(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
2024年9月12日(12.09.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/185812 A1

(51) 国際特許分類:
H10K 30/60 (2023.01) *C07F 7/10* (2006.01)
C07D 307/46 (2006.01) *H01L 27/146* (2006.01)
C07D 405/14 (2006.01) *H10K 30/30* (2023.01)
C07D 409/14 (2006.01) *H10K 39/32* (2023.01)
C07D 421/14 (2006.01) *H10K 85/60* (2023.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/008511

(22) 国際出願日： 2024年3月6日(06.03.2024)

(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 2023-035591 2023年3月8日(08.03.2023) 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２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 鈴木 優子 (**SUZUKI Yuko**); 〒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). 山本 陽介 (**YAMAMOTO Yosuke**); 〒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).

(74) 代理人: 伊東 秀明, 外 (**ITOH 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).

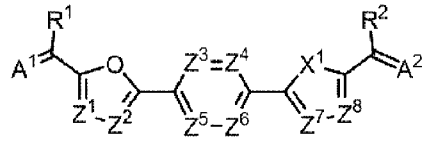
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,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

WO 2024/185812 A1

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

(54) 発明の名称： 光電変換素子、撮像素子、光センサ、化合物



(1)

(57) **Abstract:** The present invention provides a photoelectric conversion element which has excellent response speed when blue-green light is received, and has low electric field intensity dependence of the response speed. The present invention also provides an imaging element, an optical sensor and a compound, each of which relates to the photoelectric conversion element. A photoelectric conversion element according to the present invention comprises, in the following order, an electroconductive film, a photoelectric conversion film, and a transparent electroconductive film. The photoelectric conversion film contains a compound represented by formula (1).

(57) 要約：本発明は、青緑色光を受光した際の応答速度に優れ、応答速度の電界強度依存性が低い、光電変換素子を提供する。また、本発明は、上記光電変換素子に関する、撮像素子、光センサ、及び、化合物を提供する。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。

［続葉有］

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 光電変換素子、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、ｐ型半導体又はｎ型半導体としての適用が可能である、ＡＤＡ（アクセプター－ドナー－アクセプター）型色素を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特表２０１９－５０８３７６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　近年、撮像素子及び光センサ等の性能向上の要求に伴い、これらに使用される光電変換素子に求められる諸特性に関しても更なる向上が求められている。

例えば、光電変換素子が青緑色光（特に、波長４６０ｎｍ）を受光した際の応答速度に優れ、かつ、応答速度の電界強度依存性が低いことがより高いレベルで要求されている。

ここで、上記青緑色光とは、波長４００～５６０ｎｍの範囲の光を指し、「応答速度の電界強度依存性が低い」とは、光電変換素子に印加する電圧を変えた場合に、応答速度の変化が小さいことを指す。

本発明者らが、特許文献１に開示されている化合物を含む光電変換素子について検討したところ、上述した青緑色光を受光した際の、応答速度、及び応答速度の電界強度依存性について、更なる改善の余地があることを知見し

た。

[0005] そこで、本発明は、青緑色光を受光した際の応答速度に優れ、応答速度の電界強度依存性が低い、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

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明を完成させるに至った。すなわち、以下の構成により上記課題が解決されることを見出した。

[0007] 〔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〕 Z^1～Z^8の少なくとも１つが－ＣＲ^{Z2}＝で表される、〔１〕に記載の光電変換素子。

R^{Z2}は、各々独立に、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよい芳香環基、置換基を有してもよい脂肪族ヘテロ環基、又は、＊－Ｓｉ（R^{Si1}）$_3$で表される基を表す。＊は、結合位置を表す。

R^{Si1}は、各々独立に、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基、又は置換基を有してもよい芳香環基を表す。

R^{Z2}で表される上記脂肪族炭化水素基及び上記アシル基、並びにR^{Si1}で表される上記脂肪族炭化水素基は、エーテル性酸素原子を有してもよい。

〔３〕 R^{Z2}が、炭素数１～３の直鎖状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～５の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、後述する置換基群Ｓから選択される置換基を有してもよい炭素数３～８の環状の脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子を有してもよい炭素数２～５のアシル基、上記置換基群Ｓから選択される置換基を有してもよい芳香環基、上記置換基群Ｓから選択される置換基を有してもよい脂肪族ヘテロ環基、又は、＊－Ｓｉ（R^{Si2}）$_3$で表される基を表す、

〔２〕に記載の光電変換素子。

上記炭素数１～３の直鎖状の脂肪族炭化水素基、上記炭素数３～５の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、及び、上記炭素数３～８の環状の脂肪族炭化水素基は、ハロゲン原子及びエーテル性酸素原子の少なくとも一方を有してもよい。

〔４〕　R^{Z2}が、炭素数１～２の直鎖状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～４の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、後述する置換基群Ｔから選択される置換基を有してもよい炭素数３～６の環状の脂肪族炭化水素基、炭素数２～３のアシル基、上記置換基群Ｔから選択される置換基を有してもよい芳香環基、又は、上記置換基群Ｔから選択される置換基を有してもよい脂肪族ヘテロ環基を表す、〔２〕又は〔３〕に記載の光電変換素子。

〔５〕　後述する式（Ａ－１）で表される基が、後述する式（Ｃ－１）で表される基、又は後述する式（Ｃ－２）で表される基である、〔１〕～〔４〕のいずれか１つに記載の光電変換素子。

〔６〕　上記式（Ａ－１）で表される基が、上記式（Ｃ－２）で表される基である、〔５〕に記載の光電変換素子。

〔７〕　X^1が酸素原子である、〔１〕～〔６〕のいずれか１つに記載の光電変換素子。

〔８〕　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〕～〔７〕のいずれか１つに記載の光電変換素子。

〔９〕　上記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、〔８〕に記載の光電変換素子。

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

〔１１〕　上記光電変換膜が、更にｐ型有機半導体を含む、〔１〕～〔１０〕のいずれか１つに記載の光電変換素子。

〔１２〕　上記導電性膜と上記透明導電性膜の間に、上記光電変換膜の他に１種以上の中間層を有する、〔１〕～〔１１〕のいずれか１つに記載の光電変換素子。

〔１３〕　〔１〕～〔１２〕のいずれか１つに記載の光電変換素子を有する、撮像素子。

〔１４〕　〔１〕～〔１２〕のいずれか１つに記載の光電変換素子を有する、光センサ。

〔１５〕　後述する式（１）で表される化合物。

〔１６〕　Z^1～Z^8の少なくとも１つが－ＣＲ^{Z2}＝で表される、〔１５〕に記載の化合物。

R^{Z2}は、各々独立に、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよい芳香環基、置換基を有してもよい脂肪族ヘテロ環基、又は、＊－Ｓｉ（R^{Si1}）$_3$で表される基を表す。＊は、結合位置を表す。

R^{Si1}は、各々独立に、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基、又は置換基を有してもよい芳香環基を表す。

R^{Z2}で表される上記脂肪族炭化水素基及び上記アシル基、並びにR^{Si1}で表される上記脂肪族炭化水素基は、エーテル性酸素原子を有してもよい。

〔１７〕　R^{Z2}が、炭素数１～３の直鎖状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～５の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、後述する置換基群Ｓから選択される置換基を有してもよい炭素数３～８の環状の脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子を有してもよい炭素数２～５のアシル基、上記置換基群Ｓから選択される置換基を有してもよい芳香環基、上記置換基群Ｓから選択される置換基を有してもよい脂肪族ヘテロ環基、又は、＊－Ｓｉ（R^{Si2}）$_3$で表される基を表す、〔１６〕に記載の化合物。

上記炭素数１～３の直鎖状の脂肪族炭化水素基、上記炭素数３～５の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、及び、上記炭素数３～８の環状の脂肪族炭化水素基は、ハロゲン原子及びエーテル性酸素原子の少なくとも一方を有してもよ

い。

〔１８〕　R^{Z2}が、炭素数１～２の直鎖状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～４の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、後述する置換基群Ｔから選択される置換基を有してもよい炭素数３～６の環状の脂肪族炭化水素基、炭素数２～３のアシル基、上記置換基群Ｔから選択される置換基を有してもよい芳香環基、又は、上記置換基群Ｔから選択される置換基を有してもよい脂肪族ヘテロ環基を表す、〔１６〕又は〔１７〕に記載の化合物。

〔１９〕　後述する式（Ａ－１）で表される基が、後述する式（Ｃ－１）で表される基、又は後述する式（Ｃ－２）で表される基である、〔１５〕～〔１８〕のいずれか１つに記載の化合物。

〔２０〕　上記式（Ａ－１）で表される基が、上記式（Ｃ－２）で表される基である、〔１９〕に記載の化合物。

〔２１〕　X^1が酸素原子である、〔１５〕～〔２０〕のいずれか１つに記載の化合物。

発明の効果

[0008]　本発明によれば、青緑色光を受光した際の応答速度に優れ、応答速度の電界強度依存性が小さい、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、及び化合物を提供できる。

図面の簡単な説明

[0009] [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

[0010]　以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされる場合があるが、本発明はそのような実施態様に制限されない。

[0011]　以下、本明細書における各記載の意味を表す。

本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の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、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。

[0012] 本明細書において、幾何異性体（シス－トランス異性体）を有し得る化合物に関して、上記化合物を表す一般式又は構造式が、便宜上、シス体及びトランス体のいずれか一方の形態でのみ記載される場合がある。このような場合であっても、特段の記載がない限り、上記化合物の形態がシス体及びトランス体のいずれか一方に限定されることはなく、上記化合物は、シス体及びトランス体のいずれの形態であってもよい。

[0013] 本明細書において表記される２価の基（例えば、－ＣＯ－Ｏ－等）の結合方向は、特段の断りがない限り、制限されない。例えば、「Ｘ－Ｙ－Ｚ」なる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」及び「Ｘ－ＣＯ－Ｏ－Ｚ」のいずれであってもよい。

[0014] 化学式中に明示される「＊」の記号は、特段の断りがない限り、結合位置を表す。

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い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、「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。

[0015]（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、ヘテロ環基（ヘテロアリール基、又は脂肪族ヘテロ環基）、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、第１級、第２級又は第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、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、及びボロン酸基が挙げられる。

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以上の基等）を有していてもよい。例えば、置換基を有してい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／又は第１級アミノ基を有さないことも好ましい。

[0016] 本明細書において、脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれであってもよい。

上記脂肪族炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基が挙げられる。

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、イソプロピル基、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、シクロアルキル基、ビシクロアルキル基及びトリシクロアルキル基のいずれであってもよく、これらの環構造を部分構造として有していてもよい。

置換基を有していてもよいアルキル基において、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。なかでも、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。

[0017] 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。

置換基を有していてもよいアルコキシ基において、アルコキシ基が有していてもよい置換基は、置換基を有してい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。置換基を有してい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いてもよい置換基は、置換基を有してい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、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。置換基を有していてもよいアルケニル基において、アルケニル基が有していてもよい置換基は、置換基を有してい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。置換基を有してい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、置換基を有してい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。

[0019] 本明細書において、芳香環又は芳香環基を構成する芳香環は、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、４～１５が好ましい。

上記芳香環は、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環であってもよい。

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（例えば、１，２，３－トリアジン環、１，２，４－トリアジン環及び１，３，５－トリアジン環等）、テトラジン環（例えば、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、ピロロイミダゾール環（例えば、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（例えば、イミダゾ［２，１－ｂ］オキサゾール環等）、チエノチアゾール環（例えば、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（例えば、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（例えば、チエノ［３，２－ｂ］チオフェン環等）、チアゾロチアゾール環（例えば、チアゾロ［５，４－ｄ］チアゾール環等

）、ナフトジチオフェン環（例えば、ナフト［２，３－ｂ：６，７－ｂ’］ジチオフェン環、ナフト［２，１－ｂ：６，５－ｂ’］ジチオフェン環、ナフト［１，２－ｂ：５，６－ｂ’］ジチオフェン環及び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ェン環、ジチエノ［３，２－ｂ：２’，３’－ｄ］チオフェン環及び３，４，７，８－テトラチアジシクロペンタ［ａ，ｅ］ペンタレン環が挙げられる。

置換基を有していてもよい芳香環において、芳香環が有していてもよい置換基の種類は、例えば、置換基Wで例示される基が挙げられる。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つ以上（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つ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つ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つ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つ除いてなる基が挙げられる。

置換基を有していてもよい芳香環基、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ヘテロアリール基、置換基を有していてもよいアリーレン基及び置換基を有してい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、例えば、置換基Wで例示される基が挙げられる。置換基を有してい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、脂肪族ヘテロ環基の環員数は、５～２０が好ましく、５～１２がより好ましく、６～８が更に好ましい。

上記脂肪族ヘテロ環基が有するヘテロ原子としては、例えば、硫黄原子、酸素原子、窒素原子、セレン原子、テルル原子、リン原子、ケイ素原子及びホウ素原子が挙げられ、硫黄原子、酸素原子又は窒素原子が好ましい。

上記脂肪族ヘテロ環基を構成する脂肪族ヘテロ環としては、例えば、ピロリジン環、オキソラン環（テトラヒドロフラン環）、チオラン環、ピペリジン環、テトラヒドロピラン環、チアン環（ペンタメチレンスルフィド環）、ピペラジン環、モルホリン環、キヌクリジン環、アゼチジン環、オキセタン環、アジリジン環、ジオキサン環及びγ－ブチロラクトンが挙げられる。

本明細書で脂肪族ヘテロ環基という場合、例えば、上記脂肪族ヘテロ環から水素原子を１つ取り除いてなる基が挙げられる。

[0021] ［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、上記光電変換膜は、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上記構成を取ることで、本発明の課題を解決できる機序は必ずしも明らかではないが、本発明者らは以下の通り推測している。

なお、下記推測により、効果が得られる機序が制限されるものではない。すなわち、下記以外の機序により効果が得られる場合でも、本発明の範囲に含まれる。

[0022] 本発明の光電変換素子に含まれる特定化合物は、ドナー部位（Ｄ）に２つのアクセプター部位（Ａ）が結合した、Ａ－Ｄ－Ａ型の色素である。上記特定化合物が光を吸収することで、励起子を生成したのち、電荷分離、電荷輸送を経て電流を取り出すことができる。

本発明の特定化合物は、ドナー部位と、アクセプター部位のそれぞれの構造を適正化することで、光電変換素子の応答速度等の素子性能が向上したものと推測している。

まず、本発明の特定化合物におけるドナー部位は、フラン環及び芳香族六

員環構造が結合している点に特徴がある。５員環の芳香環と、６員環の芳香環とが単結合で結合した構造は、芳香環同士の立体障害により、ねじれ構造を取る場合が多い。

[0023] 上記Ａ－Ｄ－Ａ型色素においてドナー部位がこのようなねじれ構造を取ると再配列エネルギーの増加等が生じ、光電変換においては不利となる。

本発明の特定化合物はフラン環及び芳香族六員環を結合させることによって上記のねじれを低減させ、応答速度と応答速度の電界強度依存性等の性能が向上したと推定される。フラン環を用いた場合に芳香環同士のねじれが小さくなる理由は、フラン環の酸素原子がチオフェン環の硫黄等の他の原子と比べて原子半径が小さく立体的な反発が小さいためと推定している。

[0024] また、アクセプター部位の構造についても素子性能に大きな影響を及ぼす。例えば、上記特許文献１に記載のＡ－Ｄ－Ａ型色素の場合、双極子モーメントの大きいジシアノメチリデンアクセプターが電荷トラップ剤となり、素子性能（量子効率、応答速度、及び応答速度の電界強度依存性等）が低下すると推定される。

一方、本発明の特定化合物は、末端に双極子モーメントの小さい環状アクセプターを用いることで電荷トラップを抑制し、高い素子性能を示すと推定される。

以下、光電変換素子が青緑色光（波長４００～５６０ｎｍの範囲の光）を受光した際の応答速度に優れること、及び応答速度の電界強度依存性が低いことの少なくとも一方の効果が得られることを本発明の効果がより優れるともいう。

本発明の光電変換素子の構成について以下で詳細に説明する。

[0025] 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、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。

[0026] 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、電圧を印加できる。この場合、下部電極１１と上部電極１５とが一対の電極をなし、この一対の電極間に、1×10^{-5}～1×10^{7}Ｖ／ｃｍの電圧を印加することが好ましい。性能及び消費電力の点で、印加される電圧としては、1×10^{-4}～1×10^{7}Ｖ／ｃｍがより好ましく、1×10^{-3}～5×10^{6}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。

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。

[0027] 〔光電変換膜〕

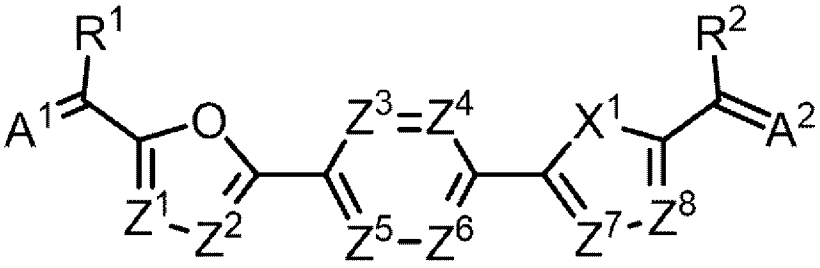
本発明の光電変換素子は、光電変換膜を有する。

[0028] ＜特定化合物＞

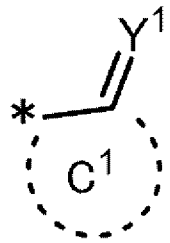
上記光電変換膜は、式（１）で表される化合物（特定化合物）を含む。

[0029]

[化1]



(1)



(A-1)

[0030] 式（１）中、Ｘ^{1}は、酸素原子、硫黄原子、又は、セレン原子を表す。Ｘ^{1}としては、酸素原子、又は硫黄原子が好ましく、酸素原子がより好ましい。

[0031] 上記式（１）中、Ｚ^{1}～Ｚ^{8}は、各々独立に、－ＣＲ^{Z1}＝、又は－Ｎ＝を表す。Ｒ^{Z1}は水素原子、又は、置換基を表す。

[0032] 式（１）中、Ｚ^{1}～Ｚ^{8}のうち少なくとも１つが－ＣＲ^{Z1}＝を表すことが好ましく、少なくとも５つが－ＣＲ^{Z1}＝を表すことがより好ましく、Ｚ^{1}～Ｚ^{8}がいずれも－ＣＲ^{Z1}＝を表すことが更に好ましい。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、上記Ｚ^{1}～Ｚ^{8}のうちいずれか１つ又は２つ（好ましくは、Ｚ^{2}～Ｚ^{7}のいずれか１つ又は２つ）はＲ^{Z1}が置換基である－ＣＲ^{Z1}＝であり、Ｚ^{1}～Ｚ^{8}のうち残りは、Ｒ^{Z1}が水素原子である－ＣＲ^{Z1}＝、又は、窒素原子であることが好ましい。

上記式（１）中、複数存在するＲ^{Z1}は各々同一であっても異なってもよい。

[0033] Ｒ^{Z1}で表される置換基としては、例えば、上記置換基Ｗで例示される基が挙げられ、後述するＲ^{Z2}で表される基が好ましい。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、式（１）中、Ｚ^{1}～Ｚ^{8}の少なくとも１つが－ＣＲ^{Z2}＝で表されることが好ましい。

Ｒ^{Z2}は、各々独立に、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよい芳香環基、置換基を有してもよい脂肪族ヘテロ環基、又は、＊－Ｓｉ（Ｒ^{Si1}）$_{3}$で表される基を表す。Ｒ^{Z2}で表される上記脂肪族炭化水素基及び上記アシル基、並びにＲ^{Si1}で表され

る上記脂肪族炭化水素基は、エーテル性酸素原子を有してもよい。上記脂肪族炭化水素基がエーテル性酸素原子を有する場合、脂肪族炭化水素基中の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよいし、脂肪族炭化水素基の末端にエーテル性酸素原子を有していてもよい。

R^{Z2}で表される各基が有してもよい置換基としては特に制限されず、例えば、上記置換基Wで例示される基が挙げられる。R^{Z2}で表される各基が有してもよい置換基としては、なかでも、後段で詳述する置換基群Ｓから選択される置換基が好ましく、後段で詳述する置換基群Ｔから選択される置換基がより好ましい。また、R^{Z2}で表される各基は、２以上の置換基を有してもよい。

[0034] 上記脂肪族炭化水素基の炭素数は特に制限されず、１～２０が好ましい。

本明細書における脂肪族炭化水素基の定義は上述した通りであり、特に制限されないが、なかでも、アルキル基が好ましい。

直鎖状の脂肪族炭化水素基の炭素数は特に制限されず、１～５が好ましく、１～３がより好ましく、１～２が更に好ましい。

分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の炭素数は特に制限されず、３～１０が好ましく、３～５がより好ましく、３～４が更に好ましい。

環状の脂肪族炭化水素基の炭素数は特に制限されず、３～１０が好ましく、３～８がより好ましく、３～６が更に好ましい。

直鎖状の脂肪族炭化水素基、及び、分岐鎖状の脂肪族炭化水素基が有してもよい置換基としてはハロゲン原子、又は後述する＊－Ｓｉ（R^{Si1}）$_3$で表される基が好ましい。また、環状の脂肪族炭化水素基が有してもよい置換基としては、上記置換基群Ｓから選択される置換基が好ましく、上記置換基群Ｔから選択される置換基がより好ましく、炭素数１～３のアルキル基が更に好ましい。

脂肪族炭化水素基がハロゲン原子を有する場合、脂肪族炭化水素基中の全ての水素原子が完全ハロゲン化されていてもよい。

[0035] 上記アシル基の炭素数は特に制限されず、２～１０が好ましく、２～５が

より好ましく、２～３が更に好ましい。

アシル基は、芳香族アシル基、及び脂肪族アシル基のいずれであってもよいが、脂肪族アシル基が好ましい。脂肪族アシル基としては、例えば、上記脂肪族炭化水素基における炭素原子がカルボニル炭素（Ｃ＝Ｏ）で置換してなる基が挙げられる。

上記アシル基としては、なかでも、直鎖状の脂肪族アシル基が好ましい。

アシル基が有してもよい置換基としてはハロゲン原子が好ましい。

[0036] 本明細書における、芳香環基を構成する芳香環の定義は上述した通りであり、芳香環基としてはアリール基及びヘテロアリール基が挙げられる。

芳香環基の環員数は特に制限されず、５～２０が好ましく、５～１０がより好ましい。

上記アリール基としては、置換基を有してもよいフェニル基が好ましい。

上記ヘテロアリール基を構成する芳香族複素環としては、置換基を有してもよいチオフェン、置換基を有してもよいフラン、又は置換基を有してもよいピリジンが好ましい。

芳香環基が有してもよい置換基としては、上記置換基群Ｓから選択される置換基が好ましく、上記置換基群Ｔから選択される置換基がより好ましく、炭素数１～３のアルキル基が更に好ましい。

[0037] 本明細書における脂肪族ヘテロ環基の定義は上述した通りである。

脂肪族ヘテロ環基の環員数は特に制限されず、５～２０が好ましく、５～１２がより好ましく、５～８が更に好ましい。

脂肪族ヘテロ環基を構成する脂肪族ヘテロ環としては、ピロリジンが好ましい。

脂肪族ヘテロ環基が有してもよい置換基としては、上記置換基群Ｓから選択される置換基が好ましく、上記置換基群Ｔから選択される置換基がより好ましく、炭素数１～３のアルキル基が更に好ましい。

[0038] ＊－Ｓｉ（R^{Si1}）$_3$で表される基において、R^{Si1}は、各々独立に、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基、又は置換基を有してもよい芳香環基を

表す。

R^{Si1}で表される脂肪族炭化水素基の炭素数は、１～１０が好ましく、１～６がより好ましい。

本明細書における脂肪族炭化水素基の定義は上述した通りである。脂肪族炭化水素基としては、なかでも、アルキル基が好ましい。

R^{Si1}で表される芳香環基の環員数は、５～２０が好ましく、５～１０がより好ましい。

芳香環基としてはアリール基及びヘテロアリール基が挙げられる。

R^{Si1}で表される脂肪族炭化水素基、又は芳香環基が有してもよい置換基としては、例えば、上記置換基Wで例示される基が挙げられる。

[0039] ＊－Ｓｉ（R^{Si1}）$_3$で表される基は、＊－Ｓｉ（R^{Si2}）$_3$で表される基であることが好ましい。R^{Si2}は、各々独立に、炭素数１～３の直鎖状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～４の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、上記置換基群Ｓから選択される置換基を有してもよい炭素数３～８の環状の脂肪族炭化水素基、又は、上記置換基群Ｓから選択される置換基を有してもよい芳香環基を表す。

R^{Si2}で表される上記炭素数１～３の直鎖状の脂肪族炭化水素基、上記炭素数３～４の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、及び、上記炭素数３～８の環状の脂肪族炭化水素基は、ハロゲン原子、及びエーテル性酸素原子の少なくとも一方を有してもよい。

[0040] 上記置換基群Ｓは、以下の置換基からなる群である。

置換基群Ｓ：炭素数１～３の直鎖状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～４の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～８の環状の脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子、及び、＊－Ｓｉ（R^{Si2}）$_3$で表される基。

上記置換基群Ｓ中、上記炭素数１～３の直鎖状の脂肪族炭化水素基、上記炭素数３～４の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、及び、上記炭素数３～８の環状の脂肪族炭化水素基は、ハロゲン原子及びエーテル性酸素原子の少なくとも一方を有してもよい。

本明細書における脂肪族炭化水素基の定義は上述した通りである。脂肪族炭化水素基としては、なかでも、アルキル基が好ましい。

[0041] 上記置換基群Ｔは、以下の置換基からなる群である。

置換基群Ｔ：炭素数１～２の直鎖状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～４の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～６の環状の脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子、及び、＊－Ｓｉ（R^{Si3}）$_3$で表される基。

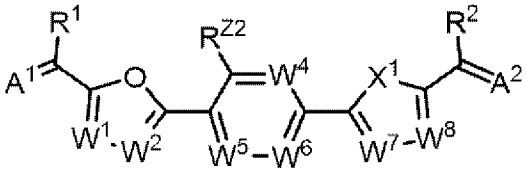
R^{Si3}は、各々独立に、炭素数１～２の直鎖状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～４の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、上記置換基群Ｔから選択される置換基を有してもよい炭素数３～６の環状の脂肪族炭化水素基、又は、上記置換基群Ｔから選択される置換基を有してもよい芳香環基を表す。

本明細書における脂肪族炭化水素基の定義は上述した通りである。脂肪族炭化水素基としては、なかでも、アルキル基が好ましい。

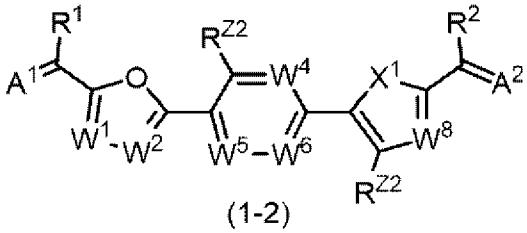
[0042] 上記特定化合物（式（１）で表される化合物）は、式（１－１）～式（１－６）のいずれかで表される化合物であることが好ましく、式（１－１）～式（１－５）のいずれかで表される化合物であることがより好ましく、式（１－１）～式（１－３）のいずれかで表される化合物であることが更に好ましく、式（１－１）又は式（１－２）で表される化合物であることが特に好ましい。

[0043]

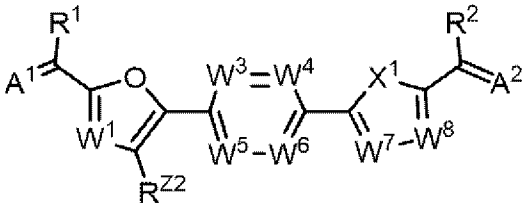
[化2]



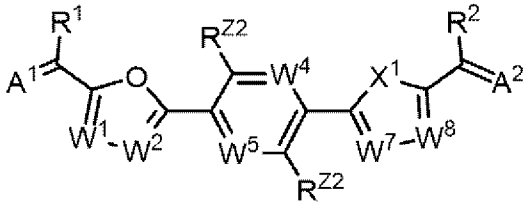
(1-1)



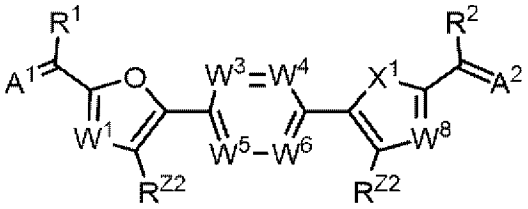
(1-2)



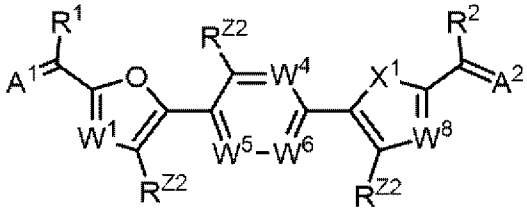
(1-3)



(1-4)



(1-5)



(1-6)

[0044] 式（１－１）～（１－６）中、

Ｘ^{1}、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ａ^{1}、及びＡ^{2}は、式（１）中のＸ^{1}、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ａ^{1}、及びＡ^{2}と同義である。Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ａ^{1}、及びＡ^{2}については後段で詳述する。

Ｗ^{1}～Ｗ^{8}は、各々独立に、－ＣＲ^{Z1}＝、又は、－Ｎ＝を表す。Ｒ^{Z1}は、式（１）中のＲ^{Z1}と同義である。Ｒ^{Z1}としては、水素原子、フッ素原子、又は塩素原子が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0045] 式（１－１）～（１－６）中、Ｒ^{Z2}は、各々独立に、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよい芳香環基、置換基を有してもよい脂肪族ヘテロ環基、又は、＊－Ｓｉ（Ｒ^{Si1}）$_{3}$で表される基を表す。

Ｒ^{Z2}で表される各基の具体的な態様、及び好適態様は上述した通りである。

[0046] 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^1及びR^2で表される置換基としては、例えば、上記置換基Wで例示される基が挙げられる。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、R^1及びR^2は、水素原子であることが好ましい。

[0047] 式（１）中、A^1及びA^2は、各々独立に、上記式（Ａ－１）で表される基を表す。

式（Ａ－１）中、Y^1は、硫黄原子、酸素原子、＝NR^{Y1}又は＝$CR^{Y2}R^{Y3}$を表す。

R^{Y1}は、水素原子、又は置換基を表す。R^{Y2}及びR^{Y3}は、各々独立に、シアノ基、－SO_2R^{Y4}、－$COOR^{Y5}$、又は－COR^{Y6}を表す。

[0048] Y^1としては、本発明の効果がより優れる点で、酸素原子又は硫黄原子が好ましい。

R^{Y1}で表される置換基としては、例えば、上記置換基Wで例示される置換基が挙げられる。

また、R^{Y4}～R^{Y6}は、各々独立に、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香環基、又は、置換基を有してもよい脂肪族ヘテロ環基を表す。

R^{Y4}～R^{Y6}で表されるこれらの基が有してもよい置換基としては、例えば、上記置換基Wで例示される置換基が挙げられる。

上記脂肪族炭化水素基の定義は上述した通りであり、なかでも、アルキル基が好ましく、直鎖状のアルキル基がより好ましい。脂肪族炭化水素基の炭素数は１～３が好ましい。

上記芳香環基の定義は上述した通りであり、なかでも、アリール基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

上記脂肪族ヘテロ環基の定義は上述した通りである。

[0049] 上記式（Ａ－１）中、C^1は、２以上の炭素原子を含み、置換基を有してもよい環を表す。

上記環の炭素数は、３～３０が好ましく、３～２０がより好ましく、３～１０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。

上記環は、芳香族性及び非芳香族性のいずれであってもよい。

上記環は、単環及び多環のいずれであってもよく、５員環、６員環、又は５員環及び６員環の少なくとも１つを含む縮合環が好ましい。上記縮合環を形成する環の数は、１～４が好ましく、１～３がより好ましい。

上記環は、ヘテロ原子を有してもよい。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、硫黄原子、窒素原子又は酸素原子が好ましい。

上記環のヘテロ原子の数は、０～１０が好ましく、０～５がより好ましい。

[0050] 上記C^1で表される環を構成する炭素原子のうち、式（Ａ－１）中で＊が付されている結合位置の炭素原子及びY^1と結合している炭素原子以外の炭素原子は、カルボニル炭素（＞Ｃ＝Ｏ）又はチオカルボニル炭素（＞Ｃ＝Ｓ）で置換されていてもよい。

上記環が有してもよい置換基としては、例えば、上記置換基Ｗで例示される基が挙げられ、ハロゲン原子、アルキル基、芳香環基又はシリル基が好ましく、ハロゲン原子、又は、アルキル基がより好ましい。

上記アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれであってもよく、直鎖状が好ましい。

上記アルキル基の炭素数は、１～１０が好ましく、１～３がより好ましい。

[0051] 上記式（Ａ－１）中、上記C^1で表される環としては、酸性核（例えば、メロシアニン色素で酸性核等）として用いられる環が好ましく、例えば以下の核が挙げられる。

（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－シクロヘキサンジオン、５，５－ジメチル－１，３－シクロヘキサンジオン及び１，３－ジオキサン－４，６－ジオン等。

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

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

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

（ｅ）２，４，６－トリオキソヘキサヒドロピリミジン核：例えば、バルビツール酸、２－チオバルビツール酸及びその誘導体等。上記誘導体としては、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。上記誘導体としては、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。

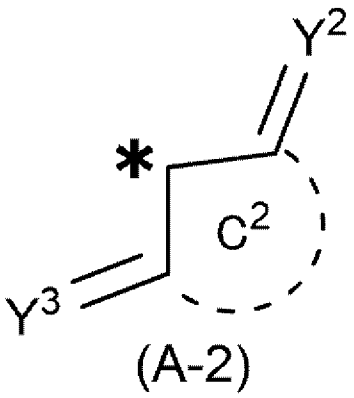
（ｒ）ベンゾフラン－３－（２Ｈ）－オン核：例えば、ベンゾフラン－３－（２Ｈ）－オン等。

（ｓ）２，２－ジヒドロフェナレン－１，３－ジオン核等。

[0052] 上記式（Ａ－１）で表される基は、本発明の効果がより優れる点で、式（Ａ－２）で表される基であることが好ましい。

[0053]

[化3]



(A-2)

[0054] 式（Ａ－２）中、＊は、結合位置を表す。

Y^2及びY^3は、各々独立に、酸素原子、硫黄原子、＝ＮＲ^{Y1}、又は＝ＣＲ^{Y2}Ｒ^{Y3}を表す。

Ｒ^{Y1}は、水素原子、又は置換基を表す。Ｒ^{Y2}及びＲ^{Y3}は、各々独立に、シアノ基、－ＳＯ$_2$Ｒ^{Y4}、－ＣＯＯＲ^{Y5}、又は－ＣＯＲ^{Y6}を表す。

[0055] Y^2及びY^3は、両方が酸素原子を示すことが好ましい。

Ｒ^{Y1}で表される置換基としては、例えば、上記置換基Ｗで例示される置換基が挙げられる。

また、Ｒ^{Y4}～Ｒ^{Y6}は、各々独立に、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香環基、又は、置換基を有してもよい脂肪族ヘテロ環基を表す。

Ｒ^{Y4}～Ｒ^{Y6}で表されるこれらの基が有してもよい置換基としては、例えば、上記置換基Ｗで例示される置換基が挙げられる。

上記脂肪族炭化水素基の定義は上述した通りであり、なかでも、アルキル基が好ましく、直鎖状のアルキル基がより好ましい。脂肪族炭化水素基の炭素数は１～３が好ましい。

上記芳香環基の定義は上述した通りであり、なかでも、アリール基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

[0056] また、式（Ａ－２）中、Ｃ^{2}は、３以上の炭素原子を含み、置換基を有してもよい環を表す。

上記Ｃ^{2}が含む３つの炭素原子は、式（Ａ－２）中に明示される３つの炭素

原子である。

上記環の炭素数は、３～３０が好ましく、３～２０がより好ましく、３～１０が更に好ましい。上記環の炭素数は、式中に明示される３つの炭素原子を含む数である。

上記環は、芳香環及び非芳香族環のいずれであってもよい。

上記環は、単環及び多環のいずれであってもよく、５員環、６員環、又は５員環及び６員環の少なくとも１つを含む縮環が好ましい。上記環が多環である場合、含まれる環の数は、２～６が好ましく、２又は３がより好ましい。

上記環は、ヘテロ原子を有してもよい。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、硫黄原子、窒素原子又は酸素原子が好ましい。

上記環が有するヘテロ原子の数は、０～１０が好ましく、０～５がより好ましい。

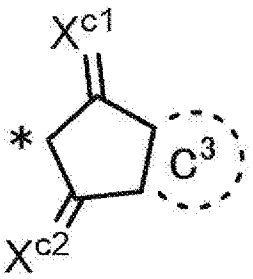
[0057] 上記C^2で表される環を構成する炭素原子のうち、式（Ａ－２）中で＊が付されている結合位置の炭素原子、並びに、Y^2及びY^3と結合している炭素原子以外の炭素原子は、カルボニル炭素（＞Ｃ＝Ｏ）又はチオカルボニル炭素（＞Ｃ＝Ｓ）で置換されていてもよい。

上記環が有してもよい置換基の好適態様は、上述の環C^1が有してもよい置換基と同様である。

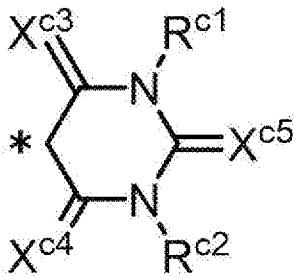
[0058] また、上記式（Ａ－２）で表される基は、式（Ｃ－１）で表される基、又は式（Ｃ－２）で表される基であることが好ましい。

[0059]

[化4]



（C－1）



（C－2）

[0060] 式（Ｃ－１）中、Ｘ^{c1}及びＸ^{c2}は、各々独立に、酸素原子、硫黄原子、＝ＮＲ^{X1}、又は＝ＣＲ^{X2}Ｒ^{X3}を表す。

Ｒ^{X1}は、水素原子又は置換基を表す。Ｒ^{X2}及びＲ^{X3}は、各々独立に、シアノ基、－ＳＯ$_2$Ｒ^{X4}、－ＣＯＯＲ^{X5}、又は－ＣＯＲ^{X6}を表す。

Ｒ^{X4}、Ｒ^{X5}、及びＲ^{X6}は、各々独立に、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香環基、又は置換基を有してもよい脂肪族ヘテロ環基を表す。

上記Ｘ^{c1}及びＸ^{c2}の少なくとも一方は、酸素原子であることが好ましく、Ｘ^{c1}及びＸ^{c2}がいずれも酸素原子であることがより好ましい。

[0061] 式（Ｃ－１）中、Ｃ^{3}は、置換基を有してもよい芳香環を表す。

上記芳香環の炭素数は、４～３０が好ましく、５～１２がより好ましく、６～８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。

上記芳香環は、単環及び多環のいずれであってもよい。

また、芳香環は、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環のいずれであってもよいが、芳香族炭化水素環が好ましい。

上記Ｃ^{3}で表される芳香環としては、上記芳香環の説明で例示した環が挙げられる。

なかでも、Ｃ^{3}で表される芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、又はピレン環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

上記芳香環が有してもよい置換基としては、例えば、上記置換基Ｗで例示

される基が挙げられる。

[0062] 上記式（Ｃ－２）中、X^{c3}～X^{c5}は、酸素原子、硫黄原子、＝NR^{X1}、又は＝$CR^{X2}R^{X3}$を表す。

R^{X1}～R^{X3}の定義は、上述した通りである。

X^{c3}及びX^{c4}がいずれも酸素原子であることが好ましく、X^{c3}、X^{c4}及びX^{c5}が、いずれも酸素原子であることがより好ましい。

また、R^{c1}及びR^{c2}は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。R^{c1}及びR^{c2}で表される置換基としては、例えば上記置換基Ｗで例示される基が挙げられるが、なかでも、アルキル基、又はフェニル基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

上記フェニル基は、更に置換基を有していてもよく、例えば、上記置換基Ｗで例示される基が挙げられる。

[0063] 特定化合物の分子量は、４００～１，２００が好ましく、４００～１，０００がより好ましく、５００～８００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量子効率に優れると推測される。

[0064] 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－５．０～－６．０ｅＶであることが好ましい。

[0065] 特定化合物の極大吸収波長は、波長４００～６００ｎｍの範囲が好ましく、波長４００～５００ｎｍの範囲がより好ましい。

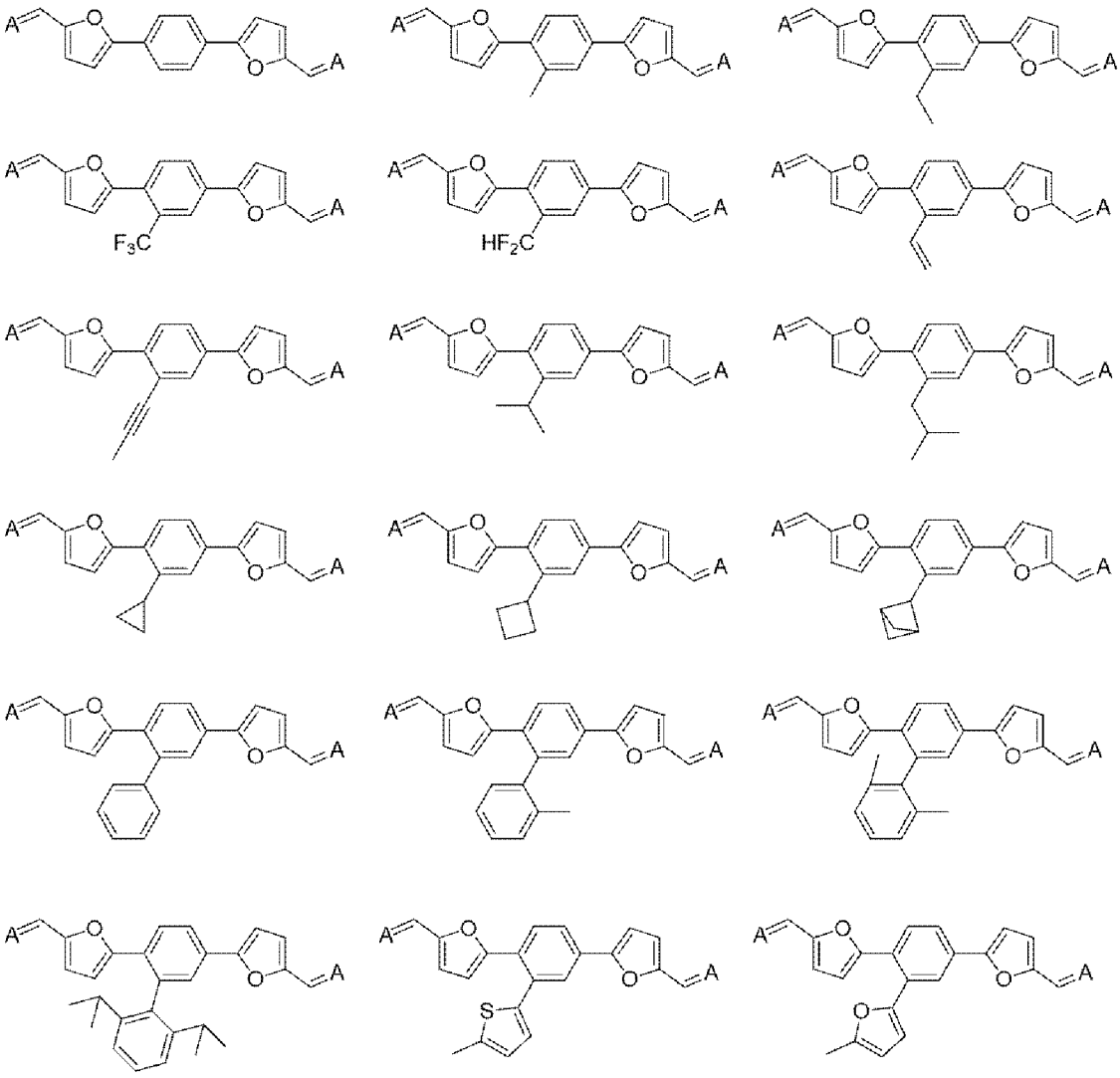
上記極大吸収波長は、特定化合物の吸収スペクトルを吸光度が０．５～１．０になる程度の濃度に調整して溶液状態（溶剤：クロロホルム）で測定した値である。ただし、特定化合物がクロロホルムに溶解しない場合、特定化合物を蒸着し、膜状態にした特定化合物を用いて測定した値を特定化合物の極大吸収波長とする。

[0066] 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。特定化合物は、光電変換膜内で色素として機能する

場合が多い。また、特定化合物は、着色材料、液晶材料、有機半導体材料、電荷輸送材料、医薬材料及び蛍光診断薬材料としても使用できる。

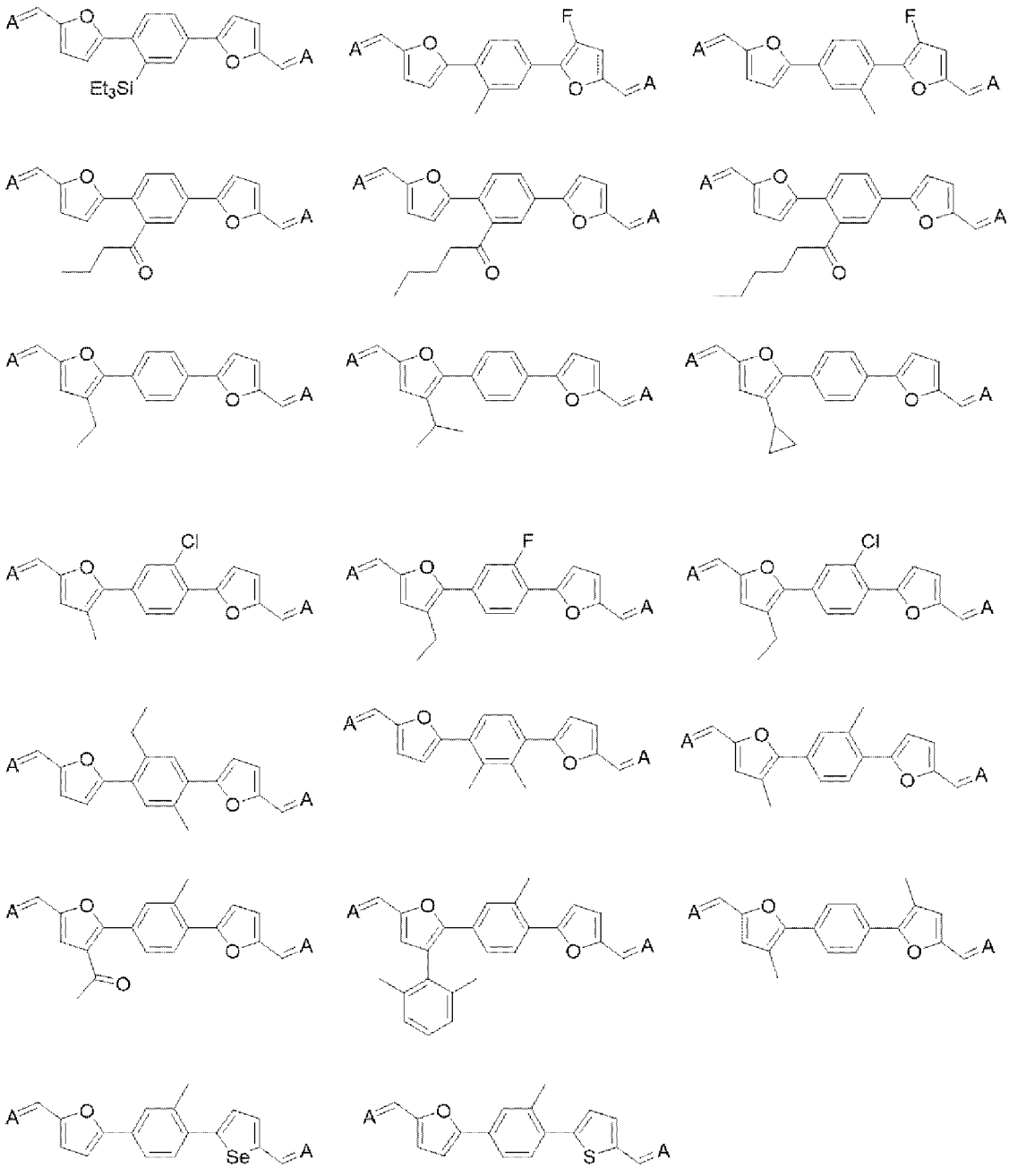
[0067] 以下、特定化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0068] [化5]



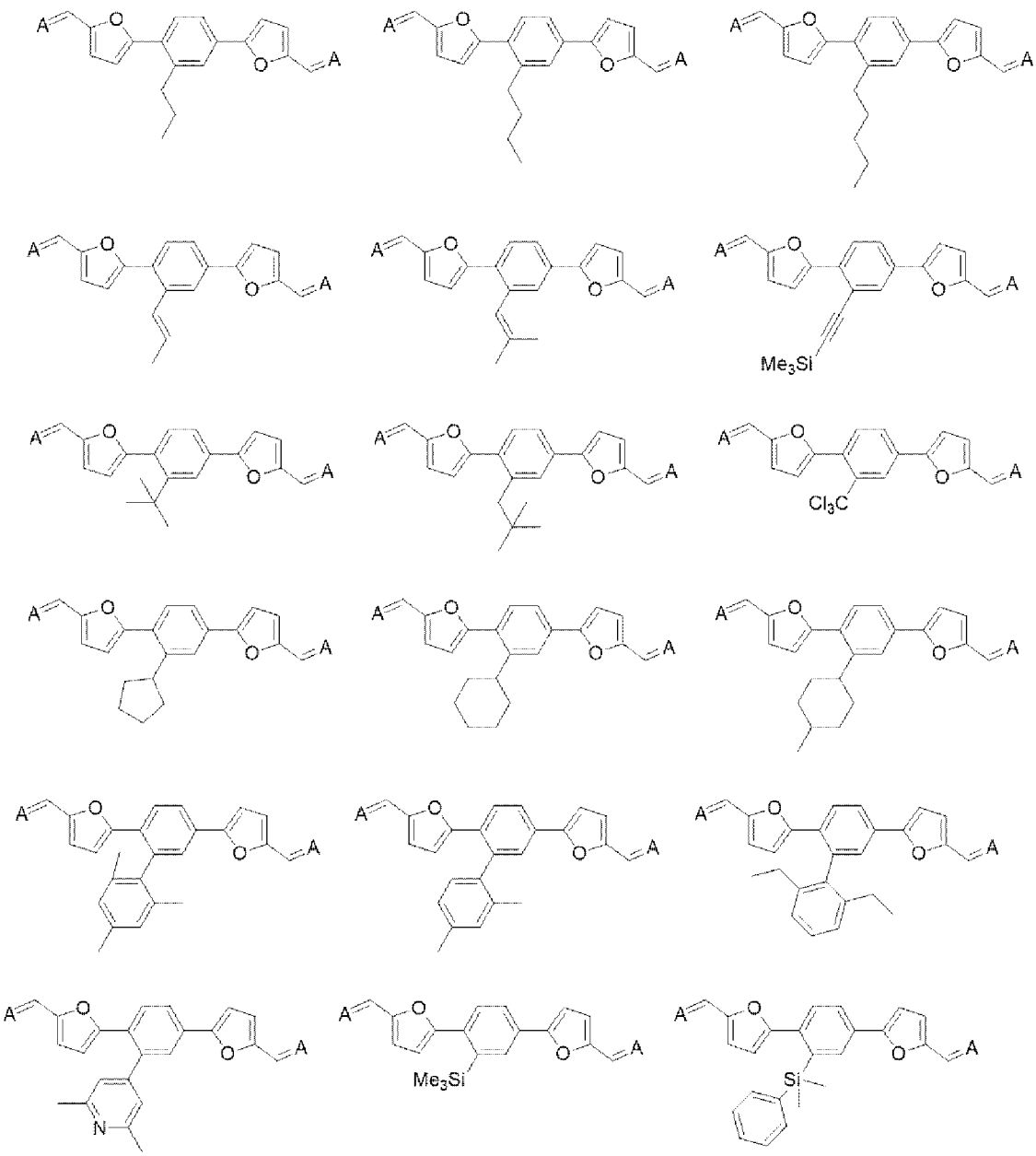
[0069]

[化6]



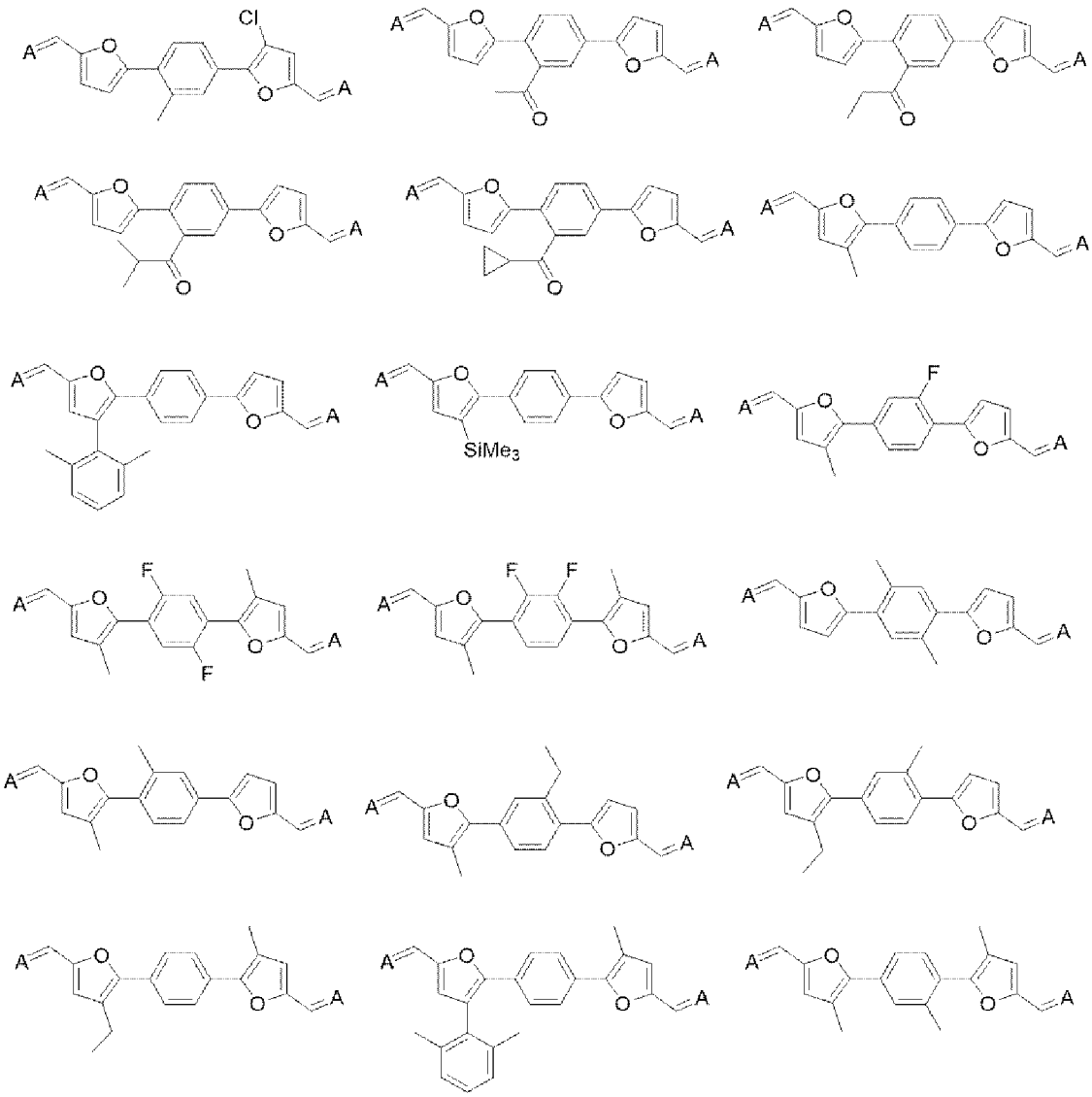
[0070]

[化7]



[0071]

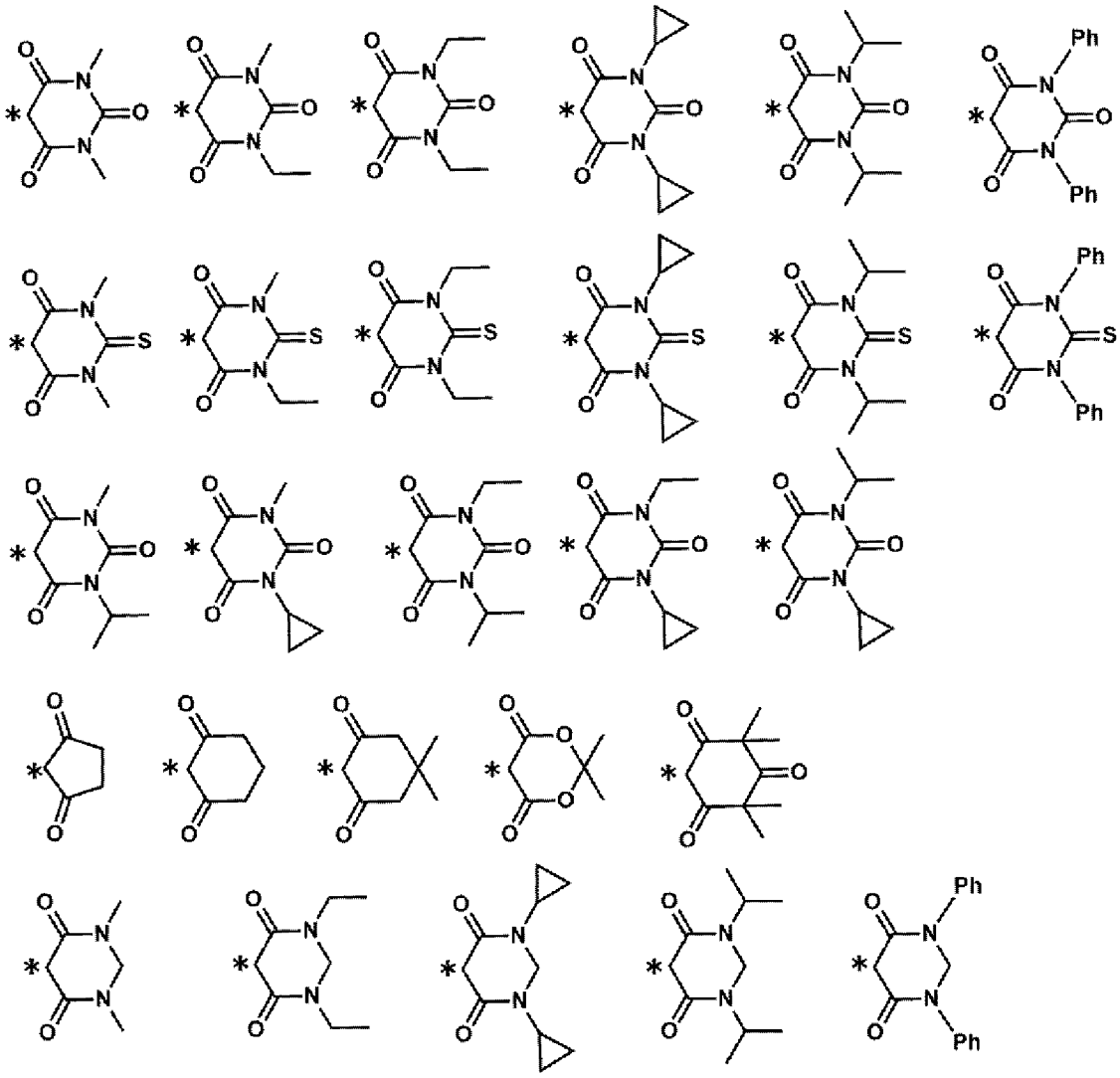
[化8]



[0072] 上記例示した特定化合物中のＡは、以下のいずれかの基を表す。

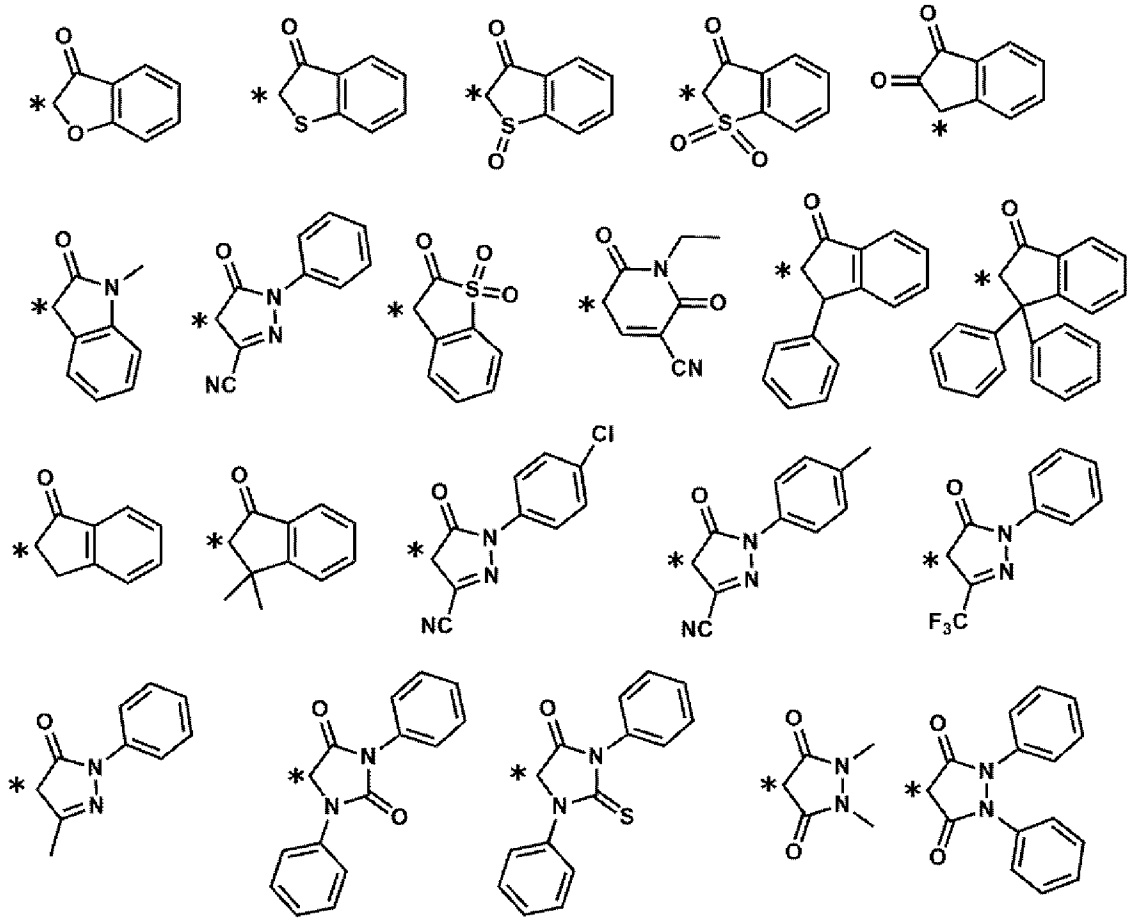
[0073]

[化9]



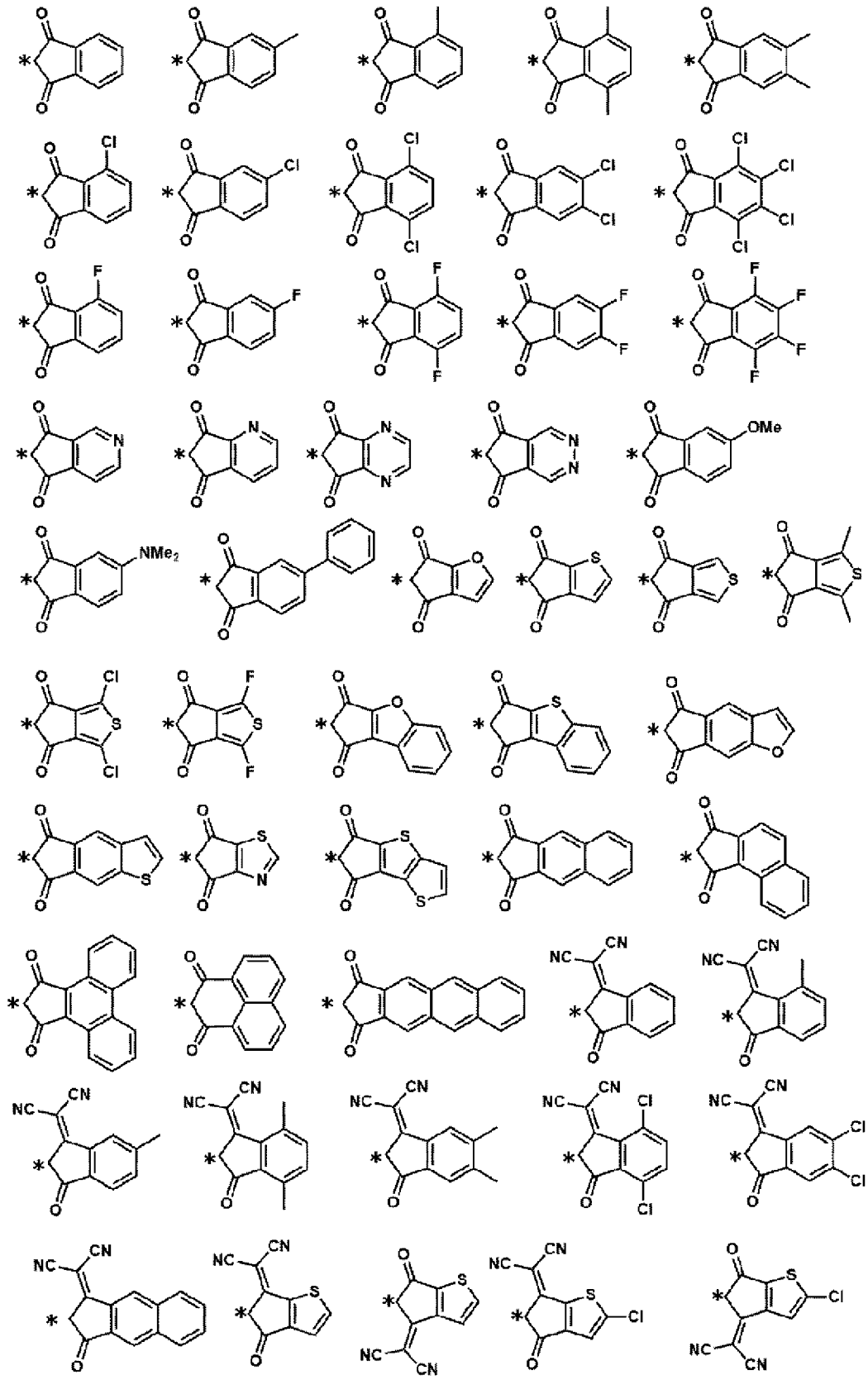
[0074]

[化10]



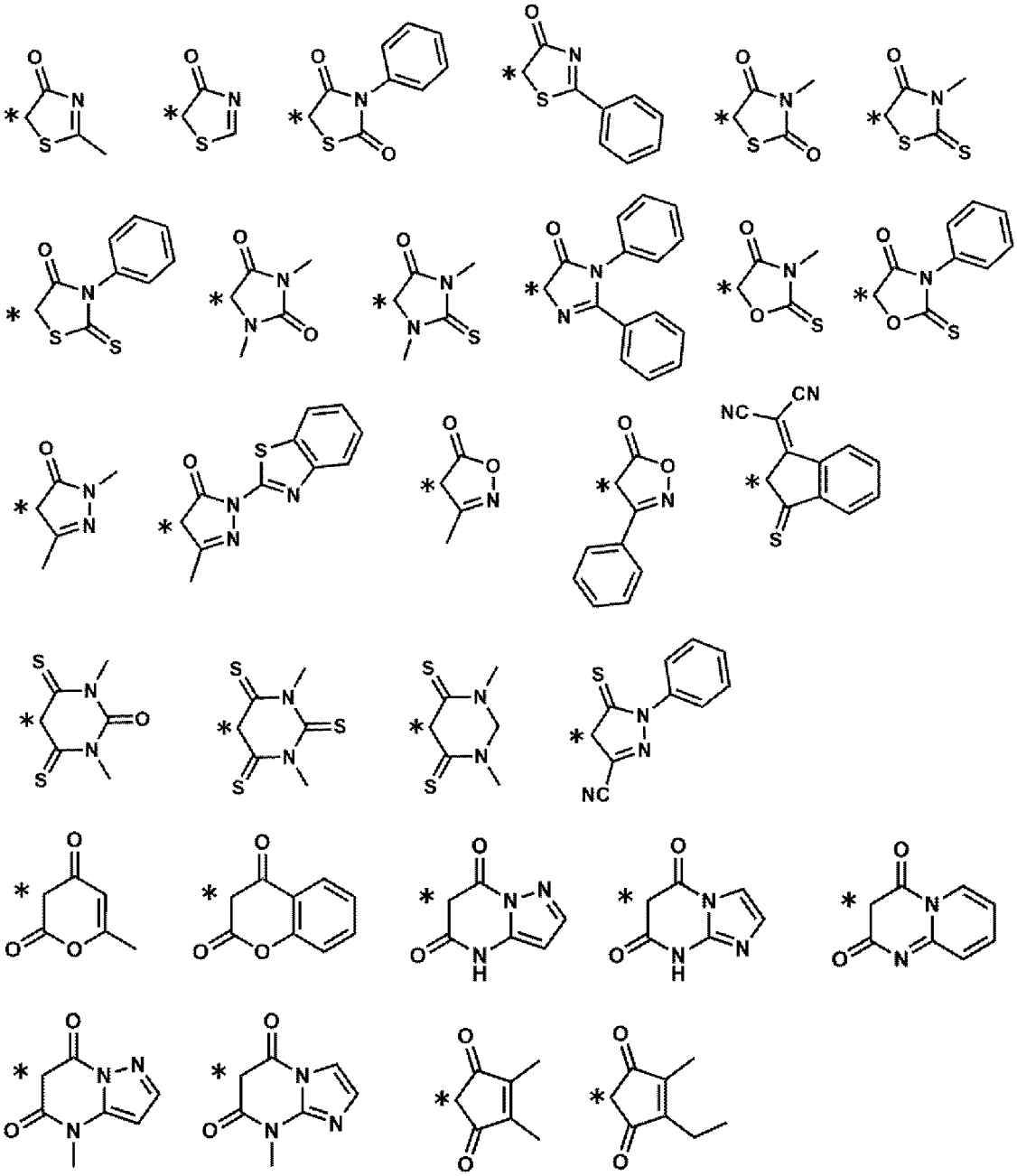
[0075]

[化11]



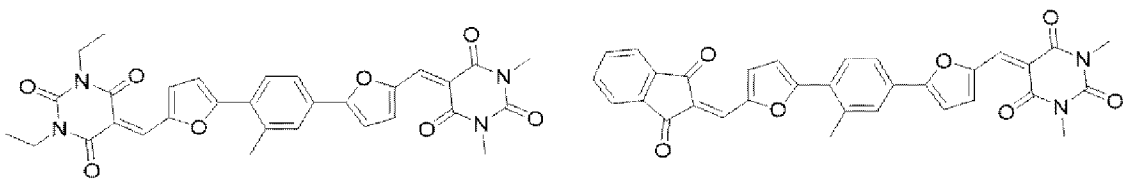
[0076]

[化12]



[0077] なお、下記例に示す通り、各特定化合物中に明示されるＡは、各々同一であっても異なっていてもよい。

[0078] [化13]



[0079] 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としては、例えば、昇華精製、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いた精製、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いた精製、リスラリー洗浄、再沈殿精製、及び、活性炭等の吸着剤を用いた精製及び再結晶精製が挙げられる。

[0080] 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）は特に限定されないが、１５～７５体積％が好ましく、２０～６０体積％がより好ましく、２０～５０体積％が更に好ましい。

特定化合物は１種のみ用いてもよく、２種以上用いてもよい。２種以上用いる場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0081] ＜ｎ型有機半導体＞

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、フラーレン及びその誘導体からなる群から選択されるフラーレン類；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；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。

[0082] ｎ型有機半導体（化合物）としては、フラーレン及びその誘導体からなる群から選択されるフラーレン類が好ましい。

フラーレンとしては、例えば、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C_{80}、フラーレンC_{82}、フラーレンC_{84}、フラーレンC_{90}、フラーレンC_{96}、フラーレンC_{240}、フラーレンC_{540}及びミックスドフラーレンが挙げられる。

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

[0083] ｎ型有機半導体は、有機色素であってもよい。

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、スクアリリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素、クマリン色素、アリーリデン色素、アントラキノン色素、トリフェニルメタン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、メタロセン色素、フルオレノン色素、フルギド色素、ペリレン色素、フェナジン色素、フェノチアジン色素、キノン色素、ジフェニルメタン色素、ポリエン色素、アクリジン色素、ア

クリジノン色素、ジフェニルアミン色素、キノフタロン色素、フェノキサジン色素、フタロペリレン色素、ジオキサン色素、ポルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、サブフタロシアニン色素及び金属錯体色素が挙げられる。

[0084] ｎ型有機半導体の分子量は、２００～１，２００が好ましく、２００～９００がより好ましい。

[0085] ｎ型有機半導体の極大吸収波長は、波長４００ｎｍ以下又は波長４００～６００ｎｍの範囲が好ましい。

[0086] 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。

[0087] 特定化合物とｎ型有機半導体との電子親和力の差は、０．１ｅＶ以上であることが好ましい。

[0088] ｎ型有機半導体は、１種単独又は２種以上で用いてもよい。

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、２０～５０体積％が更に好ましい。

[0089] ｎ型有機半導体がフラーレン類を含む場合、ｎ型有機半導体の合計含有量に対するフラーレン類の含有量（フラーレン類の単層換算での膜厚／単層換算した各ｎ型有機半導体の膜厚の合計×１００）は、５０～１００体積％が好ましく、８０～１００体積％がより好ましい。フラーレン類は、１種単独又は２種以上で用いてもよい。

[0090] 光電変換素子の応答速度の点で、特定化合物とｎ型有機半導体との合計含

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。

光電変換膜がｎ型有機半導体及び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。

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型有機半導体とから構成されることが好ましい。実質的とは、光電変換膜の全質量に対して、特定化合物、ｎ型有機半導体及びｐ型有機半導体の合計含有量が、９０～１００体積％であり、９５～１００体積％が好ましく、９９～１００体積％がより好ましい。

[0091] ＜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。

[0092] 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’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ビス（３－メチルフェニル）－（１，１’－ビフェニル）－４，４’－ジアミン（ＴＰＤ）、４，４’－ビス［Ｎ－（ナフチル）－Ｎ－フェニル－アミノ］ビフェニル（α－ＮＰＤ）、特開２０１１－２２８６１４号公報の段落［０１２８］～［０１４８］に記載の化合物、特開２０１１－１７６２５９号公報の段落［００５２］～［００６３

］に記載の化合物、特開２０１１－２２５５４４号公報の段落［０１１９］～［０１５８］に記載の化合物、特開２０１５－１５３９１０号公報の段落［００４４］～［００５１］に記載の化合物及び特開２０１２－０９４６６０号公報の段落［００８６］～［００９０］に記載の化合物等）、ピラゾリン化合物、スチリルアミン化合物、ヒドラゾン化合物、ポリシラン化合物、チオフェン化合物（例えば、チエノチオフェン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、ベンゾジチオフェン誘導体、ジチエノチオフェン誘導体、［１］ベンゾチエノ［３，２－ｂ］［１］ベンゾチオフェン（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号公報の段落［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号の段落［００１５］～［００２５］に記載の化合物、特開２０１９－０５４２２８号公報の段落［００４５］～［００５３］に記載の化合物、ＷＯ２０１９／０５８９９５号の段落［００４５］～［００５５］に記載の化合物、ＷＯ２０１９／０８１４１６号の段落［００６３］～［００８９］に記載の化合物、特開２０１９－０８００５２号公報の段落［００３３］～［００３６］に記載の化合物、ＷＯ２０１９／０５４１２５号の段落［００４４］～［００５４］に記載の化合物、ＷＯ２０１９／０９３１８８号の段落［００４１］～［００４６］に記載の化合物、特開２０１９－０５０３９８号公報の段落［００３４］～［００３７］に記載の化合物、特開２０１８－２０６８７８号公報の段落［００３３］～［００３６］に記載の化合物、特開２０１８－１９０７５５号公報の段落［００３８］に記載の化合物、特開２０１８－０２６５５９号公報の段落［００１９］～［００２１］に記載の化合物、特開２０１８－１７０４８７号公報の段落［００３１］～［００５６］に記載の化合物、特開２０１８－０

７８２７０号公報の段落［００３６］～［００４１］に記載の化合物、特開２０１８－１６６２００号公報の段落［００５５］～［００８２］に記載の化合物、特開２０１８－１１３４２５号公報の段落［００４１］～［００５０］に記載の化合物、特開２０１８－０８５４３０号公報の段落［００４４］～［００４８］に記載の化合物、特開２０１８－０５６５４６号公報の段落［００４１］～［００４５］に記載の化合物、特開２０１８－０４６２６７号公報の段落［００４２］～［００４９］に記載の化合物、特開２０１８－０１４４７４号公報の段落［００３１］～［００３６］に記載の化合物、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］に記載の化合物、等）、シアニン化合物、オキソノール化合物、ポリアミン化合物、インドール化合物、ピロール化合物、ピラゾール化合物、ポリアリーレン化合物、縮合芳香族炭素環化合物（例えば、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ペンタセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体及びフルオランテン誘導体等）、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、ポリアリールアルカン化合物、ピラゾロン化合物、アミノ置換カルコン化合物、オキサゾール化合物、フルオレノン化合物、シラザン化合物、並びに、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体が挙げられる。

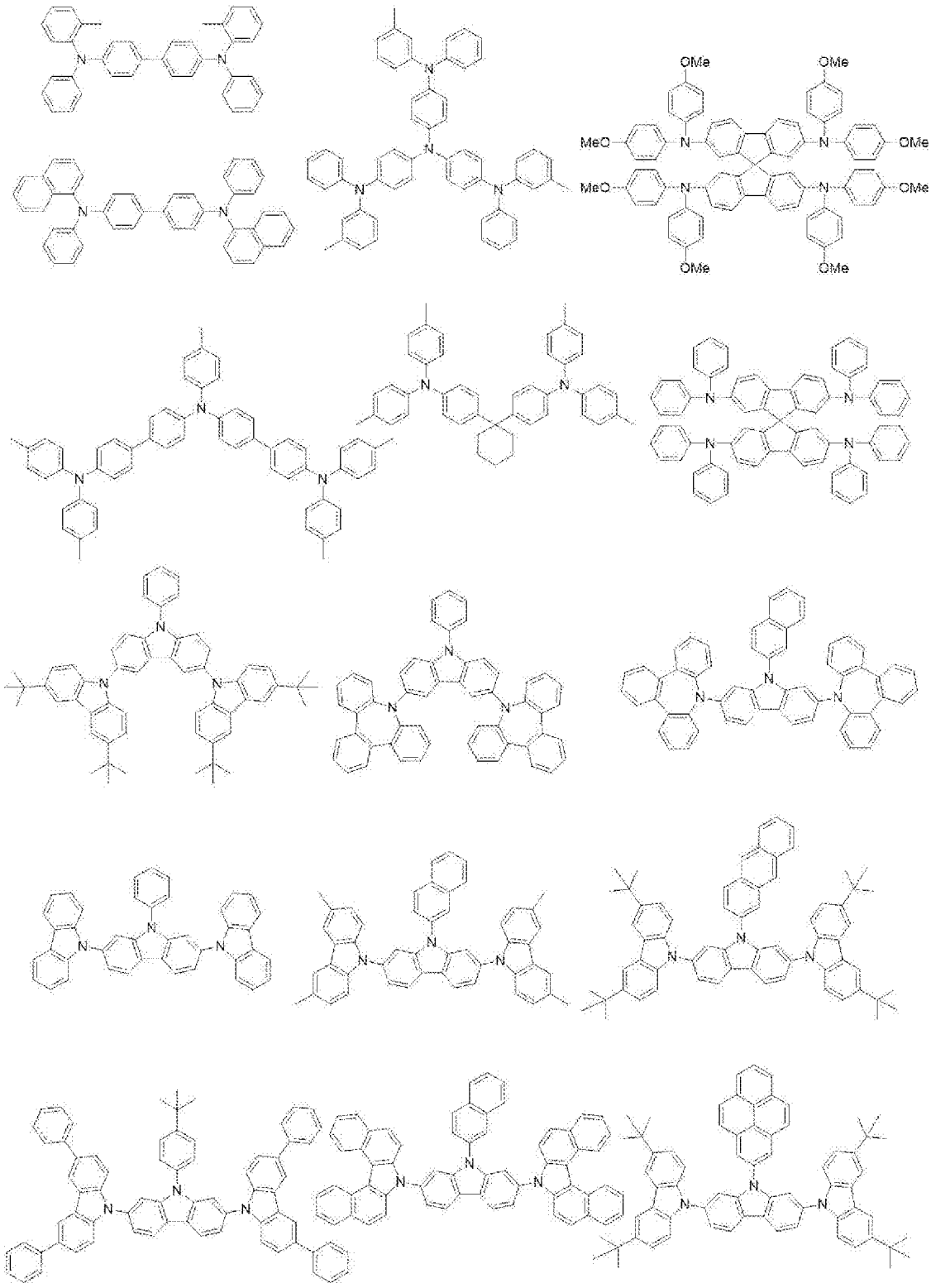
ｐ型有機半導体としては、上述した化合物のほか、特開２０２１－１６３９６８号公報、特開２０２２－０２７５７５号公報、特開２０２２－１２３９４４号公報、特開２０２２－１２２８３９号公報、特開２０２２－１２０３２３号公報、特開２０２２－１２０２７３号公報、特開２０２２－１１５８３２号公報、特開２０２２－１０８２６８号公報、特開２０２２－１００２５８号公報、特開２０２２－１８１２２６号公報、及び、特開２０２３－００５７０３号公報に記載の化合物も使用でき、これらの化合物は本明細書に組み込まれる。

ｐ型有機半導体としては、例えば、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も挙げられ、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型有機半導体化合物として使用し得る化合物を例示する。

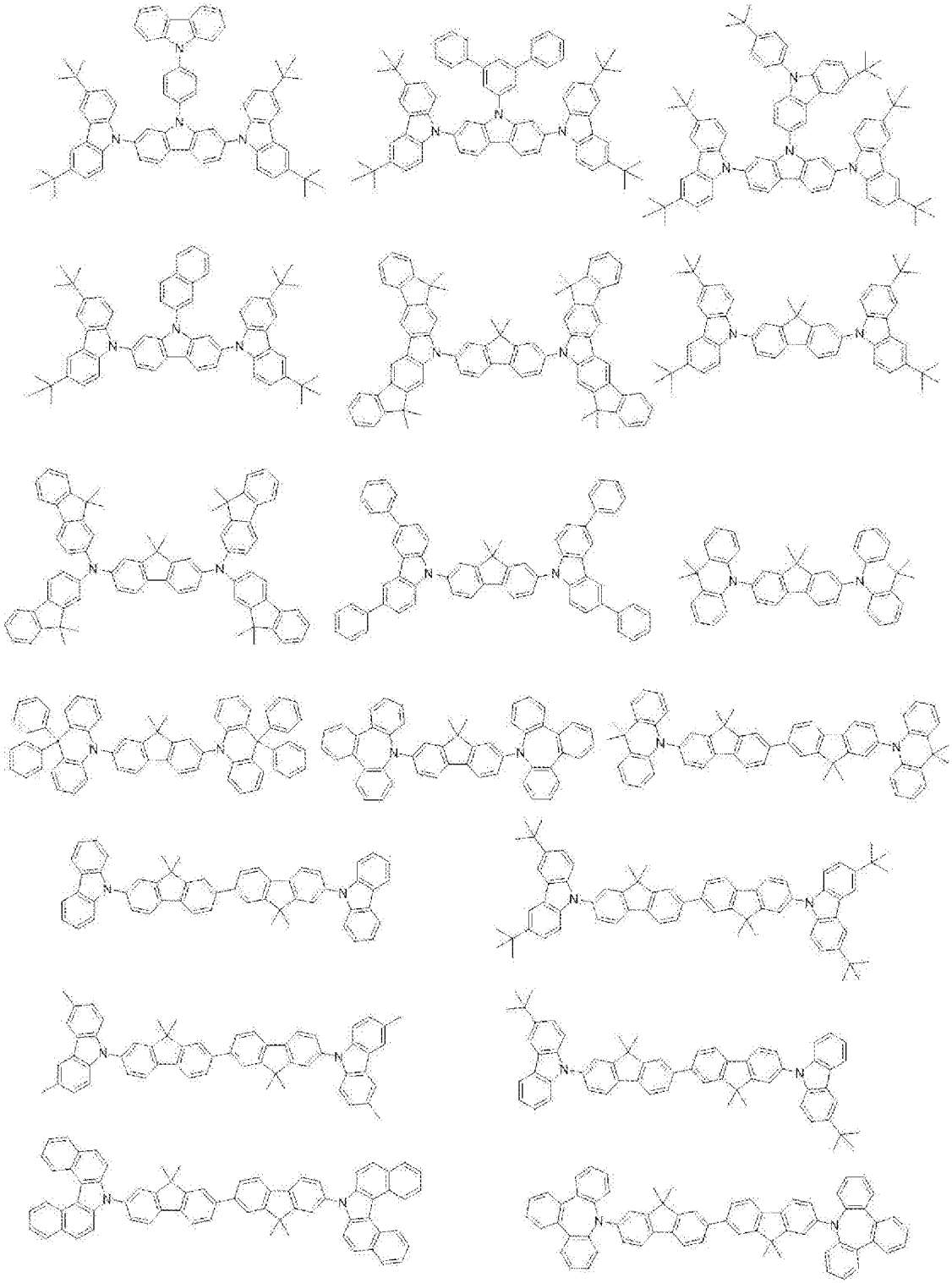
[0093]

[化14]



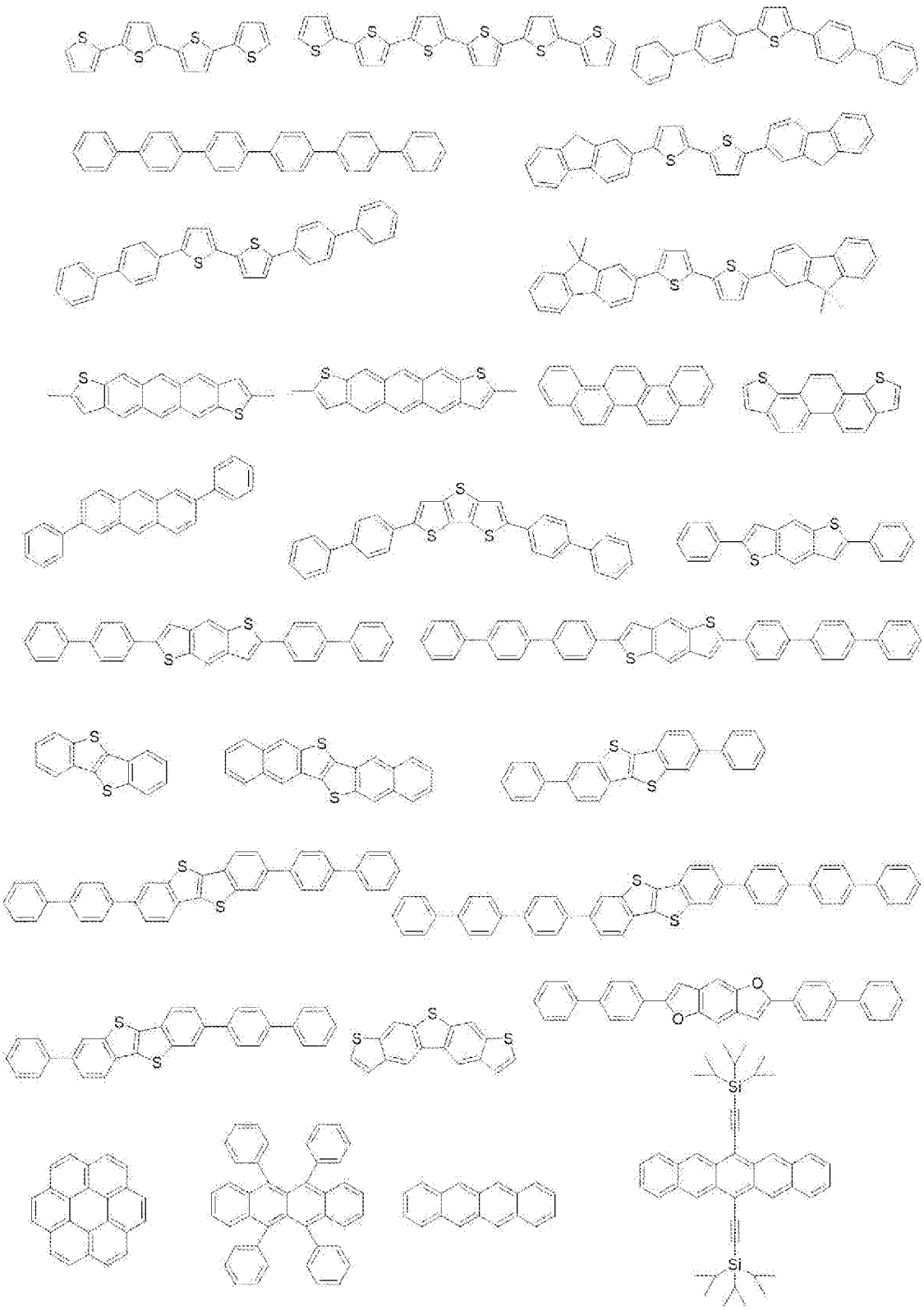
[0094]

[化15]



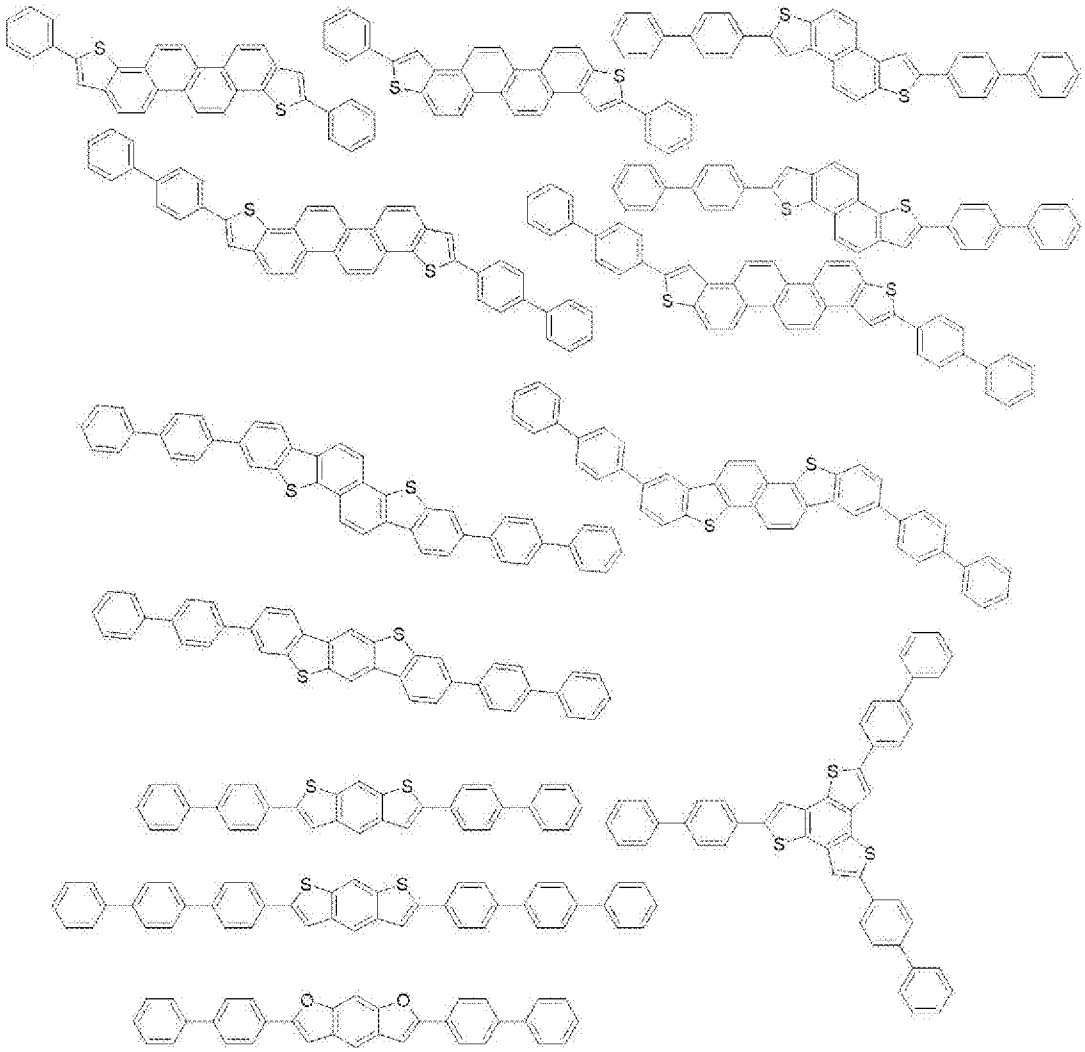
[0095]

[化16]



[0096]

[化17]



[0097] 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、０．１ｅＶ以上であることが好ましい。

[0098] ｐ型半導体材料は、１種単独又は２種以上で用いてもよい。

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×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。

[0099] 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％以下の膜を意味

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。

[0100] ＜色素＞

光電変換膜は、上記特定化合物以外に、色素を含んでいてもよい。

色素は、上記特定化合物とは異なる化合物である。

色素としては、有機色素が好ましい。

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、スクアリリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素、クマリン色素、アリーリデン色素、アントラキノン色素、トリフェニルメタン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、メタロセン色素、フルオレノン色素、フルギド色素、ペリレン色素、フェナジン色素、フェノチアジン色素、キノン色素、ジフェニルメタン色素、ポリエン色素、アクリジン色素、アクリジノン色素、ジフェニルアミン色素、キノフタロン色素、フェノキサジン色素、フタロペリレン色素、ジオキサン色素、ポルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、サブフタロシアニン色素及び金属錯体色素、ＷＯ２０２０／０１３２４６号、ＷＯ２０２２／１６８８５６号、特開２０２３－０１０３０５号公報、及び、特開２０２３－０１０２９９号公報に記載のイミダゾキノキサリン色素、ドナーに２つの酸性核が結合したアクセプター－ドナー－アクセプター型の色素（ＡＤＡ型色素）、並びに、アクセプターに２つのドナーが結合したドナー－アクセプター－ドナー型の色素（ＤＡＤ型色素）等が挙げられる。

有機色素としては、なかでも、後述する好ましい範囲に極大吸収波長を持つ等の点で、シアニン色素、イミダゾキノキサリン色素、又は、アクセプター－ドナー－アクセプター型の色素が好ましい。

[0101] 色素の極大吸収波長は、可視光領域が好ましく、波長４００～６５０ｎｍがより好ましく、波長４５０～６５０ｎｍが更に好ましい。

[0102] 色素は、１種単独又は２種以上で用いてもよい。

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、１５～７５体積％が好ましく、２０～６０体積％がより好ましく、２０～５０体積％が更に好ましい。

[0103] ＜成膜方法＞

上記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。

[0104] 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が更に好ましい。

[0105] 〔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プした酸化錫（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、カーボンナノチューブ及びグラフェン等のナノ炭素材料等が挙げられ、高導電性及び透明性の点で、導電性金属酸化物が好ましい。

[0106] 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。

[0107] 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プした酸化錫（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；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；カーボンナノチューブ及びグランフェン等の炭素材料が挙げられる。

[0108] 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（ゾルーゲル法等）及び酸化インジウムスズの分散物の塗布等の方法が挙げられる。

[0109]〔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る場合、得られる光電変換素子の特性（量子効率及び応答速度等）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。

[0110]〔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。

[0111] 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、量子効率が高くなる。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。

[0112]〔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。

[0113] 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、スピンコート法、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で、インクジェット法が好ましい。

[0114] 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。

[0115]〔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、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。

[0116]〔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（ＤＬＣ：Ｄｉａｍｏｎｄ－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］の記載が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0117] ［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上でマトリクス状に配置されており、それぞれの光電変換素子（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。

[0118] ［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。

[0119] ［化合物］

本発明は、化合物の発明も含む。本発明の化合物とは、上記特定化合物である。

実施例

[0120] 以下に実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。

以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、及び、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更できる。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ではない。

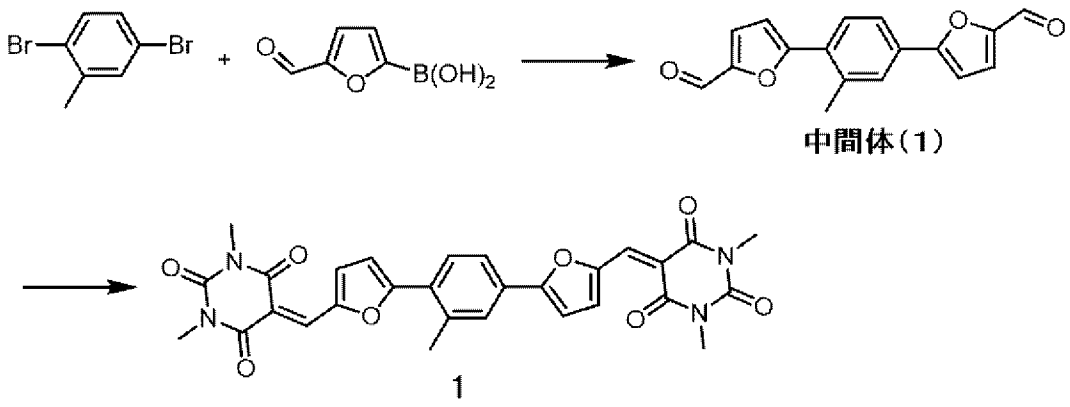
[0121] ［光電変換膜に用いた材料］

光電変換膜に含まれる各種成分を以下に示す。

[0122] 〔化合物１の合成（特定化合物の合成例１）〕

化合物１は、以下のスキームに従って合成した。

[0123] [化18]



[0124] ＜中間体（１）の合成＞

２，５－ジブロモトルエン（東京化成工業社製）３．６ｇ、５－ホルミル－２－フランボロン酸（東京化成工業社製）４．２ｇ、炭酸ナトリウム（富士フイルム和光純薬社製）４．６ｇ、１，２－ジメトキシエタン（ＤＭＥ、富士フイルム和光純薬社製）７２ｍＬ、水１４ｍＬ、ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（ＩＩ）ジクロリド（富士フイルム和光純薬社製）１．０ｇを３００ｍＬ三口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、１００℃で５時間反応させた。反応終了後、得られた反応液を室温でセライトろ過した後、ろ液から水相を除去し、得られた有機相を食塩水で洗浄した。得られた有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後、固体をろ別し、ろ液から溶媒を除去した。得られた粗体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：塩化メチレン／酢酸エチル＝９５：５）及びＧＰＣ（Ｇｅｌ　Ｐｅｒｍｅａｔｉｏｎ　Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ）装置（溶離液：クロロホルム）にて順次精製することで、中間体（１）を０．７２ｇ（収率１７％）得た。

[0125] ＜化合物１の合成＞

中間体（１）３００ｍｇ、１，３－ジメチルバルビツール酸（東京化成工業社製）４３５ｍｇ、トルエン（富士フイルム和光純薬社製）３０ｍＬ、ピペリジン（富士フイルム和光純薬社製）２１μＬを１００ｍＬナスフラスコに入れ、窒素雰囲気下、１００℃で２時間反応させた。析出した固体をろ別し、ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ、富士フイルム和光純薬社製）、及び

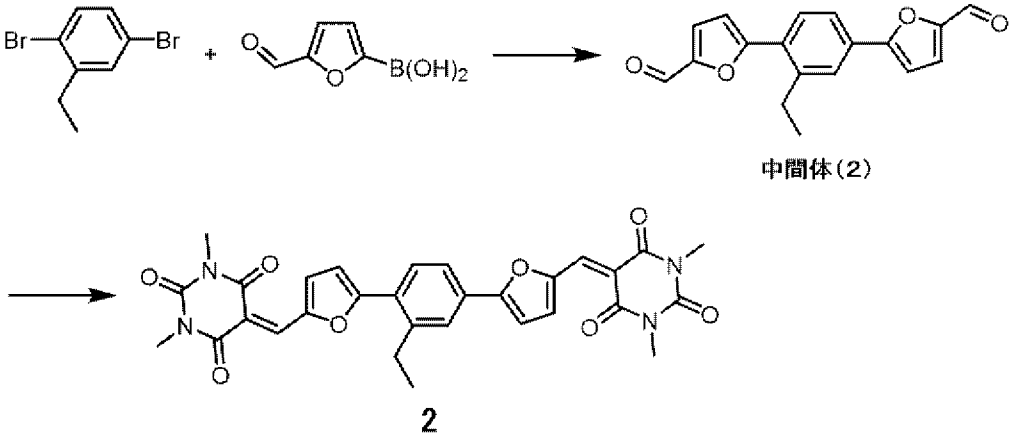
テトラヒドロフラン（ＴＨＦ、富士フイルム和光純薬社製）にて順次洗浄した。得られた固体を昇華精製することにより、化合物１を３８８ｍｇ（収率６５％）得た。化合物１は低溶解性のため、構造はＬＤＩ－ＭＳ（レーザー脱離イオン化質量分析法）にて確認した。

ＬＤＩ－ＭＳ（化合物１）：５５６．１（M^+）

[0126] 〔化合物２の合成（特定化合物の合成例２）〕

化合物２は、以下のスキームに従って合成した。

[0127] [化19]



[0128] ＜中間体（２）の合成＞

中間体（２）は、２，５－ジブロモトルエンの代わりに１，４－ジブロモ－２－エチルベンゼンを出発物質として、中間体（１）と同様の方法で合成した。

[0129] ＜化合物２の合成＞

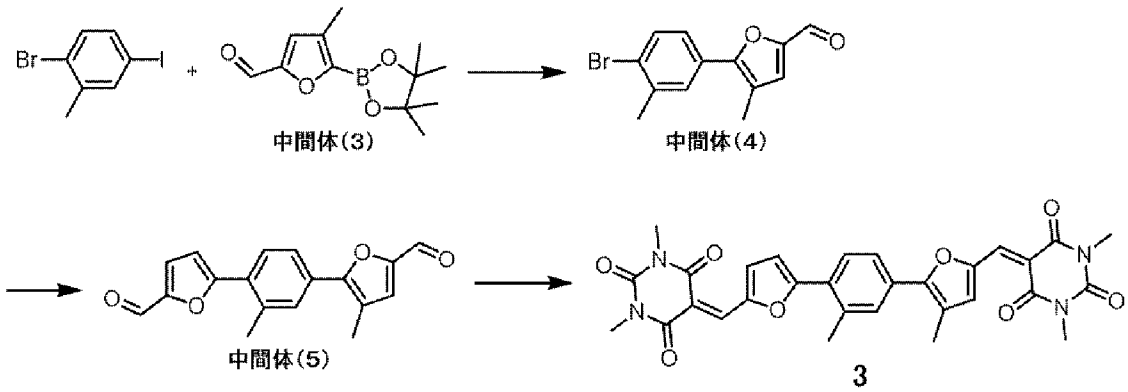
中間体（２）３５０ｍｇ、１，３－ジメチルバルビツール酸４８３ｍｇ、トルエン１８ｍＬ、ピペリジン２４μＬを１００ｍＬナスフラスコに入れ、窒素雰囲気下、１００℃で１０時間反応させた。析出した固体をろ別し、ＤＭＡｃ、及びＴＨＦにて順次洗浄した。得られた固体を昇華精製することにより、化合物２を３５１ｍｇ（収率５２％）得た。化合物２は低溶解性のため、構造はＬＤＩ－ＭＳにて確認した。

ＬＤＩ－ＭＳ（化合物２）：５７０．６（M^+）

[0130] 〔化合物３の合成（特定化合物の合成例３）〕

化合物３は、以下のスキームに従って合成した。

[0131] [化20]



[0132] ＜中間体（３）の合成＞

中間体（３）は、４－ブロモ－２－フルアルデヒド（東京化成工業社製）を出発原料に、下記文献に記載の方法を参考にして合成した。

Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ，１９９０，Ｖｏｌ．　４４，　Ｎｏ．４，　ｐ．１１５９－１２１０

国際公開第２０１０／００２９３３号

国際公開第２０００／０３２５９８号

[0133] ＜中間体（４）の合成＞

２－ブロモ－５－ヨードトルエン（東京化成工業社製）１．５ｇ、中間体（３）のテトラヒドロフラン（ＴＨＦ、富士フイルム和光純薬社製）溶液（１．０Ｍ）５．６ｍＬ、炭酸ナトリウム（富士フイルム和光純薬社製）１．６ｇ、１，２－ジメトキシエタン（富士フイルム和光純薬社製）２５ｍＬ、水６ｍＬ、ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（ＩＩ）ジクロリド１０６ｍｇを１００ｍＬ三口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、１００℃で１．５時間反応させた。反応終了後、得られた反応液を室温でセライトろ過した後、ろ液から水相を除去し、得られた有機相を食塩水で洗浄した。得られた有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後、固体をろ別し、ろ液から溶媒を除去した。得られた粗体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：ヘキサン／酢酸エチル＝８：２）にて不純物と分離した後、酢酸エチル／ヘキサンにて晶析することで、中間体（４）を０．７２ｇ（収率５１％）得

た。

[0134] ＜中間体（５）の合成＞

中間体（４）６５０ｍｇ、５－ホルミル－２－フランボロン酸３６０ｍｇ、炭酸カリウム（富士フイルム和光純薬社製）１．２９ｇ、ＴＨＦ１０ｍＬ、水６ｍＬ、酢酸パラジウム（富士フイルム和光純薬社製）２６ｍｇ、トリ－ｔｅｒｔ－ブチルホスホニウムテトラフルオロボラート（富士フイルム和光純薬社製）１２２ｍｇを１００ｍＬ三口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、８０℃で３．５時間加熱還流した。

得られた反応液を室温でセライトろ過した後、ろ液から水相を除去し、得られた有機相を食塩水で洗浄した。得られた有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後、固体をろ別し、ろ液から溶媒を除去した。粗体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：ヘキサン／酢酸エチル＝６：４）にて不純物と分離した後、塩化メチレン／メタノールにて晶析することで、中間体（５）を１５０ｍｇ（収率２２％）得た。

[0135] ＜化合物３の合成＞

中間体（５）１２０ｍｇ、１，３－ジメチルバルビツール酸１６７ｍｇ、トルエン１２ｍＬ、ピペリジン８μＬを５０ｍＬナスフラスコに入れ、窒素雰囲気下、１００℃で１０時間反応させた。析出した固体をろ別し、ＤＭＡｃ、及びＴＨＦにて順次洗浄した。得られた固体を昇華精製することにより、化合物３を１４６ｍｇ（収率６２％）得た。化合物３は低溶解性のため、構造はＬＤＩ－ＭＳにて確認した。

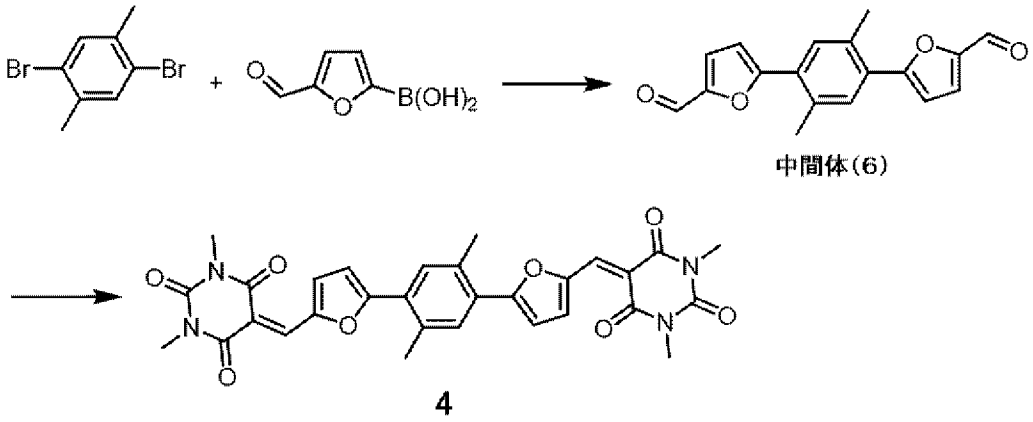
ＬＤＩ－ＭＳ（化合物３）：５７０．５（M^+）

[0136] 〔化合物４の合成（特定化合物の合成例４）〕

化合物４は、以下のスキームに従って合成した。

[0137]

[化21]



中間体(6)

4

[0138] ＜中間体（６）の合成＞

中間体（６）は、２，５－ジブロモトルエンの代わりに１，４－ジブロモ－２，５－ジメチルベンゼンを出発物質として、中間体（１）と同様の方法で合成した。

[0139] ＜化合物４の合成＞

中間体（６）３５０ｍｇ、１，３－ジメチルバルビツール酸４８３ｍｇ、トルエン３５ｍＬ、ピペリジン２３．５μＬを１００ｍＬナスフラスコに入れ、窒素雰囲気下、１００℃で１．５時間反応させた。析出した固体をろ別し、ＤＭＡｃ、ＴＨＦにて順次洗浄した。得られた固体を昇華精製することにより、化合物４を５２８ｍｇ（収率８１％）得た。

化合物４は低溶解性のため、構造はＬＤＩ－ＭＳにて確認した。

ＬＤＩ－ＭＳ（化合物４）：５７０．６（M^+）

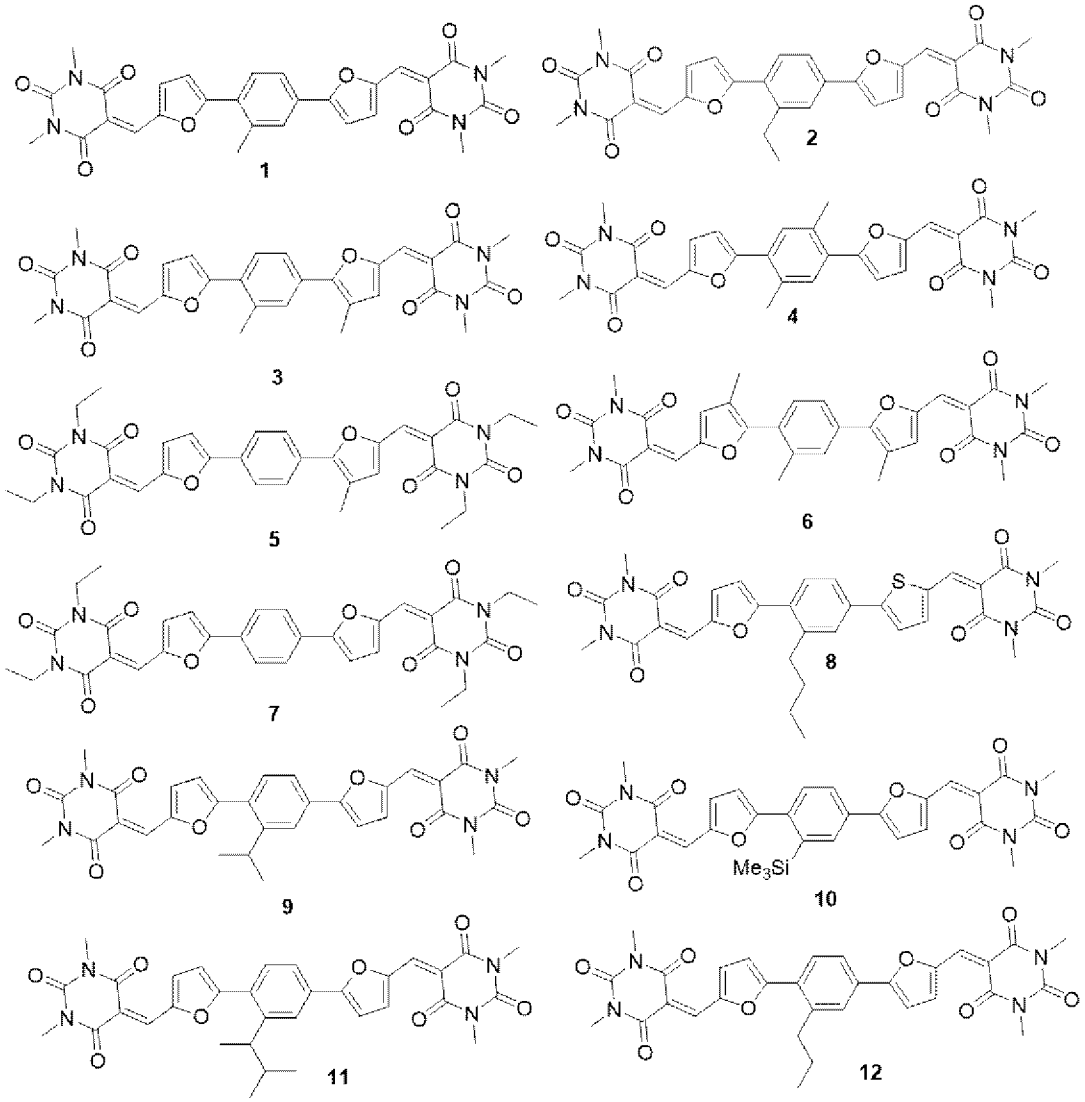
[0140] 化合物１～４以外の光電変換膜に用いられる特定化合物及び比較化合物は、上記合成例１～４を参照して合成した。

光電変換膜に用いた各材料を以下に示す。なお、化合物１～２４は特定化合物に該当し、化合物Ｃ－１～Ｃ－５は比較化合物に該当する。

[0141] 〔特定化合物〕

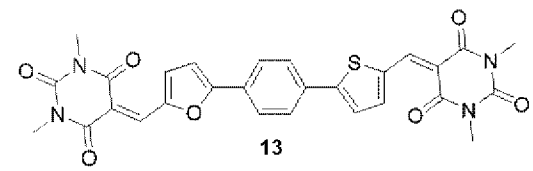
[0142]

[化22]

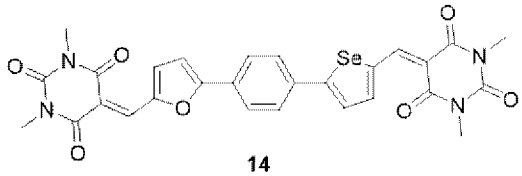


[0143]

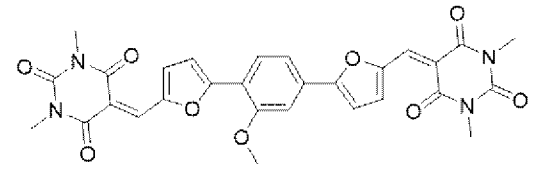
[化23]



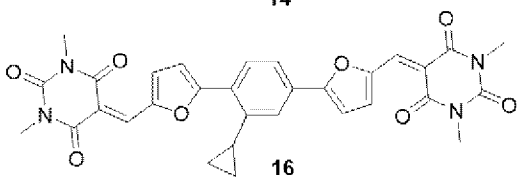
13



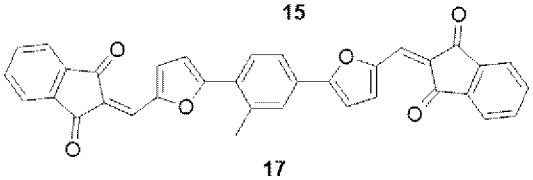
14



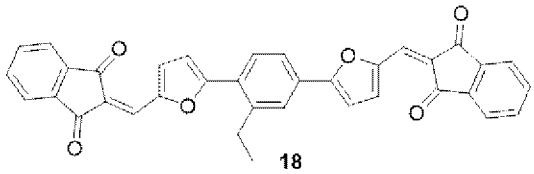
15



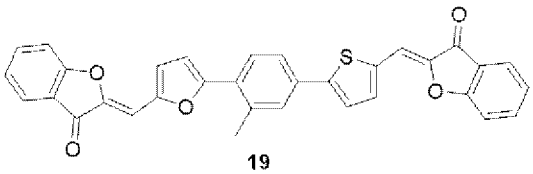
16



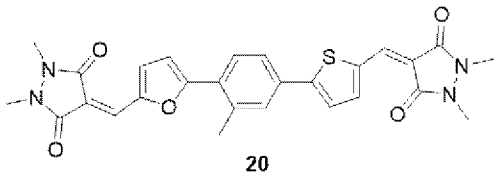
17



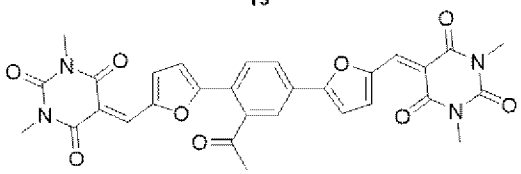
18



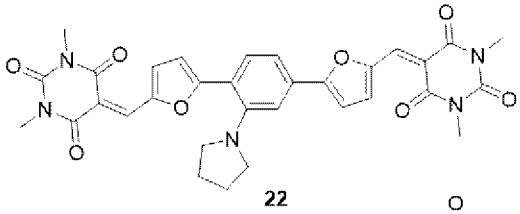
19



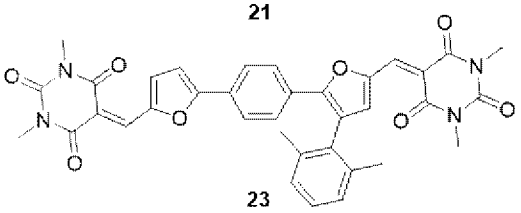
20



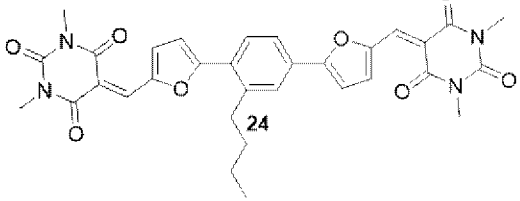
21



22



23

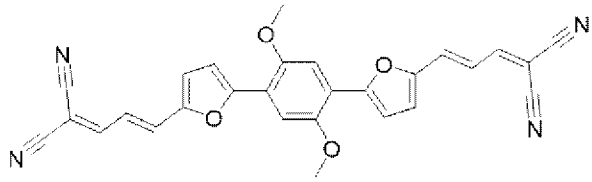


24

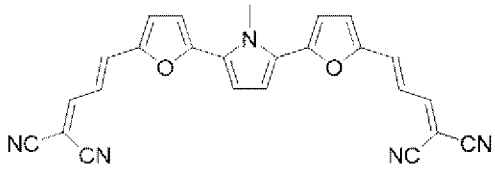
[0144] 〔比較化合物〕

[0145]

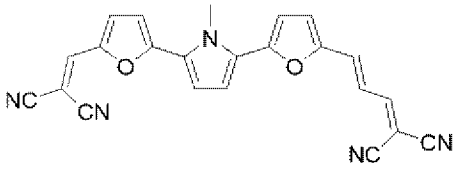
[化24]



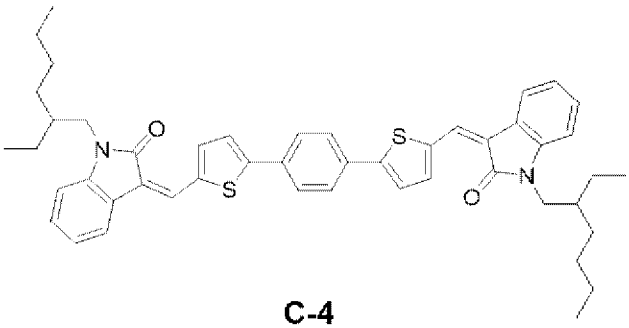
C-1



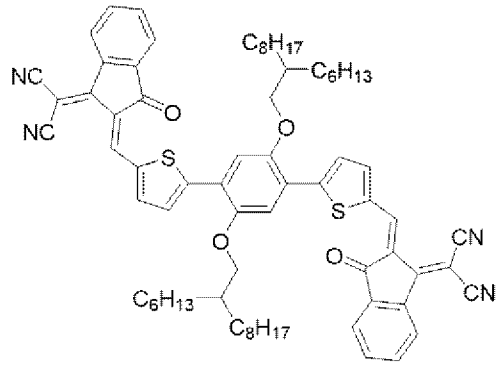
C-2



C-3



C-4



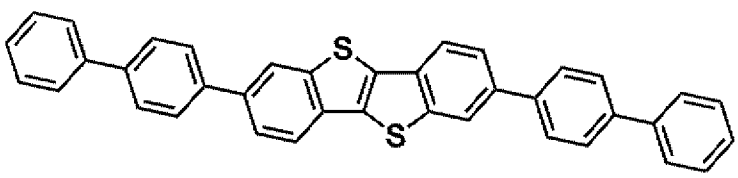
C-5

[0146] 〔ｎ型有機半導体〕

・Ｃ６０：フラーレン（C_{60}）

[0147] 〔ｐ型有機半導体〕

[0148] [化25]

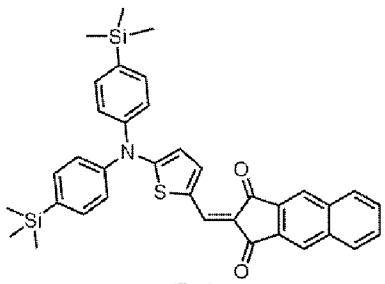


(P-1)

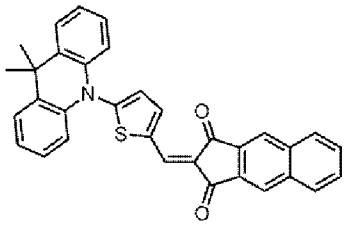
[0149] 〔色素〕

[0150]

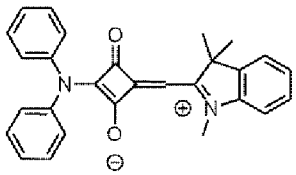
[化26]



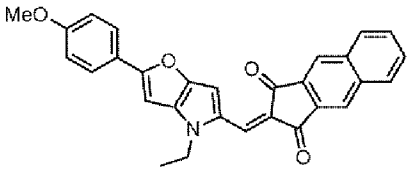
(B-1)



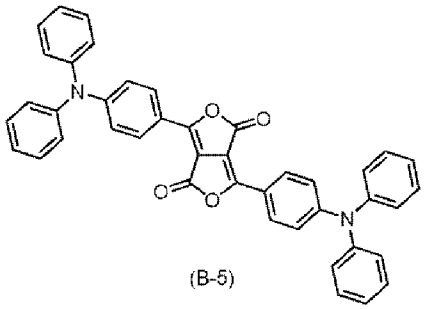
(B-2)



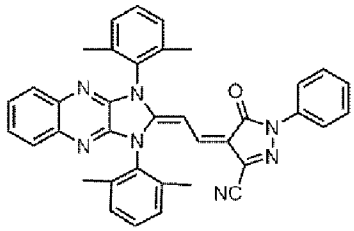
(B-3)



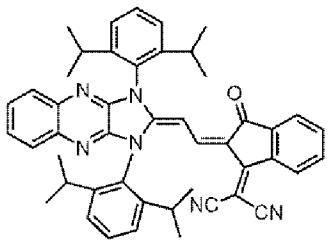
(B-4)



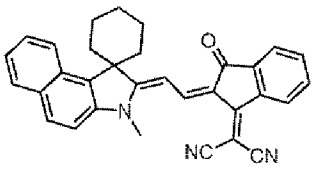
(B-5)



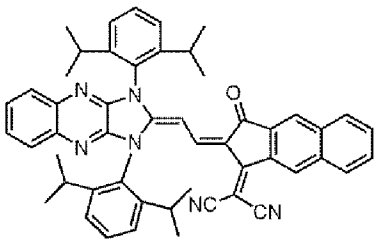
(B-6)



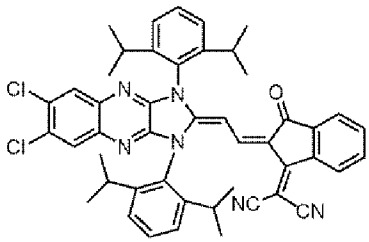
(B-7)



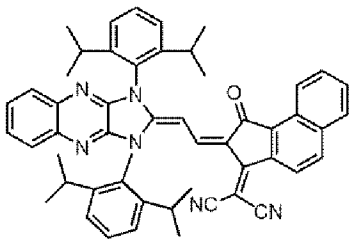
(B-8)



(B-9)



(B-10)



(B-11)

[0151] [評価]

上記材料を用いて光電変換素子を作製し、試験Ｘ及び試験Ｙを実施した。

[0152] 〔試験Ｘ〕

＜光電変換素子の作製＞

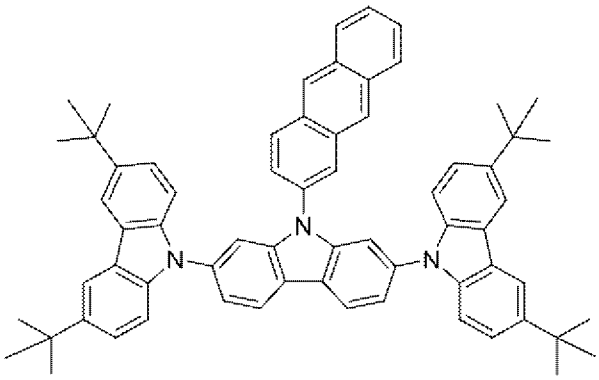
上記に示す各種成分を用いて図２の形態の光電変換素子を作製した。ここで、光電変換素子は、下部電極１１、電子ブロッキング膜１６Ａ、光電変換膜１２、正孔ブロッキング膜１６Ｂ及び上部電極１５からなる。

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。

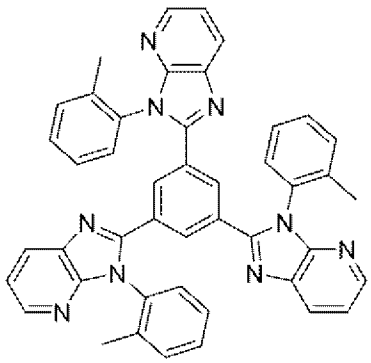
続いて、ガラス基板の温度を２５℃に制御した状態で、電子ブロッキング膜１６Ａ上に表１に示す各特定化合物又は各比較化合物と、ｎ型有機半導体（フラーレン（C_{60}））とｐ型有機半導体（化合物（Ｐ－１））とをそれぞれ単層換算で８０ｎｍとなるように真空蒸着法により共蒸着して成膜した。これによって、２４０ｎｍのバルクヘテロ構造を有する光電変換膜１２を形成した。この際、光電変換膜１２の成膜速度は１．０Å／秒とした。

更に光電変換膜１２上に化合物（ＥＢ－２）を蒸着して正孔ブロッキング膜１６Ｂ（厚み：１０ｎｍ）を形成した。正孔ブロッキング膜１６Ｂ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_2O_3）層を形成した。得られた積層体をグローブボックス内にて１５０℃で３０分間加熱して、光電変換素子を得た。

[0153] [化27]



EB-1



EB-2

[0154] ＜暗電流＞

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、２．５×１０^{5}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。その結果、いずれの光電変換素子においても、暗電流は５０ｎＡ／ｃｍ^{2}以下であり、十分に低い暗電流を示すことを確認した。

[0155] ＜量子効率＞

得られた各光電変換素子について、以下の方法で量子効率を測定した。各光電変換素子に２．０×１０^{5}Ｖ／ｃｍの電界強度となるように電圧を印加した後、上部電極（透明導電性膜）側から光を照射して波長４６０ｎｍの量子効率（光電変換効率）を評価し、式（Ｓ１）に従って得られた値を下記基準に照らして量子効率を評価した。式（Ｓ１）中、表１に記載の実施例及び比較例に関しては、下記基準実施例として実施例１－１３を採用した。

式（Ｓ１）：量子効率（相対比）　＝　（各実施例又は各比較例の波長４６０ｎｍにおける量子効率）／（基準実施例の波長４６０ｎｍにおける量子効率）

[0156] （評価基準）

Ａ：量子効率が１．６以上

Ｂ：量子効率が１．２以上、１．６未満

Ｃ：量子効率が０．８以上、１．２未満

Ｄ：量子効率が０．４以上、０．８未満

Ｅ：量子効率が０．４未満

[0157] ＜応答速度（応答性）＞

得られた各光電変換素子について、以下の方法で応答速度を評価した。光電変換素子に２．０×１０^{5}Ｖ／ｃｍの強度となるように電圧を印加した。その後、ＬＥＤ（ｌｉｇｈｔ　ｅｍｉｔｔｉｎｇ　ｄｉｏｄｅ）を瞬間的に点灯させて上部電極（透明導電性膜）側から光を照射し、そのときの波長４６０ｎｍにおける光電流をオシロスコープで測定して０％信号強度から９７％信号強度に上昇するまでの立ち上がり時間を計測し、式（Ｓ２）に従って得られた値を下記基準に照らして応答速度を評価した。式（Ｓ２）中、表１に

記載の実施例及び比較例に関しては、下記基準実施例として実施例１－１３を採用した。

式（Ｓ２）：相対応答速度　＝　（各実施例又は各比較例の波長４６０ｎｍにおける立ち上がり時間）／（基準実施例の波長４６０ｎｍにおける立ち上がり時間）

[0158]（評価基準）

Ａ：相対応答速度が０．５未満

Ｂ：相対応答速度が０．５以上、１．０未満

Ｃ：相対応答速度が１．０以上、１．５未満

Ｄ：相対応答速度が１．５以上、２．０未満

Ｅ：相対応答速度が２．０以上

[0159]＜応答速度の電界強度依存性＞

得られた各光電変換素子について、以下の方法で応答速度の電界強度依存性を評価した。

上記＜応答速度＞の評価において、各光電変換素子に印加する電圧を、７．５×１０^{4}Ｖ／ｃｍに変更した以外は、同様の手順で、７．５×１０^{4}Ｖ／ｃｍにおける応答速度を測定し、式（Ｓ３）に従って得られた値を下記基準に照らして応答速度の電界強度依存性を評価した。

なお、式（Ｓ３）において分子及び分母の各光電変換素子は、同一のものである。例えば、実施例１－１に関しては、実施例１－１の光電変換効率の波長４６０ｎｍにおける７．５×１０^{4}Ｖ／ｃｍ時の立ち上がり時間と、実施例１－１の光電変換効率の波長４６０ｎｍにおける２．０×１０^{5}Ｖ／ｃｍ時の立ち上がり時間とを比較する。

式（Ｓ３）：応答速度の電界強度依存性　＝　（各実施例又は各比較例の波長４６０ｎｍにおける７．５×１０^{4}Ｖ／ｃｍ時の立ち上がり時間）／（各実施例又は各比較例の波長４６０ｎｍにおける２．０×１０^{5}Ｖ／ｃｍ時の立ち上がり時間）

[0160]（評価基準）

Ａ：応答速度の電界強度依存性が２．０未満

Ｂ：応答速度の電界強度依存性が２．０以上、３．０未満

Ｃ：応答速度の電界強度依存性が３．０以上、４．０未満

Ｄ：応答速度の電界強度依存性が４．０以上、５．０未満

Ｅ：応答速度の電界強度依存性が５．０以上

[0161] ＜製造適性＞

得られた各光電変換素子について、以下の方法で製造適性を評価した。上記＜光電変換素子の作製＞において、光電変換膜１２の成膜速度を３．０Å／秒に変更した以外は、同様の手順で、各実施例又は各比較例の光電変換素子を作製した。

上記＜光電変換素子の作製＞において得られた光電変換素子を光電変換素子（Ａ）とし、光電変換膜１２の成膜速度を３．０Å／秒として得られた光電変換素子を光電変換素子（Ｂ）として、各々の量子効率を上記＜量子効率＞の評価と同様の手順で、量子効率を求めた。同じ実施例又は比較例の構成の光電変換素子について、光電変換素子（Ａ）の量子効率に対する光電変換素子（Ｂ）の量子効率の相対比Ｂ／Ａ（光電変換素子（Ｂ）の量子効率／光電変換素子（Ａ）の量子効率）を算出し、得られた値を下記基準に照らして製造適性を評価した。

[0162] （評価基準）

Ａ：相対比Ｂ／Ａが、０．９０以上

Ｂ：相対比Ｂ／Ａが、０．８５以上０．９０未満

Ｃ：相対比Ｂ／Ａが、０．８０以上０．８５未満

Ｄ：相対比Ｂ／Ａが、０．７５以上０．８０未満

Ｅ：相対比Ｂ／Ａが、０．７５未満

[0163] 表１に上記試験Ｘの評価結果を示す。

表１中の各表記は以下を示す。

「R^{Z2}」欄は、式（１）において、Z^1～Z^8の少なくとも１つが－CR^{Z2}＝で表される場合を「Ａ」とし、上記以外の場合を「Ｂ」とした。

「R^{Z2}種限定」欄は、R^{Z2}で表される基が、炭素数１～３の直鎖状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～５の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、置換基群Ｓから選択される置換基を有してもよい炭素数３～８の環状の脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子を有してもよい炭素数２～５のアシル基、置換基群Ｓから選択される置換基を有してもよい芳香環基、置換基群Ｓから選択される置換基を有してもよい脂肪族ヘテロ環基、又は、＊－Ｓｉ（R^{Si2}）$_3$で表される基を表す場合を「Ａ」とし、上記以外の場合を「Ｂ」とした。

「R^{Z2}種限定２」欄は、R^{Z2}で表される基が、炭素数１～２の直鎖状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～４の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、置換基群Ｔから選択される置換基を有してもよい炭素数３～６の環状の脂肪族炭化水素基、炭素数２～３のアシル基、置換基群Ｔから選択される置換基を有してもよい芳香環基、又は、置換基群Ｔから選択される置換基を有してもよい脂肪族ヘテロ環基を表す場合を「Ａ」とし、上記以外の場合を「Ｂ」とした。

「式（Ｃ－１）又は式（Ｃ－２）」欄は、式（１）において、式（Ａ－１）で表される基が、式（Ｃ－１）で表される基、又は式（Ｃ－２）で表される基である場合を「Ａ」とし、上記以外の場合を「Ｂ」とした。

「式（Ｃ－２）」欄は、式（Ａ－１）で表される基が、式（Ｃ－２）で表される基である場合を「Ａ」とし、上記以外の場合を「Ｂ」とした。

「フラン」欄は、式（１）において、X^1が酸素原子である場合を「Ａ」とし、上記以外の場合を「Ｂ」とした。

また、「蒸着不可」との記載は、比較例１－５の評価結果について、光電変換素子の作製にあたり光電変換膜の形成を試みた結果、化合物Ｃ－５が蒸着できなかったことを示す。

[0164]

[表1]

表1	化合物	R^{Z2}	R^{Z2}種限定	R^{Z2}種限定2	式(C-1)又は式(C-2)	式(C-2)	フラン	量子効率	応答速度	応答性の電界強度依存性	製造適性
実施例1-1	1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例1-2	2	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例1-3	3	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例1-4	4	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例1-5	5	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例1-6	6	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例1-7	7	B	-	-	A	A	A	A	B	B	B
実施例1-8	8	A	B	-	A	A	B	C	B	B	C
実施例1-9	9	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例1-10	10	A	A	B	A	A	A	A	A	A	B
実施例1-11	11	A	A	B	A	A	A	A	A	A	B
実施例1-12	12	A	A	B	A	A	A	A	A	A	B
実施例1-13	13	B	-	-	A	A	B	C	C	B	C
実施例1-14	14	B	-	-	A	A	B	C	C	B	C
実施例1-15	15	A	A	B	A	A	A	A	A	A	B
実施例1-16	16	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例1-17	17	A	A	A	A	B	A	B	A	B	A
実施例1-18	18	A	A	A	A	B	A	B	A	B	A
実施例1-19	19	A	A	A	B	-	B	C	C	C	C
実施例1-20	20	A	A	A	B	-	B	C	C	C	C
実施例1-21	21	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例1-22	22	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例1-23	23	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例1-24	24	A	B	-	A	A	A	A	B	A	B
比較例1-1	C-1	-	-	-	-	-	-	D	E	D	D
比較例1-2	C-2	-	-	-	-	-	-	E	E	D	D
比較例1-3	C-3	-	-	-	-	-	-	E	E	D	D
比較例1-4	C-4	-	-	-	-	-	-	E	D	E	E
比較例1-5	C-5	-	-	-	-	-	-	蒸着不可			

[0165] 表１の結果から明らかな通り、本発明の実施例の光電変換素子は、量子効率に優れることが確認された。

一方、特定化合物に該当しない比較化合物を用いた比較例の光電変換素子は、量子効率が不十分であった。

[0166] また、表１の結果から、式（１）において、Z^1～Z^8の少なくとも１つが

－ＣＲ^{Z2}＝で表される場合、応答速度の電界強度依存性がより優れることが確認された（実施例１－７と１－２４との対比等）。

上記Ｒ^{Z2}で表される基が、炭素数１～３の直鎖状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～５の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、置換基群Ｓから選択される置換基を有してもよい炭素数３～８の環状の脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子を有してもよい炭素数２～５のアシル基、置換基群Ｓから選択される置換基を有してもよい芳香環基、置換基群Ｓから選択される置換基を有してもよい脂肪族ヘテロ環基、又は、＊－Ｓｉ（Ｒ^{Si2}）$_3$で表される基を表す場合、応答速度がより優れることが確認された（実施例１－１０～１－１２と１－２４との対比等）。

Ｒ^{Z2}で表される基が、炭素数１～２の直鎖状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～４の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、置換基群Ｔから選択される置換基を有してもよい炭素数３～６の環状の脂肪族炭化水素基、炭素数２～３のアシル基、置換基群Ｔから選択される置換基を有してもよい芳香環基、又は、置換基群Ｔから選択される置換基を有してもよい脂肪族ヘテロ環基を表す場合、製造適性がより優れることが確認された（実施例１－１～１－６と１－１０～１－１２との対比等）。

式（１）において、式（Ａ－１）で表される基が、式（Ｃ－１）で表される基、又は式（Ｃ－２）で表される基である場合、応答速度の電界強度依存性がより優れることが確認された（実施例１－１３～１－１４と１－１９～１－２０の対比等）。

式（Ａ－１）で表される基が、式（Ｃ－２）で表される基である場合、量子効率、及び応答速度の電界強度依存性がより優れることが確認された（実施例１６～１８の対比等）。

式（１）において、Ｘ^{1}が酸素原子である場合、量子効率、及び製造適性がより優れることが確認された（実施例１－７と実施例１－１３及び１－１４との対比等）。

[0167] 〔試験Ｙ〕

＜光電変換素子の作製＞

表２に示す各特定化合物又は各比較化合物、ｎ型有機半導体（フラーレン（Ｃ６０））、ｐ型有機半導体（化合物（Ｐ－１））及び、色素を単膜換算で化合物：色素：ｐ型有機半導体：ｎ型有機半導体＝１：１：２：２となるように真空蒸着法により共蒸着して成膜することで光電変換膜を形成し、その他手順は試験Ｘと同様にして、各実施例及び各比較例の光電変換素子を作製した。

[0168] ＜暗電流＞

試験Ｘと同様にして、暗電流を測定した。その結果、いずれの光電変換素子においても、暗電流は５０ｎＡ／ｃｍ^{2}以下であり、十分に低い暗電流を示すことを確認した。

[0169] ＜量子効率＞

得られた各光電変換素子について、以下の方法で量子効率を測定した。各光電変換素子に２．０×１０^{5}Ｖ／ｃｍの電界強度となるように電圧を印加した後、上部電極（透明導電性膜）側から光を照射して波長４６０ｎｍ又は波長６００ｎｍの量子効率を評価し、式（Ｓ４）に従って得られた値を下記評価基準に照らして量子効率を評価した。

式（Ｓ４）中、分母及び分子の量子効率は同一波長における量子効率である。また、表２に記載の実施例及び比較例に関しては、下記基準実施例として実施例２－１８を採用した。

式（Ｓ４）：量子効率（相対比）　＝　（各実施例又は各比較例の波長４６０ｎｍ又は波長６００ｎｍにおける量子効率）／（基準実施例の波長４６０ｎｍ又は波長６００ｎｍにおける量子効率）

[0170] （評価基準）

波長４６０ｎｍ、及び波長６００ｎｍにおける量子効率の評価基準は、いずれも以下の通りである。

Ａ：量子効率が１．６以上

Ｂ：量子効率が１．２以上、１．６未満

Ｃ：量子効率が０．８以上、１．２未満

Ｄ：量子効率が０．４以上、０．８未満

Ｅ：量子効率が０．４未満

[0171] ＜応答速度＞

得られた各光電変換素子について、以下の方法で応答速度を評価した。光電変換素子に２．０×１０^{5}Ｖ／ｃｍの強度となるように電圧を印加した。その後、ＬＥＤを瞬間的に点灯させて上部電極（透明導電性膜）側から光を照射し、そのときの波長４６０ｎｍ又は波長６００ｎｍにおける光電流をオシロスコープで測定して０％信号強度から９７％信号強度に上昇するまでの立ち上がり時間を計測し、式（Ｓ５）に従って得られた値を下記基準に照らして応答速度を評価した。

式（Ｓ５）中、分母及び分子の立ち上がり時間は同一波長における立ち上がり時間である。また、表２に記載の実施例及び比較例に関しては、下記基準実施例として実施例２－１８を採用した。

式（Ｓ５）：相対応答速度　＝　（各実施例又は各比較例の波長４６０ｎｍ又は波長６００ｎｍにおける立ち上がり時間）／（基準実施例の波長４６０ｎｍ又は波長６００ｎｍにおける立ち上がり時間）

[0172] （評価基準）

Ａ：相対応答速度が０．５未満

Ｂ：相対応答速度が０．５以上、１．０未満

Ｃ：相対応答速度が１．０以上、１．５未満

Ｄ：相対応答速度が１．５以上、２．０未満

Ｅ：相対応答速度が２．０以上

[0173] ＜応答速度の電界強度依存性＞

得られた各光電変換素子について、以下の方法で応答速度の電界強度依存性を評価した。

試験Ｙの応答速度の評価において、各光電変換素子に印加する電圧を、７．５×１０^{4}Ｖ／ｃｍに変更した以外は、同様の手順で、７．５×１０^{4}Ｖ／

ｃｍにおける応答速度を測定し、式（Ｓ６）に従って得られた値を下記基準に照らして応答速度の電界強度依存性を評価した。なお、式（Ｓ６）において分子及び分母の各光電変換素子は、同一波長における同一のものである。

式（Ｓ６）：応答速度の電界強度依存性　＝　（各実施例又は各比較例の波長４６０ｎｍ又は波長６００ｎｍにおける７．５×１０^{4}Ｖ／ｃｍ時の立ち上がり時間）／（各実施例又は各比較例の波長４６０ｎｍ又は波長６００ｎｍにおける２．０×１０^{5}Ｖ／ｃｍ時の立ち上がり時間）

[0174] （評価基準）

Ａ：応答速度の電界強度依存性が２．０未満

Ｂ：応答速度の電界強度依存性が２．０以上、３．０未満

Ｃ：応答速度の電界強度依存性が３．０以上、４．０未満

Ｄ：応答速度の電界強度依存性が４．０以上、５．０未満

Ｅ：応答速度の電界強度依存性が５．０以上

[0175] 表２に試験Ｙの評価結果を示す。

表２中の各表記は、表１の各表記について上述した通りである。

[0176]

[表2]

表2	化合物	併用色素	R^{Z2}	R^{Z2}種限定	R^{Z2}種限定2	式(C-1)又は式(C-2)	式(C-2)	フラン	量子効率(460nm)	量子効率(600nm)	応答速度(460nm)	応答速度(600nm)	応答速度の電界強度依存性(460nm)	応答速度の電界強度依存性(600nm)
実施例2-1	1	B-1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2-2	1	B-2	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2-3	1	B-3	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2-4	1	B-4	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2-5	1	B-5	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2-6	1	B-6	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2-7	1	B-7	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2-8	1	B-8	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2-9	1	B-9	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2-10	1	B-10	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2-11	1	B-11	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2-12	2	B-7	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2-13	3	B-7	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2-14	4	B-7	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2-15	7	B-7	B	-	-	A	A	A	A	A	B	B	B	B
実施例2-16	10	B-7	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2-17	12	B-7	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2-18	13	B-7	B	-	-	A	A	B	C	C	C	C	B	B
実施例2-19	15	B-7	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2-20	17	B-7	A	A	A	A	B	A	B	B	A	A	B	B
実施例2-21	19	B-7	A	A	A	B	-	B	C	C	C	C	C	B
比較例2-1	C-1	B-7	-	-	-	-	-	-	D	C	E	D	D	D
比較例2-2	C-2	B-7	-	-	-	-	-	-	E	D	E	D	D	D
比較例2-3	C-3	B-7	-	-	-	-	-	-	E	D	E	D	D	D
比較例2-4	C-4	B-7	-	-	-	-	-	-	D	C	D	C	C	C
比較例2-5	C-5	B-7	-	-	-	-	-	-	蒸着不可					

[0177] 上記表に示す結果から、本発明の光電変換素子は、所望の効果が得られることが確認された。

符号の説明

[0178] 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）

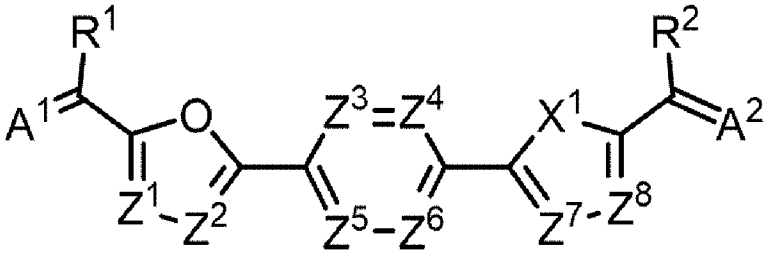
１６Ａ　電子ブロッキング膜

１６Ｂ　正孔ブロッキング膜

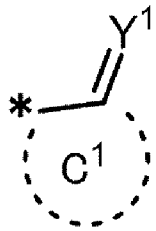
請求の範囲

[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]



(1)



(A-1)

式（１）中、

X^1は、酸素原子、硫黄原子、又は、セレン原子を表す。

Z^1～Z^8は、各々独立に、－ＣＲ^{Z1}＝、又は、－Ｎ＝を表す。

R^{Z1}は水素原子、又は、置換基を表す。

R^1及びR^2は、各々独立に、水素原子、又は、置換基を表す。

A^1及びA^2は、各々独立に、式（Ａ－１）で表される基を表す。

式（Ａ－１）中、

＊は結合位置を表す。

C^1は、２以上の炭素原子を含み、置換基を有してもよい環を表す。

Y^1は、硫黄原子、酸素原子、＝ＮＲ^{Y1}、又は＝ＣＲ^{Y2}Ｒ^{Y3}を表す。

R^{Y1}は、水素原子、又は、置換基を表す。

R^{Y2}及びR^{Y3}は、各々独立に、シアノ基、－ＳＯ$_2$Ｒ^{Y4}、－ＣＯＯＲ^{Y5}、又は－ＣＯＲ^{Y6}を表す。

R^{Y4}、R^{Y5}、及びR^{Y6}は、各々独立に、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香環基、又は置換基を有し

てもよい脂肪族ヘテロ環基を表す。

[請求項2] Z^1～Z^8の少なくとも１つが－ＣＲ^{Z2}＝で表される、請求項１に記載の光電変換素子。

R^{Z2}は、各々独立に、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよい芳香環基、置換基を有してもよい脂肪族ヘテロ環基、又は、＊－Ｓｉ（R^{Si1}）$_3$で表される基を表す。＊は、結合位置を表す。

R^{Si1}は、各々独立に、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基、又は置換基を有してもよい芳香環基を表す。

R^{Z2}で表される前記脂肪族炭化水素基及び前記アシル基、並びにR^{Si1}で表される前記脂肪族炭化水素基は、エーテル性酸素原子を有してもよい。

[請求項3] R^{Z2}が、炭素数１～３の直鎖状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～５の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、置換基群Ｓから選択される置換基を有してもよい炭素数３～８の環状の脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子を有してもよい炭素数２～５のアシル基、前記置換基群Ｓから選択される置換基を有してもよい芳香環基、前記置換基群Ｓから選択される置換基を有してもよい脂肪族ヘテロ環基、又は、＊－Ｓｉ（R^{Si2}）$_3$で表される基を表す、請求項２に記載の光電変換素子。

前記炭素数１～３の直鎖状の脂肪族炭化水素基、前記炭素数３～５の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、及び、前記炭素数３～８の環状の脂肪族炭化水素基は、ハロゲン原子及びエーテル性酸素原子の少なくとも一方を有してもよい。

置換基群Ｓ：炭素数１～３の直鎖状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～４の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～８の環状の脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子、及び、＊－Ｓｉ（R^{Si2}）$_3$で表される基。

R^{Si2}は、各々独立に、炭素数１～３の直鎖状の脂肪族炭化水素基

、炭素数３～４の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、前記置換基群Ｓから選択される置換基を有してもよい炭素数３～８の環状の脂肪族炭化水素基、又は、前記置換基群Ｓから選択される置換基を有してもよい芳香環基を表す。

前記置換基群Ｓ中、前記炭素数１～３の直鎖状の脂肪族炭化水素基、前記炭素数３～４の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、及び、前記炭素数３～８の環状の脂肪族炭化水素基は、ハロゲン原子及びエーテル性酸素原子の少なくとも一方を有してもよい。

R^{Si2}で表される前記炭素数１～３の直鎖状の脂肪族炭化水素基、前記炭素数３～４の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、及び、前記炭素数３～８の環状の脂肪族炭化水素基は、ハロゲン原子、及びエーテル性酸素原子の少なくとも一方を有してもよい。

[請求項4] R^{Z2}が、炭素数１～２の直鎖状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～４の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、置換基群Ｔから選択される置換基を有してもよい炭素数３～６の環状の脂肪族炭化水素基、炭素数２～３のアシル基、前記置換基群Ｔから選択される置換基を有してもよい芳香環基、又は、前記置換基群Ｔから選択される置換基を有してもよい脂肪族ヘテロ環基を表す、請求項３に記載の光電変換素子。

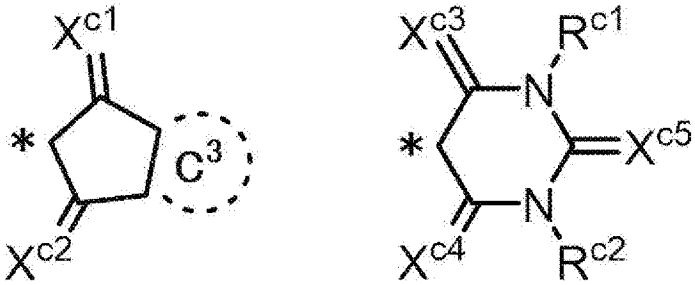
置換基群Ｔ：炭素数１～２の直鎖状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～４の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～６の環状の脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子、及び、＊－Ｓｉ（R^{Si3}）$_3$で表される基。

R^{Si3}は、各々独立に、炭素数１～２の直鎖状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～４の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、前記置換基群Ｔから選択される置換基を有してもよい炭素数３～６の環状の脂肪族炭化水素基、又は、前記置換基群Ｔから選択される置換基を有してもよい芳香環基を表す。

[請求項5] 前記式（Ａ－１）で表される基が、式（Ｃ－１）で表される基、又

は式（Ｃ－２）で表される基である、請求項１に記載の光電変換素子。

[化2]



（Ｃ－１）　　（Ｃ－２）

式（Ｃ－１）及び式（Ｃ－２）中、

＊は、結合位置を表す。

式（Ｃ－１）中、

C^3は、置換基を有してもよい芳香環を表す。

X^{c1}及びX^{c2}は、各々独立に、酸素原子、硫黄原子、＝NR^{X1}、又は＝$CR^{X2}R^{X3}$を表す。

式（Ｃ－２）中、

X^{c3}～X^{c5}は各々独立に、酸素原子、硫黄原子、＝NR^{X1}、又は＝$CR^{X2}R^{X3}$を表す。

R^{c1}、R^{c2}は、各々独立に、水素原子、又は、置換基を示す。

R^{X1}は、水素原子、又は、置換基を表す。

R^{X2}及びR^{X3}は、各々独立に、シアノ基、$-SO_2R^{X4}$、$-COOR^{X5}$、又は$-COR^{X6}$を表す。

R^{X4}、R^{X5}、及びR^{X6}は、各々独立に、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香環基、又は置換基を有してもよい脂肪族ヘテロ環基を表す。

[請求項6]　前記式（Ａ－１）で表される基が、前記式（Ｃ－２）で表される基である、請求項５に記載の光電変換素子。

[請求項7]　X^1が酸素原子である、請求項１～６のいずれか１項に記載の光電

変換素子。

[請求項8] 前記光電変換膜が、更に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１～６のいずれか１項に記載の光電変換素子。

[請求項9] 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８に記載の光電変換素子。

[請求項10] 前記光電変換膜が、更に色素を含む、請求項１～６のいずれか１項に記載の光電変換素子。

[請求項11] 前記光電変換膜が、更にｐ型有機半導体を含む、請求項１～６のいずれか１項に記載の光電変換素子。

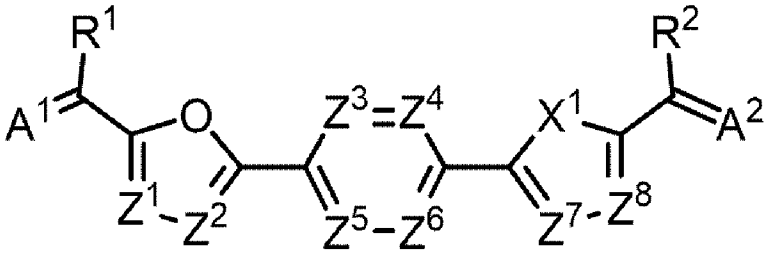
[請求項12] 前記導電性膜と前記透明導電性膜の間に、前記光電変換膜の他に１種以上の中間層を有する、請求項１～６のいずれか１項に記載の光電変換素子。

[請求項13] 請求項１～６のいずれか１項に記載の光電変換素子を有する、撮像素子。

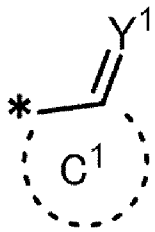
[請求項14] 請求項１～６のいずれか１項に記載の光電変換素子を有する、光センサ。

[請求項15] 式（１）で表される化合物。

[化3]



(1)



(A-1)

式（１）中、

X^1は、酸素原子、硫黄原子、又は、セレン原子を表す。

Z^1～Z^8は、各々独立に、－ＣＲ^{Z1}＝、又は、－Ｎ＝を表す。

R^{Z1}は水素原子、又は、置換基を表す。

R^1及びR^2は、各々独立に、水素原子、又は、置換基を表す。

A^1及びA^2は、各々独立に、式（Ａ－１）で表される基を表す。

式（Ａ－１）中、

＊は結合位置を表す。

C^1は、２以上の炭素原子を含み、置換基を有してもよい環を表す。

Y^1は、硫黄原子、酸素原子、＝ＮＲ^{Y1}、又は＝ＣＲ^{Y2}Ｒ^{Y3}を表す。

R^{Y1}は、水素原子、又は、置換基を表す。

R^{Y2}及びR^{Y3}は、各々独立に、シアノ基、－ＳＯ$_2$Ｒ^{Y4}、－ＣＯＯＲ^{Y5}、又は－ＣＯＲ^{Y6}を表す。

R^{Y4}、R^{Y5}、及びR^{Y6}は、各々独立に、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香環基、又は置換基を有してもよい脂肪族ヘテロ環基を表す。

[請求項16] Z^1～Z^8の少なくとも１つが－ＣＲ^{Z2}＝で表される、請求項１５に記載の化合物。

R^{Z2}は、各々独立に、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよい芳香環基、置換基を有してもよい脂肪族ヘテロ環基、又は、＊－Ｓｉ（Ｒ^{Si1}）$_3$で表される基を表す。＊は、結合位置を表す。

R^{Si1}は、各々独立に、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基、又は置換基を有してもよい芳香環基を表す。

R^{Z2}で表される前記脂肪族炭化水素基及び前記アシル基、並びにR^{Si1}で表される前記脂肪族炭化水素基は、エーテル性酸素原子を有してもよい。

[請求項17] R^{Z2}が、炭素数１～３の直鎖状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～

５の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、置換基群Ｓから選択される置換基を有してもよい炭素数３～８の環状の脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子を有してもよい炭素数２～５のアシル基、前記置換基群Ｓから選択される置換基を有してもよい芳香環基、前記置換基群Ｓから選択される置換基を有してもよい脂肪族ヘテロ環基、又は、＊－Ｓｉ（R^{Si2}）$_3$で表される基を表す、請求項１６に記載の化合物。

前記炭素数１～３の直鎖状の脂肪族炭化水素基、前記炭素数３～５の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、及び、前記炭素数３～８の環状の脂肪族炭化水素基は、ハロゲン原子及びエーテル性酸素原子の少なくとも一方を有してもよい。

置換基群Ｓ：炭素数１～３の直鎖状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～４の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～８の環状の脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子、及び、＊－Ｓｉ（R^{Si2}）$_3$で表される基。

R^{Si2}は、各々独立に、炭素数１～３の直鎖状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～４の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、前記置換基群Ｓから選択される置換基を有してもよい炭素数３～８の環状の脂肪族炭化水素基、又は、前記置換基群Ｓから選択される置換基を有してもよい芳香環基を表す。

前記置換基群Ｓ中、前記炭素数１～３の直鎖状の脂肪族炭化水素基、前記炭素数３～４の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、及び、前記炭素数３～８の環状の脂肪族炭化水素基は、ハロゲン原子及びエーテル性酸素原子の少なくとも一方を有してもよい。

R^{Si2}で表される前記炭素数１～３の直鎖状の脂肪族炭化水素基、前記炭素数３～４の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、及び、前記炭素数３～８の環状の脂肪族炭化水素基は、ハロゲン原子、及びエーテル性酸素原子の少なくとも一方を有してもよい。

[請求項18] R^{Z2}が、炭素数１～２の直鎖状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～

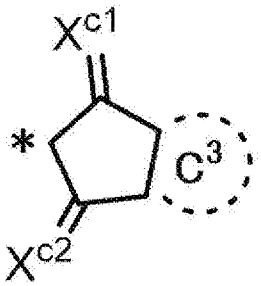
４の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、置換基群Ｔから選択される置換基を有してもよい炭素数３～６の環状の脂肪族炭化水素基、炭素数２～３のアシル基、前記置換基群Ｔから選択される置換基を有してもよい芳香環基、又は、前記置換基群Ｔから選択される置換基を有してもよい脂肪族ヘテロ環基を表す、請求項１７に記載の化合物。

置換基群Ｔ：炭素数１～２の直鎖状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～４の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～６の環状の脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子、及び、＊－Ｓｉ（R^{Si3}）$_3$で表される基。

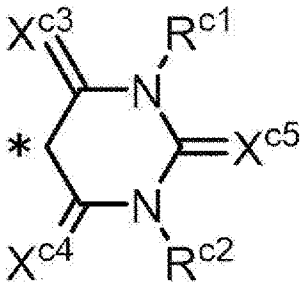
R^{Si3}は、各々独立に、炭素数１～２の直鎖状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～４の分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、前記置換基群Ｔから選択される置換基を有してもよい炭素数３～６の環状の脂肪族炭化水素基、又は、前記置換基群Ｔから選択される置換基を有してもよい芳香環基を表す。

[請求項19] 前記式（Ａ－１）で表される基が、式（Ｃ－１）で表される基、又は式（Ｃ－２）で表される基である、請求項１５に記載の化合物。

[化4]



（Ｃ－１）



（Ｃ－２）

式（Ｃ－１）及び式（Ｃ－２）中、

＊は、結合位置を表す。

式（Ｃ－１）中、

C^3は、置換基を有してもよい芳香環を表す。

X^{c1}及びX^{c2}は、各々独立に、酸素原子、硫黄原子、＝NR^{X1}、

又は＝ＣＲ^{X2}Ｒ^{X3}を表す。

式（Ｃ－２）中、

Ｘ^{c3}～Ｘ^{c5}は各々独立に、酸素原子、硫黄原子、＝ＮＲ^{X1}、又は＝ＣＲ^{X2}Ｒ^{X3}を表す。

Ｒ^{c1}、Ｒ^{c2}は、各々独立に、水素原子、又は、置換基を示す。

Ｒ^{X1}は、水素原子、又は、置換基を表す。

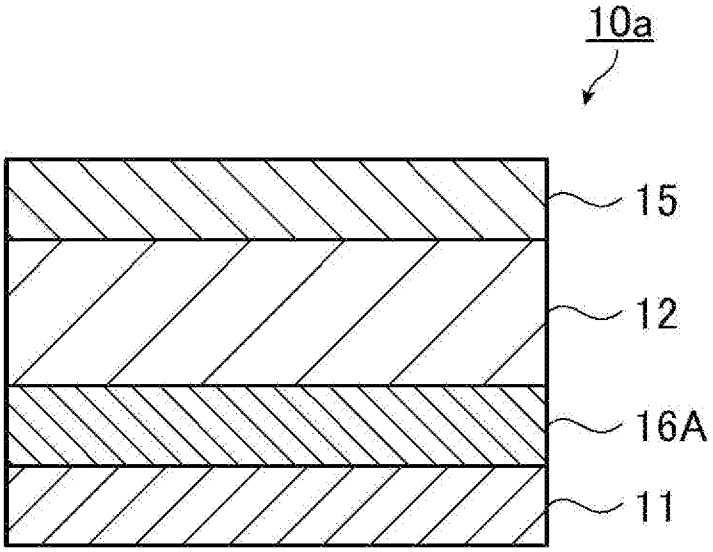
Ｒ^{X2}及びＲ^{X3}は、各々独立に、シアノ基、－ＳＯ$_2$Ｒ^{X4}、－ＣＯＯＲ^{X5}、又は－ＣＯＲ^{X6}を表す。

Ｒ^{X4}、Ｒ^{X5}、及びＲ^{X6}は、各々独立に、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香環基、又は置換基を有してもよい脂肪族ヘテロ環基を表す。

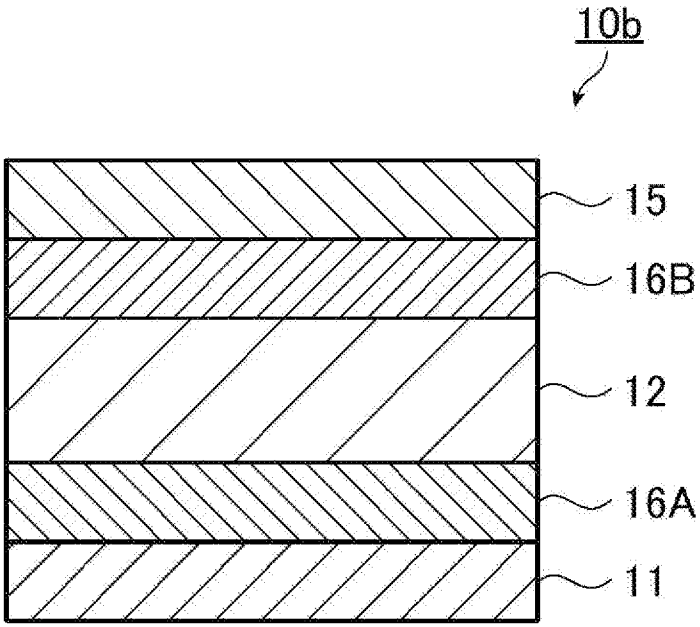
[請求項20] 前記式（Ａ－１）で表される基が、前記式（Ｃ－２）で表される基である、請求項１９に記載の化合物。

[請求項21] Ｘ^{1}が酸素原子である、請求項１５～２０のいずれか１項に記載の化合物。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/008511

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H10K 30/60(2023.01)i; ***C07D 307/46***(2006.01)i; ***C07D 405/14***(2006.01)i; ***C07D 409/14***(2006.01)i; ***C07D 421/14***(2006.01)i; ***C07F 7/10***(2006.01)i; ***H01L 27/146***(2006.01)i; ***H10K 30/30***(2023.01)i; ***H10K 39/32***(2023.01)i; ***H10K 85/60***(2023.01)i
FI: H10K30/60; C07D307/46; C07D405/14; C07D409/14; C07D421/14; C07F7/10 T; H01L27/146 C; H01L27/146 E; H10K30/30; H10K39/32; H10K85/60

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)

H10K30/00-99/00

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2019-508376 A (HELIATEK GMBH) 28 March 2019 (2019-03-28) entire text, all drawings	1-21
A	JP 57-64742 A (KOPIA KK) 20 April 1982 (1982-04-20) entire text, all drawings	1-21
A	US 2765304 A (CIBA LIMITED) 02 October 1956 (1956-10-02) entire text, all drawings	1-21
A	GB 746047 A (CIBA LIMITED) 07 March 1956 (1956-03-07) entire text, all drawings	1-21

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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
10 April 2024	**23 April 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/008511

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RANGNEKAR, D. W. et al. Synthesis of 2-hetaryl-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole and bis-1,3,4-oxadiazole derivatives and their use as fluorescent whiteners for polyester fibres. Dyes and Pigments. 10 October 2001, vol. 6, issue 4, pp. 293-302, https://doi.org/10.1016/0143-7208(85)87005-4 in particular, scheme 1	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/008511

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2019-508376 A	28 March 2019	US 2019/0019957 A1 entire text, all drawings CN 108473482 A KR 10-2018-0120674 A	
JP 57-64742 A	20 April 1982	US 4399206 A entire text, all drawings	
US 2765304 A	02 October 1956	(Family: none)	
GB 746047 A	07 March 1956	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/008511

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 307/46(2006.01)i; C07D 405/14(2006.01)i; C07D 409/14(2006.01)i; C07D 421/14(2006.01)i; C07F 7/10(2006.01)i; H01L 27/146(2006.01)i; H10K 30/30(2023.01)i; H10K 39/32(2023.01)i; H10K 85/60(2023.01)i
FI: H10K30/60; C07D307/46; C07D405/14; C07D409/14; C07D421/14; C07F7/10 T; H01L27/146 C; H01L27/146 E; H10K30/30; H10K39/32; H10K85/60

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））

H10K30/00-99/00

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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
A	JP 2019-508376 A (ヘリアテク ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 28.03.2019 (2019-03-28) 全文、全図	1-21
A	JP 57-64742 A (コピア株式会社) 20.04.1982 (1982-04-20) 全文、全図	1-21
A	US 2765304 A (CIBA LIMITED) 02.10.1956 (1956-10-02) 全文、全図	1-21
A	GB 746047 A (CIBA LIMITED) 07.03.1956 (1956-03-07) 全文、全図	1-21

☑ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
10.04.2024	23.04.2024

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）

桂城　厚 2K 1764

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
A	RANGNEKAR, D.W. et al., Synthesis of 2-hetaryl-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole and bis-1,3,4-oxadiazole derivatives and their use as fluorescent whiteners for polyester fibres, Dyes and Pigments, 2001.10.10, Volume 6, Issue 4, pp. 293-302, https://doi.org/10.1016/0143-7208(85)87005-4 特に、Scheme 1	1-21

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/JP2024/008511

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-508376 A	28.03.2019	US 2019/0019957 A1 全文、全図 CN 108473482 A KR 10-2018-0120674 A	
JP 57-64742 A	20.04.1982	US 4399206 A 全文、全図	
US 2765304 A	02.10.1956	（ファミリーなし）	
GB 746047 A	07.03.1956	（ファミリーなし）	