

(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4月6日(06.04.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/054346 A1

(51) 国際特許分類:  
H10K 30/60 (2023.01) C09B 23/10 (2006.01)  
C07D 209/96 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/035904

(22) 国際出願日: 2022年9月27日(27.09.2022)

(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 2021-159628 2021年9月29日(29.09.2021) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 金子 和平 (KANEKO Kazuhei); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 杉浦 寛記 (SUGIURA Hiroki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 山根 健浩 (YAMANE Takehiro); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

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

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

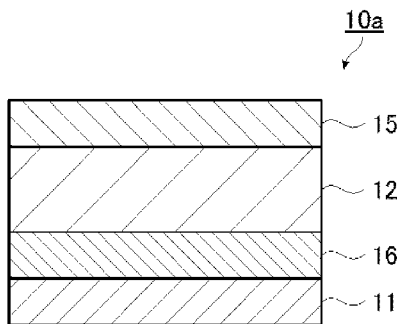
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

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

(54) 発明の名称: 光電変換素子、撮像素子、光センサ、化合物



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a photoelectric conversion element which has excellent heat resistance, wherein variation in dark current is suppressed. The present invention also addresses the problem of providing an imaging element, a light sensor, and a compound. A photoelectric conversion element according to the present invention comprises an electroconductive film, a photoelectric conversion film, and a transparent electroconductive film in the stated order; and the photoelectric conversion film contains a compound that is represented by formula (1).

(57) 要約: 本発明の課題は、暗電流のばらつきが抑制され、且つ、耐熱性に優れる光電変換素子を提供することである。また、本発明の他の課題は、撮像素子、光センサ、及び化合物を提供することである。本発明の光電変換素子は、導電性膜、光電変換膜、及び透明導電性膜をこの順で有する光電変換素子であって、上記光電変換膜が、式(1)で表される化合物を含む。

WO 2023/054346 A1

## 明 細 書

発明の名称：光電変換素子、撮像素子、光センサ、化合物

### 技術分野

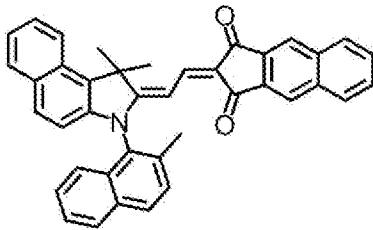
[0001] 本発明は、光電変換素子、撮像素子、光センサ、及び化合物に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、光電変換膜を有する素子（例えば、撮像素子）の開発が進んでいる。

例えば、特許文献1では、光電変換素子に適用される材料として、インドレニン化合物が開示されている。具体的には、例えば下記構造の化合物等が開示されている。

[0003] [化1]



### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2019/189134号明細書

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 近年、撮像素子及び光センサ等の性能向上の要求に伴い、これらに使用される光電変換素子に求められる諸特性の更なる向上が求められている。

本発明者らは、特許文献1に開示されている化合物を用いた光電変換素子を複数作製して検討したところ、光電変換素子毎に暗電流の値が大きく異なる（換言すると、暗電流の値にばらつきが生じる）場合があることを明らかとした。すなわち、暗電流のばらつきを抑えて安定的に製造できる光電変換

素子を検討する余地があることを明らかとした。

また、光電変換素子は、高温下に曝されても光電変換効率が変動しにくい（換言すると、耐熱性に優れる）ことも基本性能として求められている。

[0006] そこで、本発明は、暗電流のばらつきが抑制され、且つ、耐熱性に優れる光電変換素子を提供することを課題とする。

また、本発明は、撮像素子、光センサ、及び化合物を提供することも課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、所定の構造を有する化合物を光電変換膜に用いれば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。

[0008] [1] 導電性膜、光電変換膜、及び透明導電性膜をこの順で有する光電変換素子であって、上記光電変換膜が、後述する式（1）で表される化合物を含む、光電変換素子。

[2] 上記B<sup>1</sup>において、上記置換基が、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が0.05以下の置換基を含まない、[1]に記載の光電変換素子。

[3] 上記A<sup>1</sup>が、上記式（A-1）で表される基を表す、[1]又は[2]に記載の光電変換素子。

[4] 上記A<sup>1</sup>が、後述する式（A-3）で表される基を表す、[1]～[3]のいずれかに記載の光電変換素子。

[5] 上記Z<sup>1</sup>が酸素原子である、[1]～[4]のいずれかに記載の光電変換素子。

[6] 上記光電変換膜が、更に、n型有機半導体を含み、上記光電変換膜が、上記式（1）で表される化合物と、上記n型有機半導体とが混合された状態で形成するバルクヘテロ構造を有する、[1]～[5]のいずれかに記載の光電変換素子。

[7] 上記n型有機半導体が、フラレン及びその誘導体からなる群より選択されるフラレン類を含む、[6]に記載の光電変換素子。

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

〔9〕 上記光電変換膜が、更に色素を含む、〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の光電変換素子。

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

〔11〕 〔1〕～〔10〕のいずれかに記載の光電変換素子を有する、撮像素子。

〔12〕 〔1〕～〔10〕のいずれかに記載の光電変換素子を有する、光センサ。

〔13〕 後述する式（1）で表される化合物。

〔14〕 上記B<sup>1</sup>において、上記置換基が、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が0.05以下の置換基を含まない、〔13〕に記載の化合物。

〔15〕 上記A<sup>1</sup>が、上記式（A-1）で表される基を表す、〔13〕又は〔14〕に記載の化合物。

〔16〕 上記A<sup>1</sup>が、後述する式（A-3）で表される基を表す、〔13〕～〔15〕のいずれかに記載の化合物。

〔17〕 上記Z<sup>1</sup>が酸素原子である、〔13〕～〔16〕のいずれかに記載の化合物。

## 発明の効果

[0009] 本発明によれば、暗電流のばらつきが抑制され、且つ、耐熱性に優れる光電変換素子を提供できる。

また、本発明によれば、撮像素子、光センサ、及び化合物も提供できる。

## 図面の簡単な説明

[0010] [図1]光電変換素子の一構成例を示す断面模式図である。

[図2]光電変換素子の一構成例を示す断面模式図である。

## 発明を実施するための形態

[0011] 以下に、本発明の光電変換素子の好適実施形態について説明する。

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

本明細書において、特定の符号で表示された置換基及び連結基等（以下、「置換基等」ともいう。）が複数あるとき、又は、複数の置換基等を同時に規定するときには、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよいことを意味する。この点は、置換基等の数の規定についても同様である。

本明細書において、水素原子は、軽水素原子（通常の水素原子）及び重水素原子（例えば、二重水素原子等）であってもよい。

本明細書において、「置換基」は、特段の断りがない限り、後述する置換基Wで例示される基が挙げられる。

[0012] （置換基W）

本明細書における置換基Wについて記載する。

置換基Wは、例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子等）、アルキル基（シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、及びトリシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基及びビスシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基（ヘテロ環基といってもよい。）、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、2級又は3級のアミノ基（アニリノ基を含む。）、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキル又はアリールスルフィニル基、アルキル又はアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリール又はヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホノ基、シリル基、カルボキシ基、リン酸基、スルホン酸基、ヒドロキシ基、チオール基、アシルアミノ基、カルバモイル基、ウレイド基、ボロン酸基及び1級アミノ基が挙げられる。また

、上述の各基は、可能な場合、更に置換基（例えば、上述の各基のうちの1以上の基）を有してもよい。例えば、置換基を有してもよいアルキル基も、置換基Wの一形態として含まれる。

また、置換基Wが炭素原子を有する場合、置換基Wが有する炭素数は、例えば、1～20である。

置換基Wが有する水素原子以外の原子の数は、例えば、1～30である。

なお、後述する特定化合物は、置換基として、カルボキシ基、カルボキシ基の塩、リン酸基の塩、スルホン酸基、スルホン酸基の塩、ヒドロキシ基、チオール基、アシルアミノ基、カルバモイル基、ウレイド基、ボロン酸基（ $-B(OH)_2$ ）、及び／又は、1級アミノ基を有さないことも好ましい。

[0013] 本明細書において、ハロゲン原子としては、例えば、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。

[0014] また、本明細書において、特段の断りがない限り、アルキル基の炭素数は、1～20が好ましく、1～10がより好ましく、1～6が更に好ましい。

アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれであってもよい。

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

また、アルキル基は、例えば、シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、及びトリシクロアルキル基であってもよく、これらの環状構造を部分構造として有してもよい。

置換基を有してもよいアルキル基において、アルキル基が有してもよい置換基は特に制限されず、例えば、置換基Wが挙げられ、アリール基（好ましくは炭素数6～18、より好ましくは炭素数6）、ヘテロアリール基（好ましくは炭素数5～18、より好ましくは炭素数5～6）、又はハロゲン原子（好ましくはフッ素原子又は塩素原子）が好ましい。

[0015] なお、本明細書においては、アルキル基が、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基と、シクロアルキル基との2つに分類して示される場合もある。このよ

うな場合においても、上述のアルキル基の好適態様を引用できる。直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基としては、特段の断りがない限り、上述のアルキル基の説明における直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基の態様であるのが好ましく、シクロアルキル基としては、上述のアルキル基の説明における環状のアルキル基の態様であるのが好ましい。

[0016] 本明細書において、特段の断りがない限り、アルコキシ基におけるアルキル基部分は上記アルキル基が好ましい。アルキルチオ基におけるアルキル基部分は上記アルキル基が好ましい。

置換基を有してもよいアルコキシ基において、アルコキシ基が有してもよい置換基は、置換基を有してもよいアルキル基における置換基と同様の例が挙げられる。置換基を有してもよいアルキルチオ基において、アルキルチオ基が有してもよい置換基は、置換基を有してもよいアルキル基における置換基と同様の例が挙げられる。

[0017] 本明細書において、特段の断りがない限り、アルケニル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。上記アルケニル基の炭素数は、2～20が好ましい。置換基を有してもよいアルケニル基において、アルケニル基が有してもよい置換基は、置換基を有してもよいアルキル基における置換基と同様の例が挙げられる。

本明細書において、特段の断りがない限り、アルキニル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。上記アルキニル基の炭素数は、2～20が好ましい。置換基を有してもよいアルキニル基において、アルキニル基が有してもよい置換基は、置換基を有してもよいアルキル基における置換基と同様の例が挙げられる。

[0018] 本明細書において、特段の断りがない限り、置換基を有してもよいシリル基としては、例えば、 $-Si(R^{S1})(R^{S2})(R^{S3})$  で表される基が挙げられる。 $R^{S1}$ 、 $R^{S2}$ 、及び $R^{S3}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を表し、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアルキルチオ基、置換基を有してもよいアリアル基又

は置換基を有してもよいヘテロアリアル基を表すことが好ましい。

[0019] 本明細書において、芳香環は、特段の断りがない限り、単環及び多環（例えば、2～6環等）のいずれであってもよい。単環の芳香環は、環構造として、1環の芳香環構造のみを有する芳香環である。多環（例えば、2～6環等）の芳香環は、環構造として複数（例えば、2～6等）の芳香環構造が縮環している芳香環である。

上記芳香環の環員原子の数は、5～15が好ましい。

上記芳香環は、芳香族炭化水素環でも芳香族複素環でもよい。

上記芳香環が芳香族複素環の場合、環員原子として有するヘテロ原子の数は、例えば、1～10である。上記ヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子、リン原子、ケイ素原子、及びホウ素原子が挙げられる。

上記芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、及びフェナントレン環が挙げられる。

上記芳香族複素環としては、例えば、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環（1, 2, 3-トリアジン環、1, 2, 4-トリアジン環、1, 3, 5-トリアジン環等）、及びテトラジン環（1, 2, 4, 5-テトラジン環等）、キノキサリン環、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、ベンゾピロール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ナフトピロール環、ナフトフラン環、ナフトチオフェン環、ナフトイミダゾール環、ナフトオキサゾール環、3H-ピロリジン環、ピロロイミダゾール環（5H-ピロロ [1, 2-a] イミダゾール環等）、イミダゾオキサゾール環（イミダゾ [2, 1-b] オキサゾール環等）、チエノチアゾール環（チエノ [2, 3-d] チアゾール環等）、ベンゾチアジアゾール環、ベンゾジチオフェン環（ベンゾ [1, 2-b : 4, 5-b'] ジチオフェン環等）、チエノチオフェン環（チエノ [3, 2-b] チオフェン環等）、チアゾロチアゾール環（チアゾロ [

5, 4-d] チアゾール環等)、ナフトジチオフエン環 (ナフト [2, 3-b : 6, 7-b'] ] ジチオフエン環、ナフト [2, 1-b : 6, 5-b'] ] ジチオフエン環、ナフト [1, 2-b : 5, 6-b'] ] ジチオフエン環、1, 8-ジチアジシクロペンタ [b, g] ナフタレン環等)、ベンゾチエノベンゾチオフエン環、ジチエノ [3, 2-b : 2', 3'-d] チオフエン環、3, 4, 7, 8-テトラチアジシクロペンタ [a, e] ペンタレン環、及び9H-フルオレン環等が挙げられる。

置換基を有してもよい芳香環において、芳香環が有してもよい置換基の種類は特に制限されず、例えば、置換基Wが挙げられる。上記芳香環が置換基を有する場合の置換基の数は1以上 (例えば、1~4等) であればよい。

本明細書において、芳香環基という場合、例えば、上記芳香環から水素原子を1個以上 (例えば、1~5等) 除いてなる基が挙げられる。

本明細書でアリール基という場合、例えば、上記芳香環のうちの芳香族炭化水素環に該当する環から水素原子を1個取り除いてなる基が挙げられる。

本明細書でヘテロアリール基という場合、例えば、上記芳香環のうちの芳香族複素環に該当する環から水素原子を1個除いてなる基が挙げられる。

本明細書でアリーレン基という場合、例えば、上記芳香環のうちの芳香族炭化水素環に該当する環から水素原子を2個除いてなる基が挙げられる。

本明細書でヘテロアリーレン基という場合、例えば、上記芳香環のうちの芳香族複素環に該当する環から水素原子を2個除いてなる基が挙げられる。

置換基を有してもよい芳香環基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロアリール基、置換基を有してもよいアリーレン基、及び、置換基を有してもよいヘテロアリーレン基において、これらの基が有してもよい置換基の種類は特に制限されず、例えば、置換基Wが挙げられる。置換基を有してもよいこれらの基が置換基を有する場合の置換基の数は1以上 (例えば、1~4等) であればよい。

[0020] 本明細書において、化学構造を示す一つの式 (一般式) 中に、基の種類、又は、数を示す同一の記号が複数存在する場合、特段の断りがない限り、そ

これらの複数存在する同一の記号同士の内容はそれぞれ独立であり、同一の記号同士の内容は同一でもよいし異なってもよい。

本明細書において、化学構造を示す一つの式（一般式）中に、同種の基（アルキル基等）が複数存在する場合、特段の断りがない限り、それらの複数存在する同種の基同士の具体的な内容はそれぞれ独立であり、同種の基同士の具体的な内容は同一でもよいし異なってもよい。

[0021] 本明細書において表記される2価の基（例えば、 $-CO-O-$ ）の結合方向は、特に断らない限り制限されない。例えば、「 $X-Y-Z$ 」なる一般式で表される化合物中の、 $Y$ が $-CO-O-$ である場合、上記化合物は「 $X-O-CO-Z$ 」であってもよく「 $X-CO-O-Z$ 」であってもよい。

[0022] [光電変換素子]

本発明の光電変換素子は、導電性膜、光電変換膜、及び透明導電性膜をこの順で有する光電変換素子であって、光電変換膜が、後述する式（1）で表される化合物（以下、「特定化合物」ともいう。）を含む。

本発明の光電変換素子がこのような構成をとることで上記課題を解決できるメカニズムは必ずしも明らかではないが、本発明者らは以下のように推測している。

特定化合物は、インドレニル部位（式（1）中の、 $B^1$ で表される置換基を有するベンゼン環とそれに縮合する含窒素5員環とから構成される部位を意味する。）が所定の条件を満たすことにより、光電変換素子の暗電流のばらつきが抑制されると推測される。具体的には、 $B^1$ が、後述する式（B-1）で表される化合物をモデル化合物として計算されるHOMOエネルギーが $-4.80\text{ eV}$ 未満となる構造である場合、 $B^1$ が含む置換基の電子求引性が適切な強さとなり、この結果として、光電変換素子の暗電流のばらつきが抑制されると推測される。

また、特定化合物において $R^3$ 、 $R^4$ 、及び $R^5$ が所定の置換基を表す場合、特定化合物は相転移温度が高くなる傾向があり、この結果として、光電変換素子の耐熱性が向上すると推測される。

以下、暗電流のばらつきがより抑制されること、及び／又は、耐熱性がより優れることを、「本発明の効果がより優れる」ともいう。

[0023] 図1に、本発明の光電変換素子の一実施形態の断面模式図を示す。

図1に示す光電変換素子10aは、下部電極として機能する導電性膜（以下、「下部電極」ともいう。）11と、電子ブロッキング膜16Aと、後述する特定化合物を含む光電変換膜12と、上部電極として機能する透明導電性膜（以下、「上部電極」ともいう。）15と、がこの順に積層された構成を有する。

図2に別の光電変換素子の構成例を示す。図2に示す光電変換素子10bは、下部電極11上に、電子ブロッキング膜16Aと、光電変換膜12と、正孔ブロッキング膜16Bと、上部電極15とがこの順に積層された構成を有する。なお、図1中及び図2中の電子ブロッキング膜16A、光電変換膜12及び正孔ブロッキング膜16Bの積層順は、用途及び特性に応じて、適宜変更してもよい。

[0024] 光電変換素子10a（又は10b）では、上部電極15を介して光電変換膜12に光が入射されることが好ましい。

また、光電変換素子10a（又は10b）を使用する場合には、電圧を印加できる。この場合、下部電極11と上部電極15とが一对の電極を成して、この一对の電極間に、電圧を印加することが好ましい。

上記電圧としては、 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^7 \text{ V/cm}$ が好ましく、性能及び消費電力の点から、 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^7 \text{ V/cm}$ がより好ましく、 $1.0 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^6 \text{ V/cm}$ が更に好ましい。

なお、電圧印加方法については、図1及び図2において、電子ブロッキング膜16A側が陰極となり、光電変換膜12側が陽極となるように印加することが好ましい。光電変換素子10a（又は10b）を光センサとして使用した場合、また、撮像素子に組み込んだ場合も、同様の方法により電圧を印加できる。

後段で、詳述するように、光電変換素子10a（又は10b）は撮像素子

用途に好適に適用できる。

[0025] 以下に、本発明の光電変換素子を構成する各層の形態について詳述する。

[0026] [光電変換膜]

光電変換膜は、特定化合物を含む膜である。

以下、特定化合物について詳述する。

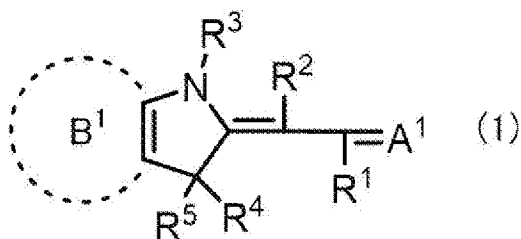
[0027] <式(1)で表される化合物(特定化合物)>

特定化合物は、式(1)で表される化合物である。

式(1)中、 $R^1$ が結合する炭素原子とそれに隣接する炭素原子とで構成されるC=C二重結合(式(1)中に明示される2つの二重結合のうち、右側のC=C二重結合を意図する。)に基づいて区別され得る幾何異性体について、式(1)はそのいずれをも含む。つまり、上記C=C二重結合に基づいて区別されるシス体とトランス体は、いずれも式(1)で表される化合物に含まれる。

また、式(1)中、 $R^2$ が結合する炭素原子とそれに隣接する炭素原子とで構成されるC=C二重結合(式(1)中に明示される2つの二重結合のうち、左側のC=C二重結合を意図する。)に基づいて区別され得る幾何異性体について、式(1)はそのいずれをも含む。つまり、上記C=C二重結合に基づいて区別されるシス体とトランス体は、いずれも式(1)で表される化合物に含まれる。

[0028] [化2]



[0029] 式(1)中、 $R^1$ は、水素原子又は置換基を表す。

$R^1$ で表される置換基としては、例えば、置換基Wで例示される基が挙げられる。

$R^1$ としては、水素原子が好ましい。

[0030] 式(1)中、 $R^2$ は、水素原子又は置換基を表す。

$R^2$ で表される置換基としては、例えば、置換基Wで例示される基が挙げられる。

$R^2$ としては、水素原子が好ましい。

[0031] 式(1)中、 $R^3$ は、置換基を有していてもよい分子量160以下の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、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、又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表す。

$R^3$ で表される分子量160以下の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びヘテロアリール基が有していてもよい置換基としては、例えば、置換基Wで例示される基が挙げられる。

なお、置換基を有していてもよい分子量160以下の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基とは、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が置換基を有する場合には、置換基を含めた分子量が160以下であることを意図する。

$R^3$ としては、なかでも、置換基を有していてもよい分子量160以下の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、又は、置換基を有していてもよいアリール基を表すのが好ましい。

[0032]  $R^4$ 及び $R^5$ は、各々独立に、置換基を表す。なお、 $R^4$ 及び $R^5$ は、互いに結合して環を形成していてもよい。

$R^4$ 及び $R^5$ で表される置換基としては、例えば、置換基Wで例示される基が挙げられる。

$R^4$ 及び $R^5$ で表される置換基としては、なかでも、置換基を有していてもよい直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、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、又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表すのが好ましい。上記のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びヘテロアリール基が有していてもよい置換基としては、例えば、置換基Wで例示される基が挙げられる。

[0033]  $R^4$ 及び $R^5$ が互いに結合して環を形成する場合、 $R^4$ 及び $R^5$ が互いに結合

して形成する環としては、芳香環及び脂環のいずれであってもよい。

[0034]  $R^4$ 及び $R^5$ が互いに結合して形成する脂環としては、単環及び多環（例えば、2～6環等）のいずれであってもよい。また、脂環は、スピロ環であってもよい。

脂環の環員数としては特に制限されないが、例えば、3～15が好ましく、3～10がより好ましく、3～6が更に好ましく、5又は6が特に好ましい。

脂環としては、脂肪族炭化水素環及び脂肪族複素環のいずれであってもよいが、本発明の効果がより優れる点で、脂肪族炭化水素環であるのが好ましい。

脂肪族複素環としては、例えば、脂肪族炭化水素環において環員原子として含まれるメチレン基が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^A-$ 、 $-CO-$ 、及び $-SO-$ からなる群から選ばれる1種以上で置換された環構造を有する環等が挙げられる。 $R^A$ は、水素原子又は置換基を表す。 $R^A$ で表される置換基としては、例えば、置換基Wで例示される基が挙げられる。

[0035]  $R^4$ 及び $R^5$ が互いに結合して形成する脂環としては、なかでも、環員原子として含まれるメチレン基が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^A-$ 、 $-CO-$ 、及び $-SO-$ からなる群から選ばれる1種以上で置換されていてもよい、環員数3～10（好ましくは環員数3～6、より好ましくは環員数5又は6）のシクロアルカンが好ましい。具体的には、シクロプロパン、シクロブタン、及びシクロヘキサン等が挙げられる。

[0036] また、 $R^4$ 及び $R^5$ が互いに結合して形成する脂環は、更に置換基を有していてもよい。脂環が有していてもよい置換基の種類は特に制限されず、例えば、置換基Wが挙げられる。上記脂環が置換基を有する場合の置換基の数は1以上（例えば、1～4等）であればよい。

[0037] 但し、式(1)で表される化合物において、 $R^3$ が、置換基を有していてもよい分子量160以下の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を表す場合、 $R^4$ 及び $R^5$ は、各々独立に、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を

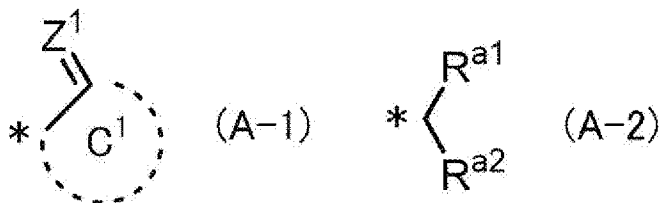
有していてもよいアリール基、若しくは、置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表すか、又は、 $R^4$ 及び $R^5$ は、互いに結合して、環員原子として酸素原子を含まない環を形成する。

[0038] 式(1)で表される化合物において、 $R^3$ が、置換基を有していてもよい分子量160以下の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を表す場合、本発明の効果がより優れる点で、 $R^4$ 及び $R^5$ は、互いに結合して、環員原子として酸素原子を含まない環を形成するのも好ましい。

また、式(1)で表される化合物において、 $R^4$ 及び $R^5$ は、各々独立に、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、若しくは、置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表すか、又は、 $R^4$ 及び $R^5$ は、互いに結合して、環員原子として酸素原子を含まない環を形成するのも好ましい。

[0039]  $A^1$ は、式(A-1)で表される基又は式(A-2)で表される基を表す。

[0040] [化3]



[0041] 式(A-1)中、\*は結合位置を表す。

[0042]  $Z^1$ は、各々独立に、酸素原子、硫黄原子、 $=NR^{z1}$ 、又は $=CR^{z2}R^{z3}$ を表す。 $R^{z1}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $R^{z2}$ 及び $R^{z3}$ は、各々独立に、シアノ基、 $-SO_2R^{z4}$ 、 $-COOR^{z5}$ 、又は $-COR^{z6}$ を表す。

$R^{z4}$ 、 $R^{z5}$ 、及び $R^{z6}$ は、各々独立に、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、又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表す。

$R^{z4}$ 、 $R^{z5}$ 、及び $R^{z6}$ で表されるアルキル基、アリール基、及びヘテロアリール基が有していてもよい置換基としては、例えば、置換基Wで例示される基が挙げられる。

$R^{z2}$ 及び $R^{z3}$ としては、なかでも、シアノ基であるのが好ましい。

[0043] Z<sup>1</sup>としては、酸素原子を表すのが好ましい。

[0044] 式(1)中、C<sup>1</sup>は、少なくとも2つの炭素原子を含む、置換基を有していてもよい環を表す。

なお、2つの炭素原子とは、式(A-1)中に明示されるZ<sup>1</sup>と結合している炭素原子と、上記Z<sup>1</sup>と結合している炭素原子に隣接する、式(A-1)中に明示された炭素原子(R<sup>1</sup>と結合する炭素原子と二重結合で結合している炭素原子)とを意図し、いずれの炭素原子もC<sup>1</sup>を構成する原子である。

また、上記環は、環を構成する炭素原子が、他のカルボニル炭素(>C=O)、及び/又は、他のチオカルボニル炭素(>C=S)で置換されていてもよい。なお、ここでいう他のカルボニル炭素(>C=O)及び他のチオカルボニル炭素(>C=S)とは、環を構成する炭素原子のうち、Z<sup>1</sup>と結合している炭素原子以外の炭素原子を構成要素とするカルボニル炭素及びチオカルボニル炭素を意図する。

[0045] C<sup>1</sup>の炭素数は、3~30が好ましく、3~20がより好ましく、3~15が更に好ましい。なお、上記炭素数は、式中に明示される2個の炭素原子を含む数である。

C<sup>1</sup>は、ヘテロ原子を有していてもよく、例えば、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子、リン原子、ケイ素原子、及びホウ素原子が挙げられる。

C<sup>1</sup>中のヘテロ原子の数は、0~10が好ましく、0~5がより好ましく、0~2が更に好ましい。なお、上記ヘテロ原子の数は、C<sup>1</sup>で表される環を構成する炭素原子がカルボニル炭素(>C=O)又はチオカルボニル炭素(>C=S)で置換されて環に導入されているヘテロ原子(なお、ここでいうカルボニル炭素(>C=O)は、式(A-1)中に明示されているカルボニル炭素を含む意図である)の数、及びC<sup>1</sup>の置換基が有するヘテロ原子の数を含まない数である。

C<sup>1</sup>は置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子(好ましくは塩素原子)、アルキル基(直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであつ

てもよい。炭素数は、1～10が好ましく、1～6がより好ましい。）、ア  
リール基（炭素数は、6～18が好ましく、6～12がより好ましい。）、  
ヘテロアリール基（炭素数は、5～18が好ましく、5～6がより好ましい  
。）、又はシリル基（例えば、アルキルシリル基が挙げられる。アルキルシ  
リル基中のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであっても  
よい。またその炭素数は、1～4が好ましく、1がより好ましい。）が好ま  
しい。

C<sup>1</sup>は、芳香族性を示してもよく、示さなくてもよい。

C<sup>1</sup>は、単環構造でもよく、縮環構造でもよいが、5員環、6員環、又は、  
5員環及び6員環の少なくともいずれかを含む縮合環であるのが好ましい。  
上記縮合環を形成する環の数は、2～4が好ましく、2～3がより好ましい  
。

[0046] C<sup>1</sup>で表される環としては、通常、酸性核（具体的には、メロシアニン色素  
で酸性核）として用いられる環が好ましく、その具体例としては以下が挙げ  
られる。

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

(b) ピラゾリノン核：例えば、1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン  
、3-メチル-1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、3-シアノ-1  
-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、3-トリフルオロメチル-1-フ  
ェニル-2-ピラゾリン-5-オン、及び1-(2-ベンゾチアゾリル)-  
3-メチル-2-ピラゾリン-5-オン等。

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

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

(e) 2, 4, 6-トリオキソヘキサヒドロピリミジン核：例えば、バルビ

ツール酸、又は2-チオバルピツール酸、及びその誘導体等。誘導体としては、例えば、1-メチル、1-エチル等の1-アルキル体、1,3-ジメチル、1,3-ジエチル、及び1,3-ジブチル等の1,3-ジアルキル体、1,3-ジフェニル、1,3-ジ(p-クロロフェニル)、及び1,3-ジ(p-エトキシカルボニルフェニル)等の1,3-ジアリール体、1-エチル-3-フェニル等の1-アルキル-1-アリール体、並びに、1,3-ジ(2-ピリジル)等の1,3-ジヘテロアリール体等が挙げられる。

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

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

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

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

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

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

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

(m) 2-チオ-2,4-イミダゾリジンジオン(2-チオヒダントイン)

核：例えば、2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン、及び3-エチル-2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン等。

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

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

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

(q) インダノン核：例えば、1-インダノン、3-フェニル-1-インダノン、3-メチル-1-インダノン、3, 3-ジフェニル-1-インダノン、3-(ジシアノメチリデン)-1-インダノン、及び3, 3-ジメチル-1-インダノン等。

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

(s) 2, 2-ジヒドロフェナレン-1, 3-ジオン核等。

[0047] C<sup>1</sup>は、式(CX)で表される基を有する環でもよい。

[0048] \*1-L-Y-D-\*2 (CX)

[0049] 式(CX)中、\*1は、式(A-1)中に明示される-C(=Z<sup>1</sup>)-中の炭素原子との結合位置を表す。\*2は、式(A-1)中の\*が付された炭素原子との結合位置を表す(言い換えると、\*2は、式(1)中のR<sup>1</sup>が直接結合する炭素原子とともに二重結合を形成している炭素原子との結合位置を表す)。

[0050] 式(CX)中、Lは、単結合又は-NR<sup>L</sup>-を表す。

R<sup>L</sup>は、水素原子又は置換基を表す。

R<sup>L</sup>で表される置換基としては、なかでも、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、又は置換基を有していても

よいヘテロアリール基が好ましい。

$R^L$ で表されるアルキル基、アリール基、及びヘテロアリール基が有していてもよい置換基としては、例えば、置換基Wで例示される基が挙げられる。

Lとしては、単結合が好ましい。

[0051] Yは、 $-CR^{Y1}=CR^{Y2}-$ 、 $-CS-NR^{Y3}-$ 、 $-CO-NR^{Y4}-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、又は $-NR^{Y5}-$ を表し、なかでも、 $-CR^{Y1}=CR^{Y2}-$ が好ましい。

$R^{Y1} \sim R^{Y5}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。 $R^{Y1} \sim R^{Y5}$ としては、なかでも、各々独立に、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、又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基が好ましい。

$R^{Y1} \sim R^{Y5}$ で表されるアルキル基、アリール基、及びヘテロアリール基が有していてもよい置換基としては、例えば、置換基Wで例示される基が挙げられる。

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

[0052] Dは、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-C(=NR^{D1})-$ 、 $-C(=CR^{D2}R^{D3})-$ 、 $-C(CN)=CR^{D4}-$ 、又は、 $-N=CR^{D5}-$ 、を表し、なかでも、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-C(=NR^{D1})-$ 、又は $-C(=CR^{D2}R^{D3})-$ が好ましい。

[0053]  $R^{D1}$ は、水素原子又は置換基を表す。

$R^{D1}$ で表される置換基の種類としては特に制限されず、置換基Wで例示する基が挙げられ、なかでも、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、又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基が好ましい。

$R^{D1}$ で表されるアルキル基、アリール基、及びヘテロアリール基が有して

いてもよい置換基としては、例えば、置換基Wで例示される基が挙げられる。

$R^{D1}$ としては、水素原子がより好ましい。

[0054]  $R^{D2}$ 及び $R^{D3}$ は、各々独立に、シアノ基、 $-SO_2R^{D6}$ 、 $-COOR^{D7}$ 、又は $-COR^{D8}$ を表す。 $R^{D6}$ 、 $R^{D7}$ 、及び $R^{D8}$ は、各々独立に、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、又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表す。

$R^{D6}$ 、 $R^{D7}$ 、及び $R^{D8}$ で表されるアルキル基、アリール基、及びヘテロアリール基が有していてもよい置換基としては、例えば、置換基Wで例示される基が挙げられる。

$R^{D2}$ 及び $R^{D3}$ としては、なかでも、シアノ基であるのが好ましい。

[0055]  $R^{D4}$ 及び $R^{D5}$ は、各々独立に、シアノ基、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

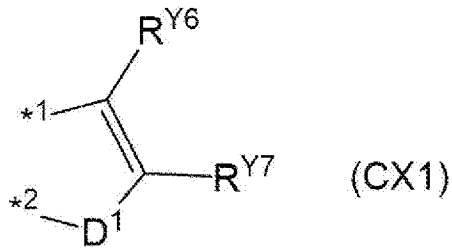
$R^{D4}$ 及び $R^{D5}$ で表されるアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、置換基Wで例示される基が挙げられる。置換基としては、フッ素原子が好ましい。

[0056] なお、上記、L、Y、及びDの組み合わせとしては、 $-L-Y-D-$ と式(A-1)中に明示される2つの炭素原子とが結合して形成される環が、5員環又は6員環となる組み合わせが好ましい。ただし、上述の通り上記5員環又は6員環は、更に異なる環（好ましくはベンゼン環）と縮環して、縮環構造を形成していてもよい。

[0057] 式(CX)で表される基としては、例えば、式(CX1)で表される基、 $*1-NR^L-CS-NR^{Y3}-CO-*2$ 、 $*1-NR^L-CO-NR^{Y4}-CO-*2$ 、 $*1-NR^L-CO-C(CN)=CR^{D4}-*2$ 、 $*1-NR^L-NR^{Y5}-CO-*2$ 、及び $*1-NR^{Y5}-N=CR^{D5}-*2$ 等が挙げられる。なお、上記 $R^L$ 、 $R^{Y3} \sim R^{Y5}$ 、 $R^{D4}$ 、及び $R^{D5}$ は既述のとおりである。

[0058]

[化4]



[0059] 式 (CX1) 中、 $R^{Y6}$  及び  $R^{Y7}$  は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。また、 $R^{Y6}$  と  $R^{Y7}$  とは互いに連結して環を形成していてもよい。

$R^{Y6}$  と  $R^{Y7}$  とは互いに連結して環を形成するのが好ましく、 $R^{Y6}$  と  $R^{Y7}$  とは互いに連結してベンゼン環を形成するのがより好ましい。

$R^{Y6}$  と  $R^{Y7}$  とで形成される上記ベンゼン環は、更に置換基を有しているのも好ましい。置換基としては、ハロゲン原子が好ましく、塩素原子又はフッ素原子がより好ましい。

また、 $R^{Y6}$  と  $R^{Y7}$  とで形成される上記ベンゼン環が有する置換基が、更に互いに連結して環を形成していてもよい。例としては、 $R^{Y6}$  と  $R^{Y7}$  とで形成される上記ベンゼン環が有する置換基が、更に互いに連結してベンゼン環を形成していてもよい。

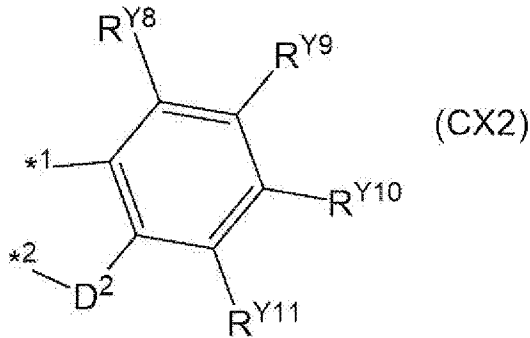
式 (CX1) 中の  $*1$ 、 $*2$ 、及び  $D^1$  は、上述した式 (CX) 中の  $*1$ 、 $*2$ 、 $D$  と同義であり、好適態様も同じである。

$D^1$  としては、なかでも、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-C(=NR^{D1})-$ 、又は  $-C(=CR^{D2}R^{D3})-$  が好ましい。

[0060] 式 (CX) で表される基としては、なかでも、下記式 (CX2) で表される基であるのが更に好ましい。

[0061]

[化5]



[0062] 式 (CX2) 中、 $R^{Y8} \sim R^{Y11}$  は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。 $R^{Y8} \sim R^{Y11}$  としては、なかでも、各々独立に、水素原子又はハロゲン原子が好ましく、水素原子、塩素原子、又はフッ素原子がより好ましく、水素原子又は塩素原子が更に好ましい。

$R^{Y8}$  と  $R^{Y9}$  とは互いに連結して環を形成していてもよく、 $R^{Y9}$  と  $R^{Y10}$  とは互いに連結して環を形成していてもよく、 $R^{Y10}$  と  $R^{Y11}$  とは互いに連結して環を形成していてもよい。 $R^{Y8}$  と  $R^{Y9}$ 、 $R^{Y9}$  と  $R^{Y10}$ 、及び  $R^{Y10}$  と  $R^{Y11}$  とが、それぞれ互いに連結して形成する環はベンゼン環が好ましい。なかでも、 $R^{Y9}$  と  $R^{Y10}$  とが互いに連結して環を形成するのが好ましく、 $R^{Y9}$  と  $R^{Y10}$  とが互いに連結して形成される環はベンゼン環が好ましい。なお、 $R^{Y9}$  と  $R^{Y10}$  とが互いに連結して形成される環には、更に置換基（好ましくはハロゲン原子）が置換していてもよい。

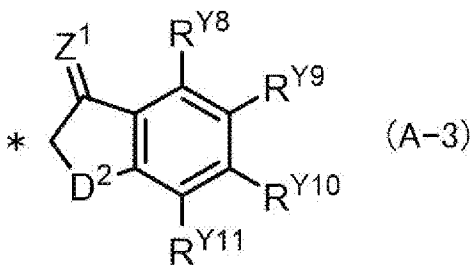
式 (CX2) 中の \*1、\*2、及び  $D^2$  は、上述した式 (CX) 中の \*1、\*2、D と同義であり、好適態様も同じである。

$D^2$  としては、なかでも、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-C(=NR^{D1})-$ 、又は  $-C(=CR^{D2}R^{D3})-$  が好ましい。

[0063] 式 (A-1) で表される基としては、なかでも、下記式 (A-3) で表される基であるのが好ましい。

[0064]

[化6]



[0065] 式 (A-3) 中、\*は、結合位置を表す。

式 (A-3) 中の  $Z^1$  は、式 (1) 中の  $Z^1$  と同義であり、好適態様も同じである。

式 (A-3) 中の  $D^2$  及び  $R^{Y8} \sim R^{Y11}$  は、式 (CX2) 中の  $D^2$  及び  $R^{Y8} \sim R^{Y11}$  と同義であり、好適態様も同じである。

[0066] 式 (A-2) 中、\*は結合位置を表す。

$R^{a1}$  及び  $R^{a2}$  は、各々独立に、シアノ基、 $-SOR^{b1}$ 、 $-COOR^{b2}$ 、又は、 $-COR^{b3}$  を表す。

$R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、及び  $R^{b3}$  は、各々独立に、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、又は、置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表す。

$R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、及び  $R^{b3}$  で表されるアルキル基、アリール基、及びヘテロアリール基が有していてもよい置換基としては、例えば、置換基  $W$  で例示する基が挙げられる。

[0067] 式 (1) 中、 $A^1$  としては、式 (A-1) で表される基を表すのが好ましく、式 (A-3) で表される基を表すのがより好ましい。

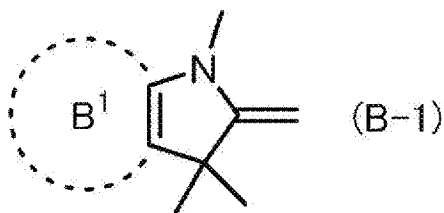
[0068] 式 (1) 中、 $B^1$  は、置換基を有するベンゼン環を表す。但し、 $B^1$  は、下記条件  $BX$  を満たす。

[0069] <条件  $BX$ >

下記式 (B-1) で表される化合物に対して、量子化学計算ソフトウェア Gaussian09 での密度汎関数計算 B3LYP/6-31G(d) による構造最適化計算を実施して得られる HOMO エネルギーが、 $-4.80$

e V 未満である。

[0070] [化7]



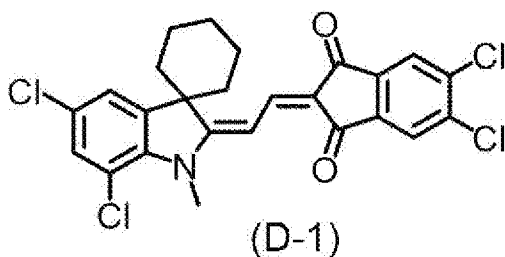
[0071] 式 (B-1) 中の B¹ は、置換基を有するベンゼン環を表す。

なお、式 (B-1) 中の B¹ は、式 (1) 中の B¹ と同一である。

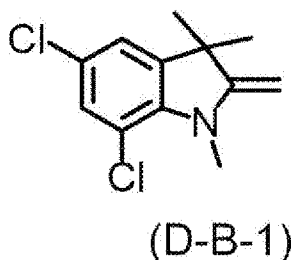
また、式 (B-1) において、窒素原子が有する置換基はメチル基であり、窒素原子に隣接する炭素原子 (B¹ の環員原子を構成しない側の炭素原子) は、 $>C=CH_2$  であり、窒素原子に隣接する炭素原子 (B¹ の環員原子を構成しない側の炭素原子) に隣接する炭素原子が有する 2 つの置換基は、それぞれメチル基である。

[0072] 式 (1) で表される化合物が、例えば、下記化合物 (D-1) を表す場合、そのモデル化合物となる式 (B-1) で表される化合物は、下記式 (D-B-1) で表される化合物が相当する。

[0073] [化8]



[0074]



[0075] B¹ が無置換のベンゼン環を表す式 (B-1) で表される化合物に対して、量子化学計算ソフトウェア Gaussian 09 での密度汎関数計算 B3LYP/6-31G(d) による構造最適化計算を実施して得られる HOMO

エネルギーは、 $-4.80 \text{ eV}$ である。したがって、 $B^1$ で表されるベンゼン環が有する置換基が全体として電子求引性を示す場合、上記手法により測定されるHOMOエネルギーは $-4.80 \text{ eV}$ 未満となる傾向にある。ここで、 $B^1$ で表されるベンゼン環が有する置換基が全体として電子求引性を示す場合とは、 $B^1$ で表されるベンゼン環が置換基を1つのみ有する場合、上記置換基が電子求引性基であることを意味する。また、 $B^1$ で表されるベンゼン環が置換基を2つ以上有する場合、上記2つ以上の置換基の各電子求引性の強さの総和が電子求引性を示すことを意味する。したがって、 $B^1$ で表されるベンゼン環が電子供与性の置換基と電子求引性の置換基とを有する場合であっても、置換基全体として電子求引性を示せば、上記手法により測定されるHOMOエネルギーは $-4.80 \text{ eV}$ 未満となる傾向にある。

[0076]  $B^1$ で表されるベンゼン環が有する置換基の個数は特に制限されず、例えば、1~4が挙げられる。

[0077]  $B^1$ で表されるベンゼン環が有する置換基としては、ハメット (Hammett) の $\sigma_p$ 値 (シグマパラ値) が0.05超の電子吸引性基であるのが好ましく、例えば、フッ素原子、塩素原子、パーフルオロアルキル基、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、及びスルフィニル基等が挙げられる。これら電子吸引性基は、更に置換されていてもよい。

[0078] ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年L. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則により求められた置換基定数 $\sigma$ 値には $\sigma_p$ 値と $\sigma_m$ 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができる。例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年 (Mc Graw-Hill) や「化学の領域」増刊、122号、96~103頁、1979年 (南光堂)、Chem. Rev., 1991年、91巻、165~195ページ等に詳しい。

[0079] 具体例としては、フッ素原子 (0. 06)、塩素原子 (0. 23)、パーフルオロアルキル基 ( $-CF_3$ : 0. 54) シアノ基 (0. 66)、アルコキシカルボニル基 ( $-COOMe$ : 0. 45)、アリーロキシカルボニル基 ( $-COOPh$ : 0. 44)、アルキルカルボニル基 ( $-COMe$ : 0. 50)、アリールカルボニル基 ( $-COPh$ : 0. 43)、アルキルスルホニル基 ( $-SO_2Me$ : 0. 72)、及びアリールスルホニル基 ( $-SO_2Ph$ : 0. 68) 等が挙げられる。なお、括弧内の値は代表的な置換基の  $\sigma_p$  値を Chem. Rev., 1991年, 91巻, 165~195ページから抜粋したものである。また、Meはメチル基を、Phはフェニル基を表す。

[0080] 本発明の効果がより優れる点で、上記手法により測定されるHOMOエネルギーは、 $-4. 90\text{ eV}$ 以下であるのが好ましく、 $-5. 00\text{ eV}$ 以下であるのがより好ましく、 $-5. 10\text{ eV}$ 以下であるのがより好ましい。なお、下限値としては、例えば、 $-5. 60\text{ eV}$ 以上である。

[0081] また、 $B^1$ で表されるベンゼン環が有する置換基としては、ハメットの置換基定数  $\sigma_p$  が0. 05以下の置換基を含まないのも好ましい。

[0082] 以下、式(1)で表される化合物に該当する特定化合物の具体例を示すが、本発明はこれに制限されない。

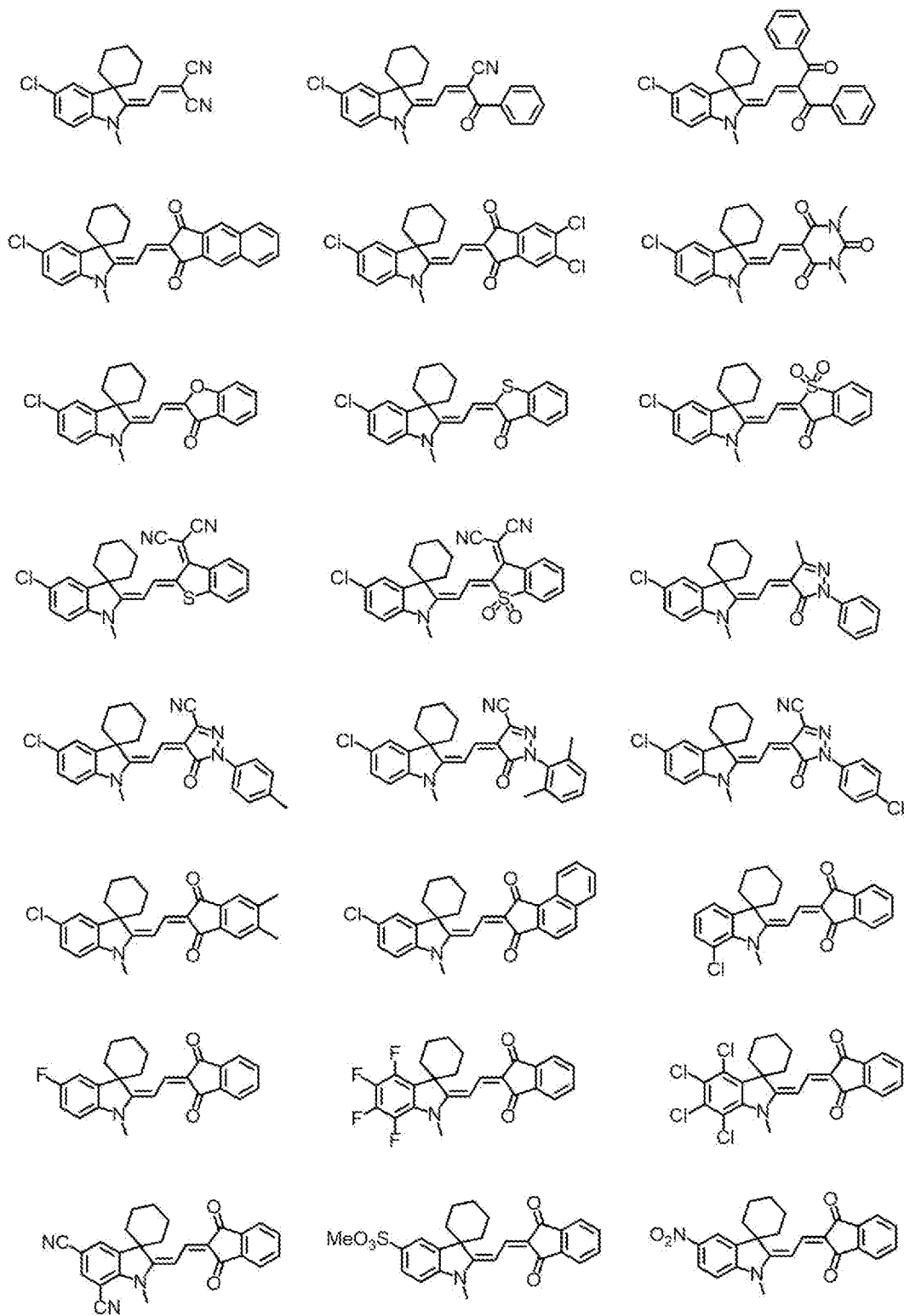
なお、下記に例示する特定化合物を式(1)に当てはめた場合において、 $R^1$ が結合する炭素原子とそれに隣接する炭素原子とで構成されるC=C二重結合(式(1)中に明示される2つの二重結合のうち、右側のC=C二重結合を意図する。)に基づいて区別され得る幾何異性体について、下記に例示する特定化合物はそのいずれをも含む。つまり、上記C=C二重結合に基づいて区別されるシス体とトランス体とは、いずれも下記に例示する特定化合物にそれぞれ含まれる。

また、下記に例示する特定化合物を式(1)に当てはめた場合において、 $R^2$ が結合する炭素原子とそれに隣接する炭素原子とで構成されるC=C二重結合(式(1)中に明示される2つの二重結合のうち、左側のC=C二重結合を意図する。)に基づいて区別され得る幾何異性体について、下記に例示

する特定化合物はそのいずれをも含む。つまり、上記C=C二重結合に基づいて区別されるシス体とトランス体とは、いずれも下記に例示する特定化合物にそれぞれ含まれる。

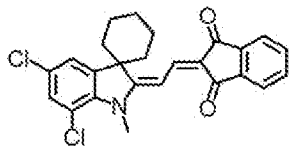
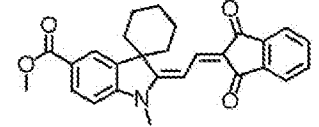
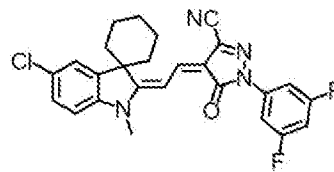
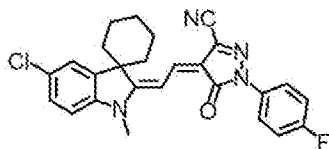
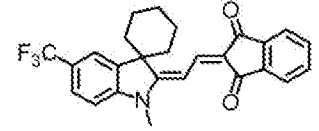
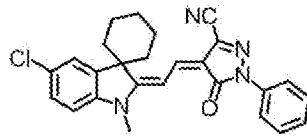
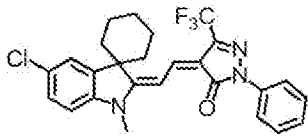
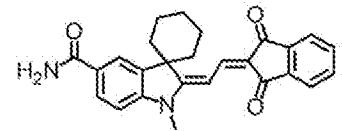
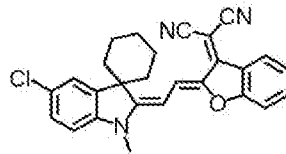
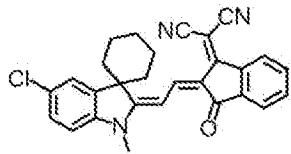
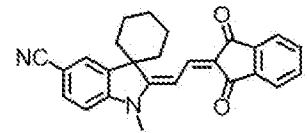
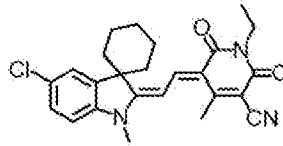
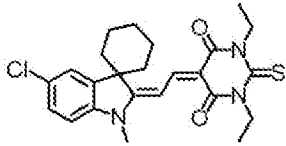
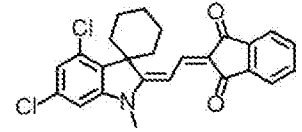
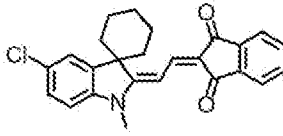
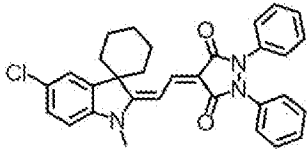
[0083]

[化9]



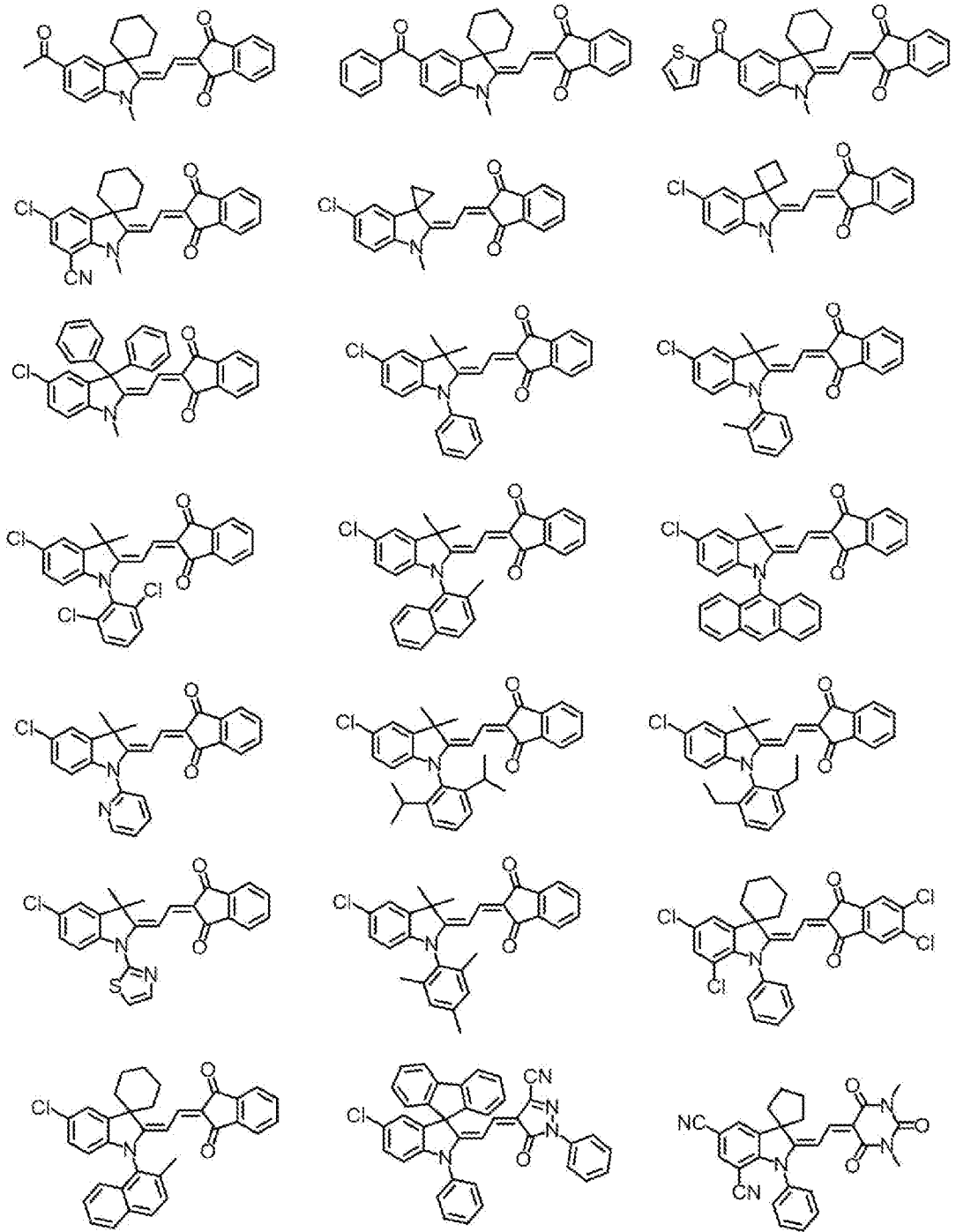
[0084]

[化10]



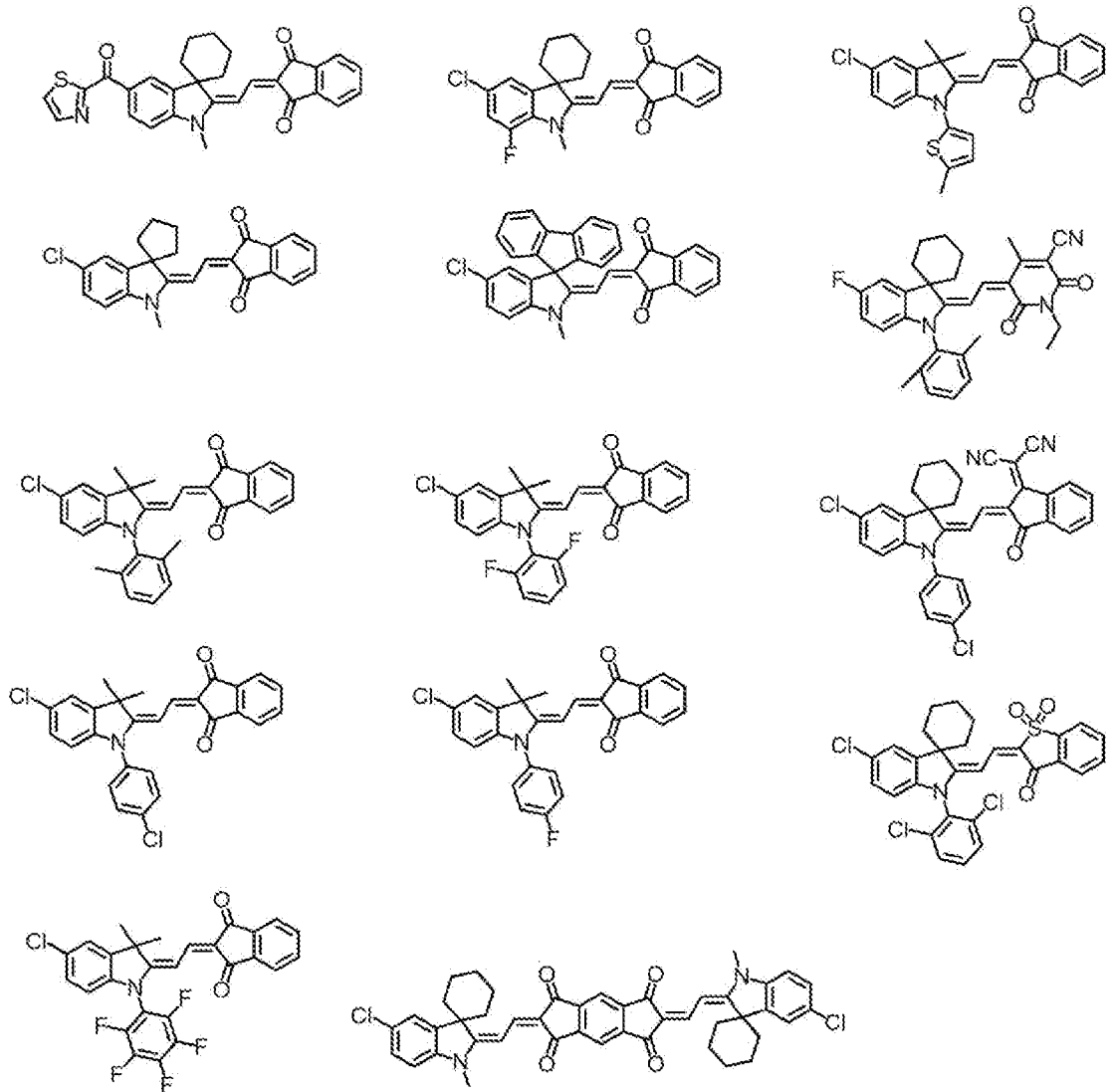
[0085]

[化11]



[0086]

[化12]



[0087] 特定化合物の分子量は特に制限されないが、製造適性が優れる点から、400～800が好ましく、400～700がより好ましく、400～600が更に好ましい。

上記分子量である場合、特定化合物の昇華温度が低くなり、高速で光電変換膜を成膜した際にも光電変換効率に優れると推測される。

[0088] 特定化合物は、撮像素子、光センサ又は光電池に用いる光電変換膜の材料として特に有用である。また、特定化合物は、着色材料、液晶材料、有機半導体材料、電荷輸送材料、医薬材料及び蛍光診断薬材料としても使用できる

。

[0089] 特定化合物は、p型有機半導体として使用する際の安定性とn型有機半導体とのエネルギー準位のマッチングの点で、単膜でのイオン化ポテンシャルが $-6.0 \sim -5.0 \text{ eV}$ である化合物であることが好ましい。

[0090] 特定化合物の極大吸収波長は、 $400 \sim 700 \text{ nm}$ の範囲が好ましく、 $450 \sim 650 \text{ nm}$ の範囲がより好ましく、 $450 \sim 600 \text{ nm}$ の範囲が更に好ましい。

なお、上記極大吸収波長は、色素の吸収スペクトルを吸光度が $0.5 \sim 1$ になる程度の濃度に調整して溶液状態（溶剤：クロロホルム）で測定した値である。ただし、色素がクロロホルムに溶解しない場合は、色素を蒸着し、膜状態にした色素を用いて測定した値を色素の極大吸収波長とする。

[0091] 特定化合物は、必要に応じて精製されてもよい。

特定化合物の精製方法は特に制限されないが、昇華精製が好ましい。

昇華精製後の特定化合物の純度（例えば、HPLC (High Performance Liquid Chromatography) やGC (Gas Chromatograph) での測定純度) は特に制限されないが、 $95\%$ 以上が好ましく、 $98\%$ 以上がより好ましく、 $99\%$ 以上が更に好ましい。

[0092] 特定化合物を昇華精製する前に、特定化合物は他の方法で精製されてもよく、例えば、特定化合物に対しては、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いた精製、GPC (Gel Permeation Chromatography) を用いた精製、リスラリー洗浄、再沈殿精製、活性炭等の吸着剤を用いた精製、及び再結晶精製が施されることが好ましい。

昇華精製する前の特定化合物の純度（例えば、HPLCやGCでの測定純度）は特に制限されないが、 $95\%$ 以上が好ましく、 $98\%$ 以上がより好ましく、 $99\%$ 以上が更に好ましい。

再結晶精製の際に使用される溶媒（再結晶溶媒）は特に制限されないが、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、トルエ

ン、キシレン、アニソール、1, 2-ジメトキシベンゼン、テトラリン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、アセトニトリル、ベンゾニトリル、酢酸、クロロホルム、ジクロロメタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、テトラヒドロフラン、4-メチルテトラヒドロピラン、及びシクロペンチルメチルエーテル等が挙げられる。

再結晶溶媒は、複数種の溶媒を混合した混合液であってもよい。

[0093] 昇華精製に供される特定化合物を含む粗体に含まれる残溶媒量は特に制限されないが、粗体中の特定化合物全モル量に対して、残溶媒量は10mol%以下が好ましく、5mol%以下がより好ましく、2mol%以下が更に好ましい。

[0094] 昇華精製に供される特定化合物を含む粗体に含まれる特定化合物を構成していない元素（例えば、Li、Na、K、Mg、Ca、Al、Si、P、Sn、遷移金属元素等）を含む不純物は特に制限されないが、粗体全質量に対して、1000質量ppm以下が好ましく、100質量ppm以下がより好ましい、10質量ppm以下が更に好ましい。

上記元素の測定方法としては、ICP（高周波誘導結合プラズマ）発光分析法が挙げられる。

[0095] 特定化合物は公知の方法で合成できる。

特定化合物の純度を向上させるために、中間体を含む特定化合物の合成に用いる原料の純度（例えば、HPLCやGCでの測定純度）は特に制限されないが、97%以上が好ましく、98%以上がより好ましく、99%以上が更に好ましい。

市販原料及び合成中間体の純度が低い場合は、公知の方法で精製したものを使用してもよい。

[0096] 特定化合物は、1種単独又は2種以上で用いてもよい。

光電変換膜中の特定化合物の含有量（＝特定化合物の単層換算での膜厚／光電変換膜の膜厚×100）は、15～75体積%が好ましく、20～60体積%がより好ましく、25～50体積%が更に好ましい。

## [0097] &lt;n型有機半導体&gt;

光電変換膜は、上記特定化合物以外に、n型有機半導体を含むことが好ましい。

n型有機半導体は、上記特定化合物とは異なる化合物である。

n型有機半導体は、アクセプター性有機半導体材料（化合物）であり、電子を受容しやすい性質がある有機化合物をいう。つまり、n型有機半導体は、2つの有機化合物を接触させて用いた場合に電子親和力の大きい方の有機化合物をいう。つまり、アクセプター性有機半導体としては、電子受容性のある有機化合物であれば、いずれの有機化合物も使用可能である。

n型有機半導体としては、例えば、フラレーン及びその誘導体からなる群から選択されるフラレーン類、縮合芳香族炭素環化合物（例えば、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、及びフルオランテン誘導体等）；窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子からなる群から選択される少なくとも1つを有する5～7員環のヘテロ環化合物（例えば、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、キノキサリン、キナゾリン、フタラジン、シンノリン、イソキノリン、プテリジン、アクリジン、フェナジン、フェナントロリン、テトラゾール、ピラゾール、イミダゾール、及びチアゾール等）；ポリアリーレン化合物；フルオレン化合物；シクロペンタジエン化合物；シリル化合物；1，4，5，8-ナフタレンテトラカルボン酸無水物；1，4，5，8-ナフタレンテトラカルボン酸無水物イミド誘導体及びオキサジアゾール誘導体；アントラキノジメタン誘導体；ジフェニルキノン誘導体；バソクプロイン、バソフェナントロリン、及びこれらの誘導体；トリアゾール化合物；ジスチリルアリーレン誘導体；含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体；シロール化合物；並びに特開2006-100767号公報の段落[0056]～[0057]に記載の化合物が挙げられる。

[0098] n型有機半導体（化合物）としては、フラレーン及びその誘導体からなる

群から選択されるフラレン類が好ましい。

フラレンとしては、例えば、フラレンC60、フラレンC70、フラレンC76、フラレンC78、フラレンC80、フラレンC82、フラレンC84、フラレンC90、フラレンC96、フラレンC240、フラレンC540、及びミックスドフラレンが挙げられる。

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

[0099] n型有機半導体としては、有機色素を用いてもよい。

有機色素としては、例えば、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素（ゼロメチンメロシアニン（シンプルメロシアニン）を含む）、ロダシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素、クマリン色素、アリーリデン色素、アントラキノン色素、トリフェニルメタン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、メタロセン色素、フルオレノン色素、フルギド色素、ペリレン色素、フェナジン色素、フェノチアジン色素、キノン色素、ジフェニルメタン色素、ポリエン色素、アクリジン色素、アクリジノン色素、ジフェニルアミン色素、キノフタロン色素、フェノキサジン色素、フタロペリレン色素、ジオキササン色素、ポルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、サブフタロシアニン色素、及び金属錯体色素が挙げられる。

[0100] n型有機半導体の分子量は、200~1200が好ましく、200~900がより好ましい。

[0101] n型有機半導体は、無色、又は、特定化合物に近い吸収極大波長及び／又は吸収波形を有することも好ましい。具体的な数値としては、n型有機半導体の吸収極大波長が400nm以下、又は、500~600nmの範囲にあるのが好ましい。

[0102] 光電変換膜は、特定化合物と n 型有機半導体とが混合された状態で形成されるバルクヘテロ構造を有することが好ましい。バルクヘテロ構造は、光電変換膜内で、特定化合物と n 型有機半導体とが混合及び分散している層である。バルクヘテロ構造を有する光電変換膜は、湿式法及び乾式法のいずれ方法でも形成できる。なお、バルクヘテロ構造については、特開 2005-303266 号公報の段落 [0013] ~ [0014] において詳細に説明されている。

[0103] 光電変換膜が n 型有機半導体を含む場合、光電変換膜中の n 型有機半導体の含有量（= n 型有機半導体の単層換算での膜厚 / 光電変換膜の膜厚 × 100）は、15 ~ 75 体積%が好ましく、20 ~ 60 体積%がより好ましく、25 ~ 50 体積%が更に好ましい。

なお、n 型有機半導体材料は、1 種単独で使用してもよく、2 種以上使用してもよい。

[0104] また、n 型有機半導体材料がフラーレン類を含む場合、n 型有機半導体材料の合計の含有量に対する、フラーレン類の含有量（=フラーレン類の単層換算での膜厚 / 単層換算した各 n 型有機半導体材料の膜厚の合計 × 100）は、50 ~ 100 体積%が好ましく、80 ~ 100 体積%がより好ましい。

なお、フラーレン類は、1 種単独で使用してもよく、2 種以上使用してもよい。

[0105] 特定化合物と n 型有機半導体との電子親和力の差は、0.1 eV 以上であることが好ましい。

[0106] 光電変換素子の応答性の点から、特定化合物と n 型有機半導体との合計の含有量に対する特定化合物の含有量（=特定化合物の単層換算での膜厚 / （特定化合物の単層換算での膜厚 + n 型有機半導体の単層換算での膜厚） × 100）は、20 ~ 80 体積%が好ましく、40 ~ 80 体積%がより好ましい。

また、光電変換膜が、更に後述する p 型有機半導体を含む場合、特定化合物の含有量（=特定化合物の単層換算での膜厚 / （特定化合物の単層換算で

の膜厚 + n 型有機半導体の単層換算での膜厚 + p 型有機半導体の単層換算での膜厚) × 100) は、15 ~ 75 体積%が好ましく、30 ~ 75 体積%がより好ましい。

[0107] また、光電変換膜が、更に後述する色素を含む場合、特定化合物の含有量 (= 特定化合物の単層換算での膜厚 / (特定化合物の単層換算での膜厚 + n 型有機半導体の単層換算での膜厚 + 色素の単層換算での膜厚) × 100) は、15 ~ 75 体積%が好ましく、30 ~ 75 体積%がより好ましい。

また、光電変換膜が、更に後述する p 型有機半導体及び後述する色素を含む場合、特定化合物の含有量 (= 特定化合物の単層換算での膜厚 / (特定化合物の単層換算での膜厚 + n 型有機半導体の単層換算での膜厚 + p 型有機半導体の単層換算での膜厚 + 色素の単層換算での膜厚) × 100) は、15 ~ 75 体積%が好ましく、30 ~ 75 体積%がより好ましい。

[0108] なお、光電変換膜は、実質的に、特定化合物と、n 型有機半導体と、所望に応じて含まれる p 型有機半導体と、所望に応じて含まれる色素とから構成されるのが好ましい。実質的とは、光電変換膜全質量に対して、特定化合物、n 型有機半導体、所望に応じて含まれる p 型有機半導体、及び所望に応じて含まれる色素の合計含有量が 90 ~ 100 体積% (好ましくは 95 ~ 100 体積%、より好ましくは 99 ~ 100 体積%) であることを意図する。

[0109] < p 型有機半導体 >

光電変換膜は、上記特定化合物以外に、p 型有機半導体を含むことが好ましい。

p 型有機半導体は、上記特定化合物とは異なる化合物である。

p 型有機半導体とは、ドナー性有機半導体材料 (化合物) であり、電子を供与しやすい性質がある有機化合物をいう。つまり、p 型有機半導体とは、2 つの有機化合物を接触させて用いたときにイオン化ポテンシャルの小さい方の有機化合物をいう。

p 型有機半導体は、1 種単独又は 2 種以上で用いてもよい。

[0110] p 型有機半導体としては、例えば、トリアリールアミン化合物 (例えば、

N, N' -ビス(3-メチルフェニル)-(1, 1' -ビフェニル)-4, 4' -ジアミン (TPD)、4, 4' -ビス [N-(ナフチル)-N-フェニル-アミノ] ビフェニル ( $\alpha$ -NPD)、特開2011-228614号公報の段落[0128]~[0148]に記載の化合物、特開2011-176259号公報の段落[0052]~[0063]に記載の化合物、特開2011-225544号公報の段落[0119]~[0158]に記載の化合物、特開2015-153910号公報の[0044]~[0051]に記載の化合物、及び特開2012-94660号公報の段落[0086]~[0090]に記載の化合物等)、ピラゾリン化合物、スチリルアミン化合物、ヒドラゾン化合物、ポリシラン化合物、チオフェン化合物(例えば、チエノチオフェン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、ベンゾジチオフェン誘導体、ジチエノチオフェン誘導体、[1]ベンゾチエノ[3, 2-b]チオフェン(BTBT)誘導体、チエノ[3, 2-f:4, 5-f']ビス[1]ベンゾチオフェン(TBBT)誘導体、特開2018-014474号の段落[0031]~[0036]に記載の化合物、WO2016-194630号の段落[0043]~[0045]に記載の化合物、WO2017-159684号の段落[0025]~[0037]、[0099]~[0109]に記載の化合物、特開2017-076766号公報の段落[0029]~[0034]に記載の化合物、WO2018-207722の段落[0015]~[0025]に記載の化合物、特開2019-054228の段落[0045]~[0053]に記載の化合物、WO2019-058995の段落[0045]~[0055]に記載の化合物、WO2019-081416の段落[0063]~[0089]に記載の化合物、特開2019-80052の段落[0033]~[0036]に記載の化合物、WO2019-054125の段落[0044]~[0054]に記載の化合物、WO2019-093188の段落[0041]~[0046]に記載の化合物等)、特開2019-050398号公報の段落[0034]~[0037]の化合物、特開2018-206878号公報の段落[0033]~[00

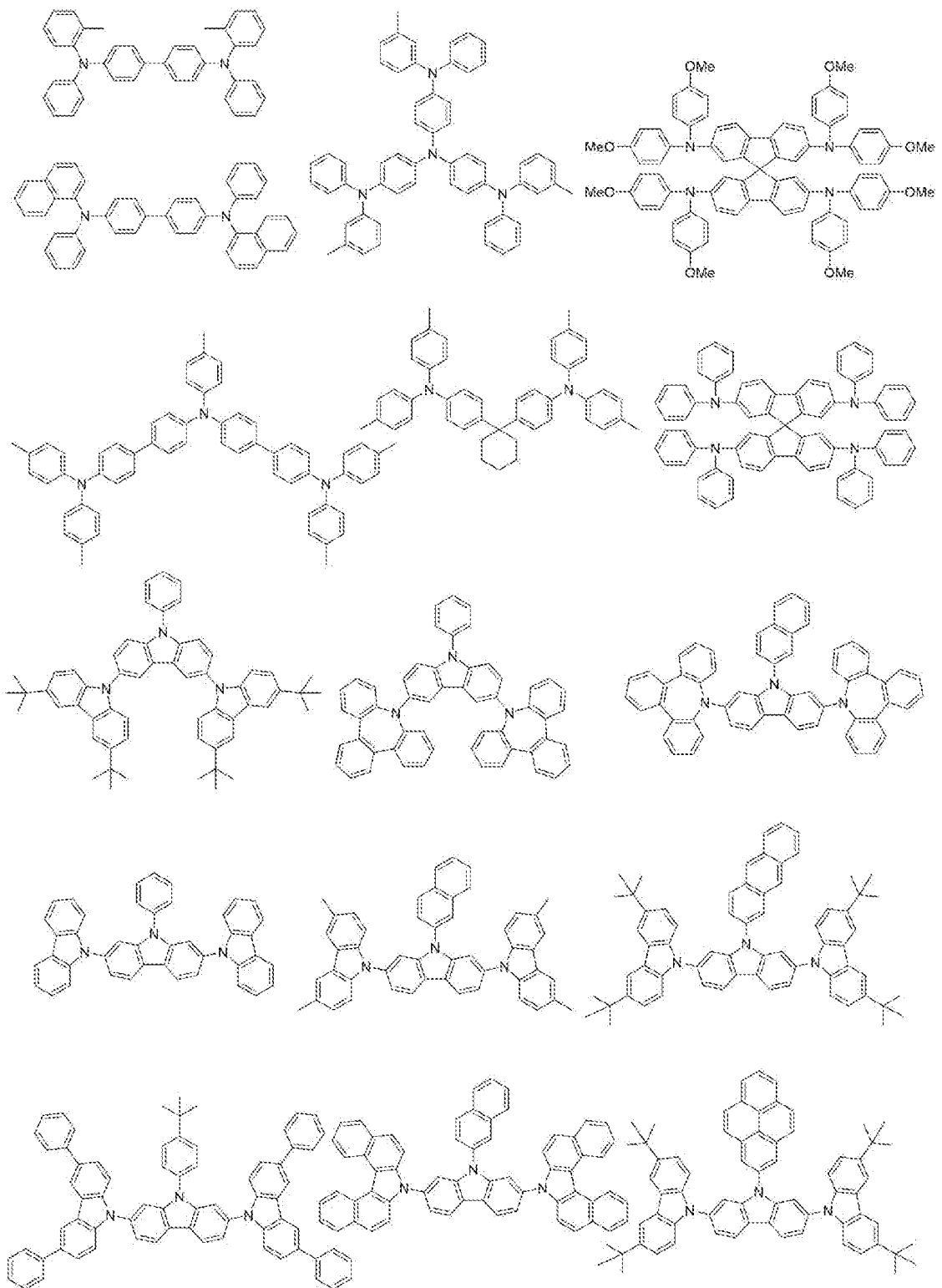
36] の化合物、特開2018-190755号公報の段落[0038] の化合物、特開2018-026559号公報の段落[0019] ~ [0021] の化合物、特開2018-170487号公報の段落[0031] ~ [0056] の化合物、特開2018-078270号公報の段落[0036] ~ [0041] の化合物、特開2018-166200号公報の段落[0055] ~ [0082] の化合物、特開2018-113425号公報の段落[0041] ~ [0050] の化合物、特開2018-85430号公報の段落[0044] ~ [0048] の化合物、特開2018-056546号公報の段落[0041] ~ [0045] の化合物、特開2018-046267号公報の段落[0042] ~ [0049] の化合物、特開2018-014474号公報の段落[0031] ~ [0036] の化合物、WO2018-016465号の段落[0036] ~ [0046] に記載の化合物、特開2020-010024号公報の段落[0045] ~ [0048] の化合物、等)、シアニン化合物、オキソノール化合物、ポリアミン化合物、インドール化合物、ピロール化合物、ピラゾール化合物、ポリアリーレン化合物、縮合芳香族炭素環化合物(例えば、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ペンタセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、及びフルオランテン誘導体等)、ポルフィリン化合物、フタロシアニン化合物、トリアゾール化合物、オキサジアゾール化合物、イミダゾール化合物、ポリアリーラルカン化合物、ピラズロン化合物、アミノ置換カルコン化合物、オキサゾール化合物、フルオレノン化合物、シラザン化合物、並びに、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体が挙げられる。

p型有機半導体としては、n型有機半導体よりもイオン化ポテンシャルが小さい化合物が挙げられ、この条件を満たせば、n型有機半導体として例示した有機色素を使用し得る。

以下に、p型半導体化合物として使用し得る化合物を例示する。

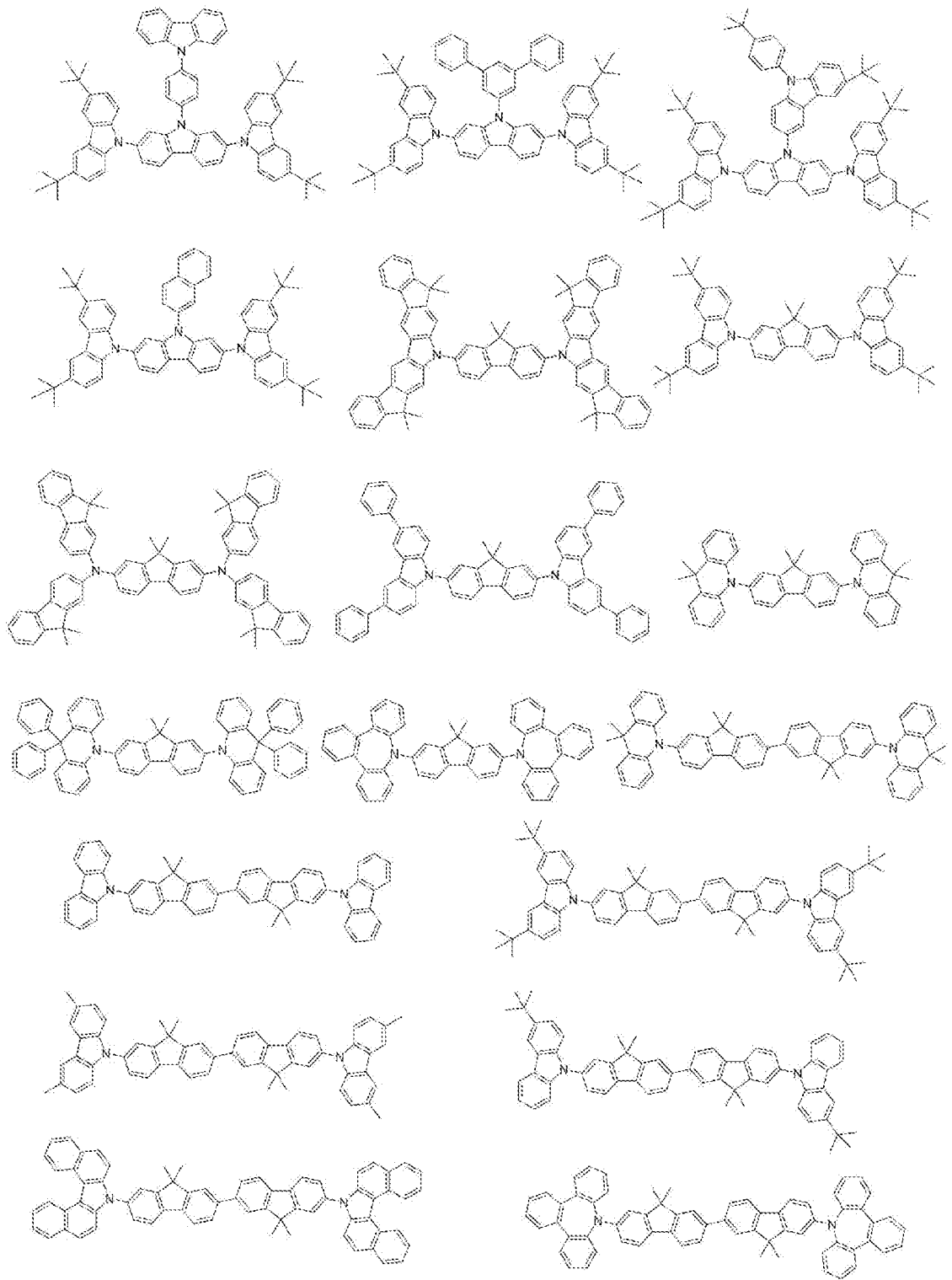
[0111]

[化13]



[0112]

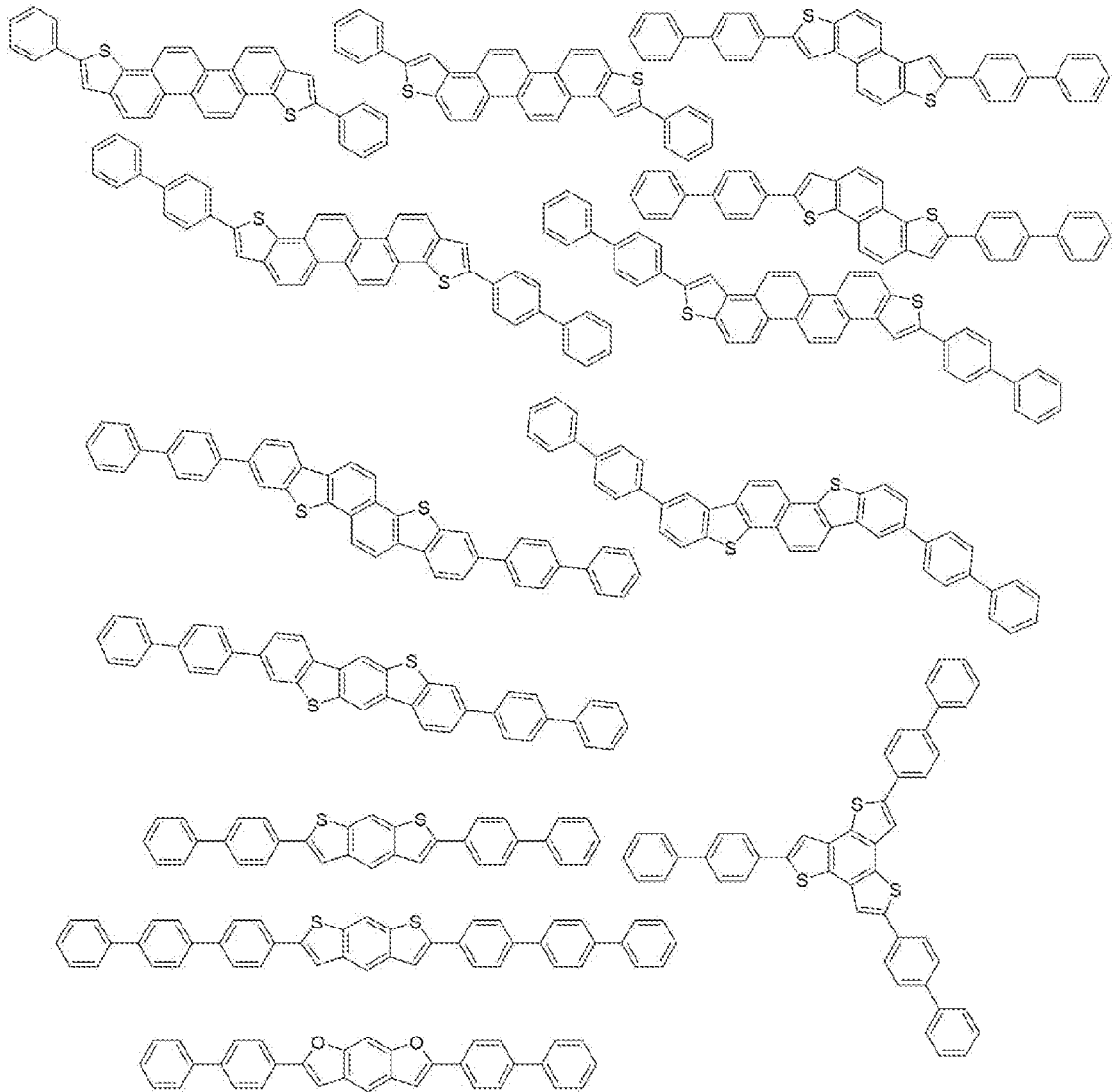
[化14]



[0113]



## [化16]



[0115] 特定化合物とp型有機半導体とのイオン化ポテンシャルの差は、 $0.1 eV$ 以上であることが好ましい。

[0116] 光電変換膜がp型有機半導体を含む場合、光電変換膜中のp型有機半導体の含有量（= p型有機半導体の単層換算での膜厚/光電変換膜の膜厚 $\times 100$ ）は、 $15\sim 75$ 体積%が好ましく、 $20\sim 60$ 体積%がより好ましく、 $25\sim 50$ 体積%が更に好ましい。

なお、p型有機半導体は、1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。

## [0117] &lt;色素&gt;

光電変換膜は、特定化合物以外に、色素を含んでいてもよい。

上記色素は、特定化合物とは異なる化合物である。

上記色素としては、有機色素が好ましい。

上記色素は、例えば、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素（ゼロメチンメロシアニン（シンプルメロシアニン）を含む）、ロダシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素、クマリン色素、アリーリデン色素、アントラキノン色素、トリフェニルメタン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、メタロセン色素、フルオレノン色素、フルギド色素、ペリレン色素、フェナジン色素、フェノチアジン色素、キノン色素、ジフェニルメタン色素、ポリエン色素、アクリジン色素、アクリジノン色素、キノキサリン色素、ジフェニルアミン色素、キノフタロン色素、フェノキサジン色素、フタロペリレン色素、ジオキササン色素、ポルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、サブフタロシアニン色素、金属錯体色素、特開2014-082483号公報の段落[0083]～[0089]に記載の化合物、特開2009-167348号公報の段落[0029]～[0033]に記載の化合物、特開2012-077064号公報の段落[0197]～[0227]に記載の化合物、WO2018-105269号公報の段落[0035]～[0038]に記載の化合物、WO2018-186389号公報の段落[0041]～[0043]に記載の化合物、WO2018-186397号公報の段落[0059]～[0062]に記載の化合物、WO2019-009249号公報の段落[0078]～[0083]に記載の化合物、WO2019-049946号公報の段落[0054]～[0056]に記載の化合物、WO2019-054327号公報の段落[0059]～[0063]に記載の化合物、WO2019-098161号公報の段落[0086]～[0087]に記載の化合物及びWO2020-013246号公報の段落[0085]～[0114]に記載

の化合物が挙げられる。

[0118] 光電変換膜中の色素の含有量（＝色素の単層換算での膜厚／光電変換膜の膜厚×100）は、1～85体積％が好ましく、5～60体積％がより好ましく、10～40体積％が更に好ましい。

光電変換膜中における、特定化合物と色素との合計の含有量に対する、色素の含有量（＝（色素の単層換算での膜厚／（特定化合物の単層換算での膜厚＋色素の単層換算での膜厚）×100））は、1～75体積％が好ましく、5～65体積％がより好ましく、10～60体積％が更に好ましい。

色素は、1種単独又は2種以上で用いてもよい。

[0119] 色素の極大吸収波長は、例えば、400～700nmの範囲にあることが好ましく、450～650nmの範囲にあることがより好ましい。

なお、上記極大吸収波長は、色素の吸収スペクトルを吸光度が0.5～1になる程度の濃度に調整して溶液状態（溶剤：クロロホルム）で測定した値である。ただし、色素がクロロホルムに溶解しない場合は、色素を蒸着し、膜状態にした色素を用いて測定した値を色素の極大吸収波長とする。

[0120] 特定化合物を含む光電変換膜は非発光性膜であり、有機電界発光素子（OLED：Organic Light Emitting Diode）とは異なる特徴を有する。非発光性膜とは発光量子効率が1％以下の膜を意図し、発光量子効率は0.5％以下が好ましく、0.1％以下がより好ましい。下限は、0％以上の場合が多い。

[0121] <成膜方法>

光電変換膜の成膜方法としては、例えば、乾式成膜法が挙げられる。

乾式成膜法としては、例えば、蒸着法（特に真空蒸着法）、スパッタ法、イオンプレーティング法、及びMBE（Molecular Beam Epitaxy）法等の物理気相成長法、並びに、プラズマ重合等のCVD（Chemical Vapor Deposition）法が挙げられ、真空蒸着法が好ましい。真空蒸着法により光電変換膜を成膜する場合、真空度及び蒸着温度等の製造条件は、常法に従って設定できる。

[0122] 光電変換膜の膜厚は、10～1000nmが好ましく、50～800nmがより好ましく、50～500nmが更に好ましく、50～300nmが特に好ましい。

[0123] [電極]

光電変換素子は、電極を有することが好ましい。

電極（上部電極（透明導電性膜）15と下部電極（導電性膜）11）は、導電性材料から構成される。導電性材料としては、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、及びこれらの混合物が挙げられる。

上部電極15から光が入射されるため、上部電極15は検知したい光に対して透明であることが好ましい。上部電極15を構成する材料としては、例えば、アンチモン又はフッ素等をドーピングした酸化錫（ATO: Antimony Tin Oxide、FTO: Fluorine doped Tin Oxide）、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ITO: Indium Tin Oxide）、及び酸化亜鉛インジウム（IZO: Indium zinc oxide）等の導電性金属酸化物；金、銀、クロム、及びニッケル等の金属薄膜；これらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物；並びに、ポリアニリン、ポリチオフェン、及びポリピロール等の有機導電性材料が挙げられ、高導電性及び透明性の点から、導電性金属酸化物が好ましい。

[0124] 通常、導電性膜をある範囲より薄くすると、急激に抵抗値が増加する場合が多い。本実施形態にかかる光電変換素子を組み込んだ固体撮像素子においては、シート抵抗は、100～10000Ω/□であってもよく、薄膜化できる膜厚の範囲の自由度は大きい。

また、上部電極（透明導電性膜）15は膜厚が薄いほど吸収する光の量は少なくなり、一般に光透過率が増加する。光透過率の増加は、光電変換膜での光吸収を増大させ、光電変換能を増大させるため、好ましい。薄膜化に伴う、リーク電流の抑制、薄膜の抵抗値の増大及び透過率の増加を考慮すると、上部電極15の厚さは、5～100nmが好ましく、5～20nmがより

好ましい。

[0125] 下部電極 11 は、用途に応じて、透明性を持たせる場合と、逆に透明性を持たせず光を反射させる場合とがある。下部電極 11 を構成する材料としては、例えば、アンチモン又はフッ素等をドーピングした酸化錫（ATO、FTO）、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ITO）、及び酸化亜鉛インジウム（IZO）等の導電性金属酸化物；金、銀、クロム、ニッケル、チタン、タングステン、及びアルミ等の金属；これらの金属の酸化物又は窒化物等の導電性化合物（例えば、窒化チタン（TiN）等）；これらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物；並びに、ポリアニリン、ポリチオフェン、及びポリピロール等の有機導電性材料が挙げられる。

[0126] 電極を形成する方法としては、電極材料に応じて適宜選択できる。具体的には、印刷方式及びコーティング方式等の湿式方式；真空蒸着法、スパッタ法及びイオンプレーティング法等の物理的方式；並びに、CVD及びプラズマCVD法等の化学的方式が挙げられる。

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

[0127] [電荷ブロッキング膜：電子ブロッキング膜、正孔ブロッキング膜]

光電変換素子は、導電性膜と透明導電性膜との間に、光電変換膜の他に 1 種以上の中間層を有することが好ましい。

上記中間層としては、例えば、電荷ブロッキング膜が挙げられる。光電変換素子がこの膜を有すれば、得られる光電変換素子の特性（光電変換効率及び応答性等）がより優れる。電荷ブロッキング膜としては、例えば、電子ブロッキング膜と正孔ブロッキング膜とが挙げられる。

[0128] <電子ブロッキング膜>

電子ブロッキング膜は、ドナー性有機半導体材料（化合物）であり、上記 p 型有機半導体を使用できる。

また、電子ブロッキング膜として、高分子材料も使用できる。

高分子材料としては、例えば、フェニレンビニレン、フルオレン、カルバゾール、インドール、ピレン、ピロール、ピコリン、チオフェン、アセチレン、及びジアセチレン等の重合体、並びに、その誘導体が挙げられる。

[0129] なお、電子ブロッキング膜は、複数膜で構成してもよい。

電子ブロッキング膜は、無機材料で構成されていてもよい。一般的に、無機材料は有機材料よりも誘電率が大きいいため、無機材料を電子ブロッキング膜に用いた場合に、光電変換膜に電圧が多くかかるようになり、光電変換効率が高くなる。電子ブロッキング膜となりうる無機材料としては、例えば、酸化カルシウム、酸化クロム、酸化クロム銅、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、酸化ガリウム銅、酸化ストロンチウム銅、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化インジウム銅、酸化インジウム銀、及び酸化イリジウムが挙げられる。

[0130] <正孔ブロッキング膜>

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

なお、正孔ブロッキング膜は、複数膜で構成してもよい。

[0131] 電荷ブロッキング膜の製造方法としては、例えば、乾式成膜法及び湿式成膜法が挙げられる。乾式成膜法としては、例えば、蒸着法及びスパッタ法が挙げられる。蒸着法は、物理蒸着（PVD: Physical Vapor Deposition）法及び化学蒸着（CVD）法のいずれでもよく、真空蒸着法等の物理蒸着法が好ましい。湿式成膜法としては、例えば、インクジェット法、スプレー法、ノズルプリント法、スピコート法、ディップコート法、キャスト法、ダイコート法、ロールコート法、バーコート法、及びグラビアコート法が挙げられ、高精度パターニングの点から、インクジェット法が好ましい。

[0132] 電荷ブロッキング膜（電子ブロッキング膜及び正孔ブロッキング膜）の膜厚は、それぞれ、3～200nmが好ましく、5～100nmがより好ましく、5～30nmが更に好ましい。

## [0133] [基板]

光電変換素子は、更に基板を有してもよい。

基板としては、例えば、半導体基板、ガラス基板及びプラスチック基板が挙げられる。

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

## [0134] [封止層]

光電変換素子は、更に封止層を有してもよい。

光電変換材料は水分子等の劣化因子の存在で顕著にその性能が劣化してしまう場合がある。そこで、水分子を浸透させない緻密な金属酸化物、金属窒化物若しくは金属窒化酸化物等のセラミックス又はダイヤモンド状炭素（DLCDiamond-like Carbon）等の封止層で光電変換膜全体を被覆して封止して、上記劣化を防止できる。

なお、封止層としては、例えば、特開2011-082508号公報の段落[0210]～[0215]に記載が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

## [0135] [撮像素子]

光電変換素子の用途として、例えば、撮像素子が挙げられる。

撮像素子とは、画像の光情報を電気信号に変換する素子であり、通常、複数の光電変換素子が同一平面状でマトリクス上に配置されており、各々の光電変換素子（画素）において光信号を電気信号に変換し、その電気信号を画素ごとに逐次撮像素子外に出力できるものをいう。そのために、画素ひとつあたり、1つ以上の光電変換素子及び1つ以上のトランジスタから構成される。

## [0136] [光センサ]

光電変換素子の他の用途として、例えば、光電池及び光センサが挙げられ、本発明の光電変換素子は光センサとして用いることが好ましい。光センサとしては、上記光電変換素子単独で用いてもよいし、上記光電変換素子を直

線状に配したラインセンサ又は平面上に配した２次元センサとして用いてもよい。

[0137] [化合物]

本発明は、化合物にも関する。

本発明の化合物は、上記特定化合物と同義であり、好適態様も同じである。

**実施例**

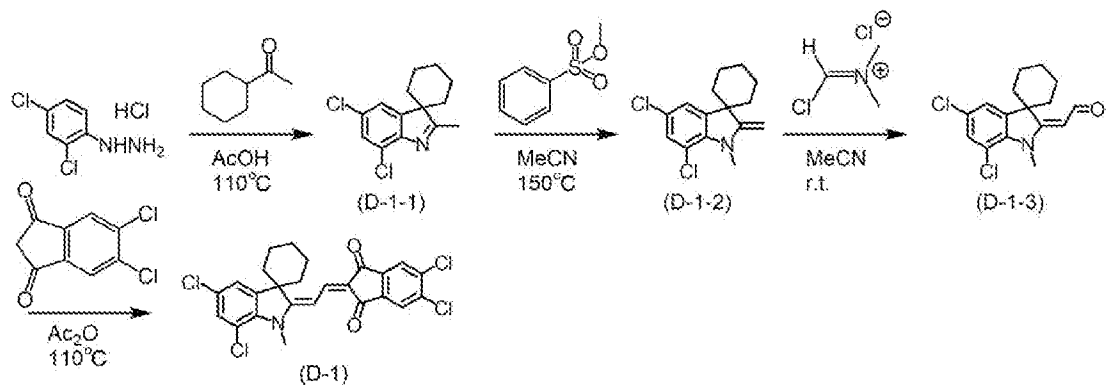
[0138] 以下に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、及び処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0139] [化合物（評価化合物）]

<化合物（D-1）の合成>

特定化合物である化合物（D-1）を下記スキームに従い合成した。

[0140] [化17]



[0141] 2, 4-ジクロロフェニルヒドラジン塩酸塩（10.0g、46.8mmol）、シクロヘキシルメチルケトン（11.8g、93.7mmol）、酢酸（200mL）を混合し、110°Cで4時間攪拌した。室温まで放冷し、溶剤を減圧留去した。得られた残渣を酢酸エチルに溶解させ、水と飽和食塩水で洗浄し、得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過し、減圧濃縮した。得られた粗体をシリカゲルクロマトグラフィー（溶出液（体積比

) : ヘキサン/酢酸エチル = 1 / 1) で精製することで、化合物 (D-1-1) (8.6 g、68%) を得た。

[0142] 化合物 (D-1-1) (6.0 g、22.5 mmol)、p-トルエンスルホン酸メチル (8.7 g、46.7 mmol)、アセトニトリル (45 mL) を混合し、マイクロウェーブ装置を用いて 150°C で 2 時間攪拌した。室温まで放冷し、反応液を水 (90 mL) で希釈した後、2 M 水酸化ナトリウム水溶液を加え pH 8 に調整し、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過し、減圧濃縮した。得られた粗体をシリカゲルクロマトグラフィー (溶出液 (体積比) : ヘキサン/酢酸エチル = 9 / 1) で精製することで、化合物 (D-1-2) (5.2 g、83%) を得た。

[0143] (クロロメチレン) ジメチルイミニウムクロリド (7.10 g、55.5 mmol)、アセトニトリル (100 mL) を混合したところへ、中間体 (D-1-2) (5.2 g、18.5 mmol) を添加し、室温で 30 分間攪拌した。反応溶液を、1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 (150 mL) と氷 (150 g) を混合したところに滴下し、1 時間攪拌した後、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過し、減圧濃縮した。得られた粗体をシリカゲルクロマトグラフィー (溶出液 (体積比) : ジクロロメタン/酢酸エチル = 8 / 2) で精製することで、化合物 (D-1-3) (4.2 g、73%) を得た。

[0144] 中間体 (D-1-3) (1.0 g、3.2 mmol)、5,6-ジクロロインダンジオン (0.95 g、4.2 mmol)、無水酢酸 (20 mL) を混合し、110°C で 4 時間攪拌した。反応溶液を室温まで放冷した後、生じた沈殿物をろ過し、メタノールで洗浄した。得られた粗体をシリカゲルクロマトグラフィー (溶出液 (体積比) : ジクロロメタン/酢酸エチル = 95 : 5) で精製することで、化合物 (D-1) (1.3 g、収率 77%) を得た。

[0145] 上述の合成方法を参照にその他の特定化合物も合成した。

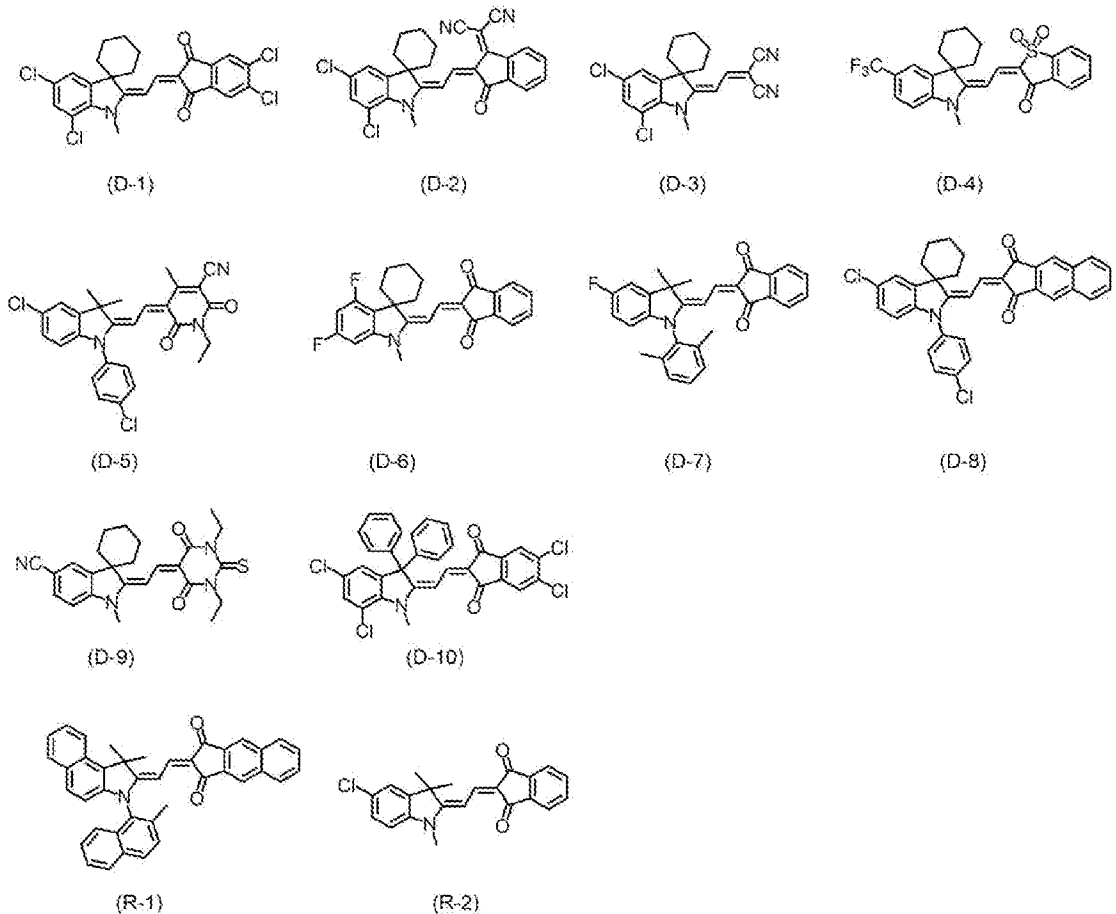
以下に、試験に使用した特定化合物と比較用化合物を示す。

以下において、化合物(D-1)～(D-10)が特定化合物であり、化合物(R-1)及び(R-2)が比較用化合物である。

以下、特定化合物と比較用化合物とを総称して、評価化合物ともいう。

評価化合物を、後述する光電変換素子の作製に用いた。

[0146] [化18]



[0147] [n型有機半導体材料]

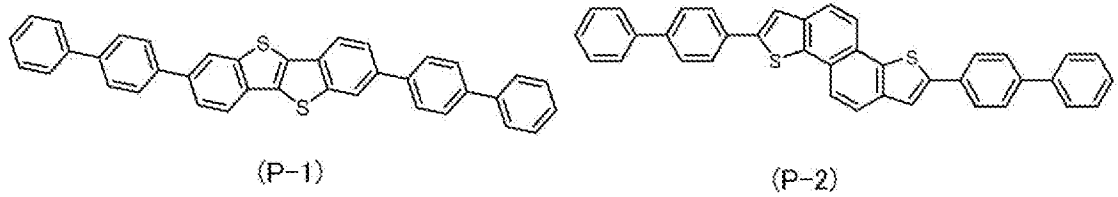
フラーレン $C_{60}$  ( $C_{60}$ )を、評価に用いるn型有機半導体として、後述する光電変換素子の作製に用いた。

[0148] [p型有機半導体]

下記に示すp型有機半導体を、評価に用いるp型有機半導体として、後述する光電変換素子の作製に用いた。

[0149]

[化19]



[0150] [評価]

#### ＜光電変換素子の作製＞

評価化合物（特定化合物又は比較用化合物）を用いて図1の形態の光電変換素子を作製した。ここで、光電変換素子は、下部電極11、電子ブロッキング膜16A、光電変換膜12、及び上部電極15からなる。

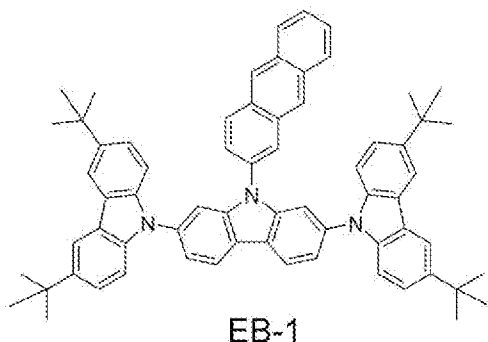
具体的には、ガラス基板上に、アモルファス性ITOをスパッタ法により成膜して、下部電極11（厚み：30nm）を形成し、更に下部電極11上に下記の化合物（EB-1）を真空加熱蒸着法により成膜して、電子ブロッキング膜16A（厚み：30nm）を形成した。

更に、基板の温度を25℃に制御した状態で、電子ブロッキング膜16A上に評価化合物と、n型有機半導体材料（フラーレン（C<sub>60</sub>））と、所望に応じてp型有機半導体材料と、をそれぞれ単層換算で80nmとなるように真空蒸着法により共蒸着して成膜した。これによって、160nm（（p型有機半導体材料も使用した場合は240nm）のバルクヘテロ構造を有する光電変換膜12を形成した。この際、光電変換膜12の成膜速度は1.0Å／秒とした。

更に、光電変換膜12上に、アモルファス性ITOをスパッタ法により成膜して、上部電極15（透明導電性膜）（厚み：10nm）を形成した。上部電極15上に、真空蒸着法により封止層としてSiO膜を形成した後、その上にALCVD（Atomic Layer Chemical Vapor Deposition）法により酸化アルミニウム（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）層を形成し、光電変換素子を作製した。

[0151]

[化20]



[0152] &lt;暗電流の相対比&gt;

上記方法にて各実施例及び比較例について各々10個の素子を作製し、得られた各光電変換素子について、以下の方法で暗電流を測定した。各光電変換素子の下部電極及び上部電極に、 $2.5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電界強度となるように電圧を印加して、暗所での電流値（暗電流）を測定した。下記式より暗電流の相対比を算出し、下記評価基準に基づいて評価を実施した。

暗電流の相対比 = (10個の素子中最も高い暗電流の値) / (10個の素子中最も低い暗電流の値)

[0153] (評価基準)

- 「A」：暗電流の相対比が2.0未満
- 「B」：暗電流の相対比が2.0以上、3.0未満
- 「C」：暗電流の相対比が3.0以上、4.0未満
- 「D」：暗電流の相対比が4.0以上

[0154] &lt;光電変換効率（外部量子効率）の評価&gt;

得られた各光電変換素子の駆動の確認をした。各光電変換素子に $2.0 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電界強度となるように電圧を印加した。その後、上部電極（透明導電性膜）側から光を照射してIPCE (Incident photon-to-current conversion efficiency) 測定を行い、540nmでの外部量子効率（連続駆動前の外部量子効率）を抽出した。

実施例化合物及び比較例化合物（化合物(D-1)～(D-10)、(R-1)、及び(R-2)）を用いて作製した光電変換素子は、いずれも50

%以上の光電変換効率を示し、光電変換素子として十分な外部量子効率を有することを確認した。なお、外部量子効率は、オプテル製定エネルギー量子効率測定装置を用いて測定した。また、照射した光量は $50 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ であった。

[0155] <耐熱性の評価>

得られた各光電変換素子について、以下の方法で耐熱性の評価を行った。

具体的には、得られた各光電変換素子をホットプレート上にて、 $180^\circ\text{C}$ にて30分間加熱した。加熱後の各光電変換素子に $2.0 \times 10^5 \text{V}/\text{cm}$ の電界強度となるように電圧を印加し、上部電極（透明導電性膜）側から光を照射してIPCE測定を行い、 $540 \text{nm}$ での外部量子効率（連続駆動前の外部量子効率）を抽出した。なお、外部量子効率は、オプテル製定エネルギー量子効率測定装置を用いて測定した。また、照射した光量は $50 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ であった。

次いで、下記式より外部量子効率の維持量を算出した。得られた数値を耐熱性の指標として下記評価基準により評価した。

なお、下記式において「加熱前の外部量子効率 (%)」とは、各光電変換素子に対して上述の加熱処理を施さずに上述の外部量子効率測定を実施したときに測定される値を意図する。

外部量子効率の維持量 = (加熱後の外部量子効率 (%) / 加熱前の外部量子効率 (%))

「A」：外部量子効率の維持量が0.95以上

「B」：外部量子効率の維持量が0.9以上、0.95未満

「C」：外部量子効率の維持量が0.8以上、0.9未満

「D」：外部量子効率の維持量が0.8未満

[0156] 以下、表1を示す。

なお、表中の「B<sup>1</sup>のHOMO (eV)」とは、評価化合物(D-1)～(D-10)及び(R-1)～(R-2)の各々のモデル化合物である既述の式(B-1)で表される化合物に対して、量子化学計算ソフトウェアGau

ssi an 09での密度汎関数計算B3LYP/6-31G(d)による構造最適化計算を実施して得られるHOMOエネルギー準位を表している。

[0157] [表1]

表1	光電変換膜の特徴成分			B <sup>1</sup> の HOMO (eV)	評価	
	評価 化合物	n型有機半導 体材料	P型有機半導 体材料		暗電流の 相対比	耐熱性
実施例1	(D-1)	C60	-	-5.22	A	B
実施例2	(D-2)	C60	-	-5.22	A	B
実施例3	(D-3)	C60	-	-5.22	A	B
実施例4	(D-4)	C60	-	-5.21	A	B
実施例5	(D-5)	C60	-	-4.99	B	B
実施例6	(D-6)	C60	-	-5.15	A	B
実施例7	(D-7)	C60	-	-4.85	C	B
実施例8	(D-8)	C60	-	-4.99	B	A
実施例9	(D-9)	C60	-	-5.37	A	B
実施例10	(D-10)	C60	-	-5.22	A	C
実施例11	(D-1)	C60	(P-1)	-5.22	A	A
実施例12	(D-1)	C60	(P-2)	-5.22	A	A
比較例1	(R-1)	C60	-	-4.69	D	B
比較例2	(R-2)	C60	-	-4.99	B	D
比較例3	(R-1)	C60	(P-1)	-4.69	D	A

[0158] 表1の結果から、実施例の光電変換素子は、暗電流のばらつきが抑制され、且つ、耐熱性に優れることが明らかである。

また、実施例の対比から、特定化合物中のB<sup>1</sup>が、後述する式(B-1)で表される化合物をモデル化合物として計算されるHOMOエネルギーが-4.90 eV以下(好ましくは-5.000 eV以下、より好ましくは-5.10 eV以下)となる構造である場合、暗電流のばらつきがより抑制されることが確認された。

また、実施例の対比から、特定化合物中のR<sup>3</sup>が、置換基を有していてもよい分子量160以下の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を表す場合において、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>が、互いに結合して、環員原子として酸素原子を含まない環を形成する場合、耐熱性がより優れることが確認された(特に、実施例10の結果参照)。

また、実施例の対比から、特定化合物のA<sup>1</sup>が式(A-3)で表される基を

表し、且つ、 $R^{Y9}$ と $R^{Y10}$ とが互いに結合して環を形成する場合、耐熱性がより優れることが確認された（特に、実施例8の結果参照）。

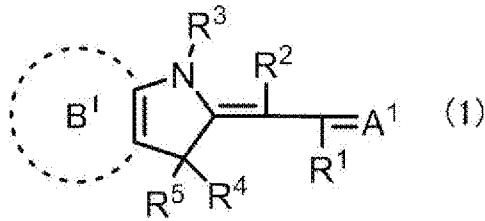
### 符号の説明

- [0159] 10a, 10b 光電変換素子
- 11 導電性膜（下部電極）
- 12 光電変換膜
- 15 透明導電性膜（上部電極）
- 16A 電子ブロッキング膜
- 16B 正孔ブロッキング膜

## 請求の範囲

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

[化1]



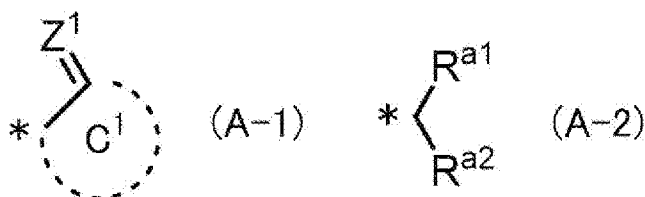
式(1)中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。

$R^3$ は、置換基を有していてもよい分子量160以下の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、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、又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表す。

$R^4$ 及び $R^5$ は、各々独立に、置換基を表す。なお、 $R^4$ 及び $R^5$ は、互いに結合して環を形成していてもよい。但し、 $R^3$ が、置換基を有していてもよい分子量160以下の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表す場合、 $R^4$ 及び $R^5$ は、各々独立に、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、若しくは、置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表すか、又は、 $R^4$ 及び $R^5$ は、互いに結合して、環員原子として酸素原子を含まない環を形成する。

$A^1$ は、式(A-1)で表される基又は式(A-2)で表される基を表す。

[化2]



式 (A-1) 中、\*は結合位置を表す。

C<sup>1</sup>は、少なくとも2つの炭素原子を含む、置換基を有していてもよい環を表す。

Z<sup>1</sup>は、酸素原子、硫黄原子、=NR<sup>Z1</sup>、又は=CR<sup>Z2</sup>R<sup>Z3</sup>を表す。R<sup>Z1</sup>は、水素原子又は置換基を表す。R<sup>Z2</sup>及びR<sup>Z3</sup>は、各々独立に、シアノ基、-SO<sub>2</sub>R<sup>Z4</sup>、-COOR<sup>Z5</sup>、又は-COR<sup>Z6</sup>を表す。R<sup>Z4</sup>、R<sup>Z5</sup>、及びR<sup>Z6</sup>は、各々独立に、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、又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表す。

式 (A-2) 中、\*は結合位置を表す。

R<sup>a1</sup>及びR<sup>a2</sup>は、各々独立に、シアノ基、-SOR<sup>b1</sup>、-COOR<sup>b2</sup>、又は、-COR<sup>b3</sup>を表す。R<sup>b1</sup>、R<sup>b2</sup>、及びR<sup>b3</sup>は、各々独立に、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、又は、置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表す。

B<sup>1</sup>は、置換基を有するベンゼン環を表す。但し、B<sup>1</sup>は、下記条件BXを満たす。

<条件BX>

式 (B-1) で表される化合物に対して、量子化学計算ソフトウェア Gaussian09での密度汎関数計算B3LYP/6-31G(d)による構造最適化計算を実施して得られるHOMOエネルギーが、-4.80 eV未満である。

[化3]



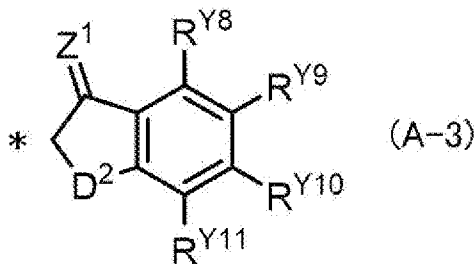
式 (B-1) 中の  $B^1$  は、置換基を有するベンゼン環を表す。なお、式 (B-1) 中の  $B^1$  は、式 (1) 中の  $B^1$  と同一である。

[請求項2] 前記  $B^1$  において、前記置換基が、ハメットの置換基定数  $\sigma_p$  が 0.05 以下の置換基を含まない、請求項 1 に記載の光電変換素子。

[請求項3] 前記  $A^1$  が、前記式 (A-1) で表される基を表す、請求項 1 又は 2 に記載の光電変換素子。

[請求項4] 前記  $A^1$  が、式 (A-3) で表される基を表す、請求項 1 又は 2 に記載の光電変換素子。

[化4]



式 (A-3) 中、\* は結合位置を表す。

$Z^1$  は、各々独立に、酸素原子、硫黄原子、 $=NR^{Z1}$ 、又は  $=CR^{Z2}R^{Z3}$  を表す。 $R^{Z1}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $R^{Z2}$  及び  $R^{Z3}$  は、各々独立に、シアノ基、 $-SO_2R^{Z4}$ 、 $-COOR^{Z5}$ 、又は  $-COR^{Z6}$  を表す。 $R^{Z4}$ 、 $R^{Z5}$ 、及び  $R^{Z6}$  は、各々独立に、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、又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表す。

$D^2$  は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-C(=NR^{D1})-$ 、又は  $-C(=CR^{D2}R^{D3})-$  を表す。

$R^{D1}$  は、水素原子又は置換基を表す。 $R^{D2}$  及び  $R^{D3}$  は、各々独立

に、シアノ基、 $-SO_2R^{D6}$ 、 $-COOR^{D7}$ 、又は $-COR^{D8}$ を表す。 $R^{D6}$ 、 $R^{D7}$ 、及び $R^{D8}$ は、各々独立に、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、又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表す。

$R^{Y8} \sim R^{Y11}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。また、 $R^{Y8}$ と $R^{Y9}$ 、 $R^{Y9}$ と $R^{Y10}$ 、及び、 $R^{Y10}$ と $R^{Y11}$ は、互いに結合して環を形成してもよい。

[請求項5] 前記 $Z^1$ が酸素原子である、請求項1又は2に記載の光電変換素子。

[請求項6] 前記光電変換膜が、更に、n型有機半導体を含み、  
前記光電変換膜が、前記式(1)で表される化合物と、前記n型有機半導体とが混合された状態で形成するバルクヘテロ構造を有する、請求項1又は2に記載の光電変換素子。

[請求項7] 前記n型有機半導体が、フラーレン及びその誘導体からなる群より選択されるフラーレン類を含む、請求項6に記載の光電変換素子。

[請求項8] 前記光電変換膜が、更に、p型有機半導体を含む、請求項1又は2に記載の光電変換素子。

[請求項9] 前記光電変換膜が、更に色素を含む、請求項1又は2に記載の光電変換素子。

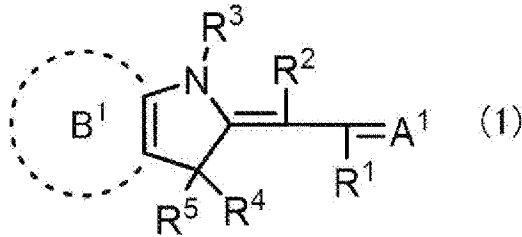
[請求項10] 前記導電性膜と前記透明導電性膜の間に、前記光電変換膜の他に1種以上の中間層を有する、請求項1又は2に記載の光電変換素子。

[請求項11] 請求項1又は2に記載の光電変換素子を有する、撮像素子。

[請求項12] 請求項1又は2に記載の光電変換素子を有する、光センサ。

[請求項13] 式(1)で表される化合物。

[化5]



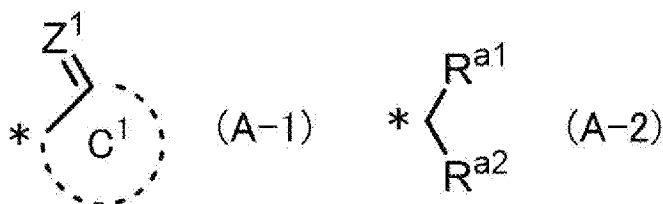
式(1)中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。

$R^3$ は、置換基を有していてもよい分子量160以下の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、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、又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表す。

$R^4$ 及び $R^5$ は、各々独立に、置換基を表す。なお、 $R^4$ 及び $R^5$ は、互いに結合して環を形成していてもよい。但し、 $R^3$ が、置換基を有していてもよい分子量160以下の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表す場合、 $R^4$ 及び $R^5$ は、各々独立に、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、若しくは、置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表すか、又は、 $R^4$ 及び $R^5$ は、互いに結合して、環員原子として酸素原子を含まない環を形成する。

$A^1$ は、式(A-1)で表される基又は式(A-2)で表される基を表す。

[化6]



式(A-1)中、\*は結合位置を表す。

$C^1$ は、少なくとも2つの炭素原子を含む、置換基を有していても

よい環を表す。

$Z^1$ は、酸素原子、硫黄原子、 $=NR^{Z1}$ 、又は $=CR^{Z2}R^{Z3}$ を表す。 $R^{Z1}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $R^{Z2}$ 及び $R^{Z3}$ は、各々独立に、シアノ基、 $-SO_2R^{Z4}$ 、 $-COOR^{Z5}$ 、又は $-COR^{Z6}$ を表す。 $R^{Z4}$ 、 $R^{Z5}$ 、及び $R^{Z6}$ は、各々独立に、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、又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表す。

式(A-2)中、\*は結合位置を表す。

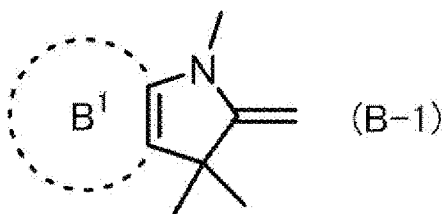
$R^{a1}$ 及び $R^{a2}$ は、各々独立に、シアノ基、 $-SOR^{b1}$ 、 $-COOR^{b2}$ 、又は、 $-COR^{b3}$ を表す。 $R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、及び $R^{b3}$ は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は、置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表す。

$B^1$ は、置換基を有するベンゼン環を表す。但し、 $B^1$ は、下記条件BXを満たす。

<条件BX>

式(B-1)で表される化合物に対して、量子化学計算ソフトウェアGaussian09での密度汎関数計算B3LYP/6-31G(d)による構造最適化計算を実施して得られるHOMOエネルギーが、 $-4.80\text{ eV}$ 未満である。

[化7]



式(B-1)中の $B^1$ は、置換基を有するベンゼン環を表す。なお、式(B-1)中の $B^1$ は、式(1)中の $B^1$ と同一である。

[請求項14]

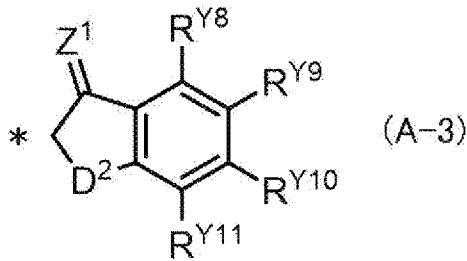
前記 $B^1$ において、前記置換基が、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が0

． 05以下の置換基を含まない、請求項13に記載の化合物。

[請求項15] 前記A<sup>1</sup>が、前記式(A-1)で表される基を表す、請求項13又は14に記載の化合物。

[請求項16] 前記A<sup>1</sup>が、式(A-3)で表される基を表す、請求項13又は14に記載の化合物。

[化8]



式(A-3)中、\*は結合位置を表す。

Z<sup>1</sup>は、各々独立に、酸素原子、硫黄原子、=NR<sup>Z1</sup>、又は=CR<sup>Z2</sup>R<sup>Z3</sup>を表す。R<sup>Z1</sup>は、水素原子又は置換基を表す。R<sup>Z2</sup>及びR<sup>Z3</sup>は、各々独立に、シアノ基、-SO<sub>2</sub>R<sup>Z4</sup>、-COOR<sup>Z5</sup>、又は-COR<sup>Z6</sup>を表す。R<sup>Z4</sup>、R<sup>Z5</sup>、及びR<sup>Z6</sup>は、各々独立に、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、又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表す。

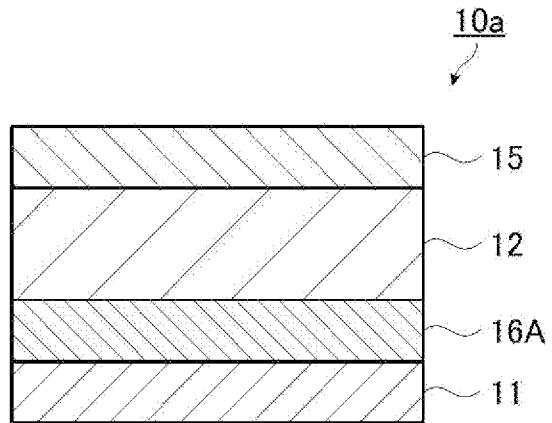
D<sup>2</sup>は、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-CS-、-C(=NR<sup>D1</sup>)-、又は-C(=CR<sup>D2</sup>R<sup>D3</sup>)-を表す。

R<sup>D1</sup>は、水素原子又は置換基を表す。R<sup>D2</sup>及びR<sup>D3</sup>は、各々独立に、シアノ基、-SO<sub>2</sub>R<sup>D6</sup>、-COOR<sup>D7</sup>、又は-COR<sup>D8</sup>を表す。R<sup>D6</sup>、R<sup>D7</sup>、及びR<sup>D8</sup>は、各々独立に、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、又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表す。

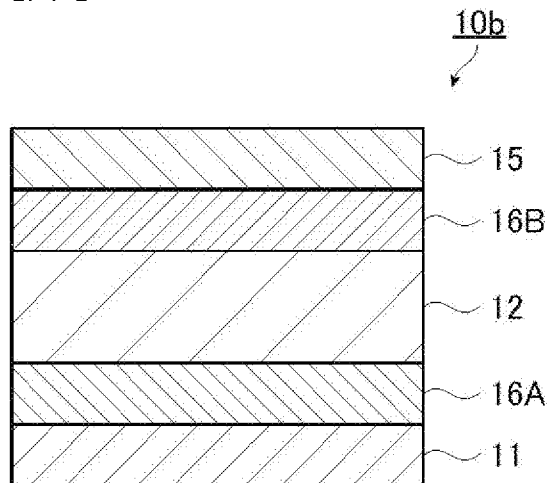
R<sup>Y8</sup>~R<sup>Y11</sup>は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。また、R<sup>Y8</sup>とR<sup>Y9</sup>、R<sup>Y9</sup>とR<sup>Y10</sup>、及び、R<sup>Y10</sup>とR<sup>Y11</sup>は、互いに結合して環を形成してもよい。

[請求項17] 前記Z<sup>1</sup>が酸素原子である、請求項13又は14に記載の化合物。

[図1]



[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/035904

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H10K 30/60</i> (2023.01)i; <i>C07D 209/96</i> (2006.01)i; <i>C09B 23/10</i> (2006.01)i FI: H01L31/08 T; C07D209/96; C09B23/10 CSP		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L51/42-51/48		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 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) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10203939 A1 (FEW CHEMICALS CHEMIEPARK BITTERFELD WOLFEN) 21 August 2003 (2003-08-21) paragraphs [0012]-[0017], [0065]	13-14
Y		1-2, 6-12
A		3-5, 15-17
X	JP 2019-073696 A (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH) 16 May 2019 (2019-05-16) paragraphs [0085]-[0087]	13-17
A		1-12
Y	JP 2011-253861 A (FUJIFILM CORP) 15 December 2011 (2011-12-15) claims 1, 8, paragraphs [0012]-[0013], [0048], [0087]-[0088], [0094]	1-2, 6-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>24 October 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>08 November 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2022/035904</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
DE 10203939 A1	21 August 2003	(Family: none)	
JP 2019-073696 A	16 May 2019	US 2019/0112485 A1 paragraphs [0159]-[0162] EP 3470469 A1 CN 109666288 A KR 10-2019-0041943 A	
JP 2011-253861 A	15 December 2011	US 2013/0087682 A1 claims 1, 18, paragraphs [0024]-[0026], [0071], [0073], [0154]-[0161] WO 2011/152229 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H10K 30/60(2023.01)i; C07D 209/96(2006.01)i; C09B 23/10(2006.01)i FI: H01L31/08 T; C07D209/96; C09B23/10 CSP		
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）） H01L51/42-51/48 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 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） 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 Y A	DE 10203939 A1 (FEW CHEMICALS CHEMIEPARK BITTERFELD WOLFEN) 21.08.2003 (2003 - 08 - 21) 段落[0012]-[0017], [0065]	13-14  1-2, 6-12 3-5, 15-17
X A	JP 2019-073696 A (ランクセス・ドイツランド・ゲーエムベーハー) 16.05.2019 (2019 - 05 - 16) 段落[0085]-[0087]	13-17  1-12
Y	JP 2011-253861 A (富士フイルム株式会社) 15.12.2011 (2011 - 12 - 15) 請求項1, 8, 段落[0012]-[0013], [0048], [0087]-[0088], [0094]	1-2, 6-12
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
24. 10. 2022	08. 11. 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	

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/JP2022/035904

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
DE 10203939 A1	21.08.2003	(ファミリーなし)	
JP 2019-073696 A	16.05.2019	US 2019/0112485 A1 段落[0159]-[0162] EP 3470469 A1 CN 109666288 A KR 10-2019-0041943 A	
JP 2011-253861 A	15.12.2011	US 2013/0087682 A1 請求項1, 18, 段落[0024]- [0026], [0071], [0073], [0154]-[0161] WO 2011/152229 A1	