(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
2023年2月2日(02.02.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/008376 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 51/42 (2006.01) *C09D 11/00* (2014.01)
C07D 495/04 (2006.01) *H01L 31/10* (2006.01)
C07D 513/22 (2006.01) *H01L 51/30* (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/028636

(22) 国際出願日： 2022年7月25日(25.07.2022)

(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 2021-123353 2021年7月28日(28.07.2021) JP
特願 2022-101134 2022年6月23日(23.06.2022) JP

(71) 出願人: 住友化学株式会社 (**SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED**) [JP/JP]; 〒1036020 東京都中央区日本橋二丁目７番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 横井 優季 (**YOKOI, Yuki**); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目１番９８号住友化学株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 中山 亨, 外 (**NAKAYAMA, Tohru** et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号住友化学株式会社内 Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2023/008376 A1

(54) **Title:** COMPOUND, COMPOSITION, AND PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称： 化合物、組成物及び光電変換素子

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of reducing dark current. To solve the problem, provided is a composition containing a p-type semiconductor material and an n-type semiconductor material, wherein the n-type semiconductor material contains a compound represented by formula (I). D^1-B^1-A^1 (I) (In formula (I), D^1 represents an electron-donating group, A^1 represents an electron-withdrawing group, and B^1 includes at least one constitutional unit and represents a divalent group constituting a π-conjugated system.) The bandgap of the n-type semiconductor material is preferably greater than the bandgap of the p-type semiconductor material.

(57) 要約：本発明の課題は暗電流を低減させることである。 その解決手段は、ｐ型半導体材料とｎ型半導体材料とを含む組成物であって、ｎ型半導体材料が下記式（Ｉ）で表される化合物を含む組成物である。 $D^1-B^1-A^1$ （Ｉ） （式（Ｉ）中、D^1は電子供与性の基を表し、A^1は電子求引性の基を表し、B^1は、１以上の構成単位を含み、π共役系を構成している２価の基を表す。） 前記ｎ型半導体材料のバンドギャップは、前記ｐ型半導体材料のバンドギャップよりも大きいことが好ましい。

明　細　書

発明の名称 ： 化合物、組成物及び光電変換素子

技術分野

[0001] 本発明は、半導体材料である化合物、当該化合物を含む組成物及び当該組成物を材料として用いた光電変換素子に関する。

背景技術

[0002] 光電変換素子は、例えば、省エネルギー、二酸化炭素の排出量の低減の観点から極めて有用なデバイスであり、注目されている。

[0003] 光電変換素子とは、陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に設けられる活性層とを少なくとも備える素子である。光電変換素子においては、上記一対の電極のうちの少なくとも一方の電極を透明又は半透明の材料から構成し、透明又は半透明とした電極側から活性層に光を入射させる。活性層に入射した光のエネルギー（ｈν）によって、活性層において電荷（正孔及び電子）が生成し、生成した正孔は陽極に向かって移動し、電子は陰極に向かって移動する。そして、陽極及び陰極に到達した電荷は、素子の外部に取り出される。

[0004] 光電変換素子においてはさらなる光電変換効率の向上が求められている。そのため、種々の半導体材料が開発され、報告されている（非特許文献１参照。）。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Ｊｏｕｌｅ　３，　１１４０－１１５１，　Ａｐｒｉｌ　１７，　２０１９

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記非特許文献１が報告しているｎ型半導体材料によれば、確かに１５％程度の光電変換効率が実現できることが報告されている。

しかしながら、特に光検出素子である光電変換素子に要求される暗電流の低減については未だ十分であるとは言い難い。

[0007] よって、光電変換素子に要求される特性、特に光検出素子において暗電流を低減させることができるさらなる半導体材料が求められている。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、後述する所定の構造を有する化合物、及び当該化合物を含む組成物により、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] よって、本発明は、下記［１］～［１３］を提供する。

［１］ ｐ型半導体材料とｎ型半導体材料とを含む組成物であって、

前記ｎ型半導体材料が下記式（Ｉ）で表される化合物を含む、組成物。

$D^1-B^1-A^1$ （Ｉ）

（式（Ｉ）中、

D^1は、電子供与性の基を表し、

A^1は、電子求引性の基を表し、

B^1は、１以上の構成単位を含み、π共役系を構成している２価の基を表す。）

［２］ 前記ｎ型半導体材料のバンドギャップが、前記ｐ型半導体材料のバンドギャップよりも大きい、［１］に記載の組成物。

［３］ D^1のＬＵＭＯのエネルギーレベル（E_{D-LUMO}）と、B^1を構成する１以上の構成単位のうちの少なくとも１つの構成単位のＬＵＭＯのエネルギーレベル（$E_{\pi-LUMO}$）と、A^1のＬＵＭＯのエネルギーレベル（E_{A-LUMO}）とが下記式で表される条件を満たす、［１］又は［２］に記載の組成物。

$E_{D-LUMO} > E_{B-LUMO} > E_{A-LUMO}$

［４］ 前記ｐ型半導体材料が、高分子化合物である、［１］～［３］のいずれか１つに記載の組成物。

［５］ 前記ｐ型半導体材料が、吸収ピーク波長が７００ｎｍよりも大きい高分子化合物である、［４］に記載の組成物。

［６］　［１］～［５］のいずれか１つに記載の組成物と、溶媒とを含むインク組成物。［７］　［１］～［５］のいずれか１つに記載の組成物を含む、バルクヘテロ接合構造を有する膜。

［８］　［７］に記載の膜を活性層として含む、光電変換素子。

［９］　光検出素子である、請求項８に記載の光電変換素子。

［１０］　下記式（Ｉ）で表される化合物。

$D^1-B^1-A^1$　　（Ｉ）

（式（Ｉ）中、

D^1は、電子供与性の基を表し、

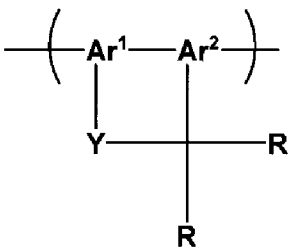
A^1は、電子求引性の基であって、環構造を有する電子求引性の基を表し、

B^1は、１以上の構成単位を含み、π共役系を構成している２価の基を表し、

前記１以上の構成単位のうちの少なくとも１つである第１の構成単位は、下記式（ＩＩ）で表される構成単位であり、かつ該第１の構成単位以外の残余の第２の構成単位は不飽和結合を含む２価の基、２価の芳香族炭素環基又は２価の芳香族複素環基である。

前記第１の構成単位が２つ以上ある場合、２つ以上ある第１の構成単位は、互いに同一であっても異なっていてもよい。第２の構成単位が２つ以上ある場合、２つ以上ある第２の構成単位は、互いに同一であっても異なっていてもよい。）

[0010] [化1]



（ＩＩ）

（式（ＩＩ）中、

Ar^1及びAr^2は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭素環又は置換基を有していてもよい芳香族複素環を表し、

Ｙは、直接結合、－Ｃ（＝Ｏ）－で表される基又は酸素原子を表し、

Ｒは、それぞれ独立して、

水素原子、

ハロゲン原子、

置換基を有していてもよいアルキル基、

置換基を有していてもよいシクロアルキル基、

置換基を有していてもよいアリール基、

置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、

置換基を有していてもよいシクロアルキルオキシ基、

置換基を有していてもよいアリールオキシ基、

置換基を有していてもよいアルキルチオ基、

置換基を有していてもよいシクロアルキルチオ基、

置換基を有していてもよいアリールチオ基、

置換基を有していてもよい１価の複素環基、

置換基を有していてもよい置換アミノ基、

置換基を有していてもよいアシル基、

置換基を有していてもよいイミン残基、

置換基を有していてもよいアミド基、

置換基を有していてもよい酸イミド基、

置換基を有していてもよい置換オキシカルボニル基、

置換基を有していてもよいアルケニル基、

置換基を有していてもよいシクロアルケニル基、

置換基を有していてもよいアルキニル基、

置換基を有していてもよいシクロアルキニル基、

シアノ基、

ニトロ基、

－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{a}で表される基、又は

－ＳＯ$_{2}$－Ｒ^{b}で表される基を表し、

R^a及びR^bは、それぞれ独立して、

水素原子、

置換基を有していてもよいアルキル基、

置換基を有していてもよいアリール基、

置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、

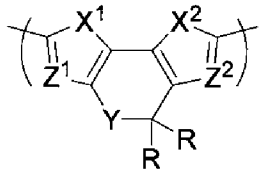
置換基を有していてもよいアリールオキシ基、又は

置換基を有していてもよい１価の複素環基を表す。

複数あるＲは、互いに同一であっても異なっていてもよい。）

［１１］　前記第１の構成単位が、下記式（ＩＩＩ）で表される構成単位である、［１０］に記載の化合物。

[0011] [化2]



（ＩＩＩ）

（式（ＩＩＩ）中、

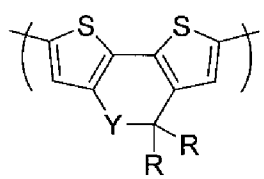
Ｙ及びＲは、前記定義のとおりであり、

X^1及びX^2は、それぞれ独立して、硫黄原子又は酸素原子を表し、

Z^1及びZ^2は、それぞれ独立して、＝Ｃ（Ｒ）－で表される基又は窒素原子を表す。）

［１２］　前記第１の構成単位が、下記式（ＩＶ－１）で表される構成単位である、［１１］に記載の化合物。

[0012] [化3]



（ＩＶ－１）

（式（ＩＶ－１）中、

Ｙは、－Ｃ（＝Ｏ）－で表される基又は酸素原子を表し、

Ｒは、それぞれ独立して、

水素原子、

ハロゲン原子、

置換基を有していてもよいアルキル基、

置換基を有していてもよいシクロアルキル基、

置換基を有していてもよいアリール基、

置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、

置換基を有していてもよいシクロアルキルオキシ基、

置換基を有していてもよいアリールオキシ基、

置換基を有していてもよいアルキルチオ基、

置換基を有していてもよいシクロアルキルチオ基、

置換基を有していてもよいアリールチオ基、

置換基を有していてもよい１価の複素環基、

置換基を有していてもよい置換アミノ基、

置換基を有していてもよいアシル基、

置換基を有していてもよいイミン残基、

置換基を有していてもよいアミド基、

置換基を有していてもよい酸イミド基、

置換基を有していてもよい置換オキシカルボニル基、

置換基を有していてもよいアルケニル基、

置換基を有していてもよいシクロアルケニル基、

置換基を有していてもよいアルキニル基、

置換基を有していてもよいシクロアルキニル基、

シアノ基、

ニトロ基、

－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{a}で表される基、又は

－ＳＯ$_{2}$－Ｒ^{b}で表される基を表し、

Ｒ^{a}及びＲ^{b}は、それぞれ独立して、

水素原子、

置換基を有していてもよいアルキル基、

置換基を有していてもよいアリール基、

置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、

置換基を有していてもよいアリールオキシ基、又は

置換基を有していてもよい１価の複素環基を表す。

複数あるＲは、互いに同一であっても異なっていてもよい。）

［１３］　Ｂ[1]が、下記式（ＶＩ－１）～式（ＶＩ－１６）で表される構造からなる群から選択されるいずれか１つの構造を有する２価の基である、［１０］～［１２］のいずれか１つに記載の化合物。

－ＣＵ１－　（ＶＩ－１）

－ＣＵ１－ＣＵ１－　（ＶＩ－２）

－ＣＵ１－ＣＵ２－　（ＶＩ－３）

－ＣＵ１－ＣＵ１－ＣＵ１－　（ＶＩ－４）

－ＣＵ１－ＣＵ２－ＣＵ１－　（ＶＩ－５）

－ＣＵ１－ＣＵ１－ＣＵ２－　（ＶＩ－６）

－ＣＵ１－ＣＵ２－ＣＵ２－　（ＶＩ－７）

－ＣＵ２－ＣＵ１－ＣＵ２－　（ＶＩ－８）

－ＣＵ１－ＣＵ１－ＣＵ１－ＣＵ１－　（ＶＩ－９）

－ＣＵ１－ＣＵ１－ＣＵ１－ＣＵ２－　（ＶＩ－１０）

－ＣＵ１－ＣＵ１－ＣＵ２－ＣＵ１－　（ＶＩ－１１）

－ＣＵ１－ＣＵ１－ＣＵ２－ＣＵ２－　（ＶＩ－１２）

－ＣＵ１－ＣＵ２－ＣＵ１－ＣＵ２－　（ＶＩ－１３）

－ＣＵ１－ＣＵ２－ＣＵ２－ＣＵ１－　（ＶＩ－１４）

－ＣＵ１－ＣＵ２－ＣＵ２－ＣＵ２－　（ＶＩ－１５）

－ＣＵ２－ＣＵ１－ＣＵ２－ＣＵ２－　（ＶＩ－１６）

（式（Ｖ－１）～式（Ｖ－１６）中、

ＣＵ１は、前記第１の構成単位を表し、

ＣＵ２は、前記第２の構成単位を表す。

ＣＵ１が２つ以上ある場合、２つ以上あるＣＵ１は、互いに同一であっても異なっていてもよく、ＣＵ２が２つ以上ある場合、２つ以上あるＣＵ２は、互いに同一であっても異なっていてもよい。ただし、式（ＶＩ－８）においては、２つ存在しているＣＵ２が同一である場合が除かれる。）

発明の効果

[0013] 本発明によれば、特に暗電流を効果的に低減させることができる化合物、当該化合物を含む組成物及び当該組成物を機能層の材料として用いた光電変換素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図１は、光電変換素子の構成例を模式的に示す図である。

[図2]図２は、イメージ検出部の構成例を模式的に示す図である。

[図3]図３は、指紋検出部の構成例を模式的に示す図である。

[図4]図４は、Ｘ線撮像装置用のイメージ検出部の構成例を模式的に示す図である。

[図5]図５は、静脈認証装置用の静脈検出部の構成例を模式的に示す図である。

[図6]図６は、間接方式のＴＯＦ型測距装置用イメージ検出部の構成例を模式的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施形態にかかる化合物について説明し、さらには本実施形態にかかる化合物が用いられる光電変換素子について、図面を参照して説明する。なお、図面は、発明が理解できる程度に、構成要素の形状、大きさ及び配置が概略的に示されているに過ぎない。本発明は以下の記述によって限定されるものではなく、各構成要素は本発明の要旨を逸脱しない範囲において適宜変更可能である。また、本発明の実施形態にかかる構成は、必ずしも図面に示された配置で、製造されたり、使用されたりするとは限らない。

[0016] 以下の説明において共通して用いられる用語についてまず説明する。

[0017] 「非フラーレン化合物」とは、フラーレン及びフラーレン誘導体のいずれ

でもない化合物をいう。

[0018] 「π共役系」とは、π電子が複数の結合に非局在化している系を意味している。

[0019] 「高分子化合物」とは、分子量分布を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が、1×10^3以上1×10^8以下である重合体を意味する。なお、高分子化合物に含まれる構成単位は、合計１００モル％である。

[0020] 「構成単位」とは、本実施形態の化合物、及び高分子化合物中に１個以上存在している、原料化合物（モノマー）に由来する残基を意味する。

[0021] 「水素原子」は、軽水素原子であっても、重水素原子であってもよい。

[0022] 「ハロゲン原子」の例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。

[0023] 「置換基を有していてもよい」態様には、化合物又は基を構成するすべての水素原子が無置換の場合、及び１個以上の水素原子の一部又は全部が置換基によって置換されている場合の両方の態様が含まれる。

[0024] 「置換基」の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、シクロアルキニル基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、１価の複素環基、置換アミノ基、アシル基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、置換オキシカルボニル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、及びニトロ基が挙げられる。なお、本明細書において炭素原子数という場合、当該炭素原子数には、置換基の炭素原子数は含まれない。

[0025] 本明細書において、特に特定しない限り、「アルキル基」は、直鎖状、分岐状、及び環状のいずれであってもよい。直鎖状のアルキル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常１～５０であり、好ましくは１～３０であり、より好ましくは１～２０である。分岐状又は環状であるアルキル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常３～５０であり、好ましくは３～３０であり、より好ましくは４～２０である。

[0026] アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、イソアミル基、２－エチルブチル基、ｎ－ヘキシル基、シクロヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、ｎ－オクチル基、２－エチルヘキシル基、３－ｎ－プロピルヘプチル基、アダマンチル基、ｎ－デシル基、３，７－ジメチルオクチル基、２－エチルオクチル基、２－ｎ－ヘキシル－デシル基、ｎ－ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル墓、オクタデシル基、イコシル基が挙げられる。

[0027] アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基を有するアルキル基は、例えば、上記例示のアルキル基における水素原子が、アルキルオキシ基、アリール基、フッ素原子等の置換基で置換された基である。

[0028] 置換基を有するアルキルの具体例としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、３－フェニルプロピル基、３－（４－メチルフェニル）プロピル基、３－（３，５－ジヘキシルフェニル）プロピル基、６－エチルオキシヘキシル基が挙げられる。

[0029] 「シクロアルキル基」は、単環の基であってもよく、多環の基であってもよい。シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。シクロアルキル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常３～３０であり、好ましくは１２～１９である。

[0030] シクロアルキル基の例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、アダマンチル基などの置換基を有しないアルキル基、及びこれらの基における水素原子が、アルキル基、アルキルオキシ基、アリール基、フッ素原子などの置換基で置換された基が挙げられる。

[0031] 置換基を有するシクロアルキル基の具体例としては、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基が挙げられる。

[0032] 「ｐ価の芳香族炭素環基」とは、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素から環を構成する炭素原子に直接結合する水素原子ｐ個を除いた残りの原

子団を意味する。ｐ価の芳香族炭素環基は、置換基をさらに有していてもよい。

[0033] 「アリール基」は、１価の芳香族炭素環基であって、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素から環を構成する炭素原子に直接結合する水素原子１つを除いた残りの原子団を意味する。

[0034] アリール基は、置換基を有していてもよい。アリール基の具体例としては、フェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、１－アントラセニル基、２－アントラセニル基、９－アントラセニル基、１－ピレニル基、２－ピレニル基、４－ピレニル基、２－フルオレニル基、３－フルオレニル基、４－フルオレニル基、２－フェニルフェニル基、３－フェニルフェニル基、４－フェニルフェニル基、及び、これらの基における水素原子が、アルキル基、アルキルオキシ基、アリール基、フッ素原子などの置換基で置換された基が挙げられる。

[0035] 「アルキルオキシ基」は、直鎖状、分岐状、及び環状のいずれであってもよい。直鎖状のアルキルオキシ基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常１～４０であり、好ましくは１～１０である。分岐状又は環状のアルキルオキシ基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常３～４０であり、好ましくは４～１０である。

[0036] アルキルオキシ基は、置換基を有していてもよい。アルキルオキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ｎ－ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、ｔｅｒｔ－ブチルオキシ基、ｎ－ペンチルオキシ基、ｎ－ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ｎ－ヘプチルオキシ基、ｎ－オクチルオキシ基、２－エチルヘキシルオキシ基、ｎ－ノニルオキシ基、ｎ－デシルオキシ基、３，７－ジメチルオクチルオキシ基、３－ヘプチルドデシルオキシ基、ラウリルオキシ基、及びこれらの基における水素原子が、アルキルオキシ基、アリール基、フッ素原子で置換された基が挙げられる。

[0037] 「シクロアルキルオキシ基」が有するシクロアルキル基は、単環の基であ

ってもよく、多環の基であってもよい。シクロアルキルオキシ基は、置換基を有していてもよい。シクロアルキルオキシ基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常３～３０であり、好ましくは１２～１９である。

[0038] シクロアルキルオキシ基の例としては、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基などの、置換基を有しないシクロアルキルオキシ基、及びこれらの基における水素原子が、フッ素原子、アルキル基で置換された基が挙げられる。

[0039] 「アリールオキシ基」の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常６～６０であり、好ましくは６～４８である。

[0040] アリールオキシ基は、置換基を有していてもよい。アリールオキシ基の具体例としては、フェノキシ基、１－ナフチルオキシ基、２－ナフチルオキシ基、１－アントラセニルオキシ基、９－アントラセニルオキシ基、１－ピレニルオキシ基、及び、これらの基における水素原子が、アルキル基、アルキルオキシ基、フッ素原子などの置換基で置換された基が挙げられる。

[0041] 「アルキルチオ基」は、直鎖状、分岐状、及び環状のいずれであってもよい。直鎖状のアルキルチオ基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常１～４０であり、好ましくは１～１０である。分岐状及び環状のアルキルチオ基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常３～４０であり、好ましくは４～１０である。

[0042] アルキルチオ基は、置換基を有していてもよい。アルキルチオ基の具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、ブチルチオ基、イソブチルチオ基、ｔｅｒｔ－ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、２－エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、３，７－ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基、及びトリフルオロメチルチオ基が挙げられる。

[0043] 「シクロアルキルチオ基」が有するシクロアルキル基は、単環の基であっ

てもよく、多環の基であってもよい。シクロアルキルチオ基は、置換基を有していてもよい。シクロアルキルチオ基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常３～３０であり、好ましくは１２～１９である。

[0044] 置換基を有していてもよいシクロアルキルチオ基の例としては、シクロヘキシルチオ基が挙げられる。

[0045] 「アリールチオ基」の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常６～６０であり、好ましくは６～４８である。

[0046] アリールチオ基は、置換基を有していてもよい。アリールチオ基の例としては、フェニルチオ基、Ｃ１～Ｃ１２アルキルオキシフェニルチオ基（Ｃ１～Ｃ１２は、その直後に記載された基の炭素原子数が１～１２であることを示す。以下も同様である。）、Ｃ１～Ｃ１２アルキルフェニルチオ基、１－ナフチルチオ基、２－ナフチルチオ基、及びペンタフルオロフェニルチオ基が挙げられる。

[0047] 「ｐ価の複素環基」（ｐは、１以上の整数を表す。）とは、置換基を有していてもよい複素環式化合物から、環を構成する炭素原子又はヘテロ原子に直接結合している水素原子のうちｐ個の水素原子を除いた残りの原子団を意味する。

[0048] ｐ価の複素環基は、置換基をさらに有していてもよい。ｐ価の複素環基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常２～３０であり、好ましくは２～６である。

[0049] 複素環式化合物が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、１価の複素環基、置換アミノ基、アシル基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、置換オキシカルボニル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、及びニトロ基が挙げられる。ｐ価の複素環基には、「ｐ価の芳香族複素環基」が含まれる。

[0050] 「ｐ価の芳香族複素環基」は、置換基を有していてもよい芳香族複素環式化合物から、環を構成する炭素原子又はヘテロ原子に直接結合している水素

原子のうちｐ個の水素原子を除いた残りの原子団を意味する。ｐ価の芳香族複素環基は、置換基をさらに有していてもよい。

[0051] 芳香族複素環式化合物には、複素環自体が芳香族性を示す化合物に加えて、複素環自体は芳香族性を示さなくとも、複素環に芳香環が縮環している化合物が包含される。

[0052] 芳香族複素環式化合物のうち、複素環自体が芳香族性を示す化合物の具体例としては、オキサジアゾール、チアジアゾール、チアゾール、オキサゾール、チオフェン、ピロール、ホスホール、フラン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、トリアジン、ピリダジン、キノリン、イソキノリン、カルバゾール、及びジベンゾホスホールが挙げられる。

[0053] 芳香族複素環式化合物のうち、芳香族複素環自体が芳香族性を示さず、複素環に芳香環が縮環している化合物の具体例としては、フェノキサジン、フェノチアジン、ジベンゾボロール、ジベンゾシロール、及びベンゾピランが挙げられる。

[0054] １価の複素環基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常２～６０であり、好ましくは４～２０である。

[0055] １価の複素環基は、置換基を有していてもよく、１価の複素環基の具体例としては、例えば、チエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、ピペリジル基、キノリル基、イソキノリル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、及び、これらの基における水素原子が、アルキル基、アルキルオキシ基等で置換された基が挙げられる。

[0056] 「置換アミノ基」は、置換基を有するアミノ基を意味する。アミノ基が有する置換基の例としては、アルキル基、アリール基、及び１価の複素環基が挙げられ、アルキル基、アリール基、又は１価の複素環基が好ましい。置換アミノ基の炭素原子数は、通常２～３０である。

[0057] 置換アミノ基の例としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ビス（４－メチルフェニル）アミノ基、ビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）アミノ基、ビス（３，５－ジ

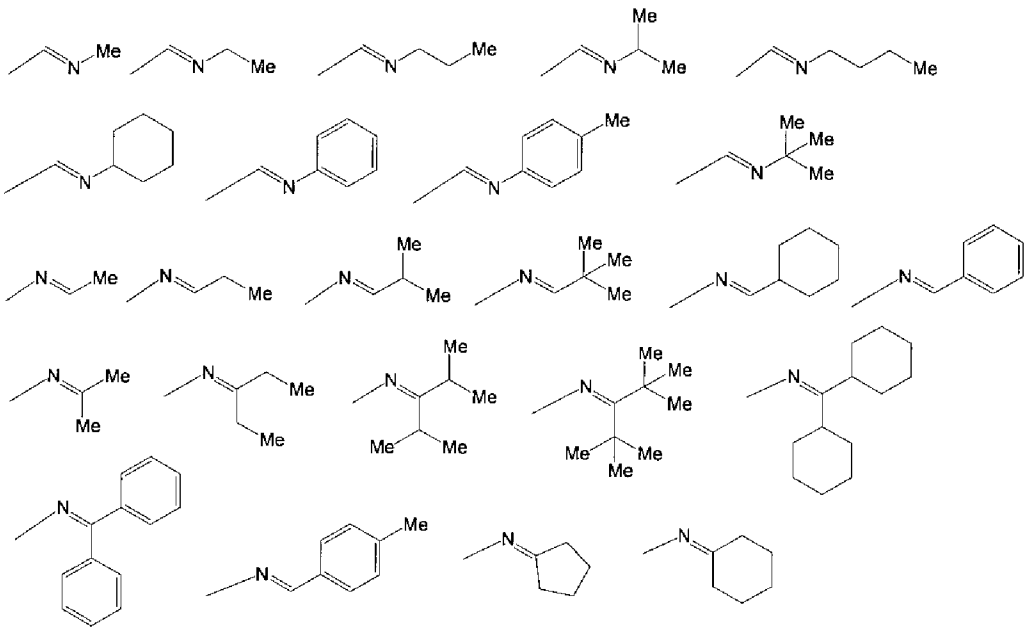
－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）アミノ基等のジアリールアミノ基が挙げられる。

[0058] 「アシル基」は、置換基を修していてもよい。アシル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常２～２０であり、好ましくは２～１８である。アシル基の具体例としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基、及びペンタフルオロベンゾイル基が挙げられる。

[0059] 「イミン残基」とは、イミン化合物から、炭素原子－窒素原子二重結合を構成する炭素原子又は窒素原子に直接結合する水素原子１つを除いた残りの原子団を意味する。「イミン化合物」とは、分子内に、炭素原子－窒素原子二重結合を有する有機化合物を意味する。イミン化合物の例として、アルジミン、ケチミン、及びアルジミン中の炭素原子－窒素原子二重結合を構成する窒素原子に結合している水素原子が、アルキル基等で置換された化合物が挙げられる。

[0060] イミン残基は、通常、炭素原子数が２～２０であり、好ましくは炭素原子数が２～１８である。イミン残基の例としては、下記の構造式で表される基が挙げられる。

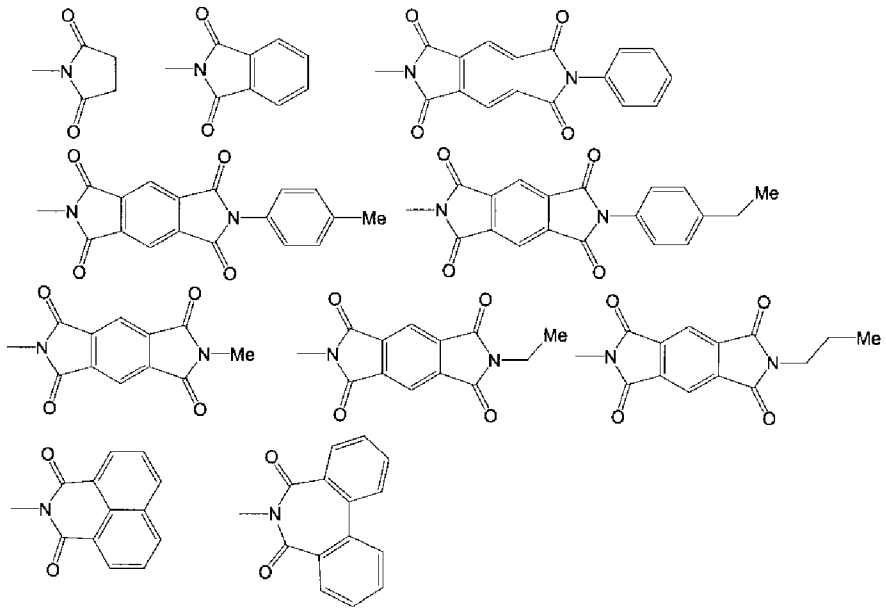
[0061] [化4]



[0062] 「アミド基」は、アミドから窒素原子に結合した水素原子を１個除いた残りの原子団を意味する。アミド基の炭素原子数は、通常１～２０であり、好ましくは１～１８である。アミド基の具体例としては、ホルムアミド基、アセトアミド基、プロピオアミド基、ブチロアミド基、ベンズアミド基、トリフルオロアセトアミド基、ペンタフルオロベンズアミド基、ジホルムアミド基、ジアセトアミド基、ジプロピオアミド基、ジブチロアミド基、ジベンズアミド基、ジトリフルオロアセトアミド基、及びジペンタフルオロベンズアミド基が挙げられる。

[0063] 「酸イミド基」とは、酸イミドから窒素原子に結合した水素原子を１個除いた残りの原子団を意味する。酸イミド基の炭素原子数は、通常４～２０である。酸イミド基の具体例としては、下記の構造式で表される基が挙げられる。

[0064] [化5]



[0065] 「置換オキシカルボニル基」とは、Ｒ’－Ｏ－（Ｃ＝Ｏ）－で表される基を意味する。ここで、Ｒ’は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、又は１価の複素環基を表す。

[0066] 置換オキシカルボニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常２～６０であり、好ましくは２～４８である。

[0067] 置換オキシカルボニル基の具体例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、２－エチルヘキシルオキシカルボニル基、ノニルオキシカルボニル基、デシルオキシカルボニル基、３，７－ジメチルオクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、ペンタフルオロエトキシカルボニル基、パーフルオロブトキシカルボニル基、パーフルオロヘキシルオキシカルボニル基、パーフルオロオクチルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基、及びピリジルオキシカルボニル基が挙げられる。

[0068] 「アルケニル基」は、直鎖状、分岐状、及び環状のいずれであってもよい。直鎖状のアルケニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常２～３０であり、好ましくは３～２０である。分岐状又は環状のアルケニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常３～３０であり、好ましくは４～２０である。

[0069] アルケニル基は、置換基を有していてもよい。アルケニル基の具体例としては、ビニル基、１－プロペニル基、２－プロペニル基、２－ブテニル基、３－ブテニル基、３－ペンテニル基、４－ペンテニル基、１－ヘキセニル基、５－ヘキセニル基、７－オクテニル基、及び、これらの基における水素原子がアルキル基、アルキルオキシ基、アリール基、フッ素原子で置換された基が挙げられる。

[0070] 「シクロアルケニル基」は、単環の基であってもよく、多環の基であってもよい。シクロアルケニル基は、置換基を有していてもよい。シクロアルケニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常３～３０であり、好ましくは１２～１９である。

[0071] シクロアルケニル基の例としては、シクロヘキセニル基などの、置換基を

有しないシクロアルケニル基、及びこれらの基における水素原子が、アルキル基、アルキルオキシ基、アリール基、フッ素原子で置換された基が挙げられる。

[0072] 置換基を有するシクロアルケニル基の例としては、メチルシクロヘキセニル基、及びエチルシクロヘキセニル基が挙げられる。

[0073] 「アルキニル基」は、直鎖状、分岐状、及び環状のいずれであってもよい。直鎖状のアルケニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常２～２０であり、好ましくは３～２０である。分岐状又は環状のアルケニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常４～３０であり、好ましくは４～２０である。

[0074] アルキニル基は置換基を有していてもよい。アルキニル基の具体例としては、エチニル基、１－プロピニル基、２－プロピニル基、２－ブチニル基、３－ブチニル基、３－ペンチニル基、４－ペンチニル基、１－ヘキシニル基、５－ヘキシニル基、及び、これらの基における水素原子がアルキルオキシ基、アリール基、フッ素原子で置換された基が挙げられる。

[0075] 「シクロアルキニル基」は、単環の基であってもよく、多環の基であってもよい。シクロアルキニル基は、置換基を有していてもよい。シクロアルキニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常４～３０であり、好ましくは１２～１９である。

[0076] シクロアルキニル基の例としては、シクロヘキシニル基などの置換基を有しないシクロアルキニル基、及びこれらの基における水素原子が、アルキル基、アルキルオキシ基、アリール基、フッ素原子で置換された基が挙げられる。

[0077] 置換基を有するシクロアルキニル基の例としては、メチルシクロヘキシニル基、及びエチルシクロヘキシニル基が挙げられる。

[0078] 「アルキルスルホニル基」は、直鎖状でもあってもよく、分岐状であってもよい。アルキルスルホニル基は、置換基を有していてもよい。アルキルスルホニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常１～３

０である。アルキルスルホニル基の具体例としては、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、及びドデシルスルホニル基が挙げられる。

[0079] 化学式に付されうる符合「＊」は、結合手を表す。

[0080] 「インク組成物」は、塗布法に用いられる液状体を意味しており、着色した液に限定されない。また、「塗布法」は、液状物質を用いて膜（層）を形成する方法を包含し、例えば、スロットダイコート法、スリットコート法、ナイフコート法、スピンコート法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットコート法、ディスペンサー印刷法、ノズルコート法、及びキャピラリーコート法が挙げられる。

[0081] インク組成物は、溶液であってよく、分散液、エマルション（乳濁液）、サスペンション（懸濁液）などの分散液であってもよい。

[0082] 「吸収ピーク波長」とは、所定の波長範囲で測定された吸収スペクトルの吸収ピークに基づいて特定されるパラメータであり、吸収スペクトルの吸収ピークのうちの吸光度が最も大きい吸収ピークの波長をいう。

[0083] 本発明の実施形態にかかる組成物は、ｐ型半導体材料とｎ型半導体材料を含む組成物であって、ｎ型半導体材料が下記式（Ｉ）で表される化合物を含む、組成物である。

$D^1-B^1-A^1$ （Ｉ）

式（Ｉ）中、

D^1は、電子供与性の基を表し、

A^1は、電子求引性の基を表し、

B^1は、１以上の構成単位を含み、π共役系を構成している２価の基を表す。

[0084] 以下、具体的に説明する。

[0085] １．化合物（ｎ型半導体材料）

まず、本実施形態の「化合物」について説明する。本実施形態の化合物は、通常、ｎ型半導体材料であって、光電変換素子の特に活性層の半導体材料として好適に用いることができる。

[0086] なお、活性層において、本実施形態の化合物が、ｐ型半導体材料及びｎ型半導体材料のうちのいずれとして機能するかは、選択された化合物のＨＯＭＯ（Ｈｉｇｈｅｓｔ　Ｏｃｃｕｐｉｅｄ　Ｍｏｌｅｃｕｌａｒ　Ｏｒｂｉｔａｌ）のエネルギーレベルの値又はＬＵＭＯ（Ｌｏｗｅｓｔ　Ｕｎｏｃｃｕｐｉｅｄ　Ｍｏｌｅｃｕｌａｒ　Ｏｒｂｉｔａｌ）のエネルギーレベルの値から相対的に決定することができる。本実施形態の化合物は、光電変換素子の活性層において、特にｎ型半導体材料として好適に用いることができる。

[0087] 活性層に含まれるｐ型半導体材料のＨＯＭＯ及びＬＵＭＯのエネルギーレベルの値と、ｎ型半導体材料のＨＯＭＯ及びＬＵＭＯのエネルギーレベルの値との関係は、光電変換素子（光検出素子）が動作する範囲に適宜設定することができる。

[0088] 本実施形態の「化合物」は、下記式（Ｉ）で表される化合物である。

$D^1-B^1-A^1$　　（Ｉ）

[0089] 式（Ｉ）中、

D^1は、電子供与性の基を表し、

A^1は、電子求引性の基を表し、

B^1は、１以上の構成単位を含み、π共役系を構成している２価の基を表す。

[0090] 本実施形態の化合物は、上記式（Ｉ）で表される非フラーレン化合物であって、電子求引性の１価の基であるA^1が、１以上の構成単位を含み、π共役系を構成している２価の基であるB^1の一端側に結合しており、かつ電子供与性の１価の基であるD^1が他端側に結合した化合物である。本実施形態の化合物においては、D^1及びA^1を含め化合物全体にわたってπ共役系が構成されることが好ましい。

[0091] 以下、式（Ｉ）で表される化合物を構成しうるA^1、B^1及びD^1について具

体的に説明する。

[0092] （１）Ａ[1]について

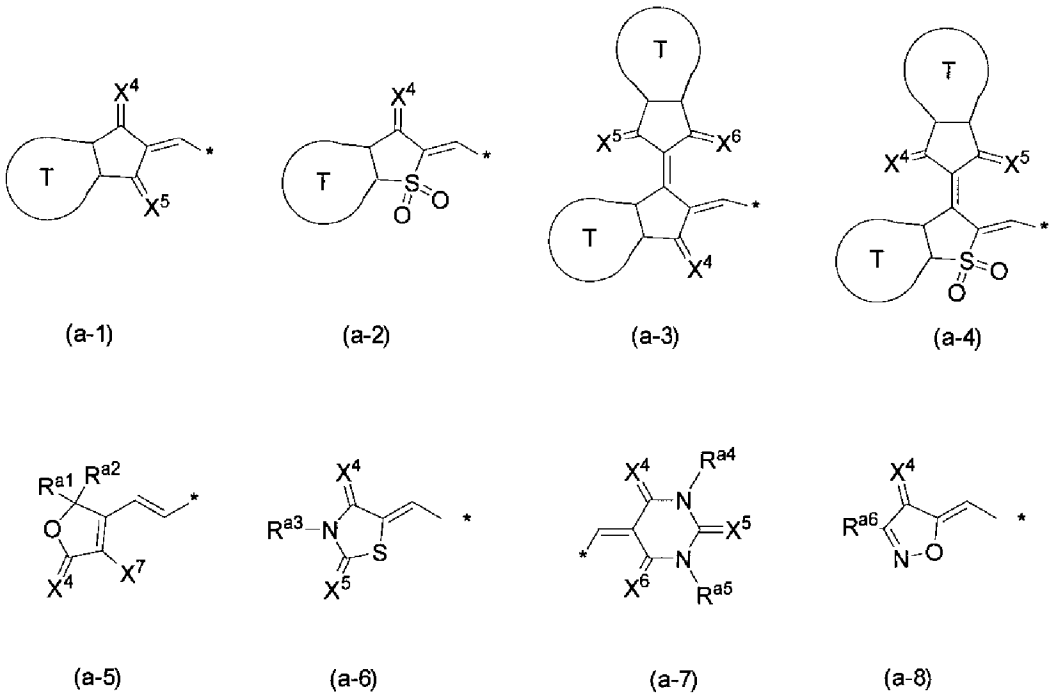
Ａ[1]は、電子求引性の１価の基である。

Ａ[1]は、具体的には、π共役系を構成している２価の基であるＢ[1]の電子密度をより減少させることができる機能を有する１価の基である。

Ａ[1]は、環構造を有する電子求引性の基であることが好ましい。

[0093] 本実施形態において、電子求引性の１価の基であるＡ[1]の例としては、－ＣＨ＝Ｃ（－ＣＮ）$_2$で表される基、及び下記式（ａ－１）～式（ａ－１０）で表される基が挙げられる。

[0094] [化6]



[0095] 式（ａ－１）～式（ａ－８）中、

Ｔは、置換基を有していてもよい炭素環、又は置換基を有していてもよい複素環を表す。炭素環及び複素環は、単環であってもよく、縮合環であってもよい。これらの環が置換基を複数有する場合、複数ある置換基は、互いに同一であっても異なっていてもよい。

[0096] Ｔで表される置換基を有していてもよい炭素環の例としては、脂肪族炭素環、芳香族炭素環が挙げられ、好ましくは芳香族炭素環である。Ｔで表され

る置換基を有していてもよい炭素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、テトラセン環、ペンタセン環、ピレン環、及びフェナントレン環が挙げられ、好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、及びフェナントレン環であり、より好ましくはベンゼン環及びナフタレン環であり、さらに好ましくはベンゼン環である。これらの環は、置換基を有していてもよい。

[0097] Ｔで表される置換基を有していてもよい複素環の例としては、脂肪族複素環、芳香族複素環が挙げられ、好ましくは芳香族炭素環である。Ｔで表される置換基を有していてもよい複素環の具体例としては、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、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、及びチエノチオフェン環が挙げられ、好ましくはチオフェン環、及びピリジン環、ピラジン環、チアゾール環、及びチエノチオフェン環であり、より好ましくはチオフェン環である。これらの環は、置換基を有していてもよい。

[0098] Ｔで表される炭素環又は複素環が有しうる置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アリール基、シアノ基及び１価の複素環基が挙げられ、好ましくはフッ素原子、塩素原子、炭素原子数１～６のアルキルオキシ基及び／又は炭素原子数１～６のアルキル基である。

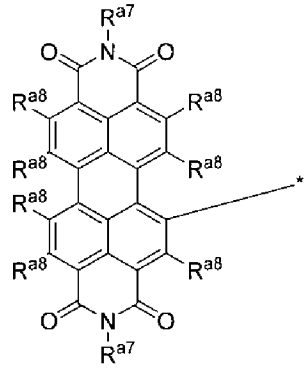
[0099] X^4、X^5、及びX^6は、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子、アルキリデン基、又は＝Ｃ（－ＣＮ）$_2$で表される基を表し、好ましくは、酸素原子、硫黄原子、又は＝Ｃ（－ＣＮ）$_2$で表される基である。

[0100] X^7は、水素原子又はハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアリール基又は１価の複素環基を表す。X^7は、好ましくはシアノ基である。

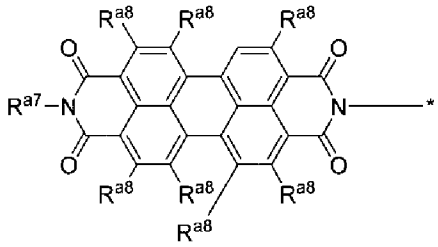
[0101] R^{a1}、R^{a2}、R^{a3}、R^{a4}、R^{a5}及びR^{a6}は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアリール基又は１

価の複素環基を表し、好ましくは、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基である。

[0102] [化7]



(a-9)



(a-10)

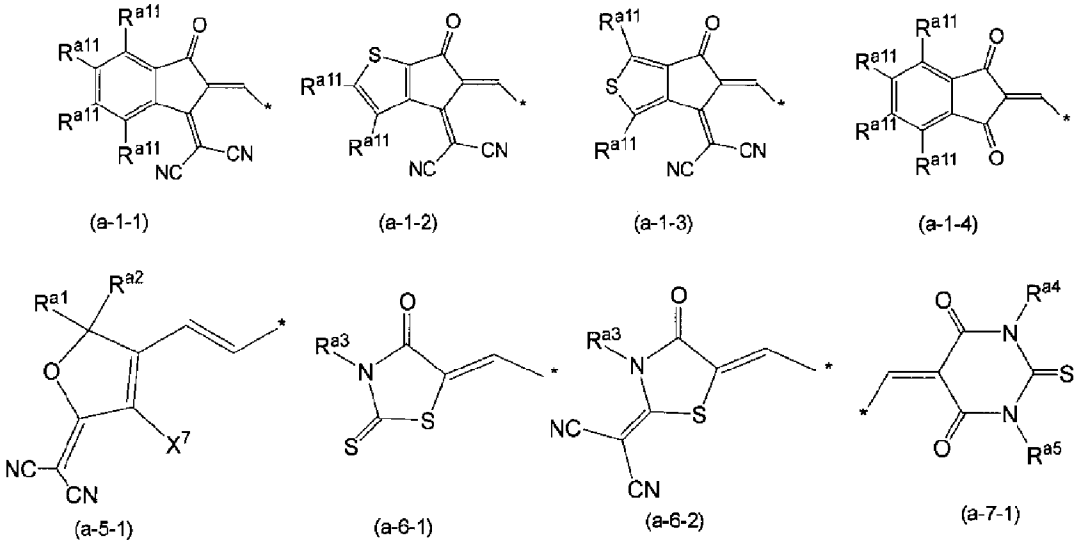
[0103] 式（ａ－９）及び式（ａ－１０）中、

Ｒａ７及びＲａ８は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、置換基を有していてもよいシクロアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい１価の芳香族炭素環基、又は置換基を有していてもよい１価の芳香族複素環基を表し、複数あるＲａ７及びＲａ８は、互いに同一であっても異なっていてもよい。

[0104] Ａ１で表される電子求引性の基の具体例としては、下記式（ａ－１－１）～式（ａ－１－４）、並びに式（ａ－５－１）、式（ａ－６－１）、式（ａ－６－２）及び式（ａ－７－１）で表される基が挙げられる。

[0105]

[化8]



[0106] 式（ａ－１－１）～式（ａ－１－４）、並びに式（ａ－５－１）、式（ａ－６－１）及び式（ａ－７－１）中、

複数あるＲ^{a11}は、それぞれ独立して、水素原子又は置換基を表し、

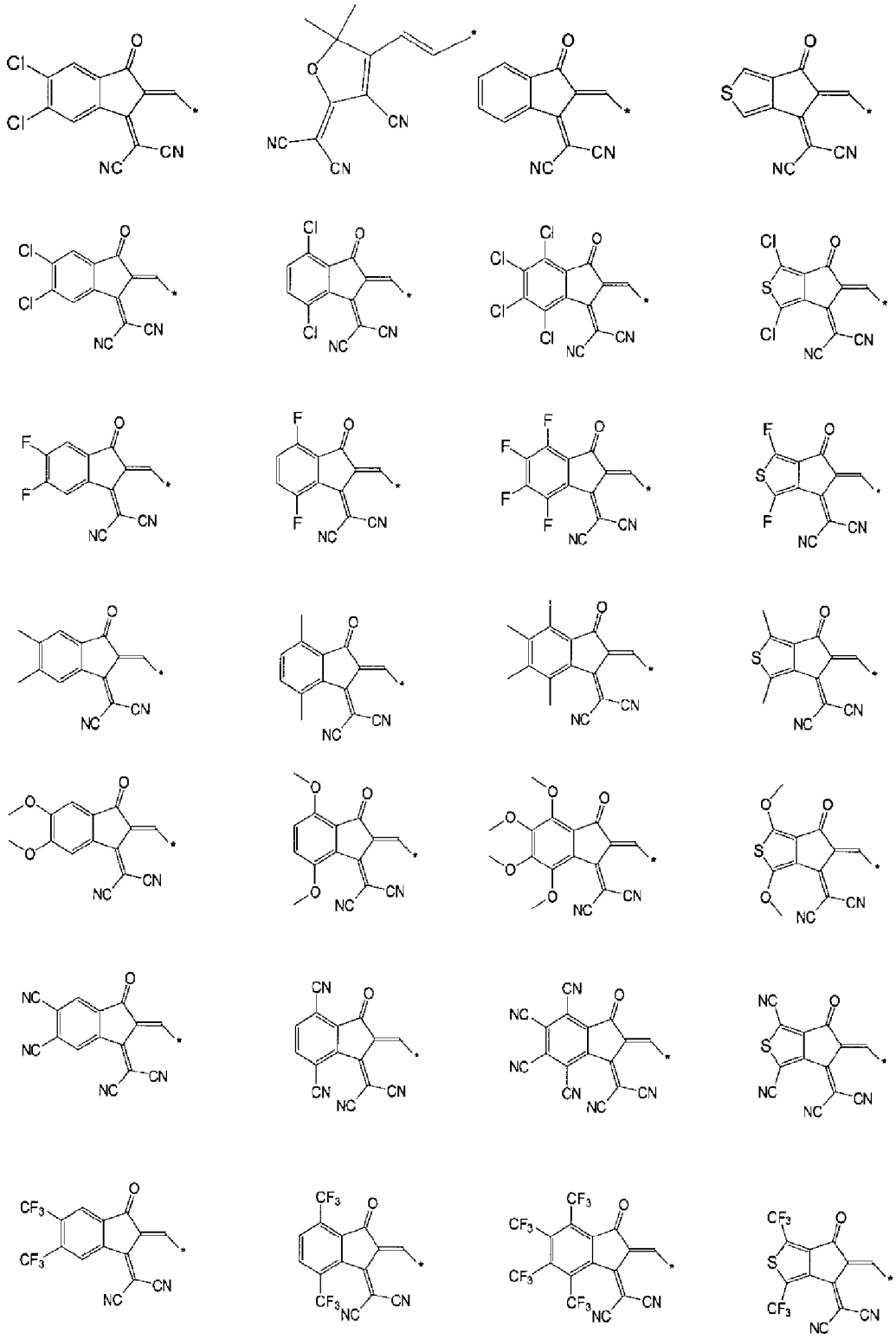
Ｒ^{a1}、Ｒ^{a2}、Ｒ^{a3}、Ｒ^{a4}、及びＲ^{a5}は、それぞれ独立して、前記と同義である。

[0107] Ｒ^{a11}は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキルオキシ基、シアノ基又はアルキル基である。Ｒ^{a1}、Ｒ^{a2}、Ｒ^{a3}、Ｒ^{a4}、及びＲ^{a5}は、好ましくは置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基である。

[0108] Ａ^{1}で表される電子求引性の基の好ましい例としては、下記式で表される基が挙げられる。

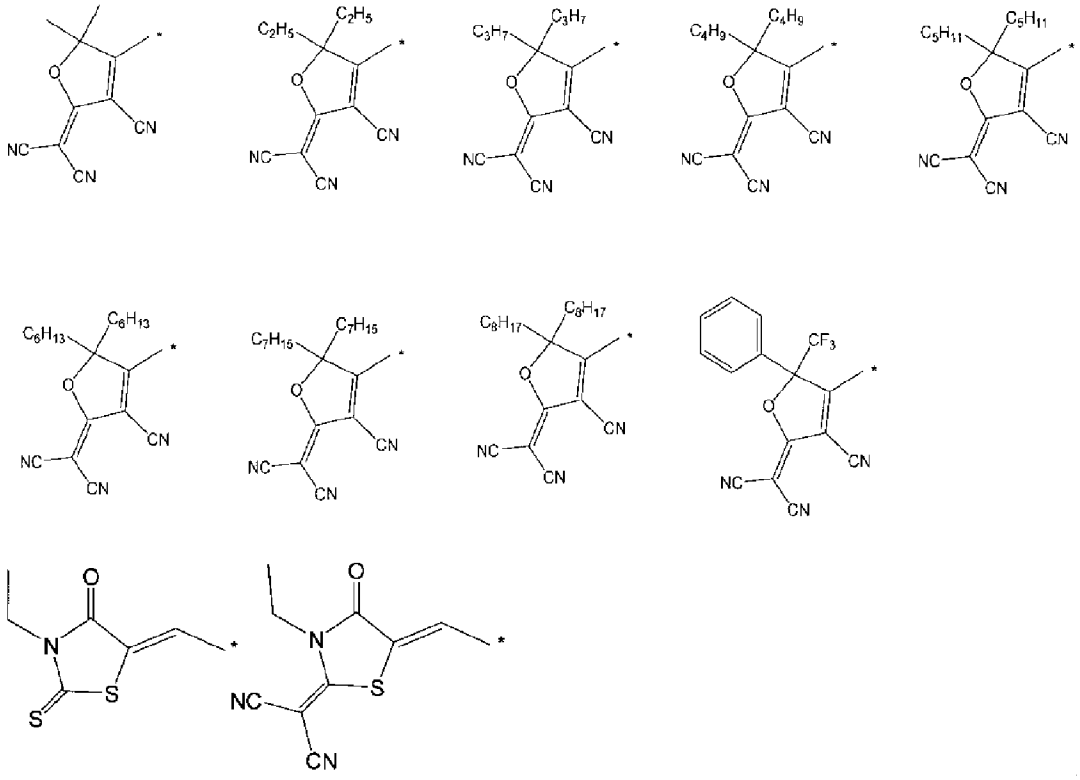
[0109]

[化9]



[0110]

[化10]

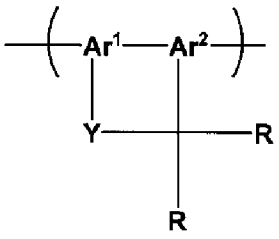


[0111] （２）Ｂ[1]について

Ｂ[1]は、１以上の構成単位を含み、π共役系を構成している２価の基である。Ｂ[1]は、具体的には、互いにπ結合している一対以上の原子を含んでおり、π電子雲がＢ[1]の全体に広がっている２価の基である。

[0112] Ｂ[1]に含まれる１以上の構成単位は、下記式（ＩＩＩ）で表される構成単位を含むことが好ましい。

[0113] [化11]



（ＩＩＩ）

[0114] 式（ＩＩＩ）中、

Ａｒ[1]及びＡｒ[2]は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭素環又は置換基を有していてもよい芳香族複素環を表し、

Ｙは、直接結合、－Ｃ（＝Ｏ）－で表される基又は酸素原子を表し、

Ｒは、それぞれ独立して、

水素原子、

ハロゲン原子、

置換基を有していてもよいアルキル基、

置換基を有していてもよいシクロアルキル基、

置換基を有していてもよいアリール基、

置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、

置換基を有していてもよいシクロアルキルオキシ基、

置換基を有していてもよいアリールオキシ基、

置換基を有していてもよいアルキルチオ基、

置換基を有していてもよいシクロアルキルチオ基、

置換基を有していてもよいアリールチオ基、

置換基を有していてもよい１価の複素環基、

置換基を有していてもよい置換アミノ基、

置換基を有していてもよいアシル基、

置換基を有していてもよいイミン残基、

置換基を有していてもよいアミド基、

置換基を有していてもよい酸イミド基、

置換基を有していてもよい置換オキシカルボニル基、

置換基を有していてもよいアルケニル基、

置換基を有していてもよいシクロアルケニル基、

置換基を有していてもよいアルキニル基、

置換基を有していてもよいシクロアルキニル基、

シアノ基、

ニトロ基、

－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{a}で表される基、又は

－ＳＯ$_{2}$－Ｒ^{b}で表される基を表し、

R^a及びR^bは、それぞれ独立して、

水素原子、

置換基を有していてもよいアルキル基、

置換基を有していてもよいアリール基、

置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、

置換基を有していてもよいアリールオキシ基、又は

置換基を有していてもよい１価の複素環基を表す。

複数あるＲは、互いに同一であっても異なっていてもよい。

[0115] 式（ＩＩＩ）中、Ar^1及びAr^2を構成しうる芳香族炭素環は、好ましくはベンゼン環及びナフタレン環であり、より好ましくはベンゼン環及びナフタレン環であり、さらに好ましくはベンゼン環である。これらの環は、置換基を有していてもよい。

[0116] Ar^1及びAr^2を構成しうる芳香族複素環は、好ましくはオキサジアゾール環、チアジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、チオフェン環、チエノチオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ホスホール環、フラン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、トリアジン環、ピリダジン環、キノリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、及びジベンゾホスホール環、並びに、フェノキサジン環、フェノチアジン環、ジベンゾボロール環、ジベンゾシロール環、及びベンゾピラン環である。これらの環は、置換基を有していてもよい。

[0117] Ｒで表されるハロゲン原子は、好ましくはフッ素原子である。

[0118] Ｒで表される置換基を有していてもよいアルキル基は、好ましくは置換基を有していてもよい炭素原子数１～２０のアルキル基であり、より好ましくは置換基を有していてもよい炭素原子数１～１５のアルキル基であり、さらに好ましくは、置換基を有していてもよい炭素原子数１～１２のアルキル基であり、さらにまた好ましくは置換基を有していてもよい炭素原子数１～１０のアルキル基である。

[0119] Ｒで表されるアルキル基が有していてもよい置換基は、好ましくはハロゲ

ン原子であり、より好ましくはフッ素原子及び／又は塩素原子である。

[0120] Ｒで表される置換基を有していてもよいシクロアルキル基は、好ましくは置換基を有していてもよい炭素原子数３～１０のシクロアルキル基であり、より好ましくは置換基を有していてもよい炭素原子数５～６のシクロアルキル基であり、さらに好ましくは置換基を有していてもよいシクロヘキシル基である。

[0121] Ｒで表される置換基を有していてもよいアリール基は、好ましくは置換基を有していてもよい炭素原子数６～１５のアリール基であり、より好ましくは置換基を有していてもよいフェニル基又はナフチル基である。

[0122] Ｒで表されるアリール基が有していてもよい置換基は、好ましくはハロゲン原子（例、塩素原子、フッ素原子）、炭素原子数１～１２のアルキル基（例、メチル基、トリフルオロメチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、オクチル基、ドデシル基）、炭素原子数１～１２のアルキルオキシ基（例、メトキシ基、エトキシ基、オクチルオキシ基）、炭素原子数１～１２のアルキルスルホニル基（例、ドデシルスルホニル基）、及び／又はシアノ基である。

[0123] Ｒで表される置換基を有していてもよいアルキルオキシ基は、好ましくは置換基を有していてもよい炭素原子数１～１０のアルキルオキシ基であり、より好ましくは置換基を有していてもよい炭素原子数１～８のアルキルオキシ基であり、さらに好ましくは、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、３－メチルブチルオキシ、又は２－エチルヘキシルオキシ基であって、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0124] Ｒで表される置換基を有していてもよいアリールオキシ基は、好ましくは置換基を有していてもよい炭素原子数６～１５のアリールオキシ基であり、より好ましくは置換基を有していてもよいフェニルオキシ基又はアントラセニルオキシ基である。

[0125] Ｒで表されるアリールオキシ基が有していてもよい置換基は、好ましくは炭素原子数１～１２のアルキル基であり、より好ましくは炭素原子数１～６のアルキル基であり、さらに好ましくはメチル基である。

[0126] Ｒで表される置換基を有していてもよいアルキルチオ基は、好ましくは置換基を有していてもよい炭素原子数１～６のアルキルチオ基であり、より好ましくは置換基を有していてもよい炭素原子数１～３のアルキルチオ基であり、さらに好ましくは置換基を有していてもよいメチルチオ基又はプロピルチオ基である。

[0127] Ｒで表される置換基を有していてもよいアリールチオ基は、好ましくは置換基を有していてもよい炭素原子数６～１０のアリールチオ基であり、より好ましくは置換基を有していてもよいフェニルチオ基である。

[0128] Ｒで表されるアリールチオ基が有していてもよい置換基は、好ましくは炭素原子数１～１２のアルキル基であり、より好ましくは炭素原子数１～６のアルキル基であり、さらに好ましくはメチル基である。

[0129] Ｒで表される置換基を有していてもよい１価の複素環基は、好ましくは置換基を有していてもよい５員又は６員である１価の複素環基である。５員である１価の複素環基の例としては、チエニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、及びピロリジニル基が挙げられる。６員である１価の複素環基の例としては、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、ピペリジル基、ピペラジニル基、モルホリニル基、及びテトラヒドロピラニル基が挙げられる。

[0130] Ｒで表される置換基を有していてもよい１価の複素環基は、より好ましくはチエニル基、フリル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、ピリジル基、又はピラジル基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0131] Ｒで表される１価の複素環基が有していてもよい置換基は、好ましくは炭素原子数１～１２のアルキル基（例、メチル基、トリフルオロメチル基、プロピル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基）である。

[0132] Ｒで表される置換基を有していてもよいアルケニル基は、好ましくは置換基を有していてもよい炭素原子数２～１０のアルケニル基であり、より好ましくは置換基を有していてもよい炭素原子数２～６のアルケニル基であり、

さらに好ましくは置換基を有していてもよい２－プロペニル基又は５－ヘキセニル基である。

[0133] Ｒで表される置換基を有していてもよいシクロアルケニル基は、好ましくは置換基を有していてもよい炭素原子数３～１０のシクロアルケニル基であり、より好ましくは置換基を有していてもよい炭素原子数６～７のシクロアルケニル基であり、さらに好ましくは置換基を有していてもよいシクロヘキセニル基又はシクロヘプテニル基である。

[0134] Ｒで表されるシクロアルケニル基が有していてもよい置換基は、好ましくは炭素原子数１～１２のアルキル基である。

[0135] Ｒで表される置換基を有していてもよいアルキニル基は、好ましくは置換基を有していてもよい炭素原子数２～１０のアルキニル基であり、より好ましくは置換基を有していてもよい炭素原子数５～６のアルキニル基であり、さらに好ましくは置換基を有していてもよい５－ヘキシニル基又は３－メチル－１－ブチニル基である。

[0136] Ｒで表される置換基を有していてもよいシクロアルキニル基は、好ましくは置換基を有していてもよい炭素原子数６～１０のシクロアルキニル基であり、より好ましくは置換基を有していてもよい炭素原子数７～８のシクロアルキニル基であり、さらに好ましくは、置換基を有していてもよいシクロヘプチニル基又はシクロオクチニル基である。

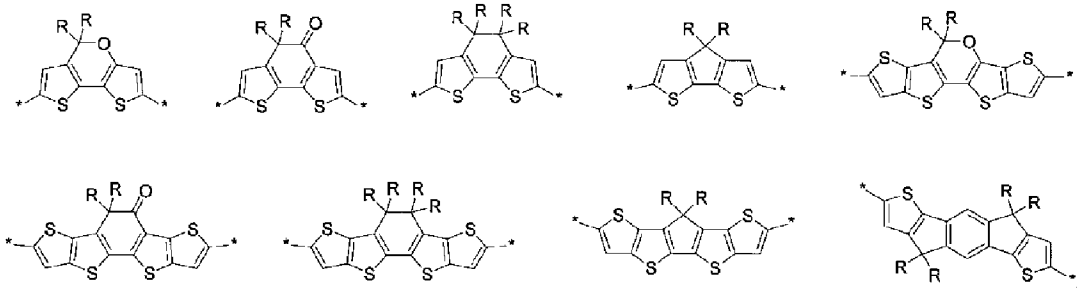
[0137] Ｒで表されるシクロアルキニル基が有していてもよい置換基は、好ましくはＣ１～Ｃ１２アルキル基である。

[0138] 複数あるＲは、それぞれ独立して、好ましくは置換基を有していてもよいアルキル基であり、より好ましくは置換基を有していてもよい炭素原子数１～１５のアルキル基であり、さらに好ましくは置換基を有していてもよい炭素原子数１～１２のアルキル基であり、さらにまた好ましくは、置換基を有していてもよい炭素原子数１～１０のアルキル基である。複数あるＲが、いずれも置換基を有していてもよい炭素原子数１～１０のアルキル基であることが特に好ましい。

[0139] Ｒで表される－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{a}で表される基及び－ＳＯ$_{2}$－Ｒ^{b}で表される基において、Ｒ^{a}は、好ましくは、水素原子であり、Ｒ^{b}は、好ましくは置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアルキルオキシ基であり、より好ましくは置換基を有していてもよい炭素原子数１～１２のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素原子数１～１２のアルキルオキシ基であり、さらに好ましくは置換基を有していてもよい炭素原子数１～１２のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素原子数１～６のアルキルオキシ基であり、さらにまた好ましくは、メチル基、エチル基、２－メチルプロピル基、オクチル基、ドデシル基、又はエトキシ基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

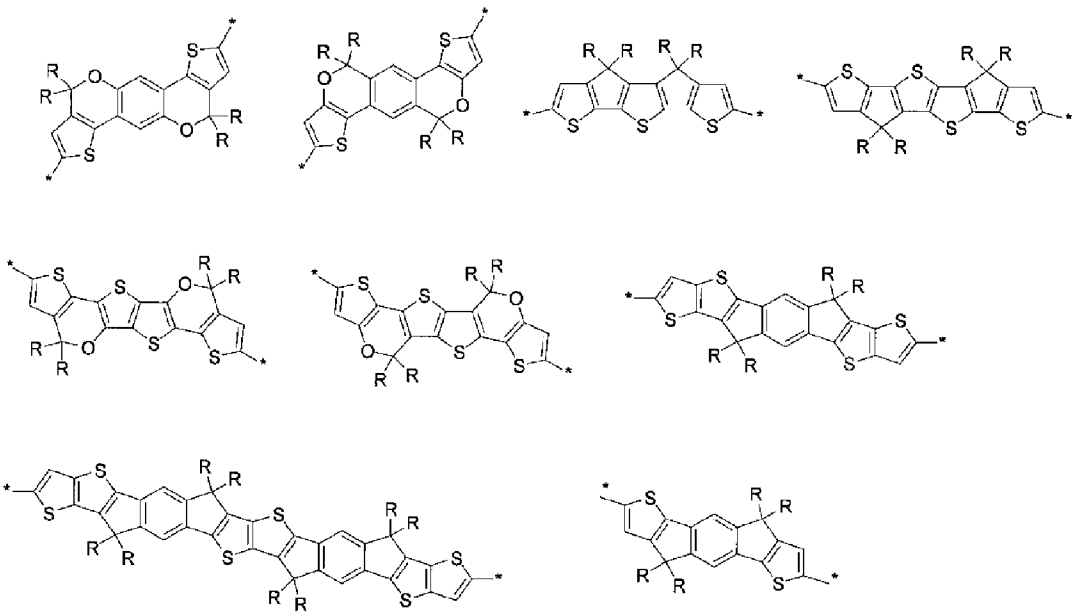
[0140] 式（ＩＩＩ）で表される構成単位の例としては、下記式で表される構成単位が挙げられる。

[0141] [化12]

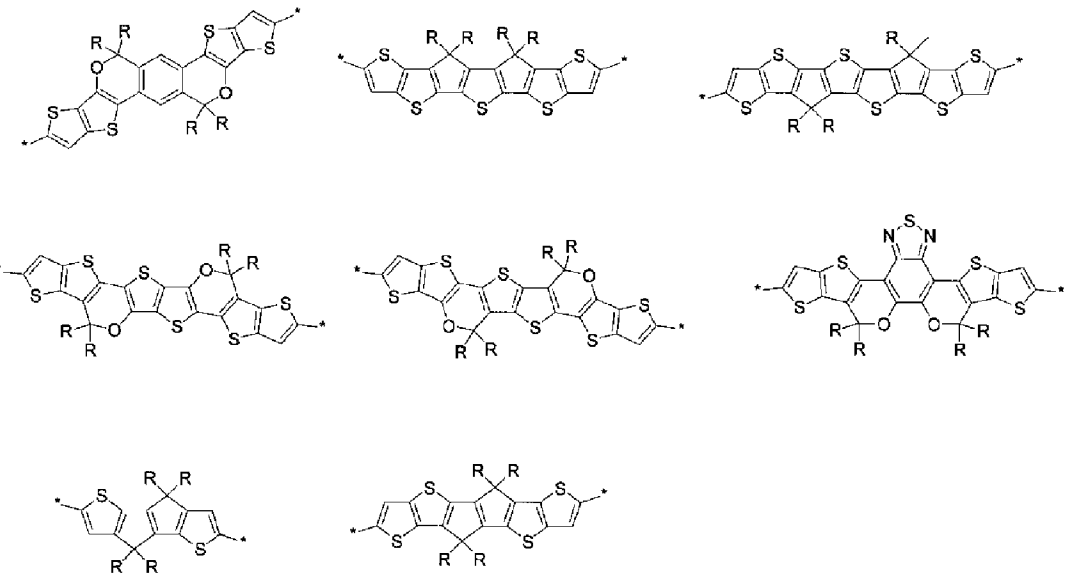


[0142]

[化13]



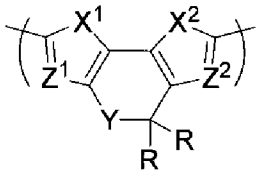
[0143] [化14]



[0144] 前記式中、Ｒは既に説明したとおりである。

[0145] Ｂ[1]を構成しうる前記式（ＩＩＩ）で表される構成単位は、下記式（ＩＶ）で表される構成単位であることが好ましい。

[0146] [化15]

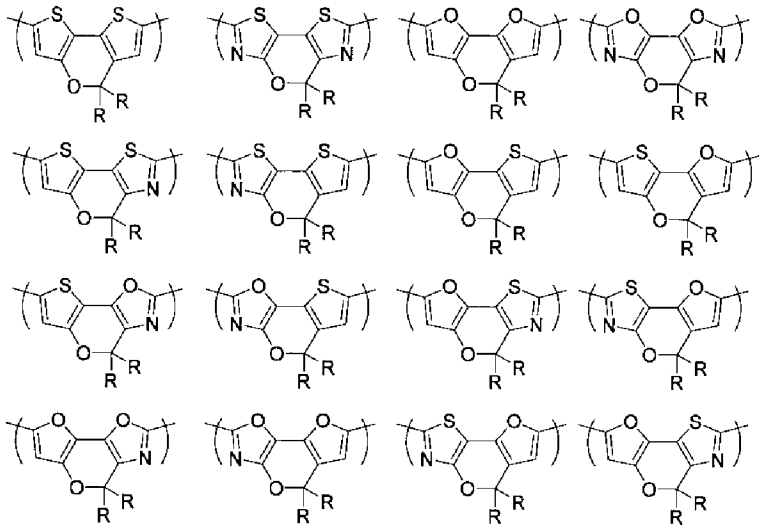


（ＩＶ）

[0147] 式（ＩＶ）中、Ｙ及びＲは、既に説明したとおりである。Ｘ[1]及びＸ[2]は、それぞれ独立して、硫黄原子又は酸素原子を表し、Ｚ[1]及びＺ[2]は、それぞれ独立して、＝Ｃ（Ｒ）－で表される基又は窒素原子を表す。

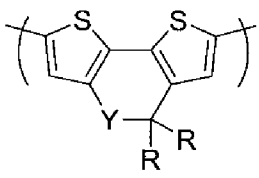
[0148] 式（ＩＶ）で表される構成単位の例としては、下記式で表される構成単位が挙げられる。

[0149] [化16]



[0150] Ｂ[1]を構成しうる前記式（ＩＶ）で表される構成単位は、チオフェン環を２以上含み、かつ構成元素としてｓｐ３炭素原子を含む、置換基を有していてもよい２価の多環式縮合環基下記式（ＩＶ－１）で表される構成単位であることが好ましい。

[0151] [化17]



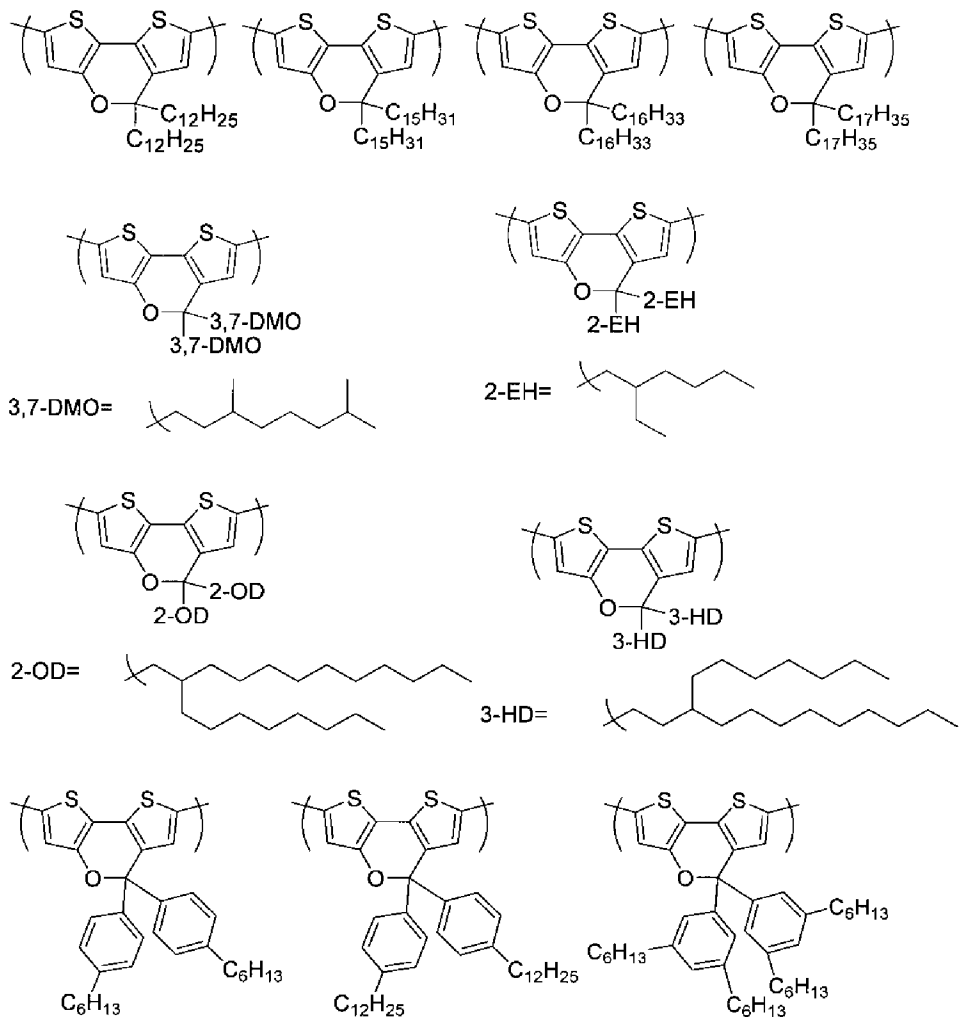
（ＩＶ－１）

[0152] 式（ＩＶ－１）中、Ｙ及びＲは、前記定義のとおりである。

[0153] 前記式（ＩＶ－１）で表される構成単位の好ましい具体例としては、下記式で表される構成単位が挙げられる。

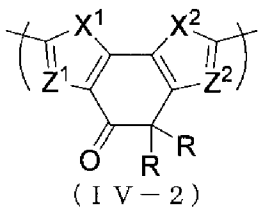
[0154]

[化18]



[0155] Ｂ[1]を構成しうる式（ＩＶ）で表される構成単位は、下記式（ＩＶ－２）で表される構成単位であってもよい。

[0156] [化19]

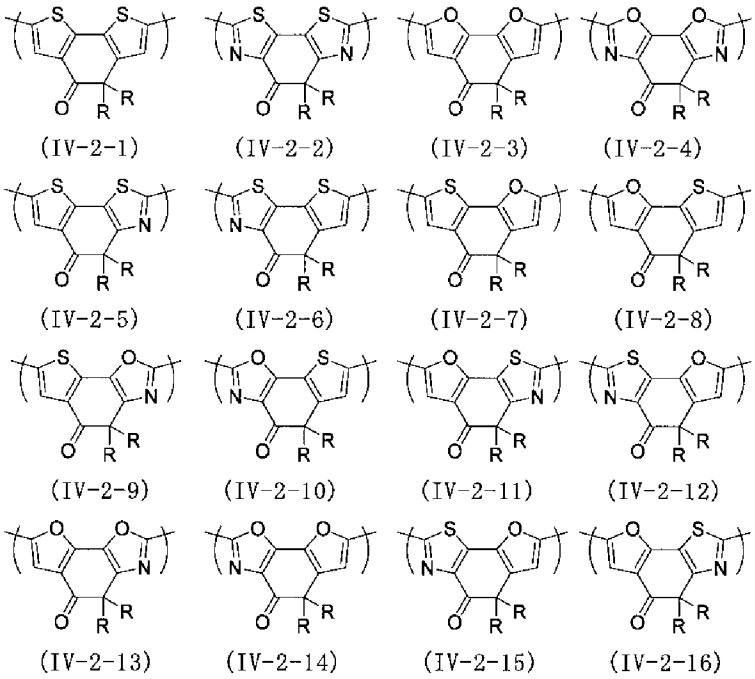


（ＩＶ－２）

[0157] 式（ＩＶ－２）中、Ｘ[1]及びＸ[2]、Ｚ[1]及びＺ[2]並びにＲは、既に説明したとおりである。

[0158] 式（ＩＶ－２）で表される構成単位の例としては、下記式（ＩＶ－２－１）～式（ＩＶ－２－１６）で表される構成単位が挙げられる。

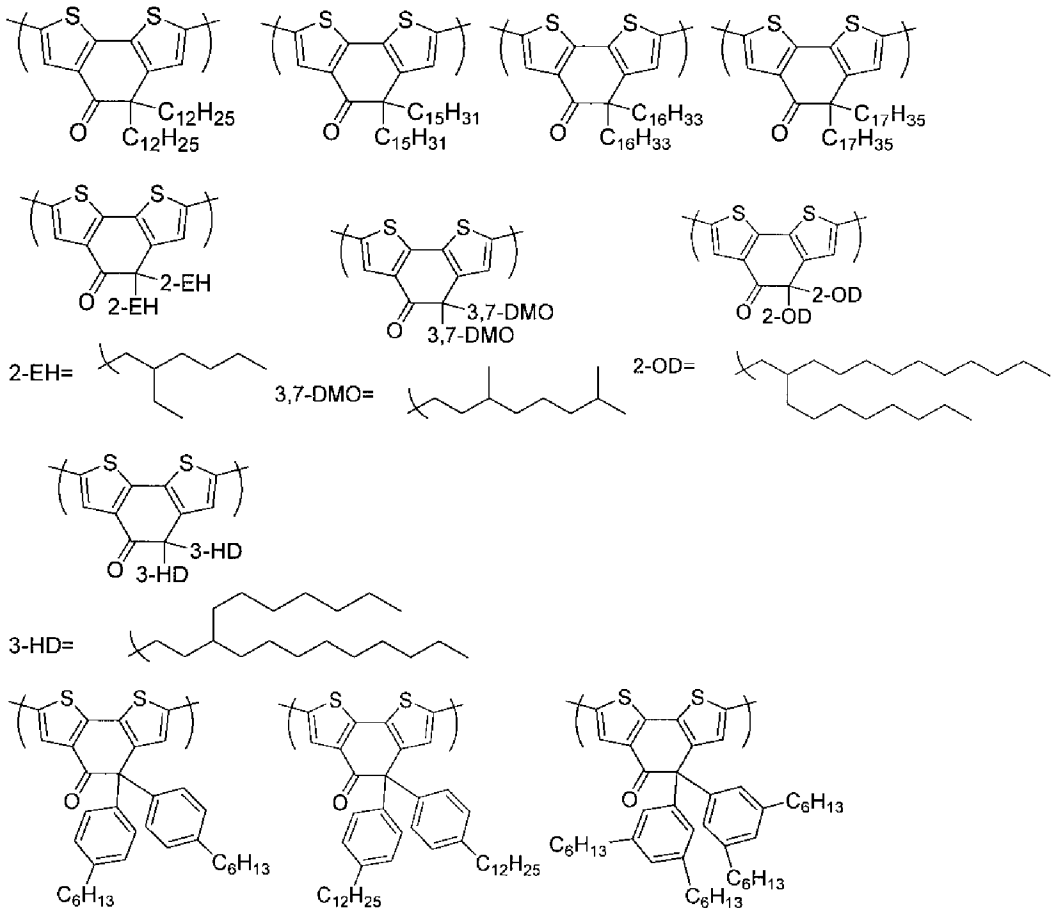
[0159] [化20]



[0160] 式（ＩＶ－２）で表される構成単位の好ましい具体例としては、下記式で表される構成単位が挙げられる。

[0161]

[化21]



[0162] 本実施形態の化合物において、B^1は、上記式（ＩＩＩ）又は式（ＩＶ）で表される構成単位（以下、第１の構成単位ＣＵ１という。）を１つ含むことが好ましい。

[0163] 上記式（ＩＩＩ）又は式（ＩＶ）で表される構成単位以外のB^1が含みうる構成単位（以下、第２の構成単位ＣＵ２という。）としては、例えば、不飽和結合を含む２価の基、２価の芳香族炭素環基及び２価の芳香族複素環基が挙げられる。

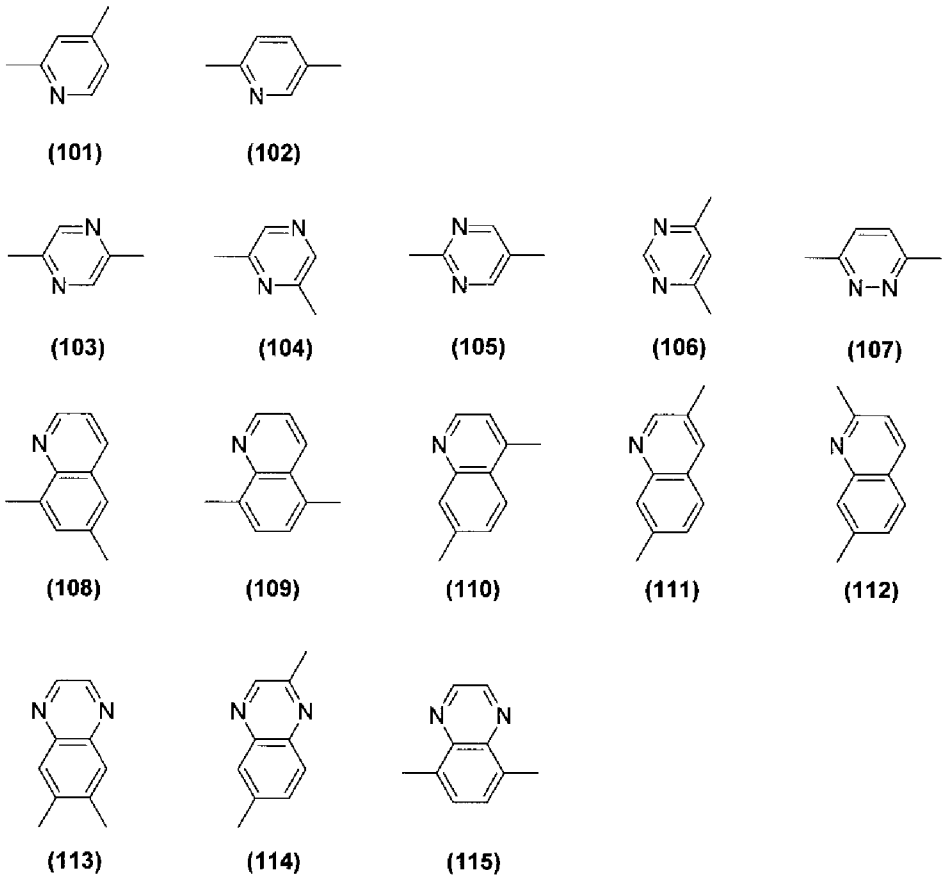
[0164] 第２の構成単位ＣＵ２である「不飽和結合を含む２価の基」とは、例えば、－（ＣＲ＝ＣＲ）ｎ－で表される基（Ｒは前記定義のとおりであり、ｎは１以上の整数である。ｎの値は、好ましくは１又は２であり、より好ましくは１である。）、－Ｃ≡Ｃ－で表される基、及びフェニレン基である。

[0165] 「不飽和結合を含む２価の基」の具体例としては、エテン－１，２－ジイ

ル基、１，３－ブタジエン－１，４－ジイル基、アセチレン－１，２－ジイル基、及びフェニレン基が挙げられる。

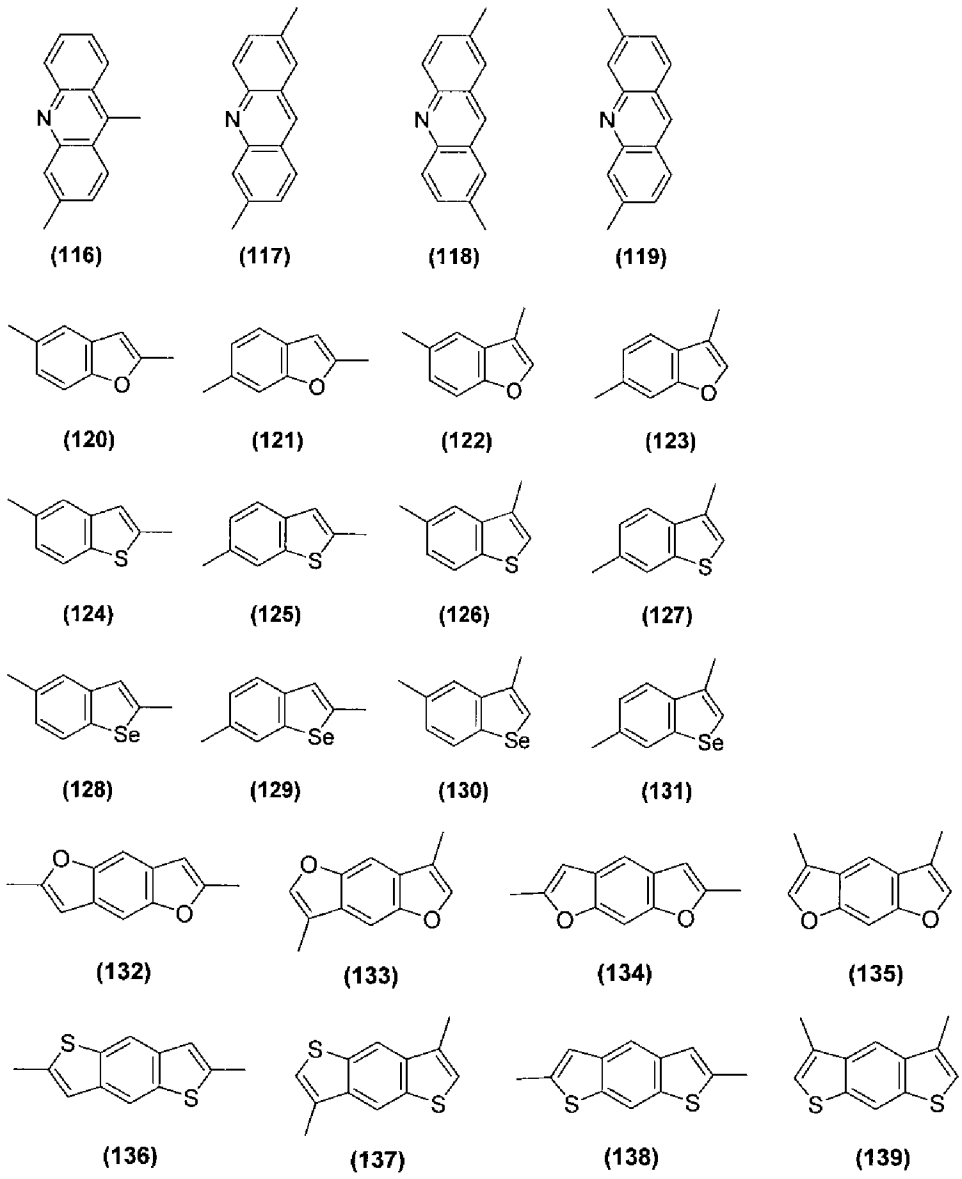
[0166] 第２の構成単位ＣＵ２である「２価の芳香族複素環基」の具体例としては、下記式（１０１）～式（１９１）で表される基が挙げられる。これらの基はさらに置換基を有していてもよい。

[0167] [化22]



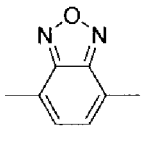
[0168]

[化23]


(116)
(117)
(118)
(119)
(120)
(121)
(122)
(123)
(124)
(125)
(126)
(127)
(128)
(129)
(130)
(131)
(132)
(133)
(134)
(135)
(136)
(137)
(138)
(139)

[0169]

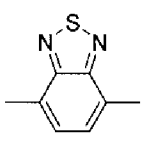
[化24]



(140)



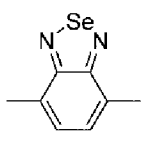
(141)



(142)



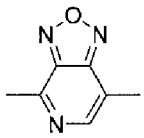
(143)



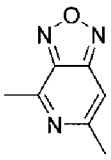
(144)



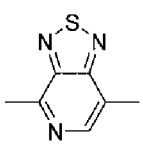
(145)



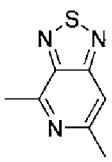
(146)



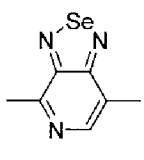
(147)



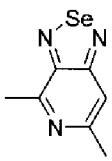
(148)



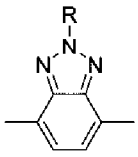
(149)



(150)



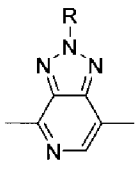
(151)



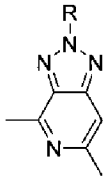
(152)



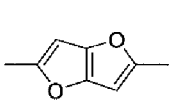
(153)



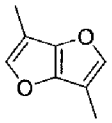
(154)



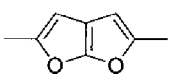
(155)



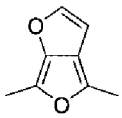
(156)



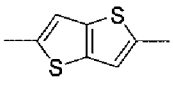
(157)



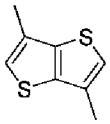
(158)



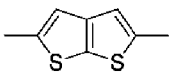
(159)



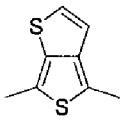
(160)



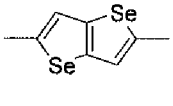
(161)



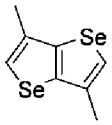
(162)



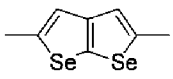
(163)



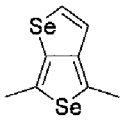
(164)



(165)



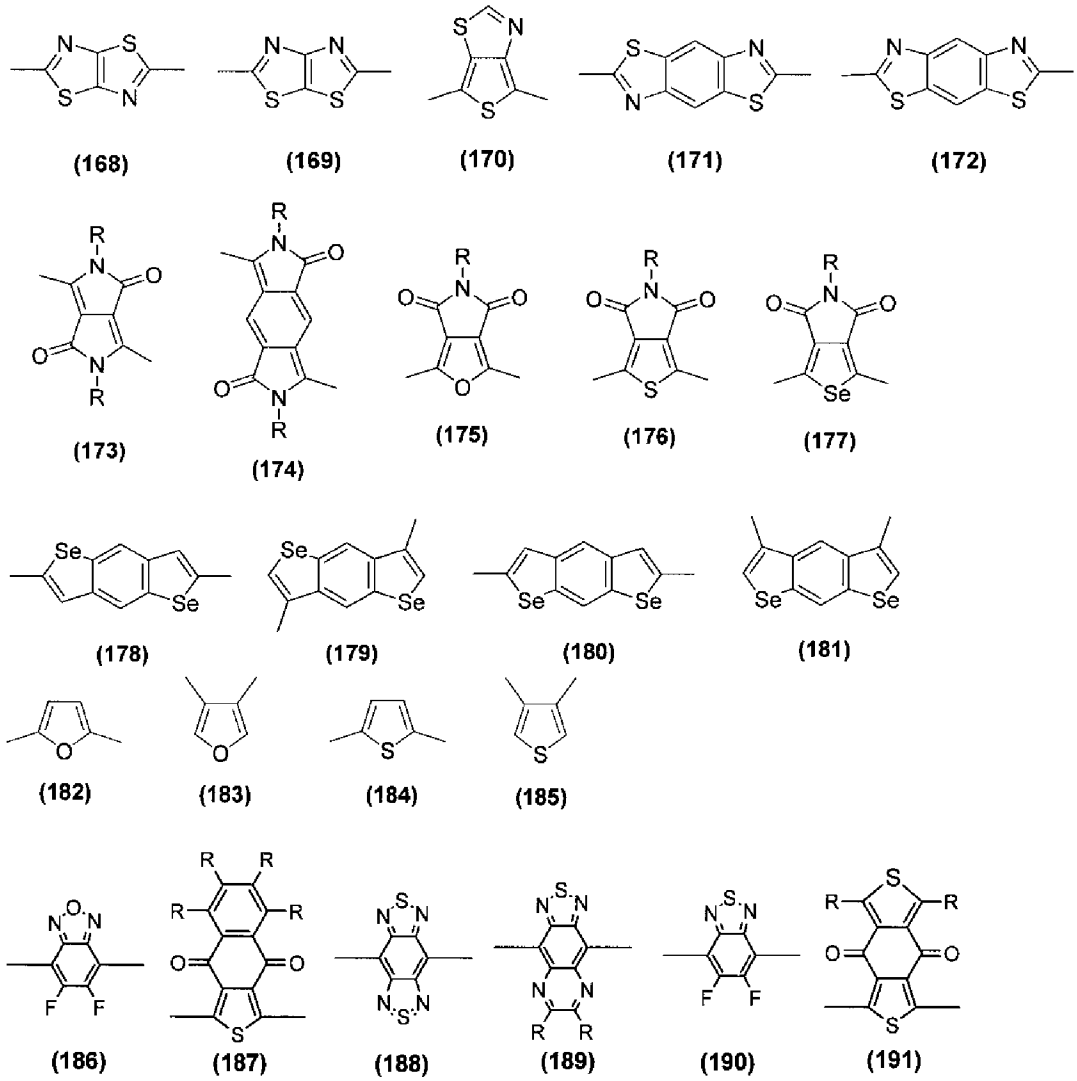
(166)



(167)

[0170]

[化25]

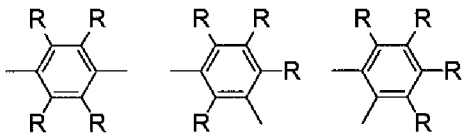


[0171] 式（１０１）～式（１９１）中、Ｒは前記と同義である。

[0172] 第２の構成単位ＣＵ２である「２価の芳香族炭素環基」の具体例としては、フェニレン基（例えば、下記式１～式３）、ナフタレンージイル基（例えば、下記式４～式１３）、アントラセンージイル基（例えば、下記式１４～式１９）、ビフェニルージイル基（例えば、下記式２０～式２５）、ターフェニルージイル基（例えば、下記式２６～式２８）、縮合環化合物基（例えば、下記式２９～式３５）、フルオレンージイル基（例えば、下記式３６～式３８）、及びベンゾフルオレンージイル基（例えば、下記式３９～式４６）が挙げられる。

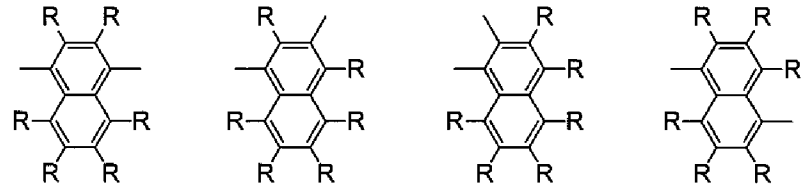
[0173]

[化26]

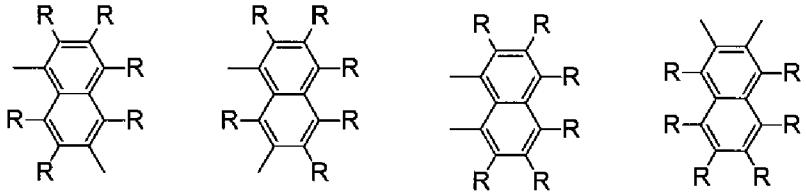


1 2 3

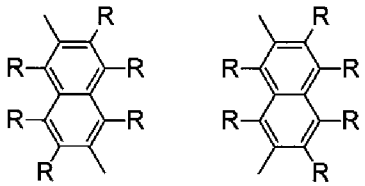
[0174] [化27]



4 5 6 7



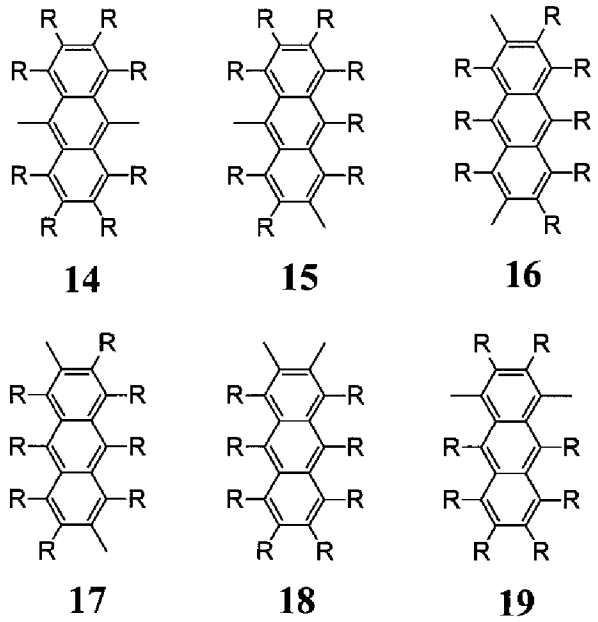
8 9 10 11



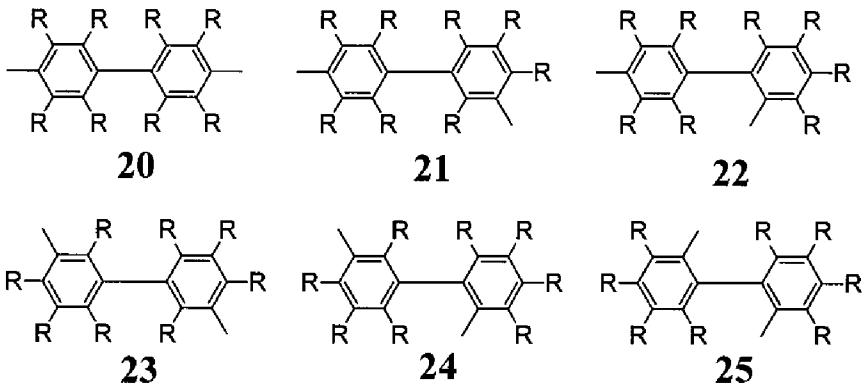
12 13

[0175]

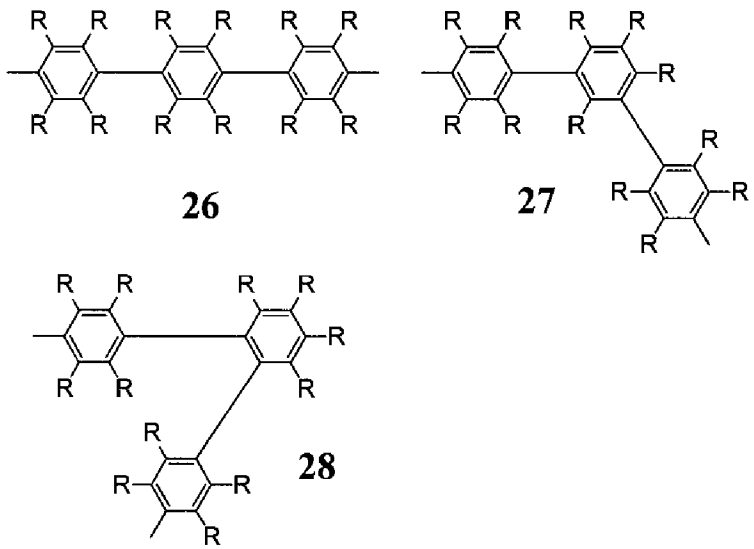
[化28]



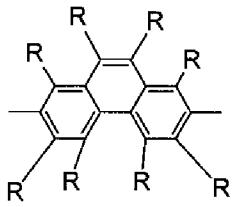
[0176] [化29]



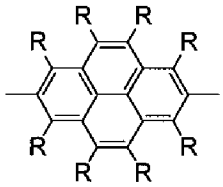
[0177] [化30]



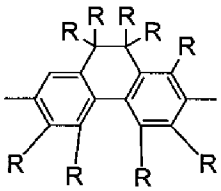
[0178] [化31]



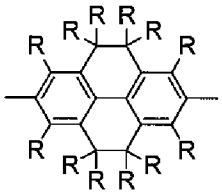
29



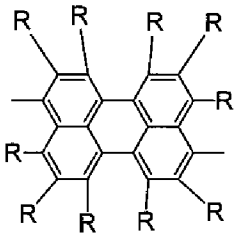
30



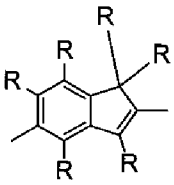
31



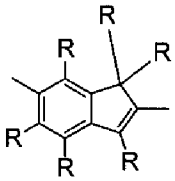
32



33

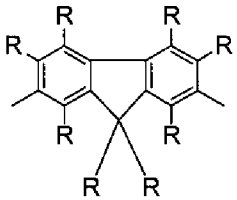


34

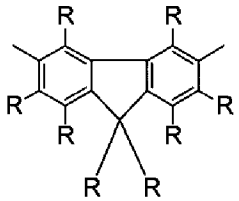


35

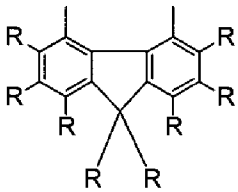
[0179] [化32]



36



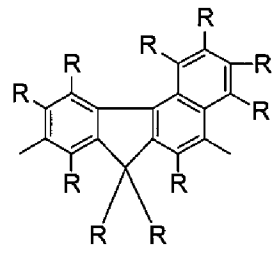
37



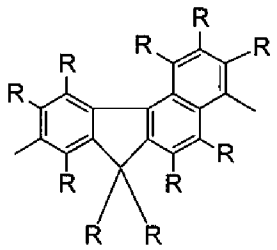
38

[0180]

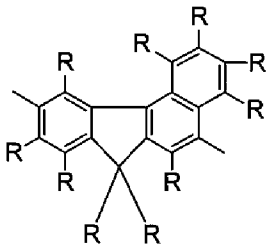
[化33]



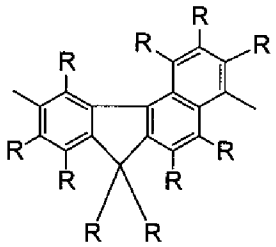
39



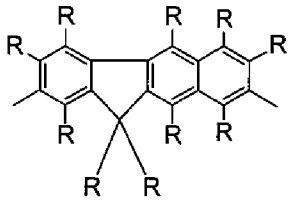
40



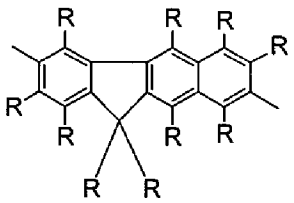
41



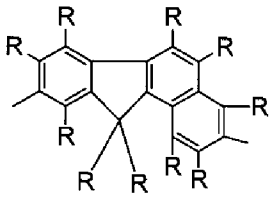
42



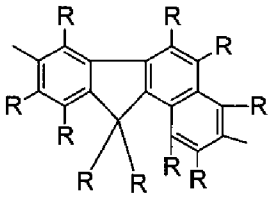
43



44



45



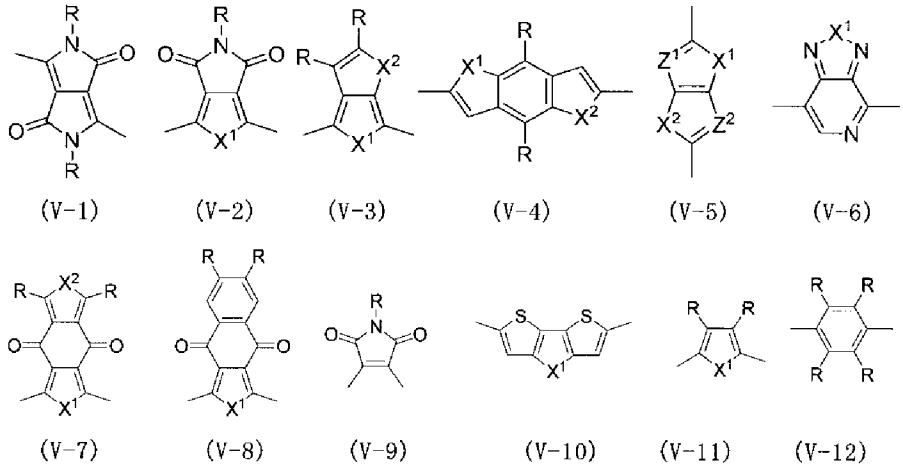
46

[0181] 式１～式４６中、Ｒは前記と同義である。

[0182] 本実施形態の化合物において、第２の構成単位ＣＵ２は、不飽和結合を含む２価の基及び下記式（Ｖ－１）～式（Ｖ－１２）で表される基からなる群から選択される構成単位であることが好ましく、中でも、式（Ｖ－１０）～式（Ｖ－１２）で表される基からなる群から選択される構成単位であることがより好ましい。

[0183]

[化34]



(V-1) (V-2) (V-3) (V-4) (V-5) (V-6)

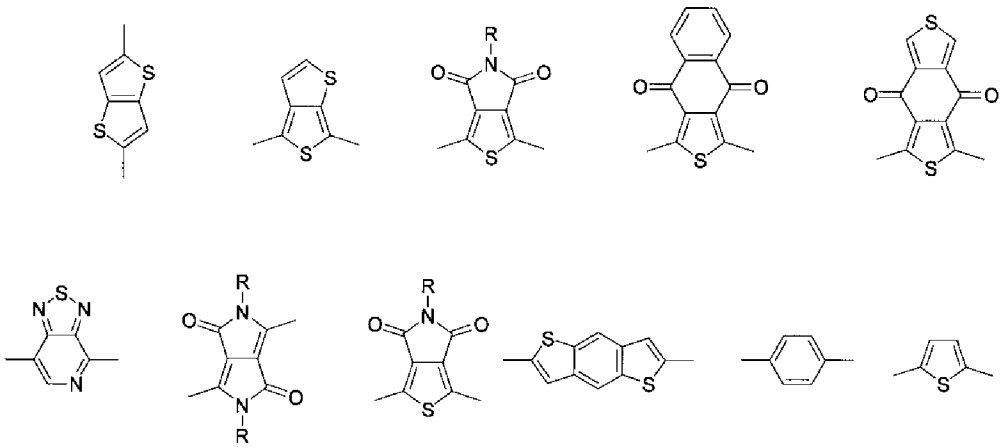
(V-7) (V-8) (V-9) (V-10) (V-11) (V-12)

[0184] 式（Ｖ－１）～式（Ｖ－１２）中、Ｘ^{1}、Ｘ^{2}、Ｚ^{1}、Ｚ^{2}及びＲは前記定義のとおりである。

Ｒが２つある場合、２つあるＲは、互いに同一であっても異なっていてもよい。

[0185] 第２の構成単位ＣＵ２のより具体的な好ましい例としては、下記式で表される構成単位が挙げられる。これらの構成単位は、さらに置換基を有していてもよい。

[0186] [化35]



[0187] 本実施形態の化合物において、Ｂ^{1}は、１以上の構成単位を含み、当該１以上の構成単位のうちの少なくとも１つが第１の構成単位ＣＵ１であり、かつ該第１の構成単位ＣＵ１以外の残余の構成単位が第２の構成単位ＣＵ２である。

[0188] B^1に含まれる第１の構成単位ＣＵ１及び第２の構成単位ＣＵ２の組合せ及びその配列の態様は、π共役系を構成することができることを条件として、特に制限されない。

[0189] B^1は、下記式（ＶＩ－１）～式（ＶＩ－１６）で表される構造からなる群から選択されるいずれか１つの構造を有する２価の基であることが好ましい。

－ＣＵ１－ （ＶＩ－１）

－ＣＵ１－ＣＵ１－ （ＶＩ－２）

－ＣＵ１－ＣＵ２－ （ＶＩ－３）

－ＣＵ１－ＣＵ１－ＣＵ１－ （ＶＩ－４）

－ＣＵ１－ＣＵ２－ＣＵ１－ （ＶＩ－５）

－ＣＵ１－ＣＵ１－ＣＵ２－ （ＶＩ－６）

－ＣＵ１－ＣＵ２－ＣＵ２－ （ＶＩ－７）

－ＣＵ２－ＣＵ１－ＣＵ２－ （ＶＩ－８）

－ＣＵ１－ＣＵ１－ＣＵ１－ＣＵ１－ （ＶＩ－９）

－ＣＵ１－ＣＵ１－ＣＵ１－ＣＵ２－ （ＶＩ－１０）

－ＣＵ１－ＣＵ１－ＣＵ２－ＣＵ１－ （ＶＩ－１１）

－ＣＵ１－ＣＵ１－ＣＵ２－ＣＵ２－ （ＶＩ－１２）

－ＣＵ１－ＣＵ２－ＣＵ１－ＣＵ２－ （ＶＩ－１３）

－ＣＵ１－ＣＵ２－ＣＵ２－ＣＵ１－ （ＶＩ－１４）

－ＣＵ１－ＣＵ２－ＣＵ２－ＣＵ２－ （ＶＩ－１５）

－ＣＵ２－ＣＵ１－ＣＵ２－ＣＵ２－ （ＶＩ－１６）

[0190] 式（ＶＩ－１）～式（ＶＩ－１６）中、

ＣＵ１は、第１の構成単位ＣＵ１を表し、

ＣＵ２は、第２の構成単位ＣＵ２を表す。

ＣＵ１が２つ以上ある場合、２つ以上あるＣＵ１は、互いに同一であっても異なっていてもよく、ＣＵ２が２つ以上ある場合、２つ以上あるＣＵ２は、互いに同一であっても異なっていてもよい。ただし、式（ＶＩ－８）にお

いては、２つ存在しているＣＵ２が同一である場合が除かれる。

[0191] 前記式（ＶＩ－１）～式（ＶＩ－１６）のうちでは、式（ＶＩ－１）から式（ＶＩ－８）、式（ＶＩ－１５）及び式（ＶＩ－１６）で表される構造を有する２価の基が好ましく、式（ＶＩ－１）、式（ＶＩ－３）、式（ＶＩ－７）、式（ＶＩ－８）、式（ＶＩ－１５）及び式（ＶＩ－１６）で表される構造を有する２価の基がより好ましい。

[0192] Ｂ[1]に含まれうる第１の構成単位ＣＵ１及び第２の構成単位ＣＵ２の個数の総和は、通常１以上であり、好ましくは２以上であり、より好ましくは３以上であり、通常７以下であり、好ましくは５以下であり、より好ましくは４以下である。

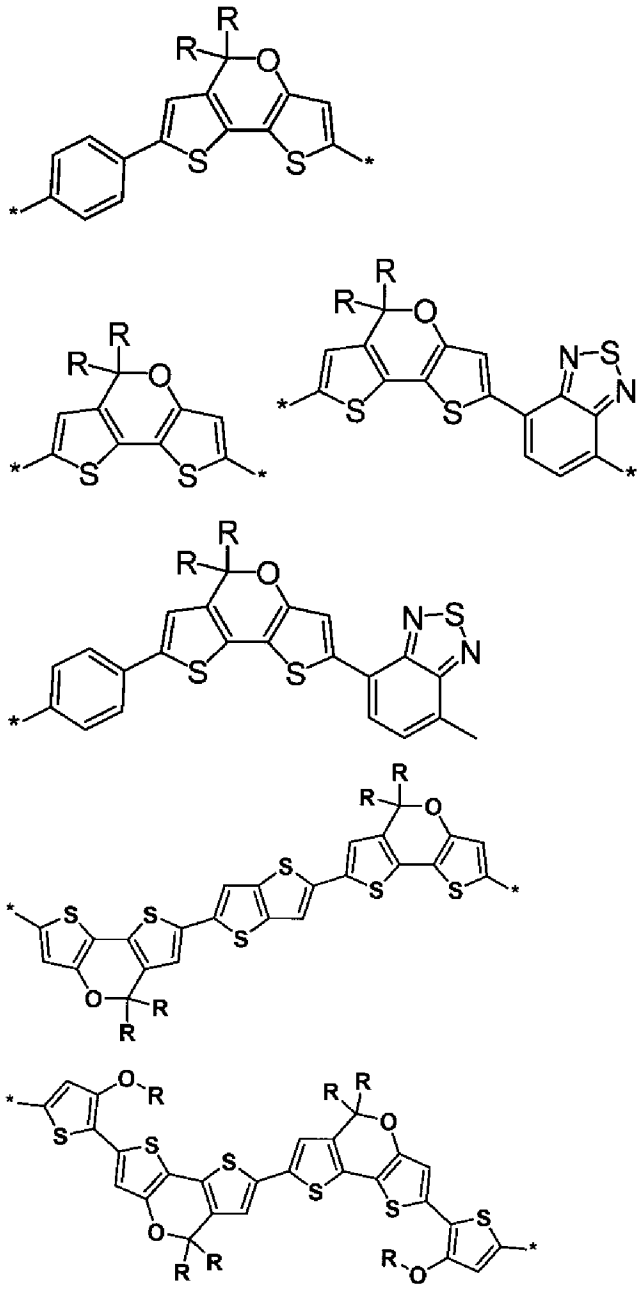
Ｂ[1]に含まれうる第１の構成単位ＣＵ１の個数は、通常５以下であり、好ましくは３以下であり、より好ましくは１である。

Ｂ[1]に含まれうる第２の構成単位ＣＵ２の個数は、通常５以下であり、好ましくは３以下であり、より好ましくは１以下である。

[0193] Ｂ[1]の具体的な好ましい例としては、下記式で表される２価の基が挙げられる。

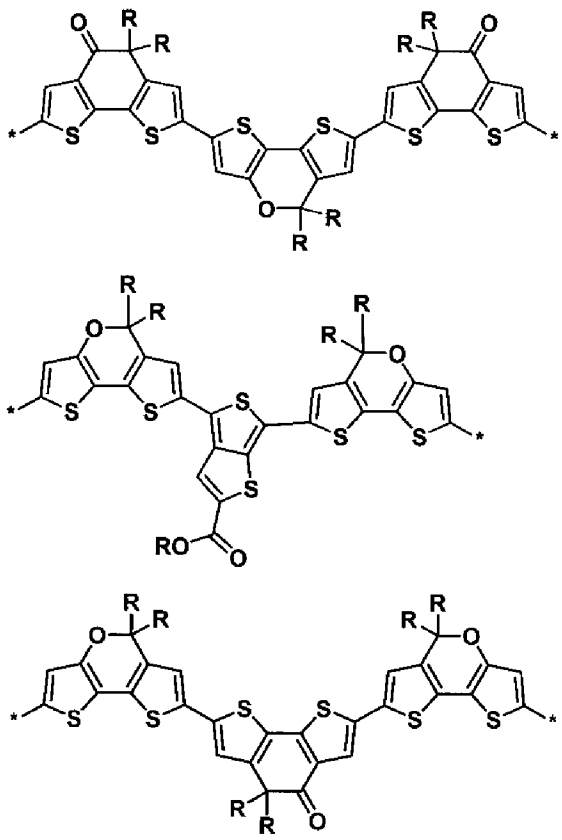
[0194]

[化36]



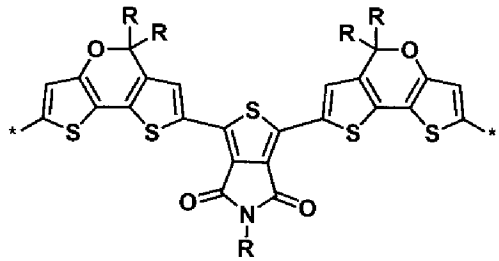
[0195]

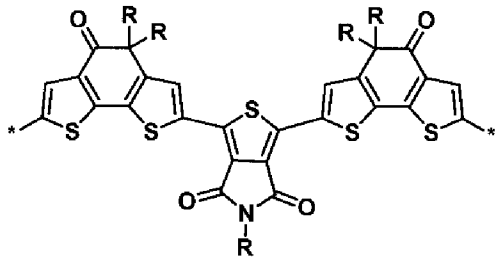
[化37]

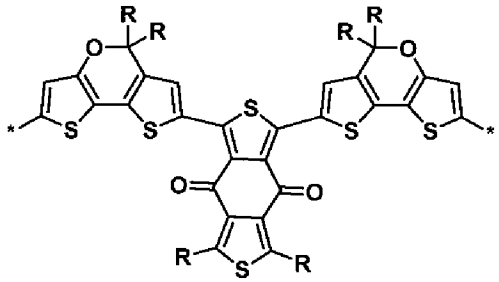


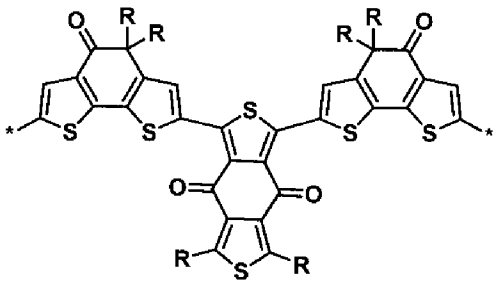
[0196]

[化38]



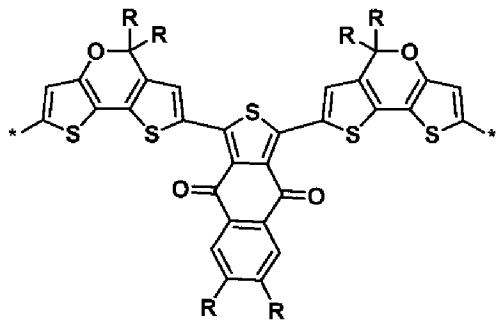


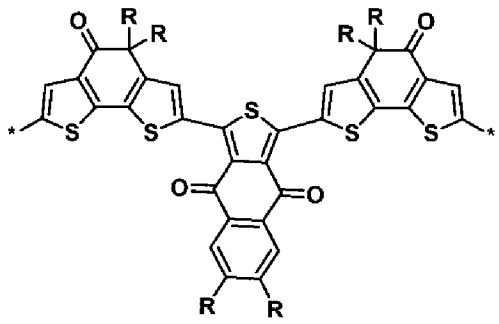


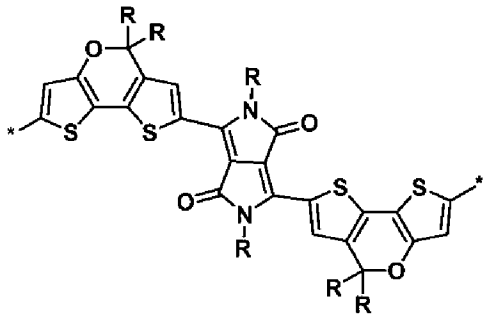


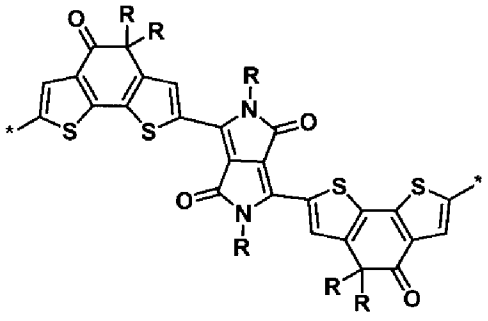
[0197]

[化39]



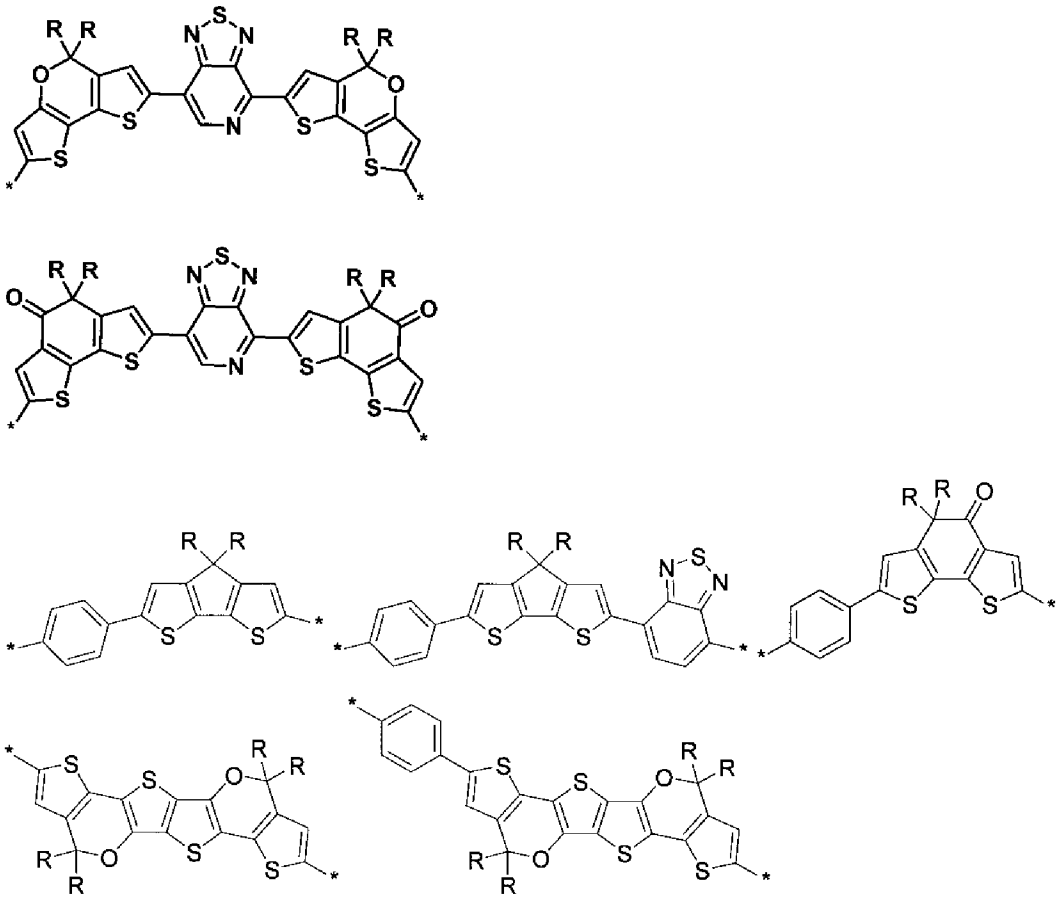






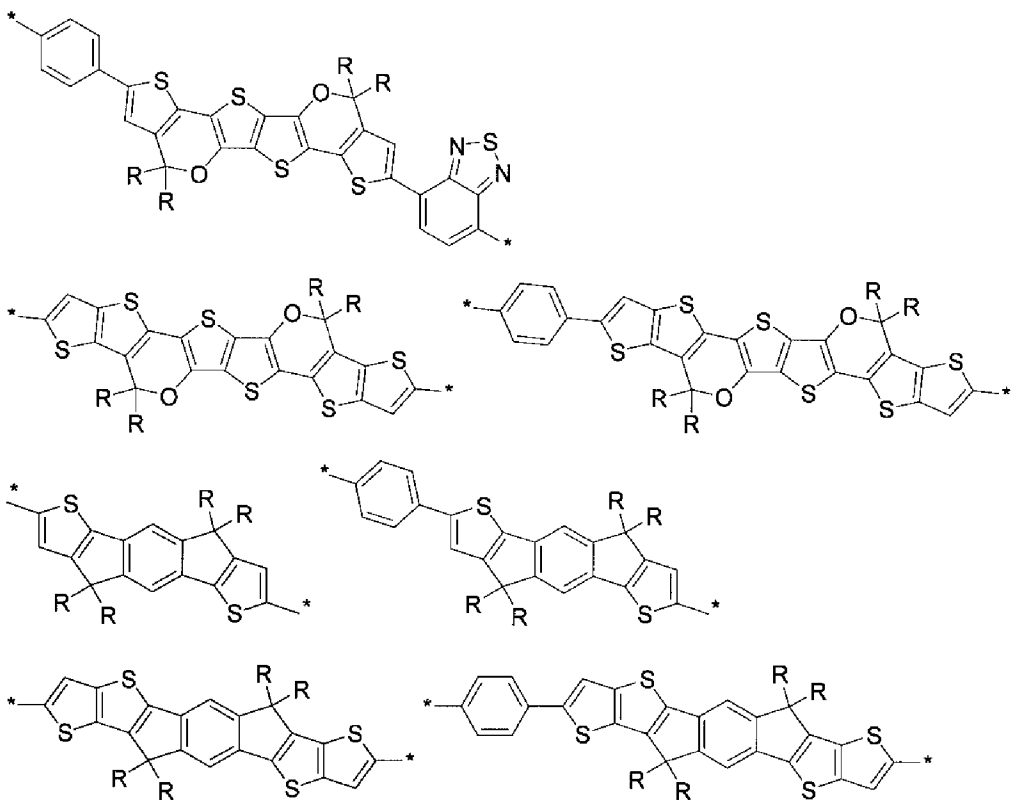
[0198]

[化40]



[0199]

[化41]



[0200] 式中、Ｒは前記定義のとおりである。

[0201] （３）Ｄ[1]について

本実施形態の化合物において、Ｄ[1]は、電子供与性の基である１価の基である。

Ｄ[1]は、具体的には、π共役系を構成している２価の基であるＢ[1]の電子密度をより増大させることができる機能を有する１価の基である。本実施形態の化合物においては、Ｄ[1]のＨＯＭＯのエネルギーレベルの値が、Ａ[1]のＨＯＭＯのエネルギーレベルの値よりも小さいことが好ましい。

[0202] 本実施形態において、Ｄ[1]である電子供与性の基の例としては、不飽和結合を含む１価の基、１価の芳香族炭素環基、１価の芳香族複素環基、置換基を有していてもよいアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいアリールアミノ基、置換基を有していてもよいアリールアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールチオアルコキシ基が挙げられる。

[0203] 電子供与性の基である「不飽和結合を含む１価の基」の具体例としては、

ビニル基、１，３－ブタジエン－１－イル基、エチニル基が挙げられる。

[0204] 電子供与性の基である「１価の芳香族炭素環基」及び「１価の芳香族複素環基」の例としては、トリアリールアミン誘導体から環を構成する原子に直接結合する水素原子１つを除いた残りの原子団、アリール基、チオフェン環、フラン環、ピロール環、シクロペンタジエン、シラシクロペンタジエン等の複素５員環及びこれらを縮合環として含む構造から環を構成する原子に直接結合する水素原子１つを除いた残りの原子団が挙げられる。

[0205] ここで、上記トリアリールアミン誘導体としては、例えば、トリフェニルアミン、ジナフチルフェニルアミン、ビス（４－アルキルフェニル）フェニルアミン、ビス（４－アルコキシフェニル）フェニルアミン、ビス（９，９－ジメチルフルオレ－２－ニル）フェニルアミン、ジフェニルチエニルアミン、ビス（４－アルキルフェニル）チエニルアミン、ビス（４－アルコキシフェニル）チエニルアミン、ビス（９，９－ジメチルフルオレ－２－ニル）チエニルアミン等が挙げられる。好ましくは、トリフェニルアミン、ビス（４－アルキルフェニル）フェニルアミン、ビス（４－アルコキシフェニル）フェニルアミンである。

[0206] また、上記カルバゾール誘導体としては、例えば、カルバゾール、９－アルキルカルバゾール、９－アリールカルバゾール等が挙げられる。具体的には、カルバゾール、９－エチルカルバゾール、９－フェニルカルバゾール、９－フルオレニルカルバゾール等である。好ましくは、カルバゾールである。

[0207] 置換基を有していてもよいアリール基としては、例えば、フェニル基、４－アルコキシフェニル基、４－テトラエチレングリコキシフェニル基、３，４，５－トリアルコキシフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、ピロロジルフェニル基、チエニル基、アルキルチエニル基、アルコキシチエニル基、エチレンジオキシチエニル基、フェノチアジニル基、チアントレニル基が挙げられる。アルキルチエニル基のアルキル基、及びアルコキシチエニル基のアルコキシ基としては、既に説明した基が挙げ

られる。また、アリール基は複数のアリール基が連結していてもよい。アリール基としては、好ましくは、ジエチルアミノフェニル基、３，４，５－トリアルコキシフェニル基、エチレンジオキシチエニル基である。

[0208] 置換基を有していてもよいアルキルアミノ基としては、例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ｎ－ブチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ－イソプロピルアミノ基等の炭素原子数１～８のアルキルアミノ基が挙げられ、好ましくは、ジメチルアミノ基である。

[0209] 置換基を有していてもよいアリールアミノ基としては、例えば、フェニルアミノ基、ナフチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジ－４－エチルフェニルアミノ基、ジ－４－メチルフェニルアミノ基が挙げられ、好ましくは、ジフェニルアミノ基である。

[0210] 置換基を有していてもよいアリールアルコキシ基としては、例えば、置換基を有していてもよいアリール基としてフェニル基、４－アルコキシフェニル基、４－ヘキシロキシフェニル基、４－テトラエチレングリコキシフェニル基、３，４，５－トリアルコキシフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、ピロロジルフェニル基を含むアリールアルコキシ基が挙げられる。アリールアルコキシ基としては、好ましくは、フェノキシ基、４－ヘキシロキシフェニルオキシ基である。

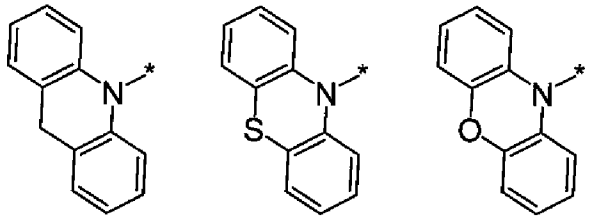
[0211] 置換基を有していてもよいアリールチオアルコキシ基としては、例えば、置換基を有していてもよいアリール基として、フェニル基、４－アルコキシフェニル基、４－ヘキシロキシフェニル基、４－テトラエチレングリコキシフェニル基、３，４，５－トリアルコキシフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、ピロロジルフェニル基を含むアリールチオアルコキシ基が挙げられる。アリールチオアルコキシ基におけるアリール基は、好ましくは、４－ヘキシロキシフェニル基である。

[0212] チオフェン環、フラン環、ピロール環、シクロペンタジエン、シラシクロペンタジエン等の複素５員環及びこれらを縮合環として含む構造の例として

は、フルオレン、シラフルオレン、ジチエノシクロペンタジエン、ジチエノシラシクロペンタジエン、ジチエノピロール、ベンゾジチオフェンを挙げることができる。

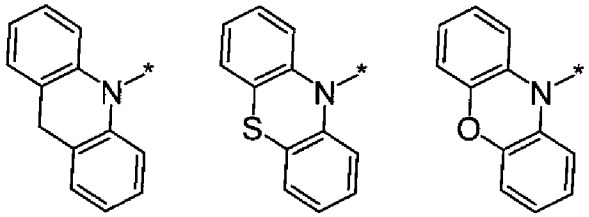
[0213] その他の１価の芳香族複素環基としては下記式で表される基を挙げることができる。

[0214] [化42]



[0215] 本実施形態の化合物において、D^1は、具体的には、Ｎ－カルバゾリル基、ジフェニルアミノ基、フェノキシ基、さらには下記式で表される基であることが好ましく、Ｎ－カルバゾリル基、ジフェニルアミノ基及び下記式で表される基であることがより好ましい。

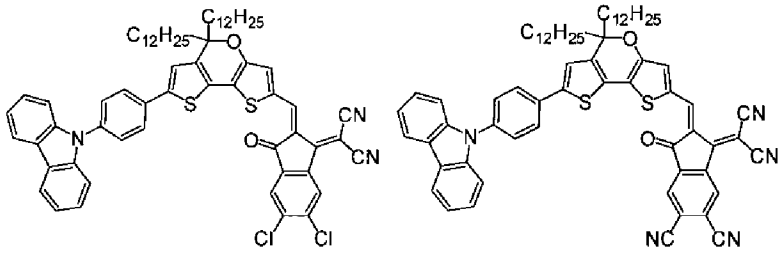
[0216] [化43]



[0217] 本実施形態の式（Ｉ）で表される化合物の具体例としては、下記式で表される化合物が挙げられる。

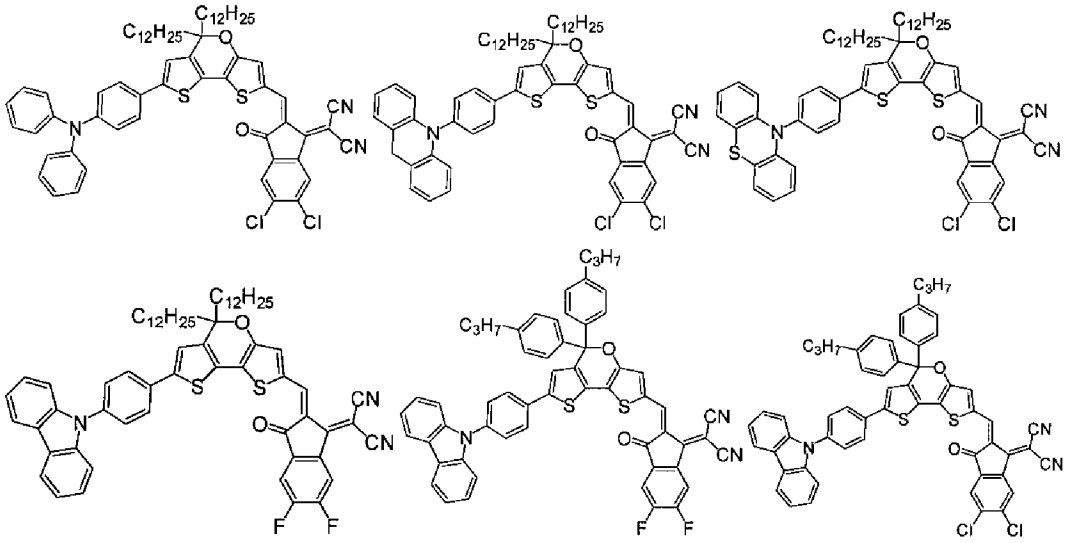
[0218]

[化44]



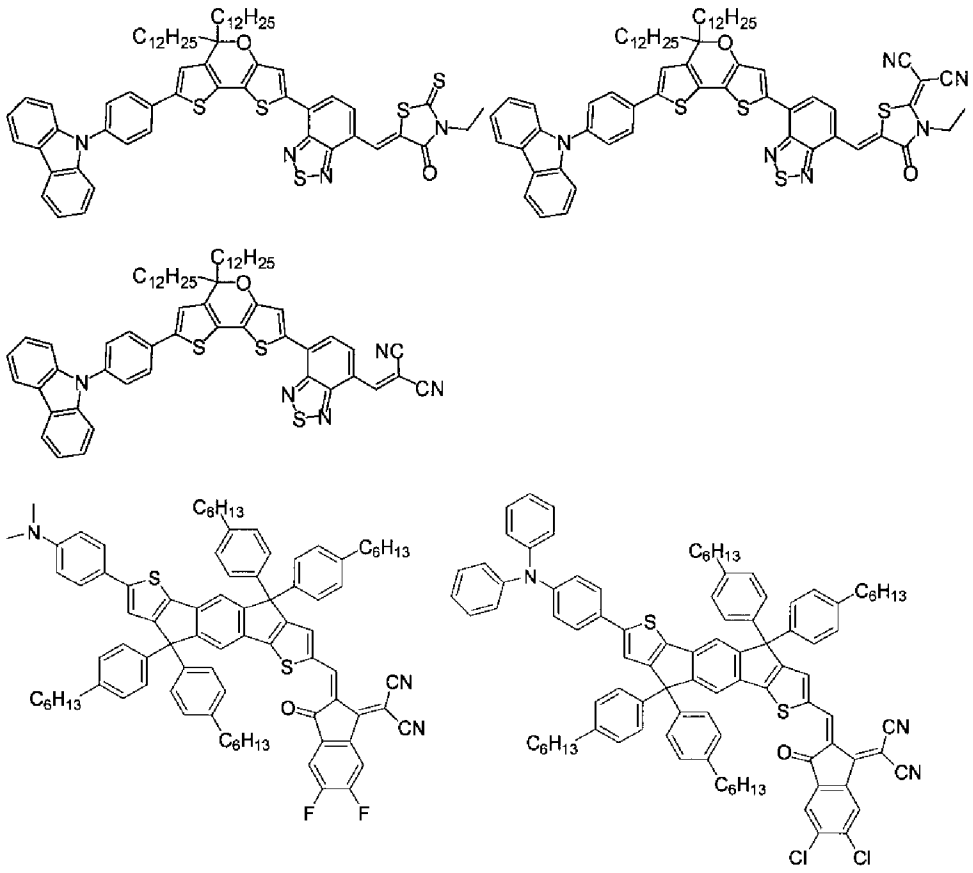
N－1

N－2



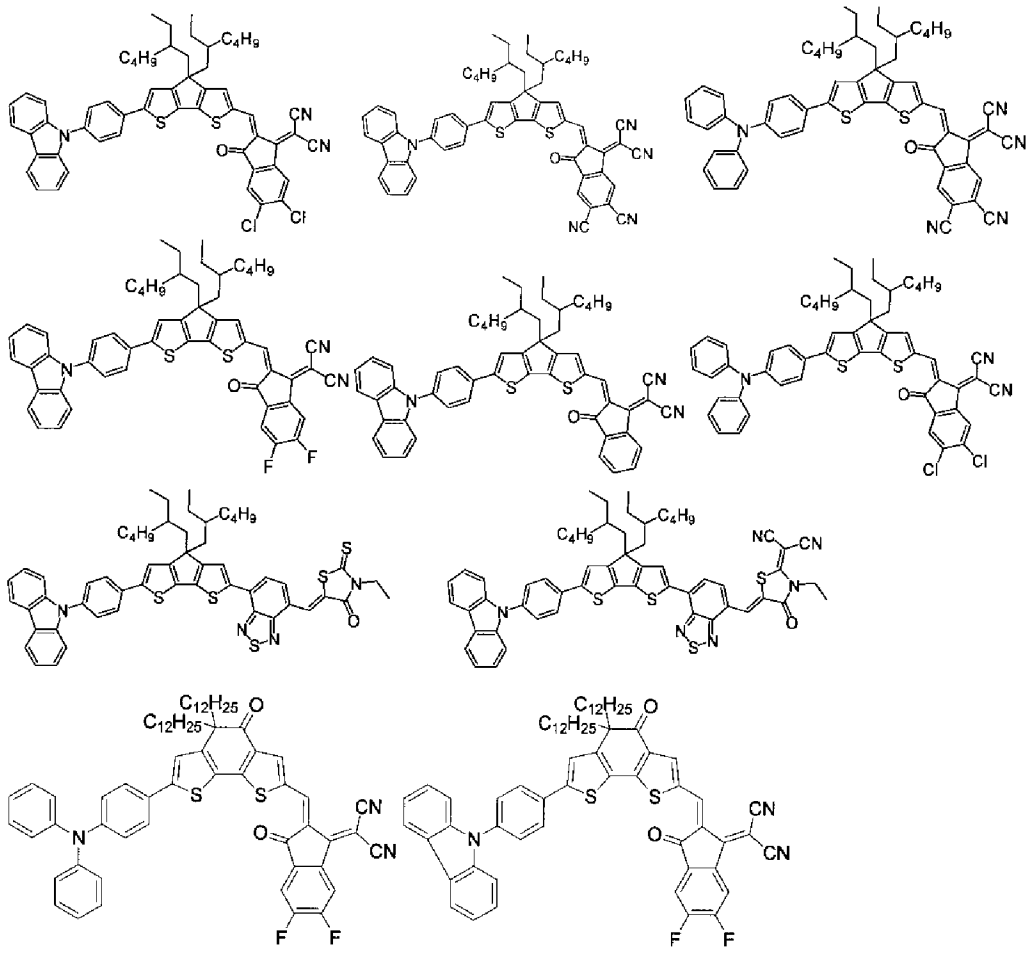
[0219]

[化45]



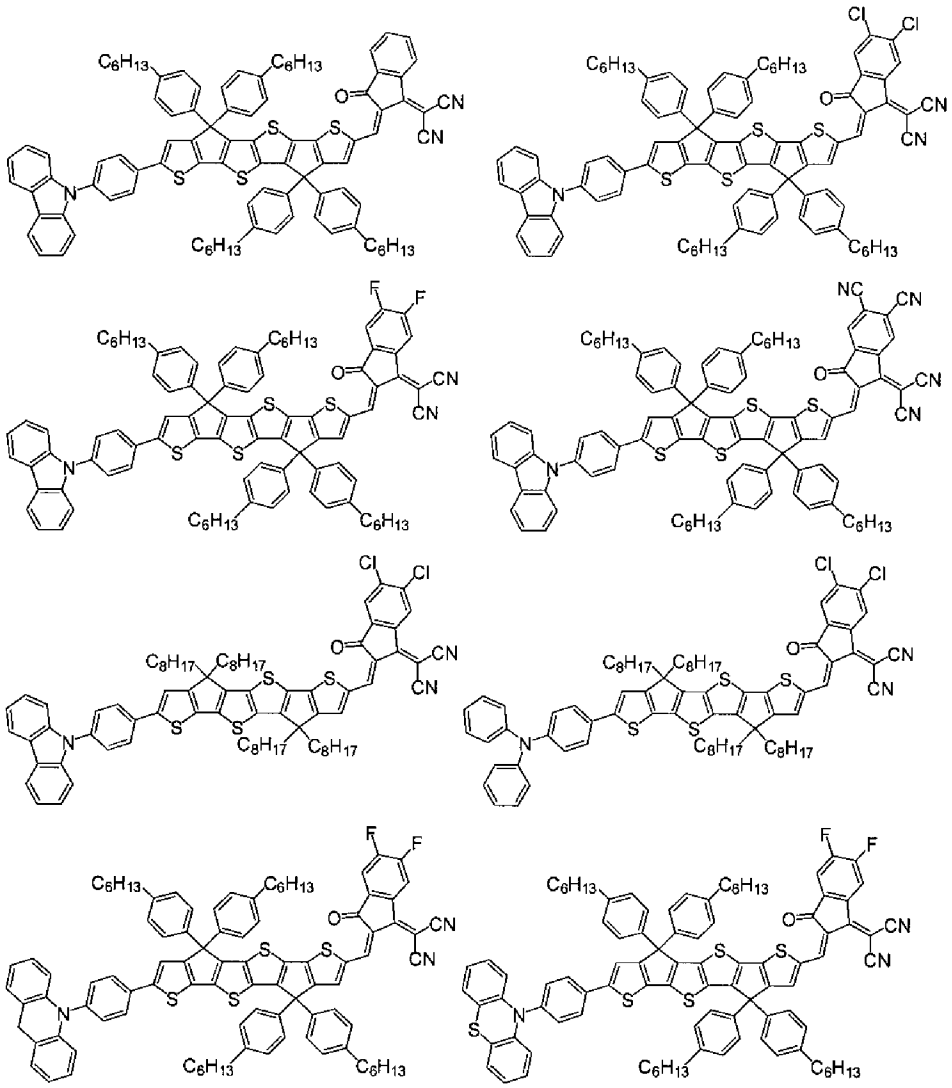
[0220]

[化46]



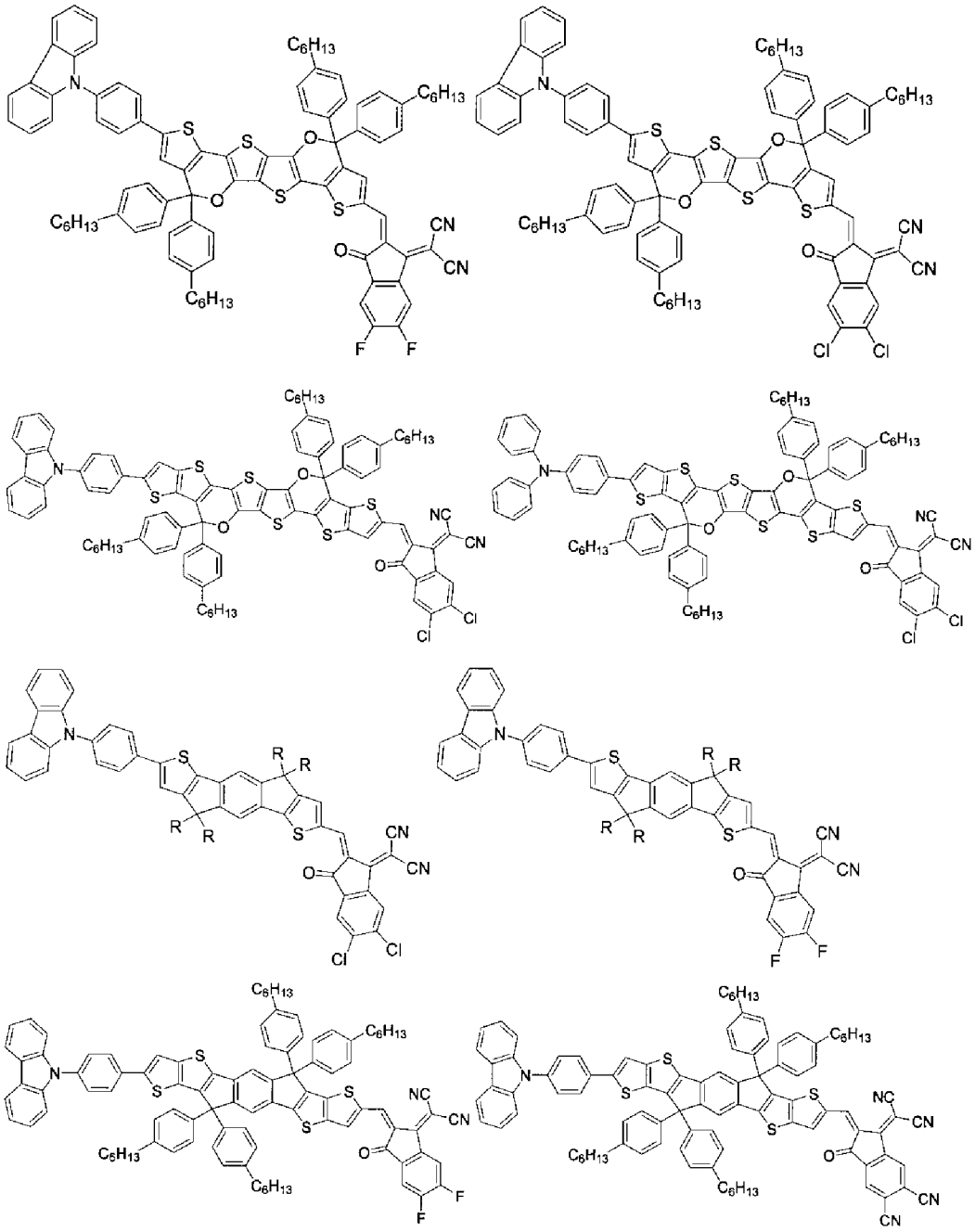
[0221]

[化47]



[0222]

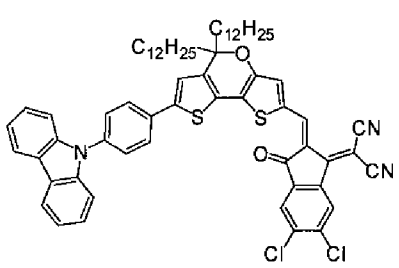
[化48]



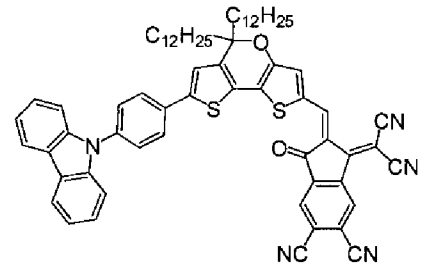
[0223] 本実施形態の式（Ｉ）で表される化合物のより具体的な好ましい例としては、下記式で表される化合物が挙げられる。

[0224]

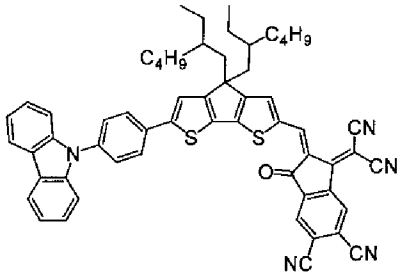
[化49]

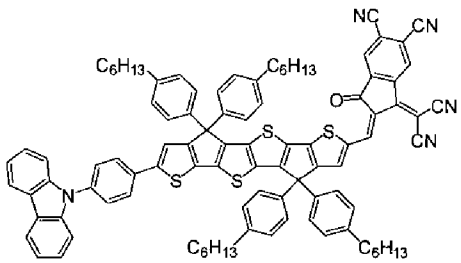


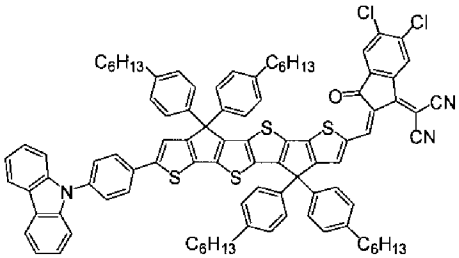
N－1

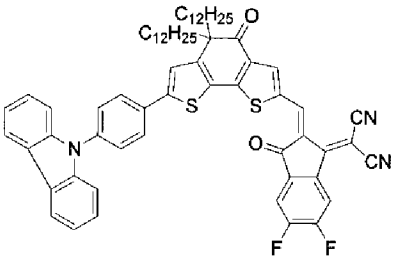


N－2









[0225] 本実施形態の化合物である式（Ｉ）で表される化合物においては、暗電流を低減させる観点から、Ｄ[1]のＬＵＭＯのエネルギーレベル（E_{D-LUMO}）と、Ｂ[1]を構成する１以上の構成単位のうちの少なくとも１つの構成単位（通常、第１の構成単位ＣＵである。）のＬＵＭＯのエネルギーレベル（$E_{\pi-LUMO}$）と、Ａ[1]のＬＵＭＯのエネルギーレベル（E_{A-LUMO}）とが下記式で表される条件を満たすことが好ましい。

$E_{D-LUMO} > E_{B-LUMO} > E_{A-LUMO}$

[0226] また、本実施形態の化合物である式（Ｉ）で表される化合物においては、Ｂ[1]を構成する１以上の構成単位のうちで、ＬＵＭＯのエネルギーレベルが最も低い構成単位のＬＵＭＯのエネルギーレベル（E_{B-LUMO}）ｍｉｎが、下記式で表される条件を満たすことが好ましい。

$E_{D-LUMO} > (E_{B-LUMO})_{min} > E_{A-LUMO}$

[0227] さらに、本実施形態の化合物である式（Ｉ）で表される化合物においては

、B^1を構成する１以上の構成単位のＬＵＭＯのエネルギーレベルの平均値（E_{B-LUMO}）ａｖｅが、下記式で表される条件を満たすことが好ましい。

$E_{D-LUMO} > (E_{B-LUMO})_{ave} > E_{A-LUMO}$

[0228] 式（Ｉ）で表される化合物に含まれる構成単位（D^1、B^1及びA^1）のＬＵＭＯのエネルギーレベルの値（ｅＶ）は、従来公知の任意好適な計算科学的手法にて算出することができる。計算科学的手法としては、例えば、量子化学計算プログラムＧａｕｓｓｉａｎ

０３を用い、Ｂ３ＬＹＰレベルの密度汎関数法により、基底状態の構造最適化を行い、基底関数として６－３１ｇ＊を用いる方法を適用することができる。

[0229] 具体的には、構成単位（D^1、B^1及びA^1）同士間の結合を切断し、切断により生じた結合手に水素原子を付加した、各構成単位に由来する構造（化合物）それぞれについて、上記の方法を適用することにより、算出することができる。

[0230] 本実施形態の化合物は、光電変換素子の活性層の半導体材料、特にｎ型半導体材料である非フラーレン化合物として好適に用いることができる。

[0231] 特に本実施形態の化合物を、ｎ型半導体材料として活性層の材料に用いれば、特に光検出素子である光電変換素子に要求される暗電流を効果的に低減させることができる。

[0232] ｎ型半導体材料として用いられる本実施形態の化合物は、２種以上が活性層の材料として含まれていてもよい。

[0233] 光電変換素子（詳細については後述する。）の活性層は、特にｎ型半導体材料として本実施形態の化合物のみを含んでいてもよく、ｎ型半導体材料である本実施形態の化合物以外の化合物を、さらなるｎ型半導体材料として含んでいてもよい。さらなるｎ型半導体材料として含まれうる本実施形態の化合物以外の化合物は、低分子化合物であっても高分子化合物であってもよい。

[0234] 低分子化合物である「本実施形態の化合物」以外のｎ型半導体材料（電子

受容性化合物）の例としては、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン及びその誘導体、ベンゾキノン及びその誘導体、ナフトキノン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、テトラシアノアントラキノジメタン及びその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン及びその誘導体、ジフェノキノン誘導体、８－ヒドロキシキノリン及びその誘導体の金属錯体、並びに、バソクプロイン等のフェナントレン誘導体が挙げられる。

[0235] 高分子化合物である「本実施形態の化合物」以外のｎ型半導体材料の例としては、ポリビニルカルバゾール及びその誘導体、ポリシラン及びその誘導体、側鎖又は主鎖に芳香族アミン構造を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリフェニレンビニレン及びその誘導体、ポリチエニレンビニレン及びその誘導体、ポリキノリン及びその誘導体、ポリキノキサリン及びその誘導体、並びに、ポリフルオレン及びその誘導体が挙げられる。

[0236] 「本実施形態の化合物」以外の化合物には、フラーレン誘導体が含まれうる。

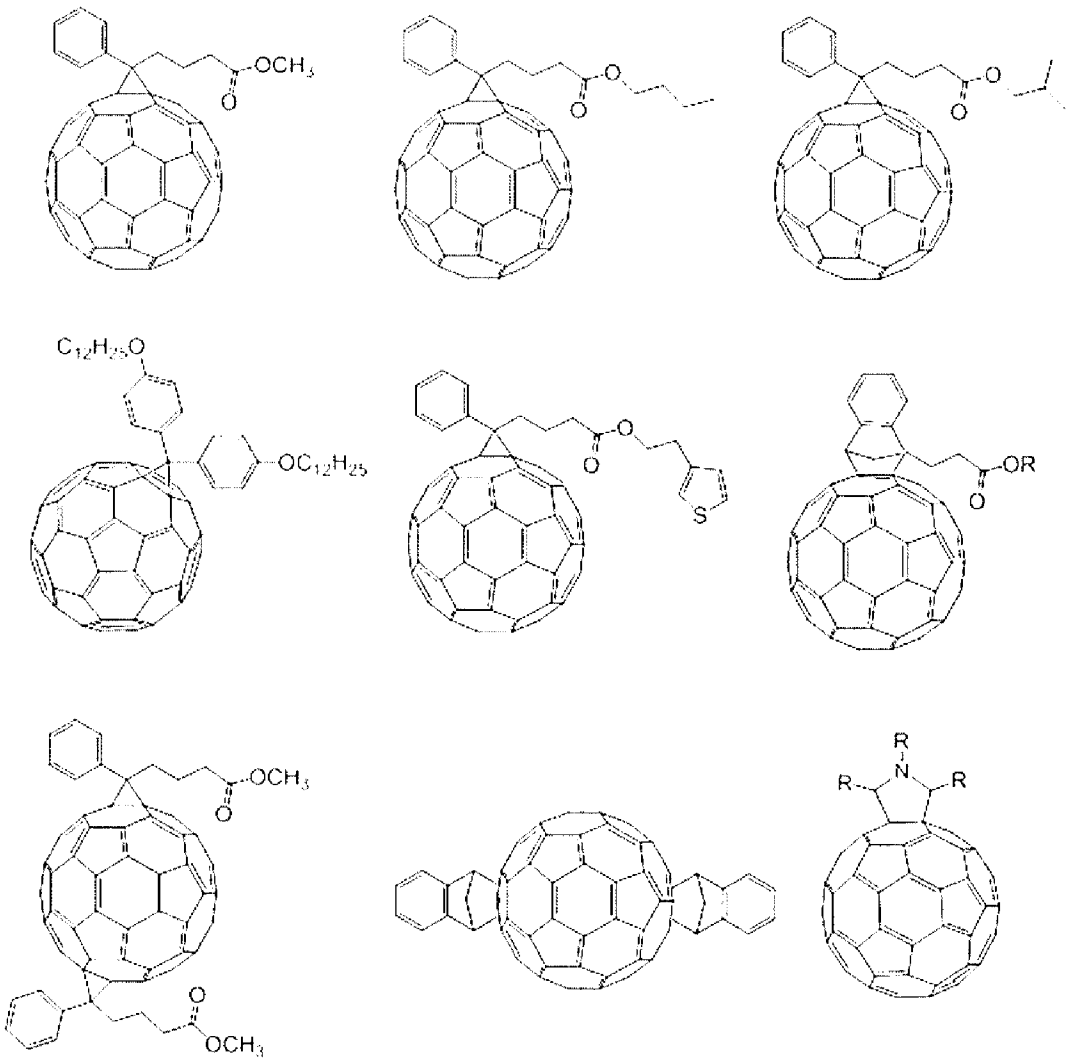
[0237] ここで、フラーレン誘導体とは、フラーレン（C_{60}フラーレン、C_{70}フラーレン、C_{76}フラーレン、C_{78}フラーレン、及びC_{84}フラーレン）のうちの少なくとも一部が修飾された化合物をいう。換言すると、フラーレン骨格に付加された１つ以上の基を有する化合物をいう。以下、特にC_{60}フラーレンのフラーレン誘導体を「C_{60}フラーレン誘導体」といい、C_{70}フラーレンのフラーレン誘導体を「C_{70}フラーレン誘導体」という場合がある。

[0238] 「本実施形態の化合物」以外のｎ型半導体材料として用いられうるフラーレン誘導体は、本発明の目的を損なわない限り特に限定されない。

[0239] 「本実施形態の化合物」以外のｎ型半導体材料として用いられうるC_{60}フラーレン誘導体の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

[0240]

[化50]

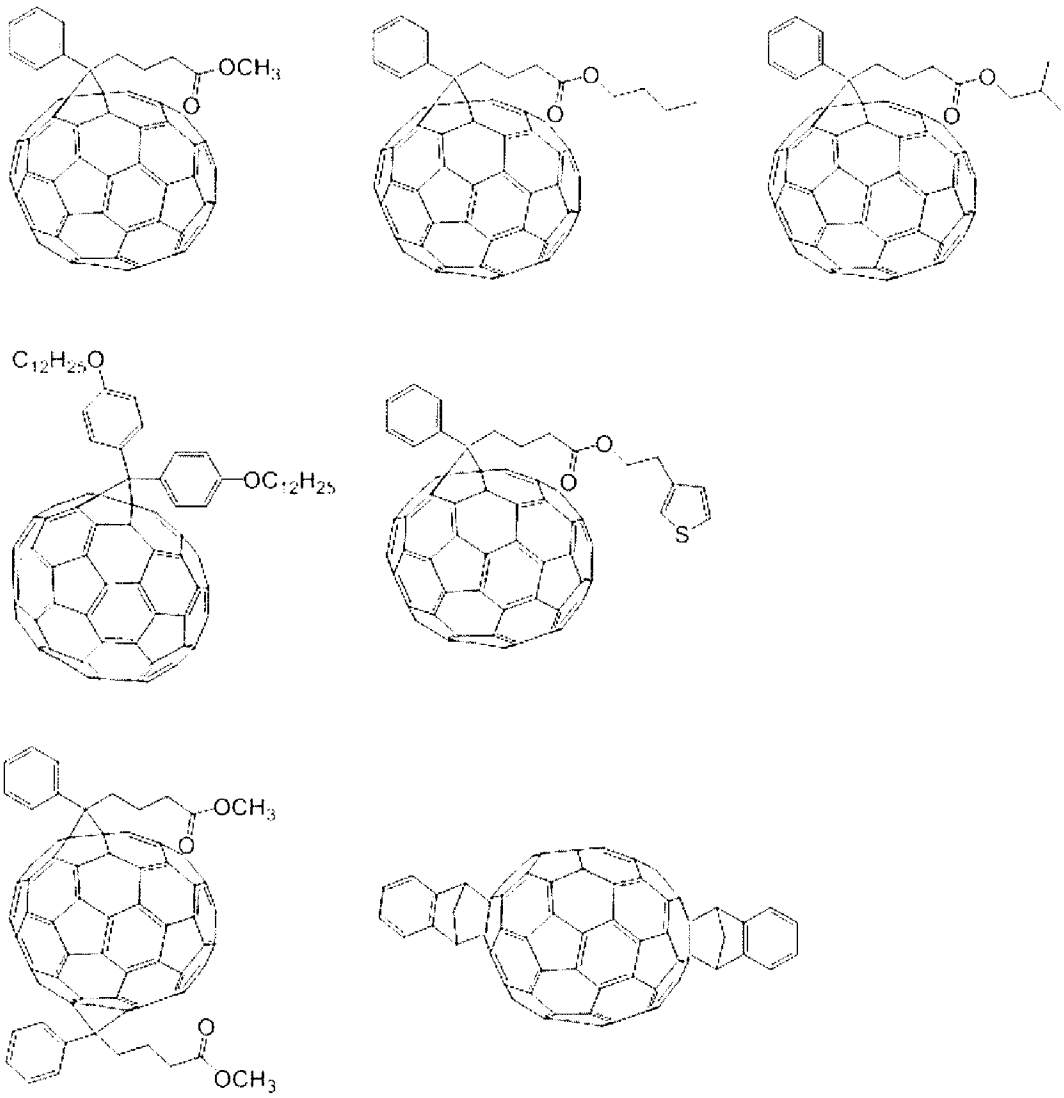


[0241] 式中、Ｒは前記定義のとおりである。Ｒが複数ある場合、複数あるＲは、互いに同一であっても異なっていてもよい。

[0242] C_{70}フラーレン誘導体の例としては、下記の化合物が挙げられる。

[0243]

[化51]



[0244] ２．光電変換素子

本実施形態にかかる光電変換素子は、陽極と、陰極と、該陽極と該陰極との間に設けられており、ｐ型半導体材料及びｎ型半導体材料を含む活性層とを含み、該ｎ型半導体材料として、既に説明した本実施形態の化合物を含む、光電変換素子である。

[0245] 本実施形態の光電変換素子によれば、上記の構成を有することにより、特に光検出素子である光電変換素子に要求される暗電流を効果的に低減することができる。

[0246] ここで、本実施形態の光電変換素子が取りうる構成例について説明する。

図１は、本実施形態の光電変換素子の構成を模式的に示す図である。

[0247] 図１に示されるように、光電変換素子１０は、支持基板１１に設けられている。光電変換素子１０は、支持基板１１に接するように設けられている陽極１２と、陽極１２に接するように設けられている正孔輸送層１３と、正孔輸送層１３に接するように設けられている活性層１４と、活性層１４に接するように設けられている電子輸送層１５と、電子輸送層１５に接するように設けられている陰極１６とを備えている。この構成例では、陰極１６に接するように封止部材１７がさらに設けられている。

以下、本実施形態の光電変換素子に含まれうる構成要素について具体的に説明する。

[0248] （基板）

光電変換素子は、通常、基板（支持基板）上に形成される。また、さらに基板（封止基板）により封止される場合もある。基板には、通常、陽極及び陰極からなる一対の電極のうちの一方が形成される。基板の材料は、特に有機化合物を含む層を形成する際に化学的に変化しない材料であれば特に限定されない。

[0249] 基板の材料としては、例えば、ガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコンが挙げられる。不透明な基板が用いられる場合には、不透明な基板側に設けられる電極とは反対側の電極（換言すると、不透明な基板から遠い側の電極）が透明又は半透明の電極とされることが好ましい。

[0250] （電極）

光電変換素子は、一対の電極である陽極及び陰極を含んでいる。陽極及び陰極のうち、少なくとも一方の電極は、光を入射させるために、透明又は半透明の電極とすることが好ましい。

[0251] 透明又は半透明の電極の材料の例としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜が挙げられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、及びそれらの複合体であるインジウムスズ酸化物（ＩＴＯ）、インジウム亜鉛酸化物（ＩＺＯ）、ＮＥＳＡ等の導電性材料、金、白金、銀、銅が

挙げられる。透明又は半透明である電極の材料としては、ＩＴＯ、ＩＺＯ、酸化スズが好ましい。また、電極として、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体などの有機化合物が材料として用いられる透明導電膜を用いてもよい。透明又は半透明の電極は、陽極であっても陰極であってもよい。

[0252] 一対の電極のうちの一方の電極が透明又は半透明であれば、他方の電極は光透過性の低い電極であってもよい。光透過性の低い電極の材料の例としては、金属、及び導電性高分子が挙げられる。光透過性の低い電極の材料の具体例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウム等の金属、及びこれらのうちの２種以上の合金、又は、これらのうちの１種以上の金属と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン及び錫からなる群から選ばれる１種以上の金属との合金、グラファイト、グラファイト層間化合物、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体が挙げられる。合金としては、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、マグネシウム－アルミニウム合金、インジウム－銀合金、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－マグネシウム合金、リチウム－インジウム合金、及びカルシウム－アルミニウム合金が挙げられる。

[0253] （活性層）

本実施形態の光電変換素子が備える活性層は、バルクヘテロジャンクション型の構造を有することが想定されており、ｐ型半導体材料と、ｎ型半導体材料とを含み、該ｎ型半導体材料として、本実施形態の化合物を含む（詳細については後述する。）。

[0254] 本実施形態において、活性層の厚さは、特に限定されない。活性層の厚さは、暗電流の抑制と生じた光電流の取り出しとのバランスを考慮して、任意好適な厚さとすることができる。活性層の厚さは、特に暗電流をより低減す

る観点から、好ましくは１００ｎｍ以上であり、より好ましくは１５０ｎｍ以上であり、さらに好ましくは２００ｎｍ以上である。また、活性層の厚さは、好ましくは１０μｍ以下であり、より好ましくは５μｍ以下であり、さらに好ましくは１μｍ以下である。

[0255] ここで、本実施形態にかかる活性層の材料として、既に説明した本実施形態の化合物であるｎ型半導体材料と組み合わせて好適に用いることができるｐ型半導体材料について説明する。

[0256] 本実施形態のｐ型半導体材料は、所定のポリスチレン換算の重量平均分子量を有する高分子化合物であることが好ましい。

[0257] また、本実施形態のｐ型半導体材料は、吸収ピーク波長が７００ｎｍよりも大きい高分子化合物であることが好ましい。

[0258] 「吸収ピーク波長」は、従来公知の任意好適な紫外可視近赤外分光光度計（例、日本分光社製「ＪＡＳＣＯ－Ｖ６７０」）を用いて測定することができる。

[0259] ここで、ポリスチレン換算の重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用い、ポリスチレンの標準試料を用いて算出した重量平均分子量を意味する。

[0260] ｐ型半導体材料のポリスチレン換算の重量平均分子量は、特に溶媒に対する溶解性を向上させる観点から、３０００以上５０００００以下であることが好ましい。

[0261] 本実施形態において、ｐ型半導体材料は、ドナー構成単位（Ｄ構成単位ともいう。）とアクセプター構成単位（Ａ構成単位ともいう。）とを含むπ共役高分子化合物（Ｄ－Ａ型共役高分子化合物又は単に共役高分子化合物ともいう。）であることが好ましい。なお、いずれがドナー構成単位又はアクセプター構成単位であるかは、ＨＯＭＯ又はＬＵＭＯのエネルギーレベルから相対的に決定しうる。

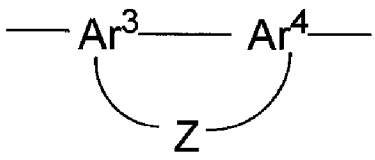
[0262] ここで、ドナー構成単位はπ電子が過剰である構成単位であり、アクセプター構成単位はπ電子が欠乏している構成単位である。

[0263] 本実施形態において、ｐ型半導体材料を構成しうる構成単位には、ドナー構成単位とアクセプター構成単位とが直接的に結合した構成単位、さらにはドナー構成単位とアクセプター構成単位とが、任意好適なスペーサー（基又は構成単位）を介して結合した構成単位も含まれる。

[0264] 高分子化合物であるｐ型半導体材料としては、例えば、ポリビニルカルバゾール及びその誘導体、ポリシラン及びその誘導体、側鎖又は主鎖に芳香族アミン構造を含むポリシロキサン誘導体、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリフェニレンビニレン及びその誘導体、ポリチエニレンビニレン及びその誘導体、ポリフルオレン及びその誘導体が挙げられる。

[0265] 本実施形態の下記式（ＶＩＩ）で表される構成単位を含む高分子化合物であることが好ましい。下記式（ＶＩＩ）で表される構成単位は、本実施形態においては、通常、ドナー構成単位である。

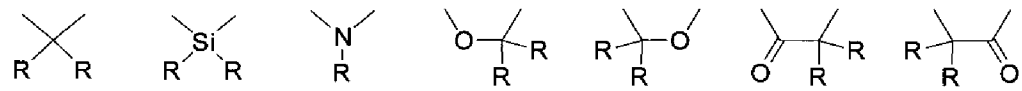
[0266] [化52]



（ＶＩＩ）

[0267] 式（ＶＩＩ）中、Ａｒ^{3}及びＡｒ^{4}は、置換基を有していてもよい３価の芳香族複素環基を表し、Ｚは下記式（Ｚ－１）～式（Ｚ－７）で表される基を表す。

[0268] [化53]



(Z-1) (Z-2) (Z-3) (Z-4) (Z-5) (Z-6) (Z-7)

[0269] 式（Ｚ－１）～（Ｚ－７）中、

Ｒは、前記定義のとおりである。

式（Ｚ－１）～式（Ｚ－７）のそれぞれにおいて、Ｒが２つある場合、２つのＲは互いに同一であっても異なっていてもよい。

[0270] Ａｒ^{3}及びＡｒ^{4}を構成しうる芳香族複素環には、複素環自体が芳香族性を示す単環及び縮合環に加えて、環を構成する複素環自体は芳香族性を示さなくとも、複素環に芳香環が縮合している環が包含される。

[0271] Ａｒ^{3}及びＡｒ^{4}を構成しうる芳香族複素環は、それぞれ単環であってもよく、縮合環であってもよい。芳香族複素環が縮合環である場合、縮合環を構成する環の全部が芳香族性を有する縮合環であってもよく、一部のみが芳香族性を有する縮合環であってもよい。これらの環が複数の置換基を有する場合、これらの置換基は、同一であっても異なっていてもよい。

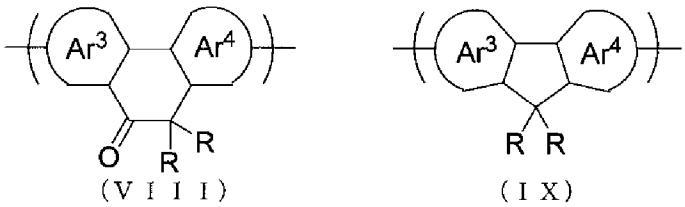
[0272] Ａｒ^{3}及びＡｒ^{4}を構成しうる芳香族炭素環の具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、ピレン環、及びフェナントレン環が挙げられ、好ましくはベンゼン環及びナフタレン環であり、より好ましくはベンゼン環及びナフタレン環であり、さらに好ましくはベンゼン環である。これらの環は、置換基を有していてもよい。

[0273] 芳香族複素環の具体例としては、芳香族複素環式化合物として既に説明した化合物が有する環構造が挙げられ、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、チオフェン環、ピロール環、ホスホール環、フラン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、トリアジン環、ピリダジン環、キノリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、及びジベンゾホスホール環、並びに、フェノキサジン環、フェノチアジン環、ジベンゾボロール環、ジベンゾシロール環、及びベンゾピラン環が挙げられる。これらの環は、置換基を有していてもよい。

[0274] 式（ＶＩＩ）で表される構成単位は、下記式（ＶＩＩＩ）又は（ＩＸ）で表される構成単位であることが好ましい。換言すると、本実施形態においてｐ型半導体材料は、下記式（ＶＩＩＩ）又は（ＩＸ）で表される構成単位を含む高分子化合物であることが好ましい。

[0275]

[化54]



（ＶＩＩＩ） （ＩＸ）

[0276] 式（ＶＩＩＩ）及び（ＩＸ）中、Ａｒ^3、Ａｒ^{4}及びＲは、前記定義のとおりである。

[0277] 式（ＶＩＩ）及び（ＩＸ）で表される好適な構成単位の例としては、下記式（ＶＩＩ－１）及び（ＶＩＩ－２）、並びに式（ＩＸ－１）及び（ＩＸ－２）で表される構成単位が挙げられる。

[0278] [化55]



(VII-1) (IX-1) (IX-2) (VII-2)

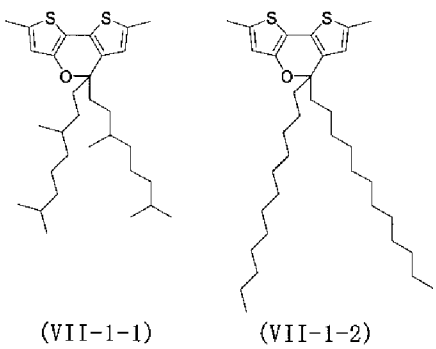
[0279] 式（ＶＩＩ－１）、式（ＶＩＩ－２）、式（ＩＸ－１）及び式（ＩＸ－２）中、

Ｒは前記定義のとおりである。

Ｒが２つある場合、２つあるＲは同一であっても異なっていてもよい。

[0280] 式（ＶＩＩ－１）で表されるより具体的な好ましい構成単位の例としては、下記式（ＶＩＩ－１－１）及び式（ＶＩＩ－１－２）で表される構成単位が挙げられる。

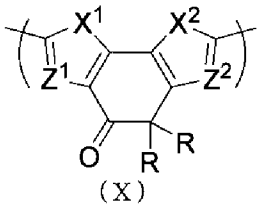
[0281] [化56]



(VII-1-1) (VII-1-2)

[0282] また、式（ＶＩＩＩ）で表される構成単位は、下記式（Ｘ）で表される構成単位であることが好ましい。換言すると、本実施形態において、ｐ型半導体材料は、下記式（Ｘ）で表される構成単位を含む高分子化合物であってもよい。

[0283] [化57]



（Ｘ）

[0284] 式（Ｘ）中、

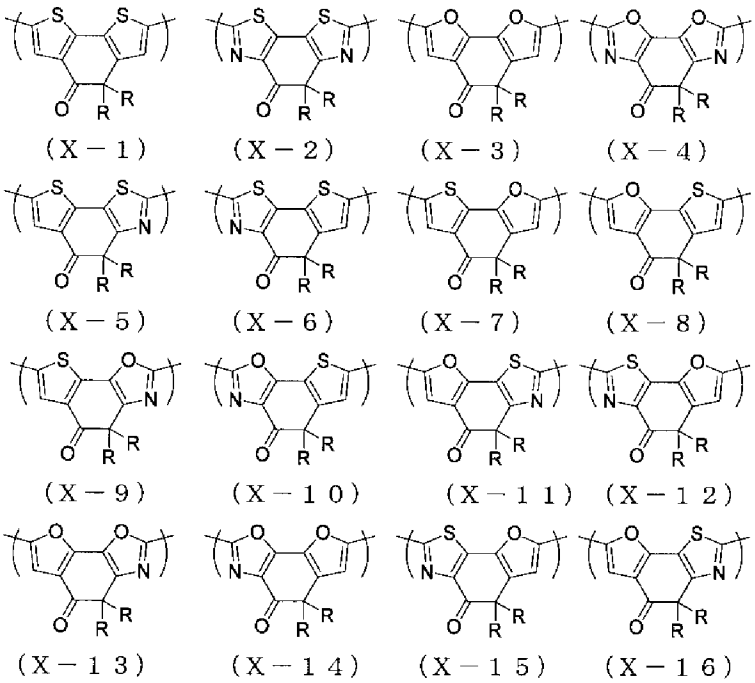
X^1及びX^2は、それぞれ独立して、硫黄原子又は酸素原子であり、

Z^1及びZ^2は、それぞれ独立して、＝Ｃ（Ｒ）－で表される基又は窒素原子であり、

Ｒは、前記定義のとおりである。

[0285] 式（ＩＸ）で表される好ましい構成単位の例としては、下記式（Ｘ－１）～式（Ｘ－１６）で表される構成単位が挙げられる。

[0286] [化58]



（Ｘ－１）（Ｘ－２）（Ｘ－３）（Ｘ－４）

（Ｘ－５）（Ｘ－６）（Ｘ－７）（Ｘ－８）

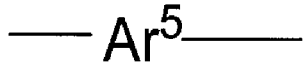
（Ｘ－９）（Ｘ－１０）（Ｘ－１１）（Ｘ－１２）

（Ｘ－１３）（Ｘ－１４）（Ｘ－１５）（Ｘ－１６）

[0287] 式（Ｘ）で表される構成単位としては、Ｘ^{1}及びＸ^{2}が硫黄原子であり、Ｚ^{1}及びＺ^{2}が＝Ｃ（Ｒ）－で表される基である構成単位が好ましい。

[0288] 本実施形態においてｐ型半導体材料である高分子化合物は、下記式（ＸＩ）で表される構成単位を含むことが好ましい。下記式（ＸＩ）で表される構成単位は、本実施形態においては、通常、アクセプター構成単位である。

[0289] [化59]



（ＸＩ）

[0290] 式（ＸＩ）中、Ａｒ^{5}は２価の芳香族複素環基を表す。

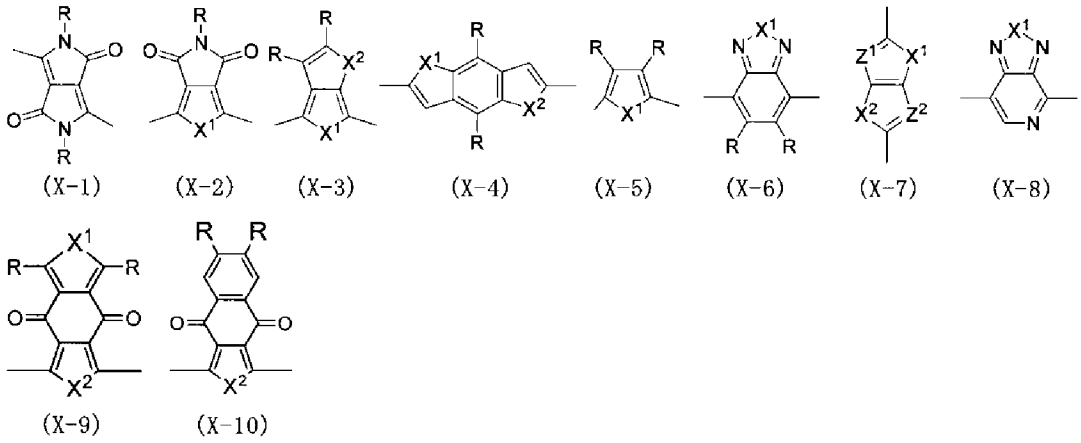
[0291] Ａｒ^{5}で表される２価の芳香族複素環基の炭素原子数は、通常２～６０であり、好ましくは４～６０であり、より好ましくは４～２０である。

[0292] Ａｒ^{5}で表される２価の芳香族複素環基は置換基を有していてもよい。Ａｒ^{5}で表される２価の芳香族複素環基が有していてもよい置換基の例としては、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよい１価の複素環基、置換基を有していてもよい置換アミノ基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいイミン残基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよい酸イミド基、置換基を有していてもよい置換オキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、シアノ基、及びニトロ基が挙げられる。

[0293] 式（Ｘ）で表される構成単位としては、下記式（Ｘ－１）～式（Ｘ－１０）で表される構成単位が好ましい。

[0294]

[化60]



[0295] 式（Ｘ－１）～式（Ｘ－１０）中、

Ｘ[1]、Ｘ[2]、Ｚ[1]、Ｚ[2]及びＲは前記定義のとおりである。

Ｒが２つある場合、２つあるＲは、互いに同一であっても異なっていてもよい。

[0296] 原料化合物の入手性の観点から、式（Ｘ－１）～式（Ｘ－１０）中のＸ[1]及びＸ[2]は、いずれも硫黄原子であることが好ましい。

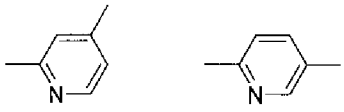
[0297] なお、式（Ｘ－１）～式（Ｘ－１０）で表される構成単位は、上記のとおり、通常、アクセプター構成単位として機能しうる。しかしながらこれに限定されず、特に式（Ｘ－４）、式（Ｘ－５）及び式（Ｘ－７）で表される構成単位は、ドナー構成単位としても機能しうる。

[0298] 本実施形態において、ｐ型半導体材料は、チオフェン骨格を含む構成単位を含み、π共役系を含むπ共役高分子化合物であることが好ましい。

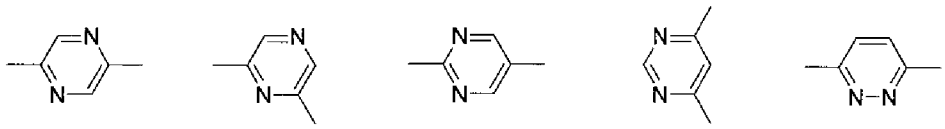
[0299] Ａｒ[5]で表される２価の芳香族複素環基の具体例としては、下記式（１０１）～式（１９１）で表される基が挙げられる。これらの基はさらに置換基を有していてもよい。

[0300]

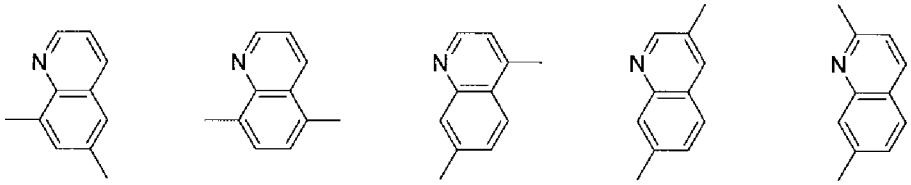
[化61]



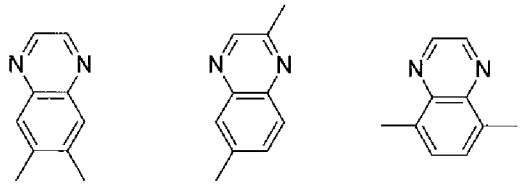
(101) (102)



(103) (104) (105) (106) (107)



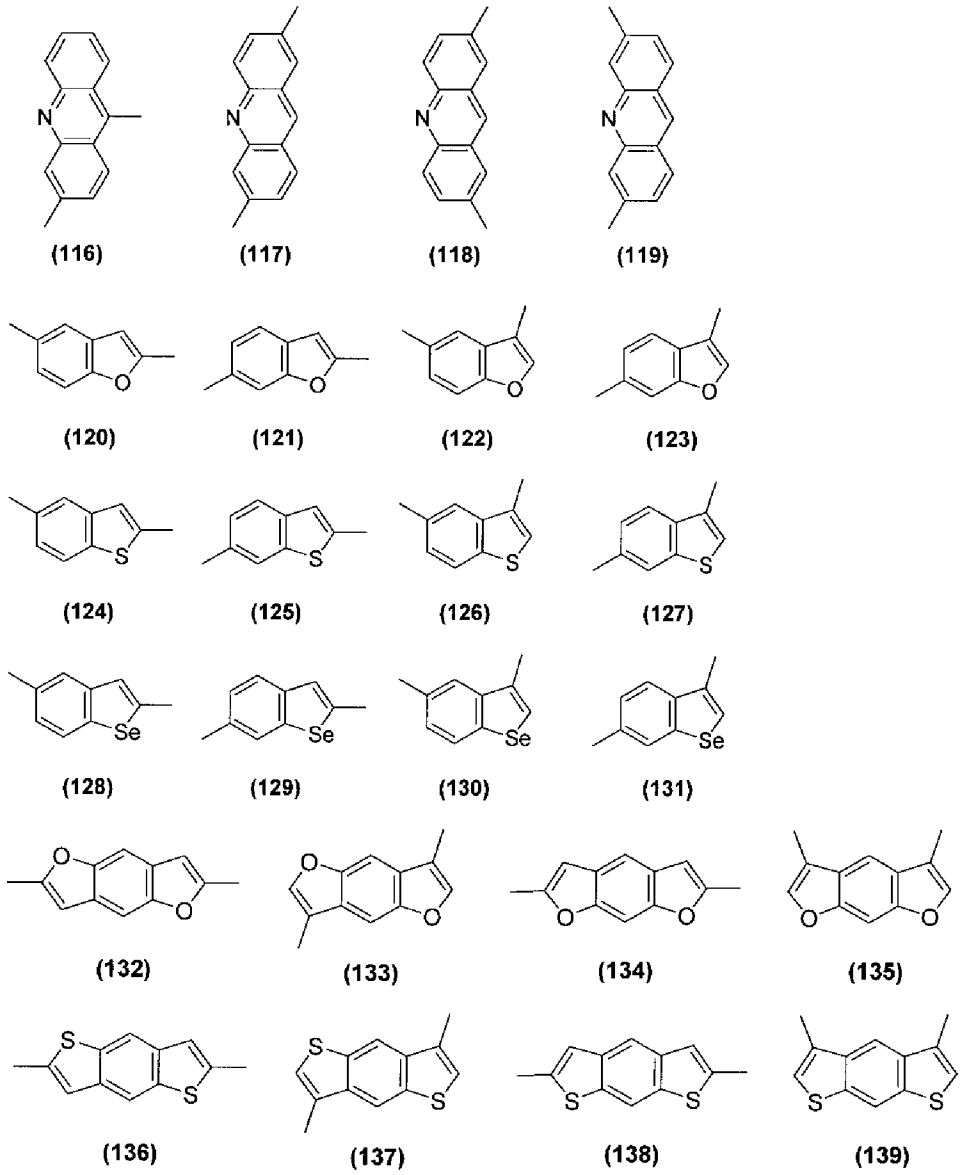
(108) (109) (110) (111) (112)



(113) (114) (115)

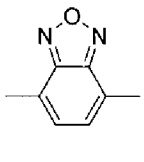
[0301]

[化62]

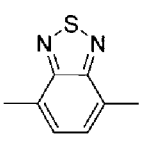

(116)
(117)
(118)
(119)
(120)
(121)
(122)
(123)
(124)
(125)
(126)
(127)
(128)
(129)
(130)
(131)
(132)
(133)
(134)
(135)
(136)
(137)
(138)
(139)

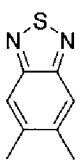
[0302]

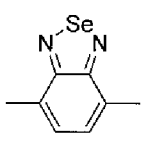
[化63]

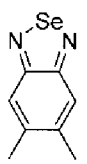

(140)

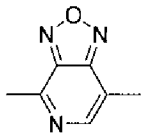

(141)

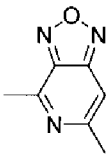

(142)

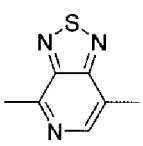

(143)

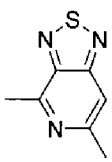

(144)

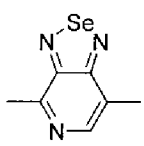

(145)

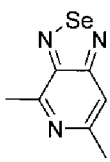

(146)

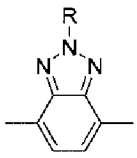

(147)

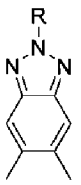

(148)

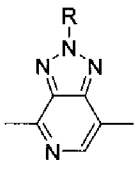

(149)

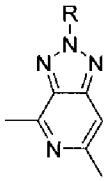

(150)

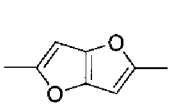

(151)

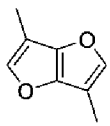

(152)

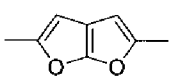

(153)

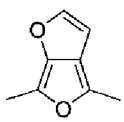

(154)

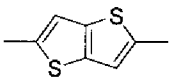

(155)

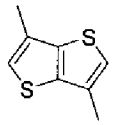

(156)

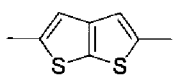

(157)

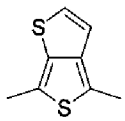

(158)

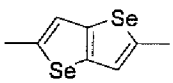

(159)

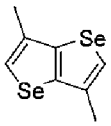

(160)

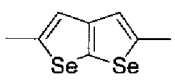

(161)

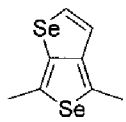

(162)


(163)


(164)

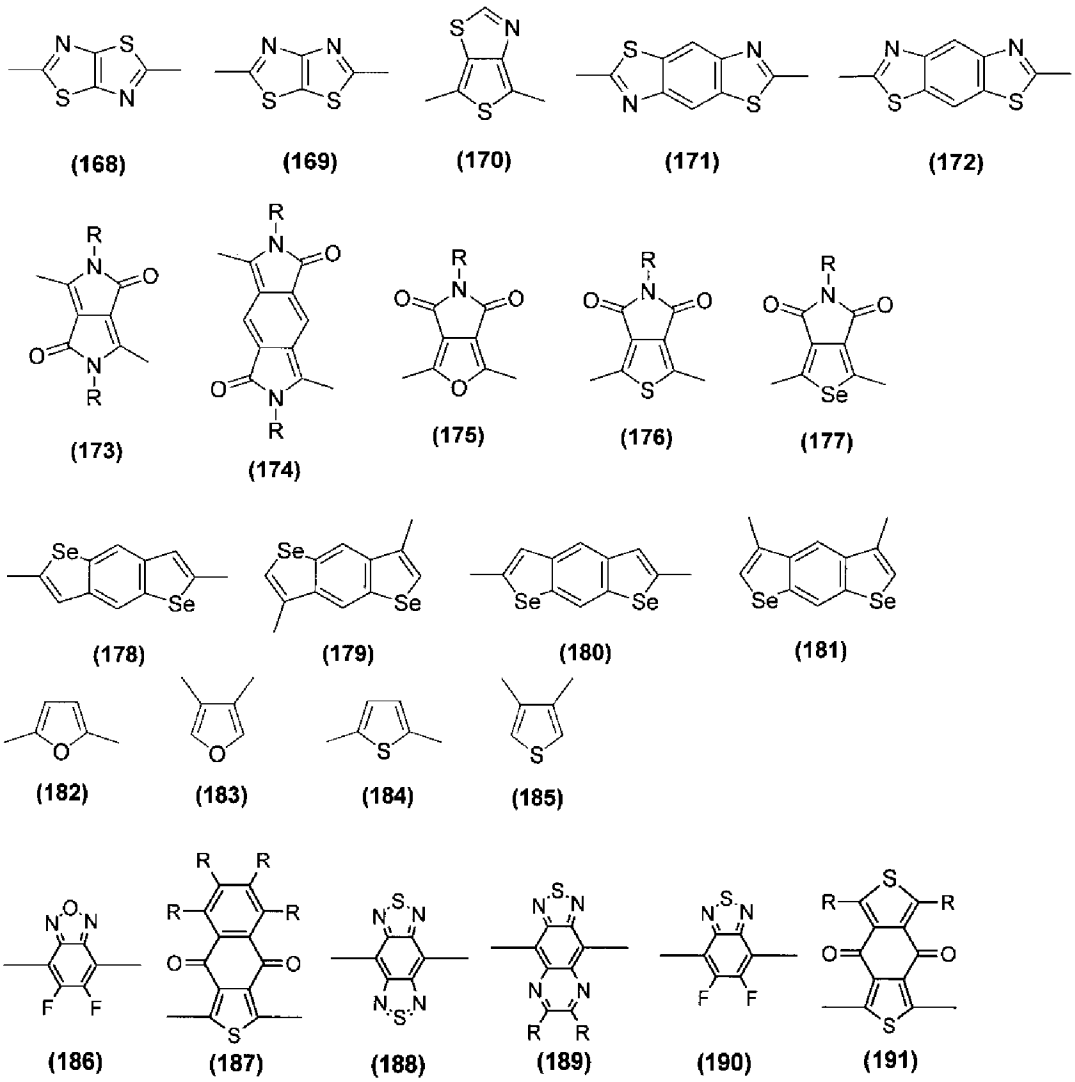

(165)


(166)


(167)

[0303]

[化64]



[0304] 式（１０１）～式（１９１）中、Ｒは前記と同義である。Ｒが複数ある場合、複数あるＲは、互いに同一であっても異なっていてもよい。

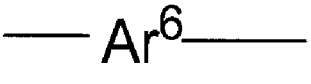
[0305] 本実施形態のｐ型半導体材料である高分子化合物は、ドナー構成単位として式（ＶＩ）で表される構成単位を含み、かつアクセプター構成単位として式（Ｘ）で表される構成単位を含むπ共役高分子化合物であることが好ましい。

[0306] ｐ型半導体材料である高分子化合物は、２種以上の式（ＶＩ）で表される構成単位を含んでいてもよく、２種以上の式（Ｘ）で表される構成単位を含んでいてもよい。

[0307] 例えば、溶媒に対する溶解性を向上させる観点から、本実施形態のｐ型半

導体材料である高分子化合物は、下記式（ＸＩＩ）で表される構成単位を含んでいてもよい。

[0308] [化65]



（ＸＩＩ）

[0309] 式（ＸＩＩ）中、Ａｒ^{6}は２価の芳香族炭素環基を表す。

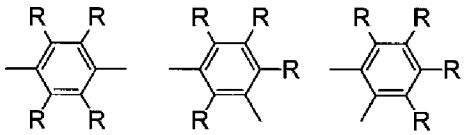
[0310] Ａｒ^{6}で表される２価の芳香族炭素環基とは、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素から、水素原子を２個除いた残りの原子団である。芳香族炭化水素には、縮合環を有する化合物、独立したベンゼン環及び縮合環からなる群から選ばれる２個以上が、直接的に又はビニレン基などの２価の基を介して結合した化合物も含まれる。

[0311] 芳香族炭化水素が有していてもよい置換基の例としては、複素環式化合物が有していてもよい置換基として例示された置換基と同様の置換基が挙げられる。

[0312] Ａｒ^{6}で表される２価の芳香族炭素環基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで通常６～６０であり、好ましくは６～２０である。置換基を含めた炭素原子数は、通常６～１００である。

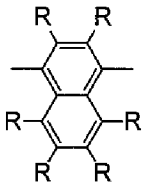
[0313] Ａｒ^{6}で表される２価の芳香族炭素環基の例としては、フェニレン基（例えば、下記式１～式３）、ナフタレン－ジイル基（例えば、下記式４～式１３）、アントラセン－ジイル基（例えば、下記式１４～式１９）、ビフェニル－ジイル基（例えば、下記式２０～式２５）、ターフェニル－ジイル基（例えば、下記式２６～式２８）、縮合環化合物基（例えば、下記式２９～式３５）、フルオレン－ジイル基（例えば、下記式３６～式３８）、及びベンゾフルオレン－ジイル基（例えば、下記式３９～式４６）が挙げられる。

[0314] [化66]

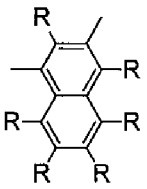


1 2 3

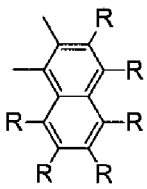
[0315] [化67]



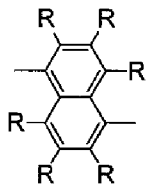
4



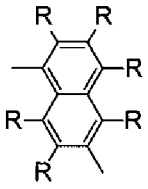
5



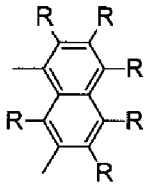
6



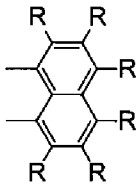
7



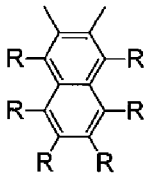
8



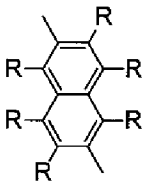
9



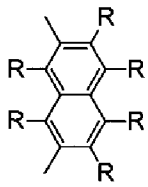
10



11

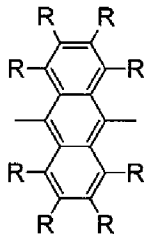


12

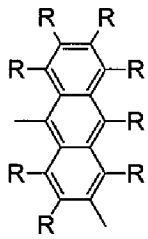


13

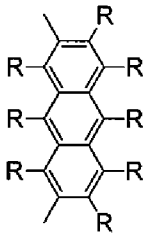
[0316] [化68]



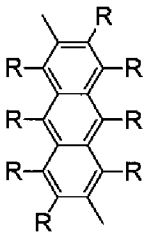
14



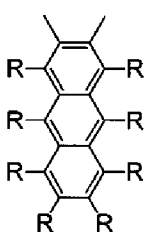
15



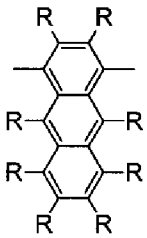
16



17



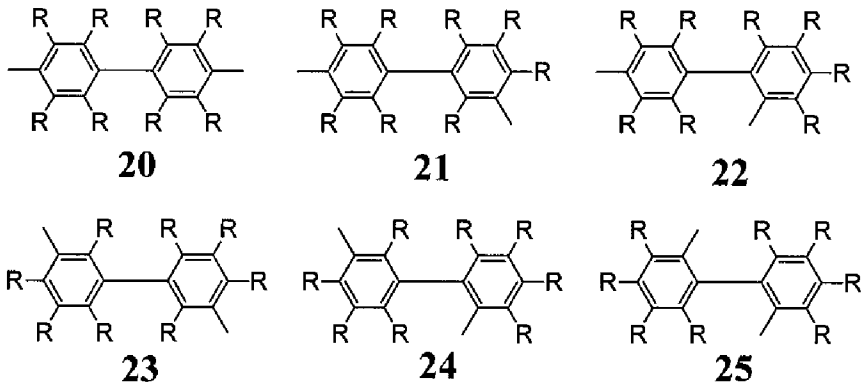
18



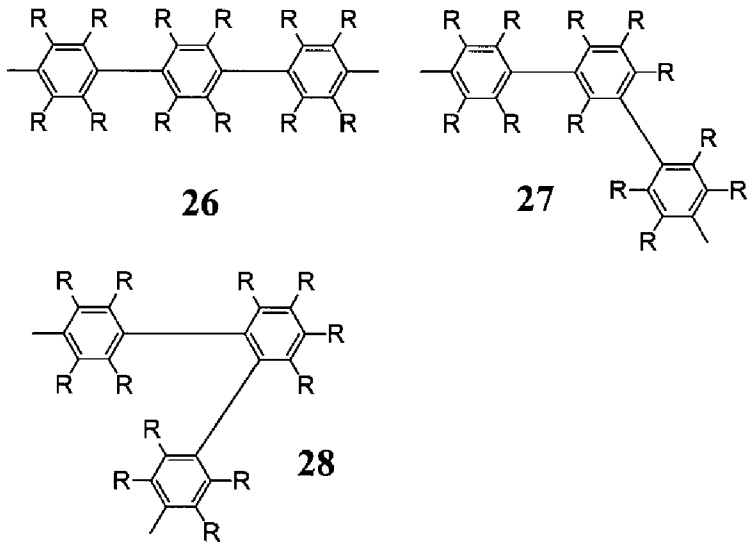
19

[0317]

[化69]

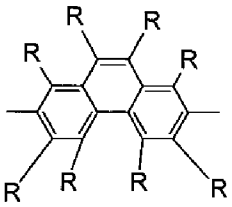


[0318] [化70]

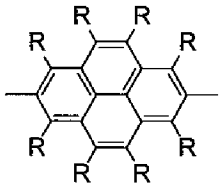


[0319]

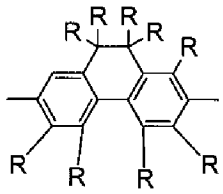
[化71]



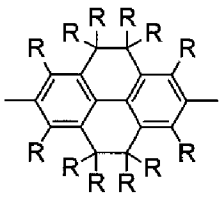
29



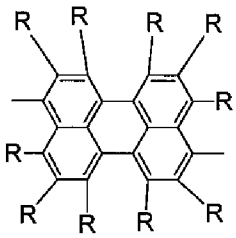
30



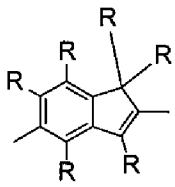
31



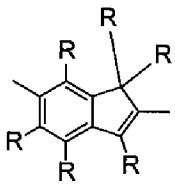
32



33

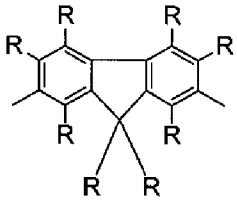


34

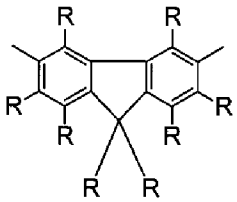


35

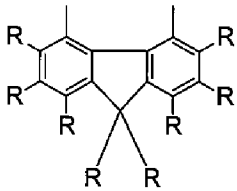
[0320] [化72]



36



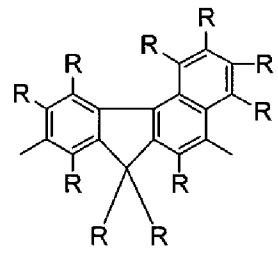
37



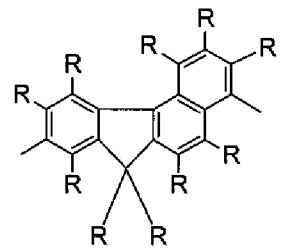
38

[0321]

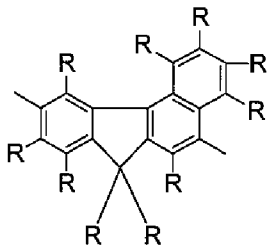
[化73]



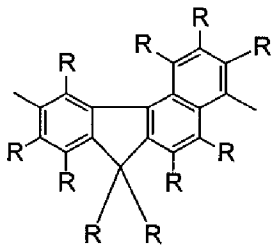
39



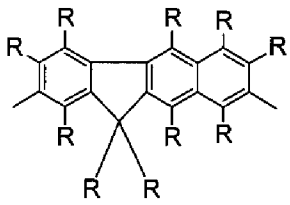
40



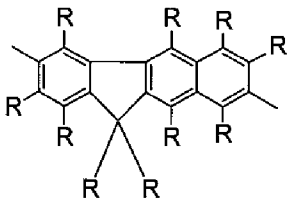
41



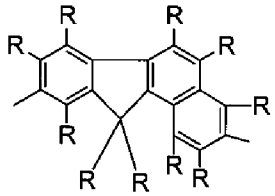
42



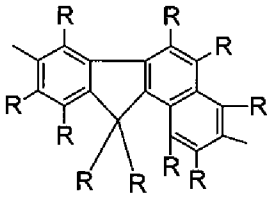
43



44



45

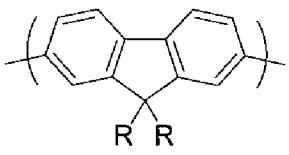


46

[0322] 式中、Ｒは前記定義のとおりである。複数あるＲは、互いに同一であっても異なっていてもよい。

[0323] 式（ＸＩＩ）で表される構成単位は、下記式（ＸＩＩＩ）で表される構成単位であることが好ましい。

[0324] [化74]



（ＸＩＩＩ）

[0325] 式（ＸＩＩＩ）中、Ｒは、前記定義のとおりである。２つあるＲは、互いに同一であっても異なっていてもよい。

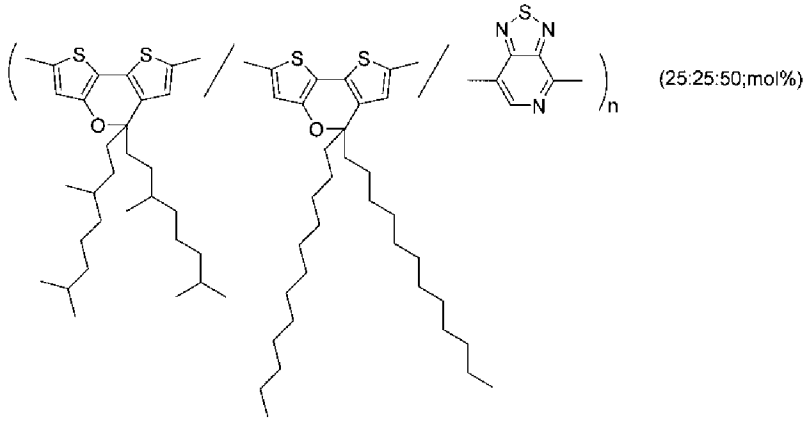
[0326] ｐ型半導体材料である高分子化合物を構成する構成単位は、上記の構成単位から選択される２種以上の構成単位が２つ以上組み合わされて連結された

構成単位であってもよい。

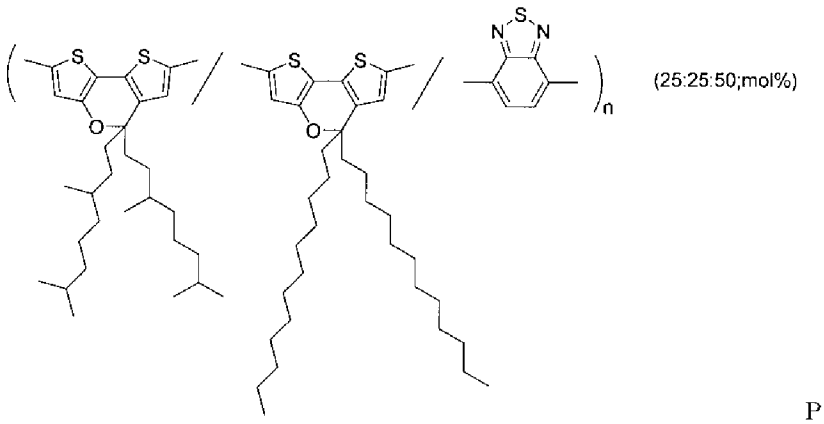
[0327] ｐ型半導体材料としての高分子化合物が、式（ＶＩ）で表される構成単位及び／又は式（Ｘ）で表される構成単位を含む場合、式（ＶＩ）で表される構成単位及び式（Ｘ）で表される構成単位の合計量は、高分子化合物が含むすべての構成単位の量を１００モル％とすると、通常２０モル％～１００モル％であり、ｐ型半導体材料としての電荷輸送性を向上させることができるので、好ましくは４０モル％～１００モル％であり、より好ましくは５０モル％～１００モル％である。

[0328] 本実施形態のｐ型半導体材料である高分子化合物の具体例としては、下記式（Ｐ－１）～（Ｐ－１７）で表される高分子化合物が挙げられる。

[0329] [化75]



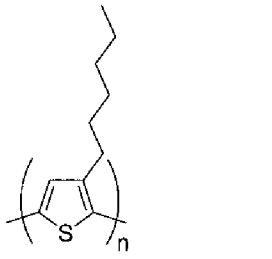
Ｐ－１



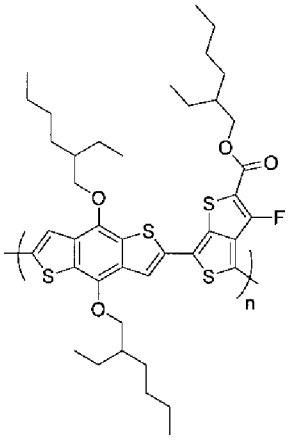
Ｐ－２

[0330]

[化76]



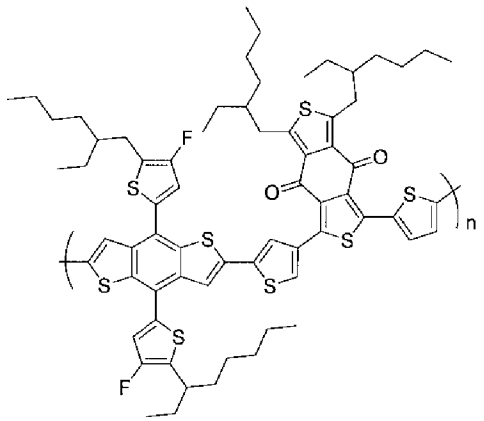
P－3



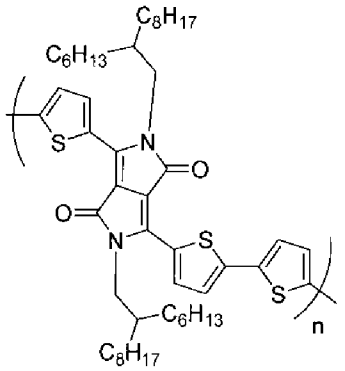
P－4

[0331]

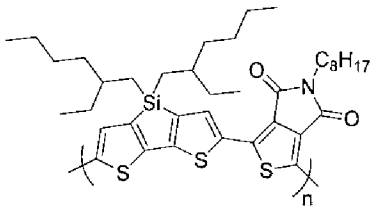
[化77]



P－5

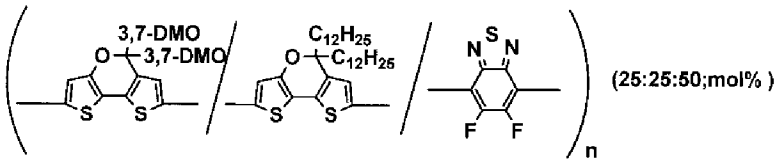


P－6

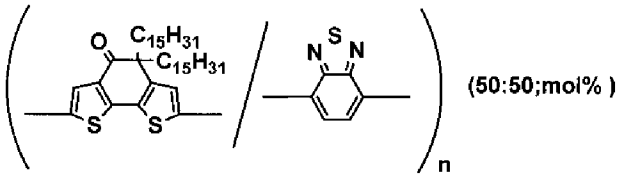


P－7

[0332] [化78]



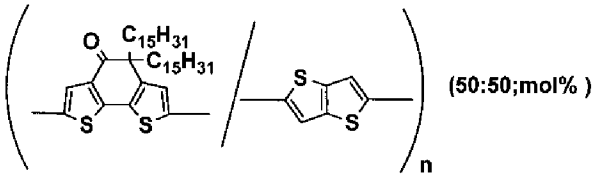
P－8



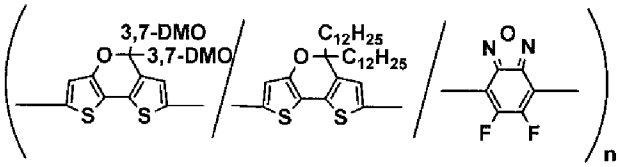
P－9

[0333]

[化79]

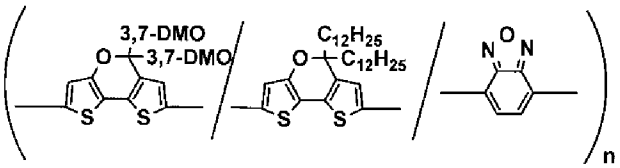


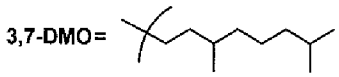
P－１０





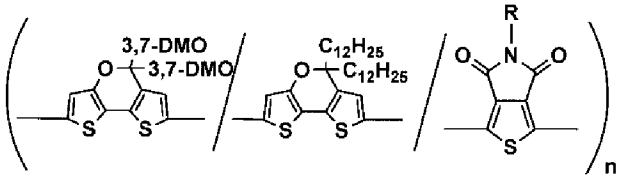
P－１１





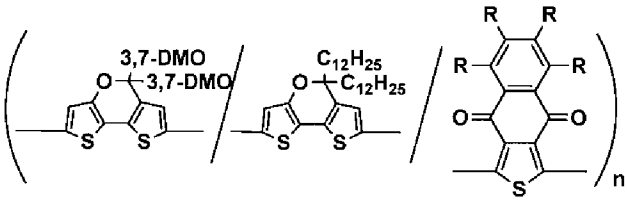
P－１２

[0334] [化80]





P－１３

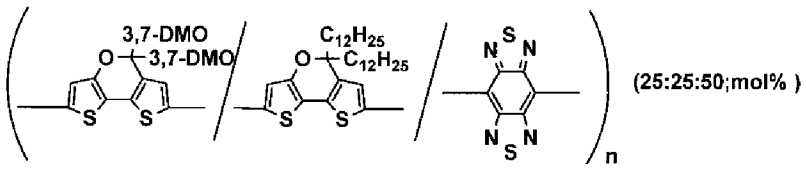




P－１４

[0335]

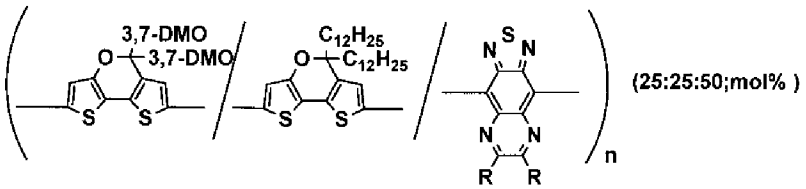
[化81]



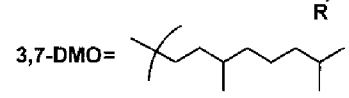
3,7-DMO=



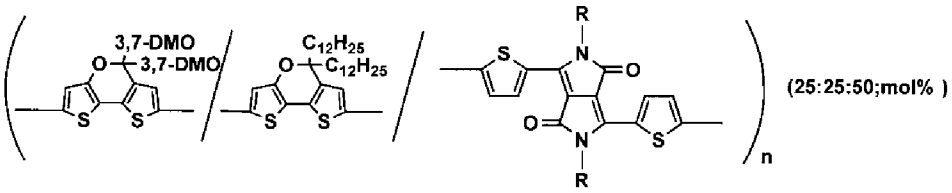
P－１５



3,7-DMO=



P－１６



3,7-DMO=



P－１７

[0336] 式中、Ｒは、前記定義のとおりである。複数あるＲは、互いに同一であっても異なっていてもよい。

[0337] ｐ型半導体材料として、上記例示の高分子化合物を用いれば、特に光検出素子である光電変換素子に要求される暗電流を効果的に低減することができる。

[0338] （中間層）

図１に示されるとおり、本実施形態の光電変換素子は、光電変換効率などの特性を向上させるための構成要素として、例えば、電荷輸送層（電子輸送層、正孔輸送層、電子注入層、正孔注入層）などの中間層（バッファー層）を備えていることが好ましい。

[0339] また、中間層に用いられる材料の例としては、カルシウムなどの金属、酸化モリブデン、酸化亜鉛などの無機酸化物半導体、及びＰＥＤＯＴ（ポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン））とＰＳＳ（ポリ（４－スチレンスルホネート））との混合物（ＰＥＤＯＴ：ＰＳＳ）が挙げられる。

[0340] 図１に示されるように、光電変換素子は、陽極と活性層との間に、正孔輸送層を備えることが好ましい。正孔輸送層は、活性層から電極へと正孔を輸送する機能を有する。

[0341] 陽極に接して設けられる正孔輸送層を、特に正孔注入層という場合がある。陽極に接して設けられる正孔輸送層（正孔注入層）は、陽極への正孔の注入を促進する機能を有する。正孔輸送層（正孔注入層）は、活性層に接していてもよい。

[0342] 正孔輸送層は、正孔輸送性材料を含む。正孔輸送性材料の例としては、ポリチオフェン及びその誘導体、芳香族アミン化合物、芳香族アミン残基を有する構成単位を含む高分子化合物、ＣｕＳＣＮ、ＣｕＩ、ＮｉＯ、酸化タングステン（WO_3）及び酸化モリブデン（MoO_3）が挙げられる。

[0343] 中間層は、従来公知の任意好適な形成方法により形成することができる。中間層は、真空蒸着法や活性層の形成方法と同様の塗布法により形成することができる。

[0344] 本実施形態にかかる光電変換素子は、中間層が電子輸送層であって、基板（支持基板）、陽極、正孔輸送層、活性層、電子輸送層、陰極がこの順に互いに接するように積層された構成を有することが好ましい。

[0345] 図１に示されるように、本実施形態の光電変換素子は、陰極と活性層との間に、中間層として電子輸送層を備えていることが好ましい。電子輸送層は、活性層から陰極へと電子を輸送する機能を有する。電子輸送層は、陰極に接していてもよい。電子輸送層は活性層に接していてもよい。

[0346] 陰極に接して設けられる電子輸送層を、特に電子注入層という場合がある。陰極に接して設けられる電子輸送層（電子注入層）は、活性層で発生した電子の陰極への注入を促進する機能を有する。

[0347] 電子輸送層は、電子輸送性材料を含む。電子輸送性材料の例としては、ポリアルキレンイミン及びその誘導体、フルオレン構造を含む高分子化合物、カルシウムなどの金属、金属酸化物が挙げられる。

[0348] ポリアルキレンイミン及びその誘導体の例としては、エチレンイミン、プ

ロピレンイミン、ブチレンイミン、ジメチルエチレンイミン、ペンチレンイミン、ヘキシレンイミン、ヘプチレンイミン、オクチレンイミンといった炭素原子数２～８のアルキレンイミン、特に炭素原子数２～４のアルキレンイミンの１種又は２種以上を常法により重合して得られるポリマー、ならびにそれらを種々の化合物と反応させて化学的に変性させたポリマーが挙げられる。ポリアルキレンイミン及びその誘導体としては、ポリエチレンイミン（ＰＥＩ）及びエトキシ化ポリエチレンイミン（ＰＥＩＥ）が好ましい。

[0349] フルオレン構造を含む高分子化合物の例としては、ポリ［（９，９－ビス（３’－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）プロピル）－２，７－フルオレン）－オルト－２，７－（９，９’－ジオクチルフルオレン）］（ＰＦＮ）及びＰＦＮ－Ｐ２が挙げられる。

[0350] 金属酸化物の例としては、酸化亜鉛、ガリウムドープ酸化亜鉛、アルミニウムドープ酸化亜鉛、酸化チタン及び酸化ニオブが挙げられる。金属酸化物としては、亜鉛を含む金属酸化物が好ましく、中でも酸化亜鉛が好ましい。

[0351] その他の電子輸送性材料の例としては、ポリ（４－ビニルフェノール）、ペリレンジイミドが挙げられる。

[0352] （封止部材）

本実施形態の光電変換素子は、封止部材をさらに含み、かかる封止部材により封止された封止体とすることが好ましい。

封止部材は任意好適な従来公知の部材を用いることができる。封止部材の例としては、基板（封止基板）であるガラス基板とＵＶ硬化性樹脂などの封止材（接着剤）との組合せが挙げられる。

[0353] 封止部材は、１層以上の層構造である封止層であってもよい。封止層を構成する層の例としては、ガスバリア層、ガスバリア性フィルムが挙げられる。

[0354] 封止層は、水分を遮断する性質（水蒸気バリア性）又は酸素を遮断する性質（酸素バリア性）を有する材料により形成することが好ましい。封止層の材料として好適な材料の例としては、三フッ化ポリエチレン、ポリ三フッ化

塩化エチレン（ＰＣＴＦＥ）、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、脂環式ポリオレフィン、エチレン－ビニルアルコール共重合体などの有機材料、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウム、ダイヤモンドライクカーボンなどの無機材料などが挙げられる。

[0355] 封止部材は、通常、光電変換素子が適用される、例えば下記適用例のデバイスに組み込まれる際において実施される加熱処理に耐え得る材料により構成される。

[0356] （３）光電変換素子の用途

本実施形態の光電変換素子の用途としては、光検出素子、太陽電池が挙げられる。

より具体的には、本実施形態の光電変換素子は、電極間に電圧（逆バイアス電圧）を印加した状態で、透明又は半透明の電極側から光を照射することにより、光電流を流すことができ、光検出素子（光センサー）として動作させることができる。また、光検出素子を複数集積することによりイメージセンサーとして用いることもできる。本実施形態の光電変換素子は、特に光検出素子として好適に用いることができる。

[0357] また、本実施形態の光電変換素子は、光が照射されることにより、電極間に光起電力を発生させることができ、太陽電池として動作させることができる。光電変換素子を複数集積することにより太陽電池モジュールとすることもできる。

[0358] （４）光電変換素子の適用例

本実施形態にかかる光電変換素子は、光検出素子として、ワークステーション、パーソナルコンピュータ、携帯情報端末、入退室管理システム、デジタルカメラ、及び医療機器などの種々の電子装置が備える検出部に好適に適用することができる。

[0359] 本実施形態の光電変換素子は、上記例示の電子装置が備える、例えば、Ｘ線撮像装置及びＣＭＯＳイメージセンサーなどの固体撮像装置用のイメージ検出部（例えば、Ｘ線センサーなどのイメージセンサー）、指紋検出部、顔

検出部、静脈検出部及び虹彩検出部などの生体の一部分の所定の特徴を検出する生体情報認証装置の検出部（例えば、近赤外線センサー）、パルスオキシメータなどの光学バイオセンサーの検出部などに好適に適用することができる。

[0360] 本実施形態の光電変換素子は、固体撮像装置用のイメージ検出部として、さらにはＴｉｍｅ－ｏｆ－ｆｌｉｇｈｔ（ＴＯＦ）型距離測定装置（ＴＯＦ型測距装置）に好適に適用することもできる。

[0361] ＴＯＦ型測距装置では、光源からの放射光が測定対象物において反射された反射光を光電変換素子で受光させることにより距離を測定する。具体的には、光源から放射された照射光が測定対象物で反射して反射光として戻るまでの飛行時間を検出して測定対象物までの距離を求める。ＴＯＦ型には、直接ＴＯＦ方式と間接ＴＯＦ方式とが存在する。直接ＴＯＦ方式では光源から光を照射した時刻と反射光を光電変換素子で受光した時刻との差を直接計測し、間接ＴＯＦ方式では飛行時間に依存した電荷蓄積量の変化を時間変化に換算することで距離を計測する。間接ＴＯＦ方式で用いられる電荷蓄積により飛行時間を得る測距原理には、光源からの放射光と測定対象で反射される反射光との位相から飛行時間を求める連続波（特に正弦波）変調方式とパルス変調方式とがある。

[0362] 以下、本実施形態にかかる光電変換素子が好適に適用され得る検出部のうち、固体撮像装置用のイメージ検出部及びＸ線撮像装置用のイメージ検出部、生体認証装置（例えば指紋認証装置や静脈認証装置など）のための指紋検出部及び静脈検出部、並びにＴＯＦ型測距装置（間接ＴＯＦ方式）のイメージ検出部の構成例について、図面を参照して説明する。

[0363] （固体撮像装置用のイメージ検出部）

図２は、固体撮像装置用のイメージ検出部の構成例を模式的に示す図である。

[0364] イメージ検出部１は、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０と、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０を覆うように設けられている層間絶縁膜３０と、層間絶縁膜

３０上に設けられている、本発明の実施形態にかかる光電変換素子１０と、層間絶縁膜３０を貫通するように設けられており、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０と光電変換素子１０とを電気的に接続する層間配線部３２と、光電変換素子１０を覆うように設けられている封止層４０と、封止層４０上に設けられているカラーフィルター５０とを備えている。

[0365] ＣＭＯＳトランジスタ基板２０は、従来公知の任意好適な構成を設計に応じた態様で備えている。

[0366] ＣＭＯＳトランジスタ基板２０は、基板の厚さ内に形成されたトランジスタ、コンデンサなどを含み、種々の機能を実現するためのＣＭＯＳトランジスタ回路（ＭＯＳトランジスタ回路）などの機能素子を備えている。

[0367] 機能素子としては、例えば、フローティングディフュージョン、リセットトランジスタ、出力トランジスタ、選択トランジスタが挙げられる。

[0368] このような機能素子、配線などにより、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０には、信号読み出し回路などが作り込まれている。

[0369] 層間絶縁膜３０は、例えば酸化シリコン、絶縁性樹脂などの従来公知の任意好適な絶縁性材料により構成することができる。層間配線部３２は、例えば、銅、タングステンなどの従来公知の任意好適な導電性材料（配線材料）により構成することができる。層間配線部３２は、例えば、配線層の形成と同時に形成されるホール内配線であっても、配線層とは別途形成される埋込みプラグであってもよい。

[0370] 封止層４０は、光電変換素子１０を機能的に劣化させてしまうおそれのある酸素、水などの有害物質の浸透を防止又は抑制できることを条件として、従来公知の任意好適な材料により構成することができる。封止層４０は、既に説明した封止部材１７と同様の構成とすることができる。

[0371] カラーフィルター５０としては、従来公知の任意好適な材料により構成され、かつイメージ検出部１の設計に対応した例えば原色カラーフィルターを用いることができる。また、カラーフィルター５０としては、原色カラーフィルターと比較して、厚さを薄くすることができる補色カラーフィルターを

用いることもできる。補色カラーフィルターとしては、例えば（イエロー、シアン、マゼンタ）の３種類、（イエロー、シアン、透明）の３種類、（イエロー、透明、マゼンタ）の３種類、及び（透明、シアン、マゼンタ）の３種類が組み合わされたカラーフィルターを用いることができる。これらは、カラー画像データを生成できることを条件として、光電変換素子１０及びＣＭＯＳトランジスタ基板２０の設計に対応した任意好適な配置とすることができる。

[0372] カラーフィルター５０を介して光電変換素子１０が受光した光は、光電変換素子１０によって、受光量に応じた電気信号に変換され、電極を介して、光電変換素子１０外に受光信号、すなわち撮像対象に対応する電気信号として出力される。

[0373] 次いで、光電変換素子１０から出力された受光信号は、層間配線部３２を介して、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０に入力され、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０に作り込まれた信号読み出し回路により読み出され、図示しないさらなる任意好適な従来公知の機能部によって信号処理されることにより、撮像対象に基づく画像情報が生成される。

[0374] （指紋検出部）

図３は、表示装置に一体的に構成される指紋検出部の構成例を模式的に示す図である。

[0375] 携帯情報端末の表示装置２は、本発明の実施形態にかかる光電変換素子１０を主たる構成要素として含む指紋検出部１００と、当該指紋検出部１００上に設けられ、所定の画像を表示する表示パネル部２００とを備えている。

[0376] この構成例では、表示パネル部２００の表示領域２００ａと一致する領域に指紋検出部１００が設けられている。換言すると、指紋検出部１００の上方に、表示パネル部２００が一体的に積層されている。

[0377] 表示領域２００ａのうちの一部の領域においてのみ指紋検出を行う場合には、当該一部の領域のみに対応させて指紋検出部１００を設ければよい。

[0378] 指紋検出部１００は、本発明の実施形態にかかる光電変換素子１０を本質

的な機能を奏する機能部として含む。指紋検出部１００は、図示されていない保護フィルム（ｐｒｏｔｅｃｔｉｏｎ　ｆｉｌｍ）、支持基板、封止基板、封止部材、バリアフィルム、バンドパスフィルター、赤外線カットフィルムなどの任意好適な従来公知の部材を所望の特性が得られるような設計に対応した態様で備え得る。指紋検出部１００には、既に説明したイメージ検出部の構成を採用することもできる。

[0379] 光電変換素子１０は、表示領域２００ａ内において、任意の態様で含まれ得る。例えば、複数の光電変換素子１０が、マトリクス状に配置されていてもよい。

[0380] 光電変換素子１０は、既に説明したとおり、支持基板１１に設けられており、支持基板１１には、例えばマトリクス状に電極（第一の電極又は第二の電極）が設けられている。

[0381] 光電変換素子１０が受光した光は、光電変換素子１０によって、受光量に応じた電気信号に変換され、電極を介して、光電変換素子１０外に受光信号、すなわち撮像された指紋に対応する電気信号として出力される。

[0382] 表示パネル部２００は、この構成例では、タッチセンサーパネルを含む有機エレクトロルミネッセンス表示パネル（有機ＥＬ表示パネル）として構成されている。表示パネル部２００は、例えば有機ＥＬ表示パネルの代わりに、バックライトなどの光源を含む液晶表示パネルなどの任意好適な従来公知の構成を有する表示パネルにより構成されていてもよい。

[0383] 表示パネル部２００は、既に説明した指紋検出部１００上に設けられている。表示パネル部２００は、有機エレクトロルミネッセンス素子（有機ＥＬ素子）２２０を本質的な機能を奏する機能部として含む。表示パネル部２００は、さらに任意好適な従来公知のガラス基板といった基板（支持基板２１０又は封止基板２４０）、封止部材、バリアフィルム、円偏光板などの偏光板、タッチセンサーパネル２３０などの任意好適な従来公知の部材を所望の特性に対応した態様で備え得る。

[0384] 以上説明した構成例において、有機ＥＬ素子２２０は、表示領域２００ａ

における画素の光源として用いられるとともに、指紋検出部１００における指紋の撮像のための光源としても用いられる。

[0385] ここで、指紋検出部１００の動作について簡単に説明する。

指紋認証の実行時には、表示パネル部２００の有機ＥＬ素子２２０から放射される光を用いて指紋検出部１００が指紋を検出する。具体的には、有機ＥＬ素子２２０から放射された光は、有機ＥＬ素子２２０と指紋検出部１００の光電変換素子１０との間に存在する構成要素を透過して、表示領域２００ａ内である表示パネル部２００の表面に接するように載置された手指の指先の皮膚（指表面）によって反射される。指表面によって反射された光のうちの少なくとも一部は、間に存在する構成要素を透過して光電変換素子１０によって受光され、光電変換素子１０の受光量に応じた電気信号に変換される。そして、変換された電気信号から、指表面の指紋についての画像情報が構成される。

[0386] 表示装置２を備える携帯情報端末は、従来公知の任意好適なステップにより、得られた画像情報と、予め記録されていた指紋認証用の指紋データとを比較して、指紋認証を行う。

[0387] （Ｘ線撮像装置用のイメージ検出部）

図４は、Ｘ線撮像装置用のイメージ検出部の構成例を模式的に示す図である。

[0388] Ｘ線撮像装置用のイメージ検出部１は、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０と、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０を覆うように設けられている層間絶縁膜３０と、層間絶縁膜３０上に設けられている、本発明の実施形態にかかる光電変換素子１０と、層間絶縁膜３０を貫通するように設けられており、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０と光電変換素子１０とを電気的に接続する層間配線部３２と、光電変換素子１０を覆うように設けられている封止層４０と、封止層４０上に設けられているシンチレータ４２とシンチレータ４２を覆うように設けられている反射層４４と、反射層４４を覆うように設けられている保護層４６とを備えている。

[0389] ＣＭＯＳトランジスタ基板２０は、従来公知の任意好適な構成を設計に応じた態様で備えている。

[0390] ＣＭＯＳトランジスタ基板２０は、基板の厚さ内に形成されたトランジスタ、コンデンサなどを含み、種々の機能を実現するためのＣＭＯＳトランジスタ回路（ＭＯＳトランジスタ回路）などの機能素子を備えている。

[0391] 機能素子としては、例えば、フローティングディフュージョン、リセットトランジスタ、出力トランジスタ、選択トランジスタが挙げられる。

[0392] このような機能素子、配線などにより、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０には、信号読み出し回路などが作り込まれている。

[0393] 層間絶縁膜３０は、例えば酸化シリコン、絶縁性樹脂などの従来公知の任意好適な絶縁性材料により構成することができる。層間配線部３２は、例えば、銅、タングステンなどの従来公知の任意好適な導電性材料（配線材料）により構成することができる。層間配線部３２は、例えば、配線層の形成と同時に形成されるホール内配線であっても、配線層とは別途形成される埋込みプラグであってもよい。

[0394] 封止層４０は、光電変換素子１０を機能的に劣化させてしまうおそれのある酸素、水などの有害物質の浸透を防止又は抑制できることを条件として、従来公知の任意好適な材料により構成することができる。封止層４０は、既に説明した封止部材１７と同様の構成とすることができる。

[0395] シンチレータ４２は、Ｘ線撮像装置用のイメージ検出部１の設計に対応した従来公知の任意好適な材料により構成することができる。シンチレータ４２の好適な材料の例としては、ＣｓＩ（ヨウ化セシウム）やＮａＩ（ヨウ化ナトリウム）、ＺｎＳ（硫化亜鉛）、ＧＯＳ（酸硫化ガドリニウム）、ＧＳＯ（ケイ酸ガドリニウム）といった無機材料の無機結晶や、アントラセン、ナフタレン、スチルベンといった有機材料の有機結晶や、トルエン、キシレン、ジオキサンといった有機溶媒にジフェニルオキサゾール（ＰＰＯ）やテルフェニル（ＴＰ）などの有機材料を溶解させた有機液体、キセノンやヘリウムといった気体、プラスチックなどを用いることができる。

[0396] 上記の構成要素は、シンチレータ４２が入射したＸ線を可視領域を中心とした波長を有する光に変換して画像データを生成できることを条件として、光電変換素子１０及びＣＭＯＳトランジスタ基板２０の設計に対応した任意好適な配置とすることができる。

[0397] 反射層４４は、シンチレータ４２で変換された光を反射する。反射層４４は、変換された光の損失を低減し、検出感度を増大させることができる。また、反射層４４は、外部から直接的に入射する光を遮断することもできる。

[0398] 保護層４６は、シンチレータ４２を機能的に劣化させてしまうおそれのある酸素、水などの有害物質の浸透を防止又は抑制できることを条件として、従来公知の任意好適な材料により構成することができる。

[0399] ここで、上記の構成を有するＸ線撮像装置用のイメージ検出部１の動作について簡単に説明する。

[0400] Ｘ線やγ線といった放射線エネルギーがシンチレータ４２に入射すると、シンチレータ４２は放射線エネルギーを吸収し、可視領域を中心とした紫外から赤外領域の波長の光（蛍光）に変換する。そして、シンチレータ４２によって変換された光は、光電変換素子１０によって受光される。

[0401] このように、シンチレータ４２を介して光電変換素子１０が受光した光は、光電変換素子１０によって、受光量に応じた電気信号に変換され、電極を介して、光電変換素子１０外に受光信号、すなわち撮像対象に対応する電気信号として出力される。検出対象である放射線エネルギー（Ｘ線）は、シンチレータ４２側、光電変換素子１０側のいずれから入射させてもよい。

[0402] 次いで、光電変換素子１０から出力された受光信号は、層間配線部３２を介して、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０に入力され、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０に作り込まれた信号読み出し回路により読み出され、図示しないさらなる任意好適な従来公知の機能部によって信号処理されることにより、撮像対象に基づく画像情報が生成される。

[0403] （静脈検出部）

図５は、静脈認証装置用の静脈検出部の構成例を模式的に示す図である。

静脈認証装置用の静脈検出部３００は、測定時において測定対象である手指（例、１以上の手指の指先、手指及び掌）が挿入される挿入部３１０を画成するカバー部３０６と、カバー部３０６に設けられており、測定対象に光を照射する光源部３０４と、光源部３０４から照射された光を測定対象を介して受光する光電変換素子１０と、光電変換素子１０を支持する支持基板１１と、支持基板１１と光電変換素子１０を挟んで対向するように配置されており、所定の距離でカバー部３０６から離間して、カバー部３０６とともに挿入部３０６を画成するガラス基板３０２から構成されている。

[0404] この構成例では、光源部３０４は、光電変換素子１０とは、使用時において測定対象を挟んで離間するように、カバー部３０６と一体的に構成されている透過型撮影方式を示しているが、光源部３０４は必ずしもカバー部３０６側に位置させる必要はない。

[0405] 光源部３０４からの光を、測定対象に効率的に照射できることを条件として、例えば、光電変換素子１０側から測定対象を照射する反射型撮影方式としてもよい。

[0406] 静脈検出部３００は、本発明の実施形態にかかる光電変換素子１０を本質的な機能を奏する機能部として含む。静脈検出部３００は、図示されていない保護フィルム（ｐｒｏｔｅｃｔｉｏｎ　ｆｉｌｍ）、封止部材、バリアフィルム、バンドパスフィルター、近赤外線透過フィルター、可視光カットフィルム、指置きガイドなどの任意好適な従来公知の部材を所望の特性が得られるような設計に対応した態様で備え得る。静脈検出部３００には、既に説明したイメージ検出部１の構成を採用することもできる。

[0407] 光電変換素子１０は、任意の態様で含まれ得る。例えば、複数の光電変換素子１０が、マトリクス状に配置されていてもよい。

[0408] 光電変換素子１０は、既に説明したとおり、支持基板１１に設けられており、支持基板１１には、例えばマトリクス状に電極（第一の電極又は第二の電極）が設けられている。

[0409] 光電変換素子１０が受光した光は、光電変換素子１０によって、受光量に

応じた電気信号に変換され、電極を介して、光電変換素子１０外に受光信号、すなわち撮像された静脈に対応する電気信号として出力される。

[0410] 静脈検出時（使用時）において、測定対象は、光電変換素子１０側のガラス基板３０２に接触していても、接触していなくてもよい。

[0411] ここで、静脈検出部３００の動作について簡単に説明する。

静脈検出時には、光源部３０４から放射される光を用いて静脈検出部３００が測定対象の静脈パターンを検出する。具体的には、光源部３０４から放射された光は、測定対象を透過して光電変換素子１０の受光量に応じた電気信号に変換される。そして、変換された電気信号から、測定対象の静脈パターンの画像情報が構成される。

[0412] 静脈認証装置では、従来公知の任意好適なステップにより、得られた画像情報と、予め記録されていた静脈認証用の静脈データとを比較して、静脈認証が行われる。

[0413] （ＴＯＦ型測距装置用イメージ検出部）

図６は、間接方式のＴＯＦ型測距装置用イメージ検出部の構成例を模式的に示す図である。

[0414] ＴＯＦ型測距装置用イメージ検出部４００は、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０と、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０を覆うように設けられている層間絶縁膜３０と、層間絶縁膜３０上に設けられている、本発明の実施形態にかかる光電変換素子１０と、光電変換素子１０を挟むように離間して配置されている２つの浮遊拡散層４０２と、光電変換素子１０と浮遊拡散層４０２を覆うように設けられている絶縁層４０１と、絶縁層４０１上に設けられており、互いに離間して配置されている２つのフォトゲート４０４とを備えている。

[0415] 離間した２つのフォトゲート４０４の間隙からは絶縁層４０１の一部分が露出しており、残余の領域は遮光部４０６により遮光されている。ＣＭＯＳトランジスタ基板２０と浮遊拡散層４０２とは層間絶縁膜３０を貫通するように設けられている層間配線部３２によって電気的に接続されている。

[0416] 層間絶縁膜３０は、例えば酸化シリコン、絶縁性樹脂などの従来公知の任意好適な絶縁性材料により構成することができる。層間配線部３２は、例えば、銅、タングステンなどの従来公知の任意好適な導電性材料（配線材料）により構成することができる。層間配線部３２は、例えば、配線層の形成と同時に形成されるホール内配線であっても、配線層とは別途形成される埋込みプラグであってもよい。

[0417] 絶縁層４０１は、この構成例では、酸化シリコンにより構成されるフィールド酸化膜などの従来公知の任意好適な構成とすることができる。

[0418] フォトゲート４０４は、例えばポリシリコンなどの従来公知の任意好適な材料により構成することができる。

[0419] ＴＯＦ型測距装置用イメージ検出部４００は、本発明の実施形態にかかる光電変換素子１０を本質的な機能を奏する機能部として含む。ＴＯＦ型測距装置用イメージ検出部４００は、図示されていない保護フィルム（ｐｒｏｔｅｃｔｉｏｎ　ｆｉｌｍ）、支持基板、封止基板、封止部材、バリアフィルム、バンドパスフィルター、赤外線カットフィルムなどの任意好適な従来公知の部材を所望の特性が得られるような設計に対応した態様で備え得る。

[0420] ここで、ＴＯＦ型測距装置用イメージ検出部４００の動作について簡単に説明する。

[0421] 光源から光が照射され、光源からの光が測定対象より反射され、反射光を光電変換素子１０で受光する。光電変換素子１０と浮遊拡散層４０２との間には２つのフォトゲート４０４が設けられており、交互にパルスを加えることによって、光電変換素子１０によって発生した信号電荷を２つの浮遊拡散層４０２のいずれかに転送し、浮遊拡散層４０２に電荷が蓄積される。２つのフォトゲート４０４を開くタイミングに対して、光パルスが等分にまたがるように到来すると、２つの浮遊拡散層４０２に蓄積される電荷量は等量になる。一方のフォトゲート４０４に光パルスが到達するタイミングに対して、他方のフォトゲート４０４に光パルスが遅れて到来すると、２つの浮遊拡散層４０２に蓄積される電荷量に差が生じる。

[0422] 浮遊拡散層４０２に蓄積された電荷量の差は、光パルスの遅延時間に依存する。測定対象までの距離Ｌは、光の往復時間ｔｄと光の速度ｃを用いてＬ＝（１／２）ｃｔｄの関係にあるので、遅延時間が２つの浮遊拡散層４０２の電荷量の差から推定できれば、測定対象までの距離を求めることができる。

[0423] 光電変換素子１０が受光した光の受光量は、２つの浮遊拡散層４０２に蓄積される電荷量の差として電気信号に変換され、光電変換素子１０外に受光信号、すなわち測定対象に対応する電気信号として出力される。

[0424] 次いで、浮遊拡散層４０２から出力された受光信号は、層間配線部３２を介して、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０に入力され、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０に作り込まれた信号読み出し回路により読み出され、図示しないさらなる任意好適な従来公知の機能部によって信号処理されることにより、測定対象に基づく距離情報が生成される。

[0425] ３．光検出素子

前記のとおり、本実施形態の光電変換素子は、照射された光を、受光量に応じた電気信号に変換し、電極を介して外部回路に出力しうる光検出機能を有しうる。よって、本発明の実施形態にかか光電変換素子は、光検出機能を有する光検出素子として特に好適に適用されうる。ここで、本実施形態の光検出素子は、光電変換素子そのものであってもよく、光電変換素子に加えて、電圧制御のためなどの機能素子をさらに含んでいてもよい。

[0426] ４．光電変換素子の製造方法

本実施形態の光電変換素子の製造方法は、特に限定されない。本実施形態の光電変換素子は、構成要素を形成するにあたり選択された材料に好適な形成方法を組み合わせることにより製造することができる。

[0427] 本実施形態の光電変換素子の製造方法には、２２０℃以上の加熱温度で加熱される処理を含む工程が含まれうる。より具体的には、活性層が、２２０℃以上の加熱温度で加熱される処理を含む工程により形成され、及び／又は活性層が形成される工程よりも後に、２２０℃以上の加熱温度で加熱される

処理を含む工程が含まれうる。

[0428] 以下、本発明の実施形態として、基板（支持基板）、陽極、正孔輸送層、活性層、電子輸送層、陰極がこの順に互いに接する構成を有する光電変換素子の製造方法について説明する。

[0429] （基板を用意する工程）

本工程では、例えば陽極が設けられた支持基板を用意する。また、既に説明した電極の材料により形成された導電性の薄膜が設けられた基板を市場より入手し、必要に応じて、導電性の薄膜をパターニングして陽極を形成することにより、陽極が設けられた支持基板を用意することができる。

[0430] 本実施形態にかかる光電変換素子の製造方法において、支持基板上に陽極を形成する場合の陽極の形成方法は特に限定されない。陽極は、既に説明した材料を、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、めっき法、塗布法などの従来公知の任意好適な方法によって、陽極を形成すべき構成（例、支持基板、活性層、正孔輸送層）上に形成することができる。

[0431] （正孔輸送層の形成工程）

光電変換素子の製造方法は、活性層と陽極との間に設けられる正孔輸送層（正孔注入層）を形成する工程を含んでいてもよい。

[0432] 正孔輸送層の形成方法は特に限定されない。正孔輸送層の形成工程をより簡便にする観点からは、従来公知の任意好適な塗布法によって正孔輸送層を形成することが好ましい。正孔輸送層は、例えば、既に説明した正孔輸送層の材料と溶媒とを含む塗布液を用いる塗布法や真空蒸着法により形成することができる。

[0433] （活性層の形成工程）

本実施形態の光電変換素子の製造方法においては、正孔輸送層上に活性層が形成される。主要な構成要素である活性層は、任意好適な従来公知の形成工程により形成することができる。

[0434] 本実施形態において、活性層は、インク組成物（塗布液）を用いる塗布法により製造することが好ましい。

[0435] 以下、本発明の光電変換素子の主たる構成要素である活性層の形成工程が含む工程（ｉ）及び工程（ｉｉ）について説明する。

[0436] 工程（ｉ）

インク組成物を塗布対象に塗布する方法としては、任意好適な塗布法を用いることができる。塗布法としては、スリットコート法、ナイフコート法、スピンコート法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、インクジェット印刷法、ノズルコート法、又はキャピラリーコート法が好ましく、スリットコート法、スピンコート法、キャピラリーコート法、又はバーコート法がより好ましく、スリットコート法、又はスピンコート法がさらに好ましい。

[0437] 本実施形態の光電変換素子の製造方法に用いられるインク組成物は、ｐ型半導体材料と、ｎ型半導体材料とを含み、該ｎ型半導体材料として、既に説明した本実施形態の化合物を含む、組成物と、溶媒とを含む。

[0438] ここで、本実施形態の組成物によれば、ｐ型半導体材料及びｎ型半導体材料を選択するにあたり、ｎ型半導体材料のバンドギャップ（ＬＵＭＯのエネルギーレベルとＨＯＭＯのエネルギーレベルとの差）が、ｐ型半導体材料のバンドギャップよりも大きくなるように選択することが好ましい。このように選択すれば、光電変換素子の暗電流をより効果的に低減することができる。

[0439] ｐ型半導体材料及びｎ型半導体材料のバンドギャップ（Ｅｇ）は、従来公知の任意好適な測定方法により測定することができる。バンドギャップは、具体的には、化合物の吸収端波長を用いて下記式により算出することができる。

Ｅｇ＝ｈｃ／吸収端波長

式中、ｈはプランク定数を表し、ｃは光速を表す。

[0440] ここで、吸収端波長は、既に説明した「吸収スペクトル」に基づいて特定することができる。具体的には、得られた吸収スペクトルにおいて、ベースラインと、吸収ピーク曲線における長波長側の下降曲線にフィッティングす

る直線との交点の波長を、吸収端波長として特定することができる。

[0441] 本実施形態の活性層形成用のインク組成物について説明する。なお、本実施形態の活性層形成用のインク組成物はバルクヘテロ接合（ＢＨＪ）構造の活性層の形成用のインク組成物である。

[0442] よって、本実施形態の光電変換素子に含まれる活性層は、インク組成物を固化した（固化）膜であって、バルクヘテロ接合構造を有する（固化）膜である。換言すると、本実施形態の光電変換素子は、バルクヘテロ接合構造を有する膜を活性層として含んでいる。

[0443] 本実施形態の活性層形成用のインク組成物は、既に説明したｐ型半導体材料とｎ型半導体材料として、既に説明した本実施形態の化合物を含む組成物を含む。本実施形態の活性層形成用のインク組成物は、当該組成物と、１種又は２種以上の溶媒とを含むことが好ましい。

[0444] 本実施形態の活性層形成用のインク組成物によれば、ｐ型半導体材料と、「本実施形態の化合物」とを含むことにより、特に光検出素子である光電変換素子に要求される暗電流を効果的に低減することができる。

[0445] 本実施形態にかかる活性層形成用のインク組成物は、活性層が形成できることを条件として、特に限定されない。溶媒としては、例えば、後述する第１溶媒と第２溶媒と組み合わせた混合溶媒を用いることができる。具体的には、活性層形成用のインク組成物が２種以上の溶媒を含む場合、主たる成分である主溶媒（第１溶媒）と、溶解性の向上などのために添加されるその他の添加溶媒（第２溶媒）とを含むことが好ましい。しかしながら、第１溶媒のみを用いてもよい。

[0446] 以下、本実施形態の活性層形成用のインク組成物に好適に用いることができる第１溶媒及び第２溶媒とこれらの組合せについて説明する。

[0447] （１）第１溶媒

第１溶媒としては、ｐ型半導体材料が溶解可能である溶媒が好ましい。本実施形態の第１溶媒は、芳香族炭化水素である。

[0448] 第１溶媒である芳香族炭化水素としては、例えば、トルエン、キシレン（

例、ｏ－キシレン、ｍ－キシレン、ｐ－キシレン）、ｏ－ジクロロベンゼン、トリメチルベンゼン（例、メシチレン、１，２，４－トリメチルベンゼン（プソイドクメン））、ブチルベンゼン（例、ｎ－ブチルベンゼン、ｓｅｃ－ブチルベンゼン、ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン）、メチルナフタレン（例、１－メチルナフタレン）、テトラリン及びインダンが挙げられる。

[0449] 第１溶媒は、１種の芳香族炭化水素から構成されていても、２種以上の芳香族炭化水素から構成されていてもよい。第１溶媒は、好ましくは１種の芳香族炭化水素から構成される。

[0450] 第１溶媒は、好ましくはトルエン、ｏ－キシレン（ｏＸＡＰ）、ｍ－キシレン、ｐ－キシレン、メシチレン、ｏ－ジクロロベンゼン（ＯＤＣＢ）、１，２，４－トリメチルベンゼン、ｎ－ブチルベンゼン、ｓｅｃ－ブチルベンゼン、ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン、メチルナフタレン、テトラリン及びインダンからなる群から選択される１種以上であり、より好ましくはトルエン、ｏ－キシレン、ｍ－キシレン、ｐ－キシレン、ｏ－ジクロロベンゼン、メシチレン、１，２，４－トリメチルベンゼン、ｎ－ブチルベンゼン、ｓｅｃ－ブチルベンゼン、ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン、メチルナフタレン、テトラリン、又はインダンである。

[0451] （２）第２溶媒

第２溶媒は、製造工程の実施をより容易にし、光電変換素子の特性をより向上させる観点から選択される溶媒である。第２溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン、プロピオフェノンなどのケトン溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸フェニル、エチルセルソルブアセテート、安息香酸メチル（ＭＢＺ）、安息香酸ブチル及び安息香酸ベンジルなどのエステル溶媒が挙げられる。

[0452] 第２溶媒は、例えば、暗電流をより低減する観点から、アセトフェノン、プロピオフェノン、安息香酸メチル又は安息香酸ブチルを用いることが好ましい。

[0453] （３）第１溶媒及び第２溶媒の組合せ

第１溶媒及び第２溶媒の好適な組合せの例としては、ｏ－キシレンと安息香酸メチル、テトラリンと安息香酸エチル、テトラリンと安息香酸プロピル及びテトラリンと安息香酸ブチルとの組合せが挙げられる。

[0454] （４）第１溶媒及び第２溶媒の重量比

主溶媒である第１溶媒の添加溶媒である第２溶媒に対する重量比（第１溶媒：第２溶媒）は、ｐ型半導体材料及びｎ型半導体材料の溶解性をより向上させる観点から、８５：１５～９９：１の範囲とすることが好ましい。

[0455] （５）任意の他の溶媒

溶媒は、第１溶媒及び第２溶媒以外の任意の他の溶媒を含んでいてもよい。インク組成物に含まれる全溶媒の合計重量を１００重量％としたときに、任意の他の溶媒の含有率は、好ましくは５重量％以下であり、より好ましくは３重量％以下であり、さらに好ましくは１重量％以下である。任意の他の溶媒としては、第２溶媒より沸点が高い溶媒が好ましい。

[0456] （６）任意の成分

インク組成物には、第１溶媒、第２溶媒、ｐ型半導体材料及びｎ型半導体材料の他に、本発明の目的及び効果を損なわない限度において、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、吸収した光により電荷を発生させる機能を増感するための増感剤、紫外線からの安定性を増すための光安定剤といった任意の成分が含まれていてもよい。

[0457] （７）ｐ型半導体材料及びｎ型半導体材料の濃度

インク組成物におけるｐ型半導体材料及びｎ型半導体材料の濃度は、溶媒に対する溶解度なども考慮して、本発明の目的を損なわない範囲で任意好適な濃度とすることができる。

[0458] インク組成物における「ｐ型半導体材料」の「ｎ型半導体材料」に対する重量比（重合体／非フラーレン化合物）は、通常１／０．１から１／１０の範囲であり、好ましくは１／０．５から１／２の範囲であり、より好ましくは１／１．５である。

[0459] インク組成物における「ｐ型半導体材料」及び「ｎ型半導体材料」の合計

の濃度は、通常０．０１重量％以上であり、０．０２重量％以上がより好ましく、０．２５重量％以上がさらに好ましい。また、インク組成物における「ｐ型半導体材料」及び「ｎ型半導体材料」の合計の濃度は、通常２０重量％以下であり、１０重量％以下であることが好ましく、７．５０重量％以下であることがより好ましい。

[0460] インク組成物における「ｐ型半導体材料」の濃度は、通常０．０１重量％以上であり、０．０２重量％以上がより好ましく、０．１０重量％以上がさらに好ましい。また、インク組成物における「ｐ型半導体材料」の濃度は、通常１０重量％以下であり、５．００重量％以下がより好ましく、３．００重量％以下がさらに好ましい。

[0461] インク組成物における「ｎ型半導体材料」の濃度は、通常０．０１重量％以上であり、０．０２重量％以上がより好ましく、０．１５重量％以上がさらに好ましい。また、インク組成物における「ｎ型半導体材料」の濃度は、通常１０重量％以下であり、５重量％以下がより好ましく、４．５０重量％以下がさらに好ましい。

[0462] （８）インク組成物の調製

インク組成物は、公知の方法により調製することができる。例えば、第１溶媒、又は第１溶媒及び第２溶媒を混合して混合溶媒を調製し、得られた混合溶媒にｐ型半導体材料及びｎ型半導体材料を添加する方法、第１溶媒にｐ型半導体材料を添加し、第２溶媒にｎ型半導体材料を添加してから、各材料が添加された第１溶媒及び第２溶媒を混合する方法などにより、調製することができる。

[0463] 第１溶媒及び第２溶媒とｐ型半導体材料及びｎ型半導体材料とを、溶媒の沸点以下の温度まで加温して混合してもよい。

[0464] 第１溶媒及び第２溶媒とｐ型半導体材料及びｎ型半導体材料とを混合した後、得られた混合物をフィルターを用いてろ過し、得られたろ液をとして用いてもよい。フィルターとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）などのフッ素樹脂で形成されたフィルターを用いることができる

。

[0465] 活性層形成用のインク組成物は、光電変換素子及びその製造方法に応じて選択された塗布対象に塗布される。活性層形成用のインク組成物は、光電変換素子の製造工程において、光電変換素子が有する機能層であって、活性層が存在し得る機能層に塗布されうる。よって、活性層形成用のインク組成物の塗布対象は、製造される光電変換素子の層構成及び層形成の順序によって異なる。例えば、光電変換素子が、基板、陽極、正孔輸送層、活性層、電子輸送層、陰極が積層された層構成を有しており、より左側に記載された層が先に形成される場合、活性層形成用のインク組成物の塗布対象は、正孔輸送層となる。また、例えば、光電変換素子が、基板、陰極、電子輸送層、活性層、正孔輸送層、陽極が積層された層構成を有しており、より左側に記載された層が先に形成される場合、活性層形成用のインク組成物の塗布対象は、電子輸送層となる。

[0466] 工程（ｉｉ）

インク組成物の塗膜から、溶媒を除去する方法、すなわち塗膜から溶媒を除去して固化する方法としては、任意好適な方法を用いることができる。溶媒を除去する方法の例としては、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下でホットプレートを用いて直接的に加熱する方法、熱風乾燥法、赤外線加熱乾燥法、フラッシュランプアニール乾燥法、減圧乾燥法などの乾燥法が挙げられる。

[0467] 工程（ｉｉ）の実施条件、すなわち加熱温度、加熱処理時間などの条件については、用いられるインク組成物の組成、溶媒の沸点などを考慮して、任意好適な条件とすることができる。

[0468] 本実施形態においては、工程（ｉｉ）は、具体的には、例えば、窒素ガス雰囲気下でホットプレートを用いて実施することができる。

[0469] 工程（ｉｉ）は、複数回の加熱処理工程、例えば、プリベーク工程及びポストベーク工程を含んでいてもよい。この場合、プリベーク工程及び／又はポストベーク工程における加熱温度は、従来公知の任意好適な温度である１

００℃程度とすることができる。

[0470] プリベーク工程及びポストベーク工程における合計の加熱処理時間は、例えば１時間とすることができる。

[0471] プリベーク工程における加熱温度とポストベーク工程における加熱温度とは同一であっても異なっていてもよい。

[0472] 加熱処理時間は例えば１０分間以上とすることができる。加熱処理時間の上限値は特に限定されないが、タクトタイム等を考慮し、例えば４時間とすることができる。

[0473] 活性層の厚さは、塗布液中の固形分濃度、上記工程（ｉ）及び／又は工程（ｉｉ）の条件を適宜調整することにより、任意好適な所望の厚さとすることができる。

[0474] 活性層を形成する工程は、前記工程（ｉ）及び工程（ｉｉ）以外に、本発明の目的及び効果を損なわないことを条件としてその他の工程を含んでいてもよい。

[0475] 本実施形態の光電変換素子の製造方法は、複数の活性層を含む光電変換素子を製造する方法であってもよく、工程（ｉ）及び工程（ｉｉ）が複数回繰り返される方法であってもよい。

[0476] （電子輸送層の形成工程）

本実施形態の光電変換素子の製造方法は、活性層上に設けられた電子輸送層（電子注入層）を形成する工程を含んでいる。

[0477] 電子輸送層の形成方法は特に限定されない。電子輸送層の形成工程をより簡便にする観点からは、従来公知の任意好適な真空蒸着法によって電子輸送層を形成することが好ましい。

[0478] （陰極の形成工程）

陰極の形成方法は特に限定されない。陰極は、例えば、上記例示の電極の材料を、塗布法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、めっき法など従来公知の任意好適な方法によって、電子輸送層上に形成することができる。以上の工程により、本実施形態の光電変換素子が製造され

る。

[0479] （封止体の形成工程）

封止体の形成にあたり、本実施形態では、従来公知の任意好適な封止材（接着剤）及び基板（封止基板）を用いる。具体的には、製造された光電変換素子の周辺を囲むように、支持基板上に、例えばＵＶ硬化性樹脂などの封止材を塗布した後、封止材により隙間なく貼り合わせた後、ＵＶ光の照射などの選択された封止材に好適な方法を用いて支持基板と封止基板との間隙に光電変換素子を封止することにより、光電変換素子の封止体を得ることができる。

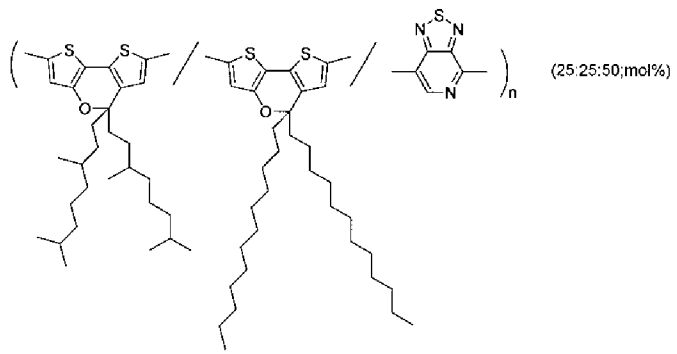
実施例

[0480] 以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示す。本発明は以下に説明する実施例に限定されない。

[0481] 本実施例においては、下記表１に示される高分子化合物をｐ型半導体材料（電子供与性化合物）として使用し、下記表２及び表３に示される化合物をｎ型半導体材料（電子受容性化合物）として使用した。

[0482] [表1]

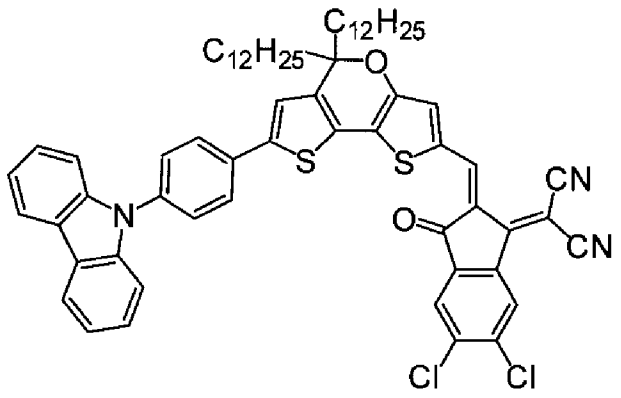
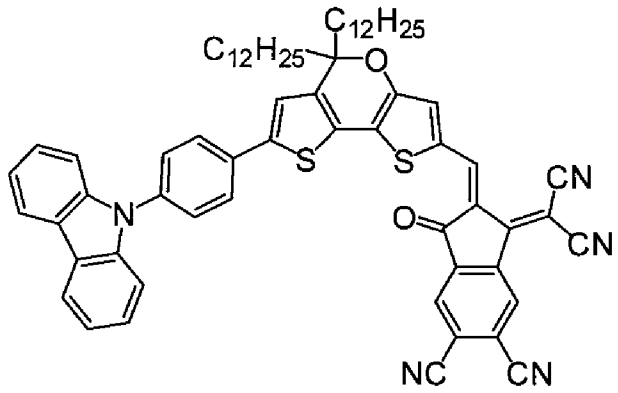
（表１）

高分子化合物	化学構造
P-1	

[0483]

[表2]

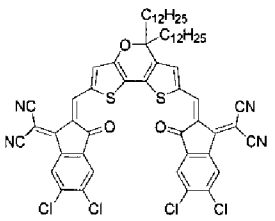
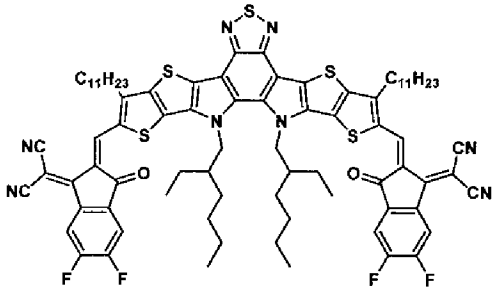
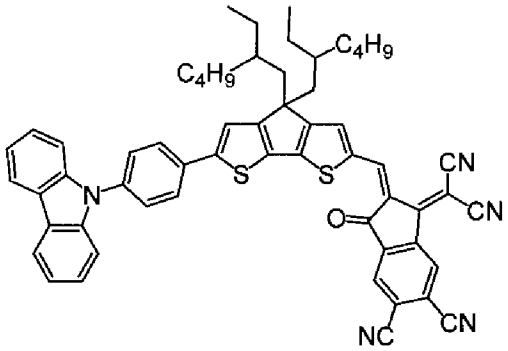
（表２）

化合物	化学構造
N-1	
N-2	

[0484]

[表3]

（表３）

化合物	化学構造
N-3	
N-4	
N-5	

[0485] ｐ型半導体材料である高分子化合物Ｐ－１は、国際公開第２０１１／０５２７０９号に記載の方法を参考にして合成して使用した。

[0486] ｎ型半導体材料である化合物Ｎ－１、化合物Ｎ－２、化合物Ｎ－３及び化合物Ｎ－５は、後述の合成例のとおり合成して使用した。

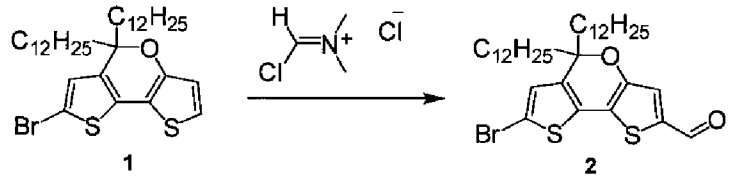
ｎ型半導体材料である化合物Ｎ－４は、商品名Ｙ６（１－ｍａｔｅｒｉａｌ社製）を市場より入手して使用した。

[0487] ＜合成例１＞（化合物２の合成）

下記のとおり、化合物１を用いて化合物２を合成した。

[0488]

[化82]



1 2

[0489] 具体的には、内部の雰囲気を窒素ガスで置換した３００ｍＬ三口フラスコに、国際公開第２０１１／０５２７０９号の段落［０３３５］に記載の方法により合成した化合物１（２．００ｇ、３．２８ｍｍｏｌ）、脱水クロロホルム（１０９ｍＬ、０．０２Ｍ）、及びＶｉｌｓｍｅｉｅｒ試薬（（Ｃｈｌｏｒｏｍｅｔｈｙｌｅｎｅ）ｄｉｍｅｔｈｙｌｉｍｉｎｉｕｍ Ｃｈｌｏｒｉｄｅ）（０．６３０ｇ、４．９２ｍｍｏｌ）を仕込み、オイルバスを用いて三口フラスコの内温を６０℃とし、３時間保持した。

[0490] 三口フラスコをオイルバスから上げて常温まで放冷し、三口フラスコ内の反応液に水を注いでクエンチした後に、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて常温で撹拌した。

[0491] 得られた反応液から有機層を抽出した後に、有機層を水で２回洗浄した後、硫酸マグネシウムで脱水し、硫酸マグネシウムをろ過によって除去した。ろ過によって得られたろ液をロータリーエバポレーターで全量濃縮することにより粗生成物を得た。

[0492] 得られた粗生成物をシリカゲルカラム（展開溶媒はヘキサン／酢酸エチル＝１００／０から９８／２（質量%）とした。）にて精製することにより、化合物２を橙黒色の粘性液体として２．００ｇ得た（収率９６%）。

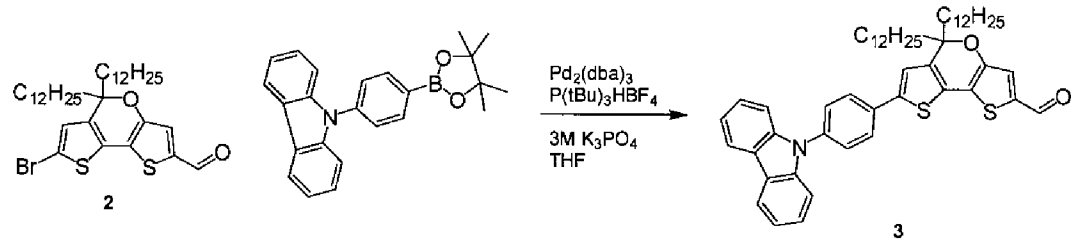
[0493] 得られた化合物２について、ＮＭＲスペクトルを解析した。結果は下記のとおりである。

１Ｈ－ＮＭＲ （４００ ＭＨｚ， ＣＨＬＯＲＯＦＯＲＭ－Ｄ） δ９．７６－９．７２ （１Ｈ），７．２４ （１Ｈ），６．７０ （１Ｈ），１．８８－１．７４ （４Ｈ），１．２２－１．４１ （４０Ｈ），０．８８－０．８３ （６Ｈ），

[0494] ＜合成例２＞（化合物３の合成）

下記のとおり、化合物２を用いて化合物３を合成した。

[0495] [化83]



[0496] ２００ｍＬ三口フラスコに化合物２（２．００ｇ、４．８４ｍｍｏｌ）、９－［４－（４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン－２－イル）フェニル］－９Ｈ－カルバゾール（２．１４ｇ、５．８１ｍｍｏｌ）（東京化成工業株式会社製）、及びＴＨＦ（４８ｍＬ、０．１Ｍ）を仕込み、内部の雰囲気を窒素ガスで置換した後に、$Pd_2(dba)_3$（０．１３ｇ、０．１５ｍｍｏｌ）、$P(tBu)_3HBF_4$（０．０８８ｇ、０．２９ｍｍｏｌ）、３Ｍ K_3PO_4ａｑ（４８ｍＬ）の順に仕込み、６０℃に昇温した。

[0497] 昇温して２時間撹拌した後に、反応液を常温まで冷却した。反応液から有機層を抽出し、ヘキサンで希釈し、水で２回洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過することにより硝酸マグネシウムを除去したろ液をロータリーエバポレーターで全量濃縮して粗生成物を得た。

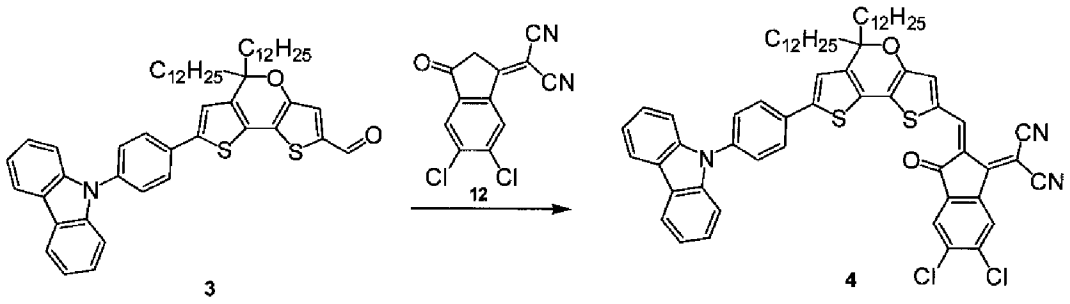
[0498] 得られた粗生成物をシリカゲルカラム（展開溶媒はヘキサン／酢酸エチル＝１００／０から９８／２質量％とした。）にて精製することにより、化合物３を橙色の粘性液体として２．６３ｇ得た（収率６７．９％）。

[0499] ＜実施例１＞（化合物４の合成）

下記のとおり、化合物３及び化合物１２を用いて化合物４（化合物Ｎ－１）を合成した。

[0500]

[化84]



[0501] ５０ｍＬ三口フラスコに化合物３（０．３１０ｇ、０．３８７ｍｍｏｌ）、脱水クロロホルム（１９ｇ、０．０３Ｍ）、Ａｄｖ．　Ｍａｔｅｒ．　２０１７，　２９，　１７０３０８０．に記載の方法により合成した化合物１２（０．１５３ｇ、０．５８１ｍｍｏｌ）、及びｐｙｒｉｄｉｎｅ（０．３０６ｇ、３．８７ｍｍｏｌ）を仕込み、６０℃に昇温したオイルバスに三口フラスコをつけて保持した。

[0502] 昇温して２時間撹拌した後に、三口フラスコをオイルバスから上げて常温まで放冷した。反応液を水で１回洗浄した後に、硫酸マグネシウムで脱水し、硫酸マグネシウムを桐山漏斗でろ過することで除去した。得られたろ液をロータリーエバポレーターで全量濃縮して粗生成物を得た。

[0503] 得られた粗生成物をシリカゲルカラム（展開溶媒：クロロホルム）にて精製した後、リサイクル分取ＧＰＣ（展開溶媒：クロロホルム）を用いて精製することで化合物４を黒色固体として０．１８６ｇ得た（収率４６％）。

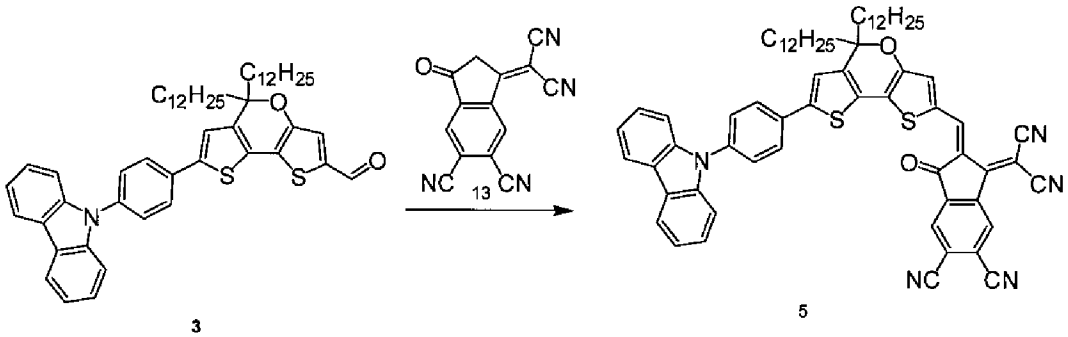
[0504] 得られた化合物４について、ＮＭＲスペクトルを解析した。結果は下記のとおりである。

１Ｈ－ＮＭＲ　（４００　ＭＨｚ，　ＣＨＬＯＲＯＦＯＲＭ－Ｄ）　δ　８．７２　（１Ｈ），　８．７１　（１Ｈ），　８．１３　（２Ｈ），　７．８４－７．８７　（３Ｈ），　７．６４－７．６７　（２Ｈ），　７．３８－７．４６　（５Ｈ），　７．２８－７．３２　（２Ｈ），　７．１０　（ｓ，　１Ｈ），　１．８９－２．００　（４Ｈ），　１．２２－１．５０　（４０Ｈ），　０．８４　（６Ｈ）

[0505] ＜実施例２＞（化合物５の合成）

下記のとおり、化合物３及び化合物１３を用いて化合物５（化合物Ｎ－２）を合成した。

[0506] [化85]



3 5

[0507] １００ｍＬ三口フラスコに化合物３（０．７５０ｇ、０．９３７ｍｍｏｌ）、国際公開第２０２０／１０９８２３号に記載の方法に従って合成した化合物１３（０．２９８ｇ、１．２２ｍｍｏｌ）、ｐＴｓＯＨ（０．５３５ｇ、２．８ｍｍｏｌ）、ＥｔＯＨ（１６ｍＬ）、トルエン（３１ｍＬ）、$MgSO_4$（０．３８ｇ）を仕込み、６０℃に昇温したオイルバスに三口フラスコをつけて保持した。

[0508] 昇温して２時間撹拌した後に、三口フラスコを常温まで放冷した。得られた反応液をエバポレーターで濃縮した後に、反応液にトルエンを加え、水で３回洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過して硫酸マグネシウムを除去した後に、得られたろ液をロータリーエバポレーターで全量濃縮して粗生成物を得た。

[0509] 得られた粗生成物をシリカゲルカラム（展開溶媒：クロロホルム）にて精製した後、リサイクル分取ＧＰＣ（展開溶媒：クロロホルム）を用いて精製することで化合物５を黒色固体として０．４９５ｇ得た（収率５１％）。

[0510] 得られた化合物５について、ＮＭＲスペクトルを解析した。結果は下記のとおりである。

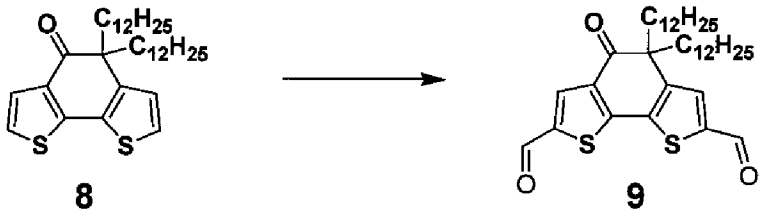
１Ｈ ＮＭＲ （３００ ＭＨｚ， ＣＤＣｌ３） δ ８．９４（ｓ，１Ｈ），８．７３（ｓ，１Ｈ），８．１０（２Ｈ），８．０６（１Ｈ），７．８８（２Ｈ），７．６８ （２Ｈ），７．４２（５Ｈ），

７．３１（３Ｈ），　７．１４（１Ｈ），　１．９７　（ｍ，　４Ｈ），
１．４９－１．１８　（ｍ，　４０Ｈ），　０．８４
（６Ｈ，　－ＣＨ３）．

[0511] ＜合成例４＞（化合物９の合成）

下記のとおり、化合物８を用いて化合物９を合成した。

[0512] [化86]



[0513] 内部の雰囲気を窒素ガスで置換した１００ｍＬ四口フラスコに、国際公開第２０１１／０５２７０９号の段落［０２７１］に記載の方法により合成した化合物８（１．１ｇ、２．２ｍｍｏｌ）、ＴＭＥＤＡ（０．２５ｇ、２．２ｍｍｏｌ）、及び脱水ＴＨＦを１６ｍＬ仕込み、ドライアイス及びアセトンを充填したバスを用いて、内温を－７０℃まで冷却した。続いて四口フラスコ内にｎＢｕＬｉ（３．５ｍＬ、５ｍｍｏｌ）をさらに仕込み、２時間保持した。

[0514] ＤＭＦ（０．４７ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を脱水ＴＨＦ１．８ｍＬに溶解させて四口フラスコ内に仕込み、１時間保持した後に、常温まで昇温した。

[0515] 次いで、飽和塩化アンモニウム水溶液を四口フラスコにさらに仕込み、酢酸エチルで分液して有機層を得た。得られた有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥させ、硫酸マグネシウムをろ過して取り除いた後に、得られたろ液をロータリーエバポレーターで濃縮して粗生成物を得た。

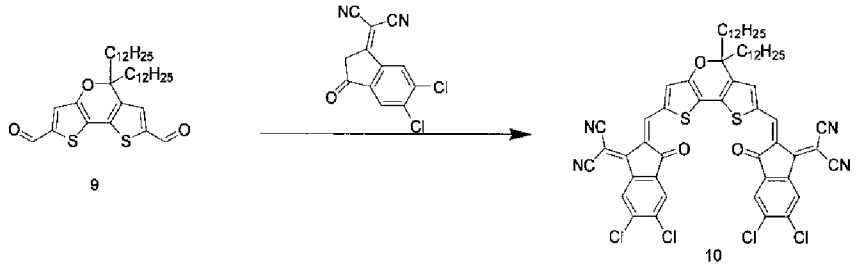
[0516] 得られた粗生成物をシリカゲルカラム（展開溶媒はヘキサン／酢酸エチル＝１００／２質量％とした。）にて精製することにより、化合物９を黄色の粘性液体として０．８５ｇ得た（収率７８％）。

[0517] ＜合成例５＞（化合物１０の合成）

下記のとおり、化合物９を用いて化合物１０（化合物Ｎ－３）を合成した

。

[0518] [化87]



9 10

[0519] 内部の雰囲気を窒素ガスで置換した１００ｍＬ四口フラスコに、化合物９（０．８５ｇ、１．４４ｍｍｏｌ）、脱水クロロホルム（１７ｇ、２０ＷＲ）、化合物１２（１．１４ｇ、４．３３ｍｍｏｌ）、及びｐｙｒｉｄｉｎｅ（０．０５ｇ、０．７２ｍｍｏｌ）を仕込み、６５℃に昇温したオイルバスに四口フラスコをつけて保持した。

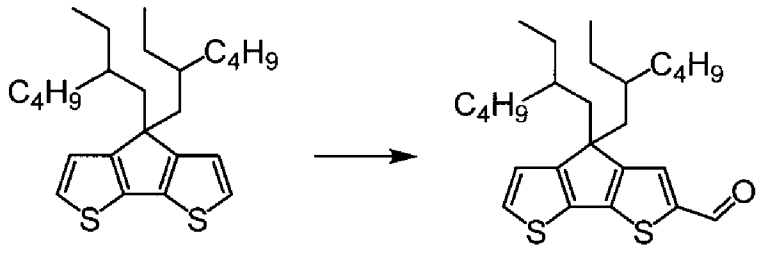
[0520] 昇温して４時間撹拌した後に、常温まで放冷した。得られた反応液に水を注ぎ、分液ロートを用いて分液して下層の有機層を採取した後に、再度水を加えて分液して有機層を分取した。硫酸マグネシウムで有機層の脱水を行い、ろ過によって硫酸マグネシウムを取り除いた。得られたろ液をロータリーエバポレーターで全量濃縮して粗生成物を得た。

[0521] 得られた粗生成物をシリカゲルカラム（展開溶媒：クロロホルム）にて精製することにより、化合物１０を褐色固体として０．３７ｇ得た（収率２４％）。

[0522] ＜実施例３＞（化合物Ｎ－５の合成）

下記のとおり、まず化合物２１を合成した。

[0523] [化88]



21

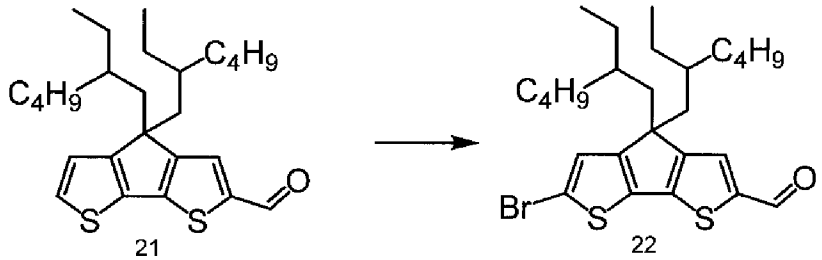
[0524] 具体的には、内部の雰囲気を窒素ガスで置換した５００ｍＬ三口フラスコに、４，４－ビス（２－エチルヘキシル）－４Ｈ－シクロペンタ［２，１－ｂ：３，４－ｂ’］ジチオフェン（８．４６ｇ）（東京化成工業株式会社製）、脱水ＤＭＦ（４．３０ｇ）、及び脱水クロロホルム（２１２ｍＬ）を仕込み、氷浴で０℃まで冷却した。

[0525] 次に、オキシ塩化リン（３．８７ｇ）を加えて常温まで昇温した後、１４時間撹拌した。２０％酢酸ナトリウム水でクエンチした後、有機層を抽出し、有機層を水で２回洗浄した後、硫酸マグネシウムで脱水し、硫酸マグネシウムをろ過によって除去した。ろ過によって得られたろ液をロータリーエバポレーターで全量濃縮することにより粗生成物を得た。

[0526] 得られた粗生成物をシリカゲルカラム（展開溶媒はクロロホルム／ヘキサン＝７０／３０（質量％）とした。）にて精製することにより、化合物２１を６．３２ｇ得た（収率７０％）。

[0527] 次いで、下記のとおり、化合物２１を用いて化合物２２を合成した。

[0528] [化89]



[0529] 具体的には、N_2ガスで内部の雰囲気を置換した１Ｌ４つ口フラスコに化合物２１（６．３１ｇ、１４．７ｍｍｏｌ）、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）（３１６ｍＬ）を仕込み、アイスバスで内温０℃に冷却した。Ｎ－ブロモスクシンイミド（ＮＢＳ）（２．６６ｇ、１４．９ｍｍｏｌ）を加えた後、１４時間撹拌し、反応液に水を注いだ。ヘキサンを加えて有機層を抽出した。

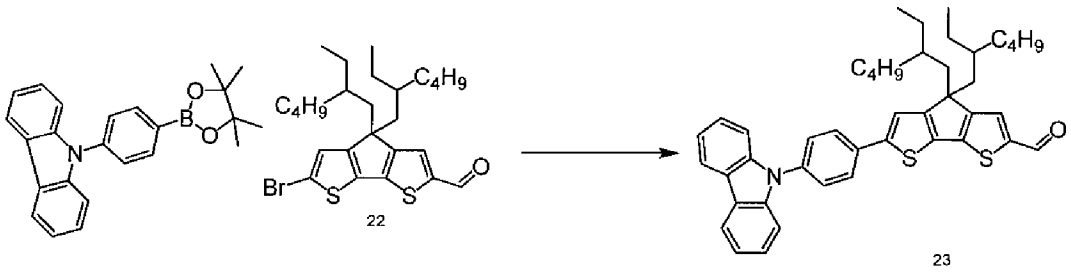
[0530] 得られた有機層を水で２回洗浄し、硫酸マグネシウムで脱水し、硫酸マグネシウムをろ過によって除去した後、ろ液をロータリーエバポレーターで全量濃縮して粗生成物を得た。

[0531] 得られた粗生成物をシリカゲルカラム（展開溶媒：ヘキサン／クロロホル

ム＝５０／５０質量%）にて精製することにより、化合物２２を７．４０ｇ得た。

[0532] 次いで、下記のとおり、化合物２２を用いて化合物２３を合成した。

[0533] [化90]



[0534] 具体的には、２００ｍＬ三口フラスコに化合物１２（２．５７ｇ、５．０４ｍｍｏｌ）、９－［４－（４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン－２－イル）フェニル］－９Ｈ－カルバゾール（１．７４ｇ、６．０５ｍｍｏｌ）（東京化成工業株式会社製）、及びＴＨＦ（７２ｍＬ）を仕込み、内部の雰囲気を窒素ガスで置換した後に、K_2CO_3ａｑ（２５ｍＬ）、及び$Pd(PPh_3)_4$（０．５８３ｇ、０．５０４ｍｍｏｌ）をこの順に仕込み、６０℃に昇温した。

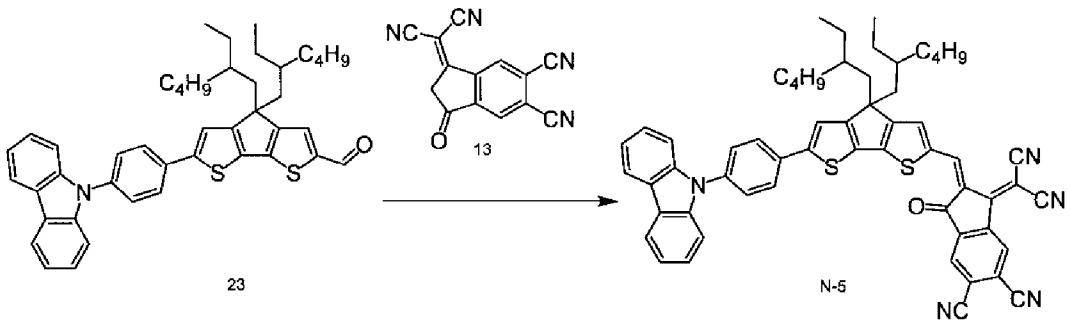
[0535] 昇温して２時間撹拌した後に、反応液を常温まで冷却して、酢酸エチル７２ｍＬを加えた後、反応液から有機層を抽出した。得られた有機層を、水で２回洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過することにより硝酸マグネシウムを除去したろ液をロータリーエバポレーターで全量濃縮して粗生成物を得た。

[0536] 得られた粗生成物をシリカゲルカラム（展開溶媒はヘキサン／トルエン＝２０／８０）にて精製することにより、化合物２３を３．１４ｇ得た（収率９２．６%）。

[0537] 次いで、下記のとおり、化合物２３を用いて化合物Ｎ－５を合成した。

[0538]

[化91]



[0539] 具体的には、１００ｍＬ３つ口フラスコに化合物２３（０．５００ｇ、０．７４４ｍｍｏｌ）、化合物１３（０．２３６ｇ、０．９７ｍｍｏｌ）、ｐＴｓＯＨ・H_2O（０．４２５ｇ、２．２３ｍｍｏｌ）、ＥｔＯＨ（１２ｍＬ）、トルエン（２５ｍＬ）、$MgSO_4$（０．２５ｇ）を仕込み、６０℃に加熱したオイルバスにつけて保温した。２時間撹拌後に化合物１３（０．０９３ｇ、０．３８ｍｍｏｌ）を加えて、さらに４時間撹拌した。

[0540] 次に、３つ口フラスコをオイルバスから上げて常温まで放冷し、水を加えエバポレーターでＥｔＯＨを除去した後に、メタノールを加え、析出した固体を桐山漏斗（Ｎｏ．５Ｂろ紙を含む。）でろ過・回収することにより粗生成物を得た。

[0541] 得られた粗生成物をクロロホルムで再結晶することにより、化合物Ｎ－５を茶色固体として０．５２７ｇ（０．５８７ｍｍｏｌ、収率７９％、ＬＣ面百値：９８．９％）得た。

[0542] 得られた化合物Ｎ－５について、ＮＭＲスペクトルを解析した。結果は下記のとおりである。

１Ｈ－ＮＭＲ（４００ ＭＨｚ，ＴＥＴＲＡＨＹＤＲＯＦＵＲＡＮ－Ｄ８）δ ８．９７（１Ｈ），８．９５（１Ｈ），８．３９（１Ｈ），８．１２（２Ｈ），８．０２－８．０５（２Ｈ），７．９９（ｓ，１Ｈ），７．７７（１Ｈ），７．７１（２Ｈ），７．４５（ｄ，２Ｈ），７．３７（２Ｈ），７．２４（２Ｈ），２．０５－２．２２（ｍ，４Ｈ），０．９８－１．０８（ｍ，１６Ｈ），０．７２－０．７７（ｍ，６Ｈ），０．６３－０．６９

（ｍ，　６Ｈ）

[0543]　（化合物のバンドギャップ（Ｅｇ））

上記のとおり用意した化合物Ｎ－１～Ｎ－５それぞれを、オルトキシレンに溶解させた溶液を得た。次に、得られた溶液それぞれを、ガラス基板上にスピンコート法により塗布して、塗布膜を形成し、ホットプレートで乾燥して、サンプルとした。

[0544]　バンドギャップは、化合物の吸収端波長を用いて下記式により算出した。

Ｅｇ＝ｈｃ／吸収端波長

式中、ｈはプランク定数を表し、ｃは光速を表す。

なお、ｈ＝６．６２６×１０$^{-34}$Ｊｓとし、ｃ＝３×１０^{8}ｍ／ｓとして計算した。

[0545]　なお、吸収端波長は、下記の方法により求めた。

上記のサンプルから形成した薄膜について、吸光度を縦軸とし、波長を横軸とした吸収スペクトルを測定した。

得られた吸収スペクトルにおいて、ベースラインと、吸収ピーク曲線における長波長側の下降曲線にフィッティングする直線との交点の波長を、吸収端波長とした。

[0546]　本実施例において用いた高分子化合物Ｐ－１及び化合物Ｎ－１～Ｎ－５のバンドギャップを、下記表４に示す。

[0547] [表4]

（表４）

	バンドギャップ（ｅＶ）
高分子化合物Ｐ－１	１．１４
化合物４（化合物Ｎ－１）	１．５９
化合物５（化合物Ｎ－２）	１．４９
化合物１０（化合物Ｎ－３）	１．３５
化合物Ｎ－４	１．３４
化合物Ｎ－５	１．５５

[0548]　（吸収ピーク波長）

高分子化合物Ｐ－１について、常法に従って吸収スペクトルを得た。得られた吸収スペクトルにおいて、吸光度が最も大きい吸収ピークに対応する波

長に対応する値を「吸収ピーク波長」とした。高分子化合物Ｐ－１の吸収ピーク波長は９２１ｎｍであった。

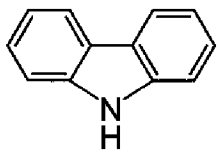
[0549] 本実施形態におけるｎ型半導体材料である上記化合物Ｎ－１～Ｎ－５に含まれる構成単位のＬＵＭＯのエネルギーレベルの値（ｅＶ）は、当該構成単位に対応する化合物について計算科学的手法を用いて算出した。

[0550] 具体的には、構成単位同士間の結合を切断し、切断により生じた結合手に水素原子を付加した、各構成単位に対応する化合物（構造）それぞれについて、量子化学計算プログラムＧａｕｓｓｉａｎ　０３を適用して、Ｂ３ＬＹＰレベルの密度汎関数法により、基底状態の構造最適化を行い、最適化された構造について、基底関数として６－３１ｇ＊を用いて算出して得られた値を、各構成単位のＬＵＭＯのエネルギーレベルの値とした。

[0551] 結果を下記表５～表７に示した。なお、算出にあたり、化合物（構造）に含まれうるアルキル基については、その代表としてプロピル基（－CH_2－CH_2－CH_3）を例にとって計算した。

[0552] [表5]

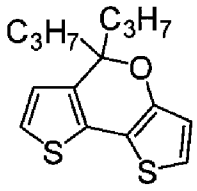
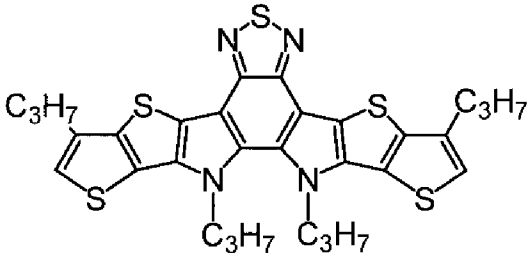
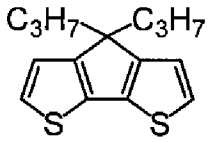
（表５）

構造（D^1）	LUMO(eV)
	-0.63

[0553]

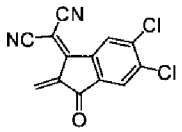
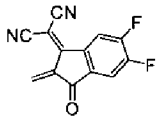
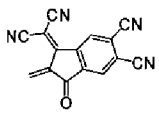
[表6]

（表６）

構造（Ｂ[1]又はＢ[1]を構成する１以上の構成単位のうちの少なくとも１つ）	LUMO(eV)
	-1.08
	-1.84
	-1.00

[0554] [表7]

（表７）

構造（Ａ[1]）	LUMO(eV)
	-3.67
	-3.57
	-4.23

[0555] 上記のとおり、化合物Ｎ－１及びＮ－２におけるＤ[1]のＬＵＭＯのエネルギーレベルの値（E_{D-LUMO}）と、Ｂ[1]を構成する１以上の構成単位のうちの少なくとも１つの構成単位のＬＵＭＯのエネルギーレベルの値（$E_{\pi-LUMO}$）と、Ａ[1]のＬＵＭＯのエネルギーレベルの値（E_{A-LUMO}）とは、式「E_{D-LUMO}

$>E_{B-LUMO}>E_{A-LUMO}$」を満たしていた。

[0556] ＜実施例４＞（インク組成物Ｉ－１の調製）

溶媒であるｏ－キシレン（ｏＸＡＰ）と安息香酸メチル（ＭＢＺ）（９５／５＝体積％

）の混合溶液に、ｐ型半導体材料である高分子化合物Ｐ－１をインク組成物の全重量に対し１．３質量％の濃度となるように、また、ｎ型半導体材料である化合物Ｎ－１をインク組成物の全重量に対して１．３質量％の濃度となるように（ｐ型半導体材料／ｎ型半導体材料＝１／１）混合し、６０℃で８時間撹拌を行って得られた混合液をフィルターを用いてろ過することにより、インク組成物（Ｉ－１）を得た。成分等については下記表８にも示した。

[0557] ＜実施例５＞（インク組成物Ｉ－２の調製）

ｎ型半導体材料を下記表８に示す組合せとして使用した以外は、実施例４と同様にして、インク組成物（Ｉ－２）の調製を行った。

[0558] ＜調製例１＞（インク組成物（Ｉ－３）の調製）

ｎ型半導体材料を下記表８に示す組合せとして使用した以外は、実施例４と同様にして、インク組成物（Ｉ－３）の調製を行った。

[0559] ＜調製例２＞（インク組成物（Ｉ－４）の調製）

溶媒をオルトジクロロベンゼン（ＯＤＣＢ）とし、ｎ型半導体材料を下記表８に示す組合せとして使用した以外は、実施例４と同様にして、インク組成物（Ｉ－４）の調製を行った。

[0560] ＜実施例６＞（インク組成物Ｉ－５の調製）

ｎ型半導体材料を下記表８に示す組合せとして使用した以外は、実施例４と同様にして、インク組成物（Ｉ－５）の調製を行った。

[0561] [表8]

（表８）

	インク組成物	溶媒	ｐ型半導体材料	ｎ型半導体材料
実施例４	Ｉ－１	oXAP/MBZ	Ｐ－１	Ｎ－１
実施例５	Ｉ－２	oXAP/MBZ	Ｐ－１	Ｎ－２
調製例１	Ｉ－３	oXAP/MBZ	Ｐ－１	Ｎ－３
調製例２	Ｉ－４	ＯＤＣＢ	Ｐ－１	Ｎ－４
実施例６	Ｉ－５	ＯＤＣＢ	Ｐ－１	Ｎ－５

[0562] ＜実施例７＞（光電変換素子の製造及び評価）

（１）光電変換素子及びその封止体の製造

スパッタ法により５０ｎｍの厚さのＩＴＯ薄膜（陽極）が形成されたガラス基板を用意し、このガラス基板に対し、表面処理としてオゾンＵＶ処理を行った。

[0563] 次に、インク組成物（Ｉ－１）を、ＩＴＯ薄膜上にスピンコート法により塗布して塗膜を形成した後、窒素ガス雰囲気下で１００℃に加熱したホットプレートを用いて１０分間加熱処理して乾燥させることにより、活性層を形成した。形成された活性層の厚さは約３００ｎｍであった。

[0564] 次に、形成された活性層上にスピンコート法によりＺｎＯを塗布して約５０ｎｍの厚さの電子輸送層を形成した。

[0565] 次いで、形成された電子輸送層上に、銀（Ａｇ）層を約６０ｎｍの厚さで形成し、陰極とした。

以上の工程により光電変換素子が、ガラス基板上に製造された。

[0566] 次に、製造された光電変換素子の周辺を囲むように、支持基板であるガラス基板上に封止材であるＵＶ硬化性封止剤を塗布し、封止基板であるガラス基板を貼り合わせた後、ＵＶ光を照射することで、光検出素子を支持基板と封止基板との間隙に封止することにより光電変換素子の封止体を得た。支持基板と封止基板との間隙に封止された光電変換素子の厚さ方向から見たときの平面的な形状は２ｍｍ×２ｍｍの正方形であった。得られた封止体をサンプル１とした。

[0567] （２）光電変換素子の評価（暗電流の評価）

製造されたサンプル１に対し、光が照射されない暗状態において、－１０Ｖから２Ｖの電圧を印加し、公知の手法を用いて測定された－２Ｖの逆バイアス電圧印加時の電流値を暗電流の値として得た。結果を下記表９に示す。

[0568] ＜実施例８及び９、並びに比較例１及び２＞（光電変換素子の製造及び評価）

インク組成物（Ｉ－１）の代わりに、インク組成物（Ｉ－２）～（Ｉ－５

）を用いた以外は、既に説明した実施例７と同様にして、光電変換素子の封止体を製造し、評価した。結果を下記表９に示す。

[0569] [表9]

（表９）

	インク組成物	p型半導体材料	n型半導体材料	暗電流値（nA/cm²）
実施例７	Ｉ－１	Ｐ－１	Ｎ－１	１
実施例８	Ｉ－２	Ｐ－１	Ｎ－２	１１１
比較例１	Ｉ－３	Ｐ－１	Ｎ－３	２８１
比較例２	Ｉ－４	Ｐ－１	Ｎ－４	３３２４１
実施例９	Ｉ－５	Ｐ－１	Ｎ－５	１３７

符号の説明

[0570] １　イメージ検出部

２　表示装置

１０　光電変換素子

１１、２１０　支持基板

１２　陽極

１３　正孔輸送層

１４　活性層

１５　電子輸送層

１６　陰極

１７　封止部材

２０　ＣＭＯＳトランジスタ基板

３０　層間絶縁膜

３２　層間配線部

４０　封止層

４２　シンチレータ

４４　反射層

４６　保護層

５０　カラーフィルター

１００　指紋検出部

２００　表示パネル部

２００ａ　表示領域

２２０　有機ＥＬ素子

２３０　タッチセンサーパネル

２４０　封止基板

３００　静脈検出部

３０２　ガラス基板

３０４　光源部

３０６　カバー部

３１０　挿入部

４００　ＴＯＦ型測距装置用イメージ検出部

４０１　絶縁層

４０２　浮遊拡散層

４０４　フォトゲート

４０６　遮光部

請求の範囲

[請求項1] ｐ型半導体材料とｎ型半導体材料とを含む組成物であって、

前記ｎ型半導体材料が下記式（Ｉ）で表される化合物を含む、組成物。

$D^1-B^1-A^1$ （Ｉ）

（式（Ｉ）中、

D^1は、電子供与性の基を表し、

A^1は、電子求引性の基を表し、

B^1は、１以上の構成単位を含み、π共役系を構成している２価の基を表す。）

[請求項2] 前記ｎ型半導体材料のバンドギャップが、前記ｐ型半導体材料のバンドギャップよりも大きい、請求項１に記載の組成物。

[請求項3] D^1のＬＵＭＯのエネルギーレベル（E_{D-LUMO}）と、B^1を構成する１以上の構成単位のうちの少なくとも１つの構成単位のＬＵＭＯのエネルギーレベル（$E_{\pi-LUMO}$）と、A^1のＬＵＭＯのエネルギーレベル（E_{A-LUMO}）とが下記式で表される条件を満たす、請求項１又は２に記載の組成物。

$E_{D-LUMO} > E_{B-LUMO} > E_{A-LUMO}$

[請求項4] 前記ｐ型半導体材料が、高分子化合物である、請求項１又は２に記載の組成物。

[請求項5] 前記ｐ型半導体材料が、吸収ピーク波長が７００ｎｍよりも大きい高分子化合物である、請求項４に記載の組成物。

[請求項6] 請求項１又は２に記載の組成物と、溶媒とを含むインク組成物。

[請求項7] 請求項１又は２に記載の組成物を含む、バルクヘテロ接合構造を有する膜。

[請求項8] 請求項７に記載の膜を活性層として含む、光電変換素子。

[請求項9] 光検出素子である、請求項８に記載の光電変換素子。

[請求項10] 下記式（Ｉ）で表される化合物。

$D^1-B^1-A^1$　　（Ｉ）

（式（Ｉ）中、

D^1は、電子供与性の基を表し、

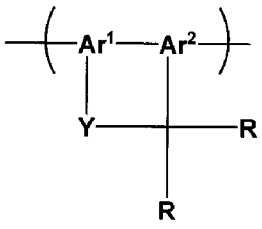
A^1は、電子求引性の基であって、環構造を有する電子求引性の基を表し、

B^1は、１以上の構成単位を含み、π共役系を構成している２価の基を表し、

前記１以上の構成単位のうちの少なくとも１つである第１の構成単位は、下記式（ＩＩ）で表される構成単位であり、かつ該第１の構成単位以外の残余の第２の構成単位は不飽和結合を含む２価の基、２価の芳香族炭素環基又は２価の芳香族複素環基である。

前記第１の構成単位が２つ以上ある場合、２つ以上ある第１の構成単位は、互いに同一であっても異なっていてもよい。第２の構成単位が２つ以上ある場合、２つ以上ある第２の構成単位は、互いに同一であっても異なっていてもよい。）

[化1]



（ＩＩ）

（式（ＩＩ）中、

Ar^1及びAr^2は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭素環又は置換基を有していてもよい芳香族複素環を表し、

Ｙは、直接結合、－Ｃ（＝Ｏ）－で表される基又は酸素原子を表し、

Ｒは、それぞれ独立して、

水素原子、

ハロゲン原子、

置換基を有していてもよいアルキル基、

置換基を有していてもよいシクロアルキル基、

置換基を有していてもよいアリール基、

置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、

置換基を有していてもよいシクロアルキルオキシ基、

置換基を有していてもよいアリールオキシ基、

置換基を有していてもよいアルキルチオ基、

置換基を有していてもよいシクロアルキルチオ基、

置換基を有していてもよいアリールチオ基、

置換基を有していてもよい１価の複素環基、

置換基を有していてもよい置換アミノ基、

置換基を有していてもよいアシル基、

置換基を有していてもよいイミン残基、

置換基を有していてもよいアミド基、

置換基を有していてもよい酸イミド基、

置換基を有していてもよい置換オキシカルボニル基、

置換基を有していてもよいアルケニル基、

置換基を有していてもよいシクロアルケニル基、

置換基を有していてもよいアルキニル基、

置換基を有していてもよいシクロアルキニル基、

シアノ基、

ニトロ基、

－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{a}で表される基、又は

－ＳＯ$_{2}$－Ｒ^{b}で表される基を表し、

Ｒ^{a}及びＲ^{b}は、それぞれ独立して、

水素原子、

置換基を有していてもよいアルキル基、

置換基を有していてもよいアリール基、

置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、

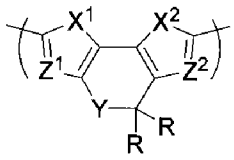
置換基を有していてもよいアリールオキシ基、又は

置換基を有していてもよい１価の複素環基を表す。

複数あるＲは、互いに同一であっても異なっていてもよい。）

[請求項11] 前記第１の構成単位が、下記式（ＩＩＩ）で表される構成単位である、請求項１０に記載の化合物。

[化2]



（ＩＩＩ）

（式（ＩＩＩ）中、

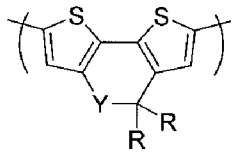
Ｙ及びＲは、前記定義のとおりであり、

X^1及びX^2は、それぞれ独立して、硫黄原子又は酸素原子を表し、

Z^1及びZ^2は、それぞれ独立して、＝Ｃ（Ｒ）－で表される基又は窒素原子を表す。）

[請求項12] 前記第１の構成単位が、下記式（ＩＶ－１）で表される構成単位である、請求項１１に記載の化合物。

[化3]



（ＩＶ－１）

（式（ＩＶ－１）中、

Ｙは、－Ｃ（＝Ｏ）－で表される基又は酸素原子を表し、

Ｒは、それぞれ独立して、

水素原子、

ハロゲン原子、

置換基を有していてもよいアルキル基、

置換基を有していてもよいシクロアルキル基、

置換基を有していてもよいアリール基、

置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、

置換基を有していてもよいシクロアルキルオキシ基、

置換基を有していてもよいアリールオキシ基、

置換基を有していてもよいアルキルチオ基、

置換基を有していてもよいシクロアルキルチオ基、

置換基を有していてもよいアリールチオ基、

置換基を有していてもよい１価の複素環基、

置換基を有していてもよい置換アミノ基、

置換基を有していてもよいアシル基、

置換基を有していてもよいイミン残基、

置換基を有していてもよいアミド基、

置換基を有していてもよい酸イミド基、

置換基を有していてもよい置換オキシカルボニル基、

置換基を有していてもよいアルケニル基、

置換基を有していてもよいシクロアルケニル基、

置換基を有していてもよいアルキニル基、

置換基を有していてもよいシクロアルキニル基、

シアノ基、

ニトロ基、

－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{a}で表される基、又は

－ＳＯ$_{2}$－Ｒ^{b}で表される基を表し、

Ｒ^{a}及びＲ^{b}は、それぞれ独立して、

水素原子、

置換基を有していてもよいアルキル基、

置換基を有していてもよいアリール基、

置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、

置換基を有していてもよいアリールオキシ基、又は

置換基を有していてもよい１価の複素環基を表す。

複数あるＲは、互いに同一であっても異なっていてもよい。）

[請求項13] Ｂ[1]が、下記式（ＶＩ－１）～式（ＶＩ－１６）で表される構造からなる群から選択されるいずれか１つの構造を有する２価の基である、請求項１０～１２のいずれか１項に記載の化合物。

－ＣＵ１－ （ＶＩ－１）

－ＣＵ１－ＣＵ１－ （ＶＩ－２）

－ＣＵ１－ＣＵ２－ （ＶＩ－３）

－ＣＵ１－ＣＵ１－ＣＵ１－ （ＶＩ－４）

－ＣＵ１－ＣＵ２－ＣＵ１－ （ＶＩ－５）

－ＣＵ１－ＣＵ１－ＣＵ２－ （ＶＩ－６）

－ＣＵ１－ＣＵ２－ＣＵ２－ （ＶＩ－７）

－ＣＵ２－ＣＵ１－ＣＵ２－ （ＶＩ－８）

－ＣＵ１－ＣＵ１－ＣＵ１－ＣＵ１－ （ＶＩ－９）

－ＣＵ１－ＣＵ１－ＣＵ１－ＣＵ２－ （ＶＩ－１０）

－ＣＵ１－ＣＵ１－ＣＵ２－ＣＵ１－ （ＶＩ－１１）

－ＣＵ１－ＣＵ１－ＣＵ２－ＣＵ２－ （ＶＩ－１２）

－ＣＵ１－ＣＵ２－ＣＵ１－ＣＵ２－ （ＶＩ－１３）

－ＣＵ１－ＣＵ２－ＣＵ２－ＣＵ１－ （ＶＩ－１４）

－ＣＵ１－ＣＵ２－ＣＵ２－ＣＵ２－ （ＶＩ－１５）

－ＣＵ２－ＣＵ１－ＣＵ２－ＣＵ２－ （ＶＩ－１６）

（式（Ｖ－１）～式（Ｖ－１６）中、

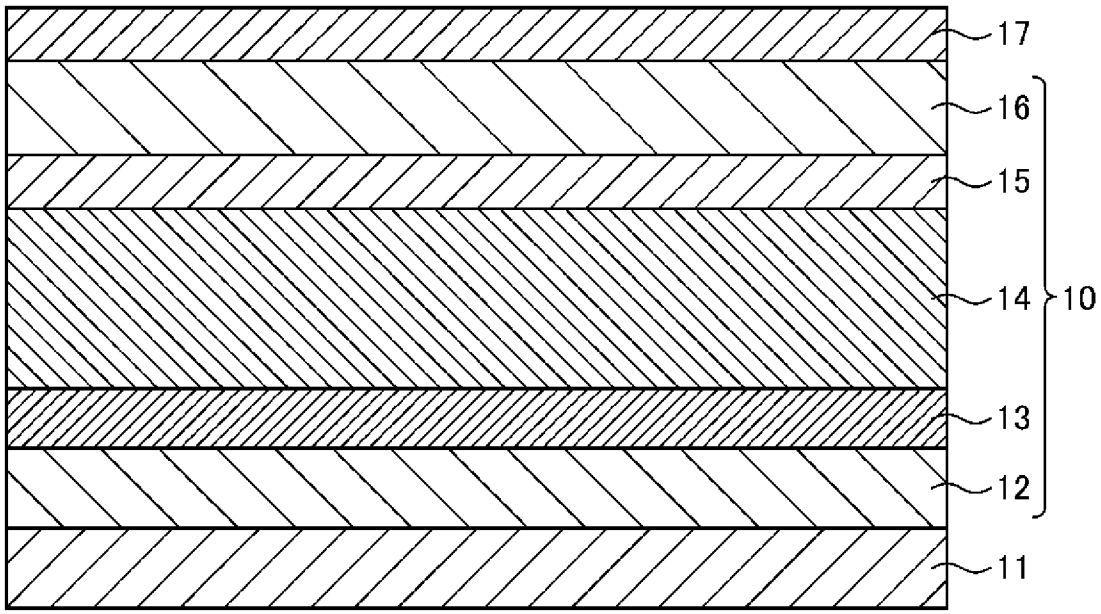
ＣＵ１は、前記第１の構成単位を表し、

ＣＵ２は、前記第２の構成単位を表す。

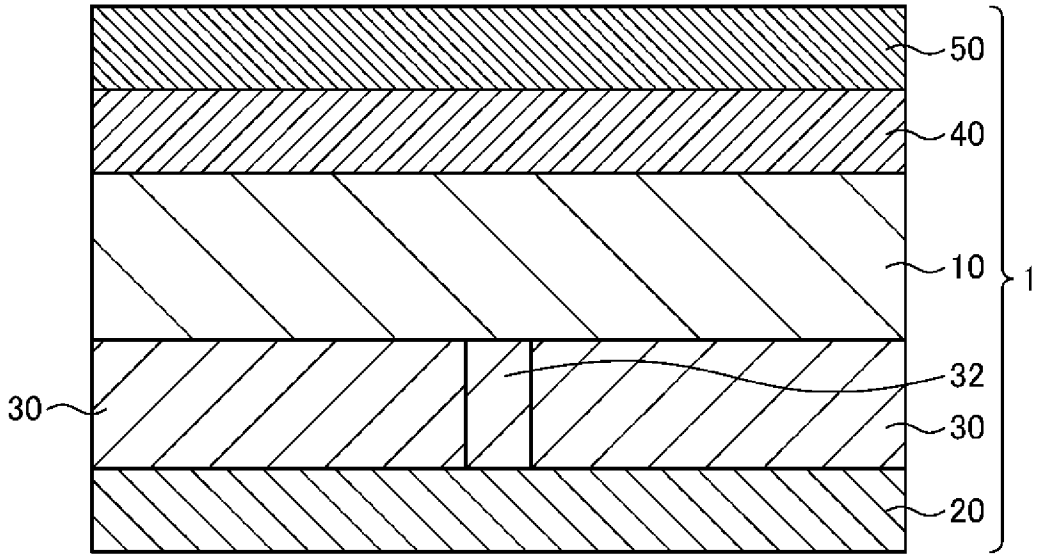
ＣＵ１が２つ以上ある場合、２つ以上あるＣＵ１は、互いに同一であっても異なっていてもよく、ＣＵ２が２つ以上ある場合、２つ以上あるＣＵ２は、互いに同一であっても異なっていてもよい。ただし、

式（ＶＩ－８）においては、２つ存在しているＣＵ２が同一である場合が除かれる。）

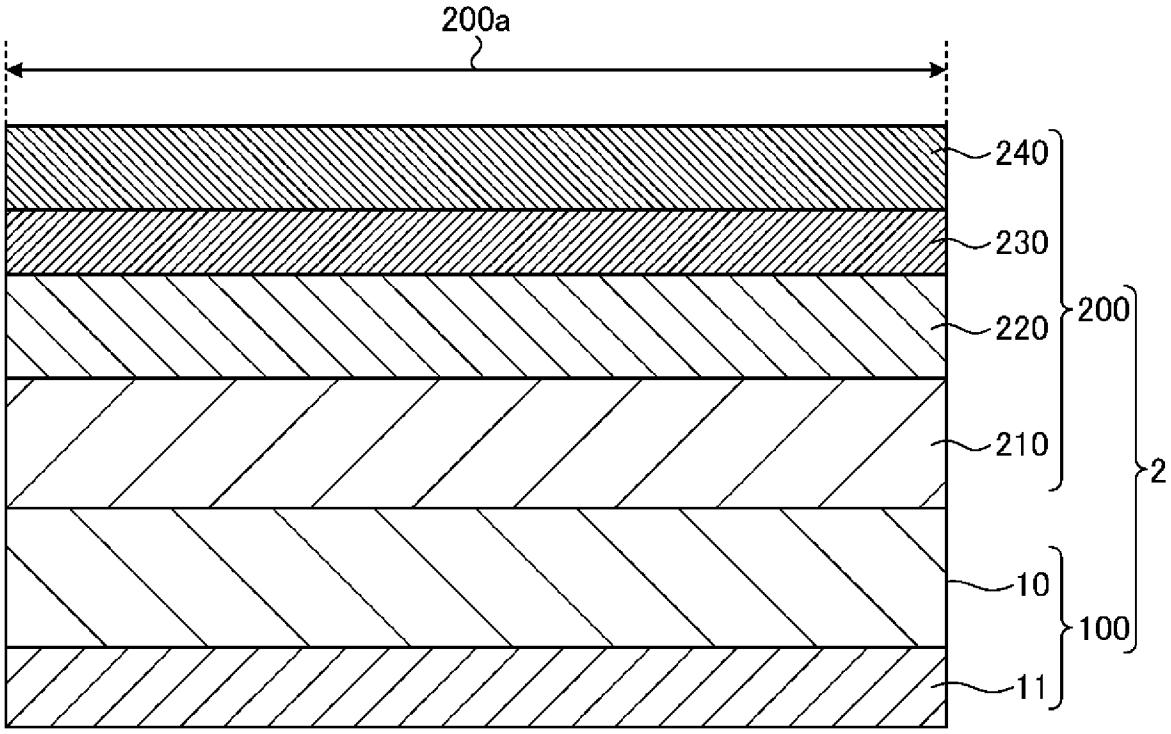
[図1]



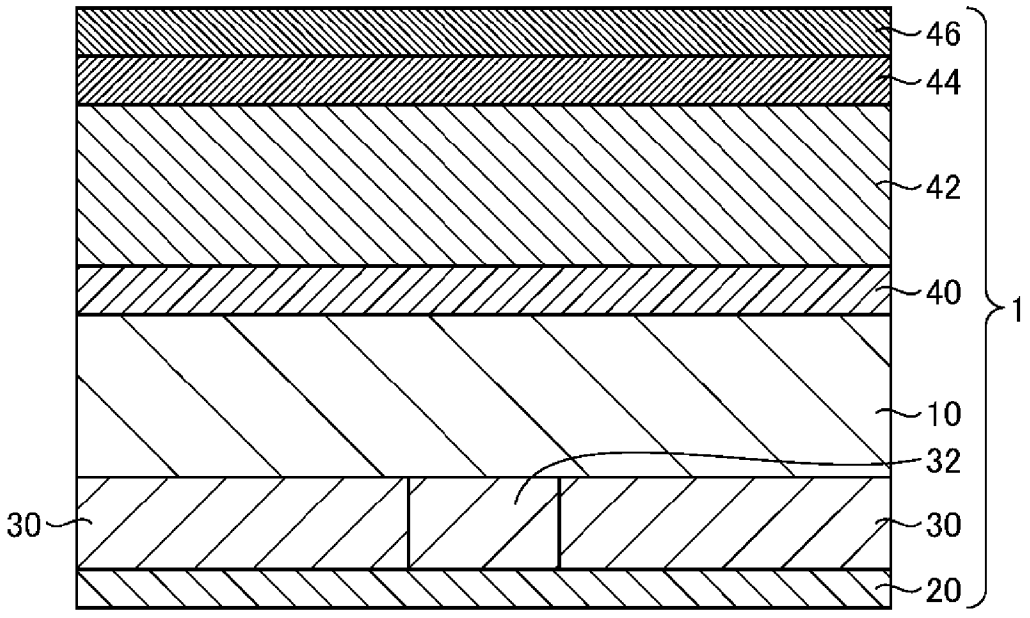
[図2]



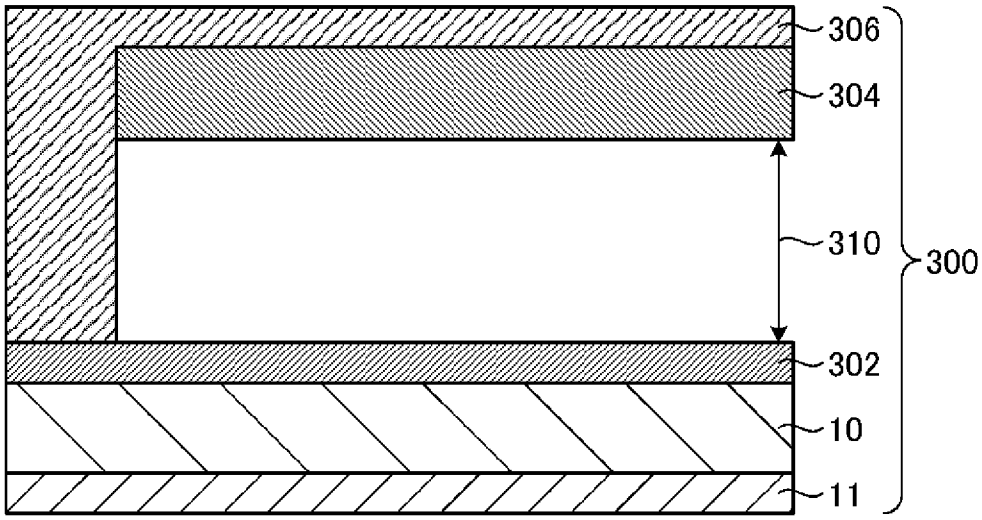
[図3]



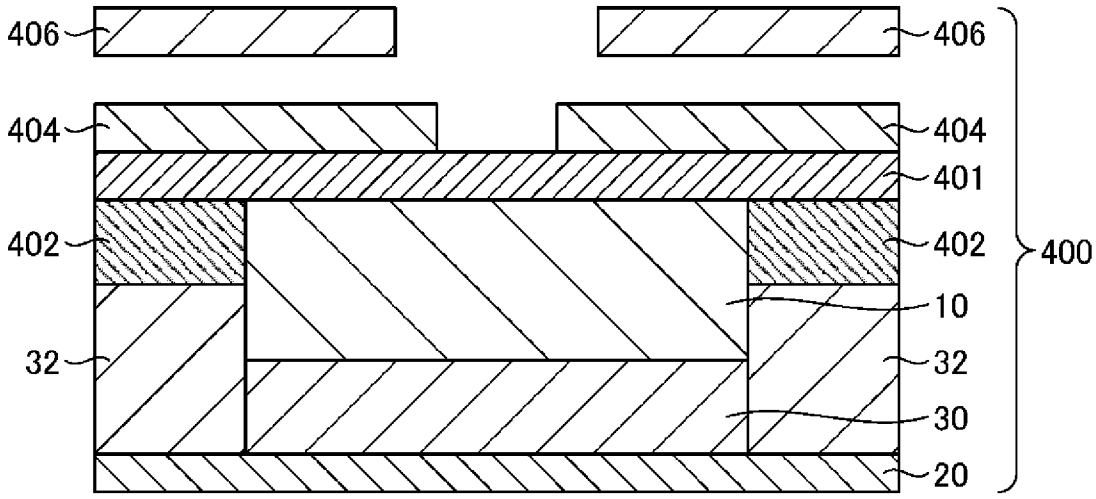
[図4]



[図5]


306
304
310
300
302
10
11

[図6]


406
406
404
404
401
402
402
400
10
32
32
30
20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/028636

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/42(2006.01)i; ***C07D 495/04***(2006.01)i; ***C07D 513/22***(2006.01)i; ***C08G 61/12***(2006.01)i; ***C09D 11/00***(2014.01)i; ***H01L 31/10***(2006.01)i; ***H01L 51/30***(2006.01)i

FI: H01L31/08 T; H01L31/10 A; C07D495/04 101; C09D11/00; H01L29/28 250G; C08G61/12; C07D513/22 CSP; H01L29/28 220A

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)

H01L51/42; C07D495/04; C07D513/22; C08G61/12; C09D11/00; H01L31/10; H01L51/30

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); 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	SUMAN et al. New indolo carbazole-based non-fullerene n-type semiconductors for organic solar cell applications. Journal of Materials Chemistry C. 21 January 2019, vol. 7, no. 3, pp. 543-552 in particular, see fig. 2	1-2, 4, 7-8
Y		6, 9
A		3, 5, 10-13
X	LI, Jianfeng et al. Exploring thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione combined thiophene as π-bridge to construct non-fullerene acceptors with high Voc beyond 1.0 V. Dyes and Pigments. 19 March 2020, vol.178, pp. 108335-1 to 108335-7 in particular, see scheme 2, fig. 2	1-2, 4-5, 7-8
Y		6, 9
A		3, 10-13
Y	JP 2018-142597 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 13 September 2018 (2018-09-13) paragraph [0117]	6

☑ 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	Date of mailing of the international search report
12 August 2022	**30 August 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/028636

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2019-134030 A (JAPAN SCIENCE & TECH AGENCY) 08 August 2019 (2019-08-08) claim 1	9
A	CN 112225882 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 15 January 2021 (2021-01-15) paragraphs [0001]-[0022]	1-13
A	JP 2012-144447 A (HIROSHIMA UNIV) 02 August 2012 (2012-08-02) entire text, all drawings	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/028636

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2018-142597 A	13 September 2018	(Family: none)	
JP 2019-134030 A	08 August 2019	(Family: none)	
CN 112225882 A	15 January 2021	(Family: none)	
JP 2012-144447 A	02 August 2012	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/028636

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L 51/42(2006.01)i; C07D 495/04(2006.01)i; C07D 513/22(2006.01)i; C08G 61/12(2006.01)i; C09D 11/00(2014.01)i; H01L 31/10(2006.01)i; H01L 51/30(2006.01)i
FI: H01L31/08 T; H01L31/10 A; C07D495/04 101; C09D11/00; H01L29/28 250G; C08G61/12; C07D513/22 CSP; H01L29/28 220A

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L51/42; C07D495/04; C07D513/22; C08G61/12; C09D11/00; H01L31/10; H01L51/30

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); 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	SUMAN et al., New indolo carbazole-based non-fullerene n-type semiconductors for organic solar cell applications, Journal of Materials Chemistry C, 2019.01.21, Volume 7, Number 3, pp.543-552 特に、Fig. 2を参照。	1-2,4,7-8
Y		6,9
A		3,5,10-13
X	LI, Jianfeng et al., Exploring thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione combined thiophene as π-bridge to construct non-fullerene acceptors with high Voc beyond 1.0 V, Dyes and Pigments, 2020.03.19, Vol.178, pp.108335-1 - 108335-7 特に、Scheme 2. 、Fig. 2. を参照。	1-2,4-5,7-8
Y		6,9
A		3,10-13
Y	JP 2018-142597 A（三菱ケミカル株式会社）13.09.2018 (2018-09-13) 段落[0117]	6

☑ 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
12.08.2022	30.08.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
吉岡　一也 2K 4742
電話番号 03-3581-1101 内線 3255

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2019-134030 A (国立研究開発法人科学技術振興機構) 08.08.2019 (2019-08-08) 請求項1	9
A	CN 112225882 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 15.01.2021 (2021-01-15) 段落[0001]-[0022]	1-13
A	JP 2012-144447 A (国立大学法人広島大学) 02.08.2012 (2012-08-02) 全文，全図	1-13

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/028636

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-142597 A	13.09.2018	（ファミリーなし）	
JP 2019-134030 A	08.08.2019	（ファミリーなし）	
CN 112225882 A	15.01.2021	（ファミリーなし）	
JP 2012-144447 A	02.08.2012	（ファミリーなし）	