



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월19일
 (11) 등록번호 10-1687868
 (24) 등록일자 2016년12월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07C 225/22 (2006.01) C07D 219/02 (2006.01)
 C07D 455/06 (2006.01) H01L 31/10 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7005963
 (22) 출원일자(국제) 2013년08월31일
 심사청구일자 2014년07월08일
 (85) 번역문제출일자 2013년03월08일
 (65) 공개번호 10-2013-0101013
 (43) 공개일자 2013년09월12일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/069849
 (87) 국제공개번호 WO 2012/032990
 국제공개일자 2012년03월15일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2010-201491 2010년09월08일 일본(JP)
 JP-P-2011-084012 2011년04월05일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 US20090223566 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
후지필름 가부시킴가이샤
 일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고
 (72) 발명자
요후 가츠유키
 일본 가나가와켄 아시가라카미군 가이세이마치 우시지마 577번치 후지필름 가부시킴가이샤 나이
노무라 기미아츠
 일본 가나가와켄 아시가라카미군 가이세이마치 우시지마 577번치 후지필름 가부시킴가이샤 나이
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 이선화

(54) 발명의 명칭 **광전 변환 재료, 그 재료를 함유하는 막, 광전 변환 소자, 광전 변환 소자의 제조 방법, 광전 변환 소자의 사용 방법, 광 센서, 촬상 소자**

(57) 요약

(요약) 고휘도 광전 변환 효율, 저압전류성, 고속 응답성을 나타내는 광전 변환 소자의 제공에 기여할 수 있고, 또한 증착시에 분해가 일어나지 않는 화합물을 제공하는 것.

자외 가시 흡수 스펙트럼에 있어서 400 nm 이상 720 nm 미만에 흡수 극대를 갖고, 그 흡수 극대 파장의 몰흡광 계수가 $10000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상이며, 용점과 증착 온도의 차 (용점-증착 온도) 의 차가 31 °C 이상인 특정 구조의 화합물.

(72) 발명자

후쿠자키 에이지

일본 가나가와켄 아시가라카미군 가이세이마치 우
시지마 577반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이

히라이 유키

일본 가나가와켄 아시가라카미군 가이세이마치 우
시지마 577반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이

하마노 미츠마사

일본 가나가와켄 아시가라카미군 가이세이마치 우
시지마 577반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이

미츠이 테츠로

일본 가나가와켄 아시가라카미군 가이세이마치 우
시지마 577반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이

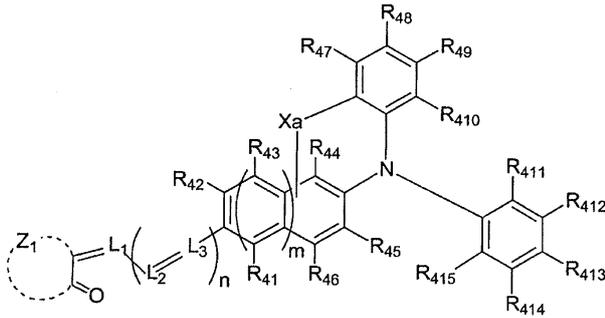
명세서

청구범위

청구항 1

자의 가시 흡수 스펙트럼에 있어서 400 nm 이상 720 nm 미만에 흡수 극대를 갖고, 그 흡수 극대 파장의 몰흡광 계수가 $10000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상이며, 용점과 증착 온도의 차 (용점-증착 온도) 의 차가 31 °C 이상인 하기 일 반식 (IV-a) 로 나타내는, 화합물.

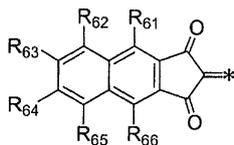
일반식 (IV-a)



일반식 (IV-a) 중, L_1 , L_2 , 및 L_3 은 각각 독립적으로 무치환 메틸기 또는 치환 메틸기를 나타낸다. n 은 0 이상의 정수를 나타낸다. m 은 1 을 나타낸다. $R_{41} \sim R_{43}$, R_{45} 및 R_{46} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 10 의 아릴기를 나타낸다. Xa 는 메틸렌기를 나타내고, 이는 추가로 치환기로서 (C1~C10)알킬기를 가져도 된다. Xa 는 R_{44} 로서 연결된다. $R_{47} \sim R_{410}$ 및 $R_{411} \sim R_{415}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 18 의 아릴기, 또는 탄소수 4 ~ 16 의 복소 고리기를 나타낸다.

Z_1 과 산소 원자에 의해 형성되는 구조는, 하기 일반식 (IX) 로 나타내어진다.

일반식 (IX)



일반식 (IX) 중, $R_{61} \sim R_{66}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 L_1 , L_2 , 및 L_3 이 무치환 메틸기인, 화합물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 n 이 0 인, 화합물.

청구항 4

도전성막, 유기 광전 변환막 및 투명 도전성막을 갖는 광전 변환 소자로서, 상기 유기 광전 변환막이 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 화합물과, 풀러렌 또는 풀러렌 유도체를 함유하는, 광전 변환 소자.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 도전성막, 유기 광전 변환막 및 투명 도전성막을 이 순서대로 갖는, 광전 변환 소자.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 풀러렌 또는 풀러렌 유도체가 C₆₀ 인, 광전 변환 소자.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

상기 유기 광전 변환막이, 상기 화합물과, 풀러렌 또는 풀러렌 유도체가 혼합된 상태로 형성된 벌크헤테로 구조를 갖는, 광전 변환 소자.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

(풀러렌 또는 풀러렌 유도체)/(제 7 항의 화합물)의 비 (몰비)가 0.5 이상인, 광전 변환 소자.

청구항 9

제 4 항에 있어서,

상기 투명 도전성막이 전극막이고, 그 전극막 상방으로부터 상기 유기 광전 변환막에 광이 입사되는, 광전 변환 소자.

청구항 10

제 4 항에 기재된 광전 변환 소자를 포함하는, 촬상 소자.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 광전 변환 소자 재료로서 유용한 화합물, 광전 변환 재료, 그 재료를 함유하는 막, 광전 변환 소자, 광전 변환 소자의 제조 방법, 광전 변환 소자의 사용 방법, 광 센서, 촬상 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래의 광 센서는 실리콘 (Si) 등의 반도체 기판 중에 포토다이오드 (PD) 를 형성하여 제작한 소자가 일반적이며, 고체 촬상 소자로는, 반도체 기판 중에 PD 를 2 차원적으로 배열하고, 각 PD 에서 광전 변환에 의해 발생한 신호 전하에 따른 신호를 CCD 나 CMOS 회로에서 읽어내는 평면형 고체 촬상 소자가 널리 사용되고 있다.

[0003] 컬러 고체 촬상 소자를 실현하는 방법으로는, 평면형 고체 촬상 소자의 광 입사면측에 색 분리용으로 특정한 파장의 광만을 투과하는 컬러 필터를 배치한 구조가 일반적이고, 특히 현재 디지털 카메라 등에 널리 사용되고 있는 방식으로서, 2 차원적으로 배열한 각 PD 상에 청색 (B) 광, 녹색 (G) 광, 적색 (R) 광을 각각 투과하는 컬러 필터를 규칙적으로 배치한 단판식 (單板式) 고체 촬상 소자가 잘 알려져 있다.

[0004] 이 단판식 고체 촬상 소자에 있어서는 컬러 필터가 한정된 파장의 광밖에 투과시키지 않기 때문에, 컬러 필터를 투과하지 못한 광이 이용되지 않아 광이용 효율이 나쁘다. 또한, 최근 다화소화가 진행되는 가운데 화소 사이즈가 작아지고 있어, 포토다이오드부의 면적이 작아지면서, 개구율의 저하, 집광 효율의 저하가 문제가 되고 있다.

[0005] 이러한 결점을 해결하기 위해서, 상이한 광 파장을 검출할 수 있는 광전 변환부를 종방향으로 적층하는 방식이 제안되어 있다. 이러한 방식으로는, 가시광에 한정된 경우에는, 예를 들어 Si 의 흡수 계수에 파장 의존성이 있는 것을 이용하여 중형 (縱型) 으로 적층 구조를 형성하고, 각각의 깊이의 차에 의해 색 분리되는 것 (특허문헌 1) 이나, 유기 반도체를 사용한 제 1 수광부와 Si 로 이루어지는 제 2, 제 3 수광부를 형성한 것 (특허문헌 2) 등이 개시되어 있다.

[0006] 그러나 이러한 방식에서는, Si 의 깊이 방향에 있어서는 각각의 수광부에서 흡수 범위에 중복되는 부분이 있어, 분광 특성이 나쁘기 때문에 색 분리가 열화되는 결점이 있다. 또한, 그 이외의 해결 방법으로서 개구율을 올리는 수법으로, 아모르퍼스 실리콘에 의한 광전 변환막이나 유기 광전 변환막을 신호 관독용 기판 상에 형성하는 구조가 알려져 있다.

[0007] 또한, 유기 광전 변환막을 사용한 광전 변환 소자, 촬상 소자, 광 센서, 태양 전지에 대해서는 몇 가지의 공지 예가 있다. 유기 광전 변환막을 사용한 광전 변환 소자에서는, 특히 광전 변환 효율의 향상이나 암전류 (暗電流) 의 저감이 과제로 되어 있다. 그 개선 방법으로서, 전자에 관해서는 pn 접합 도입이나 벌크헤테로 구조의 도입, 후자에 관해서는 블로킹층의 도입 등이 개시되어 있다.

[0008] pn 접합 도입, 벌크헤테로 구조의 도입에 의한 고 (高) 광전 변환 효율화를 행하고자 하는 경우, 암전류의 증대가 문제가 되는 경우가 많다. 또한, 광전 변환 효율의 개선 정도도 재료의 조합에 의해 정도의 차이가 있어, 경우에 따라서는 광 신호량/암시 (暗時) 노이즈비가 이들 구조의 도입 전에 비해 증대되지 않는 경우도 있다. 이러한 수단을 취하는 경우, 어떤 재료를 조합할지가 중요하고, 특히 암시 노이즈의 저감을 고려한 경우, 이미 보고되어 있는 재료의 조합으로는 달성이 곤란하였다.

[0009] 또한, 사용하는 재료의 종류, 막 구조는 광전 변환 효율 (여기서 해리 효율, 전하 수송성), 암전류 (암시 캐리어량 등) 의 주요인의 하나인 동시에, 지금까지의 보고에서는 거의 언급되고 있지 않지만, 신호 응답성의 지배

인자가 된다. 고체 활상 소자로서 사용하는 경우, 고광전 변환 효율, 저암전류, 고응답 속도를 모두 만족할 필요가 있지만, 그와 같은 유기 광전 변환 재료, 소자 구조가 어떠한 것인지 구체적으로 개시되어 있지 않았다.

[0010] 폴리렌유를 포함하는 광전 변환막이 특허문헌 3 에 기재되어 있는데, 폴리렌유만으로는 상기한 바와 같은 고광전 변환 효율, 저암전류, 고응답 속도를 전부 만족시키기가 불가능하였다. 또한, 특허문헌 4 에는 특정한 구조의 유기물과 폴리렌유로 이루어지는 벌크헤테로막을 유기 광전 변환막으로 한 소자가 기재되어 있는데, 광전 변환막 제작시의 광전 변환 재료의 열 안정성, 화학적 안정성에 관한 기재는 없었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 미국 특허 제5965875호 명세서
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2003-332551호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2007-123707호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2010-103457호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 유기 광전 변환 소자에 있어서 고광전 변환 효율, 저암전류성, 고속 응답성을 실현하기 위해서는, 사용하는 유기 광전 변환막이 이하의 요건을 만족하는 것이 요망된다.

[0013] 1. 고효율, 고속 응답에는, 여기자가 해리된 후의 신호 전하를 빠르고, 손실없이 양 전극까지 전달할 수 있을 필요가 있다. 캐리어를 트랩하는 사이트가 적고, 높은 이동도, 높은 전하 수송능이 필요하다.

[0014] 2. 고광전 변환 효율에는, 여기자의 안정화 에너지가 작고, 외부에서 인가한 전계나 pn 접합 등에 의해 내부에 발생한 전계에 의해 빠르게 여기자가 해리될 수 있는 (높은 여기자 해리 효율) 것이 바람직하다.

[0015] 3. 어두울 때 내부에서 발생하는 캐리어를 한없이 적게 하기 위해서는, 내부의 중간 준위, 그 원인의 하나인 불순물이 적은 막 구조, 재료를 선택하는 것이 바람직하다.

[0016] 4. 복수층을 적층하는 경우에는, 인접층과의 에너지 레벨의 매칭이 필요해지고, 에너지적인 장벽이 형성되면 전하 수송의 방해가 된다.

[0017] 5. 컬러 필터 설치, 보호막 설치, 소자의 납땜 등, 가열 공정을 갖는 제조 프로세스로의 적용이나 보존성의 향상을 고려하면, 광전 변환 소자용 재료는 높은 내열성을 가질 필요가 있다.

[0018] 증착법에 의해 유기 광전 변환막을 형성하는 경우에는, 증착 가능 온도보다 분해 온도가 높을수록 증착시 재료의 열분해를 억제할 수 있기 때문에 바람직하다. 도포법은 상기 분해에 의한 제한없이 막 형성할 수 있는 점, 저비용이 실현될 가능성이 있다는 점에서 바람직하지만, 균일막 형성이 용이하고, 불순물 혼입의 가능성을 작게 할 수 있기 때문에, 증착법에 의한 막 형성이 보다 바람직하다.

[0019] 일반적으로 내열성이 높은 재료로는, van der Waals 력이 큰 고분자량의 재료가 선택되는데, 분자량이 큰 분자는 증착 가능 온도가 높고, 증착시에 재료의 열분해가 생기기 쉽다. 재료가 분해되면, 광전 변환막 중에 분해물이 증착되고, 여기 쿼터나 캐리어 트랩 사이트로서 기능하여, 소자 성능을 저하시키는 원인이 된다. 또한 제조 프로세스를 상정한 경우, 도가니를 교체하지 않고 장시간 재료가 가열되기 때문에, 보다 많은 분해물이 생성될 수 있다. 상기 요건을 높은 레벨로 만족하고, 또한 제조에 적합한 재료로 하기 위해서는, 증착시에 분해를 일으키지 않는 화합물을 알아낼 필요가 있었다.

[0020] 본 발명은 상기한 바와 같은 문제점을 개선하기 위해 이루어진 것으로, 고광전 변환 효율, 저암전류성, 고속 응답성을 나타내는 광전 변환 소자의 제공에 기여할 수 있고, 또한 증착시에 분해가 일어나지 않는 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0021] 본 발명에 의한 예의 검토한 결과, 특정한 성상, 구조의 화합물을 사용함으로써 상기한 목적을 달성하는 것을 알 수 있었다.

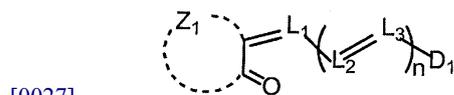
[0022] 즉, 이하에 나타내는 수단에 의해 상기 과제를 해결할 수 있다.

[0023] [1]

[0024] 자외 가시 흡수 스펙트럼에 있어서 400 nm 이상 720 nm 미만에 흡수 극대를 갖고, 그 흡수 극대 파장의 몰흡광 계수가 $10000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상이며, 용점과 증착 온도의 차 (용점-증착 온도) 의 차가 31 °C 이상인 하기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물.

[0025] 일반식 (I)

[0026] [화학식 1]



[0028] (일반식 (I) 중, Z₁ 은 적어도 2 개의 탄소 원자를 함유하는 고리로서, 5 원자 고리, 6 원자 고리, 또는, 5 원자 고리 및 6 원자 고리 중 적어도 어느 것을 함유하는 축합 고리를 나타낸다. L₁, L₂, 및 L₃ 은 각각 독립적으로 무치환 메틸기 또는 치환 메틸기를 나타낸다. D₁ 은 원자군을 나타낸다. n 은 0 이상의 정수를 나타낸다)

[0029] [2]

[0030] 상기 D₁ 이 하기 일반식 (II) 로 나타내어지는, 상기 [1] 에 기재된 화합물.

[0031] 일반식 (II)

[0032] [화학식 2]



[0034] (일반식 (II) 중, R₂₁ 및 R₂₂ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. Ar₂₁ 은 방향족 탄화수소 고리기 또는 방향족 복소 고리기를 나타낸다. * 는 일반식 (I) 중의 L₁ 또는 L₃ 과의 결합 위치를 나타낸다. Ar₂₁ 과 R₂₁, Ar₂₁ 과 R₂₂, R₂₁ 과 R₂₂ 는 각각 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다)

[0035] [3]

[0036] 상기 D₁ 이 하기 일반식 (III) 으로 나타내어지는, 상기 [1] 또는 [2] 에 기재된 화합물.

[0037] 일반식 (III)

[0038] [화학식 3]



[0040] (일반식 (III) 중, R₃₁ 은 단결합 또는 2 개의 연결기를 나타내고, R₃₂ 는 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. Ar₃₁ 은 방향족 탄화수소 고리 또는 방향족 복소 고리기를 나타낸다. * 는 일반식 (I) 중의 L₁ 또는 L₃ 과의 결합 위치를 나타낸다. Xa 는, 단결합, 산소 원자, 황 원자, 알킬렌기, 실릴렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 시클로알케닐렌기, 아릴렌기, 2 개의 복소 고리기, 또는 이미노기를 나타내고, 이들은 추가로 치환기를

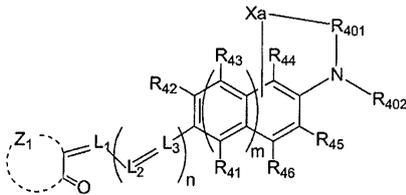
가져도 된다. Ar_{31} 과 R_{32} , R_{31} 과 R_{32} 는 각각 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다)

[0041] [4] 상기 일반식 (III) 에 있어서의 R_{31} 이 치환 또는 무치환의 아릴렌기이고, R_{32} 가 치환 또는 무치환의 아릴기인, 상기 [3] 에 기재된 화합물.

[0042] [5] 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물이 하기 일반식 (IV) 로 나타내어지는, 상기 [1] ~ [3] 중 어느 한 항에 기재된 화합물.

[0043] 일반식 (IV)

[0044] [화학식 4]



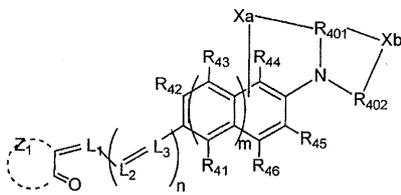
[0045] (일반식 (IV) 중, Z_1 은 적어도 2 개의 탄소 원자를 함유하는 고리로서, 5 원자 고리, 6 원자 고리, 또는, 5 원자 고리 및 6 원자 고리 중 적어도 어느 것을 함유하는 축합 고리를 나타낸다. L_1 , L_2 , 및 L_3 은 각각 독립적으로 무치환 메틸기 또는 치환 메틸기를 나타낸다. n 은 0 이상의 정수를 나타낸다. m 은 0 또는 1 을 나타낸다. $R_{41} \sim R_{46}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R_{42} 와 R_{43} , R_{43} 과 R_{44} , R_{45} 와 R_{46} , R_{41} 과 R_{46} 은 각각 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. R_{401} 은 단결합 또는 2 개의 연결기를 나타내고, R_{402} 는 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. Xa 는, 단결합, 산소 원자, 황 원자, 알킬렌기, 실릴렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 시클로알케닐렌기, 아릴렌기, 2 개의 복소 고리기, 또는 이미노기를 나타내고, 이들은 추가로 치환기를 가져도 되며, $R_{41} \sim R_{46}$ 중 어느 하나로서 연결된다. R_{401} 과 R_{402} , R_{402} 와 $R_{41} \sim R_{46}$ 은 각각 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다)

[0047] [6]

[0048] 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물이 하기 일반식 (V) 로 나타내어지는, 상기 [1] ~ [3] 중 어느 한 항에 기재된 화합물.

[0049] 일반식 (V)

[0050] [화학식 5]

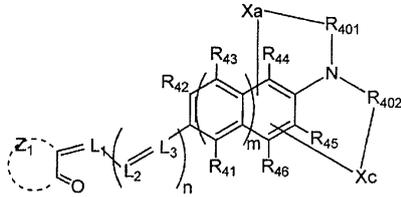


[0051] (일반식 (V) 중, Z_1 은 적어도 2 개의 탄소 원자를 함유하는 고리로서, 5 원자 고리, 6 원자 고리, 또는, 5 원자 고리 및 6 원자 고리 중 적어도 어느 것을 함유하는 축합 고리를 나타낸다. L_1 , L_2 , 및 L_3 은 각각 독립적으로 무치환 메틸기 또는 치환 메틸기를 나타낸다. n 은 0 이상의 정수를 나타낸다. m 은 0 또는 1 을 나타낸다. $R_{41} \sim R_{46}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R_{42} 와 R_{43} , R_{43} 과 R_{44} , R_{45} 와 R_{46} , R_{41} 과 R_{46} 은 각각 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. R_{401} 은 3 개의 연결기를 나타내고, R_{402} 는 단결합 또는 2 개의 연결기를 나타낸다. Xa 및 Xb 는 각각 독립적으로 단결합, 산소 원자, 황 원자, 알킬렌기, 실릴렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 시클로알케닐렌기, 아릴렌기, 2 개의 복소 고리기, 또는 이미노기를 나타내고, 이들은 추가로 치환기를 가져도 된다. Xa 는 $R_{41} \sim R_{46}$ 중 어느 하나로서 연결된다. R_{402} 와 $R_{41} \sim R_{46}$ 은 각각 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다)

[0053] [7] 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물이 하기 일반식 (VI) 으로 나타내어지는, 상기 [1] ~ [3] 중 어느 한 항에 기재된 화합물.

[0054] 일반식 (VI)

[0055] [화학식 6]

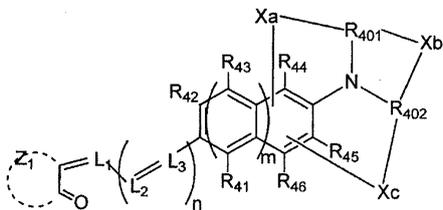


[0056] (일반식 (VI) 중, Z₁ 은 적어도 2 개의 탄소 원자를 함유하는 고리로서, 5 원자 고리, 6 원자 고리, 또는, 5 원자 고리 및 6 원자 고리 중 적어도 어느 것을 함유하는 축합 고리를 나타낸다. L₁, L₂, 및 L₃ 은 각각 독립적으로 무치환 메틸기 또는 치환 메틸기를 나타낸다. n 은 0 이상의 정수를 나타낸다. m 은 0 또는 1 을 나타낸다. R₄₁ ~ R₄₆ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R₄₂ 와 R₄₃, R₄₃ 과 R₄₄, R₄₅ 와 R₄₆, R₄₁ 과 R₄₆ 은 각각 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. R₄₀₁ 은 단결합 또는 2 개의 연결기를 나타내고, R₄₀₂ 는 단결합 또는 2 개의 연결기를 나타낸다. Xa 및 Xc 는 각각 독립적으로 단결합, 산소 원자, 황 원자, 알킬렌기, 실릴렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 시클로알케닐렌기, 아릴렌기, 2 개의 복소 고리, 또는 이미노기를 나타내고, 이들은 추가로 치환기를 가져도 되며, R₄₁ ~ R₄₆ 중 어느 하나로서 연결된다. R₄₀₁ 과 R₄₀₂ 는 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다)

[0058] [8] 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물이 하기 일반식 (VII) 로 나타내어지는, 상기 [1] ~ [3] 중 어느 한 항에 기재된 화합물.

[0059] 일반식 (VII)

[0060] [화학식 7]



[0061] (일반식 (VII) 중, Z₁ 은 적어도 2 개의 탄소 원자를 함유하는 고리로서, 5 원자 고리, 6 원자 고리, 또는, 5 원자 고리 및 6 원자 고리 중 적어도 어느 것을 함유하는 축합 고리를 나타낸다. L₁, L₂, 및 L₃ 은 각각 독립적으로 무치환 메틸기 또는 치환 메틸기를 나타낸다. n 은 0 이상의 정수를 나타낸다. m 은 0 또는 1 을 나타낸다. R₄₁ ~ R₄₆ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R₄₂ 와 R₄₃, R₄₃ 과 R₄₄, R₄₅ 와 R₄₆, R₄₁ 과 R₄₆ 은 각각 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. R₄₀₁ 은 3 개의 연결기를 나타내고, R₄₀₂ 는 3 개의 연결기를 나타낸다. Xa, Xb, 및 Xc 는 각각 독립적으로 단결합, 산소 원자, 황 원자, 알킬렌기, 실릴렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 시클로알케닐렌기, 아릴렌기, 2 개의 복소 고리, 또는 이미노기를 나타내고, 이들은 추가로 치환기를 가져도 된다. Xa 및 Xc 는 각각 R₄₁ ~ R₄₆ 중 어느 하나로서 연결된다)

[0063] [9]

[0064] 상기 일반식 (IV) ~ (VII) 에 있어서의 Xa, Xb, Xc 가 각각 독립적으로 단결합, 산소 원자, 알킬렌기, 또는 실릴렌기인, 상기 [5] ~ [8] 중 어느 한 항에 기재된 화합물.

[0065] [10]

[0066] 상기 일반식 (IV) ~ (VII) 에 있어서의 Xa, Xb, Xc 가 알킬렌기인, 상기 [5] ~ [8] 중 어느 한 항에 기재된

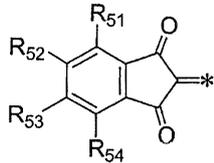
화합물.

[0067] [11]

[0068] 상기 Z₁ 과 산소 원자에 의해 형성되는 구조가 하기 일반식 (VIII) 또는 하기 일반식 (IX) 로 나타내어지는, 상기 [1] ~ [10] 중 어느 한 항에 기재된 화합물.

[0069] 일반식 (VIII)

[0070] [화학식 8]

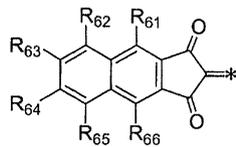


[0071]

[0072] (일반식 (VIII) 중, R₅₁ ~ R₅₄ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R₅₁ ~ R₅₄ 중 인접하는 2 개가 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. * 은 L₁ 과의 결합 위치를 나타낸다)

[0073] 일반식 (IX)

[0074] [화학식 9]



[0075]

[0076] (일반식 (IX) 중, R₆₁ ~ R₆₆ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R₆₁ ~ R₆₆ 중 인접하는 2 개가 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. * 은 L₁ 과의 결합 위치를 나타낸다)

[0077] [12]

[0078] 상기 L₁, L₂, 및 L₃ 이 무치환 메틸기인, 상기 [1] ~ [11] 중 어느 한 항에 기재된 화합물.

[0079] [13]

[0080] 상기 n 이 0 인, 상기 [1] ~ [12] 중 어느 한 항에 기재된 화합물.

[0081] [14]

[0082] 도전성막, 유기 광전 변환막 및 투명 도전성막을 갖는 광전 변환 소자로서, 상기 유기 광전 변환막이 상기 [1] ~ [13] 중 어느 한 항에 기재된 화합물과, 풀러렌 또는 풀러렌 유도체를 함유하는 광전 변환 소자.

[0083] [15]

[0084] 상기 도전성막, 유기 광전 변환막 및 투명 도전성막을 이 순서대로 갖는, 상기 [14] 에 기재된 광전 변환 소자.

[0085] [16]

[0086] 상기 풀러렌 또는 풀러렌 유도체가 C₆₀ 인, 상기 [14] 또는 [15] 에 기재된 광전 변환 소자.

[0087] [17]

[0088] 상기 유기 광전 변환막이, 상기 [1] ~ [13] 중 어느 한 항에 기재된 화합물과, 풀러렌 또는 풀러렌 유도체가 혼합된 상태로 형성된 벌크헤테로 구조를 갖는, 상기 [14] ~ [16] 중 어느 한 항에 기재된 광전 변환 소자.

[0089] [18]

[0090] (풀러렌 또는 풀러렌 유도체)/(상기 [1] ~ [13] 중 어느 한 항에 기재된 화합물) 의 비 (몰비) 가 0.5 이상인, 상기 [17] 에 기재된 광전 변환 소자.

- [0091] [19]
- [0092] 상기 투명 도전성막이 전극막이고, 그 전극막 상방으로부터 상기 유기 광전 변환막에 광이 입사되는, 상기 [14] ~ [18] 중 어느 한 항에 기재된 광전 변환 소자.
- [0093] [20]
- [0094] 상기 [14] ~ [19] 중 어느 한 항에 기재된 광전 변환 소자를 포함하는 촬상 소자.

발명의 효과

- [0095] 본 발명에 의하면, 재료 분해를 일으키지 않는 높은 온도의 증착 제막이 가능해져, 높은 전하 포집 효율, 고속 응답성, 저압전류 특성, 고내열성이면서 제조에 적합한 (장시간의 가열 증착에 견딜 수 있는) 광전 변환 소자를 제공 가능한 화합물을 제공할 수 있다. 또한, 상기 광전 변환 소자 및 상기 광전 변환 소자를 구비한 촬상 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0096] 도 1(a) 및 도 1(b) 는 각각 본 발명에 관련된 광전 변환 소자의 일 구성예를 나타내는 단면 모식도이다. 도 2 는 본 발명에 관련된 촬상 소자의 1 화소부의 단면 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0097] 본 발명에 있어서의 화합물은 자외 가시 흡수 스펙트럼에 있어서 400 nm 이상 720 nm 미만에 흡수 극대를 갖고, 그 흡수 극대 파장의 몰흡광 계수가 $10000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 이상이며, 융점과 증착 온도의 차 (융점-증착 온도) 의 차가 31 °C 이상인 화합물이다.
- [0098] 종래, 광전 변환 색소 재료는 도너 부위 (예를 들어 트리아릴아민 골격) 와 억셉터 부위 (예를 들어 인단디온 골격) 를 구비한 구조를 가지고, 높은 전하 포집 효율, 고속 응답성, 저압전류 특성을 갖고 있었지만, 증착 제막시에 분해가 생겨 소자 성능의 저하를 일으키는 경우가 있었다. 색소 재료의 분해를 억제하기 위해서는 증착 온도를 낮게 하는 것이 일반적이지만, 증착 온도가 낮은 재료는 van der Waals 력 (분자간력) 이 작은 저분자량의 재료인 경우가 많아 소자 내열성이 낮아지기 쉬워서, 증착시 색소 재료의 열 안정성, 화학적 안정성과 소자 내열성을 양립시키는 것은 곤란하였다.
- [0099] 그러나 본 발명에서는, 융점과 증착 온도의 차 (융점-증착 온도) 의 차가 31 °C 이상인 화합물 (색소) 을 사용함으로써 재료 분해를 일으키지 않는 높은 온도의 증착 제막이 가능해져, 높은 전하 포집 효율, 고속 응답성, 저압전류 특성, 고내열성이면서 제조에 적합한 (장시간의 가열 증착에 견딜 수 있는) 소자를 제작할 수 있게 되었다.
- [0100] 융점과 증착 온도의 차 (융점-증착 온도) 의 차가 31 °C 이상인 화합물은 증착시에 도가니 내에서 용해되는 일이 없기 때문에, 색소끼리의 분자 충돌, 재료에 포함되는 불순물 분자와 색소 분자의 충돌이 일어나지 않아, 분해 반응이 진행되기 어렵기 때문에 증착시 색소 재료의 분해가 일어나지 않는 것으로 추정된다. 또한, 증착시에 용해를 일으키는 재료는 돌비 (突沸) 를 일으키기 쉬워 증착 속도가 어지러워지기 쉽기 때문에, 소자 제조 상 용해를 일으키지 않는 재료가 바람직하다.
- [0101] 본 발명은 자외 가시 흡수 스펙트럼에 있어서 400 nm 이상 720 nm 미만에 흡수 극대를 갖고, 그 흡수 극대 파장의 몰흡광 계수가 $10000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상이며, 융점과 증착 온도의 차 (융점-증착 온도) 의 차가 31 °C 이상인 화합물에 관한 것이다.
- [0102] 본 발명에 있어서의 화합물은 자외 가시 흡수 스펙트럼에 있어서 400 nm 이상 720 nm 미만에 흡수 극대를 갖는다. 흡수 스펙트럼의 피크 파장 (흡수 극대 파장) 은, 가시영역의 광을 폭넓게 흡수한다는 관점에서 450 nm 이상 700 nm 이하인 것이 바람직하고, 480 nm 이상 700 nm 이하가 보다 바람직하고, 510 nm 이상 680 nm 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0103] 화합물의 흡수 극대 파장은, 화합물의 클로로포름 용액을 시마즈 제작소사 제조 UV-2550 을 사용하여 측정할 수 있다. 클로로포름 용액의 농도는 $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 가 바람직하고, $2 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 가 보다

바람직하고, $5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 가 특히 바람직하다.

- [0104] 본 발명에 있어서의 화합물은, 자외 가시 흡수 스펙트럼에 있어서 400 nm 이상 720 nm 미만에 흡수 극대를 갖고, 그 흡수 극대 파장의 몰흡광 계수가 $10000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상이지만, 광전 변환층의 막두께를 얇게 하고, 높은 전하 포집 효율, 고속 응답성의 소자로 하기 위해서는, 몰흡광 계수가 큰 재료가 바람직하다. 본 발명에 있어서의 화합물의 몰흡광 계수로는 $30000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상이 바람직하고, $50000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상이 보다 바람직하고, $60000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상이 더욱 바람직하며, $70000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상이 특히 바람직하다. 본 발명에 있어서의 화합물의 몰흡광 계수는 클로로포름 용액으로 측정된 것이다.
- [0105] 본 발명에 있어서의 화합물은, 용점과 증착 온도의 차 (용점-증착 온도)의 차가 클수록 증착시에 분해되기 어려워, 높은 온도를 적용시켜서 증착 속도를 크게 할 수 있다. 또한, 용점과 증착 온도의 차 (용점-증착 온도)는 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상이 바람직하고, $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상이 보다 바람직하고, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상이 더욱 바람직하다.
- [0106] 또한, 본 발명의 화합물의 용점은 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상인 것이 바람직하고, $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상이 보다 바람직하며, $240 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상이 더욱 바람직하다. 용점이 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상이면 증착 전에 용해되는 경우가 적어, 안정적으로 성막할 수 있는 것에 추가하여, 화합물의 분해물이 생기지 않기 때문에 광전 변환 성능이 저하되기 힘들어 바람직하다.
- [0107] 화합물의 증착 온도는, $4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 이하의 진공도에서 가열하여, 증착 속도가 0.4 \AA/s ($0.4 \times 10^{-10} \text{ m/s}$)에 도달한 온도로 한다. 증착시에 있어서는, 도가니의 개구부와 기판 사이의 거리는 30 cm 로 고정시키고, 도가니는 초슈 산업 주식회사 제조 써모볼 셀 (도가니 바닥 : $15 \text{ mm}\phi$)을 사용하였다.
- [0108] 상기한 화합물의 분자량은 $300 \sim 1500$ 인 것이 바람직하고, $500 \sim 1000$ 인 것이 보다 바람직하며, $500 \sim 900$ 이 특히 바람직하다. 화합물의 분자량이 1500 이하이면, 증착 온도가 높아지지 않아, 화합물의 분해가 잘 일어나지 않는다. 화합물의 분자량이 300 이상이면 증착막의 유리 전이점이 낮아지지 않아, 소자의 내열성이 저하되기 어렵다.
- [0109] 상기한 화합물의 유리 전이점 (T_g)은, $95 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상인 것이 바람직하고, $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상인 것이 보다 바람직하고, $135 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상인 것이 더욱 바람직하며, $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상인 것이 특히 바람직하고, $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상인 것이 가장 바람직하다. 유리 전이점이 높아지면, 소자의 내열성이 향상하기 때문에 바람직하다.
- [0110] 자외 가시 흡수 스펙트럼에 있어서 400 nm 이상 720 nm 미만에 흡수 극대를 갖고, 그 흡수 극대 파장의 몰흡광 계수가 $10000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상이며, 용점과 증착 온도의 차 (용점-증착 온도)의 차가 $31 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상인 화합물에 있어서, 바람직한 형태의 하나는 도너-억셉터형 화합물이다. 여기서 일컫는 도너-억셉터형 화합물이란, 전자 공여성 치환기를 포함하는 원자단 (도너)과 전자 구인성 치환기를 포함하는 원자단 (억셉터)의 양방이 공액계에 편입된 분자를 말한다.
- [0111] 본 명세서에서 도너란, 하메트값 σ 가 $0 \geq \sigma \geq -0.83$ 의 범위에 있는 전자 공여성기를 포함하는 탄소수 $1 \sim 30$ 의 원자단을 가리킨다.
- [0112] 억셉터란, 하메트값 σ 가 $0 < \sigma < 0.8$ 의 범위에 있는 전자 구인성기를 포함하는 탄소수 $1 \sim 30$ 의 원자단을 가리킨다. 이러한 치환기로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 Chemical Review, 1991, 91, 165-195에 기재된 치환기를 들 수 있다. 도너로서 포함되는 전자 공여성기로 바람직하게는, 아릴아미노기, 디메틸아미노기, 아미노기, 하이드록시기, 페녹시기 등의 아릴옥시기, 메톡시기 등의 알킬옥시기, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기 등의 직사슬형 알킬기, 이소프로필기, sec-부틸기, sec-아밀기 등의 2급 알킬기, tert-부틸기, tert-아밀기 등의 3급 알킬기, 시클로헥실기, 아다만틸기 등의 시클로알킬기, 아릴기, 티오알킬기, 티오아릴기이고, 보다 바람직하게는 아릴아미노기, 디메틸아미노기, 아미노기, 하이드록시기, 아릴옥시기, 알킬옥시기, 티오알킬기, 티오아릴기이고, 특히 바람직하게는 아릴아미노기, 디메틸아미노기, 아릴옥시기, 알킬옥시기, 티오알킬기, 티오아릴기이다.
- [0113] 억셉터로서 포함되는 전자 구인성기로서 바람직하게는, 시아노기, 니트로기, 복소 고리기, 카르복시기, 아실옥시기, 알콕시카르보닐옥시기, 아릴옥시카르보닐옥시기, 암모니오기, 아실아미노기, 아미노카르보닐아미노기, 알콕시카르보닐아미노기, 아릴옥시카르보닐아미노기, 술포아미노기, 알킬 혹은 아릴술포닐아미노기, 술포아미노기, 술포기, 알킬 혹은 아릴술포닐기, 알킬 혹은 아릴술포닐기, 아실기, 아릴옥시카르보닐기, 알콕시카르보닐기, 카르바모일기, 아릴 및 헤테로 고리 아조기, 이미드기, 포스피노기, 포스피닐기, 포스피닐옥

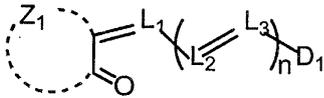
시기, 포스포닐아미노기, 포스포기, 우레이도기 등을 들 수 있고, 시아노기, 니트로기, 복소 고리기, 카르복시기, 술포기, 포스포기가 보다 바람직하며, 시아노기, 니트로기, 복소 고리기, 카르복시기가 특히 바람직하다.

[0114] 도너-억셉터형 화합물은 상기 도너와 억셉터의 양방이 p-공액성의 연결기 (예를 들어 단결합, 알케닐기, 알킬닐기, 아릴기, 복소 고리기, 카르복시기, 아릴옥시기, 헤테로 고리 옥시기, 아미노기, 아틸티오기, 헤테로 고리 티오기) 에 의해 연결되어 공액계에 편입됨으로써 분자 내의 분극이 강해지고, 분자의 몰흡광 계수 (ε) 가 커지기 때문에 바람직하다.

[0115] 자외 가지 흡수 스펙트럼에 있어서 400 nm 이상 720 nm 미만에 흡수 극대를 갖고, 그 흡수 극대 파장의 몰흡광 계수가 $10000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상이며, 용점과 증착 온도의 차 (용점-증착 온도) 의 차가 31 °C 이상의 화합물에 있어서, 바람직한 형태의 하나는 하기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물이다.

[0116] 일반식 (I)

[0117] [화학식 10]



[0118] (일반식 (I) 중, Z₁ 은 5 또는 6 원자 고리를 형성하는 데 필요한 원자군을 나타낸다. L₁, L₂, 및 L₃ 은 각각 독립적으로 무치환 메틸기 또는 치환 메틸기를 나타낸다. D₁ 은 원자군을 나타낸다. n 은 0 이상의 정수를 나타낸다)

[0120] 일반식 (I) 중, Z₁ 은 적어도 2 개의 탄소 원자를 함유하는 고리로서, 5 원자 고리, 6 원자 고리, 또는, 5 원자 고리 및 6 원자 고리 중 적어도 어느 것을 함유하는 축합 고리를 나타낸다. 5 원자 고리, 6 원자 고리, 또는, 5 원자 고리 및 6 원자 고리 중 적어도 어느 것을 함유하는 축합 고리로는, 통상 멜로시아닌 색소에서 산성 핵으로서 사용되는 것이 바람직하고, 그 구체예로는 예를 들어 다음의 것을 들 수 있다.

[0121] (a) 1,3-디카르보닐핵 : 예를 들어 1,3-인단디온핵, 1,3-시클로핵산디온, 5,5-디메틸-1,3-시클로핵산디온, 1,3-디옥산-4,6-디온 등.

[0122] (b) 피라졸리논핵 : 예를 들어 1-페닐-2-피라졸린-5-온, 3-메틸-1-페닐-2-피라졸린-5-온, 1-(2-벤조티아조일)-3-메틸-2-피라졸린-5-온 등.

[0123] (c) 이소옥사졸리논핵 : 예를 들어 3-페닐-2-이소옥사졸린-5-온, 3-메틸-2-이소옥사졸린-5-온 등.

[0124] (d) 옥시인돌핵 : 예를 들어 1-알킬-2,3-디하이드로-2-옥시인돌 등.

[0125] (e) 2,4,6-트리케토핵사하이드로피리미딘핵 : 예를 들어 바르비투르산 또는 2-티오바르비투르산 및 그 유도체 등. 유도체로는 예를 들어 1-메틸, 1-에틸 등의 1-알킬체, 1,3-디메틸, 1,3-디에틸, 1,3-디부틸 등의 1,3-디알킬체, 1,3-디페닐, 1,3-디(p-클로로페닐), 1,3-디(p-에톡시카르보닐페닐) 등의 1,3-디아릴체, 1-에틸-3-페닐 등의 1-알킬-1-아릴체, 1,3-디(2-피리딜) 등의 1,3 위(位) 디헤테로 고리 치환체 등을 들 수 있다.

[0126] (f) 2-티오-2,4-티아졸리딘디온핵 : 예를 들어 로다닌 및 그 유도체 등. 유도체로는 예를 들어 3-메틸로다닌, 3-에틸로다닌, 3-알릴로다닌 등의 3-알킬로다닌, 3-페닐로다닌 등의 3-아릴로다닌, 3-(2-피리딜)로다닌 등의 3 위 헤테로 고리 치환 로다닌 등을 들 수 있다.

[0127] (g) 2-티오-2,4-옥사졸리딘디온 (2-티오-2,4-(3H,5H)-옥사졸리딘디온핵 : 예를 들어 3-에틸-2-티오-2,4-옥사졸리딘디온 등.

[0128] (h) 티아나프테논핵 : 예를 들어 3(2H)-티아나프테논-1,1-디옥사이드 등.

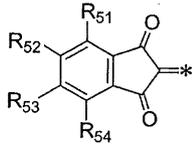
[0129] (i) 2-티오-2,5-티아졸리딘디온핵 : 예를 들어 3-에틸-2-티오-2,5-티아졸리딘디온 등.

[0130] (j) 2,4-티아졸리딘디온핵 : 예를 들어 2,4-티아졸리딘디온, 3-에틸-2,4-티아졸리딘디온, 3-페닐-2,4-티아졸리딘디온 등.

[0131] (k) 티아졸린-4-온핵 : 예를 들어 4-티아졸리논, 2-에틸-4-티아졸리논 등.

- [0132] (l) 2,4-이미다졸리딘디온 (히단토인) 핵 : 예를 들어 2,4-이미다졸리딘디온, 3-에틸-2,4-이미다졸리딘디온 등.
- [0133] (m) 2-티오-2,4-이미다졸리딘디온 (2-티오히단토인) 핵 : 예를 들어 2-티오-2,4-이미다졸리딘디온, 3-에틸-2-티오-2,4-이미다졸리딘디온 등.
- [0134] (n) 이미다졸린-5-온핵 : 예를 들어 2-프로필메르캅토-2-이미다졸린-5-온 등.
- [0135] (o) 3,5-피라졸리딘디온핵 : 예를 들어 1,2-디페닐-3,5-피라졸리딘디온, 1,2-디메틸-3,5-피라졸리딘디온 등.
- [0136] (p) 벤조티오펜-3-온핵 : 예를 들어 벤조티오펜-3-온, 옥소벤조티오펜-3-온, 디옥소벤조티오펜-3-온 등.
- [0137] (q) 인다논핵 : 예를 들어 1-인다논, 3-페닐-1-인다논, 3-메틸-1-인다논, 3,3-디페닐-1-인다논, 3,3-디메틸-1-인다논 등.
- [0138] Z_1 로 나타내는 고리로서 바람직하게는, 1,3-디카르보닐핵, 피라졸리논핵, 2,4,6-트리케토헥사하이드로피리미딘 (티오케톤체도 포함하여, 예를 들어 바르비투르산핵, 2-티오바르비투르산핵), 2-티오-2,4-티아졸리딘디온핵, 2-티오-2,4-옥사졸리딘디온핵, 2-티오-2,5-티아졸리딘디온핵, 2,4-티아졸리딘디온핵, 2,4-이미다졸리딘디온핵, 2-티오-2,4-이미다졸리딘디온핵, 2-이미다졸린-5-온핵, 3,5-피라졸리딘디온핵, 벤조티오펜-3-온핵, 인다논핵이고, 보다 바람직하게는 1,3-디카르보닐핵, 2,4,6-트리케토헥사하이드로피리미딘 (티오케톤체도 포함하여, 예를 들어 바르비투르산핵, 2-티오바르비투르산핵), 3,5-피라졸리딘디온핵, 벤조티오펜-3-온핵, 인다논핵이고, 더욱 바람직하게는 1,3-디카르보닐핵, 2,4,6-트리케토헥사하이드로피리미딘 (티오케톤체도 포함하여, 예를 들어 바르비투르산핵, 2-티오바르비투르산핵) 이며, 특히 바람직하게는 1,3-인단디온핵, 바르비투르산핵, 2-티오바르비투르산핵 및 그들의 유도체이다.
- [0139] Z_1 로 나타내는 고리로는 하기 일반식 (Z1) 로 나타내는 것이 바람직하다.
- [0140] 일반식 (Z1)
- [0141] [화학식 11]
-
- [0142]
- [0143] (Z^3 은 적어도 3 개의 탄소 원자를 함유하는 고리로서, 5 원자 고리, 6 원자 고리, 또는, 5 원자 고리 및 6 원자 고리 중 적어도 어느 것을 함유하는 축합 고리를 나타낸다. * 는 일반식 (I) 에 있어서의 L_1 과의 결합 위치를 나타낸다)
- [0144] Z^3 으로는 상기 Z_1 에 의해 형성되는 고리 중에서 선택할 수 있으며, 바람직하게는 1,3-디카르보닐핵, 2,4,6-트리케토헥사하이드로피리미딘핵 (티오케톤체도 포함한다) 이고, 특히 바람직하게는 1,3-인단디온핵, 바르비투르산핵, 2-티오바르비투르산핵 및 그들의 유도체이다.
- [0145] 일반식 (I) 에 있어서, Z_1 로 나타내는 고리는 억셉터부로서 기능하는 경우가 있는데, 억셉터부끼리의 상호 작용을 제어함으로써 풀러렌 C_{60} 과 공중착막으로 하였을 때, 높은 정공 수송성을 발현시킬 수 있다는 것을 본 발명자들은 알아내었다. 억셉터부의 구조, 및 입체 장애가 되는 치환기의 도입에 의해 상호 작용의 제어를 실시하는 것이 가능하다. 바르비투르산핵, 2-티오바르비투르산핵에 있어서, 2 개의 N 위치의 수소를 바람직하게는 2 개 모두 치환기에 의해 치환함으로써 바람직하게 분자간 상호 작용을 제어하는 것이 가능하고, 치환기로는 후술하는 치환기 W 를 들 수 있지만, 보다 바람직하게는 알킬기이며, 더욱 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 또는 부틸기이다.
- [0146] Z_1 로 나타내는 고리가 1,3-인단디온핵의 경우, 하기 일반식 (VIII) 로 나타내는 기 또는 하기 일반식 (IX) 로 나타내는 기인 경우가 바람직하다.
- [0147] 일반식 (VIII)

[0148] [화학식 12]

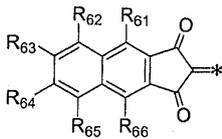


[0149]

[0150] (일반식 (VIII) 중, $R_{51} \sim R_{54}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. $R_{51} \sim R_{54}$ 중 인접하는 2 개가 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. * 은 L_1 과의 결합 위치를 나타낸다)

[0151] 일반식 (IX)

[0152] [화학식 13]



[0153]

[0154] (일반식 (IX) 중, $R_{61} \sim R_{66}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. $R_{61} \sim R_{66}$ 중 인접하는 2 개가 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. * 은 L_1 과의 결합 위치를 나타낸다)

[0155] 상기 일반식 (VIII) 로 나타내는 기에 있어서, $R_{51} \sim R_{54}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 치환기로는 예를 들어 후술하는 치환기 W 로서 예시한 것을 적용할 수 있고, 바람직하게는 알킬기이며, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기이다. 또한, $R_{51} \sim R_{54}$ 중 인접하는 2 개가 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. 고리 형성하는 경우로는, R_{52} 와 R_{53} 이 결합하여 고리 (예를 들어, 벤젠 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리) 를 형성하는 경우가 바람직하다.

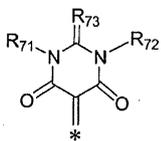
[0156] $R_{51} \sim R_{54}$ 로는 모두가 수소 원자인 경우가 바람직하다.

[0157] 상기 일반식 (IX) 에 있어서, $R_{61} \sim R_{66}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 치환기로는 예를 들어 후술하는 치환기 W 로서 예시한 것을 적용할 수 있고, 바람직하게는 알킬기이며, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기이다. $R_{61} \sim R_{66}$ 으로는 모두가 수소 원자인 경우가 바람직하다.

[0158] Z_1 로 나타내는 고리가 2,4,6-트리케토힥사하이드로피리미딘핵 (티오케톤체도 포함한다) 의 경우, 상기 일반식 (X) 으로 나타내는 기인 경우가 바람직하다.

[0159] 일반식 (X)

[0160] [화학식 14]



[0161]

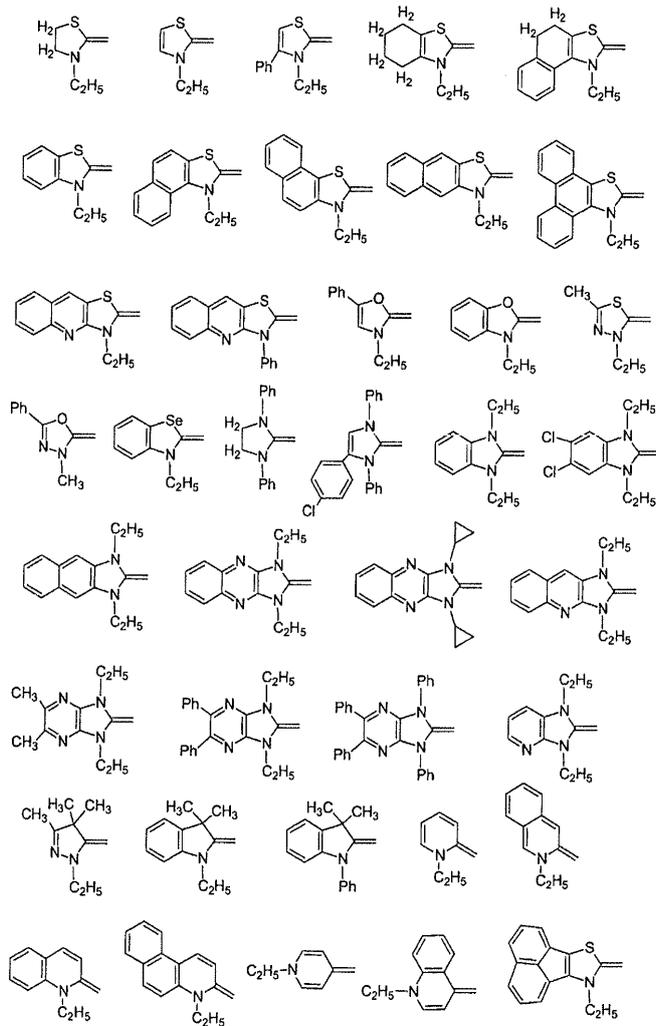
[0162] (일반식 (X) 중, R_{71} 및 R_{72} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R_{73} 은, 산소 원자, 황 원자 또는 치환기를 나타낸다. * 는 L_1 과의 결합 위치를 나타낸다)

[0163] 상기 일반식 (X) 에 있어서, R_{71} 및 R_{72} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 치환기로는 예를 들어 후술하는 치환기 W 로서 예시한 것을 적용할 수 있다. R_{71} 및 R_{72} 로는 각각 독립적으로 알킬기, 아릴기 또는 헤테로 고리기 (바람직하게는 2-피리딜 등) 이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 (예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, t-부틸) 를 나타내는 경우가 보다 바람직하다.

[0164] R_{73} 은 산소 원자, 황 원자 또는 치환기를 나타내는데, R_{73} 으로는 산소 원자, 또는 황 원자를 나타내는 경우가

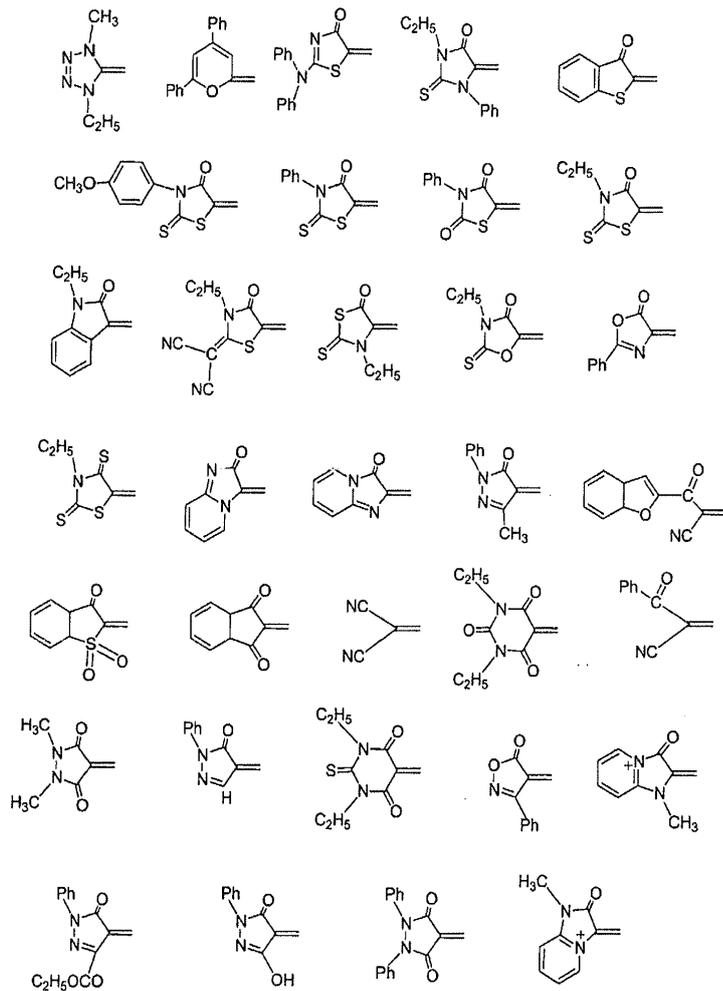
바람직하다. 상기 치환기로는 결합부가 질소 원자인 것과 탄소 원자인 것이 바람직하며, 질소 원자인 경우에는 알킬기 (탄소수 1 ~ 12) 혹은 아릴기 (탄소수 6 ~ 12) 가 바람직하고, 구체적으로는 메틸아미노기, 에틸아미노기, 부틸아미노기, 헥실아미노기, 페닐아미노기, 또는 나프틸아미노기를 들 수 있다. 탄소 원자인 경우에는 또한 적어도 하나의 전자 구인성기가 치환되어 있으면 되고, 전자 구인성기로는 카르보닐기, 시아노기, 술폰사이드기, 술폰닐기, 또는 포스포릴기를 들 수 있으며, 추가로 치환기를 가지고 있는 경우가 좋다. 이 치환기로는 후술하는 치환기 III 를 들 수 있다. R₇₃ 으로는, 그 탄소 원자를 포함하는 5 원자 고리 또는 6 원자 고리를 형성하는 것이 바람직하고, 구체적으로는 하기 구조인 것을 들 수 있다.

[0165] [화학식 15]



[0166]

[0167] [화학식 16]



[0168]

[0169] 상기한 기 중의 Ph 는 페닐기를 나타낸다.

[0170] 일반식 (I) 에 있어서, L₁, L₂, 및 L₃ 은 각각 독립적으로 무치환 메틴기 또는 치환 메틴기를 나타낸다. 치환 메틴기끼리가 결합하여 고리를 형성해도 된다. 고리로는 6 원자 고리 (예를 들어, 벤젠 고리 등) 을 들 수 있다. 치환 메틴기의 치환기로는 후술하는 치환기 W 를 들 수 있지만, L₁, L₂ 및 L₃ 은 모두가 무치환 메틴기인 경우가 바람직하다.

[0171] 일반식 (I) 에 있어서, n 은 0 이상의 정수를 나타내고, 바람직하게는 0 이상 3 이하의 정수를 나타내며, 보다 바람직하게는 0 이다. n 을 증대시킨 경우, 흡수 파장역을 장파장으로 할 수 있지만, 열에 의한 분해 온도가 낮아진다. 가시역에 적절한 흡수를 가지면서, 또한 증착 성막시의 열 분해를 억제하는 점에서 n = 0 이 바람직하다.

[0172] 일반식 (I) 에 있어서, D₁ 은 원자군을 나타낸다. 상기 D₁ 은 -NR^a(R^b) 를 포함하는 기인 것이 바람직하며, 또한, 상기 D₁ 이 -NR^a(R^b) 가 치환된 아릴기 (바람직하게는 치환기를 가져도 되는, 페닐기 또는 나프틸기) 를 나타내는 경우가 바람직하다. R^a 및 R^b 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 그 치환기로는 후술하는 치환기 W 를 들 수 있지만, 바람직하게는 지방족 탄화수소기 (바람직하게는 치환기를 가져도 되는 알킬기 또는 알케닐기), 아릴기, 또는 헤테로 고리기이다.

[0173] 상기 헤테로 고리로는, 푸란 고리, 티오펜 고리, 피롤 고리, 옥사디아졸 고리 등의 5 원자 고리가 바람직하다.

[0174] R^a, R^b 가 치환기 (바람직하게는 아릴기, 알킬기, 알케닐기) 인 경우, 그들의 치환기는, -NR^a(R^b) 가 치환된 아릴기의 방향 고리 (바람직하게는 벤젠 고리, 나프탈렌 고리) 골격의 수소 원자, 또는 치환기와 결합하여 고리 (바

람직하게는 6 원자 고리) 를 형성해도 된다.

[0175] R^a , R^b 는 서로 치환기끼리가 결합하여 고리 (바람직하게는 5 원자 또는 6 원자 고리, 보다 바람직하게는 6 원자 고리) 를 형성해도 되고, 또한, R^a , R^b 는 각각이 L (L_1 , L_2 , L_3 중 어느 것을 나타낸다) 중의 치환기와 결합하여 고리 (바람직하게는 5 원자 또는 6 원자 고리, 보다 바람직하게는 6 원자 고리) 를 형성해도 된다.

[0176] D_1 은 파라 위치에 아미노기가 치환된 아릴기 (바람직하게는 페닐기, 나프틸기) 인 경우가 바람직하다. 그 아미노기의 치환기로는, 후술하는 치환기 W 를 들 수 있지만, 지방족 탄화수소기 (바람직하게는 치환되어도 되는 알킬기), 아릴기 (바람직하게는 치환되어도 되는 페닐기, 나프틸기), 또는 헤테로 고리기가 바람직하다. 상기 아미노기로는 아릴기가 2 개 치환된, 이른바 디아릴기 치환의 아미노기가 바람직하다. 또한 그 아미노기의 치환기 (바람직하게는 치환되어도 되는 알킬기, 알케닐기) 는 아릴기의 방향 고리 (바람직하게는 벤젠 고리, 나프틸기) 골격의 수소 원자, 또는 치환기와 결합하여 고리 (바람직하게는 6 원자 고리) 를 형성해도 된다.

[0177] R^a , R^b 가 지방족 탄화수소기, 아릴기, 헤테로 고리기인 경우의 치환기로서 바람직하게는, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아실아미노기, 술폰닐아미노기, 술폰닐기, 실릴기, 방향족 헤테로 고리기이고, 보다 바람직하게는 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 실릴기, 방향족 헤테로 고리기이며, 더욱 바람직하게는 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 실릴기, 방향족 헤테로 고리기이다. 구체예는 후술하는 치환기 W 에서 예시한 것을 적용할 수 있다.

[0178] R^a , R^b 로서 바람직하게는 알킬기, 아릴기, 또는 방향족 헤테로 고리기이다. R^a , R^b 로서 특히 바람직하게는 알킬기, L 과 연결하여 고리를 형성하는 알킬렌기, 또는 아릴기이고, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 8 의 알킬기, L 과 연결하여 5 내지 6 원자 고리를 형성하는 알킬렌기, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴기이며, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 ~ 8 의 알킬기, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴기이고, 특히 바람직하게는 치환 혹은 무치환의 페닐기, 나프틸기이다.

[0179] 상기 D_1 이 하기 일반식 (II) 로 나타내는 경우도 바람직하다.

[0180] 일반식 (II)

[0181] [화학식 17]



[0183] (일반식 (II) 중, R_{21} 및 R_{22} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. Ar_{21} 은 방향족 탄화수소 고리 또는 방향족 복소 고리를 나타낸다. * 는 일반식 (I) 중의 L_1 또는 L_3 과의 결합 위치를 나타낸다. Ar_{21} 과 R_{21} , Ar_{21} 과 R_{22} , R_{21} 과 R_{22} 는 각각 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다)

[0184] R_{21} , 및 R_{22} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 그 치환기로는 후술하는 치환기 W 를 들 수 있다. 이들은 추가로 치환기를 가지고 있어도 된다. 추가 치환기의 구체예는 후술하는 치환기 W 를 들 수 있으며, 바람직하게는 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기, 복소 고리, 수산기, 아미노기, 또는 메르캅토기이고, 보다 바람직하게는 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기, 복소 고리이고, 더욱 바람직하게는 불소 원자, 알킬기, 아릴기이며, 특히 바람직하게는 알킬기, 아릴기이고, 가장 바람직하게는 알킬기이다. 알킬기로는 직사슬 또는 분기 구조인 것이 바람직하며, 탄소수 1 ~ 20 이 바람직하고, 1 ~ 10 이 보다 바람직하고, 1 ~ 5 가 더욱 바람직하다.

[0185] R_{21} , R_{22} 로서 바람직하게는, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아실아미노기, 술폰닐아미노기, 술폰닐기, 실릴기, 방향족 헤테로 고리기이고, 보다 바람직하게는 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 실릴기, 방향족 헤테로 고리 (바람직하게는 푸란 고리, 티오펜 고리, 피리딘 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 피라진 고리, 옥사디아졸 고리, 트리아졸 고리, 이미다졸 고리, 피라졸 고리, 티아졸 고리) 이고, 더욱 바람직하게는 알킬기, 아릴기, 또는 방향족 헤테로 고리 (바람

직하계는 푸란 고리, 티오펜 고리, 피리딘 고리, 옥사디아졸 고리, 이미다졸 고리, 피라졸 고리, 티아졸 고리) 이며, 특히 바람직하게는 알킬기, 또는 아릴기이고, 그 중에서도 바람직하게는 탄소수 1 ~ 8 의 알킬기, 또는 페닐기, 알킬 치환 페닐기, 페닐 치환 페닐기, 나프틸기, 페난트릴기, 안트릴기 또는 플루오레닐기 (바람직하게는 9,9'-디메틸-2-플루오레닐기) 이고, 특히 바람직하게는 치환 혹은 무치환의 아릴기이고, 가장 바람직하게는 치환 혹은 무치환의 페닐기, 나프틸기이다. 또한, 이들의 치환기는 복수가 서로 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.

[0186] Ar₂₁ 은 방향족 탄화수소 고리 또는 방향족 복소 고리기를 나타내고, 이들이 가져도 되는 치환기로는 후술하는 치환기 W 를 들 수 있다. Ar₂₁ 로서 바람직하게는 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 인단 고리, 안트라센 고리, 플루오렌 고리, 피렌 고리, 페난트렌 고리, 페틸렌 고리, 피리딘 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 페난트리딘 고리, 피리미딘 고리, 피라진 고리, 피리다진 고리, 트리아진 고리, 신놀린 고리, 아크리딘 고리, 프탈라진 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴녹살린 고리, 나프티리딘 고리, 프테리딘 고리, 피롤 고리, 피라졸 고리, 트리아졸 고리, 인돌 고리, 카르바졸 고리, 인다졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 옥사졸 고리, 티아졸 고리, 옥사디아졸 고리, 티아디아졸 고리, 벤조옥사졸 고리, 벤조티아졸 고리, 이미다조피리딘 고리, 티오펜 고리, 벤조티오펜 고리, 푸란 고리, 벤조푸란 고리, 포스폴 고리, 포스피닌 고리, 실롤 고리이고, 보다 바람직하게는 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 플루오렌 고리, 인단 고리, 안트라센 고리, 피렌 고리, 페난트렌 고리, 페틸렌 고리, 피롤 고리, 인돌 고리, 카르바졸 고리, 인다졸 고리, 티오펜 고리, 벤조티오펜 고리, 푸란 고리, 벤조푸란 고리이고, 더욱 바람직하게는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 플루오렌 고리, 인단 고리, 인돌 고리, 카르바졸 고리, 인다졸 고리이고, 특히 바람직하게는 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 플루오렌 고리, 인단 고리, 안트라센 고리이며, 그 중에서도 바람직하게는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 플루오렌 고리이고, 가장 바람직하게는 벤젠 고리, 나프탈렌 고리이다.

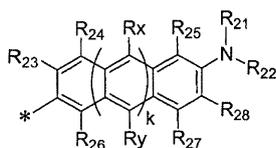
[0187] Ar₂₁ 은 추가로 치환기를 가지고 있어도 된다. 추가 치환기의 구체예는 후술하는 치환기 W 를 들 수 있으며, 바람직하게는 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기, 복소 고리, 수산기, 아미노기, 또는 메르캡토기이고, 보다 바람직하게는 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기, 복소 고리이고, 더욱 바람직하게는 불소 원자, 알킬기, 아릴기이고, 특히 바람직하게는 알킬기, 아릴기이고, 가장 바람직하게는 알킬기이다.

[0188] 일반식 (I) 중의 D₁ 이 일반식 (II) 로 나타내는 구조의 화합물 (색소) 는, D₁ 로 나타내는 도너부에 트리아릴아민 골격을 갖는 경우, 폴러렌류와 조합하여 사용하면, 특히 소자의 내열성을 유지하면서, 높은 전하 포집 효율, 고속 응답을 실현할 수 있다.

[0189] 일반식 (II) 의 바람직한 형태의 하나는 일반식 (II-a) 이다.

[0190] 일반식 (II-a)

[0191] [화학식 18]



[0192] (일반식 (II-a) 중, R₂₁ 및 R₂₂ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R₂₃ ~ R₂₈ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. k 는 0 이상의 정수를 나타낸다. Rx 및 Ry 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. k 가 2 이상인 경우, 복수 존재하는 Rx 및 Ry 는 각각동일하거나 상이해도 된다. 또한, R₂₃ 과 R₂₄, R₂₄ 와 Rx, Rx 와 R₂₅, R₂₅ 와 R₂₁, R₂₆ 과 Ry, Ry 와 R₂₇, R₂₇ 과 R₂₈, R₂₈ 과 R₂₂, R₂₁ 과 R₂₂ 는 각각 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. * 은 일반식 (I) 중의 L₁ 또는 L₃ 과의 결합 위치를 나타낸다)

[0194] 일반식 (II-a) 중, k 는 0 또는 1 인 것이 바람직하고, 0 인 것이 보다 바람직하다.

[0195] R₂₁ 및 R₂₂ 는 상기 일반식 (II) 에 있어서의 R₂₁ 및 R₂₂ 와 동일한 의미이고, 또한 바람직한 범위도 동일하다.

[0196] R₂₃ ~ R₂₈, Rx, 및 Ry 가 치환기를 나타내는 경우, 그 치환기로는 후술하는 치환기 W 를 들 수 있다. 이들은 추가로 치환기를 가지고 있어도 된다. 추가 치환기의 구체예는 후술하는 치환기 W 를 들 수 있으며, 바

람직하게는 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기, 복소 고리기, 수산기, 아미노기, 또는 메르캅토기이고, 보다 바람직하게는 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기, 복소 고리기이고, 더욱 바람직하게는 불소 원자, 알킬기, 아릴기이며, 특히 바람직하게는 알킬기, 아릴기이고, 가장 바람직하게는 알킬기이다.

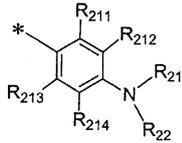
[0197] $R_{23} \sim R_{28}$ 은 모두 수소 원자인 경우가 바람직하다. 또한, R_x, R_y 는 모두 수소 원자인 경우가 바람직하다.

[0198] $R_{23} \sim R_{28}$ 이 수소 원자이고, 또한 R_x, R_y 가 수소 원자인 경우가 보다 바람직하다.

[0199] 상기 D_1 은 하기 일반식 (II-b) 또는 (II-c) 로 나타내는 기인 것도 바람직하다.

[0200] 일반식 (II-b)

[0201] [화학식 19]



[0202]

[0203] (일반식 (II) 중, R_{21} , 및 R_{22} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. $R_{211} \sim R_{214}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R_{211} 과 R_{212} , R_{213} 과 R_{214} , R_{21} 과 R_{22} , R_{212} 와 R_{21} , R_{214} 와 R_{22} 가 각각 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. * 은 일반식 (I) 중의 L_1 또는 L_3 과의 결합 위치를 나타낸다)

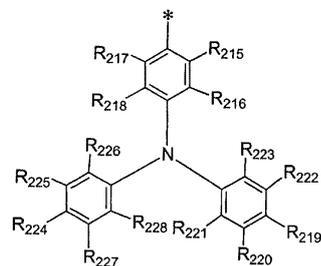
[0204] R_{21} 및 R_{22} 는 상기 일반식 (II) 에 있어서의 R_{21} 및 R_{22} 와 동일한 의미이고, 또한 바람직한 범위도 동일하다.

[0205] $R_{211} \sim R_{214}$ 가 치환기를 나타내는 경우, 그 치환기로는 후술하는 치환기 W 를 들 수 있지만, 바람직하게는 $R_{211} \sim R_{214}$ 가 수소 원자, 또는 R_{212} 와 R_{21} 혹은 R_{214} 와 R_{22} 가 5 원자 고리 또는 6 원자 고리를 형성하는 경우이고, 보다 바람직하게는 $R_{211} \sim R_{214}$ 가 모두 수소 원자인 경우이다.

[0206] R_{211} 과 R_{212} , R_{213} 과 R_{214} , R_{21} 과 R_{22} , R_{212} 와 R_{21} , R_{214} 와 R_{22} 가 각각 서로 결합하여 고리를 형성하는 경우, 형성되는 고리로는 후술하는 고리 R 을 들 수 있다. 바람직하게는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 피리딘 고리, 피리미딘 고리 등이다.

[0207] 일반식 (II-c)

[0208] [화학식 20]



[0209]

[0210] (일반식 (II-c) 중, $R_{215} \sim R_{218}$, $R_{219} \sim R_{223}$, 및 $R_{224} \sim R_{228}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R_{215} 와 R_{216} , R_{217} 과 R_{218} , R_{223} 과 R_{222} , R_{222} 와 R_{219} , R_{219} 와 R_{220} , R_{220} 과 R_{221} , R_{228} 과 R_{227} , R_{227} 과 R_{224} , R_{224} 와 R_{225} , R_{225} 와 R_{226} 은 각각 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다. * 은 일반식 (I) 중의 L_1 또는 L_3 과의 결합 위치를 나타낸다)

[0211] R_{215} 와 R_{216} , R_{217} 과 R_{218} , R_{223} 과 R_{222} , R_{222} 와 R_{219} , R_{219} 와 R_{220} , R_{220} 과 R_{221} , R_{228} 과 R_{227} , R_{227} 과 R_{224} , R_{224} 와 R_{225} , R_{225} 와 R_{226} 은 각각 결합하여 고리를 형성하고 있어도 되고, 형성되는 고리로는 후술하는 고리 R 을 들 수 있다. 바람직하게는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 피리딘 고리, 피리미딘 고리 등이다.

[0212] R₂₁₆ 과 R₂₂₃, R₂₁₈ 과 R₂₂₆, R₂₂₈ 과 R₂₂₁ 은 각각 연결해도 된다. R₂₁₆ 과 R₂₂₃, R₂₁₈ 과 R₂₂₆, R₂₂₈ 과 R₂₂₁ 이 결합하여 N 원자와 함께 5 ~ 10 원자 고리를 형성 (바람직하게는 5 ~ 6 원자 고리) 해도 되고, R₂₁₆ 과 R₂₂₃, R₂₁₈ 과 R₂₂₆, R₂₂₈ 과 R₂₂₁ 의 연결은 단결합이어도 된다.

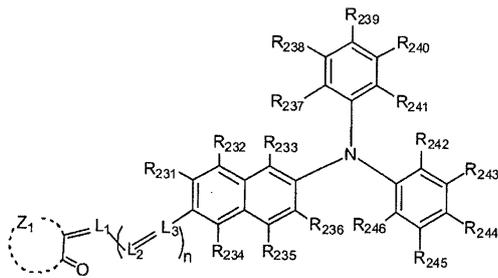
[0213] R₂₁₅ ~ R₂₁₈, R₂₁₉ ~ R₂₂₃, R₂₂₄ ~ R₂₂₈ 이 치환기를 나타내는 경우, 그 치환기로는 후술하는 치환기 W 를 들 수 있다. R₂₁₅ ~ R₂₁₈, R₂₁₉ ~ R₂₂₃, R₂₂₄ ~ R₂₂₈ 은 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 18 의 아릴기, 탄소수 4 ~ 16 의 복소 고리기가 바람직하고, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 14 의 아릴기, 불소 원자가 보다 바람직하고, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 10 의 아릴기가 더욱 바람직하고, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 페닐기, 나프틸기가 그 중에서도 바람직하며, 수소 원자, 메틸기, 부틸기, 헥실기, 페닐기가 특히 바람직하다. 알킬기는 분기를 갖는 것이어도 된다.

[0214] 이들은 추가로 치환기를 가지고 있어도 된다. 추가 치환기의 구체에는 후술하는 치환기 W 를 들 수 있으며, 바람직하게는 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기, 복소 고리기, 수산기, 아미노기, 또는 메르캅토기이고, 보다 바람직하게는 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기, 복소 고리기 이고, 더욱 바람직하게는 불소 원자, 알킬기, 아릴기이고, 특히 바람직하게는 알킬기, 아릴기이고, 가장 바람직하게는 알킬기이다.

[0215] 상기 일반식 (I) 은, 하기 일반식 (II-d) 인 것이 바람직하다.

[0216] 일반식 (II-d)

[0217] [화학식 21]



[0218]

[0219] (일반식 (II-d) 중, Z₁ 은 5 또는 6 원자 고리를 형성하는 데 필요한 원자군을 나타낸다. L₁, L₂, 및 L₃ 은 각각 독립적으로 무치환 메틸기 또는 치환 메틸기를 나타낸다. R₂₃₁ ~ R₂₃₆ 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 또한 R₂₃₁ 과 R₂₃₂, R₂₃₂ 와 R₂₃₃, R₂₃₄ 와 R₂₃₅, R₂₃₅ 와 R₂₃₆ 은 각각 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. R₂₃₇ ~ R₂₄₁, 및 R₂₄₂ ~ R₂₄₆ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

또한, R₂₃₇ ~ R₂₄₁, R₂₄₂ ~ R₂₄₆ 중 인접하는 것이 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. R₂₃₃ 과 R₂₃₇, R₂₃₆ 과 R₂₄₆ 은 각각 독립적으로 결합하여 고리를 형성해도 된다)

[0220] 일반식 (II-d) 중, Z₁, L₁, L₂, L₃ 은 상기 일반식 (I) 에 있어서의 Z₁, L₁, L₂, L₃ 과 동일한 의미이고, 또한 바람직한 범위도 동일하다.

[0221] R₂₃₁ ~ R₂₃₆ 이 치환기를 나타내는 경우, 그 치환기로는 후술하는 치환기 W 를 들 수 있다. R₂₃₁ ~ R₂₃₆ 은 바람직하게는 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 18 의 아릴기, 탄소수 4 ~ 16 의 복소 고리기가 바람직하고, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 14 의 아릴기, 불소 원자가 보다 바람직하고, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 10 의 아릴기가 더욱 바람직하고, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 페닐기, 나프틸기가 그 중에서도 바람직하며, 수소 원자, 메틸기, 부틸기, 헥실기, 페닐기가 특히 바람직하다. 알킬기는 분기를 갖는 것이어도 된다.

[0222] 이들은 추가로 치환기를 가지고 있어도 된다. 추가 치환기의 구체에는 후술하는 치환기 W 를 들 수 있으며, 바람직하게는 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기, 복소 고리기, 수산기, 아미노기, 또는 메르캅토기이고, 보다 바람직하게는 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기, 복소 고리기이고, 더욱 바람직하게는 불소 원자, 알킬기, 아릴기이고,

특히 바람직하게는 알킬기, 아릴기이며, 가장 바람직하게는 알킬기이다.

[0223] R₂₃₁ 과 R₂₃₂, R₂₃₂ 와 R₂₃₃, R₂₃₄ 와 R₂₃₅, R₂₃₅ 와 R₂₃₆ 은 각각 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. 형성되는 고리로는 후술하는 고리 R 을 들 수 있다. 바람직하게는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 피리딘 고리, 피리미딘 고리 등이다.

[0224] R₂₃₇ ~ R₂₄₁, R₂₄₂ ~ R₂₄₆ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R₂₃₇ ~ R₂₄₁, R₂₄₂ ~ R₂₄₆ 이 치환기를 나타내는 경우, 그 치환기로는 후술하는 치환기 W 를 들 수 있다. R₂₃₇ ~ R₂₄₁, R₂₄₂ ~ R₂₄₆ 은 바람직하게는 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 18 의 아릴기, 탄소수 4 ~ 16 의 복소 고리기가 바람직하고, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 14 의 아릴기, 불소 원자가 보다 바람직하고, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 10 의 아릴기가 더욱 바람직하고, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 페닐기, 나프틸기가 그 중에서도 바람직하며, 수소 원자, 메틸기, 부틸기, 헥실기, 페닐기가 특히 바람직하다. 알킬기는 분기를 갖는 것이어도 된다.

[0225] 이들은 추가로 치환기를 가지고 있어도 된다. 추가 치환기의 구체예는 후술하는 치환기 W 를 들 수 있으며, 바람직하게는 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기, 복소 고리기, 수산기, 아미노기, 또는 메르캅토기이고, 보다 바람직하게는 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기, 복소 고리기이고, 더욱 바람직하게는 불소 원자, 알킬기, 아릴기이고, 특히 바람직하게는 알킬기, 아릴기이며, 가장 바람직하게는 알킬기이다.

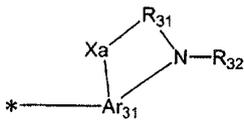
[0226] 또한, R₂₃₇ ~ R₂₄₁, R₂₄₂ ~ R₂₄₆ 중 인접하는 것이 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. 형성되는 고리로는 후술하는 고리 R 을 들 수 있다. 형성되는 고리로서 바람직하게는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 피리딘 고리, 피리미딘 고리 등이다.

[0227] 또한, R₂₃₃ 과 R₂₃₇, R₂₃₆ 과 R₂₄₆ 은 각각 연결해도 된다. R₂₃₃ 과 R₂₃₇ 또는 R₂₃₆ 과 R₂₄₆ 이 연결되는 경우, 나프틸렌기와 페닐기를 포함하는 4 고리 이상의 축합 고리가 된다. R₂₃₃ 과 R₂₃₇ 또는 R₂₃₆ 과 R₂₄₆ 의 연결은, 단결합이어도 된다.

[0228] 일반식 (I) 의 D₁ 의 바람직한 형태의 하나는 하기 일반식 (III) 이다.

[0229] 일반식 (III)

[0230] [화학식 22]



[0231] (일반식 (III) 중, R₃₁ 은 단결합 또는 2 개의 연결기를 나타내고, R₃₂ 는 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

Ar₃₁ 은 방향족 탄화수소 고리 또는 방향족 복소 고리기를 나타낸다. * 는 일반식 (I) 중의 L₁ 또는 L₃ 과의 결합 위치를 나타낸다. Xa 는, 단결합, 산소 원자, 황 원자, 알킬렌기, 실릴렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 시클로알케닐렌기, 아릴렌기, 2 개의 복소 고리기, 또는 이미노기를 나타내고, 이들은 추가로 치환기를 가져도 된다. Ar₃₁ 과 R₃₂, R₃₁ 과 R₃₂ 는 각각 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다)

[0233] R₃₂ 및 Ar₃₂ 는 상기 일반식 (II) 에 있어서의 R₂₂, 및 Ar₂₁ 과 동일한 의미이고, 또한 바람직한 범위도 동일하다.

[0234] R₃₁ 은 단결합 또는 2 개의 연결기를 나타낸다.

[0235] R₃₁ 로서 바람직하게는, 알킬렌기, 알케닐렌기, 아릴렌기, 산소 원자, 황 원자, 알킬렌옥시기, 아릴렌옥시기, 카르보닐기, 카르보닐알킬렌기, 카르보닐아릴렌기, 알킬렌옥시카르보닐기, 아릴렌옥시카르보닐기, 2 개의 아실아미노기, 2 개의 술폰닐아미노기, 술폰닐렌기, 실릴렌기, 2 개의 방향족 헤테로 고리기이고, 보다 바람직하게는 알킬렌기, 아릴렌기, 알킬렌옥시기, 아릴렌옥시기, 실릴렌기, 2 개의 방향족 헤테로 고리기 (바람직하게는 푸란 고리, 티오펜 고리, 피리딘 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 피라진 고리, 옥사디아졸 고리, 트리아졸 고리, 이미다졸 고리, 피라졸 고리, 티아졸 고리) 이고, 더욱 바람직하게는 알킬렌기, 아릴렌기, 또는 2 개의 방

향족 헥테로 고리기 (바람직하게는 푸란 고리, 티오펜 고리, 피리딘 고리, 옥사디아졸 고리, 이미다졸 고리, 피라졸 고리, 티아졸 고리) 이고, 특히 바람직하게는 알킬렌기, 또는 아릴렌기이며, 그 중에서도 바람직하게는 탄소수 1 ~ 8 의 알킬렌기, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴렌기이고, 가장 바람직하게는 치환 혹은 무치환의 페닐렌기, 나프틸렌기이다.

[0236] 또한, 이들의 연결기는 치환기를 가지고 있어도 된다. 그 치환기의 구체에는 후술하는 치환기 W 를 들 수 있으며, 바람직하게는 할로겐 원자, 알킬기, 아릴기, 복소 고리기, 수산기, 아미노기, 또는 메르캅토기이고, 보다 바람직하게는 할로겐 원자, 알킬기, 아릴기, 복소 고리기이고, 더욱 바람직하게는 불소 원자, 알킬기, 아릴기이고, 특히 바람직하게는 알킬기, 아릴기이고, 가장 바람직하게는 알킬기이다.

[0237] Xa 는, 단결합, 산소 원자, 황 원자, 알킬렌기, 실릴렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 시클로알케닐렌기, 아릴렌기, 2 개의 복소 고리기, 또는 이미노기를 나타내고, R₃₂ 와 Ar₃₂ 를 연결한다. 이들은 추가로 치환기를 가지고 있어도 된다. 그 추가 치환기의 구체에는 치환기 W 를 들 수 있으며, 바람직하게는 알킬기, 또는 아릴기이다.

[0238] 화학적 안정성, 내열성의 관점에서 Xa 는, 단결합, 산소 원자, 알킬렌기, 또는 실릴렌기인 것이 바람직하고, 알킬렌기인 것이 보다 바람직하다.

[0239] Xa 는, 단결합, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬렌기, 탄소수 2 ~ 12 의 알케닐렌기, 탄소수 6 ~ 14 의 아릴렌기, 탄소수 4 ~ 13 의 복소 고리기, 산소 원자, 황 원자, 탄소수 1 ~ 12 의 탄화수소기 (바람직하게는 아릴기 또는 알킬기) 를 갖는 이미노기 (예를 들어 페닐이미노기, 메틸이미노기, t-부틸이미노기), 실릴렌기가 바람직하고, 단결합, 산소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬렌기 (예를 들어 메틸렌기, 1,2-에틸렌기, 1,1-디메틸메틸렌기), 탄소수 2 의 알케닐렌기 (예를 들어 -CH₂=CH₂-), 탄소수 6 ~ 10 의 아릴렌기 (예를 들어 1,2-페닐렌기, 2,3-나프틸렌기), 실릴렌기가 보다 바람직하고, 단결합, 산소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬렌기 (예를 들어 메틸렌기, 1,2-에틸렌기, 1,1-디메틸메틸렌기) 가 더욱 바람직하고, 단결합, 산소 원자, 메틸렌기, 1,2-에틸렌기가 특히 바람직하며, 메틸렌기가 가장 바람직하다.

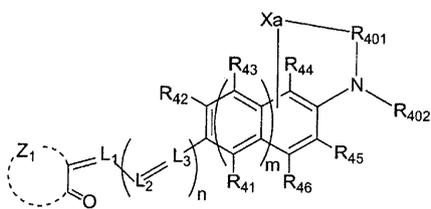
[0240] 일반식 (I) 의 D₁ 이 축환 구조를 갖고 있는 일반식 (III) 으로 나타내는 구조의 화합물 (색소) 는, 용해시의 엔트로피 변화 (ΔS) 가 작아, 용점이 커지기 쉽기 때문에, 용점과 증착 온도의 차 (용점-증착 온도) 의 차가 보다 커져, 증착시의 분해가 잘 일어나지 않는다. 또한, 분자의 열 운동을 억제하여 여기자 수명을 길게 하기 때문에, 색소의 여기자 해리 효율이 향상되고, 소자의 광전 변환 효율 (감도) 이 높아지므로 보다 바람직하다.

특히, 일반식 (III) 으로 나타내는 화합물은 축환 구조에 의해 공액길이가 길어져 흡수 파장이 장파장화되기 때문에, 500 ~ 750 nm (적색) 영역의 감도가 높아진다. 색소의 열 운동이 억제됨으로써 열 실패가 잘 일어나지 않게 되어, 형광 강도는 높아지는 것으로 생각된다. 따라서, 형광 강도가 높은 색소는, 소자의 광전 변환 효율 (감도) 가 높을 것이 예상된다.

[0241] 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물의 바람직한 형태의 하나는 하기 일반식 (IV) 로 나타내는 화합물이다.

[0242] 일반식 (IV)

[0243] [화학식 23]



[0244] (일반식 (IV) 중, Z₁ 은 적어도 2 개의 탄소 원자를 함유하는 고리로서, 5 원자 고리, 6 원자 고리, 또는 5 원자 고리 및 6 원자 고리 중 적어도 어느 것을 함유하는 축합 고리를 나타낸다. L₁, L₂, 및 L₃ 은 각각 독립적으로 무치환 메틸기 또는 치환 메틸기를 나타낸다. n 은 0 이상의 정수를 나타낸다. m 은 0 또는 1 을 나타낸다. R₄₁ ~ R₄₆ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R₄₂ 와 R₄₃, R₄₃ 과 R₄₄, R₄₅ 와 R₄₆, R₄₁ 과 R₄₆ 은 각각 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. R₄₀₁ 은 단결합 또는 2 개의 연결기를

나타내고, R₄₀₂ 는 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. Xa 는, 단결합, 산소 원자, 황 원자, 알킬렌기, 실릴렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 시클로알케닐렌기, 아릴렌기, 2 개의 복소 고리기, 또는 이미노기를 나타내고, 이들은 추가로 치환기를 가져도 되고, R₄₁ ~ R₄₆ 중 어느 하나로서 연결된다. R₄₀₁ 과 R₄₀₂, R₄₀₂ 와 R₄₁ ~ R₄₆ 은 각각 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다)

[0246] R₄₁ ~ R₄₆ 이 치환기를 나타내는 경우, 그 치환기로는 후술하는 치환기 W 를 들 수 있고, 구체에 및 바람직한 범위는 상기 일반식 (II-d) 중의 R₂₃₁ ~ R₂₃₆ 이 치환기를 나타내는 경우의 구체에 및 바람직한 범위와 동일하다.

이들은 추가로 치환기를 가지고 있어도 된다. 추가 치환기의 구체에는 후술하는 치환기 W 를 들 수 있으며, 바람직하게는 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기, 복소 고리기, 수산기, 아미노기, 또는 메르캅토기이고, 보다 바람직하게는 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기, 복소 고리기이고, 더욱 바람직하게는 불소 원자, 알킬기, 아릴기이고, 특히 바람직하게는 알킬기, 아릴기이며, 가장 바람직하게는 알킬기이다.

[0247] R₄₁ ~ R₄₆ 은 모두 수소 원자인 경우가 바람직하다.

[0248] R₄₀₁ 은 단결합 또는 2 개의 연결기를 나타내고, R₄₀₂ 는 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R₄₀₁, R₄₀₂ 는 각각 일반식 (III) 중의 R₃₁, R₃₂ 와 동일한 의미이고, 바람직한 범위도 동일하다.

[0249] 일반식 (IV) 중, Z₁, L₁, L₂, L₃, n 은 상기 일반식 (I) 의 Z₁, L₁, L₂, L₃, n 과 동일한 의미이고, 또한 바람직한 범위도 동일하다.

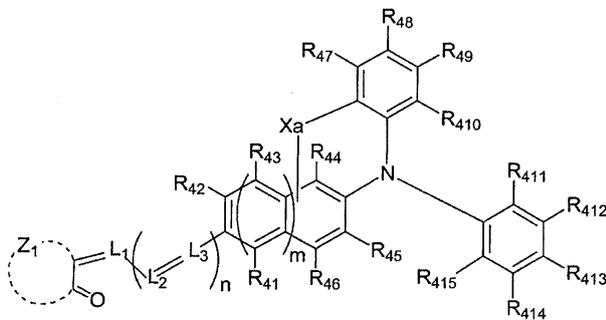
[0250] 일반식 (IV) 중, Xa 는 상기 일반식 (III) 의 Xa 와 동일한 의미이고, 또한 바람직한 범위도 동일하다.

[0251] Xa 는 바람직하게는 R₄₄ 또는 R₄₅ 중 하나로서 연결된다.

[0252] 일반식 (IV) 의 바람직한 형태의 하나는 하기 일반식 (IV-a) 이다.

[0253] 일반식 (IV-a)

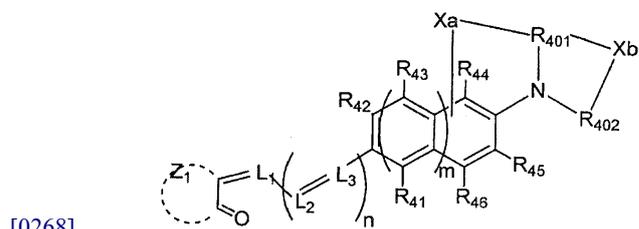
[0254] [화학식 24]



[0255] (일반식 (IV-a) 중, Z₁ 은 적어도 2 개의 탄소 원자를 함유하는 고리로서, 5 원자 고리, 6 원자 고리, 또는, 5 원자 고리 및 6 원자 고리 중 적어도 어느 것을 함유하는 축합 고리를 나타낸다. L₁, L₂, 및 L₃ 은 각각 독립적으로 무치환 메틴기 또는 치환 메틴기를 나타낸다. n 은 0 이상의 정수를 나타낸다. m 은 0 또는 1 을 나타낸다. R₄₁ ~ R₄₆ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R₄₂ 와 R₄₃, R₄₃ 과 R₄₄, R₄₅ 와 R₄₆, R₄₁ 과 R₄₆ 은 각각 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. Xa 는, 단결합, 산소 원자, 황 원자, 알킬렌기, 실릴렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 시클로알케닐렌기, 아릴렌기, 2 개의 복소 고리기, 또는 이미노기를 나타내고, 이들은 추가로 치환기를 가져도 되며, R₄₁ ~ R₄₆ 중 어느 하나로서 연결된다. R₄₇ ~ R₄₁₀, R₄₁₁ ~ R₄₁₅ 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 또한, R₄₇ ~ R₄₁₀, R₄₁₁ ~ R₄₁₅ 중 인접하는 것이 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. R₄₁₀ 과 R₄₁₁, R₄₁₅ 와 R₄₁ ~ R₄₆ 은 각각 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다)

[0257] 일반식 (IV-a) 중, Z₁, L₁, L₂, L₃, n, R₄₁ ~ R₄₆, m 은 상기 일반식 (IV) 의 Z₁, L₁, L₂, L₃, n, R₄₁ ~ R₄₆, m 과 동일한 의미이고, 또한 바람직한 범위도 동일하다.

- [0258] 일반식 (IV-a) 중의 Xa 의 바람직한 범위는 상기 일반식 (III) 중의 Xa 와 동일하다.
- [0259] $m = 0$ 일 때, Xa 는 바람직하게는 R₄₄ 또는 R₄₅ 중 하나로서 연결된다. $m = 1$ 일 때, Xa 는 바람직하게는 R₄₄ 또는 R₄₅ 중 하나로서 연결된다.
- [0260] Xa 는 바람직하게는 R₄₄ 로서 연결된다.
- [0261] R₄₇ ~ R₄₁₀, R₄₁₁ ~ R₄₁₅ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R₄₇ ~ R₄₁₀, R₄₁₁ ~ R₄₁₅ 가 치환기를 나타내는 경우, 그 치환기로는 후술하는 치환기 W 를 들 수 있지만, 바람직하게는 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 18 의 아릴기, 탄소수 4 ~ 16 의 복소 고리기가 바람직하고, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 14 의 아릴기, 불소 원자가 보다 바람직하고, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 10 의 아릴기가 더욱 바람직하고, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 페닐기, 나프틸기가 그 중에서도 바람직하며, 수소 원자, 메틸기, 부틸기, 헥실기, 페닐기가 특히 바람직하다. 알킬기는 분기를 갖는 것이어도 된다.
- [0262] 이들은 추가로 치환기를 가지고 있어도 된다. 추가 치환기의 구체예는 후술하는 치환기 W 를 들 수 있으며, 바람직하게는 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기, 복소 고리, 수산기, 아미노기, 또는 메르캅토기이고, 보다 바람직하게는 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기, 복소 고리이고, 더욱 바람직하게는 불소 원자, 알킬기, 아릴기이고, 특히 바람직하게는 알킬기, 아릴기이고, 가장 바람직하게는 알킬기이다.
- [0263] 또한, R₄₇ ~ R₄₁₀, R₄₁₁ ~ R₄₁₅ 중 인접하는 것이 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. 형성되는 고리로는 후술하는 고리 R 을 들 수 있다. 형성되는 고리로서 바람직하게는, 방향족 고리 또는 방향족 헤테로 고리이고, 구체적으로는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 피리딘 고리, 피리미딘 고리, 플루오렌 고리 (R₄₇ ~ R₄₁₀, R₄₁₁ ~ R₄₁₅ 가 결합되어 있는 벤젠 고리를 포함하여 구성된다) 등이다.
- [0264] 또한, R₄₁₀ 과 R₄₁₁, R₄₁₅ 와 R₄₅ 는 각각 연결되어도 된다. 연결되는 경우의 연결기의 바람직한 범위는 상기 일반식 (III) 의 Xa 의 바람직한 범위와 동일하고, 특히 알킬렌기로 연결하는 것이 바람직하다. R₄₁₀ 과 R₄₁₁, R₄₁₅ 와 R₄₅ 가 연결되는 경우, N 원자와 함께 5 ~ 10 원자 고리 (바람직하게는 5 ~ 6 원자 고리이고, 보다 바람직하게는 6 원자 고리) 를 형성해도 된다. 또, R₄₁₀ 과 R₄₁₁, R₄₁₅ 와 R₄₅ 의 연결은 단결합이어도 된다.
- [0265] 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물이 하기 일반식 (V) 로 나타내어지는 것도 바람직하다.
- [0266] 일반식 (V)
- [0267] [화학식 25]



- [0269] (일반식 (V) 중, Z₁ 은 적어도 2 개의 탄소 원자를 함유하는 고리로서, 5 원자 고리, 6 원자 고리, 또는, 5 원자 고리 및 6 원자 고리 중 적어도 어느 것을 함유하는 축합 고리를 나타낸다. L₁, L₂, 및 L₃ 은 각각 독립적으로 무치환 메틸기 또는 치환 메틸기를 나타낸다. n 은 0 이상의 정수를 나타낸다. m 은 0 또는 1 을 나타낸다. R₄₁ ~ R₄₆ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R₄₂ 와 R₄₃, R₄₃ 과 R₄₄, R₄₅ 와 R₄₆, R₄₁ 과 R₄₆ 은 각각 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. R₄₀₁ 은 3 개의 연결기를 나타내고, R₄₀₂ 는 단결합 또는 2 개의 연결기를 나타낸다. Xa 및 Xb 는 각각 독립적으로 단결합, 산소 원자, 황 원자, 알킬렌기, 실릴렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 시클로알케닐렌기, 아릴렌기, 2 개의 복소 고리, 또는 이미노기를 나타내고, 이들은 추가로 치환기를 가져도 된다. Xa 는 R₄₁ ~ R₄₆ 중 어느 하나로서 연결된다.

R₄₀₂ 와 R₄₁ ~ R₄₆ 은 각각 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다)

[0270] 일반식 (V) 중, Z₁, L₁, L₂, L₃, n, R₄₁ ~ R₄₆, m, Xa, R₄₀₁, 및 R₄₀₂ 는 상기 일반식 (IV) 의 Z₁, L₁, L₂, L₃, n, R₄₁ ~ R₄₆, m, Xa, R₄₀₁, 및 R₄₀₂ 와 동일한 의미이고, 또한 바람직한 범위도 동일하다. 단, R₄₀₁, 및 R₄₀₂ 에 대해서는, 일반식 (IV) 의 R₄₀₁, 및 R₄₀₂ 에 대해서 1 개 가수를 늘린 것이다.

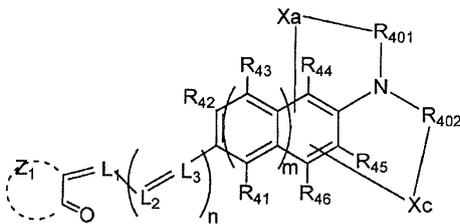
[0271] 일반식 (V) 중, Xb 는 Xa 와 동일한 의미이고, 또한 바람직한 범위도 동일하다.

[0272] Xa 는 바람직하게는 R₄₄ 또는 R₄₅ 중 하나로서 연결된다.

[0273] 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물이 하기 일반식 (VI) 으로 나타내어지는 것도 바람직하다.

[0274] 일반식 (VI)

[0275] [화학식 26]



[0276]

[0277] (일반식 (VI) 중, Z₁ 은 적어도 2 개의 탄소 원자를 함유하는 고리로서, 5 원자 고리, 6 원자 고리, 또는, 5 원자 고리 및 6 원자 고리 중 적어도 어느 것을 함유하는 축합 고리를 나타낸다. L₁, L₂, 및 L₃ 은 각각 독립적으로 무치환 메틸기 또는 치환 메틸기를 나타낸다. n 은 0 이상의 정수를 나타낸다. m 은 0 또는 1 을 나타낸다. R₄₁ ~ R₄₆ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R₄₂ 와 R₄₃, R₄₃ 과 R₄₄, R₄₅ 와 R₄₆, R₄₁ 과 R₄₆ 은 각각 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. R₄₀₁ 은 단결합 또는 2 개의 연결기를 나타내고, R₄₀₂ 는 단결합 또는 2 개의 연결기를 나타낸다. Xa 및 Xc 는 각각 독립적으로 단결합, 산소 원자, 황 원자, 알킬렌기, 실릴렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 시클로알케닐렌기, 아릴렌기, 2 개의 복소 고리기, 또는 이미노기를 나타내고, 이들은 추가로 치환기를 가져도 되며, R₄₁ ~ R₄₆ 중 어느 하나로서 연결된다. R₄₀₁ 과 R₄₀₂ 는 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다)

[0278] 일반식 (VI) 중, Z₁, L₁, L₂, L₃, n, R₄₁ ~ R₄₆, m, Xa, R₄₀₁, 및 R₄₀₂ 는 상기 일반식 (IV) 의 Z₁, L₁, L₂, L₃, n, R₄₁ ~ R₄₆, m, Xa, R₄₀₁, 및 R₄₀₂ 와 동일한 의미이고, 또한 바람직한 범위도 동일하다. 단, R₄₀₂ 에 대해서는, 일반식 (IV) 의 R₄₀₂ 에 대해서 1 개 가수를 늘린 것이다.

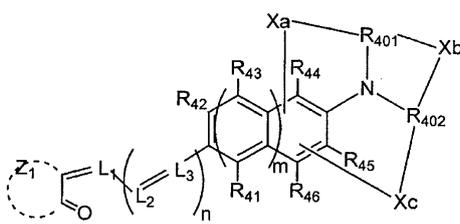
[0279] 일반식 (VI) 중, Xc 는 Xa 와 동일한 의미이고, 또한 바람직한 범위도 동일하다.

[0280] Xa 는 바람직하게는 R₄₄ 로서 연결된다. Xc 는 바람직하게는 R₄₅ 로서 연결된다.

[0281] 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물이 하기 일반식 (VII) 로 나타내어지는 것도 바람직하다.

[0282] 일반식 (VII)

[0283] [화학식 27]



[0284]

- [0285] (일반식 (VII) 중, Z_1 은 적어도 2 개의 탄소 원자를 함유하는 고리로서, 5 원자 고리, 6 원자 고리, 또는, 5 원자 고리 및 6 원자 고리 중 적어도 어느 것을 함유하는 축합 고리를 나타낸다. $L_1, L_2,$ 및 L_3 은 각각 독립적으로 무치환 메틸기 또는 치환 메틸기를 나타낸다. n 은 0 이상의 정수를 나타낸다. m 은 0 또는 1 을 나타낸다. $R_{41} \sim R_{46}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R_{42} 와 R_{43}, R_{43} 과 R_{44}, R_{45} 와 R_{46}, R_{41} 과 R_{46} 은 각각 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. R_{401} 은 3 개의 연결기를 나타내고, R_{402} 는 3 개의 연결기를 나타낸다. $X_a, X_b,$ 및 X_c 는 각각 독립적으로 단결합, 산소 원자, 황 원자, 알킬렌기, 실릴렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 시클로알케닐렌기, 아릴렌기, 2 개의 복소 고리, 또는 이미노기를 나타내고, 이들은 추가로 치환기를 가져도 된다. X_a 및 X_c 는 각각 $R_{41} \sim R_{46}$ 중 어느 하나로서 연결된다)
- [0286] 일반식 (VII) 중, $Z_1, L_1, L_2, L_3, n, R_{41} \sim R_{46}, m, X_a, R_{401},$ 및 R_{402} 는 상기 일반식 (IV) 의 $Z_1, L_1, L_2, L_3, n, R_{41} \sim R_{46}, m, X_a, R_{401},$ 및 R_{402} 와 동일한 의미이고, 또한 바람직한 범위도 동일하다. 단, R_{401} 및 R_{402} 에 대해서는, 일반식 (IV) 의 $R_{401},$ 및 R_{402} 에 대해서 1 개 가수를 늘린 것이다.
- [0287] 일반식 (VII) 중, X_b 및 X_c 는 X_a 와 동일한 의미이고, 또한 바람직한 범위도 동일하다.
- [0288] X_a 는 바람직하게는 R_{44} 로서 연결된다. X_c 는 바람직하게는 R_{45} 로서 연결된다.
- [0289] [치환기 W]
- [0290] 본 명세서에 있어서의 치환기 W 에 관해서 기재한다.
- [0291] 치환기 W 로는 할로젠 원자, 알킬기 (시클로알킬기, 비시클로알킬기, 트리시클로알킬기를 포함한다), 알케닐기 (시클로알케닐기, 비시클로알케닐기를 포함한다), 알킬닐기, 아릴기, 복소 고리기 (헤테로 고리기라고 해도 된다), 시아노기, 하이드록시기, 니트로기, 카르복시기, 알콕시기, 아릴옥시기, 실릴옥시기, 헤테로 고리 옥시기, 아실옥시기, 카르바모일옥시기, 알콕시카르보닐옥시기, 아릴옥시카르보닐옥시기, 아미노기 (아닐리노기를 포함한다), 암모니오기, 아실아미노기, 아미노카르보닐아미노기, 알콕시카르보닐아미노기, 아릴옥시카르보닐아미노기, 술포모일아미노기, 알킬 및 아릴술포닐아미노기, 메르캅토기, 알킬티오기, 아릴티오기, 헤테로 고리 티오기, 술포모일기, 술포기, 알킬 및 아릴술포닐기, 알킬 및 아릴술포닐기, 아실기, 아릴옥시카르보닐기, 알콕시카르보닐기, 카르바모일기, 아릴 및 헤테로 고리 아조기, 이미드기, 포스피노기, 포스피닐기, 포스피닐옥시기, 포스피닐아미노기, 포스포노기, 실릴기, 히드라지노기, 우레이도기, 보론산기 ($-B(OH)_2$), 포스페이토기 ($-OPO(OH)_2$), 술페이토기 ($-OSO_3H$), 그 밖의 공지된 치환기를 들 수 있다.
- [0292] 더욱 상세하게는, 치환기 W 는 하기 (1) ~ (48) 등을 나타낸다.
- [0293] (1) 할로젠 원자
- [0294] 예를 들어, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자
- [0295] (2) 알킬기
- [0296] 직사슬, 분기, 고리형의 치환 혹은 무치환의 알킬기를 나타낸다. 그들은, (2-a) ~ (2-e) 등도 포함하는 것이다.
- [0297] (2-a) 알킬기
- [0298] 바람직하게는 탄소수 1 내지 30 의 알킬기 (예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, t-부틸, n-옥틸, 에이코실, 2-클로로에틸, 2-시아노에틸, 2-에틸헥실)
- [0299] (2-b) 시클로알킬기
- [0300] 바람직하게는, 탄소수 3 내지 30 의 치환 또는 무치환의 시클로알킬기 (예를 들어, 시클로헥실, 시클로펜틸, 4-n-도데실시클로헥실)
- [0301] (2-c) 비시클로알킬기
- [0302] 바람직하게는, 탄소수 5 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 비시클로알킬기 (예를 들어, 비시클로[1,2,2]헵탄-2-일, 비시클로[2,2,2]옥탄-3-일)

- [0303] (2-d) 트리시클로알킬기
- [0304] 바람직하게는, 탄소수 7 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 트리시클로알킬기 (예를 들어, 1-아다만틸)
- [0305] (2-e) 추가로 고리 구조가 많은 다환 시클로알킬기
- [0306] 또, 이하에 설명하는 치환기 중의 알킬기 (예를 들어 알킬티오기의 알킬기) 는 이러한 개념의 알킬기를 나타내는데, 추가로 알케닐기, 알키닐기도 포함하는 것으로 한다.
- [0307] (3) 알케닐기
- [0308] 직사슬, 분기, 고리형의 치환 혹은 무치환의 알케닐기를 나타낸다. 그들은, (3-a) ~ (3-c) 를 포함하는 것이다.
- [0309] (3-a) 알케닐기
- [0310] 바람직하게는 탄소수 2 내지 30 의 치환 또는 무치환의 알케닐기 (예를 들어, 비닐, 알릴, 프레닐, 게라닐, 올레일)
- [0311] (3-b) 시클로알케닐기
- [0312] 바람직하게는, 탄소수 3 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 시클로알케닐기 (예를 들어, 2-시클로펜텐-1-일, 2-시클로헥센-1-일)
- [0313] (3-c) 비시클로알케닐기
- [0314] 치환 또는 무치환의 비시클로알케닐기, 바람직하게는 탄소수 5 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 비시클로알케닐기 (예를 들어, 비시클로[2,2,1]헵토-2-엔-1-일, 비시클로[2,2,2]옥토-2-엔-4-일)
- [0315] (4) 알키닐기
- [0316] 바람직하게는, 탄소수 2 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 알키닐기 (예를 들어, 에티닐, 프로파르길, 트리메틸실릴에티닐기)
- [0317] (5) 아릴기
- [0318] 바람직하게는, 탄소수 6 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 아릴기 (예를 들어 페닐, p-톨릴, 나프틸, m-클로로페닐, o-헥사데카노일아미노페닐, 페로세닐)
- [0319] (6) 복소 고리기
- [0320] 바람직하게는, 5 또는 6 원자의 치환 혹은 무치환의, 방향족 혹은 비방향족 복소 고리 화합물로부터 1 개의 수소 원자를 제거한 1 개의 기이고, 더욱 바람직하게는, 탄소수 2 내지 50 의 5 혹은 6 원자의 방향족 복소 고리 기이다 (예를 들어, 2-푸릴, 2-티에닐, 2-피리미디닐, 2-벤조티아졸릴. 또, 1-메틸-2-피리디니오, 1-메틸-2-퀴놀리니오와 같은 카티온성 복소 고리기여도 된다).
- [0321] (7) 시아노기
- [0322] (8) 하이드록시기
- [0323] (9) 니트로기
- [0324] (10) 카르복시기
- [0325] (11) 알콕시기
- [0326] 바람직하게는, 탄소수 1 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 알콕시기 (예를 들어, 메톡시, 에톡시, 이소프로폭시, t-부톡시, n-옥틸옥시, 2-메톡시에톡시)
- [0327] (12) 아릴옥시기
- [0328] 바람직하게는, 탄소수 6 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 아릴옥시기 (예를 들어, 페녹시, 2-메틸페녹시, 4-t-부틸페녹시, 3-니트로페녹시, 2-테트라데카노일아미노페녹시)
- [0329] (13) 실릴옥시기

- [0330] 바람직하게는, 탄소수 3 내지 20 의 실릴옥시기 (예를 들어, 트리메틸실릴옥시, t-부틸디메틸실릴옥시)
- [0331] (14) 헤테로 고리 옥시기
- [0332] 바람직하게는, 탄소수 2 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 헤테로 고리 옥시기 (예를 들어, 1-페닐테트라졸-5-옥시, 2-테트라하이드로피라닐옥시)
- [0333] (15) 아실옥시기
- [0334] 바람직하게는 포르밀옥시기, 탄소수 2 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 알킬카르보닐옥시기, 탄소수 6 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 아릴카르보닐옥시기 (예를 들어, 포르밀옥시, 아세틸옥시, 피발로일옥시, 스테아로일옥시, 벤조일옥시, p-메톡시페닐카르보닐옥시)
- [0335] (16) 카르바모일옥시기
- [0336] 바람직하게는, 탄소수 1 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 카르바모일옥시기 (예를 들어, N,N-디메틸카르바모일옥시, N,N-디에틸카르바모일옥시, 모르폴리노카르보닐옥시, N,N-디-n-옥틸아미노카르보닐옥시, N-n-옥틸카르바모일옥시)
- [0337] (17) 알콕시카르보닐옥시기
- [0338] 바람직하게는, 탄소수 2 내지 30 의 치환 혹은 무치환 알콕시카르보닐옥시기 (예를 들어 메톡시카르보닐옥시, 에톡시카르보닐옥시, t-부톡시카르보닐옥시, n-옥틸카르보닐옥시)
- [0339] (18) 아릴옥시카르보닐옥시기
- [0340] 바람직하게는, 탄소수 7 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 아릴옥시카르보닐옥시기 (예를 들어, 페녹시카르보닐옥시, p-메톡시페녹시카르보닐옥시, p-n-헥사데실옥시페녹시카르보닐옥시)
- [0341] (19) 아미노기
- [0342] 바람직하게는, 아미노기, 탄소수 1 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 아릴리노기 (예를 들어, 아미노, 메틸아미노, 디메틸아미노, 아닐리노, N-메틸-아닐리노, 디페닐아미노)
- [0343] (20) 암모니오기
- [0344] 바람직하게는, 암모니오기, 탄소수 1 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 알킬, 아릴, 복소 고리가 치환된 암모니오기 (예를 들어, 트리메틸암모니오, 트리에틸암모니오, 디페닐메틸암모니오)
- [0345] (21) 아실아미노기
- [0346] 바람직하게는, 포르밀아미노기, 탄소수 1 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 알킬카르보닐아미노기, 탄소수 6 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 아릴카르보닐아미노기 (예를 들어, 포르밀아미노, 아세틸아미노, 피발로일아미노, 라우로일아미노, 벤조일아미노, 3,4,5-트리-n-옥틸옥시페닐카르보닐아미노)
- [0347] (22) 아미노카르보닐아미노기
- [0348] 바람직하게는, 탄소수 1 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 아미노카르보닐아미노 (예를 들어, 카르바모일아미노, N,N-디메틸아미노카르보닐아미노, N,N-디에틸아미노카르보닐아미노, 모르폴리노카르보닐아미노)
- [0349] (23) 알콕시카르보닐아미노기
- [0350] 바람직하게는, 탄소수 2 내지 30 의 치환 혹은 무치환 알콕시카르보닐아미노기 (예를 들어, 메톡시카르보닐아미노, 에톡시카르보닐아미노, t-부톡시카르보닐아미노, n-옥타데실옥시카르보닐아미노, N-메틸-메톡시카르보닐아미노)
- [0351] (24) 아릴옥시카르보닐아미노기
- [0352] 바람직하게는, 탄소수 7 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 아릴옥시카르보닐아미노기 (예를 들어, 페녹시카르보닐아미노, p-클로로페녹시카르보닐아미노, m-n-옥틸옥시페녹시카르보닐아미노)
- [0353] (25) 술포모일아미노기
- [0354] 바람직하게는, 탄소수 0 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 술포모일아미노기 (예를 들어, 술포모일아미노, N,N-디

메틸아미노술폰닐아미노, N-n-옥틸아미노술폰닐아미노)

- [0355] (26) 알킬 혹은 아릴술폰닐아미노기
- [0356] 바람직하게는, 탄소수 1 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 알킬술폰닐아미노, 탄소수 6 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 아릴술폰닐아미노 (예를 들어, 메틸술폰닐아미노, 부틸술폰닐아미노, 페닐술폰닐아미노, 2,3,5-트리클로로페닐술폰닐아미노, p-메틸페닐술폰닐아미노)
- [0357] (27) 메르캡토기
- [0358] (28) 알킬티오기
- [0359] 바람직하게는, 탄소수 1 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 알킬티오기 (예를 들어 메틸티오, 에틸티오, n-헥사데실티오)
- [0360] (29) 아릴티오기
- [0361] 바람직하게는, 탄소수 6 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 아릴티오 (예를 들어, 페닐티오, p-클로로페닐티오, m-메톡시페닐티오)
- [0362] (30) 헤테로 고리 티오기
- [0363] 바람직하게는, 탄소수 2 내지 30 의 치환 또는 무치환의 헤테로 고리 티오기 (예를 들어, 2-벤조티아졸릴티오, 1-페닐테트라졸-5-일티오)
- [0364] (31) 술폰과모일기
- [0365] 바람직하게는, 탄소수 0 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 술폰과모일기 (예를 들어, N-에틸술폰과모일, N-(3-도데실옥시프로필)술폰과모일, N,N-디메틸술폰과모일, N-아세틸술폰과모일, N-벤조일술폰과모일, N-(N'-페닐카르바모일)술폰과모일)
- [0366] (32) 술폰기
- [0367] (33) 알킬 혹은 아릴술폰피닐기
- [0368] 바람직하게는, 탄소수 1 내지 30 의 치환 또는 무치환의 알킬술폰피닐기, 6 내지 30 의 치환 또는 무치환의 아릴술폰피닐기 (예를 들어, 메틸술폰피닐, 에틸술폰피닐, 페닐술폰피닐, p-메틸페닐술폰피닐)
- [0369] (34) 알킬 혹은 아릴술폰닐기
- [0370] 바람직하게는, 탄소수 1 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 알킬술폰닐기, 6 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 아릴술폰닐기, 예를 들어, 메틸술폰닐, 에틸술폰닐, 페닐술폰닐, p-메틸페닐술폰닐)
- [0371] (35) 아실기
- [0372] 바람직하게는, 포르밀기, 탄소수 2 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 알킬카르보닐기, 탄소수 7 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 아릴카르보닐기, 탄소수 4 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 탄소 원자로 카르보닐기와 결합되어 있는 헤테로 고리 카르보닐기 (예를 들어, 아세틸, 피발로일, 2-클로로아세틸, 스테아로일, 벤조일, p-n-옥틸옥시페닐카르보닐, 2-피리딜카르보닐, 2-푸릴카르보닐)
- [0373] (36) 아릴옥시카르보닐기
- [0374] 바람직하게는, 탄소수 7 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 아릴옥시카르보닐기 (예를 들어, 페녹시카르보닐, o-클로로페녹시카르보닐, m-니트로페녹시카르보닐, p-t-부틸페녹시카르보닐)
- [0375] (37) 알콕시카르보닐기
- [0376] 바람직하게는, 탄소수 2 내지 30 의 치환 혹은 무치환 알콕시카르보닐기 (예를 들어, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, t-부톡시카르보닐, n-옥타데실옥시카르보닐)
- [0377] (38) 카르바모일기
- [0378] 바람직하게는, 탄소수 1 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 카르바모일 (예를 들어, 카르바모일, N-메틸카르바모일, N,N-디메틸카르바모일, N,N-디-n-옥틸카르바모일, N-(메틸술폰닐)카르바모일)

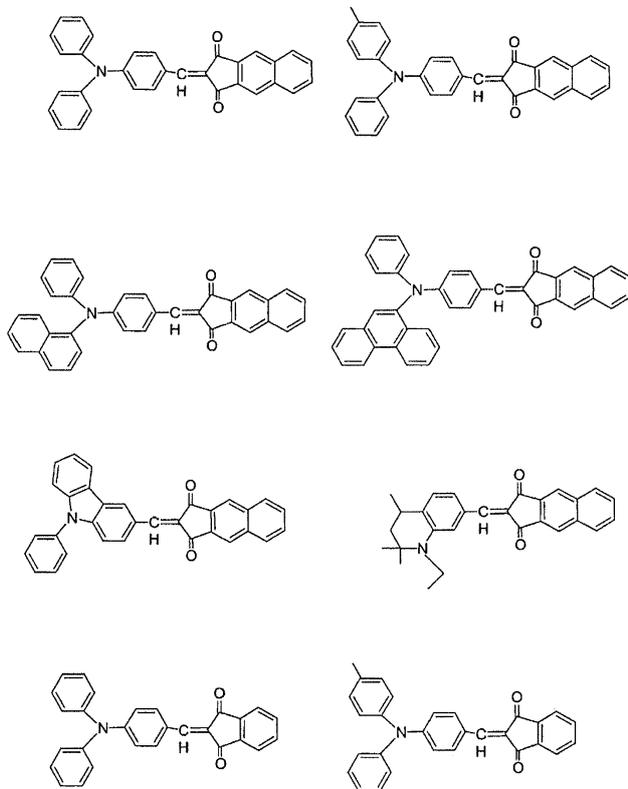
- [0379] (39) 아릴 및 헥테로 고리 아조기
- [0380] 바람직하게는, 탄소수 6 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 아릴아조기, 탄소수 3 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 헥테로 고리 아조기 (예를 들어, 페닐아조, p-클로로페닐아조, 5-에틸티오-1,3,4-티아디아졸-2-일아조)
- [0381] (40) 이미드기
- [0382] 바람직하게는, N-숙신이미드, N-프탈이미드
- [0383] (41) 포스포노기
- [0384] 바람직하게는, 탄소수 2 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 포스포노기 (예를 들어, 디메틸포스포노, 디페닐포스포노, 메틸페녹시포스포노)
- [0385] (42) 포스포닐기
- [0386] 바람직하게는, 탄소수 2 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 포스포닐기 (예를 들어, 포스포닐, 디옥틸옥시포스포닐, 디에톡시포스포닐)
- [0387] (43) 포스포닐옥시기
- [0388] 바람직하게는, 탄소수 2 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 포스포닐옥시기 (예를 들어, 디페녹시포스포닐옥시, 디옥틸옥시포스포닐옥시)
- [0389] (44) 포스포닐아미노기
- [0390] 바람직하게는, 탄소수 2 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 포스포닐아미노기 (예를 들어, 디메톡시포스포닐아미노, 디메틸아미노포스포닐아미노)
- [0391] (45) 포스포기
- [0392] (46) 실릴기
- [0393] 바람직하게는, 탄소수 3 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 실릴기 (예를 들어, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리이소프로필실릴, t-부틸디메틸실릴, 페닐디메틸실릴)
- [0394] (47) 히드라지노기
- [0395] 바람직하게는 탄소수 0 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 히드라지노기 (예를 들어, 트리메틸히드라지노)
- [0396] (48) 우레이도기
- [0397] 바람직하게는 탄소수 0 내지 30 의 치환 혹은 무치환의 우레이도기 (예를 들어 N,N-디메틸우레이도)
- [0398] 또한, 2 개의 치환기 W 가 공동으로 고리를 형성할 수도 있다. 이러한 고리로는 방향족, 또는 비방향족의 탄화수소 고리, 또는 복소 고리나, 이들이 추가로 조합되어 형성된 다환 축합 고리를 들 수 있다. 예를 들어, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 플루오렌 고리, 트리페닐렌 고리, 나프타센 고리, 비페닐 고리, 피롤 고리, 푸란 고리, 티오펜 고리, 이미다졸 고리, 옥사졸 고리, 티아졸 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리미딘 고리, 피리다진 고리, 인돌리진 고리, 인돌 고리, 벤조푸란 고리, 벤조티오펜 고리, 이소벤조푸란 고리, 퀴놀리진 고리, 퀴놀린 고리, 프탈라진 고리, 나프티리딘 고리, 퀴녹살린 고리, 퀴녹사졸린 고리, 이소퀴놀린 고리, 카르바졸 고리, 페난트리딘 고리, 아크리딘 고리, 페난트롤린 고리, 티안트렌 고리, 크로벤 고리, 잔텐 고리, 페녹스틴 고리, 페노티아진 고리, 및 페나진 고리를 들 수 있다.
- [0399] 상기한 치환기 W 중에서 수소 원자를 갖는 것은, 이것을 제거하고 추가로 상기한 기로 치환되어 있어도 된다. 그와 같은 치환기의 예로는, -CONHSO₂- 기 (술폰닐카르바모일기, 카르보닐술폰파모일기), -CONHCO- 기 (카르보닐카르바모일기), -SO₂NHSO₂- 기 (술폰닐술폰파모일기) 를 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 알킬카르보닐아미노술폰닐기 (예를 들어, 아세틸아미노술폰닐), 아릴카르보닐아미노술폰닐기 (예를 들어, 벤조일아미노술폰닐기), 알킬술폰닐아미노카르보닐기 (예를 들어, 메틸술폰닐아미노카르보닐), 아릴술폰닐아미노카르보닐기 (예를 들어, p-메틸페닐술폰닐아미노카르보닐) 을 들 수 있다.
- [0400] [고리 R]
- [0401] 본 명세서에 있어서의 고리 R 로는, 방향족, 또는 비방향족의 탄화수소 고리, 또는 복소 고리이나, 이들이 추가

로 조합되어 형성된 다환 축합 고리를 들 수 있다. 예를 들어, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 플루오렌 고리, 트리페닐렌 고리, 나프타센고리, 비페닐고리, 피롤 고리, 푸란 고리, 티오펜 고리, 이미다졸 고리, 옥사졸 고리, 티아졸 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리미딘 고리, 피리다진 고리, 인돌리진 고리, 인돌 고리, 벤조푸란 고리, 벤조티오펜 고리, 이소벤조푸란 고리, 퀴놀리진 고리, 퀴놀린 고리, 프탈라진 고리, 나프티리딘 고리, 퀴녹살린 고리, 퀴녹사졸린 고리, 이소퀴놀린 고리, 카르바졸 고리, 페난트리딘 고리, 아크리딘 고리, 페난트롤린 고리, 티안트렌 고리, 크로멘 고리, 잔텐 고리, 페녹스틴 고리, 페노티아진 고리, 및 페나진 고리를 들 수 있다.

[0402] 일반식 (I) 로 나타내는 화합물은, 일본 공개특허공보 2000-297068호에 기재된 합성 방법에 준하여 제조할 수 있다.

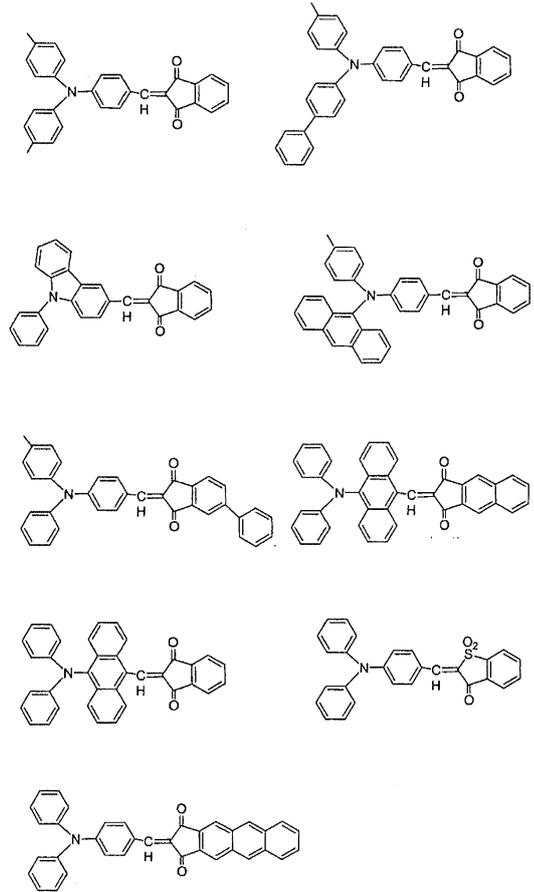
[0403] 이하에, 일반식 (I) 로 나타내는 화합물의 구체예를 나타내는데, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 또, 하기 구체예 중, R₁₀₁, R₁₀₂ 는 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.

[0404] [화학식 28]



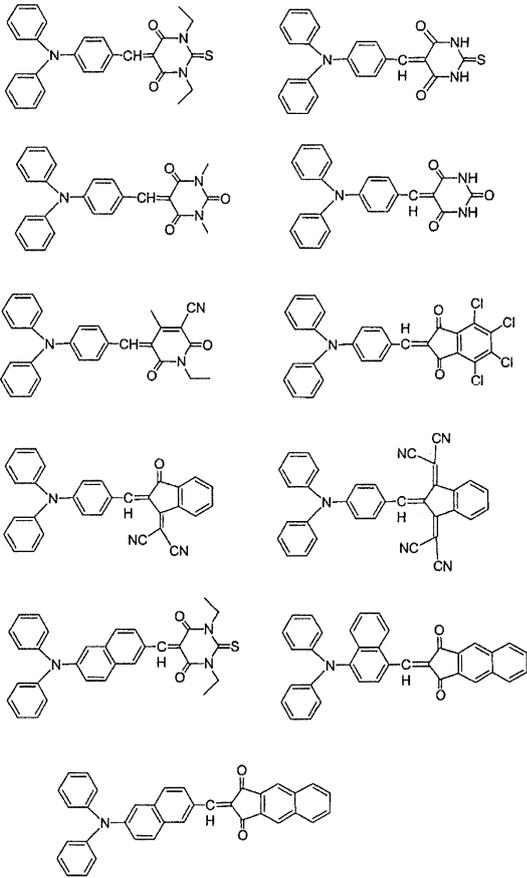
[0405]

[0406] [화학식 29]



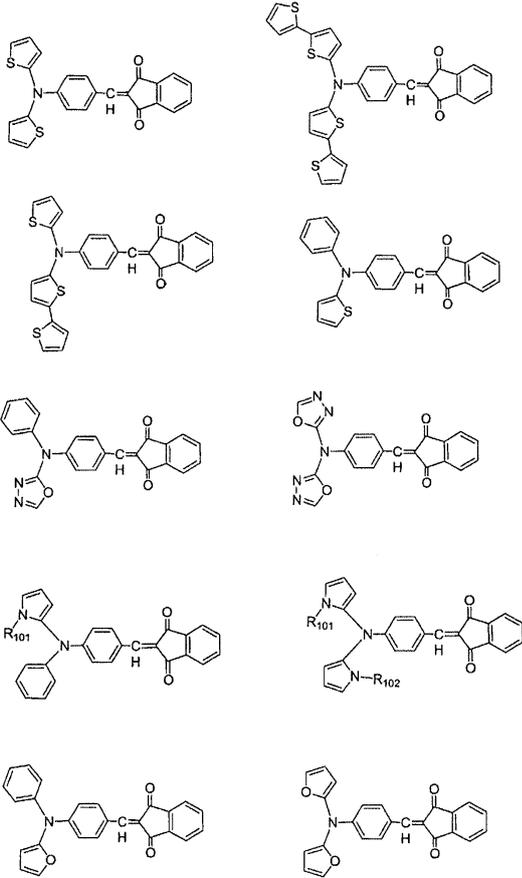
[0407]

[0408] [화학식 30]



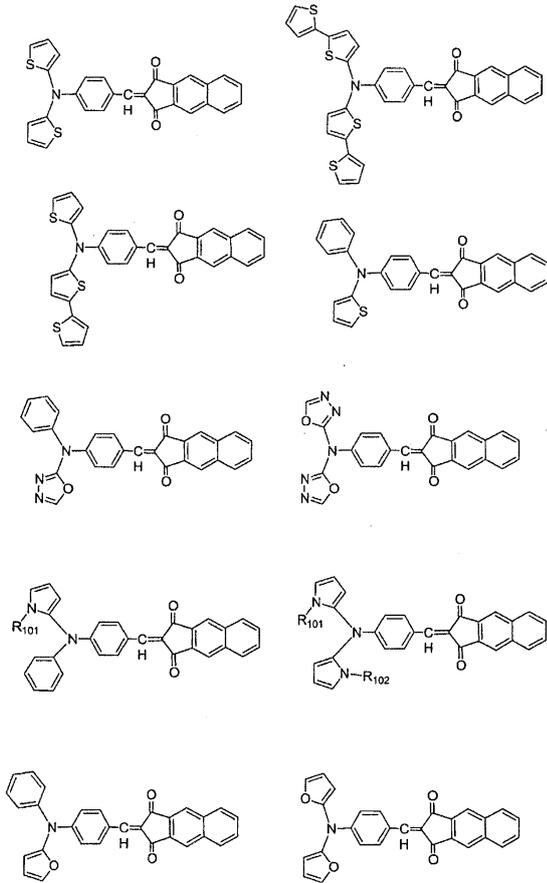
[0409]

[0410] [화학식 31]

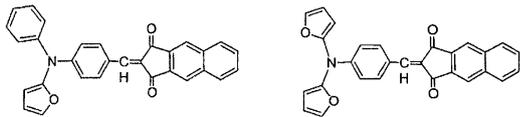


[0411]

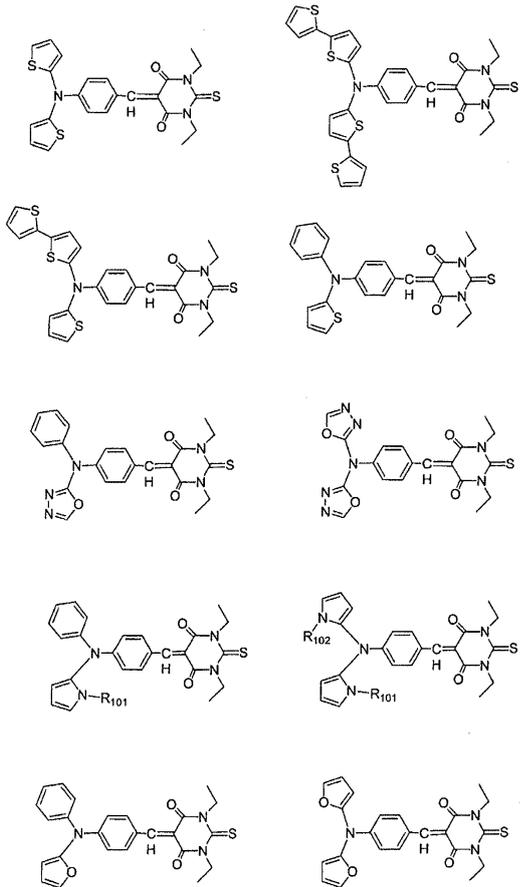
[0412] [화학식 32]



[0413]



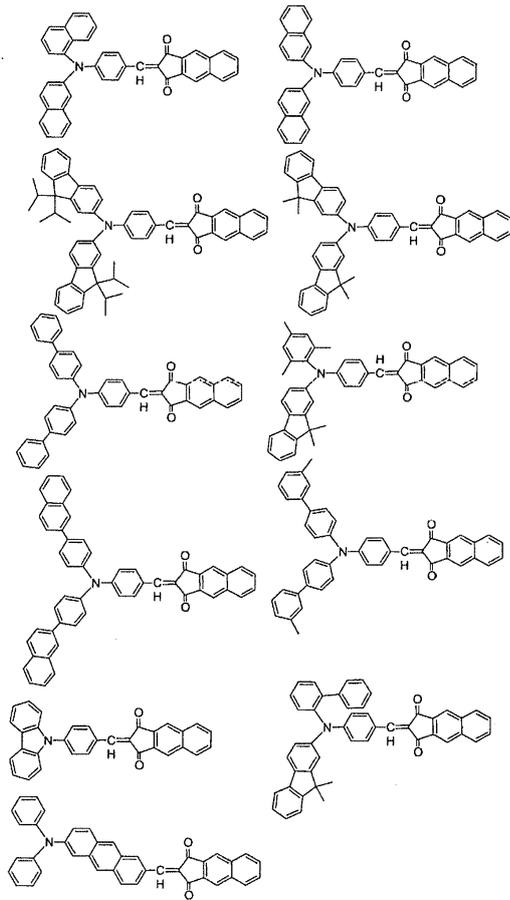
[0414] [화학식 33]



[0415]

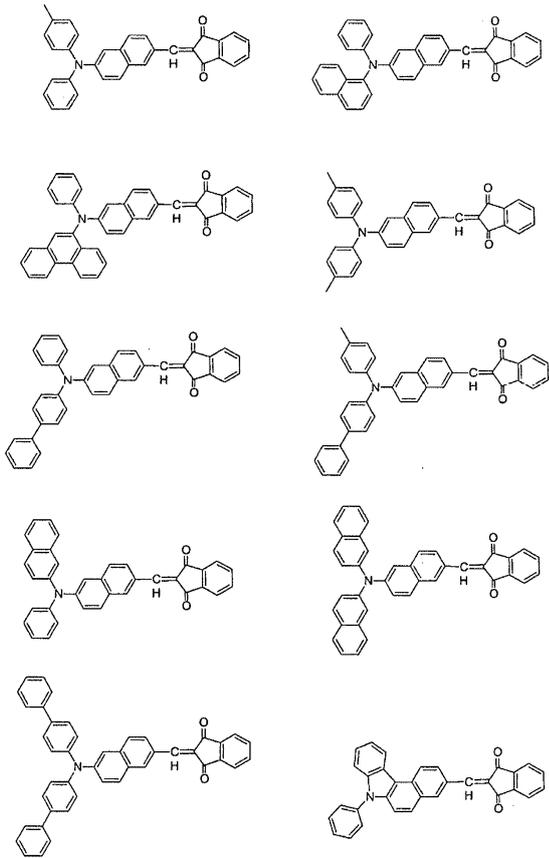
[0416]

[화학식 34]



[0417]

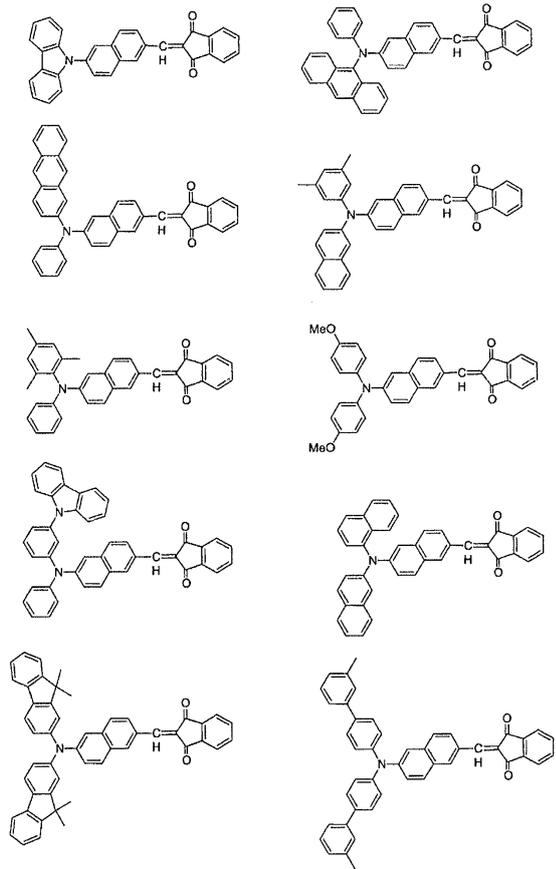
[0418] [화학식 35]



[0419]

[0420]

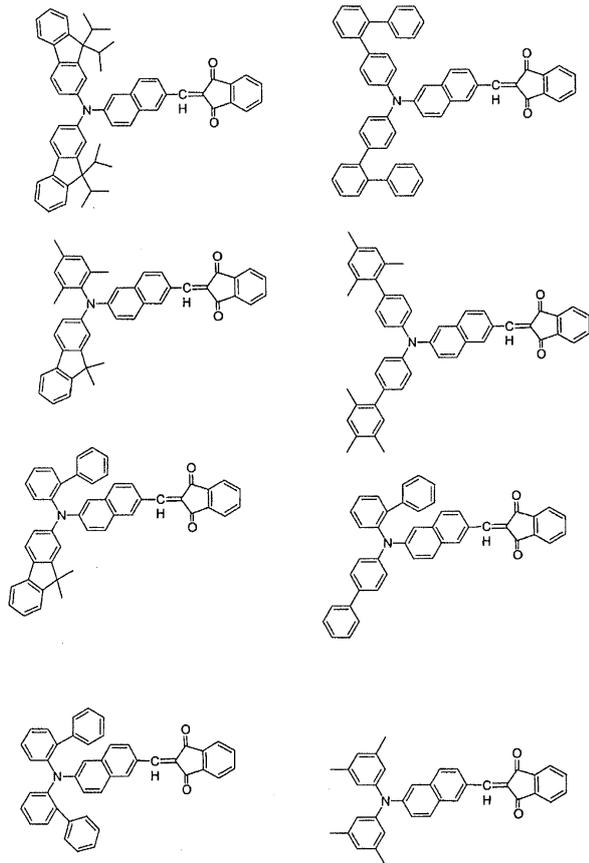
[화학식 36]



[0421]

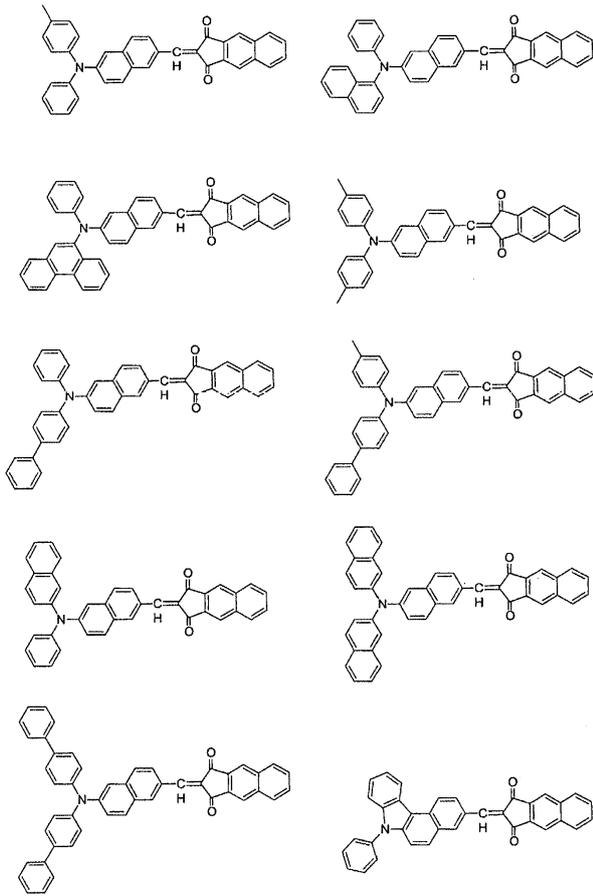
[0422]

[화학식 37]



[0423]

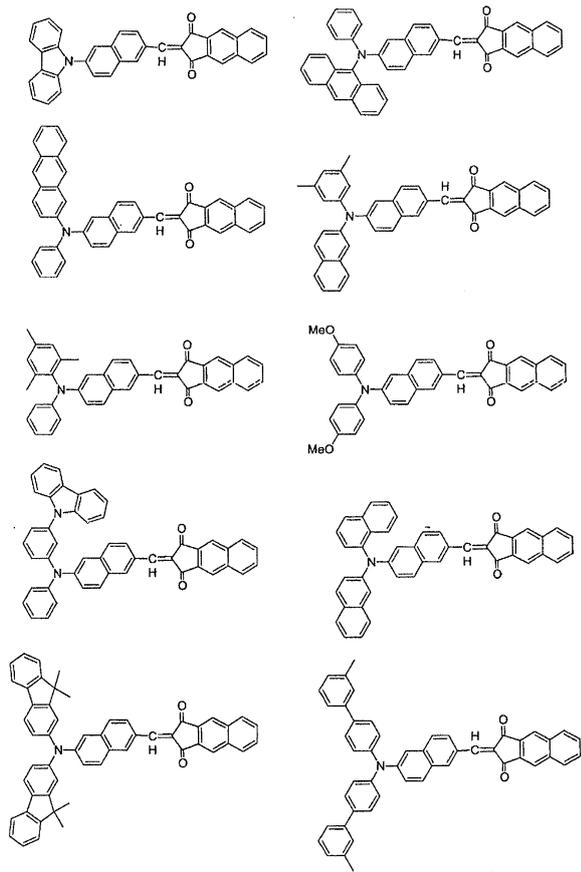
[0424] [화학식 38]



[0425]

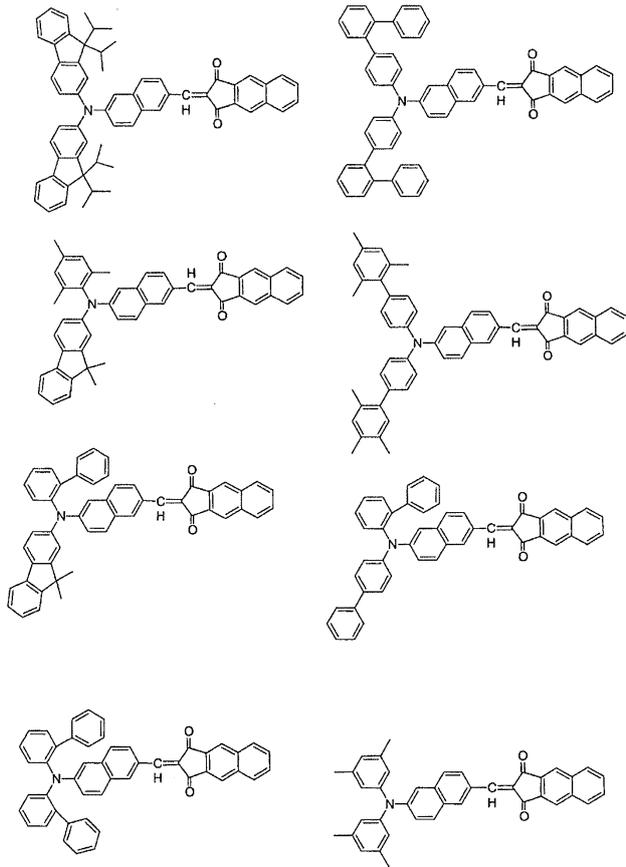
[0426]

[화학식 39]



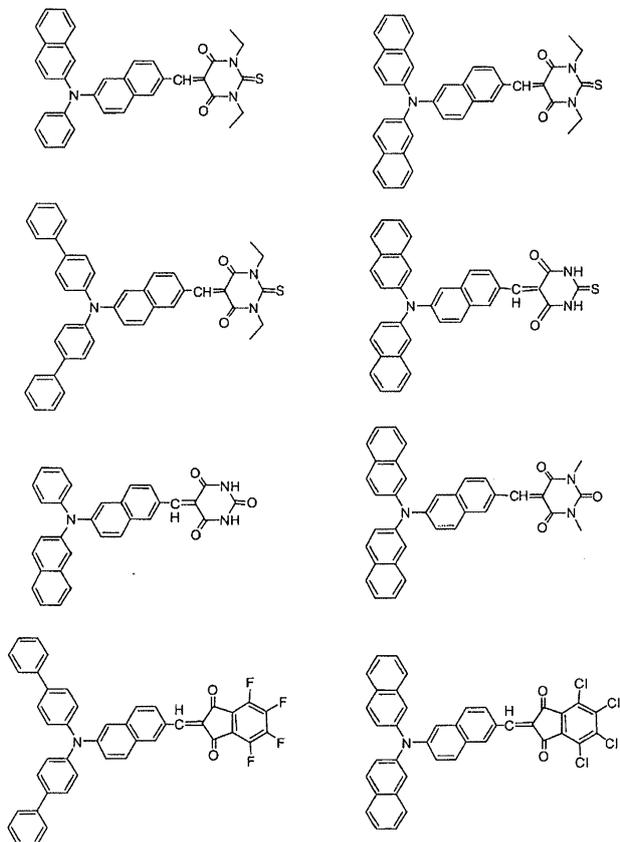
[0427]

[0428] [화학식 40]



[0429]

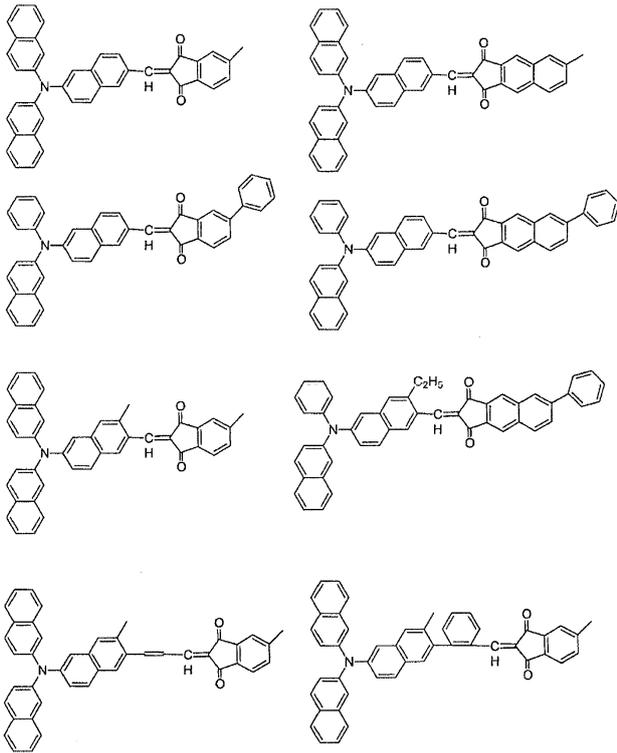
[0430] [화학식 41]



[0431]

[0432]

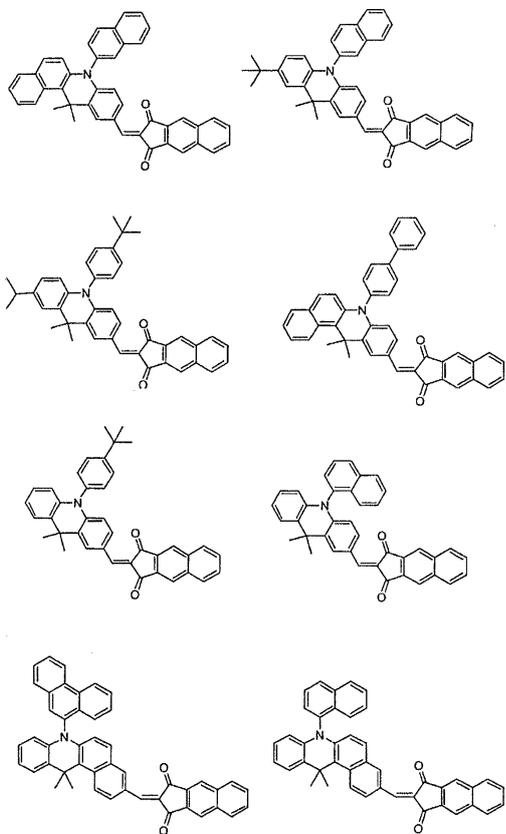
[화학식 42]



[0433]

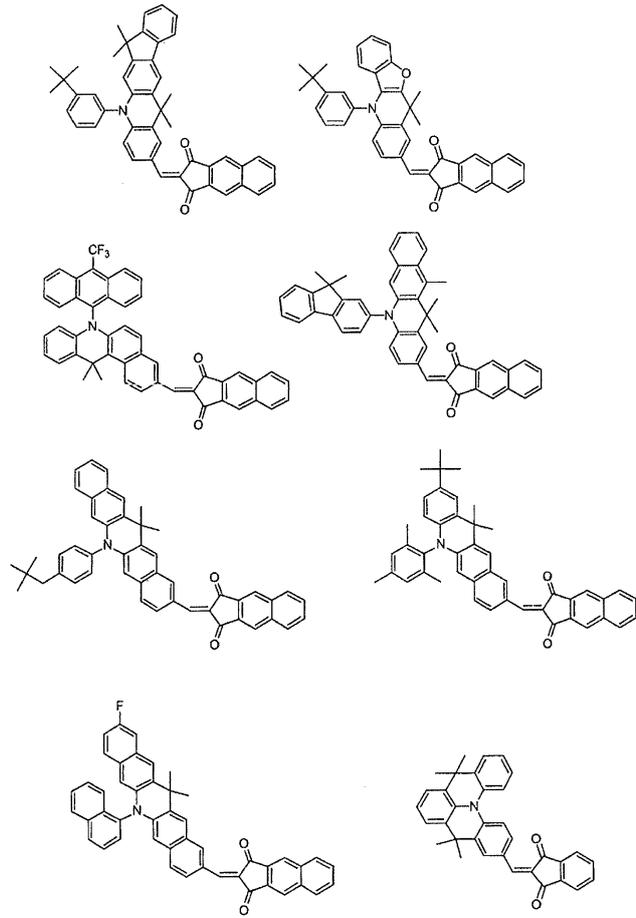
[0434]

[화학식 43]



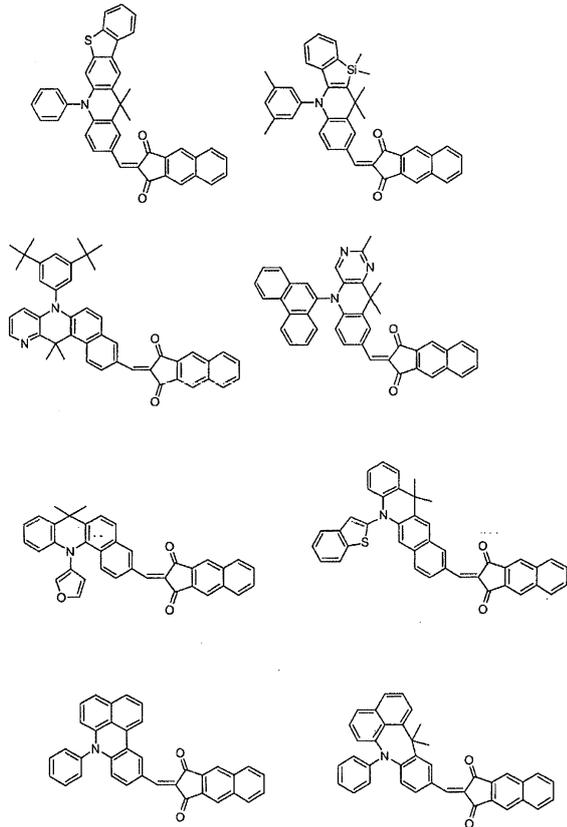
[0435]

[0440] [화학식 46]



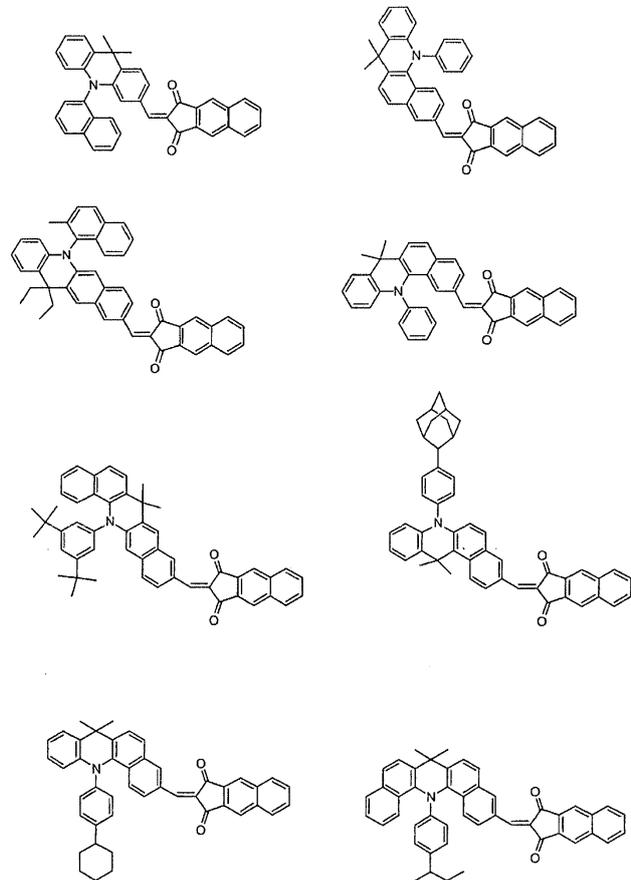
[0441]

[0442] [화학식 47]



[0443]

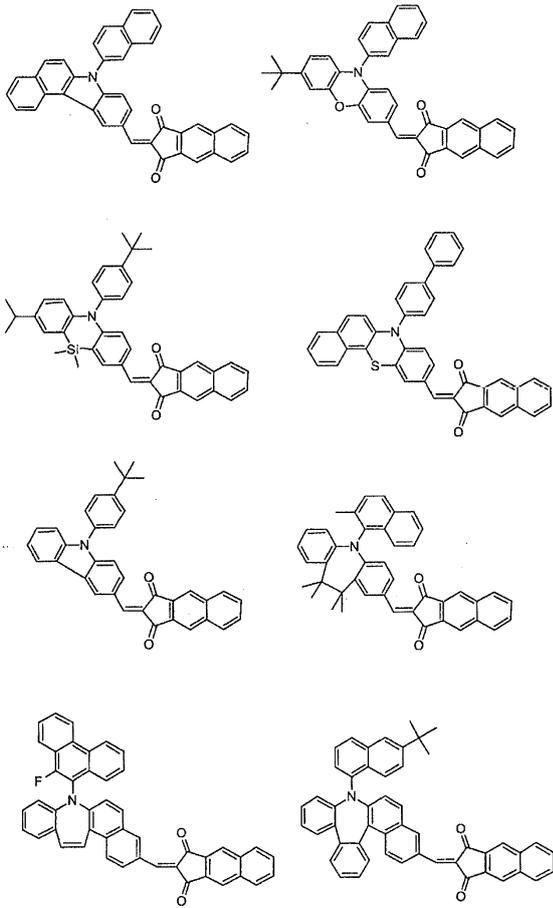
[0444] [화학식 48]



[0445]

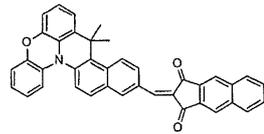
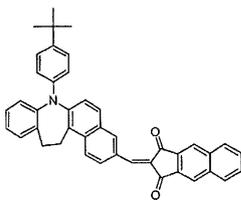
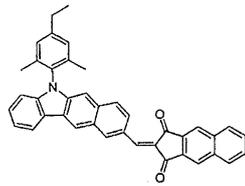
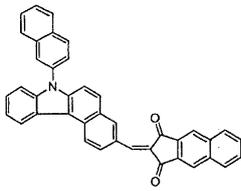
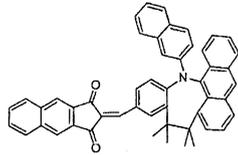
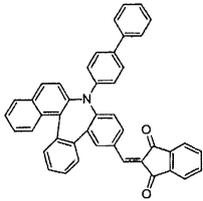
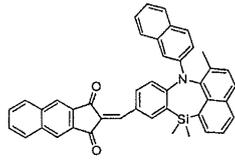
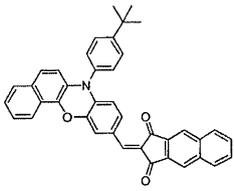
[0446]

[화학식 49]



[0447]

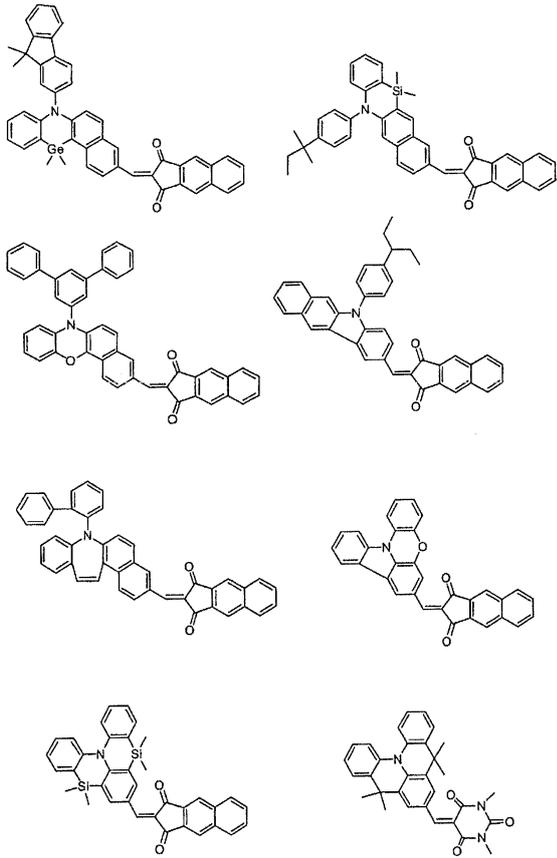
[0448] [화학식 50]



[0449]

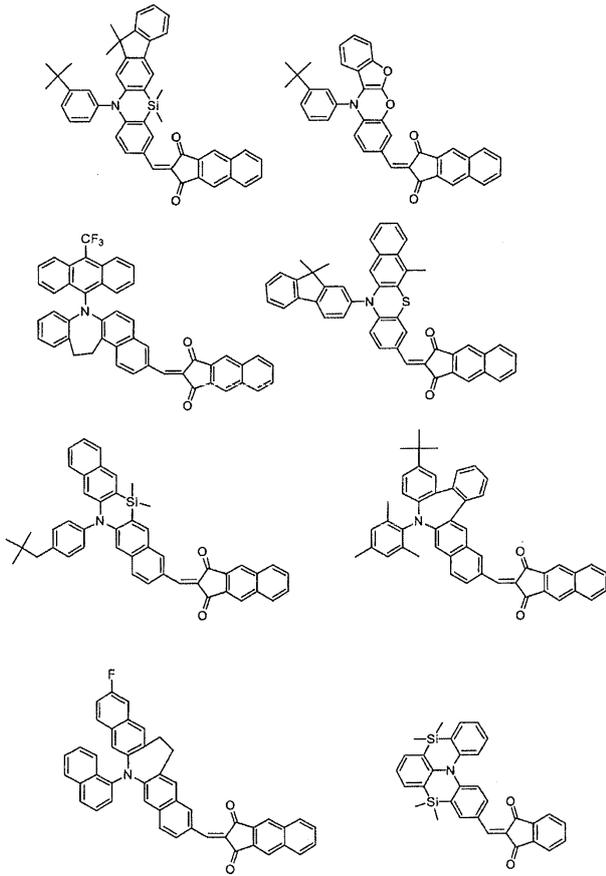
[0450]

[화학식 51]



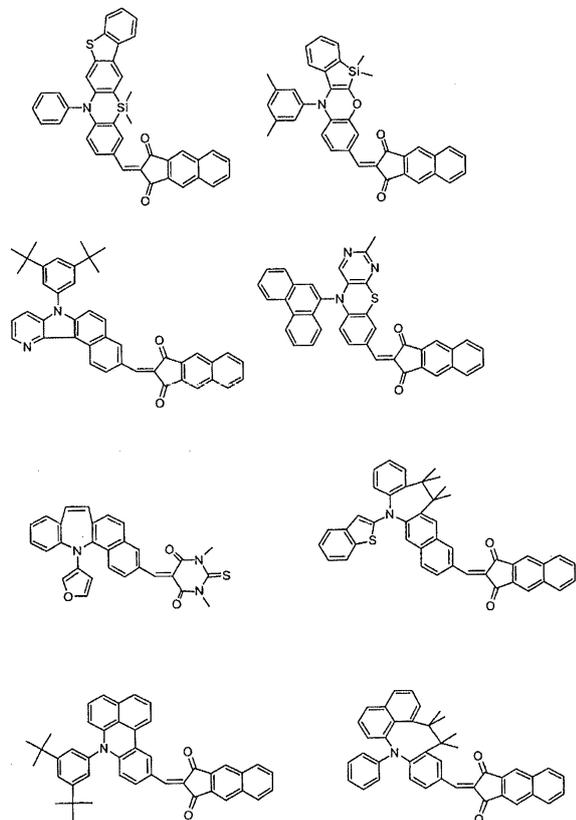
[0451]

[0452] [화학식 52]



[0453]

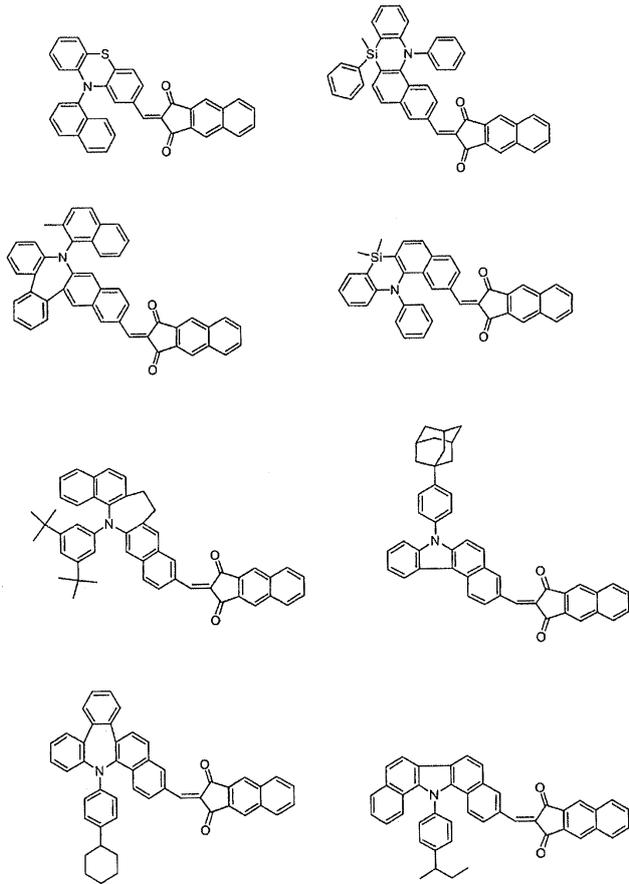
[0454] [화학식 53]



[0455]

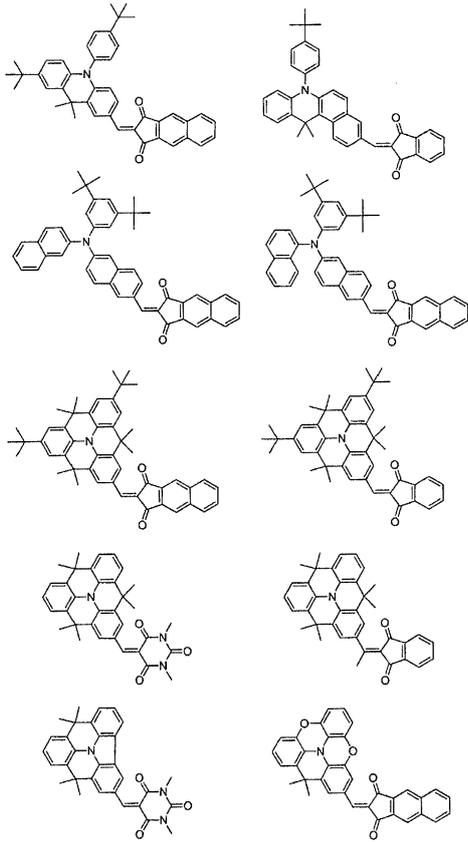
[0456]

[화학식 54]



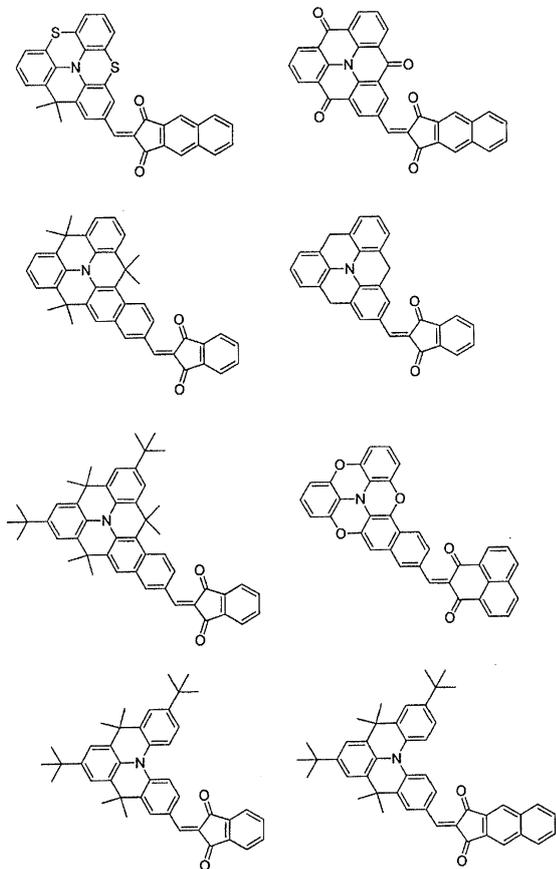
[0457]

[0458] [화학식 55]



[0459]

[0460] [화학식 56]

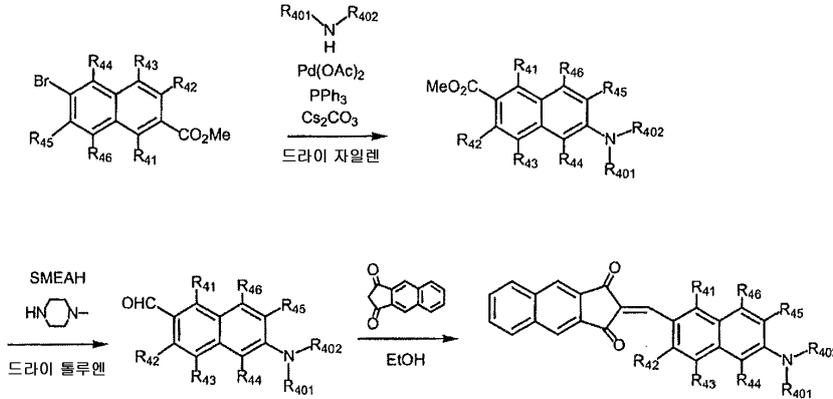


[0461]

[0462] 일반식 (I) 로 나타내는 화합물은, 광 센서나 광 전지에 사용하는 광전 변환 재료로서 특히 유용하다. 또한, 다른 용도로서, 착색 재료, 액정 재료, 유기 반도체 재료, 유기 발광 소자 재료, 전하 수송 재료, 의약 재료, 형광 진단약 재료 등으로서도 사용할 수 있다.

[0463] 또한, 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물은, 예를 들어, 이하의 반응에 따라서 합성할 수 있다.

[0464] [화학식 57]



[0465]

[0466] 상기 식 중, R₄₁ ~ R₄₆, R₄₀₁, R₄₀₂ 는, 상기 일반식 (IV) 에 있어서의 R₄₁ ~ R₄₆, R₄₀₁, R₄₀₂ 와 동일한 의미이다.

[0467] 또 상기 합성예에서는, 일반식 (I) 로 나타내는 화합물 중 Z₁ 이 1,3-벤조인단디온핵인 경우를 예시했지만, Z₁ 이 다른 구조인 경우도 상기 1,3-벤조인단디온을 별도 화합물로 변경함으로써 상기와 동일하게 합성할 수 있다.

[0468] (분자량)

[0469] 일반식 (I) 로 나타내는 화합물은 성막 적성의 관점에서, 분자량이 300 이상 1500 이하인 것이 바람직하고, 350 이상 1200 이하인 것이 보다 바람직하고, 400 이상 900 이하인 것이 더욱 바람직하다. 분자량이 300 이상이면, 성막한 광전 변환막의 막두께가 휘발에 의해 잘 감소되지 않고, 분자량이 1500 이하이면 증착을 하기 쉬우며, 광전 변환 소자를 제작하기 쉽다.

[0470] 본 발명은, 상기 본 발명에 관련된 화합물을 함유하는 막에도 관한 것이다.

[0471] 또한, 본 발명은, 상기 본 발명에 관련된 화합물을 함유하는 광전 변환 재료에도 관한 것이다.

[0472] [광전 변환 소자]

[0473] 본 발명의 광전 변환 소자는, 도전성막, 유기 광전 변환막 및 투명 도전성막을 갖는 광전 변환 소자로서, 상기 유기 광전 변환막이 상기 본 발명의 화합물과 풀러렌 또는 풀러렌 유도체를 함유한다. 본 발명의 광전 변환 소자의 바람직한 양태는, 도전성막, 유기 광전 변환막, 및 투명 도전성막이 이 순서대로 적층된 것이다. 유기 광전 변환막으로는, 적어도 광전 변환층을 포함하고, 이 밖에 전자 블로킹층, 정공 블로킹층을 포함하고 있어도 된다.

[0474] 이하, 본 발명에 관련된 광전 변환 소자의 바람직한 실시형태에 관해서 설명한다.

[0475] 도 1 에, 본 발명의 광전 변환 소자의 구성예를 나타낸다.

[0476] 도 1(a) 에 나타내는 광전 변환 소자 (10a) 는, 하부 전극으로서 기능하는 도전성막 (이하, 하부 전극으로 한다 : 11) 상에, 하부 전극 (11) 상에 형성된 전자 블로킹층 (16A) 과, 전자 블로킹층 (16A) 상에 형성된 광전 변환층 (12) 과, 상부 전극으로서 기능하는 투명 도전성막 (이하, 상부 전극으로 한다 : 15) 이 이 순서대로 적층된 구성이다.

[0477] 도 1(b) 에 별도의 광전 변환 소자의 구성예를 나타낸다. 도 1(b) 에 나타내는 광전 변환 소자 (10b) 는, 하부 전극 (11) 상에, 전자 블로킹층 (16A) 과, 광전 변환층 (12) 과, 정공 블로킹층 (16B) 과, 상부 전극 (15) 이 이 순서대로 적층된 구성이다. 또, 도 1(a), 도 1(b) 중의 전자 블로킹층, 광전 변환층, 정공 블로킹층의 적층 순서는 용도, 특성에 따라 반대로 해도 상관없다.

[0478] 이들과 같은 구성에서는, 투명 도전성막을 개재하여 유기 광전 변환막에 광이 입사되는 것이 바람직하다.

- [0479] 또한, 이들 광전 변환 소자를 사용하는 경우에는 전기장을 인가할 수 있다. 이 경우, 도전성막과 투명 도전성막이 한 쌍의 전극으로서, 이 한 쌍의 전극 사이에 예를 들어 1×10^{-4} V/cm 이상 1×10^7 V/cm 이하의 전기장을 인가할 수 있다.
- [0480] 본 실시형태에 관련된 광전 변환 소자를 구성하는 요소에 관해서 설명한다.
- [0481] (전극)
- [0482] 전극 (상부 전극 (투명 도전성막) (15) 과 하부 전극 (도전성막) (11)) 은, 도전성 재료로 구성된다. 도전성 재료로는, 금속, 합금, 금속 산화물, 전기 전도성 화합물, 또는 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다.
- [0483] 상부 전극 (15) 으로부터 광이 입사되기 때문에, 상부 전극 (15) 은 검지하고자 하는 광에 대하여 충분히 투명할 필요가 있다. 구체적으로는, 안티몬이나 불소 등을 도프한 산화주석 (ATO, FTO), 산화주석, 산화아연, 산화인듐, 산화인듐주석 (ITO), 산화아연인듐 (IZO) 등의 도전성 금속 산화물, 금, 은, 크롬, 니켈 등의 금속 박막, 또 이들 금속과 도전성 금속 산화물과의 혼합물 또는 적층물, 요오드화구리, 황화구리 등의 무기 도전성 물질, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤 등의 유기 도전성 재료, 및 이들과 ITO 의 적층물 등을 들 수 있다. 이 중에서 바람직한 것은, 고도전성, 투명성 등의 점에서 투명성 도전성 금속 산화물이다. 상부 전극 (15) 은 광전 변환층 (12) 상에 성막하기 때문에, 광전 변환층 (12) 의 특성을 열화시키지 않는 방법으로 성막되는 것이 바람직하다.
- [0484] 하부 전극 (11) 은, 용도에 따라서 투명성을 갖게 하는 경우와, 반대로 투명을 부여하지 않고 광을 반사시키는 재료를 사용하는 경우 등이 있다. 구체적으로는, 안티몬이나 불소 등을 도프한 산화주석 (ATO, FTO), 산화주석, 산화아연, 산화인듐, 산화인듐주석 (ITO), 산화아연인듐 (IZO) 등의 도전성 금속 산화물, 금, 은, 크롬, 니켈, 티탄, 텅스텐, 알루미늄 등의 금속 및 이들 금속의 산화물이나 질화물 등의 도전성 화합물 (일례로서 질화티탄 (TiN) 을 든다), 또 이들 금속과 도전성 금속 산화물과의 혼합물 또는 적층물, 요오드화구리, 황화구리 등의 무기 도전성 물질, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤 등의 유기 도전성 재료, 및 이들과 ITO 또는 질화티탄의 적층물 등을 들 수 있다.
- [0485] 전극을 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 전극 재료와의 적정을 고려하여 적절히 선택할 수 있다. 구체적으로는, 인쇄 방식, 코팅 방식 등의 습식 방식, 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법 등의 물리적 방식, CVD, 플라즈마 CVD 법 등의 화학적 방식 등에 의해 형성할 수 있다.
- [0486] 전극의 재료가 ITO 인 경우, 전자빔법, 스퍼터링법, 저항 가열 증착법, 화학 반응법 (졸-겔법 등), 산화인듐주석의 분산물의 도포 등의 방법으로 형성할 수 있다. 그리고, ITO 를 사용하여 제작된 막에, UV-오존 처리, 플라즈마 처리 등을 실시할 수 있다. 전극의 재료가 TiN 인 경우, 반응성 스퍼터링법을 비롯한 각종 방법이 사용되며, 추가로 UV-오존 처리, 플라즈마 처리 등을 실시할 수 있다.
- [0487] 상부 전극 (15) 은 플라즈마 프리로 제작하는 것이 바람직하다. 플라즈마 프리 상부 전극 (15) 를 제작함으로써 플라즈마가 기판에 미치는 영향을 적게 할 수 있어, 광전 변환 특성을 양호하게 할 수 있다. 여기서, 플라즈마 프리란, 상부 전극 (15) 의 성막 중에 플라즈마가 발생하지 않거나, 또는 플라즈마 발생원에서 기체 (基體) 까지의 거리가 2 cm 이상, 바람직하게는 10 cm 이상, 더욱 바람직하게는 20 cm 이상이고, 기체에 도달하는 플라즈마가 감소하는 상태를 의미한다.
- [0488] 상부 전극 (15) 의 성막 중에 플라즈마가 발생하지 않는 장치로는, 예를 들어, 전자선 증착 장치 (EB 증착 장치) 나 펄스 레이저 증착 장치가 있다. EB 증착 장치 또는 펄스 레이저 증착 장치에 관해서는, 사와다 유타카 감수 「투명 도전막의 신전개」 (CMC 간행, 1999년), 사와다 유타카 감수 「투명 도전막의 신전개 II」 (CMC 간행, 2002년), 일본 학술 진흥회 저 「투명 도전막의 기술」 (오옴사, 1999년), 및 그러한 것들에 부기되어 있는 참고 문헌 등에 기재된 장치를 사용할 수 있다. 이하에서는, EB 증착 장치를 사용하여 투명 전극막의 성막을 실시하는 방법을 EB 증착법이라고 하고, 펄스 레이저 증착 장치를 사용하여 투명 전극막의 성막을 실시하는 방법을 펄스 레이저 증착법이라고 한다.
- [0489] 플라즈마 발생원에서 기체로의 거리가 2 cm 이상으로 기체로의 플라즈마의 도달이 감소하는 상태를 실현할 수 있는 장치 (이하, 플라즈마 프리인 성막 장치라고 한다) 에 관해서는, 예를 들어, 대향 타깃식 스퍼터 장치나 아크 플라즈마 증착법 등이 있고, 그들에 관해서는 사와다 유타카 감수 「투명 도전막의 신전개」 (CMC 간행, 1999년), 사와다 유타카 감수 「투명 도전막의 신전개 II」 (CMC 간행, 2002년), 일본 학술 진흥회 저 「투명 도전막의 기술」 (오옴사, 1999년), 및 그러한 것들에 부기되어 있는 참고 문헌 등에 기재된 장치를 사용할 수

있다.

- [0490] TCO 등의 투명 도전막을 상부 전극 (15) 으로 한 경우, DC 쇼트, 또는 리크 전류 증대가 발생하는 경우가 있다. 이 원인의 하나는, 광전 변환층 (12) 에 도입되는 미세한 크랙이 TCO 등의 치밀한 막에 의해서 커버리지되어, 반대측의 제 1 전극막 (11) 과의 사이의 도통이 늘어나기 때문으로 생각된다. 그 때문에, Al 등 막질이 비교적으로 떨어지는 전극의 경우, 리크 전류의 증대는 일어나기 어렵다. 상부 전극 (15) 의 막 두께를 광전 변환층 (12) 의 막두께 (즉, 크랙의 깊이) 에 대하여 제어함으로써, 리크 전류의 증대를 크게 억제할 수 있다. 상부 전극 (15) 의 두께는, 광전 변환층 (12) 두께의 1/5 이하, 바람직하게는 1/10 이하이도록 하는 것이 바람직하다.
- [0491] 통상, 도전성막을 어느 범위보다 얇게 하면 급격한 저항값의 증가를 불러오는데, 본 실시형태에 관련된 광전 변환 소자를 편입시킨 고체 활상 소자에서는, 시트 저항은 바람직하게는 100 ~ 10000Ω/□ 이면 되어, 박막화할 수 있는 막두께의 범위의 자유도는 크다. 또한, 상부 전극 (투명 도전성막) (15) 은 두께가 얇을수록 흡수하는 광의 양은 적어져, 일반적으로 광 투과율이 늘어난다. 광 투과율의 증가는 광전 변환층 (12) 에서의 광 흡수를 증대시켜, 광전 변환능을 증대시키기 때문에, 매우 바람직하다. 박막화에 따른, 리크 전류의 억제, 박막의 저항값의 증대, 투과율의 증가를 고려하면, 상부 전극 (15) 의 막두께는 5 ~ 100 nm 인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 5 ~ 20 nm 인 것이 바람직하다.
- [0492] 광전 변환 소자는 유기 광전 변환막 상에 직접, 투명 도전성 박막이 성막된 것이 바람직하다.
- [0493] (광전 변환층)
- [0494] 본 발명의 광전 변환 소자에 있어서의 광전 변환층은 자외 가시 흡수 스펙트럼에 있어서 400 nm 이상 720 nm 미만에 흡수 극대를 갖고, 그 흡수 극대 파장의 몰흡광 계수가 10000 mol⁻¹ · l · cm⁻¹ 이상이며, 용점과 증착 온도의 차 (용점-증착 온도) 의 차가 31 ℃ 이상인 화합물을 함유한다. 그 화합물로는 전술한 본 발명의 화합물을 들 수 있다. 그 화합물은 p 형 반도체로서 기능하는 것이 바람직하다.
- [0495] [n 형 유기 반도체]
- [0496] 상기 유기 광전 변환막은 일반식 (I) 로 나타내는 화합물 이외에 추가로 n 형 유기 반도체를 함유하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 일반식 (I) 로 나타내는 화합물과 함께 광전 변환층 (12) 에 함유되는 것이 바람직하다.
- [0497] n 형 유기 반도체란 억제성 유기 반도체로, 주로 전자 수송성 유기 화합물로 대표되고, 전자를 수용하기 쉬운 성질이 있는 유기 화합물을 말한다. 더욱 상세하게는 2 개의 유기 화합물을 접촉시켜 사용하였을 때에 전자 친화력이 큰 쪽의 유기 화합물을 말한다. 따라서, 억제성 유기 화합물은, 전자 수용성이 있는 유기 화합물이면 어느 유기 화합물도 사용 가능하다. 예를 들어, 풀러렌 또는 풀러렌 유도체, 축합 방향족 탄소 고리 화합물 (나프탈렌 유도체, 안트라센 유도체, 페난트렌 유도체, 테트라센 유도체, 피렌 유도체, 페릴렌 유도체, 플루오란텐 유도체), 질소 원자, 산소 원자, 황 원자를 함유하는 5 ~ 7 원자의 헥테로 고리 화합물 (예를 들어, 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피리다진, 트리아진, 퀴놀린, 퀴놀살린, 퀴나졸린, 프탈라진, 신놀린, 이소퀴놀린, 프테리딘, 아크리딘, 페나진, 페난트롤린, 테트라졸, 피라졸, 이미다졸, 티아졸, 옥사졸, 인다졸, 벤즈이미다졸, 벤조트리아졸, 벤조옥사졸, 벤조티아졸, 카르바졸, 퓨린, 트리아졸로피리다진, 트리아졸로피리미딘, 테트라자인텐, 옥사디아졸, 이미다조피리딘, 피랄리딘, 피롤로피리딘, 티아디아졸로피리딘, 디벤즈아제핀, 트리벤즈아제핀 등), 폴리아릴렌 화합물, 플루오렌 화합물, 시클로펜타디엔 화합물, 실릴 화합물, 함질소 헥테로 고리 화합물을 배위자로서 갖는 금속 착물 등을 들 수 있다.
- [0498] 상기 n 형 반도체는 풀러렌 또는 풀러렌 유도체가 바람직하다.
- [0499] 풀러렌이란, 풀러렌 C₆₀, 풀러렌 C₇₀, 풀러렌 C₇₆, 풀러렌 C₇₈, 풀러렌 C₈₀, 풀러렌 C₈₂, 풀러렌 C₈₄, 풀러렌 C₉₀, 풀러렌 C₉₆, 풀러렌 C₂₄₀, 풀러렌 C₅₄₀, 믹스드 풀러렌, 풀러렌 나노튜브를 나타내고, 풀러렌 유도체란 이들에 치환기가 부가된 화합물을 나타낸다. 치환기로는, 알킬기, 아릴기, 또는 복소 고리기가 바람직하다.
- [0500] 풀러렌 유도체로는, 일본 공개특허공보 2007-123707호에 기재된 화합물이 바람직하다.
- [0501] 또한, 풀러렌 및 풀러렌 유도체로는, 일본 화학회편 계간 화학 총설 No.43 (1999), 일본 공개특허공보 평10-167994호, 일본 공개특허공보 평11-255508호, 일본 공개특허공보 평11-255509호, 일본 공개특허공보 2002-241323호, 일본 공개특허공보 2003-196881호 등에 기재된 화합물을 사용할 수도 있다.

[0502] 풀러렌 및 풀러렌 유도체 중 풀러렌이 바람직하고, 특히 풀러렌 C₆₀ 이 바람직하다.

[0503] 유기 광전 변환막에 있어서는, 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물과 풀러렌 또는 풀러렌 유도체가 혼합된 상태로 형성되는 벌크헤테로 구조를 이루고 있는 것이 바람직하다. 벌크헤테로 구조는 광전 변환층 내에서 p 형 유기 반도체 (일반식 (I) 로 나타내는 화합물) 과 n 형 유기 반도체가 혼합, 분산되어 있는 막으로, 예를 들어 공중착법에 의해 형성할 수 있다. 헤테로 접합 구조를 함유시킴으로써, 광전 변환층의 캐리어 확산 길이가 짧다는 결점을 보충하여 광전 변환층의 광전 변환 효율을 향상시킬 수 있다. 또, 벌크헤테로 접합 구조에 관해서는, 일본 공개특허공보 2005-303266호의 [0013] ~ [0014] 등에 있어서 상세히 설명되어 있다.

[0504] 유기 광전 변환막에 있어서의 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물에 대한 풀러렌 또는 풀러렌 유도체의 몰 비율 (풀러렌 또는 풀러렌 유도체/일반식 (I) 로 나타내는 화합물) 은 0.5 이상인 것이 바람직하고, 1 이상인 것이 보다 바람직하며, 3 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 1 이상 10 이하 (몰비율) 인 것이 보다 바람직하고, 3 이상 7 이하 (몰비율) 인 것이 더욱 바람직하다.

[0505] (비발광성막)

[0506] 유기 광전 변환막에 있어서, 상기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물과 n 형 유기 반도체가 혼합된 막은 비발광성막으로, 유기 전계 발광 소자 (OLED) 와는 상이한 특징을 갖는다. 비발광성막이란 발광 양자 효율이 1 % 이하인 막의 경우로, 0.5 % 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.1 % 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0507] 유기 광전 변환막은, 건식 성막법 또는 습식 성막법에 의해 성막할 수 있다. 건식 성막법의 구체적인 예로는, 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법, MBE 법 등의 물리 기상 성장법 또는 플라즈마 증합 등의 CVD 법을 들 수 있다. 습식 성막법으로는, 캐스트법, 스핀 코트법, 딥핑법, LB 법 등이 사용된다. 바람직하게는 건식 성막법이고, 진공 증착법이 보다 바람직하다. 진공 증착법에 의해 성막하는 경우, 진공도, 증착 온도 등의 제조 조건은 통상적인 방법에 따라서 설정할 수 있다.

[0508] 광전 변환층의 두께는, 10 nm 이상 1000 nm 이하가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 50 nm 이상 800 nm 이하, 특히 바람직하게는 100 nm 이상 500 nm 이하이다. 10 nm 이상으로 함으로써 바람직한 압전류 억제 효과가 얻어지고, 1000 nm 이하로 함으로써 바람직한 광전 변환 효율이 얻어진다.

[0509] [전하 블로킹층 : 전자 블로킹층, 정공 블로킹층]

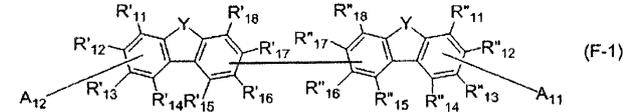
[0510] (전자 블로킹층)

[0511] 전자 블로킹층에는, 전자 공여성 유기 재료를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 저분자 재료로는, N,N'-비스(3-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민 (TPD) 이나 4,4'-비스[N-(나프틸)-N-페닐-아미노]비페닐 (α -NPD) 등의 방향족 디아민 화합물, 옥사졸, 옥사디아졸, 트리아졸, 이미다졸, 이미다졸론, 스틸벤 유도체, 피라졸린 유도체, 테트라히드로이미다졸, 폴리아릴알칸, 부타디엔, 4,4',4"트리스 (N-(3-메틸페닐)N-페닐아미노)트리페닐아민 (m-MTDATA), 포르핀, 테트라페닐포르핀구리, 프탈로시아닌, 구리프탈로시아닌, 티타늄프탈로시아닌옥사이드 등의 폴리피린 화합물, 트리아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 피라졸린 유도체, 피라졸론 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 아닐아민 유도체, 아미노 치환 칼콘 유도체, 옥사졸 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오렌 유도체, 하이드라존 유도체, 실라잔 유도체 등을 사용할 수 있고, 고분자 재료로는, 페닐렌비닐렌, 플루오렌, 카르바졸, 인돌, 피렌, 피롤, 피콜린, 티오펜, 아세틸렌, 디아세틸렌 등의 중합체나, 그 유도체를 사용할 수 있다. 전자 공여성 화합물이 아니어도 충분한 홀 수송성을 갖는 화합물이면 사용하는 것은 가능하다.

[0512] 구체적으로는 일본 공개특허공보 2008-72090호의 [0083] ~ [0089] 에 기재된 화합물이 바람직하다.

[0513] 전자 블로킹층은 일반식 (F-1) 로 나타내는 화합물을 함유하는 것도 바람직하다.

[0514] [화학식 58]



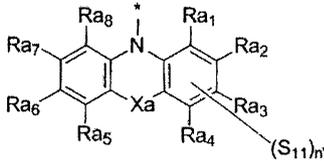
[0515]

[0516] (일반식 (F-1) 중, R''₁₁ ~ R''₁₈, R'₁₁ ~ R'₁₈ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기, 복

소 고리기, 수산기, 아미노기, 또는 메르캅토기를 나타내고, 이들은 추가로 치환기를 가지고 있어도 된다. R^{''}₁₅ ~ R^{''}₁₈ 중의 어느 하나는 R'₁₅ ~ R'₁₈ 중의 어느 하나와 연결되어, 단결합을 형성한다. A₁₁ 및 A₁₂ 는 각각 독립적으로 하기 일반식 (A-1) 로 나타내는 기를 나타내고, R^{''}₁₁ ~ R^{''}₁₄, 및 R'₁₁ ~ R'₁₄ 중의 어느 하나로서 치환된다. Y 는 각각 독립적으로 탄소 원자, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 또는 규소 원자를 나타내고, 이들은 추가로 치환기를 가지고 있어도 된다)

[0517] [화학식 59]

일반식 (A-1)

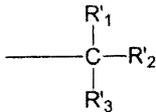


[0518]

[0519] (일반식 (A-1) 중, Ra₁ ~ Ra₈ 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기, 또는 복소 고리기를 나타내고, 이들은 추가로 치환기를 가지고 있어도 된다. * 은 결합 위치를 나타낸다. Xa 는, 단결합, 산소 원자, 황 원자, 알킬렌기, 실릴렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 시클로알케닐렌기, 아릴렌기, 2 개의 복소 고리기, 또는 이미노기를 나타내고, 이들은 추가로 치환기를 가지고 있어도 된다. S₁₁ 은 각각 독립적으로 하기 치환기 (S₁₁) 를 나타내고, Ra₁ ~ Ra₈ 중의 어느 하나로서 치환된다. n' 는 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다)

[0520] [화학식 60]

치환기 (S₁₁)



[0521]

[0522] (R'₁ ~ R'₃ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다)

[0523] 일반식 (F-1) 중, R^{''}₁₁ ~ R^{''}₁₈, R'₁₁ ~ R'₁₈ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기, 복소 고리기, 수산기, 아미노기, 또는 메르캅토기를 나타내고, 이들은 추가로 치환기를 가지고 있어도 된다. 추가 치환기의 구체에는 후술하는 치환기 W 를 들 수 있으며, 바람직하게는 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기, 복소 고리기, 수산기, 아미노기, 또는 메르캅토기이고, 보다 바람직하게는 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기, 복소 고리기이고, 더욱 바람직하게는 불소 원자, 알킬기, 아릴기이고, 특히 바람직하게는 알킬기, 아릴기이고, 가장 바람직하게는 알킬기이다.

[0524] R^{''}₁₁ ~ R^{''}₁₈, R'₁₁ ~ R'₁₈ 로서 바람직하게는, 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기, 아릴기, 복소 고리기이고, 보다 바람직하게는 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 18 의 아릴기, 또는 탄소수 4 ~ 16 의 복소 고리기이다. 그 중에서도 일반식 (A-1) 로 나타내는 치환기가 R^{''}₁₂ 및 R'₁₂ 에 각각 독립적으로 치환되는 것이 바람직하고, 일반식 (A-1) 로 나타내는 치환기가 R^{''}₁₂ 및 R'₁₂ 에 각각 독립적으로 치환되고, R^{''}₁₁, R^{''}₁₃ ~ R^{''}₁₈, R'₁₁, R'₁₃ ~ R'₁₈ 이 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기인 것이 보다 바람직하며, 특히 바람직하게는 일반식 (A-1) 로 나타내는 치환기가 R^{''}₁₂ 및 R'₁₂ 에 각각 독립적으로 치환되고, R^{''}₁₁, R^{''}₁₃ ~ R^{''}₁₈, R'₁₁, R'₁₃ ~ R'₁₈ 이 수소 원자이다.

[0525] Y 는 각각 독립적으로 탄소 원자, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 규소 원자를 나타내고, 이들은 추가로 치환기를 가지고 있어도 된다. 즉, Y 는 탄소 원자, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 규소 원자로 이루어지는 2 개의 연결기를 나타낸다. 이 중 -C(R'₂₁)(R'₂₂)-, -Si(R'₂₃)(R'₂₄)-, -N(R'₂₀)- 이 바람직하고, -C(R'₂₁)(R'₂₂)-, -N(R'₂₀)- 이 보다 바람직하고, -C(R'₂₁)(R'₂₂)- 가 특히 바람직하다.

[0526] 상기 -C(R'₂₁)(R'₂₂)- 에 있어서, R'₂₁ 및 R'₂₂ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 치환기를 가지고 있

어도 되는 알킬기, 아릴기, 복소 고리기, 수산기, 아미노기, 또는 메르캅토기를 나타낸다. 그 추가 치환기의 구체예는 치환기 W 를 들 수 있다. R'₂₁ 및 R'₂₂ 로서 바람직하게는 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기, 아릴기, 복소 고리기이고, 보다 바람직하게는, 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 18 의 아릴기, 또는 탄소수 4 ~ 16 의 복소 고리기이고, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기이며, 특히 바람직하게는 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기이다.

[0527] 상기 -Si(R'₂₃)(R'₂₄)- 에 있어서, R'₂₃ 및 R'₂₄ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기, 아릴기, 복소 고리기, 수산기, 아미노기, 또는 메르캅토기를 나타낸다. 그 추가 치환기의 구체예는 치환기 W 를 들 수 있다. R'₂₃ 및 R'₂₄ 로서 바람직하게는 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기, 아릴기, 복소 고리기이고, 보다 바람직하게는, 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 18 의 아릴기, 또는 탄소수 4 ~ 16 의 복소 고리기이고, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기이고, 특히 바람직하게는 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기이다.

[0528] 상기 -N(R'₂₀)- 에 있어서, R'₂₀ 은 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기, 아릴기, 복소 고리기를 나타낸다. 그 추가 치환기의 구체예는 치환기 W 를 들 수 있다. R'₂₀ 으로서 보다 바람직하게는, 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 18 의 아릴기, 또는 탄소수 4 ~ 16 의 복소 고리기이고, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기이고, 특히 바람직하게는 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기이다.

[0529] 일반식 (A-1) 에 있어서의 Ra₁ ~ Ra₈ 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기, 아릴기, 복소 고리기, 수산기, 아미노기, 또는 메르캅토기를 나타낸다. 그 추가 치환기의 구체예는 치환기 W 를 들 수 있다. 또한, 이들 치환기는 복수가 서로 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.

[0530] Ra₁ ~ Ra₈ 로서 바람직하게는 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 18 의 아릴기, 탄소수 4 ~ 16 의 복소 고리기가 바람직하고, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 14 의 아릴기가 보다 바람직하고, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 10 의 아릴기가 더욱 바람직하다. 알킬기는 분기를 갖는 것이어도 된다.

[0531] 바람직한 구체예로는, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 페닐기, 나프틸기를 들 수 있다.

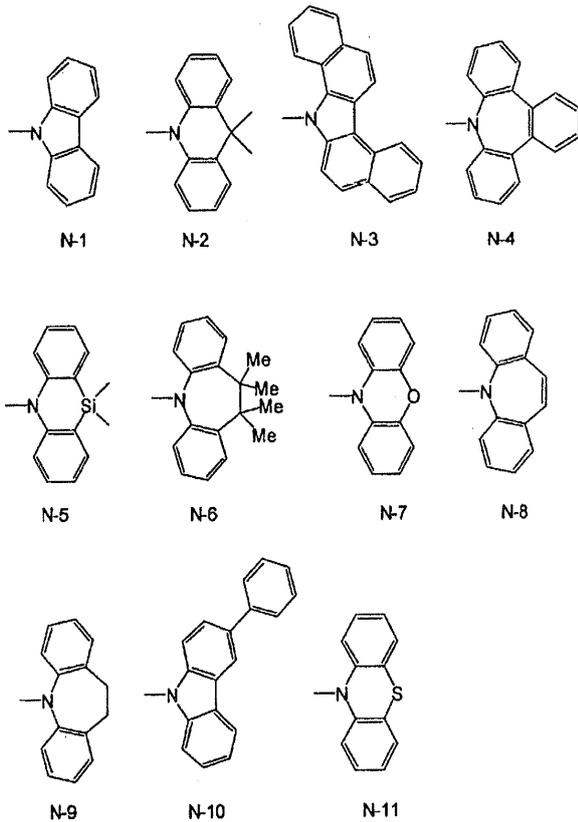
[0532] 또한, Ra₃ 및 Ra₆ 이 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기이고, 또한 Ra₁, Ra₂, Ra₄, Ra₅, Ra₇, Ra₈ 은 수소 원자인 경우가 특히 바람직하다.

[0533] Xa 는, 단결합, 산소 원자, 황 원자, 알킬렌기, 실릴렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 시클로알케닐렌기, 아릴렌기, 2 개의 복소 고리기, 또는 이미노기를 나타내고, 이들은 추가로 치환기를 가지고 있어도 된다.

[0534] Xa 는, 단결합, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬렌기, 탄소수 2 ~ 12 의 알케닐렌기, 탄소수 6 ~ 14 의 아릴렌기, 탄소수 4 ~ 13 의 복소 고리기, 산소 원자, 황 원자, 탄소수 1 ~ 12 의 탄화수소기 (바람직하게는 아릴기 또는 알킬기) 를 갖는 이미노기 (예를 들어 페닐이미노기, 메틸이미노기, t-부틸이미노기), 실릴렌기가 바람직하고, 단결합, 산소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬렌기 (예를 들어 메틸렌기, 1,2-에틸렌기, 1,1-디메틸메틸렌기), 탄소수 2 의 알케닐렌기 (예를 들어 -CH₂=CH₂-), 탄소수 6 ~ 10 의 아릴렌기 (예를 들어 1,2-페닐렌기, 2,3-나프틸렌기), 실릴렌기가 보다 바람직하며, 단결합, 산소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬렌기 (예를 들어 메틸렌기, 1,2-에틸렌기, 1,1-디메틸메틸렌기) 가 더욱 바람직하다. 이들 치환기에 추가로 후술하는 치환기 W 를 갖고 있어도 된다.

[0535] 일반식 (A-1) 로 나타내는 기의 구체예로는, 하기 N-1 ~ N-11 로 예시되는 기를 들 수 있다. 단, 이들에 한정되지 않는다. 일반식 (A-1) 로 나타내는 기로서 바람직하게는 N-1 ~ N-7 이고, N-1 ~ N-6 이 보다 바람직하고, N-1 ~ N-3 이 보다 바람직하며, N-1 ~ N-2 가 특히 바람직하고, N-1 이 가장 바람직하다.

[0536] [화학식 61]



[0537]

[0538] 치환기 (S_{11}) 에 있어서, R'_1 은 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다. R'_1 로서 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, iso-프로필기, 부틸기, 또는 tert-부틸기이고, 보다 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, iso-프로필기, 또는 tert-부틸기이고, 더욱 바람직하게는 메틸기, 에틸기, iso-프로필기, 또는 tert-부틸기이며, 특히 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 또는 tert-부틸기이다.

[0539] R'_2 는 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다. R'_2 로서 바람직하게는, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, iso-프로필기, 부틸기, 또는 tert-부틸기이고, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 또는 프로필기이고, 보다 바람직하게는 수소 원자, 메틸기이고, 특히 바람직하게는 메틸기이다.

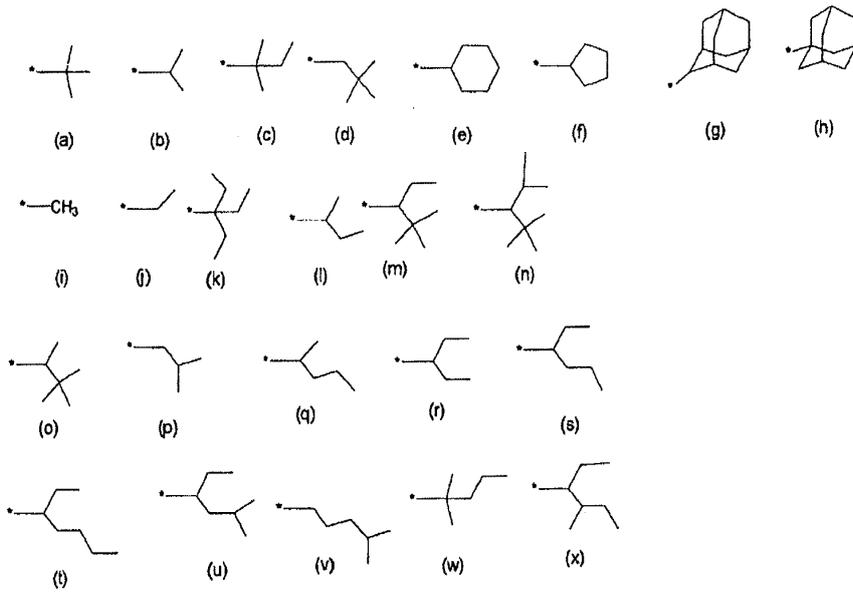
[0540] R'_3 은 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다. R'_3 으로서 바람직하게는 수소 원자, 또는 메틸기이고, 보다 바람직하게는 메틸기이다.

[0541] 또한, $R'_1 \sim R'_3$ 은 각각 서로 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다. 고리를 형성하는 경우, 고리 원자수는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 5 또는 6 원자 고리이고, 더욱 바람직하게는 6 원자 고리이다.

[0542] S_{11} 은 상기 치환기 (S_{11}) 를 나타내고, $Ra_1 \sim Ra_8$ 중의 어느 하나로서 치환된다. 일반식 (A-1) 에 있어서의 Ra_3 및 Ra_6 중 적어도 어느 하나가 각각 독립적으로 상기 치환기 (S_{11}) 를 나타내는 것이 바람직하다.

[0543] 치환기 (S_{11}) 로서 바람직하게는 하기 (a) ~ (x) 를 들 수 있고, (a) ~ (j) 가 보다 바람직하고, (a) ~ (h) 가 보다 바람직하며, (a) ~ (f) 가 특히 바람직하고, (a) ~ (c) 이 더 바람직하고, (a) 가 가장 바람직하다.

[0544] [화학식 62]

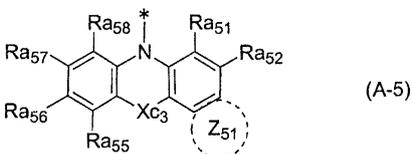
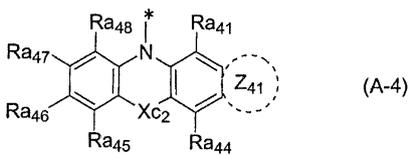
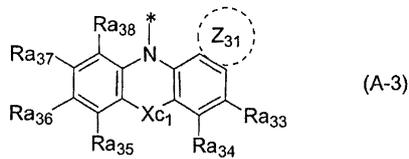


[0545]

[0546] n' 는 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수를 나타내고, 0 ~ 3 이 바람직하고, 0 ~ 2 가 보다 바람직하고, 1 ~ 2 가 더욱 바람직하며, 2 가 특히 바람직하다.

[0547] 상기 일반식 (A-1) 로는, 하기 일반식 (A-3) 으로 나타내는 기, 하기 일반식 (A-4) 로 나타내는 기, 또는 하기 일반식 (A-5) 로 나타내는 기여도 된다.

[0548] [화학식 63]



[0549]

[0550] (일반식 (A-3) ~ (A-5) 중, $Ra_{33} \sim Ra_{38}$, Ra_{41} , $Ra_{44} \sim Ra_{48}$, Ra_{51} , Ra_{52} , $Ra_{55} \sim Ra_{58}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 또는 알킬기를 나타내고, 이들은 추가로 치환기를 가져도 된다. * 는 결합 위치를 나타낸다. Xc_1 , Xc_2 , 및 Xc_3 은 각각 독립적으로 단결합, 산소 원자, 황 원자, 알킬렌기, 실릴렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 시클로알케닐렌기, 아릴렌기, 2 개의 복소 고리, 또는 이미노기를 나타내고, 이들은 추가로 치환기를 가져도 된다. Z_{31} , Z_{41} , 및 Z_{51} 은 각각 독립적으로 시클로알킬 고리, 방향족 탄화수소 고리, 또는 방향족 복소 고리를 나타내고, 이들은 추가로 치환기를 가져도 된다)

[0551] 일반식 (A-3) ~ (A-5) 에 있어서, $Ra_{33} \sim Ra_{38}$, Ra_{41} , $Ra_{44} \sim Ra_{48}$, Ra_{51} , Ra_{52} , $Ra_{55} \sim Ra_{58}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자 (바람직하게는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 또는 요오드 원자), 또는 알킬기를

나타낸다. 극성이 낮은 치환기이면 정공의 수송에 유리하다는 이유에서, 수소 원자, 또는 알킬기인 것이 바람직하고, 수소 원자인 것이 보다 바람직하다.

- [0552] $Ra_{33} \sim Ra_{38}$, Ra_{41} , $Ra_{44} \sim Ra_{48}$, Ra_{51} , Ra_{52} , $Ra_{55} \sim Ra_{58}$ 이 알킬기를 나타내는 경우, 그 알킬기로는 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기가 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기가 더욱 바람직하다. 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기, 또는 시클로헥실기가 바람직하다.
- [0553] 일반식 (A-3) ~ (A-5) 에 있어서, $Ra_{33} \sim Ra_{38}$, Ra_{41} , $Ra_{44} \sim Ra_{48}$, Ra_{51} , Ra_{52} , $Ra_{55} \sim Ra_{58}$ 중 인접하는 것끼리가 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. 고리로는 후술하는 고리 R 을 들 수 있다. 그 고리로는, 바람직하게는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 피리딘 고리, 피리미딘 고리 등이다.
- [0554] Xc_1 , Xc_2 , 및 Xc_3 은 각각 독립적으로 단결합, 산소 원자, 황 원자, 알킬렌기, 실릴렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 시클로알케닐렌기, 아릴렌기, 2 개의 복소 고리기, 또는 이미노기를 나타낸다. Xc_1 , Xc_2 , 및 Xc_3 이 알킬렌기, 실릴렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 시클로알케닐렌기, 아릴렌기, 2 개의 복소 고리기, 또는 이미노기를 나타내는 경우, 이들은 추가로 치환기를 가지고 있어도 된다. 그 추가 치환기로는, 후술하는 치환기 \mathbb{W} 를 들 수 있다.
- [0555] Xc_1 , Xc_2 , 및 Xc_3 은, 단결합, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬렌기, 탄소수 2 ~ 12 의 알케닐렌기, 탄소수 6 ~ 14 의 아릴렌기, 탄소수 4 ~ 13 의 복소 고리기, 산소 원자, 황 원자, 탄소수 1 ~ 12 의 탄화수소기 (바람직하게는 아릴기 또는 알킬기) 를 갖는 이미노기 (예를 들어 페닐이미노기, 메틸이미노기, t-부틸이미노기) 가 바람직하고, 단결합, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬렌기 (예를 들어 메틸렌기, 1,2-에틸렌기, 1,1-디메틸메틸렌기), 탄소수 2 의 알케닐렌기 (예를 들어 $-CH_2=CH_2-$), 탄소수 6 ~ 10 의 아릴렌기 (예를 들어 1,2-페닐렌기, 2,3-나프틸렌기) 가 더욱 바람직하다.
- [0556] Z_{31} , Z_{41} , 및 Z_{51} 은 각각 독립적으로 시클로알킬 고리, 방향족 탄화수소 고리, 또는 방향족 복소 고리를 나타낸다. 일반식 (A-3) ~ (A-5) 에 있어서, Z_{31} , Z_{41} , 및 Z_{51} 은 벤젠 고리와 축합되어 있다. 높은 소자의 내열성과 높은 정공 수송능을 기대할 수 있다는 이유에서 Z_{31} , Z_{41} , 및 Z_{51} 은 방향족 탄화수소 고리인 것이 바람직하다.
- [0557] 또, 전자 블로킹층은 복수층으로 구성해도 된다.
- [0558] 전자 블로킹층으로는 무기 재료를 사용할 수도 있다. 일반적으로, 무기 재료는 유기 재료보다 유전율이 크기 때문에, 전자 블로킹층에 사용한 경우에, 광전 변환층에 전압이 많이 가해지게 되어, 광전 변환 효율을 높게 할 수 있다. 전자 블로킹층이 될 수 있는 재료로는, 산화칼슘, 산화크롬, 산화크롬구리, 산화망간, 산화코발트, 산화니켈, 산화구리, 산화갈륨구리, 산화스트론튬구리, 산화니오브, 산화몰리브덴, 산화인듐구리, 산화인듐, 산화이리듐 등이 있다. 전자 블로킹층이 단층인 경우에는 그 층을 무기 재료로 이루어지는 층으로 할 수 있고, 또는, 복수층인 경우에는 1 개 또는 2 이상의 층을 무기 재료로 이루어지는 층으로 할 수 있다.
- [0559] (정공 블로킹층)
- [0560] 정공 블로킹층에는 전자 수용성 유기 재료를 사용할 수 있다.
- [0561] 전자 수용성 재료로는, 1,3-비스(4-tert-부틸페닐-1,3,4-옥사디아졸릴)페닐렌 (OXD-7) 등의 옥사디아졸 유도체, 안트라퀴노디메탄 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 바소큐프롤린, 바소페난트롤린, 및 이들의 유도체, 트리아졸 화합물, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄 착물, 비스(4-메틸-8-퀴놀리나토)알루미늄 착물, 디스티릴아릴렌 유도체, 실릴 화합물 등을 사용할 수 있다. 또한, 전자 수용성 유기 재료가 아니라도 충분한 전자 수용성을 갖는 재료이면 사용하는 것은 가능하다. 포르피린계 화합물이나, DCM (4-디시아노메틸렌-2-메틸-6-(4-(디메틸아미노스티릴))-4H 피란) 등의 스티릴계 화합물, 4H 피란계 화합물을 사용할 수 있다. 구체적으로는 일본 공개특허공보 2008-72090호의 [0073] ~ [0078] 에 기재된 화합물이 바람직하다.
- [0562] 전자 블로킹층 및 정공 블로킹층의 두께는 각각, 10 nm 이상 200 nm 이하가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 30 nm 이상 150 nm 이하, 특히 바람직하게는 50 nm 이상 100 nm 이하이다. 이 두께가 지나치게 얇으면, 암전류 억제 효과가 저하되고, 지나치게 두꺼우면 광전 변환 효율이 저하되기 때문이다. 또한, 광전 변환 소자가 전자 블로킹층을 포함할 때, 전자 블로킹층을 포함하고 있는 것이 보다 바람직하다.

- [0563] [광 센서]
- [0564] 광전 변환 소자는 광 전지와 광 센서로 크게 나눌 수 있는데, 본 발명의 광전 변환 소자는 광 센서에 적합하다. 광 센서로는, 상기 광전 변환 소자 단독으로 사용한 것이어도 되고, 상기 광전 변환 소자를 직선상으로 배치한 라인 센서나, 평면상으로 배치한 2 차원 센서의 형태로 할 수 있다. 본 발명의 광전 변환 소자는, 라인 센서에서는 스캐너 등과 같이 광학계 및 구동부를 사용하여 광화상 정보를 전기 신호로 변환하고, 2 차원 센서에서는 촬상 모듈과 같이 광화상 정보를 광학계에서 센서 상에 결상시켜 전기 신호로 변환함으로써 촬상 소자로서 기능한다.
- [0565] 광 전지는 발전 장치이기 때문에, 광 에너지를 전기 에너지로 변환하는 효율이 중요한 성능이 되지만, 어두운 곳에서의 전류인 암전류는 기능상은 문제가 되지 않는다. 그리고 컬러 필터 설치당의 후단의 가열 공정이 필요없다. 광 센서는 명암 신호를 높은 정밀도로 전기 신호로 변환하는 것이 중요한 성능이 되기 때문에, 광량을 전류로 변환하는 효율도 중요한 성능이지만, 어두운 곳에서 신호를 출력하면 노이즈가 되기 때문에, 낮은 암전류가 요구된다. 나아가 후단의 공정에 대한 내성도 중요하다.
- [0566] [촬상 소자]
- [0567] 다음으로, 광전 변환 소자 (10a) 를 구비한 촬상 소자의 구성예를 설명한다. 또, 이하에 설명하는 구성예에 있어서, 이미 설명한 부재 등과 동등한 구성·작용을 갖는 부재 등에 관해서는, 도면 중에 동일 부호 또는 상당 부호를 부여함으로써 설명을 간략화 또는 생략한다.
- [0568] 촬상 소자란 화상의 광 정보를 전기 신호로 변환하는 소자로, 복수의 광전 변환 소자가 동일 평면상으로 매트릭스 상에 배치되어 있어, 각각의 광전 변환 소자 (화소) 에 있어서 광 신호를 전기 신호로 변환하고, 그 전기 신호를 화소째로 축차 촬상 소자 밖으로 출력할 수 있는 것을 말한다. 그 때문에, 화소 1 개당, 하나의 광전 변환 소자, 하나 이상의 트랜지스터로 구성된다.
- [0569] 도 2 는, 본 발명의 일 실시형태를 설명하기 위한 촬상 소자의 개략 구성을 나타내는 단면 모식도이다. 이 촬상 소자는, 디지털 카메라, 디지털비디오 카메라 등의 촬상 장치, 전자 내시경, 휴대전화기 등의 촬상 모듈 등에 탑재하여 사용된다.
- [0570] 이 촬상 소자는, 도 1 에 나타난 구성의 복수의 광전 변환 소자와, 각 광전 변환 소자의 광전 변환막에서 발생한 전하에 따른 신호를 읽어내는 판독 회로가 형성된 회로 기판을 갖고, 그 회로 기판 상방의 동일면 상에 복수의 광전 변환 소자가 1 차원상 또는 2 차원상으로 배열된 구성으로 되어 있다.
- [0571] 도 2 에 나타내는 촬상 소자 (100) 는, 기판 (101) 과, 절연층 (102) 과, 접속 전극 (103) 과, 화소 전극 (하부 전극) (104) 과, 접속부 (105) 와, 접속부 (106) 과, 광전 변환막 (107) 과, 대향 전극 (상부 전극) (108) 과, 완충층 (109) 과, 봉지층 (110) 과, 컬러 필터 (CF) (111) 와, 격벽 (112) 과, 차광층 (113) 과, 보호층 (114) 과, 대향 전극 전압 공급부 (115) 와, 판독 회로 (116) 를 구비한다.
- [0572] 화소 전극 (104) 은, 도 1 에 나타난 광전 변환 소자 (10a) 의 전극 (11) 과 동일한 기능을 갖는다. 대향 전극 (108) 은, 도 1 에 나타난 광전 변환 소자 (10a) 의 전극 (15) 과 동일한 기능을 갖는다. 광전 변환막 (107) 은, 도 1 에 나타난 광전 변환 소자 (10a) 의 전극 (11) 및 전극 (15) 사이에 형성되는 층과 동일한 구성이다.
- [0573] 기판 (101) 은, 유리 기판 또는 Si 등의 반도체 기판이다. 기판 (101) 상에는 절연층 (102) 이 형성되어 있다. 절연층 (102) 의 표면에는 복수의 화소 전극 (104) 과 복수의 접속 전극 (103) 이 형성되어 있다.
- [0574] 광전 변환막 (107) 은, 복수의 화소 전극 (104) 위에 이들을 덮어 형성된 모든 광전 변환 소자에서 공통된 층이다.
- [0575] 대향 전극 (108) 은, 광전 변환막 (107) 상에 형성된, 모든 광전 변환 소자에서 공통된 하나의 전극이다. 대향 전극 (108) 은 광전 변환막 (107) 보다 외측에 배치된 접속 전극 (103) 의 위까지 형성되어 있고, 접속 전극 (103) 과 전기적으로 접속되어 있다.
- [0576] 접속부 (106) 는 절연층 (102) 에 매설되어 있으며, 접속 전극 (103) 과 대향 전극 전압 공급부 (115) 를 전기적으로 접속하기 위한 플러그 등이다. 대향 전극 전압 공급부 (115) 는, 기판 (101) 에 형성되고, 접속부 (106) 및 접속 전극 (103) 을 통해서 대향 전극 (108) 에 소정의 전압을 인가한다. 대향 전극 (108) 에 인가해야 할 전압이 촬상 소자의 전원 전압보다 높은 경우에는, 차지 펌프 등의 승압 회로에 의해 전원 전압을 승

압하여 상기 소정의 전압을 공급한다.

- [0577] 판독 회로 (116) 는 복수의 화소 전극 (104) 의 각각에 대응하여 기관 (101) 에 형성되어 있고, 대응하는 화소 전극 (104) 에서 포집된 전하에 따른 신호를 읽어내는 것이다. 판독 회로 (116) 는, 예를 들어 CCD, CMOS 회로, 또는 TFT 회로 등으로 구성되어 있고, 절연층 (102) 내에 배치된 도시하지 않은 차광층에 의해 차광되어 있다. 판독 회로 (116) 는, 그것에 대응하는 화소 전극 (104) 과 접속부 (105) 를 통해서 전기적으로 접속되어 있다.
- [0578] 완충층 (109) 은, 대향 전극 (108) 상에 대향 전극 (108) 을 덮어 형성되어 있다. 봉지층 (110) 은, 완충층 (109) 상에 완충층 (109) 을 덮어 형성되어 있다. 컬러 필터 (111) 는, 봉지층 (110) 상의 각 화소 전극 (104) 과 대향하는 위치에 형성되어 있다. 격벽 (112) 은 컬러 필터 (111) 끼리의 사이에 형성되어 있고, 컬러 필터 (111) 의 광 투과 효율을 향상시키기 위한 것이다.
- [0579] 차광층 (113) 은 봉지층 (110) 상의 컬러 필터 (111) 및 격벽 (112) 을 형성한 영역 이외에 형성되어 있으며, 유효 화소 영역 이외에 형성된 광전 변환막 (107) 에 광이 입사되는 것을 방지한다. 보호층 (114) 은, 컬러 필터 (111), 격벽 (112), 및 차광층 (113) 상에 형성되어 있고, 촬상 소자 (100) 전체를 보호한다.
- [0580] 이와 같이 구성된 촬상 소자 (100) 에서는, 광이 입사되면, 이 광이 광전 변환막 (107) 에 입사되고, 여기서 전하가 발생한다. 발생한 전하 중의 정공은 화소 전극 (104) 에서 포집되어, 그 양에 따른 전압 신호가 판독 회로 (116) 에 의해 촬상 소자 (100) 외부로 출력된다.
- [0581] 촬상 소자 (100) 의 제조 방법은, 다음과 같다.
- [0582] 대향 전극 전압 공급부 (115) 와 판독 회로 (116) 가 형성된 회로 기관 상에, 접속부 (105, 106), 복수의 접속 전극 (103), 복수의 화소 전극 (104), 및 절연층 (102) 을 형성한다. 복수의 화소 전극 (104) 은, 절연층 (102) 의 표면에 예를 들어 정방 격자상으로 배치한다.
- [0583] 다음으로, 복수의 화소 전극 (104) 상에 광전 변환막 (107) 을 예를 들어 진공 가열 증착법에 의해 형성한다. 다음으로, 광전 변환막 (107) 상에 예를 들어 스퍼터법에 의해 대향 전극 (108) 을 진공하에서 형성한다. 다음으로, 대향 전극 (108) 상에 완충층 (109), 봉지층 (110) 을 순차적으로, 예를 들어 진공 가열 증착법에 의해서 형성한다. 다음으로, 컬러 필터 (111), 격벽 (112), 차광층 (113) 을 형성한 후, 보호층 (114) 을 형성하여 촬상 소자 (100) 를 완성한다.
- [0584] 촬상 소자 (100) 의 제조 방법에 있어서도, 광전 변환막 (107) 에 포함되는 광전 변환층의 형성 공정과 봉지층 (110) 의 형성 공정 사이에 제작 도중의 촬상 소자 (100) 을 비진공하에 두는 공정을 추가해도, 복수의 광전 변환 소자의 성능 열화를 막을 수 있다. 이 공정을 추가함으로써, 촬상 소자 (100) 의 성능 열화를 방지하면서, 제조 비용을 억제할 수 있다.
- [0585] 이하에서는, 상기 서술한 촬상 소자 (100) 의 구성 요소인 봉지층 (110) 의 상세에 관해서 설명한다.
- [0586] [봉지층]
- [0587] 봉지층 (110) 으로는 다음 조건이 요구된다.
- [0588] 첫째로, 소자의 각 제조 공정에 있어서 용액, 플라즈마 등에 포함되는 유기 광전 변환 재료를 열화시키는 인자의 침입을 저지하여 광전 변환층을 보호하는 것을 들 수 있다.
- [0589] 둘째로, 소자의 제조 후에 물 분자 등의 유기 광전 변환 재료를 열화시키는 인자의 침입을 저지하여, 장기간의 보존/사용에 걸쳐서 광전 변환막 (107) 의 열화를 방지한다.
- [0590] 셋째로, 봉지층 (110) 을 형성할 때에는 이미 형성된 광전 변환층을 열화시키지 않는다.
- [0591] 넷째로, 입사광은 봉지층 (110) 을 통하여 광전 변환막 (107) 에 도달하기 때문에, 광전 변환막 (107) 에서 검지하는 파장의 광에 대하여 봉지층 (110) 은 투명하지 않으면 안된다.
- [0592] 봉지층 (110) 은 단일 재료로 이루어지는 박막으로 구성할 수도 있지만, 다층 구성으로 하여 각 층에 별도의 기능을 부여함으로써, 봉지층 (110) 전체의 응력 완화, 제조 공정 중의 발진 등에 의한 크랙, 핀홀 등과 같은 결함 발생의 억제, 재료 개발의 최적화가 용이해지는 등의 효과를 기대할 수 있다. 예를 들어, 봉지층 (110) 은, 물 분자 등의 열화 인자의 침투를 저지하는 원래의 목적을 수행하는 층 위에, 그 층에서 달성하기가 어려운 기능을 부여한 「봉지 보조층」 을 적층시킨 2 층 구성을 형성할 수 있다. 3 층 이상의 구성도 가능하지만,

제조 비용을 감안하면 되도록 층수는 적은 쪽이 바람직하다.

[0593] [원자층 퇴적법 (ALD 법) 에 의한 봉지층 (110) 의 형성]

[0594] 광전 변환 재료는 물 분자 등의 열화 인자의 존재로 현저히 그 성능이 열화되어 버린다. 그 때문에, 물 분자를 침투시키지 않는 치밀한 금속 산화물·금속 질화물·금속 질화 산화물 등 세라믹스나 다이아몬드상 탄소 (DLC) 등으로 광전 변환막 전체를 피복하여 봉지할 필요가 있다. 종래부터, 산화알루미늄, 산화규소, 질화규소, 질화산화규소나 그들의 적층 구성, 그들과 유기 고분자의 적층 구성 등을 봉지층으로 하여, 각종 진공 제막 기술에 의해 형성되어 있다. 무엇보다, 이들 종래의 봉지층은 기판 표면의 구조물, 기판 표면의 미소 결함, 기판 표면에 부착된 파티클 등에 의한 단차에 있어서 박막의 성장이 곤란하기 때문에 (단차가 그림자가 되기 때문에) 평탄부와 비교하여 막두께가 현저히 얇아진다. 이 때문에 단차 부분이 열화 인자가 침투하는 경로로 된다. 이 단차를 봉지층으로 완전히 피복하기 위해서는, 평탄부에 있어서 1 μm 이상의 막두께가 되도록 제막하여 봉지층 전체를 두껍게 하는 것이 바람직하다.

[0595] 화소 치수가 2 μm 미만, 특히 1 μm 정도의 촬상 소자 (100) 에 있어서, 컬러 필터 (111) 와 광전 변환층과의 거리, 즉 봉지층 (110) 의 막두께가 크면, 봉지층 (110) 내에서 입사광이 회절/발산되어 혼색 (混色) 이 발생한다. 이 때문에, 화소 치수가 1 μm 정도의 촬상 소자 (100) 는, 봉지층 (110) 전체의 막두께를 감소시켜도 소자 성능이 열화되지 않는 봉지층 재료/제조 방법이 바람직하다.

[0596] 원자층 퇴적 (ALD) 법은 CVD 법의 일종으로, 박막 재료가 되는 유기 금속 화합물 분자, 금속 할로겐화물 분자, 금속 수소화물 분자의 기판 표면에 대한 흡착/반응과, 그들에 포함되는 미반응기의 분해를, 교대로 반복하여 박막을 형성하는 기술이다. 기판 표면에 박막 재료가 도달할 때에는 상기 저분자의 상태이기 때문에, 저분자가 들어갈 수 있는 극히 작은 공간만 있으면 박막이 성장 가능하다. 그 때문에, 종래의 박막 형성법에서는 곤란하였던 단차 부분을 완전히 피복하여 (단차 부분에서 성장한 박막의 두께가 평탄 부분에서 성장한 박막의 두께와 동일), 즉 단차 피복성이 매우 우수하다. 그 때문에, 기판 표면의 구조물, 기판 표면의 미소 결함, 기판 표면에 부착된 파티클 등에 의한 단차를 완전히 피복할 수 있으므로, 그와 같은 단차 부분이 광전 변환 재료의 열화 인자의 침입 경로가 되지 않는다. 봉지층 (110) 의 형성을 원자층 퇴적법으로 실시한 경우에는 종래 기술보다 효과적으로 필요한 봉지층 막두께를 얇게 하는 것이 가능해진다.

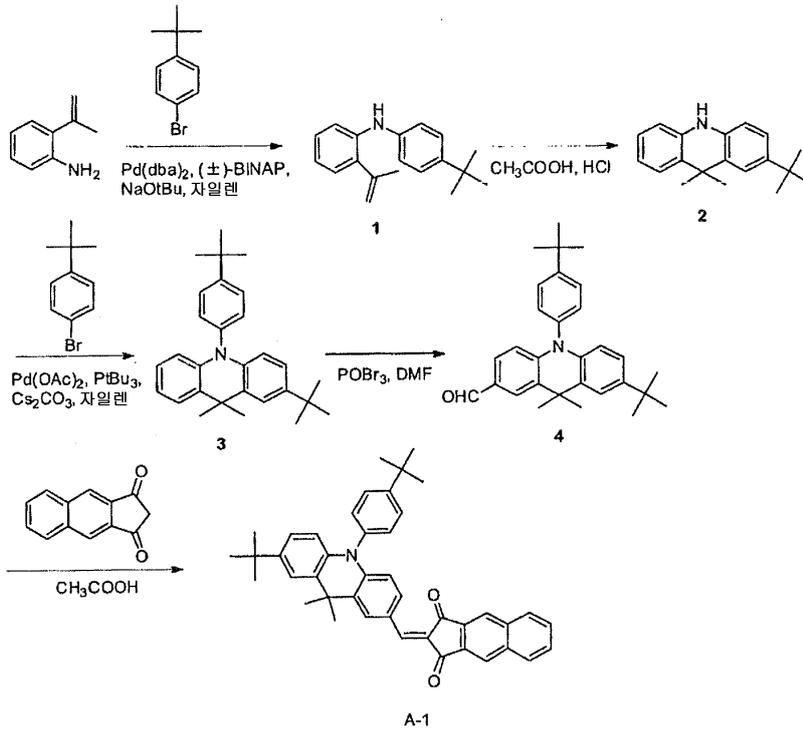
[0597] 원자층 퇴적법으로 봉지층 (110) 을 형성하는 경우에는, 앞서 서술한 봉지층 (110) 에 바람직한 세라믹스에 대응한 재료를 적절히 선택할 수 있다. 무엇보다 본 발명의 광전 변환막은 광전 변환 재료를 사용하기 때문에, 광전 변환 재료가 열화되지 않는, 비교적 저온에서 박막 성장이 가능한 재료로 제한된다. 알킬 알루미늄이나 할로겐화 알루미늄을 재료로 한 원자층 퇴적법에 의하면, 광전 변환 재료가 열화되지 않는 200 ℃ 미만에서 치밀한 산화알루미늄 박막을 형성할 수 있다. 특히 트리메틸알루미늄을 사용한 경우에는 100 ℃ 정도라도 산화알루미늄 박막을 형성할 수 있어 바람직하다. 산화규소나 산화티탄도 재료를 적절히 선택함으로써 산화알루미늄과 동일하게 200 ℃ 미만에서 치밀한 박막을 형성할 수 있어 바람직하다.

[0598] **실시예**

[0599] (예시 화합물 (A-1) 의 합성)

[0600] 상기 일반식 (I) 에 있어서의 D₁ 이 일반식 (III) 으로 나타내는 화합물인 화합물 (A-1) 은, 이하의 반응식에 의해 제조할 수 있다.

[0601] [화학식 64]



[0602]

[0603]

2-iso-프로페닐아닐린 (4.10 g, 30.8 mmol), 비스(디벤질리덴)팔라듐 (Pd(dba)₂) (463 mg, 0.700 mmol), (±)-BINAP (2,2'-비스(디페닐포스포노)-1,1'-비나프틸) (653 mg, 1.05 mmol), 나트륨-tert-부톡사이드 (4.03 g, 42.0 mmol), 및 1-브로모-4-tert-부틸벤젠 (5.97 g, 28.0 mmol) 을 자일렌 50 ml 에 용해시키고, 질소 분위기하 6 시간 비점 환류로 반응시켜, 수율 90 % 로 화합물 1 을 얻었다. 화합물 1 (6.70 g, 25.2 mmol) 을 아세트산 37 ml, 염산 7.5 ml 혼합 용매 중에 첨가하고, 60 °C 에서 30 분 교반하여, 화합물 2 를 수율 82 % 로 얻었다. 화합물 2 (1.30 g, 4.90 mmol), 아세트산팔라듐 ((Pd(OAc)₂) (55.0 mg, 0.245 mmol), 트리(t-부틸)포스핀 (149 mg, 7.35 mmol), 탄산세슘 (3.19 g, 9.80 mmol), 및 1-브로모-4-tert-부틸벤젠 (1.15 g, 5.39 mmol) 을 자일렌 15 ml 에 용해시키고, 질소 분위기하 6 시간 비점 환류로 반응시켜, 수율 70 % 로 화합물 3 을 얻었다. 질소 분위기하 DMF (N,N-디메틸포름아미드) 25 ml 중에 화합물 3 (1.36 g, 3.43 mmol) 을 첨가하여 교반하고, 브롬화포스포릴 (1.97 g, 6.86 mmol) 를 소량씩 첨가한다. 100 °C 에서 1 시간 교반하여, 화합물 4 를 수율 68 % 로 얻었다. 질소 분위기하, 아세트산 9 ml 중에 화합물 4 (750 mg, 1.76 mmol) 과 벤조인단디온 (380 mg, 1.94 mmol) 을 첨가하여, 3 시간 환류하였다. 방랭 후, 흡인 여과를 실시하고, N,N-디메틸아세트아미드로 재결정을 실시하였다. 흡인 여과를 실시함으로써, 화합물 (A-1) 을 수율 57 % 로 얻었다. 화합물의 동정은 ¹H-NMR 에 의해서 실시하였다.

¹H-NMR (400 MHz, in DMSO-d₆) : δ (ppm) = 1.29 (s, 9H), 1.43 (s, 9H), 1.80 (s, 6H), 6.11 (d, J=8.6 Hz, 1H), 6.20 (d, J=8.7 Hz, 1H), 7.09 (dd, J=8.7, 1.8 Hz, 1H), 7.36 (d, J=8.8 Hz, 2H), 7.58 (s, 1H), 7.74-7.78 (m, 4H), 7.84 (s, 1H), 8.13-8.17 (m, 1H), 8.28-8.31 (m, 2H), 8.56 (d, J=15.4 Hz, 2H), 3.6 (s, 1H). m. p. = 341 °C, λ_{max} = 549 nm (in CHCl₃) (ε = 66000 mol⁻¹ · l · cm⁻¹)

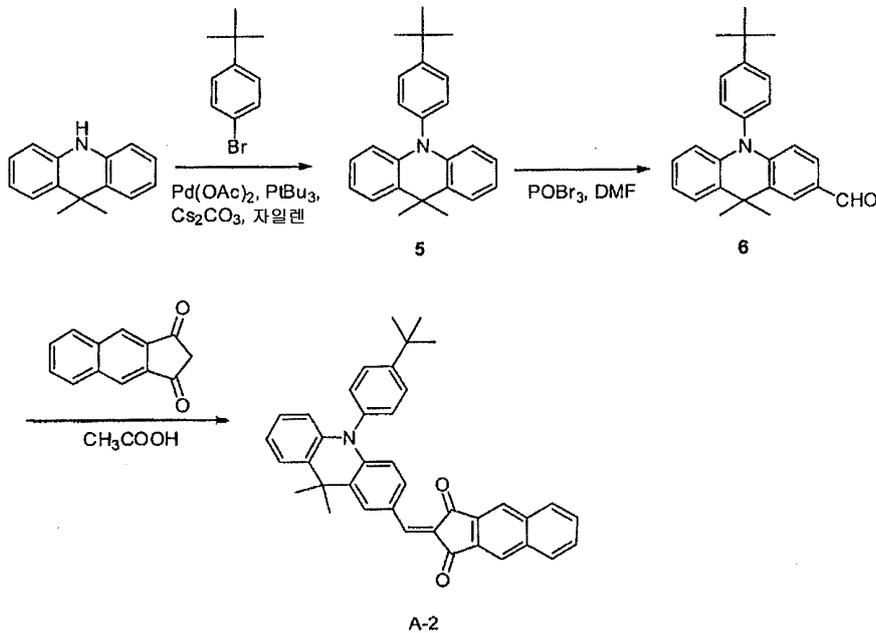
[0604]

[0605]

(예시 화합물 (A-2) 의 합성)

[0606] 상기 일반식 (I) 에 있어서의 D₁ 이 일반식 (III) 으로 나타내는 화합물인 화합물 (A-2) 는, 이하의 반응식에 의해 제조할 수 있다.

[0607] [화학식 65]



[0608]

[0609] 10-히드로-9,9-디메틸아크리단 (1.00 g, 478 mmol), 아세트산팔라듐 (107 mg, 0.478 mmol), 트리(t-부틸)포스핀 (290 mg, 1.43 mmol), 탄산세슘 (3.9 g, 12.0 mmol), 및 1-브로모-4-tert-부틸벤젠 (1.12 g, 5.26 mmol) 을 자일렌 15 ml 에 용해시키고, 질소 분위기하 6 시간 비점 환류로 반응시켜, 수율 74 % 로 화합물 5 를 얻었다.

질소 분위기하 DMF 18 ml 중에 화합물 5 (1.20 g, 3.52 mmol) 를 첨가하여 교반하고, 브롬화포스포릴 (1.51 g, 52.8 mmol) 을 소량씩 첨가한다. 100 °C 에서 1 시간 교반하여, 화합물 6 을 수율 77 % 로 얻었다. 질소 분위기하, 아세트산 6 ml 중에 화합물 6 (500 mg, 1.35 mmol) 과 벤조인단디온 (292 mg, 1.49 mmol) 을 첨가하여 3 시간 환류하였다. 방랭 후, 흡인 여과를 실시하고, N,N-디메틸아세트아미드로 재결정을 실시하였다.

흡인 여과를 실시함으로써, 화합물 (A-2) 를 수율 45 % 로 얻었다. 화합물의 동정 (同定) 은 ¹H-NMR 에 의해서 실시하였다.

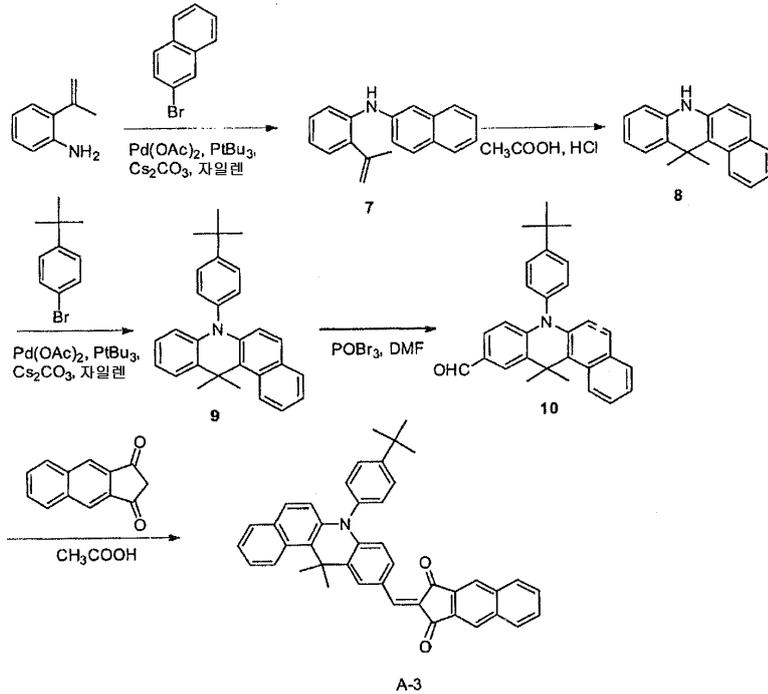
¹H-NMR (400 MHz, in CDCl₃) : δ (ppm) = 1.45 (s, 9H), 1.85 (s, 6H), 6.33-6.37 (m, 2H), 7.00-7.06 (m, 2H), 7.24 (s, 1H), 7.52-7.55 (m, 1H), 7.65-7.68 (m, 4H), 7.90 (s, 1H), 8.04-8.09 (m, 3H), 8.46 (d, J=9.0 Hz, 2H), 9.22 (s, 1H). m. p. = 330°C, λ_{max} = 534 nm (in CHCl₃) (ε = 73000 mol⁻¹ · l · cm⁻¹)

[0610]

[0611] (예시 화합물 (A-3) 의 합성)

[0612] 상기 일반식 (I) 에 있어서의 D₁ 이 일반식 (III) 으로 나타내는 화합물인 화합물 (A-3) 은, 이하의 반응식에 의해 제조할 수 있다.

[0613] [화학식 66]



[0614]

[0615] 2-iso-프로페닐아닐린 (4.10 g, 30.8 mmol), 아세트산팔라듐 (254 mg, 1.04 mmol), 트리(t-부틸)포스핀 (631 mg, 3.12 mmol), 탄산세슘 (20.1 g, 61.6 mmol), 및 2-브로모나프탈렌 (7.02 g, 33.9 mmol) 을 자일렌 50 ml 에 용해 시키고, 질소 분위기하 6 시간 비점 환류로 반응시켜, 수율 78 % 로 화합물 7 을 얻었다. 화합물 7 (6.22 g, 24.0 mmol) 을 아세트산 35 ml, 염산 7 ml 혼합 용매 중에 첨가하고, 60 °C 에서 30 분 교반하여, 화합물 8 을 수율 71 % 로 얻었다. 화합물 8 (1.10 g, 4.24 mmol), 아세트산팔라듐 (95.2 mg, 0.424 mmol), 트리(t-부틸)포스핀 (257 mg, 1.27 mmol), 탄산세슘 (2.76 g, 8.48 mmol), 및 1-브로모-4-tert-부틸벤젠 (994 mg, 4.66 mmol) 을 자일렌 17 ml 에 용해시키고, 질소 분위기하 7 시간 비점 환류로 반응시켜, 수율 75 % 로 화합물 9 를 얻었다. 질소 분위기하 DMF 24 ml 중에 화합물 9 (1.25 g, 3.18 mmol) 를 첨가하여 교반하고, 브롬화포스포릴 (1.82 g, 6.36 mmol) 을 소량씩 첨가한다. 100 °C 에서 1 시간 교반하여, 화합물 10 을 수율 64 % 로 얻었다. 질소 분위기하, 아세트산 9 ml 용매 중에 화합물 10 (700 mg, 1.67 mmol) 과 벤조인단디온 (361 mg, 1.84 mmol) 을 첨가하여, 3 시간 환류하였다. 방랭 후, 흡인 여과를 실시하고, N,N-디메틸아세트아미드 로 재결정을 실시하였다. 흡인 여과를 실시함으로써, 화합물 (A-3) 을 수율 62 % 로 얻었다. 화합물의 동정은 ¹H-NMR 에 의해서 실시하였다.

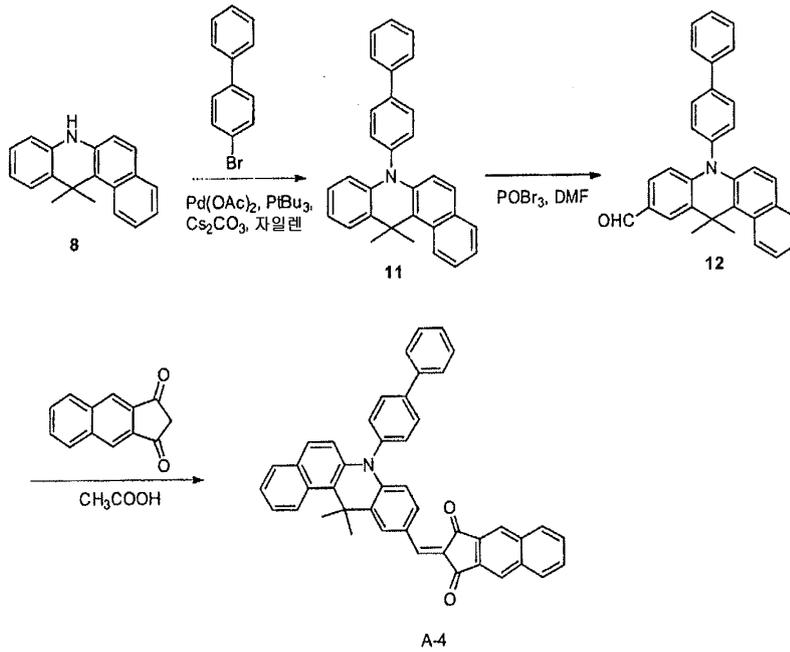
¹H-NMR (400 MHz, in CDCl₃) : δ (ppm) = 1.48 (s, 9H), 2.45 (s, 6H), 6.19 (d, J=8.8 Hz, 1H), 6.54 (d, J=8.9 Hz, 1H), 7.22-7.30 (m, 4H), 7.41-7.50 (m, 2H), 7.65-7.69 (m, 4H), 7.89 (s, 1H), 8.00-8.10 (m, 3H), 8.46 (d, J=7.6 Hz, 2H), 8.59 (d, J=11.5 Hz, 1H), 9.29 (s, 1H). m. p. = 355°C, λ_{max} = 559 nm (in CHCl₃) (ε = 61000 mol⁻¹ · l · cm⁻¹)

[0616]

[0617] (예시 화합물 (A-4) 의 합성)

[0618] 상기 일반식 (I) 에 있어서의 D₁ 이 일반식 (III) 으로 나타내는 화합물인 화합물 (A-4) 는, 이하의 반응식에 의해 제조할 수 있다.

[0619] [화학식 67]



[0620]

[0621] 화합물 8 (1.10 g, 4.24 mmol), 아세트산팔라듐 (95.2 mg, 0.424 mmol), 트리(t-부틸)포스핀 (257 mg, 1.27 mmol), 탄산세슘 (2.76 g, 8.48 mmol), 및 4-브로모비페닐 (1.09 g, 4.66 mmol) 을 자일렌 17 ml 에 용해시키고, 질소 분위기하 7 시간 비점 환류로 반응시켜, 수율 68 % 로 화합물 11 을 얻었다. 질소 분위기하 DMF 22 ml 중에 화합물 11 (1.19 g, 2.88 mmol) 을 첨가하여 교반하고, 브롬화포스포릴 (2.06 g, mmol) 를 소량씩 첨가한다. 100 °C 에서 1 시간 교반하여, 화합물 12 는 수율 55 % 로 얻었다. 질소 분위기하, 아세트산 9 ml 용매 중에 화합물 12 (600 mg, 1.37 mmol) 와 벤조인단디온 (294 mg, 1.50 mmol) 을 첨가하고, 3 시간 환류하였다. 방랭 후, 흡인 여과를 실시하고, N,N-디메틸아세트아미드로 재결정을 실시하였다. 흡인 여과를 실시함으로써, 화합물 (A-4) 를 수율 57 % 로 얻었다. 화합물의 동정은 ¹H-NMR 에 의해서 실시하였다.

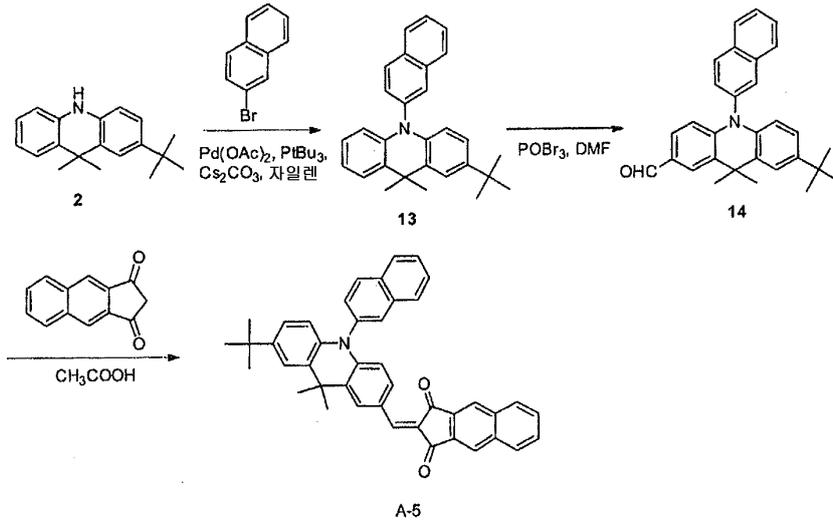
¹H-NMR (400 MHz, in DMSO-d₆) : δ (ppm) = 2.38 (s, 6H), 6.20 (d, J=8.8 Hz, 1H), 6.57 (d, J=9.1 Hz, 1H), 7.35 (t, J=7.4 Hz, 1H), 7.40-7.46 (m, 1H), 7.52-7.59 (m, 5H), 7.63 (d, J=9.2 Hz, 1H), 7.77-7.80 (m, 3H), 7.85-7.88 (m, 3H), 8.07 (d, J=8.4 Hz, 2H), 8.15-8.17 (m, 1H), 8.28-8.31 (m, 2H), 8.158-8.69 (m, 3H), 9.35 (s, 1H). m. p. =340°C, λ_{max}=554 nm (in CHCl₃) (ε=63000 mol⁻¹·l·cm⁻¹)

[0622]

[0623] (예시 화합물 (A-5) 의 합성)

[0624] 상기 일반식 (I) 에 있어서의 D₁ 이 일반식 (III) 으로 나타내는 화합물인 화합물 (A-5) 는, 이하의 반응식에 의해 제조할 수 있다.

[0625] [화학식 68]



[0626]

[0627] 화합물 2 (1.30 g, 4.90 mmol), 아세트산팔라듐 (55.0 mg, 0.245 mmol), 트리(t-부틸)포스핀 (149 mg, 7.35 mmol), 탄산세슘 (3.19 g, 9.80 mmol), 및 2-브로모나프탈렌 (1.12 g, 5.39 mmol) 을 자일렌 15 ml 에 용해시키고, 질소 분위기하 6 시간 비점 환류로 반응시켜, 수율 40 % 로 화합물 13 을 얻었다. 질소 분위기하 DMF 14 ml 중에 화합물 13 (760 mg, 1.94 mmol) 을 첨가하여 교반하고, 브롬화포스포릴 (1.18 g, 4.12 mmol) 을 소량씩 첨가한다. 100 °C 에서 1 시간 교반하여, 화합물 14 를 수율 73 % 로 얻었다. 질소 분위기하, 아세트산 6 ml 중에 화합물 14 (600 mg, 1.43 mmol) 와 벤조인단디온 (309 mg, 1.57 mmol) 을 첨가하여, 3 시간 환류하였다. 방랭 후, 흡인 여과를 실시하고, N,N-디메틸아세트아미드로 재결정을 실시하였다. 흡인 여과를 실시함으로써, 화합물 (A-5) 를 수율 52 % 로 얻었다. 화합물의 동정은 ¹H-NMR 에 의해서 실시하였다.

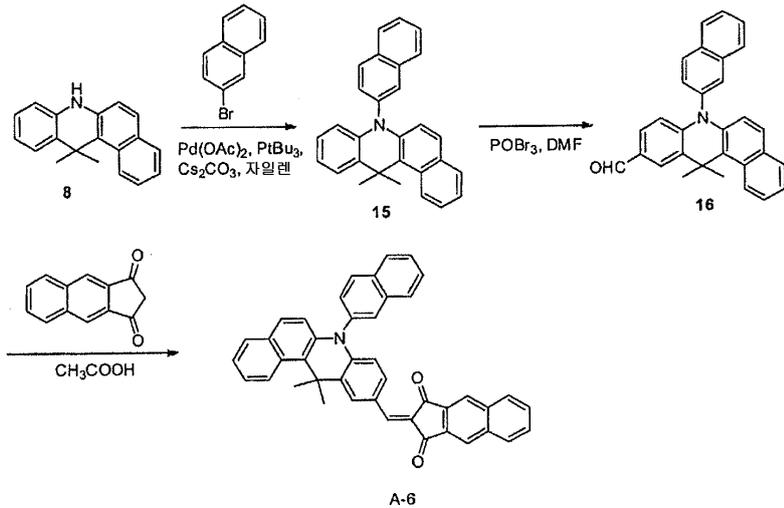
¹H-NMR (400 MHz, in CDCl₃) : δ (ppm) = 1.33 (s, 9H), 1.91 (s, 6H), 6.27 (d, J=8.6 Hz, 1H), 6.36 (d, J=8.7 Hz, 1H), 7.00 (dd, J=8.4, 1.8 Hz, 1H), 7.40 (dd, J=8.4, 1.7 Hz, 1H), 7.58-7.67 (m, 5H), 7.87-7.91 (m, 3H), 7.96-8.02 (m, 2H), 8.06-8.08 (m, 2H), 8.15 (d, J=8.5 Hz, 1H), 8.46 (d, J=11.9 Hz, 2H), 9.29 (s, 1H). m. p. = 303°C, λ_{max} = 541 nm (in CHCl₃) (ε = 68000 mol⁻¹ · l · cm⁻¹)

[0628]

[0629] (예시 화합물 (A-6) 의 합성)

[0630] 상기 일반식 (I) 에 있어서의 D₁ 이 일반식 (III) 으로 나타내는 화합물인 (A-6) 은, 이하의 반응식에 의해 제조할 수 있다.

[0631] [화학식 69]



[0632]

[0633] 화합물 8 (1.10 g, 4.24 mmol), 아세트산팔라듐 (95.2 mg, 0.424 mmol), 트리(t-부틸)포스핀 (257 mg, 1.27 mmol), 탄산세슘 (2.76 g, 8.48 mmol), 및 2-브로모나프탈렌 (966 mg, 4.66 mmol) 을 자일렌 17 ml 에 용해시키고, 질소 분위기하 7 시간 비점 환류로 반응시켜, 수율 65 % 로 화합물 15 를 얻었다. 질소 분위기하 DMF 20 ml 중에 화합물 15 (1.06 g, 2.76 mmol) 를 첨가하여 교반하고, 브롬화포스포틸 (1.97 g, 6.90 mmol) 을 소량씩 첨가한다. 100 °C 에서 1 시간 교반하여, 화합물 16 을 수율 58 % 로 얻었다. 질소 분위기하, 톨루엔 8 ml, iso-프로필알코올 8 ml 혼합 용매 중에 화합물 16 (400 mg, 0.967 mmol) 과 벤조인단디온 (209 mg, 1.06 mmol) 을 첨가하여, 3 시간 환류하였다. 방랭 후, 흡인 여과를 실시하고, N,N-디메틸아세트아미드로 재결정을 실시하였다. 흡인 여과를 실시함으로써, 화합물 (A-6) 을 수율 61 % 로 얻었다. 화합물의 동정은 ¹H-NMR 에 의해서 실시하였다.

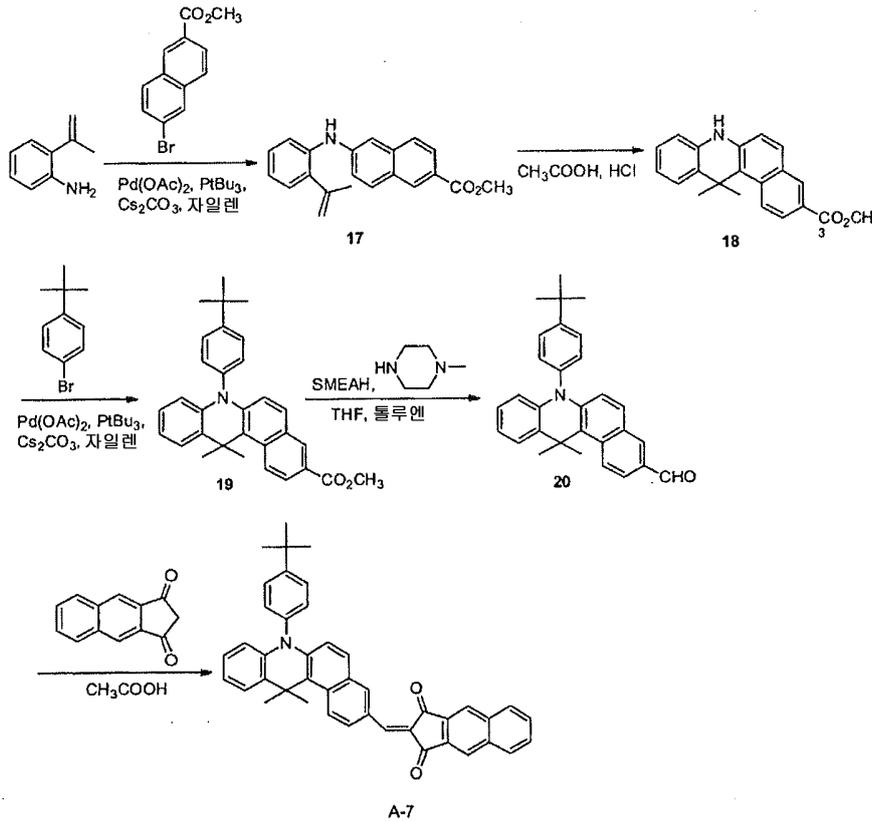
¹H-NMR (400 MHz, in CDCl₃) : δ (ppm) = 2.48 (s, 6H), 6.21 (d, J=8.8 Hz, 1H), 6.54 (d, J=9.1 Hz, 1H), 7.31 (t, J=7.7 Hz, 1H), 7.38-7.43 (m, 2H), 7.48-7.52 (m, 1H), 7.60-7.69 (m, 5H), 7.88-7.94 (m, 4H), 8.03 (d, J=8.6 Hz, 1H), 8.07-8.10 (m, 2H), 8.18 (d, J=8.6 Hz, 1H), 8.47 (d, J=10.5 Hz, 2H), 8.62 (d, J=9.0 Hz, 1H), 9.31 (s, 1H). m. p. = 335°C, λ_{max}=555 nm (in CHCl₃) (ε=65000 mol⁻¹ · l · cm⁻¹)

[0634]

[0635] (예시 화합물 (A-7) 의 합성)

[0636] 상기 일반식 (I) 에 있어서의 D₁ 이 일반식 (III) 으로 나타내는 화합물인 화합물 (A-7) 은, 이하의 반응식에 의해 제조할 수 있다.

[0637] [화학식 70]



[0638]

[0639]

2-iso-프로페닐아닐린 (4.20 g, 31.5 mmol), 아세트산팔라듐 (210 mg, 0.95 mmol), 트리(t-부틸)포스핀 (570 mg, 2.80 mmol), 탄산세슘 (20.5 g, 62.9 mmol), 및 6-브로모-2-나프토에산메틸 (8.35 g, 31.5 mmol) 을 자일렌 50 ml 에 용해시키고, 질소 분위기하 5 시간 비점 환류로 반응시켜, 수율 78 % 로 화합물 17 을 얻었다. 화합물 17 (7.80 g, 24.6 mmol) 을 아세트산 40 ml, 염산 8 ml 혼합 용매 중에 첨가하고, 60 °C 에서 30 분 교반하여, 화합물 18 을 수율 82 % 로 얻었다. 화합물 18 (1.00 g, 3.15 mmol), 아세트산팔라듐 (70.7 mg, 0.315 mmol), 트리(t-부틸)포스핀 (191 mg, 0.945 mmol), 탄산세슘 (2.05 g, 6.30 mmol), 및 1-브로모-4-tert-부틸벤젠 (671 mg, 3.15 mmol) 을 자일렌 15 ml 에 용해시키고, 질소 분위기하 7 시간 비점 환류로 반응시켜, 수율 95 % 로 화합물 19 를 얻었다. 질소 분위기하 THF 13 ml 중에, 이수소화비스(2-메톡시에톡시)알루미늄나트륨 70 % 톨루엔 용액 (5.37 ml, 18.6 mmol) 을 첨가하여, 0 °C 로 냉각한다. N-메틸피페라진 (2.01 g, 20.1 mmol) 을 적하하고 30 분 교반하여, 환원제 용액을 조정한다. 질소 분위기하 -40 °C 에서, 화합물 19 (1.35 g, 3.00 mmol) 의 THF 20 ml 용액에 환원제 용액을 적하한다. 반응 용액을 -20 °C 에서 4 시간 교반한 후, 희염산으로 반응을 정지시키고, 화합물 20 을 수율 81 % 로 얻었다. 질소 분위기하, 아세트산 9 ml 용매 중에 화합물 20 (700 mg, 1.67 mmol) 과 벤조인단디온 (361 mg, 1.84 mmol) 을 첨가하여, 3 시간 환류하였다. 방랭 후, 흡인 여과를 실시하고, N,N-디메틸아세트아미드로 재결정을 실시하였다. 흡인 여과를 실시함으로써, 화합물 (A-7) 을 수율 51 % 로 얻었다. 화합물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해서 실시하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, in CDCl_3) : δ (ppm) = 1.45 (s, 9H), 2.31 (s, 6H), 6.09 (d, $J=8.6\text{ Hz}$, 1H), 6.53 (d, $J=8.7\text{ Hz}$, 1H), 6.89–6.98 (m, 2H), 7.22 (d, $J=8.7\text{ Hz}$, 2H), 7.48–7.56 (m, 2H), 7.63–7.72 (m, 4H), 8.04–8.12 (m, 3H), 8.47–8.57 (m, 3H), 8.69–8.73 (m, 1H), 8.79 (s, 1H). m. p. = 335°C, $\lambda_{\text{max}}=568\text{ nm}$ (in CHCl_3) ($\epsilon=53000\text{ mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$)

[0640]

[0641]

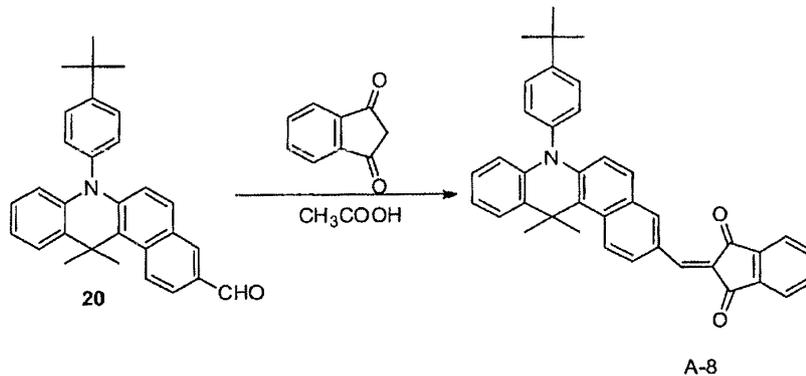
(예시 화합물 (A-8) 의 합성)

[0642]

상기 일반식 (I) 에 있어서의 D_1 이 일반식 (III) 으로 나타내는 화합물인 화합물 (A-8) 은, 이하의 반응식에 의해 제조할 수 있다.

[0643]

[화학식 71]



[0644]

[0645]

질소 분위기하, 아세트산 5 ml 용매 중에 화합물 20 (700 mg, 1.67 mmol) 과 인단디온 (361 mg, 1.84 mmol) 을 첨가하여, 3 시간 환류하였다. 방랭 후, 흡인 여과를 실시하고, N,N-디메틸아세트아미드로 재결정을 실시하였다. 흡인 여과를 실시함으로써, 화합물 (A-8) 을 수율 53 % 로 얻었다. 화합물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해서 실시하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, in CDCl_3) : δ (ppm) = 1.45 (s, 9H), 2.32 (s, 6H), 6.10 (d, $J=8.6\text{ Hz}$, 1H), 6.53 (d, $J=8.7\text{ Hz}$, 1H), 6.89–6.98 (m, 2H), 7.21 (d, $J=8.7\text{ Hz}$, 2H), 7.48–7.55 (m, 2H), 7.65 (d, $J=8.6\text{ Hz}$, 2H), 7.77–7.81 (m, 2H), 7.95–8.04 (m, 3H), 8.53 (d, $J=8.6\text{ Hz}$, 1H), 8.62–8.67 (m, 1H), 8.70 (s, 1H). m. p. = 319°C, $\lambda_{\text{max}}=536\text{ nm}$ (in CHCl_3) ($\epsilon=44000\text{ mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$)

[0646]

[0647]

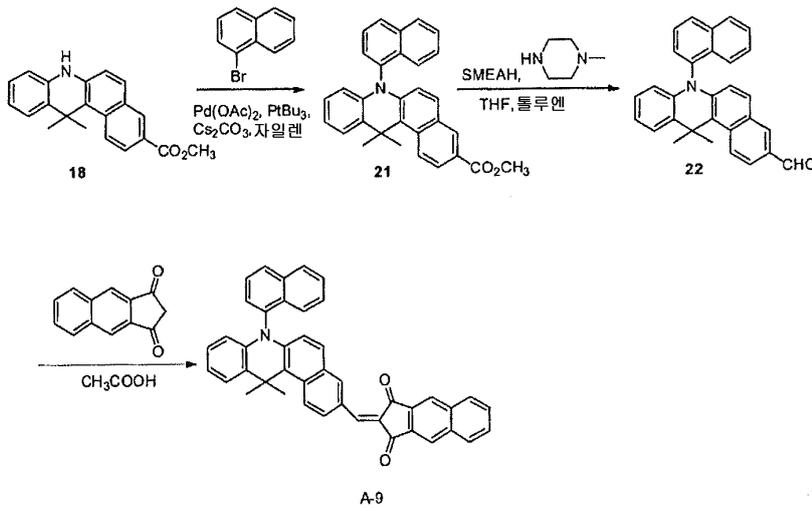
(예시 화합물 (A-9) 의 합성)

[0648]

상기 일반식 (I) 에 있어서의 D_1 이 일반식 (III) 으로 나타내는 화합물인 화합물 (A-9) 은, 이하의 반응식에

의해 제조할 수 있다.

[0649] [화학식 72]



[0650]

[0651] 화합물 18 (1.00 g, 3.15 mmol), 아세트산팔라듐 (70.7 mg, 0.315 mmol), 트리(t-부틸)포스핀 (191 mg, 0.945 mmol), 탄산세슘 (2.05 g, 6.30 mmol), 및 1-브로모나프탈렌 (717 mg, 3.47 mmol) 을 자일렌 15 ml 에 용해시키고, 질소 분위기하 7 시간 비점 환류로 반응시켜, 수율 97 % 로 화합물 21 을 얻었다. 질소 분위기하 THF 13 ml 중에 이수소화비스(2-메톡시에톡시)알루미늄나트륨 (SMEAH) 70 % 톨루엔 용액 (5.37 ml, 18.6 mmol) 을 첨가하여, 0 °C 로 냉각한다. N-메틸피페라진 (2.01 g, 20.1 mmol) 을 적하하고 30 분 교반하여, 환원제 용액을 조정한다. 질소 분위기하 -40 °C 에서, 화합물 21 (1.33 g, 3.00 mmol) 의 THF 20 ml 용액에 환원제 용액을 적하한다. 반응 용액을 -20 °C 에서 4 시간 교반한 후, 희염산으로 반응을 정지시키고, 화합물 22 를 수율 59 % 로 얻었다. 질소 분위기하, 아세트산 9 ml 용매 중에 화합물 22 (500 mg, 1.21 mmol) 와 벤조인단디온 (260 mg, 1.33 mmol) 을 첨가하여, 3 시간 환류하였다. 방랭 후, 흡인 여과를 실시하고, N,N-디메틸아세트아미드로 재결정을 실시하였다. 흡인 여과를 실시함으로써, 화합물 (A-9) 를 수율 41 % 로 얻었다. 화합물의 동정은 ¹H-NMR 에 의해서 실시하였다.

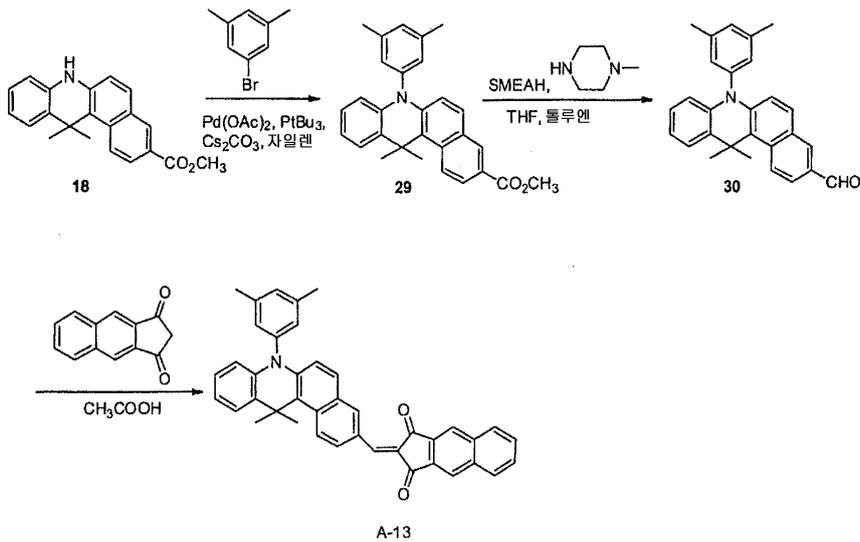
¹H-NMR (400MHz, in CDCl₃) : δ (ppm) = 1.55 (s, 9H), 2.40 (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 5.91 (d, J=8.8 Hz, 1H), 6.37 (d, J=8.9 Hz, 1H), 6.69 (t, J=8.8 Hz, 1H), 6.95 (t, J=8.6 Hz, 1H), 7.40-7.48 (m, 2H), 7.52-7.59 (m, 3H), 7.66-7.79 (m, 4H), 8.00-8.11 (m, 5H), 8.50 (s, 2H), 8.60 (d, J=8.9 Hz, 1H), 8.72 (d, J=8.9 Hz, 1H), 8.77 (s, 1H). m. p. = 356 °C, λ_{max} = 560 nm (in CHCl₃) (ε = 48000 mol⁻¹ · l · cm⁻¹)

[0652]

[0653] (예시 화합물 (A-13) 의 합성)

[0654] 상기 일반식 (I) 에 있어서의 D₁ 이 일반식 (III) 으로 나타내는 화합물인 화합물 (A-13) 은, 이하의 반응식에 의해 제조할 수 있다.

[0655] [화학식 73]



[0656]

[0657] 화합물 18 (1.00 g, 3.15 mmol), 아세트산팔라듐 (70.7 mg, 0.315 mmol), 트리(t-부틸)포스핀 (191 mg, 0.945 mmol), 탄산세슘 (2.05 g, 6.30 mmol), 및 5-브로모-m-자일렌 (642 mg, 3.47 mmol) 을 자일렌 15 ml 에 용해시키고, 질소 분위기하 7 시간 비점 환류로 반응시켜, 수율 96 % 로 화합물 29 를 얻었다. 질소 분위기하 THF 13 ml 중에 이수소화비스(2-메톡시에톡시)알루미늄나트륨 (SMEAH) 70 % 톨루엔 용액 (5.37 ml, 18.6 mmol) 을 첨가하여, 0 °C 로 냉각한다. N-메틸피페라진 (2.01 g, 20.1 mmol) 을 적하하고 30 분 교반하여, 환원제 용액을 조정한다. 질소 분위기하 -40 °C 에서, 화합물 29 (1.26 g, 3.00 mmol) 의 THF 20 ml 용액에 환원제 용액을 적하한다. 반응 용액을 -20 °C 에서 4 시간 교반한 후, 희염산으로 반응을 정지시키고, 화합물 30 을 수율 65 % 로 얻었다. 질소 분위기하, 아세트산 15 ml 용매 중에 화합물 30 (763 mg, 1.95 mmol) 과 벤조인단디온 (421 mg, 2.15 mmol) 을 첨가하여, 3 시간 환류하였다. 방랭 후, 흡인 여과를 실시하고, N,N-디메틸아세트아미드로 재결정을 실시하였다. 흡인 여과를 실시함으로써, 화합물 (A-13) 을 수율 42 % 로 얻었다. 화합물의 동정은 ¹H-NMR 에 의해서 실시하였다.

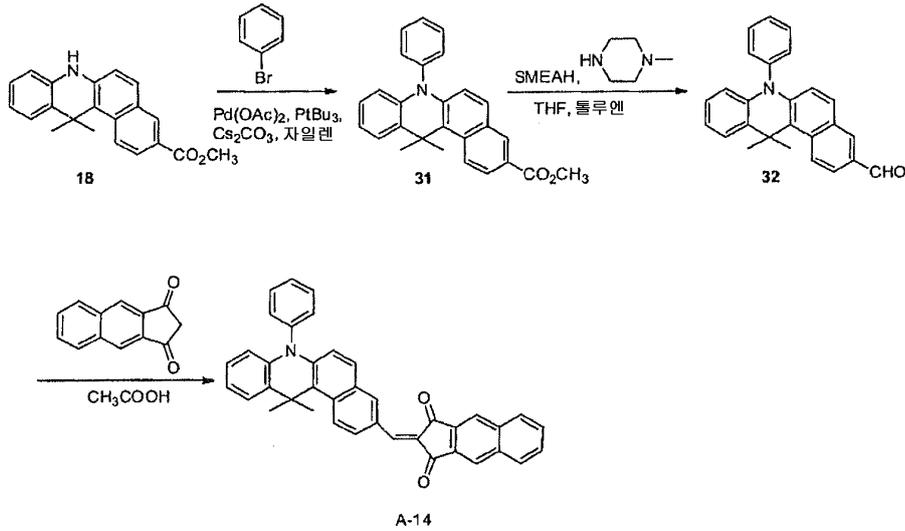
¹H-NMR (400MHz, in CDCl₃) : δ (ppm) = 1.58 (s, 6H), 2.30 (s, 3H), 2.41 (s, 3H), 6.14 (d, J=8.8Hz, 1H), 6.59 (d, J=9.8Hz, 1H), 6.90-6.99 (m, 4H), 7.18 (s, 1H), 7.45-7.51 (m, 1H), 7.56 (d, J=9.5Hz, 1H), 7.68-7.72 (m, 2H) 8.07 (s, 1H), 8.10-8.15 (m, 2H), 8.50 (s, 2H), 8.55 (d, J=8.7Hz, 1H), 8.68-8.71 (m, 1H), 8.82 (s, 1H). m. p. = 331°C, λ_{max} = 569 nm (in CHCl₃) (ε = 52000 mol⁻¹ · l · cm⁻¹)

[0658]

[0659] (예시 화합물 (A-14) 의 합성)

[0660] 상기 일반식 (I) 에 있어서의 D₁ 이 일반식 (III) 으로 나타내는 화합물인 화합물 (A-14) 는, 이하의 반응식에 의해 제조할 수 있다.

[0661] [화학식 74]



[0662]

[0663] 화합물 18 (1.00 g, 3.15 mmol), 아세트산팔라듐 (70.7 mg, 0.315 mmol), 트리(t-부틸)포스핀 (191 mg, 0.945 mmol), 탄산세슘 (2.05 g, 6.30 mmol), 및 브로모벤젠 (645 mg, 3.47 mmol) 을 자일렌 15 ml 에 용해시키고, 질소 분위기하 7 시간 비점 환류로 반응시켜, 수율 89 % 로 화합물 31 을 얻었다. 질소 분위기하 THF 12 ml 중 에 이수소화비스(2-메톡시에톡시)알루미늄나트륨 (SMEAH) 70 % 톨루엔 용액 (5.01 ml, 17.4 mmol) 을 첨가하여, 0 °C 로 냉각한다. N-메틸피페라진 (1.88 g, 18.8 mmol) 을 적하하고 30 분 교반하여, 환원제 용액을 조정한다. 질소 분위기하 -40 °C 에서, 화합물 31 (1.18 g, 2.80 mmol) 의 THF 19 ml 용액에 환원제 용액을 적하한다. 반응 용액을 -20 °C 에서 4 시간 교반한 후, 희석산으로 반응을 정지시키고, 화합물 32 를 수율 70 % 로 얻었다. 질소 분위기하, 아세트산 15 ml 용매 중에 화합물 32 (712 mg, 1.96 mmol) 와 벤조인단디온 (423 mg, 2.16 mmol) 을 첨가하여, 3 시간 환류하였다. 방랭 후, 흡인 여과를 실시하고, N,N-디메틸아세트아미드 로 재결정을 실시하였다. 흡인 여과를 실시함으로써, 화합물 (A-14) 를 수율 55 % 로 얻었다. 화합물의 동정은 ¹H-NMR 에 의해서 실시하였다.

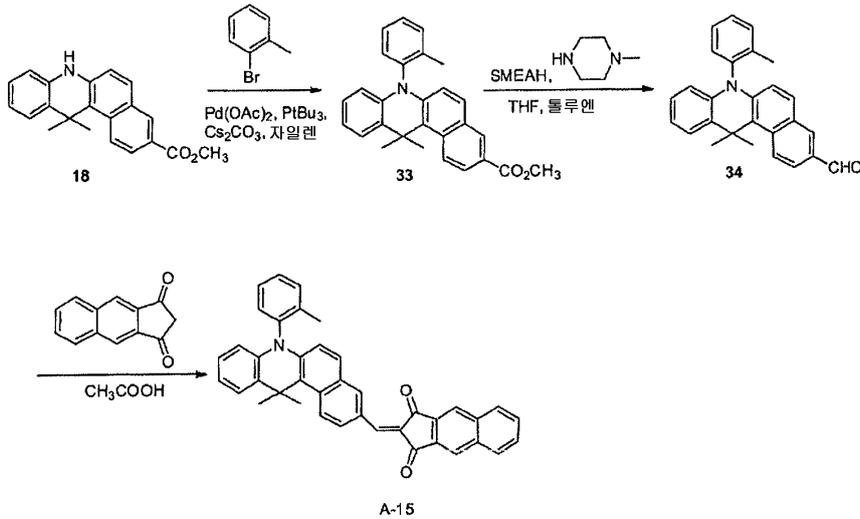
¹H-NMR (400MHz, in CDCl₃) : δ (ppm) = 2.34 (s, 6H), 6.10 (d, J=8.6 Hz, 1H), 6.52 (d, J=9.6 Hz, 1H), 6.89-7.00 (m, 4H), 7.32 (d, J=8.5 Hz, 2H), 7.48-7.59 (m, 3H), 7.64-7.70 (m, 4H), 8.07 (s, 1H), 8.08-8.13 (m, 2H), 8.51 (s, 2H), 8.56 (d, J=8.5 Hz, 1H), 8.68-8.71 (m, 1H), 8.80 (s, 1H). m. p. = 328 °C, λ_{max} = 563 nm (in CHCl₃) (ε = 56000 mol⁻¹ · l · cm⁻¹)

[0664]

[0665] (예시 화합물 (A-15) 의 합성)

[0666] 상기 일반식 (I) 에 있어서의 D₁ 이 일반식 (III) 으로 나타내는 화합물인 화합물 (A-15) 는, 이하의 반응식에 의해 제조할 수 있다.

[0667] [화학식 75]



[0668]

[0669] 화합물 18 (1.00 g, 3.15 mmol), 아세트산팔라듐 (70.7 mg, 0.315 mmol), 트리(t-부틸)포스핀 (191 mg, 0.945 mmol), 탄산세슘 (2.05 g, 6.30 mmol), 및 o-브로모톨루엔 (593 mg, 3.47 mmol) 을 자일렌 15 ml 에 용해시키고, 질소 분위기하 7 시간 비점 환류로 반응시켜, 수율 72 % 로 화합물 33 을 얻었다. 질소 분위기하 THF 10 ml 중에 이수소화비스(2-메톡시에톡시)알루미늄나트륨 (SMEAHA) 70 % 톨루엔 용액 (4.06 ml, 14.1 mmol) 을 첨가하여, 0 °C 로 냉각한다. N-메틸피페라진 (1.52 g, 15.2 mmol) 을 적하하고 30 분 교반하여, 환원제 용액을 조정한다. 질소 분위기하 -40 °C 에서, 화합물 33 (924 mg, 2.27 mmol) 의 THF 15 ml 용액에 환원제 용액을 적하한다. 반응 용액을 -20 °C 에서 4 시간 교반한 후, 회염산으로 반응을 정지시키고, 화합물 34 를 수율 63 % 로 얻었다. 질소 분위기하, 아세트산 10 ml 용매 중에 화합물 34 (540 mg, 1.43 mmol) 와 벤조인단디온 (308 mg, 1.57 mmol) 을 첨가하여, 3 시간 환류하였다. 방랭 후, 흡인 여과를 실시하고, N,N-디메틸아세트아미드로 재결정을 실시하였다. 흡인 여과를 실시함으로써, 화합물 (A-15) 를 수율 40 % 로 얻었다. 화합물의 동정은 ¹H-NMR 에 의해서 실시하였다.

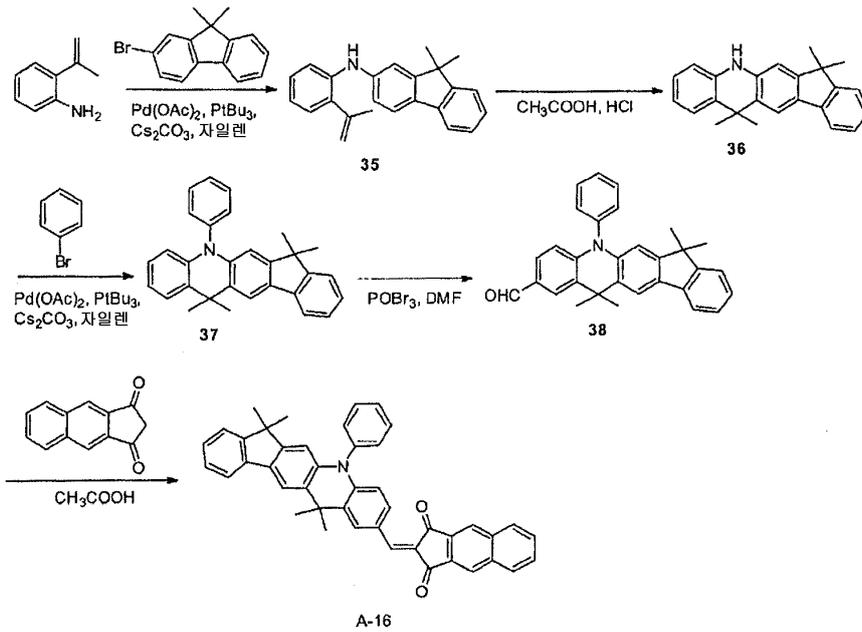
¹H-NMR (400MHz, in CDCl₃) : δ (ppm) = 2.10 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 6.00 (d, J=8.5 Hz, 1H), 6.46 (d, J=8.7 Hz, 1H), 6.89-6.99 (m, 2H), 7.23-7.26 (m, 1H), 7.45-7.53 (m, 4H), 7.57 (d, J=8.8 Hz, 1H), 7.68-7.71 (m, 2H), 8.06 (s, 1H), 8.09-8.13 (m, 2H), 8.50 (s, 2H), 8.58 (d, J=8.9 Hz, 1H), 8.70 (m, 1H), 8.82 (s, 1H). m. p. = 286 °C, λ_{max} = 564 nm (in CHCl₃) (ε = 53000 mol⁻¹ · l · cm⁻¹)

[0670]

[0671] (예시 화합물 (A-16) 의 합성)

[0672] 상기 일반식 (I) 에 있어서의 D₁ 이 일반식 (III) 으로 나타내는 화합물인 화합물 (A-16) 은, 이하의 반응식에 의해 제조할 수 있다.

[0673] [화학식 76]



[0674]

[0675] 2-iso-프로페닐아닐린 (4.20 g, 31.5 mmol), 아세트산팔라듐 (210 mg, 0.95 mmol), 트리(t-부틸)포스핀 (570 mg, 2.80 mmol), 탄산세슘 (20.5 g, 62.9 mmol), 및 2-브로모-9,9-디메틸플루오렌 (11.1 g, 31.5 mmol) 을 자일렌 50 ml 에 용해시키고, 질소 분위기하 5 시간 비점 환류로 반응시켜, 수율 73 % 로 화합물 35 를 얻었다. 화합물 35 (7.48 g, 23.0 mmol) 를 아세트산 35 ml, 염산 7 ml 혼합 용매 중에 첨가하고, 60 °C 에서 30 분 교반하여, 화합물 36 을 수율 81 % 로 얻었다. 화합물 36 (3.25 g, 10.0 mmol), 아세트산팔라듐 (112 mg, 0.500 mmol), 트리(t-부틸)포스핀 (303 mg, 1.50 mmol), 탄산세슘 (6.52 g, 20.0 mmol), 및 브로모벤젠 (1.73 g, 11.0 mmol) 을 자일렌 40 ml 에 용해시키고, 질소 분위기하 7 시간 비점 환류로 반응시켜, 수율 75 % 로 화합물 37 을 얻었다. 질소 분위기하 DMF 38ml 중에 화합물 37 (2.01 g, 5.00 mmol) 을 첨가하여 교반하고, 브롬화포스포릴 (3.58 g, 12.5 mmol) 을 소량씩 첨가한다. 100 °C 에서 1 시간 교반하여, 화합물 38 을 수율 66 % 로 얻었다. 질소 분위기하, 아세트산 18 ml 용매 중에 화합물 38 (1.42 g, 3.30 mmol) 과 벤조인단디온 (712 mg, 3.63 mmol) 을 첨가하여, 3 시간 환류하였다. 방랭 후, 흡인 여과를 실시하고, N,N-디메틸아세트아미드로 재결정을 실시하였다. 흡인 여과를 실시함으로써, 화합물 (A-16) 을 수율 65 % 로 얻었다. 화합물의 동정은 ¹H-NMR 에 의해서 실시하였다.

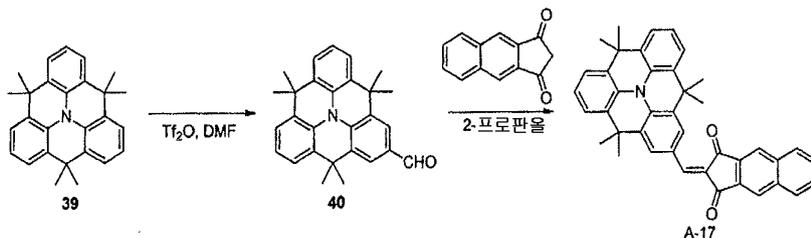
¹H-NMR (400MHz, in CDCl₃) : δ (ppm) = 1. 29 (s, 6H), 1. 94 (s, 6H), 6. 32 (s, 1H), 6. 36 (d, J=8. 4Hz, 1H), 7. 23-7. 26 (m, 1H), 7. 31-7. 42 (m, 4H), 7. 61-7. 76 (m, 6H), 7. 89 (d, J=14. 0Hz, 2H), 8. 04-8. 10 (m, 3H), 8. 47 (d, J=13. 9Hz, 2H), 9. 28 (s, 1H). m. p. =33 2°C, λ_{max}=553nm (in CHCl₃) (ε=62000mol⁻¹·l·cm⁻¹)

[0676]

[0677] (예시 화합물 (A-17) 의 합성)

[0678] 상기 일반식 (I) 에 있어서의 D₁ 이 일반식 (III) 으로 나타내는 화합물인 화합물 (A-17) 은, 이하의 반응식에 의해 제조할 수 있다.

[0679] [화학식 77]



[0680]

[0681] 화합물 39 는 Org. Lett. 2009, 11, 1-4. 에 기재된 방법으로 합성하였다. 화합물 39 (400 mg, 1.09 mmol) 를 탈수 N,N-디메틸포름아미드 (4 ml) 에 용해시키고, 이것에 트리플루오로메탄술포산 무수물 (0.3 ml) 을 적하 하였다. 질소 분위기하 90 °C 로 가열하고 1 시간 교반하여 화합물 40 을 수율 94 % 로 얻었다. 질소 분위기하, 2-프로판올 (7 ml) 용매 중에 화합물 40 (400 mg, 1.02 mmol) 과 벤조인단디온 (220 mg, 1.12 mmol) 을 첨가하여, 3 시간 환류하였다. 방랭 후, 흡인 여과를 실시하고, 테트라히드로푸란으로 재결정을 실시하였다. 흡인 여과를 실시함으로써, 화합물 (A-17) 을 수율 43 % 로 얻었다. 화합물의 동정은 ¹H-NMR 에 의해서 실시하였다.

¹H-NMR (400MHz, in CDCl₃) : δ (ppm) = 1.70 (s, 6H), 1.76 (s, 1H), 7.24 (t, J=11Hz, 4H), 7.43-7.49 (m, 4H), 7.67-7.70 (m, 2H), 8.00 (s, 1H), 8.08-8.12 (m, 2H), 8.51 (d, J=15.0Hz, 2H), 8.82 (s, 2H). m. p. = 283°C, λ_{max} = 569 nm (in CHCl₃) (ε = 58000 mol⁻¹ · l · cm⁻¹)

[0682]

[0683] (예시 화합물 (A-18) 의 합성)

[0684] 화합물 (A-17) 의 합성법의 벤조인단디온을 인단디온으로 변경하는 것 이외에는 화합물 (A-17) 의 합성법과 동일하게 화합물 (A-18) 을 합성하였다. 화합물의 동정은 ¹H-NMR 에 의해서 실시하였다.

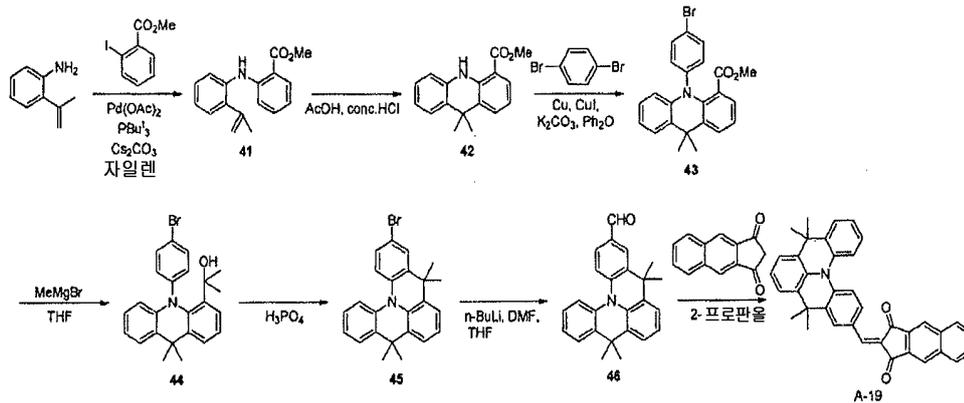
¹H-NMR (400MHz, in CDCl₃) : δ (ppm) = 1.68 (s, 6H), 1.74 (s, 12H), 7.24 (t, J=12Hz, 2H), 7.43-7.48 (m, 4H), 7.78-7.81 (m, 2H), 7.90 (s, 1H), 7.97-8.06 (m, 2H), 8.72 (s, 2H). m. p. = 248°C, λ_{max} = 536 nm (in CHCl₃) (ε = 49000 mol⁻¹ · l · cm⁻¹)

[0685]

[0686] (예시 화합물 (A-19) 의 합성)

[0687] 상기 일반식 (I) 에 있어서의 D₁ 이 일반식 (III) 으로 나타내는 화합물인 화합물 (A-19) 는, 이하의 반응식에 의해 제조할 수 있다.

[0688] [화학식 78]



[0689]

[0690]

이소프로페닐아닐린, 오르토요오드벤조산메틸, 아세트산팔라듐, 트리(t-부틸)포스핀, 탄산세슘을 자일렌 50 ml 에 용해시키고, 질소 분위기하 5 시간 환류로 반응시켜, 수율 78 % 로 화합물 41 을 얻었다. 화합물 41 을 아세트산, 농염산 혼합 용매 중에 첨가하고, 60 °C 에서 1 시간 교반하여, 화합물 42 를 수율 82 % 로 얻었다.

화합물 42, 파라디브로모벤젠, 구리분말, 요오드화구리, 탄산칼륨을 디페닐에테르에 첨가하고, 5 시간 환류 함으로써 화합물 43 을 수율 76 % 로 얻었다. 화합물 43 을 탈수 테트라히드로푸란에 용해시키고, 3 M 메틸 그리냐르 시약 (에틸에테르 용액) 을 적하하였다. 그 후, 환류 온도까지 가열하여, 1 시간 교반함으로써 화합물 44 를 수율 95 % 로 얻었다. 화합물 44 를 인산에 첨가하고, 90 °C 에서 2 시간 교반함으로써 화합물 45 를 수율 45 % 로 얻었다. 화합물 45 를 탈수 테트라히드로푸란에 용해시키고, 드라이아이스 배스를 사용하여 -40 °C 로 냉각한 후, n-부틸리튬 (1.6 M in Hexane) 을 적하하여, 15 분간 교반하였다. 이것에 탈수 N,N-디메틸포름아미드를 적하하고, 드라이아이스 배스를 제거하였다. 1 M 회염산을 첨가함으로써 화합물 46 을 수율 68 % 로 얻었다. 질소 분위기하, 2-프로판올 용매 중에 화합물 46 과 벤조인단디온을 첨가 하여, 3 시간 환류하였다. 방랭 후, 흡인 여과를 실시하고, 테트라히드로푸란으로 재결정을 실시하였다.

흡인 여과를 실시함으로써, 화합물 (A-19) 를 얻었다. 화합물의 동정은 ¹H-NMR 에 의해서 실시하였다.

¹H-NMR (400MHz, in CDCl₃) : δ (ppm) = 1.25 (s, 3H), 1.33 (s, 3H), 1.95 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 7.20-7.30 (m, 2H), 7.38-7.46 (m, 2H), 7.56-7.72 (m, 6H), 8.02 (s, 1H), 8.10-8.15 (m, 2H), 8.37 (d, J=15.0Hz, 1H), 8.52 (d, J=15.0Hz, 2H), 9.17 (s, 1H).

[0691]

[0692]

(예시 화합물 (A-20) 의 합성)

[0693]

화합물 (A-19) 의 합성법의 벤조인단디온을 인단디온으로 변경하는 것 이외에는 화합물 (A-19) 의 합성법과 동일하게, 화합물 (A-20) 을 합성하였다.

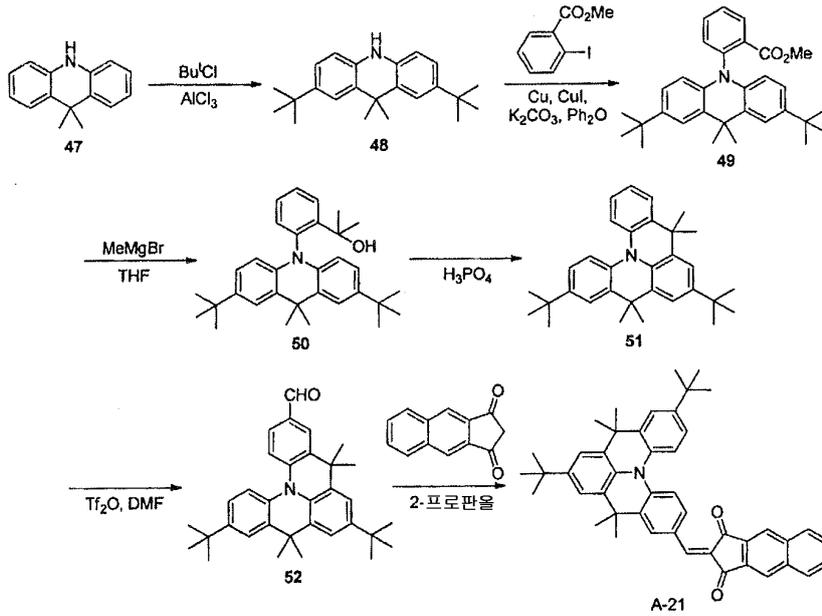
[0694]

(예시 화합물 (A-21) 의 합성)

[0695]

상기 일반식 (I) 에 있어서의 D₁ 이 일반식 (III) 으로 나타내는 화합물인 화합물 (A-21) 은, 이하의 반응식에 의해 제조할 수 있다.

[0696] [화학식 79]



[0697]

[0698]

화합물 47 은, Chemische Berichte 1980, 113, 358-384. 에 기재된 방법으로 합성하였다. 화합물 47 을 1,2-디클로로에탄에 용해시키고, 빙욕으로 냉각한 다음, 염화알루미늄과 t-부틸클로라이드를 첨가하였다. 이 반응액을 60 °C 로 가열하고, 1 시간 교반함으로써 화합물 48 을 수율 80 % 로 얻었다. 화합물 48 과 오르토요오드벤조산메틸을 디페닐에테르에 용해시키고, 이것에 구리분말, 요오드화구리, 탄산칼륨을 첨가하여, 질소 분위기하 180 °C 로 가열하여 4 시간반 교반함으로써, 화합물 49 를 수율 86 % 로 얻었다. 화합물 49 를 탈수 테트라히드로푸란에 용해시키고, 이것에 3 M 메틸 그리나르 시약 (에틸에테르 용액) 을 적하하였다. 그 후, 환류 온도까지 가열하고, 1 시간 교반함으로써 화합물 50 을 수율 95 % 로 얻었다. 화합물 50 을 인산에 첨가하고, 90 °C 에서 2 시간 교반함으로써 화합물 51 을 수율 40 % 로 얻었다. 화합물 51 을 탈수 N,N-디메틸포름아미드에 용해시키고, 이것에 트리플루오로메탄술폰산 무수물을 적하하였다. 질소 분위기하 90 °C 에 가열하고 1 시간 교반하여 화합물 52 를 수율 80 % 로 얻었다. 질소 분위기하, 2-프로판올 용매 중에 화합물 52 와 벤조인단디온을 첨가하여, 3 시간 환류하였다. 방랭 후, 흡인 여과를 실시하고, 테트라히드로푸란으로 재결정을 실시하였다. 흡인 여과를 실시함으로써, 화합물 (A-21) 을 수율 45 % 로 얻었다.

화합물의 동정은 ¹H-NMR 에 의해서 실시하였다.

¹H-NMR (400MHz, in CDCl₃) : δ (ppm) = 1.25 (s, 3H), 1.30 (s, 3H), 1.40 (s, 18H), 1.97 (s, 3H), 2.14 (s, 3H), 7.25-7.30 (m, 2H), 7.42 (d, J=16.0Hz, 2H), 7.49 (d, J=15.0Hz, 1H), 7.57 (m, 1H), 7.64-7.72 (m, 3H), 8.00 (s, 1H), 8.07-8.13 (m, 2H), 8.37 (d, J=15.0Hz, 1H), 8.50 (d, J=15.0Hz, 2H), 9.15 (s, 1H).

[0699]

[0700]

(예시 화합물 (A-22) 의 합성)

[0701]

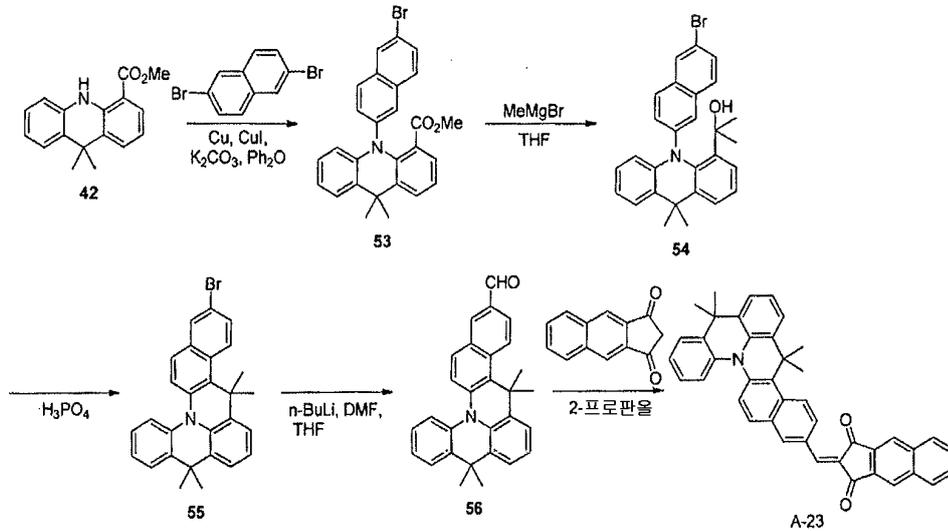
화합물 (A-21) 의 합성법의 벤조인단디온을 인단디온으로 변경하는 것 이외에는 화합물 (A-21) 의 합성법과 동일하게, 화합물 (A-22) 를 합성하였다.

[0702]

(예시 화합물 (A-23) 의 합성)

[0703] 상기 일반식 (I) 에 있어서의 D₁ 이 일반식 (III) 으로 나타내는 화합물인 화합물 (A-23) 은, 이하의 반응식에 의해 제조할 수 있다.

[0704] [화학식 80]



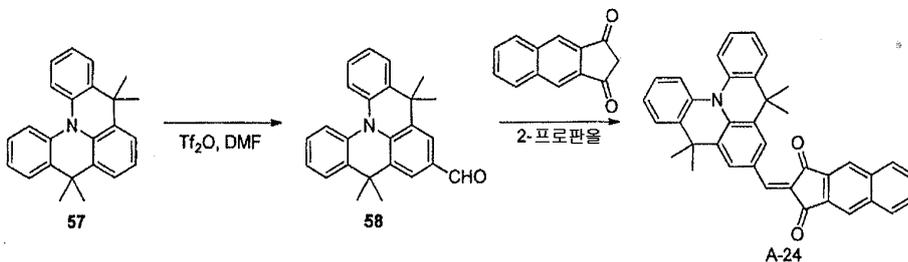
[0705]

[0706] 화합물 42, 2,6-디브로모나프탈렌, 구리분말, 요오드화구리, 탄산칼륨을 디페닐에테르에 첨가하여, 5 시간 환류함으로써 화합물 53 을 수율 67 % 로 얻었다. 화합물 53 을 탈수 테트라히드로푸란에 용해시키고, 3 M 메틸 그리냐르 시약 (에틸에테르 용액) 을 적하하였다. 그 후, 환류 온도까지 가열하고, 1 시간 교반함으로써 화합물 54 를 수율 90 % 로 얻었다. 화합물 54 를 인산에 첨가하고, 90 °C 에서 2 시간 교반함으로써 화합물 55 를 수율 60 % 로 얻었다. 화합물 55 를 탈수 테트라히드로푸란에 용해시키고, 드라이아이스 배스를 사용하여 -40 °C 로 냉각한 후, n-부틸리튬 (1.6 M in Hexane) 을 적하하여, 15 분간 교반하였다. 이것에 탈수 N,N-디메틸포름아미드를 적하하고, 드라이아이스 배스를 제거하였다. 1 M 회염산을 첨가함으로써 화합물 56 을 수율 71 % 로 얻었다. 질소 분위기하, 2-프로판올 용매 중에 화합물 56 과 벤조인단디온을 첨가하고, 3 시간 환류하였다. 방랭 후, 흡인 여과를 실시하고, 테트라히드로푸란으로 재결정을 실시하였다. 흡인 여과를 실시함으로써, 화합물 (A-23) 을 수율 53 % 로 얻었다.

[0707] (예시 화합물 (A-24) 의 합성)

[0708] 상기 일반식 (I) 에 있어서의 D₁ 이 일반식 (III) 으로 나타내는 화합물인 화합물 (A-24) 는, 이하의 반응식에 의해 제조할 수 있다.

[0709] [화학식 81]



[0710]

[0711] 화합물 57 은, Org. Lett. 2009, 11, 1-4. 에 기재된 방법으로 합성하였다. 화합물 (A-17) 의 합성법과 동일하게 하여, 화합물 (A-24) 를 합성하였다.

[0712] <용점의 측정>

[0713] 화합물 (A-1) 의 용점 (m.p.) 을 에스아이아이·나노테크놀로지사 제조 TG/DTA 6200 AST-2 를 사용하여 측정할 결과, 341 °C 였다.

[0714] 그 밖의 화합물에 관해서도 동일하게 용점을 측정하였다. 결과는 표 1 에 기재하였다.

[0715] <증착 온도의 측정>

[0716] 화합물 (A-1) 의 증착 온도는, 4×10^{-4} Pa 이하의 진공도에서 도가니를 가열하여, 증착 속도가 0.4 Å/s (0.4×10^{-10} m/s) 에 도달한 온도로 하였다. 증착에 있어서는, 도가니의 개구부와 기관 사이의 거리는 30 cm 로 고정시키고, 도가니는 초수 산업 주식회사 제조 써모볼 셀 (도가니 바닥 : 15 mmφ) 을 사용하였다.

[0717] 그 밖의 화합물에 관해서도 동일하게 증착 온도를 측정하였다. 결과는 표 1 에 기재하였다.

[0718] <자외 가시 흡수 스펙트럼, 및 몰흡광 계수의 측정>

[0719] 화합물 (A-1) 의 흡수 스펙트럼 (클로로포름 용액) 을 시마즈 제작소사 제조 UV-2550 을 사용하여 측정한 결과, 피크 파장 (UV/vis 흡수 극대 파장, λ_{max}) 은 549 nm 이고, 이 파장에서의 몰흡광 계수 (ϵ) 는 $66000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이었다.

[0720] 그 밖의 화합물에 관해서도 동일하게 극대 흡수 파장, 및 몰흡광 계수를 측정하였다. 결과는 표 1 에 기재하였다.

표 1

화합물	용점 (°C)	증착 온도 (°C)	용점-증착 온도 (°C)	UV/vis 흡수 극대 파장 (nm)	몰흡광 계수 ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$)	비고
A-1	341	240	101	549	66000	실시예
A-2	330	236	94	534	73000	실시예
A-3	355	265	90	559	61000	실시예
A-4	340	281	59	554	63000	실시예
A-5	303	251	52	541	68000	실시예
A-6	335	275	60	555	65000	실시예
A-7	335	264	71	568	53000	실시예
A-8	319	236	83	536	44000	실시예
A-9	356	280	76	560	48000	실시예
A-13	331	255	76	569	52000	실시예
A-14	328	252	76	563	56000	실시예
A-15	286	242	44	564	53000	실시예
A-16	332	255	77	553	62000	실시예
A-17	283	230	53	569	58000	실시예
A-18	248	200	48	536	49000	실시예
A-19	285	220	65	560	54000	실시예
A-20	262	198	64	532	48000	실시예
A-21	310	243	67	560	59000	실시예
A-22	280	215	65	541	49000	실시예
A-23	338	260	78	570	54000	실시예
A-24	310	245	65	558	56000	실시예
C-1	257	252	5	550	53000	비교예
C-2	300	270	30	539	49000	비교예
C-3	264	260	4	551	64000	비교예

[0721]

[0722] <광전 변환 소자의 제작>

[0723] [실시예 1-1]

[0724] 도 2 의 형태의, 광전 변환 소자를 포함하는 고체 활상 소자를 제작하였다. 여기서, 광전 변환 소자는 하부 전극 (104), 광전 변환막 (107), 및 상부 전극 (108) 으로 이루어지고, 광전 변환막 (107) 으로서 광전 변환층과 전자 블로킹층을 포함하는 유기 광전 변환막을 형성하였다. 즉, 유리 기관 상에 아모르퍼스성 ITO 30 nm 를 스퍼터법에 의해 성막 후, 하부 전극으로 하고, 화합물 (B-1) 100 nm 를 진공 가열 증착법에 의해 성막하여, 전자 블로킹층을 형성하였다. 그리고 그 위에, 화합물 (A-1) 과 풀러렌 (C_{60}) 을 각각 단층 환산으로 100 nm, 300 nm 가 되도록 공증착한 층을 진공 가열 증착에 의해 25 °C 로 기관의 온도를 제어한 상태에서 성막하여, 광전 변환층을 형성하였다 (물비로 환산하면 2.5 정도였다). 또, 상부 전극으로서 스퍼터법에 의해 아모르퍼스성 ITO 를 10 nm 성막하여 투명 전극 (상부 전극) 으로 함으로써, 고체 활상 소자를 제작하였다.

상부 전극 상에는, 봉지층으로서 가열 증착에 의한 SiO 막 형성 후, 그 위에 ALD 법에 의해 산화알루미늄층을 형성하였다 (1st 배치). 1st 배치의 소자를 제작 후, 도가니 내의 재료 (전자 블로킹층 재료, 화합물 (A-1), C₆₀) 를 교체하지 않고, 1st 배치와 동일한 소자 구성, 막두께로 2nd 배치를 제작하였다. 2nd 배치를 제작 후, 도가니 내에 남은 화합물 (A-1) 을 THF (테트라히드로푸란) 에 용해시키고, HPLC (고속 액체 크로마토그래피) 로 순도 측정하였다 (도가니 잔순도 (殘純度)). 전자 블로킹층 및 광전 변환층의 진공 증착은 모두 4×10^{-4} Pa 이하의 진공도에서 실시하였다. 증착 온도는, 4×10^{-4} Pa 이하의 진공도에서 도가니를 가열하여, 증착 속도가 0.4 \AA/s ($0.4 \times 10^{-10} \text{ m/s}$) 에 도달한 온도로 한다.

- [0725] [실시에 1-2 ~ 1-26, 비교예 1-1 ~ 1-6]
- [0726] 실시예 1-1에 있어서, 전자 블로킹층, 광전 변환 재료에 사용한 화합물 (B-1), (A-1) 을 하기 표 2 에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는 동일하게 하여, 광전 변환 소자를 제작하였다.
- [0727] [평가]
- [0728] 얻어진 각 소자에 관해서 광전 변환 소자로서 기능하는지 여부를 확인하였다. 얻어진 각 소자의 상기 하부 전극 및 상부 전극에, $2.5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ 의 전기 강도가 되도록 전압을 인가하면, 모든 소자가 어두운 곳에서는 100 nA/cm^2 이하의 암전류를 나타내지만, 밝은 곳에서는 10 \mu A/cm^2 이상의 전류를 나타내어, 광전 변환 소자가 기능하는 것을 확인하였다.
- [0729] 실시예 1-1 ~ 1-26, 비교예 1-1 ~ 1-6 에 있어서의 고체 활상 소자 중의 광전 변환 소자를 $2 \times 10^5 \text{ V/cm}$ 의 전기장으로 인가하였을 때의 상대 응답 속도 (0 에서 90 % 신호 강도로의 상승 시간 (실시예 1-1 의 1st 배치를 1 로 하는 상대값) 을 표 2 에 나타낸다. 또, 각 소자의 광전 변환 성능 측정시에는, 상부 전극 (투명 도전성막) 측에서부터 광을 입사시켰다.
- [0730] 이상의 평가 결과를 하기 표 2 에 나타낸다.

표 2

	전자 블로킹 재료	광전 변환 재료	용점 (°C)	증착 온도 (°C)	용점-증착 온도 (°C)	도가니 잔순도 (LC%)	0 에서 90% 신호 강도로의 상승 시간 (응답 속도) (상대값)	
							1st 배치	2nd 배치
실시예 1-1	B-1	C ₆₀ /A-1	341	240	101	100	1.0	1.03
실시예 1-2	B-1	C ₆₀ /A-2	330	236	94	99.6	0.9	0.91
실시예 1-3	B-1	C ₆₀ /A-3	355	265	90	100	0.27	0.27
실시예 1-4	B-1	C ₆₀ /A-4	340	281	59	99.2	1.87	1.85
실시예 1-5	B-1	C ₆₀ /A-5	303	251	52	99.1	4.82	4.80
실시예 1-6	B-1	C ₆₀ /A-6	335	275	60	100	6.38	6.20
실시예 1-7	B-1	C ₆₀ /A-7	335	264	71	98.9	0.21	0.21
실시예 1-8	B-1	C ₆₀ /A-8	319	236	83	99.7	0.18	0.17
실시예 1-9	B-1	C ₆₀ /A-9	358	280	76	99.0	0.17	0.17
실시예 1-10	B-1	C ₆₀ /A-13	331	255	76	99.8	0.17	0.18
실시예 1-11	B-1	C ₆₀ /A-14	328	252	76	99.5	0.18	0.18
실시예 1-12	B-1	C ₆₀ /A-15	286	242	44	98.9	0.19	0.19
실시예 1-13	B-1	C ₆₀ /A-16	332	255	77	99.3	0.21	0.22
실시예 1-14	B-1	C ₆₀ /A-17	283	230	53	99.4	0.15	0.15
실시예 1-15	B-1	C ₆₀ /A-18	248	200	48	99.1	0.15	0.14
실시예 1-16	B-1	C ₆₀ /A-19	285	220	65	99.6	0.17	0.17
실시예 1-17	B-1	C ₆₀ /A-20	262	198	84	99.5	0.15	0.15
실시예 1-18	B-1	C ₆₀ /A-21	310	243	67	99.8	0.20	0.19
실시예 1-19	B-1	C ₆₀ /A-22	280	215	65	99.8	0.17	0.17
실시예 1-20	B-1	C ₆₀ /A-23	338	260	78	99.7	0.18	0.19
실시예 1-21	B-1	C ₆₀ /A-24	310	245	65	99.7	0.17	0.17
실시예 1-22	B-2	C ₆₀ /A-1	341	240	101	99.9	1.03	1.04
실시예 1-23	B-2	C ₆₀ /A-7	335	264	71	99.3	0.21	0.22
실시예 1-24	B-2	C ₆₀ /A-8	319	236	83	99.6	0.17	0.17
실시예 1-25	B-2	C ₆₀ /A-12	310	250	60	100	0.25	0.25
실시예 1-26	B-2	C ₆₀ /A-15	286	242	44	99.3	0.18	0.18
비교예 1-1	B-1	C ₆₀ /C-1	257	252	5	98.9	0.34	0.71
비교예 1-2	B-1	C ₆₀ /C-2	300	270	30	94.6	0.15	0.62
비교예 1-3	B-1	C ₆₀ /C-3	264	260	4	97.2	0.17	0.58
비교예 1-4	B-2	C ₆₀ /C-1	257	252	5	96.7	0.35	0.77
비교예 1-5	B-2	C ₆₀ /C-2	300	270	30	94.9	0.17	0.69
비교예 1-6	B-2	C ₆₀ /C-3	264	260	4	96.2	0.18	0.60

[0731]

[0732]

표 2 에 있어서, 도가니 잔순도의 단위 「LC %」는, 「액체 크로마토그래피에 의한 면적 %」를 나타낸다.

[0733]

표 2 에서 알 수 있듯이, 실시예 1-1 ~ 1-26 은 비교예 1-1 ~ 1-6 과 비교하여, 배치 간에서의 응답 속도의 변화가 매우 작고, 도가니 잔순도가 높은 점에서, 광전 변환 재료의 분해가 잘 일어나지 않고, 제조에 적합한 (장시간의 가열 증착에 견딜 수 있는) 소자를 제작할 수 있다.

[0734]

그리고 도 2 에 나타내는 형태와 동일한 활상 소자를 제작하였다. 즉, CMOS 기판 상에 아모르퍼스성 ITO 30 nm 를 스퍼터법에 의해 성막 후, 포토리소그래피에 의해 CMOS 기판 상의 포토다이오드 (PD) 위에 각각 1 개씩 화소가 존재하도록 패터닝하여 하부 전극으로 하고, 전자 블로킹 재료의 제막 이후에는 실시예 1-1 ~ 1-26, 비교예 1-1 ~ 1-6 과 동일하게 제작하였다. 그 평가도 동일하게 실시하여 표 2 와 동일한 결과가 얻어져, 활상 소자에 있어서도 본 발명 실시예에 기초한 소자는 가열 후의 암전류가 작고, 내열성이 높은 것이 나타났다.

[0735]

[실시예 2-1]

[0736]

도 2 의 형태의 광전 변환 소자를 포함하는 고체 활상 소자를 제작하였다. 여기서, 광전 변환 소자는, 하부 전극 (104), 광전 변환막 (107), 및 상부 전극 (108) 으로 이루어지고, 광전 변환막 (107) 으로서 광전 변환층과 전자 블로킹층을 포함하는 유기 광전 변환막을 형성하였다. 즉, 유리 기판 상에 아모르퍼스 ITO 30 nm 를 스퍼터법에 의해 성막 후, 하부 전극으로 하고, 화합물 (B-1) 100 nm 를 진공 가열 증착법에 의해 성막하여, 전자 블로킹층을 형성하였다. 그리고 그 위에 화합물 (A-1) 과 풀러렌 (C₆₀) 을 각각 단층 환산으로 100 nm, 300 nm 가 되도록 공증착한 층을 진공 가열 증착에 의해 25 °C 로 기판의 온도를 제어한 상태에서 성막하여, 광전 변환층을 형성하였다. 또, 상부 전극으로서 스퍼터법에 의해 아모르퍼스성 ITO 를 10 nm 성막하여 투명

전극 (상부 전극) 으로 함으로써, 고체 활상 소자를 제작하였다. 상부 전극 상에는, 봉지층 보호층으로서 가열 증착에 의한 SiO 막 형성 후, 그 위에 ALCVD 법에 의해 산화알루미늄 Al₂O₃ 층을 형성하였다.

- [0737] [실시예 2-2 ~ 2-25, 비교예 2-1 ~ 2-6]
- [0738] 실시예 2-1에 있어서, 전자 블로킹층, 광전 변환 재료에 사용한 화합물 (B-1), (A-1) 을 표 3 에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는 동일하게 하여, 광전 변환 소자를 포함하는 고체 활상 소자를 제작하였다.
- [0739] [평가]
- [0740] 얻어진 각 소자에 관해서 광전 변환 소자로서 기능하는지 여부를 확인하였다. 얻어진 각 소자의 상기 하부 전극 및 상부 전극에 2.5×10^5 V/cm 의 전기장 강도가 되도록 전압을 인가하면, 모든 소자가 어두운 곳에서는 100 nA/cm² 이하의 암전류를 나타내지만, 밝은 곳에서는 10 μ A/cm² 이상의 전류를 나타내어, 광전 변환 소자가 기능하는 것을 확인하였다.
- [0741] 또한, 얻어진 각 실시예 2-1 ~ 2-25, 비교예 2-1 ~ 2-6 에 있어서의 고체 활상 소자 중의 광전 변환 소자를 2×10^5 V/cm 의 전기장으로 인가했을 때의 파장 500 ~ 750 nm 영역에서의 감도 (실시예 2-1 을 100 으로 하는 상대값) 를 표 3 에 나타낸다. 또, 각 소자의 광전 변환 성능 측정시에는, 상부 전극 (투명 도전성막) 측에서부터 광을 입사시켰다. 감도는 IPCE 측정 장치에 의해 측정하였다.
- [0742] 또한, 광전 변환 재료로서 사용한 화합물 (A-1) ~ (A-9), (A-13) ~ (A-24), (C-1) ~ (C-3) 에 관해서, 형광 극대 파장 및 형광 강도를 측정하였다. 형광 극대 파장과 형광 강도는, 닛폰 분광사 제조 FP-6300 을 사용하여 측정하였다.
- [0743] 이상의 평가 결과를 하기 표 3 에 나타낸다.

표 3

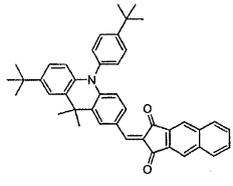
	전자 블록킹 재료	광전 변환 재료	UV/vis 흡수 크대 파장 (nm)	물흡광 계수 ($M^{-1}cm^{-1}$)	형광 크대 파장 (nm)	형광 강도	500~750nm 영역에서의 감도 (상대값)
실시에 2-1	B-1	C ₆₀ /A-1	549	66000	637	60000	100
실시에 2-2	B-1	C ₆₀ /A-2	534	73000	615	69000	102
실시에 2-3	B-1	C ₆₀ /A-3	559	61000	648	41000	108
실시에 2-4	B-1	C ₆₀ /A-4	554	63000	641	55000	104
실시에 2-5	B-1	C ₆₀ /A-5	541	68000	628	67000	98
실시에 2-6	B-1	C ₆₀ /A-6	555	65000	641	58000	101
실시에 2-7	B-1	C ₆₀ /A-7	568	53000	586	39000	115
실시에 2-8	B-1	C ₆₀ /A-8	536	44000	653	93000	109
실시에 2-9	B-1	C ₆₀ /A-9	560	48000	673	50000	118
실시에 2-10	B-1	C ₆₀ /A-13	569	52000	687	34000	123
실시에 2-11	B-1	C ₆₀ /A-14	583	58000	678	49000	119
실시에 2-12	B-1	C ₆₀ /A-15	564	53000	679	46000	115
실시에 2-13	B-1	C ₆₀ /A-16	553	62000	654	28000	109
실시에 2-14	B-1	C ₆₀ /A-17	589	58000	669	37000	119
실시에 2-15	B-1	C ₆₀ /A-18	536	49000	637	>100000	110
실시에 2-16	B-1	C ₆₀ /A-19	560	54000	661	41000	115
실시에 2-17	B-1	C ₆₀ /A-20	532	48000	630	72000	108
실시에 2-18	B-1	C ₆₀ /A-21	560	59000	672	29000	118
실시에 2-19	B-1	C ₆₀ /A-22	541	49000	643	55000	110
실시에 2-20	B-1	C ₆₀ /A-23	570	54000	670	48000	118
실시에 2-21	B-1	C ₆₀ /A-24	558	58000	655	38000	110
실시에 2-22	B-2	C ₆₀ /A-1	549	66000	637	60000	101
실시에 2-23	B-2	C ₆₀ /A-7	568	53000	586	39000	115
실시에 2-24	B-2	C ₆₀ /A-8	536	44000	653	93000	110
실시에 2-25	B-2	C ₆₀ /A-15	564	53000	679	46000	118
비교예 2-1	B-1	C ₆₀ /C-1	550	53000	686	9785	90
비교예 2-2	B-1	C ₆₀ /C-2	539	49000	669	6076	83
비교예 2-3	B-1	C ₆₀ /C-3	551	64000	672	25690	91
비교예 2-4	B-2	C ₆₀ /C-1	550	53000	686	9785	91
비교예 2-5	B-2	C ₆₀ /C-2	539	49000	669	6076	83
비교예 2-6	B-2	C ₆₀ /C-3	551	64000	672	25690	90

[0744]

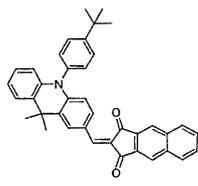
[0745] 표 3 에서 알 수 있듯이, 실시예 2-1 ~ 2-25 는, 비교예 2-1 ~ 2-6 과 비교하여 500 ~ 750 nm (적색) 영역에서의 감도가 높다.

[0746] 실시예 및 비교예에서 사용한 화합물을 하기에 나타낸다.

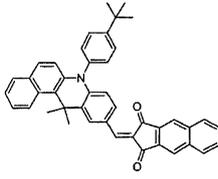
[0747] [화학식 82]



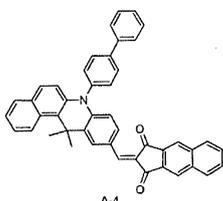
A-1



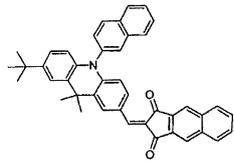
A-2



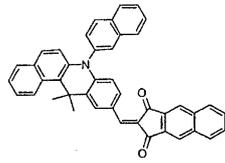
A-3



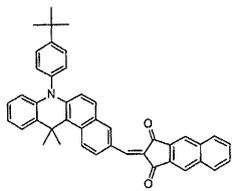
A-4



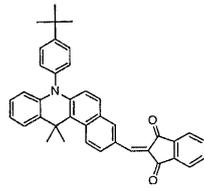
A-5



A-6



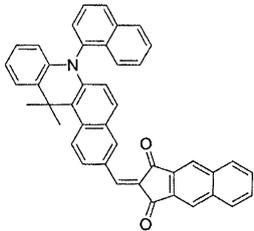
A-7



A-8

[0748]

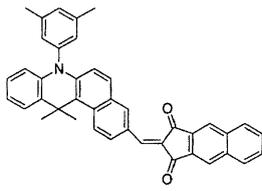
[0749] [화학식 83]



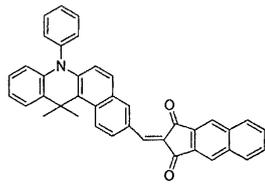
A-9

[0750]

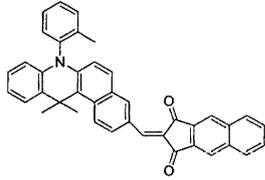
[0751] [화학식 84]



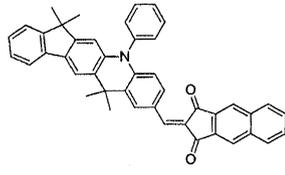
A-13



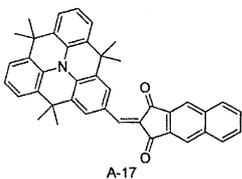
A-14



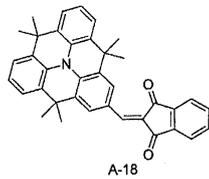
A-15



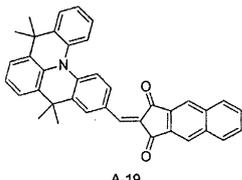
A-16



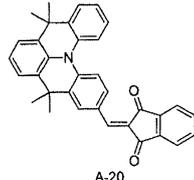
A-17



A-18



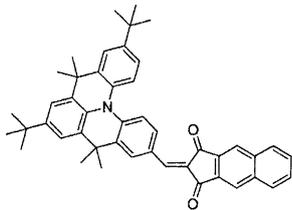
A-19



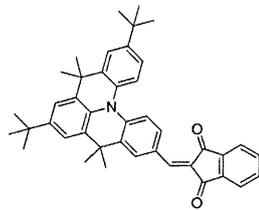
A-20

[0752]

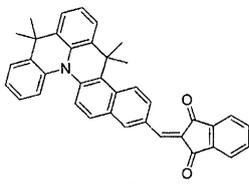
[0753] [화학식 85]



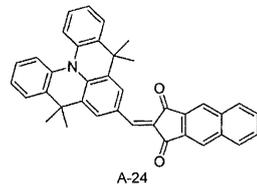
A-21



A-22



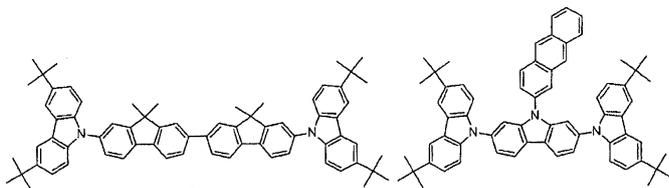
A-23



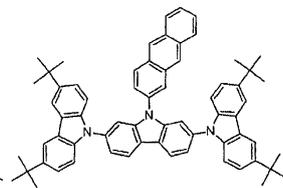
A-24

[0754]

[0755] [화학식 86]



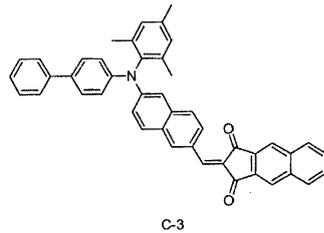
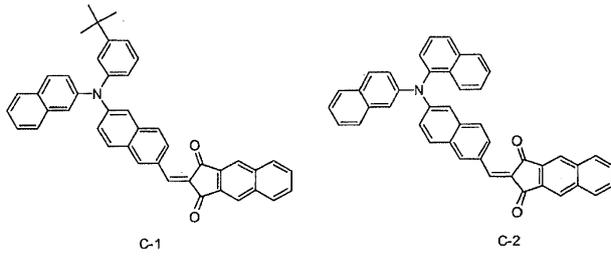
B-1



B-2

[0756]

[0757] [화학식 87]



[0758]

[0759] **산업상 이용가능성**

[0760] 본 발명에 의하면, 재료 분해를 일으키지 않는 높은 온도의 증착 제막이 가능해져, 높은 전하 포집 효율, 고속 응답성, 저압전류 특성, 고내열성이면서 제조에 적합한 (장시간의 가열 증착에 견딜 수 있는) 광전 변환 소자를 제공 가능한 화합물을 제공할 수 있다. 또한, 상기 광전 변환 소자, 및 상기 광전 변환 소자를 구비한 촬상 소자를 제공할 수 있다.

[0761] 본 발명을 상세하게 또한 특정 실시양태를 참조하여 설명했는데, 본 발명의 정신과 범위를 이탈하지 않고 여러 가지 변경이나 수정을 가할 수 있음은 당업자에 있어 분명한 일이다.

[0762] 본 출원은, 2010년 9월 8일 출원된 일본 특허출원 (특원 2010-201491), 및 2011년 4월 5일 출원된 일본 특허출원 (특원 2011-084012) 에 기초한 것으로, 그 내용은 여기에 참조로서 받아들인다.

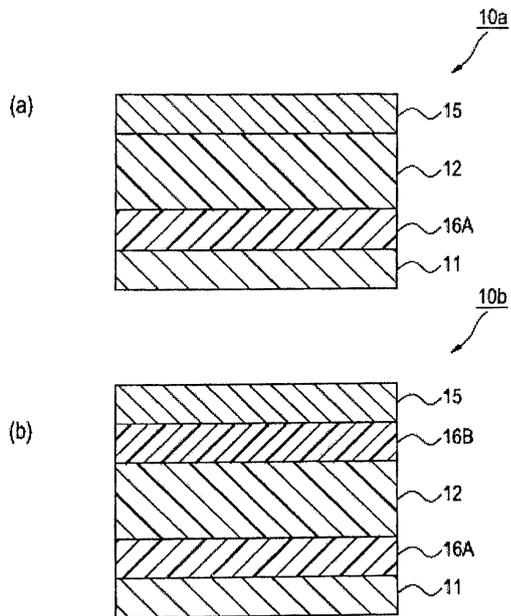
부호의 설명

- [0763] 10a, 10b ... 광전 변환 소자
- 11 ... 하부 전극 (도전성막)
- 12 ... 광전 변환층 (광전 변환막)
- 15 ... 상부 전극 (투명 도전성막)
- 16A ... 전자 블로킹층
- 16B ... 정공 블로킹층
- 100 ... 촬상 소자
- 101 ... 기관
- 102 ... 절연층
- 103 ... 접속 전극
- 104 ... 화소 전극 (하부 전극)
- 105 ... 접속부
- 106 ... 접속부
- 107 ... 광전 변환막
- 108 ... 대향 전극 (상부 전극)

- 109 ... 완충층
- 110 ... 봉지층
- 111 ... 컬러 필터 (CF)
- 112 ... 격벽
- 113 ... 차광층
- 114 ... 보호층
- 115 ... 대향 전극 전압 공급부
- 116 ... 판독 회로

도면

도면1



도면2

