

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】令和5年7月24日(2023.7.24)

【国際公開番号】WO2022/091799

【出願番号】特願2022-558999(P2022-558999)

【国際特許分類】

H 1 0 K 3 0 / 6 0 ( 2 0 2 3 . 0 1 )

H 0 1 L 2 7 / 1 4 6 ( 2 0 0 6 . 0 1 )

H 1 0 K 3 9 / 3 2 ( 2 0 2 3 . 0 1 )

H 1 0 K 8 5 / 6 0 ( 2 0 2 3 . 0 1 )

10

【F I】

H 1 0 K 3 0 / 6 0

H 0 1 L 2 7 / 1 4 6 C

H 1 0 K 3 9 / 3 2

H 1 0 K 8 5 / 6 0

【手続補正書】

【提出日】令和5年4月24日(2023.4.24)

【手続補正1】

20

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

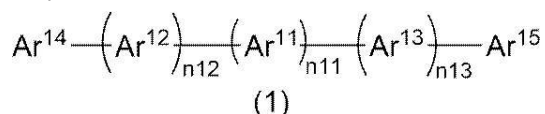
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

導電性膜、光電変換膜、及び、透明導電性膜をこの順で有する光電変換素子であって、前記光電変換膜が、式(1)で表される化合物を含む、光電変換素子。

【化1】



30

式(1)中、n11は、1又は2を表す。

n12及びn13は、それぞれ独立に、0又は1を表す。ただし、n12及びn13の、少なくとも一方は1を表す。

Ar<sup>11</sup>は、チオフェン環、ベンゼン環、フラン環、及び、セレノフェン環からなる群から選択される1種以上の芳香環の組み合わせからなる縮合多環芳香環基を表す。ただし、前記縮合多環芳香環基が有する環の数は3~4個であり、前記縮合多環芳香環基は少なくとも1個のチオフェン環を含む。前記縮合多環芳香環基は置換基を有していてもよい。

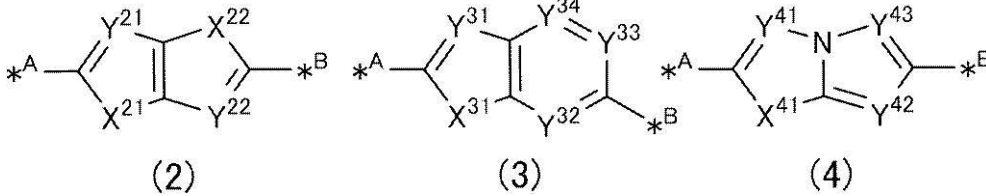
40

Ar<sup>14</sup>及びAr<sup>15</sup>は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリール基、又は、置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表す。

Ar<sup>12</sup>及びAr<sup>13</sup>は、それぞれ独立に、式(2)~式(4)で表される基のいずれかを表す。

50

## 【化 2】



式(2)~式(4)中、\*A及び\*Bは、結合位置を表す。

式(2)中、 $X^{21}$ 及び $X^{22}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $Y^{21}$ 及び $Y^{22}$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は $-CR=$ を表す。Rは、水素原子又は置換基を表す。ただし、 $Y^{21}$ 及び $Y^{22}$ のうち、少なくとも一方は窒素原子を表す。

10

式(3)中、 $X^{31}$ は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $Y^{31} \sim Y^{34}$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は $-CR=$ を表す。Rは、水素原子又は置換基を示す。

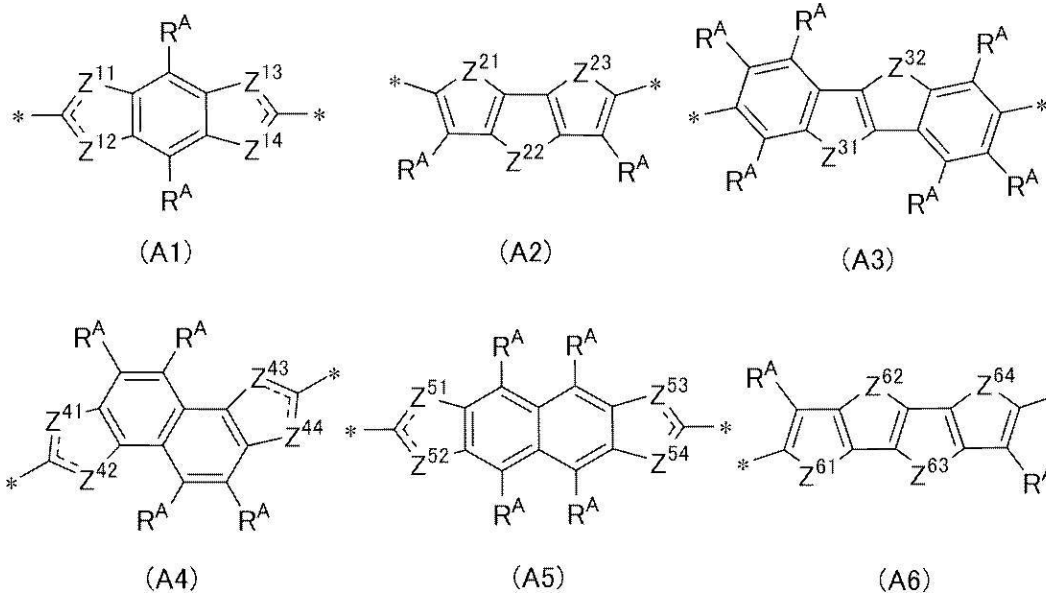
式(4)中、 $X^{41}$ は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $Y^{41} \sim Y^{43}$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は $-CR=$ を表す。Rは、水素原子又は置換基を示す。

## 【請求項 2】

前記式(1)中、 $Ar^{11}$ で表される基が、式(A1)~式(A6)で表される基のいずれかである、請求項1に記載の光電変換素子。

20

## 【化 3】



30

式(A1)~(A6)中、\*は、結合位置を表す。

式(A1)中、 $Z^{11}$ 及び $Z^{12}$ の一方は、硫黄原子を表し、 $Z^{11}$ 及び $Z^{12}$ の他方は、 $-CR=$ を表す。 $Z^{13}$ 及び $Z^{14}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $Z^{13}$ 及び $Z^{14}$ の他方は、 $-CR=$ を表す。R及び $R^A$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

40

式(A2)中、 $Z^{21} \sim Z^{23}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $Z^{21} \sim Z^{23}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $R^A$ は、水素原子又は置換基を表す。

式(A3)中、 $Z^{31}$ 及び $Z^{32}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $Z^{31}$ 及び $Z^{32}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $R^A$ は、水素原子又は置換基を表す。

式(A4)中、 $Z^{41}$ 及び $Z^{42}$ の一方は、硫黄原子を表し、 $Z^{41}$ 及び $Z^{42}$ の他方は

50

、 $-CR=$ を表す。 $Z^{43}$ 及び $Z^{44}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $Z^{43}$ 及び $Z^{44}$ の他方は、 $-CR=$ を表す。 $R$ 及び $R^A$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

式(A5)中、 $Z^{51}$ 及び $Z^{52}$ の一方は、硫黄原子を表し、 $Z^{51}$ 及び $Z^{52}$ の他方は、 $-CR=$ を表す。 $Z^{53}$ 及び $Z^{54}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $Z^{53}$ 及び $Z^{54}$ の他方は、 $-CR=$ を表す。 $R$ 及び $R^A$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

式(A6)中、 $Z^{61} \sim Z^{64}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $Z^{61} \sim Z^{64}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。

10

【請求項3】

前記式(A1)中、 $Z^{11}$ 及び $Z^{12}$ の一方は、硫黄原子を表し、 $Z^{11}$ 及び $Z^{12}$ の他方は、 $-CR=$ を表し、

$Z^{13}$ 及び $Z^{14}$ の一方は、硫黄原子又は酸素原子を表し、 $Z^{13}$ 及び $Z^{14}$ の他方は、 $-CR=$ を表し、

前記式(A2)中、 $Z^{21} \sim Z^{23}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子又は酸素原子を表し、 $Z^{21} \sim Z^{23}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表し、

前記式(A3)中、 $Z^{31}$ 及び $Z^{32}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子又は酸素原子を表し、 $Z^{31} \sim Z^{32}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表し、

前記式(A4)中、 $Z^{41}$ 及び $Z^{42}$ の一方は、硫黄原子を表し、 $Z^{41}$ 及び $Z^{42}$ の他方は、 $-CR=$ を表し、

20

$Z^{43}$ 及び $Z^{44}$ の一方は、硫黄原子又は酸素原子を表し、 $Z^{43}$ 及び $Z^{44}$ の他方は、 $-CR=$ を表し、

前記式(A5)中、 $Z^{51}$ 及び $Z^{52}$ の一方は、硫黄原子を表し、 $Z^{51}$ 及び $Z^{52}$ の他方は、 $-CR=$ を表し、

$Z^{53}$ 及び $Z^{54}$ の一方は、硫黄原子又は酸素原子を表し、 $Z^{53}$ 及び $Z^{54}$ の他方は、 $-CR=$ を表し、

前記式(A6)中、 $Z^{61} \sim Z^{64}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子又は酸素原子を表し、 $Z^{61} \sim Z^{64}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す、請求項2に記載の光電変換素子。

30

【請求項4】

前記式(1)中、 $n_{11}$ が1であり、 $Ar^{11}$ が前記式(A5)で表される基である、請求項2又は3に記載の光電変換素子。

【請求項5】

前記式(2)中、 $X^{21}$ 及び $X^{22}$ が、それぞれ独立に、硫黄原子又は酸素原子を表し、

前記式(3)中、 $X^{31}$ が、硫黄原子又は酸素原子を表し、

前記式(4)中、 $X^{41}$ が、硫黄原子又は酸素原子を表す、請求項1～4のいずれか1項に記載の光電変換素子。

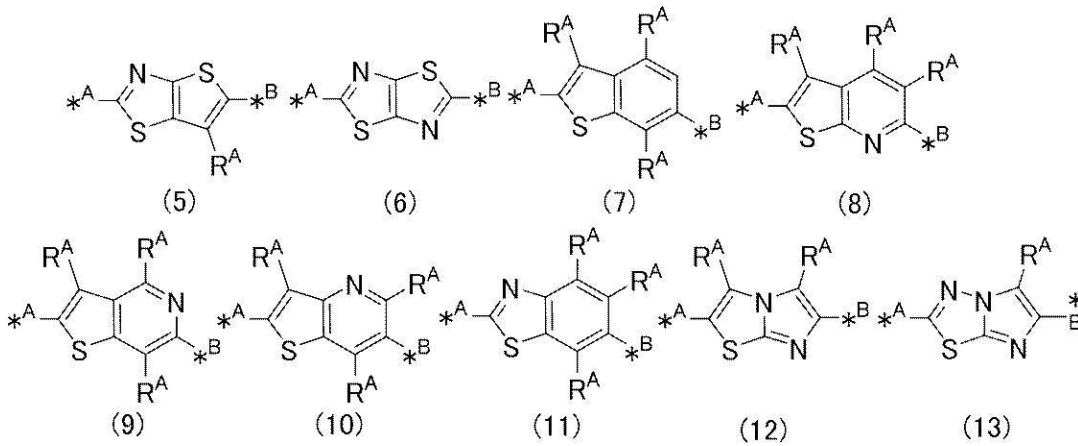
【請求項6】

40

前記式(1)中、 $Ar^{12}$ 及び $Ar^{13}$ が、それぞれ独立に、式(5)～式(13)で表される基のいずれかを表す、請求項1～5のいずれか1項に記載の光電変換素子。

50

## 【化 4】



10

式(5)~式(13)中、\*<sup>A</sup>及び\*<sup>B</sup>は、結合位置を表す。

R<sup>A</sup>は、水素原子又は置換基を表す。

## 【請求項 7】

前記式(1)で表される化合物の分子量が550~1200である、請求項1~6のいずれか1項に記載の光電変換素子。

## 【請求項 8】

前記光電変換膜が、更に、色素を含み、

20

前記光電変換膜が、前記式(1)で表される化合物と前記色素とが混合された状態で形成される混合層である、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、更に、n型半導体材料を含む、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n型半導体材料が、フラレン及びその誘導体からなる群より選択されるフラレン類を含む、請求項9に記載の光電変換素子。

## 【請求項 11】

前記導電性膜と前記透明導電性膜との間に、前記光電変換膜の他に1種以上の中間層を有する、請求項1~10のいずれか1項に記載の光電変換素子。

30

## 【請求項 12】

請求項1~11のいずれか1項に記載の光電変換素子を有する、撮像素子。

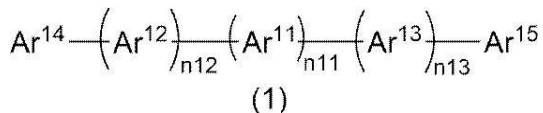
## 【請求項 13】

請求項1~11のいずれか1項に記載の光電変換素子を有する、光センサ。

## 【請求項 14】

式(1)で表される化合物。

## 【化 5】



40

式(1)中、n<sub>11</sub>は、1又は2を表す。

n<sub>12</sub>及びn<sub>13</sub>は、それぞれ独立に、0又は1を表す。ただし、n<sub>12</sub>及びn<sub>13</sub>の、少なくとも一方は1を表す。

Ar<sup>11</sup>は、チオフェン環、ベンゼン環、フラン環、及び、セレノフェン環からなる群から選択される1種以上の芳香環の組み合わせからなる縮合多環芳香環基を表す。ただし、前記縮合多環芳香環基が有する環の数は3~4個であり、前記縮合多環芳香環基は少なくとも1個のチオフェン環を含む。前記縮合多環芳香環基は置換基を有していてもよい。

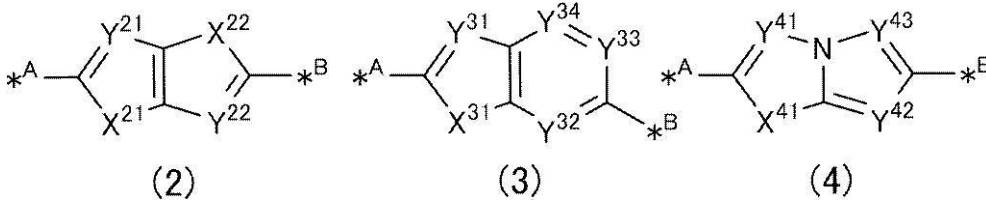
Ar<sup>14</sup>及びAr<sup>15</sup>は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリール基、又

50

は、置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表す。

$Ar^{12}$  及び  $Ar^{13}$  は、それぞれ独立に、式(2)~式(4)で表される基のいずれかを表す。

【化6】



10

式(2)~式(4)中、 $*A$  及び  $*B$  は、結合位置を表す。

式(2)中、 $X^{21}$  及び  $X^{22}$  は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $Y^{21}$  及び  $Y^{22}$  は、それぞれ独立に、窒素原子又は  $-CR=$  を表す。 $R$  は、水素原子又は置換基を表す。ただし、 $Y^{21}$  及び  $Y^{22}$  のうち、少なくとも一方は窒素原子を表す。

式(3)中、 $X^{31}$  は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $Y^{31} \sim Y^{34}$  は、それぞれ独立に、窒素原子又は  $-CR=$  を表す。 $R$  は、水素原子又は置換基を示す。

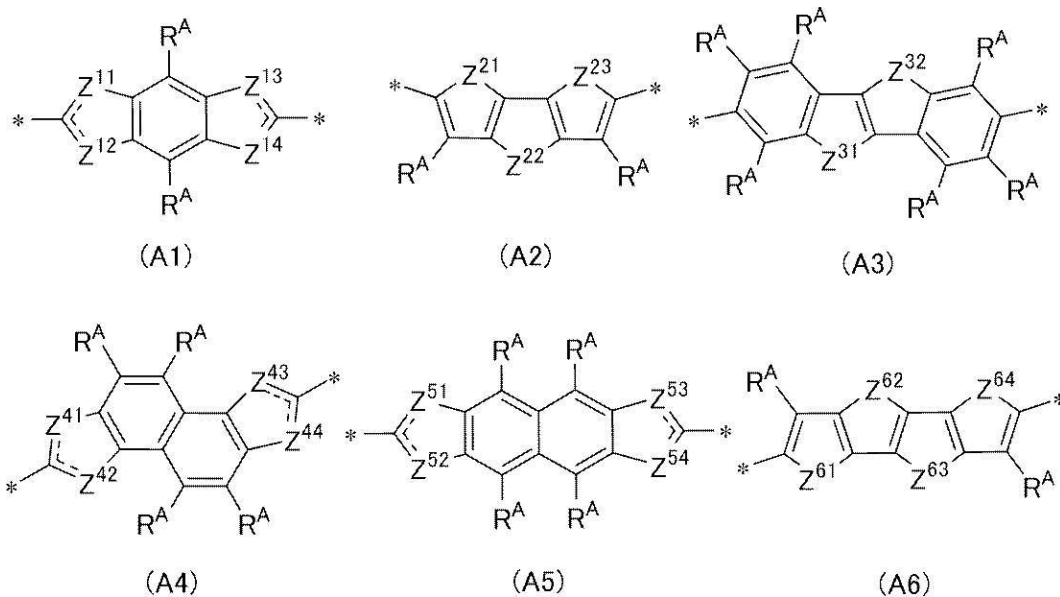
式(4)中、 $X^{41}$  は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表す。 $Y^{41} \sim Y^{43}$  は、それぞれ独立に、窒素原子又は  $-CR=$  を表す。 $R$  は、水素原子又は置換基を示す。

20

【請求項15】

前記式(1)中、 $Ar^{11}$  で表される基が、式(A1)~式(A6)で表される基のいずれかである、請求項14に記載の化合物。

【化7】



30

40

式(A1)~(A6)中、 $*$  は、結合位置を表す。

式(A1)中、 $Z^{11}$  及び  $Z^{12}$  の一方は、硫黄原子を表し、 $Z^{11}$  及び  $Z^{12}$  の他方は、 $-CR=$  を表す。 $Z^{13}$  及び  $Z^{14}$  の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $Z^{13}$  及び  $Z^{14}$  の他方は、 $-CR=$  を表す。 $R$  及び  $R^A$  は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

式(A2)中、 $Z^{21} \sim Z^{23}$  は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $Z^{21} \sim Z^{23}$  のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。 $R^A$  は、水素原子又は置換基を表す。

式(A3)中、 $Z^{31}$  及び  $Z^{32}$  は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セ

50

レン原子を表し、 $Z^{3\ 1}$ 及び $Z^{3\ 2}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。  $R^A$ は、水素原子又は置換基を表す。

式(A4)中、 $Z^{4\ 1}$ 及び $Z^{4\ 2}$ の一方は、硫黄原子を表し、 $Z^{4\ 1}$ 及び $Z^{4\ 2}$ の他方は、 $-CR=$ を表す。 $Z^{4\ 3}$ 及び $Z^{4\ 4}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $Z^{4\ 3}$ 及び $Z^{4\ 4}$ の他方は、 $-CR=$ を表す。 $R$ 及び $R^A$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

式(A5)中、 $Z^{5\ 1}$ 及び $Z^{5\ 2}$ の一方は、硫黄原子を表し、 $Z^{5\ 1}$ 及び $Z^{5\ 2}$ の他方は、 $-CR=$ を表す。 $Z^{5\ 3}$ 及び $Z^{5\ 4}$ の一方は、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $Z^{5\ 3}$ 及び $Z^{5\ 4}$ の他方は、 $-CR=$ を表す。 $R$ 及び $R^A$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

10

式(A6)中、 $Z^{6\ 1} \sim Z^{6\ 4}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、又は、セレン原子を表し、 $Z^{6\ 1} \sim Z^{6\ 4}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す。  $R^A$ は、水素原子又は置換基を表す。

#### 【請求項16】

前記式(A1)中、 $Z^{1\ 1}$ 及び $Z^{1\ 2}$ の一方は、硫黄原子を表し、 $Z^{1\ 1}$ 及び $Z^{1\ 2}$ の他方は、 $-CR=$ を表し、

$Z^{1\ 3}$ 及び $Z^{1\ 4}$ の一方は、硫黄原子又は酸素原子を表し、 $Z^{1\ 3}$ 及び $Z^{1\ 4}$ の他方は、 $-CR=$ を表し、

前記式(A2)中、 $Z^{2\ 1} \sim Z^{2\ 3}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子又は酸素原子を表し、 $Z^{2\ 1} \sim Z^{2\ 3}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表し、

20

前記式(A3)中、 $Z^{3\ 1}$ 及び $Z^{3\ 2}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子又は酸素原子を表し、 $Z^{3\ 1} \sim Z^{3\ 2}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表し、

前記式(A4)中、 $Z^{4\ 1}$ 及び $Z^{4\ 2}$ の一方は、硫黄原子を表し、 $Z^{4\ 1}$ 及び $Z^{4\ 2}$ の他方は、 $-CR=$ を表し、

$Z^{4\ 3}$ 及び $Z^{4\ 4}$ の一方は、硫黄原子又は酸素原子を表し、 $Z^{4\ 3}$ 及び $Z^{4\ 4}$ の他方は、 $-CR=$ を表し、

前記式(A5)中、 $Z^{5\ 1}$ 及び $Z^{5\ 2}$ の一方は、硫黄原子を表し、 $Z^{5\ 1}$ 及び $Z^{5\ 2}$ の他方は、 $-CR=$ を表し、

$Z^{5\ 3}$ 及び $Z^{5\ 4}$ の一方は、硫黄原子又は酸素原子を表し、 $Z^{5\ 3}$ 及び $Z^{5\ 4}$ の他方は、 $-CR=$ を表し、

30

前記式(A6)中、 $Z^{6\ 1} \sim Z^{6\ 4}$ は、それぞれ独立に、硫黄原子又は酸素原子を表し、 $Z^{6\ 1} \sim Z^{6\ 4}$ のうち少なくとも1つは、硫黄原子を表す、請求項15に記載の化合物。

#### 【請求項17】

前記式(1)中、 $n_{1\ 1}$ が1であり、 $Ar^{1\ 1}$ が前記式(A5)で表される基である、請求項15又は16に記載の化合物。

#### 【請求項18】

前記式(2)中、 $X^{2\ 1}$ 及び $X^{2\ 2}$ が、それぞれ独立に、硫黄原子又は酸素原子を表し、

前記式(3)中、 $X^{3\ 1}$ が、硫黄原子又は酸素原子を表し、

40

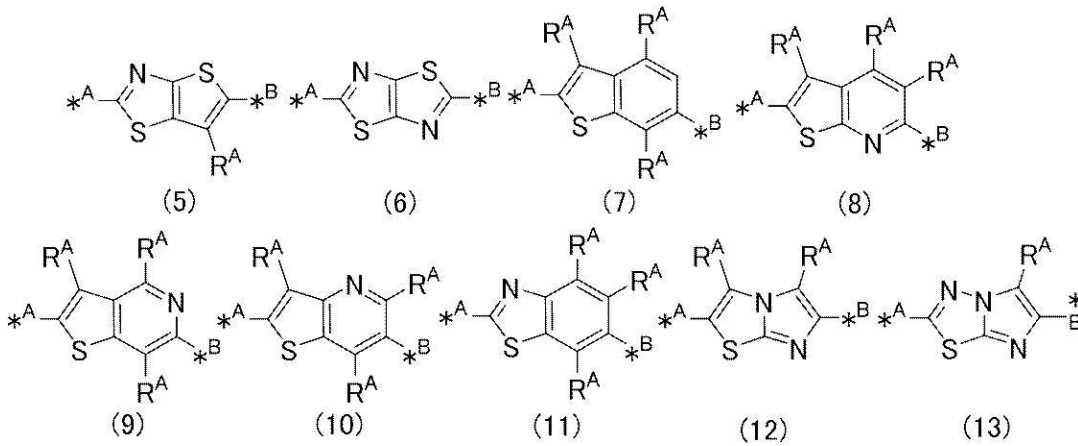
前記式(4)中、 $X^{4\ 1}$ が、硫黄原子又は酸素原子を表す、請求項14～17のいずれか1項に記載の化合物。

#### 【請求項19】

前記式(1)中、 $Ar^{1\ 2}$ 及び $Ar^{1\ 3}$ が、それぞれ独立に、式(5)～式(13)で表される基のいずれかを表す、請求項14～18のいずれか1項に記載の化合物。

50

## 【化 8】



10

式(5)~式(13)中、 $*^A$ 及び $*^B$ は、結合位置を表す。

$R^A$ は、水素原子又は置換基を表す。

## 【請求項 20】

前記式(1)で表される化合物の分子量が550~1200である、請求項14~19のいずれか1項に記載の化合物。

20

30

40

50