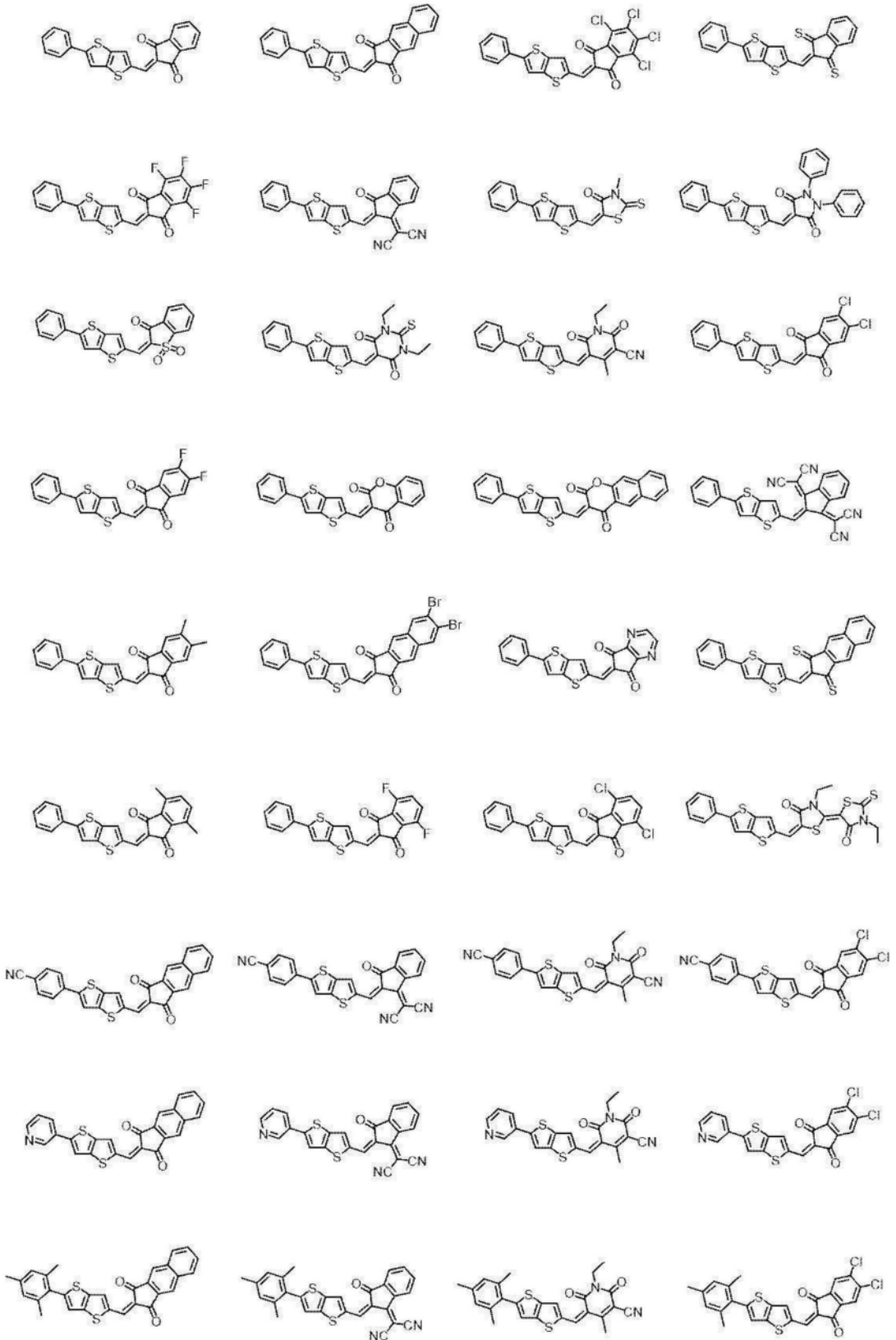
[0279]





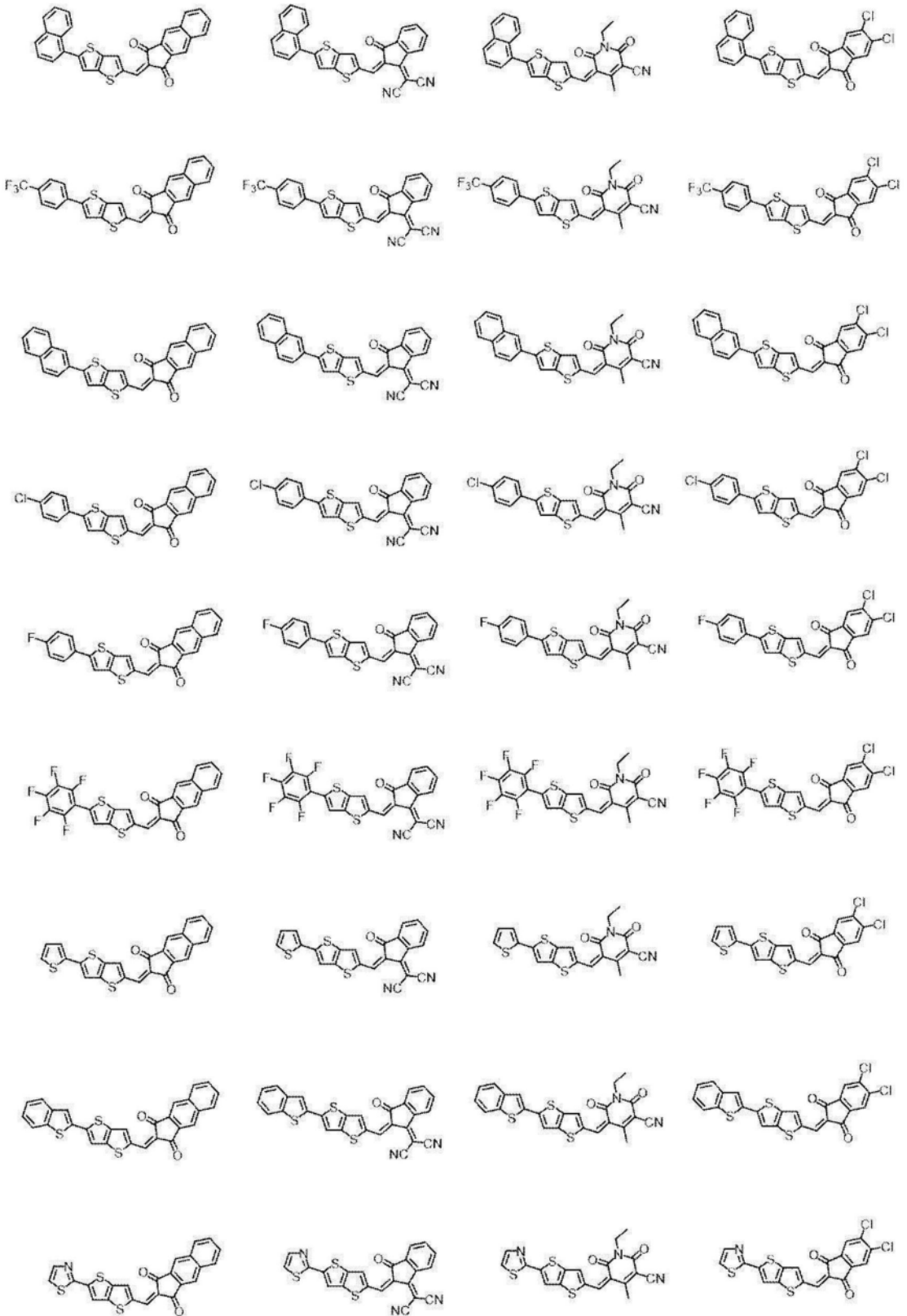


[0285]



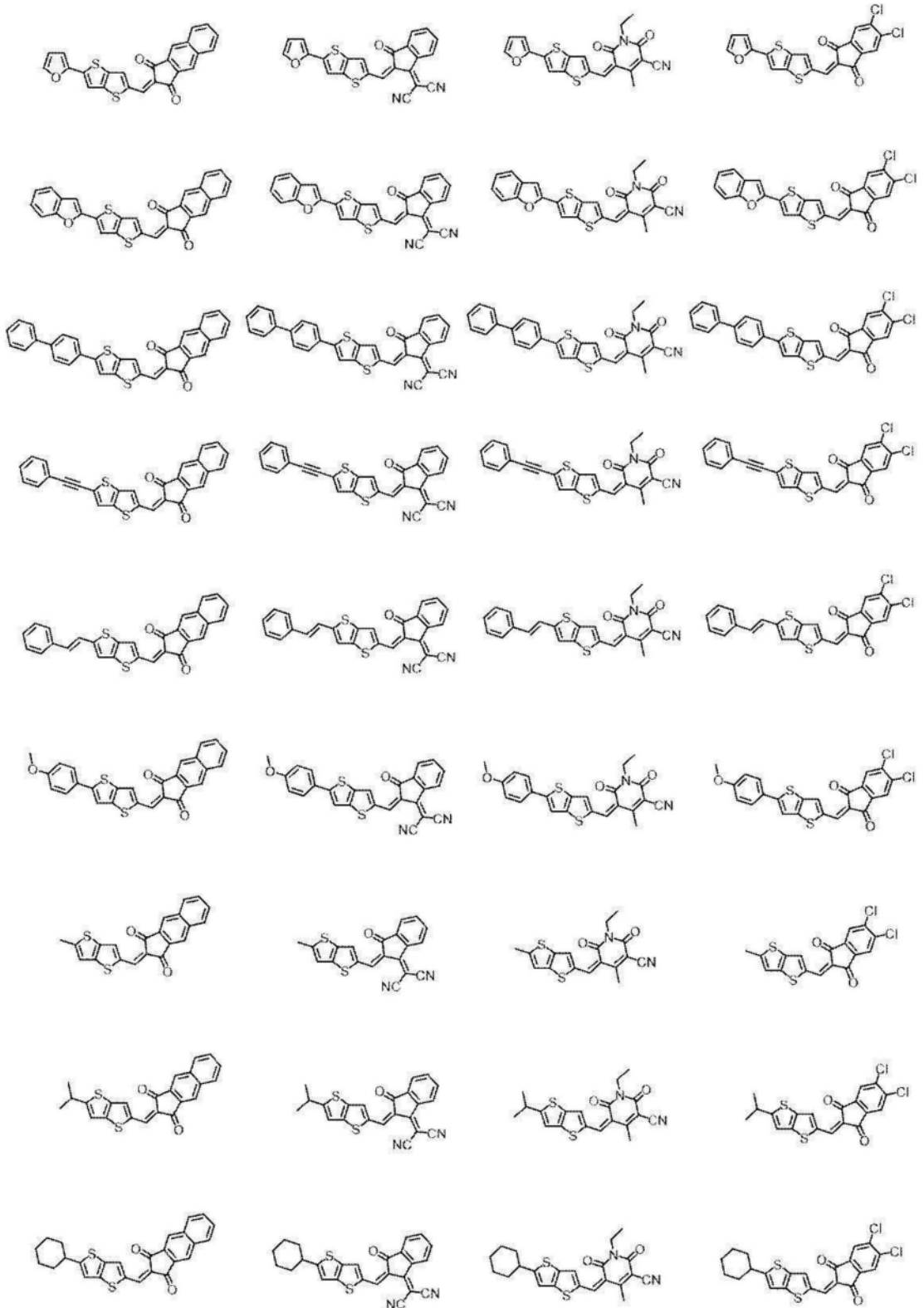
[0286] [化学式41]

[0287]



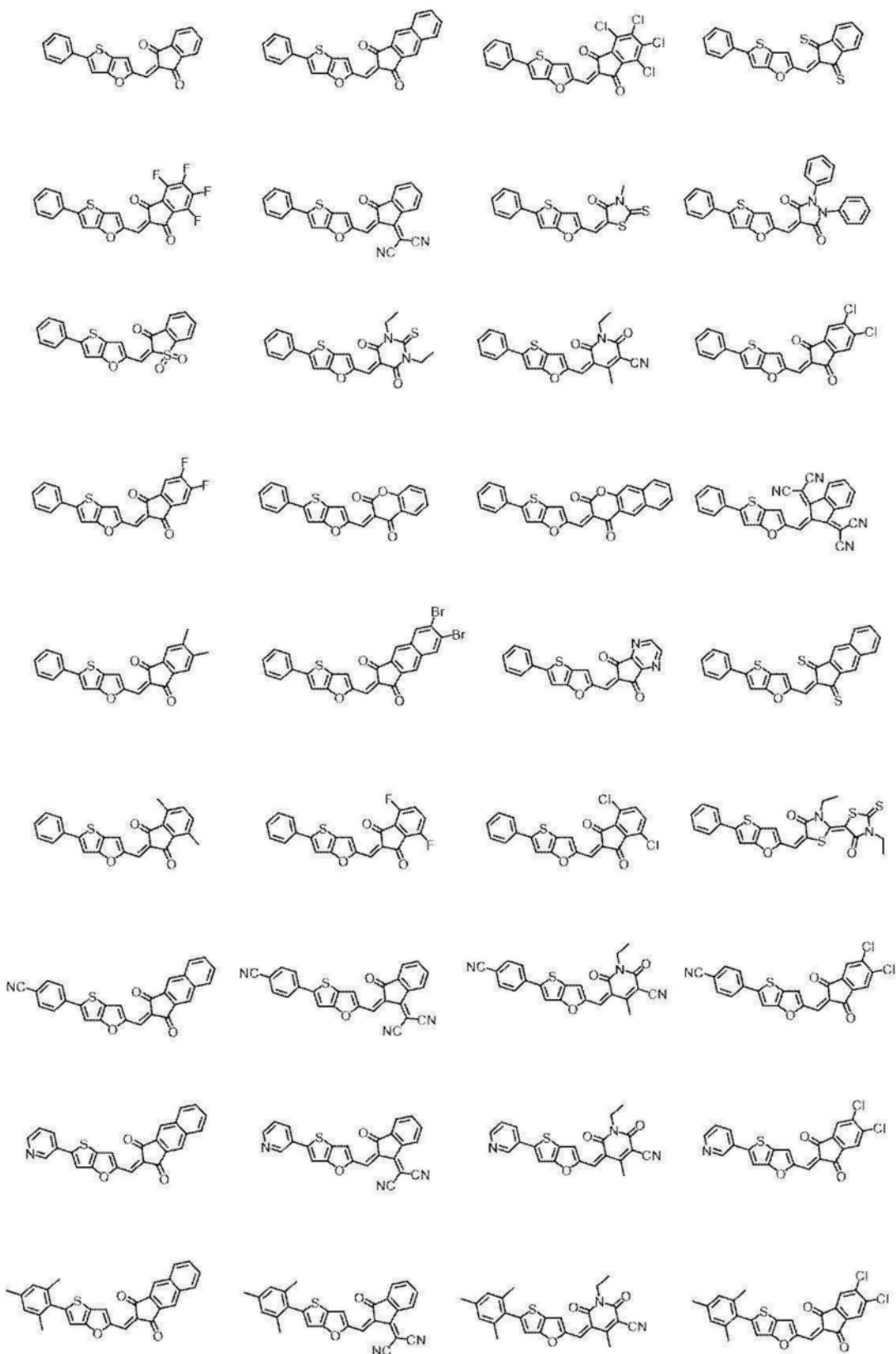
[0288] [化学式42]

[0289]



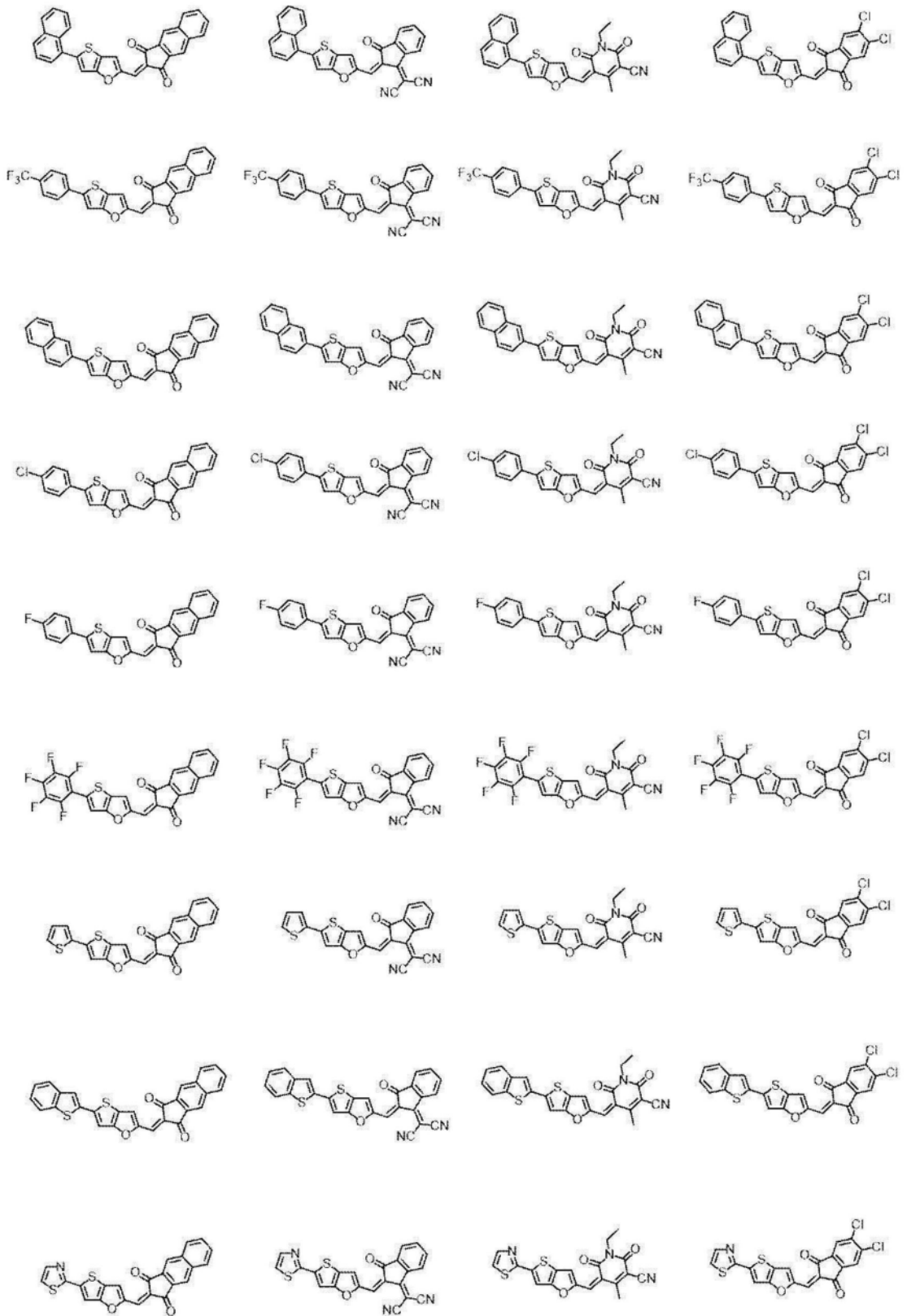
[0290] [化学式43]

[0291]

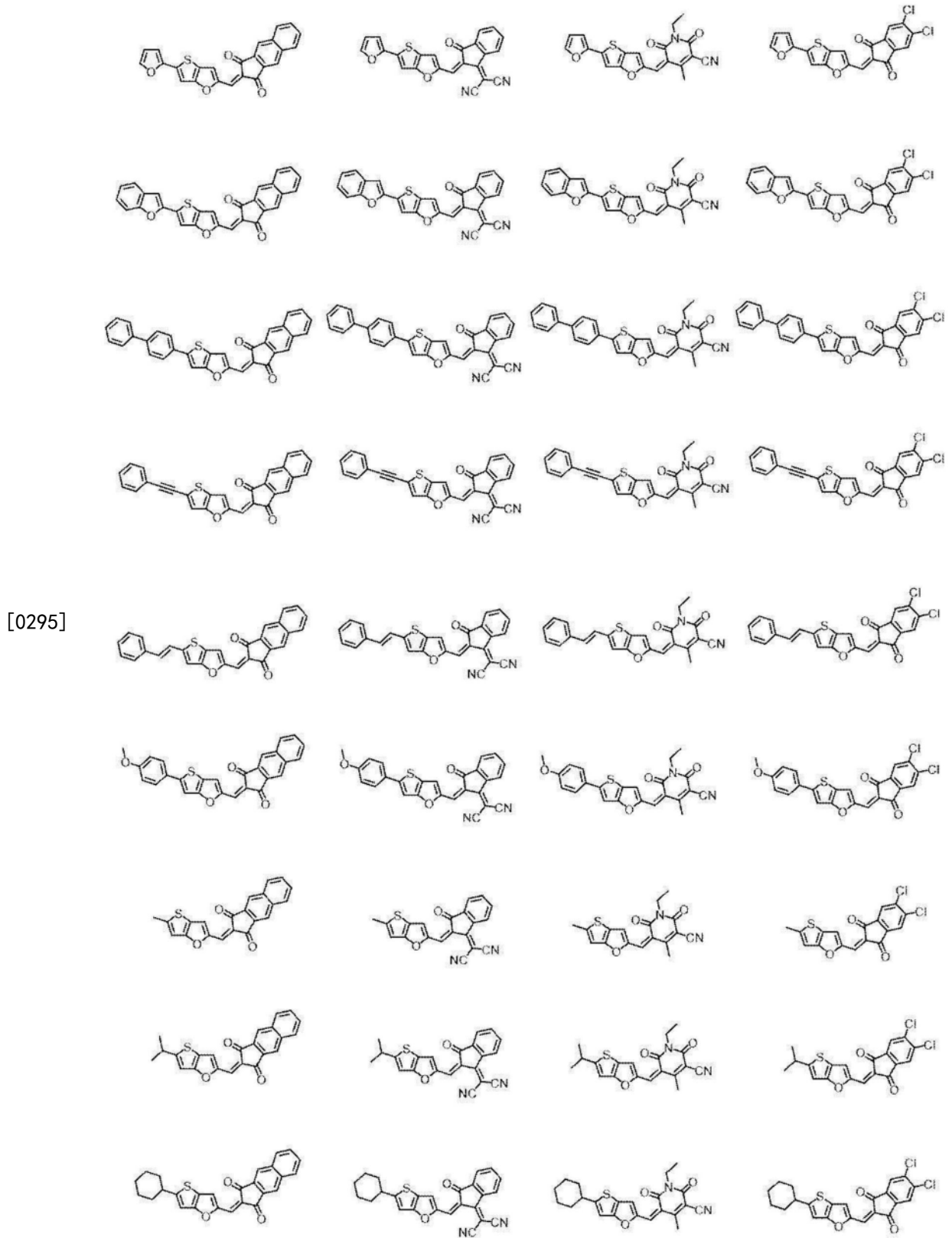


[0292] [化学式44]

[0293]

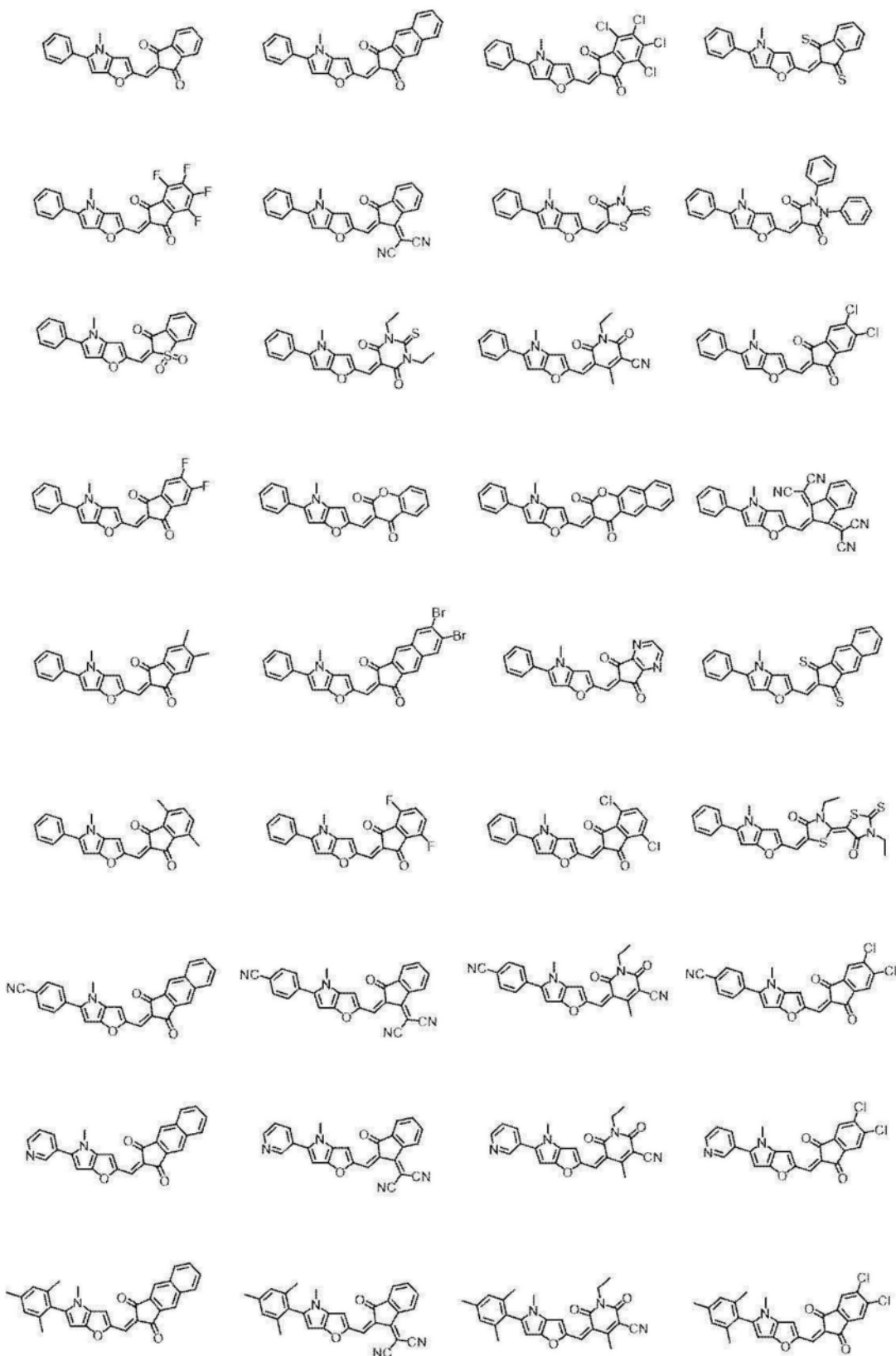


[0294] [化学式45]



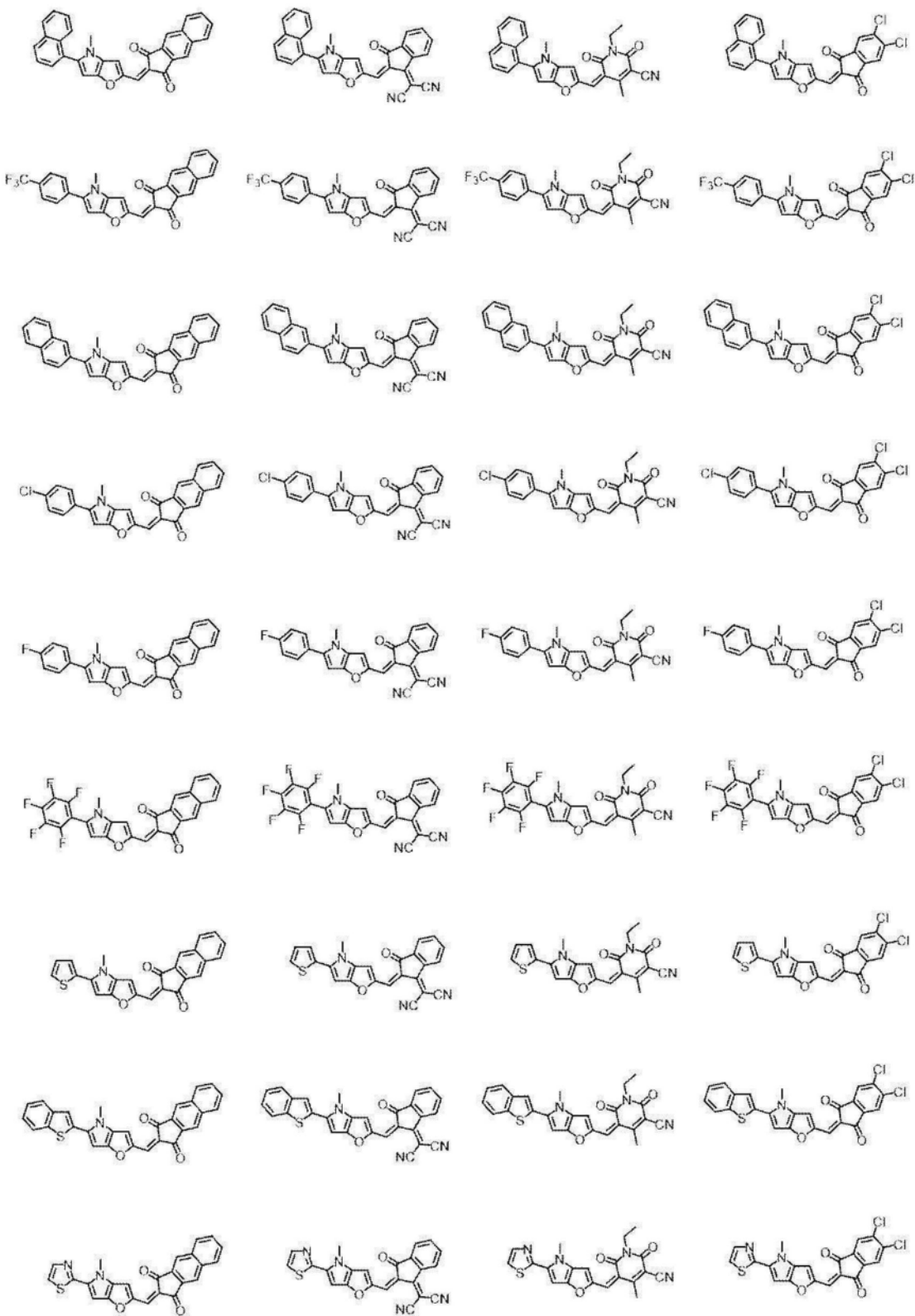
[0296] [化学式46]

[0297]

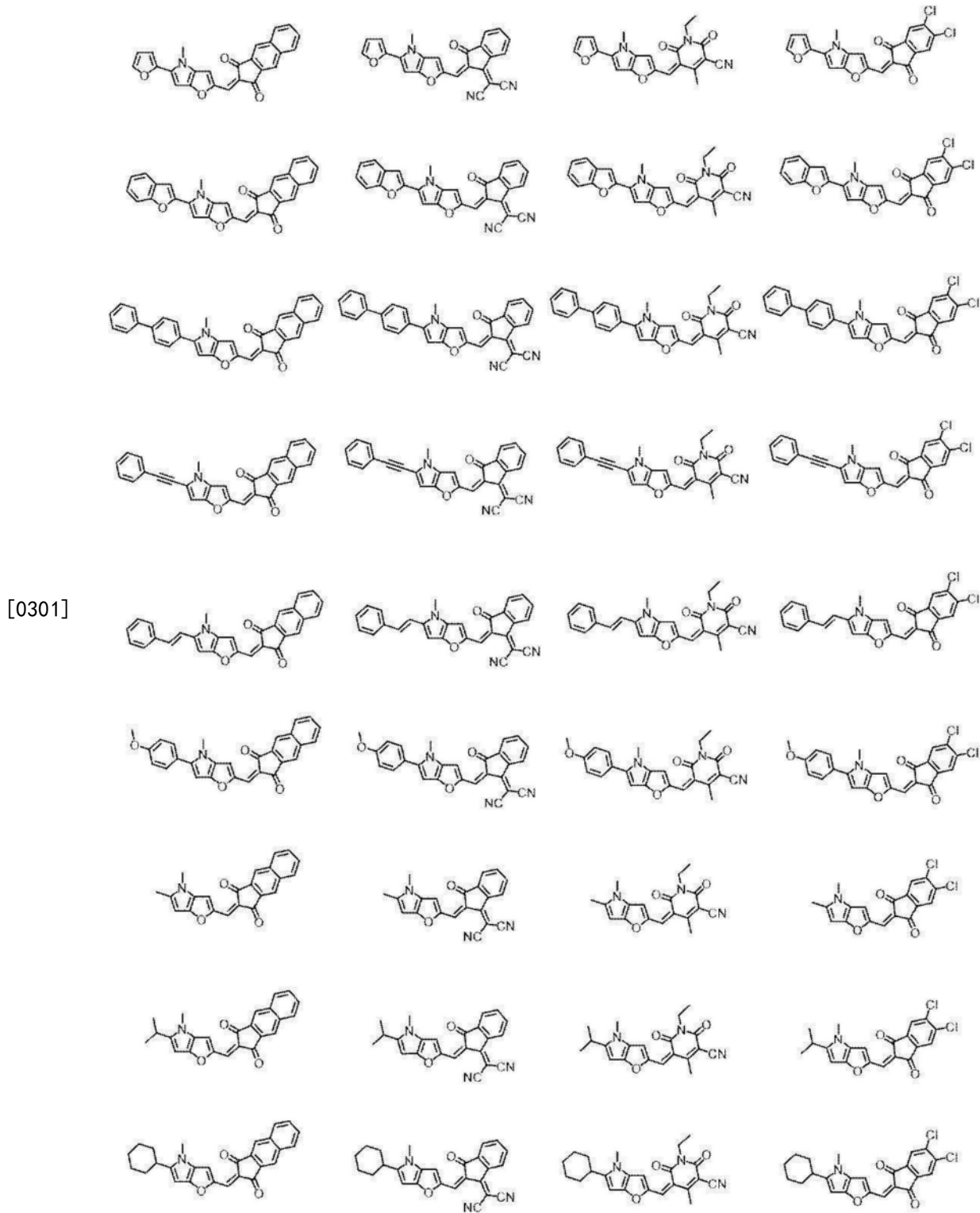


[0298] [化学式47]

[0299]

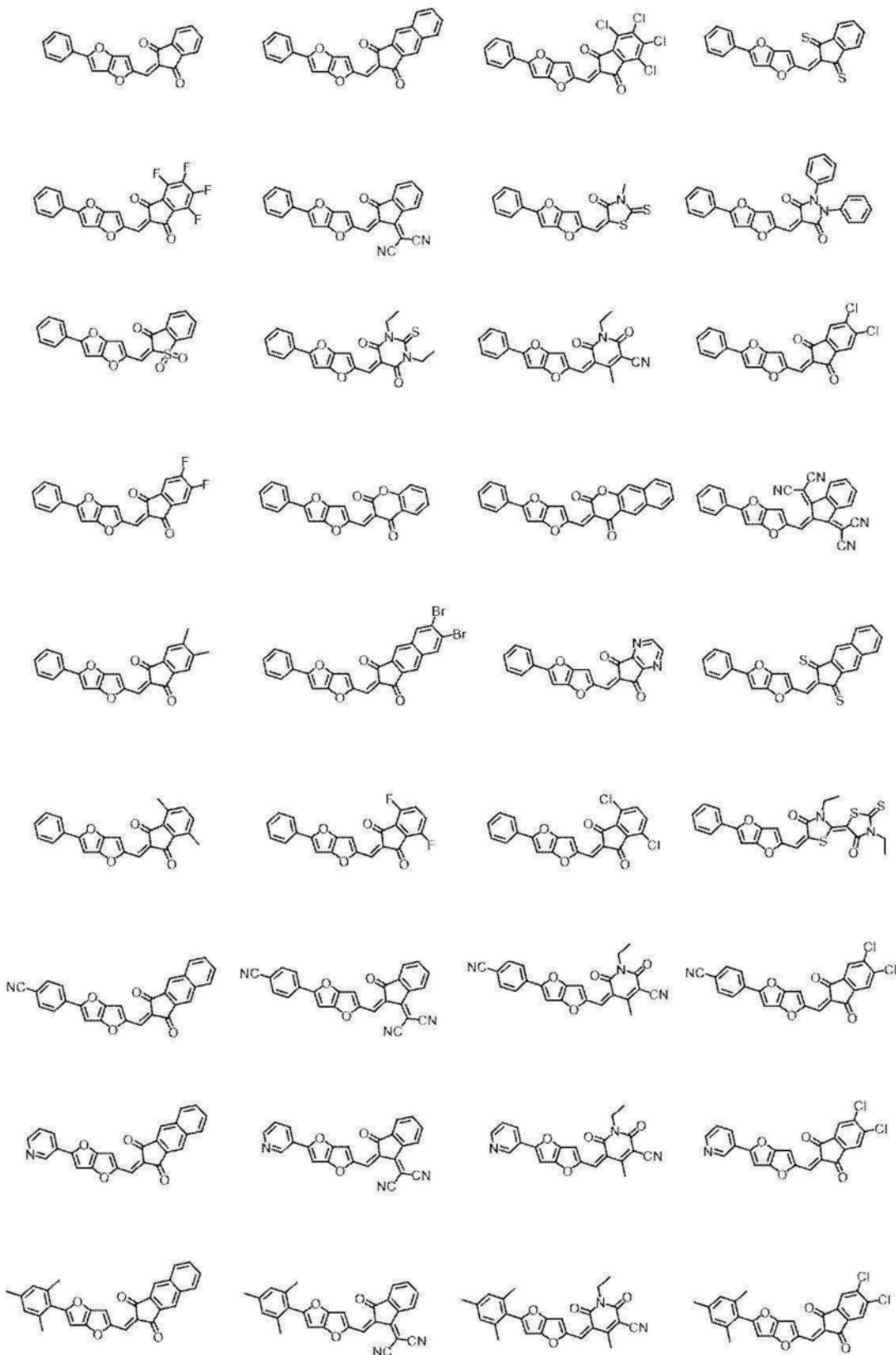


[0300] [化学式48]



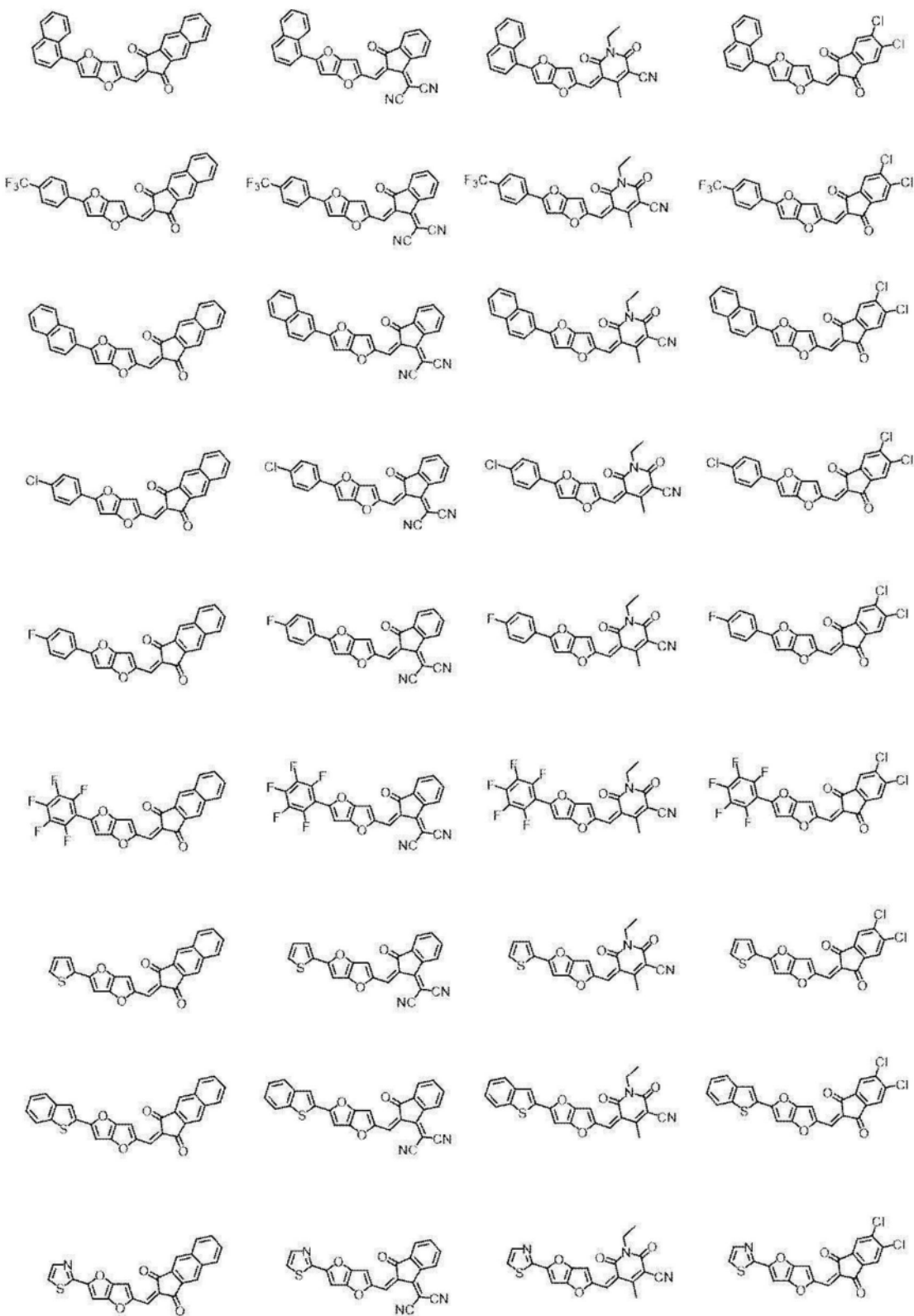
[0302] [化学式49]

[0303]



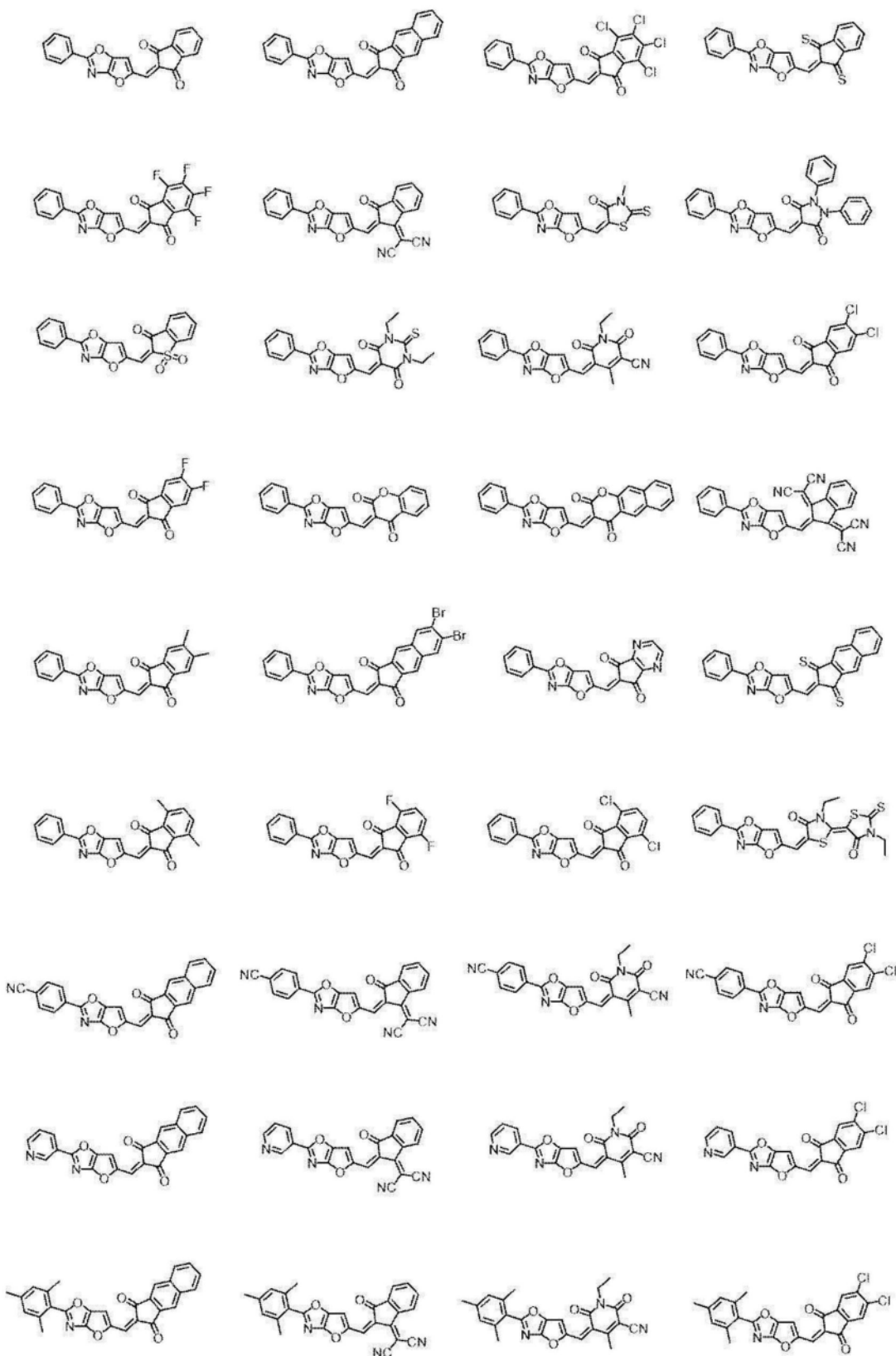
[0304] [化学式50]

[0305]

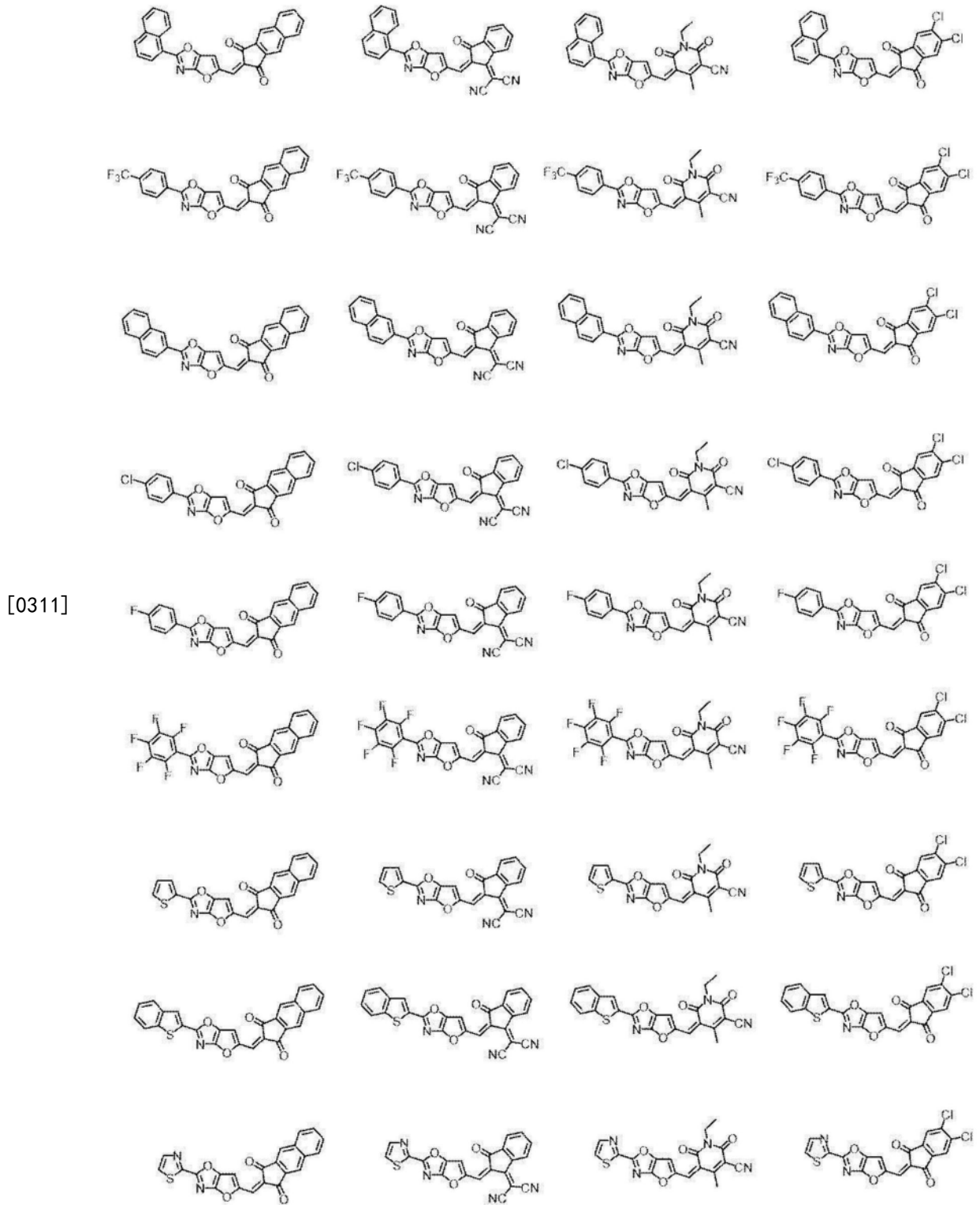


[0306] [化学式51]

[0309]

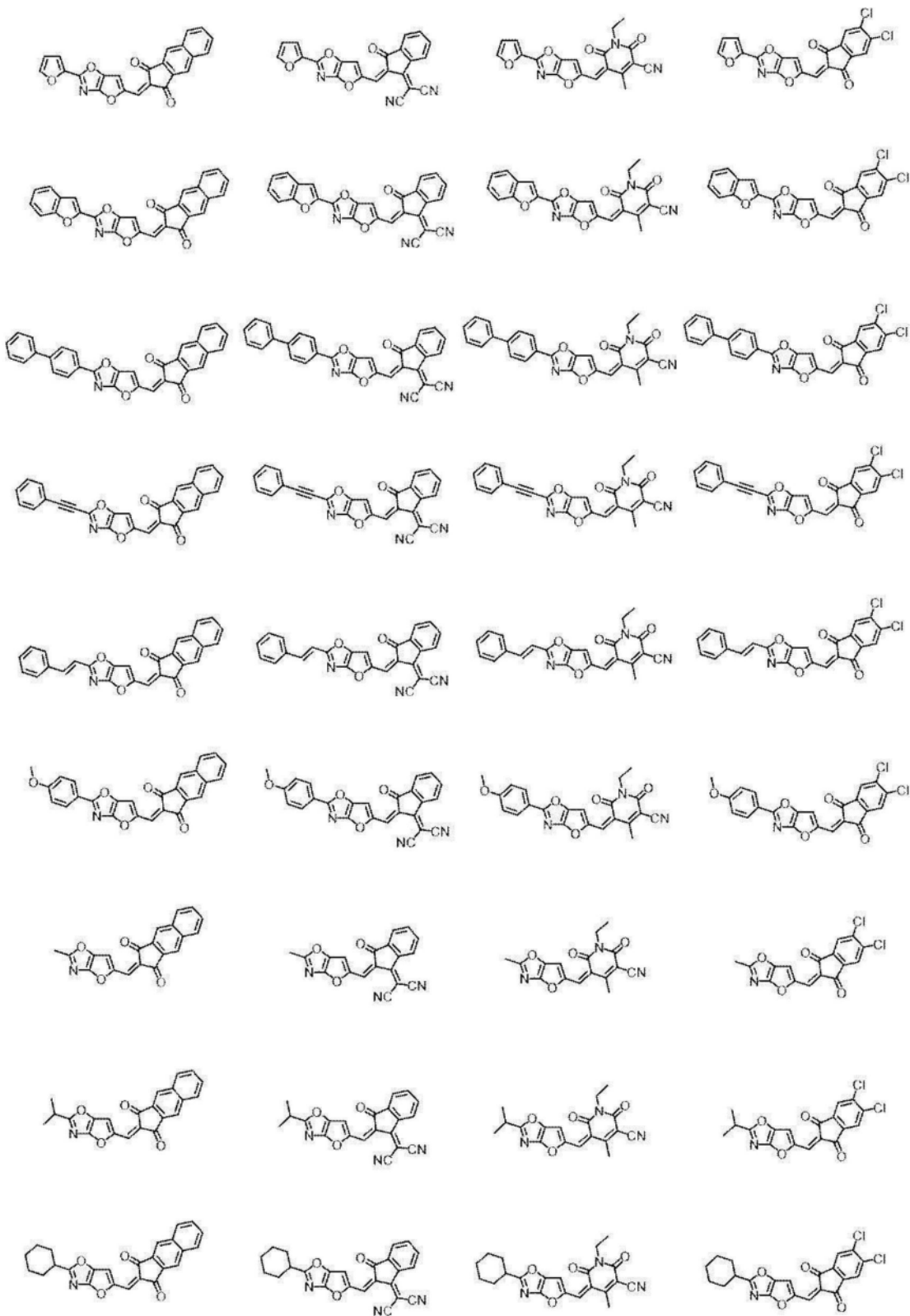


[0310] [化学式53]



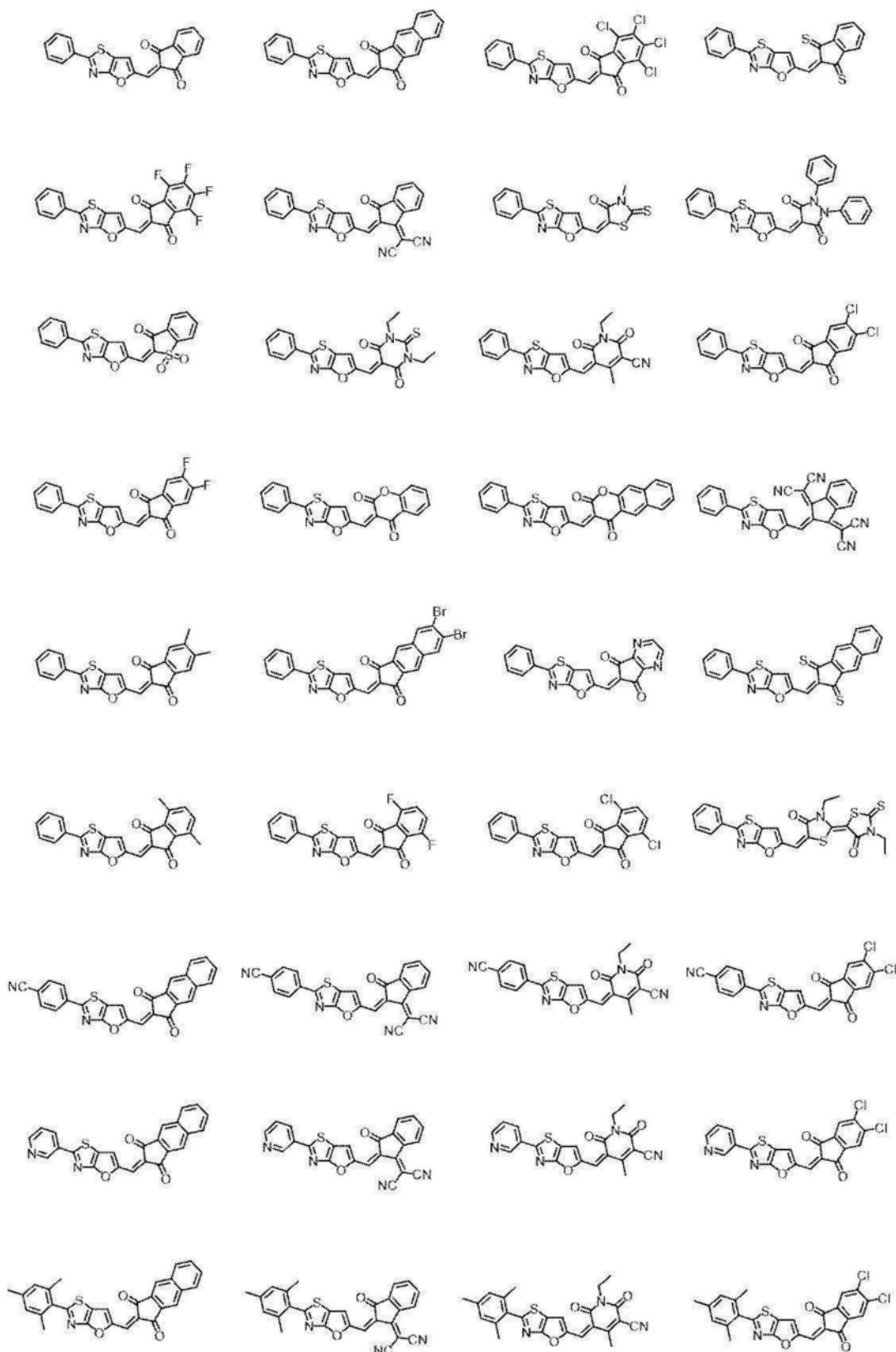
[0312] [化学式54]

[0313]



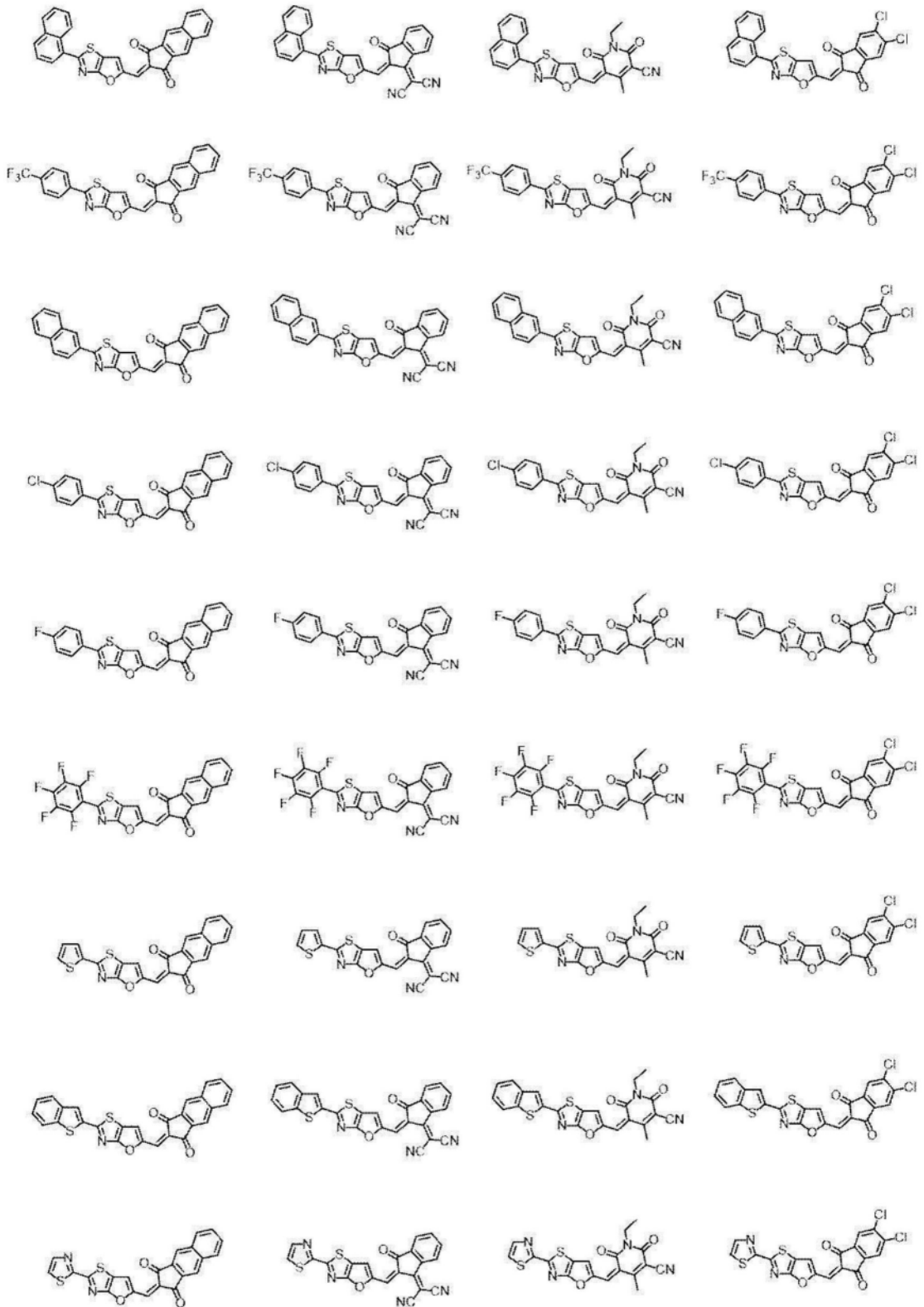
[0314] [化学式55]

[0315]

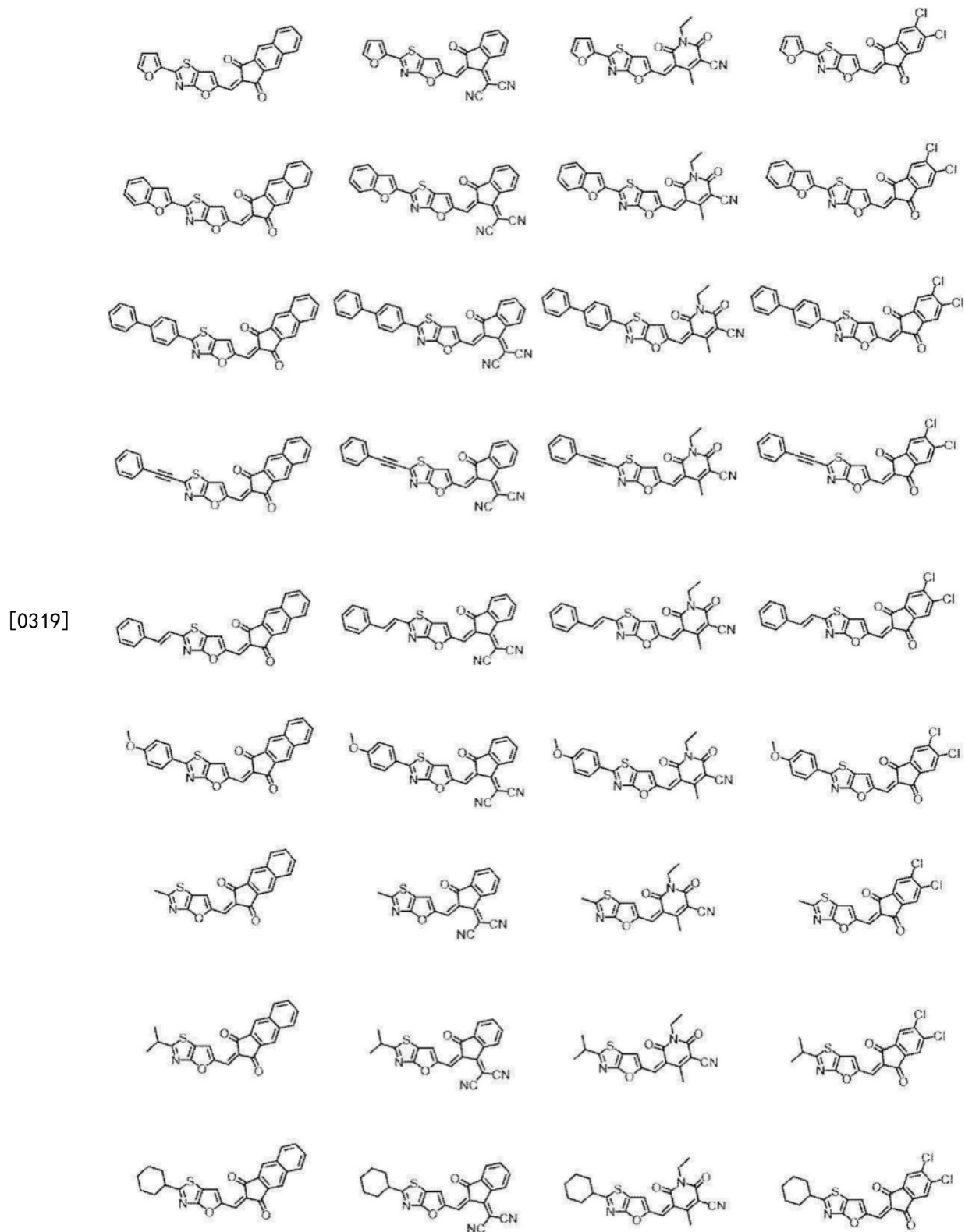


[0316] [化学式56]

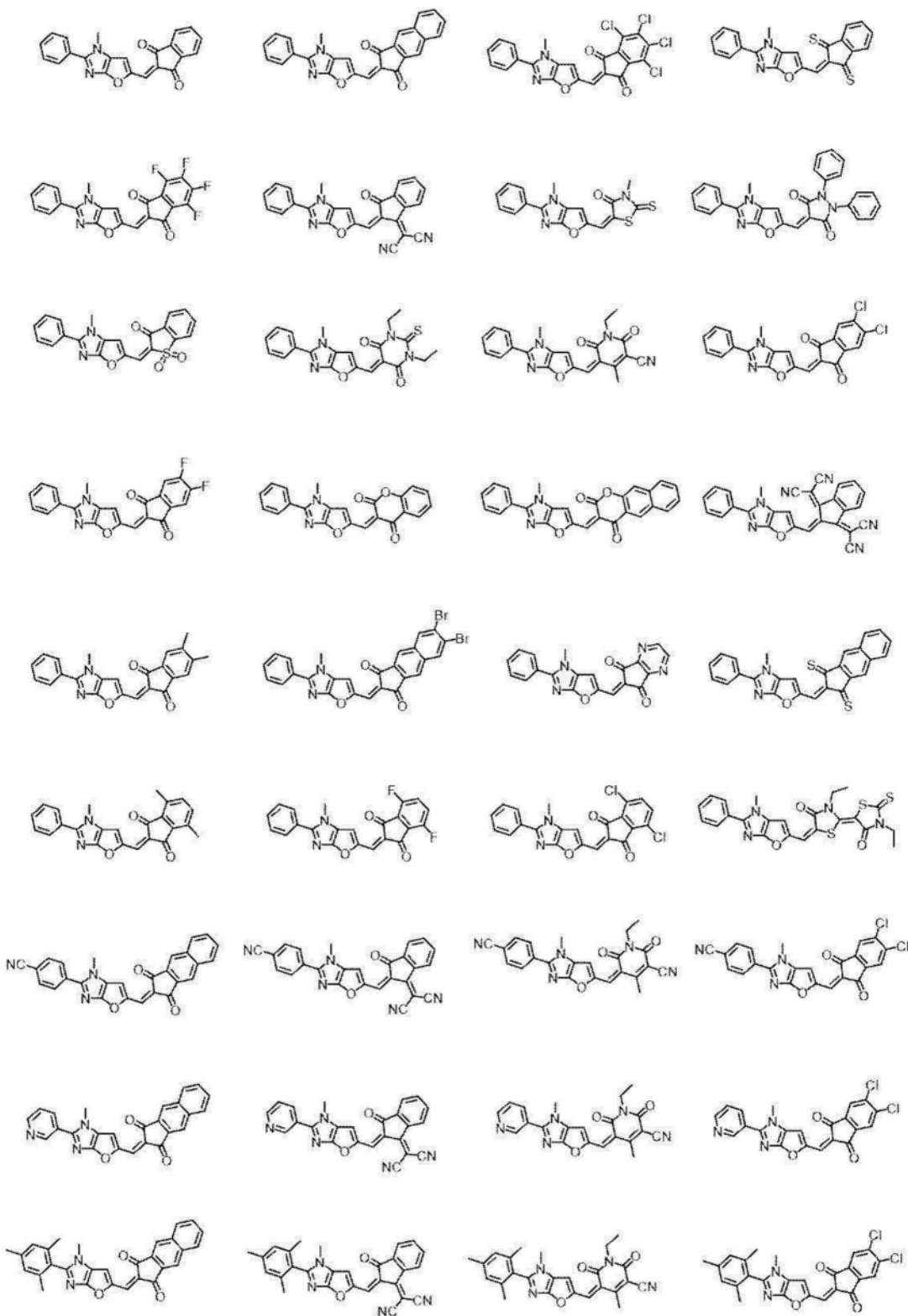
[0317]



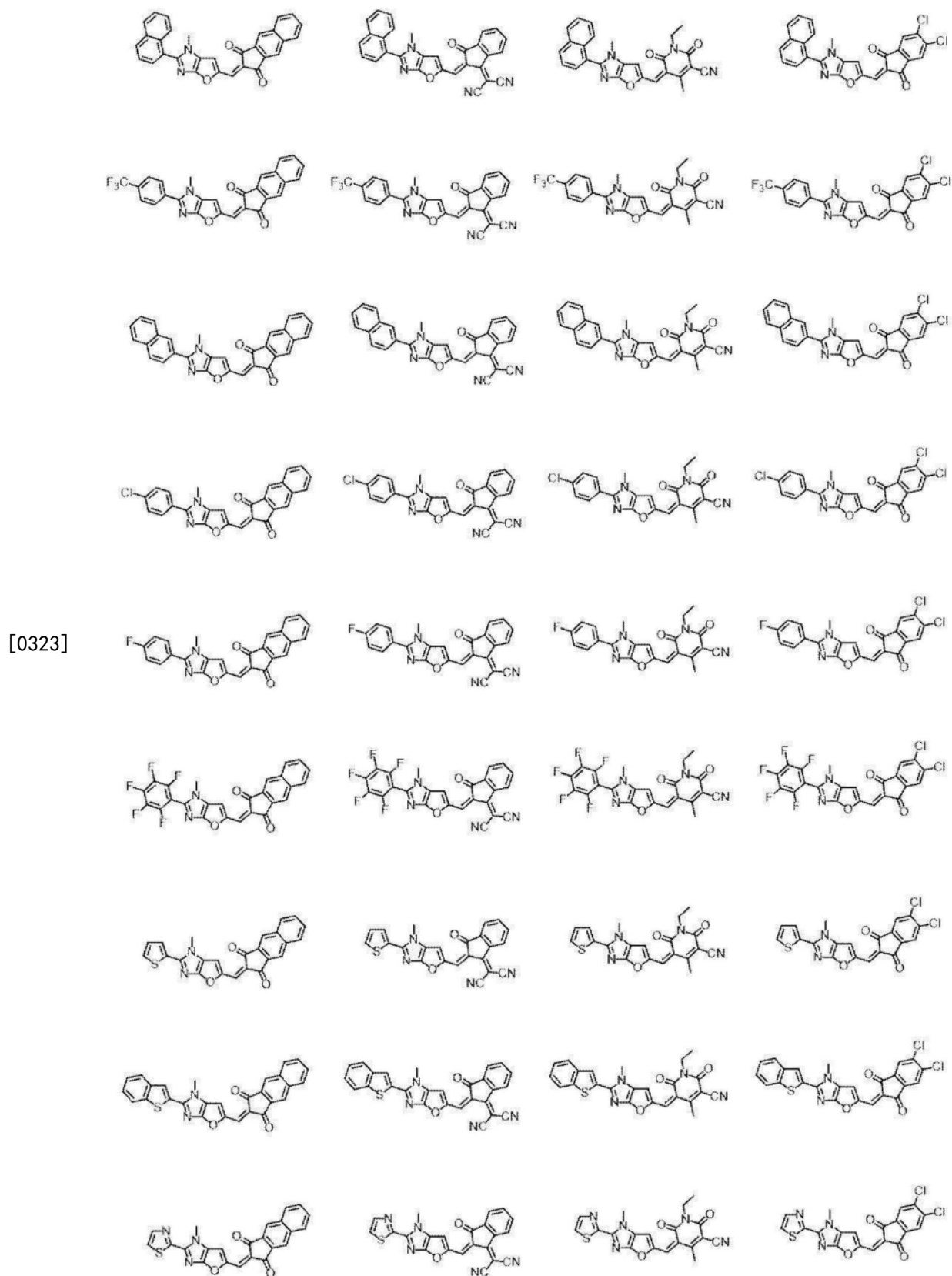
[0318] [化学式57]



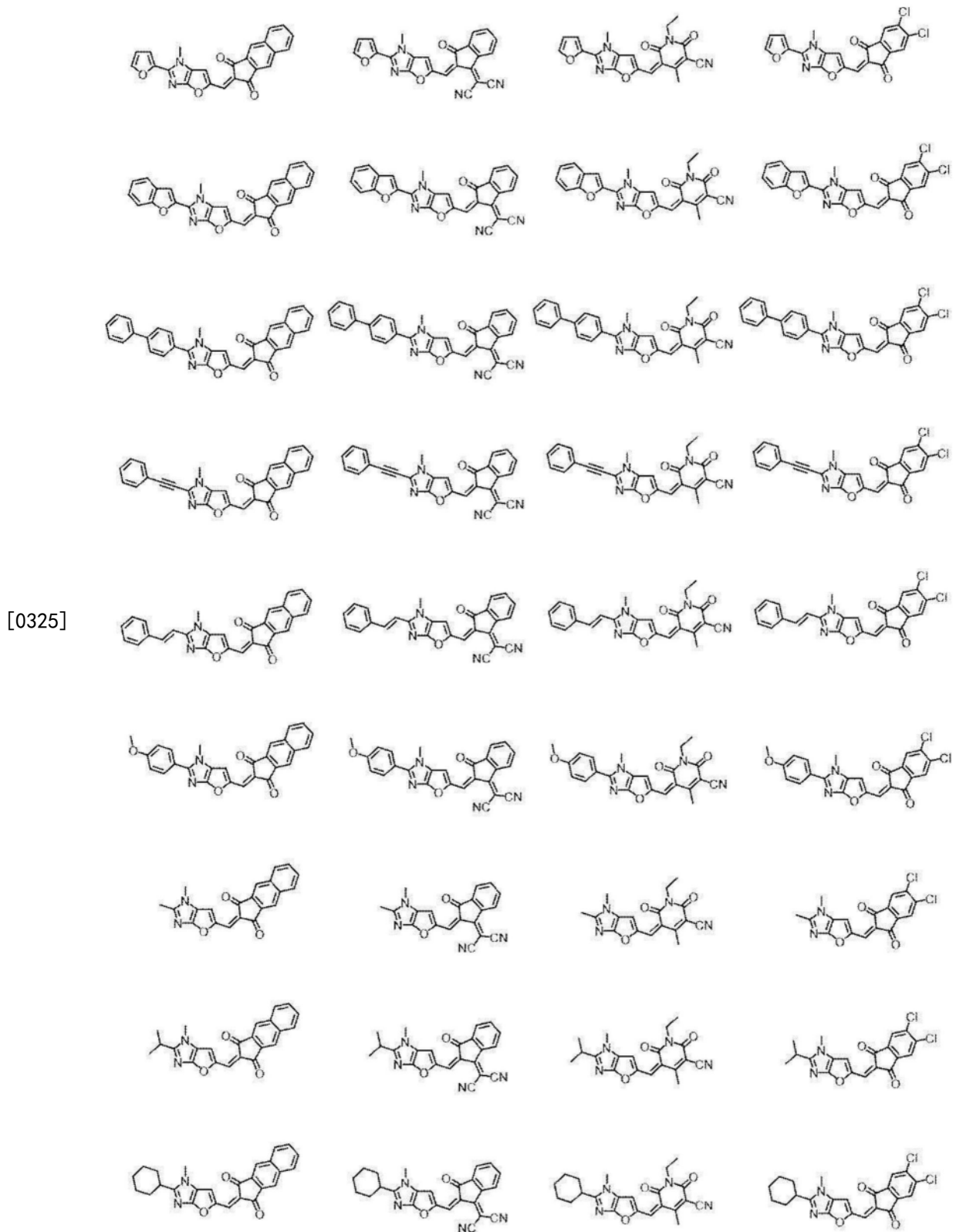
[0321]



[0322] [化学式59]



[0324] [化学式60]



[0326] 特定化合物的分子量没有特别限制,但优选为300~900。若分子量为900以下,则蒸镀温度不会变高,不易发生化合物的分解。若分子量为300以上,则蒸镀膜的玻璃化转变点不会降低,光电转换元件的耐热性得到提高。

[0327] 特定化合物的极大吸收波长优选在500~650nm的范围内,更优选在540~620nm的范围内。

[0328] 另外,上述极大吸收波长是将特定化合物的吸收光谱调整到使吸光度成为0.5~1的程度的浓度,并在溶液状态(溶剂:氯仿)下测定的值。

[0329] 特定化合物的极大吸收波长下的吸收系数优选为 50000cm^{-1} 以上,更优选为 75000cm^{-1} 以上,进一步优选为 100000cm^{-1} 以上。上述吸光系数的上限没有特别限制,例如为 300000cm^{-1} 以下。

[0330] 从与后述的p型半导体材料的能级匹配的观点出发,特定化合物优选为单膜中的电离势为5.2~6.2eV的化合物,更优选为5.2~6.1eV的化合物,进一步优选为5.4~6.0eV的化合物。

[0331] 另外,光电转换膜中,特定化合物可以单独使用1种,也只会将2种以上并用。

[0332] 光电转换膜除了上述特定化合物以外,还优选包含后述的n型半导体材料,或者包含后述的n型半导体材料和后述的p型半导体材料。

[0333] 在光电转换膜包含后述的n型半导体材料的情况下,从光电转换元件的响应性的观点出发,光电转换膜整体中的特定化合物的含量相对于特定化合物与n型半导体材料的总含量(=特定化合物的以单层换算的膜厚的总计/(特定化合物的以单层换算的膜厚的总计+n型半导体材料的以单层换算的膜厚) $\times 100$)优选为20~80体积%,更优选为40~80体积%。

[0334] 并且,在光电转换膜包含后述的n型半导体材料和后述的p型半导体材料的情况下,从光电转换元件的响应性的观点出发,光电转换膜整体中的特定化合物的含量(=特定化合物的以单层换算的膜厚的总计/(特定化合物的以单层换算的膜厚的总计+n型半导体材料的以单层换算的膜厚+p型半导体材料的以单层换算的膜厚) $\times 100$)优选为15~75体积%,更优选为25~75体积%。

[0335] 另外,光电转换膜优选实质上由特定化合物和n型半导体材料构成,或者实质上由特定化合物、n型半导体材料和p型半导体材料构成。另外,“实质上”是指,在光电转换膜由特定化合物和n型半导体材料构成的情况下,相对于光电转换膜总质量,特定化合物和n型半导体材料的总含量为95质量%以上,在光电转换膜由特定化合物、n型半导体材料和p型半导体材料构成的情况下,相对于光电转换膜总质量,特定化合物、n型半导体材料和p型半导体材料的总含量为95质量%以上。

[0336] <n型半导体材料>

[0337] 光电转换膜优选包含n型半导体材料作为除特定化合物以外的其他成分。n型半导体材料是受体性有机半导体材料(化合物),是指具有容易接受电子的性质的有机化合物。

[0338] 更详细而言,n型半导体材料是指电子传输性比特定化合物优异的有机化合物。并且,n型半导体材料优选对特定化合物具有大的电子亲和力。

[0339] 在本说明书中,化合物的电子传输性(电子载流子迁移率)例如能够使用Time-of-Flight法(飞行时间法、TOF法)或场效应晶体管元件来进行评价。

[0340] n型半导体材料的电子载流子迁移率优选为 $10^{-4}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上,更优选为 $10^{-3}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上,进一步优选为 $10^{-2}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上。上述电子载流子迁移率的上限并没有特别限制,但从在没有光照射的状态下抑制微量电流流动的观点出发,例如优选为 $10\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以下。

[0341] 在本说明书中,使用LUMO值的相反数的值(乘以负1的值)作为电子亲和力的值,所

述LUMO值通过使用Gaussian '09(由Gaussian公司制造的软件)计算B3LYP/6-31G(d)来求出。

[0342] n型半导体材料的电子亲和力优选为3.0~5.0eV。

[0343] 关于n型半导体材料,例如可以举出选自富勒烯及其衍生物组成的组中的富勒烯类、稠合芳香族碳环化合物(例如,萘衍生物、蒽衍生物、菲衍生物、并四苯衍生物、芘衍生物、茈衍生物及茈蒽衍生物);具有氮原子、氧原子及硫原子中的至少1个的5~7元环的杂环化合物(例如,吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、三嗪、喹啉、喹喔啉、喹唑啉、酞嗪、噌啉、异喹啉、蝶啶、吡啶、吩嗪、菲咯啉、四唑、吡唑、咪唑及噻唑等);聚亚芳基化合物;芴化合物;环戊二烯化合物;甲硅烷基化合物;1,4,5,8-萘四羧酸酐;1,4,5,8-萘四羧酸酐酰亚胺衍生物、噁二唑衍生物;蒽醌二甲烷衍生物;二苯醌衍生物;浴铜灵(bathocuproine)、红菲咯啉及它们的衍生物;三唑化合物;二苯乙烯基亚芳基衍生物;具有含氮杂环化合物作为配体的金属络合物;硅杂环戊二烯(Silole)化合物;以及日本特开2006-100767号公报的段落[0056]~[0057]中记载的化合物。

[0344] 其中,n型半导体材料优选包含选自富勒烯及其衍生物组成的组中的富勒烯类。

[0345] 关于富勒烯,例如可以举出富勒烯C60、富勒烯C70、富勒烯C76、富勒烯C78、富勒烯C80、富勒烯C82、富勒烯C84、富勒烯C90、富勒烯C96、富勒烯C240、富勒烯C540及混合富勒烯。

[0346] 关于富勒烯衍生物,例如可以举出在上述富勒烯上加成了取代基的化合物。取代基优选为烷基、芳基或杂环基。富勒烯衍生物优选为日本特开2007-123707号公报中记载的化合物。

[0347] 在n型半导体材料包含富勒烯类的情况下,富勒烯类的含量相对于光电转换膜中的n型半导体材料的总含量(=(富勒烯类的以单层换算的膜厚/所有n型半导体材料的以单层换算的膜厚)×100)优选为15~100体积%,更优选为35~100体积%。

[0348] 可以使用有机色素来代替上段为止记载的n型半导体材料作为n型半导体材料,或者可以与上段为止记载的n型半导体材料一起使用有机色素作为n型半导体材料。

[0349] 通过使用有机色素作为n型半导体材料,容易将光电转换元件的吸收波长(极大吸收波长)控制在任意波长范围内。

[0350] 关于上述有机色素,例如可以举出花青色素、苯乙烯色素、半花青色素、部花青色素(包含零次甲基部花青(简单部花青))、若丹菁色素、allopolar色素、氧杂菁色素、半氧杂菁色素、方酸菁色素、克酮鎗色素、氮杂次甲基色素、香豆素色素、亚芳基色素、蒽醌色素、三苯基甲烷色素、偶氮色素、次甲基偶氮色素、茂金属色素、芴酮色素、俘精酸酐(fulgide)色素、花色素、吩嗪色素、吩噻嗪色素、醌色素、二苯基甲烷色素、多烯色素、吡啶色素、吡啶酮色素、二苯胺色素、喹酞酮色素、吩噻嗪色素、酞花色素、二噁烷色素、卟啉色素、叶绿素色素、酞菁色素、亚酞菁色素、金属络合物色素、日本特开2014-082483号公报的段落[0083]~[0089]中记载的化合物、日本特开2009-167348号公报的段落[0029]~[0033]中记载的化合物、日本特开2012-077064号公报的段落[0197]~[0227]中记载的化合物、W02018-105269号公报的段落[0035]~[0038]中记载的化合物、W02018-186389号公报的段落[0041]~[0043]中记载的化合物、W02018-186397号公报的段落[0059]~[0062]中记载的化合物、W02019-009249号公报的段落[0078]~[0083]中记载的化合物、W02019-049946号

公报的段落[0054]~[0056]中记载的化合物、W02019-054327号公报的段落[0059]~[0063]中记载的化合物及W02019-098161号公报的段落[0086]~[0087]中记载的化合物。

[0351] 在n型半导体材料包含有机色素的情况下,上述有机色素的含量相对于光电转换膜中的n型半导体材料的总含量(=(有机色素的以单层换算的膜厚/所有n型半导体材料的以单层换算的膜厚)×100)优选为15~100体积%,更优选为35~100体积%。

[0352] n型半导体材料的分子量优选为200~1200,更优选为200~1000。

[0353] 光电转换膜优选具有在混合有特定化合物和n型半导体材料的状态下形成的本体异质结构。本体异质结构是在光电转换膜内混合并分散有特定化合物和n型半导体材料的层。可以通过湿式法和干式法中的任一种来形成具有本体异质结构的光电转换膜。另外,关于本体异质结构,在日本特开2005-303266号公报的段落[0013]~[0014]等中进行了详细说明。

[0354] 光电转换膜中的n型半导体材料的含量(=(n型半导体材料的以单层换算的膜厚/光电转换膜整体的膜厚)×100)优选为5~70体积%,更优选为10~60体积%,进一步优选为15~60体积%。

[0355] 另外,光电转换膜中包含的n型半导体材料可以单独使用1种,也只可以将2种以上并用。

[0356] <p型半导体材料>

[0357] 除了特定化合物和n型半导体材料之外,光电转换膜还优选包含p型半导体材料作为除特定化合物以外的其他成分。另外,在使用特定化合物作为p型半导体材料的情况下,上述p型半导体材料是指除特定化合物以外的p型半导体材料。

[0358] p型半导体材料是供体性有机半导体材料(化合物),是指具有容易提供电子的性质的有机化合物。

[0359] 更详细而言,p型半导体材料是指空穴传输性比特定化合物优异的有机化合物。

[0360] 在本说明书中,化合物的空穴传输性(空穴载流子迁移率)例如能够使用Time-of-Flight法(飞行时间法、TOF法)或场效应晶体管元件来评价。

[0361] p型半导体材料的空穴载流子迁移率优选为 $10^{-4}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上,更优选为 $10^{-3}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上,进一步优选为 $10^{-2}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上。上述空穴载流子迁移率的上限没有特别限制,但从在没有光照射的状态下抑制微量电流流动的观点出发,例如优选为 $10\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以下。

[0362] 并且,还优选p型半导体材料对特定化合物的电离势较小。

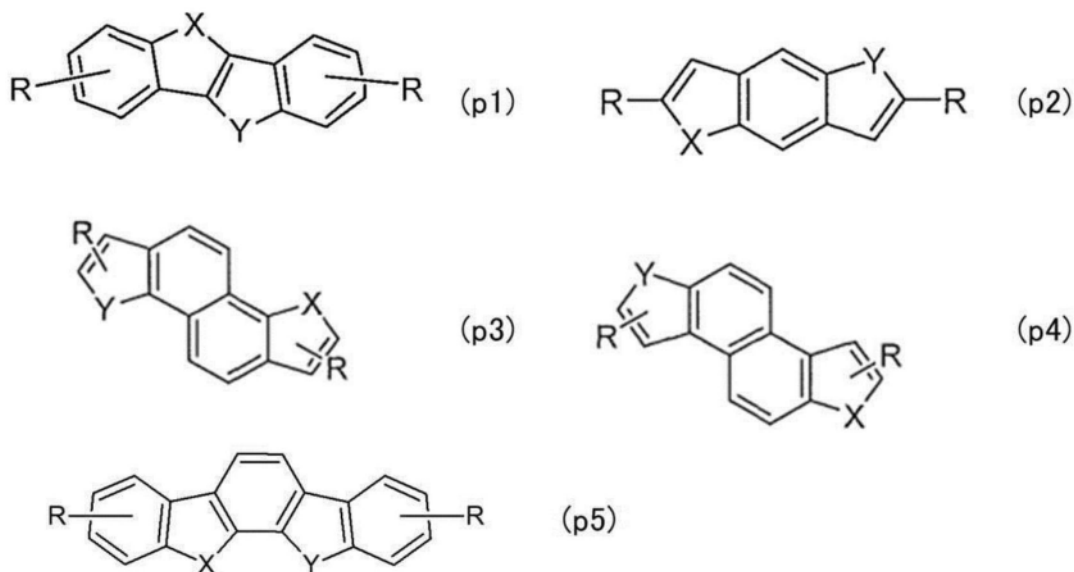
[0363] 在光电转换膜包含p型半导体材料的情况下,优选具有在混合有特定化合物、p型半导体材料及上述n型半导体材料的状态下形成的本体异质结构。

[0364] 作为p型半导体材料,例如可以举出三芳基胺化合物(例如,N,N'-双(3-甲基苯基)-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺(TPD)、4,4'-双[N-(萘基)-N-苯基-氨基]联苯基(α -NPD)、日本特开2011-228614号公报的段落[0128]~[0148]中记载的化合物、日本特开2011-176259号公报的段落[0052]~[0063]中记载的化合物、日本特开2011-225544号公报的段落[0119]~[0158]中记载的化合物、日本特开2015-153910号公报的段落[0044]~[0051]中记载的化合物及日本特开2012-094660号公报的段落[0086]~[0090]中记载的化合物等)、吡啶啉化合物、苯乙炔胺化合物、腈化合物、聚硅烷化合物、噻吩化合物(例如,噻吩并噻吩衍生物、二苯并噻吩衍生物、苯并二噻吩衍生物、二噻吩并噻吩衍生物、[1]苯并噻吩

[3,2-b]噻吩 (BTBT) 衍生物、噻吩 [3,2-f:4,5-f'] 双 [1] 苯并噻吩 (TBBT) 衍生物、日本特开 2018-014474 号的段落 [0031] ~ [0036] 中记载的化合物、W02016-194630 号的段落 [0043] ~ [0045] 中记载的化合物、W02017-159684 号的段落 [0025] ~ [0037]、[0099] ~ [0109] 中记载的化合物、日本特开 2017-076766 号公报的段落 [0029] ~ [0034] 中记载的化合物、W02018-207722 的段落 [0015] ~ [0025] 中记载的化合物、日本特开 2019-054228 的段落 [0045] ~ [0053] 中记载的化合物、W02019-058995 的段落 [0045] ~ [0055] 中记载的化合物、W02019-081416 的段落 [0063] ~ [0089] 中记载的化合物、日本特开 2019-080052 的段落 [0033] ~ [0036] 中记载的化合物、W02019-054125 的段落 [0044] ~ [0054] 中记载的化合物、W02019-093188 的段落 [0041] ~ [0046] 中记载的化合物、等)、花青化合物、氧杂菁化合物、多胺化合物、吲哚化合物、吡咯化合物、吡啶化合物、聚亚芳基化合物、稠合芳香族碳环化合物 (例如, 萘衍生物、蒽衍生物、菲衍生物、并四苯衍生物、并五苯衍生物、芘衍生物、茈衍生物及荧蒽衍生物)、卟啉化合物、酞菁化合物、三唑化合物、噁二唑化合物、咪唑化合物、聚芳基烷烃化合物、吡啶酮化合物、氨基取代的查耳酮化合物、噁唑化合物、茚酮化合物、硅氮烷化合物、以及具有含氮杂环化合物作为配体的金属络合物。

[0365] 并且, p型半导体材料还优选由式 (p1) 表示的化合物、由式 (p2) 表示的化合物、由式 (p3) 表示的化合物、由式 (p4) 表示的化合物或由式 (p5) 表示的化合物。

[0366] [化学式61]



[0368] 式 (p1) ~ (p5) 中, 存在 2 个的 R 分别独立地表示氢原子或取代基。另外, 作为由 R 表示的取代基, 可以举出烷基、烷氧基、卤素原子、烷硫基、(杂) 芳硫基、烷基氨基、(杂) 芳基氨基及 (杂) 芳基等。这些基团在可能的情况下, 还可以具有取代基。例如, (杂) 芳基可以是还可以具有取代基的芳基芳基 (即, 联芳基。构成该基团的芳基中的至少一个可以是杂芳基)。

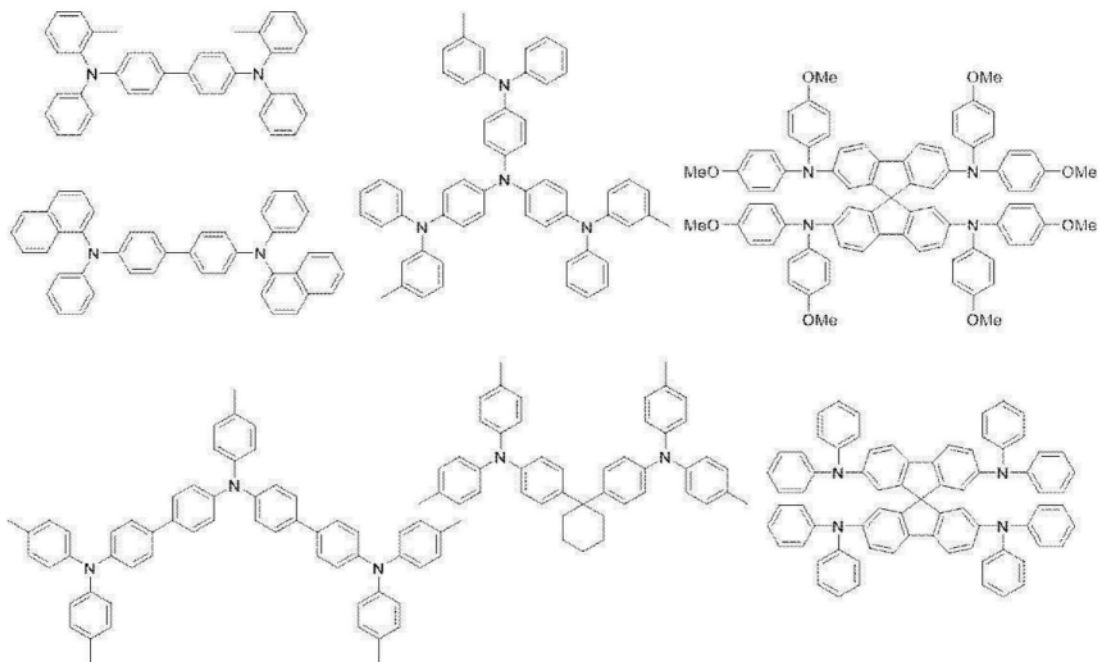
[0369] 并且, 作为由 R 表示的取代基, 还优选 W02019/081416 号的式 (IX) 中由 R 表示的基团。

[0370] X 及 Y 分别独立地表示 $-CR_2^-$ 、硫原子、氧原子、 $-NR_2^-$ 或 $-SiR_2^-$ 。

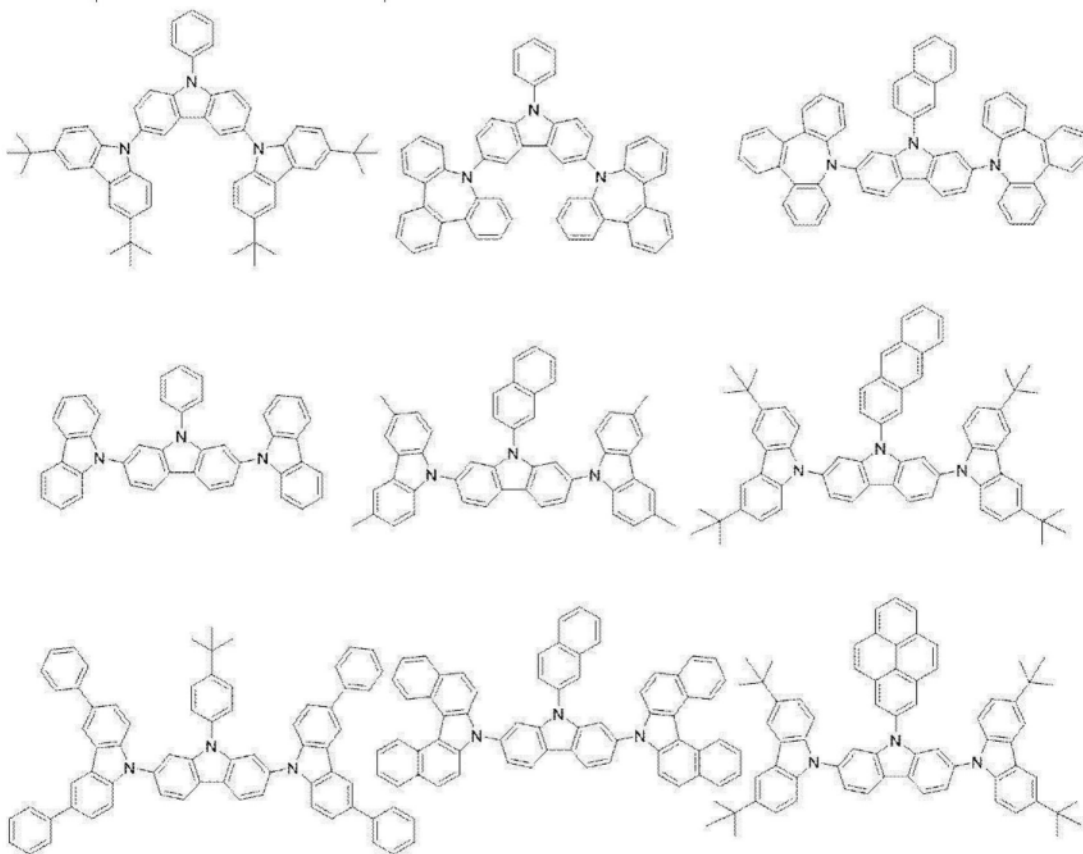
[0371] R^2 表示氢原子、可以具有取代基的烷基 (优选为甲基或三氟甲基)、可以具有取代基的芳基或可以具有取代基的杂芳基。存在 2 个以上的 R^2 可以分别相同也可以不同。

[0372] 以下例示可以用作 p 型半导体材料的化合物。

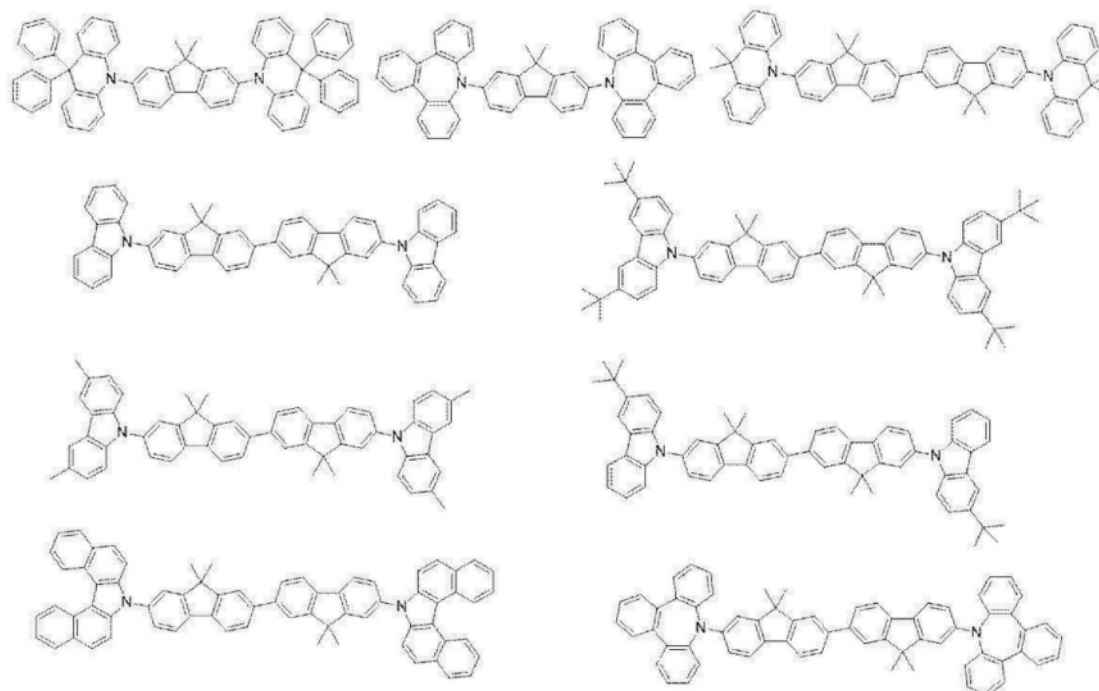
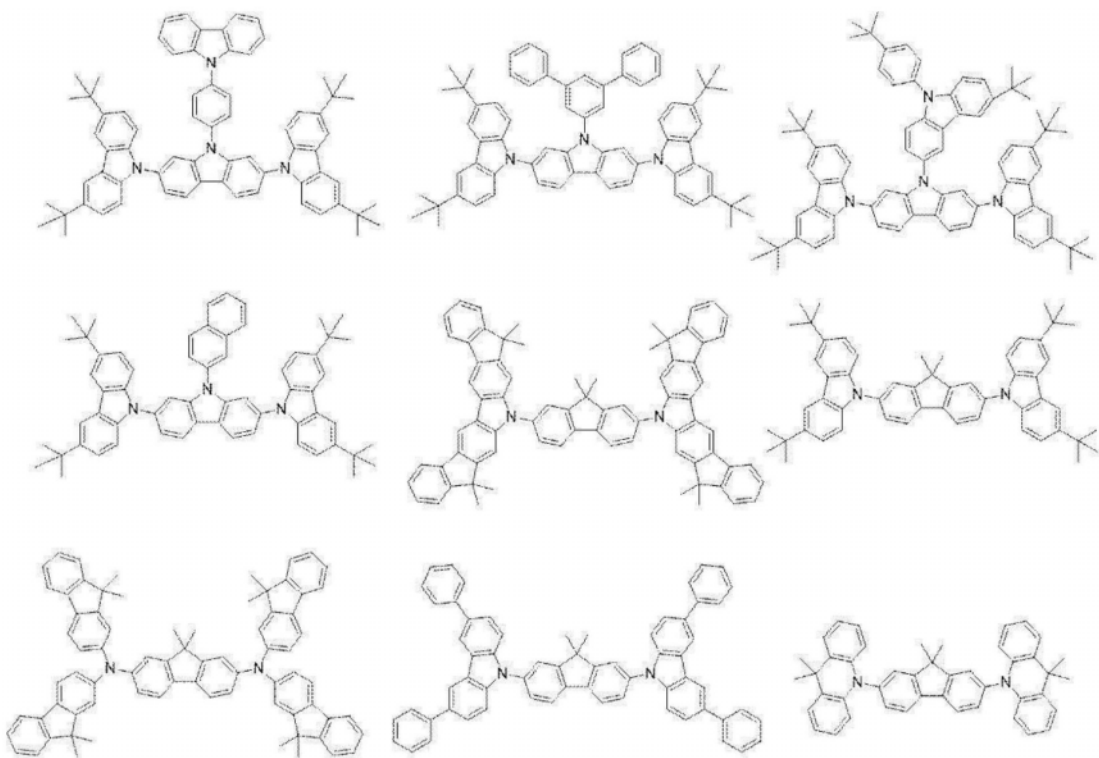
[0373] [化学式62]

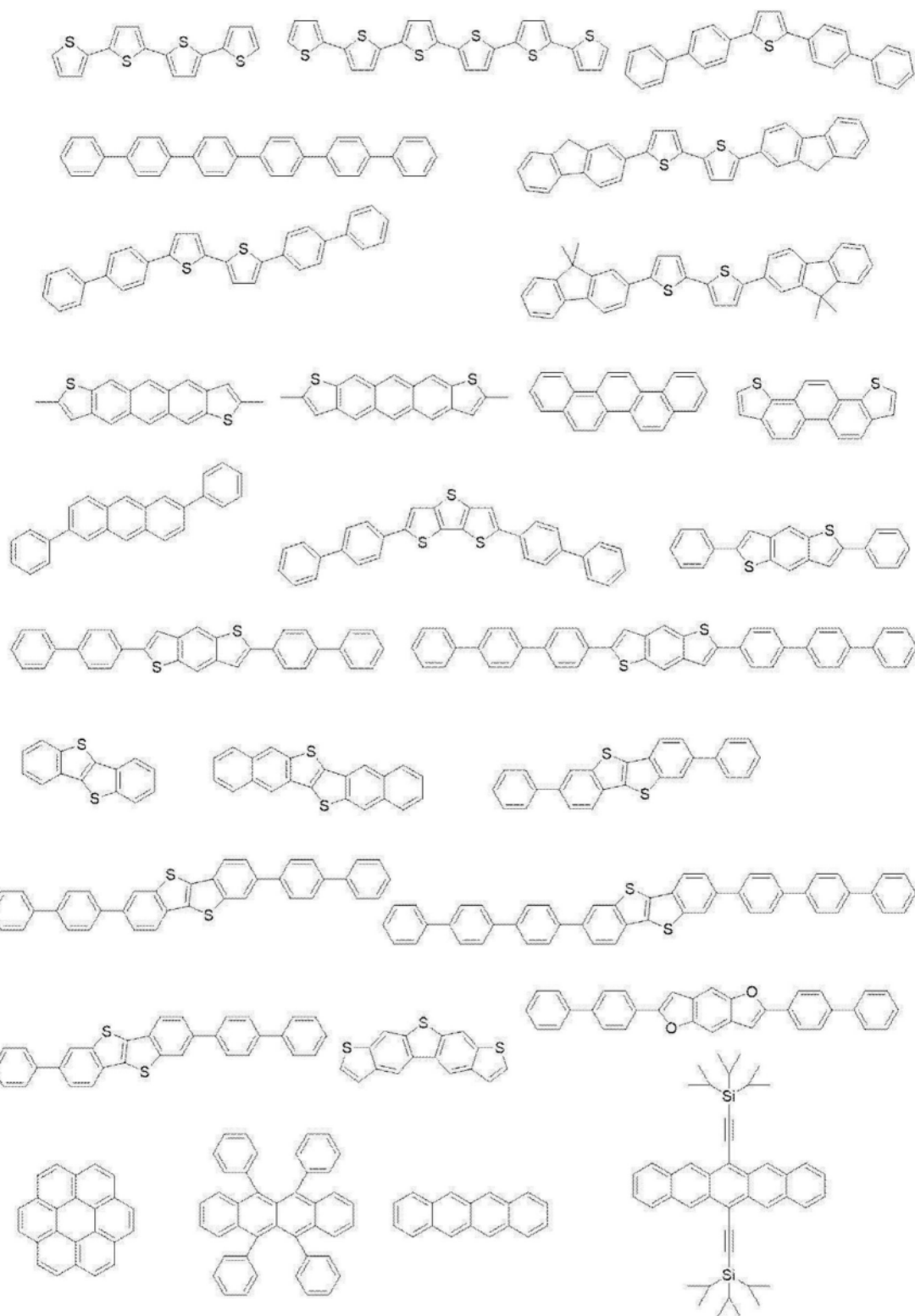


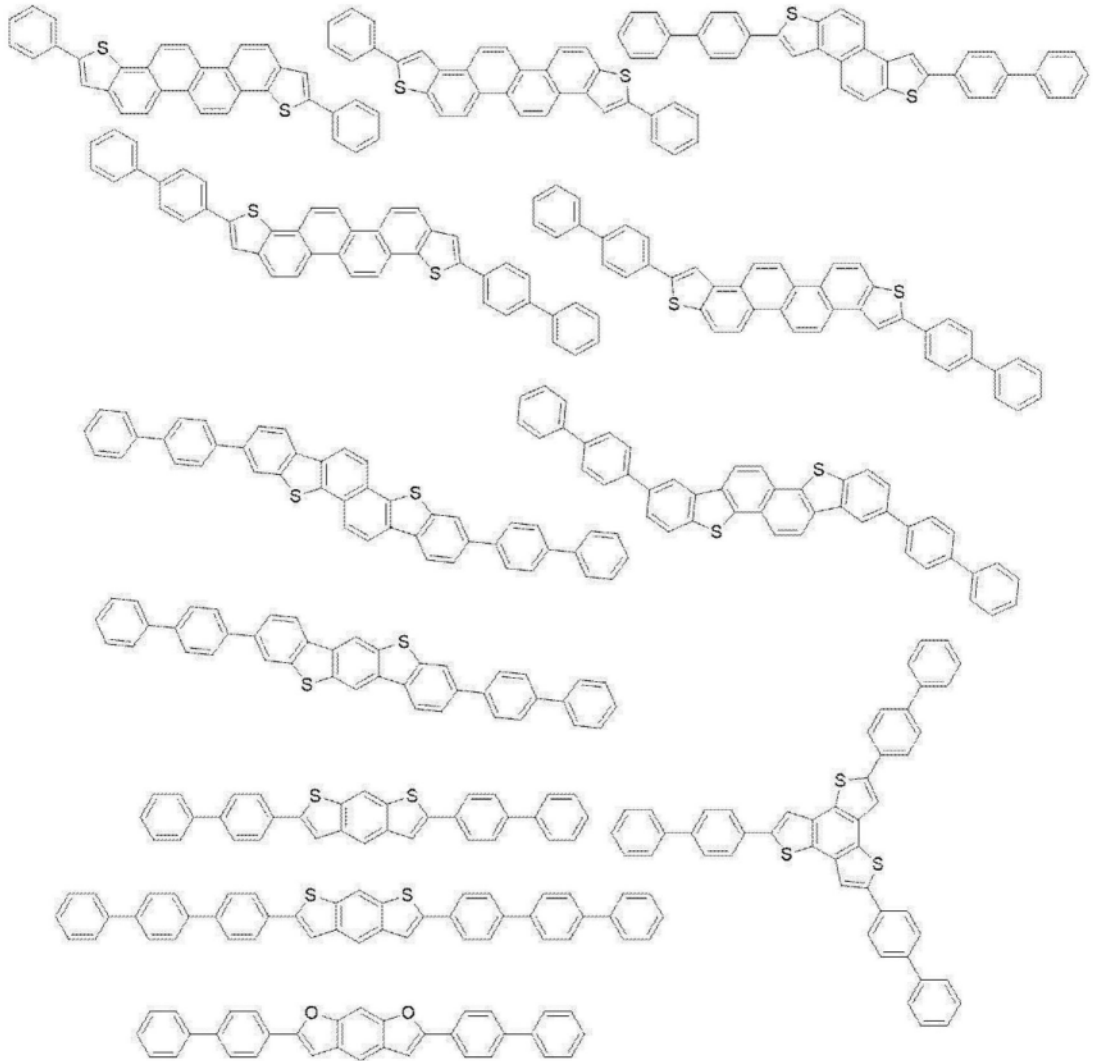
[0374]



[0375] [化学式63]



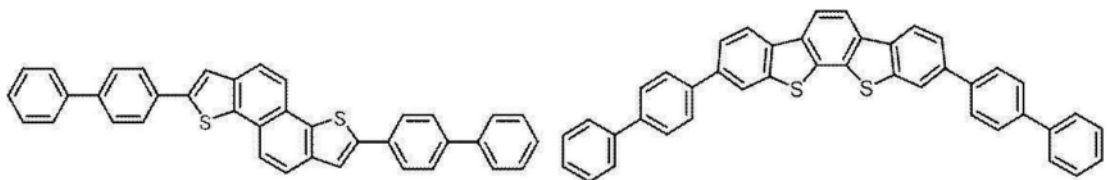




[0380]

[0381] [化学式66]

[0382]



[0383] 光电转换膜中的p型半导体材料的含量(= (p型半导体材料的以单层换算的膜厚/光电转换膜整体的膜厚) × 100) 优选为5~70体积%,更优选为10~50体积%,进一步优选为15~40体积%。

[0384] 另外,光电转换膜中包含的p型半导体材料可以单独使用1种,也只需要将2种以上并用。

[0385] 本发明中的光电转换膜为非发光性膜,且具有与有机电致发光元件(OLED: Organic Light Emitting Diode)不同的特征。非发光性膜是指发光量子效率为1%以下的膜,发光量子效率优选为0.5%以下,更优选为0.1%以下。

[0386] <成膜方法>

[0387] 光电转换膜主要可以通过涂布式成膜法和干式成膜法来成膜。

[0388] 关于涂布式成膜,例如可以举出包括滴涂法、浇铸法、浸涂法、模涂法、辊涂法、棒

涂法及旋涂法的涂布法;包括喷墨法、丝网印刷法、凹版印刷法、柔性版印刷法、胶版印刷法及微接触印刷法的各种印刷法;以及朗缪尔-布洛杰特(Langmuir-Blodgett, LB)法等。

[0389] 关于干式成膜法,例如可以举出蒸镀法(特别是真空蒸镀法)、溅射法、离子镀法及MBE(Molecular Beam Epitaxy:分子束外延)法等物理气相沉积法、以及等离子体聚合等CVD(Chemical Vapor Deposition:化学气相沉积)法。

[0390] 其中,优选干式成膜法,更优选真空蒸镀法。在通过真空蒸镀法形成光电转换膜的情况下,真空度及蒸镀温度等制造条件能够按照常规方法来设定。

[0391] 光电转换膜的厚度优选为10~1000nm,更优选为50~800nm,进一步优选为50~500nm。

[0392] <电极>

[0393] 电极(上部电极(透明导电性膜)15和下部电极(导电性膜)11)由导电性材料构成。关于导电性材料,可以举出金属、合金、金属氧化物、导电性化合物及它们的混合物等。

[0394] 光从上部电极15入射,因此优选上部电极15对待检测的光是透明的。关于构成上部电极15的材料,例如可以举出掺杂了锑或氟等的氧化锡(ATO:Antimony Tin Oxide(氧化锡锑)、FTO:Fluorine doped Tin Oxide(掺氟氧化锡))、氧化锡、氧化锌、氧化铟、氧化铟锡(ITO:Indium Tin Oxide)及氧化锌铟(IZO:Indium zinc oxide)等导电性金属氧化物;金、银、铬及镍等金属薄膜;这些金属与导电性金属氧化物的混合物或层叠物;以及聚苯胺、聚噻吩及聚吡咯等有机导电性材料等。其中,从高导电性及透明性等观点出发,优选导电性金属氧化物。

[0395] 通常,如果将导电性膜制成比某一范围薄,则会导致电阻值急剧增加,但是在组装有本实施方式的光电转换元件的固体摄像元件中,薄膜电阻优选为100~10000 Ω /□即可,能够薄膜化的膜厚范围的自由度大。并且,上部电极(透明导电性膜)15的厚度越薄,所吸收的光的量越少,通常透光率增加。透光率的增加会增大光电转换膜中的光吸收,增大光电转换能,因此是优选的。如果考虑伴随薄膜化的漏电流的抑制、薄膜电阻值的增大及透射率的增加,则上部电极15的膜厚优选为5~100nm,更优选为5~20nm。

[0396] 下部电极11根据用途存在具有透明性的情况和相反地不具有透明性而使光反射的情况。关于构成下部电极11的材料,例如可以举出掺杂了锑或氟等的氧化锡(ATO、FTO)、氧化锡、氧化锌、氧化铟、氧化铟锡(ITO)及氧化铟锌(IZO)等导电性金属氧化物;金、银、铬、镍、钛、钨及铝等金属、这些金属的氧化物或氮化物等导电性化合物(作为一例,举出氮化钛(TiN));这些金属与导电性金属氧化物的混合物或层叠物;以及聚苯胺、聚噻吩及聚吡咯等有机导电性材料等。

[0397] 形成电极的方法没有特别限制,可以根据电极材料而适当选择。具体而言,可以举出印刷方式及涂布方式等湿式方式;真空蒸镀法、溅射法及离子镀法等物理方式;以及CVD及等离子体CVD法等化学方式等。

[0398] 在电极材料为ITO的情况下,可以举出电子束法、溅射法、电阻加热蒸镀法、化学反应法(溶胶-凝胶法等)及氧化铟锡分散物的涂布等方法。

[0399] <电荷阻挡膜:电子阻挡膜、空穴阻挡膜>

[0400] 本发明的光电转换元件还优选在导电性膜与透明导电性膜之间具有除了光电转换膜以外的1种以上的中间层。关于上述中间层,可以举出电荷阻挡膜。通过光电转换元件

具有该膜,得到的光电转换元件的特性(光电转换效率及响应性等)更加优异。关于电荷阻挡膜,可以举出电子阻挡膜和空穴阻挡膜。光电转换元件优选至少具有电子阻挡膜作为中间层。

[0401] 以下,对各膜进行详细叙述。

[0402] (电子阻挡膜)

[0403] 电子阻挡膜是供体性有机半导体材料(化合物)。

[0404] 优选电子阻挡膜的电离势为4.8~5.8eV。

[0405] 并且,优选电子阻挡膜的电离势 $I_p(B)$ 、第一化合物的电离势 $I_p(1)$ 及第二化合物的电离势 $I_p(2)$ 满足 $I_p(B) \leq I_p(1)$ 且 $I_p(B) \leq I_p(2)$ 的关系。

[0406] 作为电子阻挡膜,例如可以使用p型半导体材料。p型半导体材料可以单独使用1种,也可以使用2种以上。

[0407] p型半导体材料例如可以举出p型有机半导体材料,具体而言,可以举出三芳基胺化合物(例如,N,N'-双(3-甲基苯基)-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺(TPD)、4,4'-双[N-(萘基)-N-苯基-氨基]联苯基(α -NPD)、日本特开2011-228614号公报的段落[0128]~[0148]中记载的化合物、日本特开2011-176259号公报的段落[0052]~[0063]中记载的化合物、日本特开2011-225544号公报的段落[0119]~[0158]中记载的化合物、日本特开2015-153910号公报的段落[0044]~[0051]中记载的化合物及日本特开2012-094660号公报的段落[0086]~[0090]中记载的化合物等)、吡啶啉化合物、苯乙烯胺化合物、脲化合物、聚硅烷化合物、噻吩化合物(例如,噻吩并噻吩衍生物、二苯并噻吩衍生物、苯并二噻吩衍生物、二噻吩并噻吩衍生物、[1]苯并噻吩并[3,2-b]噻吩(BTBT)衍生物、噻吩并[3,2-f:4,5-f']双[1]苯并噻吩(TBBT)衍生物、日本特开2018-014474号的段落[0031]~[0036]中记载的化合物、W02016-194630号的段落[0043]~[0045]中记载的化合物、W02017-159684号的段落[0025]~[0037]、[0099]~[0109]中记载的化合物、日本特开2017-076766号公报的段落[0029]~[0034]中记载的化合物、W02018-207722的段落[0015]~[0025]中记载的化合物、日本特开2019-054228的段落[0045]~[0053]中记载的化合物、W02019-058995的段落[0045]~[0055]中记载的化合物、W02019-081416的段落[0063]~[0089]中记载的化合物、日本特开2019-80052的段落[0033]~[0036]中记载的化合物、W02019-054125的段落[0044]~[0054]中记载的化合物、W02019-093188的段落[0041]~[0046]中记载的化合物、等)、花青化合物、氧杂菁化合物、多胺化合物、吡啶化合物、吡咯化合物、聚亚芳基化合物、稠合芳香族碳环化合物(例如,萘衍生物、蒽衍生物、菲衍生物、并四苯衍生物、并五苯衍生物、苝衍生物、茈衍生物及荧蒽衍生物)、卟啉化合物、酞菁化合物、三唑化合物、噁二唑化合物、咪唑化合物、聚芳基烷烃化合物、吡啶啉酮化合物、氨基取代的查耳酮化合物、噁唑化合物、茚酮化合物、硅氮烷化合物、以及具有含氮杂环化合物作为配体的金属络合物。

[0408] 关于p型半导体材料,可以举出电离势小于n型半导体材料的化合物,只要满足该条件,则也可以使用作为n型半导体材料而例示的有机色素。

[0409] 并且,作为电子阻挡膜,还可以使用高分子材料。

[0410] 关于高分子材料,例如可以举出亚苯基亚乙烯、茈、咪唑、吡啶、苝、吡咯、甲基吡啶、噻吩、乙炔及联乙炔等聚合物及其衍生物。

[0411] 另外,电子阻挡膜可以由多个膜构成。

[0412] 电子阻挡膜可以由无机材料构成。通常,无机材料的介电常数大于有机材料的介电常数,因此在将无机材料用于电子阻挡膜的情况下,光电转换膜会被施加较多的电压,光电转换效率会变高。关于可以成为电子阻挡膜的无机材料,例如可以举出氧化钙、氧化铬、氧化铬铜、氧化锰、氧化钴、氧化镍、氧化铜、氧化镓铜、氧化铟铜、氧化铌、氧化钼、氧化钨铜、氧化钨银及氧化铪。

[0413] (空穴阻挡膜)

[0414] 空穴阻挡膜是受体性有机半导体材料(化合物),且可以利用上述n型半导体材料。

[0415] 电荷阻挡膜的制造方法没有特别限制,例如可以举出干式成膜法和湿式成膜法。关于干式成膜法,例如可以举出蒸镀法和溅射法。蒸镀法可以是物理蒸镀(PVD:Physical Vapor Deposition(物理气相沉积))法和化学蒸镀(CVD)法中的任一种,优选为真空蒸镀法等物理蒸镀法。关于湿式成膜法,例如可以举出喷墨法、喷涂法、喷嘴印刷法、旋涂法、浸涂法、浇铸法、模涂法、辊涂法、棒涂法及凹版涂布法,从高精度图案化的观点出发,优选喷墨法。

[0416] 电荷阻挡膜(电子阻挡膜及空穴阻挡膜)的厚度分别优选为3~200nm,更优选为5~100nm,进一步优选为5~30nm。

[0417] <基板>

[0418] 光电转换元件还可以具有基板。所使用的基板的种类没有特别限制,例如可以举出半导体基板、玻璃基板及塑料基板。

[0419] 另外,基板的位置没有特别限制,通常在基板上依次层叠导电性膜、光电转换膜及透明导电性膜。

[0420] <密封层>

[0421] 光电转换元件还可以具有密封层。由于水分子等劣化因子的存在,光电转换材料的性能有时会显著劣化。因此,通过用密封层包覆并密封光电转换膜整体,能够防止上述劣化,所述密封层是不使水分子渗透的致密的金属氧化物、金属氮化物或金属氮氧化物等陶瓷、或者金刚石状碳(DLC:Diamond-like Carbon(类金刚石碳))等。

[0422] 另外,关于密封层,可以按照日本特开2011-082508号公报的段落[0210]~[0215]中的记载来进行材料的选择和制造。

[0423] 在本发明的光电转换元件中,光电转换膜可以是仅1层的结构,也可以是2层以上的多层结构。另外,在本发明的光电转换元件中的光电转换膜为2层以上的多层结构的情况下,至少1层含有特定化合物即可。

[0424] 将本发明的光电转换元件适用于后述的摄像元件及光传感器时,优选将光电转换元件中的光电转换膜构成为例如含有特定化合物的层与在近红外~红外区域具有感光性的层的层叠体。作为这种光电转换元件的结构,例如可以应用日本特开2019-208026号公报、日本特开2018-125850号公报及日本特开2018-125848号公报等中公开的光电转换元件的结构。

[0425] (摄像元件)

[0426] 作为光电转换元件的用途,例如可以举出具有光电转换元件的摄像元件。摄像元件是将图像的光信息转换为电信号的元件且通常是指多个光电转换元件在同一平面上配置成矩阵状,在各个光电转换元件(像素)中将光信号转换成电信号,并且能够针对每个像

素将该电信号依次输出到摄像元件外部。因此,每个像素由1个以上的光电转换元件和1个以上的晶体管构成。

[0427] 摄像元件搭载于数码相机及数码摄像机等摄像元件、电子内窥镜以及移动电话等的摄像模块等。

[0428] 本发明的光电转换元件还优选用于具有本发明的光电转换元件的光传感器。关于光传感器,可以单独使用上述光电转换元件,也可以用作将上述光电转换元件配置成直线状的线传感器或配置成平面状的二维传感器。

[0429] [化合物]

[0430] 本发明还涉及化合物。

[0431] 本发明的化合物是由上述式(1)表示的化合物(特定化合物),优选方式也相同。

[0432] 特定化合物作为在光传感器、摄像元件或光电池中使用的光电转换膜的材料特别有用。另外,特定化合物通常在光电转换膜内作为p型有机半导体发挥作用的情况较多。并且,特定化合物还可以用作着色材料、液晶材料、有机半导体材料、电荷传输材料、医药材料及荧光诊断药物材料。

[0433] 实施例

[0434] 以下,基于实施例进一步对本发明进行详细说明。只要不脱离本发明的宗旨,则能够适当地变更以下实施例中示出的材料、使用量、比例、处理内容及处理步骤等。因此,本发明的范围不应被以下所示的实施例限定性地解释。

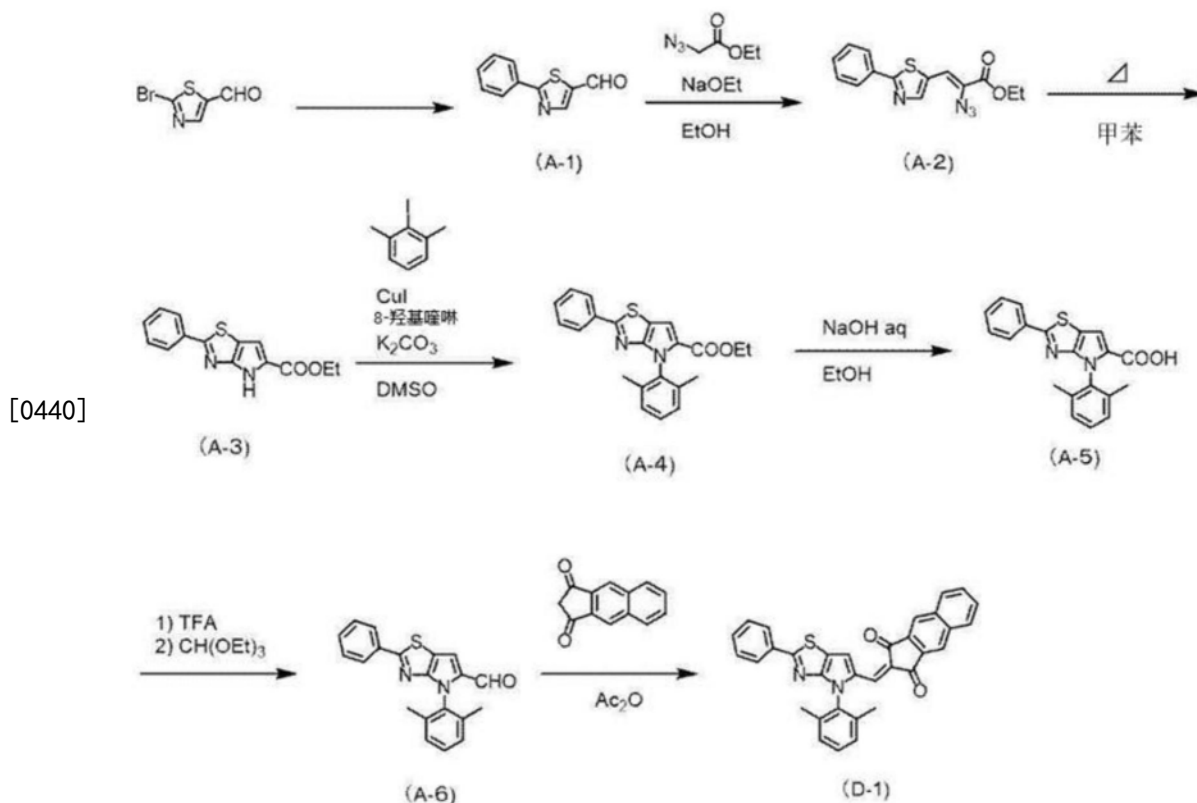
[0435] [合成例]

[0436] (化合物(D-1)~(D-14)的合成)

[0437] <化合物(D-1)的合成>

[0438] 按照以下方案合成了化合物(D-1)。

[0439] [化学式67]



[0441] 化合物(A-1)由2-溴噻唑-5-羧基醛按照org.Lett.2019,21,3028-3033中记载的方法合成。

[0442] 将化合物(A-1) (6.07g、32.1mmol)和叠氮乙酸乙酯(8.29g、64.2mmol)溶解在乙醇(200mL)中,在0℃下搅拌,向其中添加20wt%乙醇钠乙醇溶液(21.8g、64.2mmol),将得到的混合溶液在0℃下搅拌了8小时。向混合溶液中添加饱和氯化铵水溶液和水,使固体析出。过滤析出的固体,用水清洗。通过将得到的固体真空干燥,得到了化合物(A-2) (6.07g、收率63%)。

[0443] 将化合物(A-2) (6.07g、20.2mmol)溶解在甲苯(180mL)中,将得到的溶液在100℃下搅拌了3小时。自然冷却后,减压蒸馏除去溶剂。将得到的粗生成物用硅胶色谱法(洗脱液:氯仿)纯化,得到了固体。将得到的固体溶解在氯仿中,添加甲醇,使固体析出。过滤析出的固体,用甲醇清洗。通过将得到的固体真空干燥得到了化合物(A-3) (3.14g、收率57%)。

[0444] 将化合物(A-3) (1.43g、5.24mmol)、2-碘-间二甲苯(15.7mmol)、喔星(oxine) (495mg、2.6mmol)、碘化铜(I) (377mg、2.6mmol)、碳酸钾(2.17g、15.7mmol)以及二甲基亚砜(16mL)进行混合,将得到的混合液在140℃下搅拌了4小时。自然冷却后,添加了饱和氯化铵水溶液,用乙酸乙酯提取。使用分液漏斗将得到的有机层进行水洗并减压浓缩。将得到的粗生成物用硅胶色谱法(洗脱液:己烷/乙酸乙酯=95:5~己烷/乙酸乙酯=80:20)纯化,得到了化合物(A-4) (1.30g、收率66%)。

[0445] 将化合物(A-4) (1.29g、3.43mmol)溶解在乙醇(40mL)中,向其中添加1M氢氧化钠水溶液(10.3mL),将得到的混合溶液在加热回流下搅拌了5小时。自然冷却后,添加1M盐酸水溶液直到混合溶液的pH成为1,使固体析出。过滤析出的固体,用水清洗。通过将得到的固体真空干燥,得到了化合物(A-5) (1.11g、收率93%)。

[0446] 将向化合物(A-5) (1.05g、3.0mmol)中添加三氟乙酸(10mL)得到的混合溶液在室

温下搅拌了15分钟。然后,向混合溶液中添加原甲酸乙酯(5mL),进一步在室温下搅拌了15分钟。将混合溶液添加到饱和碳酸氢钠水溶液(200mL)中,搅拌30分钟,使固体析出。过滤析出的固体,用水清洗。通过将得到的固体真空干燥,得到了化合物(A-6)(689mg、收率70%)。

[0447] 将化合物(A-6)(665mg、2.0mmol)、苯并茛二酮(412mg、2.1mmol)及乙酸酐(15mL)进行混合,将得到的混合液在70℃下搅拌了4小时。自然冷却后,向混合溶液中添加甲醇(30mL)搅拌30分钟,使固体析出。过滤析出的固体,用甲醇清洗得到了粗生成物。将得到的粗生成物溶解在氯仿中,通过添加甲醇而使其析出。过滤析出的固体,用甲醇清洗。通过将得到的固体真空干燥,得到了化合物(D-1)(868mg、收率85%)。

[0448] 通过MS(Mass Spectrometry:质谱法)鉴定了得到的化合物(D-1)。MS(ESI+) m/z: 511.1 ([M+H]⁺)

[0449] <化合物(D-2)~(D-14)的合成>

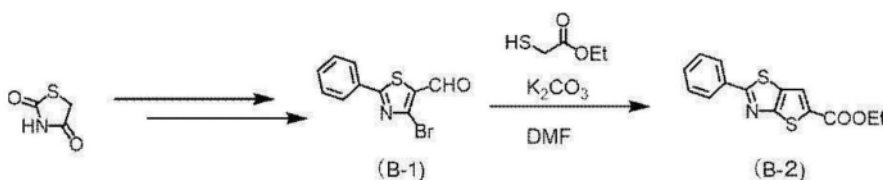
[0450] 参考上述化合物(D-1)的合成方法,合成了化合物(D-2)~(D-14)。

[0451] (化合物(D-15)~(D-26)的合成)

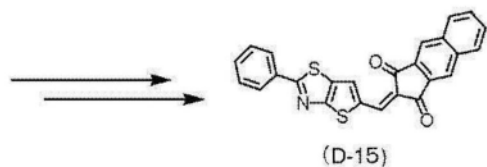
[0452] <化合物(D-15)的合成>

[0453] 按照以下方案合成了化合物(D-15)。

[0454] [化学式68]



[0455]



[0456] 化合物(B-1)由2,4-噻唑烷二酮参考Bioorg.Med.Chem.Lett.,2006,16,49-54中记载的方法合成。

[0457] 将化合物(B-1)(3.49g、13mmol)、碳酸钾(2.76g、20mmol)以及N,N-二甲基甲酰胺(10mL)进行混合,并在60℃下搅拌。向其中加入巯基乙酸乙酯(1.4mL、13mmol)和催化量的18-冠醚,将得到的混合液在60℃下搅拌了12小时。自然冷却后,向混合液中添加水,用乙酸乙酯提取。使用分液漏斗将得到的有机层进行水洗并减压浓缩。将得到的粗生成物用硅胶色谱法(洗脱液:己烷/乙酸乙酯=95:5)纯化,得到了化合物(B-2)(2.97g、收率79%)。

[0458] 由化合物(B-2),参考上述化合物(D-1)的合成方法(具体为化合物(A-3)以后的合成方法),合成了化合物(D-15)。

[0459] <化合物(D-16)~(D-26)的合成>

[0460] 参考上述化合物(D-15)的合成方法,合成了化合物(D-16)~(D-26)。

[0461] 以下,具体示出化合物(D-1)~(D-26)以及比较化合物(R-1)~(R-3)的结构。

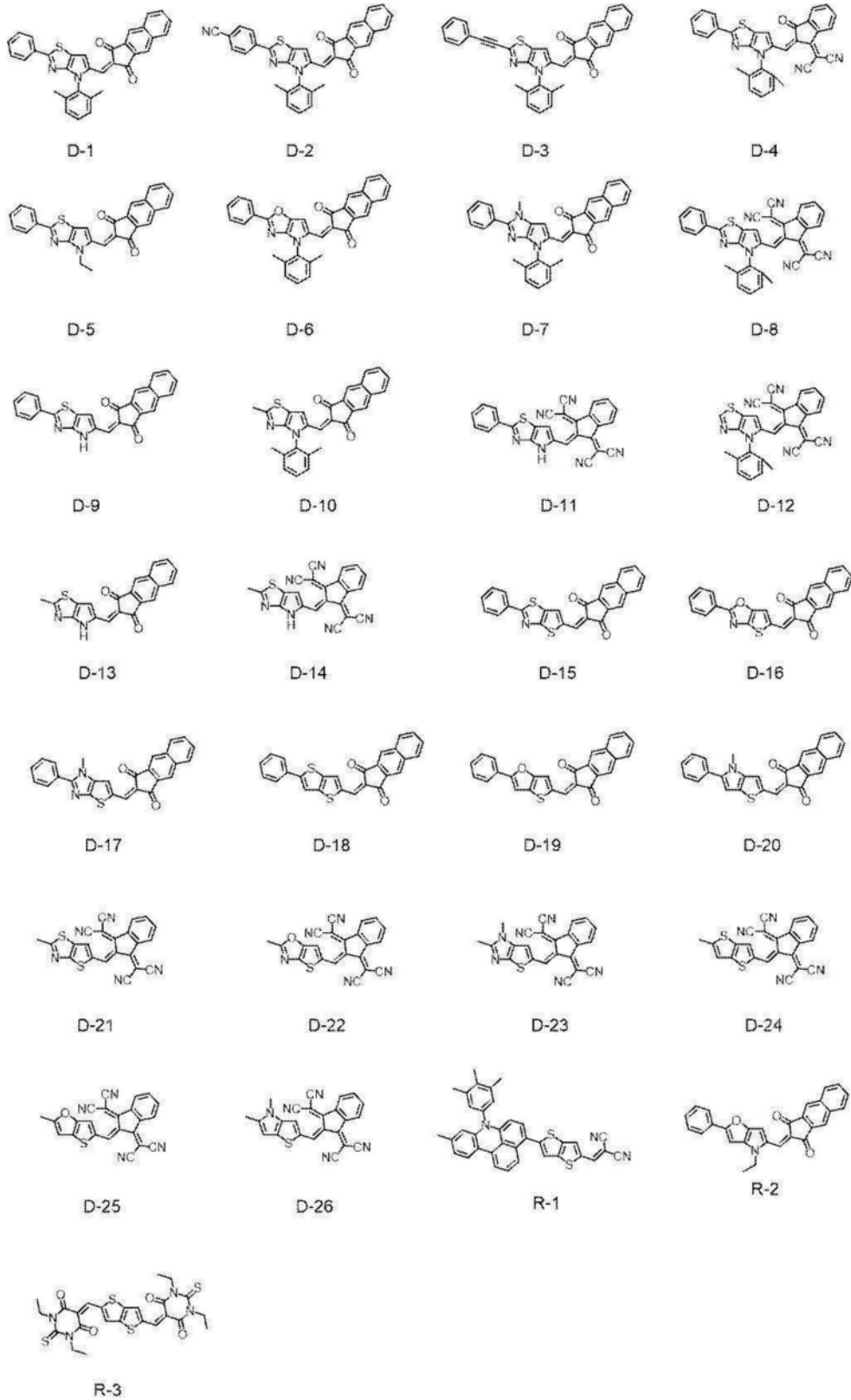
[0462] 另外,以下所示的化合物(D-1)~(D-26)的结构包括顺式异构体和反式异构体中的任一个。即,是指将化合物(D-1)~(D-26)适用于上述式(1)时,还包括可以基于如下基团

来区分的顺式异构体和和反式异构体中的任一个,所述基团相当于由 R^{a2} 键合的碳原子和与其相邻的碳原子构成的 $C=C$ 双键。并且,是指当 Y^{11} 表示 $=CR^{a7}R^{a8}$ 时,还包括可以基于由 R^{a7} 及 R^{a8} 键合的碳原子和与其相邻的碳原子(相当于式(1)中明示的由 A^{11} 表示的环的构成原子即碳原子)构成的 $C=C$ 双键来区分的顺式异构体和反式异构体中的任一个。

[0463] 并且,是指将化合物(D-1)~(D-26)适用于上述式(2)时,还包括可以基于如下基团来区分的顺式异构体和和反式异构体中的任一个,所述基团相当于由 R^{b2} 键合的碳原子和与其相邻的碳原子构成的 $C=C$ 双键。并且,是指当 Y^{41} 表示 $=CR^{b6}R^{b7}$ 时,还包括可以基于由 R^{b6} 及 R^{b7} 键合的碳原子和与其相邻的碳原子(相当于式(2)中明示的由 A^{41} 表示的环的构成原子即碳原子)构成的 $C=C$ 双键来区分的顺式异构体和反式异构体中的任一个。

[0464] 并且,是指将化合物(D-1)~(D-26)适用于上述式(3)时,还包括可以基于如下基团来区分的顺式异构体和和反式异构体中的任一个,所述基团相当于由 R^{c2} 键合的碳原子和与其相邻的碳原子构成的 $C=C$ 双键。并且,是指当 Y^{51} 表示 $=CR^{c7}R^{c8}$ 时,还包括可以基于由 R^{c7} 及 R^{c8} 键合的碳原子和与其相邻的碳原子(相当于式(3)中明示的由 A^{51} 表示的环的构成原子即碳原子)构成的 $C=C$ 双键来区分的顺式异构体和反式异构体中的任一个。

[0465] [化学式69]



[0466]

[0467] [光电转换元件的制作]

[0468] 按照以下顺序制作了光电转换元件。

[0469] (光电转换元件的制作)

[0470] 使用得到的化合物制作了图1中的形态的光电转换元件。在此,光电转换元件包括下部电极11、电子阻挡膜16A、光电转换膜12及上部电极15。

[0471] 具体而言,在玻璃基板上通过溅射法使非晶性ITO成膜而形成下部电极11(厚度:30nm),进一步在下部电极11上通过真空加热蒸镀法使后述化合物(EB-1)成膜而形成了电子阻挡膜16A(厚度:30nm)。

[0472] 此外,在将基板的温度控制在25℃的状态下,在电子阻挡膜16A上通过真空蒸镀法分别以单层换算成为80nm的方式将上述化合物(D-1)、n型半导体材料(富勒烯(C₆₀))以及根据需要的p型半导体材料(后述化合物(P-1)~(P-4)中的任一种化合物)共蒸镀以使其成膜。从而形成了具有160nm(还使用p型半导体材料时,为240nm)的本体异质结构的光电转换膜12。

[0473] 此外,在光电转换膜12上通过溅射法使非晶性ITO成膜而形成了上部电极15(透明导电性膜)(厚度:10nm)。在上部电极15上通过真空蒸镀法形成作为密封层的SiO膜之后,在其上通过ALCVD(Atomic Layer Chemical Vapor Deposition:原子层化学气相沉积)法形成氧化铝(Al₂O₃)层,从而制作了光电转换元件。

[0474] 并且,除了将化合物(D-1)变更为化合物(D-2)~(D-26)或比较化合物(R-1)~(R-3)以外,利用同样的方法制作了光电转换元件。另外,关于化合物(D-2)~(D-26)和比较化合物(R-1)~(R-3),如上所述。

[0475] (各种材料)

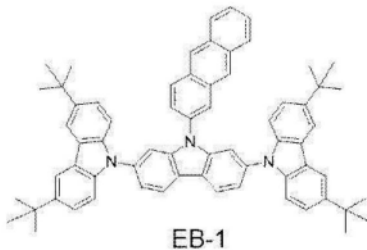
[0476] 示出在上述光电转换元件的制作中使用的各种材料。

[0477] <电子阻挡膜形成材料>

[0478] 作为电子阻挡膜形成材料,使用了以下所示的化合物(EB-1)。

[0479] [化学式70]

[0480]



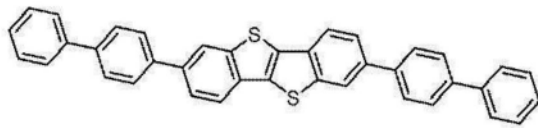
[0481] <n型半导体材料>

[0482] 作为n型半导体材料使用了富勒烯(C₆₀)。

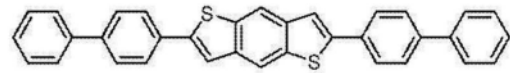
[0483] <p型半导体材料>

[0484] 作为p型半导体材料,使用了以下所示的化合物(P-1)~(P-4)。

[0485] [化学式71]

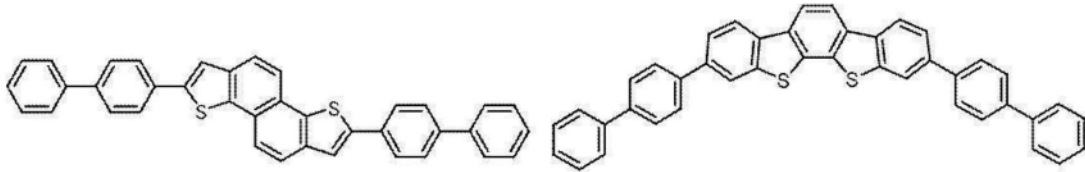


(P-1)

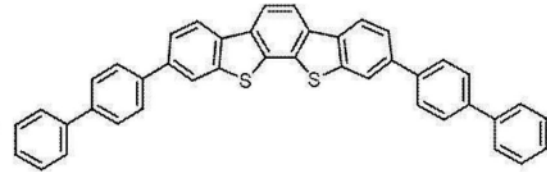


(P-2)

[0486]



(P-3)



(P-4)

[0487] [评价]

[0488] (光电转换效率(外部量子效率)的评价)

[0489] 确认了得到的各光电转换元件的驱动。向各光电转换元件施加了电压,以使电场强度为 $2.0 \times 10^5 \text{V/cm}$ 。然后,从上部电极(透明导电性膜)侧照射光,进行IPCE测定,提取了450nm、580nm、650nm各波长下的外部量子效率(连续驱动前的外部量子效率)。确认了使用化合物(D-1)~(D-26)及比较化合物(R-1)~(R-3)制作的光电转换元件在450nm、580nm、650nm的所有波长下均显示50%以上的光电转换效率,并且作为光电转换元件具有充分的外部量子效率。使用由NIHON OPTEL CORPORATION制造的恒定能量量子效率测定装置测定了外部量子效率。所照射的光量为 $50 \mu\text{W/cm}^2$ 。

[0490] 并且,在450nm、580nm、650nm的所有波长下,将比较例1的光电转换元件的光电转换效率标准化为1,求出各光电转换元件的光电转换效率的相对值,按照下述基准评价了得到的值。另外,从实用性的观点出发,优选为“D”以上的评价,更优选为“C”以上的评价。

[0491] <评价基准>

[0492] “A”:1.8以上

[0493] “B”:1.5以上且小于1.8

[0494] “C”:1.3以上且小于1.5

[0495] “D”:1.1以上且小于1.3

[0496] “E”:小于1.1

[0497] (响应性的评价)

[0498] 评价了得到的各光电转换元件的响应性。向各光电转换元件施加了电压,以使强度为 $2.0 \times 10^5 \text{V/cm}$ 。然后,瞬间点亮LED(light emitting diode:发光二极管),从上部电极(透明导电性膜)侧照射光,用示波器测定450nm、580nm、650nm各波长下的光电流,测量了从0到97%信号强度的上升时间。接着,在450nm、580nm、650nm的所有波长下,将比较例1的光电转换元件的上升时间标准化为1,求出各光电转换元件的上升时间的相对值,按照下述基准评价了得到的值。

[0499] 另外,从实用性的观点出发,优选为“D”以上的评价,更优选为“C”以上的评价。

[0500] <评价基准>

[0501] “A”:小于0.1

[0502] “B”:0.1以上且小于0.3

[0503] “C”:0.3以上且小于0.7

[0504] “D”:0.7以上且小于1.0

[0505] “E”:1.0以上

[0506] 将结果示于表1。

[0507] 表1中的备注栏表示实施例1~34的主要特征点。

[0508] 表1中,“式(2)”栏表示色素是否相当于由式(2)表示的化合物。色素相当于由式(2)表示的化合物的情况设为“A”,色素不相当于由式(2)表示的化合物的情况设为“B”。

[0509] 表1中,“式(3)”栏表示色素是否相当于由式(3)表示的化合物。色素相当于由式(3)表示的化合物的情况设为“A”,色素不相当于由式(3)表示的化合物的情况设为“B”。

[0510] 表1中,“ $R^{a1}/R^{b1}/R^{c1}$ ”栏表示将色素适用于由式(1)、式(2)或式(3)表示的化合物时,由 R^{a1} 、 R^{b1} 或 R^{c1} 表示的基团是否为可以具有取代基的芳基、杂芳基、烯基或炔基。由 R^{a1} 、 R^{b1} 或 R^{c1} 表示的基团相当于上述基团的情况设为“A”,不相当于上述基团的情况设为“B”。

[0511] 表1中,“ R^{c4} ”栏表示在色素相当于由式(3)表示的化合物的情况下,将色素适用于由式(3)表示的化合物时,由 R^{c4} 表示的基团是否为可以具有取代基的烷基、芳基或杂芳基。由 R^{c4} 表示的基团相当于上述基团的情况设为“A”,不相当于上述基团的情况设为“B”。另外,不适用于式(3)的化合物设为“-”。

[0512] 表1中,“ $Y^{11}/Y^{41}/Y^{51}$ ”栏表示将色素适用于由式(1)、式(2)或式(3)表示的化合物时,由 Y^{11} 、 Y^{41} 或 Y^{51} 表示的基团是否为氧原子。由 Y^{11} 、 Y^{41} 或 Y^{51} 表示的基团相当于氧原子的情况设为“A”,不相当于氧原子的情况设为“B”。

[0513] [表1]

	光电转换膜			评价						备注				
	色素(特定化合物或比较化合物)	p型半导体材料	n型半导体材料	外部量子收率			响应性			式(2)	式(3)	R ^{c1} /R ^{b1} /R ^{c1}	R ^{c4}	Y ¹¹ /Y ⁴¹ /Y ⁵¹
				450 nm	580 nm	650 nm	450 nm	580 nm	650 nm					
实施例 1	D-1	-	C60	A	A	A	B	B	B	A	A	A	A	A
实施例 2	D-2	-	C60	A	A	A	B	B	B	A	A	A	A	A
实施例 3	D-3	-	C60	A	A	A	B	B	B	A	A	A	A	A
实施例 4	D-4	-	C60	A	A	A	B	B	B	A	A	A	A	A
实施例 5	D-5	-	C60	A	A	A	B	B	B	A	A	A	A	A
实施例 6	D-6	-	C60	A	A	A	B	B	B	A	A	A	A	A
实施例 7	D-7	-	C60	A	A	A	B	B	B	A	A	A	A	A
实施例 8	D-8	-	C60	B	B	A	B	B	B	A	A	A	A	B
实施例 9	D-9	-	C60	B	A	B	B	B	B	A	A	A	B	A
实施例 10	D-10	-	C60	B	A	B	B	B	B	A	A	B	A	A
实施例 11	D-11	-	C60	B	B	B	B	B	B	A	A	A	B	B
实施例 12	D-12	-	C60	B	B	B	B	B	B	A	A	B	A	B
实施例 13	D-13	-	C60	B	B	B	B	B	B	A	A	B	B	A
实施例 14	D-14	-	C60	C	C	B	C	C	C	A	A	B	B	B
实施例 15	D-15	-	C60	C	B	C	C	C	C	A	B	A	-	A
实施例 16	D-16	-	C60	C	B	C	C	C	C	A	B	A	-	A
实施例 17	D-17	-	C60	C	B	C	C	C	C	A	B	A	-	A
实施例 18	D-18	-	C60	C	C	C	C	C	C	B	B	A	-	A
实施例 19	D-19	-	C60	C	C	C	C	C	C	B	B	A	-	A
实施例 20	D-20	-	C60	C	C	C	C	C	C	B	B	A	-	A
实施例 21	D-21	-	C60	D	C	D	C	C	C	A	B	B	-	B
实施例 22	D-22	-	C60	D	C	D	C	C	C	A	B	B	-	B
实施例 23	D-23	-	C60	D	C	D	C	C	C	A	B	B	-	B
实施例 24	D-24	-	C60	D	C	D	D	D	D	B	B	B	-	B
实施例 25	D-25	-	C60	D	C	D	D	D	D	B	B	B	-	B
实施例 26	D-26	-	C60	D	C	D	D	D	D	B	B	B	-	B
实施例 27	D-1	P-1	C60	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例 28	D-2	P-1	C60	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例 29	D-1	P-2	C60	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例 30	D-2	P-2	C60	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例 31	D-1	P-3	C60	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例 32	D-2	P-3	C60	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例 33	D-1	P-4	C60	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例 34	D-2	P-4	C60	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
比较例 1	R-1	-	C60	E	E	E	E	E	E	-	-	-	-	-
比较例 2	R-2	-	C60	E	D	E	E	E	E	-	-	-	-	-
比较例 3	R-3	-	C60	E	E	E	E	E	E	-	-	-	-	-
比较例 4	R-1	P-1	C60	E	E	D	D	D	D	-	-	-	-	-

[0514]

[0515] 根据表1的结果,确认了实施例的光电转换元件对红色波长范围、绿色波长范围及蓝色波长范围中任意波长的光都显示出优异的外部量子效率和响应性。

[0516] 并且,确认了特定化合物为由式(2)表示的化合物时(优选为由式(3)表示的化合物时),外部量子效率和/或响应性更优异(例如,参考实施例14与实施例21~26的对比、以及实施例9与实施例15~17与实施例18~20的对比)。

[0517] 并且,确认了当特定化合物是由式(1)~(3)中任一个表示的化合物,由R^{a1}、R^{b1}或R^{c1}表示的基团是可以具有取代基的芳基、杂芳基、烯基或炔基,并且由Y¹¹、Y⁴¹或Y⁵¹表示的基团是氧原子时,外部量子效率和/或响应性更优异(例如,参考实施例9与实施例14的对比、实施例18~20与实施例24~26的对比、以及实施例15~17与实施例21~23的对比)。

[0518] 并且,确认了当特定化合物为由式(3)表示的化合物时,且满足下述(X1)~(X3)中

的1种以上时(优选满足2种以上时,更优选3种都满足时),外部量子效率和/或响应性更优异(参考实施例1~14的对比)。

[0519] (X1)由 R^{c1} 表示的基团是可以具有取代基的芳基、杂芳基、烯基或炔基。

[0520] (X2)由 Y^{51} 表示的基团是氧原子。

[0521] (X3)由 R^{c4} 表示的基团是可以具有取代基的烷基、芳基或杂芳基。

[0522] 并且,确认了光电转换膜除了特定化合物和n型半导体材料之外还包含p型半导体材料时,外部量子效率和/或响应性更优异(参考实施例1~7与实施例27~34的对比)。

[0523] 发现了比较例的光电转换元件不满足期望的要求。

[0524] 另外,比较例1中,比较化合物(R-1)不满足条件B。即,具有由式(DK-3)表示的取代基。并且,比较例2中,比较化合物(R-2)不满足条件A。并且,比较例3中,比较化合物(R-3)不满足条件B。即,具有由式(DK-2)表示的取代基。

[0525] 符号说明

[0526] 10a、10b-光电转换元件,11-导电性膜(下部电极),12-光电转换膜,15-透明导电性膜(上部电极),16A-电子阻挡膜,16B-空穴阻挡膜。

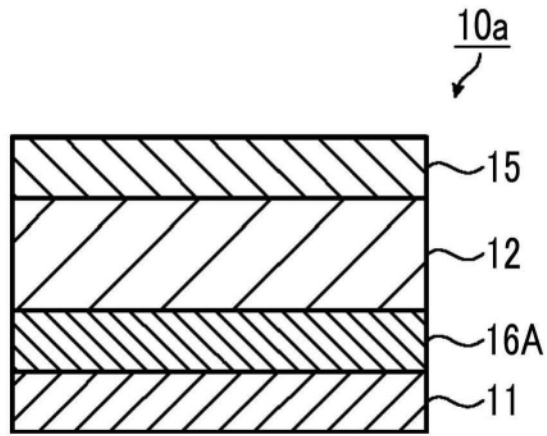


图1

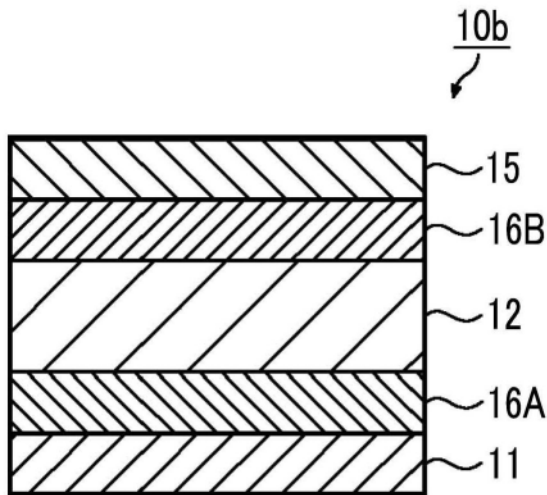


图2