

(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
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/156718 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/10 (2006.01) C07D 495/04 (2006.01)
C07D 493/04 (2006.01) H01L 27/146 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/056870
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 14 日(14.03.2014)
- (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 2013-069206 2013 年 3 月 28 日(28.03.2013) JP
特願 2013-172087 2013 年 8 月 22 日(22.08.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 吉岡 知昭(YOSHIOKA Tomoaki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 塚瀬正昭(TSUKASE Masaaki); 〒2588577 神奈川県足柄

上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 一木 孝彦(ICHIKI Takahiko); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 澤木 大悟(SAWAKI Daigo); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

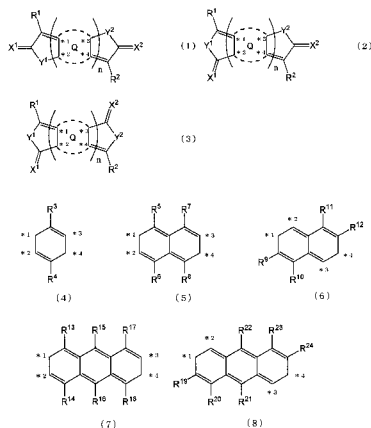
(74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町 2 丁目 3 番 3 号 友泉岩本町ビル 6 階 Tokyo (JP).

(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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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,

[続葉有]

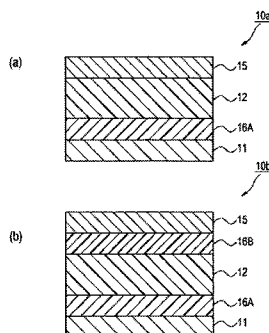
(54) Title: PHOTOELECTRIC TRANSDUCER, IMAGING ELEMENT, LIGHT SENSOR, AND METHOD FOR USING PHOTOELECTRIC TRANSDUCER

(54) 発明の名称: 光電変換素子、撮像素子、光センサ、光電変換素子の使用方法



(57) Abstract: The present invention provides a photoelectric transducer equipped with a photoelectric conversion film exhibiting superior photoelectric conversion efficiency and response, an imaging element, and a light sensor; and also provides a method for using the photoelectric transducer. This photoelectric transducer includes at least one photoelectric conversion material selected from a group comprising a compound represented by general formula (1), a compound represented by general formula (2), and a compound represented by general formula (3).

(57) 要約: 本発明は、優れた光電変換効率および応答性を示す光電変換膜を備える光電変換素子、撮像素子、光センサ、光電変換素子の使用方法を提供する。本発明の光電変換素子は、光電変換材料が、一般式(1)で表される化合物、一般式(2)で表される化合物、および、一般式(3)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一つを含む。





SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロ
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッ
パ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 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、撮像素子、光センサ、光電変換素子の使用方法

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子、撮像素子、光センサ、光電変換素子の使用方法に関する。

背景技術

[0002] 従来の光センサは、シリコン（Si）などの半導体基板中にフォトダイオード（PD）を形成した素子であり、固体撮像素子としては、PDを2次的に配列し、各PDで発生した信号電荷を回路で読み出す平面型固体撮像素子が広く用いられている。

[0003] カラー固体撮像素子を実現するには、平面型固体撮像素子の光入射面側に、特定の波長の光を透過するカラーフィルタを配した構造が一般的である。現在、デジタルカメラなどに広く用いられている2次的に配列した各PD上に、青色（B）光、緑色（G）光、赤色（R）光を透過するカラーフィルタを規則的に配した単板式固体撮像素子がよく知られている。

この単板式固体撮像素子においては、カラーフィルタを透過しなかった光が利用されず光利用効率が悪い。近年、多画素化が進む中、画素サイズが小さくなっており、開口率の低下、集光効率の低下が問題になっている。

[0004] これらの欠点を解決するため、アモルファスシリコンによる光電変換膜や光電変換膜を信号読出し用基板上に形成する構造が知られている。

光電変換膜を用いた光電変換素子、撮像素子、光センサについては幾つかの公知例がある。

例えば、特許文献1では、キナクリドン系化合物を使用した光電変換膜を使用した撮像素子が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2006-100767号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 近年、撮像素子や光センサなどの性能向上の要求に伴い、これらに使用される光電変換膜を含む光電変換素子に求められる光電変換効率および応答性などの諸特性に関してもその向上が求められている。

本発明者らは、特許文献1の実施例欄で開示されている化合物（S-9）を使用して光電変換膜の作製を行ったところ、形成された光電変換素子は光電変換効率および応答性の点において必ずしも昨今求められるレベルに達しておらず、さらなる向上が必要であることを見出した。

[0007] 本発明は、上記実情に鑑みて、優れた光電変換効率および応答性を示す光電変換素子を提供することを目的とする。

また、本発明は、光電変換素子を含む撮像素子および光センサを提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、所定の構造を有する化合物を含む光電変換膜を使用することにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、以下に示す手段により上記課題を解決し得る。

[0009] (1) 導電性膜、光電変換材料を含む光電変換膜、および透明導電性膜をこの順で積層してなる光電変換素子であって、

光電変換材料が、後述する一般式(1)で表される化合物、後述する一般式(2)で表される化合物、および、後述する一般式(3)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一つを含む、光電変換素子。

(2) 光電変換材料が、後述する一般式(12)で表される化合物および後述する(13)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一つを含む、(1)に記載の光電変換素子。

(3) 一般式(1)～(3)中、 R^1 および R^2 が、置換基を有してもよいア

リール基または置換基を有してもよいヘテロアリール基である、(1) または (2) に記載の光電変換素子。

(4) 一般式(1)～(3)中、 R^1 および R^2 の少なくとも一方が、後述する一般式(14)で表される基である、(1)～(3)のいずれかに記載の光電変換素子。

(5) 一般式(14)中、 R^{30} と R^{31} 、 R^{30} と R^{32} 、または、 R^{31} と R^{32} が、それぞれ互いに直接または連結基を介して結合して環を形成する、(4)に記載の光電変換素子。

(6) 一般式(1)～(3)中、 R^1 および R^2 の少なくとも一方が、後述する一般式(18)で表される基である、(1)～(5)のいずれかに記載の光電変換素子。

(7) 一般式(1)～(3)中、 R^1 および R^2 の少なくとも一方が、後述する一般式(15)で表される基である、(1)～(6)のいずれかに記載の光電変換素子。

(8) 一般式(1)～(3)中、 $n=0$ である、(1)～(7)のいずれかに記載の光電変換素子。

(9) 一般式(1)～(3)において R^1 と R^2 が同じ置換基である、(1)～(8)のいずれかに記載の光電変換素子。

(10) R^1 および R^2 の両方が後述する一般式(18)で表される基であり、 X^1 および X^2 が酸素原子であり、 Y^1 および Y^2 が酸素原子であり、 $n=0$ であり、 R^1 と R^2 が同じ置換基である、(6)に記載の光電変換素子。

(11) 光電変換膜が、さらに有機n型化合物を含む、(1)～(10)のいずれかに記載の光電変換素子。

(12) 有機n型化合物が、フラレンおよびその誘導体からなる群から選択されるフラレン類を含む、(11)に記載の光電変換素子。

(13) フラレン類と一般式(1)～(3)で表される化合物との合計に対する、フラレン類の含有量比(フラレン類の単層換算での膜厚／(一般式(1)～(3)で表される化合物の単層換算での膜厚+フラレン類

の単層換算での膜厚)) が50体積%以上である、(12)に記載の光電変換素子。

(14) 導電性膜と透明導電性膜との間に電荷ブロッキング膜が配置される、(1)～(13)のいずれかに記載の光電変換素子。

(15) 導電性膜と、電荷ブロッキング膜と、光電変換膜と、透明導電性膜とをこの順に備える、または、導電性膜と、光電変換膜と、電荷ブロッキング膜と、透明導電性膜とをこの順に備える、(14)に記載の光電変換素子。

(16) 光が透明導電性膜を介して光電変換膜に入射される、(1)～(15)のいずれかに記載の光電変換素子。

(17) 透明導電性膜が、透明導電性金属酸化物からなる、(1)～(16)のいずれかに記載の光電変換素子。

(18) (1)～(17)のいずれかに記載の光電変換素子を含む撮像素子。

(19) (1)～(17)のいずれかに記載の光電変換素子を含む光センサ。

(20) (1)～(17)のいずれかに記載の光電変換素子の使用方法であって、

導電性膜と透明導電性膜とが一对の電極であり、一对の電極間に $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^7 \text{ V/cm}$ の電場を印加させる、光電変換素子の使用方法。

(21) 後述する一般式(16)で表される化合物。

(22) 後述する一般式(17)で表される化合物。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、優れた光電変換効率および応答性を示す光電変換素子を提供することができる。

また、本発明によれば、光電変換素子を含む撮像素子および光センサを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1 (a) および図1 (b) は、それぞれ光電変換素子の一構成例を示す断面模式図である。

[図2]撮像素子の1画素分の断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に、本発明の光電変換素子の好適実施態様について説明する。

まず、本発明の従来技術と比較した特徴点について詳述する。

上述したように、本発明においては、所定の構造を有する化合物を含む光電変換膜を使用することにより、所望の効果が得られることを見出している。

[0013] 以下に、本発明の光電変換素子の好適実施態様について図面を参照して説明する。図1に、本発明の光電変換素子の一実施形態の断面模式図を示す。

図1 (a) に示す光電変換素子10aは、下部電極として機能する導電性膜（以下、下部電極とも記す）11と、下部電極11上に形成された電子ブロッキング膜16Aと、電子ブロッキング膜16A上に形成された光電変換膜12と、上部電極として機能する透明導電性膜（以下、上部電極とも記す）15とがこの順に積層された構成を有する。

図1 (b) に別の光電変換素子の構成例を示す。図1 (b) に示す光電変換素子10bは、下部電極11上に、電子ブロッキング膜16Aと、光電変換膜12と、正孔ブロッキング膜16Bと、上部電極15とがこの順に積層された構成を有する。なお、図1 (a)、図1 (b) 中の電子ブロッキング膜16A、光電変換膜12、正孔ブロッキング膜16Bの積層順は、用途、特性に応じて逆にしても構わない。例えば、電子ブロッキング膜16Aと光電変換膜12との位置を逆にしてもよい。

[0014] 光電変換素子10a (10b) の構成では、透明導電性膜15を介して光電変換膜12に光が入射されることが好ましい。

また、光電変換素子10a (10b) を使用する場合には、電場を印加することができる。この場合、導電性膜11と透明導電性膜15とが一对の電極をなし、この一对の電極間に、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^7 \text{ V/cm}$ の電場を印加

することが好ましい。性能および消費電力の観点から、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^6$ V/cmの電場が好ましく、 $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^5$ V/cmの電場が特に好ましい。

なお、電圧印加方法については、図1(a)および(b)において、電子ブロッキング膜16A側が陰極であり、光電変換膜12側が陽極となるように印加することが好ましい。光電変換素子10a(10b)を光センサとして使用した場合、また、撮像素子に組み込んだ場合も、同様の方法により電圧の印加を行うことができる。

[0015] 以下に、光電変換素子10a(10b)を構成する各層(光電変換膜12、電子ブロッキング膜16A、下部電極11、上部電極15、正孔ブロッキング膜16Bなど)の態様について詳述する。

まず、光電変換膜12について詳述する。

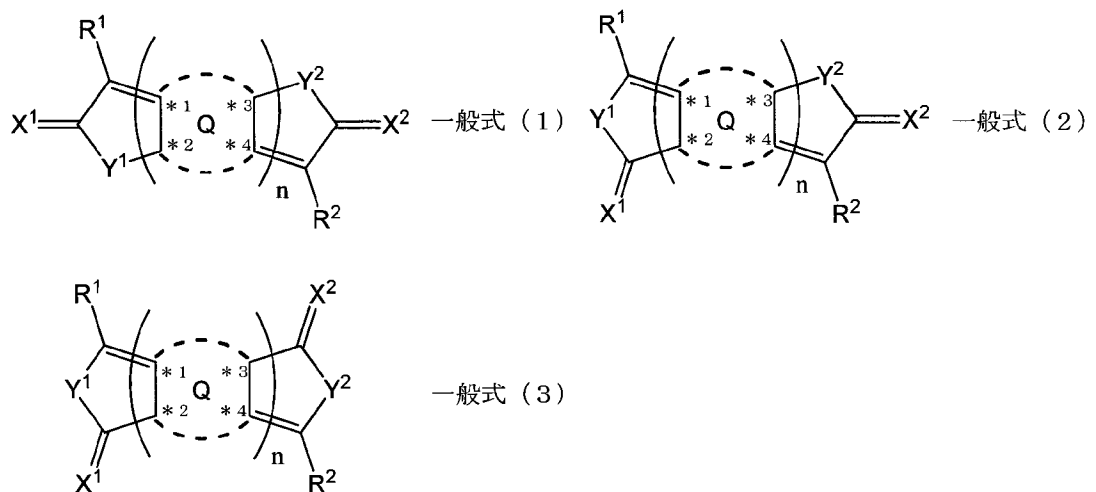
[0016] [光電変換膜]

光電変換膜12は、光電変換材料として後述する一般式(1)で表される化合物、一般式(2)で表される化合物、および、一般式(3)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一つを含む膜である。該化合物を使用することにより、優れた光電変換効率および応答性を示す光電変換素子が得られる。

まず、光電変換膜12で使用される一般式(1)～(3)で表される化合物について詳述する。

[0017]

[化1]



[0018] 一般式 (1) ~ (3) 中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、置換基を表す。置換基としては後述する置換基 W が挙げられるが、例えば、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアミノ基（例えば、ジアリールアミノ基）、置換基を有してもよいアリール基（例えば、アルコキシ基を有するアリール基、後述する式 (14) で表される基、後述する式 (18) で表される基、後述する式 (15) で表される基）、または、置換基を有してもよいヘテロアリール基などが挙げられる。なかでも、光電変換素子の特性（光電変換効率または応答性）がより優れる点で（以後、単に「本発明の効果がより優れる点」とも称する）、置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよいヘテロアリール基が好ましい。

[0019] アルキル基中の炭素数は特に制限されないが、光電変換素子の特性（光電変換効率または応答性）がより優れる点で、1 ~ 10 が好ましく、1 ~ 6 がより好ましく、1 ~ 3 がさらに好ましい。アルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれの構造であってもよい。

アルキル基として好ましいものは、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ヘキシル基などが挙げられる。

なお、アルキル基は、後述する置換基 W を有していてもよい。

[0020] アミノ基としては、無置換のアミノ基でも、置換基を有するアミノ基でも

よいが、光電変換素子の特性（光電変換効率または応答性）がより優れる点で、置換基を有するアミノ基（置換アミノ基）が好ましく、特に、ジアリーールアミノ基が好ましい。

ジアリーールアミノ基に含まれるアリーール基の定義は、後述するアリーール基の定義と同義である。

[0021] アリーール基中の炭素数は特に制限されないが、光電変換素子の特性（光電変換効率または応答性）がより優れる点で、6～30が好ましく、6～18がより好ましい。アリーール基は、単環構造でも、2環以上の環が縮環した縮合環構造でもよく、後述する置換基Wを有していてもよい。

アリーール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントレニル基、ビフェニル基、フルオレニル基などが挙げられ、フェニル基、ナフチル基、またはアントリル基が好ましい。

[0022] ヘテロアリーール基（1価の芳香族複素環基）中の炭素数は特に制限されないが、光電変換素子の特性（光電変換効率または応答性）がより優れる点で、3～30が好ましく、3～18がより好ましい。ヘテロアリーール基は、後述する置換基Wを有していてもよい。

ヘテロアリーール基には炭素原子および水素原子以外にヘテロ原子が含まれ、ヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子、リン原子、ケイ素原子、またはホウ素原子が挙げられ、窒素原子、硫黄原子、または酸素原子が好ましい。ヘテロアリーール基に含まれるヘテロ原子の数は特に制限されず、通常、1～10個程度であり、1～4個が好ましい。

ヘテロアリーール基の環員数は特に制限されないが、好ましくは3～8員環であり、さらに好ましくは5～7員環であり、特に好ましくは5～6員環である。

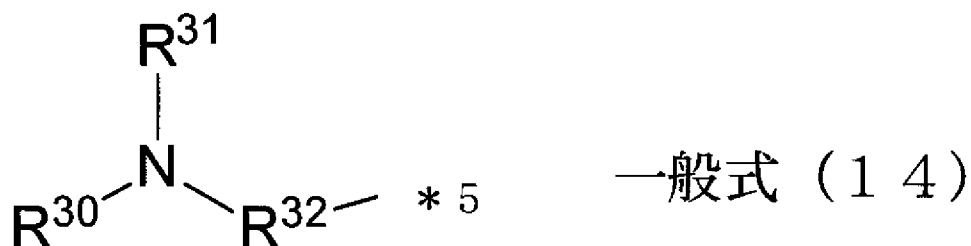
ヘテロアリーール基としては、例えば、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基、アクリジニル基、フェナントリジニル基、プテリジニル基、ピラジニル基、キノキサリニル基、ピリミジニル基、キナゾリル基、ピリダジニル

基、シンノリニル基、フタラジニル基、トリアジニル基、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、インダゾリル基、イソオキサゾリル基、ベンゾイソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、ベンゾイソチアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、フリル基、ベンゾフリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、チエノチエニル基、ジベンゾフリル基、ジベンゾチエニル基、ピロリル基、インドリル基、イミダゾピリジニル基、カルバゾリル基などが挙げられる。

[0023] なお、 R^1 および R^2 は、それぞれ異なる基であってもよいが、光電変換素子の特性（光電変換効率または応答性）がより優れる点で、同じ置換基（同じ種類の置換基）であることが好ましい。

[0024] R^1 および R^2 の好適態様としては、一般式（14）で表される基が挙げられる。 R^1 および R^2 の少なくとも一方が一般式（14）で表される基であることが好ましい。

[0025] [化2]



[0026] 一般式（14）中、 R^{30} および R^{31} は、それぞれ独立に、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよいヘテロアリール基を表す。アルキル基、アリール基およびヘテロアリール基の定義は、上述の通りである。

R^{32} は、置換基を有してもよいアリーレン基または置換基を有してもよいヘテロアリーレン基を表す。

なお、*5は、結合位置を示す。

[0027] アリーレン基中の炭素数は特に制限されないが、光電変換素子の特性（光

電変換効率または応答性) がより優れる点で、6～30が好ましく、6～20がより好ましい。

アリーレン基としては、例えば、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、アントリレン基、フェナントリレン基、ピレンジイル基、ペリレンジイル基、フルオレンジイル基、クリセンジイル基、トリフェニレンジイル基、ベンゾアントラセンジイル基、ベンゾフェナントレンジイル基などが挙げられる。

ヘテロアリーレン基中の炭素数は特に制限されないが、光電変換素子の特性(光電変換効率または応答性) がより優れる点で、1～20が好ましく、2～12がより好ましい。

ヘテロアリーレン基としては、例えば、ピリジレン基、キノリレン基、イソキノリレン基、アクリジンジイル基、フェナントリジンジイル基、ピラジンジイル基、キノキサリンジイル基、ピリミジンジイル基、トリアジンジイル基、イミダゾールジイル基、ピラゾールジイル基、オキサジアゾールジイル基、トリアゾールジイル基、フリレン基、チエニレン基、ベンゾチエニレン基、チエノチエニレン基、ピロールジイル基、インドールジイル基、カルバゾールジイル基などが挙げられる。

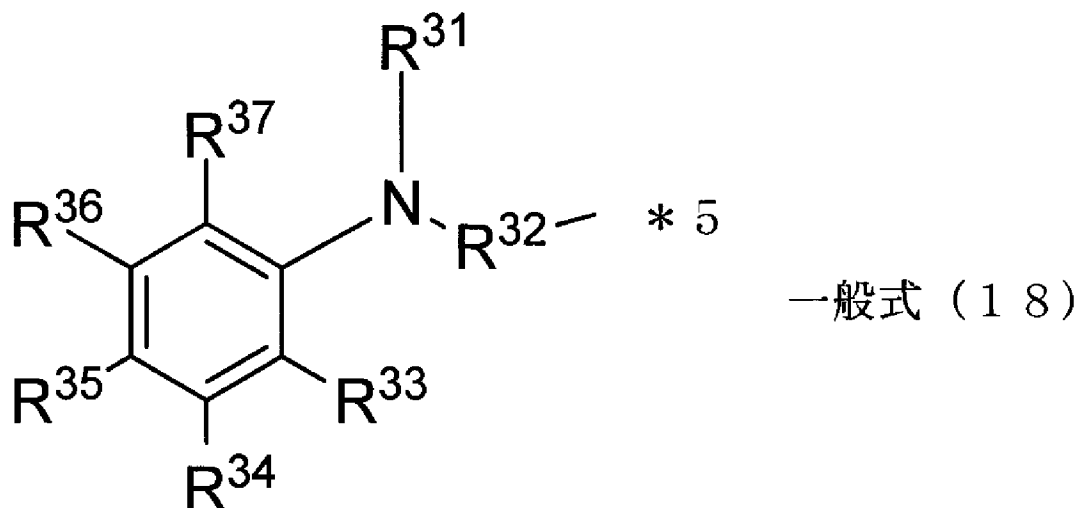
[0028] なお、 $R^{30} \sim R^{32}$ は、それぞれ互いに連結して環を形成してもよい。

なお、結合に際しては、 R^{30} と R^{31} 、 R^{30} と R^{32} 、 R^{31} と R^{32} はそれぞれ互いに直接または連結基を介して結合して環を形成することが好ましく、光電変換素子の特性(光電変換効率または応答性) がより優れる点で、連結基を介して環を形成するほうがより好ましい。

なお、連結基の構造は特に制限されないが、例えば、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基、シリレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基、2価の複素環基、イミノ基、またはこれらを組み合わせた基が挙げられ、これらは更に置換基を有してもよい。アルキレン基、シリレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基などが好ましく、アルキレン基がより好ましい。

[0029] R^1 および R^2 のさらなる好適態様（一般式（14）で表される基の好適態様）としては、一般式（18）で表される基が挙げられる。 R^1 および R^2 の少なくとも一方が一般式（18）で表される基であることが好ましい。

[0030] [化3]



[0031] 一般式（18）中、 R^{31} は、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよいヘテロアリール基を表す。 R^{31} の定義は、上述の通りである。

R^{32} は、置換基を有してもよいアリーレン基または置換基を有してもよいヘテロアリーレン基を表す。 R^{32} の定義は、上述の通りである。

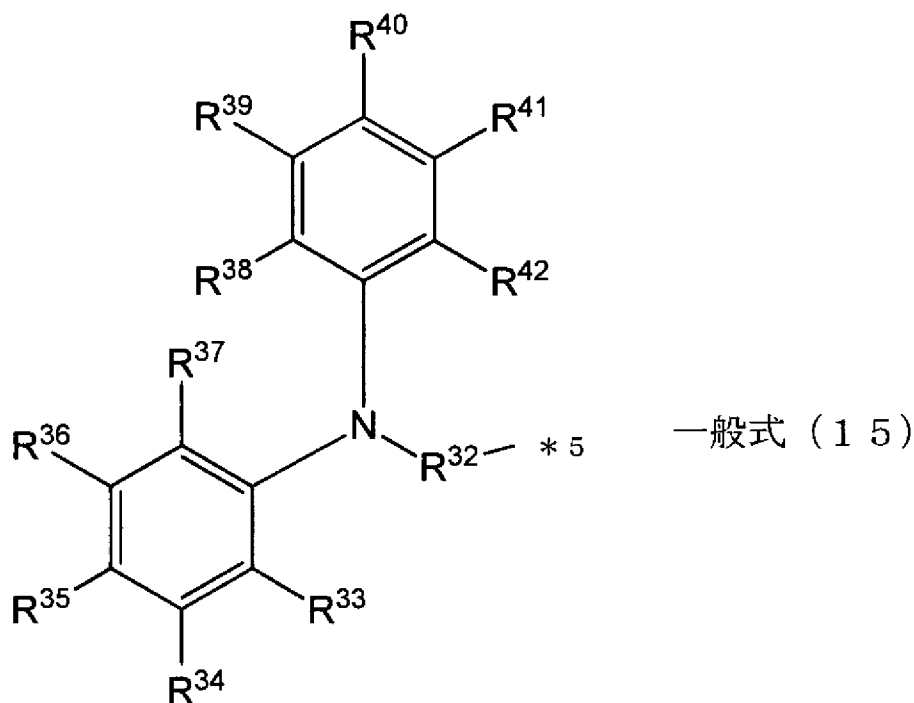
$R^{33} \sim R^{37}$ は、それぞれ独立に、水素原子、または、置換基を表す。置換基の定義および好適態様は、上述した R^1 および R^2 で表される置換基の定義および好適態様と同じである。

なお、*5は、結合位置を示す。

また、 R^{33} と R^{32} 、 R^{37} と R^{31} 、 R^{31} と R^{32} はそれぞれ互いに連結して環を形成してもよい。なお、結合に際しては、 R^{37} と R^{31} 、 R^{32} と R^{33} 、 R^{32} と R^{31} はそれぞれ互いに直接または連結基を介して結合して環を形成することが好ましく、光電変換素子の特性（光電変換効率または応答性）がより優れる点で、連結基を介して環を形成するほうがより好ましい。連結基の定義は、上述の通りである。

[0032] R^1 および R^2 のさらなる好適態様（一般式（14）で表される基の好適態様）としては、一般式（15）で表される基が挙げられる。 R^1 および R^2 の少なくとも一方が一般式（15）で表される基であることが好ましい。

[0033] [化4]



[0034] 一般式（15）中、 $R^{33} \sim R^{42}$ は、それぞれ独立に、水素原子、または、置換基を表す。置換基の定義および好適態様は、上述した R^1 および R^2 で表される置換基の定義および好適態様と同じである。

R^{32} は、置換基を有してもよいアリーレン基または置換基を有してもよいヘテロアリーレン基を表す。 R^{32} の定義は、上述の通りである。

なお、*5は、結合位置を示す。

また、 R^{37} と R^{38} 、 R^{32} と R^{33} 、 R^{32} と R^{42} はそれぞれ互いに連結して環を形成してもよい。なお、結合に際しては、 R^{37} と R^{38} 、 R^{32} と R^{33} 、 R^{32} と R^{42} はそれぞれ互いに直接または連結基を介して結合して環を形成することが好ましく、光電変換素子の特性（光電変換効率または応答性）がより優れる点で、連結基を介して環を形成するほうがより好ましい。連結基の定義は、上述の通りである。

[0035] 一般式(1)～(3)中、 X^1 および X^2 は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、 $=C R^{1a} R^{1b}$ 、または、 $=N R^{1c}$ である。

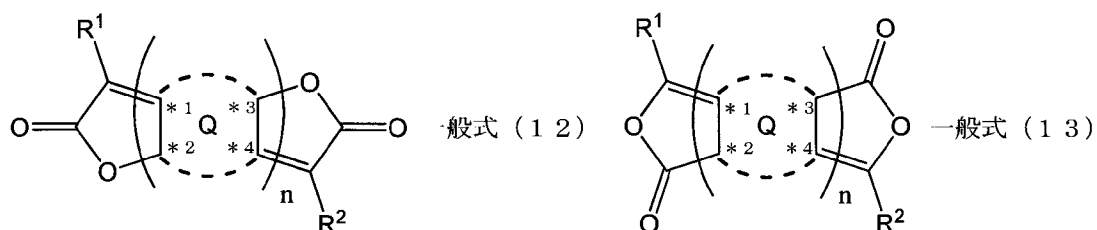
Y^1 および Y^2 は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、 $>C R^{1d} R^{1e}$ 、または $>S i R^{1f} R^{1g}$ である。

$R^{1a} \sim R^{1g}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。置換基としては後述する置換基Wが挙げられるが、例えば、アルキル基などが挙げられる。

[0036] 一般式(1)～(3)中の $X^1 \sim X^2$ および $Y^1 \sim Y^2$ は、どのような組み合わせでも構わないが、本発明の効果がより優れる点で、 $X^1 = X^2$ かつ $Y^1 = Y^2$ であることが好ましく、全て酸素原子であることがより好ましい。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、一般式(12)で表される化合物および一般式(13)で表される化合物が好ましい。なお、一般式(12)および(13)中の各基の定義は、上述の通りである。

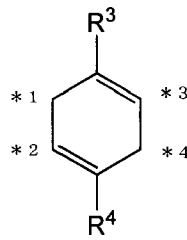
[0037] [化5]



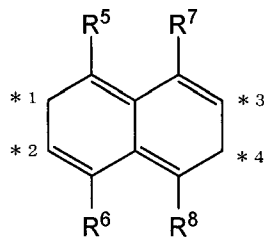
[0038] Qは、一般式(4)～(8)で表される基からなる群から選択されるいずれか一つである。

[0039]

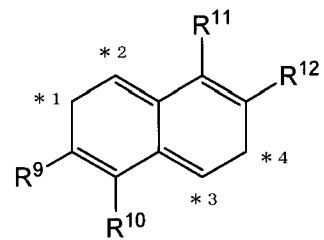
[化6]



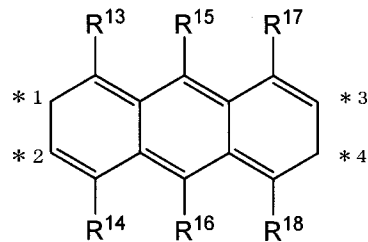
一般式 (4)



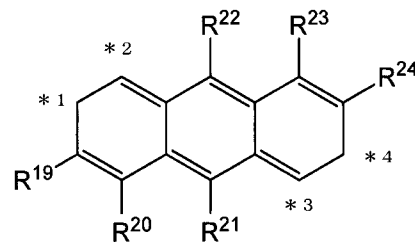
一般式 (5)



一般式 (6)



一般式 (7)



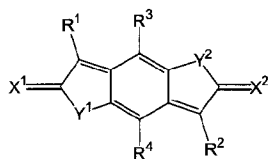
一般式 (8)

[0040] 一般式 (4) ~ (8) 中、 $R^3 \sim R^{24}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。置換基としては後述する置換基Wが挙げられるが、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などが挙げられる。なかでも、光電変換素子の特性（光電変換効率または応答性）がより優れる点で、 $R^3 \sim R^{24}$ は水素原子であることが好ましい。

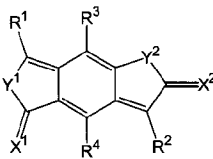
[0041] なお、一般式 (4) ~ (8) 中の*1 ~ *4で示される炭素原子は、それぞれ、一般式 (1) ~ (3) 中の*1 ~ *4で示される炭素原子に対応する。より具体的には、以下に一般式 (4) ~ (8) で表される基が、一般式 (1) ~ (3) 中のQに導入された場合の構造式を示す。

[0042]

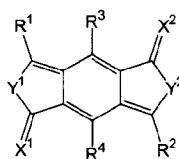
[化7]



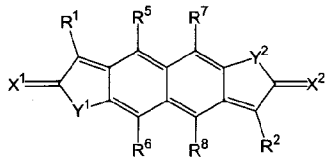
一般式 (4 A)



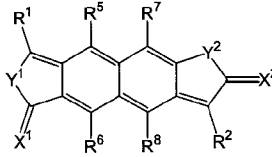
一般式 (4 B)



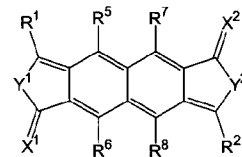
一般式 (4 C)



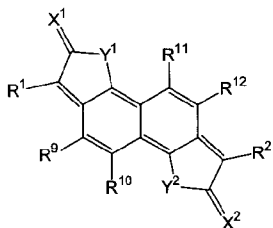
一般式 (5 A)



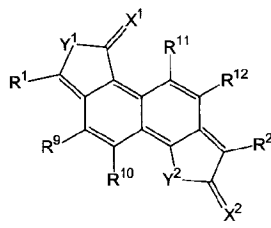
一般式 (5 B)



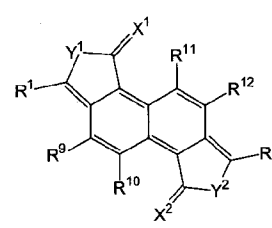
一般式 (5 C)



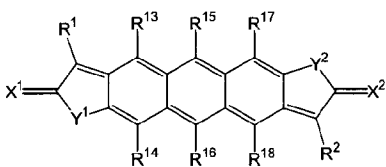
一般式 (6 A)



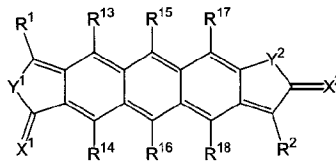
一般式 (6 B)



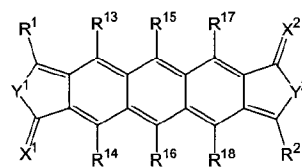
一般式 (6 C)



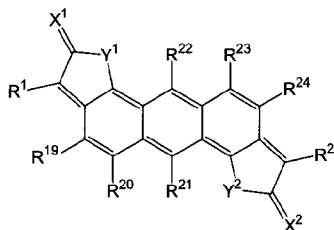
一般式 (7 A)



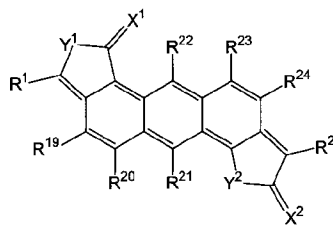
一般式 (7 B)



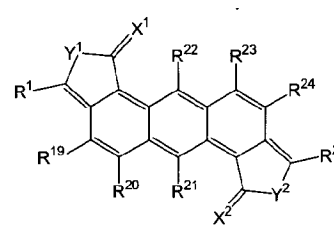
一般式 (7 C)



一般式 (8 A)



一般式 (8 B)



一般式 (8 C)

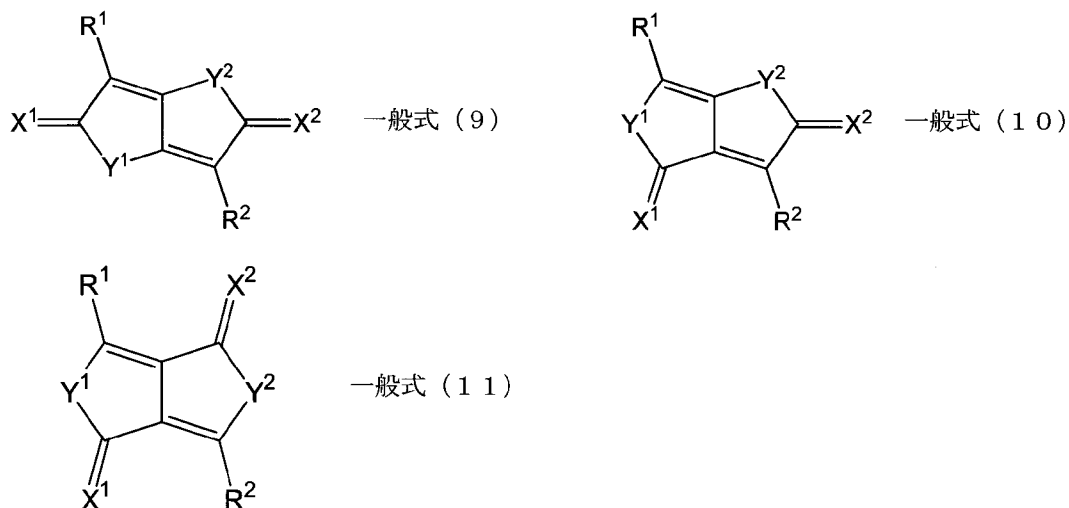
[0043] n は、0または1を示す。なかでも、光電変換素子の特性（光電変換効率または応答性）がより優れる点で、 n は0であることが好ましい。

n が1の場合、上記一般式（4 A）～（8 C）で表される化合物などが例示される。

なお、 n が0の場合、*1で示される炭素原子と*3で示される炭素原子とが同一の炭素原子となり、*2で示される炭素原子と*4で示される炭素原子とが同一の炭素元素となる。つまり、一般式（1）～（3）において、 $n=0$ の場合、以下の一般式（9）～（11）で表される化合物を表す。

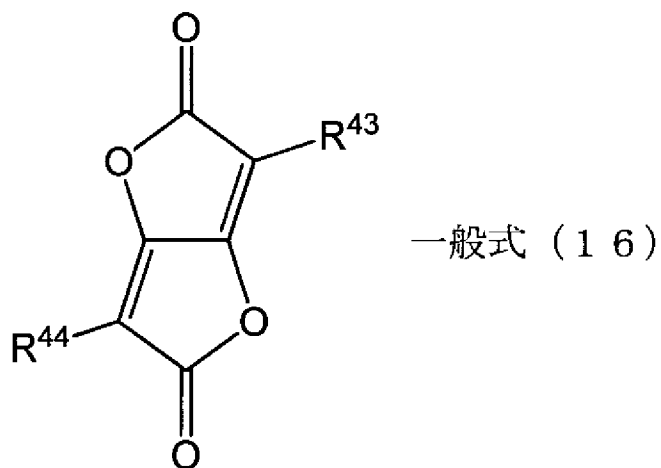
なお、一般式（９）～（１１）中の各基の定義は、上述の通りである。

[0044] [化8]



[0045] なかでも、本発明の効果がより優れる点で、一般式（１６）で表される化合物および一般式（１７）で表される化合物がより好ましい。

[0046] [化9]

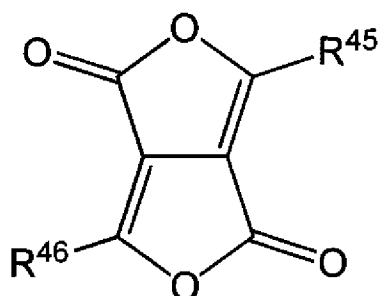


[0047] 一般式（１６）中、R⁴³およびR⁴⁴は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアリール基、または、置換基を有してもよいヘテロアリール基であり、少なくとも一つは上述した一般式（１４）で表される基である。

なお、アリール基およびヘテロアリール基の定義は、上述の通りである。

[0048]

[化10]



一般式 (17)

[0049] 一般式 (17) 中、 R^{45} および R^{46} は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアリール基、または、置換基を有してもよいヘテロアリール基であり、少なくとも一つは上述した一般式 (14) で表される基である。

なお、アリール基およびヘテロアリール基の定義は、上述の通りである。

[0050] 本明細書における置換基Wについて記載する。

置換基Wとしては、ハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、トリシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、複素環基（ヘテロ環基といってもよい）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルまたはアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルまたはアリールスルフィニル基、アルキルまたはアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールまたはヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホノ基、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基

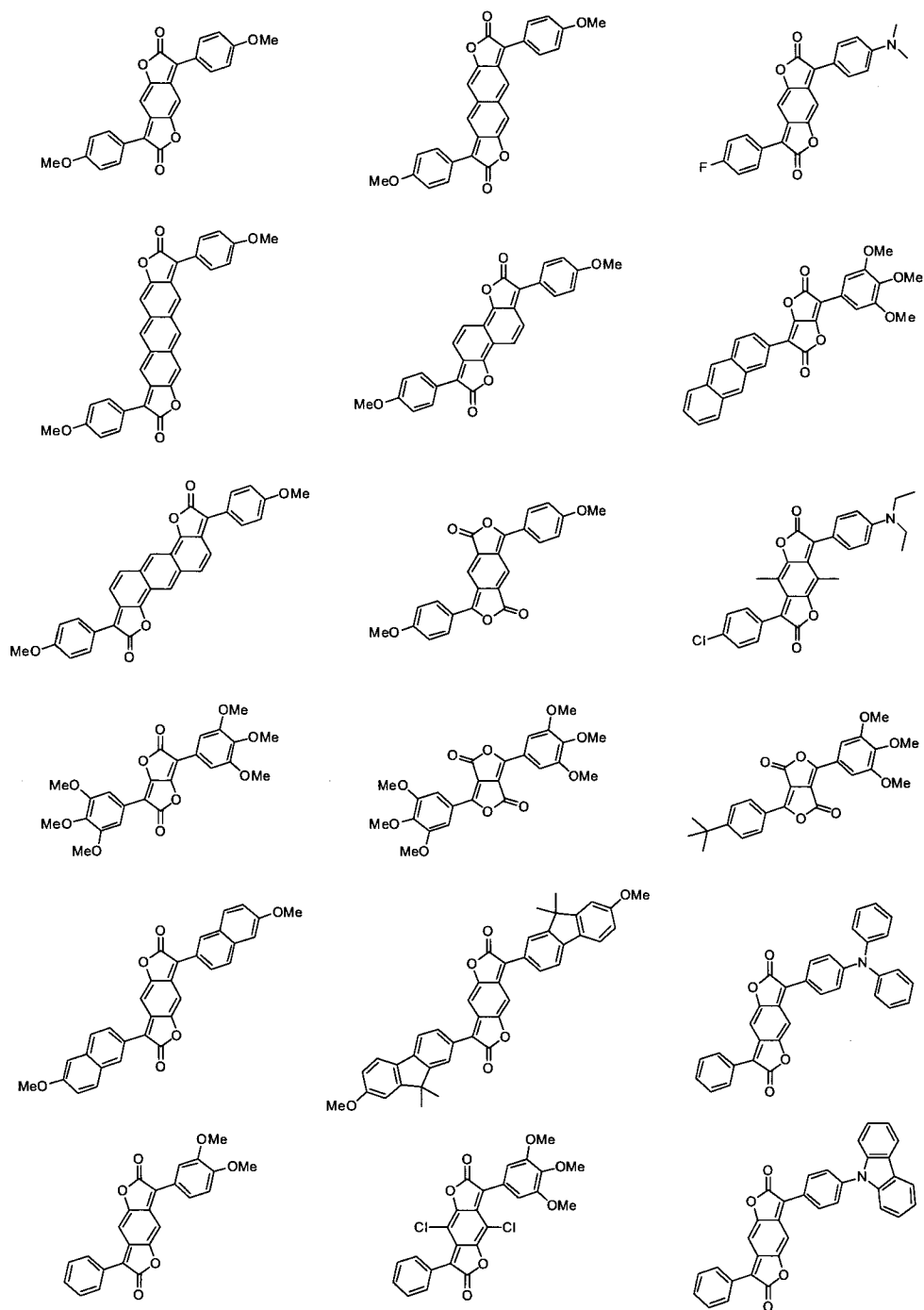
($-B(OH)_2$)、ホスファート基 ($-OPO(OH)_2$)、スルファート基 ($-OSO_3H$)、その他の公知の置換基が挙げられる。

なお、置換基Wの詳細については、特開2007-234651号公報の段落[0023]に記載される。

[0051] 以下に、一般式(1)～(3)で表される化合物を例示する。なお、一般式(1)～(3)で表される化合物は、1種のみを使用してもよいし、2種以上を使用してもよい。

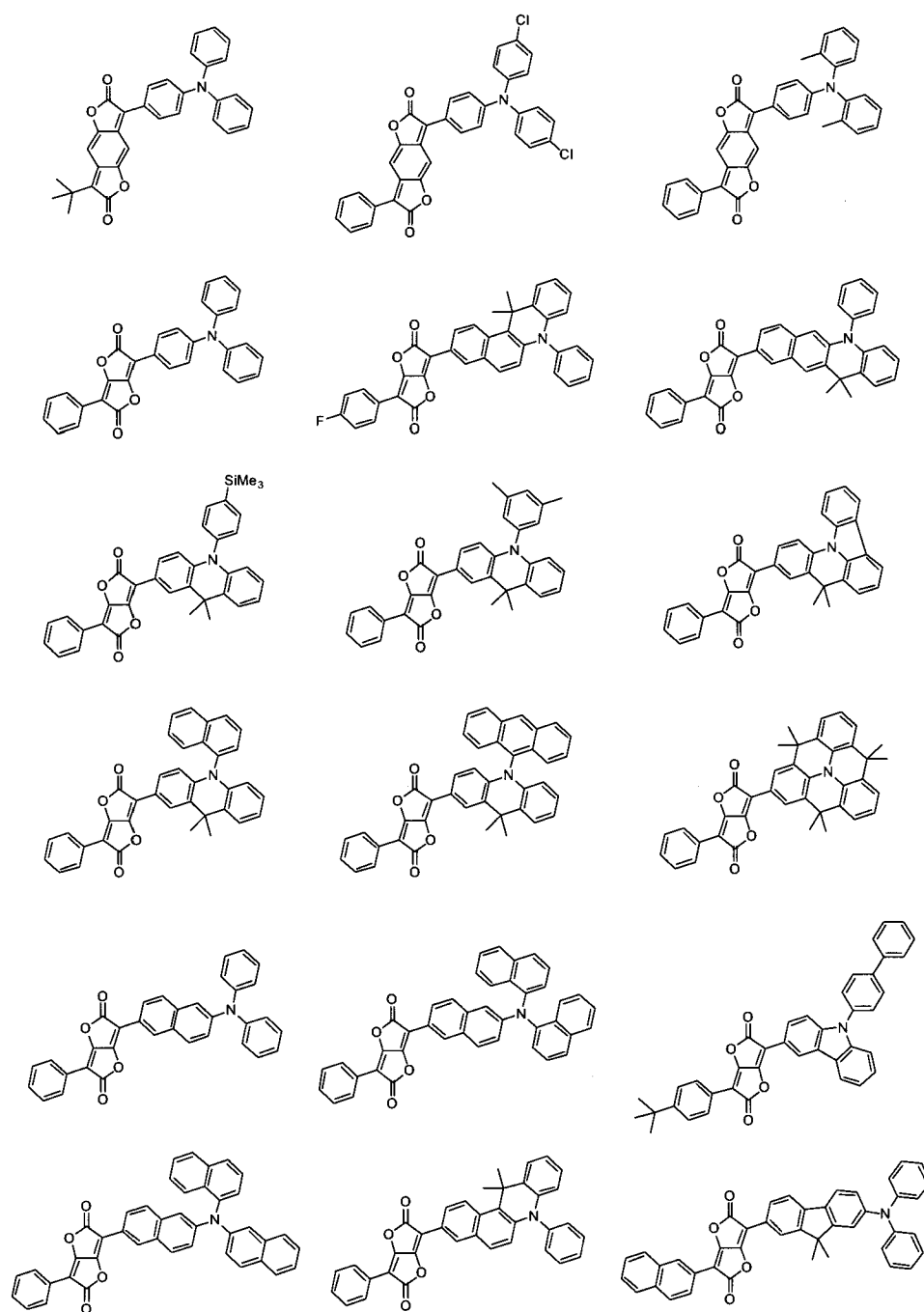
[0052]

[化11]



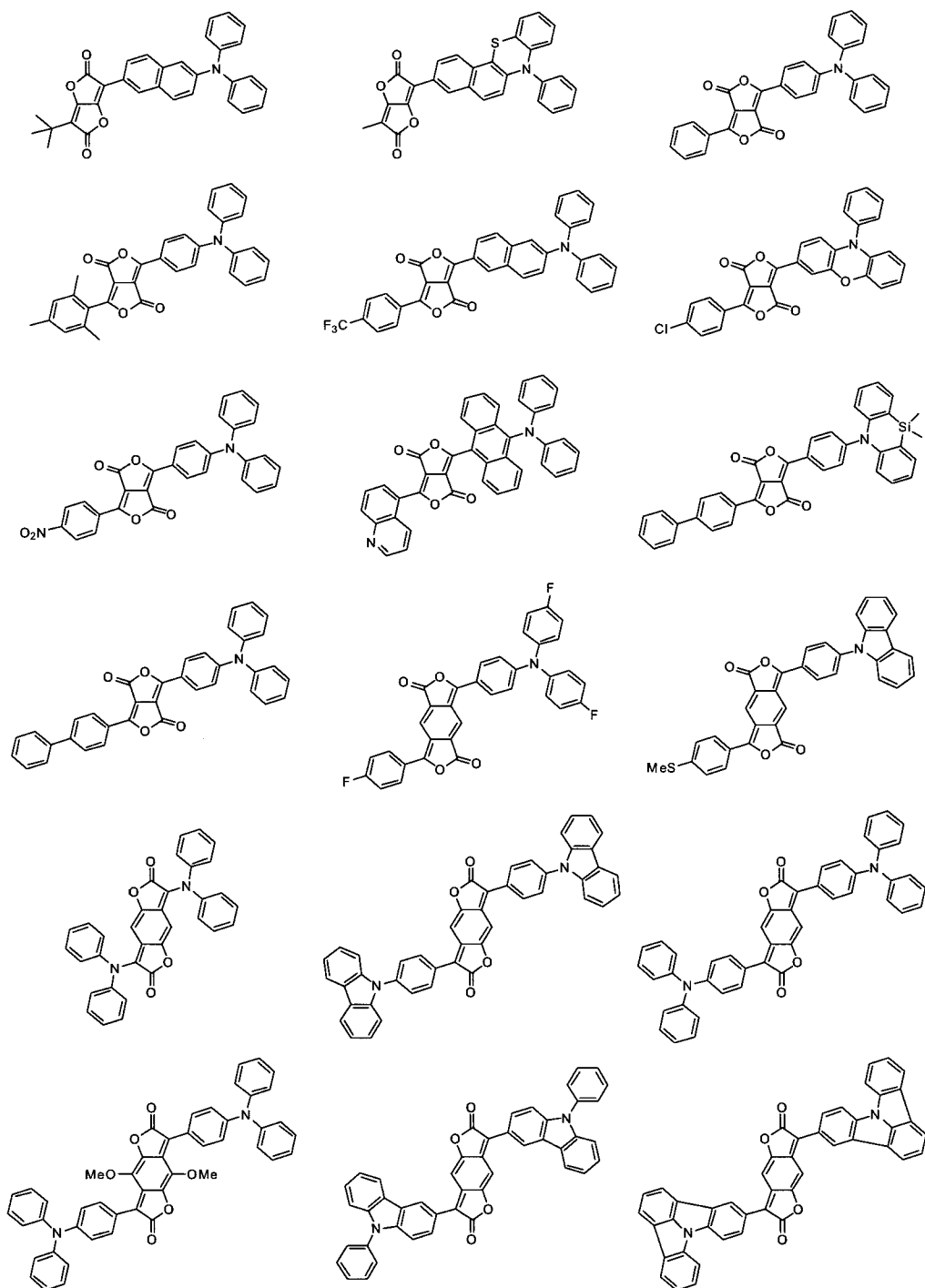
[0053]

[化12]



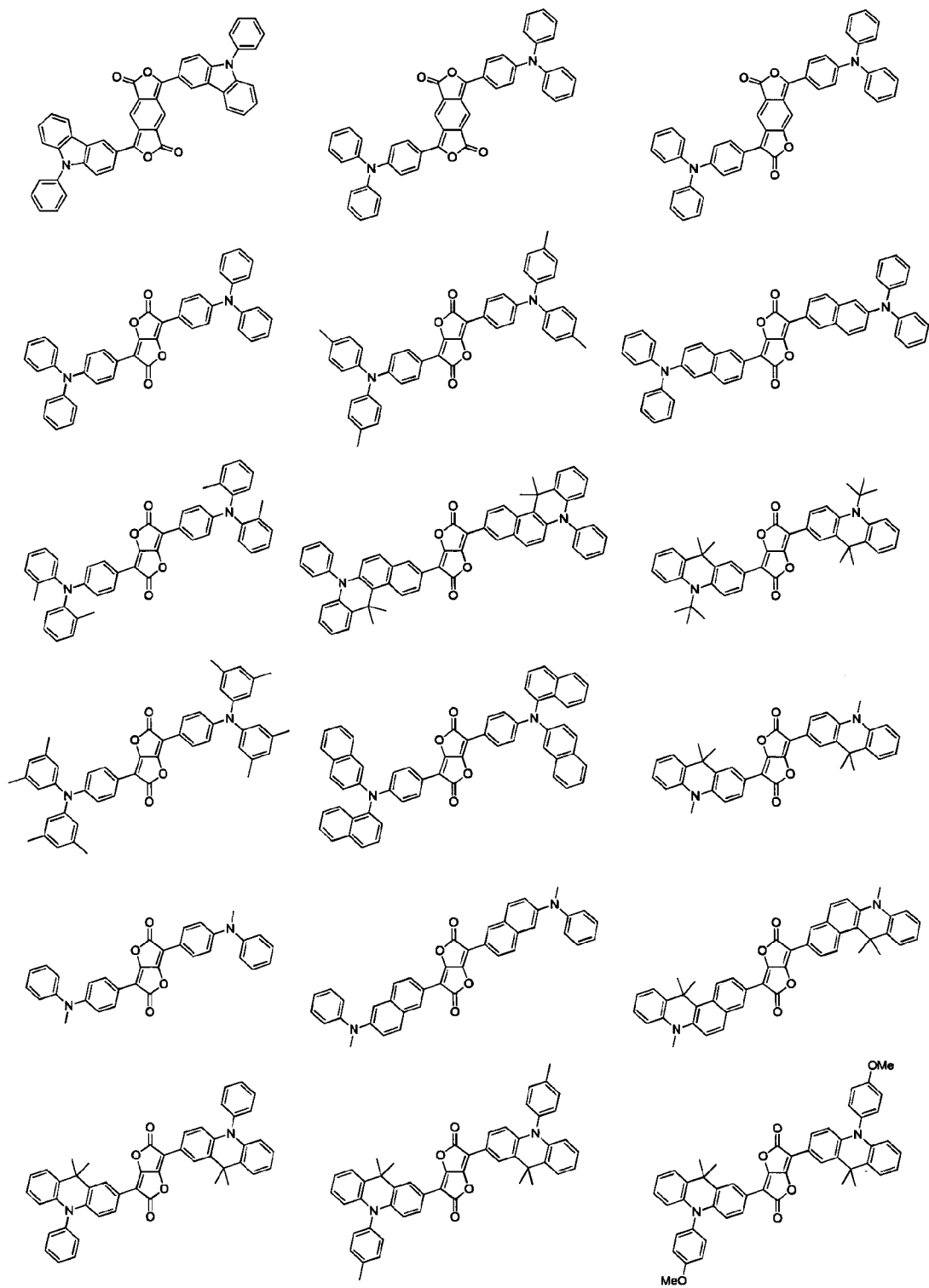
[0054]

[化13]



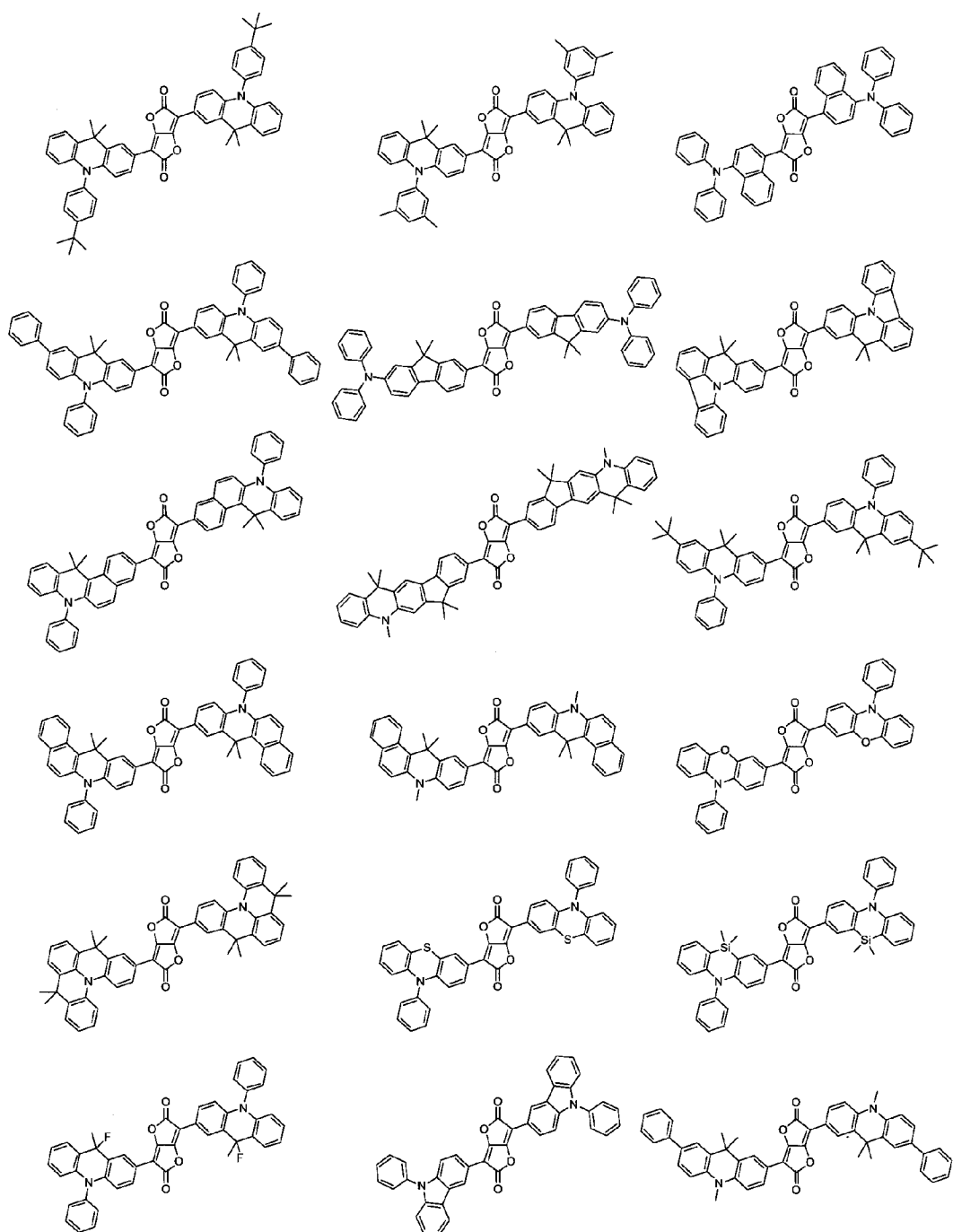
[0055]

[化14]



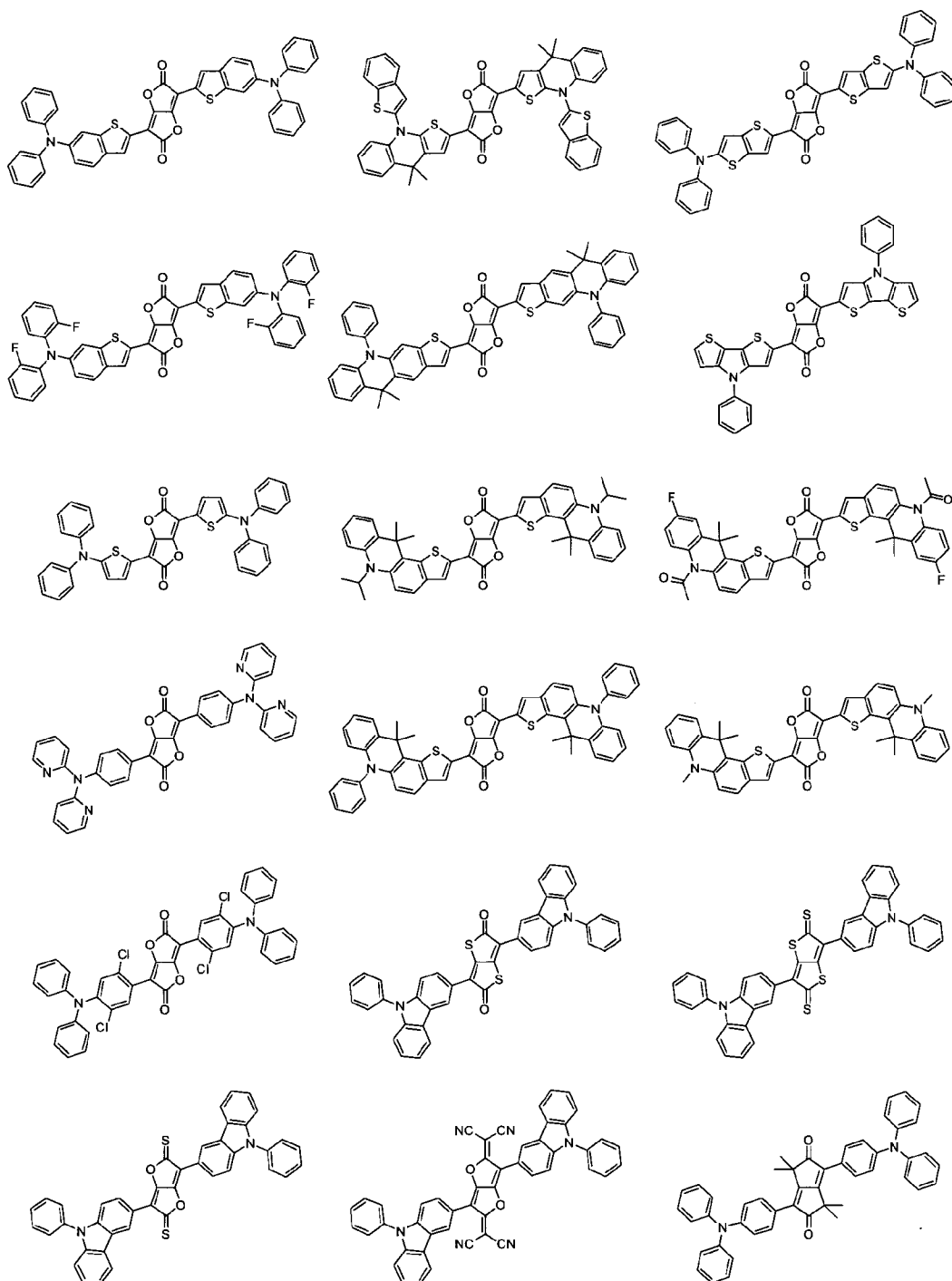
[0056]

[化15]



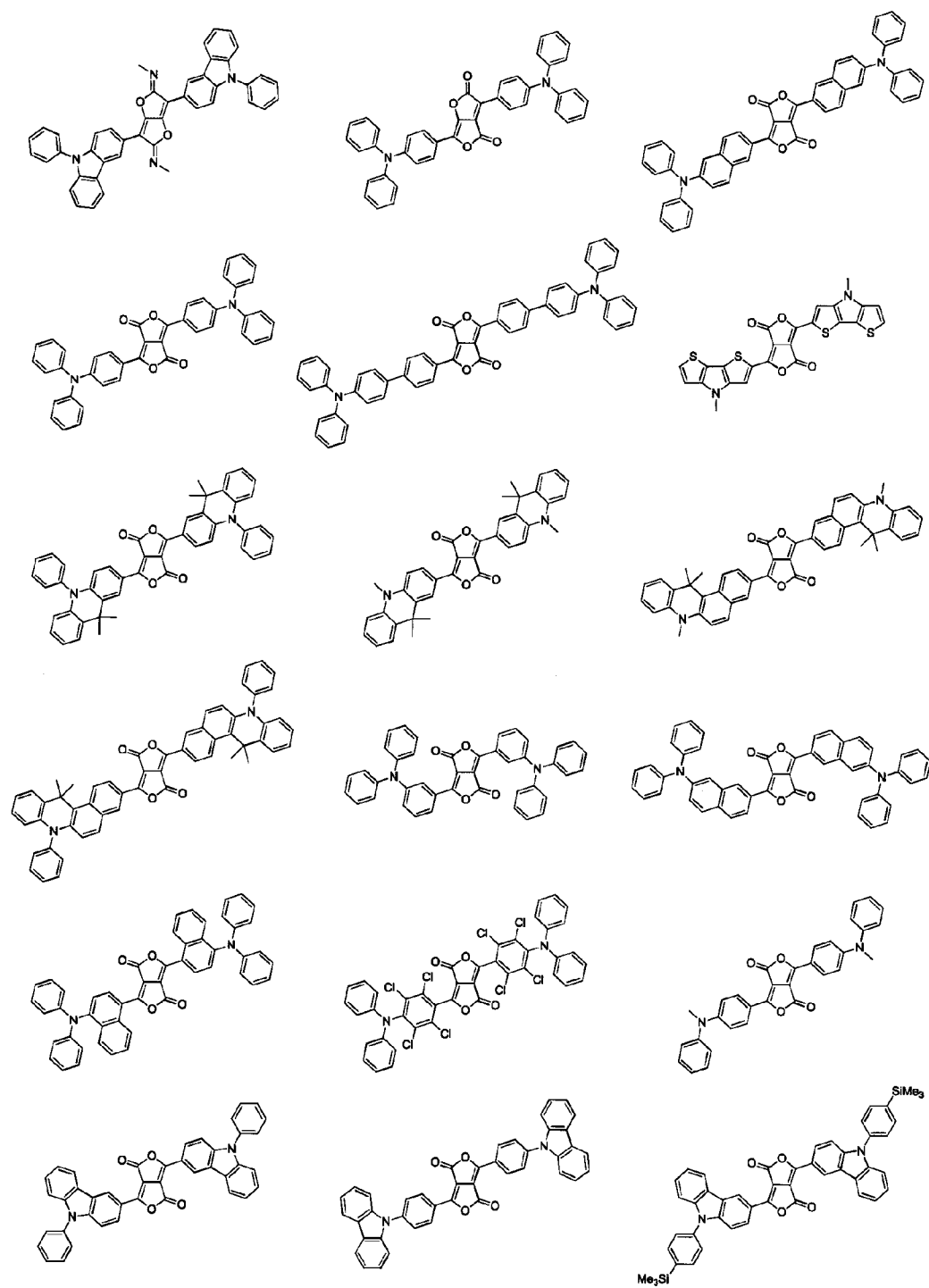
[0057]

[化16]



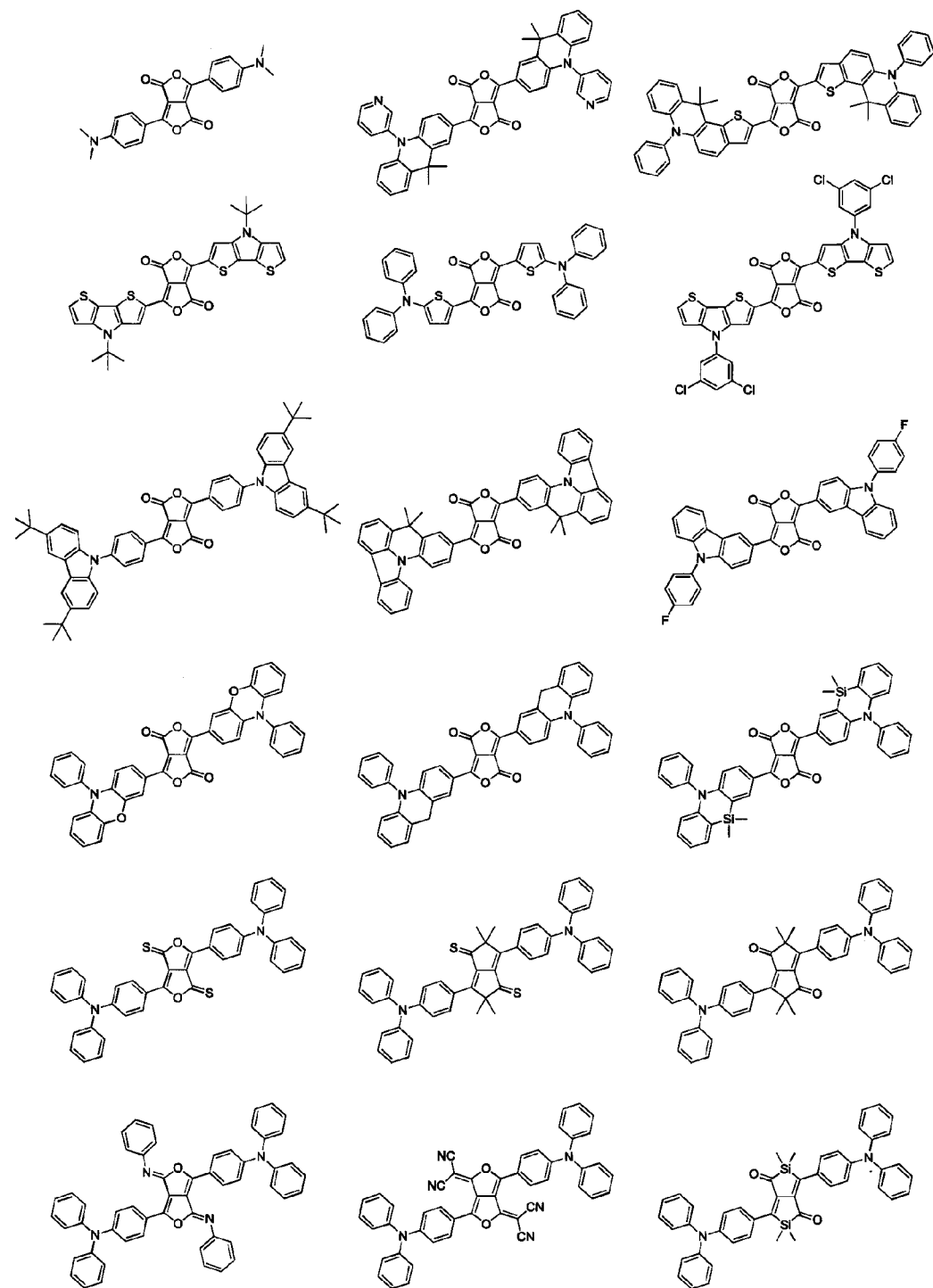
[0058]

[化17]



[0059]

[化18]



[0060] 一般式(1)で表される化合物、一般式(2)で表される化合物、および、一般式(3)で表される化合物(以後、これらを総称して化合物Xと称する)は紫外可視吸収スペクトルにおいて、400nm以上720nm未満に吸収極大を有することが好ましい。吸収スペクトルのピーク波長(吸収極大

波長)は、可視領域の光を幅広く吸収するという観点から450nm以上700nm以下であることがより好ましく、480nm以上700nm以下がさらに好ましく、510nm以上680nm以下であることが特に好ましい。

化合物の吸収極大波長は、化合物のクロロホルム溶液を、島津製作所社製UV-2550を用いて測定することができる。クロロホルム溶液の濃度は $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-7} \text{mol/l}$ が好ましく、 $3 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-6} \text{mol/l}$ がより好ましく、 $2 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-6} \text{mol/l}$ が特に好ましい。

[0061] 化合物Xは、紫外可視吸収スペクトルにおいて400nm以上720nm未満に吸収極大を有し、その吸収極大波長のモル吸光係数が $10000 \text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることが好ましい。光電変換膜の膜厚を薄くし、高い電荷捕集効率、高速応答性、高感度特性の素子とするには、モル吸光係数が大きい材料が好ましい。化合物Xのモル吸光係数としては $20000 \text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上がより好ましく、 $40000 \text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上がさらに好ましい。化合物Xのモル吸光係数はクロロホルム溶液で測定したものである。

[0062] 化合物Xは、融点と蒸着温度の差(融点-蒸着温度)の差が大きいほど蒸着時に分解しにくく、高い温度をかけて蒸着速度を大きくすることができる。また、融点と蒸着温度の差(融点-蒸着温度)は40℃以上が好ましく、50℃以上がより好ましく、60℃以上が更に好ましく、80℃以上が特に好ましい。

[0063] 化合物Xの分子量は、300~1500が好ましく、500~1000がより好ましく、500~900が特に好ましい。化合物Xの分子量が1500以下であれば、蒸着温度が高くなり、化合物の分解が起こりにくい。化合物Xの分子量が300以上であれば蒸着膜のガラス転移点が低くなり、素子の耐熱性が低下しにくい。

[0064] 化合物Xのガラス転移点(T_g)は、95℃以上が好ましく、110℃以上がより好ましく、135℃以上がさらに好ましく、150℃以上が特に好

ましく、160℃以上が最も好ましい。ガラス転移点が高くなると、素子の耐熱性が向上するため好ましい。

[0065] 化合物Xは、撮像素子、光センサ、または光電池に用いる光電変換膜の材料として特に有用である。なお、通常、化合物Xは、光電変換膜内で有機p型化合物として機能する。また、他の用途として、着色材料、液晶材料、有機半導体材料、有機発光素子材料、電荷輸送材料、医薬材料、蛍光診断薬材料、等としても用いることもできる。

[0066] (その他材料)

光電変換膜は、さらに有機p型化合物または有機n型化合物の光電変換材料を含有してもよい。

有機p型化合物(半導体)は、ドナー性有機化合物(半導体)であり、主に正孔輸送性有機化合物に代表され、電子を供与しやすい性質がある有機化合物をいう。さらに詳しくは、2つの有機材料を接触させて用いたときにイオン化ポテンシャルの小さい方の有機化合物をいう。したがって、ドナー性有機化合物は、電子供与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、トリアリールアミン化合物、ベンジジン化合物、ピラゾリン化合物、スチリルアミン化合物、ヒドラゾン化合物、トリフェニルメタン化合物、カルバゾール化合物等を用いることができる。

[0067] 有機n型化合物(半導体)とは、アクセプター性有機半導体であり、主に電子輸送性有機化合物に代表され、電子を受容しやすい性質がある有機化合物をいう。更に詳しくは、2つの有機化合物を接触させて用いたときに電子親和力の大きい方の有機化合物をいう。したがって、アクセプター性有機半導体は、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。好ましくは、フラーレンまたはフラーレン誘導体、縮合芳香族炭素環化合物(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、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体)、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、ベンゾイミダゾール、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、ジベンゾアゼピン、トリベンゾアゼピン等)、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。

[0068] 上記有機 n 型化合物としては、フラレーンまたはフラレーン誘導体が好ましい。フラレーンとは、フラレーン C₆₀、フラレーン C₇₀、フラレーン C₇₆、フラレーン C₇₈、フラレーン C₈₀、フラレーン C₈₂、フラレーン C₈₄、フラレーン C₉₀、フラレーン C₉₆、フラレーン C₂₄₀、フラレーン C₅₄₀、または、ミックスドフラレーンを表し、フラレーン誘導体とはこれらに置換基が付加された化合物のことを表す。置換基としては、アルキル基、アリール基、または複素環基が好ましい。フラレーン誘導体としては、特開 2007-123707 号公報に記載の化合物が好ましい。

[0069] 光電変換膜は、上記化合物 X と、フラレーンまたはフラレーン誘導体とが混合された状態で形成されるバルクヘテロ構造をなしていることが好ましい。バルクヘテロ構造は光電変換膜内で、p 型有機化合物（化合物 X）と n 型有機化合物が混合、分散している層であり、湿式法、乾式法のいずれでも形成できるが、共蒸着法で形成するものが好ましい。ヘテロ接合構造を含有させることにより、光電変換膜のキャリア拡散長が短いという欠点を補い、光電変換膜の光電変換効率を向上させることができる。なお、バルクヘテロ接合構造については、特開 2005-303266 号公報の [0013] ~ [0014] 等において詳細に説明されている。

[0070] 光電変換膜における上記化合物 X に対する有機 n 型化合物のモル比率（有

機 n 型化合物／上記化合物 X) は、1.0 以上であることが好ましく、1 以上 10 以下であることがより好ましく、2 以上 8 以下であることが更に好ましい。

光電変換膜における、フラーレンおよびその誘導体からなる群から選択されるフラーレン類と上記化合物 X との合計に対する、フラーレン類の含有量比（フラーレン類の単層換算での膜厚／（化合物 X の単層換算での膜厚＋フラーレン類の単層換算での膜厚））は特に制限されず、光電変換素子の特性（光電変換効率、応答性など）がより優れる点で、50 体積％以上であることが好ましく、60～90 体積％であることがより好ましい。

なお、化合物 X の単層換算での膜厚とは、一般式（1）～（3）で表される化合物の単層換算での膜厚を意図し、例えば、一般式（1）で表される化合物のみが使用されている場合は、一般式（1）で表される化合物の単層換算での膜厚を意図し、一般式（1）で表される化合物～一般式（3）で表される化合物が使用されている場合、3 つの化合物の単層換算の合計膜厚を意図する。

[0071] 本発明の化合物 X が含まれる光電変換膜（なお、有機 n 型化合物が混合されていてもよい）は非発光性膜であり、有機電界発光素子（OLED）とは異なる特徴を有する。非発光性膜とは発光量子効率が 1％以下の膜の場合であり、0.5％以下であることがより好ましく、0.1％以下であることが更に好ましい。

[0072] （成膜方法）

光電変換膜 12 は、乾式成膜法または湿式成膜法により成膜することができる。乾式成膜法の具体例としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、MBE 法等の物理気相成長法、または、プラズマ重合等の CVD 法が挙げられる。湿式成膜法としては、キャスト法、スピンコート法、ディッピング法、LB 法等が用いられる。好ましくは乾式成膜法であり、真空蒸着法がより好ましい。真空蒸着法により成膜する場合、真空度、蒸着温度等の製造条件は常法に従って設定することができる。

[0073] なお、化合物Xを含む光電変換膜を製造する際には、蒸着法により製造することが好ましい。

一般的に、蒸着レートが速い（大きい）場合、生産性がより高くなり好ましいが、化合物にかかる熱負荷が大きくなる。そのため、蒸着レートを速めると、製造した光電変換素子の暗電流特性が劣化する場合がある。

それに対して、上記化合物Xを使用すると、蒸着レートを高めても、製造される光電変換素子の暗電流特性の劣化が小さく、特に、縮環構造を含む場合（例えば、一般式（14）中、 R^{30} と R^{31} 、 R^{30} と R^{32} 、または、 R^{31} と R^{32} が、それぞれ互いに直接または連結基を介して結合して環を形成する場合）には暗電流特性の劣化がより抑制される。上記のように暗電流特性の劣化が抑えられるということは、化合物自体の耐熱性が高いことを意図する。さらに、蒸着レートを高くできるということは、量産性をより高めることができること、および、製造ラチチュードが広いこと（適用できる蒸着レートの幅が広いこと）を意図しており、化合物Xは工業的な生産性により適しているといえる。

なお、蒸着レートの範囲は特に制限されないが、なかでも、 $0.5 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以上が好ましく、 $1 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以上がより好ましく、 $2 \text{ \AA} / \text{sec}$ 以上がさらに好ましい。

[0074] 光電変換膜12の厚みは、 10 nm 以上 1000 nm 以下が好ましく、 50 nm 以上 800 nm 以下がより好ましく、 100 nm 以上 600 nm 以下が特に好ましい。 10 nm 以上とすることにより、好適な暗電流抑制効果が得られ、 1000 nm 以下とすることにより、好適な光電変換効率が得られる。

[0075] [電極]

電極（上部電極（透明導電性膜）15と下部電極（導電性膜）11）は、導電性材料から構成される。導電性材料としては、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができる。

上部電極15から光が入射されるため、上部電極15は検知したい光に対

し十分透明であることが必要である。具体的には、アンチモンやフッ素等をドーピングした酸化錫（ATO、FTO）、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ITO）、酸化亜鉛インジウム（IZO）等の導電性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケル等の金属薄膜、更にこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらとITOとの積層物などが挙げられる。この中で好ましいのは、高導電性、透明性等の点から、透明導電性金属酸化物である。

[0076] 通常、導電性膜をある範囲より薄くすると、急激な抵抗値の増加をもたらすが、本実施形態に係る光電変換素子を組み込んだ固体撮像素子では、シート抵抗は、好ましくは $100 \sim 10000 \Omega/\square$ でよく、薄膜化できる膜厚の範囲の自由度は大きい。また、上部電極（透明導電性膜）15は厚みが薄いほど吸収する光の量は少なくなり、一般に光透過率が増す。光透過率の増加は、光電変換膜12での光吸収を増大させ、光電変換能を増大させるため、非常に好ましい。薄膜化に伴う、リーク電流の抑制、薄膜の抵抗値の増大、透過率の増加を考慮すると、上部電極15の膜厚は、 $5 \sim 100 \text{ nm}$ であることが好ましく、更に好ましくは $5 \sim 20 \text{ nm}$ であることが望ましい。

[0077] 下部電極11は、用途に応じて、透明性を持たせる場合と、逆に透明を持たせず光を反射させるような材料を用いる場合等がある。具体的には、アンチモンやフッ素等をドーピングした酸化錫（ATO、FTO）、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ITO）、酸化亜鉛インジウム（IZO）等の導電性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケル、チタン、タングステン、アルミ等の金属およびこれらの金属の酸化物や窒化物などの導電性化合物（一例として窒化チタン（TiN）を挙げる）、更にこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらとITOまたは窒化チタンとの積層物などが挙げられる。

[0078] 電極を形成する方法は特に限定されず、電極材料に応じて適宜選択することができる。具体的には、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式等により形成することができる。

電極の材料がITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルゲル法など）、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で形成することができる。更に、ITOを用いて作製された膜に、UV-オゾン処理、プラズマ処理などを施すことができる。電極の材料がTiNの場合、反応性スパッタリング法をはじめとする各種の方法が用いられ、更にUV-オゾン処理、プラズマ処理などを施すことができる。

[0079] [電荷ブロッキング膜：電子ブロッキング膜、正孔ブロッキング膜]

本発明の光電変換素子は、電荷ブロッキング膜を有していてもよい。該膜を有することにより、得られる光電変換素子の特性（光電変換効率、応答性など）がより優れる。電荷ブロッキング膜としては、電子ブロッキング膜と正孔ブロッキング膜とが挙げられる。以下に、それぞれの膜について詳述する。

[0080] (電子ブロッキング膜)

電子ブロッキング膜には、電子供与性有機材料を用いることができる。具体的には、低分子材料では、N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン(TPD)や4, 4'-ビス[N-(ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル(α -NPD)等の芳香族ジアミン化合物、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、テトラヒドロイミダゾール、ポリアリーールアルカン、ブタジエン、4, 4', 4''-トリス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)、ポルフィリン、テトラフェニルポルフィリン銅、フタロシアニン、銅フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキサイド等のポルフィリン化合物、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミ

ダゾール誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、シラザン誘導体などを用いることができ、高分子材料では、フェニレンビニレン、フルオレン、カルバゾール、インドール、ピレン、ピロール、ピコリン、チオフェン、アセチレン、ジアセチレン等の重合体や、その誘導体を用いることができる。電子供与性化合物でなくとも、十分なホール輸送性を有する化合物であれば用いることは可能である。具体的には特開2008-72090号公報の段落[0083]～[0089]、特開2011-176259号公報の[0043]～[0063]、特開2011-228614号公報の[0121]～[0148]、特開2011-228615号公報の[0108]～[0156]に記載の化合物が好ましい。

また、特に、電子ブロッキング膜は特開2013-012535号公報の段落[0068]～[0094]に記載される一般式(F-1)で表される化合物、あるいは特開2011-176259号公報の[0043]～[0063]に記載される一般式(i)で表される化合物を含有することが好ましい。なお、その内容は本明細書に参照として取り込まれる。

[0081] なお、電子ブロッキング膜は、複数膜で構成してもよい。

電子ブロッキング膜としては無機材料を用いることもできる。一般的に、無機材料は有機材料よりも誘電率が大きいので、電子ブロッキング膜に用いた場合に、光電変換膜に電圧が多くかかるようになり、光電変換効率を高くすることができる。電子ブロッキング膜となりうる材料としては、酸化カルシウム、酸化クロム、酸化クロム銅、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、酸化ガリウム銅、酸化ストロンチウム銅、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化インジウム銅、酸化インジウム銀、酸化イリジウム等がある。電子ブロッキング膜が単層の場合にはその層を無機材料からなる層とすることができ、または、複数層の場合には1つまたは2以上の層を無機材

料からなる層とすることができる。

[0082] (正孔ブロッキング膜)

正孔ブロッキング膜には、電子受容性有機材料を用いることができる。

電子受容性材料としては、1, 3-ビス(4-tert-ブチルフェニル-1, 3, 4-オキサジアゾリル)フェニレン (OXD-7) 等のオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、バソクプロイン、バソフェナントロリン、およびこれらの誘導体、トリアゾール化合物、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体、ビス(4-メチル-8-キノリナート)アルミニウム錯体、ジスチリルアアリーレン誘導体、シロール化合物などを用いることができる。また、電子受容性有機材料でなくとも、十分な電子輸送性を有する材料ならば使用することは可能である。ポルフィリン系化合物や、DCM (4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-(4-(ジメチルアミノスチリル))-4Hピラン) 等のスチリル系化合物、4Hピラン系化合物を用いることができる。具体的には特開2008-72090号公報の[0073]～[0078]に記載の化合物が好ましい。

[0083] 電荷ブロッキング膜の製造方法は特に制限されず、乾式成膜法または湿式成膜法により成膜できる。乾式成膜法としては、蒸着法、スパッタ法等が使用できる。蒸着は、物理蒸着(PVD)、化学蒸着(CVD)のいずれでもよいが、真空蒸着等の物理蒸着が好ましい。湿式成膜法としては、インクジェット法、スプレー法、ノズルプリント法、スピンコート法、ディップコート法、キャスト法、ダイコート法、ロールコート法、バーコート法、グラビアコート法等が使用可能であるが、高精度パターニングの観点からはインクジェット法が好ましい。

[0084] 電荷ブロッキング膜(電子ブロッキング膜および正孔ブロッキング膜)の厚みは、それぞれ、10～200nmが好ましく、更に好ましくは20～150nm、特に好ましくは30～100nmである。この厚みが薄すぎると、暗電流抑制効果が低下してしまい、厚すぎると光電変換効率が低下してしまうためである。

[0085] [基板]

光電変換素子は、さらに基板を含んでいてもよい。使用される基板の種類は特に制限されず、半導体基板、ガラス基板、またはプラスチック基板を用いることができる。

なお、基板の位置は特に制限されないが、通常、基板上に導電性膜、光電変換膜、および透明導電性膜をこの順で積層する。

[封止層]

光電変換素子は、さらに封止層を含んでいてもよい。光電変換材料は水分などの劣化因子の存在で顕著にその性能が劣化してしまうことがあり、水分を浸透させない緻密な金属酸化物・金属窒化物・金属窒化酸化物などセラミクスやダイヤモンド状炭素（DLC）などの封止層で光電変換膜全体を被覆して封止することが上記劣化を防止することができる。

なお、封止層としては、特開2011-082508号公報の段落[0210]～[0215]に記載に従って、材料の選択および製造を行ってもよい。

[0086] [光センサ]

光電変換素子の用途として、例えば、光電池と光センサが挙げられるが、本発明の光電変換素子は光センサとして用いることが好ましい。光センサとしては、上記光電変換素子単独で用いたものでもよいし、上記光電変換素子を直線状に配したラインセンサや、平面上に配した2次元センサの形態とするものが好ましい。本発明の光電変換素子は、ラインセンサでは、スキャナ等の様に光学系および駆動部を用いて光画像情報を電気信号に変換し、2次元センサでは、撮像モジュールのように光画像情報を光学系でセンサ上に結像させ電気信号に変換することで撮像素子として機能する。

光電池は発電装置であるため、光エネルギーを電気エネルギーに変換する効率が重要な性能となるが、暗所での電流である暗電流は機能上問題にならない。更にカラーフィルタ設置等の後段の加熱工程が必要ない。光センサは明暗信号を高い精度で電気信号に変換することが重要な性能となるため、光

量を電流に変換する効率も重要な性能であるが、暗所で信号を出力するとノイズとなるため、低い暗電流が要求される。更に後段の工程に対する耐性も重要である。

[0087] [撮像素子]

次に、光電変換素子 10a を備えた撮像素子の構成例を説明する。

なお、以下に説明する構成例において、すでに説明した部材などと同様な構成・作用を有する部材等については、図中に同一符号または相当符号を付すことにより、説明を簡略化或いは省略する。

撮像素子とは画像の光情報を電気信号に変換する素子であり、複数の光電変換素子が同一平面状でマトリクス上に配置されており、各々の光電変換素子（画素）において光信号を電気信号に変換し、その電気信号を画素ごとに逐次撮像素子外に出力できるものをいう。そのために、画素ひとつあたり、一つの光電変換素子、一つ以上のトランジスタから構成される。

図2は、本発明の一実施形態を説明するための撮像素子の概略構成を示す断面模式図である。この撮像素子は、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ等の撮像装置、電子内視鏡、携帯電話機等の撮像モジュール等に搭載して用いられる。

この撮像素子は、図1に示したような構成の複数の光電変換素子と、各光電変換素子の光電変換膜で発生した電荷に応じた信号を読み出す読み出し回路が形成された回路基板とを有し、該回路基板上方の同一面上に、複数の光電変換素子が1次元状または二次元状に配列された構成となっている。

[0088] 図2に示す撮像素子100は、基板101と、絶縁層102と、接続電極103と、画素電極（下部電極）104と、接続部105と、接続部106と、光電変換膜107と、対向電極（上部電極）108と、緩衝層109と、封止層110と、カラーフィルタ（CF）111と、隔壁112と、遮光層113と、保護層114と、対向電極電圧供給部115と、読み出し回路116とを備える。

[0089] 画素電極104は、図1に示した光電変換素子10aの下部電極11と同

じ機能を有する。対向電極 108 は、図 1 に示した光電変換素子 10a の上部電極 15 と同じ機能を有する。光電変換膜 107 は、図 1 に示した光電変換素子 10a の下部電極 11 および上部電極 15 間に設けられる層と同じ構成である。

[0090] 基板 101 は、ガラス基板または Si 等の半導体基板である。基板 101 上には絶縁層 102 が形成されている。絶縁層 102 の表面には複数の画素電極 104 と複数の接続電極 103 が形成されている。

[0091] 光電変換膜 107 は、複数の画素電極 104 の上にこれらを覆って設けられた全ての光電変換素子で共通の層である。

[0092] 対向電極 108 は、光電変換膜 107 上に設けられた、全ての光電変換素子で共通の 1 つの電極である。対向電極 108 は、光電変換膜 107 よりも外側に配置された接続電極 103 の上にまで形成されており、接続電極 103 と電氣的に接続されている。

[0093] 接続部 106 は、絶縁層 102 に埋設されており、接続電極 103 と対向電極電圧供給部 115 とを電氣的に接続するためのプラグ等である。対向電極電圧供給部 115 は、基板 101 に形成され、接続部 106 および接続電極 103 を介して対向電極 108 に所定の電圧を印加する。対向電極 108 に印加すべき電圧が撮像素子の電源電圧よりも高い場合は、チャージポンプ等の昇圧回路によって電源電圧を昇圧して上記所定の電圧を供給する。

[0094] 読出し回路 116 は、複数の画素電極 104 の各々に対応して基板 101 に設けられており、対応する画素電極 104 で捕集された電荷に応じた信号を読出すものである。読出し回路 116 は、例えば CCD、CMOS 回路、または TFT 回路等で構成されており、絶縁層 102 内に配置された図示しない遮光層によって遮光されている。読み出し回路 116 は、それに対応する画素電極 104 と接続部 105 を介して電氣的に接続されている。

[0095] 緩衝層 109 は、対向電極 108 上に、対向電極 108 を覆って形成されている。封止層 110 は、緩衝層 109 上に、緩衝層 109 を覆って形成されている。カラーフィルタ 111 は、封止層 110 上の各画素電極 104 と

対向する位置に形成されている。隔壁１１２は、カラーフィルタ１１１同士の間設けられており、カラーフィルタ１１１の光透過効率を向上させるためのものである。

[0096] 遮光層１１３は、封止層１１０上のカラーフィルタ１１１および隔壁１１２を設けた領域以外に形成されており、有効画素領域以外に形成された光電変換膜１０７に光が入射する事を防止する。保護層１１４は、カラーフィルタ１１１、隔壁１１２、および遮光層１１３上に形成されており、撮像素子１００全体を保護する。

[0097] このように構成された撮像素子１００では、光が入射すると、この光が光電変換膜１０７に入射し、ここで電荷が発生する。発生した電荷のうちの正孔は、画素電極１０４で捕集され、その量に応じた電圧信号が読み出し回路１１６によって撮像素子１００外部に出力される。

[0098] 撮像素子１００の製造方法は、次の通りである。

対向電極電圧供給部１１５と読み出し回路１１６が形成された回路基板上に、接続部１０５、１０６、複数の接続電極１０３、複数の画素電極１０４、および絶縁層１０２を形成する。複数の画素電極１０４は、絶縁層１０２の表面に例えば正方格子状に配置する。

[0099] 次に、複数の画素電極１０４上に、光電変換膜１０７を例えば真空加熱蒸着法によって形成する。次に、光電変換膜１０７上に例えばスパッタ法により対向電極１０８を真空下で形成する。次に、対向電極１０８上に緩衝層１０９、封止層１１０を順次、例えば真空加熱蒸着法によって形成する。次に、カラーフィルタ１１１、隔壁１１２、遮光層１１３を形成後、保護層１１４を形成して、撮像素子１００を完成する。

[0100] 撮像素子１００の製造方法においても、光電変換膜１０７の形成工程と封止層１１０の形成工程との間に、作製途中の撮像素子１００を非真空下に置く工程を追加しても、複数の光電変換素子の性能劣化を防ぐことができる。この工程を追加することで、撮像素子１００の性能劣化を防ぎながら、製造コストを抑えることができる。

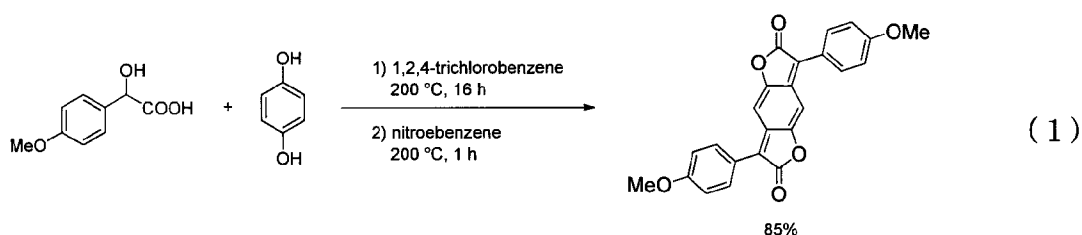
実施例

[0101] 以下に実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0102] (合成例 1 : 化合物 1 の合成)

化合物 1 は以下のスキーム (1) に従って合成した。得られた化合物 1 の ^1H NMR スペクトル測定を行い、化合物を同定した。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : $\delta = 3.89$ (s, 3H), 6.90 (s, 2H), 7.05 (d, 2H), 7.80 (d, 2H)

[0103] [化19]

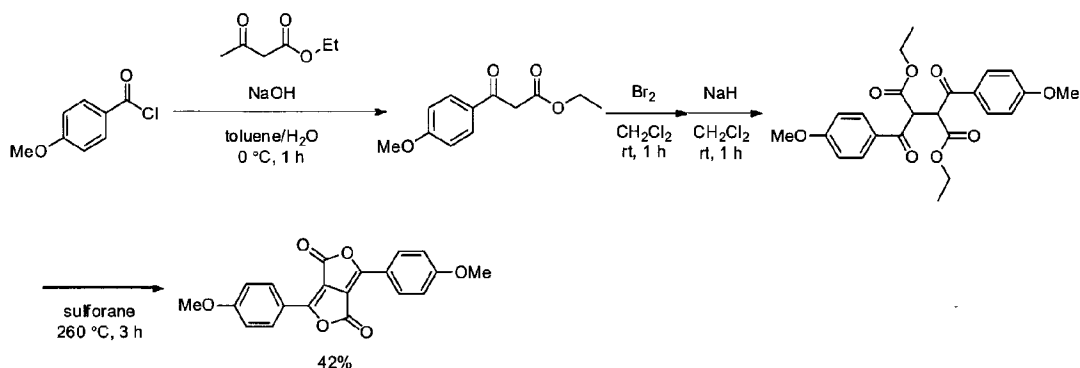


[0104] なお、化合物 2、化合物 5、化合物 12 も、上記化合物 1 と同様の合成条件を用いて合成した。

[0105] (合成例 2 : 化合物 3 の合成)

化合物 3 は以下のスキーム (2) に従って合成した。

[0106] [化20]



[0107] (合成例 3 : 化合物 4 の合成)

Macromolecules 2011, 44, 4596–4599に記載の方法と同様の合成条件で、化合物 4 を合成した。

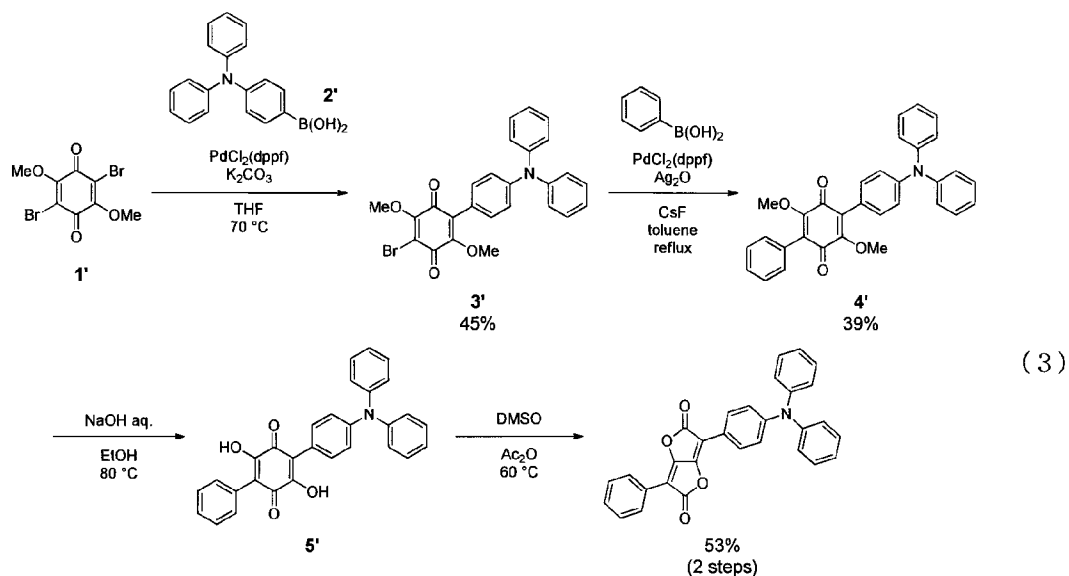
なお、化合物 6 および化合物 7 も対応する出発原料を用いて、上記と同様

の合成条件で合成した。

[0108] (合成例4：化合物10の合成)

化合物10は以下のスキーム(3)に従って合成した。

[0109] [化21]



[0110] 化合物1' (3.26 g、10.0 mmol)、化合物2' (2.89 g、10.0 mmol)、[ジクロロ(ジフェニルホスフィノフェロセン)パラジウム]ジクロロメタン錯体(408 mg、0.500 mmol)、炭酸カリウム(4.15 g、30.0 mmol)をTHF(100 mL)に加え、窒素気流下、1日間還流にて反応させた。室温に戻した後、ろ過して不溶物を除き濃縮した後、シリカゲルカラム(展開溶媒：10%酢酸エチル／ヘキサン)で精製を行い化合物3' (2.19 g、収率45%)を得た。

化合物3' (2.19 g、4.47 mmol)、フェニルボロン酸(1.64 g、13.4 mmol)、[ジクロロ(ジフェニルホスフィノフェロセン)パラジウム]ジクロロメタン錯体(182 mg、0.223 mmol)、フッ化セシウム(3.40 g、22.4 mmol)、酸化銀(I)(2.59 g、11.2 mmol)をトルエン(22 mL)に加え、窒素気流下、19時間還流にて反応させた。室温に戻した後、ろ過して不溶物を除き濃縮した後、ゲル浸透クロマトグラフィー(展開溶媒：テトラヒドロフラン)に

て精製し、得られた固体をアセトニトリルから再結晶することで化合物4′
(860mg、収率39%)を得た。

化合物4′(860mg、1.76mmol)を1M水酸化ナトリウム水溶液(86mL)、エタノール(86mL)の混合液中に分散させ、70℃で1時間半、反応させた。室温まで戻した後、これに1M塩酸(200mL)を加え、酢酸エチルで抽出を行った。油層を飽和食塩水で洗浄したのち、硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過し、濃縮することで化合物5′を得た。化合物5′を無水酢酸(10mL)、ジメチルスルホキシド(20mL)に溶解させ、80℃で3時間反応させた。室温まで戻した後、析出物をろ過し、得られた固体をアセトニトリルから再結晶することで化合物10(430mg、収率53%)を得た。

得られた化合物10の¹H NMRスペクトル測定を行い、化合物を同定した。¹H NMR(400MHz、CDCl₃): δ=7.06–7.17(m, 8H), 7.32(t, 4H), 7.42(t, 1H), 7.49(t, 2H), 7.87(d, 2H), 8.03(d, 2H)。

[0111] (合成例5：化合物8の合成)

化合物8は上記スキーム(3)において化合物2′の代わりに後述する化合物11′を用いて同様の合成条件で合成した。得られた化合物はMSスペクトル測定を行い、化合物を同定した。MS(ESI⁺) m/z: 508.2 ([M+H]⁺)。

[0112] (合成例6：化合物9の合成)

化合物9は上記スキーム(3)において化合物2′の代わりに後述する化合物17′を用いて同様の合成条件で合成した。得られた化合物はMSスペクトル測定を行い、化合物を同定した。MS(ESI⁺) m/z: 498.2 ([M+H]⁺)。

[0113] (合成例7：化合物11の合成)

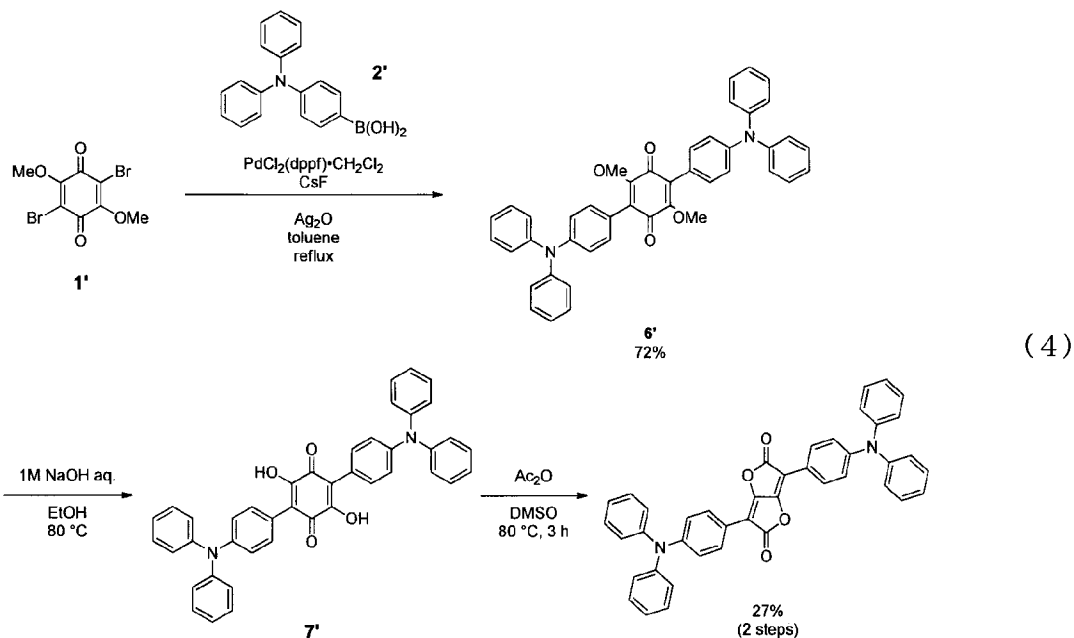
化合物11は上記スキーム(3)においてフェニルボロン酸の代わりにp-フルオロフェニルボロン酸を用いて同様の合成条件で合成した。得られた

化合物はMSスペクトル測定を行い、化合物を同定した。MS (ESI+) m/z : 476.1 ([M+H]⁺)。

[0114] (合成例8：化合物13の合成)

化合物13は以下のスキーム(4)に従って合成した。

[0115] [化22]



[0116] 化合物1' (1.63 g、5.00 mmol)、化合物2' (3.61 g、12.5 mmol)、[ジクロロ(ジフェニルホスフィノフェロセン)パラジウム]ジクロロメタン錯体(82 mg、0.10 mmol)、フッ化セシウム(3.80 g、25.0 mmol)、酸化銀(I)(2.90 g、12.5 mmol)の混合物にトルエン(50 mL)を加え、窒素気流下、2日間還流にて反応させた。室温に戻した後、ろ過して不溶物を除き濃縮した後、トルエンから再結晶することで化合物6' (2.35 g、収率72%)を得た。

化合物6' (2.00 g、3.05 mmol)を1M水酸化ナトリウム水溶液(100 mL)、エタノール(200 mL)の混合液中に分散させ、80 °Cで3時間反応させた。室温まで戻した後、これに1M塩酸(200 mL)を加え、酢酸エチルで抽出を行った。油層を飽和食塩水で洗浄したのち、硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過し、濃縮することで化合物7'を得た。

化合物 7' を無水酢酸 (60 mL)、ジメチルスルホキシド (120 mL) に溶解させ、80℃で3時間反応させた。室温まで戻した後、析出物をろ過し、得られた固体をシリカゲルカラム (展開溶媒: クロロホルム) で精製を行った。その後、アセトニトリルから再結晶することで化合物 13 (530 mg、収率 27%) を得た。

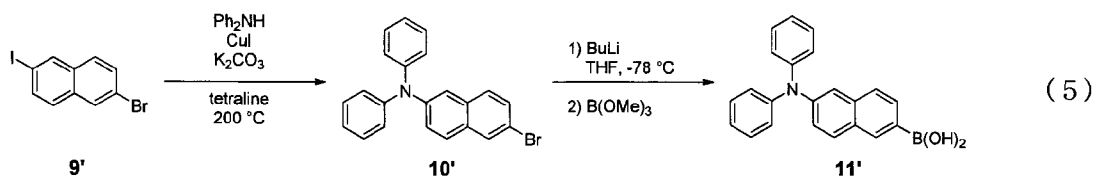
得られた化合物 13 は ^1H NMR スペクトル測定を行い、化合物を同定した。 ^1H NMR (400 MHz、 CDCl_3): $\delta = 7.07 - 7.16$ (m, 16 H), 7.28 - 7.34 (m, 8 H), 7.86 (d, 4 H)

[0117] (合成例 9: 化合物 15 の合成)

化合物 15 は上記スキーム (4) において、化合物 2' の代わりに化合物 11' を用いて同様の合成条件で合成した。得られた化合物 15 は ^1H NMR スペクトル測定を行い、化合物を同定した。 $\delta = 7.10$ (t, 4 H), 7.18 (d, 8 H), 7.29 - 7.34 (m, 12 H), 7.63 (d, 2 H), 7.79 (d, 2 H), 7.94 (d, 2 H), 8.55 (s, 2 H)。

[0118] 化合物 11' は下記スキーム (5) に従って合成した。

[0119] [化23]



[0120] 2-ブロモ-7-ヨードナフタレン (12.0 g、36.0 mmol)、ジフェニルアミン (6.08 g、35.9 mmol)、ヨウ化銅 (688 mg、3.61 mmol)、炭酸カリウム (10.0 g、72.1 mmol)、テトラリン (8.0 mL) の混合物を 200℃で 21 時間反応させた。室温まで戻した後、トルエン (50 mL) を加え、不溶物をろ過、濃縮し、得られた油状物をシリカゲルカラム (トルエン/ヘキサン) で精製することで化合物 10' (4.52 g、収率 33%) を得た。

化合物 10' (3.93 g、10.5 mmol) をテトラヒドロフラン (

105 mL) に溶解させ、 -78°C に冷却し、そこにブチルリチウム (1.6 M ヘキサン溶液、7.25 mL、11.6 mmol) を15分かけて滴下した。15分攪拌した後、トリメトキシボラン (2.18 g、21.0 mmol) を15分かけて滴下した。30分反応させた後、室温まで戻し、1 M 塩酸 (150 mL) を加え、酢酸エチルで抽出を行った。油層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させる過、濃縮することで化合物 11' (2.43 g、収率 68%) を得た。

[0121] (合成例 10 : 化合物 18 の合成)

化合物 18 はスキーム (4) において 4-(N, N'-ジフェニルアミノ) フェニルホウ酸 (化合物 2') の代わりに 4-[N, N'-ジ(p-トリル) アミノ] フェニルホウ酸を用いて同様の合成条件で合成した。得られた化合物 18' は ^1H NMR スペクトル測定を行い、化合物を同定した。 ^1H NMR (400 MHz、 CDCl_3) : $\delta = 2.34$ (s, 12 H), 7.00–7.05 (m, 12 H), 7.11 (d, 8 H), 7.82 (d, 4 H)

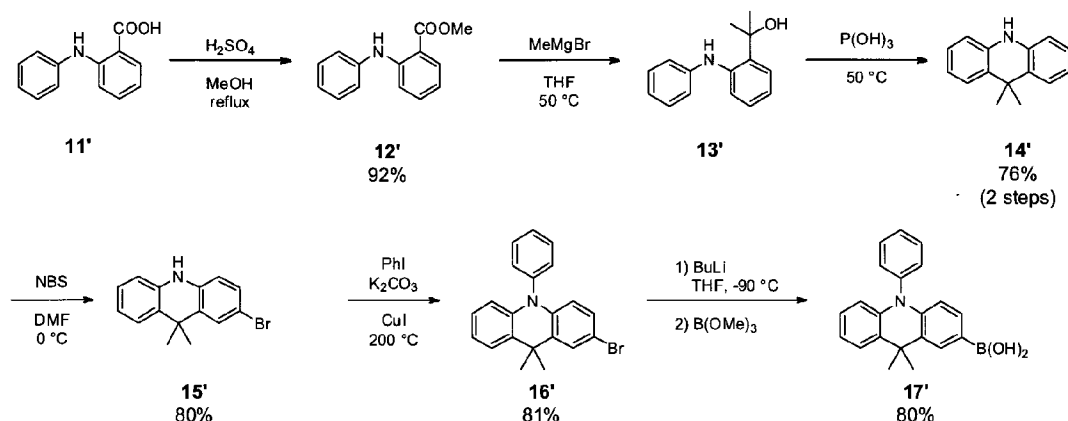
[0122] (合成例 11 : 化合物 22 の合成)

化合物 22 は上記スキーム (4) において、化合物 2' の代わりに化合物 17' を用いて同様の合成条件で合成した。得られた化合物 22 は ^1H NMR スペクトル測定を行い、化合物を同定した。 $\delta = 1.73$ (s, 12 H), 6.26–6.29 (m, 2 H), 6.33 (d, 2 H), 6.96–7.02 (m, 4 H), 7.33 (d, 4 H), 7.48–7.56 (m, 4 H), 7.63–7.68 (m, 6 H), 8.13 (s, 2 H) .

[0123] 化合物 17' は下記スキーム (6) に従って合成した。

[0124]

[化24]



[0125] 化合物 11' (100 g、469 mmol) をメタノール (1000 mL) に加え、そこに硫酸 (100 mL) を室温で滴下した。1 日還流にて反応させた後、メタノールを留去し、水 (1000 mL)、酢酸エチル (1000 mL) を加え、抽出を行った。飽和重曹水、水、飽和食塩水で洗浄した後、油層を硫酸ナトリウムで乾燥させ、ろ過、濃縮を行った。その後、メタノールから再結晶することで化合物 12' (97.8 g、収率 92%) を得た。

化合物 12' (95.0 g、418 mmol) をテトラヒドロフラン (THF) (1500 mL) に溶解させ、そこにメチルマグネシウムブロミド (3 M エーテル溶液、488 mL、1.46 mol) を室温で滴下した。50 °C で 1 時間反応させた後、水 (500 mL)、1 M 塩酸 (1000 mL) を加え、酢酸エチルで抽出を行った。油層を水、食塩水で洗浄した後、硫酸ナトリウムで乾燥させ、ろ過、濃縮することで化合物 13' を得た。得られた化合物 13' をリン酸 (950 mL) に溶解させ、50 °C で 2.5 時間反応を行った。室温まで戻した後、水 (1000 mL) を加え、エタノール／ヘキサンから再結晶することで化合物 14' (66.4 g、収率 76%) を得た。

化合物 14' (12.0 g、57.3 mmol) をジメチルホルムアミド (DMF) (400 mL) に溶解させ、0 °C に冷却し、そこに N-ブロモスクシンイミド (10.2 g、57.4 mmol) を DMF (100 mL) に

溶解させたものを添加した。30分反応させた後、室温まで戻し、水、酢酸エチルを加え抽出を行った。油層を水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過、濃縮した。得られた油状物をシリカゲルカラム（50%酢酸エチル／ヘキサン）で精製することで化合物15'（14.4g、収率80%）を得た。

化合物15'（3.40g、11.8mmol）、ヨードベンゼン（24.1g、118mmol）、炭酸カリウム（3.26g、23.6mmol）、ヨウ化銅（112mg、0.59mmol）の混合物を200℃で6時間反応させた。室温まで戻した後、トルエン（250mL）を加え、不溶物をろ過し、濃縮した。得られた油状物をシリカゲルカラムで精製することで化合物16'（3.49g、収率81%）を得た。

化合物16'（6.00g、16.5mmol）をTHF（165mL）に溶解させ、-90℃に冷却した後、ブチリチウム（1.6Mヘキサン溶液、10.3mL、16.5mmol）を滴下した。30分撹拌した後、トリメトキシボラン（3.42g、32.9mmol）を滴下した。2時間反応させた後、0℃に昇温し、1M塩酸（300mL）を加え30分撹拌した。酢酸エチルで抽出を行い、油層を水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸ナトリウムで乾燥させ、ろ過、濃縮を行った。得られた固体をオクタンから再結晶することで化合物17'（5.35g、収率80%）

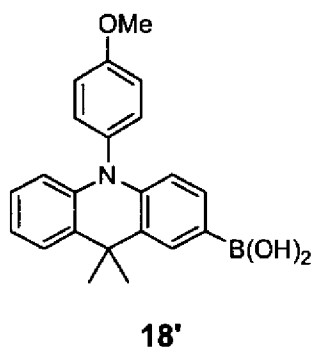
[0126]（合成例12：化合物23の合成）

化合物23は上記スキーム（4）において、化合物2'の代わりに化合物18'を用いて同様の合成条件で合成した。得られた化合物23は¹H NMRスペクトル測定を行い、化合物を同定した。 δ = 1.71 (s, 12H), 3.93 (s, 6H) 6.33 (d, 2H), 6.37 (d, 2H)、6.95–7.02 (m, 4H), 7.13–7.17 (m, 4H), 7.21–7.29 (m, 4H), 7.48 (d, 2H), 7.67 (d, 2H), 8.13 (s, 2H)。

[0127] 化合物18'は上記スキーム（6）においてヨードベンゼンの代わりに、

p-メトキシオードベンゼンを用いることで合成した。

[0128] [化25]

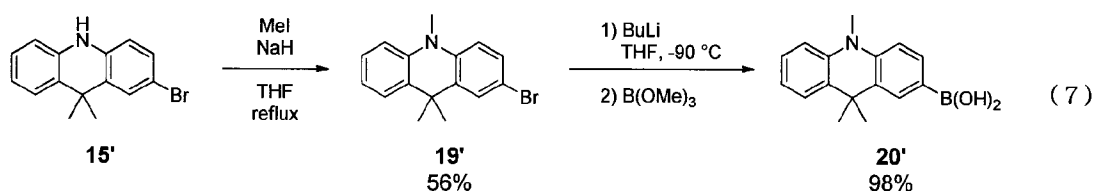


[0129] (合成例 13 : 化合物 24 の合成)

化合物 24 は上記スキーム (4) において、化合物 2' の代わりに化合物 20' を用いて合成条件で合成した。得られた化合物 24 は¹H NMR スペクトル測定を行い、化合物を同定した。¹H NMR (400 MHz、CDCl₃) : δ = 1.60 (s, 12H), 3.69 (s, 6H), 6.99–7.08 (m, 6H), 7.21–7.28 (m, 2H), 7.46 (d, 2H), 7.97 (d, 2H), 8.09 (s, 2H)。

[0130] 化合物 20' は下記スキーム (7) に従って合成した。

[0131] [化26]

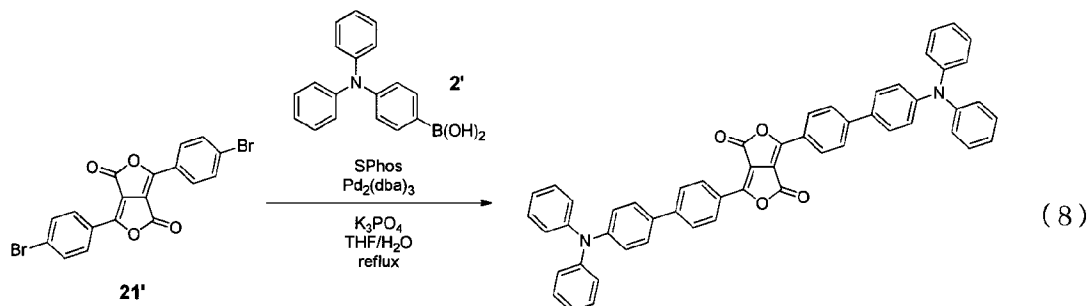


[0132] (合成例 14 : 化合物 16 の合成)

化合物 16 は以下のスキーム (8) に従って合成した。化合物 21' は、化合物 3 の合成条件と同様の条件を用いて合成した。

[0133]

[化27]



[0134] 化合物 21' (0.72 g、1.61 mmol)、化合物 2' (1.70 g、5.88 mmol)、SPhos (130 mg、0.32 mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (140 mg、0.16 mmol)、リン酸三カリウム (770 mg、3.63 mmol) をトルエン (30 mL)、水 (7.5 mL) の混合物に添加し、窒素気流下、還流で 4 時間反応させた。室温に戻した後、水を加え、トルエンで抽出を行った。油層を水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過濃縮し、得られた固体をシリカゲルカラムで精製することで化合物 16 (0.51 g、収率 41%) を得た。

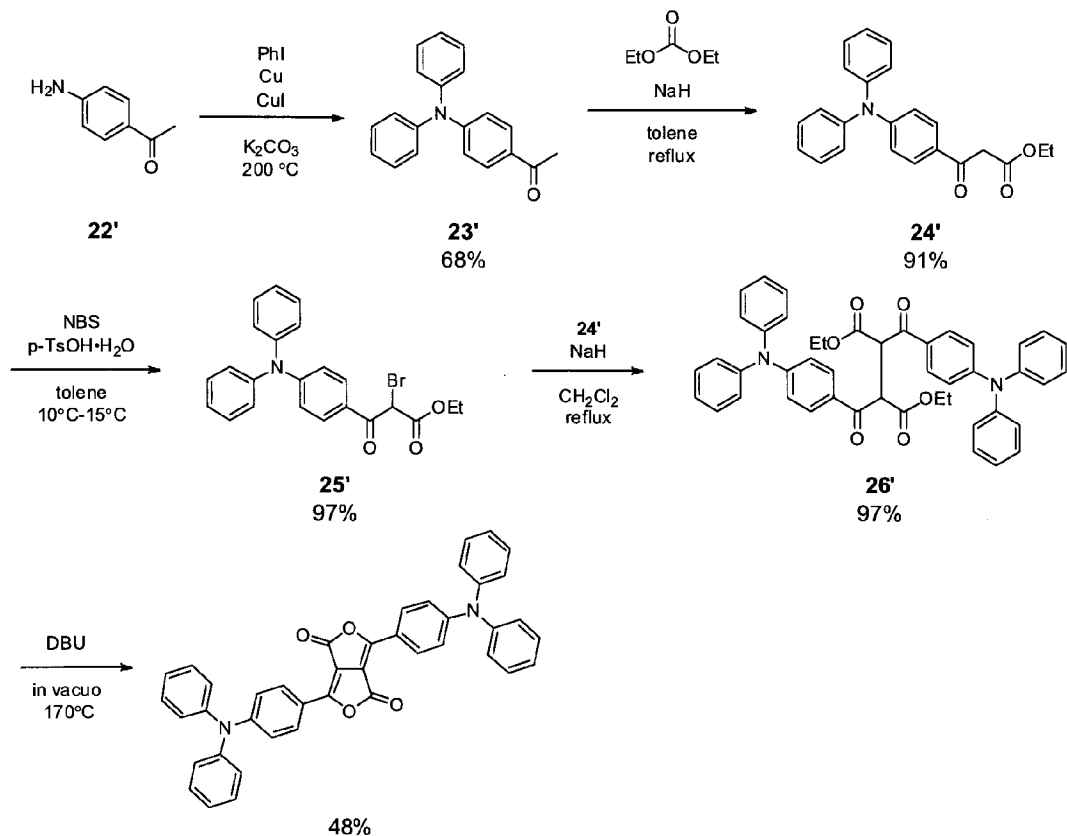
得られた化合物 16 は ^1H NMR スペクトル測定を行い、化合物を同定した。 ^1H NMR (400 MHz、 CDCl_3) : δ = 7.09 (t, 4H), 7.14–7.17 (m, 12H), 7.28–7.32 (t, 8H), 7.56 (d, 4H), 7.77 (d, 4H), 8.32 (d, 4H)。

[0135] (合成例 15 : 化合物 17 の合成)

化合物 17 は以下のスキーム (9) に従って合成した。

[0136]

[化28]



[0137] 化合物 22' (25.0 g、185 mmol)、ヨードベンゼン (151 g、740 mmol)、炭酸カリウム (102.25 g、740 mmol)、銅粉 (2.35 g、37.0 mmol)、ヨウ化銅 (3.52 g、18.5 mmol) の混合物を 200 °C で 7 時間反応させた。室温まで戻した後、トルエンで希釈してろ過し、ろ液を濃縮した後、シリカゲルカラム (展開溶媒: トルエン) で精製して化合物 23' (36.1 g、収率 68%) を得た。

水素化ナトリウム (60 重量% オイル中分散物、9.74 g、244 mmol)、炭酸ジエチル (35.9 g、305 mmol) をトルエン (200 mL) に加え、窒素気流下還流させた。そこに化合物 23' (35.0 g、233 mmol) をトルエン (24 mL) に溶解させたものを 15 分かけて滴下した。2 時間還流した後、室温まで戻し、1 M 塩酸 (500 mL) を加え酢酸エチルで抽出を行った。油層を飽和食塩水で洗浄したのち、硫酸マグ

ネシウムで乾燥させ、ろ過し、濃縮した。得られた油状物をシリカゲルカラム（トルエン）で精製し、化合物 24（38.2 g、収率 91%）を得た。

化合物 24（19.0 g、55.3 mmol）、p-トルエンスルホン酸（0.42 g、2.21 mmol）をトルエン（380 mL）に加え、0℃に冷却した。そこにN-ブロモスクシンイミド（9.95 g、55.9 mmol）を添加した。1時間反応させた後に、室温に戻し、そこに水（500 mL）を加え、酢酸エチルで抽出を行った。油層を水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過し、濃縮した。得られた油状物をシリカゲルカラム（1%酢酸エチル/トルエン）で精製を行い、化合物 25（22.4 g、収率 97%）を得た。

化合物 24（17.89 g、52.1 mmol）をTHF（180 mL）に溶解させ、そこに水素化ナトリウム（60重量%オイル中分散物、2.08 g、52.1 mmol）を添加した。40℃で30分加熱撹拌した後、そこに化合物 25（22.0 mmol、52.1 mmol）をTHF（220 mL）に溶解させたものを10分かけて滴下した。40℃で1.5時間反応させた後、室温に戻し水（200 mL）、1 M塩酸（200 mL）を加え、酢酸エチルで抽出を行った。油層を水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過し、濃縮することで化合物 26（36.1 g、収率 97%）を得た。

化合物 26（10.0 g、14.0 mmol）にDBU（5滴）を加えて、真空下で170℃に加熱し、8時間反応させた。放冷した後に、塩化メチレン（300 mL）に溶解させてシリカゲルカラムを通し、アセトニトリルから再結晶を繰り返すことで化合物 17（4.20 g、収率 48%）を得た。

得られた化合物 17は¹H NMRスペクトル測定を行い、化合物を同定した。¹H NMR（400 MHz、CDCl₃）：δ = 7.04（d, 4H），7.17–7.21（m, 12H），7.36（t, 8H），8.05（d,

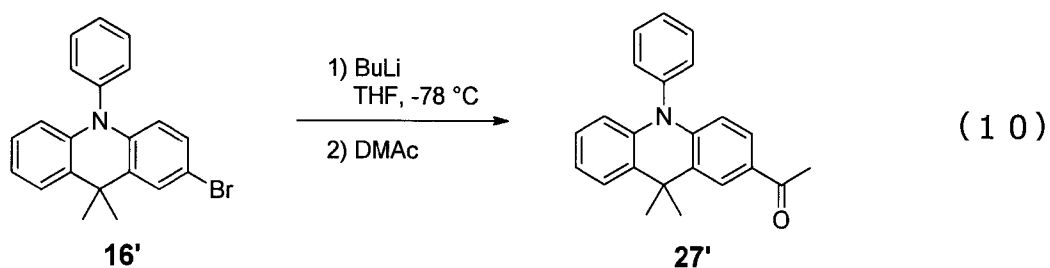
4 H) .

[0138] (合成例 16 : 化合物 14 の合成)

化合物 14 は上記スキーム (9) において化合物 23' の代わりに化合物 27' を用いて同様の合成条件で合成した。得られた化合物 14 は¹H NMR スペクトル測定を行い、化合物を同定した。¹H NMR (400 MHz、CDCl₃) : δ = 1.78 (s, 12 H), 6.30 (d, 2 H), 6.36 (d, 2 H), 6.98–7.04 (m, 4 H), 7.33 (d, 4 H), 7.50–7.59 (m, 4 H), 7.67 (t, 4 H), 7.88 (d, 2 H), 8.39 (s, 2 H) .

[0139] 化合物 27' は下記スキーム (10) に従って合成した。

[0140] [化29]



[0141] 化合物 16' (27.5 g、75.5 mmol) を THF (755 mL) に溶解させ、−78 °C に冷却し、そこにブチルリチウム (1.6 M ヘキサン溶液、51.9 mL、83.0 mmol) を 15 分かけて滴下した。15 分攪拌した後、N, N'-ジメチルアセトアミド (7.89 g、90.6 mmol) を 15 分かけて滴下した。30 分反応させた後、室温まで戻し、1 M 塩酸 (1500 mL) を加え、酢酸エチルで抽出を行った。油層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させる過、濃縮し、得られた油状物をメタノールから再結晶することで化合物 27' (21.7 g、収率 59%) を得た。

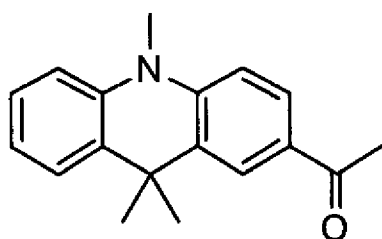
[0142] (合成例 17 : 化合物 19 の合成)

化合物 19 は上記スキーム (9) において化合物 23' の代わりに化合物 28' を用いて同様の合成条件で合成した。得られた化合物 19 は¹H NMR

R スペクト測定を行い、化合物を同定した。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : $\delta = 1.65$ (s, 12 H), 3.56 (s, 6 H), 7.02–7.13 (m, 6 H), 7.25–7.30 (m, 2 H), 7.48 (d, 2 H), 8.16 (d, 2 H), 8.37 (s, 2 H) .

[0143] 化合物 28' は上記スキーム (10) において化合物 16' の代わりに化合物 19' を用いて同様の条件で合成した。

[0144] [化30]



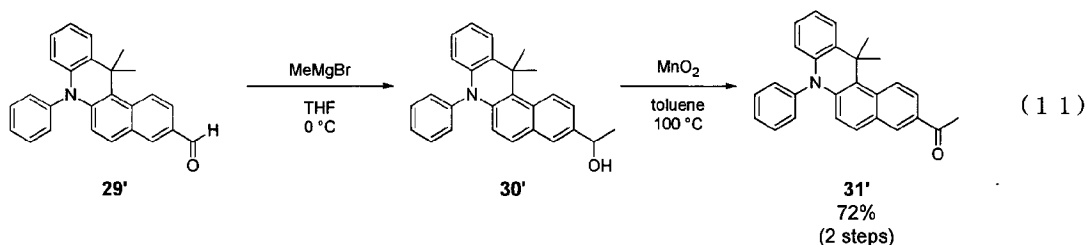
28'

[0145] (合成例 18 : 化合物 20 の合成)

化合物 20 は上記スキーム (9) において化合物 23' の代わりに化合物 31' を用いて同様の合成条件で合成した。得られた化合物 20 は ^1H NMR スペクト測定を行い、化合物を同定した。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : $\delta = 2.30$ (s, 12 H), 6.08 (d, 2 H), 6.53 (d, 2 H), 6.89–6.98 (m, 4 H), 7.33 (d, 4 H), 7.48–7.57 (m, 6 H), 7.63 (t, 4 H), 8.31 (t, 2 H), 8.45 (s, 2 H), 8.59 (d, 2 H) .

[0146] 化合物 31' は下記スキーム (11) に従って合成した。化合物 29' は特開 2012-77064 に記載の方法で合成した。

[0147] [化31]



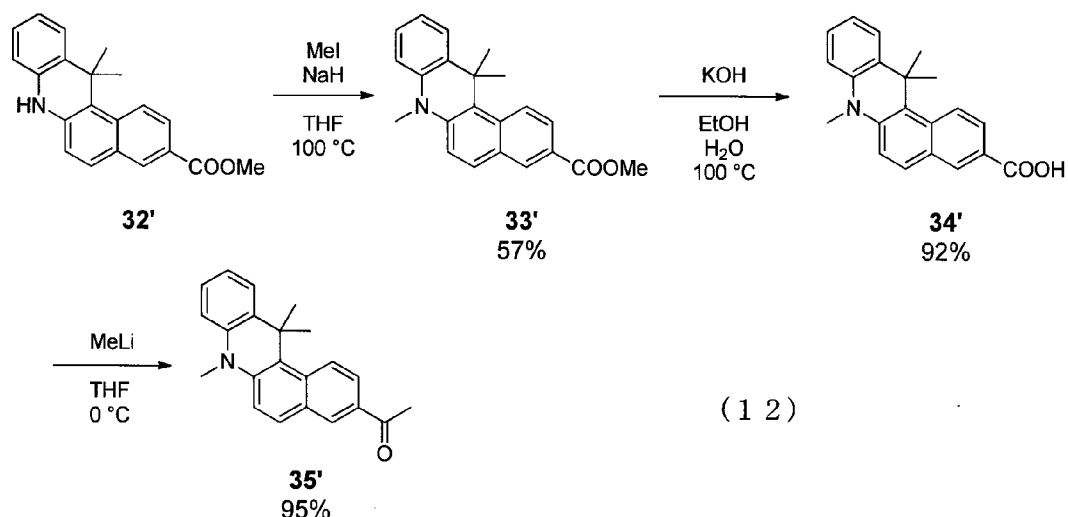
[0148] 化合物 29' (19.3 g、53.0 mmol) を THF (212 mL) に溶解させ、 -78°C に冷却し、そこにメチルマグネシウムブロミド (3 M エーテル溶液、34 mL、103 mmol) を滴下した。 0°C に昇温し、1 時間反応させた後、1 M 塩酸 (300 mL) を加え、酢酸エチルで抽出を行った。油層を水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過、濃縮して化合物 30' を得た。化合物 30' をトルエン (265 mL) に溶解させ、そこに酸化マンガン (IV) (15.2 g、175 mmol) を加え、 100°C で 5 時間反応させた。室温に戻した後、ろ過して不溶物を取り除き、濃縮して得られた油状物をシリカゲルカラム (トルエン) で精製することで化合物 31' (14.4 g、72%) を得た。

[0149] (合成例 19 : 化合物 21 の合成)

化合物 21 は対応する原料を用いて、上記スキーム (9) において化合物 23' の代わりに化合物 35' を用いて同様の合成条件で合成した。得られた化合物 21 は MS スペクトル測定を行い、化合物を同定した。MS (ESI^+) m/z : 681.3 ($[\text{M}+\text{H}]^+$)。

[0150] 化合物 35' は下記スキーム (12) に従って合成した。化合物 32' は特開 2012-77064 に記載の方法で合成した。

[0151] [化32]



[0152] 化合物 32' (20.0 g、63.0 mmol) を THF (315 mL)

に溶解させ、そこに水素化ナトリウム（60重量%オイル中分散物、5.04 g、126 mmol）を添加した。2時間還流させた後、室温に戻し、そこにヨードメタン（26.8 g、189 mmol）を添加した。室温で3時間反応させた後、1 M塩酸（500 mL）を加え、酢酸エチルで抽出を行った。油層を水、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させた後、ろ過、濃縮した。得られた固体をメタノールから再結晶することで化合物33'（12.5 g、収率57%）を得た。

化合物33'（12.5 g、37.7 mmol）、水酸化カリウム（10.6 g、188 mmol）をエタノール（200 mL）、水（40 mL）の混合物に添加し、還流で1時間反応させた。室温まで戻した後、1 M塩酸（1000 mL）を添加し、析出物をろ過して水、メタノールで洗浄することで化合物34'（11.0 g、収率92%）を得た。

化合物34'（11.0 g、34.7 mmol）をTHF（174 mL）に溶解させ、-78℃に冷却し、そこにメチルリチウム（1.1 Mエーテル溶液、77.0 mL、86.8 mmol）を滴下した。0℃に昇温して30分反応させた後、1 M塩酸（200 mL）を添加し、酢酸エチルで抽出を行った。油層を水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過、濃縮した。得られた固体をメタノールから再結晶することで化合物35'（10.4 g、収率95%）を得た。

[0153]（合成例20：化合物25の合成）

化合物25は化合物16'の代わりに3-ブロモ-9-フェニルカルバゾールを用いて、その他は化合物14と同様の条件で合成した。得られた化合物25はMSスペクトル測定を行い、化合物を同定した。MS（ESI⁺）m/z：621.2（[M+H]⁺）。

[0154]（合成例21：化合物26の合成）

化合物26は化合物23'の代わりに4-（メチルフェニルアミノ）アセトフェノンを用いて、その他は化合物17と同様の条件で合成した。得られた化合物26はMSスペクトル測定を行い、化合物を同定した。MS（ES

1⁺) m/z : 501. 2 ([M+H]⁺)。

[0155] (合成例 22 : 化合物 27 の合成)

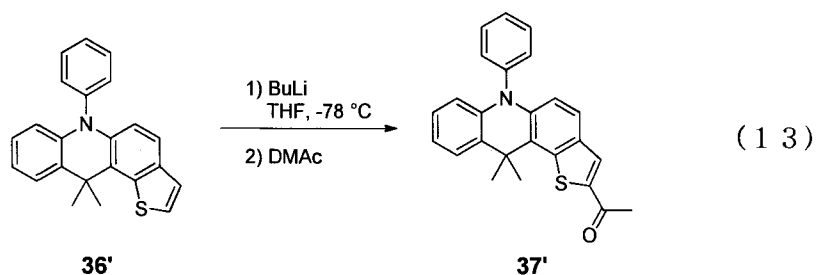
化合物 27 はヨードベンゼンの代わりに 3-ブロモピリジンを用いて、その他は化合物 14 と同様の条件で合成した。得られた化合物 27 は MS スペクトル測定を行い、化合物を同定した。MS (ESI⁺) m/z : 707. 3 ([M+H]⁺)。

[0156] (合成例 23 : 化合物 28 の合成)

化合物 28 は上記スキーム (9) において化合物 23' の代わりに化合物 37' を用いて同様の合成条件で合成した。得られた化合物 28 は MS スペクトル測定を行い、化合物を同定した。MS (ESI⁺) m/z : 707. 3 ([M+H]⁺)。

[0157] 化合物 37' は下記スキーム (13) に従って、化合物 36' を用いてスキーム (10) と同様の条件で合成した。

[0158] [化33]



[0159] (合成例 24 : 化合物 29 の合成)

化合物 29 は上記スキーム (9) において化合物 23' の代わりに p-ジメチルアミノアセトフェノンを用いて同様の合成条件で合成した。得られた化合物は MS スペクトル測定を行い、化合物を同定した。MS (ESI⁺) m/z : 377. 2 ([M+H]⁺)。

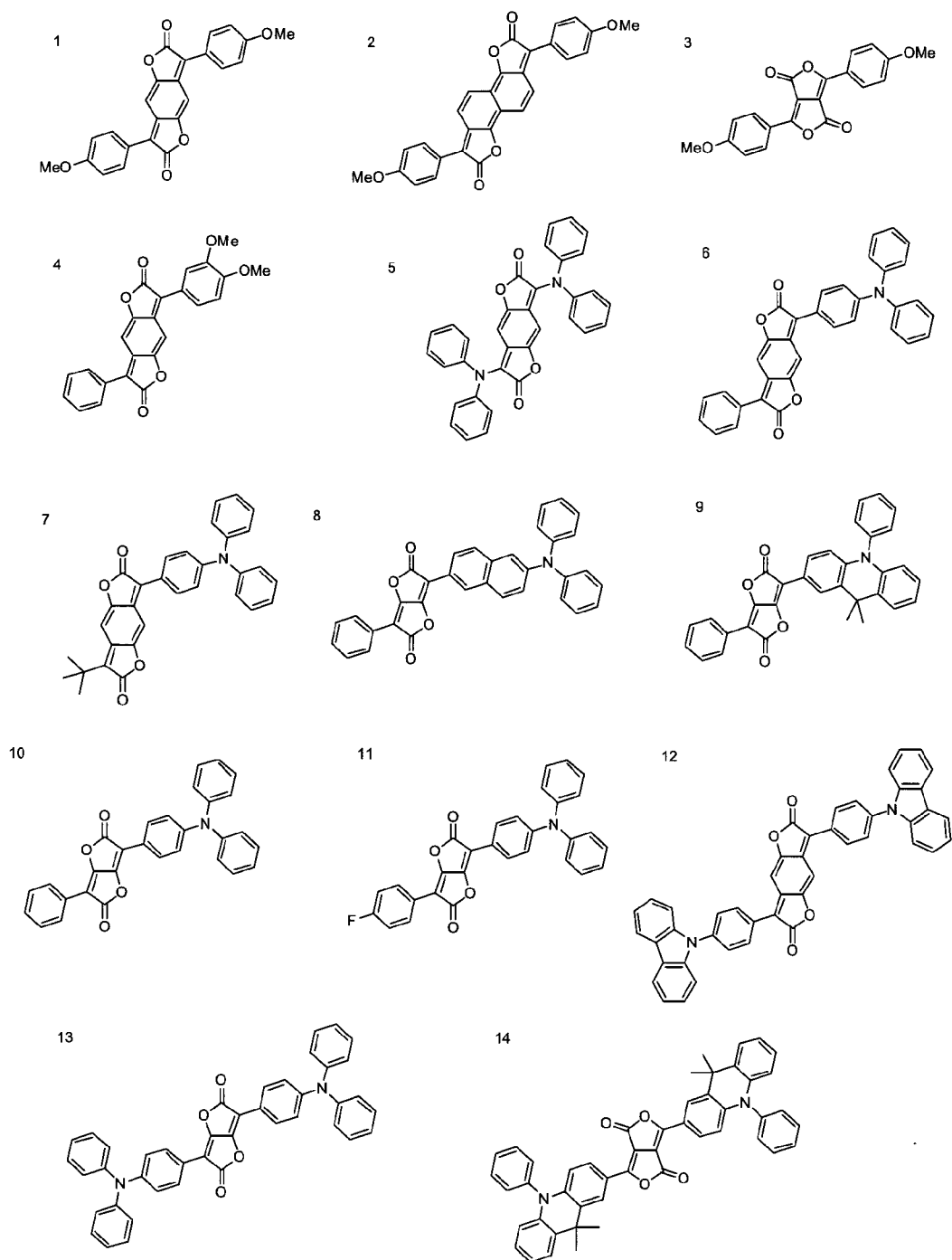
[0160] (合成例 25 : 化合物 30 の合成)

化合物 30 は上記スキーム (13) において化合物 36' の代わりに N-(t-ブチル)ジチエノ[3, 2-b; 2, 3-d]ピロールを用い、その他は化合物 17 と同様の合成条件で合成した。得られた化合物 30 は MS

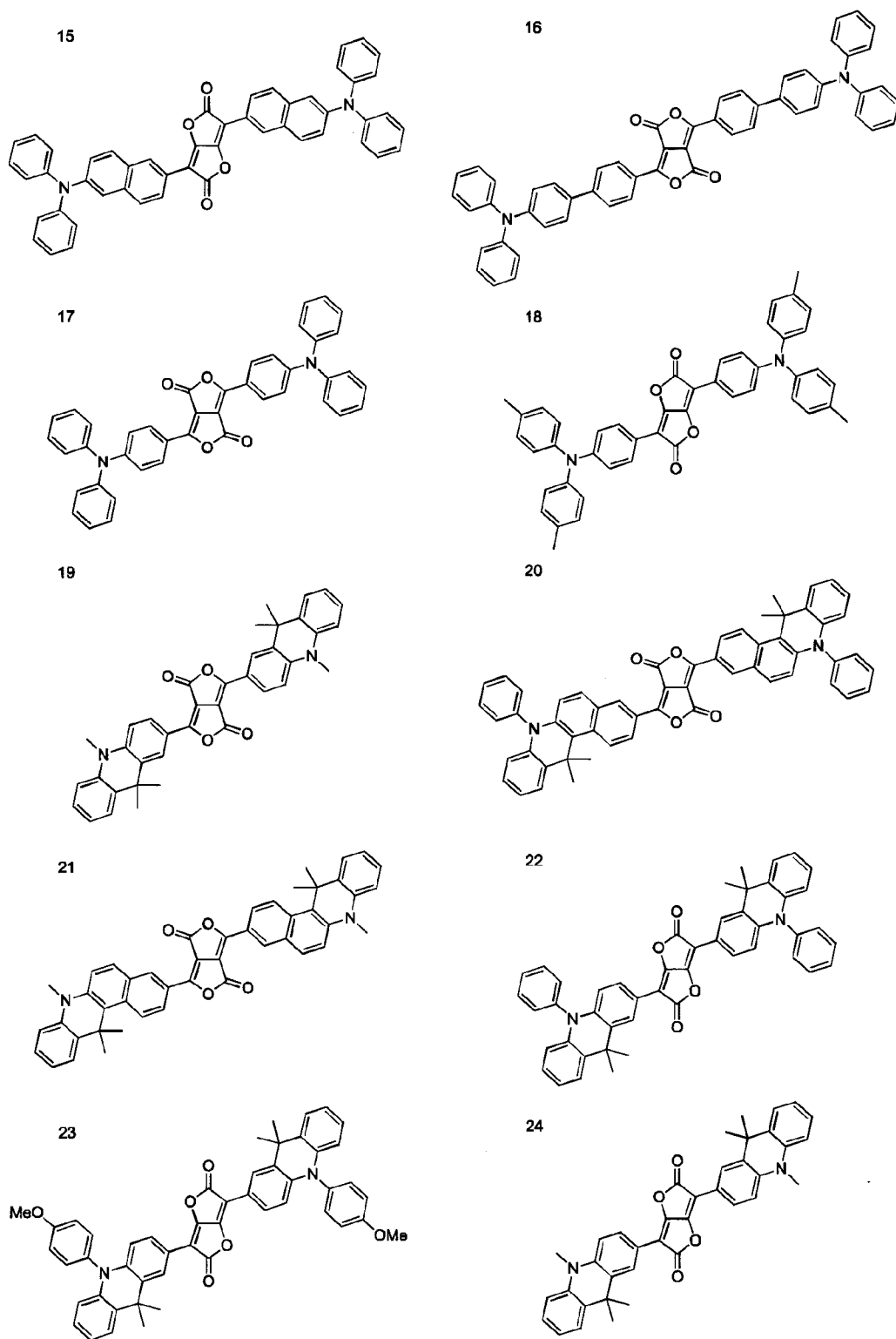
ペクトル測定を行い、化合物を同定した。MS (ESI⁺) m/z : 604.2 ([M+H]⁺)。

[0161] 以下に、本実施例および比較例で使用了化合物 1 ~ 30、比較化合物 1、2 をまとめて示す。

[0162] [化34]



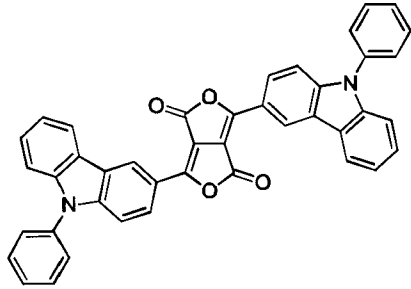
[0163] [化35]



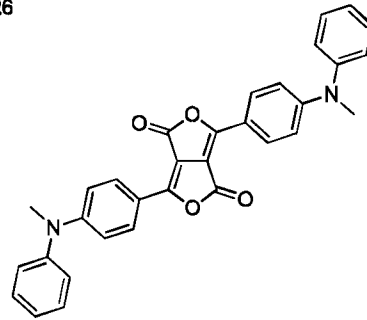
[0164]

[化36]

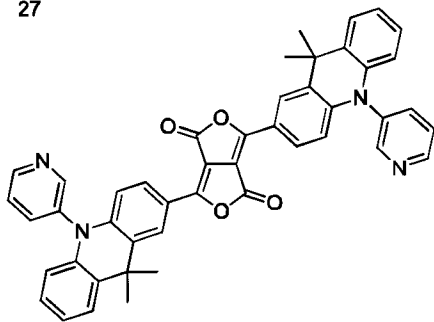
25



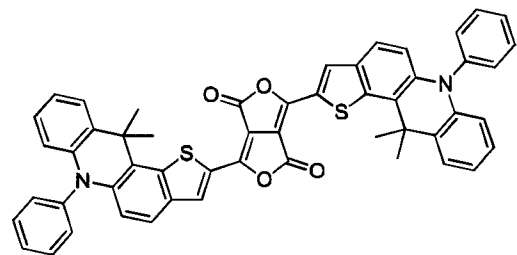
26



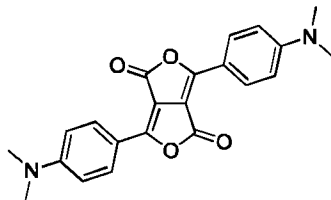
27



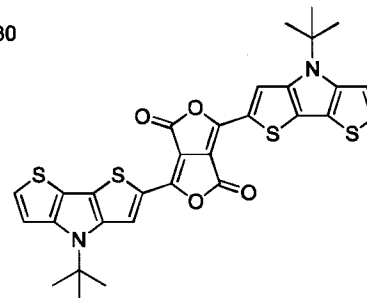
28



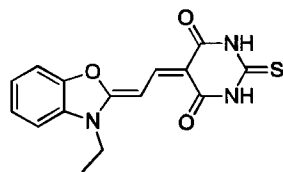
29



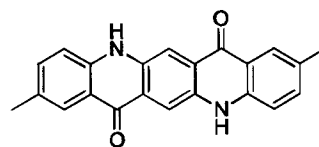
30



比較化合物1



比較化合物2



[0165] <光電変換素子の作製>

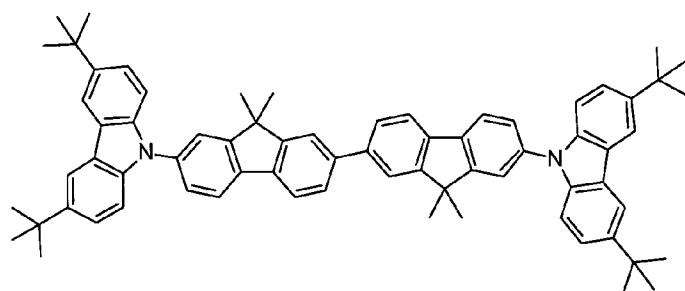
図1(a)の形態の光電変換素子を作製した。ここで、光電変換素子は、下部電極11、電子ブロッキング膜16A、光電変換膜12および上部電極15からなる。

具体的には、ガラス基板上に、アモルファス性ITOをスパッタ法により成膜して、下部電極11(厚み:30nm)を形成し、さらに下部電極11

上に下記化合物（E B - 1）を真空加熱蒸着法により成膜して、電子ブロッキング膜 1 6 A（厚み：1 0 0 n m）を形成した。さらに、基板の温度を 2 5 °C に制御した状態で、電子ブロッキング膜 1 6 A 上に、上記化合物（化合物 1 ~ 3 0、例示化合物 1 ~ 2）とフラレーン（C₆₀）とをそれぞれ単層換算で 1 2 0 n m、2 8 0 n m となるように真空加熱蒸着により共蒸着して成膜し、光電変換膜 1 2 を形成した。上記化合物は 2 . 6 Å / s e c の蒸着レートで成膜を行った。さらに、光電変換膜 1 2 上に、アモルファス性 I T O をスパッタ法により成膜して、上部電極 1 5（透明導電性膜）（厚み：1 0 n m）を形成した。上部電極 1 5 上に、加熱蒸着により封止層として S i O 膜を形成した後、その上に A L C V D 法により酸化アルミニウム（A l₂O₃）層を形成し、光電変換素子を作製した。

なお、光電変換膜 1 2 中における、フラレーンの含有量比（フラレーンまたはその誘導体の単層換算での膜厚 / （化合物 X で表される化合物の単層換算での膜厚 + フラレーンまたはその誘導体の単層換算での膜厚））は 7 0 体積 % であった。

[0166] [化37]



化合物（E B - 1）

[0167] <素子駆動の確認（暗電流の測定）>

得られた各素子について光電変換素子として機能するかどうかの確認を行った。

得られた各素子（実施例 1 ~ 3 0、比較例 1 ~ 2）の下部電極および上部電極に、2 . 5 × 1 0⁵ V / c m の電界強度となるように電圧を印加すると、いずれの素子も暗所では 1 0 0 n A / c m² 以下の暗電流を示すが、明所では 1 0 μ A / c m² 以上の電流を示し、光電変換素子が機能することを確認した。

。

[0168] <光電変換効率（外部量子効率）の評価>

得られた各光電変換素子について光電変換効率を評価した。

まず、光電変換素子に $2.0 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電界強度となるように電圧を印加した。その後、上部電極（透明導電性膜）側から光を照射して最大感度波長での外部量子効率を測定した。外部量子効率は、オプテル製定エネルギー量子効率測定装置を用いて測定した。照射した光量は 50 uW/cm^2 であった。また、光電変換素子表面の反射光の影響を除くため、最大感度波長での外部量子効率を最大感度波長の光吸収率で除算することで外部量子効率とした。各実施例および比較例の外部量子効率は、比較例 1 を 1.0 とした場合の相対値として求めた。評価基準としては、2.0 以上のものを AA、1.5 以上 2.0 未満のものを A、1.2 以上 1.5 未満のものを B、0.8 以上 1.2 未満のものを C、0.8 未満のものを D とした。結果を第 1 表に示す。なお、実用上、B 以上が好ましく、A 以上がより好ましく、AA 以上が特に好ましい。

[0169] <応答速度の評価（応答性評価）>

得られた各光電変換素子について応答性を評価した。

具体的には、光電変換素子に $2.0 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電界強度となるように電圧を印加した。その後、LED を瞬間的に点灯させて上部電極（透明導電性膜）側から光を照射し、そのときの光電流をオシロスコープで測定して、0 から 95% 信号強度までの立ち上がり時間を測定した。各実施例および比較例の応答性は、比較例 1 の立ち上がり時間を 1.0 とした場合の相対値として求めた。評価基準としては、0.1 未満のものを AA、0.1 以上 0.2 未満のものを A、0.2 以上 0.5 未満のものを B、0.5 以上 1.5 未満のものを C、1.5 以上のものを D とした。結果を第 1 表に示す。なお、実用上、B 以上が好ましく、A 以上がより好ましく、AA 以上が特に好ましい。

[0170] < 5.0 Å/sec で上記化合物を蒸着した際の暗電流>

実施例 12～30、比較例 1、2 に関しては上記化合物の蒸着レートを $5.0 \text{ \AA/s}$ にして光電変換素子を作製し、暗電流を評価した。暗電流の値は、 $2.6 \text{ \AA/s}$ で作製した光電変換素子の暗電流を 1.0 とした場合の相対値として求めた。評価基準としては 1.5 未満のものを AA、1.5 以上 3.0 未満のものを A、3.0 以上 10 未満のものを B、10 以上 50 未満のものを C、50 以上のものを D として評価した。なお、実用上 B 以上が好ましく、A 以上がより好ましく、AA 以上が特に好ましい。

[0171]

[表1]

表1

	化合物種類	光電変換効率	応答速度	5.0 Å/secで蒸着した際の暗電流
実施例1	化合物1	B	A	—
実施例2	化合物2	B	B	—
実施例3	化合物3	B	B	—
実施例4	化合物4	A	B	—
実施例5	化合物5	B	B	—
実施例6	化合物6	B	A	—
実施例7	化合物7	B	B	—
実施例8	化合物8	AA	B	—
実施例9	化合物9	A	A	—
実施例10	化合物10	A	A	—
実施例11	化合物11	B	AA	—
実施例12	化合物12	A	A	AA
実施例13	化合物13	AA	AA	A
実施例14	化合物14	AA	AA	AA
実施例15	化合物15	AA	AA	A
実施例16	化合物16	AA	AA	A
実施例17	化合物17	AA	AA	A
実施例18	化合物18	AA	AA	B
実施例19	化合物19	A	AA	AA
実施例20	化合物20	AA	AA	AA
実施例21	化合物21	A	AA	AA
実施例22	化合物22	AA	AA	AA
実施例23	化合物23	AA	AA	AA
実施例24	化合物24	A	AA	AA
実施例25	化合物25	AA	AA	AA
実施例26	化合物26	A	AA	B
実施例27	化合物27	A	AA	AA
実施例28	化合物28	A	AA	AA
実施例29	化合物29	B	A	B
実施例30	化合物30	A	A	AA
比較例1	比較化合物1	C	C	D
比較例2	比較化合物2	D	D	C

[0172] 上記表1に示すように、本発明の光電変換素子においては、優れた耐熱性

および応答性を示すことが確認された。

なかでも、実施例 8～12 に示すように、一般式 (1)～(3) において R^1 および R^2 の少なくとも一方が一般式 (14) で表されると共に、一般式 (1)～(3) 中の n が 0 である場合、または、一般式 (1)～(3) において R^1 と R^2 とが同じ置換基である場合、実施例 1～7 と比較して、光電変換効率および応答速度の両方が A であるか、少なくとも一方に A が含まれ、より効果が優れることが確認された。

また、実施例 13～16 に示すように、一般式 (1)～(3) において R^1 および R^2 が一般式 (14) で表され、一般式 (1)～(3) 中の n が 0 であり、かつ、 R^1 と R^2 とが同じ置換基である場合は、光電変換効率および応答速度が共に A であり、より効果が優れることが確認された。

また、実施例 13～28 に示すように、一般式 (1)～(3) において R^1 および R^2 が一般式 (18) で表され、一般式 (1)～(3) 中の n が 0 であり、かつ、 R^1 と R^2 とが同じ置換基である場合は、光電変換効率および応答速度のバランスがより優れることが確認された。

また、実施例 6 と 10 との比較より、 $n = 0$ のほうがより効果が優れることが確認された。

また、実施例 17、26 および 29 の比較より、一般式 (1)～(3) において R^1 および R^2 が一般式 (14) で表され、 R^{30} および R^{31} が置換基を有してもよいアリール基の場合、より効果が優れることが確認された。

また、実施例 12～30 の比較より、一般式 (1)～(3) において R^1 および R^2 が一般式 (14) で表され、一般式 (14) 中、 $R^{30} \sim R^{32}$ がそれぞれ互いに連結して環を形成している場合、 $< 5.0 \text{ Å} / \text{sec}$ で上記化合物を蒸着した際の暗電流>欄において、より効果が優れることが確認された。

[0173] 一方、特許文献 1 の実施例欄で使用されていた例示化合物 1 や、特開 2011-253861 号公報で開示される例示化合物 2 を使用した場合（比較例 1 および比較例 2）は、光電変換効率および応答性が劣っていた。

[0174] <撮像素子の作製>

図2に示す形態と同様の撮像素子を作製した。すなわち、CMOS基板上に、アモルファス性TiN 30nmをスパッタ法により成膜後、フォトリソグラフィーによりCMOS基板上的フォトダイオード(PD)の上にそれぞれ1つずつ画素が存在するようにパターニングして下部電極とし、電子ブロッキング材料の成膜以降は実施例1～30、比較例1～2と同様に作製した。その評価も同様に行い、第1表と同様な結果が得られ、撮像素子においても製造に適していることと、優れた性能を示すことが分かった。

符号の説明

[0175]	10a、10b	光電変換素子
	11	下部電極（導電性膜）
	12	光電変換膜
	15	上部電極（透明導電性膜）
	16A	電子ブロッキング膜
	16B	正孔ブロッキング膜
	100	撮像素子
	101	基板
	102	絶縁層
	103	接続電極
	104	画素電極（下部電極）
	105	接続部
	106	接続部
	107	光電変換膜
	108	対向電極（上部電極）
	109	緩衝層
	110	封止層
	111	カラーフィルタ（CF）
	112	隔壁
	113	遮光層

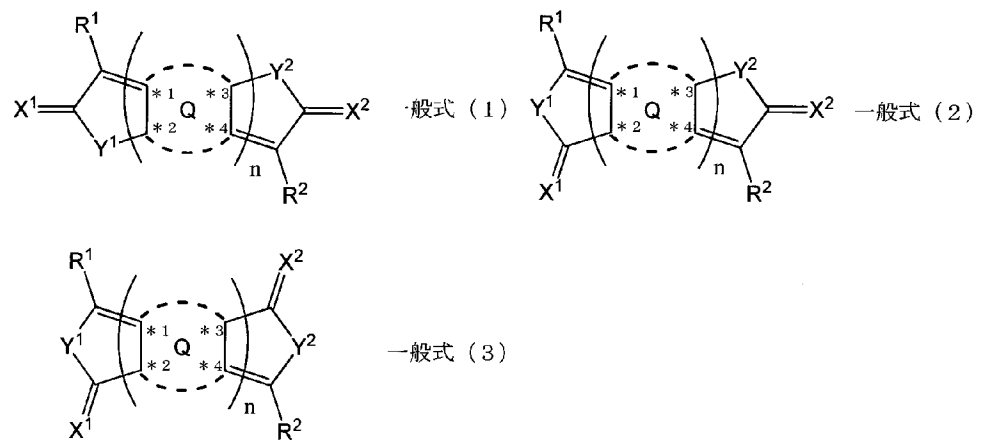
- 1 1 4 保護層
- 1 1 5 対向電極電圧供給部
- 1 1 6 読出し回路

請求の範囲

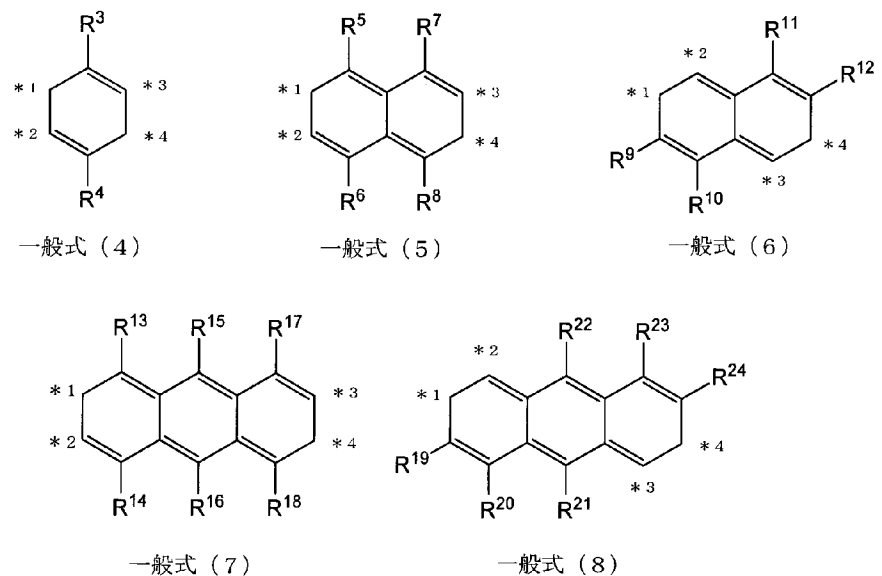
[請求項1] 導電性膜、光電変換材料を含む光電変換膜、および透明導電性膜をこの順で積層してなる光電変換素子であって、

前記光電変換材料が、一般式（１）で表される化合物、一般式（２）で表される化合物、および、一般式（３）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一つを含む、光電変換素子。

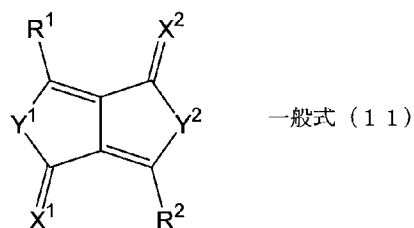
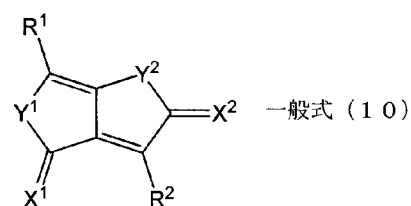
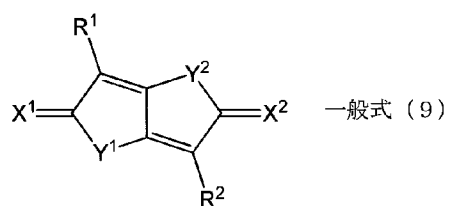
[化1]



[化2]



[化3]



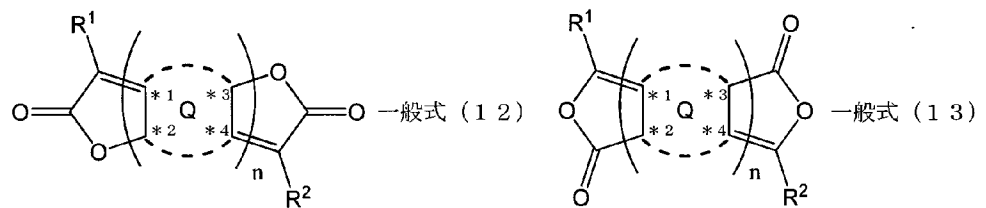
(一般式 (1) ~ (3) 中、 X^1 および X^2 は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、 $=C R^{1a} R^{1b}$ 、または、 $=N R^{1c}$ である。 Y^1 および Y^2 は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、 $>C R^{1d} R^{1e}$ 、または、 $>S i R^{1f} R^{1g}$ である。 $R^{1a} \sim R^{1g}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 Q は、一般式 (4) ~ (8) で表される基からなる群から選択されるいずれか一つである。 $R^1 \sim R^2$ は、それぞれ独立に、置換基を表す。 $R^3 \sim R^{24}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 n は、0 または 1 を示す。

なお、 $n = 1$ の場合、一般式 (4) ~ (8) 中の *1 ~ *4 で示される炭素原子は、それぞれ一般式 (1) ~ (3) 中の *1 ~ *4 で示される炭素原子に対応する。 $n = 0$ の場合、一般式 (1) ~ (3) で表される化合物は、それぞれ一般式 (9) ~ (11) で表される化合物を表す。)

[請求項2]

前記光電変換材料が、下記一般式 (12) で表される化合物および (13) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つを含む、請求項 1 に記載の光電変換素子。

[化4]



(式中、Q、および、 $R^1 \sim R^2$ は請求項1に記載の定義と同じ。)

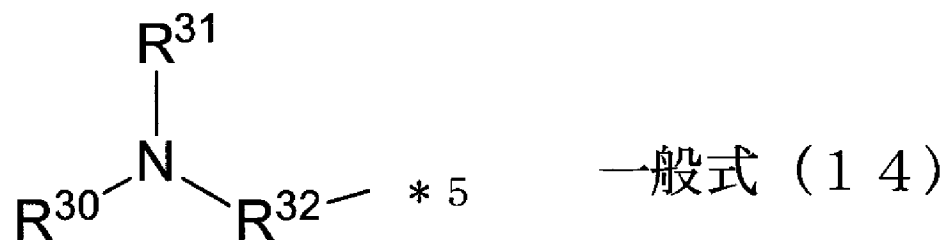
[請求項3]

一般式(1)～(3)中、 R^1 および R^2 が、置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよいヘテロアリール基である、請求項1または2に記載の光電変換素子。

[請求項4]

一般式(1)～(3)中、 R^1 および R^2 の少なくとも一方が、一般式(14)で表される基である、請求項1～3のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[化5]



(一般式(14)中、 R^{30} および R^{31} は、それぞれ独立に、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよいヘテロアリール基を表す。 R^{32} は、置換基を有してもよいアリーレン基または置換基を有してもよいヘテロアリーレン基を表す。 $R^{30} \sim R^{32}$ は、それぞれ互いに連結して環を形成してもよい。 $*5$ は、結合位置を示す。)

[請求項5]

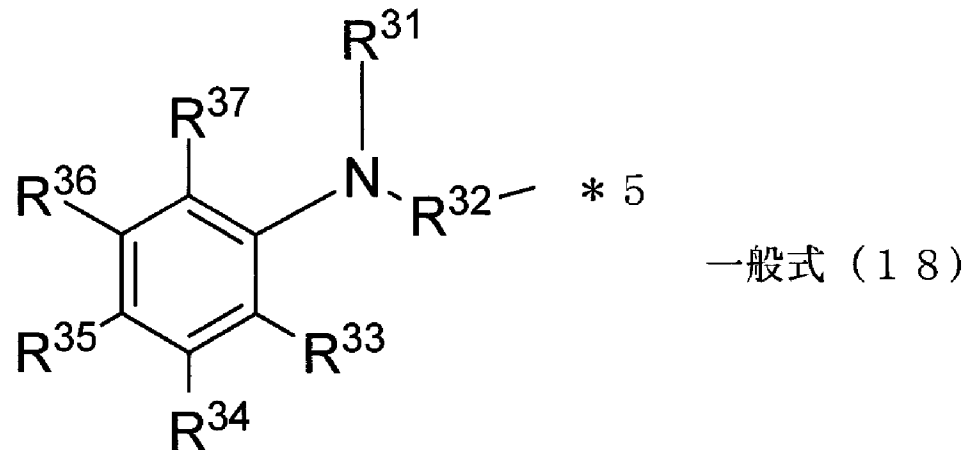
一般式(14)中、 R^{30} と R^{31} 、 R^{30} と R^{32} 、または、 R^{31} と R^{32} が、それぞれ互いに直接または連結基を介して結合して環を形成する、請求項4に記載の光電変換素子。

[請求項6]

一般式(1)～(3)中、 R^1 および R^2 の少なくとも一方が、一般

式（１８）で表される基である、請求項１～５のいずれか１項に記載の光電変換素子。

[化6]

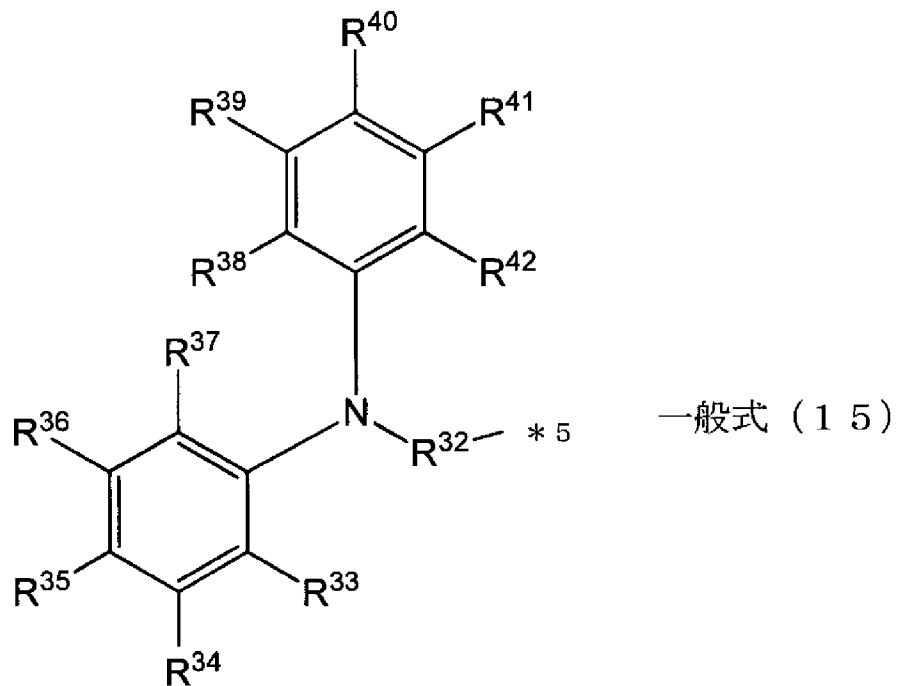


（一般式（１８）中、 $R^{33} \sim R^{37}$ は、それぞれ独立に、水素原子、または、置換基を表す。 R^{32} は、置換基を有してもよいアリーレン基または置換基を有してもよいヘテロアリーレン基を表す。 R^{31} は、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよいヘテロアリールを表す。 R^{33} と R^{32} 、 R^{37} と R^{31} 、 R^{31} と R^{32} はそれぞれ互いに連結して環を形成してもよい。 $*5$ は、結合位置を示す。）

[請求項7]

一般式（１）～（３）中、 R^1 および R^2 の少なくとも一方が、一般式（１５）で表される基である、請求項１～６のいずれか１項に記載の光電変換素子。

[化7]



(一般式 (15) 中、 $R^{33} \sim R^{42}$ は、それぞれ独立に、水素原子、または、置換基を表す。 R^{32} は、置換基を有してもよいアリーレン基または置換基を有してもよいヘテロアリーレン基を表す。 R^{37} と R^{38} 、 R^{32} と R^{33} 、 R^{32} と R^{42} はそれぞれ互いに連結して環を形成してもよい。 $* 5$ は、結合位置を示す。)

[請求項8] 一般式 (1) ~ (3) 中、 $n = 0$ である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

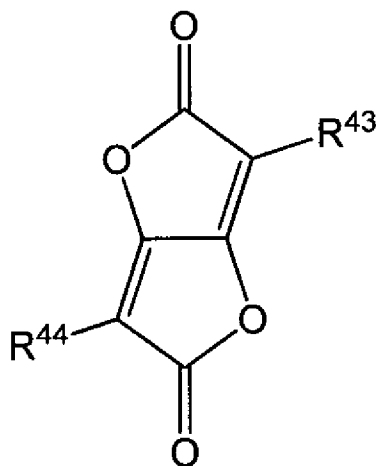
[請求項9] 一般式 (1) ~ (3) において R^1 と R^2 が同じ置換基である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

[請求項10] R^1 および R^2 の両方が前記一般式 (18) で表される基であり、 X^1 および X^2 が酸素原子であり、 Y^1 および Y^2 が酸素原子であり、 $n = 0$ であり、 R^1 および R^2 が同じ置換基である、請求項 6 に記載の光電変換素子。

[請求項11] 前記光電変換膜が、さらに有機 n 型化合物を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

- [請求項12] 前記有機 n 型化合物が、フラーレンおよびその誘導体からなる群から選択されるフラーレン類を含む、請求項 11 に記載の光電変換素子。
- [請求項13] 前記フラーレン類と前記一般式 (1) ~ (3) で表される化合物との合計に対する、前記フラーレン類の含有量比（前記フラーレン類の単層換算での膜厚 / (前記一般式 (1) ~ (3) で表される化合物の単層換算での膜厚 + 前記フラーレン類の単層換算での膜厚)）が 50 体積%以上である、請求項 12 に記載の光電変換素子。
- [請求項14] 前記導電性膜と前記透明導電性膜との間に電荷ブロッキング膜が配置される、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。
- [請求項15] 前記導電性膜と、前記電荷ブロッキング膜と、前記光電変換膜と、前記透明導電性膜とをこの順に備える、または、前記導電性膜と、前記光電変換膜と、前記電荷ブロッキング膜と、前記透明導電性膜とをこの順に備える、請求項 14 に記載の光電変換素子。
- [請求項16] 光が前記透明導電性膜を介して前記光電変換膜に入射される、請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。
- [請求項17] 前記透明導電性膜が、透明導電性金属酸化物からなる、請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。
- [請求項18] 請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子を含む撮像素子。
- [請求項19] 請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子を含む光センサ。
- [請求項20] 請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子の使用方法であって、
前記導電性膜と前記透明導電性膜とが一对の電極であり、前記一对の電極間に $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^7 \text{ V/cm}$ の電場を印加させる、光電変換素子の使用方法。
- [請求項21] 一般式 (16) で表される化合物。

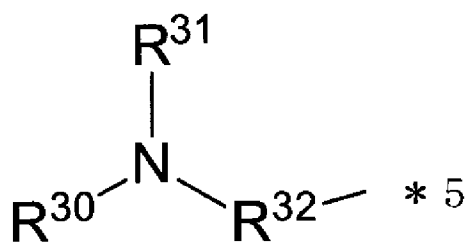
[化8]



一般式 (16)

(一般式 (16) 中、 R^{43} および R^{44} は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアリール基、または、置換基を有してもよいヘテロアリール基であり、少なくとも一つは、一般式 (14) で表される基である。)

[化9]



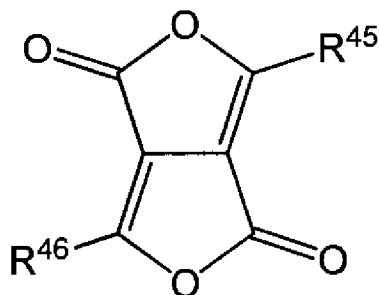
一般式 (14)

(一般式 (14) 中、 R^{30} および R^{31} は、それぞれ独立に、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよいヘテロアリール基を表す。 R^{32} は、置換基を有してもよいアリーレン基または置換基を有してもよいヘテロアリーレン基を表す。 $R^{30} \sim R^{32}$ は、それぞれ互いに連結して環を形成してもよい。 $*5$ は、結合位置を示す。)

[請求項22]

一般式 (17) で表される化合物。

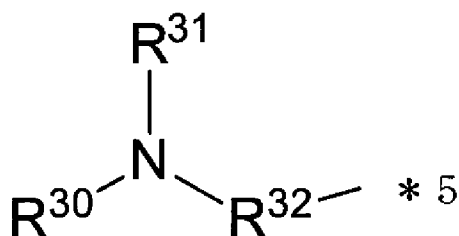
[化10]



一般式 (17)

(一般式 (17) 中、 R^{45} および R^{46} は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアリール基、または、置換基を有してもよいヘテロアリール基であり、少なくとも一つは一般式 (14) で表される基である。)

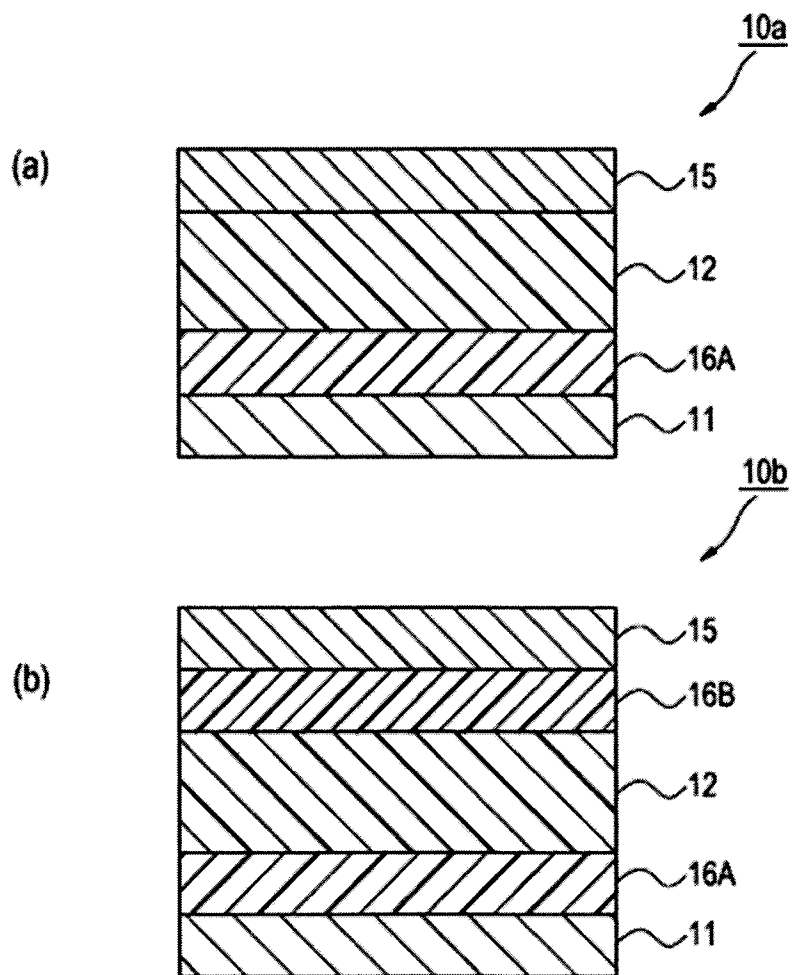
[化11]



一般式 (14)

(一般式 (14) 中、 R^{30} および R^{31} は、それぞれ独立に、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよいヘテロアリール基を表す。 R^{32} は、置換基を有してもよいアリーレン基または置換基を有してもよいヘテロアリーレン基を表す。 $R^{30} \sim R^{32}$ は、それぞれ互いに連結して環を形成してもよい。 $*5$ は、結合位置を示す。)

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056870

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/10(2006.01)i, C07D493/04(2006.01)i, C07D495/04(2006.01)i,
H01L27/146(2006.01)i

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)

H01L31/10, H01L51/42-51/56, C07D493/04, C07D495/04, H01L27/146

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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

CAPLUS/REGISTRY(STN), Science Direct

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/013765 A1 (MERCK PATENT GMBH), 31 January 2013 (31.01.2013), page 5, line 22 to page 7, line 7; page 8, line 21 to page 9, line 18; page 20, line 29 to page 30, line 30; page 65, line 34 to page 70, line 18 & TW 201307359 A & CN 103703007 A	1-3, 8-12, 14-17, 19 13, 18, 20 4-7, 21, 22
Y A	JP 2011-222949 A (Fujifilm Corp.), 04 November 2011 (04.11.2011), paragraphs [0064], [0065] & US 2013/0015435 A1 & WO 2011/118578 A1 & TW 201212215 A & KR 10-2013-0038204 A	13 1-12, 14-22

☒ 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
19 May, 2014 (19.05.14)

Date of mailing of the international search report
03 June, 2014 (03.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056870

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2007-258235 A (Matsushita Electric Works, Ltd., National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 04 October 2007 (04.10.2007), paragraphs [0015] to [0017] (Family: none)	13 1-12, 14-22
Y A	JP 2012-077064 A (Fujifilm Corp.), 19 April 2012 (19.04.2012), paragraphs [0032], [0233] & US 2013/0181202 A1 & WO 2012/032990 A1 & TW 201226396 A & KR 10-2013-0101013 A	18, 20 1-17, 19, 21, 22
Y A	JP 2010-103457 A (Fujifilm Corp.), 06 May 2010 (06.05.2010), paragraphs [0022], [0306] & US 2009/0223566 A1	18, 20 1-17, 19, 21, 22
A	JP 2004-010736 A (Toray Industries, Inc.), 15 January 2004 (15.01.2004), paragraphs [0006], [0019] to [0022] (Family: none)	1-22
A	WO 2007/003520 A1 (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.), 11 January 2007 (11.01.2007), page 21, line 8 to page 27, line 7; page 31, line 25 to page 32, line 17 (Family: none)	1-22

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L31/10(2006.01)i, C07D493/04(2006.01)i, C07D495/04(2006.01)i, H01L27/146(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. H01L31/10, H01L51/42-51/56, C07D493/04, C07D495/04, H01L27/146

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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), Science Direct

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	WO 2013/013765 A1 (MERCK PATENT GMBH)	1-3, 8-12, 14-17, 19
Y	2013.01.31, 第5頁第22行-第7頁第7行, 第8頁21行-第9頁第18行, 第20頁第29行-第30頁第30行, 第65頁第34行-第70頁第18行	13, 18, 20
A	& TW 201307359 A & CN 103703007 A	4-7, 21, 22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

清水 靖記

2 K

3 6 0 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

C (続き) . 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
Y	JP 2011-222949 A (富士フイルム株式会社) 2011.11.04, 【0064】, 【0065】	13
A	& US 2013/0015435 A1 & WO 2011/118578 A1 & TW 201212215 A & KR 10-2013-0038204 A	1-12, 14-22
Y	JP 2007-258235 A (松下電工株式会社 独立行政法人産業技術総合 研究所)	13
A	2007.10.04, 【0015】 - 【0017】 (ファミリーなし)	1-12, 14-22
Y	JP 2012-077064 A (富士フイルム株式会社) 2012.04.19, 【0032】, 【0233】	18, 20
A	& US 2013/0181202 A1 & WO 2012/032990 A1 & TW 201226396 A & KR 10-2013-0101013 A	1-17, 19, 21, 22
Y	JP 2010-103457 A (富士フイルム株式会社) 2010.05.06, 【0022】, 【0306】	18, 20
A	& US 2009/0223566 A1	1-17, 19, 21, 22
A	JP 2004-010736 A (東レ株式会社) 2004.01.15, 【0006】, 【0019】 - 【0022】 (ファミリーなし)	1-22
A	WO 2007/003520 A1 (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 2007.01.11, 第21頁第8行-第27頁第7行, 第31頁第25行-第32頁第17行 (ファミリーなし)	1-22