

(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 4 月 3 日(03.04.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/051007 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/10 (2006.01) H01L 27/146 (2006.01)
C09B 23/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/076151
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 26 日(26.09.2013)
- (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 2012-216180 2012 年 9 月 28 日(28.09.2012) JP
特願 2012-217034 2012 年 9 月 28 日(28.09.2012) 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: 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). 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). 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).

(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).

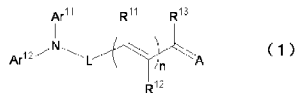
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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, 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,

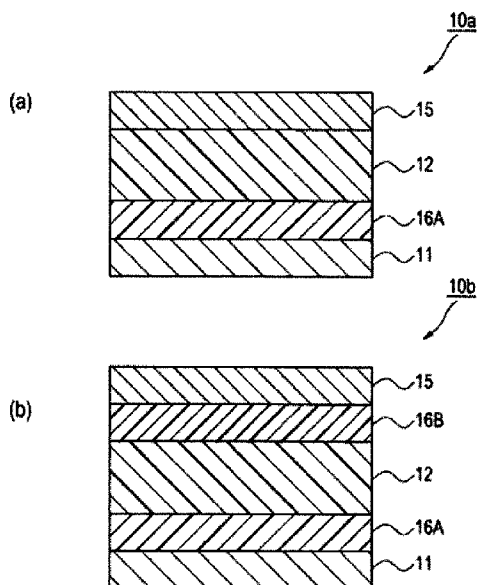
[続葉有]

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

(54) 発明の名称: 光電変換素子およびその使用方法、光センサ、撮像素子



[図1]



(57) Abstract: The first embodiment of the present invention has the objective of providing: a photoelectric conversion element exhibiting high photoelectric conversion efficiency and having superior heat resistance and responsiveness; a method for using the photoelectric conversion element; a light sensor containing the element; and an imaging element. The photoelectric conversion element of the first embodiment of the present invention is provided in the given order with a conductive film, a photoelectric conversion film containing a photoelectric conversion material, and a transparent conductive film. The photoelectric conversion material contains a compound (A) represented by formula (1).

(57) 要約: 本発明の第 1 態様は、耐熱性および応答性に優れ、かつ、高い光電変換効率を示す光電変換素子、並びに、その使用方法、該素子を含む光センサおよび撮像素子を提供することを目的とする。本発明の第 1 態様の光電変換素子は、導電性膜と、光電変換材料を含有する光電変換膜と、透明導電性膜とをこの順に備え、光電変換材料が、下記式 (1) で表される化合物 (A) を含む、光電変換素子。



MZ, NA, RW, SD, SL, 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))

明 細 書

発明の名称：

光電変換素子およびその使用方法、光センサ、撮像素子

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子およびその使用方法、並びに、光センサおよび撮像素子に関する。

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。

[0004] また、近年、有機光電変換膜を信号読み出し用基板上に形成した構造を有する固体撮像素子の開発が進んでいる。

このような有機光電変換膜を使用した固体撮像素子や光電変換素子では、特に光電変換効率、応答性および耐熱性の向上、暗電流の低減が課題とされている。

[0005] このようなか、例えば、特許文献1～6には、特定の構造を有する光電変換材料を含む光電変換素子が開示されている。

[0006] また、このような有機光電変換膜を使用した固体撮像素子や光電変換素子では、特に光電変換効率や応答速度の向上、暗電流の低減が課題とされている。

さらに、素子を種々の用途に応用するというニーズの中で、高温環境下（

例えば90℃)に長時間置かれたとしても、特性(高光電変換効率、応答性など)が維持されることが求められている。すなわち、優れた高温保存性が求められている。

[0007] このようななか、例えば、特許文献7には、アミンとチオフェンとカルボニルとを有する特定の構造の化合物を光電変換材料として使用した光電変換素子が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2011-119745号公報
特許文献2：特開2011-213706号公報
特許文献3：特開2011-77198号公報
特許文献4：特開2009-200482号公報
特許文献5：特開2010-153764号公報
特許文献6：特開2009-88291号公報
特許文献7：特開2011-77198号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 一方、光電変換素子を撮像素子や光電池など種々の用途に応用するために、プロセス適性の点から、光電変換素子がより高い耐熱性を示すことが求められている。例えば、撮像素子を形成する場合のプロセスとしては、カラーフィルタ設置、保護膜設置、素子のハンダ付け等、加熱処理を施す工程が多くあり、光電変換素子はこれらの工程を経ても優れた特性(高光電変換効率、低暗電流特性)を示すことが求められている。

また、昨今、撮像素子における画素数の増大などの理由から、光電変換効率や応答性のさらなる向上が望まれている。

[0010] 本発明者らが、特許文献1～6に記載の光電変換素子について検討を行ったところ、加熱処理(例えば220℃)前後において光電変換効率が悪化す

ると共に、暗電流の発生が増加し、昨今求められている耐熱性を満たしていないことが明らかになった。また、光電変換効率や応答性についても昨今求められているレベルを必ずしも満たすものでなかった。

[0011] また、本発明者らが、特許文献 7 に記載の光電変換素子について検討を行ったところ、高速応答性（以下、単に応答性ともいう）が不十分であることが明らかになった。また、長時間高温環境下に置いたときに応答速度が低下することが明らかになった。すなわち、応答速度の高温保存性（以下、単に高温保存性ともいう）が不十分であることが明らかになった。

[0012] そこで本発明の第 1 態様は、上記実情に鑑みて、耐熱性および応答性に優れ、かつ、高い光電変換効率を示す光電変換素子を提供することを目的とする。

また、本発明の第 1 態様は、上記光電変換素子の使用方法、並びに、上記光電変換素子を含む光センサおよび撮像素子を提供することも目的とする。

[0013] また、本発明の第 2 態様は、上記実情に鑑みて、応答性および高温保存性に優れた光電変換素子を提供することを目的とする。

また、本発明の第 2 態様は、上記光電変換素子の使用方法、並びに、上記光電変換素子を含む光センサおよび撮像素子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

[0014] 本発明者は、上記第 1 態様の課題を解決するため鋭意検討した結果、光電変換材料として、後述する式（1）で表される化合物（A）を使用することで、耐熱性および応答性に優れ、かつ、高い光電変換効率を示す光電変換素子が得られることを見出し、本発明の第 1 態様を完成させた。すなわち、本発明者らは、以下の構成により上記第 1 態様の課題が解決できることを見出した。

[0015] （1） 導電性膜と、光電変換材料を含有する光電変換膜と、透明導電性膜とをこの順に備え、

上記光電変換材料が、後述する式（1）で表される化合物（A）を含む、光電変換素子。

(2) 上記化合物 (A) が、後述する式 (4) で表される化合物 (a 1) である、上記 (1) に記載の光電変換素子。

(3) 上記式 (4) 中、 Z_1 が、後述する一般式 (Z 1) で表される基である、上記 (2) に記載の光電変換素子。

(4) 上記 $A r^{11}$ および／または $A r^{12}$ が、置換基を有してもよいアリール基である、上記 (1) ～ (3) のいずれかに記載の光電変換素子。

(5) 上記化合物 (a 1) が、後述する式 (5) で表される化合物 (a 2) である、上記 (2) ～ (4) のいずれかに記載の光電変換素子。

(6) 上記 L が、後述する式 (3) で表される化合物の任意の可能な位置から 2 つの水素原子を除いた 2 価の連結基である、上記 (1) ～ (5) のいずれかに記載の光電変換素子。

(7) 上記化合物 (a 2) が、後述する式 (6) で表される化合物 (a 3) である、上記 (5) または (6) に記載の光電変換素子。

(8) 上記 n が 0 である、上記 (1) ～ (7) のいずれかに記載の光電変換素子。

(9) 上記光電変換膜が、さらに有機 n 型化合物を含む、上記 (1) ～ (8) のいずれかに記載の光電変換素子。

(10) 上記有機 n 型化合物が、フラーレンおよびその誘導体からなる群より選択されるフラーレン類を含む、上記 (9) に記載の光電変換素子。

(11) 化合物 (A) とフラーレン類との合計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／(化合物 (A) の単層換算での膜厚＋フラーレン類の単層換算での膜厚)) が、50 体積%以上である、上記 (10) に記載の光電変換素子。

(12) 上記導電性膜と上記透明導電性膜との間に、さらに電子ブロッキング層を備える、上記 (1) ～ (11) のいずれかに記載の光電変換素子。

(13) 上記光電変換膜が、真空蒸着法により製膜された、上記 (1) ～ (12) のいずれかに記載の光電変換素子。

(14) 光が上記透明導電性膜を介して上記光電変換膜に入射される、上

記（１）～（１３）のいずれかに記載の光電変換素子。

（１５） 上記透明導電性膜が、透明導電性金属酸化物からなる、上記（１）～（１４）のいずれかに記載の光電変換素子。

（１６） 上記（１）～（１５）のいずれかに記載の光電変換素子からなる光センサ。

（１７） 上記（１）～（１５）のいずれかに記載の光電変換素子を含む撮像素子。

（１８） 上記（１）～（１５）のいずれかに記載の光電変換素子の使用方法であって、

上記導電性膜と上記透明導電性膜とが一对の電極であり、上記一对の電極間に $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^7 \text{ V/cm}$ の電場を印加させる、光電変換素子の使用方法。

（１９） 後述する式（５）で表される化合物（a 2）。

[0016] また、本発明者は、上記第２態様の課題を解決するため鋭意検討した結果、光電変換材料として、後述する式（１１）で表される化合物（B）を使用することで、応答性および高温保存性に優れた光電変換素子が得られることを見出し、本発明の第２態様を完成させた。

すなわち、本発明者らは、以下の構成により上記第２態様の課題が解決できることを見出した。

[0017] （２０） 導電性膜と、光電変換材料を含有する光電変換膜と、透明導電性膜とをこの順に備え、

上記光電変換材料が、後述する式（１１）で表される化合物（B）を含む、光電変換素子。

（２１） 上記化合物（B）が、後述する式（１２）で表される化合物（b 2）である、上記（２０）に記載の光電変換素子。

（２２） 上記式（１１）中、 R^{3w} と R^{5w} 、および／または、 R^{6w} と R^{8w} が互いに結合して環を形成する、上記（２０）または（２１）に記載の光電変換素子。

(23) 上記化合物(B)が、後述する式(13)で表される化合物(b3)である、上記(20)～(22)のいずれかに記載の光電変換素子。

(24) 上記光電変換膜が、さらにn型有機半導体を含む、上記(20)～(23)のいずれかに記載の光電変換素子。

(25) 上記n型有機半導体が、フラーレンおよびその誘導体からなる群より選択されるフラーレン類を含む、上記(24)に記載の光電変換素子。

(26) 導電性膜と透明導電性膜との間に、さらに電子ブロッキング層を備える、上記(20)～(25)のいずれかに記載の光電変換素子。

(27) 上記導電性膜と、上記電子ブロッキング層と、上記光電変換膜と、上記透明導電性膜とをこの順に備え、または、上記導電性膜と、上記光電変換膜と、上記電子ブロッキング層と、上記透明導電性膜とをこの順に備える、上記(26)に記載の光電変換素子。

(28) 上記qが0～3の整数である、上記(20)～(27)のいずれかに記載の光電変換素子。

(29) 上記化合物(B)と上記フラーレン類との合計含有量に対する上記フラーレン類の含有量(=上記フラーレン類の単層換算での膜厚/(上記化合物(B)の単層換算での膜厚+上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、上記(25)に記載の光電変換素子。

(30) 光が上記透明導電性膜を介して上記光電変換膜に入射される、上記(20)～(29)のいずれかに記載の光電変換素子。

(31) 上記透明導電性膜が、透明導電性金属酸化物からなる、上記(20)～(30)のいずれかに記載の光電変換素子。

(32) 上記光電変換膜上に直接、上記透明導電性膜が積層された、上記(20)～(31)のいずれかに記載の光電変換素子。

(33) 上記(20)～(32)のいずれかに記載の光電変換素子からなる光センサ。

(34) 上記(20)～(32)のいずれかに記載の光電変換素子を含む撮像素子。

(35) 上記(20)～(32)のいずれかに記載の光電変換素子の使用方法であって、

上記導電性膜と上記透明導電性膜とが一对の電極であり、上記一对の電極間に $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^7 \text{ V/cm}$ の電場を印加させる、光電変換素子の使用方法。

(36) 後述する式(12)で表される化合物(b2)。

(37) 後述する式(13)で表される化合物(b3)。

発明の効果

[0018] 以下に示すように、本発明の第1態様によれば、耐熱性および応答性に優れ、かつ、高い光電変換効率を示す光電変換素子を提供することができる。

また、本発明の第1態様によれば、上記光電変換素子の使用方法、並びに、上記光電変換素子からなる光センサおよび上記光電変換素子を含む撮像素子を提供することができる。

[0019] また、以下に示すように、本発明の第2態様によれば、応答性および高温保存性に優れた光電変換素子を提供することができる。

また、本発明の第2態様によれば、上記光電変換素子の使用方法、並びに、上記光電変換素子からなる光センサおよび上記光電変換素子を含む撮像素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [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。

[図3](2)の化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル図である。

[図4](4)の化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル図である。

[図5](10)の化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下に、本発明の第1態様および第2態様について、順に説明する。

[0022] <<第1態様>>

以下に、本発明の第１態様の光電変換素子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層１６Ａと、電子ブロッキング層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、電子ブロッキング層１６Ａと、光電変換膜１２と、正孔ブロッキング層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層１６Ａ、光電変換膜１２、正孔ブロッキング層１６Ｂの積層順は、用途、特性に応じて逆にしても構わない。

[0023] 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、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^7 \text{ V/cm}$ の電場を印加することが好ましく、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^7 \text{ V/cm}$ の電場を印加することがより好ましい。性能および消費電力の観点から、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^6 \text{ V/cm}$ の電場を印加することが好ましく、 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電場を印加することがより好ましい。

なお、電圧印加方法については、図１（ａ）および（ｂ）において、電子ブロッキング層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。

[0024] 以下に、光電変換素子１０ａ（１０ｂ）を構成する各層（光電変換膜、下

部電極、上部電極、電子ブロッキング層、正孔ブロッキング層など）の態様について詳述する。

まず、光電変換膜について詳述する。

[0025] [光電変換膜]

光電変換膜は、光電変換材料として後述する式（１）で表される化合物（Ａ）を含む膜である。

本発明の第１態様では光電変換材料として後述する化合物（Ａ）を使用するため、耐熱性および応答性に優れ、かつ、高い光電変換効率を示す光電変換素子となると考えられる。

その理由は明らかではないが、およそ以下のとおりと推測される。

化合物（Ａ）は、後述する式（１）から分かるように、特定の構造（アリール基またはヘテロアリール基）を有するアミン部位と酸性核部位とが特定の構造（５員環と６員環とが縮環した構造）を含む連結部位（連結基）によって連結された構造を有する。そのため、アミン部位から連結部位にかけての平面性が高く、分子間のパッキングが強い。結果として、高温（例えば２２０℃）環境下に置かれたとしても光電変換膜中のモルフォロジーの変化が小さく、加熱処理などにより高温環境下に置かれたとしても光電変換効率の低下や暗電流の悪化が抑えられるものと考えられる。すなわち、優れた耐熱性を示すものと考えられる。

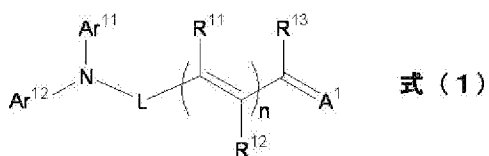
このことは、連結部位が上記特定の構造を有さない後述する比較例１～５や、連結部位が上記特定の構造を有するがアミン部位が特定の構造を有さない比較例６および７は、耐熱性が不十分であることから推測される。

なお、上述のとおり、化合物（Ａ）は電子供与性（ドナー性）であるアミン部位と電子受容性（アクセプター性）である酸性核部位とが連結された構造を有するため、光吸収により化合物（Ａ）の分子内では良好な電荷分離が生じる。結果として、化合物（Ａ）を光電変換材料として使用する光電変換素子は高光電変換効率および優れた応答性を示す。

[0026] <化合物（Ａ）>

本発明の第1態様において、光電変換材料として使用される化合物(A)は下記式(1)で表される。

[0027] [化1]



[0028] 上記式(1)中、A r¹¹およびA r¹²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を表す。なかでも、耐光性、耐熱性がより優れる理由から、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。

[0029] A r¹¹またはA r¹²がアリール基である場合、炭素数6～30のアリール基が好ましく、炭素数6～20のアリール基がより好ましい。アリール基を構成する環の具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、メチルフェニル環、ジメチルフェニル環、ビフェニル環(2個のフェニル基は任意の連結様式で連結してもよい)、ターフェニル基(3個のフェニル基は任意の連結様式で連結してもよい)などが挙げられる。

アリール基の置換基としては、例えば、後述する置換基Wなどが挙げられる。

[0030] A r¹¹またはA r¹²がヘテロアリール基である場合、5員、6員もしくは7員の環またはその縮合環からなるヘテロアリール基が好ましい。ヘテロアリール基に含まれるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子など挙げられる。ヘテロアリール基を構成する環の具体例としては、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピロリン環、ピロリジン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、イミダゾリン環、イミダゾリジン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、ピラゾリジン環、トリアゾール環、フラザン環、テトラゾール環、ピラン環、チイン環、ピリジン環、ピペリジン環、オキサジン環、モルホリン環、チアジン

環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペラジン環、トリアジン環、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドール環、インドリン環、イソインドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、キノリン環、イソキノリン環、シンノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、カルバゾール環、キサンテン環、アクリジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、フェナジン環、フェノキサジン環、チアントレン環、インドリジン環、キノリジン環、キヌクリジン環、ナフチリジン環、プリン環、プテリジン環などが挙げられる。

ヘテロアリール基の置換基としては、例えば、後述する置換基Wなどが挙げられる。

[0031] 上記式(1)中、 $R^{11} \sim R^{13}$ 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、例えば、後述する置換基Wなどが挙げられる。

R^{11} 、 R^{12} が置換基である場合、炭素数1～10のアルキル基（特にメチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基）、炭素数2～10のアルケニル基（特にビニル基、アリル基）、炭素数1～10のアルコキシ基、または、炭素数1～10のアルキルチオ基であることが好ましい。

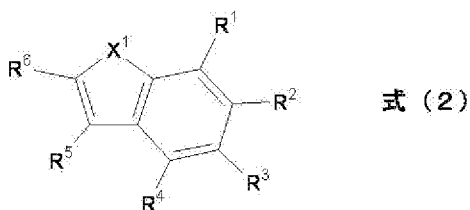
R^{13} は、水素原子または炭素数1～10のアルキル基（特にメチル基、エチル基）であることが好ましい。

[0032] 上記式(1)中、 n は0以上の整数を表し、好ましくは0以上3以下の整数を表し、より好ましくは0である。 n を増大させた場合、吸収波長域が長波長にすることができるが、熱による分解温度が低くなる。可視域に適切な吸収を有し、かつ蒸着成膜時の熱分解を抑制する点で $n=0$ が好ましい。

[0033] 上記式(1)中、 L は、下記式(2)で表される化合物の任意の可能な位置から2つの水素原子を除いた2価の連結基を表す。2価の連結基である L は、上記式(1)中の窒素原子、および、 R^{11} ($n=0$ の場合は R^{13})が結合している炭素原子（言い換えると、 R^{11} ($n=0$ の場合は R^{13})の根元の炭素

原子)と結合する。

[0034] [化2]



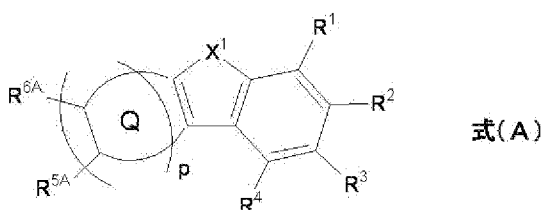
[0035] 上記式(2)中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。置換基としては、例えば、後述する置換基Wなどが挙げられる。 $R^1 \sim R^4$ は、水素原子であることが好ましい。

上記式(2)中、 X^1 は、酸素原子、 $>C R^{1a} R^{1b}$ 、または、 $>N R^{1c}$ を表す。ここで、 R^{1a} 、 R^{1b} および R^{1c} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基(例えば、後述する置換基Wなど)を表し、なかでも、炭化水素基またはアリール基であることが好ましく、炭化水素基であることがより好ましく、炭素数1～5のアルキル基であることがさらに好ましい。 X^1 は、光電変換効率の観点から、酸素原子、または、 $>C R^{1a} R^{1b}$ であることが好ましい。

上記式(2)中、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、例えば、後述する環Rなどが挙げられる。なかでも、芳香族炭化水素環であることが好ましく、ベンゼン環であることがより好ましい。形成される環は置換基を有してもよい。置換基としては、例えば、後述する置換基Wなどが挙げられる。

[0036] 上述したように、式(2)においては R^5 および R^6 はそれぞれ互いに結合して環を形成してもよい。 R^5 および R^6 が環を形成してもよい態様としては、例えば、以下式(A)で表される化合物などが挙げられる。

[0037] [化3]



[0038] 式(A)中、 $R^1 \sim R^4$ 、および、 X^1 は、式(2)中の各基と同義である。

R^{5A} および R^{6A} 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、例えば、後述する置換基Wなどが挙げられる。

Qは、芳香族環を表す。芳香族環は、単環でも多環であってもよい。また、含まれる環の環員数も特に制限されず、5員環であっても、6員環であってもよい。さらに、芳香族環には、ヘテロ原子が含まれていてもよい。言い換えると、複素芳香族環であってもよい。芳香族環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、インデン環、フルオレン環、フラン環、ベンゾフラン環、ジベンゾフラン環、ピロール環、インドール環、カルバゾール環などが挙げられる。

pは、0または1を表す。pが0の場合は、 R^{5A} および R^{6A} は、 X^1 が含まれる5員環の炭素原子に直接結合する。pが1の場合は、上述したQで表される芳香族環が、 X^1 が含まれる5員環と炭素原子を共有して結合する。

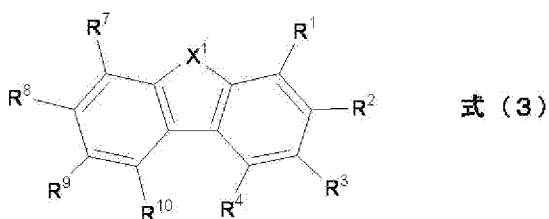
[0039] 上記式(2)で表される化合物の任意の可能な位置から2つの水素原子が除かれて2価の連結基となる。例えば、 $R^1 \sim R^6$ が水素原子、 X^1 が酸素原子の場合、 $R^1 \sim R^6$ の6つの水素原子の中からいずれか2つが除かれて2価の連結基を形成する。また、例えば、 R^1 がメチル基、 $R^2 \sim R^6$ が水素原子、 X^1 が $>C(CH_3)_2$ の場合、 R^1 (メチル基)の3つの水素原子、 $R^2 \sim R^6$ の5つの水素原子、 X^1 ($>C(CH_3)_2$)の6つの水素原子、合わせて14つの水素原子の中からいずれか2つが除かれて2価の連結基を形成する。

また、上述のとおり、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。上記組み合わせで環が形成される場合、形成された環を含む化合物中の任意の可能な位置から2つの水素原子が除かれる。なお、形成された環が置換基をさらに有する場合、その置換基中に水素原子が含まれる場合、その水素原子が除かれてもよい。

[0040] 上記式(2)で表される化合物は、耐熱性および応答性がより優れ、また、光電変換効率が高くなる理由から、下記式(3)で表される化合物であることが好ましい。すなわち、上記式(1)中、Lは、下記式(3)で表される化合物の任意の可能な位置から2つの水素原子を除いた2価の連結基であ

ることが好ましい。

[0041] [化4]



[0042] 上記式 (3) 中、 $R^1 \sim R^4$ の定義、具体例および好適な態様は、上述した式 (2) と同じである。

上記式 (3) 中、 X^1 の定義、具体例および好適な態様は、上述した式 (2) と同じである。

上記式 (3) 中、 $R^7 \sim R^{10}$ の定義、具体例および好適な態様は、上述した式 (2) 中の $R^1 \sim R^4$ とそれぞれ同じである。

[0043] 上記式 (1) 中、A は酸性核を表す。ここでいう酸性核とは、化合物 (A) の LUMO の値が、電子密度汎関数法 (B3LYP/6-31G(d) レベル) で求めたとき、 -2.2 eV よりも小さくなるような置換基を表す。

より具体的には、米国特許 3,567,719 号、3,575,869 号、3,804,634 号、3,837,862 号、4,002,480 号、4,925,777 号、特開平 3-167546 号などに記載されているものが挙げられる。

[0044] 式 (1) 中、A の具体例としては以下のものなどが挙げられる。

[0045] (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、1,3-ジオキサソ-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、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、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、バルビツール酸または2-チオバルビツール酸およびその誘導体等。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、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、ローダニンおよびその誘導体等。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、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。

[0046] (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、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、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

ーイミダゾリジンジオン、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、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、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、オキシベンゾチオフェン-3 (2H)-オン、ジオキシベンゾチオフェン-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、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。

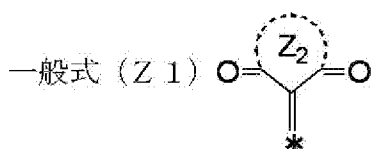
(s) 2, 2-ジヒドロフェナレン-1, 3-ジオン核等。

これらはさらに置換基を有していてもよく、さらに他の環が縮環していてもよい。

[0047] なお、Aが置換基を有する場合、その置換基としては、例えば後述する置換基Wなどが挙げられる。

[0048] Aは、光電変換効率に優れる理由から、下記一般式 (Z 1) で表される基であることが好ましい。*は上記式 (1) における R^{13} が結合している炭素原子 (言い換えると、 R^{13} の根元の炭素原子) との結合位置を表す。

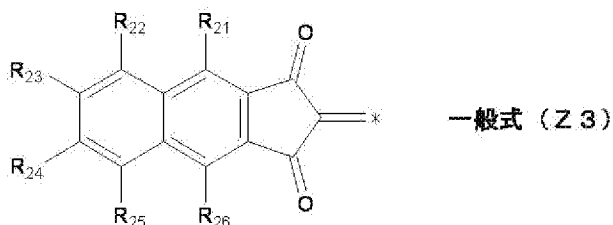
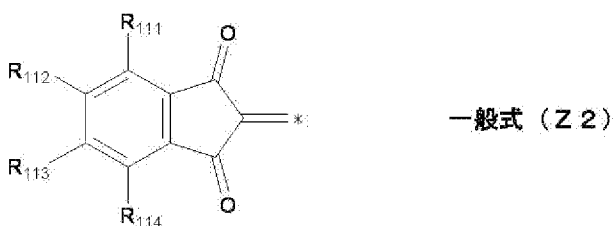
[0049] [化5]



[0050] Z^2 は少なくとも3つの炭素原子を含む環であって、5員環、6員環、または、5員環および6員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。

[0051] Aは、光电変換効率に優れる理由から、下記一般式（Z2）で表される基または下記一般式（Z3）で表される基であることがより好ましく、一般式（Z3）で表される基がさらに好ましい。＊は上記式（1）における R^{13} が結合している炭素原子との結合位置を表す。

[0052] [化6]



[0053] 一般式（Z2）で表される基において、 $R_{111} \sim R_{114}$ 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、例えば、後述する置換基Wなどが挙げられ、好ましくはフェニル基、アルキル基、ハロゲン原子であり、より好ましくは炭素数1～6のアルキル基、塩素原子である。

R_{111} と R_{112} 、 R_{112} と R_{113} 、 R_{113} と R_{114} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、例えば、後述する環Rなどが挙げられる。形成される環の好適な態様としては、置換基を有してもよいベンゼン環、置換基を有してもよいナフタレン環、置換基を有してもよいアントラセン環などが挙げられる。置換基としては、例えば、後述する置換基Wなどが挙げられる。置換基の好適な態様としては、ハロゲン原子（特に塩素原子）などが挙げられる。

[0054] 一般式（Z3）で表される基において、 $R_{21} \sim R_{26}$ 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、例えば、後述する置換基Wなど

が挙げられ、好ましくはフェニル基、アルキル基、ハロゲン原子であり、より好ましくは炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、塩素原子である。 R_{21} と R_{22} 、 R_{22} と R_{23} 、 R_{23} と R_{24} 、 R_{24} と R_{25} 、 R_{25} と R_{26} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、例えば、後述する環 R などが挙げられる。形成される環の好適な態様は、上述した一般式 (Z 2) 中の R_{111} と R_{112} 、 R_{112} と R_{113} 、 R_{113} と R_{114} が結合して形成される環と同じである。

[0055] 上記式 (1) 中、 R^{11} と R^{12} 、 R^{11} と R^{13} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。 n が 2 以上である場合、複数の R^{11} 同士、複数の R^{12} 同士は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、例えば、後述する環 R などが挙げられる。形成される環には他の環（例えば、環 R）が縮環してもよい。

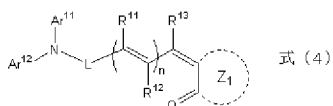
上記式 (1) 中、 $A r^{11}$ と L、 $A r^{12}$ と L、 $A r^{11}$ と $A r^{12}$ は、互いに結合して環を形成してもよい。 $A r^{11}$ と L、および／または、 $A r^{12}$ と L は、耐熱性がより優れる理由から、互いに結合して環を形成するのが好ましい。形成される環としては、例えば、後述する環 R などが挙げられ、光電変換効率の観点から、2 価の連結基 X^2 を介して形成される環であることが好ましい。2 価の連結基 X^2 としては、単結合、酸素原子 (—O—)、硫黄原子 (—S—)、アルキレン基（好ましくは、 $>C R^a R^b$ ：ここで R^a および R^b は水素原子または炭化水素基）、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、またはイミノ基などが挙げられ、なかでも、アルキレン基が好ましい。

上記式 (1) 中、L と A、L と R^{11} 、L と R^{12} 、L と R^{13} は、互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、例えば、後述する環 R などが挙げられる。L と A、L と R^{11} 、L と R^{12} 、L と R^{13} が互いに結合して形成される環は置換基（例えば、後述する置換基 W など）を有してもよい。

[0056] 化合物 (A) の好適な態様としては、例えば、下記式 (4) で表される化合物 (a 1) が挙げられる。

[0057]

[化7]



[0058] 上記式 (4) 中、 Ar^{11} および Ar^{12} の定義、具体例および好適な態様は、上述した式 (1) と同じである。

上記式 (4) 中、 $R^{11} \sim R^{13}$ の定義、具体例および好適な態様は、上述した式 (1) と同じである。

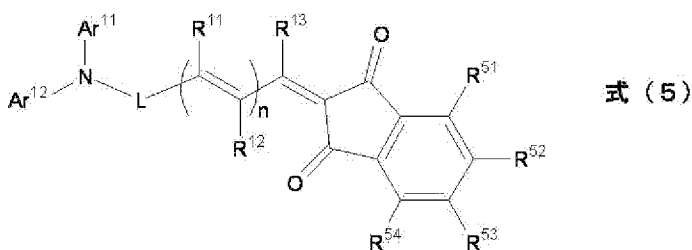
上記式 (4) 中、 n の定義および好適な態様は、上述した式 (1) と同じである。

上記式 (4) 中、 L の定義、具体例および好適な態様は、上述した式 (1) と同じである。

上記式 (4) 中、 Z_1 は、少なくとも 2 つの炭素原子を含む環であって、5 員環、6 員環、または、5 員環および 6 員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。 Z_1 は、上述した一般式 (Z 1) で表される基であることが好ましく、上述した一般式 (Z 2) で表される基であることがより好ましく、上述した一般式 (Z 3) で表される基であることがさらに好ましい。

[0059] 上記化合物 (a 1) の好適な態様としては、例えば、下記式 (5) で表される化合物 (a 2) が挙げられる。

[0060] [化8]



[0061] 上記式 (5) 中、 Ar^{11} および Ar^{12} の定義、具体例および好適な態様は、上述した式 (1) と同じである。

上記式 (5) 中、 $R^{11} \sim R^{13}$ の定義、具体例および好適な態様は、上述した式 (1) と同じである。

上記式 (5) 中、 n の定義および好適な態様は、上述した式 (1) と同じ

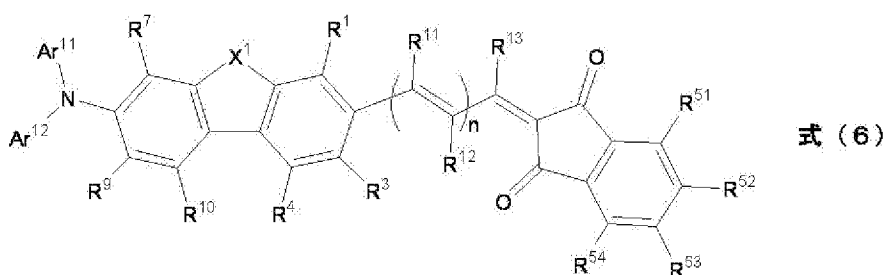
である。

上記式（５）中、 L の定義、具体例および好適な態様は、上述した式（１）と同じである。

上記式（５）中、 $R^{51} \sim R^{54}$ の定義、具体例および好適な態様は、上述した一般式（Ｚ２）中の $R_{111} \sim R_{114}$ とそれぞれ同じである。

[0062] 上記化合物（ａ２）の好適な態様としては、例えば、下記式（６）で表される化合物（ａ３）が挙げられる。

[0063] [化9]



[0064] 上記式（６）中、 Ar^{11} および Ar^{12} の定義、具体例および好適な態様は、上述した式（１）と同じである。

上記式（６）中、 $R^{11} \sim R^{13}$ の定義、具体例および好適な態様は、上述した式（１）と同じである。

上記式（６）中、 n の定義および好適な態様は、上述した式（１）と同じである。

上記式（６）中、 R^1 、 R^3 および R^4 の定義、具体例および好適な態様は、上述した式（２）と同じである。

上記式（６）中、 R^7 、 R^9 および R^{10} の定義、具体例および好適な態様は、上述した式（２）中の R^1 、 R^3 および R^4 とそれぞれ同じである。

上記式（６）中、 X^1 の定義、具体例および好適な態様は、上述した式（２）と同じである。

上記式（６）中、 $R^{51} \sim R^{54}$ の定義、具体例および好適な態様は、上述した一般式（Ｚ２）中の $R_{111} \sim R_{114}$ とそれぞれ同じである。

上記式（６）中、 R^3 と R^4 、 R^9 と R^{10} は、互いに結合して環を形成してもよ

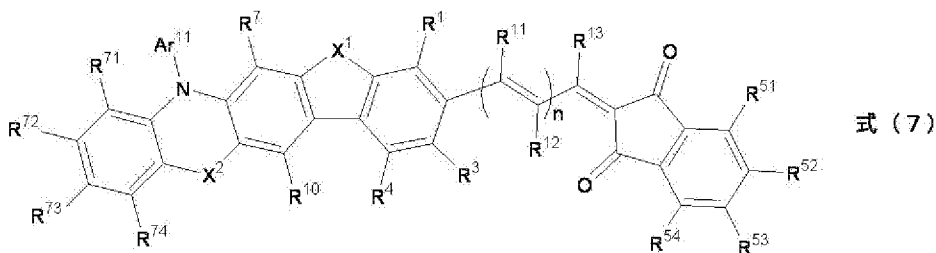
い。形成される環としては、例えば、後述する環Rなどが挙げられる。

上記式(6)中、 Ar^{11} と R^7 、 Ar^{11} と R^9 、 Ar^{12} と R^7 、 Ar^{12} と R^9 、 Ar^{11} と Ar^{12} は、互いに結合して環を形成してもよい。耐熱性がより優れ、また、応答性が優れる理由から、 Ar^{11} と Ar^{12} のうち少なくとも一方は、 R^7 または R^9 のうち少なくとも一方と、互いに結合して環を形成するのが好ましい。形成される環としては、例えば、後述する環Rなどが挙げられ、光電変換効率の観点から、2価の連結基 X^2 を介して形成される環であることが好ましい。 X^2 の具体例および好適な態様は、上述した2価の連結基 X^2 と同じである。

上記式(6)中、 R^1 と R^{11} 、 R^1 と R^{12} 、 R^1 と R^{13} 、 R^3 と R^{11} 、 R^3 と R^{12} 、 R^3 と R^{13} 、 R^4 と R^{11} 、 R^4 と R^{12} 、 R^4 と R^{13} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、例えば、後述する環Rなどが挙げられる。形成される環は置換基(例えば、後述する置換基Wなど)を有してもよい。

[0065] 上記化合物(a3)の好適な態様としては、例えば、下記式(7)で表される化合物(a4)が挙げられる。

[化10]



[0066] 上記式(7)中、 Ar^{11} の定義、具体例および好適な態様は、上述した式(1)と同じである。

上記式(7)中、 $R^{11} \sim R^{13}$ の定義、具体例および好適な態様は、上述した式(1)と同じである。

上記式(7)中、 n の定義および好適な態様は、上述した式(1)と同じである。

上記式(7)中、 R^1 、 R^3 および R^4 の定義、具体例および好適な態様は、上述した式(2)と同じである。

上記式(7)中、 R^7 および R^{10} の定義、具体例および好適な態様は、上述した式(2)中の R^1 および R^4 とそれぞれ同じである。

上記式(7)中、 X^1 の定義、具体例および好適な態様は、上述した式(2)と同じである。

上記式(7)中、 $R^{51} \sim R^{54}$ の定義、具体例および好適な態様は、上述した一般式(Z2)中の $R_{111} \sim R_{114}$ とそれぞれ同じである。

上記式(7)中、 $R^{71} \sim R^{74}$ 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、例えば、後述する置換基Wなどが挙げられる。 $R^{71} \sim R^{74}$ は、水素原子であることが好ましい。

上記式(7)中、 X^2 の具体例および好適な態様は、上述した2価の連結基 X^2 と同じである。

上記式(7)中、 A^{r11} と R^7 、 A^{r11} と R^{71} は、互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、例えば、後述する環Rなどが挙げられる。

上記式(7)中、 R^1 と R^{11} 、 R^1 と R^{12} 、 R^1 と R^{13} 、 R^3 と R^{11} 、 R^3 と R^{12} 、 R^3 と R^{13} 、 R^4 と R^{11} 、 R^4 と R^{12} 、 R^4 と R^{13} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、例えば、後述する環Rなどが挙げられる。形成される環は置換基(例えば、後述する置換基Wなど)を有してもよい。

上記式(7)中、 R^{71} と R^{72} 、 R^{72} と R^{73} 、 R^{73} と R^{74} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、例えば、後述する環Rなどが挙げられる。

[0067] (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、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などが挙げられる。

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

[0068]（環R）

本明細書における環Rについて記載する。

環Rとしては、例えば、芳香族炭化水素環、芳香族複素環、非芳香族炭化水素環、非芳香族複素環、またはこれらが組み合わされて形成された多環縮合環などが挙げられる。より具体的には、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナント

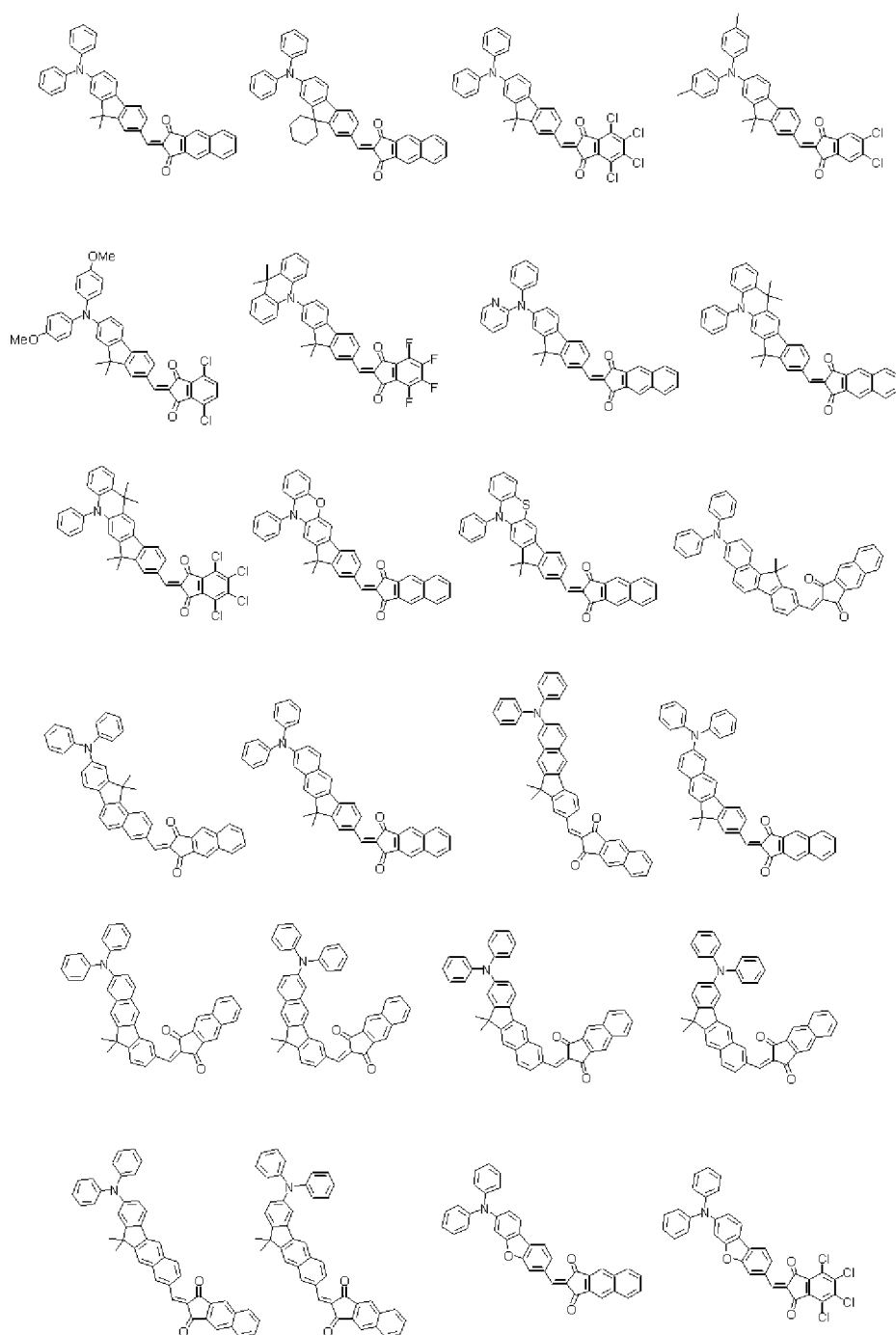
ロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、フェナジン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、ピロリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、テトラヒドロチオフェン環、テトラヒドロチオピラン環などが挙げられる。

環Rは上記置換基Wを有してもよい。

[0069] 化合物（A）は、公知の方法に従い、一部改変して実施することで製造することができる。以下に、化合物（A）で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

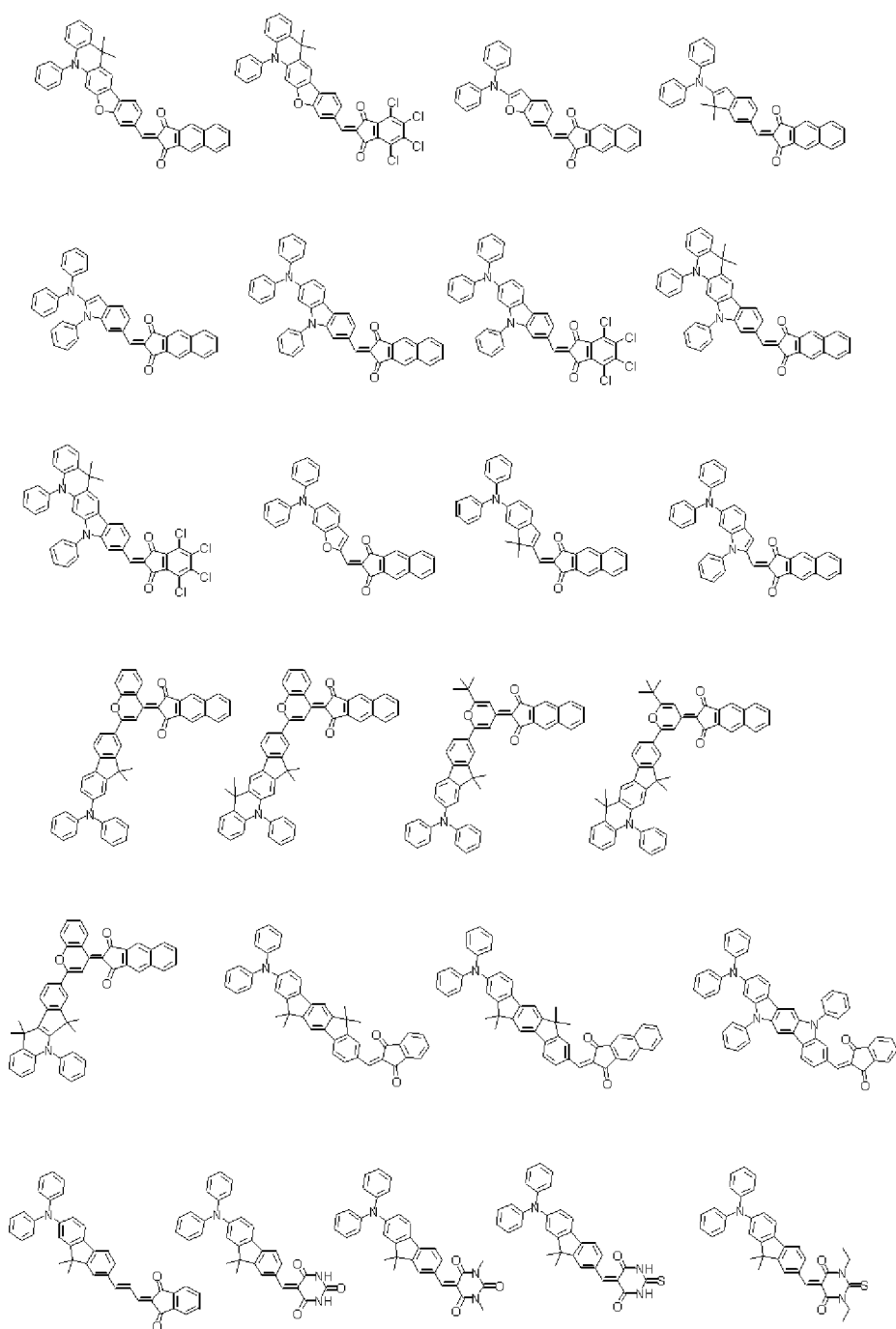
[0070]

[化11]



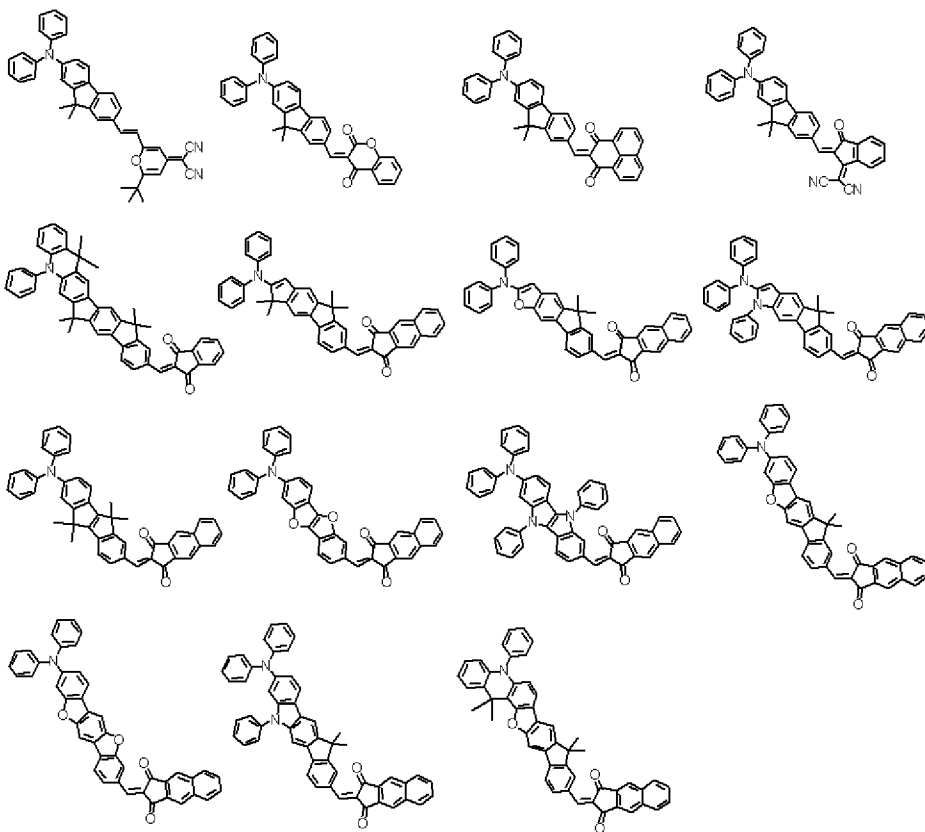
[0071]

[化12]



[0072]

[化13]



[0073] 化合物（A）のイオン化ポテンシャル（以下IPと略すことがある）は6.0 eV以下であることが好ましく、5.8 eV以下がより好ましく、5.6 eV以下が特に好ましい。この範囲であれば、電極および他の材料が存在する場合、その材料との電子の授受を小さな電気抵抗で行うために好ましい。IPは理研計器（株）製AC-2を用いて、求めることができる。

[0074] 化合物（A）は、紫外可視吸収スペクトルにおいて400 nm以上720 nm未満に吸収極大を有するものが好ましく、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450 nm以上700 nm以下が好ましく、480 nm以上650 nm以下がより好ましく、510 nm以上600 nm以下が更に好ましい。

化合物（A）の吸収極大波長は、化合物（A）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 $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-7}$ mol/lが好ましく、 $3 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-6}$ mol/lがより好ましく、 $2 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-6}$ mol/lが特に好

ましい。

[0075] 化合物（A）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 $10000\text{mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上であるものが好ましく、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（A）のモル吸光係数としては $5000\text{mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上が好ましく、 $10000\text{mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上がより好ましく、 $15000\text{mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上が特に好ましい。化合物（A）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。

[0076] 化合物（A）は、融点と蒸着温度との差（融点－蒸着温度）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好ましい。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℃以上が更に好ましい。

また、化合物（A）の融点は240℃以上が好ましく、280℃以上がより好ましく、300℃以上が更に好ましい。融点が300℃以上であれば蒸着前に融解することが少なく、安定して成膜できることに加え、化合物の分解物が比較的生じにくいため、光電変換性能が低下しにくいため好ましい。

化合物の蒸着温度は、 $4\times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下の真空度でるつぼを加熱し、蒸着速度が0.4オングストローム／s（ $0.4\times 10^{-10}\text{m/s}$ ）に到達した温度とする。

[0077] 化合物（A）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、光電変換素子の耐熱性がより向上するため好ましい。

[0078] 化合物（A）の分子量は、300～1500であることが好ましく、400～1000であることがより好ましく、500～800が特に好ましい。分子量が大きすぎると、蒸着温度が高くなり、分子が分解しやすくなり、小さすぎると光電変換膜のガラス転移点が低くなり、光電変換素子の耐熱性が

悪化する。

[0079] 化合物（A）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（A）は、光電変換膜内で有機 p 型半導体（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。

[0080] 化合物（A）は光電変換素子や撮像素子を作製する前に、昇華精製することが望ましい。昇華精製により、昇華前に含有していた不純物や残存溶媒を除くことができる。その結果、光電変換素子や撮像素子の性能を安定させることができる。また、蒸着速度を一定に保ちやすい。

[0081] 昇華精製前の化合物（A）の純度としては、HPLC（高速液体クロマトグラフィー）で 99.0%以上が好ましく、99.5%以上が好ましく、99.9%以上であることが更に好ましい。さらに、化合物（A）を得るまでの工程で用いた反応溶媒や精製溶媒などの残存溶媒の含有量は 3.0%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがより好ましく、0.5%以下であることが更に好ましく、検出限界以下であることが特に好ましい。残存溶媒（水分も含む）の含有量の測定には¹H-NMR測定やガスクロマトグラフィー測定、カールフィッシャー測定などが用いられる。純度を高め、残存溶媒を減らすことで、昇華精製時の熱分解を抑制することができる。

[0082] <その他材料>

光電変換膜は、さらに有機 p 型半導体（化合物）または有機 n 型半導体（化合物）の光電変換材料を含有してもよい。

有機 p 型半導体（化合物）は、ドナー性有機半導体（化合物）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。

[0083] 有機 n 型半導体（化合物）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、フラーレンおよびその誘導体からなる群より選択されるフラーレン類、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ヘテロ環化合物（例えば、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、キノキサリン、キナゾリン、フタラジン、シンノリン、イソキノリン、プテリジン、アクリジン、フェナジン、フェナントロリン、テトラゾール、ピラゾール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、カルバゾール、プリン、トリアゾロピリダジン、トリアゾロピリミジン、テトラザインデン、オキサジアゾール、イミダゾピリジン、ピラリジン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、ジベンズアゼピン、トリベンズアゼピン等）、ポリアリーレン化合物、フルオレン化合物、シクロペンタジエン化合物、シリル化合物、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体などが挙げられる。

[0084] 上記有機 n 型半導体（化合物）としては、フラーレンおよびその誘導体からなる群より選択されるフラーレン類が好ましい。フラーレンとは、フラーレン C₆₀、フラーレン C₇₀、フラーレン C₇₆、フラーレン C₇₈、フラーレン C₈₀、フラーレン C₈₂、フラーレン C₈₄、フラーレン C₉₀、フラーレン C₉₆、フラーレン C₂₄₀、フラーレン C₅₄₀、ミックスドフラーレンを表し、フラーレ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。フラーレン誘導体としては、特開 2007-123707 号公報に記載の化合物が好ましい。

[0085] 光電変換膜は、上記化合物 (A) と、フラーレンおよびその誘導体からなる群より選択されるフラーレン類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、有機 p 型化合物 (例えば、化合物 (A)) と有機 n 型化合物が混合、分散している膜であり、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。

[0086] 光電変換膜における上記化合物 (A) に対する有機 n 型化合物のモル比率 (有機 n 型化合物のモル数 / 上記化合物 (A) のモル数) は、0.5 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 5 以下であることが更に好ましい。

[0087] 光電変換素子の応答性の観点から、化合物 (A) とフラーレン類と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 / (化合物 (A) の単層換算での膜厚 + フラーレン類の単層換算での膜厚)) が、50 体積% 以上であることが好ましく、55 体積% 以上であることがより好ましく、65 体積% 以上であることがさらに好ましい。上限は特に制限されないが、95 体積% 以下であることが好ましく、90 体積% 以下であることがより好ましい。

[0088] 本発明の化合物 (A) および有機 n 型化合物が含まれる光電変換膜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。

[0089] <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。

[0090] 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 500 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。

[0091] [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。

[0092] TCO などの透明導電膜を上部電極 15 とした場合、DC ショート、あるいはリーク電流増大が生じる場合がある。この原因の一つは、光電変換膜 12 に導入される微細なクラックが TCO などの緻密な膜によってカバレッジ

され、反対側の下部電極 11 との間の導通が増すためと考えられる。そのため、アルミなど膜質が比較的劣る電極の場合、リーク電流の増大は生じにくい。上部電極 15 の膜厚を、光電変換膜 12 の膜厚（すなわち、クラックの深さ）に対して制御することにより、リーク電流の増大を大きく抑制できる。上部電極 15 の厚みは、光電変換膜 12 厚みの $1/5$ 以下、好ましくは $1/10$ 以下であるようにすることが望ましい。

[0093] 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。

[0094] 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。

[0095] 電極を形成する方法は特に限定されず、電極材料との適正を考慮し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ーオゾン処理、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ーオゾン処理、プラズマ処理などを施すことができる。

[0096] [電荷ブロッキング層：電子ブロッキング層、正孔ブロッキング層]

本発明の第1態様の光電変換素子は、電荷ブロッキング層を有していてもよい。該層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、応答速度など）がより優れる。電荷ブロッキング層としては、電子ブロッキング層と正孔ブロッキング層とが挙げられる。以下に、それぞれの層について詳述する。

[0097] <電子ブロッキング層>

電子ブロッキング層には、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'ービス(3ーメチルフェニル)ー(1, 1'ービフェニル)ー4, 4'ージアミン(TPD)や4, 4'ービス[Nー(ナフチル)ーNーフェニルーアミノ]ビフェニル(α ー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ー(3ーメチルフェニル)Nーフェニルアミノ)トリフェニルアミン(mーMTDA TA)、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、オキサジザゾール誘導体、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[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。

[0098] なお、電子ブロッキング層は、複数層で構成してもよい。

電子ブロッキング層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、電子ブロッキング層に用いた場合に、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。電子ブロッキング層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。電子ブロッキング層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。

[0099] <正孔ブロッキング層>

正孔ブロッキング層には、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、バソクブ

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、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。

[0100] 電荷ブロッキング層の製造方法は特に制限されず、乾式製膜法または湿式製膜法により製膜できる。乾式製膜法としては、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。湿式製膜法としては、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。

[0101] 電荷ブロッキング層(電子ブロッキング層および正孔ブロッキング層)の厚みは、それぞれ、10～200nmが好ましく、更に好ましくは30～150nm、特に好ましくは50～100nm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。

[0102] [基板]

本発明の第1態様の光電変換素子は、さらに基板を含んでもよい。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。

[0103] [封止層]

本発明の第1態様の光電変換素子は、さらに封止層を含んでいてもよい。光電変換材料は水分子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、水分子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。

[0104] [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、本発明の第1態様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。本発明の第1態様の光電変換素子は、ラインセンサでは、スキャナー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。

[0105] [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。

[0106] 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、読出し回路 116 とを備える。

[0107] 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。

- [0108] 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。
- [0109] 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。
- [0110] 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。
- [0111] 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。
- [0112] 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。
- [0113] 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。
- [0114] 遮光層 113 は、封止層 110 上のカラーフィルタ 111 及び隔壁 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、及び遮光層 113 上に形成されており、撮像素子 100 全体を保護する。

[0115] 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。

[0116] 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。

[0117] 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。

[0118] 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。

[0119] <<第 2 態様>>

以下に、本発明の第 2 態様の光電変換素子について説明する。本発明の第 2 態様の光電変換素子は、光電変換膜中の光電変換材料の点を除いて、図 1 (a) および (b) に示した、第 1 態様の光電変換素子と同様の層構成を有

する。

つまり、第２態様の光電変換素子の一実施形態としては、図１（ａ）に示すように、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層１６Ａと、電子ブロッキング層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。

また、本発明の第２態様の光電変換素子の他の実施形態としては、図１（ｂ）に示すように、下部電極１１上に、電子ブロッキング層１６Ａと、光電変換膜１２と、正孔ブロッキング層１６Ｂと、上部電極１５とがこの順に積層された構成を有する。

また、本発明の第２態様の光電変換素子の電圧印加方法は、上述した第１態様の光電変換素子の電圧印加方法と同様の印加条件が適用される。

上述したように、本発明の第２態様の光電変換素子は、光電変換膜中の光電変換材料以外の点では、第１態様の光電変換素子と同様の構成を有するものであるため、同一の構成要素（例えば、下部電極、電荷ブロッキング層（電子ブロッキング層、正孔ブロッキング層）、上部電極、基板、封止層など）の説明を省略し、以下では主として光電変換膜について詳述する。

[0120] [光電変換膜]

光電変換膜は、光電変換材料として後述する式（１１）で表される化合物（Ｂ）を含む膜である。

本発明の第２態様では光電変換材料として後述する化合物（Ｂ）を使用するため、応答性および高温保存性に優れた光電変換素子となると考えられる。

その理由は明らかではないが、およそ以下のとおりと推測される。

化合物（Ｂ）は、後述する式（１１）から分かるように、アミン部位と酸性核部位とがチオフェンを含む連結部位によって連結され、上記アミン部位と上記連結部位とが縮環した構造を有する。化合物（Ｂ）は上記のとおりア

ミン部位と上記連結部位とが縮環した構造を有するため、縮環していないものに比べ、アミン部位から連結部位にかけての分子構造の平面性が高く、また、自由度の小さい剛直な構造になっている。平面性の高さから分子間のパッキングが強くなり、分子間での電子またはホール速やかな移動が可能となる。結果として、化合物（B）を光電変換材料として使用する光電変換素子は優れた応答性を示すものと考えられる。加えて、自由度の小さい剛直な構造になっているため、高温環境下に長時間置かれたとしても光電変換膜中のモルフォロジーの変化が小さく、応答性が優れた状態で維持されるものと考えられる。すなわち、優れた高温保存性を示すものと考えられる。

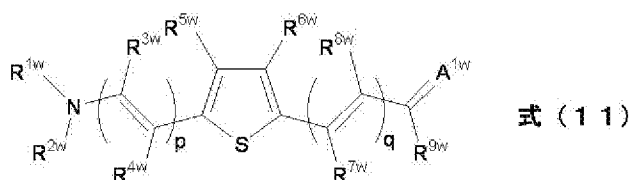
このことは、アミン部位と連結部位とが縮環していない化合物を使用した後述する比較例 1 B～4 B では、応答性および高温保存性が不十分であることから推測される。

なお、上述のとおり、化合物（B）は電子供与性（ドナー性）であるアミン部位と電子受容性（アクセプター性）である酸性核部位とがチオフェンを含む連結部位で連結された構造を有するため、光吸収により化合物（B）の分子内では良好な電荷分離が生じる。結果として、化合物（B）を光電変換材料として使用する光電変換素子は高光電変換効率を示す。

[0121] <化合物（B）>

本発明の第 2 態様において、光電変換材料として使用される化合物（B）は下記式（11）で表される。

[0122] [化14]



[0123] 上記式（11）中、 R^{1w} および R^{2w} は、それぞれ独立に、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。なかでも、光電変換効率および応答性の観点から、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。

[0124] R^{1w} または R^{2w} がアルキル基である場合、炭素数1～22のアルキル基が好ましく、炭素数1～8のアルキル基がより好ましい。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられる。

アルキル基の置換基としては、例えば、後述する置換基Wなどが挙げられる。

[0125] R^{1w} または R^{2w} がアリール基である場合、炭素数6～30のアリール基が好ましく、炭素数6～20のアリール基がより好ましい。アリール基を構成する環の具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ビフェニル環（2個のフェニル基は任意の連結様式で連結してもよい）、ターフェニル基（3個のフェニル基は任意の連結様式で連結してもよい）などが挙げられる。

アリール基の置換基としては、例えば、後述する置換基Wなどが挙げられる。

[0126] R^{1w} または R^{2w} がヘテロアリール基である場合、5員、6員もしくは7員の環またはその縮合環からなるヘテロアリール基が好ましい。ヘテロアリール基に含まれるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子など挙げられる。ヘテロアリール基を構成する環の具体例としては、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピロリン環、ピロリジン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、イミダゾリン環、イミダゾリジン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、ピラゾリジン環、トリアゾール環、フラザン環、テトラゾール環、ピラン環、チイン環、ピリジン環、ピペリジン環、オキサジン環、モルホリン環、チアジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペラジン環、トリアジン環、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドール環、インドリン環、イソインドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、キノリン環、イソキノリン環、シンノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ジベ

ンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、カルバゾール環、キサンテン環、アクリジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、フェナジン環、フェノキサジン環、チアントレン環、インドリジン環、キノリジン環、キヌクリジン環、ナフチリジン環、プリン環、プテリジン環などが挙げられる。

ヘテロアリール基の置換基としては、例えば、後述する置換基Wなどが挙げられる。

[0127] 上記式(11)中、 $R^{3w} \sim R^{9w}$ 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、例えば、上述した置換基Wなどが挙げられる。

$R^{3w} \sim R^{8w}$ が置換基である場合、炭素数1～10のアルキル基（特にメチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基）、炭素数2～10のアルケニル基（特にビニル基、アリル基）、炭素数1～10のアルコキシ基、または、炭素数1～10のアルキルチオ基であることが好ましい。

R^{9w} は、水素原子または炭素数1～10のアルキル基（特にメチル基、エチル基）であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

[0128] 上記式(11)中、 p は0または1を表す。 p は、より高い光電変換効率を示すことから、1であることが好ましい。

[0129] 上記式(11)中、 q は0以上の整数を表す。 q は、より優れた応答性を示す理由から、0～3の整数であることが好ましく、0であることがより好ましい。

[0130] 上記式(11)中、 R^{1w} と R^{2w} 、 R^{3w} と R^{4w} 、 R^{3w} と R^{5w} 、 R^{5w} と R^{6w} 、 R^{6w} と R^{8w} 、 R^{7w} と R^{8w} 、 R^{7w} と R^{9w} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。 q が2以上である場合、複数の R^{7w} 同士、複数の R^{8w} 同士は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。

形成される環としては、例えば、後述する環Rなどが挙げられる。形成される環には他の環（例えば、上述した環R）が縮環してもよい。

[0131] p または q が1以上である場合、 R^{3w} と R^{5w} 、および／または、 R^{6w} と R^{8w} は、光電変換効率、高温保存性の観点から、互いに結合して環を形成するのが好ましい。 R^{3w} と R^{5w} 、および／または、 R^{6w} と R^{8w} が互いに結合して環を形成

する場合、形成される環は、芳香族炭化水素環または芳香族複素環（特にヘテロ原子として硫黄原子を有する芳香族複素環）であることが好ましく、芳香族炭化水素環（特にベンゼン環）であることがより好ましい。

[0132] 上記式（11）中、 A^{1w} は酸性核を表す。ここでいう酸性核とは、化合物（A）のLUMOの値が、電子密度汎関数法（B3LYP/6-31G（d）レベル）で求めたとき、 -2.2 eV よりも小さくなるような置換基を表す。

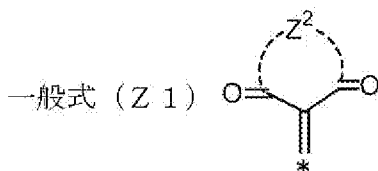
より具体的には、米国特許3,567,719号、3,575,869号、3,804,634号、3,837,862号、4,002,480号、4,925,777号、特開平3-167546号などに記載されているものが挙げられる。

[0133] 式（11）中、 A^{1w} の具体例としては、上記第1態様のA¹で述べた（a）～（s）などが挙げられる。

[0134] なお、 A^{1w} が置換基を有する場合、その置換基としては、例えば上述した置換基Wなどが挙げられる。

[0135] A^{1w} は、応答性がより優れ、また高い光電変換効率を示す理由から、下記一般式（Z1）で表される基であることが好ましい。 $*$ は上記式（11）における R^{9w} の根元の炭素原子（言い換えると、 R^{9w} が結合している炭素原子）との結合位置を表す。

[0136] [化15]

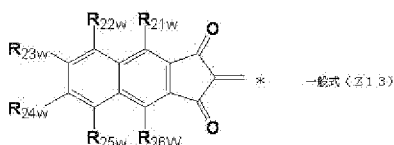
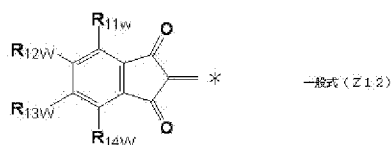


[0137] Z^2 は少なくとも3つの炭素原子を含む環であって、5員環、6員環、または、5員環および6員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。

[0138] A^{1w} は、応答性がより優れ、また高い光電変換効率を示す理由から、下記一般式（Z12）で表される基または下記一般式（Z13）で表される基であることがより好ましく、一般式（Z13）で表される基がさらに好ましい。

*は上記式（１１）における R^{9w} の根本の炭素原子との結合位置を表す。

[0139] [化16]



[0140] 一般式（Ｚ１２）で表される基において、 $R_{11w} \sim R_{14w}$ はそれぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。置換基の好適な態様としては、ハロゲン原子（特に塩素原子）などが挙げられる。

R_{11w} と R_{12w} 、 R_{12w} と R_{13w} 、 R_{13w} と R_{14w} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、例えば、上述した環 R などが挙げられる。形成される環の好適な態様としては、置換基を有してもよいベンゼン環、置換基を有してもよいナフタレン環、置換基を有してもよいアントラセン環などが挙げられる。置換基としては、例えば、上述した置換基 W などが挙げられる。置換基の好適な態様としては、ハロゲン原子（特に塩素原子）などが挙げられる。

[0141] 一般式（Ｚ１３）で表される基において、 $R_{21w} \sim R_{26w}$ 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、例えば、上述した置換基 W などが挙げられ、好ましくはアルキル基であり、より好ましくは炭素数１～６のアルキル基である。 R_{21w} と R_{22w} 、 R_{22w} と R_{23w} 、 R_{23w} と R_{24w} 、 R_{24w} と R_{25w} 、 R_{25w} と R_{26w} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、例えば、上述した環 R などが挙げられる。形成される環の好適な態様は、上述した一般式（Ｚ１２）中の R_{11w} と R_{12w} 、 R_{12w} と R_{13w} 、 R_{13w} と R_{14w} が結合して形成される環と同じである。

[0142] 上記式（１１）中、 R^{1w} および R^{2w} のうち少なくとも一方は、 R^{3w} 、 R^{4w} および R^{5w} のいずれかと結合して環を形成する。これにより、化合物（Ｂ）は、アミン部位とチオフェンを含む連結部位とが縮環した構造を有することになる。

。結果として、上述のとおり、本発明の第2態様の効果（優れた応答性および高温保存性）が得られるものと考えられる。

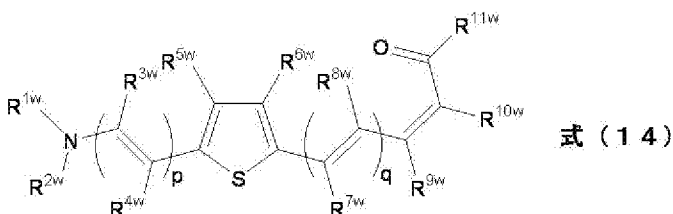
[0143] R^{1w} および R^{2w} のうち少なくとも一方が、 R^{3w} 、 R^{4w} および R^{5w} のいずれかと結合して形成される環としては、例えば、上述した環Rなどが挙げられる。

形成される環は、2価の連結基Xを有していてもよい。つまり、 R^{1w} および R^{2w} のうち少なくとも一方が、 R^{3w} 、 R^{4w} および R^{5w} のいずれかと結合する際には、それぞれ互いに直接結合してもよいし、連結基Xを介して結合して環を形成してもよい。連結基Xとしては、酸素原子（ $-O-$ ）、硫黄原子（ $-S-$ ）、アルキレン基（好ましくは、 $>C R^a R^b$ ：ここで R^a および R^b は水素原子または炭化水素基）、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、または $-N R^c-$ （ R^c は水素原子または置換基（例えば、上述した置換基W）を表す）などが挙げられる。

なお、 R^{1w} および R^{2w} のうち少なくとも一方が、 R^{3w} 、 R^{4w} および R^{5w} のいずれかとアルキレン基で結合して環を形成することが好ましく、ジメチルメチレン基で結合して環を形成することがさらに好ましい

[0144] 化合物（B）の好適な態様としては、例えば、下記式（14）で表される化合物（b4）が挙げられる。

[0145] [化17]



[0146] 上記式（14）中、 $R^{1w} \sim R^{9w}$ の定義、具体例および好適な態様は、上述した式（11）と同じである。

上記式（14）中、pおよびqの定義および好適な態様は、上述した式（11）と同じである。

上記式（14）中、 R^{10w} および R^{11w} は、それぞれ独立に、水素原子または置

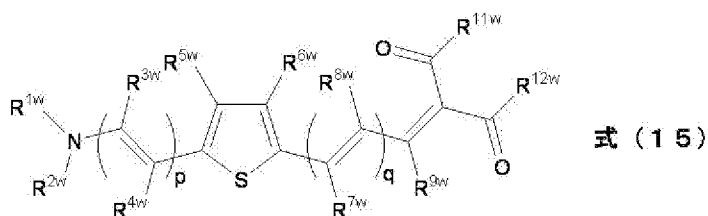
置換基を表す。置換基としては、例えば、上述した置換基Wなどが挙げられる。

R^{10w} と R^{11w} は、互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、例えば、上述した環Rなどが挙げられる。

R^{10w} と R^{11w} が互いに結合して環を形成する場合、形成される環の好適な態様としては、1, 3-インダンジオン環、1, 3-ベンゾインダンジオン環、1, 3-シクロヘキサンジオン環、5, 5-ジメチル-1, 3-シクロヘキサンジオン環、1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン環、1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン環、3-メチル-1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン環、1-(2-ベンゾチアゾイル)-3-メチル-2-ピラゾリン-5-オン環、ピリミジン-2, 4, 6-トリオン環などが挙げられる。

[0147] 上記化合物 (b 4) の好適な態様としては、例えば、下記式 (1 5) で表される化合物 (b 5) が挙げられる。

[0148] [化18]



[0149] 上記式 (1 5) 中、 $R^{1w} \sim R^{9w}$ の定義、具体例および好適な態様は、上述した式 (1 1) と同じである。

上記式 (1 5) 中、pおよびqの定義および好適な態様は、上述した式 (1 1) と同じである。

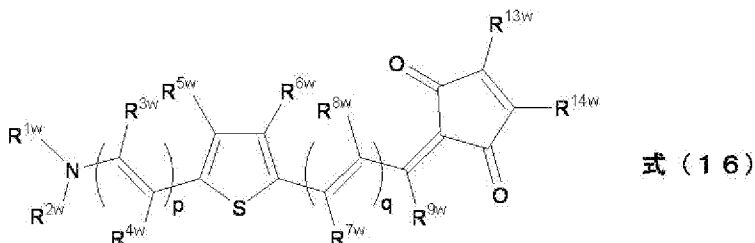
上記式 (1 5) 中、 R^{11w} および R^{12w} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。置換基としては、例えば、上述した置換基Wなどが挙げられる。

R^{11w} と R^{12w} は、互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、例えば、上述した環Rなどが挙げられる。形成される環の好適な態様は、上述した式 (1 4) 中の R^{10w} と R^{11w} が互いに結合して形成される環と同じであ

る。

[0150] 上記化合物（b 5）の好適な態様としては、例えば、下記式（1 6）で表される化合物（b 6）が挙げられる。

[0151] [化19]



[0152] 上記式（1 6）中、 $R^{1w} \sim R^{9w}$ の定義、具体例および好適な態様は、上述した式（1 1）と同じである。

上記式（1 6）中、 p および q の定義および好適な態様は、上述した式（1 1）と同じである。

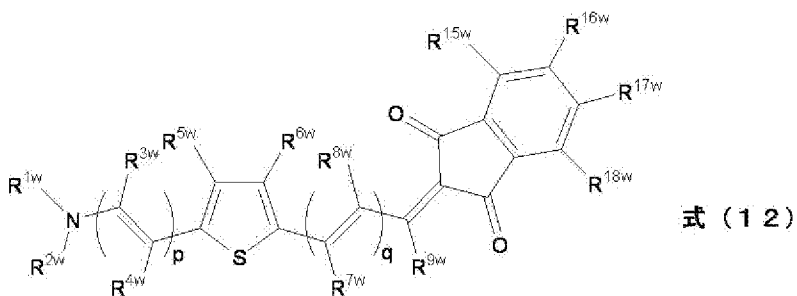
上記式（1 6）中、 R^{13w} および R^{14w} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。置換基としては、例えば、上述した置換基Wなどが挙げられる。

R^{13w} と R^{14w} は、互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、例えば、上述した環Rなどが挙げられる。形成される環の好適な態様としては、置換基を有してもよいベンゼン環、置換基を有してもよいナフタレン環、置換基を有してもよいアントラセン環などが挙げられる。置換基としては、例えば、上述した置換基Wなどが挙げられる。置換基の好適な態様としては、ハロゲン原子（特に塩素原子）などが挙げられる。

[0153] 上記化合物（b 6）の好適な態様としては、例えば、下記式（1 2）で表される化合物（b 2）が挙げられる。

[0154]

[化20]



[0155] 上記式(12)中、 $R^{1w} \sim R^{9w}$ の定義、具体例および好適な態様は、上述した式(11)と同じである。

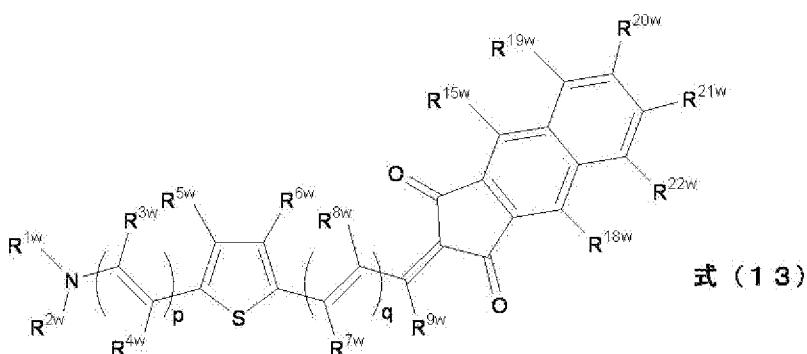
上記式(12)中、 p および q の定義および好適な態様は、上述した式(11)と同じである。

上記式(12)中、 $R^{15w} \sim R^{18w}$ 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、例えば、上述した置換基 W などが挙げられる。置換基の好適な態様としては、ハロゲン原子（特に塩素原子）などが挙げられる。

R^{15w} と R^{16w} 、 R^{16w} と R^{17w} 、 R^{17w} と R^{18w} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、例えば、上述した環 R などが挙げられる。形成される環の好適な態様は、上述した式(16)中の R^{13w} と R^{14w} が互いに結合して形成される環と同じである。

[0156] 上記化合物(b2)の好適な態様としては、例えば、下記式(13)で表される化合物(b3)が挙げられる。上記化合物(b2)が上記化合物(b3)であると光電変換効率が向上する。

[0157] [化21]



[0158] 上記式(13)中、 $R^{1w} \sim R^{9w}$ の定義、具体例および好適な態様は、上述した式(11)と同じである。

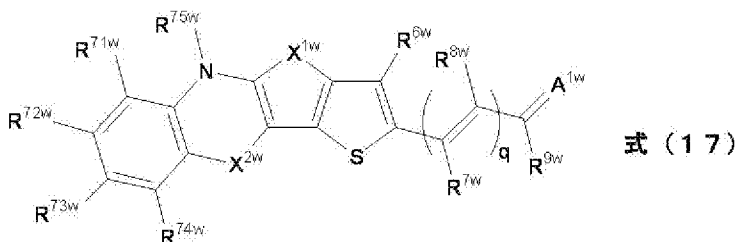
上記式(13)中、 p および q の定義および好適な態様は、上述した式(11)と同じである。

上記式(13)中、 R^{15w} および $R^{18w} \sim R^{22w}$ 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、例えば、上述した置換基 W などが挙げられる。置換基の好適な態様としては、ハロゲン原子(特に塩素原子)などが挙げられる。

R^{15w} と R^{19w} 、 R^{19w} と R^{20w} 、 R^{20w} と R^{21w} 、 R^{21w} と R^{22w} 、 R^{22w} と R^{18w} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、例えば、上述した環 R などが挙げられる。形成される環の好適な態様は、上述した式(16)中の R^{13w} と R^{14w} が互いに結合して形成される環と同じである。

[0159] 化合物(B)の別の好適な態様としては、例えば、下記式(17)で表される化合物(b7)、下記式(18)で表される化合物(b8)、下記式(19)で表される化合物(b9)などが挙げられる。

[0160] [化22]



[0161] 上記式(17)中、 $R^{6w} \sim R^{9w}$ の定義、具体例および好適な態様は、上述した式(11)と同じである。

上記式(17)中、 q の定義および好適な態様は、上述した式(11)と同じである。

上記式(17)中、 $R^{71w} \sim R^{74w}$ 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、例えば、上述した置換基 W などが挙げられる。なかでも、水素原子であることが好ましい。

上記式(17)中、 R^{75w} の定義および好適な範囲は、上述した式(11)の

R^{1w} および R^{2w} と同じである。

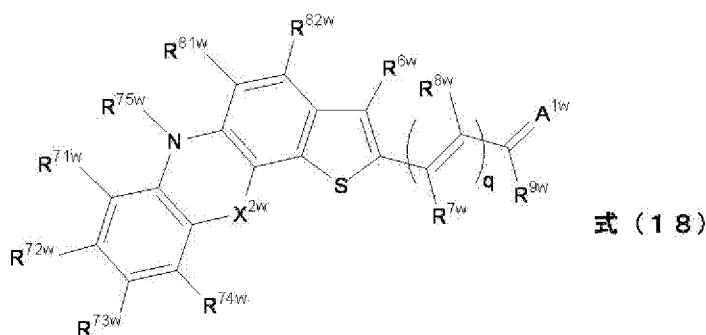
R^{71w} と R^{72w} 、 R^{72w} と R^{73w} 、 R^{73w} と R^{74w} 、 R^{71w} と R^{75w} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、例えば、上述した環 R などが挙げられる。

上記式(17)中、 X^{1w} は、酸素原子($-O-$)、硫黄原子($-S-$)、置換基を有する窒素原子($-NR'-$)、置換基を有する炭素原子($-CR'R''-$)、置換基を有するケイ素($-SiR'R''-$)原子を表す。なかでも、硫黄原子であることが好ましい。 R' および R'' は、それぞれ独立に置換基を表し、その定義は上記置換基 W と同様である。なかでも、 R' および R'' としては、アルキル基が好ましい。

上記式(17)中、 X^{2w} は、単結合または連結基を表す。連結基の具体例は、上述した X と同じである。

上記式(17)中、 A^{1w} の定義および好適な態様は、上述した式(11)と同じである。

[0162] [化23]



[0163] 上記式(18)中、 $R^{6w} \sim R^{9w}$ の定義、具体例および好適な態様は、上述した式(11)と同じである。

上記式(18)中、 q の定義および好適な態様は、上述した式(11)と同じである。

上記式(18)中、 $R^{71w} \sim R^{74w}$ の定義および好適な態様は、上述した式(17)と同じである。

上記式(18)中、 R^{75w} の定義および好適な態様は、上述した式(17)と同じである。

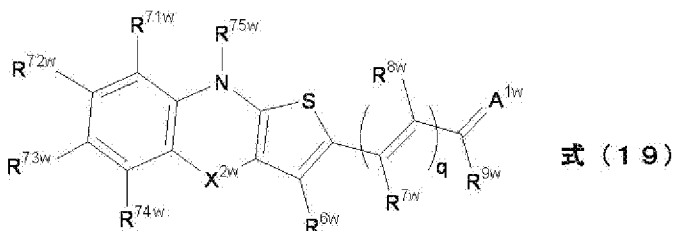
R^{71w} と R^{75w} 、 R^{75w} と R^{81w} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、例えば、上述した環Rなどが挙げられる。

上記式(18)中、 X^{2w} は、単結合または連結基を表す。連結基の具体例は、上述したXと同じである。

上記式(18)中、 A^{1w} の定義および好適な態様は、上述した式(11)と同じである。

上記式(18)中、 R^{81w} および R^{82w} は、水素原子または置換基を表す。置換基としては、例えば、上述した置換基Wなどが挙げられる。なかでも水素原子であることが好ましい。 R^{81w} と R^{82w} は、互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、例えば、上述した環Rなどが挙げられる。

[0164] [化24]



[0165] 上記式(19)中、 $R^{6w} \sim R^{9w}$ の定義、具体例および好適な態様は、上述した式(11)と同じである。

上記式(19)中、 q の定義および好適な態様は、上述した式(11)と同じである。

上記式(19)中、 $R^{71w} \sim R^{74w}$ の定義および好適な態様は、上述した式(17)と同じである。

上記式(19)中、 R^{75w} の定義および好適な態様は、上述した式(17)と同じである。

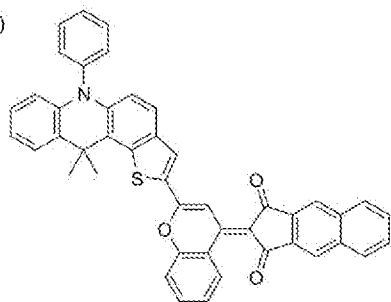
上記式(19)中、 X^{2w} は、単結合または連結基を表す。連結基の具体例は、上述したXと同じである。

上記式(19)中、 A^{1w} の定義および好適な態様は、上述した式(11)と同じである。

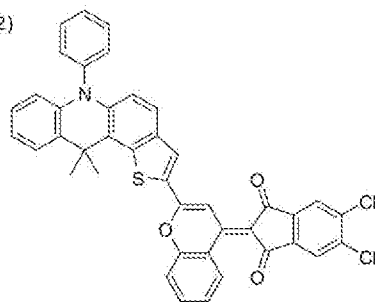
[0166] 化合物(B)は、公知の方法に従い、一部改変して実施することで製造す

[化26]

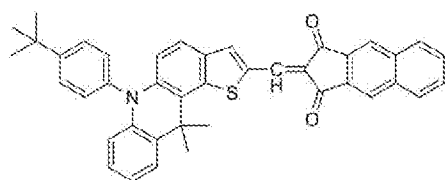
(11)



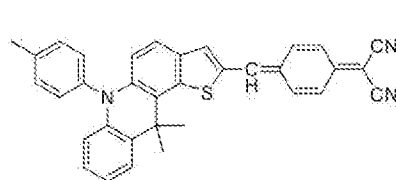
(12)



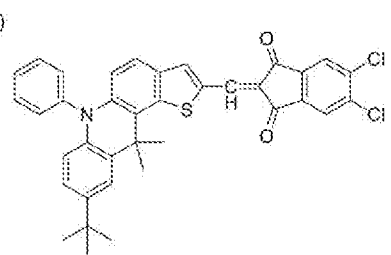
(13)



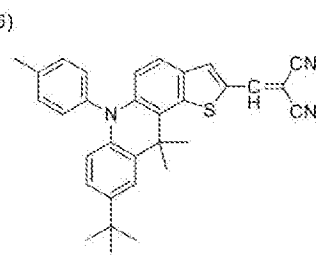
(14)



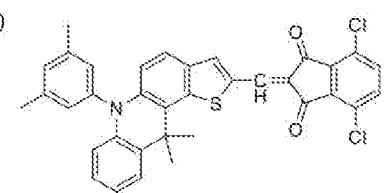
(15)



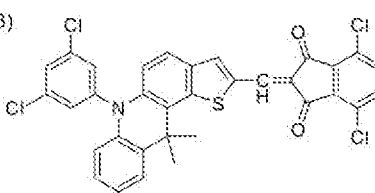
(16)



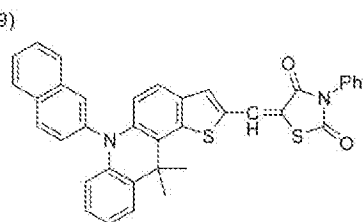
(17)



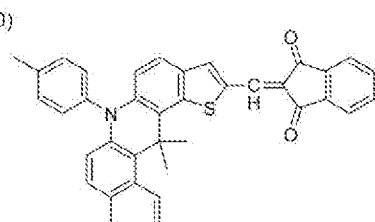
(18)



(19)



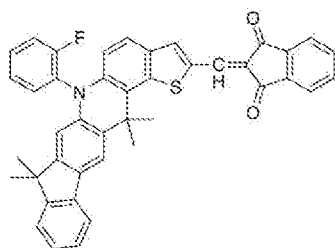
(20)



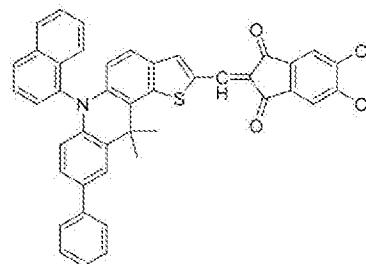
[0169]

[化27]

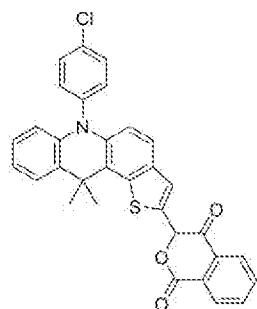
(21)



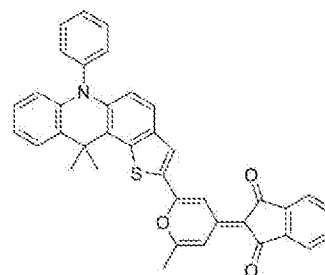
(22)



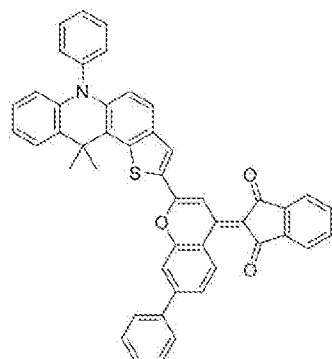
(23)



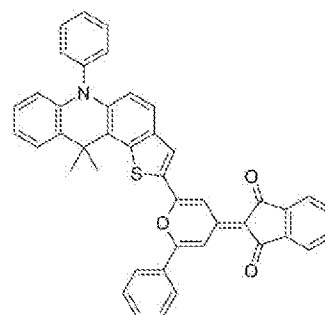
(24)



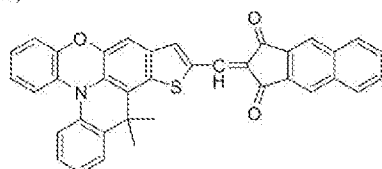
(25)



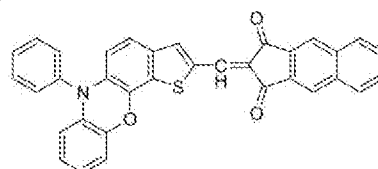
(26)



(27)



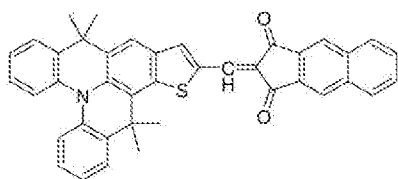
(28)



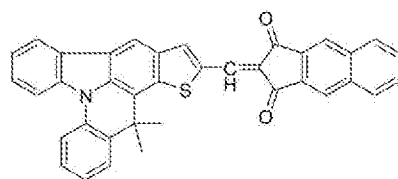
[0170]

[化28]

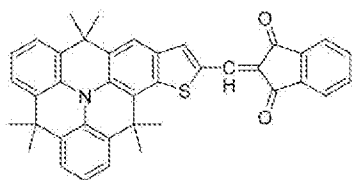
(29)



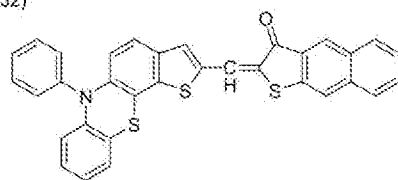
(30)



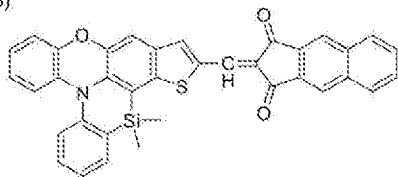
(31)



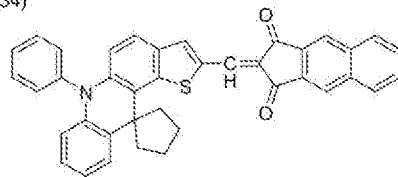
(32)



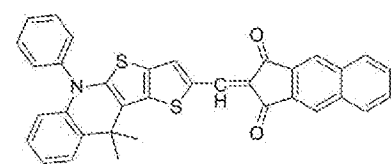
(33)



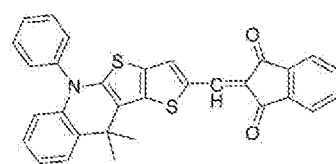
(34)



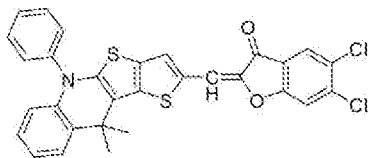
(35)



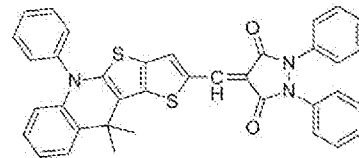
(36)



(37)



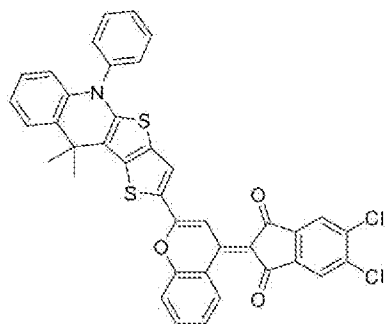
(38)



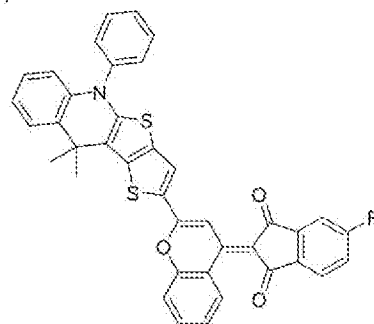
[0171]

[化29]

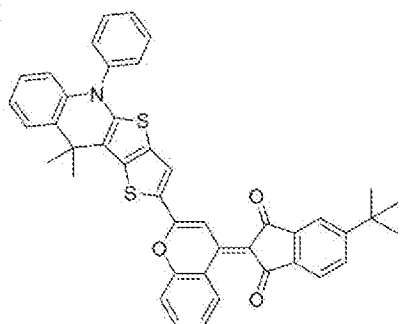
(39)



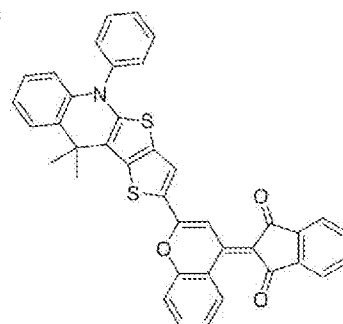
(40)



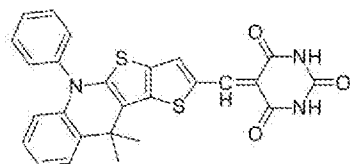
(41)



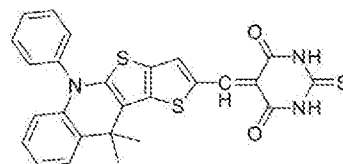
(42)



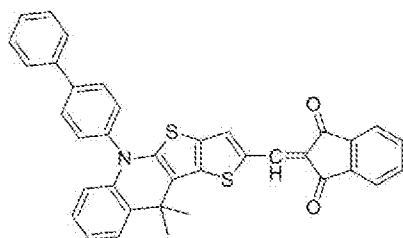
(43)



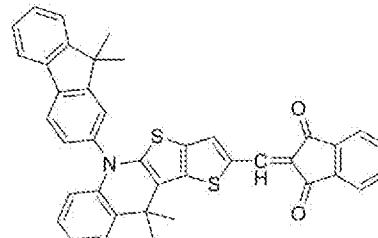
(44)



(45)



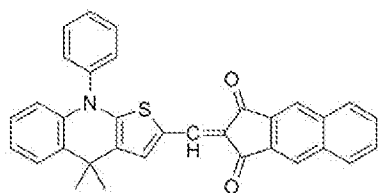
(46)



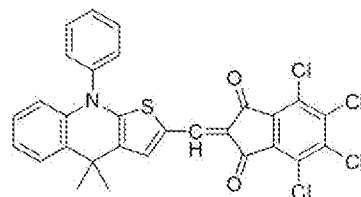
[0172]

[化30]

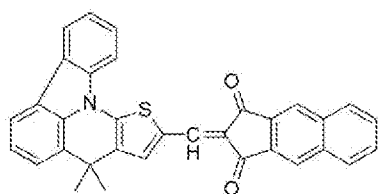
(47)



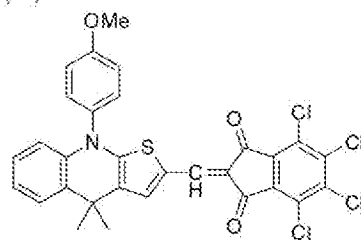
(48)



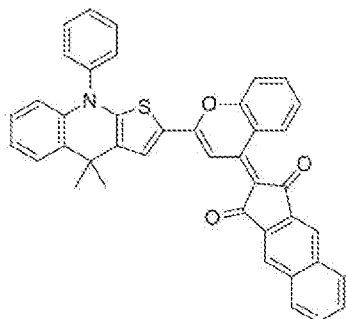
(49)



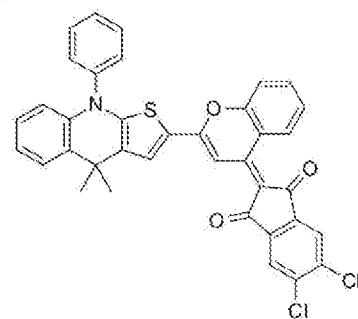
(50)



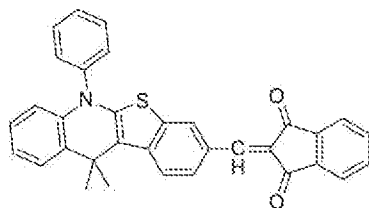
(51)



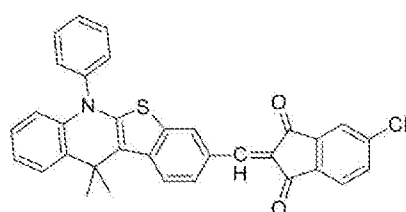
(52)



(53)



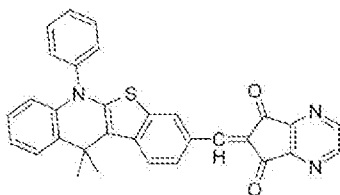
(54)



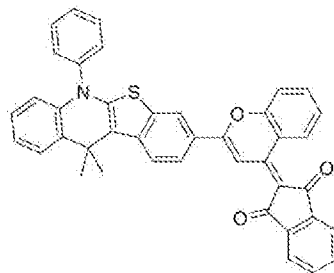
[0173]

[化31]

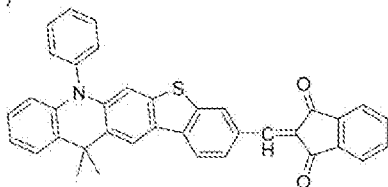
(55)



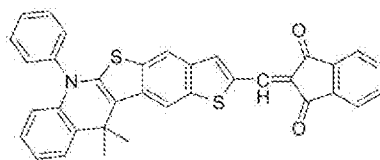
(56)



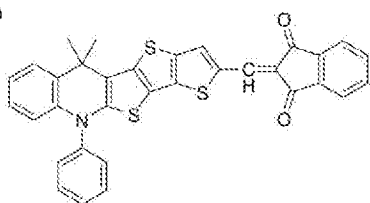
(57)



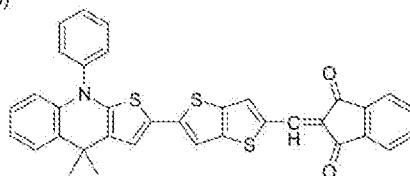
(58)



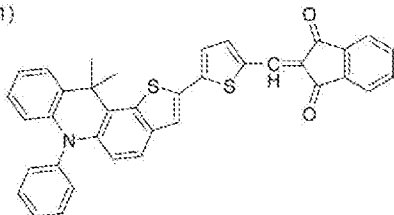
(59)



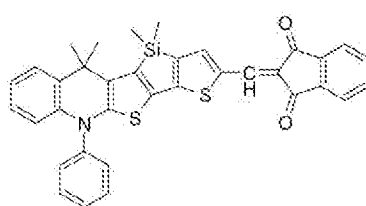
(60)



(61)



(62)



[0174] 化合物（B）のイオン化ポテンシャル（以下IPと略すことがある）は6.0 eV以下であることが好ましく、5.8 eV以下がより好ましく、5.6 eV以下が特に好ましい。この範囲であれば、電極および他の材料が存在する場合、その材料との電子の授受を小さな電気抵抗で行うために好ましい。IPは理研計器（株）製AC-2を用いればよい。

[0175] 化合物（B）は、紫外可視吸収スペクトルにおいて400 nm以上720 nm未満に吸収極大を有するものが好ましく、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450 nm以上700 nm以下が好ましく、480 nm以上650 nm以下がより好ましく、510 nm以上600 nm以下が更に好ましい。

化合物（Ｂ）の吸収極大波長は、化合物（Ｂ）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。

[0176] 化合物（Ｂ）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 $10000 \text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であるものが好ましく、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（Ｂ）のモル吸光係数としては $5000 \text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上が好ましく、 $10000 \text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上がより好ましく、 $15000 \text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上が特に好ましい。化合物（Ａ）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。

[0177] 化合物（Ｂ）は、融点と蒸着温度との差（融点－蒸着温度）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好ましい。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℃以上が更に好ましい。

また、化合物（Ｂ）の融点は200℃以上が好ましく、220℃以上がより好ましく、240℃以上が更に好ましい。融点が200℃以上であれば蒸着前に融解することが少なく、安定して成膜できることに加え、化合物の分解物が生じにくいため、光電変換性能が低下しにくいため好ましい。

化合物の蒸着温度は、 $4 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 以下の真空度でるつぼを加熱し、蒸着速度が0.4オングストローム／s（ $0.4 \times 10^{-10} \text{m/s}$ ）に到達した温度とする。

[0178] 化合物（Ｂ）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、光電変換素子の耐熱性が向上するため好ましい。

[0179] 化合物（Ｂ）の分子量は、３００～１５００であることが好ましく、４００～１０００であることがより好ましく、５００～８００が特に好ましい。分子量が大きすぎると、蒸着温度が高くなり、分子が分解しやすくなり、小さすぎると光電変換膜のガラス転移点が低くなり、光電変換素子の耐熱性が悪化する。

[0180] 化合物（Ｂ）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（Ｂ）は、光電変換膜内でｐ型有機半導体（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。

[0181] <その他材料>

光電変換膜は、さらにｐ型有機半導体（化合物）またはｎ型有機半導体（化合物）の光電変換材料を含有してもよい。

ｐ型有機半導体およびｎ型有機半導体としては、上述した第１態様で説明したｐ型有機半導体およびｎ型有機半導体が挙げられる。

[0182] 光電変換膜における上記化合物（Ｂ）に対するｎ型有機半導体のモル比率（ｎ型有機半導体／上記化合物（Ｂ））は、０．５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５以下であることが更に好ましい。

[0183] 光電変換素子の応答性の観点から、化合物（Ｂ）とフラレン類との合計の含有量に対するフラレン類の含有量（＝フラレン類の単層換算での膜厚／（化合物（Ｂ）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％以上であることが好ましく、５５体積％以上であることがより好ましく、６５体積％以上であることがさらに好ましい。上限は特に制限されないが、９５体積％以下であることが好ましく、９０体積％以下であることがより好ましい。

[0184] 本発明の化合物（Ｂ）が含まれる光電変換膜（なお、ｎ型有機半導体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。

[0185] ＜成膜方法＞

光電変換膜は、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。

[0186] 光電変換膜の厚みは、１０ｎｍ以上１０００ｎｍ以下が好ましく、５０ｎｍ以上８００ｎｍ以下がより好ましく、１００ｎｍ以上５００ｎｍ以下が特に好ましい。１０ｎｍ以上とすることにより、好適な暗電流抑制効果が得られ、１０００ｎｍ以下とすることにより、好適な光電変換効率が得られる。

[0187] 第２態様の光電変換素子の用途としては、第１態様の光電変換素子の用途と同じで、例えば、光センサや、撮像素子が挙げられる。

第２態様の光電変換素子は、第１態様の光電変換素子と同様に、図２に示すように撮像素子として適用することができる。

実施例

[0188] 以下、実施例により、本発明について更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0189] ＜＜第１態様＞＞

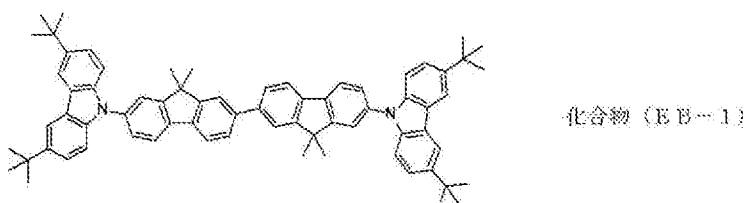
＜実施例１～１７、比較例１～７＞

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、電子ブロッキング層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：30 nm）を形成し、さらに下部電極 11 上に下記化合物（EB-1）を真空加熱蒸着法により成膜して、電子ブロッキング層 16A（厚み：100 nm）を形成した。さらに、基板の温度を 25℃に制御した状態で、電子ブロッキング層 16A 上に、下記（1）の化合物とフラーレン（C₆₀）とをそれぞれ単層換算で 114 nm、286 nm 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 12 を形成した。さらに、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：10 nm）を形成した。上部電極 15 上に、加熱蒸着により封止層として SiO 膜を形成した後、その上に ALD 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。

[0190] [化32]



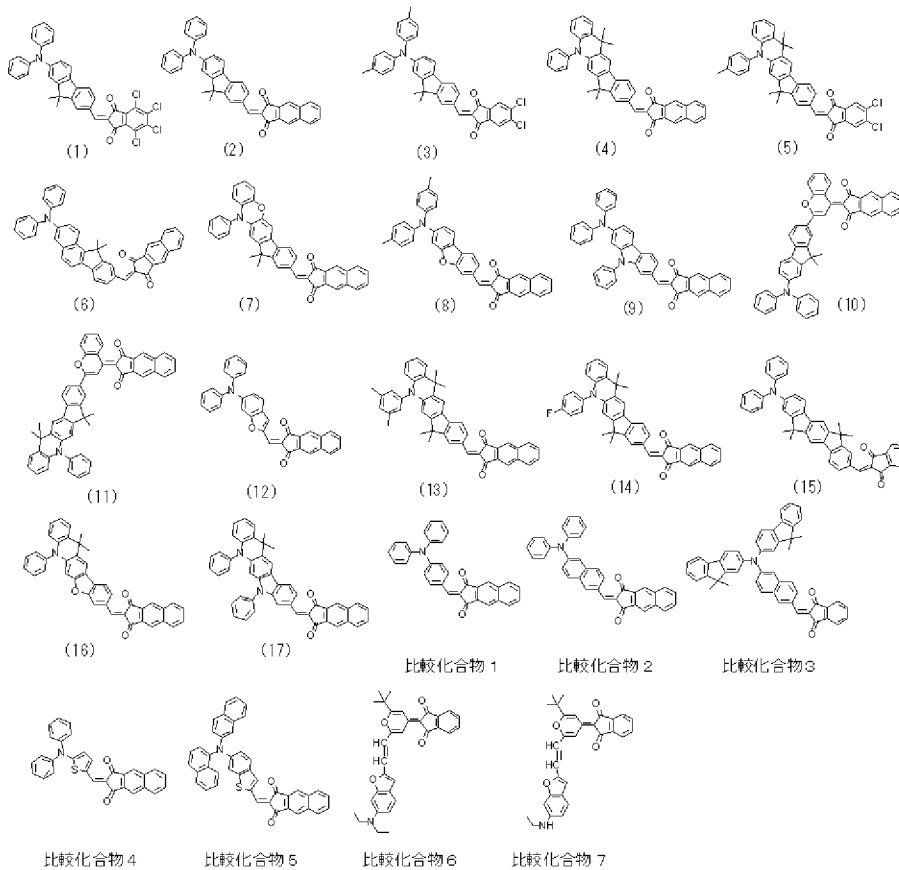
[0191] <実施例 2～17、比較例 1～7>

（1）の化合物の代わりに、下記（2）～（17）の化合物、比較化合物 1～7 をそれぞれ使用した以外は、実施例 1 と同様の手順に従って、光電変換素子を作製した。

なお、下記（1）～（17）は上記式（1）で表される化合物（A）に該当する。

[0192]

[化33]

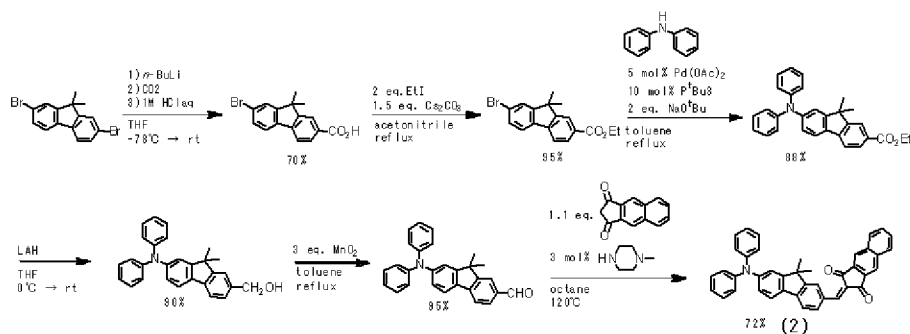


[0193] 上記 (1) ~ (17) の化合物は公知の方法を利用することで合成した。

化合物の同定はMSスペクトルおよび ^1H -NMRにより行った。

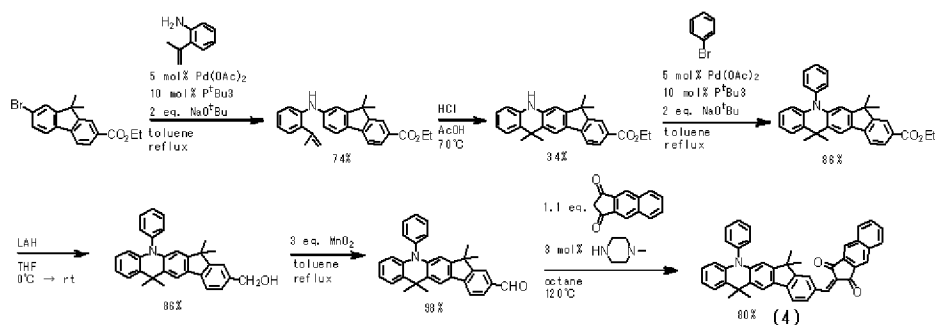
以下に、上記 (2)、(4) および (10) の化合物について具体的な合成スキームを示す。なお、図3に上記 (2) の化合物の ^1H -NMRスペクトル図を、図4に上記 (4) の化合物の ^1H -NMRスペクトル図を示す。図5に上記 (10) の化合物の ^1H -NMRスペクトル図を示す。

[0194] [化34]

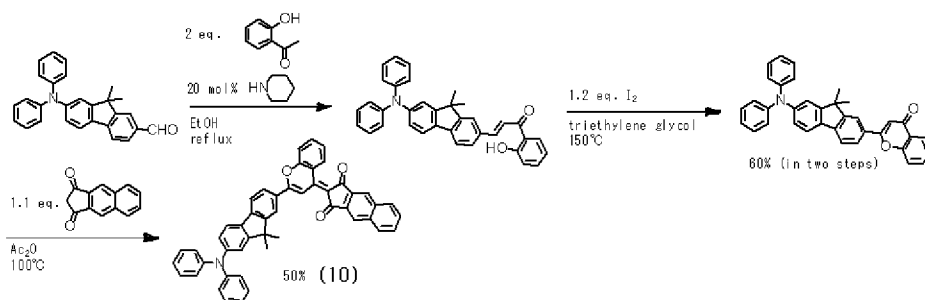


[0195]

[化35]



[0196] [化36]



[0197] <素子駆動の確認（暗電流の測定）>

得られた各光電変換素子について、光電変換素子として機能するかどうかの確認を行った。具体的には、光電変換素子の下部電極および上部電極に、 $2.5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電界強度となるように電圧を印加して、暗所と明所における電流値を測定した。結果、いずれの光電変換素子においても、暗所では 100 nA/cm^2 以下の暗電流を示すが、明所では $10 \mu\text{A/cm}^2$ 以上の電流を示し、光電変換素子として機能することが確認された。

[0198] <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。

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、この電圧での最大吸収波長での外部量子効率を測定した。結果を第1表に示す。

なお、実施例1の外部量子効率を1としたときの相対値が0.90以上のものを「A」、0.85以上0.90未満のものを「B」、0.80以上0.85未満のものを「C」、0.70以上0.80未満のものを「D」、0.70未満のものを「E」とした。実用上、A～Cであることが好ましい。

[0199] <応答性の評価>

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 $1.5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電場を印加し、上部電極（透明導電性膜）側から光を照射したときの光電流を測定して、0 から 90% 信号強度への立ち上がり時間を求めた。結果を第 1 表に示す。

なお、実施例 1 の立ち上がり時間を 1 としたときの相対値が 0.8 未満のものを「A」、0.8 以上 1.3 未満のものを「B」、1.3 以上 2.0 未満のものを「C」、2.0 以上 3.0 未満のものを「D」、3.0 以上のものを「E」とした。実用上、A～Cであることが好ましい。

相対値は以下の式より計算される。

（相対値）＝（各実施例または各比較例における 0～90% 信号強度の立ち上がり時間／実施例 1 における 0～90% 信号強度の立ち上がり時間）

[0200] <耐熱性の評価>

得られた各光電変換素子について耐熱性（220℃）を評価した。

具体的には、熱アニール処理（加熱処理）前後の外部量子効率および暗電流の変化を調べた。熱アニール処理は 220℃ のホットプレート上に光電変換素子を 30 分間保持することで行った。外部量子効率および暗電流の測定の際は、下部電極および上部電極に $2.5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電界強度となるように電圧を印加した。熱アニール処理後の外部量子効率および暗電流の測定は、室温に戻してから行った。

熱アニール処理前後の外部量子効率から、熱アニール処理による外部量子効率の低下率（＝（熱アニール処理前の外部量子効率－熱アニール処理後の外部量子効率）／熱アニール処理前の外部量子効率×100（%））を求めた。

また、熱アニール処理前後の暗電流値から、熱アニール処理による暗電流の増加率（＝（熱アニール処理後の暗電流値－熱アニール処理前の暗電流値）／熱アニール処理前の暗電流値×100（%））を求めた。

結果を第 1 表に示す。

なお、外部量子効率の低下率および暗電流の増加率が、共に 2.0%未満のものを「A」、共に 3.5%未満であり、いずれかが 2.0%以上のものを「B」、共に 5.0%未満であり、いずれかが 3.5%以上のものを「C」、いずれかが 5.0%以上のものを「D」とした。実用上、AまたはBであることが好ましい。

[0201] [表1]

表1				
	光電変換材料	耐熱性	光電変換効率	応答性
実施例1	(1)	B	A	B
実施例2	(2)	B	A	A
実施例3	(3)	A	A	B
実施例4	(4)	A	A	A
実施例5	(5)	A	A	A
実施例6	(6)	B	B	A
実施例7	(7)	A	B	A
実施例8	(8)	B	B	B
実施例9	(9)	B	C	B
実施例10	(10)	B	B	B
実施例11	(11)	A	B	B
実施例12	(12)	B	C	C
実施例13	(13)	A	A	A
実施例14	(14)	A	A	A
実施例15	(15)	A	B	B
実施例16	(16)	A	B	A
実施例17	(17)	A	B	A
比較例1	比較化合物1	D	C	B
比較例2	比較化合物2	D	C	B
比較例3	比較化合物3	C	C	C
比較例4	比較化合物4	D	D	D
比較例5	比較化合物5	C	E	D
比較例6	比較化合物6	D	D	D
比較例7	比較化合物7	D	E	E

[0202] 第1表から分かるように、光電変換材料として、上記式(1)で表される化合物(A)の代わりに、特定の連結基Lを有さない化合物を使用した比較例1～5や、特定の連結基Lを有するがアミン部位が特定の構造を有さない化合物を使用した比較例6および7(特許文献1～6の態様)は、いずれも耐熱性が不十分であった。

一方、光電変換材料として、特定の連結基Lを有し、アミン部位が特定の構造を有する上記式(1)で表される化合物(A)を使用した本願実施例は、いずれも優れた耐熱性を示した。また、高い光電変換効率と優れた応答性を示した。

なかでも、連結基Lが上記式(3)で表される実施例1～11、および、

13～17はより優れた耐熱性および応答性、並びに、より高い光電変換効率を示した。そのなかでも、 $A r^{11}$ とL、および／または、 $A r^{12}$ とL、が互いに結合して形成される環がアルキレン基を介して形成される環であり、X1が $>C R^{1a} R^{1b}$ であり、 $n=0$ である、実施例4、5、13および14はより優れた効果を示した。

[0203] <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TiN30nmをスパッタ法により成膜後、フォトリソグラフィによりCMOS基板上のフォトダイオード(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製膜以降は実施例1～17、比較例1～7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。

[0204] <<第2態様>>

(例示化合物(1)の合成)

2-iso-プロペニルアニリン(18.6g、140mmol)、酢酸パラジウム(1.57g、7.00mmol)、トリ(t-ブチル)ホスフィン(2.83g、14.0mmol)、ナトリウム-t-ブトキシド(33.64g、350mmol)、および6-ブロモベンゾチオフェン(14.9g、70mmol)をトルエン(560mL)に溶解させ、窒素雰囲気下、2時間沸点還流にて反応させた。室温に戻した後、これに飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、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後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過を行った。濃縮後、反応混合物をシリカゲルカラム(展開溶媒：塩化メチレン／ヘキサン=1／14)によって分離することで化合物1(16.2g)を得た。

化合物1(7.96g、30.0mmol)を酢酸(270mL)と塩酸(30mL)との混合溶媒中に加え、70℃で1.5時間攪拌した。室温に戻した後、反応溶液を水(1500mL)へ添加し、析出した固体をろ過、

乾燥した。この反応混合物をシリカゲルカラム（展開溶媒：酢酸エチル／ヘキサン＝1／9）によって分離することで化合物2（3.80 g）を得た。

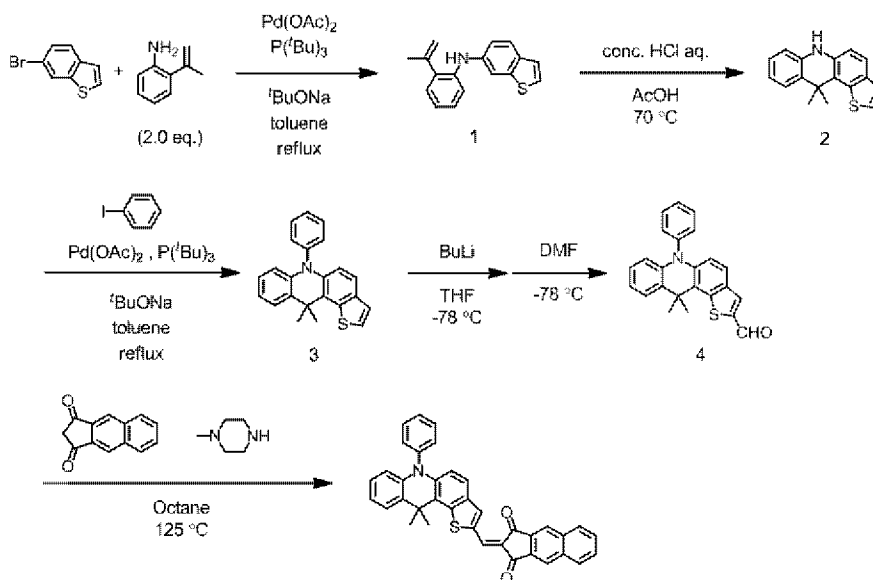
ヨードベンゼン（3.67 g, 18.0 mmol）、酢酸パラジウム（269 mg, 1.20 mmol）、トリ（*n*-ブチル）ホスフィンの1 M トルエン溶液（2.40 mL, 2.40 mmol）、ナトリウム-*n*-ブトキシド（5.76 g, 60.0 mmol）、および化合物2（3.18 g, 12.0 mmol）をトルエン（96 mL）に溶解させ、窒素雰囲気下、1.5 時間沸点還流にて反応させた。室温に戻した後、これに飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、酢酸エチルで抽出を行った。油層を飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過を行った。濃縮後、反応混合物をシリカゲルカラム（展開溶媒：クロロホルム／ヘキサン＝1／9）によって分離することで化合物3（3.45 g）を得た。

化合物3（2.75 mg, 8.05 mmol）を窒素雰囲気下、THF（120 mL）に溶解させ、-78℃に冷却した。この反応溶液へ *n*-ブチルリチウム（1.6 M ヘキサン溶液）（8.05 mL, 12.9 mmol）を滴下し、1 時間攪拌後、*N,N*-ジメチルホルムアミド（2.0 mL, 25.9 mmol）を滴下した。反応溶液を室温まで昇温後、飽和塩化アンモニウム水溶液（50 mL）でクエンチし、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後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過を行った。濃縮後、アセトニトリルから再結晶することで化合物4（2.1 g）を得た。

化合物4（500 mg, 1.35 mmol）、1,3-ベンゾインダンジオン（292 mg, 1.49 mmol）、*N*-メチルピペラジン（4.10 mg, 0.041 mmol）をオクタン（10 mL）に溶解させ、125℃で4 時間反応させた。室温に戻した後、ろ過を行い、ヘキサンで洗浄した。ろ過物をアニソールから再結晶することで例示化合物（1）（610 mg）を得た。

[0205]

[化37]



[0206] (例示化合物 (3) の合成)

化合物4 (500 mg、1.35 mmol)、6,7-ジクロロ-1,3-インダンジオン (320 mg、1.49 mmol)、N-メチルピペラジン (4.10 mg、0.041 mmol) をオクタン (10 mL) に溶解させ、125℃で4時間反応させた。室温に戻した後、ろ過を行い、ヘキサンで洗浄した。ろ過物をアニソールから再結晶することで例示化合物 (3) (580 mg) 得た。

[0207] (例示化合物 (10) の合成)

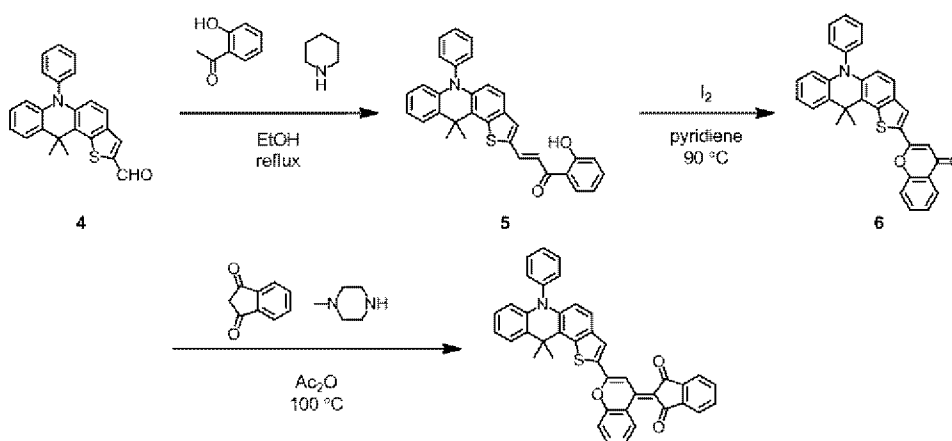
化合物4 (1.98 g、5.35 mmol)、o-ヒドロキシアセトフェノン (874 mg、6.42 mmol)、ピペリジン (547 mg、6.42 mmol) をエタノール (40 mL) に溶解させ、90℃で12時間反応させた。室温に戻した後、ろ過し、ろ過物をシリカゲルカラム (展開溶媒: クロロホルム/ヘキサン=9/1) によって分離することすることで化合物5を (1.56 g) 得た。

化合物5 (1.22 g、2.50 mmol)、ヨウ素 (1.02 g、4.00 mmol) をピリジンに溶解させ、90℃で4時間反応させた。室温に戻した後、これに1 M 亜硫酸水素ナトリウム水溶液を加え、酢酸エチルで抽出した。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、

ろ過を行った。濃縮後、反応混合物をシリカゲルカラム（展開溶媒：クロロホルム／ヘキサン＝9／1）によって分離することで化合物6（724mg）を得た。

化合物6（710mg、1.46mmol）、1,3-インダンジオン（320mg、2.19mmol）、および、N-メチルピペラジン（4.10mg、0.041mmol）を無水酢酸（10mL）に溶解させ、100℃で6時間反応させた。室温に戻した後、ろ過物をアニソールから再結晶することで例示化合物（10）を（542mg）得た。

[0208] [化38]



[0209] （例示化合物（35）の合成）

チエノ[3, 2-b]チオフエン（1.40g、10.0mmol）、N-ブロモスクシンイミド（1.78g、10.0mmol）をN, N-ジメチルホルムアミド（20mL）に溶解させ、氷浴で4時間反応させた。水を加え、酢酸エチルで抽出を行い、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、ろ過を行った。濃縮後、反応混合物をシリカゲルカラム（展開溶媒：トルエン／ヘキサン＝1／9）によって分離することで2-ブロモチエノ[3, 2-b]チオフエン（1.56g）を得た。

6-ブロモベンゾチオフエンの代わりに2-ブロモチエノ[3, 2-b]チオフエンを用いて、例示化合物（1）と同様の方法で、例示化合物（35）を合成した。

[0210] （例示化合物（47）の合成）

6-ブロモベンゾチオフェンの代わりに2-ブロモチオフェン（東京化成工業（株）製）を用いて、例示化合物（1）と同様の方法で、例示化合物（47）を合成した。

[0211]（例示化合物（51）の合成）

6-ブロモベンゾチオフェンの代わりに2-ブロモチオフェン（東京化成工業（株）製）を用い、かつ、1,3-インダンジオンの代わりに1,3-ベンゾインダンジオンを用いて、例示化合物（10）と同様の方法で、例示化合物（51）を合成した。

[0212]（例示化合物（56）の合成）

6-ブロモベンゾチオフェン（東京化成工業（株）製）を用いて、特許文献1に記載の方法と例示化合物（1）の合成法の組み合わせで例示化合物（56）を合成した。

[0213] なお、例示化合物（1）、（3）、（10）、（35）、（39）、（47）、（51）、および（56）は、上述した化合物（A）で表される化合物の具体例（1）、（3）、（10）、（35）、（39）、（47）、（51）、および（56）にそれぞれ該当する。

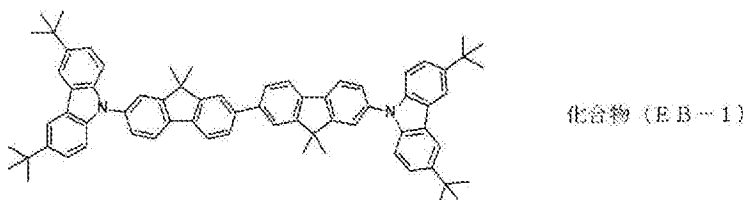
[0214] ＜実施例1B＞

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、電子ブロッキング層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上に下記の化合物（EB-1）を真空加熱蒸着法により成膜して、電子ブロッキング層16A（厚み：100nm）を形成した。さらに、基板の温度を25℃に制御した状態で、電子ブロッキング層16A上に例示化合物（1）とフラーレン（C₆₀）とをそれぞれ単層換算で120nm、280nm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12を形成した。さらに、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：10 nm）を形成した。上部電極 15 上に、加熱蒸着により封止層として SiO₂ 膜を形成した後、その上に ALD 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。

[0215] [化39]



[0216] <実施例 2 B～8 B、比較例 1 B～4 B>

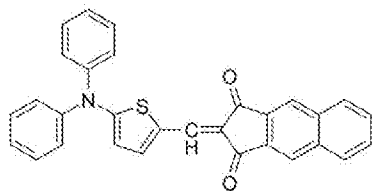
例示化合物（1）の代わりに、第 2 表に示す光電変換材料を使用した以外は、実施例 1 B と同様の手順に従って、光電変換素子を作製した。

なお、比較例 1 B～4 B で光電変換材料として使用した比較化合物（63）～（66）は以下のとおりである。比較化合物（63）～（66）は、上述した特許文献 7 で光電変換材料として開示される化合物に該当する。

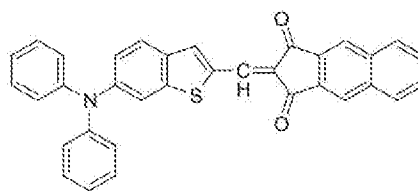
[0217] [化40]

比較化合物

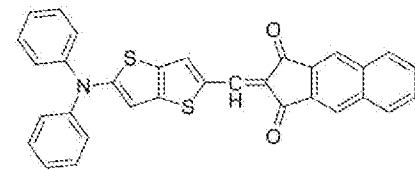
(63)



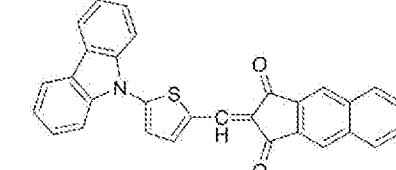
(64)



(65)



(66)



[0218] <駆動の確認（暗電流の測定）>

得られた各光電変換素子について、光電変換素子として機能するかどうかの確認を行った。具体的には、光電変換素子の下部電極および上部電極に、

2. $5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電界強度となるように電圧を印加して、暗所と明所における電流値を測定した。結果、いずれの光電変換素子においても、暗所では 100 nA/cm^2 以下の暗電流を示すが、明所では $10 \mu\text{A/cm}^2$ 以上の電流を示し、光電変換素子として機能することが確認された。

[0219] <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 $1.0 \times 10^5 \text{ V/cm}$ 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 580 nm 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 $50 \mu\text{W/cm}^2$ 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、 580 nm での外部量子効率を 580 nm の光吸収率で除算することで外部量子効率とした。結果を第2表に示す。

なお、実施例1Bの外部量子効率を1としたときの相対値が0.9以上のものを「A」、0.8以上0.9未満のものを「B」、0.7以上0.8未満のものを「C」、0.7未満のものを「D」とした。

[0220] <応答性の評価>

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求めた。結果を第2表に示す。

なお、実施例1Bの立ち上がり時間を1としたときの相対値が1.5未満のものを「A」、1.5以上2.0未満のものを「B」、2.0以上3.0未満のものを「C」、3.0以上のものを「D」とした。実用上、AまたはBであることが好ましい。

相対値は以下の式より計算される。

(相対値) = (各実施例または各比較例における 0～95%信号強度の立ち上がり時間／実施例 1 B における 0～95%信号強度の立ち上がり時間)

[0221] <高温保存性の評価>

得られた各光電変換素子について高温保存性を評価した。

具体的には、光電変換素子を 90℃に保った恒温槽内で 1000 時間保管し、その後、上記応答性の評価と同じ方法で 0 から 90%信号強度までの立ち上がり時間を求めた。

高温保管前後の立ち上がり時間から、高温保管による応答性の変化率（悪化率）（＝高温保管後の立ち上がり時間／高温保管前の立ち上がり時間）を求めた。変化率が小さいほど高温保存性に優れる。結果を第 2 表に示す。

なお、実施例 1 B の変化率を 1 としたときの相対値が 1.2 未満のものを「A」、1.2 以上 1.5 未満のものを「B」、1.5 以上 2.0 未満のものを「C」、2.0 以上のものを「D」とした。実用上、A または B であることが好ましい。

なお、相対値は以下の式より計算される。

(相対値) = (各実施例または各比較例における悪化率／実施例 1 B における悪化率)

[0222] [表2]

第2表				
	光電変換材料	光電変換効率	応答性	高温保存性
実施例1B	例示化合物(1)	A	A	A
実施例2B	例示化合物(3)	B	A	A
実施例3B	例示化合物(10)	A	B	A
実施例4B	例示化合物(35)	B	A	B
実施例5B	例示化合物(39)	B	B	B
実施例6B	例示化合物(47)	C	A	B
実施例7B	例示化合物(51)	C	B	B
実施例8B	例示化合物(56)	A	B	A
比較例1B	比較化合物(63)	D	C	C
比較例2B	比較化合物(64)	C	C	D
比較例3B	比較化合物(65)	C	D	C
比較例4B	比較化合物(66)	D	D	D

[0223] 第 2 表から分かるように、光電変換材料として、上記式 (11) で表される化合物 (B) の代わりに、アミン部位と連結部位とが縮環していない化

物を使用した比較例 1 B～4 B（特許文献 7 の態様）は、いずれも応答性および高温保存性が不十分であった。

一方、光電変換材料として、アミン部位と連結部位とが縮環する上記式（11）で表される化合物（B）を使用した本願実施例は、いずれも優れた応答性および高温保存性を示した。なかでも、上記式（11）中の R^{3w} と R^{5w} 、および／または、 R^{6w} と R^{8w} が互いに結合して環を形成する実施例 1 B～5 B および 8 B は、より高い光電変換効率を示した。そのなかでも、形成される環が芳香族炭化水素環である実施例 1 B～3 B は、より優れた高温保存性を示した。

実施例 1 B と 2 B との対比から、化合物（B）が上記式（13）で表される化合物（b3）である実施例 1 B の方が、より高い光電変換効率を示した。

実施例 1 B と 6 B との対比から、上記式（11）中の m が 1 である実施例 1 B の方が、より高い光電変換効率、および、より優れた高温保存性を示した。

実施例 1 B～3 B の対比、および、実施例 6 B～8 B の対比から、 $q = 0$ である実施例 1 B、2 B および 6 B の方が、より優れた応答性を示した。

[0224] <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 30 nm をスパッタ法により成膜後、フォトリソグラフィにより 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製膜以降は実施例 1 B～8 B、比較例 1 B～4 B と同様に作製した。その評価も同様に行い、第 2 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

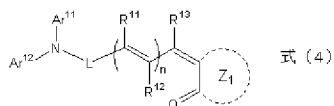
- [0225] 10a、10b 光電変換素子
11 下部電極（導電性膜）

- 1 2 光電変換膜
- 1 5 上部電極（透明導電性膜）
- 1 6 A 電子ブロッキング層
- 1 6 B 正孔ブロッキング層
- 1 0 0 撮像素子
- 1 0 1 基板
- 1 0 2 絶縁層
- 1 0 3 接続電極
- 1 0 4 画素電極（下部電極）
- 1 0 5 接続部
- 1 0 6 接続部
- 1 0 7 光電変換膜
- 1 0 8 対向電極（上部電極）
- 1 0 9 緩衝層
- 1 1 0 封止層
- 1 1 1 カラーフィルタ（C F）
- 1 1 2 隔壁
- 1 1 3 遮光層
- 1 1 4 保護層
- 1 1 5 対向電極電圧供給部
- 1 1 6 読み出し回路

3、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 が互いに結合して形成される環は置換基を有してもよい。）

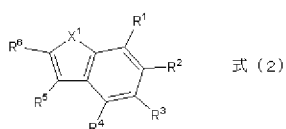
[請求項2] 前記化合物（A）が、下記式（4）で表される化合物（a1）である、請求項1に記載の光電変換素子。

[化3]



（式（4）中、 Ar^{11} および Ar^{12} 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を表す。 $R^{11} \sim R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 n は0以上の整数を表す。 L は、下記式（2）で表される化合物の任意の可能な位置から2つの水素原子を除いた2価の連結基を表す。 Z_1 は、少なくとも2つの炭素原子を含む環であって、5員環、6員環、または、5員環および6員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。 R^{11} と R^{12} 、 R^{11} と R^{13} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。 n が2以上である場合、複数の R^{11} 同士、複数の R^{12} 同士は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。 Ar^{11} と L 、 Ar^{12} と L 、 Ar^{11} と Ar^{12} は、互いに結合して環を形成してもよい。 L と R^{11} 、 L と R^{12} 、 L と R^{13} は、互いに結合して環を形成してもよい。 L と R^{11} 、 L と R^{12} 、 L と R^{13} が互いに結合して形成される環は置換基を有してもよい。）

[化4]

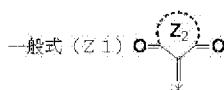


（式（2）中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 X^1 は、酸素原子、 $>C R^{1a} R^{1b}$ 、または、 $>N R^{1c}$ を表す（ここで、 R^{1a} 、 R^{1b} および R^{1c} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。）。 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 は、それぞれ

互いに結合して環を形成してもよい。 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 が互いに結合して形成される環は置換基を有してもよい。)

[請求項3] 前記式(4)中、 Z_1 が、下記一般式(Z1)で表される基である、請求項2に記載の光電変換素子。

[化5]

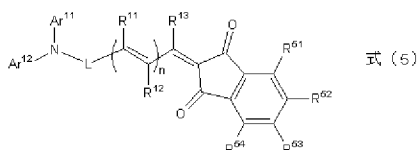


(一般式(Z1)中、 Z^2 は、少なくとも3つの炭素原子を含む環であって、5員環、6員環、または、5員環および6員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。 $*$ は前記式(4)における R^{13} が結合している炭素原子との結合位置を表す。)

[請求項4] 前記 Ar^{11} および／または Ar^{12} が、置換基を有してもよいアリール基である、請求項1～3のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[請求項5] 前記化合物(a1)が、下記式(5)で表される化合物(a2)である、請求項2～4のいずれか1項に記載の光電変換素子。

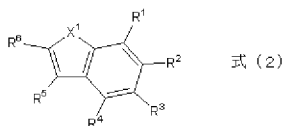
[化6]



(式(5)中、 Ar^{11} および Ar^{12} 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を表す。 $R^{11} \sim R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 n は0以上の整数を表す。 L は、下記式(2)で表される化合物の任意の可能な位置から2つの水素原子を除いた2価の連結基を表す。 $R^{51} \sim R^{54}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 R^{11} と R^{12} 、 R^{11} と R^{13} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。 n が2以上である場合、複数の R^{11} 同士、複数の R^{12} 同士は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。 Ar^{11} と L 、 Ar^{12} と L 、 Ar^{11} と Ar^{12} は、互いに結合して環を形成してもよい。 L と R^{11} 、 L と

R¹²、LとR¹³は、互いに結合して環を形成してもよい。LとR¹¹、LとR¹²、LとR¹³が互いに結合して形成される環は置換基を有してもよい。R⁵¹とR⁵²、R⁵²とR⁵³、R⁵³とR⁵⁴は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。)

[化7]

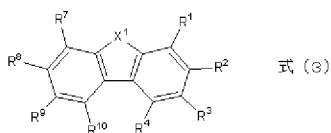


(式 (2) 中、R¹～R⁶は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。X¹は、酸素原子、>C R^{1a}R^{1b}、または、>N R^{1c}を表す(ここで、R^{1a}、R^{1b}およびR^{1c}は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。)。R¹とR²、R²とR³、R³とR⁴、R⁵とR⁶は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。式 (2) 中のR¹とR²、R²とR³、R³とR⁴、R⁵とR⁶が互いに結合して形成される環は置換基を有してもよい。)

[請求項6]

前記Lが、下記式 (3) で表される化合物の任意の可能な位置から2つの水素原子を除いた2価の連結基である、請求項1～5のいずれか1項に記載の光電変換素子。

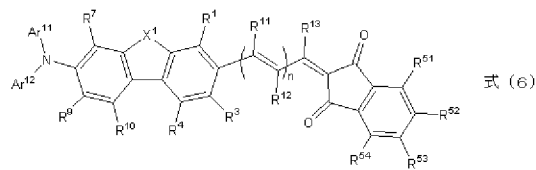
[化8]



(式 (3) 中、R¹～R⁴およびR⁷～R¹⁰は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。X¹は、酸素原子、>C R^{1a}R^{1b}、または、>N R^{1c}を表す(ここで、R^{1a}、R^{1b}およびR^{1c}は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。)。R¹とR²、R²とR³、R³とR⁴、R⁷とR⁸、R⁸とR⁹、R⁹とR¹⁰は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。R¹とR²、R²とR³、R³とR⁴、R⁷とR⁸、R⁸とR⁹、R⁹とR¹⁰が互いに結合して形成される環は置換基を有してもよい。)

[請求項7] 前記化合物（a 2）が、下記式（6）で表される化合物（a 3）である、請求項5または6に記載の光電変換素子。

[化9]



（式（6）中、 $A r^{11}$ および $A r^{12}$ 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を表す。 $R^{11} \sim R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 n は0以上の整数を表す。 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^9 および R^{10} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 X^1 は、酸素原子、 $>C R^{1a} R^{1b}$ 、または、 $>N R^{1c}$ を表す（ここで、 R^{1a} 、 R^{1b} および R^{1c} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。）。 $R^{51} \sim R^{54}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 R^{11} と R^{12} 、 R^{11} と R^{13} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。 n が2以上である場合、複数の R^{11} 同士、複数の R^{12} 同士は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。 R^3 と R^4 、 R^9 と R^{10} は、互いに結合して環を形成してもよい。 $A r^{11}$ と R^7 、 $A r^{11}$ と R^9 、 $A r^{12}$ と R^7 、 $A r^{12}$ と R^9 、 $A r^{11}$ と $A r^{12}$ は、互いに結合して環を形成してもよい。 R^1 と R^{11} 、 R^1 と R^{12} 、 R^1 と R^{13} 、 R^3 と R^{11} 、 R^3 と R^{12} 、 R^3 と R^{13} 、 R^4 と R^{11} 、 R^4 と R^{12} 、 R^4 と R^{13} は、互いに結合して環を形成してもよい。 R^1 と R^{11} 、 R^1 と R^{12} 、 R^1 と R^{13} 、 R^3 と R^{11} 、 R^3 と R^{12} 、 R^3 と R^{13} 、 R^4 と R^{11} 、 R^4 と R^{12} 、 R^4 と R^{13} が互いに結合して形成される環は置換基を有してもよい。 R^{51} と R^{52} 、 R^{52} と R^{53} 、 R^{53} と R^{54} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。）

[請求項8] 前記 n が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] 前記光電変換膜が、さらに有機 n 型化合物を含む、請求項1～8の

いずれか 1 項に記載の光電変換素子。

[請求項10] 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より選択されるフラーレン類を含む、請求項 9 に記載の光電変換素子。

[請求項11] 前記化合物 (A) と前記フラーレン類との合計含有量に対する前記フラーレン類の含有量 (=前記フラーレン類の単層換算での膜厚 / (前記化合物 (A) 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 10 に記載の光電変換素子。

[請求項12] 前記導電性膜と前記透明導電性膜との間に、さらに電子ブロッキング層を備える、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

[請求項13] 前記光電変換膜が、真空蒸着法により製膜された、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

[請求項14] 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 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

[請求項15] 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 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

[請求項16] 請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子からなる光センサ。

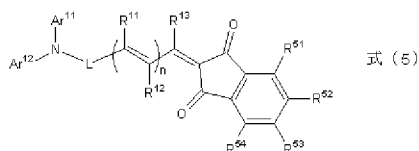
[請求項17] 請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子を含む撮像素子。

[請求項18] 請求項 1 ~ 15 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。

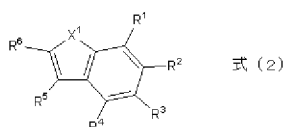
[請求項19] 下記式 (5) で表される化合物 (a2)。

[化10]



(式(5)中、 Ar^{11} および Ar^{12} 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を表す。 $R^{11} \sim R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 n は0以上の整数を表す。 L は、下記式(2)で表される化合物の任意の可能な位置から2つの水素原子を除いた2価の連結基を表す。 $R^{51} \sim R^{54}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 R^{11} と R^{12} 、 R^{11} と R^{13} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。 n が2以上である場合、複数の R^{11} 同士、複数の R^{12} 同士は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。 Ar^{11} と L 、 Ar^{12} と L 、 Ar^{11} と Ar^{12} は、互いに結合して環を形成してもよい。 L と R^{11} 、 L と R^{12} 、 L と R^{13} は、互いに結合して環を形成してもよい。 L と R^{11} 、 L と R^{12} 、 L と R^{13} が互いに結合して形成される環は置換基を有してもよい。 R^{51} と R^{52} 、 R^{52} と R^{53} 、 R^{53} と R^{54} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。)

[化11]

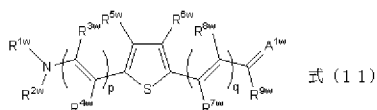


(式(2)中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 X^1 は、酸素原子、 $>C R^{1a} R^{1b}$ 、または、 $>N R^{1c}$ を表す(ここで、 R^{1a} 、 R^{1b} および R^{1c} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。)。 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。式(2)中の R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 が互いに結合して形成される環は置換基を有してもよい。)

[請求項20] 導電性膜と、光電変換材料を含有する光電変換膜と、透明導電性膜とをこの順に備え、

前記光電変換材料が、下記式（11）で表される化合物（B）を含む、光電変換素子。

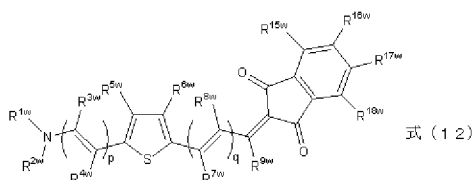
[化12]



（式（11）中、 R^{1w} および R^{2w} は、それぞれ独立に、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。 $R^{3w} \sim R^{9w}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 p は0または1を表す。 q は0以上の整数を表す。 R^{1w} と R^{2w} 、 R^{3w} と R^{4w} 、 R^{3w} と R^{5w} 、 R^{5w} と R^{6w} 、 R^{6w} と R^{8w} 、 R^{7w} と R^{8w} 、 R^{7w} と R^{9w} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。 q が2以上である場合、複数の R^{7w} 同士、複数の R^{8w} 同士は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。 A^{1w} は酸性核を表す。 R^{1w} および R^{2w} のうち少なくとも一方は、 R^{3w} 、 R^{4w} および R^{5w} のいずれかと結合して環を形成する。）

[請求項21] 前記化合物（B）が、下記式（12）で表される化合物（b2）である、請求項20に記載の光電変換素子。

[化13]



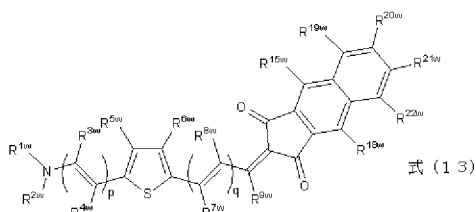
（式（12）中、 R^{1w} および R^{2w} は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、または、置換基を有してもよいヘテロアリール基を表す。 $R^{3w} \sim R^{9w}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 p は0または1を表す。 q は0以上の整数を表す。 R^{1w} と R^{2w} 、 R^{3w} と R^{4w} 、 R^{3w} と R^{5w} 、 R^{5w} と R^{6w}

、 R^{6w} と R^{8w} 、 R^{7w} と R^{8w} 、 R^{7w} と R^{9w} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。 q が2以上である場合、複数の R^{7w} 同士、複数の R^{8w} 同士は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。 R^{1w} および R^{2w} のうち少なくとも一方は、 R^{3w} 、 R^{4w} および R^{5w} のいずれかと結合して環を形成する。 $R^{15w} \sim R^{18w}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 R^{15w} と R^{16w} 、 R^{16w} と R^{17w} 、 R^{17w} と R^{18w} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。)

[請求項22] 前記式(11)中、 R^{3w} と R^{5w} 、および／または、 R^{6w} と R^{8w} が互いに結合して環を形成する、請求項20または21に記載の光電変換素子。

[請求項23] 前記化合物(B)が、下記式(13)で表される化合物(b3)である、請求項20～22のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[化14]



(式(13)中、 R^{1w} および R^{2w} は、それぞれ独立に、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。 $R^{3w} \sim R^{9w}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 p は0または1を表す。 q は0以上の整数を表す。 R^{1w} と R^{2w} 、 R^{3w} と R^{4w} 、 R^{3w} と R^{5w} 、 R^{5w} と R^{6w} 、 R^{6w} と R^{8w} 、 R^{7w} と R^{8w} 、 R^{7w} と R^{9w} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。 q が2以上である場合、複数の R^{7w} 同士、複数の R^{8w} 同士は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。 R^{1w} および R^{2w} のうち少なくとも一方は、 R^{3w} 、 R^{4w} および R^{5w} のいずれかと結合して環を形成する。 R^{15w} および $R^{18w} \sim R^{22w}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 R^{15w} と R^{19w} 、 R^{19w} と R^{20w} 、 R^{20w} と R^{21w} 、 R^{21w} と

R^{22w} 、 R^{22w} と R^{18w} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。

)

[請求項24] 前記光電変換膜が、さらにn型有機半導体を含む、請求項20～23のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[請求項25] 前記n型有機半導体が、フラーレンおよびその誘導体からなる群より選択されるフラーレン類を含む、請求項24に記載の光電変換素子。

[請求項26] 前記導電性膜と前記透明導電性膜との間に、さらに電子ブロッキング層を備える、請求項20～25のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[請求項27] 前記導電性膜と、前記電子ブロッキング層と、前記光電変換膜と、前記透明導電性膜とをこの順に備え、または、前記導電性膜と、前記光電変換膜と、前記電子ブロッキング層と、前記透明導電性膜とをこの順に備える、請求項26に記載の光電変換素子。

[請求項28] 前記qが0～3の整数である、請求項20～27のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[請求項29] 前記化合物(B)と前記フラーレン類との合計含有量に対する前記フラーレン類の含有量(=前記フラーレン類の単層換算での膜厚/(前記化合物(B)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25に記載の光電変換素子。

[請求項30] 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20～29のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[請求項31] 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20～30のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[請求項32] 前記光電変換膜上に直接、前記透明導電性膜が積層された、請求項20～31のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[請求項33] 請求項20～32のいずれか1項に記載の光電変換素子からなる光

センサ。

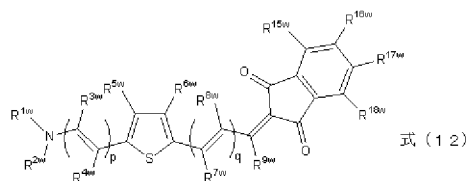
[請求項34] 請求項20～32のいずれか1項に記載の光電変換素子を含む撮像素子。

[請求項35] 請求項20～32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36] 下記式(12)で表される化合物(b2)。

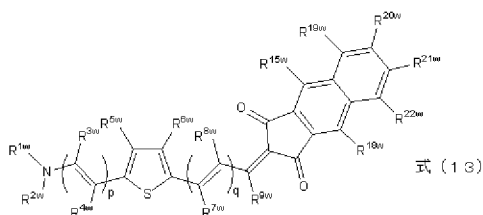
[化15]



(式(12)中、 R^{1w} および R^{2w} は、それぞれ独立に、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。 $R^{3w} \sim R^{9w}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 p は0または1を表す。 q は0以上の整数を表す。 R^{1w} と R^{2w} 、 R^{3w} と R^{4w} 、 R^{3w} と R^{5w} 、 R^{5w} と R^{6w} 、 R^{6w} と R^{8w} 、 R^{7w} と R^{8w} 、 R^{7w} と R^{9w} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。 q が2以上である場合、複数の R^{7w} 同士、複数の R^{8w} 同士は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。 R^{1w} および R^{2w} のうち少なくとも一方は、 R^{3w} 、 R^{4w} および R^{5w} のいずれかと結合して環を形成する。 $R^{15w} \sim R^{18w}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 R^{15w} と R^{16w} 、 R^{16w} と R^{17w} 、 R^{17w} と R^{18w} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。)

[請求項37] 下記式(13)で表される化合物(b3)。

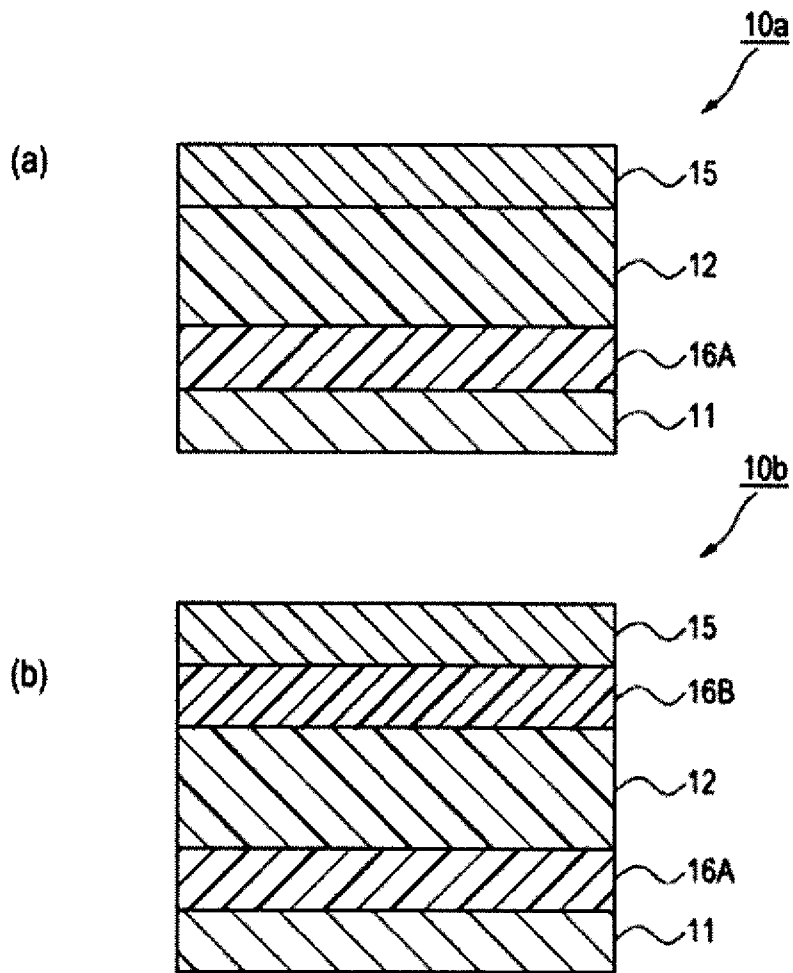
[化16]



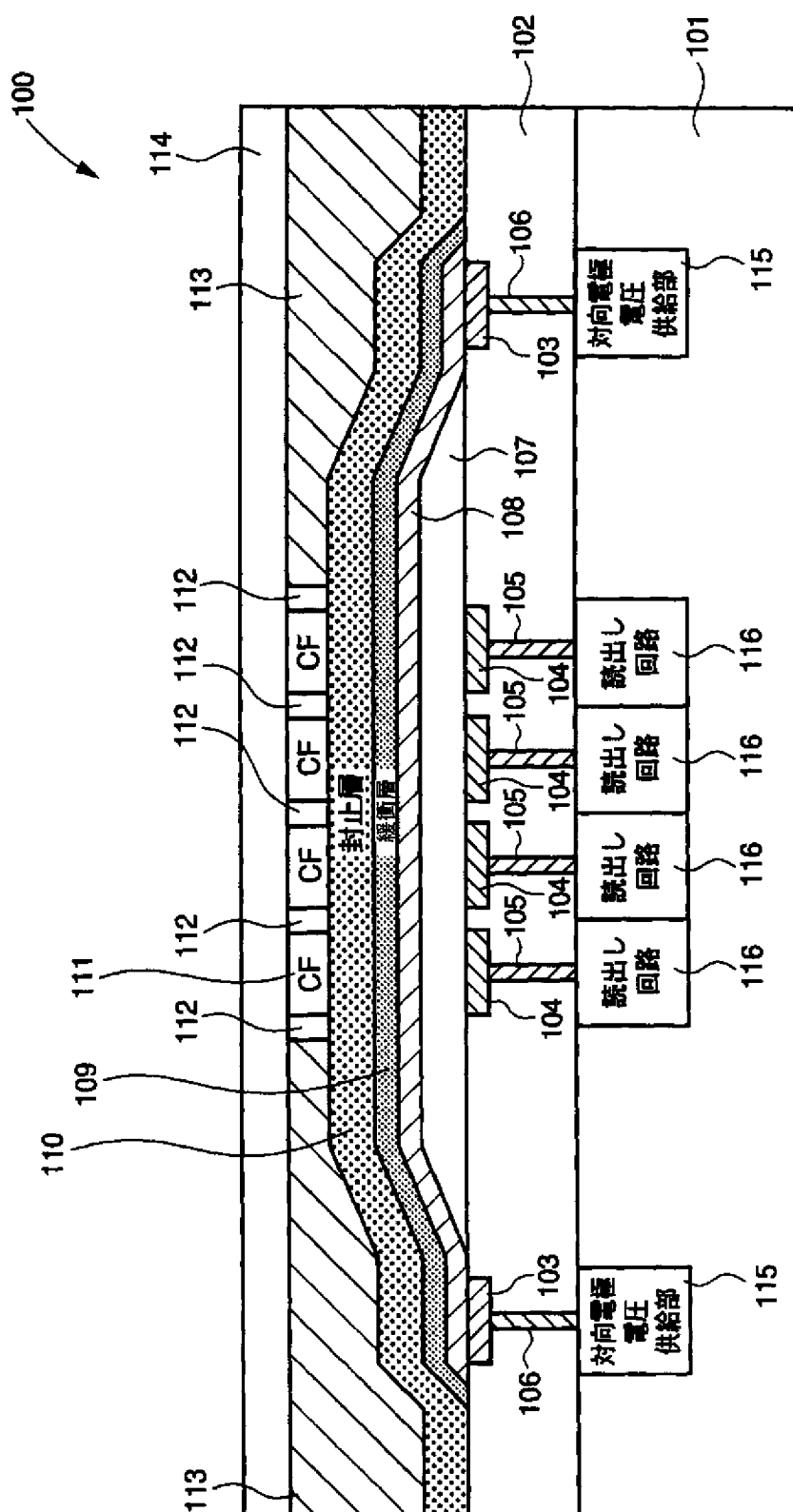
(式 (13) 中、 R^{1w} および R^{2w} は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、または、置換基を有してもよいヘテロアリール基を表す。 $R^{3w} \sim R^{9w}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 p は 0 または 1 を表す。 q は 0 以上の整数を表す。 R^{1w} と R^{2w} 、 R^{3w} と R^{4w} 、 R^{3w} と R^{5w} 、 R^{5w} と R^{6w} 、 R^{6w} と R^{8w} 、 R^{7w} と R^{8w} 、 R^{7w} と R^{9w} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。 q が 2 以上である場合、複数の R^{7w} 同士、複数の R^{8w} 同士は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。 R^{1w} および R^{2w} のうち少なくとも一方は、 R^{3w} 、 R^{4w} および R^{5w} のいずれかと結合して環を形成する。 R^{15w} および $R^{18w} \sim R^{22w}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 R^{15w} と R^{19w} 、 R^{19w} と R^{20w} 、 R^{20w} と R^{21w} 、 R^{21w} と R^{22w} 、 R^{22w} と R^{18w} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。

)

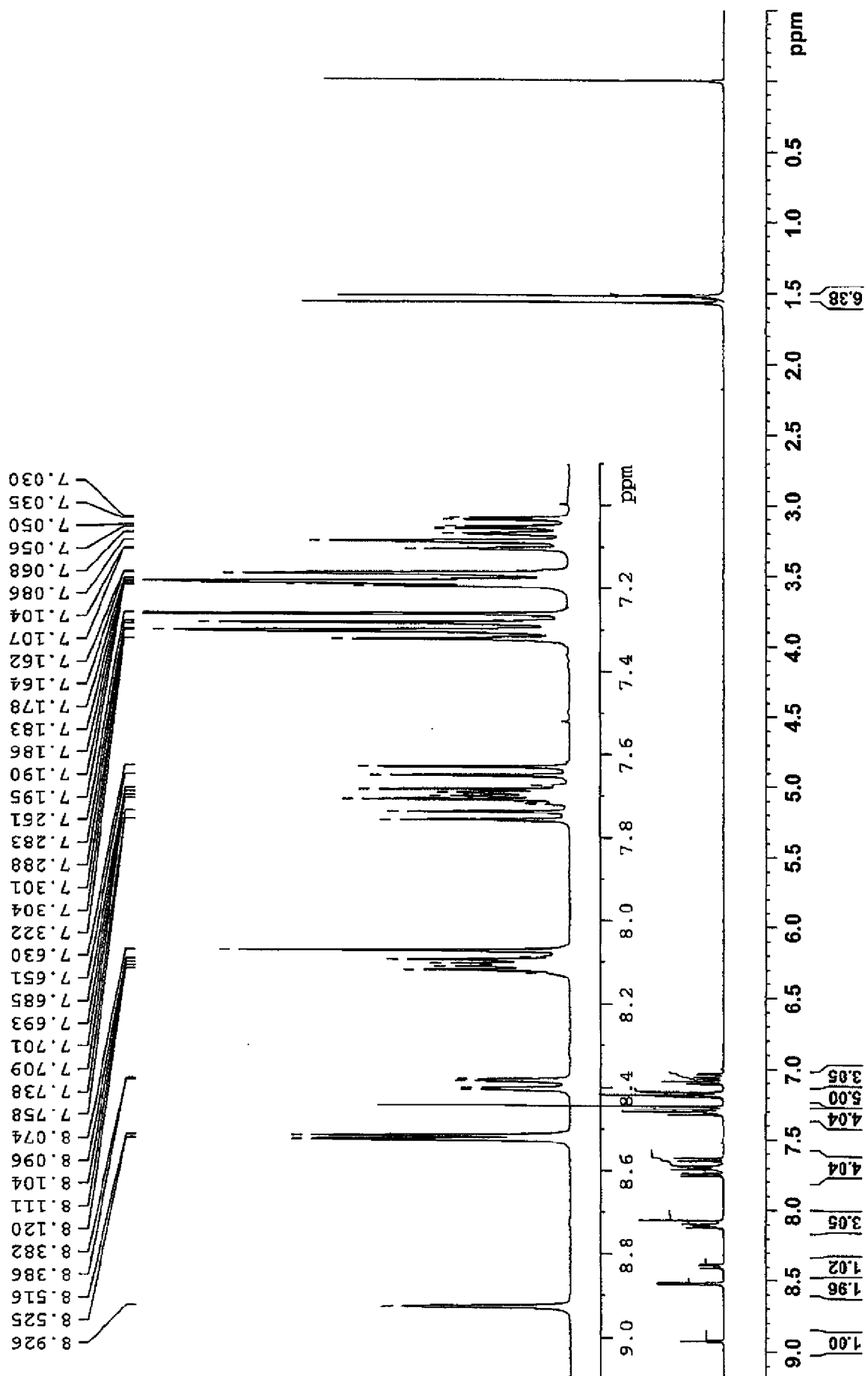
[図1]



[図2]

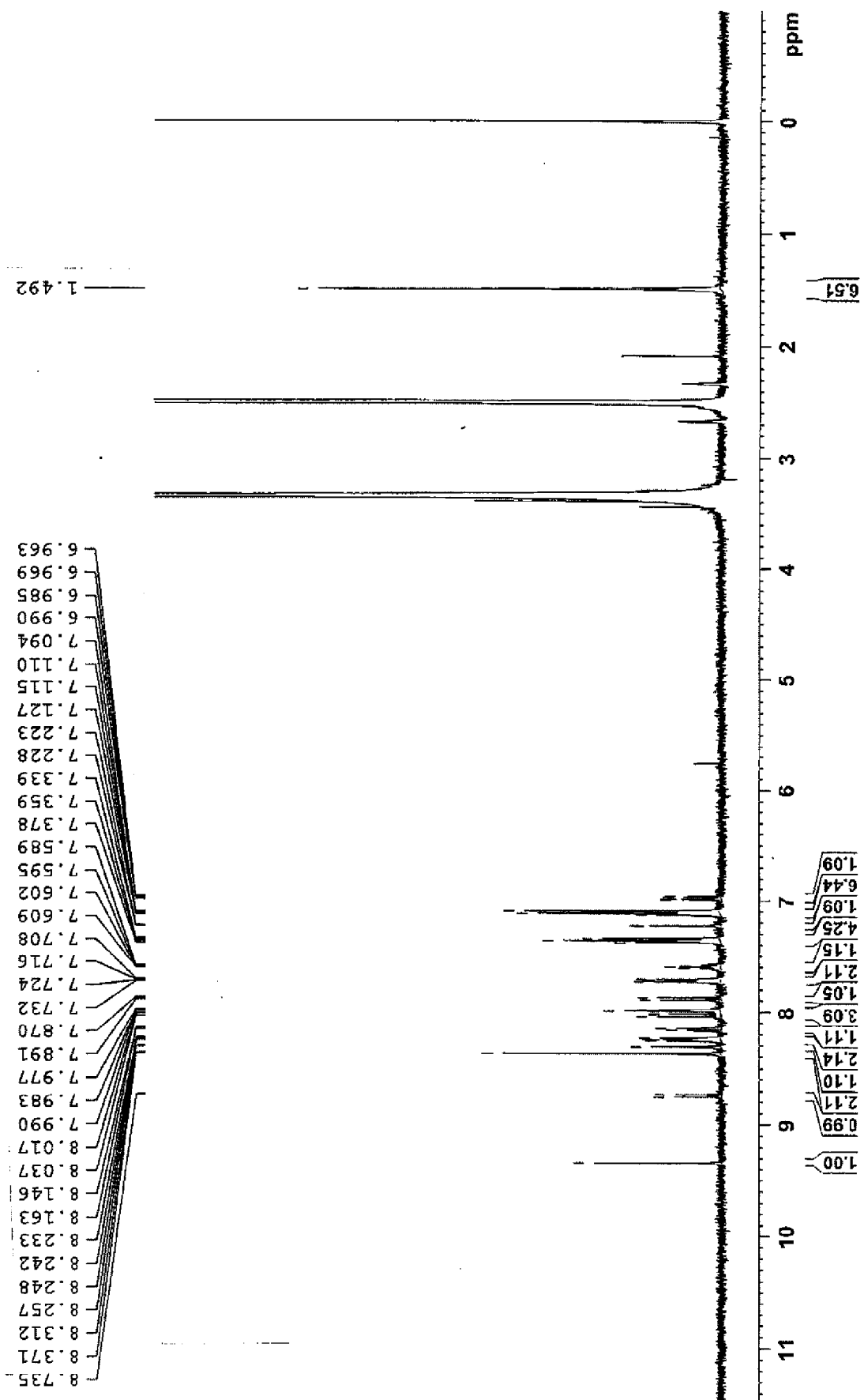


[図3]



[illegible]

[5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/076151

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/10(2006.01)i, C09B23/00(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)

H01L31/00-31/12, H01L51/42, C09B23/00, 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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 A	JP 2011-077198 A (Fujifilm Corp.), 14 April 2011 (14.04.2011), paragraphs [0012] to [0030], [0115] to [0118] & US 2011/0074491 A1 & EP 2317582 A1 & CN 102034933 A & KR 10-2011-0035941 A & TW 201113265 A	20-37 1-19
X A	Hannah BÜCKSTUMMER, Elena V. TULYAKOVA, Manuela DEPPISCH, Martin R. LENZE, Nils M. KRONENBERG, Marcel GSÄNGER, Matthias STOLTE, Klaus MEERHOLZ, and Frank WÜRTHNER, Efficient Solution-Processed Bulk Heterojunction Solar Cells by Antiparallel Supramolecular Arrangement of Dipolar Donor-Acceptor Dyes, Angewandte Chemie International Edition, 2011.12.02, Volume 50, Issue 49, Pages 11628- 11632	20, 21, 24, 25, 28, 30, 31, 36 1-19, 22, 23, 26, 27, 29, 32-35, 37

☒ 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
17 December, 2013 (17.12.13)

Date of mailing of the international search report
07 January, 2014 (07.01.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/076151

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Nils M. KRONENBERG, Manuela DEPPISCH, Frank WÜRTHNER, Hans W. A. LADEMANN, Kaja DEING, and Klaus MEERHOLZ, Bulk heterojunction organic solar cells based on merocyanine colorants, Chemical Communications, 2008.12.28, Issue 48, Pages 6489-6491	20, 21, 24, 25, 28, 30, 31, 36 1-19, 22, 23, 26, 27, 29, 32-35, 37

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, C09B23/00(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. H01L31/00-31/12, H01L 51/42, C09B23/00, 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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2011-077198 A（富士フイルム株式会社） 2011.04.14, 【0012】 - 【0030】, 【0115】 - 【0118】	20-37
A	& US 2011/0074491 A1 & EP 2317582 A1 & CN 102034933 A & KR 10-2011-0035941 A & TW 201113265 A	1-19

☒ 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 7 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 1 . 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 1 0 0 - 8 9 1 5

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
X	Hannah BÜCKSTUMMER, Elena V. TULYAKOVA, Manuela DEPPISCH, Martin R. LENZE, Nils M. KRONENBERG, Marcel GSÄNGER, Matthias STOLTE, Klaus MEERHOLZ, and Frank WÜRTHNER, Efficient Solution-Processed Bulk Heterojunction Solar Cells	20, 21, 24, 25, 28, 30, 31, 36
A	by Antiparallel Supramolecular Arrangement of Dipolar Donor-Acceptor Dyes, Angewandte Chemie International Edition, 2011.12.02, Volume 50, Issue 49, Pages 11628-11632	1-19, 22, 23, 26, 27, 29, 32-35, 37
X	Nils M. KRONENBERG, Manuela DEPPISCH, Frank WÜRTHNER, Hans W. A. LADEMANN, Kaja DEING, and Klaus MEERHOLZ, Bulk heterojunction organic solar cells based on merocyanine colorants,	20, 21, 24, 25, 28, 30, 31, 36
A	Chemical Communications, 2008.12.28, Issue 48, Pages 6489-6491	1-19, 22, 23, 26, 27, 29, 32-35, 37