

(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
2021年11月4日(04.11.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/221032 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 51/42 (2006.01) C07D 498/04 (2006.01)
C07D 487/04 (2006.01) C07D 513/04 (2006.01)
C07D 495/04 (2006.01) H01L 27/30 (2006.01)

山本 陽介(YAMAMOTO Yosuke); 〒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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/016702

(22) 国際出願日: 2021年4月27日(27.04.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2020-080573 2020年4月30日(30.04.2020) JP
特願 2020-182647 2020年10月30日(30.10.2020) 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: 金子 和平 (KANEKO Kazuhei); 〒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).

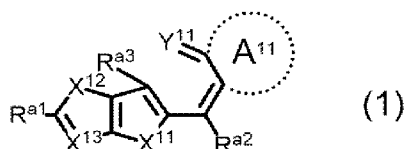
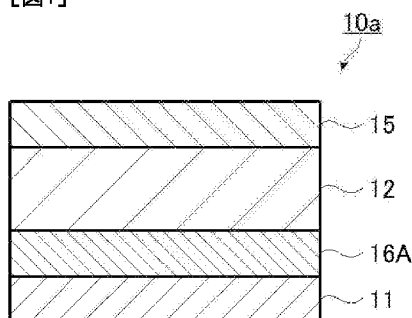
(74) 代理人: 伊東 秀明, 外 (ITOHI Hideaki et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町 2 丁目 3 番 3 号 ザイマックス岩本町ビル 6 階 Tokyo (JP).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, IMAGING ELEMENT, OPTICAL SENSOR, AND COMPOUND

(54) 発明の名称: 光電変換素子、撮像素子、光センサ、及び化合物

[図1]



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a photoelectric conversion element that exhibits excellent external quantum efficiency and responsiveness with respect to light having any wavelength among a red wavelength range, a green wavelength range, and a blue wavelength range. Moreover, the present invention also addresses the problem of providing an imaging element, an optical sensor, and a compound, which pertain to said photoelectric conversion element. A photoelectric conversion element according to the present invention has a conductive film, a photoelectric conversion film, and a transparent conductive film in this order, wherein the photoelectric conversion film contains a compound represented by formula (1).

(57) 要約: 本発明の課題は、赤色波長領域、緑色波長領域、及び青色波長領域のいずれの波長の光に対しても優れた外部量子効率と応答性を示す光電変換素子を提供することである。また、本発明の他の課題は、上記光電変換素子に関する、撮像素子及び光センサ、並びに化合物を提供することである。本発明の光電変換素子は、導電性膜、光電変換膜、及び透明導電性膜をこの順に有する光電変換素子であって、上記光電変換膜が、下記式(1)で表される化合物を含む。

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 国際調査報告 (条約第21条(3))
- 補正された請求の範囲 (条約第19条(1))

明細書

発明の名称： 光電変換素子、撮像素子、光センサ、及び化合物
技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子、撮像素子、光センサ、及び化合物に関する。

背景技術

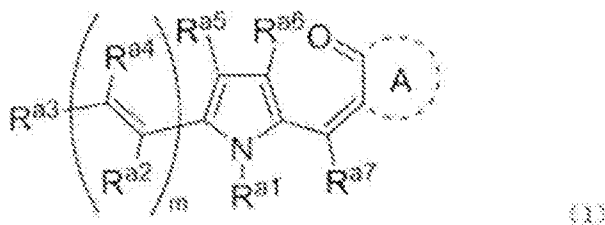
[0002] 従来、固体撮像素子としては、フォトダイオード（PD：photo diode）を2次的に配列し、各PDで発生した信号電荷を回路で読み出す平面型固体撮像素子が広く用いられている。

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、2次元的に配列した各PD上に、青色（B：blue）光、緑色（G：green）光、及び赤色（R：red）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。しかし、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。

これらの欠点を解決するため、近年、有機光電変換膜を信号読み出し用基板上に配置した構造を有する光電変換素子の開発が進んでいる。

[0003] 例えば、特許文献 1 では、以下のような化合物を含む光電変換膜を有する光電変換素子が開示されている。

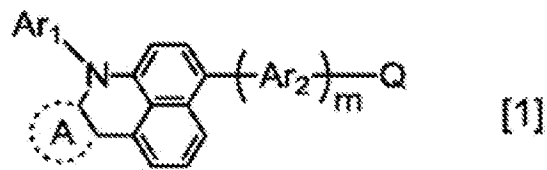
[0004] [化1]



[0005] また、特許文献２には、以下のような化合物を含む光電変換膜を有する光電変換素子が開示されている。

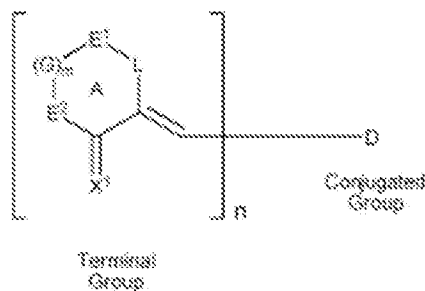
[0006]

[化2]



[0007] また、特許文献3には、以下のような化合物を含む光電変換膜を有する光電変換素子が開示されている。

[0008] [化3]



先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2019-073471号公報

特許文献2：国際公開2019/009249号明細書

特許文献3：国際公開2014/026244号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 近年、撮像素子及び光センサ等の性能向上の要求に伴い、これらに使用される光電変換素子に求められる諸特性に関してもさらなる向上が求められている。

例えば、赤色波長領域、緑色波長領域、及び青色波長領域のいずれの波長の光に対しても優れた外部量子効率と応答性を示す性能が求められている。

本発明者らは、特許文献1～3に記載された光電変換素子について検討し

たところ、上記性能が昨今の要求水準を満たしておらず、これを改善する余地があることを明らかとした。

[0011] そこで、本発明は、赤色波長領域、緑色波長領域、及び青色波長領域のいずれの波長の光に対しても優れた外部量子効率と応答性を示す光電変換素子を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記光電変換素子に関する、撮像素子及び光センサ、並びに化合物を提供することも課題とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、下記構成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。

[0013] 〔１〕 導電性膜、光電変換膜、及び透明導電性膜をこの順に有する光電変換素子であって、上記光電変換膜が、後述する式（１）で表される化合物を含む、光電変換素子。

〔２〕 上記式（１）で表される化合物が、後述する式（２）で表される化合物である、〔１〕に記載の光電変換素子。

〔３〕 上記式（１）で表される化合物が、後述する式（３）で表される化合物である、〔１〕又は〔２〕に記載の光電変換素子。

〔４〕 上記式（３）中、上記 R^{o1} が、置換基を有していてもよい、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す、〔３〕に記載の光電変換素子。

〔５〕 上記式（３）中、上記 R^{o4} が、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、〔３〕又は〔４〕に記載の光電変換素子。

〔６〕 上記式（３）中、上記 Y^{o1} が酸素原子を表す、〔３〕～〔５〕のいずれかに記載の光電変換素子。

〔７〕 上記光電変換膜が、更に n 型半導体材料を含み、上記式（１）で表される化合物と上記 n 型半導体材料とが混合された状態で形成するバルクヘテロ構造を有する、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の光電変換素子。

〔８〕 上記光電変換膜が、更に p 型半導体材料を含む、〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の光電変換素子。

〔９〕 上記導電性膜と上記透明導電性膜の間に、上記光電変換膜の他に 1 種以上の中間層を含む、〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の光電変換素子。

〔１０〕 〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の光電変換素子を含む撮像素子。

〔１１〕 〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載の光電変換素子を含む光センサー。

〔１２〕 後述する式（１）で表される化合物。

〔１３〕 後述する式（２）で表される、〔１２〕に記載の化合物。

〔１４〕 後述する式（３）で表される、〔１２〕又は〔１３〕に記載の化合物。

〔１５〕 上記式（３）中、上記 R^{c1} が、置換基を有していてもよい、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す、〔１４〕に記載の化合物。

〔１６〕 上記式（３）中、上記 R^{c4} が、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、〔１４〕又は〔１５〕に記載の化合物。

〔１７〕 上記式（３）中、上記 Y^{51} が酸素原子を表す、〔１４〕～〔１６〕のいずれかに記載の化合物。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、赤色波長領域、緑色波長領域、及び青色波長領域のいずれの波長の光に対しても優れた外部量子効率と応答性を示す光電変換素子を提供できる。

また、本発明は、上記光電変換素子に関する、撮像素子及び光センサ、並びに化合物を提供できる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]光電変換素子の一構成例を示す断面模式図である。

[図2]光電変換素子の一構成例を示す断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

なお、本明細書において、置換又は無置換を明記していない置換基等については、目的とする効果を損なわない範囲で、その基に更に置換基（例えば、後述する置換基W）が置換していてもよい。例えば、「アルキル基」という表記は、置換基（例えば、後述する置換基W）が置換していてもよいアルキル基を意味する。

また、本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本明細書において表記される二価の基の結合方向は特に制限されず、例えば、 $-CO-O-$ の場合、 $-CO-O-$ 、及び $-O-CO-$ のいずれであってもよい。

本明細書において、（ヘテロ）アリールとは、アリール及びヘテロアリールの意味である。

[0017] [光電変換素子]

従来技術と比較した本発明の特徴点としては、光電変換膜に、後述する式（1）で表される化合物（以下「特定化合物」ともいう。）を使用している点が挙げられる。

上記構成により、本発明の光電変換素子は、赤色波長領域、緑色波長領域、及び青色波長領域のいずれの波長の光に対しても優れた外部量子効率及び応答性を示す。

本発明の光電変換素子が上記効果を発現する作用機序は明らかではないが、特定化合物は、先行文献1～3に開示された化合物と比べると、ドナーと

して機能し得る構造部位（式（１）に明示される２つの５員環が縮合した構造部位と R^{a1} とを含む構造部位が相当する）の電子供与性が小さいため、イオン化ポテンシャルが深く、且つ、HOMO（Highest Occupied Molecular Orbital（最高被占軌道））とLUMO（Lowest Unoccupied Molecular Orbital（最低空軌道））の重なり積分が大きいと考えられる。特定化合物は、上記構造に起因した特性により、上述の効果を発現していると推測される。

特に後述するように、特定化合物の Y^{11} で表される基が酸素原子である場合等においては、特定化合物の平面性がより高まることからHOMOとLUMOの重なり積分がより大きくなると推測され、上述の効果がより顕著に優れる。

以下、赤色波長領域、緑色波長領域、及び青色波長領域の各波長の光に対する外部量子効率、及び／又は、赤色波長領域、緑色波長領域、及び青色波長領域の各波長の光に対する応答性がより優れることを、単に「本発明の効果がより優れる」ともいう。

[0018] 以下に、本発明の光電変換素子の好適実施形態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、電子ブロッキング膜１６Ａと、後述する特定化合物を含む光電変換膜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。また、図２に、本発明の光電変換素子の他の実施形態の断面模式図を示す。図２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及び図２中の電子ブロッキング膜１６Ａ、光電変換膜１２、及び正孔ブロッキング膜１６Ｂの積層順は、用途及び特性に応じて、適宜変更してもよい。

[0019] 光電変換素子 10a（又は 10b）では、上部電極 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（又は 10b）を使用する場合には、電圧を印加できる。この場合、下部電極 11 と上部電極 15 とが一对の電極をなし、この一对の電極間に、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^7 \text{ V/cm}$ の電圧を印加することが好ましい。性能及び消費電力の点から、印加される電圧としては、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^7 \text{ V/cm}$ がより好ましく、 $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^6 \text{ V/cm}$ が更に好ましい。

なお、電圧印加方法については、図 1 及び図 2 において、電子ブロッキング膜 16A 側が陰極となり、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（又は 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を印加できる。

後段で詳述するように、光電変換素子 10a（又は 10b）は光センサ用途及び撮像素子用途に好適に適用できる。

[0020] 以下に、本発明の光電変換素子を構成する各層の形態について詳述する。

[0021] [光電変換膜]

<式（1）で表される化合物（特定化合物）>

以下において、特定化合物について説明する。

なお、本明細書中、下記式（1）中、 R^{a2} が結合する炭素原子とそれに隣接する炭素原子とで構成される $C=C$ 二重結合に基づいて区別され得る幾何異性体について、式（1）は、シス体とトランス体のいずれをも含む。つまり、上記 $C=C$ 二重結合に基づいて区別されるシス体とトランス体とは、いずれも特定化合物に含まれる。

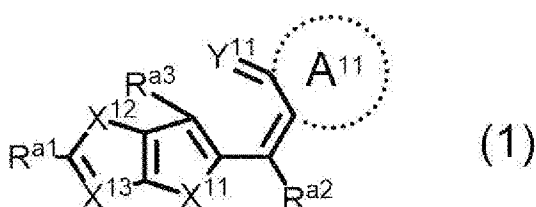
後述する式（2）における R^{b2} が結合する炭素原子とそれに隣接する炭素原子とで構成される $C=C$ 二重結合に基づいて区別され得る幾何異性体についても同様である。また、後述する式（3）における R^{c2} が結合する炭素原子とそれに隣接する炭素原子とで構成される $C=C$ 二重結合に基づいて区別

され得る幾何異性体についても同様である。

また、本明細書中、下記式（１）中、 Y^{11} が $=C R^{a7} R^{a8}$ を表す場合において、 R^{a7} 及び R^{a8} が結合する炭素原子とそれに隣接する炭素原子（式（１）中に明示される、 A^{11} で表される環の構成原子である炭素原子に該当する）とで構成される $C=C$ 二重結合に基づいて区別され得る幾何異性体について、式（１）は、シス体とトランス体のいずれをも含む。つまり、上記 $C=C$ 二重結合に基づいて区別されるシス体とトランス体とは、いずれも特定化合物に含まれる。

後述する式（２）中、 Y^{41} が $=C R^{b6} R^{b7}$ を表す場合において、 R^{b6} 及び R^{b7} が結合する炭素原子とそれに隣接する炭素原子（式（２）中に明示される、 A^{41} で表される環の構成原子である炭素原子に該当する）とで構成される $C=C$ 二重結合に基づいて区別され得る幾何異性体についても同様である。また、後述する式（３）中、 Y^{51} が $=C R^{c7} R^{c8}$ を表す場合において、 R^{c7} 及び R^{c8} が結合する炭素原子とそれに隣接する炭素原子（式（３）中に明示される、 A^{51} で表される環の構成原子である炭素原子に該当する）とで構成される $C=C$ 二重結合に基づいて区別され得る幾何異性体についても同様である。

[0022] [化4]



[0023] 式（１）中、 X^{11} 及び X^{12} は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又は $-N R^{a4}-$ を表す。

R^{a4} は、水素原子又は置換基を表す。

R^{a4} で表される置換基の種類としては特に制限されず、後述する置換基 W で例示する基が挙げられる。

R^{a4} としては、本発明の効果がより優れる点で、置換基を表すのが好ましく、なかでも、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、又は

ヘテロアリール基がより好ましく、置換基を有していてもよい、アルキル基又はアリール基がより好ましく、置換基を有していてもよい、炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基が更に好ましい。また、上述のアルキル基、アリール基、及びヘテロアリール基が有していてもよい置換基としては、後述する置換基Wで例示する基が挙げられる。アリール基及びヘテロアリール基が更に置換基を有する場合、置換基としては、炭素数1～6のアルキル基が好ましい。

[0024] X^{11} としては、なかでも、本発明の効果がより優れる点で、硫黄原子又は $-NR^{a4}-$ が好ましく、 $-NR^{a4}-$ がより好ましい。

X^{12} としては、なかでも、本発明の効果がより優れる点で、酸素原子、硫黄原子、又は $-NR^{a4}-$ が好ましい。

[0025] X^{13} は、窒素原子又は $=CR^{a5}-$ を表す。

R^{a5} は、水素原子又は置換基を表す。

R^{a5} で表される置換基の種類としては特に制限されず、後述する置換基Wで例示する基が挙げられる。

R^{a5} としては、本発明の効果がより優れる点で、水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0026] X^{13} としては、なかでも、本発明の効果がより優れる点で、窒素原子が好ましい。

[0027] $R^{a1} \sim R^{a3}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 $R^{a1} \sim R^{a3}$ で表される置換基の種類としては特に制限されず、後述する置換基Wで例示する基が挙げられる。

なお、 R^{a1} が置換基を表す場合、上記置換基の分子量としては、特定化合物の蒸着適性をより向上させる点で、700以下が好ましい。また、 R^{a1} が置換基を表す場合、本発明の効果がより優れる点で、上記置換基としては、後述する式(DK-1)～式(DK-4)で表される置換基以外の置換基であるのが好ましい。式(DK-1)～式(DK-4)で表される置換基については後述する。

また、 R^{a1} が置換基を表す場合、本発明の効果がより優れる点で、上記置換基としては、例えば、アミノ基、置換アミノ基、インドリン誘導体基、テトラヒドロキノリン誘導体基、2-ピラゾリン誘導体基、オキシインドール誘導体基、ヘキサヒドロピリミジン誘導体基、ローダニン誘導体基、ヒダントイン誘導体基、チオヒダントイン誘導体基、チアゾリノン誘導体基、チアゾリジンジオン誘導体基、オキサゾリジンジオン誘導体基、イミダゾリン誘導体基、及びピラゾリジンジオン誘導体基等の電子供与性が比較的強い置換基以外の置換基であるのも好ましい。

[0028] R^{a1} としては、本発明の効果がより優れる点で、置換基を表すのが好ましく、なかでも、置換基を有していてもよい、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、又はアルキニル基がより好ましく、置換基を有していてもよい、アリール基又はアルキニル基がより好ましく、置換基を有していてもよい、フェニル基又は炭素数1～4のアルキニル基（例えば、アセチニル基、エチニル基、プロピニル基、及びブチニル基等）が更に好ましく、置換基を有していてもよい、フェニル基又は炭素数1～2のアルキニル基が特に好ましい。また、上述のアリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、及びアルキニル基が有していてもよい置換基としては、後述する置換基Wで例示する基が挙げられる。アリール基及びヘテロアリール基が更に置換基を有する場合、置換基としては、シアノ基等が好ましい。また、アルケニル基及びアルキニル基が更に置換基を有する場合、置換基としては、アリール基（例えば、フェニル基）等が好ましい。

[0029] R^{a2} 及び R^{a3} としては、本発明の効果がより優れる点で、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0030] A^{11} は、少なくとも2つの炭素原子を含む環を表す。なお、2つの炭素原子とは、式(1)中の Y^{11} が結合する炭素原子と、 Y^{11} が結合する炭素原子に隣接する炭素原子とを意図し、いずれの炭素原子も A^{11} を構成する原子である。

[0031] A^{11} の炭素数としては、3～30が好ましく、3～20がより好ましく、3～15が更に好ましい。なお、上記炭素数は、式(1)中に明示される2個の炭素原子を含む数である。

A^{11} は、ヘテロ原子を有していてもよく、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、及びホウ素原子が挙げられ、窒素原子、硫黄原子、又は酸素原子が好ましく、酸素原子がより好ましい。

A^{11} は、置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子が好ましい。

A^{11} 中のヘテロ原子の数としては、0～10が好ましく、0～5がより好ましく、0～2が更に好ましい。なお、上記ヘテロ原子の数は、式(1)中の Y^{11} で表される基が含むヘテロ原子、及び、 A^{11} が置換基として有し得るハロゲン原子の数を含まない数である。

A^{11} は、芳香族性を示してもよく、示さなくてもよい。

A^{11} は、単環構造でもよく、縮環構造でもよいが、5員環、6員環、又は、5員環及び6員環の少なくともいずれかを含む縮合環であるのが好ましい。上記縮合環を形成する環の数としては、2～4が好ましく、2～3がより好ましい。

[0032] A^{11} で表される環としては、なかでも、下記式(A1)で表される基を有しているのが好ましい。なお、 $*^1$ は、式(1)中に明示される Y^{11} が結合する炭素原子との結合位置を表し、 $*^2$ は、式(1)中に明示される Y^{11} が結合する炭素原子に隣接する炭素原子との結合位置を表す。

[0033] $*^1-L-Y-Z-*^2$ (A1)

[0034] 式(A1)中、Lは、単結合又は $-NR^L-$ を表す。

R^L は、水素原子又は置換基を表す。 R^L としては、なかでも、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基が好ましく、アルキル基又はアリール基がより好ましい。

Lとしては、単結合が好ましい。

[0035] Yは、 $-CR^{Y1}=CR^{Y2}-$ 、 $-CS-NR^{Y3}-$ 、 $-CS-$ 、 $-NR^{Y4}-$ 、又は $-N=CR^{Y5}-$ を表し、なかでも、 $-CR^{Y1}=CR^{Y2}-$ が好ましい。

$R^{Y1} \sim R^{Y5}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 $R^{Y1} \sim R^{Y5}$ としては、なかでも、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基が好ましく、アルキル基又はアリール基がより好ましい。

また、Yが $-CR^{Y1}=CR^{Y2}-$ を表す場合、 R^{Y1} と R^{Y2} とは互いに連結して環を形成するのが好ましく、 R^{Y1} と R^{Y2} とは互いに連結してベンゼン環を形成するのがより好ましい。

[0036] Zは、単結合、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-C(=NR^{Z1})-$ 、又は $-C(=CR^{Z2}R^{Z3})-$ を表し、なかでも、 $-CO-$ 又は $-C(=CR^{Z2}R^{Z3})-$ を表すのがより好ましく、 $-CO-$ であるのが更に好ましい。

[0037] R^{Z1} は、水素原子又は置換基を表す。

R^{Z1} で表される置換基の種類としては特に制限されず、後述する置換基Wで例示する基が挙げられる。

R^{Z1} としては、本発明の効果がより優れる点で、水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0038] R^{Z2} 及び R^{Z3} は、それぞれ独立に、シアノ基又は $-COOR^{Z4}$ を表す。 R^{Z4} は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

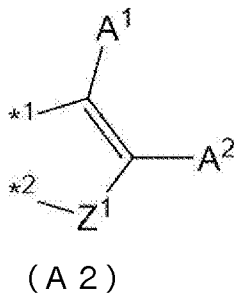
R^{Z2} 及び R^{Z3} としては、なかでも、シアノ基であるのが好ましい。

[0039] なお、上記、L、Y、及びZの組み合わせとしては、 $-L-Y-Z-$ と式(1)中に明示される2個の炭素原子とが結合して形成される環が、5員環又は6員環となる組み合わせが好ましい。ただし、上述の通り上記5員環又は6員環は、更に異なる環（好ましくはベンゼン環）と縮環して、縮環構造を形成していてもよい。

[0040] 式(A1)で表される基としては、なかでも、下記式(A2)で表される基であるのがより好ましい。

[0041]

[化5]



[0042] 式 (A 2) 中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

A^1 と A^2 とは互いに連結して環を形成するのが好ましく、 A^1 と A^2 とは互いに連結してベンゼン環を形成するのがより好ましい。

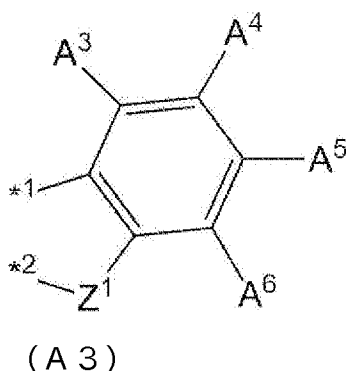
A^1 と A^2 とで形成される上記ベンゼン環は、更に置換基を有しているのも好ましい。置換基としては、ハロゲン原子が好ましく、塩素原子又はフッ素原子がより好ましい。

また、 A^1 と A^2 とで形成される上記ベンゼン環が有する置換基が、更に互いに連結して環を形成していてもよい。例としては、 A^1 と A^2 とで形成される上記ベンゼン環が有する置換基が、更に互いに連結してベンゼン環を形成していてもよい。

式 (A 2) 中の $*^1$ 、 $*^2$ 、及び Z^1 は、上述した式 (A 1) 中の $*^1$ 、 $*^2$ 、 Z と同義であり、好適態様も同じである。

[0043] 式 (A 1) で表される基としては、なかでも、下記式 (A 3) で表される基であるのが更に好ましい。

[0044] [化6]



[0045] 式 (A 3) 中、 $A^3 \sim A^6$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 $A^3 \sim A^6$ としては、なかでも、それぞれ独立に、水素原子又はハロゲン原子が好ましく、水素原子、塩素原子、又はフッ素原子がより好ましく、水素原子が更に好ましい。

A^3 と A^4 とは互いに連結して環を形成していてもよく、 A^4 と A^5 とは互いに連結して環を形成していてもよく、 A^5 と A^6 とは互いに連結して環を形成していてもよい。 A^3 と A^4 、 A^4 と A^5 、及び A^5 と A^6 とが、それぞれ互いに連結して形成する環はベンゼン環が好ましい。なかでも、 A^4 と A^5 とが互いに連結して環を形成するのが好ましく、 A^4 と A^5 とが互いに連結して形成される環はベンゼン環が好ましい。なお、 A^4 と A^5 とが互いに連結して形成される環には、更に置換基が置換していてもよい。

式 (A 3) 中の $*^1$ 、 $*^2$ 、及び Z^1 は、上述した式 (A 1) 中の $*^1$ 、 $*^2$ 、 Z と同義であり、好適態様も同じである。

[0046] このような環としては、通常メロシアニン色素で酸性核として用いられるものが好ましく、その具体例としては例えば以下のものが挙げられる。

(a) 1, 3-ジカルボニル核：例えば、1, 3-インダンジオン核、1, 3-シクロヘキサジオン、5, 5-ジメチル-1, 3-シクロヘキサジオン、及び1, 3-ジオキササン-4, 6-ジオン等。

(b) ピラゾリノン核：例えば、1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、3-メチル-1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、及び1-(2-ベンゾチアゾリル)-3-メチル-2-ピラゾリン-5-オン等。

(c) イソオキサゾリノン核：例えば、3-フェニル-2-イソオキサゾリン-5-オン、及び3-メチル-2-イソオキサゾリン-5-オン等。

(d) オキシインドール核：例えば、1-アルキル-2, 3-ジヒドロ-2-オキシインドール等。

(e) 2, 4, 6-トリオキソヘキサヒドロピリミジン核：例えば、バルビツール酸又は2-チオバルビツール酸及びその誘導体等。誘導体としては、例えば、1-メチル、1-エチル等の1-アルキル体、1, 3-ジメチル、

1, 3-ジエチル、1, 3-ジブチル等の1, 3-ジアルキル体、1, 3-ジフェニル、1, 3-ジ(p-クロロフェニル)、1, 3-ジ(p-エトキシカルボニルフェニル)等の1, 3-ジアリール体、1-エチル-3-フェニル等の1-アルキル-1-アリール体、及び1, 3-ジ(2-ピリジル)等の1, 3-ジヘテロアリール体等が挙げられる。

(f) 2-チオ-2, 4-チアゾリジンジオン核：例えば、ローダニン及びその誘導体等。誘導体としては、例えば、3-メチルローダニン、3-エチルローダニン、3-アリルローダニン等の3-アルキルローダニン、3-フェニルローダニン等の3-アリールローダニン、及び3-(2-ピリジル)ローダニン等の3-ヘテロアリールローダニン等が挙げられる。

(g) 2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン(2-チオ-2, 4-(3H, 5H)-オキサゾールジオン核：例えば、3-エチル-2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン等。

(h) チアナフテノン核：例えば、3(2H)-チアナフテノン-1, 1-ジオキサイド等。

(i) 2-チオ-2, 5-チアゾリジンジオン核：例えば、3-エチル-2-チオ-2, 5-チアゾリジンジオン等。

(j) 2, 4-チアゾリジンジオン核：例えば、2, 4-チアゾリジンジオン、3-エチル-2, 4-チアゾリジンジオン、及び3-フェニル-2, 4-チアゾリジンジオン等。

(k) チアゾリン-4-オン核：例えば、4-チアゾリノン、及び2-エチル-4-チアゾリノン等。

(l) 2, 4-イミダゾリジンジオン(ヒダントイン)核：例えば、2, 4-イミダゾリジンジオン、及び3-エチル-2, 4-イミダゾリジンジオン等。

(m) 2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン(2-チオヒダントイン)核：例えば、2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン、及び3-エチル-2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン等。

(n) イミダゾリン-5-オン核：例えば、2-プロピルメルカプト-2-イミダゾリン-5-オン等。

(o) 3, 5-ピラゾリジンジオン核：例えば、1, 2-ジフェニル-3, 5-ピラゾリジンジオン、及び1, 2-ジメチル-3, 5-ピラゾリジンジオン等。

(p) ベンゾチオフェン-3 (2H)-オン核：例えば、ベンゾチオフェン-3 (2H)-オン、オキソベンゾチオフェン-3 (2H)-オン、及びジオキソベンゾチオフェン-3 (2H)-オン等。

(q) インダノン核：例えば、1-インダノン、3-フェニル-1-インダノン、3-メチル-1-インダノン、3, 3-ジフェニル-1-インダノン、及び3, 3-ジメチル-1-インダノン等。

(r) ベンゾフラン-3-(2H)-オン核：例えば、ベンゾフラン-3-(2H)-オン等。

(s) 2, 2-ジヒドロフェナレン-1, 3-ジオン核等。

[0047] Y^{11} は、酸素原子、硫黄原子、 $=NR^{a6}$ 、又は $=CR^{a7}R^{a8}$ を表し、本発明の効果がより優れる点で、なかでも、酸素原子又は $=CR^{a7}R^{a8}$ であるのが好ましく、酸素原子であるのがより好ましい。

R^{a6} は、水素原子又は置換基を表す。

R^{a6} で表される置換基の種類としては特に制限されず、後述する置換基Wで例示する基が挙げられる。

R^{a6} としては、本発明の効果がより優れる点で、水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0048] R^{a7} 及び R^{a8} は、それぞれ独立に、シアノ基又は $-COOR^{a9}$ を表す。 R^{a9} は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

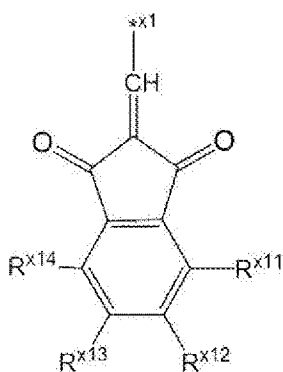
R^{a7} 及び R^{a8} としては、本発明の効果がより優れる点で、なかでも、シアノ基であるのが好ましい。

[0049] ただし、式(1)は、下記条件A及びBを満たす。

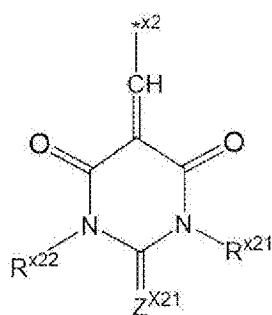
条件A：式（1）中、 X^{11} が $-NR^{a4}-$ を表す場合、 X^{13} は窒素原子を表す。

条件B：式（1）中、 X^{11} 及び X^{12} が硫黄原子を表し、且つ、 X^{13} が $=CR^{a5}-$ を表す場合、 R^{a1} は、水素原子を表すか、又は、下記式（DK-1）～式（DK-4）で表される置換基以外の、分子量が700以下の置換基を表す。つまり、式（1）中、 X^{11} 及び X^{12} が硫黄原子を表し、且つ、 X^{13} が $=CR^{a5}-$ を表す場合、 R^{a1} は、水素原子を表すか、又は、 R^{a1} が置換基を表す場合、上記置換基は、下記式（DK-1）～式（DK-4）で表される置換基ではない。また、条件Bにおいては、 R^{a1} が置換基を表す場合、特定化合物の蒸着適性がより向上する点で、上記置換基の分子量は700以下である。

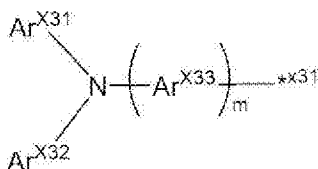
[0050] [化7]



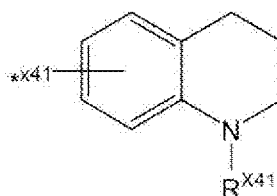
(DK-1)



(DK-2)



(DK-3)



(DK-4)

[0051] 式（DK-1）中、 $R^{x11} \sim R^{x14}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 R^{x11} 及び R^{x12} 、 R^{x12} 及び R^{x13} 、 R^{x13} 及び R^{x14} は、互いに結合して環を形成してもよい。 $*x1$ は、結合位置を表す。

式（DK-2）中、 R^{x21} 及び R^{x22} は、それぞれ独立に、置換基を表す。

$Z \times 2^1$ は、酸素原子又は硫黄原子を表す。 $* \times 2$ は、結合位置を表す。

式(DK-3)中、 $A r \times 3^1$ 及び $A r \times 3^2$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい、アリール基又はヘテロアリール基を表す。 $A r \times 3^3$ は、置換基を有していてもよい、アリーレン基又はヘテロアリーレン基を表す。 $A r \times 3^1$ 及び $A r \times 3^2$ は、単結合又は2価の連結基を介して互いに結合してもよい。 m が1の場合、 $A r \times 3^1$ 及び $A r \times 3^3$ は、単結合又は2価の連結基を介して互いに結合してもよい。 m が1の場合、 $A r \times 3^2$ 及び $A r \times 3^3$ は、単結合又は2価の連結基を介して互いに結合してもよい。 m は、0又は1を表す。 $* \times 3^1$ は、結合位置を表す。

式(DK-4)中、 $R \times 4^1$ は、置換基を表す。 $* \times 4^1$ は、結合位置を表す。

[0052] 式(DK-1)において、 $R \times 1^1$ 及び $R \times 1^2$ 、 $R \times 1^2$ 及び $R \times 1^3$ 、並びに、 $R \times 1^3$ 及び $R \times 1^4$ が互いに結合して形成される環としては、芳香性であっても、非芳香族性であってもよく、例えば、ベンゼン環等が挙げられる。

[0053] 式(DK-3)において、 $A r \times 3^1$ 及び $A r \times 3^2$ で表されるアリール基、並びに、 $A r \times 3^3$ で表されるアリーレン基は、単環であっても、2つ以上の環が縮環した縮環構造(縮合環構造)であってもよい。2つ以上の環が縮環した縮環構造としては、例えば、ナフタレン等が挙げられる。

式(DK-3)において、 $A r \times 3^1$ 及び $A r \times 3^2$ で表されるヘテロアリール基、並びに、 $A r \times 3^3$ で表されるヘテロアリーレン基は、単環であっても、2つ以上の環が縮環した縮環構造(縮合環構造)であってもよい。2つ以上の環が縮環した縮環構造としては、例えば、ベンゾチオフェン等が挙げられる。

[0054] 式(DK-3)において、 $A r \times 3^1$ 及び $A r \times 3^2$ 、 $A r \times 3^1$ 及び $A r \times 3^3$ 、並びに、 $A r \times 3^2$ 及び $A r \times 3^3$ が、単結合又は2価の連結基を介して互いに結合することにより形成される環としては、芳香性であっても、非芳香族性であってもよい。

[0055] 特定化合物は、蒸着適性の悪化を回避する点から、カルボキシ基、カルボ

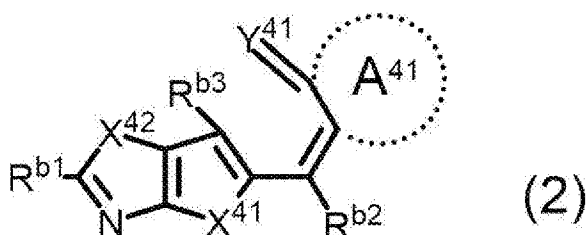
キシ基の塩、リン酸基、リン酸基の塩、スルホン酸基、及びスルホン酸基の塩のいずれも有さないことが好ましい。

また、上述の基及びその塩以外にも、蒸着適性の悪化を回避する点から、モノ硫酸エステル基、モノリン酸エステル基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、ホウ酸基、及びこれらの基の塩のいずれも有さないことが好ましい。

[0056] 特定化合物としては、本発明の効果がより優れる点で、なかでも、下記式（２）で表される化合物であるのが好ましく、下記式（３）で表される化合物であるのがより好ましい。

以下において、まず、式（２）で表される化合物について詳述する。

[0057] [化8]



[0058] 式（２）中、 X^{41} 及び X^{42} は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又は $-NR^{b4}-$ を表す。 R^{b4} は、式（１）中の R^{a4} と同義であり、好適態様も同じである。

X^{41} としては、なかでも、本発明の効果がより優れる点で、硫黄原子又は $-NR^{b4}-$ が好ましく、 $-NR^{b4}-$ がより好ましい。

X^{42} としては、なかでも、本発明の効果がより優れる点で、酸素原子、硫黄原子、又は $-NR^{b4}-$ が好ましい。

[0059] R^{b1} 、 R^{b2} 、及び R^{b3} としては、式（１）中の R^{a1} 、 R^{a2} 、及び R^{a3} と各々同義であり、好適態様も同じである。

[0060] A^{41} は、少なくとも２つの炭素原子を含む環を表す。なお、２つの炭素原子とは、式（２）中の Y^{41} が結合する炭素原子と、 Y^{41} が結合する炭素原子に隣接する炭素原子とを意図し、いずれの炭素原子も A^{41} を構成する原子である。

A^{41} としては、式（１）中の A^{11} と同義であり、好適態様も同じである。

[0061] Y^{41} は、酸素原子、硫黄原子、 $=NR^{b5}$ 、又は $=CR^{b6}R^{b7}$ を表し、本発明の効果がより優れる点で、なかでも、酸素原子又は $=CR^{b6}R^{b7}$ であるのが好ましく、酸素原子であるのがより好ましい。

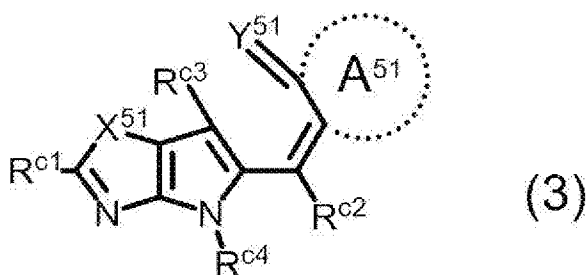
R^{b5} としては、式(1)中の R^{a6} と同義であり、好適態様も同じである。

R^{b6} 及び R^{b7} は、それぞれ独立に、シアノ基又は $-COOR^{b8}$ を表し、本発明の効果がより優れる点で、なかでも、シアノ基であるのが好ましい。

R^{b8} は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

[0062] 次に、式(3)で表される化合物について詳述する。

[0063] [化9]



[0064] 式(3)中、 X^{51} は、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又は $-NR^{c5}-$ を表す。 R^{c5} は、式(1)中の R^{a4} と同義であり、好適態様も同じである。

X^{51} としては、なかでも、本発明の効果がより優れる点で、酸素原子、硫黄原子、又は $-NR^{c5}-$ が好ましい。

[0065] R^{c1} 、 R^{c2} 、及び R^{c3} としては、式(1)中の R^{a1} 、 R^{a2} 、及び R^{a3} と各々同義であり、好適態様も同じである。

[0066] R^{c4} は、水素原子又は置換基を表す。

R^{c4} で表される置換基の種類としては特に制限されず、後述する置換基Wで例示する基が挙げられる。

R^{c4} としては、本発明の効果がより優れる点で、置換基を表すのが好ましく、なかでも、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基がより好ましく、置換基を有していてもよい、アルキル基又はアリール基であるのがより好ましく、置換基を有していてもよい、炭素

数 1 ～ 4 のアルキル基又はフェニル基が更に好ましい。また、上述のアルキル基、アリール基、及びヘテロアリール基が有していてもよい置換基としては、後述する置換基Wで例示する基が挙げられる。アリール基及びヘテロアリール基が更に置換基を有する場合、置換基としては、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基が好ましい。

[0067] A^{51} は、少なくとも 2 つの炭素原子を含む環を表す。なお、2 つの炭素原子とは、式 (3) 中の Y^{51} が結合する炭素原子と、 Y^{51} が結合する炭素原子に隣接する炭素原子とを意図し、いずれの炭素原子も A^{51} を構成する原子である。

A^{51} としては、式 (1) 中の A^{11} と同義であり、好適態様も同じである。

[0068] Y^{51} は、酸素原子、硫黄原子、 $=NR^{6}$ 、又は $=CR^{7}R^{8}$ を表し、本発明の効果がより優れる点で、なかでも、酸素原子又は $=CR^{7}R^{8}$ であるのが好ましく、酸素原子であるのがより好ましい。

R^{6} としては、式 (1) 中の R^{a6} と同義であり、好適態様も同じである。

R^{7} 及び R^{8} は、それぞれ独立に、シアノ基又は $-COOR^{9}$ を表し、本発明の効果がより優れる点で、なかでも、シアノ基であるのが好ましい。

R^{9} は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

[0069] 特定化合物としては、本発明の効果がより優れる点で、なかでも、式 (3) で表される化合物であって且つ下記 (X1) ～ (X3) のうち 1 つ以上を満たすのが好ましく、式 (3) で表される化合物であって且つ下記 (X1) ～ (X3) のうち 2 つ以上を満たすのがより好ましく、式 (3) で表される化合物であって且つ下記 (X1) ～ (X3) をいずれも満たすのが更に好ましい。

(X1) R^{1} で表される基が、置換基を有していてもよい、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、又はアルキニル基である。

(X2) Y^{51} で表される基が、酸素原子である。

(X3) R^{4} で表される基が、置換基を有していてもよい、アルキル基、

アリール基、又はヘテロアリール基である。

[0070] (置換基W)

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、例えば、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、及び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、及び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、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、アルキル又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、アルキル又はアリールスルフィニル基、アルキル又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、アリール又はヘテロ環アゾ基、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（ $-B(OH)_2$ ）、及びその他の公知の置換基が挙げられる。

また、置換基Wは、更に置換基Wで置換されていてもよい。例えば、アルキル基にハロゲン原子が置換していてもよい。

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。

ただし、上述の通り、蒸着適性の悪化を回避する点から、特定化合物は、カルボキシ基、カルボキシ基の塩、リン酸基、リン酸基の塩、スルホン酸基、及びスルホン酸基の塩のいずれも有さないのが好ましい。

[0071] (式(1)～(3)のいずれかで表される化合物が有し得るアルキル基、ア

リール基、ヘテロアリール基)

特定化合物(式(1)～(3)のいずれかで表される化合物)が有するアルキル基の炭素数は特に制限されないが、1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～4が更に好ましい。アルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。また、アルキル基には、置換基(例えば、置換基W)が置換していてもよい。

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、及びシクロヘキシル基等が挙げられる。

[0072] 特定化合物(式(1)～(3)のいずれかで表される化合物)が有するアリール基中の炭素数は特に制限されないが、6～30が好ましく、6～18がより好ましく、6が更に好ましい。アリール基は、単環構造であっても、2つ以上の環が縮環した縮環構造(縮合環構造)であってもよい。また、アリール基には、置換基(例えば、置換基W)が置換していてもよい。

アリール基としては、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、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ビフェニル基、及びフルオレニル基等が挙げられ、フェニル基、ナフチル基、又はアントリル基が好ましい。

[0073] 特定化合物(式(1)～(3)のいずれかで表される化合物)が有するヘテロアリール基(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、3～30が好ましく、3～18がより好ましい。ヘテロアリール基には、置換基(例えば、置換基W)が置換していてもよい。

ヘテロアリール基は、炭素原子、及び水素原子以外にヘテロ原子を有する。ヘテロ原子としては、例えば、硫黄原子、酸素原子、窒素原子、セレン原子、テルル原子、リン原子、ケイ素原子、及びホウ素原子が挙げられ、硫黄原子、酸素原子、又は窒素原子が好ましい。

ヘテロアリール基が有するヘテロ原子の数は特に制限されず、通常、1～10程度であり、1～4が好ましく、1～2がより好ましい。

ヘテロアリール基の環員数は特に制限されないが、3～8が好ましく、5～7がより好ましく、5～6が更に好ましい。なお、ヘテロアリール基は、単環構造であっても、2つ以上の環が縮環した縮環構造であってもよい。縮環構造の場合、ヘテロ原子を有さない芳香族炭化水素環（例えば、ベンゼン環）が含まれていてもよい。

ヘテロアリール基としては、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、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、及びカルバゾリル基等が挙げられる。

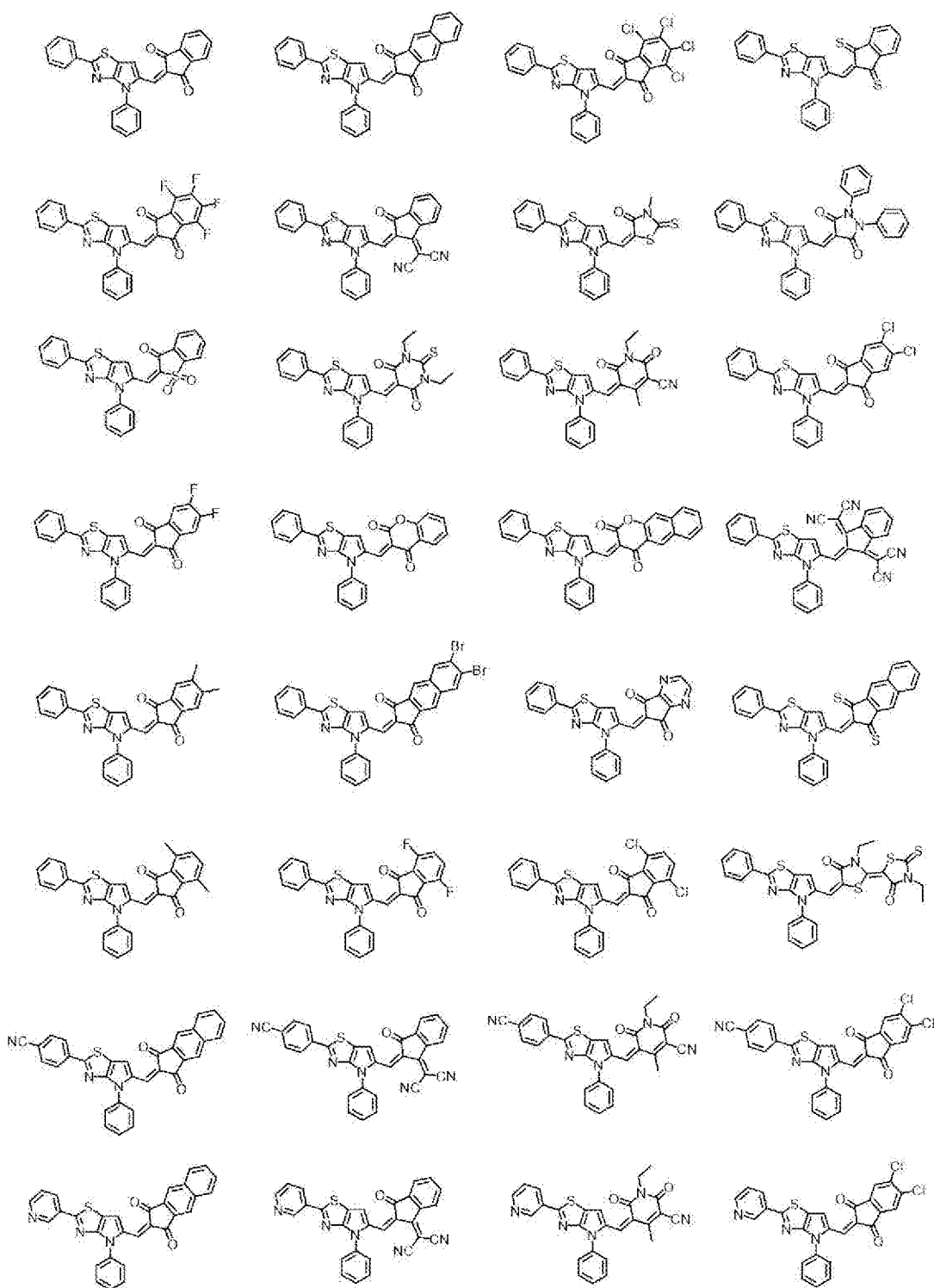
[0074] 以下に、特定化合物を例示する。

なお、下記で示す構造式は、化合物を式（1）に当てはめた場合において、 R^{a2} が結合する炭素原子とそれに隣接する炭素原子とで構成されるC=C二重結合に相当する基に基づいて区別され得るシス体とトランス体とのいずれをも含むことを意図する。また、 Y^{11} が $=C R^{a7} R^{a8}$ を表す場合において、 R^{a7} 及び R^{a8} が結合する炭素原子とそれに隣接する炭素原子（式（1）中に明示される、 A^{11} で表される環の構成原子である炭素原子に該当する）とで構成されるC=C二重結合に基づいて区別され得るシス体とトランス体とのいずれをも含むことを意図する。

なお、下記例示中、「TMS」とは、トリメチルシリル基を意図する。

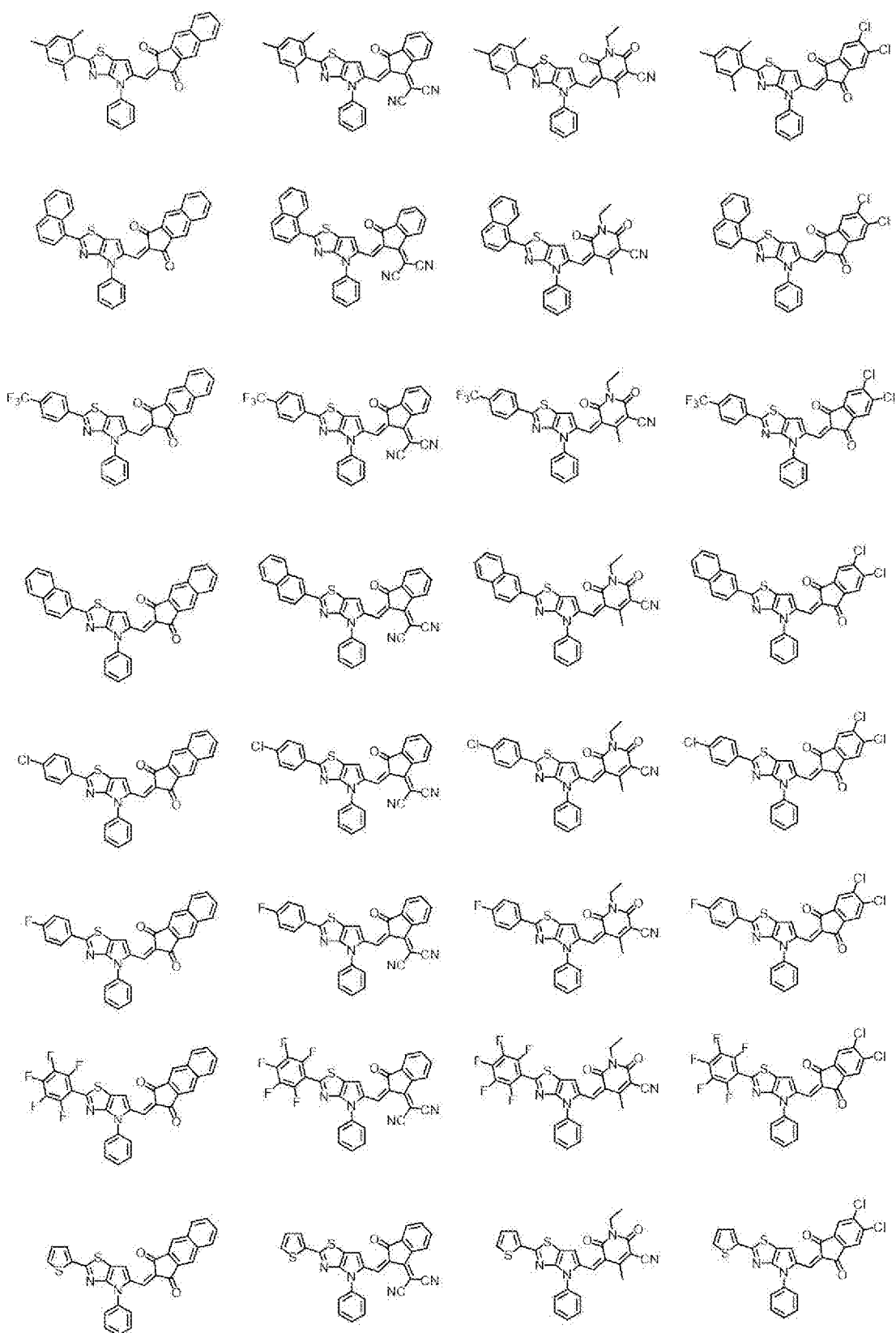
[0075]

[化10]



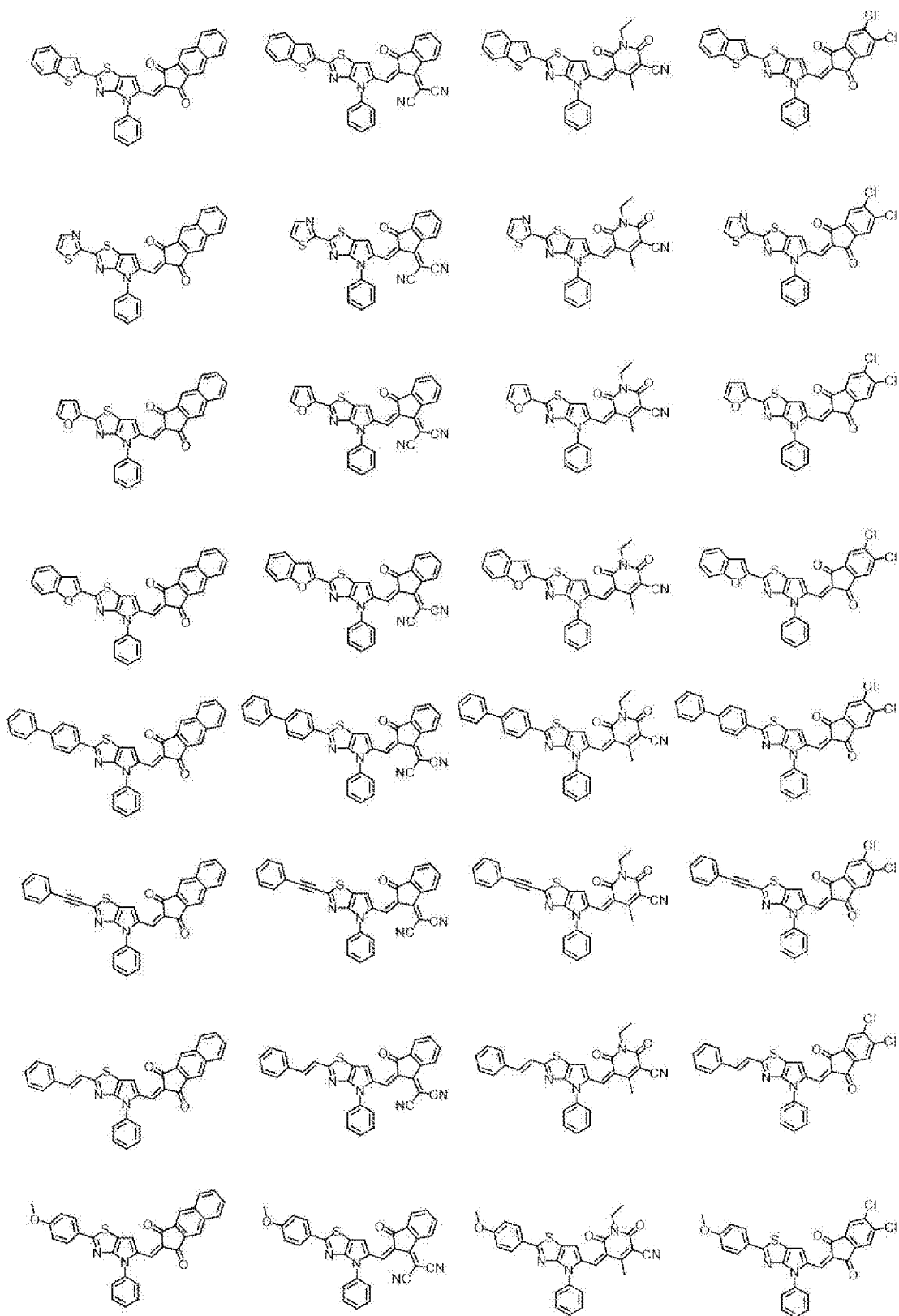
[0076]

[化11]



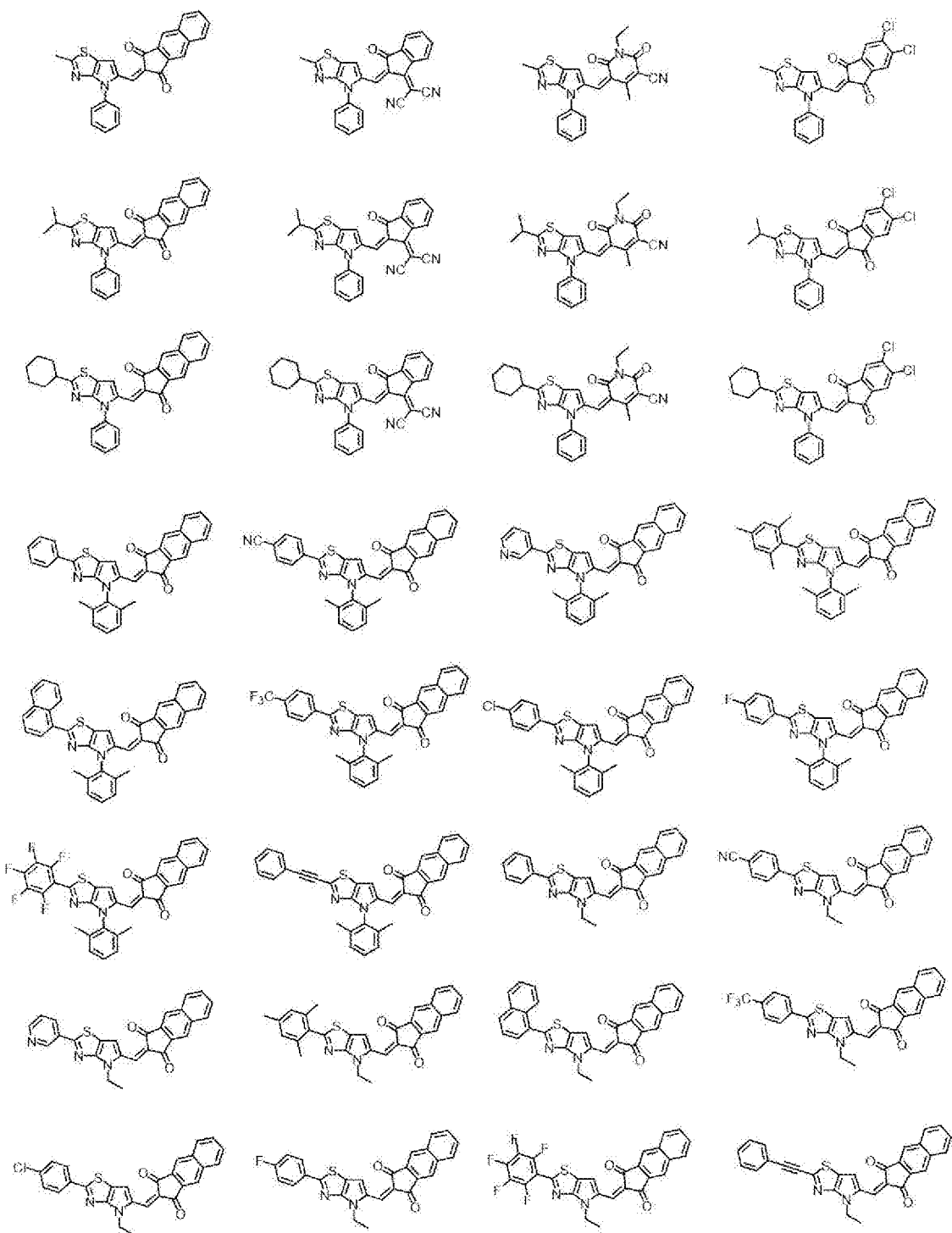
[0077]

[化12]



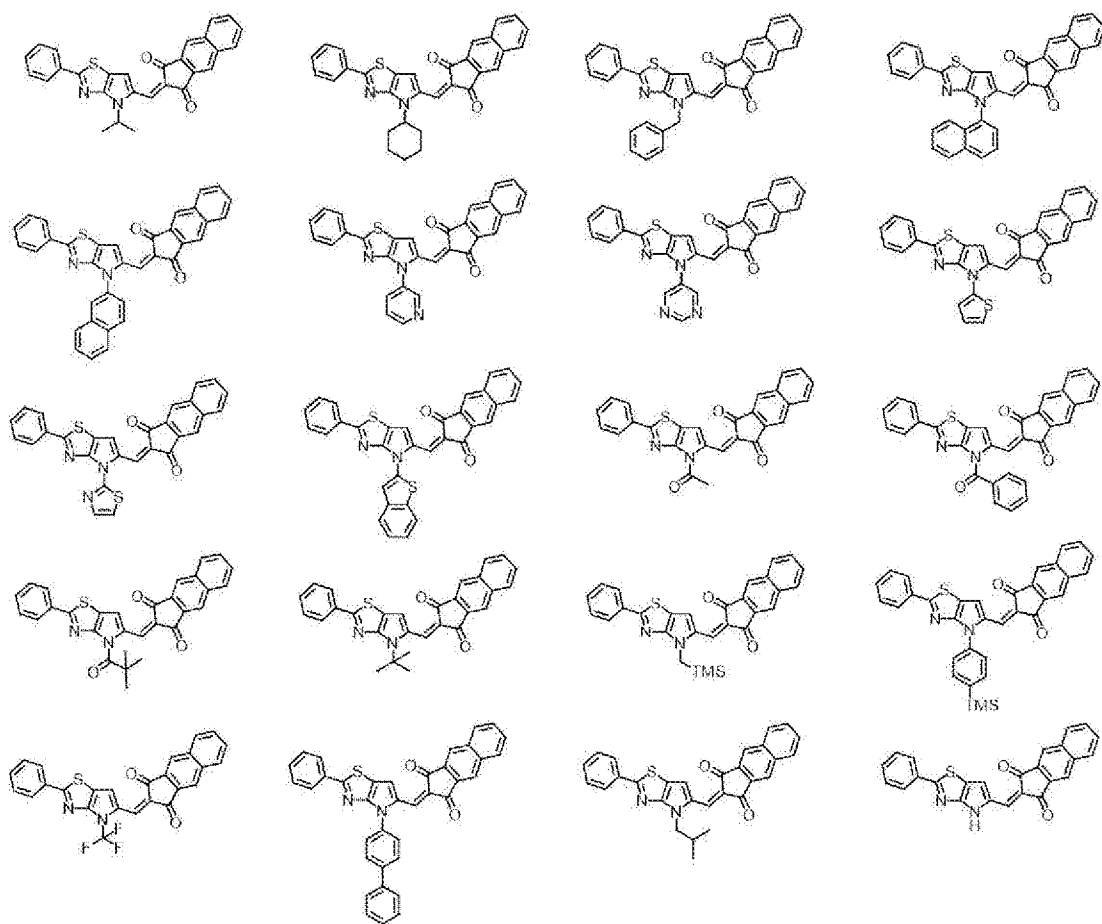
[0078]

[化13]



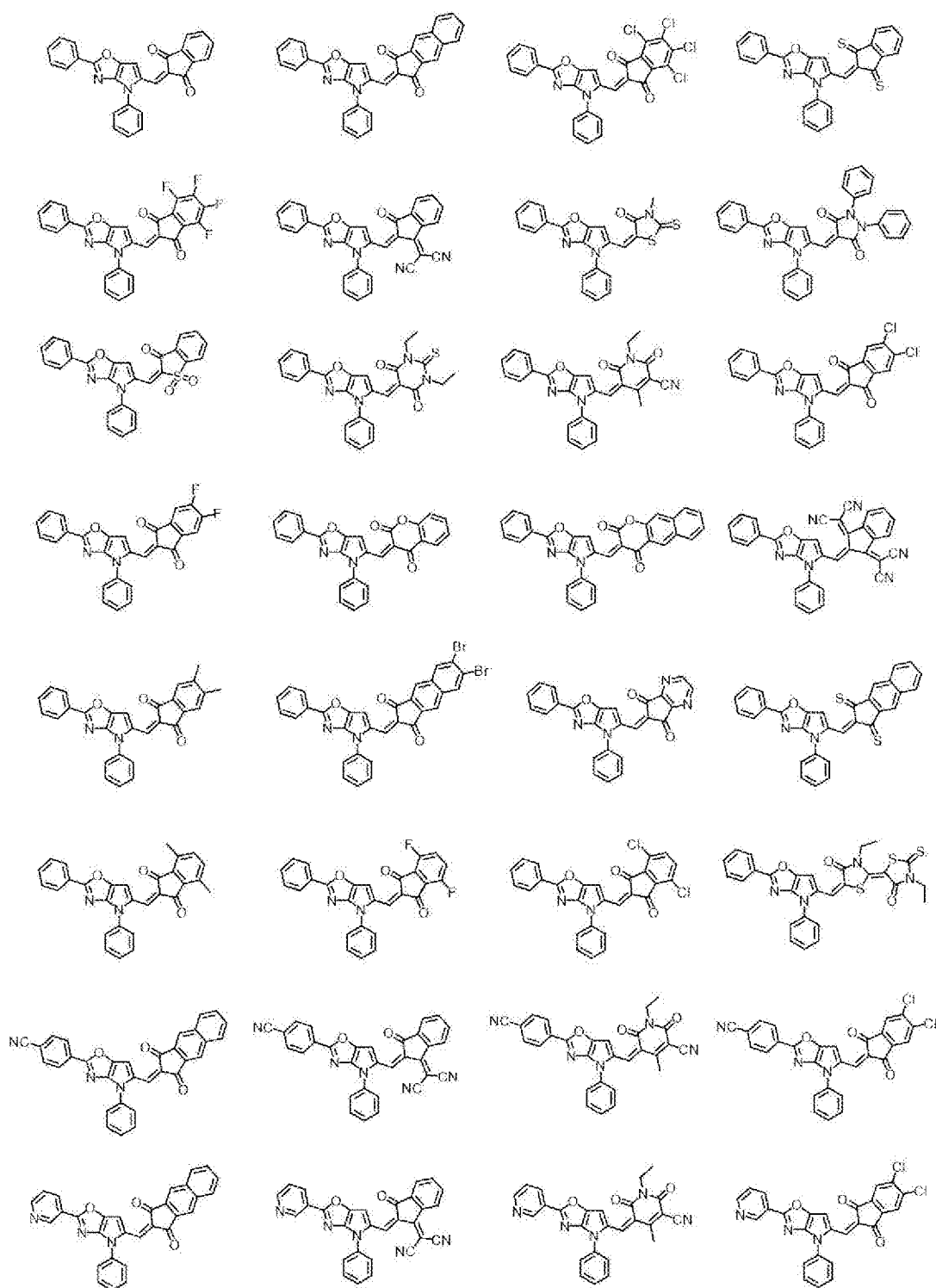
[0079]

[化14]



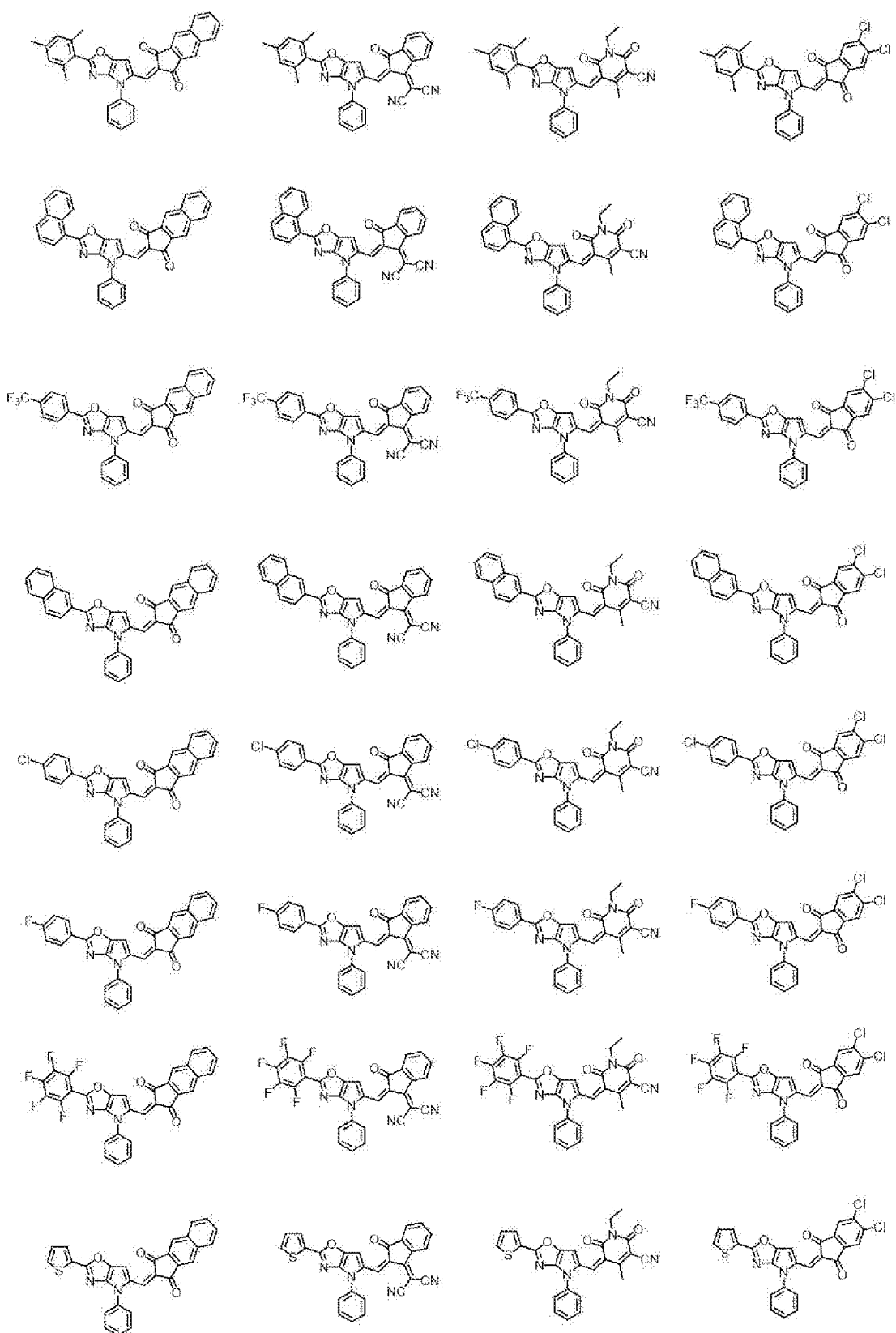
[0080]

[化15]



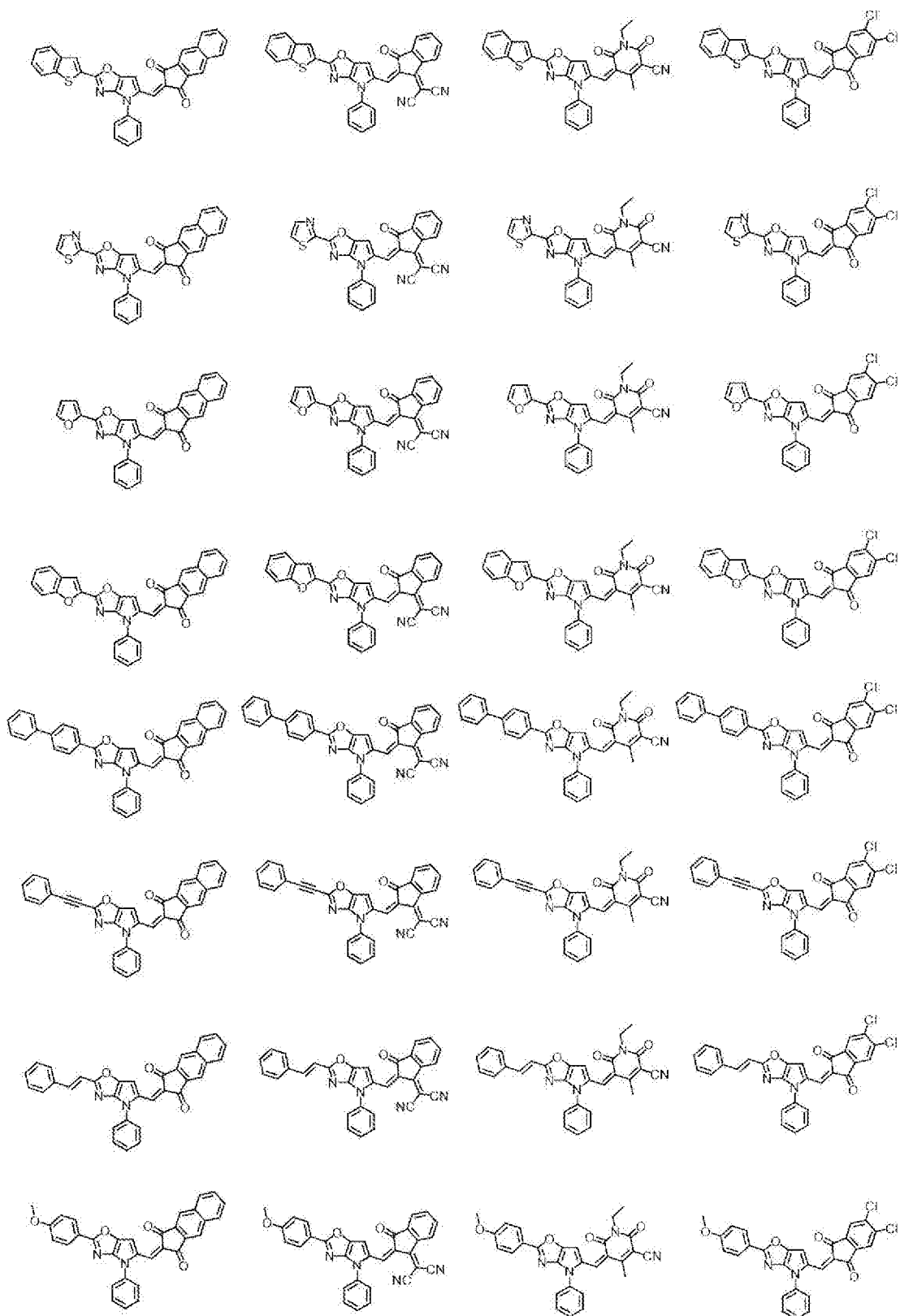
[0081]

[化16]



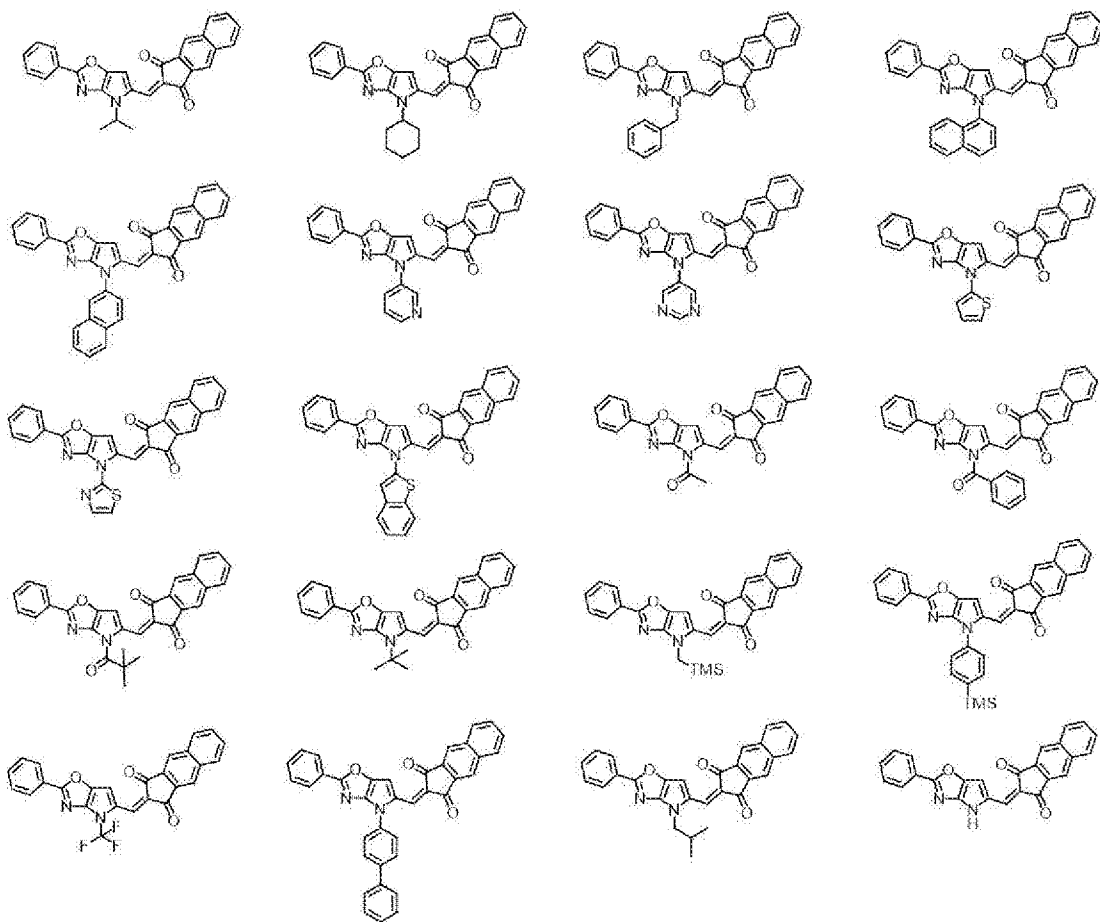
[0082]

[化17]



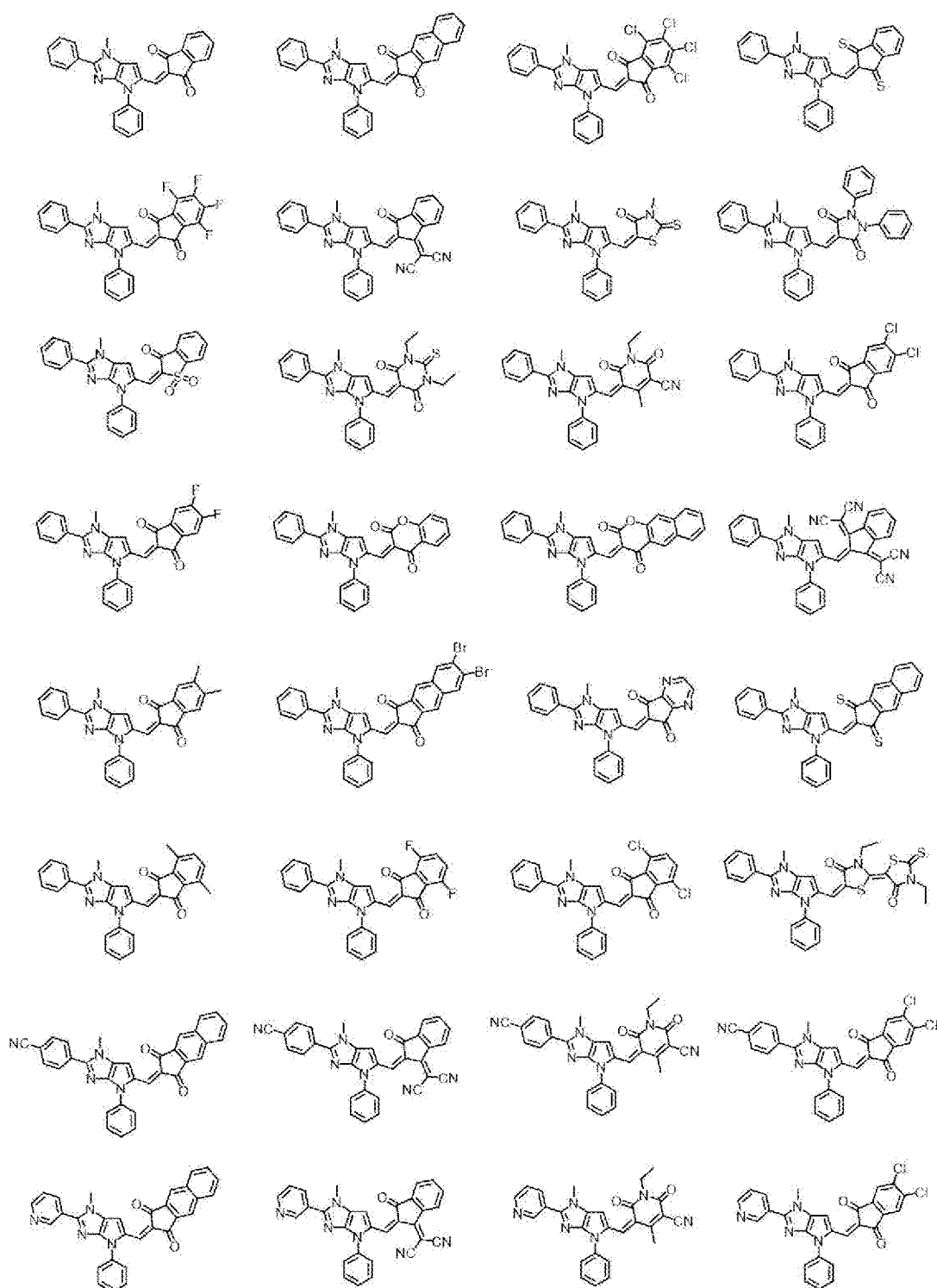
[0083]

[化19]



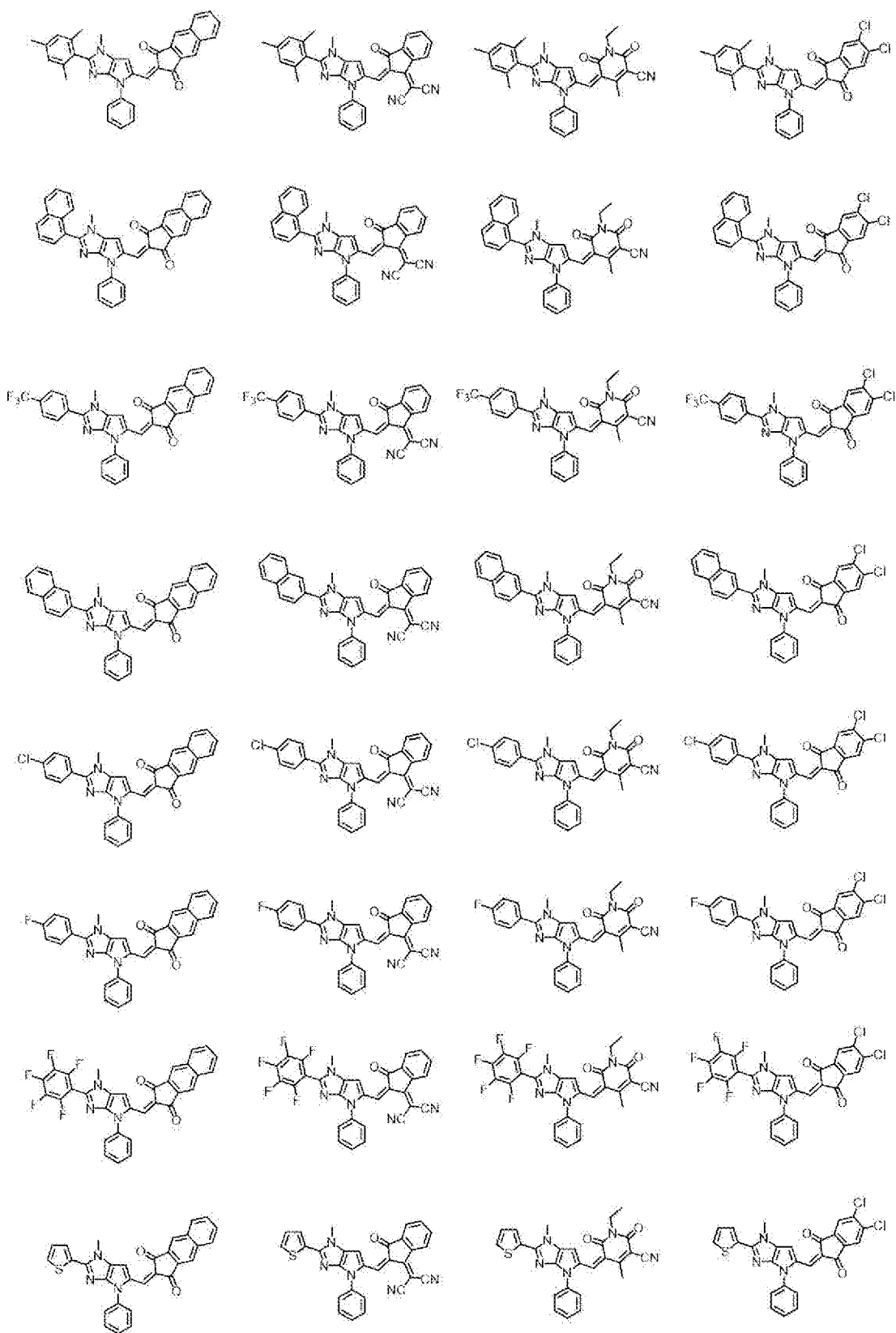
[0085]

[化20]



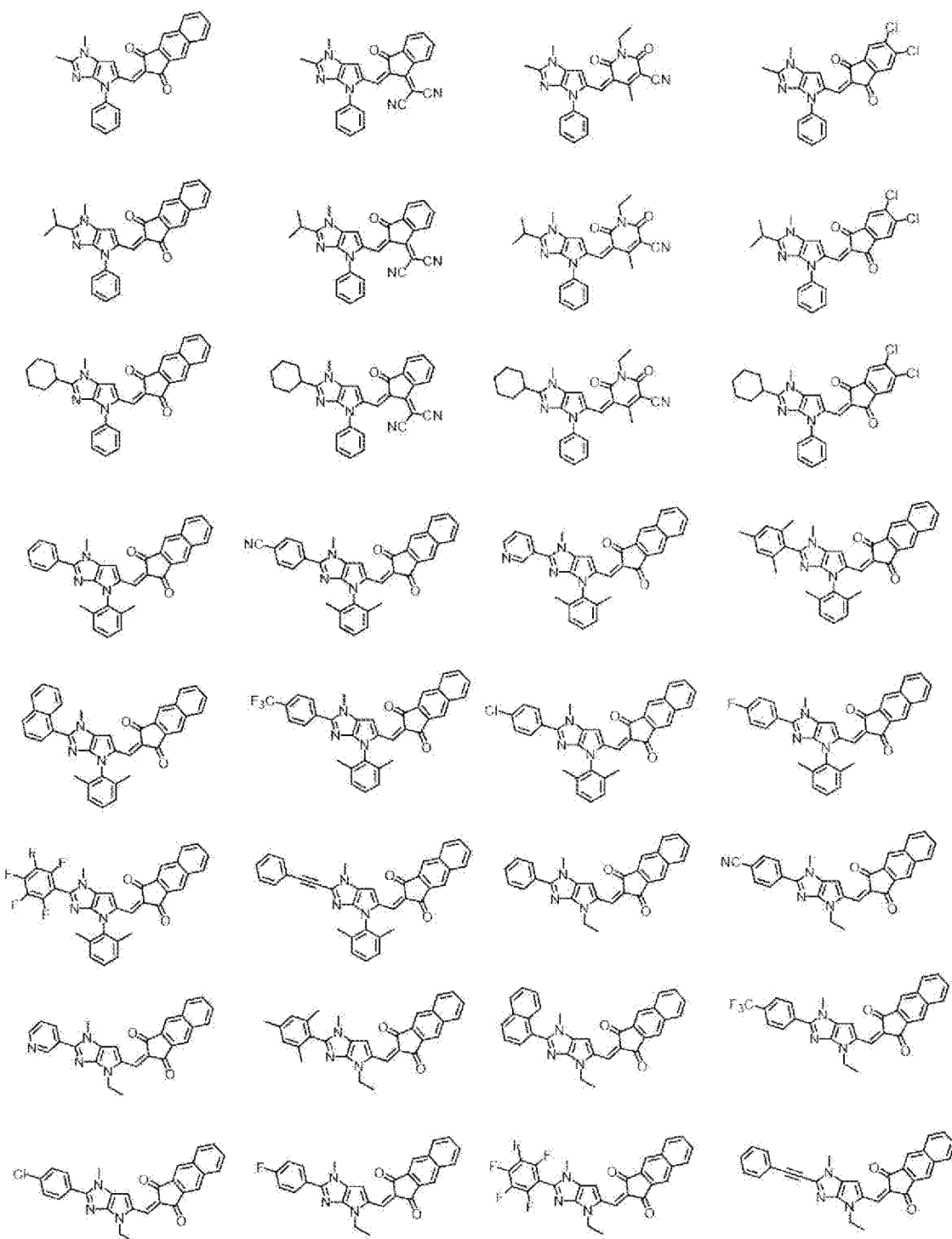
[0086]

[化21]



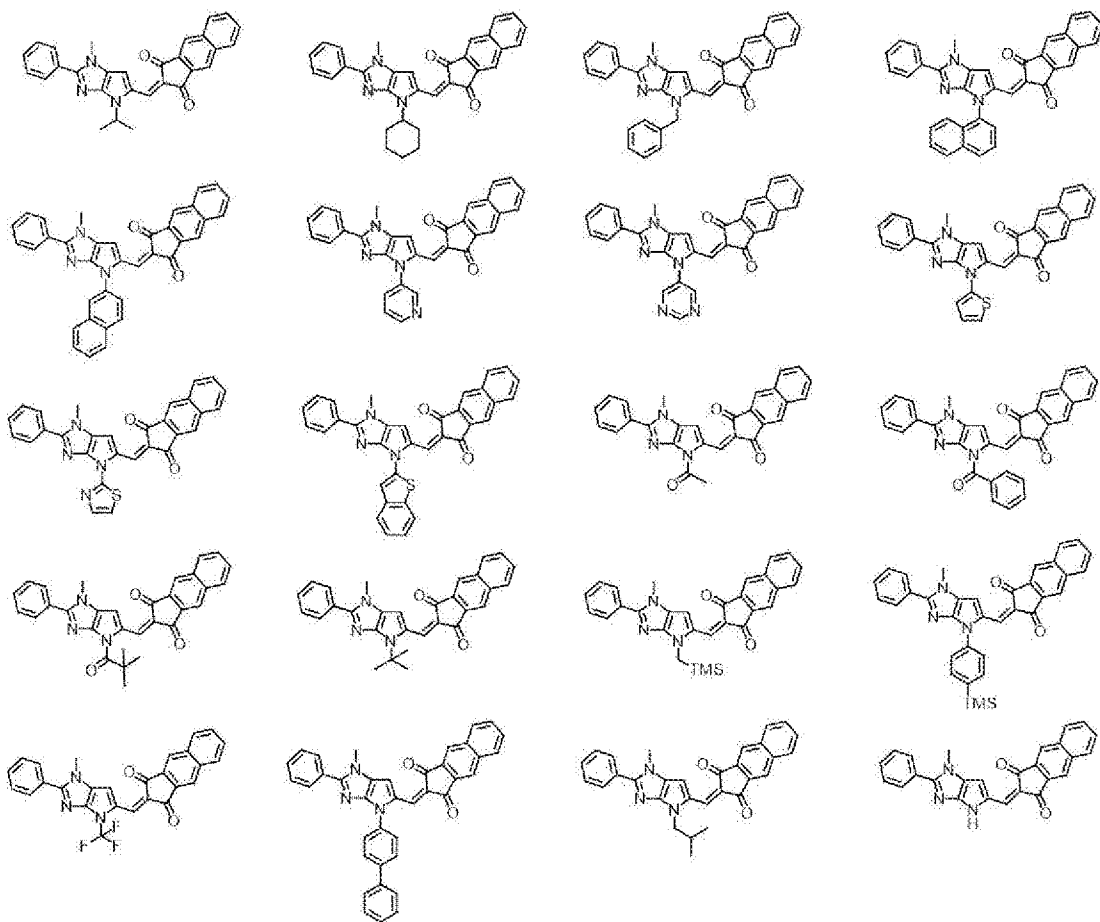
[0087]

[化23]



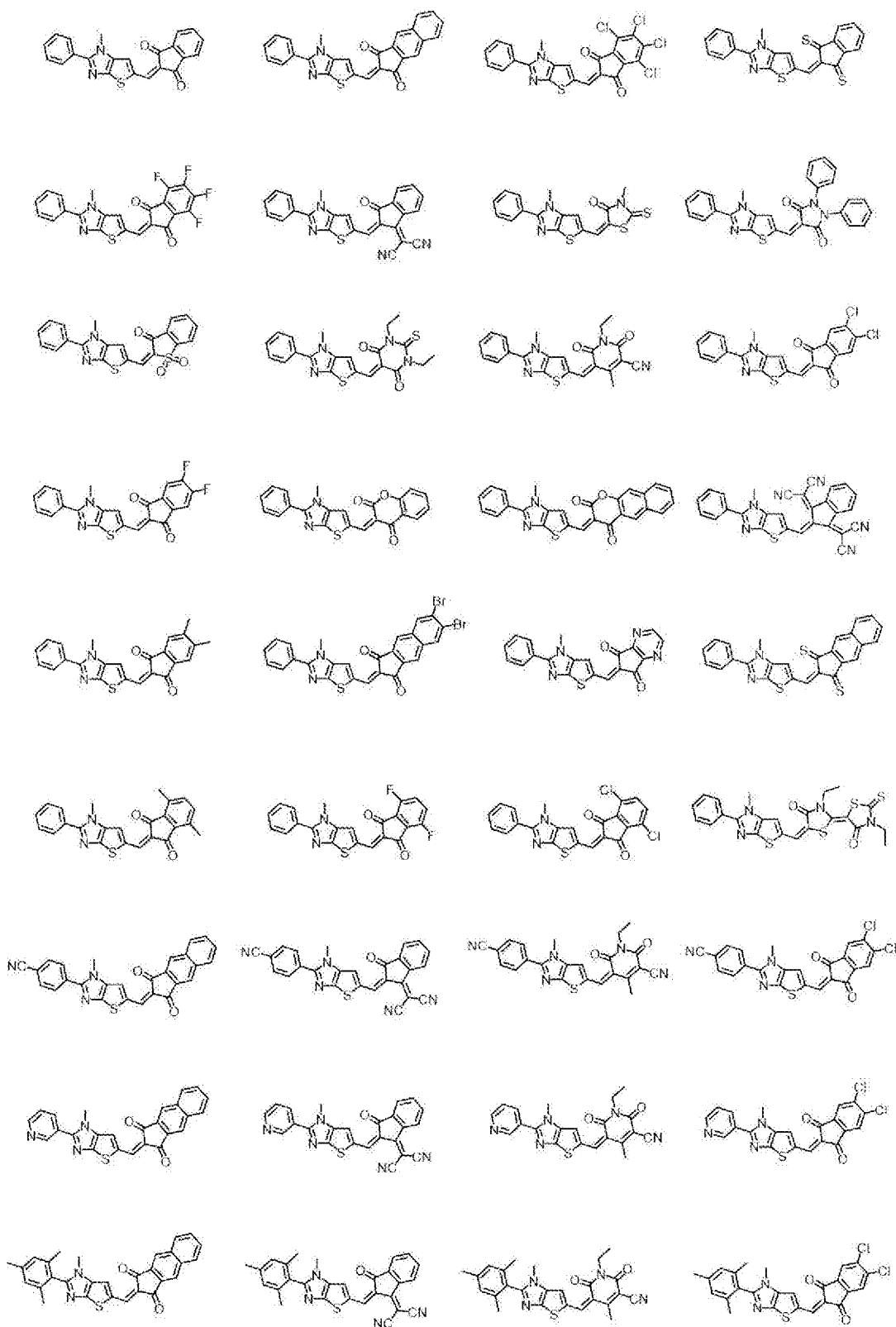
[0089]

[化24]



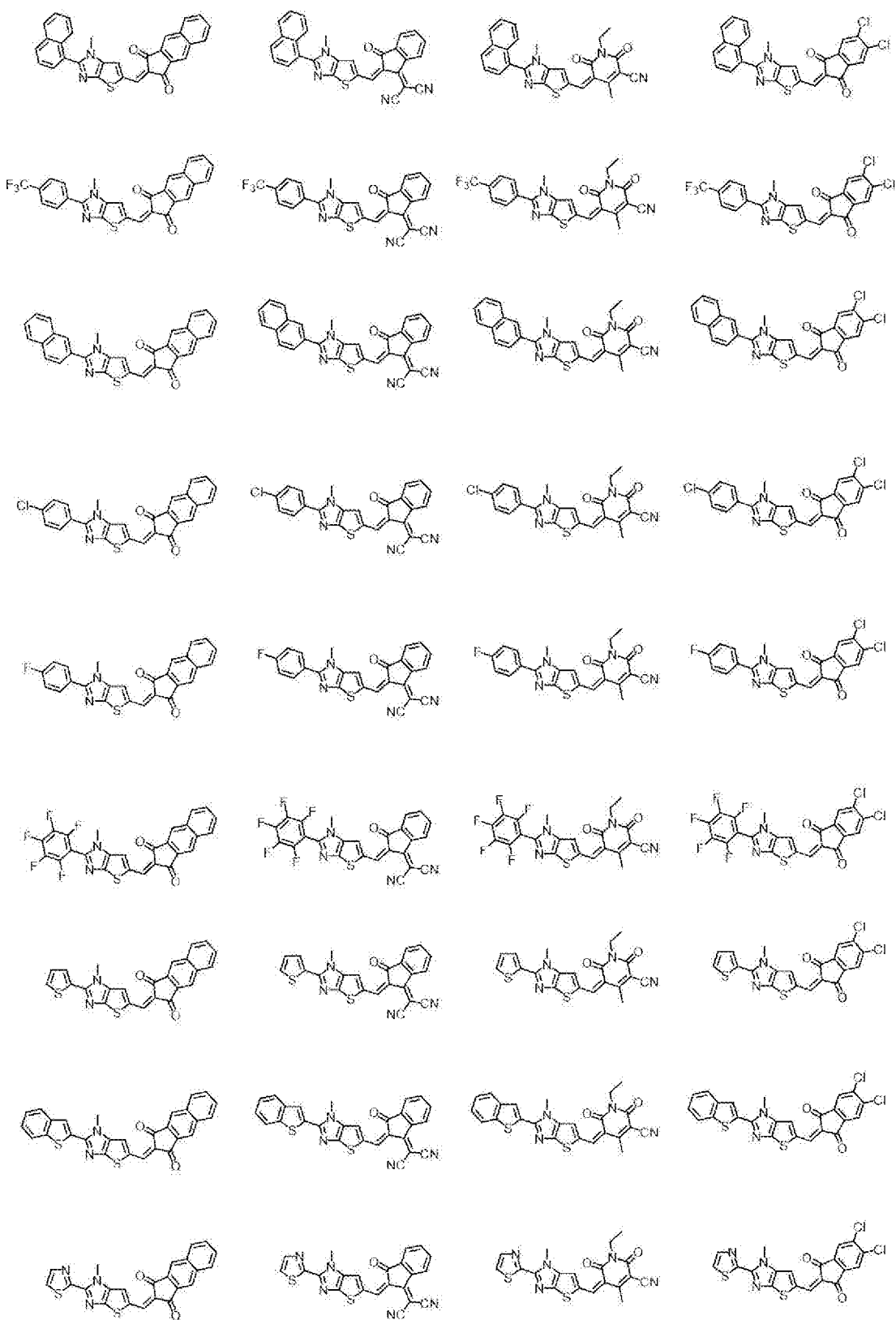
[0090]

[化25]



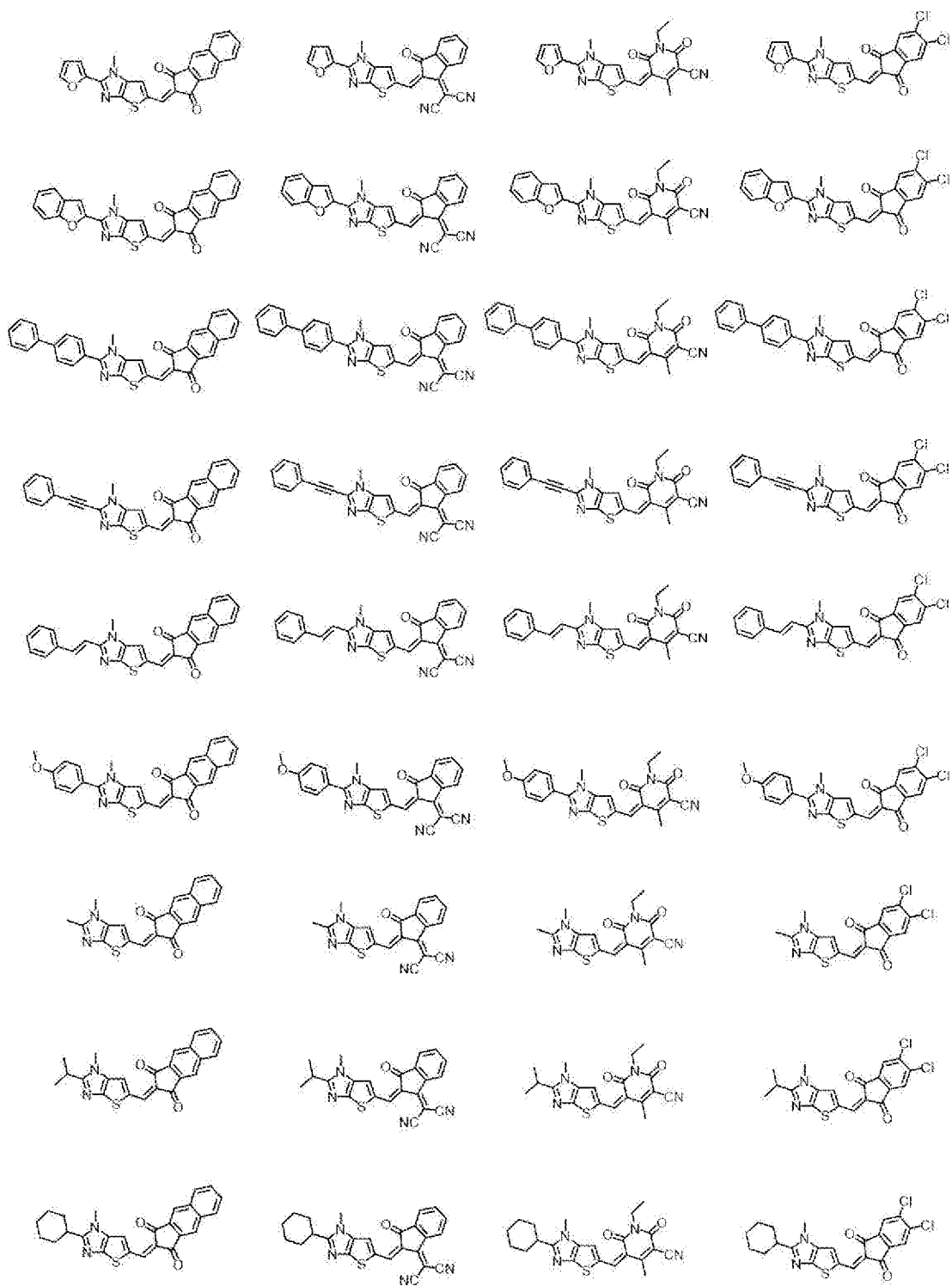
[0091]

[化26]



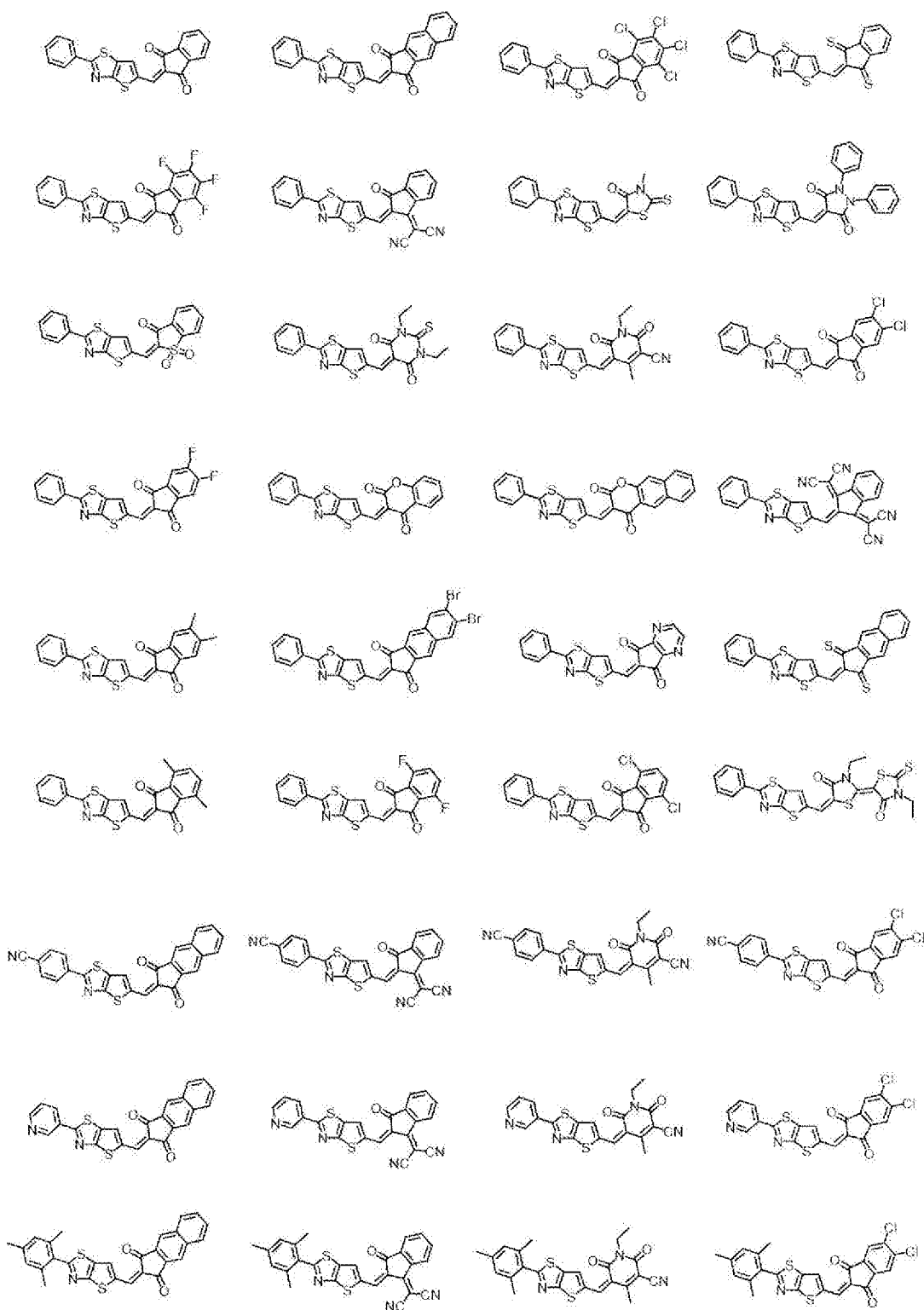
[0092]

[化27]



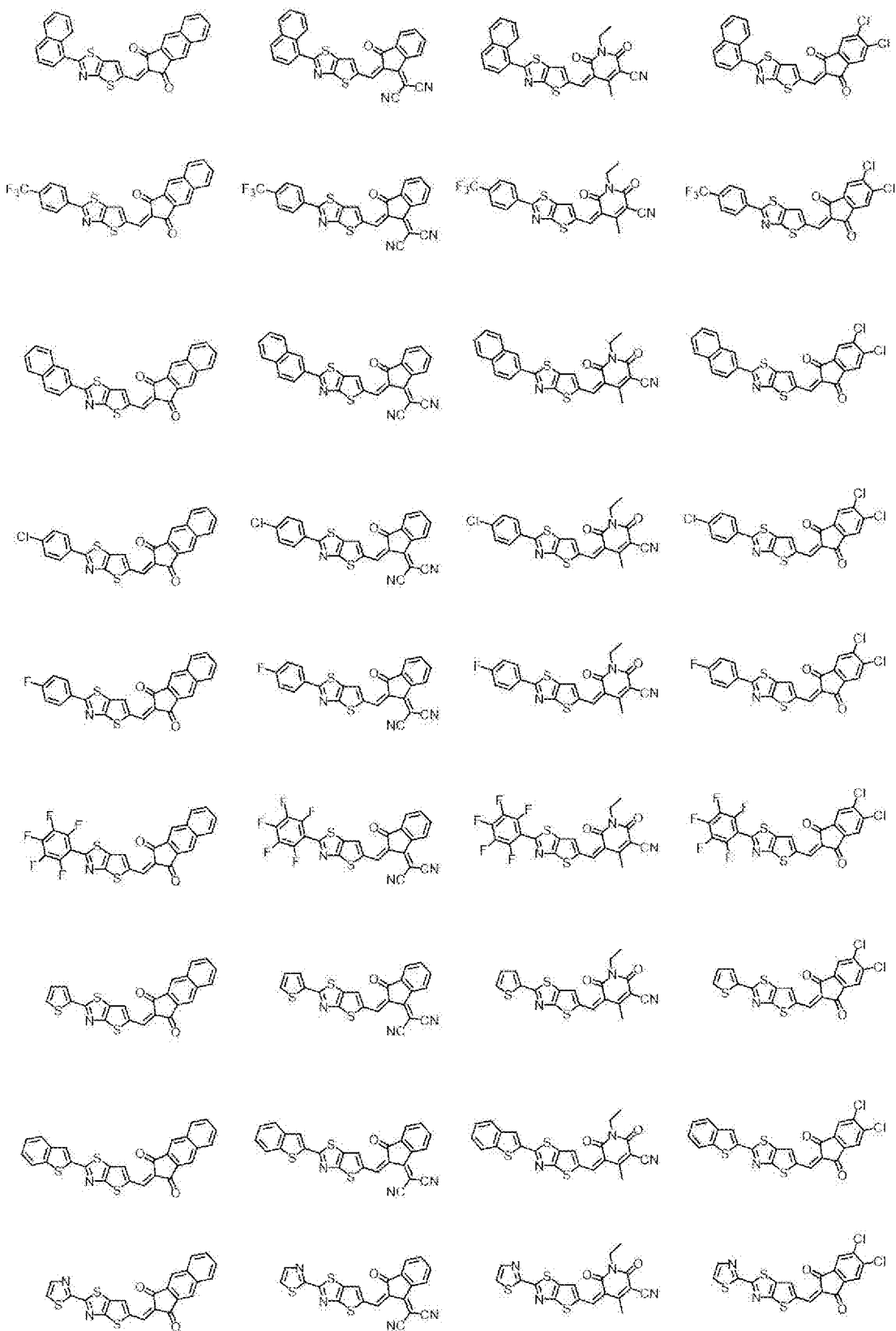
[0093]

[化28]



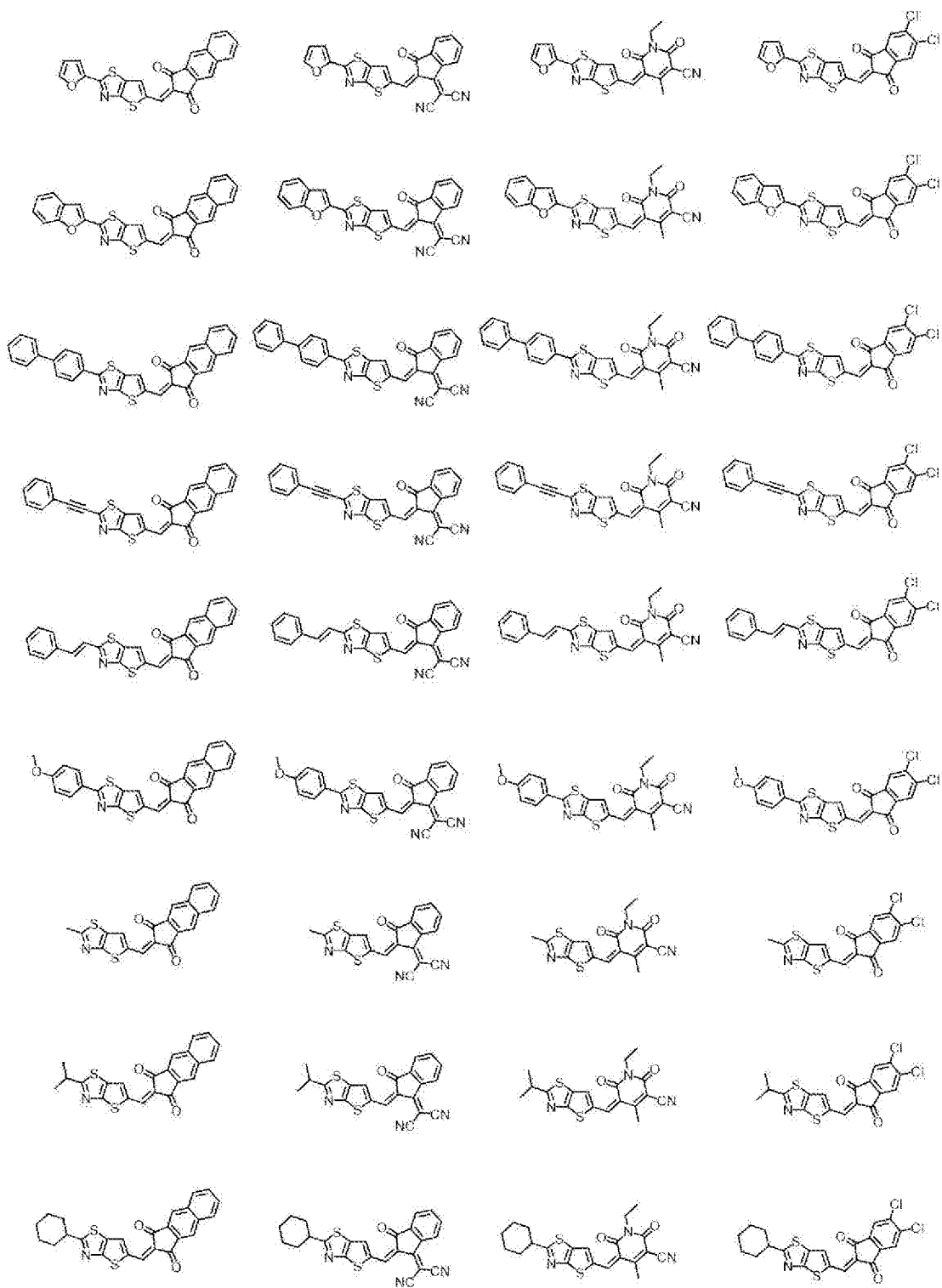
[0094]

[化29]



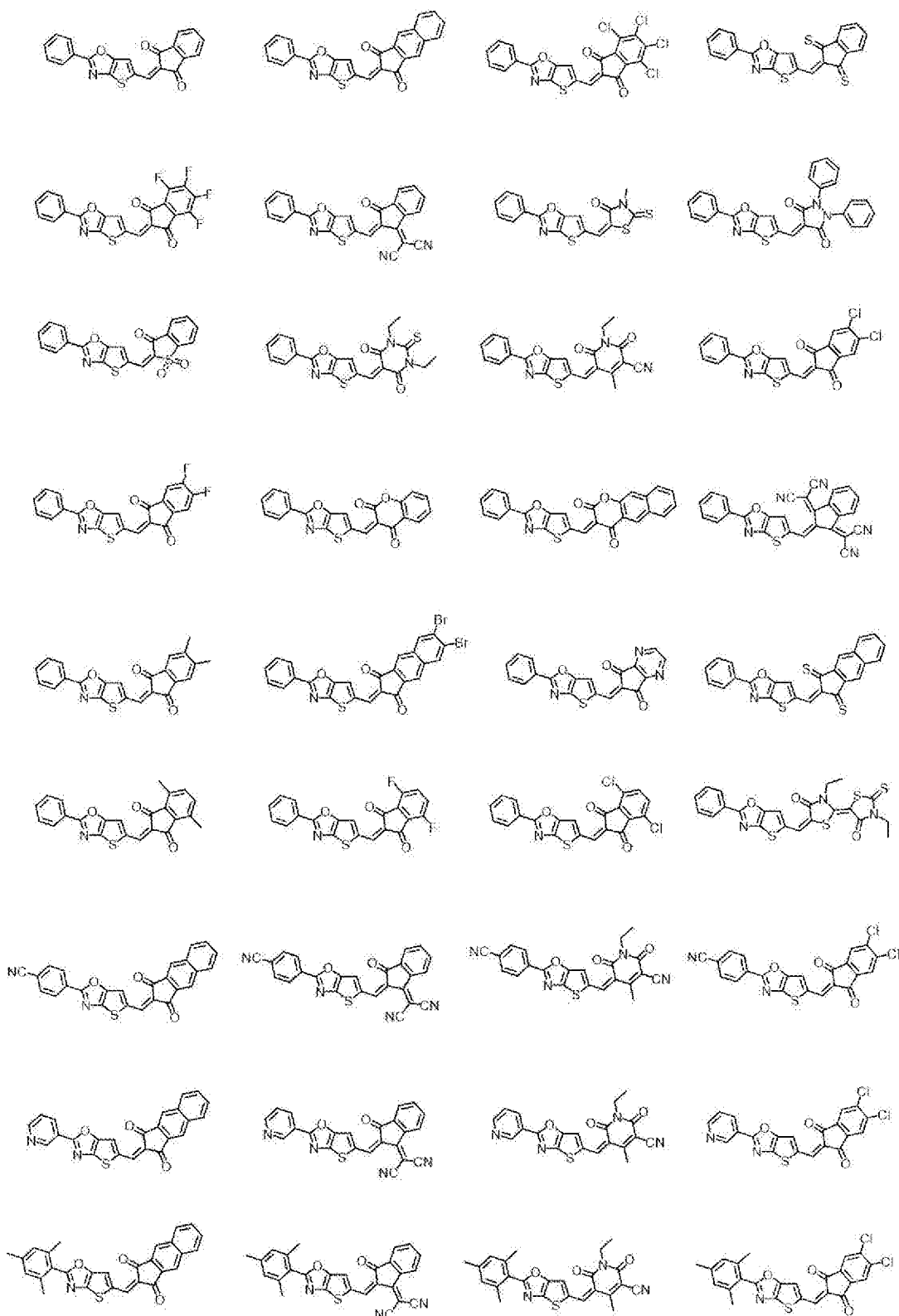
[0095]

[化30]



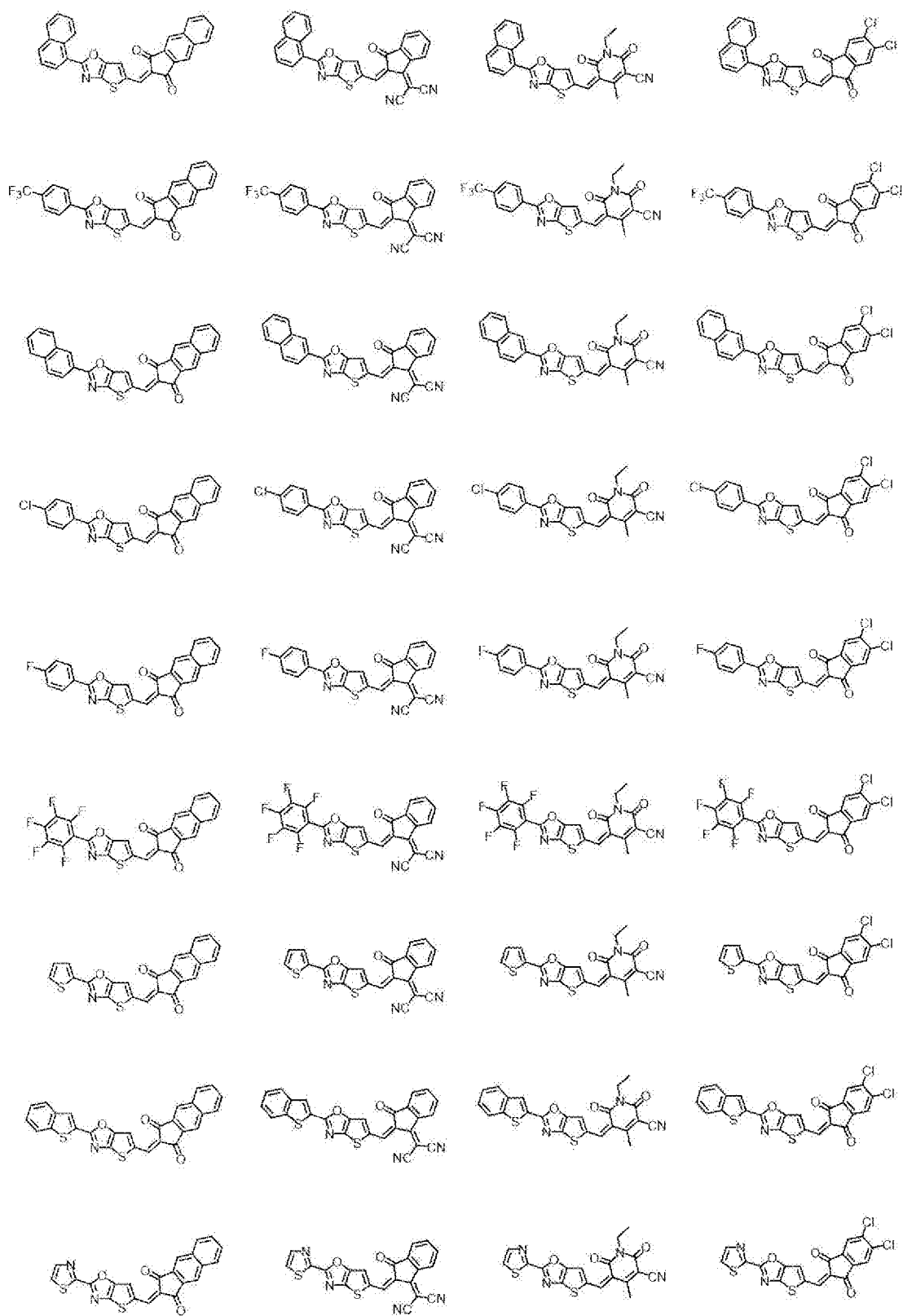
[0096]

[化31]



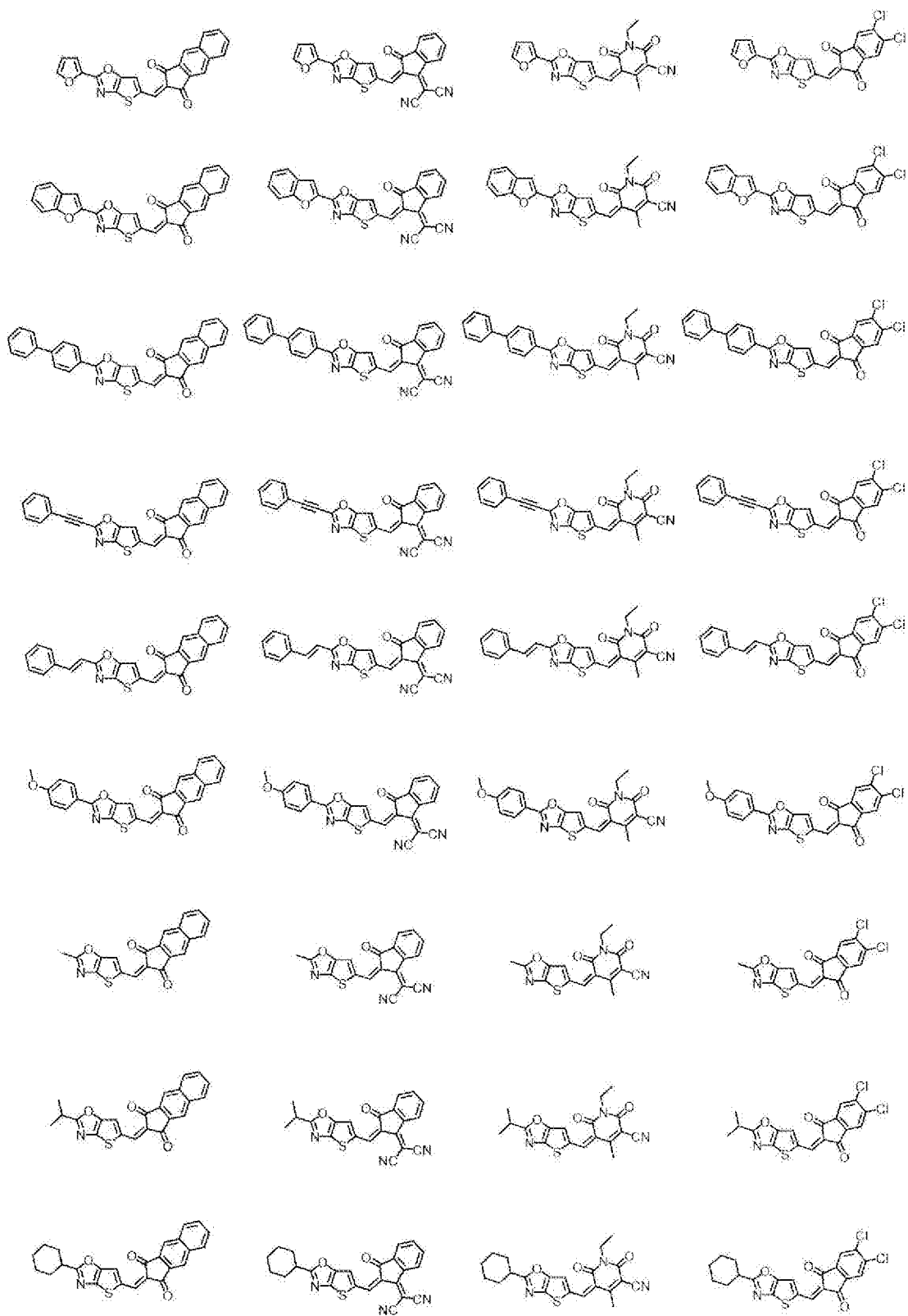
[0097]

[化32]



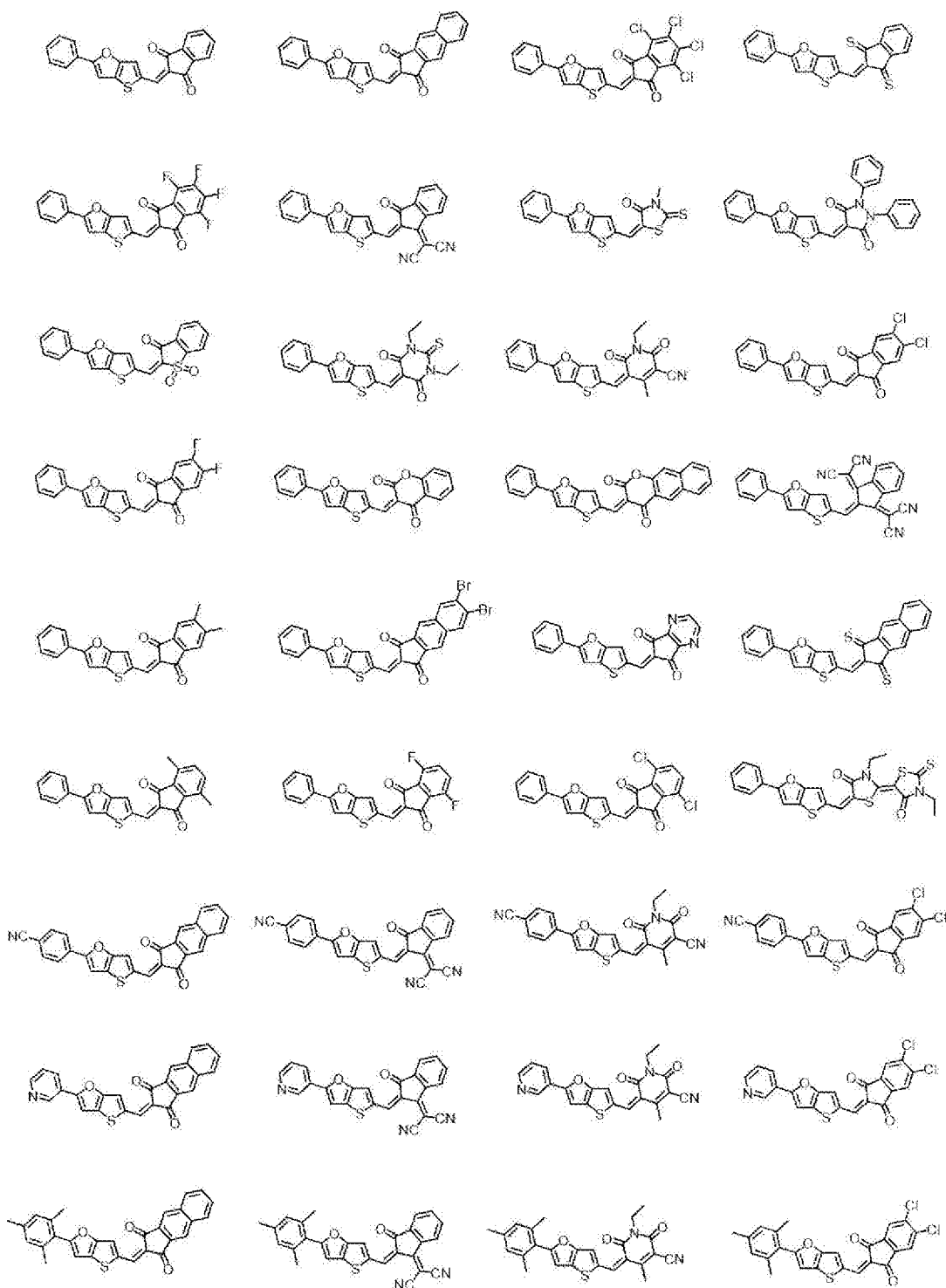
[0098]

[化33]



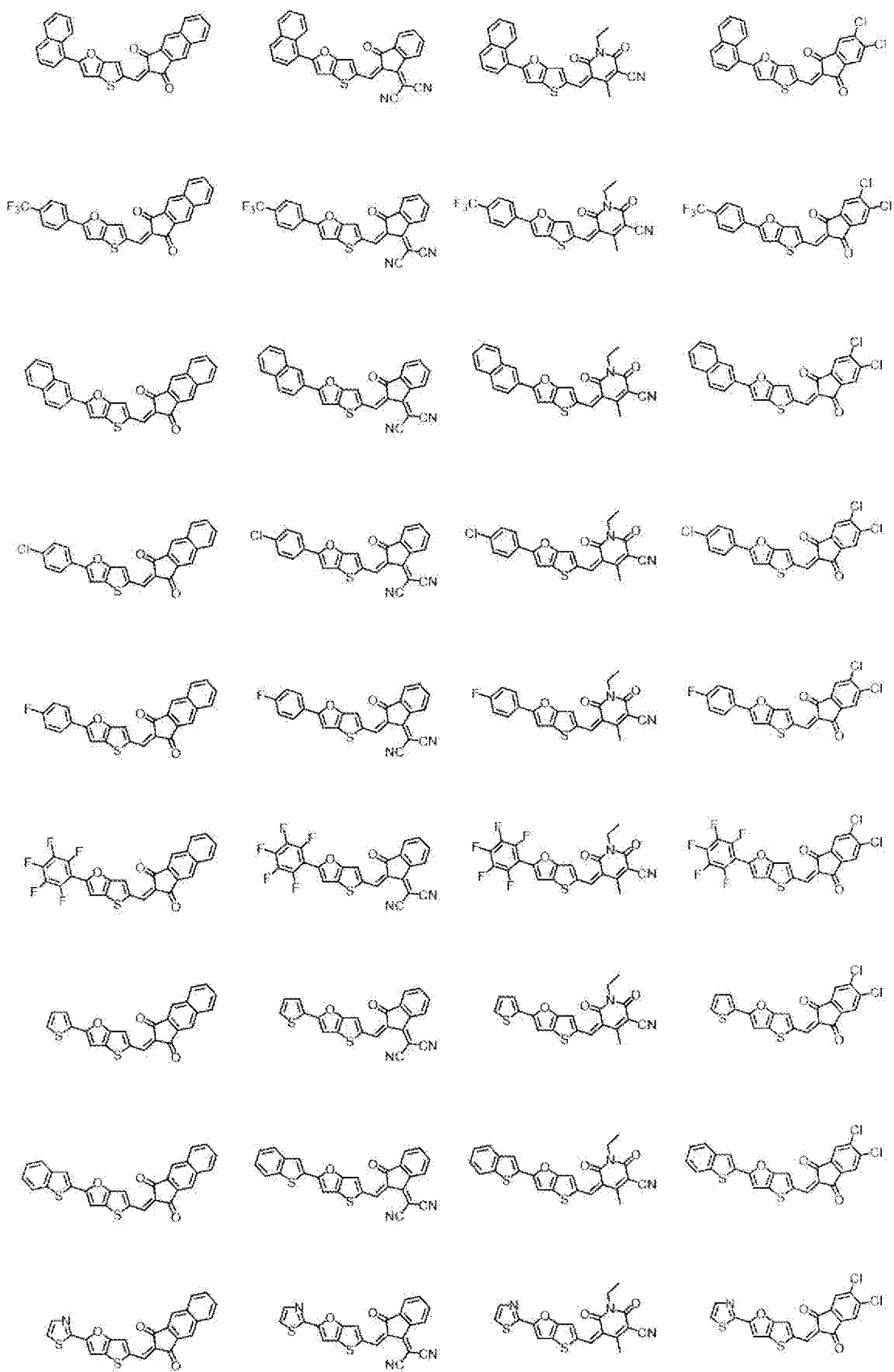
[0099]

[化34]

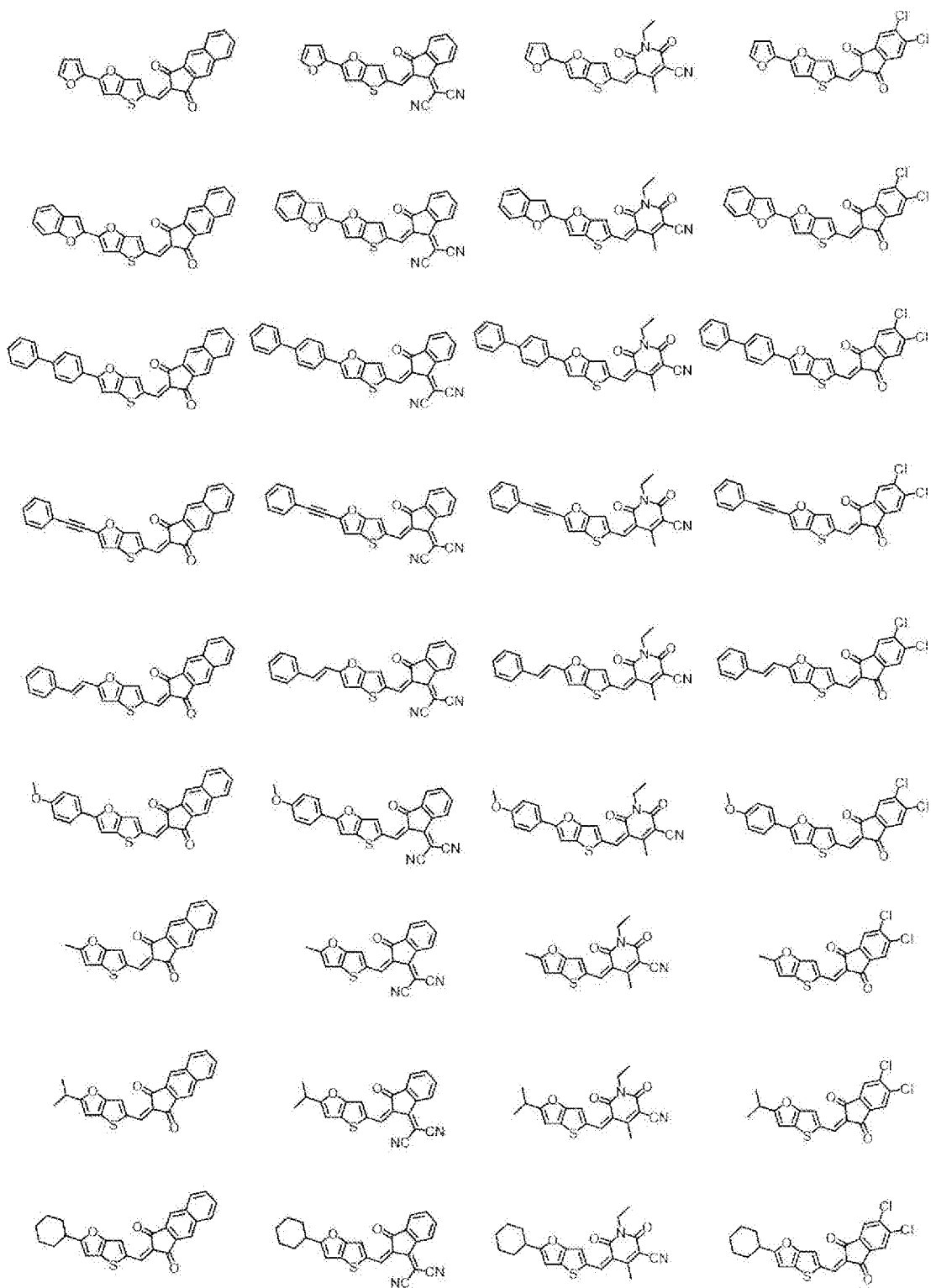


[0100]

[化35]

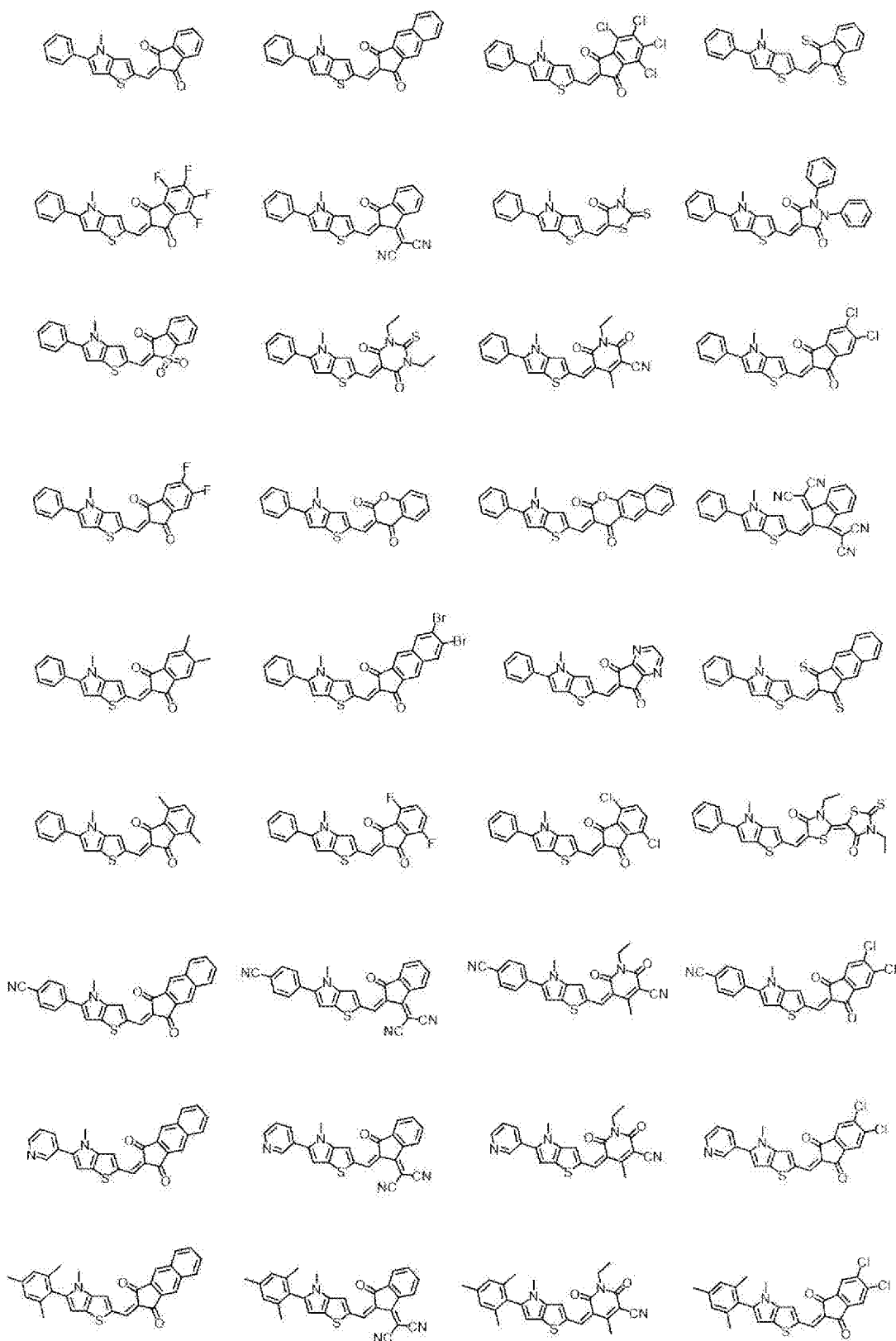


[0101] [化36]



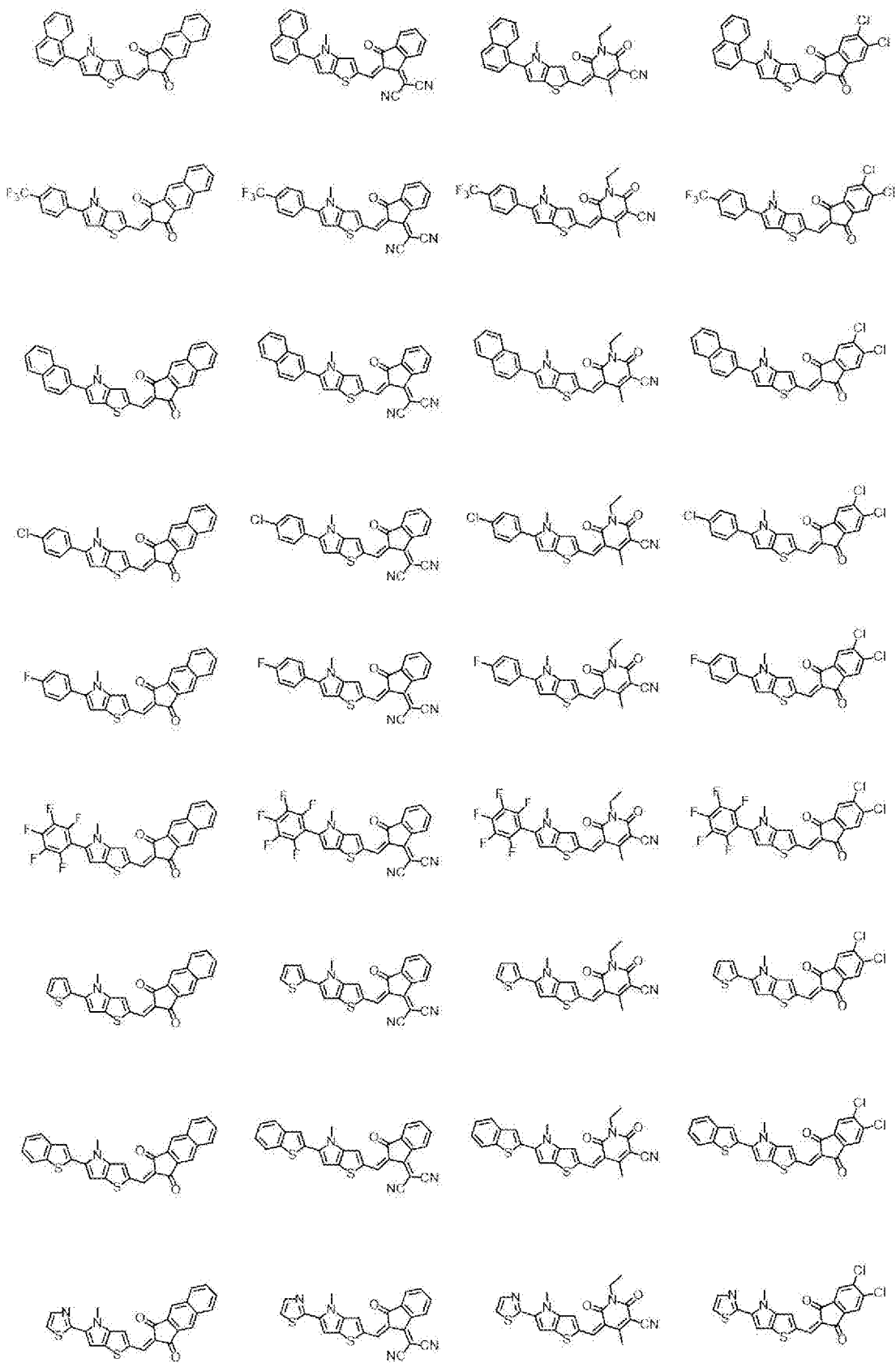
[0102]

[化37]

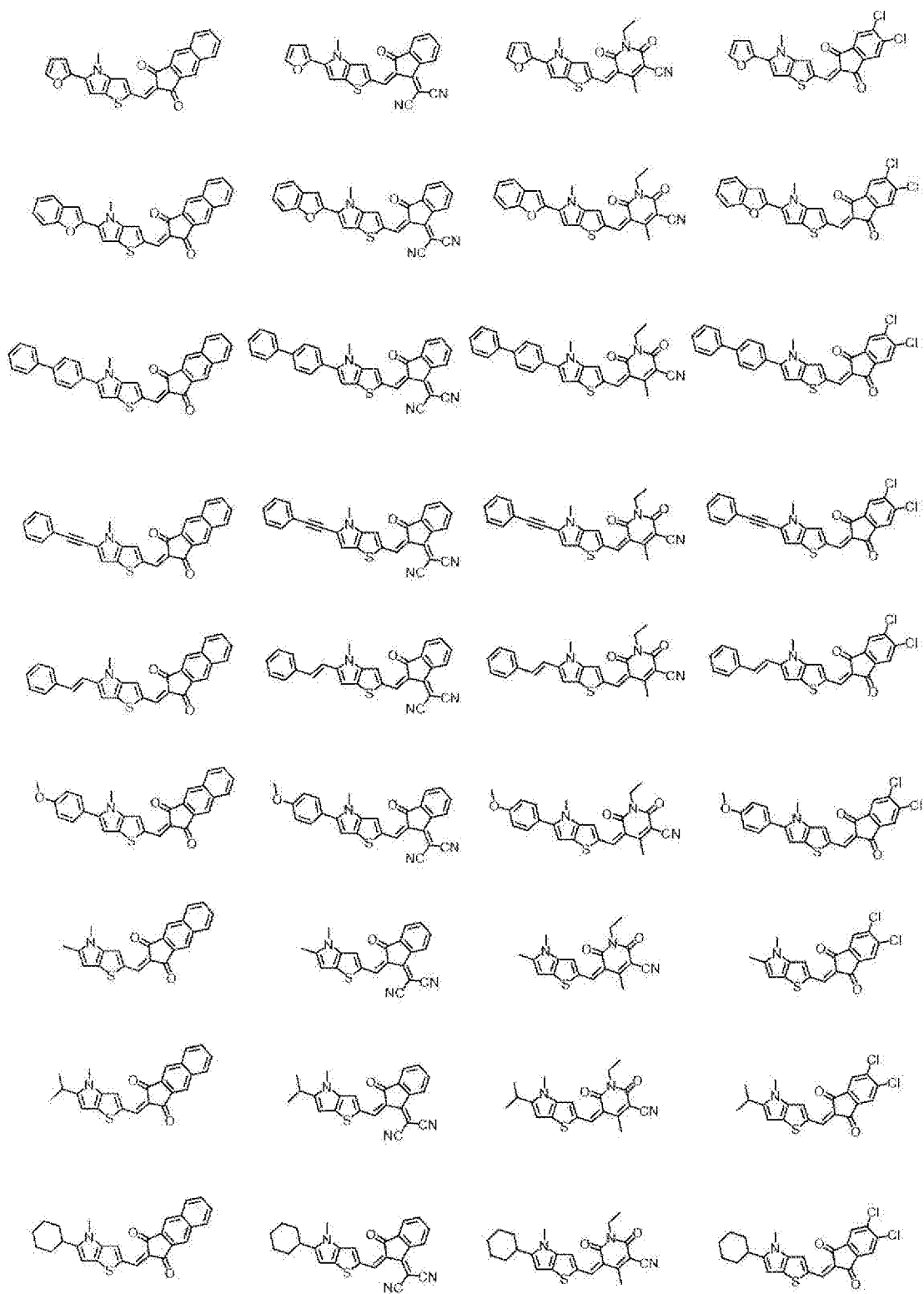


[0103]

[化38]

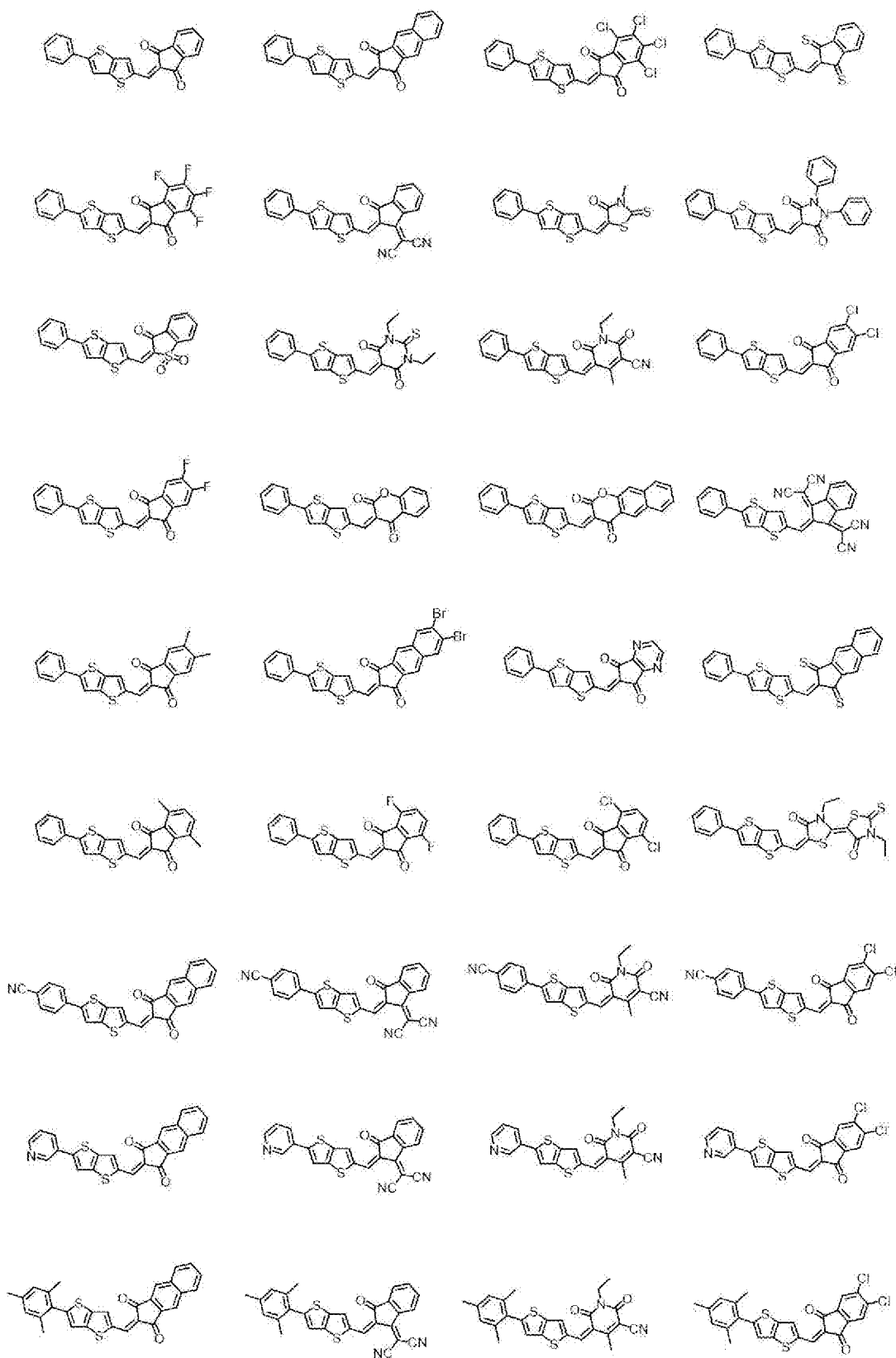


[0104] [化39]



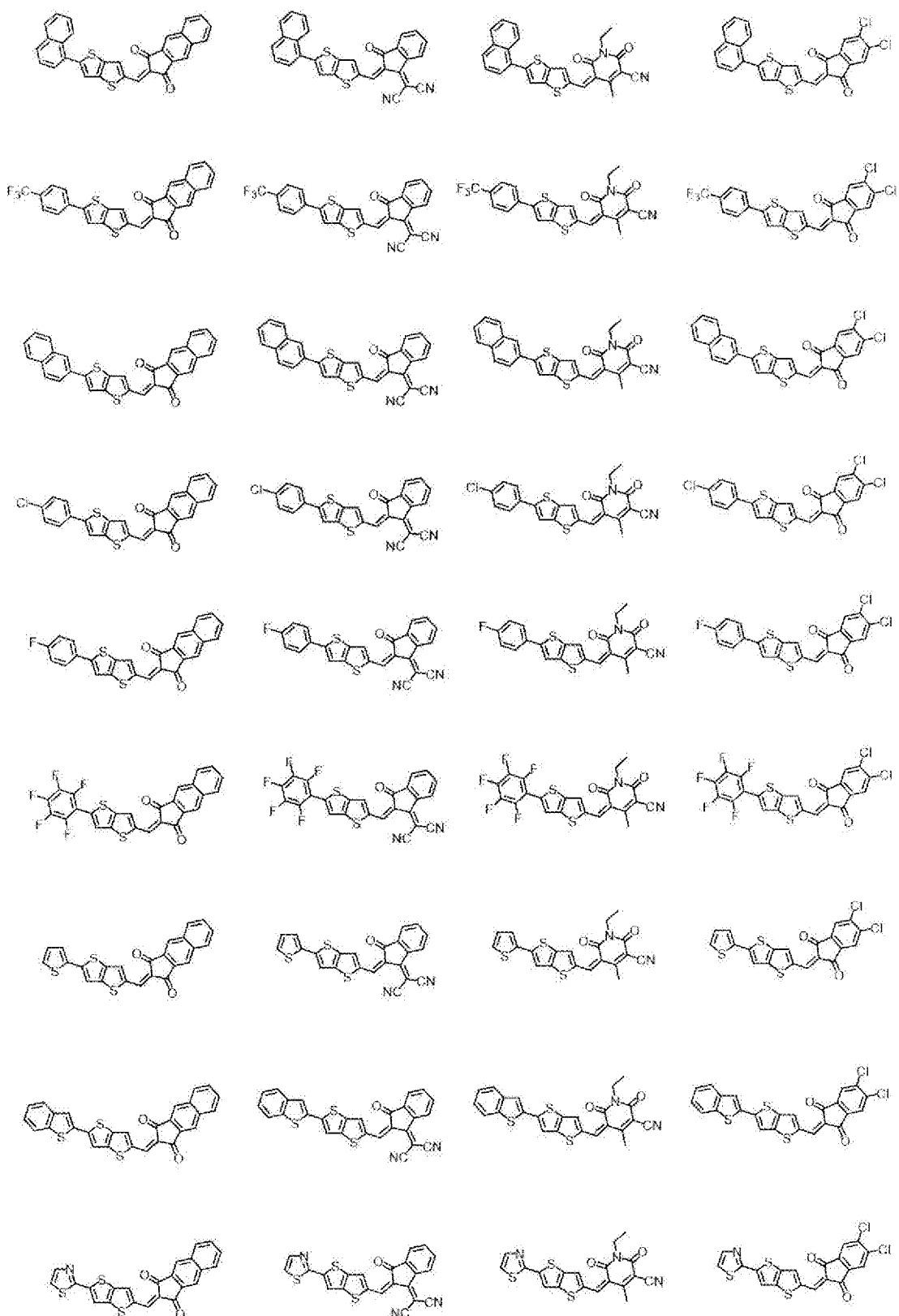
[0105]

[化40]



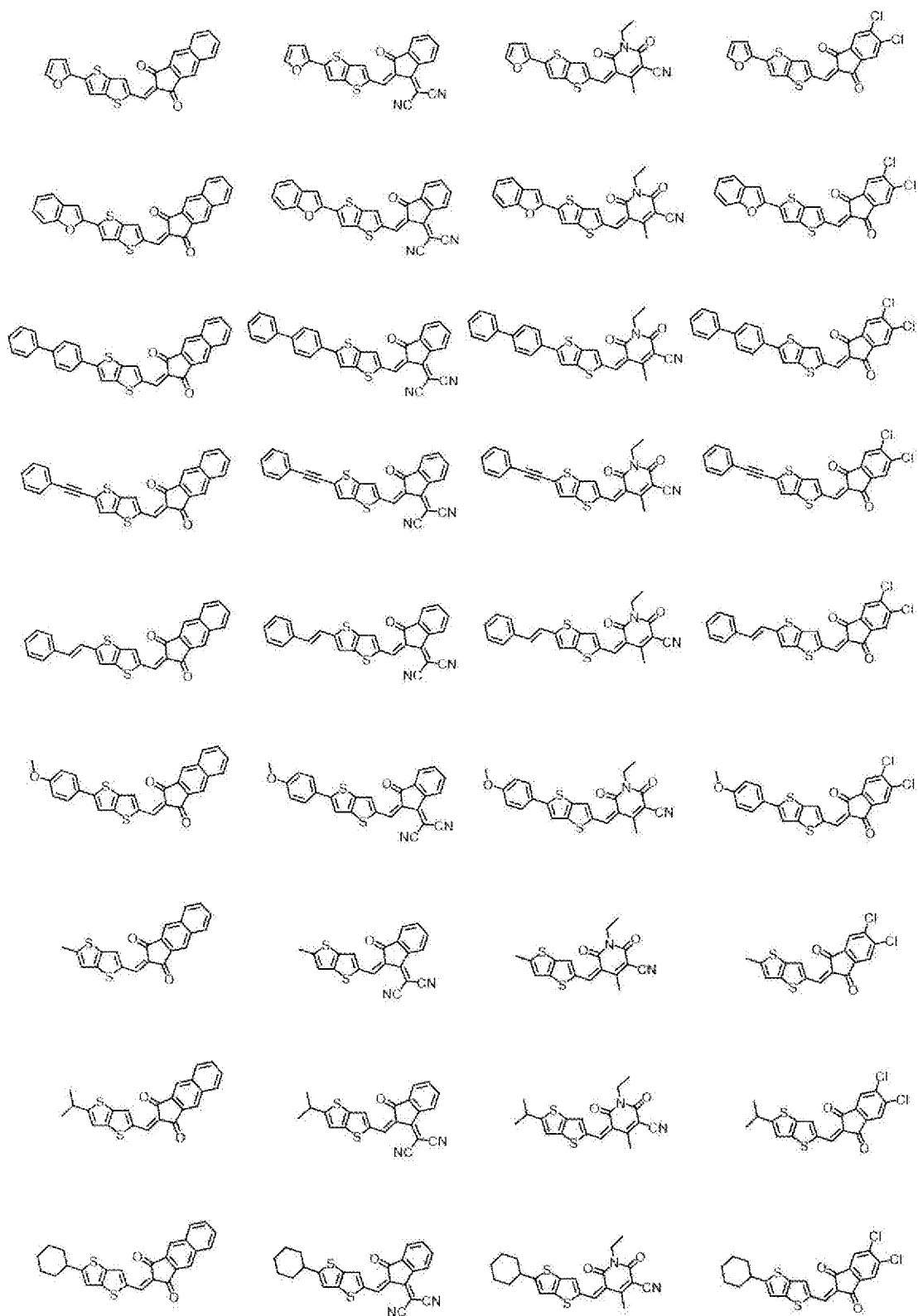
[0106]

[化41]



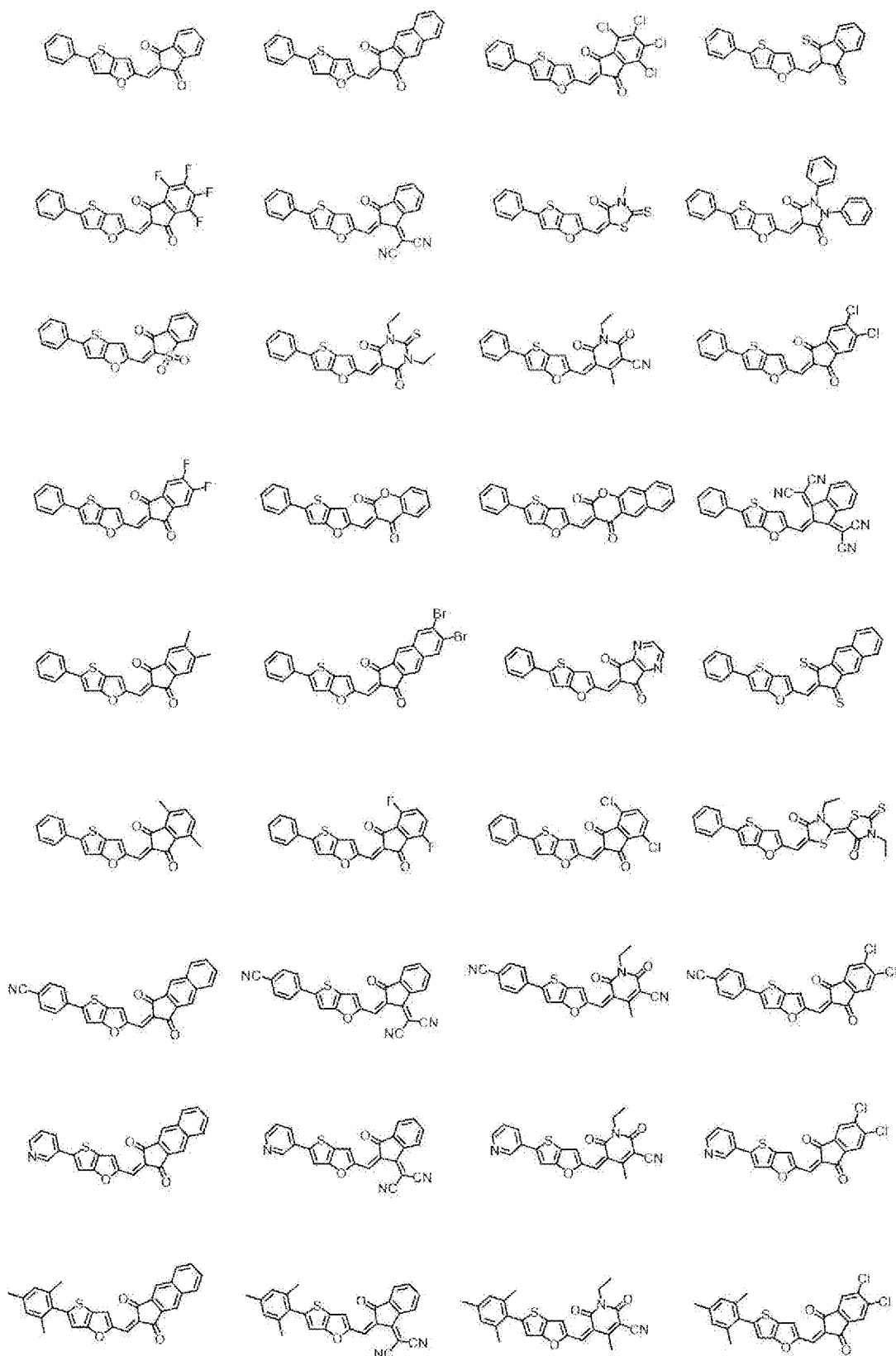
[0107]

[化42]



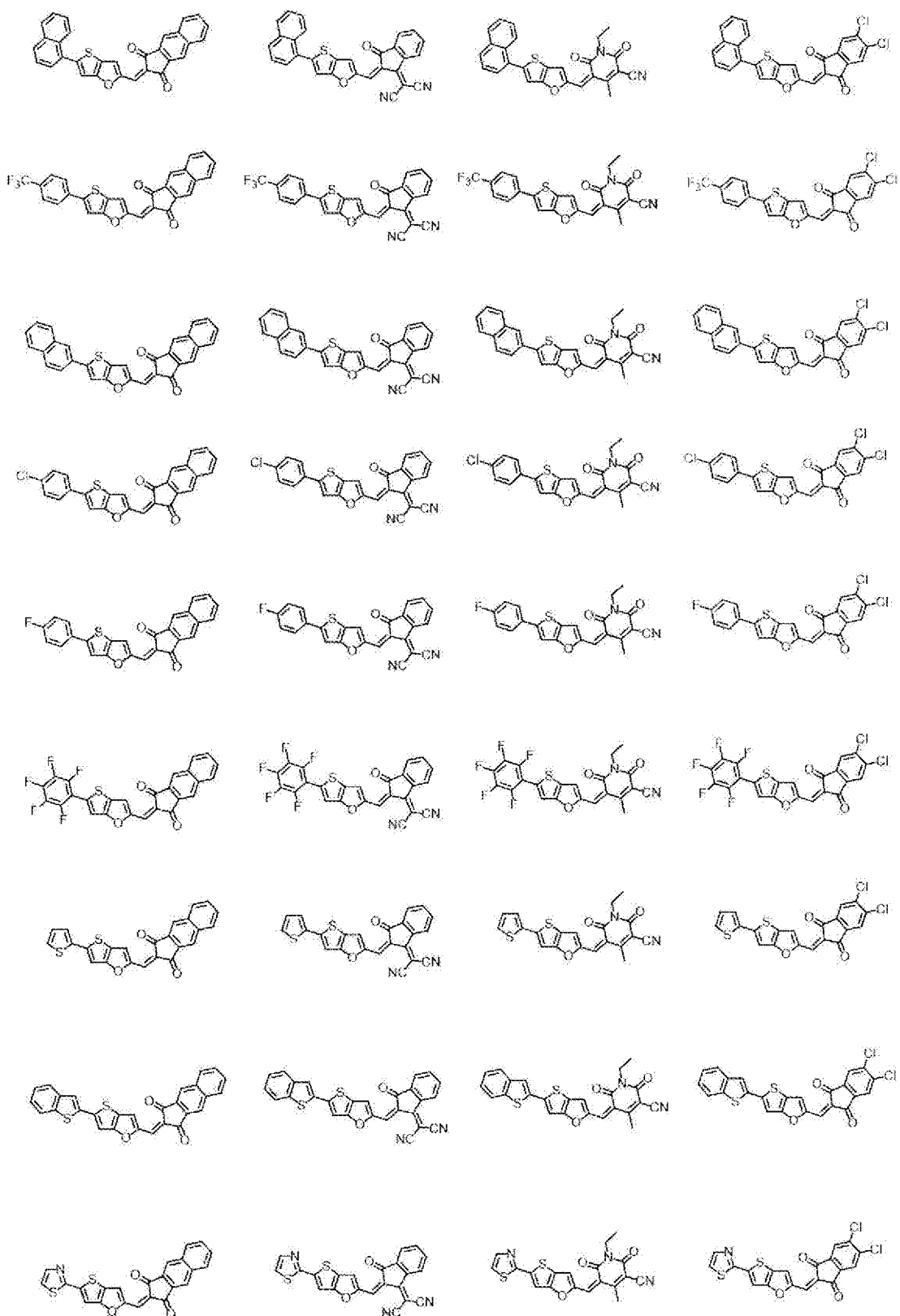
[0108]

[化43]



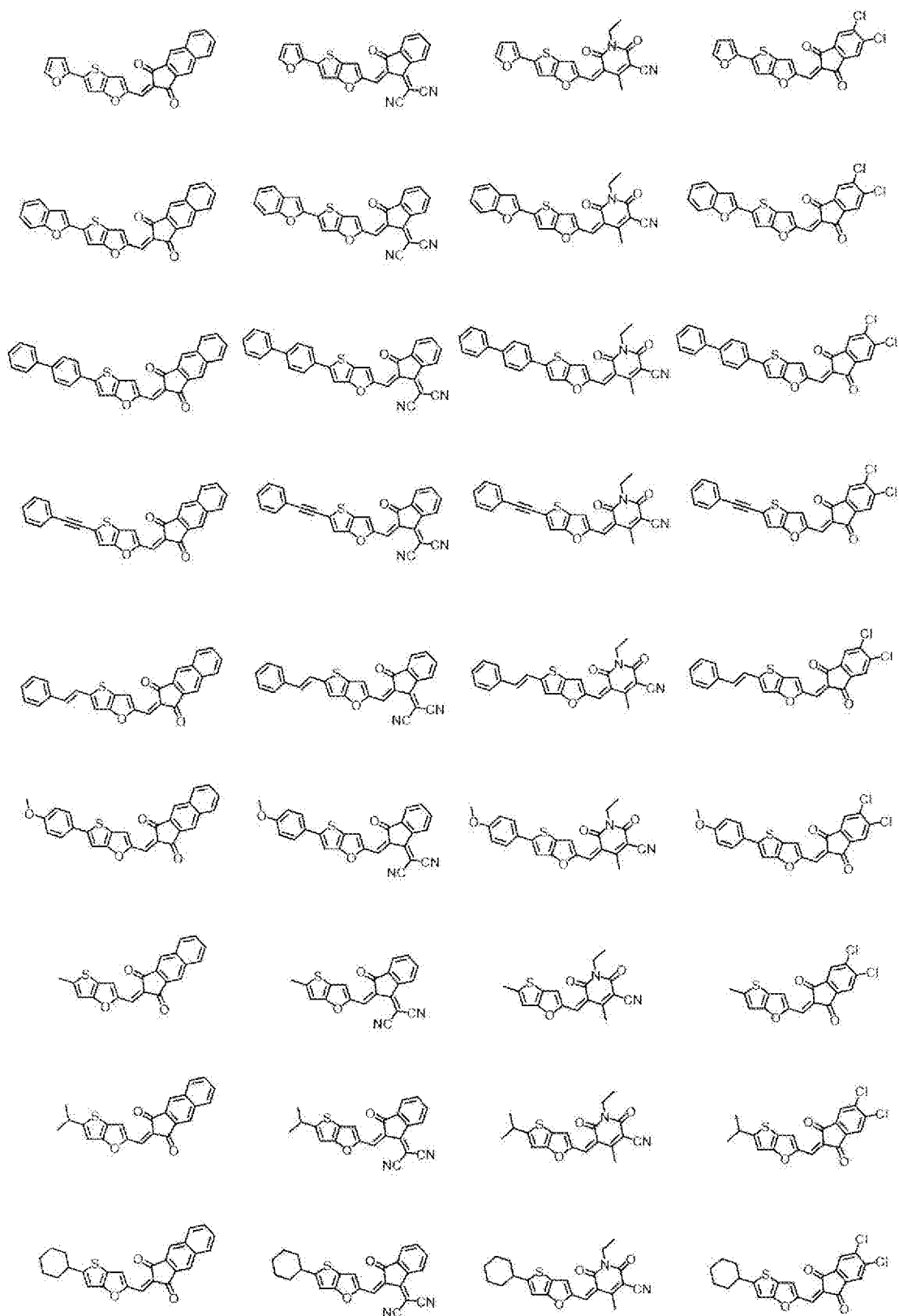
[0109]

[化44]



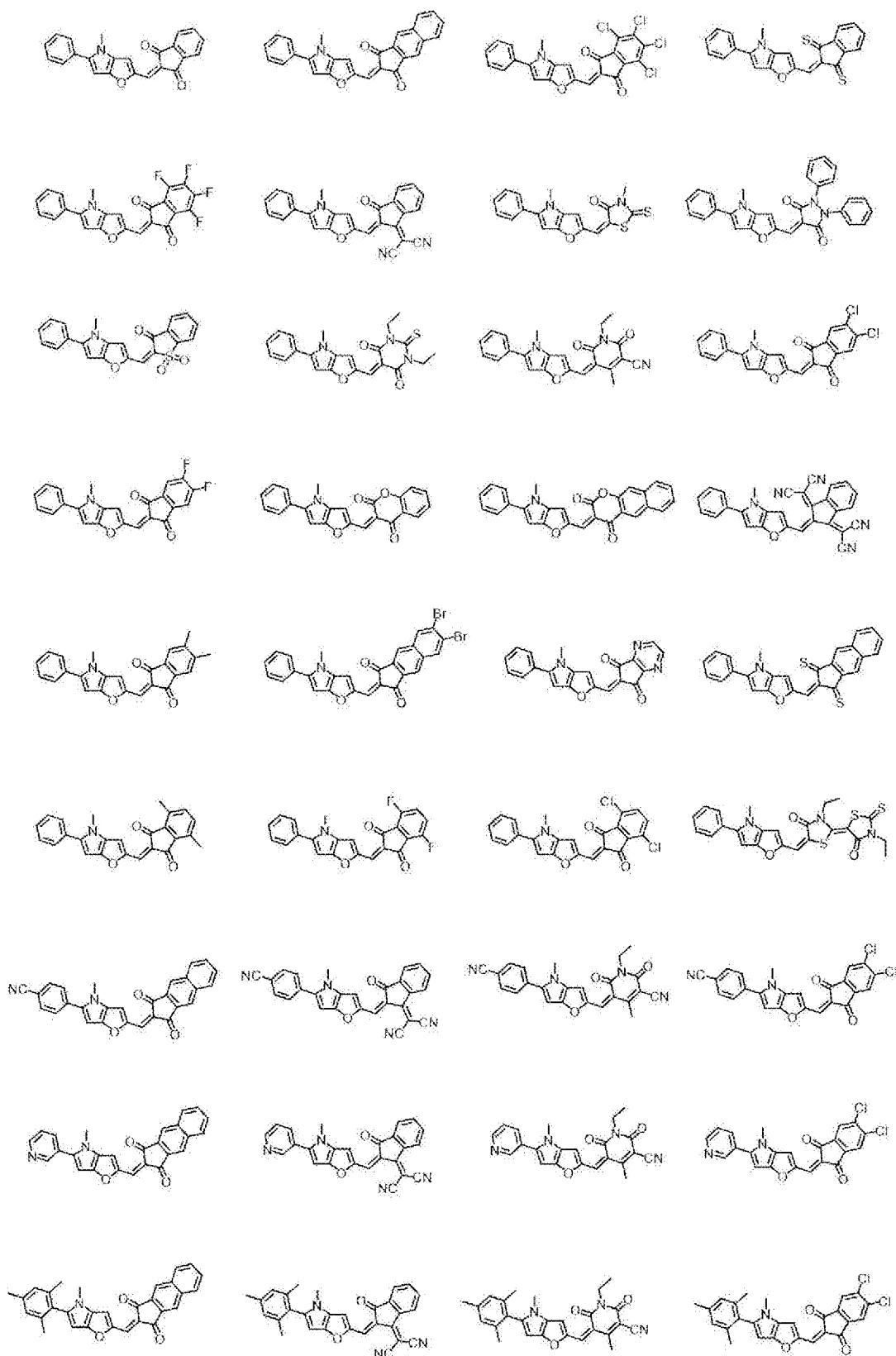
[0110]

[化45]



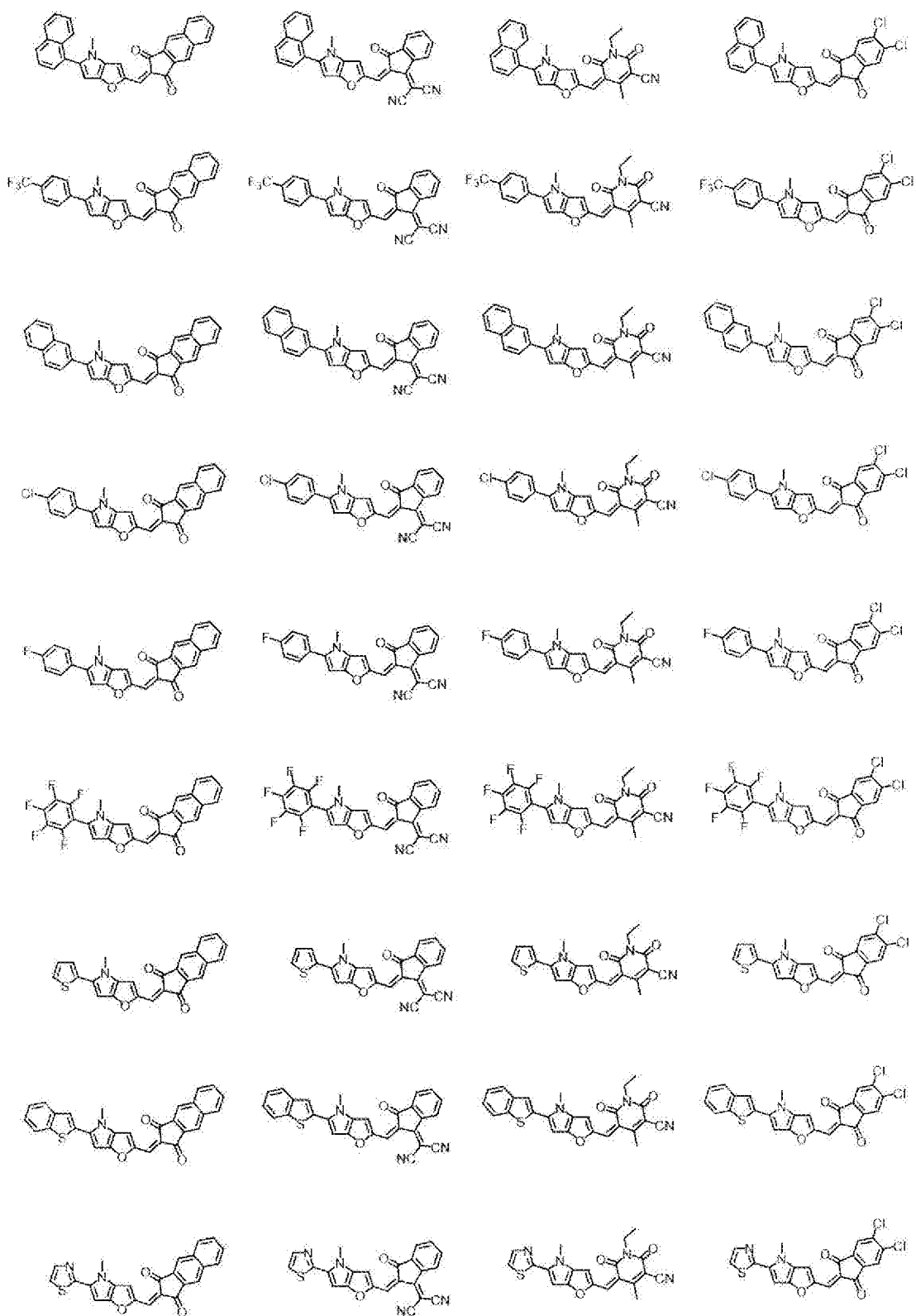
[0111]

[化46]



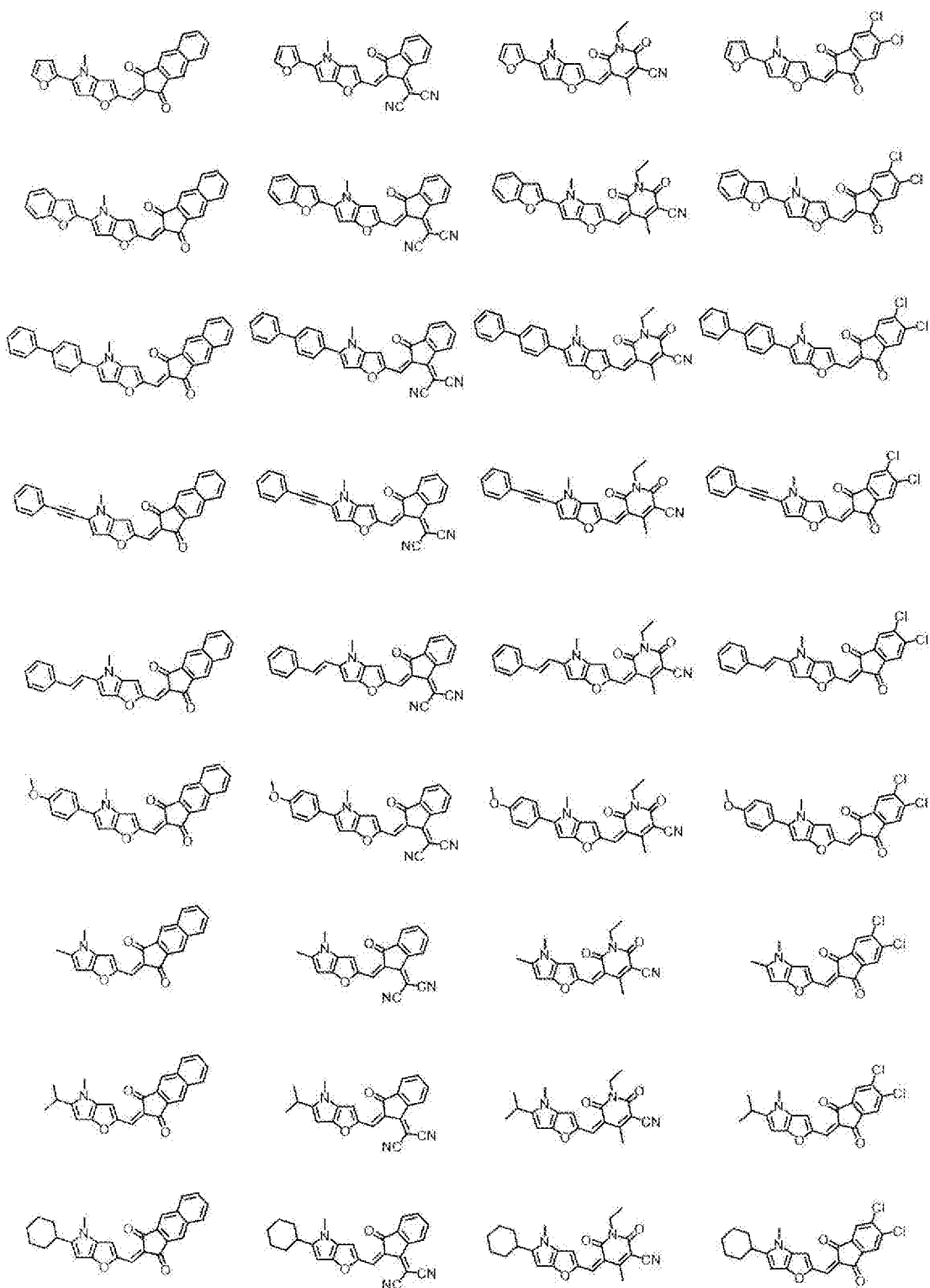
[0112]

[化47]



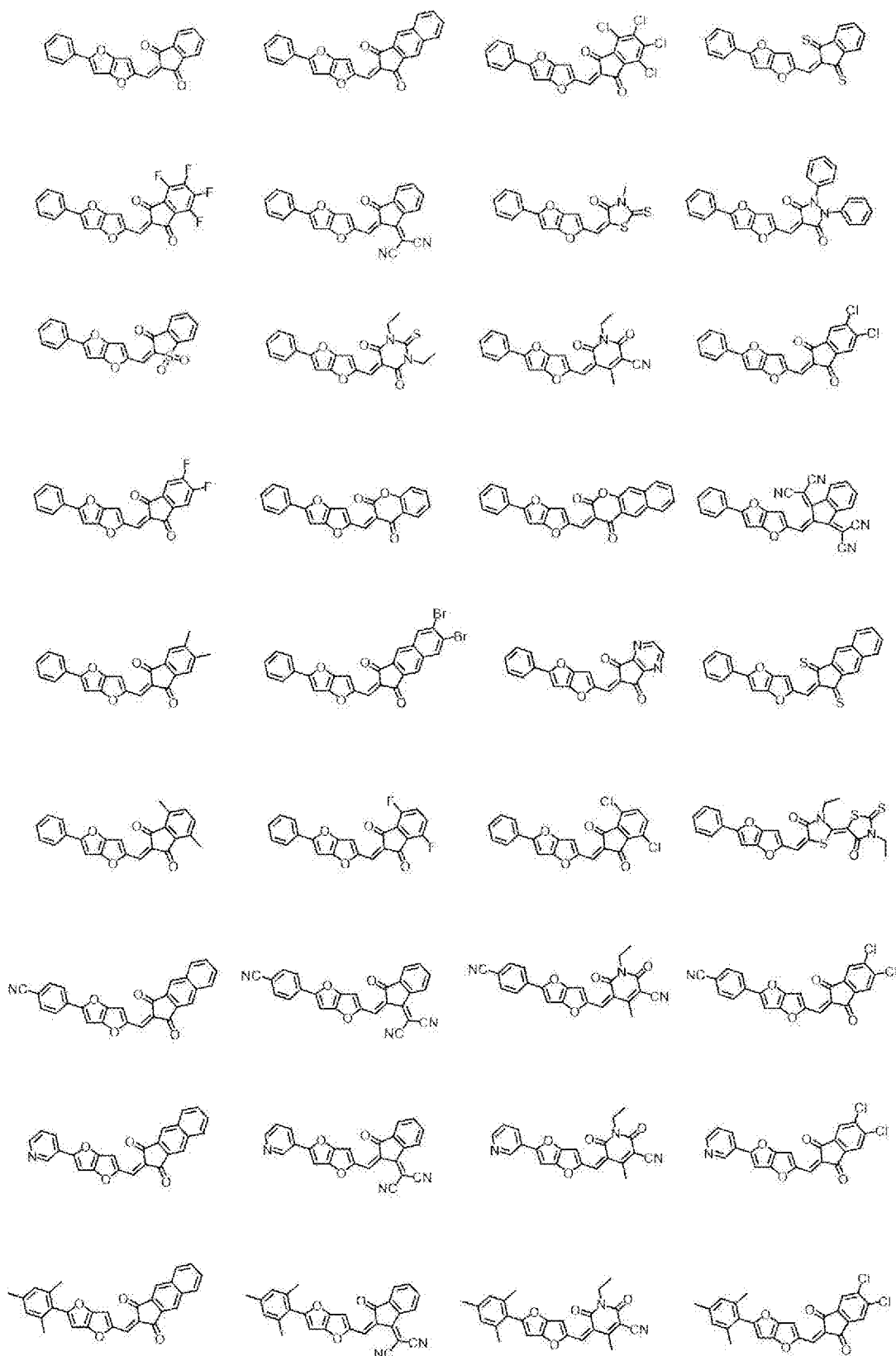
[0113]

[化48]



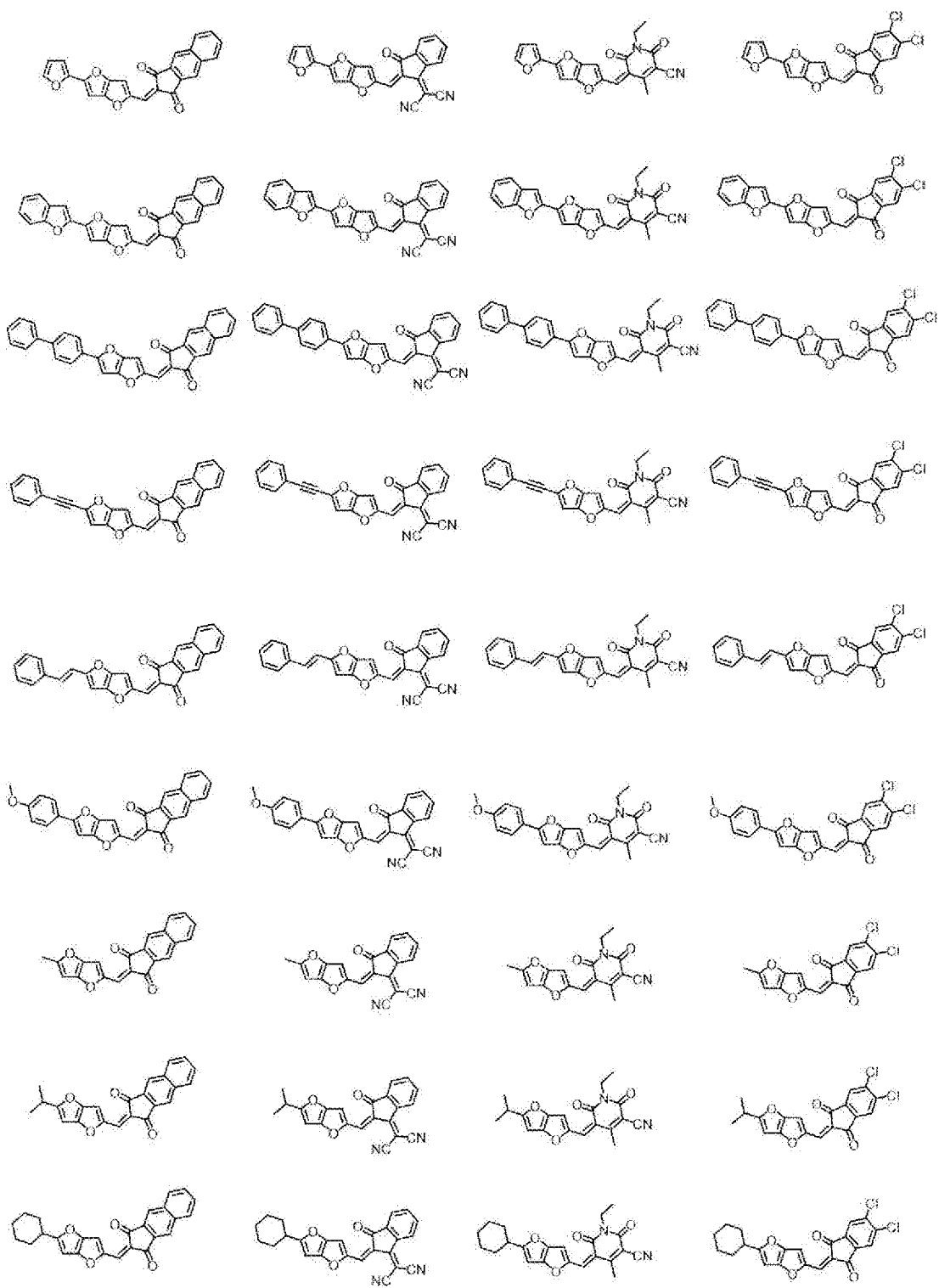
[0114]

[化49]



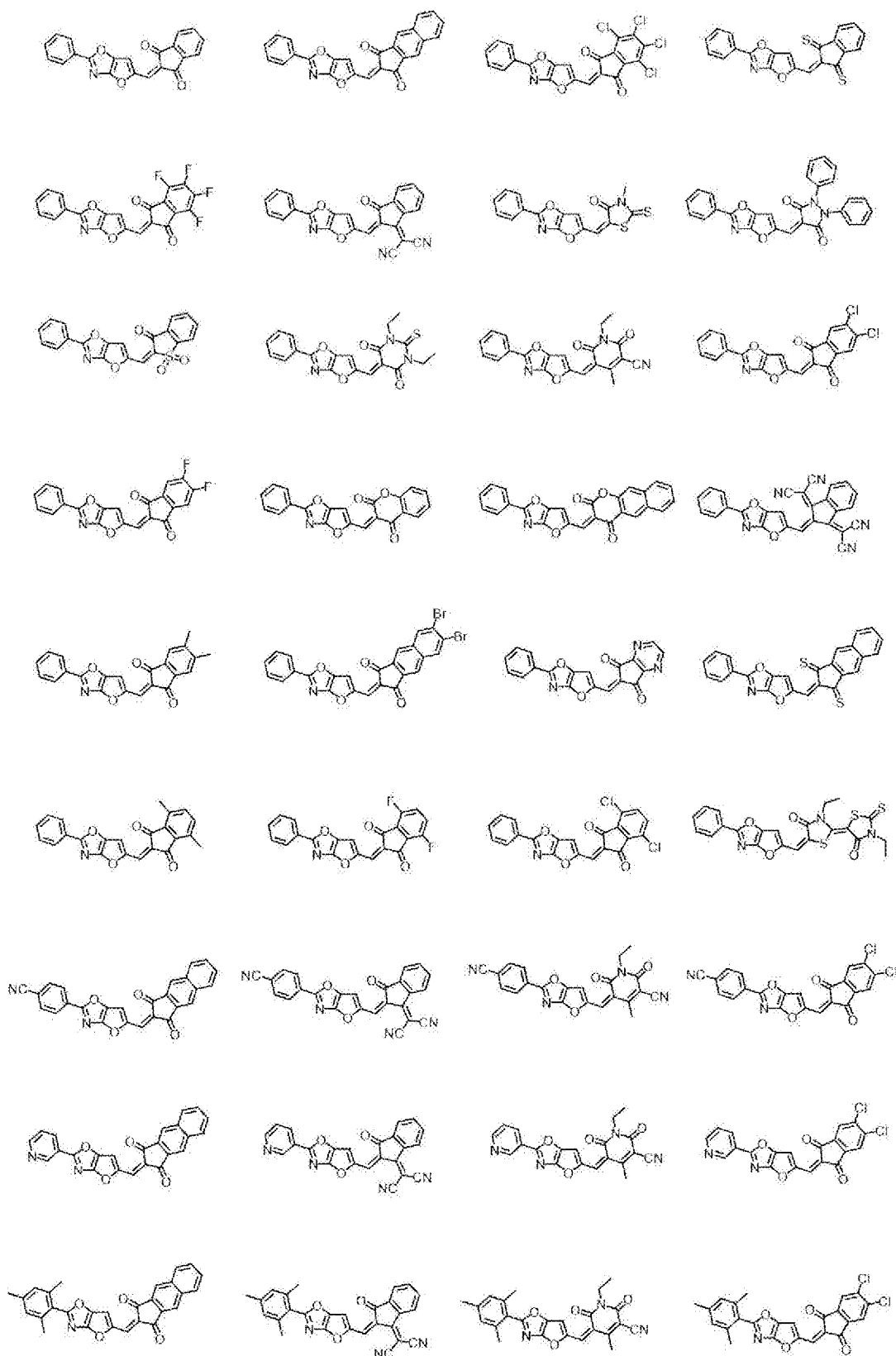
[0115]

[化51]



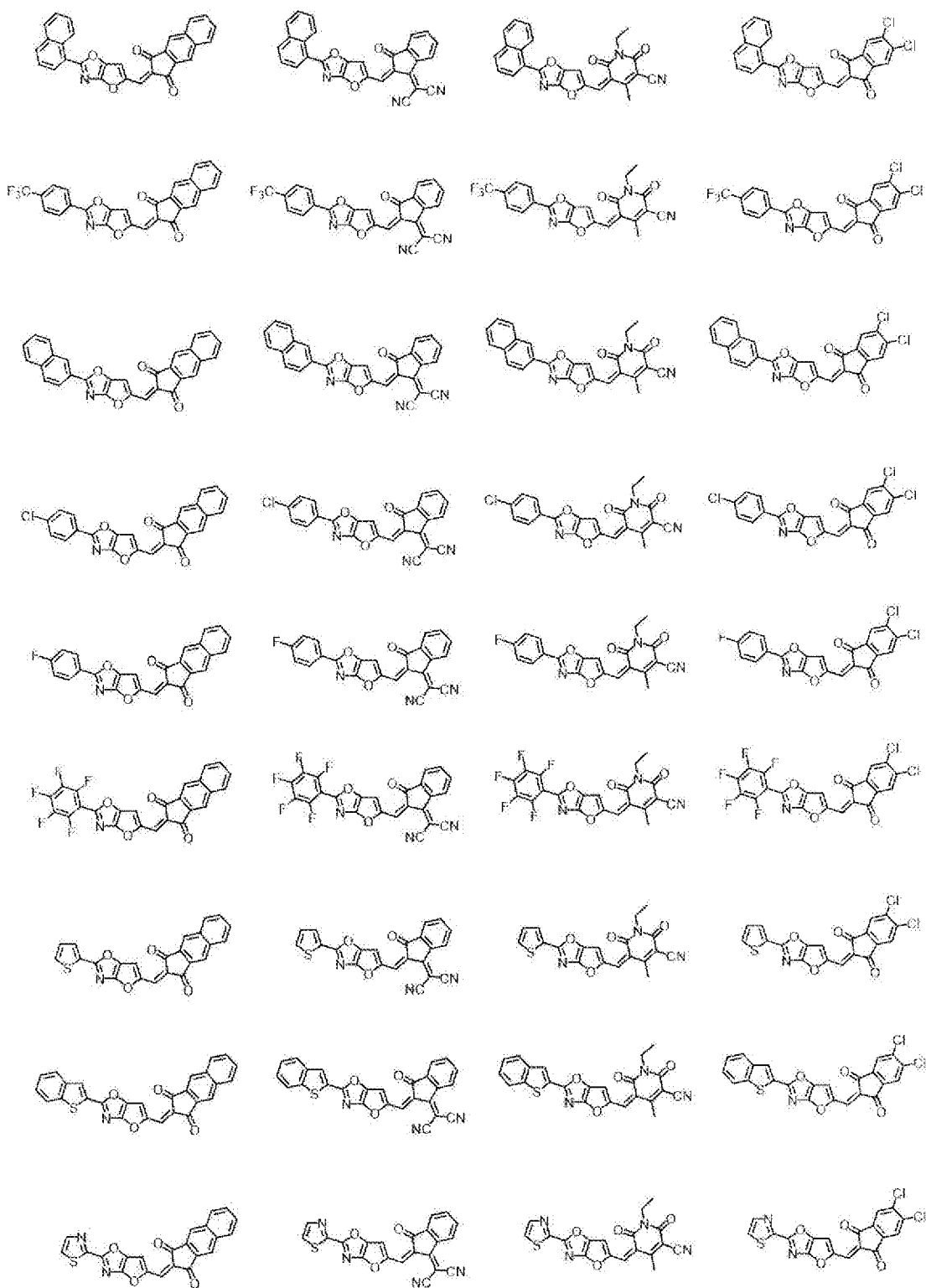
[0117]

[化52]



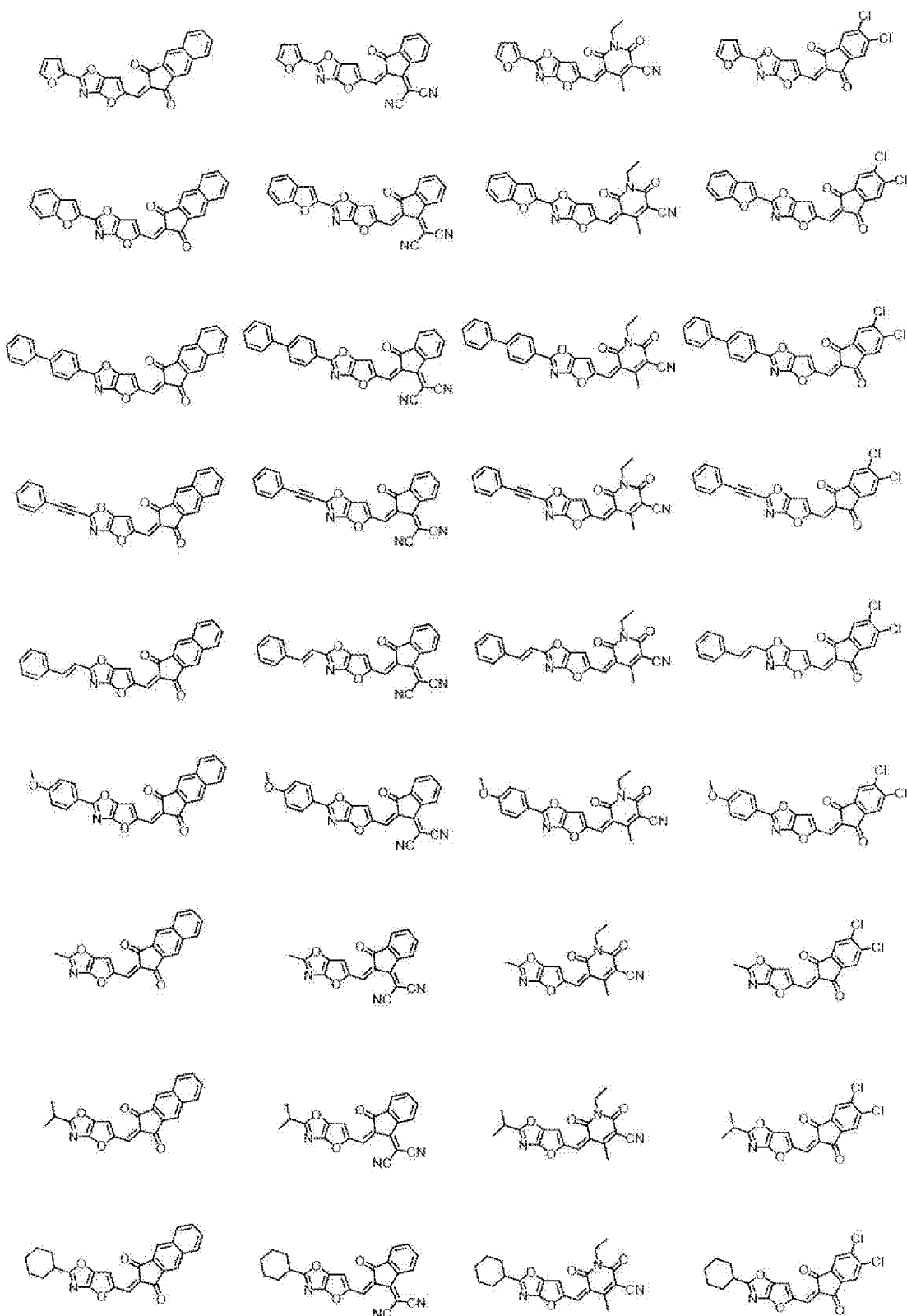
[0118]

[化53]



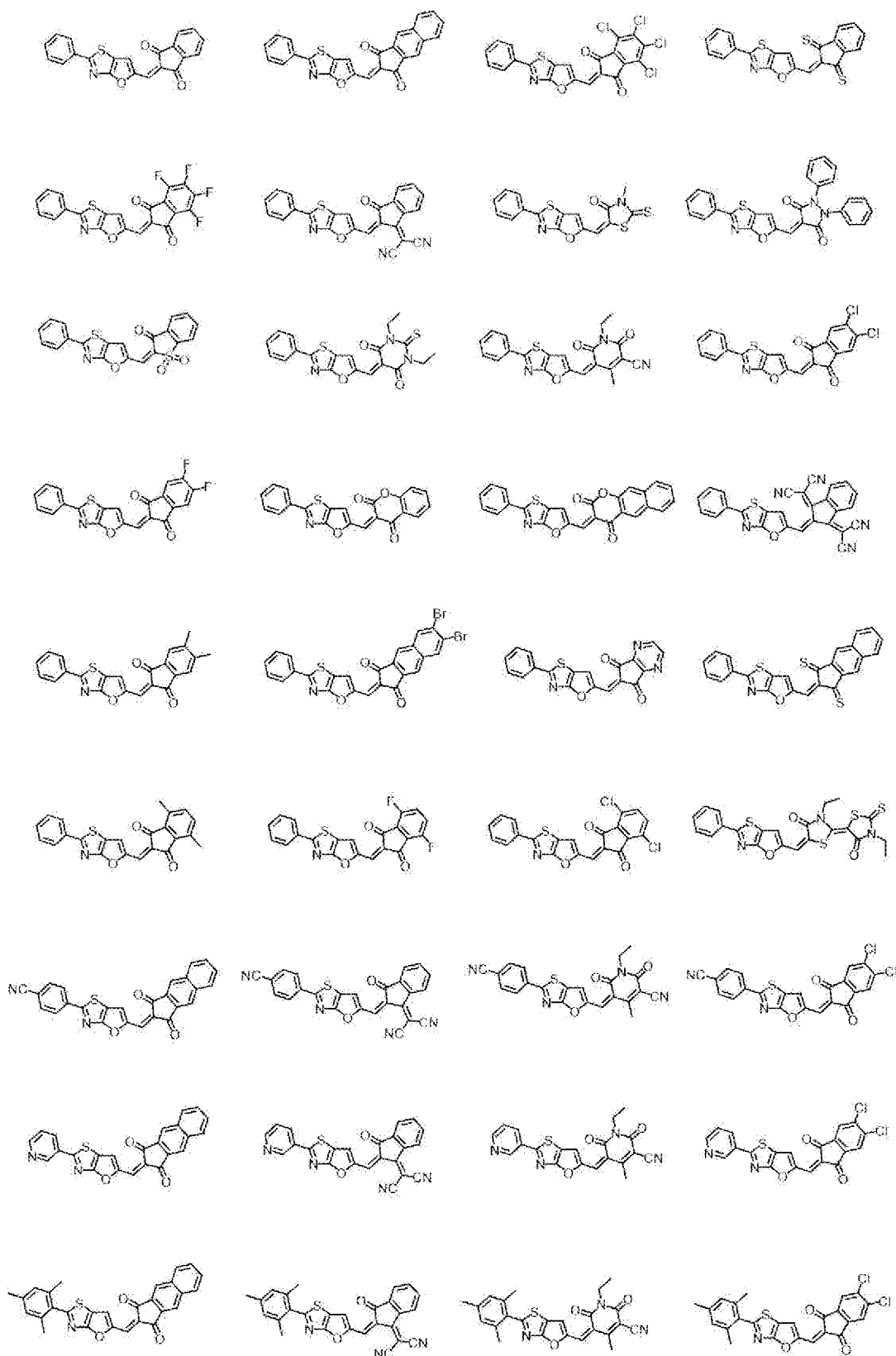
[0119]

[化54]



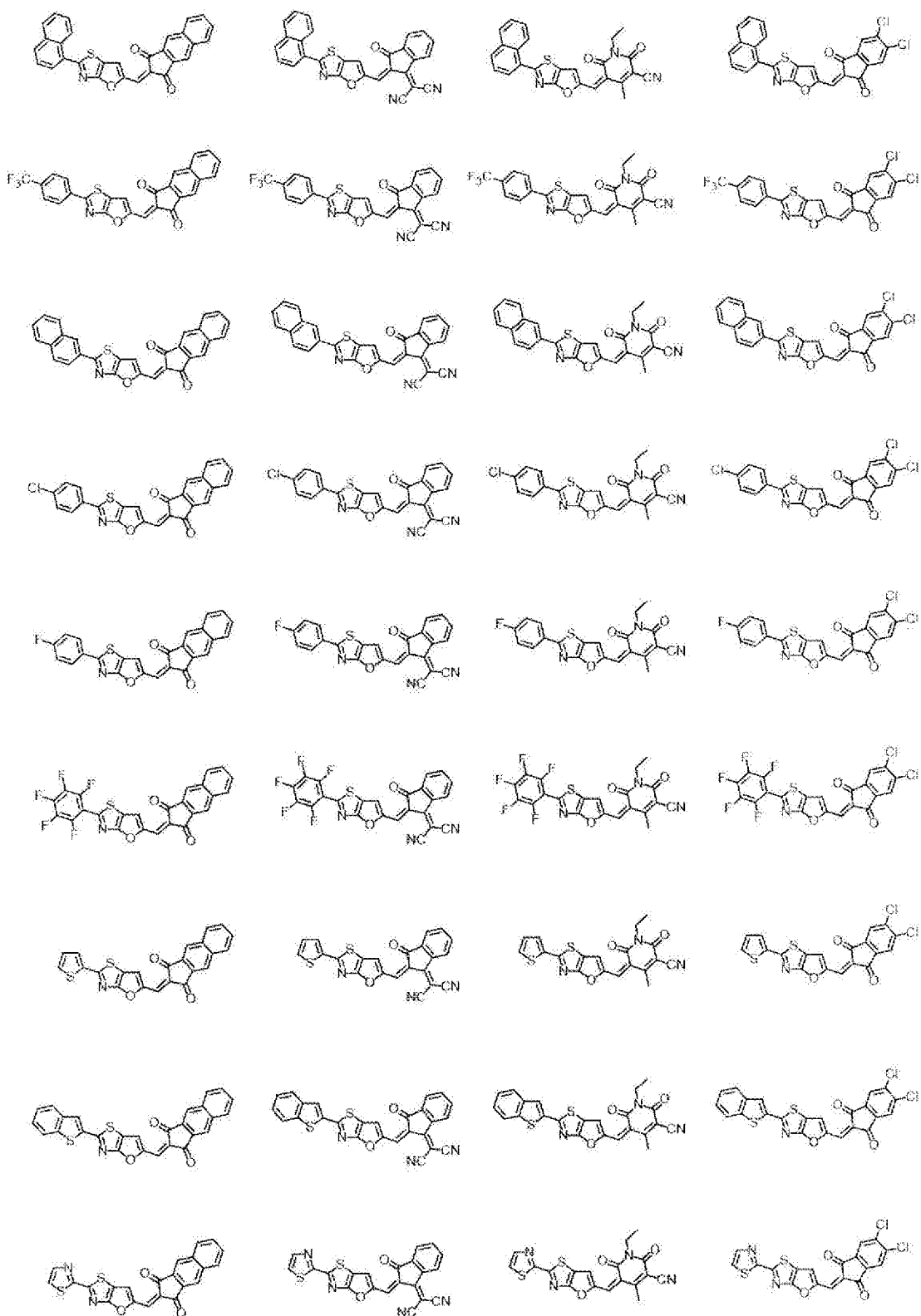
[0120]

[化55]



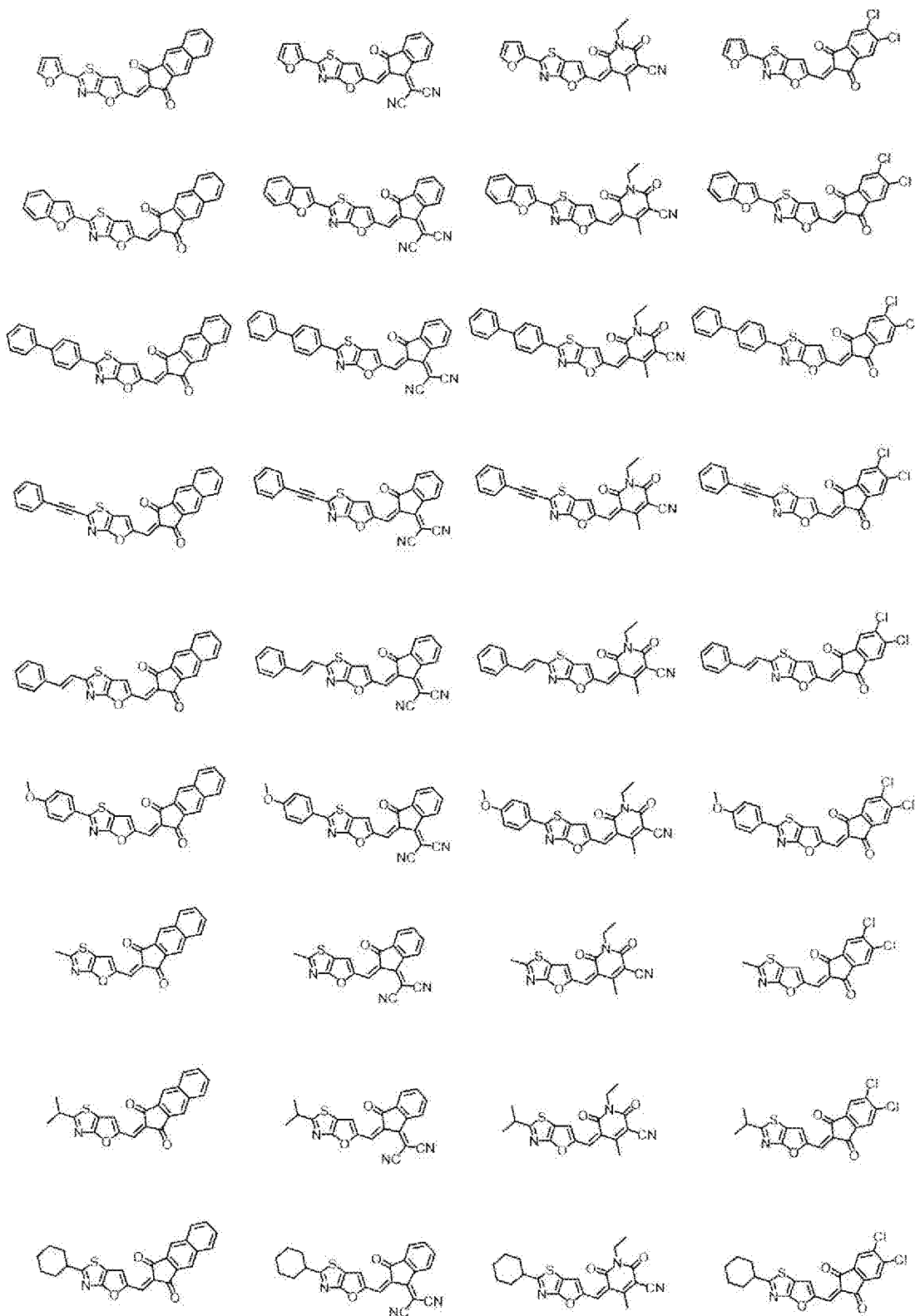
[0121]

[化56]



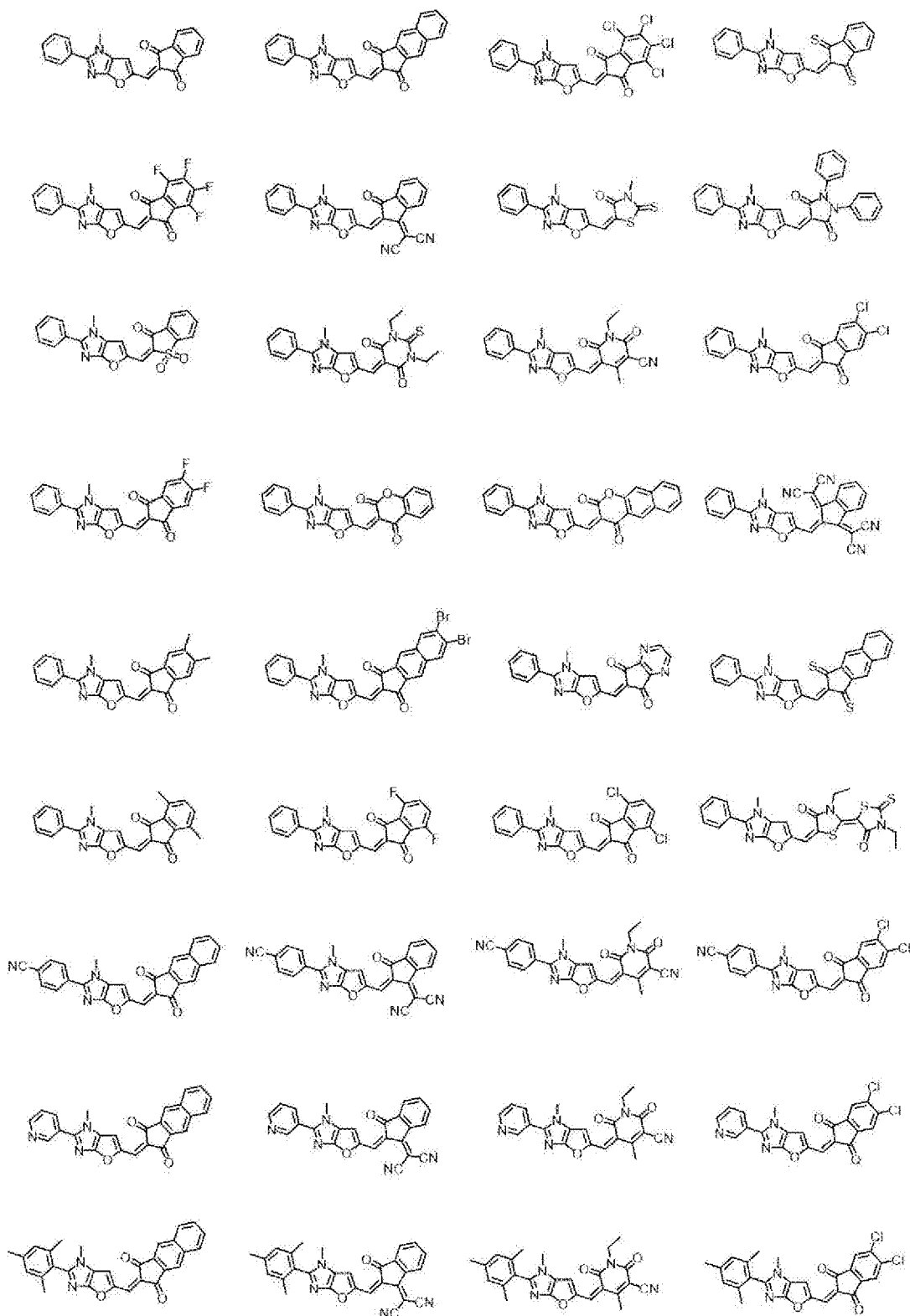
[0122]

[化57]



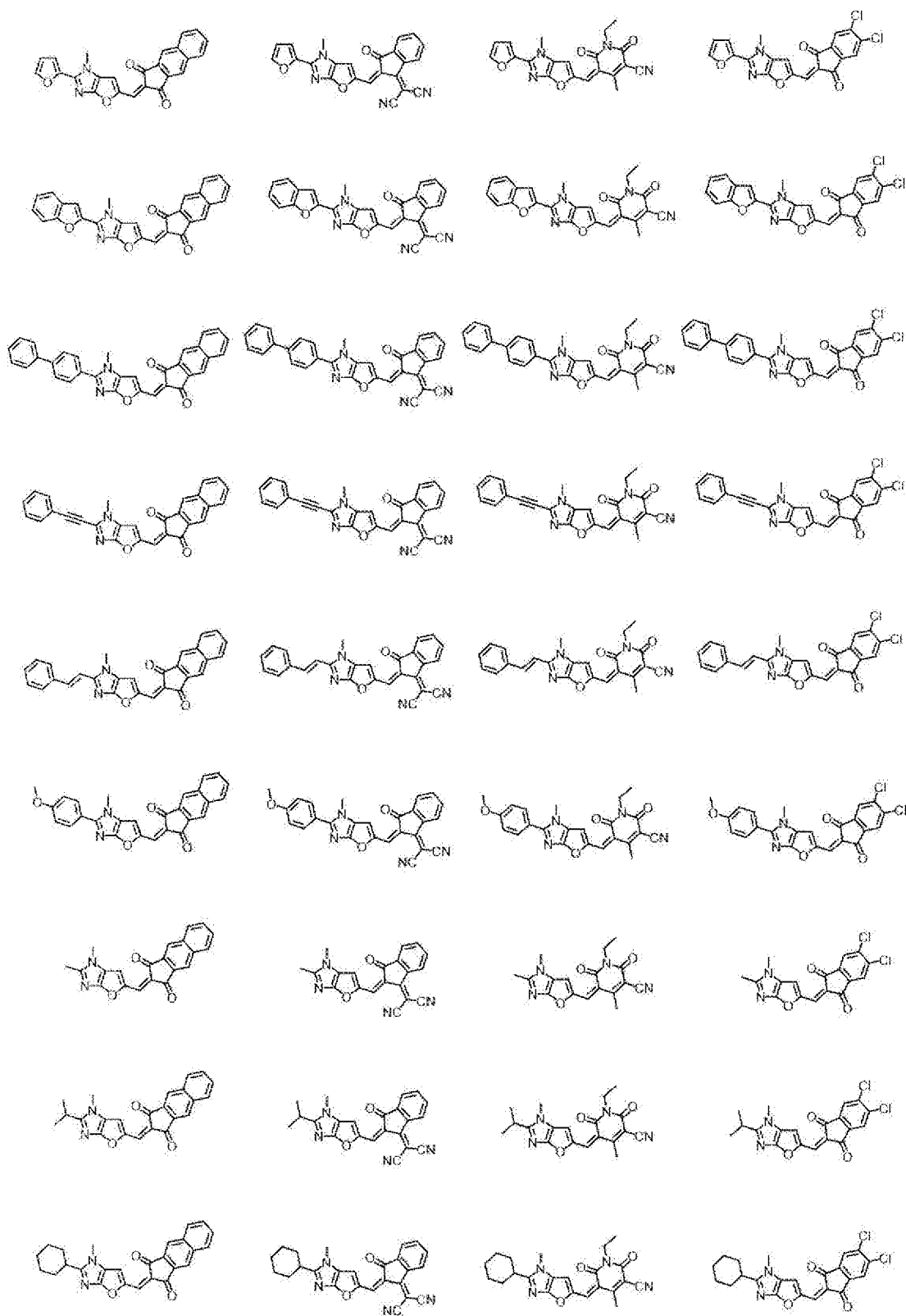
[0123]

[化58]



[0124]

[化60]



[0126] 特定化合物の分子量は特に制限されないが、300～900が好ましい。
分子量が900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。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らず、光電変換素子の耐熱性が向上する。

[0127] 特定化合物の極大吸収波長は、500～650 nmの範囲にあることが好ましく、540～620 nmの範囲にあることがより好ましい。

なお、上記極大吸収波長は、特定化合物の吸収スペクトルを吸光度が0.5～1になる程度の濃度に調整して溶液状態（溶剤：クロロホルム）で測定した値である。

[0128] 特定化合物の極大吸収波長における吸収係数は、50000 cm⁻¹以上が好ましく、75000 cm⁻¹以上がより好ましく、100000 cm⁻¹以上が更に好ましい。上記吸光係数の上限に特に制限はなく、例えば、300000 cm⁻¹以下である。

[0129] 特定化合物は、後述のp型半導体材料とのエネルギー準位のマッチングの点で、単独膜でのイオン化ポテンシャルが5.2～6.2 eVである化合物であることが好ましく、5.2～6.1 eVである化合物であることがより好ましく、5.4～6.0 eVである化合物であることが更に好ましい。

[0130] なお、光電変換膜中、特定化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0131] 光電変換膜は、上述の特定化合物以外に、更に、後述するn型半導体材料を含むか、又は、後述するn型半導体材料と後述するp型半導体材料とを含むのが好ましい。

光電変換膜が後述するn型半導体材料を含む場合、光電変換素子の応答性の点から、光電変換膜全体における、特定化合物とn型半導体材料との合計の含有量に対する特定化合物の含有量（＝特定化合物の単層換算での膜厚の合計／（特定化合物の単層換算での膜厚の合計＋n型半導体材料の単層換算での膜厚）×100）は、20～80体積%が好ましく、40～80体積%がより好ましい。

また、光電変換膜が、後述するn型半導体材料と後述するp型半導体材料とを含む場合、光電変換素子の応答性の点から、光電変換膜全体における、

特定化合物の含有量（＝特定化合物の単層換算での膜厚の合計／（特定化合物の単層換算での膜厚の合計＋n型半導体材料の単層換算での膜厚＋p型半導体材料の単層換算での膜厚）×100）は、15～75体積％が好ましく、25～75体積％がより好ましい。

[0132] なお、光電変換膜は、実質的に、特定化合物とn型半導体材料から構成されるか、又は、実質的に、特定化合物とn型半導体材料とp型半導体材料とから構成されることが好ましい。なお、「実質的」とは、光電変換膜が特定化合物とn型半導体材料から構成される場合においては、光電変換膜全質量に対して、特定化合物及びn型半導体材料の合計含有量が95質量％以上であることを意図し、光電変換膜が特定化合物とn型半導体材料とp型半導体材料とから構成される場合においては、光電変換膜全質量に対して、特定化合物とn型半導体材料とp型半導体材料との合計含有量が95質量％以上であることを意図する。

[0133] <n型半導体材料>

光電変換膜は、特定化合物以外の他の成分として、n型半導体材料を含むことが好ましい。n型半導体材料は、アクセプター性有機半導体材料（化合物）であり、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、n型半導体材料は、特定化合物よりも電子輸送性に優れる有機化合物をいう。また、n型半導体材料は、特定化合物に対して電子親和力が大きいことが好ましい。

本明細書において、化合物の電子輸送性（電子キャリア移動度）は、例えば、Time-of-Flight法（飛程時間法、TOF法）、又は電界効果トランジスタ素子を用いて評価できる。

n型半導体材料の電子キャリア移動度は、 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることが好ましく、 $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることがより好ましく、 $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることが更に好ましい。上記電子キャリア移動度の上限は特に制限されないが、光照射していない状態で微量の電流が流れることを抑制する点から、例えば、 $10 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以下が好ましい。

本明細書において、電子親和力の値として Gaussian '09 (Gaussian社製ソフトウェア) を用いて B3LYP/6-31G(d) の計算により求められる LUMO の値の反数の値 (マイナス 1 を掛けた値) を用いる。

n 型半導体材料の電子親和力は、3.0～5.0 eV が好ましい。

[0134] n 型半導体材料は、例えば、フラレーン及びその誘導体からなる群より選択されるフラレーン類、縮合芳香族炭素環化合物 (例えば、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、及びフルオランテン誘導体) ; 窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子の少なくとも 1 つを有する 5～7 員環のヘテロ環化合物 (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、及びチアゾール等) ; 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; 1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸無水物; 1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸無水物イミド誘導体、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、及びこれらの誘導体; トリアゾール化合物; ジスチリルアリーレン誘導体; 含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体; シロール化合物; 並びに、特開 2006-100767 号公報の段落 [0056] ~ [0057] に記載の化合物が挙げられる。

[0135] なかでも、n 型半導体材料は、フラレーン及びその誘導体からなる群より選択されるフラレーン類を含むことが好ましい。

フラレーンは、例えば、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、及びミックスドフラレーンが挙げられる。

フラーレン誘導体は、例えば、上記フラーレンに置換基が付加した化合物が挙げられる。置換基は、アルキル基、アリール基、又は複素環基が好ましい。フラーレン誘導体は、特開2007-123707号公報に記載の化合物が好ましい。

n型半導体材料がフラーレン類を含む場合、光電変換膜中におけるn型半導体材料の合計の含有量に対するフラーレン類の含有量（＝（フラーレン類の単層換算での膜厚／全n型半導体材料の単層換算での膜厚）×100）は、15～100体積％が好ましく、35～100体積％がより好ましい。

[0136] 上段までに記載したn型半導体材料に代えて、又は、上段までに記載したn型半導体材料とともに、n型半導体材料として有機色素を使用してもよい。

n型半導体材料として有機色素を使用することで、光電変換素子の吸収波長（極大吸収波長）を、任意の波長域にコントロールしやすい。

上記有機色素は、例えば、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素（ゼロメチンメロシアニン（シンプルメロシアニン）を含む）、ロダシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素、クマリン色素、アリーリデン色素、アントラキノン色素、トリフェニルメタン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、メタロセン色素、フルオレノン色素、フルギド色素、ペリレン色素、フェナジン色素、フェノチアジン色素、キノン色素、ジフェニルメタン色素、ポリエン色素、アクリジン色素、アクリジノン色素、ジフェニルアミン色素、キノフタロン色素、フェノキサジン色素、フタロペリレン色素、ジオキサン色素、ポルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、サブフタロシアニン色素、金属錯体色素、特開2014-082483号公報の段落[0083]～[0089]に記載の化合物、特開2009-167348号公報の段落[0029]～[0033]に記載の化合物、特開2012-077064号公報の段落[0197]～[0227]に記載の化合物、WO2018-105269号公報の

段落 [0035] ~ [0038] に記載の化合物、WO2018-186389号公報の段落 [0041] ~ [0043] に記載の化合物、WO2018-186397号公報の段落 [0059] ~ [0062] に記載の化合物、WO2019-009249号公報の段落 [0078] ~ [0083] に記載の化合物、WO2019-049946号公報の段落 [0054] ~ [0056] に記載の化合物、WO2019-054327号公報の段落 [0059] ~ [0063] に記載の化合物、及びWO2019-098161号公報の段落 [0086] ~ [0087] に記載の化合物が挙げられる。

n型半導体材料が有機色素を含む場合、光電変換膜中におけるn型半導体材料の合計の含有量に対する上記有機色素の含有量（＝（有機色素の単層換算での膜厚／全n型半導体材料の単層換算での膜厚）×100）は、15～100体積％が好ましく、35～100体積％がより好ましい。

[0137] n型半導体材料の分子量は、200～1200が好ましく、200～1000がより好ましい。

[0138] 光電変換膜は、特定化合物とn型半導体材料とが混合された状態で形成されるバルクヘテロ構造を有することが好ましい。バルクヘテロ構造は、光電変換膜内で、特定化合物とn型半導体材料とが混合、分散している層である。バルクヘテロ構造を有する光電変換膜は、湿式法及び乾式法のいずれでも形成できる。なお、バルクヘテロ構造については、特開2005-303266号公報の段落 [0013] ~ [0014] 等において詳細に説明されている。

[0139] 光電変換膜におけるn型半導体材料の含有量（＝（n型半導体材料の単層換算での膜厚／光電変換膜全体の膜厚）×100）は5～70体積％が好ましく、10～60体積％がより好ましく、15～60体積％が更に好ましい。

[0140] なお、光電変換膜中に含まれるn型半導体材料は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0141] <p型半導体材料>

光電変換膜は、特定化合物以外の他の成分として、特定化合物及びn型半導体材料に加えて、更にp型半導体材料を含むことも好ましい。なお、特定化合物をp型半導体材料として使用する場合は、上記p型半導体材料は、特定化合物以外のp型半導体材料を意図する。

p型半導体材料とは、ドナー性有機半導体材料（化合物）であり、電子を供与しやすい性質がある有機化合物をいう。

更に詳しくは、p型半導体材料とは、特定化合物よりも正孔輸送性に優れる有機化合物をいう。

本明細書において、化合物の正孔輸送性（正孔キャリア移動度）は、例えば、Time-of-Flight法（飛程時間法、TOF法）、又は、電界効果トランジスタ素子を用いて評価できる。

p型半導体材料の正孔キャリア移動度は、 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることが好ましく、 $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることがより好ましく、 $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることが更に好ましい。上記正孔キャリア移動度の上限は特に制限されないが、光照射していない状態で微量の電流が流れることを抑制する点から、例えば、 $10 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以下が好ましい。

また、p型半導体材料は、特定化合物に対してイオン化ポテンシャルが小さいことも好ましい。

[0142] 光電変換膜がp型半導体材料を含む場合、特定化合物と、p型半導体材料と、上述のn型半導体材料とが混合された状態で形成されるバルクヘテロ構造を有することが好ましい。

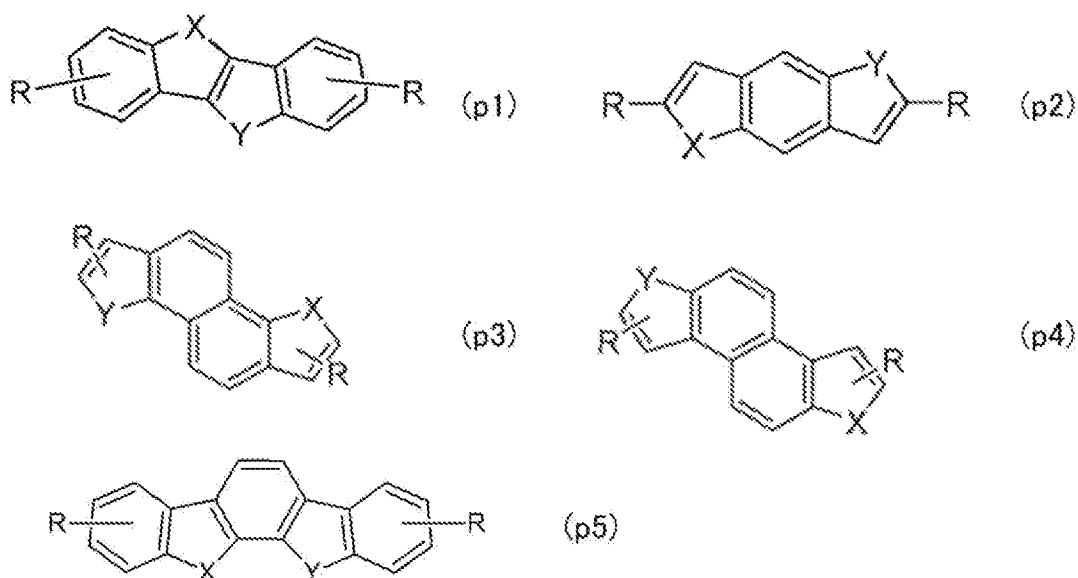
[0143] p型半導体材料としては、例えば、トリアリールアミン化合物（例えば、N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン（TPD）、4, 4'-ビス[N-(ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル（ α -NPD）、特開2011-228614号公報の段落[0128]～[0148]に記載の化合物、特開2011-176259号公報の段落[0052]～[0063]に記載の化合物、特開2011-225544号公報の段落[0119]～[0158]に記載の化合物

、特開2015-153910号公報の段落[0044]～[0051]に記載の化合物、及び特開2012-094660号公報の段落[0086]～[0090]に記載の化合物等)、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、ポリシラン化合物、チオフェン化合物(例えば、チエノチオフェン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、ベンゾジチオフェン誘導体、ジチエノチオフェン誘導体、[1]ベンゾチエノ[3, 2-b]チオフェン(BTB T)誘導体、チエノ[3, 2-f: 4, 5-f']ビス[1]ベンゾチオフェン(TBB T)誘導体、特開2018-014474号の段落[0031]～[0036]に記載の化合物、WO2016-194630号の段落[0043]～[0045]に記載の化合物、WO2017-159684号の段落[0025]～[0037]、[0099]～[0109]に記載の化合物、特開2017-076766号公報の段落[0029]～[0034]に記載の化合物、WO2018-207722の段落[0015]～[0025]に記載の化合物、特開2019-054228の段落[0045]～[0053]に記載の化合物、WO2019-058995の段落[0045]～[0055]に記載の化合物、WO2019-081416の段落[0063]～[0089]に記載の化合物、特開2019-080052の段落[0033]～[0036]に記載の化合物、WO2019-054125の段落[0044]～[0054]に記載の化合物、WO2019-093188の段落[0041]～[0046]に記載の化合物、等)、シアニン化合物、オキソノール化合物、ポリアミン化合物、インドール化合物、ピロール化合物、ピラゾール化合物、ポリアリーレン化合物、縮合芳香族炭素環化合物(例えば、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ペンタセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、及びフルオランテン誘導体)、ポルフィリン化合物、フタロシアニン化合物、トリアゾール化合物、オキサジアゾール化合物、イミダゾール化合物、ポリアリーールアルカン化合物、ピラズロン化合物、アミノ置換カルコン化合物、オキサゾール化合物、フルオレノン化合物

物、シラザン化合物、並びに、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体が挙げられる。

[0144] また、p型半導体材料は、式(p1)で表される化合物、式(p2)で表される化合物、式(p3)で表される化合物、式(p4)で表される化合物、又は式(p5)で表される化合物も好ましい。

[0145] [化61]



[0146] 式(p1)～(p5)中、二つ存在するRは、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表す。なお、Rで表される置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルチオ基、(ヘテロ)アリールチオ基、アルキルアミノ基、(ヘテロ)アリールアミノ基、及び(ヘテロ)アリール基等が挙げられる。これらの基は可能な場合、更に置換基を有していてもよい。例えば、(ヘテロ)アリール基は、更に置換基を有してもよいアリールアリール基(つまりビアリール基。この基を構成するアリール基の少なくとも一方がヘテロアリール基でもよい)になっていてもよい。

また、Rで表される置換基としては、WO2019/081416号の式(IX)におけるRで表される基も好ましい。

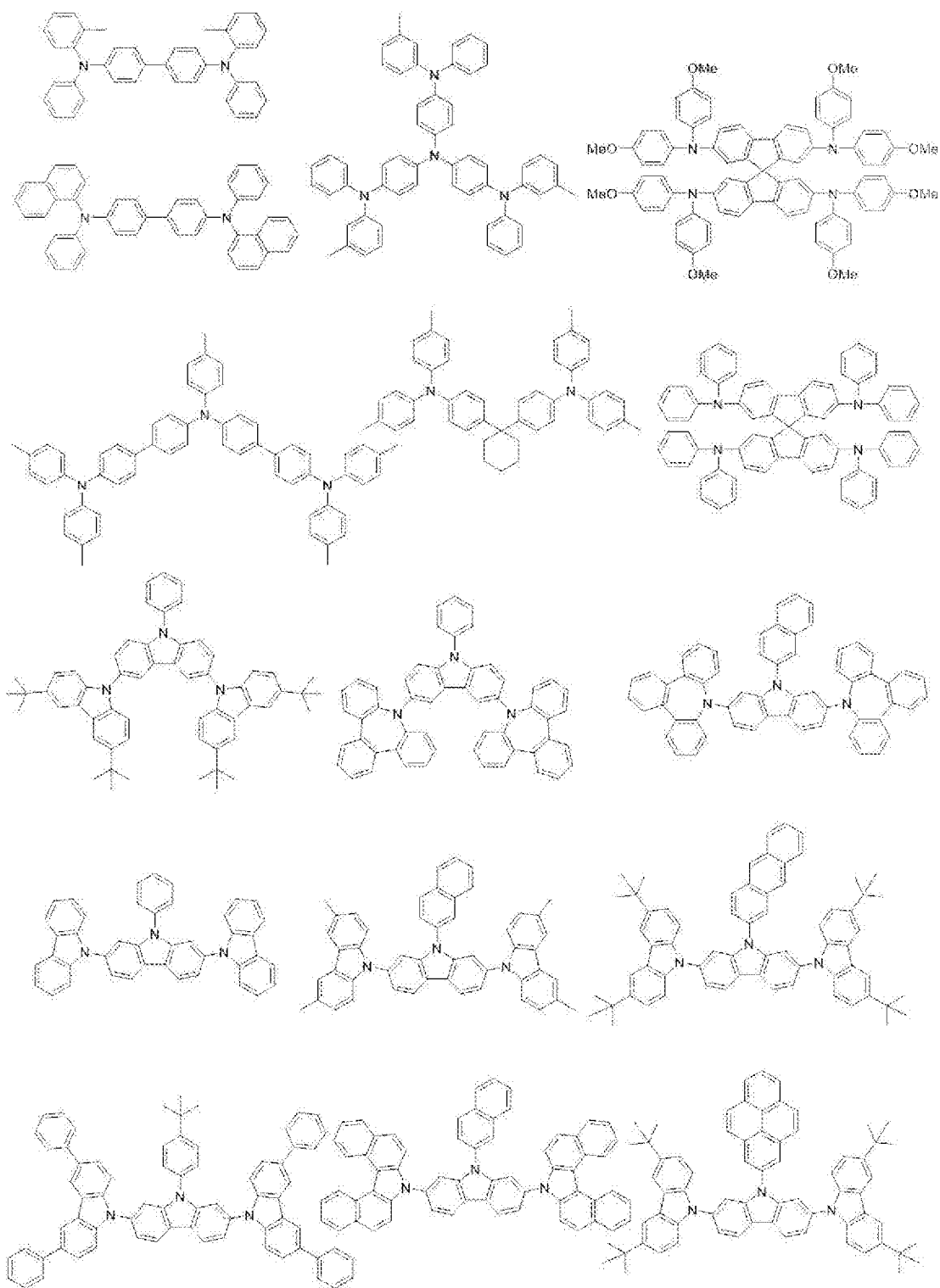
X及びYは、それぞれ独立に、 $-CR^2_2-$ 、硫黄原子、酸素原子、 $-NR^2_2-$ 、又は $-SiR^2_2-$ を表す。

R^2 は、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基（好ましくはメチル基又はトリフルオロメチル基）、置換基を有してもよいアリール基、又は置換基を有してもよいヘテロアリール基を表す2以上存在する R^2 は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0147] 以下に、p型半導体材料として使用し得る化合物を例示する。

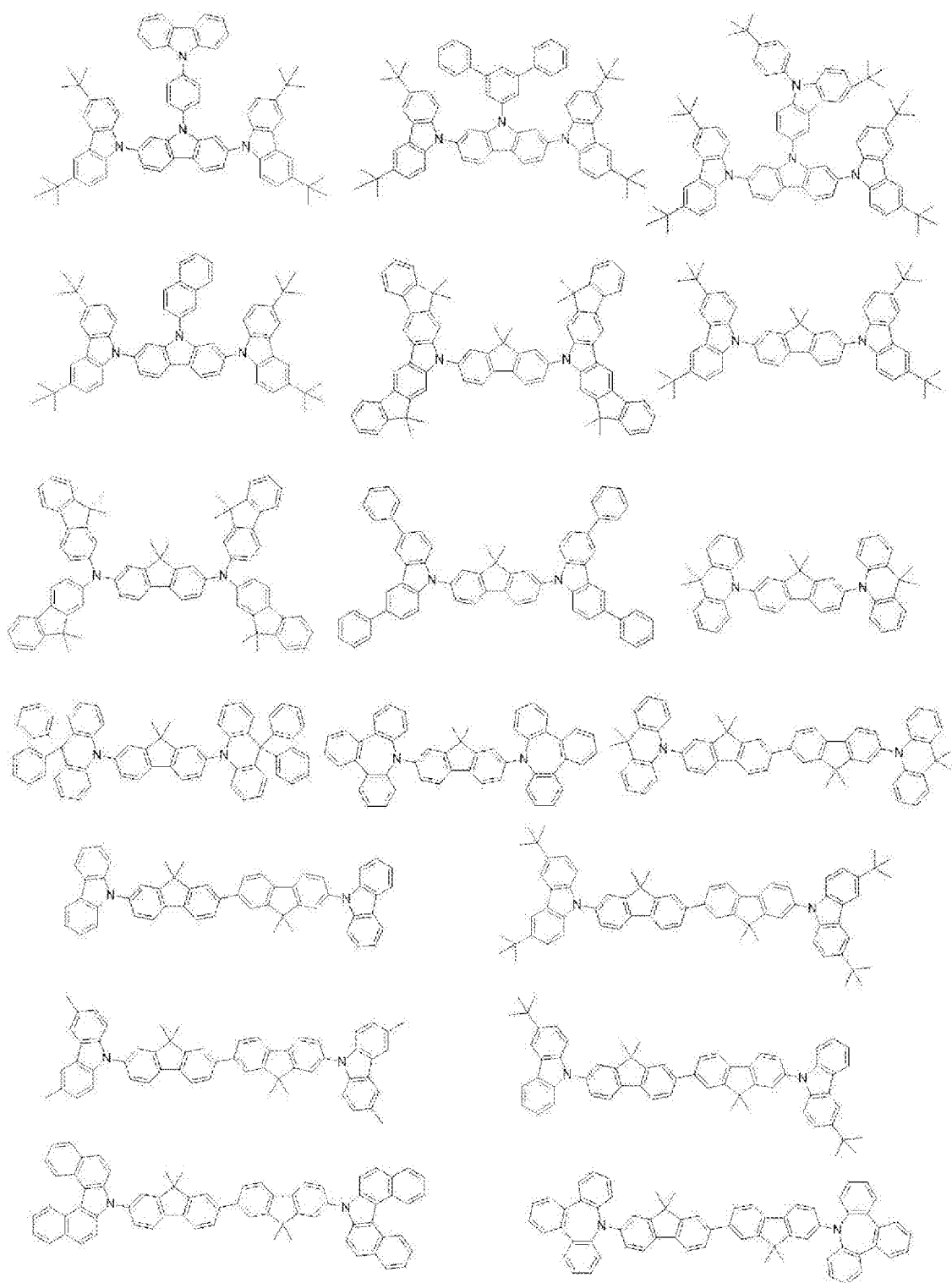
[0148]

[化62]



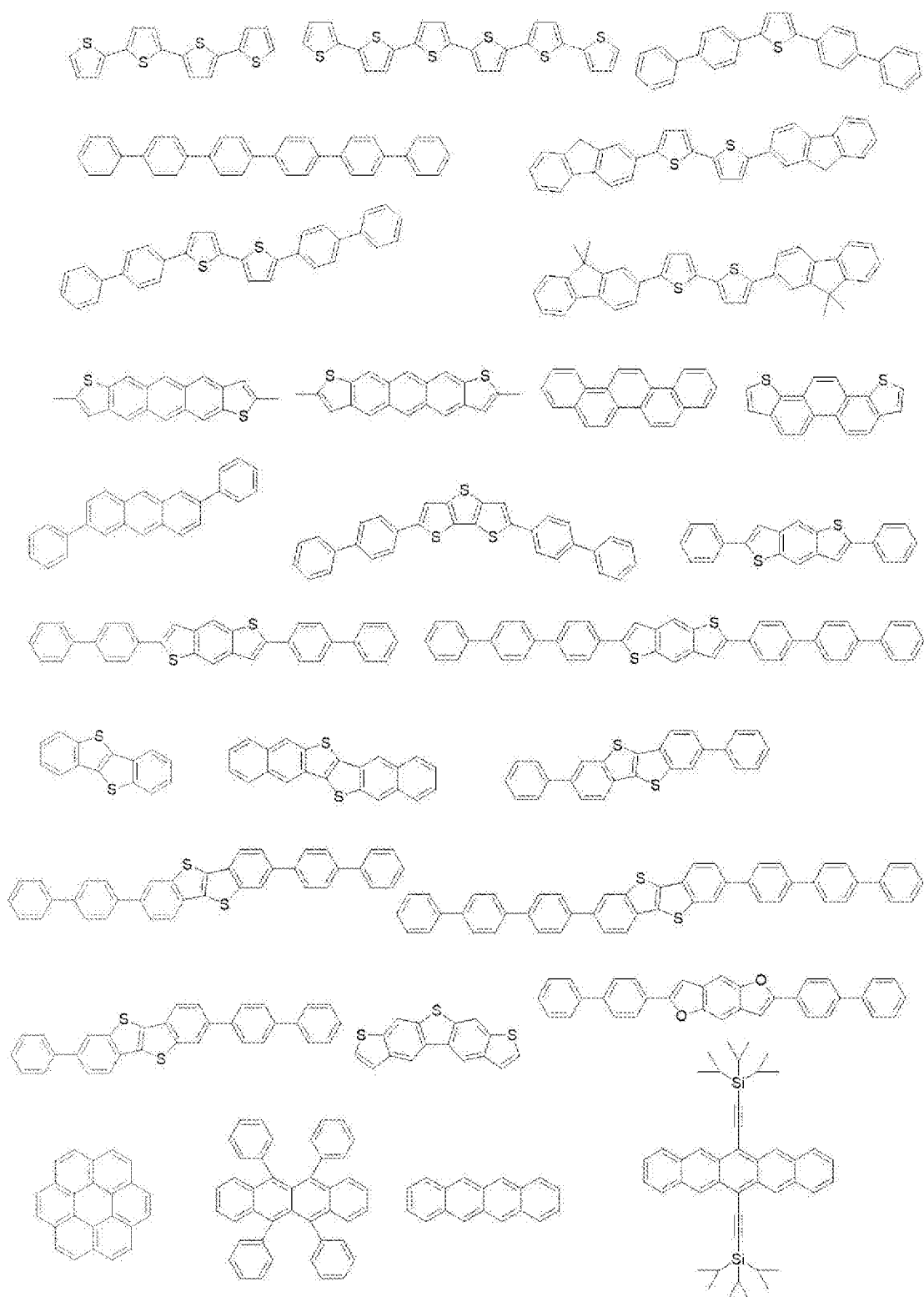
[0149]

[化63]



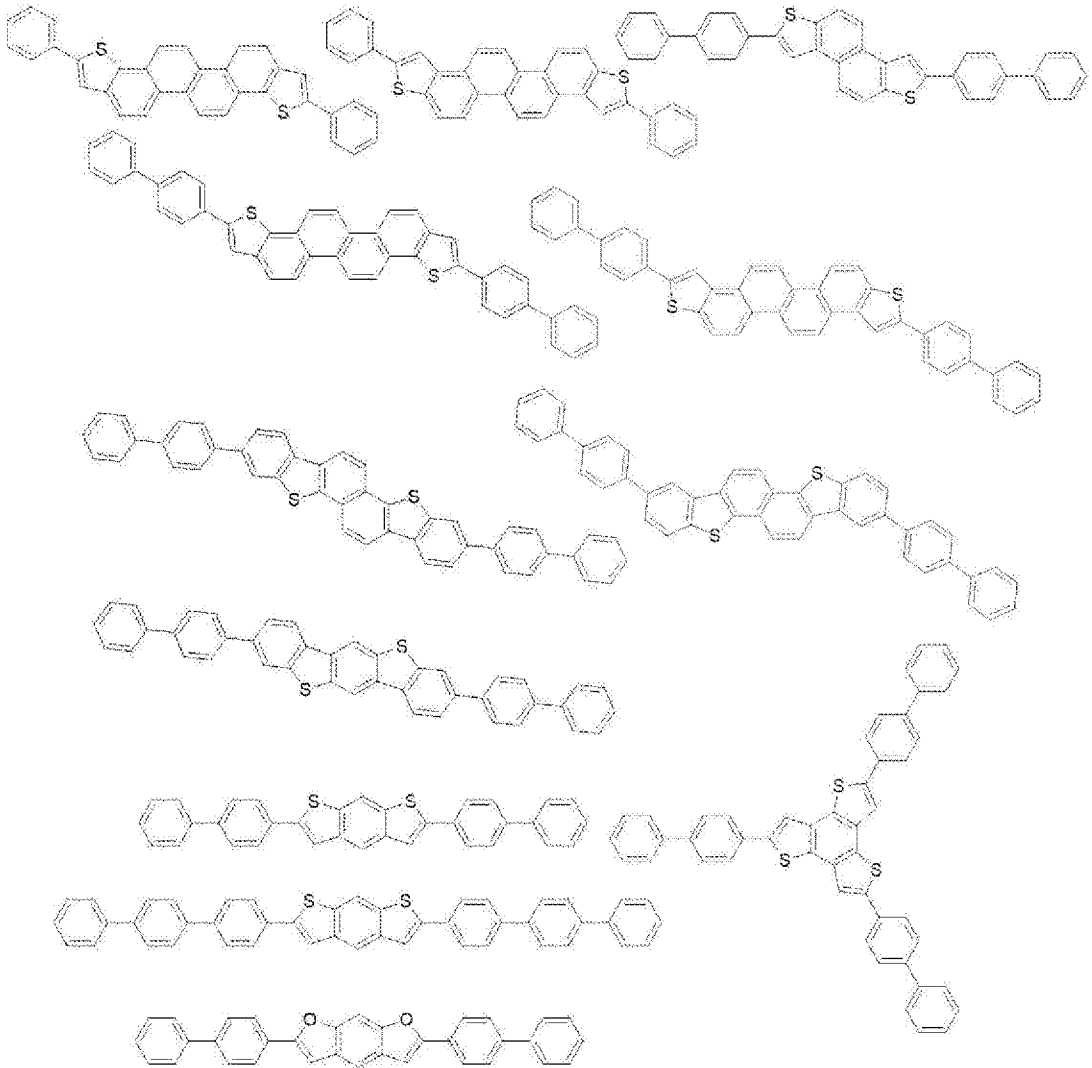
[0150]

[化64]

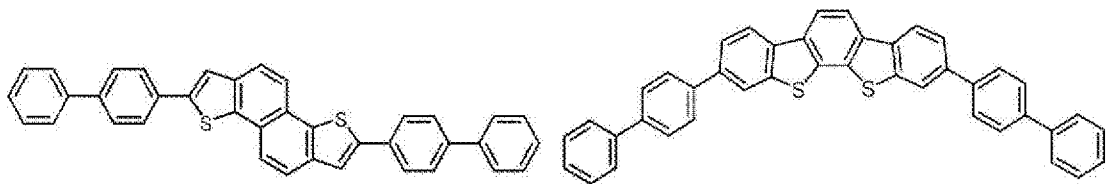


[0151]

[化65]



[0152] [化66]



[0153] 光電変換膜におけるp型半導体材料の含有量（＝（p型半導体材料の単層換算での膜厚／光電変換膜全体の膜厚）×100）は5～70体積％が好ましく、10～50体積％がより好ましく、15～40体積％が更に好ましい。

[0154] なお、光電変換膜中に含まれるp型半導体材料は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0155] 本発明における光電変換膜は非発光性膜であり、有機電界発光素子（O L E D : O r g a n i c L i g h t E m i t t i n g D i o d e）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％以下の膜を意図し、発光量子効率は０．５％以下が好ましく、０．１％以下がより好ましい。

[0156] ＜成膜方法＞

光電変換膜は、主に、塗布式成膜法及び乾式成膜法により成膜できる。

塗布式成膜は、例えば、ドロップキャスト法、キャスト法、ディップコート法、ダイコーター法、ロールコーター法、バーコーター法、及びスピンコート法を含む塗布法、インクジェット法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、フレキシグラフィ印刷法、オフセット印刷法、及びマイクロコンタクト印刷法を含む各種印刷法、並びにL a n g m u i r - B l o d g e t t（L B）法等が挙げられる。

乾式成膜法は、例えば、蒸着法（特に、真空蒸着法）、スパッタ法、イオンプレーティング法、及びM B E（M o l e c u l a r B e a m E p i t a x y）法等の物理気相成長法、並びに、プラズマ重合等のC V D（C h e m i c a l V a p o r D e p o s i t i o n）法が挙げられる。

なかでも、乾式成膜法が好ましく、真空蒸着法がより好ましい。真空蒸着法により光電変換膜を成膜する場合、真空度及び蒸着温度等の製造条件は常法に従って設定できる。

[0157] 光電変換膜の厚みは、１０～１０００nmが好ましく、５０～８００nmがより好ましく、５０～５００nmが更に好ましい。

[0158] ＜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。導電性材料は、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、及びこれらの混合物等が挙げられる。

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透明であることが好ましい。上部電極１５を構成する材料は、例えば、アンチモン又はフッ素等をドーピングした酸化錫（A T O : A n t i m o n y T

in Oxide、FTO:Fluorine doped Tin Oxide)、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫 (ITO:Indium Tin Oxide)、及び酸化亜鉛インジウム (IZO:Indium zinc oxide)等の導電性金属酸化物；金、銀、クロム、及びニッケル等の金属薄膜；これらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物；並びに、ポリアニリン、ポリチオフェン、及びポリピロール等の有機導電性材料、等が挙げられる。なかでも、高導電性及び透明性等の点から、導電性金属酸化物が好ましい。

[0159] 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、本実施形態にかか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、光電変換膜での光吸収を増大させ、光電変換能を増大させるため、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、及び透過率の増加を考慮すると、上部電極15の膜厚は、 $5 \sim 100 \text{ nm}$ が好ましく、 $5 \sim 20 \text{ nm}$ がより好ましい。

[0160] 下部電極11は、用途に応じて、透明性を持たせる場合と、逆に透明性を持たせず光を反射させる場合とがある。下部電極11を構成する材料は、例えば、アンチモン又はフッ素等をドーブした酸化錫 (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)、及び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、及びアルミ等の金属、これらの金属の酸化物又は窒化物等の導電性化合物（一例として窒化チタン (TiN)を挙げる）；これらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物；並びに、ポリアニリン、ポリチオフェン、及びポリピロール、等の有機導電性材料等が挙げられる。

[0161] 電極を形成する方法は特に制限されず、電極材料に応じて適宜選択できる

。具体的には、印刷方式、及びコーティング方式等の湿式方式；真空蒸着法、スパッタ法、及びイオンプレーティング法等の物理的方式；並びに、CVD、及びプラズマCVD法等の化学的方式、等が挙げられる。

電極の材料がITOの場合、電子ビーム法、スパッタ法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルーゲル法等）、及び酸化インジウムスズの分散物の塗布等の方法が挙げられる。

[0162] <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、導電性膜と透明導電性膜との間に、光電変換膜の他に1種以上の中間層を有していることも好ましい。上記中間層は、電荷ブロッキング膜が挙げられる。光電変換素子がこの膜を有することにより、得られる光電変換素子の特性（光電変換効率及び応答性等）がより優れる。電荷ブロッキング膜は、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。光電変換素子は、中間層として、少なくとも電子ブロッキング膜を有することが好ましい。

以下に、それぞれの膜について詳述する。

[0163] （電子ブロッキング膜）

電子ブロッキング膜は、ドナー性有機半導体材料（化合物）である。

電子ブロッキング膜は、イオン化ポテンシャルが4.8～5.8 eVであることが好ましい。

また、電子ブロッキング膜のイオン化ポテンシャル $I_p(B)$ と、第一の化合物のイオン化ポテンシャル $I_p(1)$ と、第二の化合物のイオン化ポテンシャル $I_p(2)$ とが、 $I_p(B) \leq I_p(1)$ かつ $I_p(B) \leq I_p(2)$ の関係を満たすことが好ましい。

電子ブロッキング膜としては、例えば、p型半導体材料を使用できる。p型半導体材料は1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

[0164] p型半導体材料は、例えば、p型有機半導体材料が挙げられ、具体的には、トリアリールアミン化合物（例えば、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)、4, 4' -ビ

ス [N-(ナフチル)-N-フェニル-アミノ] ビフェニル (α -NPD)、特開2011-228614号公報の段落[0128]～[0148]に記載の化合物、特開2011-176259号公報の段落[0052]～[0063]に記載の化合物、特開2011-225544号公報の段落[0119]～[0158]に記載の化合物、特開2015-153910号公報の段落[0044]～[0051]に記載の化合物、及び特開2012-094660号公報の段落[0086]～[0090]に記載の化合物等)、ピラズリン化合物、スチリルアミン化合物、ヒドラゾン化合物、ポリシラン化合物、チオフェン化合物(例えば、チエノチオフェン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、ベンゾジチオフェン誘導体、ジチエノチオフェン誘導体、[1]ベンゾチエノ[3, 2-b]チオフェン(BTBT)誘導体、チエノ[3, 2-f:4, 5-f']ビス[1]ベンゾチオフェン(TBBT)誘導体、特開2018-014474号の段落[0031]～[0036]に記載の化合物、WO2016-194630号の段落[0043]～[0045]に記載の化合物、WO2017-159684号の段落[0025]～[0037]、[0099]～[0109]に記載の化合物、特開2017-076766号公報の段落[0029]～[0034]に記載の化合物、WO2018-207722の段落[0015]～[0025]に記載の化合物、特開2019-054228の段落[0045]～[0053]に記載の化合物、WO2019-058995の段落[0045]～[0055]に記載の化合物、WO2019-081416の段落[0063]～[0089]に記載の化合物、特開2019-80052の段落[0033]～[0036]に記載の化合物、WO2019-054125の段落[0044]～[0054]に記載の化合物、WO2019-093188の段落[0041]～[0046]に記載の化合物、等)、シアニン化合物、オキソノール化合物、ポリアミン化合物、インドール化合物、ピロール化合物、ピラゾール化合物、ポリアリーレン化合物、縮合芳香族炭素環化合物(例えば、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テト

ラセン誘導体、ペンタセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、及びフルオランテン誘導体)、ポルフィリン化合物、フタロシアニン化合物、トリアゾール化合物、オキサジアゾール化合物、イミダゾール化合物、ポリアリアルカン化合物、ピラゾロン化合物、アミノ置換カルコン化合物、オキサゾール化合物、フルオレノン化合物、シラザン化合物、並びに、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体が挙げられる。

p型半導体材料は、n型半導体材料よりもイオン化ポテンシャルが小さい化合物が挙げられ、この条件を満たせば、n型半導体材料として例示した有機色素も使用し得る。

[0165] また、電子ブロッキング膜として、高分子材料も使用できる。

高分子材料は、例えば、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、及びジアセチレン等の重合体、並びに、その誘導体が挙げられる。

[0166] 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は、無機材料で構成されていてもよい。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、無機材料を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、光電変換効率が高くなる。電子ブロッキング膜となりうる無機材料は、例えば、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、及び酸化イリジウムが挙げられる。

[0167] (正孔ブロッキング膜)

正孔ブロッキング膜は、アクセプター性有機半導体材料(化合物)であり、上述のn型半導体材料を利用できる。

[0168] 電荷ブロッキング膜の製造方法は特に制限されず、例えば、乾式成膜法及び湿式成膜法が挙げられる。乾式成膜法は、例えば、蒸着法及びスパッタ法が挙げられる。蒸着法は、物理蒸着(PVD: Physical Vapo

r Deposition) 法及び化学蒸着 (CVD) 法のいずれでもよく、真空蒸着法等の物理蒸着法が好ましい。湿式成膜法は、例えば、インクジェット法、スプレー法、ノズルプリント法、スピコート法、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、及びグラビアコート法が挙げられ、高精度パターニングの点からは、インクジェット法が好ましい。

[0169] 電荷ブロッキング膜（電子ブロッキング膜及び正孔ブロッキング膜）の厚みは、それぞれ、3～200nmが好ましく、5～100nmがより好ましく、5～30nmが更に好ましい。

[0170] <基板>

光電変換素子は、更に基板を有してもよい。使用される基板の種類は特に制限されず、例えば、半導体基板、ガラス基板、及びプラスチック基板が挙げられる。

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

[0171] <封止層>

光電変換素子は、更に封止層を有してもよい。光電変換材料は水分子等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る。そこで、水分子を浸透させない緻密な金属酸化物、金属窒化物、もしくは、金属窒化酸化物等のセラミクス、又はダイヤモンド状炭素 (DLC: Diamond-like Carbon) 等の封止層で光電変換膜全体を被覆して封止することで、上記劣化を防止できる。

なお、封止層は、特開2011-082508号公報の段落[0210]～[0215]に記載に従って、材料の選択及び製造を行ってもよい。

[0172] 本発明の光電変換素子において、光電変換膜は、1層のみの構成であってもよいし、2層以上の多層構成であってもよい。なお、本発明の光電変換素子中の光電変換膜が2層以上の多層構成である場合、少なくとも1層が特定化合物を含んでいればよい。

本発明の光電変換素子を後述する撮像素子及び光センサに適用する場合、光電変換素子中の光電変換膜を、例えば、特定化合物を含む層と近赤外～赤外領域に感光性を有する層との積層体として構成するのも好ましい。このような光電変換素子の構成としては、例えば、特開2019-208026号公報、特開2018-125850号公報、及び特開2018-125848号公報等の開示された光電変換素子の構成を適用できる。

[0173] [撮像素子]

光電変換素子の用途として、例えば、光電変換素子を有する撮像素子が挙げられる。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、通常、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、一つ以上の光電変換素子、一つ以上のトランジスタから構成される。

撮像素子は、デジタルカメラ、及びデジタルビデオカメラ等の撮像素子、電子内視鏡、並びに、携帯電話機等の撮像モジュール等に搭載される。

[0174] 本発明の光電変換素子は、本発明の光電変換素子を有する光センサに用いることも好ましい。光センサは、上記光電変換素子単独で用いてもよいし、上記光電変換素子を直線状に配したラインセンサ、又は平面状に配した2次元センサとして用いてもよい。

[0175] [化合物]

本発明は、化合物にも関する。

本発明の化合物は、上述した式（1）で表される化合物（特定化合物）であり、好適態様も同じである。

特定化合物は、光センサ、撮像素子、又は、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、特定化合物は、光電変換膜内でp型有機半導体として機能する場合が多い。また、特定化合物は、着色材料、液晶材料、有機半導体材料、電荷輸送材料、医薬材料、及び蛍光診断薬材料

としても用いることもできる。

実施例

[0176] 以下に実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、及び処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

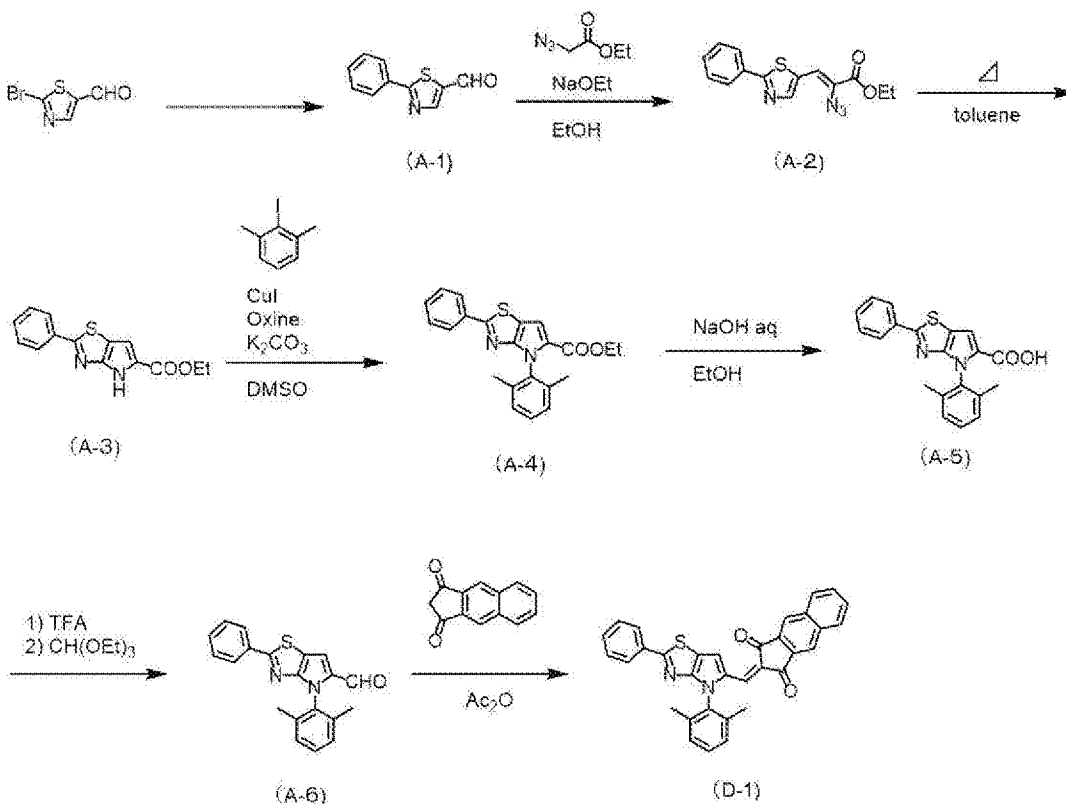
[0177] [合成例]

[化合物 (D-1) ~ (D-14) の合成]

<化合物 (D-1) の合成>

化合物 (D-1) は、以下のスキームに従って、合成した。

[0178] [化67]



[0179] 化合物 (A-1) は、2-ブロモチアゾール-5-カルボキシアリドから、*org. Lett.* 2019, 21, 3028-3033に記載の方法に従って合成した。

[0180] 化合物 (A-1) (6.07 g、32.1 mmol) と、アジド酢酸エチ

ル（8.29 g、64.2 mmol）とを、エタノール（200 mL）に溶解させ0℃で攪拌し、そこに20 wt %ナトリウムエトキシド エタノール溶液（21.8 g、64.2 mmol）を添加して、得られた混合溶液を0℃で8時間攪拌した。混合溶液に飽和塩化アンモニウム水溶液と、水とを添加して、固体を析出させた。析出した固体をろ取し、水で洗浄した。得られた固体を真空乾燥することで化合物（A-2）（6.07 g、収率63%）を得た。

[0181] 化合物（A-2）（6.07 g、20.2 mmol）をトルエン（180 mL）に溶解させ、得られた溶液を100℃で3時間攪拌した。放冷した後、溶媒を減圧留去した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー（溶出液：クロロホルム）で精製し、固体を得た。得られた固体をクロロホルムに溶解させ、メタノールを添加して、固体を析出させた。析出した固体をろ取し、メタノールで洗浄した。得られた固体を真空乾燥することで、化合物（A-3）（3.14 g、収率57%）を得た。

[0182] 化合物（A-3）（1.43 g、5.24 mmol）と、2-ヨードーメキシレン（15.7 mmol）と、オキシシン（495 mg、2.6 mmol）と、ヨウ化銅（I）（377 mg、2.6 mmol）と、炭酸カリウム（2.17 g、15.7 mmol）と、ジメチルスルホオキシド（16 mL）とを混合し、得られた混合液を140℃で4時間攪拌した。放冷した後、飽和塩化アンモニウム水溶液を添加し、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を、分液ロートを用いて水洗し、減圧濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー（溶出液：ヘキサン／酢酸エチル＝95：5～ヘキサン／酢酸エチル＝80：20）で精製し、化合物（A-4）（1.30 g、収率66%）を得た。

[0183] 化合物（A-4）（1.29 g、3.43 mmol）をエタノール（40 mL）に溶解させ、そこに1 M水酸化ナトリウム水溶液（10.3 mL）を添加し、得られた混合溶液を、加熱還流下で5時間攪拌した。放冷した後、混合溶液のpHが1になるまで1 M塩酸水溶液を添加し、固体を析出させた

。析出した固体をろ取り、水で洗浄した。得られた固体を真空乾燥させることで化合物（A-5）（1.11g、収率93%）を得た。

[0184] 化合物（A-5）（1.05g、3.0mmol）にトリフルオロ酢酸（10mL）を添加して得た混合溶液を室温で15分間攪拌した。その後、混合溶液にオルトギ酸エチル（5mL）を添加して室温でさらに15分間攪拌した。混合溶液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液（200mL）に添加して30分間攪拌し、固体を析出させた。析出した固体をろ取り、水で洗浄した。得られた固体を真空乾燥させることで化合物（A-6）（689mg、収率70%）を得た。

[0185] 化合物（A-6）（665mg、2.0mmol）と、ベンゾインダンジオン（412mg、2.1mmol）と、無水酢酸（15mL）とを混合し、得られた混合液を70℃で4時間攪拌した。放冷した後、混合溶液にメタノール（30mL）を添加して30分間攪拌し、固体を析出させた。析出した固体をろ取り、メタノールで洗浄して粗生成物を得た。得られた粗生成物を、クロロホルムに溶解させ、メタノールを添加することで析出させた。析出した固体をろ取り、メタノールで洗浄した。得られた固体を真空乾燥させることで化合物（D-1）（868mg、収率85%）を得た。

[0186] 得られた化合物（D-1）は、MS（Mass Spectrometry）により同定した。MS（ESI+） m/z : 511.1（ $[M+H]^+$ ）

[0187] <化合物（D-2）～（D-14）の合成>

上記化合物（D-1）の合成方法を参照して、化合物（D-2）～（D-14）を合成した。

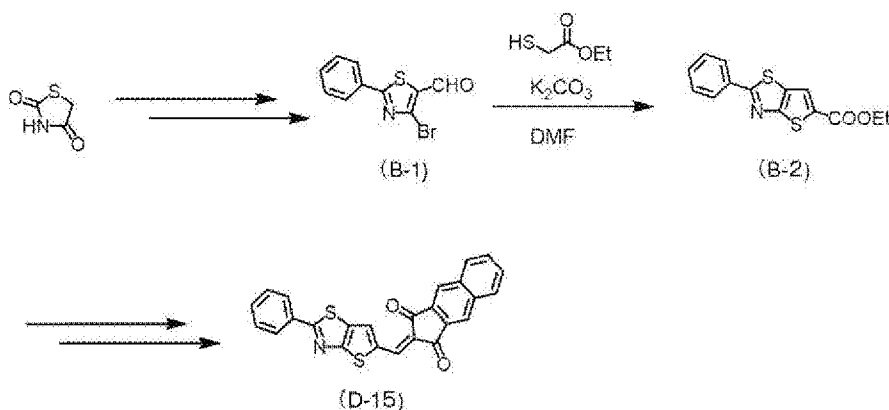
[0188] [化合物（D-15）～（D-26）の合成]

<化合物（D-15）の合成>

化合物（D-15）は、以下のスキームに従って、合成した。

[0189]

[化68]



[0190] 化合物 (B-1) は、2, 4-チアゾリジンジオンから、Bioorg. Med. Chem. Lett., 2006, 16, 49-54に記載の方法を参照して、合成した。

[0191] 化合物 (B-1) (3.49 g、13 mmol) と、炭酸カリウム (2.76 g、20 mmol) と、N, N-ジメチルホルムアミド (10 mL) とを混合し、60℃で攪拌した。そこにメルカプト酢酸エチル (1.4 mL、13 mmol) と、触媒量の18-クラウンエーテルを加え、得られた混合液を60℃で12時間攪拌した。放冷した後、混合液に水を添加し、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を、分液ロートを用いて水洗し、減圧濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー (溶出液: ヘキサン/酢酸エチル=95:5) で精製し、化合物 (B-2) (2.97 g、収率79%) を得た。

[0192] 化合物 (B-2) から、上記化合物 (D-1) の合成方法 (具体的には化合物 (A-3) 以降の合成方法) を参照して、化合物 (D-15) を合成した。

[0193] <化合物 (D-16) ~ (D-26) の合成>

上記化合物 (D-15) の合成方法を参照して、化合物 (D-16) ~ (D-26) を合成した。

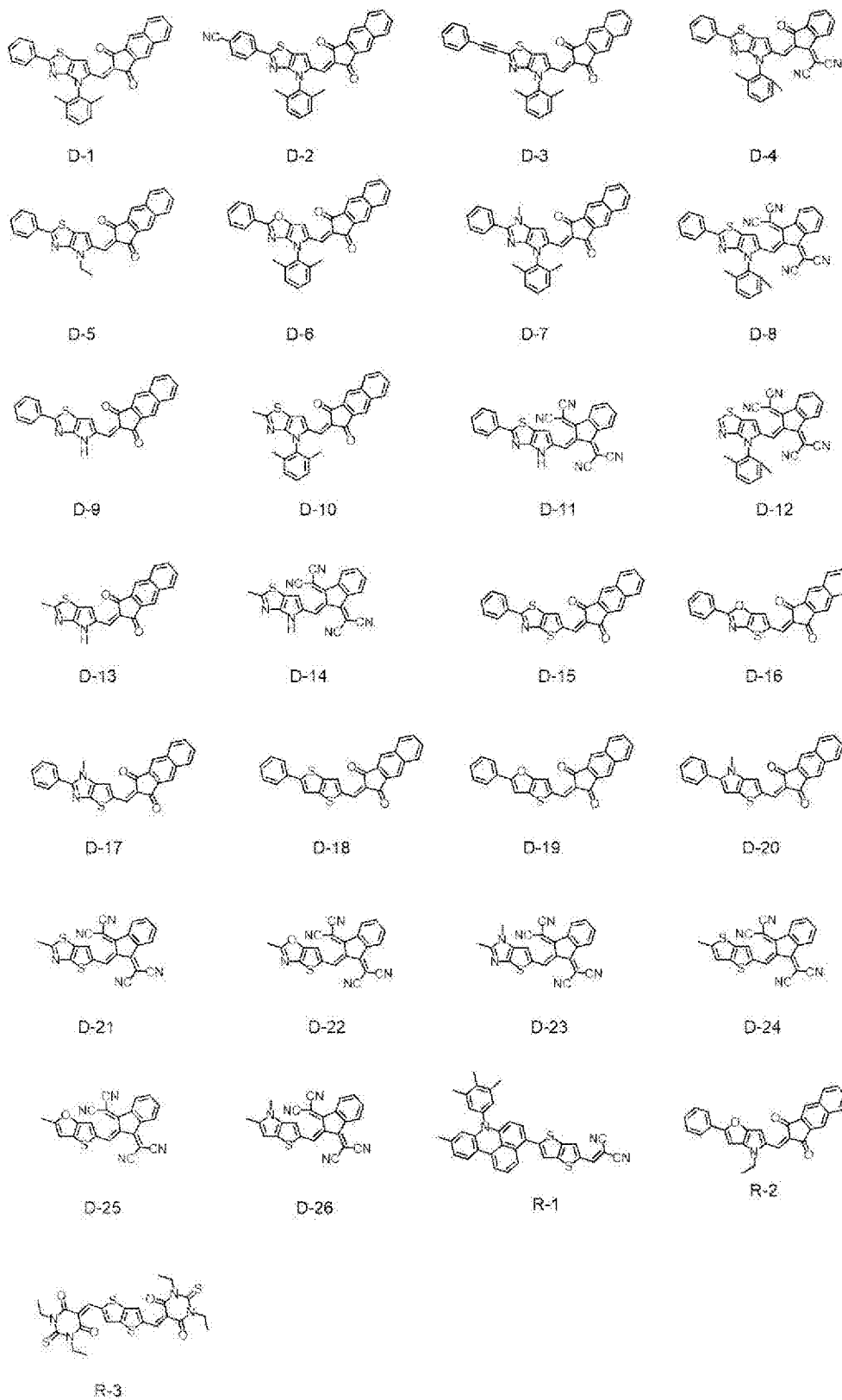
[0194] 以下に、化合物 (D-1) ~ (D-26) 並びに比較化合物 (R-1) ~ (R-3) の構造を具体的に示す。

なお、以下に示す化合物(D-1)～(D-26)の構造は、シス体とトランス体をいずれも含む。つまり、化合物(D-1)～(D-26)を上述した式(1)に当てはめた場合において、 R^{a2} が結合する炭素原子とそれに隣接する炭素原子とで構成されるC=C二重結合に相当する基に基づいて区別され得るシス体とトランス体とのいずれをも含むことを意図する。また、 Y^{11} が $=CR^{a7}R^{a8}$ を表す場合において、 R^{a7} 及び R^{a8} が結合する炭素原子とそれに隣接する炭素原子(式(1)中に明示される、 A^{11} で表される環の構成原子である炭素原子に該当する)とで構成されるC=C二重結合に基づいて区別され得るシス体とトランス体とのいずれをも含むことを意図する。

また、化合物(D-1)～(D-26)を上述した式(2)に当てはめた場合において、 R^{b2} が結合する炭素原子とそれに隣接する炭素原子とで構成されるC=C二重結合に相当する基に基づいて区別され得るシス体とトランス体とのいずれをも含むことを意図する。また、 Y^{41} が $=CR^{b6}R^{b7}$ を表す場合において、 R^{b6} 及び R^{b7} が結合する炭素原子とそれに隣接する炭素原子(式(2)中に明示される、 A^{41} で表される環の構成原子である炭素原子に該当する)とで構成されるC=C二重結合に基づいて区別され得るシス体とトランス体とのいずれをも含むことを意図する。

また、化合物(D-1)～(D-26)を上述した式(3)に当てはめた場合において、 R^{c2} が結合する炭素原子とそれに隣接する炭素原子とで構成されるC=C二重結合に相当する基に基づいて区別され得るシス体とトランス体とのいずれをも含むことを意図する。また、 Y^{51} が $=CR^{c7}R^{c8}$ を表す場合において、 R^{c7} 及び R^{c8} が結合する炭素原子とそれに隣接する炭素原子(式(3)中に明示される、 A^{51} で表される環の構成原子である炭素原子に該当する)とで構成されるC=C二重結合に基づいて区別され得るシス体とトランス体とのいずれをも含むことを意図する。

[化69]



[0196] [光電変換素子の作製]

以下の手順により、光電変換素子を作製した。

[0197] [光電変換素子の作製]

得られた化合物を用いて図1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、及び上部電極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、更に下部電極11上に後述する化合物（EB-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16A（厚み：30nm）を形成した。

更に、基板の温度を25℃に制御した状態で、電子ブロッキング膜16A上に、上述した化合物（D-1）とn型半導体材料（フラーレン（C₆₀））と、所望に応じてp型半導体材料（後述する化合物（P-1）～（P-4）のいずれかの化合物）と、をそれぞれ単層換算で80nmとなるように真空蒸着法により共蒸着して成膜した。これによって、160nm（p型半導体材料も使用した場合は240nm）のバルクヘテロ構造を有する光電変換膜12を形成した。

更に、光電変換膜12上に、アモルファス性ITOをスパッタ法により成膜して、上部電極15（透明導電性膜）（厚み：10nm）を形成した。上部電極15上に、真空蒸着法により封止層としてSiO膜を形成した後、その上にALCVD（Atomic Layer Chemical Vapor Deposition）法により酸化アルミニウム（Al₂O₃）層を形成し、光電変換素子を作製した。

[0198] また、化合物（D-1）を化合物（D-2）～（D-26）、又は、比較化合物（R-1）～（R-3）に変更した以外は、同様の方法により、光電変換素子を作製した。なお、化合物（D-2）～（D-26）、比較化合物（R-1）～（R-3）については、既述のとおりである。

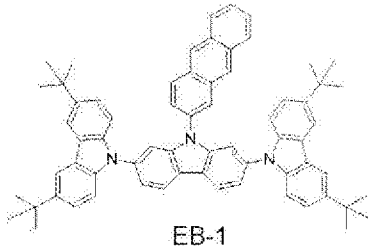
[0199] [各種材料]

上述の光電変換素子の作製に使用した各種材料を示す。

<電子ブロッキング膜形成材料>

電子ブロッキング膜形成材料としては、以下に示す化合物（EB-1）を使用した。

[0200] [化70]



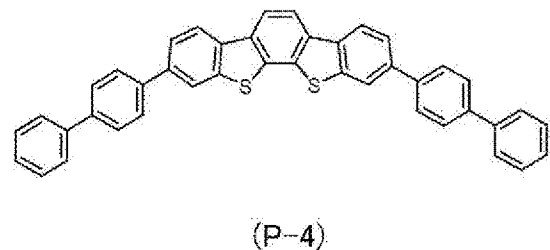
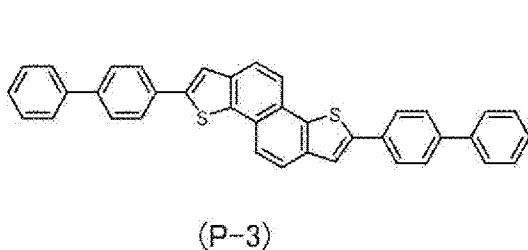
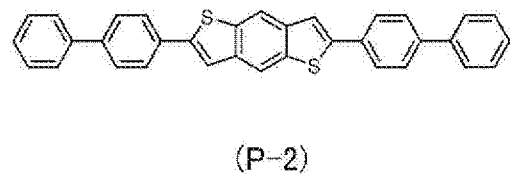
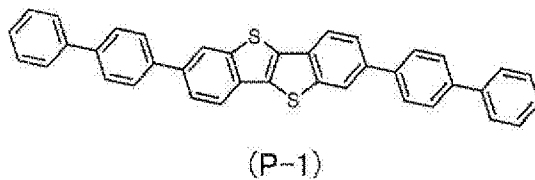
[0201] <n型半導体材料>

n型半導体材料としては、フラーレン（ C_{60} ）を使用した。

[0202] <p型半導体材料>

p型半導体材料として、以下に示す化合物（P-1）～（P-4）を使用した。

[0203] [化71]



[0204] [評価]

[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の駆動の確認をした。各光電変換素子に $2.0 \times 10^5 \text{ V/cm}$ 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、IPCE測定を行い、450 nm、580 nm、650 nmの各波長での外部量子効率（連続駆動前の外部量子効率

）を抽出した。化合物（D-1）～（D-26）、並びに、比較化合物（R-1）～（R-3）を用いて作製した光電変換素子はいずれも、450nm、580nm、650nmの全ての波長において50%以上の光電変換効率を示し、光電変換素子として十分な外部量子効率を有することを確認した。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 $50\mu\text{W}/\text{cm}^2$ であった。

[0205] また、450nm、580nm、650nmの全ての波長において、比較例1の光電変換素子の光電変換効率を1に規格化して各光電変換素子の光電変換効率の相対値を求め、得られた値を下記基準により評価した。なお、実用性の点で、「D」以上の評価であるのが好ましく、「C」以上の評価であるのがより好ましい。

[0206] <評価基準>

「A」：1.8以上

「B」：1.5以上1.8未満

「C」：1.3以上1.5未満

「D」：1.1以上1.3未満

「E」：1.1未満

[0207] [応答性の評価]

得られた各光電変換素子の応答性を評価した。各光電変換素子に $2.0 \times 10^5 \text{V}/\text{cm}$ の強度となるように電圧を印加した。その後、LED（light emitting diode）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、450nm、580nm、650nmの各波長での光電流をオシロスコープで測定して、0から97%信号強度までの立ち上がり時間を計った。次いで、450nm、580nm、650nmの全ての波長において、比較例1の光電変換素子の立ち上がり時間を1に規格化して各光電変換素子の立ち上がり時間の相対値を求め、得られた値を下記基準により評価した。

なお、実用性の点で、「D」以上の評価であるのが好ましく、「C」以上

の評価であるのがより好ましい。

[0208] <評価基準>

「A」：0.1未満

「B」：0.1以上0.3未満

「C」：0.3以上0.7未満

「D」：0.7以上1.0未満

「E」：1.0以上

[0209] 結果を表1に示す。

表1中の備考欄は、実施例1～34の主な特徴点を表す。

表1中、「式(2)」欄は、色素が式(2)で表される化合物に該当するか否かを示す。色素が式(2)で表される化合物に該当する場合を「A」、色素が式(2)で表される化合物に該当しない場合を「B」とする。

表1中、「式(3)」欄は、色素が式(3)で表される化合物に該当するか否かを示す。色素が式(3)で表される化合物に該当する場合を「A」、色素が式(3)で表される化合物に該当しない場合を「B」とする。

表1中、「 $R^{a1}/R^{b1}/R^{c1}$ 」欄は、色素を式(1)、式(2)、又は式(3)で表される化合物に当てはめた場合において、 R^{a1} 、 R^{b1} 、又は R^{c1} で表される基が、置換基を有していてもよい、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、又はアルキニル基であるかを示す。 R^{a1} 、 R^{b1} 、又は R^{c1} で表される基が上述の基に該当する場合を「A」、該当しない場合を「B」とする。

表1中、「 R^{c4} 」欄は、色素が式(3)で表される化合物に該当する場合において、色素を式(3)で表される化合物に当てはめたとき、 R^{c4} で表される基が、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基であるかを示す。 R^{c4} で表される基が上述の基に該当する場合を「A」、該当しない場合を「B」とする。なお、式(3)に当てはまらない化合物については「—」とした。

表1中、「 $Y^{11}/Y^{41}/Y^{51}$ 」欄は、色素を式(1)、式(2)、又は式

(3) で表される化合物に当てはめた場合において、 Y^{11} 、 Y^{41} 、又は Y^{51} で表される基が酸素原子であるかを示す。 Y^{11} 、 Y^{41} 、又は Y^{51} で表される基が酸素原子に該当する場合を「A」、該当しない場合を「B」とする。

[0210] [表1]

表1	光電変換膜			評価						備考				
	色素 (特定化合物 又は比較化 合物)	p型半導体 材料	n型半導体 材料	外部量子収率			応答性			式(2)	式(3)	$R^{a1}/R^{b1}/R^{c1}$	R^{c4}	$Y^{11}/Y^{41}/Y^{51}$
				450nm	580nm	650nm	450nm	580nm	650nm					
実施例1	D-1	—	C60	A	A	A	B	B	B	A	A	A	A	A
実施例2	D-2	—	C60	A	A	A	B	B	B	A	A	A	A	A
実施例3	D-3	—	C60	A	A	A	B	B	B	A	A	A	A	A
実施例4	D-4	—	C60	A	A	A	B	B	B	A	A	A	A	A
実施例5	D-5	—	C60	A	A	A	B	B	B	A	A	A	A	A
実施例6	D-6	—	C60	A	A	A	B	B	B	A	A	A	A	A
実施例7	D-7	—	C60	A	A	A	B	B	B	A	A	A	A	A
実施例8	D-8	—	C60	B	B	A	B	B	B	A	A	A	A	B
実施例9	D-9	—	C60	B	A	B	B	B	B	A	A	A	B	A
実施例10	D-10	—	C60	B	A	B	B	B	B	A	A	A	B	A
実施例11	D-11	—	C60	B	B	B	B	B	B	A	A	A	B	B
実施例12	D-12	—	C60	B	B	B	B	B	B	A	A	A	B	B
実施例13	D-13	—	C60	B	B	B	B	B	B	A	A	A	B	A
実施例14	D-14	—	C60	C	C	B	C	C	C	A	A	A	B	B
実施例15	D-15	—	C60	C	B	C	C	C	C	A	B	A	—	A
実施例16	D-16	—	C60	C	B	C	C	C	C	A	B	A	—	A
実施例17	D-17	—	C60	C	B	C	C	C	C	A	B	A	—	A
実施例18	D-18	—	C60	C	C	C	C	C	C	B	B	A	—	A
実施例19	D-19	—	C60	C	C	C	C	C	C	B	B	A	—	A
実施例20	D-20	—	C60	C	C	C	C	C	C	B	B	A	—	A
実施例21	D-21	—	C60	D	C	D	C	C	C	A	B	B	—	B
実施例22	D-22	—	C60	D	C	D	C	C	C	A	B	B	—	B
実施例23	D-23	—	C60	D	C	D	C	C	C	A	B	B	—	B
実施例24	D-24	—	C60	D	C	D	D	D	D	B	B	B	—	B
実施例25	D-25	—	C60	D	C	D	D	D	D	B	B	B	—	B
実施例26	D-26	—	C60	D	C	D	D	D	D	B	B	B	—	B
実施例27	D-1	P-1	C60	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例28	D-2	P-1	C60	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例29	D-1	P-2	C60	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例30	D-2	P-2	C60	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例31	D-1	P-3	C60	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例32	D-2	P-3	C60	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例33	D-1	P-4	C60	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例34	D-2	P-4	C60	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
比較例1	R-1	—	C60	E	E	E	E	E	E	—	—	—	—	—
比較例2	R-2	—	C60	E	D	E	E	E	E	—	—	—	—	—
比較例3	R-3	—	C60	E	E	E	E	E	E	—	—	—	—	—
比較例4	R-1	P-1	C60	E	E	D	D	D	D	—	—	—	—	—

[0211] 表1の結果から、実施例の光電変換素子は、赤色波長領域、緑色波長領域、及び青色波長領域のいずれの波長の光に対しても優れた外部量子効率と応答性を示すことが確認された。

また、特定化合物が式(2)で表される化合物である場合(好ましくは、式(3)で表される化合物である場合)、外部量子効率及び／又は応答性がより優れることが確認された(例えば、実施例14と実施例21～26の対比、及び、実施例9と実施例15～17と実施例18～20の対比参照)。

また、特定化合物が、式(1)～(3)のいずれかで表される化合物であり、 R^{a1} 、 R^{b1} 、又は R^{c1} で表される基が、置換基を有していてもよい、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、又はアルキニル基であり、且つ

、 Y^{11} 、 Y^{41} 、又は Y^{51} で表される基が酸素原子である場合、外部量子効率及び／又は応答性がより優れることが確認された（例えば、実施例 9 と実施例 14 との対比、実施例 18 ～ 20 と実施例 24 ～ 26 との対比、及び、実施例 15 ～ 17 と実施例 21 ～ 23 との対比参照）。

また、特定化合物が、式（3）で表される化合物である場合であって、且つ、下記（X1）～（X3）のうち1種以上を満たす場合（好ましくは2種以上を満たす場合、より好ましくは3種いずれも満たす場合）、外部量子効率及び／又は応答性がより優れることが確認された（実施例 1 ～ 14 との対比参照）。

（X1） R^{c1} で表される基が、置換基を有していてもよい、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、又はアルキニル基である。

（X2） Y^{51} で表される基が、酸素原子である。

（X3） R^{c4} で表される基が、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基である。

また、光電変換膜が、特定化合物と n 型半導体材料に加えて更に p 型半導体材料を含む場合、外部量子効率及び／又は応答性がより優れることが確認された（実施例 1 ～ 7 と実施例 27 ～ 34 の対比参照）。

[0212] 比較例の光電変換素子は、所望の要求を満たさないことが明らかとなった。

なお、比較例 1 は、比較化合物（R-1）が、条件 B を満たさない。すなわち、式（DK-3）で表される置換基を有する。また、比較例 2 は、比較化合物（R-2）が、条件 A を満たさない。また、比較例 3 は、比較化合物（R-3）が、条件 B を満たさない。すなわち、式（DK-2）で表される置換基を有する。

符号の説明

[0213] 10a, 10b 光電変換素子
 11 導電性膜（下部電極）
 12 光電変換膜

1 5 透明導電性膜（上部電極）

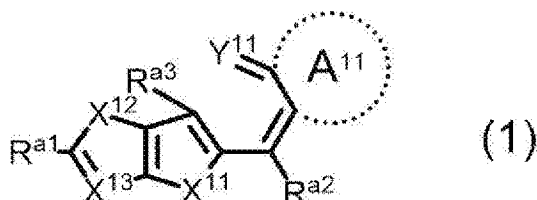
1 6 A 電子ブロッキング膜

1 6 B 正孔ブロッキング膜

請求の範囲

[請求項1] 導電性膜、光電変換膜、及び透明導電性膜をこの順に有する光電変換素子であって、前記光電変換膜が、下記式（1）で表される化合物を含む、光電変換素子。

[化1]



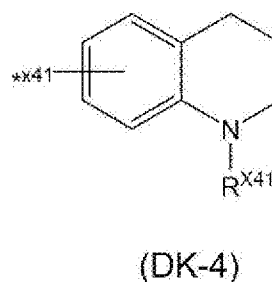
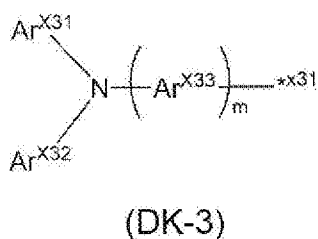
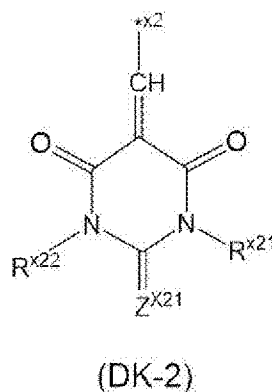
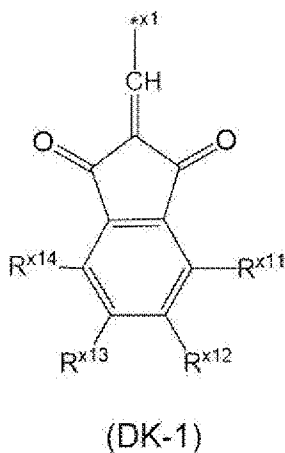
式（1）中、X¹¹及びX¹²は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又は—NR^{a4}—を表す。X¹³は、窒素原子又は＝CR^{a5}—を表す。R^{a1}～R^{a5}は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。A¹¹は、少なくとも2つの炭素原子を含む環を表す。Y¹¹は、酸素原子、硫黄原子、＝NR^{a6}、又は＝CR^{a7}R^{a8}を表す。R^{a6}は、水素原子又は置換基を表す。R^{a7}及びR^{a8}は、それぞれ独立に、シアノ基又は—COOR^{a9}—を表す。R^{a9}は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

ただし、式（1）は、下記条件A及びBを満たす。

条件A：式（1）中、X¹¹が—NR^{a4}—を表す場合、X¹³は窒素原子を表す。

条件B：式（1）中、X¹¹及びX¹²が硫黄原子を表し、且つ、X¹³が＝CR^{a5}—を表す場合、R^{a1}は、水素原子を表すか、又は、下記式（DK-1）～式（DK-4）で表される置換基以外の、分子量が700以下の置換基を表す。

[化2]



式(DK-1)中、 $R^{x11} \sim R^{x14}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 R^{x11} 及び R^{x12} 、 R^{x12} 及び R^{x13} 、 R^{x13} 及び R^{x14} は、互いに結合して環を形成してもよい。 $*x1$ は、結合位置を表す。

式(DK-2)中、 R^{x21} 及び R^{x22} は、それぞれ独立に、置換基を表す。 Z^{x21} は、酸素原子又は硫黄原子を表す。 $*x2$ は、結合位置を表す。

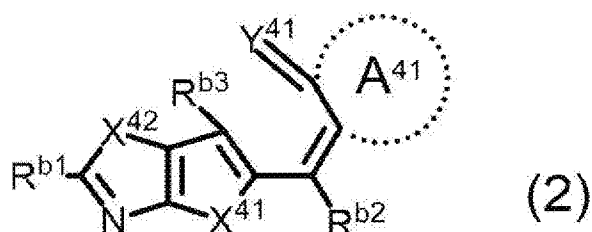
式(DK-3)中、 Ar^{x31} 及び Ar^{x32} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい、アリール基又はヘテロアリール基を表す。 Ar^{x33} は、置換基を有していてもよい、アリーレン基又はヘテロアリーレン基を表す。 Ar^{x31} 及び Ar^{x32} は、単結合又は2価の連結基を介して互いに結合してもよい。 m が1の場合、 Ar^{x31} 及び Ar^{x33} は、単結合又は2価の連結基を介して互いに結合してもよい。 m が1の場合、 Ar^{x32} 及び Ar^{x33} は、単結合又は2価の連結基を介して互いに結合してもよい。 m は、0又は1を表す。 $*x31$ は、結

合位置を表す。

式 (DK-4) 中、 R^{*41} は、置換基を表す。 $*x41$ は、結合位置を表す。

[請求項2] 前記式 (1) で表される化合物が、式 (2) で表される化合物である、請求項 1 に記載の光電変換素子。

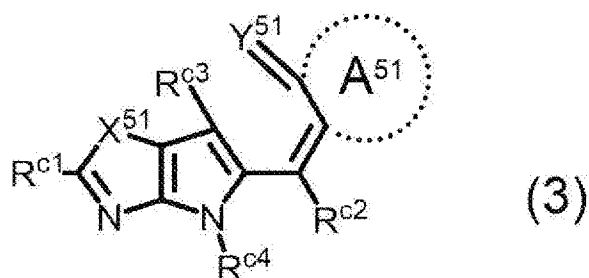
[化3]



式 (2) 中、 X^{41} 及び X^{42} は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又は $-NR^{b4}-$ を表す。 $R^{b1} \sim R^{b4}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 A^{41} は、少なくとも 2 つの炭素原子を含む環を表す。 Y^{41} は、酸素原子、硫黄原子、 $=NR^{b5}$ 、又は $=CR^{b6}R^{b7}$ を表す。 R^{b5} は、水素原子又は置換基を表す。 R^{b6} 及び R^{b7} は、それぞれ独立に、シアノ基又は $-COOR^{b8}$ を表す。 R^{b8} は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

[請求項3] 前記式 (1) で表される化合物が、式 (3) で表される化合物である、請求項 1 又は 2 に記載の光電変換素子。

[化4]



式 (3) 中、 X^{51} は、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又は $-NR^{c5}-$ を表す。 $R^{c1} \sim R^{c5}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置

換基を表す。 A^{51} は、少なくとも2つの炭素原子を含む環を表す。

Y^{51} は、酸素原子、硫黄原子、 $=NR^{c6}$ 、又は $=CR^{c7}R^{c8}$ を表す。 R^{c6} は、水素原子又は置換基を表す。 R^{c7} 及び R^{c8} は、それぞれ独立に、シアノ基又は $-COOR^{c9}$ を表す。 R^{c9} は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

[請求項4] 前記式(3)中、前記 R^{c1} が、置換基を有していてもよい、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す、請求項3に記載の光電変換素子。

[請求項5] 前記式(3)中、前記 R^{c4} が、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、請求項3又は4に記載の光電変換素子。

[請求項6] 前記式(3)中、前記 Y^{51} が酸素原子を表す、請求項3～5のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[請求項7] 前記光電変換膜が、更にn型半導体材料を含み、前記式(1)で表される化合物と前記n型半導体材料とが混合された状態で形成するバルクヘテロ構造を有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[請求項8] 前記光電変換膜が、更にp型半導体材料を含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の光電変換素子。

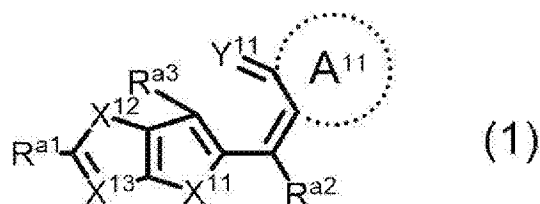
[請求項9] 前記導電性膜と前記透明導電性膜の間に、前記光電変換膜の他に1種以上の中間層を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[請求項10] 請求項1～9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11] 請求項1～10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12] 下記式(1)で表される化合物。

[化5]



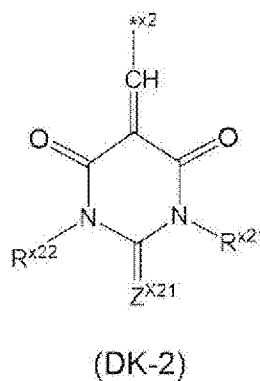
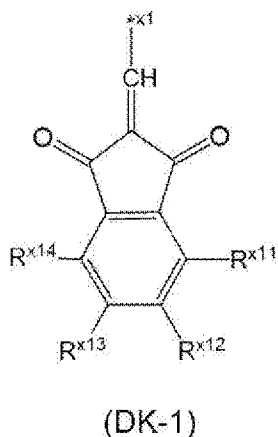
式(1)中、 X^{11} 及び X^{12} は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又は $-NR^{a4}-$ を表す。 X^{13} は、窒素原子又は $=CR^{a5}-$ を表す。 $R^{a1} \sim R^{a5}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 A^{11} は、少なくとも2つの炭素原子を含む環を表す。 Y^{11} は、酸素原子、硫黄原子、 $=NR^{a6}$ 、又は $=CR^{a7}R^{a8}$ を表す。 R^{a6} は、水素原子又は置換基を表す。 R^{a7} 及び R^{a8} は、それぞれ独立に、シアノ基又は $-COOR^{a9}$ を表す。 R^{a9} は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

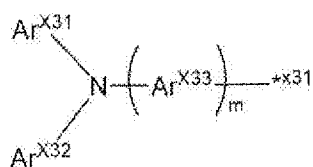
ただし、式(1)は、下記条件A及びBを満たす。

条件A：式(1)中、 X^{11} が $-NR^{a4}-$ を表す場合、 X^{13} は窒素原子を表す。

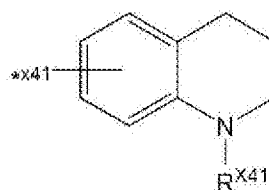
条件B：式(1)中、 X^{11} 及び X^{12} が硫黄原子を表し、且つ、 X^{13} が $=CR^{a5}-$ を表す場合、 R^{a1} は、水素原子を表すか、又は、下記式(DK-1)～式(DK-4)で表される置換基以外の、分子量が700以下の置換基を表す。

[化6]





(DK-3)



(DK-4)

式(DK-1)中、 $R^{x11} \sim R^{x14}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 R^{x11} 及び R^{x12} 、 R^{x12} 及び R^{x13} 、 R^{x13} 及び R^{x14} は、互いに結合して環を形成してもよい。 $*x1$ は、結合位置を表す。

式(DK-2)中、 R^{x21} 及び R^{x22} は、それぞれ独立に、置換基を表す。 Z^{x21} は、酸素原子又は硫黄原子を表す。 $*x2$ は、結合位置を表す。

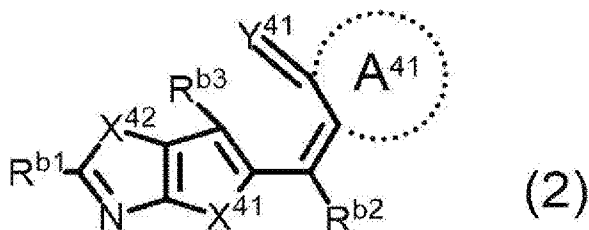
式(DK-3)中、 Ar^{x31} 及び Ar^{x32} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい、アリール基又はヘテロアリール基を表す。 Ar^{x33} は、置換基を有していてもよい、アリーレン基又はヘテロアリーレン基を表す。 Ar^{x31} 及び Ar^{x32} は、単結合又は2価の連結基を介して互いに結合してもよい。 m が1の場合、 Ar^{x31} 及び Ar^{x33} は、単結合又は2価の連結基を介して互いに結合してもよい。 m が1の場合、 Ar^{x32} 及び Ar^{x33} は、単結合又は2価の連結基を介して互いに結合してもよい。 m は、0又は1を表す。 $*x31$ は、結合位置を表す。

式(DK-4)中、 R^{x41} は、置換基を表す。 $*x41$ は、結合位置を表す。

[請求項13]

下記式(2)で表される、請求項12に記載の化合物。

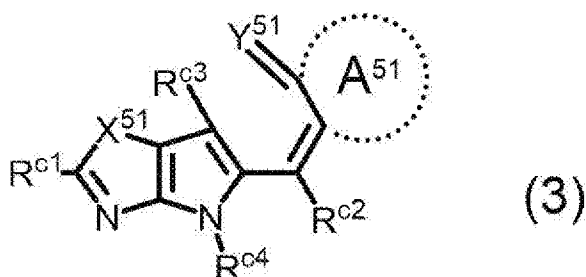
[化7]



(2)

式(2)中、 X^{41} 及び X^{42} は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又は $-NR^{b4}-$ を表す。 $R^{b1} \sim R^{b4}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 A^{41} は、少なくとも2つの炭素原子を含む環を表す。 Y^{41} は、酸素原子、硫黄原子、 $=NR^{b5}$ 、又は $=CR^{b6}R^{b7}$ を表す。 R^{b5} は、水素原子又は置換基を表す。 R^{b6} 及び R^{b7} は、それぞれ独立に、シアノ基又は $-COOR^{b8}$ を表す。 R^{b8} は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

[請求項14] 下記式(3)で表される、請求項12又は13に記載の化合物。
[化8]



式(3)中、 X^{51} は、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又は $-NR^{c5}-$ を表す。 $R^{c1} \sim R^{c5}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 A^{51} は、少なくとも2つの炭素原子を含む環を表す。 Y^{51} は、酸素原子、硫黄原子、 $=NR^{c6}$ 、又は $=CR^{c7}R^{c8}$ を表す。 R^{c6} は、水素原子又は置換基を表す。 R^{c7} 及び R^{c8} は、それぞれ独立に、シアノ基又は $-COOR^{c9}$ を表す。 R^{c9} は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

[請求項15] 前記式(3)中、前記 R^{c1} が、置換基を有していてもよい、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す、請求項14に記載の化合物。

[請求項16] 前記式(3)中、前記 R^{c4} が、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、請求項14又は

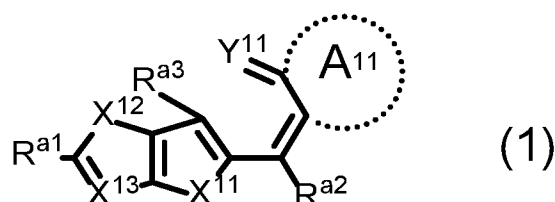
15に記載の化合物。

[請求項17] 前記式(3)中、前記Y⁵¹が酸素原子を表す、請求項14～16のいずれか1項に記載の化合物。

補正された請求の範囲
[2021年10月1日 (01.10.2021) 国際事務局受理]

[請求項 1] (補正後) 導電性膜、光電変換膜、及び透明導電性膜をこの順に有する光電変換素子であって、前記光電変換膜が、下記式(1)で表される化合物を含む、光電変換素子。

[化1]



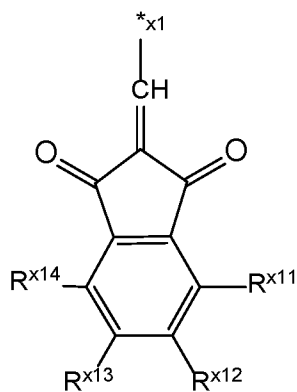
式(1)中、 X^{11} 及び X^{12} は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又は $-NR^{a4}-$ を表す。 X^{13} は、窒素原子又は $=CR^{a5}-$ を表す。 $R^{a1} \sim R^{a5}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 A^{11} は、少なくとも2つの炭素原子を含む環を表す。 Y^{11} は、酸素原子、硫黄原子、 $=NR^{a6}$ 、又は $=CR^{a7}R^{a8}$ を表す。 R^{a6} は、水素原子又は置換基を表す。 R^{a7} 及び R^{a8} は、それぞれ独立に、シアノ基又は $-COOR^{a9}$ を表す。 R^{a9} は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

ただし、式（１）は、下記条件A及びBを満たす。

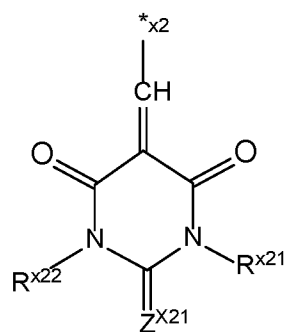
条件A：式(1)中、 X^{11} が $-NR^{a4}-$ を表す場合、 X^{13} は窒素原子を表す。

条件B：式（1）中、 X^{11} 及び X^{12} が硫黄原子を表し、且つ、 X^{13} が $=C(R^{a5})-$ を表す場合、 R^{a1} は、水素原子を表すか、又は、下記式（DK-1）～式（DK-4）で表される置換基以外の、分子量が700以下の、置換基を有していてもよい、アリール基又はアルキニル基を表す。

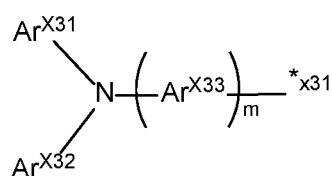
〔化2〕



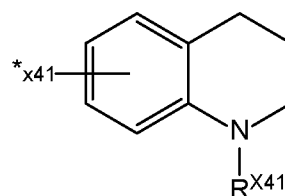
(DK-1)



(DK-2)



(DK-3)



(DK-4)

式 (DK-1) 中、 $R^{x11} \sim R^{x14}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 R^{x11} 及び R^{x12} 、 R^{x12} 及び R^{x13} 、 R^{x13} 及び R^{x14} は、互いに結合して環を形成してもよい。 $*x1$ は、結合位置を表す。

式 (DK-2) 中、 R^{x21} 及び R^{x22} は、それぞれ独立に、置換基を表す。 Z^{x21} は、酸素原子又は硫黄原子を表す。 $*x2$ は、結合位置を表す。

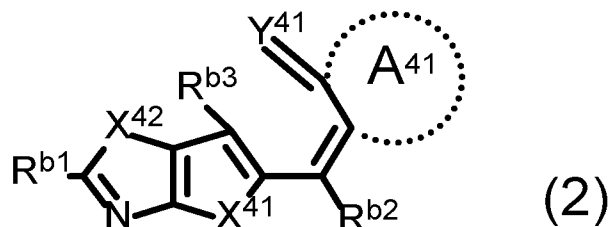
式 (DK-3) 中、 Ar^{x31} 及び Ar^{x32} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい、アリール基又はヘテロアリール基を表す。 Ar^{x33} は、置換基を有していてもよい、アリーレン基又はヘテロアリーレン基を表す。 Ar^{x31} 及び Ar^{x32} は、単結合又は2価の連結基を介して互いに結合してもよい。 m が1の場合、 Ar^{x31} 及び Ar^{x33} は、単結合又は2価の連結基を介して互いに結合してもよい。 m が1の場合、 Ar^{x32} 及び Ar^{x33} は、単結合又は2価の連結基を介して互いに結合してもよい。 m は、0又は1を表す。 $*x3$

1 は、結合位置を表す。

式 (DK-4) 中、 R^{x41} は、置換基を表す。 $*x41$ は、結合位置を表す。

[請求項 2] 前記式 (1) で表される化合物が、式 (2) で表される化合物である、請求項 1 に記載の光電変換素子。

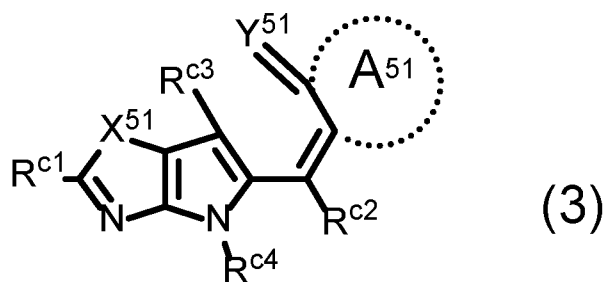
[化 3]



式 (2) 中、 X^{41} 及び X^{42} は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又は $-NR^{b4}-$ を表す。 $R^{b1} \sim R^{b4}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 A^{41} は、少なくとも 2 つの炭素原子を含む環を表す。 Y^{41} は、酸素原子、硫黄原子、 $=NR^{b5}$ 、又は $=CR^{b6}R^{b7}$ を表す。 R^{b5} は、水素原子又は置換基を表す。 R^{b6} 及び R^{b7} は、それぞれ独立に、シアノ基又は $-COOR^{b8}$ を表す。 R^{b8} は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

[請求項 3] 前記式 (1) で表される化合物が、式 (3) で表される化合物である、請求項 1 又は 2 に記載の光電変換素子。

[化 3]



式 (3) 中、 X^{51} は、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又は $-NR^{c5}-$ を表す。 $R^{c1} \sim R^{c5}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置

換基を表す。A⁵¹は、少なくとも2つの炭素原子を含む環を表す。
Y⁵¹は、酸素原子、硫黄原子、=NR⁶、又は=CR⁷R⁸を表す。
R⁶は、水素原子又は置換基を表す。R⁷及びR⁸は、それぞれ独立に、シアノ基又は-COOR⁹を表す。R⁹は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

[請求項4] (削除)

[請求項5] (補正後) 前記式(3)中、前記R⁴が、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、請求項3に記載の光電変換素子。

[請求項6] (補正後) 前記式(3)中、前記Y⁵¹が酸素原子を表す、請求項3または5に記載の光電変換素子。

[請求項7] (補正後) 前記光電変換膜が、更にn型半導体材料を含み、前記式(1)で表される化合物と前記n型半導体材料とが混合された状態で形成するバルクヘテロ構造を有する、請求項1～3および5～6のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[請求項8] (補正後) 前記光電変換膜が、更にp型半導体材料を含む、請求項13および5～7のいずれか1項に記載の光電変換素子。

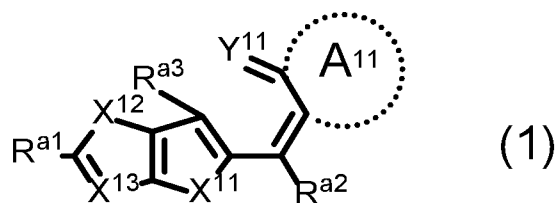
[請求項9] (補正後) 前記導電性膜と前記透明導電性膜の間に、前記光電変換膜の他に1種以上の中間層を含む、請求項1～3および5～8のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[請求項10] (補正後) 請求項1～3および5～9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11] (補正後) 請求項1～3および5～10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12] (補正後) 下記式(1)で表される化合物。

[化5]



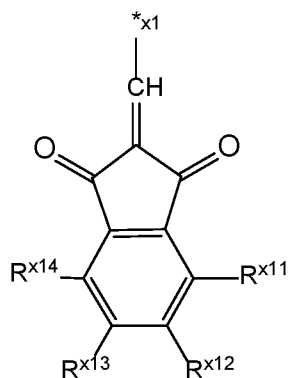
式(1)中、 X^{11} 及び X^{12} は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又は $-NR^{a4}-$ を表す。 X^{13} は、窒素原子又は $=CR^{a5}-$ を表す。 $R^{a1} \sim R^{a5}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 A^{11} は、少なくとも2つの炭素原子を含む環を表す。 Y^{11} は、酸素原子、硫黄原子、 $=NR^{a6}$ 、又は $=CR^{a7}R^{a8}$ を表す。 R^{a6} は、水素原子又は置換基を表す。 R^{a7} 及び R^{a8} は、それぞれ独立に、シアノ基又は $-COOR^{a9}$ を表す。 R^{a9} は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

ただし、式(1)は、下記条件A及びBを満たす。

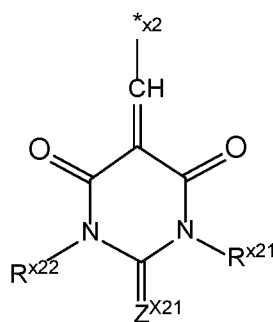
条件A：式(1)中、 X^{11} が $-NR^{a4}-$ を表す場合、 X^{13} は窒素原子を表す。

条件B：式(1)中、 X^{11} 及び X^{12} が硫黄原子を表し、且つ、 X^{13} が $=CR^{a5}-$ を表す場合、 R^{a1} は、水素原子を表すか、又は、下記式(DK-1)～式(DK-4)で表される置換基以外の、分子量が700以下の、置換基を有していてもよい、アリール基又はアルキニル基を表す。

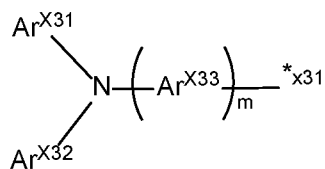
[化6]



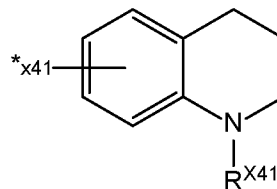
(DK-1)



(DK-2)



(DK-3)



(DK-4)

式 (DK-1) 中、 $R^{x11} \sim R^{x14}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 R^{x11} 及び R^{x12} 、 R^{x12} 及び R^{x13} 、 R^{x13} 及び R^{x14} は、互いに結合して環を形成してもよい。 $*x1$ は、結合位置を表す。

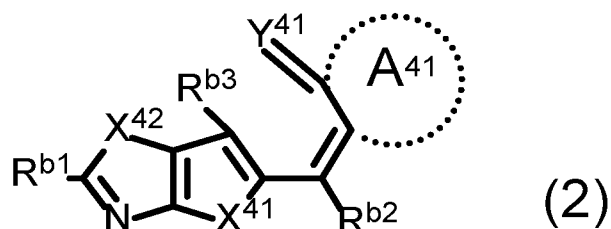
式 (DK-2) 中、 R^{x21} 及び R^{x22} は、それぞれ独立に、置換基を表す。 Z^{x21} は、酸素原子又は硫黄原子を表す。 $*x2$ は、結合位置を表す。

式 (DK-3) 中、 Ar^{x31} 及び Ar^{x32} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい、アリール基又はヘテロアリール基を表す。 Ar^{x33} は、置換基を有していてもよい、アリーレン基又はヘテロアリーレン基を表す。 Ar^{x31} 及び Ar^{x32} は、単結合又は2価の連結基を介して互いに結合してもよい。 m が1の場合、 Ar^{x31} 及び Ar^{x33} は、単結合又は2価の連結基を介して互いに結合してもよい。 m が1の場合、 Ar^{x32} 及び Ar^{x33} は、単結合又は2価の連結基を介して互いに結合してもよい。 m は、0又は1を表す。 $*x31$ は、結合位置を表す。

式 (DK-4) 中、 R^{x41} は、置換基を表す。 $*x41$ は、結合位置を表す。

[請求項13] 下記式(2)で表される、請求項12に記載の化合物。

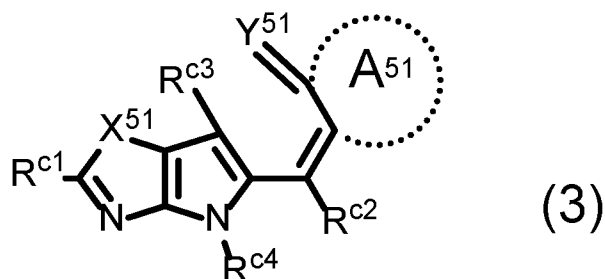
[化7]



式(2)中、 X^{41} 及び X^{42} は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又は $-NR^{b4}-$ を表す。 $R^{b1} \sim R^{b4}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 A^{41} は、少なくとも2つの炭素原子を含む環を表す。 Y^{41} は、酸素原子、硫黄原子、 $=NR^{b5}$ 、又は $=CR^{b6}R^{b7}$ を表す。 R^{b5} は、水素原子又は置換基を表す。 R^{b6} 及び R^{b7} は、それぞれ独立に、シアノ基又は $-COOR^{b8}$ を表す。 R^{b8} は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

[請求項14] 下記式(3)で表される、請求項12又は13に記載の化合物。

[化8]



式(3)中、 X^{51} は、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又は $-NR^{c5}-$ を表す。 $R^{c1} \sim R^{c5}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 A^{51} は、少なくとも2つの炭素原子を含む環を表す。 Y^{51} は、酸素原子、硫黄原子、 $=NR^{c6}$ 、又は $=CR^{c7}R^{c8}$ を表す。 R^{c6} は、水素原子又は置換基を表す。 R^{c7} 及び R^{c8} は、それぞれ独立に、シアノ基又は $-COOR^{c9}$ を表す。 R^{c9} は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

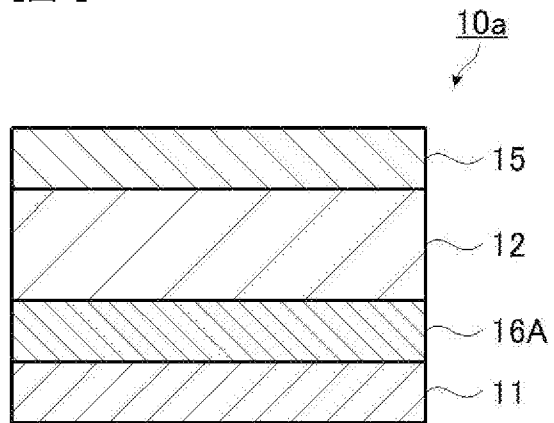
[請求項15] (削除)

[請求項16] (補正後) 前記式(3)中、前記 R^{c4} が、置換基を有していても

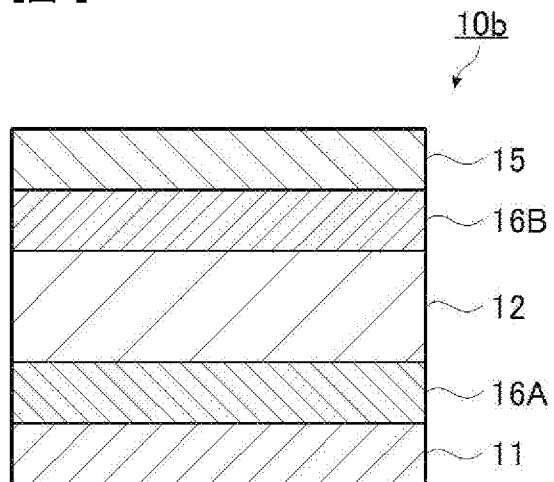
よい、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す、請求項 1 4 に記載の化合物。

[請求項 1 7] (補正後) 前記式 (3) 中、前記 Y⁵¹ が酸素原子を表す、請求項 1 4 または 1 6 に記載の化合物。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/016702

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01L51/42 (2006.01) i, C07D487/04 (2006.01) i, C07D495/04 (2006.01) i, C07D498/04 (2006.01) i, C07D513/04 (2006.01) i, H01L27/30 (2006.01) i
FI: H01L31/08T, C07D487/04138, C07D495/04103, C07D498/04103, C07D513/04CSP, C07D513/04325, H01L27/30

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)

Int.Cl. H01L51/42-52/48

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2013/0042918 A1 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND	1, 7-12
Y	INDUSTRIAL RESEARIAL ORGANISATION) 21 February 2013	1, 7-11
A	(2013-02-21), paragraphs [0001], [0040], [0085],	2-6, 13-17
	[0086], [0141], [0220]-[0222], fig. 1-3	
X	KR 10-2012-0046916 A (DAEGU GYEONGBUK INSTITUTE OF	1, 8-9, 12
A	SCIENCE AND TECHNOLOGY) 11 May 2012 (2012-05-11),	2-7, 10-11,
	paragraphs [0013]-[0018], [0049], [0050], fig. 1	13-17



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

"I" 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

16 July 2021

Date of mailing of the international search report

03 August 2021

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/016702

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WU, T. et al., Synthesis, structures, and properties of thieno[3,2-b]thiophene and dithiophene bridged isoindigo derivatives and their organic field-effect transistors performance, J. Phys. Chem. C, 03 October 2012, vol. 116, no. 43, pp. 22655-22662, DOI: 10.1021/jp304697r, particularly, abstract, "1. Introduction", "2.2. Synthesis"	12 1, 7-11 2-6, 13-17
A	WO 2019/009249 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 10 January 2019 (2019-01-10)	1-17
A	KR 10-2019-0018281 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 22 February 2019 (2019-02-22)	1-17
A	KR 10-2019-0009523 A (LG CHEM, LTD.) 29 January 2019 (2019-01-29)	1-17
A	CN 109096312 A (HANGZHOU NORMAL UNIVERSITY) 28 December 2018 (2018-12-28)	1-17
A	US 2017/0352811 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 07 December 2017 (2017-12-07)	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/016702

US 2013/0042918 A1	21 February 2013	WO 2011/137487 A1 EP 2566848 A1
KR 10-2012-0046916 A	11 May 2012	(Family: none)
WO 2019/009249 A1	10 January 2019	US 2020/0135951 A1 EP 3651222 A1 KR 10-2020-0010470 A
KR 10-2019-0018281 A	22 February 2019	(Family: none)
KR 10-2019-0009523 A	29 January 2019	(Family: none)
CN 109096312 A	28 December 2018	(Family: none)
US 2017/0352811 A1	07 December 2017	EP 3252051 A1 KR 10-2017-0137648 A CN 107459516 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 51/42(2006.01)i; C07D 487/04(2006.01)i; C07D 495/04(2006.01)i; C07D 498/04(2006.01)i; C07D 513/04(2006.01)i; H01L 27/30(2006.01)i FI: H01L31/08 T; C07D487/04 138; C07D495/04 103; C07D498/04 103; C07D513/04 CSP; C07D513/04 325; H01L27/30																				
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01L51/42-52/48 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> 国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年										
日本国実用新案公報	1922-1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971-2021年																			
日本国実用新案登録公報	1996-2021年																			
日本国登録実用新案公報	1994-2021年																			
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 2013/0042918 A1 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION) 21.02.2013 (2013 - 02 - 21) 段落[0001], [0040], [0085]-[0086], [0141], [0220]-[0222], 図1-3</td> <td>1, 7-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>1, 7-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2-6, 13-17</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-2012-0046916 A (DAEGU GYEONGBUK INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 11.05.2012 (2012 - 05 - 11) 段落[0013]-[0018], [0049]-[0050], 図1</td> <td>1, 8-9, 12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2-7, 10-11, 13-17</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	US 2013/0042918 A1 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION) 21.02.2013 (2013 - 02 - 21) 段落[0001], [0040], [0085]-[0086], [0141], [0220]-[0222], 図1-3	1, 7-12	Y		1, 7-11	A		2-6, 13-17	X	KR 10-2012-0046916 A (DAEGU GYEONGBUK INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 11.05.2012 (2012 - 05 - 11) 段落[0013]-[0018], [0049]-[0050], 図1	1, 8-9, 12	A		2-7, 10-11, 13-17
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	US 2013/0042918 A1 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION) 21.02.2013 (2013 - 02 - 21) 段落[0001], [0040], [0085]-[0086], [0141], [0220]-[0222], 図1-3	1, 7-12																		
Y		1, 7-11																		
A		2-6, 13-17																		
X	KR 10-2012-0046916 A (DAEGU GYEONGBUK INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 11.05.2012 (2012 - 05 - 11) 段落[0013]-[0018], [0049]-[0050], 図1	1, 8-9, 12																		
A		2-7, 10-11, 13-17																		
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。																				
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献																				
国際調査を完了した日 16.07.2021		国際調査報告の発送日 03.08.2021																		
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 原 俊文 2K 4078 電話番号 03-3581-1101 内線 3255																		

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	WU, Ti et al., Synthesis, Structures, and Properties of Thieno[3,2-b]thiophene and Dithiophene Bridged Isoindigo Derivatives and Their Organic Field-effect Transistors Performance, J. Phys. Chem. C, 2012.10.03, Vol. 116, No. 43, pp. 22655-22662, DOI: 10.1021/jp304697r 特に、[Abstract], [1. Introduction], [2.2. Synthesis]	12
Y		1, 7-11
A		2-6, 13-17
A	WO 2019/009249 A1 (富士フイルム株式会社) 10.01.2019 (2019 - 01 - 10)	1-17
A	KR 10-2019-0018281 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 22.02.2019 (2019 - 02 - 22)	1-17
A	KR 10-2019-0009523 A (LG CHEM, LTD.) 29.01.2019 (2019 - 01 - 29)	1-17
A	CN 109096312 A (HANGZHOU NORMAL UNIVERSITY) 28.12.2018 (2018 - 12 - 28)	1-17
A	US 2017/0352811 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 07.12.2017 (2017 - 12 - 07)	1-17

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/016702

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
US	2013/0042918	A1	21.02.2013	WO	2011/137487	A1	
				EP	2566848	A1	
KR	10-2012-0046916	A	11.05.2012	(ファミリーなし)			
WO	2019/009249	A1	10.01.2019	US	2020/0135951	A1	
				EP	3651222	A1	
				KR	10-2020-0010470	A	
KR	10-2019-0018281	A	22.02.2019	(ファミリーなし)			
KR	10-2019-0009523	A	29.01.2019	(ファミリーなし)			
CN	109096312	A	28.12.2018	(ファミリーなし)			
US	2017/0352811	A1	07.12.2017	EP	3252051	A1	
				KR	10-2017-0137648	A	
				CN	107459516	A	